

(論文)

FT-IR によるアルミニウム上酸化皮膜の構造解析

大脇武史 (Ph. D)

技術開発本部・化学環境研究所

FT-IR Characterization of Oxide Films on Aluminum

Dr. Takeshi Ohwaki

The structures of oxides formed on pure aluminum and aluminum alloys were characterized by FT-IR. Spectral simulation was performed to clarify the spectra. It was found that the shift in the peak position observed in the spectra of pure aluminum was caused by the void in the oxide. In the case of aluminum alloys, the appearance of a single peak and its shift may suggest the presence of mixed oxide structures.

まえばき = 自動車用防錆鋼板, PS 版用アルミニウム板, 自動車用アルミニウムパネル, リードフレーム用銅板といった表面構造の制御が重要視される製品の開発には, 表面の分析・解析技術は不可欠な要素であり, 製品物性の高度化とともに解析技術の向上が要求されている¹⁾。金属上もしくは半導体上に生成した酸化皮膜の構造を解析する方法として, X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: 以下 XPS) やオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: 以下 AES) などが汎用的にもちいられている。これらの方法は, 薄膜表面の組成や化学状態, 薄膜の厚さ方向の組成変化や化学状態変化などの情報を与える²⁾。また最近の装置はプローブ面積の微小化が進み, XPS で 10 μm , AES で 30nm 程度の局所領域の情報をえることが可能になってきている。しかしながらこれらの方法では, 試料を真空チャンバの中に導入しなければならないため, 迅速性に欠け, 装置も高価である。

いっぽう, 光学的方法は非破壊であり, 真空下で測定する必要もないため迅速性に優れている。その代表的なものに, 赤外分光法 (Infrared Spectroscopy: 以下 IR) がある。IR は, パルクの構造解析に広くもちいられてきたが, 分散型の装置では感度が低く, 薄膜の解析には不向きであるとされてきた。ところが, フーリエ変換 (Fourier Transform: 以下 FT) 式分光光度計の出現に検出器の性能向上がともなって飛躍的に感度が向上し, オングストロームオーダーといわれる自然酸化皮膜の解析にももちいられるようになってきた³⁾。本稿では, 高純度アルミニウム, およびマグネシウムが表面に濃縮したアルミニウム合金の表面酸化皮膜の解析を目的とし, フーリエ変換式赤外分光法 (FT-IR) を適用した結果について報告する。

1. 実験方法

1.1 供試材

純アルミニウムとして, 純度 99.99% のアルミニウム箔を準備し実験に供した。不活性雰囲気中での焼鈍およびアルカリ処理により酸化膜質の調整をおこなった。アルミニウム合金として, Al-Mg 系合金 (4.5%Mg) お

よび Al-Si-Mg 系合金 (1.0%Si, 0.6%Mg) を準備し実験に供した。アルカリ処理および大気中での焼鈍により酸化膜質の調整および Mg の表面濃縮をおこなった。

1.2 FT-IR 測定

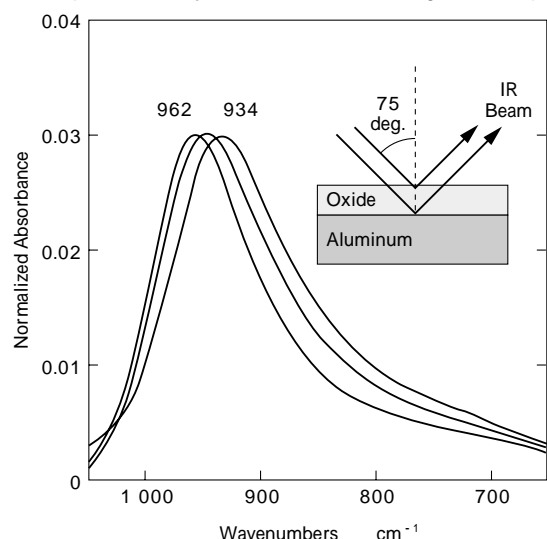
FT-IR 測定には, Nicolet 製 Magna-750 spectrometer をもちいた。外部反射測定用アタッチメントを使用し, 入射角 75 度で測定した。ワイヤグリッドタイプの偏光子を使用し, 平行偏光のみをモニタした。バックグラウンドスペクトルの採取には金蒸着ミラーをもちいた。8 cm^{-1} の分解能で 1000 回の積算をおこなった。

1.3 XPS 測定

XPS 測定には, Perkin-Elmer PHI 5400 system をもちいた。X 線源には MgK 線をもちい, 10⁻⁹ torr の真空下で測定をおこなった。

2. 純アルミニウム上酸化皮膜の FT-IR スペクトル

第 1 図に高純度アルミニウム箔の FT-IR スペクトルを示す。本アルミニウム箔は工業用の軟質箔であり焼鈍処理が施されているため, 水和物の吸収は観測されず, 単一の吸収のみが 934 ~ 962 cm^{-1} に観測された。この吸収は, amorphous Al_2O_3 の縦光学モード (longitudinal optical



第 1 図 純アルミニウム上酸化皮膜の FT-IR スペクトル
Fig. 1 Infrared spectra of oxide film on pure aluminum

mode：以下 LO モード) に帰属される⁴⁾。なお、図中のスペクトルは比較しやすいように規格化されている。

さて、この吸収がアルカリ処理や焼鈍条件などによってシフトすることは従来から知られているが、このシフトと酸化皮膜構造の相関については不明とされてきた⁵⁾。そこで、このピークシフトの原因を調査するため、光学理論⁶⁾をもちいた理論計算をおこなった。理論計算には計算にもちいる物質の複素屈折率が必要となるが、amorphous Al₂O₃ の複素屈折率が報告されていないため、amorphous SiO₂ の文献値⁷⁾を計算にもちいた。また、シフト要因を解明するためには複素屈折率に変更を加える必要があるが、本研究では有効媒質近似⁸⁾(effective medium approximation：以下 EMA) をもちいて混合物の複素屈折率を求め、計算にもちいた。

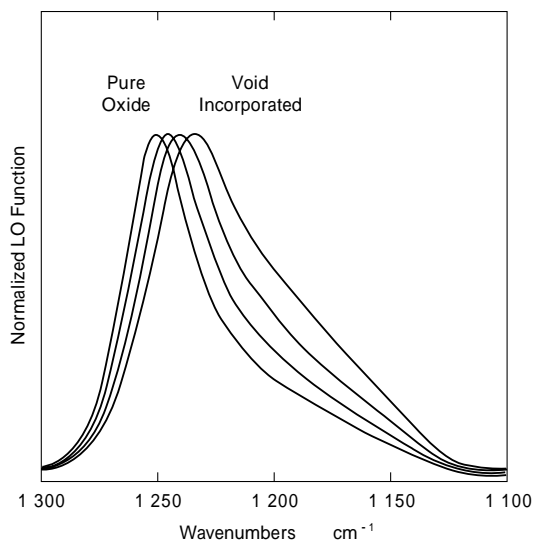
シリコン半導体の自然酸化皮膜では、酸化膜中のボイド量の増大とともにその LO モードが低波数側にシフトすることが知られている⁹⁾。薄膜の amorphous Al₂O₃ においてもボイドの混入により屈折率が変化し、酸溶液中でその溶解性が変化すること¹⁰⁾、また、アルミニウム箔表面の溶解特性と FT-IR スペクトルの吸収位置に良好な相関が確認されていること¹¹⁾から、酸化物中にボイドが混在した場合の FT-IR スペクトルの変化を追跡した。なお、本稿でいうボイドとは EMA でいう「光の波長にくらべて十分に小さな大きさであるが、物質がその誘電的な性質を保つのに十分な大きさ」を持つものであり、通常、原子オーダーであると考えられている⁸⁾。

第 2 図に酸化物中にボイドが混在した場合の計算結果を示す。図中のスペクトルは比較しやすいように規格化されている。第 2 図に示されるように、酸化物中のボイドの割合が増加するにつれてスペクトルのピーク位置が低波数側にシフトし、同時に半値幅が増大した。この二つの現象(ピーク位置の低波数シフトと半値幅の増大)は実際のスペクトル(第 1 図)ときわめて良好に対応している。以上の議論から、高純度アルミニウム材料では酸化膜中のボイド量が増加するにつれて FT-IR スペクトルの LO モードは低波数側にシフトし、その半値幅は増大すると結論できる。

さて、酸化皮膜の制御を考えた場合、その膜厚も重要な因子である。ある特定の膜厚領域において FT-IR スペクトルの吸収強度が酸化皮膜の膜厚に比例することは知られているが、絶対値についてはキャリブレーションカーブから求める必要がある。本研究では、XPS をもちいて酸化膜皮厚を求め、FT-IR スペクトルの吸収強度との相関を求めた。第 3 図に典型的な XPS-Al_{2p} スペクトルを示す。XPS による酸化皮膜厚の算出には、以下の関係式¹²⁾をもちいた。

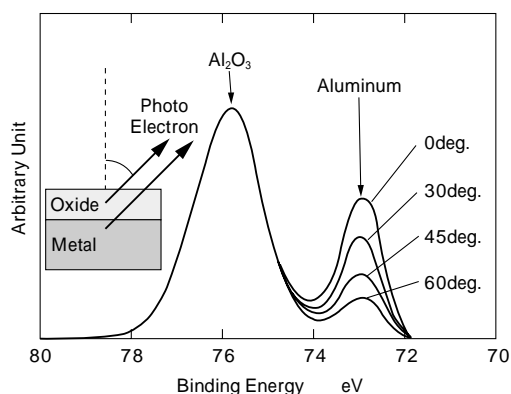
$$d_{ox}(\text{nm}) = 2.0 \times \cos \theta \times \ln \left[1.15 \times \frac{N_{ox}}{N_{Al}} + 1 \right]$$

ここで、 $d_{ox}(\text{nm})$ はアルミニウム酸化皮膜の厚み、 θ は第 3 図で示した観測角(試料の法線からの角度)、 N_{ox} および N_{Al} は観測される酸化物およびアルミニウムの光電子数である。第 3 図からわかるように観測角を変えれば同じ試料をもちいても N_{ox} と N_{Al} の比が変化する。本稿

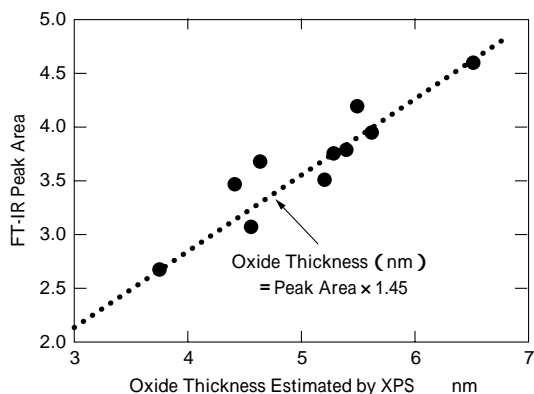


第 2 図 Amorphous SiO₂ とボイドを混合させたときの LO 関数

Fig. 2 Calculated LO functions of mixtures of amorphous SiO₂ and the void



第 3 図 純アルミニウムの酸化皮膜の XPS スペクトル
Fig. 3 XPS spectra of oxide film on pure aluminum



第 4 図 FT-IR スペクトルのピーク面積と XPS による換算膜厚の相関

Fig. 4 Correlation between Infrared peak area and thickness estimated by XPS

で対象とした酸化物の厚みは 3~7(nm) 程度であり、なるべく小さな観測角をもちいるほうがピークの分離精度がよいため、観測角を 0 度に設定した。第 4 図に、純アルミニウム上酸化皮膜における FT-IR スペクトルのピーク面積と XPS-Al_{2p} スペクトルの解析からえられる酸化皮膜厚の相関を示す。同図に示されるように、両者の間には良好な比例関係がえられ、キャリブレーション

カーブは、

$$\text{酸化皮膜厚 (nm)} = \text{ピーク面積} \times 1.45 \text{ or}$$

$$\text{酸化皮膜厚 (nm)} = \text{ピーク高さ} \times 189$$

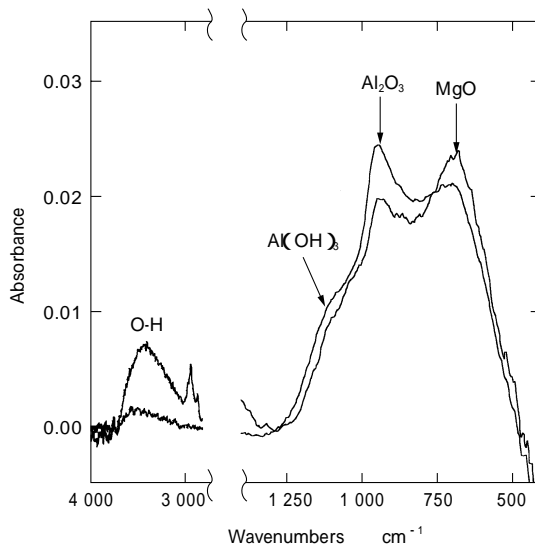
で表される。なお、酸化皮膜厚が第4図の範囲を超えた場合には、XPS-Al_{2p} スペクトルの N_{ox} と N_{Al} の比が大きくなりスペクトルの分離精度が悪くなるため、酸化皮膜厚の導出は困難となる。また、キャリブレーションカーブはFT-IR スペクトルの測定条件(偏光状態・入射角)によって変化するため、上式は本研究での設定(平行偏光・75度入射)での適用に限定される。

3. アルミニウム合金上酸化皮膜の構造解析

マグネシウムを含む Al-Mg(5000)系や Al-Si-Mg(6000)系アルミニウム合金ではその表層部にマグネシウムが濃縮し、その量はXPSによる Mg/Al 比で2~3に達する場合があることが知られている¹³⁾。第5図に Mg が濃縮した Al-Mg 系合金の FT-IR スペクトルを示す。Al-Mg 系合金の FT-IR スペクトルでは、1000cm⁻¹以下の低波数領域に二つのピークを持つ場合が多く、図中には典型的なスペクトルを示してある。第5図では、amorphous Al₂O₃ と amorphous MgO の吸収が各々 950cm⁻¹ 付近と 700cm⁻¹ 付近に、水酸基の幅広い吸収が 3400cm⁻¹ 付近に観測された。Al-Mg 系合金については各酸化物が層構造を形成することが知られており、最表面から順に、吸着水を含む amorphous Al(OH)₃ 層、amorphous MgO 層、amorphous Al₂O₃ 層が生成することが報告されている^{14~16)}。第5図に示した FT-IR スペクトルもこれらの知見と矛盾しない。

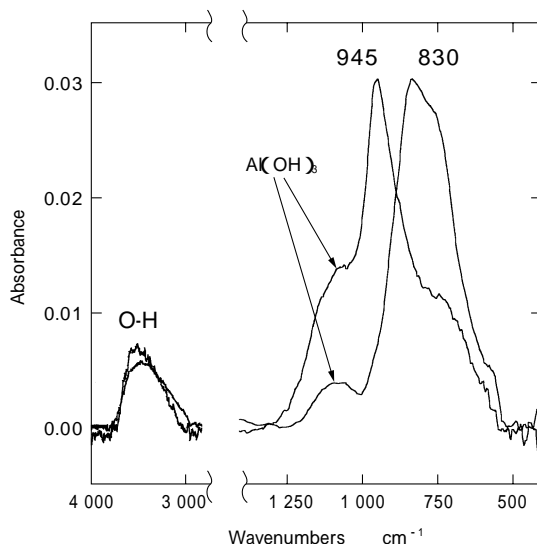
さて、上述のように各酸化物の吸収が独立して観測される場合にはスペクトルの帰属は比較的容易である。ところが、マグネシウムを含むアルミニウム合金の FT-IR スペクトルでは酸化物の吸収が一つしか観測されず、そのピーク位置のみが大きく変化する場合が報告されている¹⁷⁾。第6図に、Al-Si-Mg 系合金でえられた FT-IR スペクトル例を示す。図中には 1000cm⁻¹以下の低波数領域に一つのピークしか持たずそのピーク位置のみが極端にシフトした場合のスペクトル例を示してある。このようなシフトは従来から報告されていたが、その原因については不明とされてきた。この原因を調査するために光学理論をもちいた理論計算をおこなった。理論計算をおこなうにはモデルが必要となる。第6図でのシフト量が 100cm⁻¹ 以上ときわめて大きいこと、シフトの大きさにくらべて半値幅の変化が小さいことから、このシフトは amorphous Al₂O₃ と amorphous MgO が均一に混合されたために引き起こされたと類推し理論計算をおこなった。計算には amorphous SiO₂ と amorphous SiO の複素屈折率⁷⁾を使用した。EMA をもちいて混合物の複素屈折率を求め、スペクトルを算出した。

第7図に amorphous SiO₂ と amorphous SiO を EMA によって混合させた場合の計算結果を示す。スペクトルは比較しやすいように規格化されており、図中の比は SiO₂ : SiO の体積比を表す。第7図は、SiO₂ と SiO が均一に混合された場合の計算結果であり、混合酸化物の



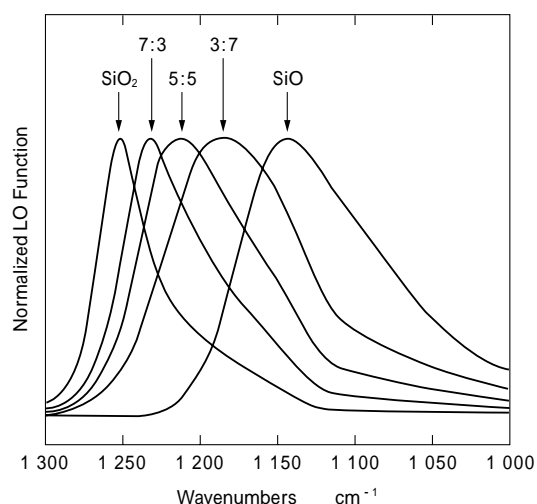
第5図 Al-Mg系アルミニウム合金上酸化皮膜のFT-IRスペクトル例

Fig. 5 Examples of infrared spectra of oxide film on Al-Mg series alloy



第6図 Al-Si-Mg系アルミニウム合金上酸化皮膜のFT-IRスペクトル例

Fig. 6 Examples of infrared spectra of oxide film on Al-Si-Mg series alloy



第7図 Amorphous SiO₂ と amorphous SiO が混合した場合のLO関数

Fig. 7 Calculated LO functions of mixtures of amorphous SiO₂ and amorphous SiO

LOモードは単一の吸収となって観測され、ピーク位置は各酸化物の体積分率によってシフトするとの結果がえられた。光学的な見地からみて amorphous SiO₂ と amorphous SiO に特異性は認められないため、第7図の計算結果は amorphous Al₂O₃ と amorphous MgO の混合酸化物のLOモードにも適用可能と考えられる。

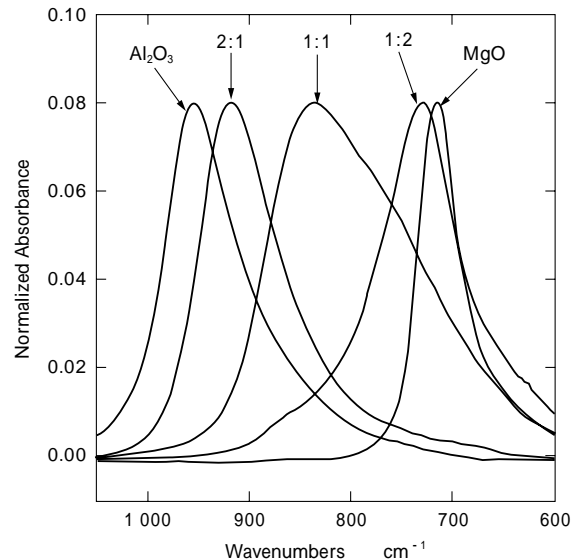
他方、分光学の通念上、化合物間に化学反応や分子間の相互作用がないかぎり化合物の吸収ピーク位置が変化することはないと考えられている。このため、第7図の計算結果は特殊であり実験的に検証される必要がある。そこで、co-sputtering をもちいて amorphous Al₂O₃ と amorphous MgO の混合酸化物の薄膜を作製し¹⁸⁾、LOモードを実測した。第8図に混合酸化物のLOモードを示す。スペクトルは規格化されており、図中の比は amorphous Al₂O₃ : amorphous MgO の体積比を表す。実験の結果、Al₂O₃ と MgO のLOモードは各々 956cm⁻¹ と 717cm⁻¹ にピークをもち、これら酸化物の混合物のLOモードは単一のピークをもちことが確認された。

以上の結果から、第6図での吸収は amorphous Al₂O₃ と amorphous MgO の混合酸化物に帰属され、そのピーク位置は酸化物の混合比に影響されている可能性が示唆された。

むすび=アルミニウム上酸化皮膜のFT-IRスペクトルで観測される代表的なピークシフトの解明に光学理論を適用し、以下のことを指摘した。

- 1) 酸化皮膜中のポイド量が増大するにつれてLOモードは低波数側にシフトし、その半値幅は増大する。
- 2) 高純度アルミニウム材料で観測される amorphous Al₂O₃ のピークシフトは酸化皮膜中のポイドに起因している。
- 3) 2種類の酸化物が原子オーダーで混合した場合、混合酸化物のLOモードは1本の吸収ピークをもち、そのピーク位置は各酸化物ピークの間位置する。
- 4) マグネシウムが表面に濃縮したアルミニウム合金において、各々の酸化物ピークが独立で観測される場合には、各酸化物が層構造を形成している。他方、単一ピークしか観測されず、そのピーク位置が各酸化物の中間に位置する場合には、酸化物が混合した状態になっている可能性が考えられる。

今後は、本研究でえられた知見を活かし、表面酸化皮膜がより精密に制御された各種表面関連製品の開発を目指していく。



第8図 Amorphous Al₂O₃, amorphous MgO およびその混合物のLOモード

Fig. 8 LO modes of amorphous Al₂O₃, amorphous MgO and their mixtures

参考文献

- 1) 佐藤廣士ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.43, No.3(1993), p.2.
- 2) 村川享男：軽金属，Vol.34, No.4(1984) p.250.
- 3) T. Ohwaki et al. : Characterization of Composite Materials, Butterworth-Heinemann (1994), Chap. 9.
- 4) W. Vedder et al. : Trans. Faraday Soc., Vol.65 (1969) p.561.
- 5) 八木啓介：軽金属学会第82回春期大会概要集，(1992) p.83.
- 6) O. S. Heavens : Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications (1965) Chap. 4.
- 7) E. D. Palik : Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press (1985)
- 8) D. E. Aspnes : Am. J. Phys., Vol.50 (1982) p.704.
- 9) T. Ohwaki et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36 (1997) p.5507.
- 10) 呉 徹ほか：日本金属学会誌，Vol.56, No.2 (1992) p.184.
- 11) 浅川義彦ほか：軽金属学会第96回春期大会概要集，(1999) p.207.
- 12) P. Marcus et al. : Surface and Interface Analysis, Vol.20 (1993) p.923.
- 13) 鶴野招弘ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.43, No.3(1993) p.51.
- 14) R. K. Viswanadham et al. : Corrosion, Vol.36 (1980) p.275.
- 15) K. Wefers : Aluminium, Vol.57 (1981) p.722.
- 16) C. Lea et al. : Application of Surface Science, Vol.17 (1984) p.344.
- 17) 豊瀬喜久郎：ここまでわかったアルミニウムの表面，軽金属学会 (1988).
- 18) T. Ohwaki et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38 (1999) L1191.