

# コンビナトリアル化学手法による 新ガラス探索研究

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

## Approach to New Glasses through Combinatorial Chemistry

Satoru Inoue

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

### 1. はじめに

物質・材料研究機構物質研究所機能性ガラスグループで進めているコンビナトリアル化学手法による新ガラス探索研究の今までの成果、今後の計画について紹介する。コンビナトリアル化学手法は、ご存じの方が多いであろうが、医薬品の薬効成分の探索を系統的かつ網羅的かつ高速で実施するために考案された研究手法のことである<sup>1)</sup>。その後薄膜合成を利用して超伝導体、酸化物半導体、磁性体、誘電体、発光体等の新材料を探索する研究者らがマスキング技術と PLD やスパッタリング合成技術を組み合わせて新規無機固体物質の高速探索に応用してコンビナトリアル化学の世界を更に拡大し<sup>2)</sup>、現在では、触媒、ポリマー等の開発にも応用されるに至っている。ガラスの研究手法については物質研の機能性ガラスグループが世界で初めて

取り入れ、現在でも世界で唯一のコンビナトリアル手法の開発を進めている。

新ガラスの研究はガラスが得られる組成領域を探索する事から始まる。そして、一般には安定なガラス形成系において試料作製と物性測定が繰り返えされ、それに基づいて組成の最適化等が行われ新ガラスが誕生する。物質研で研究を開始した頃は、同じプロジェクトの薄膜合成に携わる研究者にガラス研究試料作製時の試料量について理解してもらうのに苦労した。即ち、ガラス研究者の間では、安定なガラス系とは最低でも数グラムオーダーで固まりが得られるようなものとの共通認識があるが、出来る限り少量の試料で個数を稼ぐ薄膜合成とは根本的に考え方が違っていたのである。また、情報技術の分野では光記録等の機能発現用に多様な非晶質薄膜材料が求められおり、容易に結晶化するガラス材料の探索も必要であるのは確かである。ただ、不安定なガラス系ではガラス相から結晶相への相転移は非常に簡単だが、この逆の転移が困難であり、また、安定系においてはこれと逆の結果となる。更に、一般に不安定なガラス系では、繰り返しのガラス化再現性に難点

---

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1  
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  
TEL 0298-58-5648  
FAX 0298-54-9060  
E-mail: inoue.satoru@nims.go.jp

があるのに対して、安定ガラス系の結晶化は工夫により再現性良く同一の結晶相を析出させ得る。また、安定なガラス形成系を不安定にするのはそれほど難しいことではない。機能性ガラスグループでは、熔融法による安定ガラス形成系のコンビナトリアル探索手法の開発を行い、新ガラス形成系の探索を進めている。

## 2. ガラス研究手法のコンビナトリアル化

現在までに開発済み或いは引き続き高機能化を進めているコンビナトリアル仕様の装置を紹介する<sup>3)</sup>。

### 1) コンビナトリアル原料調整装置<sup>4)</sup>

4成分系で最大24種類のガラスバッチを自動調合する装置である。5グラム程度までの少量バッチの調合に使用する。コンビナトリアル仕様の粉体調合装置の開発はこれが初めての例である。攪拌機構は付いていないので別の装置を使って混合する。

### 2) コンビナトリアルガラスバッチルツボ熔融装置<sup>5)</sup>

バッチをルツボに入れて熔融し、融液を金属板上に流し出して冷却する装置で、数グラム～20グラム程度の試料作製に使用可能。ルツボ10個を電気炉に設置した後、コンピュータ制

御により熔融から流し出し冷却までを自動で行う事が出来る。能力的には、1日10時間の運転で約100個の試験溶解ができる。また、流し出した融液のガラス化はビデオで撮影後画像処理装置により自動的に判定することができる。ガラス化領域の決定にも使用できるが、主に試料作製に使用している。

### 3) コンビナトリアルガラス形成テスター<sup>6)</sup>

1g程度の少量の原料を使ってガラス形成領域を効率よく決定する装置である。一度に24個の組成まで試験でき、原料は小型ルツボの中で熔融され、熔融後冷却室においてルツボ中で急冷される機構になっている。冷却速度が、融液を金属版上等に流し出す場合の冷却速度と同程度になるように、水冷ジャケットと冷却ガスの吹きつけによる強制冷却法を用いている。1日10時間の運転で約200個の試験溶解が可能である。3成分系であれば2～3系のガラス化領域が決められる。図1に同装置を用いて試験したガラス化領域の測定例を示した。

### 4) コンビナトリアルガラス試料合成・熱処理装置

温度勾配を設定できる縦型の環状炉であり、底部からガラス融液を満たしたルツボを、上部から硬質ガラス製毛細管をそれぞれ出し入れする機構が附属している。ガラス融液を毛細管内に真空吸引することで棒状試料が作製でき、ま

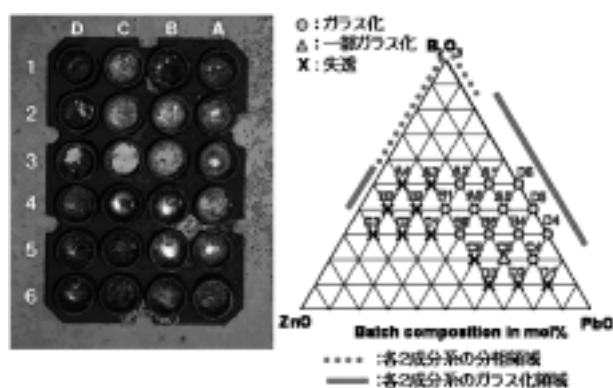


図1 コンビナトリアルガラス形成テスターの試験例

た、そのまま炉内に滞在させることで、温度勾配に応じて異なる温度で熱処理することができる。これにより、一次元方向で熱処理条件が異なる、形状の揃った試料ライブラリを一度に得ることができる。用途の一つとして、ガラスの簡易 T-T-T 曲線の高速決定がある<sup>7)</sup>。

#### 5) コンビナトリアル光学測定装置

温度勾配下で熱処理した棒状試料の一点に、励起光源からの光を集光させる光学系とそこからの光を検出器に導く光学系を組み合わせた測定装置である。検出器は、回折格子とマルチチャンネルアレイ検出器を内蔵し、1回の露光で広い波長範囲のスペクトルを得ることができる。また、棒状試料を平行移動させる機構を備えているので、棒状試料上の異なる位置からのスペクトルを連続的に短時間のうちに収録できる。これにより、熱処理条件の違いによる光学特性の変化を、短時間に判定することが可能となる。

### 3. 現在取り組んでいる新ガラス探索研究

#### 1) 低融点ガラス形成系の探索

鉛成分を含まない新規の低融点ガラス形成系の探索を行っている。図2は熱膨張係数と軟化点を指標に種々の既存ガラス形成系を分類した図である<sup>8)</sup>。現在研究を進めている組成系は、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ 、 $B_2O_3$ - $TeO_2$ を基本とする3成分系、4成分系である。ガラス化領域を調べた系を列挙すると、 $TeO_2$ - $P_2O_5$ - $ZnO$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ 、 $P_2O_5$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ 、 $P_2O_5$ - $B_2O_3$ - $TeO_2$ 、 $TeO_2$ - $P_2O_5$ - $SnO$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $CaO$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $BaO$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $CaF_2$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $SrO$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ - $BaO$ - $BaF_2$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $BaF_2$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $SrF_2$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ - $CaO$ - $CaF_2$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $MgO$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ - $SrO$ - $SrF_2$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ - $TeO_2$ - $BaO$ - $BaF_2$ 、 $TeO_2$ - $B_2O_3$ - $SnO$ 、 $TeO_2$ - $P_2O_5$ - $CuO$ であり、およそ1000組成を2の2)で紹介したコンビナトリアルガラスパッチルツボ溶融装置を用いて一年

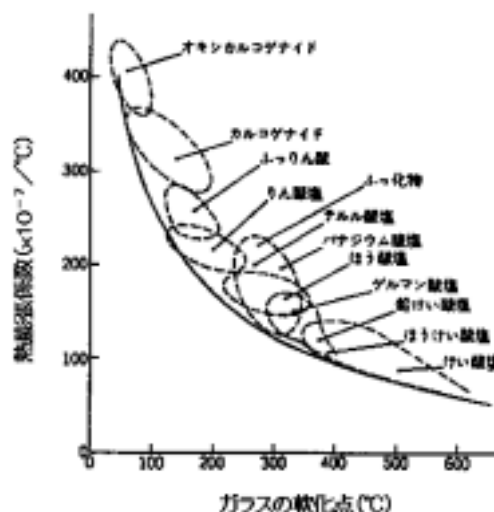


図2 各種ガラスの熱膨張係数と軟化点の関係

間で試験溶解した<sup>9),10)</sup>。これらの系のガラス化領域データおよびガラス転移点、熱膨張係数等は近々に論文等で順次公表して行く。この中で  $TeO_2$ - $P_2O_5$ - $ZnO$  系は溶融急冷した段階で黄色～赤色の種々の発色が観測され、新種の赤色系着色ガラス形成系であることが分かっている。着色機構等については現在研究中であるが、コロイド析出によるものと考えている。また、 $TeO_2$ - $P_2O_5$ - $ZnO$  系のガラスの熱膨張係数、軟化点は鉛ケイ酸塩系ガラスとほぼ同じであった<sup>9)</sup>。当初、軟化点はテルル酸塩系とリン酸塩系の中間の値となると予想していたが、 $P$ - $O$ - $Te$ の比較的強い結合の生成によりケイ酸塩系に近づいたものと考えている。

#### 2) ナノガラス探索研究 (NGF との共同研究)

平成13年度秋より始まった京都大学平尾教授をプロジェクトリーダーとするナノガラスプロジェクトは、日本のガラス研究の歴史始まって以来の大型の NEDO プロジェクトであり、ナノサイズオーダーでの組織制御による新規の機能性ガラスの開発を目標に産学官の研究者が精力的に研究を進めているプロジェクトである。物質研機能性ガラスグループは、NGF ナノガラスつくば研究室と共同して、コンビナト

リアルガラス形成テスターを用いた新規のナノガラス用母ガラス形成系探索を進めている。試料作製は一日当たり 70 組成程度のスピードで実施している。目標とするガラス形成系は、種々の酸化物半導体成分を過飽和に含有する系で、全て、強還元性雰囲気下で実施している。溶解度のデータがほとんど得られないため、コンビナトリアル法による網羅的な試料作製が有効に働いている。また、本研究を実施している研究者の方はガラス研究の経験のない方であるが、コンビナトリアル仕様の自動運転装置により難なく初日から実験を実施しておられ、開発した装置の有効性が実証されたものと考えている。研究成果については NGF の研究担当者より順次発表されるので、そちらをご覧ください。

### 3) 非線形光学ガラス候補組成の探索

高速スイッチや波長変換等の機能発現には欠かせない材料として近年精力的に研究されている。ガラスは構造的に 3 次の非線形光学効果の発現しか望めず、したがって、その効率は低くかなりのハイパワーレーザ光でなければ実用にならない。そこでガラス研究者が精力的に取り組んでいるテーマが、2 次の非線形光学効果を誘起できるようなガラスの開発研究である。このために、ガラス中に半導体や金属などの結晶微粒子を分散する、或いは、外部電場印可やハイパワーレーザ光定在波などの強電場によりガラスの構造を変化させて規則的なミクロ分極構造配列を内部に作り出すなどの手法が用いられる。半導体などの微粒子の分散はガラス全体の透過率を減少させてしまうため、これからの高性能な非線形光学ガラス材料には透明に近くかつ非線形光学効果を発揮できるような、いわゆる透明結晶化ガラス<sup>1)</sup>に適した組成の探索が望まれる。即ち、こうしたガラス系が見つければ、このガラス中に、外部よりフェムト秒レーザ光を照射することにより 3 次元のかつ規則的に微細な分極構造（フォトニクス結晶）を形成できる（CREST 平尾プロジェクト法）。2) の NGF との共同研究で探索しているガラス

がこれらの候補になるものと期待している。また、この分野では、新規のガラス組成探索も必要であるが、ガラスからの結晶析出についての条件最適化研究のコンビナトリアル化が必要であり、ガラスの熱的安定性と透明性を同時かつ高速で評価できる研究手法の開発が必要となる。当グループの轟主任研究員により、コンビナトリアルガラス試料合成・熱処理装置とコンビナトリアル光学測定装置による透明結晶化ガラス組成候補の高速探索研究が精力的に進められている。今後の成果発表にご期待いただきたい。

## 4. おわりに

当研究グループで開発したコンビナトリアルガラス研究手法は、従来のガラス研究手法との整合性を出来るだけ保ち、本方法で取得するデータと過去のデータとが共存できるように工夫している。これらの手法は、一般のコンビナトリアル化学の試料イメージ（試料量が微量で多数の平行合成）と比べてかなり異なったものであるが、ガラス研究の高速化の観点からすれば有効な方法であり、ガラス研究のコンビナトリアル化に対する一つの解答である。

## 参考文献

- 1) M. J. Plunkett, J. A. Ellman, Scientific American, April, 54 (1997).
- 2) 例えば、鯉沼秀臣, 現代科学, 特集 No. 332, 11 月号 14 (1998); 竹内一郎, X. D. Xiang, 同特集号 24 (1998); X. D. Xiang, Annu. Rev. Mater. Sci., 29, 149-171 (1999); I. Takeuchi, R. B. van Dover and H. Koinuma, MRS Bull., 27 [4] 301 (2002).
- 3) 物質研究所機能性ガラスグループホームページ (<http://www.nims.go.jp/glass-lab/>) 装置紹介のコーナー参照.
- 4) S. Inoue, S. Todoroki, T. Mtasumoto, T. Hondo, T. Araki and Y. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 189, 327 (2002).

- 5) T. Mtasumoto, S. Inoue, S. Todoroki, T. Hondo, T. Araki and Y. Watanabe, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 234 (2002).
- 6) S. Inoue, S. Todoroki, T. Matsumoto, T. Hondo, T. Araki and T. Tsuchiya, *Proc. 2001 MRS Fall Meeting* (in press) (2002).
- 7) S. Todoroki, S. Inoue and T. Matsumoto, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 241 (2002).
- 8) 山根正之他編, ニューガラス, 日本規格協会, pp. 151 (1989).
- 9) 本戸孝治, 荒木哲夫, 土谷敏雄, 松本壮央, 末原 茂, 轟 眞市, 井上 悟, 第 42 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演予稿集, p. 15 (2001).
- 10) 荒木哲夫, 本戸孝治, 土谷敏雄, 井上 悟, 轟 眞市, 末原 茂, 松本壮央, 42 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演予稿集, p. 105 (2001).
- 11) Z. Strnad, "Glass-Ceramic Materials", Elsevier, pp. 96 (1986).