

実験ノート

三州地域いぶし瓦炭素膜の X 線光電子分光, ラマン分光, X 線吸収分光分析

福岡 修^{1*}, 杉本 貴紀¹, 中尾 俊章¹, 星 幸二², 杉山 信之³, 村井 崇章³, 村瀬 晴紀³

¹ あいち産業科学技術総合センター 〒 470-0356 愛知県豊田市八草町秋合 1267-1

² 常滑窯業技術センター 〒 479-0021 愛知県常滑市大曾町 4-50

³ あいちシンクロトロン光センター 〒 489-0965 愛知県瀬戸市南山口町 250-3

*osamu_fukuoka@pref.aichi.lg.jp

(2016 年 10 月 18 日受理; 2017 年 12 月 6 日掲載決定)

三州地域におけるいぶし瓦について、表面炭素膜の銀色の発色の要因を調べるため、X 線光電子分光測定、ラマン分光測定、シンクロトロン光を用いた X 線吸収分光測定を行った。X 線光電子分光装置を用いた深さ方向分析を行った結果、炭素膜中にわずかに酸素が検出された。X 線吸収分光測定の結果、いぶし瓦表面の炭素膜は、 π 結合性軌道に配向性を持つことが確認された。

Analysis of the Carbon Film on the Ibushi-Kawara in Sanshu Used by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Raman Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy.

Osamu Fukuoka^{1*}, Takanori Sugimoto¹, Toshiaki Nakao¹,

Kouji Hoshi², Nobuyuki Sugiyama³, Takaaki Murai³, and Haruki Murase³

¹ Aichi Center for Industry and Science Technology, 1267-1 Akiai, Yakusa, Toyota, Aichi 470-0356, Japan

² Tokoname Ceramic Research Center, 4-50 Oso, Tokoname, Aichi 479-0021, Japan

³ Aichi Synchrotron Radiation Center, 250-3 Minamiyamaguchi, Seto, Aichi 489-0965, Japan

*osamu_fukuoka@pref.aichi.lg.jp

(Received: October 18, 2016; Accepted: December 6, 2017)

The surface color of the Ibushi-Kawara in Sanshu region is silver. In order to investigate the coloring factor, we carried out X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), raman spectroscopy, and X-ray absorption spectroscopy (XAS). As a result, oxygen was slightly detected in the carbon film by the XPS analysis. The result of XAS analysis suggested that the π binding orbit have an orientation in the carbon film.

1. はじめに

いぶし瓦は瓦素地に燻化という工程を経て炭素膜が付与された瓦であり, その重厚な外観のみでなく, 耐久性の高さから, 古来より寺院や城などの建造物に多く用いられてきた. いぶし瓦の歴史は深く, 古くは藤原宮の時代より用いられていたと言われている. いぶし瓦の色味については, いぶし銀と呼ばれるほど現代では銀色が定着しているが, 製造方法の違いによって銀色の光沢の変化や黒色化する場合があるため, ニーズに合わせて安定した色を出すため発色の要因を調査しておく必要がある.

本研究では, 三州地域の瓦メーカーで製造されたいぶし瓦を用いて XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析やシンクロトロン光を用いた X 線吸収分光測定を行い, いぶし瓦の炭素膜質の評価を行った.

淡路地域のいぶし瓦については, 既に村松ら^[1]によって調査がなされ, 銀色のいぶし瓦表面の炭素膜構造は配向性を持つことが示されている. 本研究でも同様な分析手法を用いて評価を行った. 三州地域のいぶし瓦は淡路地域と比べ, 一般的に素地に鉄分が少なく, 光沢がやや弱い.

2. 実験方法

分析試料として, 三州地域の瓦メーカーで製造された銀色のいぶし瓦を用いた. Fig. 1 にいぶし瓦の写真を示す.

いぶし瓦の色味は, 構成する元素やその化学的な状態, また炭素膜の構造に起因すると考えられ, 本研究ではこれらを調べるため各種分析を行った.

元素の深さ方向の分布については, X 線光電子分光装置 (アルバック・ファイ (株) 製 PHI 5000 Versa Probe) を用いて深さ方向分析を行った. X 線源として Al K α 1486.6eV を用い, 各元素の光電子スペクトルを測定した. エッチング装置として Ar イオン銃



Fig.1. The appearance of the Ibushi-Kawara.



Fig.2. The appearance of the sample on the holder.

(型式 06-350) を用い, 動作条件として加速電圧 4 kV, エミッション電流 7 mA, ラスター範囲 1 mm \times 1 mm を選択した. Ar 4 kV のスパッタレートは SiO₂ 膜換算で 20 nm/min であり, 1 cycle=5 min で 300 min までエッチングし分析を行った. 分析試料については, 装置に導入でき, かつ測定可能な真空度に到達させるため, 幅および奥行きは 5 mm, 高さは 10 mm に切断を行った. 試料ホルダーにセットした試料の写真を Fig. 2 に示す. 尚, 分析時の真空度は 5 \times 10⁻⁶ Pa 程度であった.

次に, 炭素膜構造の分析を行うため, 顕微ラマン分光装置 (日本分光 (株) 製 NRS-5100) を用いて分析を行った. 励起光源として波長 532 nm の単波長レーザーを用いた.

さらに, 村松らの方法^[1]を参考にして, あいちシンクロトロン光センターの BL7U ラインを用いて, X 線吸収分光測定を行った. 炭素の K 吸収端付近のスペクトルは転換電子収量法を用いて測定し, 試料に対する X 線入射角度を 0 $^{\circ}$ (垂直入射) 及び 45 $^{\circ}$ の 2 条件で行い, スペクトルの角度依存性の調査を行った.

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 に XPS 分析装置を用いていぶし瓦の深さ方向分析時に得られた組成プロファイルを示す. Fig.3 を見るとスパッタ時間 130min から 170min まで C の比率が急激に減少し, Si, Al, Fe, O の比率が上昇している様子が見られた. 従って, この付近に炭素膜と素地の界面が存在すると考えられる. 組成プロファイルで炭素膜, 界面付近, 素地であると考えられるスパッタ時間 50 min, 150 min, 300 min におけるワイドスキャンスペクトルを Fig. 4 に示す. スパッタ時間 50 min では C と Ar の他, わずかに O が検出された. また, スパッタ時間 150 min では Si, Al, Fe がさらに検出され, スパッタ時間 300 min で

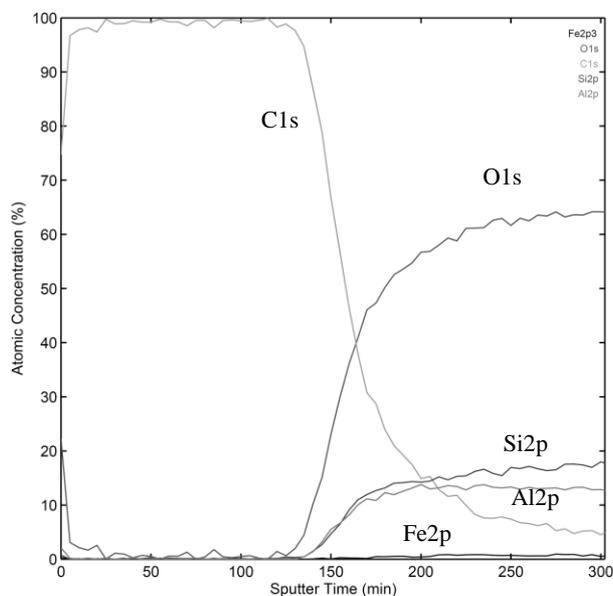


Fig.3. Depth profile of the Ibushi-Kawara.

は Na, K がさらに検出された. 検出された Si, Al, Fe, Na, Kについては珪砂や粘土など, 素地の一般的な原料として含まれている元素であると考えられる.

Fig. 5 にダイヤモンド, 高配向グラファイト (HOPG), グラッシーカーボン, いぶし瓦のラマン分光測定結果を示す. HOPG は一般的に G (Graphite) バンドと呼ばれる 1580 cm^{-1} 付近のピーク, ダイヤモンドは D (disorder) バンドと呼ばれる 1350 cm^{-1} 付近のピークが確認できた. またグラッシーカーボンはブロードな D バンドと G バンドが観測された. いぶし瓦のスペクトルは, グラッシーカーボンと類似したスペクトルであると見られた. ただ, グラッシーカーボンよりも D バンドの広がり大きく, 構造の乱れが大きいと考えられた.

Fig. 6 に HOPG とグラッシーカーボン, いぶし瓦表面の炭素の K 吸収端 X 線吸収スペクトルを示す. 測定した試料については, 285 eV 付近に $1s \rightarrow \pi^*$, 289 eV 以上に $1s \rightarrow \sigma^*$ の X 線吸収に起因すると考えられるスペクトルが見られた[2]. HOPG は, グラフェン単位構造中の π 結合方向がきれいに基板法線方向に並んでいるため, 0° 入射 (試料面に対し垂直入射) では 285 eV 付近の吸収がほとんど見られなかったが, 45° 入射では非常に強くなる様子が確認できた. 一方, 構造に異方性がないカーボンブラックで 285 eV 付近の吸収の角度依存がないことが示されており^[1], 本実験でも同じく構造異方性のないグラッシーカーボンでこれを確認した. 三州地域のいぶし瓦炭素膜は, 285 eV 付近の吸収が入射角度 0° 対

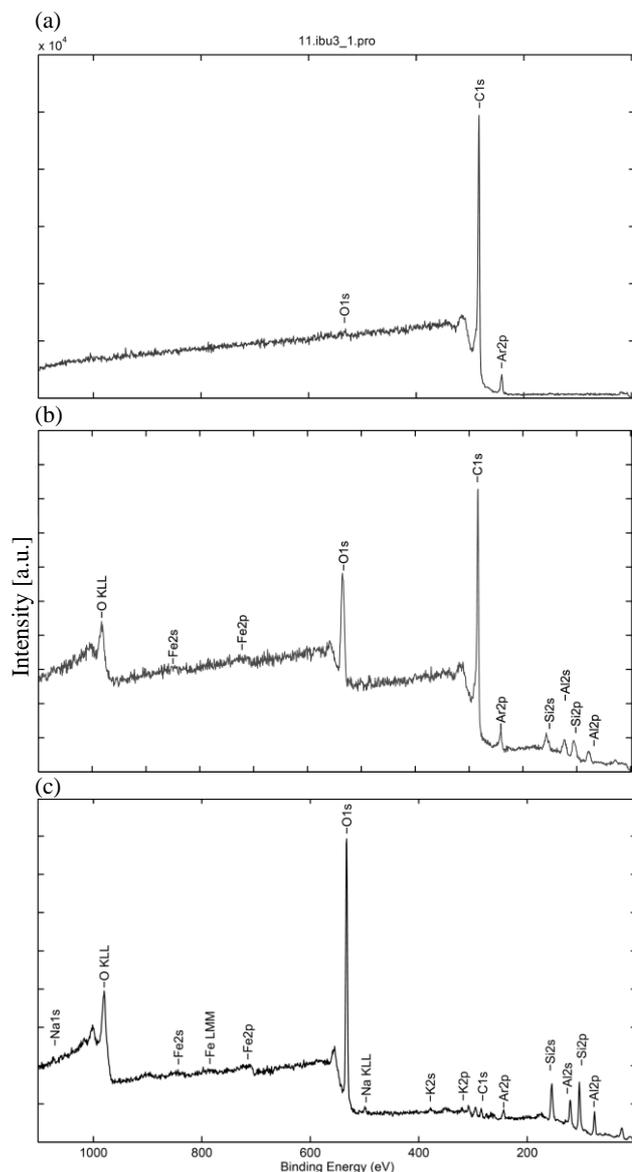


Fig.4. The wide scan spectra of the Ibushi-Kawara after the sputter time 50min (a), 150min(b), and 300min(c).

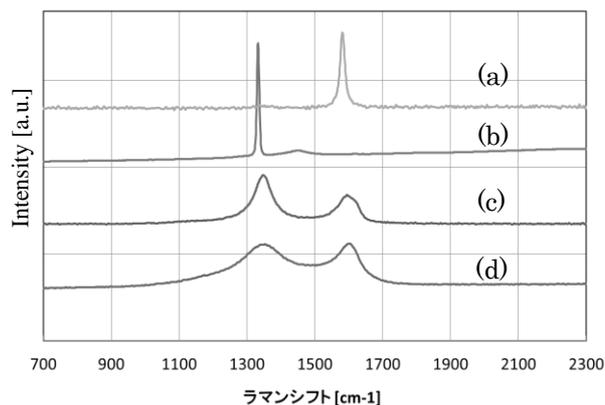


Fig.5. Raman spectra of HOPG (a), Diamond (b), Grassy carbon (c), and the surface of the Ibushi-Kawara (d).

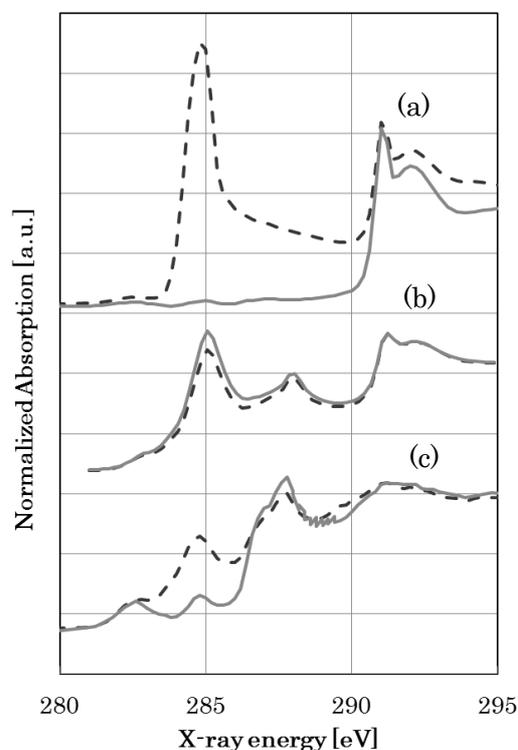


Fig.6. X-ray absorption spectra of HOPG (a) , Grassy carbon (b) , the surface of the Ibushi-Kawara (c) (Solid line: incident angle 0° , Dashed line: incident angle 45°)

し 45° で増強される様子が見られた。従って、村松らの結果[1]同様、三州地域のいぶし瓦炭素膜についても π 結合性軌道に配向性を持つことが示唆された。いぶし瓦の光沢については、電気伝導を担う炭素の π 結合性電子が配向性の強さに依存して非局在化することが一つの要因であると考えられる。また、三州地域のいぶし瓦炭素膜は、他に 287 eV に C=O、288 eV に C-H の化学状態に帰属すると思われるピーク[2]が強く見られた。これらについてはラマン分光で見られた Dバンドの大きな広がりに関係し、構造の乱れに起因していると考えられる。またこれらの吸収は角度依存性がほとんど見られなかったため、異方性はほとんどないと考えられる。

4. まとめ及び今後の課題

いぶし瓦を用いて XPS 深さ方向分析、ラマン分光分析、炭素膜の X線吸収分光測定を行った。XPS 深さ方向分析の結果より、炭素膜から素地に至るまで光電子強度のプロファイルを取得することができ、炭素膜中にわずかに酸素が検出された。ラマン分光測定結果より、いぶし瓦の炭素膜からグラッシーカーボンに似たスペクトルが得られた。X線吸収分光

測定より、三州地域のいぶし瓦炭素膜は淡路地域と同じく、 π 結合性軌道に配向性を持つことが示唆された。

今後は、作製方法を変えた色味の異なるいぶし瓦についても同様な分析を行い、色味と炭素膜から素地にかけての元素の分布や化学的な状態、さらに炭素膜の構造、配向性との相関について調査を行う予定である。

5. 参考文献

- [1] Y. Muramatsu, M. Motoyama, J. D. Denlinger, E. M. Gulikson, and R. C. C. Perera, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6551 (2003).
- [2] H. Ito, S. Onitsuka, R. Gappa, H. Saitoh, R. Roacho, K. H. Pannell, T. Suzuki, M. Niibe, and K. Kanda, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **441**, 012039 (2013)

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 田中彰博 (東京都大)

[査読者 1-1]

なぜ、この様な計測を行ったのか、云わば研究の動機が今回の記述では弱いというか不明瞭な様に思われました。

ことに SR 光を用いた X 線吸収分光となると、いささか大袈裟な装置を用いている訳で、それを利用する理由と動機はとても重要と思います。

[著者]

これについては、実験の前に引用文献[1]を参照したところが大きな理由になります。文献[1]の様に瓦表面の炭素膜に π 結合性軌道の配向性が見られるかどうかを調べるために行いました。また他の分析装置では実験で調べる手だてがないと考えたためです。

[査読者 1-2]

産業との関連で はじめに の項の最後の所で、先行する報告 (JJAP) は淡路瓦についてのものであることを紹介し、「淡路地域と比べ、やや素地に鉄分が少なく、炭素膜の光沢が弱い傾向がある。」と述べています。この部分は、三州瓦の改善すべき点と捉えているかの様な記述となっていますので、淡路瓦の方が良いと受け取る人が出ると思わせます。

そう解釈されて良いことなのでしょうか？

[著者]

光沢があるのが良いかどうかについては千差万別で、光沢がない方が重厚感があり良いというニーズもありますので一概には言えないかと思います。ニーズに対応していくという点では、色味の制御は重要であると考えています。

[査読者 1-3]

JJAP の記事では、SEM で観察した $2\ \mu\text{m}$ という厚さが述べられていますが、三州瓦ではどの程度の厚さなのでしょう。

[著者]

三州瓦の場合についてですが、断面 TEM の観察で炭素膜が $500\ \text{nm}$ 程度という結果が得られているものもあります。引用文献[1]のデータは $2\ \mu\text{m}$ のことですので、この膜厚の違いが光沢に影響しているとも考えられます。

ただ膜厚については、業者毎の処理時間で容易に変わると思われまますので今回議論しませんでした。

[査読者 1-4]

Fig. 5: (d)において、(a) (b) と比べてピーク幅が広がっている点では(c)と同様なのですが、よく見ると(d)では(c)以上にピーク幅は広がっています。

(c)では $1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークは二つあるけれども分離できていない様に見えています。これに対し、(d)では右側の分が無い様に見えます。

原著論文を目指すのなら、こんな点についての解釈を加えたうえで、何が分かったと言えるのか述べて戴きたく思います。

[著者]

(d)が(c)よりもピーク幅が広がっているのは構造の乱れに起因したものと考えられ、この点については記載させていただきました。

$1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークは2つあるように見える点については調べましたがこれについて定性することは今回できませんでした。

「分かった」という表現は控えさせていただきます。

[査読者 1-5]

2. 実験方法 では「銀色のいぶし瓦」と記述してありますから、金属光沢を示していたと受け取りました。

金属光沢の理由は、フェルミ準位付近に状態がコンパクトに詰まっている金属結合に理由があります。同じ電子が電気伝導性も担っています。

グラファイトの伝導性も近い理由で、共役 2 重結合して非極在化している電子が伝導性を担うと同時に光沢を担っているのではありませんか？

こうした考察の上に立って、配向性と光沢の関係を考えているという意味合いが表現されるべきだと思います。

[著者]

同じ様に考えさせていただいていましたが、これについてはあまり踏み込んで書いていませんでした。改めて記載させていただきました。

[査読者 1-6]

p.208 下から 10 行目付近の、「 π 結合性軌道に配向性が存在することが示唆された。」この表現は π 結合が配向していることを示していると言えるのか、それとも、他にも可能性が考えられるから、可能性の一つとして「配向しているかもしれないと思って

いるのか、どのレベルの主張なのでしょうか？

[著者]

今回 X 線吸収分光の実験については、簡易に 2 条件の入射角度で行ったこともあり、「配向している」とまで言い切るのには難しいと考えています。

査読者 2 匿名

[査読者 2-1]

用語に関して、「深さ分析」ですが、表面化学分析-用語 (JIS K 0147: 2004) の 5.291 で用語「スパッタ深さ方向分析」が定義されています。これに準じて「深さ方向分析」と「方向」を入れるのはいかがでしょうか？

[著者]

修正させていただきました。

※[編集部注記] この質問がおこなわれた当時、JIS K 0147(2004)では用語「スパッタ深さ方向分析」が定義されていましたが、2017年8月にJIS K 0147-1(2017)が発行され、用語が変更になっています。

[査読者 2-2]

今回は測定サンプルが 1 種類だけでしたが、今後は色みの異なるいぶし瓦についても測定を行い、色みと炭素膜の関係を調査されるということで期待しています。今後の分析では、XPS の C1s スペクトル、ラマンスペクトル、炭素の K 吸収端 X 線スペクトルについて定量的な評価 (C1s ですとピーク分離して各ピークの比を見る等) や各分析結果の関連について更に深い考察を行われると、色みの違いとの関連が見えてこないかと期待します。

[著者]

ありがとうございます。