

未来をつくるニューガラス

日本電気硝子(株)技術本部 和田 正道

New glass for innovative application

Masamichi Wada

Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. まえがき

ニューガラスは、光、電気、熱、機械、化学および生体の分野で高機能性を発揮するマテリアルとして大いに期待されている。ニューガラスの源流は、19世紀末から20世紀初頭に生まれた「特殊ガラス」であり、ドイツでショット社が築き上げた光学ガラスや理化学ガラスと、アメリカでコニング社が生みだした電球ガラスや電子管ガラスがこれに当る。前者はガラス特性を極限まで追求した「材質」に特長があり、後者は量産を可能にした「成形法」に特長がある。いま、光通信という革新的な用途をひらいた光ファイバを筆頭に、さまざまなニューガラスがあらわれているが、いずれも新しい「材質」と新しい「成形法」が結びついたところに特長があると思われる。

ガラスの新用途が次々に生まれてきた歴史を、1950年以降の日本における電子工業の進歩に見ることができる。Table 1に電子工業の発展とともに登場したガラスの新用途と、それぞれに使われる代表的なガラスの例を示す。

1950年代の蛍光灯用管ガラスから1960年代のカラーブラウン管(CRT)ガラスまで、成形法を中心とする製造技術は米国で築き上げられたものであり、とくに白黒およびカラーCRTガラスについては米国から技術導入が行なわれた。1970年代の半ば以降にはデジタル時計などに液晶素子が使われるようになった。やがて表示部の大型化と

表示方式の変化が起こり薄板ガラスの平坦度に対する要求が厳しさを増す中で、「材質」に結びついた「成形法」の開発が始まった。1980年代には光通信の幹線ケーブルが敷設され、大型CRTが開発された。1990年代の現在、カラー液晶パネルの生産が立上り、またハイビジョンテレビ普及への胎動が始まっている。

本稿では日本電気硝子が手がけているニューガラスを、エレクトロニクス、複合材料、建築材料、生体材料および光エレクトロニクスの用途に分類して述べる。

2. エレクトロニクス用ニューガラス

エレクトロニクスへの用途では、カラーCRTバルブ、液晶用薄板ガラスおよび粉末ガラス(ペースト、グリーンシート)について述べる。

2.1 カラーCRTバルブ

1980年代の日本でカラーCRTバルブのFS(フラット&スクウェア)化と大型化の技術革新が行なわれた。大型化のきっかけとなったのは37型バルブで、現在では43型や45型も商品化されている。これらの出現によって大型CRTのブームが起こり、1988年には22型以上が45パーセントを超え、最近では29~33型の普及が目立っている。この波は米国や欧州へも広がっているが、大型CRT技術の発展はハイビジョン(HDTV)時代の基礎を築くものとなった。

大型 CRT バルブは、バルブデザインの方法と成形方法の革新によって実現した。37 型の CRT には大気の圧力でガラス表面に合計 10 トンもの荷重がかかるから、安全性を保証するバルブ形状、肉厚などのバルブデザインを適確に決定する必要がある。このことは有限要素法によるバルブの構造解析から得られた計算値と、試作品の実測値とが高い精度で一致したことにより解決された。

ハイビジョンは大画面を前提とするために、32 型、36 型および 45 型が開発されている。30~45 型の直視型テレビとして、CRT に代わる平面ディスプレイ方式の実現にはまだ見通しが立っていない。

ワークステーションなどの高級ディスプレイには高精細カラー CRT ディスプレイが使われている。

る。このような CRT の前面パネルには、光学ガラス級のガラス品質と厳しい内面曲率の規格が適用されている。ディスプレイ用 CRT は大型化、高解像度化およびフラット化するといわれている。

なお大画面をつくる投写型テレビには投射管とよばれる CRT が用いられ、明るい室内でのリア型 (40~70 型) および暗い室内でのフロント型 (70~300 型) がある。前面ガラスの蛍光面を照射する電子線密度が通常 CRT の約 10 倍であるため、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の混合アルカリ効果を利用して電子線着色を防止したガラスが用いられている。

2.2 液晶ディスプレイ用ガラス

液晶ディスプレイ用ガラスとして、当社は BLC 基板ガラス (板厚 0.7 mm のホウケイ酸ガラス)

Table 1 New application of glass in the electronic industry (Japan)

Period	New application	Glass forms
1950	Fluorescent lamp	Tubings
	Transistor (metal package)	Powder (hermetic seal)
1960	B&W TV	Bulbs for B&W CRT
	Electric refrigerator	Powder (hermetic seal)
	Color TV	Bulbs for B&W CRT
	Electronic calculator (Fluorescent display tube)	Thin sheet
1970	Facsimili machine	Covers for image sensor
	LSI (ceramic package)	Powder (low temp. sealant)
	LCD (TN)	Thin sheet
1980	Word processor	Fiber (yarn)for printed-circuit board
	Personal computer	
	Video	CCD cover
	Video camera	Optical fiber
	Light communication large screen TV	Bulbs (large-sized)
1990	Color LCD TFT	Thin sheet (non-alkali)
	High Definition TV	Bulbs (9:16)

をSTN型モノクローム用に、OA-2基板ガラス(板厚1.1mmの無アルカリガラス)をTFTカラー用に生産している。

BLCガラス基板を成形するために開発されたリドロー法は親板(プリフォーム)を垂直に保持しながら送り速度aで加熱炉に入れる。軟化した板ガラスは速度b($b > a$)で下方に引かれて薄板になる。親板の上端が加熱炉に近づくと別の親板が接合位置にセットされ、ガスバーナーで自動的に溶接される。連続リドロー工程により生産されるBLC薄板ガラスの用途には板厚0.1~0.7mmの液晶用をはじめ、CCDカバーガラス(板厚0.4~1.0mm)、完全密着型カバーガラス(板厚0.05mm)およびレーザダイオード用窓ガラス(板厚0.25mm)などがある。

Table 2に上記の液晶用基板ガラスの熱的特性を示す。液晶パネルの製造工程で基板ガラスは熱処理を受ける。残留ひずみのあるガラスをひずみ点付近の温度で保持すると熱収縮が起こり、回路パターンがずれてトラブルを生じる。したがって基板ガラスの熱特性はひずみ点がプロセス温度以上であり、しかも熱収縮が許容レベル以下になるように充分徐冷されていることが必要である。

基板ガラスからのアルカリ拡散が液晶寿命に有害なことは応用の当初から知られていたが、やがてアルカリ拡散によるITO膜の電気抵抗増大やTFTなど半導体の信頼性低下も認識され、基板ガラスは低アルカリや無アルカリへとシフトしている。

2.3 粉末ガラス・ペースト

粉末ガラスは電子部品の信頼性向上のために封着、被覆および結合の用途で使われ、部品の小型化に貢献している。Fig. 1に粉末ガラスの使用法

を示した。粉末ガラスの材質は用途によって最適化され、顆粒、ペーストおよびグリーンシートなども製品化されている。

粉末ガラスの技術的課題には低融性、低誘電率、低膨張および高い封着強度などがある。Table 3に最近市場が伸びている新しい粉末ガラスやペーストの例を示す。

ICパッケージ封着用のLS-2010、-2011および-3001は $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系の低融点ガラスとセラミックフィラーの複合系である。さらに低融電率および高い封着強度を有し、しかも400℃を下まわる低融性のフリットが望まれている。

蛍光表示管やPDP(プラズマディスプレイ・パネル)封着用のLS-3081は、封着温度が410℃で従来よりも約40℃も低融化した点に特長がある。

低温焼成多層基板用のMLS-1000は、 $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系の結晶性ガラスとセラミックフィラーの複合系である。焼成温度900℃で高強度の基板をつくるので電子デバイスの小型化に使われている。

チップ抵抗器のオーバコートに用いられているPLS-3502は、 $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系の粉末ガラスとビークル(有機バインダを溶媒に溶解したもの)を混練したペーストである。ペーストの印刷性が改善された結果、オーバコートの厚さは15 μm と従来より半減し、チップ抵抗器の表面実装性が著しく向上した。

PLS-3720はハイブリッドICの導体回路をオーバコートするためのペーストであるが、銅ペーストによる印刷回路の上に重ねて印刷できる良好な印刷性を示し、窒素雰囲気中で同時焼成することができる。焼成温度600℃で熱膨張係数 $63 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ のオーバコートが得られる。ペーストは

Table 2 Thermal property of LCD glass substrate

Code	Glass	Thermal expansion coeff. ($10^{-7}/^\circ\text{C}$)	Strain point ($^\circ\text{C}$)
BLC	borosilicate	51	535
OA-2	aluminoborosilicate	47	650
7059*	aluminoborosilicate	47	590

* Corning Inc.

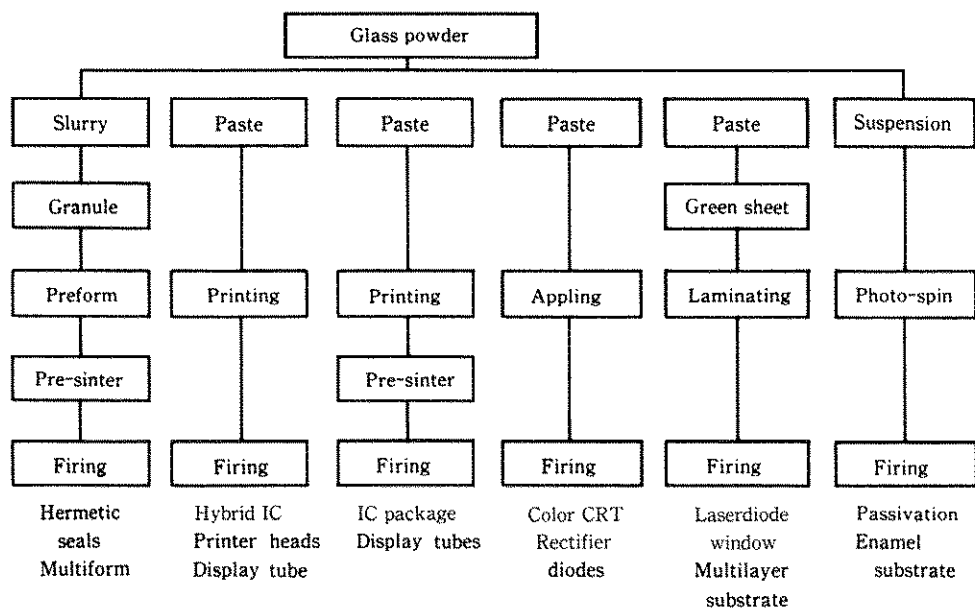


Fig. 1 Usage of Glass Powder

Table 3 Application and features of new glass powder

CODE	Firing temp. (°C)	Application	Features
LS-2010 LS-2011 L-3001	435 435 410	IC package sealing	High strength High strength Low dielectric const. (11.8, 1MH, 25°C)
LS-3081	410		
MLS-1000	900		
PLS-3520	600	Chip resistor (over coating)	Printability
PLS-3720	600	Hybrid IC (over coating)	Firing in the N ₂ atmosphere
GA-50	~1000	Binder of ceramic filler	$\alpha = 24 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ Low dielectric const. (4.0, 1MHz, 25°C)

酸化バナジウムを含む粉末ガラスと窒素中の焼成で完全に分解するピークルで構成され、だれを生じない印刷性を示す。これまで使われてきた銀パラジウムに比べて、銅は低価格であること、電気抵抗が小さく高密度の配線ができること、高周波ロスが小さいことなど決定的な利点をもっている。銅の酸化され易さを解決する窒素雰囲気焼成プロセスの実用化により、ハイブリッドICにおける銀パラジウム回路から銅回路への切換えが始まっている。なお Table 3 の最後に示した GA-50 は低膨張、低誘電率を特長とする粉末ガラスで、いくつかの新しい用途に使われている。

冒頭に述べたように、粉末ガラスは電子部品の信頼性を高めて小型化するのに必要な材料である。エレクトロニクス分野における粉末ガラスの用途は今後とも拡大するものと思われる。

3. 複合材料用ニューガラス

世界中で用いられている複合材料の最大のものは FRP (ガラス繊維強化プラスチック) で、これに使われるアルミノホウケイ酸ガラスはソーダ石灰ガラスに次ぐ生産が行なわれている。1937 年にオーエンズ・イリノイ社とコーニング社が共同で開発した E ファイバは耐水性に優れ、とくにアルカリ溶出が少ない点が FRP への応用を可能にし

た。Fig. 2 はガラスファイバとプラスチックを強固に結合させる集束剤 (サイジング) が、ファイバ表面をコートしている状態の概念図である。集束剤はカップリング剤、結束剤および潤滑剤などから成っている。ガラスから溶出したアルカリはカップリング剤を劣化させ、ファイバとプラスチック間の結合を失なわせる。

Table 4 に複合材料の強化に用いられているガラスファイバの化学特性を、Table 5 にそれらガ

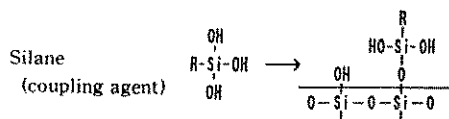
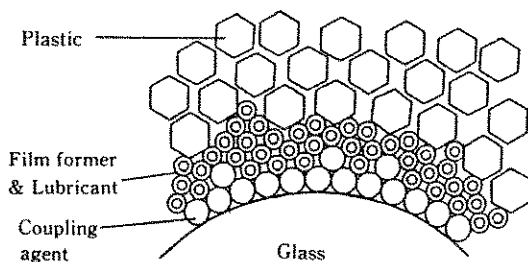


Fig. 2 Concept of sizing which consists of coupling agent, film former and lubricant

Table 4 Chemical properties of glass for composite reinforcement

Wt. loss % of powder sample	E	ECR ²⁾	AR ¹⁾
Water resistance ³⁾ (130°C, 96 hs)	0.3	0.4	0.6
Alkali dissolution ⁴⁾ (mg R ₂ O, JIS R3502)	0.01	0.01	0.3
Acid resistance ³⁾ (10% HCl, 80°C, 96hs)	40	0.7	0.5
Alkali resistance ³⁾ (10% NaOH, 80°C, 16hs)	6.0	4.0	0.6

1) Nippon Electric Glass Co.Ltd.

2) Owens-Corning Fiberglass Corp.

3) 297~500 μ m particles

4) Boiling water, 60 min, 250~420 μ m particles

Table 5 Chemical composition of glass fiber
for composite reinforcement

	E ¹⁾	ECR ²⁾	AR ¹⁾
SiO ₂	55	58	60
TiO ₂		2	2
ZrO ₂			20
B ₂ O ₃	8		
Al ₂ O ₃	14	11	
MgO	1	3	
CaO	22	22	1
ZnO		3	
Li ₂ O			1
Na ₂ O	0.3	0.5	14
K ₂ O	0.1	0.3	2

1) Nippon Electric Glass Co., Ltd.

2) Owens-Corning Fiberglass Corp.

ラスの組成を示す。ECR ファイバは OCF 社（オーエンス・コーニング・ファイバグラス）が 1970 年代の初期に開発した B₂O₃ を含まないガラスである。その耐水性とアルカリ溶出は E ファイバと同等である上に耐酸性が優れている。ECR ファイバは酸性度の強い下水管の FRP ライニングに用いられている。

英国ビルキントン社は 1970 年代初頭、コンクリート強化用の耐アルカリ性（AR）ファイバとして、ZrO₂ 17% を含有する SiO₂-ZrO₂-CaO-Na₂O 系のセムフィル（Cemfil）を工業化した。その後、ZrO₂ 20% 含有の ARG ファイバを日本電気硝子が開発し、世界に供給している。ガラス粉末試料を用いて求めた Table 4 のデータでは、AR ガラスの NaOH 溶液による重量減少率は、E ガラスの値の 1/10 である。また、ファイバ試料をセメント飽和溶液で処理した Fig. 3 でも、AR ファイバの重量減少率は E ファイバの 1/10 である。SEM 観察によれば AR ファイバの外観には変化が見られないのに対し、E ファイバにはスパイラル・クラックが生じている。なお Table 4 からわかるように、AR ファイバは耐酸性も優れているのでバッテリー・セパレータなどの用途にも利用されている。

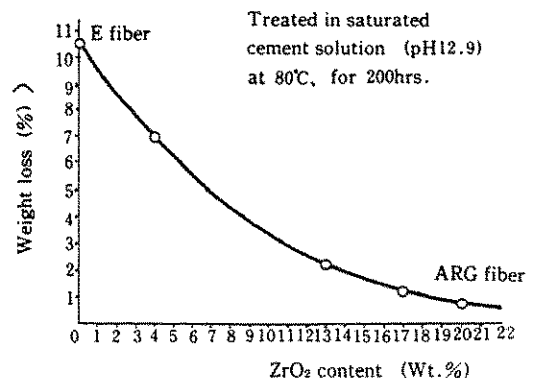


Fig. 3 Alkali resistance of glass fiber

プラスチックやコンクリートを強化するガラスファイバの表面には用途に適した有機高分子膜がコートされている。複合材料用のガラスファイバは、材質、集束剤および成形加工法が結合したニューガラスとして発展することが期待される。

4. 建築材料用ニューガラス

4.1 ネオパリエ

ネオパリエ（Neopariés）は 1974 年に日本電気硝子が工業化した建材用結晶化ガラスである。大理石のイメージを再現するため結晶のサイズを大きく、深みのある感じを出すために結晶相の含有

量を従来の結晶化ガラスより低くしたもので、結晶化を終了したネオパリエは約 40 wt% の結晶と、約 60 wt% のガラス相を含んでいる。

Table 6 にネオパリエの親ガラスと通常の窓ガラスの組成を示す。CaO 含有量が多く液相温度の高いネオパリエの親ガラスは、タンク炉で溶解されたガラス融液を水中に流下させて水砕する。

粒径 1~7 mm のガラス粒子は耐火物棚板の上に均一な厚さで集積され、トンネル炉へ送り込まれる。約 850℃ の温度でガラスの軟化が始まり、棚板上のガラス粒子は互いに融着して一枚の板となる。次に約 950℃ の温度に加熱されると、ガラス粒子の融着界面に形成された表面核から各粒子の内部に向かって β -ウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の針

状結晶が成長を開始し、さらに約 1100℃ で保持すると針状結晶の成長が完了する。トンネル炉の中でガラス粒子は軟化流動し、板表面はほとんど平坦になっている。

結晶化を終えたネオパリエの表面を研磨すると、ガラス粒子の融着界面から内部へ向って成長した針状結晶がつくるパターンが現れる。透光性のあるガラス相が 60 パーセント以上あるので深みのある感触が生まれる。結晶化したネオパリエの平板を金型上にセットして再加熱すると、金型の曲面に沿って軟化変形し、円柱用の曲面板やコーナー用の役物が成形できる。

Table 7 にネオパリエの光、熱、機械および化学特性を、大理石および花こう岩と比較して示す。

Table 6 Chemical composition of Neopariés and normal window glass(wt.%)

	Neopariés	Window glass
SiO ₂	59	73
Al ₂ O ₃	7	2
B ₂ O ₃	1	—
CaO	17	8
ZnO	6.5	(MgO) 4
BaO	4	—
Na ₂ O	3	} 13
K ₂ O	2	
Sb ₂ O ₃	0.5	(SO ₃)0.2

Table 7 Properties of glass-ceramic Neopariés and natural stones

	Neopariés (white)	Marble	Granite
Diffusive reflectivity(%)	80	42	44
Normal reflectivity(%)	4	4	4
Thermal expansion coeff. (30~380℃, $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	62	80~260	50~150
Bending strength(kg/cm ²)	510	170	150
Vickers hardness(kg/mm ²)	530	150	70~720
Acid resistance(wt.loss%) (1% H ₂ SO ₄ , 25℃, 650h)	0.08	10.2	1.0
Alkali resistance(wt.loss%) (1% NaOH, 25℃, 650h)	0.05	0.30	0.10

ネオパリエ（白）の拡散反射率 80%は、白色度の高い大理石や花こう岩の約 2 倍である。地下街や地下鉄駅などの円柱や壁面をこのような高い拡散反射率をもった材料で施工すると、照明光をあらゆる方向に反射して明るく影のない空間をつくる効果がある。Fig. 4 に円柱および壁面をネオパリエで施工した例を示す。

4.2 ファイアライト

化ガラスは、 $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系ガラスから熱処理によってアパタイト結晶とウォラストナイト結晶を析出させたもので、結晶化ガラス A-W とよばれている。当社は 1985 年に新技術事業団より結晶化ガラス A-W による人工骨の製造技術の開発委託を受け、1990 年に腸骨スぺーサの製造承認を得た。現在、「セラボーン A-W」の名称で、

骨盤の欠損を補う材料として日本レダリー社より販売されている。

特殊組成のガラスを微粉碎し、次に所定の形状に加圧成形したのち再加熱すると、微粒子界面の表面核から結晶化が起こり、アパタイトとウォラストナイトが析出した高い機械的強度(1800~2200 kg/cm²)を示す材料となる。機械的強度がこのように高い理由として、鎖状のウォラストナイト結晶が材料の破壊靱性を増大させていることが明らかにされている。「セラボーン A-W」は、体内で骨と化学的に結合する生体活性(bioactive)材料である。体の動きの中心となる背骨への応用も臨床試験が進められている。Fig. 5 にセラボーン A-W の腸骨スペーサ、および開発

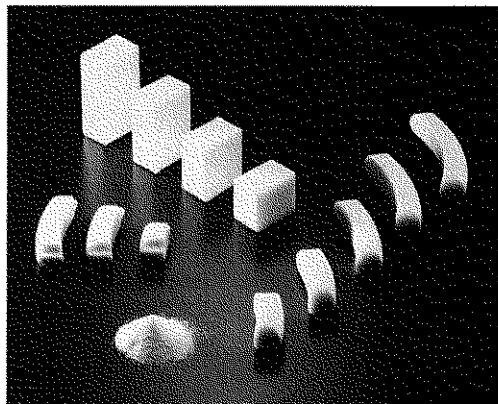


Fig. 5 Bioactive glass-ceramic prostheses (Ceramabone A-W)

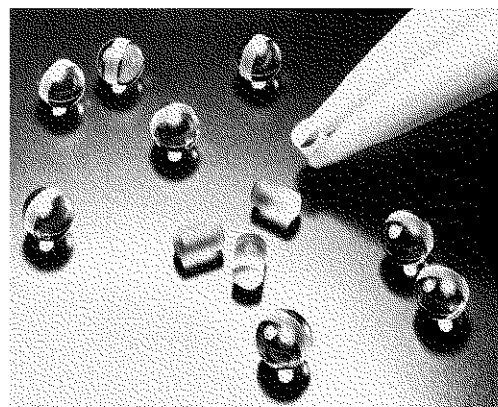


Fig. 6 Microdrums for light modules

中の椎体置換骨などを示す。

6. 光エレクトロニクス用ニューガラス

高純度のガラスでミクロン級の精度をもち、クリーンルームで精密加工されるマイクロガラスの中に光通信関連の「マイクロボール」および「マイクロキャピラリ」がある。

マイクロボールは、光学ガラス硝材を直径0.5~5.0 mm の高精度球レンズにしたもので、発光素子や受光素子と光ファイバの結合用レンズに使われる。マイクロボールを円柱状に加工して球面部に無反射コートを施したマイクロドラムやステンレスのシース(円筒状さや)にマイクロドラムを低融点ガラスで封着した「レンズレット(Lenslet)」も開発されている。これらによって球レンズの固定と位置ぎめが容易になり、光の結合ロスも減少した。Fig. 6 に無反射コートを施したマイクロドラムを示す。

マイクロボールの用途には小型の非球面レンズ用プリフォームがあり、CD プレーヤ、レーザビームプリンタなどへの利用が始まっている。

次にマイクロキャピラリの応用について述べる。ホウケイ酸ガラスの親管(プリフォーム)をリドロー法で高精度の毛細管にしたマイクロキャピラリの応用部品として、光ファイバテープのメカニカルスプライス(簡易永久接続器)がある。Fig. 7 に示すように、低膨張のプラスチックベースに並列的に固定したマイクロキャピラリ中で、UV 光硬化型接着剤とともに光ファイバテープ心

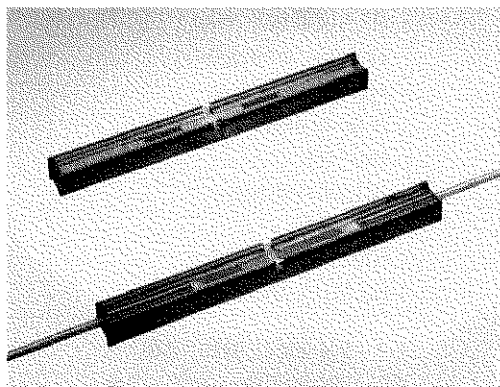


Fig. 7 Glasplíce for splicing optical fiber ribbons

線を突き合わせる。ホウケイ酸ガラスのカバーを通して UV 光を照射することにより 30 秒から 2 分間で光ファイバテープの永久接続が完了する。

7. まとめ

「材質」と「成形法」が密接に結びついて新しい用途をひらくガラスをニューガラスと考え、いくつかの例を紹介した。これら用途の多くは、到来する 21 世紀に本格的な発展が期待されている。

〔筆者紹介〕



和田 正道 (わだ まさみち)
昭和 30 年 九大工学部応用化学
卒
昭和 33 年 京大化学研究所入所
昭和 37 年 日本電気硝子株式会社
現 在 常務取締役技術本部長

〔連絡先〕

〒 520 大津市晴嵐 2-7-1
日本電気硝子株式会社 技術本部
TEL 0775-37-1700

Abstract

A variety of new glass for innovative application is reviewed according to the fields such as electronics, composite materials, building materials, prosthetic materials and opto-electronics.

For the electronic application, large and precision CRT bulbs, low-and non-alkali glass substrates for LCDs and new powder glass products are discussed.

The chemical properties of glass fibers are related with the application to FRP (fiber reinforced plastics) and GFRC (glass fiber reinforced concrete).

NEOPARIÉS, the glass-ceramic building material and FIRELITE, the zero-expansion glass-ceramics for A-class fire-proof windows or doors are briefed.

CERABONE A-W is a bioactive glass-ceramic prostheses.

And high precision micro ball lenses for light modules and GLASPLICE for splicing optical fiber ribbons are also reviewed.