

フッ化物ガラス——最近の技術動向

HOYA 株式会社

柳田 裕昭

Fluoride glasses —A review of progresses and recent applications

Hiroaki Yanagita

HOYA Corporation

ZrF₄系ガラスの発見以来四半世紀以上が経過した。フッ化物ガラス材料の現在に至るまでの開発研究の経緯をまとめ、現状国内で実用化されているいくつかの応用技術を紹介する。

1. 開発の経緯

1975年のZrF₄系ガラスの発見¹⁾以降、フッ化物ガラスは新規なガラス材料として盛んに研究開発が行われてきた。その大きなモチベーションは光通信ファイバ材料応用であった。石英ファイバの理論最低損失は $\sim 10^{-1}$ dB/km (@1.55 μ m)であり製造技術の成熟によりほぼ限界までの低損失化が達成された。しかし、さらに損失の低いファイバを実現すれば通信経路途中の信号増幅を要しない直接伝送の長距離化が可能になるという発想から、フッ化物ガラスファイバの低損失化に関する研究が日・米・英・仏など各国で精力的に進められた。たとえば、Zr-Ba-La-Al-Na系フッ化物ガラスの理論最低損失は ~ 0.02 dB/km (@2.5 μ m)と推定されている²⁾。ファイバの低損失化研究はZrF₄系(いわゆるZBLAN)を中心に'80年代後半

まで盛んに行われた。原料高純度化技術・熔融技術とともにファイバ構造形成技術開発の進展があり、最低損失(@2.5 μ m)はマルチモードファイバでは、2.6 dB/km(長さ100 m超)、0.7 dB/km(長さ30 m超)などが達成されている²⁾。シングルモードファイバ(カットオフ波長 $\lambda_c = 2.43 \mu$ m)でも最低損失 ~ 10 dB/kmが達成されている³⁾。

ZrF₄系ガラス発見にきっかけを得て、他のフッ化物ガラス新規組成探索とその特性に関する研究も多くなされた。酸化物ガラスファイバでは伝送不可能な赤外光(Er³⁺レーザー: 2.94 μ m, COレーザー: 5 μ m等)伝送の応用をめざしたAlF₃系^{4),5)}やInF₃系⁶⁾ガラスのファイバ化に関する研究など多数の報告がなされている。

ZrF₄系ガラスが発見されて以降、フッ化物ガラスは早い時期から既存の酸化物ガラスでは困難な発光特性が得られるレーザーマトリクスとしての応用上でも注目を集めた。しかし、フッ化物ファイバレーザー研究の歴史は比較的新しい。最も代表的なレーザー活性イオンであるNd³⁺を添加したZBLANファイバのレーザー発振報告ですら1987年である⁷⁾。また、今日では光通信応用でもうひとつの代表的レーザー活性イオンになっているEr³⁺を添加したファイバの2.7 μ m CW発振および1.5 μ m帯光増幅の

〒196-8510 東京都昭島市武蔵野 3-3-1
TEL 042-546-2730
FAX 042-546-2742
E-mail: yanagita@sngw.rdc.hoya.co.jp

はじめての報告はいずれも 1988 年になされている^{8),9)}。一方、この時期以降フッ化物ファイバの超低損失化に関する研究報告はほとんど見かけられない。対結晶化安定性の限界が見極められ、石英系を超える低損失・長尺ファイバの工業的規模での製作が困難であるという判断があったものと思われる。フッ化物ガラスがレーザマトリクスとして早い時期から注目されていたにもかかわらず本格的なファイバレーザの研究がこの時期に開始された背景には、低損失ファイバ、特にシングルモードファイバの作製技術がこの時期に成熟したことで、フッ化物ファイバ研究の方向が超低損失化から能動的ファイバに推移したという状況があったと考えられる。表 1 のような数多くの発振あるいは光増幅の報告がなされている¹⁰⁾。

Er³⁺ : 1.55 μm の光利得の報告は 1988 年になされた⁹⁾がその当時は大きな注目を集めることはなかった。当時すでに、石英系 EDF (Er Doped Fiber) によって高利得・高出力・低雑音特性が達成されていたためである。しかし、'90 年代半ば光通信の高速化手段として WDM (波長分割多重 : wavelength division multiplexing) 通信の要請が強くなるという状況の変化があった。これは、近接する波長帯内 (この場合は 1.5 μm 帯) で使用する信号光波長を多数にすることにより通信密度を上げる技術である。このため、光ファイバアンプに広帯域性すなわちより広い波長範囲で高い利得が得られる特性と、利得の平坦性すなわち小さい利得波長依存性が強く求められることになった。石英系 EDF に比較してフッ化物ガラス系 EDF は

広帯域性および平坦性に優れていることが明らかになり、'94~'95 年以降 WDM 用広帯域ファイバアンプの研究が盛んに行われた¹¹⁾。

Nd³⁺ : 1.34 μm 発光遷移は 1.3 μm 帯光アンプ (NDFA: Nd Doped Fiber Amplifier) 応用に向けて一時期さかんに研究された¹²⁾。1.29~1.33 μm は通信用石英ファイバの零分散域にあたり、最低損失域の 1.55 μm 帯と並んで光通信の重要な波長帯である。1.55 μm 帯では Er³⁺ 添加石英系アンプファイバでの高性能光増幅が '90 年当時達成されたが、1.3 μm で動作するファイバアンプは存在しなかった。Nd³⁺ : ⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2} 遷移はちょうどこの波長域に一致するが、同時にこの波長域に現れる励起状態吸収 (ESA; Excited State Absorption) が存在する問題があった。石英系ファイバでは 1.3 μm 帯全域で [誘導放出断面積] < [ESA 吸収断面積] となってしまう利得が得られないのに対し、ZBLAN やフツリン酸ガラスでは 1.31 μm 以上の波長域でも利得が得られることが報告され、ファイバ構造の最適化や組成検討などが行われた。しかし、効率が悪く高い利得を得ることができず、'91 年に 1.31 μm で高い特性を示す Pr³⁺ 添加 ZBLAN ファイバアンプが報告¹³⁾されて以降、研究対象とされることはなくなった。1.31 μm 帯光増幅ファイバは、さらに高い効率を目指して Pr³⁺ の高発光効率の得られる新規ガラス組成開発およびファイバの開口数 (コア-クラッド間屈折率差) 拡大に関する精力的な研究がなされた¹⁴⁾。この他、WDM 通信の一層の多重化を目的として、通信用光ファイバの最低損失域である 1.55 μm 帯の両

表 1 フッ化物ガラスファイバの発振・光増幅 : イオン種と波長

Nd ³⁺	1.05 μm , 1.34 μm
Er ³⁺	2.7 μm , 1.7 μm , 1.55 μm , 1.0 μm , 0.85 μm
Tm ³⁺	2.3 μm , 1.9 μm , 1.5 μm , 0.82 μm , 0.46+0.48 μm
Ho ³⁺	2.9 μm , 2.1 μm , 1.38 μm , 0.75 μm , 0.55 μm
Pr ³⁺	1.31 μm , 0.91 μm , 0.885 μm , 0.715 μm , 0.695 μm , 0.635 μm , 0.61 μm

側に広がる低損失波長域を用いるための $1.4 \mu\text{m}$ および $1.65 \mu\text{m}$ 帯用 Tm^{3+} 添加フッ化物光ファイバアンプの研究も報告されている¹⁴⁾。

2. 実用化技術

現状、国内におけるフッ化物ガラス材料の実用化技術は、筆者の知る範囲では赤外光伝送と光増幅に関するものである。いずれも光ファイバの形態である。

図1は $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ 系フッ化物ガラスファイバの光透過損失を示す。このファイバは歯科治療

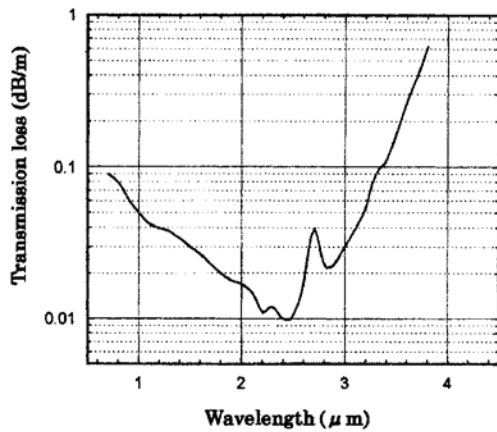


図1 $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ 系フッ化物ガラスファイバの光透過損失スペクトル¹⁵⁾

用の $\text{Er}^{3+} : 2.94 \mu\text{m}$ レーザ光伝送ファイバとして実用化がなされている^{15),16)}。この波長の光は水の吸収係数が非常に大きいため周囲組織への熱ダメージが極めて少ない治療が可能である。フッ化物ガラスファイバは酸化ガラスでは不可能な $3 \mu\text{m}$ 付近の光透過性能に優れており、新規な中赤外導光材料として実用化がなされたものである。

フッ化物ガラスファイバは近赤外から可視にわたる広い透過波長域を有し、例えば化学センシング用途にも応用可能である¹⁷⁾。

図2は $\text{Er}^{3+} : 1.5 \mu\text{m}$ 光増幅ファイバモジュール・ゲインブロックの外観である（写真提供：セントラル硝子株式会社）。図のようにパッケージの小型化が可能になっており実用レベルのデバイスが実現されている。

希土類イオン添加フッ化物ガラス増幅媒体を用いた光増幅器や光ファイバは¹⁹⁾や¹⁷⁾にも紹介されている。

3. 最後 に

近年フッ化物ガラスに関する学会・論文報告は一時に比較して非常に少なくなった。フッ化物ガラス材料研究開発は大きくそのフェーズを変えたようである。フッ化物ガラスはこれまで

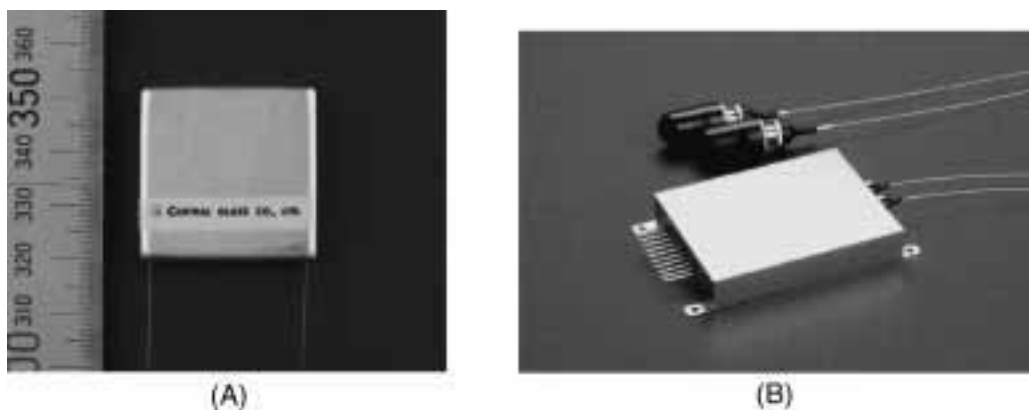


図2 (A) $\text{Er}^{3+} : 1.5 \mu\text{m}$ 光増幅用小型ファイバモジュール, (B) 同小型ゲインブロック

‘新規な’材料と認識され研究・開発が進められてきた。昨今の状況は、このような認識をいったん離れ、このガラス系がガラス材料全般の一領域を占める物質群として冷静な認知を受ける転機であるように思われる。多くの主観を交えた本文が今後のさらに新しい材料・応用開発の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) M. Poulain, M. Poulain and J. Lucas, *Mater. Res. Bull.*, **10**, p. 243 (1975).
- 2) P. W. France ed., ‘Fluoride glass optical fibers’, CRC Press (1990).
- 3) T. Kanamori, *Mat. Sci. Forum*, **19–20**, p. 363 (1987).
- 4) T. Kanamori, K. Oikawa, S. Shibata and T. Manabe, *Japan J. Appl. Phys.*, **20**, p. L326 (1981).
- 5) T. Izumitani, T. Yamashita, M. Tokida, K. Miura and H. Tajima, *Mater. Sci. Forum*, **19–20**, p. 19 (1987).
- 6) A. Soufiane, Y. Messaddeq and M. Poulaine, *Proc. 9th Int. Symp. Non-Oxide Glasses*, p. 459, May 1994, China.
- 7) M. C. Brierley and P. W. France, *Electron. Lett.*, **23**, p. 815 (1987).
- 8) M. C. Brierley and P. W. France, *Electron. Lett.*, **24**, p. 935 (1988).
- 9) C. A. Millar, M. C. Brierley and P. W. France, *Proc. 14th European Conf. Opt. Commun.*, England, Sept. 11–15, 1988, p. 66.
- 10) M. J. F. Digonet ed., Marcel Dekker (1993).
- 11) (例えば) M. Yamada, T. Kanamori, Y. Terunuma, K. Oikawa, M. Shimizu, K. Segawa and S. Sudo, *IEEE Photonics Tech. Lett.*, **8**, p. 882 (1996).
- 12) (例えば) E. Ishikawa, H. Aoki, T. Yamashita and Y. Asahara, *Electron. Lett.*, **28**, p. 1497 (1992).
- 13) Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer and G. H. Sigel, Jr., *Opt. Lett.*, **16**, p. 1747 (1991).
- 14) S. Sudo ed., ‘Optical Fiber Amplifiers’, Artech House (1997).
- 15) 山下俊晴, レーザー研究, **27**, p. 167 (1999).
- 16) K. Itoh, K. Miura, I. Masuda, M. Iwakura and T. Yamashita, *J. Non-Cryst. Solids*, **167**, p. 112 (1994).
- 17) <http://www.fiberlabs.co.jp/fiber.htm> (ファイバーラボ株式会社).
- 18) http://www.cgco.co.jp/OpticalDevice/jp/01_f.html (セントラル硝子株式会社).
- 19) http://www.nel-world.com/products/photronics/opt_fib_amp.html (NTT エレクトロニクス株式会社).