記念総説・Memorial Review

ガラス表面処理における最近の進歩 ——機械的及び光学的性質の改良——

坂 田 浩 伸

(旭硝子(株)研究所)

主として強度と光学的透過性能の改良の見地から、過去 15 年以上にわたるガラス表面処理技術と研究の進展を概観した。ガラスの強度増大は実際に物理強化あるいは化学強化(イオン交換強化)により実現をみている。フッ酸処理は表面にあらかじめ存在する微小クラックを除去してガラスをそれらによる以上に高強度化するが、環境変化に対する耐久性を低める。最近では r.f. スパッターエッチングあるいは反応性のガスプラズマエッチングが注目されている。高強度ガラスへの保護膜コーティングはガラスの強度を低下させるが、加傷による一層の強度低下を防ぐ意味では有効である。表面処理ガラスの強度及び疲労特性を評価するためには、現在もなお有効である破壊力学による解析の一層の適用が望まれる。

光学的透過及び反射性能はガラスへの金属膜、誘電体膜のコーティング、誘電体膜あるいはガラス表面への金属コロイドの分散により容易に改変することができる。これらの膜のコート方法としては PVD, CVD, CLD, スプレー法, ある場合には無電解めっき法が適用できる。今後については膜材料設計及び特にコロイド分散系に適用できる光学設計理論の一層の進展が期待される。

(1978 年 8 月 30 日受付)

Recent Progress in Glass Surface Treatments ——Improvement in Mechanical and Optical Properties——

Hironobu SAKATA

(Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., Yokohama-shi 220-91)

[Received August 30, 1978]

1. はじめに

ガラスは光学的に透明な硬ぜい(脆)材料という、他の工業材料に見られない特長を持っている。ガラス本来の特性を生かすとともに、表面処理によって更に新機能を賦与すべく、近年多くの研究がなされてきた。それらの成果すべてを本稿において記すことは不可能である。ここではそれらのうち、強度を中心とする機械的性質及び光学的性質の改善という点に限って“コールドガラス”の表面処理の進展を材料、方法、物性の面より概観し今後の方向を探ってみたい。

2. 表面強化処理

ガラスの理論強度は $\sim 10^3 \text{ kg/mm}^2$ であるにもかかわらず、成形時及びそれ以後の取り扱いによって表面に形成される微細な傷(マイクロクラック)のために、実用ガラスのそれは $\sim 3\sim 5 \text{ kg/mm}^2$ にまで低下してしまう。

ガラスの強度は基本的に Griffith の理論に従う。したがって強度増大法としては、表面に圧縮応力層を設ける、エッチング処理により傷を除去する、傷の少ない高強度ガラスの表面に被膜をコートして傷の発生を防ぎ強度を保存する方法がある。

2.1 表面圧縮応力層の導入による強度増大

(a) 物理強化法

ガラスを軟化点近傍の温度にまで加熱しておき、次にこれを一様に急冷し、冷却時にガラスの内外面に生ずる温度差による熱応力を利用して固化された表面に圧縮応力層を残存させる。厚さ h の板ガラスを加熱後、一様冷却するものとして、冷却能を Q とすれば、板厚中心線及び表面における引張り応力 σ_t , 圧縮応力 σ_c は近似的に

$$\sigma_c = 2 \sigma_t = \text{const.} \times hQ \quad (1)$$

によって与えられる¹⁾。ここに const. はガラスの物性定

数を含む係数である。理論式と実験結果は $hQ < 6 \times 10^2$ kcal/m²h で一致するが¹⁾、より厳密には応力緩和時間の温度依存性を考慮した計算²⁾が必要である。

冷却媒体としてエアージェットを用いる風冷強化法による強化可能な板厚の下限は冷却能力の限界から 5 mm であった。Akeyoshi ら³⁾は風冷強化装置の装置パラメーターを変えて Q として $0.6 \times 10^5 \sim 4.8 \times 10^5$ kcal/m²h の得られることを示し、これを利用して 3 mm 厚強化に成功した。冷却技術の進行により 3 mm 厚強化ガラスの工業化が期待される。

自動車の軽量化への要求から風防用強化ガラスの薄板化が望まれている。板厚 3 mm 以下に対しては風冷法の適用は困難であり、より冷却能の高い媒体として高沸点の有機化合物液体を用いる液冷強化法が注目されている。これはソ連の Boguslavskii ら^{4), 5)}に始まる。例えばシリコン油を用いると風冷の場合の約 2 倍の冷却能が得られ、2 mm 厚板ガラスの強化が可能であるが⁶⁾、液浸の際の板割れ、液管理などの問題のためこれまで工業化が困難であった。最近の英国 Triplex 社における 2.3 mm 厚板の液冷強化技術の開発⁷⁾とこれを用いた自動車用軽量合わせガラス“Ten-Twenty”の実用化は薄板強化ガラスの一つの方向を示すものであろう。また Boguslavskii ら⁸⁾は液冷強化時にガラスに液体を通して外部より超音波振動を付加すると、残留応力が無付加の場合の 2 倍近く増大することを示し、この理由として超音波の印加がガラス-液界面の熱伝達係数の増大のみでなくガラス自体の構造変化を生ぜしめていることを推定している。この点については詳細な検討が必要であらう。

(b) 化学強化法

ガラスを高温で溶融塩に浸漬し、ガラス中のアルカリイオンと塩のアルカリイオンとの間に Fick の法則に従う相互拡散を行わせ、交換層に圧縮応力を生ぜしめて強化ガラスとするもので、イオン交換法として知られている。風冷強化に比べてガラスの形状依存性が少ないので眼鏡用レンズ、腕時計のカバーガラスなどの小物ガラスに実用化を見ている。イオン交換量と濃度分布は拡散方程式より導き出すことができる⁹⁾。

イオン交換の実際は、ガラスの転移点以上（以下）でガラス中のアルカリイオンよりもイオン半径の小さい（大きい）イオンと交換する高温型（低温型）イオン交換がある。高温型では Al_2O_3 、 TiO_2 を含むガラスに $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ の交換反応を行わせ、その後の熱処理によって基板ガラスよりも熱膨張係数の小さい β -spodumen の微結晶を交換層に析出させ強度 ~ 70 kg/mm² のガラスを得た Stookey ら¹⁰⁾の研究がよく知られている。この系統の研究には Cornelissen ら¹¹⁾の $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスの Ag^+ イオンを含む $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系融液とのイオン交換による β -eucryptite/ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ /ガラス

の 2 層結晶層の形成（強度 55 kg/mm²）、ネフェリン・ガラス-セラミックスの $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ 交換¹²⁾、 β -quartz・ガラス-セラミックスにおける $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ （K 溶融塩）又は $2 \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$ （Li 溶融塩）交換による加傷強度 21 $\sim$ 112 kg/mm² の達成¹³⁾、 β -spodumen 又は β -quartz を含むガラス-セラミックスの $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ 交換¹⁴⁾などがある。実用サイドからはこれらは強化結晶層による光散乱のため利用されるに至っていない。

低温型イオン交換の場合には、通常 300 $^\circ\text{C}$ ～450 $^\circ\text{C}$ において Li_2O あるいは Na_2O を含むガラスをそれぞれ Na 又は K 硝酸塩に浸漬して $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$ あるいは $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ 交換を起こさせる。高温型に比べて交換速度は小さいが、強化中にガラスの変形を生ずることがほとんどないので実用化されているのはこの方法である。交換時間とともに交換層の厚みは増大し、これに伴って強度も増加する。交換温度がガラスのひずみ点に近づくと、応力緩和も大きく進行するので長時間の交換では強度は低下の傾向を示す。この様子を図 1 に示した。Acloque ら¹⁵⁾、Garfinkel¹⁶⁾、最近では Inoue ら¹⁷⁾が応力緩和機構として単純 Maxwell モデルを用いて交換時間と応力との関係を定性的に説明できることを示している。

イオン交換ガラスを 200 $^\circ\text{C}$ 以上で長時間 (> 200 h) 加熱すると強度が低下する¹⁸⁾。Garfinkel ら¹⁹⁾はこの現象を交換イオンの内部への再拡散による応力緩和によるとして（拡散モデル）、熱応力との類似から加熱による応力分布の変化、強度低下に定量的な説明を与えている。

交換速度の増大のためにはガラス組成の最適化が必要である。 Al_2O_3 の添加効果²⁰⁾はよく知られており、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスで $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ のとき、板ガラスの数倍の交換速度が得られる。ところが境野ら²¹⁾の PbO を多く含む光学ガラスの $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ 交換においては $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の効果がほとんど現れない。しかし PbO を減らして Al_2O_3 を増すとこの比の効果が現れてくる。ガラス構造と関係する第 3 成分の影響として興味

Fig. 1. Strength of K^+ -exchanged $1.1 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass vs. time of exchange (t) and temperature¹⁶⁾.

深い。次にイオン交換条件の立場から交換速度を速めるには、交換時に直流電場を付加する方法²²⁾があるが、ガラスの表裏より2度の交換が必要なことと、2度目の交換時に最初の面から導入したイオンが逆電場によって一部浸出する²³⁾点に実用化上の難点がある。なお最近、イオン交換に先立って HCl によるガラスのリーチングを行い変成された表面をつくると交換後の強度がある程度増大するとの報告がある²⁴⁾。

イオン交換ガラスでは見掛け上疲労効果がほとんど現れない。これは表面圧縮応力のために外力により微小クラック先端が張力になるまでは応力腐食が生じないためと考えられている²⁵⁾。

2.2 表面処理による強度増大

(a) フッ酸処理

フッ酸あるいはフツ硫酸によりガラスを表面より数十～数百 μm 浸食除去すると強度は著しく増大する^{26), 27)}。これは浸食の際に、酸が表面のマイクロクラック中に浸入して、クラックの幅を広げると同時にクラック先端の曲率半径を増大させて (rounding out) 応力集中係数を減ずるからである。表面に深さ c 、半径 ρ ($\rho \ll c$) の微小クラックをもつガラスの実用強度を σ とし、このガラスを δ の深さだけエッチングにより除去するときのエッチング初期 ($\delta < c$) における強度 σ' は、エッチピットの形成過程^{28), 29)}を考慮して、

$$\sigma' \approx \sigma \sqrt{\delta/\rho} \quad (2)$$

によって与えられ³⁰⁾、エッチング量の1/2乗に比例して急増する*。長時間のエッチングの後には σ' は理論強度に漸近する³⁰⁾。Proctor ら³¹⁾の実験結果は図2のとおりであり、この関係をよく表している。充分にエッチングすると 350 kg/mm^2 という高強度に達する。原³²⁾は板ガラスに Vickers ダイアモンドで圧こんを付し、これにフツ硫酸処理をほどこして単一ピットを形成の後、曲げ強度を測定した。測定値から板ガラスの真の強度として 310 kg/mm^2 を推定している。エッチング液はフツ(硫)酸

Fig. 2. Strength of soda glass rod (8 mm ϕ) as a function of depth of the surface layer removed by a 15% HF-15% H_2SO_4 etchant agitated at $35^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$ ³¹⁾.

* ごく初期には ($\delta \sim \rho$), $\sigma' = \sigma \sqrt{1 + \delta/\rho}$ になる。

に限られるものではなく、例えば高鉛の solder glass (PbO 66 wt%) の HNO_3 浸食においてもエッチング量に対して強度は図2におけると同様に変化し、初期平均強度 8 kg/mm^2 は十分なエッチングの後には最高約 35 kg/mm^2 になる³³⁾。しかし PbO , BaO , あるいは $\text{PbO} + \text{BaO}$ を含むガラスでは HNO_3 処理のみが強度増大に有効であり、 NaOH , 酢酸, HF 処理はガラスの除去は生じるものの強度増大に寄与しないと述べている³³⁾。興味深い現象に思われる。

HF 処理されたガラスは水中あるいは沸騰水中に浸漬すると時間とともに強度が更に増大する^{34), 35)}。これには水中におけるピット曲率の増加、ゲル状多孔質層の形成³⁵⁾などが関与していると考えられるが、なお詳細な検討が必要である。また HF 処理ガラスを空气中で加熱すると、加熱温度、加熱時間の増加に対して強度低下を生ずる³⁵⁾。強度はまた真空中加熱においても低下する³⁴⁾。酸処理後 24 h 水に浸した試料の加熱 (300°C) では初期強度が保たれる³⁵⁾。加熱による強度劣化は酸処理ガラスでなくとも、E-ガラス繊維を空气中あるいは Ar 中で加熱しても生ずる³⁶⁾。原因としては加熱・冷却中の微小クラックの発生(熱損傷)、またガラスの構造変化³⁶⁾が考えられている。水浸漬の場合には、浸漬中に形成される“保護膜”により母体ガラスへのクラックの侵入が妨げられるのかも知れない。表面変質層とガラス強度の関係の研究が期待される。

フッ酸処理されたガラスの力学的挙動については Ritter ら^{37), 38)}の静的・動的疲労の研究がある。エッチングされたソーダ・石灰・シリカガラスは 50, 100 R.H. (室温)において単一の universal fatigue curve で表される静的疲労を示すが、機械的加傷を受けた試料と比べると曲線の形が異なり疲労が起こりにくい³⁷⁾。一方、動的疲労は強度を σ_f とし β を荷重速度とし、 k, n を定数とすると、

$$\sigma_f = k\beta^{1/(n+1)} \quad (3)$$

により表される³⁹⁾。 k は強度レベルの、 n は応力腐食敏感性 (stress corrosion susceptibility) の指標である。ソーダ・石英・シリカガラスの実験では加傷と酸エッチングの場合と比べると k は後者が前者の 27 倍も大きい n は両者とも 13.0~16.0 であり同じ疲労を示すことが分った³⁹⁾。

フツ(硫)酸処理はガラスを高強度化するが、処理されたガラスは大きい表面感性を示し、その後の加熱、汚染、異物の付着、薄膜コーティング^{35), 40)}、またイオン交換によっても⁴¹⁾、容易に強度は低下する。したがって実用的にはこの処理によって耐久性のある高強度ガラスを作ることは困難であり、高強度維持のためには有機ポリマーなどによる保護コートが必要になる。

(b) スパッターエッチング

Fig. 3. Biaxial failure stress vs. the amount of material removed by r.f.-sputtering⁴³⁾. (error bars: 95% confidence limits, the number of samples is indicated at each point.)

ガラスにイオンボンパードを行うと表面がエッチングされることは以前より知られていた⁴²⁾, この展開として, ガラスをスパッターターゲットとしてスパッターエッチングを施す表面処理が考えられる. この分野の研究は従来ほとんどなされなかったが, 最近 Mecholsky ら⁴³⁾は機械的に研磨した石英ガラス, ホウケイ酸ガラスを高周波あるいはイオンビームスパッターするときのガラスの強度変化を報告している. スパッター率 $0.7 \mu\text{m/h}$ で表面を除去してゆくとき強度はエッチング量とともに次第に増大する (図 3). 最初, 約 10 kg/mm^2 の強度のホウケイ酸ガラスでは r.f. スパッターして $100 \mu\text{m}$ 表面層を除去するとき強度はもとの値の 2 倍になる. この効果は HF 処理の場合と同様に, ガラスに最初に存在していた微小クラックがスパッターされて次第に除去されるためと解釈されている. 図 3 においてエッチング量の増大に伴い強度レベルが (理論強度よりはるかに低い) 一定値に近づく理由として, 彼らはスパッター中に発生する 2 次的な傷のためであるとしている. また最近彼ら⁴⁴⁾はグラインディング, 研磨, 酸エッチング, スパッターエッチングによる処理ガラスの強度測定値を基に破壊力学の手法を用いてそれぞれの処理がもたらすマイクロクラックの大きさを比較している.

このほか, 半導体 IC 製造プロセスのドライ化のために最近ガスプラズマエッチングが使われており⁴⁵⁾, ガラスの表面処理の立場から興味がある.

2.3 薄膜コーティングによる強度保存

成形直後の高温の傷の少ないガラスに光学的に透明で硬い被膜を形成させ, 摩擦係数を低下させることにより固体とガラスとの直接の接触を避けて傷の発生を防止して強度を保持しようとする, いわゆる傷防止コーティングの検討がなされている. びんガラスの分野ではホットエンドにおける TiO_2 , SnO_2 膜のケミカルコーティングが始められた⁴⁶⁾. TiO_2 膜の場合にはコート後の保存時間とともに摩擦係数が減少する⁴⁷⁾. しかし SnO_2 ではスパッター膜, SnCl_4 の熱分解による膜とともに動摩擦係数は未コー

トガラスより大きくなるという報告がある⁴⁸⁾. Rawson ら⁴⁹⁾によればスプレー法による SnO_2 膜への octadecylamine 膜のコートは摩擦による傷防止効果を未処理の場合よりも増大させる.

しかし一般にこれらの薄膜コーティングがガラスの強度を低下させるか否かは傷防止とは別の問題である. Ohta ら⁴⁰⁾は板ガラスをフッ硫酸でエッチングした後, CVD 法 (chemical vapor deposition) により SnO_2 膜 (一部 TiO_2 膜) をコートすると膜厚の増加とともにコートガラスの強度が減少することを述べ, この低下の原因として膜面の微小凹凸による応力集中効果を考えている.

金属膜のガラスの強度に及ぼす影響に関しては Lambert ら³⁵⁾のサーベイがある. 金属 (17 種類) の抵抗及び EB 加熱蒸着において, 膜コートガラスの強度は未コートガラスと比べて低下している. 著者ら⁵⁰⁾はフッ硫酸エッチした高強度板ガラス (強度: $173 \pm 4 \text{ kg/mm}^2$) に Au, Ag, Al, Cr の真空蒸着の後, 常温大気中で強度を測定した. 結果の一例を図 4 に示す. Au, Ag 膜では膜厚増加とともに初期強度が若干増加する傾向があり, これまでの結果と異なっていた. しかし Cr 膜では膜厚に対する強度低下効果は著しく, 例えば $1200 \text{ \AA}$ のコートにより初期強度の 17% にまで低下した. 結局, 膜物質の種類強度への依存性が大きく, 特に膜と基板との付着力と強度の相関性が大きい. 著者ら⁵⁰⁾はガラスの破断に先立ち膜にクラックが発生し, このクラックによって系全体の強度が定められるとするモデルを提出し計算と実験結果の一致することを Cr 膜の例について示した. 付着力が低くかつ ductile な Au, Ag 膜ではガラスの変形時に膜が破断し, かつ界面に沿ってずり変形を生ずるため膜のクラック先端のガラスへの応力集中が緩和され, 高強度が維持されるとしている.

有機膜のコーティングについてはある種のシリコーンの処理は HF 処理ガラスの強度を増大させるものの, 加傷に対しては強度保存効果を示さない²⁷⁾. また Howes⁵¹⁾

Fig. 4. Relations between bending strength and film thickness of Au- and Ag-deposited glass⁵⁰⁾. (●: deposited, ○: heated without evaporants; mean value and 95% confidence limits)

はポリエチレンコートによってガラスの強度は低下することはないことを述べている。ポリマーコートガラスの動的疲労効果を Ritter³⁹⁾ が報告している。酸エッチングされたガラスへのアクリル、エポキシ、シリコーンポリマーのコートは高強度維持には有効であるものの、未コートガラスの場合と異なり、疲労効果にはほとんど影響を与えない。一方、加傷ガラスへのこれらのコートは強度上昇をもたらすが、疲労については効果がない。結論として、これらのポリマーコートはガラスと OH との間の (stress corrosion をもたらす) 基本的反応を変化させることはないとして述べている。しかし Shinkai ら⁵²⁾ の実験によれば、加傷ガラスについてある種のシランカップリング剤 (KBM 503^{*1}) の polymerization 処理は強度の上昇と疲労低減効果をもたらす。これはカップリング剤とガラスとの界面反応による Si-O-H 結合の形成が外部からの OH 侵入を防ぐためと考えられる。

3. 光学的特性の改良

ガラスへの薄膜コーティングによって光に対する透過・反射特性を目的に応じて変更することは光学フィルター、レンズなど主として光学の分野で古くから行われてきた。大面積の板ガラスも使用目的からみれば光学部品と考えられる。近年薄膜コートガラスが開発され、建築用を中心に実用化されている。ここではそれらの光学的特性改善のための表面処理の研究を、大面積コートの立場から概観する。

3.1 熱線反射ガラス

(a) 金属膜のコーティング

Au, Ag, Cu など数百 Å の厚さにコートする。コート方法としては蒸着、スパッタリング、無電解めっきが代表的である。これらの金属膜は機械的に弱い

Fig. 5. Spectral transmission and reflection of Au- and Cu-coated double-glazing⁵³⁾. Glass thickness : 6 mm, Au film (solid line) and Cu film (dotted line) are coated inner side of outside glass.

め、単板ガラスとしては実用に耐えないところから、膜面を内側にして中間に乾燥空気を封入した複層ガラスとして実用化されている。Flachglas 社 (西ドイツ) の複層熱線反射ガラス “Infrastop” の分光透過率、反射率を図 5 に示す。T_E, R_E, T_V*² は Au 膜の場合それぞれ 22, 40, 42%, Cu 膜では 25, 39, 42% を与えている。

近年、真空を用いる大型コーターの発達により、大面積ガラスへの薄膜コーティングが工業的に可能になっている⁵⁵⁾。例えば、電子ビーム蒸着により 3.0×3.7 m² のガラスに年間 8×10⁵ m² コートできる蒸着装置⁵⁶⁾、また大型スパッター装置 (Leibold-Heraeus 社)⁵⁷⁾ が紹介されている。

単層熱線反射膜としてはこのほかに合金膜を使うこともできる。合金膜は一般に単一金属膜に比べて選択反射性が現れにくい。したがって分光曲線はフラットになる。Fe-Cr-Al 合金膜の例⁵³⁾では T_E, R_E, T_V 値はそれぞれ 38, 8, 42% であり図 5 と比較すると R_E の小さいことが分る。

蒸着以外のコート方法による実例としては米国 PPG 社の無電解めっき法による Cu 膜 (～300 Å) コート熱線反射ガラス “Solarban” が知られている。このような薄膜を大面積で一様にコートするためには核形成の微妙なコントロールが必要である。無電解めっき法 Cu 膜における Cu の核形成と膜成長については Sard⁵⁸⁾ が詳しく検討している。

次に色調については Au, Cu, Cu-Zn 膜の透過色をグレイ化するために Cr 又は Ti の極薄膜 (<100 Å) をアンダーコート (UC) する試みがある⁵⁹⁾。Cd, Zn, Ti, Bi などの UC はまた Au, Ag, Cu 膜のガラスとの付着力向上のためにも有効である⁶⁰⁾。

一方、単層金属膜の耐擦傷性と化学的耐久性の改善対策の一つとして SiO₂, Al₂O₃ などの透明で硬い物質の厚膜オーバーコート (OC) がある。先述の研究⁵⁹⁾においても Cr/Cu-Zn 2 層膜への SiO₂ 膜 (670 Å) の OC は上記両特性の向上に有効である。シリカ膜は既に Al 蒸着鏡の保護膜として使われているが⁶¹⁾、なお耐久性向上のために検討が必要であろう。この分野では Slusark ら⁶²⁾ の r.f. スパッター SiO₂, Al₂O₃ 膜の硬度、耐久性の検討、SiO₂ 膜の耐 corrosion 性の研究⁶³⁾ などがある。著者ら⁶⁴⁾ も 10⁻⁵ Torr における EB 蒸着 SiO₂ 厚膜 (≤7 μm) において Vickers 硬度 620 kg/mm² と板ガラスのそれ (610 kg/mm²) と同程度の硬度の膜を得ているが、石英ガラスの硬度 (750 kg/mm²) にはなお及ばない。保護膜としてのガラス蒸着膜の場合、基板温度が高いほど

*² T_E, R_E は太陽エネルギー透過率, 反射率を, T_V, R_V 可視光線透過率, 反射率をそれぞれ表す。これらは可視～近赤外域の分光透過率 T_λ, 反射率 R_λ より計算により求めることができる⁵⁴⁾。

*¹ γ-methacryloxypropyl trimethoxysilane.

Fig. 6. Transmission and reflectivity of a TiO_2 (180 Å)/Ag(180 Å)/ TiO_2 (180 Å) r.f.-sputtered film on a glass substrate (CG 7059, ~1 mm thick)⁶⁸⁾.

(< 250°C), また基板への蒸着原子の入射角が 0° (垂直入射) に近づくほど, 膜硬度は増大する⁶⁹⁾*, このほか, グロー放電を利用した polymerization deposition によるポリマー膜⁶⁹⁾の保護膜への適用も考えられる。

Au, Ag 膜において太陽エネルギー透過率 T_E を一定に保ちつつ, 可視域の反射を少なくして可視光線透過率 T_V を上昇させたい場合には, 金属膜を誘電体膜でサンドイッチして可視光線に対して反射防止すればよく, いくつかの報告がある. Holland ら⁶⁷⁾の Bi_2O_3 (450 Å)/Au (~130 Å)/ Bi_2O_3 (450 Å), 最近の TiO_2 /Ag/ TiO_2 系⁶⁸⁾ (図 6), ZnS /Ag/ ZnS 系⁶⁹⁾が知られている. これらの干渉膜の光学特性はそれぞれの膜物質の光学定数と膜厚が与えられれば干渉膜の理論⁷⁰⁾を用いて計算することができる. 主として必要性和コスト面の問題からこれらの 3 層膜系は大型の熱線反射ガラス用としてはいまだ実用化されていない。

(b) 金属コロイドの分散

ガラスのマトリックスの中に金属コロイドを分散させてガラスに金属性の反射を与えようとするタイプである. 近年フロート法による板ガラスの成形プロセス⁷¹⁾を利用して, 高温 (> 600°C), 直流電界下で Cu あるいは (及び) Pb を電解拡散によってガラス中に導入してコロイド発色させるプロセス (electro float)⁷²⁾が, 英国の Pilkington 社によって開発され, これによる着色ガラスが "Spectrafloat" の名で発売された. 変成された表面は金属光沢を呈し熱線反射性を示す. 最近の研究⁷³⁾によれば, この表面の光学的特性は, (ガラス)+(金属コロイド)の有効屈折率をもった単層膜による光の干渉効果として説明できることが示されている. この結果は今後のこの種の系の設計に有用と考えられる。

Furuuchi⁷⁴⁾は TiO_2 薄膜中に貴金属コロイドを分散させた複合膜コートガラスの透過・反射特性を研究した。

* 薄膜の硬度については, 最近木下らの超微小硬度計の製作¹¹⁹⁾とそれによる金属膜, 誘電体膜の penetration depth 硬度測定¹²⁰⁾がなされており, 興味深い。

Fig. 7. Spectral transmission of TiO_2 -metal composite films coated on glass⁷⁴⁾.

CLD 法 (chemical liquid deposition)⁷⁵⁾を適用して, 金属塩と有機 Ti 化合物の溶液に板ガラスを浸漬して引き上げ, 乾燥後 600°C で焼成する. 分光特性を図 7 に示した. Au 系, Pt 系ではそれぞれ異なって着色しているが, 両者を適当な割合に混合した Au-Pt 系ではニュートラルグレイの透過色を与える. この種の複合膜の光学特性の理論面よりの説明はまだなされていない. 今後の解明を通じて設計理論の確立が期待される. なお, この種のタイプではほかに同時スパッター法による Cr-SiO₂, Cu-SiO₂, Au-SiO₂, (Cu, Zn)-SiO₂ 系のコンポジット膜の光学的性質が調べられている⁷⁶⁾.

(c) 誘電体膜のコーティング

ガラスにそれよりも屈折率の大きい誘電体膜をコートすると反射率 R が増大することを利用して熱線反射ガラスを作ることができる. 膜及び基板ガラスの屈折率をそれぞれ n , n_g , 膜厚を d とすると, $nd = \lambda/4$ の時に R は最大値 $R_{\max} = \{(n^2 - n_g^2)/(n^2 + n_g^2)\}^2$ をとる. TiO_2 膜をコートすると可視〜近赤外域にわたりフラットな反射特性をもつシルバー調の半透過性熱線反射ガラスとなる. 膜物質としては TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ... と SiO_2 ($n \approx 1.47 < n_g$, 多層化用) などの硬度の大きく, 可視域で透明な酸化物が用いられる. 膜に若干の吸収を与えて着色効果を出す場合には Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 などの金属酸化物をコートする. これらの酸化物膜の作成法としては, 蒸着, r.f. スパッター, 最近注目されているイオンプレーティング⁷⁷⁾などの PVD 法 (physical vapor deposition) と並んで, 主として有機金属化合物を出発原料とする化学的な CLD 法^{75), 78)}, スプレー法 (spray pyrolysis), CVD 法が適用できる. いずれにしても得られる膜の光学的, 機械的性質及びそれらの耐久性は出発物質, 膜形成条件と過程によって大きな影響を受けるので開発に当たっては十分な検討が必要である。

CVD 法による TiO_2 膜作成は早くから国内において試みられた⁷⁹⁾. Fitzgibbons ら⁸⁰⁾は更に tetraisopropyl titanate (TPT) のガラスを含む各種基板への CVD (150°C) は無定形 TiO_2 膜を形成し, その後の熱処理に

より anatase ($>350^{\circ}\text{C}$), rutile (700°C) が形成されることを見出している. Ti 基板への TiO_2 膜コートの研究もその後なされた⁸¹⁾. 一方, Hovel⁸²⁾ は TPT の spray 法による Si ウエハーへの反射防止用の TiO_2 膜形成を調べている. 基板温度の上昇 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$ $\sim 400^{\circ}\text{C}$) とともに生成膜の屈折率 n は 1.9 $\sim$ 2.4 と連続的に上昇することが分った. なお Fe_2O_3 膜の場合も CVD 法により膜形成ができる⁸³⁾.

CLD 法では SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 - ZrO_2 膜の生成過程を守屋ら⁸⁴⁾が IR 法により検討している. エチルシリケートとこれらの金属のプロポキシドを加熱 ($\sim 85^{\circ}\text{C}$) して金属アルコレート膜を作成し, これらを再加熱して加水分解させると非晶質膜が形成された. 一方, 松下ら⁸⁵⁾はナフテン酸鉄の熱分解 (200°C $\sim 800^{\circ}\text{C}$) による Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜の生成過程を研究した. 膜厚 2000 $\sim$ 2500 Å の場合 500°C 以下で生成した膜の色調は黄褐色であり, 550°C 以上では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転移するため赤褐色に変化した.

単板ガラス用の熱線反射膜としては, 熱線反射性に加えて膜が硬く機械的, 化学的耐久性の高いことが第 1 条件であるところから, 国内では TiO_2 膜コートガラスが 1960 年代に開発され実用化された. 将来, 窒化物膜コートも用途によっては必要性があると考えられる. PVD, CVD の展開に注目したい.

3.2 選択透過ガラス

平板型太陽熱受光器用の窓として選択透過ガラスに関心が持たれている. 太陽熱を吸収して加熱された吸熱板からの再ふく射によるエネルギーロスを少なくするために, 吸熱体に選択吸収性を持たせる一方, ガラス窓の内面に選択透過膜をコートする. 膜物質としては透明な酸化物半導体 SnO_2 , In_2O_3 あるいは反射防止した金属膜⁶⁸⁾が使われる. ここでは前者について記す. 不純物をドーピングした n 型の SnO_2 膜⁶⁹⁾は古くから知られているが, 1970 年代に至り In_2O_3 膜^{87)~94)}, また複合酸化物の $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 膜 (ITO)^{89), 90), 95), 96)} が種々の方法で作成された.

SnO_2 , In_2O_3 膜は従来その透明電導性を生かして防曇窓あるいは液晶表示素子用電極⁹⁷⁾などに用いられてきたため低抵抗膜の作成に研究の重点がおかれてきた. SnO_2 膜作成法としては spray 法のほかに最近では蒸着法⁹⁸⁾, 蒸着焼成法⁹⁹⁾, スパッターリング (r.f.^{87), 88)} 及び d.c.⁸⁹⁾ が, 化学的方法としては CLD 法¹⁰⁰⁾, CVD 法^{101)~103)} が研究された. 近年, スパッター法に比べ膜の付着速度が 3 $\sim$ 5 倍大きい ($>1000 \text{ Å/min}$) マグネトロンスパッター方式 (別名高速スパッター) が開発された¹⁰⁴⁾. この方法で SnO_2 ¹⁰⁵⁾, In_2O_3 ^{106), 107)} 膜を得ることができることも示されている.

In_2O_3 膜は spray 法^{108), 109)}, スパッター法^{87)~90), 94)~}

96), 蒸着法^{92), 93), 110)}, CVD 法^{111)~113)} について報告があるが, CLD 法については研究されていないようである. なお最近, 複合酸化物 Cd_2SnO_4 の透明低抵抗性と選択透過性が検討され¹¹⁴⁾, 反応性 d.c. スパッター法¹¹⁵⁾, spray 法による膜作成法¹¹⁶⁾, spray 膜の吸収端¹¹⁷⁾ が報告されていることを付記する.

これらの膜材料と作成法を利用して選択透過ガラスを作ることが可能であるが, 目的にかなった光学的性能を実現するためにはドーピングレベル, 膜厚の最適化など材料設計上の配慮が必要であり, そのために膜の電気的性質の測定からの光学設計へのアプローチが有効である^{94), 118)}.

4. おわりに

ガラスの機械的及び光学的性質を表面処理によって改良する立場から最近約 15 年間にわたる研究を概観した. 研究は多岐にわたっているが, 目的とする特性を実現するためには, 材料, 処理方法の十分な検討とともに, 表面処理過程の解析, 改質された表面のキャラクタリゼーションと物性評価及び耐久性の観点からの評価が極めて重要である. 特に, 機械的性質の評価については破壊力学の一層の活用, 光学的性質については設計理論の進展が望まれる. 関連する諸分野の研究の刺激を受けつつ, 今後のこの分野の研究と技術の一層の展開に期待したい.

文 献

- 1) 明吉一幸ほか, 旭硝子研報, **17**, 23 (1967).
- 2) E.H. Lee, J.G. Rogers and T.C. Woo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 480 (1965).
- 3) K. Akeyoshi and E. Kanai, "Proc. 7th ICG", Brussels, (1965) paper No. 80.
- 4) I.A. Boguslavskii, *Steklo i Keram.*, **17**, 26 (1960); *ibid.*, **18**, 19 (1961).
- 5) I.A. Boguslavskii and O.I. Pukhlik, *ibid.*, **24**, 1 (1967).
- 6) K. Akeyoshi and E. Kanai, "Proc. 3rd Australian Ceram. Conf.", Sydney, Aug. (1968), Vol. 3, p. 20.
- 7) *Glass*, **53**, 216 (1976).
- 8) I.A. Boguslavskii and O.N. Khalizeva, *Steklo i Keram.*, **25**, 4 (1968).
- 9) R.H. Doremus, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2212 (1964).
- 10) S.D. Stookey et al., "Advances in Glass Technology", Plenum Press, New York, (1962) p. 397.
- 11) J. Cornelissen, G. Piesslinger and A.M.M. De Rijk, "C.R. du Symposium sur la surface du verre et ses traitements modernes", Luxembourg, U.S.C.V., June (1967) p. 145.
- 12) D.A. Duke, J.F. MacDowell and B.R. Karstetter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 67 (1967).
- 13) G.H. Beall, B.R. Karstetter and H.L. Rittler, *ibid.*, **50**, 181 (1967).
- 14) B.R. Karstetter and R.O. Voss, *ibid.*, **50**, 133 (1967).
- 15) P. Acloque and J. Tochon, "C.R. du Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer", Florence, U.S.C.V., Sept. (1962) p. 687.
- 16) H.M. Garfinkel, *Glass Ind.*, **50**, 28 (1969).

- 17) T. Inoue, N. Ohsato and J. Hasegawa, "Proc. 10th ICG", Kyoto, July (1974) No. 9, p. 85.
- 18) M.J. Kerper and T.G. Scuderi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 613 (1966).
- 19) H.M. Garfinkel and C.B. King, *ibid.*, **53**, 686 (1970).
- 20) M.E. Nordberg et al., *ibid.*, **47**, 215 (1964).
- 21) 牧島亮男, To-Tiep-Ich, 境野照雄, 窯協, **85**, 594 (1977).
- 22) 太田博紀, 原 守久, *ibid.*, **78**, 158 (1970).
- 23) 太田博紀, *ibid.*, **80**, 16 (1972).
- 24) E.A. Mari, R. Bordoni and M. Eppinger, "Proc. 11th ICG", Prague, July (1977) Vol. III, p. 251.
- 25) J.E. Ritter, Jr., *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 16 (1970).
- 26) B.A. Proctor, *Nature*, London, **187**, 492 (1960).
- 27) C. Symmers, J.B. Ward and B. Sugarman, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 76 (1962).
- 28) K. Peter, *Z. Angew. Phys.*, **14**, 559 (1962).
- 29) B.A. Proctor, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 203 (1962).
- 30) 坂田浩伸, 材料科学, **15**, 36 (1978).
- 31) B.A. Proctor, "C.R. du Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer", Florence, U.S.C.V., Sept. (1962) p. 447.
- 32) M. Hara, "Proc. Ann. Meeting of ICG", Tokyo/Kyoto, Sept. (1966) p. 155.
- 33) R.R. Tummala and B.J. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 170 (1977).
- 34) 原 守久, 旭硝子研報, **17**, 1 (1967).
- 35) E. Lambert et al., *Silicates Industriels*, **39**, 237 (1974).
- 36) N.M. Cameron, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 385 (1965).
- 37) J.E. Ritter, Jr. and C.L. Sherburne, *ibid.*, **54**, 601 (1971).
- 38) J.E. Ritter, Jr., *J. Appl. Phys.*, **40**, 340 (1969).
- 39) J.E. Ritter, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 402 (1973).
- 40) H. Ohta, R. Muto and S. Furuuchi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **14**, 1685 (1975).
- 41) J.B. Ward, B. Sugarman and C. Symmers, *Glass Technol.*, **6**, 90 (1965).
- 42) M. Navez, *Verres et Réfractaires*, **18**, 474 (1964).
- 43) J.J. Mecholsky et al., *J. Appl. Phys.*, **47**, 2972 (1976).
- 44) J.J. Mecholsky, S.W. Freiman and R.W. Rice, "Proc. 11th ICG", Prague, July (1977) Vol. II, p. 489.
- 45) 阿部東彦, 中田秀文, 応用物理, **47**, 490 (1978).
- 46) R.A. Glaeser, K.C. Lyon and A.B. Scholes, *Ceram. Ind.*, **84**, 96 (1965).
- 47) R.H. Dettre and R.E. Johnson, *J. Adhesion*, **1**, 92 (1969).
- 48) W.E. Swindlehurst and B. Cantor, *Glass Technol.*, **19**, 14 (1978).
- 49) H. Rawson and G. Turton, *Glastech. Ber.*, **46**, 28 (1973).
- 50) H. Ishikawa, N. Shinkai and H. Sakata, "Proc. 2nd Int. Conf. on Mech. Behaviour of Materials (ICM-II)", Boston, Aug. (1976) Vol. II, p. 1399.
- 51) V.R. Howes, *Glass Technol.*, **15**, 148 (1974).
- 52) N. Shinkai and S. Furuuchi, "Proc. 10th ICG", Kyoto, July (1974) No. 11, p. 24.
- 53) R. Groth, *Glastech. Ber.*, **50**, 239 (1977).
- 54) 古内重正ほか, 旭硝子研報, **18**, 121 (1968).
- 55) 水橋 衛, 真空, **19**, 39 (1976).
- 56) A.D. Grubb, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**, 220 (1970).
- 57) G. Kienel and H. Walter, *Res./Dev.*, **24**, 49 (1973).
- 58) R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 864 (1970).
- 59) B. Lalevic, G. Taylor and W. Slusark, Jr., *Thin Solid Films*, **39**, 143 (1976).
- 60) 特公昭 50-33499, 50-9358, 49-22527.
- 61) 稻垣清和ほか, 応用物理, **46**, 1040 (1977).
- 62) W. Slusark, Jr., B. Lalevic and G. Taylor, *Thin Solid Films*, **39**, 155 (1976).
- 63) K. Maeda, J. Sato and Y. Ban, *Japan. J. Appl. Phys.*, **16**, 729 (1977).
- 64) K. Aikawa, H. Sakata and S. Furuuchi, *J. Mater. Sci.*, **13**, 37 (1978).
- 65) M. Nicolas, "Proc. 10th ICG", Kyoto, July (1974) No. 8, p. 95.
- 66) M.E. Fabian, *J. Mater. Sci.*, **2**, 424 (1967).
- 67) L. Holland and G. Siddall, *Brit. J. Appl. Phys.*, **9**, 359 (1958).
- 68) J.C.C. Fan et al., *Appl. Phys. Letters*, **25**, 693 (1974).
- 69) B. Bhargava, R. Bhattacharyya and V.V. Shah, *Thin Solid Films*, **40**, L9 (1977).
- 70) O.S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Dover, New York, (1965) p. 69.
- 71) L.A.B. Pilkington, *Proc. Roy. Soc., London*, **314 A**, 1 (1969).
- 72) J.A. Yates, *Glass Technol.*, **15**, 21 (1974).
- 73) C.R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 209 (1976).
- 74) S. Furuuchi, "C.R. du Symposium sur la surface du verre et ses traitements modernes", Luxemburg, U.S.C.V., June (1967) p. 297.
- 75) H. Schröder, "Proc. 10th ICG", Kyoto, July (1974) No. 8, p. 118.
- 76) G. Taylor, B. Lalevic and W. Slusark, Jr., *Thin Solid Films*, **39**, 165 (1976).
- 77) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏, 応用物理, **47**, 485 (1978).
- 78) H. Schröder, *Optica Acta*, **9**, 249 (1962).
- 79) M. Yokozawa, H. Iwasa and I. Teramoto, *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 96 (1968).
- 80) E.T. Fitzgibbons, K.J. Sladek and W.H. Hartwig, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 735 (1972).
- 81) K.L. Hardee and A.J. Bard, *ibid.*, **122**, 739 (1975).
- 82) H.J. Hovel, *ibid.*, **125**, 983 (1978).
- 83) J.C. Vigué and J. Spitz, *ibid.*, **122**, 585 (1975).
- 84) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 59 (1977).
- 85) 福島 純, 小平紘平, 松下 徹, *ibid.*, **84**, 529 (1976).
- 86) R. Groth and E. Kauer, *Philips Tech. Rev.*, **26**, 105 (1965).
- 87) J.L. Vossen, *RCA Rev.*, **32**, 289 (1971).
- 88) J.L. Vossen and E.S. Poliniak, *Thin Solid Films*, **13**, 281 (1972).
- 89) H.W. Lehmann and R. Wider, *ibid.*, **27**, 359 (1975).
- 90) D.B. Fraser and H.D. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1368 (1972).
- 91) R.R. Mehta and S.F. Vogel, *ibid.*, **119**, 752 (1972).
- 92) 勝部能之, 第 21 回応用物理学会 (1974), 予稿集第 2 分冊 p. 59.
- 93) 吉田秀雄ほか, 真空, **19**, 13 (1976).
- 94) 大畑 豊, 吉田貞史, 応用物理, **46**, 43 (1977).
- 95) W.W. Molzen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 99 (1975).
- 96) 鈴木堅吉ほか, 応用物理, **44**, 247 (1975).
- 97) H.J. Gläser, *Glastech. Ber.*, **50**, 266 (1977).
- 98) 勝部能之, 勝部倭子, 真空, **9**, 443 (1966).
- 99) 川俣栄一, 神戸 哲, 大嶋建次, 応用物理, **44**, 742 (1975).
- 100) 松下 徹, 関谷 忠, 山井 巖, 日化, [5] 880, (1972)

- 101) 武藤隆二郎, 古内重正, 応用物理, **41**, 134 (1972).
102) 川俣栄一, 神戸 哲, 大嶋建次, *ibid.*, **46**, 490 (1977); *ibid.*, **47**, 16 (1978).
103) R.N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 110 (1978).
104) J.S. Chapin, *Res./Dev.*, [1] 37 (1974).
105) 鈴木巧一, 水橋 衛, 坂田浩伸, 真空, **21**, 158 (1978).
106) P.J. Clarke, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 141 (1977).
107) K. Itoyama, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 1191 (1978).
108) M.M. Vaisfeld, V.A. Sokolina and R.P. Fialkovskaya, *Inorg. Mater.*, **5**, 1784 (1969).
109) 長友隆男, 大本 修, 応用物理, **47**, 618 (1978).
110) 堀 芳郎, 土井啓輔, 上沢育三, *ibid.*, **34**, 507 (1965).
111) L.A. Ryaboba and Ya. S. Savitskaya, *Thin Solid Films*, **2**, 141 (1968).
112) J. Kane and H.P. Schweizer, *ibid.*, **29**, 155 (1975).
113) D.K. Ranadive, F.T.J. Smith and R.P. Khosla, "Proc. 6th Int. Conf. on CVD", The Electrochemical Soc., Princeton, NJ, (1977) p. 448.
114) G. Haake, *Appl. Phys. Letters*, **28**, 622 (1976); *ibid.*, **30**, 380 (1977).
115) N. Miyata and K. Miyake, *Japan. J. Appl. Phys.*, **17**, 1673 (1978).
116) G. Haake, H. Ando and W.E. Mealmaker, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1923 (1977).
117) O.P. Agnihotri, B.K. Gupta and A.K. Sharma, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4540 (1978).
118) 野口 悟, 水橋 衛, 坂田浩伸, 旭硝子研報, **28**, 25 (1978).
119) M. Nishibori and K. Kinoshita, *Thin Solid Films*, **48**, 325 (1978).
120) M. Tazaki, M. Nishibori and K. Kinoshita, *ibid.*, **51**, 13 (1978).