ガラスセラミックス

Glass Ceramics

梅津 理和*

1. 概 要

ガラスセラミックスは、結晶化ガラス（Crystallized glass）ともよばれ、特殊な組成のガラスを溶融・成型後、よく制御された条件下で再加熱することによって得られる。この加熱処理を結晶化とよび、その前後で、成型物がほとんど形を変えないことは、結晶化ガラスの特徴の一つである。

その構造は、析出した無数の結晶粒子と、残存ガラス相からなり、通常の焼結セラミックスが、結晶粒子を少量のガラスで焼き固めたものであることと比べ、基本的に異なっている。そして、この基本構造が、後述するガラスセラミックスのさまざまな特徴の要因となっている。Fig.1に、模式的な概念図を示す。

さて、ガラスセラミックスの特性は、析出する結晶の種類、量、および大きさ、残存ガラス相の性質などから決まり、さらに、これらを決定するのは、原ガラスの組成と再加熱の条件である。ガラスセラミックスの主な特長は、

- 1) 機械的強度が大きい
- 2) ガラスと同様に気体を通さない
- 3) 熱膨張係数を調整できる
- 4) 比重が小さい
- 5) 硬度が大きい
- 6) 電気の絶縁性が高い

などである。

現在、ガラスセラミックスは、これらの優れた特長を生かし、電子材料、電気絶縁材料、構造材料などさまざ

Fig.1 Structure Model

まな用途に使われている。

2. 組成系と結晶化の原理

おもなガラスセラミックスの組成系をTab.1に示す。一般には、これらのガラス組成に、結晶核形成剤とよばれる物質が微量添加される。おもに核形成剤としては、

- 1) 貴金属（金，銀，銅，白金）
- 2) 酸化チタン
- 3) 酸化ジルコニウム
- 4) フッ化物
- 5) 遷移元素酸化物（ V_2O_5 ， NiO ， Cr_2O_3 ）

などがある。

結晶化の原理は、その組成および核形成剤により異なるが、例えば、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系のガラスに、貴金属を添加した場合を例にとると、溶融・成型時にはイオンとしてガラス中に溶け込んでいた金属元素が、紫外線の照射および加熱によって、金属粒子として析出し、核形成剤となる。そして、ガラスの温度をさらにあげてやると、核形成剤を中心に、 $Li_2O \cdot SiO_2$ 、さらに、 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ が析出し、ガラスセラミックスとなる。

* Masakazu Umetsu
石塚硝子/Ishizuka Glass Co., Ltd.

Tab.1 Composition System of Glass Ceramics

ケイ酸塩ガラス	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CdO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$
アルミノケイ酸塩ガラス	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
ホウ酸塩ガラス	$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CdO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$
ホウケイ酸塩ガラス	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
リンケイ酸塩ガラス	$\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

一方で、核形成剤を使用しないガラスセラミックスもあり、その代表的なものは、封着用結晶化ガラスである。これらのものは、表面失透性のガラスを粉末にして使用し、封着と同時に、表面の失透から結晶化させるものである。

3. 製造工程

ガラスセラミックスの製造工程をFig.2に示す。(a)は通常の工程、(b)は前節後半で述べた封着用ガラスの工程である。

Fig.2 Flow Chart

ボールミルで微粉化される。

3.4 前加工

成型された原ガラスは、必要に応じ、切断、研磨等の加工が行われる。この段階での加工は、

(1) 結晶化する前の方が軟らかく、加工しやすい

(2) 加工によって生じた傷が、再加熱により、ある程度修復され、強度劣化を起こしにくい

などの利点があるが、最終製品の寸法精度が厳しい場合、後加工を省略することはできない。

3.5 結晶化

ガラスセラミックスに特有の工程である。前節の原理に基づき、一般に、Fig.3に示すような、2段階の加熱スケジュールにより結晶化される。

T1は核形成速度が、T2は結晶成長速度がそれぞれ最大の温度である。得られる製品の特性に大きく影響を及ぼすため、炉内の温度分布等も含め、その加熱条件は、厳しく管理される必要がある。

3.6 後加工

用途により、研削、研磨、孔明けなどの後加工が行われる。従来より、セラミックス全般について、その機械加工の困難さが指摘されているが、加工技術の向上にともない、金属加工に用いられる機械加工のほとんどがセラ

3.1 調合

各種原料を秤量し、混合する工程であり、普通のガラスと同様に、いかに均一に混合するかが重要である。

特に、微量の核形成剤が均一分散されないと、結晶化が十分に行われない部分が発生することもある。

3.2 溶融

成型法により、ルツボを用いたバッチ溶融と、タンク炉等を用いた連続溶融がある。

ここでも、重要なポイントは、ガラスの均一性である。もし、不均質な部分があると、結晶化工程で、その部分の結晶化速度が異なったり、異種結晶の析出が起こったりする。そして、強度の劣化など、所定の特性が得られないことがある。

3.3 成型

通常ガラスと同様に、ブロー、プレス、ロール、キャスト法などを用いる。

組成にもよるが、本質的に失透しやすいため、成型時の冷却速度を速くしたり、成型温度を高くしたりする必要がある。Fig.2 (b)の場合、粉末として使用されることが大部分であるため、水砕等の方法で粗粒化され、その後、

Tab.2 Properties and Deposited Crystals of Glass Ceramics

析出結晶	Li ₂ O・2SiO ₂		β スポジューメン固溶体		2MgO・2Al ₂ O ₃ ・5SiO ₂
	デビトロン LS-335	パイロセラム 8603	ネオセラム N-11	デビトロン Hα系	パイロセラム 9606
	(石塚硝子)	(コーニング)	(鳴海製陶 日本電気硝子)	(石塚硝子)	(コーニング)
外 観	白色不透明	白色不透明	乳白色不透明	乳白色不透明	乳白色不透明
比 重	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6
熱膨張係数 [10 ⁻⁷ /°C]	102	104	7~13	30~50	57
最高使用温度 [°C]	870	900	1,100	950	1,250
熱伝導率 [cal/cm・sec・°C]	5.0×10 ⁻³	—	3.6×10 ⁻³	—	7.3×10 ⁻³
曲げ強度 [kg/cm ²]	4,000	910	1,500	2,500	1,400
ビッカース硬度 (200g)[kg/m ²]	700	—	840	650	(500g荷重) 639
モース硬度	7~8	—	—	6~7	—
絶縁耐力 [kV/mm]	15	—	11	20	—
体積固有抵抗(25°C)[Ωcm]	3×10 ¹⁴	—	3~4×10 ¹²	10 ¹⁴	10 ^{16.7}
誘電率 [1MHz]	5.7	5.7	6.6	8.3	5.6
誘電体損失角 [1MHz tanδ]	3×10 ⁻³	5×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	3×10 ⁻³
耐化学性(JIS)Na ₂ Omg	1.00	—	—	0.07	—

Fig.3 Firing Schedule

結晶の種類とガラス相の性質によって決定されることは、前述したとおりである。

析出結晶の選択と、残存ガラス相の設計によって、実に幅の広い特性を得ることができる。例えば、

- 1) 熱膨張係数が調整可能である—主結晶としてβ-ユークリプタイトを析出させれば、ほとんど熱膨張しないものを得ることができるし、クリストバライトとすれば約 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のガラスセラミックスも得られる。
- 2) 誘電率の高いものができる—ガラスおよびガラスセラミックスの誘電率は高くても40ぐらいであるが、強誘電性の結晶を析出させると、100以上のものも得られる。

ガラスセラミックスには、そのほかに以下のような特長がある。

- 3) 加工後の表面粗さがよい($R_{\text{max}} 200 \text{ \AA}$ 以下が可能)
- 4) 機械的強度が大きい(曲げ強度 $1500 \sim 4000 \text{ kg/cm}^2$)
- 5) 比重が小さい
- 6) 硬度が高い
- 7) 耐熱性が高い
- 8) 耐磨耗性が高い
- 9) 緻密で、気体を通さない
- 10) ガラスの成型技術が応用できる

以上のような特長を生かした応用例については、次章で述べる。

ミックスに应用できるようになった。具体的には、

- (1) 平面研削
- (2) センタレス加工
- (3) 超音波加工
- (4) ラッピング
- (5) ポリシング

などがある。

4. ガラスセラミックスの特性と特長

現在市販されているガラスセラミックスの、おもな特性と析出結晶とをTab.2に示す。

ガラスセラミックスが、ガラスと結晶からなる複合材という基本構造をもっていること、よって、その特性は、

Tab.3 Applications of Glass Ceramics

ニケイ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)		β -スボジュメン固溶体 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)	
デビットロン (LP系) (石塚硝子)	デビットロン (LS-335) (石塚硝子)	ネオセラム (N-11) (鳴海製陶) (日本電気硝子)	デビットロン (Ha系) (石塚硝子)
磁気ヘッド用薄板 薄膜磁気ヘッド用基板 封着材	磁気ヘッド用薄板 ラインスペーサ ヒューズ筒 計器用軸受 各種絶縁管	電子レンジ用棚板 トッププレート 超耐熱食器 計器用軸受 遠赤外線ヒータ基板	圧力センサ用基板 圧力センサ用部品 超音波探傷器保護板

Fig.4 Structure of Semiconductor Pressure Sensor

5. ガラスセラミックスの応用例

ガラスセラミックスの応用例についてTab.3に示す。
ガラスセラミックスのこういった特長が、これらの製品に生かされているかを見てみると、

- 1) 電子レンジ用棚板, 超耐熱食器
低熱膨張による耐熱衝撃性, ガラス成型技術
- 2) ラインスペーサ, ヒューズ筒
曲げ強度の大きいこと, 電気的絶縁性ガラス成型技術 (パイプ引き)
- 3) 計器用軸受け
耐磨耗性の高さ
- 4) 遠赤外線ヒータ基板
耐熱性

などである。

なお、圧力センサ用基板、薄膜磁気ヘッド用基板、および磁気ヘッド用薄板については、次項で詳しく述べる。

5.1 半導体圧力センサ用基板

半導体圧力センサは、シリコンのピエゾ効果 (ひずみ-抵抗率変化) を利用した圧力検出素子であり、医療、計測、および車載用などに広く利用されている。その構造を、Fig.4に示す。

造を、Fig.4に示す。

この圧力センサの基板として、ガラスセラミックス(デビットロンHa系, Tab.3 参照)が使われているが、その理由としては、

- 1) 熱膨張係数をシリコンのそれに合わせ調整できる
- 2) 気密性が高い
- 3) 耐熱性が高いため、ガラス封着が可能である
- 4) 封着ガラスとの濡れ性がよい
- 5) 強度が大きく、ヤング率も高い

などがあげられる。

特に、1) の項目については、シリコンよりもわずかに熱膨張係数を小さく設定することによって、非常に優れた出力特性を得ることができる。

5.2 薄膜磁気ヘッド用基板

磁気ヘッドは、磁気テープ、磁気ディスク等に記録を行う際に、実際に信号を読み書きする素子である。通常、磁性材 (コア) にコイルを巻く構造 (バルクタイプ) であるが、このコアおよびコイルを薄膜回路技術で構成したものが薄膜磁気ヘッドである。そのねらいは、狭ギャップ化による記録密度の向上と、小型化である。その構造をFig.5に示す。

薄膜回路用基板に要求される特性としては、まず第一

Fig.5 Structure of thin Film Magnetic Head

に、

1) 表面の平滑性

が、あげられる。薄膜の厚みは普通数千オングストロームしかないため、基板の表面粗さは、 $R_{max} 0.02 \mu m$ 程度以下である必要がある。

ガラスセラミックスのなかには、そのガラス相の効果により、この条件を満たすものもある。その種のガラスセラミックスを鏡面加工した場合の、表面粗さ測定例を、Fig.6に示す。

次に必要な特性は、

2) 熱膨張係数が、磁性膜と合っていること

である。

磁性材料として、フェライト、センダストなどの合金が使われるが、これらの熱膨張係数は、 $100 \sim 150 \times 10^{-7} / ^\circ C$ とさまざまである。ガラスセラミックスは、主結晶とガラス相の選択により、これらの磁性材と熱膨張係数を、非常にシビアに合わせることができる特長を有している。

基板と磁性膜の熱膨張係数が異なっていると、成膜時に基板が反る等の問題を生じるのはもちろんである。さらに、その差は、得られた磁性膜の磁気諸特性に、少なからぬ影響を与えることが指摘されている。熱膨張係数の異なるガラスセラミックス上に、センダストをスパッタで成膜したときの、熱処理条件および熱膨張係数と抗磁力 H_c との関係を示したものが Fig.7 である。

5.3 磁気ヘッド用スペーサ

ガラスセラミックスの

- 1) 高強度
- 2) 熱膨張係数が調整可能
- 3) 精密加工が可能

$R_{max} 140 \text{ \AA}$ ($L = 165 \mu m$)

Fig.6 Surface Roughness Chart

Fig.7 Thermal Expansion Coefficient and H_c

Fig.8 Bulk Type Magnetic Head

といった特長をいかしているのが、磁気ヘッド用スペーサである。

バルク型磁気ヘッドの構造とガラスセラミックススペーサの使用箇所を、Fig.8に示す。

6. ガラスセラミックスの将来展望

以上述べてきた以外にも、ガラスセラミックスは、その優れた特長により、さまざまな分野で応用されている。さらに、まだ本格的な実用化にいたってはいないが、

1) 生体親和性ガラスセラミックス

人工骨、人工歯根など

2) 繊維強化ガラスセラミックス

自動車部品など

3) 零膨張ガラスセラミックス

天体観測用光学部品など

4) フェライト含有ガラスセラミックス

磁気記録材料

などの研究・開発が行われている。特に、1) については、実用化にもう一歩というところまできている。

すでに実績のある、構造材料、絶縁材料、電子材料、建築材料などの分野に加え、今後は、上記のような分野での応用が実現していくと予想される。

参 考 文 献

- 1) 森谷：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，昭和38年
- 2) 作花：ガラスハンドブック，朝倉書店，昭和50年
- 3) ニューガラス調査報告書（第1報）ニューガラスフォーラム，昭和61年
- 4) 高橋：センダスト薄膜の軟磁気特性，日本応用磁気学会誌Vol. 11, No.2, 1987, p.299
- 5) 五十嵐：最適システムの展開，日本の科学と技術，Vol. 21, 1980, p.83
- 6) 各種ガラスセラミックスカタログ
- 7) 磁気記録技術 日本科学技術センタ，1983, p.257
- 8) 材料事典 産業調査会，1984, p.352