

第45回ガラスおよびフォトニクス討論会 参加報告

五鈴精工硝子株式会社

末次 竜也

Report on the 45th Symposium on Glass and Photonics Materials

Tatsuya Suetsugu

Isuzu Glass Co., LTD.

第45回ガラスおよびフォトニクス討論会が、2004年11月25日と26日の2日間、独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所（茨城県つくば市）で開催された。発表件数は、口頭発表33件、ポスター発表13件であり、例年と比較すると若干少なくなっている。また企業からの発表は、口頭発表が3件、ポスター発表が1件と全体の約1割程度であった。

(内 容)

本討論会は主題として、1. ガラスおよびフォトニクス材料の科学、2. ナノテクノロジーとガラス、3. ガラス製造技術の進歩となっていることから、今回も多分野にわたって活発な討論がなされた。

今回の討論会での発表に関して、筆者が興味を持った発表について紹介する。

○ フェムト秒レーザーによるガラスの三次元微細加工（ニューガラスフォーラム、京大院工）

超短パルスレーザーによる加工は、集光点を三次元走査することにより立体的な構造の形成が可能であることから、近年透明材料内部へ集光照射し様々な構造、反応を誘起させ、光導波路や回折格子などの光デバイスへ応用が盛んに行われている。発表者らはこれらの実現のため先にガラス内部に大きな屈折率を誘起することが可能なガラス材料を見いだしており、今回はZnSもしくはPdSをドーブしたシリケートガラスにフェムト秒レーザーをガラス表面から10~50 μm の領域に集光照射させ三次元微細加工を行い、得られた周期構造体についての光学顕微鏡および透過率測定による結果について報告された。周期構造体は、ライン周期0.8~1.0 μm 、面間隔1.0 μm を有した36層構造であり、断面観察から、幅500nm、長さ800nmであり、用いる対物レンズに起因する収差成分と非線型効果の自己収束によるレーザー照射軸方向が、レーザー照射垂直方向と比較してののびが観察されていた。この軸方向へののびは、用いる対物レンズのNAの低下、入射す

るレーザーのパルスエネルギーの増大等が原因であり、これらを考慮した材料を設計することが収差およびのびを抑制できると考察されていた。またこの構造体の可視-赤外透過スペクトルからフォトニックバンドギャップの形成と思われる減衰が観測され、400 nm のレーザーを用いるとバンドギャップが深くなることが観測され、照射エネルギーの増大により、わずかに屈折率が増大しているためと推察されていた。

○ ガラスの破壊に生じる表面変質層の厚さ測定（滋賀県大）

ガラスの破壊に伴う構造変化の研究は、ガラス破壊挙動を解明し高強度ガラスを作るための基礎研究、またガラスペーストの作製プロセスにおける粉碎挙動の理解のために有益だと考えられているが、構造変化については変質層の厚さを含めほとんど未解決のままである。発表者らは、粉碎したガラス表面をエッチングした試料の、溶解熱測定、透過率測定を行い、高密度化層の厚さおよび形状を調べられていた。シリカガラスについては、表面から 0.1 μm 厚さをもつ高密度化層が存在し、透過率測定の結果 2 μm のエッチングでも透過率が熱処理試料の測定値まで上がっていないことから、内部に関してもある程度の変質層が存在することが報告された。また、同様の実験を高密度化による内部エネルギー変化が少ないソーダライムガラスについても行ったところ、高密度化層の厚さも約 0.05 μm 以下まで薄くなるということが予測されていた。

○ 酸化物ガラスの動的粘弾性測定（長岡技科大）

ハードディスクや液晶ディスプレイの基板など高精度が要求される光学材料と使用されているガラスは、僅かな粘性変化が品質劣化の問題となっている。また高レベル放射性廃棄物ガラス固化処理においても、数千年にもわたる熱的安定性が要求される。したがってガラス転移点

温度以下の粘性流動についての理解が非常に重要である。そこで発表者らは 50P₂O₅-xPbO-(50-x)K₂O (x=20, 25, 30) ガラスに対して Tg 以下におけるガラスの粘弾性を、粘弾性測定法の 1 つである動的法により測定し、さらに粘度と密度の関係を自由体積論に基づいた検討について報告された。粘度の周波数依存性については、低周波域になるにつれて粘度が一定の値に近づくことがわかり、動的測定において Tg における粘度はほぼ $\log \eta \approx 12$ となり、50°C 付近の低温域では $\log \eta \approx 16$ で一定の値に近づいたことが報告された。また、自由体積分率の逆数と粘度が、直線関係となる場合の最適化した原子による占有体積を示していた。最後にガラスの粘度は熱履歴に大きく影響することから、今後この点を考慮して進める必要があると認められた。

○ 精密プレス用無鉛光学ガラスの開発（日本電気硝子）

精密プレス用ガラスは、一般的に屈折率が高く、低温プレス性や耐候性も良好であることから、鉛含有ガラスが高い支持を受けているが、近年の環境上の問題から無鉛化への要望が強くなり、精密プレス用無鉛ガラスの開発が望まれている。発表者らは、①金型との離型性（金型との反応防止）、②プレス効率、転写性を目的として $T_s = 650^\circ\text{C}$ 以下、③光学特性を高屈折率・低分散を目的とした $nd = \sim 1.70$, $vd = \sim 30$ を目標とし研究を行っていた。金型との融着のメカニズムは、一般に金型が酸化されると酸化膜を介してガラスと金型の親和力が増加するため融着が起こることが多いため、酸化抑制に塩基性度の小さい組成のガラスが有効であることを発見し、試験を行なったところ、ガラスの塩基性度が 10.0 を超えると金型との界面で融着が起こることが見いだされていた。また、作製された SiO₂-B₂O₃-R₂O-R' O-TiO₂-Nb₂O₅ 系 (R: アルカリ金属, R': アルカリ土類金属) のホウ珪酸無鉛光学ガラスが、従来品と同等の光学特

性であり、化学耐久性に関しても実用上問題ない耐久性を有することも報告された。

○ STMプローブを用いたガラス表面への微量イオン交換領域の形成（東工大院・理工）

ガラスへのイオン交換は、古くよりガラス表面修飾技術として様々な研究が行われているが、イオン交換領域に関しては、バルク体全面にわたる大面積への処理や、微小な領域ではマイクロメートル程度までの大きさにとどまっておらず、ナノメートル領域でのイオンの拡散を制御できるかどうかは未だに明らかにはなっていない。発表者は、STMプローブを電極として用いた電解印加型イオン交換をガラス表面に行い、ナノメートル領域でのイオンの拡散を制御することを目的とした。本発表では、市販のスライドガラスで、STMプローブ、マイクロプローブを用いたガラス中からの Na^+ の引き抜き操作、自作Agプローブを用いたガラスへの Ag^+ の押し込み操作に関して、ガラス表面に形成される微小領域の大きさと処理条件の関係についての報告がなされた。 Na^+ の引き抜きは電荷量に対応する量だけガラス内部より引き抜かれ、液体の金属ナトリウムとなり、表面張力により円形になると考えられ、サイズ制御は電荷量に大きく依存されていると報告された。また Ag^+ イオン交換領域の大きさについては、電荷量の制御およびプローブと試料との接触面積が重要であり、微細化にはプローブの先鋭化が必修であるという討論がなされた。

○ SnOベースガラスのリチウム二次電池負極特性に及ぼすガラスマトリックスの影響（大阪府大院工）

SnOをベースとする酸化物ガラスは、鉛フ

リーの低融性ガラスだけでなく、リチウム電池の電極材料としても注目されている。発表者ら、ガラスマトリックスが電池容量やサイクル特性など、電池の負極特性に及ぼす影響を、 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{SnO-B}_2\text{O}_3$ 系、 SnO-BPO_4 系ガラスを用いた電気化学セルをに関して、その重放電特性を比較し、またリチウム挿入反応に伴うガラスマトリックスの構造変化を固体NMR測定により調べ、電極反応プロセスの観点から電気特性の違いについての検討がなされていた。いずれもガラスも、炭素負極も理論容量値よりも超える初期可逆容量を示し、 P_2O_5 系< BPO_4 系< B_2O_3 系の順で容量が大きいことが示されていた。またこれらのガラスの充放電サイクル特性は、充放電を繰り返すことで、充放電効率は100%に近づき、サイクル依存性について B_2O_3 系ではサイクル劣化が大きく、 P_2O_5 系ではサイクルを重ねても容量劣化が小さいことが討論されていた。

終わりに

本討論会はガラスに関する最新の様々な研究について、活発な討論がされている。また今回は学生の発表の多さが目立っていた。今後もこのような場を有効して、産学官の連携を積極的に強めていく必要があると考えられる。しかしながら、近年は企業からの発表が減少しているように思える。今後、企業からの発表が活発に行われることを期待する。2005年は滋賀県立大学で本討論会が行われることが予定されている。本討論会でガラスに関する研究がさらに活発化することを期待する。