

ニューガラスフォーラム・第12回定時総会記念講演会傍聴記
「進化するガラス」
～研究への想い、そして研究・人・コミュニティを大きく育てる～
ガラスのナノテクノロジーを中心に
京都大学名誉教授 平尾一之先生

セントラル硝子(株) 基盤化学研究所
New-STEP 研究所
高松 敦

Report on Memorial Lecture of the 12th General Meeting of NGF

Atsushi Takamatsu

Fundamental Chemical Research Center, Central Glass Co., Ltd.
New-STEP Research Center

2022年6月1日に開催されたニューガラスフォーラム第12回定時総会の終了後、京都大学名誉教授の平尾一之先生による講演会が開催された。平尾先生は言わずと知れたガラス界の重鎮で、2012年には紫綬褒章を受賞されている。今なお京都大学ナノテクノロジーハブ拠点特任教授、京都市成長産業創造センター長、京都市イノベーションセンター長を兼任され、精力的にご活躍されている。

今回は「進化するガラス」という題目でのご講演であったが、先生の学生時代からのご研究の経緯を交えながら、ひとつの学術分野とっていいほどにまで確立された“ナノテクノロジー”や“フェムト秒レーザーを用いた新分野開拓”の内容とご成果を拝聴できた。技術や探求心、研究者間の交流に対しての先生の想いはと

ても熱く、またお話しの内容にも引き込まれ、1時間の刻があつという間に過ぎ去ったというのが率直な感想であった。本傍聴記でどこまで正確にお伝えすることができるか甚だ不安ではあるが、その雰囲気の一部でも書き記すことができればと、内容を紹介する。

はじめに

20年ほど前に経産省のナノテクノロジープロジェクトに選ばれ、ニューガラスプロジェクト



ご講演中の平尾一之先生

トのリーダーを仰せつかった。その際、ニューガラスフォーラムをはじめ、関係する皆さんには大変お世話になった。今日の総会ではガラス研究振興事業として若手の研究者の方への助成が決まったが、このような取り組みを機会として是非、次の大きなプロジェクトを立ち上げてほしい。プロジェクトのおかげで研究者との交流やコミュニティの幅が広くなり、また文科省、京都大学、経産省、京都市、京都府のおかげもあって、京都が「日本のナノテクノロジー加工のハブ」となった。ここの拠点長として運営に携わってきたが、中小企業やスタートアップ企業だけではなく、学生や企業の人に高額な装置を安く使ってもらえることができる。

今日はガラスについてお話しするが、ガラスは今後も進化していく。今年は国際ガラス年でもあり、ガラスの未来はもっと拓ける。次のイノベーションを起こす可能性がある。

研究を振り返って

京都大学の無機構造化学の研究室に在籍し、無機結晶の物性と構造とを研究した。装置は手作り、学生時代は弾性率、熱膨張率、比熱、化学結合力、熱伝導率の測定に明け暮れた。ガラスでは組成・構造と物性との間で、ある程度の加成性が成り立つが、それを計算機で推定できないかと考えた。ただ当時の技術では、百個ぐらいの原子数でしかないガラスの分子動力学計算が、大型計算機でも2時間程度かかった。今は同じ計算が、スマホでもできる時代になった。

結晶もいろいろやった。また当時、高分子の研究には勢いがあった。一方、ガラスは光を通すので、非常にいいなと思った。固くてガスを通さない、化学的に強い、熱に強い、形が自由、電気を通さない点も優れており、これはもうガラスを一生懸命やりたいなと思った。

30歳過ぎてから、NYレンセラー工科大学の友澤稔先生から、「プロジェクトを一緒に手伝ってくれ」と、強く誘われた。行くからには片道

切符のつもりで、家族共々渡米した。友澤先生の要求は厳しく、毎月最低1報論文を書けと。観光旅行もなくて家族サービスもできなかった。友澤先生からは、「ガラスは、なぜ壊れやすいのか。クラックの先端形状の直接観察や進展挙動、応力腐食、硬度、粘性流動、グリフィス理論を覆す挑戦をやろう」と言われた。クラックの先端を丸くすとか、水分を除くとか、またどのようにすれば強いガラスができるのかとか、いろんなことが分かった。

2年ぐらい経つと、京都大学の曾我研究室から戻って来いと連絡があった。すごく悩み、友澤先生からも随分引き止められたが、最終的には皆、機嫌良く送り出してくれた。当時、日本は政府の方針で基礎研究に力を注いでいたが、シリコンバレーでは光通信などにも力を入れており、日本が周回遅れになってはダメだと、光通信フォトンクス分野をやろうと考えた。優秀なドクターコースの学生らとともに、希土類含有ガラスの研究を始めた。ファイバー増幅ということで、ガラスに希土類（例えばサマリウム）を入れると、非常にブロードな吸収スペクトルになる。特定波長のレーザーを当てると、ある配位のサマリウムだけが励起されてトラップされる。波長を変えてやると、波長多重メモリーができると思った。ガラス中に均質に希土類を入れるため、スペースシャトルでの宇宙実験にも取り組んだ。無重力状態下で均質な光ファイバーを作ろうと、向井さん、毛利さん、土井さんと一緒にやることになり、一生懸命教えたが、チャレンジャーの事故でダメになった。本論から外れるが彼らはすごく我慢して、10年後に宇宙に行かれた。耐えることは大切だと思った。

フェムト秒レーザーを使った加工と ナノガラスプロジェクト

ホールバーニングによる光メモリーを光波長多重でやろうと、国際会議も主催した。光機能性ガラス・フォトンクスでは、希土類含有レーザーガラスをいろいろと作った。エルビウム含

有のシリカガラスが非常に良く、ファイバー増幅を考えた。

そのときにJSTのERATOがプロジェクトを募集しており、これに応募した。その時のキーがフェムト秒レーザーだった。ガラスの良さは、「不規則構造からくる準安定状態」でもある。原子はピコ秒オーダーの周期で格子振動しているのだが、フェムト秒レーザーでガラスの構造が制御できるのでと申請したら、採択された。当時のナノ秒レーザーではパルス幅が広く、当てると熱に変わる。一方、フェムト秒は原子の1振動周期よりも短い時間なので、熱に変わらず原子核から電子を引き離して、結合を切る。フェムト秒レーザーはエネルギー全体としては他のレーザーと大きくは変わらないが、ものすごく瞬間的でピークパワーが高いので、雷が落ちたようになる。しかも赤外を使うとガラスの内部を反応できる。普通、紫外とかエキシマレーザーでの加工は表面から反応するが、“内部を反応”させる。これがまさにERATOプロジェクトだった。

フェムト秒レーザーをガラスに当てると、何が起きるのか。例えば赤外光を当てると、多光子吸収を起こし、熱は発生せずに電子がたくさんできる。そうすると電子同士が反発しあって、高密度化、結晶化、還元、相分離、化学結合を切断したりする。 Au^{3+} イオンを溶かしたガラスにフェムト秒レーザーを当てると、電子が Au^{3+} イオンにアタックして金が還元される。もとも



ハイブリッドオンライン講演風景

と無色だったガラスが、プラズモン共鳴で赤色になる。それを熱処理してAu粒子のサイズを大きくすると黄色になり、三次元的な描画ができる。

フェムト秒レーザーを使うと電子がたくさんできるので電子同士の反発で圧縮を受け、屈折率が高くなる。レーザーで線を引くと、この部分だけ屈折率が変化し、光ファイバーのようになる。つまりガラスの中に導波路を自由に描ける。この他、グレーティングや回折レンズも描ける。面白いと思ったことだが、フェムト秒レーザーの低繰り返しパルスでは瞬間的なので加熱されない一方、高繰り返しではフェムト秒と言えども熱を持つ。これを同時にあてると、ガラス中の酸素やシリコンは温かい方に動き、カルシウムなどは別の挙動を示す。つまりガラスのネットワークフォーマーとネットワークモディファイヤーとを分けることができた。また任意に屈折率を変えられるので、屈折が著しく高い箇所を作ることができた。ダイヤモンドに当てると、その部分がグラファイト化して電気が通るので、内部に三次元の導電回路ができた。また、ある特殊なガラスではそこだけに単結晶が析出し、これを利用すると単結晶導波路ができた。

小型のフェムト秒レーザーでは、熱をかけずに細胞を切ることができる。また結合を切ることで、化学反応の制御にも可能性がある。各種アルコールにフェムト秒レーザーをあてると、蒸発せずにCとHとOの結合が切れる。この原理で、ガルバノミラーで水にレーザーを当てると、水素と酸素に分解する。触媒を入れると反応性が上がり、水素の発生量を増やせる。半導体に当てるとテラヘルツ光が出せ、皮膚を貫通するのでグルコースの量がわかる。これを血液に当てると血糖値が分かる。原発の放射性廃棄物をガラスで封じ込めるが、温度が上がるとマジック等で書いた情報が全て消える一方、フェムト秒レーザーで内部にかいた情報は温度が上がっても消えない。歴史的価値が高い文化遺

産の映像や公文書も長期間保存できる。

ナノテクノロジーと“ものづくり”

こんなことばかりやっていたら、ある時、ナノガラスプロジェクトで実用化に向けた開発をなささいということになった。実はコーティングや超微粒子もナノである。企業、研究機関、ベンチャー企業と一緒にいろいろなものを作ってきた。多くの企業に、その成果を進展させ製品化に結びつけていただいた。光ファイバー、屈折率分布レンズ、フォトマスク、フォトクロミックガラス、レーザーガラス、光選択吸収反射ガラスなどの光分野、超音波遅延線、ガラス-セラミック基板、ゼロ膨張ガラス、マイカ結晶ガラス、ゾルゲル法による多孔性ガラスなど、幅広く製品化できた。ナノテクがうまくいった理由は、皆さんが精度を求めて頑張ってくられたことと、作り方が上手になってこられたことだと、しみじみ思う。

光ファイバーの中に100波程度の波長多重の回折格子を作れば、引っ張り応力を受けたある回折格子が伸びると、光が通過して戻ってくる波長位置が変わる。これをトンネルに設置すると、どこが今歪んでいるのかが分かる。これまでの歪センサでは、場所がわからなかった。風力発電や橋でも、どこが今伸びていて危険なのかが分かる。ガラスは耐熱性や耐久性が高いので、こういう大型構造物への適用では高分子のファイバーに比べて利点がある。

ガラスの超薄板も、フェムト秒レーザーできれいに切断できる。ダイヤモンドカッターではガラスが薄いと切れず、ナノ秒レーザーでは溶ける。モスアイ構造でもガルバノミラーを使うと、一度にたくさんの突起状構造ができ、ナノ無反射構造となる。これによりスマホを屋外でも見れるようになった。マイクロレンズアレイやICフォトマスクは熱膨張率をナノオーダーで制御する必要があるが、ここにも活用されている。非常に硬いガラス磁器ディスクも作られた。希土類を入れて磁石につくファラデー回転

ガラスは、アイソレーターとして使える。蓄光ガラスもある。

ナノ技術は今後、5G通信での電波制御にも使える。ガラスの内部を加工する技術開発は、これからもまだまだ可能性がある。このようにナノガラスプロジェクトに携わった多くの若い研究者が次々とアイデアを出して成果に結びつけてくれたことに心より感謝している。

最後に

今後も、ものづくりで様々な分野に貢献しようと考えている。京都大学ナノテクノロジーハブ拠点には新鋭設備が80台あり、120種類のナノ加工ができる。どれも高価な設備だが、希望者には安価で使っていただいている。代行加工もしており、是非、ガラス産業の方々にも使ってほしい。リソグラフィ、熱処理、エッチング、接合、パッケージングもできる。まだまだガラスで、いろいろなものができると思っている。分析装置では、TOF-SIMSもある。例えばガラスと高分子膜とが、またガラス同士がどういう状態で接合しているのか、原子レベルで分かる。非常に役に立つので、是非皆さんにも使ってほしい。

今日は自慢げに話したが、ほとんどが周りのメンバーや、ニューガラスフォーラムをはじめガラス産業に携わっておられる皆さんのおかげである。プロジェクトでは30年前から「共に咲く喜び」をモットーに掲げていたが、今後も次のプロジェクトに支援できたらと思っている。

先生にはお時間の許すかぎり、熱弁をふるって頂きました。ご講演の内容は盛りだくさんで、一部紹介できなかったところもありますが、ご容赦ください。大変貴重なお話を聞かせていただきました平尾先生に、深く感謝いたします。