

2015 年度ガラス分析研究討論会参加報告

セントラル硝子(株) 硝子研究所

荒木 正和

Report on Seminar of Glass Analysis 2015

Masakazu Araki

Central Glass Co., Ltd. Glass Research Center

日本セラミックス協会ガラス部会表面・分析分科会主催の2015年度ガラス分析研究討論会が、2016年2月19日に日本セラミックス協会会議室にて開催された。

近年、ガラスや薄膜の分析技術を製品や製造技術の開発に反映させるアプローチが活発になってきており、根幹となる分析レベルの向上は必要不可欠になっている。本討論会ではこれらの課題に対して最前線で活躍される4名の講師から最先端の話題を提供頂いた。

また講演後には、本討論会の特徴ともなっているショートポスターセッションが設けられ、講師と参加者のフリーディスカッションが行われた。

最初の講演は旭硝子(株)の小林大介氏から、「TOF-SIMSによる表面汚染物質解析」と題した講演であった。小林氏は表面分析研究会(SASJ)のTOF-SIMS WGでも活動されており、その内容も踏まえての講演であった。TOF-SIMSは極小・極薄の有機物の情報を入手することができる分析手法であるが、未知成分の同定能力の低さが課題であり、最もユーザーか

ら期待されている事項でもある。未知成分を同定するためには高精度な質量軸を得る必要があるが、SASJで実施したラウンドロビテストでは一般的な質量軸校正法では目安となる ± 20 ppmの相対質量確度を確保することが困難という結果であった。相対質量確度の低下原因は二次イオンが生成時に運動エネルギーを持つこと、二次イオン種に応じて運動エネルギーが異なることと推察しており、それを補完するために新しい質量軸校正法として内部標準添加法が検証された。内部添加剤にはISO 13084の推奨条件を元に第四級アンモニウム塩を採用した。シリコンウェハ上に成膜したTinuvin 770の分子イオンに対して、内部添加剤としてC8 TMA, C14TMA, C18TMAを用いた結果、C18TMAで ± 20 ppmの相対質量確度を確保できた。しかし、他の材料では必ずしも目標を確保できていないとのことで、更なる有効な添加剤の発見を期待したい。

2件目はレニショー(株)の三澤真弓氏から、「最新のラマン分光分析技術の紹介」と題した講演であった。顕微ラマン分光法は物質にレーザー光を照射した際に発生するラマン散乱光を検出・分光することにより化学結合や結晶状態等に関する知見を得る方法で、結晶性や有機物/無機物を問わず、各種化合物の化学分析

を高い空間分解能で行うことができる。また、同社独自の高速マッピング測定機能によりハイスピード2D、3Dイメージング分析を可能にしており、それらを用いた様々なアプリケーションが紹介された。2Dイメージングでは、シリカガラス系ファイバーのクラッドコア構造を 430 cm^{-1} のラマン強度としてイメージングした例や耐熱性セラミックスSiC/Si複合材料のラマンイメージングからSi、 α -SiC、 β -SiCの分布状態、Si/SiC界面の歪状態が明確になった例などが紹介された。一方、3DイメージングではSiC単結晶ウェハの研磨ダメージやジルコニア-チタニア複合材料の $m\text{-ZrO}_2/a\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ の3次元構造を可視化した例などが紹介された。また、SPM/AFMとラマン分光法を複合化することで、グラフェンやカーボンナノチューブなど、通常の顕微ラマン分光法では検出できないナノオーダーの結晶性イメージングが可能になる。顕微ラマン分光法は、点から2D、2Dから3D、ミクロンからナノへとアプリケーションの拡大が進んでいる。技術の進化の速さを改めて実感させられた。

3件目は東京大学の柴田直哉先生からで、「先進電子顕微鏡による材料界面解析の新展開」と題した講演であった。先進材料のデバイスの開発において、原子レベルの構造解析は重要であり、これまで高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)が用いられてきたが、HR-TEMは干渉を利用しているため、原子位置の特定が難しいところが課題であった。一方、STEMは細く絞った電子線を試料上で走査し、照射点からの透過散乱電子を試料下部の検出器で検出し像を形成する手法のため、原子位置の特定が可能であり、最も高分解能な日本電子製ARM-300 Fでは300 kVの加速電圧で45 pmの分解能を達成した。高分解能STEMの登場により、材料界面の構造解析や担持原子がどのサイトに吸着するか等、単一原子を直接観察できるようになり、材料界面の解析において極めて有力な手法となった。また、先生のグループでは原子

分解能対応STEM用分割型検出器(SAAF: Segmented Annular All Field)を開発した。SAAFは円形検出器をダーツボード状に4方向 \times 4角度の16分割した分割型検出器であり、検出ジオメトリの異なる複数のSTEM像を同時に取り込むことが可能である。講演では、日本電子製JEM-2100 Fに組み込んだSAAFで $\text{SrTiO}_3[001]$ を原子分解能で16枚同時に取り込んだ画像が紹介され、同じ試料でも取り込み位置が変わることで得られる画像が異なることが証明された。更に、対角に向き合う検出セグメントからの差分を取った微分位相コントラスト法(DPC: Differential Phase Contrast)により、材料内部の局所電磁場を直接観察した例も紹介された。これらのSTEM分析は先生が所属する先端ナノ計測センターが請け負う文部科学省事業「ナノテクノロジーに関する研究設備の全国的な共用体制を構築する『ナノテクノロジープラットフォーム』」で利用することができるので大変興味深い。STEM検出器の進歩は、原子スケールのより詳細な構造解析を可能にするため今後も注目したい。

最後の講演は首都大学東京の久富木志郎先生からで、「メスバウアー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション」と題した講演であった。メスバウアー分光法は微弱なガンマ線を用いた共鳴吸収法であり、機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーションに有用なデータが得られるものの、密封放射線源を用いるため放射線管理区域が必要となるなどの制約から、あまり広く用いられていないのが現状である。本講演ではメスバウアー分光法の原理やメスバウアースペクトルの測定方法の概略、導電性ガラスや光触媒ガラス並びに酸化鉄ナノ粒子の構造解析への応用例について紹介された。特に興味深かったのは可視光応答型光触媒特性を示す鉄イオン含有ソーダライムガラスの開発であった。廃棄物焼却処理施設から排出される灰をリサイクルして作製した鉄ケイ酸塩ガラスを一般家庭の模擬生活排水に



写真1 ショートポスターセッションの様子

浸漬させたところ COD 値が 10 日後には 250 mg L^{-1} から 36 mg L^{-1} に減少したという現象を受け、廃棄物の減量化と閉鎖性水域の水質浄化の 2 つの環境問題を解決する取り組みをなされており、実験的検証例が紹介された。熱処理した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (NCFS) ガラスでメチレンブルー分解テストを行った結果、鉄を多く含む系で光触媒活性が確認された。活性を示した NCFS ガラスの ^{57}Fe メスバウアースペクトルから四面体型 Fe^{3+} と八面体型 Fe^{2+} が存在し、熱処理により欠陥を有する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が析出していることが判明した。試薬の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ だけでは光触媒活性は発生しないことから、ガラス中で析出することで光触媒活性点として作



写真2 ショートポスターセッションの様子

用していることは興味深い。また、ガラス組成をより廃棄物ガラスに近づける検証が進められており、行く末の廃棄物を利用した環境浄化の好循環サイクルの実現に期待したい。

全講演終了後には 1 時間弱のショートポスターセッションが行われ、各講演後の僅かな質疑応答では聞くことができなかったことや講演で聞き逃してしまったことの再確認など、講師と参加者との間で熱いディスカッションが繰り返された (写真 1, 2)。講演後に講師とのフリーディスカッションの時間をとっている講演会はあまり無いので大変魅力的であった。今年度も開催が予定されているので、多くの方に参加してもらいたい。