ガラス研究機関訪問

物質研究所機能性ガラスグループ紹介

物質・材料研究機構物質研究所　機能性ガラスグループ
井　上　　悟

Functional Glass Group of Advanced Materials Laboratory

Satoru Inoue
Functional Glass Group, Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science

1. はじめに

独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所機能性ガラスグループは，無機材質研究所第9研究グループが平成13年4月に改組されて誕生した。最初はガラス研究グループと呼ばれていたが，平成14年の内部組織改編時に現在の名前に変わり今日に至っている。

2. グループのミッション

物質・材料研究機構は無機材質研究所と金属材料技術研究所が独立行政法人化する際に統合されて設立された組織で，新材料や新技術の開発を目標とする国の研究機関である。統合時にナノマテリアル研究所が新設され，その後幾度かの内部組織改編を経て現在は，常勤職員80名程度の3研究所（物質，材料，ナノマテリアル），常勤職員20名程度の6研究センター（生体材料，エコマテリアル，超伝導材料，超鉄鋼，計算材料科学，強磁場）そして金属材料のクリープ試験を行う材料基盤情報ステーション，共通の分析業務を扱う分析ステーションの体制となっている。ナノマテリアル研究所や各研究センターは組織の名称がそこで研究されている物質や材料に対応しているが，材料研究所や物質研究所ではほとんど全ての材料を研究対象としている。機構の目指すところが材料の総合的研究機関であるので，有機材料を研究しているグループもあるし，生体材料センターでは医学者の率いるグループも誕生しているように，基礎研究一点張りから材料の実用化や応用にも重点をおく体制となっている。また，プロジェクトを多数実施しているが，プロジェクトごとの組織となっているわけではなく，グループ単位や研究者個人単位で自由に複数のプロジェクトに参加している場合が多い。機構本部に研究所やセンターが管理される縦割りの組織を骨格としているが，多様なニーズに即応するため，無機材研時代のグループ制のような横並び組織の要素も併せ持つ体制となっている。

機能性ガラスグループのミッションは名称の通り機能性ガラス材料の研究を推進することであるが，機構内では材料が社会の中でどの様に役に立つかについての評価に重点が置かれるため，役立つ機能性ガラス材料を目指して，即ち，具体的な用途を想定して研究を進めている。経済産業省の独立行政法人である産業技術総合研究所では実用化を第一義的な目標として

〒305–0044　茨城県つくば市並木1の1
TEL 029–860–4347
FAX 029–854–9060
E-mail: INOUE.Satoru@nims.go.jp

おられ，最終目標の工業製品群別に組織が作られているようであるが，物質・材料研究機構では材質別の組織構成となっており，材料研究者にはテーマ設定の自由度が高く研究しやすい環境となっている。このため，管理者側からすればあちこちでナノマテリアルやエコマテリアルを研究しており，流れが分かりにくく説明しづらい体制となっている。しかし，このような体制がむしろ組織を活性化して“瓢箪から駒”的なユニークな新素材を生み出す原動力となっているのも事実である。岸理事長のモットーは“使われてこそ材料”であり，ユニークなだけでなく実用にもなる材料の研究が目標である。

3. メンバー

グループは，平成 16 年 3 月の時点で，常勤職員 5 名，非常勤職員（特別研究員，技術補助員）4 名，そして，東京理科大学の基礎工学部材料工学科の安盛先生の研究室から派遣して頂いている学生さん 4 名，フランス人の学術振興会 JSPS フェロー 1 名で構成されている。この他にご助言を頂く 5 名の大学の先生方（牧島先生，横尾先生，柴田先生，今井先生，安盛先生（登録順））を客員研究員にお願いしており，また，ニューガラスフォーラムのナノガラスプロジェクト共同研究推進のため，つくば研究室田中室長初め合計 4 名の研究者が外来研究員として参加している。更に，平成 16 年 4 月からは新発想に基づく独立連携大学院である筑波大学数理物質科学研究科物質・材料工学専攻博士後期課程が機構に設立され，機能性ガラスグループはその一研究室として活動を開始する。この大学院は従来の連携大学院と異なり機構が独自に学生を募集して博士（筑波大学）を養成する教育機関である。平成 16 年度早々にも本格的に学生募集を実施する。

4. 研究内容

4.1 コンビナトリアルガラス研究システムの開発と新ガラスの探索

平成 11 年に開始したプロジェクトで，創薬プロセスとして開発されたコンビナトリアル化学研究手法のガラス研究版を開発するプロジェクトである。平成 15 年度で当初の研究目標を達成し更に平成 17 年度まで 2 年延長となる。延長プロジェクトの目標は開発システムの最適化と産業界への技術普及である。図 1 にコンビナトリアルガラス研究システム 1 st バージョンの概要を示した。ガラス試料は自動バッチ調合装置と 2 つのコンビナトリアル仕様の電気炉で効率よく作製できる。2 台合わせて一日 300 個の作製能力がある。また，作製したガラス試料について DTA および熱膨張測定を実施し，基本的な物性であるガラス転移点，屈服点，軟化点などを決定あるいは推定している。DTA 測定には自動試料交換機のついた示差熱分析装置を用いている。無人連続運転による測定の効率化であるが，コンビナトリアル手法による高速化には並列測定が必要であり，示差熱分析および熱膨張計測について新規アイデアに基づき計測法を研究中である。また，ガラスの熱的安定性の状態図とも言うべき T-T-T 曲線の作成には多大な時間と労力を必要とするが，ガラスキャピラリー内に融液を吸引して温度傾斜炉で熱処理を行う新規のアイデアに基づいた温度傾斜炉法により実用上十分な簡易 T-T-T 曲線が一週間程度で作製できる。更に，新規温度傾斜炉により作製・熱処理したキャピラリー状試料を用いたコンビナトリアル光学測定装置（図 2）によりガラスの結晶析出や分相と光の吸収，散乱，発光に関する特性を熱処理条件に対して高速で評価出来，結晶化ガラス作製の最適熱処理条件の把握や透明結晶化ガラス候補組成の探索が可能である。

開発したシステムを用いた研究より幾つかの新ガラスが発見されている。代表例を挙げると，

図1　コンビナトリアルガラス研究システム

TeO_2-P_2O_5-ZnO 系暖色系着色ガラス，TeO_2-P_2O_5-ZnO 系および TeO_2-B_2O_3-RO 系（R：アルカリ土類）低軟化点ガラス，WO_3-P_2O_5-ZnO 系蛍光発光ガラスなどである。また，ニューガラスフォーラムのナノガラスプロジェクトの一環として，レーザ照射誘起構造作製用の高屈折率成分含有ガラス形成組成の高速探索（～400 サンプル/月）を実施し，幾つかのガラス形成系を見出し，フェムト秒レーザ照射部分が蛍光発光するガラスなどを発見している。今までに得られたガラスの DTA 曲線より推定した軟化点と熱膨張係数を既存のガラス系と比較したところ，鉛ケイ酸塩系低軟化点ガラスと同様で，鉛を含まない低軟化点ガラスにも応用可能と判断された。平成 16 年度以降も引き続き新規ガラス形成系の探索を実施する。また，プロジェクトⅡ期目の再編成により，平成 16 年度からはセラミックス部門のコンビナトリアル研究も担

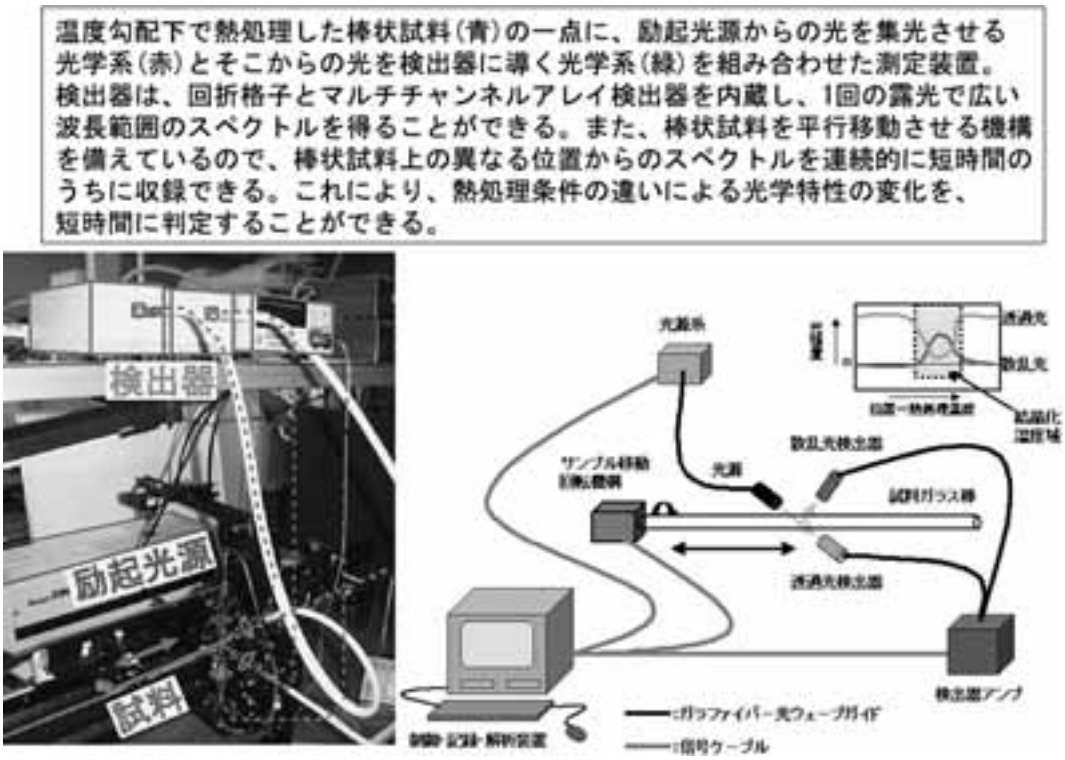

図2　コンビナトリアル光学測定装置

当することとなり，開発したコンビナトリアル湿式乾式セラミックス合成装置およびコンビナトリアルX線回折装置を主軸として企業との共同研究により新規の誘電体の探索研究を実施する。

4.2　有害化学物質除去触媒の創製と探索

2000年にミレニアムプロジェクトの一つとして始まったプロジェクトで，環境ホルモン類やダイオキシン類の無害化のための光触媒探索の研究である。ガラス基板上に光触媒として効果の高いアナターゼ型の二酸化チタンのナノチューブアレイを形成し高速かつ高効率で有害化学物質を分解する触媒開発を実施している。ガラス基板を利用するのは光触媒には透光性に優れた触媒坦体が有効であるとの判断と，無機材研時代から続くガラスグループに我が国を代表するアルミニウム陽極酸化の研究者が居られたことによる。陽極酸化の研究者がガラスグループに所属していたのは，陽極酸化アルミナが非晶質であること，そして，無機材研が研究者の希望を重視した横並びの組織(グループ制)を採用していたことによる。20年以上を経てガラスと陽極酸化の技術が融合したのである。

基本構造作製の原理を図3に示した。ガラス基板上に透明導電膜をそしてその上にアルミニウム金属薄膜を形成し，透明導電膜を電極（陽極）としてアルミニウム薄膜全体を陽極酸化する。この結果，ガラス基板上にはナノメーターオーダーの基盤に垂直な細孔が配列した細孔組織が出来上がる。また，こうして作製した陽極酸化アルミナは，バルクアルミニウムで形成された細孔組織と異なり，細孔底面の酸化膜厚が側壁の厚みより薄いため，エッチングにより貫通孔とすることが出来る。数十年の技術的

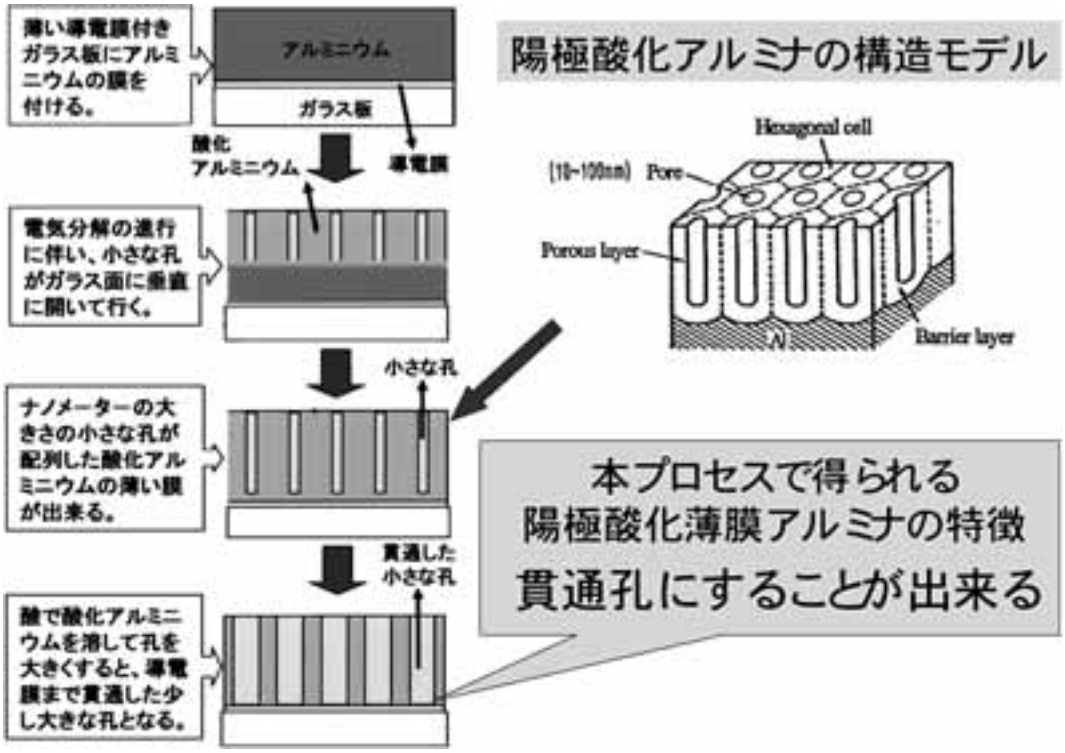

図 3　陽極酸化法によるガラス表面 3 次元ナノ構造作製プロセス

蓄積のある陽極酸化技術であるが，薄膜アルミニウムの処理は世界で初めて機能性ガラスグループが研究しており，驚いたことに陽極酸化の教科書を新たに書き換える必要のある新現象が次々と発見されている。また，昨今のナノマテリアルブームの中で量産を意識した技術開発がほとんど見られない中，伝統的な陽極酸化技術がガラスを生まれ変えさせているのは痛快である。

光触媒とするにはチタンゾル液にディップして細孔中にチタンゾルを導入し，乾燥・熱処理して二酸化チタンのナノチューブアレイとする。チタニアとアルミナの酸に対する溶解度差を利用してアルミナ壁だけを溶解除去でき，最終的に表面にチタニアナノチューブアレイが自立したガラスも出来る。このようにして作製したチタニア光触媒は紫外線照射下でアルデヒド類の高効率高速分解機能を示し，様々な用途への実用化に向けて企業と共同研究を実施している。また，チタニアを導入した細孔構造が，色素増感太陽電池のセルを高密度に並べた構造に利用し易いところから非シリコン型太陽電池への応用についても研究している。

4.3　陽極酸化技術による機能性ガラスの開発

光触媒の研究に並行して進めている研究で，主に電気メッキの原理を応用し細孔中に化合物を導入して機能を付加する研究である。図 4 に導入法の模式図を示した。薄膜アルミニウムの陽極酸化膜では前述の如くエッチングにより貫通細孔を作製することが出来，結果として，陽極酸化の陽極に用いた電極をメッキの陰極とすることにより直流電場の印可で効率よく陽イオン成分を堆積することができる。数 nm の微細な細孔でも導入出来ることが分かっている。ニッケル等の金属を導入し，アルミナ骨格を除去した金属ナノロッドアレイの高効率触媒等へ

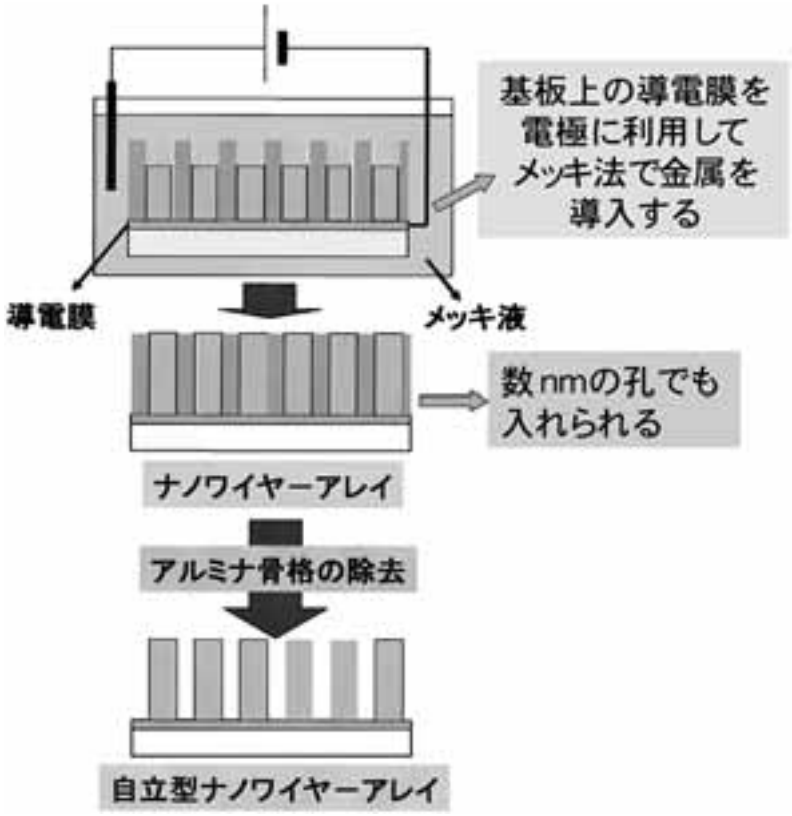

図4　電析法によるナノ細孔への化合物の導入プロセス

の応用，磁性金属を導入した超高密度の磁気記録媒体への応用，誘電体を導入した光変調機能付加などに関して研究を進めている。この他にも様々な応用が考えられ，これから更に多角的に研究を展開して行くべく計画している。

ここで開発される機能性ガラスは，機能を発揮する薄膜がガラス表面に付いているもので，ガラスは単に基盤として働いているだけである。したがって，本来の機能性ガラスではない。しかしながら，過去においてもこのようなガラスが多数製品として実用化されており，むしろ，こだわりを持たずに柔軟に考えて行く方が役に立つ硝子製品即ち機能性ガラスに到達する近道であろう。

4.4　ガラスの機能化に関する基礎的研究

ガラスがガラス転移現象を示すのはよく知られ，これが結晶の相転移などとは異なりガラスがそれまでに経てきた熱履歴に深く関係した緩和現象であると理解されている。ガラス転移はガラス材料のみが示す現象でありガラス固有の一種の熱機械的非線形現象である。ガラス転移が存在することで，融液を冷却してガラス化する時の冷却速度が速いとより高い温度でガラス化し，遅いとより低い温度でガラス化する。したがって，ガラス材料をガラス転移温度以上に再加熱して冷却すると，冷却速度に応じてガラス化した時の密度が異なり，屈折率が異なる。言い換えれば仮想温度が異なるガラスとなる。したがって，冷却速度の調整で組成は同じであっても屈折率の異なるガラスを作ることが出来るのである。この現象を利用してガラス表面に屈折率のパターンを形成する研究を進めてい

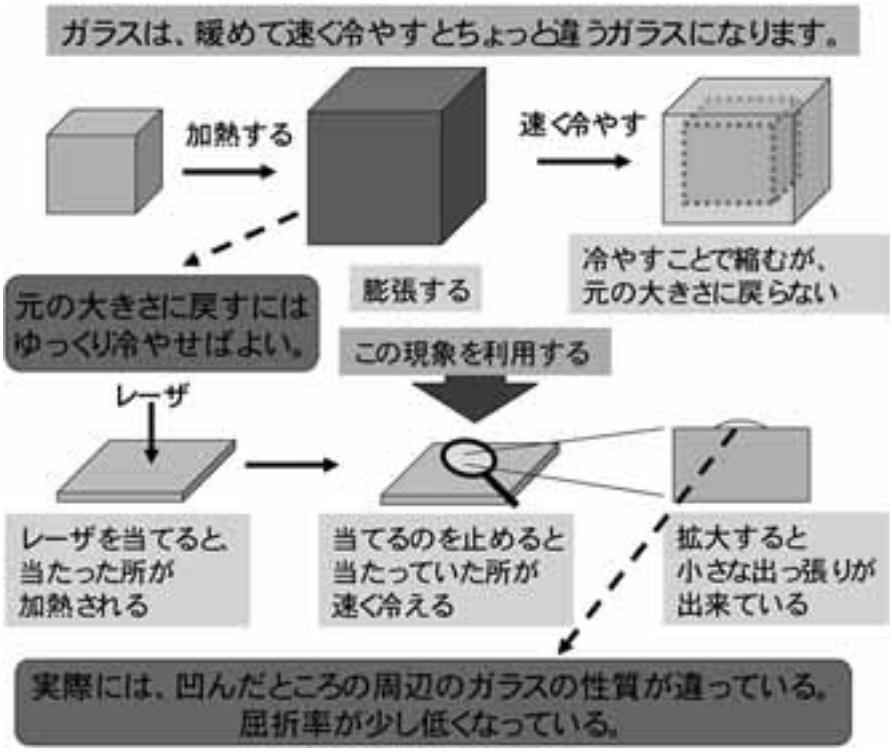

図5　レーザ光照射によるガラス表面屈折率パターン生成原理

る。図5にその概念を示した。出発に用いるガラスは良く徐冷したガラス，即ち，仮想温度が一番低いガラスである。ガラスの部分的な加熱冷却にレーザ光の照射を利用し，変形が出来るだけ小さくて屈折率を大きく変化させる方法について研究している。ガラス転移を利用しているため，通常のガラスでは照射部分の屈折率が低くなり，照射部分に小さな出っ張りが形成されることになる。また，熱処理（徐冷）によりフラットな表面そして元の屈折率に戻せる。テルライトガラス，ケイ酸塩系ガラスそしてナノ秒からフェムト秒レーザパルス光の照射により顕著な表面隆起を発生させずに屈折率を10^{-3}オーダーで変化させうることが分かっている。光記録等への応用が考えられる。引き続きカルコゲナイドガラスについて，表面および内部に屈折率パターンを形成する方法およびその応用についてフランスレンヌ大学と共同研究を進めている。

光ファイバー関連の研究も精力的に進めている。最近の成果を挙げると，低融点酸化物ガラス融液を用いたシリカガラスファイバーの接合法，また，接合部をネッキング加工し更にカーボン系光吸収剤を塗布して伝送路がオール硝子製である光フューズを世界に先駆けて開発した。光回路の過大入力に対する保護機構としての応用が期待される。

ガラスの結合状態（電子状態）の特徴とその分極や光学特性との相関関係を把握する研究も進めている。おもに計算科学の手法を利用している。目標はガラスの機能発現機構の解明や新規機能の発掘手法への応用である。地味かつ難しいテーマであるが機能性ガラス開発には必要な研究であり，コンビナトリアルガラス研究における高速スクリーニング手法開発にも繋がる研究である。

5. おわりに

ガラス材料は日常生活のなかで沢山使われている材料であり，無くなれば豊で便利な生活が損なわれる。しかしながら，最近の世の中の材料研究の流れを見ていると，ガラス材料は既に研究開発がほとんど終了しているかのような認識の人が多いように思う。最近平面ディスプレー開発最前線の話を聞く機会があった。その中である有名電気会社の説明によると，有機材料基板ディスプレーの作製では，最初から有機材料基板を用いると耐熱性が不十分で表示部形成ができないため，最初はガラス基板で作りその後ガラス基板を取り除いて有機材料基板に転写しているとのことである。ガラス屋にとってはちょっと間抜けな，そして同時にちょっと寂しい話である。このたかが黒子の基板となるガラス板にも，電機メーカーの要求に答えるためのコスト削減や精度向上等の新技術が詰まっていることはガラス屋しか知らない。たかがガラスであるが，されどガラスであり，ガラス材料はガラス研究者が磨き育てなければ死に絶えてしまう。黒子ガラスでもガラス材料の研究は続けなければならない。決意を新たにする次第である。

お知らせ

㈳ニューガラスフォーラムの銀行口座は下記の通りです。
会費・機関誌購読料等の振込時にご利用下さい。
口座番号　㈱東京三菱銀行　本店　普通　口座 7649655