ニューガラス技術の現状と将来

New Glass — Today and Tomorrow

伊藤 節郎*

1. はじめに

ガラスは今から5～6千年前、古代オリエントの地で発見されたと伝えられている。それ以来、時には宝石として、時には工芸品として、また近世以降は実用品としてガラスは人々を魅了し続けた。この長い歴史の中で、いくつかの画期的な技術、たとえば、モザイクガラス（約4000年前）、コアガラス（約3500年前）、吹きガラス（約2000年前）などの製法技術が生れ、現在、それらは、焼結ガラス、管状ガラス、瓶ガラスの製法の基本技術として生きている。また、12世紀に発明されたレンズは、眼鏡として人々に快適な暮らしを与え、さらに望遠鏡として宇宙を、顕微鏡として極微の世界を切り開き、科学に大きな発展をもたらした。

Fig.1 Transparency of silica glass.

1851年、ロンドンで開かれた第1回万国博覧会に登場したガラスドーム（クリスタルパレス）は、来たるべき20世紀は“ガラスの時代”であることを人々に予感させた。事実、20世紀の今日、私たちの身の回りで種々のガラスが生活必需品として使われている。

ところが、最近、私たちがこれまで想像し得なかった新しい機能やより高い機能を持つ新規なガラスが登場し始めている¹⁾。これらのガラスは総称してニューガラスと呼ばれ、新しい市場を創出している。

本稿では、ニューガラス技術の現状と将来について簡単に紹介する。

2. ニューガラスとは

ニューガラスには特に明確な定義があるわけではないが、一般に、高度先端技術分野で使われるガラスをニューガラスと呼んでいる。10年程前に日本で生れた言葉である。

ニューガラスは主として以下の3点を指して開発が進められている。

a. 極限物性の追求

Tab.1 Tensile strength of various materials.

Material	Strength (GPa)
SiO ₂ Glass Fiber	5~14
Al ₂ O ₃ Whisker	4~18
SiC Whisker	3~20
SiC Fiber	~3
C Fiber	2~5
Fe Alloy Amorphous Fiber	~4
Fe Piano Wire	~3

* Setsuro Ito

旭硝子(株)中央研究所 / Asahi Glass Co., Ltd. Research Center

通常ガラスは Fig.1に示すように紫外吸収端と赤外吸収端の間の波長の光に対して透明である。しかし、実用ガラスの透明性を光の強度が半減するまでのガラスの厚さで表わすと、窓ガラスは約0.3m、光学ガラスは約5mである。これに対しニューガラスの代表である通信用光ファイバーは約12kmである。これは徹底的に光の吸収や散乱を抑制し、ガラス本来の透明性を活かすことによって達成された機能である。

一方、ガラスは壊れやすい材料の代名詞のようにいわれるが、ガラスの理論強度は10GPa 以上あり、実用材料の中で最も強い材料のひとつである。事実、ガラス繊維の強度はほぼこの値に匹敵する (Tab.1)。しかし、バルク状ガラスの実用強度は理論強度の1/100~1/1,000しかなく、ガラスの強さがほとんど活かされていない。

そのほか、電気・磁気機能、化学機能、熱機能などガラスが本来持っている機能が十分引き出されずに使われている場合が多い。したがって、ガラス本来の機能をいかに引き出すかがニューガラス開発のポイントである。

b. 製法の改革

これまでガラスは高温で原料粉末を溶解することによって作られてきたが、溶解時の煉瓦や雰囲気から混入する不純物やガラスの均質さなど、ニューガラスの品質として不十分な場合が多い。特に、エレクトロニクスやフォトンクスで使われるガラスでは、不純物の濃度、ガラス中の泡や欠点の大きさ、均質さなど、従来のガラスに比べ桁違いに微量、微小の制御が必要になっている。また、通常の溶融・冷却法では得られないガラス、平坦度や表面凹凸に優れたガラス、超薄板ガラスなどの要求も高い。これらの要求に応えるためには従来の製法技術では達成不可能な場合が多く、新しい製法の開発が望まれている。

c. 新分野の開拓

現在、ガラスは、窓や鏡などの板ガラス、瓶ガラス、強化用ガラス繊維、ブラウン管用ガラス、理化学用ガラス、光学用ガラス、食器用ガラス、照明用ガラスなどとして広く使われている。

しかし、通信用光ファイバーのように、光通信を可能にし、高度情報化社会を実現することにより、新しい産業を興したガラスもある。また、生体用ガラスのように、全く思い掛けない分野で使われているガラスもある。さらに、組成的に見ると従来ガラスとそれほど違っていなくても、全く異なる分野で使われることによってニューガラスとしてガラスの可能性を広げ、新しい市場を開拓しつつあるガラスもある。

3. ガラスの極限物性の追究

ガラスは単一相からなる均一系のガラスと、分相ガラスや結晶化ガラスのように2つ以上の相からなる複合系ガラスとに分けられる (Fig.2)。

均一系ガラスでは、組成を連続的に変化させることができるので、物性を連続的に変えることができる。したがって、従来から知られている各種ガラスの物性データ、たとえば、(株)ニューガラスフォーラムでまとめたデータ

Tab.2 Properties of glass and a Soda-Lime-Silica glass.

	Glass	Soda-Lime-Silica
Transparent range (μm)	0.12~20	0.35~4.0
Refractive index (Na-D)	1.3~3.0	1.52
Vickers hardness (kgf・mm ⁻²)	200~1200	540
Young's modulus (GPa)	40~180	72
Fracture toughness (MPa・m ^{1/2})	0.5~1.5	0.75
Electrical conductivity (S・cm ⁻¹)	10 ⁻¹ ~10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹³
Dielectric constant	4~20	7.5
Thermal expansion Coef. (×10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	-10~200	85
Strain point (°C)	100~1100	510
Density (g/cm ³)	2~10	2.49

Fig.2 Development of new functional glass.

ベース“INTERGRAD”などを基にして、既に提案されている実験式や理論式を使ってコンピュータで極限物性を持つガラス組成を設計することは比較的容易である。Tab.2に、現在までに知られているガラス物性の概略範囲をソーダライムシリカガラス（板ガラス）の物性と比較して示す。表中の極限物性値を同一組成のガラスで同時に満足することはできないが、ガラスの可能性としてどこまで機能を高めることができるかの目安になる。

一方、複合系ガラスでは物性の変化が非線形的あるいは不連続的に起こり、しかも従来知られていなかった新しい機能が発現する場合があります、物性を予測できないことが多い。これは、ガラス中に生成する微粒子の種類、大きさ、形、量、組成を予測できないためである。したがって、現状では思考錯誤を繰り返し、地道にデータを築き上げていくより他に方法はない。複合系ガラスでは、これまで、大きな非線形光学特性を示す超微粒子分散ガラス、破壊靱性が約5MPa・m^{1/2}に達する結晶化ガラスなどが見出されている。

複合系ガラス中で、欠陥、クラスター、微粒子などを配列させることによって、さらに新規なガラス材料を作る試みがなされている。たとえば、ガラスに強いレーザを照射することによって、等方性物質では理論的に生じ

ない2次の高調波を発生させることができる²⁾。このような配列構造を持つ複合系ガラスはアモスタル材料（Fig.2）と呼ばれ、新しい材料として登場しつつある³⁾。

ガラスの機能を考える上でもうひとつ大事なことは、必要な特性が表面特性であるかバルク特性であるかということである。通常、ガラスの表面は組成も構造も内部と異なり、そのため特性が表面と内部で大きく異なる。これはガラス表面から特定成分が逃散したり、結合が乱れているためである。たとえば、ソーダライムシリカガラスの表面付近では、通常アルカリが少なく、シリカ成分が多くなっている。このような組成変化、ひいては構造変化はガラスの溶出、ヤケ、破壊、接着などの表面特性に大きな影響を与える。ニューガラスの極限物性追究には表面物性をさらに究明する必要がある。

4. ニューガラスの製法

先に述べたようにガラスは、古来、その大部分が溶融法で作られてきた。しかし、ニューガラスに要求される品質は年々高まっており、製造技術の改革が強く求められている。溶融法で最も大きな問題は泡および欠点の低減と均質性の向上である。泡は、清澄剤（Na₂SO₄, As₂O₅, Sb₂O₅など）により化学的に除去する場合と、減圧や遠心力により物理的に除去する場合があるが、いずれにしろ、水飴のような粘潤な（10³~⁴ Pa・s）液体から体積に換算してppbオーダーの微小な泡を効率よく除去することが必要である。そのために泡の発生原因、メカニズムの解明が進められ、微小な欠点の除去や均質度の向上と併せて、ガラス融液の流れ解析、新しい攪拌技術の開発、炉材の改良などが進められている。これらの技術開発は単に品質向上のためだけでなく、歩留り向上に

Tab.3 Cooling rate for various methods.

Method	cooling rate (C/s)
Laser quenching	10 ¹⁰ ~10 ¹⁴
Splat quenching	10 ⁸ ~10 ¹⁰
Roller cooling	10 ⁴ ~10 ⁸
Liquid N ₂ cooling	~10 ⁴
Water or air cooling	~10 ²
Furnace cooling	<10 ⁰

Fig.3 Glass formation by Sol-Gel method.

Fig.4 Glass formation by chemical vapor deposition.

Fig.5 Micro-lens array prepared by UV irradiation and subsequent heat-treatment of photosensitive glass in the system of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Au}^{(4)}$.

Fig.6 Preparation method of diffraction grating in Ge-doped SiO_2 glass fiber by irradiation of UV laser (λ_{in}).

つながり、ひいては省資源、省エネルギーをもたらす重要な技術開発である。

高温で溶解後、冷却途中で結晶化し易いガラスは、超急冷法で作られる。Tab.3に各種冷却法の冷却速度を示す。冷却速度が向上するにつれ、ガラス化範囲が広がり、より高機能なガラスが出現している。

一方、高い液相温度を持つガラス、高温で分相するガラス、結晶化が極めて容易なガラス、高温で著しく揮発するガラスなどは溶融法では作ることができない。これらのガラスは種々のアルコキシドを加水分解して重縮合させガラスを作る方法、すなわちゾルゲル法 (Fig.3) で作ることができる。この方法は、近年急速に進歩したガラス作成法であり、特に、薄膜状のコーティングガラスや繊維状ガラスを容易に作ることができる利点がある。また、ゲル状態で各種の希土類、機能性微粒子、有機色素などを含浸させることができ、レーザガラス、PHBガラス、アップコンバージョンガラスなど光機能性ニューガラスが作られている。

反面、バルク状のガラスを作成するには、乾燥時の割

れや乾燥に長時間掛かるなど、解決すべき問題がある。

超高純度ガラスを作る方法に CVD 法 (Fig.4) がある。この方法で高純度 SiO_2 ガラスを作ることが可能になり、初めて光通信用ファイバの透明性を達成できた。また、高均質が要求されるフォトマスクの基板ガラスの作成にも利用されている。

基板上にガラス薄膜を作成する方法としてスパッタ法が利用され、各種機能性材料が盛んに作られている。

一方、ニューガラスでは、その形状もひとつの特性として要求される場合がある。高平坦な板状ガラスを作る場合には、フロート法、フュージョン法、リドロー法が使われる。フュージョン法は超薄板 ($20\mu\text{m}$) ガラス作成法としても使われている。

また、ガラスの結晶化を利用して精密なパターンや複雑形状の加工を施したり (Fig.5)⁴⁾、レーザ干渉波を利用してガラスに規則格子を書き込んだり (Fig.6)、イオン交換法によって光導波路を作成するなどの新しい加工法が生み出されつつある。

5. ニューガラスによる新分野の展開

これまでガラスは種々の分野で使われてきたが、近年、フォトニクス、エレクトロニクス、バイオなどの分野で新しいガラスが続々登場しつつあり、新たな市場を形成しつつある。Tab.4に機能別ニューガラスの種類とその市場を示す。特にフォトニクス分野およびエレクトロニクス分野のガラスの発展が大きいことが分かる。

5.1 フォトニクス分野

光ファイバーは、その透明性を徹底的に活かすことにより、光通信の分野に確固たる地位を築いた。最近では、ガラス中に希土類元素を添加し、透明性に加えてさらに新しい光機能性を持つガラスが開発されつつある。

たとえば、Er, Nd, Prなどを添加し、レーザの増幅が可能な光ファイバーが開発されている⁵⁾。Er, Yb, Hoイオンを含むTeO₂ガラスやフッ化物ガラスは長波長の光を短波長の光に変換するアップコンバージョンガラスとして期待できる⁶⁾。重金属酸化物を含む高屈折率ガラス、半導体や金属微粒子を含むガラスは3次の非線形感受率が大きく($\chi^{(3)}: \sim 10^{-6}$ esu), 超高速の光スイッチングやメモリ用ガラスとして期待できる⁷⁾。Smイオンを含むガラスはフォトホールバーニング効果(PHB)を示す超高密度記録素子として期待が大きい⁸⁾。

これらのガラスは光通信・情報処理に不可欠の材料であり、新しいガラス市場を切り開いていくであろう。

5.2 エレクトロニクス分野

この分野では特にディスプレイおよびメモリディスク用基板ガラスの発展が大きい。ディスプレイ用基板ガラスの中で、特に、LCD用基板ガラスには画像の色むらを無くするため0.5 μ m以下の超平坦性が要求されている。また、洗浄やエッチング工程で各種薬液に浸漬しても表面が変質しないこと、熱処理工程で熱収縮や熱変形が起りにくいことが要求されている。特に熱収縮を数

ppm以下に抑えることが重要とされている。これらの特性を満足するガラスが開発されつつあり、ディスプレイ分野でのニューガラスは拡大の一途をたどっている。

一方、大量の情報を迅速に処理するには高記録密度のメモリディスクが必要とされている。ガラスディスクは平坦性に優れ、しかも現行のAl基板に比べ剛性率が高いため機械的衝撃によって変形しにくいことから今後の発展が期待されている。ガラスディスクの良否はその平坦性はもちろんであるが、表面に付けられた10nm前後の微細なテクスチャー構造によって決まる。その技術開発によって初めてディスク市場を開拓することができる。

さらに、ガラス粉末(フリット)およびガラスペーストもエレクトロニクス分野の発展の一翼を担っている。ガラスの低融性を活かすことによって封着用、グレーディング用、絶縁用などの各種用途に使われている。これらのガラスでは低誘電率、高強度、高熱伝導性などの特性の向上が要求されるとともに微細で精密な印刷が要求され、フリットの粒度、形状など、焼結時の流動性や結晶化特性を制御する技術開発に力が注がれている。一方、近年、重金属による環境汚染の問題が高まり、特に、従来から使われている鉛系フリットの非鉛化への要求が日毎に高まっている。

これらのエレクトロニクス用ガラス材料はマルチメディアの基盤を支える材料であり、大きな新しい市場を形成していくものと考えられている。

5.3 バイオ関連分野

CaやPを含むある種のガラスは生体との親和性に優れ、場合によっては生体中で骨と強固に化学結合を生じる、いわゆる生体活性を示す(Fig.7)ことが報告されて以来、この分野の開発が急速に高まり、生体用ガラスとしての地位を築きつつある⁹⁾。

一方、ガラスの優れた成形性を利用して結晶化ガラス歯冠が作られている。金属歯冠に比べ審美性に優れ、天

Tab.4 Market size of new glass*.

Functional glass	Market(×100 million yen)	
	1991y	2000y
Optical functional glass	(4375)	(9060)
Optical communication fiber	895	1790
Bundle fiber	338	570
Micro-optic device	581	1160
Graded refractive index glass	84	150
IC photomask	1200	2100
Selected absorption and reflection glass	705	1270
Optical sensor	147	550
Others	425	1470
Electric or magnetic functional glass	(675)	(5035)
Display substrate glass	438	4000
Delay line	89	120
Dielectric glass	48	180
Memory disc	10	470
Solar cell	60	210
others	30	55
Thermal and mechanical functional glass	(899)	(1780)
Sealing glass	329	625
High pure SiO ₂ glass	360	635
Low thermal expansion glass	190	320
others	20	200
Chemical and biological functional glass	(49)	(265)
Alkali durable glass fiber	47	165
Biomedical glass	2	100
Total	5998	16140

* Reported by New Glass Forum

Fig.7 Glass-ceramic A-W bonded to the surrounding natural bone⁹⁾.

然歯と同程度の硬さを持ち、しかも金属歯冠と同様の方法で簡単に作成できる特徴を持っている。

フェライトを含有する結晶化ガラスは、磁場中で発熱することを利用して温熱治療用ガラスとして、また、放射性 Y および P を含むガラスは放射線治療用ガラスとして、共に癌治療に貢献しつつある。

これらのガラスは来たるべき高齢化社会において病气から身を守り、健康を維持するためのニューガラスとして、その開発が着々と進み、バイオメディカル分野に新しい市場を形成しつつある。

一方、ガラスは一般に化学的性質に優れた材料であり水溶液中で安定であると考えられがちであるが、ガラスの種類によっては水溶液中で表面から容易に溶解したり、ガラス骨格を残して特定成分だけを溶出させることができる。このような性質を利用して、徐放性材料が作られている。Cu や Ag イオンを含むガラスはこれらのイオンを適度に放出することによって抗菌性ガラスとして使われている。また、Cu, Co, Mg, Iなどを放出するガラスを家畜の体内に埋め込み、これらの成分を適度に放出することによって、家畜を病气から守っている。さらに、N, K, P を放出するガラスは肥料用ガラスとして使われている。これらの徐放性ガラスは環境用ガラス、あるいは農業用ガラスとして新しい産業に発展する可能性が高い。

5.4 建築・車両関連分野

20世紀の半ば、フロート成形法が登場して以来、窓ガラスは平坦で透明であればよいという考え方が支配的であり、これまでこの分野で大きな変化はなかった。しかし、最近、窓に種々の機能を持たせ、より快適な居住空間を作る動きが進んでいる。室内の冷暖房のエネルギー消費を下げるための熱線反射吸収ガラスや、紫外線から人体や高分子材料を守るための紫外線カットガラスは、今後ますます、普及していくであろう。

今後は、さらに光の透過率を自由に制御できる調光窓、太陽エネルギーを効率よく利用できる窓、画像表示が可能な窓など種々の新しい機能性窓が創出され、それにふさわしいガラス材料の開発が進められ、建築車両分野に新たな市場が形成されていくと考えられる。

6. おわりに

21世紀に向かって、人類は快適性や利便性を求めて、高度情報化社会に突入しつつある。同時に、豊かな人間本位の社会を築くために、環境汚染、省エネルギー、省資源、リサイクル、健康と安全などの問題がクローズアップされている。ガラスは、透明、硬度が高く傷つきにくい、大型で複雑形状のものを作りやすいなど他の材料では変え難い特徴を持つ材料である。これらのガラスの基本機能を保持したまま、上記の問題点をどこまで解決できるかが今後のニューガラスの課題である。これを達成するためには、これまでのガラスの概念を越えた広い視野からのガラスの設計が必要であろう。

参 考 文 献

- 1) ニューガラスハンドブック編集委員会編：ニューガラスハンドブック、(1991) 235-568, 丸善
- 2) 日比野善典, ガラスファイバーにおける光誘起効果, セラミックス, **28** (2), (1993), 145-149.
- 3) 川副博司他：特集 I これがアモスタル材料だ, オプトロニクス, **7**, (1991), 94.
- 4) N. F. Borrelli et al.: Photolytic Technique for Producing Microlenses in Photosensitive Glass, Appl. Optics, **24** (16), (1985), 2520-2525.
- 5) 大石泰丈他：1.3 μ m 帯用光ファイバー増幅器, セラミックス, **28** (2), (1993) 110, 114.
- 6) 平尾一之：アップコンバージョンの設計, オプトロニクス, **7**, (1991), 115-118.
- 7) 杉本直樹他：非線形光学ガラス, セラミックス, **29** (6), (1994), 511-513.
- 8) K. Hirao et al.: J. Non-Cryst. Solids, **152**, (1993) 267.
- 9) T. Kokubo: Bioactive Glass-Ceramics: Properties and Applications, Biomaterials, **12**, (1991) 155-163.

【執筆者紹介】

伊藤節郎 (いとう せつろう)

1973年、京都大学大学院博士課程修了。同年、京都大学化学研究所助手。1980～1982年、米国レンスレー工科大学博士研究員。1984年、旭硝子㈱入社。以来、ニューガラスの研究開発に従事。現在、中央研究所主幹研究員、工学博士、日本化学会、日本セラミックス協会、米国セラミックス協会各会員。