

磁場によるガラス融液の攪拌とその挙動

株式会社オハラ 商品開発部

南川 弘行

Flow and stir behavior of oxide glass melt in high magnetic field

Hiroyuki Minamikawa

OHARA INC.

1. はじめに

Si や GaAs などの半導体単結晶の育成には、その融液に磁場を印加しながら引き上げる方法が広く用いられている。その理由は、金属や半導体のような電気伝導性の高い融液に磁場を印加すると Lorentz 力が働き、融液の対流が抑制され、育成結晶の高品質化が図られるからである。

一方、酸化物単結晶については酸化物融液が電気伝導性に乏しいためその効果が期待できないものと考えられていた。しかし、宮沢¹⁾は磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置を試作し、 LiNbO_3 、 TiO_2 及び $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 融液で融液の磁場印加による影響について調べた。その結果、融液対流の抑制効果は観測されず、むしろ対流の増速現象を見出した。

そこで、同じ酸化物融液である酸化物ガラス融液においてはどのような挙動を示すのか興味を持った。酸化物ガラス融液においても磁場印加によって同様の対流変化が起これば、いまだガラス製造工程で種々の問題を抱えているガラ

ス融液の攪拌に新たな方法が見出せるのではないかと、またこの現象を利用して新たなガラスが作製できないか考えたのである。よって酸化物ガラス融液に磁場印加を試み、その挙動について調べた。その結果、非常に興味深い結果が得られたので、ここでその成果について報告する。

2. 実験方法

図 1 に、本研究で用いた磁場切り替え型の超伝導磁石を用いた磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置を示す。磁場は垂直磁場、水平磁場、カस्प磁場に切り替えられるが、今実験においては垂直磁場を主に用いた。最大磁場強度は、垂直磁場で 2.0 T (テスラ) を発生し、0 ~ 2.0 T までを約 0.2 T/min で磁場印加を行った。使用したルツボは、Pt 製 50 mm ϕ × 50 mm h × 1.5 mm t の高周波加熱用ルツボを用いた。测温はルツボの底に PR 熱電対の先端を接触させて行い、昇温時の目安とした。また、対流に変化があるとルツボ底温度に変化があることが分かっている¹⁾。そこで、ガラス融液の場合でもこのルツボ底温度の変化を対流変化の指標とした。

〒229-1186 神奈川県相模原市小山 1-15-30

株式会社オハラ 商品開発部

TEL 042-772-2101

FAX 042-772-7622

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

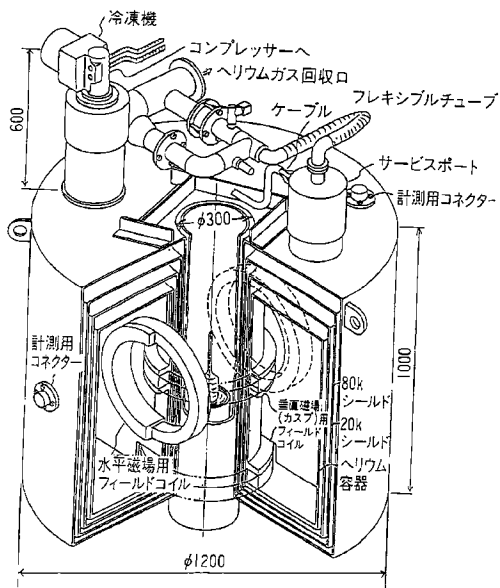
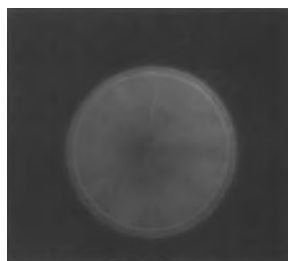
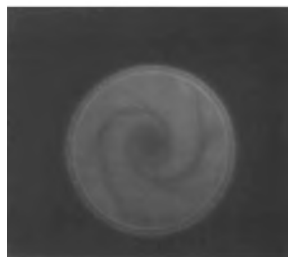


図1 実験に使用した磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置



(a)



(b)

図2 $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}56\text{PbO-}17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラス融液の流れ
(a) 磁場印加なし
(b) 最大磁場 2.0 T の磁場印加時

3. 実験結果

3.1 ガラス融液の磁場印加実験

一般にガラス融液の粘性は結晶融液のそれより高いため、仮に磁場による融液対流の駆動力が弱いと、その効果が粘度によって阻止される可能性がある。磁場による渦巻き状の流れが観察された LiNbO_3 融液の粘性は融点付近で約 1.0 p (ポアズ) 程度であるため²⁾、なるべく溶解温度でこの値に近い値を持った低粘性ガラスを選択した。選択したガラスは代表的なガラスネットワークフォーマー (NWF) を含有する 4 種の光学ガラス ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラス), 及び NWF を含まない赤外線透過用として開発された $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ 系ガラス ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{PbO} : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 27 : 56 : 17$ モル比) の合計 5 種である。これらを所望の組成に調合, 混合し, 熔融後, 流し出してカレットを作製した。これを白金ルツボ中で再熔融後, 磁場を 0~2.0 T の範囲で印加した。この間, 融液を観察するために

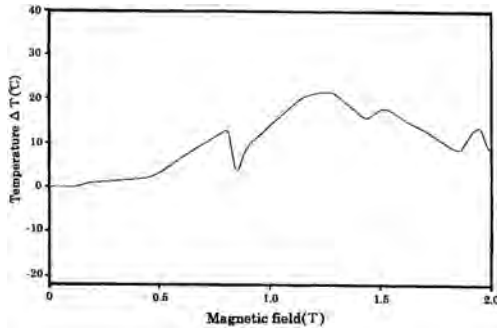
表面の流れを真上から CCD カメラでモニターし VTR で観察を行った。まず 4 種の代表的な NWF を含有したガラス試料のガラス融液表面の対流を観察したが、いずれのガラス融液も殆ど変化が観察されず、最大磁場 2.0 T を印加してもガラス融液の渦巻き状の対流を観察することはできなかった。

一方、 $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}56\text{PbO-}17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは赤外透過用ガラスとして開発され³⁾、高い非線形光学効果を持つガラスとして報告されている⁴⁾。このガラスの特徴は上に挙げた代表的な NWF の含有なしで安定なガラスを形成する。このガラスについても先の実験同様、溶解温度での融液表面の観察を行ったところ、鮮明なスポークパターンを観察することができた (図 2(a))。ルツボ底温度が一定になった後、磁場を印加していった。その結果を表 1 に示す。

印加磁場 0.2 T あたりから融液の中心部に変化が起り、印加磁場強度の増加とともに渦巻き状の流れを形成していくのが観察された (図

表1 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液の磁場印加結果

組成系	27Bi ₂ O ₃ -56PbO-17Ga ₂ O ₃
実験温度 (°C)	1160
粘性 (P ポアズ)	0.7
磁場による対流変化	磁場印加とともに渦巻き状の対流に変化
るつぼ底温度の変化	最大20°C以上の温度上昇を確認 (磁場=1.2T 時)

図3 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液の磁場によるるつぼ底温度の変化 ($\Delta T = T_H - T_0$; $H = 0 \sim 2.0$ T)

2(b))。そして、最大磁場 2.0 T 付近では中心対称性のよい大きな渦巻き状の流れになっていた。るつぼ底温度も磁場印加とともに変化し、最大 20°C ほどの上昇が確認され (図 3)、中心対称性がよくなるとともにるつぼ底温度も下降していった。

この結果、この渦巻き状の流れはるつぼ底にまで及んでいることもわかった。また、磁場強度を下げていくと渦巻き状の流れの回転速度は減少していき、磁場強度に対して可逆的であることも確認された。なおこのガラスは実験終了後、約 3 h で室温まで冷却したが、実験前と同様失透の無い赤褐色を帯びた透明なガラス状態を保っていた

3.2 NWF 成分 dope Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃ 系ガラス融液の磁場印加実験

磁場印加によるガラス融液の対流変化と NWF 成分との関係を調べるために、磁場による融液の対流変化が確認された 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラスに、このモル比を変えずに NWF

成分を段階的に導入していき、磁場と NWF 成分の導入量の変化による対流の変化を比較観察することにした。はじめに導入した NWF 成分は、ガラスの主成分として一般的に多く使われている SiO₂ を選択した。実験温度はすべて溶解温度である 1160°C でおこなった。熱電対で測温しているるつぼ底温度の安定を待って、各融液に磁場を印加していった。実験結果を表 2 に示す。

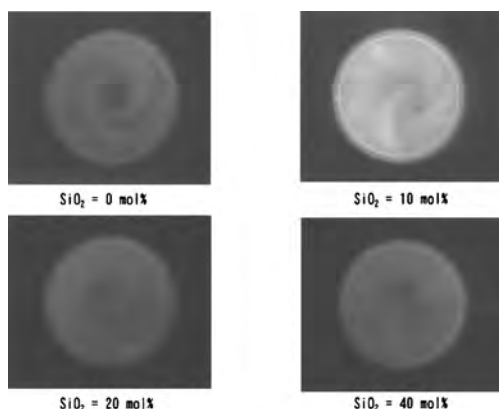
比較のため、27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラスの実験結果も同時に掲載した。この結果、SiO₂ = 5 mol% までは 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラスと比べ、殆ど大きな変化は見られなかったが、SiO₂ の導入量が増えていくにつれ、臨界磁場 (対流が変化する磁場) は大きくなっていき、逆にるつぼ底温度の変化は小さくなっていくことがわかった。SiO₂ = 30 mol% の融液ではるつぼ底温度の変化も一桁となり、臨界磁場も 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラスと比べて 2 倍以上に、また、SiO₂ = 40 mol% の融液に至っては、るつぼ底温度の変化がなくなり、臨界磁場は 6 倍にもなった。図 4 に最大磁場 2 T を印加したときの SiO₂ = 0, 10, 20, 40 mol% の融液状態の写真を示す。この写真から、SiO₂ = 0 mol% のものと比較して、SiO₂ = 10, 20 mol% 導入のガラス融液は、回転の中心対称性が悪くなっていることが観察された。これは、融液の回転する力が鈍くなっていることを示している。そして、SiO₂ = 40 mol% 導入ガラス融液では、中心部分がわずかに回転しているだけで、ごく表面的な小さな流れにしかなっていないことが観察された。

以上の結果から、磁場印加によって大きな

表 2 Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃ ガラスに SiO₂ (0~40 mol%) を導入したガラス融液の磁場印加結果

SiO ₂ (mol%)	0	5	10	20	30	40
粘性 (P)	0.7	0.7	0.8	1.0	1.5	2.5
臨界磁場 (T)	0.15	0.15	0.2	0.25	0.4	0.9
るつぼ底の温度変化	20°C (1.2T 時)	15°C (1.4T 時)	15°C (2.0T 時)	10°C (2.0T 時)	5°C (1.8T 時)	変化なし

臨界磁場：対流の変化が起き始めた磁場強度

図 4 最大磁場 2.0 T を印加した SiO₂ を含む Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃ ガラス融液の流れ (SiO₂=0~40 mol%)

渦巻き状の対流変化が観察された 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液は、SiO₂ を導入していくと、明らかに磁場による融液の対流変化が抑制されていくことが確認された。

次に SiO₂ 以外の NWF 成分 (GeO₂, B₂O₃, P₂O₅) についてもその成分によって磁場による対流変化に違いがあるのか比較実験をすることにした。各 NWF 成分の導入量は、SiO₂ を導入の際に、融液の大きな渦巻き状の対流変化が見られた限界量である、20 mol% を導入量とした。各成分を導入したガラスカレットを作製するにあたっては、その溶解温度は、SiO₂ と同様であったため、実験温度はすべて 1160°C でおこなった。実験結果を表 3 に示す。

表 3 から、臨界磁場は GeO₂ や B₂O₃ では SiO₂ とほとんど大きな変化は見られなかった。るつぼ底温度の最大変化幅は、SiO₂ に比べ、GeO₂

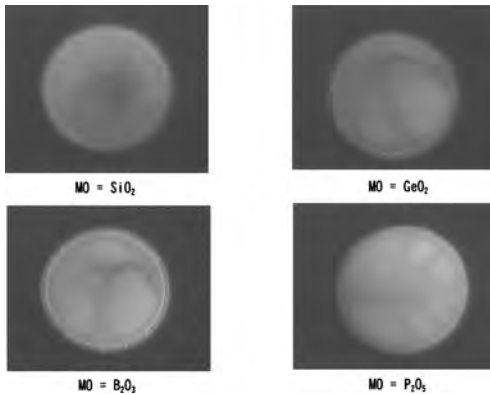
では 2/3 に、B₂O₃ では半分の振幅しか示さなかった。また、P₂O₅ 導入の融液では、融液の対流変化がほとんど観察されず、るつぼ底温度の変化も全く見られなかった。磁場による融液の反応性は、表の温度振幅から見れば SiO₂ がもっとも良好であると考えられる。しかし、磁場強度によるるつぼ底の温度変動を見ると、GeO₂ も反応性が良いと思われた。ただ、最大 2.0 T を印加した場合においては SiO₂ の方が対流変化が大きくなるということもわかった。粘性は、どのガラス融液もほぼ同じ値を示し、27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液よりは若干高い値を示したものの、ほとんど差がないことが確認された。図 5 に最大磁場 2 T を印加したときの SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅=20 mol% 含有 Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃ ガラス融液の観察写真を示す。この写真から、SiO₂ 含有の融液は渦巻き状の対流が発生していることが明らかであるが、GeO₂, B₂O₃ 含有の融液は類似した流れを示し、大きな渦巻き状の流れになる直前の状態を保っていた。また、P₂O₅ 含有の融液は、磁場を印加していない自然対流のときと比較して、対流の吸い込み口が若干右方向にずれただけで、磁場を印加しても、ほとんど対流に変化がないことがわかった。

4. 考 察

はじめに代表的な NWF 成分を含んだ光学ガラスおよび 27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス、5 種類のガラス融液について磁場印加を試みた。磁場による融液対流の変化を観察すること

表 3 21.6Bi₂O₃-44.8PbO-13.6Ga₂O₃-20MO (MO = SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅) ガラス融液の磁場印加結果

MO 成分	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
粘性 (P)	1.0	0.7~0.8		
臨界磁場 (T)	0.25	0.3	0.3	—
るっぽ底の 温度変化	10°C (2.0T 時)	7°C (1.4T 時)	5°C (1.0T 時)	変化なし

図 5 最大磁場 2.0 T を印加した Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃-20MO ガラス融液の流れ (MO = SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅)

はできたのは、27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液のみであった。NWF 成分を含まないガラスにおいてのみ、磁場による融液の対流変化が起こったことから、磁場印加による対流変化は NWF 成分と大きく関係していると考えられた。ガラスは一般に液体の状態を保ったまま流動性を失って固体になったものと考えられていることから⁵⁾、融液の構造も NWF 成分が入っているものといえないものとは、大きく異なっていることが容易に考えられる。

酸化物単結晶融液が磁場印加によって渦巻き状の対流に変化する原因が、ローレンツ力によるものと考えられていることから、NWF 成分を含んだ光学ガラス融液が磁場による融液対流の変化を示さなかったのは、融液がガラスと同様のネットワーク構造を保持しており、大きなクラスターを形成しているため、各構成元素が独立したイオンとして振る舞うことができなく、そのため磁場印加による対流変化が起きな

かったのではないかと考えられる。より微視的にいうならば、ガラス融液中では、金属イオンと NWF とでクラスターを形成しており、クラスター同士の結合は弱いので、対流等の流れが起きる。電気化学的に見ると、金属イオンが NWF に取り囲まれることにより、その有効電荷は減少し、NWF が存在しない場合に比べて金属イオンは低電荷となり、磁場との相互作用は低下する。したがって単結晶融液と異なると考えられる。

一方、27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液においては、磁場による大きな渦巻き状の流れが観察された。このガラスの融液は NWF による強い結合を持ったネットワーク構造がないことにより、融液中の構造単位のサイズが小さいため、ガラス融液でも、より結晶融液に近い状態で融液構造が存在できたためではないかと考える。また、仮にネットワーク構造を形成していても、このような系のガラスは屈折率が極めて高く ($n_d \geq 2.0$)⁴⁾、分極性が高い。したがって、イオニックな振る舞いが可能となり、単結晶融液と同じように磁場による融液の渦巻き状の流れが起きたのではないかとということが考えられる。

27Bi₂O₃-56PbO-17Ga₂O₃ ガラス融液に様々な NWF 成分を導入し、NWF 成分の磁場印加による融液対流の変化の影響についても調べた。仮に上記のように NWF 成分の働きによる融液の構造が磁場印加による融液対流の変化を抑制する原因となっていると考え、NWF 成分を導入していったときに、磁場印加による融液の対流変化が抑制されるはずである。最初

に SiO_2 を導入した結果では、 SiO_2 量が増加するごとに予想通り、磁場印加による融液の対流変化に抑制作用が見られた。この原因として粘性ではないかと考えられたが、 $\text{SiO}_2 = 20 \text{ mol}\%$ までは、磁場印加によって対流の変化が確認された結晶融液、 LiNbO_3 と同等の 1.0 p (ポアズ) 以下を示していた²⁾。しかし、 $\text{SiO}_2 = 30, 40 \text{ mol}\%$ では、 $1.5 \text{ p}, 2.5 \text{ p}$ と高い値を示した。この結果、 SiO_2 を導入していくと構造の変化に対応していると思われる粘性の向上が認められたが、 SiO_2 導入量が $20 \text{ mol}\%$ までは粘性に大きな違いが無いにも関わらず、磁場印加による対流変化の明確な抑制力が見られた。そこで、この抑制力の原因が粘性ではないということを確認するため、 SiO_2 よりも粘性が低い NWF 成分、 $\text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ を一定量導入し、実験を行った。これら NWF 成分を導入した融液の粘性は $0.7 \sim 0.8 \text{ p}$ の値を示し、 $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}56\text{PbO-}17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラス融液とほとんど変わらない粘性であることを確認した。それぞれのガラス融液に対して磁場印加を行ったところ、NWF 成分の導入前後で大きな変化があることが観察された。この結果から磁場による融液対流の変化を抑制する力は、粘性という単純な問題ではないことが確認されたが、その原因が何かを明確に特定するまでには至っていない。

また、この実験から NWF 成分の違いによっても、融液対流の変化に大きな違いが現れた。磁場印加による融液対流の変化は、 $\text{P}_2\text{O}_5 < \text{B}_2\text{O}_3 < \text{GeO}_2 \leq \text{SiO}_2$ の順で大きな変化を示した。この対流変化の違いを、例えば融液構造という観点から個々の NWF 成分の結合力に起因していると仮定すると、珪素、ゲルマニウム、ホウ素、リン原子 (M) と酸素原子 (O) 間の化学結合のイオン結合性は、計算結果から $\text{P}_2\text{O}_5 < \text{B}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{GeO}_2$ の順で高くなる。これは、上の融液対流の変化の大きさと若干異なるもの

の、非常に近いことがわかる。よってこの結果から見ても、融液の対流変化は融液のイオンの振る舞い、融液構造に大きく起因しているということが考えられる。

磁場印加による対流変化の大きさとイオン結合性の計算値の対応の差 (SiO_2 と GeO_2 の順位の異なり) もあり、さらに複雑なパラメーターが起因していると考えている。今後、さらにデータを蓄積し、磁場と融液対流の変化との関係について明らかにしていかなければならないと考えている。

5. おわりに

本稿は磁場中における酸化ガラス融液の挙動について旧無機材質研究所 (現 物質・材料研究機構) と共同研究を行い、その結果についてまとめたものである。

まだ解明できていない部分を多く残しているが、最近、産業技術総合研究所、北村氏がガラス融液における物質移動に対する磁場の影響について調べており、いくつかの結果が報告されている⁵⁾。今後、同様の研究が広く行われ、磁場とガラスの関係について解明されていくことに期待したい。

参考文献

- 1) Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekiwa, J. Crystal Growth 166, 286-290 (1996).
- 2) K. Shigematu, Y. Anzai, S. Morita, J. J. Appl. Phys. Vol. 26-12, 1988-1996 (1987).
- 3) H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses Vol. 27 3, 119-123 (1986).
- 4) I. Kang, T. D. Krauss, F. W. Wise, B. G. Aitken, N. F. Borrelli, J. Opt. Soc. Am. B12 (11), 2053-59 (1995).
- 5) 北村直之, 福味幸平, 西井準治, 第 43 回 ガラスおよびフォトククス材料討論会, P-1.