

ナノサイズの異質相を持つガラス材料の アサーマル化

*^(注)ニューガラスフォーラム 大阪研究室
**産業技術総合研究所 関西センター
***京都大学

永金 知浩*・北村 直之**・西井 準治**・平尾 一之***

Athermalization of Glass Materials with Nano-Sized Phase

Tomohiro Nagakane*, Naoyuki Kitamura**, Junji Nishii**, Kazuyuki Hirao***

*New Glass Forum, Osaka Research Laboratory

**Kansai Center, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST)

***Kyoto University

1. はじめに

高密度波長分割多重 (DWDM) 光伝送では、伝送データの大容量化のために信号波長間隔が現状の 100 GHz (約 0.8 nm) から、25 GHz (約 0.2 nm) の狭ピッチ化が検討されている。ファブリペローエタロン (FP) などに使用される DWDM 用光部品は、主に光の干渉現象を利用して特定波長の信号光の取り出しが行われているため、(1)式の光路長温度係数 ($1/l \cdot dS/dT$) が 0 であることが重要となる。

$$\frac{1}{l} \frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + n\alpha \quad (1)$$

ここで、 dn/dT は屈折率温度係数、 n は屈折率、 α は熱膨張係数を表す。

光部品として最もよく使用される石英ガラスは寸法安定性に優れているという利点を持っているが、光路長温度係数は約 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であ

る。通信波長帯での波長シフトは $11 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$ となり、DWDM 用光部品で使用するためには部品の温度制御もしくは異種材料を組み合わせる方法¹⁾によって、熱膨張係数をコントロールして波長シフトを抑制している。しかし、この手法は光部品の長期信頼性、小型化の点で最適であるとはいえない。これらを満足するためには、光学部品として使用される材料自身のアサーマル化(温度に対して特性が変化しないこと)が望まれている。しかし、既存ガラス材料では(1)式の条件でアサーマルである材料はない。本研究では、ガラスマトリックスに結晶を析出させた結晶化ガラスや有機-無機複合体など、ガラスマトリックス中に異質相がナノサイズ分散した材料でのアサーマル化の検討を行った。特に、光通信用部品での使用を考慮して高い寸法精度を得るために、熱膨張係数もほぼ 0 になることを目標とした。

アサーマル化を達成するためには、屈折率温度係数をいかに小さくするかが重要となる。様々な材料の屈折率温度係数と熱膨張係数の点から、以下の 2 つの方法でアサーマル化の可能

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号
ニューガラスフォーラムナノガラス大阪研究室
TEL 072-751-7946
FAX 072-751-4027
E-mail: nagakane@aist.go.jp

性を検討した。第一の方法としては、熱膨張係数がほぼ0であるLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系(LAS系)結晶化ガラスの屈折率温度係数を低下させる方法を検討した。ここでは、屈折率の温度係数が以下の式で表される²⁾ことから、モル分極率の温度係数を低くさせることが重要となる。

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} - 3\alpha \right) \quad (2)$$

ここで、 P はモル分極率である。シリカガラスは、圧力による高密度化によってモル分極率が低下することが報告されている³⁾。同様な分極率の低下を期待して、LAS系ガラスの熱処理による結晶化の際に高圧印加を行い、屈折率温度係数の低下の可能性を調べた。第二の方法として、低熱膨張率のガラスマトリックスに屈折率温度係数が負である高分子材料を分散させた複合体による方法を検討した。

2. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの高圧結晶化

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系(LAS系)ガラスは適切な熱処理を行うことにより、負の膨張係数を持つβ-石英固溶体が析出する。負膨張のナノサイズ結晶が正膨張のガラス相の中に分散したこのような結晶化ガラスは熱膨張係数がゼロとなる^{4),5)}。この系のガラスでは、高圧の印加により結晶化ガラスの析出結晶のサイズが変化したり⁶⁾、平衡状態で安定である結晶の種類が変化する⁷⁾ことが知られている。このような結晶構造の変化を利用すれば、通常の熱処理による結晶化ではできなかった低熱膨張係数で光路長温度係数の低い材料が期待できる。本研究では、LAS系ガラスを圧力下で結晶化させ、析出結晶構造の変化や屈折率などの光学特性の変化について調べた。光学特性に対する圧力印加の影響、および析出結晶構造と光学特性との関係を考察した。

LAS系結晶化ガラスの母材ガラスの結晶化条件を、核形成は780°Cで3時間、結晶成長

はそれぞれ850, 890, 920°Cで1時間の条件で結晶化させた。結晶化熱処理中の高圧印加は、アルゴン雰囲気中で試料に対し等方的に加圧を行うHIP(hot isostatic pressing)装置を用いた。印加圧力は196 MPaとした。比較のために、大気中(0.1 MPa)で熱処理を行った試料も作製した。

上記の条件で熱処理を行った結晶化ガラスは、いずれもβ-石英固溶体のみが析出した。結晶化熱処理中の高圧印加により結晶化ガラスの密度が増加した。この密度増加は結晶化度の増加、析出結晶の密度上昇、ガラス相の高密度化によると考えられる。また、結晶化度の増加は、形成される結晶核の数の増加と結晶成長速度の増加の両方により起こることが確認された。一方、結晶化熱処理中の高圧印加を行っても、試料中の結晶粒径は、20 nm程度で変化がなかったことから、図1に示すように透過率などの分光特性も大きな変化は見られなかった。

屈折率は高圧の印加、及び結晶成長温度の増加により増加した。一般に、密度と屈折率の間には、以下のLorentz-Lorenz式が成り立つことが知られている⁸⁾。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4}{3} \pi P \frac{\rho}{M} \quad (3)$$

ここで、 n は屈折率、 ρ は密度(g/cm³)、 P は

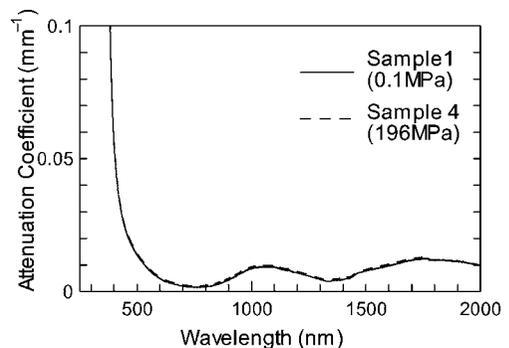


図1 結晶化ガラス試料1と4の吸収スペクトル。
試料1：大気圧下で熱処理を行った試料，試料4：196 MPaの圧力下で熱処理を行った試料⁹⁾。

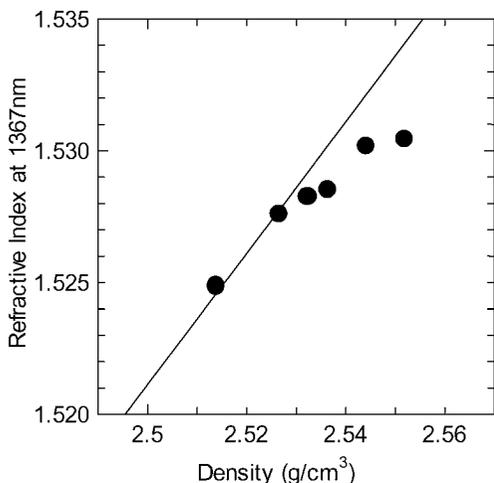


図2 結晶化ガラスの密度に対する屈折率の関係。実線は Lorentz-Lorenz 式を表している⁹⁾。

モル分極率 (cm^3/mol), M は平均分子量である。モル分極率と平均分子量が一定で、密度の変化量が 0.1 g/cm^3 以下の場合、密度と屈折率の間にはほぼ直線的な関係が得られる。(図2の実線)

そこで、結晶化ガラス試料の密度と屈折率の関係を図2にプロットしたところ、密度増加に対して、屈折率の単調増加が確認できた。しかし、平均分子量とモル分極率が一定であったとした Lorentz-Lorenz 式の関係と比較すると、密度が高くなるほど屈折率の増加率が減少する傾向が見られた。この結果は、平均分子量かモル分極率が変化していることを示唆しているが、平均分子量は一定であるので、モル分極率が減少したと結論できる。古典論的な現象を基にした Lorentz-Lorenz 式では、点電荷による分極を想定している。しかし、実際には分極のオーバーラップが生じ、試料の高密度化によりそのオーバーラップの度合いが高まるため、モル分極率が低下したと考えられる。

これらの結晶化ガラス試料の光路長温度係数を図3に示す。結晶化時に高圧を印加することにより、光路長温度係数は低下した。一方、結晶成長温度に対しては、光路長温度係数の変

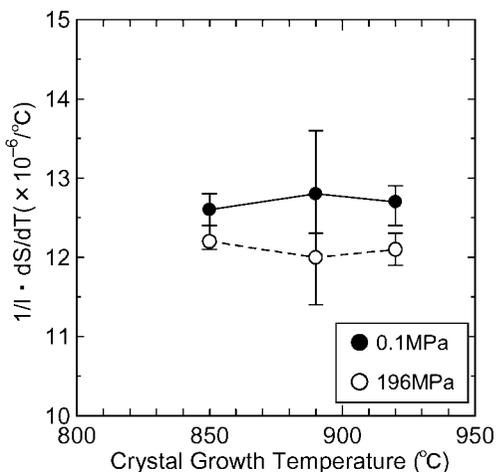


図3 結晶成長温度に対する結晶化ガラスの光路長温度係数の変化。黒丸は大気圧下で熱処理を行った場合、白丸は 196 MPa の圧力を印加させて熱処理を行った場合の光路長温度係数である⁹⁾。

化は見られなかった。このように、高圧を印加して結晶化を行った試料では、光路長温度係数が低下する傾向があったが、この特性変化と析出結晶構造の変化やガラス相の密度変化との関連性は今のところ明らかにできていない。圧力を印加することによる結晶化ガラスの構造変化は結晶化度の増加、析出結晶の密度上昇、ガラス相の高密度化があったが、このうち結晶化度の増加と析出結晶の密度上昇については、結晶成長温度を上昇させた場合においても同様に生じることが確認されており、光路長の温度係数に影響を及ぼしているとは考えにくい。ガラス相の高密度化についても、高圧を印加して結晶化を行った試料を大気圧中で再熱処理して構造緩和を行った場合にも、光路長の温度係数は変化しなかった。高圧を印加させて結晶化することによる、光路長温度係数低下の原因を今後解明しなければならないと考えている。

3. 有機-無機複合材料

シリカガラス中に dn/dT が負であるポリメ

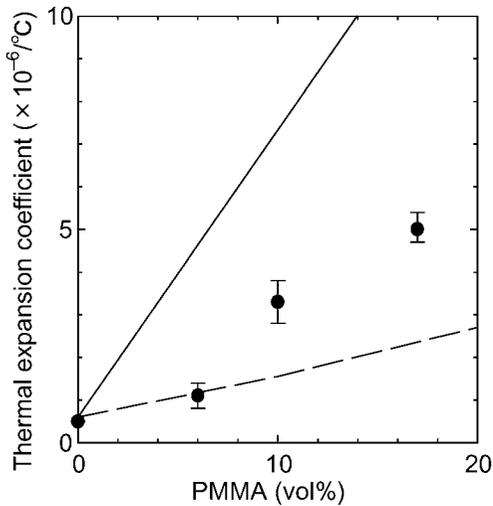


図4 PMMA含有量と熱膨張係数の関係。実線は、組成の加成性から計算した熱膨張係数。破線は、図5に示すモデルをもとに計算した熱膨張係数。

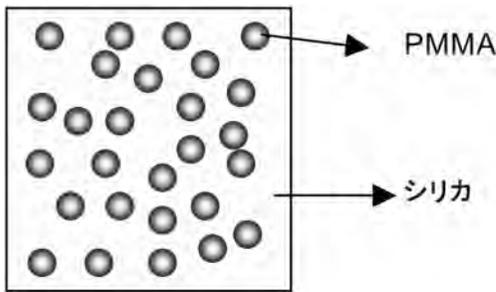


図5 今回設計した複合体構造。

タクリル酸メチル (PMMA) を混合して、低熱膨張係数、光路長温度係数の低い透明材料の検討を行った。PMMAの熱膨張係数はガラスに比べて非常に大きいため、この複合体の熱膨張係数は図4中の実線で示すように非常に大きくなるのが懸念される。そこで、図5のようにシリカマトリックス中にPMMA粒子を分散させて、シリカマトリックスがPMMAの熱膨張を抑制する構造を持つ複合体を作製した。このような構造を形成することで図4の破線で示すように熱膨張係数を小さくすることが可能となる。また、複合体の透明性を維持す

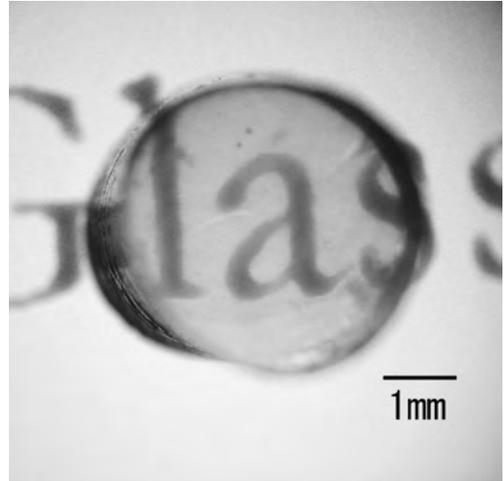


図6 PMMA 17 vol%試料の外観。厚さは5 mmである。

るためにナノサイズのPMMA粒子を分散させた。

PMMAナノ粒子分散シリカの作製は、PMMAの耐熱性により高温プロセスを使用できないので、室温での作製方法を検討した。シリカガラスの室温合成方法としては、フェームドシリカに6 GPa以上の超圧力を室温で印加することで緻密なシリカガラスが得られるという報告¹⁰⁾があり、同様の方法でPMMA-シリカ複合体の作製を行った。原料は平均粒径約7 nmのフェームドシリカと平均粒径約18 nmのPMMAを使用した。混合物を室温で8 GPaの圧力下で圧縮し複合体を作製した。

PMMAの体積分率が17%以下の場合で、透明なバルク体が得られた。試料の外観を図6に示す。試料の熱膨張係数は図4に示したように加成性から予想される値の1/4~1/2となり、ナノ粒子分散構造の効果が確認された。しかし、複合体構造で予想された熱膨張係数よりも若干高い値であった。また、PMMA 17 vol%試料での光路長の温度係数は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と低い値が得られた。

4. む す び

光路長温度係数を低下させる手法として、ナノサイズで複合化させた材料の構造制御が有効であることを明らかにした。材料の光路長温度係数をさらに低下させ、アサーマル材料を実現するためには、材料組成の最適化、新たなナノサイズ構造制御方法の検討など、今後研究を進める必要がある。

謝 辞

本研究は、経済産業省のプロジェクトであるナノガラス技術プロジェクトの一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受けて実施されたものである。

参 考 文 献

1) G. W. Yoffe, P. A. Krug, F. Ouellette and D. A. Thorncraft, *Appl. Opt.*, 34, 6859 (1995).

2) L. Prod'homme, *Phys. Chem. Glasses*, 1, 119 (1960).

3) A. G. Revesz, *J. Non-Cryst. Solids*, 7, 77 (1972)

4) G. H. Beall and L. R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [1] 5-16 (1999).

5) W. Pannhorst, "Development of the Optical Glass Ceramic Zerodur"; pp. 107-131 in *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. Edited by H. Bach. Springer-Verlag, Berlin, 1995.

6) R. A. Eppler, A. A. Giardini and J. E. Tydings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [5] 218-220 (1962).

7) J. L. Munoz, *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.*, 2 203-209 (1969).

8) H. Mueller, *Phys. Rev.*, 47 947-957 (1935).

9) T. Nagakane, A. Sakamoto, N. Kitamura, J. Nishii and K. Hirao, *J. Am. Ceram. Soc.*, to be submitted.

10) T. Uchino et al., 18th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-18 & HPCC-11, July 23-27, 2001, Beijing).