

ガラス表面分析技術の展開

Progresses on Analysis Methods for Glass Surface

鈴木俊夫*・関根朋美**・小林大介***・山本雄一****

Toshio Suzuki, Tomomi Sekine, Daisuke Kobayashi and Yuichi Yamamoto

ガラス表面および深さ方向の元素分析は、ガラス表層の特性を理解する上で重要である。ガラスの深さ方向における元素プロファイル分析の進歩は近年著しく、特に表面組成分析に用いられるX線光電子分光法 (XPS)、および飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) においては、新たに開発されたカーボンクラスターイオン銃の適用により深さ方向分析のデータ信頼性が格段に向上した。ここでは、ガラス表面組成分析技術に焦点をあて、その特徴と最近の進歩について紹介する。

Surface and depth profile analyses are powerful to understand the surface properties of glasses. Recently, improvements of depth profile analysis for glasses have advanced remarkably. Especially, novel ion beam sputtering system using carbon cluster has recently combined to X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) apparatus, and largely improved there reliability of data. This paper reviews the special features and the recent progresses on analysis methods for glass surface.

*中央研究所 主席 (toshio-suzuki@agc.com) Senior Researcher of Research Center

**中央研究所 (tomomi-sekine@agc.com) Researcher of Research Center

***中央研究所 主席 (daisuke-kobayashi@agc.com) Senior Researcher of Research Center

****AGCエレクトロニクス株式会社 分析センター長 (yuichi-yamamoto@agc.com) General Manager of Analytical Technology Center, AGC Electronics Co., LTD.

1. はじめに

ガラス表面状態の把握は、薄膜/ガラス界面の密着性や光学特性等様々な物性に影響を及ぼすため重要である。近年の表面分析に関する装置性能や測定技術の進歩は著しい。ガラスの表面組成、形状、および化学結合、結晶状態についても、新しい分析技術の活用によって、新たな知見が得られている。⁽¹⁾

特に、表面組成分析に用いられるX線光電子分光法(XPS)や飛行時間型二次イオン質量分析法(ToF-SIMS)においては、深さ方向分析のためにカーボンクラスターイオンやアルゴンクラスターイオン等新規スパッタイオン銃が開発された。⁽²⁾⁽³⁾ カーボンクラスターイオン銃を用いたXPS深さ方向分析は、従来法であるアルゴンイオンスパッタでは評価困難であったガラス表面の深さ方向解析法に焦点をあて、その応用例および今後の課題を紹介する。

2. カーボンクラスターを用いたXPS深さ方向分析

ガラス最表面の組成分析にはXPSが有効であり、表面組成や化学結合状態に関する情報を得ることができる。また、XPSはイオンスパッタリングと測定を交互に行うことで、最表面から1 μm 以上の深さ方向分析が可能である。しかし、スパッタによりダメージが生じると、本来のガラス組成を反映した深さ方向組成分布の取得が困難である。一方、ガラス最表面から数十 μm 程度の深さ領域の組成を把握するには、電子線マイクロプローブによる断面プロファイル分析が有

効だが、面分解能が μm オーダーと低いため、ガラス表面層1 μm 程度の深さ領域の情報取得は難しい。

Fig.1にソーダライムシリカガラスの断面を、各種スパッタイオン銃によりスパッタしながら測定した結果を示す。従来から用いられているアルゴンイオンを適用すると、アルゴンイオンの表面への打ち込みの影響で、修飾イオン成分(Na, Ca, Mg)がガラス内部に移動することを確認した。一方、近年開発されたC₆₀フラーレンやコロネン等カーボンクラスターイオンビームを適用すると、バルク濃度に対応したプロファイルが得られる。⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ XPSは表面数nmから脱出した光電子を検出する手法のため、スパッタイオンの打ち込みを抑制し試料のダメージを回避できれば、深さ方向分解能の高い組成プロファイルを得ることが可能である。

フロートガラスは、溶融したガラス素地を溶融スズ上に浮かべることで、均一な厚み、板幅に成型される。そのため、スズ接触面(ボトム面)とスズ非接触面(トップ面)の組成および特性が異なる。徐冷時には、ガラス表面の機械的または化学的耐久性を向上させるためボトム面側からSO₂ガス吹き付け処理を行う。また、ガラスにSO₂ガスを吹き付けると、ガラスの透過率および反射率の向上が認められる。⁽⁶⁾

SO₂ガス吹き付けによるフロートガラス表面層のカチオン脱離プロファイルを、C₆₀イオンスパッタにより分析した例をFig.2に示す。脱Na量は、ガラス表面から約100nmの深さにおいてボトム面、トップ面ともにSO₂ガスを吹き付けしたガラス表面層のほうが多い。また、SO₂吹き付け時の脱Na量は、トップ面の方がボトム面より多い。SO₂ガスを吹き付けた際にガラス表面層で起こると考えられる反応を式(1)に示す。⁽⁵⁾⁽⁷⁾

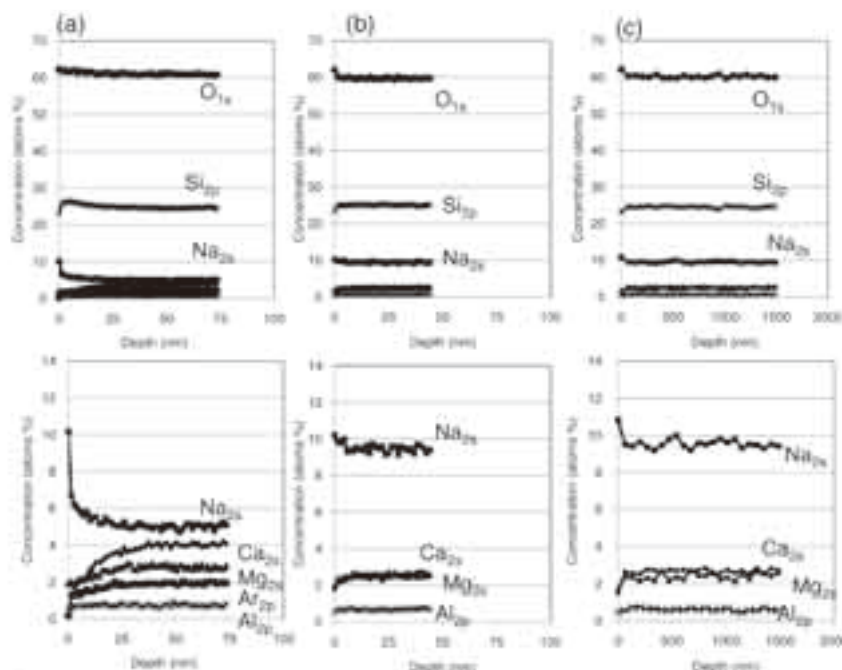


Fig.1 XPS depth profiles of fractured surface of soda-lime-silica glass (24.6Si, 0.6Al, 2.5Mg, 2.7Ca, 9.5Na, 60.1O in mol%) using the ion beam of (a) Ar, (b) C₆₀ and (c) coronene.



トップ面側のSO₂ガスは、ボトム面に吹き付けたガスの回り込みによるもので、その吹き付け量は少ない。しかし、表層の脱Na量はトップ面の方が多い。これは、ボトム面に侵入したスズにより(式1)の反応が抑制されたためと推察する。また、SO₂ガス吹き付けるによる脱Na層形成は、ガラスの透過率および反射率の向上に寄与することが確認された。⁽⁶⁾

カーボンクラスターイオン銃を用いたXPS深さ方向分析は、スパッタレート等測定条件を調整すると、ガラス最表面から4 μm程度の深さ方向プロファイルが測定可能となる。Fig.3に、SO₂ガス吹き付け処理されたフロートガラストップ面におけるNa, Mg, CaのXPS深さ方向プロファイルを示す。各カチオンの欠乏量は、Na > Ca > Mgの順に多いことを確認した。本測定では、Na, Mg, Ca等の修飾イオン濃度がバルク組成に達するまでのプロファイルを取得した。これより、ガラス表層における各修飾イオン成分の欠乏層厚み、および量を精確に定量することができる。⁽⁶⁾

3. 二次イオン質量分析法 (SIMS) によるアルカリ元素の深さ方向分析

SIMSは、一次イオンをサンプル表面に照射し、スパッタリングで放出された二次イオンを検出する手法である。XPSでは検出不可能な水素、およびppmオーダーの元素を測定可能であり、ガラス中や薄膜中の微量成分の深さ方向解析に有効な手法である。照射プローブとしてCs⁺やO₂⁺等の連続一次イオンビーム(イオン照射量: > 10¹⁶ ions/cm²)を用いると、数百nmから数十 μmオーダーの深さ方向の微量元素プロファイルが取得可能であり、これをダイナミックSIMSという。本手法を用いることで、膜とガラスの密着性改善や膜中不純物抑制指針となる重要な知見などを得ることが可能である。しかし、絶縁体であるガラス基板に適用する場合、一次イオンの打ち込みや二次電子の放出に伴うチャージアップによる修飾イオン成分の移動を抑制することは難しく、信頼性の高いデータの取得には測定条件の検討、確立が必須である。⁽⁸⁾

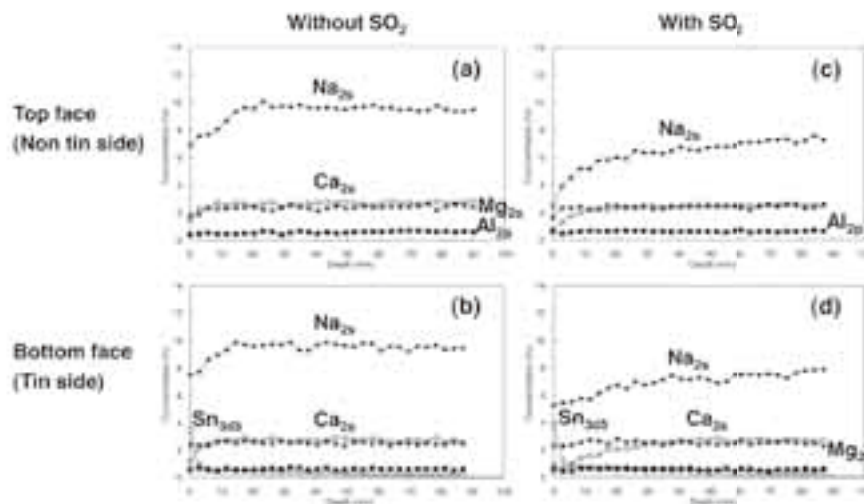


Fig.2 XPS depth profiles using C₆₀ ion beam on (a, c) top and (b, d) bottom face on soda-lime-silica glass (24.6Si, 0.6Al, 2.5Mg, 2.7Ca, 9.5Na, 60.1O in mol%) (a, b) without and (c, d) with SO₂ treatment, respectively. The concentration of Na, Ca, Mg, Al, Sn are monitored with the signals of Na_{2s} (close diamonds), Ca_{2s} (open squares), Mg_{2s} (close triangles), Al_{2p} (close squares) and Sn_{3d5} (open circles). That of C_{1s} is eliminated from the calculation for the detailed comparison on the glass component.

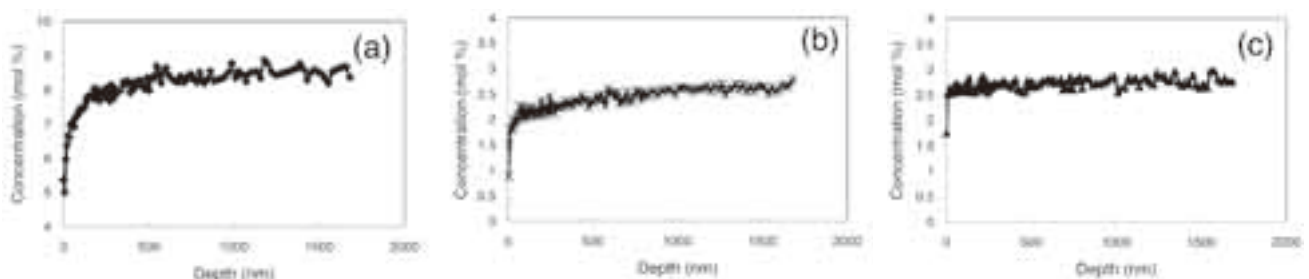


Fig.3 XPS depth profiles of (a) Na_{2s}, (b) Ca_{2s}, (c) Mg_{2p} on top face of soda-lime-silica float glass (24.6Si, 0.6Al, 2.5Mg, 2.7Ca, 9.5Na, 60.1O in mol%) using coronene ion beam. Depth scale is calculated by the sputter rate of the thermal oxide film on the silicon wafer.

一方、ToF-SIMSは、試料表面にパルス状の一次イオン（イオン照射量： $< 10^{12}$ ions/cm²）を照射し、表面から放出される二次イオンが検出器へ到達するまでの飛行時間差により質量分離を行う手法である。ダイナミックSIMSから得られる元素情報と異なり、表面から深さ1 nm程度の化学構造情報を取得可能なため、ガラス上の微量付着異物の解析に有効な手法である。また、XPS同様スパッタイオン銃を用いることで深さ方向分析が可能である。近年、C₆₀イオンスパッタ銃を搭載した装置も開発されており、ガラスの深さ方向分析にも応用されている。

Fig.4にC₆₀イオンビームを用いたToF-SIMSによるシリカガラス中Naの深さ方向分析結果を示す。所定のNa量（ドーズ量： $2E13$ atoms/cm²）を注入したシリカガラスのToF-SIMSプロファイルは、シミュレーションと比較的によく一致することが確認された。⁽⁹⁾ よって、C₆₀イオンスパッタを用いることでToF-SIMS測定中のNaの移動を抑制可能なことが明らかとなった。ToF-SIMSは、面分解能が約100nmと高いため、ガラス表層の三次元像を得ることができる。また、XPSより1ケタ以上検出下限が低く、元素によってはppmオーダーの精確なプロファイル取得も可能で

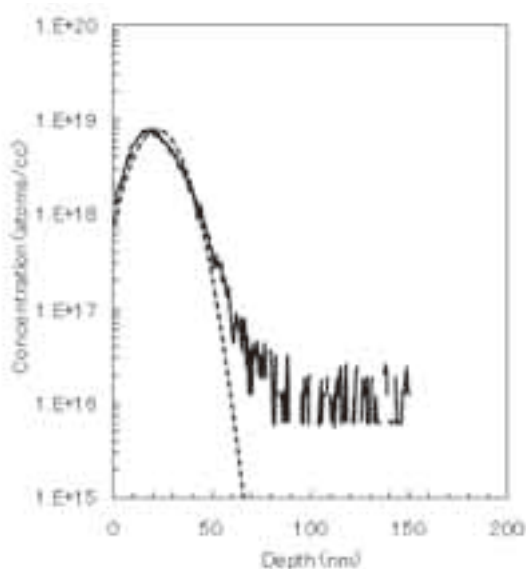


Fig.4 ToF-SIMS depth profile of Na in silica glass using C₆₀ ion beam with primary ion of Bi₃⁺⁺ (solid line) and Lindard-Scharff-Schiott simulation (dotted line).

ある。

4. ガラス表層の水素原子分析

ケイ酸塩ガラス表層のシラノール基の分析は、ガラス硬度、光学特性、反応性等様々な表面物性に寄与するため重要である。しかし、分析手法は限定的であり、信頼性の高いデータの取得は難しい。ガラス中のシラノール基の濃度を測定する手法として、赤外分光法（IR）が有効であるが、面分解能が低くガラス断面のプロファイルを測定しても表層数百nmオーダー

のシラノール基の分布解析は困難である。ガラス表層のシラノール基の分析手法としては、水素原子プロファイルを取得することが一般的である。しかし、水素原子はXPSやオージェ電子分光法など電子遷移を利用する手法では検出できない。水素原子の表面分析手法としては、先に紹介したダイナミックSIMSや核反応分析法（NRA）⁽¹⁰⁾などが挙げられる。

ダイナミックSIMSは、ガラス中ppmオーダーの水素原子を検出可能であり、同一組成のガラス間で表層の水素原子濃度の比較ができる。SO₂ガスを吹き付けしたフロートガラス表層の水素原子プロファイルを図5に示す。⁽⁵⁾ 表層の水素原子量は、ボトム面、トップ面ともにSO₂ガスを吹き付けしたガラスのほうが多い。また、SO₂吹き付け時の水素原子量は、トップ面の方がボトム面より多い。Fig.2のXPS深さ方向分析結果とあわせて考えると、ガラス表層の脱Na量が多いほど、表層の水素原子量は多いことがわかる。これより、水素原子プロファイル分析からもSO₂ガスをガラス表層に吹き付けた際起こるNa⁺とH⁺のイオン交換反応（式1）を確認した。しかし、SIMS分析は、マトリックス効果により、ガラス組成が異なる試料間の二次イオンカウントを濃度比較できない。また、同一ガラス組成について定量的な議論をする際も測定条件の最適化、データ信頼性の検証に細心の注意を要する。

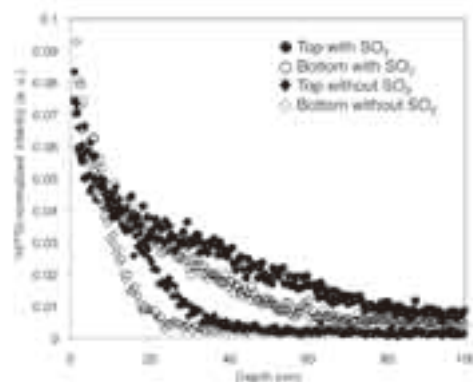


Fig.5 SIMS depth profiles of normalized ¹H/³⁰Si intensity in float glass. Top and bottom faces are marked with close and open diamonds without SO₂ treatment, and close and open circles with SO₂ treatment, respectively.

NRAは、加速した¹⁵Nイオンを試料に入射し、表面に存在する¹Hとの共鳴核反応により放出されたγ線を検出する手法である。（式2）入射する¹⁵Nイオンの加速エネルギーを増加させると、共鳴核反応する深さが変わるため、SIMS同様水素原子の深さ方向分析が可能である。⁽¹⁰⁾



また、NRAは、水素原子の絶対定量が可能のため、組成の異なるガラス間のシラノール量を比較可能であ

る。NRAにより得られたソーダライムシリカガラス中水素原子のプロファイルをFig.6に示す。表面から深さ100nmの範囲にて水素原子、すなわちシラノール基の高濃度層が検出される。(Fig.6 (a))一方、表層100nmより深い領域では、水素原子の濃度は一定である。(Fig.6 (b))Harderらは、水素原子のプロファイルからソーダライムシリカガラスのシラノール基の定量を行い、さらに、IRスペクトル中シラノール基のバンドについて、水分濃度に換算された赤外実用吸光係数を算出した。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ 実用吸光係数を算出すれば、ランバート・ベールの法則より容易にガラス中のシラノール基濃度が算出可能である。(式3)

$$C_{H_2O} = A / (\epsilon \text{ pract} \cdot d) \quad (3)$$

C_{H_2O} ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$): 水分濃度, A: 吸光度 (高さ), d (cm): 板厚

$\epsilon \text{ pract}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 水分の実用吸光係数

NRAは、ガラス表層の水素原子濃度を算出できる数少ない手法であるが、加速器施設を使用することから、測定条件最適化やデータ信頼性等の知見は、他の分析手法と比較して乏しい。NRAも正確かつ精密な定量値を得るには、測定条件の最適化が必須である。今後、さらなるデータ蓄積、信頼性検証が望まれる。

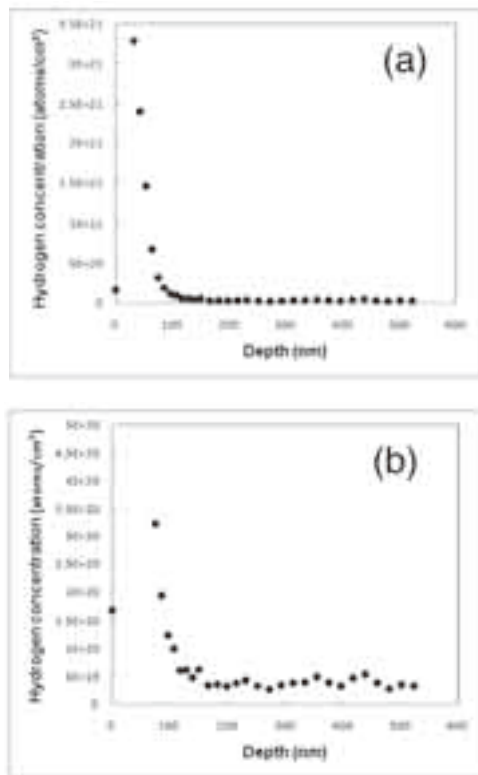


Fig.6 NRA depth profile of hydrogen concentration in soda-lime-silica glass (25.5Si, 3.5Ca, 11.0Na, 60.0O in mol%). The vertical scale in 6 (a) is expanded in 6 (b).

5. まとめ

ガラス表層における深さ方向分析の進歩および応用例について紹介した。カーボンクラスターイオンビームを用いることで、XPS, ToF-SIMSにより深さ方向の正確なガラス組成把握が可能である。また、水素原子プロファイル分析法とその応用例および課題について述べた。ガラス中のシラノール基の挙動を精密に解析できれば、さらに表面物性の理解につながると思われる。

ガラス表面の反応とそれに伴う表層の元素分布は、ガラス組成や表面処理方法により異なることが予想される。ガラス表層で起こる様々な現象を理解するためには、ガラス表層の信頼性の高い深さ方向プロファイルの取得はもちろんのこと、分析対象であるガラス構造を理解し、得られたデータを深く考察することが重要と考える。

—参考文献—

- (1) Chihiro Sakai, *NEW GLASS*, 27, 20 (2012).
- (2) Y. Yamamoto, S. Higashi, K. Yamamoto, *Surf. Interface Anal.*, 40, 1631 (2008).
- (3) T. Miyayama, N. Sanada, S. R. Bryan, J. S. Hammond and M. Suzuki, *Surf. Interface Anal.*, 42, 1453 (2010).
- (4) Y. Yamamoto, K. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids.*, 356, 14 (2010).
- (5) Y. Yamamoto, K. Yamamoto, *Optical Materials*, 33, 1927 (2011).
- (6) T. Suzuki, *NEW GLASS*, in press.
- (7) L. L. Hench, D. E. Clark, *J. Non-Cryst. Solids.*, 28, 83 (1978).
- (8) Y. Yamamoto, N. Shinodaira, *Appl. Surf. Sci.*, 225, 860 (2008).
- (9) D. Kobayashi, Y. Yamamoto, T. Isemura, *Surf. Interface Anal.*, 45, 113 (2013).
- (10) M. Schreiner, M. Grasserbauer and P. March, *Fresenius Z Anal Chem.*, 331, 428 (1988).
- (11) U. Harder, H. Geißler, M. Gaber, M. Hähnert, O. Dersch, F. Rauch, *Glastech Ber. Glass Sci. Technol.*, 71, 12 (1998).
- (12) U. Harder, H. Geißler, *Fresenius J Anal Chem.*, 361, 585 (1998).
- (13) F. Geotti-Bianchini, L. D. Riu, *Glastech Ber. Glass Sci. Technol.*, 68, 228 (1995).
- (14) F. Geotti-Bianchini, H. Geißler, F. Krämer, I. H. Smith, *Glastech Ber. Glass Sci. Technol.*, 72, 103 (1999).