

# ナノガラスプロジェクトの構想

京都大学大学院工学研究科 材料化学専攻

平尾 一之

## Nano-glass Project Plan

Kazuyuki Hirao

*Division of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University*

### 1. はじめに

先頃、新聞等で発表された NEDO 材料ナノテクノロジープログラムはわが国の有する高レベルのナノテクノロジーの技術水準をさらに発展させ、より優れた成果を生み出すのを狙いとして、2007 年までにナノ材料の基盤的技術の研究開発を行い、その成果を産業界が活用できるようにデータベース化や標準化することも行うとしている<sup>1)</sup>。

このナノ材料の基盤的技術の研究開発の組織は、現在のところ、図 1 に示すように(1)精密高分子の研究開発(2)ナノガラス材料技術(3)ナノ金属材料技術(4)ナノ粒子の合成と機能化技術(5)ナノコーティング技術といった五つの技術開発プロジェクトで構成されている。これ以外にも全体の体系化のため 2 つ程度のプロジェクトが考えられている。さらに、知的基盤整備プロジェクトと称して、ナノ材料共通の特性に関する評価技術・構造解析技術を開発することも行うとしている。また、ナノテクノロジーの応用分野の一つとして、極微小スケールにおいて発現する情報の伝送・処理・表示を迅速・簡易に

行える IT デバイス材料技術開発も行うことになっている。つまり、各プロジェクトが全体として機能するように意図的にプログラム化されているといえよう。

ところで、多くの候補の中から選定された我々のナノガラスプロジェクトで一体何を行うのかというと、「無機非晶質材料の分子間構造を制御して分子を改変させることにより新機能を付加したり、改質した分子を材料表面や材料内部に並べる技術の開発を行い、後述するような応用研究を行うこと」となっている。今後、ガラス研究者の様々な意見を集約し、目的を明確化していこうと考えているが、本稿では、これまで、通産省との数回に亘るヒアリングで説明してきたナノガラスプロジェクトの構想について概観を述べることで責務を果たしたい。

### 2. ナノガラスとは

現在の情報通信、建築、輸送機材、医療機器など多種多様な製品に用いられているガラス材料等の無機非晶質材料においては、一層の高強度、軽量、高耐熱性など、従来の材料物性からの飛躍的向上（ボトムアップ）、および量子サイズ効果などの新規光・電子特性の発現に関する新たな基盤技術開発（先導性）が求められて

## 材料ナノテクノロジープログラム

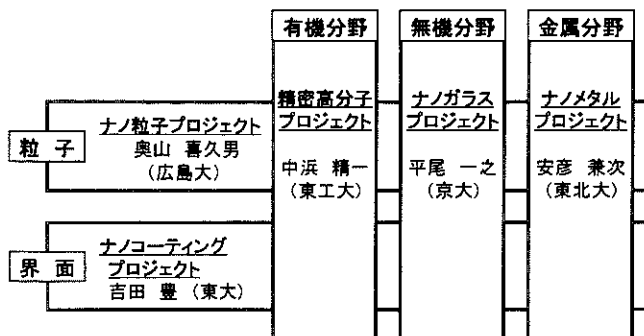


図1 材料ナノテクノロジープログラムの全体図とプロジェクトリーダー

いる。たとえば、均質に溶融・固化されたガラス中に微結晶を析出させて、負の膨張率を実現する技術がこれまで知られている。しかし、その微結晶のサイズや形状をナノレベルで制御すれば、膨張率などの熱的な物性だけでなく、機械的あるいは光学的に新規な機能性が発現する可能性があるにもかかわらず、そのようなナノレベル制御技術はほとんど行われていないのが現状である。また、20年来使われてきた我が国独自のVAD法（気相軸付け法：Vapor Phase Axial Deposition Method）で製造される光ファイバーの微視的な組織は、数ナノメートルのガラス微粒子の凝集体であるが、そのようなナノ構造を積極的に利用・制御する研究は、量子サイズ効果を利用した高輝度発光現象などの新たな機能発現の可能性を十分に秘めているにもかかわらず、ほとんど行われていない。したがって本プロジェクトでは、結晶に比べて構造の自由度（残余エントロピー）が大きい無機非晶質材料の特性を、ナノテクノロジーによって飛躍的に向上させることを目的として、図2に示すような各構造をもとに以下の目標に取り組むことにしている<sup>2)</sup>。

a) 原子・分子レベル構造制御技術（1 nm 前後）：組成制御や構造欠陥の導入などによって局所配位子場を制御し、新たな光・電子機能性

発現に取り組む。

b) 超微粒子構造制御技術（1～数十 nm）：気相法、溶液法などの材料創製プロセスと超短パルスレーザー光、超高圧、高電圧印加などの外部からのエネルギー付与などを併用した、微粒子、分相・結晶、細孔の周期配列制御技術の開発によって、超高輝度発光体、環境ホルモン分離素子、光集積素子などの基盤材料創製に取り組む。

c) 高次構造制御技術（数十 nm 以上）：無機・有機ハイブリッド、異方性結晶析出とその界面状態制御等を利用した高次レベルのヘテロ構造や周期規則構造形成技術の開発によって、太陽電池、輸送機材、OA 機器などに利用可能な超軽量・高強度基板の開発に取り組む。

また、図3に示すように、それらを搭載した d) 三次元光回路材料技術にも取り組む。特にナノサイズの異質相に量子効果等に基づく電子的、磁氣的、光学的な特異機能（ナノ機能）を与え、それを利用した光デバイスの動作原理を確認する。つまり、異質相の母材等への固定化技術を開発し、ナノ機能を三次元回路材料として利用するための基盤技術を確立することになっている。

## ナノガラス制御構造

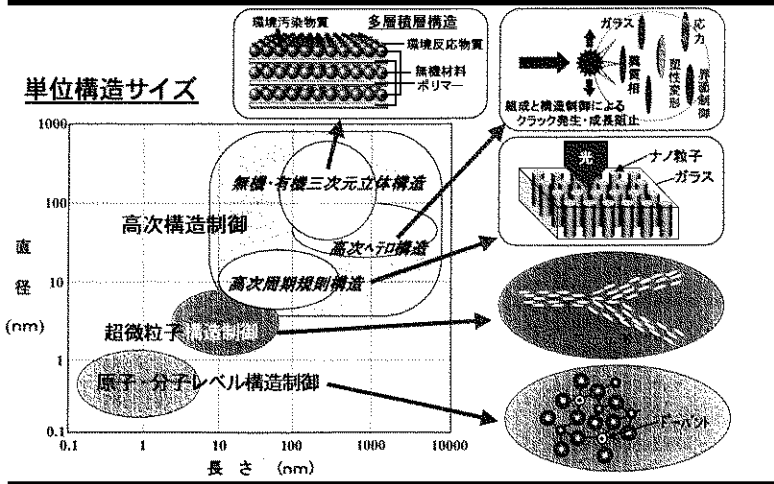
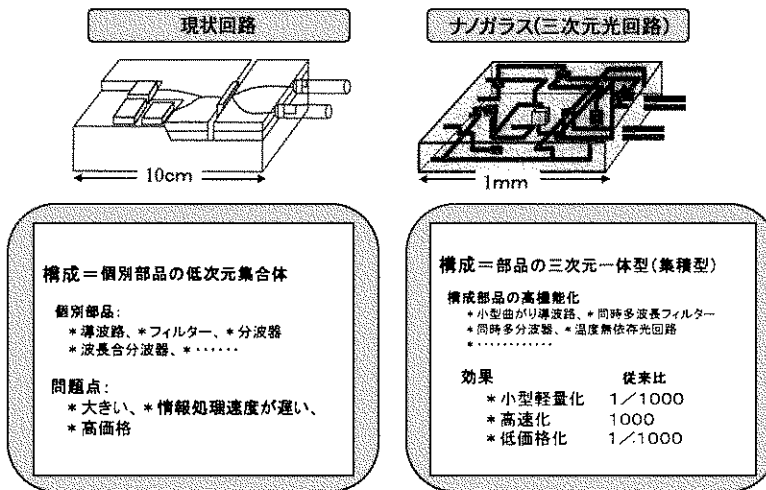


図2 ナノガラス制御構造と単位構造

## ナノガラス材料技術の実用化事例



三次元光回路

### 3. 各レベルでの構造制御技術の具体例

#### a) 原子・分子レベルでの構造制御技術 (1 nm 前後)

ガラス材料では、結晶に比べて原子間距離や原子結合角などの構造的自由度が高く、組成の選択範囲が連続的に非常に広いという特徴があ

る。したがって、厳密な組成制御やプロセス（溶融、気相・液層合成）の改良や、得られたガラスへの光、高電圧、圧力などの外部場の印加によって、新たな機能・特性が発現される可能性がある。また、新たな組成のガラスを短時間で系統的に作製するために「コンビナトリアルケミストリー手法」や「計算科学手法

(MD 法, MO 法など)」を取り入れることもガラスが多結晶セラミックスと異なり, 均質構造であるがゆえに容易である。さらに, プラズマ CVD 法, ソルーゲル法, レーザー MBE 法などのプロセスの改良による原子・分子レベル構造制御手法の確立も容易である。特にプラズマ CVD 法では, 従来はせいぜい 2~3 成分系ガラスの作製が限界であったが, 5~7 成分系の超高均質ガラスの作製技術が可能である。これらのプロセスによって得られたガラスへの超高圧印加 (10 万気圧), 高電圧印加 (数 kV), 紫外線レーザー照射 (波長 200 nm 以下) などを行い, 機能性構造の生成技術の開発に取り組む, 現在よりもすぐれた IT 用ガラス, 超高強度・軽量ガラス, 環境浄化・触媒機能ガラス, バイオチップ, 生体適合用ガラスなどが創出できると考えられる。

#### b) 1~数十 nm レベルでの超微粒子構造制御技術

ガラス材料は融液が冷却過程の途中で凍結された, いわば不安定な構造であり, 外部から光, 電子線, 熱, 圧力などで刺激すると結晶化や分相を誘起できる場合がある。図 4 に電子線により, 分相する位置を空間選択的に誘起した例を示す。また, 熔融法, 気相法, 溶液 (ソルーゲル) 法などを駆使すれば, マトリックス中に半導体などの微粒子を分散させることも容易である。

ナノサイズの微結晶や分相領域をガラス中に析出させ, そのサイズや位置を厳密に制御することにより, 従来にない新たな機能を発現する応用研究も行われている。たとえば, 以下に示すものが考えられる。

##### ① 完全アサermalガラス

温度が変化してもサイズや屈折率が全く変化しないガラスが開発されつつある。そのためには, ガラス中に透明性を損なわないように微結晶を析出させる技術が必要であり, そのためにガラス組成やレーザー照射, 超高圧印加などの技術が用いられている。これによって, 例えば

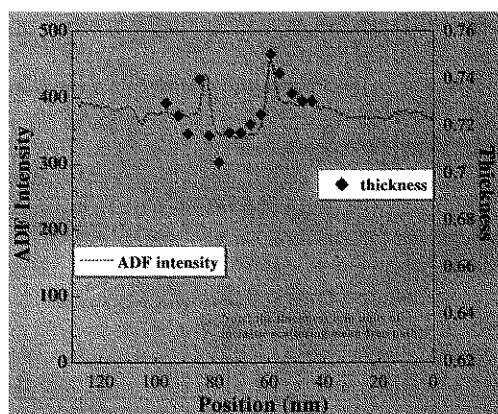
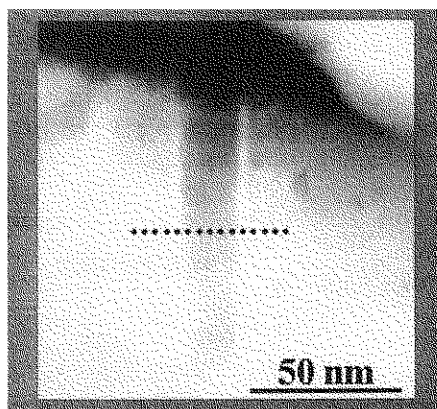


図 4 Ge をドーブしたシリカガラスに電子線を図の中心部の上から下へ照射することにより, Ge イオンが左右へ移動し, 白い分相線が生じた図 (白い 2 本の線が Ge-rich 相, 挟まれた部分が Ge-poor 相) 下図は上図の…位置での ADF 強度で Ge イオンの量を表している。

温度無依存の 1000 波多重などの超高容量光伝送用デバイスの素材が得られる。

##### ② 超高輝度発光ガラス

溶液中で発光効率が 10% 程度の超微粒子が既に作製されている。しかし, その寿命は数時間と不安定であり, 濃度を上げることもできない。これをガラス中にできるだけ高濃度で安定に保持できれば, ディスプレイや夜間照明などに用いる発光ガラスが得られる。ガラス中での発光超微粒子の濃度を上げるために, たとえば

逆ミセル法により直径数十 nm のガラス微粒子を作製し、その中に平均して1個の半導体超微粒子をドーピングし、その後、この微粒子をガラス中に均質分散させる方法が試みられている。また、このような超微粒子を規則配列させ、発光効率のさらなる高効率化（当面100倍を目標とする）も検討されている。

### ③ 高性能フィルター用ガラス

分相・結晶化を駆使してガラス中に数 nm 以下の制御された細孔を周期的に形成できれば、環境ホルモンなどの有害物質を効率よく除去できるナノフィルター素子ができる。従来からのバルクガラスの熱処理だけでなく、ガラス組成、材料創製プロセス、熱以外の処理方法（光、圧力、電場、磁場など）について検討されている。これに関しては本誌28頁に掲載されている。

### ④ 光スイッチ用非線形ガラス

超微粒子を含有する材料では量子効果が顕著になる。たとえば、ミクロンサイズでは殆ど現れなかった、量子閉じ込め効果、ナノ粒子の存在ではじめて赤色の着色などを起こす表面プラズモン効果、近接場で相互作用を起こす界面効果などが代表的である。

図5(a)は、SiO<sub>2</sub>ガラスからナノメートルサイズのCuを析出したTEM写真を示しており、図5(b)は、Au/SiO<sub>2</sub>ガラス、Ag/SiO<sub>2</sub>ガラス、およびCu/SiO<sub>2</sub>ガラス複合薄膜（as-deposited）の吸収スペクトルを示す。スペクトルには、Au、Ag、Cu微粒子に特有な表面プラズモン吸収に基づく吸収が525, 406, 582 nmにそれぞれみられる。これらのプラズモン吸収は、まわりから光の電場を与えるとその吸光度が大きく変化する非線形特性を示し、光で光をスイッチする、いわゆる超高速スイッチとしての応用が可能である<sup>3)</sup>。

次世代フォトンクス材料を創製する上で、これらナノメートルサイズの超微粒子を透光性を保ちながらガラス材料へ組み込み、さらに、電磁場などの外部場により、配列制御などの超微

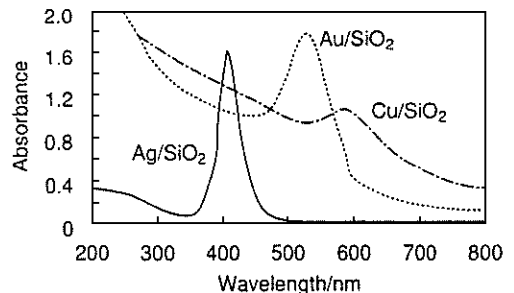
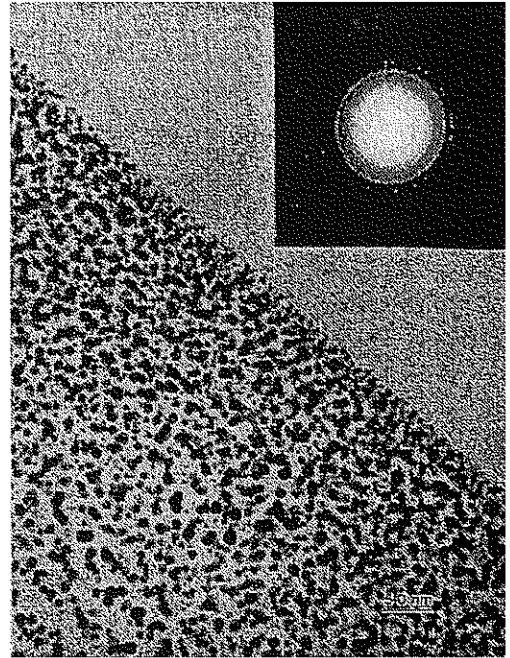


図5 (a)Au/SiO<sub>2</sub>複合薄膜（900℃、30分熱処理）の断面TEM写真と電子線解析パターン  
(b)Au/SiO<sub>2</sub>、Ag/SiO<sub>2</sub>、Cu/SiO<sub>2</sub>複合薄膜（as-deposited）の吸収スペクトル

細制御を行うことは、新機能を発現させる上で有意義であろう。

### c) 数十 nm レベル以上での高次構造制御技術

無機・有機ハイブリッド、異方性結晶析出とその界面状態制御等を利用した高次レベルの規則構造形成技術の開発によって、OA機器、太陽電池、輸送機材などに利用可能な機能ガラス、超軽量・高強度ガラスの開発が以下のように調べられている。

## ① 光波制御用ガラス

光の波長の半分から1/4程度の屈折率の異なる周期構造をガラス表面あるいは内部に形成し、光信号を導波・分波するためのマイクロデバイスを作製できる。そのためには、超短パルスレーザーの集光照射により高屈折率化、結晶化、分相が誘起される必要がある。図6にはフェムト秒レーザー照射によりガラス中から非線形光学単結晶を析出させた例を示す。さらに、その形状が制御できるガラス材料、あるいは乾式・湿式エッチングでエッチング速度が極端に異なるガラス材料、およびその積層化技術などのさらなる開発が必要である。

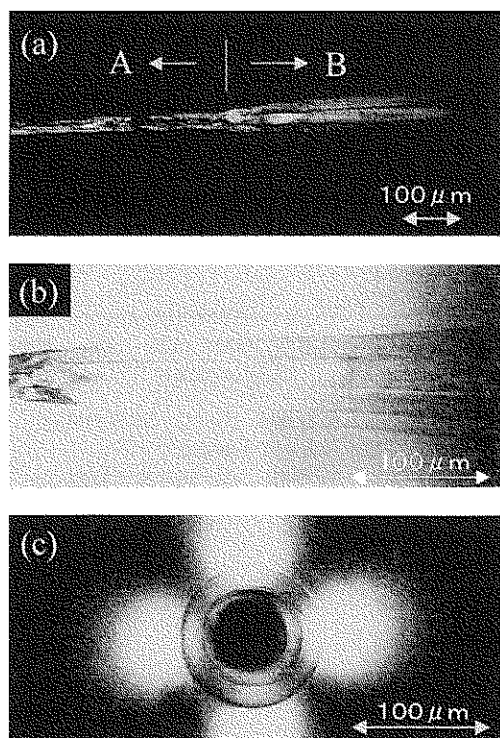


図6 ガラス内部のフェムト秒レーザーの焦点位置を連続的に移動させながら析出させた $\beta$ -BBO単結晶の偏光顕微鏡写真

(a)フェムト秒レーザー光による光導波路型単結晶形成の模式図

(b) $\beta$ -BBO単結晶の側面

(c)断面

## ② 超高強度ガラス

ガラスの強度はその表面のクラックの数・大きさなどで決まる。したがって、クラックが発生しにくくなる表面処理技術を開発すれば、その強度・信頼性は飛躍的に向上する。バルク強度そのものが向上する組成開発に加え、ガラス表面付近での透明な分相、結晶化、さらには表面での有機-無機ハイブリッドコーティング技術の開発により、クラックの発生や進展を防ぐことによって、より薄く、より高強度なガラス材料の開発が可能となる。これまではマイクロレベルでの研究は多々あったが、今回は集中的にナノレベルで加工を行うことにより、ブレークスルーができると期待している。

## d) 三次元光回路材料技術

光通信は、1980年代初頭、メガビット級の伝送速度で始まり、1990年代後半には、ギガビット級まで商用化された。ところが、昨今のインターネット産業の急成長で、情報消費量は当初予測の2倍のペースで増加しており、15年後には一本のファイバーで10テラ級のトラヒックを商用化する必要が生じた。現代技術の延長で、このようなテラビット光伝送を行えば、それに比例して情報伝送コスト、特に消費エネルギーコストが急激に上昇する。この傾向はテラバイトメモリーや超高精細ディスプレイにおいても同様である。なぜなら、現在の光通信、光メモリー、ディスプレイ等の光情報技術関連の製品に用いられているフォトリソ・デバイスおよびシステムは、既存材料の高純度化や品質向上のための製造プロセスの改善などが主で、革新的新材料、新プロセスに関する研究が立ち遅れているからである。そこで本プロジェクトでは、テラビットマルチメディアに対応できるフォトリソ材料の研究基盤を構築する。例えば、テラビット級トラヒックのための超広帯域増幅・スイッチ、合・分波などの機能を現状と同レベルのエネルギー消費量で実現するための材料・プロセス・デバイス化技術を構築すること等を目的とする。

そのためには、光導波路、光スイッチング、光伝送、光増幅、波長変換器、光合分波器、波長分波器、波長選択フィルターなどを搭載した三次元光デバイスの研究開発が必要である。原子・分子レベルから数十 nm 以上のレベルのナノ構造制御ガラス材料を用いて、ヘテロ構造に特徴的な現象である量子効果に基づく電子的、磁氣的、光学的、化学的な特異機能(ナノ機能)を利用すると共に、ナノ機能を三次元デバイス化するための基盤技術を強化することを考えている。各デバイスとしては、たとえば次に示すようなものがあげられる。

#### ① 三次元光導波路

光ファイバー1芯当たり 10Tb/s/10,000 km の伝送能力(現状では 1Tb/s/1,000 km 級が限界)を有する地球規模の国際統合網および 1000 波以上の超高多重地域インターネットバックボーンの実現に必要な光機能集回路を実現するために、光導波路の三次元化技術の研究開発が必要である。具体的には、超短パルス光によるガラス内部への導波路書き込みと、分波・合波に必要なカップラー、フィルターのレーザー書き込みが可能な超高感度ガラス材料、超精密レーザー描画、高速評価の研究が検討されている。これに関しては本誌 15 頁に掲載している。

#### ② 広帯域・高効率光増幅素子

将来の 10Tb/s の伝送や 1000 波多重などを実現するためには、現在の 10 倍以上の広い波長範囲での光増幅を低電力で実現する必要がある、その手法として最も有望なのが希土類イオンの発光とガラス構造の格子振動を利用したラマン散乱を併用した増幅手法である。前者は、効率的には優れた材料が開発されつつあるが帯域が狭すぎる。後者は、帯域はある程度自由に調整できるが効率が極端に悪い。これらの欠点を補い得る新しい増幅用ガラスを開発することにより、ファイバーおよび導波路チップでの高効率・広帯域増幅が実現されるであろう。

#### ③ 高速光スイッチ・アイソレーター・サーキュレーター

光通信に用いられているスイッチの大半は、ファイバーや導波路にヒーターを取り付けて熱光学効果(温度上昇による屈折率上昇)を利用したものや、非線形光学効果の大きな結晶材料を導波路の途中にはめ込んだもの、などである。前者は応答速度が非常に遅く、後者は低コストに限界がある。一方、アイソレーターやサーキュレーターには、様々な結晶材料が使われており、個々の部品の集積化や低コスト化には限界がある。結晶材料を用いたデバイスに特徴的なことは、その構造の異方性(=光学的、磁氣的異方性)であり、ガラスのナノ構造制御によって類似の特性を発現させることは十分に可能である。光学的・磁氣的異方性を人為的・周期的に高めるための組成・方法を検討し、電気光学効果、磁気光学効果などの発現を確認すると同時に、それらの機能を 3 次元的に集積化するための手法の確立が始まっている。

#### ④ 大容量光メモリー用材料(超解像膜)

薄膜ガラス中に粒径が極めて整ったナノサイズの結晶粒子を均一に析出、分散させるとことにより、レーザー照射等で屈折率が 20% 以上変化するナノガラス材料の研究が日立のグループにより計画されている。図 7 に示すように

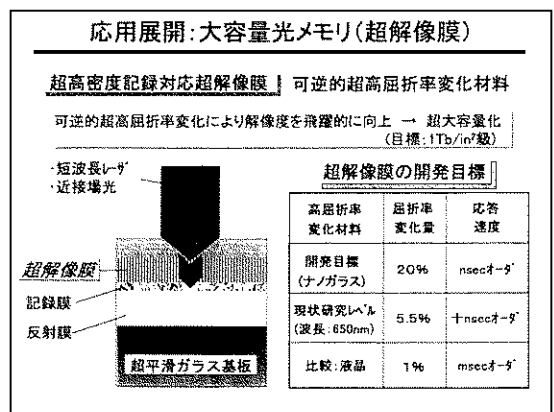


図7 応用展開: 大容量光メモリー(超解像膜)

## 出口イメージ

- ① 超高強度・軽量ガラス材料  
(各種窓材、容器、ディスプレイ、メモリディスク)
- ② 光波制御ガラス  
(光デバイス【増幅、波長分離、スイッチ】)
- ③ 高輝度発光ガラス  
(ディスプレイ、超残光照明体、光メモリ)
- ④ 環境浄化ガラス  
(調湿、有害ガス分離)

図8 応用に関する出口イメージ

現状の高屈折率変化材料は液晶で代表されるようにせいぜい変化したとしても1%程度である。レーザー照射等により屈折率変化量が20%を超える材料ができれば大容量光メモリの超解像膜に適用できる。さらに、ガラス基板の表層にナノサイズの異質層を形成することにより、基板の高強度化と超平坦化ができれば、高速回転が可能となり高速読みだし可能な大容量光ディスクが実現できる。これに関しては、本誌34頁に掲載されている。

#### 4. おわりに

今回、ナノガラスプロジェクトで行おうとしているいくつかの事例をあげたが、まだ計画段階の域を出ていないし、具体的な数値目標もあげていない。それらを含めた詳細に関しては、

今後プロジェクトの研究進展と共に次第に明らかになっていくと思われる。また、応用展開に関してもかなりはっきりした形で具体化されてくると期待される。今後、ますます産官学の叡智の結集が必要であり、ニューガラスフォーラムを中心に協力体制を作ることが不可欠である。最後に図8には、本稿で示したナノテクノロジーを用いて従来よりも優れた製品として開発されるであろう出口イメージを示しておく。

#### 参考文献

- 1) 化学工業日報 (2000. 9. 05)
- 2) ナノガラスプロジェクト基本計画書 (ニューガラスフォーラム)
- 3) H. Inouye, K. Tanaka, and K. Hirao, *Phys. Rev.* B57 (1998) 11334.