

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04652

研究課題名（和文）ユビキタス元素を用いた低光弾性透明酸化物ガラスの創製

研究課題名（英文）Development of small photoelastic transparent oxide glasses with ubiquitous elements

研究代表者

齋藤 全 (Saitoh, Akira)

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・教授

研究者番号：80431328

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：ユビキタス元素を用いた酸化物ガラスで、光学レンズならびにプリズムへの応用に資する組成を開発するに至った。いわゆる環境破壊につながる毒性元素を用いずに、SnOを含有する多様な組成系で得られ、光弾性定数が 0.05×10^{-12} Pa⁻¹ より小さい、いわゆるゼロ光弾性を示す酸化物ガラスを創製している。付随する光学特性として、屈折率が1.7以上で、可視光域で無色透明な点があげられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ガラスの光弾性定数と屈折率は、高電子分極イオンが高濃度に含まれる点で、密接な相関性を有している。屈折率は、電子分極率に比例相関し、高分極性の金属酸化物を多量に含むことで屈折率を増加させるという従来から提唱されている考え方を、ユビキタス元素から成る酸化物ガラスに対して、構造情報に基づいた定量的データによって裏付けている。ガラスの光弾性定数に関する本年度の成果として、酸化物ガラス、特にリン酸塩ガラスの電子分極率を考えることによって、未知のガラス組成に対する光弾性定数を予測できることにある。偏光光学素子として、鉛のような毒性元素を全く用いずに、あらかじめ光学特性を予想できる点が成果である。

研究成果の概要（英文）：We have made ubiquitous element-based oxide glasses with compositions for optical lens and prism applications. We have developed oxide glasses with so-called zero photoelasticity, i.e., photoelastic constants smaller than 0.05×10^{-12} Pa⁻¹, which can be obtained in various compositions containing SnO without toxic elements, leading to environmental destruction. Their photoelastic constants are smaller than 0.05×10^{-12} Pa⁻¹. The optical properties possess a refractive index of 1.7 or higher and colorless transparency in the visible light region.

研究分野：酸化物ガラスの特性と構造

キーワード：酸化物ガラス 光学特性 光弾性 構造

1. 研究開始当初の背景

酸化物ガラスが本来有する光学的な特徴は、屈折率が等方的に分布すること、紫外域から近赤外域で無色透明なことである。ところが、酸化物ガラスに応力や熱が加わると、応力誘起複屈折性、もしくは光弾性といわれるようにガラス内部の屈折率が異方的になる。身近な例では、液晶ディスプレイガラスやプロジェクターに内蔵されているガラスレンズ・フィルター素子に Pb^{2+} イオンが高濃度に含まれているために、上記の光弾性を抑制している（ゼロ光弾性、一般には、光弾性定数が $0.05 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ 以下と定義される）。そのメリットは、ガラス内の屈折率が異方的にならずに、素子を透過した直線偏光の位相が一定に保たれ、電氣的に制御された液晶の演色性が低下しないことにある。逆にデメリットは、組成に含まれる鉛の人体・周囲環境に与える有害性であり、鉛使用を制限する欧州連合の「RoHS2 指令」に抵触し、鉛を含む光学素子が製造できなくなったときに、代替ガラス材料がないことである。直線偏光保持を目的とした商用の光ファイバー型電流センサーにも、鉛を高濃度に含有したケイ酸塩ガラスによる光ファイバーが用いられているが、国際的な環境基準に厳格に準拠すると、今後、鉛ガラスが入手できないばかりか、作業現場での鉛高濃度含有ファイバーの製造、取り扱い、および廃棄が困難になる。

我々はこれまで、組成に Pb^{2+} のような有害物質を用いずに、光学レンズ、光ファイバー素子等に用いる酸化物ガラスとして、ゼロ光弾性特性を有するリン酸塩ガラスを用いた受動・能動光学素子応用に取り組んできた(業績 5,10, pp.5-6)。酸化物ガラスの光弾性を小さくするには、 Pb^{2+} と同じ ns^2 型電子配置を有する p ブロックカチオン($n = 5, 6$)の内、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} イオンの高濃度含有が必須要素であることを具体的に示している。組上で浮かび上がってきた課題は、高分極 ns^2 型イオンを多量に含むことに起因して、可視光域でガラスが着色することであり、光学素子の動作波長域を狭める。予備的な実験より、高温で原料を溶融してガラスを合成すると、 Bi^{3+} を高濃度に含有したケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩系では、光学バンドギャップが 3.5-4.7 eV (波長 260-350 nm) であるが、ギャップ内準位($ns(Bi^{3+})$ - $np(Bi^{5+})$ 遷移)に依存して ~2.5 eV (波長 480 nm) に光吸収が生じる。光学バンドギャップは、Si, B, P を四面体の中心とする配位酸素イオンによる配位子場効果に依存するため、ガラスのネットワークを構成する配位多面体の特徴と高分極性を有するカチオンの電子構造(価数)の関係の理解が必要である。 Bi^{3+} を高濃度に含むガラス系において、ガラス作製プロセスを検討した結果、1000 以下の低温で溶融することで無色透明かつゼロ光弾性を両立した組成を見出すに至った。 Bi^{3+} を含む酸化物ガラスの着色理由について、諸説(電荷移動遷移[Mizoguchi *et al.* (1999)], 表面プラズマ[Peng *et al.* (2009)])があるが、申請者らは 国内共同研究者との最近の硬 X 線高電子分光を用いた Bi イオンの価数同定の結果から、電荷移動遷移のメカニズムが最も有力と考えている(論文投稿中)。以上の背景から 本申請では、ユビキタス元素のみから成る組成で、ゼロ光弾性ガラスを提案できないかとの学術的「問い」に至った。 Bi^{3+} は無毒性であるが、酸化物ガラス中の価数不安定性の課題が存在する。そのため、s ブロック(Ca, Sr, Ba), d ブロックのユビキタス元素(Ti, V, Zn, Nb)を用いて、「ゼロ光弾性」を第 1 義として、無色透明性、高屈折率性に関わる光学機能性を備えたガラスを探索する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、鉛フリー組成、特に汎用元素・無害元素であるユビキタス元素を用いて、ゼロ光弾性・無色透明な酸化物ガラスを実験的に見出すこと、微細構造の特徴に由来する機能性の解明である。これらの酸化物ガラスが実現できれば、現行の液晶プロジェクターに用いられる鉛ガラスは直ちに、無毒性の酸化物ガラスへの代替がなされる。学術的なブレイクスルーは、『 Bi^{3+} が ns^2 型イオンであることから、球対称な波動関数(電子雲)が空間的に広がり、酸素の方向性軌道(電子雲)がもたらすニッチな原子・分子間を補償して、ガラス全体に均一に近い電子波動関数の広がりを実現できる』との仮説を ns^2 型以外のユビキタス元素に適用することにある。申請者らはアルカリ土類金属イオン、あるいは一部の遷移金属イオンが大きな電子分極率を有していることに着目して、ガラスネットワークとの組み合わせによって小さい光弾性定数を実現できる可能性があると考えている。本研究は、「ゼロ光弾性酸化物ガラス」の組成開発に相当し、独自の元素選択指針(高電子分極イオンを低次元鎖状ネットワーク中に分散させること)に基づき、鉛フリー・ゼロ光弾性・可視光透明性をベースとする偏光制御ガラス光学素子創製のための組成設計に相当する。図 2 には、ユビキタス元素選択 - 光学機能性 - 微細構造を関連づけながら本研究の概略を示している。光学機能性の起源を短距離・中距離構造にまでさかのぼって明らかにすることが特徴である。

3. 研究の方法

本研究は、現行の鉛ガラスで偏光光学ガラス素子の機能性(ゼロ光弾性)が備わるが、環境への配慮から、今後必要なガラス材料で、さらに国内外のガラス会社・大学研究者が、資金・頭脳注力していないところに果敢にチャレンジするテーマである。液晶プロジェクターに内蔵する偏光保持光学レンズ材料として、鉛ガラスを国内ガラスメーカーから購入して自社製品に組み込んでいる一部メーカーからは、鉛規制の強化に対応して、鉛フリー光学ガラス素子を用いた製品

開発・導入への強い意向を持っている。本申請課題はこれらのニーズを満たしており、実際の商品として提案可能なユビキタス(汎用)元素のみを用いたゼロ光弾性ガラスを目指した、単なる鉛フリーに止まらず、国際的にも十分な学術的アドバンテージが得られる課題である。ゼロ光弾性、無色透明、有害元素フリー組成から発展させ、元素選択における環境調和性(無毒性)の制限を広げて、原料の供給制限がなく、ユーザー、ガラスメーカーが安心して持続的に扱えるガラス材料探索が可能となる。

Bi^{3+} (無毒性)を高濃度に含有したケイ酸塩、ホウ酸塩ガラスの内、ゼロ光弾性・無色透明な具体的な酸化物ガラスを用いた光学素子応用を光学機器メーカーと共同で検討する。同時に、今回新たにユビキタス元素(高分極性イオン)からなる酸化物ガラスの合成を試み、ゼロ光弾性を示すガラス組成を提案する。申請者らは数々の鉛フリー・ゼロ光弾性ガラス(Sn^{2+} , Bi^{3+} が主体)を提示してきたが、ユビキタス元素のみでゼロ光弾性化が困難なときは、それらに無毒な Sn^{2+} , あるいは Bi^{3+} を一部含有したガラス組成を検討してきた。

国内、国外の研究協力者と共同で、 Bi^{3+} 含有ガラスにおいては、ゼロ光弾性・無色透明ガラスと色付きガラスにおける Bi の価数の調査を、オールユビキタス元素によるゼロ光弾性・無色透明ガラスにおいては、カチオンの酸素配位数、および鎖状ネットワークの主体構造の調査を実施した。

4. 研究成果

いわゆる環境破壊につながる毒性元素を用いずに、低光弾性特性を有する酸化物ガラスの探索および開発は順調に推移し、査読付き原著論文および学会発表の場で公表している。ガラス組成に含まれる SnO は容易に酸化しやすく、仮に酸化して SnO_2 になればガラス中で微結晶が析出し、酸化物ガラスの透明性は失われる。したがって、今年度はガラスの熔融中に、電気炉内の酸素分圧をその場観察して、上記の結晶を生じない最適な熔融中の酸素分圧を見出した。このような条件で作製されたユビキタス元素のみを用いた酸化物ガラスは、 SnO を含有する多様な組成系で得られ、光弾性定数が $|0.05 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}|$ より小さい、いわゆるゼロ光弾性を示すことが分かった。光学特性として、屈折率が 1.7 以上で、可視光域で無色透明である。

環境調和型元素を使用したゼロ光弾性酸化物ガラスを社会実装するためには、一度に作製するガラスバッチのスケールアップが必要であり、ガラスメーカーの作製コストおよび歩留まりを改善できる。したがって、新たに見出した上記の方法を用いながら、熔融する際に使用するルツボを大容量にして、熔融急冷法で得られるガラスを大きくする試みを行った。汎用のアルミナルツボにバッチを詰めて、通常の箱型電気炉を用いて酸素分圧を最適化しながらガラス作製をおこなった結果、従来よりも 4 倍くらい大きなゼロ光弾性ガラス試料を得た。この試みは、ガラスメーカーにおけるガラス作製プロセスの簡素化と一度に大量のガラス部材を得るための一助になると考えられる。

ユビキタス元素として、Sn と Bi を主成分に用いた低光弾性酸化物ガラスの組成探索を行い、光弾性定数が $< |0.1 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}|$ のガラス組成を見出している。酸化物ガラスのゼロ光弾性を発現するメカニズムを考察するため、重要な性能指数である「電子分極率性」の観点から低光弾性組成ガラスを整理した。既往のデータをもとに電子分極率を組成毎に割り当て、ガラス組成全体としての電子分極率をこれまでに光弾性定数を調査してきたガラスすべてに適用した。ケイ酸塩、ホウ酸塩ならびにリン酸ガラスのネットワークは 3 次的につながった鎖状構造から成るため、鎖の長さ、分岐の仕方が多様である。我々は、核磁気共鳴法によって、これらの鎖状構造を分類し、種類ごとの割合を求めて、光弾性定数が極めて小さいガラス組成では、ガラス全体の電子分極率が大きくなる傾向を得ている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyoshi R., Mitsui K., Shimizu T., Saitoh A.	4. 巻 133
2. 論文標題 Colorless, highly refractive, and zero photoelastic calcium tin phosphate glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 113074 ~ 113074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2022.113074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mitsui Kazuki, Suzuki Keita, Saitoh Akira	4. 巻 61
2. 論文標題 Colorless SnO ₂ - and Sb ₂ O ₃ -containing borate and borosilicate glasses with small photoelastic and high refractive properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 095507 ~ 095507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac87e2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hoppe U., Saitoh A., Shimizu T., Tricot G., Hannon A.C.	4. 巻 597
2. 論文標題 Properties and structure of ternary BaO-SnO-P2O5 glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121909 ~ 121909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121909	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hayashi Katsuki, Shimizu Tatsuki, Matsuishi Satoru, Hiramatsu Hidenori, Saitoh Akira	4. 巻 33
2. 論文標題 Effect of fluorine doping on the optical and mechanical properties of bismuth-containing silicate and borate glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 2242 ~ 2256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-021-07508-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyoshi Ryuta, Wada Masaki, Hijiya Hiroyuki, Nagano Mikio, Koike Akio, Saitoh Akira	4. 巻 132
2. 論文標題 A comparison of photoelastic constants of disk- and square-shaped glasses using the heterodyne method: An empirical approach	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 104 ~ 108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 三好隆太, 斎藤 全
2. 発表標題 低光弾性スズリン酸塩ガラスの簡便な合成方法
3. 学会等名 第70回(2023年春季) 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akira Saitoh
2. 発表標題 Effect of B2O3 substitution for P2O5 on optical properties in pyro tin boro-phosphate glasses
3. 学会等名 3rd International Conference on Phosphate Materials (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学 大学院理工学研究科 フォトニクス材料工学研究室
<https://www.mat.ehime-u.ac.jp/labs/pme/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	武部 博倫 (Takebe Hiromichi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Rostock University			
英国	ISIS Appleton			
フランス	University of Lille			