

ゾル-ゲル法の現状と将来

京都大学化学研究所 作花 済夫

1. はじめに

ガラスをつくる新しい方法として明確な意識をもってゾル-ゲル法がとりあげられたのは1970年前後からである。その後、この方法にたいする研究が進展し、1980年頃からは、高機能のニューガラスをつくる方法の一つとしてあらゆる国の学界、産業界で注目されるようになった。一方、ニューガラスの分野では、重要なニューガラスの一つである石英系光ファイバーが化学気相反応法という新しい合成法でつくられて低損失化に成功した事実に基づいてニューガラスの新しい展開をはかるためには、従来の溶融法のほかに発想の異なる画期的な新合成法を発展させることが重要であるとの意識が芽生えてきた。すなわち、技術開発すべき個々のニューガラスを目標とするとともにいずれのニューガラスについても共通する新合成法として気相合成法、ゾル-ゲル法、超急冷法、無重力状態での溶融などの方法の展開をはかってニューガラスの新しいつくりかたを発展させ、また、一歩進んで、新合成法の発展によって現在想像のつかない新規なニューガラスの出現を期待するとのう勢が生れてきた。

新合成法のなかで、気相合成法はすでに光ファイバーとして実現しているが、ゾル-ゲル法はこれに続く重要な方法でしかも現実性の高い重要な方法であることが明らかになっている。

本稿では、このような立場にたって、ニューガラスの新合成法としてのゾル-ゲル法を概説し、ゾル-ゲル法の研究の進展状況を関係論文の数から眺め、ニューガラスにたいするゾル-ゲル法のインパクトを考えることにする。

2. ゾル-ゲル法概説

ゾル-ゲル法¹⁻⁴⁾は、金属の有機および無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる方法である。多結晶体をつくる場合も、はじめにできるゲルは多くの場合非晶質であるから、非晶質またはその処理によってつくられる結晶化物としてニューガラスに含められる。

ゾル-ゲル法でつくられるニューガラスは現在のところ大部分が酸化物であるが、将来はフッ化物を中心とするハロゲン物やセレン化物のようなカルコゲン化物もつくられると考えられる。ゾル-ゲル法で酸化物をつくったのちにNH₃雰囲気中で加熱してチッ素を導入したり、酸化物をチッ化物に変える方法はすでに検討されている^{5,6)}。

ゾル-ゲル法でニューガラスをつくる場合の形状には、表1に示すように、バルク体(板、ロッド)、ファイバー、コーティング膜、焼結用ゲル粉末などがある。以下、この4種のニューガラスの合成のためのゾル-ゲル法について述べる。

2.1 バルク体(板、ロッド)

ゾル-ゲル法では、ゾルのゲル化前にゾルを型に入れ、さらにゲル化を進ませて板状あるいはロッド状のバルクゲル体に成形する。こうしてできた湿潤ゲル体(wet gel body)をき裂や破壊をおこさずに乾燥ゲル体(dry gel body)とし、乾燥ゲル体を破壊や膨張(bloating)がおこらないように数百度以上の温度に加熱して無孔性のガラス体とする。

バルクガラス体の作成は石英ガラスについて広

表 1. ゼルーゲル法の応用

形 状	成 形	成形後の処理	現 状
バルク体	ゲル化時 (25~80°C)	SiO ₂ ガラス: 800~1500 °C まで加熱	大型の板(150×100×12mm 以上の板), ロッド(直径25~30mm, 長さ100~1200mm以上)
ファイバー	粘性ゾルの紡糸 (常温付近)	SiO ₂ ガラス: 800°C まで加熱	連続紡糸SiO ₂ ガラス繊維製品市販, 連続紡糸シリカアルミナ繊維市販
コーティング膜	ディップコーティング (常温付近)	500°C 加熱	反射コーティング膜実用, 反応防止コーティング膜製造, 各種機能性膜研究
焼結用粉末	ゲルの粉砕または沈殿 (常温付近)	粉末成形体を数百~千数百度まで加熱	焼結Al ₂ O ₃ 研磨剤市販

汎に研究されている。き裂、破壊を生じることなく大きい乾燥ゲル体およびガラス体をつくるために、次の5種の方法がとられている。

- (1) 超臨界条件でのオートクレーブ乾燥 (フランスモンペリエ大学, Zarzyckiら⁷⁾による)。
- (2) シリカエアロゾルの利用 (ベル研究所, Rabinovich ら⁸⁾, コーニング社, Scherer ら⁹⁾による)。
- (3) テトラアルコキシシランとシリカ微粒子の混合物のゲル化 (セイコー・エプソン, Toki ら¹⁰⁾による)。
- (4) 加水分解・重合条件の調節 (日立製作所, 須佐ら¹¹⁾, 東京工業大学, 山根ら¹²⁾による)。
- (5) DCCA (Drying control chemical additive, 乾燥制御剤の使用 (フロリダ大学, Wallace ら¹³⁾, 京都大学 Adachi ら¹⁴⁾による)。

(1)の超臨界条件を用いる方法では、湿潤ゲル体 (ゲル化したばかりで溶媒を多量に含む軟らかいゲル体) をオートクレーブに入れて乾燥する。超臨界条件では液体と気体の区別はなく、したがって溶媒は細孔中で表面張力を細孔の壁に及ぼさないため、湿潤ゲル体はき裂や破壊をおこさずに乾燥ゲル体に変化する。また乾燥時にゲル中の細孔が収縮しないため、乾燥ゲル体を1100°C~1200°Cまで加熱したときにき裂の発生や膨張が避けられ、大きいガラス体が得られる。

(2)のシリカエアロゾルを利用する方法では、たとえば微粉のフェームドシリカを出発原料とする。フェームドシリカを水・アルコール系の溶媒中にけん濁させてゾルとし、このゾルをゲル化さ

せる。Scherer ら⁹⁾は溶媒のアルコールの種類について工夫することによって湿潤ゲルの乾燥中に細孔中で発生する表面張力を小さくしてき裂の発生を防いでいる。シリカエアロゾルを利用すると、ゲル中に生じる細孔が大きくてその直径が数百~千数百Åに達し、従って乾燥時の表面張力の作用が小さく、き裂の発生が防止できる。また乾燥ゲルを加熱するときには揮発成分が十分にゲル体外に揮発し去るまで細孔が残存するため、き裂や膨張がおこらず、大きいシリカガラス体が得られる。しかし、細孔径が大きいので細孔をなくするコラップスのために必要な加熱温度は高く、1350°Cあるいは1500°C以上の温度が必要である。

(3)のテトラアルコキシシランにシリカ微粒子を混入して加水分解・重合反応を行なわせる方法では、たとえばテトラエトキシシラン Si(OC₂H₅)₄の加水分解によって SiO₂ゲル微粒子を作成し、これを SiO₂に換算して50%程度未反応のテトラエトキシシラン溶液に加えたけん濁液を出発溶液とする。溶液中でテトラエトキシシランの加水分解・重合反応がおこり、全体がゲル化するが、この場合細孔の直径が大きく、したがって乾燥時および乾燥ゲルの加熱時にき裂や破壊がおこらず大きい寸法のロッド (たとえば直径20mm, 長さ1200mm) や管や平板 (たとえば150mm×200mm×12mm) のシリカガラスが1200°C~1250°Cの加熱によって得られる。

(4)の加水分解・重合の条件の調節による大型ガラス体の製造方法では、ケイ素のアルコキシド

表 2. 20°Cにおける溶媒の表面張力と沸点

溶 媒	式	表面張力 γ (dyne/cm)	沸点 (°C)
ジメチルフォルムアミド	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{H}}$	36.8	153
フォルムアミド	$\text{H}_2\text{NC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{H}}$	58.2	210
メタノール	CH_3OH	22.6	65
水	H_2O	72.8	100

としてテトラメトキシシラン $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を使用し、これに水とメタノールを加えた溶液から出発する。中性か弱いアルカリ性にするために、 NH_3 を触媒として加えることもある。まず溶液を 60°C~70°C という高い温度で加熱して金属アルコキシドの加水分解・重合を進めることによってゲル中に生成する細孔の直径を 100 Å 以上に大きくし、従ってき裂や破壊なしに乾燥ゲルが生成し、また加熱雰囲気調節を併用し、1100°C~1150°C に加熱することにより大きいシリカガラス体が得られる。

(5)の DCCA を使用する方法では、フォルムアミド NH_2CHO やジメチルフォルムアミド $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CHO}$ のような乾燥剤で溶媒の 1 部のアルコールを置換した金属アルコキシド溶液を使用する。DCCA の作用はよくわかっていないが、DCCA を使用すると細孔径が大きくなり (100~200 Å)、き裂の発生や破壊がおこらずに大きい乾燥ゲル体を得られる。

筆者ら¹⁴⁾は DCCA としてジメチルフォルムアミド (以下 DMF と略す) を用いて大型のゲル体をつくり、また、ゲル体を 1050°C まで加熱して大型のシリカガラス体をつくった。適当な組成割合の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{DMF}-\text{NH}_3$ 溶液をたとえば 40°C で反応させてゲル化させ、透明な湿潤ゲル体を 150°C まで加熱して乾燥するときき裂や破壊がおこることなく不透明な乾燥ゲル体になり、これを 1050°C まで加熱し、そこで 2 時間保つと透明なシリカガラスとなる。乾燥時に破壊やき裂がおこらないのは細孔が大きいため、また、湿潤ゲル体の乾燥時の最終段階 (150°C 付近) で表面張力の小さい DMF (表 2) が残存するので、細孔の壁のシリカ質に加わる表面張力による力が小さいためと考えられる。このことは、DMF を加えてつくった乾燥ゲル体を表 2 に示す 4 種の液体に浸したところ、図 1 に示すように、表面張力の大きい水およびフォルムアミド中では著しい破壊がおこるが、表面張力の小さいメタノールおよび DMF 中では破壊はおこらず、き裂も生じなかったことから明らかである。乾燥ゲル体を加熱によりき裂や破壊あるいは膨張をおこさずにシリカガラス体に変えることができるのは細孔が比較的大

きい (直径 100~200 Å) ためと説明できる。

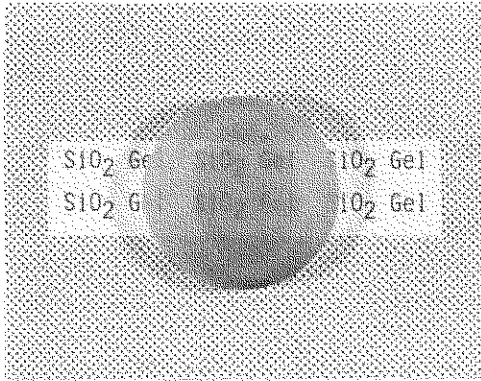
以上 (1)~(5) の方法によって大型のゲル体およびシリカガラス体を得られる。寸法は、ロッドでは直径 10~20 mm 以上で長さが 10 cm~100 cm 以上のものができる。板では方法によっては厚さ 5~12 mm あるいはそれ以上、大きさ 100~150 mm あるいはそれ以上のものができる。ゾル-ゲル法によってつくられるバルク体は、溶融や気相を経る方法でつくったシリカガラスと本質的に同一である。もちろんガラスは、同じ方法でも微量の不純物や熱履歴 (どのような温度で溶融され、どのような温度で、加熱または冷却されたかを熱履歴という) によって性質が微妙に変化するるので、精密に比較すれば、違いはあって当然である。

ゾル-ゲル法によるシリカガラス体の製造は工業的に行なえる状態になっているが、まだ市販されるには至っていないようである。板は IC 製造のフォトマスクとなる。ロッドは光ファイバーをつくるためのプリフォームとなる。現在、「ゾル-ゲル法の光ファイバー製造への応用」といわれるときには常にこの方法を指しており、次項の方法ではない。ロッドに多孔質であるときに加工を施して中心から周辺部に向って屈折率が減少する屈折率分布をつくってグレーデッドインデックスレンズをつくる試みも行なわれている。

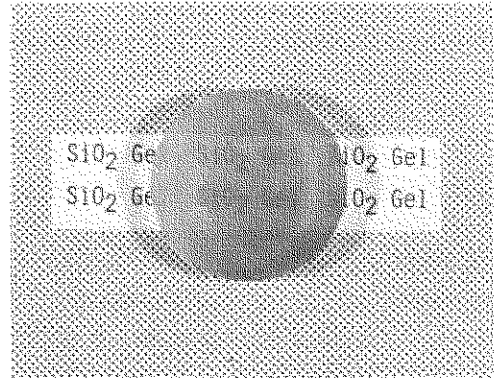
シリカ以外の組成のバルク体についての研究も今後行なわれると期待される。これまで、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、これらの酸化物と SiO_2 の複合組成体などについて研究が行なわれている。

2.2 ファイバー

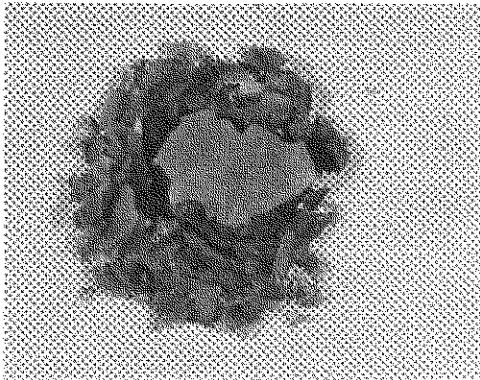
ゾル-ゲル法でファイバーをつくるには、溶液が加水分解・重合反応によって粘くなったときに



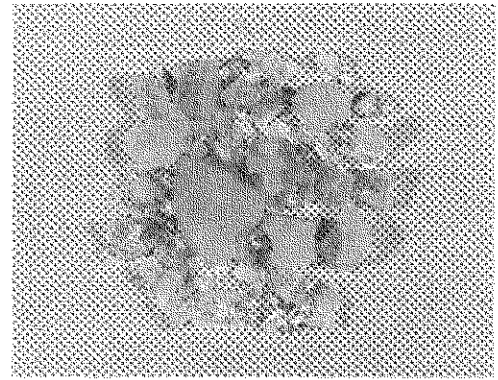
(1) DMF



(2) メタノール



(3) フォルムアミド



(4) 水

図1 DMFを使用してつくった乾燥ゲル体を種々の溶媒に浸漬したのち乾燥したときの破壊状況

粘性溶液から常温付近の温度でファイバーをひいてゲルファイバーをつくる。ガラスあるいは結晶体のファイバーをつくるにはゲルファイバーを加熱処理するばよい。図2に示すように、適当な組成割合の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH-HCl}$ 溶液を常温 $\sim 80^\circ\text{C}$ で反応させると、溶液の粘度が次第に上昇する。粘度が10ポイズ以上になるとえい糸性があらわれ、ガラス棒でひくか、ノズルからひき出すことによってファイバーをつくるができる。条件を選べば連続紡糸も可能である。

この方法でもっとも重要なのは紡糸が可能な出発溶液組成を見つけることである^{14,15)}。筆者らはシリカファイバーの紡糸について研究したとこ

ろ、出発溶液の調合組成で、水の割合が少ないこと、酸を触媒として使用すること、加水分解・重合反応をオープン系で行なわせること¹⁶⁾ (溶媒の揮発が可能な反応容器を使用すること)、などが必要であることがわかった。これらの条件を満たすと長いシロキサン粒子が生成して紡糸が可能になる。紡糸した繊維の断面は円形のもも非円形のものもある¹⁷⁾が、出発溶液の組成を選ぶと希望の断面のファイバーが得られる。

表3にゾル-ゲル法によりつくられるファイバーの例を示す。 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 などの繊維がつけられている。これらの繊維は多孔質のゲル状態では触媒

または触媒担体として役立つ、高温まで加熱してガラス化または多結晶体化させるとFRP、FRMなどの複合材料の繊維強化に役立つ。

2.3 コーティング膜

ゾル-ゲル法でコーティング膜をつくるにはディップコーティング（スピンドコーティングでもよいが、条件はディップコーティングと同じである）を利用する。このためには^{4,24,25)}、たとえば、金属アルコキシド、水、アルコール、酸からなるコーティング溶液を用意し、加水分解・重合反応があまり進んでいない低粘性溶液の状態では基板を溶液中に浸し、ひきあげて基板の上にゲル薄膜を形成させたものを約500°Cで10分程度加熱する。

膜の厚さはひき上げ速度、溶液の粘度、溶液中の酸化物濃度によってきまり、これらのファクタ

ーが増すと厚さは増大する。均質で基板にかたく密着している膜をつくるためには、浸漬（ディップ）、引上げ、加熱からなる1回のコーティング操作で0.1 μm~0.2 μm以下の薄膜ができるように条件を選ぶことが望ましい。これより厚い膜ができるような条件では膜が基板から剥がれたり、密着性が低下したりしても良好な膜となりにくい。0.1~0.2 μm以上の厚さの膜をつくるためには前述のコーティング操作すべてを繰返せばよい。

この方法でつくられているコーティング膜^{25~27)}には、表4に例を示すように機械的および化学的保護、光特性、強誘電、電気伝導、触媒など各種の用途の膜が考えられている。また、すでに実用に供されているものもある。

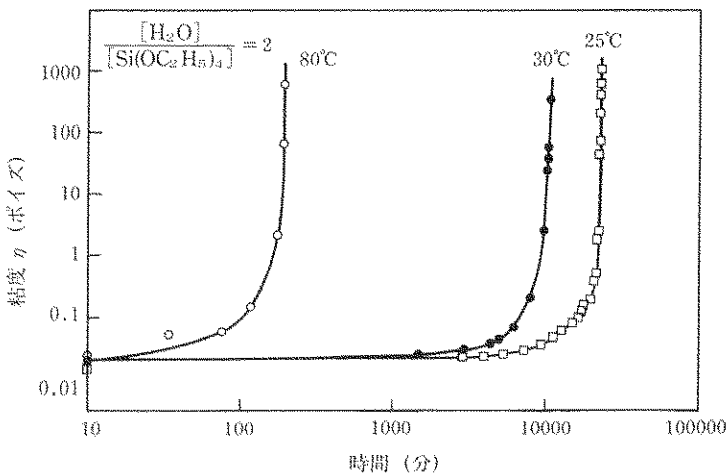


図2 えい糸性を示す $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 溶液の粘度の時間変化。粘度は30°Cで測定。 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 比が2の溶液使用。

表3. ゾル-ゲル法によってつくられるファイバーの例

組 成	原 料	註	市販の有無	研究者・会社
SiO_2	金属アルコキシド	連 続	市販	作花 ¹⁷⁾ 、旭硝子
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	金属アルコキシド			神谷ら ¹⁸⁾
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	金属アルコキシド		市販	住友化学 ¹⁹⁾
Al_2O_3	無機化合物			牧ら ²⁰⁾
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	金属アルコキシド	連 続	市販 (ネクステル)	3M ²¹⁾
TiO_2	金属アルコキシド			神谷ら ²²⁾
ZrO_2	無機化合物			LeRoyら ²³⁾

表4. ゼルーゲル法によってつくられるコーティング膜の例

目的	化合物の組成	註
機械的・化学的保護	SiO ₂ , GeO ₂ -SiO ₂ , ZrO ₂	
光学的特性	SiO ₂ -着色酸化物(着色)	
	Fe, Co, Niの酸化物(着色)	
	TiO ₂ -SiO ₂ (着色, 反射)	
	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ (反射防止膜)	
電気特性	In ₂ O-SnO ₂ (反射膜)	実用
	BaTiO ₃ , KTaO ₃ (強誘電性)	
	SnO ₂ -CdO(電子伝導)	
	Na ₂ O·11 Al ₂ O ₃ (イオン伝導) (β-アルミナ)	
化学特性	TiO ₂ (光触媒)	
	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ (触媒担体)	

2.4 焼結用粉末

2.1~2.3では溶液がゲルに変るときにすでに希望の形に成形するゾルーゲル合成法について述べた。ここでは、とくにセラミックスの分野で注目されている焼結用粉末について述べる。このためには、ほとんどの化合物として金属アルコキシドが用いられる。金属アルコキシドから得られる粉末を利用して初めて低温で焼結できるという特徴が実現できるからである。粉末としては、ゲルを粉砕したものあるいは加水分解・重合の過程でゲル微粒子を析出させてとり出したものを利用することもできる。

金属アルコキシドからつくった粉末を原料としてと焼結によってガラスをつくる場合も多結晶焼結体をつくる場合も加熱温度が著しく低くてよい。たとえば、SiO₂, SiO₂-B₂O₃, La₂O₃-SiO₂組成パイレックスの透明ガラスをつくるのに500~600°Cでホットプレスすればよい^{28,29}。このことを利用すると、高温にあげるのが好ましくない高レベル放射性廃棄物のガラス固化を低温で行なうことが可能になる。

金属アルコキシド溶液から析出させた微粒子の粉末を利用すると従来の原料を用いる場合に比べて300°C~400°C低い温度で均質にかつ緻密に焼結した多結晶体を得ることができる。たとえばTiO₂焼結体が1000°C以下の温度で生成する³⁰。

緻密で十分焼結した優れた焼結体をつくるために出発粉末原料に要請される条件は以下の通りである³¹。

- (a) 粒径が約1 μm以下の微粒子であること。
- (b) 粒子の寸法の分布がシャープであること。
- (c) 粒子が凝集しないこと。
- (d) 純度が高いこと。

金属アルコキシドから粒子をつくると、この条件が満たされ、従って優れた多結晶体を得られる。粒子 (particles) の寸法が一樣であると、焼結がおこりやすく、構成粒子 (grains) が微小でかつ粒径が揃った焼結体を得られる。従って単一粒径 (monodisperse) の粒子を金属アルコキシドの加水分解・重合によってつくる試みが各種の物質についてなされている³²。

単一酸化物のガラスやセラミックスをつくるのに金属アルコキシドを原料とするゾルーゲル法は有効であるが、複合組成の酸化物をつくるにはなおいっそう有利なことがある。従来の炭酸塩粉末のような原料を使用すると、2種類以上の原料が焼結過程で均一にiriまじることは容易でない。これにたいして金属アルコキシド溶液を用いると、たとえ希望の組成の化合物ができなくても、少なくとも分子のレベルで均質な溶液になるので、多結晶体の一つ一つの粒子が均質な多成分系の組成をもち、優れた多結晶体となると期待される。このため、従来の原料の機械的混合では合成が不可能であった多成分系焼結体の作製がゾルーゲル法によって初めて可能になることもある。たとえば、LiAl₂O₆セラミックス³³は金属アルコキシドを原料とするゾルーゲル法によって初めて合成できる。

3. ゼルーゲル法の研究動向

ゾルーゲル法の研究がどのように進められてきたかを発表された論文によって調べ、その動向を考える。簡単のために論文の数を数えることとした。とりあげる研究論文誌としては Journal of Non-Crystalline Solids を選んだ。Journal of the American Ceramic Society, 窯業協会誌などにも論文は発表されているが、統計資料とするには一般的でないので割愛した。国際会議としては表5に示す第1回³⁵、第2回³⁶、第3回³⁷、第4回³⁸

表5. ゾルーゲル法関係国際会議

名 称	開催年	世話人
第1回ゲルワークショップ	1981	V. Gottardi ³⁵⁾
第1回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1982	L. L. Hench ³⁹⁾
第2回ゲルワークショップ	1983	H. Scholze ³⁶⁾
第1回ベターセラミックススルーケミストリーシンポジウム	1984	C. J. Brinker
第2回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1985	L. L. Hench ⁴⁰⁾
第3回ゲルワークショップ	1985	J. Zarzycki ³⁷⁾
第2回ベターセラミックススルーケミストリーシンポジウム	1986	C. J. Brinker
第3回ウルトラストラクチャープロセッシング会議	1987	J. D. Mackenzie ⁴⁾
第4回ゲルワークショップ	1987	作花 済夫 ³⁸⁾

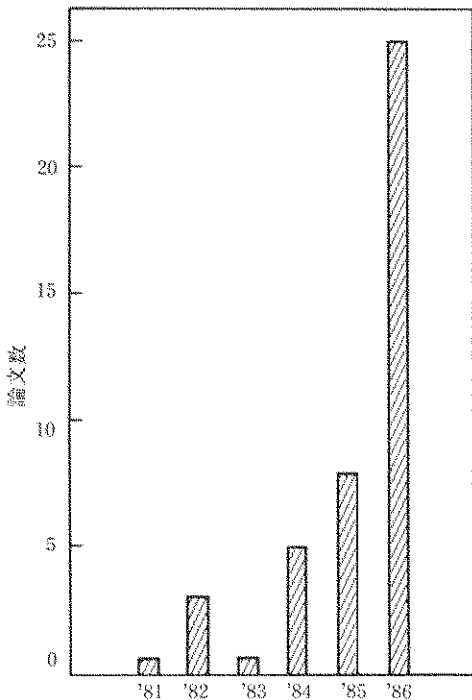


図3 Journal of Non-Crystalline Solidsのレギュラー版中のゾルーゲルガラスに関する論文の数の推移

のゲルワークショップ, 第1回³⁹⁾, 第2回⁴⁰⁾, 第3回⁴¹⁾のウルトラストラクチャープロセッシング国際会議, 第1回⁴²⁾, 第2回⁴³⁾のベターセラミックススルーケミストリーシンポジウムに限ることにした。

図3に Journal of Non-Crystalline Solids のレギュラー版に掲載されたゾルーゲル法によりつくられるニューガラスの論文の数を1981年から1986年の6年間について示す。1983年を除いて論文の数は急激に増えていることがわかる。他の

雑誌に掲載されている論文の数も同様の伸びを示していると思われるが、このことは1981年頃からゾルーゲル法の研究に携さわる研究者の数が急激に増えたことを示している。

図4は前記3つのシリーズの国際会議に発表された論文の数を国際会議の行なわれた年について示したものである。1982年に関係の国際会議は行なわれなかった。ニューガラスの論文の数は年毎に増えている。図4では、論文を基礎研究と応用研究にわけてみた。1986年までは基礎研究の論文は60%~75%を占めていたが、1987年には約50

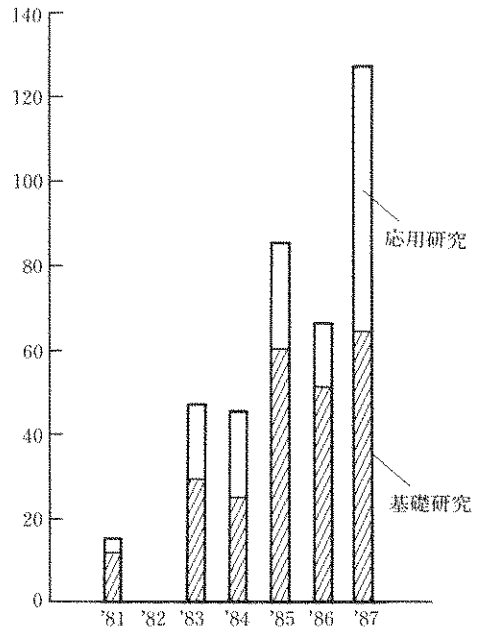


図4 3種のゾルーゲル関係国際会議のニューガラスに関する論文の推移
 応用研究：バルク体、ファイバー、コーティング、粉末、有機無機複合体、エアロゾル

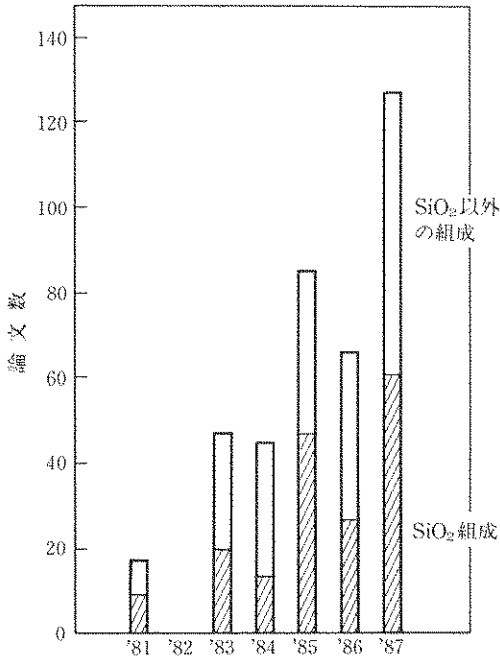


図5 3種のゾル-ゲル関係国際会議の論文でニューガラス論文の推移

%である。これはゾル-ゲル法が実際の応用に使用され始めたこと、換言すると応用可能なニューガラスがゾル-ゲル法によってつくられるようになったことを示している。応用研究としては、バルク体、ファイバー、コーティング膜、焼結体用粉末、有機無機複合体、エアロゲルの調製をめざす研究のほかに、これらの材料の物性を測定した研究も含めてある。

図5は、図4と同様3つの国際会議に発表された論文について合成の目標とした物質がSiO₂であるかSiO₂以外の物質であるかによって分類して示したものである。いずれの年もSiO₂を対象とする論文が30~50%を占め、SiO₂の研究がいかに多いかをもの語っている。SiO₂以外の物質には、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、ZnO、Si₃N₄、TiNなどの単純化合物のほかに、In₂O-SnO₂、BaTiO₃、KTaO₃、LiNbO₃、PbTiO₃、PbZrO₃、PbO-LaO₃-ZrO₂-TiO₂系誘導体などが含まれている。

シリカガラスが重要なニューガラスであり、その研究が広く行なわれることは当然であるが、シリカガラスの合成によって得られた知見に基い

て、光機能、電気機能、機械機能、化学機能、生体機能を有する他の材料についてもなおいっそうの研究が進められることが望ましい。

4. ニューガラスにたいするゾル-ゲル法のインパクト

ニューガラスの開発には、これまですでにガラスの新しい合成法が役立ってきたが、今後もさらにガラスの新合成法は重要となると予想される。新しい合成法にはすでに実用化されている気相を経る方法を初め、ゾル-ゲル法、超急冷法、宇宙溶融法などがあるが、現在から将来にかけニューガラスの合成のために実際に役立ち、是非発展させるべき方法としてゾル-ゲル法があげられる。

ゾル-ゲル法の特徴とニューガラスの関係を以下にあげる。

(1) 低温合成：ゾル-ゲル法では、多くの場合ゲルの状態で成形体とし、その後加熱してガラスまたはセラミックスをつくる。このような場合も、ゾル-ゲル法を粉末出発原料の調製に使う場合も、いずれも、最終生成物は、炭酸塩などの通常の粉末混合物を出発原料とする従来の方法と比べてはるかに低い温度での加熱で十分優れた材料が得られる。このことは、高温で加熱できない製品をつくる場合、たとえば高レベル放射性廃棄物のガラス固化、IC用セラミック基板の配線後の焼成などが可能になるので、有効である。

(2) 新しい組成のニューガラスの合成：合成に必要な温度が低く、いったん溶融する必要がないために従来の溶融法では作製不可能な新しい組成のニューガラスをつくるのが可能になる。溶融するために高温まで加熱すると、液相不混和や冷却中の結晶化によって均一なガラスとならない組成があるが、ゾル-ゲル法ではそのような組成のガラスを新しくつくることができる。たとえばZrO₂-SiO₂系のガラスを溶融法でつくとZrO₂含有量が5%以下でもガラスは白濁し、透明にならないが、ゾル-ゲル法では透明なガラスが得られる¹⁸⁾。

(3) 多成分系の均質度の増大：ゾル-ゲル法では溶液から出発する。溶液中で2種またはそれ以上の種類の原料分子が希望の割合で複合金属アルコキシド分子をつくれば分子内で組成が均一に

なることになる。複合分子が生成しなくても、異なる分子どうしが混り合って溶液は分子レベルで均質になるから、ゲルの状態を経てガラスになる場合も、さらに結晶化によって多結晶体になる場合も、希望の組成割合が分子、原子レベルの狭い領域内で均質に保たれることになる。このため、高性能のガラス、高性能の多結晶体（結晶化ガラス）をつくるのが可能になり、ニューガラスの発展につながる。なお、ゲル化時あるいはゲル粉末生成時に短かい距離の範囲内（原子、分子レベル）ですでに希望の多成分系の組成割合で混合が行なわれているので、従来の原料混合物では合成が困難な新しい多結晶体の生成が可能になる³⁹⁾。

(4) 高純度：ゾル-ゲル法では金属アルコキシドなどの金属有機化合物から出発することが多い。この物質は液体あるいは融点の低い固体であり、従って蒸溜、再結晶など精製が容易であるため高純度にしやすい。ゾル-ゲル法で合成に必要な温度が低いこともコンタミネーションの機会を少なくし、高純度のガラスや結晶化ガラスの材料の合成を可能にし、ニューガラスの作製に大きく寄与する。

(5) 高生産性：ゾル-ゲル法では、金属アルコキシドを原料とするため原料費が高価であり、また、加水分解・重合反応、湿潤ゲルの乾燥、乾燥ゲル体の加熱によるガラス化などからなる過程に数日～十数日の長い時間を必要とするとされている。前者については使用量が多くなれば安価になることが予想でき、後者については、技術の進歩によって製造時間の短縮ができるはずである。たとえ時間が少々長くかかっても、原料のほとんど100%が製品に変る可能性がある。従って高価な

設備が不要なことと合わせて、スパッタリングのような気相法にくらべて生産効率が高くなることが期待できる。光ファイバーでゾル-ゲル法でつくろうとする場合も、この特徴を重視することが将来必要となると思われる。

以上の特徴があるため、ゾル-ゲル法は各種のニューガラスをつくるための共通の製造法として注目に値する。高価なニューガラスをつくる場合には、金属アルコキシド原料の価格の高いことは問題にならない。たとえば、1kgあたりの価格が数百万円～数千万円かかる石英ガラス系の光ファイバーをつくろうとする場合、1kgあたり数百万円～数千円の原料費は問題にならない。これらのことを考えると、従来からの熔融による製造法に代って使用されることはもちろん、スパッタリングや蒸着のような気相法とともにニューガラスの製造に应用される日が遠くないかも知れない。実際、应用のための基礎研究が鋭意進められている。

参考のために現在実用されている製品あるいは実用の一歩手前にあるものを表6に示す。現在のところ繊維とコーティング膜に应用が多いことがわかる。シリカアルミナ耐熱繊維は、従来は、融液を遠心力を利用して回転容器の孔から吹き出させる方法でつくり、従って短繊維であったが、ゾル-ゲル法により初めて長繊維として製造することが可能になった。ゾル-ゲル法でつくられるガラスの将来の応用として、光ファイバーをはじめ種々の機能性ガラスの合成が重要視されている。

〔参考文献〕

- 1) S. Sakka, Treatise on Materials Science and Technology, 22, Glass III, ed. M. Tomozawa

表6. 市販のゾル-ゲル法ガラスおよびセラミックス

材 料	組 成	原 料	特 徴	製造会社
アルミナ繊維	Al ₂ O ₃	Alのアルコキシド	耐熱、高弾性率	住友化学
シリカアルミナ繊維 (ネクステル)	SiO ₂ 40, Al ₂ O ₃ 40, B ₂ O ₃ 20	Si(OC ₂ H ₅) ₄ , Al(OC ₄ H ₉) ₃ , B(OCH ₃) ₃	耐熱、高弾性率	3M社
石英繊維	SiO ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄	純粋	旭硝子
反射コーティング膜	In ₂ O ₃ -SnO ₂	金属アセチルアセテート		ショット
反射防止コーティング膜				ショット
石英板・石英ロッド	SiO ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄		セイコー・エプソン
石英るつぼ	SiO ₂			(インド)
アルミナ研磨剤	Al ₂ O ₃	Al(OC ₄ H ₉) ₃		3M社

- and R. Doremus, Academic Press, New York, p. 129-167 (1982)
- 2) S. Sakka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1463 (1985)
 - 3) 作花済夫, *サイエンス*, 1985年6月号, 30-40頁.
 - 4) S. Sakka, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **46**, 1-11 (1987) (1986年3月2日~7日のニューデリーにおける第14回国際会議ガラス会議招待講演).
 - 5) K. Kamiya, M. Ohya and T. Yoko, *J. Non-Crystal. Solids*, **83**, 208 (1986)
 - 6) K. Kamiya, T. Yoko and M. Bessho, *J. Mat. Sci.*, **22**, 937-941 (1987)
 - 7) J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou, *J. Mat. Sci.*, **17**, 337 (1982)
 - 8) E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, J. B. McChesney and E. M. Vogel, *J. Non-Crystal. Solids*, **47**, 435-439 (1982)
 - 9) G. W. Scherer and J. C. Luong, *J. Non-Crystal. Solids*, **63**, 163-172 (1983)
 - 10) M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kambe and A. Kochi, *J. Non-Crystal Solids*, **100**, 479 (1988)
 - 11) K. Susa, I. Matsuyama, I. Satoh and T. Suganuma, *Electronics Lett.*, **18**, 499-500 (1982)
 - 12) M. Yamane and S. Okano, *窯協*, **87**, 434-438 (1978)
 - 13) S. Wallace and L. L. Hench in C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, eds, *Better Ceramics Through Chemistry*, North-Holland, New York, 1984, pp. 47-52
 - 14) T. Adachi and S. Sakka, *J. Mat. Sci.* **22**, 4407 (1987)
 - 15) S. Sakka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32, 91-99 (1984)
 - 16) S. Sakka and H. Kozuka, *Fiber drawing from silicon alkoxide solutions in the sol-gel process*, *Chem. Lett.* 1763 (1987)
 - 17) S. Sakka and K. Kamiya, *Emergent Process Methods for High Technology Ceramics* (*Mater. Sci. Res. Vol. 17*), ed. by R. F. Davis, H. Palmour III and R. L. Porter, Plenum Press, N. Y. (1984) p. 83-94
 - 18) K. Kamiya, S. Sakka and Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765-1771 (1980)
 - 19) 増田, 辻, 阿部, 福井, 一木, *日本特許* 49-108325 (1974); 50-12335 (1975)
 - 20) T. Maki and S. Sakka, *J. Non-Crystal Solids*, **100**, 303 (1988)
 - 21) 3M Company *カタログ* (Nextel繊維) および私信
 - 22) K. Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, *J. Mat. Sci. Letters*, **5**, 402-404 (1986)
 - 23) E. Leroy, C. Rolin-Brosse and J. P. Torre, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, 1984, p. 218-231
 - 24) S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan*, **61**, 1376-396 (1983)
 - 25) H. Dislich and E. Hussmann, *Thin Solid Films*, **77**, 129-139 (1981)
 - 26) H. Dislich, *J. Non-Crystal, Solids*, **73**, 651-660 (1985)
 - 28) B. Jabra, J. Phalippou and J. Zarzycki, *Rev. Chim. Miner.*, **16**, 245-266 (1979)
 - 29) M. Decottignies, J. Phalippou and J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605-2618 (1978)
 - 30) L. Springer and M. F. Yan, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, N. Y. (1984) p. 464-475
 - 31) R. E. Rinan, D. M. Haal, C. J. M. Northrup, H. K. Bowen and A. Bleier, *Better Ceramics Through Chemistry* (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 32) ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (1984)
 - 32) E. Latijevic, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, N. Y. (1984) p. 334-352
 - 33) S. Naka and Y. Suwa, *窯業協会年会*, 81頁 (1981)
 - 34) S. Hirano and K. Kato, *Formation of LiNbO₃ film by hydrolysis of metal alkoxide*, *Fourth International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels*, Kyoto, Japan, July 13-15 (1987)
 - 35) *Journal of Non-Crystal. Solids*, **48**, 1-217 (1982)
 - 36) *Journal of Non-Crystal. Solids*, **63**, 1-300 (1984)
 - 37) *Journal of Non-Crystal. Solids*, **82**, 1-436 (1986)
 - 38) Program (Third Circular) of Fourth International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, July 13-15, 1987, Kyoto
 - 39) *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley (1984) pp. 564
 - 40) *Science of Ceramic Chemical Processing*, ed. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley (1986) pp. 594
 - 41) Program of Third International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Feb. 23-27, 1987, San Diego, Calif.
 - 42) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32* (*Better Ceramics through Chemistry*), ed. C. J. Brdarker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, (1984) pp. 398
 - 43) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73* (*Better*

Ceramics through Chemistry II), ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, (1986) pp. 822

〔著者紹介〕



作花 清夫

昭和28年3月京都大学工学部工業化学科卒業, 昭和28年4月京都大学助手(化学研究所), 昭和38年4月京都大学助教授(化学研究所), 昭和47年4月三重大学教授(工学部), 昭和58年4月京都大学教授(化学研究所), 窯業化学研究部門担当, 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・分子材料科学講座担当, 昭和38年京都大学工学博士, 昭和40年5月~43年6月米国ニューヨーク州トロイ市レンスレーア工科大学留学, 研究: ガラスの構造と物性, 新しいガラス材料, ガラスの新しい合成法(ゾル-ゲル法)