

電界を利用したガラスの表面改質技術

Modification Technology of Glass Surface Using Electric Field Assisted Method



多田篤志*
Atsushi Tada



三宅明子*
Akiko Miyake
学術博士



矢野哲司**
Tetsuji Yano
工学博士

電界印加法によるイオン交換処理は、処理する範囲、厚み、時間等の条件を制御しながら、均一なイオン交換濃度の処理層を形成可能という、従来のイオン交換処理法にはない特長を備えたガラス表面改質技術である。本技術をガラス成型品に適用した例として、ガラス強度の強化や微小領域に光導波路を製作した事例について紹介する。また本技術を初めてグラスライニングに対して適用することにより、ガラス中に含まれる Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等のアルカリ金属イオンは、電界によって下層に移動して元の1/10以下に低下し、代わりに H^+ や H_3O^+ が導入された層を形成できることがわかった。

Electric field-assisted ion-exchange treatment has been used for a surface modification technology for glasses. It has some superior features that ion-exchanged concentration of treated layer is homogeneous and that the treated area, the layer thickness and the treatment time can be controlled. This report includes some examples for the application of this method for glass plate; reinforcing mechanical strength and forming micro buried optical waveguide in glass. In addition, it was studied whether this treatment can be applied to a modification of glass lining layer. As a result, more than 90 percent of alkali metal ions in glass components moved to under of the glass layer and H^+ and H_3O^+ were introduced into glass, the ion-exchanged glass lining layer was formed. This is the first attempt to apply for a modification of glass lining surface.

Key Words :

表面改質
イオン交換処理
電界印加法
グラスライニング
アルカリ金属イオン

Surface modification
Ion-exchange treatment
Electric field assisted method
Glass lining
Alkali metal ion

まえがき

矢野ら¹⁻⁴⁾は、電界の力を利用したガラスのイオン交換処理（電界印加法）、ならびに本処理による新しいガラスを開発している。本技術は従来のイオン交換処理と異なり、電界印加によってイオンの導入深さを制御できるため、均一かつ任意の形状、厚みのイオン交換層を形成することが可能である。

ガラス成型品ではこの特長を生かして、ガラス板の機械的強度の強化や、微小領域の屈折率を調整した光デバイスの製作等が検討されている。当社では、これまでグラスライニング（Glass Lining、以下GL）の表面改質技術の開発に取組み、銀（Ag）処理を施した製品等を上市してきた。今回、GL層の表層部の組成を調整して、高耐食性や導電性、洗浄

性、耐衝撃性等、種々の機能性を付与し、新たな用途開発を行うために、本処理技術のGLへの適用を検討した。本報では本技術の概要とGLに適用した場合の結果について紹介する。

1. ガラスの表面処理

ガラスの表面処理には、表1に示すように大きく分けると3種の表面処理がある。いずれの表面処理も、溶融法では製作できない、もしくは製作が困難な性質をガラスに対して付与するために用いられる⁵⁾。

本報で紹介する電界印加法によるイオン交換処理は、後述するように、ガラスの機械的強度の向上だけでなく、表面改質によって被覆処理のような新たな特性を付与することも可能であり、幅広い適用性を備えた表面処理技術である。

1.1 一般的なイオン交換処理

1) 原理と適用例

ガラスのイオン交換処理は、種々の1価の陽イオン（カチオン）を、ガラスに含まれているNa等のアルカリ金属イオンと置換して、ガラス中に導入する技術である。一般的なガラスでは、室温においてアルカリ金属イオンはガラス中の酸素と強く結合しているが、ガラス温度を200-300℃以上に上昇させると、熱エネルギーを得て移動可能な状態になる。この状態で別の1価の陽イオンを含む液体、溶融塩等に浸漬させると、濃度勾配が駆動力となり、イオンの相互拡散が発生する。そのため、図1に示すように、ガラス中のアルカリ金属イオンは接触している液体中へ、液体に含まれる1価の陽イオンはガラス中に相互拡散することによってイオン交換が

起こる。以下、本方法を浸漬法と記載する。

工業的なイオン交換処理の主な用途は、ガラスの機械的強度を向上させる化学処理法の一つとして、使用されている⁶⁾。具体例としては、ガラス転移温度より低い温度で処理する場合には、ガラスに含まれるアルカリ金属よりも大きなイオン半径を有するアルカリ金属の溶融塩と接触させることによって、 Li^+ （ガラス） \Leftrightarrow Na^+ （溶融塩）、 Na^+ （ガラス） \Leftrightarrow K^+ （溶融塩）のようなイオン交換を行う。イオン交換によって、占有容積の大きなアルカリ金属イオンがガラス中に拡散するため、ガラス表面の圧縮応力が増加して、ガラスの機械的強度が向上する。

ガラス転移温度以上、軟化温度以下の高温域でイオン交換する場合には、Liのようなガラスの線膨張係数を増大させる作用が大きいアルカリ金属を含む溶融塩を使用することにより、 Na^+ 、 K^+ （ガラス） \Leftrightarrow Li^+ （溶融塩）のイオン交換を行う。Liが拡散することにより、表面層のガラスは内部ガラスより線膨張係数が大きくなるため、冷却とともに表面の圧

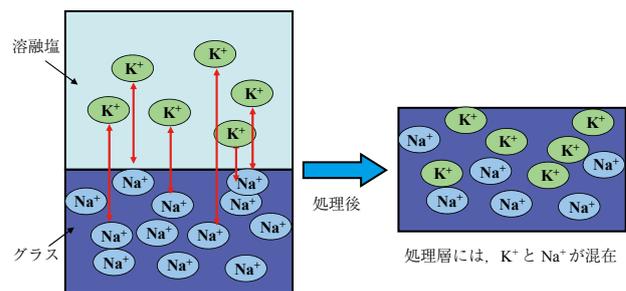


図1 一般的なイオン交換処理の模式図

表1 ガラスへの表面処理の種類一覧

処理分類	詳細処理	主な用途
1. 研磨処理	1) 機械的研磨 2) 化学研磨	・表面平滑化、光沢化 ・表面加工
2. 表面強化処理	1) 物理強化 (表面急冷、スパッタエッチング) 2) 化学強化 (薬品処理、イオン交換処理)	・ガラス強度強化
3. 被覆処理	1) 物理的薄膜生成 (真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング) 2) 化学的薄膜生成 (酸処理、無電解メッキ、ホットスプレー、CVD法) 3) 金属被膜 (鏡、熱反射被膜) 4) 化合物被膜 5) プラスチック被膜	・機能性付与 表面保護、電導性、誘電性、 選択透過性、反射防止性、他

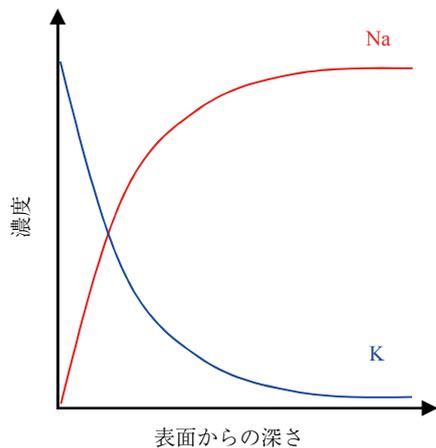


図2 浸漬法による Na⁺/K⁺ イオン交換処理後のアルカリ金属プロファイル模式図

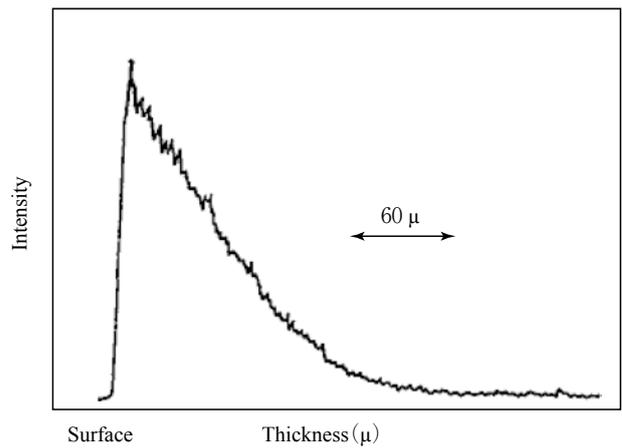


図4 イオン交換処理後 Ag プロファイル EPMA 分析結果

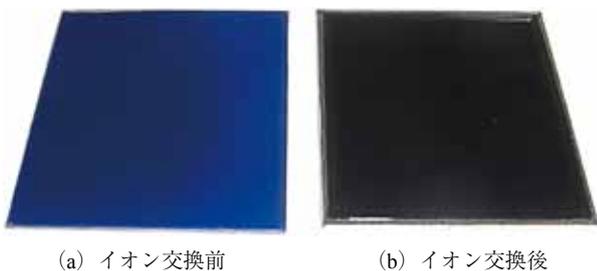


図3 Na⁺/Ag⁺ イオン交換ガラスのガラス色相

表2 耐付着性 GL (9 000 Ag, 8 100 Ag) の耐食性

ガラス種類	腐食量 (mm/year)		
	20 % HCl 沸点, 気相	H ₂ O 沸点, 気相	1N-NaOH 80 °C, 液相
9 000	0.04	0.01	0.2
8 100	0.04	0.01	0.2
9 000 Ag	0.04	0.004	0.2
8 100 Ag	0.04	0.004	0.2

縮応力が増加し、ガラスの機械的強度が向上する。

このような浸漬法によるイオン交換処理では、濃度勾配によるイオンの相互拡散によってイオン交換層が形成されるため、処理層中の導入イオン (K⁺) のプロファイルは、図2のようにガラス表層からの深さに応じて徐々に減少する。

2) 当社での実用化事例

当社においても、Na⁺ (ガラス) ⇌ Ag⁺ (溶融塩) のイオン交換処理によって Ag⁺ をガラス中に導入した耐付着性 GL (9 000 Ag, 8 100 Ag) を商品化している。両ガラスは、Ag⁺ が導入されることによって、図3のように紺色から濃紺色に変色しており、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた線分析による成分プロファイルの調査結果においても、図4のように Ag⁺ が GL 層中に導入されている^{7,8)}。

GL に対するポリマーの付着は初期のガラス表面が健全な状態では発生し難いが、腐食の進行とともに付着が発生することが実験的に確認されている。これは腐食の進行とともに、表面積が増加し物理吸着量が大きくなる影響と、腐食面の表面活性が大きいことにより化学吸着量が増加する影響と考えられている。そのため、ガラスの耐水性を向上すること

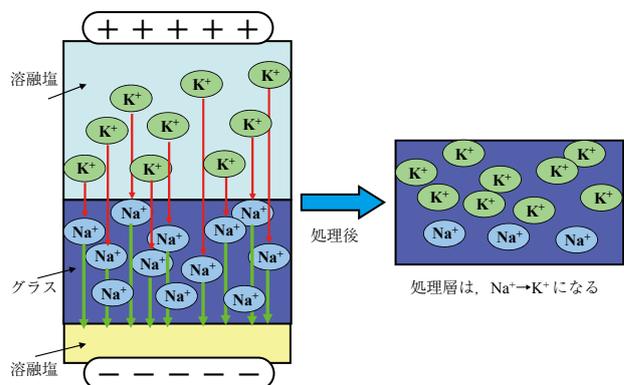


図5 電界印加法によるイオン交換処理の模式図

により腐食の進行を遅らせ、耐付着性に優れたガラスを得ることが可能である。9 000 Ag と 8 100 Ag は Ag⁺ の導入によって、表2のように耐水性が向上しており、ポリマーの耐付着性に対して優れた効果を示す。

1.2 電界印加法によるイオン交換処理

1) 電界印加法の原理

浸漬法に対して、電界印加法によるイオン交換処理は、ガラスを転移温度以下の温度に上昇させ、図5に示すように処理対象面が陽極、反対面が陰極と

なるように電界を印加しながら、イオン交換処理を行う。電界を印加すると、クーロン場が駆動力となって、ガラス中の1価陽イオンであるアルカリ金属イオンが陰極に向かって移動する。電界によって移動するガラス中の成分は、主としてアルカリ金属イオンであり、2価のアルカリ土類金属イオンや陰イオン等は移動しない。また各アルカリ金属イオンは、イオン半径に依存して、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順で移動しやすい傾向にある。陰極側のガラス表面に到達したアルカリ金属イオンは、逐次ガラス陰極側に塗布されている熔融塩へ移動する。移動したアルカリ金属イオンに置き換わる形で、陽極側の熔融塩から1価の陽イオンがガラスの中に移動する。これらの反応が同時並行に起こることにより、イオン交換が行われる。

2) 電界印加法の特長

電界印加法によるイオン交換処理は、浸漬法によるイオン交換処理と比較して、以下の特長を有する。

① 均一にイオン交換された層を形成可能

電場によって、ガラス中のアルカリ金属イオンは陰極側へ順次移動し、イオン交換が起こるため、図6のような均一にイオン交換された層が形成される。そのため、ガラス中に全く別の性質を備えたガラス領域を形成することが可能である。

② 処理厚みを制御可能

電界印加法では、陰極からガラスの外に抜けたアルカリ金属イオンの電荷を補うべく、陽極側の熔融塩から1価のイオンがガラス中に入ることで電極間に電流が流れる。このとき、ガラス表面にリーク電流が流れないように注意する必要がある。処理中に流れる電荷の積算量は、図7のように時間とともに増加し、リークする電流がなければ、

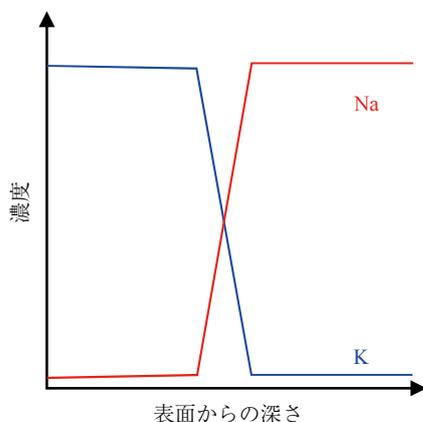


図6 電界印加法による Na^+/K^+ イオン交換処理後のアルカリ金属プロファイル模式図

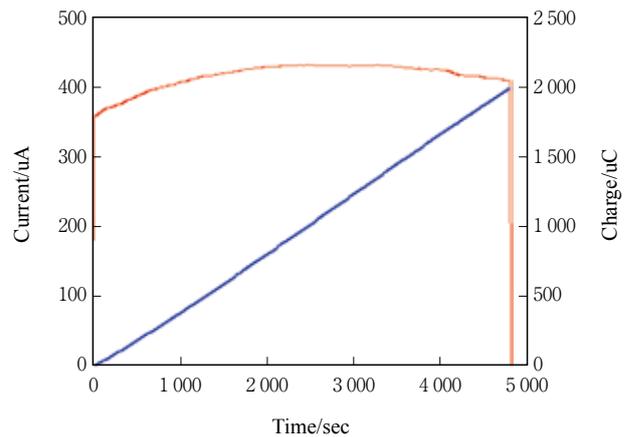


図7 電界印加法における処理中の電流値と電荷積算量の関係

外部に抜けたアルカリ金属イオンおよび導入された1価の陽イオンの量に等しいと考えられる。そのため、ガラス中にアルカリ金属イオンが均質に存在していると仮定すると、ガラス組成と積算電荷量、および処理面積から目安となる処理厚みを把握することが可能である。

このように、浸漬法によるイオン交換処理では、処理条件（ガラスの種類、温度、時間）ごとに処理後の厚みを測定し、蓄積されたデータから厚みの制御を行うのに対して、電界印加法では組成と電荷量の測定のみによって処理厚みを任意に制御することが可能である。

③ 処理時間が短い

浸漬法によるイオン交換処理では、ガラスと熔融塩中のイオンが相互拡散することにより処理が進行するため、処理温度が処理時間に大きく影響し、処理温度が低いほど処理時間は長くなる。それに対して電界印加法では、電界を印加することによってイオン交換が促進されるため、浸漬法と比較して処理時間を短くすることが可能である。ガラス板に K^+ を $40 \mu\text{m}$ 導入する場合、浸漬法では 460°C で40 h以上の時間を要するのに対して、電界印加法では 420°C で約1 hであり、大幅な時間短縮が可能である⁵⁾。また、印加電圧によってイオンの移動速度は変化するため、印加電圧を高くすることによってさらに短時間での処理が可能となる。

2. ガラス成型品への処理の適用

東京工業大学 柴田・矢野研究室にて、板ガラスに対して電界印加法を適用した特徴的な事例として、導入イオン量を多くした場合の物性変化の例を2.1項に、処理時の良好な制御性と複雑な処理層を

形成可能な例を2.2項に、従来にない1価の陽イオンをガラスに導入した例を2.3項に示す。

2.1 ガラスの強化

浸漬法がガラス強度の強化に用いられていることは1.1項に述べたが、同じように電界印加法でガラス強化を試みた場合のガラス強度を調査した。ブラウン管に使用されるガラスに、浸漬法と電界印加法で Na^+ (ガラス) \Leftrightarrow K^+ (溶融塩) のイオン交換を行った場合の、処理層断面のNaとKの分布の分析結果およびガラス強度試験の結果をそれぞれ図8、9に示す。

図8から、1.2項で述べたように、浸漬法と比較して電界印加法では K^+ が均一に入った層が形成されていることが明らかである。また図9の結果より、電界印加法で30 μm 以上のイオン交換層を形成すると、ガラスの強度は処理前よりも17倍以上、浸漬法で処理した場合よりも4倍以上、強度が増加していることが判明した。このように電界の利用により、多量の K^+ を深層部にまで導入した結果、圧縮応力が増加し、ガラス強度を効率的に強化することが可能である¹⁾。

2.2 極微小領域への屈折率分布の形成

ガラス中の Na^+ を、 Ag^+ のような高い分極率を有したイオンと交換することにより、ガラス中に屈折率の分布を形成することが可能である。電界印加法では、印加電界の調整と処理中に流れた電荷量を測定することによって、導入するイオン量を制御し、複雑な屈折率分布を形成可能である。本節ではその一例として、2段階電界印加法によるイオン交換処

理によって、光ファイバのようにコア部となる高屈折率の光導波路を内部に形成し、さらに極少量の電極によるイオンの引き抜き操作によって、光導波路に光開口端を形成した結果を紹介する¹⁻³⁾。一連の処理の概要を図10に示す。

まず図10(a)に示すように、溶融急冷法で製作した $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ (mol%)のガラスに対して、電界印加法によって Ag^+ (薄膜) \Rightarrow Na^+ (ガラス) のイオン交換を行い、 Ag^+ が導入された高屈折率の層を形成する。次に図10(b)に示すように、 Ag^+ を導入した層の上から、電界印加

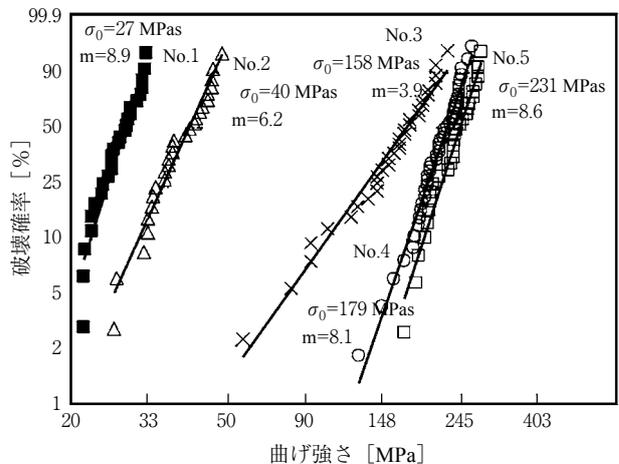


図9 各イオン交換処理ガラスの曲げ強度評価結果
No.1_未処理ガラス, No.2_浸漬法による処理ガラス, No.3, 4, 5_電界印加法で、各30, 50, 70 μm 処理したガラス

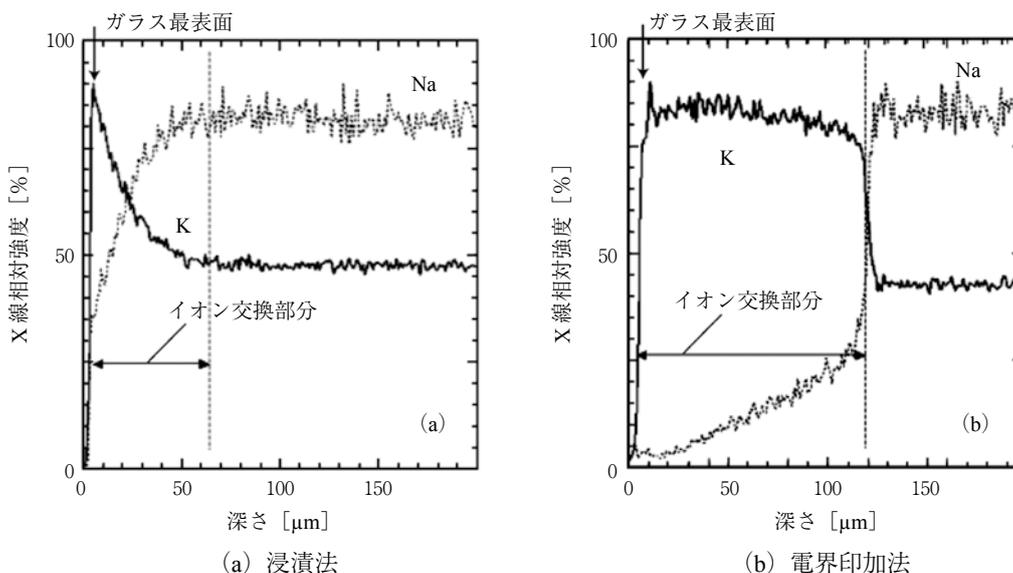


図8 各方法により Na^+/K^+ イオン交換処理した後のアルカリ金属プロファイル

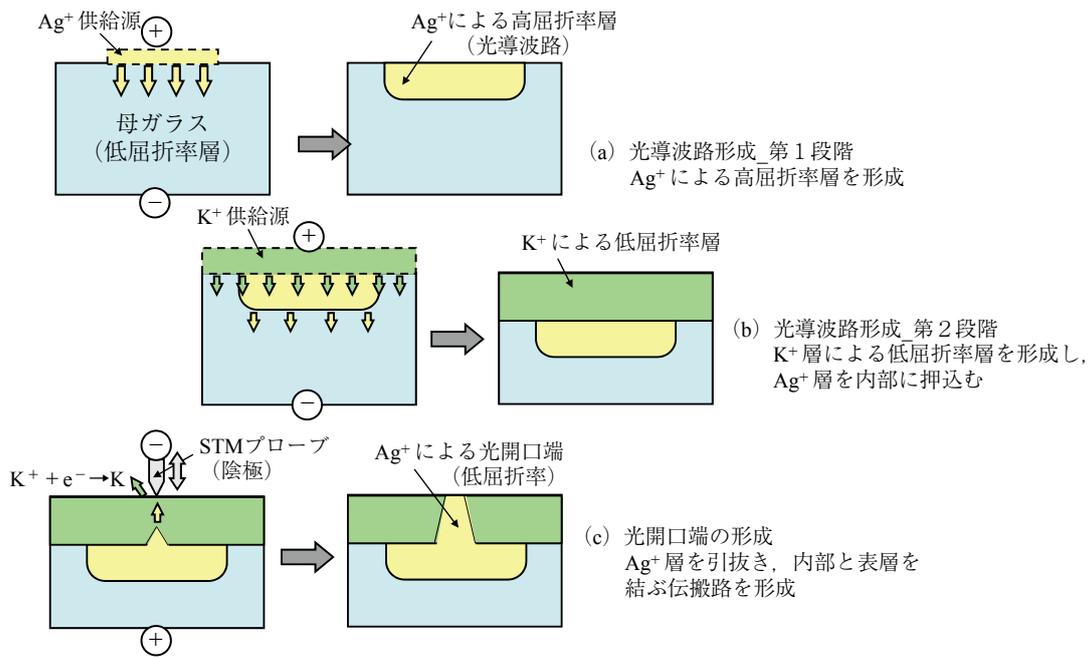


図10 電界印加法による光導波路と光開口端の形成方法概要

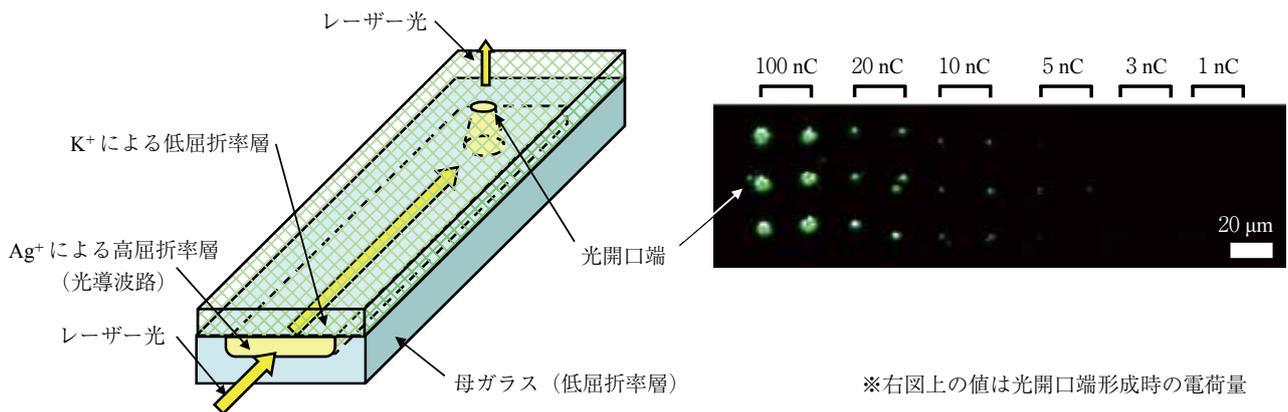


図11 電界印加法で形成した光導波路に入射したレーザー光が光開口端から介して外部に伝搬している様子

法によって K^+ (イオン源) $\Rightarrow Ag^+$ (ガラス) $\Rightarrow Na^+$ (ガラス) のイオン交換を行う。このように2段階でイオン交換することによって、 K^+ が Ag^+ を内部に押し込む形でイオン交換が進み、 K^+ による低屈折率の層によって、 Ag^+ の高屈折率の層は内部に埋め込まれる形となり、光導波路が形成される。

光導波路には、外部と光導波路を繋ぐ伝搬路（光開口端）が必要であり、この光開口端をサブミクロン以下のオーダーの大きさで形成するために、電極として走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）のプローブを使用した。このような極微小の電極を用いた場合にも、電界印加法によるイオン交換処理が可能であり、陽極として使用す

ることでイオンを押し込むだけでなく、陰極として使用することで、微小領域のイオンを引抜くことが可能である。図10 (c) に示すように、STM プローブを陰極として引抜き操作を行うことで、内部に存在している Ag^+ がプローブ先端に引きつけられ、内部の高屈折率層からガラス表面に至る光開口端が形成される。実際に製作した光導波路にアルゴンイオンレーザを入射したときに、光導波路を伝搬した光が光開口端から出てきている様子を図11に示す。

2.3 ガラスへのプロトンの導入

浸漬法によるイオン交換処理の場合、交換速度の関係からガラスに導入するイオンは1価のイオンに限られ、代表的なものとしてはNa, Li, K等のアル

カリ金属, Ag, Cu, Tlがある。本節では, もっとも小さな1価のイオンであるプロトン (H^+) を電界印加法でガラス中に導入した場合に, ガラスにどのような影響を及ぼすか調査した結果を紹介する⁴⁾。

16.7Li₂O-16.7Al₂O₃-66.6SiO₂ (mol%) のガラスに対して, イオン供給源として無水 H₂SO₄ を用い, 電界印加法によって H^+ をガラス中に導入し, イオン交換濃度プロファイルをグロー放電発光分光分析 (GDOES) で評価した結果を図12に示す。GDOES は Ar グロー放電領域内で, サンプル表面を高周波スパッタリングし, Ar プラズマ内におけるスパッタされた原子の発光線を連続的に分光することにより, 皮膜の深さ方向の元素分布を測定する手法である。深さ方向の元素分布を短時間で容易に得ること

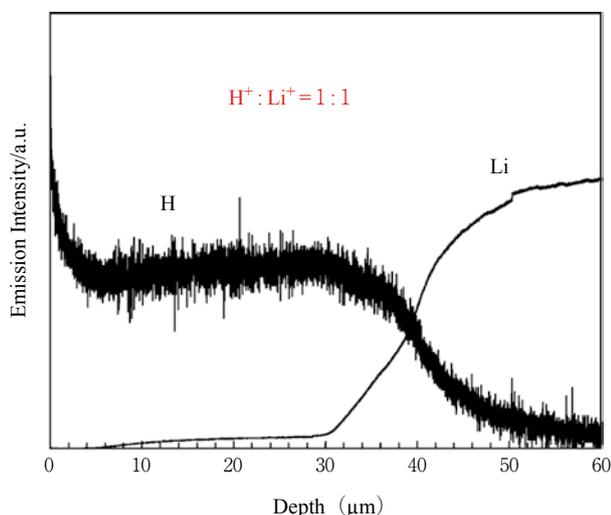
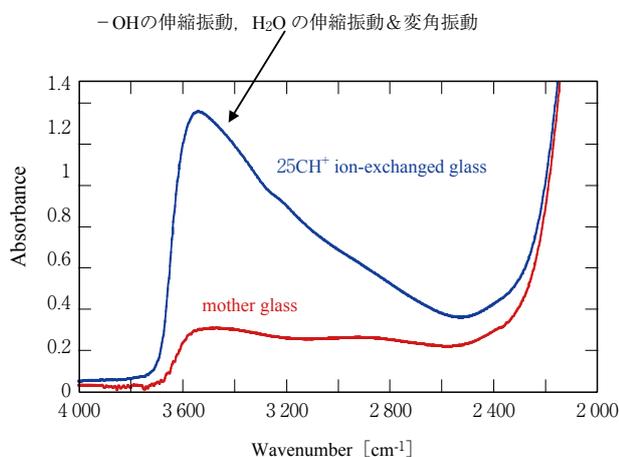


図12 L^+/H^+ イオン交換ガラスの断面アルカリ金属プロファイル



(a) 赤外吸収スペクトル (2000-4000 cm^{-1})

が可能であり, イオン交換処理層中のイオンプロファイルの分析に最適な手法である。

図12より H^+ がアルカリ金属イオン等の1価のイオンと同様に, ガラス中に導入されたことがわかる。ガラス中で H^+ がどのように存在しているのか, 近赤外および赤外吸収スペクトル分析によって調査した結果を図13に示す。処理後のガラスには H₂O 分子と Si-OH の伸縮振動, 変角振動に帰属すると考えられる 5 200 cm^{-1} および 4 500 cm^{-1} 付近, そして 3 500-300 cm^{-1} に緩やかなピークが観られていることから, H^+ イオン交換を行うことによって, ガラス中に H₂O や OH 基が生成されたことがわかる。

このように電界印加法によって, 熔融法では得られないガラス材料を得ることが可能であり, H^+ の他にも水分を含む熔融塩を使用することで H₃O⁺ をガラス中に導入することが可能である。

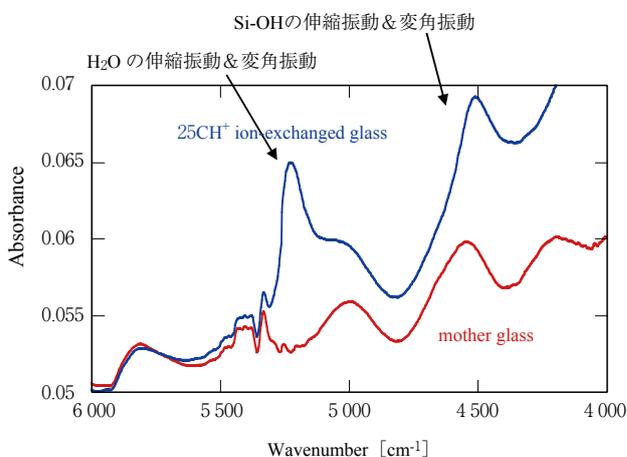
3. GL への処理の適用

3.1 GL への処理方法

電界印加法による GL への処理は, 次のような方法で実施した。まず, ガラス中に導入させる1価の陽イオンを含む熔融塩をガラス表面に接触させ, ガラス転移温度以下の所定の温度に加熱する。その後, 熔融塩中に陽極電極を浸漬し, 陽極電極と母材銅板の間に電界を印加して, ガラス表面から1価の陽イオンを導入する。本報では, 硫酸系, リン酸系の熔融塩を使用して, H^+ , H₃O⁺ 等を GL に対して導入することを試みた。

3.2 処理後の GL のイオンプロファイル

GL に対して処理したサンプル中のイオンプロファイルを, グロー放電発光分光分析 (GDOES) で



(b) 近赤外吸収スペクトル (4000-6000 cm^{-1})

図13 L^+/H^+ イオン交換ガラスの赤外吸収スペクトル

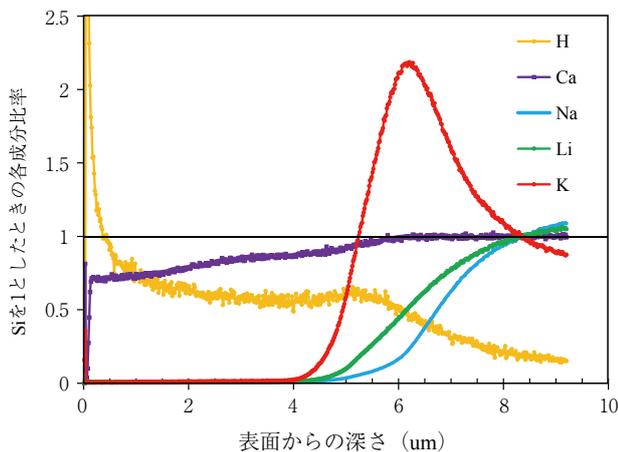


図14 電界印加法によるイオン交換処理後の各元素のプロファイル

分析した結果を図14に示す。図14より、表層から4 μmの層において、Na、K、Li等のアルカリ金属は下層に移動して、非常に少ない状態であり、代わりにHが導入されていることがわかる。本結果から、ガラス成型品へ処理した場合と同様に、GLに対しても均一なイオン交換層が形成可能であることがわかった。さらに平板状のGLサンプルだけでなく、内容量3LのGL製容器に対しても、電界印加法で同等のイオン交換層が形成可能であることを確認した。

また、各アルカリ金属イオンの変化に着目すると、6 μm付近にK⁺が多い領域が存在する。3種のアルカリ金属イオンのうち、K⁺はもっともイオン半径が大きいため輸率が小さく、Na⁺、Li⁺が移動した後、遅れて移動しているのではないかと推察される。

3.3 処理の効果

電界印加法による処理層において、アルカリ金属イオン濃度が低いことを確認するため、処理したガラス表面からのアルカリ金属の溶出量を調査した。純水下での、Na、Li、Caの溶出量を未処理サンプルと比較した結果を図15に示す。電界印加法で処理したサンプルは、Na、Li、Caの溶出量がいずれも検出限界以下であり、処理によってアルカリ金属イオン濃度の低い層が形成されていることが確認できた。

また図14より、深さ方向におけるCa濃度変化は小さいことから、ガラス中のアルカリ土類金属は少量しか移動しないことがわかる。しかしながら、Ca溶出量は検出限界以下の非常に低い溶出量を示している。水によってガラスが腐食する場合、最初

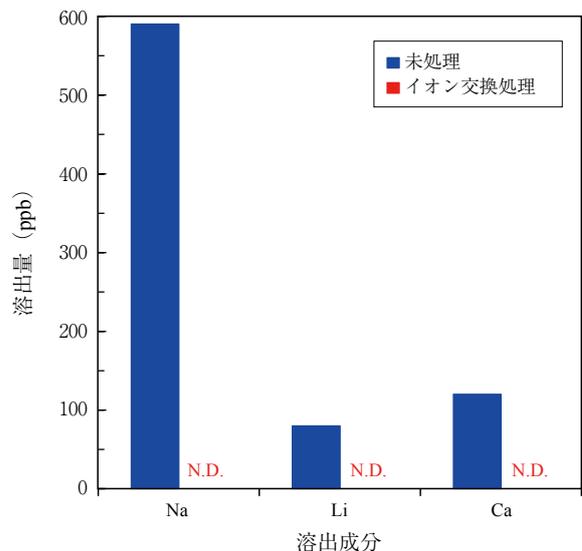


図15 電界印加法で処理したガラスの溶出量評価結果
※各成分の定量下限値はNa_ <5, Li_ <5, Ca_ <10 (ppb)

にガラスからアルカリ金属イオンが溶出し、ガラス表面近傍の水がアルカリ性になることで、Si-O-Si結合が分断されて腐食がさらに進行する。H⁺、H₃O⁺等が導入されることによって、表層のアルカリ金属イオン濃度が低下するため、初期のアルカリ金属イオンの溶出が低下し、ガラスの耐水性が向上したと考えられる。そのため、Caはイオン交換処理によって移動しないにも関わらず、溶出量が低減したと推察する。

アルカリ金属成分はガラスを軟化させやすくするため、GLの施工上は有効であるが、一方で化学的耐久性を悪化させる成分であり、電子材料分野ではGL機器からのアルカリ金属の溶出が、製品へのコンタミネーションの一因となることが懸念されている。本処理を適用することによって、GL表層にアルカリ金属イオン濃度の低い層を形成可能であるため、アルカリ金属を含有することで、良好な施工性を備えたGLの化学的耐久性を向上させたり、要求される品質が厳しい電子材料分野で使用される機器への適用が期待される。

むすび

電界印加法でGLサンプルを処理した結果、ガラス成型品同様にガラス表層の改質が可能であり、表層に均一なイオン交換層を形成できることを確認した。しかしながら、実機スケールへの施工を実施するには課題が多い。

本技術は導入できるイオンが1価の陽イオンに限られるものの、処理対象物の形状に関わらず、ガラ

スの表層を均一に別のガラスに改質可能であり、処理層の形状、厚みを制御できるため、ガラスの貼り合わせ等では製作できない新しい機能性材料を製作することが可能である。GLに対しても、アルカリ金属成分を多く含む低温焼成可能なガラスの表層を改質して、耐食性や耐衝撃性を向上できる等、新たな機能性の付与や製造プロセスを構築できる可能性がある。今回紹介した処理技術が様々な用途に適用されることを期待するとともに、処理技術の改良を進め、今までにない機能性を備えたガラス成型品や新規 GL 製品を開発したい。

[参考文献]

- 1) 矢野哲司:Material Integration, Vol.20, no.07, 08 (2007), p.68-73.
- 2) 諸葛英二ら:ガラスおよびフォトリソ材料材料討論会講演要旨集, Vol.48 (2007), p.56-57.
- 3) 矢野哲司:旭硝子財団助成研究成果報告, Vol.2004 (2004).
- 4) 山口遼ら:ガラスおよびフォトリソ材料材料討論会講演要旨集, Vol.49 (2008), p.90-91.
- 5) 土橋正二:ガラス表面の物理化学, p.243-308 (1979).
- 6) 作花済夫ら:ガラスハンドブック, p.492-493 (1975).
- 7) 神鋼ファウドラ・ニュース, Vol.17, No.3, p.1-7.
- 8) 神鋼ファウドラ・ニュース, Vol.17, No.4, p.4-13.

*商品市場・技術開発センター プロセス技術開発部 新規プロセス室 **東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 准教授

