New Glasses as Advanced Materials

by Akio MAKISHIMA¹

1. Prof., Dr., Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. ニューガラスの定義

ニューガラスとは、従来の板ガラス、ビンガラスとは異なり、新しい機能を持ったガラスであり、『機能性ガラス』とも言われる。例えば、光ファイバー用のガラスなどはその典型的なものである。その他、新しい機能を持つガラスが数多くあり、そのすべてを述べることは、紙面の都合上不可能であり、その一部を以下に述べる。なお、現在、ニューガラスについては明確な定義はないが、「従来にはない新しい機能を発現するガラス、ガラスより作成された結晶化ガラス、また、ガラスと他の素材と複合した複合材料など」と広く解釈されている。

2. ニューガラスの概要とニューガラスフォーラム

以上のニューガラスの定義は実用材料としての広い意味のものである。そしてニューガラスは、ガラスの特異な性質、構造を巧みに活かして実用材料となっているのである^{1)~4)}。

この特異な性質とは、

- 1) 結晶と類似した性質を発現できる可能性があること
- 2) 90種類以上の元素をその構造の中に取り込み、元素自体、元素同士結合などに由来する性質を持つ場合があり、またガラスの種類は無数であること
- 3) 実用材料として重要であるところの形状が任意に成形できること、すなわち光ファイバーのように数十 km も連続的に線状にすることもできるし、大きな太い棒状にもなり、管状、繊維状にもなること

である。一方、欠点としてはもろさがあることであろう。しかし、ガラスの本質的な強度は非常に高く、表面処理などの技術の進歩によって、強度がピアノ線の2倍も強い光ファイバーが作られている。

ニューガラスの機能としては、大量の情報を伝送する光ファイバー、伝送周辺光学素子ガラス、次世代の光ファイバーと言われているフッ化物ガラス、光スイッチ用非線形ガラスなどの光機能性ガラス、窒素を構造中に取り込んだオキシナイトライドガラスの高弾性、高硬度ガラス、SiCファイバーと複合一体化したリシウムアルミノけい酸塩結晶化ガラスのような高靱性ガラスなどの機械機能性ガラス、ゾルーゲル法による新しいゾルーゲルガラス、人工骨、人工歯となる生体親和性結晶化ガラス、バイオテクノロジー

表1 ニューガラスの作製方法

- 1) 高純度原料、窒化物やフッ化物原料使用、雰囲気調整の高温熔融法
- 2) CVD法、蒸着、スパッター法
- 3) ゾルーゲル法
- 4) 結晶化、分相等の微構造制御
- 5) 複合材料化

ジー用の酵素担体用の多孔質ガラスなどの生体、生化学的機能性ガラス、高いイオン伝導性ガラスなどの電気、磁性機能ガラス、ゼロ熱膨張性ガラスなどの熱的機能性ガラスなどがある。現在、これら種々のニューガラスのなかで、既に市場に出て発展しつつあるものや、研究段階のものなどがある。どの産業分野においても同じであろうが、これらニューガラスのうちで、光ファイバー用のガラス、フォトマスク、各種ディスク用の基板用ガラスなどが、まず市場に出て、その生産を広げており、次に続くニューガラスの発展の経済的基盤を構築している。

ニューガラスを作成する方法は、目的とする材料の特性を発揮するように、種々、創意工夫されており、また、新しい合成プロセスも開発されている。これらのニューガラスの作成方法をまとめて表1に示す。このなかで、ゾルーゲル法など全く新しく発展してきた方法や、高純度の合成原料や、窒化物、フッ化物など非酸化物原料を使用するなど、従来のガラスの作成法とは異なっている。

従来のガラスの作成方法は、主に天然原料を使用し、るつば、タンク炉等でガラスを熔融している。実は、この従来の熔融法でも、着実な進歩があり、種々の形状の実用材料が合成されている。

ニューガラスの発展が期待されるので、内外の企業が結集して、『ニューガラスフォーラム』が社団法人化し、1987年夏に、通産省の認可団体となった。

今年1月現在で約170社が会員となっており、国内の旭硝子、日本板硝子、HOYA、日本電気硝子等のガラスメーカーの大部分の会社が会員となっているのはもとより、ユーザーサイドの松下電器等の電気機器メーカー、共立窯業原料等原料関係メーカーも会員である。またこのフォーラムは、国際的なニューガラス発展のための団体ということを考えており、そのために米国のコーニング、英国のピルキンソン社、西独のショット社、フランスのサンゴバン社が、また韓国からも1社会員になっており、国際色を出し、活性化を行っている。更に新日鉄等大手の鉄鋼メーカー、東ソー等の化学工業会社、三菱商事等の商社、三和銀行等も会員となっており、ニューガラスへの関心の高さを示している。

ニューガラスフォーラムの活動は、セミナー、基礎講座、各種

* 1991年9月5日受付 1991年9月10日受理

1. 工博 東京大学教授 工学部材料学科

キーワード: ニューガラス, 光ファイバー, オキシナイトライドガラス, 人工骨, 結晶化ガラス

分科会の勉強会、国際シンポジウム開催、海外視察団の派遣、会誌『New Glass』の発行、ガラスデータベースの構築、複数の分野別調査研究等を行い活発に活動している。例えば、『やさしいセミナー』では会員のアンケート調査に基づいて、基板研究会、シリカ SiO_2 研究会、光材料研究会などでユーザーとメーカーの交流と討論が行われている。このフォーラムは、産官学の協力体制の確立や、人的な交流にも大きな役割を果たしており、ニューガラスの発展に貢献をしている。

最近の活動成果としての『ニューガラスの調査報告』と『ニューガラス国際シンポジウム』⁵⁾の内容は、『ニューガラス』の科学、技術とその将来について示唆に富むものである。『ニューガラス調査報告書(第1報)』¹⁾は、約1年半の間、産官学の専門家が、種々の機能別に分かれ、ニューガラスの現状、将来、市場予測まで含めて調査したものである。

3. 研究、開発の動向

3・1 光機能ニューガラスの例

3・1・1 光ファイバー 無機物の非晶質固体には、結晶質固体には得られない良い特性がいくつかある。その一つは、シリカ(SiO_2)を主成分とする光ファイバーにみられる。長距離のファイバーを線引きすることができるために、光を光損失が少なく、遠方にまで伝送することが可能である。また、化学組成を微妙に制御し、屈折率を変化させることもできる。

現在、CVD法で、大量生産用の太くて長いシリカ系ガラス棒が作成されており、高速線引きされている。また、多成分系のガラスファイバーも短距離通信用に作成されているが、この場合には、超高純度の原料を使用して、るつぽによりガラスが作成され、ファイバー化のための線引きが行われる。なおこの光ファイバーはニューガラスの代表的なものの一つであるが、2,000年には数千億円の世界規模となり、その着実な発展が予想されている。

シリカ系ガラスにおいては、既に理論極限値の光損失値となっており、例えば、 $1.7\mu\text{m}$ の波長において、約 0.1 dB/km のものが報告されている。このシリカ系ファイバーは日本では北海道から九州までつながっており、日本中に張りめぐらされようとしており、実用化されている。

この SiO_2 系ファイバーはよく言われているように髪の毛の太

A: 石英ガラス光ファイバー, B: 重金属酸化物ガラス光ファイバー, C: フッ化物ガラス光ファイバー, D: カルコゲンガラス光ファイバー, E: 重金属ハロゲン化物結晶体ファイバー

図1 石英ガラス光ファイバーと代表的赤外ファイバーの理論的光損失スペクトル

さであり、 $125\mu\text{m}$ 直径である。先にも述べたように SiO_2 系ファイバーは理論極限値になっており、光損失の面ではこれ以上の改良はない。海底ケーブル用の光ファイバーを無中継で日・米を接続するためには、他のガラス組成の開発が必要である。理論と一部実験データにより、フッ化物ガラスが、 $2\sim 5\mu\text{m}$ の波長の赤外光において、従来のシリカ系よりはるかに光損失が小さく、 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{ dB/km}$ となりうる事が予想された。図1に、シリカ系ファイバーの光損失とフッ化物系ガラスの光ファイバーの理論的光損失スペクトルを示す。

フッ化物ガラスについては、例えば、 $(\text{GdF}_3, \text{LaF}_3)-\text{BaF}_2-\text{ZrF}_4$ 系のガラスにおいて、世界各国で、極低光損失化に向けて、盛んに研究が行われている。フッ化物ガラスの合成は、シリカ系ファイバーのCVD法で合成する方法とは異なり、雰囲気制御した炉でるつぽにより熔融する。現在報告されているフッ化物ガラスの光損失値の最低値は 0.7 dB/km であり、またファイバーの長さもながいものではない。理論損失値にたつものには、数多く基礎研究が必要である。超高純度の原料を使用し、熔融中の酸素の混入を避けなければならない。また、ガラス中の水分、特にOH、ガラス中の不均質物、例えば、微細な泡、不溶解物、白金コロイドなど、ガラス熔融、線引きのための加熱処理に析出するミクロン、サブミクロンオーダーの微結晶、Zrの還元析出物などを調べる必要がある。これらの要因は、一見すると互いに別々のようであるが、それぞれ互いに密接に関連している。数多くの研究が、基礎的、応用レベルで進行中であり、今後の発展が期待される。

3・1・2 屈折率分布型光素子ガラス 平板、棒状としてレンズの機能を発揮する屈折率を分布させたGRIN (Gradient Index) ガラスが開発されその一部は実用化している。例えば、約 4 mm の棒状のガラスで中心に向かって屈折率が高くなっていくものである。このようなマイクロレンズは、画像処理関係機器に多数使用されるようになった。

これらの屈折率分布型レンズの作製方法は、イオン交換法、分子スタッフィング法、ゾルーゲル法などがある。それぞれ、ガラスの特徴を巧みに活かしたプロセスであるので、それぞれについて述べる。

イオン交換法は、ガラス中に含有されているアルカリイオンを、高温でイオン交換させて、より高屈折になるイオンをガラス中に入れるか、より低屈折になるイオンを入れるなどにより、屈折率分布を形成させるもので、ガラスが非化学量論的な組成を取りうる特徴を活かしている。また、ガラスの相分離を利用して、高シリカ成分の多孔質ガラスを作製する。次にこの多孔質ガラスに屈折率を高めるイオンを溶液で入れ(分子スタッフィング)、次に部分的にこの注入イオンを外部に溶出して屈折率分布(すなわち濃度勾配)を形成し、次に、高温焼成して無孔化することによりレンズを作製する。このようにして得られたスラブ型のレンズは例えば、光分岐回路に利用される。この様子を図2に示す。

また、ゾルーゲル法は、溶液を原料として、ゾル、ゲルの状態を経てガラスを合成する方法であるが、例えば $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のゲルを作製し、次に、溶液処理をすると、Tiイオンが拡散溶出し、ゲル中に濃度勾配を形成する。これを乾燥、焼成処理すると屈折率分布レンズが作製される。図2の屈折率の分布の例は、このようにして作製したものである。

更に、多孔質ガラスは透明なので、細孔内にある感光物質に光化学反応を行わせることも可能である。これを利用して、パターンマスク等が作製される。この方法では、多孔質ガラスに、例えば金属カルボニルの $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を吸着または浸漬法などにより含

図2 スラブレレンズを用いた光分岐回路 (図は7チャンネル) 挿入損失は3.7 dB (結合損失含み5.3 dB), 分岐精度は ± 0.3 dB

浸させる。次に近紫外線をマスク材を透過させて設定された部分に照射する。すると、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は光化学反応により、分解し、無機塩になってしまう。次に200℃まで加熱すると、光照射されない部分の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は蒸発してしまい、鉄の無機塩の酸化が進行する。この鉄酸化物は、数10Åの細孔中に存在するが、約1,200℃まで加熱し、無孔化すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となり、ガラス表面層にパターンが形成される。この場合に、基板は、低熱膨張率の高い酸質のガラスであり、精密ソログラフィに应用される。多孔性、透明性、高 SiO_2 成分ガラス、光化学反応、耐熱性等の特性を上手に活かした例である。

3・1・3 ゾルーゲルガラス 従来の高温熔融法とは全く異なった方法、ゾルーゲル法により種々の組成のガラス、ファイバー、板状等の種々の形状のガラスが作成されるようになった。ゾル (SOL) とはコロイド溶液のことで、溶体中に非常に小さい微粒子 (人によっては1,000 Å以下と言う人もいる) が分散したものを言う。ゲル (GEL) とはこのゾルがジュリー状に固化したものである。1970年代にこのゾルーゲルの状態を経て、ガラスを作成する方法が開発され、発展してきており、現在も着実に進歩している。このプロセスを図3の概念図⁴⁾を参考に説明する。まず、金属アルコキシドであるけい酸エチルと水、溶媒としてのエチルアルコールを攪はん混合し、均一溶液とする。この均一な溶液の中で、加水分解が始まり、次々と Si-O 結合が形成され、ゾル化が始まる。さらに反応が進行し、ゲル化も起こる。次に脱水縮合反応に伴い、収縮固化が始まる。更に、例えば1,200℃まで加熱処理をするとシリカ (SiO_2) ガラスができる。このプロセスは、典型的なものとして例示したが、元の液体原料の金属アルコキシ

図3 ゾルーゲル法によりシリカ (SiO_2) ガラスを作成する概念図⁴⁾

ドの種類を変えることにより、ガラス組成に多様性を持たせることができる。また、ゾルーゲルの状態の変化に伴い、溶液の粘性が変化してゆくに、適当な粘性のときに、ファイバー状にしたり、また膜状にすることも可能である。現在、光ファイバー用のシリカガラス、電子材料用基板用の複合用シリカガラスファイバーなどの作成が企業からも報告されている。このゾルーゲルガラスについては、国際会議も定期的に開催され、日進月歩である。

3・1・4 機能性有機-無機ハイブリッド化非晶質体⁶⁾⁷⁾ 前に述べた、ゾルーゲル法は、分子レベルで複合一体化した有機-無機の複合体 (ハイブリッド化物質) を作製するのに有効であることが分かった。ゾルを作製する際に、機能性のある有機物を溶媒中に溶解する。次に、ゾル化、ゲル化を精密に制御し、最終的には、有機分子一個、一個が独立して非晶質シリカ中に分散した。機能性有機-無機のハイブリッド化物質が創製された。この作製プロセスでは、溶液のpH、蒸発速度、溶媒の種類の選択などいくつかの要因の検討が必要である⁷⁾。

このハイブリッド化物質の一例として、次世代の超高密度光メモリーとして期待されるフォトケミカルホールバーニング (PHB) を示すキニザリンと非晶質シリカと分子レベルで複合一体化したキニザリン/ $\alpha\text{-SiO}_2$ 系物質について述べる。アルコール溶液にキニザリンを溶解し、けい酸エチル、水と混合し、黄色の均一溶液とした。

次にゾルーゲル化を進め、キニザリンの熔融温度以下の200℃

図4 ゾルーゲル法で作製したキニザリン/非晶質シリカのハイブリッド新物質において観測された PHB のシャープなホール⁷⁾

程度まで加熱して、ハイブリッド化物質をえた。この物質の光吸収スペクトルとゾルーゲル化前の均一黄色溶液のキニザリン/けい酸エチルの光吸収スペクトルを比較すると、本質的には、ほぼ同じであり、非晶質シリカの中にキニザリン分子が分散していることが分かった。

PHBは、波長可変レーザーを使用し、1μmに絞って、波数を変えることにより、光メモリー密度を大幅に高められると期待されている。図4は、このキニザリン/ $\alpha\text{-SiO}_2$ (非晶質シリカ) において観測されたシャープなホールである⁷⁾。この他に、種々の分子素子として機能を有する有機物を、分子レベルで無機物と複合一体化した新しいハイブリッド化物質が数多く創製されている。

表2 オキシナイトライドガラスの合成方法

- 1) 高温熔融法, Si_3N_4 , AlN 等原料を使用, 窒素または不活性気体雰囲気中
- 2) 高温, 高压熔融法
- 3) アンモニア中でのゾル-ゲル法と加熱処理
- 4) CVD法
- 5) 多孔質ガラスの窒素およびアンモニアガス中での熱処理と無孔化

図5 (La, Y, Al)-Si-O-N系ガラスの窒素の含有量とビッカース硬さ⁸⁾

これらは、有機物と無機物の機能を合わせ持ったものであり、今後の発展が期待される。

3・2 機械的機能性ニューガラス

3・2・1 窒素含有ガラス (オキシナイトライドガラス)

先に述べた、フッ化物ガラスと同様、ニューガラスで新しい組成のガラスである。窒素含有ガラスと言っても、ガラス構造中に気体として含有しているわけではなく、酸化ガラスの組成の一部として網目構造中に窒素(N)が入ったガラスである。すなわち、 SiO_2 の網目構造に窒素(N)が入ると、次のように変化する。

ここで、 $\text{Si}-\text{O}$ の単結合強度と $\text{Si}-\text{N}$ のそれはほぼ同じであるので、結合強度が窒素が入ることにより3/2強化することになり、特に機械的特性が向上する。

ガラスは、種々の元素を非化学量論的にその構造の中に取り込むが、従来は、酸化物系のガラスで、化学組成を変え、それに応じて、得られる物性を制御してきた。このような組成制御は今後も行われるが、このオキシナイトライドガラスの場合には、陰イオンを変えたことに特徴がある。このガラスについても、世界各国において研究が進展しており、数多くの組成のものが報告されている。これらのガラス合成法を分類すると表2のようになる。窒素の原料は、例えば、 Si_3N_4 , AlN 等の窒化物、または、アンモニアなどである。

図5は (La, Y, Al)-Si-O-N系ガラスの窒素の含有量とビッカース硬度の関係を示している。窒素が18at% (原子%)まで入って、硬さが大幅に増加している⁸⁾。これらの硬さの値は、純鉄の硬さより1オーダー高い。酸化物系ガラスにおけるビッカース硬度の最高値はこの窒素の導入によって容易に更新されてしまった。また、複合材とするときに重要な、ヤング率についても同様である。

このガラスの透明性はどうか。窒素導入するときの条件、基礎組成など異なり、 Si_3N_4 等の原料の純度(特に鉄分)などにより、オキシナイトライドガラスは着色する傾向にある。しかし、合成法、組成によっては無色透明のものが得られる。

図6 旋盤、ドリルで切削加工した $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの例⁹⁾

3・2・2 マシナブル結晶化ガラス

機械加工が可能なセラミックス (マシナブルmachinable セラミックスと言われている) は、所望の設計形状のものが、ドリルや旋盤 (せんばん) などの機械加工器具により容易に得られる。また、その場合合せなどの部品として、形状の微調整が可能であり、その上に、耐熱性、耐化学性が高く、プラスチック等と比較して耐摩耗性、硬度が高いなどのセラミックスの特徴を保持しており、実用材料として、各種機器の部材として賞用されている。

従来知られているマシナブルセラミックスは、大別すると、

- 1) セラミックス粉体を焼結させたもの
- 2) ガラス中に雲母微結晶を析出させた結晶化ガラス

の2種類である。

焼結タイプのマシナブルセラミックスは、焼結完了後にも、微細な気孔が残留し、構造材として使用した場合の構造欠陥となる欠点がある。また気体の透過性が皆無である保証が困難である。

一方、結晶化ガラスタイプのものは、構造が緻密であり、気体を透過しない。また、金属のアルミニウムより軽いなどの特徴も加わり、種々の応用がある。例えば、スペースシャトルの機体の各種部材として使用されているし、また、真空機器への応用もある。これらの他に、各種電気機器の部材として賞用されている。

この雲母 (マイカ) 析出タイプの結晶化ガラスは、内部の微細なマイカ結晶が、平板状に割れやすい性質を巧みに利用している。これとは別に、著者らは⁹⁾、 $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の新しいタイプのマシナブル結晶化ガラスを開発した。まず、この系の特定組成範囲のガラスを熔融し、次に流し出してガラスを得る。このガラスを熱処理して、結晶化ガラスとする。電子顕微鏡やX線回折でこの結晶化ガラスを調べると、内部に、数 μm から数10 μm の太さで、長さ数10 μm から100 μm 近くの針状結晶が、無数で、任意の方向に析出しており、この針状結晶の内部がガラス状のパイプ状で、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 結晶であることが確認された。この結晶化ガラスを金属加工用の超硬バイトP30を使用して、機械加工をしたら、切削加工が可能であり、またドリルでの穴あけもできた。このような機械加工をした結晶化ガラスの例を図6に示す⁹⁾。

従来は、雲母の板状にはがれやすい結晶の性質を利用したマシナブルセラミックスが大部分であったが、このような針状パイプ状の結晶を析出させたマシナブルセラミックスは、新しいタイプのものである。

このニュータイプのマシナブル結晶化ガラスは次の特徴がある。

- 1) ビッカース硬度は約700 kg/mm^2 と従来のものと比較して約3倍硬い。従って耐摩耗性もすぐれている。
- 2) 従来のものは、アルカリ成分を約10%、フッ素を4%含有

図7 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 結晶化ガラスとSiC繊維の複合体の破壊靱性

しているが、これら成分を含有せず、無アルカリである。従って、電気絶縁性が高く、また、高温真空においても蒸発物を出さない。

3) 結晶化ガラスであるので、気体を透過せず、また、構造がち密で、気孔がないため、機械的強度の低下、劣化の原因の構造欠陥が焼結体タイプのもものと比較してはるかに少ない。

このような特徴を持つニュータイプのマシンブルセラミックスは、現在、賞用されている分野に加えて、各種の電子機器、高温真空機器用の部材としてその応用が期待される。

3・2・3 高靱性複合結晶化ガラス ガラスは破れに対しての抵抗性を示す靱性値が小さい。ガラスだけでなく、セラミックスについて言えることである。金属やプラスチックの靱性値より1オーダー、2オーダー低い。そのために、靱性値を大きくする努力が行われ、鋳鉄の値に近いものが開発された。SiCのファイバーとリチウムアルミノけい酸塩(LAS)結晶化ガラスの複合材である。この結晶化ガラス複合材の K_{IC} と温度の関係を図7に示す。この図で示すように、室温での K_{IC} は17近くであり、温度が高くなると、ガラスの粘性変化も加わって、靱性値はむしろ向上してゆく。このように結晶化ガラス系複合材が高靱性化することは、セラミックスの新しい応用分野を拡大することとなり、興味深い。

3・3 生体・バイオテクノロジー用ガラス

3・3・1 人工骨、人工歯用結晶化ガラス¹⁰⁾¹¹⁾

いわゆるバイオセラミックスには、生体用のセラミックスとバイオテクノロジー

表3 人骨と各種生体親和性無機質バイオセラミックスの曲げ強度の比較

種類	曲げ強度 (MN/m)
人 骨	100~200
高密度水酸 アパタイト	100
配向性ガラスセラミックス アパタイト・ウォラストナイト	200
結晶化ガラス	100~585
	160

ジー用のセラミックスがある。生体用セラミックスは、生体不活性(バイオインерт)なアルミナ(Al_2O_3)と生体活性(バイオアクティブ)なアパタイト系のものがある。人骨等の主成分の CaO 、 P_2O_5 を含有する結晶化ガラスは、天然骨、歯とのなじみが良く、いわゆる生体親和性が良い。 CaO 、 P_2O_5 などから成るアパタイト歯、それだけの焼結体では強度が低く、より高強度のものが望まれている。このため、針状結晶のウォラストナイト($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)や一方配向結晶化ガラスなどが開発された。 CaO 、 P_2O_5 を含むガラスを作製し、所望の型の中に入れて成型し、次に熱処理をすることにより、結晶化ガラスにする。報告されている種々の生体親和性バイオセラミックスと人骨の曲げ強度の値を表3に示す。生体親和性をアパタイトで得て、強度を他の析出結果で得る巧みな結晶化ガラスを含め、種々の組成、製造法の結晶化ガラス系のバイオセラミックスが開発され、大きな市場規模となることが予想されている。

3・3・2 バイオテクノロジー用多孔質ガラス

数 $10 \sim \mu\text{m}$ オーダーの狭い細孔分布を持つ、多孔質のガラスがある。この細孔内にバイオテクノロジーで使用する生体触媒である酵素を担持する無機担持体として注目されている。このガラスの作製法は独特であり、その概念図を図8に示す¹⁰⁾。特定組成のほうけい酸ガラスを熔融し、次に熱処理をして、ミクロなガラス-ガラス分離(分相と呼ばれる)を起こさせ、次に酸溶液処理をして、溶け出やすい $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 成分を溶出してしまう。得られるのが高けい酸質の多孔質ガラスである。これは先に述べた酵素だけでなく、有用微生物体の保持や、精密な精製、分離プロセスのための分離膜としても使用され、発展が予想される。

3・4 電磁気機能性ニューガラス

3・4・1 高集積化ガラス複合基板

LSI等はセラミックス基板、特にアルミナ(Al_2O_3)基板上に装着され使用されてきた。しかし、シリコン、GaAsチップの高集積化が進みVLSI等の場合に、基板の誘電率がチップおよび回路の電子の動くスピードに影響を与える。アルミナは誘電率が8で大きく、5以下の小さいものが望まれている。このため、ガラス粉末とアルミナの粉を混合し焼成した複合基板の開発が行われている。この場合、誘電率の低いガラスの量のほうが多く、また無アルカリガラスでなくてはならない。ガラスに気孔等を含ませると誘電率を2以下にした複合基板も作製される。また、回路を焼き付ける場合に、高価なPd-Agではなく、銅を使用するためにも多層基板は、より低温で焼成できることが望ましい。この目的のためにも、ガラスを、しかも、その組成を種々変えたものを使用する研究が盛んになってきている。ガラス粉末と Al_2O_3 粉末を焼成する際に、ガラス組成が適当なものでないと、ガラスの結晶化が起こり、析出した微結晶は、誘電率を向上させ、場合によっては、基板の強度を低下させてしまう。多層基板として焼成する場合に、均一に焼き上がらないと、変化する傾向も出てくる。これらの、種々の問題を総

図8 シャープな細孔分布を持つ多孔質ガラスの作製法の概念図¹⁰⁾

合的に解決する必要がある、大手電気メーカー、ガラスメーカーで研究が行われ、特許出願も多い。

4. 国内外の状況

1987年12月に東京でニューグラスフォーラム主催で第1回ニューグラス国際シンポジウムが2日に渡って開催された⁵⁾。その講演内容は、現在注目されているニューグラスが網羅され、その現状と問題点が明らかとなり、好評であった。これらの講演内容を以下に示す。

京都大学の作花教授は、日本で開発されたニューグラスを紹介した。それらは、

光学的機能ガラスとして、

VAD法による光ファイバー NTT

マイクロレンズ、光導波路ガラス 日本板硝子

分子スタッフィング法による

屈折率分布型レンズ HOYA

Te-O光メモリー薄膜 松下電器

電氣的機能ガラスとして、

超イオン伝導ガラス 大阪府大

機械的、熱的機能ガラスとして、

窒素含有ガラス 無機材研、京都大

多層基板ガラス 鳴海製陶

複合溶着ガラス 日本電気硝子

化学的機能ガラスとして、

多孔質ガラス 宮崎県工試

生体機能性ガラスとして、

人造骨用アパタイト系結晶化ガラス 京都大

新しい合成法

ゾル-ゲル法によるシリカファイバー 三重大、京都大

ゾル-ゲル法によるシリカ板、管 セイコーエプソン

などがあり、日本のニューグラスの発展への貢献が大きいことを述べている。

また、アメリカのレンスレー工科大学の Tomozawa 教授は、米国でのニューグラスの最近の研究を紹介した。すなわち、

1) フォトニクスガラス (フッ化物ガラス, GRIN 他)

2) 高靱性ガラスセラミックス (直鎖構造けい酸塩結晶化ガラス)

3) 耐化学性ガラス (窒素含有燐酸ガラス)

4) 低誘電率ガラス基板 (気孔含有 VLSI 用基板ガラス)

5) イオン伝導性ガラス (NaS 電池用の Li 含有ガラス)

その他新しいガラスに関するプロセスを述べた。

また、ゾル-ゲル法によるシリカガラスファイバーの合成 (旭硝子), 機能性有機無機ハイブリッド物質 (無機材質研究所), 非晶質誘電体薄膜 (松下電器), 薄板ガラス基板 (日本電気硝子), 光ファイバー (ATT ベル研), フッ化物光ファイバー (NTT), マイクロレンズアレー, GRIN (日本板硝子), レーザーガラス (HOYA), ガラス板コーティング (ピルキンソン社), メモリー用カルコゲンガラス膜 (日立製作所), パイオテクノロジー用多孔質ガラス (ショット社), 人工骨用結晶化ガラス (京大), 鎖状珪酸塩系結晶化ガラス (コーニング社) などである。

これらの題目を見ると、ニューグラスの種類と、その発展がよく分かる。

参 考 文 献

- 1) ニューグラスフォーラム編: ニューグラス調査報告書 (第1報), (1986)
- 2) 「ニューグラス・特殊ガラス市場の展望と戦略」(矢野経済研究所, 1987)
- 3) 作花清夫: 「ニューグラス」, (日刊工業新聞社, 1987)
- 4) 牧島亮男: 「機能性ガラス入門」, (アグネ, 1984)
- 5) ニューグラスフォーラム編: "Proceedings of The First International Symposium on New Glass", (1987)
- 6) Makishima, A. and Tani, T.: J. Am. Ceram. Soc., **69**, C-72, (1986)
- 7) Tani, T., Makishima, A., Arai, K. and Namikawa, H.: J. Appl. Phys., **58**, 3559, (1985)
- 8) Makishima, A., Mitomo, M., Ii, N. and Tsutsumi, M.: J. Am. Ceram. Soc., **66** C-55, (1983)
- 9) Makishima, A. and Asami, M.: J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1024, (1989)
- 10) 牧島亮男・青木秀希: 「バイオセラミックス」, (技報堂出版, 1984)
- 11) Kokubo, T., Ito, S., Shigematsu, M., Sakka, S. and Yamamoto, T.: J. Mat. Sci., **20**, 2001, (1985)