紫外・可視反射分光法による表面薄膜解析

原 信義*

* 東北大学 大学院工学研究科

Analysis of Surfaces and Thin Films by UV-Visible Reflectance Spectroscopy

Nobuyoshi Hara*

* Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

This review gives an overview of the principles and experimental methods of UV-visible reflectance spectroscopy including potential-modulated reflectance spectroscopy (PMRS) and real-time spectroscopic ellipsometry (RTSE). The capabilities of *in-situ*, non-invasive, surface-sensitive analysis are demonstrated for the composition determination of passive films using PMRS and for the real-time monitoring of thin film growth and dissolution processes using RTSE.

Key words : UV-visible reflectance spectroscopy, potential-modulated reflectance spectroscopy, real-time spectroscopic ellipsometry, multichannel spectroscopic ellipsometer, passive film, chemical composition, thin film growth, complex refractive index

1. はじめに

電気化学計測技術と分光測定技術を組み合わせた研究手法は分光電気化学 (Spectroelectrochemistry)¹⁾ と呼ばれ、電極反応プロセスの研究分野で盛んに用いられている。このような手法は腐食の研究においても有用である。なぜならば、反応の駆動力と速度に対応する電位と電流密度が規定された状態において、材料の表面あるいはその近傍の溶液をその場 (*in-situ*) 分析できるからである。原理的には反射、吸収、発光、散乱、共鳴などの分光測定がすべて可能であり、そのためのプローブとして X 線、γ 線、紫外・可視光、赤外光を使うことができる。このうち、波長 220~800 nm の紫外・可視光はバルクの水溶液を透過することから、これをプローブに用いる分光測定は試料の形態や電気化学セルの構造に関する制約が少なく、腐食系への応用が容易である。本稿では紫外・可視光の反射を利用した分光電気化学測定法である電位変調反射分光法 (Potential-modulated reflectance spectroscopy)²⁾ と分光エリプソメトリー (Spectroscopic ellipsometry)³⁾ について、原理および測定方法を解説した後、いくつかの応用例を紹介する。

2. 光反射の基礎式⁴⁾

図 1 に示すように、環境 (相 1)、表面皮膜 (相 2) および基体 (相 3) から成る 3 相系に環境側から光が入射することを考える。光の電場を入射面に垂直な成分 (s 成分) と平行な成分 (p 成分) に分けて考えると、相 *j* (1 あるいは 2) と相 *k* (2 あるいは 3) の 2 相界面における各偏光成分の複素反射係数 (Fresnel 係数) r_{jk} は次式で与えられる。

図 1 環境/皮膜/基体 3 相界面における光の反射と屈折

$$r_{sjk} = \frac{N_j \cos \phi_j - N_k \cos \phi_k}{N_j \cos \phi_j + N_k \cos \phi_k} \quad (1a)$$

$$r_{pjk} = \frac{N_k \cos \phi_j - N_j \cos \phi_k}{N_k \cos \phi_j + N_j \cos \phi_k} \quad (1b)$$

ここで N は複素屈折率 (光学定数とも呼ばれ、屈折率 n と消衰係数 k から成る複素数 $N = n - ik$)、 ϕ_j は入射角、 ϕ_k は屈折角である。 ϕ_j と ϕ_k との間にはよく知られた Snell の関係 ($N_j \sin \phi_j = N_k \sin \phi_k$) が成り立つ。また複素屈折率 N と複素誘電率 $\hat{\epsilon} (= \epsilon' - i\epsilon'')$ との間には $\hat{\epsilon} = N^2$ の関係がある。図 1 のような 3 相系全体の反射を記述する場合には、皮膜内での繰り返し反射干渉を考慮に入れた反射係数 (Drude の式) が用いられる。

$$r_{s123} = \{ r_{s12} + r_{s23} \cdot \exp(-i\beta) \} / \{ 1 + r_{s12} \cdot r_{s23} \cdot \exp(-i\beta) \} \quad (2a)$$

$$r_{p123} = \{ r_{p12} + r_{p23} \cdot \exp(-i\beta) \} / \{ 1 + r_{p12} \cdot r_{p23} \cdot \exp(-i\beta) \} \quad (2b)$$

ただし、

$$\beta = 4\pi d N_2 \cos \phi_2 / \lambda = 4\pi d (N_2^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1)^{1/2} / \lambda \quad (3)$$

であり、 d は皮膜の厚さ、 λ は入射光の波長である。鏡面反射を利用した反射分光法で実測される反射率 R_{123}

* 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (02 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579 Japan)

図2 差反射率 (DR) 測定および電位変調反射率 (PMR) 測定の原理
(ΔR_{PMR} の破線は反射率の一部だけが変調される場合を示す)

は次式で与えられる。

$$R_{123} = r_{123} \times r_{123}^* = |r_{123}|^2 \quad (4)$$

反射に伴う偏光状態の変化は複素反射係数比 ρ を用いて表すことができる。

$$\rho = r_{p123}/r_{s123} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (5)$$

$\tan \Psi$ は p 成分と s 成分の振幅反射係数比 ($|r_{p123}|/|r_{s123}|$)、 Δ は両成分の相対的位相差であり、この 2 つのパラメータを測定するのがエリプソメトリーである。

3. 電位変調反射分光法

3.1 測定原理

鏡面に磨いた金属を電解液中に浸漬し、電極電位を変えながら表面の反射率を測定すると、図2に示すような反射率変化が観察される。このような反射率の変化は実際には微小であるため、表面皮膜が生成する電位 E_d において反射率 R_{123} のスペクトルを測定しても、皮膜による吸収帯はバックグラウンドに埋もれて検出できないことが多い。また、反射率の絶対値を正確に測定することは難しい。そこで、次式で定義されるように、電位を ΔE だけ変化させた時の反射率の変化量を測定することによってバックグラウンドを除去し、電極表面の状態変化に起因する信号だけを検出、増幅する方法が用いられる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E + \Delta E)}{R(E)} - \frac{R(E)}{R(E)} = 1 \quad (6)$$

基準電位 E の選び方と電位変化 ΔE の加え方が異なる差反射率 (Differential reflectance; DR) 測定法と電位変調反射率 (Potential-modulated reflectance; PMR) 測定法があり、目的に応じて使い分けられている。

DR 法は皮膜が存在しない電位 E_0 における反射率 R_{13} を基準として皮膜生成に伴う反射率変化 ($\Delta R/R = (R_{123} - R_{13})/R_{123}$) を測定する方法である^{2),5)}。皮膜の厚さが既知であれば、s 偏光および p 偏光による 2 つの反射率変化 ($(\Delta R/R)_s$ および $(\Delta R/R)_p$) から皮膜の n_2 および k_2 (あるいは ϵ_2' および ϵ_2'') スペクトルを求めることができる。不働態皮膜では膜厚も未知であること

が多いため、 $(\Delta R/R)_s$ と $(\Delta R/R)_p$ のほかにもう一つの独立な反射率変化を測定する方法 (3P リフレクトメトリー⁶⁾) が提案されている。後述するエリプソメータの光学系を用いて偏光子および検光子の方位角が $P \neq (1/2)m\pi$ および $A \neq (1/2)l\pi$ ($m, l = 0, 1, 2, 3$) のときの反射率変化 $(\Delta R/R)_a$ を求めると、合計 3 つの独立した反射率変化が得られる。したがって、3 つの未知数 n_2 , k_2 および d を計算によって求めることができる⁶⁾。

PMR 法では微小交流電圧を重ねて電位を変調させた時の反射率の応答を検出する。このようにして得られる $\Delta R/R$ は反射率を決定している光学パラメータの電位微分変化量によって表される。

$$\begin{aligned} \Delta R/R &= (1/R) (\partial R / \partial E) \Delta E \\ &= (1/R) \left\{ \sum_{j=1}^3 (\partial R / \partial \epsilon_j') \Delta \epsilon_j' + \sum_{j=2}^3 (\partial R / \partial \epsilon_j'') \right. \\ &\quad \left. \times \Delta \epsilon_j'' + (\partial R / \partial d) \Delta d \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

表面皮膜が存在しない場合には金属素地のエレクトロレフレクタンス (Electroreflectance; ER) 効果が起こり、 $\Delta R/R$ は表面領域の ϵ_3' と ϵ_3'' の変化 ($\Delta \epsilon_3'$, $\Delta \epsilon_3''$) によって決定される^{7),8)}。吸着層が存在する場合の $\Delta R/R$ は吸着分子の消衰係数 k_{ad} と被覆率 θ の電位微分変化によって決定される⁹⁾。電極全体が半導体性酸化物で覆われている場合、電極/電解液系に加えた電位の大部分は皮膜/電解液界面にかかるので、金属素地の ER 効果は起こらない ($\Delta \epsilon_3' = \Delta \epsilon_3'' = 0$)。したがって、膜厚変化が無視できる条件の下では式(7)は次式のように簡単化できる。

$$\Delta R/R = (1/R) \{ (\partial R / \partial \epsilon_2') \Delta \epsilon_2' + (\partial R / \partial \epsilon_2'') \Delta \epsilon_2'' \} \quad (8)$$

この式は、半導体電極における ER 効果^{10),11)} と同様に電位変調によって皮膜内の電場強度や電荷密度が変調されるために ϵ_2 が変化し、その結果反射率が変化することを意味している。例えば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜電極の $\Delta R/R$ スペクトルは縮退半導体の ER スペクトルに類似しており、複素誘電率 ϵ のエネルギーに関する 1 次微分変化に良く似た構造を示す²⁾。キャリア濃度が高いためにエネルギーバンドが縮退した半導体においては、電場強度の変化によって吸収端のエネルギーがシフトし、 ϵ のエネルギーに関する 1 次微分変化が現れる¹²⁾。

半導体性酸化物薄膜で得られる PMR スペクトルの強度は電極容量に類似した電位および周波数依存性を示すことが知られている^{13),14)}。これは電位変調による反射率変化が空間電荷層の電位差変化 $\Delta \phi_{sc}$ によって生ずることを示している。

$$\Delta R/R = (1/R) \cdot (\partial R / \partial \phi_{sc}) \cdot \Delta \phi_{sc} \quad (9)$$

電極系の全電位差 ϕ は空間電荷層の電位差 ϕ_{sc} と Helmholtz 層の電位差 ϕ_h とに分割されること ($\phi = \phi_{sc} + \phi_h$)、電極容量 C は空間電荷層の容量 C_{sc} と Helmholtz 層の容量 C_h の直列結合で与えられること ($1/C = 1/C_{sc} + 1/C_h$)、および容量は電位差変化による電荷密度の変化量であること ($C = \partial Q / \partial \phi$) を考慮に入れると、 $\Delta \phi_{sc}$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{sc} &= \Delta \phi - \Delta \phi_h = (1 - C/C_h) \cdot \Delta \phi \\ &= C \cdot (\partial \phi_{sc} / \partial Q) \cdot \Delta Q \quad (10) \end{aligned}$$

これを式(9)に代入すると次の関係が得られる。

図3 ロックイン増幅法を用いたPMRスペクトル測定装置の概略図

$$\Delta R/R = (1/R) \cdot (\partial R/\partial Q) \cdot C \cdot \Delta \phi \quad (11)$$

この式は $\partial R/\partial Q$ が一定であれば、 $\Delta R/R$ は電極容量 C に比例することを示している。

3.2 装置および測定方法

図3にロックイン増幅法を用いたPMRスペクトル測定装置を示す¹⁵⁾。周波数 f_m の微小交流電圧を重畳して電位変調した試料電極表面に、周波数 f_c で動作しているライトチョップを通過した波長 225~800 nm (光子エネルギー 5.51~1.55 eV) の直線偏光を入射すると、光電子増倍管によって検出される反射光の信号には f_c と f_m の2つの異なる周波数の交流成分が含まれることになる。そこで、各々の成分を2台のロックイン増幅器を用いて増幅することで、定常反射光強度 I_0R (I_0 : 入射光強度) と電位変調による反射光強度の変化量 $I_0\Delta R$ が得られるので、これらから $\Delta R/R$ を求めることができる。図3の装置では、光電子増倍管のダイノード供給電圧をフィードバック制御することによって I_0R は常に一定に保たれるように工夫されているので、ロックイン増幅器(2)の出力が直接 $\Delta R/R$ に比例する値となる。

PMRスペクトルの強度と形状は入射光の偏光状態と入射角によって変化する。高い感度を得るために入射光にはp偏光を用い、入射角は60~70°に設定されることが多い。変調周波数は低い方が感度は高くなるが、測定所要時間が長くなるので、数十~数百 Hz に選ばれることが多い。この場合、1回のスペクトル測定に必要な時間は180~360 sである。

3.3 応用例

DR法は各種の無機イオンおよび有機分子の吸着層、貴金属のアノード酸化皮膜、金属のアンダーポテンシャル析出層などの研究に広く利用されている。PMR法は金属のER効果、有機分子の吸着層および金属・合金の不働態皮膜の研究に適用されている。これらの応用例の多くは既にいくつかの解説^{(2), (4), (7), (8), (16), (17)}の中に紹介されている。ここではPMR法による不働態皮膜の分析例のみを示す。

不働態皮膜のPMRスペクトルには、皮膜構成物質に

図4 Pt上のNiの酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物のPMRスペクトル

図5 pH 12の1 mol・m⁻³Na₂SO₄溶液中におけるNiのPMRスペクトル

固有の吸収が起こるエネルギー付近にピークなどのスペクトル構造が現れる。このような性質を利用して皮膜構成物質を同定することができる。しかし、不働態皮膜構成物質の中には紫外・可視域の分光学的性質が未知のものも多い。したがって、あらかじめ組成既知の化合物薄膜のスペクトルを測定しておき、これを参照しながら解析する方法が有効である。そのような参照スペクトルの測定例として、Pt板上に形成したNiの酸化物、水酸化物およびオキシ水酸化物薄膜のPMRスペクトルを図4に示す^{(18), (19)}。スペクトルの形状およびピークの位置は皮膜組成によってそれぞれ異なることが分かる。

図5はpH 12の1 mol・m⁻³Na₂SO₄溶液中における

図6 pH 6 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における Fe-19Cr 合金の PMR スペクトル

Ni の PMR スペクトルの電位による変化を示す¹⁹⁾. 不動態域内の低電位側 ($-0.8 \sim 0.3 \text{ V}$) と高電位側 ($0.3 \sim 0.5 \text{ V}$) および酸素発生域 ($> 0.5 \text{ V}$) ではそれぞれ特徴的な構造を持つスペクトルが現れている. これらのスペクトルを図4に示した Ni 化合物のスペクトルと比較することにより, 不動態域内の低電位側では NiO が, 高電位側では $\gamma\text{-NiOOH}$ が, そして酸素発生域では $\gamma\text{-NiOOH} \cdot \text{NiO}_2$ が存在することが分かる.

合金の不動態皮膜の定性および定量分析も行われている. 図6に pH 6 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における Fe-19Cr 合金の PMR スペクトルの電位 (SCE 基準) による変化を示す²⁰⁾. 不動態域内の低い電位 (-0.60 V) で得られたスペクトルには 5.0 eV に最大ピークが見られる. このピーク位置は電位の上昇と共に低エネルギー側にシフトし, 不動態域内の高い電位 (0.60 V) では 3.2 eV にピークが現れる. 5.0 eV のピークは Cr (III) 酸化物に, 3.2 eV のピークは Fe (III) 酸化物にそれぞれ特徴的なピークであることから, 不動態域の低電位側では Cr^{3+} イオンを多量に含む皮膜が生成し, 電位が高くなると Fe^{3+} イオンを多量に含む皮膜に変化することが推察される.

皮膜組成を定量分析するために, CVD 法によって組成既知の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜を作製し, この皮膜のスペクトルから検量線が作成されている²⁰⁾. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜の PMR スペクトルにおける最大ピークのエネルギー $h\nu_{\text{pm}}$ および 5.0 eV と 3.2 eV におけるスペクトル強度の比率比 $r_{5.0\text{eV}/3.2\text{eV}}$ は, Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} に依存して連続的に変化する²⁰⁾. したがって, これらの関係を検量線として用いることにより不動態皮膜の X_{Cr} を求めることができる.

図7は, このようにして得られた Fe-19Cr 合金の不動態皮膜の X_{Cr} と電位の関係を示す²⁰⁾. $h\nu_{\text{pm}}$ および $r_{5.0\text{eV}/3.2\text{eV}}$ のいずれの値を用いてもほぼ同じ X_{Cr} 値が得られ, この値は pH 6.0 の溶液中で生成した皮膜よりも pH 2.0 の溶液中で生成した皮膜の方が大きいことが分かる. また, いずれの溶液の場合にも X_{Cr} は電位の上

図7 pH 2 および 6 の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における Fe-19Cr 合金の不動態皮膜の Cr^{3+} カチオン分率 X_{Cr} の電位による変化

昇と共に減少し, 特に過不動態域に入ると急激に減少してゼロに近づくことが分かる. ただし, 半導体性酸化物で覆われた電極で得られる PMR スペクトルの情報深さは極めて浅いので (Fe_2O_3 や Cr_2O_3 皮膜では約 0.5 nm), 皮膜内部の組成変化を知ることはできない. そこで, 不動態皮膜の深さ方向組成変化を知るためにカソード還元法を併用した分析が行われている²¹⁾.

4. 分光エリプソメトリー

4.1 測定原理

通常の単一波長エリプソメトリーでは, 1 回の測定で得られるデータは 1 組のエリプソメータ値 (式(5)の Δ および Ψ 値) だけであるから, 表面皮膜に関する 3 つ未知数値 (d, n_2, k_2) のうち 1 つが既知でない限り, すべての未知数を一義的に決定することはできない. そのため反射率変化などの第 3 のパラメータを同時に測定する方法が用いられることがある (3 パラメータ法²²⁾). 前述した 3 P リフレクトメトリー⁶⁾ も 3 パラメータ法の一つである. 一方, 多数の波長で測定を行う分光エリプソメトリー (Spectroscopic ellipsometry; SE) によると Δ および Ψ のスペクトルが得られるので, 皮膜の厚さのみならず化学組成やマイクロおよび層構造が解析できるようになり, 情報量は飛躍的に増加する.

図8(a)に回転偏光素子法を用いた分光エリプソメータの光学配置を示す. 光学系は光源, 偏光子, 試料, 検光子, および光検出器から成っている. 今, 検光子の方位角 A を固定し, 偏光子を回転させると, 検光子を通過した光の強度 I は偏光子の方位角 P を関数として次式のように表される.

$$I = (I_0/2) (1 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P) \quad (12)$$

ここで I_0 は平均反射光強度, α および β は規格化されたフーリエ係数である. α と β を測定することにより Δ と Ψ が得られる.

$$\cos \Delta = \beta / (1 - \alpha^2)^{1/2} \quad (13)$$

$$\tan \Psi = [(1 + \alpha) / (1 - \alpha)]^{1/2} |\tan A| \quad (14)$$

光電子増倍管などのシングルチャンネル光検出器を用いたエリプソメータでは, 図8(b)に丸印で示したような I vs. P 曲線を測定し, この曲線をフーリエ解析することによって α と β を求める方法が用いられている. 一

図8 回転偏光子型エリプソメータの光学系の配置図(a)および検出器に入る光の強度と偏光子の回転角の関係(b)

方, フォトダイオードアレー (Photodiode array; PDA) や電荷結合素子デバイス (Charge-coupled device, CCD) などのマルチチャンネル検出器を備えた分光エリプソメータ²³⁾では, α と β を測定するために Hadamard summation 法²⁴⁾ が用いられている. 図 8(b) に示すように偏光子が半回転する間に $\pi/4$ 間隔で 4 回の露光と読み出しを行い, $S_1 \sim S_4$ の 4 つの積分値を求めると, 次式によって I_{0k} , α_k および β_k を計算することができる.

$$I_{0k} = (1/\pi) (S_{1k} + S_{2k} + S_{3k} + S_{4k}) \quad (17)$$

$$\alpha_k = (1/2) (S_{1k} - S_{2k} - S_{3k} + S_{4k}) / I_{0k} \quad (18)$$

$$\beta_k = (1/2) (S_{1k} + S_{2k} - S_{3k} - S_{4k}) / I_{0k} \quad (19)$$

添え字 k は検出器のピクセル番号を示す. I_{0k} は反射率に比例するので, この値より皮膜形成に伴う反射率変化 $\Delta R/R$ を求めることができ, α_k , β_k より得られる Δ , Ψ 値と合わせて 3 パラメータ解析を行うことも可能である²⁵⁾. PDA や CCD を用いると広範囲のスペクトルを 100 ms 以下の短時間で測定することが可能である. 例えば, 検出器に PDA を使い, ピクセルをグループ化して読み出し回数を減らすと, 64 波長のデータを 16 ms で測定することができる. このように高速の分光エリプソメータ測定ができる方法はリアルタイム分光エリプソメータ (Real-time spectroscopic ellipsometry; RTSE) と呼ばれている.

4.2 装置および測定方法

図 9 に, 分光電気化学測定ができるマルチチャンネルエリプソメータの概略図を示す²⁶⁾. 光源の Xe ランプからの白色光は回転ポーラライザを通過した後, 光学セル中の試料電極表面に照射される. 反射光は固定アナライザを通過した後, 光ファイバーを通じて分光器に導かれ, 分光されて CCD 検出器に入る. 図 9 の装置では 512×512 ピクセル配列の CCD が用いられており, 最大 512 波長のエリプソメータ値を 100 ms で測定することができる. CCD の露光および読み出しは回転ポーラ

図9 CCD 検出器を用いた回転偏光子型マルチチャンネル分光エリプソメータの概略図

図10 pH 8.4 のホウ酸緩衝液および pH 3.1 のリン酸緩衝液中で生成した Fe の不動態皮膜の複素屈折率スペクトル

イザに取り付けられたロータリーエンコーダからのパルス信号を用いて行われるようになっている.

4.3 応用例

分光エリプソメータあるいは 3P レフレクトメータを用いると不動態皮膜の複素屈折率スペクトルを測定することができる. これを基にして皮膜の化学組成を知ることができる. 図 10 に 3P レフレクトメータにより得られた Fe の不動態皮膜の複素屈折率スペクトルを示す^{6), 27)}. pH 8.45 のホウ酸緩衝液中の不完全不動態域 (0.52 V) と完全不動態域 (1.43 V) および pH 3.1 のリン酸緩衝液中の完全不動態域 (1.43 V) で 1 時間不動態化した試料で得られたスペクトルであり, 図中の一点鎖線は Wheeler が pH 8.45 ホウ酸緩衝液中で測定したスペクトルである. 完全不動態域で得られたスペクトルは pH によって明らかに異なっており, 溶液の pH によって皮膜の厚さ (pH 8.45 で 4.0 nm, pH 3.1 で

図11 CVD-ZrO₂ 薄膜成長過程で測定されたエリプソメータ値(Δ, Ψ)のスペクトルとモデル計算スペクトルの比較 (基板: Pt, 析出温度 623 K, 析出時間 120 s)

2.15 nm) だけでなく, 化学組成も異なることを示している. また, 完全不動態域と不完全不動態域で得られたスペクトルも異なった特徴を有している. 不完全不動態域で形成された皮膜では 620 nm 以上の長波長側にも光吸収が見られ, これは Fe(III) 酸化物中の Fe(II) イオンの存在に起因すると考えられている.

このほかの最近の応用例として, 1 kmol $\cdot$ m⁻³NaOH 中における Ni の不動態皮膜²⁸⁾ およびリン酸中における Al の多孔質陽極酸化皮膜²⁹⁾ の分光エリプソメトリ解析などが挙げられる. また, エレクトロクロミズムを示す酸化物薄膜^{30),31)} やリチウム電池における電極/電解液界面反応^{32),33)} の解析にも分光エリプソメトリが応用されるようになってきた.

RTSE は, 実時間計測ができるという特長を活かして PVD および CVD 薄膜の成長過程やマイクロおよび層構造の *in-situ* 解析に応用されている^{24),34)}. 一例として, CVD-ZrO₂ 薄膜の成長過程で測定された Δ および Ψ スペクトルを図 11 に示す³⁵⁾. CVD 原料は Zr(O-i-C₃H₇)₄, 基板は Pt 板, 析出温度は 623 K である. 図 9 と同じ構成のエリプソメータに CVD 装置を組み込み, 470~790 nm の範囲の 317 波長の Δ および Ψ スペクトルが測定された. 測定は 1 s 間隔で行われ, 図 11 は析出時間 120 s の時点のデータである. 図中の一点鎖線および実線はそれぞれ単層および 2 層モデルに基づいて計算されたスペクトルである. 単層モデルは, 析出初期段階において ZrO₂ の核やクラスターの形成によって島状成長が起こる状態をモデル化したものである. 2 層モデルは核の形成と合体の過程で生ずる荒い表面層の下に緻

図12 CVD-ZrO₂ 薄膜成長過程における表面層およびバルク層の厚さと ZrO₂ 体積分率の変化 (析出温度: 673 K)

密なバルク層が成長する状態をモデル化している. 島状構造膜および荒い表面層は, 光学的にはバルク物質 (ZrO₂) とボイドが混合した相であるとみなすことができる. このような混合相の有効誘電率 $\hat{\epsilon}$ は, Bruggeman の有効媒質近似を用いると次式によって表される.

$$f_b(\hat{\epsilon}_b - \hat{\epsilon})/(\hat{\epsilon}_b + 2\hat{\epsilon}) + f_v(\hat{\epsilon}_v - \hat{\epsilon})/(\hat{\epsilon}_v + 2\hat{\epsilon}) = 0 \quad (20)$$

$\hat{\epsilon}_b$ と f_b はバルク成分の誘電率と体積分率であり, $\hat{\epsilon}_v$ と f_v はボイド成分の誘電率 ($\hat{\epsilon}_v = 1$) と体積分率 ($f_v = 1 - f_b$) を示す.

図 11 に示した析出時間 120 s の実測スペクトルは 2 層モデルを用いることでよくフィッティングできることから, この時点ではバルク層成長段階に入っていることが分かる. このような回帰分析をすべての測定スペクトルに対して行い, 析出の各時点における層構造と各層の厚さ d および ZrO₂ 分率 f_b が求められている. 析出温度 673 K での解析結果を図 12 に示す³⁵⁾. 析出時間 32 s までは単層モデルが, それ以降は 2 層モデルがベストフィットを与えることが分かった. したがって, 32 s までは核形成段階 (ステージ I) であり, それ以降は核の合体によりバルク層が成長する段階 (ステージ II) に入る. 表面層の厚さは 180 s までは一定 (約 9 nm) であるが, 180 s 以降は時間と共に増加するようになる. この段階 (ステージ III) では, 気相における核形成が活発化することなどによって付加的な表面荒れが発生する. 同様の解析を析出温度を種々変えて行った結果, 623 K で最も緻密な ZrO₂ 薄膜が成長すること, およびステージ III は 673 K 以上の温度でのみ現れることなどが分かった³⁵⁾.

水溶液中の電極表面現象の解析に RTSE を応用した研究例はまだ少ないが, CVD-Fe₂O₃-Cr₂O₃ 薄膜の酸化および還元溶解過程における組成および構造変化の解析²⁶⁾ などが行われている. 図 13 に, Fe₂O₃-Cr₂O₃ 薄膜 (Cr のカチオン分率 $X_{Cr} = 0.26$) を 1 kmol $\cdot$ m⁻³H₂SO₄ 中, 0.0 V で定電位カソード分極し, 還元溶解させたときの屈折率 n_{film} および消衰係数 k_{film} スペクトルの変化

図13 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 薄膜($X_{\text{Cr}}=0.26$)を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、 0.0 V でカソード分極した時の複素屈折率スペクトルの変化

を示す²⁶⁾。この図から、溶解に伴うスペクトル形状の変化は小さいが、 n_{film} および k_{film} の大きさは時間と共に減少することが分かる。 n_{film} の減少は、 700 nm 以下の波長域において波長が短いほど顕著である。図13を Fe_2O_3 および Cr_2O_3 単独薄膜で得られた n_{film} および k_{film} スペクトルと比較した結果、観察されたスペクトル変化は主として Fe_2O_3 の選択溶解に伴う Cr_2O_3 成分の濃縮に起因することが分かった²⁶⁾。

5. お わ り に

最近のシンクロトン放射光を用いた分光電気化学測定法や各種の走査プローブ顕微鏡の進歩により、紫外・可視光の反射を利用した分光電気化学測定法の表面敏感な特徴は、腐食防食の分野ではあまり強調されなくなっている。しかし、本稿で述べたように、マルチチャンネル分光エリプソメータの開発によってエリプソメトリは表面薄膜の厚さ、化学組成、マイクロおよび層構造の real-time 解析技術としての新たな発展を遂げつつある。マルチチャンネル検出器を用いると DR 法および PMR 法による反射率測定も高速化することができる。これらの高速化された real-time 測定技術は不動態皮膜などの腐食関連皮膜の in-situ 解析にも応用可能であり、この分野でも新たな発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) R. J. Gale : "Spectroelectrochemistry", Ed. by R. J. Gale, p. 1, Plenum Press (1988).
- 2) 原 信義 (N. Hara) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 42, 529 (1993).
- 3) 原 信義, 杉本克久 : まてりあ, 36, 337 (1997).
- 4) 高村 勉 : 「分子レベルからみた界面の電気化学」, 化学総説 No. 7, 日本化学会編, p. 167, 東京大学出版会

- (1975).
- 5) J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes : *Surf. Sci.*, 24, 417 (1971).
- 6) 大塚俊明, 安住和久, 佐藤教男 : 電気化学, 51, 155 (1983).
- 7) J. D. E. McIntyre : "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Ed. by R. H. Muller, p. 61, John Wiley and Sons (1973).
- 8) J. D. E. McIntyre : "Optical Properties of Solids - New Developments", Ed. by B. O. Seraphin, p. 555, North-Holland (1976).
- 9) P. E. Schmidt and W. J. Plieth : *J. Electroanal. Chem.*, 306, 259 (1991).
- 10) D. E. Aspnes : "Handbook on Semiconductors", Vol. 2, Ed. by M. Balkanski, p. 111, North-Holland (1980).
- 11) D. E. Aspnes : *Surf. Sci.*, 37, 418 (1973).
- 12) N. Bottka and D. L. Johnson : *Phys. Rev.*, B11, 2969 (1975).
- 13) D. J. Wheeler, B. D. Cahan, C. T. Chen and E. Yeager : "Passivity of Metals", Ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger, p. 546, The Electrochemical Society (1978).
- 14) 大塚俊明 : 電気化学, 65, 735 (1997).
- 15) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 43, 992 (1979).
- 16) 原 信義, 杉本克久 (N. Hara and K. Sugimoto) : 防食技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 36, 586 (1987).
- 17) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会会報, 20, 599 (1981).
- 18) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 47, 31 (1983).
- 19) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, 47, 39 (1983) ; *Trans. JIM*, 24, 236 (1983).
- 20) N. Hara and K. Sugimoto : "Passivity of Metals and Semiconductors", Ed. by M. Froment, p.211, Elsevier (1983).
- 21) N. Hara, I. Olefjord and K. Sugimoto : "Stainless Steels '91", p. 56, ISIJ (1991).
- 22) W.-K. Paik and J. O'M. Bockris : *Surf. Sci.*, 28, 61 (1971).
- 23) N. V. Nguyen, B. S. Pudliner, I. An and R. W. Collins : *J. Opt. Soc. Am.*, A 8, 919 (1991).
- 24) Y.-T. Kim, R. W. Collins and K. Vedam : *Surf. Sci.*, 233, 341 (1990).
- 25) I. An, H. V. Nguyen, A. R. Heyd and R. W. Collins : *Rev. Sci. Instrum.*, 65, 3489 (1994).
- 26) 窪田壮男, 原 信義, 杉本克久 (T. Kubota, N. Hara and K. Sugimoto) : 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 48, 639 (1999).
- 27) T. Ohtsuka, K. Azumi and N. Sato : "Passivity of Metals and Semiconductors", Ed. by M. Froment, p. 199, Elsevier (1983).
- 28) L. M. M. de Souza, F. P. Kong, F. R. McLarnon and R. H. Muller : *Electrochim. Acta*, 42, 1253 (1997).
- 29) J. De Laet, H. Terryn and J. Vereecken : *Thin Solid Films*, 320, 241 (1998).
- 30) K. von Rottkay, N. Ozer, M. Rubin and T. Richardson : *Thin Solid Films*, 308, 50 (1997).
- 31) M. Rubin, K. von Rottkay, S.-J. Wen, N. Ozer and J. Slack : *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 49 (1998).
- 32) R. Kostecki, F. Kong, Y. Matsuo and F. McLarnon : *Electrochim. Acta*, 45, 225 (1999).
- 33) F. Kong and F. McLarnon : *J. Power Sources*, 89, 180 (2000).
- 34) R. W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Y. Lu, J. Koh and P. I. Rovira : *Thin Solid Films*, 313-314, 18 (1998).
- 35) T. Kubota, N. Hara and K. Sugimoto : *J. Electrochem. Soc.*, 148, C 632 (2001).

(2002年5月13日受理)