

光学結晶の不良解析事例

光学結晶は様々な電気電子デバイスや光学素子などに利用されていますが、変色や曇りなど、結晶に不具合が発生した場合、それを利用している製品の品質を大きく損なうことが考えられます。今回は光学結晶の不良解析事例として、結晶表面に曇りが発生した事例の解析方法をご紹介します。

XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は表面分析手法です。固体表面に軟X線を照射したときに放出される光電子のエネルギーを測定することで、物質表面近傍の元素の定性・定量分析、化学結合状態の分析ができます。XPSは非破壊で試料表面から約10nmを分析する手法であり、表面の化学結合状態の分析において非常に有効な手法となっています。

Y. Futamata

■ 分析試料

分析試料は上述の通り、表面に曇りが確認されたTi含有光学結晶です。曇りがあるものとないものを分析し、曇りの原因を解析しました。図1に試料表面の光学像を示します。X線源には単色化AlK α 線を使用しました。測定中は低エネルギー電子を用いた帯電中和を行いました。

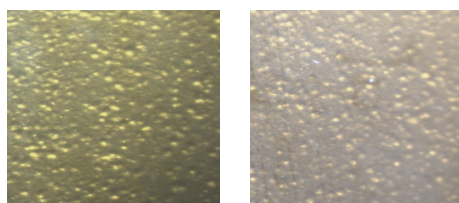


図1 Ti含有光学結晶 (左:曇りなし 右:曇りあり)

■ Wide スペクトル測定 (定性分析)

700×300 μm の測定領域で測定した wide スペクトルを図2に示します。

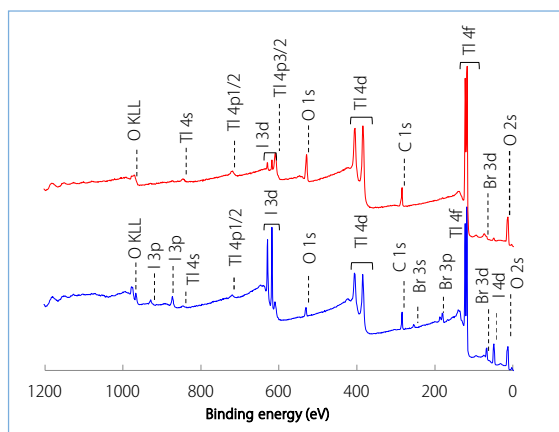


図2 光学結晶の wide スペクトル
(青:曇りなし、赤:曇りあり)

いずれの試料からもC、O、Ti、Br、Iが検出され、構成元素に違いがないことがわかりました。表1に定量結果を示します。これより、曇りのある試料ではIとBrの定量値が減少していることがわかりました。また、検出された全元素中での酸素の比率が約3倍になっていることがわかりました。

表1 結晶表面の定量結果 (左:曇りあり 右:曇りなし)

	Atomic conc. [%]	
	Frosted glass	Clean glass
I 3d	1.1	10.9
O 1s	30.3	10.3
C 1s	45.1	47.1
Ti 4f	22.6	22.5
Br 3d	0.9	9.2

■ Narrow スペクトル測定

まず、表面にある曇りが有機物などの付着物由来のものかどうか判断するために、C 1s の波形分離を行いました。図3、4に曇りなし、曇りありのC 1s スペクトルの波形分離結果を示します。

これより、曇りのある試料にはC=O、COO などコンタミ由来の成分が見られました。一方で、C 1s の波形分離結果を考慮した定量値から、曇りありでC=O、COO の結合により増加した酸素の比率は7.2%となり、表1の酸素の増加はCとOの結合以外のものに起因している可能性があることがわかりました。

これらの結果より、結晶表面の曇りは付着した有機汚染以外にも原因がある可能性が高いと考えられます。

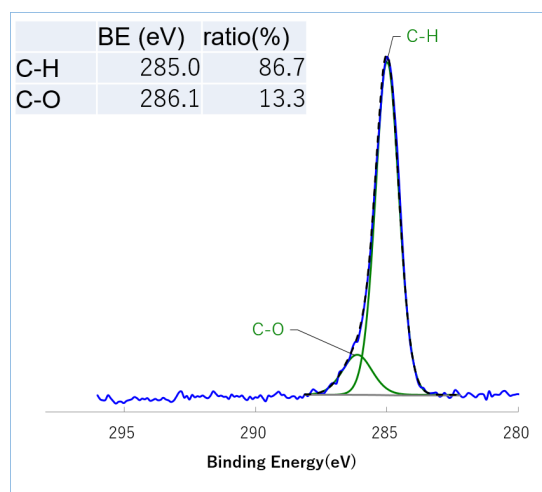


図3 C 1s の波形分離結果 (曇りなし)

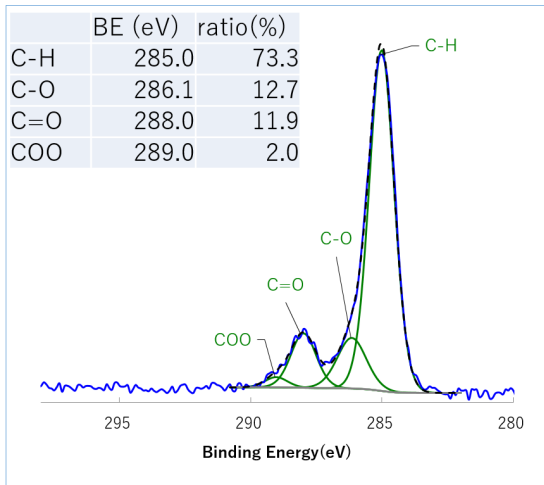


図4 C 1sの波形分離結果（曇りあり）

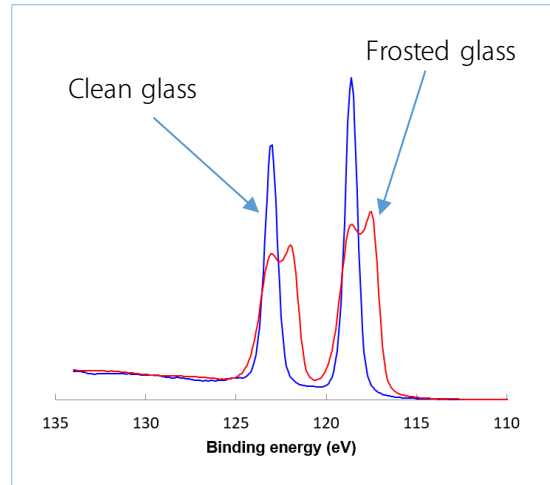


図6 Tl 4f スペクトル比較（青：曇りなし 赤：曇りあり）

図5に各試料から得られたO 1s スペクトルを示します。これより、サンプル間で酸素の化学状態に違いがあることがわかりました。曇りのある試料にのみ見られた529 eV 付近のピークは、データベースよりPbOが529.4 eV、In₂O₃が529-530 eVであることから金属酸化物由来であり、この試料の表面にはTlの酸化物が存在していると考えられます。

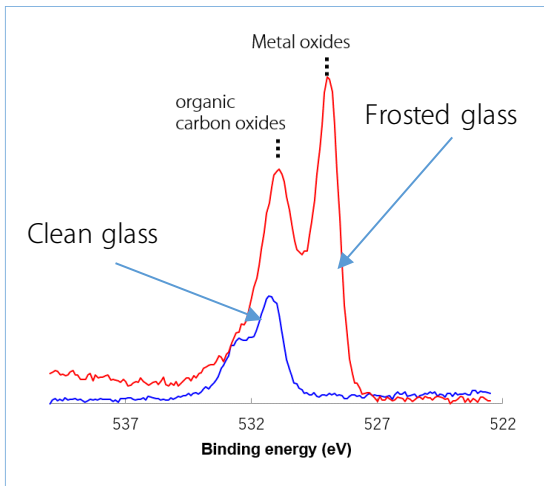


図5 O 1s スペクトル比較（青：曇りなし 赤：曇りあり）

図6にTl 4f スペクトルを示します。このスペクトルから、サンプル間でスペクトルの形状が異なることがわかります。これは、曇りのある試料ではTlの化学状態が複数存在していることを示しています。通常、XPSではリファレンスとなるデータがなくても波形分離が可能です。結合状態の変化を検証するにはリファレンスとなる波形との差分を見る方法が有効です。そこで、曇りのない試料のTl 4fの実測波形をリファレンスとして波形分離することで、曇りのある試料の結合状態の変化を評価しました。

図7に曇りありのTl 4fの波形分離結果を示します。図中のTlI、TlBrは曇りのない試料の実測波形（リファレンス）を表しています。これより、曇りのある試料は低結合エネルギー側に酸化タリウム(III) (Tl₂O₃)と思われるピークが存在することがわかりました。Tl 4f、O 1s スペクトルおよび定量値の結果から、曇りの発生した光学結晶表面には酸化したTlが存在していることがわかりました。

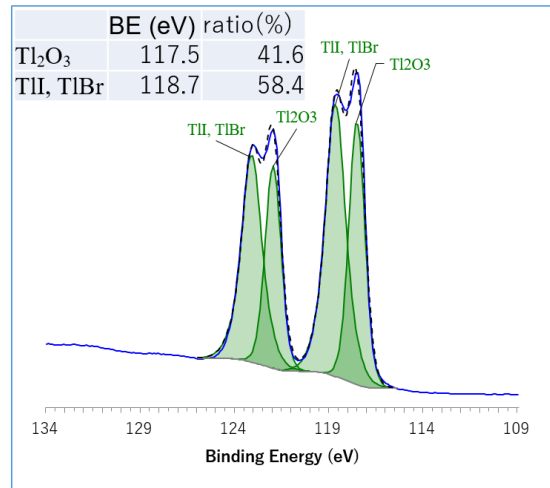


図7 Tl 4f 波形分離結果（曇りあり）

■ まとめ

XPSで曇りのある光学結晶の表面を分析し、元素の定性、定量、化学結合状態解析を行いました。XPSでは、表面数nmに存在する物質の化学状態の変化をスペクトルの変化としてとらえることが可能です。そのため、他の分析手法では得ることのできない、物質表面近傍の情報を取得することができます。

当社のKRATOS ULTRA2™は、その優れたエネルギー分解能から物質の化学結合状態の分析を得意としており、研究開発だけでなく、上記のような材料の不具合解析においても大きな力を発揮します。

ULTRA2は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。