



試料加工装置および加熱ステージを用いたガラスの 光電子分光による架橋酸素・非架橋酸素分析

Oxygen 1s orbital analysis of glass using by sample processing apparatus
and heating stage mounted synchrotron radiation photoelectron
spectroscopy (SRPES)

森岡多佳子、景山大輝、酒井千尋
Takako Morioka, Hiroki Kageyama, Chihiro Sakai

日本板硝子株式会社 研究開発部
Nippon Sheet Glass Co., Ltd. Research and Development

1. 測定実施日

2013年10月24日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL6N1
2013年11月7日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL6N1
2013年12月10日 14時30分 - 18時30分 (1シフト), BL6N1
2013年3月4日 14時30分 - 18時30分 (1シフト), BL6N1

2. 概要

ビームライン BL6N1 の使用により、ガラスの O1s 光電子スペクトルを測定することができた。放射光の利用により、ラボで得られる O1s 光電子スペクトルと同等あるいはそれ以上の精密なスペクトルが得られることを期待したが、限られた時間でのビームライン利用によってはラボ XPS (X線光電子分光) で得られる以上のガラスの O1s 光電子スペクトルを得ることはできなかった。そこで、試料加工装置の利用は必要最小限に留め、加熱ステージの利用は行わなかった。ガラスの O1s 光電子スペクトル測定に加えて、硫黄元素の K 吸収端スペクトル測定を行った。これらの調査の結果、ガラスに含まれる 0.2 wt%以下の極微量の硫黄元素の化学状態分析が可能であることがわかった。

3. 背景と研究目的

パソコンや携帯電話端末などのディスプレイに用いられるような高性能ガラスの開発にはガラスの構造を把握することは重要である。ガラスの構造解析技術の一つとして、ガラスの O1s 光電子スペクトルを用いて架橋酸素・非架橋酸

素分析を行うことは確立された技術であり[1]、一般的に活用されている。しかしながら、上記のような高性能ガラスに O1s 光電子スペクトル解析による架橋酸素・非架橋酸素分析技術を適用するにはさらに高分解能の O1s 光電子スペクトル測定を行うことが望ましい。そこで、本利用では放射光を用いた高エネルギー分解能の O1s 光電子スペクトル測定を試みた。

4. 実験内容

試料には酸化ケイ素を主成分とするガラスの試作ガラスを用いた。BL6N1にて試作ガラスの O1s 光電子スペクトル測定を行った。励起エネルギーは 3000 eV とした。測定の際には帯電防止のため電子中和銃を用いた。ワイドスキャン測定時のパスエネルギーは 100 eV、ナロースキャン測定時のパスエネルギーは 50 eV とした。BL6N1にて試作ガラスの硫黄元素の K 吸収端測定を行った。検出は蛍光収量法で行った。

5. 結果および考察

(1) 試作ガラスの光電子分光測定

図 1 に試作ガラスのワイドスキャン測定による光電子スペクトルを示す。図 2 に試作ガラスの O1s 光電子スペクトルを示す。内殻電子の光電子スペクトルのピーク位置はラボ XPS 測定で得られる内殻電子の光電子スペクトルピーク位置とよく一致した。これらの結果より、電子中和銃を用いることにより、絶縁体であるガラス試料の光電子分光測定ができることを確認した。本測定により得られた O1s 光電子スペクトルの半値幅は 3.5 eV であり、ラボ XPS を用いて高エネルギー分解能測定を行った際の半値幅 (2 eV 程度) よりも広がった。BL6N1 での O1s 光電子スペクトルの測定では、ラボ XPS よりも検出深さが 2 倍程度深いことにより、試料最表面と試料内部との電子状態の違いによる電子状態の分布の広がりを検出した可能性が考えられる。ただし、これらの結果を詳細に考察するためには、BL6N1 での測定でのパスエネルギーをさらに小さくして測定するなどの更なる検討が必要である。測定時間の兼ね合いを考え、BL6N1 にてさらに高エネルギー分解能測定を行うことは行わなかった。

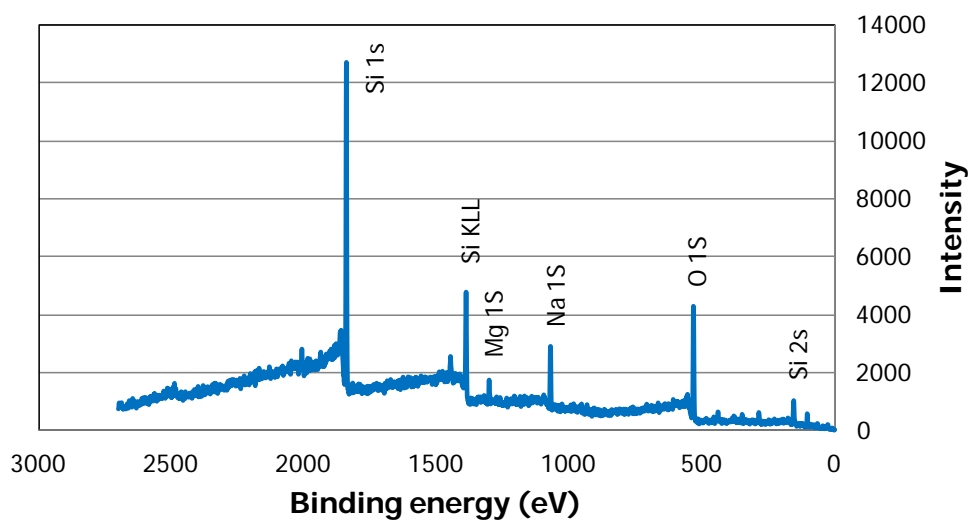


Fig. 1. Photoelectron spectrum of a glass sample measured with BL6N1.

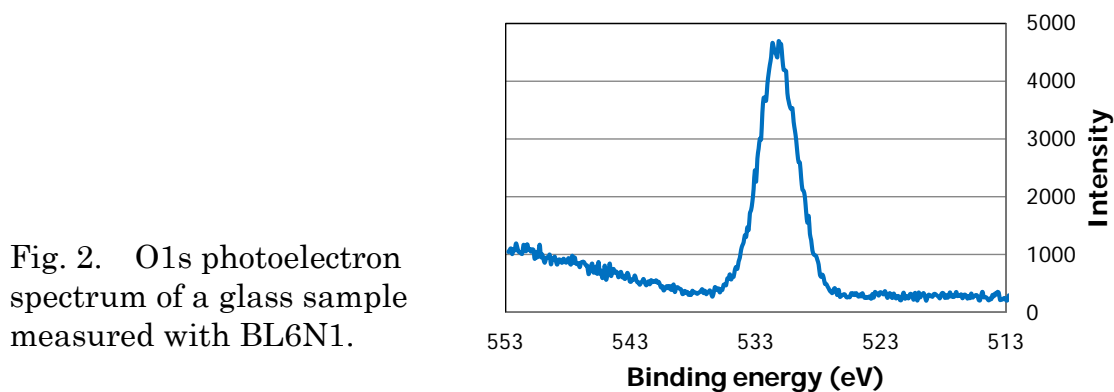


Fig. 2. O 1s photoelectron spectrum of a glass sample measured with BL6N1.

(2) 試作ガラスの X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定

図 3 に試作ガラスの硫黄元素の K 吸収端測定スペクトルを示す。図 3a) は XAFS 測定前に X 線照射によりダメージを与えた試料であり、図 3b) は X 線照射によるダメージを与えていない参照試料である。これらの結果より、試作ガラス中に含まれる 0.2 wt% 以下の極微量の硫黄元素の定性的な価数分析が可能であり、試作ガラスは X 線照射により、ガラス中の硫黄元素の価数が一部変化することがわかった。強度不足のため、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定および電子収量法によるスペクトルの取得は困難であった。

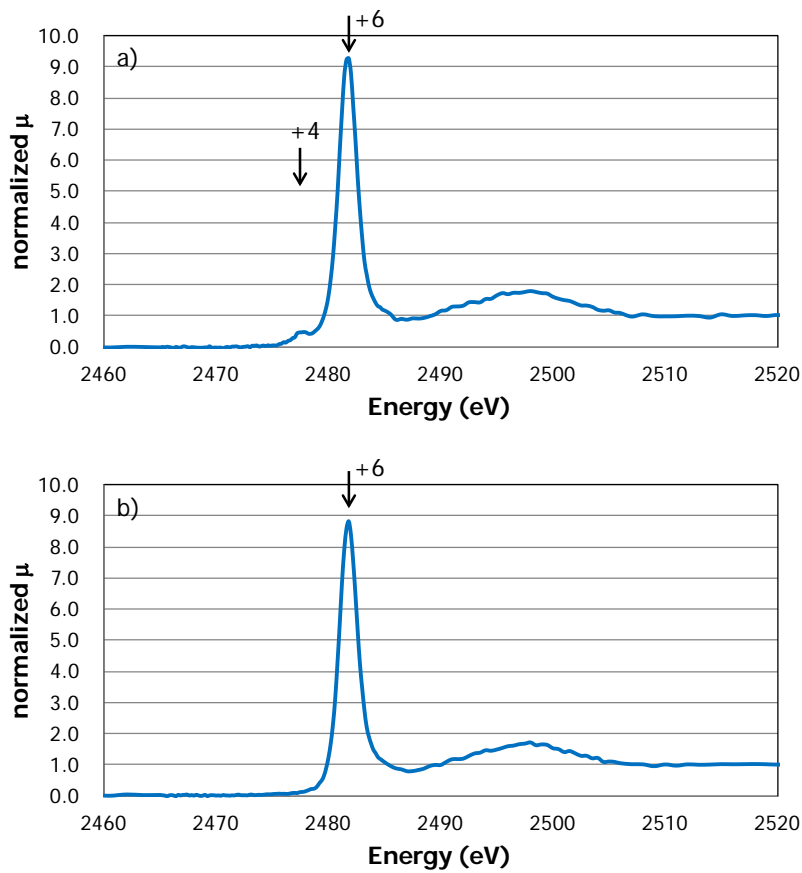


Fig. 3. Sulfur K-edge spectra of glass samples.
 a) X-ray irradiated sample. b) reference sample.

6. 今後の課題

ガラス構造解析の一つである架橋酸素・非架橋酸素分析技術の精度向上のために、O1s 光電子スペクトル測定において極低温での光電子分光測定を行い、高エネルギー分解能スペクトルの取得を試みる必要がある。

7. 参考文献

- [1] Y. Miura, S. Matsumoto, T. Nanba, T. Akazawa, *Physics and Chemistry of Glass*, **41(1)**, 24 (2000).