

ガラスの分析評価技術：総論

日本板硝子テクノロジー株式会社
常務取締役 筑波事業所長

酒井 千尋

Several Aspects of Analysis of Glass

Chihiro Sakai

Managing Director and Tsukuba Department Manager
NSG Techno-Research Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスやセラミックスを中心とした素材開発あるいは微細な加工技術は、近年の光情報電子技術やバイオ・医療技術の飛躍的な進歩に伴って大きく変化しようとしている。そのために、開発される素材や商品进行评估するための分析評価の技術も進歩してきた。既に、紐ニューガラスフォーラムでは、2010年のニューガラス市場の調査を行っており¹⁾、日本国内でのニューガラスの需要は2005年で1兆2400億円に達し、また2010年には1兆9200億円に達すると予測されている。情報電子バブルの崩壊などもあり必ずしも順調に推移していないようであるが、最終的にはこのような規模になるものと思われる。同様な予測は、ガラス産業連合会が平成14年3月にまとめた「ガラス産業技術戦略2025年：改訂版」²⁾にも記載され、ガラスの近未来社会の重要課題として、①情報通信、②環境医療、③バイオテクノロジー、および④ナノテクノロジー（超微細材料処理）が挙げられ

ている³⁾。

板ガラス産業は、依然として2025年までは主力製品として位置づけられ、ガラス組成設計技術、表面処理技術、精密加工技術、複合化技術などを用いた高付加価値化が行われるという。このような傾向は電気ガラス産業においても同様と思われ、当然ながら分析評価技術においても上記のような特性や性能の把握が望まれる。また、ガラスビン分野では更なる利便性の追求とコスト削減から、素材の物性や材料試験などの評価でニーズが高くなると予想される。容器用ガラス分野では、PL法対応や安全性重視などの観点から、素材の材質や破損解析あるいは組成分析などにニーズがある。ガラス繊維関係では、リサイクル技術の確立が望まれており、評価技術においても素材としての性能試験だけでなく、リサイクル技術をフォローする総合的な取り組みが求められるであろう。そして、今後、最も技術開発が進み、分析評価技術も日々向上していくのが、ディスプレイ、磁気ディスク、光通信用部品、あるいはバイオ製品などを含めたニューガラス産業であり、いわゆる究極の材料、構造、あるいは機能を持つガラスの開発が求められている。

このような多くの重要なガラス分野での分析

〒300-2635 つくば市東光台5丁目4番
日本板硝子テクノロジー株式会社 筑波事業所
TEL 029-847-1909
FAX 029-847-6769
E-mail: ChihiroSakai@mail.nsg.co.jp

と評価を行う中で、我々のような分析技術者は、日々最先端の技術を調査し、取り入れ、改善し、そして最終的には実用レベルで標準化していかなければならないと考えている。本誌では、近接場光学顕微鏡による評価技術や、ラマンやNMRなどによるガラスの構造解析、あるいはX線による分析技術の最先端を紹介していく。

2. 最近の分析評価技術

今回、題記のような「ガラスの分析評価技術」に対する総論を記載するにあたり、以下にいくつかの分析評価技術に関する最近の話題と感想も交えて、分析評価技術の今後の取り組むべき方向性を議論してみたいと思う。

1) コンビナトリアルケミストリー

分析評価技術に関するこの数年間の特徴は、製造技術の短期間での向上や研究開発のスピードアップ、あるいは低コスト化のための原価意識の徹底、さらにはできるだけ多くの信頼性の高い有効なデータの確保などの要求に対応しながら、研究開発分野だけでなく分析評価技術そのものも大きく発展してきたと思われる。その中で典型的な評価技術は、コンビナトリアルケミストリーの「試作と分析を一体化させた」研

究開発への応用であると思われる。多くの分析評価技術においても同様であるが、コンビナトリアルケミストリーの目標は、従来の材料開発の100倍以上の早さで新規材料開発を行うところにある。この評価技術を適用すれば、従来では1年の期間を要した評価が1~3日のレベルまで縮小されるという⁴⁾。

図1はガラス溶融と高温物性測定分野におけるコンビナトリアルケミストリーの応用例を模式的に示している。現在では、独立行政法人の物質・材料研究機構^{5),6)}などにおいて、研究開発に用いるガラスのバッチ調合から溶融、またサンプルの熱処理から光学特性の変化までを最大で100~200個/日（溶融やガラス化範囲の決定など）のレベルで評価できると言われている。また、作製されたガラスサンプルや原料の示差熱分析（オートサンプラー DTA 測定などによるガラス特性温度（転移点、リトルトン点、結晶化温度、液相線温度）の測定）、あるいは熱膨張や粘度測定なども研究されており、一部では研究開発段階で実用化レベルまでに至っている。

上記のコンビナトリアルケミストリーによる研究開発や分析評価はガラス素材の分野だけでなく、各種の基板上で特定の領域ごとに異なる

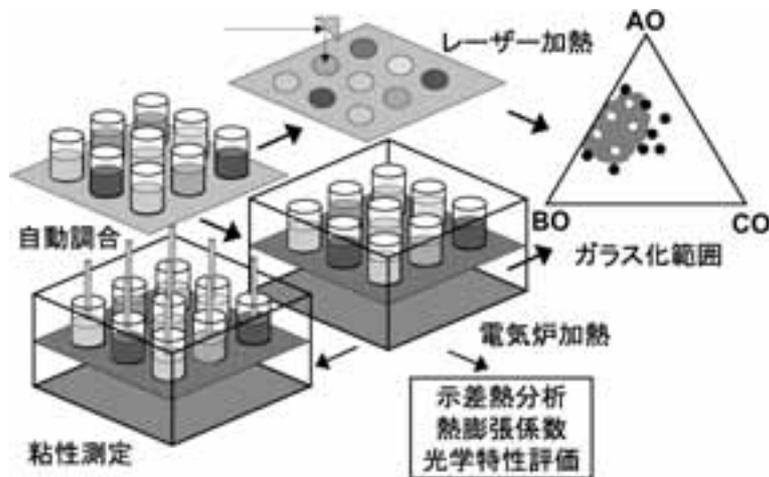


図1 コンビナトリアルケミストリーの概要

機能性の薄膜を試作し、またはイオン注入法への応用などでも広く研究されている。さらに、構造、化学組成、電気特性、磁性または光物性や熱物性などの材料評価法などに対しても、特に走査型プローブ顕微鏡 (SPM) との関連において精力的に研究されており、収束イオンビーム装置 (FIB) を用いた機能性材料界面のコンビナトリアル手法と共にプロジェクトとして進行している⁷⁾。

2) 計算化学

最近の数年間、パーソナルコンピュータの著しい技術革新もあり、研究室レベルで環境や大型構造物などの計算だけでなく、バイオテクノロジーやナノテクノロジーなどに多くの計算化学が利用されるようになってきた。例えば、計算物理の分野では、第一原理計算、分子軌道法、モンテカルロ法、分子動力学法あるいは有限要素法などが使われている。このような計算化学の適用によって、研究開発にかかるコスト削減や実用化までの時間短縮に大きな効果を発揮し、さらには分析や実験では再現が極めて難しい条件での複雑な現象の解析や視覚化も可能になってきた。

① 第一原理計算

ガラスでの研究例はまだ少ないが、セラミックスのような多孔質結晶体では、粒子同士が形成する境界や界面が多く存在するために、境界や界面の挙動は素材の機能面で大きな影響を持ち、また素材そのものの特性を支配する場合が多い。このような、結晶質粒界の研究においては、第一原理計算手法が近年盛んに用いられている。

第一原理計算手法は、第一原理分子動力学法とも呼ばれ、分子動力学法 (MD: molecular dynamics) の1つである。電子論に基づいた局在量子構造の理論計算を基礎としており、実験結果から得られたパラメータを用いず、粒界や界面の原子の配列やエネルギーあるいは電子状態を高精度に求めることができる。このような計算結果に対して、透過型電子顕微鏡

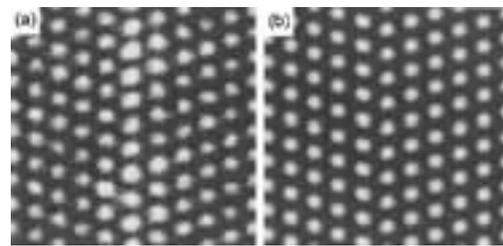


図2 ジルコニアの $\Sigma 3$ 粒界の高分解能 TEM 像と計算結果の比較 (幾原⁹⁾から引用)
(a) 高分解能 TEM (HREM) 像
(b) 計算された原子の配列像

(TEM) による高分解能像、原子間力顕微鏡 (AFM) あるいはエネルギー損失分光分析 (EELS) などの結果と比較して、界面や結晶粒界の原子や電子の配列や構造が明らかになってきた。このように、表面、界面、格子欠陥、あるいは結晶内部の不連続点や非結晶構造に対する特異な原子配列と、そこに局在化した電子構造を意味する「局在量子構造」に関する議論や研究が進んでいる⁸⁾。

図2は、幾原⁹⁾によるジルコニア結晶 (ZrO_2) の $\Sigma 3\{111\}$ 対応粒界 (幾何学的に整合性の高い特殊な粒界) の高分解能 TEM 像 (HREM) の写真と、第一原理計算によって得られた粒界の計算結果を比較したものである (計算ではサンプルの厚さや焦点深度なども最適化されている)。この図から、原子レベルの構造が観察と計算で非常に良く一致していることがわかる。すなわち、観察で得られた構造ユニットが第一原理による計算で得られた結果を用いて定量的に解析できることを示している。

同様な解析は、幾原⁹⁾による酸化亜鉛結晶 (ZnO_2) の $\Sigma 7$ 対応粒界に対する TEM を用いた高分解能像 (HREM) にも示されている (図3を参照)。この $\Sigma 7$ 粒界は $\langle 0001 \rangle$ 軸周囲に 20.4° 回転した粒界であるが、規則的な構造ユニットが第一原理計算の粒界計算による構造ユニットモデルでも妥当であることが示された。

このような解析手法は、粒界での元素の結合

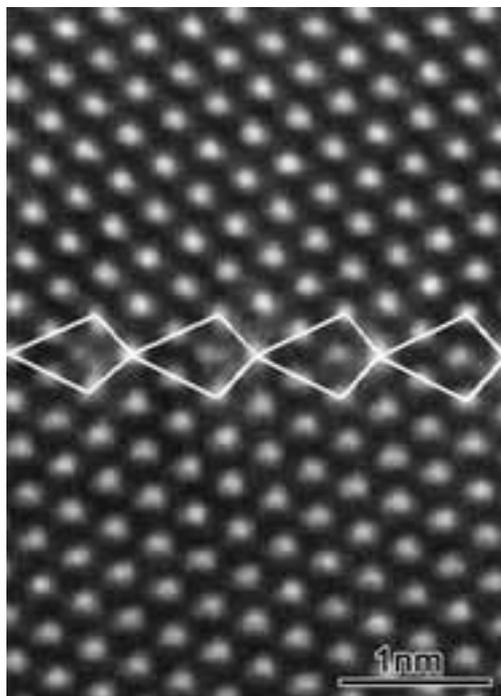


図3 酸化亜鉛の $\Sigma 7$ 粒界の高分解能 TEM 像
(幾原⁹⁾から引用)

や配列の違いと結晶の変形や破壊、あるいは転移やクラックの挙動との関係の解明にも有効である。例えば、香山¹⁰⁾は、第一原理計算によって、CVD-SiC 膜中の Si-C ボンドと C-C ボンドの違いに対して破壊メカニズムとの関係を明らかにした。おそらく、こうした評価技術や計算手法がさらに進めば、将来的には結晶体だけでなく、ガラスなどの非結晶体に対しても解析技術は向上すると考えられる。

② 分子軌道法・分子動力学法

分子軌道法 (molecular orbital method) は MO 法とも呼ばれ、分子の電子状態を論じる近似法の 1 つで、分子の電子構造、化学結合の状態、分光学的または電磁氣的性質と反応性との関係などの研究に用いられている。分子軌道法の基本的な考え方は、量子力学を用いて目的分子に対しシュレディンガーの波動方程式を解くことにより構造や物性などを明らかにするも

のである。この分子軌道法にはいくつかの近似法があり、 π 電子系に適用したヒュッケル法などに代表される経験的分子軌道法、また近似法を高めた半経験的分子軌道法、さらに全電子の波動関数のすべての積分を省略せずに計算する非経験的分子軌道法 (ab initio 法) などがある。このような近似法による計算によって、構造の最適化だけでなく、分子軌道エネルギーと軌道係数、静電ポテンシャル、双極子モーメント、励起エネルギーあるいは振動解析などの物性値を求めることが可能になるだけでなく、反応性や溶媒効果などに関する情報も得られるので極めて利用範囲が広範である (本間・川端¹¹⁾)。

例えば、このような分子軌道法の近似法の 1 つである DV- $X\alpha$ 法を用いて石英ガラスの電子構造の計算も行うことができる。牧野・澤口の研究¹²⁾では、誘起された電子構造から酸素の電子が Si の空の d 軌道へ移動することにより屈折率変化が生じることを明らかにした。

いっぽう、分子動力学 (MD: molecular dynamics) も同様な解析やシミュレーションに活用されている。鈴木・河村¹³⁾は、Sr スメクタイトの分子動力学的計算を行い、スメクタイトのシロキサ表面面上の Sr の吸収構造について計算した。その結果、計算によって得られた動径分布関数はモンモリロナイトに吸着した Sr の広域 X 線吸収端微細構造解析 (EXAFS) により得られる動径分布関数を良く再現し、珪酸塩鉱物に対する MD 計算の結果と測定値の整合性が確認された。

以上のように、分子動力学や第一原理分子動力学法、あるいは分子軌道法などの計算化学は、分子、原子あるいは電子レベルでの解析を必要とする研究開発や生産技術の開発には必要不可欠になってきた。この手法は、分析結果の妥当性を判断し、その構造的あるいは原子レベル的な解釈を我々に提供してくれるので、今後の発展性は非常に大きいと考えられる。

3) 最新表面分析技術

表面分析を中心とした機器分析の分析評価技

術の革新はこの数年間で著しい。表面分析では、光電子分光分析（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）、オージェ電子分光分析（AES: Auger Electron Spectroscopy）、また二次イオン質量分析（SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy）などが代表的な分析技術として既に実績を持っている。しかし、近年の分析評価技術は、「短時間で」、「より深く」、「高精度に」そして「非破壊」で、という強いニーズと、定量精度の向上や、水素（H）などの軽元素の感度向上などが強く望まれている。

① ラザフォード後方散乱分光分析（RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry）

固体サンプルの表面に加速された He イオンなどを入射させると、イオンは固体内の原子と弾性散乱をしてサンプル表面から放出される。このとき、入射イオンに対して 180 度近い散乱角で後方散乱されるイオンのエネルギーや数を測定する方法をラザフォード後方散乱分光分析（RBS）という。また、イオンの入射に伴ってサンプルを構成する原子の内核電子の一部が励起されると特性 X 線が発生する。この方法で X 線分光を行う分析技術をイオン励起 X 線分光分析（PIXE: Particle Induced X-ray emission Spectrometry）といい、高い検出感度を持ち、ppb～ppt レベルの微量分析に適していると言われている。

RBS は、薄膜やガラス表面の組成や密度を求めるのに適しており、標準サンプルが不要で、サンプルを非破壊で分析ができ、さらに比較的測定精度が高いと言われている。最近では高分解能の RBS 分析装置も市販されており、0.2 nm 程度の高い分解能で深さ方向の組成分析を行うこともできる。RBS の精度は、ESCA や AES などの従来の表面分析と比較しても高い分解能を有し、シリコンやガラス基板上的多層膜の解析に適している。

RBS 分析は、測定結果を理論計算式に合わせる形でシミュレーションしながら、膜厚、組成、さらに密度を求めていくので、標準サンプ

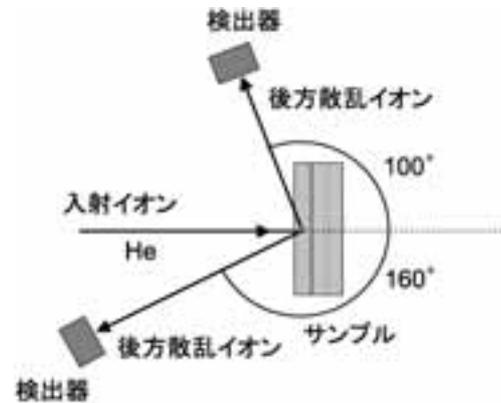


図4 RBS装置の概要

ルが入手できないような未知サンプルの表面分析には適している。しかしながら、薄膜サンプルのように膜密度がバルクサンプルと異なる場合には（成膜方法にも依存する）、計算上収束された結果を得るだけになってしまう。このような計算上の問題点はその他の分析技術でも同様であり、例えば分光エリプソ法や X 線反射率法（GIXR）による薄膜の密度、膜厚、表面ラフネスなどの測定でも十分に注意しなくてはならない。薄膜の膜厚は SEM や TEM などで事前に確認し、同一条件で成膜した薄膜で事前に密度などを求めておくなどの予備試験が重要となる。RBS を用いた表面分析は、既に板ガラスのボトム面のスズ層に対する深さ方向分布や、薄膜や多層膜などの膜厚や組成の定量分析に応用されており、非破壊で、通常の表面分析では困難な nm～ μm 単位の広い範囲を持つ深さ方向分析も可能である。

PIXE は、照射されるプローブが高エネルギーの H イオンなので、検出される信号の S/N 比が電子線マイクロプローブ（EPMA）に対して高く、高感度の極微量分析ができる。通常は、エネルギー分散型の検出器で測定するので、 ^{23}Na 以上の重い元素が分析の対象となる。測定では RBS と同じ試料室を用いて、また EPMA のような表面コーティングを行わず、いわゆる

チャージアップの影響がほとんどなく非破壊分析が可能である。

ガラスを主体とした測定では、石英基板上の微量な Al 成分の検出などに用いられており、薄膜成膜時の品質向上のデータを得ることができる¹⁴⁾。また、大気中の浮遊粒子状物質、河川や沈殿物中の微量元素、あるいは重金属等による土壌汚染の測定などの環境分析にも応用されている¹⁵⁾。

② グロー放電発光分光分析 (GDS: Glow Discharge Spectrometry)

グロー放電発光分光分析 (GDS) は、導電性を有する金属メッキ層や金属膜などのサンプルの表面分析に用いられており、最近ではガラス表面の分析への応用も行われている。この分析法は、アルゴン雰囲気下でサンプル表面を高周波スパッタリングして、スパッタされた原子が Ar プラズマ内でイオン化され、そのときに発生する発光線を連続的に分光してサンプル表面部分の深さ方向分析を行う。SIMS で問題となるマトリックス効果が少なく、複雑な前処理無しで周期律表の元素の大部分を深さ方向で同時に高速 (数 μm /数分) で測定することができる (図 5 参照)。また、従来の GDS と質量分析を組み合わせた GD-MS も実用化されており (原子がプラズマ励起でイオン化されたときのイオンを質量分析する)、約 70 元素の多元素同時分析ができ、同位体成分の分析や ppb 以下の微量分析も可能である。

GDS 分析は原理上チャージアップを生じやすいが、最近では、金属サンプルに限らず半導体製品や陶磁器中の微量成分の分析、ガラス基板上の誘電体膜の深さ方向分析、あるいは TiN などのセラミックス膜などの表面分析に対しても用いられている。ただし、金属材料以外のサンプルでは、高周波のパワーの調節が必要である。ガラスサンプルやガラス基板上の薄膜サンプルの実施例は少ないが、高いコストパフォーマンスと迅速な表面分析、また nm から数 μm までの広い範囲での深さ方向分析など、ガラス

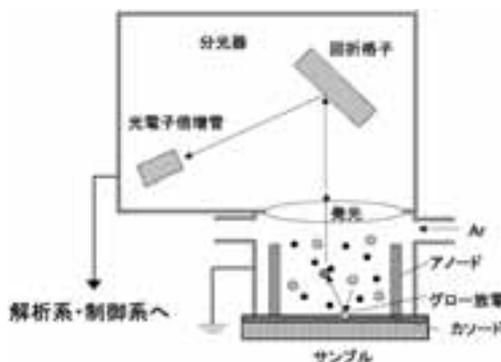


図 5 グロー放電発光分光分析の概略図

表面処理サンプルへの有用性も考えられ、今後の応用が期待される。

3. 最新分析技術と標準化

ガラス製品やガラス複合素材の高機能化に伴って、素材や表面の分析技術は大きく向上してきた。市販の機器分析装置においても、従来の装置を使用した場合よりもさらに迅速に、また定常的なルーチンワークにおいては、評価技術を持たないオペレータでも容易に操作と解析ができるようになり、さらにメンテナンスにおいても短時間で再起動させるために多くの部品がユニット化された。これらの技術の進歩によって、我々のような試験分析を専門とする分析会社では、依頼→受託→分析→報告のサイクルに対して、今までよりも短い納期で、また高いコストパフォーマンスで回すことができるようになってきた。例えば、サンプルのセッティングや試験分析の自動化、あるいはデータ解析のブラックボックス的な自動化によって、分析技術として本来重要な原理や理論の把握や計算手順や補正などの確認をすることなしに、短時間で測定データが加工されてグラフや表として結果を得ることができるようになっている。

しかしながら、上記の多くのメリットとは別に、いくつかの技術的な部分での考え方の相違

や、装置を使用する側での管理体制の変化、あるいは作業の進め方の違いから、これらの最新技術を生かした展開とは別に多くの課題が企業の分析機関を中心として顕在化していると思われる。

分析結果の「精度」は、サンプルのセッティング状態、装置内部の真空状態、各種のパラメータの設定条件やサンプル自身の表面状態、または分析前の処理条件などに大きく依存する。さらに、測定原理に基づく検出効率の違いやS/N比などの固有の「ばらつき」や装置間の器差なども分析精度に影響する。一方、結果の「正確さ」は分析値そのものの正しい値を示しており、標準サンプルとのキャリブレーションや補正の方法、あるいは装置の正しいメンテナンスや維持管理などにも影響する。

このように、ガラスの分析評価技術の向上は、「精度」と「正確さ」を常に意識しながら進めて行かねばならないと考える。多くの評価装置の自動化や高機能化と並行して、分析技術者も評価技術の原理や理論を正しく理解した上で作業を進めて行かねばならない。また、定量分析に対する標準サンプルの取り扱いや管理方法、あるいは計算によるフィッティングの限界や補正方法の制約なども把握する必要がある。これらの評価技術に関する基本的なパラメータを意識しながら、最新の評価装置を用いて、ガラス分野においても新たな評価技術を開拓していくことが重要と考える。そして、さらに分析会社としては、これらの新しい評価技術を常に日常のルーチン分析技術へ標準化させていかねばならない。分析会社にとっては、最新技術の導入と標準化は共に重要な課題となる。

4. ま と め

「ガラスの分析評価技術について：総論」として、現在、最も脚光を浴びているコンビナトリアルケミストリーや計算化学と最新の表面分析技術を紹介しながら、これからの分析評価技

術の向上のための技術者のあるべき姿をまとめてみた。今後、ますます、製品の機能向上に伴って分析技術も発展して行かねばならない。分析評価は、素材や製品の特徴や機能、あるいは特性などに基づく計測が基本である。また、多くの場合、ガラスやセラミックスを対象とした分析技術そのものがあるのではなく、多方面で標準化された分析評価技術をガラス分野にも応用していくことになる。そのためには、我々分析技術者は、現在と将来の評価技術の原理や基本に対して、人材育成を行いながら正しく理解して行くことが大切である。

謝 辞

本総論をまとめる当たり、コンビナトリアルケミストリーの資料の引用に関してご承諾を頂いた物質材料機構の井上悟様、また、講演発表されたデータの引用をご承認して頂いた東京大学工学部の幾原雄一教授には感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 松田弘一「2010年のニューガラス市場調査報告」NEW GLASS, 17, 22-25, 2002.
- 2) ガラス産業連合会「ガラス産業技術戦略 2025年」改訂版, 119p, 2002.
- 3) 森川滝太郎「光技術は21世紀の産業社会をどう変革するか」ニューガラスフォーラム講演会資料, 3p, 2002.
- 4) 井上 悟「コンビナトリアルケミストリーのナノガラス研究開発への応用展開について」ナノガラス材料技術ワークショップ, 98-112, 2000.
- 5) <http://www.nims.go.jp/glass-lab/>
独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 機能性ガラスグループ.
- 6) <http://oxide.rlem.titech.ac.jp/combi/hyouka/hyouka12.htm>
「コンビナトリアルマテリアル科学技術の創製と先端産業への展開」コンビナトリアルケミストリー手法による新ガラス創製の研究.
- 7) <http://oxide.rlem.titech.ac.jp/combi/>
「コンビナトリアルマテリアル科学技術の創製と

- 先端産業への展開」科学技術庁先導プログラム.
- 8) 文部科学省科学研究費・特定領域研究 (B) 「局在量子構造に基づいた新しい材料機能創出技術の構築」第2会シンポジウム講演要旨集.
 - 9) 幾原雄一「セラミックスの粒界性格と局在量子構造」文部科学省科学研究費・特定領域研究 (B) 第2会シンポジウム講演要旨集, 39-49, 2002.
 - 10) 香山正憲「第一原理計算による炭化珪素界面の研究—SiC 粒界と SiC/金属界面—」文部科学省科学研究費・特定領域研究 (B) 第2会シンポジウム講演要旨集, 21-37, 2002.
 - 11) 本間善夫・川端 潤「動く分子事典」講談社, p 303, 1999.
 - 12) http://www.jst.go.jp/erato/project/hyk_P/hyk/hyk.13.html
「ガラス誘起構造の計算機シミュレーション」, 牧野至洋, 澤口直哉.
 - 13) 鈴木 覚・河村雄行「分子動力学法によるスメクタイトに対する Sr の吸収構造の研究」サイクル機構技報, 13, 65-75, 2001.
 - 14) <http://www.tri.pref.osaka.jp/kankou/news/No58/TRIseries.html>
大阪府立産業技術総合研究所 ホームページ.
 - 15) <http://www.nr.titech.ac.jp/~yoguri/PIXE.html>
東京工業大学 小栗研究室 ホームページ.