

ガラスの表面特性とキャラクタリゼーション

*旭硝子(株)中央研究所

**成蹊大学工学部

林 泰夫*・松本 潔*・工藤 正博**

Characterization of Glass with Various Surface Properties

Yasuo Hayashi*, Kiyoshi Matsumoto*, Masahiro Kudo**

*Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

**Department of Applied Physics, Seikei University

1. はじめに

古代メソポタミアあるいはエジプト文明に起源を持つといわれるガラスは、近年液晶ディスプレイ基板やフォトニクス素子など新たな用途が拡大し、それに伴って要求性能も高度化・多様化している。特に、これら先端分野への応用では、これまでの主な用途である窓や容器とは比べものにならないほど表面特性制御へのニーズが高く、加えて薄膜のコーティングなどガラスの表面処理によって新たな機能が付与される場合も多い。これらの要求特性の実現には、ガラスの表面状態の理解とそれに基づく制御が重要であるため、ガラス表面のキャラクタリゼーションは必要不可欠となっている。

ガラス表面のキャラクタリゼーションには、表面に敏感な分析法を用いることになるが、目的の情報を得るためには、適した分析法の選択や組み合わせ、更には新たな解析技術の開発も必要となる。XPS, AES, SIMS など代表的な表面分析法の原理、特徴については文献の紹介にとどめ^{1)~3)}、本稿ではこれらの分析法の利

用によってガラスの表面に係わる現象がどのように解明されつつあるかについて板ガラスの大部分を占めるフロートガラスを例に述べる。そして、これらの事例を通して、ガラス表面の解析技術を紹介するとともにガラス表面のキャラクタリゼーションの現状を解説する。

2. フロートガラスの光学のおよび機械的特性支配因子

最近の板ガラスは平坦で歪のない表面を得るために、熔融ガラスを熔融金属錫上に浮かべて成形するフロート法で製造されるのが一般的である⁴⁾。そのため、フロートガラスには表裏があり、錫と接した面（ボトム面）とその逆面（トップ面）では多くの異なる性質を有することが知られている。その中には、光学的特性、機械的特性、化学反応性などガラスの重要な特性の多くが含まれており、ここではその例を紹介する。

可視域における透明性は、ガラスの重要な特徴であり、その透明性が損なわれる現象のメカニズムを解析した2つの事例を述べる。フロートガラスを600°C以上に加熱するとヘーズ率が上昇することによってガラスが曇る現象が生

じうる。この現象は、“ブルーム”と呼ばれ、強化ガラスや曲げガラスの製造プロセスで生ずるため工業的に重要な課題である。この光学特性の劣化は、図1に示すような皺状の凹凸がボトム面にのみ形成されるためであるが、そのメカニズムを考察する⁵⁾。図2は、フロートプロセスでボトム面に取り込まれた錫の深さ方向濃度分布をSIMSで測定した結果である。未加熱処理試料では、表面から約5 μm の深さに、“コブ”と呼ばれる特徴的な錫の内部偏析が認められる⁶⁾。この形成メカニズムについて

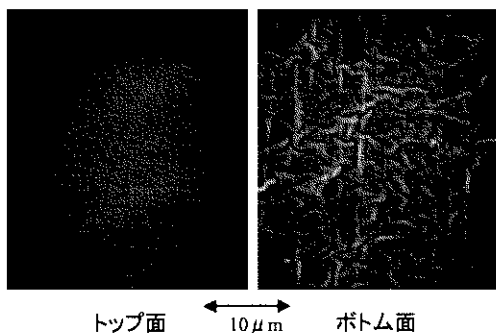


図1 加熱処理後のフロートガラス表面のSEM像

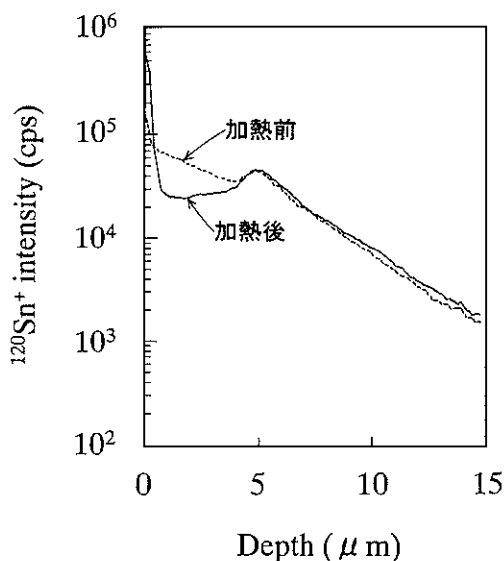


図2 ボトム面の深さ方向錫濃度分布

は、次節で考察する。図2において、錫プロファイルは加熱処理によって大きく変化する様子が観測される。つまり、加熱処理の際に“コブ”より表面側に存在する錫が移動し、最表面に偏析することが判明した。そして、加熱処理後の錫の表面偏析量と耐熱グレードの指標であるヘーズ率は、比例関係を示すことからフロートプロセスでボトム面に拡散した錫が加熱処理の際に表面に移動し偏析することによって、表面と内部の熱膨張係数の差が大きくなり皺状の凹凸が形成されると考察される。

このブルームの抑制に関する知見を得るために、耐熱グレードの異なるフロートガラスについて表面組成の比較を行った。図3にSIMSで求めた加熱処理前の表面層の相対鉄濃度に対して、加熱処理後の錫の表面偏析量をプロットした結果を示す。両者には、負の相関関係が認められ、加熱処理による錫の表面偏析量支配因子は、表面層の鉄濃度であることがわかる。この機構は、 Fe^{3+} により Sn^{2+} は Sn^{4+} に酸化されるため⁷⁾、拡散係数の大きな Sn^{2+} の割合が減少し、その結果錫の移動による表面偏析が起こりにくくなったと考察される。ここで、バルク鉄濃度が同じガラス試料を用いているにも関わらず、錫の表面偏析量支配因子である表面鉄濃度が異なる原因を考察する⁵⁾。フロートプロセスにおいて、高温域で鉄はガラスから錫浴に溶出するが、逆に低温域では錫浴からガラスに

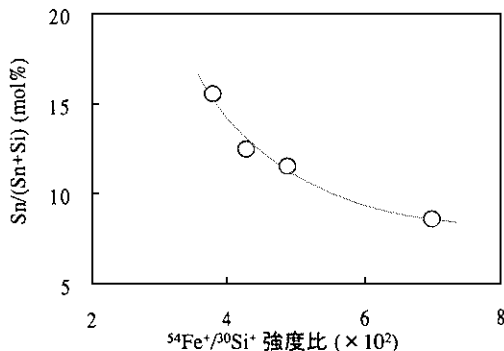


図3 表面鉄濃度と錫の表面偏析量の関係

再浸入する。そのため、表面鉄濃度はこの鉄の再浸入量に依存する。そして、この鉄の再浸入量は錫浴中の不純物としての鉄濃度や雰囲気還元度の影響を受けるため、これらのフロートバス条件の制御によってフロートガラスの耐熱グレードを向上できると期待される。

フロートガラスの光学特性に関するもう一つの解析事例は、“やけ”と呼ばれる表面変質層の形成による白濁現象である。図4は、ソーダ石灰ガラスの表面から深さ方向の元素濃度分布をSIMSで測定した結果である。ここで、SIMS測定の際に試料を冷却することによって電界誘起拡散が抑制され、正確なナトリウムと水素の濃度分布測定が可能となっている⁸⁾。図4において、修飾陽イオンであるナトリウムとカルシウムが欠乏し、水素およびケイ素が富化した表面層の存在が認められる。これは、ガラスの表面に吸着した水に由来する水素イオンとガラス表面層の修飾陽イオンとのイオン交換反応によって形成されたものである。このイオン交換反応による表面変質層は、5分間程度の短時間の大気暴露でも形成されることが報告されている⁹⁾。一方、図4における最表面でのナト

リウムとカルシウムの富化は、イオン交換反応の結果生成した水酸化物と大気中の二酸化炭素が反応して生成した炭酸塩によるものであり、この炭酸塩の堆積が白濁の原因である。そして、この“やけ”現象は、ボトム面ではトップ面に比べて著しく進行速度が遅いことが知られている。その理由は、ボトム面には、製造プロセスで取り込まれた Sn^{2+} が多く存在し、非対称性イオンである Sn^{2+} の作用でイオンのマイグレーションが抑制されるためと考えている¹⁰⁾。

このトップ面とボトム面におけるイオン交換反応速度の差異は、ガラスの機械的特性にも影響を与える。例えば、ガラスの表面硬度やそれに関係した耐クラック性もガラス表面に形成された上記の変質層の影響を受けるため、トップ面はボトム面に比べて表面硬度の経時的低下が生じやすい¹⁰⁾。また、ガラス表面層のナトリウムをカリウムで置換することによる化学強化においても、ボトム面はトップ面に比べてイオン交換反応の速度が遅いため応力層が形成されにくいことが知られている。

3. フロートガラスの化学反応性支配因子

トップ面とボトム面で異なるもう一つの重要な性質に化学反応性がある。エレクトロニクス用途を中心に関心の高い表面汚染と密接に関係する吸着性について、両面の比較を行った結果を図5に示す。ガラスの清浄な表面は本来親水性であり、それを反映して洗浄直後は両面とも水の接触角は小さい値を示している。このガラスを大気中に放置すると炭化水素系の物質が吸着することにより水の接触角は経時的に増大し、その後飽和する。そして、ボトム面はトップ面に比べて飽和接触角の値が大きく、これは炭化水素系の物質の吸着量が多いことを示している。この機構を物質の吸着サイトとして作用すると考えられているシラノール (SiOH) 基

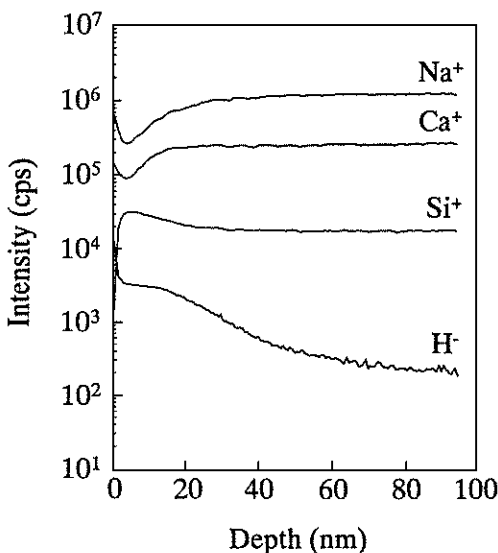


図4 ソーダ石灰ガラスの深さ方向元素濃度分布

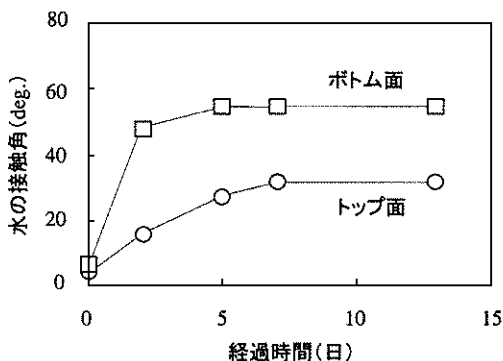


図5 UV/O₃ 洗浄後の接触角の経時変化

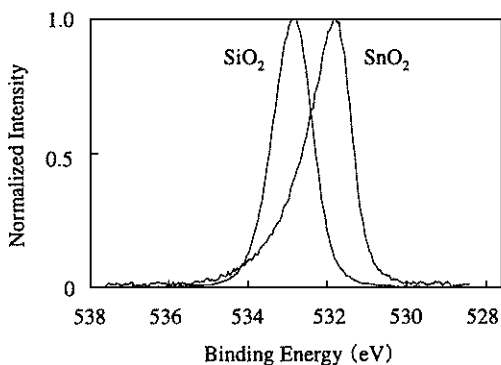


図6 XPS O_{1s} 光電子スペクトル

表1 表面水酸基およびシラノール基量と錫濃度

	水酸基量 (¹⁷ OH/ ¹⁶ O)	シラノール基量 (⁴⁵ SiOH/ ²⁸ Si*)	表面錫濃度 (XPS Sn/Si)
トップ面	0.70 ± 0.02	0.071 ± 0.003	0.01
ボトム面	0.77 ± 0.03	0.069 ± 0.003	0.13

などの表面水酸基¹¹⁾に着目して解析した結果を述べる¹²⁾。表1にトップ面とボトム面の表面水酸基密度をTOF-SIMSによって評価した結果を示す。ここで、TOF-SIMSの利用によりこれまで困難であったガラス表面の水酸基を選択的に評価することが可能となっている¹³⁾。表1より、ボトム面はトップ面に比べて表面水酸基が多く存在し、吸着サイトが多いために炭化水素系の物質が多く吸着することが明らかとなった。また表1より、ガラス表面の代表的な水酸基であるシラノール基密度に両面で有意差は認められないこと、ボトム面にはトップ面に比べて製造プロセスで取り込まれた錫が1桁以上多く存在することがわかる。つまり、ボトム面の表面水酸基がトップ面に比べて多い理由は、表面シラノール基が多いためではなく、錫が多く存在するためであり、以下にその理由を考察する¹²⁾。図6に示したSnO₂薄膜とSiO₂薄膜のXPS O_{1s}ピークにおいて、SnO₂薄膜のO_{1s}ピークの結合エネルギーは、SiO₂薄膜に比べて低い。これは、酸素原子における孤立電子対の局在化の程度に対応するルイス塩

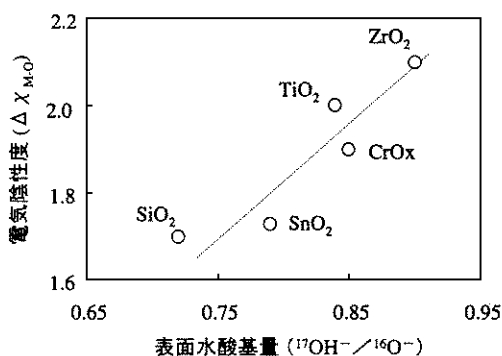


図7 表面水酸基量と電気陰性度の関係

基性がSnO₂ではSiO₂に比べて強いことを示している¹⁴⁾。従って、SnO₂はSiO₂よりルイス塩基性が強いために大気中の水との反応によって水酸基を形成しやすいと考察される。

この考察に基づくと、酸素原子のルイス塩基性が酸化錫より強い金属酸化物は、より多くの表面水酸基を形成すると考えられる。図7は、スパッタリング法でガラス基板上にコーティングした各種金属酸化物薄膜の表面水酸基密度に対してルイス塩基性の近似的な指標である金属元素と酸素の電気陰性度の差をプロットした結果である¹⁵⁾。両者は正の相関関係を示すことが確認され、多くの金属酸化物の表面水酸基密度は酸素原子のルイス塩基性によって説明できると考察される。そして、表面水酸基は吸着サイト以外に反応サイトとしても作用するため、

表面水酸基密度はシランカップリング剤による化学修飾の際の反応量にも影響を与える¹⁶⁾。従って、ルイス塩基性を指標とした表面水酸基密度の制御によって、汚れにくい表面や化学反応性の高い表面の設計が可能となることが期待される。

4. フロートガラスの深さ方向錫濃度分布の特徴と制御因子

前節で述べたようにフロートガラスのトップ面とボトム面で異なる性質を示す原因は、フロートプロセスで取り込まれた錫が関係しているものがほとんどである。図8は、トップおよびボトム面の表面から深さ方向の錫濃度分布をSIMSで測定した結果である。ボトム面は、トップ面に比べて錫が2桁程度多く取り込まれていることがわかる。そして、錫の拡散プロファイルには、2つの特徴が認められる。一つは、“コブ”と呼ばれる特徴的な錫の内部偏析の存在であり、もう一つは最表面で錫濃度が極度に高いことである。そして、すでに述べたように、前者はブルーム現象や金属コロイドによ

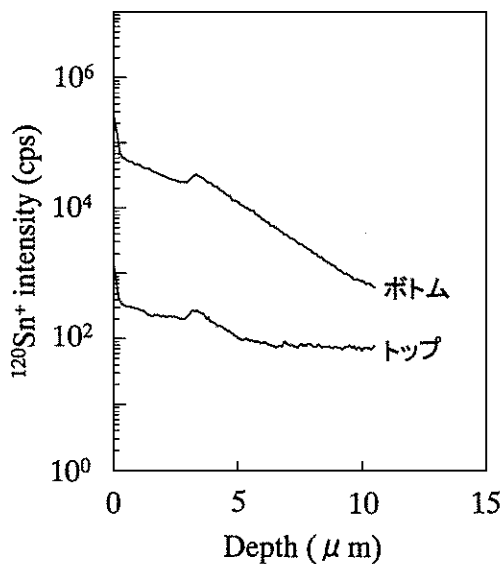


図8 フロートガラスの深さ方向錫濃度分布

る発色と関係し¹⁷⁾、後者は吸着性等の化学反応性に影響を与えている。そのため、ガラスへの錫拡散メカニズムに基づく拡散プロファイル制御の指針を得ることは工業的に極めて重要である。

その錫拡散メカニズムを図9に示した概念図に基づいて考察する¹⁸⁾。フロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散は、錫浴中に不純物として存在する酸素によってイオン化されたSn²⁺とガラス中のNa⁺とのイオン交換反応によって生ずる。ガラスの錫浴との接触面には、水素の作用でFe³⁺がFe²⁺に還元された層が形成され、この還元層では錫はSn²⁺状態で拡散する。一方、この還元層より深い領域では、Fe³⁺が存在するためSn²⁺は拡散係数の小さなSn⁴⁺に酸化される。その結果、表面還元層の境界領域に錫の堆積が生ずると考察される。従って、錫の価数は、“コブ”の前後で異なり¹⁹⁾、それが酸化還元反応の関与する特性に影響を与えると解釈される。そして、“コブ”の深さはガラス中のFe³⁺濃度、雰囲気水素濃

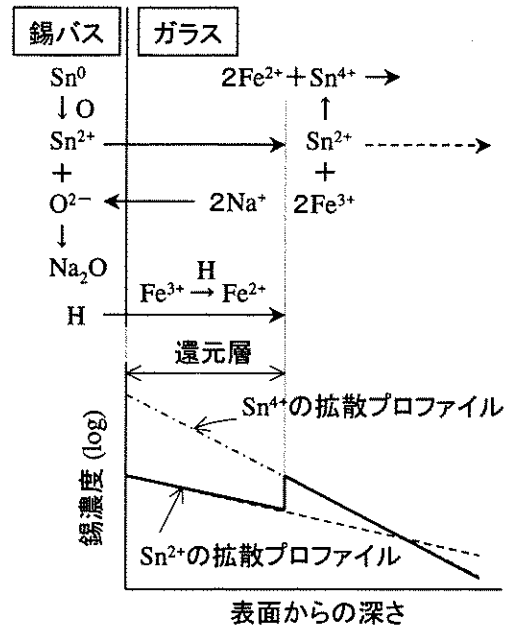


図9 ガラスへの錫拡散機構の概念図

度およびフロートプロセスでの温度履歴によって制御することが可能となる。

一方、最表面での極度に高い錫濃度は、ガラスがフロートバスを出た後のアニーリングレヤープロセスで Sn^{2+} が表面方向に移動し、偏析する結果生じている²⁰⁾。従って、錫表面偏析量の制御因子は、前節で述べた錫のマイグレーションに影響する表面鉄濃度とレヤープロセスでの温度履歴であることが解明されている。

以上述べたように、フロートガラスの表面特性への錫拡散の影響は、着実にそのメカニズムが解明されつつある。そして、フロートプロセスにおけるガラスへの錫拡散メカニズムの解明により、錫の拡散を制御することも可能となってきた。それによって、表面特性制御も可能となり、それが新たな機能性材料の開発に発展することを期待する。

5. UV カットとガラスの性能支配因子

本稿における最後の解析事例として、新機能を付与したガラスの構造と性能の関係を解析した例を紹介する。UV カットガラスと呼ばれる紫外線吸収性能を付与したガラスには、ガラスのバルク組成に UV 吸収剤を 1% 程度添加したバルク UV カットガラスと UV 吸収能を有する薄膜をガラスの表面にコーティングした UV カット膜コートガラスの 2 種類があり、いずれも自動車の窓ガラスとして実用化されている。両者とも酸化セリウムが UV 吸収物質として用いられているが、バルク UV カットガラスは UV カット膜コートガラスに比べ酸化セリウムの UV 吸収効率が数桁小さい。この原因を解明するために測定した Ce_{3d} XPS スペクトルを図 10 に示す。バルク UV カットガラス破断面と UV カット膜表面のスペクトルには、著しい差異が認められる。そして、金属セリウムの表面酸化の過程を追跡する実験によりスペクトルを解析した結果、UV カット膜のセリウムは 4 価であるのに対し、バルク UV

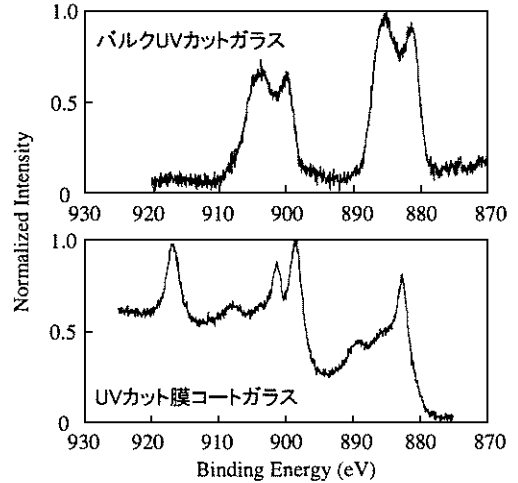


図 10 XPS Ce_{3d} 光電子スペクトル

カットガラスのセリウムは主に 3 価であることが判明した²¹⁾。この価数の違いによってセリウムの UV 吸収効率の差が生じていると考えられる。

UV カット性能と価数の関係は明らかとなったが、配位数との関係についての解析例を以下に述べる。UV カット膜には、セリウムチタン複合酸化膜が用いられているが、これは酸化セリウム単独膜に比べて酸化チタンを数十%添加すると UV 吸収性能が向上するためである²²⁾。セリウムチタン複合酸化膜の場合においても酸化チタンではなく、酸化セリウムの UV 吸収が主であるため、この機構解明を目的に酸化セリウムの状態分析を実施した。図 11 にセリウムチタン複合酸化膜および酸化セリウム単独膜の Ce_{3d} XPS スペクトルを示す。上記の解析結果より両者とも価数は 4 価と考えられるが、メインピーク以外に複数のサテライトピークが観測される複雑なスペクトルである²³⁾。そして、セリウムチタン複合酸化膜と酸化セリウム単独膜のスペクトルを比較すると、898 eV および 917 eV 付近の終状態が $3d^0 4f^0 (5d 6s)^0$ に対応するピークのみシフトが認められる。このピークシフトを解析した結果、酸化セリウム単独膜は CaF_2 型 8 配位構造であるのに対し、

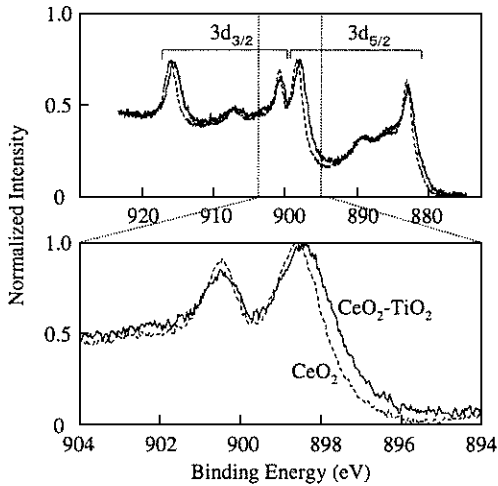


図11 XPS Ce_{3d} 光電子スペクトル

セリウムチタン複合酸化膜のセリウムは酸化チタンの構造を反映したルチル型6配位構造であると推定された²¹⁾。以上の結果より、酸化セリウムは4価の6配位構造の場合に優れたUV吸収効率を示すと考察された。

一般に、XPSによる化学状態分析は、価数分析を目的に行われることが多く、その場合定量的な解析には標準スペクトルが必要となる。その標準試料が中間酸化物の様に不安定な場合には、金属の表面酸化過程を追跡し主因子分析法で標準スペクトルを求める本方法が有効である。また、XPSによる化学状態分析は、結合への寄与が高いバレンスバンドの情報も含むサテライトピークや直接バレンスバンドスペクトルを測定することにより配位数など更に詳細な情報が得られる可能性を有している。そして、そのスペクトルの解析は、分子軌道法を用いた理論計算との対応によって定量的な解釈が可能となっていることから、ガラス表面の状態分析には非常に有効な方法といえる。

6. おわりに

本稿では、ガラス表面に関する解析事例を通して、ガラス表面のキャラクタリゼーションの

現状とそれに適した解析技術を解説した。表面分析における新しい技術開発やそれを組み合わせた解析によって、ガラスの表面特性に関するメカニズムが明らかとなり、ガラスの高機能化に大きく寄与していることが理解される。機能性材料の開発において、構造解析が必須であることは言うまでもないが、材料開発をリードする分析・解析を今後とも目指して行きたい。

参考文献

- 1) D. Briggs, M. P. Seah 編, 合志陽一, 志水隆一 監訳, “表面分析基礎と応用”, アグネ承風社 (1990).
- 2) 染野 檀, 安盛岩雄編, “表面分析”, 講談社 (1976).
- 3) 日本学術振興会第141委員会編, “マイクロビームアナリシス”, 朝倉書店 (1985).
- 4) L. A. B. Pilkinton, *Proc. Roy. Soc. Lond.* A314, 1 (1969).
- 5) Y. Hayashi, R. Akiyama and M. Kudo, *Surf. Interface Anal.* (Nov. 2000) to be published.
- 6) J. S. Sieger, *J. Non-Cryst. Solids* 19, 213 (1975).
- 7) K. F. E. Williams, M. F. Thomas, C. E. Johnson, B. P. Tilley, J. Greengrass and J. A. Johnson, *Fund. Glass Sci. Tech. ESG*, Vaxjo, Sweden (1997) p. 127.
- 8) 林 泰夫, 松本 潔, *分析化学* 42 243 (1993).
- 9) C. G. Pantano, Jr., D. B. Dove and G. Y. Onoda, *J. Non-Cryst. Solids* 19, 41 (1975).
- 10) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博, *日本化学会誌* (2001) to be published.
- 11) J. B. Peri and R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.* 64, 1526 (1960).
- 12) 林 泰夫, 松本 潔, 工藤正博, *日本セラミックス協会誌* 108, 11, 1007 (2000).
- 13) 林 泰夫, 松本 潔, *日本セラミックス協会誌* 100, 8, 1038 (1992).
- 14) J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* 21, 373 (1976).
- 15) S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi and K. Matsumoto, *Thin Solid Films* 339, 220 (1999).
- 16) 林 泰夫, 米田貴重, 松本 潔, *日本セラミックス協会誌* 102, 2, 206 (1994).
- 17) S. Takeda, K. Yamamoto and K. Matsumoto, *J.*

- Non-Cryst. Solids* 265, 133 (2000).
- 18) Y. Hayashi, K. Matsumoto and M. Kudo, *J. Non-Cryst. Solids* (2001) to be published.
- 19) W. Meisel, *Glastsch. Ber. Glass Sci. Tech.* 72, 9, 291 (1999).
- 20) Y. Hayashi, K. Matsumoto and M. Kudo, *Glass Tech.* (Oct. 2001) to be published.
- 21) 林 泰夫, 工藤正博, 表面科学 (Jan. 2001) to be published.
- 22) 朝長浩之, 森本 剛, ニューガラス 12, 1, 61 (1997).
- 23) F. L. Normand, J. E. Fallah, L. Hilaire, P. Legare, A. Kotani and J. C. Parlebas, *Solid State Commun.* 71, 885 (1989).