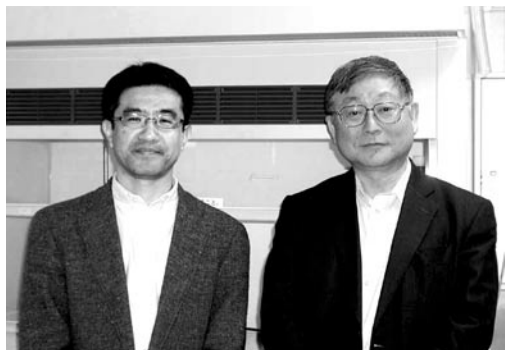




## 未来を創るガラスの光

## 柴田・矢野研究室～物質科学専攻



矢野 哲司 助教授

柴田 修一 教授

ガラスは古くから人々の暮らしに広く利用されてきた。容器や装飾品にはじまり、窓ガラスやディスプレイなどは現在では生活に欠かせない工業製品になっている。

さらに近年では、光機能性を身に付けたガラスが最先端の産業において利用されている。光通信に用いられている光ファイバーなどは、その最たる例であろう。

ここ柴田・矢野研究室では、このようなガラスに代表される非晶質材料について、日々研究が行われている。



## 非晶質材料の歩み

ガラスは  $\text{SiO}_2$  が主成分となってきた非晶質体（アモルファス）の一種である。非晶質体とは、結晶構造を持たずに原子が不規則に並んでいる物質のことである。

この特殊な構造をもったガラスは、用途に合わせて粘度を変化させるために、 $\text{SiO}_2$  に  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{CaO}$  などの無機酸化物を添加することができる。こうしてできあがったガラスは、一般的に溶融ガラスと呼ばれている。

溶融ガラスは、 $\text{SiO}_2$  と無機酸化物を混合した粉末を高温で加熱して溶融し、急冷することで得られる（図1）。加熱の段階で無機酸化物は Si と O との結合を切断し、不規則構造を構成する結合の数を減少させることができる。加える酸化物の

量や種類を調整することで結合の数をコントロールし、用途に合わせて溶融時のガラスの粘度や、固化した際の硬度を自由に操作できる。溶融ガラスは組成の変化によって屈折率も調節することができるため、高屈折率が実現できる。

近年では、非晶質材料に酸化物などの無機物質だけでなく、有機物を添加させることでさらに用途を広げようという工夫が行われている。高温に弱い有機物を用いるためには、溶融法とは異なる合成法を用いる必要がある。

このためにゾルゲル法という手法がとられた。ゾルゲル法は、Si などのアルコキシドを加水分解・縮重合してゲル状にし、加熱処理を施すことで物質を合成する作製法である。ゾルゲル

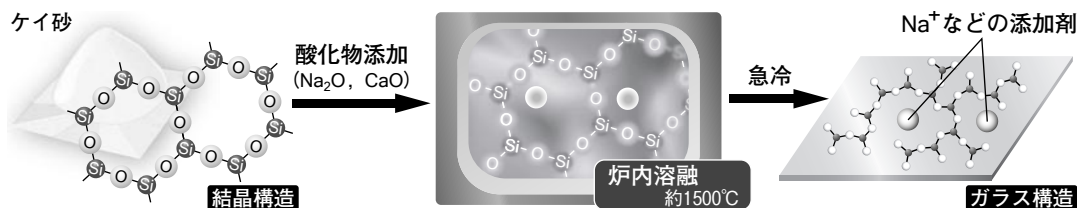


図1 溶融ガラスの作製法

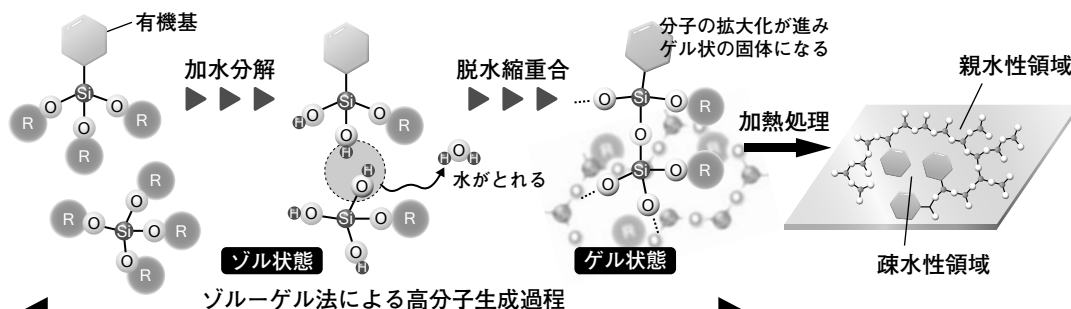


図2 ゴルーゲル法による有機・無機ハイブリッド材料の作製法

法では、特別な複合材料を、溶融法に比べて極端に低温で合成することが可能になる。この方法で、シランカップリング剤と呼ばれる特殊な原料を重合させる。ゾルーゲル法によって作製された物質は、この構造の内部に様々な有機官能基を入れることができるので、多種多様な有機物を含んだ物質を作製することができる（図2）。この物質は「有機・無機ハイブリッド材料」として注目を集めている。

有機・無機ハイブリッド材料は、熱に弱いとい

うデメリットを持つものの、室温程度での合成が可能になる。それだけではなく、溶融ガラスとは違った特異的な性質を期待できる。有機官能基があるために、疎水性の部分と、無機物による親水性の部分と同じ構造内に持つことが可能になり、有機物との親和性が実現できるのである。

柴田・矢野研究室では、新しい可能性を秘めた有機・無機ハイブリッド材料を用いた研究と、従来からある溶融ガラスを利用した研究が主に行われている。



## 新たな光デバイスを目指して

今日、光ファイバーによって信号の伝達を光で行うことが可能になり、高速大容量の通信が行われている。しかし、光ファイバーにより信号伝達を行う技術は確立されたが、末端での信号処理は現在の技術では電気で行うことができない。信号の発信部や処理部において、信号を光から電気に変換する必要があり、高速な光通信を上手く活用できていないのが現状である。光から電気への変換を行うことなく、すべて光によって信号処理まで行うことができれば、より高速な通信が可能になるだろう。

このようなことを実現するために、信号をスイッチのように切り替えたり、光の波長を変化させて様々な信号に変換したりするデバイスが必要になる。特に光の波長を変換させることができれば、信号伝達に使える波長の種類が増え、より効率良く情報を伝送できるであろう。このような機能を持つ光デバイスを作製するという目的で、光を球内に一時的に閉じ込めるデバイスの研究が行われはじめた。

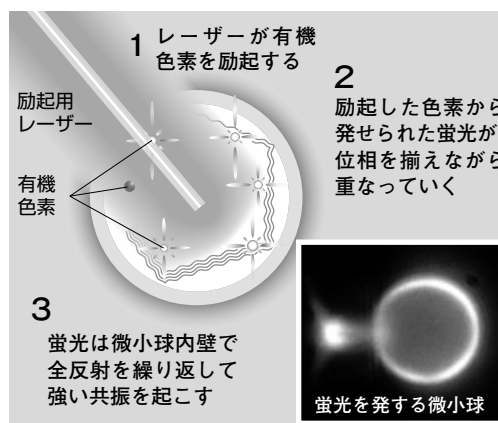


図3 光共振用微小球

こうしてできたのが光共振用微小球である。光共振用微小球は、非晶質材料で作られた粒径5 μmほどの小さな球である。レーザー光を微小球に導入すると光が微小球内部の境界面で全反射を繰り返し、内部に光を閉じ込めておくことが可能となる。このとき、位相の揃った光同士は強め

合い、共振するのである。

光共振用微小球の作製にあたり、粒径と形状の制御はきわめて重要である。いかに精度良く、また効率良く作製するかが微小球の実用において重要な課題であった。そこで先生は、材料を有機・無機ハイブリッド材料にすることでインクジェットプリンタの技術の応用を可能にし、粒径の揃った微小球をマイクロメートルサイズで作製した。

しかし、微小球には構造上大きな問題点がある。内部に光を閉じ込める性質に優れている反面、微小球の外部から内部に光を導入し、その光を直接全反射によって回転させるのは非常に難しいのである。

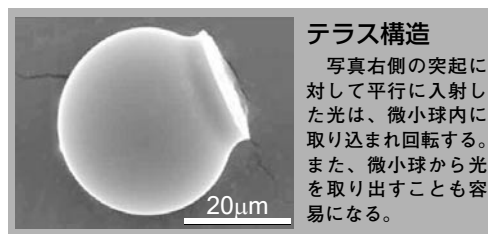
そこで、先生ははじめに微小球に予め蛍光物質を含有した微小球の研究を行った。有機・無機ハイブリッド材料で作製した微小球の疎水性部分に有機色素を親和させて添加すると、微小球の外部から導入されたレーザー光は有機色素を励起する。つまり導入した光自身でなく、内部で発せられた光を回転させ、共振させるのである。

こうして作られた微小球は光の入射角を厳しく調整せずに共振光を発振させることができる(図3)。しかしながら有機色素を使っていたために、励起光の波長が限定され、共振光が特定の波長域でしか発振しないという問題が生じてしまった。微小球を光デバイスとして用いるには、光の波長域を限定させないものを作製する方が遥かに有用である。そこで先生は、内部に蛍光物質を添加する方法とは別の方向から、光を入れやすい微小球を作製することを試みた。

先生は微小球内部を高屈折率である溶融ガラスで作製し、その周囲の媒質として屈折率が低く、加工しやすい有機・無機ハイブリッド材料でコーティングした。この微小球にレーザー光を導入すると、ラマン散乱と呼ばれる光の散乱現象によって、弱いながらも微小球に入れた光の波長と異なる様々な波長の光が得られる。こうして励起光の波長域を限定しない微小球が得られる。だがこのままでは、光を入れにくいという構造上の問題は依然として残ってしまう。

この微小球に光を入れやすくする手法は偶然から生み出すことができた。

ある日、微小球に媒質をコーティングする段階で、媒質が固化しないうちに回収用のフィルム



## テラス構造を持つ微小球のラマン共振

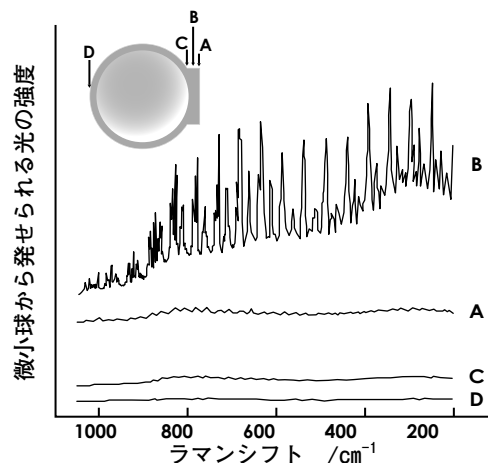


図4 テラス構造の写真とラマン共振の様子

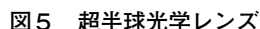
に落ち、変形してから固化してしまった。このとき、微小球の一部がフィルムに接触し、その部分だけが平坦な形に変形した。先生はこの微小球の構造を「テラス構造」と名付け、内部に光を導入しやすくするのに利用できないかと考えたのである(図4写真)。

実際にテラス構造のある微小球に光を入射した際のラマン共振光のスペクトルが図4である。テラス構造においてA、C、Dの位置から光を入射した場合には、いずれも光は球内に導入されるが全反射されず、共振光が発振されない。これと比較すると、ガラスと媒質の境界面であるBから光を入射した場合に非常に大きな振幅の光が得られること、様々な波長で共振光が得られることが読み取れる。さらに、テラス構造の微小球に光を導入したところ、微小球が球体構造であったときとさほど変わらないくらいの効率で光を閉じ込めることができたのである。

こうして、徐々に微小球の光デバイスへの応用が現実味を帯びてきているのである。



しかし試料には凹凸があるために、試料とレンズの間には空気の層ができてしまう。この問題の解決には、エヴァネッセント波という光が利用されている。媒質間で全反射を起こすときに、空気の層にもレンズ内部と同じ波長のまま染み出す光をエヴァネッセント波というのである。エヴァネッセント波を用いて観察できる範囲は全反射した界面から 100 ~ 200nm 程度である。このエヴァネッセント波を利用するためには、試料のと



この一連の現象を考慮して考え出されたレンズの形状が超半球(図5)である。超半球レンズの形状に対する精度の基準は非常に厳しい。染み出す領域が非常に短いエヴァネッセント波が試料に届く必要があるので、ガラスの底面から試料までの距離をできるだけ短縮しなければならない。そのためレンズ底面の平坦形成がレンズの作製において重要である。この精度の問題から、今まではミリメートル単位のレンズしか作製することができなかった。

Figure 1 consists of three side-by-side diagrams, each showing a circular lens resting on a horizontal surface. A liquid droplet is shown on the surface, with its contact angle labeled as  $\theta$ . The diagrams are labeled with their respective refractive indices: '屈折率 1.5' (Refractive index 1.5), '屈折率 1.7' (Refractive index 1.7), and '屈折率 2.0' (Refractive index 2.0). As the refractive index increases from left to right, the contact angle  $\theta$  decreases, illustrating that a higher refractive index leads to a smaller contact angle.

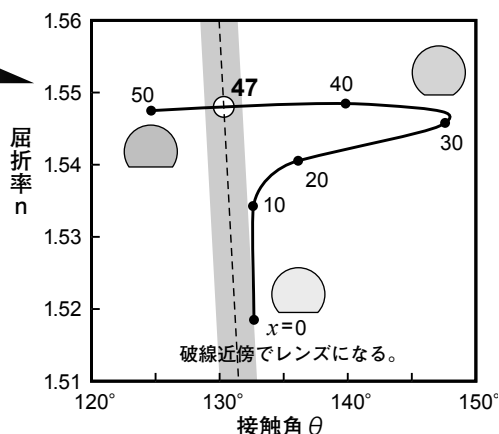


図6 接触角と屈折率が満たすべき関係

その中で矢野先生は、数十 $\mu\text{m}$ の超半球レンズを、さらにナノメートル単位の精密さで一括して多量に作製できる方法を開発したのである。

この方法ではまず、平板の上にガラスの微粉をのせ、平板の温度を上昇させてガラスを溶融する。溶融したガラスは表面張力によって超半球型になるので、このまま平板の温度を下げれば超半球型のレンズができあがる。このときガラスの組成によって屈折率と表面張力を調整できる。屈折率を上げれば光の波長を短くでき、分解能を上げることができる。また、表面張力によって濡れ性が調整できるので、表面張力が高いほどガラスと平板の接触角が大きくなる。するとレンズは球に近い超半球になるので、像を結ぶ位置を調整できるのである。レンズの屈折率や接触角を調整するため、先生は様々な組成の溶融ガラスで超半球を作製している。

図6は、 $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(70-x)\text{SiO}_2$  という組成で超半球を作製した場合の屈折率と接触角の関係である。この表において、破線付近の領域は超半球がレンズとして機能するために屈折率と接触角がとる値である。このグラフを見ると、 $x = 47$  とした際にこの超半球がレンズとして機能することがわかる。現在、このレンズによって486nmの波長における分解能は270nm まで上がっている。

しかし、表面張力で超半球を形成する現在の作製法で作製したレンズには、粒径が揃わないという大きな難点がある。現在先生は、この問題に取り組んでいるところであるという。

このように最先端の研究を行っている柴田・矢野研究室であるが、これらの基盤になる、ガラスの構造に関する基礎研究も同時に力を入れているようだ。

ガラスの構造解析には、光を照射したときのラ

光デバイスとしての光共振用微小球、分解能の向上を目指す微小光学レンズ。どちらも光機能性をもって現在の科学の限界に挑戦するガラスであり、ガラスの材料としての可能性を再認識せずにはいられませんでした。

このほかにも柴田・矢野研究室では多くの研究が日夜行われており、どれも興味深いものでした。紙面の都合上、全ての研究を紹介することができ



写真 ガラス内部の気泡

マン散乱による波長を調べ、ガラス内部で起こる結合や分子の運動について解析を行うラマン分光法が用いられている。柴田・矢野研究室ではこの方法を高温で溶融したガラスにも適用しており、この分析によって様々な組成のガラスを研究し、応用に適したガラスを作製するのに利用しているのである。

構造解析を応用した研究に、ラマン分光法を利用したガラス内部の気泡ができるプロセスについての研究がある。ブラウン管、ディスプレイなどに用いられるガラスには高い精度が求められ、数十 $\mu\text{m}$ の大きさであっても気泡があると製品として成り立たない。この気泡がガラス内部でどのようにしたら発生するのかを観察し(写真)、ラマン分光法でその融液内でおこる化学変化を解析している。さらにどう化学変化を起こせば気泡を抜くことができるのかを研究しているのだ。

このように、実際の工業化においての製造工程に応用される研究も盛んに行われている。これらの基礎研究が、光共振用微小球や超半球ガラスなどの最先端の光デバイスの開発の土台を支え、発展へと繋げているのである。

ず、非常に残念です。

最後になりましたが、文章を執筆するにあたり、柴田先生、矢野先生には度重なる取材に快く応じていただき、また質問の際には分からない箇所を懇切丁寧に説明していただきました。先生方に厚く御礼を申し上げますとともに、研究室の発展をお祈り申し上げます。

(小泉 瞳)