酸素プラズマエッチング前処理による ガラス表面のオージェ電子分光

玉木 幸裕・能代 誠

(旭硝子(株)研究開発部)

(1984年3月31日受付)

Auger Electron Spectroscopy of Glass Surface Pretreated by Oxygen Plasma Etching

Yukihiro TAMAKI and Makoto NOSHIRO

(Research and Development Division, Asahi Glass Co., Ltd.)
1150, Matsubara, Hazawa-cho, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi 221

[Received March 31, 1984]

Key-words : Auger electron spectroscopy, Plasma, Glass surface

1. 緒 言

オージェ電子分光 (AESと略記) でガラス表面の分析を行う際に、表面が有機物により汚染されているため正確な分析ができない場合が多い。これはAESスペクトルにおいて、有機汚染物質に起因するカーボンのピーク (KLL 265 eV) が強いいため、このシグナルがカルシウム (KLL 286 eV) 及びカリウム (KLL 245 eV) の両ピークに重なりこれらの元素の分析を困難にしていること、また、汚染層が特に脱出深さ¹⁾の小さいケイ素のオージェ電子 (LMM 76 eV) の透過を妨げてスペクトル上のケイ素のピーク強度を不当に減じていることである。このような有機系の汚染物質は、主にガラスの保管に際して使用される紙や、取り扱いの際に機械や人の手から付着する炭化水素や油脂類である。

これらの汚れを除去するために、表面分析の前処理として、通常行われる有機溶媒を用いた超音波洗浄 (USC と略記) では、充分な洗浄効果が得られないことが多い。また硝酸やクロム酸による組成変化を起こすこと、300~600°C での組成変化を起こすこと、300~600°C での熱酸化処理はガラス中のアルカリイオンのマイグレーション³⁾による組成変化を伴うこと、イオンエッチングによっては表面層の損失や原子のミキシング⁴⁾が起こることなど、いずれの方法もガラス表面分析の前処理として適した方法とはいえない。

この有機物による汚染の問題を解決する方法として、200°C 以下の低温で処理する酸素プラズマエッチング法⁵⁾が適していると考え検討し、良い結果を得たので報告する。

2. 実 験

5 mm 厚のフロートガラス (製造後室温デシケーター保管品) を試料とし、酸素プラズマエッチング処理及び他の種々の処理を行った (表1)。酸素プラズマエッチングは柳本製作所製プラズマアッシャー-LTA-2 sN、また AES 測定は PHI 社製 ESCA/AES 550 (測定条件: 照射電子加速電圧 3 kV, 試料電流 1 μ A, 照射角度 30°) で行った。

3. 結果及び考察

各前処理を行った試料について得られた AES スペク

Table 1. Treatments employed in cleaning glass surface.

Ethanol ultrasonic cleaning 20 min.
n-Hexane ultrasonic cleaning 20 min.
O ₂ plasma etching 20 min. (O ₂ 2 torr, RF power 50 w)
Ar ⁺ ion sputter 20 sec. (2 Kv - 20 mA with raster)
Polishing by cotton gauze wetted with ethanol

Fig. 1. AES spectra obtained from glass surface treated with various method.

- a) : Without cleaning,
 b) : *n*-Hexane ultrasonic cleaning,
 c) : Ethanol USC,
 d) : Polishing,
 e) : Ar⁺ ion sputter,
 f) : O₂ Plasma etching

トルを図1に示す。これらのスペクトルから次のことが分る。

非極性溶媒の *n*-ヘキサンあるいは極性溶媒のエタノールを用いた USC やエタノール含浸ガーゼによるポリッシングでは、炭素 (KLL 265 eV) のピークは未処

理のものと同程度の強さを示しており、近傍のカルシウム (KLL 286 eV) 及びカリウム (KLL 245 eV) の両ピークの測定を妨げ、洗浄の効果が認められない。

AES 装置試料室内で行うイオンスプッターでは表面の炭素のピークは完全に消失しているが、カリウムやフロートガラスの表面にのみ存在するスズのピークが減少していることから、ガラス表面層までも損失していることが明らかである。

それに対して、酸素プラズマエッチングでは炭素のピークのみがほぼ完全に消失し、ケイ素、カリウム、カルシウムのピークが明りようになることが分る。ごくわずかに残存が認められる炭素のピークは、ガラス表面に存在する炭酸塩とプラズマ処理後 AES 装置に試料を導入する間に付着した汚れによるものと考えられる。

以上のことから、酸素プラズマ処理は、ガラス表面の元素組成に変化を与えることなく、強固に付着した表面有機汚染物質を容易に除去できるので、ガラスやセラミックスの AES 分析の前処理法として優れていることが明らかとなった。

文 献

- 1) Paul W. Palmberg, *Anal. Chem.*, 4, 549 A (1973).
- 2) L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 25, 343 (1972).
- 3) Günther H. Frischat, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 530 (1968).
- 4) J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 1037 (1976).
- 5) 矢島 保, 栗山善之切, *Ionics*, [10], 27 (1976).

訂正と補遺

Correction and Addendum

“ポーラスガラス中の KNO₃ 結晶の融点降下と相転移”,
 森本繁樹 (セントラル硝子 (株) 松阪研究所),
 窯業協会誌, 92 [6] 341-45 (1984)

1) 著者名

森本繁樹・Keith Kadokura*・J. D. Mackenzie*

(セントラル硝子 (株) 松阪研究所
 *Department of Materials Science and Engineering,
 University of California at Los Angeles)

2) 謝辞

この研究は、一部、Grant No. AFOSR-80-0059 of U. S. Air Force の援助によって行われた。ここに謝意を表します。

“Melting Point Depression and Phase Transformation of KNO₃ Crystal Impregnated into Porous Glass”,
 Shigeki MORIMOTO, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 92, No. 6,
 341-45 (1984)

(1) Author's name

Shigeki MORIMOTO, Keith KADOKURA* and J. D. MACKENZIE*

(Matsuzaka Research Center, Central Glass Co., Ltd.

Meiwa-cho, Taki-gun, Mie 515-03

*Department of Materials Science and Engineering,
 University of California at Los Angeles)

(2) Acknowledgement

The research described was partially supported by Grant No. of AFOSR-80-0059 of the U. S. Air Force.