

## EPMA によるガラス中のイオン交換 濃度分布の精密定量分析

若 林 肇\* 八 木 祐 介\*\*  
梶 野 正 樹\*\* 川 合 祐 三\*\*

### Precision Method of Quantitative Analysis for the Concentration Profiles in Ion-Exchanged Glasses by Means of EPMA

Hajimu WAKABAYASHI\*, Yuusuke YAGI\*\*, Masaki KAJINO\*\*  
and Yuuzo KAWAI\*\*

As monovalent cations in glasses are mobile even in low temperatures, the characteristics are applied for ion exchange in glasses. The concentration distributions of the cations are formed through the ion exchange near a boundary layer. The concentrations with penetration depth are usually determined by means of electron probe micro analysis (EPMA). In the case of graded-index glasses for optical uses, the accuracy and precision in the values are required to control the refractive index. In order to attain the analysis two difficulties have to be solved, those are to depress the X-ray intensity changes of the cations with time of electron bombardment and to develop a precise correction method. In conclusion, it needs to take measures at appropriate conditions, that the beam spot diameter is enlarged and the current density is lowered in order to avoid the intensity change. A calibration equation is showed by the following, which is composed of correlation coefficients,  $a_{i,n}$ , containing cross terms and X-ray intensities,  $I_i$ , for three kinds of the cation elements,  $i: p, q, r$ , as variables.

$c_i = a_{i,0} + a_{i,1}I_p + a_{i,2}I_q + a_{i,3}I_r + a_{i,4}I_pI_q + a_{i,5}I_qI_r + a_{i,6}I_rI_p$ , where  $c_i$  is the concentration ratio of the  $i$  to the total of the monovalent cations.

In the experiment, 19 phosphate glasses containing 20 mol% monovalent cations, Na, K, and Ag with various ratios were prepared, analyzed wet-chemically, and used as standard samples for EPMA analyses with WDX (Wave Dispersive X-ray Spectrometer) and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) and for ion exchange experiments. The compositions of the cations to which X-ray intensities were reduced by the calibration equation proposed are compared with the values of chemical analysis and the batch compositions, and then the values from EPMA analyses were within 1% in a relative error. The concentration distributions of the cations in ion-exchanged glasses were analyzed by EPMA with WDX and EDX, and then shown in figures as examples. The concentration profiles from both detection systems agree well with each other, but the points for EDX are slightly scattered.

### 1. はじめに

ガラスを構成する元素のうち1価のものはイオンとして存在し、その動きは室温付近でも移動が観測できるほど容易である。その特性は、成形したガラスに後工程で外部から他のイオンを内部のイオンと交換して導入で

きる。ガラスの着色や化学強化に利用されてきた<sup>1)</sup>。さらに高度な応用として、イオン交換によって、例えば、ガラス中のナトリウムと銀を交換することによって、意図する濃度分布をガラス内に形成して、その結果として生じる屈折率分布をもったガラスを作製することができる。そして、この技術は平板マイクロレンズや光導波路などの微小光学部品を造るためのプロセスに用いられている<sup>2)</sup>。

2009年2月2日 受理

\* 豊田理化学研究所フェロー

\*\* 豊田中央研究所

このような目的で形成されるイオン交換濃度分布は、計画された濃度分布に対して非常に厳密でなければならない。したがって、これらの部品の開発や製造プロセスにおいて、正確で精度の高い分析値を得る必要があるということは当然である。

一方、イオン交換現象を解析する科学は、「拡散の物理学」のうちの相互拡散理論である。そして、歴史的に振り返ると、相互拡散の理論は、理論解析と実験結果とのせめぎ合いによる車の両輪で発展してきた経緯がある。したがって、拡散実験によってできた濃度分布を測定し、その正確な結果を得ることは、理論の検証のみならず理論の発展をも左右する。

我々は、イオン交換技術を用いた屈折率分布型光学部品の開発において、濃度分布を理論に基づいてシミュレーションして、その結果、意図した屈折率分布を得るための最適な交換処理条件を理論的に予測する手法を開発してきた<sup>3)</sup>。その過程において、理論計算濃度分布を実際のイオン交換実験の分析値によって検証し、有効性を確認した。そのとき、X線マイクロアナライザ (EPMA: Electron probe micro analyzer) を用いてイオン交換ガラスの濃度分布を精度よく測定する必要があった<sup>4)</sup>。

EPMA は微小部分の分析には汎用的に最も適しており、種々の分野での利用が定着している。しかし、ガラス中の 1 価イオンを精度よく定量するにはいくつかの問題点があるが、装置の完成度が高く、使用が簡便であり、ZAF (Z: 原子番号, A: 吸収, F: 蛍光励起) 効果に基づく定量補正手法もシステム化されているので、返って完成度の高さがブラックボックスとなって、分析条件の十分な検討をせずに結果を利用している場合が多く論文に見られる<sup>5)~7)</sup>。

この報告では、3 種の 1 価イオンがイオン交換に関与する系において、EPMA 分析によって交換層の濃度分布を精密に決定するために、測定条件の選定および交換イオンの濃度を分析するのに適した補正法について新たに検討し、開発した手法を用いて実際のイオン交換ガラスを分析した結果を述べる。

また、X 線の検出系に波長分散型の検出システム (WDX) とエネルギー分散型システム (EDX) とがあり、どちらもイオン交換ガラスの分析に一般に使用されているが、検出感度やピーク分離能などにおいて双方の特性にかなりの違いがある<sup>8)</sup>。この報告では WDX タイプと EDX タイプの両方で標準試料の定量分析を行い、化学分析値とともに検討する。そして、イオン交換ガラスの濃度分布測定についても両方法で実施し、結果を検討する。

## 2. イオン交換濃度分布の定量分析法

### 2.1. 1 価イオン分析上の留意点

1 価イオンを含有するガラスはイオン導電率も比較的

高く、一般的に固体電解質として扱うことができる。したがって、1 価イオンはプローブとなる電子線との相互作用も大きく、分析する上で他の元素の場合と異なる注意が付け加わる。

ガラスに電子線を照射したときに生じる問題は、最初、ブラウン管が着色する現象に認められた。この原因を追求するために Lineweaver が行った研究<sup>9)</sup>によれば、電子線がガラスに衝突して内部に進入した電子は、ガラス構成原子と相互作用を繰り返しながらエネルギーを失い、飛程距離を進んだ表面近傍の内部で一定量滞留する。それによって電場が形成されてガラス中のアルカリイオンが電子滞留部分に移動し、そこでイオンは電子と結合して還元され、着色の原因となる。一方、アルカリイオンと結合していた酸素イオンは酸素ガスとなって放出される。以上のようなメカニズムが明らかとなった。

EPMA 分析においても全く同じメカニズムが起こっており、1 価元素計測中に単位時間当たりの計数値が時間とともに減少(あるいは、増加)する。すなわち、アルカリイオンが X 線発生領域外(あるいは、内)へ移動する現象もたらす結果である。正確な定量分析を目指すとき、この影響を最小限に抑える分析条件を設定しなければならない。以前に検討した結果<sup>10)</sup>によると、照射電流密度、つまり (試料吸収電流)/(電子線スポット面積) が大きいほど影響が顕著になる。そして、計測時間が長くなれば減衰(シグナル変化)も大きくなる。一方、S/N 比を大きく、精度の高い分析値を得るために大きな計数値が望ましく、しかもより微小な領域を分析したいとなると電流密度を小さくすることとは相反する条件となる。また、実際に分析に供する試料の特性や条件も考慮しなければならない。以上のような葛藤した要求の中で分析条件を選択することになるので、新たな分析対象に当たってはその都度、分析条件の最適化を図ることは重要である。

更にここでは、イオン交換ガラスの濃度分布を正確に求める手法の開発にポイントを置いている。濃度分布測定は必然的に測定点数が多くなり、ZAF 法による一点一点の定量補正計算はかなり労力の掛かる作業となる。イオン交換は電気的中性の条件によってイオン相互の 1:1 の交換となるので、ガラス中の 1 価イオンのモル濃度は一定であり、他の構成元素は変化しない。したがって、その特長を活かして、1 価元素のみを対象として測定し、標準試料を用いた定量補正計算によって、簡単に精度の高い分析値が得られると考えられる。

### 2.2. 定量補正法

前に述べたように、必要なのはイオン交換濃度分布であるので、関係する 1 価イオン種のみを測定すれば十分である。重要なのは適切な測定条件と精度の高い定量補正法である。

定量補正法は ZAF 法が一般的であるが、酸化物に対

しては必ずしも精度は良くない。酸化物の定量補正に関しては Bence-Albee 法<sup>11)</sup>が提案されている。この方法の基本的な考えは、2 元系において測定元素の濃度と X 線強度比が、一つの補正係数を含んだ単純な関係式で書き表すことができるという Ziebold らの考え<sup>12)</sup>を多元系に発展させたものである。筆者らは以前に Bence-Albee 法を改良して、イオン交換濃度分布の測定に用いた結果を報告した<sup>13)</sup>。

本分析試料の場合、分析対象とする原子 (1 価イオン) の数は変わらず、ただ元素の組み合わせ濃度比率が違うだけであり、そうして得られる X 線強度は、濃度に加えて分析対象元素間での ZAF の効果を含んだ結果である。したがって、ある元素の濃度は、分析対象すべての X 線強度の関数として表すことができると考えられる。3 種のイオンが交換に関与する場合を想定すると、イオン交換層の分析において 3 種の 1 価元素の濃度は、次式の補正式によって表すことができると仮定する。

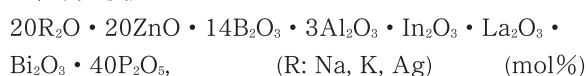
$$c_i = a_{i,0} + a_{i,1}I_p + a_{i,2}I_q + a_{i,3}I_r + a_{i,4}I_pI_q + a_{i,5}I_qI_r + a_{i,6}I_rI_p \quad (1)$$

ここで、 $i$  は 1 価元素  $p, q, r$  を示し、 $c_i$  は  $i$  元素の濃度で、 $c_p + c_q + c_r = c_0 = 1$  である。 $I_i$  は 1 価イオン  $i$  のみを含んだ標準試料の X 線強度に対する混合カチオン試料の X 線強度の比を意味し、 $a$  は補正係数である。それぞれの元素の濃度比は、分析対象である 3 種元素の X 線強度比の関数として表され、補正係数は、7 種以上の標準試料を用いて測定し、そのデータから回帰解析によって各元素当たり 7 個の補正係数を決定することができる。(1) 式中の  $I_iI_j$  などの項は 2 成分間のクロスタームを意味する。また、計数した値はバックグラウンド (B.G.) を含んでいるが、B.G. 値も他元素の含有量に影響を受けるので、X 線強度比  $I$  の計算には B.G. 補正をしない計数値を用いる。また、試料調整による表面状態の違いや導電膜の種類と厚さ、その他条件が異なり、算出される補正係数値は変わるので、測定試料と標準試料は同じ樹脂に埋め込んで研磨などの調整が施された。もちろん、(1) 式は 1 価元素に限定されることなく、一般化して適用すること、および、多元系への拡張も可能であると思われる。

### 3. 実 験

#### 3.1. ガラス試料

イオン交換に関与する 1 価元素として、Na, K, Ag の三種を選び、それらが全域で安定なガラスを形成する下記の組成を決定した<sup>14)</sup>。



標準試料およびイオン交換用試料として使用するために、R 成分の比率を変えた 19 種類のガラスを作製した。図 1 は、それぞれ単一の R 成分含有ガラス組成を三角組

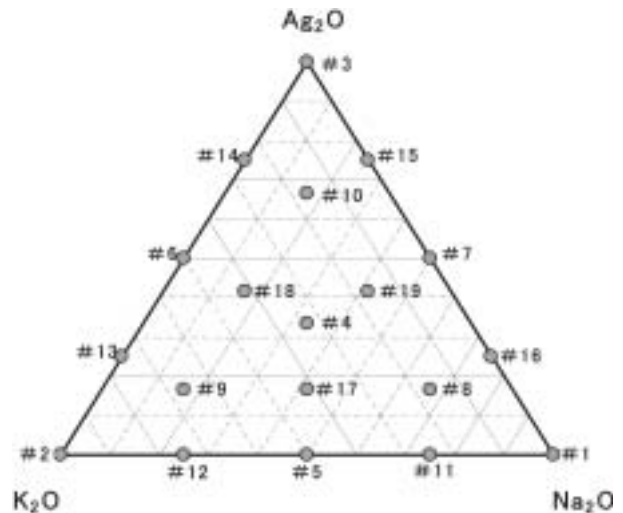


図 1. Na, K, Ag の 1 価元素を単一に含むガラス組成を頂点とする 3 成分系三角図。各点は試料組成を表し、図中の番号は各表の試料番号。

成図の頂点に採って、19 種のガラス組成を示した。各成分の原料には化学試薬を用いた。同一原料におけるロット間の含有量の変動を避けるため、作製したすべてのガラスについて各試薬とも同一瓶内のものを使用した。化学形は、 $P_2O_5$  および  $ZnO$  について正リン酸および  $Zn_2P_2O_7$  (それぞれの含有量は分析値を使用)、 $B_2O_3$  は  $H_3BO_3$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  は炭酸塩、 $Ag_2O$  は  $Ag_2O$  および硝酸銀、その他の成分は硝酸塩を使用した。秤量は化学天秤で行い、各原料は 4~5 桁の精度で秤量した。1 バッチはガラス量として約 90 g 得られることを目途とした。原料はフッ素樹脂容器内で反応させながら湿式混合した。その後、200~250°C で反応と乾燥を行い、次いで徐々に温度を上げながら硝酸塩分解して仮焼体バッチを得た。ガラス溶融は白金のつぼを用いて、温度 1100~1200°C で約 1 時間、時折攪拌しながら均質化を図った。その後、カーボン型に鋳込み、500°C から徐冷した。得られたガラスは無色透明で、銀コロイドによる着色、結晶などの異物の存在は認められなかった。

表 1 に作製したガラスの ICP による化学分析値を示す。ガラス溶融中に揮発によって散逸するおそれのある成分は  $B_2O_3$  と  $P_2O_5$  であるが、化学分析値からは顕著な損失は認められなかった。また、1 価成分のみを扱う場合、以下の検討において濃度ではなく 1 価成分のモル比率で扱う。

#### 3.2. EPMA 分析装置および分析条件の検討

装置は日本電子製 JXA-8200 EPMA を用いた。本装置の X 線検出系は、分光結晶による波長分光システム (WDX) と Si(Li) 半導体検出器によるエネルギー分光システム (EDX) が具備されている。

分析用試料は、イオン交換済み試料と作製した 19 種類のガラスを標準試料として同一のエポキシ樹脂に埋め

表 1. ガラス試料の化学分析値 (重量%).

Glass	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> O	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
#1	11.3			15.0	8.60	2.62	2.41	2.90	4.20	52.2
#2		15.4		14.2	8.39	2.52	2.34	2.74	4.03	49.6
#3			32.6	11.4	6.73	2.03	1.92	2.24	3.18	39.8
#4	3.25	4.65	12.8	13.3	7.89	2.38	2.22	2.58	3.81	46.8
#5	5.75	7.72		14.5	8.53	2.57	2.38	2.80	4.09	51.0
#6		6.90	18.3	12.6	7.34	2.21	2.08	2.46	3.56	44.0
#7	4.22		18.7	13.1	7.40	2.29	2.18	2.55	3.66	45.2
#8	7.02	2.51	6.80	14.1	8.23	2.48	2.28	2.74	3.98	49.4
#9	1.57	10.4	6.64	13.8	7.95	2.40	2.24	2.67	3.84	47.7
#10	1.36	2.10	23.6	12.3	8.99	2.14	2.03	2.44	3.47	42.8
#11	8.27	4.00		14.7	8.63	2.61	2.45	2.86	4.16	51.5
#12	2.56	12.3		14.4	8.44	2.49	2.39	2.78	4.01	49.8
#13		11.4	9.64	13.2	7.76	2.31	2.17	2.58	3.68	46.4
#14		3.03	25.9	12.0	6.88	2.09	1.97	2.32	3.40	41.7
#15	2.16		26.0	12.1	7.15	2.10	1.98	2.37	2.43	42.0
#16	7.70		10.0	13.6	8.21	2.43	2.25	2.70	3.88	48.4
#17	4.32	6.63	6.68	13.8	8.21	2.47	2.32	2.71	3.93	48.1
#18	1.58	6.06	15.6	12.9	7.66	2.29	2.10	2.52	3.63	45.0
#19	4.06	2.50	15.8	12.9	7.73	2.32	2.20	2.55	3.69	45.5

込み, 分析面を鏡面仕上げした後, カーボン蒸着を施したものをを用いた.

まず, 電子ビームの条件を設定するために WDX によって加速電圧, 試料照射電流, 電子ビームスポット径を変えて, 安定して計測できる条件を探索した. そのとき, 種類の 1 価成分のみを含有するガラス (#1~#3) において, それぞれの 1 価元素の計数値が 1000 cps 以上得られることを条件にした. その結果, 試料照射電流は 50 nA とした. 加速電圧について 15 kV と 20 kV で計測したところ, 計測中に X 線強度が減衰する程度はほとんど同じで, 後者の方が高い計数値が得られることから, 20 kV を選択した. なお, 試料照射電流は予めファラデーカップを用いて測定した電子ビーム電流である.

つぎに, 電子ビーム径について, 電子線を最小に絞った場合には試料に照射した瞬間からいずれの 1 価元素についても X 線強度の急激な低下がおこる. 測定中のシグナル変化を抑制する方策に, 試料をある速度で駆動させて常に新鮮面で計測する方法<sup>13)</sup>, あるいは試料を液体窒素で冷却してイオン移動を抑える方法などの措置が採られている<sup>15)</sup>. 本研究では, スポット径を拡げて電流密度をできるだけ小さくし, しかも減衰の影響が少ないように積算時間を短くする方法を検討した. 表 2 に電子ビーム直径を 10  $\mu\text{m}$  と 20  $\mu\text{m}$  で照射開始から 5 秒間計測した計数値を cps で示す. 直径を 20  $\mu\text{m}$  に拡げてなお 5 秒間に強度の減衰がわずかに観測されるが, 10  $\mu\text{m}$  ではより大きな減衰が認められ, 特に Na に関して顕著である.

以上の検討結果から本報告に述べる実験において, EPMA の分析条件 (WDX) は電子線加速電圧 20 kV, 試料照射電流 50 nA, 電子ビーム直径 20  $\mu\text{m}$ , 電子線照射直後から 5 秒間計測, そして新たな計測は 20  $\mu\text{m}$  ステップで試料を移動させて新鮮面で行うという分析条件に統一して進めた. 一方, EDX による分析条件は, 加速電圧およびビーム径などについて WDX と同様にしたが, 検

表 2. 電子ビーム直径を変えたときの, ガラス試料における 1 価元素の計数値と標準偏差.

Glass	Na		K		Ag	
	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.
#1	3754.8	27.3	64.5		28.3	
#2	362.8		10714.4	15.8	31.6	
#3	330.5		96.8		6890.8	19.6
#4	1357.0	14.5	3515.7	15.3	2618.2	17.7

Glass	Na		K		Ag	
	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.	Ave.	Std.Dev.
#1	2610.6	88.1	66.3		30.5	
#2	371.5		9872.0	101.2	31.5	
#3	341.0		97.0		6686.1	19.4
#4	1278.0	10.0	3576.6	26.0	2516.1	20.0

加速電圧 20 kV, 試料照射電流 50 nA, 検出器 WDX, 5 秒間計測, 10 点平均値.

出器の特性である不感時間による数え落としを考慮して試料照射電流は必然的に小さくなり 3 nA とした. 積算計数時間は全元素分析において 60 秒間, 分布 (線) 分析 (3 元素検出) では 5 秒間とした. 線分析における標準試料のうち, 1 種類のみ 1 価イオンを含むガラスの計数値 (cps) を表 3 に示す. それぞれの元素を検出するエネルギー幅は, Na に関して 0.97-1.08 keV, K に関して 3.25-3.4 keV, Ag に関して 2.92-3.06 keV で, そのうち Na に関しては Zn (1.009 keV) と, また K に関しては In (3.133) とのピークが重なる. 表 3 において, 含まれる 1 価成分以外の元素における計数値はバックグラウンド

表 3. EDX によるガラス中の 1 価元素の計数値.

Glass	計数値: cps		
	Na	K	Ag
#1	326.7	42.2	22.6
#2	154.6	399.1	24.9
#3	117.1	103.5	401.5

加速電圧: 20 kV, 試料照射電流: 3 nA, 電子ビーム直径: 20  $\mu\text{m}$ , 5 秒間計測.

表 4. ガラス試料に含まれる全元素の化学分析値, EDX による定量補正分析値, 調合値から計算したガラス組成.

Glass	Na			K			Ag			Zn			B			Al		
	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch
#1	8.38	8.8	8.40	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	12.05	12.7	12.00	2.67		2.78	1.39	0.9	1.49
#2	0.00	-	0.00	12.78	13.7	13.60	0.00	-	0.00	11.41	11.7	11.30	2.61		2.62	1.33	0.8	1.40
#3	0.00	-	0.00	0.00	-	0.00	30.35	29.8	30.20	9.16	9.1	9.20	2.09		2.12	1.07	0.7	1.13
#4	2.41	2.5	2.50	3.86	4.2	4.30	11.92	11.9	11.70	10.69	11.2	10.70	2.45		2.47	1.26	0.9	1.32
#5	4.27	4.9	4.10	6.41	7.2	7.00	0.00	-	0.00	11.65	12.5	11.70	2.65		2.70	1.36	0.8	1.44
#6	0.00	-	0.00	5.73	5.8	6.10	17.04	17.0	16.70	10.12	10.0	10.10	2.28		2.34	1.17	0.8	1.25
#7	3.13	4.1	3.70	0.00	0.3	0.00	17.41	17.2	17.10	10.53	10.6	10.40	2.30		2.40	1.21	0.8	1.29
#8	5.21	5.4	5.30	2.08	2.2	2.30	6.33	6.5	6.20	11.33	12.2	11.30	2.56		2.62	1.31	0.8	1.40
#9	1.16	1.8	1.30	8.63	8.9	8.80	6.18	6.3	6.00	11.09	11.1	11.00	2.47		2.55	1.27	0.9	1.36
#10	1.01	0.9	1.20	1.74	1.8	2.00	21.97	21.6	21.70	9.88	10.5	9.90	2.17		2.28	1.13	0.8	1.22
#11	6.14	6.6	6.20	3.32	3.8	3.50	0.00	-	0.00	11.81	12.9	11.80	2.68		2.74	1.38	0.9	1.46
#12	1.90	2.4	2.00	10.21	10.5	10.30	0.00	-	0.00	11.57	12.4	11.50	2.62		2.66	1.32	0.9	1.42
#13	0.00	-	0.00	9.46	9.6	9.60	8.97	9.0	8.80	10.61	11.2	10.70	2.41		2.48	1.22	0.8	1.32
#14	0.00	-	0.00	2.52	2.7	2.90	24.11	23.8	23.80	9.64	10.0	9.60	2.14		2.23	1.11	0.8	1.19
#15	1.60	2.1	1.70	0.00	-	0.00	24.20	23.4	24.10	9.72	9.5	9.70	2.22		2.25	1.11	0.7	1.20
#16	5.71	6.0	5.90	0.00	-	0.00	9.31	9.3	9.20	10.93	11.7	11.10	2.55		2.58	1.29	0.8	1.38
#17	3.20	3.5	3.30	5.50	5.7	5.60	6.22	6.3	6.10	11.09	11.4	11.20	2.55		2.58	1.31	0.8	1.38
#18	1.17	1.5	1.20	5.03	5.3	5.20	14.52	14.9	14.30	10.36	10.4	10.40	2.38		2.41	1.21	0.8	1.29
#19	3.01	3.3	3.10	2.08	2.0	2.10	14.71	14.8	14.50	10.36	10.8	10.50	2.40		2.44	1.23	0.8	1.30

単位は原子重量%

In		La			Bi			P			O			
Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch	Chem. Anal.	EDX	Batch
1.99	2.6	2.11	2.47	3.2	2.55	3.77	4.5	3.84	22.78	22.8	22.70	43.73	43.1	44.10
1.94	2.9	1.99	2.34	2.7	2.41	3.61	4.4	3.62	21.84	21.2	21.50	41.56	41.4	41.60
1.59	1.7	1.61	1.91	2.1	1.94	2.85	2.6	2.92	17.37	16.6	17.30	33.51	36.4	33.60
1.84	2.6	1.88	2.20	2.7	2.27	3.42	3.3	3.41	20.42	19.8	20.20	39.22	39.6	39.20
1.97	2.3	2.05	2.39	2.6	2.48	3.67	4.3	3.73	22.26	22.0	22.10	42.73	41.9	42.80
1.72	2.6	1.78	2.10	2.0	2.15	3.19	2.9	3.24	19.20	18.8	19.20	36.90	36.7	37.20
1.80	1.5	1.82	2.17	2.5	2.21	3.28	3.4	3.32	19.72	19.2	19.70	37.74	39.1	38.10
1.89	2.5	1.99	2.34	2.7	2.40	3.57	3.4	3.61	21.56	21.6	21.40	41.37	41.3	41.50
1.85	2.6	1.93	2.28	2.4	2.34	3.44	3.7	3.51	20.82	20.8	20.80	40.01	40.5	40.40
1.68	2.2	1.73	2.08	2.1	2.09	3.11	2.8	3.15	18.68	18.2	18.70	35.77	37.8	36.20
2.03	2.5	2.08	2.44	2.4	2.51	3.73	4.4	3.78	22.47	22.8	22.40	43.18	42.4	43.40
1.98	2.7	2.02	2.37	2.9	2.44	3.60	3.7	3.67	21.73	22.0	21.80	41.88	41.2	42.20
1.79	2.8	1.88	2.20	2.5	2.27	3.30	3.5	3.42	20.25	20.2	20.30	38.92	39.0	39.30
1.83	2.0	1.69	1.98	1.9	2.04	3.05	2.5	3.07	18.20	17.5	18.20	34.92	37.8	35.30
1.64	1.9	1.71	2.02	2.4	2.07	2.18	3.0	3.11	18.33	17.6	18.40	35.26	38.1	35.70
1.86	2.1	1.96	2.30	2.7	2.37	3.48	3.9	3.56	21.12	21.3	21.10	40.62	41.1	40.90
1.92	2.5	1.96	2.31	2.4	2.37	3.53	3.7	3.56	20.99	21.0	21.10	40.55	41.3	40.90
1.74	2.1	1.83	2.15	2.6	2.21	3.26	3.3	3.32	19.64	19.3	19.70	37.88	38.7	38.20
1.82	2.1	1.85	2.17	2.6	2.24	3.31	3.2	3.37	19.86	19.6	20.00	38.30	39.5	38.70

値 (B.G.) と見なすことができるが, 含まれる 1 価成分が異なるとその値も変化すること, また目的元素の計数値に対しかなり高い B.G. を含んでいることが分かる.

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1. EDX を用いた ZAF 法による定量補正

EDX によってガラスの全成分 (B を除く) について分析し, 装置に付属している補正計算システムを用いて組

成分析値を求めた. このとき, 試料照射電流は 3 nA, 計数時間は 60 秒であった. この方法によってイオン交換濃度分布を決定する場合があると思われるので, その分析精度を確認する目的で, この検討を行った. 補正計算の詳細については分からないが, ZAF 法を基本に計算システムが組みられていると思われる. したがって, 超軽元素を除けば含有するすべての元素を分析対象として補正計算しなければならないので, 何十点も計測しなければ

表 5. ガラス中の 1 価イオンの組成比および WDX と EDX 測定から (1) 式によって補正計算した値の比較.

Glass	Na			K			Ag		
	Compositio	WDX	EDX	Compositio	WDX	EDX	Compositio	WDX	EDX
#1	1.000	0.996	0.996	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003
#2	0.000	0.000	-0.001	1.000	0.999	1.002	0.000	-0.001	-0.001
#3	0.000	-0.001	-0.005	0.000	0.000	0.005	1.000	1.001	1.000
#4	0.333	0.329	0.322	0.333	0.332	0.343	0.333	0.335	0.335
#5	0.500	0.497	0.500	0.500	0.500	0.499	0.000	0.000	0.001
#6	0.000	-0.001	0.005	0.500	0.499	0.503	0.500	0.502	0.492
#7	0.500	0.500	0.495	0.000	0.000	0.004	0.500	0.504	0.501
#8	0.667	0.665	0.673	0.167	0.167	0.165	0.167	0.166	0.162
#9	0.167	0.165	0.166	0.667	0.667	0.669	0.167	0.164	0.165
#10	0.167	0.167	0.171	0.167	0.165	0.167	0.667	0.668	0.662
#11	0.750	0.758	0.750	0.250	0.245	0.249	0.000	-0.002	0.001
#12	0.250	0.250	0.254	0.750	0.735	0.748	0.000	0.004	-0.003
#13	0.000	0.004	-0.002	0.750	0.734	0.745	0.250	0.250	0.258
#14	0.000	0.002	0.006	0.250	0.244	0.245	0.750	0.747	0.749
#15	0.250	0.250	0.253	0.000	0.000	-0.007	0.750	0.748	0.754
#16	0.750	0.752	0.757	0.000	0.000	-0.001	0.250	0.247	0.244
#17	0.417	0.417	0.417	0.417	0.410	0.414	0.167	0.166	0.169
#18	0.167	0.165	0.161	0.417	0.409	0.417	0.417	0.418	0.422
#19	0.417	0.417	0.413	0.167	0.164	0.165	0.417	0.415	0.422

ならない濃度分布測定に関してはかなり面倒になる。

EDX による補正計算結果は各原子の重量比で算出されるので、比較対照データである調査値、化学分析値も各原子の重量比に換算して、表 4 に示した。EDX による結果は他の値とかなり一致している元素もあるが、一定量ずれているものもある。1 価元素について、Na および K はやや高めの値となっている。相対誤差は数%程度見込まれ、この補正計算によってイオン交換濃度分布を決定したとしても、不十分さは免れない。

#### 4.2. 提案の補正式による定量精度

標準試料として 19 種のガラスを用いて 3 種の 1 価成分の EPMA 測定を行い、回帰解析により (1) 式の補正係数を算出した。WDX と EDX それぞれについておこない、何れの場合にも濃度と計算値の相関係数は 0.999~1 の範囲内であった。表 5 に組成比とそれぞれの補正計算の例を示した。組成に対する WDX 分析値および EDX 分析値の差の標準偏差は 0.002~0.005 の範囲にあり、EDX の方が若干大きい傾向がある。表から分かるように、図 1 の組成三角図の全域について、どちらの検出器によっても相対誤差 1%以下の精度で補正が可能である。

#### 4.3. イオン交換濃度分布の測定

分析試料として実際に熔融塩に浸漬してイオン交換を行わせたものと、表 1 のガラス中の 2 種を選び張り合わせてイオン交換させたものについて分析した。標準試料と一緒に樹脂に埋め込まれた測定試料は、前述の分析条件下で、イオン交換の進行方向(イオン交換面に垂直)に沿って 20  $\mu\text{m}$  ステップで試料を送り、所定の距離を線分析した。(1) 式の補正係数は分析の都度求めた。線分析による各元素の計数値は (1) 式によって濃度比に変換され、距離データと共にイオン交換濃度分布のデータセットを得る。

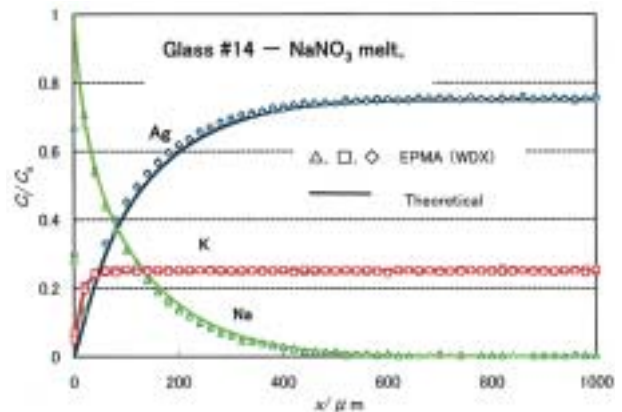


図 2. イオン交換ガラスの EPMA (WDX) による分析結果と理論計算から得られた濃度分布曲線。

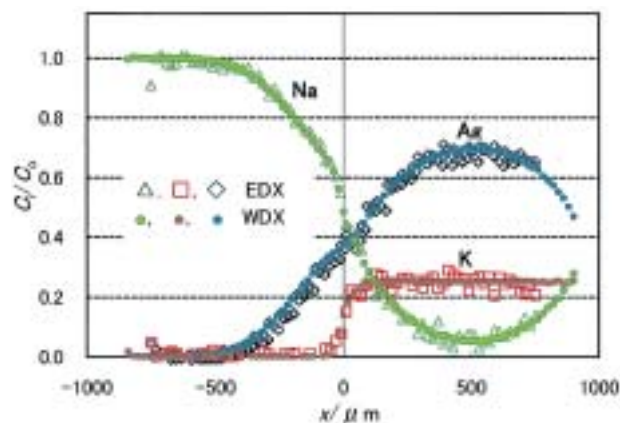


図 3. ガラス間におけるイオン交換試料の WDX と EDX による分析結果の比較。

ガラスと熔融塩 ( $\text{NaNO}_3$ ) の間でイオン交換させた試料の WDX による分析例を図 2 に示す。図中に理論計算によって求めた濃度分布も同時に示している。両者はよ

く一致しており、この分析結果によって理論予測の正しさが証明され、報告されている<sup>4)</sup>。

ガラスとガラスを接触させて熱処理してもイオン交換が起こる。そのような試料を用いて、WDX と EDX によって分析・定量補正したイオン交換濃度分布の分析例を図 3 に示す。x=0 はガラスとガラスの接合面である。EDX による結果の方が個々の値は若干ばらついているが、両者の分布はほとんど一致していることが分かる。

#### 4. ま と め

X 線マイクロアナライザーを用いてガラス中のイオン交換層の 1 価イオン濃度分布を精度よく分析する方法を述べた。すなわち、その検討の第一番目は、電子線のスポット面積当たりの電流密度をできるだけ小さくして適正条件下で測定すること、第二番目は、ある元素の定量補正を行うときに、分析対象総ての元素（ここでは 3 種類の元素）の X 線計測値を式中の変数として組み入れること、それらの点に留意することによって相対誤差 1 % 以下の分析が可能となった。補正式は変数として B.G. を含んだ計数値をそのまま用いればよく、濃度への換算は極めて簡単な操作で得られる。

本実験では電子線直径を 20  $\mu\text{m}$  に固定して進めたが、実際には距離分解能を上げるために電子線をもっと絞りたいことが多い。表 2 の試料照射電流 50 nA の計数値から判断すると、電流は 10 nA 程度まで下げることが可能かも知れない。それを単純に電流密度を等しくする基準で考えると、スポット径は直径 9  $\mu\text{m}$  程度まで絞ることが可能ということになる。一方、EDX においては検出器の特性上、試料照射電流をあまり上げることはできない。例えば、上記の仮定で見積もると、本測定条件の 3 nA では直径 5  $\mu\text{m}$  程度まで絞ることができる。言い換えると、最小ビーム径まで絞ることは問題が残る、絞る必要性があればその条件下での新たな検討が必要と思われる。図 3 から判るように、EDX のデータは WDX に比べてバラツキが大きい。これは計数時間を長くすることによって S/N 比の改善が計られると思われる。

EDX による分析は、エネルギー分解能が低くピーク分離が難しい、B.G. が高いなどの理由で精密定量分析には適さないと考えられている場合がある。しかし、ガラス中の 1 価イオン分析のように電子線との相互作用が強く、電流値を下げなければならない条件では、低試料照射電流域で感度の高い EDX 検出器はむしろ特長をもち、また SEM など種々の機器へ広汎に設置されているので身近であるという利点も見逃すことはできない。4 節で述べた結果から、提案の補正式 ((1) 式) によって補正計算処理すれば、十分に精度の高い定量分析が可能であることが明らかとなった。

以上述べたように、イオン交換濃度分布を精密に定量分析する方法として、電子線の照射強度に関して分析試料に最適の条件を選らび、つづいて測定した計数値を (1) 式を用いて補正計算することによって達成できることを示した。

**謝辞** 本研究は、「任意の屈折率分布を持つガラス材料創製のための拡散理論を用いたプロセス予測」の研究における一つの問題解決のために取り組まれた。その中で多くの方々のご協力とご支援を受けて行われました。豊田中央研究所 本間隆彦氏をはじめ多くの方々には実験上のご協力を頂きました。豊田理化学研究所テクニカルスタッフの方々には研究の迅速化にご協力を頂きました。ここに、心より感謝の意を表します。本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究 (C))、課題番号: 17560647) を受けて実施しました。

#### 引用文献

- 1) 「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店, (1963) p. 750.
- 2) R. V. Ramaswamy, R. Srivastava, J. Lightwave Technol., **6** (1988) 984-1002.
- 3) H. Wakabayashi, T. Honma, Proc. of 21st International Congress on Glass, (2007) Strasbourg (France).
- 4) 若林 肇, 豊田研究報告, **61** (2008) 31-43.
- 5) J. M. Inman, S. N. Houde-Walter, *et. al.*, J. Non-Cryst. Solids, **194** (1996) 85-92.
- 6) M. Martin, J. J. Videau, *et. al.*, Applied Optics, **39** (2000) 435-440.
- 7) J. Shen, D. J. Green, *et. al.*, Phys. Chem. Glasses, **44** (2003) 284-292.
- 8) 副島啓義, 「電子線マイクロアナリシス」, 日刊工業新聞社, (1987) p. 75-80.
- 9) J. L. Lineweaver, J. Appl. Phys., **34** (1963) 1786-1791.
- 10) 速水諒三, 若林 肇, 窯業協会誌, **78** (1970) 138-147.
- 11) A. E. Bence, A. L. Albee, J. Geology, **76** (1968) 382-403.
- 12) T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie, Anal. Chem., **36** (1964) 322-327.
- 13) 若林 肇, 米田誠士, 窯業協会誌, **92** (1984) 405-409.
- 14) 若林 肇, 豊田研究報告, **60** (2007) 39-48.
- 15) S. A. Poling, S. N. Houde-Walter, J. Non-Cryst. Solids, **272** (2000) 39-45.