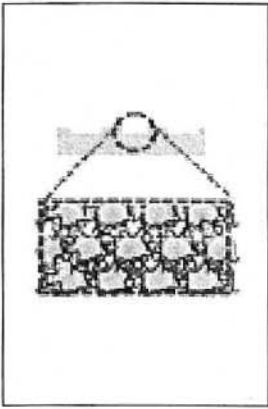


# ディスプレイ技術から生まれたガラスとその展開

日本電気硝子株式会社  
山崎 博樹



## 1. はじめに

ガラスはディスプレイ技術の中で重要な役割を持ち、ガラス基板や封着材をはじめとしてさまざまな用途で用いられている。ディスプレイ技術の発達に伴いガラスに対する要求もますます厳しくなり、ガラスはその機械・光学・熱・電気・化学的特性を日々進化させてきた。また、ガラスは優れた成形性を持ち、ディスプレイの要求する精密な形状を満足させるため、ガラス製品の成形方法や工程での使用方法についても日夜開発が行われ、極めて微小な部品から 150 インチの大型ディスプレイにまで利用されている。

本稿ではこうしたディスプレイ技術の発展から生まれてきた新しいガラスとその用途について述べ、今後の展開について解説する。

## 2. 超薄板ガラス

### 2-1 超薄板ガラスの製造方法

ガラスの肉厚を小さくする方法として研磨やエッチングは比較的古くから利用されており、電子部品のカバーガラスや基板の製造方法として用いられている。ここで述べる超薄板ガラスは液晶ディスプレイ用ガラス基板の製造方法の一つであるオーバーフロー法によって製造された肉厚  $200\mu\text{m}$  以下のガラスシートをさし、連続的に製板されロール状に梱包、出荷することが可能になったことから注目を集めている。

図 1 にロール状に巻かれた超薄板ガラスの写真を、図 2 にオーバーフロー法の模式図を示す。オーバーフロー法はトラフ形状の耐火物の両側からあふれたガラスをルートと呼ばれる下端で融合させ、下方に延伸して成形する板ガラスの製造方法である。製品となるガラス表面は空気以外には接触しないため、非常に平滑な面を得られることが特徴であり、研磨が不要である。

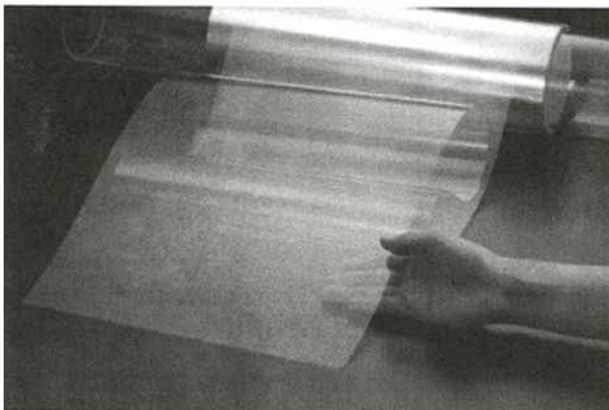


図 1. 厚さ  $50\mu\text{m}$  の超薄板ガラス

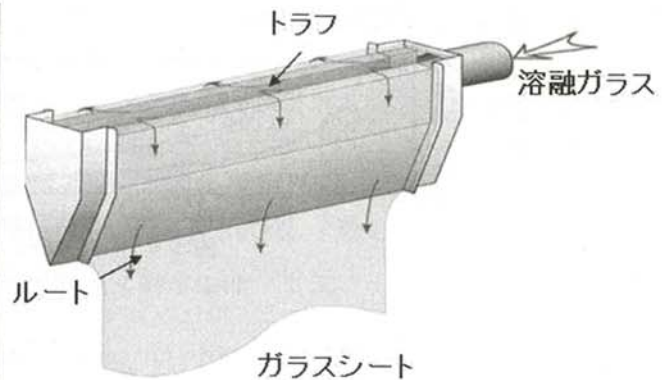


図 2. オーバーフロー法の模式図

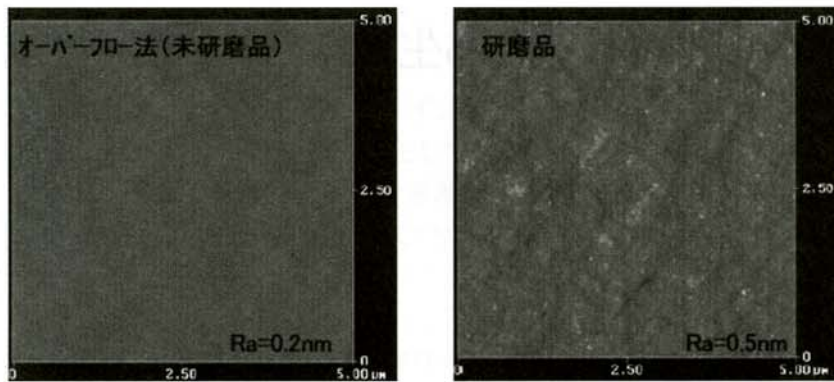


図 3. AFM による表面観察像

図 3 にオーバーフロー法と研磨法によりで製造された板ガラスの AFM 像を示す。オーバーフロー法で製造されたガラスの表面粗さは研磨法によるものの半分以下であり、スクラッチ状の傷が見られない平滑な表面を持つことがわかる。オーバーフロー法の製板条件を調整し、肉厚を  $100\ \mu\text{m}$  以下にすることによってロール状に巻き取ることができる。

図 4 にガラス板の曲率半径と曲げにより発生する引張応力の関係を示す。通常板ガラスの破壊応力の平均値は  $100\sim 200\text{MPa}$  といわれているが、端面の加工状態や疲労破壊などを考慮して破壊する応力を  $50\text{MPa}$  と仮定し、破壊することなく巻き取れる半径を算出した。通常液晶ディスプレイに使用される肉厚  $0.7\text{mm}$  のガラス基板では  $450\text{mm}$  を上回る半径が必要となるが、肉厚  $100\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$  ではそれぞれ半径約  $70\text{mm}$ 、 $40\text{mm}$  のロールに巻き取ることができる。超薄板ガラスをディスプレイの基板に使用することで大幅な軽量化が行えることに加え、フレキシブルディスプレイ開発の可能性が生まれる。また、エッチング・レーザー加工・リプレスなどの二次加工を行う場合でも肉厚が小さいことにより加工負荷が低減でき、プロセス速度を高めることができる。さらにロール・ツー・ロールプロセスの適用により従来の枚葉式のプロセスと比較して大きく製造コストを削減できる可能性がある。また、材料および製品の輸送エネルギー低減にも寄与する。これらのことからオーバーフロー法による超薄板ガラスに大きな期待が寄せられている。

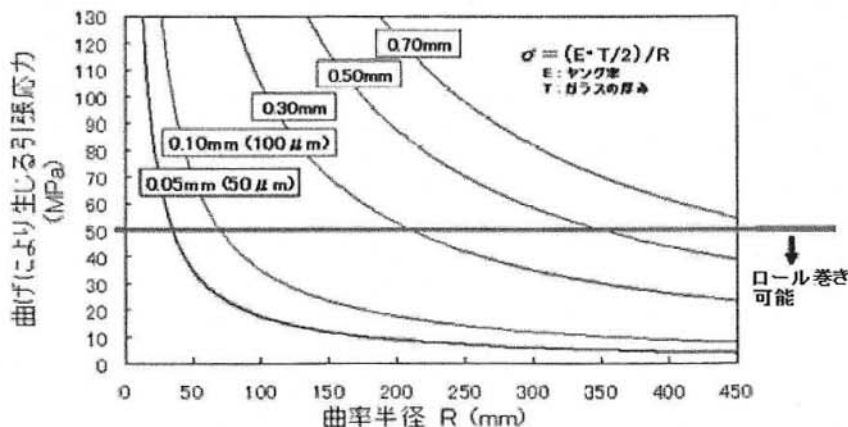


図 4. 曲率半径と曲げにより発生する

## 2-2 超薄板ガラスの特性

今回開発された超薄板ガラスには薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor=TFT) 液晶ディスプレイ基板用無アルカリアルミノホウケイ酸ガラス (当社ガラスコード: OA-10G) が用いられている。このガラスは環境負荷物質であるヒ素やアンチモンを含まないグリーンガラスである。

表 1. OA-10G の基本特性

ガラスコード		OA-10G	
厚さ	$\mu\text{m}$	50	100
密度	$\times 10^3 \text{kg/m}^3$	2.46	
線熱膨張係数	$30\sim 380^\circ\text{C}$ $\times 10^{-7}/\text{K}$	38	
歪点	$^\circ\text{C}$	650	
ヤング率	GPa	73	
比弾性率	$\text{GPa/g}\cdot\text{cm}^{-3}$	30	
ポアソン比		0.2	
体積抵抗率 $\text{Log } \rho$	$350^\circ\text{C}$ $\Omega\cdot\text{cm}$	12	
比誘電率	1MHz, RT	5.3	
誘電正接	1MHz, RT	0.001	
透過率	$\lambda=550\text{nm}$ %	92	
屈折率 (nd)	587.6nm	1.52	
化学耐久性	10%HCl (80°C-60min)	表面変化なし	
	63BHF (20°C-3min)	表面変化なし	

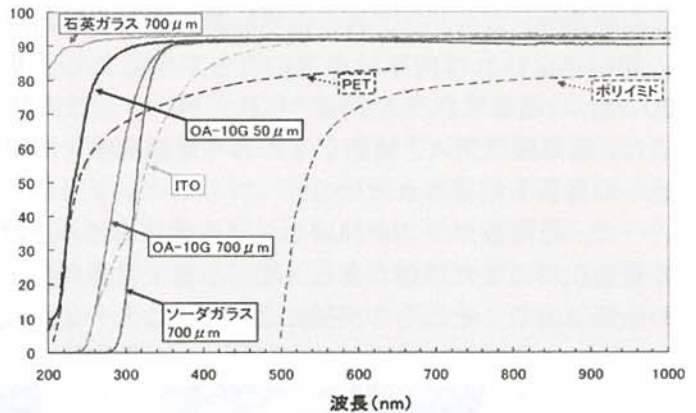


図 5. 各材料の光透過率曲線

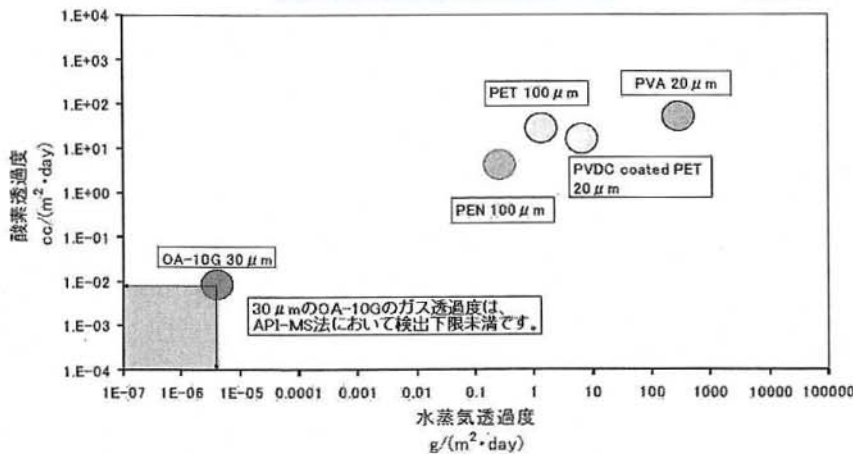


図 6. 各材料の水蒸気および酸素透過度

表 1 に OA-10G の主な物理特性を示す。平均線熱膨張係数は  $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ガラスの耐熱性の指標となる歪点は  $650^\circ\text{C}$  であり、耐熱性、耐熱衝撃性に優れている。

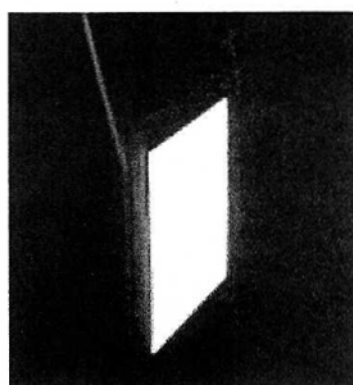
図 5 に各種材料の各波長における光透過率曲線を示す。OA-10G は可視域において内部吸収がほとんどなく、透過率の低下は空気との屈折率差により、ガラス表面および裏面での反射によって生じるのみで透過率は約 92% と非常に高く、ポリエチレンテレフタレート (Poly Ethylene Terephthalate=PET) やポリイミド (Polyimide) などの樹脂フィルムを大きく上回る。OA-10G の肉厚を  $0.7\text{mm}$  から  $50\mu\text{m}$  にすることで、微量の不純物による紫外域の吸収を低下させることができ、石英ガラスの透過率に近づくことがわかる。

図 6 に各種材料の水蒸気透過率と酸素透過率の比較を示す。PET、ポリビニルアルコール (Poly Vinyl Alcohol=PVA)、ポリエチレンナフタレート (Poly Ethylene Naphthalate=PEN)、ポリビニリデンクロライド (Poly Vinylidene Chloride=PVDC) などの樹脂が水蒸気透過度で  $0.1\sim 1000\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 、酸素透過度で  $1\sim 100\text{ cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$  を示すのに対し、 $30\mu\text{m}$  の OA-10G ではいずれも大気圧イオン化質量分析 (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectroscopy=API-MS) 法による検出下限以下であった。このような高いガスバリア性は水蒸気や酸素による劣化が懸念される有機半導体を利用したデバイスの基板やカバーガラスとしても注目を集めている。

## 2-3 超薄板ガラスの今後の展開

このような高い特性とフレキシブル性を生かして、電子ペーパーなどの新規ディスプレイや太陽電池、二次電池などのエネルギー用途、有機エレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence=EL) 照明などの用途で基板やカバーガラスとしての開発も盛んに行われている。図7に超薄板ガラスを基板に用いたリチウムイオン二次電池および有機EL照明デバイスの写真を示す。いずれも超薄板ガラスの持つ表面平滑性、ガスバリア性、化学的耐久性などを利用したものである。基板はプロセスとハンドリングに問題がなければ肉厚は小さいことが望まれる。リチウムイオン二次電池ではプロトタイプである $30\mu\text{m}$ の超薄板ガラスが用いられたが、さらに肉厚の小さいガラスシートの開発が進められている。また、超薄板ガラスと樹脂フィルムや無機薄膜との組合せによる高機能化も進められており、新たな用途への展開も期待されている。

一方、超薄板ガラスを利用したプロセスを作り上げるにあたり、切断・切削・孔あけ、など加工方法の最適化にはまだ課題がある。加工品位・速度・歩留まりなどの向上を図るためのプロセス最適化が進められており、それらの開発によって、より一層の用途の展開が期待される。



a) リチウムイオン二次電池

$30\mu\text{m}$ の超薄板ガラスを基板に使用  
岩手大学工学研究科馬場先生と  
日本電気硝子との共同研究

b) 有機EL照明

$50\mu\text{m}$ の超薄板ガラスを基板に使用  
(財)山形県産業技術振興機構  
有機エレクトロニクス研究所と  
日本電気硝子との共同研究

図7. 超薄板ガラスのアプリケーション例

## 3. 携帯端末用化学強化ガラス

### 3-1 化学強化ガラス

ガラスは樹脂と比較して高い光透過率と硬度を持ち、タッチパネルなど接触機会の多い環境で長期に使用しても表面状態の変化が少ない。しかし、通常のガラスを携帯端末に使用した際には落下などの衝撃による破損の確率が高くなる。

ガラスは非常に高い理論強度を持ち、シリカガラスの理論強度は約 $20\text{GPa}$ と推定されているが、実際の強度試験では2桁も低い応力で破壊してしまう。ガラスの実用強度が低い理由はガラス表面の微小なクラックによるもので、クラック先端に応力集中が生じるとクラックが進展し、理論値よりも低い応力で破壊を生じる。この応力集中は必ずクラックを開く方向に力が掛かった場合、つまり引張応力によって生じる。従ってガラスの表面にあらかじめ圧縮応力を生じさせておけば、その圧縮応力を超えた引張応力が掛かるまで破壊を生じにくくなり、ガラスの強度を高くすることができる。

表面に圧縮応力層を形成して強度を高めたガラスを強化ガラスといい、急冷により表面と内部との冷

却速度に差を生じさせて圧縮応力層を形成させたものを物理強化ガラス、加熱した熔融塩中でガラス表面のアルカリイオンを半径のより大きなアルカリイオンと交換することによって圧縮応力を形成させたものを化学強化ガラスと呼ぶ<sup>2)</sup>。

物理強化ガラスは急冷する際の内部と表面との温度差を利用して強化を行うため、十分な強度を得るには肉厚が数 mm 以上必要なのに対し、化学強化ガラスは数 mm 以下の肉厚であっても強化が可能である。携帯端末では軽量化が要求されるため、肉厚の小さいガラスが求められており、化学強化ガラスを用いることによって、軽量かつ高強度のカバーガラスを得ることができる。

従来、この分野ではソーダ石灰ガラスに化学強化を施したガラスが一般的に使用されてきたが、最近ではより強度が高く、傷の付きにくい化学強化専用ガラスが使われるようになり、携帯端末市場の拡大とともに、その需要が急激に増加してきた。化学強化専用ガラスは、その組成を調整することによってイオン交換を生じ易くさせ、高い圧縮応力値と深い圧縮応力層が得られるようにしたものである<sup>3-5)</sup>。

図 8 に化学強化専用ガラスの写真を、図 9 に化学強化ガラスと強化していないソーダ石灰ガラスの曲げ強度のワイブルプロットを示す。ワイブルプロットとは横軸に破壊応力の対数を、縦軸に破壊確率の対数を取ったもので、X 軸の値が大きくなるほど強度が高く、プロットの近似直線の傾きが大きくなるほど強度のバラツキが小さいことを示す。化学強化専用ガラスはソーダ石灰ガラスよりも高強度でバラツキが小さいことがわかる。

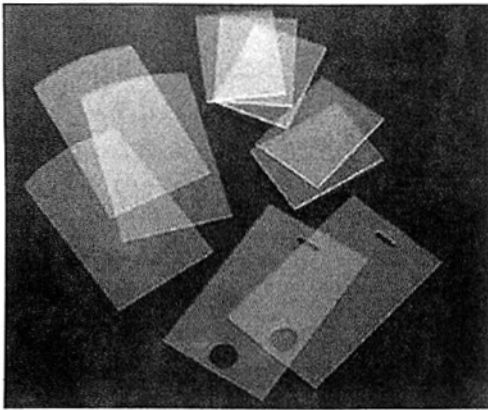


図 8. 化学強化専用ガラス

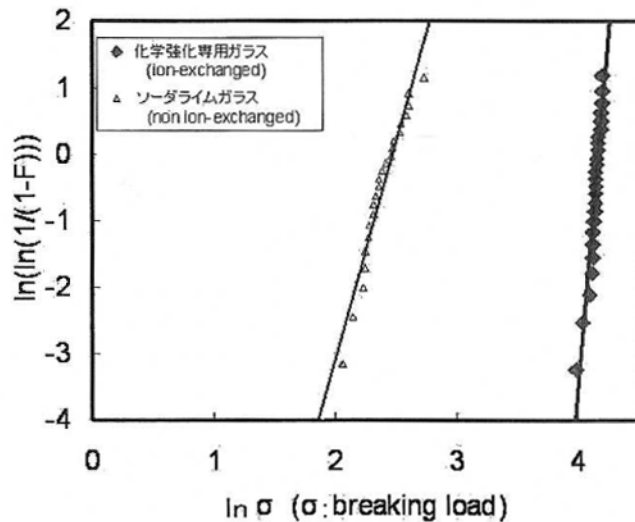


図 9. 化学強化ガラスとソーダ石灰ガラスのワイブルプロット

### 3-2 強化ガラスの破壊

強化ガラスといえども破壊を生じる。大きく分けて①材料の強度を超えた非常に大きな応力がかかった場合、②傷などの欠陥が表面の圧縮応力層を超えて内部の引張応力層に達した場合である。特に物理強化ガラスでは破壊の際、内部に蓄積されたエネルギーの解放により、小さな破片が高い速度で飛び散る危険のあることが知られている<sup>6)</sup>。これは原理的に物理強化ガラスの表裏圧縮応力層が全体の肉厚の約 1/3 となり、残り約 2/3 の肉厚と反作用を生じ、内部の引張応力が大きくなるためである。

化学強化ガラスの表面圧縮応力値と層の深さはガラスの組成と熔融塩中での処理条件によって決まり、物理強化ガラスと比較して浅い圧縮応力層が設定されるため、内部の引張応力値が高くなりやすい。しかし、携帯端末用に使用される場合はできるだけ高い表面圧縮応力値と深い圧縮応力層を形成し、かつ全体の肉厚を小さくする傾向がある。その結果、内部引張応力値が大きくなり、物理強化ガラスと同様の破壊挙動を示す危険がある。従って、強化ガラスの肉厚を小さくする場合には圧縮応力層形成の仕様について注意が必要である。

### 3-3 強化ガラスの今後の展開

タッチパネル機能を備えた携帯端末はスマートフォンから始まり、タブレット PC へと広がりを見せている。今後さらに高機能・大画面のタッチパネルを備えた携帯機器が開発されることが予想され、それら機器には傷が付きにくく、視認性の高い化学強化ガラスが使用されてゆくものと考えられる。さらに家庭用のテレビにおいても画面が大きくなるにつれて物品との衝突による破損の危険が高くなり、前面を強化ガラスで保護した製品が開発されている<sup>7)</sup>。今後ますます化学強化専用ガラスの用途が広がってゆくことが期待される。

## 4. その他の新規ガラスとその展開

### 4-1 レーザーシール用封着ガラス

ガラスは高い強度と気密性をもつ封着材としてブラウン管やプラズマディスプレイなどに用いられてきた。ガラスで封止を行う場合、粉末状にしたガラス、セラミックスフィラー、有機溶媒、樹脂、着色剤などを必要に応じて組み合わせて混合したペースト状にし、用途に適した粘度で塗布もしくは成形した上で、熱処理により有機物を除去、ガラスを融着させる。その際、デバイス全体をガラスが軟化する温度まで加熱することが一般的である。この方法では封着時の熱処理温度よりも耐熱性の低い素子を用いたデバイスをガラスで封止することはできない。この課題に対し、フィールドエミッションディスプレイ (Field Emission Display=FED) の分野でシール部分のみをレーザーで加熱することにより、耐熱性の低い素子の温度上昇を防止する封着方法が考案された<sup>8), 9)</sup>。この封着方法とガラス基板やカバーガラスを組み合わせれば、耐熱性の低い素子でも気密性を保った封着を行うことができる。

現在有機 EL 技術をディスプレイや照明に利用する開発が進められ、すでに実用化されたものもある。有機 EL 素子の耐熱性は 100°C 程度とされており、紫外線硬化の樹脂などで封止されることが一般的であった。しかし樹脂シールは酸素や水蒸気のバリア性が充分でなく、内部に乾燥剤などを封入する必要があることが課題とされている。

このレーザーシール技術を有機 EL ディスプレイや有機 EL 照明に適用することが提案されており、装置の開発も進められている<sup>10), 11)</sup>。

### 4-2 化合物系太陽電池用基板ガラス

化合物系太陽電池は、ガラス基板上に形成した化合物薄膜で光を効率的に吸収し発電する新しいタイプの太陽電池である。化合物薄膜の光吸収率が高いことから数  $\mu\text{m}$  の膜厚で太陽光を吸収することができ、シリコンを使用した太陽電池と比較して安価にモジュールの製造が可能である。また、光電変換効率をさらに向上させられる可能性があることから、さまざまな研究機関や企業で開発が進められており、すでに一部では実用化も行われている。

高い耐熱性を持つガラスを平坦、大面積、かつ薄肉で成形するディスプレイ用基板技術は太陽電池用基板ガラスに応用されている。化合物系太陽電池用のガラス基板には従来ソーダライムガラスが用いられてきたが、化合物薄膜を形成する際の熱処理温度は高い方がその特性が向上することが報告されている<sup>12)</sup>。ソーダライムガラスを基板に用い、500°C を超える温度で膜形成を行うと、基板が変形することが課題となっていた。

その課題に対し、ガラスの耐熱性の指標となる歪点をソーダライムガラスよりも高めることにより熱処理時に変形を生じず、薄膜形成に適した表面精度を持つガラス基板が開発されている<sup>13)</sup>。

今後、グリーンエネルギーの需要が高まるにつれ、安価で効率の高い化合物系太陽電池市場の拡大が期待されている。

## 5. 最後に

ディスプレイ技術の発展とともに進化したガラスは新たなディスプレイの開発を可能とするだけでなく、ディスプレイ以外への適用にも広がりを見せている。特に従来ガラスの欠点とされ、新規用途

への展開の支障となっていた、曲がらない、割れる、高温での熱処理が必要、といった技術課題に対しても次々と解決策が提案され、新規の用途が生み出されている。これらのガラスが他の材料と複合化されることによって、さらに可能性が広がってゆくことが期待される。

#### 参考文献

- 1) 藤原克利, NEW GLASS, ニューガラスフォーラム, Vol. 24 No. 2 2009
- 2) ガラス食器における強化ガラスについて, The Glass, <http://www.glassman.or.jp/info1005.html>
- 3) 日本電気硝子 News Release, [http://www.neg.co.jp/JP/pdf/2011/20110418\\_cx01.pdf](http://www.neg.co.jp/JP/pdf/2011/20110418_cx01.pdf)
- 4) Corning Gorilla Glass Product Information,  
[http://www.corninggorillaglass.com/sites/all/files/COR\\_GG\\_ProdSheet.pdf](http://www.corninggorillaglass.com/sites/all/files/COR_GG_ProdSheet.pdf)
- 5) AGC News Release, <http://www.agc.com/news/2011/0120.pdf>
- 6) 強化ガラス製食器の破損事故, [http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20090722\\_2.html](http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20090722_2.html)
- 7) ソニーブラビア HP, <http://www.sony.jp/bravia/monolithic/index.html#ttl03>
- 8) 特表 2000-510281
- 9) 特表 2003-522089
- 10) 第 21 回ファインテックジャパン専門技術セミナー  
<http://www.ftj.jp/jp/conference/ftj.phtml#FTJ13>
- 11) Laser Cell Sealing System for AM-OLED  
[http://www.lantechnical.co.jp/product/laser/laser\\_cell\\_sealing.html](http://www.lantechnical.co.jp/product/laser/laser_cell_sealing.html)
- 12) 特開平 11-135819
- 13) 日本電気硝子株式会社 92 期年次報告書 特集ページ