特集／ガラスの表面処理

ガラスの表面処理

土橋 正二*

Treatment and Alteration of Glass Surface

Shoji TSUCHIHASHI*

(1)ガラス表面はどんな構造、性質を持っているのか、(2)清浄な表面を放置しておくと、どのように変わっていくのか、(3)ガラス表面を処理することにより、どのような機能性を持たし得るのか、などについて概説した。

1. はじめに

古来より他にかけがえない特徴を持つ材料としてのガラスは、始めは光の透過性を利用した窓ガラス、種々の物質をいれるための容器としてのびんガラス、その表面で光を反射して輝くために使われたクリスタルガラスなどが主とした製品であった。その後、眼鏡、写真機をはじめとする種々の計測機のレンズ、プリズムとして光学ガラスが使われるようになり、さらに最近では電子部品その他の機能性材料としてガラスが使われるようになってきた。

このように、ガラスに新しい機能性を持たそうとすると、ガラス表面に種々の処理をする必要が生じてくる。そのためにガラスを成形、加工し、表面を研磨し、洗浄してきれいにする必要がある。筆者は、(1)処理しようとするガラスの表面はどんな状態なのか、(2)清浄な表面を放置しておくと、どのように変わるのか、(3)処理する前の表面はどのような状態であればよいのか、といった問題を中心として述べ、(4)表面処理をすることにより、

どのような機能性を持たし得るのかについて概説する。

2. ガラス表面の状態

2-1 ガラス表面の構造

一般に固体が他の物質と接した時には、その境界面でエネルギーが低いほど安定である。そこで境界層においては、なるべく連続構造をとった方がエネルギー的に安定であるために、物質の表面は変化し、内部と多少異なった性質を持つようになっていることが多い。ガラス自身の構造については、3次元無規則網目構造説が大部分の人により受け入れられている。

すなわちガラスの内部構造は、結晶と同じような力による原子の3次元的網目組織をつくり、しかも結晶と異なり周期性、対称性を欠くような構造である。ふつうのソーダ石灰ケイ酸塩ガラス内部の原子配列を2次元的に表現すると図1のようになる。

そこでガラスを熔融し、成形した時にできた自然のガラス表面、または破断面について考えると、

* 大阪工業大学 応用化学科教授 理博
〒535 大阪市旭区大宮5-16-1
☎ 06-952-3131

* Osaka Institute of Technology
16-1, Omiya 5-chome, Asahi-ku, Osaka 535

図1 ガラス内部の原子配列の2次元的模型

表面に存在している Si^{4+} や O^{2-} などの原子価が満足されずに残る場合がある。そのために表面層は不安定であり、これを安定化するために温度が高ければ、不完全配位でもケイ素の強い電場を満足するような陽イオンを表面に押し出すようなイオン配置転換が起こる。

ガラス内部のイオンが動けないような温度であれば、空気中から水その他の物を引きつけることになる。水の場合には単に表面に吸着されるだけでなく、ガラスと化学的に結合してOH群を形成するようになる。しかもOH⁻は水素結合によって、さらに他の物質と付着する性質を持つてくる。きれいなガラス表面は、このために水、アルコールなどによって完全にぬれるようになる。またガラス表面で反応が起これば、当然表面の構造は変わることになる。

Weyer¹⁾はガラス表面に、ごく薄い、全く対称性を持たない表面“Subsurface”（図2参照）があると考えた。その厚みはコロイド粒子の大きさ位（ $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{nm}$ ）のものだとしている。円形のもの、ふつうの原子を示し対称性を持っている。これが表面にいくに従ってエントロピーが変化することを、円がひずんで楕円になっていくことで示している。すなわち非対称的になっていく。

この模型は同時にSubsurface層では、原子の大きさでかなりのすきまがあることを示している。そこで表面にこのようなporous layerがあるとすると、表面で起こるいろいろの現象—たとえば研磨中に起こる表面流動、結晶化の問題、ガラス表面を強化するのに使われるイオン交換反応、

図2 Subsurface 層の構造模型

徐冷中に起こる表面へのアルカリイオン移動などを理解する上に非常に役立つ。

Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} などのような非対称性イオンを含むガラス、またはふつうのガラス表面を、これらの塩で処理したガラスの表面では、性質が親金属性になっていて、ガラスの強度、粘度のような統計的な性質にはあまり大きい影響はないが、ガラスの表面が関係する性質—たとえば表面張力、湿潤性、摩擦、付着性、表面の電気的性質など—toに大きな影響があることがわかっている²⁾。

ガラスを特殊な目的に使う場合には、表面を研磨する必要がある。研磨については、後に泉谷により述べられるが、研磨面の状態は水に可溶性の成分を持つガラスと、そうでないガラス（石英）とは異なることが横田たちの研究³⁾により明らかにされているので注意する必要がある。

2-2 ガラス表面の性質

ガラス表面は放置しておくとき置かれた環境などにより、種々の気体、液体が吸着し、そのために表面の性質が変化することもある。表面処理と関係のある問題を取りあげよう。

2-2-1 ガラス表面への吸着

Ar, Xe, N_2 , CO, O_2 , CH_4 などのガス体はガラス表面に単分子層吸着をするが、あまり反応はせず、真空中に引けばすぐとれてしまう。重要なのは水の吸着である。水の吸着については実例が多いし、また重要なので沢山の研究報告が出されているが、実験結果にはかなり大きな違いがある。この問題は吸着されても簡単に脱着されるものと、

なかなか脱着されないものと2種類の吸着があると考えると理解される⁴⁾。

すなわち、ガラス表面に吸着した水が表面でシラノール基(Si-OH)をつくり、このOHにさらに水素結合により、水が多分子層吸着をするようになる。このようにガラス表面に吸着された水の層ができると、後に述べるようにガラス表面で反応が起こり、表面層は変質していくことになる。またガラスを洗浄する時に、付着物はとれても洗浄剤の一部がガラス表面に付着されて残ることが起こり得るので十分に注意する必要がある。

2-2-2 ガラス表面への露結

ガラスを湿度の高い雰囲気におくと表面に小さな水滴がつき、表面に当たる光が乱反射を起こして曇るようになる。このような時に露はガラス表面に一樣につくのか、あるいは汚れた点や傷のある場所が露の核となって部分的につくのが問題である。

我々の実験⁵⁾によると、(1)指紋や指跡条のような脂肪分があると、これを中心として露が早くつき、かつ大きくなり易い、(2)傷がある場合には、傷の部分でやや遅れて露がつく、(3)金属石けん膜があると露が早くつき、かつ大きくなり易い。(4)一般の合成樹脂膜があると露のつくのが遅い。すなわちガラス表面の状態によって露のつき方と、その成長がかなり違うということがわかる。

2-2-3 ガラス表面の清浄性

我々が表面処理をする前に、きれいなガラス表面を使いたい。その際に、(1)どうすれば、きれいなガラス表面が得られるのか、(2)湿式法でガラスをきれいにした場合に、ぬれたままのガラス表面を使うのなら良いが、乾いた状態のガラス表面を使いたい場合には、どのような方法で乾燥すれば良いのか、(3)ガラス表面がきれいであるかどうかを知るのに、どうすれば良いのか、ということが重要な問題となる。

ガラス表面の汚れの主たるものは、表面に付着した塵埃、排気ガス、油煙、手垢など⁶⁾と、もう一つは水分、酸性ガスなどとガラスとの反応により表面に生成した化合物によるものとである。洗浄方法、乾燥方法や清浄度の評価方法については、後に詳しく述べられる。

洗浄方法は、付着している物によって湿式法と乾式法とに大別される。湿式法では水洗するだけで良い場合もあるし、油脂のように有機溶剤などによって取り去ることのできる場合もあり、酸またはアルカリ溶液により化学反応を利用して取る場合もある。

乾式法では沿面放電あるいはイオン衝撃などによって取ったり、紫外線照射によって表面物質を分解させてしまう場合もある。また溶液洗浄に際し、同時に超音波を使用する場合もあるし、汚れた層を機械的に研磨して除き去るという方法を取らねばならない場合もある。

すなわちガラス表面の性質、ガラスに付着しているものは何か、きれいにした後でどういう目的に使うのかというようなことをよく考えて、適当な洗浄法を採用することが大切である。ただ、化学的耐久性のよくないガラスの場合には、洗浄の際にガラス表面の劣化が起こることがあるので十分に注意する必要がある。次に洗浄した後で適当な方法で乾燥しないと、せっかくきれいにしたものを再び汚してしまうということもある⁷⁾ので注意する必要がある。

清浄度の判定についてはBreath Figure Test法、濡れ特性、静止摩擦係数の測定など⁸⁾が使われるが、後に淹漬によりくわしく述べられる。

2-3 ガラス表面における反応

2-3-1 ガラス表面の水溶液による侵食

ガラス中に含まれているアルカリは非常に動き易く、かつ水と反応しやすい。そこでガラスが水に接していると次のような反応が起こり、ガラス内部からアルカリが溶出して、溶液は段々とアル

カリ性になる。そしてさらに表面の層がとれて、水中には鱗片状のゲルが浮遊してくる場合もある。

またガラスを酸の溶液に浸した時には、ガラス表面の陽イオンと液相中のイオンとの間に交換反応が起こり、SiO₂層がくずれ取れないで残る場合もある。またこのイオン交換反応を利用してガラス表面の性質を変え、特殊な用途に使うという試みもなされている。(1)ガラス表面に伝導性を持たせること、(2)ガラスの着色、(3)集束性光ファイ

図3 ガラスの風化過程

バー、(4)ガラスの強化、などがその例である。

有機酸がガラスに接した時は特殊な反応をする。Baconたち⁹⁾によると citrate, gluconate, oxalate, tartarate, malateなどは、Siと可溶性錯塩を形成して —Si—O—Si— 骨格がくずされるので、表面が大きく侵食される。またEDTAがあると、ガラス中の鉛と反応して除かれることがわかっている¹⁰⁾。

2-3-2 ガラス表面の風化

ガラスを空気中に放置しておくと、その状況に応じて表面反応が起こり、変質していく。これを風化と呼んでいる。そして長期間の風化作用によって、ガラス表面に紅彩（青ヤケ）や、白いくもり（白ヤケ）が生じたりする。青ヤケはガラス表面に大体透明の薄膜が生じていて、薄膜表面での反射光と、薄膜とガラスの界面での反射光とが干渉を起こして、色づいている場合に見られる。白ヤケはガラス表面に反応生成物が付着していて、光が当たった時に乱反射するために白っぽく見えるのであり、拭いても簡単に取れない場合が多い。

Baを多く含む光学ガラス¹¹⁾や、Pbを多く含む光学ガラス¹²⁾のように、化学的耐久性のよくない光学ガラスに水分を含む酸性ガスを働かせると、 $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 , BaCl_2 , BaSO_4 などのBa塩や、相当するPb塩が表面に生成する。この時に水分がないと反応は起こらないか、または

非常に弱いことがわかっている。

空气中にふつうのガラスを放置した場合には、図3に模式的に示すように反応が進行する。これらの現象は連続して起こることもあり、また同時に起こることもある。(1)は空気中から水分が表面に吸着される。(2)ガラス中の Na^+ と水中の H^+ とのイオン交換が起こる。(3)ガラス表面から陽イオンが抜けて、水を含む SiO_2 に富む層が形成される。(4)ガラス表面には NaOH の薄い層ができ、またこれに CO_2 が吸収されて Na_2CO_3 塩ができる。(5) NaOH により SiO_2 がこわされて、ガラス表面の一部が取り去られてしまう場合がある。(6)ガラス表面に Na_2CO_3 , NaHCO_3 やその他の化合物が析出する。(7)ガラス表面に生じた含水ケイ酸層が乾燥されると、水分が除かれて微細な割目のできる場合もある。

すなわち風化に際しては、水蒸気が存在が非常に大きい役割をしている。

3. ガラスの表面処理

前節で、ガラス表面の構造や性質および化学反応によって表面がどのように変わるかについて概説した。新しい機能性を持たすための表面処理を行う場合には、さらに細かい表面の状態を知る必要があり、ガラス表面のキャラクタリゼーションという項で、後に能代により述べられる。ガラスの表面処理法には種々あり、それぞれについては後にくわしく述べられるが、数点についてふれる。

3-1 ガラス表面の防曇処理

ガラスの表面温度が湿潤空気露点以下になると、ガラス表面に微少な水滴が凝結し、光の散乱が起こり、いわゆる曇るという現象がみられる。眼鏡、自動車、電車その他の窓ガラスにおける曇りがそれである。この露結を防止する方法としては、色々与えられ、特許も多く出されている。

現在広く行われているのは、ガラス表面の接触角を極端に小さくするような物質をガラス表面につけて、水分をガラス表面で薄膜に広げてしまう方法である。しかしこのような親水性皮膜は一般に吸湿によって膨潤、軟化し易く、表面硬度や耐磨耗性が低下する場合が多い。そこで防曇性もよ

く、硬度も高いようなものが得られれば良いのだが、現在の所は大変むづかしい。

3-2 ガラス表面への薄膜生成法

新しい用途を開発する目的で、ガラス表面に種々の物質の薄膜をつける方法が考えられてきた。

(1)ガラス自身の持つ特色を生かしながら、その欠点の割れ易さを保護するために薄膜をつける方法……たとえばガラスびんその他のガラス製品の保護皮膜など、(2)ガラス自身の役割の性能を向上させるために、表面に他物質の薄膜をつける方法……レンズの反射防止など、(3)ガラス表面に薄膜をつけて、新しい機能を持たせる方法……鏡、熱線反射ガラス、電子材料など、(4)ガラス表面を化学的に変質させて、新しい機能を持たせる方法……反射防止、ガラス表面の着色など。

そして薄膜の材料や生成させる方法などは、目的に応じて多岐にわたっており、これについては後に各論でくわしく述べられると思うが、物理的方法と化学的方法とに大別される。物理的(PVD: Physical Vapor Deposition)手法は、元素または化合物をイオン化し、真空中または低ガス圧領域で負電圧を印加し、その運動エネルギーを利用する方法であり、運動エネルギーの立場から分類すると、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法に大別される。

自動車用ルームミラー、フェンダーミラー、カメラレンズおよび眼鏡レンズの反射防止コート、熱線反射ガラス、電導ガラスなどは、この方法によって大量生産されている。

化学的方法には、かなり古くから使われている方法一吹きつけ法、無電解めっき法、化合物分解法(CLD: Chemical Liquid Deposition)、還

示法一などと、比較的新しく開発された化合物熱分解法(CVD: Chemical Vapor Deposition)などがある。これらの方法により鏡、電導性薄膜、酸化物薄膜などの生成が行われている。

3-3 ガラス表面の金属薄膜

3-3-1 鏡

鏡をつくるのには、金属膜をつける方法と多層干渉膜をつける方法とがあるが、後者は高くつく。金属としてはAg, Al, Cr, Cuなどが使われている。金属とガラスとの密着をよくするために、ガラス表面に下地として酸化物の薄膜をつけたり、金属鏡を保護するために、その表面に皮膜をつけたりする場合がある。

3-3-2 熱線反射ガラス

熱線反射ガラスについては、後に河原によりくわしく述べられるが2種類のものがある。1つは太陽エネルギーを対象とするものであり、太陽エネルギーの分布図(図4)から理解できるように、主として可視域から近赤外の輻射エネルギーを有効に反射する必要がある。

もう1つは低温発熱体たとえばタングステン電球などの熱線を対象とするもので、1 μ m前後から長波長の輻射エネルギーを反射する必要がある。そこでAu, Ag, Cuなどの金属の薄膜を表面につける方法が使われるが、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試み¹³⁾もある。

3-4 ガラス表面の化合物の薄膜

ガラス表面に屈折率の大きい誘電体膜をコートすると反射率が增大することを利用して、金属の場合と同じく熱線反射ガラスをつくることができる。TiO₂膜をコートすると可視域から近赤外域にわたって、平坦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が得られる。ZrO₂, Al₂O₃膜なども使われる。レーザー反射鏡、補色鏡(ダイクロイックミラー)などの反射膜としてはTiO₂とSiO₂を交互に付着させたものが使われている。

ハロゲンランプ、キセノンランプなどの反射鏡は可視域を反射し、近赤外から長波長側の熱線はほとんど透過するようなものが必要である。そこでやはり $\lambda_0/4$ 厚の積層を17~21層位組み合わせた反射膜が使われている。また近赤外カットフイ

図4 地球上での太陽光のスペクトル

ルター、色補正フィルター、コールドフィルター、干渉フィルターなどにも誘電体物質の積層膜が使われている。

3-4-1 電導性薄膜

SnO_2 膜をガラス表面につけると、ガラス表面を保護することができるし、また表面に電導性を持たせることもできる。ガラス表面に2塩化ジメチルスズを含む空気を500~600℃に加熱されたガラスに吹きつけると、次式のように分解反応して、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CH}_3\text{Cl}$, $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ ガラス表面に SnO_2 膜が形成される。そして摩擦係数が減り、傷がつきにくくなり、ガラスの割れを防ぐことができる。 SnCl_4 蒸気を吹きつけて SnO_2 膜にしても良い。

種々の方法でSbをドーピングした SnO_2 膜をガラス表面に形成させると電導性を持つようになる。その他に In_2O_3 , CdO , Au などの薄膜も使われているが、これらの問題については西河により述べられる。

3-4-2 選択透過膜

太陽熱エネルギー利用技術開発のうちで、コレクターの集熱効率の向上は実用上重要な問題である。そこで集熱器に使用されるカバーガラスとしては、可視域で高透過性を示し、赤外域で高反射性を示すフィルター、すなわち選択透過膜をつけたものが必要である。このようなものとしては、干渉タイプのもので、半導性タイプのものであるが、具体的な事柄については後にくわしく述べられる。

3-4-3 反射防止膜

光学ガラス表面の反射を減少させ、透過率を大にするための処理はかなり古くから行われ、筆者も約40年位前に種々の方法で反射防止処理の研究、試作を行った。

当時は単層膜による処理であったが、現在では

可視域内の2つ以上の波長の光に対する反射率が同時にゼロになるような反射防止膜が必要になってきたので、多層膜が使われるようになった。 $\text{MgF}_2/\text{ZrO}_2/\text{CeF}_3/\text{ガラス}$ といった構成がよく使われている。

さらにガラス表面を処理して、屈折率が除々に変わるような層をつくって反射防止を行うという試み¹⁴⁾も行われている。反射防止処理については、後に永山によりくわしく述べられている。

参 考 文 献

- 1) W. A. Weyl; J. Non-Cryst. Solids **19**, 1 (1975).
- 2) 土橋正二; ガラス表面の物理化学, p.18 (1982), 講談社
- 3) H. Yokota, H. Sakata, M. Nishibori & K. Kinoshita; Surface Sci. **16**, 265 (1969), 横田英嗣; 応用物理 **40**, 1024 (1971).
- 4) 土橋正二; ガラス表面の物理化学, p.33 (1982), 講談社.
- 5) 土橋正二; ガラス表面の物理化学, p.46 (1982), 講談社.
- 6) 山中 実; 洗浄設計, No.8, 26 (1980).
- 7) 野老山福三郎, 佐藤和八郎; 光学技術コンタクト **15**, 26 (1977).
- 8) 土橋正二; ガラス表面の物理化学, p.56 (1982), 講談社
- 9) F.R. Bacon & F.C. Raggon; J. Am. Ceram. Soc. **42**, 199 (1959).
- 10) D.A. Olsen, R.E. Johnson, J. Kivel & F.C. Albens; ibid. **52**, 318 (1969).
- 11) 芝山彦右, 河本洋二, 土橋正二; 窯協 **80**, 43, (1972).
- 12) S. Tsuchihashi, A. Konishi & Y. Kawamoto; J. Non-Cryst. Solids **19**, 221 (1975).
- 13) J.A. Yates; Glass Technol. **15**, 21 (1974). C.R. Bomford; Phys. Chem Glasses **17**, 209 (1976).
- 14) M.J. Minot; J. Opt. Soc. Qm. **66**, 515 (1976).