

偏光解析法によるシリケート処理したアルミニウム表面の研究

川畑 州一^{*1} 二見 一男^{*2}

Ellipsometric Study on the aluminum surface given silicate treatment

Shuichi Kawabata^{*1} Kazuo Futami^{*2}

In this paper we made it clear that the thickness of the siliceous film formed on the aluminum surface by silicate treatment was a few nm. The optical model for analyzing the data was verified experimentally. The thickness variation and the quality of the siliceous films with varying the molecular weight of silicate ions were also investigated by ellipsometry. It is expected that the greater molecular weight of the silicate ion will result in the thicker thickness of the siliceous film. Finally, the adsorption layer of water on the aluminum surfaces given silicate treatment was measured with the original polarimetric interferometer.

1. はじめに

オフセット印刷の版材は一般にアルミニウムであり、インキが付着せず、水が付着する非画像部は親水性を強めるためにシリケート処理を施されることが多い¹⁾。シリケート処理はアルミニウム板をケイ酸ナトリウム水溶液に浸すことで簡単に行うことができる。シリケート処理されたアルミニウム板の表面には親水性であるケイ酸質皮膜が形成され、それが水を吸着して油性のインキをはじき非画像部となる。多くの平版ではシリケート処理がなされるがシリケート処理によりアルミニウム板表面に形成されるケイ酸質皮膜についてはその膜厚をはじめ、あまり良くは分かっていない。そこで、偏光解析法(エリプソメトリ)により、アルミニウム蒸着膜表面に形成されるケイ酸質皮膜の膜厚を測定することを試みた。

清浄なアルミニウム表面上に直接、透明膜であるケイ酸質皮膜が形成されている場合の測定およびその解析は比較的容易であるが、実際のアルミニウム表面には酸化膜が存在しアルミニウム基板-酸化膜-ケイ酸質皮膜の三層構造となる。しかも、酸化膜の厚さも未知であるので、アルミニウム表面に形成されるケイ酸質皮膜の解析手法には独自の工夫が必要である。

本研究ではまず、シリケート処理を行う前のアルミニウム試料の表面状態を偏光解析法で調べ、その

後、その試料をシリケート処理し、処理前と処理後のエリプソメータ(偏光解析装置)の測定値の変化からその表面に形成されたケイ酸質皮膜の膜厚を解析した。その結果、測定と一致するシミュレーション結果が得られた。

さらに、実験の過程でケイ酸質皮膜の膜厚が浸せき時間によらずほぼ一定であることが分かった。ただし、ケイ酸ナトリウム水溶液中のケイ酸イオンの分子量によりその膜厚が若干変化することが確認された。また、ケイ酸質皮膜の膜質の評価として、ケイ酸質皮膜が下地のアルミニウムの酸化を阻止できるかどうかの検討を行った。実験ではシリケート処理した表面と未処理表面の酸化過程の経時変化の違いを調べた。

そして最後に、実際の平版ではケイ酸質皮膜の水の吸着性を向上させる為、シリケート処理後、不感脂化処理がなされるが、不感脂化処理したアルミニウム表面と未処理面の水の吸着量の比較を行った。

本論文では、これらの実験の詳細と解析結果について報告する。

2. 偏光解析法

偏光解析法は試料表面に存在する極薄膜を感度良く測定できる手法として古くから知られてはいるが、薄膜の研究において広く利用されているとは言いがたい。しかし、近年、多層膜素子の研究・開発において、分光偏光解析法が強力な評価・測定手法

^{*1} 東京工芸大学工学部基礎教育研究センター教授

^{*2} 東京工芸大学工学部メディア画像学科准教授

であることが一般的に認識されつつある²⁾。

本研究ではレーザーを光源とする単色の回転検光子型偏光解析装置を使って、アルミニウム酸化膜とケイ酸質皮膜の測定および解析を行った。

偏光解析法は試料表面からの反射光の偏光状態を測定することにより、試料表面における複素振幅反射率比 $\tan \Psi_{\text{exp}}(i\Delta)$ における Ψ と Δ を求める。さらに、得られた Ψ と Δ から表面薄膜の光学定数である屈折率と膜厚が得られる。偏光解析法における測定原理の模式図を図1に示す。

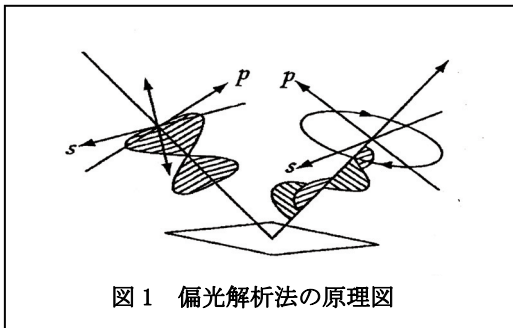


図1 偏光解析法の原理図

方位角 45° の直線偏光は試料面で反射されることにより複素振幅比 $\tan \Psi_{\text{exp}}(i\Delta)$ の楕円偏光となる。従って、反射楕円偏光の測定から Ψ 、 Δ が求まる。

また、図2は測定に使用した He-Ne レーザー（波長 633 nm）を光源とする回転検光子型偏光解析装置である。



図2 回転検光子型偏光解析装置

3. ケイ酸質皮膜の膜厚測定

洗浄されたガラス基板上に、真空度 0.5×10^{-3} Pa で真空蒸着したアルミニウム膜を試料基板とした。

蒸着装置から取り出した試料を直ちに偏光解析装置の試料台にセットし、アルミニウム蒸着膜の酸化による Ψ と Δ の経時変化を調べた。蒸着直後は5

分ごとに測定を行い、30分以降は10分おき、1時間後は20分おきと、その時間間隔を長くして測定し、 Ψ と Δ の値の変化が 0.1 度以下となるまで測定を繰り返した。概ね3時間程度で測定は完了した。

その後、試料をケイ酸ナトリウム水溶液に30秒～90秒ほど浸せきし、シリケート処理を行なった。シリケート処理した試料は軽く水洗いし、乾燥後、再び Ψ と Δ の測定を行った。

そして、シリケート処理前後での Ψ と Δ の変化から光学モデルに基づいてケイ酸質皮膜の膜厚を解析した。実験では Ψ に比べ Δ の値が大きく変化した。

3.1 解析シミュレーション

偏光解析法では、測定値を解析する為には光学モデルが必要である。光学モデルとして、図3に示すような、ガラス基板上的アルミニウム膜、アルミニウム酸化層、ケイ酸質皮膜の三層構造を考えた。

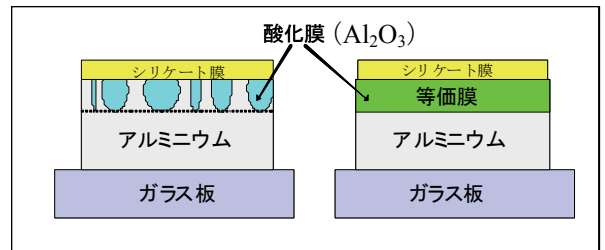


図3 解析の為の光学モデル

しかし、この光学モデルにより測定データを解析する為には、アルミニウムの光学定数（屈折率と膜厚）、それに、アルミ酸化層の膜厚が分かっている必要がある。アルミニウムの屈折率は文献によりまちまちであったが、我々の実験結果を説明できるのは Hass の値 ($\bar{N}=1.21-6.93i$) だけであった³⁾。また、アルミニウム膜表面の酸化層として Al_2O_3 ($N=1.75$) とアルミニウムの混合膜を仮定し、その屈折率を有効媒質近似理論⁴⁾で求めた。

図4～図7に測定結果とその解析のシミュレーションを示す。図で黒丸●はガラス基板に蒸着した20nmから60nmまで1nm毎のアルミニウム膜の膜厚に対する Ψ と Δ の計算値を示している。また、図中の白丸○や▲は蒸着装置から取り出してからのアルミニウム膜の測定結果である。空気中における酸化による変化が無視できるまでおよそ3時間にわたって測定を行った。そして、その時点でシリケート処理を行い、再び測定した。水色の丸はシリケート処理前後における測定値である。試料のシリケート処

理は温度 20°C、10%のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス 2号を希釈）に 90 秒ほど浸せきして行った。

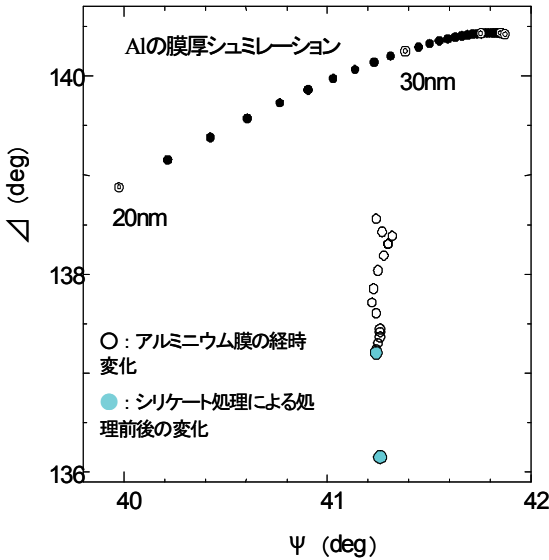


図4 測定データと Al 膜厚シミュレーション

最初の測定点がアルミニウム膜の曲線から外れていることから、試料は既に、ある程度酸化されていると判断される。しかし、図5に示すように、経時変化の測定グラフ▲を酸化膜厚0に外挿することにより（赤線）、蒸着したアルミニウム膜の初期膜厚 33 nm を求めることができる。

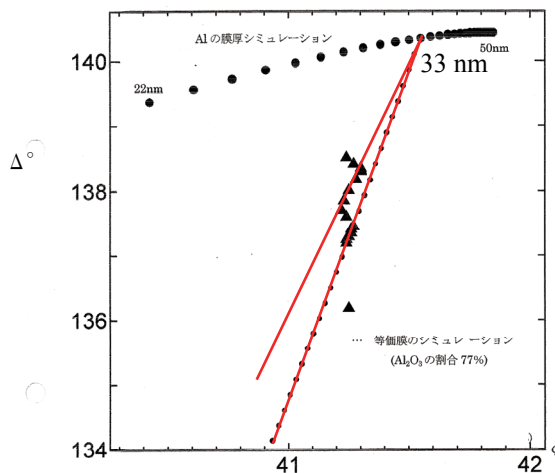


図5 アルミニウム膜の外挿膜厚

また、図6はアルミニウム蒸着膜の表面酸化過程を Bruggeman の有効媒質近似式^{4, 5)}でシミュレーションした計算結果を示しているが、膜厚は酸化層の

厚さで、 Al_2O_3 の充填率を q とした。ここで、 $q=1$ は完全酸化を表す。計算は酸化膜厚が 0 から 2 nm、充填率 q が 0.5 から 1.0 の範囲で行った。測定値が概ねシミュレーションの範囲内にあることが確認できる。そして、図から試料の光学的パラメータを読み取ることができる。

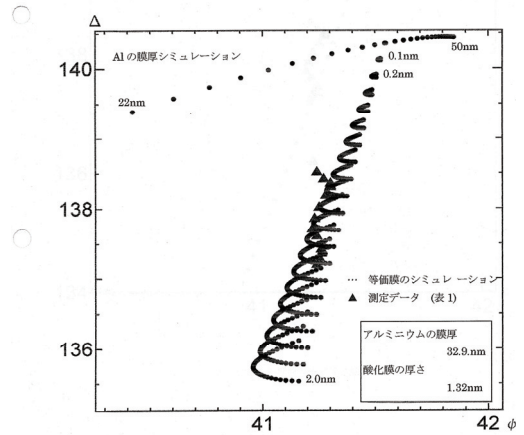


図6 アルミニウム膜の酸化過程及び膜厚の解析

すなわち、アルミニウム蒸着膜の酸化過程を偏光解析法によりモニターすることにより、 Ψ と Δ の経時変化のグラフから光学モデルにおけるシリケート処理前の各パラメータを求めることができる。本実験では、酸化による変化が安定した経時変化の最後の測定点から、シリケート処理前の試料の酸化層の膜厚とその充填率を求めた。そして、これらのパラメータを基にシリケート処理のシミュレーションを行った結果が図7における緑の直線である。

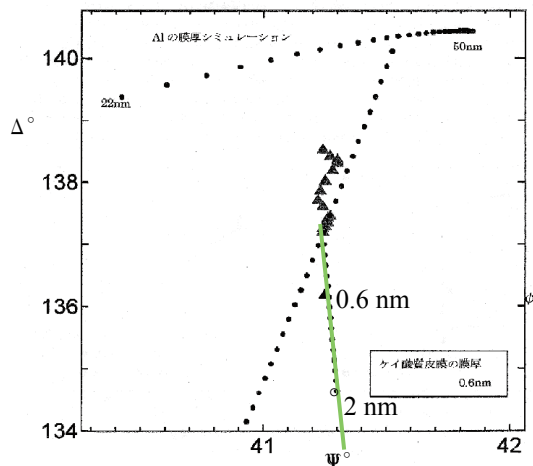


図7 ケイ酸質皮膜の膜厚の決定

シミュレーションではケイ酸質皮膜の膜厚を0から2 nmまで0.1 nm ずつ変えて計算を行った。ケイ酸質皮膜の屈折率は 1.45 ± 0.5 の範囲でシミュレーションを行なったが、屈折率の値によるグラフの変化はあまり認められなかった。

図7から、シリケート処理後の測定点がシリケート処理におけるシミュレーションの直線上にあることがわかる。

以上より、光学モデルおよびその測定パラメータにより、アルミウム蒸着膜およびその酸化過程、さらにそれに続く、シリケート処理によるケイ酸質皮膜の形成を定量的に評価できることがわかった。これらの結果をまとめて図8に示す。

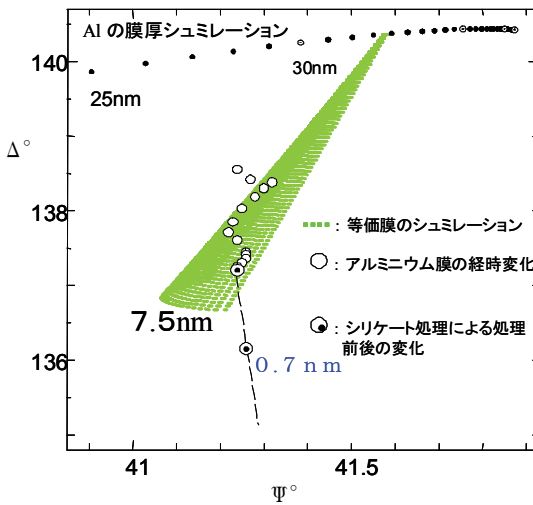


図8 測定値の解析結果

種々の試料の測定と解析の結果、シリケート処理により形成されるケイ酸質皮膜の膜厚はおおよそ1 nm～2 nm程度であることがわかった⁶⁻⁸⁾。

3.2 ケイ酸質皮膜の膜厚の最終膜厚と膜質評価

ケイ酸質皮膜の膜厚の測定をくり返すうちに、その膜厚がシリケート処理における浸せき時間にあまり依存しないことが分かってきた。おおよそ30秒以上の浸せき時間ではケイ酸質皮膜の膜厚はどれもほぼ同じ値であった。この膜厚を最終膜厚と呼ぶことにする。そこで、このことを確かめるために、シリケート処理における浸せき時間を細かく変えながら Δ の変化 $\delta\Delta^\circ$ の測定を行った。

シリケート処理における浸せき時間を1秒間隔で変え形成されるケイ酸質皮膜の膜厚を $\delta\Delta^\circ$ から求めた結果が図9である。図からわかるように、ケ

イ酸質皮膜の膜厚は最初、浸せき時間によって厚くなるが、おおよそ30秒以上ではその膜厚が一定となることが実験的に確認された⁹⁾。

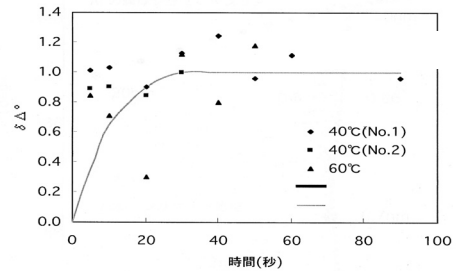


図9 シリケート処理時間と膜厚

そこで次に、最終膜厚を変化させることを試みた。まず、短時間のシリケート処理をくり返し、その膜厚変化を調べた。図10にその結果を示す。

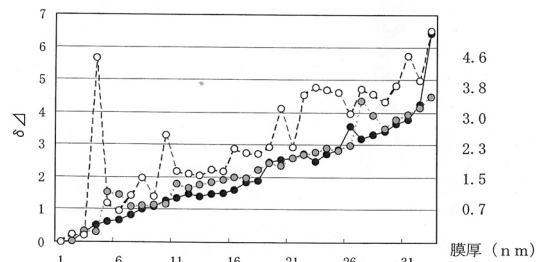


図10 シリケート処理の繰り返しと膜厚

横軸はシリケート処理の回数で縦軸は測定された膜厚である。図からわかるようにシリケート処理をくり返すごとにケイ酸質皮膜の膜厚が単調に増加することが分かった⁹⁾。しかしこの場合、シリケート処理の後、軽く水洗いと乾燥をくり返すので、水による酸化の影響が懸念される。表I

次に、シリケート処理におけるケイ酸イオンの分子量とケイ酸質皮膜の最終膜厚との関係について調べた。

Sodium silicate solution	Molecular ratio	Molecular weight
No. 1	2. 2	ca.160
No. 2	2. 5	ca.260
No. 3	3. 1	ca.320

ケイ酸イオンの分子量が異なる3種類の溶液No.1～No.3(水ガラス1号、2号、3号 希釈液[※])を用意し、それに試料を約30秒浸せきし、シリケ

※ SiO_2 濃度 : 50g/l

ート処理を行った。表 I は各溶液における $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比とケイ酸イオンの分子量を示している。

1号、2号、3号の順にケイ酸イオンの分子量も増大する。また、ケイ酸イオンの分子量の増大にともない、その最終膜厚も厚くなるのが期待できるが、果たして、測定結果の図 11 からわかるように予想どおりの結果が得られた¹⁰⁾。

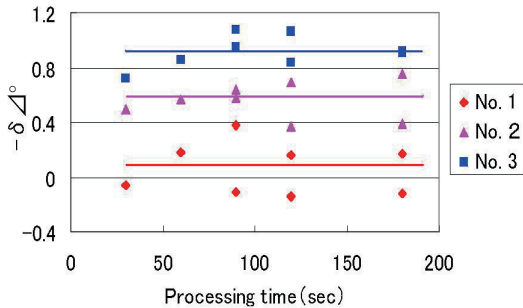


図 11 ケイ酸イオンの分子量と最終膜厚

最後に、アルミニウム膜表面に形成されるケイ酸質皮膜の膜質の評価を試みた。ケイ酸質皮膜が密にアルミニウム表面を覆えば、アルミニウム膜の酸化が抑制されると考えられる。そこで、ケイ酸イオンの分子量が異なる 3 種類の溶液（水ガラス 1 号、2 号、3 号希釈液）でシリケート処理した後の試料の経時変化を偏光解析法により調べた。

測定ではまず、蒸着直後のアルミニウム膜を蒸着装置から取り出し、直ちにケイ酸イオンの分子量が異なる 3 種類の溶液（水ガラス 1 号、2 号、3 号希釈液）に 30 秒ほど浸せきしシリケート処理した。そして、水洗乾燥後、試料台に試料を数時間放置して、 Δ の経時変化 $\delta \Delta^\circ$ を調べた。

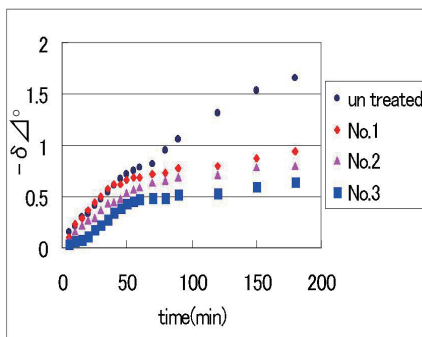


図 12 酸化抑制による膜質の評価

図 12 は測定結果を示しているが、図からわかるように未処理の試料は時間とともに Δ の値が減少し、酸化が進んでいることが分かる。一方、シリケート処理した試料では $\delta \Delta$ の変化が緩やかで、酸化がある程度抑制されていることが伺える。さらに、その抑制の程度は 1 号、2 号、3 号とケイ酸イオンの分子量が増大するにもなって良くなっていることが分かる。特に、ケイ酸イオンの分子量が最大の水ガラス 3 号の場合、表面酸化の抑制の程度からケイ酸質皮膜は面内ではほぼ均一に密な膜質であると予想される¹⁰⁻¹²⁾。

4. ケイ酸質皮膜上への水の吸着

オフセット印刷の平版ではケイ酸質皮膜の水の吸着性を向上させる為、シリケート処理後、さらに不感脂化処理がなされる。そこで、次に、不感脂化処理したアルミニウム表面への水の吸着量を調べる実験をおこなった。また、比較として未処理面でも水の吸着量を調べる実験をおこなった。

ケイ酸質皮膜の屈折率 1.4~1.5 と水の屈折率 1.33 は比較的近い為、従来の偏光解析法ではその測定感度は大きく低下する。そこで、屈折率差に感度が依存しない新たな計測方法を工夫した。

4.1 偏光計測干渉計^{13,14)}

直交する二つの直線偏光が干渉するとき、その位相差により偏光状態が変化する。そこで、合成波の偏光状態を計測することで逆に直交する二つの直線偏光の位相差を求めることができる。

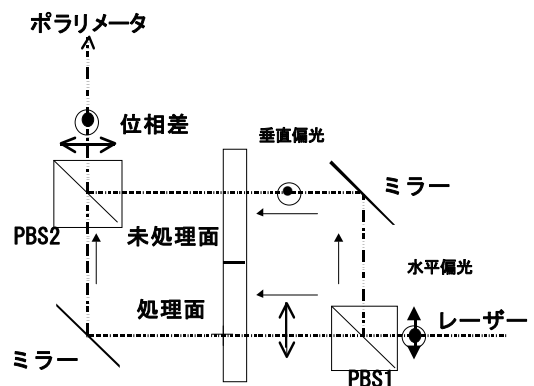


図 13 Mach-Zehnder 型偏光計測干渉計

図 13 にマッハ・ツェンダー (Mach-Zehnder) 干渉計を基本とした偏光計測干渉計の模式図を示す。

レーザー光を PBS1 により水平偏光と垂直偏光に分け、光線がそれぞれ試料の不感脂化処理面と未処理面を透過するようにする。そのために、試料のアルミニウム膜は光が透過できるほど薄く蒸着し、試料はシリケート処理後、アラビアゴムの水溶液に半分だけ浸せきさせる。

図 13 で、試料を透過した光線は再び PBS2 で合成されその干渉光はポラリメータ (T-FDP : 透過型 Four Detector Polarimeter) に入射し、その偏光状態が計測される。そして、その偏光状態から垂直偏光と水平偏光の間の位相差が求まるが、その位相差感度は水の膜厚換算でおよそ 0.5 nm である。

T-FDP は図 14 に示すように、入射した偏光をビームスプリッターで 4 分割し、それらの強度から入射偏光の偏光状態を決定できるもので、機械的可動部がなく偏光素子も必要としない¹⁵⁾。

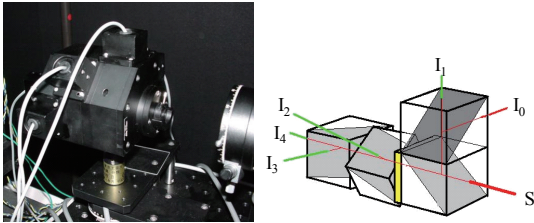


図 14 T-FDP とその模式図

入射光の偏光状態 S は、装置の特性逆行列 A^{-1} と入射強度 I より、以下の式で求まる。

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \end{pmatrix} \quad \text{ここで、特性行列 } A \text{ は装置の}$$

キャリブレーションから決定される 4×4 の正方行列である。

4.2 水の吸着量の測定

図 15 に偏光計測干渉計と共に測定の様子を示す。

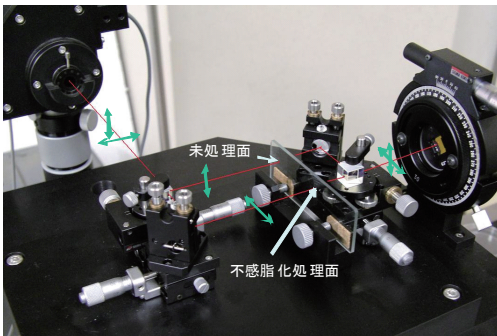


図 15 実験のセットアップ

図 15 において、試料のシート処理面と未処理面にそれぞれ交互にストローで軽く息を吹きかけ水蒸気を吸着させる実験を行った。

試料の半面に膜厚 d [nm] の水の膜が形成されると、行路差として $2\pi(n-1)d/\lambda$ の位相差が生じることになる。ここで、 n は水の屈折率、 λ は光の波長である。位相差が生じると、T-FDP に入射する光の偏光状態が変化するが、ここでは偏光状態の変化から、逆に生じた位相差を求め、膜厚 d を決定することができる。

図 16 に試料のシリケート処理面と未処理面に交互にストローで軽く息を吹きかけた時の位相差 Δ の変化を示す。図にはシリケート処理面と未処理面の結果が重ねて表示してある。

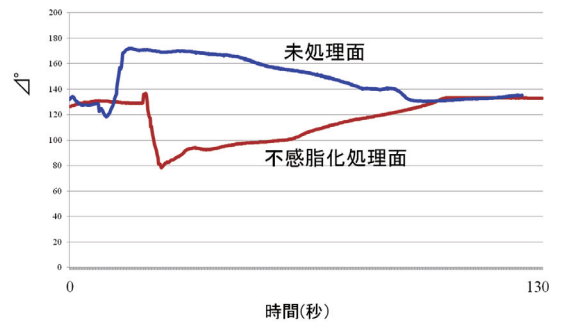


図 16 水の吸着過程の実測例

図 16 において、 Δ の最大変化から水の吸着膜厚を計算すると、処理面でおよそ 320 nm 未処理面でおよそ 260 nm となるが、これは吹きかける息の量に依存する。また、強く息を吹きかけると、表面は白く曇り光の散乱が強くなる。光の散乱のない、均一な水の膜を作るのは大変困難で、表面の清浄さが重要であると思われる。

また、図 16 から分かるように、不感脂化処理面と未処理面における水の吸着の様子は、ほぼ同じような変化であった。これは、試料の不感脂化処理後、測定までにしばらく時間がかかるので、その間に空气中に浮遊する有機物などで表面が共に汚染されたためと思われる¹⁶⁾。

5. まとめ

以上述べたように、本研究ではまず、蒸着後のアルミニウム試料の表面酸化の過程を偏光解析法で測定し、その酸化過程を Bruggeman の有効媒質近似

式で解析した。また、同時にシリケート処理前の試料の光学モデルを解析シミュレーションと測定結果の比較から検証し、その光学モデルをもとにケイ酸質皮膜の形成による偏光解析パラメータの変化を計算した。このとき、偏光解析パラメータ Δ の減少がケイ酸質皮膜の膜厚にほぼ比例することがわかった。そして、測定値と計算値との対応からケイ酸質皮膜の膜厚を決定した。

また、ケイ酸質皮膜の膜厚測定にシリケート処理時における水による酸化の影響を調べるため、試料を水に浸せきした場合とケイ酸ナトリウム水溶液に浸せきした場合との比較を行なった。浸せき時間はともに90秒である。

図17から分かるようにシリケート処理による変化に比べ、水ではほとんど変化がないことが分かる。このことから、ケイ酸質皮膜の膜厚測定にシリケート処理時における酸化の影響は無視できることがわかった⁶⁾。

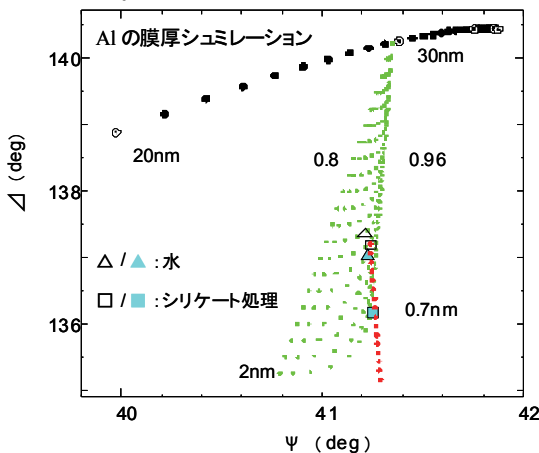


図17 シリケート処理と水への浸せきとの比較 (浸せき前/後)

さらに、アルミニウム膜の光学定数として Hass の値 ($\tilde{N}=1.21-6.93i$) を用いてきたが、実験の後半ではアルミニウム蒸着膜の屈折率を分光偏光解析装置 (J. A. Woollam 社) により実測した。その結果アルミニウム膜の光学定数として $\tilde{N}=1.59-6.63i$ の値が得られた。そこで、この値を用いてデータの再解析を行なった結果を図18に示す。

図18には比較の為、実測値と文献値 (Hass) が一緒に示してある。解析シミュレーションのグラフからケイ酸質皮膜の膜厚はそれぞれ、4.3 nm と 3.3

nm となったが、これらの値は、以前の値 (1 nm~2 nm 程度) と比べてあまり大差ない値といえる。

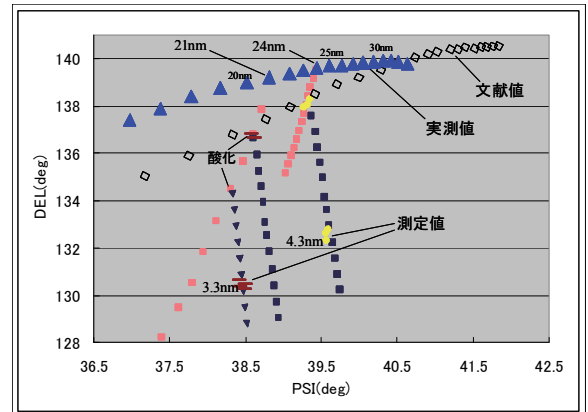


図18 光学定数の実測値による膜厚の再解析

また、蒸着直後の測定値がシミュレーションの曲線から外れるのは有効媒質近似理論の適用範囲の違いによるものと思われる。Bruggeman の有効媒質近似式は充填率 q が 0.5 以上で有効であることが知られている。しかし、蒸着直後はまだアルミニウム膜の酸化はあまり進んでおらず q は 0.5 以下である。従って、蒸着直後の解析式としては充填率 q が小さいところで有効な Maxwell-Garnett の近似式が妥当なのかもしれない。ともあれ、解析シミュレーションに必要な測定値は酸化が十分進んだ時点での値なので、現時点での解析式としては Bruggeman の有効媒質近似式で十分である。

最後に、不感脂化処理面と未処理面における水の吸着の違いをみる為、新たな計測装置を工夫した。

本実験の為に開発した偏光計測干渉計はケイ酸質皮膜の上に吸着する水の層を 0.5 nm の感度で計測することができる。

測定結果としては明確な違いは得られなかったが、その測定感度から、清浄な雰囲気の中かで実験を行えば不感脂化処理面と未処理面での水の吸着量の違いを比較できそうであることがわかった。

6. おわりに

本研究は1997年度~2010年度までの14年間に渡る卒業研究の成果をまとめたものである。内容の一部は論文や学会等で既に発表したものも含まれるが、これまでの研究を系統的に整理し考察を加えたものである。

研究のこれまでの過程を振り返ると、研究の展開を急ぐあまり、結果の検討が未熟なまま次のテーマに主題を移してきた感もあるが、本研究での実験結果が示す方向性はほぼ間違いないと確信している。

また、今後の展開を期待させる実験テーマとして、ケイ酸質皮膜上にアルミニウム膜を蒸着することで Metal-Insulator-Metal の系を作成し、その電気特性を調べることである。

シリケート処理はアルミニウム板をケイ酸ナトリウム水溶液に浸すことで簡単に行うことができる。シリケート処理されたアルミニウム板の表面には絶縁性のケイ酸質皮膜が形成され、その厚さは数 nm 程である。そこで更に、ケイ酸質皮膜上にアルミニウム膜を蒸着することで Metal-Insulator-Metal のトンネル素子を容易に作成できるのではないかと期待している。

これまでの研究を整理し、考察する過程で、実験の不備な点や不十分な点も多々浮き彫りになってきたが、これらの問題点は今後の研究課題として継続され再検討されることを願っている。

- 10) 瀧本 真 画像工学科 印刷メディア研究室
卒業論文 2001 年度
- 11) 埴淵恭子 画像工学科 印刷メディア研究室
卒業論文 2003 年度
- 12) 吉松展央 画像工学科 印刷メディア研究室
卒業論文 2004 年度。
- 13) 川畑州一, “偏光計測干渉計”,
第 54 回春季応用物理学会予稿集,
青山学院大学 (2007)
- 14) 川畑州一, “偏光計測干渉計の開発とその
応用”, Optics and Photonics Japan 2009
- 15) 川畑州一, “透過型 Four Detectors Polarimeter の
開発とその応用”, 東京工芸大学工学部紀要
27, No.1, 1-7 (2004) **ISSN 0387-6055**
- 16) 栗原弘明 メディア画像学科 印刷メディア研究室
卒業論文 2010 年度

参考文献

- 1) 村川享男, “金属機能表面”,
近代編集社, 152 (1984)
- 2) 藤原裕之, “分光エリプソメトリー”,
丸善株式会社, (2003)
- 3) 工藤恵栄, “基礎物性図表”, 共立出版, (1972)
- 4) 川畑州一, “偏光解析法における膜厚測定
および有効媒質近似理論”,
表面科学 18 巻 第 11 号 19-24 (1997)
- 5) D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) 24,
638 (1935)
- 6) 菅井俊夫 画像工学科 表面処理研究室
卒業論文 1998 年度
- 7) 吉澤仁志 画像工学科 表面処理研究室
卒業論文 1999 年度
- 8) S. Kawabata, T. Sugai and K. Futami,
“Ellipsometric Study of Silicate Treatment
of Aluminum Offset Printing Plates”,
Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5239-5242 (2000)
- 9) 春原淳一 画像工学科 表面処理研究室
卒業論文 2000 年度