

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01720

研究課題名(和文)サブミクロン厚の超薄膜ガラスラミネートシールの開発と生体応用

研究課題名(英文)Ultra-thin glass laminate seal with sub-micron thickness for bio application

研究代表者

岸 哲生 (Kishi, Tetsuo)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90453828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：サブミクロン厚のガラス自立膜の作製手法およびその室温接合技術を開発した。ガラス自立膜の作製では、ガラス融液の表面張力と密度がバランスがする温度において、膜厚が安定したガラス超薄膜が形成可能であることがわかった。室温接合においては、ガラス超薄膜の表面化学状態をガラス組成によって制御することで、室温であっても強固な接合を実現できることを明らかにした。特に、Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスにおいては、CaO/Na<sub>2</sub>O比が小さくP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が添加されると高い接合強度が得られた。組成の適切選択により、ガラス超薄膜は室温であってもバルク強度に迫る接合が実現できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス材料のコーティング技術は、高温プロセスもしくはゾルゲル法が用いられてきた。これらの方法ではコーティング中に膜の内部で化学反応が起こるため、膜の剥離や劣化を避けるのが困難であった。本研究で開発したガラス超薄膜の室温接合技術は、高温で作製したガラス自立膜を、その組成が与える機能性を保持したまま、室温で異種材料に直接貼り付けることができる。これらの結果は、多様なガラス材料の多彩な機能性をいかなる材料にも付与できる可能性を示しており、新しい複合材料へと発展することが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed a preparation method for submicron-thick freestanding glass films and their room-temperature bonding onto a substrate technique. In the preparation of freestanding glass films, ultrathin glass films with stable thickness can be formed at temperatures where the surface tension and density of the glass melt are in balance. In room-temperature bonding, strong bonding can be achieved even at room temperature by controlling the surface chemical state of the glass according to the glass composition. In particular, in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system, the high bonding strength was obtained when the CaO/Na<sub>2</sub>O ratio was small and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-containing glass such as a bioactive 45S5 glass. Glass ultrathin films can be bonded at room temperature with the strength comparable to their bulk strength by choosing appropriate glass composition.

研究分野：ガラス材料、応用光学

キーワード：ガラス自立膜 接着・接合 生体活性ガラス 表面 室温接合 腐食

### 1. 研究開始当初の背景

1970年代に Hench らは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラス（45S5、Bioglass®）が生体内で骨と直接接合する（生体活性がある）ことを初めて見出した。その後、様々な生体用ガラスやガラスセラミックスが開発されてきた。ガラスは組成を連続的に変えることで物性や微構造を調整できるため、生体活性、化学的耐久性、抗菌性、薬剤送達など様々な機能を実現可能である。また、生体活性を持たない材料にガラスをコーティングして、生体活性を付与することもできる。機械的特性に優れたチタン合金や PET（Polyethylene terephthalate）は生体親和性を有しているが、生体活性が無い。これらの材料に対して、“ガラスラリーの溶着”や“ゾルゲル法”によるガラスコーティングが行われている。しかしながら、前者は“基板と膜の熱膨張差による割れ”や“相変化による強度・生体活性の低下”を招く。後者は、細孔により生体活性が向上するが、“乾燥・焼成過程での体積収縮により膜の割れ”が生じる。ガラスの機能性を保持したまま異種材料をコーティングするプロセスが必要とされていた。

申請者らは本研究の研究開始前までに、サブミクロン厚の超薄膜ガラスを作製し、室温で異種材料に直接接合できることを明らかにした（図1、図2）。本研究は、これらの成果を発展させ、生体活性を持つ超薄膜ガラスを作製し、異種材料に室温で接着する新規プロセスを開発する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、超薄膜ガラスを作製しチタン基金属に接合することで、生体活性、生体親和性、抗菌性、化学的耐久性および機械的強度といった複数の要求特性を同時に満足する複合材料を作製することである。

超薄膜ガラスを異種材料に室温で接合する技術は、申請者が独自に開発したものである。本手法は熱処理や真空装置を必要とせず、ガラスの自立膜を異種材料にそのまま貼り付けることができる。生体応用では部位や症例に応じて複数の機能を同時に満足することが求められている。本研究のようにガラスを室温で簡便に複合化できる技術は、生体応用に柔軟に対応できると期待される。

一方で、積層化技術は生体応用に限らず、電気、機械、化学、光学などでも頻繁に利用されており、広範な学術領域に貢献する可能性がある。また、材料科学的観点から本研究を見た場合、ガラス材料を極限まで薄くするとその物性はどこまで保たれるのか、つまり、ガラス構造の最小単位は何かを明らかにすることになる。以上のように、本研究は基礎・応用の両面で科学・技術に広く深く寄与することが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、ガラスブローイング法によりガラス超薄膜を作製し、得られたガラス超薄膜

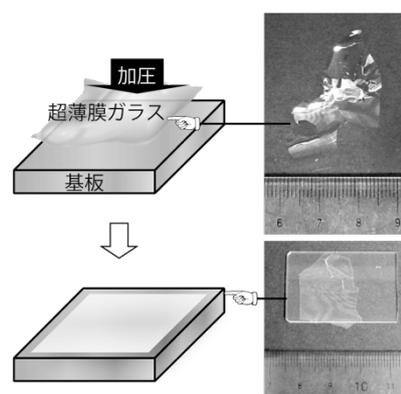


図1. 超薄膜ガラスラミネートシールの概念（左列）。実際に作製した超薄膜ガラス（右上）とスライドガラスに貼り付けた試料（右下）。

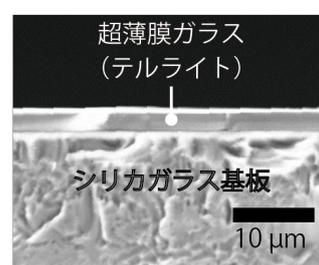


図2. 基板に接合した超薄膜ガラスの断面SEM像

を、室温下で様々な材質の平滑基板に直接押し付けて接合した。接合した界面の接合強度測定と接合前後の化学状態分析を実施した。

ガラスブローイング法により厚さ数百 nm から数  $\mu\text{m}$  のガラスの自立膜を作製した。ガラス組成としては、主に生体活性ガラスである 45S5 ガラス  $46.1\text{SiO}_2\text{-}24.4\text{Na}_2\text{O}\text{-}26.9\text{CaO}\text{-}2.6\text{P}_2\text{O}_5$  [mol%] を用いた。また、ガラスブローイング法で形成される超薄膜の形成メカニズムを理解するために、結晶化しにくく低融点なガラスである  $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系ガラスを用いて、温度制御下でのガラス超薄膜の形成を実施した。また、新規ガラス組成系として窒化リン酸塩ガラスなどを用いて超薄膜の作製と室温接合も実施した。

鏡面研磨されたチタン基板に微量の水を滴下し、その上にガラス超薄膜を被せて上から指で超薄膜表面を押すことで、ガラスと基板の界面の水をできるだけ除去しながら、ガラス超薄膜と基板を接合した。接合界面の強度は、Obreimoff-Metsik 法で測定した。楔形のガラス板を超薄膜と基板の間に差し込み、レーザー顕微鏡により計測した薄膜の剥がれた部分の湾曲形状から、界面に蓄えられているエネルギーを見積もった。また、接合後のガラス超薄膜を基板から剥離し、ガラス超薄膜および基板の表面組成および化学状態を X 線光電子分光法 (XPS) により測定した。

#### 4. 研究成果

申請者らがこれまでに開発してきたテルライトガラス超薄膜の作製と異種材料への接合に関する研究を進め、室温直接接合のメカニズムを検討した。 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系ガラスを温度制御下でバルーン状に成形し、厚さ数百ナノメートルから数十マイクロメートルの極薄ガラスが作製できることがわかった。また、適切な成形温度を選択することで、ガラス融液の表面張力と重力が釣り合い、均一な膜厚のガラスバルーンが自発的に形成されることを明らかにした。

このガラスをシリコン、シリケートガラス、サファイア、 $\text{LiNbO}_3$ 、同一組成のテルライトガラス、に室温で直接押し付けた。超薄膜および基板双方の表面を極めて平滑にすることで、いずれの材料に対しても室温直接接合が可能であった。これらの材質の中で、テルライトガラス基板との接合において約  $400\text{mJ/m}^2$  の高い接合強度が得られた。物理吸着または化学吸着している  $\text{H}_2\text{O}$  分子を低減させること、表面 OH 基を適切に制御することで、高い接合強度が得られることがわかった。接合後のテルライトガラス薄膜を基板から剥離し界面の表面分析を行った結果、ガラス超薄膜と基板との界面における化学状態が変化していたことから、室温にもかかわらず化学的に安定な酸化物間で新しい結合の形成やイオンの移動が生じていることが示唆された。

45S5 ガラスからなる高温のガラス液滴に空気を吹き込むことで、数十 cm 径のバルーンを形成し、厚さ 1 から  $3\mu\text{m}$  の極薄ガラスを得た。1cm 角のガラス超薄膜を切り出して、鏡面研磨したチタン基板と接合させた。45S5 ガラスと Ti 基板を乾燥状態で直接接合するのは困難であったが、極微量の水を基板に滴下した後、45S5 ガラス超薄膜を押し付けることで強固な接合を形成できた。接合直後の接合強度は  $300\text{ mJ/m}^2$  程度であったが、室温の大気中で保持しておくことと接合強度は徐々に増大し、9 時間後には  $900\text{ mJ/m}^2$  に到達した。9 時間を超えると Obreimoff-Metsik 法での測定中に薄膜自体が破壊してしまったことから、バルク強度に迫る強固な接合界面が形成されていることが示唆された。XPS の測定結果から、接合前のガラス超薄膜の最表面は Na-rich (Si-poor) となっており、接合後の界面には Na, Si, Ti, Ca からなる中間層が形成されていることがわかった。

45S5 ガラスで得られた結果をもとに、ガラス超薄膜の組成が Ti 基板との室温接合に及ぼす影響を調査した。45S5 ガラスをもとに Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系ガラス について CaO/Na<sub>2</sub>O 比や SiO<sub>2</sub> 量を変化させて、接合実験を行い、その強度を評価した。また、ガラス超薄膜を Ti 基板から剥離した表面の XPS 測定を実施し、界面における組成比や化学状態を調査した。作製したガラス超薄膜はいずれもごく微量の水を介して室温で Ti 基板に接着した。CaO/Na<sub>2</sub>O 比が 1 を超える組成では接着直後の接着エネルギーが数百 mJ/m<sup>2</sup> であり、9 時間が経過しても接着エネルギーはほとんど変わらなかった。一方、CaO/Na<sub>2</sub>O 比が 1 以下の組成では接着エネルギー が時間経過とともに増加し、接着強度の増加速度と最終的に得られる接着エネルギーは、CaO/Na<sub>2</sub>O 比が小さいほど高くなった。

XPS 測定より接着前のガラス超薄膜の最表面には、CaO/Na<sub>2</sub>O<1 の時 Na リッチ層が形成されていることがわかった。また、剥離後の Ti 基板表面は CaO/Na<sub>2</sub>O 比が大きいほどガラス成分の検出量が減少し、Ti のケミカルシフト量も小さかった。

以上より、CaO/Na<sub>2</sub>O 比が 1 より小さい組成でガラス超薄膜表面に Na リッチ層が形成されやすく、その Na リッチ層から溶出した Na により界面 pH が上昇し、Ti 基板およびガラス超薄膜表面が腐食され、ガラス超薄膜と Ti 基板との界面に中間層が形成されることがわかる。実際にこの中間層を断面 TEM 観察により確認した。したがって、Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスにおいては、CaO/Na<sub>2</sub>O 比を通して界面 pH を制御することにより、ガラス超薄膜と Ti 基板の接合強度を制御できることが示された。

ガラス組成中に含まれるリン酸成分がガラス超薄膜の室温接合に及ぼす影響を詳細に調査した。45S5 ガラスから リン酸を除いた NCS ガラス超薄膜を作製し、その内部構造や表面状態を赤外分光法、ラマン分光法、走査型電子顕微鏡(エネルギー分散型蛍光 X 線分光付属)および X 線光電子分光法により調査した。45S5 ガラスは NCS ガラスに比べて架橋酸素の量が多いこと、どちらのガラスでも表面に Na リッチ層が存在し デシケータ内で 1 日以上保管すると Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> がガラス表面に島状に析出し始めることがわかった。また、45S5 ガラス中でリンは(PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>の状態が存在し、Na<sup>+</sup>や Ca<sup>2+</sup>を引きつけており、結果として接合界面では Si に結合している架橋酸素数を多く含む鎖状構造のケイ酸塩の溶出量が増加し、強固な接合が形成されることが示唆された。

また、新たなガラス組成としてリン酸塩ガラスや酸窒化リンガラスについても超薄膜化が可能であることを確認した。これらのガラスは 45S5 ガラスとは異なり、水を滴下しなくてもガラス基板に接合が可能であった。ASTM に基づく引張試験を試みたところ、Obleimof-Metsik 法で測定した接合強度から見積もられる引張強度よりも弱く、安定した引張試験を実施することが困難 であった。これは接合界面の欠陥 (気泡・異物、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の析出)などが影響しているものと考えられる。ガラス超薄膜の室温接合により大面積の表面に強固な被覆を実現するためには、ガラス超薄膜の作製から接合までを H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> を除去した環境下で行うことで、界面の均一性を向上させる必要がある。

以上により、(1) ガラス融液の表面張力を温度により制御することでサブミクロン厚のガラス超薄膜の作製が可能であること、(2) ガラス超薄膜の表面に自発的に形成される Na リッチ層を利用することでバルク強度に迫る接合強度が得られること、(3) 生体活性ガラス超薄膜では特にリン酸成分が接合強度の向上に寄与していること、がわかった。これらの知見は、室温で異種材料にガラスの機能を付与できる新しい技術の基盤となるものである。今後、複雑形状や大面積へのコーティングへと展開することで新たな複合材料を創出できるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Liu Yin, Kishi Tetsuo, Jeng Ray Jay, Matsushita Nobuhiro, Yano Tetsuji	4. 巻 104
2. 論文標題 Room temperature bonding method of bioactive ultrathin glass film on titanium by a dissolution polymerization reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 218 ~ 228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, Nobuhiro Matsushita, Tetsuji Yano	4. 巻 10
2. 論文標題 Optical bonding of tellurite glass film on silicate glass	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Glass Science	6. 最初と最後の頁 248-258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijag.13094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, Kakeru Hirota, Nobuhiro Matsushita, Tetsuji Yano	4. 巻 557
2. 論文標題 Stable formation of freestanding, submicron-thick tellurite glass film in molten glass lamella	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120648-1-0
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 梁瀬 光妙, 岸 哲生, 矢野 哲司, 瀬川 浩代
2. 発表標題 リン酸塩及び酸窒化リンガラス超薄膜と多孔質ガラスの接合と接合界面の状態評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 炭喜達 , 劉 銀 , 岸 哲生 , 矢野 哲司
2. 発表標題 生体活性リンケイ酸塩ガラス超薄膜の P2O5組成制御によるガラス/Ti 金属室温接合強度の向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸 哲生 , 鄭 瑞杰 , 劉 銀 , 松下 伸広 , 矢野 哲司
2. 発表標題 Room-Temperature Direct Bonding of Ultra-Thin Laminate Glass on a Substrate
3. 学会等名 the 8th International Congress on Ceramics (ICC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 銀 , 岸 哲生 , 炭 喜達 , 松村 大樹 , 松下 伸広 , 矢野 哲司
2. 発表標題 生体活性ガラス超薄膜の室温接合による積層構造の形成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉銀 , 岸哲生 , 矢野哲司
2. 発表標題 生体活性シリケートガラス超薄膜とチタン基板との室温接合 : 接合強度のガラス組成依存性
3. 学会等名 第62 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸哲生, 鄭瑞杰, 廣田翔, 松下伸広, 矢野哲司
2. 発表標題 テルライトガラス超薄膜の作製と室温直接接合
3. 学会等名 The 31st Meeting on Glasses for Photonics
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸 哲生, 劉 銀, 松下 伸広, 矢野 哲司
2. 発表標題 生体活性シリケートガラス超薄膜のチタン基板との室温接合
3. 学会等名 第33回日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuo Kishi, Ray-Jay Jeng, Nobuhiro Matsushita, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Direct bonding between tellurite glass ultrathin film and substrates at room temperature
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yin Liu, Ray-Jay Jeng, Nobuhiro Matsushita, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Characterization of bioactive glass coating on titanium plate by direct-bonding lamination
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, Nobuhiro Matsushita, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Mechanism of direct bonding of tellurite glass thin film with substrate
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yin Liu, Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Direct bonding and its mechanism of bioactive glass thin film on titanium plate
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, NOBUHIRO MATSUSHITA, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Fabrication of ultrathin tellurite glass film on a substrate by using a combination of glass blowing and direct bonding techniques
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yin Liu, Ray-Jay Jeng, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano
2. 発表標題 Direct Bonding of Bioactive Glass Film on Titanium Plate at Room Temperature
3. 学会等名 ICG annual meeting 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	矢野 哲司  (Yano Tetsuji)  (90221647)	東京工業大学・物質理工学院・教授   (12608)	
研究 分担者	松下 伸広  (Matsushita Nobuhiro)  (90229469)	東京工業大学・物質理工学院・教授   (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------