偏光解析法による水分子吸着量変化の測定*

水島 茂喜^{*1}・植木 正明^{*1}

(受理2001年11月24日, 掲載決定2002年2月2日)

Measurement of Variations in Water Adsorption by the Ellipsometry

Shigeki MIZUSHIMA and Masaaki UEKI

National Metrology Institute of Japan, Central 3, 1-1, Umezono 1-chome, Tsukuba, 305-8563 Japan

(Received November 24, 2001, Accepted February 2, 2002)

In order to improve the stability of mass standards, it is necessary to estimate the amount of the water adsorption on the surface of a weight. In this report the physical adsorption of water molecules on a stainless steel weight was measured using an ellipsometer. The variations in the physical adsorption was determined to be in the range from $0.022 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ to $0.036 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for the change in the relative humidity from 0.8% to 45%. The sensitivity used for this calculation was estimated using a five-medium model consisting of air, water adsorption layer, oxide layer, surface roughness, and substrate.

1. はじめに

産業技術総合研究所・計測標準研究部門では、計測標準に関わる研究が行われている。質量標準もその一つで、分銅で現示される高精度な質量標準を設定、維持、供給する業務を担っている。質量標準では高精度な1 kg分銅を基にして、電子天秤を用いた質量比較を繰り返すことによって、1 mg から20 kg までの質量目盛りが設定される。このような質量標準の基本となる1 kg分銅については、現在、絶対値の相対標準不確かさは約 1.5×10^{-8} 、比較測定 of 標準偏差の相対値は約 1×10^{-10} に達している。

この高精度な1 kg質量標準を維持し、さらなる高度化を達成する上で、分銅表面上の吸着層の増減による質量変化が重要な問題の一つとなっている。現在使用されている1 kg分銅の材料は、ステンレス鋼または白金イリジウム合金であり、表面上の吸着層の質量変化が現れてくる例としては、次の二つが挙げられる。一つは、空気中の炭化水素の分銅表面への蓄積等による汚染であ

る。長期間に渡って進行し、およそ $1 \mu\text{g}/\text{year}$ の速度で質量増加をもたらすと考えられている。主な吸着質は有機化合物（炭化水素、油脂など）である。もう一つは、分銅周囲の湿度に依存した分銅表面上の水分子吸着量の変化で、可逆的で、短時間で平衡に達する物理吸着である。

こうした分銅表面上の吸着量測定の研究は、当研究所の他に、ドイツ物理工学研究所 (PTB) においても行われている。近年、PTBにおいて秤量法と偏光解析法を用いて得られた結果では、相対湿度50%における、ステンレス鋼表面上の単位面積あたりの物理吸着量は材料、清浄度に依存するものの、 $0.013\text{--}0.040 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と報告されている¹⁾。しかし、これらの値は、これまでに秤量法を用いて得られた測定結果 $0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ や $0.15\text{--}0.18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のおよそ1/4から1/30の大きさである^{2,3)}。本報告では、これらの違いの原因を解明するために行った、偏光解析法を用いた水分子吸着量の変化の測定結果について述べたい。

2. 実験装置

Fig. 1 は今回の偏光解析測定の概略である。試料表面 (反射面) には1 kg分銅の上端面が用いられた。He-Ne

* 平成13年10月19日 第42回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 産業技術総合研究所 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第三)

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement using an ellipsometer.

レーザーから発せられた光束は、偏光子を通った後、試料表面で反射し、その偏光状態が回転検光子で測定される。試料表面での反射の際の偏光状態の変化から、試料表面の光学定数が決定される。今回の実験で使用したレーザーの波長は $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ である。また、入射角には $\phi_0 = 70 \text{ deg}$ を選んだ。

3. データ解析方法

3.1 計算式

ステンレス鋼表面での反射を解析するために、Fig. 2に示すように、空気(0)、水分子吸着膜(1)、酸化膜(2)、表面粗さ(3)、基質(4)の5つの媒体からなるモデルを採用する¹⁾。それぞれの媒体の複素屈折率を N_j ($j = 0, \dots, 4$)とし、膜厚を d_j ($j = 1, 2, 3$)とする。また、水分子吸着膜と表面粗さについては、後に述べるように体積比 q_1, q_3 をそれぞれ導入する。

こうした多層膜での反射係数の計算には、媒体($j-1$)と媒体 j の境界面での電場の境界条件を表す 2×2 行列 $I_{(j-1)j}$ 、及び、媒体 j を伝播する際の電場の位相の遅れを表す 2×2 行列 L_j が利用される⁴⁾。5つの媒体からなるモデルでは、反射係数を導出するための散乱行列 S は、次式で表される。

$$S = I_{01} \cdot L_1 \cdot I_{12} \cdot L_2 \cdot I_{23} \cdot L_3 \cdot I_{34} \quad (1)$$

反射係数 R は散乱行列 S の要素 S_{21} と S_{11} を用いて、次式で計算される。

$$R = S_{21}/S_{11} \quad (2)$$

式(2)によって、入射面に平行な成分の反射係数 R_p と垂直な成分の反射係数 R_s がそれぞれ計算される。それらの比である複素反射係数比 R_p/R_s は、偏光解析角 Ψ と Δ を用いて次のように表される。

$$R_p/R_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (3)$$

特に、偏光解析角 Δ は水分子吸着膜の厚さ d_1 の変化 δd_1 に対して高い感度をもつ。したがって、水分子吸着膜の単位面積あたりの質量変化 $\delta \eta$ は、偏光解析角 Δ の変化 $\delta \Delta$ から、次式で計算される。

Fig. 2 Schematic diagram of the five-medium model for the stainless steel surface; (0) Air, (1) Adsorbed H_2O , (2) Oxide Layer, (3) Surface Roughness, (4) Substrate.

$$\delta \eta = \rho_w \cdot q_1 \cdot \delta d_1 \quad (4)$$

$$= \rho_w \cdot q_1 \cdot \delta \Delta / (\partial \Delta / \partial d_1) \quad (5)$$

ここで、 $\rho_w (= 1.0 \text{ g/cm}^3)$ は水の密度、 q_1 は水分子吸着膜の体積比である。また、 $\partial \Delta / \partial d_1$ の値は、後に述べるように、測定される偏光解析角 Ψ, Δ と文献の値を利用することによって、決まった範囲内にあることが確かめられる。

3.2 媒体による偏光解析角への効果

以下では、基質、表面粗さ、酸化膜、水分子吸着膜、空気各媒体について、それぞれが偏光解析角に与える効果の大きさを評価する。

3.2.1 基質

基質の複素屈折率 $N_4 (= n_4 - i \cdot k_4)$ と入射角 $\phi_0 (= 70 \text{ deg})$ から、基質上に膜が無い場合の偏光解析角 Ψ_4, Δ_4 が計算できる。それらの値はデータ解析を進める上で重要である。今回の測定で用いられた試料の素材は、ステンレス鋼(SUS310S: Cr 24-26%, Ni 19-22%, C < 0.08%, Fe balance)である。ステンレス鋼の屈折率については、様々な組成比に対して測定された値が文献にまとめられている¹⁾。それらによると、光学定数 n_4, k_4 はそれぞれ $2.6 < n_4 < 3.2, 3.8 < k_4 < 4.7$ の範囲にある。この条件で計算される偏光解析角 Ψ_4, Δ_4 は、 $29.5 \text{ deg} < \Psi_4 < 34.2 \text{ deg}, 126.6 \text{ deg} < \Delta_4 < 136.6 \text{ deg}$ の範囲にある。

3.2.2 表面粗さ

表面粗さが寄与する偏光解析角の変化 $\delta \Psi_3, \delta \Delta_3$ を評価する。表面粗さが入射光の波長($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)より十分に小さいとき、表面粗さは、有効屈折率と有効膜厚をもった均一な膜に置き換えて扱うことができる⁵⁾。Clausius-Mosottiの式によって、粗い表面の有効複素屈折率 N_3 は、粗い表面を形成する基質の複素屈折率 N_4 とその体積比 q_3 を用いて、次式で関係付けられる。

$$(N_3^2 - 1)/(N_3^2 + 2) = q_3 \cdot (N_4^2 - 1)/(N_4^2 + 2) \quad (6)$$

Fig. 3は、基質、粗い表面、空気からなる表面について

Fig. 3 Variations in ellipsometric parameters due to surface roughness. Parameters d_3 and q_3 are effective thickness and volume fraction, respectively.

計算した、表面粗さによる偏光解析角の変化 $\delta\Psi_3$, $\delta\Delta_3$ を示したものである。ここでは、基質の屈折率として $N_3 = 2.9 - 4.2 \cdot i$ 、入射角として $\phi_0 = 70 \text{ deg}$ を選んだ。また、体積比 q_3 として、0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 有効膜厚 d_3 として、5 nm, 10 nm, 15 nm の場合について計算した。例えば、体積比 $q_3 = 0.8$ 、有効膜厚 $d_3 = 10 \text{ nm}$ に対して、有効屈折率は、 $N_3 = 3.6 - 1.0 \cdot i$ 、偏光解析角の変化は、それぞれ、 $\delta\Psi_3 = -4.2 \text{ deg}$, $\delta\Delta_3 = -23.4 \text{ deg}$ となる。

3.2.3 酸化膜

ステンレス鋼表面に生成する酸化膜の複素屈折率 N_2 ($= n_2 - i \cdot k_2$) について、光学定数 n_2 , k_2 はそれぞれ $2.1 < n_2 < 3.2$, $0.1 < k_2 < 1.0$ の範囲にある¹⁾。また、膜厚 d_2 は、 $1.0 \text{ nm} < d_2 < 3.5 \text{ nm}$ の範囲にある。この条件で、基質 ($N_3 = 2.9 - 4.2 \cdot i$)、酸化膜、空気からなる表面について、偏光解析角の変化 $\delta\Psi_2$, $\delta\Delta_2$ を計算すると、それぞれ、 $-0.9 \text{ deg} < \delta\Psi_2 < 0.3 \text{ deg}$, $-9.5 \text{ deg} < \delta\Delta_2 < 2.1 \text{ deg}$ の範囲にあることがわかる。

3.2.4 水分子吸着膜

水の複素屈折率 N_w は文献中のデータを内挿することによって計算される⁶⁾。その値は、光の波長 632.8 nm において、 $N_w = 1.332 - 1.6 \times 10^{-8} \cdot i$ である。ステンレス鋼表面に吸着した水分子膜の有効屈折率 N_1 は、粗い表面の場合と同様に、水分子吸着膜の体積比 q_1 、水の複素屈折率 N_w を用いて、次式で関係付けられる。

$$(N_1^2 - 1)/(N_1^2 + 2) = q_1 \cdot (N_w^2 - 1)/(N_w^2 + 2) \quad (7)$$

水分子吸着膜による偏光解析角の変化 $\delta\Psi_1$, $\delta\Delta_1$ は、試料表面の処理や置かれた環境の履歴に依存する。今回使用した試料については、エタノールによる試料表面の拭き取り前後の偏光解析角 Δ の値から、湿度 50% においては、 $-0.30 \text{ deg} < \delta\Delta_1 < -0.16 \text{ deg}$ であると推測される。また、このとき、 $0.015 \text{ deg} < \delta\Psi_1 < 0.032 \text{ deg}$ と計算できる。

Fig. 4 The area which indicates the possible values for the parameters $\delta\Psi_3$ and $\delta\Delta_3$. The parameters $\delta\Psi_3$ and $\delta\Delta_3$ are the variations in ellipsometric parameters due to surface roughness.

3.2.5 空気の屈折率

空気の屈折率 N_0 は、空気の圧力、温度に依存する。また、今回の測定では、湿り空気と乾燥窒素ガスを混合して湿度を制御した。こうした空気の湿度、組成の変化によっても屈折率は変化する。今回の約 8 日間わたる測定では、圧力変化は約 1.0 kPa、温度変化は約 0.5°C、湿度変化は約 45% であった。これらの変化による屈折率の変化はそれぞれ、 $\delta N_0 = 3 \times 10^{-6}$, 5×10^{-7} , 5×10^{-7} と見積もることができる。また、組成による屈折率の変化は $\delta N_0 = 5 \times 10^{-6}$ と見積もることができる。したがって、今回の測定において、空気の屈折率の変化 δN_0 は最大で $\delta N_0 = 9 \times 10^{-6}$ である。これによる偏光解析角の変化の大きさは、それぞれ、 $\delta\Psi_0 = 7 \times 10^{-5} \text{ deg}$, $\delta\Delta_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ deg}$ と見積もられる。これらの値は、これまで述べてきた表面粗さ、酸化膜、水分子吸着の効果による偏光解析角の変化に比べて無視できるほど小さい。

4. 測定結果

最初に、水分子吸着量に対する感度 $\delta\eta/\delta\Delta$ の取り得る範囲を決定する。次に、その感度を用いることにより、偏光解析角 Δ の湿度依存性から、湿度による水分子吸着量の変化を評価する。

4.1 感度の決定

水分子吸着量に対する感度 $\delta\eta/\delta\Delta$ の決定には、媒体の屈折率 N_j ($j=0, \dots, 4$) と膜厚 d_j ($j=1, 2, 3$) の値を必要とする。これらの値は、表面粗さに関連するパラメータ N_3 , d_3 を除き、3.2 節で示したように、文献の値等によって範囲が決定できる。

表面粗さに関連するパラメータ N_3 , d_3 についても、測定で得られる偏光解析角 Ψ , Δ を用いれば、以下に示すように、取り得る範囲を限定することができる。

Fig. 5 Measurement results for the ellipsometric parameter Δ . Relative humidity was changed with time in the range from 0.8% to 45%.

表面粗さによる偏光解析角の変化 $\delta\Psi_3$, $\delta\Delta_3$ の取り得る範囲は、3.2節の結果から、次式によって決定できる。

$$\delta\Psi_3 = \Psi - (\Psi_4 + \delta\Psi_2 + \delta\Psi_1 + \delta\Psi_0) \quad (8)$$

$$\delta\Delta_3 = \Delta - (\Delta_4 + \delta\Delta_2 + \delta\Delta_1 + \delta\Delta_0) \quad (9)$$

Fig. 4 は、測定で得られた偏光解析角 $(\Psi, \Delta) = (27.02 \pm 0.02 \text{ deg}, 95.53 \pm 0.15 \text{ deg})$ に対して、 $\delta\Psi_3$, $\delta\Delta_3$ の取り得る範囲を計算した結果である。これにより、今回用いた試料について、表面粗さの体積比は $0.69 < q_3 < 0.82$ 範囲にあり、有効膜厚は $9.7 \text{ nm} < d_3 < 15.3 \text{ nm}$ の範囲にあることが明らかになる。このことは、また、膜厚がレーザの波長よりも十分に小さいという、解析に必要な条件 ($d_3 \ll \lambda$) を満たすことを示している。 N_3 は q_3 から式(6)を用いて計算される。

以上のようにして限定された媒体の屈折率 N_j 、膜厚 d_j の値を用いると、水分子吸着膜の体積比 $q_1 = 1.0$ に対して、 $\partial\Delta/\partial d_1$ の値は -0.72 deg/nm から -0.70 deg/nm の範囲にあると計算される。同様に、 $q_1 = 0.5$ に対して、 $\partial\Delta/\partial d_1$ の値は -0.43 deg/nm から -0.39 deg/nm の範囲にあると計算される。したがって、(5)式から導かれる水分子吸着量に対する感度 $\delta\eta/\delta\Delta$ は、次の範囲にある。

$$\begin{aligned} -0.14 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-1} &< \delta\eta/\delta\Delta \\ &< -0.12 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

4.2 水分子吸着量の変化の評価

次に、湿度変化に対するステンレス鋼表面上の水分子吸着量の変化を評価する。

今回の測定では相対湿度を0.8%から45%の範囲で2サイクル変化させた。相対湿度は、8%未満の領域では酸化アルミニウム静電容量センサーを、8%以上の領域では高分子湿度センサーを用いて測定された。また、測

定期間内の圧力、温度はそれぞれ $100.5 \pm 0.5 \text{ kPa}$, $22.2 \pm 0.3^\circ\text{C}$ であった。

Fig. 5 は、この湿度条件で測定された偏光解析角 Δ を示したものである。測定は10分ごとに、約8日間にわたって行われた。相対湿度0.8%と45%での偏光解析角 Δ の変化 $\delta\Delta$ は $-0.26 \text{ deg} < \delta\Delta < -0.19 \text{ deg}$ となった。

したがって、式(10)の感度を用いると、単位面積あたりの物理吸着量の変化 $\delta\eta$ は次のように評価できる。

$$0.022 \mu\text{g}/\text{cm}^2 < \delta\eta < 0.036 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \quad (11)$$

5. 考 察

今回の測定結果は、以前に行われた秤量法による結果と量的に一致しなかった。そこで、今回の測定の問題点を整理する。第一の問題点としては、解析モデルの不完全性が考えられる。今回の解析では、酸化膜と水分子膜を平坦な膜として取り扱った。実際には、粗い表面上のそれらの膜は平坦でない。このことを考慮すれば、水分子吸着量に対する感度 $\delta\eta/\delta\Delta$ に、約2倍の違いを生じる可能性がある。また、今回の解析で、結晶粒界の効果が考慮されていないことは、問題点として挙げられる。

6. ま と め

偏光解析法を用いて、湿度によるステンレス鋼表面の水分子の物理吸着量の変化を測定した。相対湿度0.8%から45%へ変化させたとき、単位面積あたりの物理吸着量の変化量は $0.022 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ から $0.036 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の値を取ることが分かった。計算に使用した感度は、空気、水分子吸着膜、酸化膜、表面粗さ、基質の5つの媒体からなるモデルを用いて評価された。

【文 献】

- 1) R. Schwartz: PTB-Bericht, **MA-29** (1993) 1.
- 2) 小林好夫: 計量研究所報告, **30** (1981) 107.
- 3) 水島茂喜, 植木正明, 根津嘉明, 大岩 彰: 真空, **44** (2001) 143.
- 4) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: Ellipsometry and polarized light, (North-holland, Amsterdam, 1977) p332.
- 5) W. E. J. Neal: Applications of Surface Science, **2** (1979) 445.
- 6) E. D. Palik: Handbook of optical constants of solids, (Academic press, Orlando, 1985) p1071.
- 7) O. S. Heavens: Optical properties of thin solid films, (Butterworths Scientific Publications, London, 1955) p177.