

古河電気工業株式会社 研究開発本部 中央研究所

柴田 俊昭

フッ化物は酸化物に比べて長波長の赤外線を透過する特性が優れている。一般にフッ化物はガラスを形成しにくく、フッ化バリウム系が知られていたにすぎない。このガラスは、毒性が強い、赤外透過特性がそれほどのびない等の点で赤外線伝送用材料として適当ではなかった。

1975年に ZrF_4 をベースとする新しいガラスが発見され⁽¹⁾、伝送損失は 10^{-2} dB/km以下と予想され⁽²⁾、フッ化物ガラスは石英にかわる次世代の通信媒体として脚光を浴び、現在各国研究機関で研究が推進されている。

1. フッ化物ガラスの組成

ZrF_4 系ガラスは、基本的には $ZrF_4-BaF_2-RF_3$ (R:ランタニド元素)でガラスが得られているが、プリフォームの作製、ファイバ化等の熱加工により結晶化が起きる。そのため散乱損失が 10^2-10^4 dB/km程となり光ファイバとしての性能が発揮出来ない。

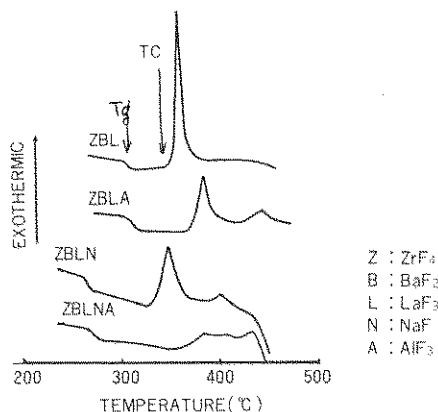


図1 フッ化ジルコニウム系ガラスの示差熱分析曲線

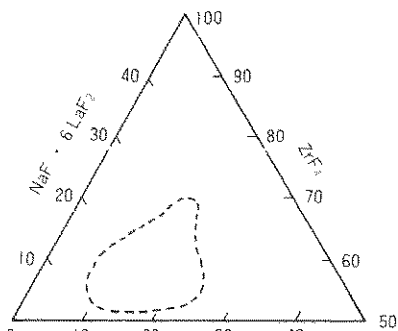


図2 $ZrF_4-BaF_2-NaF-LaF_3$ 系ガラスのガラス化範囲と屈折率 (nd)

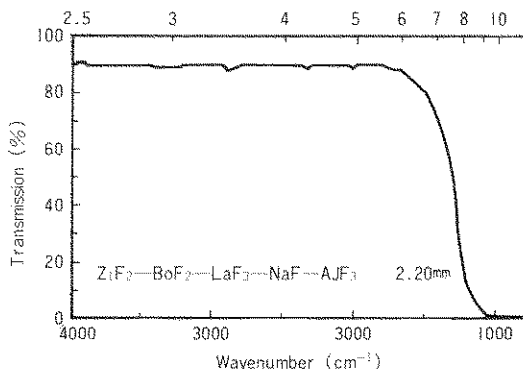


図3 AlF_3 添加物ガラスの赤外透過特性

我々は、熱的安定性改善のために多成分化を行った。図1は、 ZrF_4 系ガラスの示差熱分析曲線を示したものである。3元系ガラスでは、急激な結晶化を示す大きな発熱ピークが観察されるが、下段に示した多成分系ではこのピークが小さくなり、ガラスの熱的安定性を示す1つの目安となるガラス転移点 (T_g) と結晶化温度 (T_c) の温度差は明らかに広くなった。

図2に多成分化したフッ化物ガラスのガラス化範囲と屈折率を示す。 AlF_3 は3 mol%とした。 NaF の濃度変化により屈折率は、1.504~1.483まで変

化し、光ファイバに必要なコア、クラッドの屈折率差が同一系のガラスでとれる事がわかった。

2. フッ化物ガラスの光透過特性

フッ化物ガラスは、一般に紫外域から赤外域の広い波長範囲で優れた光透過特性を示す。長波長域の光吸収は(1)式で与えられる。

$$\alpha(\omega) = A \exp(-a\omega/\omega_0) \quad (1)$$

ここでA、aは物質固有の定数、 ω_0 は格子の基本振動数である。吸収係数は主に ω_0 の値で決まる。各種フッ化物ガラスの赤外吸収は、Poignant⁽³⁾が報告しており、aの値を4.4と仮定して ω_0 の値を算出している。我々の開発した組成について測定した赤外吸収の波長依存性は、

$$\alpha(\text{IR}) = 7.35 \times 10^{12} \exp(-0.01123\omega)$$

であり、これより波長 $3.2\mu\text{m}$ で 10^{-3} dB/km と予想される。

図3に我々の5成分系フッ化物ガラスの赤外透過特性を示す。2mm程度の厚さの窓材として使用する場合は $8\mu\text{m}$ 付近の波長まで使用できる事がわかる。

3. フッ化物ガラスファイバの伝送特性

1で述べた $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-NaF-AIF}_3$ 系フッ化物ガラスファイバの伝送特性を示す。このファイバのクラッド材はテフロンFEPである。破線に示したファイバは、大気中でロッド化を行なったものである。波長 $2\mu\text{m}$ 帯で 100dB/km 、波長 $3\mu\text{m}$ 付近では約 3500dB/km とかなり大きな値となっている。波長 $3\mu\text{m}$ のピークはOH基による吸収であるが水分による微小な結晶化も起こり得る事、ロッド作製時にフッ化物ガラス融液が大気と接触し、酸化する事等から我々はガラスの溶解からロッド化までの一連の工程を不活性雰囲気下で行う事により、フッ化物ガラス融液と大気中の水分、酸素との接触を防止してOHの混入を防止した。このようにして作製したファイバの伝送特性を図3の実線に示す。ファイバはテフロンFEPによるクラッドで、コア径 $230\mu\text{m}$ 、外径 $250\mu\text{m}$ 、ファイバ長は 150m である。波長 $2.2\mu\text{m}$ で 20dB/km 、波長 $2.9\mu\text{m}$

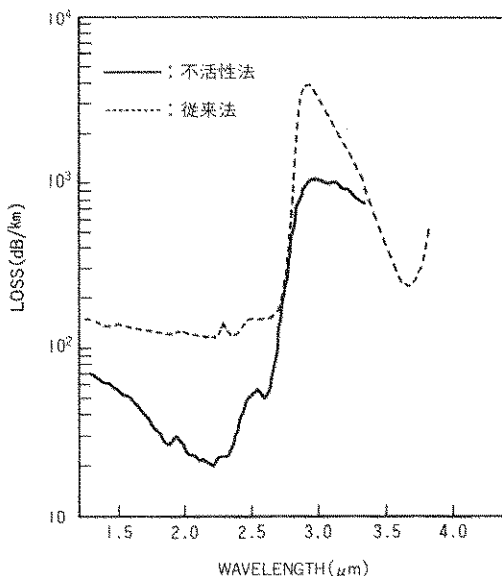


図4 従来法と不活性法との損失特性比較

表1 FRP被覆フッ化物ガラスファイバの機械強度

機械特性	代表値
圧壊強度	180kg/FRPファイバ
曲げ強度 (3点曲げ)	147kg/mm ²
許容曲げ径	80mmφ
引張強度	36kg/FRPファイバ
伸び	0.5%

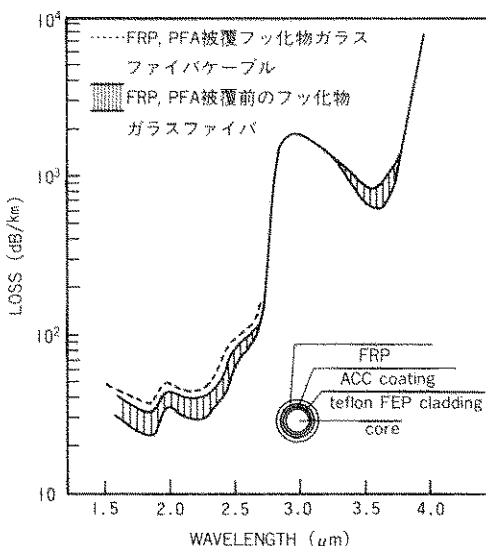


図5 フッ化物ガラスファイバケーブルの伝送特性

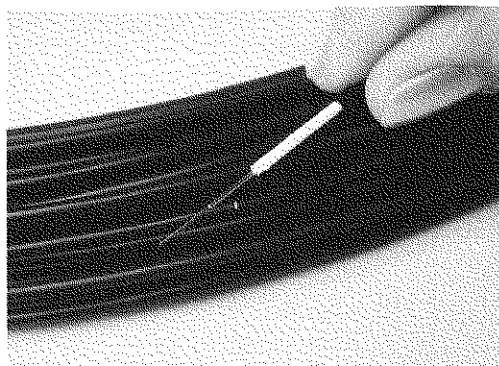


写真-1 フッ化物ガラスファイバークーブル

のOHのピークにおいて1045dB/kmとかなり改善を計る事が出来た。

我々は、フッ化物ガラスファイバの応用として超低損失ファイバと赤外光を伝送出来る事から計測用途への展開を考えている。現状でのファイバ特性では、通信媒体としては無理があるが短距離で使用する計測分野では現状の伝送損失値で十分対応出来る事からファイバの信頼性を高めるべくケーブル化を行なった。

4 フッ化物ガラスファイバのケーブル化

フッ化物ガラスは、イオン結合性の強い材料であるため本質的に材質強度が弱い。そこでファイバの線引と同時にUV硬化樹脂による補強及びFRP(Fiber Reinforced Plastics)、テフロン系樹脂の3層被覆による補強を行った。このケーブルの機械特性を表1に示す。引張強度等の数値より、通常の使用に十分耐えられる実用的なケーブルと言える。又、このケーブルを半径100mmの曲げで1万回の連続曲げ試験を行い、光の出力変化や断線のない事も確認した。

このケーブルの伝送特性を図4に示す。ファイバのコア径は330 μ mで測定ファイバ長は80mである。伝送損失は波長2 μ m帯で40dB/km程と計測用途として問題ないと言える。このように我々は、結晶傾向の高いフッ化物ガラスを安定化させ、本質的に弱いファイバ強度を独自の技術により実用的なファイバケーブルを作製し、計測分野への展開を推進している。このケーブルを写真1に示す。

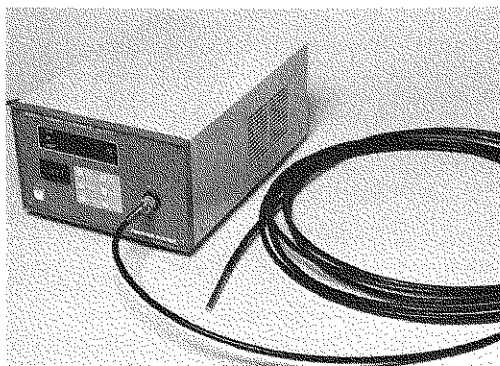


写真-2 フッ化物ガラスファイバーを使用した低温度用放射温度計

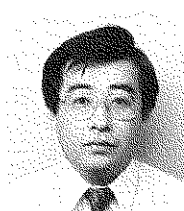
5 フッ化物ガラスファイバの応用

フッ化物ガラスファイバは可視光から波長5 μ m弱までの光が伝送出来る事から発振波長3 μ mのHFレーザーの導光路、波長3.4 μ mに吸収のあるCH、4.2 μ mに吸収ピークを持つCO₂等のガス検知への応用が期待されている。写真2に示したのはフッ化物ガラスファイバ15mを用いた90~600 $^{\circ}$ Cの低温度測定が可能な当社開発の放射温度計である。

フッ化物ガラスはまだ新しい素材であり、より開発が進めば低損失化はもちろん、信頼性、長尺化が進み、幅広い応用が考えられる。

参考文献

1. M.Poulain et al ; Mater. Rer. Bull., vol.10 p.243(1975)
2. J.R.Gannon : J.Non. Cryst. Sol., vol.42, p.239(1980)
3. H.Poignant ; Electron. Lett., vol.18 p.199(1982)
4. T.Shibata et al ; Proceedings Third Inter Sympo on Halide Glasses 1985



柴田 俊昭(しばた としあき)
昭和47年千葉工業大学工学部工業化学科卒業
昭和49年同修士課程終了
昭和49年古河電気工業株式会社
現在、研究開発本部中央研究所主任研究員 これまで主に光ファイバーの研究開発に従事。