TOF-SIMS を用いたリン酸塩ガラスの構造評価

Evaluation of the Structure of Phosphate Glass
Samples Using TOF-SIMS

高橋志緒*, 篠崎浩子, 金田吉弘, 花田 成, 山本 豊, 道又 融

Shio TAKAHASHI*, Hiroko SHINOZAKI, Yoshihiro KANADA, Akio HANADA,
Yutaka YAMAMOTO, and Toru MICHIMATA

アルプス電気株式会社 ALPS Electric Co., LTD., Nagaoka, NIIGATA, JAPAN

Phosphate glass represents a potential substrate material for use in thermal transfer printing heads, because of its lower melting point and environmental friendliness compared with lead-based glass. However, conventional phosphate glass does not meet the practical criterion for durability against water. We found that the addition of cerium dramatically enhanced the water durability of phosphate glass, and that this was further improved by the addition of Al_2O_3 . The aim of this study was to understand the mechanism for this enhanced water durability through TOF-SIMS analysis. The incorporation of cerium into conventional phosphate glass resulted in an increase negative fragment ions with a higher mass, indicating the presence of a highly polymerized phosphate structure, probably the longer chain structure was stabilized by chelation between cerium and oxygen. The ratio of linear chain structure to cyclic ring structure (polymetaphosphate) also increased when cerium was added. The spectrum of the Al_2O_3 -added phosphate glass indicated that aluminum had been incorporated into polyphosphate chains and that this converted the chains from two-dimensional to three-dimensional structures. The intensity of fragment ions related to P_4O_{10} decreases with an increase in the water durability of the glass samples.

DOI: 10.5702/massspec.11-27

(Received June 17, 2011; Accepted January 30, 2012)

1. はじめに

熱転写プリンター用ヘッドの基板材料には、特に省電力化の観点から低熱伝導性、加工のしやすさから低融点が求められる。一般にガラス材料は低熱伝導性を示すことから、有力な候補材料であるが、ケイ酸塩ガラスは融点が高く用いることができない。一方、鉛ガラスやリン酸塩ガラスは低融点材料として知られており、特に鉛ガラスはこれまでさまざまな分野で広く使用されてきた。しかし、鉛ガラスは環境規制物質である鉛を含んでいることから、次世代材料としてリン酸塩ガラスが注目されている¹⁾。一方、リン酸塩ガラスは耐水性が悪く、実用化のためにはこれを改善する必要がある。筆者らは耐水性の向上に、酸化セリウムの添加が有効であることを見いだしている²⁾。さらに、アルカリ成分を含むリン酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスに添加することにより耐水性が向上することが報告されている酸化アルミニウム^{3)~5)}をリン酸セリウムガラスに添加することにより、より耐水性が向上することも明らかにした。しかし、これらの金属酸化物を添加することによる耐水性向上のメカニズムは明らかにされておらず、ポリリ

ン酸の化学構造と関係があるのではないかと推測されているにすぎない。

ガラスはアモルファス構造ゆえに、その構造情報を得る手段は非常に限られている。これまでガラスの構造解析には隣接原子種、原子間距離、配位数に関する情報が得られるX線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)^{6)~8)}、中性子の散乱法^{9), 10)}、ケイ酸鎖やリン酸鎖の骨格の情報が得られるラマン分光法など^{11), 12)}が用いられてきた。さらに、最近では長距離構造を検討することを目的としてXAFSと分子動力学によるシミュレーションを組み合わせた構造解析が試みられるようになった¹³⁾。

本研究では、これまでガラスの構造評価に用いられたことのない飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS) に注目した。TOF-SIMSは一般に固体有機物の最表面の分析に用いられることが多いが、無機固体であっても特にポリマー構造を有する物質については、その構造に関する有用な情報が得られる可能性がある。例えば、TOF-SIMSをDunlopらはアルミニウム表面の解析にXPS (X-ray photoelectron spectroscopy), XANES (X-ray near edge structure) とともに用い、表面処理の影響を評価した¹⁴⁾。彼らはアルミニウム表面において $\text{Al}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ で表される m/z 300までのクラスターの存在を示し、表面構造について考察している。ま

* Correspondence to: Shio TAKAHASHI, ALPS Electric Co., LTD., 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka-shi, Niigata 940-8572, JAPAN, e-mail: shio.takahashi@jp.alps.com

Table 1. Batch Composition of the Glass Samples

Type of glass	P ₂ O ₅	CeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O
P	45.0	—	10.0	—	22.5	11.3	11.3
P-Ce	65.0	30.0	5.0	—	—	—	—
P-Ce-Al	59.1	27.3	4.5	9.1	—	—	—

Unit: mol%

た. Katoらはゼオライトの構造解析にTOF-SIMS分析を用い, ゼオライト骨格中のアルミニウムの一部がコバルトに置き換わることを, 元素情報ではなく結合情報としてとらえた¹⁵⁾. これらの例のように, TOF-SIMSは有機物の表面分析だけでなく, 無機固体の構造解析にも有用であり, リン酸塩ガラスにおいても, 添加剤による構造変化に関する知見が得られることが期待される. 本研究では各種リン酸塩ガラスを調製した後, 破断により生じた表面をTOF-SIMSで分析し, 耐水性との関係について考察した.

2. 試薬と試料調製

五酸化二リン (P₂O₅) はメルクジャパン特級品を, 酸化セリウム (CeO₂), 酸化ホウ素 (B₂O₃), 酸化アルミニウム (Al₂O₃), 酸化亜鉛 (ZnO), 酸化ナトリウム (Na₂O), 酸化カリウム (K₂O) は和光純薬特級品をそれぞれ受け入れのまま用いた. これらの試薬から Table 1 に示したモル比に従って, 3種類のリン酸塩ガラスを調製した. 各酸化物の混合物を白金るつぼ中1,100 ~ 1,500°Cの溶融状態で30分保持した後, 600°Cに急冷し, その後室温になるまで一昼夜徐冷した.

Table 1において, 調製した各種のリン酸塩ガラスのうちセリウムを含まないものはPタイプ, セリウムを含むものはP-Ceタイプ, P-Ceタイプに酸化アルミニウムを添加したものはP-Ce-Alタイプと記述する. P-Ce-Alタイプは, P-Ceタイプを構成するP₂O₅, CeO₂, B₂O₃のモル比を変えないで調製した.

3. 結果と考察

3.1 耐水性試験

3.1.1 試験方法

一般的に行われている, 粉碎した試料に水を加えて一定時間加熱し, 質量変化を評価する方法では, P-Ceタイプおよび, P-Ce-Alタイプのガラスの質量変化が, Pタイプのガラスと比較して極めて小さかった.

そこで, JIS R 3502 に準じてリン酸イオンの溶出量から耐水性を評価した. すなわち, 粒径を250 μm以下とした検体3.5 gを80 cm³の脱イオン水に入れ, 98°Cで1時間保持後, 水に溶出したリン酸イオンの濃度を吸光光度計によって測定した.

3.1.2 リン酸イオンの溶出量

上述の方法によって測定した, リン酸塩ガラスからのリン酸イオン (PO₄³⁻) の溶出量を Table 2 に示した. リン酸塩ガラスは, Fig. 1 に示す末端リン酸基の酸素 (非架橋で金属の結合がない箇所) にプロトンが配位する反応¹⁶⁾に

Table 2. Amount of Phosphate Ions Eluted from the Glass Samples

Type of glass	P	P-Ce	P-Ce-Al
Amount of PO ₄ ³⁻ eluted	4,960	7.88	0.78

Unit: μg/cm³ Fig. 1. Scheme showing the separation of phosphate ion by hydrolysis.¹⁶⁾

M: metal

(Reprinted with the permission of the New Glass Forum.)

よってリン酸イオンを遊離すると考えられる. 酸化セリウムの添加により, 無添加のPタイプに比べ, リン酸イオンの溶出量は約1/600に減少した. P-Ceタイプに酸化アルミニウムを添加したP-Ce-Alタイプでは, リン酸イオンの溶出量はP-Ceタイプの1/10に減少した. Pタイプには亜鉛が含まれているのに対して, P-Ceタイプには亜鉛が含まれていない. Richardらはリン酸ガラスに亜鉛を添加すると末端リン酸基が増えることを報告している¹¹⁾. また, 末端リン酸基のP-O⁻の結合強さは, ポリリン酸の主鎖中のP-O⁻の結合強さより弱いことも報告されていることから^{11), 12)}, 末端リン酸基の増加は, リン酸イオンの溶出量の増加を引き起こすと考えられる. P-Ceタイプは酸化セリウムの添加によって末端リン酸基の増加を抑制し, リン酸イオンの溶出量が少なくなったと考えられる.

また, P-Ceタイプにはアルカリ成分であるナトリウムやカリウムが存在しないことも耐水性向上に関与していると考えられる. 一般にガラスは初期段階でアルカリ成分が水に選択的に溶解し, これによって水がアルカリ性となりしだいにガラスを溶解していくものと考えられている¹⁷⁾.

3.2 TOF-SIMS分析

3.2.1 測定方法

リン酸塩ガラスサンプルは大気中で測定直前に破断し、その碎片を直ちに分析チャンバーに挿入して真空排気した。測定機はTOF-SIMS V (ION-TOF社製)である。一

次イオンとして Bi_5^+ (加速電圧 25 kV)、分析面積は $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ とした。正負イオンの両方の測定を行ったが、主として負イオンにおいてリン酸塩ガラスに由来する重要なピークが得られたため、負イオンのスペクトルに基づいて解析を行った。

Fig. 2. Mass spectrum of P type glass.

Fig. 3. Mass spectrum of P-Ce type glass.

Fig. 4. Mass spectrum of P-Ce-Al type glass.

3.2.2 二次イオン質量スペクトル

調製した各種リン酸塩ガラスの破断面に対するTOF-SIMSの負イオンスペクトルを、Fig. 2～4に示す。ポリリン酸の基本骨格由来の PO_2^- 、 PO_3^- に加えて、金属カチオンを含むさまざまなポリリン酸イオンのスペクトルが観察された。これらはPとOの量論比に従っていくつかに分類することができる。直鎖構造のポリリン酸塩は一般式 $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ と表され、PとOの比は n 対 $(3n+1)$ となる。 $\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{H}^-$ ($n=2$) などがこれにあてはまる。一方、環状構造のポリリン酸塩では酸素の数が一つ減少して $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ の一般式で表される。すなわち、PとOの比は1対3となる。 ZnP_3O_9^- ($n=3$) などがこれにあてはまる。一方、金属酸化物がリン酸鎖のネットワークに入り込んで結合に関与する場合、Pに対するOの比は見かけ上、上述した二つのケースよりさらに高くなる。このようなピークは特に酸化アルミニウムを添加した系であるP-Ce-Alタイプで認められ、 $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{11}^-$ などがこれにあてはまる。以下にそれぞれのガラスから得られたスペクトルについて詳述する。

3.2.3 P-タイプのフラグメント

Fig. 2にP-タイプのスペクトルを示す。主要なピークは $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}^-$ (m/z 158.9), NaP_2O_6^- (m/z 180.9), $\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{H}^-$ (m/z 238.9), $\text{NaP}_3\text{O}_9\text{H}^-$ (m/z 260.9), $\text{KP}_3\text{O}_9\text{H}^-$ (m/z 276.9), ZnP_3O_9^- (m/z 300.8), $\text{ZnP}_4\text{O}_{12}\text{H}^-$ (m/z 380.8), $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{13}\text{H}^-$ (m/z 460.7), $\text{Zn}_2\text{P}_5\text{O}_{16}\text{H}_2^-$ (m/z 540.7) などであった。鎖状ポリリン酸塩構造由来のフラグメントは $\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{H}^-$ (m/z 238.9), $\text{Zn}_2\text{P}_5\text{O}_{16}\text{H}_2^-$ (m/z 540.7), 環状ポリリン酸塩構造由来のフラグメントは $\text{NaP}_3\text{O}_9\text{H}^-$ (m/z 260.9), $\text{KP}_3\text{O}_9\text{H}^-$ (m/z 276.9), ZnP_3O_9^- (m/z 300.8), $\text{ZnP}_4\text{O}_{12}\text{H}^-$ (m/z 380.8), $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{13}\text{H}^-$ (m/z 460.7) である。 $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}^-$ (m/z 158.9) および NaP_2O_6^- (m/z 180.9) も環状ポリリン酸塩構造に由来するフラグメントと推測される。

3.2.4 P-Ceタイプのフラグメント

Fig. 3にP-Ceタイプのスペクトルを示す。主要なピークは鎖状ポリリン酸塩構造を表す CeP_2O_7^- (m/z 313.8), $\text{CeP}_3\text{O}_{10}\text{H}^-$ (m/z 393.8), $\text{Ce}_2\text{P}_5\text{O}_{16}^-$ (m/z 690.6), $\text{Ce}_3\text{P}_8\text{O}_{25}^-$ (m/z 1067.4) と環状ポリリン酸塩構造を示す $\text{CeP}_4\text{O}_{12}^-$ (m/z 455.8) である。これらのフラグメントにおいてセリウムはリン酸鎖中の酸素に配位しており、P対Oの比は n 対 $(3n+1)$ または、1対3である。一方、リン酸鎖中のリンと置き換わって、セリウムが鎖の骨格に入り込んでいると考えられるピークも観察された。すなわち、 $\text{Ce}_3\text{P}_6\text{O}_{20}^-$ (m/z 925.4), および $\text{Ce}_4\text{P}_7\text{O}_{24}^-$ (m/z 1160.3) である。P-タイプと比較すると鎖状ポリリン酸塩構造由来のピークが多い。リン酸ガラス中のセリウムは3価と4価の平衡状態にあり、ガラス熔融時に還元雰囲気か酸化雰囲気かによって、平衡が3価の多いほうかあるいは4価の多いほうに移ることが報告されている¹⁸⁾。スペクトルを見ると、メインのピークはすべてセリウムが3価となっていることから、今回の作製熔融条件では3価のセリウムが多い平衡状態をとっていると考えられる。XPSでも3価のスペクトル

Fig. 5. $\text{CeP}_3\text{O}_{10}^-$ peak of P-Ce type glass.

を示したが¹⁹⁾、ガラスが黄色に着色していること、また、4価のセリウムが形成するフラグメントとして、あまり大きくはないが $\text{CeP}_3\text{O}_{10}^-$ (m/z 392.8) などが観測される (Fig. 5) ことから、4価のセリウムもわずかに含まれると考えられる。4価のセリウムはリン酸鎖のネットワークに入り込みやすいとされていることから²⁰⁾、リン酸セリウムガラスのセリウムの働きは少なくとも、①リン酸鎖とリン酸鎖を酸素を介して結合する、②リン酸鎖の中に入り込むの二つが考えられる。

3.2.5 P-Ce-Alタイプのフラグメント

Fig. 4にP-Ce-Alタイプのスペクトルを示す。主要なピークは鎖状ポリリン酸を表す AlP_2O_7^- (m/z 200.9), CeP_2O_7^- (m/z 313.8), 環状ポリリン酸を表す $\text{AlP}_4\text{O}_{12}^-$ (m/z 342.8), $\text{CeP}_4\text{O}_{12}^-$ (m/z 455.8) である。さらに、 $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{11}^-$ (m/z 322.8), $\text{CeAlP}_3\text{O}_{11}^-$ (m/z 435.8), $\text{CeAl}_2\text{P}_3\text{O}_{14}^-$ (m/z 537.7), $\text{CeAl}_2\text{P}_4\text{O}_{15}^-$ (m/z 557.7) のようなアルミニウムがリン酸鎖のリンと置き換わって、P, O, Ce, Alで形成されるフラグメントが多数現れた。アルミニウムは直線的な結合を形成するポリリン酸のエステル結合中に入り込み、三次元の結合を形成すると推定される。

リン酸ガラスに酸化アルミニウムを添加すると、アルミニウムがリン酸鎖の網目構造の中に入り込むことは古くから知られている。アルミニウムがリン酸網目構造の中に入り込むと、電荷を中性に保つためにリン酸の二重結合が開裂し、構造が密となることから、耐薬品性や耐水性が向上するとされている^{3), 4)}。P-Ce-AlタイプではP, O, Ce, Alで構成されるフラグメントイオンが多く見られることから、リン酸セリウムガラスにおいてもアルミニウムが網目構造

の中に入り込んでいいると考えられる。

P-Ceタイプのスペクトルに見られた CeP_2O_7^- 、 $\text{CeP}_4\text{O}_{12}^-$ の各イオンがP-Ce-Alタイプにも観察された。したがって、P-Ce-Alタイプのガラス中にはP-Ceタイプと同じ構造も存在していると考えられる。

また、P-Ce-Alタイプに観察された2種のフラグメント AlP_2O_7^- 、 $\text{AlP}_4\text{O}_{12}^-$ はP-Ceタイプで観測されたフラグメントのセリウムがアルミニウムと置換したフラグメント($\text{CeP}_2\text{O}_7^- \rightarrow \text{AlP}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{CeP}_4\text{O}_{12}^- \rightarrow \text{AlP}_4\text{O}_{12}^-$)に対応している。P-Ceタイプ中に存在する3価のセリウムが同じ3価であるアルミニウムと容易に置き換わったものと考えられる。

3.3 リン酸鎖長と末端リン酸基の割合

3.1で述べたように、末端リン酸基の増加は PO_4^{3-} の溶出量の増加を引き起こすと考えられるため、リン酸鎖長は、耐水性を考えるうえで重要である。総リン数が同じ場合、リン酸鎖が長くなると末端リン酸基が減少し、リン酸鎖が短くなると末端リン酸基が増加するためである。PタイプとP-Ceタイプを比較すると、Pタイプの最大フラグメントはFig. 2から、 m/z 800程度であり、 PO_4^{3-} の溶出量はTable 2から $4,960 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ であるのに対し、P-Ceタイプの最大フラグメントは m/z 1,300以上 (Fig. 3) であり、 PO_4^{3-} の溶出量は $7.88 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (Table 2) であった。このことから、P-Ceタイプの耐水性向上の要因の一つは、最大鎖長の増加であると考えられる。

一方、P-Ce-Alタイプの最大フラグメント (Fig. 4; m/z 1,000程度) はP-Ceタイプより小さいにもかかわらず、耐水性 (Table 2: $0.78 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) が向上している。したがって、耐水性向上の要因は、リン酸鎖長以外にもあると考えられる。

3.4 ポリリン酸と金属とのキレート化とプロトンの配位

ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸などのようなポリリン酸は各種金属と酸素によって二座配位子、あるいは三座配位子としてキレート化する²³⁾。ピロリン酸と Ce^{3+} との安定度定数は16.7である。例えば Na^+ との安定度定数は2.35、 Cu^{2+} とは6.2であるので、セリウムとピロリン酸は非常にキレート化しやすいことがわかる。水による攻撃を受けると、金属とキレート化している場合、長いリン酸鎖が維持できるが、キレート化していない場合、プロトンが配位し、リン酸鎖の結合が弱まり、さらにプロトンの攻撃にあって結合が切れ、オルトリン酸が生成していくことが報告されている¹⁶⁾。今回の結果は以上の知見と符合する。すなわち、Pタイプと比較して、P-Ceタイプの耐水性が向上した要因は、 Ce^{3+} とポリリン酸とのキレート化にあると考えられる。P-タイプにはHを含むフラグメントイオンが多数出現したが、P-Ceタイプには $\text{CeP}_3\text{O}_{10}\text{H}^-$ 以外現れておらず、P-Ce-AlタイプにはHを含む主要なフラグメントイオンは全く現れなかった。このことから、Pタイプではプロトンの配位が起こっており、低い耐水性の原因となっていると推測でき

Fig. 6. Peaks indicating the presence of P_4O_{10} . (a) P type glass, (b) P-Ce type glass, (c) P-Ce-Al type glass.

る。

3.5 遊離の酸化リンの存在

五酸化二リン (以下 P_4O_{10} と記す) は強吸湿性であり、水に溶けて以下の反応を起こし、環状リン酸を生成する。

さらに水が加わるとオルトリン酸となる^{21), 22)}。Pタイプのリン酸塩ガラスには最表面に $\text{P}_4\text{O}_{10}\text{H}^-$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{OH})^-$ といった P_4O_{10} 由来と見られるフラグメントが存在した (Fig. 6)。P-Ceタイプでは、それらのピークがわずかに見られる程度であり、P-Ce-Alタイプでは見られなかった (Fig. 5)。Pタイプのガラスでは、表面に P_4O_{10} が多く存在するため上記の反応が起こり、PとOのみで構成される環状ポリリン酸由来のピークが多くなったと考えられる。また、P-Ce、P-Ce-Alタイプでは P_4O_{10} 由来のピークがほぼ存在しないのに対し、Pタイプでは存在していることから、P-Ce、P-Ce-Alタイプは水との反応が終結していると考えられ、Pタイプでは水との反応が終結していないと考えられる。

4. ま と め

TOF-SIMS分析を用いて、リン酸塩ガラスの耐水性と構造の関係について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) リン酸塩ガラスに酸化セリウムを添加すると長いリン酸鎖が保たれ、耐水性が向上する。これはポリリン酸と Ce^{3+} とのキレート化によるものと考えられる。一部のセリウムイオン、特に Ce^{4+} はリン酸鎖の骨格に入り込んでいいる可能性がある。
- (2) リン酸セリウムガラスに酸化アルミニウムを添加

すると、 Al^{3+} がリン酸網目構造の中に入り込み、より密な構造になるために耐水性が向上する。

- (3) 耐水性の低いPタイプのガラスでは遊離の酸化リン (P_4O_{10}) が多く存在するとともに、PとOのみで構成される環状ポリリン酸構造由来のフラグメントイオンの割合が高かった。

謝 辞 今回の研究を行うにあたって、ご指導くださった岩手大学工学部応用化学・生命工学科 八代教授に深く感謝いたします。

文 献

- 寺井良平, マテリアルインテグレーション, **17**, 55 (2004).
- 道又 融: 特開2008-1585 (2008).
- N. J. Kreidl and W. A. Weyl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 372 (1941).
- R. K. Brow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 913 (1993).
- H. Ohta and Y. Suzuki, *Ceram. Bull.*, **57**, 602 (1978).
- 大須賀卓生, 森川日出貴, 丸茂文幸, 山根正之, 須賀陽一, 窯業協会誌, **95**, 657 (1987).
- K. Iino and N. Umesaki, *NEW GLASS*, **19**, 31 (2004).
- K. Yamamoto, K. Kojima, N. Wada, and K. Ozutsumi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 245 (2004).
- R. A. Martin, P. S. Salmon, C. J. Benmore, H. E. Fischer, and G. J. Cuello, *Phys. Rev. B*, **68**, 054203 (2003).
- U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, and D. Stachel, *J. Non-Cryst. Solids*, **263 & 264**, 29 (2000).
- R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, **191**, 45 (1995).
- H. Takebe, Y. Baba, and M. Kuwabara, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 3088 (2006).
- Y. Saito, J. Iihara, K. Yamaguchi, T. Haruna, and M. Onishi, *SEI Tech. Rev.*, **67**, 27 (2008).
- H. M. Dunlop and M. Benmalek, *J. PHYS. IV FRANCE*, **07**, C6-163 (1997).
- M. Kato, T. Ikeda, T. Kodaira, and S. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**, 444 (2011).
- 春日敏宏, *NEW GLASS*, **22**, 3 (2007).
- 大場洋一, “ガラス表面設計”, 近代編集社, 東京 (1994), 第2章, p. 71.
- 田代 仁, 曾我直弘, 作花済夫, 窯業協会誌, **68**, 132 (1987).
- 高橋志緒, 篠崎浩子, 金田吉弘, 花田 成, 山本 豊, 道又 融, 第57回関係連合講演会, 16-027 (2010).
- W. A. Weyl, “Coloured Glasses,” Society of Glass Technology, England (1967), Chapter II, p. 17.
- A. Durif, *Solid State Sci.*, **7**, 760 (2005).
- “化学大辞典”, 化学大辞典編集委員会, 共立出版, 東京 (2003), 3巻, p. 635.
- “化学大辞典”, 化学大辞典編集委員会, 共立出版, 東京 (2003), 8巻, p. 782.

Keywords: TOF-SIMS, Phosphate glass, Cerium