



Title	偏光解析装置の試作とその腐食研究への応用
Author(s)	工藤, 清勝; Kudo, Kiyokatsu; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 47, 141-169
Issue Date	1968-03-26
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40857">https://hdl.handle.net/2115/40857</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	47_141-170.pdf



# 偏光解析装置の試作とその腐食研究への応用

工 藤 清 勝\*

佐 藤 教 男\*

岡 本 剛\*

(昭和42年11月30日受理)

## Instrumentation of an Ellipsometer and its Application to the Study of Metallic Corrosion

Kiyokatsu KUDO

Norio SATO

Go OKAMOTO

Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Engineering,  
Hokkaido University, Sapporo, Japan

(Received November 30, 1967)

### Abstract

Ellipsometry, a method of measuring thicknesses and optical constants of thin films formed on metals or dielectrics without disturbing the system, is a powerful tool for studying phenomena occurring on a surface. However, in spite of its versatility it has almost been overlooked in Japan because of its complicated theory and the tedious calculations required. With the aid of an electronic computer, however, the difficulties have now been overcome.

This report deals with the construction of a new ellipsometer, composed of a polarizer, Senarmont compensator, reflecting surface and an analyzer. Interesting information on passive oxide films by application of the new device on anodic oxidation of iron in a neutral solution were obtained.

After briefly reviewing the historical development and the optical theory of ellipsometry, we described the instrumentation of the ellipsometer and computation for analysis of measured values, and discuss the utility of ellipsometry for the study of the passivity of iron. The results obtained by this method indicate that the anodic oxide film on iron is not of the same composition as massive iron oxides but a kind of hydrated oxide containing an appreciable amount of water.

### 1. ま え が き

一般に物体の表面(等方でなめらかな平面と仮定する)で直線偏光が垂直入射以外の入射角で反射されるとき, 入射面に平行に振動する電場ベクトル成分とそれに垂直に振動する成分

---

\* 理学第二講座

とは異なる位相変化と振幅減少を受けて、反射光は入射光と異なった偏光状態となる。とくに物体が金属のような光の吸収体であったり、あるいは水やガラスのような透明体であっても表面層が存在する場合には、反射光は一般に楕円偏光となる。この入射光に対する反射光の偏光状態の変化を光学的に解析して、物体の光学定数、あるいは表面層(表面皮膜)の厚さやその光学定数を求める方法を偏光解析法(Ellipsometry, Polarimetric methodともいわれる)と云い、測定装置をエリプソメーター(Ellipsometer: Rothen<sup>1)</sup>の命名による。以前はPolarization spectrometerとも云われ、日本では偏光分光計と訳されているが、楕円偏光計と云った方が良いと思われる)と云う。

偏光解析法は簡単に云って同一光路にある2つの振動成分を使う(振動面分割)干渉法であって、光路の乱れがないために別々の光路を通った光を合成する通常の干渉計にくらべて、精度、感度共に非常にすぐれたものであり、その起源は古く前世紀にまでさかのぼるが、研究方法として余り注目されてはいなかった。その理由は楕円偏光と云うあまり直観的でない概念を媒介としていること、測定値の解析に複雑かつ冗長な計算を要することなどのためと思われるが、表面および薄膜の物性に対する関心が深まり、また電子計算機が実用されて解析の苦勞が軽減されたことなどによって、近年世界各国で再び利用されるようになってきた。

多くの金属は、微量の酸素によって肉眼では直接見えない酸化皮膜を作り、これが吸着とか触媒作用、腐食などの化学反応性や、電子放射、電気伝導度などの電氣的性質、あるいは材料強度などの機械的性質にまで影響を示すことはよく知られている。このような薄い皮膜の性質あるいは金属の表面状態を調べる方法としては、従来、電子線回折法、X線回折法、電子顕微鏡観察、電気化学的測定、放射性同位元素を用いたトレーサー法などが主に用いられているが、これらは測定系が真空中とか溶液中のみに限られている。従って、気体中で測った皮膜に関する情報をそのまま溶液中に適用できるかどうかは未だ疑問の点が多い。

偏光解析法は媒質が透明であれば、測定系が気体中であるか溶液中であるかを問わず、単に皮膜の性質に関する情報(皮膜の屈折率、不均質性、異方性など)のみならず、皮膜の厚さを数Å(条件によっては0.1Å)の精度で測定できる上に、必要に応じて他の測定方法、たとえば電気化学的測定をも併用することができる。

我々はこれらの利点に注目し、数年以来金属の表面状態および不働態皮膜の解析手段としてエリプソメーターの利用を計画したが、当時本邦においては装置の市販品は無く、数少ない研究者が自作した装置によって限られた分野での研究が行なわれているにすぎなかった。また光学関係の図書にも偏光解析法に関する著述は殆んど見当らず、装置あるいは理論に関する文献も少なかった。我々はそこで入手しうる文献を網羅し、それらに基づいて測定装置の試作に着手した。現在まだ改良すべき点も残っているが、完成した測定装置の概要、金属表面皮膜に対する解析法および金属の腐食研究へ応用した測定結果の一例を報告する。

## 2. 偏光解析法の歴史的背景

偏光の歴史は1678年 Huygens による偏光の発見に始まる。しかし当時の波動説では、光の直進現象の説明ですら困難であり、かつ Newton のような権威が粒子説を強力に支持したので、偏光はもとより光の波動説自体、約1世紀にわたってかえりみられなかった。19世紀に入って、Malus の反射による光の偏りの発見、Young, Arago-Fresnel らの干渉実験などにより波動説が確立された。1923年に Frasnél は光が透明な2つの等方物体の境界に入射し、反射、屈折を行なった反射波および屈折波の偏りや振幅、ならびに反射波の位相変化を記述する、いわゆる Fresnel の法則を導いた。これは弾性波動説にもとづいて導かれたものであるが、今日の電磁光学によっても同じ数量的結果に到達し、偏光解析法を構成する最も重要な式である。

この式の中には、偏光角あるいは Brewster 角といわれるある特定の入射角では、入射面内で振動する成分の反射光が消失し、反射光は入射面に垂直に振動する直線偏光になると云う Brewster の法則を含んでいる。これを実験的に確かめる際に、Jamin<sup>2)</sup>らは Brewster 角近傍における多くの液体あるいは固体からの反射光が、Fresnel の法則からかなりずれていることを確かめたが、その原因に対する説明はなかった。

19世紀末になって Drude<sup>3)</sup>と Rayleigh<sup>4)</sup>がこれに対する正しい説明を与えた。それは液体あるいは固体の界面に生じた薄い皮膜あるいは表面層の存在によるためである。特に Drude は金属からの反射光の光学的性質を検討して、皮膜の厚さとその下地物質の光学定数とを反射光の偏光状態を規定する2つの parameter、すなわち入射面に対して平行および垂直な振動成分の振幅比とその相対的位相差とに関係づけることに成功し、金属表面に生じた任意の厚さの皮膜に対して成立する一般式を得た。ここに偏光解析法が確立し、この式を Drude の式と云う。

金属の腐食研究に偏光解析法を利用し、定量的解析に成功した最初の人は Tronstad<sup>5),6)</sup>である。彼はまた、今まで空気中あるいは真空中での測定に限られていた系を溶液中にまで拡張し、電気化学的処理によって鉄あるいは鋼の表面に生成、溶解する皮膜の存否、その性質ならびに厚さについての多くの実験を行なった。また、水銀上の脂肪酸単分子層の厚さを測定して偏光解析法の妥当性を説き、多くの応用面を示唆<sup>7)</sup>しているが、その後あまり利用されず、溶液中の金属の腐食研究に広く利用され始めたのは最近のことである。その一例を示せば Kruger<sup>8)</sup>, Barrett and Winterbottom<sup>9)</sup>, Hayfield<sup>10)</sup>, Andreeva<sup>11)</sup>らの研究である。一方、溶液中でなく空気中あるいは酸素雰囲気中における酸化の研究<sup>12)~17)</sup>にも多く用いられており、1963年には NBS (Washington) において表面および薄膜測定に関する Symposium<sup>18)</sup>が開催され、欧米から200余人の研究者を集めて理論および応用の多岐の分野にわたって最新の報告がなされている。また、検出器に光電子増倍管を使うことによって速い現象変化を追跡できるようになり (Chronoellipsometry<sup>19)</sup>), Kruger ら<sup>20)</sup>はこの手法を用いて鉄の不働態化過程の過渡現象を観察し、偏光解析法の新しい分野を開発している。

国内においては、主に透明体における転移層（たとえば光学ガラスの“ヤケ”一表面劣化層一や水の表面層など）や蒸着膜の研究などに利用されている<sup>21)~26)</sup>だけで、金属の腐食研究には全く用いられていないのが現状である。

### 3. 理 論

#### 3.1 光学定数

光学定数として基本的なものは透明体（誘電体）では屈折率、吸収体では複素屈折率である。以下で取り扱う物質はすべて等方性であり、光は平面波であると仮定する。

透明体の（絶対）屈折率  $n$  は真空中での光の速度  $c$  と、その物質中での光の位相速度  $c'$  との比として定義される。真空中から入射角  $\varphi$  で入射した光の屈折角を  $\varphi'$  とすると、 $n$  は次の屈折の法則（Snell の法則）で与えられる。

$$n = c/c' = \lambda/\lambda' = \sin \varphi / \sin \varphi' \quad (1)$$

$\lambda, \lambda'$  はそれぞれ測定に使用した光の真空中ならびに物質中での波長である。

吸収体の場合は、屈折光波は一般に等位相面（光の進行方向に対して垂直）と等振幅面（界面に平行）とが傾いた不均一波（3.3 節参照）になる<sup>27),28)</sup>。垂直入射の場合は等位相面と等振幅面とが一致して光は入射方向に進むから、これを  $z$  軸にとり、角振動数  $\omega (=2\pi\nu)$  で  $z$  方向に進む平面波の電場ベクトル  $\mathbf{E}_z$  は、 $\alpha, \beta$  を実数とすると

$$\mathbf{E}_z = E_0 \exp i\omega \left\{ t - (\alpha - i\beta) z/c \right\} \quad (2)$$

のように書くことができる。これと、屈折率  $n$  なる透明体の中を、やはり  $z$  方向に進む平面波の電場ベクトル

$$\mathbf{E}_z = E_0 \exp i\omega \left\{ t - (nz/c) \right\} \quad (3)$$

とをくらべると、吸収体の場合は透明体における屈折率  $n$  (実数) に対応するものとして複素数  $(\alpha - i\beta)$  を用いれば吸収体内部の波を表わす式が得られることがわかる。これを複素屈折率と云い、ここでは次のように表わすことにする\*

$$N = n - ik \quad (4)$$

複素屈折率の実数部  $n$  は透明体の場合と同様、光の位相速度の比を表わし、真空中の光の波長を  $\lambda$ , 吸収体内での波長を  $\lambda_1$  とすると、 $n = \lambda/\lambda_1$  で与えられ、虚数部  $k$  は波の進行に伴う振幅減衰の程度を表わし、吸収物質中で真空中の 1 波長に等しい距離だけ進むごとに、振幅が  $\exp(-2\pi k)$  倍になることを示す。

この複素屈折率  $N$  とその物質の誘電率  $\epsilon$ , 電気伝導度  $\sigma$ , 透磁率  $\mu$  との間には

\*  $n + ik, n(1 - i\kappa)$  のような表わし方もある。

$$N \equiv n - ik = (\mu \mathbf{E})^{\frac{1}{2}} = \left[ \mu \left\{ \varepsilon - i(4\pi\sigma/\omega) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

の関係にある。透明体の場合には、 $\sigma=0$  となることは明らかであろう。この  $n, k$  には色々な呼び方があり、 $n$  を単に“屈折率”あるいは“位相速度係数”， $k$  を“消衰率”あるいは“振幅減衰係数”などと云われている。(5)式は屈折率  $n$  も複素屈折率  $N$  も共に光の振動数の関数であるから、同一振動数の電磁波に対する  $\varepsilon, \sigma, \mu$  の値を代入する場合に限って成立つ。

### 3.2 楕円偏光

等方透明媒質中を伝わる平面波(角振動数  $\omega$ ) の電場ベクトル  $\mathbf{E}$  は、光の進行方向を  $z$  軸とする右手座標系を用いると、一般に次のように表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} E_x &= a_x \sin(\omega t + \delta_x) \\ E_y &= a_y \sin(\omega t + \delta_y) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$a_x, a_y$  は  $\mathbf{E}$  の  $x$  および  $y$  方向の振幅成分を、 $\delta_x, \delta_y$  はそれらの位相因子を表わす。いま、 $a_x, a_y$  を一定として、両成分間の位相差  $\Delta = \delta_x - \delta_y$  (簡単のため  $\delta_y = 0$  とする) を色々にかえた場合の  $E_x, E_y$  の相互関係を模式的に示せば図-1(a) のようになる。図-1(b) は  $E_x, E_y$  の合成、すなわち  $\mathbf{E}$  ベクトルの時間的変化の様態を示したものである。 $\Delta=0$  または  $\pi$  の場合を除いては、時々刻々その振幅と方向をかえて空間を伝播していることを表わしている。(6)式から  $t$  を消去すると、図-1(c) に示すように伝播する空間の1点における電場ベクトルの先端は、 $2a_x, 2a_y$  を2辺とする長方形に内接する楕円軌道を描く。まわる向きは  $\Delta$  の正、負により進行方向から見て左または右まわりとなる。このような偏光を楕円偏光と云う。特に  $\Delta=0$  または  $\pi$  の場合に

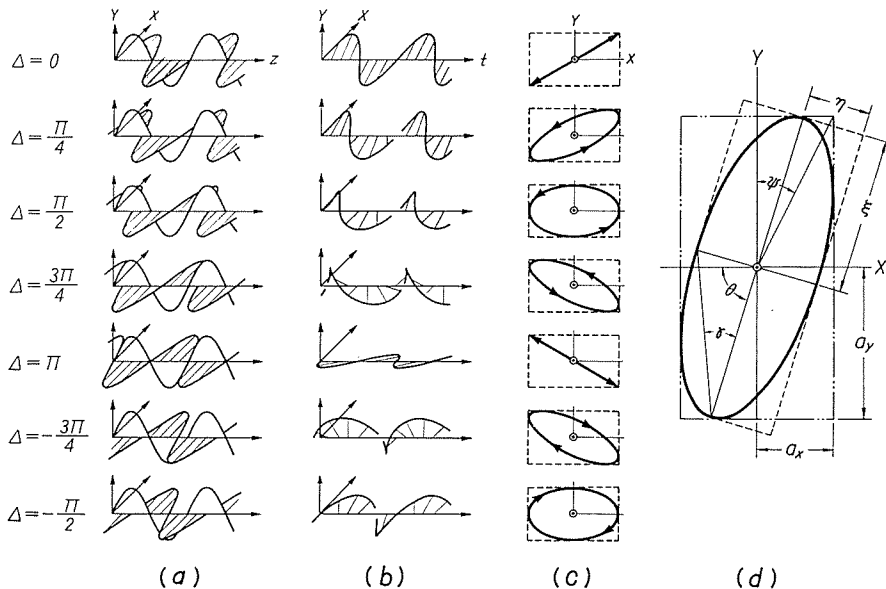


図-1 X成分とY成分の位相差  $\Delta$  による偏光状態の変化

は楕円は直線となり、電場は光の進行方向を含む一平面内で振動(直線偏光)する。また  $\Delta = \pi/2$  または  $-\pi/2$  の場合で、 $a_x \neq a_y$  のときは  $x$  軸および  $y$  軸を両主軸とする楕円(偏光)となり、 $a_x = a_y$  のときは円(偏光)となる。

光は1週期  $T = 1/\nu$  の間に1つの楕円を画くわけであるが、楕円の位置は楕円の長軸が  $x$  軸となす角  $\theta$  ( $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ ) または  $x, y$  両成分の振幅比  $\tan \Psi = a_x/a_y$  ( $0 \leq \Psi \leq \pi/2$ ) でできまり、楕円の形はその長径  $\xi$  と短径  $\eta$  の長さの比、すなわち楕円率  $\tan \tilde{\gamma} = \eta/\xi$  ( $0 \leq \tilde{\gamma} \leq \pi/2$ ) または  $\Delta$  の値で定まる(図-1(d))。これらの間には

$$\left. \begin{aligned} \tan \Delta &= \pm \tan 2\tilde{\gamma} / \sin 2\theta \\ \cos 2\Psi &= \cos 2\tilde{\gamma} \cdot \cos 2\theta \\ \tan 2\theta &= \tan 2\Psi \cdot \cos \Delta \\ \sin 2\tilde{\gamma} &= \pm \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

の関係がある。複号はそれぞれ左廻り、右廻り楕円偏光に相当する。従って光の偏光状態は  $\Psi$  と  $\Delta$  (あるいは  $\theta$  と  $\tilde{\gamma}$ ) とによって記述することができる\*。

### 3.3 等方な2相境界における光の反射と屈折

光が等方透明な媒質1から媒質2へ、ある角度で入射すると、反射および屈折の法則に従って反射光と屈折光を生ずる。入射角を  $\varphi_1$ 、屈折角を  $\varphi_2$ 、媒質1の屈折率を  $n_1$ 、媒質2の屈折率を  $n_2$ 、入射光、反射光および屈折光の電場ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{E}, \mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$  とし、その各々を入射面内の成分( $p$ -成分)とそれに垂直な成分( $s$ -成分)とに分けて、それらを  $\mathbf{E}^p, \mathbf{E}^s; \mathbf{E}_1^p, \mathbf{E}_1^s; \mathbf{E}_2^p, \mathbf{E}_2^s$  のように表わすと(図-2)、反射光および屈折光の振幅ならびに位相の変化は

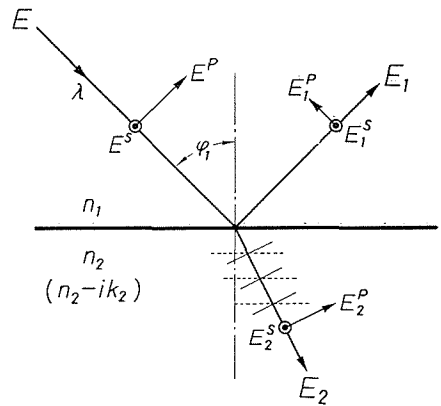


図-2 二相境界での光の反射と屈折

$$\left. \begin{aligned} n_1 \sin \varphi_1 &= n_2 \sin \varphi_2 \\ r_{12}^p &= \frac{\mathbf{E}_1^p}{\mathbf{E}^p} = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_2)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_2)} \\ r_{12}^s &= \frac{\mathbf{E}_1^s}{\mathbf{E}^s} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = -\frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)} \\ t_{12}^p &= \frac{\mathbf{E}_2^p}{\mathbf{E}^p} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} = \frac{2 \cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)} \\ t_{12}^s &= \frac{\mathbf{E}_2^s}{\mathbf{E}^s} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = \frac{2 \cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

\* 厳密には強度 ( $a_x^2 + a_y^2 = \xi^2 + \eta^2$  に比例) の項が必要であるが、絶対的な強度を問題にするのでなければ省略してよい。

で記述される。この  $r$  および  $t$  を Fresnel の反射係数および透過係数と云う\*。

透明体の界面では、 $n_1, n_2$  および  $\varphi_1, \varphi_2$  はすべて実数であるから、 $r$  も  $t$  も実数となり、従って直線偏光が入射した時には反射光も屈折光も直線偏光のままである。ただし、反射光と屈折光の偏光の方位角（電場ベクトルの振動面と入射面との間の角）は変る。 $r_{12}^p$  は正の場合と負の場合とがあり、反射に際して位相変化がない場合と  $\pi$  だけ変る場合に相当する。

図-3 は  $n_1=1.0, n_2=1.5$  (ガラスの屈折率に相当) の場合について、反射光の  $s$ -成分に対する  $p$ -成分の振幅比  $|r_{12}^p/r_{12}^s|$  と、反射によって生ずる相対的位相差  $\Delta$  とが、入射角によってどのように変るかを示したものである。 $\varphi_1+\varphi_2=\pi/2$  すなわち

$$\tan \varphi_1 = n_2/n_1 \quad (9)$$

の場合には  $r_{12}^p=0$  となって反射光は  $s$ -成分のみとなる。この時の入射角  $\varphi_B$  を偏光角または Brewster 角と云う。

媒質 2 が吸収体の場合には、(8) 式の  $n_2$  を複素屈折率  $N_2=n_2-ik_2$  でおきかえればそのまま成立つ。しかし屈折の法則

$$n_1 \sin \varphi_1 = N_2 \sin \varphi_2 = (n_2-ik_2) \sin \varphi_2 \quad (10)$$

によって屈折角  $\varphi_2$  は複素数になるから、Fresnel 係数もすべて複素数になる。このため図-2 の屈折光に示したごとく、等位相面 (実線) と等振幅面 (点線) とが傾いた不均一波になるのである。

我々が主として関心をもつのは反射光であるから、(8) 式の Fresnel の反射係数は

$$\left. \begin{aligned} r_{12}^p &= \tan(\varphi_1-\varphi_2)/\tan(\varphi_1+\varphi_2) = R^p \exp(i\Delta_p) \\ r_{12}^s &= -\sin(\varphi_1-\varphi_2)/\sin(\varphi_1+\varphi_2) = R^s \exp(i\Delta_s) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

と書くことができる。従って  $p$ -成分と  $s$ -成分の振幅の比  $|R^p/R^s|$  と、その位相差  $\Delta = \Delta_p - \Delta_s$  は

$$\frac{r_{12}^p}{r_{12}^s} = -\frac{\cos(\varphi_1-\varphi_2)}{\cos(\varphi_1+\varphi_2)} = \left| \frac{R^p}{R^s} \right| e^{i(\Delta_p-\Delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \equiv \rho \quad (12)$$

で与えられ、 $n_1, n_2, k_2$  および入射角  $\varphi_1$  の関数となる。図-4 は  $n_1=1.335, N_2=3.18-3.85i$  (溶

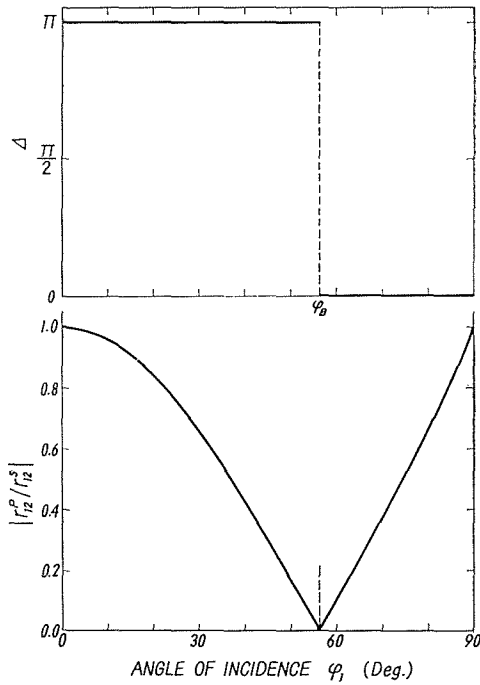


図-3 透明体表面の反射 ( $n_1=1.0, n_2=1.5$ )

\* 我々の注目するのは電場ベクトルだけであるから、(8)式に対応する磁場ベクトルの表式は省略する。

液中に浸した鉄に相当)としたときの  $\varphi_1$  による  $\tan \Psi$  と  $\Delta$  の変化を示したもので、 $\varphi_1 = 0^\circ$  または  $90^\circ$  の場合を除いては  $\Delta$  は 0 または  $\pi$  にならない。従って吸収体の表面に直線偏光を入射させると一般に楕円偏光として反射される。また  $\Delta$  はある入射角  $\varphi_P$  のとき  $\pi/2$  となり、この時  $\tan \Psi$  は最小値をとる。この入射角を主入射角 (Principal angle of incidence, 透明体の偏光角に相当) と云い、直線偏光が主入射角で入射すると、反射光は長軸が  $s$ -方向に一致する楕円偏光となる。この時楕円率が極小となるのは云うまでもない。

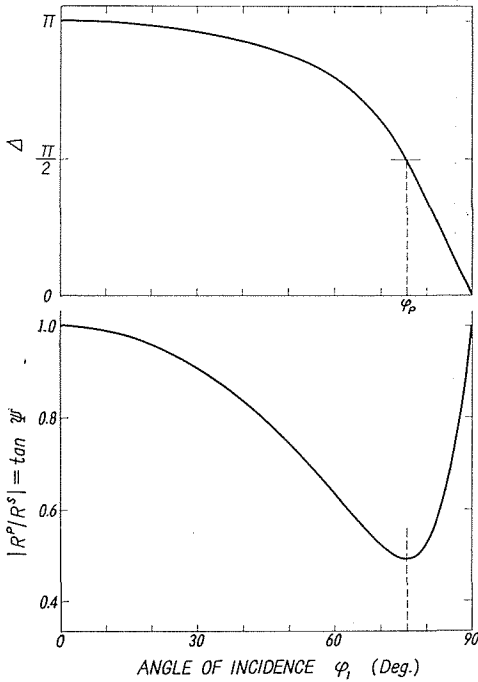


図-4 金属表面の反射 ( $n_1 = 1.335$ ,  $N_2 = 3.18 - 3.85i$ )

図-5 皮膜のある表面での光の反射と屈折

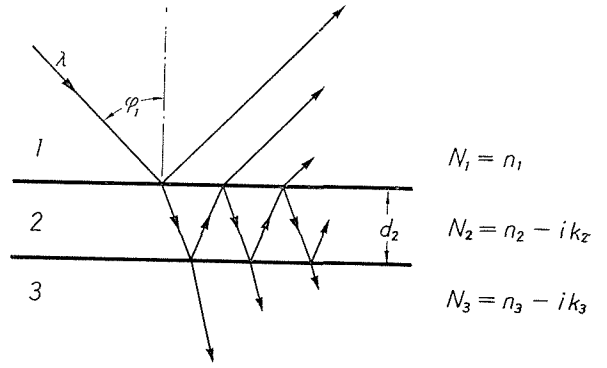


図-5 皮膜のある表面での光の反射と屈折

### 3.4 皮膜のある表面での光の反射と屈折

図-5 に示すように屈折率  $N_3$  の下地面上に屈折率  $N_2$ 、厚さ  $d_2$  の均一な皮膜があり、これに屈折率  $n_1$  の透明媒質から入射角  $\varphi_1$  で直線偏光を入射させた場合を考える。界面 1-2 (媒質-皮膜) での Fresnel の反射係数を  $r_{12}^p, r_{12}^s$ 、界面 2-3 (皮膜-下地) での反射係数を  $r_{23}^p, r_{23}^s$

$$\left. \begin{aligned} r_{23}^p &= (N_3 \cos \phi_2 - N_2 \cos \phi_3) / (N_3 \cos \phi_2 + N_2 \cos \phi_3) \\ r_{23}^s &= (N_2 \cos \phi_2 - N_3 \cos \phi_3) / (N_2 \cos \phi_2 + N_3 \cos \phi_3) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

とすると、皮膜内でのくり返し反射干渉を考慮に入れた表面全体の反射係数は

$$\left. \begin{aligned} R_{12}^p &= (r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i\delta}) / (1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i\delta}) \\ R_{12}^s &= (r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i\delta}) / (1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i\delta}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

となる<sup>3), 29)</sup>。ここで  $\delta$  は光が皮膜内を 1 往復することによって生ずる位相の遅れで

$$\delta = 4\pi N_2 \cos \phi_2 d_2 / \lambda \quad (15)$$

$\lambda$  は真空中での光の波長である。

下地が金属の場合は  $\phi_3$  ( $n_1 \sin \phi_1 = N_3 \sin \phi_3$ ) は複素数であるから、たとえ皮膜が透明であっても  $R_{12}^p, R_{12}^s$  は複素数であり、下地も皮膜も透明体 (Fresnel 係数と  $\delta$  は実数) であっても

$\exp(-i\delta)$  の項によってやはり  $R_{12}^p, R_{12}^s$  は複素数である。従って反射係数比

$$R_{12}^p/R_{12}^s = |R_{12}^p/R_{12}^s| e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \rho \quad (16)$$

は複素数であり、しかも一般に反射によって生ずる  $p$ -および  $s$ -成分間の位相差  $\Delta$  は 0 または  $\pi$  にはならないから、反射光は楕円偏光となる。

極限の場合として、皮膜 (吸収体とする) の厚さが充分厚い場合、すなわち  $d_2 \rightarrow \infty$  では

$$R_{12}^p/R_{12}^s \rightarrow r_{12}^p/r_{12}^s \quad (17)$$

となって媒質一皮膜だけの反射となり、また  $d_2 \rightarrow 0$  の場合は

$$R_{12}^p/R_{12}^s \rightarrow r_{13}^p/r_{13}^s \quad (18)$$

となって媒質一下地の反射となり、どちらの場合も前節の二相境界における反射の式に戻る。

図-6 は溶液 ( $n_1=1.335$ ) 中の鉄 ( $N_3=3.18-3.85i$ ) 表面に複素屈折率  $N_2=2.55-0.35i$  なる皮膜が成長する場合 (図中の数字は  $100 \text{ \AA}$  単位で皮膜厚を示す) の  $\Psi$  と  $\Delta$  の変化の様子を、 $\varphi_1=60^\circ$ ,  $\lambda=5461 \text{ \AA}$  について示したものである。吸収皮膜では皮膜厚がある程度大きくなると、媒質一皮膜だけの反射の場合に近づくことがわかる。この傾向は皮膜の消衰率  $k_2$  が大きい程早い。

皮膜が単一の層ではなく二層あるいはそれ以上の層より構成されている場合は、事情は若干複雑となる。しかしその層の数と各々の層の (複素) 屈折率と厚さとがわかっている場合には、反射による楕円偏光の形状は次のようにして求めることができる<sup>30)</sup>。

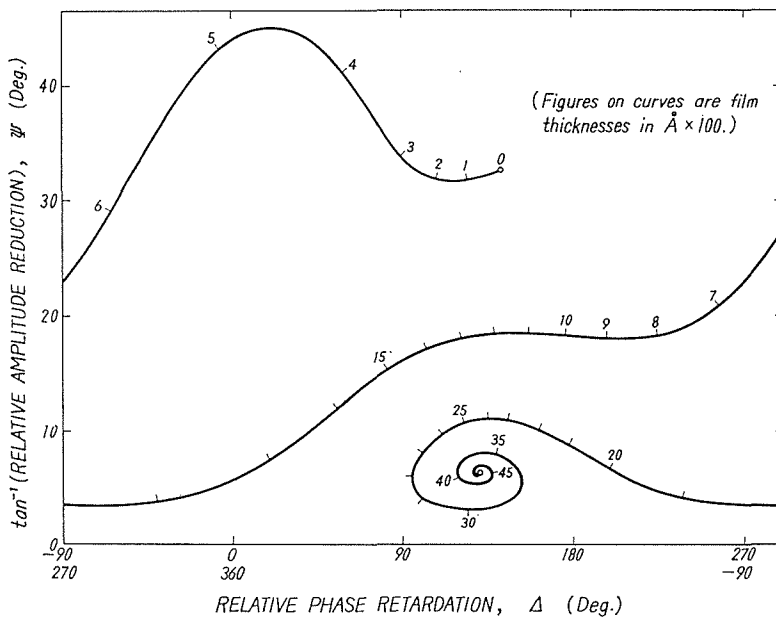


図-6 吸収皮膜成長に伴う  $\Psi$ ,  $\Delta$  の変化 ( $n_1=1.335$ ,  $N_2=2.55-0.35i$ ,  $N_3=3.18-3.85i$ )

いま、 $m$  層 ( $m \geq 2$ ) の皮膜から成るものとして、媒質 1 は入射側の透明体、媒質 2 は最外層の皮膜、 $\dots$ 、媒質  $(m+1)$  は下地に接している皮膜、媒質  $(m+2)$  は下地を表わすものとする。各媒質の複素屈折率を  $N_j = n_j - ik_j$  ( $j=1, \dots, m+2, k_1=0$ )、厚さを  $d_j$  ( $j=2, \dots, m+1$ ) とし、 $r_{kl}$  を  $k-l$  界面における Fresnel の反射係数、 $R_{kl}$  を  $l$  層より下の層の影響をも含めた  $k-l$  界面における反射係数を表わすものとする、

$$\left. \begin{aligned} n_1 \sin \varphi_1 &= N_2 \sin \Phi_2 = \dots = N_l \sin \Phi_l = \dots = N_{m+2} \sin \Phi_{m+2} \\ R_{12}^{\nu} &= (r_{12}^{\nu} + R_{23}^{\nu} e^{-i\delta_2}) / (1 + r_{12}^{\nu} R_{23}^{\nu} e^{-i\delta_2}) \quad \nu = p, s \\ R_{23}^{\nu} &= (r_{23}^{\nu} + R_{34}^{\nu} e^{-i\delta_3}) / (1 + r_{23}^{\nu} R_{34}^{\nu} e^{-i\delta_3}) \\ &\vdots \\ R_{l, l+1}^{\nu} &= (r_{l, l+1}^{\nu} + R_{l+1, l+2}^{\nu} e^{-i\delta_{l+1}}) / (1 + r_{l, l+1}^{\nu} R_{l+1, l+2}^{\nu} e^{-i\delta_{l+1}}) \\ &\vdots \\ R_{m, m+1}^{\nu} &= (r_{m, m+1}^{\nu} + r_{m+1, m+2}^{\nu} e^{-i\delta_{m+1}}) / (1 + r_{m, m+1}^{\nu} r_{m+1, m+2}^{\nu} e^{-i\delta_{m+1}}) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ただし

$$\delta_j = 4\pi N_j \cos \Phi_j d_j / \lambda \quad (j = 2, \dots, m+1)$$

となり、結局楕円偏光の形状は

$$\rho = \tan \Psi e^{iA} = R_{12}^p / R_{12}^s \quad (20)$$

で与えられる。すなわち最内層の皮膜から計算をはじめて順次  $R_{kl}^p$  と  $R_{kl}^s$  とを求め、最終的に表面からの反射係数比  $\rho = R_{12}^p / R_{12}^s$  を得るのである。換言すれば、任意の多層皮膜は、これと等価な単一皮膜として取扱うことができる。この手法は干渉フィルターなどの計算にも用いられている。

### 3.5 偏光解析法

今まで述べてきたように、物体表面に直線偏光が斜めの入射角で入射すると反射光は一般に楕円偏光となり、その形状は (12)、(16)、(20) 式で与えられるように、一般形としては入射角  $\varphi_1$ 、媒質、皮膜および下地の (複素) 屈折率  $n_1, N_2, N_3$ 、皮膜の厚さ  $d_2$ 、および用いた光の波長  $\lambda$  の関数である。

$$\rho = \tan \Psi e^{iA} = f(n_1, N_2, N_3, d_2, \varphi_1, \lambda) \quad (21)$$

この中、 $\varphi_1$  は通常  $60 \sim 70^\circ$  にとり、 $\lambda$  は測定に用いた光源によってきまり、 $n_1$  は他の方法によって簡単に測定できるから、 $\Psi$  と  $A$  を実測すれば (3.2 節において  $xz$  平面を入射面にとれば (7) 式はそのまま使える)、 $N_3$  あるいは  $N_2$  と  $d_2$  を求めることができる筈である。

下地の光学定数  $N_3 = n_3 - ik_3$  は、皮膜のない裸の表面を作ることができれば、その時の  $\Psi$ 、 $A$  の実測値  $\rho_0 = \tan \Psi_0 \exp(iA_0)$  ( $\Psi_0, A_0$  は皮膜がないときの  $\Psi$  と  $A$  の値を表わす) と (8) 式より

$$N_3 = n_3 - ik_3 = n_1 \tan \varphi_1 \left\{ 1 - \frac{4\rho_0 \sin^2 \varphi_1}{(\rho_0 + 1)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

から求めることができる。

$N_3$  がきまれば楕円の形状を規定する因子は残るところ  $N_2 = n_2 - ik_2$  と  $d_2$  のみであるから、

$N_2$  がわかっているならば  $d_2$  は直ちに求められる。  $N_2$  と  $d_2$  が共に不明の場合でも、  $k_2 = 0$  (透明皮膜) であれば未知数は  $n_2, d_2$  の 2 つとなり、  $\Psi$  と  $\Delta$  を知れば少なくとも理論的には  $n_2$  と  $d_2$  を同時に求めることができる。  $k_2 > 0$  (吸収皮膜) の場合は、未知数は  $n_2, k_2, d_2$  の 3 個となり、このままでは (21) 式を解くことはできないが、種々の条件の下で  $\Psi, \Delta$  の値を測定すれば  $n_2, k_2, d_2$  の値をきめることが可能である。これが偏光解析法の原理である<sup>31),32)</sup>。

しかし、 $k_2 = 0$  の場合でも  $n_2, d_2$  と  $\Psi, \Delta$  との間の関係は複雑であり、この連立方程式を解いて  $\Psi, \Delta$  の値から  $n_2, d_2$  を算出することは不可能に近く、このため数多くの近似式が提案されている<sup>3),33)~37)</sup>。しかし、これらの近似計算によっても代数的に  $n_2, d_2$  を解くのは実際的でなく、必要な範囲の  $n_2, d_2$  に対する  $\Psi, \Delta$  の計算グラフを作っておき、それに測定値を内挿して  $n_2, d_2$  をきめる方法が多く用いられている。

吸収皮膜についても透明皮膜と同様、多くの近似解法があるが<sup>5),12),38)~40)</sup>、最近では電子計算機を利用し、何らの近似も用いないで得られた計算値と測定値とを対比して  $n_2, k_2, d_2$  を解くことが行なわれている<sup>41)</sup>。電子計算機を用いないでも、作図的に反射係数の値を求め、 $\rho$  のグラフを得る方法<sup>42)</sup>もあるが、電子計算機が実用されている現在、前者の方が本筋であると思われる。吸収皮膜の解析については、4.4 節でもう一度触れる。

## 4. 測定装置の試作

### 4.1 装置の構成および組立

楕円偏光の 2 つの parameter, すなわち  $\tan \Psi, \Delta$  または  $\tan \tilde{\gamma}, \theta$  を実験的に求める方法にはいくつかの種類があり、それによって光学系が異なる。基本的には偏光器 (Polarizer) と検光器 (Analyzer) を用い、偏光器の方位角を  $\pi/4$  (図-2 で入射光を  $\mathbf{E}^p = \mathbf{E}^s$  とする) に固定して反射光の強度が最大となる検光器の方位角とその強度、および最小となる強度を写真あるいは光電測光により測定すれば、楕円偏光の長軸の方位角  $\theta$  (強度最大となる検光器方位角) と楕円率

$$\tan \tilde{\gamma} = (I_{\min}/I_{\max})^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

とから  $\tan \Psi$  と  $\Delta$  を知ることができる。または検光器の方位角が  $a$  なるときの反射光の強度を  $I(a)$  で表わすものとする

$$\left. \begin{aligned} \tan \Psi &= \left[ I(0)/I(\pi/2) \right]^{\frac{1}{2}} \\ \cos \Delta &= \frac{1}{2} \left( \tan \Psi + \frac{1}{\tan \Psi} \right) \frac{I(\pi/4) - I(-\pi/4)}{I(\pi/4) + I(-\pi/4)} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

から  $\Psi, \Delta$  を求めることができる。しかし赤外域における測定<sup>43),44)</sup>は別として、反射強度を測定する方法は高い感度を期待できない。また、O'Bryan<sup>45)</sup>や Kent ら<sup>46)</sup>によって用いられたように主入射角において測定する方法もあるが、どのような測定系にも適用できるものではない。

現在、可視～紫外域において最も多く使われている方法は、適当な複屈折板により  $p$ -および

び  $s$ -成分間の位相差  $\Delta$  を光学的に補って反射光を直線偏光に戻し、これを検光器により消光する方法であって、強度の測定は不要である。この位相補正素子を補整器 (Compensator) と云う。この方法にも補整器を反射光側に入れて試料表面から反射した楕円偏光を直線偏光に変換する光学系と<sup>38),47)</sup>、補整器を入射光側に入れて、表面からの反射光が直線偏光となるよう入射する楕円偏光の形状を変化させる光学系<sup>5),48)</sup> とがあるが、両者の間に本質的な違いがあるわけではない。また、測定精度を上げるために種々の半影装置<sup>49)</sup> も考案されている。

我々が試作した装置は、後者の方式によるものである。この方式を採用した理由は、主に製作し易さの点から大型分光計を土台にしたため、光源側アームは台に固定されているのでこれにコリメーター、偏光器、補整器を置き、回転する受光側アームにはなるべく重いものを載せたくなかったからである。現在、入射面は水平面内にあり、液体表面の観察は不可能であるが、いずれ Winterbottom<sup>48)</sup>、Reddy and Bockris<sup>50)</sup> らが使用しているような入射面が鉛直で、両アーム共水平軸のまわりに回転できる装置に改造する予定である。

試作した装置の各光学素子の配列、およびその外観は図-7、図-8 に示す通りである。光源  $S$  を出た光は、レンズ  $L_1$  によってコリメーター絞り  $D$  (0.1~3 mm 可変) 上にその実像を結び、レンズ  $L_2$  と非金属干渉フィルター  $F$  とによって単色平行光束となって偏光器  $P$  に入る。光源には理化学用水銀灯の緑光 ( $\lambda=5461 \text{ \AA}$ ) を用いた。偏光器を出た直線偏光は補整器  $C$  によって  $p$ -成分と  $s$ -成分との間に適当な位相差が与えられて楕円偏光となり、視野絞り  $I$  によって適当な大きさの光束 (通常、直径 3~5 mm とした) となって試料表面へ入射する。ここで位相差  $\Delta$  と振幅減少  $\tan \psi$  の変化を受けた反射光は、楕円率半影板あるいは方位角半影板  $H$ <sup>37)</sup> と検光器  $A$  を通って受光部に入る。肉眼観測の場合は補正レンズ  $L_3$  と十字線入接眼鏡  $E$  とを用いて、光電観測の場合は半影系を除き、鏡  $M$  を反転して光を微小光度計に入れることによって、検光器を透過した光量が最小となるよう各光学素子の方位角を調整するのである。

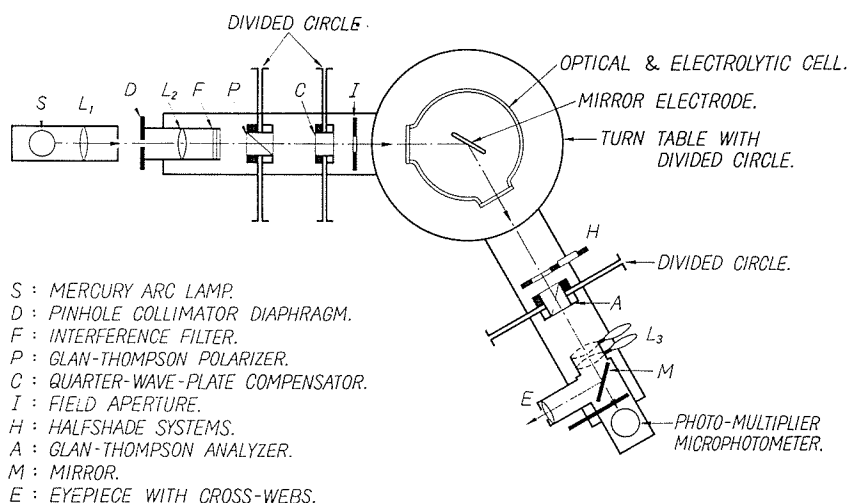


図-7 エリプソメーターの光学系配置図

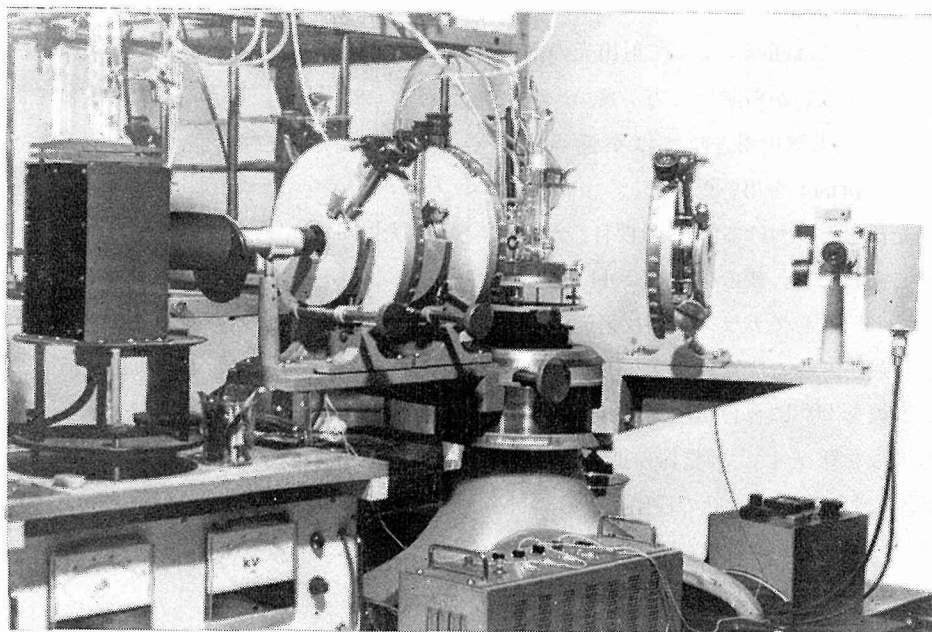


図-8 装置 外 観

偏光器、補整器および検光器は、直径 240 mm の回転円板の中心にとりつけ、回転角は副尺によって 20 秒\* まで読みとれるようになっている。また、回転は粗動と微動とに切換えられ、目盛の読みとりのために弱い局部照明と低倍率のルーペをとりつけてある。各素子の回転軸は光軸に一致していることが望ましいので、円板の台に 3 本のネジと 3 本のボルトをとりつけ伏仰角と左右角を調整できるようにした。また、中央のプリズムホルダーには、プリズムの光学軸を円板目盛の 0° に合わせるために、プリズムだけを微動させるネジを設けてある。中心部は直径 160 mm と広くとり、電解槽などを載せる試料台は 3 本のネジで水平の傾きを調節できるようにし、更に試料台全体が前後、左右へ移動できるステージを取りつけた。入射角は中央目盛円板によって 1 分まで読みとれるようになっている。

装置の組立は、まずアームを一直線にし、コリメーターと受光部をとりつけて、コリメーターと受光部との中心軸が一致し、かつ中央の回転軸に対して直角となるように調節する。次に偏光器、補整器、検光器の順に各回転円板の回転軸が光軸と一致するよう回転円板をとりつける。これには、中心に十字線を刻んだ円形反射鏡を回転円板の端面中央に貼りつけ、受光部から望遠鏡観察とオートコリメーター観察とを行ない、円板を回転させても反射鏡の十字線が望遠鏡の中心を外れず、かつ反射像の回転中心がオートコリメーターの十字線の中心からずれなければ良い。回転円板の固定が終わったら、プリズムホルダーを円板にとりつけ、偏光器、検光器、補整器の順に、やはりオートコリメーターを使ってプリズムをホルダー内に挿入、固定する。

\* 電子計算機の利用を前提とするならば、秒目盛より 0.01° まで度の単位で目盛った方がよい。

使用する偏光プリズム(単像)は、光軸が終端面に垂直な Glan-Thompson prism などが良く、Nicol prism では回転によって射出光の平行移動があり、また全視野にわたって完全に一様な偏光は得られないから避けた方が良い。またポラロイド板(H膜、K膜など)は安価で簡便ではあるが、偏光解析用としては不適當である。我々は偏光器と検光器に14mm角のGlan-Thompson prismを用いた。

偏光器をとりつける際、円板目盛が $0^\circ$ のとき偏光プリズムの透過軸が入射面近くにあるようにしておくと、後の軸合わせ(4.3節)が容易である。それには円板目盛を $0^\circ$ とし、入射角を $55\sim 60^\circ$ にしてガラス板の反射光を受光部で見ながらプリズムだけを回転させ、反射光の明るさが最小となる位置に偏光プリズムをとりつける。もう一度アームを一直線に直し、検光器目盛円板を $90^\circ$ に合わせ、視野が暗黒となる位置に検光プリズムをとりつける。あとは補整器目盛円板を $0^\circ$ とし、補整器の進相軸<sup>51)</sup>(Fast axis)が入射面にあるよう補整器をとりつければ(補整器は後述の軸合せの段階でとりつけるとよい)、エリブソメーターとしての大体の組立は終る。

#### 4.2 補整器の選択

前述の偏光器—補整器—反射表面—検光器と云う光学系において、偏光器方位角を $p$ 、補整器の進相軸方位角を $k$ 、その位相角を $\delta_k$ 、反射によって $p$ -成分および $s$ -成分に生ずる振幅減少率を $R_p$ と $R_s$ ( $R_p/R_s = \tan \Psi$ )、その相対的位相の変化を $D = \delta_p - \delta_s$ 、検光器方位角を $a$ とすると、検光器を通過する光量 $I_a$ は

$$I_a = R_p^2 \cos^2 l \cos^2 a + R_s^2 \sin^2 l \sin^2 a + 2R_p R_s |\sin l \cdot \cos l| \sin a \cos a \cos(\lambda + D) \quad (25)$$

となる。ここに $l$ および $\lambda$ は

$$\left. \begin{aligned} \cos 2l &= \cos 2(p-k) \cos 2k - \sin 2(p-k) \sin 2k \cos \delta_k \\ \tan \lambda &= \frac{\sin 2(p-k) \sin \delta_k}{\cos 2(p-k) \sin 2k + \sin 2(p-k) \cos 2k \cos \delta_k} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

従って、 $I_a = 0$ とするためには、次の位相条件と振幅条件を同時に満足する必要がある。

$$\left. \begin{aligned} \lambda + D &= 0 \quad \text{または} \quad \pi \\ \tan \Psi \pm \tan l \tan a &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

(26)式および(27)式からわかるように、 $D$ は $p$ 、 $k$ 、 $\delta_k$ の3個の変数によってきまり、 $\tan \Psi$ は $a$ と $l$ によってきまるが、 $l$ には $p$ 、 $k$ 、 $\delta_k$ が含まれているから結局4個の変数がある。我々が測定に必要なのはこの中の2個であって、これをどう選ぶかによって解析法が異なってくる。

4個の変数の内、2個を固定する組み合わせは6通りある。いま、調節する2個の変数を $\alpha$ 、 $\beta$ とすると、検光器を透過する光量を表わす(25)式は、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\Psi$ 、 $D$ の関数

$$I_a = g(\alpha, \beta, \Psi, D) \quad (28)$$

である。消光が完全に行なわれた場合は、 $I_a = g(\alpha_1, \beta_1, \Psi, D) = 0$ 、かつ $\partial I_a / \partial \alpha_1 = 0$ 、 $\partial I_a / \partial \beta_1 = 0$

である。実際の測定では  $\alpha, \beta$  をそれぞれ独立に調節して  $I_a$  が極小となる点を求めるのであるから、 $\alpha$  についての極小値が  $\beta$  の値によって影響されないことが望ましい。その条件は  $\partial^2 I_a / \partial \alpha_1 \partial \beta_1 = 0$  で表わされる。これらの条件を考慮すると、 $k$  を可変とした3通りの方法は消光位置が相互依存性をもつので好ましくない。 $k$  を固定した場合の残った組合せとしては、

- I.  $k = 0, \quad p = \pi/4$  に固定し、 $\delta_k$  と  $a$  を調節する。
- II.  $k = 0, \quad a = \pi/4$  に固定し、 $\delta_k$  と  $p$  を調節する。
- III.  $k = \pi/4, \quad \delta_k = \pi/2$  に固定し、 $p$  と  $a$  を調節する。

固定した変数の値はすべての可能な  $\tan \Psi$  と  $A$  に対して、消光条件 (27) 式を満足するようきめたものである。この中、I と II は測定上同じ結果に到達するから、実際には I と III の方法について考えれば良い。

I では補整器として Babinet-Soleil 補整器を、III では Senarmont 補整器 (1/4 波長板) を用いる。Hartman<sup>52)</sup> によれば、補整器が良く較正されているならば、I の方法が最も正確であると云う。また、波長を変えた場合にも補正が効き、感度を調節することも可能である。しかし、Babinet-Soleil 補整器は工作が困難で精度較正を必要とすること、精度維持が微妙であるなどの欠点があり、値も高価である。一方、1/4 波長板は波長が変ると位相角が  $\pi/2$  でなくなる欠点があるが、安価で安定である。我々はこの理由で補整器として石英 1/4 波長板を用い、III の方法を採用した。

### 4.3 軸 合 せ

軸合せは原理的に偏光器および検光器の透過軸と、補整器の進相軸とが正しく入射面に一致したとき、各目盛円板の読みが  $0.0^\circ$  になっていれば良い。目的によっては正確に軸合せを行なわなくとも、次節で述べるように補整器の方位角を  $+\pi/4$  および  $-\pi/4$  にして、消光状態にある4組あるいは8組以上の偏光器と検光器の方位角の測定値をとり、これらを平均すると諸種の誤差を相殺する可能性があるが、これは安定な表面での測定のみに限られ、時間的に表面状態が変化するような場合、たとえば皮膜の成長あるいは溶解を追跡する場合には不適當である。また、仮りに各素子の原点誤差を求めておいたとしても、解析に際して無用の計算が一段加わるだけである。従って、できる限り軸合せは正確に行なっておくことが望ましい。

軸合せの方法は色々あるが、実際に軸合せを行なってみると簡単なことではなく、種々複雑な現象に遭遇する。我々は Winterbottom<sup>53)</sup> と McCrakin<sup>54)</sup> が述べている方法を基にして軸合せを行ない、最も満足すべき結果を得た。その方法は step-by-step であるが、次のように行なえばよい。

(1) 1/4 波長板を除き、アームを一直線にして偏光器目盛板 P を  $0^\circ$  に合わせる。検光器を回転して視野が暗黒、または光度計の読みが最小となる (直交状態) ときの検光器目盛 A を読む。すると A は一般に  $\pm 90^\circ \pm \varepsilon$  にある。A を  $+90^\circ$  に直し、検光プリズムをそのホルダー内

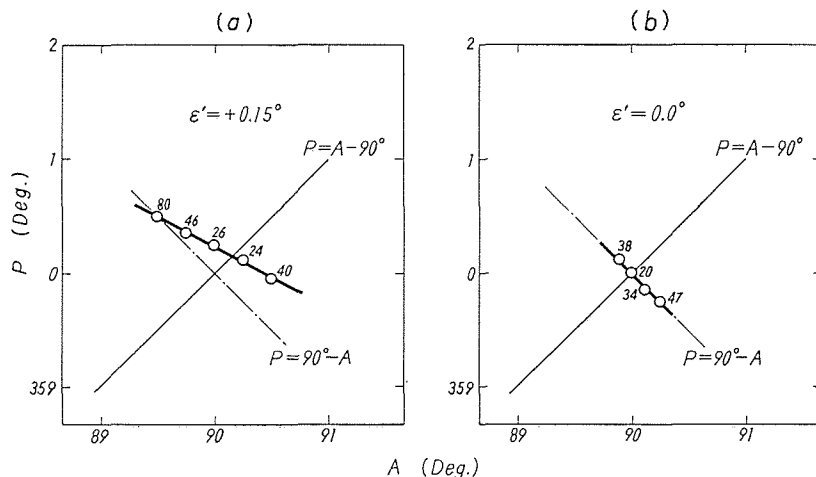


図-9 軸合せによる原点誤差の消去

で回転して  $\varepsilon=0$  とする。P を  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  としたとき、A の読みが直交状態から  $\pm 0.02^\circ$  以内にあればよい。

(2) 適当な金属鏡 (Al など) を試料台に設置し、入射角をその主入射角付近 ( $70\sim 80^\circ$ ) に合わせる。A =  $90^\circ$  とし、P を変化させて視野が最も暗くなるときの P の読みと微小光度計の目盛を読みとる。次に A を  $0.1\sim 0.2^\circ$  位ずらし、同様の読みをとる。もし光度計の読みが前回より小さくなるようならば、更に A を同じ方向に  $0.1\sim 0.2^\circ$  だけ動かし、最小光度となる P の読みと光度計の読みをとる。もし光度計の読みが前回より大きくなるようならば、A を逆方向に動かし、同様の測定をくり返す。これらの P と A の値をグラフに表わすと、通常図-9 (a) のような直線が得られる。図中の数字は光度計目盛の読みである。この直線と、直線  $P=A-90^\circ$  との交点の P の値  $\varepsilon'$  が偏光器の原点誤差の尺度となる。

(3) 交点の P と A の値を  $0^\circ+\varepsilon'$ ,  $90^\circ+\varepsilon'$  とし、金属鏡を外してアームを再び一直線にする。A =  $90^\circ+\varepsilon'$ , P =  $0^\circ$  に合わせ、まず偏光プリズムをホルダー内で回転させて直交状態にする。次に A =  $90^\circ$  に直して検光プリズムをホルダー内で動かして消光させ、再び (1), (2) の測定をくり返し、最終的に  $\varepsilon'=0$  とする (図-9 (b))。

(4) アームをもう一度一直線とし、P =  $0^\circ$ , A =  $90^\circ$  または P =  $90^\circ$ , A =  $0^\circ$  (直交状態) に合わせ、補整器目盛 K を  $0^\circ$  とする。1/4 波長板の進相軸が入射面内にあるよう波長板をホルダーに挿入し、補整器をとりつけたことによって P と A の直交状態が崩れない位置に補整器を固定する。補整器を回転し、K =  $90^\circ$  としても同じ直交状態が成立することを確かめれば軸合せは終る。

#### 4.4 $\tan \Psi$ と $\mathcal{A}$ の計算法

(12), (16), (20), (21) 式において述べたごとく、ある表面からの反射光は複素反射係数比  $\rho = \tan \Psi \cdot \exp(i\mathcal{A})$  で表わすことができる。しかし、P と A の測定値から  $\Psi$  と  $\mathcal{A}$  を求める際、

消光条件を満足する P と A の読みには多くの組み合わせがあり、どの値を用いて  $\Psi$  と  $D$  を計算すれば良いか混乱することがある。これを明らかにする前に、次の条件をもう一度確認しておこう。

(1) 全ての光学素子の方位角は、入射面を基準とし、光源側に向かって反時計方向に測った角を正とする。

(2) 光学系は偏光器—補整器—反射表面—検光器の配列とする。

(3) 補整器には  $1/4$  波長板を用い、その進相軸の方位角  $K$  は  $\pm\pi/4$  に固定する。

P と A の色々な読みは、 $K=+\pi/4$  と  $K=-\pi/4$  の場合によって、4つのグループに分けることができる。これを McCrackin<sup>54)</sup> らの分類に従って zone と云うことにする。

各々の zone に対して、P と A はそれぞれ  $\pi$  だけ異なった値もとり得るから、消光条件を満足する P と A の読みには 16 通りの組合せが存在する。これらの関係は表-1 に示す通りであるが、実際には  $K$  を  $\pi$  だけ回転しても結果には影響しないから、全体としては 32 通りの組合せがあることになる。表-1 の  $p, a_p, a_s$  は P, A の読みを表わし、 $p$  が入射面 ( $p$ -面) と偏光器透過軸との間の角であるか、入射面に垂直な面 ( $s$ -面) との間の角であるかによって、入射面と検光器透過軸との間の角を  $a_p, a_s$  と区別してある。

表-1 に示した関係から  $p, a_p, a_s$  がきまると、 $\Psi$  と  $D$  は次式によって計算できる。補整器の与える位相角が、用いた光の波長  $\lambda$  に対して正しく  $\pi/2$  である場合には、

$$\left. \begin{aligned} D &= \pi/2 + 2p \\ \Psi &= a_p = a_s \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

もし補整器が完全な  $1/4$  波長板でなく、その位相角が  $\delta_k$  の場合は

$$\left. \begin{aligned} \tan D &= -\sin \delta_k \cdot \cot 2p \\ \tan^2 \Psi &= \tan a_p \cdot \tan a_s \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

または  $\tan \Psi$  について

$$\left. \begin{aligned} \tan \Psi &= \tan l \cdot \tan a_p = \cot l \cdot \tan a_s \\ \cos 2l &= \cos 2p \cdot \cos \delta_k \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

逆に、補整器の位相角が不明の場合は上式から、

$$\cos \delta_k = \sin (a_p - a_s) / \sin (a_p + a_s) \cos 2p \quad (32)$$

表-1 P と A の読みと  $p, a_p, a_s$  の関係

Zone	K	P	A
I	$-\frac{\pi}{4}$	$p$	$a_p$
		$p+\pi$	$a_p$
		$p$	$a_p+\pi$
		$p+\pi$	$a_p+\pi$
III		$p+\pi/2$	$\pi-a_s$
		$p+3\pi/2$	$\pi-a_s$
		$p+\pi/2$	$2\pi-a_s$
		$p+3\pi/2$	$2\pi-a_s$
II	$+\frac{\pi}{4}$	$\pi/2-p$	$a_s$
		$3\pi/2-p$	$a_s$
		$\pi/2-p$	$a_s+\pi$
		$3\pi/2-p$	$a_s+\pi$
IV		$\pi-p$	$\pi-a_p$
		$2\pi-p$	$\pi-a_p$
		$\pi-p$	$2\pi-a_p$
		$2\pi-p$	$2\pi-a_p$

$\delta_k$  が  $\pi/2$  から余りずれていないときには

$$a_p - a_s = (\delta_k - \pi/2) \cos 2p \sin 2\Psi \quad (33)$$

より  $\delta_k$  の値をきめることができる。我々の用いた 1/4 波長板では  $\cos \delta_k = 0.9995597$  であった。

試料の表面状態が全く不明である場合には、表-1 に掲げた 16 組すべての測定値をとることが望ましい。どんな表面からの反射に対しても

$$0 \leq \Psi \leq \pi/2 \quad (34)$$

にあり(金属では多くの場合  $0 \leq \Psi \leq \pi/4$ )、 $\Delta$  は  $0 \leq \Delta \leq 2\pi$  にあるから、 $p$  の値としては

$$-\pi/4 \leq p \leq 3\pi/4 \quad (35)$$

にある筈である。これらの条件を測定値と共に勘案すれば、正しい  $p$ ,  $a_p$ ,  $a_s$  を決めるのは容易であろう。

このようにして、実験から  $\Psi$ ,  $\Delta$  が求まると、3.5 節において述べたような手法により皮膜の光学定数と厚さが計算される。吸収皮膜の場合にはその値は一義的に定まらないが、(1) 入射側の媒質の屈折率を変えてみる。(2) 入射角を変えてみる。(3) 皮膜の厚さ(その値は未知)を変える、などの方法によって測定値の数を増せば、かなりの精度で皮膜の光学定数と厚さをきめることができる。図-10 は図-6 において用いたと同じ条件で、皮膜がないときの値  $\Psi_0$ ,  $\Delta_0$  に対して皮膜があるときの  $\Psi$ ,  $\Delta$  の値の変化量  $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$ ,  $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$  が、皮膜厚および入射角によってどのように変わるかを示したものである。図中の矢印は指定した厚さの皮膜が存在するときの主入射角の位置である。数十 Å 以下の薄い吸収皮膜に対しては、入射角を変える方法は余り有用ではないと思われる。また、前述の方法の他に、波長を変える方法も考えられるが、それと同時に下地および皮膜の光学定数も変わるので解析は更に困難となる。

数少ない測定値から皮膜の光学定数と厚さを同時に求める一つの試みが McCrackin ら<sup>54), 55)</sup> によって提案され

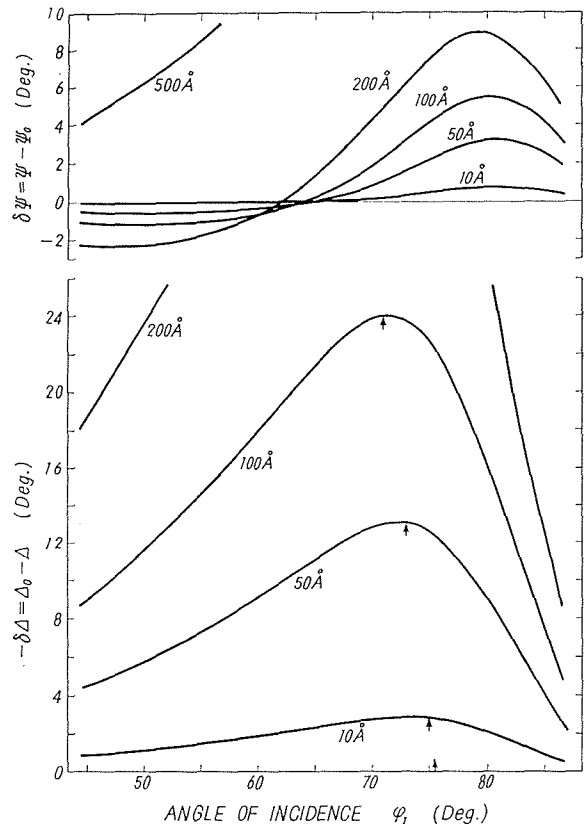


図-10 入射角による  $\Psi$  と  $\Delta$  の変化 (条件は 図-6 に同じ、矢印は主入射角を示す)

ている。これは電子計算機の使用を前提として、Trial and Error の方法で解くものであるが、数学的に値が計算される点で今後の発展が期待される。その方法は、(11), (13), (14) 式を (16) 式に代入し、 $\exp(-i\delta)=X$  とおいて、 $X$  について整理すると、

$$C_1 X^2 + C_2 X + C_3 = 0 \quad (36)$$

となる。 $C_1, C_2, C_3$  は各媒質の光学定数  $n_1, N_2, N_3$ , 入射角  $\varphi_1, \Delta, \Psi$  の関数 (複素数) であり、その関数形は非常に複雑であるが、とにかく  $n_1, N_3, \varphi_1$  および  $N_2$  を既知として、測定値  $\Psi, \Delta$  を計算機に入れてやると  $C_1, C_2, C_3$  がきまる。これを  $X$  について解くと 2 つの根が求まり、 $X$  は (15) 式に見られるように  $N_2$  と皮膜厚  $D_2$  の関数 ( $\lambda$  は一定) であるから、形式的に 2 つの  $D_2$  が求まる。得られる  $D_2$  の値は一般に複素数  $D_2 = d_2 + id_j$  であるが、皮膜厚は実数かつ正の値でなければならないから、正の  $d_2$  を仮の皮膜厚とし、虚数項  $d_j$  は種々の誤差の相対的尺度と考える (得られた 2 つの  $D_2$  の実数部が共に正の場合は、誤差項  $d_j$  の小さい方をとる)。この  $d_2$  の値を、今度は (16) 式に代入して、その厚さに対する理論値  $\Psi_c, \Delta_c$  を求め、 $\delta\Psi = |\Psi - \Psi_c|$ ,  $\delta\Delta = |\Delta - \Delta_c|$  が実験誤差の範囲内であれば、その  $d_2$  を真の皮膜厚と考える。

$N_2$  が不明 (もちろん  $d_2$  も不明) の場合は、二次方程式 (36) の係数がきまらないから、このままでは解けないが、一連の妥当な  $N_2$  を仮定して、まず  $N_2 = n_2' - ik_2'$  とおき、前と同様にして  $d_2$  と  $\delta\Psi, \delta\Delta$  を求める。次に  $n_2'$  を  $\Delta n$  づつ変えた場合、および  $k_2'$  を  $\Delta k_2$  づつ変えた場合について  $d_2$  と  $\delta\Psi, \delta\Delta$  を計算して行き、 $\delta\Psi$  と  $\delta\Delta$  が実験誤差内にある最も妥当な  $N_2$  と  $d_2$  を採用するのである。

我々もこの計算手法を鉄のアノード酸化皮膜について利用し、皮膜の屈折率が大体予想できる場合には非常に有用な方法であることを知った。

## 5. 応 用

偏光解析法を金属の腐食研究へ応用した例は一部 2 章において述べたが、表面転移層、吸着膜、蒸着膜、生体膜などの研究にも多く用いられている。また、腐食と云えるかどうかかわからないが、Ge や Si などの半導体表面における酸素の吸着皮膜の成長を調べた Archer<sup>56)</sup> らの興味ある報告もある。ここでは腐食研究への応用例として、中性溶液中に浸漬した鉄表面に生ずるアノード酸化皮膜についての解析例を紹介するとどめる。

鉄は工業材料として最も多量に使用される金属であるが、水と接触すると腐食し易い欠点がある。しかし、ある条件下では表面に保護皮膜を生じて鉄は不働態となり、腐食は殆んど完全に抑制される。従ってこの種の表面皮膜の構造、あるいはその性質を明らかにすることは、工学上非常に重要なことである。しかしながら、この種の表面皮膜は一般に極めて薄く、多くは非晶質であるため、その解析手段は非常に限られたものとなる。偏光解析法は薄い皮膜に対して感度が高く、現象自体に影響を与えずに精密な連続観察を行なうことができる点で、特にすぐれた研究手段であると云えよう。

酸素を除いたホウ酸-ホウ砂混合溶液中で鉄をアノード分極すると、鉄の活性溶解領域、表面皮膜形成領域および酸素発生領域が電位によって明瞭に区別できる。また、この溶液では不働態域の電位において生成した表面皮膜、あるいは空气中で生じた酸化皮膜は、カソード還元によって容易に除去され、鉄表面は裸に近い状態になる<sup>57),58)</sup>ことが知られている。これは何らかの方法で下地の光学定数を知る必要がある偏光解析法にとって、同じ環境条件下で裸の表面と皮膜のある表面の測定ができることは、誠に好都合なことである。

この溶液中での鉄の電気化学的挙動は、永山<sup>58),59)</sup>、佐藤<sup>60),61)</sup>らのすぐれた研究によって殆んど調べつくされていると云っても過言ではないが、電気化学的測定から得られるものは電位と電気量であり、これから皮膜厚を推定するためには、あらかじめ皮膜の組成や密度、あるいは表面の荒さ程度 (roughness) などを仮定する必要がある。本研究では、電気化学的測定を行なうと同時に、偏光解析法によって皮膜の性質およびその厚さの直接測定を試みた。

### 5.1 実験方法

電気化学的測定と同時に光学的測定を行なうための測定セルには

(1) 入射光および反射光用の光学窓を2個有すること。この窓ガラスは平行平面に研磨され、複屈折を生ずるような内部歪がないものを、光路に垂直に、かつ適当な入射角に取り付けなければならない。

(2) 試料を光路の固有の位置に固定できるような設備を有すること。

(3) 電気化学的測定に必要な対極、塩橋などが光路の邪魔にならないこと。

(3) 溶液の注入および排出が容易であること。

などの制限がある。これらの条件を考慮して製作した測定セルを図-11に示

す。試料は上部のゴム管と、ボールジョイントを介して、特定の位置に設置できるようにした。光学窓は日本光学(株)製の直径20mm、厚さ1.5mmの平面ガラス板をエポキシ樹脂で貼付けて用いた。内容積は約100ml、入射角は $59^{\circ}25'$ である。

溶液は0.15規定のホウ酸、ホウ砂等量混合水溶液(pH=8.45)を用い、高純度窒素ガスボンベよりFieser溶液と活性化銅カラムを通して更に精製した窒素ガスを数週間吹き込んで、充

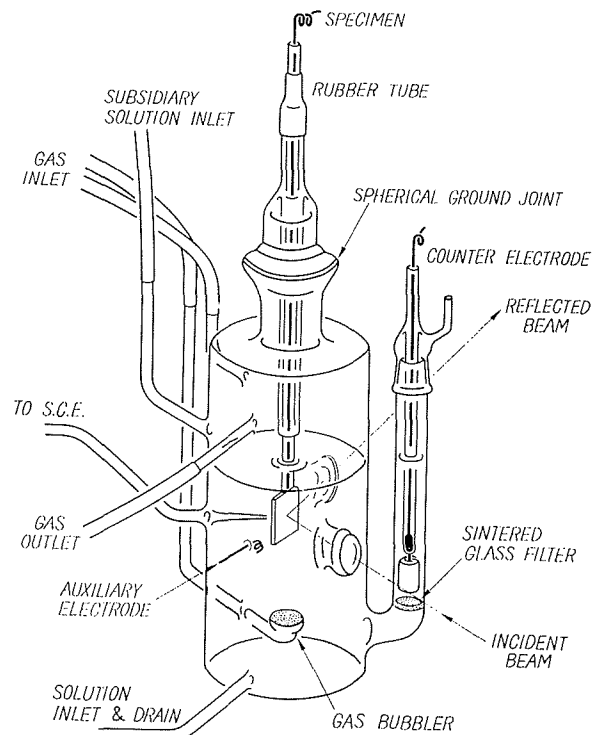


図-11 測定セル

分脱酸素を行なった後、実験に使用した。この溶液の屈折率は、Pulfrich refractometer によって測定し、 $\lambda=5461 \text{ \AA}$  に対して  $n_1=1.335$  を得た。

試料鉄は純度 99.9% 以上のカルボニル鉄を用いた。その主な不純物の組成は、C: 0.0035, Si: 0.0080, Mn: 0.0005, P: 0.0024, S: 0.0023, Ni: 0.040, Cr: 0.0010, Cu: 0.0020,  $M_0$ : 0.0010, Al: 0.0004% である。まず、厚さ 1 mm の板から  $14 \times 14 \text{ mm}$  (柄の部分を除く) の大きさに切り出し、ヤスリ整形後エメリー紙で研磨する。光学的測定を行なうに際しては、できるだけ平滑な平面で、かつ歪のない鏡面電極を得よう注意しなければならない。最終的に 0/6 番エメリー紙でみがき傷がなくなるまで研磨し、 $600^\circ\text{C} \times 10$  分間の真空焼鈍を行ない、氷醋酸一過塩素酸系電解液で電解研磨し、無水メチルアルコールで噴射洗浄した試料を松ヤニと密ロウの混合物でガラス管に固定して実験に供した。通常の電気化学的測定に行なわれているようなエッチング処理は、表面が荒れて光学的測定は不可能であるから注意を要する。

実験の手順は、まず試料を測定セルに挿入し、試料表面からの反射光が正しくエリブソメーター受光部の中心に入るように試料位置を調整して固定する。セル内に充分窒素ガスを流通させた後、溶液を流入させ、空気中で生じた酸化皮膜を除去するために  $4 \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の一定電流で 30 分間カソード還元を行なう。溶液を入れかえ、定電位電解装置 (ポテンチオスタット) によって  $+0.5 \text{ V}$  で 15~30 分間アノード酸化してから定電流カソード還元を行なう操作を数回くり返して、表面の酸化皮膜を完全にとり除いた表面を光学基準面とした。溶液をとりかえ、5 分間予備還元した後、種々の一定電位において 1 時間アノード酸化を行ない、直ちに定電流カソード還元に切りかえて、酸化および還元のための電気化学的測定を行なうと同時に表面状態の変化をエリブソメーター ( $K=\pi/4$  に固定し、P と A の変化を追跡) で調べた。

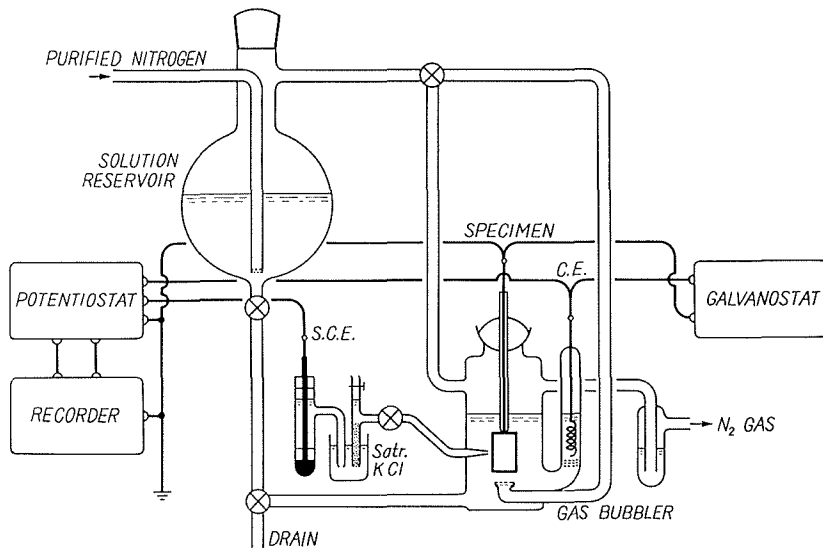


図-12 実験装置

用いた実験装置の配列は図-12に示す通りである。定電位電解装置は日亜計器製 HP-E 型ポテンチオスタットを、電位および電流の記録には日立製 QPD-53 または QPD-73 型卓上記録計と三栄測器製 FR-201 型ビシグラフを使用した。定電流電解装置、微少光度計などは著者らの自作品である。測定値の解析は北大計算センター NEAC-2203 G 電子計算機を利用した。

## 5.2 結果および考察

裸の鉄表面から出発し、種々の一定電位でアノード酸化を行なった際の1時間後の定常電流値から図-13の電位-電流曲線を得る。不働態化電位  $E_p$  (約  $-0.55$  V) と酸素発生電位  $E_0$  (約  $+0.9$  V) の間が、いわゆる不働態領域である。

図-14は  $+0.800$  V の電位において1時間アノード酸化したときのエリブソメーターの経時変化(曲線1および2)と、 $+0.800$  V で1時間酸化後、 $4.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流でカソード還元したときの電位の経時変化(曲線3)と、エリブソメーターの測定値の経時変化(曲線4および5)を示す。この変化の様子は不働態域の各電位における皮膜成長およびその定電流カソード還元挙動に共通したものであり、図から明らかなように、アノード酸化においては初めの数秒間に急激な表面状態の変化(皮膜生成)が起り、その後の変化(皮膜成長)は比較的小さいことがわかる。また、定電流カソード還元においては、3段の電位停滞が見られ、これはそれぞれ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の還元溶解、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の金属鉄への還元(水素発生を伴う)および鉄表面での水素発生であるとされている<sup>57)~59)</sup>。これらの電位停滞に対応してエリブソメーターの測定値も3段の経時変化を示し、第3段では皮膜は完全に還元されていると考えられる。

これらの値から皮膜厚を求めるためには、まず下地の鉄の光学定数を知らねばならない。

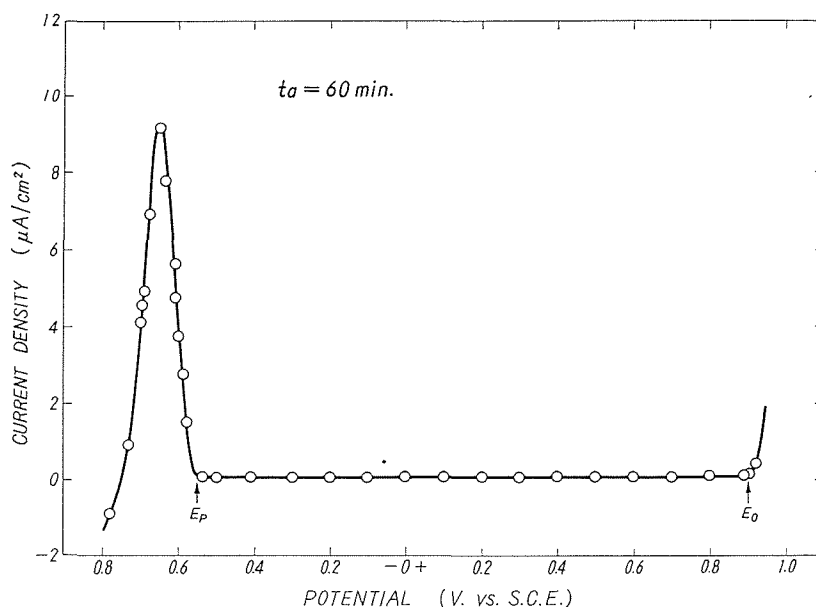
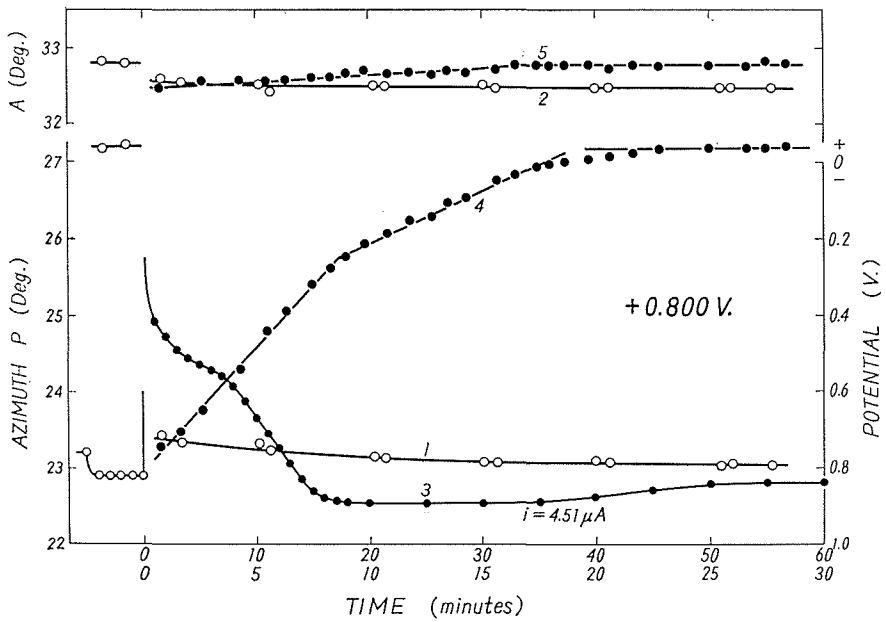
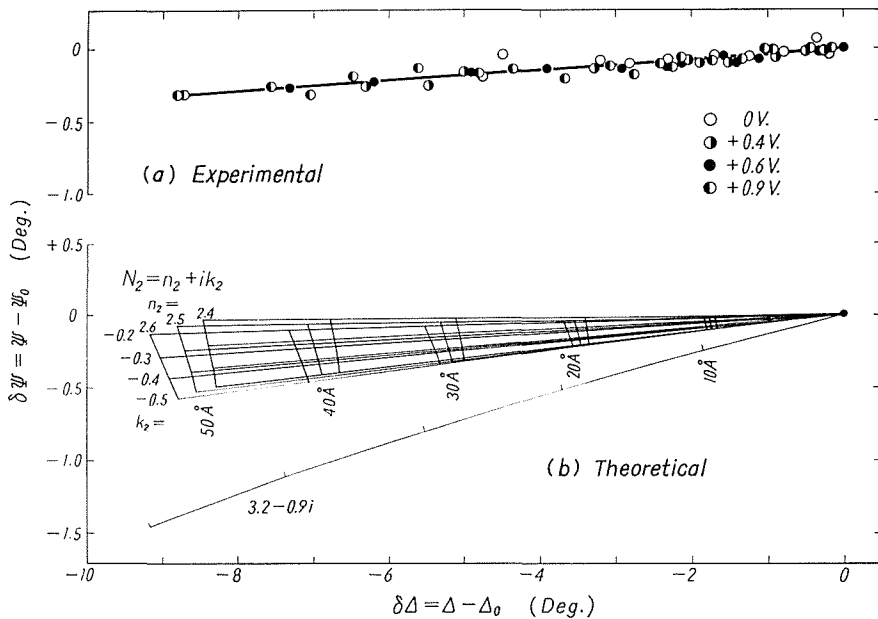


図-13 アノード分極曲線



図—14 定電位酸化と定電流還元の際に起る光学的変化と電位変化  
 曲線 1, 2: +0.8 V で 60 分間アノード酸化の際の P と A の経時変化  
 3:  $4.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  でカソード還元 (30 分) したときの電位の経時変化  
 4, 5: 曲線カソード還元の際の P と A の経時変化



図—15 皮膜厚の変化に伴う  $\Psi$ ,  $\Delta$  の変化の実験値と理論値

これはカソード還元第3段のエリプソメーターの測定値から(22)式によって算出した。この際、鉄表面には水素の吸着膜がある(肉眼で水素ガスの発生は認められない)と考えられるが、溶液を交換しても表面状態は殆んど変化しないから、その影響は無視しようと考えられる。測定値は個々の試料によって多少のばらつきがあるが、我々はその平均値として、 $N_3=3.18-3.85i$ を得た。誤差の範囲は最大 $\pm 4\%$ 以内にある。

皮膜の光学定数は次のようにしてきめた。種々の電位において生成した皮膜のカソード還元の際に得られるエリプソメーターの測定値  $P$ ,  $A$  から  $\Delta$ ,  $\Psi$  を求め、これと皮膜が完全に還元されたときの値  $\Delta_0$ ,  $\Psi_0$  との差  $\delta\Delta$ ,  $\delta\Psi$  をプロットすると図-15(a)が得られる(図-6, 図-10参照)。これと種々の光学定数を仮定し、皮膜の厚さの変化に伴う  $\delta\Delta$ ,  $\delta\Psi$  の計算値(図-15(b))とを比較すると、アノード酸化によって生じた皮膜の複素屈折率  $N_2$  は、実数部で2.4~2.6, 虚数部では0.3~0.4の間にあることが推定される。この値にもとづき、4.4節後半に述べたような方法で  $N_2$  と  $d_2$  を求め、平均値として  $N_2=2.55-0.35i$  を得た。このようにして得られた値と、 $\lambda=5461 \text{ \AA}$  の光について他の研究者によって得られている鉄(鋼)および鉄酸化物の光学定数を比較したのが表-2である(鉄の蒸着膜についての測定値もあるが、bulkのものとは著しく異なるので省略した)。鉄について我々が得た値は、Winterbottom が水素還元面で得た値<sup>13)</sup>と、Kruger が超高真空中で{100}面の鉄で得た値<sup>66)</sup>の間にあるが、試料の差異を考慮<sup>68)</sup>すれば充分妥当な値と判断される。

アノード酸化によって生じた皮膜の光学定数は、表-2からわかるように  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の値に近い。このことはもし皮膜が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の二層構造をとっているならば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の光学定数は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のそれに近いことを示している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の光学定数は未だ測定されていないが、皮膜厚の小さい範囲では光学定数の僅かな違いは厚さの計算値に殆んど影響しないので、我々は  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  も  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も殆んど同じ光学定数  $2.55-0.35i$  をもつものとして皮膜厚を計算した。

このようにして得られた皮膜厚を電位に対してプロットすると図-16が得られる。図にはアノード酸化の際に表面に蓄積された電気量<sup>58),60)</sup>

表-2 鉄および鉄酸化物の光学定数 ( $\lambda=5461 \text{ \AA}$ )

Iron, $d=7.86$ , CUBIC	
2.29-3.29 $i^*$	Minor (1903) <sup>62)</sup>
2.19-3.19 $i$	Bernoulli (1909) <sup>63)</sup>
2.34-3.17 $i^*$	Tool (1910) <sup>64)</sup>
2.7 -2.7 $i$	Leberknight and Lustman (1939) <sup>12)</sup>
3.06-3.67 $i$	Winterbottom (1950) <sup>13)</sup>
2.98-3.99 $i$	Winterbottom (1955) <sup>30)</sup>
3.23-3.84 $i^*$	Menzel and Gebhart (1962) <sup>65)</sup>
3.35-3.84 $i$	Yolken and Kruger (1965) <sup>66)</sup>
3.50-3.66 $i$	Ord (1966) <sup>67)</sup>
3.18-3.85 $i$	Present work
Magnetite, $d=5.18-5.20$ , CUBIC	
2.41-0.56 $i^*$	Loria and Zakrzewsky (1910) <sup>13)</sup>
2.58-0.27 $i^\dagger$	Leberknight and Lustman (1939) <sup>12)</sup>
2.5 -0.3 $i$	Winterbottom (1950) <sup>13)</sup>
Hematite, $d=5.24-5.26$ , RHOMBOHEDRAL	
3.01- ?	Försterling (1907) <sup>13)</sup>
3.20-0.97 $i^\dagger$	Leberknight and Lustman (1939) <sup>12)</sup>
3.46-1.07 $i$	Winterbottom (1950) <sup>13)</sup>
Anodic Oxide Film	
2.6 -0.4 $i$	Ord (1966) <sup>67)</sup>
2.55-0.35 $i$	Present work

\* 内挿値 † 計算値

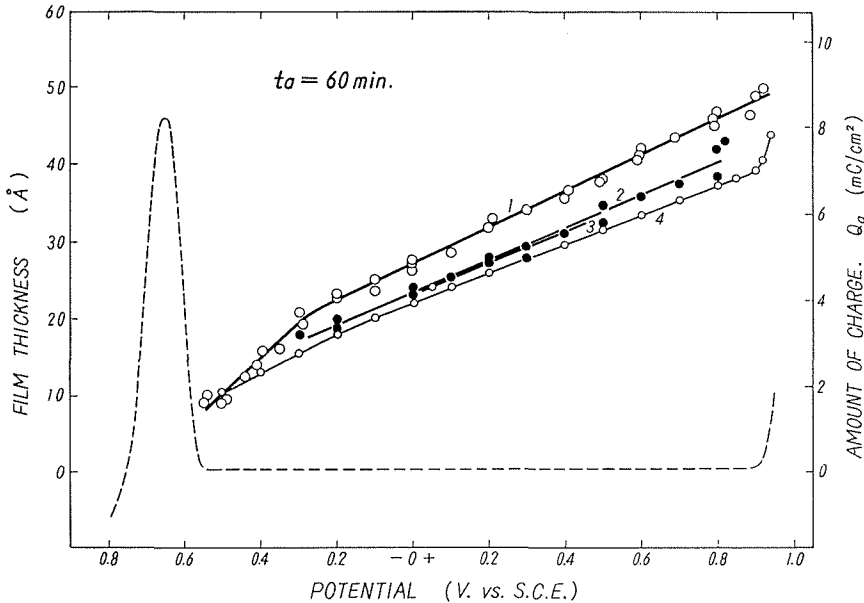


図-16 エリプソメトリーより得られた皮膜厚と電気量測定から求めた皮膜厚との比較

- 曲線 1: エリプソメトリーによる測定値  
 2: 電気量測定からの計算値  
 3: Sato and Cohen<sup>60)</sup>の電気量測定値  
 4: Nagayama and Cohen<sup>58)</sup>の電気量測定値

から、皮膜を  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (格子定数  $8.32 \text{ \AA}$ ) または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $8.396 \text{ \AA}$ ) と仮定して計算した (電気化学的測定より得られる) 皮膜厚を同時に示した。不働態化電位付近では約  $9 \text{ \AA}$  程度の皮膜が存在し、これは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  あるいは  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の単分子層の完結 (酸素原子層で 4~5 層) によって不働態化が生ずるものと推定される。しかし、図から明らかなようにエリプソメータから得られる皮膜厚は、電気化学的測定より求めた皮膜厚にくらべて、15~20% 大きな値となる。この差異は我々の実験誤差の範囲を大きく超えているので、その原因として次の 2 点を検討してみた。

第 1 は皮膜の光学定数の不確実から生ずる皮膜厚の誤差である。Kruger<sup>69)</sup> は我々と同じ系における皮膜の光学定数として、Winterbottom<sup>13)</sup> が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で求めた  $2.5-0.3 i$  を用いて厚さを計算している。この値を用いて厚さを計算してみると、得られる値は更に若干大きくなり、電気量から求めた値との差は大きくなるばかりである。他の研究者によって得られている光学定数の極値 ( $2.4-0.5 i$ ,  $2.6-0.3 i$ ) を用いても、計算される皮膜厚は一般に大きくなるか、小さくなくても 3% 以内である。従って光学定数の違いだけで電気量から得られた厚さとの差は説明できない。

第 2 は光によって皮膜成長過程が促進されたかどうかである。銅などでは光を当てると皮膜成長が抑制されると云う報告<sup>69)</sup> はあるが、促進作用に関する報告は見当たらない。しかし我々は次のようにして光の影響を調べてみた。まず試料を照射したままにし、室内灯を点灯した明

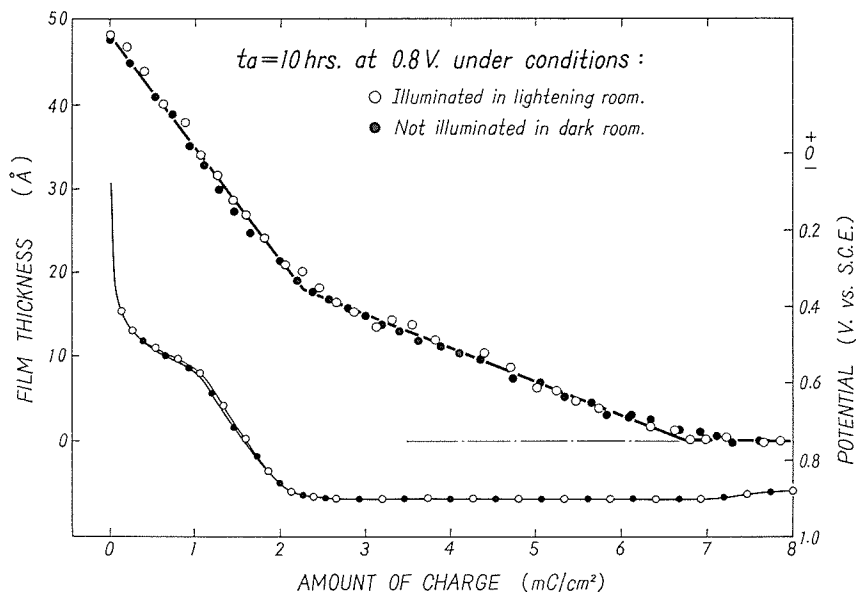


図-17 アノード酸化皮膜成長に及ぼす光の影響

るい室内で、時間を今迄の10倍の10時間、0.8 Vの電位でアノード酸化し、その時に生成した皮膜のカソード還元挙動を測定する。次に光源を切り、室内灯も消して全くの暗黒状態でやはり10時間、0.8 Vでアノード酸化を行ない、その時のカソード還元挙動を測定する。得られた結果は図-17に示すように、何ら光の影響は認められなかった。

従って、エリブソメーターの測定値と、電気量から求めた皮膜厚との差異は、電気量から皮膜厚を求める際に、bulkの酸化物の格子定数を仮定した点にあると云わざるを得ない。すなわち、水溶液中で生じた表面皮膜は、bulkの $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と同じではなく、ある程度溶液中の陰イオンあるいは水を含んで、格子定数が幾分大きくなった酸化皮膜と考えなければならない<sup>70)</sup>。カソード還元の際に得られる通電電気量と還元された皮膜厚との関係から皮膜の平均密度および酸素原子間隔を推定すると、皮膜は $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と考えるよりも $\text{FeOOH}$ あるいは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n < 1$ )に近いと考えられる。柴田らは同じ系でトリチウム水 ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ) をトレーサーとして用い、皮膜中にはかなりの量の結合水が含まれていることを示している<sup>71)</sup>。これらの結果から皮膜には通常考えられる以上の水が含まれていると思われるが、この結合水と不働態皮膜の性質との関係についてはなお検討中である。また、カソード還元におけるエリブソメーターの測定値から、皮膜を2層構造と考えたときの内層と外層の厚さの関係も得られるが、この点については別に報告する予定である。

以上の解析は、平坦な下地表面上に皮膜が均一に成長すると仮定して行なったが、実際の腐食過程では不均一の皮膜成長も認められている。この場合に得られる測定値は、光束に相当する広さの巨視的な平均値と考えられる。また、生成した皮膜が異方性を示す場合もある<sup>15)</sup>。

このような皮膜の不均一性あるいは異方性についての評価は、透明体についてはいくつかの方法が提案されているが、吸収体の場合は未だ確立されていない。また、下地の変化がある場合、たとえば活性溶解域における鉄表面の光学的表面状態変化などの解釈は<sup>72),73)</sup>、未だその緒についたばかりである。これらの問題が解決されると、偏光解析法はあらゆる表面現象の研究手段となりうることを期待される。

## 6. む す び

偏光解析法は、現象自体に何ら影響を与えずに金属あるいは誘電体、半導体表面に形成する表面皮膜の性質および厚さに関する知見を得ることができ、表面現象の研究には極めて有力な手段である。しかし、理論が直観的でないこと、測定値の解析が複雑であることなどのために最近まであまり利用されていなかったが、電子計算機を上手に利用すれば解析に時間を費すことなく、測定値から直ちに所要の量を得ることができ、欧米においては広い学問分野に利用されつつある。

我国においては、研究者も少なく、その利用範囲も限られていて、偏光解析法は未だ一般には知られていない現状にある。そこで、まず偏光解析法の発展の歴史と、その基礎となる光学理論を簡単に述べた。次いで、我々が試作した測定装置の概要を示し、その調整法を詳述した。これは未だはっきりと理解されておらず、これに関する文献も少ない。しかし、時間的に変化する表面を対象とする場合などには特に大切なことであって、エリブソメーターの性能を左右する重要な問題である。最後に、一般的な解析法に触れ、その応用として、溶液中の鉄表面に形成する酸化皮膜に関する測定結果の一部と、その解析例を示した。

終りに臨み、理論について御指導下さった北海道大学理学部林正一教授、装置の試作に関して種々有益な御助言を戴いた機械試験所土井康弘第一部長、ならびに学習院大学理学部木下是雄教授、および試作に御協力戴いた八幡製鉄(株)東京研究所、ならびに溝尻光学工業所に厚く御礼申し上げる。

## 参 考 文 献

- 1) Rothen, A.: Rev. Sci. Instr., **16**, 26 (1945).
- 2) Jamin: Ann. chim. physique, **19**, 296 (1847); **22**, 311 (1848).
- 3) Drude, P.: Ann. Physik und Chemie (NF), **36**, 532, 865 (1889); **39**, 481 (1890).
- 4) Rayleigh, L.: Phil. Mag. (5), **33**, 1 (1892).
- 5) Tronstad, L.: Z. Physik. Chemie, **A 142**, 241 (1929); Trans. Faraday Soc., **29**, 502 (1933).
- 6) Tronstad, L. and Borgmann, C. W.: Trans. Faraday Soc., **30**, 349 (1934).
- 7) Tronstad, L.: Z. Physik. Chemie, **A 158**, 30 (1932); Trans. Faraday Soc., **31**, 1151 (1935).
- 8) Kruger, J.: J. Electrochem. Soc., **108**, 503 (1961).
- 9) Barrett, M. A. and Winterbottom, A. B.: First Intern. Congr. on Metallic Corrosion, London, 1961. p. 657, Butterworths, London (1962).

- 10) Hayfield, P. S. C.: First Intern. Congr. on Metallic Corrosion, London, 1961, p. 663, Butterworths (1962).
  - 11) Andreeva, V. V.: Corrosion, **20**, 35 t (1964).
  - 12) Leberknight, C. E. and Lustman, B.: J. Opt. Soc. Amer., **29**, 59 (1939).
  - 13) Winterbottom, A. B.: J. Iron and Steel Inst., **165**, 9 (1950).
  - 14) Young, F. W. Jr., Cathcart, J. V. and Gwathmey, A. T.: Acta Met., **4**, 145 (1956).
  - 15) Cathcart, J. V., Epperson, J. E. and Peterson, G. F.: Acta Met., **10**, 699 (1962).
  - 16) Menard, R. C.: J. Opt. Soc. Amer., **52**, 427 (1962).
  - 17) Kruger, J. and Yolken, H. T.: Corrosion, **20**, 29 t (1964).
  - 18) Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films, Symposium Proceedings, Washington, 1963, Natl. Bur. Std. Misc. Publ. 256, Passaglia, E., Stromberg, R. R. and Kruger, J. Editors, U.S. Govern. Printing Office (1964).
  - 19) Reddy, A. K. N., Devanathan, M. A. V. and Bockris, J. O'M.: J. Electroanal. Chem., **6**, 61 (1963); Proc. Roy. Soc., **A 279**, 327 (1964).
  - 20) Kruger, J. and Calvert, J. P.: J. Electrochem. Soc., **114**, 43 (1967).
  - 21) 常包幸吾・土井康弘: 機械試験所所報, **13**, 106 (1959); **15**, 88 (1961).
  - 22) 土井康弘・石田泰弘: 機械試験所所報, **8**, 122 (1954); **9**, 125 (1955).
  - 23) 栗田隆治・蓮沼 宏: 応用物理, **28**, 141, 549 (1959).
  - 24) Yokota, H. and Kinoshita, K.: Japan J. Appl. Phys. **3**, 805 (1964); J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1086 (1965).
  - 25) Kinoshita, K., Kojima, H. and Yokota, H.: Japan J. Appl. Phys., **1**, 234 (1962).
  - 26) 高崎 宏: 応用物理, **29**, 552 (1960).
  - 27) Born, M. and Wolf, E.: Principles of Optics, 3rd Ed., p. 615, Pergamon Press (1965).
  - 28) Mahan, A. I.: J. Opt. Soc. Amer., **46**, 913 (1956).
  - 29) Fry, T. C.: J. Opt. Soc. Amer., **16**, 1 (1928).
  - 30) Winterbottom, A. B.: Optical Studies of Metal Surfaces, p. 32, Det Kgl. Norske Videnskab. Selskab. Skrifter Nr. 1, Trondheim, I Kommissjon Hos. F. Bruns Bokhandel (1955).
  - 31) 土井康弘: 応用物理, **25**, 85, 133 (1956).
  - 32) 木下是雄・横田英嗣: 応用物理, **34**, 782 (1965).
  - 33) Sissingh, R. and Groosmuller, J. T.: Physik. Z., **27**, 518 (1926).
  - 34) Försterling, K.: Ann. Physik (5), **30**, 745 (1937).
  - 35) Mallemann, R. et Suhner, F.: Rev. d'Optique, **23**, 20, 193 (1944).
  - 36) Vašiček, A.: J. Opt. Soc. Amer., **37**, 145 (1947).
  - 37) 土井康弘: 機械試験所報告, 27号, p. 21 (1958).
  - 38) Hauschild, H.: Ann. Physik (4), **63**, 816 (1920).
  - 39) Lucy, F. A.: J. Chem. Phys., **16**, 167 (1948).
  - 40) Vašiček, A.: Ref. 18, p. 25.
  - 41) Archer, R. J.: J. Opt. Soc. Amer., **52**, 970 (1962).
  - 42) Winterbottom, A. B.: Trans. Faraday Soc., **42**, 487 (1946); J. Opt. Soc. Amer., **38**, 1074 (1948).
  - 43) Conn, G. K. T. and Eaton, G. K.: J. Opt. Soc. Amer., **44**, 546 (1954).
  - 44) Beattie, J. R. and Conn, G. K. T.: Phil. Mag. (7), **46**, 222 (1955).
  - 45) O'Bryan, H. M.: J. Opt. Soc. Amer., **26**, 112 (1936).
  - 46) Kent, C. V. and Lawson, J.: J. Opt. Soc. Amer., **27**, 117 (1937).
  - 47) Voigt, W.: Physik. Z., **2**, 303 (1901).
  - 48) Winterbottom, A. B.: J. Sci. Instr., **14**, 203 (1937).
  - 49) Jerrard, H. G.: J. Opt. Soc. Amer., **38**, 35 (1948).
  - 50) Reddy, A. K. N. and Bockris, J. O'M.: Ref. 18, p. 229.
  - 51) Kaplan, J.: J. Opt. Soc. Amer., **14**, 186 (1927).
- See also Strong, J.: Procedures in Experimental Physics, p. 387 (1938).

- 52) Hartman, R. E.: *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 244 (1951).
- 53) Winterbottom, A. B.: *Ref.* 30, p. 74.
- 54) McCrackin, F. L., Passaglia, E., Stromberg, R. R. and Steinberg, H. L.: *J. Res. NBS.*, **67 A**, 363 (1963).
- 55) McCrackin, F. L. and Colson, J. P.: *Ref.* 18, p. 61.
- 56) Archer, R. J. and Gobeli, G. W.: *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 343 (1965).
- 57) Swell, P. B., Stockbridge, C. D. and Cohen, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 933 (1961).
- 58) Nagayama, M. and Cohen, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962); **110**, 670 (1963).
- 59) 永山政一: *電気化学*, **33**, 2 (1965).
- 60) Sato, N. and Cohen, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512, 519, 624 (1964).
- 61) 能登谷武紀・佐藤教男: *電気化学*, **35**, 409 (1967).
- 62) Minor, R. S.: *Ann. Physik*, **10**, 581 (1903).
- 63) Bernoulli, A. L.: *Ann. Physik*, **29**, 595 (1909).
- 64) Tool, A. Q.: *Phys. Rev.*, **31**, 1 (1910).
- 65) Menzel, E. und Gebhart, J.: *Z. Physik*, **168**, 392 (1962).
- 66) Yolken, H. T. and Kruger, J.: *J. Opt. Soc. Amer.*, **55**, 842 (1965).
- 67) Ord, J. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1258 (1966).
- 68) Littleton, J. T. Jr.: *Phys. Rev.*, **35**, 306 (1912).
- 69) Kruger, J.: *Ref.* 18, p. 131.
- 70) 工藤清勝・佐藤教男・岡本 剛: 第14回腐食防食討論会予稿, p. 151 (1967).
- 71) 柴田俊夫・岡本 剛: 電気化学協会34回大会予稿, p. C-31 (1967).
- 72) 工藤清勝・岡本 剛・井上勝也: 第14回腐食防食討論会予稿, p. 273 (1967).
- 73) Kruger, J.: *Corrosion*, **22**, 88 (1966).