

# 超低分散性光学ガラス

(株)住田光学硝子製造所 沢 登 成 人

## 1. はじめに

萤石 ( $\text{CaF}_2$ 結晶) と同等の光学恒数を持ったフツリン酸塩光学ガラスの工業化に成功した。

低分散性ガラスとして、ふるくから  $\text{BeF}_2$  系ガラス ( $\text{BeF}_2$ ,  $\text{R}^{\text{I}}\text{F}-\text{BeF}_2$ ,  $\text{R}^{\text{II}}\text{F}_2-\text{BeF}_2$  など,  $\text{R}^{\text{I}}$ =アルカリ金属,  $\text{R}^{\text{II}}$ =アルカリ土類金属) が知られていた<sup>(1)(2)</sup>。しかし、これらのガラスはベリリウム化合物の持つ強い毒性のため、実用上では問題があった。

現実的な低分散ガラスとして研究が進められたのはリン酸とフッ化物を用いたフツリン酸塩系ガラスである<sup>(3)</sup>。このガラス系の実用光学ガラスとして  $nd \sim 1.49$ ,  $vd \sim 81$ , さらに  $nd \sim 1.45$ ,  $vd \sim 90$  という光学恒数を持つ光学ガラスが市販されている。

今回開発された "CaFK-95 (Photaron)" は  $nd = 1.43425$ ,  $vd = 95.0$  で、フッ化物の含有量は前述の光学ガラスよりも多い。そしてフッ化物を多量に含むこのようなガラスは製造上、一般的な酸化物ガラスとは異なるいろいろな問題点を持っている。

## 2. フツリン酸塩ガラスの分散

光学ガラスの分散は一般的にアッペ数  $vd$  という形で示される。これは次のような式から求められる。

$$vd = \frac{nd - 1}{nF - nC}$$

ここで  $vd$ : アッペ数

$nF$ : 波長486.13nmの屈折率

$nd$ : 波長587.56nmの屈折率

$nC$ : 波長656.28nmの屈折率

アッペ数  $vd$  が大きくなれば波長による屈折率の差が小さくなることを示している。

フツリン酸塩ガラスのアッペ数  $vd$  と屈折率はおもにフッ素イオンと酸素イオンの含有割合によって決定される。たとえば、 $vd$  は図1のような  $F^-/O^{2-}$  との関係を持つ。"CaFK-95" は  $vd = 95.0$  なので  $F^-/O^{2-} \sim 8.0$  付近となる。また屈折率についても同様の関係が得られている。

## 3. フツリン酸塩ガラスの製造上の問題点

これまでにフッ化物を多量に含有した数多くの低分散のフツリン酸塩ガラスが提案されてきたにもかかわらず<sup>(4)(5)</sup>、製品化にまで至った例はない。それはフッ素イオンの含有割合が大きいために生ずる次のような問題点があったからである。

図1に示したフツリン酸塩ガラスの光学恒数の特徴からわかるように、分散の小さなガラス組成域ではフッ素イオンの含有割合が非常に大きいため、ガラス融液の粘性が一般の酸化物ガラスに比べて桁違いに低くなる。そのため、ガラス製造時に結晶や脈理を発生しやすく、ガラス中に光学的不均質部分が残存し、光学ガラスとしての均質性を維持できない。また、溶融中フッ化物の揮発が激しいと図1に示した酸素イオンとフッ素イオンの割合が変化し、光学恒数の大きな変動が生じるばかりでなく、ガラス融液表面からの揮発によっては光学的不均質を引き起こすことも考えられる。これらの問題は基本的にはガラス組成の安定性に起因するものと考えられるが、成分上避けられない問題もある。

このようなことから "CaFK-95" の基礎ガラス系は、液相温度付近の粘性を高めるような成分の

含有割合が大きく、またガラス融液からのフッ化物の揮発をできるだけ少なくするような成分系となっている<sup>(6)</sup>。さらに、通常の溶融炉と異なる特殊な溶融炉を用いることによりフッ化物の揮発をより一層防止したため、高品質の光学ガラスが製造可能となった。

#### 4. "CaFK-95" の特徴

"CaFK-95" と萤石のいくつかの特性を表1に示した。

光学特性は "CaFK-95" が  $n_d = 1.43425$ ,  $\nu_d = 95.0$  にたいして、萤石は  $n_d = 1.43381$ ,  $\nu_d = 95.3$  となり、可視域ではほぼ同一の光学恒数である。熱的、機械的性質を比べると "CaFK-95" の方が熱膨張係数が小さく、硬度も大きくなっている。また "CaFK-95" の化学的耐久性を表す値は数多くの光学ガラスの中でも中程度である。これらのことから "CaFK-95" には加工上、大きな問題ではなく、萤石に比べるとむしろ加工性が優れている。また、安定なガラス組成であるため再加熱によるプレス成型も可能となっている。

図2に両者の分光透過率を示した。

フッリン酸塩系ガラスである "CaFK-95" は酸素イオンを含んでいるので、紫外域と赤外域には酸素イオンの存在に基づく吸収が現れると考えられ、実際に  $\text{CaF}_2$  の結晶である萤石よりも透過窓はせまくなっている。しかし紫外域の吸収については原料中に含まれる重金属不純物、あるいは溶融時の容器からの不純物の混入などの影響も考えられる。

"CaFK-95" の本質的な紫外透過限界については現在明らかにはなっていない。

また、波長  $3 \mu\text{m}$  付近の吸収が小さく近赤外域の透過率が非常に良く、光学ガラスの中では最も透過窓が広いガラスの一つである。これはフッ化物含有量の多いフッリン酸塩ガラスに特徴的な現象で、おもにガラス構成成分によるものと考えられる。

参考までに "CaFK-95" の公表カタログデータを表2に示した。

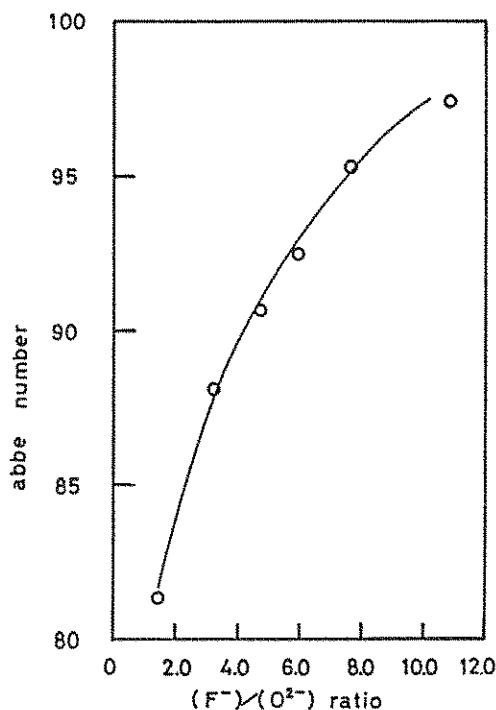


図1. モル組成から得られたフッリン酸塩ガラス中のフッ素イオン数と酸素イオン数の割合とアッベ数の関係

表1. CaFK-95と萤石の物性の比較

	CaFK-95	萤石( $\text{CaF}_2$ )
屈折率 $n_d$	1.43425	1.43381
アッベ数 $\nu_d$	95.0	95.3
比重	3.55	3.18 <sup>(8)</sup>
線膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	161	240 <sup>(8)</sup>
ヌード硬さ ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	331	158 <sup>(8)</sup>
化学的耐久性 <sup>(7)</sup>		
耐水減量率 (%)	0.08	—
耐酸減量率 (%)	0.84	—

表2. CaFK-95のカタログデータ

434950	nd	1.43425	$\nu_d$	95.0	nF-nC	0.00457
CaFK 95	ne	1.43535	$\nu_e$	94.4	nF'-nC'	0.00461

屈折率		
nt	1014.0	1.42898
nA'	768.2	1.43121
nr	706.5	1.43203
nC	656.3	1.43285
nC'	643.9	1.43308
nD	589.3	1.43422
nd	587.6	1.43425
ne	546.1	1.43535
nF	486.1	1.43742
nF'	480.0	1.43769
ng	435.8	1.43986
nG'	434.1	1.43997
nh	404.7	1.44187
ni	365.0	1.44523

分散式の常数	
A0	2.0390129
A1	-3.6337186·10 <sup>-3</sup>
A2	7.0961940·10 <sup>-3</sup>
A3	-2.4252386·10 <sup>-4</sup>
A4	3.8875462·10 <sup>-5</sup>
A5	-1.8511401·10 <sup>-6</sup>

異常分散性	
$\triangle \theta_{C,t}$	-0.1427
$\triangle \theta_{C,A'}$	-0.0301
$\triangle \theta_{g,d}$	0.0550
$\triangle \theta_{g,F}$	0.0385
$\triangle \theta_{i,g}$	0.2215

部分分散及び部分分散比				内部透過率 $\tau$				
nC-nt	nC-nA'	nd-nC	ne-nC	$\lambda$ nm	10mm	25mm		
0.00387	0.00164	0.00140	0.00250	270				
$\theta_{C,t}$	$\theta_{C,A'}$	$\theta_{d,C}$	$\theta_{e,C}$	280				
0.847	0.359	0.306	0.547	290				
ng-nd	ng-nF	nh-ng	ni-ng	300	0.03			
0.00561	0.00244	0.00201	0.00537	310	0.14			
$\theta_{g,d}$	$\theta_{g,F}$	$\theta_{h,g}$	$\theta_{i,g}$	320	0.36	0.08		
1.228	0.534	0.440	1.175	330	0.62	0.30		
nC'-nt	ne-nC'	nF'-ne	ni-nF'	340	0.80	0.58		
0.00410	0.00227	0.00234	0.00754	350	0.91	0.79		
$\theta'_{C,t}$	$\theta'_{e,C'}$	$\theta'_{F',e}$	$\theta'_{i,F'}$	360	0.96	0.90		
0.889	0.492	0.508	1.636	370	0.99	0.97		
機械的性質				380	0.99	0.99		
スープ硬さ Hk	331(3)	転移点 Tg (°C)	428	390	0.99	0.99		
ピッカース硬さ Hv	348	屈伏点 At (°C)	464	400	0.99	0.99		
摩耗度 Ha	500	軟化点 Sp (°C)		420	0.99	0.99		
ヤング率 E (10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> )	718	線膨張係数 $\alpha \times 10^{-7}$ (100~300°C)	161	440	0.99	0.99		
剛性率 G (10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup> )	279	備考		460	0.99	0.99		
ボアソン比 $\sigma$	0.287			480	0.99	0.99		
				500	0.99	0.99		
				550	0.99	0.99		
				600	0.99	0.99		
				650	0.99	0.99		
				700	0.99	0.99		
				800	0.99	0.99		
				1060	0.99	0.99		
				1500	0.99	0.99		
				2000	0.99	0.99		
化学的性質				その他				
耐水性(粉末法) RW	2	泡	B	BB				
耐酸性(粉末法) RA	4	着色度 C	35/30					
耐候性(表面法) DW	1	比重 S.g	3.55					
		脈理 S						

株式会社 住田光学硝子製造所

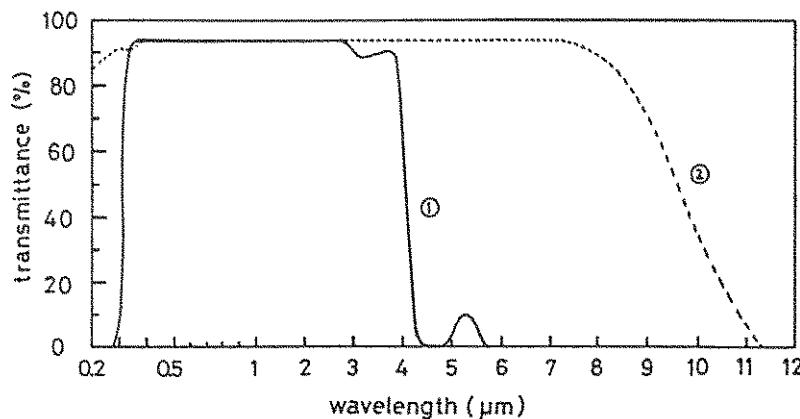


図2 . CaFK-95と蛍石(CaF<sub>2</sub>)の分光透過率曲線  
 ①CaFK-95 (t = 10mm)  
 ②蛍石(CaF<sub>2</sub>) (t = 5 mm)<sup>(8)</sup>

## 5. 終わりに

色消しレンズ用素材として結晶CaF<sub>2</sub>に匹敵する低分散性材料をガラスで作りたいという、光学機器や光学ガラスの開発に従事する人達の願望から“CaFK-95”が誕生したことは言うまでもない。したがって、カメラ、望遠鏡、顕微鏡などの光学機器には色消しレンズとして使用できるのはもちろん、低分散性であることを十分に發揮し、いろいろな光学素子として例えばレーザー関連光学部品など、今後様々な分野への応用が期待される。

また、精密光学素子への加工にモールド成型技術を適用することも可能である、さらに、フッ化物を多く含んだフツリン酸塩ガラスで興味深いのは紫外線透過光学材料としての可能性を持っていると思われることである。

## 参考文献

- (1) A.Pincus, J.Opt.Soc.Am., 35 (1), 92 (1945)
- (2) K.H.Sun, Glass. Tech., 20 (1), 36 (1979)
- (3) 特公昭32-7430
- (4) 特開昭50-43112
- (5) 特開昭56-54249
- (6) 特開昭63-144141
- (7) 日本光学硝子工業会規格JOGIS06-1975
- (8) 工藤恵栄, “分光学的性質を中心とした基礎物

性図表” 共立出版 (1972)

## 【筆者紹介】



澤登成人 (サワノボリ ナルヒト)  
 昭和55年立命館大学理工学部  
 化学科卒業  
 同年 ㈱住田光学硝子製造  
 所入社  
 現在 同社研究開発本部素  
 材開発室