

原子・分子レベルのガラス構造制御技術

旭硝子(株) 中央研究所

伊 藤 節 郎

Glass Structure-Control Technology of Atomic or Molecular Level

Setsuro Ito

Research Center, Asahi Glass Co. Ltd.

1. はじめに

ガラスの特徴は、熱力学的に非平衡な状態にあり、且つ無秩序な構造を持っていることである。このため、ほぼ無限の種類の組成を作ることができ、しかも構造を自由に変えることができる。従って、ガラスは新規な機能を発現する可能性が極めて高い材料であると言える。しかし、これまで、その本質的特徴が十分活かされて来なかったのも事実である。

近年、データベースの充実により新規組成の開発が容易となり、また、新技術の発展により局所的に誘起構造の形成が可能になり、従来考えられなかった新しい機能を持つガラスが続々と登場し、脚光を浴び始めている。今後、ガラスが21世紀の産業を支えるキーマテリアルとしての地位を確立するためには、その機能を極限まで高め、さらにはその限界を超える新しい機能を創出することが必要である。

これを達成するためには、ガラスの構造を変える斬新なアイデアや技術が特に必要とされている。図1はガラス構造の模式図であるが、新機能を発現させるためには、例えば図中の原

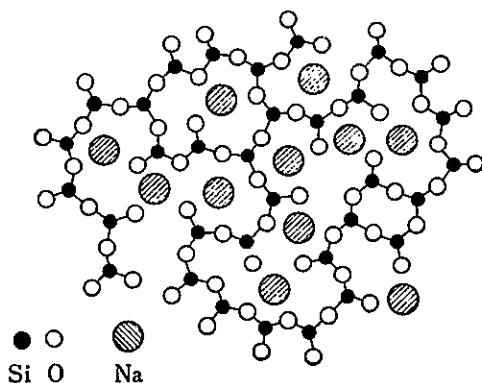


図1 ガラス構造の2次元模式図

子やイオンの結合、配位子場、点欠陥、網目の大きさと結合角、網目中の修飾イオンの分布あるいはガラス中への有機分子の導入など、原子・分子レベルの構造制御が必要とされている。

本稿では、上記構造制御を意図した特異組成やドーピングなどの組成設計技術とガラス構造の設計・制御技術に関する最近の話題を概説する。

2. ガラスの組成設計

(1) 特異組成の探索

ニューガラスフォーラムのガラスデータベース

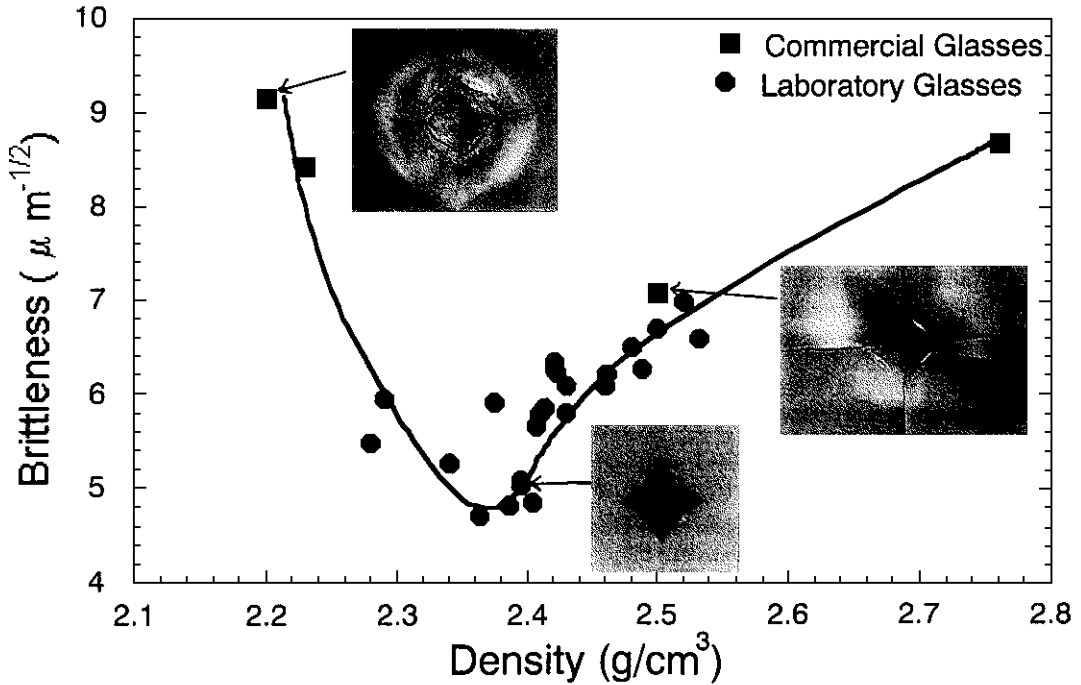


図2 ガラスの脆さとクラック発生挙動

ス“INTERGLAD”によれば、これまでに約17万種のガラスが知られている。一般に、ガラスでは物性と組成の間に加成性が成立するので、信頼できるデータベースを基に回帰式を作成すれば、多くの場合組成から物性をほぼ予想できる。しかし、混合アルカリ効果などのように、組成と物性との間に必ずしも加成性が成立せず、一義的に組成から物性を予測できない場合もある。これはある物性が、組成だけでなく構造と密接に関係しているためである。図2は、ケイ酸塩ガラスの脆さと密度との関係¹⁾を示したものである。ある特定の密度の領域(特定な組成域)で脆さが最小になり、クラックが極めて発生しにくくなることがわかる。従来、このような特異組成を見出すためには、絨毯爆撃的に実験を重ねながら組成探索を行わざるを得ないのが実状であった。その理由は、従来の物性予測式では極小点や極大点などの特異点を予測することが困難であったからである。

これに対し、最近、ニューラルネットワーク

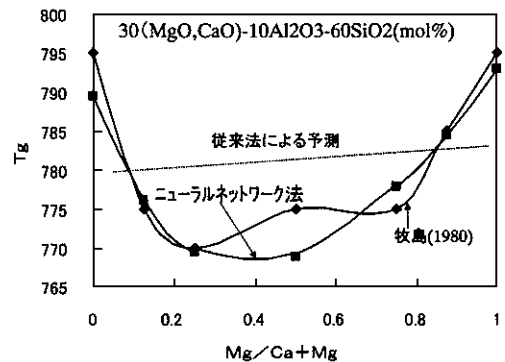


図3 ニューラルネットワーク法による特異組成の予測

法と呼ばれる物性予測の新しい方法²⁾が開発され、極大・極小などの特異点を予測することが可能になった。図3は牧島ら³⁾が実験で求めたMgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスのガラス転移点(T_g)とニューラルネットワーク法で予測された T_g を示す。従来法とは異なり、ニューラルネットワーク法ではMgOとCaOを混合した

ガラスの T_g が、それぞれ単独の場合の T_g よりも低くなる現象を比較的良く再現できることがわかる。

この手法を今後更に改良して特異組成を効率的に見出すことが可能になれば、ガラスの構造設計・制御が容易になると思われる。

(2) ドーピング技術

ガラスに少量の成分をドーピングすることにより、新しい機能を付与することができる。この場合、その機能はドーパントの種類とその周囲の構造によって発現し、ガラスはマトリックスとして、間接的にその機能を高める働きをする。ドーピングの手法としては、ドーパントを原料中に予め添加しておく場合とイオン注入などにより後から添加する場合がある。

ドーピングによる機能向上の例として、以下に、紫外、可視、赤外の各領域で開発された新規ガラスを紹介する。

通常、ガラスの紫外吸収端は、伝導帯や価電子帯の近傍に存在する欠陥や不純物単位に依存する電子遷移によって決まる。従ってドーパントによって、それらの単位を制御できれば吸収端を制御できることになる。シリカガラスの場合、紫外吸収端はガラス中に微量に存在する水のため 160~170 nm 程度であった。この水をほとんど完全に除去すれば吸収端を 150 nm 付近まで低下できることは知られていたが、そのようなガラスは、強い紫外線レーザーの照射により容易に欠陥を生成するので吸収端近傍の光透過率を向上させることができなかった。最近、F 原子をドーピングすることにより紫外線透過率が高く、レーザー耐性に優れたガラスが開発された (図 4)⁴⁾。酸化物ガラスとしては紫外線透過のほぼ限界に近づいている。このガラスは、F2 レーザーの光 (波長 157 nm) を通すことができ、次世代 IC を実現するためのフォトマスク用ガラスとして注目されている。今後、更なる開発により、どこまでガラスの紫外吸収端波長を低下できるかが、次世代半導体プロセスを左右すると言われている。

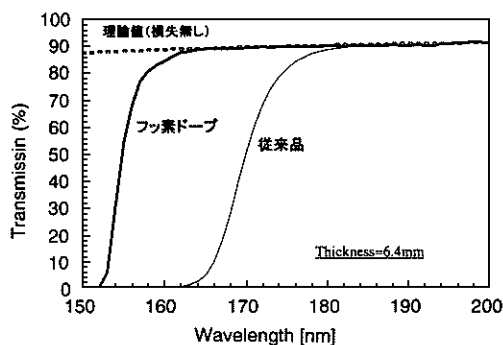


図4 ドーピングによるシリカガラスの紫外吸収端の変化

ガラス中に、ある種の希土類元素、例えば Pr, Er, Tm などドーピングし、ガラスの組成を制御すると、エネルギーの低い光を吸収しエネルギーの高い光を発光する現象、いわゆるアップコンバージョンが生じる⁵⁾。その効率を高めるためには、希土類イオン周囲の構造やそのイオンの分散状態などを制御することが重要であり、最近、フッ化物結晶を析出させた透明結晶化ガラス⁶⁾などが報告されている。この現象を利用すれば、波長変換はもちろんであるが、目に見えない光 (赤外線) を目に見える光 (可視光) に変換することができるので、赤外線を走査することによりガラス中に立体像を形成させることが可能であり、将来、3D ディスプレイ⁵⁾の実現の可能性がある。

シリカガラスに Er イオンをドーピングすると 1.55 μm 付近に強い発光を生じる。これを利用して、光ファイバー中を伝送されている光信号の増幅が行われている。しかし、今後、大容量の波長多重通信 (WDM) を実現するためには、現状の光増幅ガラスでは不充分であり、広帯域の光増幅を可能にするガラスの開発が望まれている。このためには、Er イオンの周りの配位子場制御が極めて重要になってくる。最近、 Bi_2O_3 系ガラスに Er をドーピングすることにより、広帯域光増幅が可能ながことが明らかにされた (図 5)⁷⁾。しかも、このガラスでは濃度消光が起こりにくく、従来の光増幅ファイバーに

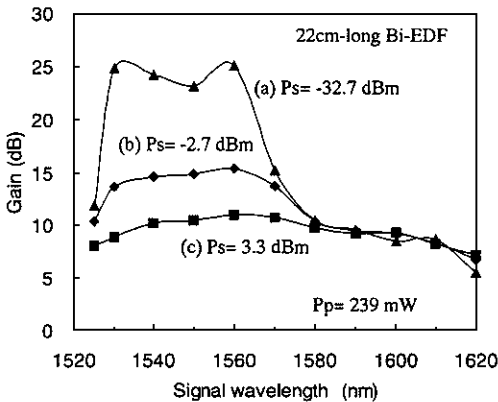


図5 Bi_2O_3 系ガラスの広帯域光増幅特性
(P_s : 信号光パワー, P_p : ポンプ光パワー)

比べ100分の1以下に短尺化出来ることも明らかにになってきた。

上記, いずれの機能も特異なガラス組成とドーパントとの組み合わせにより, 間接的にドーパントの化学結合や配位子場を制御することが可能となり, その結果, 原子オーダーの構造制御が実現されたものと言える。

(3) ハイブリッド技術

無機・有機ハイブリッド技術は, ゼルゲル法で無機ガラスを合成する際の前駆体に関する研究から始まり, 次第に無機物と有機物の性質を併せ持つ材料の開発へ進み, Ormosil[®]などのユニークな材料を生み出した。また, 無機ガラス中に色素などの有機分子を閉じこめた材料は, レーザー⁹⁾やPHB(フォトホールバーニング)メモリー¹⁰⁾などの材料として期待されている。

一方, 無機・有機ハイブリッド材料の柔らかさや有機物の感光性を利用することにより微細加工・成形が可能になり, 更に, nmオーダーの細孔を持つ多孔体や分子のテンプレートなども開発されつつあり, この技術は超微細加工の一つの方法としても期待されている。また, 自然界に存在する複雑精緻な構造を持つ無機・有機ハイブリッド物質を再現する技術としても注目されている。

これらの技術開発には, いずれも有機分子とガラス界面の結合, 分子の分散・配向など, 正に分子オーダーの構造制御が必要とされている。

3. ガラスの構造設計

組成設計はガラス材料設計の上で最も重要ではあるが, 組成だけではどうしても実現できない機能もあり, それを可能にするためにはガラス構造を直接制御する技術が必要不可欠である。このことは, 逆に, 組成が全く同じでも異なる物性を示すガラスが得られることを示唆している。

ガラスに外部からエネルギー(光, 熱, 力など)を与えると, 欠陥の生成, 網目の切断, 原子配置の組み替えなどの新しい構造を形成でき, その結果, 密度変化, 酸化還元変化, 結晶化, 異方性などを生じることが知られている。例えば, 紫外線・X線・ γ 線・電子線などの高エネルギー線による着色, 熱によるガラスの結晶化, 応力による異方性などである。これらの現象は, 無秩序・非平衡というガラスの本質によって生じる原子・分子オーダーの構造変化に由来するものであるが, 結晶化を除くと, これまであまり利用されてこなかった。近年, ガラス中の点欠陥の有用性が高まる¹¹⁾とともに上記の現象が見直され, 現在, 光ファイバーに光で回折格子を書き込む技術として, あるいはガラス中の所望の場所に新しい構造を形成する技術として急速に発展しつつある。特に, フェムト秒レーザーを用いると, ガラス表面に変化を与えることなく内部にのみ新しい構造を書き込むことが出来る¹²⁾ことが報告され, 3Dメモリー, 導波路, フォトニッククリスタルなどを可能にする新しい材料技術「ガラスのナノテクノロジー」の有力な手段として期待されている。

しかしながら, ガラスが無秩序であるが故に, 現在その構造を直接見る手段はなく, かりうじてX線回折法や分光学的手法により, 特

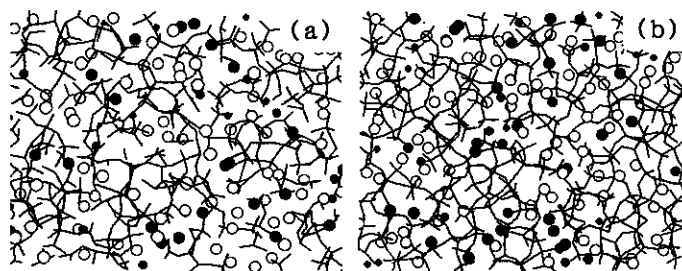


図6 分子動力学による融液とガラスの構造
($4 \times 3 \times 1 \text{ nm}^3$ の体積の平面投影図,
線: SiO_2 と Al_2O_3 からなる網目, $\circ$: Na, $\bullet$: Ca, $\bullet$: Mg)
(a)融液: 3000 K, (b)ガラス: 300 K

定原子の隣の構造, すなわち短距離構造を知ることが出来るのみで, 中・長距離構造を知ることができない。また, 超高圧や超高温などの極限状況下におけるガラス構造を知ることができない。従って, 新規な機能を持つガラス構造を設計することは非常に難しい。これらを解決する一つの手段が計算機科学であると考えられる。

図6(b)は, $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの構成原子約 3000 個を 1 辺約 4 nm の立方体に詰め, エネルギー的に安定な位置を求めること (分子動力学) によって得られた板ガラスの構造である¹³⁾。この仮想ガラスは, X 線動径分布および, 密度, 弾性率, 熱膨張率などの物性値において実際のガラスとほぼ同様の特性を示すことが明らかにされた。また, この手法により, ガラスは融液 (図6(a)) に比べると, 網目構造はより発達しているが, 網目中に分散しているアルカリ土類イオンが不均一な分散をしていることが示された。ガラスは均一であるという常識が覆されつつある。

また, 分子動力学では, 得られたガラス構造を基に, 網目構造や網目修飾イオンの分散状態を変えたり, 特定イオンを交換して自由に新しい構造を作ることにも可能であり, 更に, その新しい構造の物性を予測することも可能である。例えば, 上記板ガラスの圧力および応力下での変形とその構造変化¹⁴⁾から, 変形しやすいガ

ラス構造や逆に変形しにくいガラス構造を設計することも可能であると考えられる。

このように計算機科学では原子オーダーでガラス構造を設計し, その物性を予測することが出来る。また, 高温や高圧下での極限状況でのガラス構造を見ることも可能であるので, 高エネルギー線の照射によってガラス構造がどのように変化するのかも予測することが出来る。この手法のさらなる発展のためには, 計算に必要な多くの成分パラメーターの開発がぜひとも必要である。

4. おわりに

ガラスの特徴は透明で割れやすいことである。従って, その長所である透明性を活かし光機能をどこまで高められるか, およびその短所である割れ易さをどこまで改善できるかが, 21 世紀のガラス材料の主要な開発課題であると思われる。この課題を克服するためには, ガラスの本質である熱力学的非平衡状態と無秩序構造を如何に制御するかがブレークスルーポイントであり, そのための原子・分子オーダーの構造制御技術の開発が望まれる。また, 新規な機能を発現するためのガラス構造の設計は益々重要になり, 計算機科学の果たす役割は極めて大きいと考えられる。

これらの技術開発の先に, 21 世紀の社会を

支える光情報通信，環境エネルギー，ライフサイエンスなどの産業が必要とするキーマテリアルとしての新しいガラスの姿が見えてくる。

参考文献

- 1) J. Sehgal & S. Ito, J. Non-Cryst. Solids, 253, 126 (1999).
- 2) 山本博志, 旭硝子研究報告, 49, 53 (1999).
- 3) 牧島亮男, 科学技術庁無機材質研究所研究報告書, 22, 18 (1980).
- 4) 細野秀雄, 応用物理, 69, 415 (2000).
- 5) E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston and R. Macfarlane, Science, 273, 1185 (1996).
- 6) M. J. Dejneka, MRS Bulletin 23, 57 (1998).
- 7) 杉本直樹, OPTRONICS, No. 10, 1 (2000).
- 8) J. Mackenzie, Q. Huang, T. Iwamoto, J. Sol-Gel Sci. and Tech., 7, 151 (1996).
- 9) S. Shibata, M. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki and H. Masuhara, J. Sol-Gel Soc. and Tech. 8, 959 (1997).
- 10) 牧島亮男, 金属, 67, 248 (1997).
- 11) 細野秀雄, 平野正浩, 現代化学, 9月号, 26 (2000).
- 12) 平尾一之, 応用物理, 67, 196 (1998).
- 13) 谷口健央, 伊藤節郎, 第40回ガラス・フォトリクス討論会講演要旨集, A17 (1999).
- 14) 谷口健央, 伊藤節郎, 第41回ガラス・フォトリクス討論会講演要旨集, A12 (2000).