

この内容は2013年7月発刊書籍「技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘」(株)技術情報協会の内容に加筆したものです。

イオン交換技術を活用したガラスの化学強化、機能性付与と応用展開

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

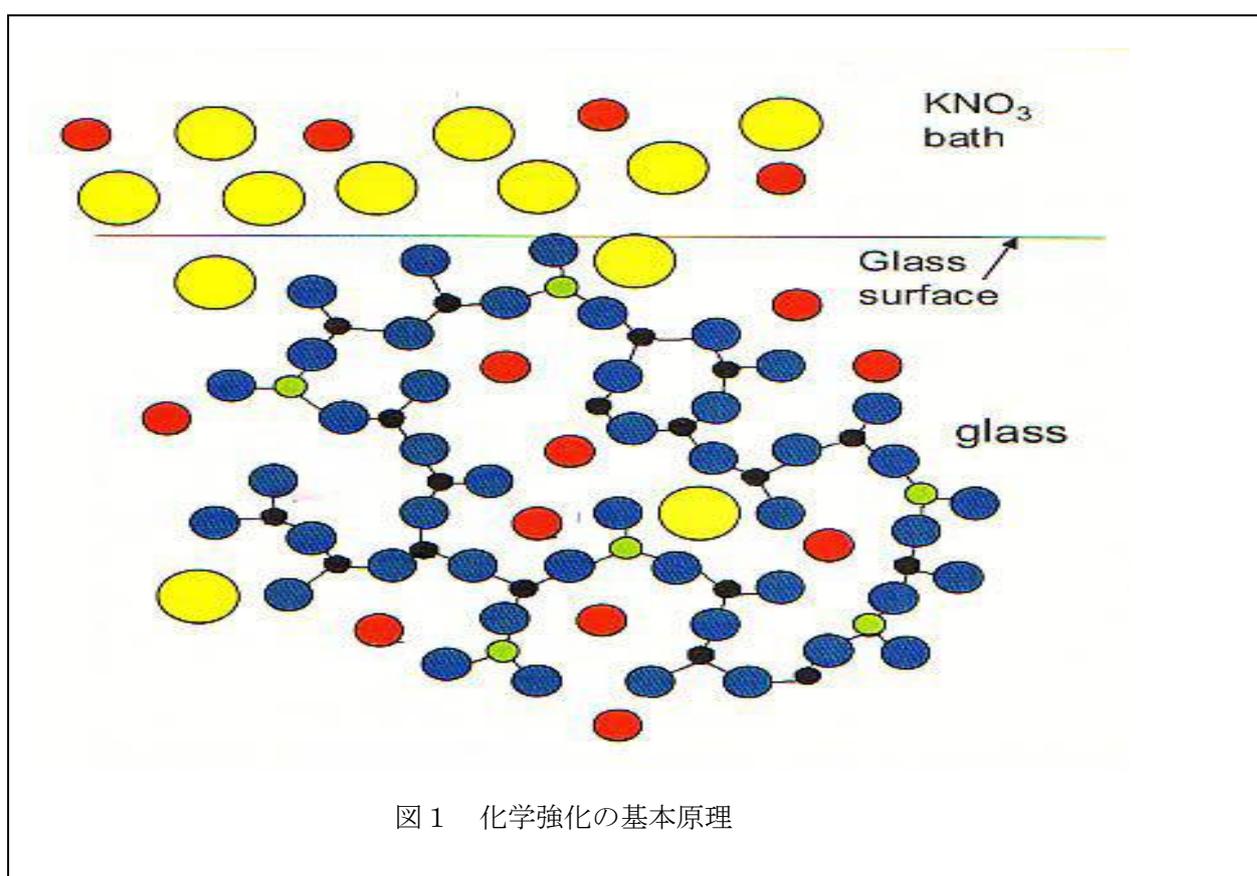
物質には必ず表面層がある。表面は内部物質とつながっているが、外部の雰囲気とはつながっていない。特にガラスに於いては表面に物理的・化学的な処理をすることにより材料全体の特性を変化させることになる。ガラス表面における反応という観点で見た場合、酸化ガラスを構成するものの中で多価イオンはほとんど移動しないが、アルカリ及びアルカリ土類金属などは条件が整えば移動する。アルカリイオンは動きやすいために、ガラス表面に付着した水分の中の H^+ と交換して表面に移動し、表面でアルカリ溶液となってガラスを侵食するということがある。また逆にこのイオン交換を利用してガラス表面の性質を変え、様々な用途に使用する試みがなされている。その代表的なものが化学強化であるが、その他にも様々な用途開発が進んでいる。また技術開発の伸びしろの大きいものが多く存在している。例えば光導波路ガラス基板、集束性光ファイバー/レンズアレイ、着色ガラス、伝導性ガラス等のテーマについて地道な努力が続けられている。

2. 化学強化ガラス

ガラスの機械的強度を増化するためにガラス表面に圧縮応力を与える方法がある。高温に加熱したガラスを急冷する方法は物理強化法として建材用、自動車のフロントガラス等に古くから利用されていた。これに対して化学強化法はガラスをアルカリ金属塩の融液中で処理することにより、ガラス表面に圧縮応力を与える方法である。一般的な例として、ナトリウムイオンを含むガラスをカリウム塩の融液(例えば硝酸カリウム)中に浸漬するとガラス中のナトリウムイオンと融液中のカリウムイオンの間で交換反応が起こり、ガラス表面にカリウムの多い層が形成される。融液の温度がガラスの歪点以下であるとカリウムイオンの半径(1.52Å)とナトリウムのイオン半径(1.16Å)の差によりガラス表面層に圧縮応力が生じ、これが冷却後のガラス表面層に残る。図1：化学強化炉と基本原理参照。ガラス中でのアルカリイオンの拡散速度は歪点以下の温度では小さいので圧縮応力層は薄いですが、圧縮応力は $1mm^2$ 当たり100kg程度に達する。化学強化法と物理強化法を比較すると化学強化に於いては表面の圧縮応力は著しく大きいですが、圧縮応力層は薄く、圧縮応力とバランスする内部の引っ張り応力は小さい。このため化学強化ガラスが破壊する際には物理強化ガラスのように細かく破砕しない。圧縮応力層が著しく薄いと使用中にガラス表面に傷が生ずることで実強度が著しく低下する。そのような意味で最近、スマートフォン、タブレット用として採用されている化学強化ガラスは応力層の深いタイプが主力となっている。但し、化学強化ガラスを切断する場合には応力層が深くなると切断が困難になるため、応力層をコントロールする化学強化条件の設定、応力深さを限定する形でのガラス素材の開発が進んでいる。

化学強化技術は眼鏡レンズ、プラスチックの注型重合用のガラス型、製品化初期の頃の光ディスク・光磁気ディスク、ハードディスク、航空機の窓材といった用途に幅広く使用されてきたが、携帯端末向けとしては時計用カバーガラスとして使用されていた材料の採用で注目され、その延長でスマートフォン、タブレットへと展開されている。そのような中で化学強化用ガラスをより改善した材料を市場に送り出すことが、主要な板ガラスメーカーの大きなテーマとなっている。

一方、高付加価値商品を目指すという観点では強化前の段階で二次元加工、三次元加工を施すタイプの商品も求められていることからガラス成型時の離型性を良くする必要があり、金型メーカー、表面処理材の開発メーカー等の連携での商品開発が行なわれている。いずれにしても化学強化及びその前後の工程を関連付けて開発を進めることがポイントとなる。



3. 光導波路用基板ガラス

3. 1 光回路、光導波路の概要

光回路は従来のエレクトロニクスによる集積回路に代わって光により情報処理するもので、基板材料に発光素子、受光素子、光増幅素子などの機能素子及び光導波路を構成し、これを交互に光ファイバーで結んだものとなる。このような技術は1980年代初頭からパッシブ光集積回路であるプレーナ光波回路(PLC:Planar Lightwave Circuit)として世の中に生まれてきた。このような光回路に用いられる代表的なガラス材料として、ガラス基板に光導波路を形成した光導波路基板ガラスがある。光導波路基板ガラスはガラス基板に光の伝達、分岐、合流などの回路を形成したものである。

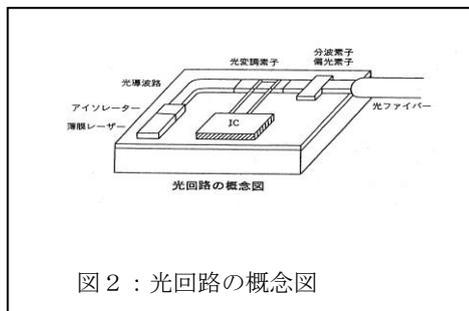


図2：光回路の概念図

この回路はガラス基板中に屈折率の大きい線状の部分形成することにより作られるが、石英基板上への気相分解法、イオン交換法等により行なわれる。この中でイオン交換法による光導波路は、比較的容易に低損失な導波路デバイスを製造できる方法としてトライされてきた。Agイオンを含有する熔融塩を用い、熔融塩中のAgイオンとガラス中のNaイオンとをガラス基板表面に形成したイオン交換阻止マスクの開口を介してイオン交換し、ガラス基板表面のマスク開口直下に光導波路を形成する。次にイオン交換阻止マスクを除去した後に第二段のイオン交換をガラス基板全面に均一な電界をかけたつ行なう。第二段イオン交換ではNaイオンを含有する熔融塩中のNaイオンをガラス基板中に電界移入する。

その結果、Agイオンはガラス基板表面からガラス基板内部に熱拡散しつつ移動し、高屈折率の光導波路がガラス基板内部に埋め込まれて、表面散乱を受けない低伝搬損失の導波特性が実現される。このプロセスに適するガラスとして $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ の組成系でメルトされたAgイオン交換用ガラス(UV2743系材料)が国内外の光導波路スプリッター、光トランシーバーを製造するメーカーにて採用されている。

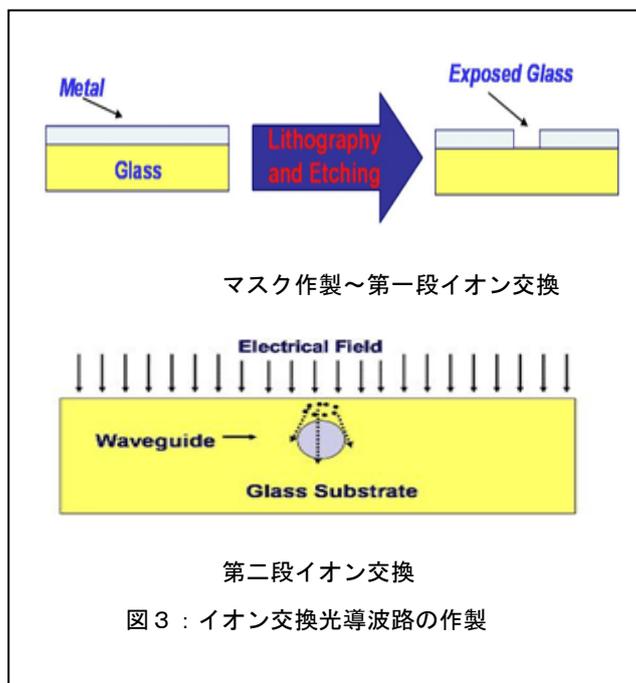


図3：イオン交換光導波路の作製

3. 2 PLC 研究の背景

光集積回路の研究は1969年に米国ベル研究所のS.E. MillerがIntegrated Opticsの概念を提唱したところに始まる。その後、GaAs、InPなどの半導体をモノリシック光集積回路の研究や、LiNbO₃、石英ガラス、シリコン、ポリマーなどの誘電体や有機物をベースとしたパッシブ光集積回路もしくはハイブリッド光集積回路の研究開発がワールドワイドで進められてきた。1970年に「半導体レーザの室温連続発振」及び「20dB/km 低損失光ファイバ」の実現により光通信の研究が加速され、1980年代の初めには光ファイバ通信が商用化されるようになった。1980年から1990年代にかけて時分割多重(TDM: Time Division Multiplexing)技術により3.2Mbit/sから2.5Gbit/sへと大容量化が進んだ。また光ファイバアンプの開発がブレイクスルーとなり高密度波長多重(DWDM: Dense Wavelength Division Multiplexing)による伝送容量拡大が急速に進んだ。DWDMシステムでは光波長合分波器や光レベル等化器等のパッシブ光集積回路が必要とされる。更に2000年以降アクセス用FTTH(Fiber To The Home)システムやROADM(Reconfigurable Optical Add/Drop Multiplexing)と呼ばれるフレキシブルな光通信システムが開発されたことにより光スプリッタや光スイッチ等のパッシブ光集積回路の必要性が高まった。このような背景の中で筆者はPLC用途に向けたイオン交換用のガラスを紹介してきた。

3. 3 PLCの研究開発経緯とイオン交換用ガラス

前述の流れ通り1980年代から各社のPLCに関わる研究開発が進んできたことになるが、1980年代には各社の設計アイデアも多岐に渡っていた。石英系光導波路に関しては1980年代に基幹技術は確立していたが、1990年代になると、この分野の用途拡大、需要増を睨んでイオン交換方式、更にはポリマー導波路の研究開発が進められるようになった。筆者が光導波路基板ガラスに関わるようになったのは1990年頃からであった。この頃はデバイス開発メーカーも石英系光導波路での新規参入を目指しているところが多く、並行してイオン交換方式等での光導波路の開発を考えていた。

石英の屈折率は n_0 値で1.45843と一般的なガラスに対して低い値である。この基板の上に屈折率の比較的高い流路を形成するということが基本となる。イオン交換方式で完成度の高いものを目指していたのはIOT(Integrierte Optik GmbH & Co. KG)というメーカーである。この会社はSCHOTTグループと日本板ガラスの合弁会社としてスタートしたが、その後日本板ガラスが離れ、JDS Uniphase社に替わっている。ここで開発されたフッ化物系のイオン交換用ガラスは石英と同等の屈折率を有しており注目されたが材料として販売されることがなかったため一般的には普及しなかった。またPLCメーカーとしても商品化をうまく進めることが出来なかったという経緯がある。そのような中で筆者は光導波路用イオン交換用ガラスとしてUV2743(n_0 値: 1.4860)という材料(元々は紫外透過タイプの高純度ガラス)が比較的低屈折で、イオン交換用途についても採用の可能性が大きいと考え、広く紹介するという判断を行なった。この材料をベースにした材料が先ずは日本メーカーで採用され、引き続き別バージョン品がイスラエルメーカーに採用されることとなった。イスラエルメーカーとの接触のきっかけとなったのは同国の大学教授が光導波路用のガラス材料をワールドワイドで探していた中で、材料供給に積極的に対応したのが筆者のみであったという経緯からである。これが2001年のことであった。

現在、この教授が支援したメーカーが急成長し、製品の販売量を急拡大させている。

イオン交換タイプの光導波路基板ガラスに求められる基本特性は次の通りであることを量産メーカー側に確認している。但し全体的なバランスは考慮する必要がある。

- ① Naの含有量が多いこと。
- ② Na以外はアルカリフリーであること。
- ③ 架橋元素が少ないこと。
- ④ イオン交換後、Agはイオン状態のままであることが望ましい。
(酸素が多いとAgイオンがAgに戻るため酸素は少ない方が望ましい)
- ⑤ 化学的耐久性が良いこと。
- ⑥ 歪・脈利・泡無きこと。
- ⑦ 屈折率がファイバーの屈折率に近いこと。

3. 4 PLCの方向性

現在のPLCについては機能性が限られているという面があるが今後のアプローチとしてはパッシブなPLCとアクティブな光素子をハイブリッド集積することで機能性を高める方法が考えられている。エルビウムとイッテルビウムといった希土類をドープしたレーザーガラスはファイバーレーザー発振デバイスばかりではなく、低温無機ボンディングプロセスにより、アクティブ・パッシブハイブリッドサブストレートを作成するといった試みがなされている。更に進化したコンパクトなデバイスが期待されている。

この分野向けの材料としてポリシラン系のポリマー光導波路に期待が集まった時期もあるが石英及びガラス系材料の品質面での優位性が確保される中で素材・加工コスト大幅にダウンしてきていることもあり、これらタイプが未だ主流となっている。また国内メーカーも積極的にデバイス開発に取り組むことが期待される。

4. 集束性光ファイバー/レンズアレイ

光通信システムの伝送線路への使用を目的とした光ファイバーで、光伝搬損失の小さいものとしては石英/ガラス系光ファイバーと多成分系の集束性光ファイバーがあり、後者を製造する場合にはイオン交換技術が応用される。例えば Tl_2O 20、 Na_2O 12、 PbO 20、 SiO_2 48（重量%）組成の直径0.2mmのガラスファイバーを400℃に保った KNO_3 浴中に4時間浸漬した後、浴から取り出して冷却、水洗、乾燥した処理後のガラスファイバーの屈折率分布及び Tl^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオンの濃度分布を測定すると Tl^+ と Na^+ が浴中の K^+ とイオン交換し、それにより屈折率分布を示すことがわかる。また Na_2O 、 Ba_2O 、 SiO_2 系ガラスの Na_2O 3モル% Tl_2O と置換したガラスの1mm棒を520℃で KNO_3 浴中に約100時間浸し Tl^+ と K^+ と置換させると、両イオンの電子分極率の差によって中心から周辺に向かって周辺部を除き、ほぼパラボリック状に変化する屈折率分布が得られる。この場合のイオン交換速度は Tl^+ の拡散によって決まる。このような集束性光ファイバーをSELFOCと呼んでいる。また SiO_2 59、 CS_2O 18、 Na_2O 14、 ZnO 9（重量%）のガラスを560℃で KNO_3 浴中に120時間浸し、ガラス中の Cs^+ と Na^+ と浴中の K^+ とを交換させることにより、棒状のレンズを製造することができる。このようなレンズは外側表面の屈折率を1.525、中心内部の屈折率を1.535に設定するといったことが可能である。

このように屈折率を高めるような1価イオン（通常は Tl^+ を用いる）を含むガラスを熔融し、これを他の1価イオン（ K^+ 等）を含む溶融塩に浸漬する。表面からイオン交換が進行し、中心部に近いほど元のイオン（ Tl^+ ）の濃度が高いため中心部から表面にかけて連続的な屈折率変化を持つレンズが得られる。

屈折率分布を持つレンズを Gradient index lens と呼ぶ。この屈折率分布レンズの用途としてよく知られているものとして複写機、ファクシミリに使用されるレンズアレイがある。レンズアレイでは個々のレンズの像を重ね合わせて一体の像が得られるという特徴があり、複写機に使用すると従来、ミラーやレンズの組み合わせていたものが1個のレンズアレイで代用できるため小型化できるというメリットがある。この技術は前記の用途の他、これまでに通信用デバイス向けレンズ、プロジェクター用マイクロレンズ等に採用されてきたが、更には三次元ディスプレイ用のレンチキュラーレンズ、無機偏光板へのトライといった用途へのトライも期待される。

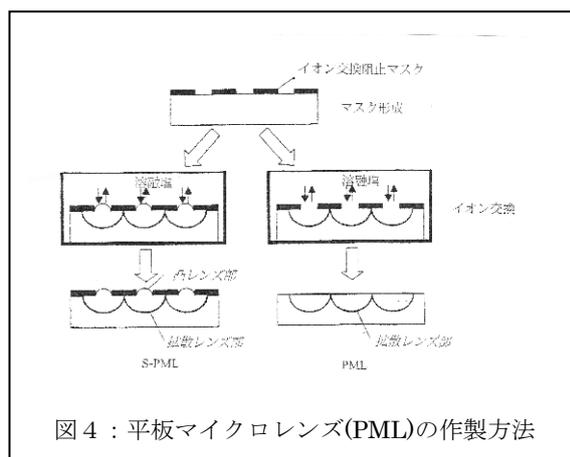


図4：平板マイクロレンズ(PML)の作製方法

5. 抗菌基板ガラス

“抗菌”という言葉は現在までのところ、法令、業界、学術的にも共通の明確な定義や認識がない。

1998年12月に通商産業省が各業界ごとに自主基準を整備するためのガイドラインをまとめ、その中で“抗菌加工製品”の“抗菌”とは“当該製品の表面における細菌の増殖を抑制すること”としている。(JIS Z2801: 抗菌性試験方法・抗菌効果)

ガラス基板表面の抗菌化という意味では古くからイオン交換を用いた多くの発表がなされている。

近年、タッチパネルの用途開発が進み医療用機器の操作もカバーガラスに触れて操作するというものが増えてきた。このようなことから抗菌処理した基板ガラスを求める声も増えてきた。

Ag イオン、Cu イオンが抗菌性能を有することが一般的に知られているが、塗布タイプでは長期の性能維持が難しい。そこでガラス表面のNa イオンとのイオン交換で持続的な抗菌効果を維持するというものである。また K イオンで化学強化処理を行なうと共に表面層に抗菌性のイオン層を設けるといった技術も発表されている。但し注意すべきであるのは一般の未研磨のソーダガラス（フロート法）の場合は Ag イオンとの反応で褐色に着色する場合があるので素材の選択、表面研磨の有無等の判断が必要となる。

なお、同じイオン交換といっても一般的な化学強化とは別物になるので需要量が要求コストに見合うか採用の判断基準となる。

6. ステイン印刷用基板ガラス

ガラスをイオン交換によって着色する方法は staining と呼ばれ古くから利用されている。熔融塩中にガラスを浸漬するか、金属塩をペースト状にしてガラス表面に塗布し加熱してイオン交換を行わせるという方法で処理される。着色はコロイド発色によるものであり、発色に有効な金属イオンの種類は限定されている。銀によるアンバー色、銅による赤色等が比較的採用されているものである。この方式を更に進展させて行こうとする数々の試みがあった。Tl⁺を含む混合硫酸塩融液の中に板ガラスを浸漬し、その転移温度領域でキープすると Tl⁺とガラス中の Na⁺とがイオン交換することを確認し、更に転移温度領域で水素ガスでの処理を行なうと褐色ー灰色ー黒色系のガラスが得られることが確認されている。

この現象については TEM による観察、X 線回折によりガラス中に金属タリウムが生成して着色したことが判明している。また既知のイオン交換による着色現象を詳細に調査した結果、反応段階としては ①ガラス表面への着色イオンの拡散 ②界面での反応 ③ガラス中での重金属イオンとアルカリイオンとの相互拡散 ④アルカリイオンのガラス表面から融液（またはペースト）中への輸送 ⑤ガラス中での重金属イオンの還元 ⑥金属原子の微小粒子への凝集によって結晶性の着色要素が出来上がるといった流れで生成すると考えられている。このような中で条件設定によって反応速度が変化し、また様々な色合いへの変化が起こると推測されている。

この方式を採用した商品としては顕微鏡用スライドガラスに柵目の入ったタイプ、メスシリンダー、理化学用ビーカーの目盛りといった部分に採用されている。この方法の優位性としてはイオン交換で着色させているため塗布タイプと異なり塗料の脱落がないこと、印刷部と透明部との段差が生じないことがメリットとして挙げられる。電子部材のカバーガラスについて有効エリア外の遮光印刷に検討されたこともあるが、今後、着色の種類拡大が進めば更に用途拡大の可能性があると考えられる。

7. 伝導性ガラス

ガラス表面に高い伝導性を持つ層を作るには 2 つの方法がある。一つは表面に金属薄膜を蒸着、スパッタ、塗布により作る方法であるが、これらは単に表面に金属薄膜をつけることになるが密着性を上げるための工夫も必要となる。もう一つ考えられるのはガラス内に含まれる金属酸化物を H₂により還元して表面層に伝導性薄膜を作る方法でありガラス内部に層を作ることになる。更には、この方法を応用してガラスに含まれている Na⁺を Ag⁺で置換した後に H₂を使って還元し金属膜を作る方法が考えられている。所定のガラス材料を使い、AgNO₃融液中に入れ処理をした後に水素気流中で還元処理を行うというような方法も発表されている。このような技術は古くから考えられてきた方法であるが、今後の更なる応用及び進化が期待される。

8. まとめ

昨今のスマートフォン、タブレットの急速な普及と採用される大半のタッチパネルに静電容量方式が採用されていることによりカバーガラスの強度アップが重要となり、イオン交換技術は化学強化というアイテムに於いて大きく注目されるようになった。また、そのことによりタッチパネルに関連した各ガラス素材メーカー及び加工メーカーの開発努力も非常に大きいものとなっている。これらは今後とも発展して行くと思われるが、一方でイオン交換技術のフィールドは大きい。

光通信システム、光伝送を応用した装置、印刷等 既に採用されている分野もあるが、まだまだ伸ばせるテーマは多く残されている。前述の通り示したもの以外にも取り掛かり始めているテーマもある。

今後更なる開発を進めてゆく上でのヒントとなれば幸いである。

引用文献

- 1) 土橋正二「ガラス表面の物理化学」(株)講談社
- 2) NTT 技術ジャーナル 2008. 3: 石英系プレーナー光波回路技術 井上靖之
- 3) セラミックス 38 (2003) No. 11: イオン交換技術によるガラス光学部品 仲間健一
- 4) 北野一郎、小泉健、松村宏善: 特許公告 昭47-816 (1972)
- 5) 作花濟夫、境野照雄、高橋克明編ガラスハンドブック、北野一郎、P. 952 朝倉書店 (1975)
- 6) 西沢紘一、遠山実、松下和夫: 特開48-73160 (1973)
- 7) 石井淳美、相川勝明: 旭硝子研報告 15 97 (1965)
- 8) G. H. FriChat; J. Non-Cryst. Solids 19 367 (1975)
- 9) D. Chakravorty; J. Non-Cryst. Solids 15 191 (1974)