



# Nikon Research Report

---

Vol.6 2024

---

## 刊行の趣旨

株式会社ニコンが行った研究開発活動の成果を、広く紹介することが刊行の趣旨である。ニコンのコア技術である「光利用技術」と「精密技術」をベースにした研究開発成果として、新製品に盛り込まれた技術と、学会等の機関から評価を頂いた技術を中心に紹介している。

## 巻 頭 言



専務執行役員  
CTO, Deputy CFO  
大村 泰弘

自然環境や社会情勢の変化により、私たちを取り巻く環境は日々変化し、様々な課題に直面しています。そのような中でも、サステナブルな社会に向けて事業を通して貢献できる様、お客様の欲しいモノやコトの本質を理解し、解決策と一緒に考え、お客様のイノベーション創出を支援していきたいと考えています。

2030年のありたい姿「人と機械が共創する社会の中心企業」を踏まえて策定した中期経営計画も折り返し点を過ぎました。計画に沿ってさらに成長し、次の時代においても社会やお客様の期待に持続的に応えられるように、価値提供の源泉である技術革新を進めていきたいと思えます。



エグゼクティブ・フェロー  
先進技術開発本部長  
土肥 正明

ニコングループの研究・開発成果として、今年も本レポートを皆さまにお届けします。中期経営計画における戦略事業のデジタルマニュファクチャリング事業では、新たにグループ会社となった Nikon SLM Solutions AG の業界最大・最速クラスの金属3D プリンターの開発と、サステナブルな社会の実現に向けた風力発電へのリブレット適用技術（サメ肌構造を模した生物模倣技術の一種）を、ヘルスケア事業では、創薬と病理診断に貢献するデジタル顕微鏡技術をお伝えします。主要事業である映像事業では最先端技術を結集させたテレコンバーター内蔵大口径超望遠レンズについて、他にも将来の宇宙光通信に向けた光源技術、基盤技術である材料技術についてお伝えします。

ニコングループの技術開発の一端ではありますが、我々の取り組みを皆様にご覧いただきとともに、ニコングループの技術が社会や環境に役立つ契機になれば幸いです。



# Nikon Research Report Vol.6

## 目次／CONTENTS

### 技術解説/Technical Reports

- 1 PBF 式 Additive Manufacturing 装置 NXG 600E の開発  
Sebastian Feist, Daniel Brück, Christoph Wangenheim  
Development of PBF Additive Manufacturing Machine NXG 600E  
Sebastian FEIST, Daniel BRÜCK and Christoph WANGENHEIM
- 11 ニコン [NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S] [NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S] の開発  
猪原祐治, 山下雅史, 坂本祐輔  
Development of the 'NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S' 'NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S'  
Yuji IHARA, Masashi YAMASHITA and Yusuke SAKAMOTO
- 17 デジタル倒立顕微鏡に搭載した HCA 用アプリケーションの技術と実施例の紹介  
林 耕磨, 門井宏平, 柴田美智太郎, 大井宏美, 星野哲朗  
Introduction of HCA Application Technology and Examples Installed on Digital Inverted Microscopes  
Kohma HAYASHI, Kohei KADOI, Michitaro SHIBATA, Hiromi OI and Tetsuro HOSHINO
- 24 デジタル正立顕微鏡を用いた複数免疫染色標本の位置合わせ機能の開発  
森山真樹, 佐藤慎哉, 渡邊博忠, 山浦遼平, 森屋健太郎, 古田伸一, 荻田 聡, 平尾大介, 中田千枝子  
Position Alignment Function Development of Multiple Immunostained Specimens using a Digital Imaging Microscope  
Masaki MORIYAMA, Shinya SATO, Hirotsuda WATANABE, Ryohei YAMAURA, Kentaro MORIYA, Shinichi FURUTA, Satoshi KANDA, Daisuke HIRAO and Chieko NAKADA

### 研究開発論文/Research and Development Reports

- 30 風車翼型へのリブレット適用による揚力改善効果検証  
柳瀬菜穂, 東野嵩也, 倉島高広, 土橋晋太郎, 久保徳嗣, 田中元史  
Verification of Lift Improvement by Applying Riblets to Airfoil for Wind Turbines  
Naho YANASE, Takaya HIGASHINO, Takahiro KURASHIMA, Shintaro TSUCHIHASHI, Noritsugu KUBO and Motofumi TANAKA
- 35 宇宙空間光通信用 連続波単一横モード偏波保持 10 W Er/Yb 共添加ファイバー増幅器の開発  
小林啓紀, 狩野良子, 瀬尾崇志, 鈴木康史, 水田栄一, 橋本洋輔, 荒木智宏, 高田康利  
Development of a Continuous Wave Single Transverse Mode Polarization-Maintaining 10 W Er/Yb-Codoped Fiber Amplifier for Space Communications  
Hiroki KOBAYASHI, Ryoko KANO, Takashi SEO, Yasushi SUZUKI, Eiichi MIZUTA, Yosuke HASHIMOTO, Tomohiro ARAKI and Yasutoshi TAKADA

45

高性能反射防止膜“メソアモルファスコート”用超低屈折率多孔質シリカ薄膜の作製

鈴木涼子

Fabrication of a Porous SiO<sub>2</sub> Thin Film with an Ultralow Refractive Index for High Performance Anti-reflective Coatings “Meso Amorphous Coat”

Ryoko SUZUKI

53

フッ化物リン酸塩ガラスの光学特性と局所構造に対する O/P 比の寄与

吉本幸平, 上田 基, 山本優也, 水口雅史

Impact of the O/P Ratio on the Optical Properties and Structures of Fluoride-Phosphate Glass

Kohei YOSHIMOTO, Motoi UEDA, Yuya YAMAMOTO and Masafumi MIZUGUCHI



技術解説

Technical  
Reports

# PBF 式 Additive Manufacturing 装置 NXG 600E の開発

Sebastian Feist, Daniel Brück, Christoph Wangenheim

## Development of PBF Additive Manufacturing Machine NXG 600E

Sebastian FEIST, Daniel BRÜCK and Christoph WANGENHEIM

レーザー粉末床溶融 (L-PBF) などの積層造形 (AM) 技術は、長い間プロトタイプングや研究用途での使用にのみ適しているという評判を乗り越えてきた。現在、Nikon SLM Solutions は、これまでに製造された中で最も複雑な金属部品の連続生産に注力する世界中の高度な目利きの顧客に AM ソリューションを提供している。NXG 600E マシンの開発により、Nikon SLM Solutions は、最大 600 mm × 600 mm × 1500 mm の寸法の部品を製造できる、最も生産性と信頼性の高い L-PBF プロセスの提供に努めており、多くの技術的課題に直面してきた。本稿では、これらの個々の課題を詳細に説明し、金属 AM の分野で革新的な機能を導入することで、これらの課題をどのように克服したかについて説明する。

Additive Manufacturing (AM) technologies such as Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) have long surpassed the reputation of only being suitable for use in the context of prototyping or research applications. Today, Nikon SLM Solutions already provides AM solutions to highly discerning customers around the world, who are focused on serial production of the most complex metal components that have ever been manufactured. With the development of the NXG 600E machine, Nikon SLM Solutions faced many technical challenges while striving to provide the most productive and reliable L-PBF process, capable of producing parts with a dimension of up to 600 mm x 600 mm x 1500 mm. This paper describes these individual challenges in detail and how they were successfully overcome by introducing innovative features which are novel in the realm of metal AM.

**Key words** レーザー粉末床溶融 (L-PBF)、積層造形 (AM)、SLM Solutions、NXG 600E  
laser powder bed fusion (L-PBF), additive manufacturing (AM), SLM Solutions, NXG 600E

## 1 Introduction

Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) is a cutting-edge metal additive manufacturing technology revolutionizing industries like aerospace, automotive, and healthcare. Nikon SLM Solutions is a market leading manufacturer of metal L-PBF machines for serial production and prototyping applications, seeking to drive the mass adoption of this manufacturing technique forward and enabling the creation of previously impossible components. Additionally, L-PBF allows for customization and on-demand production, making it ideal for small- to medium-batch manufacturing and customized products.

Since its very inception as "SLM Solutions GmbH" in 2011, Nikon SLM Solutions has been focused on pushing metal additive manufacturing towards commercial and serial production maturity by implementing innovative technology

solutions to boost productivity, stability, and part quality. In 2013, the German company launched the SLM®500, which was the first system to feature 4 lasers that could generate a single part simultaneously. The patented multi-laser approach quickly became an industry defining standard for highest productivity, shaping the forefront of metal additive manufacturing capabilities.

In 2020, the company reshaped the market by launching the NXG XII 600, a revolutionary machine which at the time tripled the industry adopted maximum number of lasers from 4 to 12 in a single step, as well as increasing each laser's maximum output power from 700 W to 1000 W. This machine's capabilities in a build envelope of 600 mm x 600 mm x 600 mm (XYZ) are still unmatched by the rest of the market in terms of productivity and robustness. Now, with the launch of the NXG 600E (shown as Fig. 1), the NXG system platform has been expanded to allow for



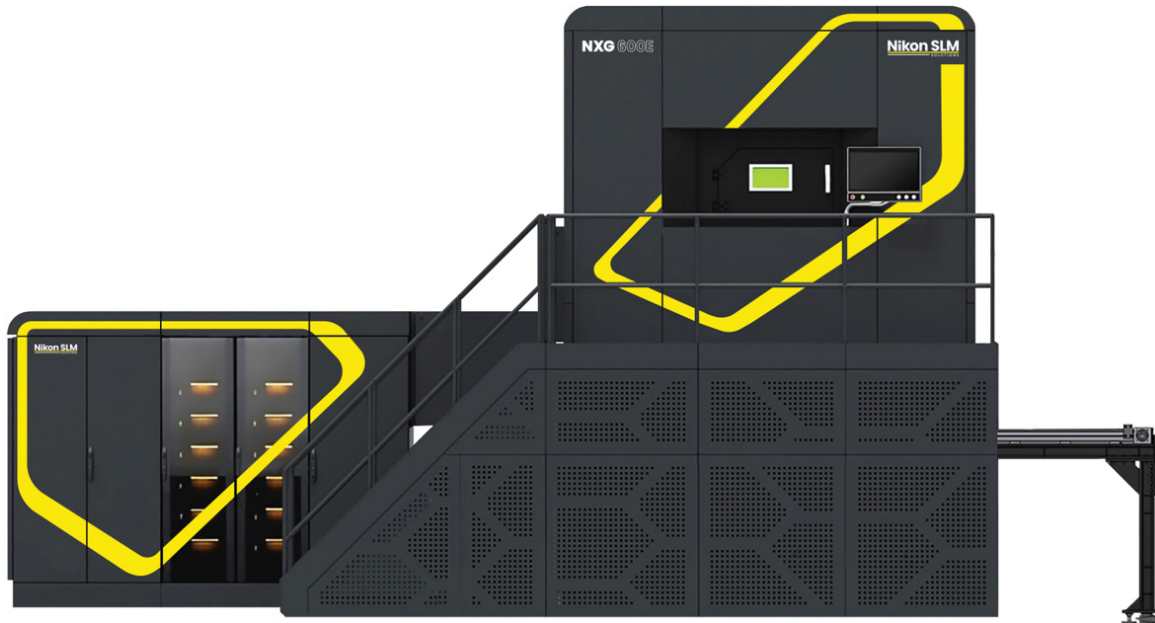


Fig. 1 Picture of the NXG 600E machine

the manufacture of components with a z-height of up to 1500 mm. This endeavor came with several technical obstacles that may seem small to the uninitiated, nevertheless posed significant challenges during the development and qualification phase.

## 2 Technology Background

The process of metal Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) begins with a digital 3D model (as Fig. 2) of the desired part, which must be prepared accordingly to make it compatible with the generative process within the L-PBF machine. The 3D model is placed inside of a virtual representation of the machine's build envelope, while proper orientation and support structures are already considered. Next, a software processor slices this model, along with its orientation data and support structures into thousands of individual layers. These thin layers contain the cross-sectional data for a specific section of the part which is to be created. The thickness of each layer typically ranges from between 30  $\mu\text{m}$  and 90  $\mu\text{m}$ , depending on whether the focus lies on part quality or process speed. However, as even more productivity is desired in the future, layer thicknesses of beyond 120  $\mu\text{m}$  are already used.

The finalized data is transferred to the L-PBF machine, where the selective melting procedure occurs in a controlled inert gas environment, preventing oxidation (Fig. 3). This procedure begins with the spreading of a fine metal powder layer onto a build platform (Substrate Plate) by the Recoater. Afterwards, one or multiple high-powered lasers, guided by

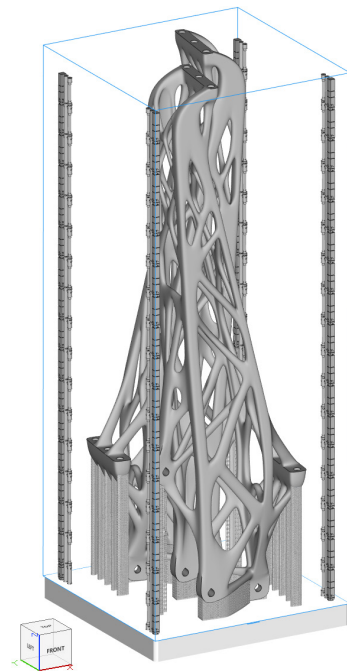


Fig. 2 A 3D model being prepared for layer generation

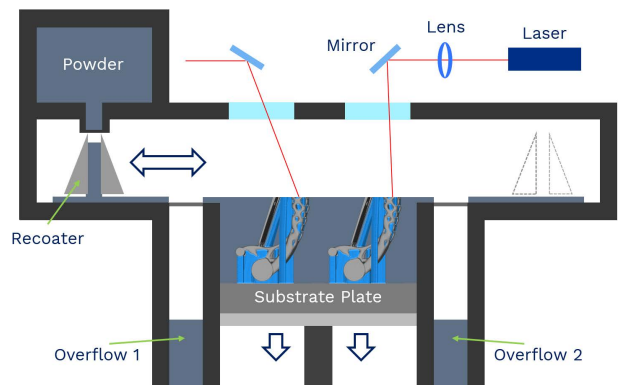


Fig. 3 Layout of a typical L-PBF machine process chamber



Fig. 4 Active laser exposure of metal powder within the NXG 600E machine process chamber

individually controlled mirrors, selectively melt the powder according to the individual cross sections of the digital model. As the lasers move across the powder on the build platform, they fuse melted metal particles together, forming a solid cross-section of the part. Powder which is not melted remains loose and can be reclaimed later for a future process. The build platform then descends by the thickness of one layer and new metal powder is spread on top. Laser exposure of powder material again occurs as in the previous sequence, now guided by the data from the next part cross-section. Each new cross-section is solidified and fused with the solidified sections from previous layers, allowing the metal part to grow vertically as the L-PBF process continues.

Figure 4 shows active laser exposure of metal powder within the NXG 600E machine process chamber. This layer-by-layer procedure is repeated until the entire part is fabricated. Any required support structures are generated simultaneously to prevent the deformation of complex geometries. After completion, the part is removed from the L-PBF machine and undergoes post-processing steps such as unpacking, support removal, and heat treatment. Machining for dimensional accuracy, as well as surface finishing for desired surface qualities can also be completed separately. The result is a high-precision, complex metal part ready for use in various industries like aerospace, automotive, medical, and more. The concept of additive part generation sounds simple but each step along the process chain poses unique technical challenges, all of which had to be approached in a new way for the large-scale printer NXG 600E.

### 3 Challenges to Overcome for Large-scale Metal AM

#### 3.1. Multi-laser Segmentation and Alignment

For Data preparation, new algorithms needed to be devel-

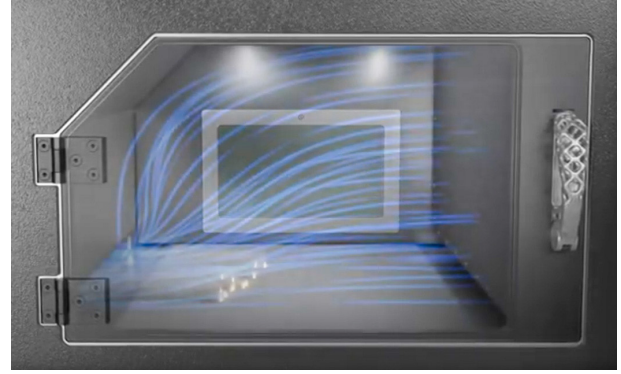


Fig. 5 Laminar shield gas flow within the sealed process chamber

oped and validated to handle the complex task of assigning segments of the individual part cross sections to one or more of the 12 lasers. The goal here was to find the fastest melting strategy to satisfy the highest demands for part quality properties. Another factor that plays into these quality characteristics is the ability to accurately align each of the 12 lasers to one another so that they melt the powder at precisely the location which they are being instructed to travel to. For this purpose, a novel alignment method was developed which guarantees flawless build quality and reduces risks from optical drifts. The result is that each position of the process chamber's build area can be reached by accurately aligned lasers, enabling a laser utilization of up to 100%.

#### 3.2. Process Stability within Each Layer

Another technological feat to achieve was designing a large process chamber that would be able to contain a stable shield gas environment in which 12 lasers could melt the powder material consistently. Figure 5 shows laminar shield gas flow within the sealed process chamber. Build chamber sizes are not infinitely scalable; lower gas flow stability will require a reduction in laser power and thus productivity. During melting, a large amount of soot and sparks are generated which need to be ejected from the process chamber via a steady gas flow. The way the lasers move to melt the powder is calculated very precisely so that none of the soot from one active laser exposure travels into the region of another. For these calculations to be feasible and predictable, the gas flow must be laminar and persistent during the entire run-time of multiple days or even weeks. Generating a laminar flow is very difficult to ensure over such a large build area of 600 mm x 600 mm. Nikon SLM Solutions already began developing new shield gas flow principles for their smaller machines, incorporating a patented sintered wall technology which was enhanced and further optimized for the NXG XII 600 platform.



Fig. 6 Two 1500 mm tall jet engine pylons, made of nickel alloy In718, produced within 169 hours

### 3.3. Process Stability across 25.000 Layers

A controlled melting procedure within each individual layer is not enough. An industrial scale metal additive manufacturing machine must also deliver a stable process which can be kept consistent over tens of thousands of layers. For a standard NXG XII 600 with a build envelope of 600 mm x 600 mm x 600 mm this was already very challenging, as the extracted build job after production includes a finished part and loose powder with a combined weight of over 2000 kg. Figure 6 is a photo of built parts. When extending the z-height for the NXG 600E to 1500 mm, the maximum weight could exceed 5000 kg. This has severe implications for both the accuracy level within each layer, as well as the structural integrity requirements for the entire system as a whole unit. Typically, extending the z-height of a metal additive manufacturing system is simple to achieve because the process chamber and optical components do not need to be changed. However, at this scale, the z-drive robustness and overall machine architecture also required additional consideration.

### 3.4. Part Characteristics Consistency

The result of the previously elaborated process and machine characteristics combined is a solidified metal part which needs to perform as desired in a variety of different scenarios. These applications can vary widely in their needs for alloy composition and geometrical complexity, resulting in increased capability needs for the AM system. Depending on how well factors like laser alignment, gas flow stability, process stability are fine-tuned to one another, the solidified

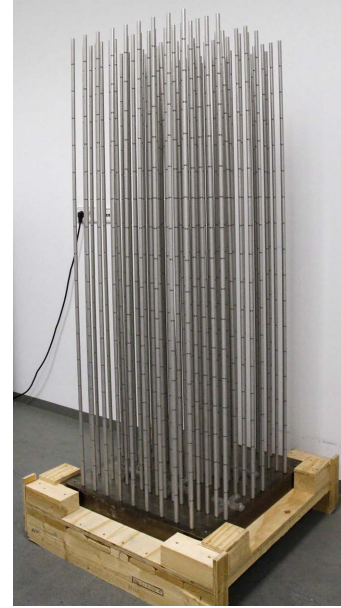


Fig. 7 Seventeen vertically stacked sample part levels from a single NXG 600E L-PBF process

part may display varied levels of mechanical strength, elongation at break or surface quality. Such a variability is undesired, as the expectation is that the part will feature a level of homogeneity across its entire z-height. To ensure customer expectations are met, Nikon SLM Solutions carried out rigorous material parameter and process validations during the development of the NXG 600E using stacked sample parts as Fig. 7. This approach will be elaborated in the following chapter.

## 4 Testing and Validation of Process Stability

### 4.1. Laser Allocation Strategies

Wherever any laser melts powder material, large amounts of soot and spatter ejections will form. These pose a risk to the overall process stability, as well as part characteristics and therefore need to be removed by the shield gas flow. Naturally, any soot and spatter travelling downstream towards the gas flow outlet may also interact with exposure areas from other lasers. To prevent this, characteristics of soot and spatter creation need to be predicted, as well as the travel trajectory towards the gas flow outlet. This is a general problem of the metal L-PBF technology that Nikon SLM Solutions overcame with optimized machine design experience, accrued over the last 3 decades.

During the NXG XII 600 early development phase, testing with only 6 lasers was performed to understand the complex interactions between fume and spatter, which increase tremendously with every added laser. The following study was divided into a first setup where all 6 lasers were exposing a

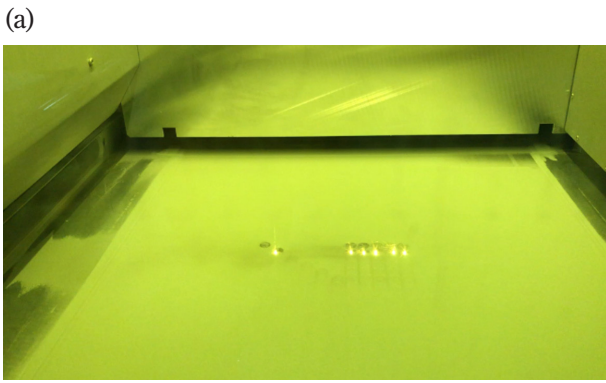


Fig. 8a Six lasers exposing synchronously with maximum soot and spatter interaction

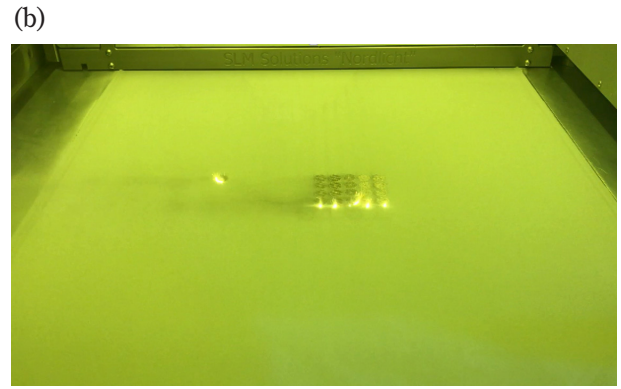


Fig. 8b Asynchronous exposure leading to less soot and spatter interaction for

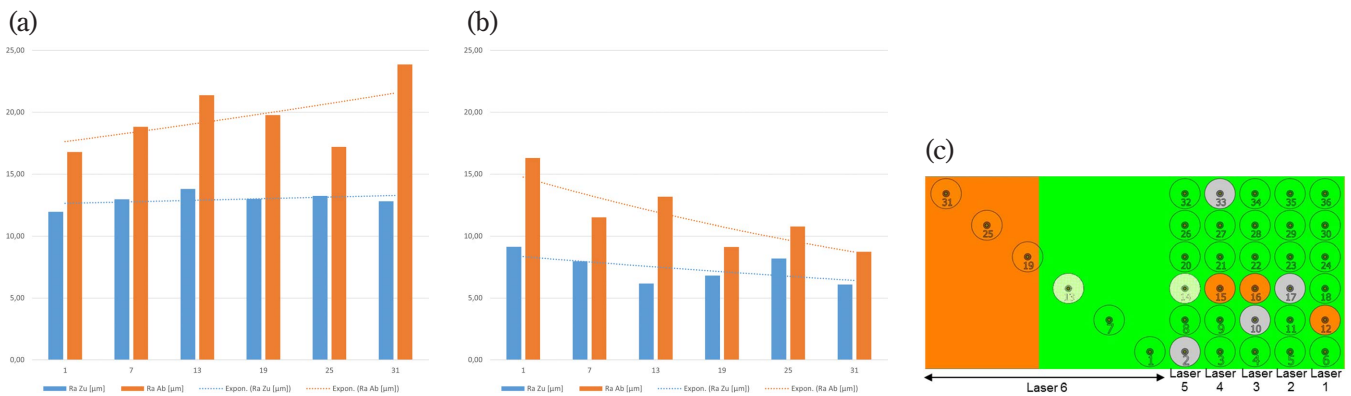


Fig. 9 Roughness (a) increases/(b) decreases with the distance for (a) synchronous/(b) asynchronous exposure and (c) Sample distribution for the test setup

secluded area of powder synchronously (Fig. 8a) and into a second setup which features asynchronous exposure (Fig. 8b). In both cases, the performance characteristics of the laser furthest to the left were observed. During the first setup, the exposure from the laser on the left side is heavily influenced by soot and spatter ejections from the remaining lasers on the right side. As shown in the figure below, the distance of the 5 lasers further to the right side was then increased significantly for the second test setup. The left laser was subsequently only influenced by spatter on the powder bed and no longer by any foreign soot ejections.

The results of a detailed sample analysis show that surface roughness on the part which was exposed by the laser on the left side increases significantly for synchronous exposure (Fig. 9a and Fig. 9b). Figure 9c is a sample distribution. When the distance between laser exposure areas is increased (asynchronous approach), surface roughness decreases to a level which users of the L-PBF technology are familiar with.

However, in a real production scenario, the highest possible level of quality needs to be achieved on all parts and samples. The assessment of multiple individual part cross-sections for each layer and how to allocate the 12 lasers is a

complex task which only very advanced software algorithms can solve. For use in serial production scenarios, the goal was not only to achieve best part quality but also to minimize overall exposure time. Lower exposure times result in lower cost per part and make the entire process viable. As emphasized by the test setup above, a maximized utilization rate for all 12 lasers is desired. A high amount of additional test scenarios were conducted to acquire more data which could be used to derive the best laser allocation algorithms.

The result is a variety of strategies that can be chosen during the data preparation phase. Different scanner allocation strategy options need to be made available, due to the high amount of unique cross-section characteristics that differ from one application to the next. The outcome of maximizing either productivity or part quality will vary greatly, even for the same part.

- Maximized productivity and less quality (fastest scanning time)
- Mixture of high productivity and high quality (+35% scanning time)
- Maximized quality and low productivity (+90% scanning time)

Ultimately, the goal was to offer users of the L-PBF

technology a spectrum of scanner allocation approaches, eliminating the need for compromises.

#### 4.2. Gas Flow Optimization for Laminar Flow

The task of managing up to 12 individual lasers and their interactions could only be achieved if the underlying process conditions were managed in a consistent and repeatable way. Therefore, it was crucial to supply the process chamber with a highly laminar shield gas flow across the entire powder bed. An active shield gas flow within a metal L-PBF machine's process chamber has been used since the technology was first developed. However, as the number of lasers increased steadily, new approaches had to be found to prevent the need for sacrificing part quality for higher productivity.

Initially, the shield gas was introduced from one side of the process chamber via two separate inlets. One inlet was located at the bottom of the chamber, to produce a stable flow across the powder bed, while the second inlet was located towards the top of the chamber, to prevent soot ejections from reaching the area where the laser enters the chamber. Both gas streams exit the chamber through an outlet located at the bottom of the opposite side, carrying soot and spatter ejections with them. This setup however contains flaws that become more apparent when the number of lasers increases. The two separate streams do not cover the entire z-height of the chamber and a turbulent zone with considerable back flow starts to form in the center of the chamber. A simulation of this inlet setup can be seen in Fig. 10a, where gas enters the chamber on the right and exits at the left.

With multiple active exposure areas, soot will have the opportunity to accumulate in this turbulent zone before it is ejected. The result is a temporary 'soot cloud' formation which lasers will have to pass through before reaching the powder bed. This effectively causes a decreased amount of laser power to arrive where it is needed for melting, leading

to an unstable exposure process and inconsistent part properties.

Nikon SLM Solutions already tackled the investigation into alternative shield gas flow principles prior to the development of the NXG XII 600. The solution was to ensure a steady gas flow via the entire z-height, as opposed to only at the very top and bottom. This was achieved by incorporating a patented sintered wall technology, where the gas flow inlet itself comprises a major part of one process chamber wall. Figure 10b shows a gas flow simulation which includes only a reduced amount of additional inlet points in the middle of the right wall. The difference in process chamber environment quality is obvious. The turbulent zone in the middle can be eliminated effectively.

Even though this approach was already implemented on smaller L-PBF machines such as the SLM®280 and SLM®500, an identical setup could not be adapted without major modifications. Previously, the distance which the laminar gas stream covered was only around 280 mm. With the increased size of the NXG XII 600 process chamber, a highly laminar flow had to be ensured over a distance of 600 mm.

The chosen approach was to iteratively design, simulate, build, and test various process chamber configurations in virtual and real-life environments. This process contained multiple stages, comprised of complex design adaptations, individual unit and system tests. In summation, the targeted performance characteristics to optimize revolved around three aspects:

- Achieving a highly homogenous flow profile in y-direction (process chamber front to back)
- Minimizing the gas flow speed reduction above the powder in x-direction (as it travels from inlet to outlet)
- Eliminating the risk for laser inlet contamination at the top of the process chamber

Multiple variables for each property needed to be assessed individually and in combination. These variables included but were not limited to gas inlet geometry, gas outlet geometry, process chamber design, gas volume flow rate, background gas flow design, as well as distribution between background flow and lower jet flow. One additional design guideline was the need to remove all unnecessary obstacles to the gas, for the purpose of isolating dead cavities. The result was a highly symmetric chamber where even the streamlined powder Recoater has a hidden parking position in both back and front positions, so as not to disturb the overall flow.

Figure 11a-c demonstrates the iterative process, where

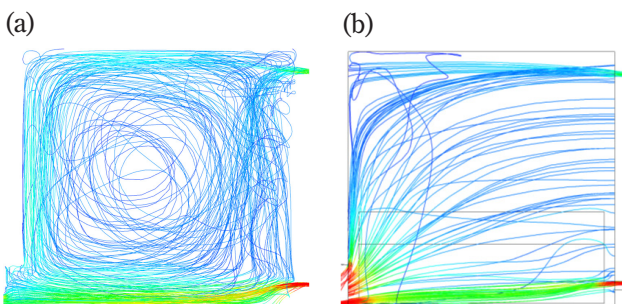


Fig. 10 (a) Turbulent gas flow resulting from two separate inlets, (b) Laminar gas flow resulting from sintered wall inlet approach

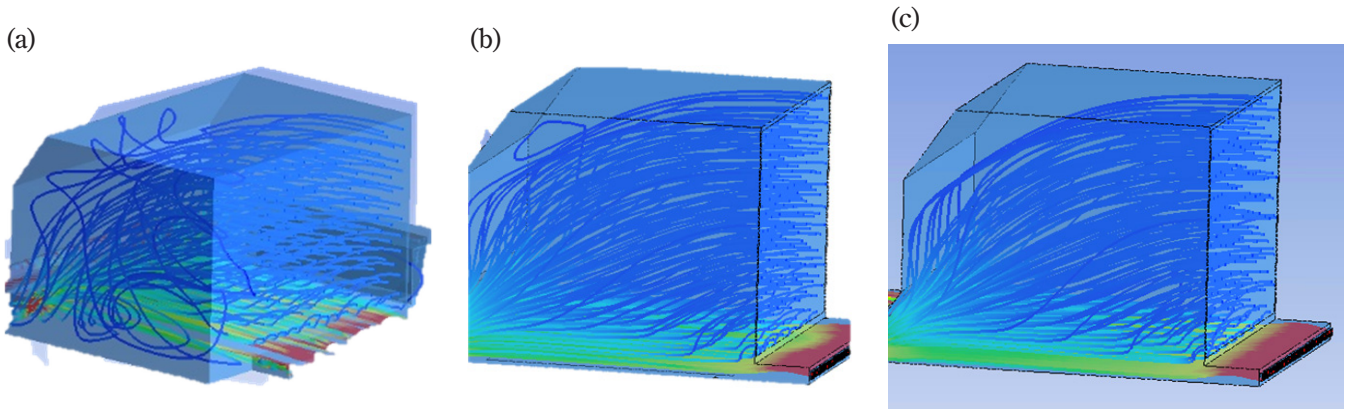


Fig. 11 (a) Simulation results of the unchanged inlet concept applied to a large process chamber, (b) Redesigned gas flow inlet leads to significant improvements in laminar flow (c) Redesigned gas flow outlet further reduces drop in speed and backpressure effects

different development stages can be compared. Initially, the existing sintered wall technology from smaller L-PBF systems was applied to the enlarged process chamber of the NXG XII 600, with less-than-optimal results (Fig. 11a). After continuously improving the inlet geometry, gas flow homogeneity in y-direction was greatly improved and the risk for laser inlet contamination was reduced (Fig. 11b). However, the overall backflow characteristics and decreasing gas flow speed profile were not yet satisfactory. To achieve the desired state, several modifications needed to be made to both the gas flow outlet, as well as the process chamber wall located closest to the outlet. Testing was conducted over a period of several years, with the result being a homogenous gas flow profile in x- and y-direction (Fig. 11c).

#### 4.3. Z-Drive Accuracy and Structural Integrity

In addition to overcoming technical challenges influencing stability and productivity within a single cross-section exposure, consistent performance and part quality over thousands of layers had to be achieved. With the development of the even larger NXG 600E, the total z-height of the build envelope was increased from 600 mm to 1500 mm, resulting in an increase from 10,000 to 25,000 individual layers for a slice thickness of 60  $\mu\text{m}$ . To make this feasible, two separate aspects were investigated:

- Z-Drive accuracy during substrate plate movement from one layer to the next
- Structural integrity of the NXG system frame for increased total load

For the investigation of the first aspect, clear requirements had to be established to what level of accuracy repeated substrate plate movements needed to be achieved. Ultimately, the desired precision had to be reflected in the additively manufactured metal part, as opposed to just the L-PBF machine itself. The expectation from users of this

technology is that the 3D part model can be replicated to a specific tolerance level that is defined within an ISO standard. Therefore, part accuracy in terms of permissible length deviation was defined according to class F of DIN ISO 2768-1. With regards to straightness, this was specified in accordance with class H of DIN ISO 2768-2. The main influencing factor here was the Z-Drive responsible for moving the substrate plate. To verify that the chosen Z-Drive could achieve high demands for movement accuracy under complex loads, a laser interferometer was used to measure incremental movements in all positions along the z-axis (Fig. 12, 13).

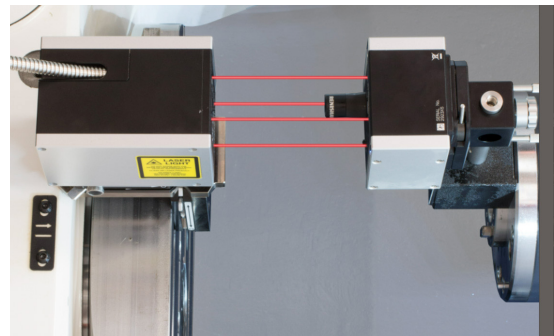


Fig. 12 XM-60 laser interferometer

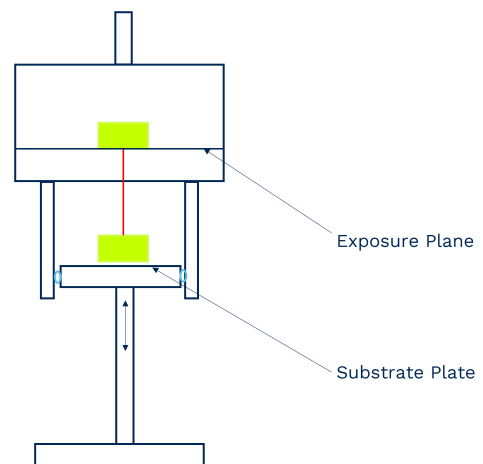


Fig. 13 Schematic representation of the test setup with laser interferometer

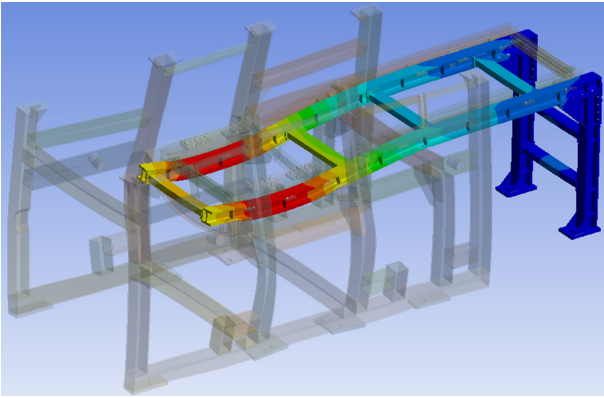


Fig. 14 Structural deformation calculation results from finite element method

Additionally, the accuracy measurements were also carried out for both the x-axis and y-axis along the full stroke of 1500 mm.

The measurements confirmed that Z-Drive accuracy was well within class F and H specifications, in accordance with DIN ISO 2678. One remaining influence on final part accuracy is the resulting material shrinkage after cool-down occurs towards the end of the L-PBF process. Luckily, this factor can be mitigated by rescaling the 3D model before it is sliced into individual layers, thus decoupling shrinkage compensation from the actual machine hardware.

For the investigation of the second aspect, structural integrity, ample use was made of finite element analysis tools shown as Fig. 14 to perform calculations on key structural components within the NXG 600E. This was crucial, as many components are affected by the increased build envelope, including those which had to be moved into and out of the system regularly, such as the build cylinder and plate package. Overall, the total load to be handled safely could reach 52,3 kN or 5334 kg, while the maximum allowed deformation for continuous and safe operation should not surpass 0.5 mm. As an example, the simulation results for the track are shown in Fig. 15. This track is needed to transport the build cylinder (containing the finished part) from inside of the machine to the external extraction location.

#### 4.4. Analysis of Part Consistency

As previously demonstrated, a variety of technical innovations were developed to increase productivity, reliability, and repeatability within the metal L-PBF process. The final step was to validate that all innovations were operating in tandem to not only allow for the entire process to run in a stable manner for weeks without interruption, but also to guarantee that the solidified metal parts met the high expectations regarding part characteristics. A rigorous procedure to

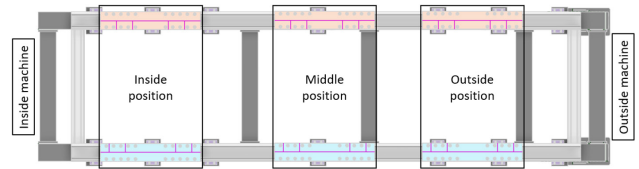


Fig. 15 Deformation positions along the linear track from inside to outside position

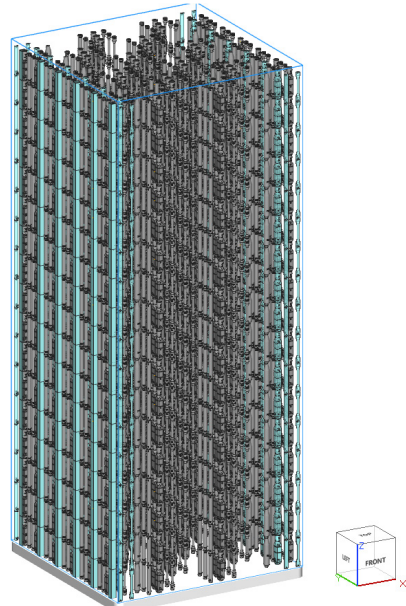


Fig. 16 Seventeen vertically stacked sample part levels, over 1800 individual samples in total

develop, test and validate unique part generation parameters had to be carried out within each alloy category, that either focused on part quality or productivity. For the sake of simplification, the following descriptions and tables will only showcase the approach and results for Inconel 718 and a single parameter variant which features a balance between highest part characteristics and productivity. Furthermore, sample parts were subjected to three different heat treatment profiles:

- No heat treatment, machined surface
- Solution annealing + aging, machined surface
- Hot isostatic pressing + solution annealing + aging, machined surface

The showcased sample results are those which were solution annealed and aged as per AMS 2774 S1750DP. Emphasis was placed on ensuring that the entire NXG 600E build envelope across its full height of 1500 mm was assessed. For this purpose, the sample generation was repeated over 17 individual levels, which each feature the same specimen geometries and layout in x and y directions. These layers can be seen in Fig. 16 (corresponding to Fig. 7).

In this process, the main focus was placed mainly on part density, hardness, and tensile properties. These characteris-

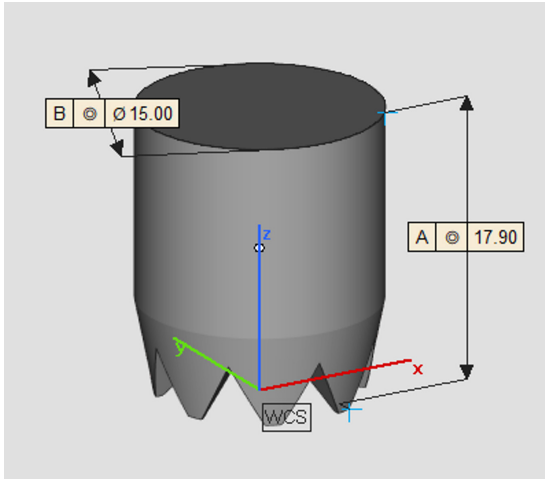


Fig. 17 3D models of a standardized CT specimen

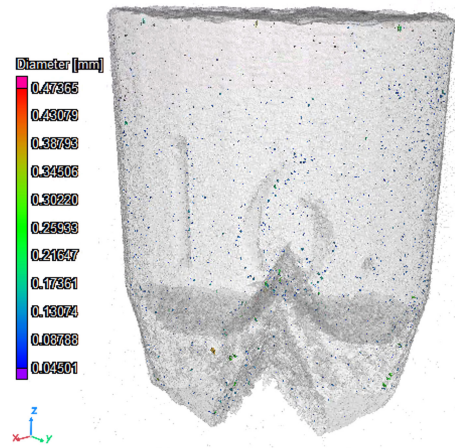


Fig. 18 Visual representation of Micro-CT results for a single specimen

tics are crucial to ensure the highest quality of additional secondary properties, which could be investigated at a later stage.

For density investigations, ample use was made of non-destructive material testing, in which information on external and internal defects was acquired. Potential defects include porosities and inclusions, among others. One such technology is Micro-CT, for which hundreds of CT-specimens (Fig. 17, 18) were scrutinized down to a voxel size of just 15  $\mu\text{m}$ , enabling the detectability of anomalies down to 45  $\mu\text{m}$ . This is sufficient to identify defects or inclusions with serious implications for a solidified part's long-term stability. To accelerate the analysis of hundreds of specimens, an automatic sample changer was utilized, which allowed up to 63 samples to be run in one single batch. For each sample, the result was an elaborate report offering insights into the total number of pores, pore sizes, pore distribution, sphericity characteristics of individual pores, and pore distance to the part surface. Additionally, localized porosity hotspots were visualized, in which a pre-defined porosity threshold was exceeded. This was then assessed to enable further fine tuning of L-PBF process parameters for either maximized productivity or part density. Figure 19 shows a histogram of density distributions for one sample level, where a MEAN value of 99.97% was achieved. This corresponds very well to

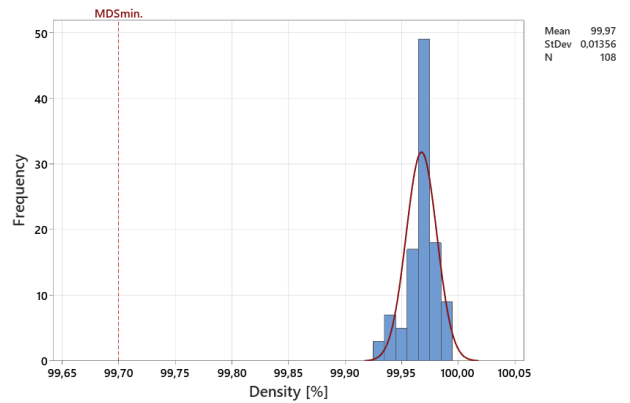


Fig. 19 Histogram of Density [%]

the sample analysis of all remaining levels from the same L-PBF process.

For the validation of tensile properties and hardness, each level within the previous layout features over 60 dedicated samples that can be subjected to multiple tests. The main characteristics of interest were Ultimate Tensile Strength (UTS), Yield Strength (YLD), Elongation at Break, and Hardness. As can be seen from the results in Fig. 20a-d, the L-PBF process within the NXG 600E delivers highly stable properties over the full build height in each level, especially for UTS and Elongation. Within the narrow distribution of mechanical properties, there is no upwards trend visible, the standard deviation also behaves consistently from one level

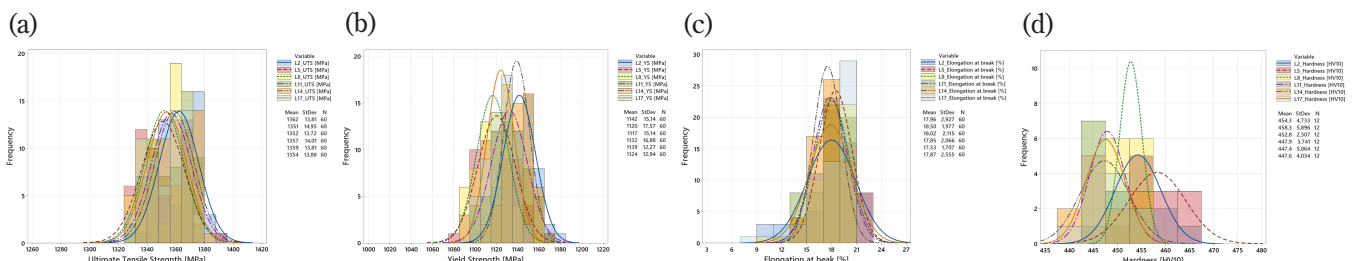


Fig. 20 Histograms of (a) Ultimate Tensile Strength, (b) Yield Strength, (c) Elongation, (d) Hardness



to the next. Furthermore, Vickers testing across all sample levels reveals a high degree of overlap in hardness with low anisotropy characteristics. This is a testament to the overall homogeneity within the machine's technological capabilities, resulting from years of testing and iterative improvements.

## 5 Conclusion

---

The NXG 600E expands on the initial capabilities of the NXG XII 600 system to deliver state-of-the-art productivity, reliability, output quality and will accelerate the adoption of

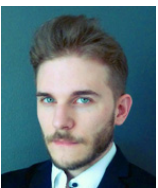
L-PBF technologies across a variety of industries such as aerospace, automotive, defense, energy and healthcare. Through rigorous testing and design validation procedures, innovative solutions for multi-laser alignment, laminar gas flow generation and part consistency management were incorporated without sacrificing process performance or part characteristics. By pushing the boundaries of existing technology approaches within the L-PBF process, Nikon SLM Solutions will continue to develop products which exceed customer expectations and enable the use of AM technologies for novel applications in entirely new industries.

---

Sebastian FEIST  
Nikon SLM Solutions AG

Christoph WANGENHEIM  
Nikon SLM Solutions AG

Daniel BRÜCK  
Nikon SLM Solutions AG



Sebastian FEIST



Daniel BRÜCK



Christoph WANGENHEIM

# ニコン「NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S」 「NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S」の開発

猪原祐治, 山下雅史, 坂本祐輔

## Development of the ‘NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S’ ‘NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S’

Yuji IHARA, Masashi YAMASHITA and Yusuke SAKAMOTO

ニコンの最先端技術を結集させ、高解像と美しいボケ味による臨場感あふれる描写力と高速・高精度オートフォーカスを備えた、テレコンバーター内蔵大口径超望遠レンズ「NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S」「NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S」をそれぞれ2022年2月、2022年11月に発売した。ここでは、上記2製品の様々な開発要素について説明する。

In 2022, we launched 2 super-telephoto prime lenses with built-in teleconverter, NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S and NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S. With cutting edge NIKKOR technologies, we provide photographers outstanding quality pictures that has high resolution and smooth bokeh. Furthermore, the newly developed high speed and high accurate VCM makes sure of that.

In this paper, we introduce some stories developing these lenses, technical features and backgrounds.

**Key words** ニコンZマウント、交換レンズ、超望遠レンズ、内蔵テレコンバーター、VCM  
Nikon Z mount, interchangeable lens, super-telephoto lens, built-in teleconverter, VCM

### 1 はじめに

2022年に内蔵テレコンバーターを搭載したZマウント大口径超望遠レンズ「NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S」（以下Z400/2.8）、「NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S」（以下Z600/4）を発売した（Fig. 1）。Z400/2.8、Z600/4ともに、1.4倍の内蔵テレコンバーターを備えており、Z400/2.8は400mmと560mm、Z600/4は600mmと840mmの焦点距離を切り替えることが可能である。



Fig. 1 上：NIKKOR Z 400mm f/2.8 TC VR S  
下：NIKKOR Z 600mm f/4 TC VR S

### 2 内蔵テレコンバーター搭載の背景

望遠レンズの使用において、焦点距離をより望遠側に伸ばすためにテレコンバーターを用いることはユースケースとして多い。その際に、汎用的な外付けテレコンバーターはレンズとカメラボディの間に挟む必要がある為、一度レンズとカメラボディを外す必要がある。この機材交換をしている間にシャッターチャンスを逃す恐れがある事、また荒天時の取り外しにおいてはレンズやカメラボディ内部へ水滴等が侵入しないよう、注意して作業する必要がある事などから、望遠レンズの内蔵テレコンバーター搭載はプロのフォトグラファーから強く要望をされている。このような背景から、ニコンでは2018年にFマウントのズームレンズ「AF-S NIKKOR 180-400mm f/4E TC1.4 FL ED VR」で内蔵テレコンバーターを採用したが、単焦点レンズへの搭載も望まれていた。

写真（Fig. 3）はZ400/2.8をZ9に装着し、手持ちで構えているフォトグラファーである。内蔵テレコンバーター切り替えスイッチはカメラグリップを持っている右手側に配されている（Fig. 2）。右手の中指で操作可能な場所に配置していることで、撮影姿勢を保ったまま内蔵テレコンバーターの使用、非使用を容易に切り替えることが可能である。

また、内蔵テレコンバーター使用時と非使用時でレンズ全長や重心なども変わらない為、フィールドでの撮影において内蔵テレコンバーター使用時も非使用時と同様の取り回しが可能というのも特徴の1つである。

機材の取り扱い時の利便性のみならず、性能面においても内蔵テレコンバーターは汎用テレコンバーターに対してアドバンテージがある。一般的な外付け汎用テレコンバーターはそのテレコンバーターが装着可能な何れのレンズにおいても性能を崩すことがないようにバランスを取り設計するケースが多いが、内蔵テレコンバーターは各機種専用での設計となっているため、設計性能を高める事が可能となる。それだけでなく、生産工程においてピント調整などの各種調整や、解像性能の検査なども内蔵テレコンバーター使用時、非使用時それぞれ行っている為、内蔵テレコンバーターの使用、不使用を問わず高画質な写真を撮影できる。



Fig. 2 内蔵テレコンバーター切り替えスイッチ



Fig. 3 Z400/2.8とZ9を用いた手持ち撮影

### 3 堅牢性と軽量化の両立

本2機種の開発において内蔵テレコンバーターの搭載と同様に重要視したもう一つの開発のテーマが、鏡筒の軽量化である。大口径超望遠レンズにとって軽量化されることは、撮影においても機材持ち運びにおいても大きなメリットとなる。Fマウントの現役機種である「AF-S NIKKOR 400mm f/2.8 FL ED VR」(以下AF-S400/2.8)、

「AF-S NIKKOR 600mm f/4 FL ED VR」(以下AF-S600/4)から、それぞれおよそ850g、550gの軽量化を実現している。

軽量化を進めるにあたって、これまでニッコールレンズが培ってきた高い描写性能と堅牢性を有し、フォトグラファーに信頼されるカメラシステムであることは大前提であったため細心の注意を払う必要があった。

従来の鏡筒構造に対して構造自体の見直しや、部品点数の削減と合わせて部品そのものの軽量化も図っている。ここでポイントとなったのが、今までの開発および検証において蓄積してきた様々なデータを用いたシミュレーション技術である。これを活用して、部品の厚みと構造体としての強度、適した材料の選定を行い、軽量化と堅牢性を兼ね備えた製品を実現している。

例えば、部品を軽量化するためには、部品の体積を減らすか、密度を下げる必要がある。ただ部品の厚みを薄くすれば剛性が下がり、密度の低い材料を選べば、ヤング率が下がる。そこで、アルミ合金、マグネシウム合金、エンジニアリングプラスチックなど幾つかの素材を効果的に使い分けることで比重とヤング率のバランスをとることを試みた。その際に、シミュレーションでの強度解析を繰り返し行うことで、構造体の強度を保ちつつ、徹底的に無駄な厚みを排除している。

最終的には試作機での衝撃試験を行い、シミュレーションの確からしさを確認するとともに、ユーザーの手元で想定される必要強度の保証を行っている。こうした検討により、ニコン製品の大きな長所の一つである堅牢性、これまで培ってきた道具としての信頼感を維持したまま、大幅な軽量化を実現することができている。

## 4 テレコンバーター内蔵化、Zマウント化に伴う課題

今回のZマウントへのリニューアルにおいては光学設計もFマウントから大幅に刷新している。その理由は鏡筒全長を適切な長さに抑える事と、軽量化の2つに対応する為である。

内蔵テレコンバーターの搭載を実現するうえで、Zマウントの存在は有利な点不利な点どちらも併せ持っていた。有利な点としてはZマウントによってマウントの口径が大きくなったことで、内蔵テレコンバーターの搭載にあたって周辺光量を確保することが容易となった点である。

一方不利な点としてはショートフランジバックになったことによる鏡筒全長の増加である。鏡筒全長が伸びるという事は質量の増加を招くだけでなく、使用時の取り回しも悪化する。プロフォトグラファー向けのレンズやカメラボディなどの機材には非常に高価なものもあり、輸送時の紛失、盗難、損傷などはユーザーにとって心配の種である。そのため遠征時の移動において飛行機を利用する際は、機

内への手荷物として持ち込みをしたいというニーズが多い。この要望はより高価な超望遠レンズではなおさらである。したがってレンズの全長が手荷物として持ち込めるバッグに収まるサイズであることは強く求められている。

しかし、ただ鏡筒全長を短くするだけでは個々のレンズにパワーを持たせる必要があるため、逆に質量の増加や光学性能の低下を招くことになる。ここで、光学設計において最前面のレンズからセンサーまでの距離を光学全長、光学全長を焦点距離で割った値をテレ比と呼ぶが、テレ比が小さくなればなるほど、光線を収斂させるパワーに伴う収差発生量も増大する為、収差補正の難易度は高くなる。また、収斂パワーを増大させるためには、レンズの曲率半径を小さくする、レンズに使用するガラスの屈折率を上げるなどのアプローチがあるが、前者は体積が増加する方向になり、後者はガラスの比重が高いものになる傾向になるため、軽量化という観点でも不利な方向となる。

つまり「内蔵テレコンバーターを搭載しつつも」「大幅な軽量化を実現する」ことを、「鏡筒全長を抑え」「光学性能も維持／向上させる」ことを条件に達成する最適解を見極める必要があった。

## 5 カギとなった光学材料と設計のアプローチ

超望遠レンズにおいては色収差補正が設計性能を握るカギとなっている。色収差とは、レンズを通過した光の色（波長）ごとの結像位置がずれ、写真上で色がにじんで見える現象をいう。光学設計では様々な種類のガラスの凹レンズと凸レンズを組み合わせて色ごとの結像点を補正することを行っている。それぞれの時代においてExtra-low Dispersion (ED) ガラスや蛍石といった色収差補正に優れた素材を採用し、超望遠レンズの進化を図っている。

ED ガラスや蛍石といった素材が優れているのはその異常分散性による。可視域の光を取り扱うカメラレンズの設計において、異常分散性という主と主に青や紫などの短波長光線の振る舞いを指すが、ED ガラスや蛍石は一般的なガラスと比較してその振る舞いが異なる。それゆえ、異常分散性を有する素材を適切な箇所に用いることで赤から紫まで、つまり可視域全体において色収差を良好に補正することが可能となる。

さらに今回の設計では、ニコングループ独自開発の素材である Short-wavelength Refractive (SR) ガラスを採用した。SR ガラスも異常分散性を有する特殊なガラスである。従来の蛍石や ED レンズは分散が小さい領域で異常分散性を有した素材であったが、この SR レンズは分散が大きい領域で、青や紫といった波長の短い光を大きく屈折させるという特徴を持っており、蛍石や ED レンズと組み合わせることで可視域全域での色収差補正に大きく貢献している。さらに比重も軽いため、軽量かつ高性能という今回のテ-

マに沿った設計には欠かせない素材である。

続いて、これらの素材を用いた具体的なアプローチ手順を説明する。従来の F マウントレンズでは最前面にほとんど屈折力を持たないレンズを配置していた。このレンズは後に続く蛍石を保護する役割を果たしていた。今回このレンズを凸レンズとし、レンズの最前方部分に蛍石を含めた 2 枚の凸レンズを採用する事で、保護ガラス+蛍石で構成していた時よりも発生する収差を低減させている。結果として、前方の 2 枚から大きく間隔をあけて後続レンズを配置することが可能となり、レンズ径を小型化でき、体積と質量の大幅な低減を実現している。一般的には、中間部のレンズ群を後方に下げることで収差は悪化するが、収差補正能力の高い SR レンズとスーパー ED レンズを後方部分に適切に配置することで前方での収差補正不足を補い、光学系全体として良好な収差バランスを実現している。

従来の F マウントレンズでは、フォーカシング時の収差変動を抑えるためにフォーカス群に 3 枚程度のレンズを使用していたが、フォーカス群より物体側のレンズ構成を最適化したことにより、より少ない枚数のフォーカス群でも近距離撮影時の収差変動を抑えることが可能となった。フォーカスレンズが軽量化できたことにより、フォーカスのアクチュエーターの設計自由度が増え、高速・高精度・静音駆動の実現への検討を進めることができた。

テレコンバーター内蔵の光学設計においては、光学系全体のみならず部分的なレンズ系での収差補正が重要となる。具体的には①テレコンバーターより物体側のレンズ系、②テレコンバーター部、③テレコンバーターよりカメラ側の 3 つの部分系に分けた際の①と②の 2 つの部分群である。テレコンバーターは焦点距離を拡大する際に、光学系の持つ収差も拡大してしまう。テレコンバーター使用時と非使用時の収差変動を抑えるためには、テレコンバーター非使用時に発生する①の収差量と、テレコンバーター使用時に発生する①の収差が②のテレコンバーターで倍率分拡大された収差量+②部分系の収差量の差を抑える必要がある。光学系全体としての収差、これら部分系の収差に注意しながら設計を進めることで、テレコンバーター使用時、非使用時問わず高い光学性能を実現している。

これまで述べた設計の結果を、実際の写真としてご覧いただきたい。

写真 (Fig. 4) は色のにじみが目立ちやすい水しぶきを含む被写体を、同じく 600mm の状態と、内蔵テレコンバーターを使用した 840mm の状態で撮影したものである。特殊ガラスで色収差をしっかり補正したことで、絞り開放から内蔵テレコンバーター使用、非使用にかかわらず水しぶきが透明に映っている。特に、撮影距離が 4~5 m と近い場合、色収差による色のにじみが発生しやすいが、撮影距離に関わらずクリアな描写ができる点がフォトグラファーから好評であった。

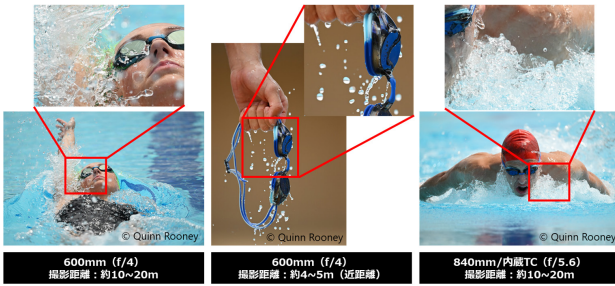


Fig. 4 色収差補正の効果

写真 (Fig. 5) は同じ被写体を 600mm の状態と、内蔵テレコンバーターを用いた 840mm の状態で撮影したものである。動物の体毛のような線の細かい被写体でも、絞り開放から 1 本 1 本細やかに描写しており、内蔵テレコンバーター使用、非使用にかかわらず高い解像感が得られていると実感いただけると思う。羊もハシビロコウも目の前にいるかのように錯覚させられる。この表現力が大口径超望遠レンズをついて撮影に持ち出したくなってしまふ魅力である。



Fig. 5 内蔵テレコンバーター使用時の画質

## 6 軽量化を支えた要素技術開発

設計と並行して、前方の大径レンズの質量の低減の為、大径レンズの薄肉加工の技術検討やその薄肉レンズを保持する技術検討も実施し、鏡筒質量の低減を図っている。

先に、超望遠レンズにおける設計時の色収差補正について述べたが、レンズ加工時や組立時にレンズ面の精度を保持することも、超望遠レンズのものづくりにおいては非常に重要なポイントとなる。レンズの研磨という観点では、そもそも大径レンズを精度よく加工すること自体が技術的に高難易度であることに加え、軽量化の為にレンズの厚みを薄くしたいという考えもあったため、さらに加工難易度を高めることになった。

また、このレンズをレンズ室に保持することにも課題があった。大径レンズはそれ自身の質量が大きい為、ユーザーが撮影現場でレンズを使用した際に、意図せず衝撃や振動を与えてしまったとしても性能を保てるようにするためには、適切にレンズを保持する機構と組み込み条件が必要となる。レンズが動いてしまわないように十分な力で保持する必要がある一方で、レンズに力をかけすぎるとレンズが歪み、加工時に出したレンズ面の精度を崩してしまうことになるため、光学性能の劣化を招いてしまう可能性が

ある。この信頼性と性能のバランスを見極めることが重要であった。

これらの検討を進めるにあたって、レンズ加工については軽量化および加工精度に関する目標を技術メンバーと設定し、加工実験結果のフィードバックをもらいながら性能と質量のバランスを確認しながら設計を進めた。レンズ保持については設計、製造、組立が協力し、シミュレーションと試作での確認を通じて、高い性能を維持しつつ信頼性を確保できる構造を採用している。

## 7 撮影チャンスを逃がさないオートフォーカス

スポーツや野生生物といった高速で動く被写体は、超望遠レンズの撮影シーンとして欠かせない存在である。超望遠レンズにはそうした被写体の一瞬を正確に切り取るためのオートフォーカス (以下 AF) 性能が求められる。一口に AF 性能といっても、そのアウトプットは様々な要素によって左右される。例えばサッカーの撮影において、細かいパス回しなどでボールが別のプレーヤーにわたった場合には、瞬時にピントを合わせられる瞬発力が必要になり、一人のプレーヤーがドリブルなどで相手選手をかかわすシーンをとらえるには、不規則な動きをとらえ続ける追従力が必要となる。

上記のようなニーズに合わせて本機種を設計するにあたり、フォーカスユニットは大きなブレイクスルーを必要としていた。大きなレンズをレスポンスよく駆動し、高精度に停止できるアクチュエーターを採用し、光学性能をより高く維持するために、フォーカス群のチルトを極力抑える機構が求められていたのである。様々な構成の設計検討と試作を経て、直接レンズ室に駆動力を与えることのできる VCM、ガタが少なく摩擦を抑えたガイド機構、高剛性のエンジニアリングプラスチックを採用したシルキースウィフト VCM が誕生したのである (Fig. 6)。

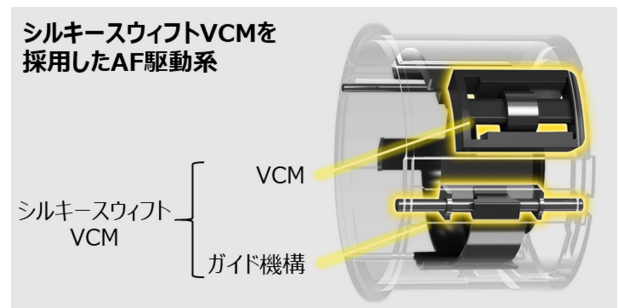


Fig. 6 シルキースウィフト VCM

さらにレンズ位置エンコーダーとして採用した光 ABS エンコーダーは、精密なスケールを光で読み出すことでレンズの位置を検出することにより、従来比約 20 倍もの細かさで位置検出が可能となる。このエンコーダーとシルキースウィフト VCM とあわせて精密な位置制御が可能となって

いる。この駆動システムはZ400/2.8のフォーカスレンズに初搭載し、Z600/4でもレンズ配置、駆動仕様に合わせた最適化設計を行い、採用している。

このようにしてフォーカスレンズのアクチュエーター性能は向上しているが、これだけではAF性能の向上は達成されない。レンズの光学性能はもちろん、Z9の像面位相差AF含めたカメラシステムとしての協調により、AF精度が向上し、先に例として挙げたサッカー選手のように高速、高精度なレンズ位置制御が求められる被写体においても撮影の歩留まりを改善している。

## 8 優れた逆光耐性

Z400/2.8にて初採用したメソアモルファスコートは、要素開発から生まれた独自の素材を用いて、NIKKORレンズ史上最高の反射防止性能を実現したコーティングである。メソアモルファスコートはナノクリスタルコートの粒子よりもさらに小さいサイズのアモルファス構造を有する粒子が連結した嵩高い構造体が堆積することにより、メソ孔と呼ばれる粒子隙間が膜全体に形成され、膜の高空隙率化が達成される。この多数のメソ孔に空気が含まれることで、ナノクリスタルコートよりもさらに低い屈折率を実現している。また、微細粒子を用いて嵩高い構造体を精密に構成することで、ナノクリスタルコートでは達成できない高空隙率・低散乱の膜構造を簡便な手法で実現することができた [1]。

その効果として、斜入射光に対して高い反射防止効果を持つナノクリスタルコートを凌駕する性能を有しつつ、直入射光に対してもアルネオコートと同等以上の反射防止効果を有するため、様々な入射光に起因するゴーストやフレアを大幅に低減することが可能である。

今回は新規開発のメソアモルファスコートに加え、ナノクリスタルコート、アルネオコート、スーパーインテグレートッドコーティングそれぞれの特性を把握したうえで、適切な箇所に適切なコートを採用し、ゴーストの影響を低減している。また、機構部品によるゴーストやフレアについても、設計段階で光線追跡によるシミュレーションを行い、形状と配置の最適化を図っている。



Fig. 7 画面内に強い光源のある作例

写真 (Fig. 7) は夕日を背景にキリンをシルエットでとらえた作例である。「メソアモルファスコート」や「アルネオコート」を搭載し、さらにゴースト、フレアに配慮して設計したメカ部品を採用しているため、このようなシーンでも抜けの良いクリアな画像が得られる。

## 9 視覚に頼らない操作性と機動性

本2製品は、プロのフォトグラファーが日常でストレスなく使用できるように、ユーザビリティにもこだわった設計をしている。

各種リング、スイッチやボタンなどの操作部材は以下のものが実装されている。レンズファンクション (以下 Fn) ボタン2、Fnリング、コントロールリング、フォーカスリング、レンズFnボタン1、各種スライドスイッチ、メモリーセットボタン、内蔵テレコンバーター切り換えスイッチである。

これらの操作部材は撮影においてユーザーに様々な撮影体験を提供できる。例えば、本機種で初搭載したFnリングは左右の回転方向それぞれに異なるフォーカス位置を記録し、被写体の変化に合わせて瞬時にフォーカスの位置を呼び出せる機能を割り当てられる。従来機種であれば、フォーカス位置の呼び出し機能をレンズFnボタン2に割り当てることができたが、呼び出しできるフォーカス位置は1か所であった。本機種ではFnリングでフォーカス位置を呼び出せることにより、レンズFnボタン2にはFX/DX切り替えなど異なる機能を割り当てることができ、撮影体制を維持したまま撮影できる構図、シーンが格段に増える。また、ハイレゾズームをコントロールリングに割り当てることによって、単焦点レンズにもかかわらず、まるでズームレンズを使っているかのように構図を変更可能である。発売以降もファームウェアのバージョンアップを通してユーザーの声にこたえる操作性向上にも対応している。フォーカスリングとコントロールリングの機能入れ替えもその一つである。このように今までの常識を覆す撮影方法を実現するために、各種操作部材を配置しているため、ぜひ世界に一つだけの自分に合った設定を探求し、今まで以上に歩留まりの高い撮影体験をしていただきたい。

操作部材の配置もこだわって決定した。撮影をする際に、手持ち撮影でも、三脚撮影でも操作しやすいよう、3Dモデルの作成、モックの作成を繰り返し、様々な使われ方に対応できる操作部材配置を実現している。さらに、操作部材は手の感触で区別ができ、視覚に頼らない操作をできるような細かい配慮も行っている。また、本2製品の操作部材はカメラから見てまったく同じ配置にしておき、こだわった操作性を2機種に統一して実装できていることになる。

機動性、取り回しに対してはレンズの重心位置の変更が大きく寄与している。FマウントのAF-S400/2.8、

AF-S600/4に対して、前側のレンズ部品、機構部品を軽量化することで、鏡筒としての軽量化を実現できただけでなく、重心をカメラ側に大きく移動させることができた。結果として、手持ち撮影、一脚撮影にてレンズをパンニングしたときの慣性力が小さくなり、滑らかな構図変更、流し撮りが可能になった。実際にレンズをカメラに装着し手持ち撮影をしたときの印象は軽量化された質量の数値以上の効果を感じていただけるはずである。

製品全長はZ600/4のほうが長いですが、2機種重心位置の差を小さく設計できているため、撮影時の使用感を統一できている。撮影シーンによって本2機種を使い分けるユーザーにとっても、直感的に使っていただきやすい製品に仕上がっていると考えます。

## 10 まとめ

Z400/2.8、Z600/4は機動力、描写性能、機能性を兼ね備えたレンズとなっており、内蔵テレコンバーターを用いることで機材交換なく2本の大口径超望遠レンズをスイッチングするような撮影体験をユーザーに提供する。

多くのフォトグラファーに使用いただき、操作性、描写性能、AF性能、取り回しの良さに関して高評価をいただいている。引き続き、ユーザーと新しい撮影体験を繋ぐ製品を作り続けたいと考えている。

## 引用文献

- [1] R. Suzuki, "Fabrication of a porous SiO<sub>2</sub> thin film with an ultralow refractive index for anti-reflective coatings," *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 106, no. 3, pp. 860-868, 2023.

猪原祐治 Yuji IHARA  
光学本部 第二開発部  
2nd Development Department  
Optical Engineering Division

坂本祐輔 Yusuke SAKAMOTO  
光学本部 第二開発部  
2nd Development Department  
Optical Engineering Division

山下雅史 Masashi YAMASHITA  
光学本部 第三設計部  
3rd Designing Department  
Optical Engineering Division



猪原祐治  
Yuji IHARA



山下雅史  
Masashi YAMASHITA



坂本祐輔  
Yusuke SAKAMOTO

# デジタル倒立顕微鏡に搭載した HCA 用アプリケーションの技術と実施例の紹介

林 耕磨, 門井宏平, 柴田美智太郎, 大井宏美, 星野哲朗

## Introduction of HCA Application Technology and Examples Installed on Digital Inverted Microscopes

Kohma HAYASHI, Kohei KADOI, Michitaro SHIBATA, Hiromi OI and Tetsuro HOSHINO

創薬分野において、High Content Analysis (HCA) と呼ばれる顕微鏡観察により薬剤の効果を評価する技術は、重要性を増してきている。一方で、HCA を実施するためには、細胞培養、画像取得、解析等の高度な専門知識が必要となる。ニコンは、誰でも簡単に HCA を実施できるようにするため、デジタル倒立顕微鏡 ECLIPSE Ji と、本顕微鏡専用ソフトウェア、NIS-Elements SE (Smart Experiment) を開発した。本稿では、Smart Experiment に搭載された技術の紹介と、実際の撮像例に関して紹介する。1 章にて背景を説明し、2 章では Smart Experiment を利用したときの画像取得から解析結果表示までのシステムワークフローを紹介する。3 章では、Smart Experiment のシステムワークフローを実現するために開発した、CellFinder.ai によるオートフォーカス技術と NIS.ai による細胞セグメンテーション技術を紹介する。4 章では、Size and Morphological analysis と Cytotoxicity の実施例を紹介することで、Smart Experiment にてどのような実験結果を出力できるかを示す。最後に 5 章では、本技術を振り返って、今後の展望について説明したい。

In drug discovery, High Content Analysis (HCA), a microscope-based drug efficacy evaluation screening approach, is becoming increasingly important with imaging technology development. However, performing HCA requires advanced expertise in several fields (e.g., cell culture, image acquisition, analysis, etc.). Nikon developed a digital inverted microscope, ECLIPSE Ji, and corresponding software, NIS-Elements SE (Smart Experiment), for easy HCA execution using this microscope. In this study, we introduce the technology installed in Smart Experiment, along with actual imaging examples. Chapters 1 and 2 introduce the background and workflow from image acquisition to analysis result display when using Smart Experiment, respectively. Chapter 3 discusses the autofocus and cell segmentation technologies by CellFinder.ai and NIS.ai, respectively (both developed to realize Smart Experiment). Chapter 4 presents size and morphological analyses as well as cytotoxicity examples as actual assays. Finally, Chapter 5 provides a future outlook.

**Key words** 顕微鏡, 深層学習, 自動化, ライフサイエンス, 創薬  
microscope, deep learning, automation, life science, drug discovery

### 1 はじめに

創薬分野において、High Content Analysis (HCA) と呼ばれる、顕微鏡観察による、薬剤の効果を評価する画像解析技術は、イメージング技術が発展する中で、重要性を増してきている [1]。一方で、HCA を実施するためには、様々な高度な専門知識が必要となる。細胞サンプルの準備及び薬剤評価用の実験系の構築知識、定量的な顕微鏡画像を取得するための知識、撮像した画像から特徴量を抽出するための画像処理の知識、抽出した特徴量から薬剤効果を示すための統計解析の知識である。これらの複合的な知識が必要なため、HCA に初めて取り組むにはハードルが高いという課題が存在する。ニコンは本課題を解決するため、

HCA の複雑なワークフローを自動化したシステムとして、デジタル倒立顕微鏡 ECLIPSE Ji と、本顕微鏡専用のソフトウェア NIS-Elements SE (Smart Experiment) を開発した。本稿では、Smart Experiment に搭載された技術の紹介と、実際の HCA 実施例について紹介する。

### 2 Smart Experiment のシステムワークフロー

本章では、Smart Experiment のシステムワークフローを簡単に紹介する。NIS-Elements SE では、ユーザーが種々の設定をせずにアッセイを実行できるように、Fig. 1 のシステムワークフローに従って撮像および解析が進行する。以下、各ステップを説明する。



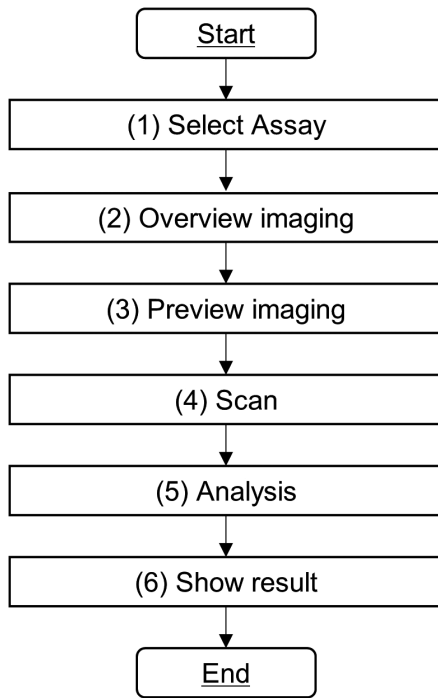


Fig. 1 Smart Experiment のワークフロー概要

**(1) Select Assay**

まず、サンプルを調整後、Ji のステージにサンプルをセットする、その後、NIS-Elements の SE モードから、該当のアッセイを選択する。

**(2) Overview Imaging**

ユーザーが設置したサンプルが、何ウェルプレートか判定し、設置されたプレートの XY 傾きを補正する。

各ウェルの中心で画像を取得し、細胞の有無を検出する。また、本画像の視野内の細胞密度および偏りを解析し、高倍観察時の最適な視野を検出する。

**(3) Preview Imaging**

ユーザーが選択したウェル、または撮像範囲のすべてのウェルに対して、Autosignal.ai (AI を利用した自動照明条件調整) を実行する。この結果をもとに、走査したウェルの中で、一番明るいウェルが輝度飽和しない照明条件 (LED パワー、露光時間) を算出する。また、最初に走査するウェルにて、明視野でオートフォーカスを実施したのち、撮像する各蛍光チャンネルにてオートフォーカスを実行する。これらのオートフォーカスの結果から、軸上色収差により発生する明視野における合焦位置と、各蛍光チャンネルの合焦位置のオフセット値を算出する。明視野のフォーカス算出には、CellFinder.ai (AI を利用した明視野用のオートフォーカス) を利用している。

**(4) Scan**

Overview で決定した XY 位置および、Preview にて決定した照明条件、明視野からの各蛍光チャンネルのオフセット値を利用し、解析に利用するための画像を取得する。

**(5) Analysis**

Scan 時に撮像した画像に対して、各アッセイで定義された解析レシピを実行する。

**(6) Show Result**

最後に、解析結果を結果表示画面に表示する。

## 3 Smart Experiment に利用している AI 技術

本章では、Smart Experiment に搭載した AI 技術に関して紹介する。

**3.1. CellFinder.ai によるオートフォーカス****3.1.1. 原理概要**

顕微鏡で用いられる従来のオートフォーカスでは、Z 方向に画像を取得しながら、各画像の輝度情報などからピント面を探し出す方法が使われてきた。従来の手法では、Z の操作範囲内にピント面が存在している必要があるため、あらかじめ適切な Z 範囲を設定しなければならない。この範囲が狭ければ、Z の操作がピント面に届かず、オートフォーカスに失敗する。一方で、Z 範囲を広く設定しすぎてしまった場合、必要以上に時間がかかってしまう。

上記課題を回避するため、Smart Experiment 向けに、新しいオートフォーカス手法を開発した。本手法では、Fig. 2 に示した通り、Z 位置の異なる 2 枚の画像情報から、ピント面までの距離を推定する方法を採用した。ピント面の推定には、Deep Neural Network (DNN) を利用した。

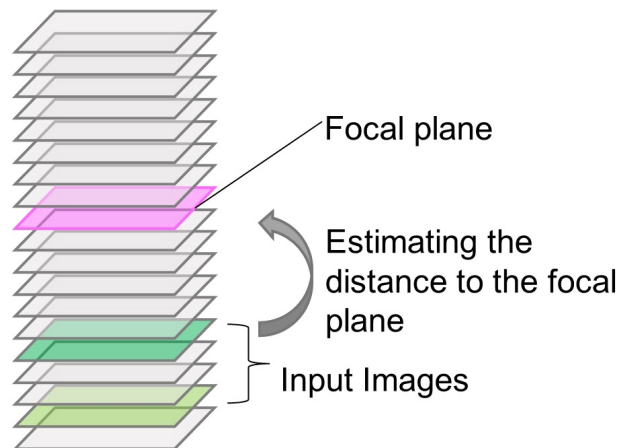


Fig. 2 CellFinder.ai 原理

**3.1.2. 学習方法**

対物レンズごとに、Z スタック画像を取得し、Z 位置の異なる 2 枚の画像に対して、ピント面までの距離をラベル付けして学習した。学習には、Table 1 の細胞種を利用した。

明視野観察におけるピント面は、コントラストが極小値となる Z 位置と定義した。

Table 1 CellFinder.ai に利用した細胞種

細胞種	由来
HeLa	RIKEN BRC, RCB0007
HepG2	JRCB cell bank, JCRB1054
HT-29	ATCC, HTB-38
COS-7	RIKEN BRC, RCB0539
CHO-K1	JRCB cell bank, JCRB9018
A-431	NIHS, JCRB 0004
Neuro2a	ATCC, CCL-131
iPSC derived Neurons	Elixirgen Scientific, EX-SeV-CW50065
BS-C-1	NIHS, JCRB9126
J774.1	NIHS, JCRB0018

### 3.1.3. 性能

ピント面からの誤差を $3 \times SD$  (Standard Deviation 標準偏差) にて評価した。検証にはピント面から $\pm 250 \mu\text{m}$ の範囲を対象とした。Table 2 に評価結果を示した。

Table 2 CellFinder.ai 評価結果

対物レンズ	ピント面からの誤差範囲 ( $\pm 3 \times SD$ )
Plan Apo $\lambda$ D 4x	$< \pm 10 \mu\text{m}$
Plan Apo $\lambda$ D 10x	$< \pm 8 \mu\text{m}$
Plan Apo $\lambda$ D 20x	$< \pm 5 \mu\text{m}$

## 3.2. NIS.ai を利用した細胞のセグメンテーション

### 3.2.1. 原理概要

顕微鏡で撮像した画像を解析する最初のステップとして、細胞核や、細胞領域などの計測対象をセグメンテーションすること必要である。一般的には、輝度の閾値を設定することで画像を二値化し、さらにモルフォロジー変換等の後処理を加えることで、計測対象のオブジェクトのみをセグメンテーションすることが行われる。しかし本手法では、撮像条件や微妙なサンプル作成条件の違い（例えば染色時間や染色試薬の濃度、試薬開封からの時間）によって、閾値などのパラメータを微調整する必要がある。また、明視野や位相差画像から、細胞核や細胞領域を抽出するには、複雑な画像処理プロセスを検討する必要がある。

一方で近年、Pixel2PixelやU-netなどの、DNNを利用したセグメンテーション手法が登場し、細胞サンプルにも利用され始めてきている [2]。弊社が提供するNIS-Elementsにおいても、NIS.aiにSegmentation.aiとObjectSegment.aiという形で、上記DNNを利用したセグメンテーション技術を搭載している。本手法のメリットとして、実験条件の違いにより発生するサンプルの差異をあらかじめ学習しておくことで、パラメータの調整が不要となることや、GPUベースでの演算のため、従来手法よりも解析時間がからないことが挙げられる。本手法の詳細の原理および応用例は、Nikon Research Report Vol. 3に掲載しているた

め、本稿では割愛する。

### 3.2.2. 学習方法

NIS-Elements SEでは、蛍光画像から細胞核、細胞領域をセグメンテーションする学習モデルと、明視野画像から細胞核、細胞領域をセグメンテーションする学習モデルの4種類を搭載した。蛍光画像からのセグメンテーションモデルの作成には、教師画像として従来の手法で蛍光画像からセグメンテーションした二値化画像を利用した。明視野画像からのセグメンテーションモデルの作成では、蛍光染色したサンプル準備して明視野像と蛍光像を撮像し、蛍光画像を従来の手法にてセグメンテーションすることで、教師画像とした。細胞核のセグメンテーションにはHoechst33342 (ナカライテスク, 京都, 日本, 19172-51) で細胞核を染色した画像を利用し、細胞領域のセグメンテーションには、CellMask™ Deep Red (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, US, C10046) にて細胞領域を染色した画像を利用した。細胞核の学習にはSegmentObject.ai機能を、細胞領域の学習には主にSegment.ai機能を使用した。また、Table 3に、学習に利用した細胞種の一覧を掲載する。

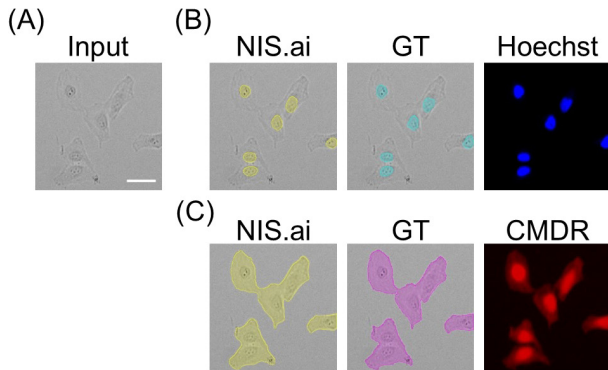
Table 3 NIS.ai に利用した細胞種一覧

細胞種	由来
HeLa	RIKEN BRC, RCB0007
HepG2	JRCB cell bank, JCRB1054
COS-7	RIKEN BRC, RCB0539
CHO-K1	JRCB cell bank, JCRB9018
A-431	NIHS, JCRB 0004
J774.1	NIHS, JCRB0018
Neuro2a	ATCC, CCL-131

### 3.2.3. 評価方法

NIS.aiを用いて作成したセグメンテーションモデルは、学習した細胞種の画像に適用した際の検出領域の外観の確認による官能評価と定量的な評価を実施した。評価には学習データと別に取得したデータを使用した。細胞核を検出するためのモデルでは、Hoechst33342 (ナカライテスク) の蛍光画像から検出された細胞核数に対するセグメンテーションモデルで検出された核数の割合を算出し、その割合が90-110%の範囲に収まることを確認した (Fig. 3 (B))。また、細胞領域を検出するためのセグメンテーションモデルについても、CellMask™ Deep Red (Thermo Fisher Scientific) の蛍光画像から検出された細胞領域の面積に対するセグメンテーションモデルで検出された細胞領域面積の割合が90-110%の範囲に収まることを確認した (Fig. 3 (C))。セグメンテーションモデル単独の精度評価に加えて、アッセイの想定用途に対しニコンが推奨する条件で作製された陽性・陰性対照間の差異が十分に検出可能かを確認す

る解析の総合評価も実施した。実施した評価の採用基準として、系の安定性を示す指標である Z-factor が挙げられる [1]。



**Fig. 3 NIS.ai セグメンテーションモデルによる領域検出**  
 (A) NIS.ai へ入力した明視野画像。スケールバーは 50 µm。 (B) 左から NIS.ai による核領域の推論結果 (黄領域)、Hoechst33342 蛍光画像から検出した核領域のグランドトゥールース (水色領域)、Hoechst33342 の蛍光画像 (青)。 (C) 左から NIS.ai による細胞領域の推論結果 (黄領域)、CellMask™ Deep Red 蛍光画像から検出した細胞領域のグランドトゥールース (マゼンダ領域)、CellMask™ Deep Red の蛍光画像 (赤)。

## 4 Smart Experiment を利用したアッセイの実施例

本章では、Smart Experiment を実際に利用して、計測した例を紹介する。

### 4.1. Size and Morphological Analysis を利用した細胞の形態解析

#### 4.1.1. アッセイ概要

細胞は生理現象の中で様々な形態変化を引き起こす。例えば、DNA 損傷や酸化ストレス、がん遺伝子の活性化により、細胞の老化が進むことで、細胞の肥大化が進行することが知られている [3]。このような、細胞形態変化に関連するカスケードをターゲットにした薬剤のスクリーニングや、細胞形態を指標とした細胞への毒性評価は重要である。本アッセイは、細胞および細胞核の大きさや周囲長、真円度などの形態的特徴量を算出可能なアプリケーションを提供することを目的としている。

本アッセイでは、画像解析用に10倍の対物レンズを利用して画像を取得し、細胞核、細胞領域の蛍光画像からそれぞれ細胞核領域、細胞領域をセグメンテーションし、形態的特徴量を計測することが可能である。

#### 4.1.2. 評価実験概要

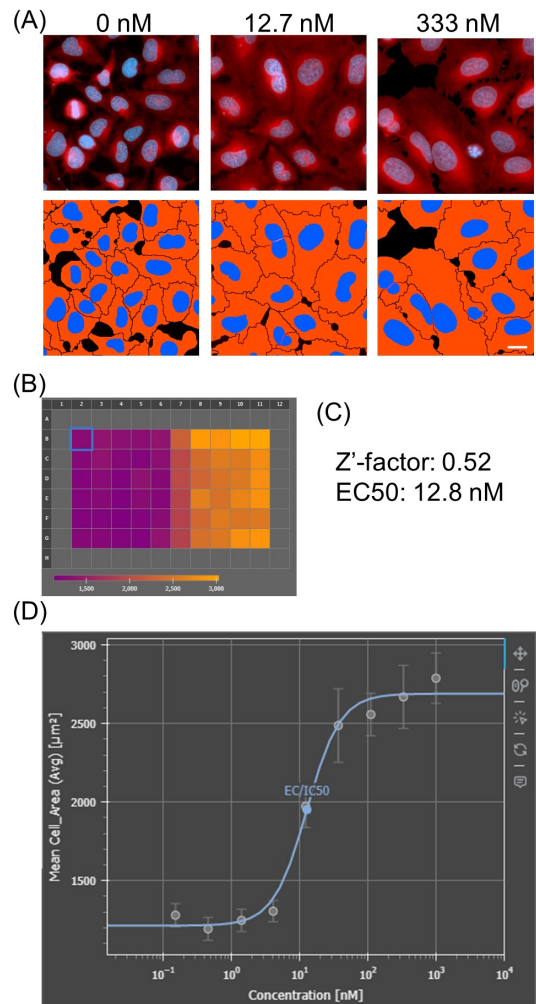
本アッセイの評価実験では、DNA トポイソメラーゼ I の阻害剤である Camptothecin (Sigma-Aldrich, Missouri, US) を用いた、細胞サイズの濃度依存性の検証により実施した。HeLa 細胞を96ウェルプレート (AGC テクノグラス, 静岡, 日本5866-096) に播種し培養後、Camptothecin (Sigma-

Aldrich) の希釈系列 (0 ~ 1000 nM, 10濃度点) を添加した培地にて24時間培養した。その後、4 % PFA にて固定し、細胞核を Hoechst 33342, 細胞膜を CellMask™ Deep Red (Thermo Fisher Scientific) にて染色した [4]。

本サンプルプレートを Ji にセットし、Size and Morphological analysis アッセイを実行した。Z-factor を算出するため、ネガティブコントロールとして Camptothecin (Sigma-Aldrich) 0 nM の区分を、ポジティブコントロールとして Camptothecin (Sigma-Aldrich) 333 nM の区分を設定した。各濃度に対し6つのリプリカントウェルを設定した。また、生物学的複製実験として、本実験は3回実施した。

#### 4.1.3. 評価結果

Fig. 4に、評価結果を示した。



**Fig. 4 Size and Morphological analysis 評価結果**

(A) 左から 0, 12.7, 333 nM 濃度点における細胞画像。上段に輝度のみの画像 (青: Hoechst 33342, 赤: CellMask™ Deep Red), 下段に、セグメンテーションしたマスクを示した (青: 細胞核領域, 赤: 細胞領域)。スケールバーは 20 µm。 (B) 細胞面積をヒートマップに示した図。 (C) 細胞面積を指標としたときの Z-factor および EC50 の算出結果。 (D) 縦軸に細胞面積, 横軸に Camptothecin 濃度をとった濃度依存曲線。エラーバーはリプリカント間の標準偏差。青線はプロットに対してシグモイドカーブにフィッティングした結果。

Fig. 4 (A) に示した、各濃度点における代表的な画像例、Fig. 4 (B) に示した細胞面積のヒートマップ、Fig. 4 (D) に示した濃度依存曲線の結果から、濃度依存的に、細胞の面積が大きくなることが確認できた。また Fig. 4 (C) に示した通り、 $Z\text{-factor} > 0.5$  (0.52) であることから、アッセイとしても十分な性能が出ていることが確認できた。また、本実験での  $EC_{50}$  は 12.8 nM となった。

## 4.2. Cytotoxicity を利用した薬剤の毒性評価結果

### 4.2.1. アッセイ概要

細胞毒性を評価することは、薬剤の評価や、培養条件や環境の評価、その他細胞へのストレスを評価する上で重要である。本アッセイでは、染色した死細胞の割合を算出することを目的としている。

本アッセイでは、画像解析用に10倍の対物レンズを利用して画像を取得し、細胞核および死細胞の蛍光画像から、全細胞数、死細胞数を算出し、生細胞、死細胞の割合を算出することが可能である。

### 4.2.2. 評価実験概要

本アッセイの評価実験では、プロテインキナーゼの阻害剤である Staurosporine (Sigma-Aldrich, Missouri, US) を利用して細胞死を誘導し、死細胞数の濃度依存性の検証により実施した [5]。HeLa 細胞を96ウェルプレート (AGC テクノガラス) に播種し培養後、Staurosporine (Sigma-Aldrich) の希釈系列 (0 ~ 1000 nM, 10段階) を添加した培地で48時間培養した。

その後、細胞核を Hoechst 33342 (ナカライテスク)、死細胞を Ethidium homodimer-I (EthD-1) (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, US, L3224) にて染色した。

本サンプルプレートを  $J_1$  にセットし、Cytotoxicity アッセイを実行した。ネガティブコントロールとして Staurosporine (Sigma-Aldrich) 0 nM の区分を、ポジティブコントロールとして Staurosporine (Sigma-Aldrich) 1000 nM の区分を設定し、 $Z\text{-factor}$  を算出した。各濃度に対し6つのリプリカントウェルを設定した。また、生物学的複製実験として、本実験は3回実施した。

### 4.2.3. 評価結果

評価結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 (A) に示した、各濃度点における代表的な画像例、Fig. 5 (B) に示した死細胞率のヒートマップ、Fig. 5 (D) に示した濃度依存曲線の結果から、濃度依存的に、死細胞率が上昇することが確認できた。また Fig 5 (C) に示した通り、 $Z\text{-factor} > 0.5$  (0.923) であることから、アッセイとしても十分な性能が出ていることが確認できた。また、本実験での  $EC_{50}$  は 56.43 nM となった。

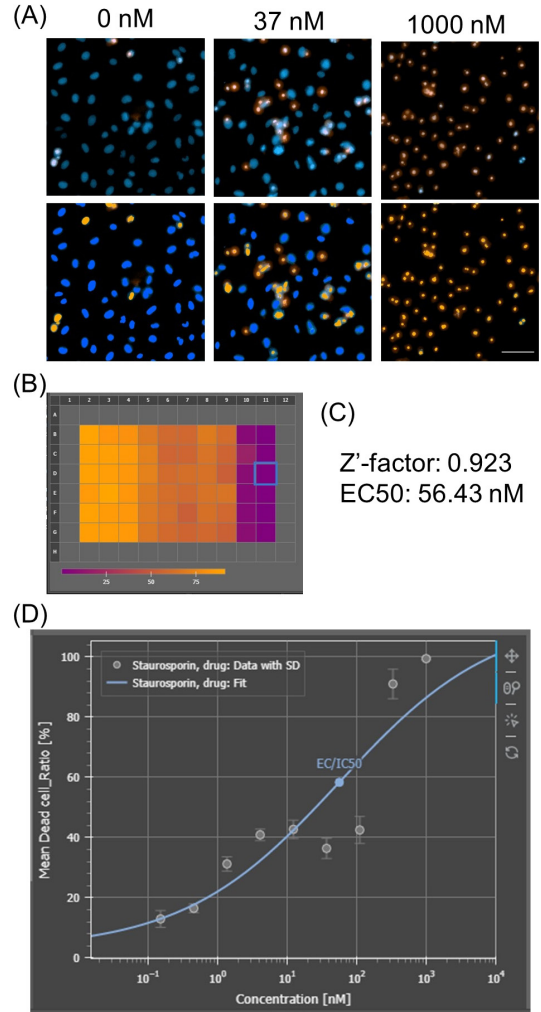


Fig. 5 Cytotoxicity 評価結果

(A) 左から 0, 37, 1000 nM 濃度点における細胞画像。上段に輝度のみの画像 (青: Hoechst33342, 赤: EthD-1), 下段に、セグメンテーションしたマスクを示した (青: 生細胞, オレンジ: 死細胞)。スケールバーは 100  $\mu\text{m}$ 。(B) 死細胞率をヒートマップに示した図。(C) 細胞面積を指標としたときの  $Z\text{-factor}$  および  $EC_{50}$  の算出結果。(D) 縦軸に死細胞率、横軸に Staurosporine (Sigma-Aldrich) 濃度をとった濃度依存曲線。エラーバーはリプリカント間の標準偏差。青線はプロットに対してシグモイドカーブにフィッティングした結果。

## 5 まとめ

NIS-Elements SE では新しく搭載した種々の AI 機能により簡単にアッセイを実行できる。本稿では、NIS-Elements SE に搭載している AI 技術と、Size and Morphological analysis と Cytotoxicity の2つのアッセイを例に、どのような計測が可能かを紹介した。本稿記載時にはその他11種のアッセイが搭載されており、多くの細胞評価実験に利用可能である。今後も機能の拡張や、アッセイ種の拡張を行うことで、特に創薬分野での研究の効率化、新規薬剤の探索への貢献を目指す。

## 引用文献

- [1] W. Buchser, M. Collins, T. Garyantes, R. Guha, S. Haney, V. Lemmon, Z. Li, and O. J. Trask, "Assay Development Guidelines for Image-Based High Content Screening, High Content Analysis and High Content Imaging," *Assay Guidance Manual*, 2012.
- [2] T. Falk, D. Mai, R. Bensch, Ö. Çiçek, A. Abdulkadir, Y. Marrakchi, A. Böhm, J. Deubner, Z. Jäckel, K. Seiwald, A. Dovzhenko, O. Tietz, C. D. Bosco, S. Walsh, D. Saltukoglu, T. L. Tay, M. Prinz, K. Palme, M. Simons, I. Diester, T. Brox, and O. Ronneberger, "U-Net: deep learning for cell counting, detection, and morphometry," *Nature Methods*, vol. 16, pp. 67–70, 2019.
- [3] R. Katasho, T. Nagano, T. Iwasaki, and S. Kamada, "Nectin-4 regulates cellular senescence-associated enlargement of cell size," *Scientific Reports*, vol. 13, 21602, 2023.
- [4] Y. Futamura, M. Kawatani, S. Kazami, K. Tanaka, M. Muroi, T. Shimizu, K. Tomita, N. Watanabe, and H. Osada, "Morphobase, an encyclopedic cell morphology database, and its use for drug target identification," *Chemistry & Biology*, vol. 19, no. 12, pp. 1620–1630, 2012.
- [5] H. -J. Chae, J. -S. Kang, J. -O. Byun, K. -S. Han, D. -U. Kim, S. -M. Oh, H. -M. Kim, S. -W. Chae, H. -R. Kim, "Molecular mechanism of staurosporine-induced apoptosis in osteoblasts," *Pharmacological Res.*, vol. 42, no. 4, pp. 373–381, 2000.

林 耕磨 Kohma HAYASHI  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

門井宏平 Kohei KADOI  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

柴田美智太郎 Michitaro SHIBATA  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

大井宏美 Hiromi OI  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

星野哲朗 Tetsuro HOSHINO  
先進技術開発本部 数理技術研究所  
Mathematical Sciences Research Laboratory  
Advanced Technology Research & Development Division



林 耕磨  
Kohma HAYASHI



門井宏平  
Kohei KADOI



柴田美智太郎  
Michitaro SHIBATA



大井宏美  
Hiromi OI



星野哲朗  
Tetsuro HOSHINO

# デジタル正立顕微鏡を用いた複数免疫染色標本の位置合わせ機能の開発<sup>†</sup>

森山真樹, 佐藤慎哉, 渡邊博忠, 山浦遼平, 森屋健太郎,  
古田伸一, 菊田 聡, 平尾大介, 中田千枝子

## Position Alignment Function Development of Multiple Immunostained Specimens using a Digital Imaging Microscope

Masaki MORIYAMA, Shinya SATO, Hirota WATANABE, Ryohei YAMAURA, Kentaro MORIYA, Shinichi FURUTA, Satoshi KANDA, Daisuke HIRAO and Chieko NAKADA

病理診断では病変部位から細胞や組織のサンプルを採取し、薄くスライスして染色を施すことで病理標本を得て、病理医が顕微鏡を用いて細胞や組織の形態を観察することで、病気の原因や進行状況を明らかにする。特定のたんぱく質やその他の物質を抗体を用いて特異的に染色する免疫染色では、組織のサンプルを連続に薄くスライスすることで近接した位置の連続標本を得て、各標本1枚ずつに1種類の染色を施し、総計3~20枚程度の免疫染色標本を観察して診断に供する。さらに各標本で同じ位置を顕微鏡で観察しながら探索して結果を記憶する必要があり、病理医の負担となっている。

デジタル正立顕微鏡では標本全体のデジタル画像を取得可能である。標本全体の画像を用いて標本間の位置ずれを自動検出し、同じ位置を自動探索する位置合わせ機能を開発した。さらに各標本の同一位置における拡大画像をモニターに並べて表示する機能を開発することで、顕微鏡観察時の探索や記憶といった病理医の負担軽減を目指した。

本稿では、複数免疫染色標本の位置合わせ機能に関して、デジタル正立顕微鏡の特徴及びデジタル画像を用いた位置合わせ方法について解説する。

In pathological diagnosis, pathologists routinely examine stained cell or tissue samples, extracted from lesion sites, to identify disease causes and assess progression. This process often involves immunohistochemical staining, where antibodies are used for selectively staining specific proteins or other substances within the samples. However, this approach can be demanding for pathologists as locations must be consistently observed and the results from identical locations should be memorized across multiple specimens.

To mitigate this challenge, we leveraged digital imaging microscope capable of capturing digital images of the entire specimen in a single shot. We developed a function that uses these images to detect any positional shift between the specimens automatically and, subsequently, automatically search for identical locations for alignment. Furthermore, we aimed at alleviating the burden on pathologists during microscopic observation by developing a feature that displays microscopic images of higher magnification from identical positions across different specimens side by side on a monitor.

In this study, we present digital imaging microscopic features and the alignment approach using digital images related to the alignment function for multiple immunostained specimens.

**Key words** 顕微鏡, 位置合わせ, 自動化, 病理切片, デジタルパソロジー  
microscope, alignment, automation, pathological specimen, digital pathology

### 1 はじめに

病理診断では、病変部位から細胞や組織のサンプルを採取し、それを薄くスライスして染色することで病理標本作製する。その後、病理医が顕微鏡を用いて細胞や組織の形態を観察し、病気の原因や進行状況を明らかにする。抗

体を用いて特定のタンパク質やその他の物質を特異的に染色する免疫染色技術の発展により、各種の病態をより詳細に理解し、病状をより精密に診断することが可能となった[1]。免疫染色では、3~20種類の異なるタンパク質等を染色するため、同数の病理標本を準備する必要がある。そのため、組織のサンプルを連続してスライスし、組織上の同

<sup>†</sup> 本稿は特定の医療機器の広告を意図していません。

一座標の連続標本を得て、各標本に異なる免疫染色を施して観察する。しかしながら、記憶に頼り各標本で組織上の同じ位置を顕微鏡で観察しながら結果を記録する作業は、病理医の負担となっている。

ニコンは顕微鏡でありながら接眼レンズをなくし、ディスプレイで観察画面を確認可能であるデジタル正立顕微鏡を開発した。このデジタル正立顕微鏡では、標本全体のデジタル画像を取得することが可能であり、取得した画像を用いて標本間での同じ位置を自動で探索する位置合わせ機能を開発した。さらに、各標本の同じ位置における顕微鏡拡大画像をモニターに並べて表示する機能も開発し、病理医の負担軽減を目指した。

本稿では、このデジタル正立顕微鏡による複数の免疫染色標本の位置合わせ機能について、デジタル画像を用いた位置合わせの手法に焦点を当てて説明する。

## 2 免疫染色標本の利用と課題

特定のタンパク質やその他の物質を特異的に染色する免疫染色は、医学研究および診断・治療の発展に寄与してきた。免疫染色の基本的な原理は、抗体と抗原の特異的な結合を利用することである。抗体は特定の抗原に対して高い親和性を持つため、特異的に抗原を標的とすることが可能である。特定のタンパク質の存在と位置を明確に把握することが可能なため、多くの分野で広く使用されている。特に、疾患の診断や治療の効果予測、新しい薬物の開発などの医学的応用において、免疫染色は不可欠な技術となっている。

医学研究や病理診断において、免疫染色により特定可能なタンパク質の種類が増えることで、新規メカニズムの解明や診断精度が向上する可能性がある。以下に、病理診断および医学研究において行われる標本の作成から評価までのプロセスの概略および課題（下線部 A-D）について述べる。

### ■ 標本準備 (Fig. 1)

- ① 標的とする臓器から摘出したサンプルへ固定等の処理を行い、パラフィンに包埋してブロックを作製する。
- ② 厚さ約 4 μm で薄切した切片をスライドガラス上に貼り付ける（ブロックから連続して薄切、3-20枚を作製）。
- ③ スライドガラス上の切片を染色する（HE 染色、Ki67、CD3等の免疫染色）。

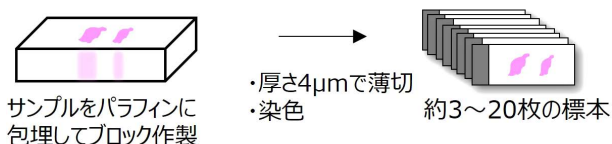


Fig. 1 標本の準備

- ④ カバーガラスと封入剤を用いて切片を保護する。

### ■ 標本観察と評価 (Fig. 2)

以下のプロセスは通常、正立顕微鏡を用いて行われる。

- ① HE 染色標本を観察して注目地点を 3-5 箇所決定する。このとき観察者は注目地点の位置と見え方を記憶する (A)。
- ② 1 つ目の免疫染色標本を観察して、HE 染色で記憶した位置や見え方から同じ位置を探して観察する (B)、所見 (標的たんぱく質の有無など) を記憶する (C)。
- ③ 2 つ目の免疫染色標本を観察して、HE 染色で記憶した位置や見え方から同じ位置を探して観察する (B)、所見 (標的たんぱく質の有無など) を記憶する (C)。
- ④ 上記の免疫染色標本の観察を最大で約 20 標本で実施し、結果を解析する。すべての所見を一度に記憶することは困難であるため、例えば数標本ごとにレポートに記録を取る。再度確認したい場合などは、標本を再観察する (D)。

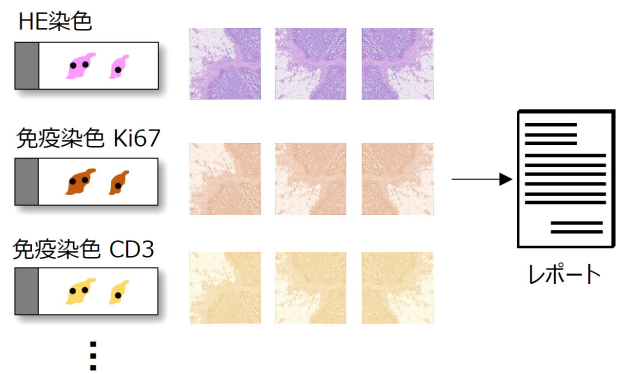


Fig. 2 HE 染色及び免疫染色の標本観察と評価

このような記憶力に偏重した標本観察・評価法を病理診断では日常的に繰り返し実施するため、病理医の大きな負担となっている。

## 3 デジタル正立顕微鏡を用いた位置合わせ機能

デジタル正立顕微鏡は標本をセットしてロードボタンを押すと、標本ロード時に標本全体を俯瞰できるマクロ画像を撮影する。標本は観察位置にロードされると対物レンズを通した観察画像（マイクロ画像）がライブでディスプレイに表示され、マクロ画像も同時に表示される (Fig. 3)。マクロ画像の観察位置はシステムが記憶可能であり、観察位置におけるマイクロ画像は保存可能である。

デジタル正立顕微鏡の標本ロード時に取得されるマクロ画像を用いて、複数の標本のずれを検知して補正することで、同じ位置を探索して表示する方法を考案し、Fig. 4 のシステムワークフローを実現した。以下、各ステップを説明する。





Fig. 3 デジタル正立顕微鏡のディスプレイ表示  
(中心画像がマイクロ画像 (上), マクロ画像 (下))

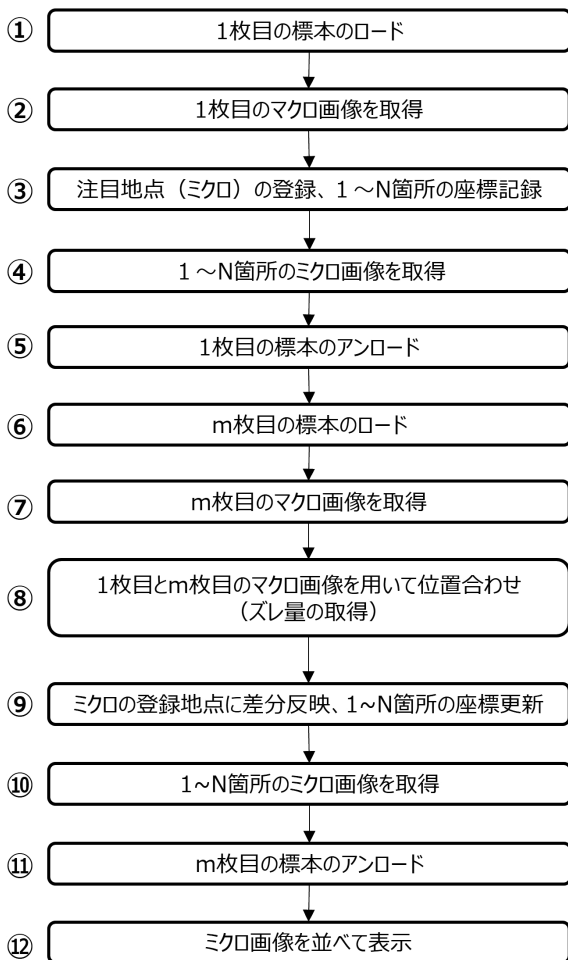


Fig. 4 位置合わせ機能のワークフロー概要

①～②：1枚目の標本のマクロ画像取得

観察者は1枚目の標本をセットしてロードする。システムは1枚目の標本のマクロ画像を取得する (Fig. 5)。1枚目は組織形態を把握するために HE 染色が選択されることが多い。

③～④：1枚目の標本の注目地点の登録

観察者はマイクロ画像を目視して、1枚目の標本における注目地点をシステムに登録する。システムは登録された地点におけるマイクロ画像を撮像して記憶する (Fig. 5)。注目地点は複数登録され、3-5箇所ほど登録されることが多い (最大12箇所登録可能)。

⑤：1枚目の標本のアンロード

観察者は1枚目の標本をアンロードする。

⑥～⑦：m枚目の標本のマクロ画像取得

観察者はm枚目の標本をセットしてロードする。システムはm枚目の標本のマクロ画像を取得する (Fig. 5)。2枚目以降は免疫染色の標本が選択されることが多い。病理診断においては最大で約20枚の免疫染色の標本が準備される。

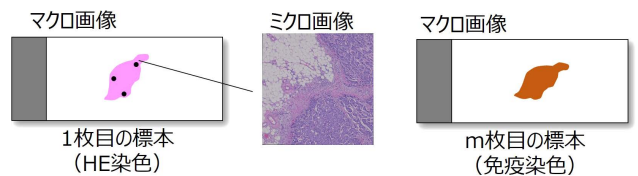


Fig. 5 マクロ画像とマイクロ画像

⑧：マクロ画像を用いた位置合わせ

システムは1枚目とm枚目の標本のマクロ画像を用いて位置合わせを実施する (Fig. 6)。位置合わせのアルゴリズムは Scale-Invariant Feature Transform (SIFT) [2] を用いており、マクロ画像間の位置ずれ・角度ずれ量 ( $\Delta XY, \Delta\theta$ ) を算出する。SIFTの詳細については後述する。

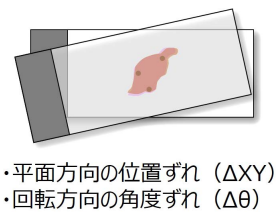
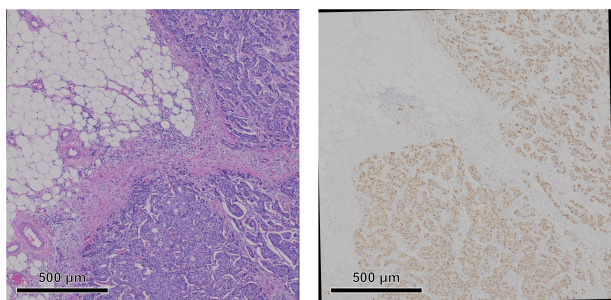


Fig. 6 SIFT を用いたマクロ画像のずれ量検出

⑨～⑩：m枚目の標本のマイクロ画像取得

システムはステップ⑧で得られた位置ずれ量  $\Delta XY$  をステップ③の1枚目の標本の注目地点の座標に反映することで、m枚目の標本における同一注目地点の座標を得て更新する。システムは新規座標におけるマイクロ画像を取得し、角度ずれ量  $\Delta\theta$  を反映した回転画像を記憶する。2～m枚目の標本に対して⑥～⑩の工程を繰り返し、各標本における同一注目地点のマイクロ画像を取得する。

Fig. 7 に示すように1枚目とm枚目のマイクロ画像は同じ位置であるので形態が近く、m枚目のマイクロ画像は回転のずれ量に応じて回転した画像が記録される。



1枚目の標本 (HE染色)                      m枚目の標本 (免疫染色)

Fig. 7 1枚目とm枚目のマイクロ画像

⑪ : m枚目の標本のアンロード  
 観察者はm枚目の標本をアンロードする。

⑫ : ミクロ画像を並べて表示

観察者は記録されたマイクロ画像から最大10枚のマイクロ画像を選択して、並べて表示を選択する。システムは選択された各標本における同一注目地点のマイクロ画像をディスプレイ上に並べて表示する (Fig. 8)。

並べて表示された画像は、観察者がいずれかの画像を拡大縮小またはXY方向に移動させると、すべての画像が連動して動作する (Fig. 8)。観察者は画像を拡大しながら各地点の詳細を比較可能となる。



Fig. 8 ミクロ画像を並べて表示  
 (上: 標準, 下: デジタルズーム)

以上のデジタル正立顕微鏡の位置合わせ機能のワークフローにより、Table 1 に示すようにHE染色及び複数免疫染色標本の課題に対する解決策が得られ、特に病理診断における病理医の負担軽減が期待できる。

Table 1 HE染色及び複数免疫染色標本の課題と解決策

課題・解決策	内容
課題 A	観察者は位置と見え方を記憶する
解決策 A	システムが位置と見え方を記憶する
課題 B	観察者は同じ位置を探す
解決策 B	システムが同じ位置を探索する
課題 C	観察者は観察像から所見を記憶する
解決策 C	システムが画像を記憶する
課題 D	観察者は標本を再観察する
解決策 D	システムが一度に画像を並べて表示する

## 4 位置合わせ機能のアルゴリズムと精度評価

デジタル正立顕微鏡における位置合わせのアルゴリズムとしてSIFTを採用した。SIFTは、David G. Loweによって1999年に発表された画像認識における特徴検出手法である [2]。スケール変化、回転、視点変化、照明変化に対する強力な不変性を持つ特徴を検出する能力があるため、画像の位置合わせや物体認識など広く利用されている。以下では、標本画像における位置合わせ機能のアルゴリズムについて説明する。

はじめにマクロ画像の特徴点を抽出する。Fig. 9 に示すように、マクロ画像を平滑化し、スケール (ぼかしの強度) を変更した画像間の差分である Difference of Gaussian (DoG) 画像を作成する。注目画素に対して、スケール方向も含めた26近傍の画素値を比較し、DoG値が極値を取る画素を探索する。DoG値が極値を取る画素は、コントラストの変化量が多いことを示すため、情報量が多いと判断できる。このようにして情報量が多い画素を特徴点の候補として抽出し、上位の特徴点を位置合わせに利用する。

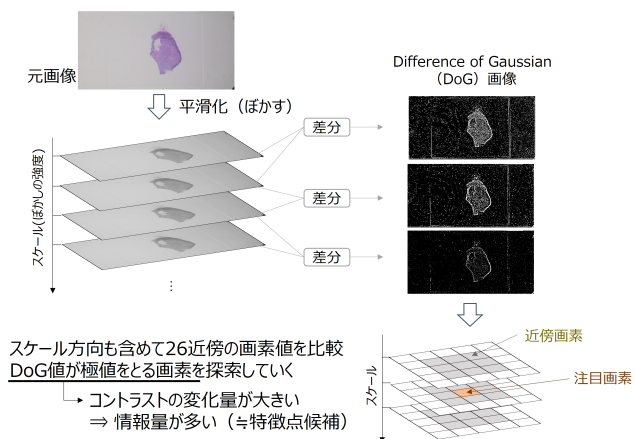
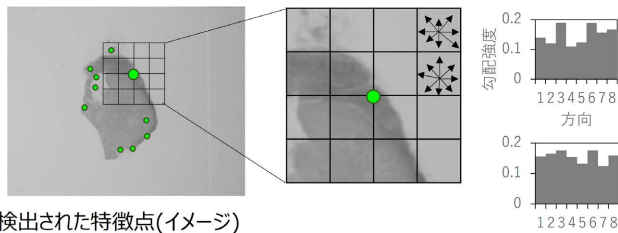


Fig. 9 SIFTを用いた標本画像の特徴点の抽出

次に、特徴点の特徴量を計算する。Fig. 10 に示すように、特徴点の周辺を4×4のブロックに分割し、各ブロッ

クごとに8方向の輝度の勾配強度を算出する。ブロック数と勾配強度より、128次元の勾配強度の情報として特徴量化する。



検出された特徴点(イメージ)

Fig. 10 SIFT を用いた標本画像の特徴量の算出

最後に、特徴点を対応付け、2つの画像間の位置ずれ・角度ずれ量 ( $\Delta XY, \Delta\theta$ ) を算出する。Fig. 11 に示すように、HE 染色の1つの特徴量と、免疫染色のすべての特徴量のユークリッド距離を計算する。ユークリッド距離が最も小さい特徴点を対応する特徴点として決定する。ユークリッド距離が最も小さいとは、上記の128次元の勾配強度を比較した際にその差が最も小さいことを示す。

対応する特徴点が最低2つ存在する場合、これらの特徴点が一一致するように画像を重ね合わせることで、2つの画像間の位置ずれ・角度ずれ量 ( $\Delta XY, \Delta\theta$ ) を得ることができる。

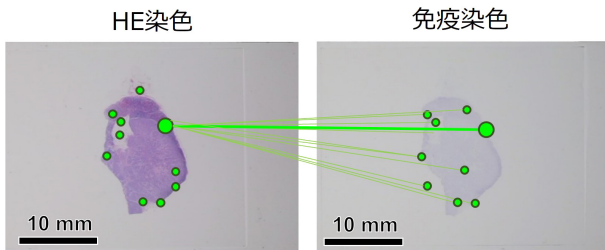


Fig. 11 SIFT を用いた標本画像の特徴点の対応付けイメージ

デジタル正立顕微鏡における位置合わせ機能のアルゴリズムでは、上述の各工程におけるパラメーターを多数の標本を用いて最適化した。以下では、この位置合わせ機能の精度を評価した結果について説明する。

精度評価には、デジタル正立顕微鏡の10倍対物レンズの画像を使用した。位置合わせ後に取得された2つの標本のマイクロ画像について、画像の微細構造が完全に重なるように目視で手動での重ね合わせを行った。Fig. 12 に示すように、重なった面積(青色斜線)をマイクロ画像の全面積(緑枠)で割った値を精度指標とした。この指標は0から1の範囲をとり、1に近いほど位置合わせの精度が高いことを示す。

44標本から22対の標本セットを準備し、位置合わせ機能

によって得られたマイクロ画像の位置合わせ精度を評価したところ、Fig. 12 の箱ひげ図に示すように、位置合わせ精度は約0.95と高い精度を示した。一方、標本は形状や色味などが非常にバラエティーに富んでおり、これらの標本にも対応できるように、引き続き精度とロバスト性の向上を検討する。

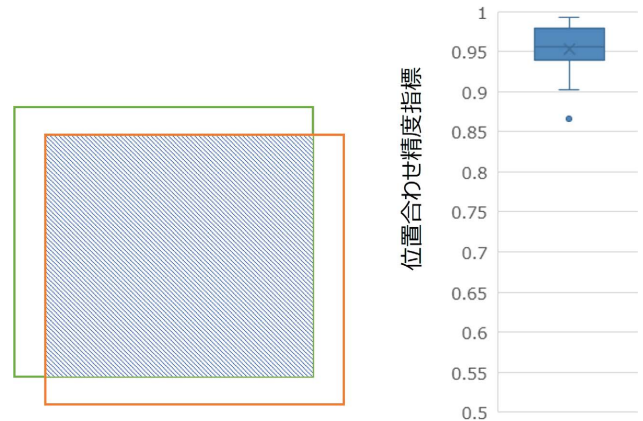


Fig. 12 位置合わせ精度の評価指標(左)と結果(右)

## 5 まとめ

デジタル正立顕微鏡は、標本全体のマクロ画像と注目地点の拡大マイクロ画像を取得することが可能である。本稿では、マクロ画像を用いた位置合わせ機能により、複数の免疫染色標本における注目地点の探索とマイクロ画像の表示を実現できる可能性を示し、位置合わせのアルゴリズムについて詳細に説明した。位置合わせ機能による観察支援が観察者の負担を軽減できると期待している。今後、位置合わせ機能の精度とロバスト性をさらに向上させることで、現在求められている、より微小な病変に対する複数の免疫染色標本の観察・評価の精度を高め、医学研究や病理診断の発展に寄与することを目指す。

## 引用文献

- [1] M. L. Compton, M. Hogan, and E. S. Reisenbichler, "Differences in immunohistochemistry utilization by general and breast subspecialty pathologists at a large academic institution," *Annals of Diagnostic Pathology*, vol. 42, pp. 92-95, 2019.
- [2] D. G. Lowe, "Object recognition from local scale-invariant features," *Proceedings of the Seventh IEEE International Conference on Computer Vision*, vol. 2, pp. 1150-1157, 1999.

森山真樹 Masaki MORIYAMA  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

佐藤慎哉 Shinya SATO  
地方独立行政法人神奈川県立病院機構神奈川県立がんセンター  
Kanagawa Cancer Center Research Institute

渡邊博忠 Hirotada WATANABE  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

山浦遼平 Ryohei YAMAURA  
株式会社ニコンシステム  
Nikon Systems Inc.

森屋健太郎 Kentaro MORIYA  
株式会社ニコンシステム  
Nikon Systems Inc.

古田伸一 Shinichi FURUTA  
ヘルスケア事業部 技術統括部 設計部  
Designing Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

荻田 聡 Satoshi KANDA  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

平尾大介 Daisuke HIRAO  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit

中田千枝子 Chieko NAKADA  
ヘルスケア事業部 技術統括部 システム開発部  
System Development Department  
Technology Solutions Sector  
Healthcare Business Unit



研究開発論文

Research and  
Development  
Reports

# 風車翼型へのリブレット適用による揚力改善効果検証<sup>†</sup>

柳瀬菜穂, 東野嵩也, 倉島高広, 土橋晋太郎, 久保徳嗣, 田中元史

## Verification of Lift Improvement by Applying Riblets to Airfoil for Wind Turbines

Naho YANASE, Takaya HIGASHINO, Takahiro KURASHIMA, Shintaro TSUCHIHASHI, Noritsugu KUBO and Motofumi TANAKA

リブレットは、流体機器の粘性摩擦抵抗を低減する生体模倣技術であり、風車ブレード表面に適用することで要素翼の揚抗比の改善が見込まれ、風力発電効率の向上が期待できる。効率向上の基礎的な評価として、二次元断面の風車翼模型に対してリブレットを加工したフィルムを貼付け、風洞実験にてまずは揚力性能の改善量を評価した。その結果、失速前の広範囲の迎角において、揚力が平均3.4%増加することを実証した。

Riblets are a biomimetic technology that reduces the viscous friction resistance of fluid machinery. By applying riblets to the surface of wind turbine blades, an improvement in the lift-to-drag ratio of the blades is expected that, in turn, can enhance the efficiency of wind power generation. As a fundamental evaluation of the efficiency improvement, a film with riblets was attached to a two-dimensional sectional model of a wind turbine blade, and its lift performance improvement was assessed through wind tunnel experiments. The results demonstrated an average increase of 3.4% in lift across a wide range of angles of attack prior to stall.

**Key words** リブレット, レーザー加工, 流体解析, 粘性抵抗低減, 揚力改善, 風力発電, 風洞試験  
riblet, laser processing, CFD, drag reduction, lift improvement, wind turbines, wind tunnel

### 1 はじめに

現在、地球温暖化の進行に伴い、世界各国で脱炭素社会の実現に向けた再生可能エネルギーの導入が推進されている。日本では“2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略”が2020年に宣言されており、風力発電は今後成長を期待される分野の一つとされている。このような状況下で、国内の風力発電供給の拡大を維持するためには、風力発電の効率向上が重要な課題となる。

風力発電の効率を向上させる有効な方法の一つに風車ブレードの揚抗比改善がある。揚抗比は、ブレード翼素断面における揚力の向上、および抗力の低減により改善される。風車ブレードをはじめとする流体機器が受ける流体抵抗は、圧力抵抗（慣性抵抗）と摩擦抵抗（粘性抵抗）に大別される。特にレイノルズ数が高い流れ場は壁面境界層が乱流化しやすく、境界層が乱流化した流れ場は層流に比べて壁面において大きな摩擦力を生じる [1]。この壁面摩擦力は抵抗として流体機器のエネルギーを損失させるので、これを

低減することは揚抗比の改善につながり、さらには流体機器の効率を向上させることを可能とする。

ところで、速く泳ぐ種のサメにおいては、鱗の一つ一つの表面に 35~100  $\mu\text{m}$  程度の微小な縦溝が存在することが知られている [2], [3]。この流れに沿った縦溝構造はリブレット (riblet) と呼ばれ、平滑面に対して 8~10% 程度の摩擦抵抗の低減をもたらすことが実験的に明らかにされている [4]。

リブレット構造によって摩擦抵抗が低減することは、物体表面に形成される境界層内の速度分布が変化していることを意味する。翼素において境界層速度分布が変化すると摩擦抵抗だけでなく、圧力抵抗および揚力も変化する可能性がある。

しかしながら、実際の流体機器の表面に対してリブレットを適用した例は少ない。リブレットは、そのサイズと形状を流体機器の表面の流れ場に合わせて成形する必要がある。これが実用化の難易度を高くしている。株式会社ニコンでは、自社のコア技術である光・精密技術を発展させ、

<sup>†</sup> 本稿は、著者の引用文献 [5] の日本風力エネルギー学会より転載の許諾を得ている。

レーザー加工による任意形状のリブレットを適用する技術を開発した。Fig. 1 にレーザー加工したリブレットのSEM画像を示す。

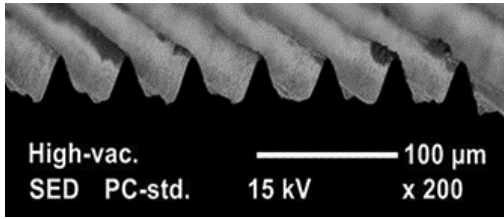


Fig. 1 リブレット加工表面 SEM 画像

現在、我々は様々な流体機器へのリブレット適用の可能性を見出し、その一つとして風車へのリブレット適用に関する研究を進めている。

リブレット適用の困難さから国内における中・大型風車へのリブレット適用の事例は未だなく、それら風車ブレードでの実用化においてはリブレット効果の定量的評価がまず課題として挙げられる。そこで我々は、代表的な風車翼型の二次元翼模型に対して、風洞実験を行い、リブレット適用による翼素の性能特性変化を評価した。本報告では、その中でも特に揚力性能の変化に関する結果を紹介する。

## 2 実験セットアップ

### 2.1. 実験装置

風洞実験は、産業技術総合研究所が所有するつくば北風洞にて実施した。本風洞は試験部流路断面 1.4 m × 1.4 m を有する回流式風洞である。最大風速は 48 m/s、乱れ度は風速 10 m/s 以上において 0.5% 以下である。

実験対象として用いた翼型は、将来フィールド実証試験に使用予定の SUBARU 15/40 (定格出力 40 kW) のブレードにおける代表翼型 MEL18M31 を用いた。供試翼は、コード長 0.3 m、スパン長 1.4 m のものを使用し、風洞流路中央に上下壁の端から端までを渡すように配置した。翼は

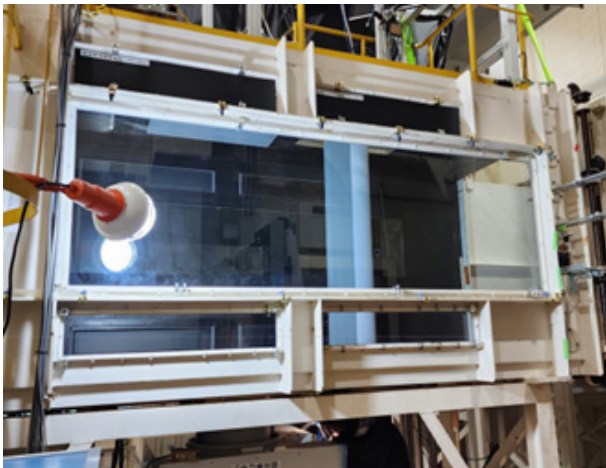


Fig. 2 つくば北風洞 写真

ピッチ軸をモーターつなぎ、迎角を任意に変化させた。迎角は絶対式ロータリーエンコーダーを用いて測定した。また翼表面にはコード方向に直径 0.5 mm の静圧孔を開け、電子式多点圧力スキャナーを用いて表面圧力分布の測定を行った。Fig. 2 に本風洞のテストセクションの外観写真を示す。

### 2.2. 実験方法

本研究では、5 種類の実験条件による揚力特性を比較することで、リブレット効果の定量評価を行った。実験条件ごとにフィルムを用意し、それぞれを同一の翼型に貼り付けて風洞試験を実施し、翼表面の静圧分布を取得した。静圧分布の取得中、翼型は流れの中で静止状態におき、圧力測定が終了する都度、次の迎角姿勢に変化させた。取得した翼面静圧分布をコード方向に積分することで揚力を算出し、同時に取得した流入気流の情報を用いて揚力係数に無次元化して比較した。

リブレット設計にあたり、まず、対象風車ブレードについて MEL18M31 翼型を持つ翼素断面において、設計点である迎角 7 deg で二次元翼の流体解析を行った。その結果をもとに最適なリブレット形状を算出した。設計形状をレーザー加工によりフィルム上に成形し、表面がリブレット成形されたフィルムを翼面に貼り付けた。フィルムには、風車エロージョン保護シートとして実績のある 3M 社製のポリウレタンフィルムを使用した。

### 2.3. 実験条件

風洞実験は風速  $u = 40$  m/s、レイノルズ数  $Re = 800,000$ 、迎角  $AoA = -6 \sim 27$  deg で行った。リブレット貼付条件は Table 1 に示す通りである。流体条件は対象風車の通常の運転条件に相当する。以下に実験条件の一覧を示す。

- ① Reference  
フィルム貼付なし
- ② Smooth-Full  
未加工フィルムを翼模型全体に巻き付けるように貼付
- ③ Riblet-Full  
部分的にリブレット加工が施されたフィルムを全体に巻き付けるように貼付

Table 1 実験条件

① Reference		— フィルム未適用領域
② Smooth-Full		— リブレット未加工 — フィルム適用領域
③ Riblet-Full		— リブレット加工 — フィルム適用領域
④ Smooth-Cut		
⑤ Riblet-Cut		

- ④ Smooth-Cut  
未加工フィルムを翼後縁側にのみ貼付
- ⑤ Riblet-Cut  
リブレット加工フィルムを翼後縁側にのみ貼付

### 3 結果および考察

#### 3.1. リブレットによる揚力の変化

まずは純粋なリブレット効果を評価するために条件

- ① Reference, 条件② Smooth-Full および条件③ Riblet-Full を比較する.

Fig. 3 に揚力係数と迎角の関係を示し、Fig. 4 に Reference 条件に対する他 2 条件の揚力係数の増加割合  $K_d$  を示す。

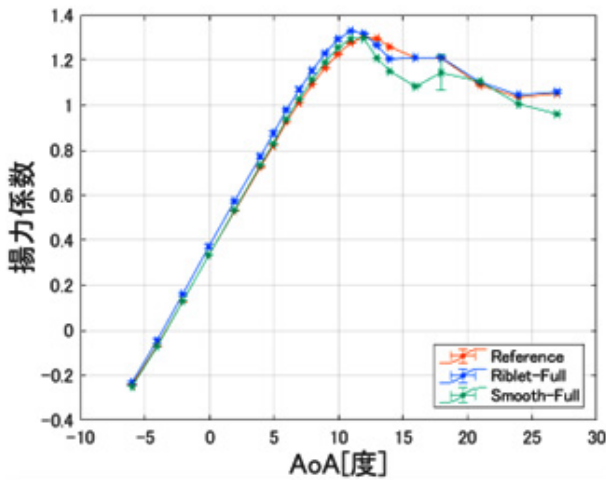


Fig. 3 リブレットが揚力係数に与える影響

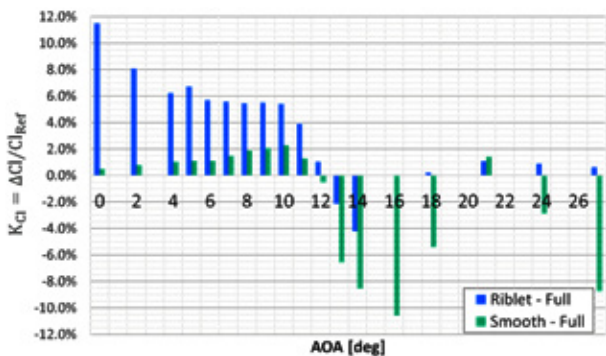


Fig. 4 リブレットが揚力係数の増加割合に与える影響

Fig. 3 より、最大揚力を示す迎角よりも浅い迎角となる、 $0 \leq \text{AoA} \leq 10 \text{ deg}$  の範囲において、Riblet-Full は他のリブレットなし条件に比べ高い揚力係数を示す。その増加割合は Fig. 4 に示す通りであり、Reference に対し Riblet-Full は平均 6.7% であった。一方 Reference と Smooth-Full を比べると、同様に揚力係数は増加するものの、Fig. 4 よりその増加割合は 1.4% であり、リブレットが翼素の揚力を増加させる効果を持つことは明らかである。

リブレットによる揚力増加の要因を特定するには今後さ

らなる研究が必要であるが、現時点で考える要因の一つとして翼後縁側における境界層の整流が挙げられる。リブレットにより整流され、境界層の運動量損失が抑えられると、翼型後縁部での運動量が回復する。これが流れ方向を正とする右手系でみたときの時計回りの翼の循環を増加させ、揚力の増加につながったと考えられる。実際、翼の循環増加は本実験結果における翼面圧力分布にも現れている。Fig. 5 に迎角 7 deg における翼面圧力係数 ( $C_p$ ) 分布を示す。

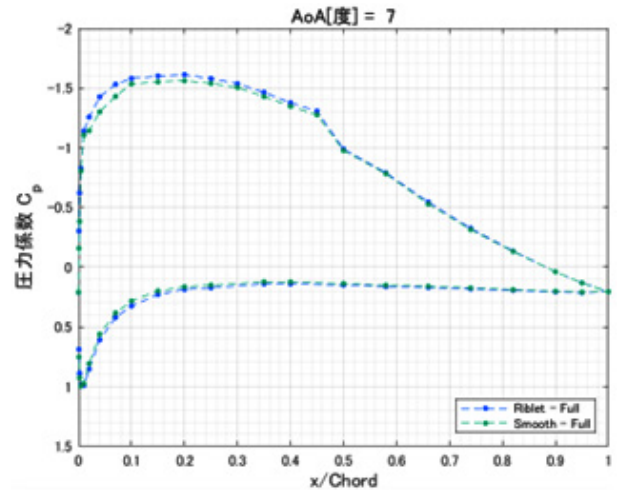


Fig. 5 迎角 7 deg の  $C_p$  分布

※リブレット加工領域：約  $0.5 < x/\text{Chord}$

Fig. 5 にて、Smooth-Full と Riblet-Full を比較すると、 $0 \leq x/\text{Chord} \leq 0.5$  の領域で、圧力が負圧面において低下し、一方で正圧面においては上昇する。この結果はリブレットにより Fig. 5 において時計回りの翼の循環が増加したことを示している。

#### 3.2. Riblet-Cut フィルムによる揚力の変化

次に既存の実機風車にリブレットフィルムを貼り付けることを想定して、良好な施工性を備える小面積なフィルムの実験条件⑤ Riblet-Cut の揚力性能変化を評価する。

Fig. 6 に Reference と Riblet-Cut の揚力係数と迎角の関係を、Fig. 7 に Reference に対する Riblet-Cut フィルムの揚力係数の増加割合  $K_d$  を示す。

Fig. 7 より Reference に Riblet-Cut を適用することで、設計点の迎角 7 deg において揚力係数は 2.9% 増加し、さらに最大揚力付近よりも浅い迎角  $0 \text{ deg} \leq \text{AoA} \leq 10 \text{ deg}$  の範囲において平均 4.5% の揚力係数の増加が示された。従って、Riblet-Cut を貼付けた場合でも、設計点である 7 deg だけではなく、最大揚力よりも浅い広範囲の迎角において揚力増加を得られ、リブレットは迎角に対してロバストな効果を示すと言える。

一方で、最大揚力の迎角 (12 deg) では揚力係数の減少がみられた。その程度は Fig. 7 に示す通り 2.8% であった。これは、Riblet-Cut による揚力係数の変化が単純なリブレット



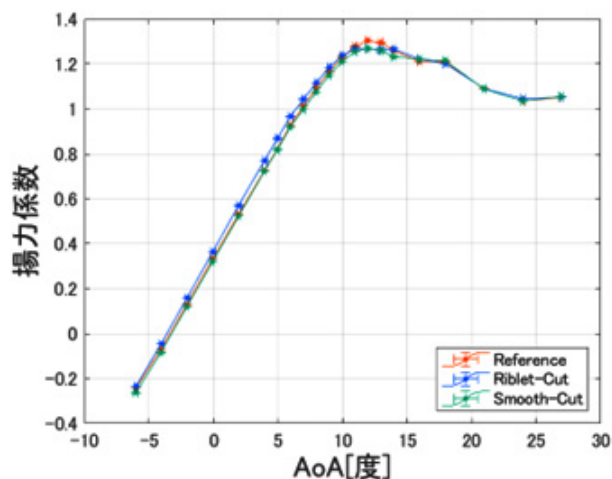


Fig. 6 小面積カットフィルムが揚力係数に与える影響

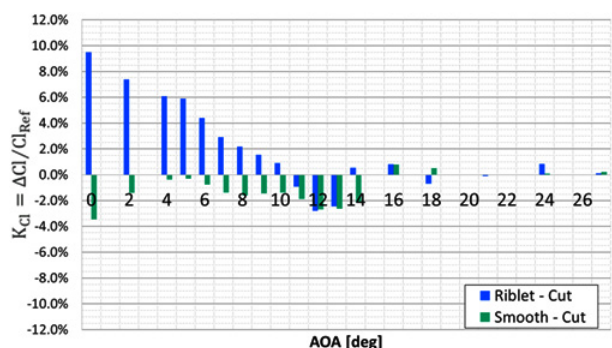


Fig. 7 小面積カットフィルムが揚力係数の増加割合に与える影響

による効果だけではないことが要因と考えられる。次節ではこの要因が Riblet-Cut フィルム端部の段差にあると考え、端部段差が揚力係数に与える影響を評価した。

### 3.3. フィルム端部の段差が与える影響

Riblet-Cut フィルムの端部は翼素コード方向の中央付近に位置するため、この端部の段差が流れを乱し、翼素の性能が低下する可能性がある。この影響を評価するため、条件① Reference と条件④ Smooth-Cut フィルムの揚力係数を比較した。Fig. 6 に両者に関する揚力係数と迎角の関係を示す。Fig. 7 に揚力係数の増加割合  $K_{cl}$  を示す。

Fig. 6 より、Reference に対し Smooth-Cut フィルムを適用することで揚力係数の減少が迎角  $11 \leq \text{AoA} \leq 14 \text{deg}$  の範囲でみられた。特に迎角 6 度を境に揚力係数の勾配が変化し、最大揚力となる迎角で最も大きな差が見られた。Fig. 6 に示す通り、段差の影響はリブレットの効果を低下させ、最大揚力となる迎角 (12 deg) で揚力係数は 2.7% 低下した。この結果は、Fig. 7 に示した最大揚力付近における Reference に対する Riblet-Cut の揚力係数の減少と定量的にも一致する。従って、3.2 節で評価された Riblet-Cut の最大揚力付近での揚力係数減少はフィルム端部の段差によることが分かった。

## 4 まとめ

本研究は、風車ブレードにおけるリブレットの実用化に向け、リブレット成形されたフィルムの揚力係数へ効果を二次元翼の風洞試験により定量的に評価した。その結果、以下に示す 3 つの結論を得た。

- I. リブレットによる純粋な効果として、迎角最大揚力よりも浅い迎角範囲で平均 6.7% の揚力係数増加が示された。
- II. 実用化に向け有力な Riblet-Cut フィルムにおいても、設計点の迎角 7 deg だけではなく、広範囲の迎角で平均 4.5% の揚力係数増加を得て、迎角に対するロバストな効果が示された。
- III. フィルム端部に段差がある場合、その影響はリブレットの効果を減じ、最大揚力付近の迎角で顕著に表れることが示唆された。

今後は、本実験結果から抗力を算出し、揚抗比の観点からリブレットがブレード空力性能へ与える影響を評価する。また、この評価結果をもとに風車ブレードへのリブレットフィルム適用による Annual Energy Production (AEP) 改善量を見積る計画である。

## 謝辞

本成果の一部は、福島県における再生可能エネルギーの導入促進のための支援事業費補助金 (福島再生可能エネルギー研究所最先端研究・拠点化支援事業) 「風力発電の維持管理等の技術開発・人材育成拠点の形成」における技術研修を活用して得られた。

## 引用文献

- [1] 三宅裕, “壁乱流の渦,” *ながれ*, vol. 22, no. 1, pp. 29-34, 2003.
- [2] 鈴木雄二, 笠木伸英, “壁面乱流の知的能動制御,” *セーブレーション・レビュー マイクロフローセンサ特集号*, pp. 50-57, 2001.
- [3] D. W. Bechert, G. Hoppe, and W.-E. Reif, “On the drag reduction of shark skin,” in *Proc. 23rd Aerospace Sciences Meeting*, 1985, doi: 10.2514/6.1985-546.
- [4] D. W. Bechert, M. Bartenwerfer, G. Hoppe, and W.-E. Reif, “Drag reduction mechanisms derived from shark skin,” in *Proc. 15th Congr. ICAS*, pp. 1044-1068, Sep. 1986.
- [5] 柳瀬菜穂, 東野嵩也, 倉島高広, 土橋晋太郎, 久保徳嗣, 田中元史, “風車翼型へのリブレット適用による揚力改善効果検証,” *第45回風力エネルギー利用シンポジウム*, pp. 376-379, 2023.

柳瀬菜穂 Naho YANASE  
次世代プロジェクト本部 第二開発部  
2nd Development Department  
Next Generation Project Division

東野嵩也 Takaya HIGASHINO  
次世代プロジェクト本部 第一開発部  
1st Development Department  
Next Generation Project Division

倉島高広 Takahiro KURASHIMA  
先進技術開発本部  
Advanced Technology Research & Development Division

土橋晋太郎 Shintaro TSUCHIHASHI  
次世代プロジェクト本部 第一開発部  
1st Development Department  
Next Generation Project Division

久保徳嗣 Noritsugu KUBO  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

田中元史 Motofumi TANAKA  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology



柳瀬菜穂  
Naho YANASE



東野嵩也  
Takaya HIGASHINO



倉島高広  
Takahiro KURASHIMA



土橋晋太郎  
Shintaro TSUCHIHASHI



久保徳嗣  
Noritsugu KUBO



田中元史  
Motofumi TANAKA

# 宇宙空間光通信用 連続波単一横モード偏波保持 10 W Er/Yb 共添加ファイバー増幅器の開発

小林啓紀, 狩野良子, 瀬尾崇志, 鈴木康史, 水田栄一, 橋本洋輔, 荒木智宏, 高田康利

## Development of a Continuous Wave Single Transverse Mode Polarization-Maintaining 10 W Er/Yb-Codoped Fiber Amplifier for Space Communications<sup>†</sup>

Hiroki KOBAYASHI, Ryoko KANO, Takashi SEO, Yasushi SUZUKI, Eiichi MIZUTA,  
Yosuke HASHIMOTO, Tomohiro ARAKI and Yasutoshi TAKADA

宇宙空間でのデータ通信量の増加に伴い、宇宙空間光通信への注目が高まっている。ニコンと JAXA は、大容量宇宙光ネットワーク開発の一環として、変調連続波信号用の単一横モード動作、10 W 偏波保持 Er/Yb 共添加ファイバー (EYDF) 増幅器の開発を進めてきた。現在、エンジニアリングモデル (EM) の開発を完了し、2024年に国際宇宙ステーションにて、光通信実証実験を行う予定である。

光増幅器は、耐放射線性 EYDF を用いた3段の後方励起構成からなる。励起用レーザーダイオードと寄生発振防止のためのモニター用フォトダイオードを備え、いずれも十分な放射線耐性を確認した。また、制御基板も含んでいる。外形寸法は、300 mm×380 mm×76 mm、重さは 6.3 kg であった。

室温大気圧下、-3 dBm の信号光入力時に、合計 34 W 励起で 10 W の光出力を得、ウォールプラグ効率10.1% を達成した。また、室温大気圧下で、出力光量 10 W、2000時間の動作を達成した。

宇宙用コンポーネントとしての信頼性を確保するため、振動試験と熱真空試験を実施した。動作温度範囲の上下端、±0°Cと+50°Cで、出力光量 10 W、偏光消光比 (PER) 16 dB 以上を達成し、性能劣化は認められなかった。

Space optical communications have attracted growing attention as space data traffic volumes continue to increase, and as part of ongoing efforts to develop high-speed optical space networks, Nikon and JAXA have been developing a single-transverse-mode 10 W polarization-maintaining Er/Yb-codoped fiber (EYDF) amplifier for modulated continuous-wave signals. We have finished developing the engineering model (EM) and plan to demonstrate this amplifier as a part of optical communication system on the International Space Station in 2024.

The EM amplifier has a three-stage backward pumping structure with radiation-hardened EYDF. It also includes pump laser diodes, and power monitoring photodiodes to avoid parasitic lasing, both of which have been confirmed to have adequate radiation tolerance, as well as a control driver circuits. The overall dimensions are 300 mm × 380 mm × 76 mm, and it weighs 6.3 kg.

The EM amplifier achieved optical output power of 10 W at pumping power of 34 W in total under standard temperature and pressure conditions (STP: room temperature, 1 atm) with a -3 dBm signal input. The total wall-plug efficiency reached 10.1%. The amplifier achieved an operating time of 2000 hours at 10 W under STP.

We conducted a mechanical vibration test and an operating thermal vacuum test to ensure the reliability of the amplifier as a space component. At the upper and lower end of the operation temperature range, ±0 and +50°C, the output power and polarization extinction ratio (PER) were > 10 W and > 16 dB, respectively, without any degradation of the amplification gain or PER.

**Key words** 自由空間光通信, 高出力光ファイバー増幅器, 宇宙運用, 真空, 放射線耐性  
free space optical communications, high power fiber amplifiers, space operations, vacuum, radiation tolerance

## 1 Introduction

The volume of data traffic in space communications continues to increase. However, the channel capacity of conven-

tional radio waves is reaching to its limit, and the carrier frequency has been extended to millimeter-wave band.

Free-space optical communications have attracted attention in recent years as a means of exceeding this limitation

<sup>†</sup> This paper is reprinted with permission from SPIE, the international society for optics and photonics [6].

by increasing the carrier frequency dramatically. In 1994, the Communications Research Laboratory (CRL, now the National Institute of Information and Communications Technology, NICT) in Japan achieved the first ground-to-space optical communication using the Laser Communication Equipment (LCE) on ETS-VI [1], which was developed and launched by the National Space Development Agency (NASDA, now part of JAXA). Following that, the European Space Agency (ESA) achieved the first space-to-space optical communication between SPOT-4 and ARTEMIS in 2001 [2]. JAXA and ESA also achieved the first space-to-space bi-directional optical communication link between OICETS and ARTEMIS in 2005 [3].

Since these demonstrations were in the early days of free-space optical communications, the signals were transmitted by 0.8  $\mu\text{m}$  laser diodes (LDs) using the intensity modulation-direct detection (IM-DD) method [4]. The data transfer rate limitation can be increased by applying advanced modulation methods, such as phase-shift keying, compared with IM-DD.

Today, data transfer rates on the ground have exceeded 100 Gbit/(s·fiber). Our goal is for the space-based backbone network to communicate as rapidly as ground-based optical communications, and the optical high-power amplifier (OHPA) is one of the key components.

JAXA is developing an optical data relay system named “LUCAS,” which stands for the Laser Utilizing Communication System [5]. To promote faster communication with smaller size, weight, and power (SWaP) optical communication terminals in the near future, compared with the present LUCAS, we began to develop a 10 W OHPA and to install

and evaluate it on the International Space Station (ISS). In this article, we provide details of the developed engineering model (EM), which was used to evaluate the environmental tolerances required in order to advance to the proto-flight model (PFM) to be launched.

## 2 Amplifier Design

To achieve the aims described above, we designed the amplifier as follows.

### 2.1. Target Specification

We set the target specifications as shown in Table 1, with reference to the overall system requirements and the ISS Japanese Experiment Module (JEM) interface specifications.

### 2.2. System Structure

The amplifier contains the optical fiber amplifiers and the electrical control driver board in a single package (Fig. 1). The PDs monitor the optical power and protect the amplifier by detecting anomalies such as parasitic lasing.

### 2.3. Amplifier Optical Structure

The amplifier has three stages of Er/Yb-codoped fibers (EYDFs) (Fig. 2). All of these stages have backward pumping configurations. The passive optical components, the LDs, and the photodiodes (PDs) are commercial off-the-shelf (COTS) products. The radiation tolerances of the EYDFs were confirmed by the manufacturer. The booster LDs (#2 & #3) are driven together by one control driver.

Table 1 Target specifications for evaluation on the ISS and actual measured values of the OHPA

Item	Unit	Target specification	Achieved value
Input optical power level	dBm	-3.0 to +3.0	
Output optical power level	dBm	> +40.0	> +40.0
Optical power gain	dB	37 to 43	
Signal wavelength	nm	1560.606	
Signal modulation	—	RZ-DPSK	
Modulation rate	GHz	> 2.5	
Polarization extinction ratio (PER)	dB	> 15	> 16
Return light at 10 W operation	dBm	< -39	< -45
Total power consumption (EOL at 25°C, see §5)	W	< 151	103
Wall-plug efficiency (EOL at 25°C, see §5)	—	> 8%	9.7%
Storage temperature	°C	-40 to +70	
Operating temperature	°C	$\pm 0$ to +50	
Dimensions (Protrusions not included)	Width	mm	< 360
	Depth	mm	< 300
	Height	mm	< 100
Weight	kg	< 7.0	6.3
Operating period	year	> 3	
Operating duty	—	5%	

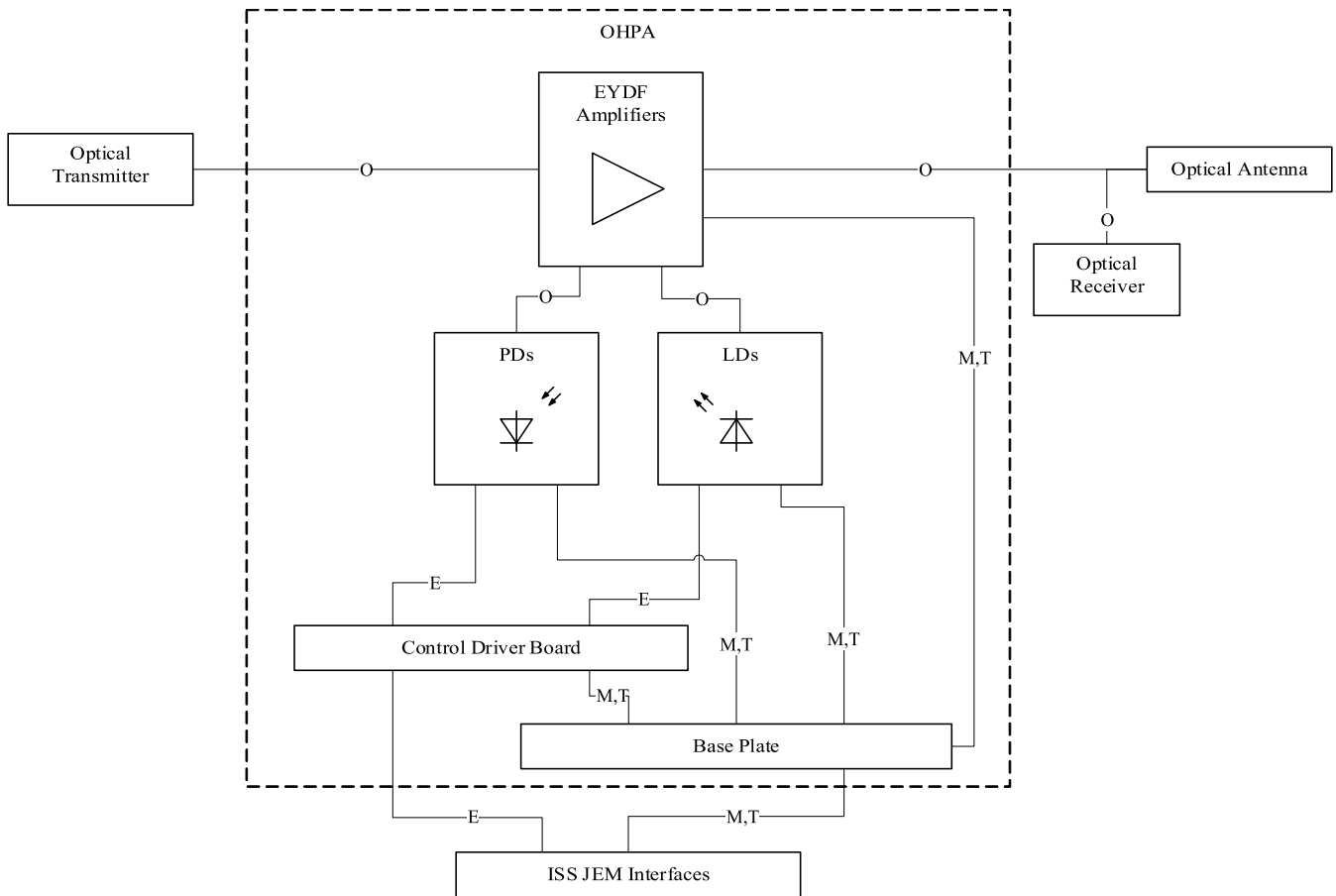


Fig. 1 System block diagram of the optical transceiver: the letter symbols on the connecting lines represents, the electrical (E), mechanical (M), optical (O), and thermal (T) interfaces.

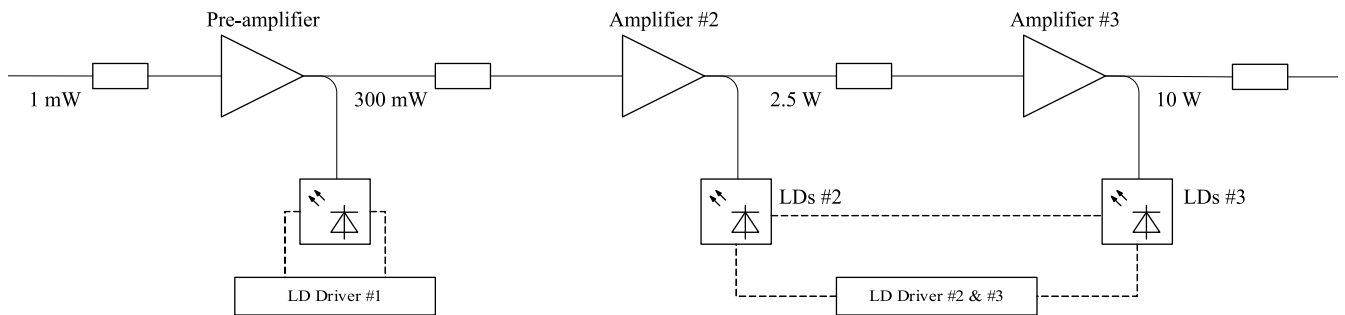


Fig. 2 Optical block diagram

## 2.4. Mechanical and Electrical Design

The total dimensions of the amplifier are 300 mm × 380 mm × 76 mm, and its appearance is shown in Fig. 3. The amplifier weighs 6.3 kg, including the control driver board and the electrical components. It has one optical connector for the input signals, one optical output pigtail, and 3 electrical connectors for a DC 28 V power supply and telemetry & command communications.



Fig. 3 Appearance of the amplifier

### 3 Radiation Tolerance of Semiconductor Components

#### 3.1. Radiation Dose Condition

To ensure radiation tolerance, experiments were conducted in which radiation was applied to the semiconductor electro-optical (e-o) components.

Table 2 describes the radiation dose conditions for the ISS experiment, assuming 1 year of operation on the ISS with a 50% margin. Table 3 describes more severe conditions, which anticipate future changes in operating conditions, such as 10 years of operation in geostationary orbit (GEO).

The tests confirmed that the changes in the characteristics were sufficiently small for the target operating period of the amplifier (see §5).

#### 3.2. LDs Exposed to Gamma Ray Radiation

Four samples of the same LD products were irradiated with gamma rays. The results in Fig. 4 shows output power degradations of < 2.8% and < 4.7% at exposures of 30 Gy and 1000 Gy, respectively.

#### 3.3. LDs Exposed to Proton Radiation

Four samples of the same LD products were irradiated with protons. The results in Fig. 5 show output power degradations of < 0.8% and < 1.4% at exposures of  $1.5 \times 10^9$  p<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> and  $1.0 \times 10^{11}$  p<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, respectively.

#### 3.4. PDs Exposed to Gamma Ray Radiation

The measurement was conducted at the same time as the experiment described in §3.2. Four samples of the same PD products were irradiated with gamma rays. The results in Fig. 6 show e-o conversion efficiency decreases of < 1.3% and < 1.3% at exposures of 30 Gy and 1000 Gy, respectively.

#### 3.5. PDs Exposed to Proton Radiation

Four of the same PD products were irradiated with protons at the same time as the experiment described in §3.3. The results in Fig. 7 show the e-o conversion efficiency decrease of almost 0% and < 4.9% at exposures of  $1.5 \times 10^9$  p<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> and  $1.0 \times 10^{11}$  p<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, respectively.

## 4 Test Results for the OHPA

#### 4.1. Optical Output Power under STP

The amplifier emitted output power of 10 W with a -3 dBm input and a total booster pumping power of 31.5 W under standard temperature and pressure (STP: room temperature, 1 atm) (Fig. 8). The input signal was a 1.5 μm continuous-wave (CW), and the linewidth was ~5 GHz. The pumping power for the preamplifier was fixed to 2.3 W. The total power pumping of the LDs was 33.7 W, which means the total (from the preamplifier to the booster amplifiers) optical-optical (o-o) conversion efficiency was 29.7%.

Table 2 Radiation dose conditions for the ISS experiment

Type	Energy	Flux	Fluence
Protons (p <sup>+</sup> )	70 MeV	$1.0 \times 10^7$ p <sup>+</sup> /(cm <sup>2</sup> ·s)	$1.5 \times 10^9$ p <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>
Gamma rays ( <sup>60</sup> Co)	1.17 & 1.33 MeV	62 Gy/h	30 Gy

Table 3 Radiation dose conditions for future plans with more severe conditions

Type	Energy	Flux	Fluence
Protons (p <sup>+</sup> )	70 MeV	$1.0 \times 10^8$ p <sup>+</sup> /(cm <sup>2</sup> ·s)	$1.0 \times 10^{11}$ p <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>
Gamma rays ( <sup>60</sup> Co)	1.17 & 1.33 MeV	225 Gy/h	1000 Gy

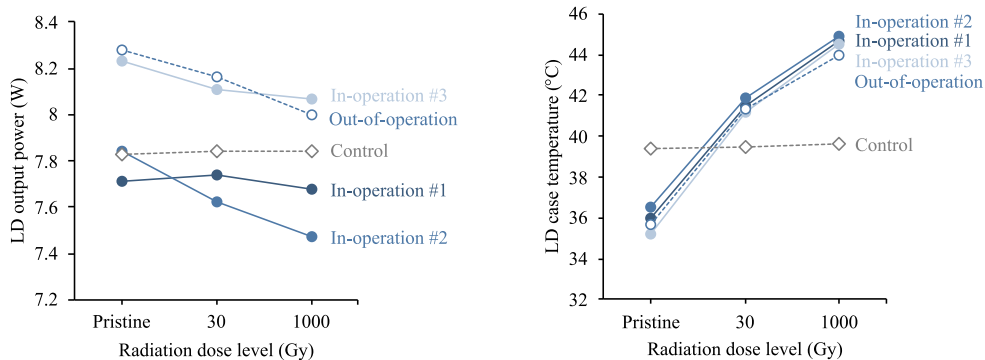


Fig. 4 Output power at 9.0 A operation versus radiation dose (left) and LD case temperature versus radiation dose (right): three in-operation samples (filled blue circles), one out-of-operation sample (open blue circle), and one non-irradiated control sample (open gray diamond)

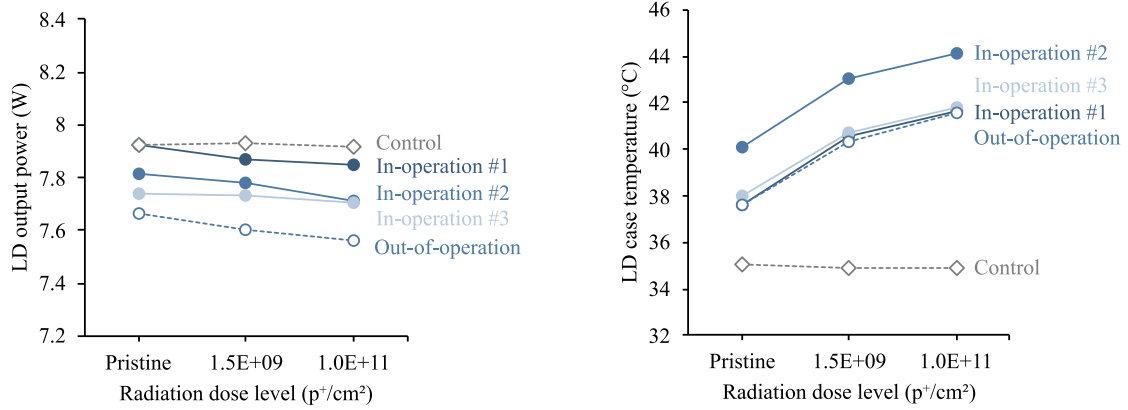


Fig. 5 Output power at 9.0 A operation versus radiation dose (left) and LD case temperature versus radiation dose (right): three in-operation samples (filled blue circles), one out-of-operation sample (open blue circle), and one non-irradiated control sample (open gray diamond)

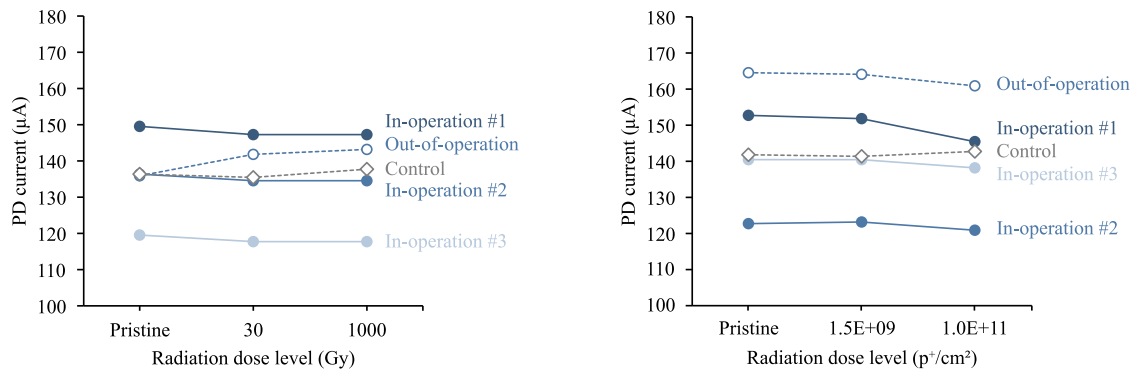


Fig. 6 Output power at 150  $\mu$ W input versus radiation dose: three in-operation samples (filled blue circles), one out-of-operation sample (open blue circle), and one non-irradiated control sample (open gray diamond)

Fig. 7 Output current at 150  $\mu$ W input versus radiation dose three in-operation samples (filled blue circles), one out-of-operation sample (open blue circle), and one non-irradiated control sample (open gray diamond)

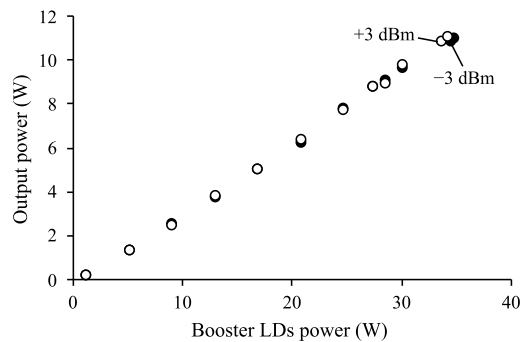


Fig. 8 Output power versus pumping power for inputs of  $-3$  dBm (filled) and  $+3$  dBm (open)

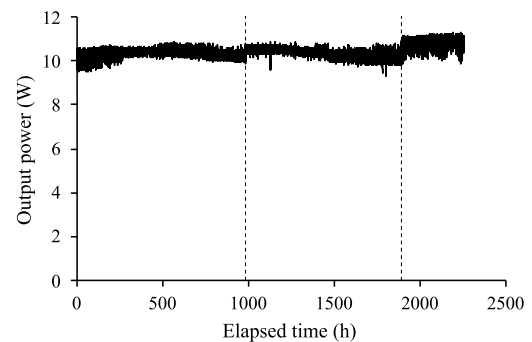


Fig. 9 Output power (solid line) versus elapsed time: at elapsed times of 990 and 1870 hours (dashed line), the amplifier was restarted.

#### 4.2. Energy Conversion Efficiency

The estimated energy conversion efficiency at each part of the amplifier at output power of 10 W is shown in Table 4. The amplifier achieved a total wall-plug efficiency of 10.1% measured at 10.8 W operation under STP.

#### 4.3. Long-Term Operation under STP

Under STP, long-term operation was applied to an experimental model of the amplifier, which has the same optical structure as the one described in §4.1. No power degradation was observed (Fig. 9). This indicates that the photo-darkening effect was sufficiently small. Additionally, although the input signal had high coherence, this caused

Table 4 Estimated energy conversion efficiency at each part of the amplifier under STP: the total input power consists of the items shown in bold. Upright: electrical power; italic: optical power

Item	Input (W)	Output (W)	Efficiency	Consumption (W)
<b>LD driver #1</b>	0.4	—	—	0.4
<b>LD #1 DC-DC</b>	5.9	4.2	71.3%	1.7
LD #1 e-o	4.2	2.2	52.9%	2.0
Preamplifier o-o	2.2	0.3	12.9%	1.9
<b>LD driver #2 &amp; #3</b>	11.4	—	—	11.4
<b>LD #2 &amp; #3 DC-DC</b>	75.0	54.8	73.0%	20.2
LD #2 & #3 total e-o	54.8	31.5	57.5%	23.3
Booster amplifiers #2 & #3 o-o	31.5	10.0	31.8%	21.5
<b>Other electrical components</b>	5.4	—	—	5.4
<b>Total wall-plug efficiency</b>	<b>98.1</b>	<b>10.0</b>	<b>10.1%</b>	<b>88.1</b>

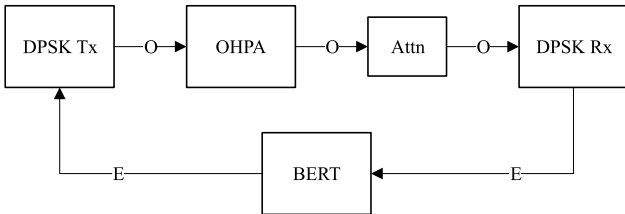


Fig. 10 Communication test system setup: DPSK Tx: DPSK transmitter, Attn: optical attenuator, DPSK Rx: DPSK receiver, and BERT: bit-error-rate tester

Table 5 Communication test conditions.

Item	Value
Modulation method	DPSK (RZ-33%)
Transfer rate	2.5 Gbps
Signal pattern	PRBS $2^{15}-1$

almost no higher-order transverse mode instability (HOMI), and no power degradation.

#### 4.4. Communication Test

The amplifier was subjected to a communication test with the setup shown in Fig. 10 and conditions shown in Table 5. No error was observed throughout 30 s measurement duration, and it shows that the bit-error-rate (BER) value was below  $4 \times 10^{-11}$  with the 95% confidence level.

#### 4.5. Vibration Test

The amplifier was subjected to a vibration test in the order of z-axis, x-axis, and y-axis excitation (Fig. 12). Almost no power degradation was observed (-0.5% as a measured value) throughout the three-axis test (Fig. 11).

#### 4.6. Thermal Vacuum Test

The amplifier was subjected to a thermal vacuum test (Fig. 13) followed by the vibration tests. The test sequence

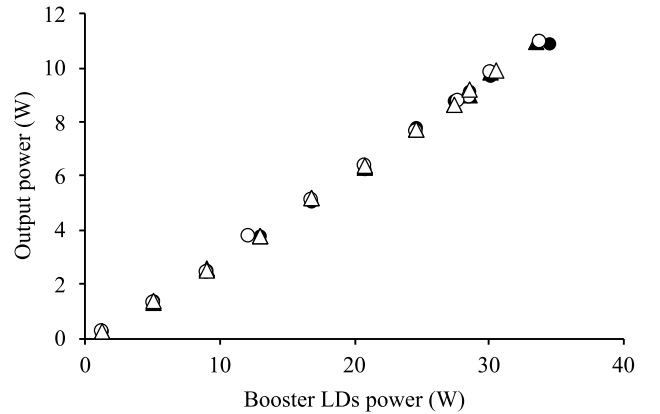


Fig. 11 Output power versus pumping power: before excitation (filled circle), and after z-axis (filled triangle), x-axis (open circle), and y-axis (open triangle) excitation

is shown in Fig. 14. During the cycle #1, some function checks with turn-on and turn-off were performed. The temperature range was set to  $\pm 0$  to  $+56^\circ\text{C}$ , taking into account the test margin. Throughout the test, the atmospheric pressure was maintained at  $< 1.3 \times 10^{-3}$  Pa.

There was an 8% power degradation observed after vacuuming (Fig. 15). At  $+56^\circ\text{C}$ , the slope efficiency decreased 12% compared with that at  $+25^\circ\text{C}$ , while at  $\pm 0^\circ\text{C}$ , the efficiency increased 2%. The change between the initial and post-test measurements was caused by temperature difference. As the OHPA reached the temperature equilibrium, the output power returned. The amplifier emitted over 8.7 W throughout the test in the temperature range of  $\pm 0$  to  $+56^\circ\text{C}$  (Fig. 16). The PER values at  $\pm 0$  and  $+56^\circ\text{C}$  were  $> 16$  dB (Fig. 17). The power limitation was caused by the temperature of the booster LDs becoming higher than the set upper limit, due to the large thermal resistance and temperature variation of the vacuum chamber. In the operating temperature range of  $\pm 0$  to  $+50^\circ\text{C}$ , however, the amplifier emitted  $> 10$  W.



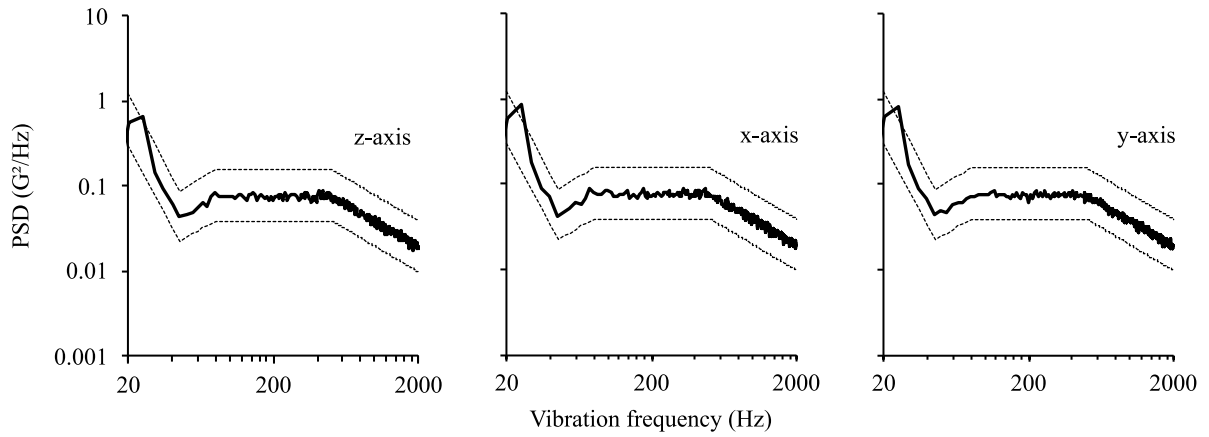


Fig. 12 Power spectral density (PSD) versus vibration frequency: measured values (bold solid) and target conditions  $\pm 3$  dB (thin dashed)

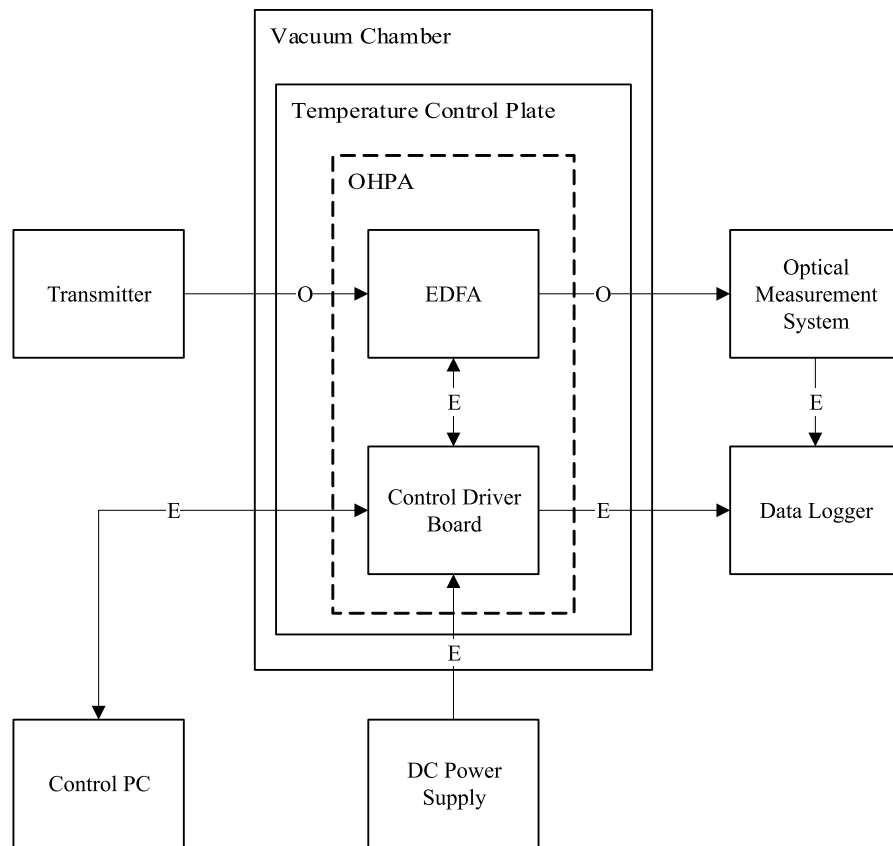


Fig. 13 Setup for the thermal vacuum test

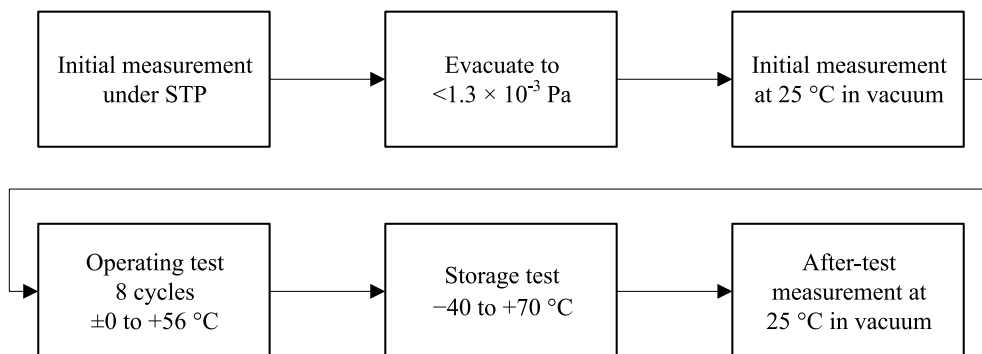


Fig. 14 Test sequence for the thermal vacuum test

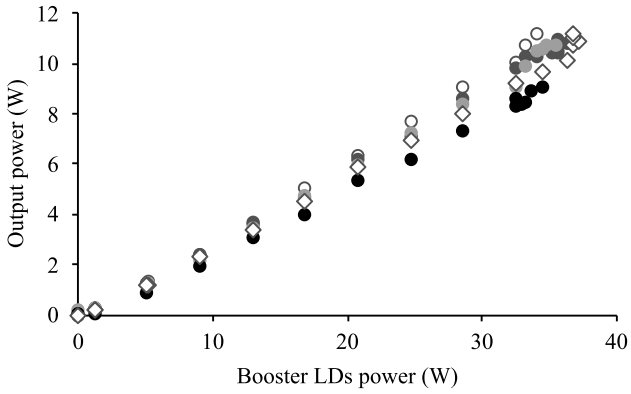


Fig. 15 Output power versus pumping power: initial measurement under STP (open dark gray circle), initial measurement at +25°C in vacuum (filled dark gray circle), ± 0°C in vacuum (filled light gray circle), and +56°C in vacuum (filled black circle), and post-test measurement at +25°C in vacuum (open dark gray diamond)

In the next step, development of the PFM, we plan to revise the design and evaluation setup to improve the thermal conductivity, thereby suppressing the temperature of the LDs.

## 5 Estimated End-of-Life (EOL) Characteristics

The target lifetime of the OHPA is 1500 hours of operation (Table 1). We estimated the EOL characteristics at 25°C of the amplifier. The estimated total wall-plug efficiency was 9.7% and the output decrease factor was expanded, as shown in Table 6.

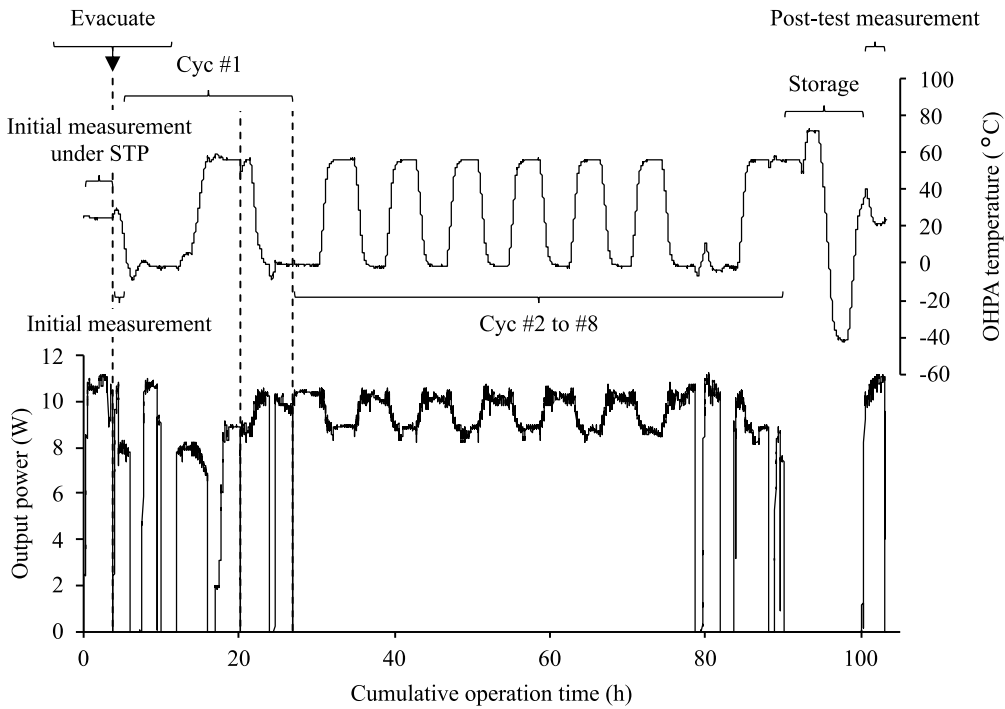


Fig. 16 Optical output power and temperature profiles throughout the test: the dashed lines show suspensions.

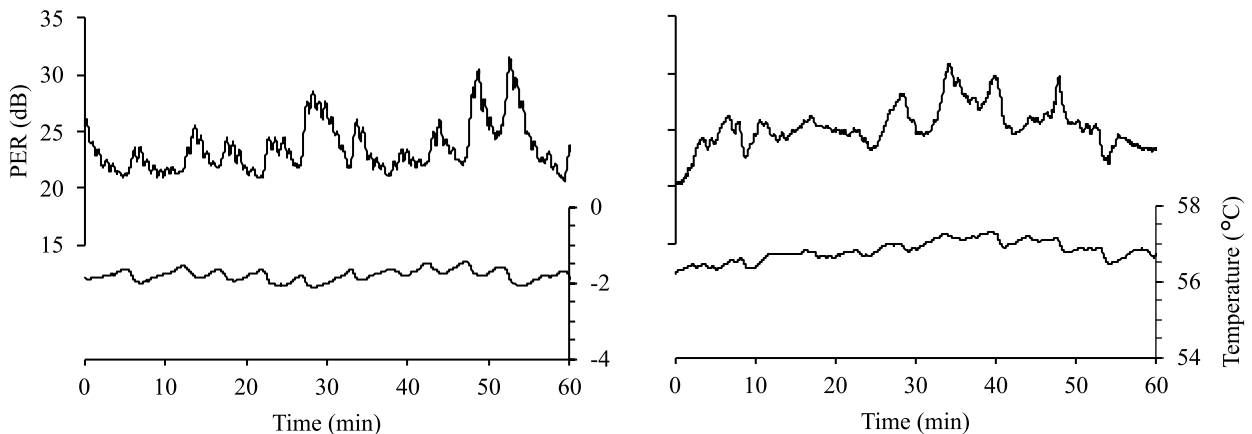


Fig. 17 PER and OHPA temperature time transitions at ± 0 (left) and +56°C (right)

Table 6 Output decrease factors, BOL and EOL specifications, and decrease rates

Input	BOL	EOL	Difference
LD #1 e-o	52.9%	51.0%	-1.9 pp
Preamplifier o-o	12.9%	12.7%	-0.2 pp
LD #2 & #3 total e-o	57.5%	55.6%	-1.9 pp
Booster amplifiers #2 & #3 o-o	31.8%	31.3%	-0.5 pp
Other electrical components	12.0 W	13.2 W	+1.2 W
<b>Total wall-plug efficiency</b>	<b>10.1%</b>	<b>9.7%</b>	<b>-0.4 pp</b>

## 6 Conclusion

We have described our CW single-transverse-mode polarization-maintaining 10 W EYDF amplifier.

The beginning-of-life (BOL) power consumption was 98.1 W at an optical output power of 10 W. The LDs and PDs were subjected to radiation tests, and < 4.7% power degradation of the LDs and almost no changes in the e-o characteristics of the PDs were observed. The amplifier was also subjected to vibration and thermal vacuum tests, and no power degradations were observed. These degradations had little influence on the amplifier's performance. Due to undesirable thermal conditions in the vacuum chamber, the output power was limited to 8.7 W at +56°C, but in the operating temperature range, the amplifier emitted > 10 W. The estimated EOL (1500 hours) power consumption was 102.9 W and the total wall-plug efficiency was 9.7%.

**Acknowledgment.** The authors would like to thank everyone involved in this work at Nikon and JAXA. Furthermore, support for the communication test from the Human Spaceflight Technology Center, Human Spaceflight Technology Directorate, JAXA, is greatly appreciated.

## References

- [1] K. Araki, Y. Arimoto, M. Shikatani, M. Toyoda, M. Toyoshima, T. Takahashi, S. Kanda, and K. Shiratama, "Performance evaluation of laser communication equipment onboard the ETS-VI satellite," in *Proc. SPIE 2699, Free-Space Laser Communication Technologies VIII*, 1996.
- [2] Z. Sodnik, B. Furch, and H. Lutz, "Optical intersatellite communication," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 16, no. 5, pp. 1051-1057, 2010.
- [3] T. Jono, Y. Takayama, K. Shiratama, I. Mase, B. Demelenne, Z. Sodnik, A. Bird, M. Toyoshima, H. Kunimori, D. Giggenbach, N. Perlot, M. Knappek, and K. Arai, "Overview of the inter-orbit and the orbit-to-ground laser communication demonstration by OICETS," in *Proc. SPIE 6457, Free-Space Laser Communication Technologies XIX and Atmospheric Propagation of Electromagnetic Waves*, 2007.
- [4] T. Araki, "Research and development trends of space optical communications for realizing large capacity communication," *IEICE Communications Society Magazine*, vol. 13, no. 3, pp. 205-215, 2019.
- [5] S. Yamakawa, Y. Satoh, T. Itahashi, Y. Takano, S. Hoshi, Y. Miyamoto, M. Sugiho, T. Yoshizawa, Y. Koizumi, M. Yukizane, S. Suzuki, and H. Kohata, "LUCAS: The second-generation GEO satellite-based space data-relay system using optical link," in *2022 IEEE International Conference on Space Optical Systems and Applications (ICSOS)*, 2022.
- [6] H. Kobayashi, R. Kano, T. Seo, Y. Suzuki, E. Mizuta, Y. Hashimoto, T. Araki, and Y. Takada, "Development of a continuous wave single transverse mode polarization-maintaining 10 W Er/Yb-codoped fiber amplifier for space communications," in *Proc. SPIE 12413, Free-Space Laser Communications XXXV*, 2023.

小林啓紀 Hiroki KOBAYASHI  
先進技術開発本部 光デバイス開発センター  
Opto Device Development Center  
Advanced Technology Research & Development Division

狩野良子 Ryoko KANO  
精機事業本部 半導体装置事業部 開発統括部 第一開発部  
1st Development Department  
Development Sector  
Semiconductor Lithography Business Unit  
Precision Equipment Group

瀬尾崇志 Takashi SEO  
先進技術開発本部 光デバイス開発センター  
Opto Device Development Center  
Advanced Technology Research & Development Division

鈴木康史 Yasushi SUZUKI  
カスタムプロダクツ事業部 開発部  
Development Department  
Customized Products Business Unit

水田栄一 Eiichi MIZUTA  
宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency

橋本洋輔 Yosuke HASHIMOTO  
宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency

荒木智宏 Tomohiro ARAKI  
宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency

高田康利 Yasutoshi TAKADA  
先進技術開発本部 光デバイス開発センター  
Opto Device Development Center  
Advanced Technology Research & Development Division

# 高性能反射防止膜 “メソアモルファスコート” 用超低屈折率多孔質シリカ薄膜の作製

鈴木涼子

## Fabrication of a Porous SiO<sub>2</sub> Thin Film with an Ultralow Refractive Index for High Performance Anti-reflective Coatings “Meso Amorphous Coat”<sup>†</sup>

Ryoko SUZUKI

光学機器を製造・販売しているニコンにおいて、反射防止膜は透過率向上や迷光の抑制のために欠かせない重要な技術である。工業的に広く用いられている多層反射防止膜のなかでも、最上層の低屈折率化はその性能向上に最も大きな影響を与える。低屈折率層には空気を含む多孔質構造が求められるが、光の散乱を防ぐためにはその構造は微細なものではなければならない。本稿では簡便なゾル-ゲル法を用いた多層反射防止膜の最上層用の低屈折率薄膜の作製について説明する。反応に用いる原料に適切な分子構造の溶媒と高い塩基性を有する塩基触媒を選択することにより、微細な多孔質構造を有する屈折率1.17の多孔質シリカ薄膜を作製することに成功した。膜構造の観察とシミュレーションにより、低散乱および超低屈折率の形成要因を明らかにした。さらに、作製した膜に疎水性官能基を導入することにより空気中の水分の吸着による屈折率変化を低減した。この薄膜は“メソアモルファスコート”の最上層としてカメラレンズに搭載されている。

Anti-reflective coatings are a key technology in Nikon Corporation, which manufactures optical equipment, for improving transmittance and reducing stray light. A lower refractive index of the top layer in the multilayer antireflective coatings, which is widely used in industry, has the greatest effect on improving its performance. The top layer must have a porous structure containing air, but the structure must be fine to prevent light scattering. This paper describes a simple sol-gel method for fabricating a thin film with a low refractive index for the top layer of a multilayer anti-reflective coating. By selecting solvent with appropriate molecular structures and base catalyst with high basicity as raw materials for the reaction, porous SiO<sub>2</sub> thin films with a refractive index of 1.17 and a fine porous structure were successfully fabricated. Observation of the film structure and simulation revealed the formation process of low scattering and ultra-low refractive index. Furthermore, by introducing hydrophobic functional groups into the fabricated films, the variation of refractive index due to the adsorption of moisture in the air was reduced. This thin film is applied to camera lenses as the top layer of “Meso Amorphous Coat”.

**Key words** 反射防止膜, 低屈折率膜, 光学薄膜, 多孔質シリカ, ゾル-ゲル法  
anti-reflective coating, low refractive index film, optical thin film, porous silica, sol-gel method

## 1 Introduction

Anti-reflective (AR) coatings are used in various optical products, such as cameras, microscopes, and display panels [1]-[3]. A multilayer AR coating comprises several stacked layers with varying refractive indices [4]. Among these layers, the top layer contributes the most to AR performance. Decreasing the refractive index ( $n$ ) of the top layer is neces-

sary to improve AR performance. MgF<sub>2</sub> has the lowest refractive index ( $n = 1.38$ ) but is not sufficiently low for AR coatings [5].

Most low refractive index materials possess a porous structure. The total refractive index of an AR film can be reduced by forming pores containing air ( $n = 1$ ) in the film. To date, various porous materials, such as CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been synthesized [6]-[8]. In particular, SiO<sub>2</sub> was

<sup>†</sup> This paper uses the following copyrighted work with modifications (\*).

Ryoko Suzuki, "Fabrication of a porous SiO<sub>2</sub> thin film with an ultralow refractive index for anti-reflective coatings." *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 106, pp. 860-868, 2023. (<https://doi.org/10.1007/s10971-023-06108-8>) ©Suzuki, R. 2023 Licensed under CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

\* Main content of the modifications

The title, abstract, and author are translated into Japanese, and both English and Japanese are printed.

focused on materials for preparing porous structures [9]–[11]. The use of large amount of air to decrease the refractive index of a film tends to cause considerable scattering of light [12], [13]. Moreover, these materials have unstable refractive indices because their pores adsorb moisture from the air easily [14]. To prevent the adsorption of moisture, hydrophilic Si-OH groups of the film surface are often capped. However, the refractive index of the film increases unless the amount of capping agent is controlled [15], [16].

Many studies have reported that a multi-coating of a porous film that contains SiO<sub>2</sub> and whose refractive index is lesser than 1.20 can achieve high transmittance [17], [18]. Therefore, a thin film with  $n < 1.20$  is required for AR coating. However, porous SiO<sub>2</sub> thin films prepared via sol-gel reactions often contain large SiO<sub>2</sub> particles (several tens of nanometers) in their inner structure and exhibit large Rayleigh scattering, which decreases the transmittance of the film [5], [19], [20]. Therefore, a finely structured thin film of porous SiO<sub>2</sub> is required for optical applications. In this study, an easy sol-gel method was used to prepare porous SiO<sub>2</sub> thin films. The obtained porous SiO<sub>2</sub> films exhibited low light scattering and were humidity resistant. In addition, structural analysis and calculations were conducted, and the factors responsible for the low refractive index and scattering were discussed.

## 2 Experiment

### 2.1. Materials

Tetramethyl orthosilicate (TMOS; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan) was used as the silica source. 1-Methoxy-2-propanol (PGME; FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Osaka, Japan) was used as a solvent. Triethylamine (TEA; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan) was used as the catalyst for the sol-gel reaction. Hexamethyldisilazane (HMDS; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan) was used for the surface treatment of the porous SiO<sub>2</sub> thin films.

### 2.2. Sample Preparation

The typical preparation methods are described in this section. First, PGME (54.43 g) was poured into a polytetrafluoroethylene (PTFE) bottle. H<sub>2</sub>O (1.731  $\mu$ L), TEA (36.10  $\mu$ L), and TMOS (7.310 g) were then added into the bottle at a molar ratio of TMOS : H<sub>2</sub>O : TEA = 1 : 2 : 0.01 and stirred for ~27 h at the room temperature. The as-prepared coating liquid containing 4.54 wt% of SiO<sub>2</sub> was filtered using a PTFE filter having a pore size of 5.0  $\mu$ m and then spin-coated onto

a substrate. The films thus obtained were heated to 160°C for 3 h to obtain a film denoted as SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA. After heating, the SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA was treated with HMDS to enhance its hydrophobicity. Subsequently, the film, which was coated on a substrate with 30 mm diameter, was sealed in a closed vessel with HMDS (0.6135  $\mu$ L) for 24 h at room temperature. Finally, the product was heated at 60 °C for 0.5 h to form SiO<sub>2</sub>\_HMDS.

## 3 Results and Discussions

### 3.1. Effect of Solvent on SiO<sub>2</sub> Thin Films

The relationship between the sol-gel reaction time and the refractive index of the films was investigated. In addition, the experiment was repeated with different solvents namely, PGME, methanol, 1-propanol, and 1-pentanol, to investigate the effect of a solvent on the relationship. Figure 1 shows the relationship between the sol-gel reaction time and the refractive index of the prepared films. In all cases, the refractive index decreased with reaction time. This behavior was consistent with previously reported results [21]. The behavior is attributed to generating a bulky structure that consists of SiO<sub>2</sub> and enlarges over time in the reaction mixture. The bulkier the SiO<sub>2</sub> structure, the more the number of and larger pores, formed that contain air. Therefore, the refractive index of the thin films decreases over time. The largest decrease in the refractive index was observed when 1-pentanol was used as a solvent. The refractive indices of the thin films prepared using methanol and 1-propanol were almost equal ( $n \sim 1.20$ ).

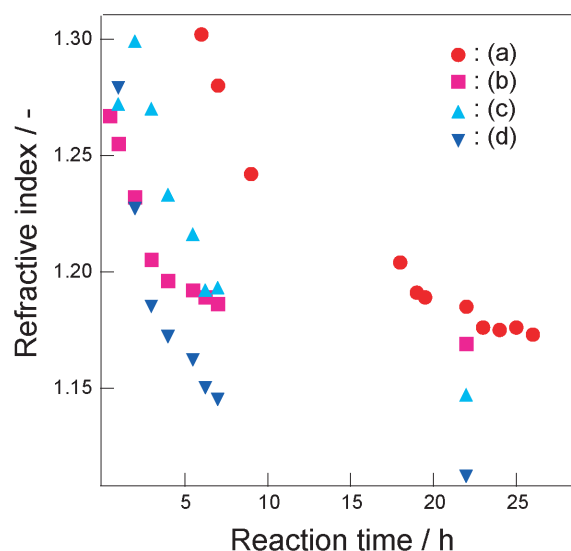


Fig. 1 Relationship between the sol-gel reaction time and the refractive index of thin films prepared with (a) PGME, (b) methanol, (c) 1-propanol, and (d) 1-pentanol as solvents

Figure 2 shows the relationship between refractive index of the film prepared from the coating liquid reacted for an arbitrary time and transmittance at 350 nm of the same coating liquid for different solvents. In all cases, the transmittance and refractive index decreased with reaction time simultaneously. As shown in Fig. 1, SiO<sub>2</sub> structures grew and aggregated in coating liquid during the sol-gel reaction, which increased the porosity of the SiO<sub>2</sub> thin films. Figure 2 provides data to consider how SiO<sub>2</sub> fine structure can be formed without particle growth and aggregation, increasing scattering and decreases transmittance. The transmittance corresponding to PGME was higher than that corresponding to methanol and 1-propanol when the refractive indices of the thin films were almost the same; for example, the refractive index was approximately 1.20. The reaction mixture containing 1-pentanol exhibits the highest transmittance. These results indicate that finely structured SiO<sub>2</sub> was formed when PGME and 1-pentanol were used as solvents.

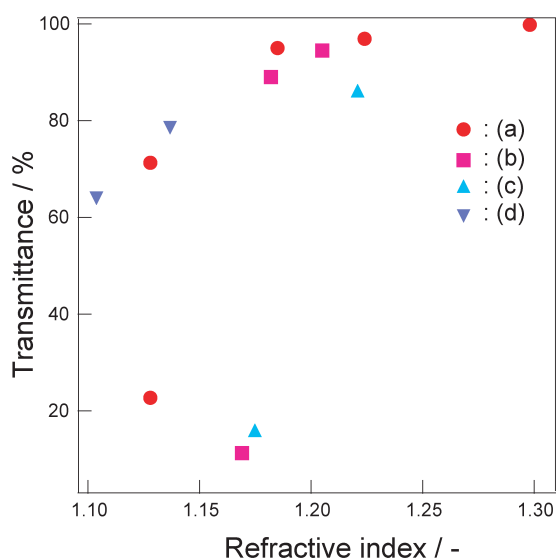


Fig. 2 Relationship between refractive index of the thin film and the corresponding transmittance at 350 nm of the same coating liquid prepared using (a) PGME, (b) methanol, (c) 1-propanol, and (d) 1-pentanol

The results showed transesterification occurred between the methoxy group of TMOS and the solvent during the sol-gel reaction. The reactivity of silanes that underwent transesterification was lower than that of TMOS, possibly because silanes contain a bulkier alkoxy group than TMOS. The bulky alkoxy group on the surface of the SiO<sub>2</sub> structure prevented the aggregation of the SiO<sub>2</sub> particles. The transesterification reaction also prevented the growth and aggregation of SiO<sub>2</sub> structures. In addition, PGME is considered a suitable solvent for controlling the refractive index of AR coatings because it tends to reduce the refractive index near

1.20 gradually.

Figure 3 shows the photographs and optical microscopic images of the thin films prepared in this study. As shown in Fig. 3a-b, radial striations can be observed in the SiO<sub>2</sub> thin film surface prepared using methanol. In contrast, thin films prepared using 1-propanol (Fig. 3c-d), 1-pentanol (Fig. 3e-f), and PGME (Fig. 3g-h) exhibit smooth surfaces.

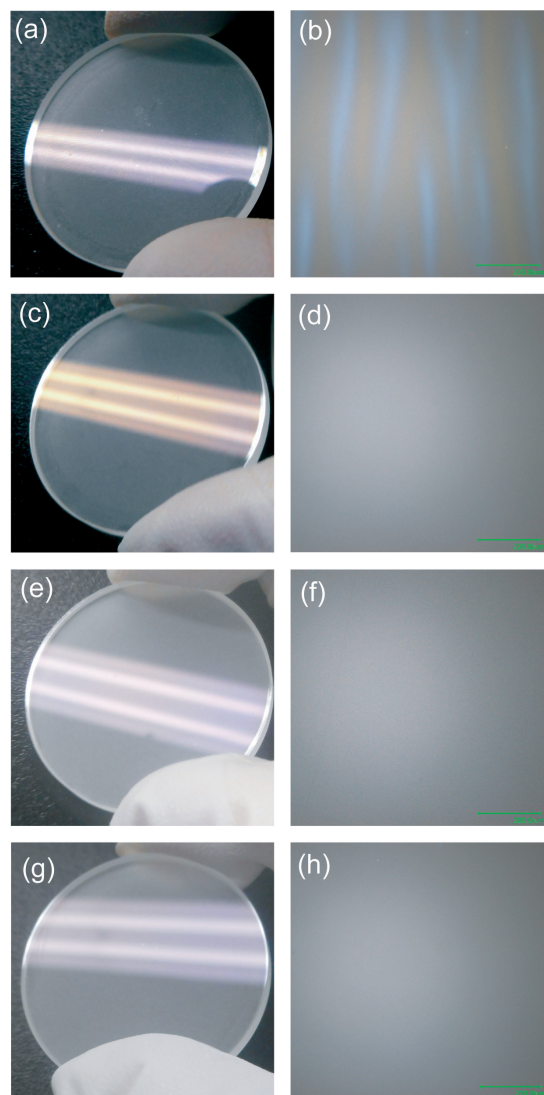


Fig. 3 Appearance of a thin film prepared using a coating liquid containing (a) methanol, (c) 1-propanol, (e) 1-pentanol, and (g) PGME; (b), (d), (f), and (h) represent the corresponding optical microscopic images. (Scale bar in b, d, f, and h represents 200 μm.)

From the above results, PGME can be considered a suitable solvent for fabricating porous silica thin films as AR coating from view points of control of refractive index and appearance.

### 3.2. Effect of the Base on the Structure of Porous SiO<sub>2</sub> Thin Films

To investigate the effect of the base on the structure of SiO<sub>2</sub> thin films, SiO<sub>2</sub> thin films were prepared using NH<sub>3</sub>,

propylamine (PA), and diethylamino (DEA) in place of TEA in the original preparation method. In each experiment, the refractive index of the thin films was adjusted to  $n = 1.17$  by controlling the reaction time.

Figure 4 shows the cross-sectional SEM images of the thin films. A SiO<sub>2</sub> framework comprising small connected particles was observed in all porous SiO<sub>2</sub> thin films. In Fig. 4, the diameter of a SiO<sub>2</sub> primary particle was considered corresponding to the thickness of the framework. Therefore, the SiO<sub>2</sub> primary particle diameter was measured at four points and averaged in each SEM image. SiO<sub>2</sub>\_PGME\_NH<sub>3</sub> (Fig. 4a) and SiO<sub>2</sub>\_PGME\_PA (Fig. 4b) possessed thick frameworks. The second thinnest and thinnest frameworks were observed in SiO<sub>2</sub>\_PGME\_DEA (Fig. 4c) and SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA (Fig. 4d), respectively. The thicknesses of the SiO<sub>2</sub>\_PGME\_NH<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>\_PGME\_PA, SiO<sub>2</sub>\_PGME\_DEA, and SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA frameworks, measured using their SEM images, were 15.8 nm, 15.3 nm, 11.0 nm, and 9.8 nm, respectively.

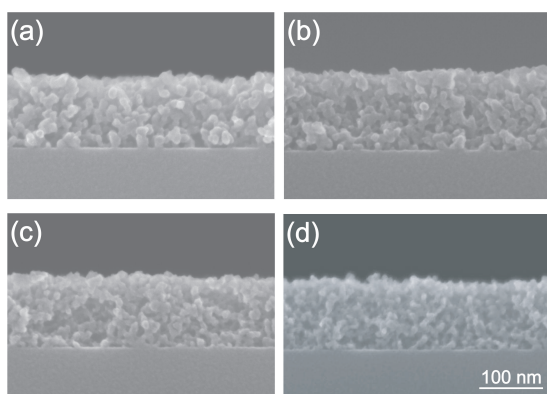


Fig. 4 Cross-sectional SEM images of (a) SiO<sub>2</sub>\_PGME\_NH<sub>3</sub>, (b) SiO<sub>2</sub>\_PGME\_PA, (c) SiO<sub>2</sub>\_PGME\_DEA, and (d) SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA

Table 1 shows the amount of scattered light at 350 nm by thin films. The amount of light scattered by SiO<sub>2</sub>\_PGME\_PA was the highest, whereas that scattered by SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA was the smallest.

Figure 5 shows the viscosity of the reaction mixture to reaction time. The viscosity increased with reaction time for samples prepared using PA, DEA, and TEA catalysts. Nota-

Table 1 Amount of scattered light at 350 nm by the porous SiO<sub>2</sub> thin films

	Amount of scattering at 350 nm/ppm
SiO <sub>2</sub> _PGME_NH <sub>3</sub>	248
SiO <sub>2</sub> _PGME_PA	388
SiO <sub>2</sub> _PGME_DEA	265
SiO <sub>2</sub> _PGME_TEA	204

bly, the maximum increase in viscosity is observed for TEA. The type of basic catalyst affected the formation of SiO<sub>2</sub> because of the inductive effect, steric hindrance of the catalysts and solvent [22]. The pKa values of NH<sub>3</sub>, propylamine, diethylamine and triethylamine in water are 9.21, 10.53, 10.98 and 10.65, respectively [23]. It means that basicity decreases in the order diethylamine > triethylamine > propylamine > NH<sub>3</sub>. However, the pKa values listed here are those in water, which have been widely reported, and these values vary with the solvent. It has been reported that tertiary amines may have a higher pKa than secondary amines in organic solvents [24]. This is owing to the stability of the generated cationic species in the solvent and other factors. Therefore, it must be noted that the reaction of this study was carried out in an organic solvent, mainly PGME. Furthermore, the composition of solvent was changed with the progress of reaction owing to methanol produced by hydrolysis. Therefore, discussing the reactivity of the base from the pKa value of a particular solvent is difficult. However, TEA has the highest reactivity in PGME than other bases. This may be because TEA has three alkyl chains, which are electron-donating groups, and the NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> generated from TEA has stability in organic solvents owing to its three alkyl chains. SEM images and viscosity measurements showed that small SiO<sub>2</sub> nanoparticles were simultaneously generated and interconnected when TEA was used as a basic catalyst.

These results indicate that the structure of the porous SiO<sub>2</sub> thin films differed depending on the organic base used. In particular, a fine-structured low-scattering film was obtained using a highly basic catalyst (TEA). However, gelation did not

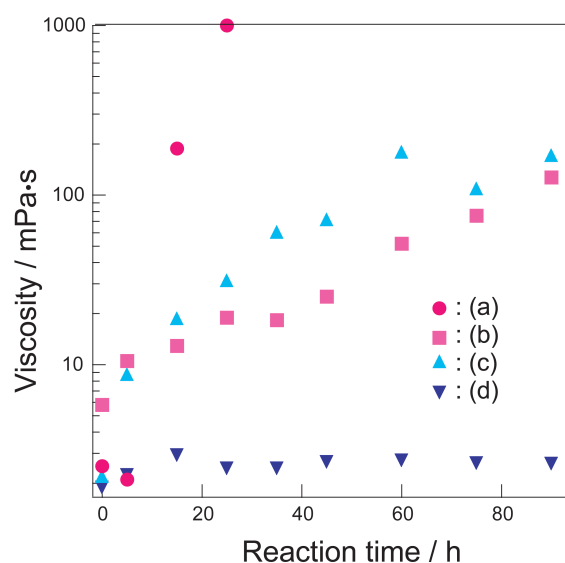


Fig. 5 Viscosity of the reaction mixture containing (a) TEA, (b) DEA, (c) PA, and (d) NH<sub>3</sub> as the catalyst to reaction time



proceed when  $\text{NH}_3$  was used as a basic catalyst. The refractive index of the thin film could be decreased by interlinking small  $\text{SiO}_2$  nanoparticles using TEA and by growing  $\text{SiO}_2$  nanoparticles using  $\text{NH}_3$ . In conclusion, TEA is a suitable catalyst for synthesizing porous  $\text{SiO}_2$  thin films for AR coating.

### 3.3. Inner and Surface Structure of a Thin Film

The Structural characteristics of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA ( $n = 1.17$ ) were investigated. Figure 6 shows the pore distribution measured via positron annihilation spectroscopy. Two peaks were observed at 0.48 nm and 2.4 nm. The peak at 0.48 nm could be attributed to the gap in the siloxane framework [25] and that at 2.4 nm could be ascribed to the presence of pores in  $\text{SiO}_2$  films.

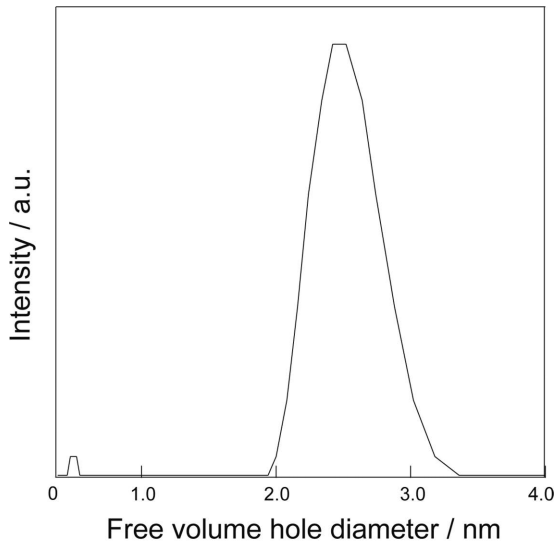


Fig. 6 Pore size distribution of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA ( $n = 1.17$ ) measured using positron annihilation spectroscopy

Figure 7 shows a 3D-TEM image of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA. The colored areas represent pores that were detected by image analysis. Several pores were distributed inside the film. Image analysis also revealed the pore distribution, which showed that the pore diameter was in the range of 2–3 nm. This is consistent with the results induced via positron annihilation spectroscopy. Additionally, porosity was calculated to be 65 vol % via image analysis. Considering that the refractive index calculated from the reflectance measurement was  $n = 1.17$ , the porosity of the film was calculated from the Lorentz–Lorentz formula using the refractive index of  $\text{SiO}_2$  and air and their volume fractions [26]. The porosity calculated using the refractive index was 62.2 vol %. This result indicates that a 3D-TEM structural analysis was appropriate. Therefore,  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA was confirmed to possess abundant pores of diameter 2–3 nm and a high porosity of over 60 vol%. This high porosity was attributed to

the bulky colloidal  $\text{SiO}_2$  structure grown in the coating liquid. If  $\text{SiO}_2$  in the coating liquid were mono-dispersed spherical particles, the porosity of porous  $\text{SiO}_2$  thin films would be 49.4 vol%, as calculated using Structure of Nano Particles (SNAP) simulation [27], [28]. This shows that the  $\text{SiO}_2$  in the coating liquid possessed a bulky structure formed by connecting small  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. Because bulky  $\text{SiO}_2$  structures could not be densely packed like mono-dispersed spherical nanoparticles, they formed a highly porous  $\text{SiO}_2$  thin film.

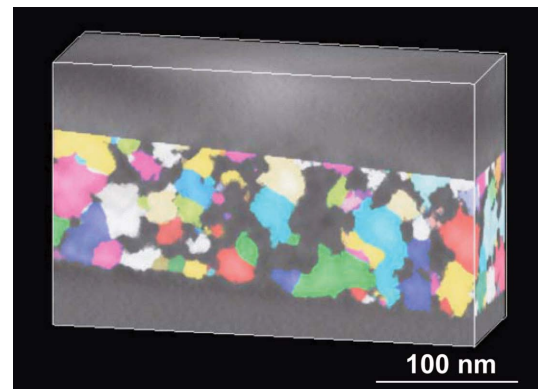


Fig. 7 3D-TEM image of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA. The refractive indices of the films were adjusted to  $n = 1.17$ . Colored areas were detected pores using image analysis.

The size of the pores in  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA (2–3 nm) was smaller than the wavelength of visible light, indicating that  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA can exhibit a low scattering of light [29].

### 3.4. Enhanced Hydrophobicity of $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA

The adsorption of moisture from air into porous  $\text{SiO}_2$  was reported to increase the refractive index [14]. When porous  $\text{SiO}_2$  is used for AR coating, increasing the refractive index affects the optical properties. Therefore, the Si-OH groups in  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA should be capped by hydrophobic groups. HMDS was used for capping the Si-OH groups because it is commonly used for hydrophobization [30].

In the infrared reflection-absorption spectra (IR-RAS) (Fig. 8) of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA and  $\text{SiO}_2$ \_HMDS, an adsorption band at  $1250\text{ cm}^{-1}$  was observed in only  $\text{SiO}_2$ \_HMDS, which was assigned to  $\nu(\text{Si-C})$  [31]. It showed that HMDS was introduced into  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA.

In addition, the contact angles of  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA and  $\text{SiO}_2$ \_HMDS were measured to be  $8.7^\circ$  and  $65^\circ$ , respectively (Fig. 9). This indicated that  $\text{SiO}_2$ \_PGME\_TEA possessed a hydrophilic surface, whereas  $\text{SiO}_2$ \_HMDS possessed a hydrophobic surface. These results revealed that HMDS successfully capped the Si-OH group and increased the

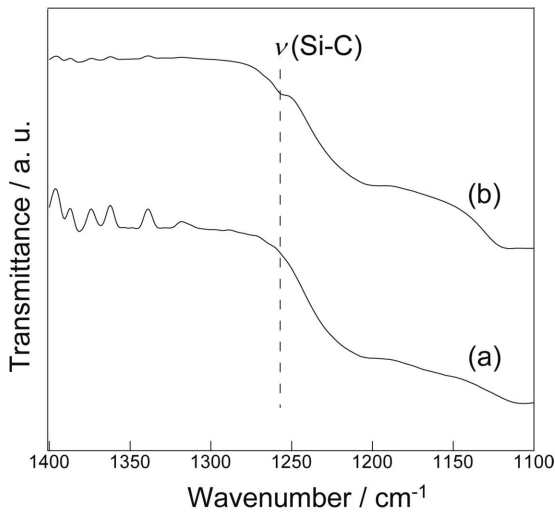


Fig. 8 IR-RAS spectra of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA (a) before and (b) after HMDS treatment

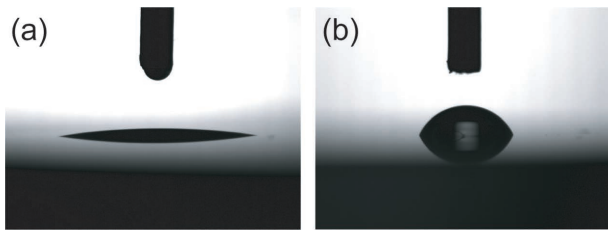


Fig. 9 Contact angle measurement of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA (a) before and (b) after HMDS treatment

hydrophobicity of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA.

The refractive indices of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA and SiO<sub>2</sub>\_HMDS are listed in Table 2. The refractive index of SiO<sub>2</sub>\_HMDS was higher than that of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA. It probably indicated that HMDS was introduced into the pores of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA. Moreover, the changes in refractive indices after keeping the films at 24°C and 35% relative humidity for 7 d were compared. The increase in the refractive index of SiO<sub>2</sub>\_HMDS was smaller than that of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA for 7 d.

Table 2 Refractive indices of SiO<sub>2</sub>\_PGME\_TEA and SiO<sub>2</sub>\_HMDS on 0, and 7 d

	n on day 0/-	n on day 7/-	Increase in n after 7 d/-
SiO <sub>2</sub> _PGME_TEA	1.170	1.212	0.042
SiO <sub>2</sub> _HMDS	1.197	1.209	0.012

Hence, the HMDS treatment prevented an increase in the refractive index of the porous SiO<sub>2</sub> thin films via the capping of the Si-OH groups.

## 4 Conclusion

Porous SiO<sub>2</sub> thin films having low refractive indices were successfully prepared via a simple sol-gel method. The

choice of solvent and basic catalyst is a key factor for controlling the reactivity of the coating liquid and forming a smooth film that exhibits low scattering. The porous SiO<sub>2</sub> thin film fabricated in this study could be used as a broadband AR coating with stacked undercoating and as a lens and sensor in various optical devices.

**Acknowledgements.** The author wishes to acknowledge Mr. Masahiro Ousaka (Nikon Corp.) for the valuable simulation using SNAP.

## References

- [1] H. G. Shanbhogue, C. L. Nagendra, M. N. Annapurna, S. A. Kumar, and G. K. M. Thutupalli, "Multilayer antireflection coatings for the visible and near-infrared regions," *Appl. Opt.*, vol. 36, pp. 6339–6351, 1997.
- [2] X. Li, J. Gao, L. Xue, and Y. Han, "Porous polymer films with gradient-refractive-index structure for broadband and omnidirectional antireflection coatings," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, pp. 259–265, 2010.
- [3] D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review," *Solar Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, pp. 313–336, 2001.
- [4] X. Sun, J. Tu, L. Li, W. Zhang, and K. Hu, "Preparation of wide-angle and abrasion-resistant multi-layer antireflective coatings by MgF<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> mixed sol," *Colloids Surf., A*, vol. 602, 125106, 2020.
- [5] X. Zhang, P. Lan, Y. Lu, J. Li, H. Xu, J. Zhang, Y. P. Lee, J. Y. Rhee, K. L. Choy, and W. Song, "Multifunctional antireflection coatings based on novel hollow silica-silica nanocomposites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 1415–1423, 2014.
- [6] I. M. Thomas, "Porous fluoride antireflective coatings," *Appl. Opt.*, vol. 27, pp. 3356–3358, 1988.
- [7] S. Fujihara, Y. Kadota, and T. Kimura, "Role of organic additives in the sol-gel synthesis of porous CaF<sub>2</sub> antireflective coatings," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 24, pp. 147–154, 2002.
- [8] N. Yamaguchi, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, and M. Tatsumisago, "Antireflective properties of flowerlike alumina thin films on soda-lime silica glass substrates prepared by the sol-gel method with hot water treatment," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3914–3917, 2007.
- [9] I. M. Thomas, "High laser damage threshold porous silica antireflective coating," *Appl. Opt.*, vol. 25, pp. 1481–1483, 1986.
- [10] J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. A. R. Watt, and G. Wakefield, "High-performance, single-layer antireflective optical coatings comprising mesoporous silica nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, pp.

- 854-859, 2012.
- [11] A. Vincent, S. Babu, E. Brinley, A. Karakoti, S. Deshpande, and S. Seal, "Role of catalyst on refractive index tunability of porous silica antireflective coatings by sol-gel technique," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 8291-8298, 2007.
- [12] M. P. J. Peeters and M. R. Bohmer, "Optical application of (pigmented) sol-gel coatings," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 57-62, 2003.
- [13] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S. E. Schulz, M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, and T. Gessner, "Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low- $k$  SiO<sub>2</sub> xerogel films," *Microelectron. Eng.*, vol. 60, pp. 133-141, 2002.
- [14] Z. Wang and Z. Gu, "Optical humidity-sensitive mechanism based on refractive index variation," *Chin. Opt. Lett.*, vol. 7, pp. 756-759, 2009.
- [15] W. Dou, P. Wang, D. Zhang, and J. Yu, "An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO<sub>2</sub> film by sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 167, pp. 69-72, 2016.
- [16] S. Zhang, P. Xiao, P. Wang, J. Luo, and B. Jiang, "Spherical-chain silica with super-hydrophobic surface and ultra-low refractive index for multi-functional broadband antireflective coatings," *Sol. Energy*, vol. 207, pp. 1222-1230, 2020.
- [17] X. Huang, Y. Yuan, S. Liu, L. Zhang, and R. Hong, "Preparation of hydrophobic broadband antireflective SiO<sub>2</sub> coating on flexible poly (methyl methacrylate) substrates," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 538, pp. 519-525, 2018.
- [18] H. T. Hsu, C. Y. Ting, C. Y. Mou, and B. Z. Wan, "Nanoporous SiO<sub>2</sub> films prepared by surfactant templating method - a novel antireflective coating technology," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 146, pp. 539-542, 2003.
- [19] H. Ren, J. Zhu, Y. Bi, Y. Xu, and L. Zhang, "Assembly of methylated hollow silica nanospheres toward humidity-resistant antireflective porous films with ultralow refractive indices," *J. Porous Mater.*, vol. 25, pp. 55-62, 2018.
- [20] J. H. Rouse and G. S. Ferguson, "Preparation of thin silica films with controlled thickness and tunable refractive index," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 15529-15536, 2003.
- [21] K. Makita, Y. Akamatsu, and A. Takamatsu, "Sol-gel preparation of silica films with controlled surface morphology and their application to a low reflective glass," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 175-186, 1999.
- [22] R. D. Hancock, B. S. Nakani, and F. Marsicano, "Relationship between Lewis acid-base behavior in the gas phase and in aqueous solution. 1. role of inductive, polarizability, and steric effects in amine ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 22, pp. 2531-2535, 1983.
- [23] J. F. Coetzee and G. R. Padmanabhan, "Properties of bases in acetonitrile as solvent. IV. proton acceptor power and homoconjugation of mono- and diamines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, pp. 5005-5010, 1965.
- [24] M. D. Cantu, S. Hillebranda, and E. Carrilho, "Determination of the dissociation constants (pK<sub>a</sub>) of secondary and tertiary amines in organic media by capillary electrophoresis and their role in the electrophoretic mobility order inversion," *J. Chromatogr. A*, vol. 1068, pp. 99-105, 2005.
- [25] M. Misheva, N. Djourelou, F. M. A. Margaca, and I. M. M. Salvado, "Positronium study of porous structure of sol-gel prepared SiO<sub>2</sub>: influence of pH," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 279, pp. 196-203, 2001.
- [26] P. Falcaro, D. Grosso, H. Amenitsch, and P. Innocenzi, "Silica orthorhombic mesostructured films with low refractive index and high thermal stability," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 10942-10948, 2004.
- [27] K. Hasegawa, A. Nasu, and M. Fuita, "Behavior analysis of coating layer particles in cosmetic materials during drying by observation and computational simulation," *Mathematical Monographs*, vol. 9, pp. 75-88, 2016.
- [28] M. Fujita and Y. Yamaguchi, "Development of three-dimensional structure formation simulator of colloidal nanoparticles during drying," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 39, pp. 83-89, 2006.
- [29] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 7238-7248, 2006.
- [30] O. Nalamasu, M. Cheng, A. G. Timko, V. Pol, E. Reichmanis, and L. F. Thompson, "An overview of resist processing for deep-UV lithography," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 299-318, 1991.
- [31] T. Hirotsu and C. Tagaki, "Plasma copolymer membranes of acrylic acid and the adsorption of lysozyme on the surface," *Thin Solid Films*, vol. 457, pp. 20-25, 2004.

鈴木涼子 Ryoko SUZUKI

先進技術開発本部 材料・要素技術研究所

Materials & Advanced Research Laboratory

Advanced Technology Research & Development Division



鈴木涼子

Ryoko SUZUKI

# フッ化物リン酸塩ガラスの光学特性と局所構造に対する O/P 比の寄与

吉本幸平, 上田 基, 山本優也, 水口雅史

## Impact of the O/P Ratio on the Optical Properties and Structures of Fluoride–Phosphate Glass<sup>†</sup>

Kohei YOSHIMOTO, Motoi UEDA, Yuya YAMAMOTO and Masafumi MIZUGUCHI

フッ化物リン酸塩ガラスは、低屈折率・低分散、良好な紫外域透過率、正の異常分散など特異な光学特性を有することから光学材料として多用されている。しかし、その組成の複雑さのためか、光学特性や構造の組成依存性に関する体系的な知見は少ない。本研究では、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-BaO}$  系フッ化物リン酸塩ガラスを熔融急冷法により作製し、その光学特性や構造の組成依存性を O/P 比に着目して評価した。結果、ガラスの光学特性や局所構造が、O/P 比に対して非線形的な挙動を示すことが明らかとなった。例えば、O/P=3.0–3.4におけるバンドギャップエネルギーは概ね一定であるが、O/P 比が3.6から4.0にかけて急激な低下を示した。また、Lorentz モデルに基づく屈折率分散の解析から、バンドギャップエネルギーと同様に紫外域の共鳴周波数も O/P=3.6–4.0において急激に低下することが明らかになった。さらに、赤外吸収分光法およびラマン散乱分光法によるガラスの局所構造解析から、O/P 比が3.6から4.0にかけて、リン酸鎖の切断や孤立  $Q^0$  構造の増加など、劇的な構造変化が生じることも示唆された。前記光学特性と局所構造の特徴的な O/P 比依存性を包括するメカニズムを示すため、電気陰性度や光学的塩基度の考え方を活用して原子間の化学結合状態に基づく考察を行った。

$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-BaO}$  glasses were prepared by the melt quenching method, and the effects of the O/P ratio on the optical properties and glass structure were investigated. The bandgap energy showed no significant change at O/P = 3.0–3.4 but drastically decreased with the increase in the O/P from 3.6 to 4.0. In addition, the refractive index dispersion was analyzed based on the Lorentz model, and it was found that the decrease in the resonance frequency in the ultraviolet region with the increase in the O/P ratio resulted in an increase in the refractive index and dispersion. Analysis of the infrared absorption and Raman scattering spectra revealed that the phosphate chains were broken, and isolated  $Q^0$  units were generated with the increase in the O/P ratio from 3.6 to 4.0. Based on the structural change of the glass, the origin of the nonlinear dependence of the optical properties on the O/P ratio was discussed.

**Key words** フッ素化合物, ガラス, 光学材料/光学特性, リン酸, 構造  
fluorine/fluorine compounds, glass, optical materials/properties, phosphates, structure

## 1 Introduction

Fluoride–phosphate glass is widely used as an optical material owing to its unique optical properties, such as high optical transmittance in the ultraviolet (UV) to infrared (IR) range, low refractive index dispersion, and positive anomalous partial dispersion, which are not obtained with oxide glasses [1]–[4]. Although fluoride is not a typical glass-forming system, the addition of a small amount of phosphate dramatically improves its glass-forming ability and thermal and chemical stabilities while maintaining the unique optical

properties resulting from the highly ionic cation–fluorine bonds. Owing to its excellent optical properties, the fluoride–phosphate system was commercially melted as optical glass at Schott in the 1960s [5], and many studies have since been conducted on the structure and physical properties of fluoride–phosphate glasses [1]–[4], [6]–[13]. Phosphorus oxide, which is a glass-forming oxide, plays an important role in constructing the glass network in fluoride–phosphate glass. It has been established that the phosphate units in phosphate glass exhibit various structures depending on the O/P ratio, such as networking ultraphosphate,  $Q^3$  (O/P =

<sup>†</sup> This paper is reprinted with permission from John Wiley and Sons of reference [34]. We acknowledge John Wiley and Sons for the permission.

2.5), chain-like metaphosphate,  $Q^2$  (O/P = 3.0), dimer-like pyrophosphate,  $Q^1$  (O/P = 3.5), and isolated orthophosphate,  $Q^0$  (O/P = 4.0) [14], where  $Q^n$  denotes tetrahedral  $PO_4$  unit with  $n$  bridging oxygens. To the best of our knowledge, however, most studies on fluoride–phosphate glasses have focused on the metaphosphate (O/P = 3.0) composition, whereas very few studies have focused on the effects of the O/P ratio. In this study, we investigate the influence of the O/P ratio on the optical properties of fluoride–phosphate glasses and discuss the results based on the structural analysis of the glass.

## 2 Experimental Procedures

Fluoride–phosphate glasses were synthesized using an ordinal melt-quenching technique. The raw materials of  $Ca(PO_3)_2$  (Rasa Industries, Ltd., Tokyo, Japan),  $AlF_3$  (Morita Chemical Industries Co., Ltd., Osaka, Japan),  $CaF_2$  (Hakushin Chemical Laboratory Co., Ltd., Tokyo, Japan),  $BaF_2$  (Hakushin Chemical Laboratory Co., Ltd., Tokyo, Japan), and  $BaCO_3$  (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Tokyo, Japan) were weighed and mixed to obtain a glass weight of 100 g and then melted under the ambient atmosphere at 1223 K for 1 h in a platinum crucible. The glass compositions synthesized in this study are listed in Table 1. Hereinafter, the sample names of the  $Ca(PO_3)_2$ – $AlF_3$ – $CaF_2$ – $BaF_2$ – $BaO$  glasses are abbreviated as OPX, where  $X$  denotes the O/P ratio. A platinum lid was used during melting to prevent volatilization from the molten glass. After stirring and homogenization with a platinum propeller, the mixtures were poured into a steel mold, rapidly cooled, and immediately transferred to an annealing furnace maintained near the glass transition temperature,  $T_g$ . After holding at approximately  $T_g$  for 3 h, the glass was slowly cooled to room temperature at a rate of 16 K/h. The compositions of the glass samples were quantitatively analyzed by X-ray fluorescence (XRF) analysis, ZSX Primus II (Rigaku Corp., Tokyo, Japan). The impurities of the glass samples were quantitatively analyzed

by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS), Agilent 7700 × (Agilent Technologies Inc., California, United States of America). For the ICP–MS analysis, the glass samples were dissolved by acid decomposition method. The crushed glass was placed in a platinum cell, and thermogravimetry-differential thermal analysis measurements, Thermo plus EVO2 TG8121 (Rigaku Corp., Tokyo, Japan), were performed at a heating rate of 10 K/min in the ambient atmosphere. The glass density was determined using the Archimedes method with deionized water as the immersion medium. For optical measurements, the glass was optically polished, and transmittance spectra were obtained in the range of 200–700 nm using a UV–Vis–NIR spectrophotometer, UH4150 (Hitachi High-Tech Science Corp., Tokyo, Japan), and in the range of 120–300 nm using a vacuum UV (VUV) spectrophotometer, KV-2004J (Bunkoukeiki Co., Ltd., Tokyo, Japan). The refractive index dispersion of the glass was measured using a Kalnew precision refractometer, KPR-3000 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan), at 11 wavelengths (i, h, g, F, e, d, C, r, and t lines and 1310 and 1550 nm). IR reflection spectra were measured using microscopic Fourier transform IR spectroscopy, Nicolet iN10 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, United states of America), in the range of 400–4000  $cm^{-1}$  with reference to a gold mirror. The absorption spectra were obtained through the Kramers–Kronig transformation of the reflection spectra. Unpolarized Raman scattering spectra were measured at an excitation wavelength of 532.11 nm using a micro Raman spectrometer, NRS-5000 (JASCO Corp., Tokyo, Japan).

## 3 Results

Table 2 shows the results of an XRF analysis of OPX glass. The analyzed composition shows that almost linear correlation with the nominal composition, and no significant decrease in F occurred. The analyzed composition tends to be about 1 at% lower in cations and about 5 at% higher in oxygen than the nominal composition. However, similar trends were observed for  $Al_2O_3$  (Nippon Light Metal Co., Ltd., Tokyo, Japan) and  $AlF_3$  (Morita Chemical Industries Co., Ltd., Osaka, Japan) powders measured as standard samples, so these discrepancies between nominal and analyzed values are due to some systematic error in the measurements not due to the sample. Therefore, the results of XRF show that there were no serious compositional changes by the evaporation of fluorine.

Table 3 lists the thermal properties, densities, and optical properties of the OPX glasses. The increase in  $T_g$  with

Table 1 Composition of OPX glasses

	Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mol%)	CaF <sub>2</sub> (mol%)	BaF <sub>2</sub> (mol%)	BaO (mol%)	AlF <sub>3</sub> (mol%)	O/P
OP3.0	10	30	20	0	40	3.0
OP3.2	10	30	16	4	40	3.2
OP3.4	10	30	12	8	40	3.4
OP3.6	10	30	8	12	40	3.6
OP3.8	10	30	4	16	40	3.8
OP4.0	10	30	0	20	40	4.0

Table 2 Results of the quantitative analysis of glass composition by X-ray fluorescence (XRF)

	Nominal composition						Analyzed composition					
	P (at%)	Al (at%)	Ca (at%)	Ba (at%)	O (at%)	F (at%)	P (at%)	Al (at%)	Ca (at%)	Ba (at%)	O (at%)	F (at%)
OP3.0	5.0	10.0	10.0	5.0	15.0	55.0	3.5	8.6	8.8	4.1	19.4	55.6
OP3.2	5.1	10.1	10.1	5.1	16.2	53.5	3.7	8.6	8.8	3.9	20.4	54.6
OP3.4	5.1	10.2	10.2	5.1	17.4	52.0	3.9	8.4	8.6	4.0	22.3	52.9
OP3.6	5.2	10.3	10.3	5.2	18.6	50.5	4.0	8.5	8.7	4.0	23.3	51.4
OP3.8	5.2	10.4	10.4	5.2	19.8	49.0	4.0	8.4	8.6	4.0	24.8	50.1
OP4.0	5.3	10.5	10.5	5.3	21.1	47.4	4.0	8.5	8.6	4.0	26.0	48.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		40.0			60.0			33.4			66.5	0.1
AlF <sub>3</sub>		25.0				75.0		21.8			3.8	74.4

Table 3 Thermal and optical properties of OPX glasses

	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$E_g$ (eV)	$n_d$	$\nu_d$
OP3.0	712	844	132	3.59	7.03	1.46381	89.2
OP3.2	716	834	118	3.57	7.06	1.46638	88.6
OP3.4	719	846	127	3.58	7.04	1.47072	87.5
OP3.6	733	863	130	3.60	6.96	1.47711	86.9
OP3.8	744	870	126	3.62	6.92	1.48436	85.7
OP4.0	746	871	125	3.64	6.77	1.48946	85.0

increasing O/P ratio is due to the decrease in fluorine content in the glass. In the case of fluoride ions of fluorophosphate glasses, only one cation is enough for charge compensation of terminal F, such as P–F bonds. In the case of oxide ions, however, at least two cations are required to compensate the negative charge of an oxide ion, except for P = O double bonds. Thus, electrostatic interactions among structural units, such as P(O, F)<sub>4</sub>, Al(O, F)<sub>n</sub>, and cations of Ca and Ba, are supposed to be stronger in oxygen-rich OPX glasses, resulting in higher viscosity and  $T_g$ . Similar to  $T_g$ , the crystallization onset temperature,  $T_x$ , also increases with an increase in the O/P ratio.  $\Delta T$  ( $= T_x - T_g$ ) is often considered a measure of the thermal stability of glass against crystallization [15], [16], but no significant dependence on the O/P ratio is observed. The glass density increases slightly with increasing O/P ratio.

Figure 1 shows the 10-mm-thick internal optical transmittance spectra of OP3.0 and OP4.0. There is no significant difference in the position of the absorption edge between OP3.0 and OP4.0; however, OP4.0 shows a lower transmittance at 300–400 nm than OP3.0. As can be seen in the inset of Fig. 1, the 80% transmission wavelength,  $\lambda_{80}$ , does not change significantly with the O/P ratio at O/P = 3.0–3.4, but it exhibits drastic redshifts with the O/P ratio at O/P = 3.6–4.0.

Figure 2 shows the optical absorption spectra of OP3.0

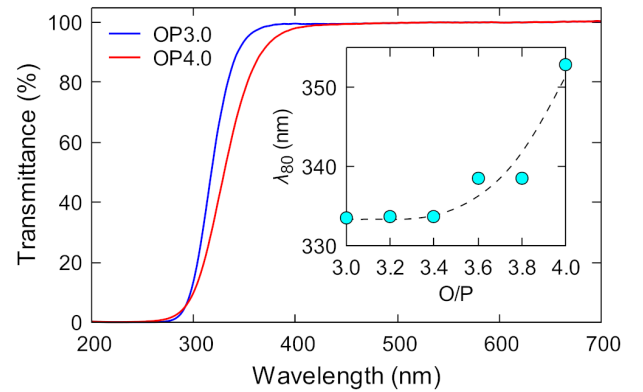


Fig. 1 Internal optical transmittance spectra (10 mm thick) of OP3.0 and OP4.0 glasses. The inset shows the O/P dependence of  $\lambda_{80}$ . The dashed line is shown to guide the eye.

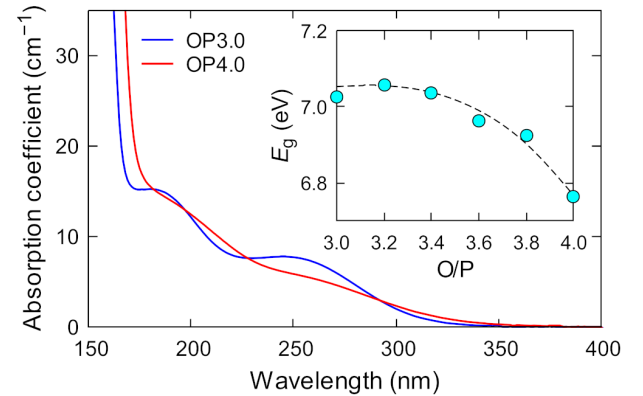


Fig. 2 Optical absorption spectra of OP3.0 and OP4.0 glasses in the vacuum ultraviolet (VUV) region. The inset shows the O/P dependence of  $E_g$ . The dashed line is shown to guide the eye.

and OP4.0 in the VUV region. The large absorption below 170 nm is the intrinsic interband absorption of the glass, and the absorption edge of OP4.0 is located in a longer wavelength region than that of OP3.0. The bandgap energy,  $E_g$ , is estimated from the Tauc plot according to the following equation, and the results are listed in Table 3:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

where  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ , and  $A$  are the absorption coefficient, Planck's constant, light frequency, and an energy-independent constant, respectively. The values of  $E_g$  for OPX glasses are close to those of other fluoride–phosphate glasses reported in the literature [4]. As shown in the inset of Fig. 2,  $E_g$  is almost constant at O/P = 3.0–3.4; however, at O/P = 3.6–4.0, it decreases rapidly as the O/P ratio increases.

Figure 3(a) shows the results of the spectral deconvolution of the absorption spectra of OP3.0 and OP4.0. The absorption spectra can be successfully reproduced with three Gaussian functions. The absorption near 180 and 260 nm is due to the charge-transfer state (CTS) of O 2p  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> 3d [2], [17], [18], where Fe ions are trace impurities present in the glass. Because the CTS is a parity-allowed transition, it has a large absorption coefficient, even at low concentrations of Fe<sup>3+</sup> ions. Table 4 summarizes the results of the ICP–MS analysis of the OPX glasses. It can be seen that Fe is present as a trace impurity in the glass at a concentration of approximately 20 mg/kg in each sample, and the contents of other

transition metals and Pt are significantly lower than that of Fe. Therefore, the effect of impurity elements other than Fe on the UV absorption is considered negligible.

The O/P dependence of the absorption peak positions near 180 and 260 nm is shown in Fig. 3(b). Neither peak position shows a significant change in the range of O/P = 3.0–3.4, but both peaks shift drastically toward lower wave numbers with an increase in the O/P ratio from 3.6 to 4.0. As shown in Fig. 3(a), the absorption in the region below 5 eV is dominated by the CTS of O 2p  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> 3d and is almost unaffected by the inherent absorption. Therefore, it is considered that the decrease in transmittance at 300–400 nm shown in Fig. 1 is due to the redshift of the CTS absorption as the O/P ratio increases. Figure 4(a) shows the refractive index dispersion of OPX glasses. As indicated in Table 3, as the O/P ratio increases, the refractive index increases, and the Abbe number decreases. Here, the Abbe number is defined as  $\nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$ , where  $n_d$ ,  $n_F$ , and  $n_C$  are the refractive indices at d (587.56 nm), F (486.1 nm), and C

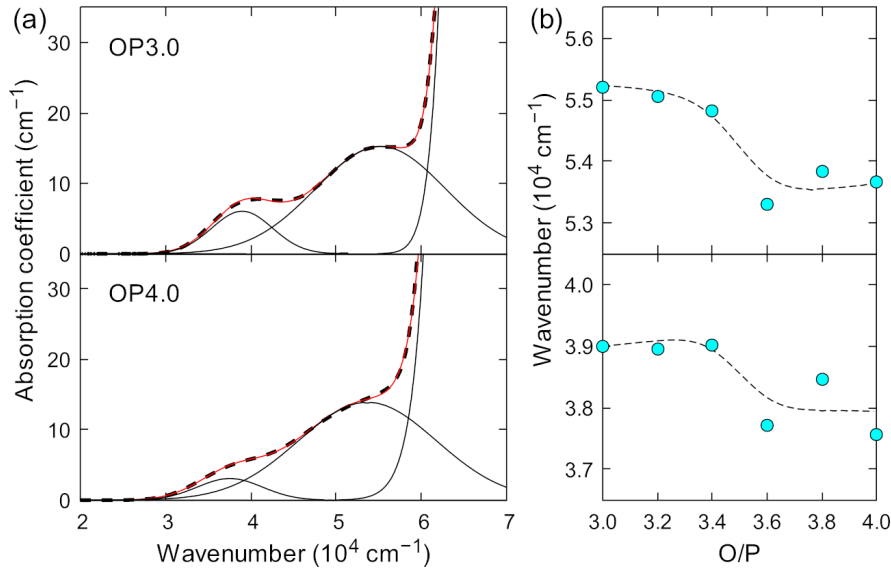


Fig. 3 (a) Spectral deconvolution of the optical absorption spectra for OP3.0 and OP4.0 glasses; (b) relationships between the peak positions and O/P ratio. The dashed and solid lines in (a) are the experimental and fitted data, respectively, and the dashed lines in (b) are guides for the eye.

Table 4 Results of the quantitative analysis of trace impurities by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS)

	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Pt (mg/kg)
OP3.0	1.3	0.2	21.9	< 0.1	0.3	0.2	< 0.1	0.5
OP3.2	1.0	0.1	16.9	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2
OP3.4	1.2	0.1	20.8	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1
OP3.6	1.3	0.2	21.3	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1
OP3.8	1.2	0.1	18.7	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
OP4.0	1.1	0.1	17.5	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1



(656.3 nm) lines, respectively. Figure 4(b) shows the correlation between  $n_d$  and O/P ratio. It is noted that Fig. 4(b) shows that  $n_d$  increases nonlinearly with the O/P ratio: The increase of  $n_d$  with respect to the O/P ratio is greater at

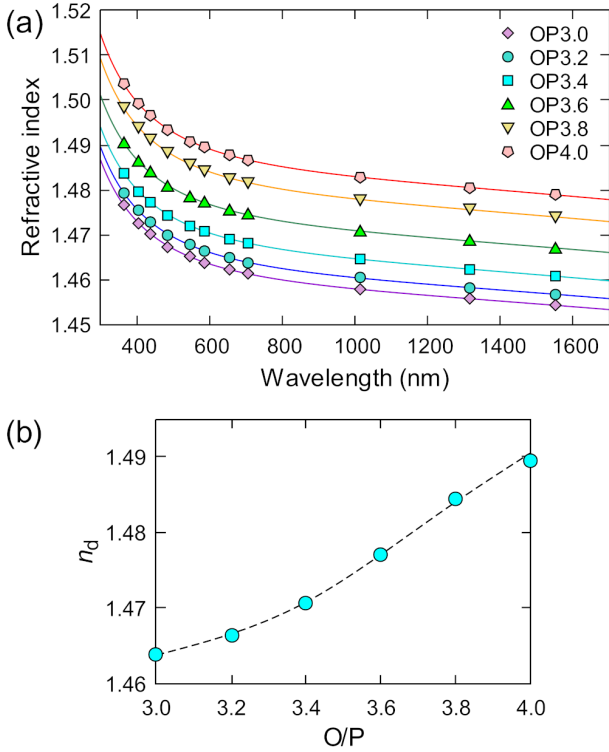


Fig. 4 (a) Refractive index dispersion of OPX glasses; (b) O/P dependence of  $n_d$ . The solid lines in (a) represent curves fitted using the Lorentz model, and the dashed line in (b) is guide for the eye.

O/P = 3.6–4.0 than at O/P = 3.0–3.4. The refractive index dispersion is fitted using the Lorentz model, as represented by the following equation:

$$(n + jk)^2 = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_i \frac{N_i}{(\omega_i^2 - \omega^2 - j\omega\gamma_i)} \quad (2)$$

where  $n$  is the refractive index,  $j$  is the pure imaginary complex number,  $k$  is the extinction coefficient,  $e$  is the elementary charge,  $\epsilon_0$  is the electric permittivity of a vacuum,  $m$  is the mass of the electron,  $i$  is the type of oscillator,  $N_i$  is the number density of the oscillator,  $\omega$  is the angular frequency,  $\omega_i$  is the resonance frequency, and  $\gamma_i$  is the damping coefficient. Here,  $k$  and  $\gamma_i$  are assumed to be zero because the samples are optically transparent at the measured wavelength. Additionally, Eq. (2) can be simplified as the following equation, assuming that there are only two resonance terms in the UV and IR regions:

$$n^2 = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \left( \frac{N_{UV}}{\omega_{UV}^2 - \omega^2} + \frac{N_{IR}}{\omega_{IR}^2 - \omega^2} \right) \quad (3)$$

where  $N_{UV}$  and  $N_{IR}$  are the number densities of oscillators in the UV and IR regions, respectively, and  $\omega_{UV}$  and  $\omega_{IR}$  are the resonance frequencies in the UV and IR regions, respectively. As shown in Fig. 4(a), the refractive index dispersion of OPX glasses can be well represented by the two-term Lorentz model given in Eq. (3).

Figure 5 shows the O/P ratio dependence of the fitting

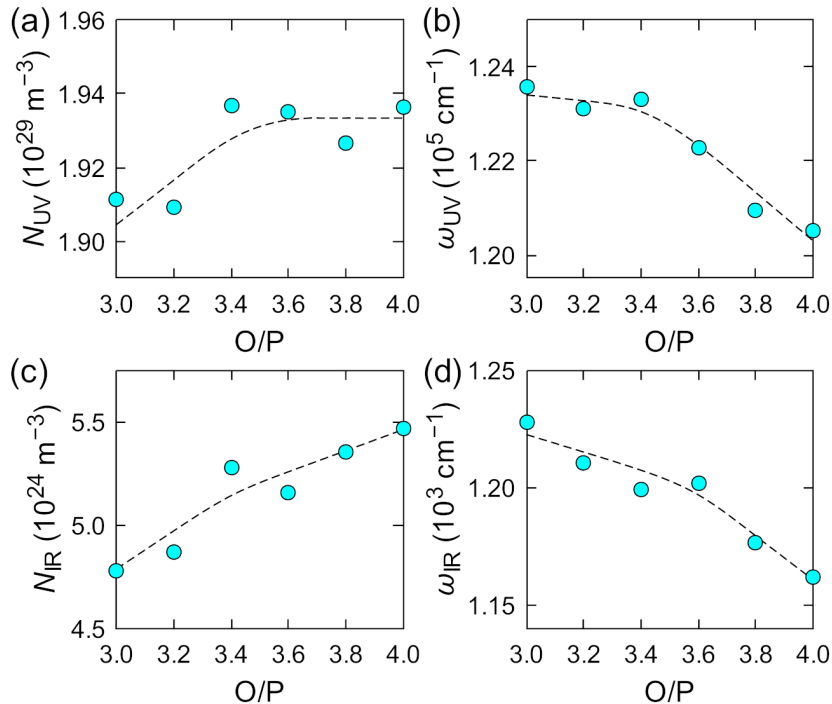


Fig. 5 Dispersion parameters of the OPX glasses: (a)  $N_{UV}$ , (b)  $\omega_{UV}$ , (c)  $N_{IR}$ , and (d)  $\omega_{IR}$ . The dashed lines are guides for the eye.

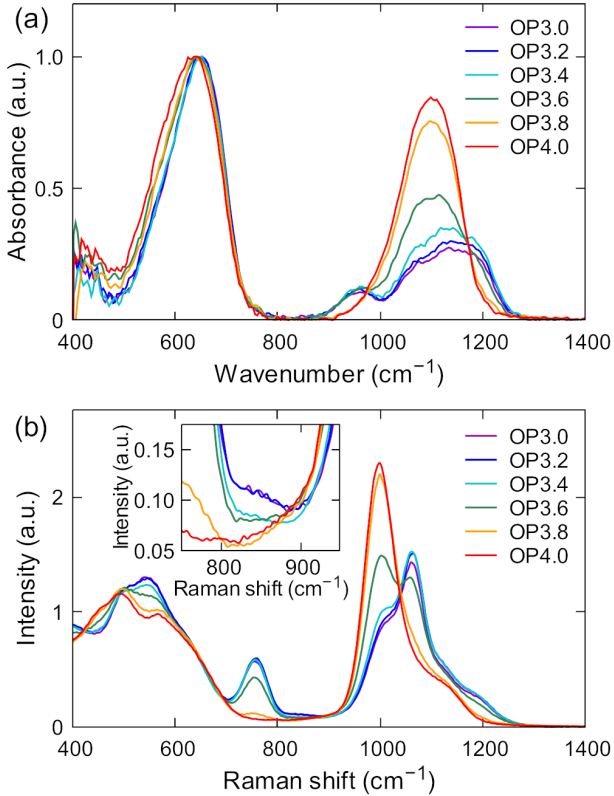


Fig. 6 (a) Infrared (IR) absorption and (b) Raman scattering spectra of the OPX glasses. The inset in (b) shows an enlarged view of the spectra.

parameters determined using Eq. (3). As O/P increases,  $N_{UV}$  seems to increase from O/P = 3.0 to 3.4 but remains almost constant at O/P = 3.6–4.0 (Fig. 5(a)). On the other hand,  $\omega_{UV}$  shifts to lower wave numbers as the O/P ratio increases, and the slope becomes considerably larger at O/P = 3.6–4.0 than that at O/P = 3.0–3.4 (Fig. 5(b)). The dependence of  $\omega_{UV}$  on the O/P ratio is consistent with the compositional change of  $E_g$  presented in Table 3 and Fig. 2. The above results indicate that the increase in the refractive index with the increase in the O/P ratio at O/P = 3.0–3.4 and O/P = 3.6–4.0 is mainly due to the increase in  $N_{UV}$  and the shift in  $\omega_{UV}$ , respectively. As for the oscillator parameters in IR region, with an increase in the O/P ratio,  $N_{IR}$  increases almost monotonically, and  $\omega_{IR}$  shifts to lower wave numbers, but the slope of  $\omega_{IR}$  at O/P = 3.6–4.0 is slightly larger than that at O/P = 3.0–3.4. Therefore, the compositional dependence of the dispersion parameters in the UV and IR regions is considered to reflect changes in the electronic states and network structures of the OPX glasses, respectively.

Figure 6(a) shows the IR absorption spectra of the OPX glasses. There is no significant change in the spectrum at O/P = 3.0–3.4; however, at O/P = 3.6–4.0, the peak at 650  $\text{cm}^{-1}$  shifts to a slightly lower wave number with an increase in the O/P ratio. In addition, the intensities at 950 and 1200  $\text{cm}^{-1}$  decrease, whereas those at 1100  $\text{cm}^{-1}$  increase. Because

the spectrum in the range of 800–1250  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the structure of the phosphate units, these changes in the spectrum at O/P = 3.6–4.0 reflect a drastic structural change in the phosphate groups that form the glass network. As shown in Fig. 7(a), the IR absorption spectrum at 800–1250  $\text{cm}^{-1}$  can be deconvoluted into four Gaussian functions. Band A (1150–1190  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponds to asymmetric stretching ( $\nu_{as}$ ) of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset_2\text{O}_2^-$  ( $Q^2$ ) units [10], [13], [19], band B (1130  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_{as}$  of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset\text{O}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ) units [10], [13], [19], [20], band C (1080  $\text{cm}^{-1}$ ) is the symmetric stretching ( $\nu_s$ ) of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset\text{O}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ) units and  $\nu_{as}$  of P–O bonds in  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $Q^0$ ) units [10], [13], [19] and band D (960  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_{as}$  of P–O–P bonds [10], [19], [20]. Here,  $\emptyset$  is bridging oxygen. The absence of a band at 1350  $\text{cm}^{-1}$  assigned to  $\nu_s$  of P = O double bonds in  $\text{P}\emptyset_3\text{O}$  ( $Q^3$ ) units [14] indicates that the fraction of  $Q^3$  units is very small in the OPX glasses. As shown in Fig. 7(a), the peak position of band A ( $\nu_{as}$  P–O in  $Q^2$ ) is located at 1189  $\text{cm}^{-1}$  in the OP3.0 glass and 1156  $\text{cm}^{-1}$  in OP4.0 glass, showing a shift to a lower wave number as the O/P ratio increases. This suggests a decrease in the length of the phosphate chains containing  $Q^2$  units with increasing O/P ratio [21]. The fraction of each peak area in Fig. 7(a) is shown in part (b). The fractions of bands A ( $\nu_{as}$  P–O in  $Q^2$ ) and D ( $\nu_{as}$  P–O–P) are largely constant at O/P = 3.0–3.4; however, at O/P = 3.6–4.0, they decrease monotonically as the O/P ratio increases. On the other hand, the fraction of band C ( $\nu_s$  P–O in  $Q^1$ ,  $\nu_{as}$  P–O in  $Q^0$ ) increases with the increase in the O/P ratio from 3.6 to 4.0. The fraction of band B ( $\nu_{as}$  P–O in  $Q^1$ ) does not show a clear dependence on the O/P ratio.

Figure 6(b) shows the Raman scattering spectra of the OPX glasses. Similar to the IR absorption spectra, no significant change is observed in the Raman spectra at O/P = 3.0–3.4; however, with an increase in the O/P ratio from 3.6 to 4.0, the intensities at 540, 750, 1060, and 1200  $\text{cm}^{-1}$  decrease, whereas those at 460 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  increase. Figure 7(c) shows the result of spectral deconvolution of the Raman spectra at 800–1250  $\text{cm}^{-1}$  using four Gaussian functions. Band E (1160–1180  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_s$  of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset_2\text{O}_2^-$  ( $Q^2$ ) units [6], [10], [13], [19], [22], band F (1110  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_{as}$  of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset\text{O}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ) units [6], [10], [22], band G (1050  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_s$  of P–O bonds in  $\text{P}\emptyset\text{O}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ) units [10], [13], [19], [22] and pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  groups [19], and band H (1000–1020  $\text{cm}^{-1}$ ) is  $\nu_s$  of P–O bonds in  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $Q^0$ ) units [6], [10], [13], [19], [22]. The fraction of each peak area in Fig. 7(c) is shown in Fig. 7(d). The ratio of each peak area is almost constant at O/P = 3.0–3.4; however, at O/P = 3.6–4.0, the fractions of bands E ( $\nu_s$  P–O in

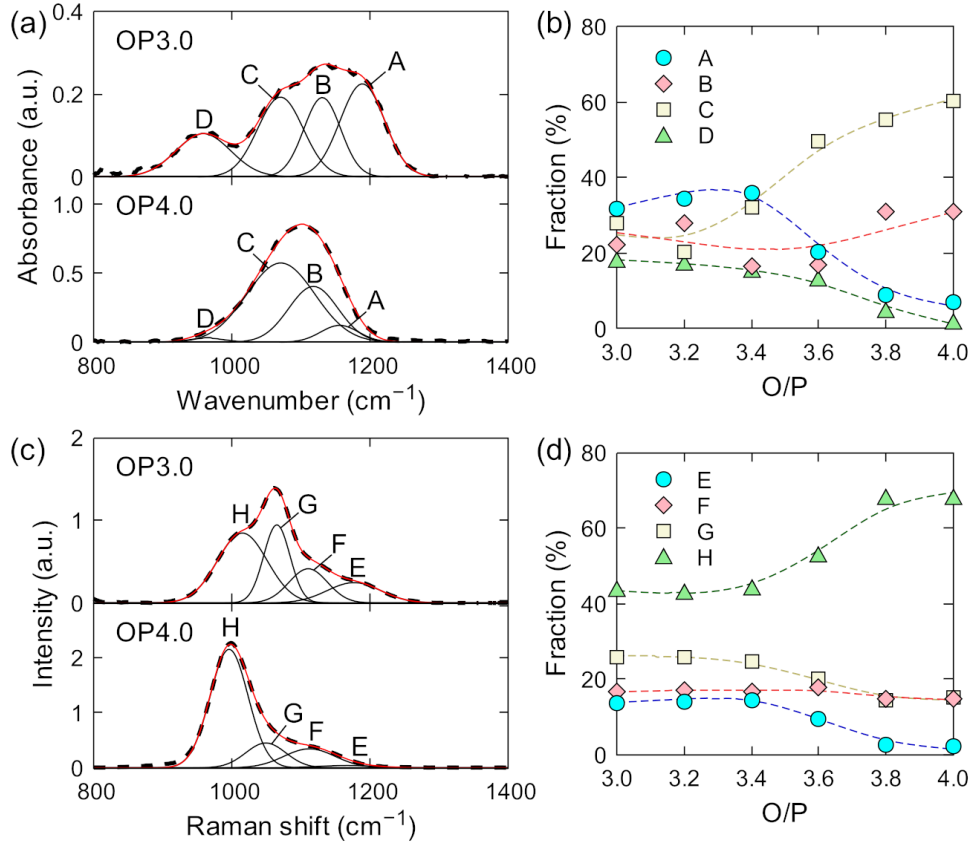


Fig. 7 Spectral deconvolution of (a) infrared (IR) absorption and (c) Raman scattering spectra for the OP3.0 and OP4.0 glasses, and the fraction of each peak area in the (b) infrared (IR) absorption and (d) Raman scattering spectra. The dashed and solid lines in (a, c) are the experimental and fitted data, respectively, and the dashed lines in (b, d) are guides for the eye.

Table 5 Assignments of infrared (IR) and Raman bands attributed to phosphate units in OPX glasses

IR				Raman			
Band	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	Ref.	Band	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignment	Ref.
A	1090–1150	$\nu_{as}$ P–O in $Q^2$	[10], [13], [19]	E	1160–1180	$\nu_s$ P–O in $Q^2$	[6], [10], [13], [19], [22]
B	~1130	$\nu_{as}$ P–O in $Q^1$	[10], [13], [19], [20]	F	~1100	$\nu_{as}$ P–O in $Q^1$	[6], [10], [22]
C	~1080	$\nu_s$ P–O in $Q^1$	[10], [13], [19]	G	~1050	$\nu_s$ P–O in $Q^1$	[10], [13], [19], [22]
		$\nu_{as}$ P–O in $Q^0$	[10], [13], [19]			$\nu_s$ $P_2O_7^{4-}$	[19]
D	~960	$\nu_{as}$ P–O–P	[10], [19], [20]	H	1000–1020	$\nu_s$ P–O in $Q^0$	[6], [10], [13], [19], [22]

$Q^2$ ) and G ( $\nu_s$  P–O in  $Q^1$ ,  $\nu_s$   $P_2O_7^{4-}$ ) decrease, and that of band H ( $\nu_s$  P–O in  $Q^0$ ) increase as the O/P ratio increases. On the other hand, band F shows an almost constant fraction regardless of the O/P ratio. The assignments of IR and Raman bands attributed to phosphate units in OPX glasses are summarized in Table 5.

The results in Fig. 7 strongly indicate a structural change of  $Q^2$  units to  $Q^0$  units with an increase in the O/P ratio at O/P = 3.6–4.0. The Raman spectra additionally support the breakage of the phosphate chains with increasing O/P ratio because the band at 750 cm<sup>-1</sup>, which is assigned to the symmetric stretching mode of P–O–P bonds in the phosphate

chains [6], [10], [19], [22], decreases in intensity with the O/P ratio at O/P = 3.6–4.0 (Fig. 6(b)). In addition, a slight band is confirmed at 850 cm<sup>-1</sup> in the Raman spectra (inset of Fig. 6(b)), and its intensity decreases as the O/P ratio increases, almost disappearing at O/P = 3.6–4.0. Because this band is attributed to the symmetric stretching of F–P–F bonds [6], [23], it indicates that P–F bonds are present at low O/P ratios. The symmetric stretching vibration of P–F bond is reported to appear around 760 cm<sup>-1</sup> [6], [13], [23], but it is difficult to evaluate it independently because it overlaps with the peak of the symmetric stretching vibration of P–O–P (750 cm<sup>-1</sup>).

The evaluation of the low-frequency region ( $< 700 \text{ cm}^{-1}$ ) in the IR and Raman spectra of OPX glasses is more complicated. In aluminofluoride–phosphate systems, various modes due to the Al–(O, F) and P–(O, F) networks overlap in this region, and their frequencies also depend on the degree of polymerization [24]. The IR bands due to the vibrations of  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlF}_6$ , and  $\text{AlF}_4$  appear at 535, 730, 540–570, and  $620 \text{ cm}^{-1}$ , respectively [25], and the asymmetric stretching modes of the Al–F–Al groups appear at 630 and  $680 \text{ cm}^{-1}$  [13]. Furthermore, in the IR absorption spectra, the bending vibrations of O–P–O units and  $\delta(\text{PO}_2^-)$  modes of  $(\text{PO}_2^-)_n$  chains show a band at approximately  $480 \text{ cm}^{-1}$ , and the band at  $540 \text{ cm}^{-1}$  is described as a fundamental frequency of  $Q^0$  units or as harmonics of P = O bending vibrations [20]. In Raman spectroscopy, the vibrations of  $\text{AlF}_6$  and  $\text{AlF}_4$  units appear at 570 and  $625 \text{ cm}^{-1}$ , respectively [13], and the vibrations of  $\text{F}_3\text{Al–O–AlF}_3$  groups appear at  $530 \text{ cm}^{-1}$  [13]. In addition, the bending mode of O–P–O in  $Q^0$  units, bending mode of phosphate chains, and symmetric stretching mode of P–O–P bonds in  $Q^2$  units show Raman bands at approximately 440, 560, and  $620 \text{ cm}^{-1}$ , respectively [19]. From the above, the shift of the IR absorption peak at  $650 \text{ cm}^{-1}$  with an increase in the O/P ratio (Fig. 6(a)) may reflect structural changes, such as a decrease in P–F bonds, an increase in  $Q^0$  units, and a transformation from  $\text{AlF}_6$  and  $\text{AlF}_4$  to  $\text{Al(O, F)}_6$ . In addition, the decrease in intensity at  $550 \text{ cm}^{-1}$  and increase at  $480 \text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectra (Fig. 6(b)) possibly reflect the structural changes of phosphate groups, such as the increase in  $Q^0$  units and breakage of the phosphate chains with the increase in the O/P ratio.

## 4 Discussion

The IR and Raman spectroscopy results strongly indicate that the increase in the O/P ratio from 3.6 to 4.0 leads to the breakage of the phosphate chains, causing a decrease in  $Q^2$  units and an increase in isolated  $Q^0$  units. The increase in  $N_{\text{IR}}$  and decrease in  $\omega_{\text{IR}}$  with increasing O/P ratio (Figs. 5(c, d)) are also consistent with the spectral changes caused by the decrease in  $Q^2$  units and increase in  $Q^0$  units (Fig. 6(a)). This nonlinear structural change with the variation in the O/P ratio can be understood by considering the structure of phosphate glass, which is well described using the O/P ratio [14]. At O/P = 3.0–3.5, metaphosphate groups  $[(\text{PO}_3)_n]$  are obtained, and the structure can be described as chains formed by  $\text{PO}_4$  tetrahedra. In contrast, when the O/P ratio is between 3.5 and 4.0, isolated orthophosphate units ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) are generated. It should be noted that these orthophosphate

units are separated from other  $\text{P(O, F)}_4$  tetrahedra but are expected to be linked to Al–(O, F) polyhedra because previous structural analyses of fluoride–phosphate glass have shown that  $\text{Al(O, F)}_6$  octahedra interconnect with phosphate monomers and dimers [26], [27]. In this study, however, oxygens in P–O–Al bonds are classified as non-bridging oxygens because the differences in electronegativities between Al (1.61) and O (3.44) are significantly larger than that between P (2.19) and O (3.44), resulting in more the ionicity of Al–O bonds than P–O bonds [28].

Although OPX glasses have a much lower oxygen content than fluorine content, structures in phosphate groups are strongly dependent on the O/P ratio, similar to phosphate glass. Therefore, it is suggested that P preferentially coordinates with oxygen, and this is also supported by the fact that the Raman intensity of F–P–F bonds is very weak compared with that of P–O-related bands (Fig. 6(b)). Such selectivity has also been reported in oxyfluoroborate glass, and its origin was discussed using the concept of electronegativity by Shinozaki et al [29]. The Pauling electronegativity values are Ba (0.89) < Ca (1.00) < Al (1.61) < P (2.19) < O (3.44) < F (3.98) [28]. Ba and Ca, which have low electronegativities, strongly attract fluorine and preferentially form ionic bonds. In contrast, P, which has a higher electronegativity than other cations, is more likely to form covalent bonds with oxygen, which has a more similar electronegativity than fluorine.

From the results of IR and Raman spectroscopy, almost no structural change was observed at O/P = 3.0–3.4, but significant structural changes were confirmed at O/P = 3.6–4.0. One possible explanation for this nonlinear trend is the effect of P–F bonds. Although the intensity of the Raman peak is small, Fig. 6(b) suggests the presence of F–P–F bonds at O/P = 3.0–3.4, and its intensity decreases with the increase of O/P ratio. Therefore, at O/P = 3.0–3.4, it is suggested that terminal fluorines in P–F bonds are replaced by oxygen as the O/P ratio increases. According to Ref. [26], fluorine preferentially replaces bridging oxygen on the phosphate tetrahedra [26]. If so, when the O/P ratio increases at O/P = 3.0–3.4, the introduced oxygen is expected to preferentially replace the fluorine in the P–F bonds to form the bridging P–O–P bonds. From Fig. 7, it can be seen that the fraction of IR band A ( $\nu_{\text{as}} \text{ P–O}$  in  $Q^2$ ) and Raman band E ( $\nu_s \text{ P–O}$  in  $Q^2$ ) slightly increase with O/P ratio at O/P = 3.0–3.4, supporting the formation of bridging P–O–P bonds by F → O substitution. Similarly, it is also expected that IR band D ( $\nu_{\text{as}} \text{ P–O–P}$ ) and Raman band at  $750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ P–O–P}$ ) increase with O/P ratio at O/P = 3.0–3.4, but the results

do not show a clear increase. This might be due to the overlap of these bands with vibrational components originating from the fluorophosphate units because it has been reported that the F–P–F and P–F bonds exhibit vibrational peaks at  $980\text{ cm}^{-1}$  in IR spectra [11], [25], and  $760\text{ cm}^{-1}$  in Raman spectra [6], [13], [23], respectively. At O/P = 3.0–3.4, the fraction and peak intensity in vibrational spectra of these fluorophosphate units should decrease with increasing O/P ratio.

According to the previous study [13], [23], the vibrational energy of non-bridging oxygen connected with P in  $\text{P}(\text{O}, \text{F})_4$  strongly depends on the number of non-bridging oxygens. This is because the bond order of terminal oxygen is averaged over the total number of non-bridging oxygens, so  $\text{P}\ddot{\text{O}}_2\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ , and  $\text{P}\ddot{\text{O}}_2\text{O}_2^-$  ( $Q^2$ ) units have almost the same bond order of 1.5 between P and the terminal oxygen atoms. Similarly, less polymerized  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  and  $\text{P}\ddot{\text{O}}\text{O}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ) units would have almost the same bond order as 1.33. Therefore, even if the terminal fluorines in the P–F bonds are replaced with bridging oxygens at O/P = 3.0–3.4, it is estimated that the vibrational energy is hardly changed. At O/P = 3.6–4.0, on the other hand, there should be almost no P–F bonds remaining due to the substitution to P–O–P bonds, so the oxygens introduced by increasing the O/P ratio preferentially form P–O<sup>-</sup> and P–O–Al bonds, leading the drastic structural change of phosphate units ( $Q^2 \rightarrow Q^0$ ).

Finally, we discuss the relationship between the structural changes in the OPX glasses and their optical properties. Using the concept of optical basicity proposed by Duffy and Ingram, the optical basicities of the  $Q^2$ ,  $Q^1$ , and  $Q^0$  units are 0.50, 0.57, and 0.63, respectively [30]. This indicates that the electron-donating ability of oxygen increases as the number of non-bridging oxygen atoms in the  $\text{PO}_4$  tetrahedron increases. This is because non-bridging oxygen generally has a smaller binding energy of outer electrons than bridging oxygen, resulting in a higher energy level of the O 2p orbital, which forms the upper valence states of the glass [31], [32]. In the OPX glasses, it is strongly expected that the energy level of the O 2p orbital shifts to a higher energy owing to the non-bridging oxygen generated with the increase in the O/P ratio at 3.6–4.0. The high-energy shift of the O 2p level reduces the transition energy to the conduction band, resulting in a decrease in the bandgap energy, as indicated in Table 3 and Fig. 2. This mechanism is also important for the refractive index dispersion because the redshift of the intrinsic resonance frequency,  $\omega_{\text{UV}}$ , can be explained in the same manner. As for the CTS transition band, the relationship between the electron-donating ability

of ligand anions and the CTS transition energy has been discussed in other studies [18], [33]. Considering this, the nonlinear decrease in the CTS transition energy from O 2p to  $\text{Fe}^{3+}$  3d (Fig. 3) can also be explained by the drastic increase in the electron-donating ability of oxygen by the generation of non-bridging oxygen at O/P = 3.6–4.0. As for the refractive index, Fig. 4(b) clearly shows that the increase of  $n_d$  with respect to the O/P ratio is greater at O/P = 3.6–4.0 than at O/P = 3.0–3.4. At O/P = 3.0–3.4, it is estimated that  $n_d$  increases simply due to the increase in the number density of oxide ions with higher polarizability than fluoride ions because there is no significant change in the  $Q^n$  distribution. On the other hand, at O/P = 3.6–4.0, in addition to the effect of an increase in the number density of oxide ions, the increase in optical basicity (number density of non-bridging oxygens) caused by a drastic change in the  $Q^n$  distribution should contribute to increase  $n_d$ .

## 5 Conclusion

$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-BaO}$  glasses were prepared using the melt-quenching method, and the effects of the O/P ratio on the absorption spectrum and refractive index dispersion were evaluated. The bandgap energy determined from the intrinsic interband absorption edge was almost constant at approximately 7.0 eV at O/P = 3.0–3.4, but it rapidly decreased to 6.77 eV with the increase of O/P ratio at 3.6–4.0. Furthermore, the glass contained approximately 20 mg/kg Fe ions, and absorption peaks due to CTS from O 2p to  $\text{Fe}^{3+}$  3d were observed at approximately 180 and 260 nm; their peak positions also showed a redshift as the O/P ratio increased from 3.6 to 4.0. We also investigated the refractive index dispersion of the glass using the Lorentz model and clarified the nonlinear O/P dependence of refractive index  $n_d$ , the number density of oscillators, and resonance frequencies. IR and Raman spectroscopy suggested that, at O/P = 3.0–3.4, P–F bonds were substituted by bridging P–O–P bonds with an increase of O/P ratio, whereas at O/P = 3.6–4.0, the  $Q^2$  units drastically decreased, and  $Q^0$  units were generated as the O/P ratio increased, indicating the breakage of phosphate chains in the glass. From these results, it was concluded that the nonlinear changes in the optical properties with respect to the O/P ratio were due to an increase in non-bridging oxygen associated with the breakage of the phosphate chains: The increase in non-bridging oxygen with a high electron-donating ability enhanced the energy level of the upper valence band, resulting in a decrease in the transition energies from the O 2p level to the conduction band and

Fe<sup>3+</sup> 3d level.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge M. Fujiwara (Nikon Corp.) and I. Sato (Nikon Corp.) for their help with the ICP–MS analysis and K. Kato (Nikon Corp.) for their assistance with the VUV measurements.

## References

- [1] D. Ehrhart and W. Seeber, "Glass for high performance optics and laser technology," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 129, no. 1–3, pp. 19–30, 1991.
- [2] D. Ehrhart, M. Carl, T. Kittel, M. Müller, and W. Seeber, "High-performance glass for the deep ultraviolet range," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 177, pp. 405–419, 1994.
- [3] R. Lebullenger, L. A. O. Nunes, and A. C. Hernandez, "Properties of glasses from fluoride to phosphate composition," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 284, no. 1–3, pp. 55–60, 2001.
- [4] D. Ehrhart, "Phosphate and fluoride phosphate optical glasses—properties, structure and applications," *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 56, no. 6, pp. 217–234, 2015.
- [5] W. Jahn, "Mehrstoffsysteme zum aufbau optischer gläser," *Glastechnische Berichte*, vol. 34, pp. 107–120, 1961.
- [6] J. J. Videau, J. Portier, and B. Piriou, "Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, no. 2, pp. 385–392, 1982.
- [7] U. Bärenwald, M. Dubiel, W. Matz, and D. Ehrhart, "Structural models of the fluoroaluminate glass system Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–AlF<sub>3</sub>," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, no. 2, pp. 171–181, 1991.
- [8] L. F. Santos, M. Almeida R, V. K. Tikhomirov, and A. Jha, "Raman spectra and structure of fluoroaluminophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 284, no. 1–3, pp. 43–48, 2001.
- [9] M. Nalin, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Schneider, and P. Donoso, "Scandium fluorophosphate glasses: a structural approach," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 5, no. 12, pp. 915–920, 2002.
- [10] D. Möncke, D. Ehrhart, L. L. Velli, C. P. E. Varsamis, and E. I. Kamitsos, "Structural investigations of fluoride phosphate glasses," *Proceedings of XX International Congress on Glass*, Vols. P-10–030, pp. 1–6, 2004.
- [11] H. Sun, L. Zhang, S. Xu, S. Dai, J. Zhang, L. Hu, and Z. Jiang, "Structure and thermal stability of novel fluorophosphate glasses," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 391, no. 1–2, pp. 151–155, 2005.
- [12] D. Möncke, D. Ehrhart, L. L. Velli, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos, S. Elbers, and H. Eckert, "Comparative spectroscopic investigation of different types of fluoride phosphate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 48, no. 6, pp. 399–402, 2007.
- [13] D. Möncke and H. Eckert, "Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluorophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, vol. 3, 100026, 2019.
- [14] R. K. Brow, "Review: the structure of simple phosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 263–264, no. 1, pp. 1–28, 2000.
- [15] F. A. Santos, J. R. J. Delben, A. A. S. T. Delben, L. H. C. Andrade, and S. M. Lima, "Thermal stability and crystallization behavior of TiO<sub>2</sub> doped ZBLAN glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2907–2910, 2011.
- [16] M. Çelikkilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, "Preparation and characterization of TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>O glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 378, pp. 247–253, 2013.
- [17] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z. G. Hu, R. K. Li, and C. T. Chen, "Impact of Fe<sup>3+</sup> on UV absorption of K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystals," *Solid state sciences*, vol. 11, no. 4, pp. 841–844, 2009.
- [18] D. Möncke and D. Ehrhart, "Charge transfer transitions in glasses - Attempt of a systematic review," *Optical Materials: X*, vol. 12, 100092, 2021.
- [19] A. Mogaš-Milanković, A. Šantić, S. T. Reis, K. Furić, and D. E. Day, "Mixed ion–polaron transport in Na<sub>2</sub>O–PbO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 342, no. 1–3, pp. 97–109, 2004.
- [20] C. Ivascu, A. T. Gabor, O. Cozar, L. Daraban, and I. Ardelean, "FT-IR, Raman and thermoluminescence investigation of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–BaO–Li<sub>2</sub>O glass system," *Journal of Molecular Structure*, vol. 993, no. 1–3, pp. 249–253, 2011.
- [21] L. Koudelka, J. Klikorka, M. Frumar, M. Pisárčik, V. Kellö, V. D. Khalilev, V. I. Vakhrameev, and G. D. Chkhenkeli, "Raman spectra and structure of fluorophosphate glasses of (1–x)Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–xLiRAIF<sub>6</sub>," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 85, no. 1–2, pp. 204–210, 1986.
- [22] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer, "The short-range structure of zinc polyphosphate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 191, no. 1–2, pp. 45–55, 1995.
- [23] V. K. Bühler and W. Bues, "Schwingungsspektren von fluot-ophosphatschmelzen und -kristalle," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 308, pp. 62–71, 1961.
- [24] P. Tarte, "Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO<sub>4</sub> tetrahedra and AlO<sub>6</sub> octahedra," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 23, no. 7, pp. 2127–2143, 1967.
- [25] B. Karmakar, P. Kundu, and R. N. Dwivedi, "IR spectra and

- their application for evaluating physical properties of fluorophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 289, no. 1-3, pp. 155-162, 2001.
- [26] R. K. Brow, Z. A. Osborne, and R. J. Kirkpatrick, "A multi-nuclear MAS NMR study of the short-range structure of fluorophosphate glass," *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 7, pp. 1892-1899, 1992.
- [27] D. Ehrt, "Structure and properties of fluoride phosphate glasses," *Proceedings SPIE*, vol. 1761, pp. 213-222, 1992.
- [28] L. Pauling, "The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 9, pp. 3570-3582, 1932.
- [29] K. Shinozaki, S. Sukenaga, and K. Ohara, "Photoluminescence and structural similarity of crystals with oxide-fluoride stacking structure and oxyfluoride glass," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 128, no. 12, pp. 1030-1037, 2020.
- [30] J. A. Duffy and M. D. Ingram, "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 21, no. 3, pp. 373-410, 1976.
- [31] S. K. J. Al-Ani, C. A. Hogarth, and R. A. El-Malawany, "A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses," *Journal of materials science*, vol. 20, pp. 661-667, 1985.
- [32] B. S. Bae and M. C. Weinberg, "Ultraviolet optical absorptions of semiconducting copper phosphate glasses," *Journal of Applied physics*, vol. 73, no. 11, pp. 7760-7766, 1993.
- [33] J. A. Duffy, "Charge transfer spectra of metal ions in glass," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 38, no. 6, pp. 289-292, 1997.
- [34] K. Yoshimoto, M. Ueda, Y. Yamamoto, and M. Mizuguchi, "Impact of the O/P ratio on the optical properties and structures of fluoride-phosphate glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 106, no. 5, pp. 2852-2861, 2023.

吉本幸平 Kohei YOSHIMOTO  
生産本部 技術統括部 光学素材部  
Optical Material Department  
Technology Sector  
Production Technology Division

上田 基 Motoi UEDA  
先進技術開発本部  
Advanced Technology Research & Development Division

山本優也 Yuya YAMAMOTO  
先進技術開発本部 材料・要素技術研究所  
Materials & Advanced Research Laboratory  
Advanced Technology Research & Development Division

水口雅史 Masafumi MIZUGUCHI  
先進技術開発本部 材料・要素技術研究所  
Materials & Advanced Research Laboratory  
Advanced Technology Research & Development Division



吉本幸平  
Kohei YOSHIMOTO



上田 基  
Motoi UEDA



山本優也  
Yuya YAMAMOTO



水口雅史  
Masafumi MIZUGUCHI

Nikon Research Report Vol. 6

発行年月 2024年9月

禁無断転載

**NIKON CORPORATION**