

第1節 ガラスの破壊現象における破壊応力と破壊挙動について

滋賀県立大学 吉田 智

はじめに

スマートフォンやタブレットPCの需要増大は、「光を透過」だけのガラス板から、「触る」ガラス板へと、ガラスの新しい用途が急増していることを意味している。ガラスと使用者の距離が近づくほど、ガラス材料の信頼性の問題はクローズアップされることとなり、ガラス材料が「破壊する」材料であることが改めて注目される原因となっている。

このような背景から、近年欧米ではガラスの強度に関する研究プロジェクトが立ち上がり始めている。ドイツでは、Erlangen-Nuremberg大学のWondraczek教授を中心として2012年より6年間の大プロジェクト「Topological Engineering of Ultra-Strong Glasses」がスタートし、ガラスのミクロな構造と強度を関連付けるというチャレンジングな試みに取り組んでいる。また、米国においてもガラスメーカーおよびユーザー企業と大学研究者により構成される「Usable Glass Strength Coalition」が2010年に発足され、ガラスの破壊に関する基礎研究の取り組みが始まろうとしている。

このように、ガラスの破壊はガラス研究トレンドの一つになっていると言っても過言ではなく、ガラスの破壊について、何が理解され、これから何を理解しなければいけないかを知ることが極めて重要である。また、「高機能性ガラス」を実用化するためにも、まずはその強度という信頼性を勝ち取る必要がある。本節では、材料力学と破壊力学に関連する基礎的な事項から始めて、ガラス(特に酸化ガラス)に特徴的な破壊挙動や変形挙動に目を向け、機械的特性という点についてガラスの本質に近づくことを目指す。その目的のために、イオン交換のような高強度化のプロセスやそれにより得られる高強度ガラスについては触れず、ガラスの破壊現象と破壊応力を基礎から理解するための節としたい。

1. ガラスの理論強度と表面傷を有するガラスの実強度¹⁻⁷⁾

1.1 応力、ひずみ、弾性率^{1,2)}

外部から加える力に「応じて」内部に発生する単位面積当たりの力のことを「応力」と呼ぶ。物体に外力が加えられると、物体内部のあらゆる点で外力とつりあう内力が発生する。単位面積当たりの内力が応力であり、この応力によって物体は変形し、ある閾値を超えると破壊に至

第1節 物理強化ガラスの概論及びシミュレーション技術

旭硝子(株) 加藤 保真

はじめに

脆性材料であるガラスは、圧縮には強いが引張には弱い。ガラスが破壊する時は表面欠陥(グリフスフロー)により、表層が破壊始点になりやすい。ガラスの表層に圧縮応力を付与して、見かけの強度を向上させたガラスが強化ガラスと呼ばれる。強化ガラスの種類としては、物理強化ガラス、化学強化ガラス、積層強化ガラスがあり、それぞれに長い歴史の蓄積があるが、ここでは自動車用途を中心に物理強化ガラスおよび関連するシミュレーション技術に絞って解説を進める。

1. 物理強化ガラスの概論

物理強化ガラスは熱強化ガラスとも呼ばれ、軟化点近い温度まで加熱した板ガラスを両表面から急冷する事によって製造される。粘弾性体である高温ガラスを両表面から急冷すると、応力緩和現象により、板厚方向に温度分布があるが応力分布が無視できる状態が瞬間的に形成され、その後ガラスが常温均一になる事で表面に圧縮応力、内部に引張応力がそれぞれ形成される。ガラスを急冷する手法としては、多数のノズルを配列した一対の風冷装置を用いて、高温ガラス両表面を空気噴流群で冷却する風冷強化法が産業的主流である。ガラスの風冷強化法では、急冷中にガラス内部に形成される温度分布の制御が重要であり、風冷強化中の現象を理解するためには、流体伝熱現象とガラスの物理の科学的知識が必要となる。

一般的に目にする事が多い物理強化ガラス商品として、自動車のサイドガラスおよびリアガラスに使用される強化ガラスがあげられる。物理強化ガラスは、表面に圧縮応力が形成されるとともに、内部には引張応力が形成されている。このため物理強化ガラスは、曲げに対する強度が高いだけでなく、万が一に破損した際にも破片が鋭角のない粒状になるため(図1)、乗員にとって安全性が高いという利点を持つ。ガラスの破壊を別の言葉で言い換えると、新しい表面が形成されるという事である。物理強化されたガラスは内部に大きな歪エネルギーが蓄積されており、破壊した際にこの歪エネルギーが新しい表面形成に使われるために粒状の破片となる。自動車用強化ガラスに対しては、破損した際の破片パターンが安全上の法規として各国で定められている。日本では、自動車用強化ガラスに求められる破片形状として50 mm角内

第2節 ガラスの化学強化

日本板硝子(株) 長嶋 廉仁

はじめに

ガラスはその結合強度からは本来10 GPaを超える強度を有する材料であるが、実使用条件下での強度はその1/100-1/200程度の50-100 MPaに過ぎない。これは、その表面に製造中あるいはその後に種々の物質との接触によって微小なクラックを生ずるためと、ガラスが破壊時にクラック先端での応力緩和を起こさずに破壊が進行する脆性材料であることによる。この欠点を補う手段がガラスの強化であり、一旦高温まで加熱後急冷することにより表面に圧縮応力を生じさせる方法である「物理強化(熱強化, 風冷強化)」に対し、化学処理によって表面に圧縮応力を生じさせる方法が「化学強化」である。化学強化の方法としては、イオン交換法や脱アルカリ法など種々の方法が考えられているが¹⁻⁴⁾、実用的に使用されている方法は、歪点より低い温度域でガラスの表面層のアルカリイオンをより大きいアルカリイオンと交換する方法である「低温型イオン交換法」¹⁾である。その理由は、強化処理がガラスの歪点より低温で行われるためガラスの変形がほとんどない、比較的安価でガラスを侵食することが少ない硝酸塩が使えることなどによる。

このような特徴を生かし、化学強化ガラスは時計のカバーガラス、コピー機の天板ガラスあるいはガラス磁気ディスクの基板として広く使われてきたが、最近さらにディスプレイのカバーガラスとしても使用が拡大し、特にアルミニウムシリケートガラスと呼ばれる Al_2O_3 を多く含有する組成を有し応力が大きくかつ深い強化を入れることが可能なガラスを使用することが増えている。これは、近年モバイル機器のディスプレイが大型化したため、接触や落下によって容易に外部から力を受けるような環境で使われることが増えたことにより、ディスプレイの表面を保護するカバーガラスにより高い強度と、接触により表面に傷がついてもこの高い強度が保たれることが要求されるようになったためである。このようなディスプレイのカバーガラスには、薄型、軽量化のため1 mm程度あるいはそれを切るような非常に薄い厚さのガラスが使用されている。化学強化の場合には、得られる強度とそのためその強化条件がガラスの板厚に大きく影響される物理強化と違って、ガラスの厚さが薄くなってもその強度や強化方法は基本的には大きくは影響されないが、最近の動向も踏まえガラスの化学強化について解説する。

第2節 ガラスのモールドプレス技術からナノインプリント技術まで

北海道大学 西井 準治

はじめに

光学ガラスレンズの製造に用いられてきた研削，研磨法が技術的およびコスト的な限界に達し，新たな加工プロセスが模索された結果，モールドプレス法が開発され，今現在も進化している。極めて高い精度が要求される一眼レフカメラ用の大口径レンズは，依然として研削，研磨法で製造されているが，小型カメラや光ディスクピックアップなどに搭載される直径数mm～10 mm程度の小口径レンズの製造には，ほぼ100%モールドプレス法が用いられる。この方法は，イーストマンコダックが1970年に公表し，日本にも特許出願された¹⁾。当時はカーボン(C)あるいはグラッシーカーボン(GC)をモールドに用いていたが，熱的および機械的耐久性に劣り，量産には耐えられなかった。その後，タングステンカーバイド(WC)やシリコンカーバイド(SiC)がモールド基材の主流となり，離型膜には貴金属やダイヤモンドライクカーボン(DLC)などが使われている。

最近では，光ディスクドライブのピックアップレンズには樹脂が使われるようになったが，カメラ用レンズは依然としてガラス製である。その理由として，ガラスの光学物性や熱物性が樹脂に比べて優れており，温度の変化~~が~~として~~画質~~が左右されにくいことと，屈折率や分散の選択範囲が樹脂よりも遙かに広いため，包摂しやズームなどの光学設計の自由度が増すことが挙げられる。

このようなガラスをベースとしたモールドプロセス法の高度化と相まって，1990年代以降，レンズの性能が飛躍的に向上した。特に非球面レンズや自由曲面レンズなどを低コストで大量生産するために，モールド法は必須のプロセスであった。このことが，それ以降のデジタルスチルカメラの爆発的普及を加速し，今日でも年間約1億台前後の確固たる市場を維持している。このような巨大市場を支えるためには，1秒間に2～3枚のガラスレンズを製造する必要があり，予熱-成形-徐冷という一連の工程に少なくとも10分程度を要することから，相当量の成形機が並列稼働していることになる。

一方で，モールド法で製造されるレンズのスペックも限界に達しつつある。低コスト化競争の限界が見えてきた昨今，この分野に関わった技術者は新たなプロセスの開拓に乗り出している。その一つがガラスインプリント法である。樹脂では容易な微細構造の転写を，モールド法で培ったノウハウを活かしてガラスにおいて実現し，新たな光学機能の発現を目指すという戦

第2節 ドライコーティング

旭硝子(株) 尾山 卓司

はじめに

ガラスへのコーティングの手法には大きく分けてドライ(乾式)とウェット(湿式)に分類される。乾式法はさらにPVD(Physical Vapor Deposition: 物理的気相成長法)と呼ばれる真空蒸着法やスパッタリング法と、CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学的気相成長法)に大別される。本節では、筆者が携わってきたドライコートについて、技術の発展の歴史と現状、今後の展望を弊社における具体的事例を織り交ぜながら述べることにする。

1. スパッタリング法

1.1 マグネトロンスパッタリングと反応性スパッタリング

真空中で固体(ターゲット)表面にArなどのイオンを高速で照射した際、ターゲットを構成する原子が隣接する原子との結合を破って表面から飛び出す現象をスパッタリングという。1852年にGroveがガラス管中での直流放電の実験中にこの現象を発見したが¹⁾、真空蒸着法²⁾の方が早く工業化されたのは成膜速度の違いによる。弊社でも、反射防止膜や初期の液晶表示デバイス用透明導電膜は真空蒸着により生産していた。やがて、1970年代になってマグネトロンスパッタリング法が考案され³⁾て成膜速度が一桁上がり、工業的生産手段として実用化されると、1980年代にはコーティッドガラスの製造手段として世界中に一気に広がった。

金属ターゲットとスパッタガスの組み合わせにより化合物薄膜を作製するのが反応性スパッタである。スパッタガスとしてArと酸素の混合ガスを用い、チタンターゲットをスパッタする場合、導入酸素量と放電電圧の関係は図1(c)に示したようになる⁴⁾。酸素流量が少ないときにはターゲット表面は金属状態を保っている。これは、ターゲット表面に入射して表面に吸着する酸素分子の割合よりも、入射イオンによってチタンと一緒にたたき出される酸素分子(原子)の数の方が多いためである。このとき、成膜速度は大きく、成膜されるのはメタルリッチな吸収膜である(図1(b))。この状態を「メタルモード」と呼んでいる。酸素流量を増加させていくと、放電電圧の不連続な上昇が見られ、メタルモードから「酸化物モード」に遷移する。このとき、ターゲット表面は完全に酸化された状態で、成膜速度は一桁以上落ち、基板上には透明な酸化チタン膜が形成される。この状態から酸素流量を減少させると、先ほ

第3節 ガラス上への無電解めっき

メルテックス(株) 川島 敏

はじめに

電子分野でのガラス素材の利用は拡大しており、それに伴い、ガラス上へ導電性を付与するために導電性皮膜が形成されている。フラットパネルディスプレイ等で、ガラスに電気回路を形成するために用いられているスズをドーブしたインジウム酸化物(Indium Tin Oxide : ITO)等の透明導電性薄膜は、工業的に幅広く用いられている一例である。ITO皮膜は、可視域(380 nm～780 nm)での光透過率が約80%以上で、比抵抗が $10^{-3}\sim 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 程度という特性を持ち、初期にはスプレー、塗布で、現在は真空蒸着法やスパッタ法のような真空成膜方法で工業的規模で量産されている¹⁾。しかしながら、FPDの大型化・高精細化に伴って、FPD内の電極は長く細くなり、ITOのような酸化物系導電性薄膜では十分な電気伝導性が得られず、電極抵抗によって電圧が減衰することによって生じるむらが問題となってくる²⁾。成膜条件を改良することで透明導電性薄膜の低抵抗化が試みられているが、比抵抗は $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 程度^{3,4)}とプリント配線板などで広く用いられている銅($2\times 10^{-6}\Omega\text{cm}$)と比較すると2桁程度高く、更なる低抵抗化が求められている。これらの問題を解決する技術として、無電解めっきによる成膜が着目されてきている。さらに、アプリケーションによっては、ガラス上へ直接、電気導電性皮膜を形成することが求められてきている。

ガラス上への金属皮膜形成には、真空製膜法とめっき法が適用可能である⁵⁾。めっきは、宝飾品等の装飾、自動車等の機械部品の防食から半導体パッケージやチップ部品、これを搭載するプリント配線板やハードディスクドライブ等電子機器の製造まで、われわれの日常生活には欠かせない技術である。被めっき物は金属だけでなく、ガラス、樹脂やセラミック等の絶縁体まで幅広く用いられている。めっきに必要な設備は真空成膜装置と比較して低い投資ですみ、皮膜析出速度が速く、量産性において優れていると考えられる。ガラス上へのめっきの適用は、鏡製造における銀めっき、プリント配線板のガラスクロスへの銅めっきが代表的なものであり、工業的に幅広く用いられている。

1. ガラスへのめっきプロセス—キャタライジング法

プリント配線板は、銅箔、ガラスクロスとエポキシ樹脂のプリプレグを多層積層し、構成さ

第2節 常温接合

東京大学 須賀 唯知

はじめに

常温接合は、表面活性化接合(Surface Activated Bonding：SAB)とも称され、金属同士の接合、同種・異種半導体のウエハ接合、金属-ガラス・セラミックスの接合、金属-半導体の接合などに適用されてきた。しかし、ガラスやイオン結晶性材料については常温接合の強度は低く、実質、常温接合はできないと考えられてきた。その理由は、常温接合ではイオン衝撃により、ガラスやイオン結晶では、イオン配列の欠陥による不規則な分極が表面に生じ、表面の接触のみで表面エネルギーを十分に低下させることができないためと考えられている。

このようなガラスに対する常温接合の限界を越える方法のひとつとして、筆者らは、あえてシリコンや金属のナノスケールの中間層を界面に導入した「固相中間層接合」を提案した。本稿では従来のガラスの接合とこの手法を対比させながら、ガラスの常温接合を解説する。

1. ガラス・イオン結晶性材料の接合技術

無機材料(ガラス、シリコン、化合物半導体、単結晶材料)の接合技術、特にガラスに適用される手法を分類したものを図1に示す。これらの接合は、直接接合と、接合のための第3の物質を積極的に接合面に導入する中間層接合に分類することができる。後者の代表は、いわゆる接着であり、有機・無機両者の接着剤が使われる。接着の基本は、接着層内での架橋構造の形成と高分子化による中間層の硬化であり、被接合対象と接着層との相互作用は二義的要素である。これに対し、金属や無機材料の直接接合では、被接合材料の原子拡散が接合メカニズムの中心を担う。

原子拡散がメカニズムに関わる接合カテゴリには3つあり、被接合対象が熔融する**液相接合**(直接接合)、被接合対象は溶けないが中間層が溶ける**固液反応接合**(中間層接合)、被接合対象が直接接触して溶けずに接合する**固相接合**にわけられる。液相接合の典型例としては、レーザーによる局所熔融やフッ酸により表面を局所的に熔融させる方法がある。固液反応接合としては、低融点ガラスやガラスフリットを介在させ、これをレーザー等により局所的に溶かす方法がある。固相接合としては、金属を対象とする場合には固相拡散接合があるが、無機材料ウエハについての手法は限られている。比較的広く使われているのは、特にガラス-シリコンウエハ

第4節 バナジウム系の封着加工用鉛フリーガラスの開発

鹿児島大学 吉田 昌弘 武井 孝行

はじめに

封着加工用ガラスは、様々な電子部品の封着・封止剤としてエレクトロニクス産業を中心に用いられており、厚いフィルム材質、金属/金属、金属/セラミックスそしてガラス/ガラスを封着する際の必須の材料となっている。封着加工用ガラスに求められる特性は、被封着材への熱影響を低減させるために低融性でなければならない。また、封着面の強度を維持し被封着材料と良好な封着を行うためには被封着材料との熱膨張係数の差を小さくする必要がある。すなわち低熱膨張性であるということが重要になってくる。さらに、封着加工後の強度を維持するためには、耐水性に優れているということも封着加工用ガラスに求められる重要な特性である。現在市販の封着加工用ガラスの主な主組成はPbOの低温融解性を活かしたPbO-B₂O₃系(鉛ガラス)が中心である。しかし、近年鉛の有する有毒性が問題となってきている。このPbOは人体に摂取されると造血酵素障害、赤血球中に変性血球の増加、ヘモグロビンの減少、脳中枢を犯して痴呆症を生ずるといわれている。さらに封着・封止材として鉛ガラスを使用した電子部品が廃棄された場合、酸性雨により鉛が地下に浸透し、土壤汚染、地下水汚染にもつながるためその有害性が問題視されている。このように大量から、これまでの様々な電子部品に使用されている有鉛系の封着加工用ガラスと代替可能な鉛フリー系の封着加工用ガラス(鉛フリーガラス)の開発が要求されている。

上述の封着加工用ガラスに要求される条件(低融性、低熱膨張、高耐水性)を満たした鉛フリーガラスとして、我々の研究グループはバナジウム系やホウ素系の鉛フリーガラスを開発してきた¹⁻¹³⁾。ここではバナジウム系の鉛フリーガラスの熱特性(ガラス転移点、軟化点、熱的安定度、熱膨張係数)、粉末X線回折法(XRD)による構造確認、耐水性試験による化学的耐久性の評価結果について紹介する。さらに、実際にデジタルスチールカメラ等に組み込まれている平面蛍光管パッケージに対して本鉛フリーガラスを適用して封着・封止加工し、連続点灯試験を行った結果についても紹介する。市販の鉛ガラスの代替となる鉛フリー化技術の可能性について概説したい。

見本

第1節 フロート法

セントラル硝子(株) 湯浅 章

はじめに

フロート法はガラス業界における今世紀最大の発明といわれており、英国のPilkington社により発明、開発、工業化された方法である。この方式の発明により、ガラス技術者の長年の夢であった完全平板ガラスが完成されたといつてよいであろう。1952年にアイデアが浮かんでから、約7年間の開発を経て1959年に工業化された。完成後、この方法はまたたく間に全世界の板ガラスメーカーにライセンスされ、フルコール法、コルバーン法、ペンバーノン法といった旧来の板ガラス製造法はほとんど駆逐された。ここではフロート法の概略と最近の展開について述べる。

1. フロート法の設備

1.1 フロート法の原理

適当な温度下で溶融したガラスを、ガラスより比重が大きくガラスに濡れない溶融金属上に流し込むと、ガラスは溶融金属の上に浮かび円形に広がり始める。厚さは次第に薄くなっていくが、ガラス、溶融金属、雰囲気との界面

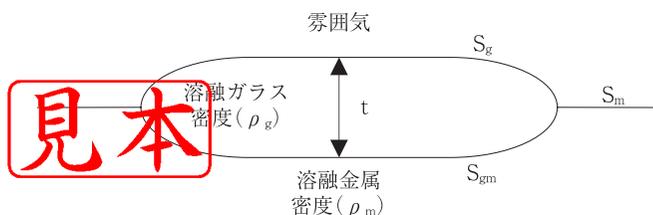


図1 溶融金属上の溶融ガラス

張力と重力が平衡に達するとガラスの広がり停止する。このときのガラスの厚みを平衡厚みという。このようにして溶融金属上に広がったガラスの上下面は完全に平行で平滑な、いわゆる火づくり面となり、厚さも縁部を除き均一となる。溶融金属上で溶融ガラスが平衡状態に達した状態を図1に示す。このときの板厚は、次式で表される¹⁾。

$$t^2 = \frac{(S_g + S_{gm} - S_m) \cdot 2\rho_m}{G\rho_g(\rho_m - \rho_g)} \quad (1)$$

第1節 ディスプレイ用ガラスとナノテクノロジーの応用

京都大学 平尾 一之

セントラルグラスファイバー 岩野 隆史

はじめに

ガラスは最も古くから使われてきた人工材料であり、装飾品や生活必需品としてなじみが深く、また、その透明さを始めとするすぐれた性質のために、長い歴史にわたって活躍してきている。最近では、光ファイバーガラス、レーザーガラス、光IC素子、アモルファスシリコン、マイクロレンズなどオプトエレクトロニクスシステム、さらには、ディスプレイパネルや太陽電池用パネルなどが目ざましく発展しており、その需要が急速に増えてきている。ところが、現在でもガラスの用途を制限している大きな理由は、やはり“壊れやすさ”にあるといえる。たとえば、光ファイバーガラスを太平洋に沈めて使おうとする場合、その寿命はどの程度か、とくに水の存在下でしかも応力がかかっている状態ではたして耐用年数はどのくらいか、など不安が常につきまわっていた。特殊な被覆を施すことにより、この問題は解決したが、ディスプレイや太陽電池用のガラスパネルのような薄型で大面積のガラスの脆さを克服することが、次の緊急の課題といえよう。そのためにはまず、壊れやすさのメカニズムをさぐる必要がある。

1. ガラスはなぜ壊れやすいか

ガラスの強度については、歴史のある材料だけに昔から研究されていた。たとえばアリストテレスやレオナルド・ダ・ヴィンチが、強度は長さの関数であることを大昔に示している。

しかし、なんととっても、このガラスの強度の問題に一番貢献したのは、やはり1920年代に活躍した王立航空機研究所のGriffith¹⁾であろう。

通常、私たちが使用しているガラスの強度は50～200 MPa程度であるが、これはガラス繊維の強度の1/1000

～1/100程度の値であり、同じガラスであっても強度は大きくばらついている。この原因を彼はガラス表面にある微小なクラックの存在確率の違いによるとした。このクラックはグリフィスクラックと現在ではよばれているが、彼の理論によると、ガラス中に図1に示す

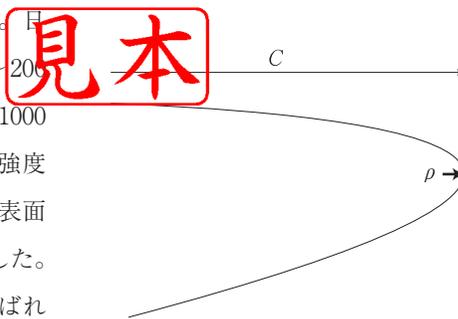


図1 クラック先端にかかる応力集中