Ta 量を削減した高屈折率低分散光学ガラスの開発

HOYA㈱　オプティクス事業部　技術開発部　材料開発課
根岸　智明，山口　康介

Development of Low–Tantalum High Refractive Index and Low Desersion Optical Glasses

Tomoaki Negishi, Kosuke Yamaguchi
HOYA CORPORATION Optics Division Optical Materials Development Section Technology Development Department

1　はじめに

1−1　レアメタルと光学ガラス

レアメタルは液晶テレビや携帯電話，自動車などに用いられる高付加価値な部材の原料であり，近年その需要が拡大している。レアメタルはそもそも他の金属元素と比較して金属自体が希少であり，またその産出地は特定の地域に偏在していること等から，世界情勢の影響を受けやすくその価格も近年高騰してきているものが多い。デジタルカメラのレンズなどに使用される光学ガラスも高付加価値な部材の１つであり，その光学特性を満たすために多くのレアメタルが使用されている。光学ガラスに使用される一般的な原料を表１に示す。表から光学ガラスに含まれる原料の中で Ta_2O_5 は突出して高価な原料であることがわかる。

〒196-8510　東京都昭島市武蔵野 3-3-1
TEL　042-546-2576
FAX　042-546-2589
E-mail : Tomoaki_Negishi@sngw.els.hoya.co.jp,
Kosuke_Yamaguchi@sngw.els.hoya.co.jp

1−2　HOYA の n_d−ν_d ダイヤグラム

レンズ設計上，屈折率（n_d : d 線 587.56 nm の屈折率）とアッベ数（ν_d）は基本的な光学特性であり，当社では 100 種類以上の光学ガラスをラインナップしている。これらの特性を示す場合は図１のような n_d−ν_d ダイヤグラムが用いられる[1)]。分散とは屈折率が光の波長に依存する現象をいい，分散に関する性質を示す値としてアッベ数（ν_d）が用いられる。アッベ数は次式で与えられる。

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \qquad \cdots(1)$$

アッベ数が小さいと高分散，大きいと低分散を示す。光学ガラスは屈折率とアッベ数の値に基づき，いくつかのグループに分類され，そのガラス系も多岐にわたっている。

高屈折率低分散の TAFD（Dense Tantalum Flint）系と呼ばれる領域は Ta を含むガラス系の典型である。この領域のガラスは今日のデジタルカメラが求める性能・広角化・高ズーム化・コンパクト化に非常に有効とされており，

表1　光学ガラスに使用する主な原料とその価格

原料	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$BaCO_3$	H_3BO_3	$Al(OH)_3$	La_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	WO_3
価格 / 500g	¥1,400	¥2,600	¥12,000	¥1,100	¥5,500	¥16,000	¥3,400	¥42,000	¥70,000	¥11,000

※原料価格はすべて関東化学株式会社HPより参照

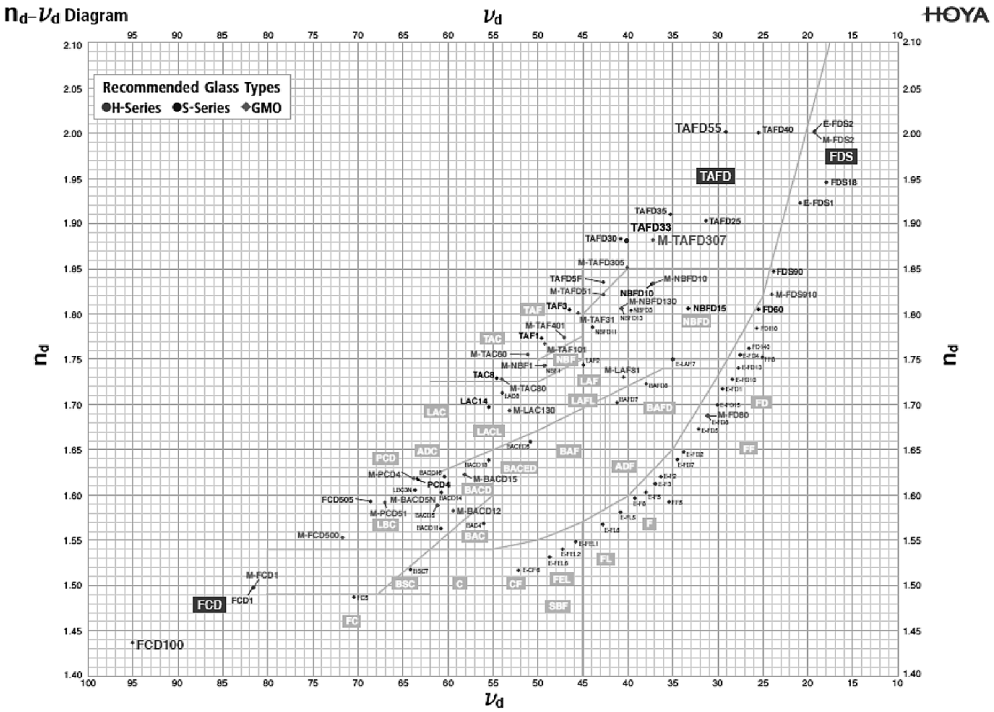

図1　nd−νd ダイヤグラム（HOYA 株式会社光学ガラスカタログより）

多くのカメラに搭載されている。しかしながら，上述したようにレアメタルの価格は高騰しており，レアメタルとりわけ Ta の代替材料や使用量削減技術の開発が求められている。当社では高機能ガラスを廉価かつ安定的に供給することを目的として，1990 年代から Ta を未使用もしくはその使用量を削減した高屈折率低分散ガラスの研究開発を継続的に行っている。

2　高屈折率・低分散光学ガラスにおける Ta の役割

2−1　屈折率について

屈折率は Drude−Voigt の式で与えられる。

$$n_d - 1 = \frac{N_1 e^2}{2\pi m} \sum \frac{f}{(\nu_0{}^2 - \nu_d{}^2)} \quad \cdots(2)$$

ここで N_1 は単位体積中の酸素イオンの数，e，m は電子の電荷と質量，ν_0 は酸素イオンの固有吸収の振動数，f は振動子強度，ν は光の振動数である。式(2)より屈折率は N_1, f, ν_0 の関数であることがわかる。なお，泉谷らは Ta を含有したガラスの吸収は短波長にあることから，Ta 含有ガラスが低分散でありまた屈折率が高いので，充填度つまりガラスの密度が高屈折率の原因であると述べている[2)]。

2−2　分散（アッベ数）について

(1)，(2)式に加え

$$n_F - n_C = \frac{N_1 e^2}{2\pi m} (\nu_F{}^2 - \nu_C{}^2) \sum \frac{f}{(\nu_0{}^2 - \nu_F{}^2)(\nu_0{}^2 - \nu_C{}^2)} \quad \cdots(3)$$

からアッベ数

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} = \frac{(\nu_0{}^2 - \nu_F{}^2)(\nu_0{}^2 - \nu_C{}^2)}{(\nu_F{}^2 - \nu_C{}^2)(\nu_0{}^2 - \nu_d{}^2)} \quad \cdots(4)$$

が導かれ，式(4)よりアッベ数は紫外部の吸収波長に依存することが泉谷らによって示されている[2]。さらに，彼らは10.8 BaO－0.2 $R_{m/n}O$－89 $B_{1.5}O$（R = Ti，Zr，Th，V，Nb，Ta，etc.）の吸収ピークを調べており，Ta は Ti や Nb よりも吸収波長が短波長側に存在しており，その結果 Ta が高屈折低分散化に有効であることが理解できる[3]。

2－3　透過率について

光学ガラスは光を透過させ屈折させることにより結像させることを目的とする場合がほとんどであり，ガラスの透過率は重要である。とりわけ，透過吸収端の位置ができる限り短波長側にあることが望ましい。

泉谷らは 10 BaO–0.5 $R_{m/n}O$–85 $B_{1.5}O$（R= Ti，Zr，Th，V，Nb，Ta，etc.）の透過率を調べている[4]。分散の項で述べたように Ta は Ti や Nb よりも紫外域における吸収が短波長側に位置する。したがって，構成している成分の中では Ta が透過率にとって比較的有効な成分であることが理解できる。

以上屈折率・アッベ数・透過率の観点から，高屈折率低分散領域の光学ガラスにおいて Ta は有効な成分である。

3　Ta フリー・レス高屈折率低分散光学ガラスの開発

実際に TAFD 系の光学ガラスにおいて Ta などを増減させたときの特性変化の一例を示す。

3－1　ガラス安定性の検討

ガラス融液は液相粘度が高いほど，つまり同様な組成系では液相温度が低いほど安定であると言われている[5]。図 2 に Ta，Ti，Nb を単独で変化させたときの液相温度の変化を示す。Ta を削減していくと液相温度は単調悪化を示した。また，Ti，Nb は増加していくと単調良化の傾向を示した。したがって，Ta を減らしても Ti や Nb を増やすことで液相温度は悪化しない。

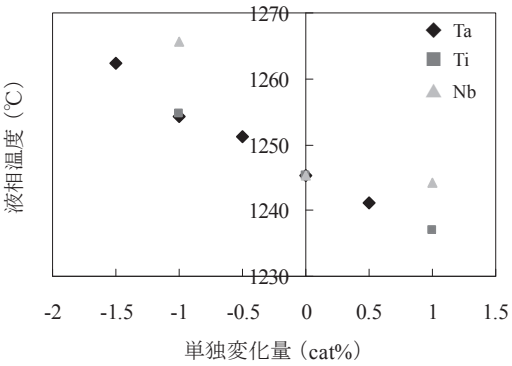

図 2　液相温度の組成依存性

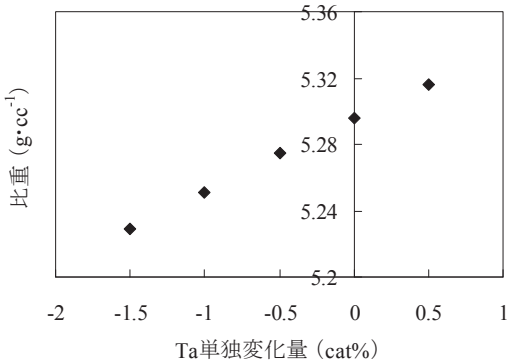

図 3　比重の Ta 組成依存性

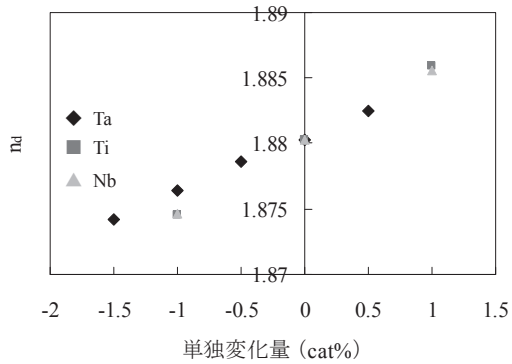

図 4　n_d の組成依存性

3－2　高屈折率化の検討

図 3 には Ta を単独で変化させたときの比重

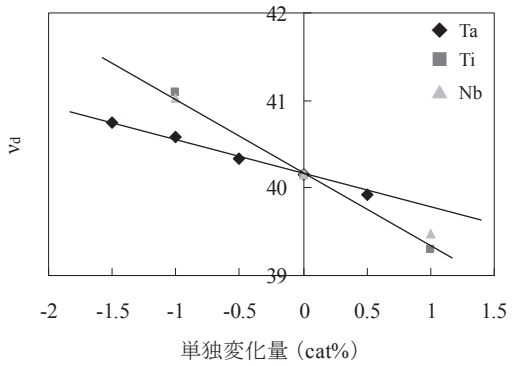

図5　ν_d の組成依存性

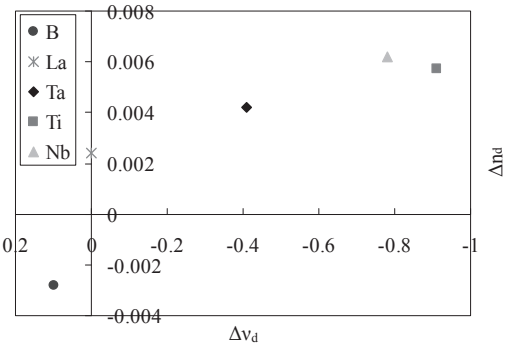

図6　TAFD系ガラスにおいて各成分を1cat%添加した時の屈折率とアッベ数の変化量

の変化を，図4には n_d の変化をそれぞれ示す。Taを削減していくと密度は単調減少し，それに伴い屈折率も単調減少を示した。また，Ti，Nbは添加していくと屈折率は単調増加する。したがってTaの削減による屈折率の低下はTi，Nbといった元素の導入で補償できる。

3−3　低分散化の検討

図5にTa，Ti，Nbを単独で変化させたときのアッベ数の変化を示した。Taを削減していくとアッベ数は単調増加した。一方，TiやNbは添加していくとアッベ数は単調減少した。TaとTi，Nbはいずれも添加するとアッベ数は減少するが，その寄与の大きさ（傾き）はTaよりもTi，Nbの方が大きい。Ta削減による屈折率の低下をTiやNbといった高屈折高分散成分の導入によって補償する必要があるが，単純にTi，Nbで置き換えてしまうと図4，図5よりその影響度の違いから低分散性が失われる。図6にTAFD系の光学ガラスにおいてB，La，Ta，Ti，Nbをそれぞれ1cat%添加したときの屈折率とアッベ数の変化を示す。各成分の屈折率とアッベ数の組成依存性を用いて，高分散成分はもちろんTaよりも低分散性を示す成分も最適化することにより，Taを削減しても高屈折率低分散のガラスを得ることを可能とした。

3−4　透過率の検討

ガラスのTi，Nb含有量が増えると上述のように紫外域での吸収が大きくなり，Taの場合よりもガラスの透過率は悪化してしまう。このようにTaを削減しTiやNbを導入した場合では，組成のみの観点からは透過率は悪化する方向へと進んでしまう。しかしながら，透過率は組成のみの影響で決定される特性ではなく，その溶解条件（例えば溶融坩堝・原料の選定，溶解温度や溶解雰囲気の選定など）にも大きく依存する。我々は組成技術と溶融技術の開発により，Taを削減しTiやNbを増量した組成であっても，比較的透過率の良好なガラスを得ることを可能とした。

以上のことから，組成技術や溶融技術といった複合的な技術開発によってTaを未使用もしくは低減した高屈折率低分散高機能ガラス（TAFD 5 F，TAFD 33，TAFD 35，TAFD 40，TAFD 55）の開発に成功した。

4　Taフリー・レス高屈折率低分散光学ガラス（TAFD 5 F，33，35，40，55）の紹介

表2には当社が開発したTaフリーまたはTaレスのTAFD系光学ガラスの特性を示す。また，それぞれのガラスの特徴を以下に簡単に箇条書きにて記す（詳しい内容はHOYA株式会社オプティクス事業部ホームページを参照さ

表2　開発に成功したTaフリー・レス高屈折率低分散光学ガラス（TAFD 5 F，33，35，40，55）の諸特性

	光学的性質			熱的性質	耐水・耐酸性		機械的性質		その他
	n_d	ν_d	$\lambda_{\tau 0.8\,(nm)}$	Tg (℃)	D_w	D_A	Hk	F_A	比重 (g・cc^{-1})
TAFD5F	1.83481	42.72	360	665	2級	3級	685	60	4.72
TAFD33	1.88100	40.14	380	718	1級	1級	700	60	5.40
TAFD35	1.91082	35.25	385	678	1級	1級	630	60	4.97
TAFD40	2.00069	25.46	423	688	1級	1級	600	80	4.73
TAFD55	2.00100	29.13	406	709	1級	1級	655	50	5.12

※$\lambda_{\tau 0.8}$は内部透過率曲線における透過率0.8（80%）に相当する波長を示している。

図7　ガラスブロックの様子；左からTAFD 33，35，55

れたい)。また，図7に近年開発に成功したTAFD 33，35，55のガラスブロックの様子を写真で示す。

TAFD 5 F

n_d＝1.83を超える高屈折とν_d＝42を超える低分散を両立する高性能ガラスである。Taを使用しないことで，コストパフォーマンスを最大限に追及したガラスである。TaフリーのTAFD系ガラスとして最初（2001年）に開発に成功した。

TAFD 33

n_d＝1.88を超える高屈折率と，ν_d＝40を超える低分散を両立する新しい高性能ガラスである。光学設計上非常に有用な特性領域において，Taの削減により低コスト化を実現したガラスである。最新のTaレスのTAFD系ガラスであり，「レンズ設計・製造展2011」で発表した。

TAFD 35

n_d＝1.91を超える高屈折率と，ν_d＝35を超える低分散を実現したTaフリーの光学ガラスである。屈折率と透過率，研磨加工性を高い次元でバランスさせ，使いやすさを重視した。

TAFD 40

現在販売している当社のn_d＝2.0以上の光学ガラスラインナップの中では最も早く開発されたTaフリーガラスである。高屈折でありながら，研磨加工性にも優れている。

TAFD 55

n_d＝2.0を超える高屈折率でありながら，ν_d＝29を超える低分散を実現したTaフリーの光学ガラスである。光透過特性も優れており，高性能なデジタル製品のレンズに最適である。

5　まとめ

レアメタルの価格が高騰する今日において，レアメタルとりわけTaのような高価な原料の代替材料や使用量削減技術開発が求められている。このような取り組みは地球資源を保護することにつながるものである。当社は環境面にも配慮した高機能ガラスを廉価かつ安定的に供給することを目的としてTaを未使用もしくは削減した高屈折率低分散ガラスの開発を続けており，組成技術や溶融技術といった複合的な技術開発の進歩によって今日までにTAFD 5 F，TAFD 33，TAFD 35，TAFD 40，TAFD 55等の新しい高屈折率低分散ガラスを開発することに成功している。

参考文献

1) HOYA株式会社オプティクス事業部HP（http://www.hoya-opticalworld.com/）
2) 泉谷徹郎，‘光学ガラス’共立出版 pp. 35－36 (1984)
3) 泉谷徹郎，‘光学ガラス’共立出版 pp. 46－47 (1984)
4) 泉谷徹郎，‘光学ガラス’共立出版 pp. 44－46 (1984)
5) ガラス工学ハンドブック朝倉書店 pp. 182－188 (1999)