

顕微ラマン分光を用いた化学強化ガラスの局所応力評価

¹東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, ²(有)折原製作所

寺門 信明¹, 高橋 儀宏¹, 藤原 巧¹, 折原 秀治², 折原 芳男²

Local stress evaluation in chemically strengthened glass using micro-Raman spectroscopy

Nobuaki Terakado¹, Yoshihiro Takahashi¹, Takumi Fujiwara¹, Shuji Orihara², Yoshio Orihara²

¹Department of Applied Physics, Tohoku University

²Orihara Industrial, Co., Ltd.

1. はじめに

化学強化ガラスは他の耐衝撃性材料とは異なり、イオン交換に伴う圧縮応力とその空間分布が強度を左右するというユニークな性質をもつ。従って、材料開発もさる事ながらその評価手法にも注目すべき点が多い。一般的な評価手法としては破壊試験や光弾性（+ 光導波または光散乱）を利用した応力評価が用いられる¹⁻³⁾。これらの手法はガラス製品の品質検査としては非常に優れた方法であるが、その一方で多くの場合板ガラスの製品全体あるいは面内方向の粗視化された（破壊）強度を与える。さらにイオン交換が圧縮応力の発現にどのように寄与し強化をもたらしているかなど、原子スケールのガラス構造と強さとの関連を解き明かすことは困

難である。

しかしヒビの入ったスマートフォンの画面を見ても分かる通り、その多くはガラスエッジに端を発し、さらに非晶質特有の構造乱れやそれに伴う応力ゆらぎが存在して化学強化ガラスの破壊に影響していることは想像に難くない。さらに、強化手法とガラス形態の多様化に伴いこれらの調査ニーズが高まっていることも事実である。そこで、特異点（端）も含めた平面・深さ方向の応力分布をガラス構造から導出・理解し、次世代の評価技術と強いガラスの開発、そしてガラス工学の発展に結びつけることを目標に我々は研究を進めてきた。

本稿でははじめに、応力発現の基礎式とその修正について解説し、続いて東北大・藤原グループにおける化学強化ガラスの研究とその背景を振り返りながら顕微ラマン分光を用いた局所応力値の導出についてその要点を説明する。紙面の都合上、式の導出過程や考察は一部割愛するが、詳細は文献4を参考にさせていただきたい。

〒 980-8579

仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7965

FAX 022-795-7963

E-mail: terakado@laser.apph.tohoku.ac.jp

2. 詰め込み効果と化学強化

製造後の板ガラス表面に圧縮応力 $|\sigma_{cs}|$ を加えて傷の伸展を防ぎ実効的破壊強度を増大させる。これが化学強化(物理強化も同様であるが)のコンセプトである。ここで化学強化における圧縮応力の発現は以下の“Stuffing effect (詰め込み効果)”によって説明される。いま, Na^+ を含むアルミノシリケート系ガラス (Na^+ ガラス) と, Na^+ をすべて K^+ で置き換えたガラス (K^+ ガラス) を例にとる。両ガラスとも通常の溶融急冷法で作製したとすると, イオン半径が $\text{Na}^+ < \text{K}^+$ であることから平均原子容 V (すべての原子を区別せずに点の集合と考えたとき, 1点あたりの占める体積) についても Na^+ ガラス $< \text{K}^+$ ガラスであることが予想され, 実験事実も確かにそのようになっている。一方, Na^+ ガラスからなる板ガラス(厚さ有限の無限平板とする)を出発点に置き, Na^+ を K^+ に交換したとすると, V は溶融急冷ガラスの場合と同じだけ増大しようとするが, 板ガラスという形状に起因する“面内方向の歪みが0”という拘束条件から面内方向の膨張は仮想的な圧縮歪みによってキャンセルされる。その歪みの起源が化学強化による圧縮応力と理解される。

しかしこのプロセスを応力-歪み式を解いて定式化してみると, 実測値より数倍大きな圧縮応力が得られてしまうことが知られている。この差の原因は明らかであり, 溶融急冷ガラスにおける V の変化をそのまま適用したことにある。この解決のため, 我々は従来式を以下のように変更した⁴⁾。

$$|\sigma_{cs}(s, r)| = \frac{E}{3(1-\nu)} \frac{V(s, 1) - V(s, r)}{V(s, r)} \quad (1)$$

ここで, E と ν はそれぞれヤング率とポアソン比, s はイオン交換率である。従来式と異なり, V の変化の始点を Na^+ ガラスではなく $V(s, r)$ にとることに特徴がある。この $V(s, r)$ は現実の化学強化部の V を意味し, r は後述する

ように構造緩和率と呼ぶパラメーターである。これは, i) 実際の化学強化部は既に r だけ“構造緩和”しており, ii) その地点が完全に構造緩和 ($r = 1$) したときの V の増分が抑制されることが圧縮応力を生み出す, と解釈したことに相当する。

式(1)によれば, $V(s, r)$ の表式が決定できれば, $|\sigma_{cs}(s, r)|$ も一意的に決定できる。そこで, 図1に示す $V(s, r)$ ダイアグラムを作成した。三角形の各頂点 α , β , 及び γ はそれぞれ, イオン交換前の母ガラス(または, 未強化部), 構造緩和のない理想的な化学強化部, 及び完全に構造緩和した K^+ ガラスである。ここで V は, s と r に対してそれぞれ線形に増大すると仮定すれば以下の式が得られる。

$$V(s, r) = V_\alpha + [(1-r)(V_\beta - V_\alpha) + r(V_\gamma - V_\alpha)]s \quad (2)$$

式(2)における V, s , 及び r はガラスの短・中距離構造を反映したパラメーターであり, ラマン分光の格好の評価対象であることがわかる。さらにラマン分光による評価は, 原理的には i) 共焦点系の利用によって面内・深さ方向にサブ μm の分解能を持つ, ii) 非破壊・非接触かつ試料端や曲面にも対応可能, iii) 光導波法で必要であった屈折率分布の制約がないなどのメリットをもち, ガラス形態を選ばない優れた局所評価手法となることを強調したい。

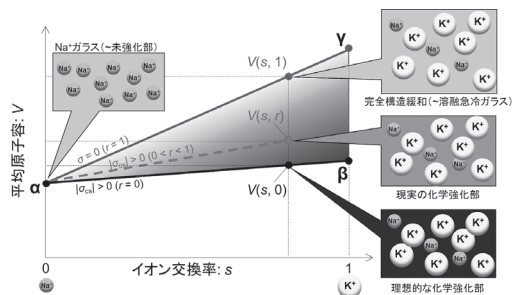


図1 $V(s, r)$ ダイアグラム⁴⁾。完全構造緩和ガラス(～溶融急冷ガラス)は線分 $\alpha\gamma$ 上, 理想的な化学強化部は線分 $\alpha\beta$ 上, 現実の化学強化部は $\Delta\alpha\beta\gamma$ 内部の点として表される。

3. ラマン分光による V , s , 及び r の算出方法

本研究で用いた Corning Gorilla Glass 3 のラマンスペクトルを図 2 に示す。そのスペクトルは典型的なアルミノシリケートガラスのそれに等しく、特徴的なピークとして、Boson, D_1 , D_2 , そして A_1 ピークが観察される。

藤原グループが本稿の研究に着手したのは 2013 年ごろであるが、当時高橋・中村らは、酸化ガラスの V がその組成によらずラマンスペクトルの Boson ピークの位置 k_{BP} から以下の式によって決定できることを明らかにした⁵⁻⁷⁾。

$$V \approx V_0 - Ak_{BP}. \quad (3)$$

ここで V_0 及び A は定数項である。非晶質の Boson ピークは、その起源については現在でもなお解釈の分かれるところであるが、組成も結合状態も反映しない平均原子容という粗視化データを提供する点においては非常に有意なパラメーターとなることがわかった。式(3)から求めた、 α , γ , 化学強化部の V を図 3a に示す。それらの位置は図 1 によく対応していることがわかる。

続いてイオン交換率 s を反映したピークを探し出すため、Gorilla Glass 3 におけるラマンスペクトルの深さプロファイル进行调查した。その結果内田らは、 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の A_1 モード (TO_4 ユニットの対称伸縮運動; $T = \text{Si, Al}$) のピーク位置 k_{A1} が表面付近で増大し、イオン交換率の深さ依存性とよく似た傾向を示すことを見出した⁸⁾。

しかしこのピークは TO_4 ユニット周囲のイオン種や、イオン交換と応力発生に伴うネットワーク変化の影響を受けていることが予想される。それらの寄与を分離することを目的に、佐々木らは種々の s を持つ溶融急冷ガラスの k_{A1} (cm^{-1}) の調査と化学強化部との比較をおこなった⁴⁾。結果として、i) 溶融急冷ガラスでは

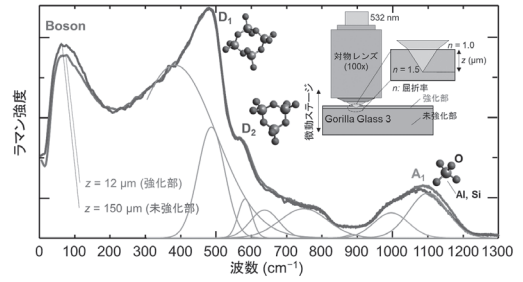


図 2 Gorilla Glass 3 における強化部と未強化部のラマンスペクトル⁴⁾。挿入図は顕微ラマン分光の観測系模式図であり、 z は屈折率で補正済みの焦点深さを表す。

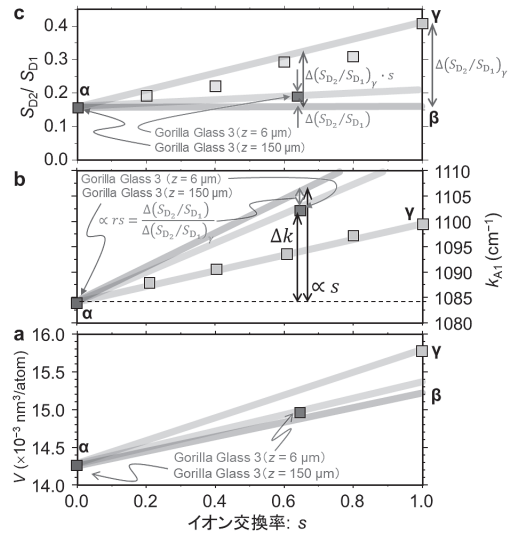


図 3 Gorilla Glass 3 と溶融急冷ガラスのラマンスペクトルから得られるパラメーターのイオン交換率依存性⁴⁾。a) 平均原子容 V , b) A_1 モードのピーク位置 k_{A1} , c) D_1 ピークと D_2 ピークのピーク面積比⁴⁾。

s に対し k_{A1} はほぼ線形に増大し、ii) 同一の s で比較したとき化学強化部の k_{A1} の方が大きいこと、を明らかにした (図 3b)。よって、もし応力緩和のない理想的な化学強化部があったとすればそれは最大の k_{A1} を持ち、現実の化学強化部とのシフト差は構造緩和によるものと考えられる。そこで、理想的化学強化で 0、溶融急冷ガラスで 1 となるような構造緩和を表すパラメーター (構造緩和率: r) を設定し、線形近似の下で以下のように定式化した⁴⁾。

$$\Delta k_{A_1} = as - brs. \quad (4)$$

ここで Δ は図1の α に対する変化を意味し、 a 及び b はガラス種とロットによって決まる定数項である。右辺の第1と第2項はそれぞれ理想的化学強化の変化と構造緩和による減少を表している。

では r をどのように定義するかであるが、我々は応力評価とは別に、“加工に難のある化学強化ガラスをいかにして切断しやすくするか”について研究をおこなっていた⁹⁾。その中でCO₂レーザーによる局所加熱が易加工化（構造緩和）と同時にD₁ピークの減少とD₂ピークの増大をもたらすことを見出した。そこでピーク面積比 S_{D_2}/S_{D_1} が r を評価するひとつの指標となると予想した。図3cに熔融急冷ガラスと化学強化ガラス（強化部、未強化部）における S_{D_2}/S_{D_1} の値を示す。熔融急冷ガラスでは S_{D_2}/S_{D_1} は s の増大とともにほぼ線形に増大し、強化部の値はその下方に位置する。D₁及びD₂ピークがそれぞれ3及び4員環構造に由来することを考慮すれば、この結果は、強化部ではトポロジカルな構造緩和（少員環化）が抑制されていることを意味する。そこで r を以下の式によって定義した⁴⁾。

$$r = \frac{\Delta(S_{D_2}/S_{D_1})}{\Delta(S_{D_2}/S_{D_1})_Y \cdot s}. \quad (5)$$

分母は規格化変数であり、熔融急冷ガラスが s によらず $r = 1$ になるように設定してある。 $\Delta(S_{D_2}/S_{D_1}) = 0$ は $r = 0$ を与えるが、これは構造変化のない理想的な化学強化とみなされる。なお、易加工化によって k_{A_1} の減少も観測されたが、これは式(4)における r の増大として理解できる。

4. 圧縮応力の算出

式(2)–(5)と図1の $\Delta \alpha \beta \gamma$ の辺及び内部の複数点における実測値をもとに未定の定数項が決定される。その結果、式(1)が以下のように k_{A_1} と

S_{D_2}/S_{D_1} のみの関数として表される⁴⁾。

$$|\sigma_{cs}(z)| \approx \frac{c \Delta k_{A_1} - d \Delta(S_{D_2}/S_{D_1})}{1 + e \Delta k_{A_1} + f \Delta(S_{D_2}/S_{D_1})}. \quad (6)$$

ここで、 c – f はガラス種とロットに依存する定数項（いずれも正）である。実際の化学強化ガラスの未強化部には力のつり合い条件から得られる弱い引張り応力が生じるが、これも加味して計算したGorilla Glass 3の圧縮応力とその計算に用いた k_{A_1} と S_{D_2}/S_{D_1} の深さ依存性のデータを図4に示す。 E と ν としてGorilla Glass 3のデータシート値を用いた⁴⁾。計算によって求めた圧縮応力値は、絶対値と深さ依存性、深部の引張り応力も含めて光弾性法の結果とよく一致しており、本モデルの妥当性と手法の有用性を示す結果といえる。さらに、深部において応力ゆらぎを示唆する結果が得られており、局所応力評価のための強力なツールとなることがわかった。

5. さいごに

“詰め込み効果”の大胆な修正と随所においたラフな線形近似にもかかわらず光弾性法とほぼ一致する結果が得られたことは驚くべきことかもしれない。おそらくその背景には、加成性のような組成や構造に対するガラスの連続性がうまく機能していると予想されるが、その解明が本研究の残された課題の1つである。

今後の展開は大きく2つあり、1つは全光学的な応力評価である。式(1)において、 E と ν はバルクガラスの機械特性であるため、本当の意味での局所応力評価にはなっていない。そこで E と ν またはそれらに相当する量をラマンスペクトルから見出し、ラマン分光のみから局所応力評価ができないか画策中である。もう1つは、近年主流となった2段階イオン交換ガラスの評価であり、式(1)の2段階交換への拡張や、2段階イオン交換ガラス特有の評価パラメーターの探索などを進めている。

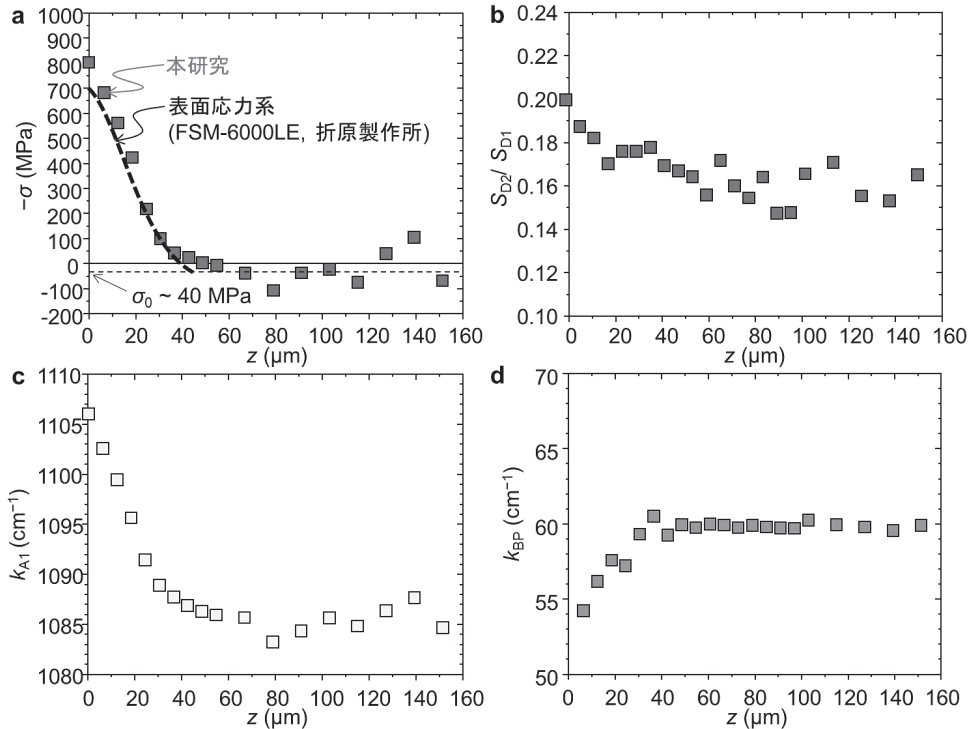


図4 Gorilla Glass 3における応力及びパラメーターの z 依存性⁴⁾。a) 本研究で導出した応力と表面応力計のデータの比較。圧縮応力側を正にとっている。b) D_1 ピークと D_2 ピークのピーク面積比。c) A_1 モードのピーク位置 k_{A1} 。d) Boson ピーク位置。

謝辞

本研究を遂行にあたり、中村健作博士、内田翔平氏、および佐々木隆成氏（いずれも藤原研OB）の多大なる協力を賜った。三氏のそれぞれの発見の上に今回の評価式の構築があったことを記しておきたい。ラマン分光測定においては日本分光株式会社の協力を賜った。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 吉田 智, NEW GLASS 28, 51-56 (2013).
- 2) T. Kishii, J. Ceram. Soc. Jpn. 87, 119-126 (1979).
- 3) S. Inaba, S. Ogami, S. Oriahra, Y. Orihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 814-820 (2017).
- 4) N. Terakado, R. Sasaki, Y. Takahashi, T. Fujiwara, S. Orihara, Y. Orihara, Commun. Phys. 3, 37 (2020).
- 5) K. Nakamura, Y. Takahashi, M. Osada, T. Fujiwara, J. Ceram. Soc. Jpn. 121, 1021-1014 (2013).
- 6) Y. Takahashi, M. Osada, M. Masai, T. Fujiwara, Appl. Phys. Express 1, 121902 (2008).
- 7) Y. Takahashi, M. Osada, M. Masai, T. Fujiwara, Phys. Rev. B 79, 214204 (2009).
- 8) N. Terakado, S. Uchida, Y. Takahashi, T. Fujiwara, M. Arakawa, J. Ceram. Soc. Jpn. 124, 1164-1166 (2016).
- 9) N. Terakado, S. Uchida, R. Sasaki, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Ceram. Int. 44, 2843-2846 (2018).