

ガラスの光学特性に対する高圧力の効果

大阪工業技術試験所 北村 直之
山下 博志

High pressure effects on optical properties of glass

Naoyuki Kitamura and Hiroshi Yamashita
Government Industrial Research Institute, Osaka

1. はじめに

一般に単結晶は圧力を印加すると体積が減少し、圧力を解放すると元に戻る弾性的な振舞いをする。しかし、印加圧力がある大きさを超えるとエネルギー的に安定な構造に配列が変わる、いわゆる圧力相転移現象である。このように、単結晶は圧力に対して可逆的に、またディスクリートに体積が変化する。これに対してガラスには、構造欠陥や個々の原子間の結合角に分布があり、圧力が印加された場合に欠陥の消滅・生成や結合角の減少等により体積が減少する。印加圧力が低いときには弾性変形が支配的で、圧力を解放すれば単結晶の場合と同様に体積は元に戻ることになる。しかし高圧力の場合には、構造欠陥の消滅・生成や員環数の変化などにより、圧力を除いても体積は元に戻らない。また、低圧力の場合でも、圧力印加中に温度をガラス転移点近傍以上に上げると、エネルギー的に安定な位置に原子は移動する。このまま温度を下げその後圧力を解放すると、体積は元より小さくなる。つまり、連続的、非可逆的な高密度化 (densification) が生じる。このガラスの高密度化現象は、1953 年に Bridgman¹⁾ によって見い出されて以来、多くの研究がさかんに行われている。

ガラスは高密度化に伴い、光学的性質²⁻⁴⁾・電氣的性質⁵⁾・機械的性質²⁾などが変化する。特に光学的性質においては、屈折率の上昇²⁾、イオンの価数・配位数の変化^{4,6)} による光吸収の変化や析出結晶微粒子の粒径変化⁷⁾ などが報告されており、光学材料・光エレクトロニクス材料の開発における高圧力の応力が期待される。

我々は、紫外域光学ガラス材料の研究を行っている。シリカガラスはその中でも高いエネルギーの紫外光に対する透過特性・耐光性等に優れている。これ以外にも紫外光を透過するガラスはいくらかはあるが、シリカガラスの光学特性に匹敵するものはない。レンズ設計では数種類の材料を使って種々の収差を除去するので、通常のシリカガラスとは異なった屈折率・分散特性を持つシリカガラス材料が必要となる。高圧力の利用は、透過特性等に大きな影響を与えずに屈折率を制御する方法として期待できるであろう。本文では高密度化によるシリカガラスの屈折率の変化について紹介する。

2. 高圧発生装置

アンビル型やベルト型高圧装置は固体を圧力媒体とする高圧発生装置⁸⁻¹⁰⁾ であるが、数十～百数

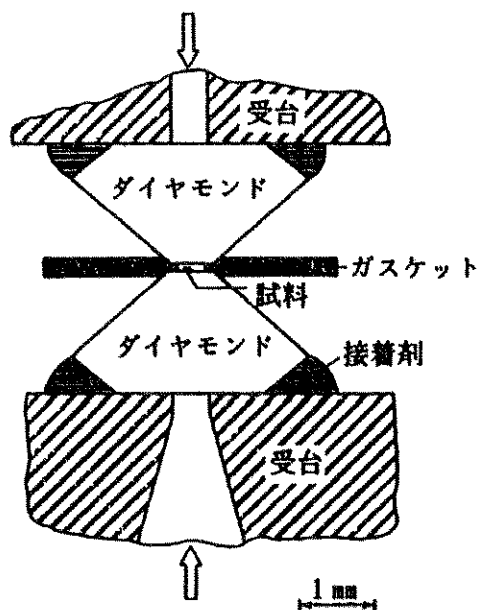


Fig. 1-a ダイヤモンドアンビル^{9,10)}

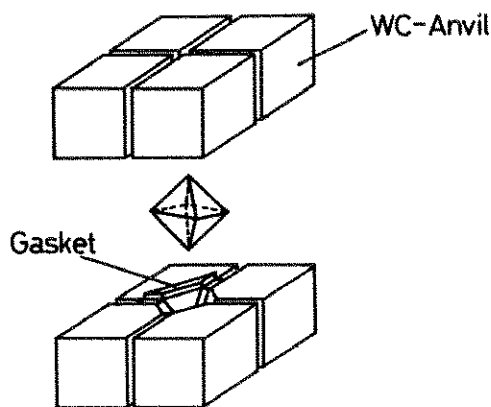


Fig. 1-b 正八面体アンビル

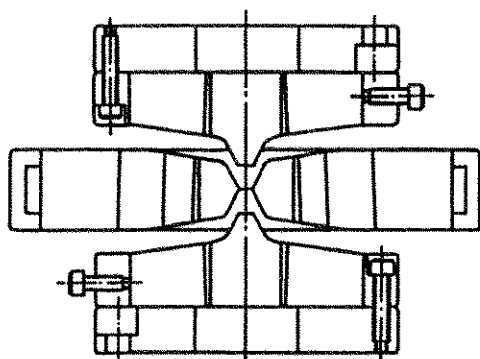


Fig. 1-c ベルト型超高压発生装置⁹⁾

十 GPa の高压を発生することができ、古くからこのタイプの高压発生装置を用いてガラスの高压実験が行われてきた。Fig. 1 にこれらの装置の概略図を示す。アンビル型高压装置はダイヤモンドを用いた対向型 (Fig. 1-a) や、タングステンカーバイドを用いた正八面体型 (Fig. 1-b) などがあり、100 GPa 以上の高压を発生することができる。ダイヤモンドアンビルでは、加圧時の光透過、ラマン散乱やブリュアン散乱などの光学測定が可能である。ベルト型高压装置は、先端の尖った一對のピストンを同じ形のシリンダー内に押し込み高压を発生するものであり (Fig. 1-c)、最大压力は 20 GPa 程度である。以上の装置は、通电加熱により 1500°C 程度まで温度を上げることが最近可能となったものの、得られる処理体の大きさは数ミリ角が限界であり、工業への応用は困難である。

さらに高い压力の発生には、爆薬を利用する方法やガス銃あるいは電磁力を使ったレールガン等を利用する方法⁹⁻¹¹⁾ がある。爆薬を用いる高压発生装置を Fig. 2 に示す。この装置では、1 TPa 以上の超高压が発生できるが、衝撃圧で処理体が破壊される可能性があり、もっぱら超高压の研究に用いられるだけで、アンビル型やベルト型の高压装置よりさらに工業への利用は困難である。

一方、気体を压力媒体とする熱間等方加圧 (HIP) は、1955 年に米国の Battele Memorial Institute で考案され、1970 年代に工業への応用が進んだ高压発生装置¹²⁾ である。Fig. 3 に HIP 装置の概略図を示す。压力媒体のガス (通常アルゴン

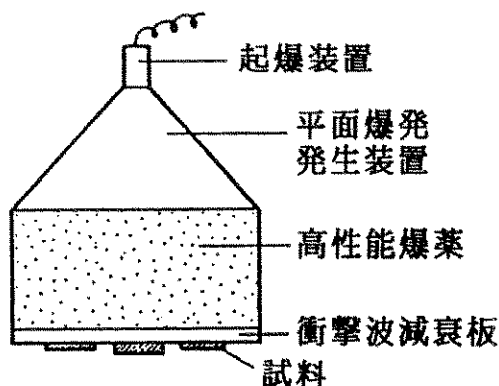


Fig. 2 爆発による超高压発生装置^{9,10)}

か窒素)を压力容器に詰め込み、加熱してさらに大きな圧力を発生させる。最大発生圧力が通常200 MPa (特殊なもので1 GPa) できほど高くないが、固体の圧力媒体では困難であった等方的な加圧が可能で、大型で均質な処理体を得ることができる。2000°C以上の温度で処理することが可能でガラス溶融には十分な温度である。最近では3000°C程度まで加熱できるものが開発されている。処理体の大きさも最大直径1.5 m×高さ3 mと巨大なものまで処理でき、このことがセラミックスや合金における加圧焼結、焼結体の欠陥除去、鋳造品の巣の除去などで工業製品にも利用されている由縁である。さらに、最近では酸素が使えるHIP装置も開発され、単に“加圧する力”としてではなく“加圧ガス雰囲気と処理品の反応性”もあわせて利用することが検討され、材料創製手段として新たな展開の時期になっている。

3. HIP装置によるシリカガラスの高密度化

シリカガラスの高密度化は、Mackenzie^{13,14)}やArndt^{2,15)}を始め多くの研究者によって行われてきた。しかし、これらの実験の多くは低温域(徐

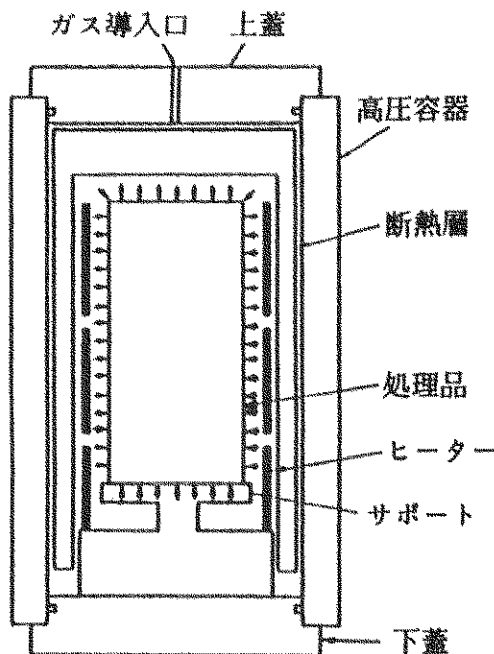


Fig. 3 熱間等方加圧 (HIP) 装置の概念図¹²⁾

冷点以下での加圧)であり、高温域(徐冷点以上)での高密度化はあまり例がない。低温域ではせん断力によるガラス網目のかみ合い(entanglement)が生じる。このため、Fig. 4に示す様にせん断力のかかり方の違いにより、使用する高圧発生装置で高密度化の様相が異なる^{13,16)}。これに対し、高温域では原子位置がエネルギー的に安定な状態に再配列することが容易になるので、分断されたガラスの網目が修復されることが期待される。

紫外域光学ガラスでは、均質性、耐光性が必要であり、そのために高温での高密度化が必要である。Fig. 5には、直接(CVD)法とスート(VAD)法で合成したシリカガラス(以降CVD, VADと呼ぶ)を150 MPaのアルゴンガスの圧力下、1000~1300°Cで2時間処理したときの密度の変化が示されている¹⁷⁾(密度はアルキメデス法で測定し、測定誤差は $\Delta\rho=\pm 3\times 10^{-4}$ g/cm³であった)。どちらのガラスも密度は処理温度とともに上昇し、徐冷点(約1100°C)付近で飽和する。密度が飽和する温度はVADよりもCVDの方が若干低くなっている。これは、OH含有量がVADで約100 ppmであるのに対してCVDでは約1200 ppmと多く、OHのために粘性が低下したことが原因と考えられる。この温度より低温では粘性が高く、2時間の処理時間では完全に再配列が終わっていない結果、密度が低くなると考えられる。また、低温域でCVDの方がVADに比べて密度

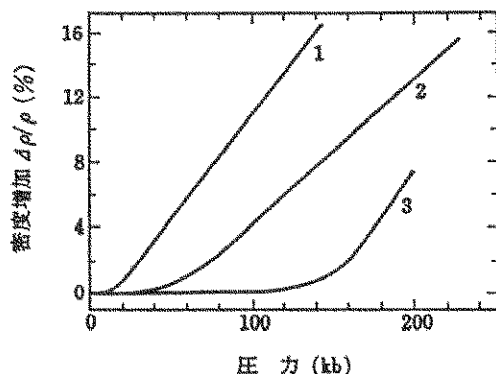


Fig. 4 25°CにおけるSiO₂ガラスの高密度化^{13,16)}
1: RoyとCohen, 2: Christiansenら,
3: BridgmanとSimon.

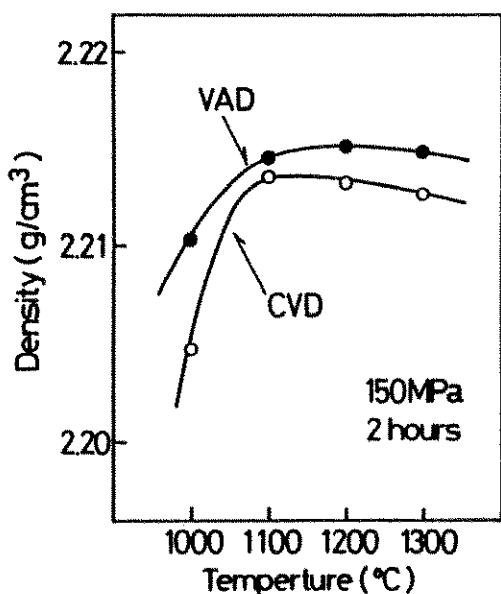


Fig. 5 シリカガラスにおける密度の処理温度依存性¹⁷⁾
 圧力：150 MPa, 処理時間：2 時間

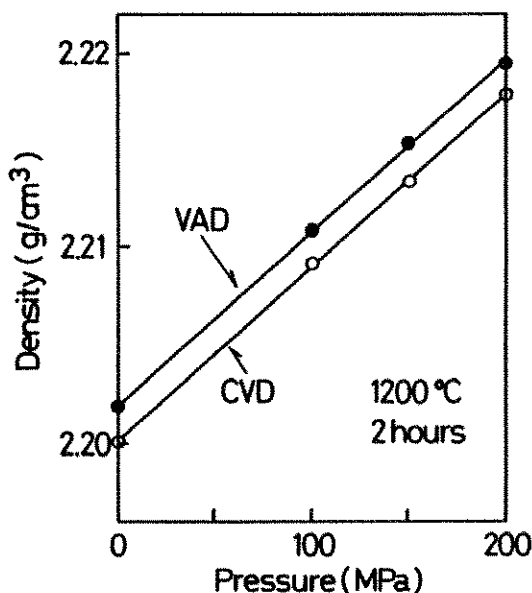


Fig. 6 シリカガラスにおける密度の処理圧力依存性¹⁷⁾
 温度：1200°C, 処理時間：2 時間

があまり上昇していない。これは、CVDの方が圧力解放過程における弾性的な振舞いが大きいことが原因と考えられる。つぎに、温度を1200°Cに固定して圧力を0.1~200 MPaまで変化させたときの密度変化をFig. 6に示す¹⁷⁾。いずれのガラスの密度も、圧力に対して直線的に増加する。変化率は1200°Cの場合殆ど同じになるが、1300°Cの時にはFig. 5からも推定されるようにVADの変化率の方が大きくなる。

このように高密度化したシリカガラスにはいくつかの検討問題がある。一つは、均一に密度が上昇しているかという問題である。なぜなら、セラミックスの焼結においても均質な処理体を得ることは非常に難しいからである。高密度化したガラスの均質性は高精度に研磨したブロックを干渉計の間に入れることで、干渉縞の歪から調べることができる。Fig. 7は高密度化したシリカガラスのブロック(1200°C, 150 MPaで2時間処理したもの)に対する干渉縞の写真である。屈折率に換算すると均質度は 10^{-6} オーダー(処理前は 10^{-8} 以下)と多少悪くなる。さらに均質性を上げるためには、より長い処理時間あるいはより高い処理温度が必要と思われる¹⁷⁻¹⁸⁾。

もう一つの問題点は、圧力媒体であるガスがガラス中に拡散(溶解)することである。1700°Cを

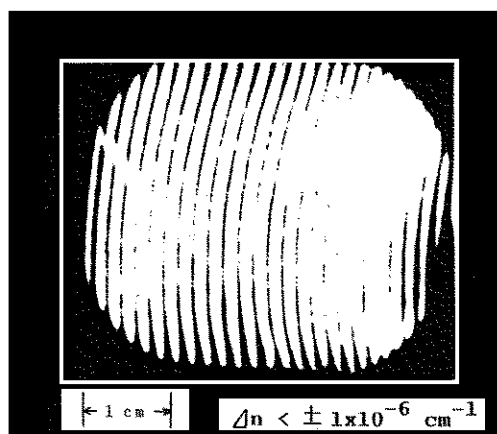


Fig. 7 高密度化シリカガラスの均質度^{17,18)}
 圧力：150 MPa, 温度 1200°C,
 試料寸法：5 cm×4 cm×4 cm

超える高温ではガラスの内部にまでガスが拡散してしまいが、ガラス転移点以下であればガスの濃度分布は表面から指数関数的に減少することが Faile と Roy¹⁹⁾ によって報告されている。蛍光 X 線を用いた我々の測定でも (絶対値はわからないが) Fig. 8 に示すように同様なアルゴンガスの分布が得られた¹⁷⁻¹⁸⁾。従って、この温度領域で数時間の処理なら圧力媒体ガスの侵入は高々数 100 μm と見積れ、表面を除去すればガラス汚染の問題はない。ただし、反応性の高いガスを用いる場合はかなり深くまで侵入するので注意する必要がある。

高密度化シリカガラスの屈折率を最小偏角法で測定した。測定試料は大きな処理体 (4 cm 角) から表面部を取り除いて切り出した 3 cm 角の面を持つ 60 度プリズムである。プリズム法は広い波長範囲で高精度の屈折率が測定できるので有利である。Fig. 9 は CVD と VAD の密度と屈折率との関係を示している^{17,18,20)}。屈折率は波長 248 nm (Hg) でプリズムを $25.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ (屈折率の温度変

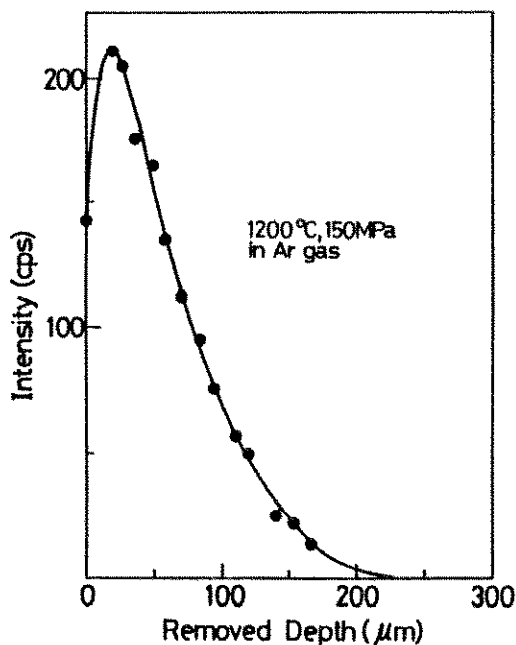


Fig. 8 高密度化シリカガラス中のアルゴンガスの濃度分布^{17,18)}
 圧力: 150 MPa, 温度: 1200°C,
 処理時間: 2 時間

化: $1.5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ at 248 nm) に温度コントロールして測定している。屈折率の測定誤差は 1×10^{-5} 以下であった。屈折率は密度とともに上昇し、それぞれほとんど直線の相関が見られる。普通、屈折率 n と密度 ρ の関係は、Newton-Drude (連続体モデル) の式か Lorentz-Lorenz (点双極子モデル) の式で表現されるが、より正確には広がりを持った双極子どうしの重なりを考慮した次式の理論 (Extended Point Dipole Theory²¹⁾) が実験とよく合う。

$$\frac{n^2-1}{4\pi+b(n^2-1)} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{M}$$

ここで、 α はモル分極率、 M は分子量である。 b はオーバラップパラメーターと呼ばれる波長に依存しない定数で、 $b=0$ のときこの式は Newton-Drude の式と同じになり、 $b=4\pi/3$ のとき Lorentz-Lorenz の式になる。Fig. 9 に示す結果では、 $b \sim 1.6$, $\alpha/M \sim 0.040$ (CVD と VAD ではわずかに違う値をとる) で測定精度内でよく一致した。前述のように密度が圧力に比例して増加するので、上式はある分極率を持つユニットが単位体積中に何個あるかということの意味している。屈折率が密度とともに変化するのに対して、高密度化シリカガラスの分散 (アッペ数) は 1% 程度の高密

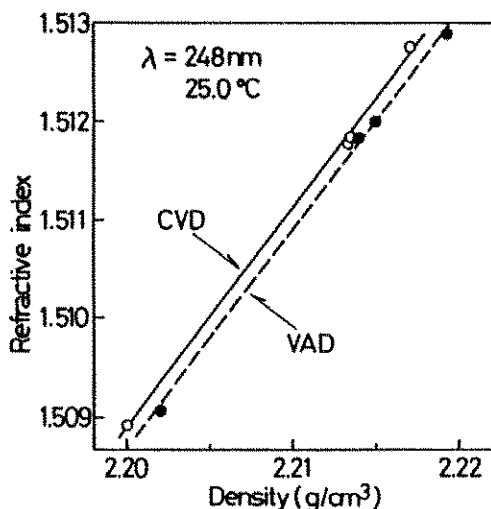


Fig. 9 高密度化シリカガラスの密度と屈折率との関係^{17,18,20)}
 波長: 248 nm, —: CVD ガラス,
: VAD ガラス

度化では変化が見られなかった。しかし、赤外分光やラマン散乱の実験では高密度化に伴うピークシフトが観測されているので（おもに Si-O-Si の SiO_4 四面体間の角度の変化²²⁻²³⁾）、さらに高密度になれば分散も変化するであろう。

一方、高密度化による透過特性への影響の問題がある。可視域から真空紫外域までの分光透過率にはほとんど変化がみられなかった。しかし、 γ 線や KrF レーザー (248 nm) の照射によるソーラリゼーションは高密度化によって変化するようである。Devine と Arndt²⁴⁾ は徐冷点より低い温度域で高密度化したシリカガラスに γ 線等を照射し、 E' 中心や NBOH 中心の生成を ESR により測定しているが、どちらの誘起欠陥の生成も 10 数% の高密度化により促進されると報告している。これらの誘起欠陥は紫外域に吸収帯をもつので耐光性は下がることになる。他方、徐冷点よりも高い温度域での約 1% の高密度化では少し様相が異なる。HIP で高密度化した CVD ガラスは大気圧のアルゴン中で同じ熱処理過程を経た CVD ガラスと比べて、X 線によって誘起される E' 中心の生成量は少なくなり、耐光性が向上する¹⁸⁾。約 1% の高密度化では光誘起欠陥の原因となる弱い結合部分が強固なガラス網目部分よりも圧力の影響を受け易いことがわかる。しかし、さらに高密度になればガラス網目にも影響が出るはずであり、耐光性がそのような高密度状態でどうなるかは興味深いところである。高密度化にともなうシリカガラスのソーラリゼーション特性は処理圧力、温度やガラス製造方向などで異なる可能性があり、今後の研究の進展が期待される。

4. おわりに

ガラスの高密度化は、密度を変化させて要求される屈折率になるように圧力・温度を制御すればよいので、新たな屈折率制御方法と言える。各種屈折率を持つシリカガラスが得られるわけで、これらを組み合わせることでレンズ設計が容易になる。通常の光学ガラスにおいても、屈折率を調節するには長い時間が必要であるが、圧力処理を用いれば処理時間の短縮ができるとともに調節範囲

も広くできる。

HIP 装置によるガス圧下でのガラス溶融は、揮発性の高い TeO_2 、 SeO_2 系ガラスやオキシナイトライドガラスなど、大気圧下ではガラスにならない新組成のガラスが発見されるかもしれない。ガラス中の泡の除去や微粒子分散ガラスなどにも HIP 装置の応用が期待できる。

参考文献

- 1) P. W. Bridgman and I. Simon, *J. Appl. Phys.*, **24** (1953) 405.
- 2) H. M. Cohen and R. Roy, *Phys. Chem. Glasses*, **6** (1965) 149.
- 3) J. Arndt and D. Stöffler, *Phys. Chem. Glasses*, **10** (1969) 117.
- 4) R. E. Tischer and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 1554.
- 5) J. D. Mackenzie, *Physics of Non-Crystalline Solids*, 646, North-Holland Publ. Co. (1964).
- 6) Q. Williams and R. Jeanloz, *Science*, **239** (1988) 902.
- 7) M. Tashiro, T. Yamamoto and S. Sakka, *Bul. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **45** (1967) 318.
- 8) 東芝タンガロイ(株), 超高压発生カタログ (1989).
- 9) 日本化学会編, 化学総説 No. 22, “超高压と化学”, 学会出版センター (1979)
- 10) 大阪工業技術試験所, 圧力を利用した先端的高機能ガラスの創製に関する調査研究報告書 (1991).
- 11) 後藤恒昭・庄野安彦, *日本物理学会誌*, **38** (1983) 927.
- 12) 小泉光恵・西原正夫, “等方加圧技術”, 日刊工業新聞社 (1988).
- 13) J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (1963) 461.
- 14) J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964) 76.
- 15) W. Hummel and J. Arndt, *J. Non-Cryst. Solids*, **109** (1989) 40.

- 16) 作花 済夫他, ガラスハンドブック, p. 782 (1975).
- 17) N. Kitamura, Y. Toguchi, S. Funo, I. Kondoh and H. Yamashita, Third International Conference on Hot Isostatic Pressing (Osaka, 1991).
- 18) 北村他, 第 51 回応用物理学会 (盛岡, 1990) 予稿集 p. 708.
- 19) S. P. Faile and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971) 532.
- 20) H. Yamashita et al, to be published in the Symposia Proceedings of the Material Research Society of Japan (Kawasaki, 1990)
- 21) J. Arndt and W. Hummel, Phys. Chem. Minerals. **15** (1988) 363.
- 22) B. Velde and R. Couty, J. Non-Cryst. Solids, **94** (1987) 238.
- 23) R. A. B. Devine, J. Vac. Sci. Technol., **A6** (1988) 3154.
- 24) R. A. B. Devine and J. Arndt, Phys. Rev. **B39** (1989) 5132.

【筆者紹介】



北村 直之 (きたむら なおゆき)
 昭和61年 神戸大学理学部物理学
 科卒業
 昭和63年 同大学大学院理学研究
 科修士課程修了
 同 年 大阪工業技術試験所に
 入所
 現在に至る

【筆者紹介】



山下 博志 (やました ひろし)
 昭和45年 京都大学理学研究科博
 士課程修了
 同 年 大阪工業技術試験所に
 入所
 現 在 ガラス・セラミック材
 料部機能性セラミック
 ス研究室室長
 理学博士

[連絡先]

〒 563 池田市緑丘 1-8-31
 大阪工業技術試験所 ガラス・セラミック材料部
 TEL 0727-51-8351

Abstract

Refractive index of optical glasses can be controlled in a wide range by heating them around their annealing points under high pressures. Hot isostatic pressing (HIP) is of special interest, because it enables us to obtain densified glasses of sufficient volume at good homogeneity for practical applications. By HIPing at 1200°C and 200 MPa, the refractive index of silica glass with the volume of $40 \times 40 \times 50$ mm has been raised up to $\Delta n/n \sim 1\%$ with the optical homogeneity of $\Delta n \sim \pm 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Techniques for densifying glasses are briefly reviewed, and our preliminary results on densified silica glass are introduced.