

ガラス表面から深さ方向のスズ価数分析方法の開発

西條 佳孝

1 緒言

1.1 ガラス中の微量元素

ガラスは幅広い組成、物性を持ち、様々な産業分野で使用される汎用性の高い材料である。ガラスは、その主成分に加えて、微量成分が透明度¹⁾、色²⁾、フォトルミネッセンス³⁾、結晶化⁴⁾、そして製造特性^{5)~7)}など様々な特性に影響を与える。微量成分としては意図して添加されるものの他に、原材料や製造工程で使用する材料由来の不純物として混入するものもある。

1.2 ガラス中の微量の多価元素

ガラスに添加される、もしくは意図せず混入する微量元素が複数の価数を取り得る多価元素の場合、価数ごとにガラスに与える特性が変化する。したがって、実際のガラス製造において所望のガラス特性を達成するためには、ガラス中の多価元素の価数別の濃度を調整する必要がある。そのためには、多価元素の価数別の濃度を定量できる信頼性の高い方法が求められる。

1.3 ガラスに混入する多価元素：スズ

ガラスの製造工程で混入する多価元素の一つにスズがある。スズは、板状のガラスを量産する技術の一つであるフロート法に用いられる元素である。フロート法は N_2/H_2 ガスを流した還元性雰囲気下で熔融ガラスを熔融スズの上に浮かべることで板状のガラスを成形する方法である⁸⁾。従来のソーダライムシリケートガラス⁸⁾に加え、ホウケイ酸ガラス⁹⁾、フラットパネルディスプレイガラス¹⁰⁾、導光板ガラス¹⁾、化学強化用ガラス¹¹⁾などの高品質なガラスがフロート法で製造されている。熔融スズは、熔融スズと接するガラス面（本報告ではTin面と呼称する）に侵入することが知られており¹²⁾、Tin面は熔融スズと接しない面（本報告ではAir面と呼称する）とは異なる性質を示す^{13)~18)}。高品質なガラス表面を実現するためには、ガラスTin面と熔融スズの間での反応を詳細に理解する必要がある。先行研究では、Tin面に侵入したスズがガラス内の多価元素と反応することで、ガラスの深さ方向に複雑なSn濃度プロファイルお

よび酸化還元プロファイルを示すことが明らかになっている^{12)19)~22)}。これらのプロファイルは、以下に示す拡散-反応モデルにて説明されている^{14)16)19)~21)23)}。

a) 熔融ガラスがフロートバスに入る際、熔融スズを通過した雰囲気中の水素がガラスTin面に侵入し¹⁹⁾、Tin面表層の Fe^{3+} および S^{6+} が Fe^{2+} および S^{2-} に還元される。これにより、Tin面の表面には Fe^{3+} や S^{6+} を含まない還元層が形成される。ガラスに侵入可能な Sn^{2+} は二つの方法で生成されると言われている。一つはフロートバス内の少量の残留酸素により熔融スズ(Sn^0)が酸化されること¹⁹⁾、もう一つは熔融スズ(Sn^0)とガラスTin面表面の Fe^{3+} や S^{6+} との酸化還元反応により熔融スズ(Sn^0)が酸化されることである¹⁶⁾²¹⁾。生成したこれらの Sn^{2+} は、二つの Na^+ 、または Fe^{2+} とのイオン交換反応により、Tin面の表層に侵入する。

b) Tin面の表層に侵入した Sn^{2+} は、ガラスメルト内部でのイオン交換反応により、ガラス内部に拡散する¹⁶⁾¹⁹⁾²⁰⁾²³⁾。したがって、 Sn^{2+} の拡散係数に従った深さ方向濃度プロファイルを示す。

c) ガラスメルトに拡散した Sn^{2+} は、ガラスメルト深部で Fe^{3+} ^{19)~24)}もしくは S^{6+} ²²⁾との酸化還元反応によって Sn^{4+} に酸化される。生成した Sn^{4+} は、その拡散係数に従って拡散する。 Sn^{4+} の拡散係数は、 Sn^{2+} の拡散係数よりも小さい¹⁴⁾。これらの結果、還元層内では、 Sn^{4+} が存在せず、 Sn^{2+} の拡散係数に従った深さ方向濃度プロファイルを示すが、より深い領域では、 Sn^{4+} の拡散係数に対応する深さ方向濃度プロファイルを示す。

d) 深さ方向のTotal Sn濃度プロファイルは、 Sn^{2+} および Sn^{4+} の濃度プロファイルを足し合わせたものとなる。その結果、 Sn^{4+} が生成した深さでtin humpと呼ばれるサテライトピークが生成する。Tin humpより浅い部分は還元層、tin humpより深い部分は酸化層と呼称される。

以上のようにTin面に侵入したSnはガラス内部で酸化還元反応を受けるため、Tin面表面から深さ方向のtotal Sn濃度プロファイルだけでなく、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、および $Sn^{2+}/total Sn$ の割合で定義されるSn redoxの深さ方向プロファイルも重要である。したがって、ガラス表

面に侵入したスズの価数別の濃度を定量できる信頼性の高い方法が求められる。

1.4 ガラス Tin 面表面に侵入したスズの価数別の濃度の定量方法

Tin 面の深さ方向の total Sn 濃度プロファイルの測定方法としては、EPMA¹²⁾¹⁶⁾²²⁾²⁵⁾²⁶⁾、XRF²⁵⁾、二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry, SIMS)¹⁹⁾、XPS¹⁴⁾²⁵⁾²⁷⁾、およびラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectrometry, RBS)¹⁶⁾²⁸⁾ があげられる。

同様に Tin 面の深さ方向の Sn redox プロファイルの測定方法としては、透過型メスバウアー分光法 (transmittance Mössbauer spectroscopy, TMS)²⁵⁾²⁶⁾²⁹⁾、内部変換電子メスバウアー分光法 (conversion electron Mössbauer spectroscopy, CEMS)¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾²³⁾²⁶⁾³⁰⁾ 放射光 XAFS²²⁾ があげられる。

ただし、深さ方向の Sn redox プロファイルを測定するこれらの方法は、定量性に欠ける、機器や設備の使用が制限される、という問題がある。メスバウアー分光法で Sn redox を定量的に決定するためには Sn²⁺ および Sn⁴⁺ イオンのデバイ温度の正確な測定が必要となる。デバイ温度を正確に決定するには、異なる温度で複数の測定を実行する必要がある、分析時間が長くなる。Williams らの報告²⁶⁾ では、フロートガラス Tin 面の最表面の Sn⁴⁺ のデバイ温度と、ガラス内部の Sn⁴⁺ のデバイ温度が異なることが指摘されている。これは深さ方向の Sn redox プロファイルを定量的に決定するためには、デバイ温度を各深さで測定する必要があることを示しており、事実上測定は不可能と言える。なお CEMS の深さ分解能は 2 μm 程度と言われている²⁶⁾³¹⁾。XAFS に関して Flank ら²²⁾ はガラス Tin 面の深さ方向の価数分析を行ったが、これは定量的ではなく Sn 価数の変化のトレンドを示したのみである。また、サンプル調製に使用された接着剤のためにサンプルの最表面数 μm 部分は明確に分析できなかった。また放射光施設を使用する必要があるため、日常的な測定はできない。一方で XAFS を用いた測定では、深さの分解能は 1 μm と高い。

1.5 新たに提案する方法

1.4 までで述べたように、これまでフロートガラス Tin 面の Sn²⁺、Sn⁴⁺、および Sn redox の深さプロファイルを定量的に測定する方法は示されていない。さらに、実際のガラス製造に活用することを考えると、実験室で一般的に使用される装置を使用してこれらを測定できることが好ましい。そのため、ここでは Saijo らが開発したバルクガラスに適用したスズの価数分析方法³²⁾ と、Akiyama らがフロートガラスの Air 面表層の Fe²⁺ および total Fe 濃度を定量するために使用したステップ

エッチング技術³³⁾を組み合わせた新しい方法を提案し、その結果について先行研究と比較および議論する³⁴⁾³⁵⁾。

2 実験

2.1 試料

AGC 製の板厚 3.2 mm のソーダライムシリケートガラスを用いた。組成は 71SiO₂-13Na₂O-9CaO-5MgO-2Al₂O₃ (mass%) であり、微量添加物として 0.5 mass% Fe₂O₃ および 0.2 mass% SO₃ を含有する。また密度は 2.50 g/cm³ である。

2.2 装置および使用機器

エッチングのための超音波洗浄機として AS ONE (株) 製 VS-100III を用いた。ガラス試料のマスクングには TERAOKA (株) 製ポリイミドテープ (Kapton[®] フィルム粘着テープ 650S #50) を使用した。試薬を容器に加えるために、コック付き 100 mL ポリプロピレン (PP) 製分液ロートを使用した。有機溶媒抽出のため、100 mL ガラス分液ロートを用いた。分解溶液を移す際にテルモ (株) 製 10 mL シリンジおよび東洋濾紙 (株) 製孔径 0.45 μm のシリンジフィルターを用いた。各元素の定量には日立ハイテック (株) 製 ICP-AES SPS5520 を使用した。

2.3 試薬

関東化学 (株) 製の原子吸光法用のフッ化水素酸 (50 mass%)、塩酸 (36 mass%)、および過塩素酸 (60 mass%)、鹿特級の混合キシレン、ホウ酸、およびアスコルビン酸、Sn、Si 標準液 (1g/L)、富士フィルム和光純薬 (株) 製の和光 1 級の N,N-ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム、AGC (株) 製の CYTOP[®] CTL-809M を使用した。超純水は減圧攪拌法にて 2 時間以上脱気したものをを用いた。

2.4 分析方法

ガラスカッターを用いて試料を 4 cm×4 cm の大きさの小片に切断し、分析面である Tin 面にカプトンテープを貼付した。カプトンテープ貼付面以外のすべての面に CYTOP[®] を塗布し、焼成 (50 °C×1 h → 80 °C×1 h → 150 °C×1 h) し、冷却した後にカプトンテープを除去した。試料をポリエチレン袋に入れ、5 mass% アスコルビン酸 1 mL と、1.4 mol/L HF および 0.12 mol/L HCl の混合液 10 mL を加えた。サンプルとエッチング液を含むポリエチレン袋を、水道水を満たしたガラス製ビーカーに入れた。Sn²⁺ の酸化を防ぐために、ガラスベルに窒素ガスを通じ、不活性雰囲気を保った。エッチングに使用される実験装置の概略図を図 1 に示す。本エッチングは、必要なエッチング深さに応じて、28 kHz で超音波を印加しながら、2~4 分間行った。なお必要なエッチング時間は事前に同条件でエッチング

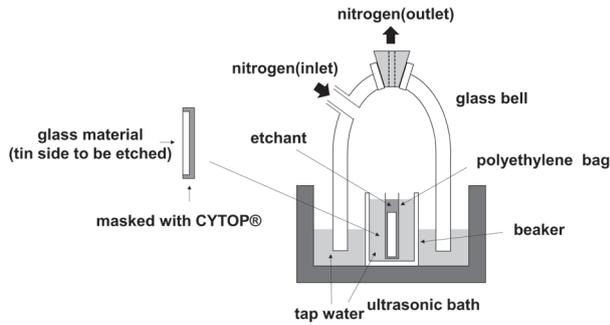


図1 実験装置の概略図

レート进行调查したうえで決定した。所定の時間のエッチングが終了した後、エッチング液を30 mL ポリプロピレンカップに移した。4 mass% ホウ酸5 mLを試料が含まれるポリエチレン袋に加え、試料を洗浄した後に同じ30 mL ポリプロピレンカップに加えた。この操作はSn²⁺の空気酸化を防ぐため素早く行い、2回繰り返した。その後、超純水にて同様に試料を洗浄した後、30 mLに定容した。本溶液にはガラス試料に含まれていたtotal Snが含有されるため、total Sn溶液と呼称する。

次に以下の操作にてSnの価数分離を行った。シリンジを用いtotal Sn溶液から約10 mLを2回採取した。20 mLのtotal Sn溶液を、0.1 mass% DDTC キシレン溶液5 mLを添加した100 mLのガラス製分液ロートにシリンジフィルターを使用して添加した。素早くロートを1分間振とうし、total Sn溶液中のSn²⁺を有機相に抽出した。この抽出手順は新しい有機相を用い、繰り返し2回行った。その後、ロート内の下層の水相を採取した。本溶液にはガラス試料に含まれていたSn⁴⁺が含有されるため、Sn⁴⁺溶液と呼称する。

Total Sn溶液、およびSn⁴⁺溶液中のSn、またtotal Sn溶液中のSiをICP発光分光法にて定量した。定量の際は、溶液のマトリックス(HF, HCl, ホウ酸、およ

表1 ICP発光分光法の測定条件

RF power	1.2 kW
Plasma gas flow	15.0 L/min
Auxiliary gas flow	1.5 L/min
Nebulizer gas pressure	0.75 MPa
Emission line	Sn (II) : 189.927 nm Si (I) : 251.612 nm

び超純水)を合わせた標準溶液を用いた。ICP発光分光法の条件を表1に示す。Sn redox および板状ガラスのエッチング深さはそれぞれ式(1)および(2)に従って算出した。

$$\text{Sn redox (\%)} = \frac{\text{Sn}^{2+}(\text{as SnO}_2 \text{ mass\%})}{\text{Total Sn (as SnO}_2 \text{ mass\%)}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Etching depth (\mu m)} =$$

$$\frac{\text{Si in solution total Sn} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right) \times 30 \text{ (mL)} \times 2.14}{\text{Area of sample (cm}^2) \times 2.50 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times 71 \text{ (SiO}_2 \text{ mass\%)}} \dots\dots (2)$$

なおブランクテストとして空操作を4回繰り返し行い、空試験値の平均およびその標準偏差(σ)を算出した。定量下限値を空試験値の平均に10σを加えたものとした。

3 結 果

図2に試料のTin面から深さ方向に対するtotal Sn, Sn⁴⁺, Sn²⁺濃度、およびSn redoxを示す。Total Sn濃度は最表面で約1.4 mass%であり、最表面から深さ方向に急激に減少し、7~8 μm深さでピークを示した。この内部のピークはいわゆるスズのサテライトピーク(tin hump)で、その濃度は約0.6 mass%であった。Total

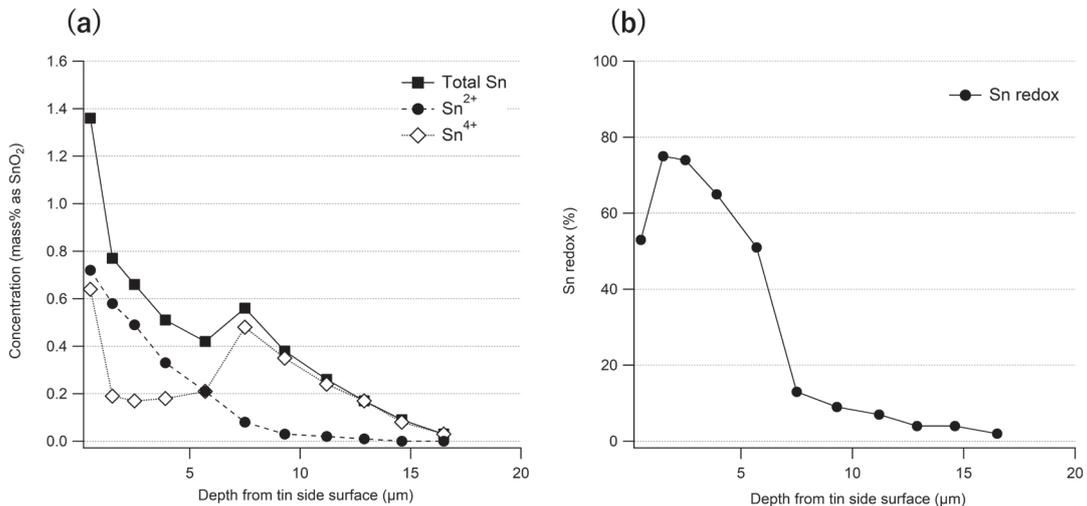


図2 試料のTin面から深さ方向に対する (a) total Sn, Sn⁴⁺, Sn²⁺濃度 (as SnO₂ mass%), および (b) Sn redox (%)

Sn 濃度は tin hump より深い部分で緩やかに減少し、深さ 17 μm で 0.05 mass% 未満であった。Sn²⁺濃度は表面から単純に減少し、内部にピークは見られなかった。一方で Sn⁴⁺濃度は複雑なプロファイルを示した。最初のピークは最も外側の表面にあり、2 番目のピークは 7~8 μm 深さにあり、tin hump の深さと一致した。これらの結果から計算された Sn redox プロファイルは、最表面で 53 % の値を示し、その後、深さ 1.5 μm で最大値である 75 % まで増加し、6 μm で 51 % まで徐々に減少し、その後 7~8 μm 深さで 13 % まで急激に減少した。この深さは、tin hump の深さと一致していた。Tin hump より深い部分では、Sn redox は 10 % 未満まで徐々に減少した。Tin hump より浅い部分はいわゆる還元層であり、tin hump より深い部分はいわゆる酸化層であると言える。

ブランケットテストより、今回の条件 (16(4×4) cm^2) のガラスを 1 μm 深さでエッチングしたとき、total Sn および Sn⁴⁺ の定量下限値はいずれも 0.02 mass% (as SnO₂) であった。

4 考 察

最表面の Sn⁴⁺ピークは、ガラスがフロートバスから酸化雰囲気 (大気) に晒される際に Sn²⁺が低温酸化することに起因し生成すると説明されている¹⁷⁾²³⁾²⁶⁾。Total Sn に対する Sn²⁺もしくは Sn⁴⁺の割合については、最表面を除く tin hump よりも浅い領域では、Sn²⁺が多く (Sn redox が高く)、tin hump より深い部分では、total Sn の約 90 % が Sn⁴⁺である (Sn redox が約 10 % と低い) ことが定量的に明らかとなった。これは先行研究^{19)~23)25)26)29)}の結果と定性的に一致しており、従来示された拡散および酸化還元メカニズムを支持する。

一方で、本研究では、tin hump よりも浅い還元層領域に一定量の Sn⁴⁺が存在することを明らかにした。Johnson ら²⁵⁾も同じ結果を確認しているが、明確な説明はなかった。還元層領域に一定量の Sn⁴⁺が存在することは、Sn²⁺の侵入速度が、還元雰囲気によって表面からガラス中の多価元素 (主に Fe³⁺および S⁶⁺) が還元される速度よりも高い場合に説明できるとされている³⁶⁾。これは、最終的に tin hump が形成される深さより浅い領域に存在していた Fe³⁺および S⁶⁺により、侵入してきた Sn²⁺が酸化されることによって、Sn⁴⁺が生成可能ということを示す。

本研究ではフロートガラス Tin 面の詳細な深さ方向 Sn プロファイル (価数ごと、redox 換算) を高い定量分解能と深さ分解能で明らかにしたが、フロートガラス Tin 面の Sn プロファイルは一般に製造条件に複雑に影響を受ける。例として下記があげられる。

- ・ガラスの母組成
- ・フロートバス内の雰囲気 (酸素濃度を含む、また場

所ごとの違いも含む)

- ・ガラスの厚さ (フロートバス内の滞留時間、延伸、または圧縮効果)
- ・ガラス中の多価元素の種類および濃度
- ・各温度での Sn²⁺と Sn⁴⁺の拡散係数

したがって、本研究で新たにフロートガラス Tin 面の深さ方向 Sn プロファイルを Sn²⁺と Sn⁴⁺に分けて定量的な議論ができるようになったものの、フロートガラス Tin 面に侵入した Sn のプロファイルの形成メカニズム、またフロートガラスの Tin 面における多種の多価元素間の酸化還元機構を完全に理解するにはまだ十分ではない。フロートガラスの Tin 面における Sn プロファイル形成メカニズムおよび多種の多価元素間の酸化還元機構をより深く理解するためには、ガラス Tin 面の深さ方向の価数別の Fe および S の分析方法を開発し実試料に適用し、さらにそれらの結果を用いてシミュレーションを行う必要があると考えている。これにより、tin hump よりも浅い還元層領域に一定量存在する Sn⁴⁺の生成理由についても考察が可能になる。

ここで本方法について先行研究例と比較を行う。第 1 章で述べたように、先行研究の方法 (TMS, CEMS, および XAFS) では実質的に深さ方向の Sn 価数ごとの定量化はできない。そのため、本研究にて提案された方法が既存の方法と比較して最も定量的であることは明らかである。深さ方向分解能に関しては、本方法によるエッチング深さは、エッチング時間によって変えることができる。1 μm 深さでエッチングしたとき、total Sn および Sn⁴⁺の定量下限値はいずれも 0.02 mass% (as SnO₂) であるため、0.1 μm 深さでエッチングした際の total Sn および Sn⁴⁺の定量下限値はいずれも 0.2 mass% (as SnO₂) となる。よって、total Sn および Sn⁴⁺が 0.2 mass% (as SnO₂) 以上存在する際は、エッチング量を 0.1 μm まで低減しても深さ方向に定量分析することが可能である。したがって本方法は先行研究例の中で深さ方向分解能が最も良い XAFS (深さ方向分解能 1 μm) よりも良い (小さい) 深さ方向分解能を持つ。さらに、XAFS は放射光施設を利用するため実験に至るまでに時間を要すること、TMS や CEMS は分析自体に長時間を要することに対して、本方法は 1 サンプルあたり 3 日で分析可能であるため、分析にかかる時間は先行研究例と比較し有利である。また本方法は一般的に使用される装置と機器のみを使用するため、一般の実験室で実行可能である。

5 結 言

酸化鉄を含むソーダライムシリケートガラス中の価数ごとのスズ濃度を定量する方法とステップエッチング法を組み合わせることで、フロートガラス Tin 面から深さ方向の total Sn および Sn⁴⁺濃度プロファイルを分析

するための新しい化学分析法を開発し、フロートガラス Tin 面表面からの深さ方向の total Sn, Sn^{4+} , Sn^{2+} , および Sn redox の定量的な濃度プロファイルを得た。今回分析されたフロートガラス試料は、tin hump より浅い部分が還元層であること、tin hump より深い部分が酸化層であること、Tin 面の最表面は酸化していることを明らかとした。これらの結果は、先行研究の結果を支持した。さらに、最表面の最初のピークと、tin hump と一致する深さ 7~8 μm の 2 番目のピークからなる、複雑な Sn^{4+} 濃度プロファイルを明らかにした。

本方法は既存の方法よりも優れた深さ分解能を持つ、定量的な深さ方向の Sn の価数別の分析方法である。本方法を活用することで、フロートガラスへのスズの侵入に関する詳細な情報を得ることができ、フロート法による高品質なガラスの製造に大きく貢献できる。

謝辞 本研究を進めるうえで多大なご指導を賜った京都大学大学院工学研究科材料化学専攻三浦清貴教授、下間靖彦准教授、清水雅弘助教に、ここに謝意を表す。

文 献

- 1) Y. Arai, M. Inoue, K. Ishikawa, T. Yokote, Y. Kondo, K. Mori : *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **48**, 1663 (2017).
- 2) W. A. Wely : "Coloured Glasses", (1981), (Society of Glass Technology, Sheffield).
- 3) M. R. Cicconi, A. Veber, D. de Ligny, J. Rocherullé, R. Lebullenger, F. Tessier : *J. Lumin.*, **183**, 53 (2017).
- 4) G. H. Beall : *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 91 (1992).
- 5) D. B. Dingwell : *Am. Mineral.*, **76**, 9 (1991).
- 6) D. B. Dingwell : *Am. Mineral.*, **74**, 9 (1989).
- 7) H. Tokunaga : *NEW GLASS*, **34**, 14 (2019).
- 8) L. A. B. Pilkington : *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.*, **314**, 1 (1969).
- 9) T. Kloss, G. Lautenschlaeger, K. Schneider : *Glass Technol.*, **41**, 177 (2000).
- 10) K. Maeda : *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **70**, 466 (2004).
- 11) K. Hayashi, J. Endo, S. Akiba, T. Nakashima : *Proceedings of the International Display Workshops*, 1705 (2011).
- 12) J. S. Sieger : *J. Non. Cryst. Solids*, **19**, 213 (1975).
- 13) Y. Hayashi, Y. Fukuda, M. Kudo : *Surf. Sci.*, **872**, 507 (2002).
- 14) Y. Hayashi, K. Matsumoto, M. Kudo : *Glass Technol.*, **42**, 130 (2001).
- 15) Y. Hayashi, R. Akiyama, M. Kudo : *Surf. Interface Anal.*, **31**, 87 (2001).
- 16) G. H. Frischat : *Comptes. Rendus. Chimie.*, **5**, 759 (2002).
- 17) K. F. E. Williams, M. F. Thomas, J. Greengrass, J. M. Bradshaw : *Glass Technol.*, **40**, 103 (1999).
- 18) S. Takeda : *J. Non. Cryst. Solids*, **352**, 3910 (2006).
- 19) Y. Hayashi, K. Matsumoto, M. Kudo : *J. Non. Cryst. Solids*, **282**, 188 (2001).
- 20) G. H. Frischat, C. Müller-Fildebrandt, D. Moseler, G. Heide : *J. Non. Cryst. Solids*, **283**, 246 (2001).
- 21) W. Meisel : *Glass Sci. Technol.*, **72**, 291 (1999).
- 22) A. M. Flank, P. Lagarde, J. Jupille, H. Montigaud : *J. Non. Cryst. Solids*, **357**, 3200 (2011).
- 23) Y. Hayashi, K. Matsumoto, M. Kudo : *Hyomen Kagaku*, **22**, 412 (2001).
- 24) A. Kumar, S. P. Singh, R. Pyare : *Glastech. Ber.*, **64**, 106 (1991).
- 25) K. F. E. Williams, C. E. Johnson, B. P. Tilley, D. Gelder, J. A. Johnson : *J. Non. Cryst. Solids*, **211**, 164 (1997).
- 26) K. F. E. Williams, C. E. Johnson, O. Nikolov, M. F. Thomas, J. A. Johnson, J. Greengrass : *J. Non. Cryst. Solids*, **242**, 183 (1998).
- 27) W. E. Baitinger, P. W. French, E. L. Swarts : *J. Non. Cryst. Solids*, **749**, 38 (1980).
- 28) P. D. Townsend, N. Can, J. Chandler, B. W. Farmery, R. Lopez-Heredero, A. Peto, L. Salvin, D. Underdown, B. Yang : *J. Non. Cryst. Solids*, **223**, 73 (1998).
- 29) J. A. Johnson, C. E. Johnson, K. F. E. Williams, D. Holland, M. M. Karim : *Hyperfine Interact.*, **95**, 41 (1995).
- 30) G. Principi, A. Maddalena, A. Gupta, F. Geotti-Bianchini, S. Hreglich, M. Verità : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **76**, 215 (1993).
- 31) J. A. Johnson, C. E. Johnson : *J. Phys. : Condens. Matter*, **17**, R381 (2005).
- 32) Y. Saijo, M. Murata, T. Kajihara, H. Hijiya, Y. Suzuki, R. Akiyama, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura : *Anal. Sci.*, **38**, 881 (2022).
- 33) R. Akiyama, N. Kanno, Y. Suzuki, K. Yamamoto : *Glass Technol-Part A*, **56**, 37 (2015).
- 34) Y. Saijo, Y. Suzuki, R. Akiyama, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura : *J. Non. Cryst. Solids*, **592**, 121752 (2022).
- 35) Y. Saijo : *AGC Research Report*, **70**, 30 (2023).
- 36) Q. Zhang, Z. Chen, Z. Li : *Appl. Therm. Eng.*, **31**, 1272 (2011).



西條 佳孝 (SAIJO Yoshitaka)

AGC 株式会社先端基盤研究所共通基盤技術部分析科学チーム (〒230-0045 横浜市鶴見区末広町 1-1)。京都大学大学院工学研究科材料化学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》ガラス中の多価元素の価数分析技術開発。
E-mail : yoshitaka.saijo@agc.com

会社ホームページ URL :

<https://www.agc.com>