

耐衝撃・高硬度クリアガラスセラミックス 「ナノセラム™」

(株) オハラ 特殊品事業部特殊品 BU 特殊品材料開発課

八木 俊剛

Excellent shock resistance and high-strength Clear glass ceramic

Toshitaka Yagi

OHARA inc. Advanced Material

1. はじめに

弊社が新たなガラスセラミックスのラインアップとして 2015 年 12 月にプレスリリースし上市いたしました「ナノセラム™」は、優れた耐衝撃性・高強度を示し、ガラスセラミックス材ながら、可視領域において優れた透過率を示すことから、弊社で初めて、透過光学系の光学部材への用途への採用、具体的には、一眼レフカメラとして世界発のガラスセラミック製プロテクターレンズフィルターとしての採用が叶いました。^{1), 2), 3)}

株式会社オハラは、ガラスセラミックスの量産確種⁴⁾として、現在までに、極低膨張ガラスセラミックス「クリアセラム™-Z」、HDD 用基板「ハードセラム」や DWDM 用高膨張ガラスセラミックス「WMS™-15」等の材料を市場投入しており、クリアセラムは半導体露光装置や液晶露光装置ミラー、ステージ用部材や天体望遠鏡の反射光学素子基板材として、ハードセラムは HDD 用基板材として、WMS は近赤外域の優れた透過率が DWDM 用フィルター材として市場に受け入れられており、ガラスセラ

ミック材の安定供給に対し、オハラは、長い年月にわたる量産実績と、独自の結晶化特性調整技術の蓄積がございます。オハラのガラスセラミックは、リリース以降四半世紀を超え、お客様に広くご利用いただいております。近年は特殊ガラスのニーズ増加に伴い、適用分野は拡大しております（表 1）。

クリアセラムは極低膨張、優れたスポーリング特性、WMS は高膨張、耐熱性、近赤外域での優れた透過率が特徴ですが、そのいずれも例外なく、ナノ～サブミクロンサイズの結晶がガラス内部に析出しているため、透明度のある乳白色という、結晶化ガラス独特の外観を呈します。

一方、ナノセラムは、まるでアモルファスガラスのように透明であり、かつ、ガラスセラミックの持つ優れた機械的特性を示す材料ですが、これも同様に、熱処理よりガラス内部に所望の結晶を析出させた材料です。溶融により一旦作成されたガラスを再度、熱処理によりガラス内部に所望の結晶を析出させる点でプロセスは全て同じです。

ナノセラムの開発コンセプトは、サファイア代替材料への挑戦にありました。サファイアはモース硬度 9 のダイヤモンドに次ぐ硬い結晶として広く一般に知られており、宝石、時計盤か

〒252-5286 神奈川県相模原市中央区小山 1-15-30

TEL 042-772-2101

E-mail : toshitaka_yagi@ohara-inc. co. jp

表1 オハラのガラスセラミックス

リリース時期	1990～	2000～	2015～
硝種	クリアセラム™-Z	WMS™-15	ナノセラム™
外観	茶褐色(乳白)	乳白色	透明
析出結晶	β -SiO ₂ 固溶体	Li ₂ O・2SiO ₂ α -quartz	スピネル(MgAl ₂ O ₄)
析出結晶粒子径(nm)	30~70nm	~100nm	~6nm
用途	構造体としての使用 半導体露光装置液晶露光装置用ミラー、ステージ用部材、天体望遠鏡の反射光学素子基板材	近赤外域の透過光学系に使用 DWDM用フィルター	可視域(透過光学系)に使用 一眼レフ、監視カメラ用プロテクターレンズ、モバイル、ウェアラブル用カバーガラス

らLED基板、最近ではスマホ用カバーガラス部材としてもとりわけ注目を浴びる等、様々な用途に用いられています。高級腕時計はサファイアクリスタルというブランドイメージは根強く、コストパフォーマンスの高い化学強化ガラスと比べても極端にキズが付きにくいことが、高いブランドイメージに結び付いている模様です。反面、長所であるべき硬さが加工性の乏しさを招いてしまうため、材料加工にかかる費用が非常に高く、とりわけ大判サイズの大量生産には向かない点が短所です。これはある意味、材料のスペックがオーバースペックで、期待される用途との特性バランスが悪いとも言えます。硬さをサファイアに近づけつつも、実用性を十分満足でき、サファイアを超える耐衝撃性を示す材料でありながら、サファイアよりも加工しやすい、量産性に優れた材料を世に出すことが狙いでした。

2. ナノセラムの特徴

次に、ナノセラムの特徴について説明します。

①耐衝撃特性・高硬度

図1に、ビッカース硬度測定後の材料表面の写真を示します。上からナノセラム、サファイア、アルミノシリケート系化学強化ガラスですが、ナノセラムは通常ならば、圧痕の4隅から発生するはずのクラックが発生しません。これ

は、ナノセラムが破壊靱性に優れた材料であることを示しています。サファイアは、ビッカース圧子による圧痕は他と比較しても小さく、硬度が高い反面、クラック進展が多く、典型的な脆性材料の特徴を示し、破壊が容易に進行しています。これは、加工難易度が非常に高く、材料に無数のキズ、マイクロクラックが残存しておくことが原因で、素材の特性の良さを生かし切れない欠点があることを示しています。化学強化ガラスにおいては、クラックの進展、破壊の内部進行が認められました。

Comparison of Indentation Size when Vicker's Indenter (500gf) was Applied



図1 ビッカース硬度試験 (500 gf) による比較

表2 鋼球落下試験結果（鋼球の重さ 1.5 kg）

Glass type	Size	26cm	36cm	46cm	56cm	66cm	76cm
NANOCERAM™	□50×2.0mmt	○	○	○	○	○	×
Sapphire		×	-	-	-	-	-
Aluminosilicate Chemical Strengthened Glass		×	-	-	-	-	-

表2に、鋼球落下試験による各材の評価結果を示します。1.5 kgの重さの鋼球を材料に向けて落下し、破壊の有無を確認しました。

1.5 kgの鉄球を26 cmの高さから落としても割れない透明材料が世の中にないため、ナノセラムはどうだろうか？というお話を頂戴したのが始まりでした。試験は26 cmの高さから開始し、鋼球を基板表面に落下させます。割れたら即評価終了となりますが、割れなかった場合は、高さを10 cm上げ、36 cmから鋼球試験を行います。割れなければ更に10 cm高くしてゆき、割れるまで試験を継続しました。サファイアや化学強化ガラスは試験開始条件である26 cmにて破壊してしまったのですが、ナノセラムは66 cmの高さに至るまで割れませんでした。他社材に対して非常に優れた耐衝撃性を示すことが分かりました。

② ガラスセラミックスの概念を覆す高透過率

宇宙・天体分野で高い実績を誇るオハラの結果化ガラス組成設計技術、結晶化制御技術により、ナノ結晶化（粒子径約6 nm）を実現しました。ガラス内部に、スピネル($MgAl_2O_4$)（モース硬度8）を無数に析出させています。（図2）

厳しい光学性能と品質精度が要求される、国産メーカー・一眼レフ交換レンズ用高級レンズプロテクター新製品に搭載されています。

③ 良好な加工性

硬質なセラミックの特性を備えつつ、切削・研磨・成形性等はガラス並みの加工性を実現しており、研磨、研削等の工程において、サファイアの20分の1程度に工程時間を短縮出来、

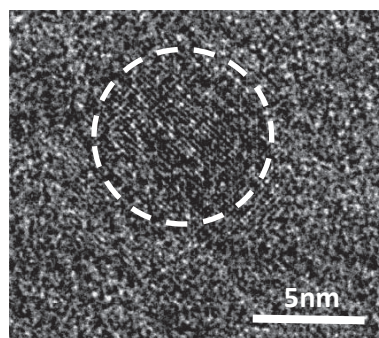


図2 ナノセラムのTEM像

量産性に優れた研削研磨性を示します。

④ 優れた化学的耐久性

酸、アルカリの環境下においても浸食の非常に少ない、化学的耐久性に優れた材料です。戶外使用が想定される監視カメラや、車載センサー向けカバーガラスとしての使用に好適です。

表3 材料物性比較

材料	NANOCERAM TM	Al-Si Chemical Strengthened Glass	Sapphire
比重	2.54	2.42	3.98
ヤング率 (GPa)	86	66	345
ピッカース硬度 Hv※1	850	690	1800
4点曲げ強度 (MPa) Ave ※2	1150	640	—
リングonリング強度 (MPa) ※2	1060	470	—
ボールドロップ強度 (132g) (cm) Ave※2	90	35	25
屈折率 nd	1.539	1.49	1.76
透過率(1mm) λ at %T(80%)	355	330	—
ガラス転移点 Tg (°C)	658	610	—
屈伏点 At (°C)	747	710	—

※1 500gfによる評価

※2 5nch×0.55mmtによる評価

3. ナノセラムの用途

ナノセラムがターゲットとする主な市場は以下の通りです。

- ①オートモーティブ (ディスプレイ, インパネ, HUD, スマートキー等)
- ②カメラカバーガラス (交換レンズ, モバイル, 監視カメラ, 特殊用途)
- ③腕時計 (サファイヤガラスと言えば, まず腕時計が思い浮かびますが, その代替となりう

るハイエンドモデル)

- ④モバイル (スマホ・タブレット・スマートウォッチ)

ガラス材への興味は, スマホへのガラス投入に対する注目度増大の背景もあってか年々増加傾向にあり, より強度の強い材料が求められています。ナノセラムに対する市場の期待は非常に大きく, 各社より様々なニーズ, 多くの引き合いをいただいております。

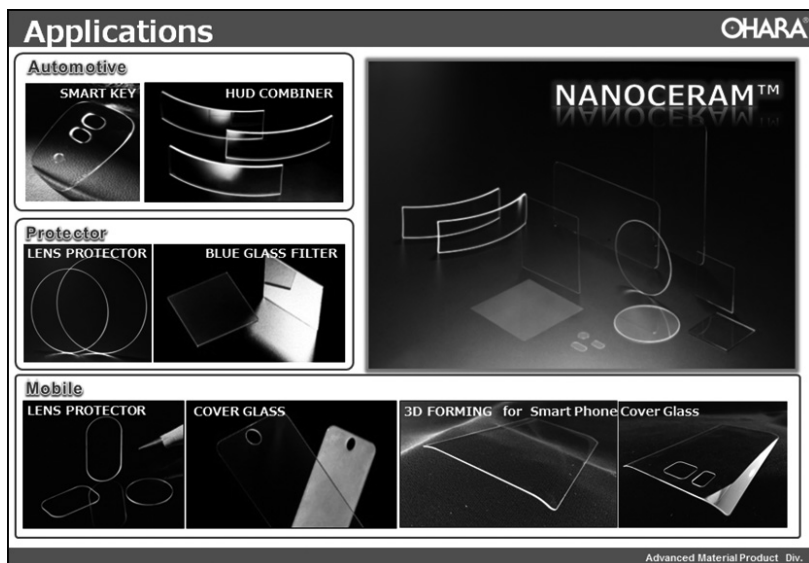


図3 期待されるアプリケーション

4. ナノセラムの今後

すでに一眼レフ交換レンズ用プロテクター向けの生産は進んでおる中、更なる市場拡大に向け、国内・外での拡販を進めております。モバイル・ウェアラブル・スマートウォッチ・オートモーティブ・セキュリティ市場による基本評価が完了し、それぞれ量産、工程認定の段階にございます。

5. おわりに

ナノセラムは、機械的特性、化学的耐久性に優れており、薄型加工が可能で、かつ、研磨加工により超平滑性 ($Ra < 1 \text{ \AA}$) を容易に実現可能なガラスセラミックスです。化学強化、3D形状への変形対応も可能であり、熱間プレス成型も可能です。サファイヤガラスの代替品を求める、市場要望への対応のため開発致しましたが、サファイヤでは到底実現できない多様な加

工性、成形性も持ち合わせており、ガラスセラミックスでは従来では考えられなかった工程への対応も可能です。

サファイヤの価格と加工性に満足出来ない市場、強化ガラスの強度不安定さに満足できない市場に対し、オハラが提案する耐衝撃性・高硬度・加工性に優れる夢の新素材です。

参考文献

- 1) OHARA プレスリリース (2015年12月16日)
http://www.ohara-inc.co.jp/jp/news/dl/pressrelease_1512161.pdf
- 2) OHARA プレスリリース (2016年4月8日)
http://www.ohara-inc.co.jp/jp/news/dl/pressrelease_160408-2.pdf
- 3) SIGMA 社プレスリリース (2015年12月16日)
https://www.sigma-photo.co.jp/new/new_topic.php?id=945
- 4) OHARA HP (エレクトロニクス製品)
<http://www.ohara-inc.co.jp/jp/product/electronics/index.html>