

## ガラスへの撥水コーティング

セントラル硝子(株) 硝子研究所

赤松 佳則

### Water – repellent coating on glass

Yoshinori AKAMATSU

Glass Research Center, Central Glass Co., Ltd.

#### 1. はじめに

物質の表面を改質して新たな機能を与えた例として、繊維分野での防水加工技術がよく知られている。これは、繊維表面を改質して「撥水性」を持たせたものであり、最近ではガラス、セラミックス、金属などの材料にもこのような表面改質の試みが活発である。その代表例として、本来は親水性であるガラス表面を撥水性に改質した「撥水ガラス」が高機能性商品として実用化されている。特に、自動車分野では快適性や安全性に対する意識が高いことから、雨天時でもクリアな視界が確保できる撥水ガラスに対するニーズが高い。実際に、カー用品店では多種多様のガラスウィンドウ用撥水剤が市販され、カーメーカーでも1994年に撥水ドアウィンドウ、2000年に撥水ウィンドシールドが実用化され、今日も広く使われている。本稿では、ガラスへの撥水コーティングを中心に、撥水性の高機能化を目指した高滑水化や超撥水化のた

めの技術について述べたい。

#### 2. 固体表面のぬれ性

##### 2.1 ぬれ性とは

図1に示すように、固体表面上の液滴はある接触角( $\theta$ )をもって静止する。このとき固体および液体の表面張力をそれぞれ $\gamma_s$ および $\gamma_l$ 、固液界面の界面張力を $\gamma_i$ とするとYoungの式[1]が成り立つ<sup>1)</sup>。

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_l \cos\theta \quad [1]$$

また、付着の仕事を考える、付着仕事 $W$ は固体-液体の界面を固体-気体、液体-気体の2つの界面に分割するのに必要な仕事であ

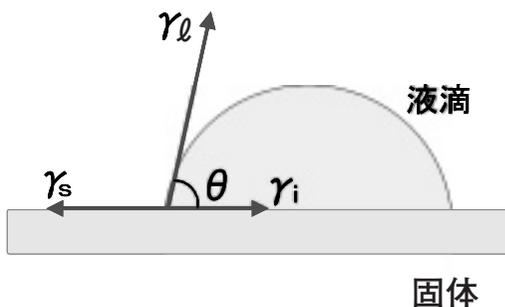


図1 固体表面上の液滴における力のつり合い

〒515-0001 三重県松阪市大口町 1510 番地

TEL 0598-53-3149

FAX 0598-53-3180

E-mail: y-akamatsu@cgco. co. jp

り, Dupre の式 [2] で定義され, これらの 2 つの式から Young-Dupre の式 [3] が導かれる。つまり, 付着仕事  $W$  が大きいほど接触角は小さくなり, 固体表面はぬれやすく, または, 付着仕事  $W$  が小さいほど接触角は大きく固体表面はぬれにくいことを示している。

$$W = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_i \quad [2]$$

$$W = \gamma_l (1 + \cos\theta) \quad [3]$$

さらに,  $W$  は固体と液体が付着する際の表面自由エネルギーの減少分であることから, これが固液界面の相互作用と関係した量と考え Girifalco と Good は式 [4] を仮定した。ここで,  $\Phi$  は 2 相間に働く相互作用の種類により異なる値をとる補正係数である<sup>2),3)</sup>。

$$W = 2 \Phi \sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l} \quad [4]$$

これより, 固体の表面張力  $\gamma_s$  (表面エネルギー) が小さいほど付着仕事  $W$  は小さく, 接触角  $\theta$  は大きい。

このように,  $\theta$  は液体の固体表面に対する接触角で, 固体表面上の液滴に対する「ぬれ性」を表し,  $\theta$  が小さいほどぬれ性が大きい。つまり, 液滴が水の場合には,  $\theta$  が小さいほど固体表面は水にぬれやすく「親水性」を示し, 逆に  $\theta$  が大きいほど固体表面は水にぬれにくく「撥水性 (疎水性)」となる。一般的に,  $\theta > 90^\circ$  の場合に固体表面は「撥水性」であるといい, いわゆる「超撥水性」という表現は, 厳密な定義はないようであるが  $\theta > 150^\circ$  の場合に用いられることが多い。このように, 固体表面のぬれ性は固体表面上の水滴に対する  $\theta$  を測定して評価され, この方法の必要性和有用性が広く認知されてきた。これを受け, 基板ガラス表面における水滴の接触角の測定方法に関し, 『基板ガラス表面のぬれ性試験方法』として, JIS R 3257 (1999) が制定されている。

## 2.2 臨界表面張力

$\theta$  は  $\gamma_s$  の大きさによって変化するので, 固体のぬれ性は  $\gamma_s$  でも表すことができる。しかし,  $\gamma_s$  を実測することが困難なことから, Zisman はぬれ性を表す特性値として「臨界表面張力

( $\gamma_c$ )」を提唱した<sup>4)</sup>。すなわち, 表面張力が既知である数種類の液体について, プラスチックなどの表面張力の小さな固体表面上における液滴の  $\theta$  を測定し, 横軸に  $\gamma_l$ , 縦軸に  $\cos\theta$  をプロットすると直線関係 (固体表面が理想的に平滑な場合) が得られることを見だし, この直線から  $\cos\theta = 1$  ( $\theta = 0$ ) における  $\gamma_l$  の値を求め, これを固体の  $\gamma_c$  とした。この値は, 固体表面のぬれ性を代表するパラメータとして扱うことができ,  $\gamma_c$  が小さいほど高い撥水性を示す。つまり, ガラス表面を撥水性にするにはガラスの表面を  $\gamma_c$  の小さな材料で処理することになる。表 1 に, 固体表面を種々の官能基で覆った場合の  $\gamma_c$  値を示す<sup>4)~6)</sup>。このように, 鎖状飽和炭化水素は  $\gamma_c$  が小さく, 側鎖の H 原子が F 原子で置換されると  $\gamma_c$  はさらに小さくなり, 固体表面が完全に  $-\text{CF}_3$  基で覆われると  $\gamma_c$  は  $6 \text{ mNm}^{-1} [\text{dyncm}^{-1}]$  と最も小さい。また, 表面を撥水性にするには  $-\text{CF}_3$ ,  $-(\text{CF}_2)_n-$ ,  $-\text{CH}_3$  基などの官能基を配向させることが有効である。これを実現できる撥水性材料として, ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などのフッ素樹脂被膜や, 固体表面との結合反応性が高く分子鎖に  $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  基を持つパーフルオロアルキル基含有シラン (FAS) が知られている。

表 1 種々の表面構造で覆われた固体表面および種々の材料の臨界表面張力 ( $\gamma_c$ )

固体表面	$\gamma_c (\text{mNm}^{-1})$
表面官能基	
$-\text{CF}_3$ 末端	6
$-\text{CF}_2\text{H}$ 末端	15
$-\text{CF}_2$ 鎖	18
$-\text{CH}_3$ 末端	22
$-\text{CH}_2$ 鎖	31
材料	
ポリテトラフルオロエチレン	18
ポリエチレン	41
ソーダライムガラス	200~400

## 2.3 ガラスの表面物性

清浄なガラス表面では水滴は直ちにぬれて広がり水膜状になる。これはガラスの  $\gamma_c$  が 200~

400 mNm<sup>-1</sup>と大きいためであり、 $\theta$ は5°以下と非常に高い親水性を示す。この性質はガラス表面に存在する「シラノール基Si-OH」に深く関係している。例えば、Static-SIMSによる表面分析<sup>7)</sup>や多孔質シリカ表面におけるシラノール基の定量<sup>8)</sup>などの結果から、清浄なガラス表面のシラノール基の数は2~5個/nm<sup>2</sup>と推測される。

ガラス表面の高い親水性は、例えば、研磨処理やオゾン洗浄処理した理想的に清浄な表面で顕著に観察され、一方、通常のガラス表面では $\theta=20\sim30^\circ$ とやや大きな値を示す。これは、ガラス表面が高い吸着活性を持ち、多くの有機物が表面に吸着されて表面エネルギーが下がるためである。実際に、研磨処理直後の清浄なガラス表面は $\theta$ が5°以下と小さく、極めて高い親水性を持つが、大気中に数10時間放置するだけで $\theta$ は20~30°に増加する。したがって、ガラス表面のぬれ性を正確に取り扱う場合は、表面状態が時間とともに変化することを十分に留意しなければならない。特にガラス表面に何らかの表面処理を行う場合には、ガラス表面の清浄性が非常に重要になることが多い。例えば、ガラスを長期間保管した場合にガラス表面が変質し、ある種の表面変質層(いわゆる「ヤケ」と呼ばれている)を形成して、生産現場の後工程に悪い影響を及ぼし、大きな問題となることがある。実際に、ヤケ防止策としてガラス表面を撥水処理する方法は比較的古くから検討<sup>9)</sup>されており、これはガラスへの撥水コーティング技術の一つの基本である。

#### 2.4 超撥水化へのアプローチ

平滑なガラス表面を、-CF<sub>3</sub>基を持つパーフルオロアルキル基含有シランで処理すれば、容易に $\theta\approx 110^\circ$ が得られる。これは、ガラス表面上のシラノール基とシランカップリング剤が化学結合してシロキサン結合を形成し、固体表面がパーフルオロアルキル基で覆われた効果である。このとき、パーフルオロアルキル基の種類や-CF<sub>3</sub>基の充填密度などが変化すれば得ら

れる撥水性は変化する。例えば、パーフルオロアルキル基の鎖長を長くして-CF<sub>3</sub>基の充填密度を増加させ、 $\theta\approx 120^\circ$ を示す撥水ガラスも得られている<sup>10)</sup>。しかし、 $\gamma_c$ が小さい官能基で固体表面が理想的に被覆されても、平滑な固体表面では $\theta\approx 129^\circ$ が最大であると報告されている<sup>11)</sup>。すなわち、超撥水性とされる $\theta>150^\circ$ の固体表面を得るためには、表面エネルギーを下げるだけでは達成できない。しかし、自然界には蓮の葉などの様に超撥水性を示すものが見られる。これは、固体表面の $\gamma_c$ が低いことだけでなく、それ以上に超撥水性を示すための特異な表面モルフォロジーが深く関与している。このことは、複合表面における $\theta$ を表すCassie式<sup>12)</sup>やWenzel式<sup>13)</sup>で説明できる。

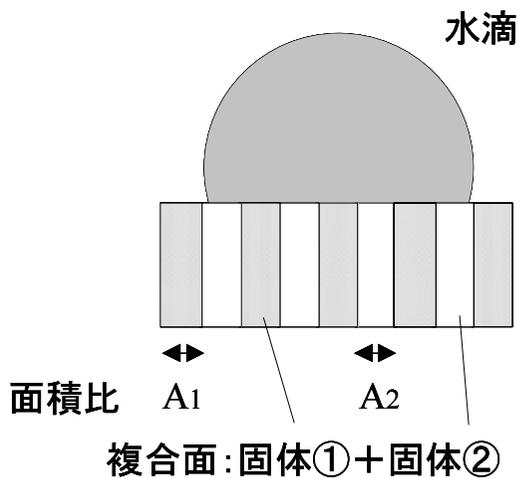


図2 複合面からなる固体表面上の水滴

すなわち、図2に示すように、ある固体表面が固体①および固体②からなる複合面で形成されており、それぞれの固体表面の表面積比をA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>、それぞれの固体表面における接触角を $\theta_1$ および $\theta_2$ とすると、複合面における見かけの接触角( $\theta_0$ )は、Cassieの式[5]で表わされる。

$$\cos\theta_0 = A_1\cos\theta_1 + A_2\cos\theta_2 \quad [5]$$

ここで、固体①の表面が撥水性固体で固体②が空気(孔隙)とすると、孔隙には完全に空気が充填されるため、 $\theta_2=180^\circ$  ( $\cos\theta_2=-1$ )

である。また、 $A_1 + A_2 = 1$  の関係から式[6]が得られる。

$$\cos\theta_0 = A_1 (1 + \cos\theta_1) - 1 \quad [6]$$

したがって、固体①の表面積比を可能な限り小さくする（すなわち、表面モルフォロジーを可能な限り孔隙化する； $A_1 \rightarrow 0$ ）と、 $\cos\theta_0 \rightarrow -1$  となって $\theta_0$ は $180^\circ$ に近づき、「超撥水性」を示すことになる。すなわち、撥水性を示す固体表面のモルフォロジーが粗く大きな凹凸形状であり、多くの空隙をもつ表面である場合は、固体表面の撥水性は大きく増大する。これまでに、報告されている $\theta > 150^\circ$ を示す「超撥水性」をもつ固体表面<sup>14)~17)</sup>は、この効果を巧みに利用したものである。

### 3. ガラスへの撥水コーティング

#### 3.1 撥水ガラスに対するニーズ

ガラス表面の水に対する接触角 ( $\theta$ ) は $20 \sim 30^\circ$ であり、一般的にガラスは親水性である。このため、表面上の水滴はぬれて広がり水膜が形成され、この水膜の厚さが風圧などで不均一になると透視像が歪む。特に、自動車のウィンドウでは、この透視像の歪みは視認性を低下させ大きな問題になる。例えば、大雨の中を走行する時や対向車によって溜まり水がウィンドウに跳ね上げられた時には、前方が見えずに大変危険である。「このような問題を少しでも解消したい」とのニーズは非常に強く、ガラスを撥水処理するための様々な試みが検討されてきた。図3には、自動車のウィンドシールド(前面ガラス)の右側半分のみにも撥水処理を施し、雨天時の前方視界が通常ウィンドウと比較して



図3 通常ウィンドウ(左)と撥水ウィンドウ(右)

どの程度改善されるかを示したものである。このように、通常ウィンドウでは降雨によって形成された水膜が風圧で波打ち、前方視界を大きく歪ませる。一方、撥水ウィンドウでは、降雨量や走行速度が増加すると、雨滴は風圧によって飛散してドライバーの前方視界を良好に保ち、運転時の安全性を向上させている。撥水ガラスは自動車用途で最も実用が進んでいるが、今後は、建築用や産業用などの防汚性や易洗浄性に着目した多分野への応用も期待される。

#### 3.2 撥水ガラス(自動車用撥水ウィンドウ)

図4は、これまでに提案されている撥水ガラスの構成を示す。(a)の物理吸着型は、市販の撥水剤を塗布した場合の概念図である。(b)、(c)の化学結合型と(d)のハイブリッド型は、すでに自動車用撥水ドアウィンドウで実用化されている。(b)には、ガラス表面を改質して撥水剤との反応性を高める方法や、撥水剤そのものの反応性を高めるために、イソシアネート基やクロロ基などの反応性の高い末端基をもつパーフルオロアルキル基含有シランを用いる方法が知られている<sup>18),19)</sup>。(c)は、撥水剤を強固に結合させるためガラス表面に $\text{SiO}_2$ 系のベース膜(下地層)を「ゾル-ゲル法」などで形成し、この上にフッ素系の撥水剤を処理したものである<sup>20)~22)</sup>。(d)は、マトリックス膜が摩耗しても新しいフッ素系撥水剤が表面に

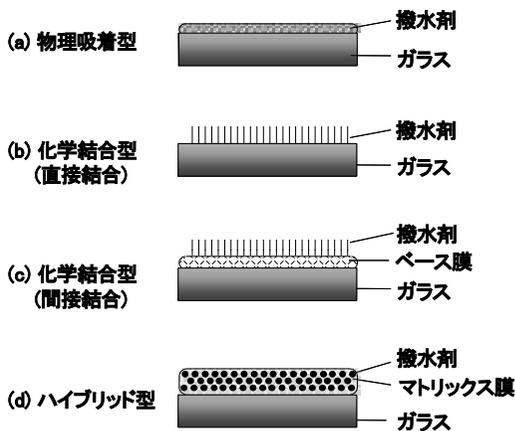


図4 撥水ガラスの構成

存在するように、 $\text{SiO}_2$ 系のベース膜とフッ素系撥水剤（フッ素樹脂やパーフルオロアルキル基含有シランなど）をハイブリッド化したものである<sup>23)~26)</sup>。

著者らは、(c)タイプの考え方に基づき、ベース膜の表面を凹凸化させることによって耐久性を大幅に向上させた「高性能撥水ウィンドウ」を作製した。自動車用の「高性能撥水ウィンドウ」では、耐摩耗性や耐紫外線性などの種々の実用耐久性を大幅に向上させる工夫が必要である。そこで、撥水剤である「パーフルオロアルキル基含有シラン」の担持量を増加させるため、ベース膜の表面にサブミクロンオーダーの凹凸を形成させた後に撥水処理を行う方法を開発した<sup>20)~22)</sup>。サブミクロンオーダーの凹凸形状を持つシリカ系ベース膜を用いた撥水ガラスは、高い耐摩耗性と耐紫外線性を兼ね備え、自動車用ウィンドウとして要求される実用耐久性を満足し、実際に自動車のフロントドアウィンドウとバックウィンドウに採用され、雨天時における安全な視界確保のための重要な機能性ウィンドウになっている。また、この「高性能撥水ウィンドウ」はウィンドシールドなどの厳しい環境下においても優れた耐久性を示すものと期待され、撥水ウィンドシールドを実用化するための重要な技術である。

### 3.3 撥水性能の高機能化「高滑水性ハイブリッド膜<sup>24)~26)</sup>」

これまでに実用化された自動車用撥水ガラスでは、撥水剤成分にフッ素系撥水剤（パーフルオロアルキル基含有シラン）が用いられている。最近では、雨天時の水滴滑落性をさらに改善しようと「高滑水性」をキーワードとした開発が活発化している。

図5に、雨天時の実車走行試験の様子を示す。ウィンドウの左半分は高滑水ガラス、右半部は標準撥水ガラス（フッ素系撥水剤）である。このように、高滑水性ガラスでは、ウィンドウ表面に残存する雨滴がより小さく、数も少ないことが分かる。すなわち、雨天時の前方視界が

よりクリアに確保され、ドライビングの安全性が向上している。



図5 雨天走行時の雨滴飛散性

高い水滴滑落性を示す材料としては、古くからポリジメチルシリコンが知られており、市販撥水剤でも広く使われている。しかし、ポリジメチルシリコン自体はガラス基板との反応性がなく、物理吸着によってガラス表面に担持されているに過ぎず、実用上の耐久寿命は1~2ヵ月と非常に短い。そこで、水滴滑落性と耐久性を両立させるための新たな試みとして、ゾルゲル法によりシリカマトリックス中にポリジメチルシリコン成分を固定化させた滑水性ハイブリッド膜をガラス表面に形成させる方法がある。この方法では、単純にポリジメチルシリコンをガラス表面に処理する場合と比較して、より多くのシリコン成分をより強固にガラス表面に固定化できるため、高い耐久性が期待できる。この場合、図6に示すようなポリジメチルシリコンの両末端基をX基に変性したシリコン組成物を用いることが重要であり、シリカゾルと変性シリコン組成物から優れた水滴滑落性をもつ高滑水性ハイブリッド膜が得られる。変性は、シリカゾル中のシラノール基（ $\text{Si-OH}$ ）と反応性が高いものが望ましく、OH基やアルコキシ基などが有効である。特に、両末端基を3個のアルコキシ基に変性したものは、ハイブリッド膜の耐久性が大幅に改善することが分かった。

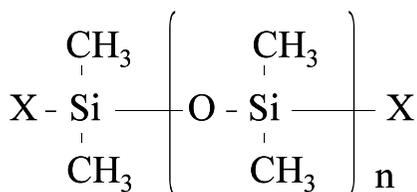


図 6 両末端変性ポリジメチルシリコーン

図 7 に、得られた高滑水性ハイブリッド膜を数 100 回強くネルで擦り水洗した場合の滑水性 (図中には「転落角」で表示) の変化を示す。△印は両末端を OH 基変性したポリジメチルシリコーンを用いた場合、○印は両末端をトリアルコキシ基変性したポリジメチルシリコーンを用いた場合に得られたハイブリッド膜に対する試験結果を示す。このように、両末端に多くの反応性基を導入することにより、滑水性の保持性が大幅に改善した。すなわち、ポリジメチルシリコーンの両末端をより反応性の高い状態に変性する (反応性基の数を増やす) ことにより、シリコーン成分はシリカとより結合しやすくなり、マトリックスに強固に固定化されるものと考えられる。

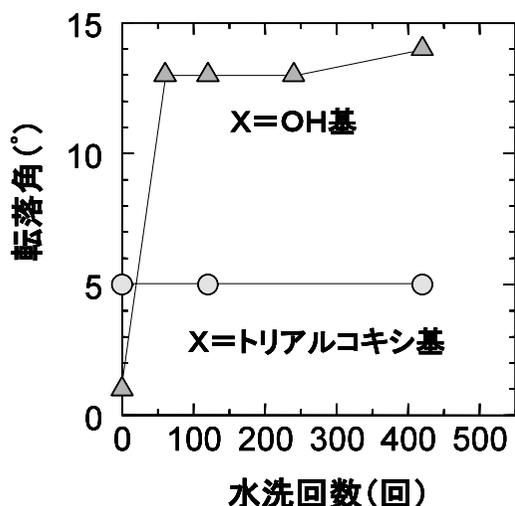


図 7 水洗試験における転落角の変化

### 3.4 超撥水ガラス

表 2 は、種々の表面粗さ (Ra) のガラスを

「パーフルオロアルキル基含有シラン」で処理した場合の接触角 ( $\theta$ ) の値を示す。なお、Ra は原子間力顕微鏡を用いて、測定した表面から「平均面粗さ」を算出し求めた。ガラス基板としてフロートガラスを用い、Ra=5~20 nm の表面形状を持つベース膜付きガラス①および②は、前述した「凹凸形状を持つシリカ系ベース膜」をフロートガラス表面に形成して作製した。摺りガラス①~⑤は、それぞれフロートガラス表面を #80~#2000 の研磨材で研磨して作製した。なお、ベース膜付きガラス①と②のヘーズ値は、それぞれ 0.3% と 1.6% であり、後者が窓ガラスとして必要な透明性が保持できる限界であり、摺りガラス①~⑤はいずれも通常ガラスのもつ透明性はなかった。

表 2 種々の表面粗さ (Ra) のガラスを撥水処理したときの水に対する接触角 ( $\theta$ )

ガラス基板	Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ ( $^\circ$ )
フロートガラス	$5 \times 10^{-4}$	110
ベース膜付きガラス①	$5 \times 10^{-3}$	111
" ②	$2 \times 10^{-2}$	112
摺りガラス①	0.22	113
" ②	0.77	119
" ③	1.2	125
" ④	2.5	129
" ⑤	5.0	140

先述したように、表面の凹凸形状の大きさが増大するにつれて  $\theta$  は増加しており、Ra=5.0  $\mu\text{m}$  の摺りガラス⑤では  $\theta=140^\circ$  と高い。つまり、表面形状を制御することによって「超撥水性化」が可能であることを示唆している。しかし、この方法では透明性が損なわれ、用途が大きく制限されるために実用化には至っていない。

また、透明性の高い超撥水ガラスが報告されている<sup>16),17)</sup>。忠永らは、アセト酢酸エチルで化学修飾したアルミニウムブトキシド (Al (O-sec-Bu)<sub>3</sub>) を出発原料とし、ガラスに形成したアルミナ薄膜を「熱水処理」することによって、図 8 に示すような極めて孔隙性の高い表面モルフォロジー (花弁状組織) を持つアルミナ膜を作製している。このアルミナ膜は、可視光透過

率が90%以上と高い透明性をもつ。これにパーフルオロアルキル基含有シラン(例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )の加水分解物を塗布して熱処理し、 $\theta=162^\circ$ の透明性の高い超撥水ガラスを得ている。図9に示すように、超撥水ガラス上の水滴はほぼ完全な球形となり、水滴を10cm程度の高さから落とすとボールのようにバウンドする。この極めて高い撥水性は、自動車用撥水ガラスにおいて「ワイパーレス化」を可能にするレベルであり、機能面で

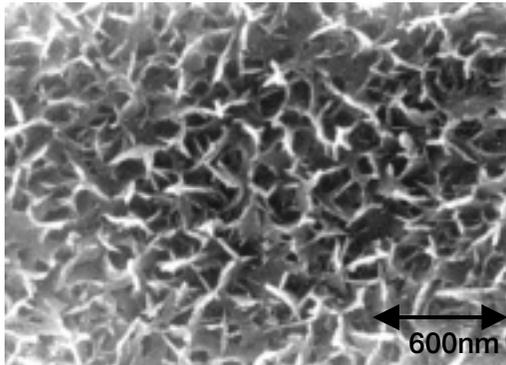


図8 花卉状組織をもつアルミナ膜

の嬉しさは非常に大きい。しかし、このような孔隙性の極めて高い膜では、強度が著しく低下する傾向にあり、十分な実用強度を得るまでのハードルは非常に高い。これまでに、花卉状アルミナ膜の表面を非常に薄いハードコート膜で被覆することや膜組成の改善などを検討しているが、まだ自動車ウィンドウとしての実用強度を満足するには至っていない。今後は、膜強度の改善とともに、広く用途を探索することが必要である。

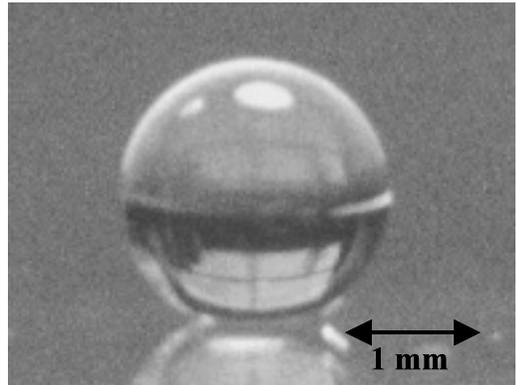


図9 超撥水ガラス上の水滴

#### 4. おわりに

これまでに実用化された撥水ガラスの多くは、「パーフルオロアルキル基含有シラン」により表面を改質したものである。この材料は、耐摩耗性や耐紫外線性で優れた耐久性を持つことから非常に有望とされてきた。また、水滴滑落性の優れたポリジメチルシリコン系撥水剤の特徴を有効に活用しようとの試みもなされ、長寿命化と良好な水滴滑落性(滑水性)を両立できるようにもなってきた。特に、「撥水ガラスをフロントウィンドウに快適に使いたい」という高いニーズに応えるには、優れた耐久性と良好な水滴滑落性を両立させることが必須である。このような撥水ガラスの性能改善に対する取り組みには、接触角を高めることによる「超撥水性化」と水滴滑落性(滑水性)を改善することによる「高滑水性化」が重要なポイントで

ある。これらが達成されると、より安全な視界が確保されることになり、自動車用ウィンドウの全部に「撥水ガラス」が採用され、一層の用途拡大も期待できる。今後とも、新たな材料開発や応用分野の探索など、ガラスへの撥水コーティング技術の発展に寄与したい。

#### 参考文献

- 1) T. Young, Trans. Faraday Soc. (London), 96 A, 65 (1805)
- 2) L. A. Girifalco, R. J. Good, J. Phys. Chem., 61, 900 (1957)
- 3) R. J. Good, E. Elbing, Ind. Eng. Chem., 62(3), 54 (1970)
- 4) H. W. Fox and W. A. Zisman, J. Colloid Sci., 7, 428 (1952)
- 5) E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 64, 519 (1960)
- 6) 近藤 保, 界面科学, 三共出版, 56 (1970)
- 7) 林 泰夫, 松本 潔, J. Ceramic Society of Japan, 100 [8], 1038 (1992)

- 8) K. K. Unger, "Porous Silica", ELSEVIER, p. 57-76 (1979)
- 9) 特開昭 58-142958
- 10) 好野則夫, 表面, 34 [ 6 ], 29 (1996)
- 11) 中前勝彦, 工業材料, 44 [ 8 ], 26 (1996)
- 12) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40, 546 (1944)
- 13) R. W. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988 (1936)
- 14) 恩田智彦, 電気学会論文誌A, 116 [12], 1041 (1996)
- 15) 斎木幸則, 応用科学学会誌, 9 [ 2 ], 35 (1995)
- 16) K. Tadanaga, N. Katada and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 80 [ 4 ], 1040 (1997)
- 17) 特開平 9-202650
- 18) 郡司文明, 米田貴重, 森本 剛, NEW GLASS, 11 [ 4 ], 49 (1996)
- 19) 小川一文, 表面技術, 47 [10], 823 (1996)
- 20) 甲斐康朗, 菅原聡子, 湯浅 章, 赤松佳則, 自動車技術会学術講演会前刷集, 961 (1996)
- 21) 牧田研介, 赤松佳則, 山崎誠司, 甲斐康朗, 阿部良弘, 日本セラミック協会学術論文誌, 105 [11], 1012 (1997)
- 22) Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba and T. Minami, J. Ceramic Society of Japan, 108 [ 4 ], 365-369 (2000)
- 23) 小林浩明, 工業材料, 44 [ 8 ], 38 (1996)
- 24) Y. Akamatsu and S. Kumon, 第 5 回環太平洋セラミック国際会議発表要旨 (名古屋), 03-P-12 (2003)
- 25) Y. Akamatsu and S. Kumon, Proceedings of the 5th ICCG, Saarbruecken, Germany, p. 823 (2004)
- 26) Y. Akamatsu and S. Kumon, Proceedings of the 20th ICG, Kyoto, Japan, P-11-025 (2004)