特集 / ガラスの表面処理

ガラス表面のキャラクタリゼーション

松本 潔^{*1}, 能代 誠^{*2}

Characterization of Glass Surface

Kiyoshi MATSUMOTO^{*1}, and Makoto NOSHIRO^{*2}

ESCA, AES, SIMS などを用いてのガラス表面の諸問題の解析について実例をあげて紹介する。

1. はじめに

ガラスは古代から使われてきた材料であり、その用途は広く、装飾品、光学材料、窓ガラスなどに用いられ、更に最近では電子材料、バイオ関連材料などへと拡大している。

ガラス表面の関与する古くからの問題としては、窓ガラスの汚れ、医薬用アンプル液内に貯蔵中に発生するフレークス、レンズのヤケなどがあったが、その評価法は顕微鏡観察、接触角や摩擦係数の測定、溶出成分の分析など間接的なものであった。

しかしながらガラスの用途が多様化するにつれ、その評価方法もガラス表面の現象と化学的組成の情報を直接結びつけることのできるスペクトロスコーピーへと変わってきた。

ここでは、これらスペクトロスコーピーの代表的なものであるESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: 光電子分光法), AES (Auger Electron Spectroscopy: オージェ電子分光法), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry: 二次イオン質量分析法) などにより、ガラス表面の諸問題が現在どのように解明されつつある

かについて述べることにしたい。

なお各々の分析法の原理、特徴、又それらがガラスに適用された場合に生ずる特有の問題点と対策については紙面の都合上代表的な文献の紹介にとどめる^{1, 2)}。

2. ガラスの表面変質 (ヤケ, コロージョン)

ガラスのヤケとは外部雰囲気との反応による表面層の組成変化をいう³⁾。

図1はイオンエッチングによりすでに表面に生成していた変質層を除去したのち大気中に5分間暴露したソーダ石灰ガラスのAESによる深さ方向元素濃度分布 (Depth Profile) である⁴⁾。5分

図1 空気に5分間暴露後のソーダ石灰ガラスの表面深さ方向濃度分布

* 旭硝子㈱ 研究開発部
〒221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢1,150
☎ 045-381-1441

* Asahi Glass Co., Ltd. Research and Development Division,
1150, Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221

図2 ソーダ石灰ガラス表面の炭素 $1s$ ESCA スペクトル

図3 ソーダ石灰ガラスのSIMSによる深さ方向濃度分布

間の暴露により陽イオンが欠乏し、シリカが富化した変質層が生成している。これは表面に吸着した水のプロトンとガラス表面下の陽イオンとのイオン交換反応によるものとされている。

この層の屈折率は母ガラスに比べて低いため干渉色を呈し、これがいわゆる青ヤケと呼ばれる現象となる。図1での表面近傍での陽イオンの増加は交換反応の結果生成した水酸化物が存在するためである。

図2は変質層をイオンエッチングにより除去した後、空气中に放置したソーダ石灰ガラスのESCAによる炭素のスペクトルである⁵⁾。285.6eVのピークはガラス表面のシラノール基に吸着した二酸化炭素によるものであり、289.4eVのピークは上記水酸化物と二酸化炭素が反応して生じた炭酸塩によるものである。いわゆる白ヤケとはこの炭酸塩が堆積し目で白く見えるようになった状態である。

更に水素が検出可能なSIMSによれば、図3のくプロトンの関与するイオン交換反応の様子をよ

如くプロトンの関与するイオン交換反応の様子をより明瞭に捉えることが出来る²⁾。

このように表面分析法の活用により、ガラス表面のヤケと呼ばれる現象を化学組成の変化として把握することが可能となる。

3. ガラス表面の汚染

ガラスの電子材料としての用途が広がるにつれ、その表面清浄度に対する関心が急速に高まりつつある。ガラス表面に存在する汚れは機械油、オイルミスト、低沸物のベーパーなどの有機物；指紋、白ヤケの塩、塵埃、工程上用いられる研磨材や接着材の残査、包装材からの付着物などである。

図4は溶融シリカ、市販のビン用ソーダ石灰ガラス、実験室で調製したソーダ石灰ガラス及び脱アルカリ処理したビン用ガラスの表面の炭素のESCAスペクトルである²⁾。これによると汚れの成分として炭化水素系有機質、極性有機質、及び白ヤケの炭酸塩があることが判る。

表1はこれらの量的関係をまとめたものである。ここでガラス成分の定量値は標準ガラスの測定から求めた相対感度係数を用い、汚れ成分の数値はESCAピークを波形分離して求めたものである。

図4 ガラス表面の炭素のESCAスペクトル

表 1 ガラス表面の汚染

ソーダ石灰ガラス		溶融シリカガラス	
↓		↓	
15.5% Na,	31% Ca, 15.7% Si, 59% O	0% Na,	16.9% Si, 63.4% O
↓		↓	
9.5% C	16% OH —C— 30% 炭酸塩 54% 炭化水素系 イオンエッチング	19.7% C	23% OH —C— 77% 炭化水素系
↓		↓	
9.6% Na,	3.4% Ca, 25.1% Si, 62% O	0% Na,	23.2% Si, 76.8% O
↓		↓	
0% C	イオンエッチング	0% C	イオンエッチング
↓		↓	
11.4% Na,	2.33% Ca, 16.2% Si, 57.6% O	0% Na,	12.8% Si, 74.5% O
↓		↓	
12.5% C	17% OH —C— 26% 炭酸塩 57% 炭化水素系	12.7% C	24% OH —C— 76% 炭化水素系

表1ではソーダ石灰ガラスと溶融シリカガラスの汚れをESCAで測定後、イオンエッチングし汚れと表面変質層を除去し（Na%がほとんどバルク値の9.4%に近くなっている）、そのあと相対湿度57%の雰囲気中に1時間暴露し、再びESCAの測定を行っている。ここで興味深いのは再び表面に吸着した炭素が両ガラスでほとんど同量であり、又各々の汚れ成分の内容がイオンエッチング前と同じということである。

このように環境と対象に応じて汚れの量と質を知ることにより適切な洗浄工程を設計して、その効果を評価し更にそれを改善し最適化することが可能となってきた。

4. ガラスの表面処理

ガラスの表面処理にはガラス自体の表面組成を変化させるものと、ガラス表面に薄膜をコーティングするものに大別される。前者で最も広く行われているのは、化学耐久性付与あるいはコーティングの前処理として行われる脱アルカリ処理である。

図5は成形時にフロンガスで処理したビン用ソーダ石灰ガラスのESCAによる測定結果である²⁾。処理により表面付近のナトリウム、カルシウムが減少し脱アルカリが行われている。

図6は徐冷時にSO₂ガスで処理して水洗し、脱アルカリしたソーダ石灰ガラスの核反応法による測定結果である⁶⁾。ここで用いられている反応は、

図5 フルオロカーボンガス処理されたソーダ石灰ガラス成分の分布
(A) 処理前 (B) 処理後

図6 SO₂処理されたソーダ石灰ガラスのナトリウムの分布
a) 処理前 b) 処理後

$^{23}\text{Na}(p,\alpha)^{20}\text{Ne}$ 592eV 共鳴核反応であり、 α 線を検出することにより約120Åの深さ方向分解能がある。

5. フロートガラスの表面

最近の板ガラスは高い平滑性を付与するため、熔融ガラス素地を熔融した金属スズの上に浮せて製板するフロート法により製造される。従ってスズと接触した面（ボトム面）にはスズがガラス中に侵入している。このスズはガラス表面での酸化還元反応が関与する着色発色現象や、表面でのイオンの移動などに影響をおよぼすため、その量分布を知る必要が生ずる。

図7はフロートガラスボトム面のスズのSIMSによる測定結果であるが⁷⁾、最表面約100Åまで急激に減少し、その後漸減するのが特徴である。ESCA⁸⁾、AES⁹⁾でもほとんど同じ結果が得られるが、これらはイオンエッチングを用いているため検出深さに限界がある。

より深い領域での分布はガラス断面を走査するEPMAにより図8の如く得られるが、ここでは数μmでコブがあり、その後急減するのが特徴であり、コブの位置は板厚すなわちスズとの接触時間に依存する。しかしEPMAでは、試料端の影響により表面から2～3μmまでの情報は不正確となる。

この領域は前述の通りESCAなどにとっては深すぎるため情報の得にくい領域であったが、高速イオンを用いるRBS (Rutherford Backscattering

図7 SIMSによるフロートガラス表面のスズの分布
A. ボトム面 B. トップ面

図8 EPMAによるフロートガラスボトム面のスズの分布

図9 RBSによるフロートガラスボトム面のスズの分布

：ラザフォード後方散乱¹⁰⁾によれば図9の如く、最表面での急激な減少から数μmのコブまでの間の分布を知ることができる¹¹⁾。

図10 フロートガラス表面のスズの深さ方向濃度分布と測定方法

各種手法による結果をまとめるの図10の如く、フロートガラスボトム面のスズの分布の全体像を描くことができる¹²⁾。

6. おわりに

以上述べたように新しいキャラクタリゼーション手法を積極的にとり入れることにより古くから

のガラス表面の種々の現象が解明され、より高次の機能を有する素材としてのガラスの研究、開発に大きく寄与していることが理解される。

参考文献

- 1) マイクロアナリシスハンドブック；朝倉書店(1985).
- 2) C.G. Pantano; Ceram. Bul. **60**, 1154 (1981).
- 3) 作花済夫；セラミックス, **15**, 331 (1980).
- 4) C.G. Pantano, Jr., D.B. Dove, G.Y. Ononad, Jr.; J. Vacuum Sci. Technol., **13**, 414 (1976).
- 5) 松本 潔；窯業協会誌, **89**, 19 (1981).
- 6) G.D. Mea, A.V. Drigo, V. Gottardi, F. Nicoletti; Silicats Ind. **9**, 179 (1979).
- 7) B. Raushenbach, W. Hinz; Silikattechnik, **80**, 151 (1979).
- 8) 松本 潔；窯業協会誌, **88**, 441 (1980).
- 9) R.A. Chappell, G.T.H. Stoddart; J. Mater. Sci., **12**, 2001 (1977).
- 10) 平木昭夫；真空, **16**, 6 (1973).
- 11) L. Colombin, H. Charlier, A. Jelli, G. Debras, J. Verbist; J. Non-Cryst. Solids, **38/39**, 551 (1980).
- 12) 松本 潔；ぶんせき, **10**, 752 (1981).

叩 *4,000台突破*
めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● **電解式めっき
厚さ測定器**

NEW MODEL

株式会社 **中央製作所**

本社・工場
営業所

(カタログ送呈)
名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ <052> 821-6111(大代表)
東京 <03> 788-1571
大阪 <06> 762-1901
福岡 <092> 522-1785
新潟 <02563> 4-8394