

ガラス非晶質の新合成法とニューガラス

京都大学化学研究所教授 作花 濟夫

1. 緒 言

ニューガラスのなかには、従来から普通に使用されてきた融液の冷却による方法ではなくて、蒸着、スパッター、化学気相蒸着法のような気相を経る方法によって製造されるものが多い。たとえば石英系光ファイバーの大部分は化学気相蒸着法によって作られる。また、将来の方法として液相から出発して溶液をゲル化し、ゲルをガラスに変えるゾルゲル法も注目されている。

ここでは、新合成法によってつくられるニューガラスにどのようなものがあるか、新しい方法によってまでガラスにつくりあげるのにそもそもどのような意義があるか、新合成法にはどのような特徴があるかなどを総合的に考えてみることにする。

2. 新合成法によってつくられるニューガラス

ニューガラス、すなわち、機能性ガラスおよび結晶化ガラスの新合成法としてここでは以下の3つの方法を取りあげる。

- (i) 気相法、蒸着、スパッター²⁾、化学気相蒸着法 (CVD)³⁾ など気相を経てつくる方法。
- (ii) ゾルゲル法、溶液から出発して溶液のゾル化、ゾルのゲル化、ゲルの加熱によるガラス化によってつくる方法^{4,5,6)}
- (iii) 超急冷法、普通の溶融による方法と本質的には同じであるが、きわめて急速に ($10^5 \sim 10^7$ °C/sec) 融液を冷却して冷却途上での結晶化を防ぐ方法^{7,8)}。

表1に新合成法でつくられるニューガラスをまとめて示す。従来から使用されている普通の

溶融法によっても、核融合レーザーガラス⁹⁾、フッ化物光ファイバー¹⁰⁾、フォトクロミックガラス¹¹⁾、高温電池用超イオン伝導ガラス¹²⁾、高弾性率オキシナイトライドガラス¹³⁾、切削加工可能なマイカ結晶化ガラス¹⁴⁾、化学分離精製用及び酵素担体用多孔質ガラス¹⁵⁾、人工骨及び歯科材料のための生体材料ガラス¹⁶⁾など各種のニューガラスが製造され、あるいは開発されつつあるが、新合成法によって始めて高機能高性能のニューガラスとして発展するに至ったガラスも多い。

表1に示したニューガラスのなかには、現在すでに新合成法で実用上の製造が行なわれているもの、新合成法が開発されつつあるもの、現在新合成法が適用されているが、さらに別の新合成法が考慮されているものなどがある。

光・電子機能ニューガラスには、現在すでに新合成法によって実用化されているものがある。長距離伝送用のシリカ系ファイバーはVAD法²²⁾などの気相法でつくられている。今後もこの方法が使用されることは確かであるが、量産のきくゾルゲル法による製造¹⁸⁾も将来考慮されるだろう。情報処理、表示などに使われるカルコゲンガラス、レーザーディスク用メモリー機能膜^{18,23)}やテレビ撮像管用光電機能膜²⁰⁾にはその形状及び組成からみて気相法が適しており、今後も気相法が使われるだろう。窓ガラスにコーティングして太陽光の室内への入射を抑制する光反射膜は現在大部分気相法で作られている²⁴⁾ (Tiのアルコキッドを熱いガラスに吹きつけてTiO₂膜とするなど)が、ドイツのSchott社では板ガラスへの反射膜のコーティング²²⁾をゾルゲル法によって行なっている。ガラスに導電性を与えるIn₂O₃-SnO₂、SnO₂-Sb₂O₃などのコーティング膜は気相法によって作られ

表 1 ニューガラス製造への新合成法の適用

ニューガラス		合成法		参 考
分 野	種 類			
光・電子機能	光ファイバー	気相	現在*+将来	NTT ¹⁷⁾
		ゾルゲル	将来*	須佐 ¹⁸⁾
	レーザーディスク用メモリ機能膜	気相	現在+将来	寺尾 ¹⁹⁾
	テレビ撮像管用光電機能膜	気相	現在+将来	丸山 ²⁰⁾
	光反射膜	気相	現在+将来	水橋 ²¹⁾
	光反射膜	ゾルゲル	現在+将来	Dislich ²²⁾
	反射防止膜	ゾルゲル	将来	Mukherjee ²³⁾
	電子伝導膜 (ITO)	気相	現在+将来	坂田 ²⁴⁾
	電子伝導膜 (ITO)	ゾルゲル	将来	荻原 ²⁵⁾
	超イオン伝導ガラス	超急冷	将来	南 ⁸⁾
	エレクトロクロミック膜	ゾルゲル	将来	Livage ²⁶⁾
	フォトマスク基板ガラス	ゾルゲル	将来	
	IC 樹脂基板封止粉末ガラス	ゾルゲル	将来	(報道)
	熱・機械機能	オキシナイトライドガラス	ゾルゲル	将来
マイカ結晶化ガラス		ゾルゲル	将来	(報道)
高強度靱性結晶化ガラス複合体		ゾルゲル	将来	
化学・生体機能	多孔質ガラス	ゾルゲル	将来	Mackenzie ²⁸⁾
非晶質半導体	アモルファスシリコン	気相	現在+将来	田中 ²⁹⁾
金属ガラス	磁性的アモルファス金属	超急冷	将来	増本 ^{30,31)}

* 現在：実用ガラスをつくるのに記載の合成法が主流であることを示す。
 将来：記載の合成法が将来適用される可能性があることげ示す。

ているが²⁴⁾、将来ゾルゲル法²⁵⁾でつくられる可能性がある。

超イオン伝導ガラスは⁸⁾、高温電池の構成材料（隔壁など）に利用されるが、融液の急冷でつくられるだろう。ふつうの冷却でガラスとなりにくい特殊な組成のガラスをつくるためには超急冷が必要である。リボン状のガラスはこの方法でできる可能性があるが、1mm 程度の厚いガラスは超急冷ではつくることができない。エレクトロクロミックの膜としては WO₃ がよく知られており、このコーティング膜をつくるのに将来ゾルゲル法^{26,34)}が使用される可能性がある。フォトマスク基板用石英ガラスは、今後 IC のビット数が増すにつれて高精度で欠陥の少ないガラス板が必要とされている。ゾルゲル法で厚さ数 mm 以上、面積 100 cm² 以上の大きさの石英ガラスを作ることが将来の問題である。IC の樹脂基板中にシリカガラス粉末が封止されているが、これをゾルゲル法でつくり、純粋なものとするのが試みられている。現

在、このような粉末の多くは粉碎によってつくられている。

熱機械機能性ニューガラスとしてあげたオキシナイトライドガラス、マイカ結晶化ガラス、高強度高靱性結晶化ガラスはいずれも新しくまだ具体的な実用材料としては利用されていない。溶融法でつくることが考えられているが、ゾルゲル法を適用する研究あるいは考え方もあり、将来ゾルゲル法が利用される可能性がある。オキシナイトライドガラスは¹³⁾酸化物ガラス網目の酸素をチッ素で置換したガラスで、酸化物には見られない大きい弾性率を示す。ゾルゲル法でつくったゲルファイバー及び板をアンモニア中で加熱し、チッ素を導入する方法がある³⁵⁾。マイカ結晶化ガラスはガラスを溶融し、成形したのち再加熱して結晶化してつくられるが¹⁴⁾、これをゾルゲル法でつくると試みがある。自動車エンジンのタービン材料となるとも考えられている高強度高靱性結晶化ガラス複合体³⁶⁾はガラス粉末を高耐熱セラミックファイバーと

合わせ成形して再加熱し、複合体にしたもので1,200°C以上の高温まで高い強度と破壊靱性を保つことが知られている。これにもゾルゲル法の適用が可能であると考えられる。

化学・生体機能ガラスの大部分は現在溶融法に基づいてつくられている。ゾルゲル過程でできるゲルは多孔質であるから、ホウケイ酸ガラスの分相と酸溶出によってつくられる多孔質ガラスと同様のものになると考えられる。そこでゾルゲル法が適用される可能性がある。

表1の最後の2行には参考のために、非晶質半導体のアモルファスリンコンと金属ガラスの磁性アモルファス金属をあげた。これら2種の材料は、きわめて重要であり、それぞれ、大きい分野であるが、そのいずれもが、新合成法すなわち、それぞれ気相法(スパタリング)²⁹⁾と超急冷法^{30,31)}でつくられていることは注意すべきである。

3. 結晶にたいするガラスの特徴

新しい合成法について考える前に、いま一度ガラス・非晶質が狭い意味のセラミックスである焼結多結晶体にたいもっている特徴、長所を考察したい。何故多結晶体でなくてガラスをもととしてニューガラスをとりあげるか、通常のガラス製造法では作ることができないガラスをどうして新しい合成法で開発の労力をかけてつくるか、という疑問に答えるためである。

3.1 ガラスと多結晶体の比較

表2にガラスと結晶の組成・構造の差及びそれに由来する材料特性の比較を示す^{37,38)}。組成、構造について、ガラスが結晶にたいもっている特徴は表2に示すように3つに分けられる。

- (1) 組成選択の自由度大
- (2) 粒界なし
- (3) 粘性連続的に変化

ガラスは組成選択の自由度が結晶にくらべて大きい。すなわち、広い組成範囲で連続的に組成を変えることができ、また、機能性を付与する添加剤をドーピングすることも容易である。これは、機能材料をつくる上で重要である。組成が少し異なる2つのガラスを組合わせたステップ型光ファイバーも、組成をファイバーの中心軸から半径方向に変化させたグレーデッドインデックス型の光ファイバーもガラスのこの特徴を利用して作られたといえる。レーザーガラスにはレーザー発振をひきおこすNdを導入することが必要であるが、ガラスは組成の自由度が大きいので、数%までのNd₂O₃を導入することは十分可能でNdを多量に含むガラスレーザーがつくられるわけである。

ガラスに粒界がないことは均質性を本質的に大きくする。光を散乱する粒子がないので光透過性を大きくし、光レーザーや光ファイバーのようなオプティックス、オプトエレクトロニク

表2 ガラスと結晶の組成、構造、特性の比較

組成・構造		ガラスの特性	特性を利用したニューガラスの例
ガラス	結晶		
組成選択の自由度大	固溶体以外組成選択の自由度小	特性の大きな変化、微小な変化、連続変化、ドーピング可能	光ファイバー(ステップ型、グレーデッドインデックス型可能)レーザー(Ndドーピング可能、組成変化による特性制御可能)
粒界無し	粒界あり	均質性大、光透過性大、均一大型膜化容易	光ファイバー、レーザー、光ファイバー、メモリー機能膜
粘性連続的に大きく変化	融液と結晶の変化不連続	各種成形容易(ファイバー化、シート化可能)	光ファイバー

表 3 ガラス非晶質に特徴的な機能特性の例

機能	内容	例
(1) イオン伝導	ガラスのほうが同じ組成の結晶よりはるかに電導度大	Ag ₂ O-AgI-MoO ₃ ガラス ⁴⁰⁾ LiNbO ₃ アモルファス ⁸⁾
(2) 強磁性	軟磁性特性が多結晶体より優れている	Fe-Ni-Co-B-Al 系のようなアモルファス金属 ⁴¹⁾
(3) 赤外透明強磁性体	ガラスにして始めて磁性があらわれることがある	ZnFe ₂ O ₃ -FeBiO ₃ ⁴²⁾
(4) 反磁性体の高磁性体への変化	非晶質にしたために磁化がおこるようになることがある	CdS ⁴³⁾
(5) 超電導	非晶質は放射線照射により劣化しない (ΔT_c が狭く, T_c は僅かに上昇)	Mo-Si 非晶質合金 ⁴⁴⁾
(6) 触媒特性	電子状態に差ができて特殊な触媒特性の発現の可能性あり	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , アモルファス金属など ⁴⁵⁾
(7) 溶解特性	重金属酸化物を多量に溶かして化学的耐久性が増大	BaO-P ₂ O ₅ ガラス ⁴⁶⁾

ス機能ガラスがつくられることになる。粒界がないので均一な広い面積の膜をつくるのが容易で、レーザーディスクをはたらかせるメモリ機能膜となるガラスコーティング膜をつくるのに適している。

粘性がガラス-過冷却液体-平衡液体と変化するときにもステップにならず連続的にしかも大きく変化することはガラスを成形するのに役立つ特性である。各種の成形が容易なので、ガラスをファイバーにもシートにも成形でき、ニューガラス製品をつくるのに役立っている。この性質があるので光ファイバーが得られるわけである。

3.2 ガラスにおける機能の発現

種々の機能のニューガラスが知られており機能によってガラスの価値が認められている。一般に物質の光、電気磁気、触媒、化学・生体に関する機能物性は、化学結合特性、したがって組成と短距離秩序によってきまる^{37,38)}。このことは結晶体に発現する機能特性はほとんどすべて組成が同じかよく似たガラス・非晶質に発現すると考えてよいことを示している。酸化物ガラスやフッ化物ガラスに特定イオンの蛍光特性、着色吸収特性、レーザー特性が現われること、カルコゲンガラスに光伝導性が現われること、アモルファスシリコンに半導性があり、金属ガラスが金属伝導を示すことはこれより理解

できる³⁹⁾。

したがって、ガラス非晶質に各種の機能が発現することが期待できることは明らかである。これにたいし結晶よりも優れた機能がガラスに発現する場合や、結晶には見られなくて似た組成のガラスにだけ機能が認められる場合がある。この場合には、ガラスの機能特性が非常に価値のあるものとなる。そのような例を表3に示す。

(1)のイオン伝導については、ガラス状態のイオン伝導の電導度は対応する結晶のイオン伝導の電導度よりも著しく大きいことが知られている。結晶では、伝導にあずかるイオン（通常1価イオン）は安定なエネルギーの低い位置に

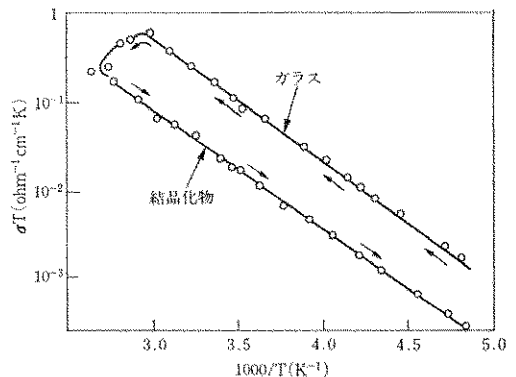


図 1 超イオン伝導ガラスとその結晶化物の伝導度の比較 (南ら⁴⁰⁾。AgI 60, Ag₂MoO₄40 組成のガラス。

表 4 アモルファス金属と結晶性金属の磁性の比較 (藤森啓安による⁴¹⁾)

	組 成	飽 和 磁 束 密 度 (kG)	抗 磁 力 (Oe)	比 透 実 効 率 (1kHz)	抵 抗 率 ($\mu \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	鉄 損 (W/kg)	キュリー 度 ($^{\circ}\text{C}$)
高透磁率材料	(1) $\text{Fe}_{4.7}\text{Co}_{70.5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	8.0	0.006	8,500	134		440
	(2) $\text{Fe}_{4.2}\text{Co}_{61.6}\text{Ni}_{4.2}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	5.4	0.002	120,000			210
	(3) スーパーマロイ	7.7	0.002	100,000 (直流)	60		400
高磁化・低鉄損材料	(4) $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{8}\text{B}_{10}$	16.0	0.03			0.24	
	(5) $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}\text{C}_{2}\text{Si}_{4}$	16.9				0.07	
	(6) 方向性ケイ素鋼	20.0	0.1			1.5	740

固定されていて動きにくいのに対し、ガラス中では一部の可動性イオンはあまり安定でない位置にあり、また移動に必要なスペースもあると考えられる。超イオン伝導ガラスとその結晶化物のイオン伝導度の比較⁴⁰⁾を図1に示す。

(2)強磁性については、アモルファス金属に例を借りる。ガラスには粒界がないから、強磁性は軟磁性として現われ、表4に示すように、抗磁力が小さく、磁化が大きい材料となる⁴¹⁾。また電気伝導度が小さいので鉄損が小さく変圧器のコアとして優れている。

(3)は結晶状態で強磁性を示さず、たがいに混り合わない化合物をガラス化して混り合わせれば強磁性体となることがある例である。増本ら⁴³⁾は亜鉛フェライトとビスマス鉄フェライトの混合物を超急冷によりガラス化して赤外域で透明で、約 200 $^{\circ}\text{C}$ にキュリー点をもつ強磁性体をつくった。

(4)について、Homan and MacCrone⁴³⁾ は結晶の CdS に 30 kbar 以上の高圧を室温で加えてアモルファスにすると、試料は著しく高い正の帯磁率(常磁性)を示すことを見出した。結晶性の CdS のどの相にもこのような常磁性はみ出されていない。この物質はふつう $X_v \sim -1.5 \times 10^{-6}$ cgs の体積帯磁率を示す反磁性体である。これが圧力を加えたためとはいえアモルファスにしたとき $X_v \approx +10^{-4}$ cgs の常磁性となる点に興味がある。このことはアモルファスにすることによって結晶状態に見られない機能特性が現われることがあるということを示しているので注目すべき現象である。

(5)の超電導特性にたいしては放射線(中性子線)の照射が問題になる。結晶の超電導特性が放射線照射によって変化するのにたいし、鈴木ら⁴²⁾は、Si-Mo 系アモルファス超電導物質は超電導遷移温度は 9×10^{18} n/cm² の中性子線照射によって僅かに上昇しこそするが、低下することはないことを示している。

(6)の触媒特性については、まだ、明確な特長を述べることはできないが、電子状態に結晶との差があるから、興味ある触媒特性が発現するだろうと考えられている⁴⁵⁾。

(7)の溶解特性というのは、ガラスが種々の成分をかなりの割合で溶解し、またそれによってガラスの化学的耐久性が増して重金属廃棄物の処理処分に使えることである。曾我ら⁴⁶⁾は BaO-P₂O₅ ガラスにたとえば Cr₂O₃ を溶かすと水やアルカリに Cr が溶け出さないガラスができることを示している。

このようにガラス非晶質にして始めて著しい特性があらわれ、また、特性が優れたものになることがあることは機能性ガラスの開発において注目すべきことである。

4. ニューガラスの新合成法

新合成法として気相法(スパッター、蒸着、CVD など)、ゾルゲル法、超急冷法を選び通常の溶融による方法と比較する。表5はこの3つの合成法と参考のために加えた通常の溶融による方法の計4つのガラス製造法について種々の比較を行なったものである。表中に示した製造過程の温度は SiO₂ ガラスを製造することを目

表 5 各種新合成法の比較 (温度値は石英ガラスの例)

	気相法 (CVD)	ゾルゲル法	超急冷法	通常の溶融法
製造プロセス				
原料	金属化合物 (粉体)	金属アルコキシド (溶液)	粉末混合物または焼結体	粉末混合物または片
出発プロセスとその温度	スプレー液の分解酸化 (1,400°C)	ゲル化 (~常温)	溶融 (2,200°C)	溶融 (2,200°C)
ガラス化プロセスとその温度	微粉集合体の焼結 (1,500~1,600°C)	ゲル体の焼結 (800~1,100°C)	融液の超急冷 (常温まで)	融液の急冷 (常温まで)
最高温度				
バルク	1,600°C	800~1,200°C	2,200°C	2,200°C
ファイバー	2,200°C	800°Cまたは2,200°C	2,200°C	2,200°C
冷却速度	—	—	10 ⁶ ~10 ⁷ °C/sec	1°C/sec
製品の形状	板, ロッド, ファイバー (溶融液適用), 膜.	板, ロッド, ファイバー, 膜.	リボン.	板, ロッド, ファイバー.
製造設備	スプレヤー, 気相反応炉, または蒸着装置.	フラスコ・ビーカー, 低温加熱炉.	高温溶融炉, 双ロール.	高温溶融炉 各種成形装置
特徴	均質, 純粋製品, 新組成.	低温合成, 新組成, 生産効率大.	新組成.	大型製品
欠点	肉厚ガラス体の生産性小	原料高価, 比較的時間必要	大型製品困難 (形状, リボンやファイバーに限定)	ガラス組成限定
応用例	光ファイバー, メモリー, 機能膜, 保護コーティング膜.	光ファイバー, コーティング膜.	新機能ガラス組成の探索.	板ガラス, 光学ガラス.
課題	生産性の向上	大型機能性ガラスの合成法の確立	酸化物の連続リボン製造法の確立	機能付与のための加工法の発展

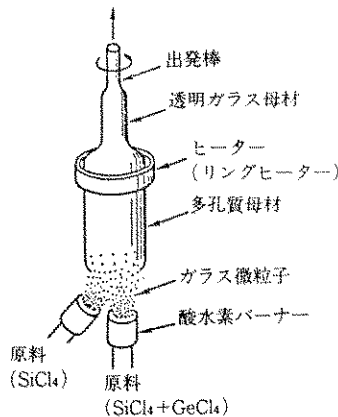
標とした場合の例である。この場合各方法について代表的な方法を選んだ、すなわち、気相法としては CVD (化学気相蒸着法) を代表とし、ゾルゲル法では金属アルコキシドを出発原料とする方法を代表とした。

4.1 気相法

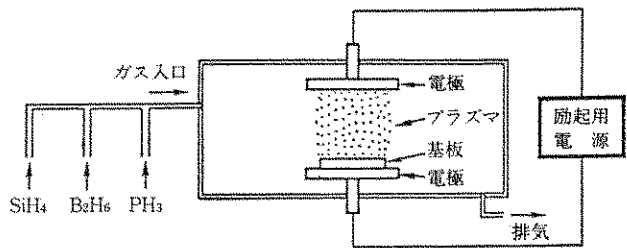
気相法には化学気相蒸着法 (CVD), スパッタリング, 真空蒸着などがある。その原理を図 2 に示す。化学気相蒸着法は Schultz ら^{47,48)}により TiO₂-SiO₂ 系低膨脹ガラスをつくるのに利用された。光ファイバーをつくるための VAD 法, 外付け法, 内付け法などは化学気相蒸着法である。これらの光ファイバーをつくる方法では SiCl₄, GeCl₄ などの光ファイバー成分のカチオンの塩化物をスプレーして酸水素炎中で加熱して加水分解して酸化物微粒子とする。微粒子をロッド状に集めて加熱すると光ファイバー

をひくためのプリフォームとなる。出発シリカ棒の下面上への堆積を続けて微粒子のロッドをつくり、1500°C 付近で加熱すると微粒子が焼結して透明なプリフォームができる。この方法は、光ファイバーをつくるのに現在広く実用化されており、均質で純粋な石英系のガラスを生産するのに適している^{17,32)}。アモルファスシリコンはシラン (SiH₄), ボラン (B₂H₆), フォスファン (PH₃) を原料ガスとしこれに Ar⁺ イオンを衝突させて分解し基板上にアモルファスシリコンを堆積させる CVD (プラズマ CVD) 法によってつくられる。プラズマはグロー放電によってつくられるのでグロー放電スパッタリングとも呼ばれる。

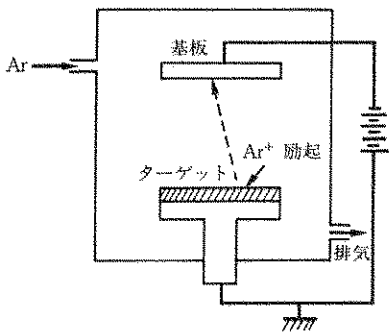
気相法の一つであるスパッタリングも非晶質をつくるのに利用される。メモリー機能膜の Te-O 膜などもスパッタリングによってつくら



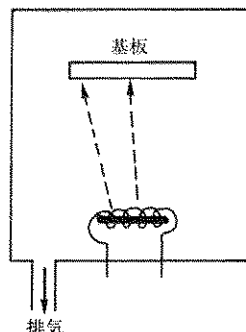
(1)化学気相蒸着法(CVD)
(VAD法による光ファイバーの製造²²⁾)



(2)化学気相蒸着法(グロー放電によるアモルファスシリコンの製造²⁹⁾)



(3)スパッター
(Ar⁺でターゲットをたたき、ターゲット分子が基板に凝着)



(4)真空蒸着

図 2 気相法によるガラスの製造

表 6 気相法でつくられるガラス非晶質

組成	方法	形状	用途	文献
SiO ₂	CVD (VAD)	ロッド (スート)	光ファイバー(線引き後)	須藤ら ²²⁾ , 中原 ¹⁷⁾
SiO ₂ -GeO ₂	CVD (VAD)	ロッド (スート)	光ファイバー(線引き後)	須藤ら, 中原
Si ₃ N ₄	CVD	薄膜複合体	保護膜	平井ら ²⁾
Si ₃ N ₄ -TiN	CVD	薄膜複合体	保護膜	平井ら ⁴⁹⁾
BN	CVD	薄膜	保護膜, Si に対する B の拡散源	Shono ら ⁵⁰⁾
Te-O	スパッター	薄膜	メモリ機能膜	竹永 ⁴⁶⁾
LiNbO ₃	スパッター (RF プレナ-マグネトロン)	薄膜	強誘電体膜 (結晶化後)	和佐 ²⁾
PbTiO ₃	スパッター (DC 同軸マグネトロン)	薄膜	強誘電体膜	和佐 ²⁾
Si:H	CVD (プラズマ CVD)	薄膜	太陽電池	Spear ら ^{29,51)}

れている³³⁾。固体を分解して気相を経て膜として堆積させる。この気相法は、コーティング基板の温度をあまり上げずに良質の膜を得ること

ができるので、低温法であるともいえる。

スパッタリングや気相を経てガラスをつくる方法では速度があまり大きくないので、大型の

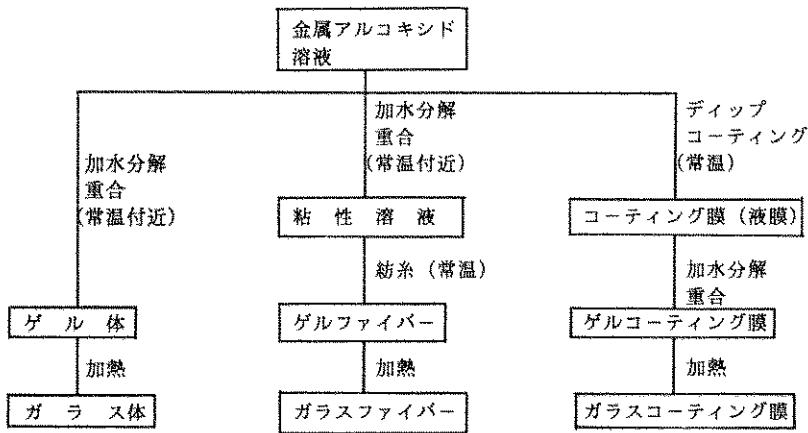


図3 ゼルゲル法によるガラスの合成 (直接形のあるガラスをつくる)

ガラスをつくるためには比較的長時間を必要とする。表6に気相法でつくられるガラス，非晶質の例を示す。

4.2 ゼルゲル法

ゾルゲル法は⁴⁻⁶⁾，前述の気相法にたいして液相法と呼ぶことができる。図3に示すように，溶液のゲル化，ゲルの加熱によるガラス化によってガラス体，ガラスファイバーおよびガラスコーティング膜をつくる方法である。いずれの場合もゲルになったときに目的とするガラスの形をとるようにする。ゲル化までは室温付近の温度で反応させ，ゲルをガラス化させるときに高温まで加熱する。高温といっても，この温度は，溶融法で固体粉末を融液に変えるのに必要な温度とくらべはるかに低いので，ゾルゲル法は低温合成法である。ゾルゲル法の最大の特徴は形のあるガラスを溶融法にくらべてこのように低温で合成できる点にある。たとえば石英結晶から石英ガラス体や石英ガラスファイバーをつくるためには，2,200°Cの高温を必要とするが，ゾルゲル法で直接つくるには300°C～1,200°Cでよい。ただし，現在試みられている“ゾルゲル法による光ファイバーの作製”では，ゾルゲル法でいったんプリフォームと呼ばれるシリカガラスロッドをつくり，それを線引きするので，線引きするために必要な2,200°Cまで昇温することが必要である¹⁹⁾。石英ガラス以外の多成分ガラスももちろん低温でつくることが

できる。パイレックスガラスを，ゾルゲル法でつくった粉末の成形体をホットプレスしてつくと，約600°Cの加熱でよい⁵²⁾。

低温合成という特徴のほかに，溶融法では均質な融液にするのが不可能であったり，冷却途中で結晶化や分相がおこるために板やロッドのようなガラス体，あるいはファイバーとして得ることが困難な組成でも新たにガラスとして得ることが可能となる。たとえば溶融ではZrO₂を数%含むZrO₂-SiO₂ガラスの透明円板をつくることは不可能であるが，これができる可能性がある⁵³⁾。またZrO₂を数10%含むガラスファイバーをつくるのが可能である。

次に重要な特徴は生産効率を高める可能性があることである。現在ガラス体を短時間でつくることができない技術状態にあるが，それでも，ピーカー中で放置することによってバルク体ができることは，気相法にくらべて生産効率が高いことを示している。しかし，ゾルゲル法の技術は，今後高めることが必要である。表7にゾルゲル法でつくられたガラス非晶質の例を示す。

4.3 超急冷法

融液を冷却してガラス非晶質をつくらうとする場合，冷却速度が小さければ冷却途中で結晶化や分相がおこってガラスとならないことがある。ガラス化できれば優れた機能を発揮すると思われる組成の融液をガラスとして得るために

表 7 ゼルゲル法でつくられるガラス非晶質

組成	形状	用 途	文 献
シリカ系			
SiO ₂	ロッド	光ファイバー	須佐 ⁴⁸⁾ , その他 ⁴⁻⁶⁾
SiO ₂	ファイバー		作花 ⁴⁻⁶⁾
SiO ₂	大型ゲル		Wallace ⁶⁴⁾
SiO ₂	ロッド, 板		Hench ⁶⁵⁾
複合組成シリケート			
ZrO ₂ -SiO ₂	ファイバー, ディスク		神谷 ⁵³⁾
バイレックス	ディスク		Dislich ⁵²⁾
非シリケート酸化物			
Al ₂ O ₃	ディスク	触媒担体	Yoldas ⁶⁶⁾
TiO ₂	コーティング膜	光触媒	横尾 ⁵⁷⁾
BaTiO ₃	薄 膜		作花 ⁵⁸⁾
LiTaO ₃	薄 膜		Wu ⁵⁹⁾
WO ₃	薄 膜		Livaga ^{26,34)}
V ₂ O ₅	薄 膜		Livaga ^{26,34)}
In ₂ O-SnO ₂	薄 膜		Dislich ²²⁾

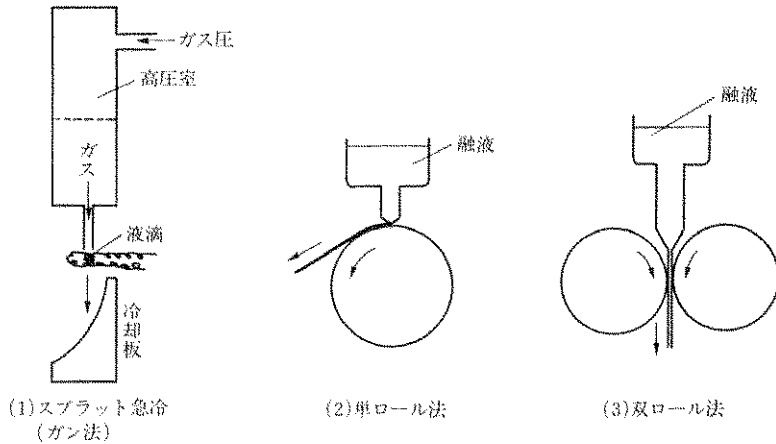


図 4 超急冷法によるガラスの製造

は急冷の度合いを高める必要がある。この目的で図 4 に示すようなスプラット急冷法, 単ロール法, 双ロール法のような超急冷法が開発された。表 8 に種々の冷却方式における冷却速度を示す。上記の超急冷では $10^5 \sim 10^7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 程度のきわめて迅速な急冷が行なわれる。

スプラット急冷は最初 Duwez⁶⁰⁾ によって金属融液の冷却に応用され, この場合 (ガン法, ピストンアンビル法とも呼ばれた), Au-Si 系組成がアモルフェス状態で得られることがわかり, その後金属ガラスが発展する契機となっ

た。この方法は Sarjeant and Roy⁶¹⁾ によって酸化物ガラス, たとえば BaO-TiO₂ ガラスをつくるのに適用され, 広い範囲でガラスが得られることが明らかになった。この方法では不定形の薄片しか得られなかった。

金属ガラスについては, 単ロール法及び双ロール法^{30,31)}が適用されて数々の金属が連続リボンで得られ, ガラス化を行なうことができたが, 物性の測定ができる試料が得られ密度, 強度, 電気伝導度, ガラス転移, 磁性, 結晶化などが測定できるので, 金属ガラスの科学は著し

表 8 融液の冷却速度

冷却法	冷却速度 (°C/sec)	応用 (実際例)
板ガラスの空気中の自然冷却	1	板ガラスの製造
空冷強化処理 (空気の吹付け)	10~20	強化ガラスの製造
徐冷用電気炉 (6 kw) 放冷*	0.05 (測定)	実験用ガラス
石英るつぼ中 20 g の融液空気中放冷*	10 (測定)	実験用ガラス
2 枚の鉄板で 20 g の融液をはさんで急冷*		
5.0 mm 厚	10~20 (測定)	
0.5 mm 厚	40 (測定)	
0.3 mm 厚	300~3,000 (計算)	
ストリップフェーネス (少量)	10 ³ ~10 ⁴	実験用ガラス
スプラット急冷	≈10 ⁵ ~10 ⁷	実験用ガラス
単ロール法	≈10 ⁵ ~10 ⁷	リボン
双ロール法	≈10 ⁵ ~10 ⁷	リボン

* 作花済夫, 第 13 回ガラス部会討論会要旨集 (1973) p. 64~66

表 9 超急冷法によってつくられるガラス非晶質の例

組成	方法	形状	用途	文献
酸化物				
BaO-TiO ₂	スプラット急冷	片		Sarjeant ⁶¹⁾
LiNbO ₃ , KNbO ₃ , LiTaO ₃ , KTaO ₃	双ロール	リボン	高誘電率, 高イオン伝導	荒井 ⁶³⁾ , 津屋 ⁶⁵⁾ Glass ⁶⁴⁾ , Nassau ⁶⁶⁾
PbTiO ₃	双ロール	リボン	高誘電率	荒井 ⁶³⁾
V ₂ O ₅	スプラット急冷	片	高電子伝導	} Sarjeant ⁶⁷⁾
WO ₃	スプラット急冷	片	エレクトロ クロミック	
TeO ₂ , MoO ₃	スプラット急冷	片		
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ , Li ₂ O-Bi ₂ O ₃	双ロール	リボン	高イオン伝導	Nassau ^{68,66)}
金属ガラス	単ロール	リボン	軟磁性材料	増本 ^{30,31)}
金属ガラス	遠心水冷	繊維		大中 ⁶⁹⁾

く進歩した。金属ガラスの場合、単ロール法では厚さ数 10 μm で幅 10 cm までの連続リボンが作られ、双ロール法では 5 mm 以下、場合によっては 10 mm 以上の幅の連続リボンがえられる。

酸化物では双ロール法が適しているようでこれによって幅数 mm、長さ数 cm のリボン状の片がつくられている^{8,62,63)}。表 9 に超急冷法でつくられるアモルファス酸化物の例を示す。超急冷法は、現在のところ機能性ガラスの可能性を調べるのに利用されている。連続リボンの製造が可能になると、実用上の価値がでてくると考えられる。

4.4 新合成法の比較

気相法、ゾルゲル法、超急冷法の 3 種の新合成法について 4.1~4.3 に概説したが、これらを比較したのがさきに示した表 5 である。最後の欄には通常の溶融法について記してある。3 種の新合成法に共通の特徴は新組成の開発が可能なことであり、従って新しい機能性ガラスを展開させるためには新合成法が重要である。気相法とゾルゲル法では実用可能な形状のニューガラスがつくられるが、超急冷法については今後連続リボンあるいは繊維の連続紡糸の方法を開発することがこの新法をニューガラスの発展に役立てるみちに通じるといえる。

各新合成法にはそれぞれ特徴があるが、低温

表 10 ニューガラス作製のためのガラス加工処理¹⁾

加工法	ガラスの例	機 能 性	用 途
イオン交換 分相処理	光導波路ガラス	ガラス内光の通路, 光導波路の分岐.	マイクロブチックス ⁷⁰⁾
	多孔質ガラス	溶液の精製, 混合ガス分離. 酵素・触媒担持.	化学反応 ⁷²⁾ バイオリアクター ⁷³⁾
結晶化処理	生体用結晶化ガラス	生体機能	人工骨, 人工歯 ⁷⁴⁾
	マイカ結晶化ガラス	機械機能	切削可能絶縁材料 ¹⁴⁾
	セラミック繊維強化 結晶化ガラス複合体	機械機能	エンジン材料 ²⁶⁾

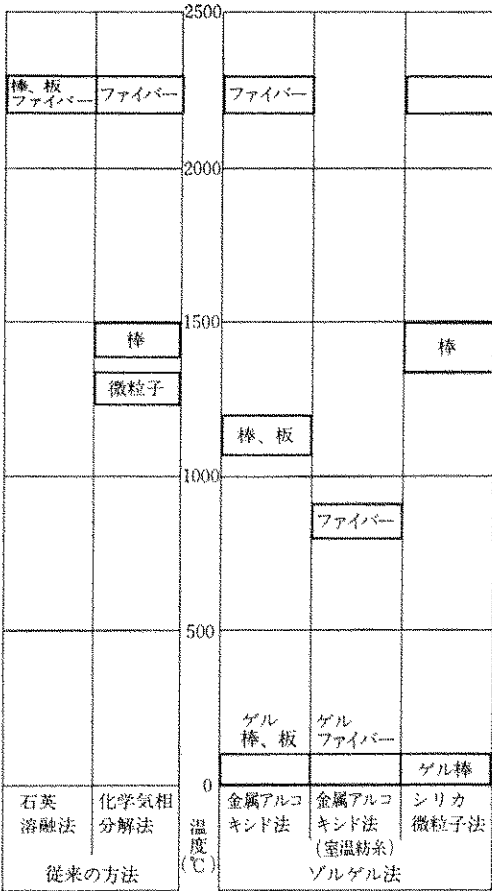


図 5 種々のガラスの製造法にたいする加熱温度の比較

合成もニューガラスの用途をひろげるのに重要である。この点を明らかにするために図 5 にシリカガラスの板や棒、ファイバーの作製について、CVD 法、ゾルゲル法、溶融法でつくったときの温度を比較する⁶⁾。

4.5 加工によるニューガラスの作製

新合成法によって新しい機能性ガラスが開発

され、多くのニューガラスが実用的に製造されつつある。しかし、ニューガラスのなかにはいったんガラスの形に合成したのちに製造過程の一部としての加工処理を加えることによって初めてニューガラスとしての真価を発揮するものが多いことを忘れてはならない。表 10 にニューガラスをつくるための加工法の主なものを示す¹⁾。今後、これらの加工法をなお一層発展させ、新合成法の発展と合わせて優れた機能をもつガラスの開発をめざすことが必要である。

5. おわりに

ニューガラスの発展には新合成法が重要な役割を果たすことを示した。ここでは、気相法、ゾルゲル法、超急冷法の 3 種をとりあげ特徴と現時点での欠点を比較した。ガラス非晶質には結晶性材料にない優れた点があるので、これらの欠点を補ない、特徴をのばし、また、加工法を工夫することによってニューガラスの創製につとめることが必要であらう。

〔参 考 文 献〕

- 1) 作花済夫, 材料, **34**, 763 (1986).
- 2) 和佐清孝, セラミックス, **17**, 253 (1982).
- 3) 平井敏雄, 後藤 孝, セラミックス, **17**, 264 (1982).
- 4) S. Sakka, Treatise on Materials Science and Technology, **22**, Glass III, ed. M. Tomozawa and R. Duremus, Academic Press, New York, p. 129-167 (1982).
- 5) S. Sakka, Am Ceram. Soc Bull., **64**, 1463 (1985).
- 6) 作花済夫, サイエンス, 1985年 6月号 30-40 頁.
- 7) 穴戸統悦, 岡村清人, 日本金属学会会報, **18**, 740 (1979).
- 8) 南 努, セラミックス **17**, 278 (1982).
- 9) 泉谷徹郎, 中川賢司, セラミックス, **18**, 307

- (1983).
- 10) 真鍋豊孝, セラミックス **17**, 271 (1982).
 - 11) 作花済夫, 化学総説, No. 39. 無機光化学, 日本化学会編 (1983) 207-216.
 - 12) 南 努, 田中雅美, 化学, **33**, 122 (1978).
 - 13) S. Sakka, Ann. Rev. Mater. Sci., **16**, Annual Reviews, Inc., Palo Alto, Calif. (1986) p. 29-46.
 - 14) K. Chyung, G. H. Beall and G. D. Grossman, Xth ICG, Kyoto, **14**, 33 (1979).
 - 15) 作花済夫, 化学装置, 1983年3月号. p. 52.
 - 16) 小久保正, ニューセラミックスの活躍 (作花済夫編) アグネ (1985) 197-231.
 - 17) 中原基博, セラミックス, **19**, 283 (1984).
 - 18) K. Susa, I. Matsuyama, S. Satoh and T. Suganuma, Electronics Lett., **18**, 499 (1982).
 - 19) 寺尾元康, セラミックス, **26**, 448 (1986).
 - 20) 丸山瑛一, アモルファス半導体の基礎 (田中一宜編), オーム社 (1982) 192-195頁.
 - 21) 水橋 衛, 安達邦彦, セラミックス, **19**, 285 (1986).
 - 22) H. Dislich, J. Non-Crystal Solids, **57**, 371 (1983).
 - 23) S. P. Mukherjee and W. H. Lowdermilk, J. Non-Crystal Solids, **48**, 177 (1982).
 - 24) 坂田浩伸, 窒協誌, **86** 581 (1978).
 - 25) 荻原 覚, 衣川清重, 窒協誌, **90**, 157 (1982).
 - 26) J. Livage, P. H. Barbois, E. Tronc and J. P. Joliet, Science of Ceramic Chemical Processing, ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons (1986) p. 278-284.
 - 27) C. G. Pantano, P. M. Glaser and D. J. Armbrust, Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons (1984) p. 161-177.
 - 28) J. D. Mackenzie, *ibid.* p. 15-26.
 - 29) 田中一宜編, アモルファス半導体の基礎, オーム社 (1982).
 - 30) 増本 健, 深道和明編, アモルファス合金, アグネ (1981).
 - 31) 増本 健編著, アモルファス金属の基礎, オーム社 (1982).
 - 32) 須藤昭一, 河内正夫, 枝広隆夫, 稲垣伸夫, 茨城電通研研究実用化報告, **29**, 19719 (1980).
 - 33) 竹永睦生, セラミックス, **19**, 3313 (1984).
 - 34) J. Livage, Solid State Chemistry 1982, Proceedings of the Second European Conference. Veldh., en, The Netherlands, June 7-9, 1982, Elsevier Scientific Company, Amsterdam (1983).
 - 35) K. Kamiya, M. Ohya and T. Yoko, J. Non-Crystal Solids, **83**, 208 (1986).
 - 36) J. J. Brennan and K. M. Prewo, J. Mat. Sci., **17**, 2371 (1982).
 - 37) 作花済夫, 化学総説 No. 41 無機アモルファス, 日本化学会編 (1983) 1-12 頁, 13-21 頁.
 - 38) 作花済夫, ガラス非晶質の科学, 内田老鶴 (1983).
 - 39) 作花済夫, アモルファス (化学ワンポイント No. 3) 共立出版 (1983).
 - 40) T. Minami, H. Nambu and M. Tanaka, J. Amer. Ceram. Soc., **60**, 467 (1977).
 - 41) 藤森啓安, 非晶質磁性材料, 本間基文, 北田正弘編, 機能材料入門 (上) アグネ (1981), 62-67 頁および藤森啓安氏からの私信
 - 42) C. Homan and R. K. MacCrone, J. Non-Crystal Solids, **40**, 369. (1980).
 - 43) 増本健らによる (新聞報道).
 - 44) 鈴木謙爾, ミクロ構造制御と新物質 (私信).
 - 45) Chenho Yoon and D. L. Cocke, J. Non-Crystal Solids, **79**, 217 (1986).
 - 46) 曾我直弘, 田中勝久, 大田陸夫, 材料, **35**, 133 (1986).
 - 47) P. C. Schultz and H. T. Smyth, Amorphous Materials, ed. by R. W. Douglas and B. Ellis, Wiley Interscience (1972).
 - 48) P. C. Schultz, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 214 (1976).
 - 49) T. Hirai and S. Hayashi, J. Amer. Ceram. Soc., **64**, C-88 (1981).
 - 50) K. Shono, T. Kim and C. Kim, J. Electrochem. Soc., **127**, 1546 (1980).
 - 51) W. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun., **17**, 1193 (1975).
 - 52) H. Dislich, Angew. Chem, Int. Ed. (English), **10**, 363 (1971).
 - 53) 神谷寛一, 横尾俊信, 岩中雅文, 坂井章人, 作花済夫, ジルコニアセラミックス, **5**, 39 (1985).
 - 54) S. Wallace and L. L. Hench, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, Elsevier Science Publishing, (1983) p. 47-52.
 - 55) J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou, J. Mat. Sci., **17**, 3371 (1982).
 - 56) B. E. Yoldas, Amer. Ceram. Soc. Bull., **54**, 286 (1975).
 - 57) T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, J. Electrochem. Soc. **284** (1986).
 - 58) S. Sakka and T. Kokubo, J. Appl. Phys., **22**, Supplement 22-2, 3-7 (1983).
 - 59) E. Wu, K. C. Chen and J. D. Mackenzie, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, (1984) p. 160-174.
 - 60) P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement, J. Appl. Phys., **31**, 1136 (1960).
 - 61) P. T. Sarjeant and R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., **52**, 57 (1969).
 - 62) 鈴木健之, セラミックス, **15**, 807 (1980).
 - 63) 荒井賢一, 津屋 昇, セラミックス, **17**, 259 (1982).
 - 64) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, Appl. Phys. Lett., **31**, 249 (1977).
 - 65) 津屋昇, 荒井賢一, 応用物理, **47**, 1159 (1978).
 - 66) K. Nassau, J. Non-Crystal Solids, **42**, 423

(1980).

- 67) P. T. Sarjeant and R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., **50**, 500 (1967).
- 68) K. Nassau and M. Grasso, J. Non-Crystal. Solids, **34**, 425 (1979).
- 69) 大中, 福迫, 日本金属学会誌, **42**, 415 (1978).
- 70) E. Okuda, H. Wada and T. Yamasaki, Seventh Topical Meeting on Integrated and Guided-Wave Optics ThB 6-1, April 24-26, 1984, Florida
- 71) 江口清久, ガラスの事典 (作花濟夫編), 朝倉書店, p. 214-215 (1985).
- 72) 作花濟夫, 工業材料, **26**, 29 (1978).
- 73) 小久保正, ニューセラミックスの活躍 (作花濟

夫編), アグネ, 197-231 頁 (1984).

(著者略歴)



作花濟夫

昭和28年3月 京都大学工学部工業化学科卒業

昭和28年4月 京都大学助手 (化学研究所)

昭和38年4月 京都大学助教授 (化学研究所)

昭和47年4月 三重大学教授 (工学部)

昭和58年4月 京都大学教授 (化学研究所)

現在に至る

京都大学工学博士