

討 論・Discussion

「ESCA によるフロートガラス表面の深さ方向 元素分布の測定」に対する討論

岸 井 貫

(東京芝浦電気(株)総合研究所)

(1980年8月13日受付)

松本はフロートガラスのスズ濃度の ESCA による測定結果を報告している (図 1)¹⁾.

フロートガラスのスズ進入面は、スズのため高屈折率になり、光導波路効果を示す²⁾。例えば私の装置³⁾で観察すると、図 2 のような干渉図形が観察され、これから、スズの進入深さとしては $10\sim 30\ \mu\text{m}$ と推算される³⁾。これは電子線マイクロプローブ (EPMA) 法による結果 (図 3)²⁾ でも裏付けられた。

図 1 では、 $0.08\sim 0.16\ \mu\text{m}$ の深さ範囲で、スズ濃度が非常に小さい。EPMA や光導波路効果の深さ分解能は

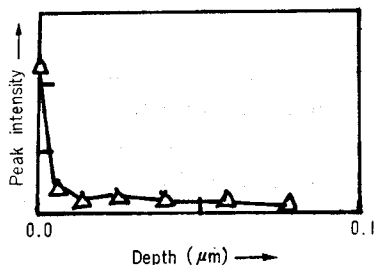
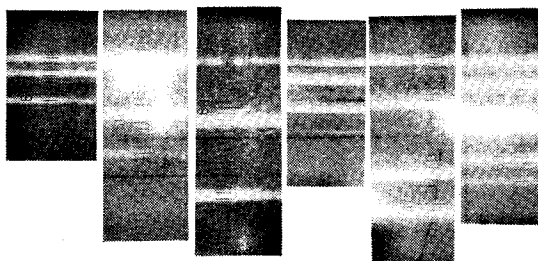


Fig. 1. Depth profile of a float glass bottom surface¹⁾.



$\Delta n = 0.0014$ 0.0025 0.0037 0.0018 0.0036 0.0029
 $d = 18\ \mu\text{m}$ $16\ \mu\text{m}$ $13\ \mu\text{m}$ $20\ \mu\text{m}$ $16\ \mu\text{m}$ $22\ \mu\text{m}$

Fig. 2. Optical waveguide effect in float glass bottom surfaces.

Δn : Refractive index difference between surface and inside.

d : Depth of tin diffusion.

Comment on "The Determination of Surface Compositional Profiles in Float Glass by ESCA" Toru KISHII (Toshiba R and D Center, Toshiba Corp.)

Received August 13, 1980.

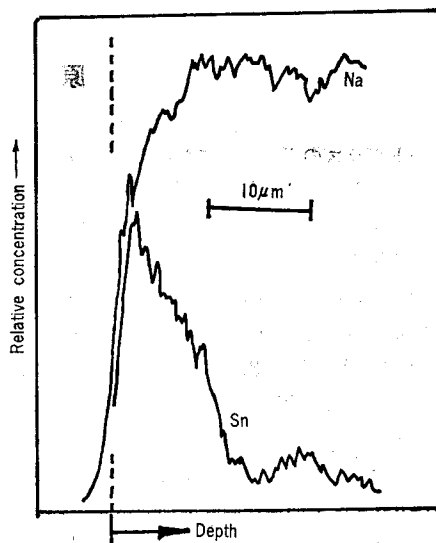


Fig. 3. Tin and sodium concentration profiles of a float glass bottom surface by EPMA²⁾.

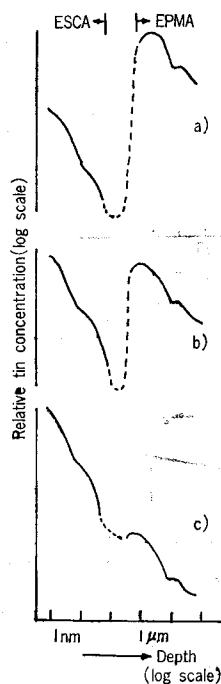


Fig. 4. Three possible cases of tin concentration profiles in the depth range from 1 nm to $100\ \mu\text{m}$.

0.5~2 μm くらいしかないし、EPMA と ESCA の感度比も不明なので、図1と図3とが矛盾するとは言えない。そこで両者をつなぎ合わせると、感度比によって図4(a)~(c)の三つの場合が考えられる。

スズのガラスへの進入が、熔融ガラスとスズ合金の接触時にだけ、熱拡散、又はイオン交換拡散で起きるとすれば、いずれの分布も奇妙なものであるし、特に図4(a),(b)は、深さ0.2 μm 以下の表面層内でのスズの除去と表面への再濃縮、あるいは0.1~0.2 μm の範囲での選択的なスズ除去、という過程があったと考えられる。

ESCA 法で調べられるガラスの深さ範囲は、ガラス製造後の時期にガス、大気によって、顕著なイオン溶出、イオン交換、組成変化を起こしているのではないかと。この“時期”とは、徐冷、貯蔵、実験前の洗浄も含む。

文 献

- 1) 松本 潔, 窯協, 88, 441 (1980).
- 2) T. Kishii, *Optics and Lasers Tech.*, 11, 259 (1979).
- 3) 岸井 貫一, 窯協, 87, 119 (1979).

原 著 者 の 意 見

フロートガラスのボトム面におけるスズの分布測定には各種の手法が用いられているが、各々の手法の感度、測定領域はかなり異なる。岸井は ESCA¹⁾ 及び EPMA、光導波路効果の結果を合わせた全体の分布として三つの場合を考えている(前出岸井, 図4)。スズの分布で表面下1~2 μm から数十 μm までの領域は EPMA^{2),4)}、けい光 X 線法⁵⁾ などで測定されている。一方、最表面から1000 Å までの領域は ESCA¹⁾、AES⁶⁾、Ellipsometry^{7),7),8)}、イオン衝撃発光法^{9),7)}、SIMS⁹⁾ によって測定されている。この領域の分布で特徴的なことは表面近傍(~100 Å)での急な濃度増加であり、いずれの手法によっても確かめられている。最表面から約1000 Å

までの領域と1~2 μm から数十 μm までの領域の間は Rutherford backscattering spectrometry (RBS) で測定されている^{5),10)}(図1)。RBSの結果によると約300 Å から約2000 Å まで指数関数的に減少した後、EPMAで測定される“こぶ”の部分まで単調に減少している。この“こぶ”は製造条件により位置が異なる⁴⁾。以上各手法による結果の重畳部をつなぎ合わせ各々の領域での特徴的な形を模式的に表すと不連続な部分はなくスズの全体の分布は図2のような形となる。

したがって岸井の言う表面層内でのスズの除去と表面への再濃縮あるいは0.1~0.2 μm の範囲での選択的な除去という過程を考える必要はない。またこの分布がリボンと熔融スズの接触時にだけ起こる熱拡散、イオン交換拡散によっては説明しにくい形である点については、スズ以外のガラス成分も含めた多成分拡散効果⁴⁾、1次の化学反応を伴った拡散⁹⁾等の機構が考えられている。

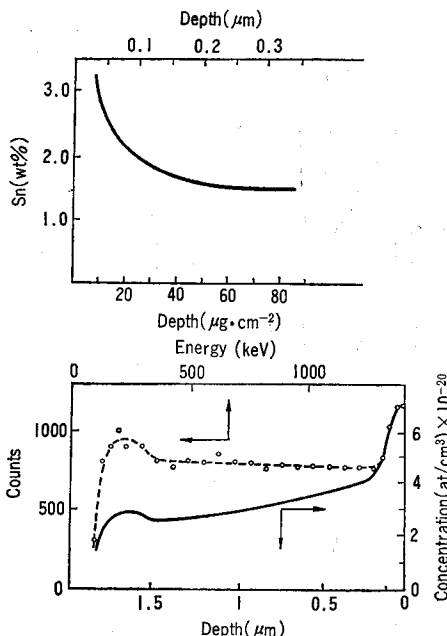


Fig. 1. Rutherford backscattering. Concentration profile of tin at intermediate depths in the underside of float glass^{5),10)}.

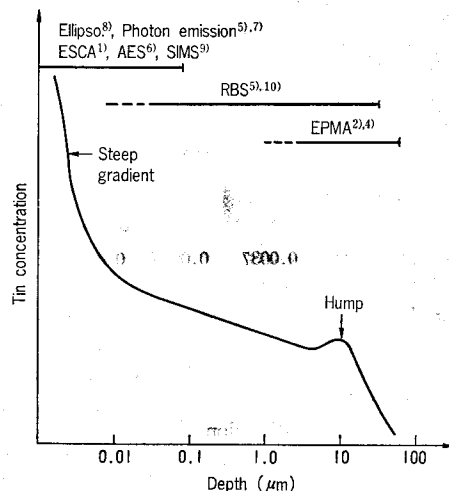


Fig. 2. Depth profile model of tin and analytical zones of various methods.

ESCA の測定領域は岸井の言うとおりの顕著な組成変化を起こしている^{1), 6)}。しかし異なる研究者が異なる試料についてしかも異なる手法で測定したこの領域の分布の形^{1), 5), 7)-9)}がほとんど一致していることから、貯蔵、実験前の処理、実験中のふん囲気等の影響は軽微であると思われる。

文 献

- 1) 松本 潔, 窯協, **88**, 441 (1980).
- 2) T. Kishii, *Optics and Lasers Tech.*, **11**, 259 (1979).
- 3) 岸井 貫, 窯協, **87**, 119 (1979).
- 4) J.S. Sieger, *J. Non-Crystalline Solids*, **19**, 213-20 (1975).
- 5) L. Colombin, H. Charlier, A. Jelli, G. Debras and J. Verbist, *J. Non-Crystalline Solids*, **38**・**39**, 551-56 (1980).
- 6) R.A. Chappel and C.T.H. Stoddart, *J. Mater. Sci.*, **12**, 200-10 (1975).
- 7) L. Colombin and A. Jelli, *J. Non-Crystalline Solids*, **24**, 253-58 (1977).
- 8) W.E. Baitinger, P.W. French and E.L. Swarts, *J. Non-Crystalline Solids*, **38**・**39**, 749-54 (1980).
- 9) B. Rauschenbach and W. Hinz, *Silikattechnik*, **30**, 151-52 (1979).
- 10) G. Dellamea, A.V. Drigo, V. Gottardi and F. Nicoletti, *Silicates Ind.*, **9**, 179-85 (1978).