

平成 18 年度 修士論文

スクリーン印刷法による ガラスの接合に関する研究

指導教官 高橋 裕 助教授



三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 機械工学専攻

機能加工講座 超精密加工研究室

405M132 西部 保貴

目次

1 緒言

1.1	スクリーン印刷法	1
1.2	マイクロリアクタ	3
1.3	ガラス製マイクロリアクタの作製技術	4
1.4	本研究の目的	5

2 実験方法

2.1	スクリーン印刷法による試料への印刷	6
2.2	焼成実験	8
2.2.1	実験装置	8
2.2.2	焼成条件	10
2.3	走査型電子顕微鏡による断面観察	11
2.4	せん断引張り試験による強度評価	13
2.5	圧力印加試験による強度評価	15

3 実験結果および考察

3.1	基本的な焼成条件での焼成実験結果	17
3.1.1	走査型電子顕微鏡による断面観察の結果	17
3.1.2	せん断引っ張り試験の結果	29
3.1.3	接合強度向上の検討	34
3.2	熱処理による焼成実験結果	36
3.3	熱処理による効果	38
3.4	圧力印加試験の結果	39

4 結言

40

参考文献

謝辞

付録

1 緒言

1.1 スクリーン印刷法

我々は、数え切れない種類と量の印刷物に取り囲まれている。一般に印刷物というと新聞、雑誌、書籍、ポスター、カタログなどのように、我々の視覚に訴えて情報や思考などを伝達する媒体のみと考えがちであるが、決してそれだけではない。例えば、建材、金属容器、合成皮革、電子部品などがそれで、いずれも、印刷技術を応用して作り出された製品である。単に、印刷技術といってもその手法は凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷などの様々な種類があるが、中でもスクリーン印刷は多くの工業製品を生産する一手段として広く利用されている。

スクリーン印刷とは、Fig. 1.1 に示すように、紗と呼ばれる正確な織り方をしたメッシュ状の刷版の孔からインキを押し出して被印刷物に転移させる印刷方式である。孔を通過するものであれば、インキとして用いることが可能であるため、水のような低粘度のものから、金属やセラミックペーストであっても印刷は可能である。また、刷版が基本的に柔軟性のある紗と感光性乳剤で構成され、印刷はウレタンゴムのスキージと呼ばれるヘラで行われるため、印刷圧が弱いことからプラスチックなどの変形しやすいものやガラスのような壊れやすいものにも印刷ができる。このインキや被印刷物を選ばないという特長から水と空気以外刷れないものはないと言われるほど、高い融通性を有している。その反面、他の印刷技術と比べて印刷精度が良くなかったため、各種産業界の要望に応じられる精密さはなく、製品としてはラフなものに限られていた。しかし、ここ十数年で製版・印刷技術の向上、印刷性の高い機能性インキなどが開発され、数十 μm の高精度な印刷も実現している。

その活躍は特にエレクトロニクス分野で目覚しく、プラズマディスプレイの製造工程での蛍光体層形成や燃料電池の電極の作製などに用いられている。こ

これらの技術開発に牽引されて、電気・電子の分野だけでなく、機械、化学などの先端産業へと応用を広げている。その一つとして化学の分野では、マイクロリアクタの作製にスクリーン印刷法を用いられたものが開発されている。

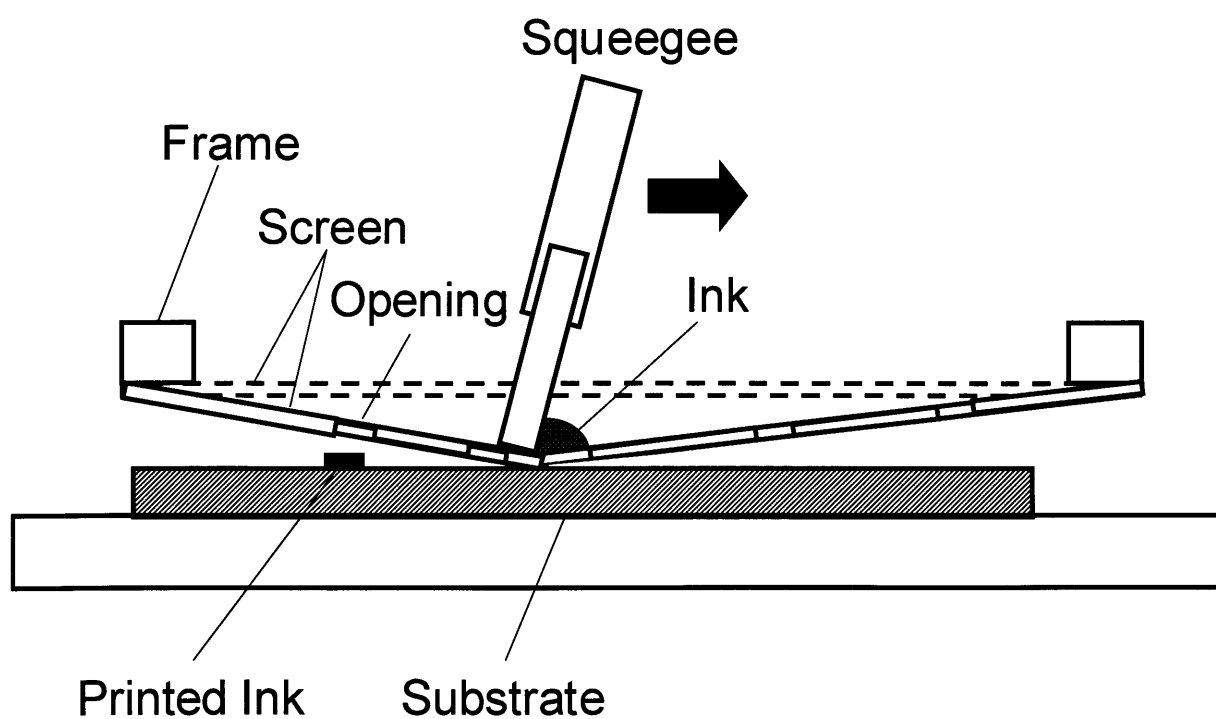


Fig. 1.1 スクリーン印刷原理¹⁾

1.2 マイクロリアクタ

半導体微細加工技術などに代表されるようなマイクロテクノロジーの発達により社会の様々な分野でダウンサイジングがなされている。化学の分野でもその取り組みが進んでおり、その一つに従来の反応装置をマイクロ化したものがマイクロリアクタである。

マイクロリアクタとは、流路幅が数 μm から数 $100\mu\text{m}$ のマイクロ空間内の現象を利用した化学反応・物質生産の為の混合・反応・分離を行う装置である。

特長としてはマイクロ流路を利用することで拡散距離が小さくため、通常の混合器と比べ、高速かつ効率的な混合が行える。また、単位体積あたりの表面積が大きいから、効率的な温度制御が行え、界面での反応を効率よく起こすことができる。さらに、マイクロリアクタは通常フロー型リアクタであり、必ずしも少量の物質生産に限られるものでない。そのため、大きさを変えずに数を増やすことによって生産量を増大させ、実験室での反応から工業的な生産への移行が格段に早く行えることが期待される。

一般にリアクタの材質としてはニッケル、ステンレス、チタンなどの高耐食性の金属を用いることが多いが、マイクロリアクタではガラスやシリコンなどの無機材料が主流である。これは高い耐食性だけでなく、フォトリソグラフィとエッチングによって容易に流路を作製できるためである。それに加えて、ホウケイ酸ガラスや石英ガラスなどのガラス材料の場合、光透過性が高い、自己蛍光がないといった特長から光を用いた分析チップや、化学反応のその場観察などの幅広い応用ができる。

ガラス製マイクロリアクタは様々なものが開発されている。しかし、その多くは使用圧力領域が 1atm 程度であり、高圧力条件での使用に耐えうるものはほとんどない。マイクロリアクタにおいて耐圧性を持つことで得られる利点は多く、加圧による生産量の向上や高粘性の流体の利用、超臨界流体を用いた反応などが期待できる。

1.3 ガラス製マイクロリアクタの作製技術

従来のガラス製マイクロリアクタは、ガラス基板に微細な流路となる溝を加工して蓋となる他方のガラス基板を接合により封入して作製される。流路の加工技術は、前節で述べた半導体製造プロセスの応用したものが一般的である。この技術ではフォトリソグラフィによって流路のパターンを転写した後、エッチングによって不要な部分を取り除いて溝を形成する。この他にはサンドブラストやレーザーによって加工する方法などがあるが、いずれも加工することによって溝を形成する技術である。

流路を加工せずに形成する手法として近年、スクリーン印刷法によるマイクロリアクタの作製方法が東京都立産業技術研究所と日本油脂株式会社より共同開発された。Fig. 1.2 にそのマイクロリアクタの外観を示す。これはガラス基板上にガラスフリットと化学的に安定なエチルセルロースなどの有機物バインダとの混合インキを流路パターン形状となるようにスクリーン印刷したガラスを2枚重ね合わせて焼成すると接合封入が行われ、マイクロリアクタになるという作成製方法である。特長としては、一回の印刷にかかる時間は数秒程度で作業工程も少なく、加工を伴わないので加工屑や廃液が出ないことが挙げられる。そのため、他の技術と比べて短時間で低コストである。

この手法では流路の形成と封入が焼成によって行なわれる。その焼成過程は有機物バインダが熱分解され、残ったガラスフリットが軟化して接合が行われる。この際にリブとなるインキ膜厚を保持しながら、十分な接合を得る必要がある。また、有機物バインダが熱分解してできた気泡が残ってしまうと接合面での欠陥となる。ガラスは典型的な脆性材料であり、延性材料に比べて接合面での欠陥の影響を受けやすい。このため、マイクロリアクタのとしての性能や強度は焼成する温度や保持時間などの焼成条件に依存する。

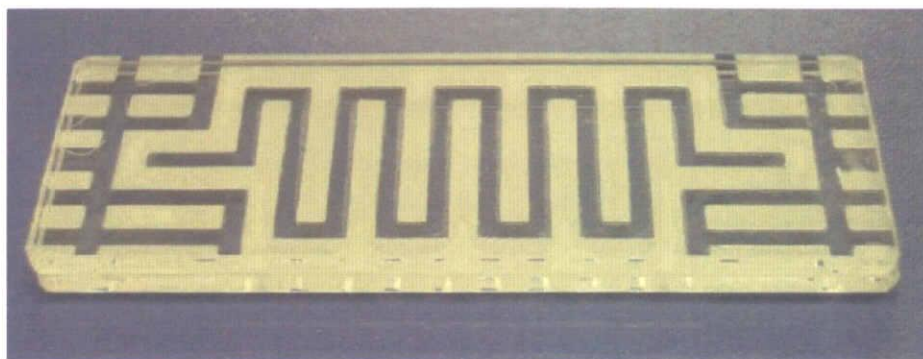


Fig. 1.2 スクリーン印刷法により作製されたマイクロリアクタ

1.4 本研究の目的

本研究では，スクリーン印刷法で作製したガラス製マイクロリアクタを高圧反応に適用可能とするため，接合強度を向上させる焼成条件を探索した．

基本的な焼成条件を決定するために焼成の温度，保持時間，接合荷重を変えて試料を作製して接合状態や気泡分布に対する影響を調べた．さらに，徐冷および歪取り焼鈍による接合強度の向上を検討した．強度評価はせん断引っ張り試験および接合部への He ガスによる圧力印加試験で行った．また，走査型電子顕微鏡による断面観察から接合部における気泡や接合不良などの欠陥を調べた．

2 実験方法

2.1 スクリーン印刷法による試料への印刷

スクリーン印刷法により作製されたガラス試料は東京都立産業技術研究センターより提供された。

印刷工程は、①印刷パターンの選定 ②スクリーンの選定 ③印刷 ④乾燥の順で行われた。一度の印刷で印刷されるインキ厚さが $10\mu\text{m}$ となる。積層法による重ね刷りによって③、④の工程を三回繰り返してインキ膜厚を $30\mu\text{m}$ とした。張り合わせ接合した際にはインキ膜厚は $60\mu\text{m}$ となる。被印刷物としたガラス板(MATSUNAMI S0314)およびインキに用いたガラスフリット(日本珪瑯釉薬㈱ 4525-14Rh19(WS))の物性値を Table. 2.1 に示す。

(1) ガラスインキ

インキのベースは有機物バインダとなるエチルセルローズ 100 にブチルカルビトールアセテート(BCA)を重量比 1:10 で混合されている。そのインキベースにガラスフリットを重量比 1:2 で攪拌機によって混練してインキを作製した。混合しているガラスフリットは環境に考慮された鉛フリーのものを使用し、粉碎機で平均粒径を $3\mu\text{m}$ に揃えている。

(2) 印刷パターン

印刷パターン及び試料の形状を Fig. 2.1.1 に示す。黒くマスキングされている部分が印刷箇所である。断面観察用印刷パターンは厚さ 1mm のガラス板に印刷を行い、十字形状の非印刷部を流路と仮定した。引っ張り試験用印刷パターンは厚さ 2.5mm のガラス板に印刷を行った。また、印刷面で破壊するようにガラス板の断面積より小さいドット形状とした。

Table. 2.1 ガラス及びガラスフリットの物性値

	ガラスフリット	ガラス
熱膨張係数($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	74.1×10^{-7}	100×10^{-7}
軟化点($^{\circ}\text{C}$)	525	708
ガラス転移点($^{\circ}\text{C}$)	469.9	521

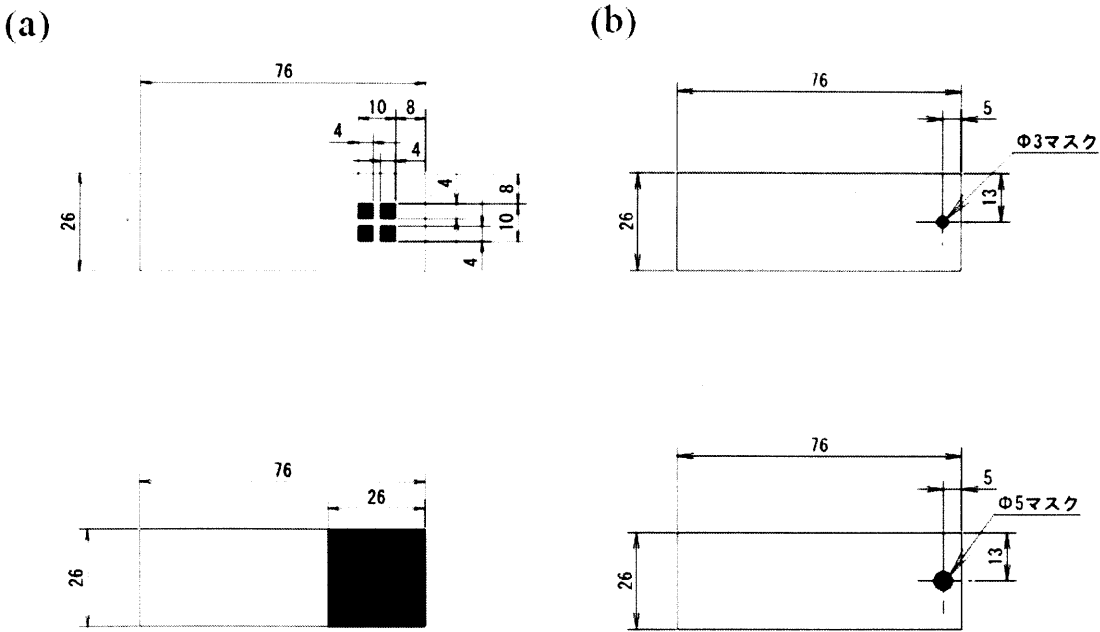


Fig. 2.1.1 印刷パターン及び試料形状：(a)断面観察，(b)せん断引張り試験

2.2 焼成実験

2.2.1 実験装置

試料の貼り合わせ焼成には，管状炉とマッフル炉の二つを用いた．炉内に容易に試料を設置できる治具を作製した．

(1) 管状炉

装置は開閉式電气管状炉(ヒータ部：長さ 3000mm，セラミックス管：内径 35mm，外径 43mm、長さ 600mm)，サイリスタレギュレータ(CHINO JS - 1100V)，デジタル調整計(OMRON ES100P)，デジタルマルチメータ(ADVANTEST R6452E)から構成されており，装置の模式図を Fig. 2.2.1 に示す．二つの熱電対はそれぞれ，管外温度を温度制御，管内温度を焼成条件として用いた．管外温度 615℃で 1 時間保持後、ヒータ端から 10mm 間隔で炉内温度を測定し，Fig. 2.2.2 に示されるような温度範囲 580℃+5 以内で長さ 30mm 以上の均熱帯が確認され，本研究で用いた試料の印刷面の範囲を十分に満たしている．

(2) マッフル炉

卓上真空ガス置換炉(ADVANTEC 製 FUA112DB)を用いた．(1)と比べて密閉性が高く，均熱性に優れているので，温度制御が容易であると考え，徐冷や焼鈍などの熱処理にはこちらを用いた．

(3) 焼成用治具

材質にはステンレスを用いた．印刷面で重ね合わせた試料がずれることなく，容易に炉内に設置できる．管状炉の場合は試料治具の取っ手を取り付け，それを調節することで毎回同じ位置に設置できるようにした．

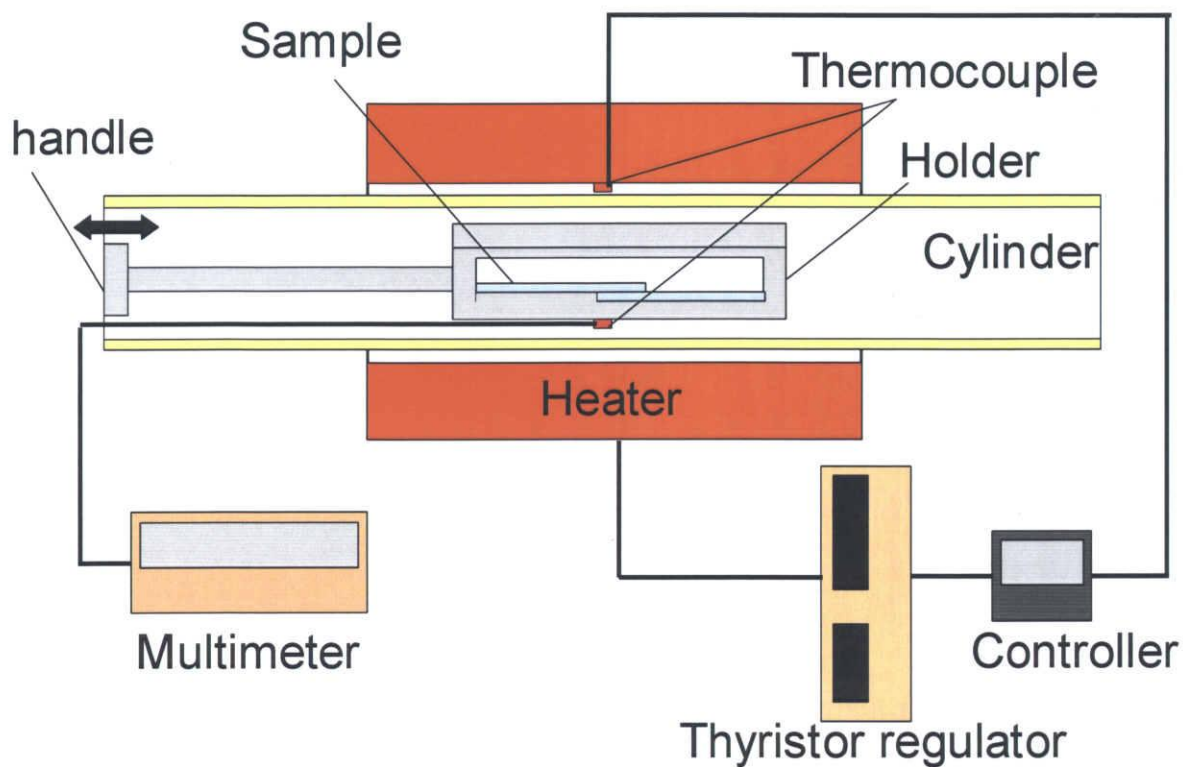


Fig. 2.2.1 管状炉の模式図

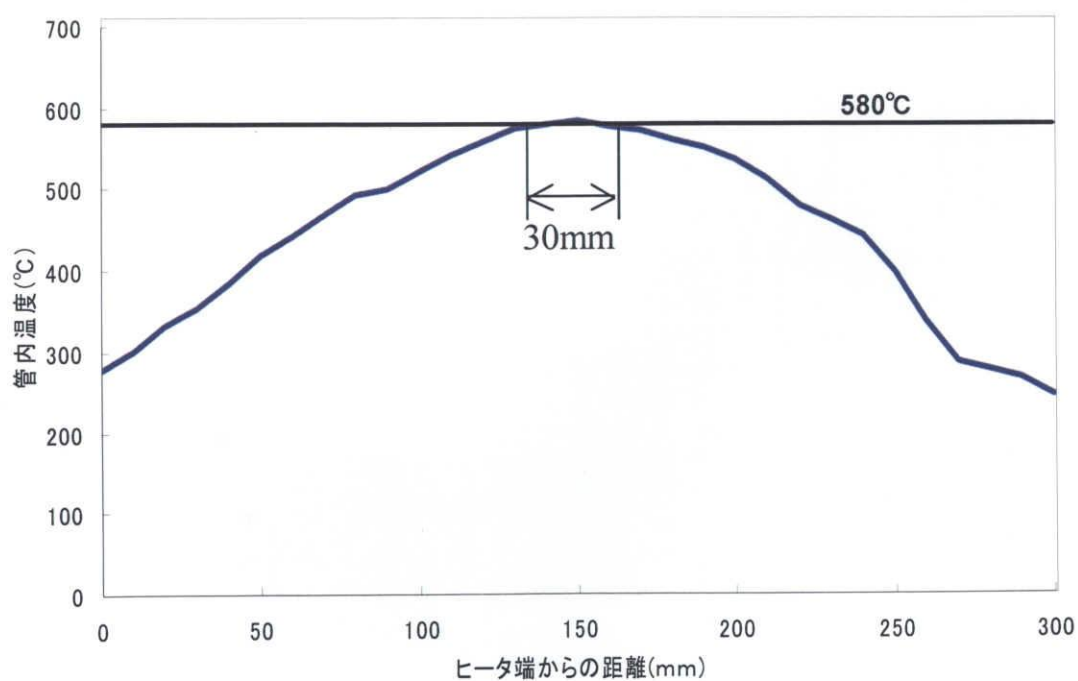


Fig. 2.2.2 管状炉内の温度分布

2.2.2 焼成条件

常温から 400℃まで 10℃/min で昇温した後, 520℃まで 4℃/min で昇温する. 一次バインダであるエチルセルロースを完全に除去するため, 400℃および 520℃への昇温後に 20min の温度保持を行った. そして, 550℃まで 2℃/min で昇温した後, 再度, 炉内温度を安定させるために 20min の温度保持を行った. ここまでの温度履歴は全ての試料で同一である. その後, 焼成のための温度まで 15min で昇温して所定の温度保持を行った後, 一定の冷却速度で 200℃まで徐冷した. その後, 炉冷によって炉内の温度を室温まで下げた. 検討する試料の焼成パラメータとして以下を用いた.

(1) 保持温度

一般に接合はガラスフリットの軟化点以上の温度で行われるが, 高すぎる温度ではガラス板も反りや歪みなどの変形が生じることを考慮して, 焼成はガラスフリットとガラス板との軟化点の間の比較的低い温度で行うことが好ましいと考えられる. そのため, 保持温度は 560℃, 585℃, 610℃とした.

(2) 保持時間

通常, ガラスのスクリーン印刷製品の焼成時間が 10min 程度であることを考慮して, 保持温度は 10min, 20min, 40min とした.

(3) 接合荷重

印刷面同士の密着性を上げるため, 印刷していない厚さ 2.5mm ガラス板を 0~2 枚重ねて載せて接合荷重とした. 1 枚あたりの接合部への荷重は 17.5 kPa である. 焼成時に試料との接合を防ぐため, 接合荷重となるガラス板の表面には家庭用洗剤と濃い塩水を混ぜたものを塗り乾燥させ, 塩を付着させた.

(4) 冷却速度

ガラスは熱伝導が良くないので冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。熱歪を除去するための徐冷は冷却速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

(5) 歪取り焼鈍

ガラス板の熱歪を除去するために歪取り焼鈍を行った。一般に徐冷点で約 15 分間の温度保持をすると歪がほとんど除ける。ガラス板の徐冷点は 533°C である。そのため、歪取り焼鈍の条件は焼鈍温度 535°C 、焼鈍時間 20min と決定した。昇温速度および冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

2.3 走査型電子顕微鏡による断面観察

重ね合わせ焼成した試料を $1\text{mm} \times 6\text{mm}$ 程度の形状にダイヤモンドカッターで切断し、アセトンで超音波洗浄を行う。切断部分を Fig. 2.3 に示す。試料台に切断した試料と片当たりしないためのダミーガラスをアロンアルファで接着し、切り込み量 $0.05\text{mm}/\text{回}$ で試料全面を研削した。粒径 $1\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒で鏡面になるまで遊星研磨を行った。アセトンに漬けて試料台から試料を取り外して、砥粒などの汚れを完全に除去するためにアセトンで十分に超音波洗浄した。最後にスパッタリング時間 250 s の Au ターゲットのスパッタリングを行い、断面試料とした。

接合部の断面観察には、走査型電子顕微鏡(日立 S-530S)を用いた。観察条件は、加速電圧 25 kV、ビーム電流 $90\mu\text{A}$ で行った。

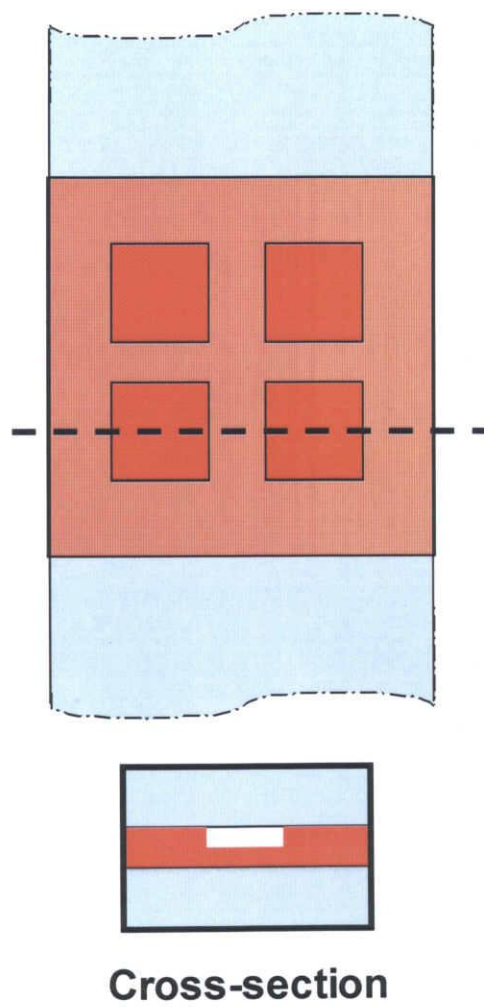


Fig. 2.3 重ね合わせ焼成した試料の切断部分

2.4 せん断引張り試験による強度評価

ガラスの場合，金属などと比べて試料の取り付け時のチャッキングによる曲げ応力によって破壊しやすいという問題がある．そのため，本研究では曲げ応力を加えずに簡単に試料を取り付けることのできるせん断引張り試験機を製作した．試料を取り付けた装置の模式図を Fig. 2.4 に示す．この装置はステッピングモータによる昇降装置とデジタルフォースゲージ(IMADA ZP-500N)によって構成されている．

(1)試料の取り付け方法

試料とホルダーの間にネジ締め時のガラスの破損防止と両端の掴み位置を揃えるために 2 mmと 4 mmのゴム板を挟み，ホルダーをネジ締めて固定する．両端に取り付けたホルダーは独立しているため，曲げ応力は生じない．ワイヤーによって昇降装置とデジタルフォースゲージの間に固定して試料の取り付けを完了する．

(2)試験方法

クロスヘッド速度を約 0.06mm/s として，破壊時の荷重ピーク値を測定した．試験後に試料をアセトンによって十分に超音波洗浄した後，光学顕微鏡(KEYENCE VH-5910) 及び走査型電子顕微鏡(日立 S-530S)を用いて破面の形態観察を行った．観察条件，スパッタリング条件は断面観察の場合と同じである．

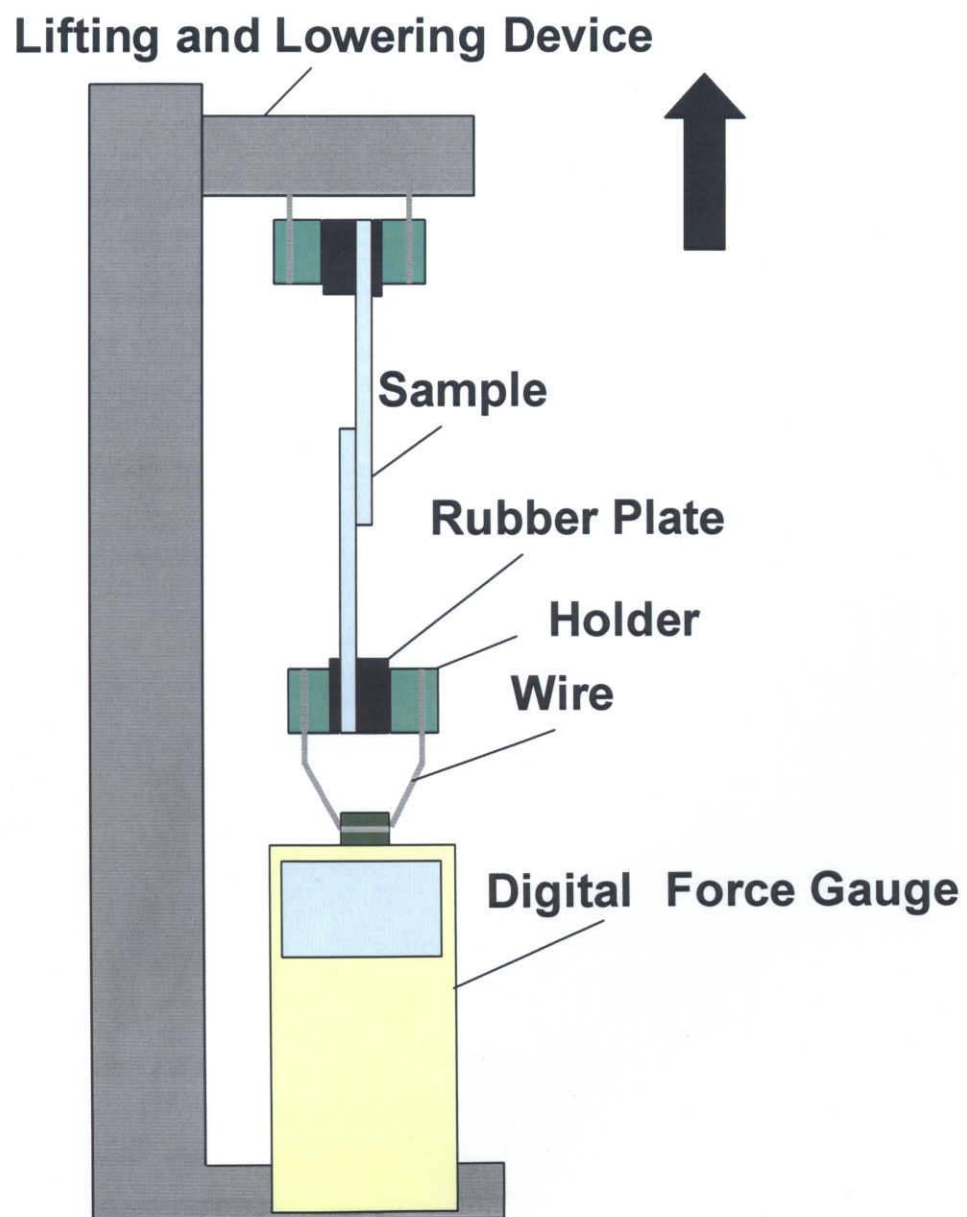


Fig. 2.4 せん断引っ張り試験機の模式図

2.5 圧力印加試験による評価

接合部の耐圧性を調べるために圧力印加試験を行った。試料の作製方法および試験方法は以下に示す。

せん断引っ張り試験に用いた試料の接合部に圧力を印加するための孔空け加工を行った。加工は $\phi 0.9\text{ mm}$ ダイヤモンドドリルを用いて回転数 18000rpm ，送り速度 0.06 mm/min の条件で行い，直径 0.9 mm で深さ 3 mm の止まり穴を作製した。チューブを取り付けるための継手をガラスにエポキシ系接着剤（アラルダイト・スタンダード）で接着した。チューブの取り付け時にガラスが破壊しないように他方のガラスにも継手を取り付け，両方のガラスに等圧の 1 軸力がかかるようにした。

圧力印加試験は He ガスによる圧力を印加して，チューブと押さえを取り付けた試料を水の入った容器の中に入れ，気泡の有無で破壊や漏れを確認した。

0.5MPa 毎にその圧力を 1 分間保持し，モニターした。試験時の試料の断面図を Fig. 2.5 に示す。

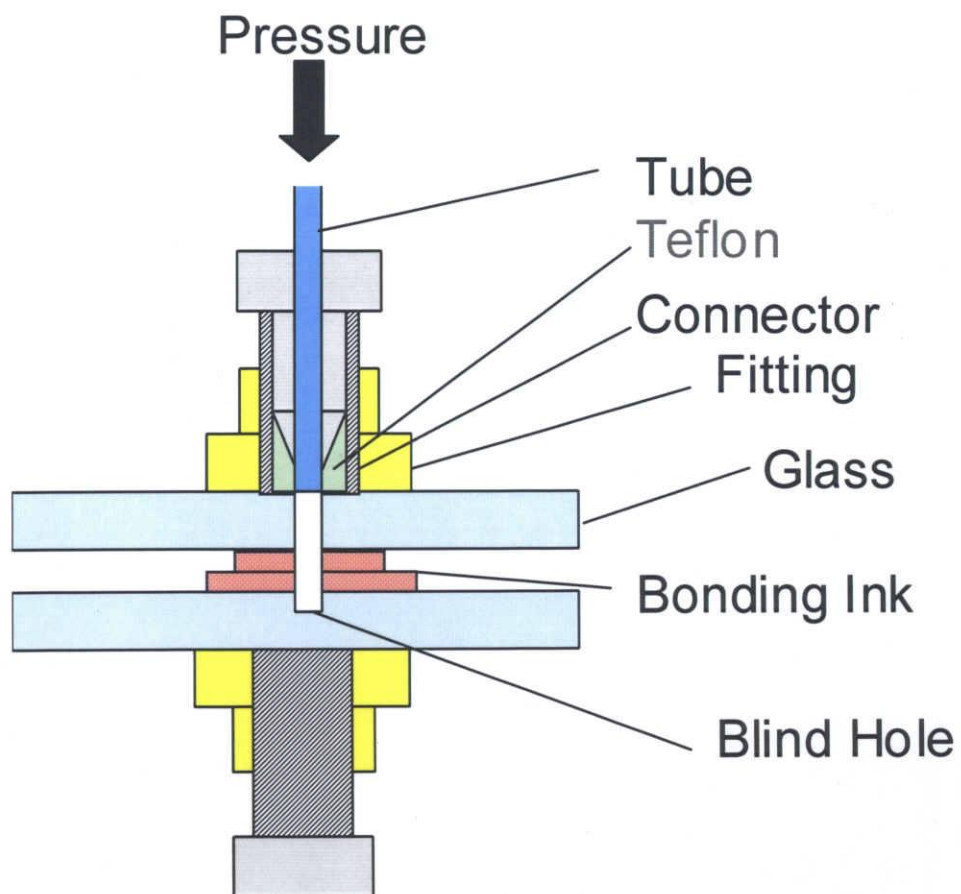


Fig. 2.5 圧力印加試験時の試料の断面図

3 実験結果および考察

3.1 基本的な焼成条件での焼成実験結果

基本的な焼成条件として保持温度，保持時間，接合荷重を決定するため，その条件を変えて焼成実験を行い，断面観察およびせん断引張り試験によって評価した．

3.1.1 走査型電子顕微鏡による断面観察の結果

作製した断面観察試料の焼成条件を Table. 3.1.1 に示す．No.1～No.3 より焼成する温度による影響を調べた．No.2, No.4, No.5 より保持温度による影響を調べた．No.2, No.6, No.7 より接合荷重による影響を調べた．また、すべての焼成条件で見られた接合面での気泡について調べた．

(1) 保持温度による影響

保持温度 560℃は Fig. 3.1.1(a)に見られるように接合部の壁面下部に楕円状の先端を持つ形状となっている．これに比べて 585℃と 610℃では Fig. 3.1.2(a)と Fig. 3.1.3(a)に示されるように壁面は上部に角を持つ四分の一円の形状であった．また，610℃の場合は壁面下部に液だれによる窪みが見られ，印刷膜厚が 50 μm 以下に減少していた．これらの系統的な壁面形状から重ね合わせた上部側の印刷面が保持温度上昇によるインキの粘度低下と接合荷重などによって下側の印刷面へと徐々に流れて密着が進み，壁面が形成されと考えられる．そして，保持温度が過度な場合には，さらにインキが流れて所定の膜厚を保持できずに印刷面以外でも接合してしまう可能性が示唆される．

Fig. 3.1.1(b)と Fig. 3.1.1 (c)より 560℃では気泡は数 μm の大きさで分布も少ないが、約 100 μm 間隔に断続的な接合不良が接合面全体に生じていた。この特徴は 585℃と 610℃では見られなかった。断続的な接合不良の要因としては紗跡残りが考えられる。スクリーン印刷する際、紗の交点で糸が印刷面に接している部分にはインキが直接乗らずに紗跡として残る。通常、焼成時に流動性の高くなったガラスインキが流れ込んで紗跡はなくなるが、保持温度が低い場合は、ガラスの粘性が下がらずに十分な流動性を得られないために紗跡はなくならないと考えられる。それを確認するために、重ね合わせをせずに 560℃と同条件で焼成を行った。その試料の印刷表面の走査型電子顕微鏡像を Fig. 3.1.8 に示す。規則的な窪みが見られ、その間隔は約 100 μm と断面の接合不良の間隔と一致した。したがって、保持温度が不足すると断続的な接合不良が生じるといえる。

610℃は、液だれや膜厚減少以外にも Fig. 3.1.2(b)と Fig. 3.1.2 (c)では気泡が数 10 μm と大きく、凝集傾向のある分布が見られた。585℃では Fig. 3.1.2(b)より接合面での気泡の分布も少なく、接合不良も見られない。よって、保持温度としては 585℃が最も良好な接合が得られると考えられる。実際に強度として断面観察で見られた接合状態が反映されているかを検証するため、保持温度を同様に变えて次節でせん断引張り試験によって強度評価した。

(2) 保持時間による影響

Fig. 3.1.4(a)より保持時間 10min では断続的な接合不良は見られなかったが、560℃と同様に接合部の壁面が細長い楕円状であった。このことから、10min は焼成不足であると考えられる。

40min では Fig. 3.1.5(a)より壁面に若干の液だれが見られた。また、Fig. 3.1.5(b)と Fig. 3.1.4(c)より他の保持時間では見られない気泡の凝集傾向が見られた。しかし、数十 μm の気泡や膜厚の減少も見られず、20min と比べて形状に大きな差異は見られない。よって、20min 以上の保持時間では大きな接合不良が見られないため、以後の保持時間を 20min と決定した。

(3) 接合荷重による影響

Fig. 3.1.6(a), Fig. 3.1.7(a)より接合荷重 17.5 kPa および 35 kPa では接合荷重のない場合に比べて半円状の壁面が得られた。この壁面形状は角がほとんど見られないことから、応力集中の緩和に有効であると考えられる。また、Fig. 3.1.6(b)と Fig. 3.1.7(b)より接合面で気泡の大きさは数 μm で分布も少ない。さらに、Fig. 3.1.7(c)より接合荷重が 35 kPa であっても印刷膜厚の減少はほとんど見られなかった。よって、以後の接合荷重は 35 kPa とした。また、接合強度に対する接合荷重の有効性を調べるため、次節で接合荷重の有無をせん断引張り試験により評価した。

(4) 接合面での気泡

保持温度 585°Cや保持時間 20min での気泡の大きさは数 μm であるが、保持温度および保持時間の増加に伴って Fig. 3.1.5(c)のような気泡の凝集傾向や、Fig. 3.1.3(c)では数十 μm の気泡が見られたが、接合荷重を加えた場合には形状の変化は見られなかった。本研究で作製したすべての試料の温度履歴は 550°C まで同じであるので、気泡の生成過程はすべて同一といえる。これらのことから、生成された数 μm の気泡は温度の上昇によるガラスフリットの粘性低下により移動して凝集し、数十 μm の大きさに成長すると推測される。

Table. 3.1.1 断面観察試料の焼成条件

試料No.	保持温度 (°C)	保持時間 (min)	冷却速度 (°C/min)	接合荷重 (k Pa)
1	560	20	1	0
2	585	20	1	0
3	615	20	1	0
4	585	10	1	0
5	585	40	1	0
6	585	20	1	17.5
7	585	20	1	35

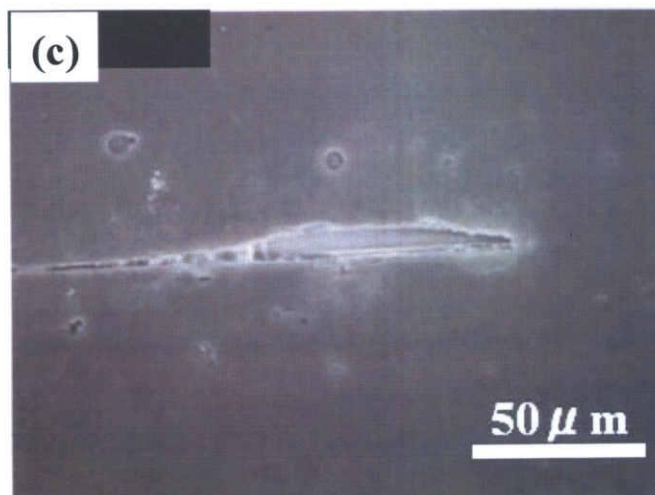
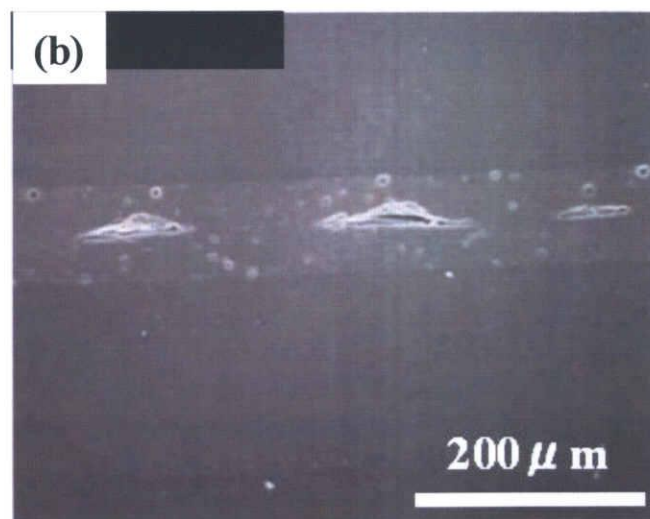


Fig. 3.1.1 試料No. 1の接合断面の走査型電子顕微鏡像

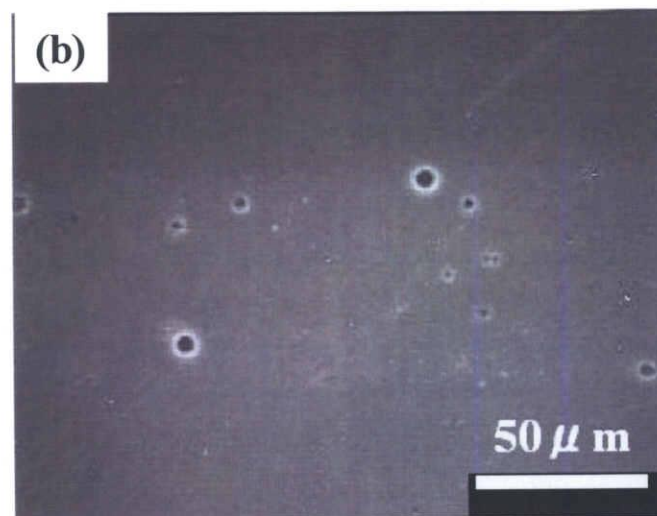
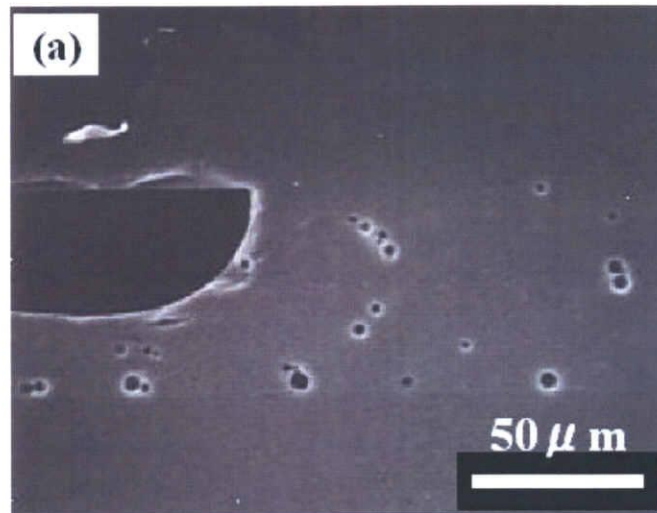


Fig. 3.1.2 試料No. 2の接合断面の走査型電子顕微鏡像

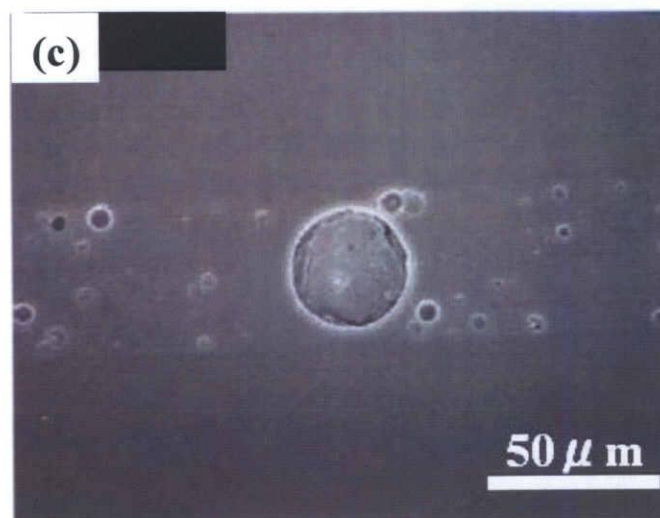
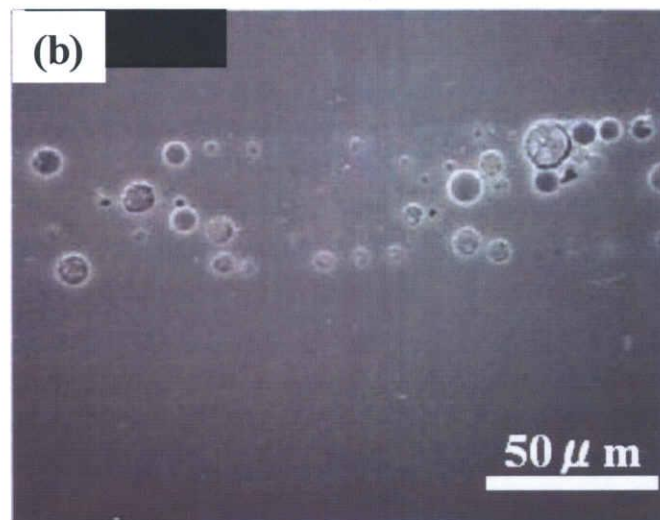
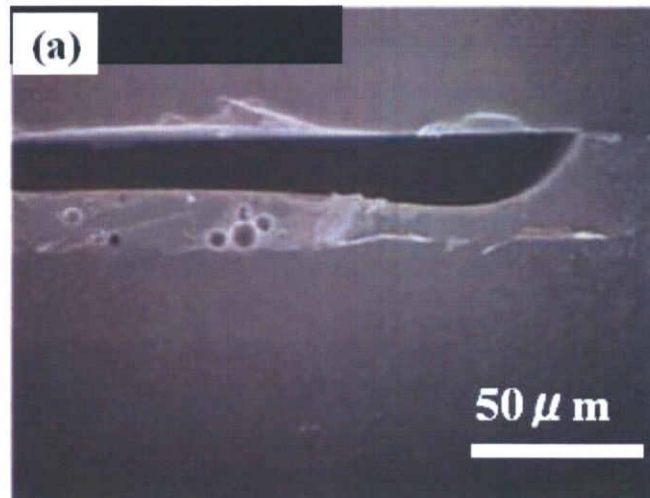


Fig. 3.1.3 試料 No. 3 の接合断面の走査型電子顕微鏡像

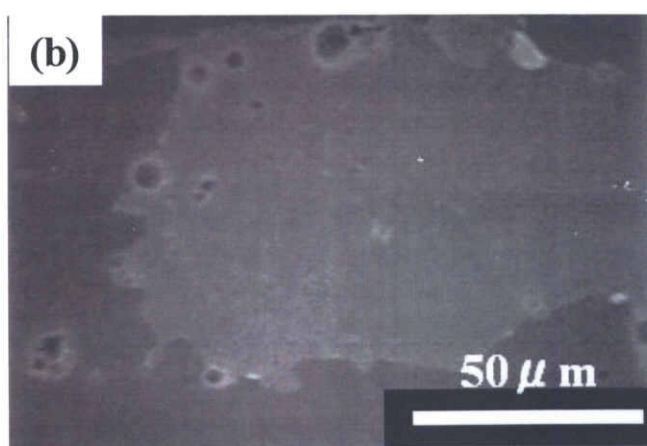
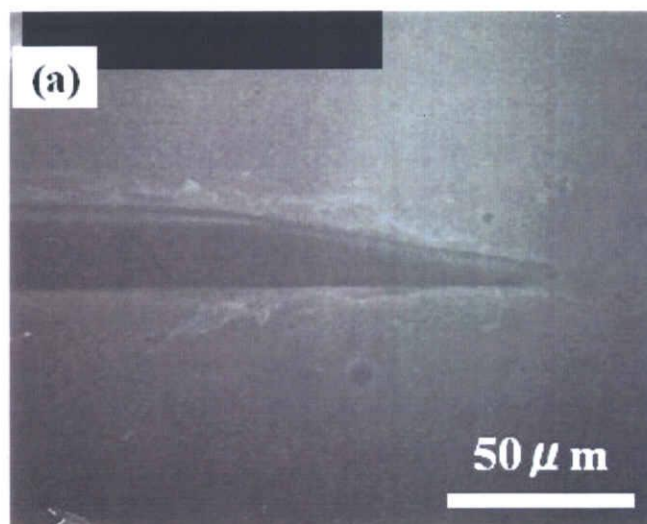


Fig. 3.1.4 試料 No.4 の接合断面の走査型電子顕微鏡像

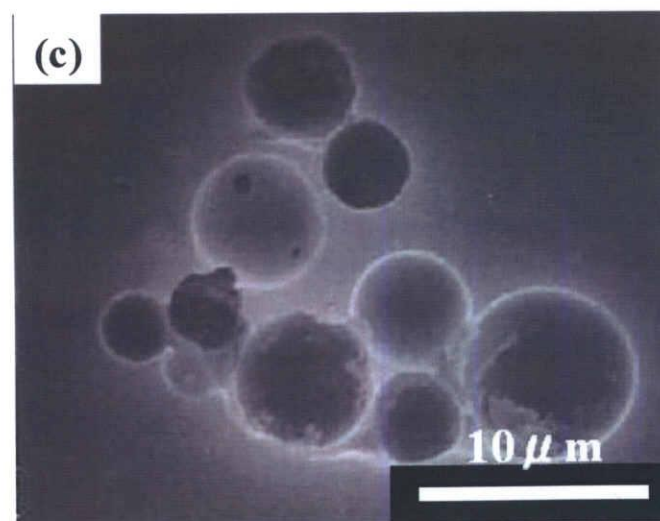
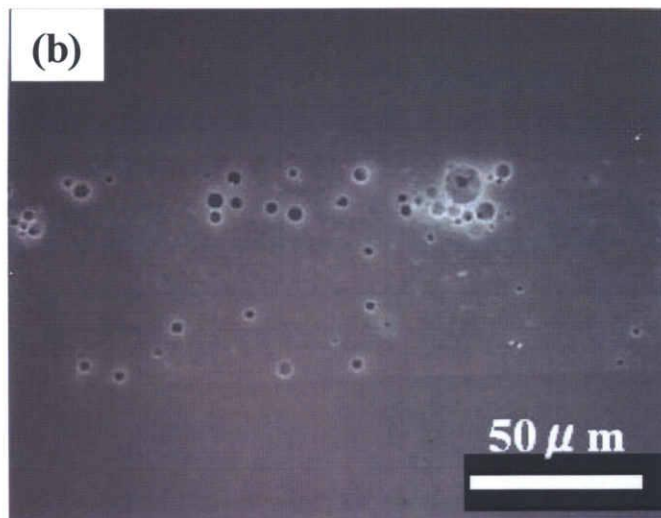
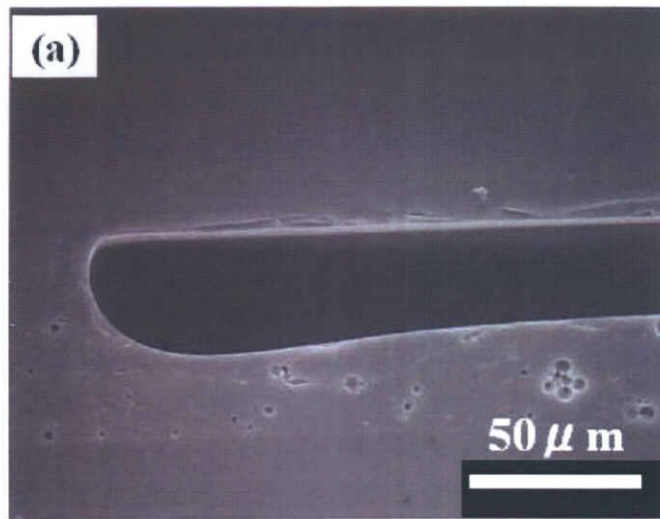


Fig.3.1.5 試料No. 5の接合断面の走査型電子顕微鏡像

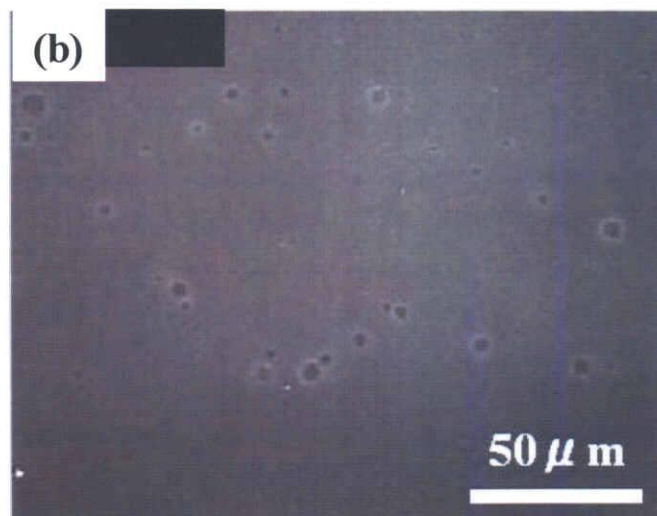
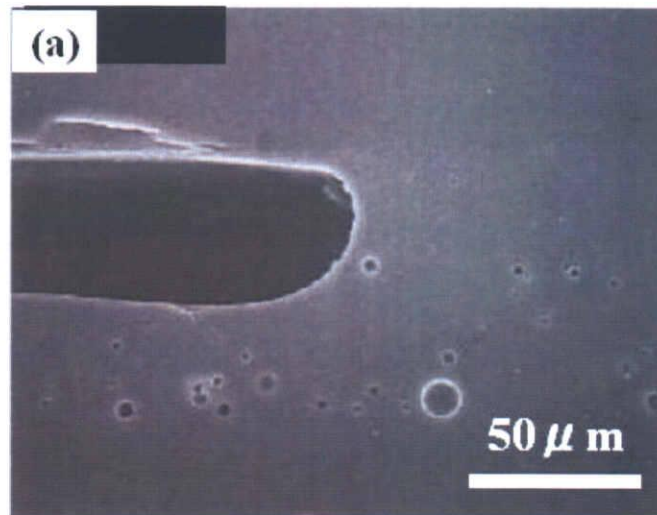


Fig.3.1.6 試料No.6の接合断面の走査型電子顕微鏡像

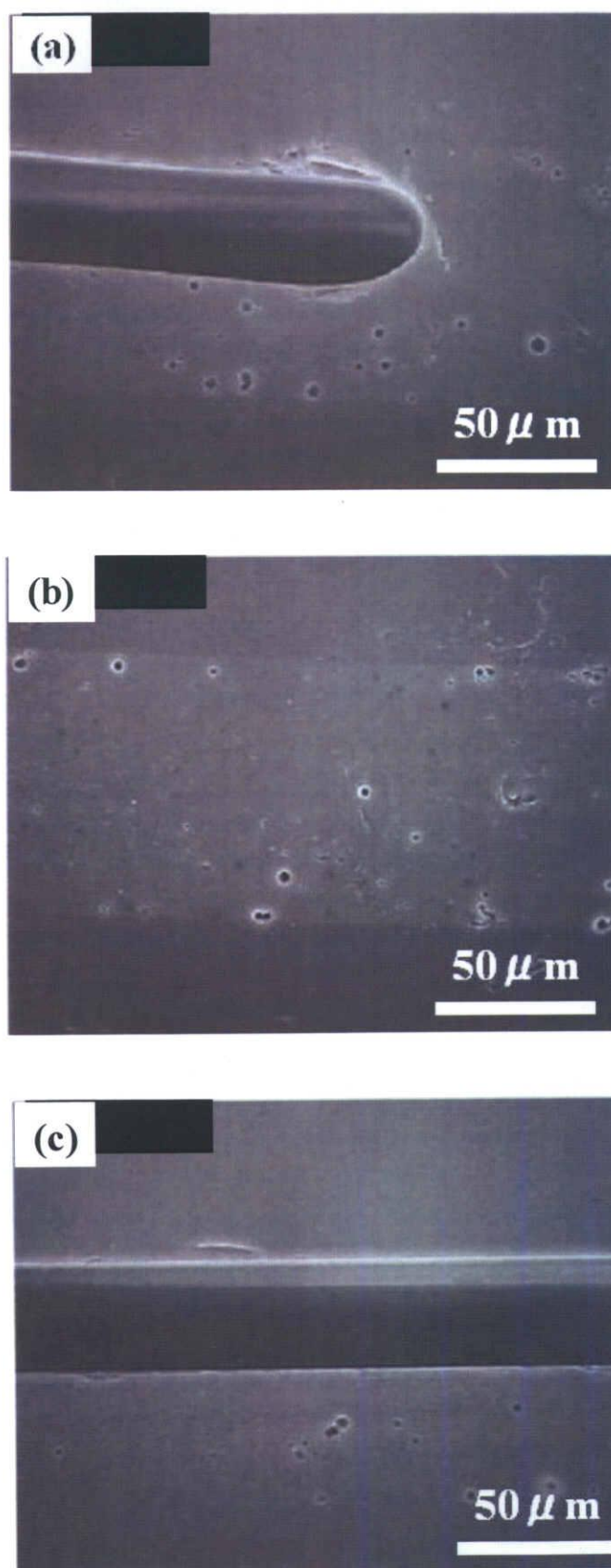


Fig.3.1.7 試料 No. 7 の接合断面の走査型電子顕微鏡像

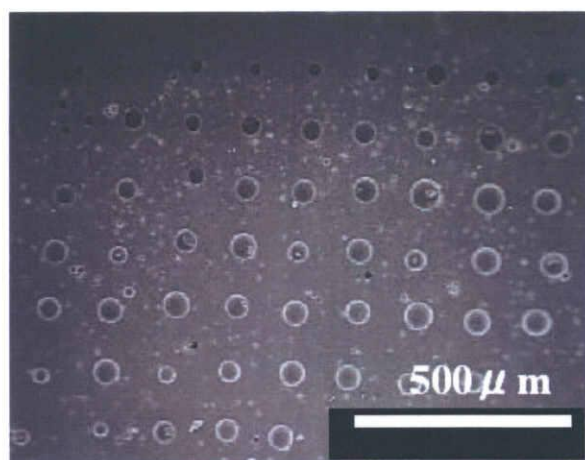


Fig. 3.1.8 重ね合わせずに No.1 と同条件で作製した試料表面の
走査型電子顕微鏡像

3.1.2 セン断引っ張り試験の結果

試料の焼成条件は接合荷重無しのものを除いて接合荷重 35 kPa を加えて冷却速度 1°C/min, 保持時間 20min として焼成する温度のみを変化させた。これらの条件より保持温度と接合荷重の影響を調べた。Table. 3.1.2 に結果を示す。同じ条件で得られた 3 点の値の平均値を棒グラフとした。せん断引っ張り強さ τ は破壊荷重を P_{max} , 直径 3mm の印刷したドットを接着面積 A として

$$\tau = \frac{P_{max}}{A}$$

により算出した。得られた値を比較するためのグラフを Fig. 3.1.9 に示す。せん断引張り試験後に破面観察を行った。

保持温度 560°C では他に比べて 1/2 以下のせん断引っ張り強さしか得られていない。Fig. 3.1.11 (b) より印刷されていない部分では気泡が見られないことから、その破壊位置は接合面であると確認された。また、Fig. 3.1.11 (c) に示されるように断続的な空孔が見られた。これは断面観察で見られた接合不良と大まかな間隔や大きさが一致する。よって、紗跡残りによる接合不良から十分な接合が得られなかったために他の条件と比べて強度が低かったと考えられる。

保持温度 610°C では、200N の引張り荷重を加えても破壊しなかったが、Fig. 3.1.10 に示す接合面の断面観察結果より印刷面以外での接合が見られた。

接合荷重の有無による引っ張り強さの差異はほとんど見られなかったが、破面がともに被印刷物であった。そのため、応力集中に緩和に対する有効性は確認できなかった。

最も強度が得られたのは 585°C の 14.4MPa であった。破面は Fig. 3.1.12 に示すような接合面直上の被印刷物を含む凸部と凹部の破面であった。また、破面形状から接合過剰がないことも確認できる。よって保持温度 585°C を基本的な焼成条件と決定する。これによって全ての基本的な焼成条件が決定した。

Table. 3.1.2 せん断引っ張り試験の結果

	破壊荷重 (N)	せん断引っ張り強さ (MPa)	破壊位置
560℃	53.6	7.6	接合面
	46.3	6.6	接合面
	44.1	6.2	接合面
585℃	99.7	14.1	被印刷物
	81.3	11.5	被印刷物
	101.5	14.4	被印刷物
610℃	*	*	*
	*	*	*
	*	*	*
585℃ 接合荷重 無し	85.7	12.1	被印刷物
	79.2	11.2	被印刷物
	91.8	13.0	被印刷物

* 200Nで破壊しなかった

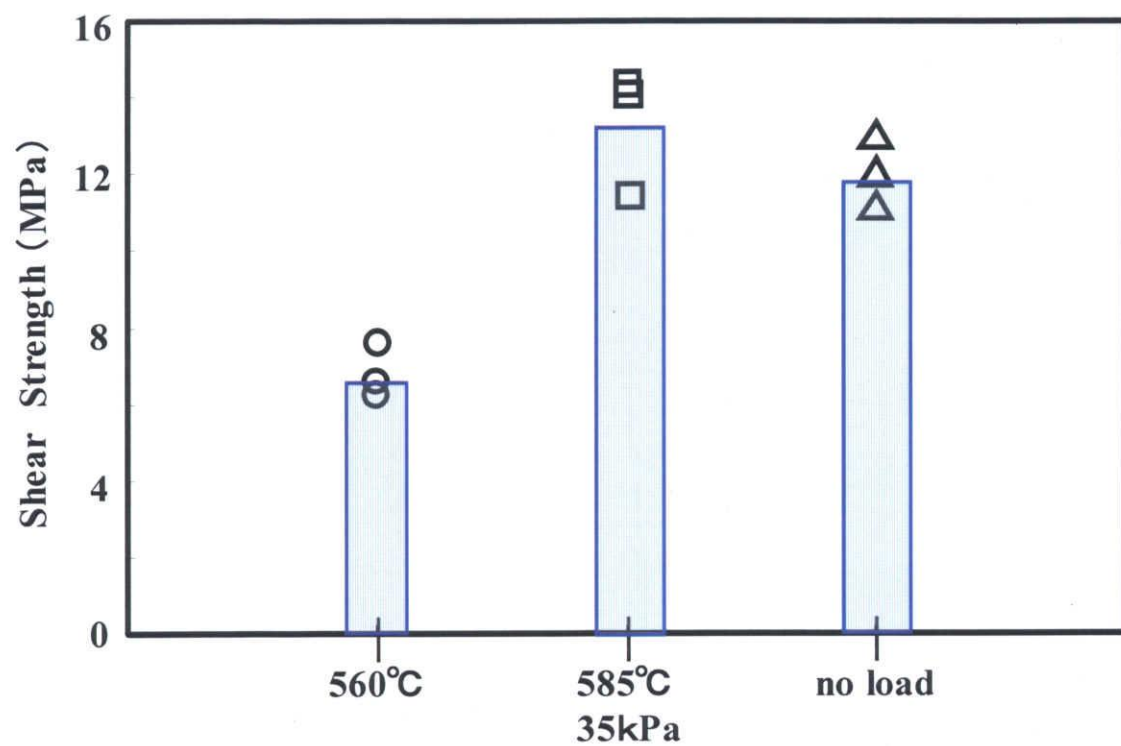


Fig. 3.1.9 セン断引っ張り試験の結果

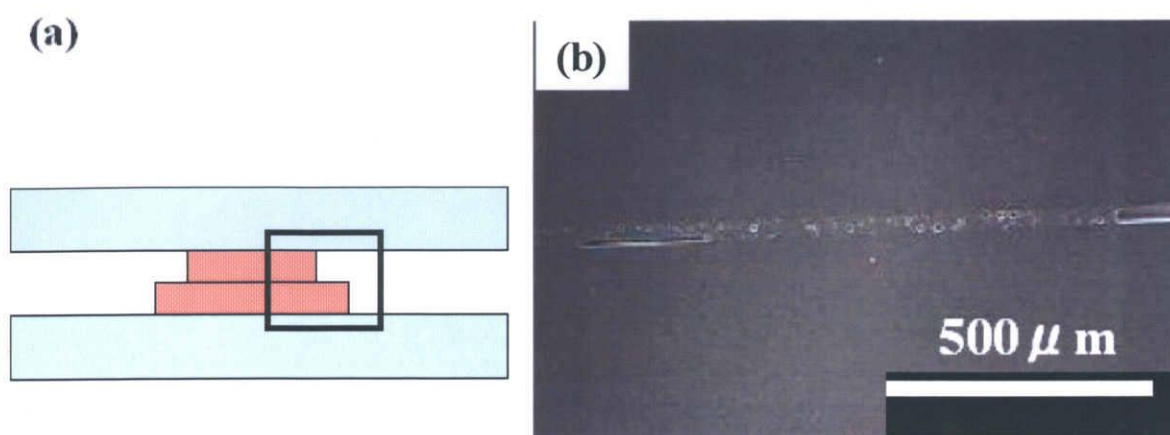


Fig.3.1.10 接合過剰の様子(610°C) : (a)観察位置, (b) 接合断面の走査型電子顕微鏡像

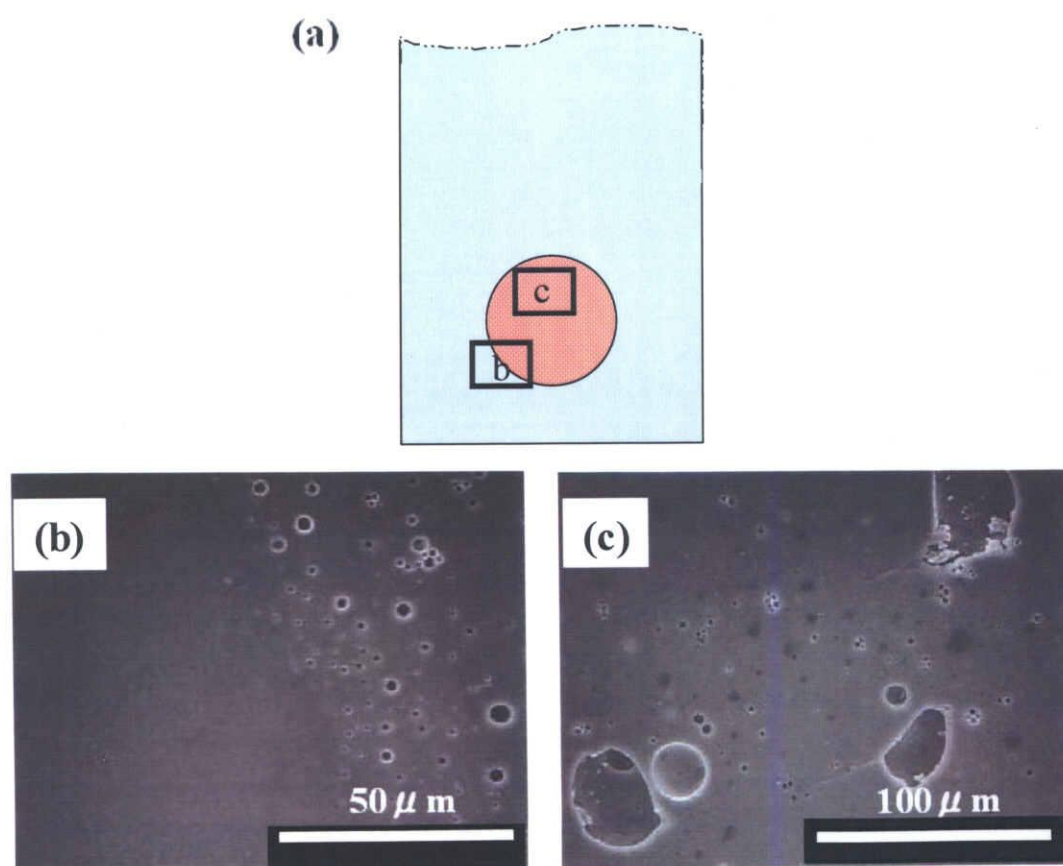


Fig.3.1.11 接合面での破壊の様子(560°C せん断強さ 7.6MPa) : (a)観察位置, (b)印刷境界での走査型電子顕微鏡像, (c)接合不良の走査型電子顕微鏡像

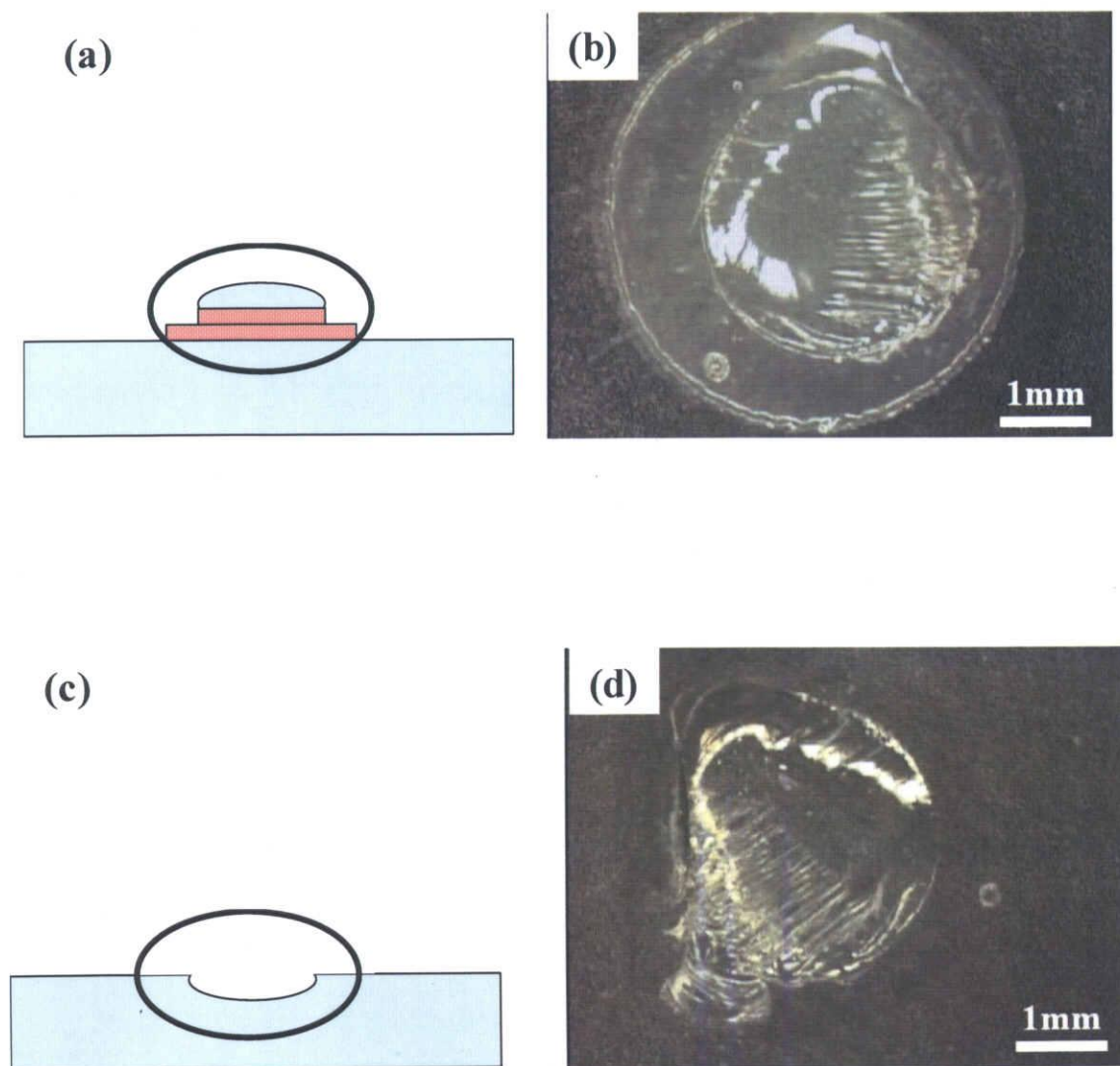


Fig.3.1.12 被印刷物での破壊の様子(585℃ せん断強さ 14.4MPa) : (a)凸形状破面の観察位置, (b) 凸状破面の光学顕微鏡像, (c) 凹形状破面の観察位置, (d) 凹状破面の光学顕微鏡像

3.1.3 接合強度向上の検討

せん断引張り試験の結果より接合壁面の欠陥による強度の影響を確かめることができなかった。この理由は以下のように考えられる。

ガラス板に比べてガラスフリットの熱膨張係数が低いため、Fig.3.1.13 に示されるように焼成後に接合面には圧縮応力がかかり、被印刷物には引張り応力がかかる。また、ガラスは熱伝導率が悪く、基本的に試料は外側から冷えていくため、被印刷物の内外の温度差によって内側から外側は引張り応力が働く。ガラスは圧縮応力に比べて引張り応力に弱いため、これらの熱歪が大きく接合強度に関与していると考えられる。基本的な焼成条件で作製した試料のせん断引張り試験後の破面が接合面直上で剥離するような形状であったことから熱歪による影響が示唆される。このため、接合不良のない十分な接合が得られた場合には、接合面での欠陥よりも熱歪が接合強度に大きく影響していると推察される。

単純なモデルとして、それぞれの熱膨張係数の違いのみによる熱歪を考えると、常温 T_1 を 20°C 、保持温度 T_2 を 585°C 、ガラスフリットとガラス板の熱膨張係数をそれぞれ $\alpha_1 = 74.1 \times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $\alpha_2 = 100 \times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、焼成後の常温時の熱歪を ε_t とすると

$$\varepsilon_t = (\alpha_2 - \alpha_1)(T_2 - T_1)$$

により $\varepsilon_t \doteq 1.46 \times 10^{-3}$ となる。また、ガラスフリットとガラス板の熱応力の釣り合いを考えると、熱応力を σ_h 、それぞれのヤング率をほぼ同じとして E とすると

$$\alpha_1(T_2 - T_1) + \frac{\sigma_h}{E} = \alpha_2(T_2 - T_1) - \frac{\sigma_h}{E}$$

となる。これを σ_h について解くと

$$\sigma_h = \frac{\varepsilon_t E}{2}$$

となる。ガラス板のヤング率 $E = 71\text{GPa}$ および $\varepsilon_t = 1.46 \times 10^{-3}$ を代入すると $\sigma_h \doteq 52\text{MPa}$ となる。このことから、熱歪による影響が大きいことが示唆される。

次節で熱歪の影響及びその徐荷の効果を調べるため、基本的な焼成条件で徐冷または歪取り焼鈍を行なった試料の強度評価を行った。

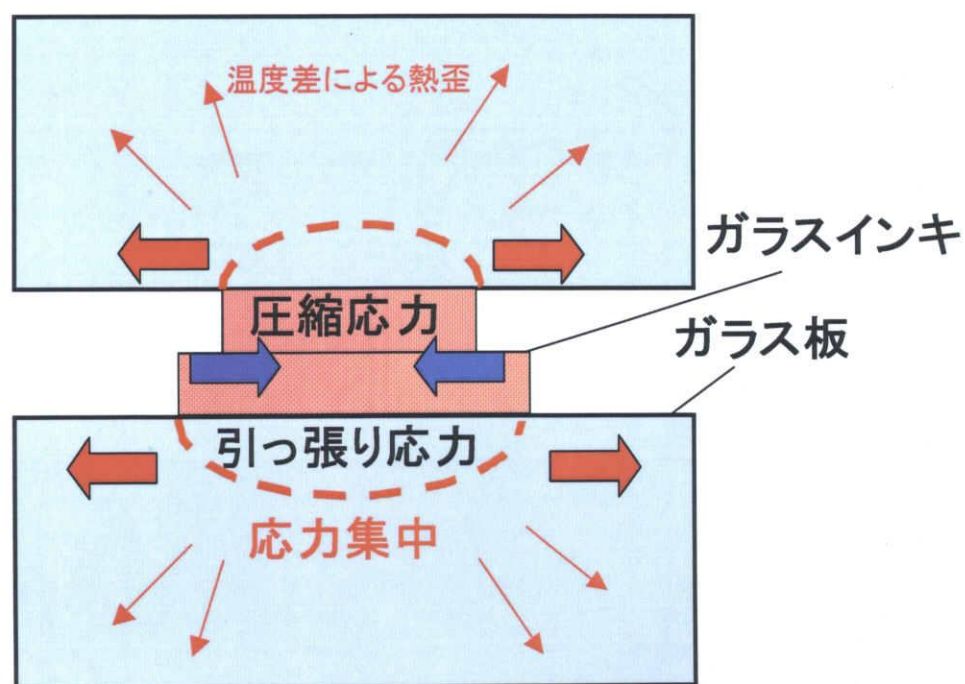


Fig. 3.1.13 熱歪のメカニズム

3.2 熱処理による焼成実験結果

前節で決定した基本的な焼成条件(No.7)に徐冷(冷却速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)または歪取り焼鈍(焼鈍温度 535°C , 焼鈍時間 20min)を行って試料を作製した. Table. 3.2 および Fig. 3.2.1 にせん断引っ張り試験の結果を示す. 比較のため, 基本的焼成条件の値を加えた.

徐冷した試料は最大で 19.1MPa のせん断強さが得られた. これは本研究で得られた最大のせん断引っ張り強さであり, 基本的焼成条件と比べて 1.3 倍の強度があった. 歪取り焼鈍では最大で 15.4MPa のせん断強さが得られたが, これは基本的焼成条件と比べて最大強度で 1.01 倍の向上しかなく, ほとんど差異の見られない結果であった. 徐冷, 歪取り焼鈍したすべての試料での破面が印刷面直上の被印刷物であったことから, 熱歪を取り除くことができなかったといえる. 最も強度が得られた試料の破面を Fig. 3.2.2 に示す.

Table. 3.2 せん断引っ張り試験の結果

	破壊荷重 (N)	せん断引っ張り強さ (MPa)	破壊位置
基本的な焼成 条件 ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	99.7	14.1	被印刷物
	81.3	11.5	被印刷物
	101.5	14.4	被印刷物
徐冷 ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	135.6	19.1	被印刷物
	111.1	15.7	被印刷物
	124.7	17.7	被印刷物
歪取り焼鈍 (535°C 20min)	103.8	14.7	被印刷物
	108.9	15.4	被印刷物
	101.7	14.4	被印刷物

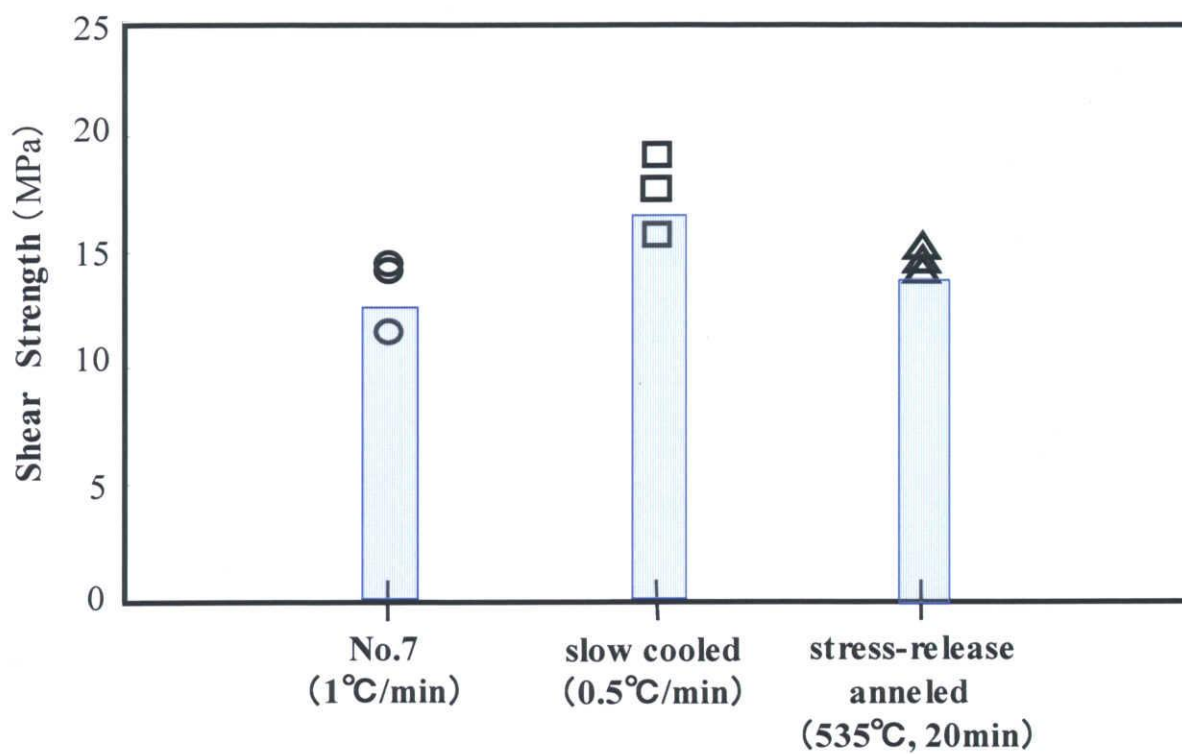


Fig. 3.2.1 せん断引張り試験の結果

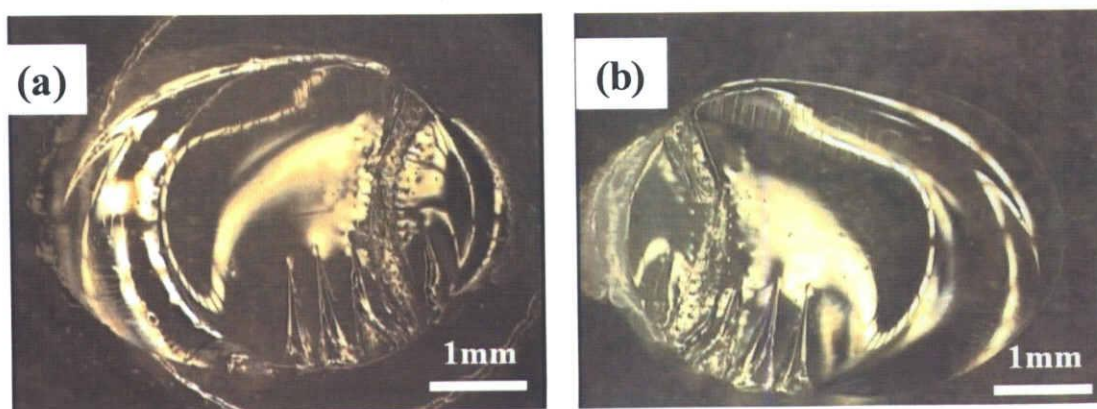


Fig. 3.2.2 破壊の様子(徐冷 せん断強さ 19.1MPa) : (a) 凸状破面の光学顕微鏡像, (b)凹状破面の光学顕微鏡像

3.3 熱処理による効果

徐冷を行なうことで強度の向上が見られたことから接合強度に対して熱歪が影響していることが確認された。また、この結果から冷却速度を下げることによってガラス内で生じている温度差による熱歪を緩和できていると考えられることから、ガラス厚みに対して冷却速度を考慮する必要があるといえる。

せん断強さに歪取り焼鈍による変化が見られなかったことから、ガラスインキとガラス板の熱膨張係数の違いによって導入される熱歪は緩和できなかったと考えられる。この理由は、Fig. 3.3 に示されるように焼鈍温度よりガラスフリットのガラス転移点が低いため、焼鈍によって徐荷できたとしても冷却時にそれぞれの熱膨張係数の差が現れるためであると推測される。

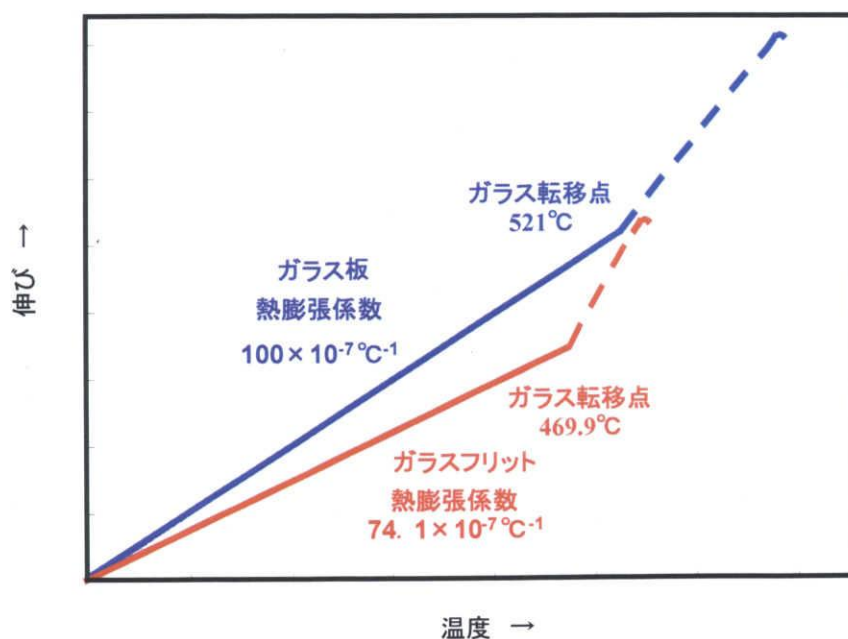


Fig. 3.3 ガラスとガラスフリットの膨張係数曲線

3.4 圧力印加試験の結果

前節より本研究で最もせん断引っ張り強さが得られた焼成条件(保持温度 585℃, 保持時間 20min, 接合荷重 35 kPa, 冷却速度 0.5℃/min)で作製した試料に圧力印加試験を行った。その結果, 8MPa の圧力まで破壊が生じなかった。その後, 10 分間保持したが, 気泡などのガス漏れは見られなかった。その様子を Fig.3.3 に示す。

実際のマイクロリアクタとしての耐圧性を考える場合には, 流路パターンやなどを考慮しなければならない。しかし, 圧力印加試験の結果よりガラスの接合部において 8MPa の耐圧性が得られたこと, また, せん断引っ張り試験においても十数 MPa のせん断引っ張り強さが得られたことから, 流路などの工夫によっては数 MPa の耐圧性を持つガラス製マイクロリアクタの作製できる可能性が示唆された。

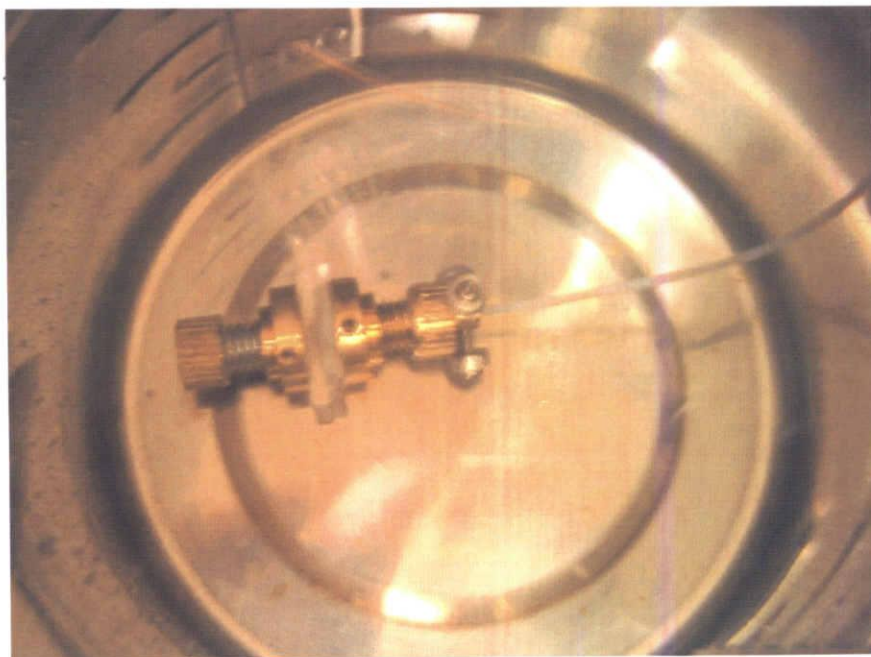


Fig. 3.3 圧力を 8MPa 印加して 10 分後の様子

4 結言

本研究では，スクリーン印刷したガラスの接合強度の向上させる焼成条件を接合面の観察および強度評価によって探索した．焼成の温度，保持時間，接合荷重の及ぼす影響を調べて基本的な焼成条件を決定した．接合面の破壊要因の検証と接合強度向上のために徐冷，歪取り焼鈍を行った．最後に，耐圧性を調べるために得られた最良の焼成条件で圧力印加試験を行った．以下に得られた結果を述べる．

- (1) 585℃の焼成では接合不良や液だれのない良好な接合が得られ，保持時間 20min 以上ではその影響がほとんど認められなかった．接合荷重を加えると角のない半円状の接合壁面が得られた．すべての焼成条件で接合面に気泡が存在し，保持温度と保持時間の増加に伴ってその大きさは数 μm から凝集して数 10 μm に分布する．
- (2) 14.4MPa のせん断強さが得られた焼成温度 585℃，保持時間 20min，荷重 35 kPa，冷却速度 1℃/min の条件を基本的な焼成条件とした．
- (3) 535℃で 20min の歪取り焼鈍を施しても強度向上は見られないため，ガラスインキとガラス板の熱膨張係数の違いによって導入される熱歪が接合強度を支配する．
- (4) 焼成時の冷却速度を 0.5℃/min に下げて徐冷すると，基本的な焼成条件に比べて 1.3 倍となる 19MPa のせん断強さが得られた．この焼成条件で作製した試料に対して圧力印加試験を行い，8MPa の圧力まで破壊が生じなかった．したがって，スクリーン印刷法によって数 MPa の耐圧を持つガラスリアクタの作製は可能であると考えられる．

参考文献

- 1) 松本和雄：特殊印刷，印刷出版研究所，(1982).
- 2) 山根正之：初めてガラスを作る人のために，内田老鶴圃，(1989).
- 3) 伊東洋一：日本印刷学会誌，(2003)，pp2.
- 4) J. W. Martin：ものの強さの秘密，共立出版，(1976).
- 5) 柳原榮一：被着材からみた接着技術，日刊工業新聞社，(2003).
- 6) 京都工芸繊維大学無機材料工学科：セラミックス実験マニュアル，日刊工業新聞社，(1989).
- 7) 吉田隆：マイクロリアクタテクノロジー，株式会社エヌ・ティー・エヌ，(2005).
- 8) 石内宏樹：平成 17 年度 三重大学卒業論文.
- 9) マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック編集委員会：マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック，株式会社エヌ・ティー・エヌ，(2006).

謝辞

本研究を進めるに当たり，実験装置の扱い方や試料の観察方法など，多岐にわたり丁寧にご指導していただいた高橋裕助教授には心から御礼を申し上げます。

また試料を提供していただき，様々な助言を下さった東京都立産業技術研究センター 伊東洋一氏に心から感謝します。

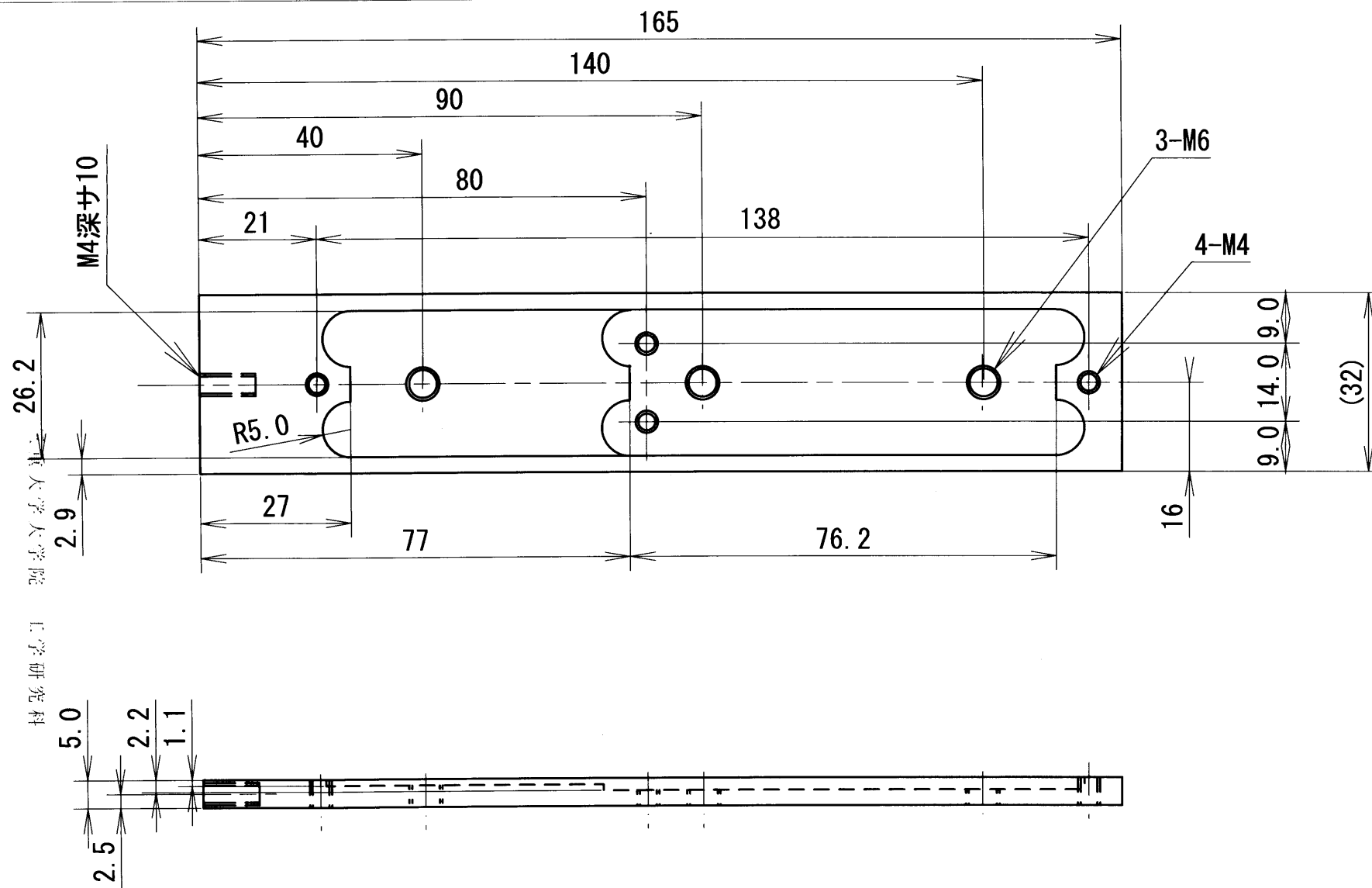
さらに研究に関して助言を下さった日本油脂株式会社 太田俊彦氏に深く感謝いたします。

そして常会等での確かな助言をくださった鈴木泰之教授,小竹茂夫助教授,青山智胤助手および量子物性工学研究室の方々に深く感謝いたします。

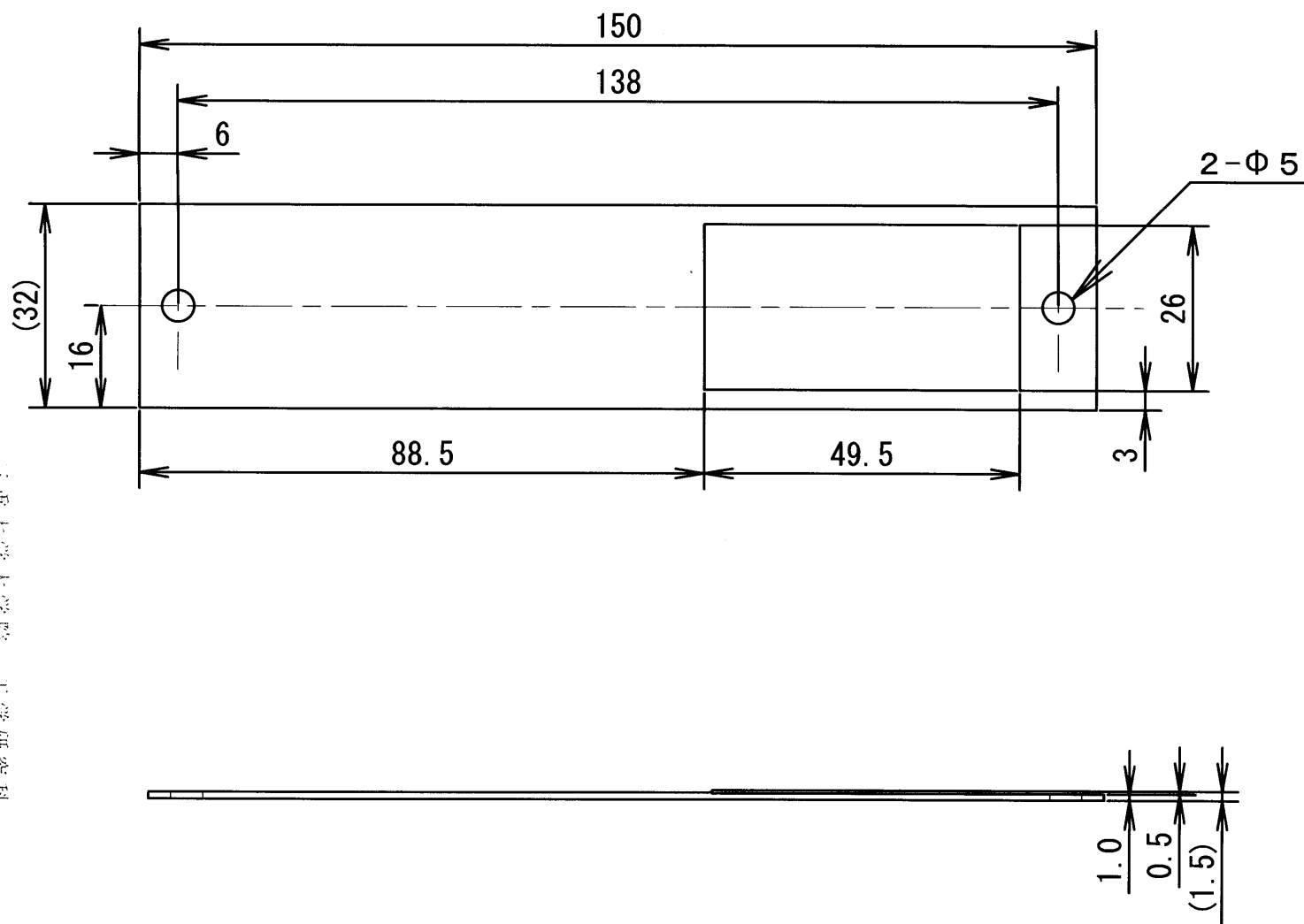
最後に 1 年間一緒に過ごした超精密加工研究室のメンバーに感謝します。


平成 17 年 2 月 西部 保貴

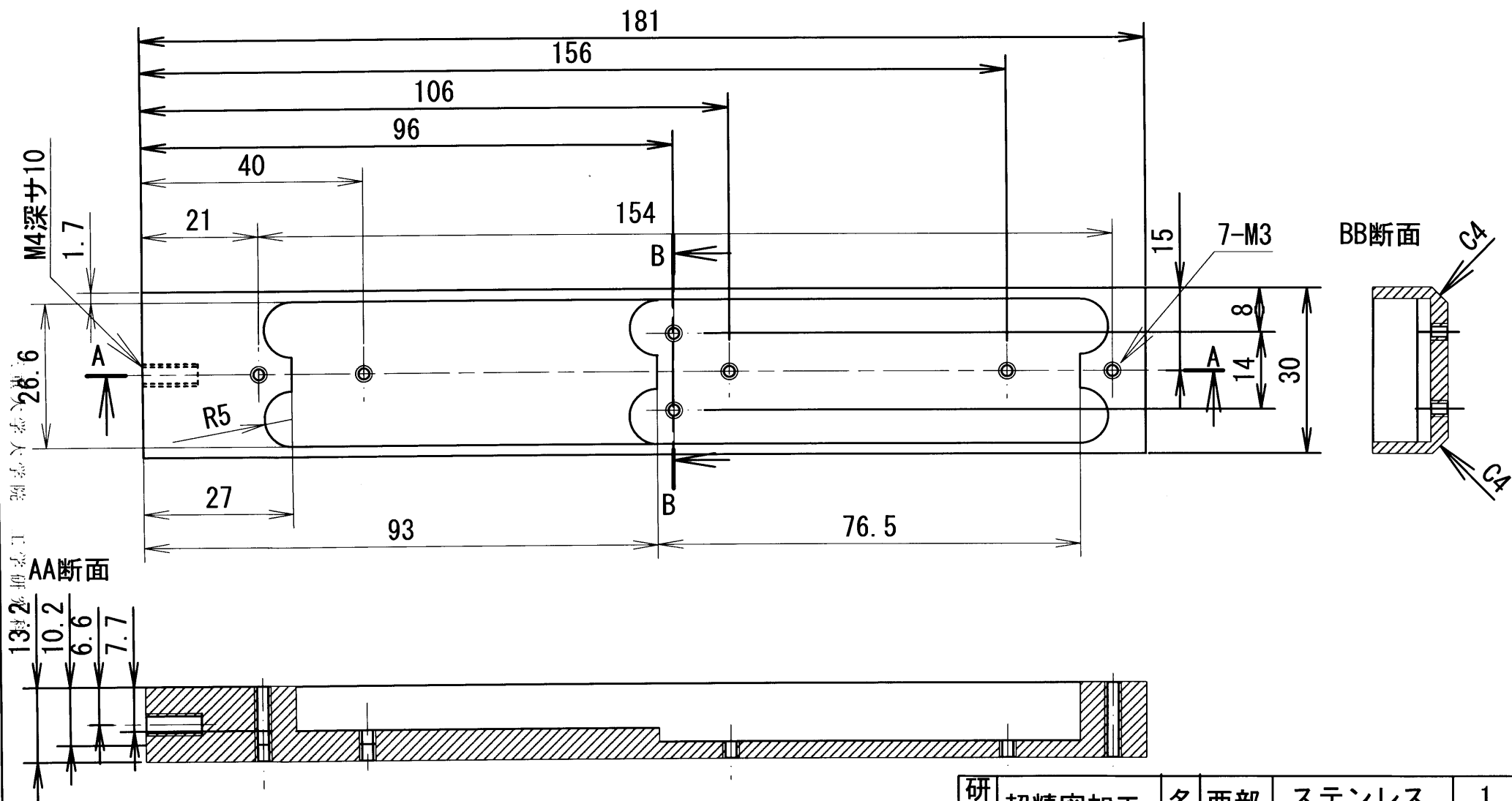
付録




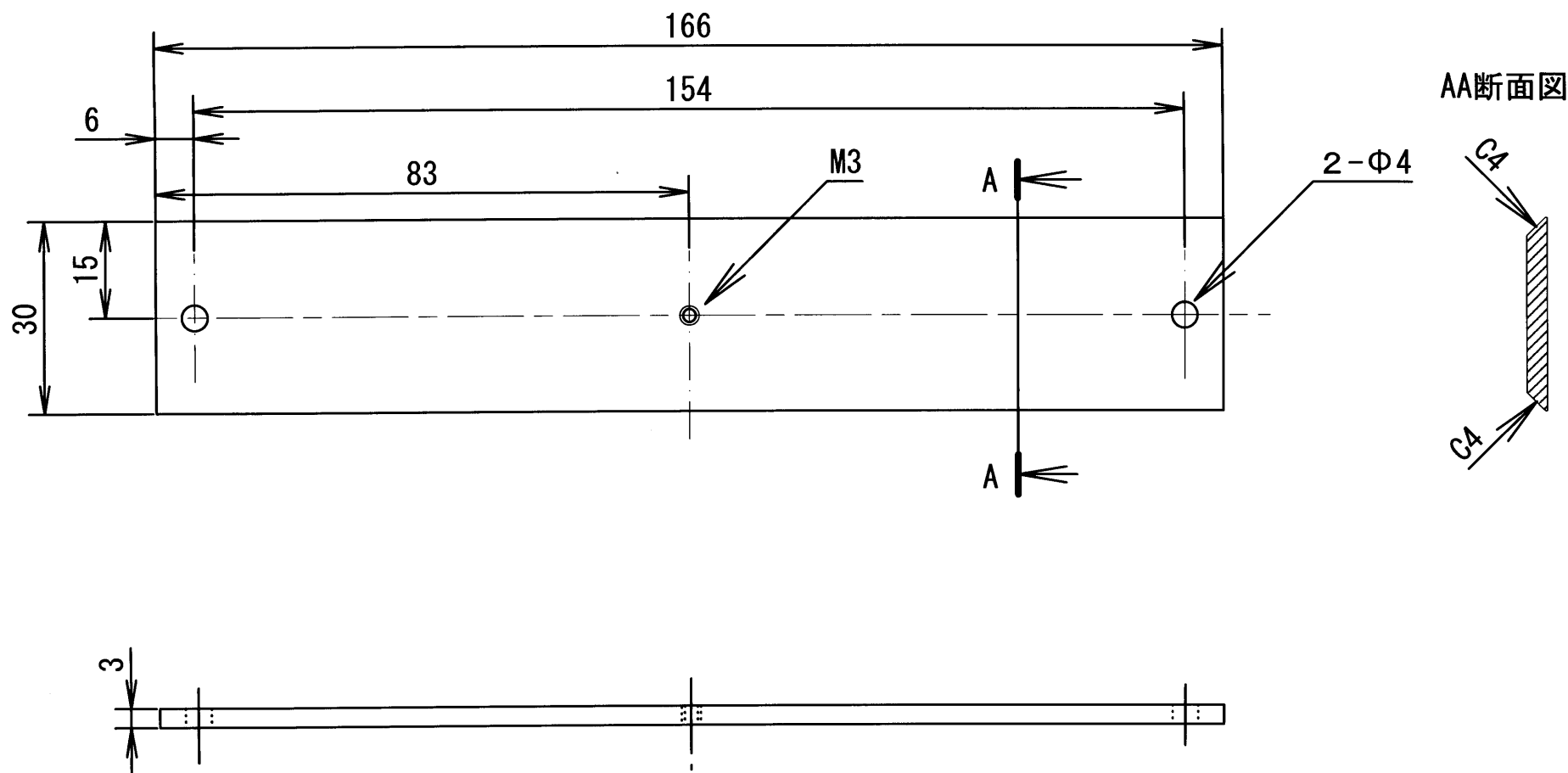
研究室	超精密加工 (内線3965)	名前 西部保貴	ステンレス		1
			材質		個数
図名	1.2mm厚焼成用治具	尺度 図番	1:1	投影法	
			1		




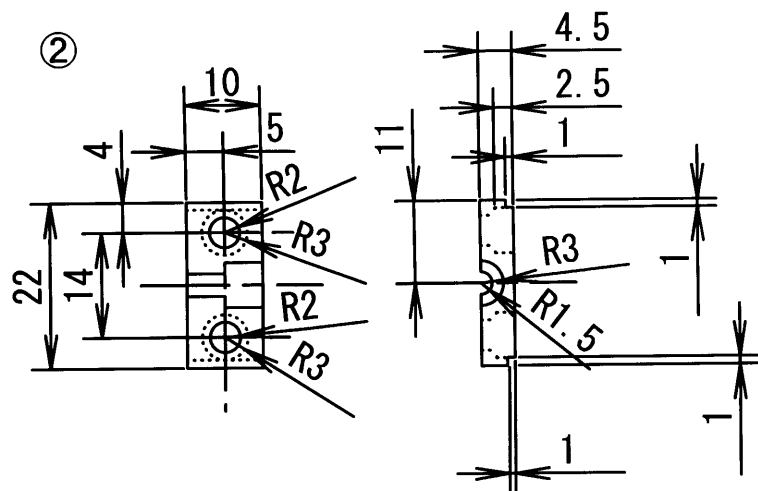
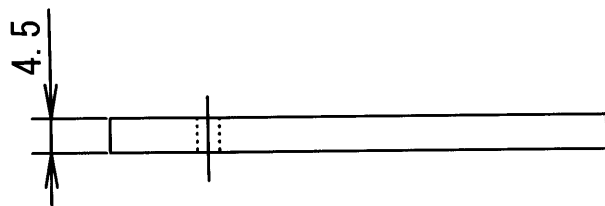
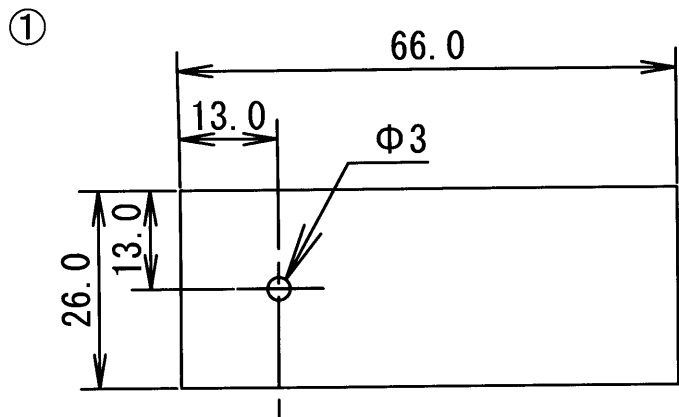
研究室	超精密加工 (内線3965)	名前	西部 保貴	ステンレス		1
				材質		個数
図名	焼成用治具ふた		尺度	1:1	投影法	
			図番	1		



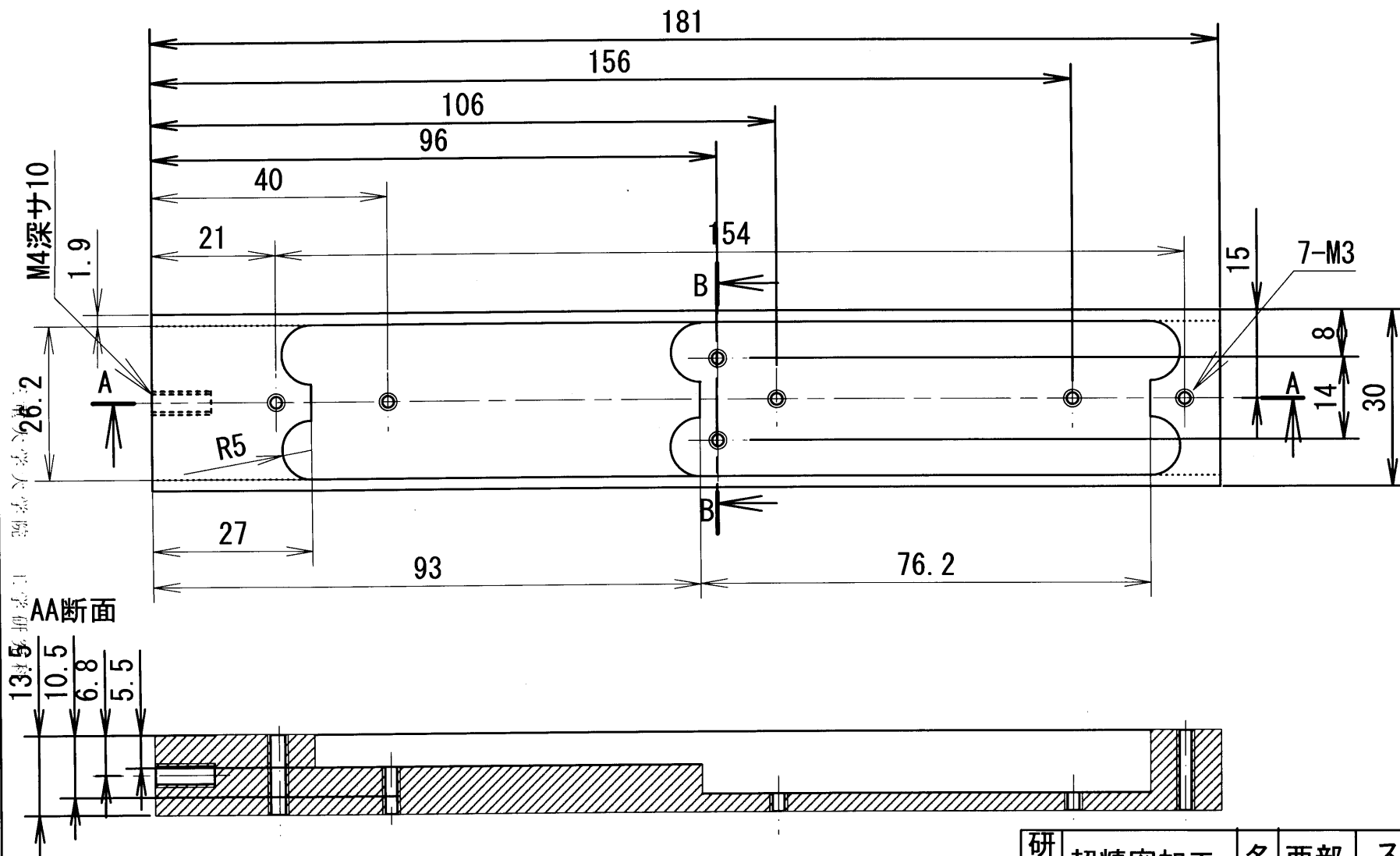
研究室	超精密加工 (内線3965)	名前	西部 保貴	ステンレス		1
				材質		個数
図名	2. 5mm厚焼成用治具	尺度	1:1	投影 法		
					1	




研究室	超精密加工 (内線3965)	名前	西部 保貴	ステンレス		1
				材質		個数
図名	焼成治具用フタ	尺度	1:1	投影 法		



2	熱電対抑え	ステンレス	1
1	プレート	ステンレス	1
番号	品名	材質	個数
研究室	超精密加工 (内線3965)	名前	西部 保貴
図名	冶具部品	尺度	1:1
		図番	3
		投影法	第三角法



研究室	超精密加工 (内線3965)	名前	西部 保貴	ステンレス		1
				材質		個数
図名	焼成用治具	尺度	1:1	投影法		
			図番			
					1	