

ゼロ熱膨張結晶化ガラス

日本電気硝子（株） 電子部品事業部

小林 正宏

Precise Zero Thermal-expansion Glass-Ceramics

Masahiro Kobayashi

Nippon Electric Glass Co. Ltd., Electronic Products Division

1 はじめに

1962年に開発されたβ-石英固溶体を含む透明な低熱膨張結晶化ガラスは耐熱材料として古くから使われてきた¹⁾。近年では応用範囲がプロジェクター用液晶のマイクロレンズアレイや防塵基板のような電子デバイスに広がっている。一方、光通信や精密機器などの分野ではさらに厳密なゼロ熱膨張材料が必要とされている。今般、この低熱膨張結晶化ガラスをさらに発展させ、新たにゼロ熱膨張結晶化ガラスを開発したので紹介する。

2 ゼロ熱膨張結晶化ガラスの製法，原理

β-石英固溶体を含む透明な低熱膨張結晶化ガラスは負の熱膨張を有する結晶（β-石英固溶体）と正の熱膨張を有する残余ガラスから構成されている。厳密なゼロ膨張を目指すには、結晶と残余ガラス自身の熱膨張、およびそれらの割合を最適化しなければならない。そのためには母ガラス組成と結晶化工程の最適化が鍵となる。

我々はまず最適な結晶の固溶状態、割合、残

表1 ゼロ熱膨張結晶化ガラスの各成分役割

成分	役割	影響
SiO ₂	結晶主成分	—
TiO ₂ ZrO ₂	核形成剤	結晶の個数
Al ₂ O ₃ , Li ₂ O, MgO	結晶への固溶成分	結晶の熱膨張

余ガラスの状態を得る事ができるように組成の最適化を行った。開発した結晶化ガラスはSiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, TiO₂, ZrO₂と少量のNa₂O, K₂O, SnO₂などの組成で構成されている。表1に主な構成成分の役割と影響を示す。

一般的なガラス成分であるSiO₂はこの結晶化ガラスにおいては結晶の主成分としての役割も有している。TiO₂とZrO₂は核形成剤として結晶化工程の第一ステップである核形成に重要な役割を果たす。Al₂O₃, Li₂O, MgOはβ-石英固溶体への固溶成分として結晶自身の熱膨張に大きく影響する成分である。我々はこれらの影響を考慮しながら成分比率の検討を行うことによってゼロ熱膨張結晶化ガラスに最適な母ガラス組成を開発した。

熔融、成形によって得られた母ガラスに、図1に示すような少なくとも2ステップから成る結晶化プロセスを施す事によってゼロ熱膨張結晶化ガラスが得られる。

最初の核形成ステップでは700~800℃の温度でTiZrO₄結晶の核を形成させ、この核を起

〒521-1295 滋賀県東近江市今町 906
 TEL 0748-42-2255
 FAX 0748-42-3727
 E-mail: mshkobayashi@neg.co.jp

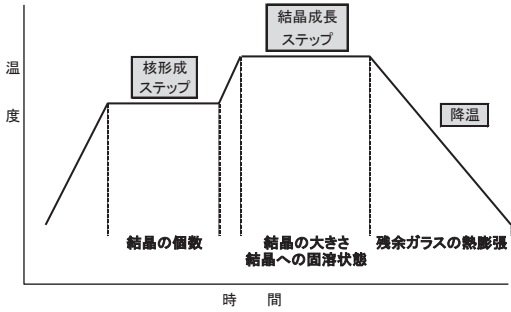


図1 結晶化プロセスの概略プロファイル

点として、次の結晶成長ステップにおいて850℃以上の温度で負の熱膨張特性を有するβ-石英固溶体を結晶成長させる^{2,3)}。前述の通り、ゼロ熱膨張を達成するためには結晶と残余ガラス自身の熱膨張およびそれらの割合が重要である。結晶自身の熱膨張は結晶へのAl₂O₃、Li₂O、MgOなどの固溶状態により変動するが、この固溶状態は結晶成長ステップの温度プロファイルに非常に敏感である。また結晶とガラスとの割合は核形成ステップに依存する結晶の個数と結晶成長ステップに依存する結晶の大きさによって決まるが、これらも温度プロファイルに敏感である。さらに残余ガラス自身の仮想温度も考慮する必要がある、これは結晶成長ステップ以降の降温プロファイルに大きく依存する。このように結晶化プロセス全体を通して温度条件の最適化がなされ、かつ厳密な温度制御ができないとゼロ熱膨張とはならない。

我々は母ガラス組成の最適化に加えて、結晶化プロセスの最適化および精確な温度制御技術により、ゼロ熱膨張結晶化ガラスの開発に成功した。

3 ゼロ熱膨張結晶化ガラスの特性

開発した結晶化ガラスの熱膨張曲線を図2に示す。代表的な低熱膨張材料であるシリカガラスと比較して非常に低い熱膨張係数を有することがわかる。-40～80℃の平均線熱膨張係数は $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}$ [1/℃]であると共、その温度範囲における膨張率の最大/最小差がわず

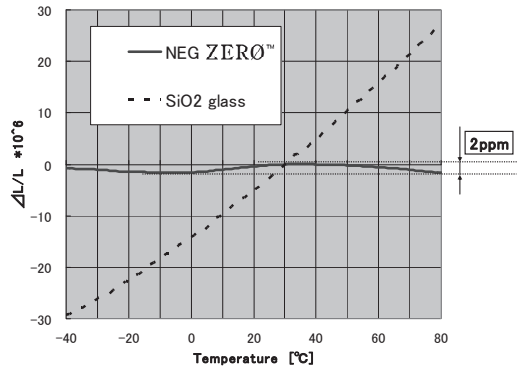


図2 ゼロ熱膨張結晶化ガラスの膨張曲線

か2 ppmであることは注目に値する。この2 ppmという値は我々がこれまでに調査した低熱膨張材料の中で最も小さい値であった。

4 応用

開発されたゼロ熱膨張結晶化ガラスは、温度変化による寸法変動や位置変動を最小化できる。その特長から光通信や精密機器を初めとする様々な分野での応用が期待できる。

光通信分野では、狭帯域波長フィルタであるエアギャップエタロンのスペーサや波長選択スイッチ (WSS) の基板への適用が期待できる。

エアギャップエタロンの透過波長帯域はスペーサの厚みによって決まるので、この結晶化ガラスをスペーサとして使用すれば温度変化に対する波長シフト量を最小化できる。

WSSでは基板上にファイバーアレイ、マイクロミラーデバイス、回折格子など様々な光学部品がアッセンブリされている。温度変化に対する光路ずれを防止するために温度制御システムや光路フィードバックシステムなどが併設されているが、この結晶化ガラスを基板に採用することでそれらのシステムの併設が不要になり、WSSの小型化とコストダウンに寄与できる。

精密機器分野において、半導体用露光装置、精密加工機、精密測定器などへの要求精度は年を追う毎に厳しくなっている。このような

背景の下、構成部品の温度変化に対する寸法変動や位置変動はますます重視されるようになってきた。これらの構成部品にこの結晶化ガラスを使用すれば、さらに厳しい精度要求にも対応できると考えられる。

5 まとめ

母ガラスの組成開発と結晶化プロセス開発により、 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における膨張率の最大/最小差がわずか2 ppmであるゼロ熱膨張結晶化ガラスを開発した。様々なサイズの板状・ブロック状での供給が可能で、2013年から市場投入を開始した(図3)。この結晶化ガラスは光通信や精密機器を始めとして様々な分野での応用が期待できる。

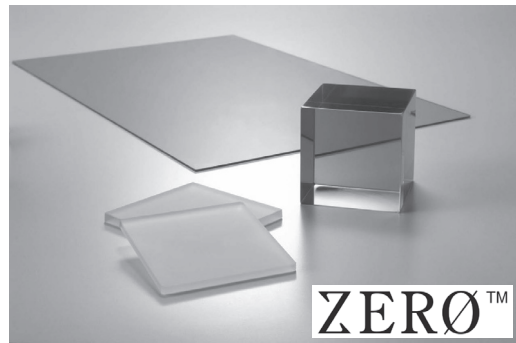


図3 ゼロ熱膨張結晶化ガラスの写真

(References)

- 1) M. Tashiro, K. Takagi, M. Wada, and K. Tanaka, Japanese patent no. 450729.
- 2) S. D. Stookey, "Method of Making Ceramics and Product Thereof," U. S. Patent 2920971, 1960.
- 3) M. Tashiro and M. Wada, "Glass-Ceramics Catalyzed with Zirconia", Proceedings of the 6th International Congress on Glass, Washington, D. C., p 18 (1963).