

光学ガラスとレアアース

(株)ニコン 硝子製造部 山本 博史

Optical glasses and rare earths.

Hiroshi Yamamoto

NIKON Corp., Glass Production Dept.

1. 光学ガラスとは

光学ガラスは光学系において像の伝達に用いられるガラスで、通常レンズあるいはプリズムとして用いられる。光学ガラスには、その用途から特に次の点が要求される。

- ① 無色透明であること。
- ② 光学的に均質かつ等方であること。
- ③ 所定の光学定数を持ち、その種類が豊富なこと。

以上の条件を満たすため、光学ガラスの製造においては、他のガラス工業に見られないような工夫がなされている。光学ガラスの製造工程をFig. 1に示した。

まず①については、高純度原料を用いて、不純物による着色を防止している。不純物としては、特にFe, Cr, Ni等が問題となり、その含有量は5～10ppm以下であることが要求される。またレアアース原料では、着色の原因となるCe, Pr, Nd, Er等の混入も極力おさえなければならない。

Fig. 2に光学ガラスの透過率曲線を示した。

②の均質性については、その要求を満たすために、白金るつばを用いてガラスを溶解することも多い。白金るつばは粘土るつばとは異なり、ランタン系ガラスのような侵食性の激しい組成に対しても、異物の混入や脈理の発生が少なく、高均質なガラスを収率良く得るには有利である。Fig. 3

には現在溶解法の主流となっている連続溶解装置の模式図を示した。この装置は基本的に溶解槽、清澄槽、攪拌槽の3槽から構成されているが、これらすべての槽が白金内張り容器でつくられている場合もある。また最後の攪拌槽では白金製の攪拌棒で攪拌を行い、均質化を図っている。このようにして得られた光学ガラスの均質性測定例をFig. 4に示した。一方、完全な等方性を維持するために、ガラス素材には極めて精密なアニールを施している。アニールは通常定速冷却法で行い、その冷却速度はガラスの大きさによって異なるが、0.5～5℃/時間程度である。

③に関しては、光学ガラスにとって光学定数が生命であることから、レアアース酸化物、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 等の希少で高価な原料も使っている。またガラス化範囲の限界に近い組成を用いる場合も少なくない。

2. ランタン系ガラス

光学ガラスはその屈折率 n_d と分散を表わすアッペ数 ν_d で分類され、現在200種類以上あると言われている。それらのうち代表的なものを図5(n_d/ν_d 図)に示した。この図の中で、屈折率が高くしかもアッペ数が多い(すなわち分散が小さい)ところに位置しているLAC, LAF, LADF領域のガラスはランタン系ガラスと呼ばれ、 La_2O_3 を初め

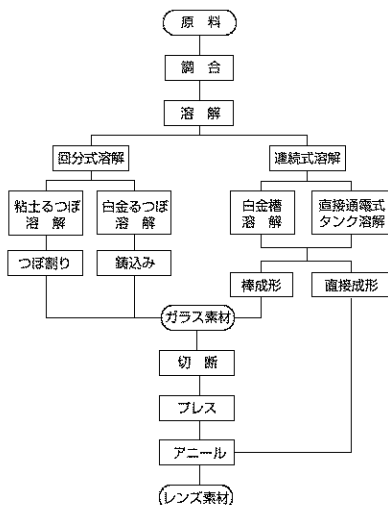


Fig. 1. 光学ガラスの製造工程

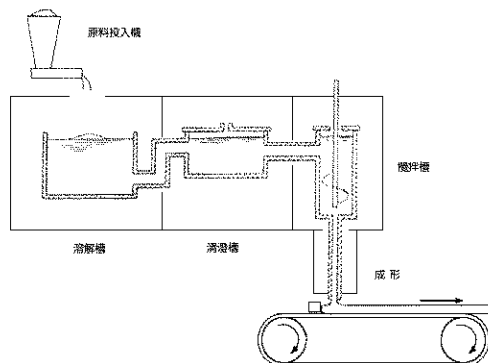


Fig. 3. 連続溶解装置

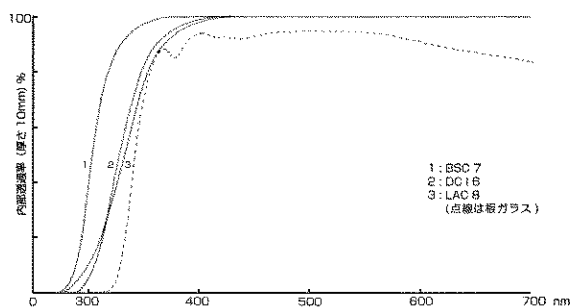


Fig. 2. 光学ガラスの透過率曲線

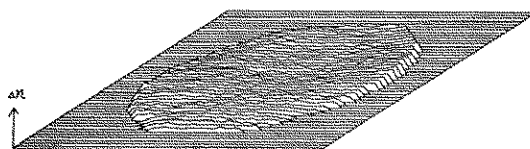


Fig. 4. 光学ガラスの干渉計による均質性測定例
試料は直径100mm、厚さ30mmのLAC 8
 $\Delta n = 0.8 \times 10^{-6}$

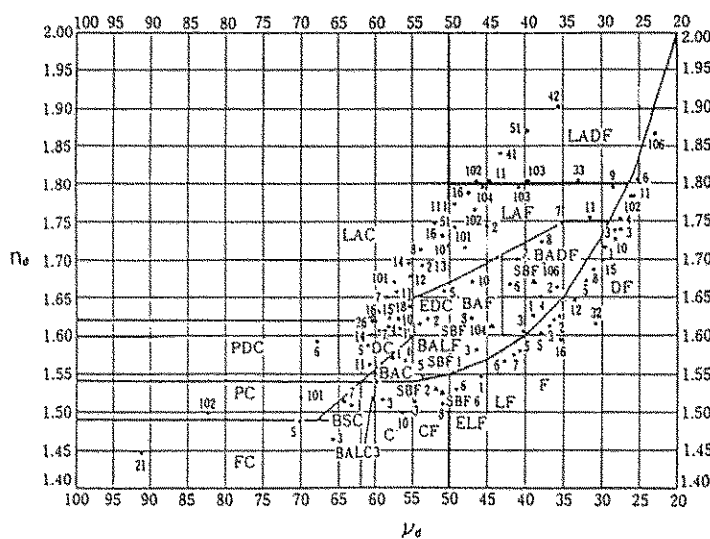


Fig. 5. 光学ガラスの n_d/ν_d 分布図

Table 1 ランタン系光学ガラスの組成例³⁾

	LAC	LAC	LAF	LAF	LADF	LADF
SiO ₂	5.0			1.6	7.0	3.0
B ₂ O ₃	36.0	37.0	30.0	26.2	16.0	15.0
ZnO	15.0	13.0	15.0	9.3		
PbO		15.0				
Y ₂ O ₃	6.0	5.5	10.0	6.9		2.0
La ₂ O ₃	38.0	39.5	30.0	39.4	42.0	48.0
Yb ₂ O ₃					9.0	3.0
ZrO ₂		5.0		4.0	3.0	4.0
Nb ₂ O ₅					8.0	7.0
Ta ₂ O ₅				2.0	15.0	18.0
WO ₃				10.6		
n _d	1.7062	1.7406	1.7711	1.7726	1.85215	1.90329
ν _d	53.9	50.7	43.5	46.1	39.6	37.8

とするレアアース酸化物を5～50%程度含んでいる。その基本的な組成系は、LAC, LAFがB₂O₃-RO-La₂O₃, LADFがB₂O₃-La₂O₃-ZrO₂-Ta₂O₅である。ランタン系ガラスの組成例¹⁾をTable 1に示した。ランタン系ガラスの開発は、1939年G.W. Moreyの研究²⁾に始まり、それ以後より高屈折率なものへと分布領域の拡大が図られ現在にまで至っている。ちなみにランタン系ガラスが登場するまでは、DC 16-EDC5-BAF10-BADF 8と続く一連のガラスが、最も高屈折低分散であった。

3. なぜランタンか

Laはガラスの屈折率を高める効果をもっているが、同時に分散をあまり大きくしないという非常に有難い特長も兼ね備えている。

屈折率と物質との関係は、次のGladstone-Daleの式で近似できる。

$$n-1=R/V$$

ここでnは屈折率、Rは分子屈折、Vは分子容を表わす。この式からわかるように、屈折率を高めるには、分子屈折を大きくするか、分子容を小さくすればよい。

分散については、Drude-Voigtの式から分子屈折と平均分散はだいたい比例するとされている³⁾。したがって、分子屈折が大きくなることによって屈

折率が高くなる場合は、分散も大きくなる。Pb²⁺を含むDF系ガラスはこれに相当する。

一方、La³⁺等の高原子価イオンを含むガラスでは、主として配位数が高いことにより、換言すると酸素イオンの充填度が増し、分子容が小さくなることによって高屈折率を与えている。その結果、La³⁺を含むガラスは、Pb²⁺を含むガラスと異なり、屈折率の上昇に伴う分散の増加がそれ程大きくない⁴⁾。

以上の理由の他、B₂O₃をガラス形成酸化物として用いた場合、多量のLaを導入できること、またLaはガラスの化学的耐久性を向上させることから、高屈折率低分散ガラスには、Laが欠かせないものとなっている。La以外のレアアースでは、可視域に吸収をもつ元素が多く、使用可能なものはY, Gd, Yb, Luに限られる。(ただしLuについては、価格面から実際には使われていない。)これらの元素の効果は基本的にLaと変わらないが、少量導入することにより、ガラスの失透に対する安定性を高めることが可能となる。またレアアースではないが、Th, TaもLaと同様高屈折率低分散の実現に有用である。ただThは安全性の点から用いられていない。TaはLAF, LADF系に使われることが多いが、高価なためその含有量は少なく、最近では一部Nbへの代替も試みられている。

4. 原料メーカーに望む

上述のように高屈折率低分散を実現するには、レアアース酸化物、特に La_2O_3 は必須であり、今のところ他の成分への代替は考えられない、ランタン系光学ガラスの生産量は主としてカメラ（ビデオカメラを含む）の生産台数に依存し、レアアースの消費量もそれに伴って変動するが、当面は漸増傾向が続くものと予想される。

ただ現在のところランタン系ガラスの平均的な価格は、一般のランタンを含まない古典的ケイ酸塩ガラス（BSC7等）の4倍以上である、さらにその価格に占める原料費の割合は、最高50%程度と極めて高く、しかもそのほとんどがレアアースという場合が多い。したがってユーザーの立場としては、一般カメラ用にはレアアース原料の低価格による安定供給を、特殊用途用にはより一層の高純度化（不純物量をppmからppbオーダーへ低減）を望みたい、またレアアースのフッ化物原料については、フッ素含有量の安定化も望まれる。

参考文献

- 1) 特開昭53-71115, 昭56-5345, 昭60-46948
- 2) U.S.Pat.2150694 (1939)
- 3) 泉谷徹郎, ガラス工学ハンドブック (森谷太郎, 成瀬省, 功力雅長, 田代仁編) 朝倉書店 p123-131 (1963)
- 4) 泉谷徹郎, 大工試報告No.311 (1958)

〔筆者紹介〕



山本 博史 (やまもと ひろし)
昭和56年 神戸大学理学部修士課程終了
同 年 日本光学工業株式会社 (現株式会社ニコン) 入社
現 在 相模原製作所 硝子製造部技術課