

定年までの 20 年間のガラス研究

東京工業大学名誉教授

山根 正之

Glass Research in 20 Years until Retire

Masayuki Yamane

Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

教授に昇進してから 2001 年に定年退職するまでの約 20 年間は、ゾルゲル法に加えて、フッ化物ガラス、フォトニクス材料など次々とブームの状態を呈した時期で、研究テーマもこれらのブームに合わせたものが多かった。その一方で、毎年ガラス産業界に人材を送り出している非晶質材料講座として、溶融法で作製した珪酸塩ガラスに全員が何らかの形で接するよう、この分野のテーマも絶やさないようにした。

ここではこの期間に行った研究を紹介するとともに、30 年近くに亘り「私の研究ヒストリー」の中心にあったゾルゲル法について振り返る。

2. 屈折率分布ガラスの作製

1984 年の秋に光学設計を専門とする米国ロチェスター大学の Duncan Moore 教授の訪問をうけた。カメラに適用可能な大口径で中心から周辺に向けて屈折率分布 (Graded Index, GRIN) をもつレンズの作製法を捜しているとの事である。ゲル細孔の液相中でのイオン交換による屈折率分布形成のアイデアを話したと

ころ、ロチェスターに来て実際に作らないかとの誘いを受け、ゾルゲル法の応用の好機と考えて 10 ヶ月の予定で渡米した。

高屈折率を与える成分として PbO を、そのカウンターパートとして K₂O を選び、テトラメトキシオルソシリケート (TMOS) とボロンエトキシドのメタノール溶液に酢酸鉛水溶液を滴下して PbO-B₂O₃-SiO₂ 系ゲルを作製した。熟成後ゲルを酢酸カリウム水溶液に浸漬して、液相中で K⁺ ⇌ Pb²⁺ の交換を行った後、アセトンに浸して酢酸鉛と酢酸カリウムの微結晶を細孔壁に析出させ濃度分布を固定した。

乾燥後のゲルを焼結無孔化して中心から周辺に向けて屈折率分布をもつ直径 13 mm 程度の PbO-K₂O-B₂O₃-SiO₂ 系の円筒状ガラスを得たが、まだ改良を必要としたため帰国後作製条件をつめた。8 年の試行錯誤を経た 1993 年に光学機器メーカーの協力を得てコンパクトカメラの一枚のレンズとして実機テストにこぎつけ、鮮明な写真を撮影することが出来たが、丁度その頃から鉛による環境汚染問題がクローズアップされはじめ、研究の継続を断念せざるを得なかった。将来この方法により Pb に代えて Nb,

La, Ta 等に基づいた GRIN レンズが生まれることを期待したい。

3. CdS 微粒子分散ガラスの作製

1990 年代に入り、超高速・大容量光情報処理技術用の 3 次の非線形光学特性を示すフォト

ニクス材料の一つとして、CdSやCdSe等の非酸化半導体微粒子を分散したガラスが注目を集めるようになった。

材料に求められる高い3次の非線形感受率を有するガラスはCdSやCdSeを多量に含有する必要がある、その実現には低温合成法のためSやSeの揮発が少ないゾルゲル法が、高温を必要とする溶融法よりはるかに有利であると考え、600°C以下での焼結・無孔化が可能な $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{B}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2$ (mol%)組成についてCdS微粒子分散ガラスの作製を行った。

TMOSとボロンエトキシドの混合液を酢酸ナトリウムと酢酸カドミウム($\text{Cd}(\text{OAc})_2$)の水溶液で加水分解して得たゲルを、GRINレンズ作製時と同様にアセトンに浸漬して $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 微粒子を細孔壁上に析出させた。ゲルを乾燥後酸素気流および硫化水素中で処理して $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{CdS}$ の変換を行い、590°Cで焼結・無孔化した。得られたガラスは添加した $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ の53%に相当する8wt%のCdS微粒子を含有していた。同様のガラスを溶融法で作製した時のS成分残存量は高々30%であるから、ゾルゲル法の優位性は明らかである。なお、縮退四光波混合法で求めたこのガラスの3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は約 5×10^{-7} esuで、半導体レーザーによる情報処理に必要とされる 1×10^{-7} esuを超えていた。

4. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおける Ag^+/Na^+ イオン交換

溶融法で作製した珪酸塩ガラスに関する研究例として、当初全く予想しなかった興味深い現象に遭遇して研究方針を急遽変更した、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおける Ag^+/Na^+ イオン交換を紹介したい。

強化ガラスや屈折率分布ガラスの作製に応用されているガラス中のイオン交換において、ガラスに含まれるアルカリイオンのうち安定に存在して交換に関与しないイオンがあるか否か、かねてより気になっていた。

これに対する回答を得るべく $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$ (mol%)組成で $25 \times 15 \times 0.5$ mmのガラス試料片を転移点(T_g)より約100°C低い $365^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ で種々の時間 AgNO_3 溶融塩に浸漬し、 Ag^+/Na^+ イオン交換を行ったところ、24時間の浸漬でEDS分析によるAgイオン濃度が誤差範囲内で全体に亘って25 mol%となっていた。通常ならこの時点で交換に関与しないNaイオンの有無を判断するためにSIMSや蛍光分析などによる精密測定を行うところであるが、試料の外観に変化が認められたのでまずX線分析を行った。その結果、オリジナルガラスの T_g より約100°C低い温度にも拘わらず $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ 結晶の析出を認めたため、研究方針をこの予期しなかった現象の解明に急遽変更した。

Ag^+/Na^+ イオン交換後さらに同温度の空气中で加熱を行ってAg濃度を均一にした試料の T_g はAg導入量の増加とともに低下し、結晶析出が認められた25 mol%のAgを含む試料のそれは約270°Cで、オリジナルガラスの T_g より実に200°C近くも低かった。

この T_g の大きな低下の原因を赤外反射スペクトル、 ^{29}Si MAS NMRスペクトル測定等を駆使して調査し、共有結合性の強いAgの影響が非架橋酸素のみならず近傍の架橋酸素にまでの及んだため、ガラス構造が変化した結果によるものであると結論づけたが、当初予想もしなかった発見を経験し、時には流行とは無縁の研究を行うことも重要と実感した次第である。

5. ゾルゲル法雑感

1971年のDislichの発表を機に新しいガラス作製法として世界中に急速に広まったゾルゲル法は、1990年代に入るとその主役を有機無機ハイブリッド材料合成にゆずり、いくつか製品は出ているものの、溶融法とCVD法に次ぐ第三のガラス作製法としての確固たる地位を築けないまま今日に至っている。

しかし今後科学技術が更に進歩し、溶融法やCVD法よりもゾルゲル法による作製のほうが

明らかに有利な多成分系のガラスが求められる時がいずれ来ると思う。その時こそこれまでに蓄積された技術をフルに活用して、ガラス作製法としてのゾルゲル法の地位を確固たるものになりたい。

その際には次の3点は不可欠であろう。

その1はシリコンアルコキシドの加水分解で得たゲルの乾燥時における割れの防止技術、その2は水に対する反応性の高い金属アルコキシドの制御技術であり、その3は全ての原料が液体状態で得られるとは限らない三成分以上の多成分系ガラスの作製技術で、各技術についての私見は以下のとおりである。

その1：ゲルの乾燥時における割れは溶媒の蒸発に伴う毛管力によるものである。溶媒の表面張力やゲル細孔の孔径を制御することで毛管力をさげ、割れを防ぐことを目的に提案された様々な方法の中で、乾燥制御剤としてジメチルフォルムアミドを原料に添加する方法¹⁾が二成分以上の系にも適用可能な優れた技術と言える。

その2：原料の金属アルコキシドは液体で攪拌により分子のレベルで均一に混合できるが、シリコンアルコキシドに比して他の金属アルコキシドは水との反応性が極端に大きいため、水の添加と同時に加水分解が起こり、組成的に均質なゲルとはならない。

この問題の解決法としては、まずシリコンアルコキシドを部分加水分解し、生成するシラノール基を用いて、反応性の高い他の金属アルコキシドの加水分解を行い、例えばSi-O-Tiのような結合を作った後、全体を加水分解する方法²⁾が優れている。

その3：全ての原料が液体状態で得られるとは限らない場合には、上述の屈折率分布ガラスやCdS微粒子分散ガラスの作製のように、水溶性の無機塩を用いることになる。この方法における要点は、ゲルが熟成によりある程度の強度に達した時点で、細孔中の水を無機塩に対す

る溶解度の低い液体（例えばアセトン）で置換する事である。これは置換液の侵入先端で溶解度の低下による無機塩の核生成を促し、細孔壁上に微結晶として析出させ固定する事で、単純に乾燥した時に起こるゲル外表面での核生成・結晶成長に起因するゲルの崩壊を防ぐためのものである。

これらを念頭に根気よく取り組むことで、ゾルゲル法をバルクガラス作製における第三の方法として確固たるものにすることが可能と考えるが、非熔融法であるゾルゲル法ではゾルに混入した無機質の塵埃は焼結・無孔化によっても消失することはなく、欠点としてガラス中に残るため、実行に際しては作業環境を常に清浄に保つことが肝要であることも付け加えておきたい。

6. おわりに

「私の研究ヒストリー」の執筆依頼を受け、あらためて約40年間の研究生活を振り返ってみた。結晶化ガラスにはじまり、分相、ゾルゲル法、フッ化物ガラスなど、数年ごとに新しいトピックスが生まれた極めて刺激の多い時代に、東工大ガラス研究室という恵まれた環境で、有能なスタッフと多くの優秀な学生とともに研究を進めることが出来き、非常に幸運であったと思う。

原稿の第1回は研究の基本を学んだ学生時代について記し、第2回は助手、助教授時代の、第3回は教授に昇進してからの研究例を夫々時系列に沿って紹介した。紹介を割愛した研究も含め、いずれも研究室のスタッフの努力と学生の真摯なテーマとの取り組みに負うものである。この場を借りて謝意を表します。

文献

- 1) 足立龍彦, 作花濟夫, 岡田正夫, 窯業協会誌, 95, (1987) 970
- 2) B. E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids, 38-39, (1980) 81