

カーボンプラスタライオンビームを用いた ガラスの深さ方向分析

旭硝子（株）中央研究所

鈴木 俊夫

Depth profile with Carbon Cluster Ion Beam applied to glass surface layer

Toshio Suzuki

Research Center, Asahi Glass, Co., Ltd.

1. はじめに

ガラス表面の状態把握は、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。新しい分析技術の活用によって、ガラスの表面組成、形状、および化学結合、結晶状態について新たな知見が得られている¹⁾。

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プラスタライオンやアルゴンプラスタライオン等新規スパッタイオン銃が開発された。これら新規スパッタイオン銃を用いた 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各種有

機、無機薄膜の精密解析を可能とした^{2), 3)}。ここでは、カーボンプラスタライオンビームを用いた XPS、および ToF-SIMS によるガラス表層の深さ方向分析例について紹介する。

2. カーボンプラスタライオンを用いた ガラス表層の 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、深さ方向分析が可能である。しかし、スパッタダメージが生じると、本来の組成を反映したプロファイルの取得が困難である。図 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ビームを適用すると、アルゴンイオンの表面への打ち込みにより修飾イオン成分がガラス内部に移動することが確認した。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プラスタライ

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地
TEL 045-374-7282
FAX 045-374-8892
E-mail: toshio-suzuki@agc.com

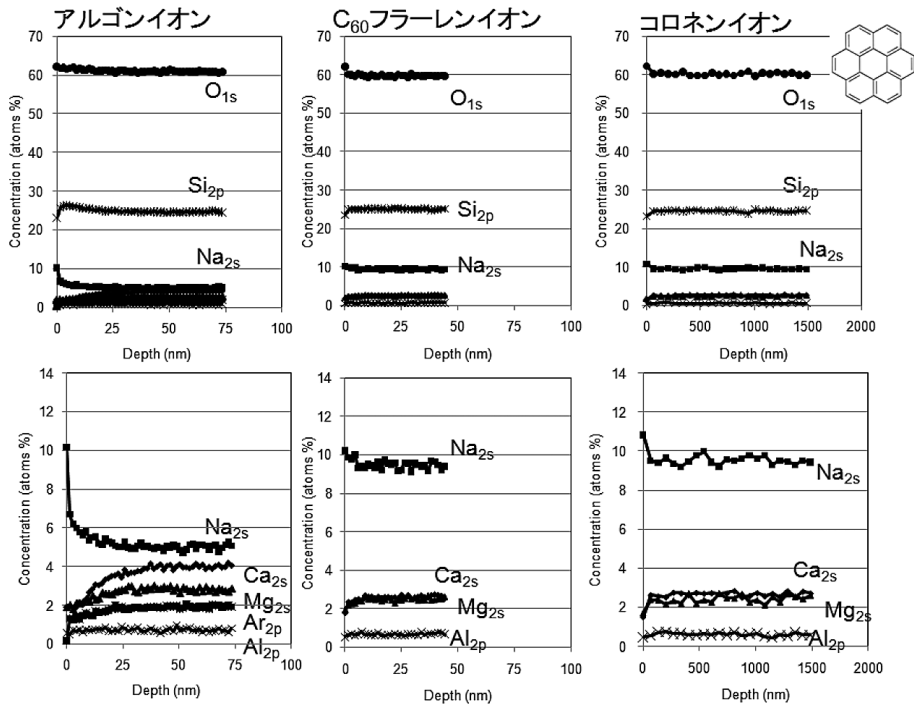


図1 各種スパッタ法により測定したソーダ石灰シリカガラス断面のXPS深さ方向プロファイル
 ガラス組成：24.6 Si, 0.6 Al, 2.5 Mg, 2.7 Ca, 9.5 Na, 60.1 O (in mol%)
 上段：全組成を表記，下段：縦軸拡大

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)}。XPSは表面から数nmの深さより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。

また、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ことで、ガラス最表面から4 μm 程度の深さ方向プロファイルを測定可能となる。よって、電子線マイクロプローブによる断面プロファイル分析では困難なガラス表層1 μm 程度の深さ方向分析に有効である。

図2にコロネンイオンビームを用いて測定したフロートガラス表層のXPS深さ方向プロファイルを示す。分析したソーダ石灰シリカガラス表層における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元素の欠乏層厚み、および量を精確に把握することができる。

板ガラスの多くは、フロート法により製造される。以下に実際にフロート法にて起こる課題についてXPS深さ方向分析を適用した例を紹介する。フロートガラスは、溶融したガラス素地を溶融錫上に浮かべることで、均一な厚み、板幅に成型される。また、フロートガラスは、徐冷時に錫接触面（ボトム面）側からSO₂ガス吹き付け処理を行う。そのため、ボトム面と錫非接触面（トップ面）の表面組成および特性が異なる。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フラレーンイオンスパッタにより分析した例を

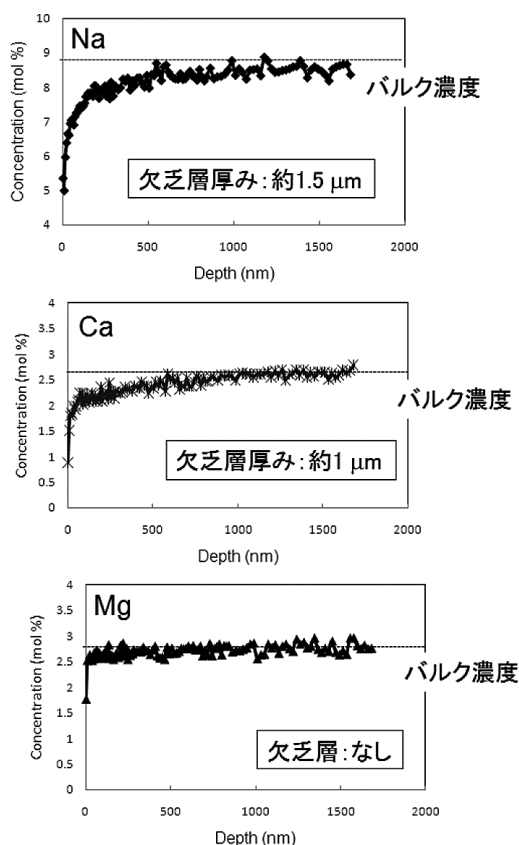


図2 コロネンスパッタ法より測定したフロートガラスのXPS深さ方向プロファイル（修飾カチオン成分を抜粋）

図3に示す。脱Na量は、ボトム面よりトップ面の方が多いことを確認した。SO₂ガスを吹き付けた際にガラス表層で起こる反応を式（1）に示す。



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。これは、ボトム面に侵入した錫により式(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⁵⁾。

ここで紹介したカーボンクラスターを用いたXPS深さ方向分析により、ガラス表層の脱修飾カチオン量について精確な解釈が可能である。今後、さらにガラス表面で起こる様々な現象理解、問題解決に適用可能と考える。

3. 二次イオン質量分析法（SIMS）によるガラス表層の深さ方向分析

SIMSは、一次イオンをサンプル表面に照射

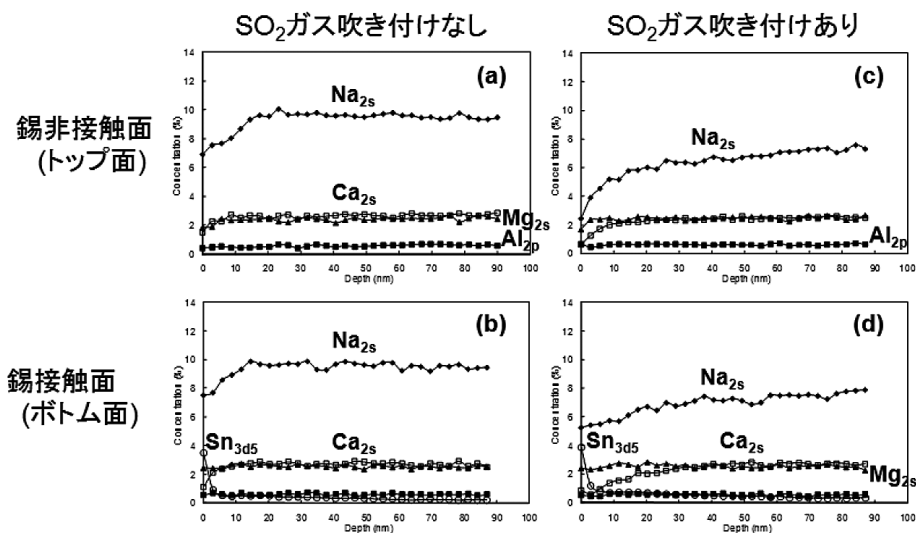


図3 C₆₀スパッタ法より測定したフロートガラスのXPS深さ方向プロファイル

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、ガラス中微量元素やガラス上薄膜中微量元素の解析に有効である。照射プローブとして Cs^+ や O_2^+ 等の連続一次イオンビーム（イオン照射量： $>10^{16}\text{ions/cm}^2$ ）を用いると、表面から数十 μm まで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。本手法による薄膜やガラス中の微量元素分析は、薄膜とガラスの密着性改善や膜中不純物抑制への重要な知見となる。

また、SIMSは、ガラス表層の水素プロファイル分析にも用いられる。SIMSにより SO_2 ガスを吹き付けたフロートガラス表層のトップ面およびボトム面を分析すると、図3のXPS深さ方向分析より確認された脱Na層と同じ厚さの水素高濃度層が検出される。これより、水素プロファイルからも SO_2 ガス吹き付け時の Na^+ と H^+ のイオン交換反応〔式(1)〕の把握が可能である⁵⁾。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Naイオン等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を取得には測定条件の検討、確立が必須である⁶⁾。

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： $<10^{12}\text{ions/cm}^2$ ）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により質量分析を行う手法である。ダイナミックSIMSより得られる元素情報と異なり、表面から1nm程度の深さの化学構造情報を取得可能である。よって、ガラス上微量付着物の解析に非常に有効である。

ToF-SIMSは、XPS同様スパッタイオン銃を用いることで深さ方向分析も可能である。近年、 C_{60} フラレーンイオンスパッタ銃を搭載した装置が開発され、ガラスの深さ方向分析にも応用されている。図4に C_{60} フラレーンイオン

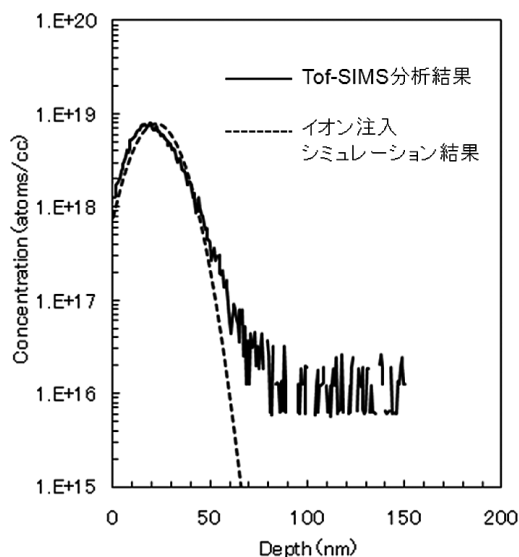


図4 ToF-SIMSによるシリカガラス中Naの深さ方向プロファイル
一次イオン： Bi_3^{++} 、スパッタイオン： C_{60}^+
シリカガラスへのNaドーズ量： $2\text{E}13\text{atoms/cm}^2$

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。Naイオンを注入したシリカガラスのToF-SIMSプロファイルは、シミュレーション結果と概ね一致する⁷⁾。よって、 C_{60} フラレーンイオンスパッタ銃を用いることでToF-SIMS測定中のNaイオンの移動を抑制可能なことが明らかとなった。ToF-SIMSによる深さ方向分析は面分解が約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が取得可能である。

4. まとめ

ガラスの深さ方向における組成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たXPSやToF-SIMSにより、深さ方向のガラス表層の精確な組成把握が可能である。今後、ガラス表層における修飾イオン成分の挙動解明に向けた大きな前進が期待される。

ここで紹介した様にガラスの深さ方向分析に関する装置性能や測定技術の進歩は著しい。しかし、ガラスの表面で起こる様々な現象を理解するためには、信頼性の高いガラス表層の深さ方向プロファイルの取得だけでなく、分析対象であるガラスの構造や化学的知見を参考にし、得られたデータを深く考察することも重要と考える。

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) Y. Yamamoto, N. Shimodaira, *Appl. Surf. Sci.*, 225, 860 (2008).
- 7) D. Kobayashi, Y. Yamamoto, T. Isemura, *Surf. Interface Anal.*, 45, 113 (2013).