

酸化鉄形成過程への光学的評価方法の適用

研究代表者 (国研) 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 桑原正史

共同研究者 (国) 東京工業大学 遠藤理恵

共同研究者 (国研) 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 八木貴志

1. 緒言

本研究では、鋼材表面の酸化物層に対し、分光エリプソメトリーやラマン散乱法を適用し、酸化膜の光学特性、膜構造、温度を非接触・非破壊で測定することを目的とした。最終的には鋼材製造プロセス中におけるその場観察を可能としたプロセス管理方法としての確立を目指すものである。製造プロセス中の鋼材はその表面に鉄系酸化物層（酸化スケール）を形成するが、その酸化過程や生成酸化物は加熱炉内の雰囲気（酸素・水蒸気分圧）および温度によって異なることが知られている。生成する膜の組成、構造および膜厚などの情報は、製造プロセス管理に必要な不可欠なものである。抜き取り検査やプローブの接触測定により、これらの情報を得ることはできるが、やはり非接触・非破壊・その場観察が求められる。この条件を満足するためには、光を用いた測定が最適である。我々は、これまで分光エリプソメトリーおよびラマン散乱法を用いて、高温材料の光学特性や材料の結晶性を研究してきた。これらの方法が鋼材プロセスに適用できるのではと考え今回の研究を行った。分光エリプソメトリーは、偏光の強度比と位相差によって膜の光学特性を求めることができ、鉄表面の酸化物種類、厚さ、複素屈折率を求めることが可能である。特に複素屈折率は、分光反射率の算出に必要な不可欠であり、これは放射温度計による測定の精度に直結する。ラマン散乱法では、そのスペクトルが材料種類に依存するため、鋼材表面の酸化物の同定が可能と考える。またラマン散乱の信号は、格子振動の情報を含んでおり、温度に変換することができる。そのため鋼材表面の酸化物温度の情報が得られると期待できる。本提案でこれらの方法を詳細に検討し、偏光情報と分光情報を同時に測定し、鋼材表面の酸化物の特性がわかるプロセス管理装置の提言を行う。

2. 実験

2.1 分光エリプソメトリーによる複素屈折率測定

2.1.1 分光エリプソメトリーの原理

まず分光エリプソメトリーについて述べる。分光エリプソメトリーは、試料への入射光の偏光状態を既知とし、反射光の偏光状態がどのように変化したかによって試料の屈折率や膜厚などを求める方法である。なお分光エリプソメトリーの分光とは、多波長にわたり、測定が可能という意味であり、単一波長でのエリプソメトリーを単色エリプソメトリーと呼ぶ。分光での測定は、データの信頼性が高いので本研究では、分光エリプソメトリーを採用している。Fig. 1 にその原理を示した。入射光は直線偏光（図中の入

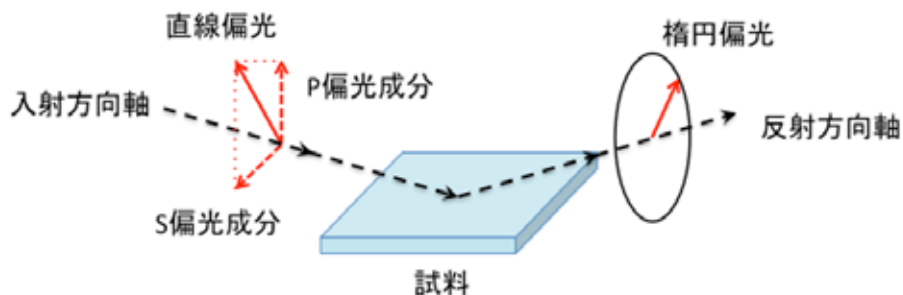


Fig.1 Principle of Spectroscopic Ellipsometry

射方向軸上の赤い実線矢印) であり、これは P 偏光 (電場成分が試料に垂直、入射方向軸上の赤い破線矢印) と S 偏光 (電場成分が試料と平行、入射方向軸上の赤い破線矢印) に分けることができる。この光が試料に照射され、その反射光を観察すると一般的に反射光は楕円偏光 (図中の反射方向軸の赤い実線矢印) となる。 P 偏光と S 偏光の反射率が試料上で異なること、試料で反射される際に P 偏光と S 偏光の位相がずれることから楕円偏光となるのである。この変化は試料の複素屈折率や厚さに依存するため、この楕円偏光を観測すれば、それらの値が算出できることになる。この状態を表すため、分光エリプメトリーの測定では、 ψ と Δ という二つの値を測定する。 ψ は P 偏光と S 偏光の振幅比、 Δ は P 偏光と S 偏光の位相差に関する。各偏光の複素反射率をそれぞれ r_p 、 r_s とすると、 ψ と Δ との間には以下のような関係がある。

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

$\tan \psi$ が振幅比を表しており、この ψ が実測で求まる。例えば、 P 偏光と S 偏光の反射強度が同じならば、 $\tan \psi$ は 1、つまり ψ とは 45° となる。 $\exp(i\Delta)$ は、位相差による楕円偏光を表したものとなる。この実測された ψ と Δ に理論曲線をフィッティングさせ、それから屈折率を求める。 ψ と Δ とも単位は角度となる。複素屈折率の算出は、求めた ψ と Δ に対し光学モデルを適用し、フィッティングを行うことによって求められる。例えば、誘電体には Lorentz モデル、金属には Drude モデルといった光学モデルをフィッティング (ケースに応じて複数個) に用いる。これらのモデルは Kramers-Kronig の関係式を満足しており、厳密な複素屈折率を算出できる。

本研究では、3 種類の鉄酸化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$) に対し、広い波長範囲 (300 nm-30 μm) で複素屈折率を求め、データとする。このデータから各波長での放射率の算出が可能となり、放射温度計の校正等に利用できる。また、純鉄を大気中で加熱していき、表面にどのような酸化物が生成されるかといった際に、求めた複素屈折率で解析可能である。最初に各酸化物の複素屈折率算出について述べる。

2.1.2 試料

試料は $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$ の焼結体 (高純度化学製) を用いて測定を行った。しかし、

FeO に関しては、ラマン散乱による測定で、他の酸化鉄が表面に存在していることがわかり、またこれを除去できなかつたので、焼結体を使用していない。FeO 試料の作製については後述する。焼結体はエミリー紙やアルミナペーストで研磨され、またラマン散乱で他の酸化物がいないか確認を行った。研磨したのは、分光エリプソメトリー測定で、光学的に平坦な面が必要であるからである。最終的には 0.1 μm のアルミナペーストでバフ研磨仕上げをおこなった。FeO 試料は以下の方法で作製した。最初に純鉄 (99.99%、ニラコ製) を、加熱温度は 900°C、雰囲気は Ar ガスをメインに、2%の H₂ と 0°C での水蒸気を混ぜたガスを 150 ml/min で加熱炉内に導入し、24 時間の焼鈍を実行した。これは結晶粒を成長させ、可能な限り平坦な試料面を得るためである。その後、加熱温度を 850°C にし、雰囲気は Ar ガスをメインに、1%の H₂ と 0°C での水蒸気を混ぜたガスを 150 ml/min で加熱炉内に導入し、10 分間の酸化を実行した。エリンガム図よりこの条件では、FeO が安定領域³⁾となるため、純鉄表面に FeO が形成されることとなる。

2.1.3 実験

使用した分光エリプソメーターはジェー・エー・ウーラム社製の VASE, M-2000, IR-VASE となる。VASE と M-2000 は、測定波長範囲が 300-1700 nm であり、同じ波長範囲であるが M-2000 はチャンネルアレイを有し、上記波長範囲を一度の露光で測定できる特徴がある。この2つを状況に応じて使い分けた。IR-VASE は、波長範囲が 1.7 μm -30 μm であり、放射温度計の測定波長範囲を含んでいる。

ラマン散乱測定で使用した装置は、2 台のレニショー社製の顕微ラマン装置である。一つは、励起光 633 nm、もう一つは 488 nm である。633 nm の装置は、エッジフィルター (励起光も含めて、短波長側を全て遮断) が内蔵されており、レイリー散乱に近いところまで観察が可能 (約 150 cm^{-1}) である。しかしながら、このフィルターの特長からストークス散乱を観察することは可能であるが、アンチストークス散乱を観察することができない。488 nm の装置では、このフィルターがノッチフィルター (励起光波長のみを遮断) と呼ばれるものになっており、アンチストークス側も測定可能である。ただし、レイリー散乱に近い観察においては、エッジフィルターに劣る。本研究では、試料表面の状態を観察するためには、633nm を使用した。温度測定の可能性を探るためには、ストークスとアンチストークスの両方を測定する必要があるため、488 nm の励起光を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 ラマン散乱による観察結果

3.1.1 研磨した酸化鉄 (Fe₂O₃, Fe₃O₄) と熱処理で作製した FeO

Fig. 2 は、研磨した試料 2 種 (Fe₂O₃, Fe₃O₄) と熱処理で作製した FeO の表面の光学顕微鏡写真 (上) とラマン散乱結果である。励起波長は 633 nm である。どの試料も分光エリプソメトリーの試料でもあり、表面が均一かどうかを調べる必要があった。

写真上の赤丸でラマン散乱を測定している。研磨した試料では、写真でもわかる通り、白い部分と黒い部分が存在するが、どちらにおいても同じラマン散乱スペクトルが得られた。**FeO** に関して、写真の通り表面上で異なる色を持つドメインが観察されるが、ラマン散乱はやはり同じスペクトルを示した。従って、各試料の一つのスペクトルを

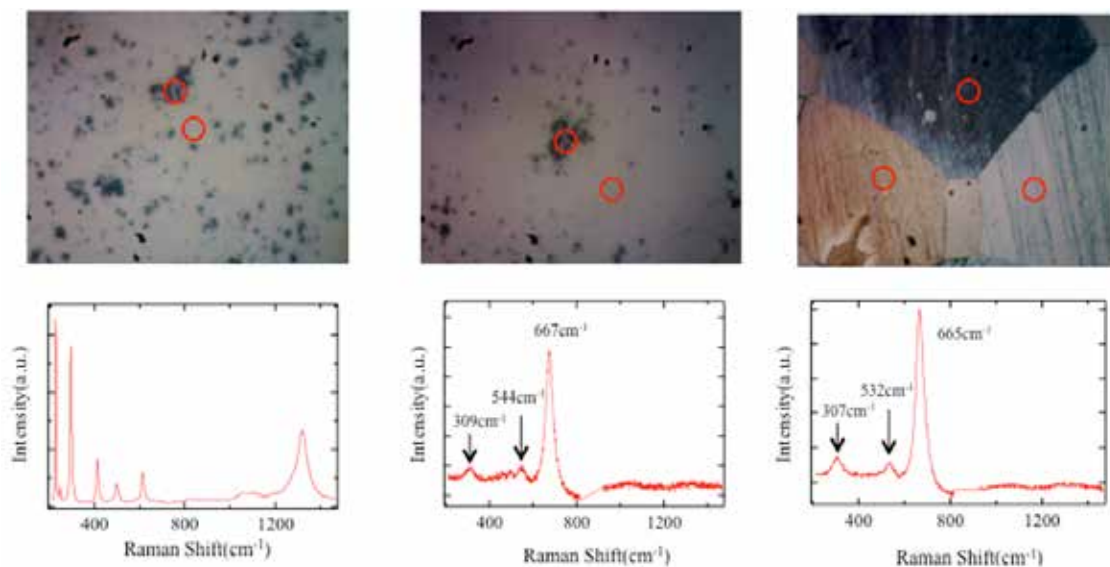


Fig.2 Photographs of iron oxide (upper) and typical Raman spectra (lower)
(Left: Polished Fe_2O_3 , Middle: Polished Fe_3O_4 , Right: Grown FeO on pure iron surface)

写真の下に示している。観察する場所をこれ以外にも数カ所変えて行ったが、スペクトルに変化はなかった。表面は均一な組成となっていることがわかり、分光エリプソンの試料としても問題ないことがわかる。さて、これらのスペクトルが既に報告されている各種鉄酸化物のラマン散乱と合致するかどうかを調べてみる。Fig. 3は、典型的な各種鉄酸化物のラマン散乱スペクトルである²⁾。ピーク強度やピーク位置が完全に一致はしないが、各種鉄酸化物の特徴を反映している。以上のことから、試料としては問題ないことがわかった。他の報告されているスペクトルにおいてもピークの強度や位置は少しずつ異なっており、我々の試料も許容範囲と判断した。

3.1.2 ラマン散乱を用いた温度測定の検討

次に Fe_2O_3 を用いて、高温でアンチストークス散乱とストークス散乱を測定し、温度測定への可能性を調べた。アンチストークス散乱強度(I_{as})とストークス散乱強度(I_s)の比は、以下のような温度の関数として表される。

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ここで、 h :プランク定数、 ν :ラマン散乱ピークの周波数、 k_B :ボルツマン定数、 T :温度である。この式は、温度が高くなるにつれて増えていき、1に漸近する関数となる。ここで用いた試料は、 Fe_2O_3 とした。これは、実験を加熱は大気中で行い、雰囲気

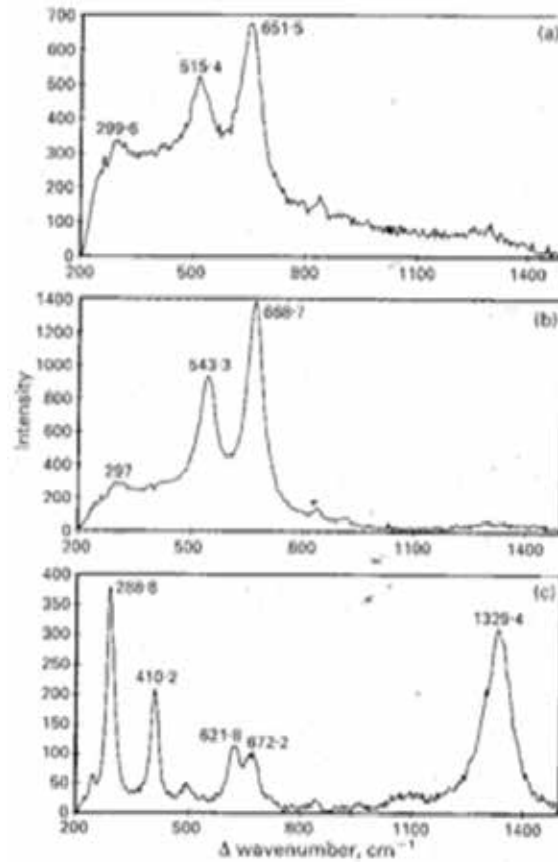


Fig.3 Reported Raman spectra of FeO (a), Fe₃O₄ (b) and, Fe₂O₃ (c) from ref.2

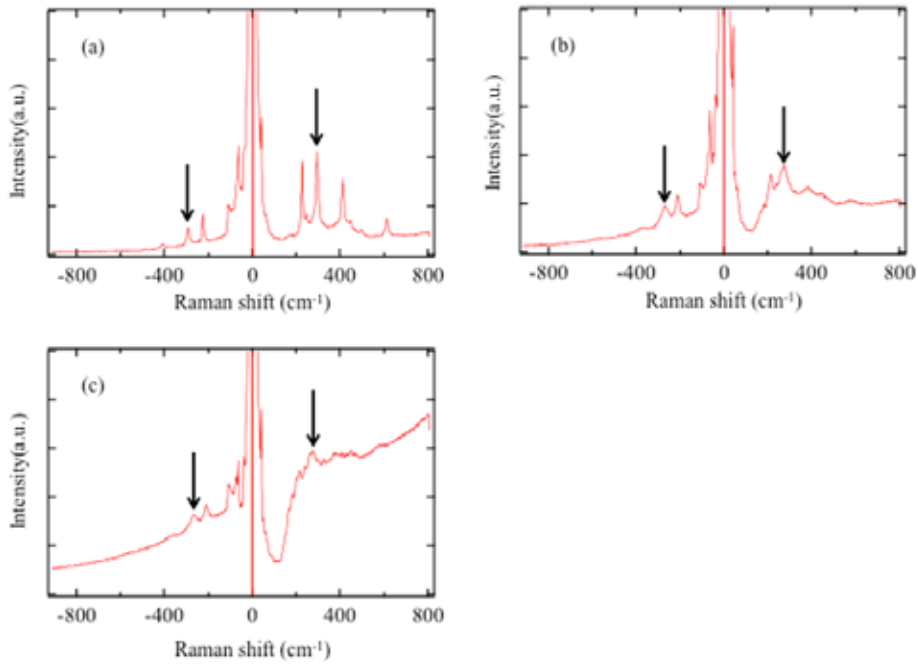


Fig.4 Raman spectra of Fe₂O₃ at room temperature (a), 800°C(b), and 1000°C(c)
(Peaks indicated by arrows were used in eq.(2))

気制御はしないため、高温で安定的な相を選んだ。Fig. 4は、室温、800°C、1000°Cでのラマン散乱スペクトルである。励起波長は488 nmである。強度比には、高温でもピークの判定が容易な300 cm⁻¹近辺のピーク（図中矢印で示した。）を選んだ。しかしながら、高温になるに従い、試料からの放射光が大きくなり、ベースが持ち上がってくるため、SN比が悪くなり、ピークの判別が困難になってくる。例えば、1000°Cでのスペクトルをみると、長波数側が持ち上がって来ていることがわかるが、これは輻射光によるものである。ピークも温度上昇に伴い広がり、特にストークス散乱ピークは、強度も弱くなるため、判別が困難となってくる。従って、ベースライン補正やガウシアンによるピークフィッティングなどを行い、強度を求めている。温度に対する強度比を求めた結果がFig. 5である。破線は式(2)から算出した理論曲線である。エラーバーは、数回行ったベースライン補正やピークフィッティングから、最大と最小より算出している。このグラフから、理論と実験はほぼ一致はするものの、実験値は、理論値より下回っている傾向にあることがわかる。これは、測定している温度が、試料台の温度であり、ラマン散乱を測定しているのは試料台と反対の表面であることから、実際の温度は低めであることが考えられる。試料表面に熱電対を取り付け、表面の温度を測定し、補正を行う必要がある。ラマン散乱を温度計測手法として用いた場合、現時点でその精度はどの程度であろうか。グラフを見る限り、例えば高温側(400°C以上)では、エラーを鑑みると±200°C程度の精度である。更に精度を高めるためには、輻射光の影響排除をロックイン検出などで行い、SN比向上を目指す必要がある。

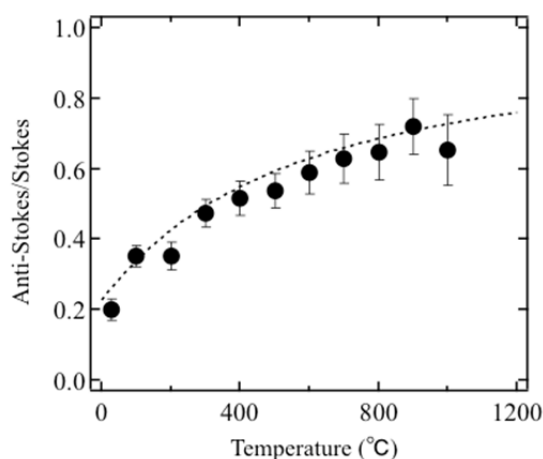


Fig. 5 Temperature dependence of I_{as}/I_s . Black circles show experiment results and the dashed line shows theoretical curve calculated from eq. (2)

3. 1. 3 ラマン散乱による初期鉄酸化過程の観察

純鉄を加熱していき、ラマン散乱スペクトルがどのように変化していくのかを観察した。試料となる純鉄は、数 mm 角にする必要があったため、液体窒素中で純鉄を冷却し、必要な大きさに分割した。切断をすると熱が生じ表面に酸化鉄が生成してしまう恐れがあるが、この方法であれば酸化物生成の問題は生じない。その後、この小片

を加熱ステージに入れ、約 1000°Cまで加熱をしながらラマン散乱測定を行った。測定中の温度は一定であるが、酸化はその間も進行している。また雰囲気は大気中である。励起波長は 633 nm である。Fig. 6 に各温度でのラマン散乱スペクトルを示す。図では最高温度 800°Cまでのスペクトルとなっているが、900°C以上では輻射光の影響が大きく、ピークの存在も認められないため省略した。Fig. 6 をみると、昇温過程で 300°Cまでは変化がなく、400°Cからラマンピークが現れてくるのがわかる。300 cm⁻¹付近と 650 cm⁻¹付近にピークが現れ、300 cm⁻¹付近のピークはその後強度が増加していくが、650 cm⁻¹付近のピークは 500°C、600°Cと徐々に小さくなり、700°Cでは消失してしまう。650 cm⁻¹のピークは Fe₃O₄ と FeO にみられるピークであり、Fe₂O₃には存在しない。FeO は大気中加熱で生成されないことを考えると、当初は Fe₂O₃が純鉄表面に生成されたと考えられる。800°Cから徐々に降温させていき、やはり 100°Cごとにラマン散乱を測定したがピーク位置は変わるものの、スペクトルの変化は見られなかった。最終的なラマン散乱スペクトルと Fig. 2 のスペクトルを比較してみると、表面に形成されている酸化物は Fe₂O₃であることがわかる。純鉄を大気中で加熱すると、当初は Fe₃O₄が形成され、その後 Fe₂O₃になることがわかった。

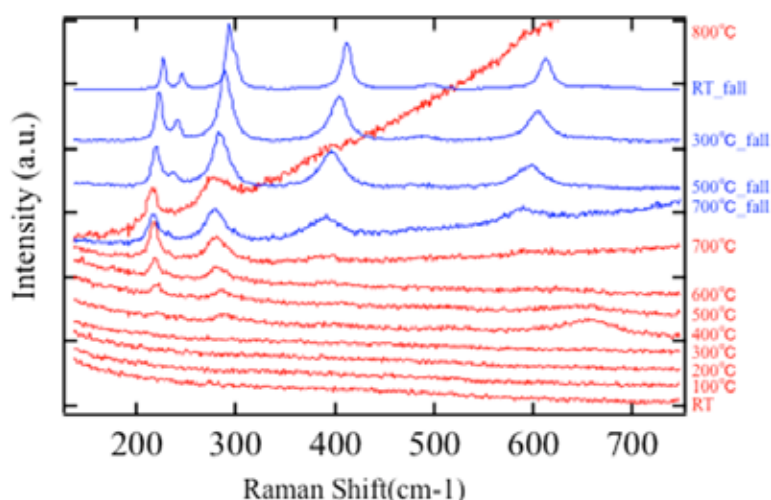


Fig.6 Raman spectrum at each temperature. Spectrum were obtained during heating in air atmosphere

3.2 分光エリプソメトリー測定

3. 2. 1 各種酸化鉄の複素屈折率算出

Fig. 7-1、7-2、7-3は、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの各鉄酸化物試料に対する分光エリプソメーターの測定結果（上）と求めた複素屈折率（下）である。 n 、 k ではそれぞれ複素屈折率の実部と虚部を表す。波長領域が 300 nm から 1.7 μm、1.7 μm から 30 μm の2つに分けて表示した。測定結果中の黒破線は光学モデルによる理論曲線である。Fig. 7-1の左の屈折率より 2 eV程度エネルギーギャップが存在することがわかる。

Fe₂O₃のギャップは2.2 eVであることからこの値は妥当であろう。赤外領域の結果では、

15 μm より長波長で複雑な屈折率を示していることがわかる。この波長域は、エネルギーに換算すると 80 meV(=15 μm)以下のエネルギーとなり、何かしらのフォノンによる吸収を表していると考えられる。論文調査を行ったが、この波長領域での光学測定などの例が見つからず、どのようなフォノンによるものかなど未だに明らかにできていない。同様に Fe_3O_4 でも波長 17 μm に特徴的な構造があること (Fig. 7-2) がわかった。やはりこの波長域での研究例がなく、この構造の根源が不明なままである。Fig. 7-3 で示されている FeO の複素屈折率では、赤外領域で n, k とも長波長になるに従い、単調に増加している。これは金属の複素屈折率特有な構造であり、 FeO が金属的であることを示している。事実、 FeO は他の酸化物に比べ電気伝導率は非常に高いことが知られている。 FeO の光学特性を決定づけているのは、フリーキャリアであると考えられる。

以上より 300 nm から 30 μm の広い波長範囲で複素屈折率を算出することができた。複素屈折率は、物質の光学応答を全て反映しているため、放射率や反射率などといった値が計算可能となる。例えば反射率 R は、複素屈折率 (n, k) を用いて

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

と表すことができる。放射率 (ε) は、キルヒホッフの法則と十分に試料が厚い場合、

$$\varepsilon = 1 - R \quad (4)$$

と表されるため、複素屈折率から簡単に放射率が算出できる。実際には、複素屈折率も温度の関数となるので、各温度での複素屈折率を求める必要がある。

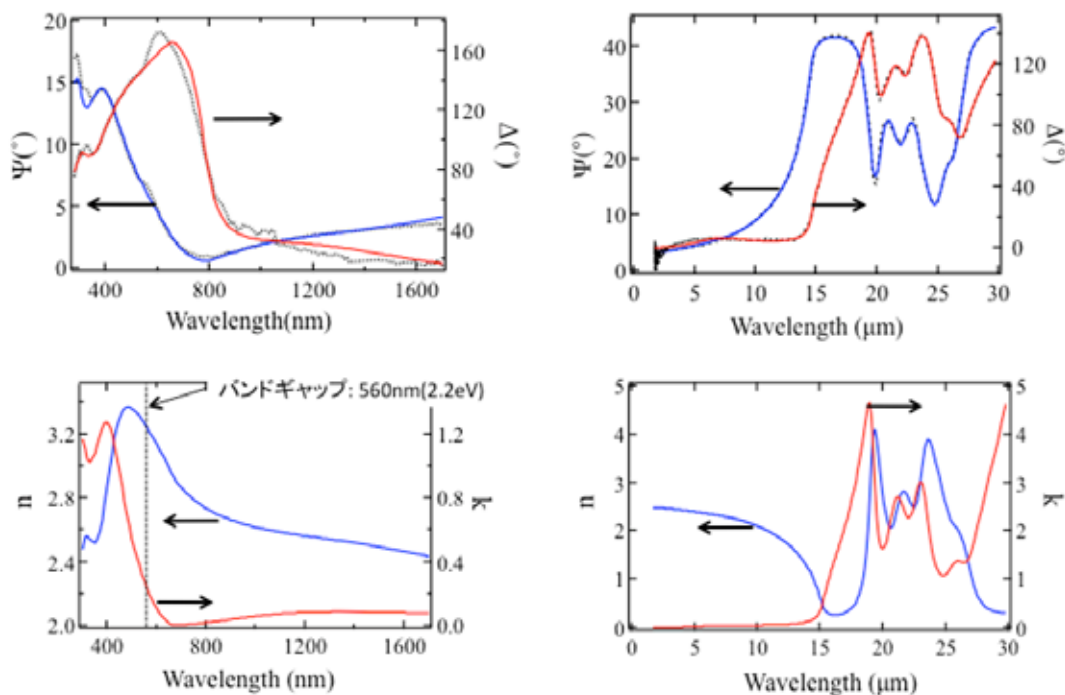


Fig.7-1 Measurement results(dashed lines) and theoretical curve (blue and red lines) of ψ and Δ , and complex refractive indices (n and k) for Fe_2O_3

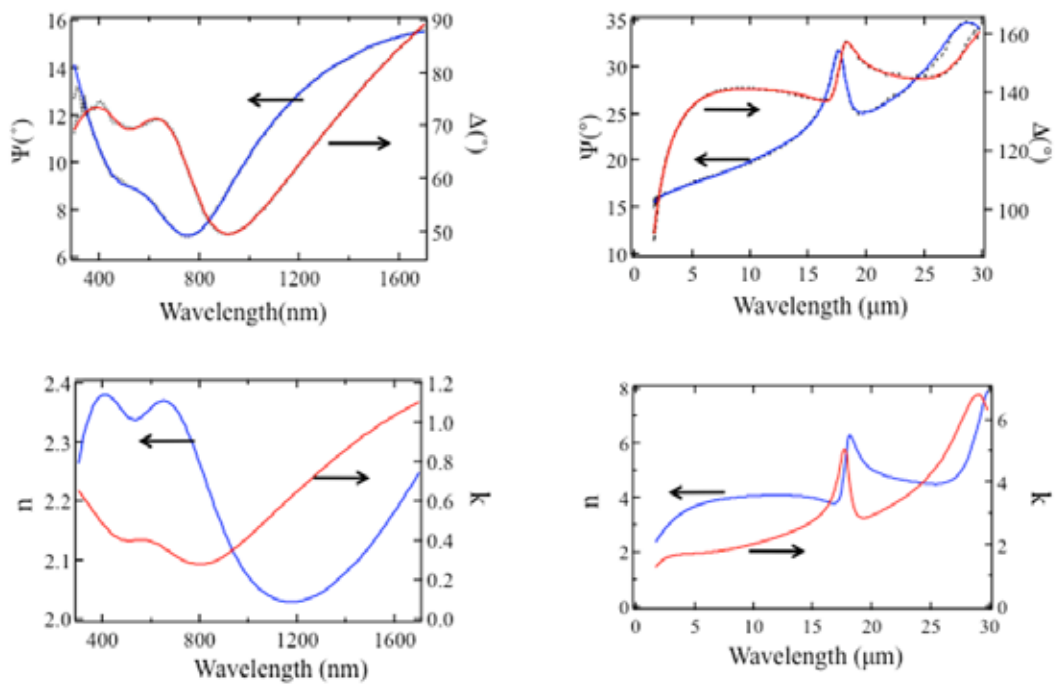


Fig.7-2 Measurement results(dashed lines) and theoretical curve (blue and red lines) of ψ and Δ , and complex refractive indices (n and k) for Fe₃O₄

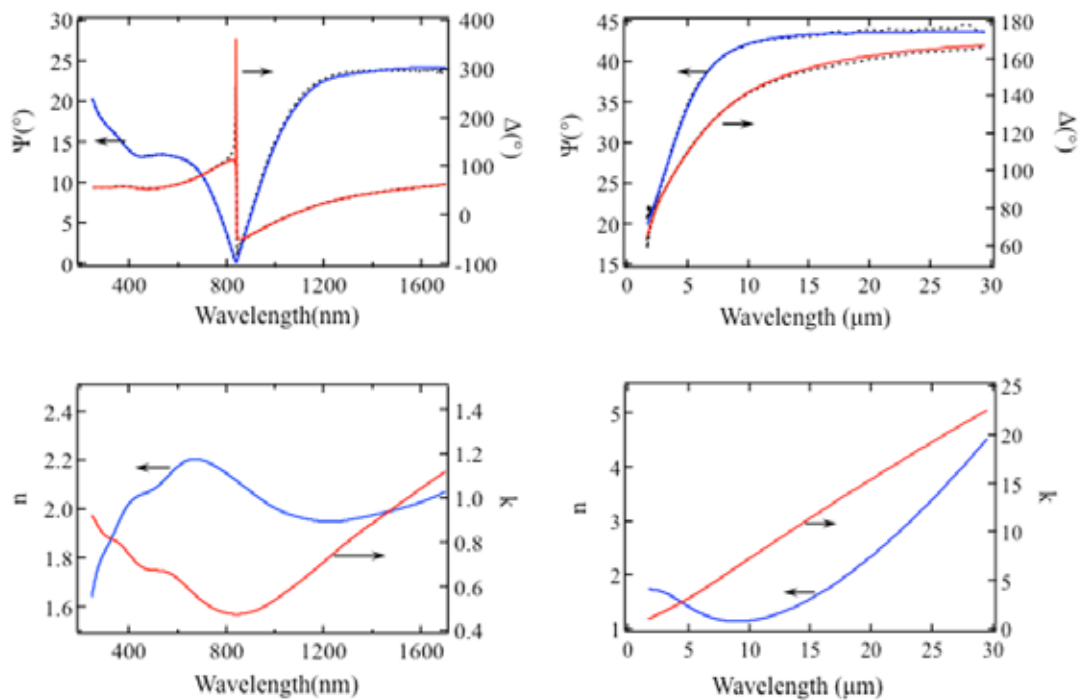


Fig.7-3 Measurement results(dashed lines) and theoretical curve (blue and red lines) of ψ and Δ , and complex refractive indices (n and k) for FeO

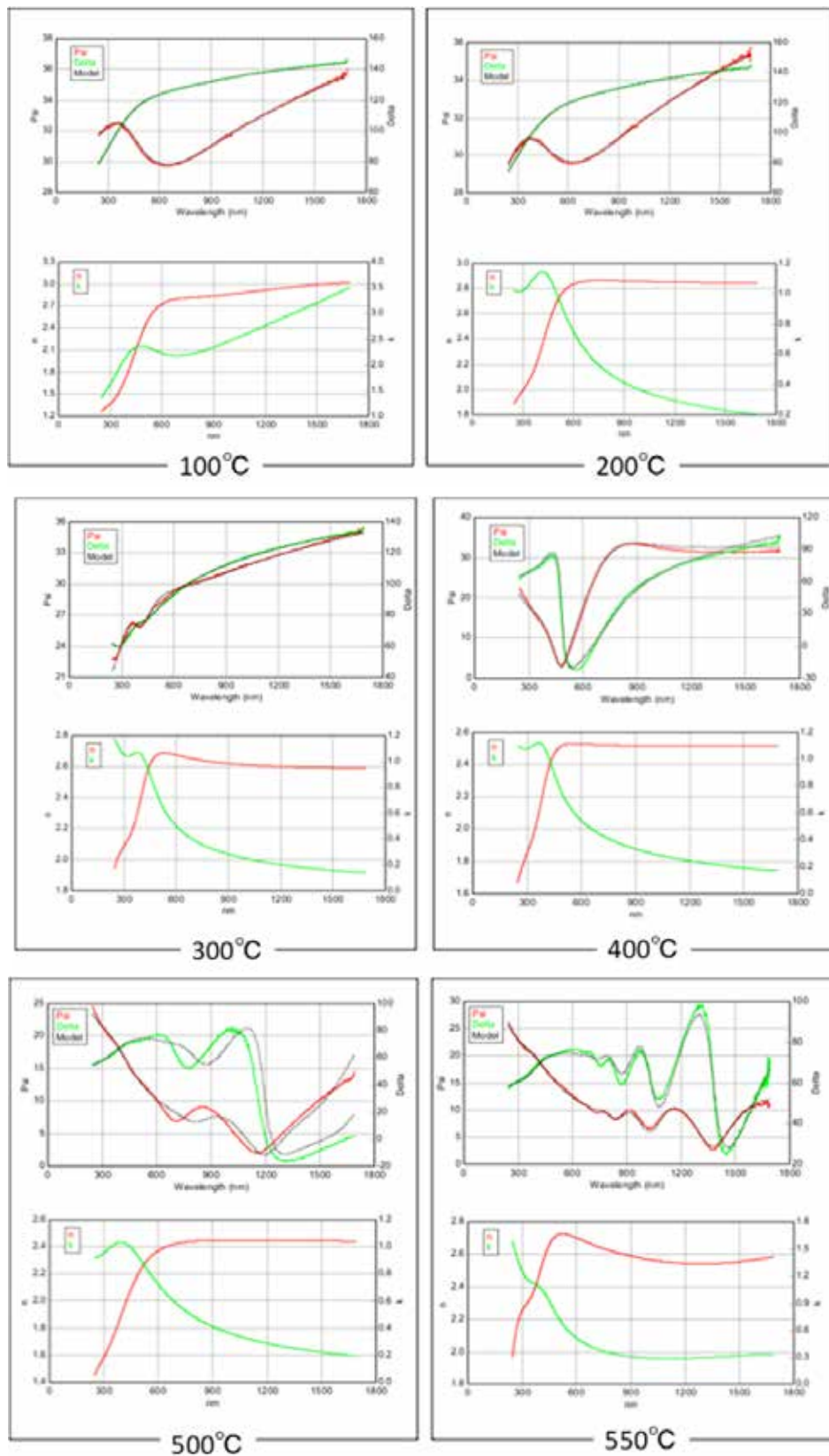


Fig.8 Measurement and analysis results by spectroscopic Ellipsometry at each temperature (Upper is experimental data (dashed lines) and theoretical curve (green and red lines) of Δ and Δ , Lower is complex refractive indices (n' : red line and k' : green line))

3. 2. 2 分光エリプソメトリーによる酸化初期過程の観察

鉄表面に形成される酸化鉄の種類や構造が、分光エリプソメトリーでどこまで解析可能かを調べるため、純鉄試料を大気中で加熱を行いながら、測定を行った。測定では、M-2000 というマルチチャンネル検出器を備えた装置（設定した波長範囲のデータを一度に取得可能）を用いた。Fig. 8 は、各温度での ϕ と Δ 、および解析した n と k である。解析では、純鉄表面に特定の酸化物を想定せず、また一層のみ形成されるとして光学モデルを用いて行っている。図中の n と k は、純鉄表面に形成された酸化物の値である。100°C、200°C において ϕ と Δ の実験値（破線）は、グラフ上で確認しにくい。解析値（緑と赤線）と重なっているためである。100°C では、まだ純鉄表面上には何も形成されず、鉄の複素屈折率となっている。200°C から変化が生じているが、その後加熱を続けても表面の酸化物の複素屈折率に大きな変化は見られない。虚部は長波長になるにつれて低下し、実部は短波長から 600 nm までは増加しその後ほぼ一定となっていることがわかる。このような特徴と合う複素屈折率は何かを Fig. 7 と比較してみると、ほぼ Fe_2O_3 の複素屈折率と合っていることがわかる。純鉄を大気中で加熱していった場合、ほぼ最初から Fe_2O_3 が形成されていると考えられる。3. 1. 3 項のラマン散乱測定では、 Fe_3O_4 が 400°C 以上で観察されているが、今回の分光エリプソメトリー測定では、明確に Fe_3O_4 の存在は確認できない。ただし、500°C での実験値とフィッティングがうまく合致していないことから、フィッティングの構造モデル（表面に一層の酸化物形成）が適切でないことが考えられる。構造を2層にして解析するなどにより、 Fe_3O_4 の存在が明らかになるかもしれない。実験では 550°C に到達（加熱開始後一時間）後、550°C を保持しつつ、3 時間まで実験を行っている。その間、ずっと変化していることが認められ、表面の酸化がすすんでいることを示した。それに伴い表面が非常に荒れて来ており、解析が不可能であった。実験終了後に試料を目でみてみると、目で確認できるぐらい表面が荒れていた。現状の解析は、ここまでであるが、2層にしての解析や表面界面に粗さを取り入れるなどの解析を現在進めている。

4. 今後の課題

以下に明らかになった課題とその解決方法について示した。

ラマン散乱測定

- (i) 高温材料からの輻射光による SN 比低下
→ 輻射光は DC 成分であるから、ロックイン検出が有効
- (ii) 高温材の輻射熱による光学系への影響
→ 長距離焦点の接眼レンズの使用により対象物より離す。接眼レンズの水冷等 1000°C 以下となるプロセスでの使用

分光エリプソメトリー

(i) 試料表面の凹凸の問題

→ 適切な圧延プロセス過程での使用。波長程度の凹凸までが適切
THz 領域 (波長 $300\mu\text{m}=1\text{THz}$ 以上) エリプソメトリーの活用

(ii) 高温材からの輻射熱による器材の破損

→ 高輝度光源 (レーザー等) の使用

ラマン散乱法と分光エリプソメトリーの複合化は、光源としてレーザーを用いると可能である。この際、レーザー波長が単一であると、単色エリプソメトリーとなってしまう、波長域での複素屈折率は求められない。しかしながら、レーザーの波長として数種類を用いることで、その欠点のある程度カバー可能である。また、実際の圧延プロセスでは、 1500°C 以上の高温、粉塵や水蒸気雰囲気、鋼材表面に生成されるスケールの凹凸が、光学測定の大きな障害となる。従って、光学測定を適用するためには、圧延プロセスでの適切な過程を選択する必要がある。

5. 結言

本研究では、鋼材表面に形成される酸化膜の光学特性、膜構造、温度を非接触・非破壊で測定し、最終的には圧延プロセスの監理方法としての提案を目指した。ラマン散乱測定では、3種類の酸化鉄 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO) の測定、純鉄を加熱しながらの測定、 Fe_2O_3 を加熱しながら測定し、温度計測としての評価を行った。初期酸化過程で Fe_3O_4 の生成から Fe_3O_4 の生成がラマン散乱で捉えられることがわかった。ラマン散乱による温度計測では、現状では $\pm 200^{\circ}\text{C}$ の精度と非常に粗いものの、SN比を向上させるなどで更なる高精度が期待できる。表面状態などに左右されないため、他の温度計測と組み合わせる補助的手段となると考えられる。分光エリプソメトリーでの、複素屈折率算出では、波長領域 300 nm から $30\mu\text{m}$ という非常に広い範囲で値を求めた。複素屈折率は、物質の光学応答を全て反映しているため、放射率、透過率などといった値を算出できる。また純鉄を大気中で加熱しながら分光エリプソメトリー測定を行った。まだ解析途中ではあるが、今後、解析を進め酸化物種類や構造がどこまで解析できるか進めていきたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2014 年度技術研究助成によって、実施されました。ここに深甚なる謝意を表します。また、 FeO 作製や議論に関し、東京工業大学の上田光敏准教授、須佐匡裕教授にご教授、ご尽力いただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

1) “分光エリプソメトリー”、藤原裕之著、丸善 (株) 2003 年

- 2) R.K. Singh Raman, B. Gleeson, and D.J. Young, *Materials Sci. Tech.*, 14 (1998) 373-376.
- 3) “金属物理化学”、萬谷志郎監修、日本金属学会編、丸善（株）、1996年