

超微粒子構造制御の研究開発と応用展開

—結晶化・分相ナノ制御技術の展開—

日本電気硝子株式会社 技術部

山本 茂

Research and Development on Control of Nano-Particle Structure in Glasses

—Application of Nano-Technology for Crystallization and Phase-Separation Process—

Shigeru Yamamoto

Technical Division, Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. はじめに

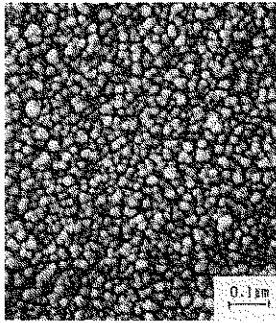
ガラスは融液が冷却過程の途中で凍結された準安定状態であり、熱処理などをおこなうとガラス中に分相や結晶化を誘起することができる。結晶化や分相を利用すると、ガラスの特徴である均質性や加工性の良さを生かして、その中に結晶や分相による新たな機能を付加することができる。結晶化ガラスは1957年にコーニングのStookeyにより発明されて以来、耐熱性や強度に優れた材料として多くの商品が開発されている。また分相ガラスは乳白ガラスや多孔質フィルタなどに利用されている。このように結晶化や分相はすでに広く産業に活用されている技術であるが、従来の熱処理法だけではなく光誘起や応力、電場などの外部場を加えることで、結晶や分相を数nmから数十nmの大きさで精密に制御することができる可能性がある。

る。また熔融法に限らず、気相法や溶液（ゾルゲル）法を用いれば、ガラスマトリクス中に半導体の微粒子を分散させることができ、新たな機能を付与することも可能になろう。

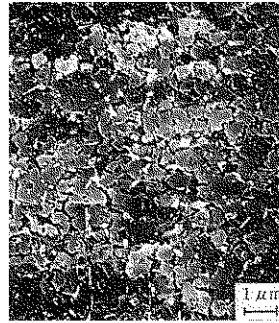
ナノガラスプロジェクトの展開の一つとして、結晶化や分相技術が数nmから数十nmレベルの超微粒子構造制御技術へと発展することを期待したい。そこで本稿では、現在の結晶化・分相ガラスとその応用例を紹介した後に、いくつかの構想をもとにして結晶化や分相過程におけるナノ構造制御の可能性を述べることにする。

2. 結晶化ガラス

結晶化ガラスは数nmから数 μm 大の結晶相がガラスマトリクス中に分布している。母体ガラスの組成を選択することや製造条件、特に熱処理条件を制御することで、析出する結晶の種類や大きさを変えることができる。代表的な結晶化ガラスの構造の電子顕微鏡写真を図1に



透明結晶化ガラス



白色結晶化ガラス

図1 低膨張結晶化ガラスの電子顕微鏡写真

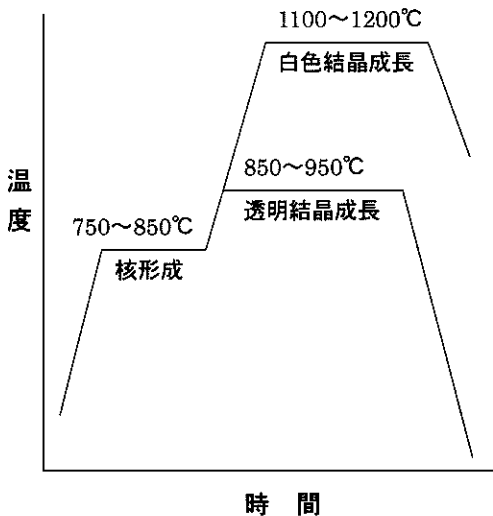


図2 低膨張結晶化ガラスの熱処理スケジュール

示す。この結晶化ガラスは約10 nm大の β 石英固溶体の析出した低膨張透明結晶化ガラス(ネオセラムN-0)と約1 μ m大の β スポジュメン固溶体の析出した低膨張白色結晶化ガラス(ネオセラムN-11)である。一般にガラス中への結晶の析出は熱処理によりおこなう。熱処理過程ではまずガラス中に結晶の核を形成し、この核から結晶が成長する。図2にネオセラムN-0およびN-11の熱処理過程を示す。低温(750~850°C)で一度保持して核を形成し、さらに昇温することで結晶を成長させる。結晶

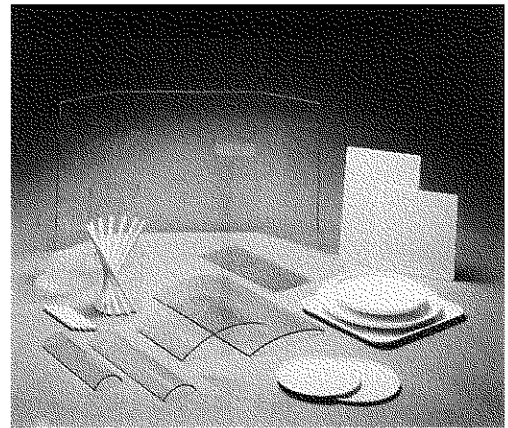
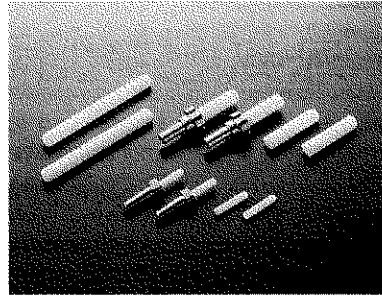
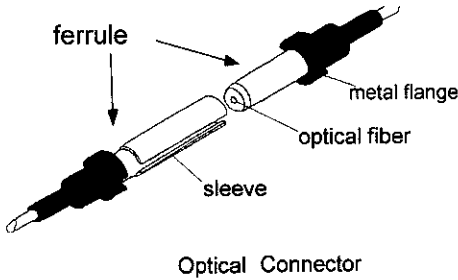


図3 低膨張結晶化ガラスの実用例

成長温度の違いにより、析出する結晶の種類と大きさを制御できる。このようにして作製した透明結晶化ガラスは膨張係数が $-4 \times 10^{-7}/K$ であり、熱衝撃強度が高いことが特徴である。一方白色結晶化ガラスは析出結晶の熱安定性が高いため、高温(800°C)まで使用できる。これらの結晶化ガラスの実用例を図3に示す。主にその耐熱性を活かして、ストーブの窓や防火戸、電子レンジの棚板、電磁調理器のトッププレートとして広く使用されている。

またガラスの持つ成形性の良さと結晶化による強度と耐摩耗性の向上を活かした例に、結晶化ガラスフェルール(図4)がある。結晶化ガ



結晶化ガラスフェルール

図4 光ファイバコネクタと結晶化ガラスフェルール

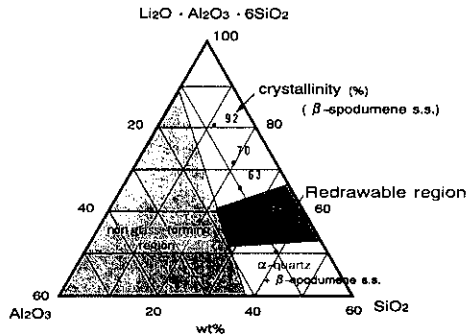
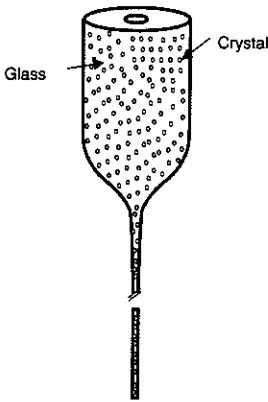


図5 結晶化ガラスフェールの線引き概念図と線引き可能組成域

ラスフェルールは内部に光ファイバを装着し、光ファイバの接続部品として使用される。光ファイバの正確な位置決めをおこなうために、フェルールには高い寸法精度が求められる。この結晶化ガラスフェルールは母材のガラス管を結晶化した後、熱加工により細管成形をおこなう。大きな母材から細管を引くと、寸法の縮小とともにそのばらつきが減少し、高精度の細管が連続的に成形できる。通常の結晶化ガラスは、一旦結晶化した後に熱を加えると、結晶が消失したり、あるいは結晶が成長して熱変形が起こらなくなったりする。しかしここでは組成の適切な選択により、熱工程の中で結晶の消失や成長が起こりにくく、かつ結晶化後のガラス相が約50%残存して熱変形による加工ができ

るようにして高精度のフェルール製造を可能にした(図5)¹⁾。

現在すでに広く応用されている結晶化ガラスは、ガラスや熱処理の持つ均質性や成形性を活かしながら組成と熱処理条件の選択によりその特性を得ている。

3. 分相ガラス

分相ガラスは組成の異なる2つ以上のガラス相が分布する。2つの相が連続的に分布するスピノーダルと1つの相がマトリクス中に粒子状に分布するバイノーダルがあり、それぞれの相は1μm以下の大きさである。分相を応用した製品例としては、多孔質ガラスフィルタお

よび高SiO₂ガラスがある。Na₂O-B₂O₃-SiO₂系のガラスをスピノーダル分相させると、SiO₂に富んだ層とNa₂O-B₂O₃からなる相に分かれる。この分相したガラスを酸処理すると、Na₂O-B₂O₃相のみが溶出してSiO₂相が残存し、多孔質ガラスができる。さらに熱処理を施すと、SiO₂ 96%以上の透明なガラスができる。

このような分相ガラスも、適当な分相領域を求める組成制御と分相処理をおこなう熱処理で作製されている。

4. 超微粒子構造制御

ナノガラスの取組みの一つとして、ガラス中に1から数十nmの大きさからなる超微粒子の特性や配列を精密に制御して新たな機能を発現させることが考えられる。結晶化ガラスや分相ガラスは1μm以下の粒子や連続体相からなるので、すでにナノ構造を有しているといえる。しかし、粒子や連続体構造を形成する工程は主として熱処理によるものであり、その構造を制御する因子は組成と熱処理条件の選択のみである。

結晶化や分相の技術を発展させる超微粒子構造制御は、熱処理に加えて超短パルスレーザー光や高電圧、高圧印加などの外部エネルギーをガラスに付加することで、結晶や分相に新たな物性を付与するとともに、結晶や分相の方向性や配列を積極的に制御して新たな機能を発現させようというものである。従来の手法である熱処理による制御は、熱力学的に安定な相を均一に析出させるため、均質性の高い製品を安定に生産できる。一方、新たな構造制御方法として、たとえば、超短パルスレーザー光照射を利用すると、特定の場所に方向性や配列を制御して結晶化を起こさせることが可能になる(図6)²⁾。熱処理により分相させたガラスあるいは微粒子を析出させたガラスをもう一度加熱するとともに一方向に延伸すると、分相粒子や微粒子が変形したり配列に方向性が生じたりして、制御され

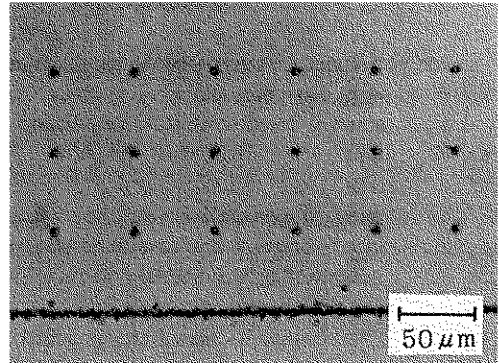


図6 Ag添加感光性ガラスにフェムト秒レーザーを照射したときに析出する結晶²⁾

た偏光性をガラスに付与することもできる^{3),4)}。また高圧印加をおこなうと、分相粒子の粒径を小さくしたり、粒径分布に二つの極大をもたせることができる⁵⁾。さらに分相ガラスで熱処理後に超急冷をおこなうと、分相の大きさを1nm以下に制御できナノサイズの高機能フィルタが形成できることが報告されている⁶⁾。

次にこのような制御技術の高度化により、結晶化ガラスの結晶とガラスマトリクスの特性を制御し光部品材料への応用が期待できる例を紹介する。

5. 結晶化技術の展開例 —アサーマル透明結晶化ガラス—

インターネットの普及などに伴う通信容量の増大に対応するために、波長多重技術が用いられる。波長の異なる光を用いれば一つの導波路で多くの情報を送ることができる。将来は1000波を同時に伝送することが想定されており、その場合の波長間隔は、0.4nm程度になると予想される⁷⁾。このような精密な波長制御が必要になる場合、温度変化が素子の性能に大きな影響を及ぼすことがある。例えばマッハツェンダ回路のような光導波路や共振器、波長フィルタなどの光デバイスにガラスが使用される場合、雰囲気温度変化により光デバイスが

ら取り出される信号波長が変化する恐れがある。これはガラスの屈折率の温度変化と熱膨張によりデバイスの光路長が変化するためである。そこで温度変化が起こっても光路長が変化しないガラス、すなわちアサーマルガラスを開発すれば、雰囲気温度の制御が不要でかつ安定な光デバイスを作製することができる。光部品に用いられるガラスをアサーマルにする条件は、(1)式に表される⁸⁾。

$$dS/dT = dn/dT + n \cdot \alpha = 0 \quad (1)$$

ここで、 dS/dT は光路長 S の温度変化、 dn/dT は屈折率 n の温度変化、 α は熱膨張係数である。

レーザガラスにはアサーマルガラスとしてリン酸塩ガラスが用いられている。しかし、レーザガラスの場合はレーザの共振長が変化しないことから、アサーマル化のための条件が(2)式のようになる。

$$dS/dT = dn/dT + (n-1) \cdot \alpha = 0 \quad (2)$$

上記の(1)式と(2)式を比較すると、光部品の場合は膨張係数の寄与が大きくなり、熱膨張の大きいリン酸塩ガラスでは(1)式に表される光部品のアサーマル条件を満足できない。現在ある光学ガラス材料の屈折率およびその温度変化、熱膨張係数をみると、(1)式の条件を満足するものは見当たらない⁸⁾。ここで単一のガラスでは達成できない機能を結晶とガラスの複合材料である結晶化ガラスで発現させる可能性が生まれる。既に述べたように、結晶化ガラスには透明でかつ負の膨張係数を有するものがある。透明性が高くかつアサーマルであるような結晶化ガラスができれば光デバイスの材料として高い有用性が得られる。

結晶化ガラスを透明にするには結晶とガラスマトリクスの間で起こる光散乱を最小にすることが必要である。ガラス中に粒子が分布しているときの光分散は(3)式で表される。

$$\sigma_p = 2/3 \cdot NVk^4 a^3 (n \cdot \Delta n)^2 \quad (3)$$

ここで、 σ_p は散乱強度、 N は粒子数密度、 V は粒子体積、 k は $2\pi/\lambda$ 、 λ は波長、 a は粒子

半径、 n は粒子の屈折率、 Δn は粒子とマトリクスとの屈折率差を表す。したがって結晶化ガラスの光散乱を小さくするには、①析出結晶とガラス相の屈折率差を小さくすること、②結晶の粒径を波長よりごく小さくすること、が必要になる。また最近のオキシフルオライド結晶化ガラスの研究によると、結晶粒径と粒子同士の間隔を波長よりも十分小さくすると粒子分布が擬似連続体とみなせるようになり、屈折率差が大きくても光散乱を小さくでき光学ガラスを上回る透明性をもつ結晶化ガラスができる⁹⁾。熱処理に加えて高圧印加などで結晶の粒径や分布、ガラスマトリクスの屈折率を制御できれば光散乱を最小にする結晶化ガラスを実現できる可能性が期待できる。

単一構造のガラスでは達成し得ない光部品材料のアサーマル化を、新たな外部場の付加による結晶およびガラスマトリクスの特性制御、結晶粒子の粒径や分布の制御を用いて達成することがナノガラスの一つの目標として期待される。

6. ま と め

結晶化技術や分相技術をナノ粒子・ナノ構造制御へ発展させ、新しい材料やデバイスが創製できる可能性について述べた。組成制御とともに、従来の熱処理に加えて、超短パルスレーザによる光誘起や高圧印加、高電場などの外部エネルギーを付加することで、結晶やガラスマトリクスに新たな特性を付与したり、異方性や配列を制御したりでき、これが新しい光機能材料などを生むものと期待される。また本稿では触れなかったが、気相法や溶液法を用いてガラス中に半導体超微粒子を形成し高輝度発光体を得る可能性も示唆されている。このようにナノガラスプロジェクトで取り組まれる超微粒子構造制御により新たな機能材料が生まれることを大いに期待したい。

参考文献

- 1) 坂本明彦, NEW GLASS, 14 [1] (1999) 26-31.
- 2) 近藤裕己, 鈴木智雄, 井上英幸, 三浦清貴, 三露常男, 平尾一之, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L94-L96.
- 3) T. Takamori and M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc., 59 [9-10] (1976) 377-379.
- 4) 川口輝夫, セラミックス, 29 [4] (1994) 838-839.
- 5) D. Stachel and W. Gotz, Silikattech., 29 (1978) 307-310.
- 6) 矢澤哲夫, 赤井智子, 蔵岡孝治, Du Wei-Fang, 第13回秋季シンポジウム講演予稿集, 日本セラミックス協会, (2000) 192.
- 7) 財団法人光産業技術振興協会, 光テクノロジーロードマップ報告書, 2000. 3.
- 8) 田中完二, ニューガラスフォーラム若手懇談会資料, 2000. 3. 17.
- 9) P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius and M. A. Newhouse, J. Appl. Phys., 78 [11] (1995) 6367-6374.