ESCA によるガラス表面の炭素の分析

松 本 潔

(旭硝子(株)研究開発部)

汚染、風化によりフロートガラス表面に生ずる炭素を ESCA により測定し、その存在状態、成因に関する考察を行った。

ヘキサンで洗浄したフロートガラスの C1s スペクトルはトップ面、ボトム面ともに2本のピークが見られる。これらのピークは大気中の二酸化炭素との接触により生ずると思われる。このうち低エネルギー側のピークは表面のシラノールサイトに吸着した二酸化炭素によるもの、高エネルギー側のピークはガラス表面のアルカリ金属及びアルカリ土類金属とふん囲気中の水分のプロトンとの交換反応による生成物である水酸化物に、二酸化炭素が作用して生じた炭酸イオンに近い形の炭素によるものと考えられる。

フロートガラスのボトム面の一部には更に第3のピークが認められるがこれは製造工程中に付着したものと思われる。

(1980年4月16日受付)

The Analysis of Carbon on the Surface of Glass by ESCA

Kiyoshi MATSUMOTO

(Research and Development Div., Asahi Glass Co., Ltd.)
(1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohoma-shi 221)

Since recently industrial use of glass has become very wide, many problems have required a more strict understanding of surface phenomena of glass such as contamination or weathering which have been empirically treated.

In this paper the results of ESCA measurements of carbon on float glass which was formed as the result of contamination and weathering were reported and its chemical state and origin were discussed.

In carbon 1s spectrum of hexan rinsed float glass, both top and bottom surfaces showed two peaks and there were parts on bottom side which showed the third shoulder peak.

To attribute these peaks, carbon 1s was measured for the fused silica glass, the float glass which were stored in the vessel with good ventilation free from dust and organic vapor in air after removal of surface layer by ionetching, Na_2CO_3 and for CaCO_3 .

These two peaks were considered as the result of the contact with CO_2 in atmosphere because same peaks were observed for the float glass stored in air.

In these two peaks the lower binding energy one was attributed to a species arising from absorbed CO_2 on surface silanol sites since its binding energy and intensity change with time were very similar to those of the fused silica glass stored in air.

The higher binding energy peak was assigned to a species like carbonate ion as the results of interaction between CO_2 and hydroxides of Na and Ca on surface since its binding energy agreed with Na_2CO_3 and CaCO_3 and it could not be observed for fused silica glass.

From the results of ESCA measurements of cations, however, the form of this carbonate-like species was considered to be somewhat different from the complete carbonate crystals.

These two peaks increased with time with constant intensity ratio initially but increasing rate of the higher binding energy peak became gradually small. The reason for this was considered that the silanol group increased by the reaction with water in air, whereas the supply of cations to surface tended to be retarded by the formation of cation depleted region under the surface.

The third peak observed on a part of bottom side was considered to be due to the contamination during manufacture since it was always observed on one side of a glass and did not appear on glass stored in air after ionetching.

[Received April 16, 1980]

Key-words: ESCA, Float glass, Surface, Carbon, Weathering, Contamination, CO₂

1. 緒 言

ガラスの材料としての用途の多様化に伴い、表面処理、複合化が盛んに行われるようになった結果、その表面の性質を知り制御する必要が高まっている。

最近では ESCA, AES 等の表面分析法の応用によりガラスの表面状態に関する研究も進んでいる。このような分析を行うと表面からはほとんどの場合炭素が検出され、通常何らかの材料として用いられるガラスの表面はそこおかれていたふん囲気との接触により“汚染”を受けた状態であることが分る。今後ガラスの表面の性質が工業的により一層重要になるにつれて、これまで現象的にとらえられてきた汚染、風化を、原因の物質の側から明らかにし、その機構を解明することによってより適切な防止法、除去法を開発したその効果の評価を行っていく必要があろう。このためにまずふん囲気との接触による汚染、風化の結果としてフロートガラスの表面に存在している炭素の ESCA による測定を行い、またその状態、成因に関する考察を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

測定に用いた試料は、6 mm 厚市販のフロートガラス、高純度 (99.9%) 溶融石英ガラスで、これらを *n*-ヘキサンによる超音波洗浄を行い乾燥窒素ガス気流中で乾燥し ESCA 装置の分析室に導入した。

炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムは特級試薬の粉末を金属インジウム板上に圧着して測定した。

2.2 装置及び測定条件

測定に用いた装置は PHI-Model 550 であり、測定条件は次のとおりである。励起源は Mg K_α 線で 10 kV, 40 mA である。分析室内の真空度は測定時で 7×10^{-8} Torr 以下に保持した。

測定ピークは装置付属のコンピューター PDP 11/04 を用いて適宜積算した。

チャージアップによる補正は次のように行った。試料に抵抗加熱により蒸着された金の Au 4f_{7/2} を 83.8 eV として、フロートガラスと石英ガラスについては Si 2p の、炭酸ナトリウムについては Na 1s の、炭酸カルシウムについては Ca 2p_{3/2} の結合エネルギーを測定する。繰り返し測定した結果では、Si 2p が 103.2 eV から 103.4 eV, Na 1s が 1070.5 eV から 1070.8 eV, Ca 2p_{3/2} が 346.4 eV から 346.8 eV の範囲に観察された。このうち最も頻度の多かった値として 103.4 eV, 1070.6 eV, 346.4 eV を各々の結合エネルギーとした。実際の試料は金蒸着を行わず上述のようにして決定した Si 2p, Na 1s, Ca 2p_{3/2} の値を標準としてスペクトルの

横軸を補正した。このようにした理由は金蒸着によりピーク強度が減少し良質のスペクトルが得られないこと、また金蒸着の操作により表面が蒸着装置中の残留有機物蒸気により汚染され、目的とする炭素の測定の妨害となるためである。なお汚染の炭化水素系の C 1s の結合エネルギーを上述の方法から求めてみると 284.7 ± 1 eV であり一般にいわれている 284.6 eV とほとんど一致した。

3. 結果及び考察

フロートガラスの表面の C 1s スペクトルを図 1 に示す。トップ面、ボトム面とも図中 c, d に示すように 285.8 eV と 289.4 eV に二つのピークをもつよく似たスペクトルを示す。しかしボトム面には、図中 a, b に示すような 287.6 eV 付近に第 3 のショルダーピークを有するスペクトルを示す部分がある。このような部分はボトム面に点在していると考えられる。例えば 2 枚のロットの異なる 25 cm 角のフロートガラスの表面を等間隔に一枚につき 25 点測定した結果では、トップ面の合計 50 の測定点ですべて図 1 d と同様のスペクトルが得られたのに対し、ボトム面では 50 中 8 の測定点で図 1

Fig. 1. Carbon 1s spectra of float glass. Bottom side (a, b, c) and top side (d) show two peaks at 285.8 eV and 289.4 eV. The third peak is observed at about 287.6 eV on a part of bottom side (a, b).

a. after removal of 2500Å by ionetching
b. stored for 1220hr in air after ionetching

Fig. 2. Carbon 1s spectra of float glass.

a, d のごときショルダーを有するスペクトルが得られた。ボトム面のその他の点では図1 cと同様のスペクトルであった。

このようなスペクトルを示すガラス表面上の炭素の成因として、製造工程中に付着するもの、保存中に塵埃、包装紙等の異物の接触によるもの、大気中の水分と二酸化炭素の作用によるいわゆる風化の結果によるものが考えられる。

そこでイオンエッチングにより表面を 2500 Å エッチングし表面の炭素及び風化による変質層¹⁾を除去した後、通気良好でかつ塵埃等異物の接触をしゃ断した清浄な容器中に保存したフロートガラスのトップ面の C1s スペクトルを測定した。図2にその結果を示す。

図2によるとイオンエッチングした面には炭素は検出されないが一定時間保存すると 285.6 eV と 289.4 eV にピークをもつスペクトルが得られる。これらのピークは出現エネルギーから考えて図1にみられる二つのピークと同一のものと思われる。したがって図1の二つピークを示す炭素はいずれも大気中の二酸化炭素がガラスに作用して生じたものと考えられる。

次にこれらの炭素の生成機構、存在状態を調べるために、表面を 1000 Å イオンエッチングした石英ガラスを先のフロートガラスと同様に保存したもの、及び炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムの C1s スペクトルの測定を行った。

図3に石英ガラスのスペクトルを示す。イオンエッチングした面からは炭素は検出されないが、一定時間保存後測定すると 285.2 eV に1本のピークがみられる。

図4には図2のフロートガラスの 285.6 eV と図3の石英ガラスの 285.2 eV のピークの各々の Si2p に対する強度比の経時変化を示す。フロートガラスは石英ガラスより SiO₂ mol% が小さいため強度比が見掛け上大きくなるが図4ではこの効果を補正してある。

図5には炭酸ナトリウム及び炭酸カルシウムの C1s

a. after removal of 1000Å by ionetching
b. stored for 1150hr in air after ionetching

Fig. 3. Carbon 1s spectra of fused silica glass.

Fig. 4. The change of intensity ratio C1s (285.6 eV)/Si2p with time in air after ionetching. Samples were stored in vessel with good ventilation free from the dust.

a. Sodium carbonate powder
b. Calcium carbonate powder

Fig. 5. Carbon 1s spectra of carbonates.

スペクトルを示す。炭酸ナトリウムでは 289.3 eV と 284.6 eV, 炭酸カルシウムでは 289.2 eV と 284.6 eV に各々2本のピークがみられる。このうち 284.6 eV のピークは試料調製時に付着した炭化水素系のコンタミネーションによるもので、高エネルギー側のピークが炭酸塩の炭素によるものである。

図1及び図2のフロートガラスの高エネルギー側のピークは図5の炭酸塩の炭素によるピークと出現エネルギーが一致し、また図3の石英ガラスには認められない。これらのことからこの高エネルギー側のピークを示す炭素は、炭酸イオンに近い形をしており、これはガラス表面のアルカリ金属及びアルカリ土類金属とふん囲気中水分のプロトンとの交換反応^{2), 8)}による生成物である水酸化物に二酸化炭素が作用して生じたものと思われる。図6にはフロートガラス表面のナトリウム、カルシウムと各々の炭酸塩との比較を示す。カルシウムは $\text{Ca } 2p_{3/2}$ 、ナトリウムは $\text{Na } 1s$ と $\text{Na } \text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ と Wagner が提唱した^{4), 5)} オージェパラメーターをプロットした。オージェパラメーターは ESCA スペクトル中の光電子ピークとコアタイプオージェピークの運動エネルギーの差である。図6の(A)はフロートガラスのトップ面をヘキサンで超音波洗浄したもの、(B)はこれを $2500 \text{ \AA}$ イオンエッチングしたもの、(C)は(B)を1220時間空气中に保存したものである。ガラス内部に相当する(B)と、ある時間空气中に接触した表面である(C)、(A)で $\text{Na } 1s$, $\text{Ca } 2p_{3/2}$ の出現エネルギーはほとんど変わらないが各々の炭酸塩結晶(D), (E)とは異なっている。Na オージェパラメーターで(C), (A)がやや(D)に近づいているが一致していない。

これらのことから、フロートガラスの高エネルギー側のピークを示す炭素は、炭酸イオンに近い結合状態にあるが陽イオンと完全な結晶を形成し炭酸塩として表面に存在してはいないように思われる。

次に図1及び図2のフロートガラスの低エネルギー側のピークは、出現エネルギー及び図4に示す経時変化の挙動が類似していることから、図3の空气中に保存した石英ガラスに生成したピークと同じものであり、二酸化炭素がガラス表面のシラノール基に吸着した結果生じた

Fig. 6. Peak positions of Na and Ca of float glass top side.

Fig. 7. Time dependence of the ratio of two carbons on the surface of float glass.

ものと考えられる。このシラノール基の数は陽イオンを含むシリケートガラスの方が石英ガラスより多いとされている⁹⁾が、図4でもシラノール基に起因すると考えたこのピークの強度はフロートガラスの方が石英ガラスよりも高くなっている。

図7にはフロートガラス表面に存在する以上の二つの炭素の量の割合の時間変化を示す。二つの炭素の割合は生成初期にはほとんど一定であるが1000時間以降ではシラノール基に起因する炭素の増加が進む傾向にある。図1のフロートガラスでは更にこの傾向が進んだ状態を示している。これは高エネルギー側の炭素の生成因であると考えたアルカリ金属、アルカリ土類金属と空气中的水分との反応が、ガラス表面下にこれら陽イオンの欠乏層ができる¹⁾ことにより抑制されるが、シラノール基は水分との反応により生成して、これが飽和されるまで低エネルギー側のピークを示す炭素が増加していくためであろう。

フロートボトム面には上記2種の炭素のほかに 287.6 eV 付近にピークを示す炭素が存在する部分がある。この炭素はピークの出現位置からするとかなり酸化状態が高く、一つ以上の酸素と結合していると思われる。このピークは空气中に保存したフロートガラスの表面には生じない。また1枚のガラスのボトム面の一部分にのみ認められる。

これらのことからこの炭素は、フロートガラスの両面が異なる条件におかれている製造工程中に付着したのと考えられる。

図1には炭化水素系の炭素によるピークは認められず、ヘキサンのような有機溶剤の洗浄でほとんど完全に除去されると思われる。またヘキサン自身の残留もないようである。

4. 総 括

ヘキサンで洗浄したフロートガラス表面の $\text{C } 1s$ スペクトルには2本のピークが認められ、二つの異なる状態

の炭素が存在することが分った。

これらの炭素はともにガラス表面と空気中の二酸化炭素の接触によるものと考えられる。C1s スペクトルで低エネルギー側にピークを示す炭素は二酸化炭素がガラス表面上のシラノール基に吸着することにより生じたものである。一方、高エネルギー側のピークは、ガラス表面のアルカリ金属、アルカリ土類金属と空気中の水分との反応生成物の水酸化物に二酸化炭素が作用して生じた炭酸イオンに近い形の炭素によるものと考えられる。しかしガラス表面のナトリウム、カルシウムのスペクトルによると完全な結晶の炭酸塩の形とは異なるように思われる。

2種の炭素のうちシラノール基に起因する炭素の増加

の方が速く、量が数倍となっている。

フロートガラスのボトム面にはこのほかにもう1種類のピークを示す部分がある。この炭素は製造工程中に付着したものと考えられる。

文 献

- 1) R.A. Chappell and C.T.H. Stoddart, *J. Mater. Sci.* **12**, 2001-10 (1977).
- 2) R.J. Charles, *J. Appl. Phys.*, **11**, 1549 (1958).
- 3) D.E. Clark, C.G. Pantano and L.L. Hench, *Glass Durability* (Glass Industry Publications, 1977) to be published.
- 4) C.D. Wagner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 518-23 (1978).
- 5) C.D. Wagner, *Anal. Chem.* **44**, 967-73 (1972).
- 6) 古内重正, 坂田浩伸, 野口 悟, 旭硝子研究報告 **25**, 21-28 (1975),

論 文・Paper

BeAl₂O₄-BeR₂O₄ (R=Cr, Fe, Ga) 系の固溶関係†

田 端 英 世・石 井 英 一・奥 田 博

(名古屋工業技術試験所)

オリビン型結晶構造をもつ鉱物クリソベリル (BeAl₂O₄) の Al 位置を他の3価陽イオンで置換したときの格子定数を測定し, Cr, Fe, Ga のそれぞれの場合について, 1400°C における固溶範囲と, 組成による格子定数の変化の割合を決定した。

Cr を固溶させた場合は BeAl₂O₄-BeCr₂O₄ 系の全組成範囲にわたって固溶体が生成する。Fe の場合は BeAl₂O₄ に対する固溶限界は約 50 mol% のところにあり, BeFe₂O₄ 組成の化合物は存在しない。Fe³⁺ イオンはクリソベリル格子における鏡面対称の Al_{II} 位置のみを置換するものと考えられる。BeAl₂O₄-BeGa₂O₄ 系では両端成分化合物の結晶構造が異なっており, それぞれの構造において, 部分固溶の関係にある。BeGa₂O₄ は六方晶系に属し, 格子定数は $a=7.7525(3)$, $c=2.9817(2)$ Å, $z=2$ であった。密度は $d_{calc}=4.541$ g/cm³ であって, クリソベリル型構造固溶体からの外そう値に比べて約 23% 低い値になっている。この化合物の熱膨張係数は a 軸及び c 軸方向にそれぞれ 3.29×10^{-6} , $2.95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

(1980年5月12日受付)

Solid Solubilities in the System BeAl₂O₄-BeR₂O₄ (R=Cr, Fe, Ga)

Hideyo TABATA, Eiichi ISHII and Hiroshi OKUDA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi 462

Aluminum sites in chrysoberyl (BeAl₂O₄), which has olivine type structure, were substituted with Cr, Fe or Ga, and the solubility limits were determined at 1400°C.

The BeAl₂O₄-BeCr₂O₄ system showed complete solubility range throughout the system. In the case of Fe, however, the compound of the composition BeFe₂O₄ was not formed by solid state reaction, and the solubility of Fe³⁺ in BeAl₂O₄ was limited at about 50 mol%.

Ferric ions are considered to substitute the Al_{II} sites of mirror symmetry, which have larger

† 本研究の一部は昭和 54 年窯業協会年会で発表。