

「ニューガラス」 特定セッションの概要



工業技術院大阪工業技術試験所
松岡 純

ニューガラス
国内の動き



昭和62年窯業協会年会が去る5月12~14日に名古屋で開催され、その中で4日午後ニューガラスに関する特定セッションが行われた。このセッションでは寺井ガラス部会副会長によるニューガラスフォーラムの紹介を兼ねた挨拶の後、17件の講演が行われた。講演テーマはイオン伝導9件、光物性4件、ゾル-ゲル法3件、オキシナイトライドガラス2件、ハライドガラス2件、カルコゲナイトガラス1件（重複を含む）であった。以下にその概要を示す。

1. ガラスのイオン伝導

- リチウム高含有酸化物ガラスの構造、イオン伝導、薄膜作製（阪府大、阪府大、阪大、阪市工研、阪府大、岡山大、阪府大）

リチウムを多量に含むケイ酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩及びそれらの混合系ガラスを作製した。これらガラス中にはラマン分光によると、 SiO_4^{4-} 、 BO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} などのマクロアニオンが主に存在した。マクロアニオン混合系では400Kで最高 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高い伝導度を示した。また伝導度とガラスの過冷却度の間に対応がみられ、これをガラス中の自由体積と関連づけた。

リチウムケイ酸塩ガラスについて、MD法による構造シミュレーション、及びゾル-ゲル法による薄膜作製を行った。MD法ではオルトケイ酸イオンやビロケイ酸イオンが生じ、ラマン分光の結果と良く対応した。ゾル-ゲル法では溶融法と同様に高い伝導度を示す薄膜が得られた。

- $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのリチウムイオン挙

動（大工試・阪大）

高イオン伝導性の原因を調べるために、イオンの緩和時間分布を誘電分散とMMRから求めた。緩和時間分布を片側安定分布で表し、実験値の解析を行った。

- $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスの構造とイオン伝導（三重大）

上記のガラス中のリチウムイオンの動きやすさが、非架橋酸素の数とリチウムの配位位置に関係していることを示した。LiClの多い組成では高い伝導度（室温で $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）を示した。

- $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 系ガラスのイオン伝導（阪府大）

Cu^+ 超イオン伝導ガラスを作製した。室温で $7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と非常に高い伝導度が得られ、同じヨウ化物量では類似組成の銀イオン系よりも一桁高い値を示した。

- アルカリ含有フッ化物ガラスのイオン伝導（京大）

ガラス中にフッ化アルカリを加えていくと、伝導度は一度減少した後再び増大した。アルカリの少ない組成ではフッ素イオン伝導、アルカリの多い組成ではアルカリイオン伝導が支配的であった。

2. ガラスの光物性

- $(\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O})-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラスの構造（京大）

4~5 μmの近赤外域で高い透過性を示す上記のガラスについて、ラマン分光による構造解析を行った。 GaO_4 四面体よりも TaO_6 八面体に非架橋酸素が生じやすく、またアルカリ添加によりガラスネ

ニューガラス 国内の動き



ットワークの歪みは小さくなかった。

●フッ化物ガラスの光弾性(長岡技科大・HOYA)

ガラスを光ファイバーとして使用する際に重要な光弾性係数を、重金属フッ化物ガラスに対し広い組成にわたり調べた。また光弾性の原因を電子雲の変形と原子位置の変化に分けて解析した。

●石英ガラス、 Al^{3+} ドープ石英ガラスの光吸収と欠陥(東洋大・名工大・電総研、名工大)

紫外光用材料としてのニーズが注目されている石英ガラスについて、作製及び処理方法による紫外吸収の差から、吸収原因の解明を行った。欠陥として $\text{Si}-\text{Si}$ 又は $=\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}$ を考えて解析し、欠陥の無いガラスでは吸収端が約 8 eVになると推定した。

Al^{3+} をドープした石英ガラスに γ 線を照射すると着色が生じる。この原因となる欠陥を ESR により調べた。3 配位アルミニウム上の電子捕獲中心が 4 配位アルミニウムに結合した酸素上の正孔捕獲中心と共に生じることを見出し、今まで残っていた電荷バランスの問題を解決した。

3. ゾル-ゲル法

● ZrO_2 及び $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 薄膜の作製(阪府大)

コーティング雰囲気の調節により、 ZrO_2 高含有非晶質膜が作製できた。この膜は高屈折率であり耐アルカリ性にも優れていた。

● $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系薄膜の光触媒活性と構造(阪市工研)

TiO_2 に SiO_2 を添加することにより、高温でも高い光触媒活性を保つようになった。電子スペクトルと分子軌道計算の比較により構造解析を行った。

4. オキシナイトライドガラス

●オキシナイトライドガラスのアルカリイオン

伝導、化学的耐久性(京大、京大)

ガラス中の酸素を窒素で一部置換することにより、アルカリイオン伝導度が増大した。この現象をガラス骨格の共有結合性の変化により説明した。また種々の系のオキシナイトライドガラスの耐酸性、耐アルカリ性を調べ、耐酸性への窒素置換の効果が溶出機構により異なることを明らかにした。

5. カルコゲナイトライドガラス

●p-n接合薄膜の作製(阪府大)

カルコゲナイトライドガラス半導体による p-n 接合薄膜を初めて作製した。整流特性は薄膜作製の際の熱処理により、著しく向上した。また、この接合では顕著な光起電力効果が観測された。

以上のように、この特定セッションではガラスの構造解析から半導体素子の作製まで、広い範囲にわたる報告が行われた。講演内容には単なる機能性ガラスの作製だけではなく機能発現メカニズムの解明に力点をおいたものが多く、ニューガラスに対し科学的にアプローチしようとする姿勢が強く感じられた。またこの特定セッション以外にも、高純度石英ガラス、ハライドガラス、カルコゲナイトライドガラス、重金属高含有ガラス、ゾル-ゲル法など、ニューガラスに関する多くの講演があった。また、電子材料、バイオセラミックス等の分野でもニューガラス、結晶化ガラスに関する講演が行われた。

ガラスに関する研究開発がより進み、機能に対するニーズから目的とする組成、作成法を予測できる時代が早く来るこを、ガラス研究者の一人として切に望む次第である。

経歴

松岡 純(まつおか じゅん)

昭和60年 京都大学工学部工業化学科卒業

昭和62年 同修士課程修了

同年 工業技術院大阪工業技術試験所入所、
現在に至る