銅の腐食生成物の高感度反射吸収赤外スペクトル

伊藤 純*, 佐々木 健*, 石川達雄*

* 北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

IR-RAS Spectra of Corrosion Products on Copper

Jun Itoh*, Takeshi Sasaki* and Tatsuo Ishikawa*

* Research Group of Interface Control Engineering,
Graduate School of Engineering, Hokkaido University

In situ IR-RAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) is a powerful technique for investigation of the initiation of atmospheric corrosion, but the interpretation of the spectra is not always easy, because the band positions and shapes of the IR-RAS spectra possibly change from those of the transmission spectra due to an abnormal dispersion of the refractive indexes of surface layers.

To estimate the band shifts, IR-RAS spectra of corrosion products and related compounds were theoretically calculated by using their optical constants which were derived from the transmission spectra and the Kramers-Kronig analysis. In this procedure a three phase model (air/surface layer/copper) and a four phase model (air/water layer/corrosion product layer/copper) were employed and the results were compared.

The band of IR-RAS spectra shifted to higher wavenumber region by 10, 64, 20, and 18 cm^{-1} for $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , Na_2SO_3 , and Chevrel's salt ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), respectively. A spectrum obtained on copper in air containing 10 ppm SO_2 and 80% relative humidity of water was analyzed based on the calculated IR-RAS spectra.

Key words : theoretical calculation of IR-RAS spectrum, four phase model, corrosion product, water layer

1. 緒 言

近年、腐食生成物薄膜の解析に高感度反射吸収赤外分光法 (IR-RAS) が適用され、特に腐食性ガス環境下における金属表面薄膜のその場測定に威力を発揮している^{1)~4)}。IR-RAS は金属表面の変化をその場で感度よく測定できることから、極めて微量の腐食生成物を調べるために有効な測定手法である。そこで得られたスペクトル (反射スペクトル) から表面上に存在する化学種を同定する場合には、通常、KBr 錠剤法あるいはヌジョール法による透過スペクトルをもとにして解析する。しかし、反射スペクトルは透過スペクトルに比較して、バンドの形が変化したり、バンド位置がシフトすることがあり⁵⁾、誤った解析をおこなう恐れがある。その原因として、純粋に光学的なもの、物理化学的な相互作用によるものの二つを挙げることができる。IR-

RAS では、試料表面すれすれに赤外線を入射させることで、高い感度を得ていることから⁶⁾、透過スペクトルには影響しない薄膜の屈折率の周波数分散が反射スペクトルに影響を与える⁵⁾。これが第一の光学的原因であり、この変化量は透過スペクトルの実測値から理論計算により予測できる^{7), 8)}。一般に有機物のように吸収バンド幅が狭い場合にはその影響は少なくほとんど問題ないといわれているが、腐食生成物のように広い吸収バンド幅を有する場合には、吸収帯の高波数側が強調され、バンドの位置がシフトし、そのシフト幅は 200 cm^{-1} にもなる場合があるといわれている⁹⁾。また、極めて薄い表面層では、下地金属との相互作用により、同一の化学組成を有する物質のバルクの光学定数と異なる値を示す可能性があり、これが第二の原因である。これは表面層の解析に常に付随する本質的な問題であって、他の測定手法と組み合わせて検討すべき重要な問題である。

実験データを解析する際には、まず、第一の光学的原

* 〒606 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-ku, Kita-13, Nishi-8, Sapporo, 060 Japan)

Fig. 1 (a) three-phase and (b) four-phase models used for calculation.

因によるスペクトルの変化を検討する必要がある。本報告では、まず、対象にしている腐食生成物について高角度入射の影響によりバンドがどのように変化するかをBornとWolfの導出した手法を用いて¹⁰⁾、Fig. 1に示すような三相モデルおよび四相モデルについて計算をおこなった。更に、亜硫酸ガスおよび水蒸気を含有する空气中で、銅表面上に形成する被膜の反射スペクトルから、定量的な解析が可能であるか否かを調べた。

2. 理 論

2.1 腐食生成物の光学定数

モデル計算には、薄膜を形成している化学種の光学定数、すなわち屈折率(n)および消衰係数(k)が必要である。しかし、我々が注目している腐食生成物の光学定数の報告がないので、まず、KBr錠剤法により透過スペクトルを測定し、消衰係数を波数の関数として得た。つぎに、消衰係数とクラマース・クロニッヒ(Kramers-Kronig, 以下K-Kと記す)の関係をを用いて屈折率を求めた¹¹⁾。K-K解析は厳密にはすべての波数域でおこなわなくてはならないが、注目しているピークから充分はなれた波数域まで変換をおこなえば誤差は無視できることがわかっている。

2.2 モデル計算

反射スペクトルを計算するための一般的な取り扱い方は、三相モデルにFresnelの反射係数と位相変化をもとにしてMcIntyreとAspnesが導いた式に⁷⁾、末高の近似⁸⁾を用いて計算するのが一般的である。更に、高村は同様の手法を四相モデルへ拡張している^{12), 13)}。一方、BornとWolfは、電磁波の薄膜通過に対してMaxwell方程式を適用して、多層膜への一般式を導いている¹⁰⁾。本研究ではBornとWolfの方法を用いて、反射スペクトルの計算をおこなった。

IR-RASで表面層の情報を得ることができるのは、入射面(入射光と試料面の法線とで決定される面)に対して平行な電場の振動をもつp偏光を照射したときであり、入射面に対して垂直な振動を持つs偏光では試

料表面の情報を得ることはできない。実際の測定では気相の変化やセルの窓に吸着した化学種からの情報を取り除くために、次のようにスペクトルを表示している¹⁾。

$$A = -\log\left(\frac{R^p}{R_0^p}\right) + \log\left(\frac{R^s}{R_0^s}\right) \quad (1)$$

ここで、 R^p および R^s は、薄膜が存在する場合のpおよびs偏光による反射強度、 R_0^p および R_0^s は薄膜が存在しない場合のそれらである。(1)式の右辺第一項は気相の変化、光学窓に吸着したものの情報および金属表面の薄膜からの情報を含んでおり、第二項は気相の変化、光学窓に吸着したものの情報を含んでいる。従って、その差をとることで試料表面からの情報のみを得ることができる。

以上のように、実測では気相の変化、光学窓への吸着を考える必要があるが、計算では、第一項すなわち、表面薄膜によるp偏光の挙動を取り扱えば十分である。以下ではp偏光の場合について計算手法を示す。

試料表面に平行な入射光、反射光、透過光それぞれの磁気ベクトル、 $\mathbf{a}$, $\mathbf{r}$, $\mathbf{t}$ と薄膜の特性行列 M の間には次の関係式が成り立つ。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} + \mathbf{r} \\ q_1(\mathbf{a} - \mathbf{r}) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \mathbf{t} \\ q_n \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、 q_j は薄膜に平行な磁気ベクトルを薄膜に垂直な電気ベクトルに変えるためのパラメーターであって、次のように与えられる。

$$q_j = \frac{\cos \varphi_j}{\hat{n}_j} \quad (3)$$

ここで、 $\hat{n}_j$ はj相の複素屈折率、 φ_j はj相中を光が進むときの試料面の法線と光路のなす角である。

特性行列の要素は、Maxwell方程式を界面での境界条件を満たすように変形した際の微分方程式の特解であり、j相の特性行列は以下のように表される。

$$M = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{n}_j d_j \cos \varphi_j\right) & i q_1 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{n}_j d_j \cos \varphi_j\right) \\ -\frac{i}{q_1} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{n}_j d_j \cos \varphi_j\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \hat{n}_j d_j \cos \varphi_j\right) \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで、 i は虚数を表わし、 λ_0 は真空中の赤外線 の波長、 d_i は膜厚である。

薄膜が2層以上存在する場合には、それぞれの層の特性行列を下記のように掛け合わせるだけでよい。

$$M = M_{(2)} M_{(3)} \cdots M_{(n-1)} \quad (5)$$

これらの式より、入射光と反射光の磁気ベクトル比を求めることができる。電場ベクトルの大きさ E と磁場ベクトルの大きさ H の間には、一般に以下の関係が成り立つ。

$$E = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} H \quad (6)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 μ は透磁率である。入射光と反射光は同じ気相内を伝播していくので、磁気ベクトルの大きさの比を電気ベクトルの比として扱って良い。また、検出器で得られるシグナルは、電気エネルギーの大きさであるから、以下のように変換する必要がある。

$$\left(\frac{R}{A}\right) = \left(\frac{r}{a}\right) \times \left(\frac{r}{a}\right)^* : \left(\frac{r}{a}\right)^* : \left(\frac{r}{a}\right) \text{ の共役複素数} \quad (7)$$

ここで、 R および A は反射光および入射光の電気エネルギーの大きさである。この比を薄膜の存在する場合 (R/A) と薄膜が存在しない場合 (R_0/A) について求めることで、スペクトル ($-\log(R/R_0)$) を求めることができる。

また、計算に用いた光学定数は、腐食生成物については透過スペクトルから求めた値を使い、水については既に報告されている値を用いた¹⁴⁾。既に報告されている多くの金属の光学定数は、 1000 cm^{-1} より波数の大きい領域に限られている¹⁵⁾。しかし、我々の測定では、より低波数領域、 500 cm^{-1} 付近までを対象とするので、計算にあたり、金属銅については 1000 cm^{-1} 付近の値、すなわち $n=10$ 、 $k=50$ をより低波数領域まで変わらないものとして用いた。なお、 n および k は波長と共に緩やかに増大する傾向を示すが、金属の n 及び k は腐食生成物のそれよりもはるかに大きい値であるため、通常、計算されたスペクトルにほとんど影響を与えない。入射角は実測と同じ 80° として計算を行った。なお、計算過程で、透過スペクトルの実測値を用いるため、得られる反射スペクトルのバンド位置の誤差は最大で $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 程度である。

3. 結果及び考察

Fig. 2 (a) には、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の透過スペクトルを、Fig. 2 (b) には、これから得られた $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の光学定数 (n, k) を、さらに Fig. 2 (c) には、空気、 1 nm 厚さの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 薄膜、下地金属銅の三相モデルで計算した反射スペクトルを示した。Fig. 2 (a)

Fig. 2 (a) experimental transmission spectrum of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) $k(\nu)$ and $n(\nu)$ spectra of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and (c) calculated reflection absorption spectrum of a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ layer of 1 nm on copper (3 phase).

における 1107 cm^{-1} のバンドは SO_4^{2-} の三重縮重振動に帰属され、 1674 cm^{-1} のバンドは結晶水の変角振動に対応する。Fig. 2 (b) から明らかなように吸収バンドの周辺で屈折率が異常分散を示し、これが反射スペクトルのバンド形状を変形させる原因と考えられる。異常分散は、照射赤外線によってひきおこされた分子振動が二次波を発生し、一次波と合成波を形成するためといわれている。透過スペクトルの Fig. 2 (a) と計算で得られた反射スペクトルの Fig. 2 (c) とを比較してみると、 SO_4^{2-} のバンドは約 10 cm^{-1} 高波数側へのシフトを示しているが、 H_2O のバンド位置は変化していない。したがって、それらの形状はほとんど変化しないことがわかる。

Fig. 3 に空気、 1 nm の水膜、下地金属銅の三相モデルで得られた反射スペクトルを光学定数をもとにして計算した透過スペクトルと共に示す。 3400 cm^{-1} 近傍のバンドは H_2O の伸縮振動、 1650 cm^{-1} 近傍のバンドは

Fig. 3 (a) calculated reflection absorption spectrum of a H_2O layer of 1 nm on copper (3 phase) and (b) transmission spectrum.

Fig. 4 (a) calculated reflection absorption spectrum of a H_2O layer of 1 nm and a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ layer of 1 nm on copper (4 phase), (b) the same spectrum as in Fig. 2 (c), (c) the same spectrum as in Fig. 3 (a), and (d) spectrum obtained by adding (b) to (c).

H_2O の変角振動, 800 cm^{-1} 付近のブロードなバンドはライブラレーションによるものである。なお, 入射角を 80 度前後させても, これらのバンド位置, 形状はほとんど変化しない。

Fig. 4 に, Fig. 1 (b) に示すような, 空気, 1 nm の水膜, 1 nm の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の薄膜, 下地金属銅の四相モデルで計算した反射スペクトルを示す。この図には, 三相モデルで得られた $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2 (c)) および H_2O (Fig. 3) の結果とそれらの和をとったスペクトルもあわせて示してある。この図から, 四相モデルで得られたスペクトルは, Fig. 2 (c) および Fig. 3 で示した三相モデルの反射スペクトルの和に等しいことがわかる。このことは, 幾つかの腐食生成物が薄膜を形成し層状になっているときに, 薄膜が平坦で各層間で相互作用がないときには, 被膜全体の反射スペクトルは各薄膜に対して三相モデルで計算した反射スペクトルの重ね合わせで表せることを示しており, Fresnel の反射係数をもとにして導出した高村の結果^{12), 13)}と一致していることがわかる。

Fig. 5 (a) experimental transmission spectrum of CuSO_4 , (b) $k(\nu)$ and $n(\nu)$ spectra of CuSO_4 , and (c) calculated reflection absorption spectrum of a CuSO_4 layer of 1 nm on copper (3 phase).

同様に, CuSO_4 , Na_2SO_3 および Chevrel 塩 ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の反射スペクトルを調べた。

Fig. 5 に CuSO_4 の透過スペクトル, 光学定数および三相モデルで得られた反射スペクトルを示す。反射スペクトルでのバンド位置は透過スペクトルのそれに比較して 64 cm^{-1} 高波数側にシフトし 1214 cm^{-1} に現れる。これはかなり大きなシフトであって, バンド幅が大きいためと考えられる。

Fig. 6 に Na_2SO_3 の透過スペクトル, 光学定数および三相モデルで計算した反射スペクトルを示す。反射スペクトルでのバンド位置は透過スペクトルのそれに比較して 20 cm^{-1} 程高波数側にシフトし, 992 cm^{-1} に現れるが, 形状はほとんど変化していない。

Fig. 7 に Chevrel 塩の透過スペクトルと光学定数および三相モデルで得られた反射スペクトルを示す。Chevrel 塩は, 市販されておらず入手困難であるため

Fig. 6 (a) experimental transmission spectrum of Na_2SO_3 , (b) $k(\nu)$ and $n(\nu)$ spectra of Na_2SO_3 , and (c) calculated reflection absorption spectrum of a Na_2SO_3 layer of 1 nm on copper (3 phase).

文献に従い合成した^{16), 17)}。0.4 M CuSO_4 の水溶液を 70°C に保持し、亜硫酸ガスを 2 時間吹き込み、生じた煉瓦色の沈殿物を濾過、乾燥することにより得た。なお、Brant と Fernando は XPS による分析をもとにしてアンモニア性硫酸銅を用いたときにのみ合成可能であると報告しているが¹⁸⁾、我々は XPS および X 線回折の結果から硫酸銅あるいはアンモニア性硫酸銅を用いて合成した両塩は同一のものであり、Chevreul 塩であると確認している。Fig. 7 (a), (c) より、透過スペクトルでは 1022 cm^{-1} にあるピークが、反射スペクトルではバンド位置は 18 cm^{-1} 高波数側にシフトし、1040 cm^{-1} になっている。

以上のように反射スペクトルで得られたバンドシフトは CuSO_4 の場合を除いて 20 cm^{-1} 以下であってそれほど大きくない。我々の取り扱ったものに限っては、反射

Fig. 7 (a) experimental transmission spectrum of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $k(\nu)$ and $n(\nu)$ spectra of $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and (c) calculated reflection absorption spectrum of a $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ layer of 1 nm on copper (3 phase).

スペクトルバンドから化学種を同定する場合に、高波数にピークがシフトする可能性があることに注意すれば大きな間違いにはつながらないことがわかった。

上記の計算から得られた反射スペクトルの吸収バンドの高さとそれぞれの薄膜の厚さの関係を調べたところ、周知の事実とされてきたとおり比例関係にあることが確認できた。次に、実験で得られた反射スペクトルを計算による反射スペクトルと比較し、腐食生成物を定量的に解析した例を示す。

著者らが腐食性ガス中で銅表面上でその場測定して得た赤外線スペクトルを Fig. 8 に示す。この時、赤外線スペクトルの測定と同時に、水晶微量天秤法 (QCM) を併用して腐食生成物による質量増加を同時に測定した²⁾。腐食性ガス雰囲気は、亜硫酸ガス 10 ppm, 相対湿度 80% の空気であり、示したスペクトルは、腐食性

Fig. 8 *In situ* reflection absorption spectrum on copper exposed for 22h in air containing 10 ppm SO_2 and water vapor with 80% relative humidity. The reference spectrum was acquired before introduction of the corrosive gas.

ガス導入前の窒素雰囲気下で測定したスペクトルをリファレンスのスペクトル (R_0, R_θ), 腐食性ガス導入後 22 時間に測定したものをサンプルのスペクトル (R^* , R^p) として (1) 式から得たものである。

3350 cm^{-1} と 1630 cm^{-1} 付近のバンドは、水分子の伸縮振動および変角振動に帰属される。 1040 cm^{-1} 付近のバンドおよび 900 cm^{-1} 付近ショルダーは SO_3^{2-} , 1100 cm^{-1} 付近のショルダーは $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の SO_4^{2-} のバンドである。亜硫酸塩のバンドを Fig. 7 (c) と比較すると、 925 cm^{-1} のピークが Fig. 8 ではショルダーとなって現れているが、 1040 cm^{-1} のバンドのピーク位置、半値幅がほぼ一致しているので Chevreul 塩として良い。

それぞれのピークの高さから腐食生成物量を計算するにあたり、亜硫酸塩と硫酸塩のピークが重なり合っているが、現段階では分離することができないため硫酸塩の量は見積もることができない。 1040 cm^{-1} のバンドの高さを Fig. 7 (c) と比較し、Chevreul 塩の厚さを計算した。得られた Chevreul 塩の結晶水の量をバルクのデータを使いピーク高さに換算し、実験値のピーク高さとの差から水膜厚さを求めた。その結果、Chevreul 塩膜が 1.4 nm 、水膜が 0.6 nm であり、対応する質量変化は $3.2 \times 10^{-7}\text{ g cm}^{-2}$ である。QCM の測定結果は $4.7 \times 10^{-7}\text{ g cm}^{-2}$ を示した。試料表面には亜硫酸塩のほかに硫酸塩などの他の生成物が存在していること、Chevreul 塩や水の光学定数にバルクの値を用いていることを考慮すると、これら二つの結果の違いは大きなものではないといえる。しかし、極めて薄い腐食生成物量を赤外スペクトルのバンド強度のみから正確に推定するためには、薄膜の物性に関して更なる探索が必要となる

ことがわかった。

4. 結 論

気相、水膜、腐食生成物、銅の四相モデルをもとに、理論計算から高感度反射吸収赤外分光法で得られる反射スペクトルを求めた結果以下のことがわかった。

(1) 反射スペクトルの透過スペクトルに対するバンド位置のずれは、 CuSO_4 では 64 cm^{-1} であるが、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 および Chevreul 塩では 20 cm^{-1} 以下である。

(2) 計算による反射スペクトルを参考にして実測の反射スペクトルのピーク高さから、腐食生成物の生成量の概算が可能である。

(Manuscript received June 9, 1997 ;
in final form August 22, 1997)

参 考 文 献

- 1) 佐々木 健, 中田 守, 伊藤剛彦, 石川達雄: 材料と環境, **45**, 152 (1996).
- 2) J. Itoh, T. Sasaki, M. Seo and T. Ishikawa: *Corros. Sci.*, **39**, 193 (1997).
- 3) D. Persson and C. Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1256 (1993).
- 4) D. Persson and C. Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1459 (1995).
- 5) R. G. Greenler, R. R. Rahn, and J. P. Schwartz: *J. Catalysis*, **23**, 42 (1971).
- 6) R. G. Greenler: *J. Chem. Phys.*, **144**, 310 (1966).
- 7) J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes: *Surf. Sci.*, **24**, 417 (1971).
- 8) 末高 治: 分光研究, **26**, 251 (1977).
- 9) 山崎修一: 日本金属学会誌, **56**, 548 (1992).
- 10) M. Born and E. Wolf: "光学の原理 I", p.83, 東海大学出版会 (1994).
- 11) J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young and R. N. Jones: *Spectrochim. Acta*, **32A**, 85 (1976).
- 12) 高村 勉: ポーラログラフィー, **19**, 1 (1973).
- 13) 高村 勉: "化学総説 No. 7「分子レベルから見た界面電気化学」", p.167, 東京大学出版会 (1975).
- 14) A. N. Rusk, D. Williams and M. R. Querry: *J. Optical Soc. Am.*, **61**, 895 (1971).
- 15) D. W. Lynch, W. R. Hunter: "Handbook of optical constants of solids", p.280 Academic Press, Inc. (1985).
- 16) P. Kierkegaard and B. Nyberg: *Acta Chemica Scandinavica*, **19**, 2189 (1965).
- 17) Y. M. Pessin and M. L. Shabashova: *Zh. Prikl. Khim.*, **23**, 278 (1950).
- 18) P. Brant and Q. Fernando: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 235 (1978).