



最近の電気応用ガラス

特集

ガラス

岸

井

真

はしがき

ガラスは通常絶縁物と考えられており、電子管用ガラスはこの性質を利用したものである。最近では、特殊な組成を持ち、いままでのガラスと違う機構で電気を伝えるものが見出され、絶縁性以外の電氣的性質を利用する用途が開発され始めた。

通常のガラスの電気伝導機構

通常のガラスは、アルカリ酸化物 Na_2O または K_2O を成分として含む。 Na^+ または K^+ イオンは原子価が小さいから、周囲の陰イオン (O^{2-}) との結合が弱くガラス中を動きやすい。電場に加わるとこれらのイオンが移動し電流が流れる。すなわちイオン電導をする。直流電圧が加えられると正極附近の陽イオンが次第に減少して、みかけ上抵抗が高まり、溶液の場合と同様な分極現象を起す。正極から陽イオンを補給するか、または交流電圧を加えてやれば、電位傾度が相当大きくない限り (たとえば数千 V/mm^2 以下) 抵抗はオームの法則にしたがう。体積比抵抗 ρ は Rasch-Hinrichsen の式

$$\log \rho = -A + B/RT; T: \text{絶対温度}, R: \text{ガス常数},$$

A: 常数

にしたがって温度上昇とともに低下する。Bはガラスの種類や温度範囲によって違いますが 15~30kcal/mol 位で、アルカリイオンの移動に必要な活性化エネルギーに対応すると考えられる。

ρ の温度特性の測定結果の例を第1図に示す¹⁾。高温では ρ が小さくなるので、ガラスに電流を通して加熱し、熔融または加工することができる。第2図は多種類の管球用ガラスについて、 Na_2O 含有量と ρ が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ になる温度との関係を調べたものである。アルカリ酸化

物の量が抵抗を決定する主要な因子であることがわかる。

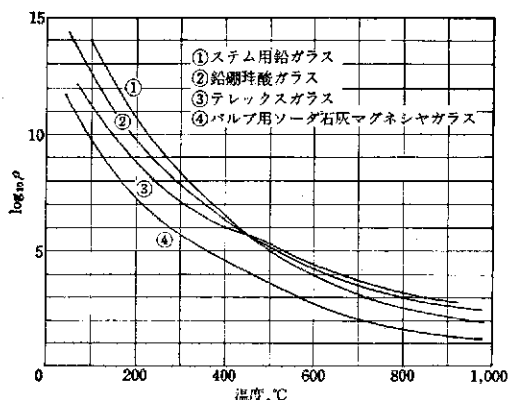
イメージオルシコンのターゲット用ガラス

イメージオルシコンはテレビジョンの撮像管である。その働作を第3図について記す。レンズ系によってできた光学像が光陰極に投影され、光陰極の裏面から像の明暗に応じて光電子が放出される。光電子は電子レンズによって加速取束されてガラスターゲット上に像を結び、二次電子を放出させる。二次電子数/入射電子数の比 δ は1より大きく、また二次電子はほとんど全部金属網に捕えられるので、ターゲット前面には正電荷が生じ、電荷の大小(電位の高低)による像が画きだされる。

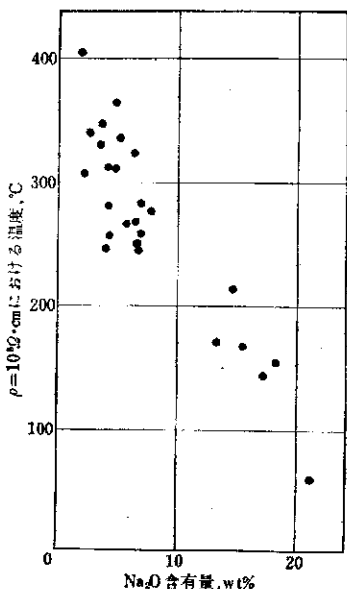
この電荷はターゲットの裏面に伝わり、電子銃からの低速度電子の走査ビームによって中和される。ビームの一部はターゲットの電荷の中和に使われ、残りははね返されてもとに戻る。戻ったビームの強度は、ターゲットの電荷、すなわち光学像の明暗に対応して変調されており、これを増幅してテレビジョンの輝度信号が取りだされる。

ターゲットの機能は、第一に多数の二次電子を放出して正電荷を生ずることであり、第二にこれを

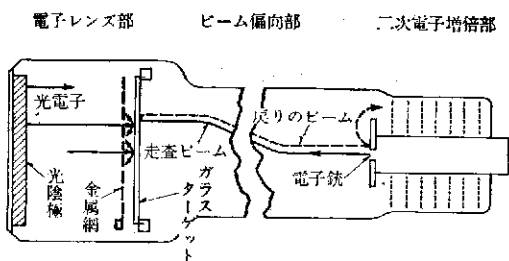
* T. KISHII 東京芝浦電気株式会社機材技術部
Glasses in electronic and electric uses



第1図 2,3の管球用ガラスの電気抵抗



第2図 管球用ガラスにおける Na₂O 含有量と電気抵抗特性との関係



第3図 イメージオルシコン

横方向への伝導によって失うことなく裏面へ伝えることである。第二の条件は、高抵抗の材料を十分薄くして使えば満される。しかし一方、薄くしうる限度と、走査ビームによってターゲットを短時間内に十分中和しなければならないという要求とから抵抗の上限が決められる。適当な特性として、常温での ρ が $10^{11.4} \sim 10^{12.1} \Omega \cdot \text{cm}$,

厚さ $3 \sim 5 \mu$ が要求される。このような抵抗値を持ち、薄膜への加工が容易で、かつ管球へ組み込める安定な材料としてガラスが使われている。

ターゲット用として、通常の電球バルブ用ソーダ石灰—マグネシヤガラスが使用可能である。しかし非常な均質さが必要なので、光学ガラスと同様な方法で同じ組成のガラスを作って使うこともある。

イメージオルシコンは、使用時間が長くなるとともに像が後まで残るいわゆる焼き付き現象が目立ってくる。この原因はまだ明らかでないが、たとえば Na^+ イオンが偏在してガラスの抵抗が高まり、ビームによる電荷の中和が不十分になるのも一因だと推測される。焼き付きと δ の低下とがイメージオルシコンの寿命を決める主要因である。 δ は使用中に 4~6 から 2~3 まで低下する²⁾。ただし、ターゲット面はイメージオルシコンの製造中にいろいろの処理を受けるので、 δ をガラス固有の特性とみるのは不適當かも知れない。

焼き付きを防ぐため、ターゲットを MgO で作り、その電子伝導による半導体性を利用するとの提案がある³⁾が、またガラス組成をたとえば SiO_2 55~65, K_2O 25, TiO_2 10~20 wt.% というように改良することも試みられた⁴⁾。

pH 測定電極用ガラス

ガラス中の Na^+ , K^+ 等のイオンが比較的動きやすいことは前に記したが、イオン半径の小さい H^+ (あるいは H_3O^+) イオンも自由に動き回ると考えられる。すなわち、ガラスは H^+ イオンを通過させる半透膜だとみることができる。平衡状態では、ガラスの両側 (添字 1, 2 で区別する) の溶液中の共通成分である H^+ イオンについては、その電気化学ポテンシャル

$$\phi = \mu + nFV; \quad \mu: \text{化学ポテンシャル},$$

$$n: \text{イオンの価数} = 1, F: \text{ファラデー定数},$$

$$V: \text{溶液の電位}$$

がたがいに等しくなければならない。それゆえ、 $\phi_1 = \phi_2$ であり、 $\mu_1 - \mu_2 = -nF(V_1 - V_2)$ で定まる電位差 $V_1 - V_2$ が発生することがわかる。稀薄溶液ならば

$$\mu = \mu^0 + RT \log_e x; \quad x: \text{H}^+ \text{イオンのモル分率}$$

であるから、電位差 $V_1 - V_2$ は

$$\begin{aligned} & RT \frac{\log_e x_1 - \log_e x_2}{-nF} + \text{const} \\ &= \frac{RT \log_e 10}{-nF} (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) + \text{const} \end{aligned}$$

で、両液の pH 差と直線関係にある。稀薄溶液でなければ x のかわりに H^+ イオンの活量を使えばよい。この関係を使って電位差から pH がわかる。

ガラス電極では、 H^+ イオンに対する半透性だけを利

用しているから、電位差はガラスの種類にはよらず、常温では 59 mV/pH 位の割合になる。ただし電位差測定の便宜上、電気抵抗が低いものが適している。もしも溶液中の Na^+ , K^+ 等のイオンがガラスに進入して膜面に局部的な電位差を発生させると、アルカリ誤差となる。このような各種の誤差を小さくするガラス組成が研究され、とくにアルカリ酸化物として Li_2O を入れたものが使われるようになった。 Li^+ イオンはその半径が小さく周囲におよぼすイオン電場が強いため、ガラスの構造が Na^+ イオン等を含むガラスのそれと違い、 Na^+ , K^+ 等のイオンの移動を困難にするのだと推測される。

高誘電率ガラス

ガラスを誘電体とした蓄電器が作られている⁵⁾。厚さ 25 μ のガラス薄膜とアルミニウム箔とを交互に重ね合わせ、リード線を挿入した後加熱しながら圧着させ、小形の蓄電器とする。容量としては 10,000 pF 以上のものが作られ、また使用電圧は 6,000 V、最高使用温度 350 $^{\circ}\text{C}$ のものもできる。容量の温度係数は $+1.4 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 位である。誘電率が高く、薄膜にしやすいガラスが必要で、現在は鉛ガラス、鉛硼酸塩ガラスが使われているようである。

半導体ガラス

Stanworth 等により、 V_2O_5 を含む磷酸塩ガラスがかなり低い抵抗を持つことが見出された⁶⁾。たとえば V_2O_5 90, P_2O_5 10% の組成のガラスは常温で $\rho \cong 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 位である。通常のガラスと違って直流電圧で分極を示さず、熱起電力から n 型の半導体であることがわかった。彼らは、ガラス中に V^{4+} と V^{5+} イオンとが共存し、これらが電子を交換して原子価を変えることにより電気伝導が起きると推定したが、宗像らの $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの研究によって、このことがほぼ確認された⁷⁾。

P_2O_5 を各種の金属酸化物で置換すると抵抗値が変わる。Cs, Rb, K, Ag, Pb, Tl 等の酸化物によって抵抗を 1 桁位下げ、 $60\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{RO} \cdot (40-x)\text{P}_2\text{O}_5$ の組成で 40 $^{\circ}\text{C}$ における ρ が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるガラスを作りうる。抵抗を低くするには、V のように原子価を変えやすい元素 (たとえば遷移系元素) の酸化物を多量に溶かしこむ成分系が望ましい。いままでに知られたところでは磷酸系ガラスがこの条件にもっとも適合する。遷移系元素としては V が一番有効であり、Fe がこれにつぐ。

その他、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$, $\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 等の成分系についても調べられ、多くのものが低い抵抗値 (常温で $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を持ち、電子伝導をすることが認められた⁸⁾。伝導の活性化エネルギーは通常 2~20 kcal/mol

位の範囲にある (第 4 図)。このようなガラスの一例について、電荷担体 (伝導電子) の密度が $10^{18}/\text{cm}^3$ 、易動度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ と計算されており、また周波数-誘電損失曲線上に、担体の移動に原因する極大が $10^3 \sim 10^6/\text{sec}$ 附近に観察されている。

硫酸塩ガラス、たとえば石英ガラス、アルミノ硫酸塩ガラスでも、電子伝導をすると推論されているものがある。しかしこれらの抵抗値はそれほど低くない⁹⁾。

半導体ガラスの応用

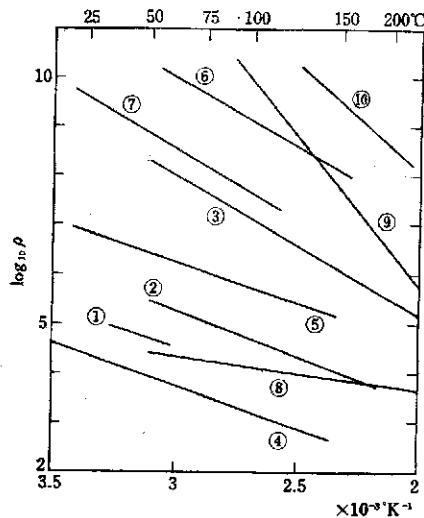
現在までに十分用途が開発されてはいないが、次のようなものが考えられる。

1. サーミスタ

温度による抵抗変化を利用して、温度の調節、測定をするための抵抗体である。半導体ガラスの抵抗値の製造条件による変化は、結晶半導体ほどいちじるしくないし、また自由に成形して抵抗値を調節しうるので、サーミスタに適しており、すでに商品化された。

2. 電子機器用抵抗体

通常の被膜抵抗は、被膜にらせん形の刻みを入れて抵抗値を調整する。このようにすると、高電圧で使った時に刻みを隔てて放電が起き都合が悪い。半導体ガラスは



- 1 60 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15 \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 2 60 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{BaO} \cdot 30 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 3 50 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 50 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 4* 90 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 5* 67 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 33 \text{BaO}$
 - 6* 77 $\text{MoO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 19 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 7* 76 $\text{WO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 8 67 $\text{WO}_3 \cdot 8 \text{K}_2\text{O} \cdot 25 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 9 25 $\text{WO}_3 \cdot 32 \text{K}_2\text{O} \cdot 43 \text{P}_2\text{O}_5$
 - 10 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス
- *: wt.%, 他は mol%

第 4 図 各種半導体ガラスの電気抵抗

前記のように抵抗値の調整が容易だから、高圧用抵抗体に適当だと予想される。

3. イメージオルシコン用ターゲット

たとえば MnO 36~55, Al₂O₃ 0~20, SiO₂ 35~56% の組成のガラスは電子伝導をするので、オルシコン用に使うことが提案された¹⁰⁾。おそらく遷移元素 Mn を含む半導体ガラスであるから直流による分極がなく、ターゲットに使うと焼き付きがないことをねらっているのであろう。25μ 位の厚さの膜にすることができる。

ターゲット用としては、抵抗値が 10¹²Ω·cm 位であればよいから、均質なガラスになり、加工性もよいような組成を見出せば各種の遷移元素を応用することができよう。さきに示したターゲットガラスも、遷移元素である Ti を利用したとみることもできるかも知れない。

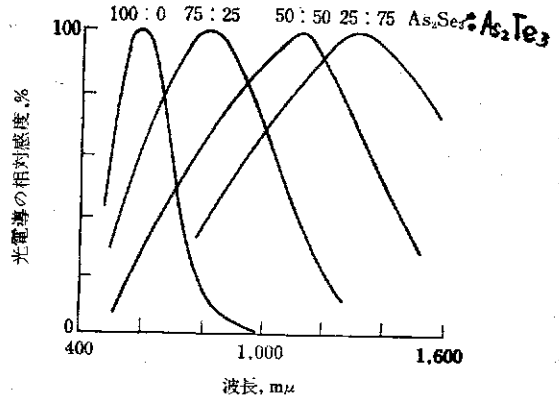
光電導性ガラス

いままで述べたものは、SiO₂, P₂O₅, B₂O₃ 等を含む酸化物ガラスである。もしも、ガラス状といわれる物質まで範囲を広げると、二、三興味あるものが見出される。

セレンウムは、溶融後急冷するとか、または真空蒸着等の方法によってガラス状としてえられる。蒸着により作られたものは、正孔により電気伝導をする半導体で、常温では 10¹²Ω·cm 位の比抵抗を持つ¹¹⁾。また光によって励起されると正孔を生じ、光電導性を示す。この量子効率(発生した正孔数/入射光子数)は 1 にかなり近い。ガラス状セレンウムはまた、内部光電効果によって起電力を生ずるので、照度計等に利用されていることは周知である。熱処理をすると結晶化し金属セレンウムになり、比抵抗は 10⁶Ω·cm 位に下ってしまう。

As₂Se₃-As₂Te₃ 系についても調べられた¹²⁾。As₂Te₃ に近い組成のものを除けば容易にガラス状としてえられる。常温での比抵抗は、組成によって 10⁵~10¹³Ω·cm の間にあり、伝導の活性化エネルギーは 15~40 kcal/mol である。セレンウムと同様に、光電導性と内部光電効果を示し、光電導性は 0.6~1.4 μ の波長範囲に感度の極大を持つ(第5図)。また 1.0~1.5 mV/°C の割合で熱起電力を発生する。熱処理によって結晶化させると、比抵抗は最小 10⁻²Ω·cm にまで低下し、熱起電力も小さくなる。

N₂N₂N₂N₂ テトラメチルパラベンジアミンのトリメチルペンタン溶液は 77°K でガラス化し、光電導性を持つことが知られた¹³⁾。350 mμ の光により暗電流 (~5×10⁻¹⁴A) の 10 倍位の電流が流れるのがわかった。酸化物ガラスであるバイレックス(コーニングガラス会社の商品名、組成は大体 SiO₂ 81, B₂O₃ 12, Na₂O 4, Al₂O₃ 2 wt.%) も、色素により増感されて光電導性



第5図 As₂Se₃-As₂Te₃ 系ガラスの光電導感度

を示すという報告がある¹⁴⁾。このような現象が確認されれば理論的に興味があるろう。しかし、現在使われている光電導物質以上の実用性があるかどうかはわからない。

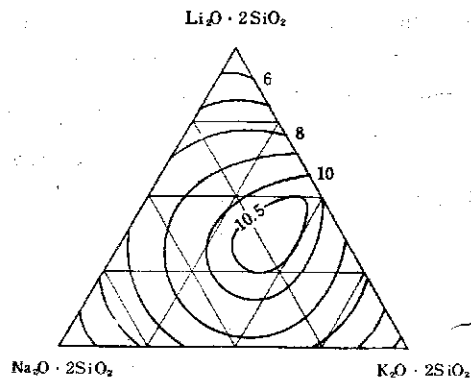
なお、二、三のガラス状物質 (SiO₂, Se) が電子衝撃により電気伝導性を持つことが知られている¹⁵⁾。

緑
ガラスの絶縁性向上に関する研究

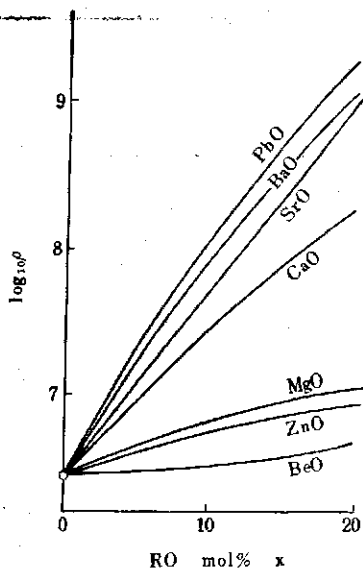
常識的にはガラスは絶縁物とみられているが、特殊なあるいは高温での用途には抵抗が低くすぎることもある。次のような研究で体積比抵抗 ρ を高くする方法がわかった。

第一は、ガラスの成分として多種類のアルカリ酸化物を導入することである。たとえば (K₂O, Na₂O, Li₂O)·2SiO₂ の組成を持つガラスの、150°C における log₁₀ρ は第6図のようで、アルカリ酸化物の種類を 1, 2, 3 と増すにつれて高抵抗のガラスをえることができる。この方法で約 10⁶ 倍絶縁性が向上する。この理由は、pH 測定用電極の項で述べたような事情で、アルカリイオンが動き難くなるからだと推測される¹⁶⁾。

第二に、二価金属の酸化物、とくに BaO, PbO を導入することである¹⁷⁾。これらの半径の大きい陽イオンは



第6図 (K₂O, Na₂O, Li₂O)·2SiO₂ 系ガラスの 150°C における組成と log₁₀ρ との関係



第7図 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ ガラス組成と 150°C における $\log_{10}\rho$ との関係

自身は電気伝導にならない上に、周囲のイオン電場が比較的に弱いため、陰イオン (O^{2-}) の結合手をアルカリイオンの方に向けさせてこれの移動を妨げるからだと推論されている。 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ の組成のガラスの $\log_{10}\rho$ を第7図に示す。約 $10^3 \sim 4$ 倍の高抵抗を持つガラスが作られる。

高誘電率ガラスの研究

Stanworth 等により、 TeO_2 を含むガラスの誘電率 ϵ が高く、誘電損失 $\tan \delta$ が小さいことが知られた¹⁸⁾。 TeO_2 84, BaO 16wt. % の組成を持つものは、 $70\text{KC} \sim 24,000\text{MC}$ の範囲で $\epsilon \approx 26$, $\tan \delta \approx 0.002$ であった。また TeO_2 80, PbO 14, BaO 6 wt. % のものについて $\epsilon \approx 27$, TeO_2 60, PbO 40, PbF_2 10 mol 比¹⁹⁾ のものは $\epsilon \approx 16$ であることが知られた。

むすび

絶縁性以外の電気特性を利用するガラスの用途はまだ開発の途上にあつて、それほど多くない。ここでは用途とともに、将来有用になるかもしれないと思われる性質をいくつかつけ加えて記した。

文 献

- 1) 岸井貫, 東芝レビュー, 14 398 (1959)
- 2) 小田川嘉一郎他, テレビジョン, 14 150 (1960)
- 3) U.S. Pat. 2,922,907; 特許公告 昭 35-18, 303
- 4) U.S. Pat. 2,879,420
- 5) コーニングガラス会社 カタログ
- 6) J.E. Stanworth 他, Nature, 173 1030 (1954); Nature, 178 910 (1956); J. Electrochem. Soc., 104 237 (1957)
- 7) 宗像元介他, 窯協誌, 67 344 (1959); 窯協誌, 68 125 (1960)
- 8) O.V. Mazurin 他, Soviet Phys. Tech. Phys., 2 2511 (1958); V.A. Ioffe 他, Soviet Phys. Solid State, 2 609 (1960); 宗像元介他, 窯協講演要旨集, (1960) 6 月; 化学会講演要旨集, (1961) 4 月
- 9) J. Cohen, J. Appl. Phys., 28 795 (1957); V.A. Ioffe, Soviet Phys. Solid State, 2 475 (1960)
- 10) English Electric Co. Pat.; Ver. Refract., 14 286 (1960) に引用されている。
- 11) P.K. Weimer, Phys. Rev., 79 171 (1950)
- 12) T.N. Vengel 他, Soviet Phys. Tech. Phys., 2 2314 (1957)
- 13) A.C. Albrecht 他, J. Chem. Phys., 31 261 (1959)
- 14) R.C. Nelson, J. Opt. Soc. Amer., 50 1029 (1960)
- 15) L. Pensak, Phys. Rev., 75 472 (1949); Phys. Rev., 79 171 (1950)
- 16) O.V. Mazurin 他, Soviet Phys. Tech. Phys., 2 243 (1958)
- 17) O.V. Mazurin, Soviet Phys. Solid State, 2 1341 (1960)
- 18) J.E. Stanworth 他, Nature, 169 581 (1952); J. Soc. Glass Tech., 38 425 (1954)
- 19) 今岡稔他, 生産研究 9 505 (1957)

◇海外短信◇

イオン交換樹脂型の新しい肥料

アメリカのダウケミカル社では、合成イオン交換樹脂に無機質栄養剤を交換可能イオンとして持たせた新肥料の工業的生産をはじめた。これは陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂の混合物で、窒素、リンおよびカリと少量のカルシウム、マグネシウム、および硫酸を、肥料として徐々に放出してゆく。これの交換機構を完全に説明することはまだできないけれども、植物の根がこれに触れたときに栄養剤を放出するものと考えられている。

この肥料はハチ植への植物に向くもので、普通の肥料に比べて次の利点を持っている。

① 何回も施肥する必要がない ② 不適切な施肥しても植物に害をおよぼさない ③ 自動かん水の働きをするので労力と時間の節約になる ④ 土を前もって混ぜておいて保存して、後で使うことができる。

(Chem. & Eng. news 3/20 (1961))