

## ガラス材料の特徴/高機能化と樹脂材料とのハイブリッド化技術

株式会社機能性ガラス研究所

代表取締役 藤田 卓

### 1. はじめに

昨今のタッチパネル市場では需要が急増したことにより、ディスプレイ用ガラス基板、タッチパネル用ガラス基板、或いはカバーガラス材の需要も連動して増加するが、フィルムとガラスの貼合わせ技術にも注目が集まっている。一方、カバーガラス材自体に関しては外周部の印刷加工、有効エリア面に関して反射防止、ハードコート、防汚といった処理も必要とされることが多くなっており、ボリューム的にも非常に大きな材料市場となってきた。また製品の軽量化、薄型化が追及される中でガラス材料の極薄化も進むようになってきた。ガラスの強度アップのための化学強化は強度アップに有効な方法であるが、極薄ガラスに対しては必ずしも有効な方法ではない。また無アルカリタイプのガラスには効力がない。そこでガラス代替材も含めて強度アップ、更には高機能材の研究開発が進められてきた。

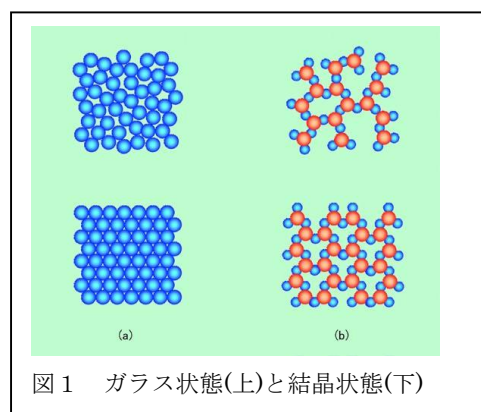
1980年代の中頃から機能性色素をドーブしたゾル-ゲルガラスの研究がレーザ材料、フォトクロミック材料、光化学ホールバーニングメモリー用材料あるいは非線形光学材料などへの応用を目的として非常に盛んになった。また、ガラスから樹脂系材料への切り替えを検討する際にはガラスの特徴をどこまで取り入れられるかということが開発のポイントとなった。またプレパラートのスライドガラスのように、スライドガラス上に有機物である検体をセッティングするという場合、密着性を良くするためにスライドガラス表面に有機・無機のハイブリッド材をコート処理している。これら技術を開発する場合には、その業界に関わるメーカーが独自に開発を進めている場合が多い。各製品開発の実情を踏まえて様々な問題を解き明かして行きたい。

### 2. ガラス材料の特徴

#### 2. 1 ガラスの構造

ガラスの原子配列は結晶より液体に近い。ガラス中の原子は三次元的に不規則に分布し、原子配列には結晶のような広い範囲での対称性や規則性がないと考えられる。

石英ガラスの構造を模型的に示す。Si 原子の周りのO 原子の配位は結晶と似ているが、それ以上遠い所では不規則である。図では平均的に表したので、1 個の Si 原子に 3 個の O 原子が結合しているが、実際には 1 個の Si 原子



には 4 個の O 原子が結合して  $\text{SiO}_2$  四面体を作り、各 O 原子は 2 個の Si 原子と結合する。この  $\text{SiO}_4$  四面体は 4 個の頂点を共有して不規則な網目構造を作っている。したがってガラスの塊は一つの大きな分子ともいえる。なお、このように 2 個の Si 原子と結合している O 原子を架橋酸素という。  $\text{SiO}_2$  のほか  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  も四面体を形成し、単独でガラスとなる。また  $\text{B}_2\text{O}_3$  は三角形を形成して網目構造を作り、単独でガラスとなる。このように単独でガラスになる酸化物の陽イオンを網目形成イオンという。

これに対して  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$  などは単独でガラスにならない。しかし、適量のガラス形成酸化物と共に熔融するとガラスができる。このような酸化物の陽イオンを網目修飾イオンという。網目形成酸化物に網目修飾酸化物を加えると、網目構造の連結性が壊れ、ガラスの物理的及び化学的性質が変化し、ガラスはいろいろな性質を持つようになる。例えば  $\text{SiO}_2$  に  $\text{Na}_2\text{O}$  を加えると、 $\text{O}$  原子の数は  $\text{Si}$  原子の 2 倍以上になるので、 $\text{O}$  原子は全てが 2 個の  $\text{Si}$  原子と結合できず、 $\text{O}$  原子の一部は 1 個の  $\text{Si}$  原子とだけ結合する。 $\text{Na}^+$  イオンは網目の隙間に入り、電気的中性が保たれる。このように 1 個の  $\text{Si}$  原子とだけ結合している  $\text{O}$  原子を非架橋酸素という。なお  $\text{Si}$  原子と  $\text{Na}$  原子の比が 1 : 1 以上になると、 $\text{Si}$  原子の周りの  $\text{O}$  原子 4 個のうち 2 個以上が非架橋酸素となり、網目の形成が不可能になる。

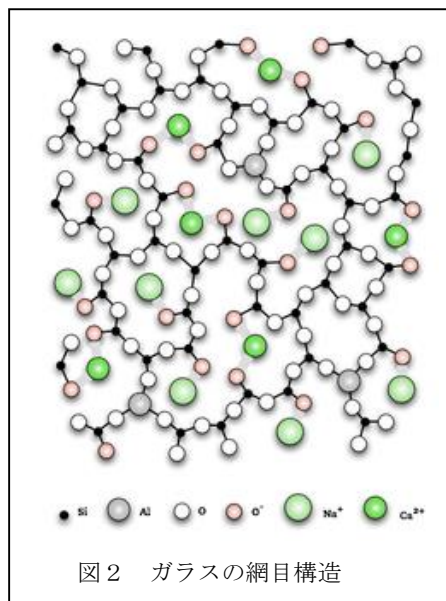


図2 ガラスの網目構造

ある陽イオンが網目形成イオンとなるか網目修飾イオンとなるかは、主に陽イオンと酸素イオンの半径比、陽イオンの酸素配位数及び酸素との結合の強さにより決まる。 $\text{Al}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Ti}$  などは網目構造を結びつけることもあれば、網目構造の隙間に入ることもあるので、網目形成イオンと網目修飾イオンとの中間的性質を持つと考えられ、その酸化物は中間性酸化物と呼ばれる。

## 2. 2 ガラスの安定化/徐冷

ガラスを形成する物質は熔融、すなわち液体状態から次第に冷却される時にエントロピー/比容 (=体積/質量) は次のように変化する。通常の液体を冷却した場合には比容は熱膨張係数の大きい液体として次第に減少する。融点まで冷えると急激に減少し、その後は結晶の示す熱膨張曲線レベルで減少する。

これに対してガラスを形成する物では、融点で比容の急激な変化はなく液体のまま過冷却される。

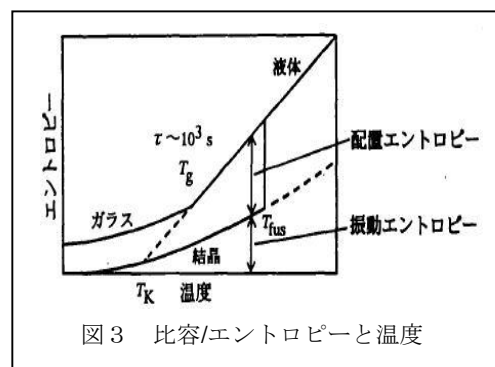


図3 比容/エントロピーと温度

そして転移温度  $T_g$  に達するとガラス状態に変わり、それより低温では、液体に比べて膨張係数の小さい固体として収縮する。こうして常温まで冷却されたものが一般的なガラスである。このガラス成型に於いて、ガラスの表面の温度は内部の温度より低い状態で固化が進み、表面は内部よりも先に転移温度を通過する。先に固化した表面は、その後の内部のガラスの収縮を妨げ、表面に圧縮歪が加えられた状態で全体が固化する。これに対して転移温度付近で一定時間の加熱をすると、原子配列の変化が起こり歪の緩和が進み、表面の圧縮歪と内部の引っ張り歪が除かれる。これが徐冷 (アニール) 操作である。

### 2.3 失透と結晶化ガラス

ガラスは融点、または液相温度以下の過冷却状態では組成系ごとの温度管理によっては結晶を析出しやすくなる。一般的なガラスでは熔融及び熱加工の際に結晶が析出すると、作業温度範囲での粘性が変化して成形が困難になる。このような場合の現象を失透と呼ぶ。一方で結晶化を利用して耐熱性・強度・乳白性の特性を持たせて結晶化ガラス、ほうろう・乳白ガラスといった商品が生み出されている。

### 2.4 ガラスの熱膨張

直径数 mm、長さ数 cm のガラス棒を一定速度で加熱して熱膨張を測定すると熱膨張曲線が得られる。徐冷したガラスの場合、はじめ伸びは温度が上がると直線的に増加する。ところがガラス転移温度以上で伸び方が著しく大きくなる。ここでガラスは固体から過冷却状態の液体に変化する。更に温度が上昇するとガラス棒が軟化を始め、軟化点を境として変形する。この軟化点は一般的に粘度測定から定義されるリトルトン点(粘度が  $4.5 \times 10^7$  ポアズの点)より低い。熱膨張曲線は熱履歴によって変化する。急冷したガラスはガラス転移温度よりやや低い温度でいったん収縮し、ここで急冷による歪が除かれる。その後急激に伸びる。実用ガラスの転移温度以下の線膨張係数は  $5 \sim 200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  である。

この  $5 \sim 200$  に示される数値を  $\alpha$  とするが、 $\alpha$  値については組成値から推計できる。次に示すような係数を目途に熱的特性を推測し組成設計する。

表1：ガラス線膨張係数因子

| 成分                             | ビンケルマンショット             | イングリッシュターナー            | ダンジン                   |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | $0.267 \times 10^{-7}$ | $0.050 \times 10^{-7}$ | $0.067 \times 10^{-7}$ |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.033                  | -0.653                 | 0.433                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.33                   | 4.16                   | ガラス組成により変化             |
| K <sub>2</sub> O               | 2.83                   | 3.96                   |                        |
| MgO                            | 0.033                  | 0.45                   | 0.667                  |
| CaO                            | 1.67                   | 1.63                   | 1.6                    |
| ZnO                            | 0.60                   | 0.70                   | 0.533                  |
| BaO                            | 1.00                   | 1.40                   | 1.13                   |
| PbO                            | 1.00                   | 1.06                   | 0.833                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.667                  | 0.14                   | 0.55                   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.433                  | —                      | —                      |
| ZrO <sub>2</sub>               | —                      | 0.32                   | —                      |

常温から転移温度付近までの平均線膨張係数は次の加減性の式を用いて算出することが出来る。

例えば SiO<sub>2</sub> 74%、Na<sub>2</sub>O 17%、CaO 6%、Mg 3% で組成設計したものについて平均線膨張係数を推計したい場合は次のような算式で求めることが出来る。

$$\text{平均線膨張係数} = 74 \times (0.267 \times 10^{-7}) + 17 \times (3.33 \times 10^{-7}) + 6 \times (1.67 \times 10^{-7}) + 3 \times (0.033 \times 10^{-7}) = 86.5 \times 10^{-7} \quad (\text{ビンケルマンショットによる})$$

このような形で平均線膨張係数を算出しながら組成設計を進めてゆく方法は、ハーメチックシール技術、更にはサーディップ技術の発展に重要な役割を果たした。

## 2. 5 ガラスの熱伝導率

熱伝導率はガラスを通して熱エネルギーが伝わる速さを表す係数である。厚さ  $x$ 、断面積  $s$  の試片の両面の温度を  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  とし、温度差のために時間  $t$  の間に熱量  $Q$  が移動したとき、

$$Q/t = K \cdot s \cdot (\theta_2 - \theta_1) / x$$

(単位時間に通過する熱量) =  $K \times$  (断面積)  $\times$  (温度勾配) の関係が成り立つ。 $K$  は熱伝導率と呼ばれ、ガラスの場合  $1.6 \sim 3.0 \times 10^{-3}$  (cal/cm $\cdot$ °C $\cdot$ s) である。ガラスは熱の不良導体である。ガラスは波長により程度は異なるが赤外線領域の光を吸収する。透過強度はガラスの厚さと共に対数的に減少するので、ガラスの厚さ方向の熱の流れを求めるためには、熱伝導だけでなく光の放射による熱の移動も考える必要がある。特にガラスを熔融するときに伝熱に対する熱放射の影響は大きい。このようなことを考慮した見かけの熱伝導率は温度が上がるほど、ガラスが厚くなるほど大きくなる。

## 2. 6 ガラスの耐熱衝撃性

ガラスが急激な加熱や冷却に対して割れずに耐える能力、熱衝撃に耐える程度を耐熱衝撃性と呼ぶ。耐熱衝撃性は同一の組成でも、ガラス体の形状や大きさならびに加熱・冷却の条件によって変わる。厚いガラスを急加熱するか急冷すると、ガラスの熱伝導率が小さいので温度勾配が大きくなり、冷たい層は熱い層の熱膨張を妨げ、冷たい層に発生する引張り応力が破壊強度以上になると亀裂が生じる。特に熱膨張係数を小さくすることは亀裂防止に有効である。石英ガラス、低膨張結晶化ガラス、低膨張の硼珪酸ガラス、低膨張アルミノ珪酸ガラスといった材料は比較的優れた耐衝撃性を示す。

## 2. 7 ガラスの弾性

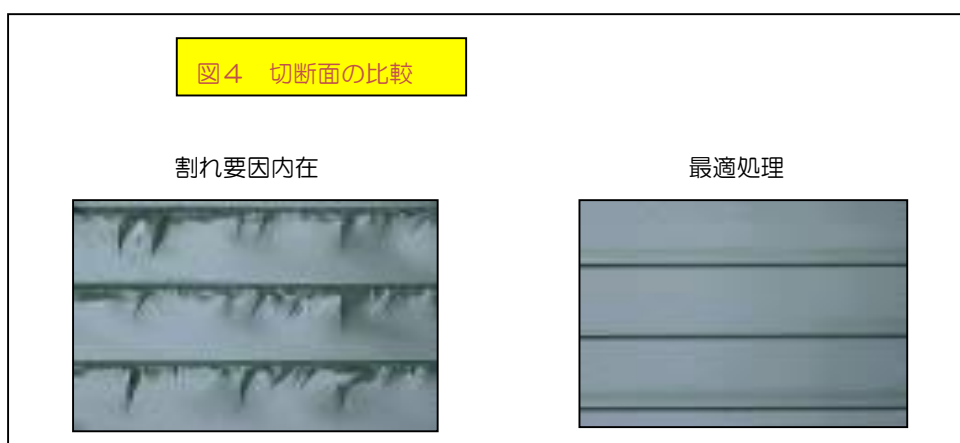
ガラスに常温で力が作用すると変形し、その時の歪は加えた力に比例する。すなわちガラスは、常温ではフックの法則に従うから弾性体と考えられる。比例乗数は弾性係数または弾性率と呼ばれる。ガラスの弾性率は温度が高くなると減少する。徐冷温度付近では、弾性変形の他に遅れ弾性や粘性流動による変形が加わり、ガラスの変形のしかたは複雑である。転移温度範囲でガラスに荷重をかけると、直ちに伸び、時間がたつと更に長くなる。荷重を取るとその瞬間にガラスは収縮し、しばらくわずかな収縮が続いた後、一定の長さになり変化しなくなる。このように弾性変形と粘性変形が同時に見られる現象を粘弾性現象という。

表2 ガラスの強さ(kg/cm<sup>2</sup>)

| 種類       | 引張り強さ   | 圧縮強さ         | 曲げ強さ    |
|----------|---------|--------------|---------|
| ソーダ石灰ガラス | 800~900 | 8,000~10,000 | 700~900 |
| 鉛ガラス     | 500~700 | 7,000~9,000  | 600~800 |
| 硼珪酸塩ガラス  | 400~700 | 6,000~8,000  | —       |
| 石英ガラス    | 900     | 20,000       | —       |

## 2. 8 ガラスの機械的強さ

ガラスは弾性限界内で破壊する。ガラスの強さを測定すると非常にばらつきが大きく、測定値はほぼ正規分布に従う。曲げ試験で、断面が直径  $D$  の円形の試料が荷重  $P$  で破壊したとすると曲げ強さ  $S$  は、 $S=8P\ell/\pi D^3$  で表される。 $\ell$ は試料を支える2点間の距離、 $P$ は破壊の起こる外力即ち破壊荷重である。ガラスの実際の強さは、理論強さと比べるとはるかに小さい。これは、ガラスの表面にグリフィスの傷と呼ばれる微細な傷が分布しており、これに応力が集中してガラスが破壊するためである。そこで、この傷をなくす方法が検討される。実際の板ガラスに於いては端面の管理が非常に重要な要因となる。



ガラス繊維のような材料はファイアポリッシュされた面が相対的に多く占め、傷が発生する確率が少ないことが上げられる。

## 2. 9 ガラスの電気伝導性

ガラスは一般的には常温で電気の不良導体である。しかし、ガラスの温度が上がれば比抵抗は著しく小さくなり、一定の電流が流れる。常温から転移点までの比抵抗  $\rho$  と絶対温度  $T$  との関係は  $\log \rho = A+B/T$  によって表される。A と B は定数である。  $\log \rho$  と  $1/T$  は直線関係になる。

高温のガラスが電流をよく流すのは、 $\text{Na}^+$ イオンのような1価のイオンが電場の方向に網目構造の隙間から隙間へ移動するためである。高温によるガラスの電気伝導性を利用して、ガラスに直接電流を流して加熱熔融する技術がある。この方法では、熔融ガラスに電極を入れ、ガラス自体を発熱体として、そのジュール熱で加熱するので熱効率が低い。電気熔融は工業的に広く使用されている。

## 2. 10 ガラスの誘電特性

電界の中に絶縁体を入れたとき、絶縁体を作っている物質の各分子の中で正負の電気が偏ることを誘電分極といい、その程度は誘電率で表される。絶縁体は誘電体ともいわれる。ガラスの誘電率は成分によって変化する。 $\text{PbO}$ 、 $\text{BaO}$  は誘電率を増加させる。ガラスの誘電率は温度の上昇とともに増大するが、上昇のしかたは周波数が低いほど顕著である。石英ガラスや硬質硼珪酸ガラスは高周波誘電特性が優れている。過去に大型ディスプレイ用として PALC(Plasma Addressed Liquid Crystal)方式が開発されていた時期に、誘電特性値から判断して、当初選択されていた D263 材(一般的な硼珪酸ガラス)から AF45 (アルカリフリーの硼珪酸ガラス)に切り替えられたという例がある。

## 2. 1 1 ガラスの屈折率と分散

光が空気中からガラス中に入る場合、入射角を  $i$ 、屈折角を  $r$  とすると屈折率  $n$  は次のように表される。

$$n = \sin i / \sin r$$

屈折率は同じでも光の波長によっては異なる。例えば波長の長い赤色光に対する屈折率は、波長の短い紫色光に対する屈折率よりも小さい。このような現象を分散という。プリズムは、この分散を利用して白色光をスペクトルに分解する装置である。分散は幾つかの方法で表すことができるが、その一つの

相対分散  $\nu$  はアッペ数ともいわれる。  $\nu = n_D - 1 / n_F - n_C$

分散は  $\nu$  の値が大きいほど小さくなる。また光学ガラスは  $n_D$  値と  $\nu$  により分類される。

## 2. 1 2 ガラスの化学的性質

一般的にガラスは弗酸には容易に溶かされるが、他の酸、アルカリには容易には溶けず、化学的に強い。但し、濃度の高いアルカリ溶液にはダメージを受けやすい。例えばガラスの連続洗浄装置に於いては前槽に弱アルカリ系の洗剤を使用するタイプが一般的であるが、リン酸塩系のようなガラスでは、このアルカリ槽を除いて洗浄ラインを通すといった工夫もなされている。ガラス組成系によっては徐々に侵されることになり、風化と呼ばれる。また Na を多く含有するガラスは外気の水分により反応し、Na の酸化物が表面に析出して白く曇るようなヤケと呼ばれる現象が起こることがある。化学的耐久性はガラスの組成によって変わる。ガラスに含まれるアルカリ分は水分や酸に対する耐久性を低下させる。水分による浸食を考えた場合、ガラス表面が水に接触すると、先ずガラス表面のアルカリ分が水中に出て水中の  $H^+$  イオンがガラスに入る。そのため水中に NaOH や KOH が生じ、ガラス表面に水和珪酸層が形成される。そして浸食は、 $Na^+$  イオンや  $K^+$  イオンなどの修飾イオン水和珪酸層中を拡散しながら進行する。この反応がさらに進むと、 $SiO_4$  間の架橋酸素の結合が切れて、水分を含んだゲル形状の珪酸が発達する。そして  $SiO_2$  も水中に移行する。化学的耐久性の試験法は表面法と粉末法に大別される。表面法はガラスの表面が水や酸などに浸食される程度を調べる方法である。粉末法はガラスを一定粒度の粉末としたものを試料とする方法で、水や酸またはアルカリ溶液に浸食させ、アルカリの溶出量を定量する。実際の使用条件での耐久性は、これらの試験結果から推定する。

表 3 ガラス瓶の代表的な耐水試験法

|      | JIS 法(R 3503)                       | 日本薬局法                              | 厚生省法                                | ASTM B-W 法                         |
|------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 方法   | 粉末                                  | 粉末                                 | 表面                                  | 表面                                 |
| 試料量  | 5 g                                 | 5 g                                | 瓶 1 本                               | 瓶 1 本                              |
| 水量   | 5 0 m l                             | 5 0 m l                            | 規定容量                                | 満量の 9 0 %                          |
| 温度   | 沸騰水浴                                | 沸騰水浴                               | 6 0 °C                              | 1 2 1 ± 0 . 5 °C                   |
| 時間   | 6 0 分                               | 1 2 0 分                            | 3 0 分                               | 6 0 分                              |
| 滴定液  | N/100H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | N/50H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | N/100H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | N/50H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 表示方法 | (Na <sub>2</sub> O)mg               | (滴定)ml                             | (Na <sub>2</sub> O)PPM              | (滴定)ml                             |

### 2. 1 3 さまざまなガラス

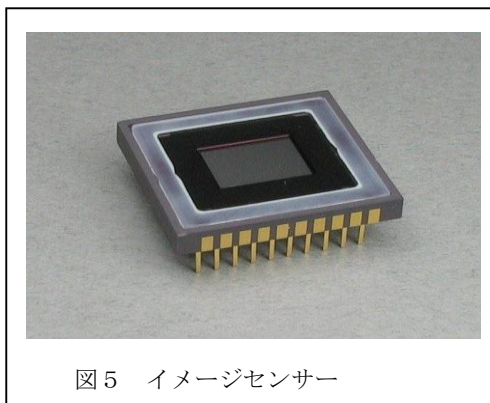
一般的なガラスは透明であり、電気絶縁性を有することをベースに使用されたが、一方ではこれらの従来のガラスには考えられなかった特性を有するガラスが誕生している。

光学ガラス系の材料では組成設計により様々な屈折率、分散を持つ材料が生まれ、着色ガラスの延長で各種フィルターガラスが誕生しているが、通常のガラスでは確保することが出来ない遠赤外透過フィルターも多く発表されるようになった。暗視野対応のカメラ普及に伴い、ゲルマニウム結晶の代替材として期待されている。板ガラスの高強度化という意味では結晶化ガラスがあり、建材用、調理プレート、焼成用セッターのような産業用途の他、プロジェクター用防塵ガラスのような光学用途にも一部採用されている。表面処理という意味では蒸着、CVD、スパッタリングといった処理の他、合わせガラス的な処理もこれまでとは違った用途向けにも採用が検討されている。今後の主要な開発テーマとしてはガラスを形成する無機材料と、従来は異質なものと捉えられていた有機材料との融合が重要なポイントになると予測される。このようにガラスと樹脂材料は一体で考えるべき方向に推移する。

## 3. ガラスの高機能化に向けて接着・密着性を重視する商品

### 3. 1 イメージセンサー用カバー、レーザーダイオード用カバーのアッセンブリ

(1)イメージセンサーは撮像管に始まった技術をベースにしている。この部品が開発されてから多くの商品が生まれてきた。家庭用ビデオカメラ、オートフォーカスタイプのカメラの誕生から、一眼レフ、普及機、更にモバイル向け製品にも展開されているデジタルカメラの性能アップはイメージセンサーの進歩があったからである。パーソナル通信が様々な形で活用出来るようになると、映像通信への要求も増えてくる。それと共にイメージセンサー市場も拡大してきた。エリアイメージセンサーが関わる商品が生産



ベースが増えてきたのは 1980 年頃からであったが、初期の頃のカバー材はアルミナパッケージに膨張を合わせた材料としてサファイア材が使用されていた。その後、低コスト化への要望が強くなる中で、アルミナパッケージと膨張をマッチングさせたカバーガラスを使用する方法が採用され、シールに関しては、当初は低融点ガラスを使用する方法が用いられていた。しかし、特にエリアセンサーでは低温シール及び放射線を発しない（特に CCD タイプは極微量の  $\alpha$  線の発生が画像の白抜けの原因になる）シール材を求める声も大きくなり、有機シールに移行した。この時期には主要なパッケージメーカーはカバーガラスの外周部にシールする高信頼性の熱伝導性エポキシ樹脂を開発し、更に印刷加工し B ステージ（室温では固体状態で加熱により熱硬化する状態）で多くのセットメーカーに供給していた。硬化後の厚みも薄く、熱伝導率が高いので熱抵抗が非常に小さくなる。長期の信頼性を確保できるというものであった。この種の技術はその後、シリコン系樹脂を使用した LED 照明関係に向けた高熱伝導接着剤に展開されている。イメージセンサーのアッセンブリについては、その後 UV 硬化タイプの採用に移行し、主にセットメーカーが内製処理するようになった。

一方、ウェハーサイズの方法(ガラス/シリコン)を貼り合わせてパッケージにする方式がある。ShellCase社(Tessera社に移行)が開発した技術であるが、モバイル用のカメラモジュール向けとして普及するようになった。この方式でも樹脂シールが重要なポイントとなっている。

(2)レーザーダイオードの創成期にはCDプレーヤー、レーザープリンター等で市場形成し更にMD、DVD、光通信等に拡大させ商品展開してきた。但し、民生用途向け商品は価格低下が急激に進み、使用環境の改善されたオーディオ商品については気密性に関して緩和される方向に推移してきた。そのようなことから、この分野に関しても車載用、通信用を除いて有機シールを前提にした商品に移行しつつある。カバーガラスに関しては反射防止膜を施し、外周部にシール材が塗布される。ガラスウェハー形状でARコートを施し、ダイシングにて六角形にカット、これをセットメーカーの組み立て工程に送るといった工程設計がなされているものもある。

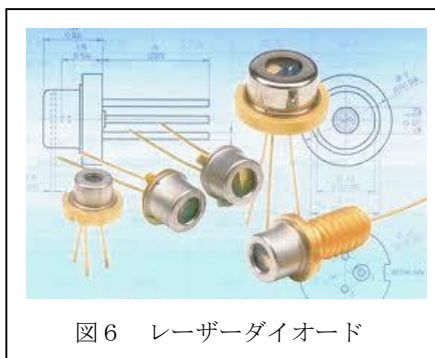


図6 レーザーダイオード

### 3. 2 タッチパネルに使用する薄板ガラスへの貼り合わせ

タッチパネルは静電容量方式の普及でガラス基板に貼り合わせる材料としてロール to ロールによるコート或いは印刷加工の連続処理の需要が多くなってきているが、これら処理の一次処理としてコロナ放電、大気圧プラズマ放電の採用が進んできた。現在、ロール to ロールで加工されるITOフィルムの需要が多くなってきたことも大きな要因の一つとなっている。なお、車載用で純正カーナビとして採用されているガラス/ガラスタイプのタッチパネルに関しても外側の部分は偏光板、位相差板としてのフィルムが貼り合わせられており、これら材料に施す一次処理は重要である。

### 3. 3 印刷及び表面処理スライドガラス

顕微鏡検査で使用するスライドガラスは、病気の原因と発生過程を研究する基礎医学である病理学/病理検査で使用されるものが多く占める。病理学の黎明期には、病理解剖による病変の肉眼観察によって行われていた。19世紀になり光学顕微鏡が実用化されると、病変を切片にして染色し、顕微鏡下で組織や細胞を観察する方法が広まった。例えば、がん組織を構成する細胞を顕微鏡で観察して、その形や数の異常を調べる形態学的な研究が行われる。これにより、病気が細胞の質的、量的な変化に基づいて発生することがわかり「細胞病理学」の概念が成立した。これらの発展に大きく貢献したのはドイツ人の病理学者のRudolf Virchow(1821~1902)である。細胞病理学が発展したことにより、病理学での研究を臨床診断へ応用する道筋ができた。臨床医が、病変の一部細胞を患者から採取し顕微鏡観察で病気の診断に役立てることになった。この流れは19世紀後半に欧州で起こり、20世紀前半にかけて米国で更に発展し、日本にも導入された経緯がある。顕微鏡観察を行なう際に観察対象(試料)を検鏡可能な状態に処理したプレパラートを作成する。基本的なプレパラートは試料をスライドガラスに乗せ、マウント液、あるいは封入材と共にカバーガラスの下に封じて作成する。スライドガラスは長辺一方の端部1cm程度をすりガラスとし、鉛筆などでの書き込みを可能にしたものもあるが、各種色分けした形での印刷を施したタイプが多く見られるようになっている。当然、接着・密着性が重要なファクターとなる。



前述した内容はスライドガラスに施した印刷部についての接着・密着性の重要性を示したものであるが、プレパレートを作成する上では、その目的が示すように、使用するスライドガラス上での剥離防止、試料との密着性、親水性等の表面処理が必要となる。

これらに対して後述する各種技術等を踏まえた商品開発が進められている。

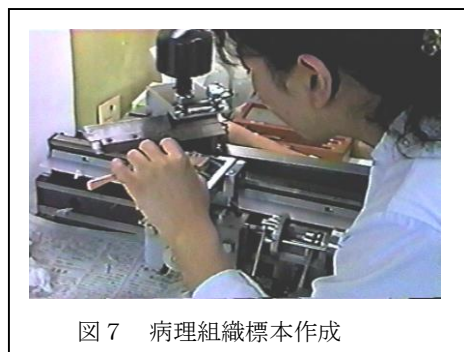


図7 病理組織標本作成

#### 4. ガラス表面への接着・密着性を阻害する要因と対策

《表面の汚染》 接着剤が固体表面と密に接触するためには、表面のホコリ、油分、その他の汚染物を付着させないことが重要である。表面が清浄で、かつ平滑であり、接着剤の粘度が低ければ、接着剤は次の場合に被着体表面の濡れ性を良くすることが出来る。(1)被着体が清浄で、かつ相当の表面エネルギーを有する (2)接着剤が被着体に対して親和力を有する (3)接着剤の表面張力が低いという場合である。もし接着剤が平滑な表面上に広がらない場合は、被着体表面に油分やホコリが付着していないか、接着剤が被着体に対して親和力を欠いていないか、あるいは接着剤の粘度が高すぎて容易に流動しないのではないかという観点から確認する必要がある。ガラス表面によるものか、接着剤によるものかを見分けるには、被着体表面に水滴をたらし、広がりを見る“水キレ”試験で確認する。ガラス、金属、金属酸化物などの多くの無機材料は親水性で、室温で水の表面張力より大きい表面エネルギーを持っているため、これらの表面が清浄であれば、水はその上に容易に広がる。

被着体が疎水性であれば、水滴は大きな接触角を示し、汚染物に対し敏感に作用しない。この場合は炭化水素（ベンゼンまたはヘキサン）で試験する。炭化水素液体が広がらない時は汚染が確認される。最良の接着を得るためには洗浄または何らかの表面処理により表面に付着する汚染物や異物を除去することが重要であるが、これは表面エネルギーを増大させ、表面の濡れ性と接着強さを増大する効果があるということに繋がっている。

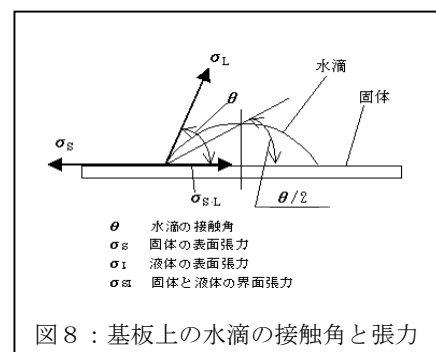
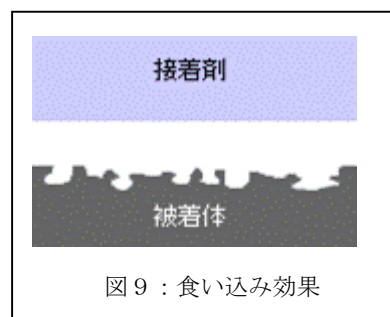


図8：基板上の水滴の接触角と張力

《食い込み効果…粗面化（凹凸の形成）》 接着剤の表面は濡れやすい（被着体になじみやすい）材料が選択される。接着剤の被着体へのなじみやすさを客観的に示す基準の温度がガラス転移点(Tg)になる。通常のPET材のTgは70℃近辺であるが、接着剤では-40℃近辺と、室温よりかなり低い温度となる。Tg以下の低温では分子の運動が抑えられ、被着体になじみにくくなる。逆にTg以上の温度では分子の熱運動が活発になり被着体になじみやすくなる。接着における使用温度とTgの差が大きい場合より濡れやすい接着になる。表面が濡れることで被着体と接着しやすくなるが、水平方向に引っ張った際にズレが生じる。基材と被着体をより強固に結びつけることが必要になる。接着はハードコートと違い、比較的柔らかい膜になる。基材を押し付けることにより、接着膜が被着体の凹凸に食い込みやすくなる。被着体に食い込むことで表面の細かな凹凸に有る空気が追い出され吸盤のような効果を生ずるというものである。

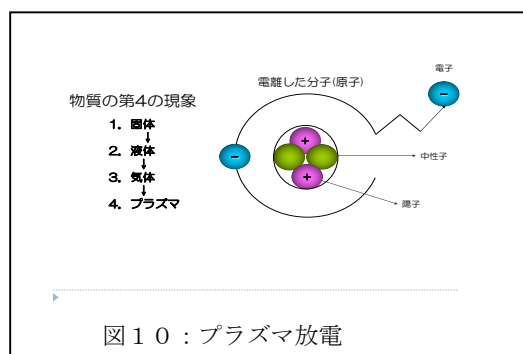
このような理論をベースに電子部品用のカバーガラスの外周部（接着部）をスリガラス状に処理して、接着剤を塗布するといった方法が多くトライされたが、スリガラス部はミクロ的にはキズの集合でもあり、強度低下と微細なガラスカレットの脱落がマイナスの影響を発生させている。基本的には表面間の隙間を完全に満たす必要があることと、粗い表面のくぼみも埋めなければならない。ガラスについては、食い込み効果を得ることは現実には困難である。



## 5. ガラス表面への接着・密着性の改善に寄与する表面処理技術

### 5. 1 プラズマ放電及びこれに含有されるコロナ放電処理

《プラズマとは》 プラズマは物質の第4の現象と呼ばれており、固体・液体・気体とは異なった状態を示す。原子・分子は陽子と中性子の周りに電子が回るイメージで示されるが、この原子核の周りを回っている電子が飛び出した状態、つまり電離した状態のことをプラズマと呼ぶ。この電離した状態のプラズマは放電により発生するが、プラズマ放電の他に、内容によってコロナ放電、火花放電、アーク放電、グロー放電に分けられる。



原子・分子は周回している電子によって安定化されているので、電子が飛び出すことにより、安定性が失われる。安定性が失われた原子・分子は安定化するために、近くの原子・分子と組み合わせられる電子を奪うか、共有して安定化を図ろうとする。この現象を一般的には「化学反応する」という。すなわち、プラズマとは化学反応しやすい原子・分子の状態のことを言う。表面改質を主要な目的とする放電として“プラズマ放電”、“コロナ放電”が一般的に紹介されているが、本来 コロナ放電はプラズマ放電に含有されるものである。紹介するプラズマ放電は従来から多く採用されているコロナ放電とは発生機構が異なり、基本的には窒素ガスのみで処理できるグローライクな低温、低ダメージのプラズマが生成できるものとしている。

《プラズマ処理の効果と応用…表面改質》 プラズマの持つ高い反応性を応用することで得られる効果として「表面改質」と「洗浄効果」がある。ガラスだけでなくステンレスやアルミ、PP、シリコンなどの基板にプラズマを照射すると、プラズマの電離された分子（OH 基など）が表面に修飾されて水の濡れ性が飛躍的に向上する。ガラスやプラスチック、金属といった材料にプラズマ照射することで、表面状態を改質して親水性を向上させて塗布材の濡れ性を高めることが出来る。これが「表面改質」の大きな効果である。また、基板に付着した有機物はプラズマ照射することによってプラズマ中の活性な分子と反応として気化する。これが「洗浄効果」で、これにより洗浄剤なしで一定の有機物の除去が可能になる。この現象を利用して、有機 EL チャンバー側壁に付着した有機物の除去や、電極の表面を洗浄しボンディング性能を向上させることが可能となる。

《親水性の例…表面状態のコントロールが可能》 卓上真空プラズマ装置で処理したサンプルのプラズマ処理時間による親水性の度合いを示す。処理時間が長いほど、処理後に液滴した接触角は低く、より親水化されている。処理時間を1つのファクターとして表面状態が制御できる。

《卓上真空プラズマ》 卓上真空プラズマ装置としてYHS-Rがある。プラズマ処理することで親水性が大幅に



図1 2 : YHS-R 装置

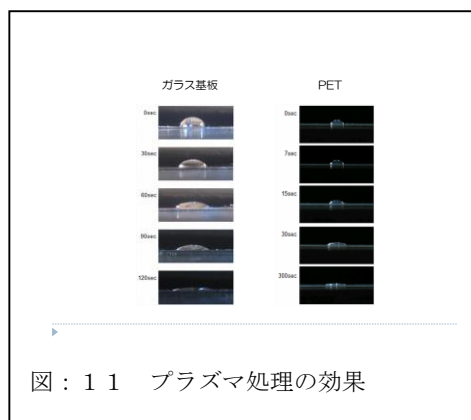
向上することを示したが、この現象は例えば、細胞培養前のシャーレの処理に応用することができる。細胞培養は、培養液の中で核成長を起こすようなケースが多々あるが、プラズマ処理によって、シャーレの表面を活性化し、核成長の中心部の成長を促す効果があるとされている。同様の現象は、

PDMS（ポリジメチルシラン）とガラスに貼り合わせの前処理や MEMS の濡れ性向上の為の処理にも応用されている。この装置は機能を絞り込んだシンプルな構造で、比較的容易に取扱いメンテナンスが出来る構造となっている。

《回転式真空プラズマ装置》 従来のプラズマ装置では処理対象物がプラズマに接している面しか処理できないため、表面と裏面を均一に処理するには裏返す工程が必要であった。回転式真空プラズマ装置では「回転式チャンバー」を採用することで処理対象物をチャンバー内で回転させながらプラズマ照射が可能になり、ターゲットの全面を立体的に一括で処理できる。チャンバー内に回転可能な筒状の電極を配備、筒状電極と対向する中心部の電極に高周波を印加し放電する。アルゴン、酸素、窒素など、様々なガス導入も可能としている。この装置は多くの部品メーカーからの要望を考慮して開発されている。

《ペン型大気圧プラズマ》

ペン型トーチタイプの大気圧プラズマがある。これは熱によるダメージが殆どないことがメリットとして上げられる。処理条件を整えることで処理温度を40℃程度に設定することが出来るのでフィルムへの処理も可能である。一般的なコロナ放電は静電気、雷の集合体的な処理である。よって材料へのダメージに留意するものについては、この種の大気圧プラズマ処理が有効になる。



図：1 1 プラズマ処理の効果

PDMS（ポリジメチルシラン）とガラスに貼り合わせの前処理や MEMS の濡れ性向上の為の処理にも応用されている。この装置は機能を絞り込んだシンプルな構造で、比較的容易に取扱いメンテナンスが出来る構造となっている。

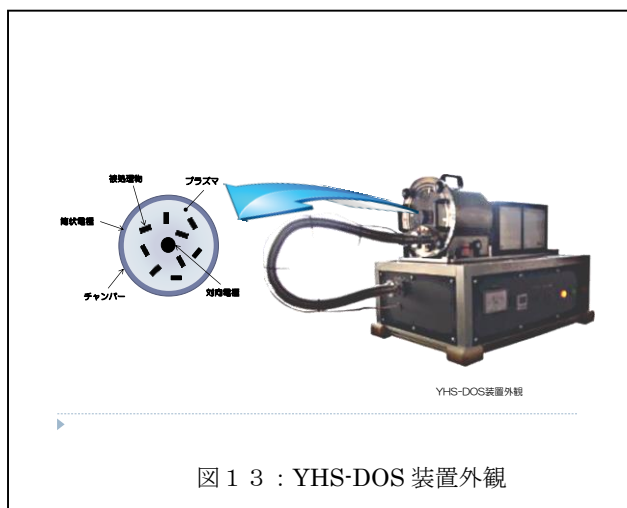


図1 3 : YHS-DOS 装置外観

電荷のダメージを抑えたタイプの装置では LSI にダメージを与えることなく、電極の表面を洗浄してボンディング性能を向上させることが可能である。光学ガラスや電子デバイス製造用の基板材に付着した有機物の洗浄や絶縁体上の金属薄膜へもダメージの無い親水処理が可能となる。更に窒素のみをプラズマ化することによりランニングコストを抑えることが出来る。ペン型の場合は A4 サイズのスペースに収まるのでイメージセンサーのアクセサブリ処理や各種研究開発用途にマッチングした装置である。



図 1 4 : ペン型大気圧プラズマ装置

#### 《チューブ内壁プラズマ装置》

大気圧プラズマはチューブ内に生成することも可能となる。熱ダメージのない大気圧プラズマ処理が可能であり、カテーテルや医療用チューブなどの薄くて細い材料にもプラズマ処理が可能となる。また電荷ダメージが少ないこともあり、複数の素材を一括で処理することも可能である。チューブ内に安定したプラズマを生成する技術は一般的には市場で出回っていないため、今後ユニークな技術として商品展開されることが期待される。

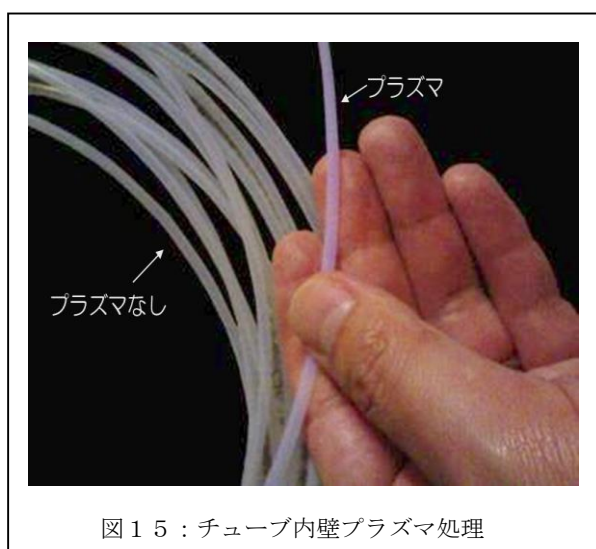


図 1 5 : チューブ内壁プラズマ処理

## 6. 汎用的に検討・採用が進む表面処理方法

### 6. 1 被着体としてのガラス表面

接着とは2つの同種または異種の固体が、ある物質を介して結合する現象で、このある物質を接着剤といい、そして接着される固体を被着体という。ガラスに関しては接着しようとする面を極めて平滑に研磨し、分子間引力により結合させる光学接着があり、ガラスと Si に関しては加熱により Na イオンを発生させガラスを伝導性にし、200～300V の電圧をかけることで強く引き合う静電気を発生させる陽極接合という技術があるが、極めて限定的な条件を設定する方式であるため、一般的には接着剤にて固体表面の凹面を満たして平滑な連続膜を作り、それによって表面の全面的な接触を可能にする働きをするというのが基本である。接着剤に要求される条件は(1)容易に流動する物質であること (液体) (2)被着体に対する接着剤の濡れ性の確保 (3)最終的には強いゲルまたは固化させることである。

ガラスへの接着は各種電子部品のカバー材、光学ガラス、ガラス/水晶を貼り合わせて製造するローパスフィルター等、ガラスと異種材料の接合材の製造に於いて重要な役割を果たしている。また一般に考えられるほど容易ではない。樹脂系の材料と比べて著しく低い熱膨張係数と高い弾性率は応力集中との関連が重要な要素である。ガラスの接着剤は理想的にはガラスの表面と同じ極性を有し、低下下、室温で硬化し、柔軟性と高い接着力を有し、過酷な条件下に耐え得るものが求められる。主要なガラス成分はNa、K、Ca、Alの網目修飾イオンを含む-O-Si-Oの網目構造をとる。Si-O及びSi-O-Na基を有しているタイプは水和して表面にSi-OH基を生成する。よってガラスの接着には極性接着が適しており、極性接着剤は水素結合か化学結合によってガラスに強固に接着する。

## 6. 2 ポリマー膜の形成とシランカップリング剤

高分子化合物のモノマーをガラスと接触させて重合させるような場合には、ポリマーの中の極性群もしくは不飽和部分がガラス表面に、配向を示すように接着する。また有機ケイ素化合物中の(SiO<sub>2</sub>)群はガラスと接触した時に連続構造をとり得る。さらにガラス中のNa<sup>+</sup>とH<sup>+</sup>とが置換されて、それがポリマーの中に含まれている極性群(COOH)と結合する場合もある。一般的に polar なものは polar なものと、non-polar なものは non-polar なものとよく付着する。クリーンに処理されたガラス面は電気的に不均

衡状態であり非常に polar である。そこで対象となる付着面には-OH、-COOH、-C=O、-COOCH<sub>3</sub>のような極性群を持ったものが適しているということになる。一方で多くのプラスチックは non-polar であり、重合分子もその表面では飽和している。このようなものをガラスに接着させる場合には中間層にカップリング剤をはさむ方法が知られている。この辺はガラスの強度を高める方法という面も含めて知られ

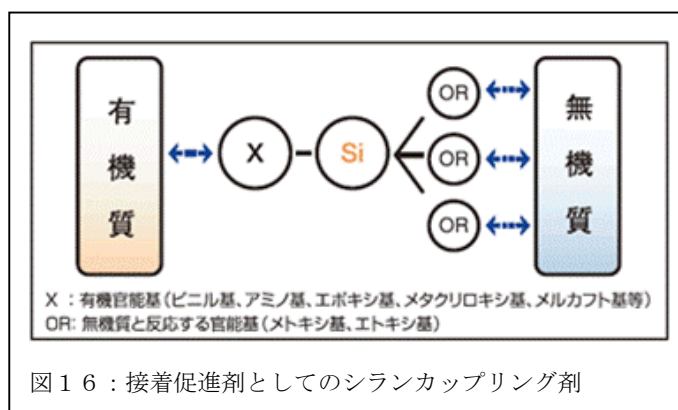
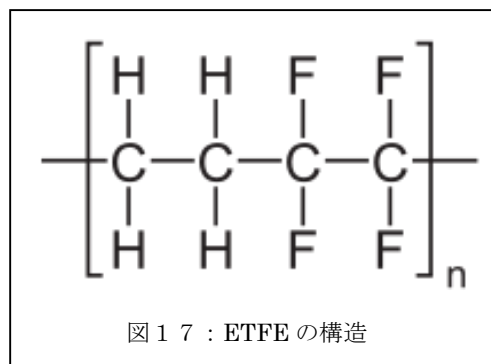


図 1 6 : 接着促進剤としてのシランカップリング剤

ている。Rawson 氏らにより、プレパレート用スライドガラスの表面に octadecyl amine の薄膜をつけることによる強度変化について調査されている。長い直鎖のアミンはガラス表面に強く吸着し、摩擦係数を 0.1 以下にする上、破壊に対する抵抗性を大にしている。また加傷ガラスについて、ある種のシランカップリング剤の重合処理が強度アップと疲労低減効果をもたらすことが明らかになっている。フロート法で製造されたソーダガラス基板にシランカップリング剤の小滴を置き、ダイヤモンド錘を押しつけて傷をつけると同時にシランカップリング剤を浸みこませる。水蒸気下 60℃で加温した後の曲げ強度テストが行われた。結果的にはガラスの強度アップの確認がなされている。またエチレン-4フッ化エチレン共重体(ETFE)のガラス密着に関する有用性についても調査された。化学的安定性に富む4フッ化エチレンは融点が高く単独ではガラスへの接着性は極めて弱い。一方で ETFE は融点が低く化学的安定性や耐久性に優れ、ガラスに対する接着力も強い。

ソーダガラス及び低アルカリの硬質ガラス、更にはソーダガラスに  $\text{In}_2\text{O}_3$  をコートしたガラス表面に融点以上に加熱した ETFE を圧着し、各種条件下で評価を行なった結果、ソーダガラスへの接着力が弱まることが報告されている。すなわち水分の存在下で  $\text{Na}^+$  が接着力を弱める要因になっていることが確認された。また接着性の観点から見るとガラスへの付着性を確保するためには OH 基の存在が重要であることがわかる。また ETFE が濡れやすく接着力が大きい背景には ETFE が次のような構造を持っていることにも関係がある。



### 7. ポリシルセスキオキサン骨格を有するハイブリッド材料

有機-無機のハイブリッド材料はガラス代替材料として様々な分野で盛んに研究が進められている。

その中でもポリシルセスキオキサン骨格を有する材料はエレクトロニクス、フォトニクス等の分野で大きく期待されている。“シルセスキオキサン”は  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  の構造を有するネットワーク型ポリマー、または多面体クラスターであり、3官能性シランを加水分解、縮合することで得られる。これらの構造のうち、かご状骨格のものは柔軟なシロキサン系材料に剛性を付与する構造として、有機系



官能基の導入が容易であることに併せ、有機-無機ハイブリッド材料を構成するユニットとして有用である。現在、光学特性、耐傷付き性に関してはガラス同等の材料が開発されている。

表 4 : 各種材料の比較

|                | (単位)            | ガラス       | ハイブリッド材 (例) | PC  | PMMA |
|----------------|-----------------|-----------|-------------|-----|------|
| 曲げ弾性率          | GPa             | 70~80     | 3           | 2   | 3    |
| 破壊伸度           | %               | 0.1       | 2           | 200 | 5    |
| 透過率            | %               | 90~91     | 91          | 90  | 92   |
| 転移温度           | ℃               | 500~1,000 | >300        | 140 | 105  |
| 線膨張係数 $\alpha$ |                 | 0~100     | 400         | 700 | 700  |
| 鉛筆硬度           |                 | 9H        | 9H          | 2B  | 3H   |
| 比重             | $\text{g/cm}^3$ | 2.5       | 1.3         | 1.2 | 1.2  |

また、ハイブリッド材として上げた材料は代表的な有機材であるポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーポネート (PC) との比較では、特に耐熱性、鉛筆硬度で評価される耐傷付き性に於いて大幅に改善されている。この種の材料は (1) モバイルフォンの前面カバー、(2) タッチパネルの上部基板等の商品展開が図られている。

図に純正カーナビ用として根強く採用されてきたガラス/ガラスタイプのタッチパネルの構造を示す。抵抗膜方式は空気層が出来るタッチパネル方式である。民生用途の場合は  $t\ 0.2\text{mm}$  のガラスからフィルムに置き換わってきたが、車載用途の場合は高温高湿下での結露の問題があり、樹脂材料への切り替えは困難であると考えられていた。しかし、昨今のハイブリッド材の開発により、現在大手メーカーの高級車に一部採用されるに至った。大きく伸ばすには期間を要すると思われるが、この種の材料は着実に用途が広がって行く。

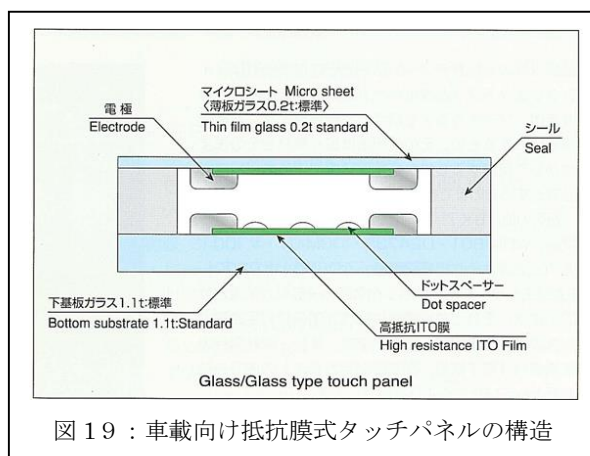


図 19 : 車載向け抵抗膜式タッチパネルの構造

## 8. まとめ

接着・密着性の向上の為の関連技術は古くから、各方面から研究開発され、ガラスだけでなく、多くの材料を対象に発展し進化してきている。またアプリケーションも広い分野でもある。昨今のディスプレイ業界では有機 EL がモバイル用で大量生産され、更にタブレット、大型テレビ、電子ペーパーといった商品への採用に向けた開発が進んでいる。このような中で基板材自体の極薄化が求められ、また極薄材の普及ということ考えるとガラス/樹脂のハイブリッド化、または樹脂の吸湿性を抑えた極硬質材料の開発を目指すということになり、水面下から大きく浮上してきた。現在、ハイブリッド材はガラスと有機系ポリマーの中間的性質を有した材料であるが、用途に応じて更なる材料特性の向上が必要となる。ガラスの特性に更に近づけるという方向と共に、ガラスには無い特性を確保しながら商品開拓することも考えられている。周辺の加工技術については“日本の地方のモノづくり企業”が有しているものもあり、海外メーカーが熱心に折衝しているといった話も聞かれるようになった。今後ともトレンドの変化を見極め主導的な形で牽引できるよう努めたい。

## 参考文献

- 1) (株)魁半導体 技術/製品資料
- 2) 芝崎一郎「接着百科」(株)高分子刊行会
- 3) 土橋正二「ガラス表面の物理化学」(株)講談社
- 4) H.Rawson & G. Turton; *Glastech.Ber.*46 28(1973)
- 5) N.Shinkai & S.Furuuchi; *Proc.10 th ICG Congress,Kyoto.No.11 p.24(1974)*
- 6) R.Muto, N.Akiyama.H.Sakata & S.Furuuchi; *J.Non-Cryst. Solids* 19 369 (1975)
- 7) 新日鉄技報第391号(2011)