浮遊させた大過冷却融液からの 高屈折率ガラスファイバーの作製と特性評価

東京大学 生産技術研究所 助教 増野敦信 (平成 25 年度奨励研究助成 AF-2013216)

キーワード:無容器浮遊法,ガス浮遊, CO2 レーザー

1. 研究の目的と背景

試料を浮遊させた状態で、レーザー等の非接触加熱により溶融,凝固させる手法を無容器浮遊法と呼ぶ.冷却時,容器壁面からの不均一核生成が抑制されるため,極めて大きな過冷度が得られるという特徴がある.熱力学的非平衡相(準安定相)の融点 Tm'は安定相よりも低いので,この手法によって融液を Tm'以下に冷却すれば,準安定相が生成し得る^{1,2)}.また,結晶化を極限まで抑制していることから,通常のメルト法ではガラス化しない物質でもバルクガラスの作製が可能となる(図1).



図1 通常の溶融法と無容器浮遊法の比較.

一般に酸化物ガラスを合成する際には,組成の制限があ る.SiO₂や B₂O₃, P₂O₅, GeO₂等のいわゆる網目形成酸 化物を多量に含んでいなければガラスにならず結晶化し てしまう.このことが酸化物ガラス研究を進める上での足 枷となる場合がある.近年我々は,無容器浮遊法を用いる ことで,網目形成酸化物を全く含んでいない組成でもガラ ス化させることに成功している.新しく開発されたガラス の中で,TiO₂や Nb₂O₅, WO₃, La₂O₃などを主成分とす るガラスには,2を超える高い屈折率を有しているものが 多く見出された^{3·10)}.これらは可視域で無色透明であるだ けでなく,屈折率の波長依存性が小さく抑えられていたた め,光学レンズへの応用の観点から大きな注目を集めてい る.これは、網目形成酸化物を主成分とするような従来の 組成の場合、可視域で無色透明かつ高屈折率低分散という 性質をすべて満たすガラスを作るのが困難であり、それに 対するブレークスルーと考えられたためである.屈折率を 上げることだけを考えれば Bi や Pb などの重元素を含有 させればよいが、重元素に起因して呈色してしまい、可視 域では使えない.無色透明を保ったままガラスを高屈折率 化するには、網目形成酸化物に TiO2や Nb2O5、La2O3な どを添加することが効果的とされているが、これらの添加 酸化物のガラス形成能はかなり低いため、大量に含有させ ることができない.従来の酸化物ガラス組成におけるこう した常識に対して、そこからはずれた組成でのガラス化を 可能にする無容器浮遊法は、ニューガラス合成法として有 用であると認識されつつある.

ガラスの場合,ファイバーに引くことができれば,光通 信用等への応用が一気に広がる.1998年にWeberらは無 容器浮遊法を用いてY₃Al₅O₁₂組成のガラスファイバーの 引き上げに成功した¹¹⁾.しかし以降の報告は無く,無容 器浮遊法を利用したファイバー引き上げ手法は,未だ確立 されてはいない.本研究では,レーザー溶融させた融液を, 無容器浮遊させることで安定化した大過冷却液体から,熱 力学的非平衡相のガラスファイバーを引き上げる手法を 確立することを目的とする.特に,浮遊させた融液は極め て大きな過冷度を得ることができるため,広い温度域にわ たって凝固開始温度を選択することができる.これは,フ ァイバーを引く場合には融液の粘度を適切に制御できる ことを意味している.

2. 実験装置の製作

2.1 ガス浮遊炉

無容器状態で浮遊させるシステムにはいくつかあるが, 本研究ではガス浮遊炉を使用する.ガス浮遊炉は,ノズル に乗せた試料を下から吹き付けるガスで浮かせるシンプ ルなシステムで,レーザーなどの非接触加熱により試料を 溶融する.図2に我々が用いているガス浮遊炉の概略を示 す.ノズル部分はチャンバー内に組み込まれている.その 他の構成要素としては,加熱用 CO₂ レーザー,マスフロ ーコントローラー,パイロメータ, CCD カメラ,制御用 PC がある.吹き付けるガスの種類は問わないが,本研究 では酸化物を浮遊させるので,酸素を用いる.ターゲット として、原料粉末を焼結させたものを用意する. ノズルの 上にターゲットをセットし、レーザーを照射して溶融する. 試料の温度勾配をできる限り抑えたい場合は、ノズルの穴 を通して下方からもレーザーを入れることができる. 試料 の温度はパイロメータで測定する. CCD カメラで試料の 拡大映像を見ながら、レーザーパワーやガス流量を微調整 し、安定した浮遊を保つ. ガラス球を一つ作るときは、焼 結体のセット、溶融、凝固、取り出しまで、最短で1分前 後しかかからない. 得られる試料の大きさは、ノズル径や 物質に依存する. より詳細に凝固過程を観察したいときは、 高速ビデオカメラや高速パイロメータを用いる場合もあ る.



図2 ガス浮遊炉. 滑車と針はファイバー引き上げ時のみ 設置する.



図3 浮遊融液からのファイバー引き上げ法.

2.2 安定浮遊のためのノズル開発

ある程度の量のファイバーを引き上げるためには、浮遊 融液自体に一定以上の量が必要となる.当初の計画では、 円錐状に切り抜いた一つ穴のシンプルなノズルで引き上 げることを考えていた(図3).しかしながら実際に取り 組んでみると、試料サイズを大きくしようとして、ノズル の径を拡げると、融液を安定に浮かせることが難しくなっ てしまうことがわかった.そのため,より大きな融液をよ り安定に浮遊させられるノズルを開発することになった. いくつかの試行錯誤の後,浅い椀状のノズルに穴をたくさ ん空けたものが,最も大きな融液を安定浮遊させられるこ とを見出した(図4).このとき,融液はもはや球形には ならず,扁平な形状となる.これにより融液から直接凝固 させることで得られるガラスのサイズが,直径約2mm程 度から,約5mm程度まで大きくすることができた.



図4 改良したノズルと、浮遊溶融から得られた扁平ガラス.

2.3 浮遊融液からのファイバー引き上げ(電気炉溶融)

次に取り組んだのは、ファイバー引き上げ機構の作製と その動作確認である.ファイバー引き上げ機構の主要部品 は、市販の滑車を利用して組み上げた(図5).引き上げ 用ワイヤー先端には、反応性の低いPt針を取り付けた. 動作確認の際は CO₂ レーザーによる高温は不要なので、 開閉できる管状電気炉を用いて、ノズル周辺を加熱した (図6).溶融させる試料として、やや高温(~300°C) では金属スズ、より低温(~150°C)では市販のゴム粘土 を用いた.



図5 ファイバー引き上げ用滑車.



図6 浮遊システム,管状電気炉,滑車.

2.4 浮遊融液からのファイバー引き上げ(レーザー溶 融)

これまでに我々が合成に成功したTiO₂やNb₂O₅, La₂O₃ などを主成分としたガラスは,2.1を超え2.3に達する極 めて高い屈折率を有することから,ファイバーにしてレー ザー光を導入した場合,強い非線形光学効果の発現が期待 できる.これにより,連続で広帯域なレーザー光であるス ーパーコンティニュウム光を生成する革新的光ファイバ ー材料として利用できる.ただし,これらの新しいガラス の融点はいずれも高く,組成によっては2000℃以上の高 温まで上げなければならないものもある.このような高温 はもはや電気炉では到達できないため,CO₂レーザーによ る直接加熱が必須となる.



図7 レーザー溶融+ファイバー引き上げ可能な浮遊シ ステム.

ここでは、これまでに開発した浮遊システム+ファイバー 引き上げ機構に、CO2 レーザー溶融系を追加することで、 2000°Cを超える超高温まで対応できる装置を組み上げた (図7).引き上げ用ワイヤー先端には、反応性の低い針 を装着する.Ptの他に、高融点金属であるNb、Ta、Mo、 W、あるいはセラミックス系のAl2O3や石英硝子等の利用 を想定している.融液との濡れ性、反応性等を考慮して最 適な針材を選択する必要がある.針先端の大きさを調節す ることで、引き上げるファイバーの径を約10 µm から数 百 µm まで変化させることができる.また、引き上げる ファイバーの長さは、当初は1 mm 程度から始めて、徐々 に長くすることが可能となった.

3. まとめ

レーザーで溶融させた浮遊融液を過冷却させ、そこから ガラスファイバーを引き上げるための実験装置を組み上 げた.いくつかの技術的課題があったが、順番に対応する ことで一つずつ解決することができた.その結果、当初想 定していたよりも多くの技術開発に成功した.特により大 きなサイズの融液を浮かせるために新たに設計した多数 穴あきノズルは、本研究のようなファイバー引き上げのた めだけでなく、レンズ作製など、より広範な応用が期待で きる.また、本研究で開発した浮遊+ファイバー引き上げ システムは、加熱源として CO₂ レーザーだけでなく電気 炉を併用することで、使用温度範囲を約 100°C~3000°C まで幅広く設定することが可能となった.無機材料だけで なく有機材料にも用途先を拡げることが期待できる.

今回対象とした高屈折率ガラスは、一般的な酸化物ガラ スよりもフォノン散乱が小さく、様々な希土類を大量に導 入できるため、希土類イオンをドープすることで、優れた 発光特性を示す.そこで今後は Er³⁺を導入し、その光学 特性を調べ、光信号増幅器用光ファイバー(EDFA)とし ての応用可能性を探ることを計画している.Er³⁺をドープ したガラスファイバーに、975 nmの半導体レーザーを用 いて励起し、1.5 μm帯での赤外の蛍光分光と寿命測定を 行う^{12,13)}.さらに、光増幅実験を行い、実用可能性を評 価する.

また最近新たに,極めて大きな弾性率を持つガラスの開発に成功した¹⁴⁾.これを本研究で開発した装置を利用してファイバー化することで,機械的強度の優れたガラスファイバーが作製できると考えられる.

無容器浮遊法でしか合成できないガラスの中には、極め て高い機能性を有する物質が見出されているが、球状とい う形状の制限が研究の幅を狭めてきた.ファイバーでも作 製できることを示した本研究は、無容器浮遊法の研究領域 を広げる上で大きな役割を果たした.また、大過冷却液体 から引き上げるため、通常の方法では熱力学的に結晶化し 得ない準安定相でも、引き上げることが可能となる.これ は相図による束縛を超えた新しい作製法であり,その手法 を確立することは、物質科学において極めて重要である. したがって本研究をさらに発展させることは、基礎と応用 の両面から、意義深い結果を与えると期待される.

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団平成25年度奨励研究助成 (AF-2013216)の支援によって実施されました.ここに 深く感謝の意を表します.

参考文献

- E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, H. Inoue, Japanese Journal of Applied Physics 49, 09ME06 (2010)
- 2) A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, H. Inoue, Inorganic Chemistry, in press.
- 3) A. Masuno, H. inoue, J. Yu, Y. Arai, Journal of Applied Physics **108**, 063520 (2010).
- A. Masuno and H. Inoue, Applied Physics Express 3, 102601 (2010).
- H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, J. Yu, M. Kaneko, Optical Materials **33**, 1853–1857 (2011).
- A. Masuno, Y. Watanabe, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, M. Kaneko, physica status solidi (c) 9, 2424–2427 (2012).
- K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, Journal of the American Ceramic Society 95, 3501–3504 (2012).
- A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, H. Inoue, Chemistry of Materials 25, 3056-3061 (2013).
- A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, Y. Watanabe, Optical Materials Express 4, 710–718 (2014).
- 10) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe, Journal of the American Ceramic Society 98, 402–407 (2015).
- 11) J. K. R. Weber, J. J. Felten, B. Cho, P. C. Nordine, Nature **393**, 769–771 (1998).
- A. Masuno, H. Inoue, Y. Saito, Optical Materials 33, 1898–1901 (2011).
- T. Mizoguchi, S. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, H. Inoue, Y. Ikuhara, ACS Nano 7, 5058–5063 (2013).
- 14) G. Rosales, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba,T. Umada, K. Okamura, K. Kato, Y. Watanabe,Scientific Reports, in press.