新しいエリプソメトリーとその金属 表面皮膜研究への応用

松田 史朗* 杉本 克久**

1. はじめに

エリプソメトリー(Ellipsometry)とは、偏光が金属表面で反射されるときに生ずる状態の変化を測定し、それを解析することによって表面に存在する薄層の光学定数と厚さを決定する方法であり、偏光解析法とも呼ばれている。エリプソメトリーは古典的な方法^{(1)~(3)}ではあるが、金属表面現象、特に不働態化現象に関する研究分野^{(4)~(7)}では今なお新鮮味に富んだ実験技術である。水溶液中における金属表面をその場測定し、表面皮膜の厚さと光学定数を決定するための手段としては、最高と言ってよい。また、最近では新しい偏光用光学素子の開発、コンピュータによる自動制御の導入など装置自体の改良も次々行なわれており、エリプソメトリーは新しい時代を迎えようとしている。そこで本文では新しいエリプソメトリーによる最近の成果を紹介するとともに、この方法を利用する上で今なお残されている幾つかの問題点について触れてみたい。なお、本文で解説する方法の外に、表面皮膜への応用はまだなされていないが将来この方面への応用が十分考えられる幾つかの新しいエリプソメトリー^{(8)~(10)}があるが、これらについては割愛した。

2. エリプソメトリーの基礎

エリプソメトリーの理論および測定方法については、すでに幾つかの優れた解説がある^{(11)~(20)}。それゆえ、ここでは本文の理解を助けるために必要なだけの極く簡単な定性的な記述に留める。

屈折率 N_3 の下地面上に屈折率 N_2 で厚さ d_2 の均一な皮膜があり、これに屈折率 n_1 の透明媒体から入射角 φ_1 で波長 λ の直線偏光を入射させた場合について考える。皮膜および下地が光の吸収体であるときには屈折

率 N は複素屈折率 $N=n-ik$ となる。 n は単に屈折率、 k は消衰係数と呼ばれており、 i は虚数単位である。透明体では $k=0$ となる。反射による偏光状態の変化 ρ は式(1)で表わすことができる。

$$\rho = R^p / R^s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (1)$$

ここで R^p , R^s はそれぞれ光の入射面に対して平行な振動成分(p成分)および垂直な成分(s成分)の反射係数である。すなわち反射によって偏光のp成分とs成分の振幅の比は $\tan \Psi$ となり、またその位相差は Δ となる。式(1)の R^p と R^s は、媒体/皮膜界面および皮膜/金属界面における Fresnell 係数および入射した偏光が皮膜を通過する際に生ずる位相差を考慮に入れることにより、求めることができる。したがって式(1)の Δ と Ψ は求めたい値(皮膜の厚さ d_2 と光学定数 $N_2(=n_2-ik_2)$)と実験条件で定まる値($\varphi_1, \lambda, n_1, N_3(=n_3-ik_3)$)の関数となる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= f(d_2, N_2, n_1, N_3, \varphi_1, \lambda) \\ \Psi &= g(d_2, N_2, n_1, N_3, \varphi_1, \lambda) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Δ と Ψ はエリプソメータによって実験的に求めることができるので、未知数 d_2, n_2, k_2 のうち1つを仮定してやれば式(2)の連立方程式を解くことができる。皮膜の厚さと光学定数を合理的に決定するためにいくつかの解法が提案されている^{(21)~(24)}。

実験的に Δ と Ψ を求めるには後述するように多くの方法があるが、最も基本的な方法で従来から広く用いられてきたのは消光法である。消光法における最も一般的なエリプソメータの光学的配列は、光源→モノクロメータ→偏光子(polarizer)→補償子(compensator)→試料表面→検光子(analyzer)→検出器の順になっている。測定においては、偏光子と検光子をそれぞれ回転させて検出器に入る光の強度が最低になる位置(消光点)を求める。消光点における偏光子の読みから、 Δ と Ψ を簡単な関係によって求めることができる。

3. 従来の測定方法による新しい成果

従来の測定方法(主として消光法)による研究も現在数

* 東北大学助手; 工学部金属工学科

** 東北大学助教授; 工学部金属工学科

New Ellipsometry and its Application to the Studies of Surface Films; Shiro Matsuda and Katsuhisa Sugimoto (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)
1978年4月4日受理

多く行なわれており、Fe およびその合金の不動態皮膜の厚さや構造について大変興味深い結果が報告されているので、それらについても少し触れておきたい。

野田ら⁽²⁵⁾は、Fe の不動態皮膜の構造を調べるために pH 8.42 の硼酸塩溶液中でアノード酸化によって形成した Fe の不動態皮膜をカソード還元法により皮膜表面から徐々に薄くして行きながら、エリブソメータでその過程を追跡した。その結果、Fe の不動態皮膜は厚さ方向に均一組成ではなく、光学定数の異なる内外 2 層からなる構造であると報告している。各層の光学定数から判断すると内層は γ -Fe₂O₃、外層は非晶質の水酸化物に近い物質で構成されている可能性がある。色々な電位で生成した皮膜について測定を行なった結果によると、内層は電位が高くなるにつれて 0.4 nm から 3.0 nm まで厚くなるが、外層の厚さは電位に依存せず約 2.5 nm である。Co の不動態皮膜についても大塚ら⁽²⁶⁾によって同様の実験が行なわれている。

著者ら⁽²⁷⁾は、中性の Na₂SO₄ 溶液 (pH 6.45) 中で 18-8 ステンレス鋼を水素発生域から過不動態域まで分極したときの表面皮膜の変化をエリブソメータを用いて研究した。その結果、ステンレス鋼の不動態皮膜は次のように変化することがわかった。空气中生成皮膜 ($N_2=1.5-0.6i$) は水素発生域から自然電極電位 (約 -0.201 V, SCE 基準) まで分極する間に還元されて薄くなる。自然電極電位から過不動態溶解開始電位までは新たにアノード酸化によって生成する不動態皮膜が電位の上昇とともに成長する。この皮膜の光学定数は $N_2=2.5-0.5i$ である。過不動態域に入った直後には不動態皮膜から過不動態皮膜への変態が認められる。過不動態皮膜の光学定数は $N_2=3.0-0.6i$ である。過不動態皮膜の単位電圧当りの成長率は不動態皮膜よりも小さい。

4. 新しい測定方法とその応用

(1) 光強度比測定法

通常の手動による消光法では消光値を 1 回求めるのに熟練者ですら最低数 10 秒かかり、そのため表面上での速い変化を測定するのは困難である。光強度比測定法は、これを解決するための 1 つの方法である。この方法には Brusic らの方法など種々あるが⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、ここでは西村ら⁽³⁰⁾の用いた方法について簡単に解説する。彼らの装置は従来の消光法の装置に光分割器と入射光の強度を測定するための光電子増倍管を 1 個取付けただけである。この装置において偏光子および検光子の角度をそれぞれ $P(\text{deg})$ および $\psi_0(\text{deg})$ に設定したとき、光電子増倍管に入る光の強度が試料の表面状態の変化に対応して初期値 R_I から t 秒後には R_F になったとすると、光の強度の変化量 ΔI_0 は

$$\Delta I_0 = T_I - T_F = I_{\max} (\sin^2 A_I - \sin^2 A_F) \propto R_I - R_F \quad (3)$$

となる。この場合、 t 秒後の理論反射強度 T は

$$T_X = C(R_X - R_I) + T_I, \quad C = (T_I - T_F) / (R_I - R_F) \quad (4)$$

で表わされる。 T_I , T_F はそれぞれ R_I および R_F に対応する理論強度である。任意の時間における検光子の角度 $A(t)$ は T_X の関数で、次のように表わされる。

$$A(t) = \sin^{-1} \sqrt{T_X(t)} \quad (5)$$

このようにして $A(t)$ が決まった後に、任意の時間における偏光子の角度 $P(t)$ を求めるために再度同様の測定をする。偏光子と検光子の測定開始時の読みをそれぞれ P_{off} , A_{off} とすると、 $P(t)$ は次式で表わされる。

$$P(t) = P_{\text{off}} - \sin^{-1} \{ [(T_X(t) / I_{\max}) - \sin^2(A_{\text{off}} - A(t))] / \sin 2 A_{\text{off}} \cdot \sin 2 A(t) \}^{1/2} \quad (6)$$

ここで

$$T_X = C'(R_X - R_I) + T_I, \quad C' = (T_I - T_F) / (R_I - R_F) \quad (7)$$

1 つの現象の測定に対して $A(t)$ と $P(t)$ を別々に測定しなければならないのは不便であるが、再現性の良い現象に対しては十分有効である。

この方法を用いて前述の Fe の不動態皮膜の還元実験と同様の実験を行なった結果を図 1 に示す⁽³¹⁾。還元中の $\delta A - \delta \psi$ 曲線には、外層および内層の還元に対応する直線領域の外に、外層と内層の境界部に遷移領域が存在することが示されている。境界部の遷移領域に存在す

図 1 純 Fe の不動態皮膜のカソード還元中の Δ と ψ の時間的変化。皮膜を形成した電位: ○ 1.355 V, □ 0.525 V, ● -0.135 V (vs NHE)。

† 光源→モノクロメータ→偏光子→補償子→試料表面→検光子→検出器のような光学系の配列で、検出器で得られる光の強度 I は次式で表わされる。

$$I = I_{\max} \{ \sin^2(A - A_0) + \sin 2 A_0 \sin 2 A \sin^2(P - P_0) \}$$

ここで $I_{\max}$ は最大反射強度、 P_0 と A_0 は消光点での偏光子と検光子の読み、 P と A は任意の設定角度である。

る物質の組成は皮膜の形成電位によって異なり、条件に応じて Fe イオン不足型あるいは過剰型になると推測されている。

(2) 擦過エリプソメトリー (Tribo-ellipsometry)

この方法は水溶液中で金属新生面に表面皮膜が生成するときの皮膜の成長速度を測定するために工夫された測定法である。Kruger ら⁽³²⁾の用いた装置の概要を図 2 に示す。まず研磨剤をはり付けてある摩擦板を回転させながら試料に押しつけて、試料表面にすでに存在している皮膜をこすり取る。十分に皮膜を除去して下地金属を露出させた後、摩擦板を引き離す。摩擦板を引き離した瞬間から皮膜が成長し始めるが、この皮膜の成長の速度は反射光の強度の変化から求めることができる。膜厚が 5 nm 以下では近似的に反射光の強度と膜厚の間に比例関係が成立するからである。

図 2 擦過エリプソメトリーの装置の概略図。

彼らはこの装置を用いて、硝酸塩水溶液中の純 Fe の不動態皮膜⁽³²⁾、NaCl 水溶液中における Ti-8Al-1Mo-1V 合金の不動態皮膜⁽³³⁾の成長速度を測定した。これらの環境中では純 Fe および Ti-8Al-1Mo-1V 合金には応力腐食割れ (SCC) が生ずることが知られている。SCC 感受性は、割れの先端の応力集中部分におけるアノード溶解速度と再不動態化速度の兼ね合いによって支配されたと考えられており、したがって新生面の再不動態化速度を知ることは重要である。従来、新生面における皮膜成長速度は定電位極下におけるアノード電流の時間的変化の測定より推定することが多かったが、アノード部を通過する電気量 Q_T は

$$Q_T = Q_X + Q_d \quad (8)$$

で示されるように、皮膜形成のための電気量 Q_X と金属の溶解の電気量 Q_d の和であるため、電流の測定のみでは皮膜の成長に関する正しい情報を得ることはできない。Kruger らは擦過エリプソメトリーによる測定と同時に電流の変化も記録した。図 3 は、純 Fe が SCC を起こす環境である NO_3^- イオンを含む水溶液中と SCC を起こさない環境である NO_2^- イオンを含む水溶液中にお

図 3 NO_2^- および NO_3^- イオンを含む水溶液中における純 Fe のアノード通過電気量対膜厚比の時間的変化。

ける測定結果を比較して示したものである。いずれの水溶液中でも 20 ms までは差はないが、その後 NO_3^- イオンを含む水溶液中では Q_T/Q_X は時間とともに増加するが、しかし NO_2^- イオンを含む水溶液中ではむしろ時間とともに減少する。これより次のことが分かる。いずれの溶液に新生面が曝露された場合にも初期には同様に Fe は溶解するが、 NO_2^- イオンを含む水溶液中ではただちに皮膜が形成されてやがて溶解は抑制される。しかし NO_3^- イオンを含む水溶液中では新生面の溶解がそのまま持続し、皮膜によって保護されることはない。すなわち NO_3^- イオンを含む水溶液中ではいったん不動態皮膜が破壊されると、その部分の補修は困難で選択的に溶解されることを意味しており、このような状態は SCC の発生に好都合である。

Ti-8Al-1Mo-1V 合金でも SCC を起こす NaCl 水溶液および SCC を起こさない NaNO_3 水溶液中における皮膜の成長速度とアノード通過電気量を比較して、純 Fe の場合と同様に SCC を起こす NaCl 水溶液中では溶解速度が大きいことが分かった。

(3) 偏光反射像の観察

皮膜が均質な単層構造をとる場合や、たとえ多層構造であっても各層が均質である場合には、前述の消光法や光強度比測定法によって皮膜の構造を解析することは可能であるが、しかし皮膜が場所的に不均質である場合には、これらの方法による構造解析は不可能である。このような場所的不均質皮膜の解析にはエリプソメータの消光像の観察が有効である。

小玉⁽³⁴⁾は、0.1 mol/l の SO_4^{2-} イオンを含む硼砂-硼酸緩衝液 (pH 8.45) 中において Fe に孔食が発生した後の表面を光学顕微鏡で観察したところ、ビットの縁に厚い皮膜が生成していることに気付いた。彼は孔食発生後の場所的に不均質な皮膜をエリプソメータで調べるために

は測定部分を微小範囲に絞る必要性を感じ、光源として He-Ne レーザー (波長 632.8 nm) を用い、試料表面の微小部の写真撮影および測定視野の制限のため、測定系にレンズおよび絞りを入れた特殊なエリプソメータを作製した。写真 1 (a) および (b) に、このエリプソメータで撮影したピット発生部分の偏光反射像を示す。(a) および (b) はいずれも同一視野であるが、偏光子と検光子の角度は変えて撮影されている。それぞれの角度で消光する部分が写真では暗い部分になっており、部分的な皮膜の状態の違いを表わしている。この場合ピット周辺部にできた厚い皮膜の光学定数は $n_2=1.7$ であり、この皮膜はピット内から溶出した Fe^{2+} イオンが酸化沈殿した非晶質水酸化第 2 鉄で構成されていると考えられている。

写真 1 0.1 mol/l の SO_4^{2-} イオンを含む硼砂-硼酸緩衝液 (pH 8.45, 298 K) 中で発生したピットの近傍の偏光反射像。(a) と (b) は同一視野であるが、偏光子と検光子の設定角度が異なる。

(4) 分光エリプソメトリー (偏光反射分光法)

光の反射を用いた表面測定法においては、広い波長領域にわたる反射スペクトルを測定することにより表面層の化学組成に関する情報が得られる。しかしながら、従来のエリプソメトリーでは波長を変えるためには各波長ごとに補償子を交換するか (Senalmon 型コンベンセータの場合) または調整し直さなければならず (Babinet-Soleil 型コンベンセータの場合)、実験操作は非常に煩雑であった。そのため、表面のエリプソメータ値 (Δ, Ψ) の波長依存性を調べた研究はあまり多くない。しかし、表面皮膜の質的变化を調べるためには、広い波長域にわ

たるスペクトルの測定が是非とも必要である。

Kruger ら⁽³⁵⁾は、 Cl^- イオンを含む水溶液中で Fe の表面に孔食が発生するまでの誘導期間中における不動態皮膜の変化を分光エリプソメトリーで調べた。すなわち純 Fe を硼砂-硼酸緩衝溶液 (pH 8.45) 中で不動態化 (+1000 mV vs. SHE) し、次にこの溶液に 0.005 mol/l となるように NaCl を添加して、NaCl 添加前後の Δ の波長による変化を測定した。NaCl 添加前後における Δ の差が最も明瞭な波長は 410.0, 470.0 および 490.0 nm であった。次に Cl^- イオンを含まない溶液中で試料を 20 時間不動態化した後、溶液中に Cl^- イオンを添加して 410.0 nm における Δ と Ψ の時間的変化を調べたところ、 Cl^- イオンを添加した後電流がほとんど変化していない孔食誘導期間中にも Δ と Ψ は大きく変化することが分かった。次に、この溶液を Cl^- イオンを含まない元の溶液と置換すると、 Δ と Ψ は最初の値に戻った。このように Cl^- イオンの添加と除去を繰り返しても、 Δ と Ψ は全く同じ変化のパターンを繰り返した。これらの実験結果から、Kruger らは孔食誘導期間中における Cl^- イオンの挙動について、 Cl^- イオンは皮膜構成酸化物の酸素イオンと置き代って錯体を形成しながら皮膜内に侵入していくのではなく、酸化物の格子間を徐々に浸透していくと説明している。

著者ら⁽³⁶⁾は、0.1 mol/l- Na_2SO_4 溶液中でいくつかの電位で 18-8 ステンレス鋼に不動態皮膜を形成させた後、この溶液中に Cl^- イオンを添加し、 Cl^- イオン添加前後の表面について Δ と Ψ の波長による変化を測定することにより、各電位における Cl^- イオンの影響を調べた。添加した Cl^- イオン濃度での孔食電位よりも設定電位が著しく卑な場合には、 Δ, Ψ のスペクトルに対する Cl^- イオンの影響は全くなかった。しかし孔食電位よりも 50 mV 卑な電位を境にしてこれよりも貴な電位域では、 Δ のスペクトルは Cl^- イオンの添加によって大きく変化した。この変化は特定の波長のところに特徴的なピークが表われるような変化ではなく、 Δ の値が全波長にわたって減少する変化である。したがって孔食電位付近の電位を境にして Cl^- イオンによって不動態皮膜に変化が生ずるが、それは皮膜構成物質の化学構造が大きく変わるような変質ではなく、 Cl^- イオンの侵入によって皮膜の比抵抗が低下する結果生ずる膜厚の増加であると推察されている。

以上、分光エリプソメトリーの研究例について解説したが、最近では装置についても大きな進歩がみられ、補償子を必要としない分離光路式エリプソメータ⁽³⁷⁾など新しいエリプソメータが開発されてきている。このため、この種の研究は実験的にも非常に容易になってきている。

5. エリプソメトリーの問題点

(1) 金属素地の光学定数

表面皮膜を有する金属について、実測したエリプソメータ値から皮膜の光学定数 N_2 と厚さを求めるためには、金属素地の光学定数が必要である。Fe や Ni など表面酸化皮膜を H_2 ガス気流中での還元⁽³⁸⁾や水溶液中でのカソード還元⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾などによって除去できる金属については、素地の光学定数を得ることはさほど問題にはならない。しかしながら、酸化物皮膜が非常に安定で前述の処理などでは完全に除去することができない Cr やバルブ金属およびこれらの合金などについては、正確な素地の光学定数を得ることは著しく困難である。

これらの金属や合金の素地の光学定数を求めるための測定法としては、(1) Ar などのイオン衝撃法により皮膜を剝離した後、超高真空中で測定する方法と、(2) 皮膜剝離溶液で皮膜を除去後、非水溶液中で測定する方法が行なわれている。(1)の方法は真空技術が進歩した現在では比較的容易と思われるが、この方法による測定例は意外に少ない。この方法で問題となるのは、超高真空のセル内外の圧力差による光学窓の歪や、イオン衝撃による素地の粗れ、および微量の表面吸着酸素⁽⁴¹⁾などが測定値におよぼす影響であろう。(2)の皮膜剝離法の例としては、Smith ら⁽⁴²⁾の Ti の素地の測定、また著者ら⁽²⁷⁾による 18-8 ステンレス鋼素地の測定がある。Smith らは HF 溶液により Ti の表面皮膜を溶解除去した後、表面を空気にさらすことなく環境を脱水メタノールに換え、この中で表面の光学定数を測定した。彼らは比較のために Ti 表面をアルゴン衝撃後、13.3 nPa (10^{-10} Torr) の真空中で測定する実験もしているが、両方の方法で得た値はよく一致したとしている。著者らは 0.5% 臭素メタノール液中で 18-8 ステンレス鋼の表面皮膜を剝離した後、ただちに環境を脱水メタノールに換え、この中で裸の表面の光学定数として $N_0 = 2.67 - 4.03i$ という値を得た。臭素メタノール液による剝離法は、含 Mo オーステナイトステンレス鋼⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾、純 Al⁽⁴⁵⁾ および Fe-Cr 合金⁽⁴⁶⁾にも応用されている。

現在のところ実用合金材料については、正確な素地の光学定数はほとんど決定されていない。これらの材料についての光学定数の蓄積があつてこそ、初めてエリプソメトリーの普遍的な利用が可能となるので、今後この分野での地道な努力が必要である。

(2) 金属素地の粗さの影響

エリプソメータの測定値(Δ, Ψ)は表面の粗さの影響を受けやすいことはよく知られている⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。したがってアノード分極中の金属表面を測定する場合のように、表面の粗さが時々刻々と変化する可能性がある場合に

は、エリプソメータの測定値の変化が表面皮膜の生成、成長によるものか、あるいは単に溶解による表面粗さの変化によるものであるかを厳密に検討する必要がある⁽²⁷⁾⁽⁴⁷⁾。エリプソメータの測定値におよぼす表面粗さの影響を定量的に評価するために、実験的⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾あるいは理論的⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾検討が行なわれている。

(3) エリプソメータの自動化

変化の速い過渡現象を測定するためには、エリプソメータを自動化する必要がある。古くから種々のタイプの自動エリプソメータが考案されているが、最近のものは偏光子、検光子あるいは補償子などに電気光学素子(カー効果(Kerr effect)、ポッケルス効果(Pockels effect)を応用)あるいは磁気光学素子(ファラデー効果(Faraday effect)を応用)を使用し、また装置全体の制御にコンピュータを導入している。現在公表されている自動エリプソメータの性能については、Muller⁽⁵¹⁾が数十機種についての比較検討を行なっている。いずれの機種にも一長一短があるため、最も好ましい自動化の方式は今のところ定まっていない。しかし自動化の方式はおおよそ2種類に分けることができる。

(i) 光の強度変化を測定する方式

この方式の例としては、Smith⁽⁵²⁾の考案した自動エリプソメータがある。装置の概略を図4に示す。この装置では、反射光については入射面に平行な方向の強度($I(\parallel)$)、垂直な方向の強度($I(\perp)$)および 45° の方向の強度($I(45^\circ)$)、また入射光について 45° 方向の強度($i(45^\circ)$)、の合計4つの異なる方向における光の強度を同時に測定するのが特徴である。これらの方向の光の強度とエリプソメータ値(Δ, Ψ)および反射率 R の間には次のような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= \arccos \left(\frac{2I(45^\circ)}{I(\parallel) + I(\perp) + 2\sqrt{I(\parallel) \cdot I(\perp)}} \right) \\ \Psi &= \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{I(\parallel) - I(\perp)}{I(\parallel) + I(\perp)} \right) \\ R &= \frac{I(\parallel) + I(\perp)}{i(45^\circ)} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

この装置を用いた Al 蒸着面の測定結果によれば、従来のエリプソメータによる精密な測定結果(手動の消光法)と比較して Δ では $-0.2(\text{deg})$ 、 Ψ では $+0.4(\text{deg})$ の誤差があった。それゆえ、現段階ではこの装置は十分な精度を持つとはいえないが、比較的簡単な装置であるので、光の検出系の改良に応じて精度は向上してゆくものと思われる。

(ii) 消光点を追跡する方法

この方式の例としては Mathieu ら⁽⁵³⁾が製作したエリプソメータがある。この装置では偏光子および検光子に

図4 Smithの自動エリブソメータ概略図。

図5 Mathieuらの自動エリブソメータの概略図。

旋光角の非常に大きい(51~55(deg))ファラデーセルを使用している。その光学系の配置と制御系の概略を図5に示す。光学系は、光源→偏光子部(偏光子(P)とファラデーセル(PF)の組合わせ)→補償子→金属表面→検光子部(検光子(A)とファラデーセル(AF)の組合わせ)→光電子増倍管の順に配置されており、基本構成は手動の消光法によるエリブソメータと全く同様である。ファラデーセルの磁場発生用コイルは、方位角回転用のコイル(直流を流し高磁場を発生させる)と方位角変調用コイル(10 kHzの微小交番磁場を発生させる)とからなっている。偏光子部および検光子部はいずれも方位角回転用コイルの電流を加減して磁場の大きさを変えることにより任意の方位角に設定される。さらに方位角変調用コイルを動作させると、方位角回転コイルで設定された角度を

図6 Mathieuらの自動エリブソメータにおける消光点追跡方法の原理。

中心にして方位角が微小変調される。この装置を用いて消光点を追跡する方法の原理を図6に示した。図6では

偏光子の方角を P_0 (消光点における方角) に固定し、検光子の方角を変化させる場合を表わしている。検光子の方角が消光角 (A_0) に一致した時、反射光の強度 I は最小となるが、検光子の方角は (a_0) に示すように微小角度変調されているため、光電子増倍管の出力は (a_0-1) に示すような波形になる。この変調分の出力波形の後半サイクルを位相敏感検波器によって反転させると (a_0-2) の波形になる。これをさらに積分回路を通して積分すると、最終的には (a_0-3) で示されるように変調分の出力はゼロになる。しかし、検光子の方角が A_1 あるいは A_2 にあり消光点から外れている時には、光電子増倍管からの変調分の出力は積分後 (a_1-3) あるいは (a_2-3) に示されるように正または負になる。実際の装置では、この積分後の変調分の出力がゼロになるまで方角を変化させて消光点を得る。Mathieu らによれば本装置の精度は方位角制御回路の時定数によっても異なるが、時定数を 0.001s とした場合、 Δ については 0.08 (deg), Ψ については 0.04 (deg) であり、また方位角の応答速度は 3200 (deg/s) とされている。 Δ および Ψ の測定精度は従来のエリプソメータに比してやや劣るが、応答速度の速いことを考えれば、本装置の利用価値は高いものと思われる。

6. 終 り に

新しい幾つかのエリプソメータとその成果について概説したが、今後の発展方向について私見を述べるならば、薄い表面皮膜の質的变化を精密に測定できるようにすることであろう。これは特に多くの局部腐食がハロゲンイオンによる不働態皮膜の質的变化を伴って生ずることを考えると非常に重要である。このためには広い波長範囲にわたる偏光反射スペクトルを短時間で測定する必要がある。現存のエリプソメータよりもさらに応答速度が速く、かつ高精度の装置が開発されることを期待している。

文 献

- (1) P. Drude : Ann. Physik und Chemie (NF), **36** (1889), 532, 865; **39** (1890), 481.
- (2) L. Tronstad : Trans. Faraday Soc., **29** (1933), 502.
- (3) L. Tronstad : *ibid.*, **30** (1934), 349.
- (4) M. A. Barrett and A. B. Winterbottom : *First Intl. Congr. on Metallic Corrosion*, London, April, (1961), p. 657, (Butterworths, London, 1962).
- (5) P. S. C. Hayfield : *ibid.*, p. 663.
- (6) V. V. Andreeva : Corrosion, **20** (1964), 35.
- (7) J. Kruger : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 504.
- (8) S. N. Jasperson, D. K. Burge and R. C. O'Handley : Surface Sci., **37** (1973), 548.
- (9) R. W. Stobie, B. Rao and M. J. Digman : *ibid.*, **56** (1976), 334.
- (10) F. Abeles : *ibid.*, **56** (1976), 237.
- (11) 土井康弘 : 機械試験所報告, 27号 (1958), 1.
- (12) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛 : 北大工学部報告, No. 47 (1968), 141.
- (13) 木下是雄, 横田英嗣 : 応用物理, **34** (1965), 782.
- (14) F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg and H. L. Steinberg : J. Res. N. B. S., **67A** (1963), 256.
- (15) A. B. Winterbottom : *Optical Studies of Metal Surfaces*, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skitfer, (1955), vol. 1, F. Brums Bokhandel. Trondheim, (1955).
- (16) *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, Symposium Proceedings, Washington, 1963, Natl. Bur. Std. Misc. Publ. 256, E. Passaglia, R. R. Stromberg and J. Kruger Editors, U. S. Gov't Printing Office, (1964).
- (17) P. C. S. Hayfield : *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 2, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, N. Y., (1972), p. 43.
- (18) R. H. Muller and J. Kruger : *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 9, Ed. by P. Delahay and C. W. Tobias, John Wiley and Sons, N. Y., (1973), p. 167.
- (19) J. Kruger : Corrosion, **22** (1966), 88; 防食技術, **15** (1966), 536.
- (20) J. Kruger and P. C. S. Hayfield : *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, Ed. by W. H. Ailor, J. Wiley and Sons, N. Y., (1971), 783.
- (21) R. J. Acher : J. Opt. Soc. Amer., **52** (1962), 970.
- (22) F. L. McCrackin and J. P. Colson : Ref (16), p. 61.
- (23) 工藤清勝, 佐藤教男 : 北大工学部報告, 61号 (1971), 45.
- (24) F. L. McCrackin : *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurement*, Natl. Bur. Std. (U. S.) Tech. Note 479 (U. S. Gov't Printing Office, Washington, D. C., 1969).
- (25) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 951, 1088.
- (26) K. Kudo, N. Sato and T. Ohtsuka : *Proc. 4th Intl. Symp. Passivity*, Electrochem. Soc., Inc., Princeton, N. J. (in press).
- (27) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信 : 日本金属学会誌, **39** (1975), 848.
- (28) V. Brusic, M. A. Genshow and B. D. Cahan : Appl. Opt., **9** (1970), 1634.
- (29) J. O' M Bockris, M. A. V. Devanathan and A. K. N. Reddy : Proc. Roy. Soc., **279A** (1964), 1378.
- (30) 西村六郎, 工藤清勝, 佐藤教男 : 防食技術, **25** (1976), 83.
- (31) N. Sato, K. Kudo and R. Nishimura : J. Electrochem. Soc., **123** (1976), 1419.
- (32) J. R. Ambrose and J. Kruger : Corrosion, **28** (1972), 30.
- (33) J. R. Ambrose and J. Kruger : J. Electrochem. Soc., **121** (1974), 599.
- (34) 小玉俊明 : 電気化学, **42** (1974), 344.
- (35) C. L. McBee and J. Kruger : Nat. Phys. Sci., **230** (1971), 194.

- (36) S.Matsuda, K.Sugimoto and Y.Sawada : *Proc. 4th Intl. Symp. Passivity*, Electrochem. Soc., Inc., Princeton, N.J., (in press).
- (37) 小宮祥男, 垂井康夫 : 電気試験所彙報, **33** (1969), 656.
- (38) A.B.Winterbottom : J.Iron Steel Inst., **165** (1950), 9.
- (39) N.Sato and K.Kudo : *Electrochim. Acta*, **19** (1974), 461.
- (40) N.Sato and K.Kudo : *ibid.*, **16** (1971), 447.
- (41) R.P.Frankenthal and D.L.Malm : *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976), 186.
- (42) T.Smith and F.Mansfield : *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972), 663.
- (43) K.Sugimoto and Y.Sawada : *Corros. Sci.*, **17** (1972), 663.
- (44) 松田史朗, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 808.
- (45) 松田史朗, 杉本克久 : 腐食防食協会 1978 年春期学術講演大会予稿集, p.92.
- (46) 松田史朗, 杉本克久 : 日本金属学会講演概要, (1978-10 月), p.290.
- (47) V.Brusic, M.A.Genshow and J.O'M Bockris : *Surface Sci.*, **29** (1972), 653.
- (48) T.Smith : *ibid.*, **56** (1976), 252.
- (49) C.A.Fenster and F.L.McCrakin : *ibid.*, **16** (1969), 85.
- (50) I.Ohlidal and F.Lukes : *Opt. Acta*, **19** (1972), 817.
- (51) R.H.Muller : *Surface Sci.*, **56** (1976), 19.
- (52) T.Smith : *ibid.*, **56** (1976), 212.
- (53) H.J. Mathieu, D.E. McClure and R.H. Muller : *Rev. Sci. Instrum.*, **45** (1974), 798.

◆学協会だより◆

第 14 回鉄鋼製錬・第 26 回非鉄金属製錬研究懇談会

主 催 : 東北大学選鉱製錬研究所

時 : 昭和 53 年 12 月 13 日 (水) ~ 14 日 (木)

所 : 東北大学選鉱製錬研究所講堂

(仙台市片平 2 丁目 1-1)

〔第 1 日 鉄鋼製錬研究懇談会〕

主 題 : 鉄鋼製錬プロセスの現況と将来展望

1. 9:30 開 会

2. 9:45~11:00 高炉操業の現状および未来像について
新日鉄君津 研野雄二3. 11:10~12:25 直接製鉄法の現状と将来
新日鉄生産研 西田信直4. 13:30~14:10 製錬反応操作におけるガスの不均一流れ
東北大選研 八木順一郎5. 14:10~14:30 断熱型高温高压気固反応解析装置について
東北大選研 高橋愛和6. 14:45~16:00 最近の製鋼操業のトピックスと問題点
日本鋼管京浜 楯 昌久7. 16:00~16:30 連続製鋼法の位置づけについて
東北大選研 徳田昌則

8. 16:30~17:00 総括討論 閉会

〔第 2 日 非鉄金属製錬研究懇談会〕

主 題 : 今後の非鉄製錬技術とその環境

1. 9:30 開 会

2. 9:45~11:00 非鉄製錬の展望と技術開発
八戸製錬 森 五郎3. 11:05~12:00 海外の銅製錬技術の動向
三菱金属 新村正全4. 13:00~13:50 亜鉛製錬技術の問題点と今後
秋田製錬 大塚卓爾5. 13:50~14:30 フェロ・ニッケル製造技術の進歩とニッケル業界の動向
大平洋金属 奈古屋嘉茂6. 14:40~15:40 アルミニウム製錬の現状と展望
日本軽金属 横井元吉

7. 15:40~16:40 海外の非鉄製錬技術について

東北大選研 矢沢 彬 戸沢一光

8. 16:40~17:00 総合討論 閉会

参加申込 : 氏名, 勤務先, 連絡先を明記の上, 下記へ申込
込まれたい(会費は無料).

申込先 : (980) 仙台市片平 2 丁目 1-1

東北大学選鉱製錬研究所

懇親会 : 12 月 13 日 (水) 17:30 東北学院大学同窓会館
会費 4,000 円

第 2 回日・ソ複合材料シンポジウム講演募集

主催 : 日本複合材料学会

日・ソシンポジウム準備委員会

時 : 1979 年 5 月 21 日 ~ 5 月 25 日

所 : 笹川記念館 (108) 東京都港区三田 3-12-12

電話 (03) 454-5051 (内 5531~6)

講演申し込み :

(1) 講演題目, 講演者氏名, 所属機関名, 連絡先を記入の上講演要旨 (300 字以内) を添えて下記宛申し込むこと。なお詳細は同じく下記へ問合せられたい。

(113) 東京都文京区弥生 2-4-16

学会センタービル内 日本複合材料学会

(2) 講演の内容は広くゴム系, プラスチック系, メタル系およびセラミックス系複合材料ならびに構成基材の力学的特性, 物性特性, 製造法, 応用, 試験法等に関する original paper または review

(3) 講演申込締切 : 昭和 53 年 11 月 30 日 (木)

2nd International Conference on Ion Plating and Allied Techniques

時 : 1979 年 7 月 3 日 ~ 5 日

所 : ロンドン

アブストラクト : 締切 1978 年 10 月 31 日 (100~300 字以内)

照会先 : CED Consultants Ltd, 14a Henderson Row, Edinburgh EH3 5DH, England
(IONICS, 78 年 8 月号)