

## 磁場環境下における酸化物ガラス融液の挙動

株式会社オハラ  
南川 弘行

### Flow and stir behavior of oxide glass melt in high magnetic field

HIROYUKI MINAMIKAWA  
OHARA INC.

#### 1. はじめに

一般にSiなどの半導体単結晶の育成には、その融液に磁場を印加しながら引き上げる方法が広く用いられている。その理由は、金属や半導体のような電気伝導性の高い融液に磁場を印加すると Lorentz 力が働き、融液の対流が抑制され、育成結晶の高品質化が図られるからとのことである。

一方、酸化物単結晶については酸化物融液が電気伝導性に乏しいためその効果が期待できないものと考えられていた。しかし、宮沢ら<sup>1)</sup>は磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置を試作し、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  融液で融液の磁場印加による影響について調べた。その結果、融液対流の抑制効果は観測されず、むしろ対流の増速現象を見出した。

そこで、我々は同じ酸化物融液である酸化物ガラス融液においてはどのような挙動を示すのか興味を持った。酸化物ガラス融液においても磁場印加によって同様の対流変化が起これば、いまだガラス製造工程で種々の問題を抱えているガラス融液の攪拌に新たな方法が見出せるの

ではないか、またこの現象を利用して新たなガラスが創製できないか考えたのである。よって酸化物ガラス融液に磁場印加を試み、その挙動について調べた。その結果、非常に興味深い結果が得られたので、ここでその成果について紹介する。

#### 2. 実験方法

図.1 に、本研究で用いた磁場切り替え型の

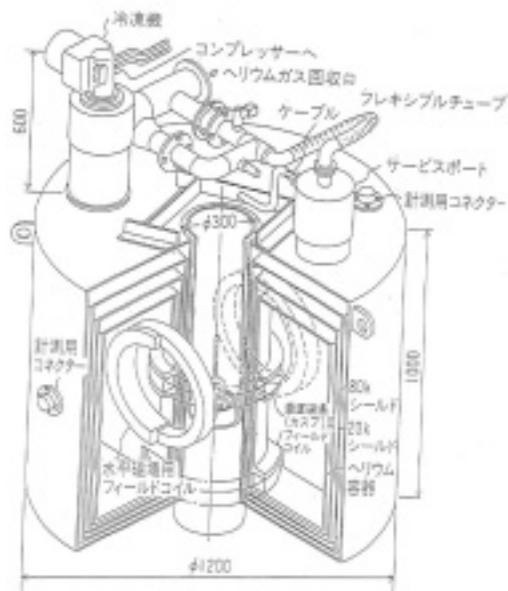


図1 実験に使用した磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置

超伝導磁石を用いた磁場印加型酸化物単結晶引き上げ装置を示す。磁場は垂直磁場, 水平磁場, カスプ磁場に切り替えられるが, 今実験においては垂直磁場を主に用いた。最大磁場強度は, 垂直磁場で 2.0 T (テスラ) を発生し, 0~2.0 T までを約 0.2 T/min で磁場印加を行った。使用したルツボは, Pt 製 50 mm $\phi$ ×50 mmh×1.5 mm の高周波加熱用ルツボを用いた。測温はルツボの底に PR 熱電対の先端を接触させて行い, 昇温時の目安とした。また, 対流に変化があるとルツボ底温度に変化があることが分かっている<sup>1)</sup>。そこで, ガラス融液の場合でもこのルツボ底温度の変化を対流変化の指標とした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 5 種類の酸化物ガラス融液の磁場印加実験

一般にガラス融液の粘性は結晶融液のそれより高いため, 仮に磁場による融液対流の駆動力が弱いと, その効果が粘度によって阻止される可能性がある。磁場による渦巻き状の流れが観察された LiNbO<sub>3</sub> 融液の粘性は融点付近で約 1.0 p (ポアズ) 程度であるため<sup>2)</sup>, なるべく熔解温度でこの値に近い値を持った低粘性ガラスを選択した。選択したガラスは代表的なガラスネットワークフォーマー (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>; 以下 NWF と略) を含有する 4 種のオハラ社製光学ガラス (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラス), 及び NWF を含まない赤外線透過用として開発された<sup>3)</sup> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PbO:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=27:56:17 モル比), そして組成を単純化した BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=48:52 モル比) の合計 6 種である。これらを所望の組成に調合, 混合し, 熔融後, 流し出してカレットを作製した。これを白金ルツボ中で再熔融後, 磁場を 0~2.0 T の範囲で印加した。この間, 融液を観察するために表面の流れを真上から CCD カメラでモニターし VTR で観察を行った。まず 4 種の代

表的な NWF を含有した光学ガラスのガラス融液表面の対流を観察したが, いずれのガラス融液も透明な融液であったため変化が観察できず, 最大磁場 2.0 T を印加しても宮沢ら<sup>1)</sup>が単結晶融液で観察した渦巻き状の対流変化も目視で観察することはできなかった。また融液対流に変化がある際の指針となるルツボ底温度の変化も変化が見られなかった。

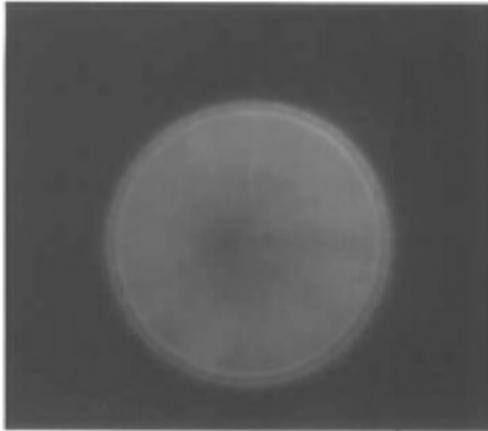
一方, 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスは赤外透過用ガラスとして開発され, 高い非線形光学効果を持つガラスとして報告されている<sup>4)</sup>。このガラスの特徴は上に挙げた代表的な NWF の含有なしで安定なガラスを形成する。このガラスについても先の実験同様, 熔解温度での融液表面の観察を行ったところ, 鮮明なスポークパターン (放射状の対流) を観察することができた (図.2(a))。ルツボ底温度が一定になった後, 磁場を印加していった。その結果を表.1 に示す。

印加磁場 0.2 T あたりから融液の中心部に変化が起り, 印加磁場強度の増加とともに渦巻き状の流れを形成していくのが観察された (図.2(b))。そして, 最大磁場 2.0 T 付近では中心対称性のよい大きな渦巻き状の流れになっていた。るつぼ底温度も磁場印加とともに変化し, 最大 20℃ ほどの上昇が確認され (図.3), 中心対称性がよくなるとともにるつぼ底温度も下降していった。

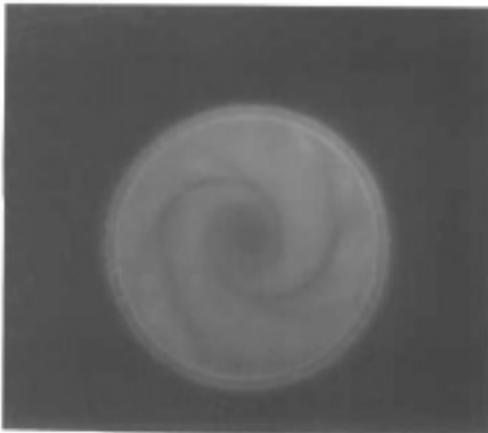
この結果, この渦巻き状の流れはるつぼ底にまで及んでいることもわかった。また, 磁場強度を下げていくと渦巻き状の流れの回転速度は減少していき, 磁場強度に対して可逆的であることも確認された。なおこのガラスは実験終了後, 約 3 h で室温まで冷却したが, 実験前と同様失透の無い赤褐色を帯びた透明なガラス状態を保っていた。

#### 3.2 BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス融液の磁場印加実験

代表的な NWF を含んだ弊社光学ガラス融液において磁場環境下による融液の対流に変化が



( a )



( b )

図2 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液の流れ  
(a)磁場印加なし  
(b)最大磁場 2.0 T の磁場印加時

なかったことを確認した。しかしこれはルツボ底温度の変化を基準に判断したものであり、ガラス融液が上記 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液のようにスポークパターン（融液表面に

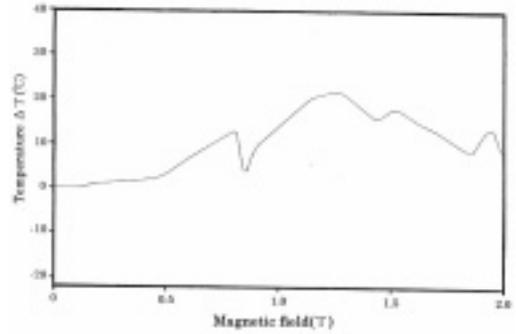


図3 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液の磁場によるつぼ底温度の変化 (ΔT=T<sub>H</sub>-T<sub>0</sub> : H = 0 ~ 2.0 T)

現れる放射状の対流線：図 2(a)参照) を示すものがなく、透き通って見えていたため、わずかな対流変化は検出しづらいという問題があった。そこで、わずかな対流変化を視覚的に捉えるため、融液中に発生する泡の流れを観察しようと考え、組成を単純化した 48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス融液にて実験を行うことにした。BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2 成分系ガラスはバリウム原料中（原料形態：BaCO<sub>3</sub>）の炭酸ガスが溶解温度付近で泡となって多量に放出することがわかっている。実際にこのガラス融液を昇温していったところ、900℃ ぐらいから融液全体に大量の泡がルツボ付近から発生し、自然対流とともに泡も流れていることが確認された。その後、1000℃ で融液中の泡の発生がおさまり、ルツボの中心部分のみに泡が集まった状態となったため、磁場を印加し、その挙動を観察した。磁場印加前の泡の状況はルツボ壁付近から発生した泡が、自然対流とともに中心部に向かって流れ、ルツボ底中心部に常に数十～百個近くの泡が溜まっている状態であった。

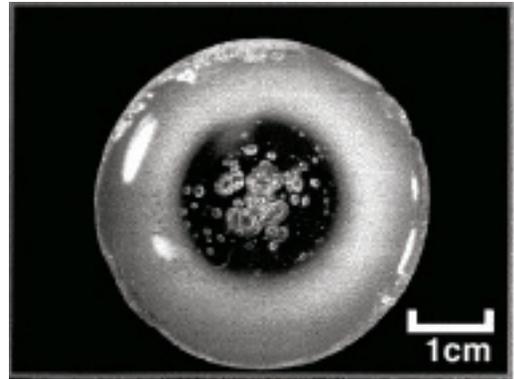
表1 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液の磁場印加結果

組成系	27Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -56PbO-17Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実験温度 (°C)	1160
粘性 (P ポアズ)	0.7
磁場による対流変化	磁場印加とともに渦巻き状の対流に変化
るつぼ底温度の変化	最大 20°C以上の温度上昇を確認 (磁場=1.2T 時)

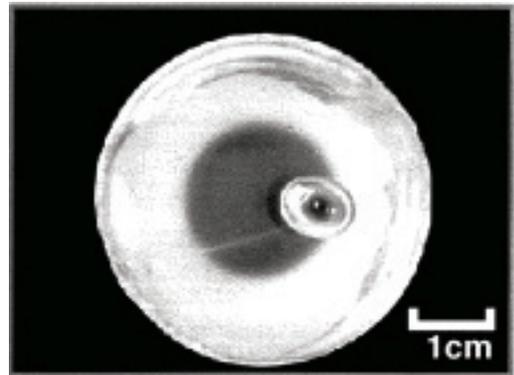
磁場を印加していったところ、0.4 T 付近から泡の流れに変化はないものの、泡の数が減少しはじめ、1.0 T で泡は数個となり、1.4 T を超えると1~2個の泡が発生しては消えていくという状態となった。しかし、この状態は最大2.0 T の磁場を印加しても変化なく、泡が全く無くなるということにはなかった。また融液の対流変化については泡の動きを見る限り変化をすることはなく、対流変化を表すルツボ底温度の変化も一貫して変化を示すことはなかった。なおこの現象は可逆的であり、2.0 T ~ 0 T まで下げていく過程では印加磁場1.0 T 以下から泡は再び発生しはじめ、0 T で初期の数十~百個近くの泡がルツボ底に溜まっている状態となった。そして磁場印加実験終了後、数時間で室温まで冷却し、ガラスを確認したところ、実験前と同様失透のない無色透明なガラス状態を保っていることも確認された。

以上の結果から、この48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスに関しては磁場による融液の対流変化は起こらないことを確認したものの、磁場印加によって融液中の泡を消滅させることができるという新しい事実を見出すことができた。

そこで、この実験結果を踏まえ、今度は磁場印加したまま融液を冷却してガラスを取得し、磁場印加していないガラスと比較観察することにした。同時にガラス製造時の清澄剤として一般的に用いられているSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.1 mol%導入したガラス組成0.1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48 BaO-51.9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>についても同様の磁場印加実験を行い、ガラスを取得して3種類の比較を試みようと考えた。比較観察するにあたっては、ガラスをそのままの状態でルツボから熱をかけずに取り出す必要があるため、Ptルツボ以外のルツボを検討した。その結果、予備試験でアルミナ製ルツボでも先の実験と同様の現象、結果が得られた。よって実験はアルミナ製ルツボを用いて、先の実験と同様の条件のもと、印加磁場2.0 T の磁場をかけたまま冷却を行い、アルミナ製ルツボからガラスを取り出し、比較した。その結果を図.4



(a)



(b)

図4 48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%) ガラス  
(a)通常冷却品  
(b)磁場印加冷却品

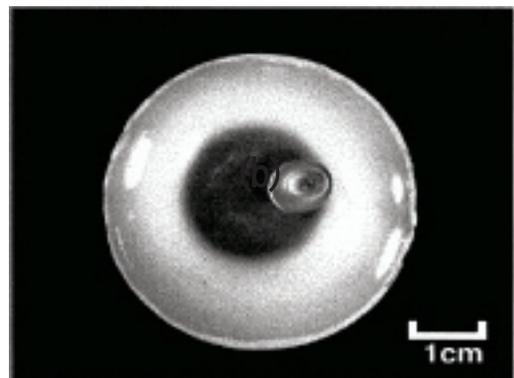


図5 0.1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48 BaO-51.9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%) ガラス (磁場印加冷却品)

及び図.5 に示す。図からわかるように磁場印加しないでそのまま冷却したものは数 mm ある大きな泡と 1 mm 以下の小さな泡が中心部分に多数混在しているのが観察された。一方、磁場を印加しながら冷却して作製したガラスについては、大きな泡が中心部底に 1 個だけ存在し、1 mm 以下の小さな泡は数個しか観察されなかった。この結果、ガラス中の泡の数が磁場の影響によって減少していることが明らかとなり、磁場は 48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス融液の対流変化を起こさないまでも、融液中の脱泡に影響を与えるという新しい事実を確認することができた。また、0.1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48 BaO-51.9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスについては外見上、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を導入していないものと比較して変化は見い出せなかったが、ガラス試料の内部について顕微鏡を使って詳細に観察したところ、48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスには存在していた 1 mm 以下の泡が無くなっていることが確認された。この結果、通常泡切れのための清澄剤として効果を発揮する Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の導入は磁場印加により、相乗効果として脱泡を促進させることが可能であることがわかった。

#### 4. 考察

はじめに代表的な NWF 成分を含んだオハラ社製光学ガラスおよび 27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの 5 種類のガラス融液について磁場印加を試みたが、磁場による融液対流の変化を観察することができたのは、27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液のみであった。NWF 成分を含まないガラスについてのみ、磁場による融液の対流変化が起こったことから、磁場印加による対流変化は NWF 成分と大きく関係しているものと考えられた。酸化物単結晶融液が磁場印加によって渦巻き状の対流に変化する原因が、ローレンツ力によるものと考えられていることから、NWF 成分を含んだ光学ガラス融液が磁場による融液対流の変化を示さなかったのは、融液がガラスと同様のネットワーク構造を保持しており、大きなクラスターを形成してい

るため、各構成元素が独立したイオンとして振る舞うことができなく、そのため磁場印加による対流変化が起きなかったのではないかと考えられる。

一方、27 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56 PbO-17 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス融液については、磁場による大きな渦巻き状の流れが観察された。このガラスの融液は NWF による強い結合を持ったネットワーク構造がないことにより、融液中の構造単位のサイズが小さいため、ガラス融液でも結晶融液に近い状態で融液構造が存在できたためではないかと考える。また、仮にネットワーク構造を形成していても、この系のガラスは屈折率が極めて高く ( $n_d \geq 2.0$ )<sup>4)</sup>、分極性が高い。したがって、イオンの振る舞いが可能となり、単結晶融液と同じように磁場による融液の渦巻き状の流れが起きたのではないかと考えられる。

48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス融液に対する磁場印加実験ではガラス融液中の泡の挙動を注意深く観察したが磁場による融液の対流変化を観察することはできなかった。この結果は上記考察から、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結合力の強さに原因があるものと考えられる。しかし、磁場印加による融液の対流変化は観察されなかったものの、磁場印加による融液中の泡の消滅という新事実を見出すことができた。これは熔融温度でしばらく放置したことによる自然な泡切れ現象が起きたわけではなく、印加磁場を下げていくと再び泡がるつぼ壁付近から発生した。通常、るつぼ壁付近から発生した泡は、融液表面に浮上して、泡同士の衝突等によって消滅していく。しかし、今回は磁場印加とともにるつぼ壁付近からの泡の発生が抑えられ、結果として泡の数が減少し、あたかも泡が消滅していくように観察されたものと思われる。この原因は、磁場による酸素ガスの融液への溶解の促進が考えられた。北沢らは<sup>5)</sup>、水への磁場印加により、水中に溶存する酸素濃度の平衡に到達するまでの溶解速度を調べた。その結果、常磁性体である酸素の溶解速度の大きな促進が認められたことを報告してい

る。しかし、この現象は今回の実験結果のように、1.0 T以下の磁場で発見されたものではなく、2.0 T～10.0 Tの強磁場中で確認されたものであるため、その原因とは考えにくい。観察結果は磁場印加により融液の構造等に何らかの影響を与え、ガスの主成分として考えられている酸素の過飽和度が上昇し、ガスの発生率が減少することによって、融液中で消滅したように見えたものと考えられる。しかし、この現象については、磁場印加によるデータも少なくまだ明確な説明ができない。

磁場印加中でガラス融液の冷却を行い、ガラスを取得した実験では、ガラス中に大きな泡が一個だけつぼの底に残っていた。通常、泡は融液中で発生しても、ある程度の大きさになるとその浮力によって融液表面に浮上し、破裂してしまう。しかし、今回の実験では泡は浮上せずつぼの底付近に存在した。若山は、磁気浮力という概念から、水中に存在する酸素ガスを磁場によって移動させることに成功した<sup>6)</sup>。この考えから、泡の主成分として考えられる常磁性体の酸素分子が、強い磁場印加によって押さえられているという可能性が考えられる。しかし、磁場の向きを逆にしても、泡の位置が変わりがないことが確認された。この泡の原因は、磁場印加中でも底部に存在する1～2個の泡は消えることがなかったため、冷却過程で融液中の圧力が変化し、残存していた泡が真空泡となって膨らんだものではないかと考えられる。

0.1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48 BaO-51.9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス融液も磁場印加による冷却を試みた。48 BaO-52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスと比較すると、泡についてはSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の脱泡効果と相まって、脱泡効果が促進され、1.0 mm以下の小さな泡を殆ど消滅させることができた。磁場印加による脱泡は、通常の清澄剤Sb<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>を用いた脱泡とはそのメカニズムが異なっているが、お互いの脱泡作用の相乗効果により新しいガラスの脱泡方法が見い出されたものと考えられる。

今回発見した磁場印加による脱泡作用は、これまで毒性が強く、環境問題で大きな問題となっている清澄剤(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)を減少もしくは排除でき、短時間、非接触で大きな脱泡効果を得ることのできる全く新しいガラスの製造方法を提案することができたと考えられる。

## 5. おわりに

本稿は磁場中における酸化物ガラス融液の挙動について旧無機材質研究所(現 独立行政法人物質・材料研究機構)と共同研究を行い、その結果についてまとめたものである。

まだ解明できていない部分を多く残しているが、今後、同様の研究が広く行われ、磁場とガラスの関係について新たな発見、解明されていくことに期待したい。

## 参考文献

- 1) Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekiwa, *J. Crystal Growth* 166, 286-290 (1996)
- 2) K. Shigematu, Y. Anzai, S. Morita *J. J. Appl. Phys* Vol. 26-12, 1988-1996 (1987)
- 3) H. Dumbaugh *Phys. Chem. Glasses* Vol. 273, 119-123 (1986)
- 4) I. Kang, T. D. Krauss, F. W. Wise, B. G. Aitken, N. F. Borrelli, *J. Opt. Soc. Am. B* 12(11), 2053-59 (1995)
- 5) H. Kitazawa, "Kyouso-zoufuku ni kansuru Kenkyu," *Kyouso-zoufuku Kenkyukai*, [3] 81-91 (1998). 北沢宏一, 協奏増幅に関する研究 協奏増幅研究会 [3] (1998) pp.81-91
- 6) N. Wakayama, *J. Japan Inst. Metals*, 61, 1272-77 (1997).