

XPSによるガラス表面汚れ成分の分析

稲野 浩行, 青木 央*

XPS Analysis of Soiled Glass Surface

Hiroyuki INANO, Hiroshi AOKI*

キーワード：XPS, ガラス表面, 化学状態分析, ケミカルシフト

1. はじめに

近年、製造技術の高度化に伴い、従来は問題にならなかった材料表面の極微量汚れが問題になるケースが増えてきた。その場合表面分析技術により汚れを評価し、汚れが発生した工程を特定し対策を施すことが必要である。

ガラスの場合、表面コーティングを施す場合に基板ガラスの表面状態が問題になる。また、製造工程や使用中の気体、液体との接触による表面吸着、化学反応、イオン交換などによって引き起こされる汚れや劣化などが問題となっている。

固体の一般的な分析手法である蛍光X線分析法やX線回折法では、検出深さが最表面より数 μm (10^{-6}m)程度のため、表面汚れや表面劣化のみならず下地である基板も分析し、極表面のみを正確に評価することは困難である。一般的に極表面分析には、検出深さが0.5~数nm (10^{-9}m)であるオージェ電子分光分析法 (AES), X線光電子分光分析法¹⁾ (XPS), 二次イオン質量分析法 (SIMS) などを用いる。当場ではAESとXPSを所有しているが、絶縁物であるガラスを測定する場合、電子線を照射して測定するAESでは帯電などで測定が難しいため、励起源として軟X線を使うXPSを用いている。またXPSでは、成分分析だけでなく、化学結合状態も分析できるため表面変質をより詳しく評価することができるという利点がある。これは、価数、配位数、隣接原子の種類、結合の種類や強さなど原子の化学状態によって内殻電子の結合エネルギーが変化し、ケミカルシフトとして観測される^{2,3)}ためである。

ガラスのXPSはBrucknerらによって先駆的な研究が行わ

れ、近年では岡山大のグループによりガラス構造とケミカルシフトについてより詳細な報告^{4,5)}がなされている。

一方、ガラスの表面分析という点では、ガラス表面の汚れ、空気中の水蒸気や二酸化炭素との接触によって起こるヤケ現象⁶⁾解明、そして表面設計のための評価などにXPSは効果的に利用されてきた。

本報告では、未処理のガラス表面と、汚れたガラス表面をXPSで比較することにより、どのような評価が可能なのかを紹介する。具体的には、ガラスそのもの、およびガラスに意図的に汚れをつけたもの (人工汚染試験) と、新品および実際に人が着用し海で使用した水中ゴーグル (自然汚染試験) でどのような汚れ、劣化が起こったのかをXPSで評価した。結果、XPSが分析対象のガラス (絶縁物の下地) の成分からのシグナルを抑え、表面にある汚染物質からのシグナルを取得する有効な分析となること改めて示し、汚染物質の解析に結びついたゴーグルの事例を報告する。

2. 実験

2.1 測定試料

試料は、スライドガラスおよびスライドガラスに意図的に汚れをつけたものと、水中ゴーグルの新品および海で実際に使用したものをを用いた。

2.1.1 人工汚染試験

- ガラスそのまま—松浪マイクロスライドガラス
厚み1.2—1.5mm 76×26mm
- 指紋付 き—指で触れたもの
- 洗剤付 き—台所用洗剤を溶かした水に浸けて乾かしたもの

スライドガラスは、溶融金属スズの上に溶けたガラスを流

* 函館地域産業振興財団

事業名：技術指導

課題名：ガラスの表面分析

し、ゆっくり冷却するフロート法で製造された板ガラスをさらに切断加工したものである。そのためスズと接した面（ボトム、スズ面）と、接していない面（トップ、非スズ面）がある。スライドガラスを用いた試験では、スズ面を測定した。スズ面の蛍光X線オーダー分析値を表1に示す。

表1 スライドガラスの蛍光X線オーダー分析値 (Na以降、酸化物換算値)

酸化物	mass%
Na ₂ O	10.6
MgO	4.0
Al ₂ O ₃	1.4
SiO ₂	74.5
K ₂ O	0.7
CaO	8.5
SnO ₂	0.007

2.1.2 自然汚染試験

水中ゴーグルには、フロート法で製造されたガラスを物理強化したガラスが使われている。水中ゴーグルガラスについて以下3試料の測定を行った。

- ・破断面—ゴーグルガラスの破断面
- ・新品の内側—新品ゴーグルガラスの内側
- ・汚れているものの内側—実際に海で使用されたゴーグルの内側

2.2 測定条件

表面分析および状態分析はX線光電子分光分析装置（島津/Kratos社製AXIS-His）を用いた。X線源は単色化Al K α 線で、印可電圧14kV、電流10mAの条件で行った。

分析室の圧力は 2×10^{-9} torrで、Arイオンによるエッチングを行う時は 8×10^{-8} torrで行った。エッチングはArイオンによりビーム電圧は4kV、電流は20mAで行った。測定時には帯電中和銃により帯電を抑えた。

ガラス試料は導電性両面テープでステンレス製の試料ホルダーに接着し導入した。試料の帯電補正は試料表面に堆積した真空ポンプの油に由来する汚染飽和炭化水素のC(1s)束縛エネルギーを284.6eVとして行った。1,100~0 eVのワイドスペクトルの測定では、パスエネルギー160eV、ステップ幅1 eV、それぞれの元素の内殻スペクトルの測定ではパスエネルギー40eV、ステップ幅0.1eVとした。得られたスペクトル波形のデータ処理は、スムージングをQuadratic Savitzky-Golay法により15点で行い、カーブフィッティングはGussian 70%-Lorenzian30%で行った。

3. 結果と考察

3.1 人工汚染試験

3.1.1 ワイドスペクトル

各試料について、1,100—0 eVの範囲のワイドスペクトルを測定し表面に存在する元素の定性分析を行い、図1に示した。

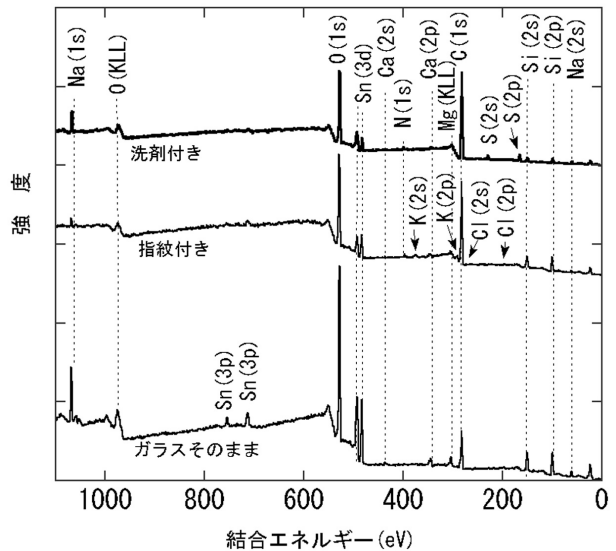


図1 人工汚染試料のワイドスペクトル

横軸は内殻電子の結合エネルギーで、右に行くほど小さくなっていく。縦軸は強度である。図中に光電子の発生した元素とその軌道を示した。例えばNaの1s軌道から発生した光電子をNa(1s)と表記した。O(KLL)とMg(KLL)は、光電子ではなく、X線励起オーজে電子である。

ガラスそのままの試料では、蛍光X線分析で検出された元素のうち、Na、O、Ca、Mg、Siが明確に検出された。AlとKは濃度が小さいため、明確には検出されなかった。そして蛍光X線分析ではほとんど検出されなかったSnが強く検出された。これは、フロート法によるガラス製造過程でガラスに侵入したSnが表面近傍のみに偏析しているためである。284.6eVのC(1s)はガラス成分ではなく、汚染炭化水素である。

指紋を付けた試料では、ガラスそのままの試料で検出されたガラス成分の信号が全体的に弱くなり、C(1s)の信号が強くなった。これはガラス表面が手の汗や皮脂に覆われたため、ガラス表面からの信号が弱くなり、有機物に由来するCが増加したためである。そして新たにN、K、Clが検出された。これらは手の汗や皮脂に由来するものと思われる。

洗剤を付けた試料では、ガラスの主成分であるSiの強度がさらに小さくなった。しかし、Naの強度はむしろ増加し、Cも増加した。そして、ガラスそのままの試料に加え、Nと

Sが検出された。この洗剤の成分は表示によると、界面活性剤(41%)、安定化剤、粘度調整剤、酵素であり、そのうち界面活性剤はアルキル基をR-で表し、

- アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム



- アルキルアミンオキシド



- ポリオキシエチレンアルキルエーテル



である。

洗剤によってガラス表面が覆われ、ガラス成分からの信号強度が小さくなり、洗剤成分であるS、Nなどが検出されたと考えられる。また、ガラスそのままの試料でのSiとNaの強度比を考えると、洗剤付きの試料ではNaが強く検出されていることから、このNa信号はガラス成分だけではなく、洗剤中のNaが加わっていると判断された。

3.1.2 各内殻スペクトル

さらに各元素の化学結合状態を詳細に調べるために、各元素の内殻スペクトルを測定した。その結果を図2～4に示す。

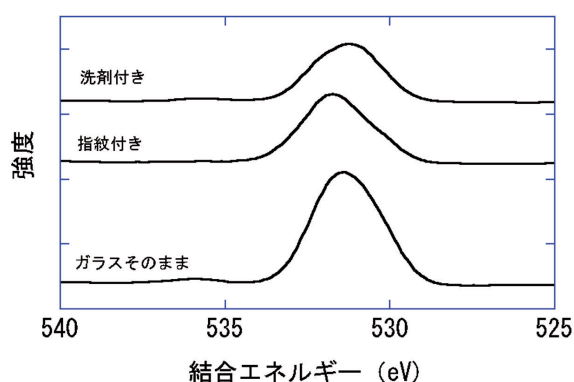


図2 人工汚染試料のO(1s)光電子スペクトル

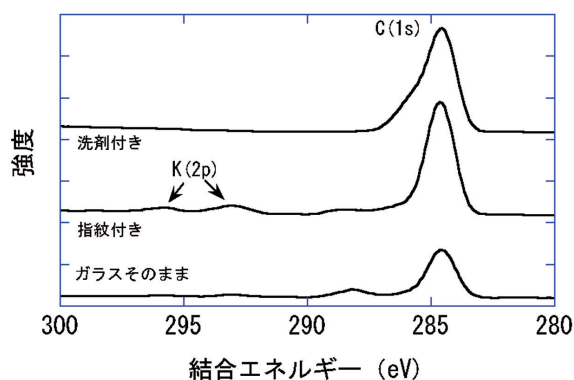


図3 人工汚染試料のC(1s)光電子スペクトル

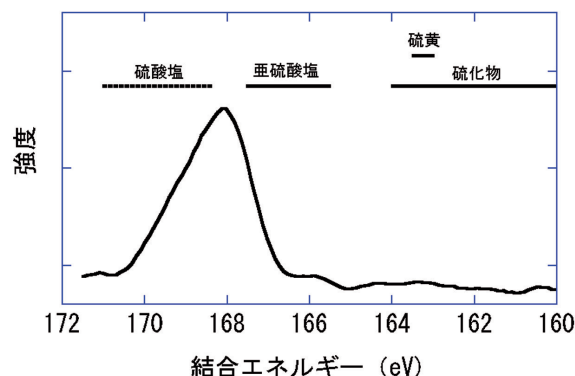


図4 人工汚染試料のS(2p)光電子スペクトルとS含有化合物のピーク位置範囲

図2のO(1s)を見ると、ガラスそのままではケイ酸塩ガラスに一般的にみられる非対称のスペクトル形状である。詳しい検討は後述する。指紋付き、洗剤付きでは、強度が小さくなると共に、ピークの形状が変化している。これは下地ガラスのスペクトルと汚れ成分に含まれるOからのスペクトルの合成である。洗剤付きのものは、C-O、S-O、S=O結合などを含むことからガラスそのものと形状が大きく異なっている。

図3のC(1s)では、ガラスそのままで観測されたものは、汚染炭化水素そのままであるが、指紋付きのものでは、汗、皮脂などの有機物のCが加わり強度が増加している。洗剤付きのものはC-H結合だけではなく、C-O、C-N結合などを含むことから高エネルギー側にすそが広がったスペクトル形状となっている。

洗剤付きの試料で検出されたS(図4)は、ピーク位置が168eVにあることから、データベース²⁾との比較により、元素状のSや硫化物ではないことが確認された。硫酸塩のピーク位置に近く、洗剤に含まれる成分と一致する。

以上のようにガラスそのまま、および指紋、洗剤をつけたものは、XPSで評価し、汚れの原因とXPSスペクトルを関係づけることができた。

3.2 自然汚染試験-使用した水中ゴーグルの分析例

3.2.1 ワイドスペクトル

自然汚染試料のXPSワイドスペクトルの測定結果を図5に示す。

破断面からは、ガラス構成成分であるSi、O、Na、Ca、Mgが検出された。破断面は、製造時にSnと接してはいない部分なのでSnは検出されなかった。新品の表面は、それらに加えSnが検出された。これによりゴーグルの内側は板ガラスのスズ面であることがわかった。汚れているものは新品に比べ、Cが増加し、Na、Ca、Mg、Snが減少し、新たに200eV付近にClが、そして400eV付近にNが検出された。水中で使用していたため、+イオンであるNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、

Sn²⁺ が、水中の H⁺ イオンとイオン交換し、ガラス表面から消失したためそれらの元素が検出されなくなった。Clは海水中あるいは汗の Cl⁻ イオン由来と考えられる。Cl(2p) のピーク位置は198eVであり、データベース²⁾との比較により、酸塩化物などではなく、塩化物であることがわかった。

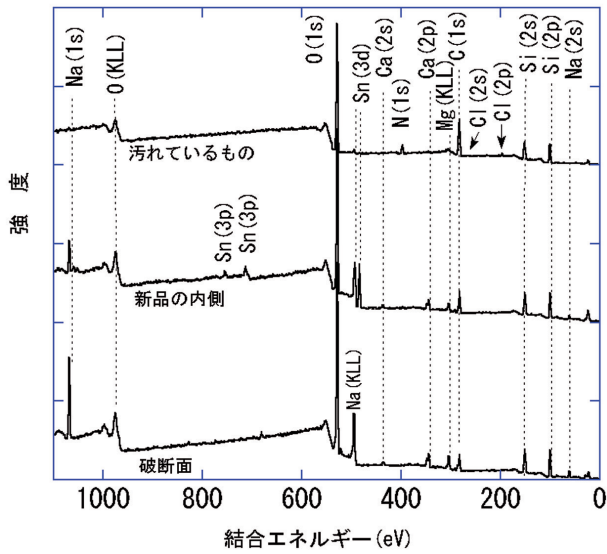


図5 自然汚染試料のワイドスペクトル

3.2.2 各内殻スペクトル

測定した各原子の内殻スペクトルのうち、O(1s) について図6に示す。新品の内側はスペクトル形状が非対称であり、形状とピーク位置は前述のガラスそのままのものと一致する。ガラス中のOは、Siと結合し編目を形成している共有結合性の強い架橋酸素 (Bridging Oxygen, BOと略) と、マイナスの電荷を持ち Na⁺ や Ca²⁺ などとイオン結合している非架橋酸素 (Non Bridging Oxygen, NBOと略) の2種類がある。新品の内側のO(1s) スペクトルは図7に示すようにBO成分とNBO成分によりカーブフィッティングすることができる。汚れているものは対称な形状である。ガラスは水や水蒸気との接触で表面に存在する Na⁺ と H⁺ のイオン交換が起こるため、ワイドスペクトルではNaの強度が減少するとともに、NBOの化学状態が変化しO(1s) スペクトルの形状が変化したと考えられる。

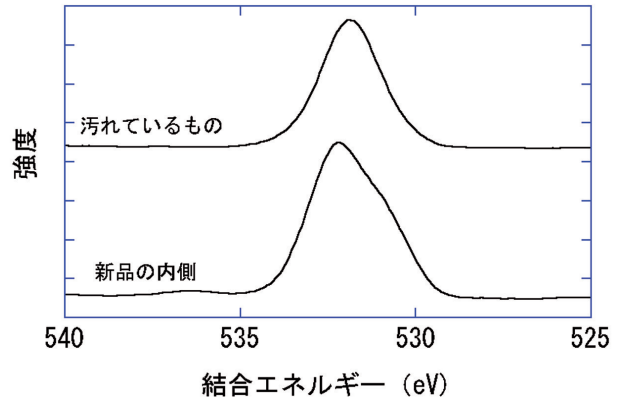


図6 自然汚染試料のO(1s)光電子スペクトル

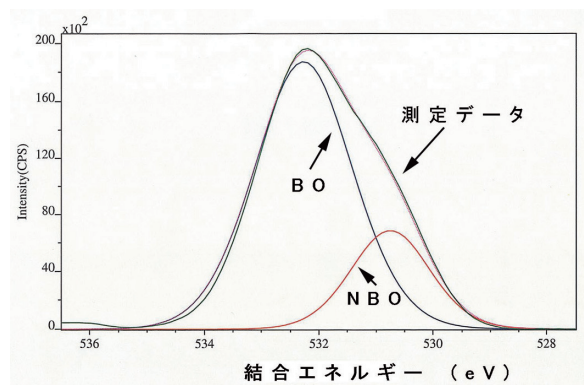


図7 自然汚染試料、新品の内側のO(1s)光電子スペクトルのピーク分離

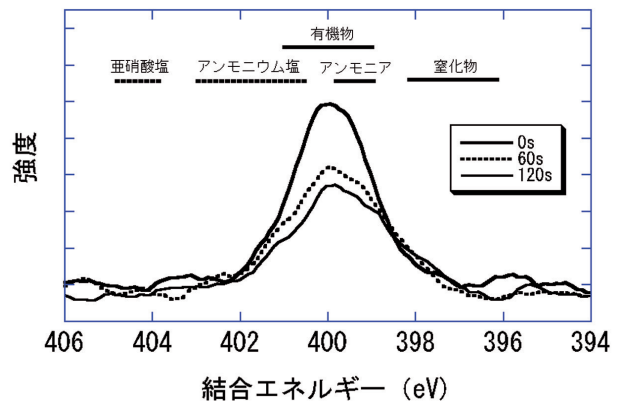


図8 自然汚染試料のN(1s)光電子スペクトルのエッチングによる変化とN含有化合物のピーク位置範囲

汚れているものについてはArイオンによるエッチングを行った。エッチングすると最表面に付着している汚染炭化水素が消失し、次に汚れ成分が減少するため、相対的に下地のガラス成分からの信号は大きくなる。エッチングによるN(1s) スペクトルの変化を図8に示した。エッチングするとN(1s) のピーク位置は変わらずに、強度が減少した。すなわちNはガラス成分ではなく表面のみに付着しているものであること

がわかる。またNはピーク位置から窒化物、亜硝酸塩、硝酸塩（欄外、407～408eV）ではなく、有機成分やアンモニアであると思われる。

以上から、水中ゴーグルの新品と海で実際に使用し汚れたものを比較すると、汚れたものは海水や汗の水分との接触で表面からNaなどが消失し、海水や汗由来の汚れが付着しているということがわかった。

4. まとめ

ガラスの表面をXPSにより分析し、表面の汚れや劣化状態について評価を行い、以下の知見を得た。

- XPSにより検出できる光電子は最表面より数nm程度のものに限られるため、表面の汚れや劣化状態について高感度に分析を行うことができる。
- ワイドスペクトル分析では、検出される元素の種類や強度比を清浄なガラス表面と比較することで、汚れや表面劣化について推定することができる。
- 各元素の内殻スペクトル（ナローズペクトル）を測定することで各元素の化学結合状態を評価することができる。
- 酸素の内殻スペクトルについては、ガラス成分の架橋酸素、非架橋酸素の区別がつくため、汚れや劣化についての情報が得られる。
- エッチングを併用することにより、汚れ成分か下地かを区別することができる。

これにより、ガラス表面についた指紋や洗剤などの微量汚れ、および海水中で使用したゴーグルの汚れや表面劣化を評価することができた。

ここで紹介したようにガラス表面をXPSにより分析することで、有益な情報が得られる。これを活用することにより、汚れの原因究明、汚れや劣化の対策、表面設計などに役立てることができる。

引用文献

- 1) 日本表面科学会編：表面分析技術選書 X線光電子分光法, 丸善, 232PP., (1998)
- 2) Moulder J. F. et al.: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy 2nd ed., Perkin-Elmer Corporation, (1992)
- 3) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database : <http://srdata.nist.gov/xps/>
- 4) 松本修治他：アルカリケイ酸塩ガラスのX線光電子スペクトル, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.106 No.4, pp.415-421, (1998)
- 5) Nanba T. et al.: Consideration on the Correlation between Basicity of Oxide Glasses and O 1s Chemical

Shift in XPS, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.113 No.1, pp.44-50, (2005)

- 6) 日本板硝子テクノリサーチ：ガラスのやけ：http://www.nsg-ntr.com/column/g_univ/univ07.html