

# フッ化物ガラスファイバーとその応用

HOYA(株) 材料研究所 山下 俊晴

## Fluoride glass fibers and their applications

Toshiharu Yamashita

Materials Research Laboratory, HOYA Corp.

### 1. はじめに

石英系光ファイバーより長波長光を透過する赤外線透過光ファイバーで超低損失化の可能性が示唆されて以来<sup>1)</sup>, 種々の赤外線透過材料でこの実現のための研究が世界的に展開されてきた。

紫外から赤外までの広い波長域の光を透過するフッ化物ガラスは、次世代の光通信用ファイバー材料として特に有望視された。中でも、通称ZBLANと呼ばれる $ZrF_4$ 系フッ化物ガラスは、結晶化に対する安定性の最も高いフッ化物ガラスであると評価され、通信関連企業や軍関係の研究機関を中心に盛んに研究されてきた。しかしながら、1986年に1 dB/kmを下回る最低損失値が達成された以後<sup>2),3)</sup>, 低損失化はほとんど進展していない。吸収・散乱損失のより一層の低減やプリフォームの製作技術の開発などのまだ越えなければならない高いハードルが幾つも残されており前途は厳しいように思われる。

一方、損失が0.1 dB/m以下の光ファイバーが得られるようになったことから、赤外透過性を利用して赤外レーザーのパワー伝送や赤外線利用計測・分析などへの応用が活発になってきている<sup>4),5)</sup>。しかし、こうした短尺での応用においても、ファイバーの耐環境性、強度、耐熱性などの問題があり、実用化は必ずしも順調に進んでいるとは言えない。これらの問題は、 $ZrF_4$ 系フッ化物ガラス固有の性質に起因しており、ガラスの諸性質の

改善もまだ必要であると思われる。

筆者らは、従来の $ZrF_4$ 系フッ化物ガラスファイバーより実用性の高いフッ化物ガラスファイバーの開発に取り組んできた。本稿では、独自に開発した $AlF_3$ 系フッ化物ガラスと性質並びにファイバーの製作、特性、応用について紹介する。

### 2. $AlF_3$ 系フッ化物ガラス

1975年の $ZrF_4$ 系フッ化物ガラスの発見以前にも $BeF_2$ 系と $AlF_3$ 系のフッ化物ガラスが知られていた<sup>6),7)</sup>。 $BeF_2$ は単独でもガラスとなる高いガラス形成能をもつが、毒性、潮解性が強く、また赤外吸収端が石英と大差ないので赤外線透過ファイバー材料としては有用ではない。一方、 $AlF_3$ 系フッ化物ガラスは、ZBLANガラスと比較すると赤外吸収端が若干短波長にあるものの、化学耐久性、機械的性質、熱的性質においてかなり優れており、このガラスの最大の欠点である結晶化に対する安定性を向上することができれば有望なファイバー材料になりうると思われた。

ところで、市販光学ガラスにフッ磷酸塩ガラスがあるが、このガラスは $AlF_3$ 系フッ化物ガラスにガラスフォーマーの $P_2O_5$ を加え、これの3次元架橋効果によってガラスの結晶化に対する安定性を大幅に改善したものである。すなわち、近赤外域に固有の吸収をもつ $P_2O_5$ の代わりにガラスフォーマーとなりうるフッ化物を導入すれば結晶

化に対する安定性の高いフッ化物ガラスが得られると考えられる。筆者らは、この考えに基づいて  $P_2O_5$  の代わりに  $ZrF_4$  塩 (ZBLAN 組成) または  $BeF_2$  を加えて、新しい  $AlF_3$  系フッ化物ガラスを開発した。Fig. 1 は各々の系におけるガラス化領域を示したものである。 $P_2O_5$  の場合に比べてガラス化領域はやや狭いものの同じ組成域にあり、ガラスフォーマーの  $BeF_2$  だけでなく  $ZrF_4$  塩もまたガラス化傾向を増大する効果をもつことが確認された。

### 3. ガラスの諸性質

$ZrF_4$  塩を導入したガラス系における代表的ガラスの諸性質を ZBLAN ガラスと比較して Table 1 に示す。

このガラスは Fig. 2 にも示すように  $0.2 \mu m$  の近紫外から  $7 \mu m$  の中赤外までの広い波長域の光を透過する。赤外吸収端は ZBLAN ガラスよりやや短波長にあるが、これはガラスの赤外吸収端を決めている  $AlF_3$  の多音子の基本振動吸収が  $ZrF_4$  よりも短波長にあることによる。

フッ化物ガラスの化学耐久性は、石英ガラスよりかなり劣る。したがって、化学耐久性の改善はファイバーの信頼性を高めるうえで重要な課題である。Table 1 に日本光学硝子工業会規格で定められた粉末法で測定したガラスの耐水性と耐酸性の値を示したが、ZBLAN ガラスでは通常、実用が困難と思われる約 30% の重量減であるのに対して、新開発のガラスは、酸化物ガラスでは実用化されているレベルの優れた化学耐久性を有す

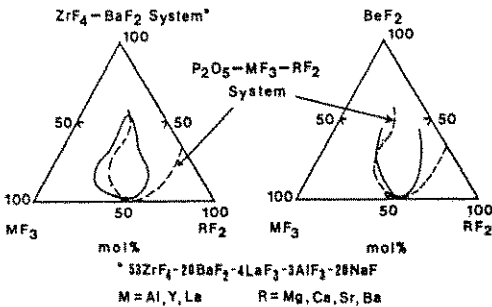


Fig. 1 Glass forming regions of fluorozirconate- $MF_3-RF_2$  and  $BeF_2-MF_3-RF_2$  systems

る。また、Fig. 3 及び Fig. 4 は、 $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}$  のガラス板を  $50^\circ C$  の温水に浸漬した時の重量減少と重量減少の pH 値依存性を各々示したものである。フッ化リン酸塩ガラスよりは劣るものの ZBLAN ガラスよりかなり優れた耐水性をもつことが分かる。フッ化物ガラスは一般に酸に対して弱い、この点についてもかなり改善されている。アルカリに対してはデータ上 ZBLAN ガラスの方が重量減少が小さいが、これは、ZBLAN ガラス表面に  $Zr(OH)_4$  の保護層が形成されるため実際には耐久性があるとはいえない。

ZBLAN ガラスは転移温度が非常に低く、いわゆる低融点ガラスの部類に入る。一方、開発されたガラスのそれは  $100^\circ C$  以上高く、また熱膨張係数も小さいので耐熱性に優れている。また、Fig. 5 に示すように、温度に対する粘性の変化が ZBLAN ガラスより緩やかであり、プリフォーム成形やファイバーの製作が ZBLAN ガラスに比べて容易である。

機械的性質に関しては、比較的高いヤング率を有し、高強度が期待できる。実際のファイバーの破断のほとんどは表面の傷から生じるが、ヌーブ硬度が ZBLAN ガラスより大きく、傷が入りにくいのも特徴としてあげられる。

### 4. コア・クラッドガラス

屈折率が異なり、粘性や熱膨張係数がお互いに適合したコアガラスとクラッドガラスを得るために、従来はガラス構成成分の置換や他のフッ化物

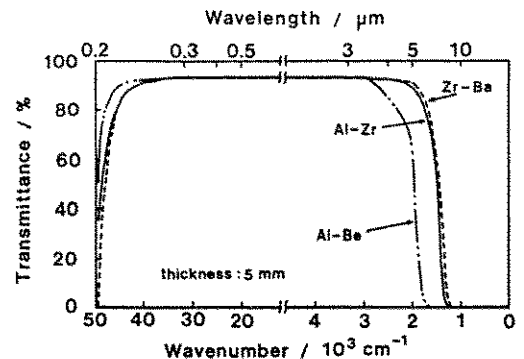


Fig. 2 Transmission spectra of fluoride glasses

Table 1 Properties of fluorozirco-aluminate glass compared with fluoro zirconate glass

PROPERTIES		AlF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> glass	ZrF <sub>4</sub> glass (ZBLAN)
1 Optical properties			
Refractive index	nd	1.43928	1.49897
Abbe value	<i>v</i> d	93.70	75.95
Abnormal partial dispersion	Δ Pig	0.2657	0.1216
Non-linear refractive index	n <sub>2</sub> (10 <sup>-13</sup> esu)	0.51	0.85
Transmittance limit wavelength	(5mm t)		
UV λ T =50%	(μm)	0.20	0.21
IR λ T =50%	(μm)	6.76	7.19
Thermo-optical constant	(20~40°C, 633nm)		
(dn/dT) rel.	(10 <sup>-6</sup> /°C)	-8.17	-13.45
(dn/dT) abs.	( // )	-9.42	-14.75
(ds/dT) sbs.	( // )	-2.62	-6.06
2 Physical properties			
Specific gravity	S. G.	3.85	4.33
3 Chemical properties			
Water durability	Dw (wt loss%)	0.24	29.2
Acid durability	Da (wt loss%)	0.69	32.0
4 Thermal properties			
Transformation point	Tg (°C)	392	257
Sag point	Ts (°C)	423	277
Thermal expansion coeff.	(-30~70°C)		
α	(10 <sup>-7</sup> /°C)	152	172
5 Mechanical properties			
Young's modulus	E (kg/m m <sup>2</sup> )	6500	5380
Shear modulus	G ( // )	2480	2050
Bulk modulus	K ( // )	5700	4770
Poisson's ratio	δ	0.31	0.31
Knoop hardness	Hk (kg/m m <sup>2</sup> )	315	225

AlF<sub>3</sub>-ZrF<sub>4</sub> glass : AlF<sub>3</sub> 30.2, ZrF<sub>4</sub> 10.2, YF<sub>3</sub> 8.3, MgF<sub>2</sub> 3.5

CaF<sub>2</sub> 20.2, SrF<sub>2</sub> 13.2, BaF<sub>2</sub> 10.6, NaF 3.8

ZrF<sub>4</sub> glass : ZrF<sub>4</sub> 53, BaF<sub>2</sub> 20, LaF<sub>3</sub> 4, AlF<sub>3</sub> 3, NaF 20 (mol %)

を添加する方法がとられてきた。しかしながら、フッ化物ガラスでは、酸化物ガラスのように組成の自由度が大きくないため、高開口のコア・クラッドガラスを得ることが困難であった。

筆者らは、塩素のドーピングが従来の方法より屈折率を高めるのに効果的であり、さらにガラスの結晶化に対する安定性を向上する効果も合わせ持つことを見出した。

Fig. 6は、塩素のドーピングに伴う屈折率変化をPbF<sub>2</sub>添加の場合と比較して示したものである。屈折率増大の割合は、従来、添加成分としてよく使われてきたPbF<sub>2</sub>の2倍以上である。また、フッ化

物ガラスへの塩素のドーピングは、一般的にガラスの化学耐久性や機械的性質を劣化させると考えられるが、コア・クラッドの屈折率差を設けるのに必要な塩素量の範囲では劣化はほとんど認めら

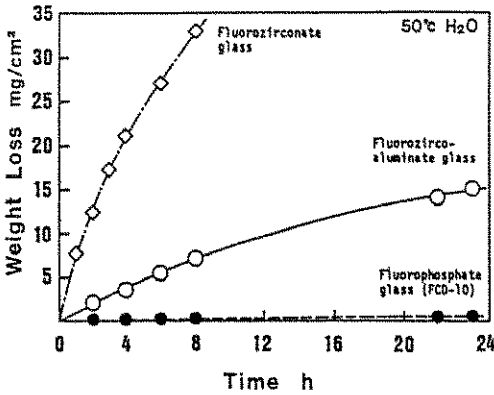


Fig. 3 Weight loss due to dissolution of glass in water at 50°C with time

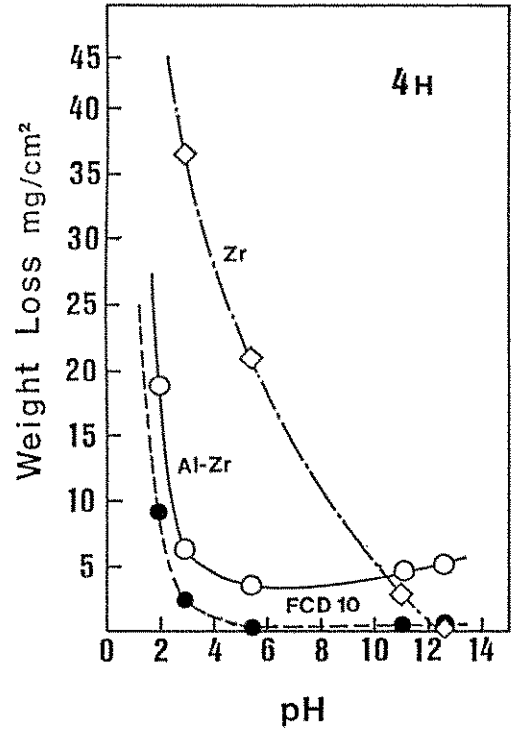


Fig. 4 Weight loss against pH value

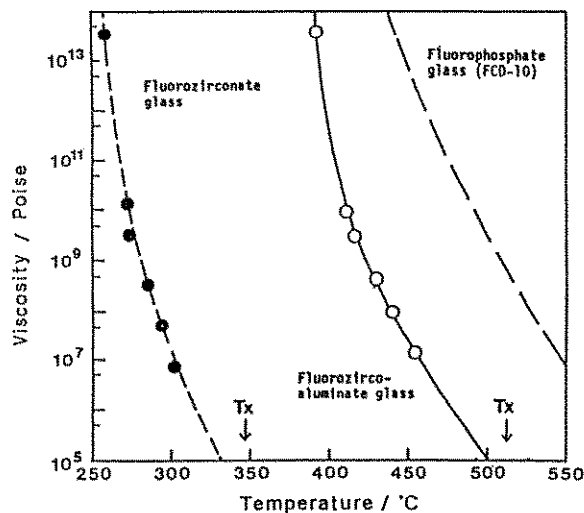


Fig. 5 Viscosity-temperature curves for fluoride and fluorophosphate glasses

れなかった。転移温度、軟化温度はやや低下するものの熱膨張係数がほとんど変化しないのも塩素ドーピングの利点としてあげられる。

塩素を0.7 mol%含むガラスと含まないガラスの10°C/minで昇温した場合のDSCカーブをFig. 7に示す。塩素を含むガラスでは結晶化開始

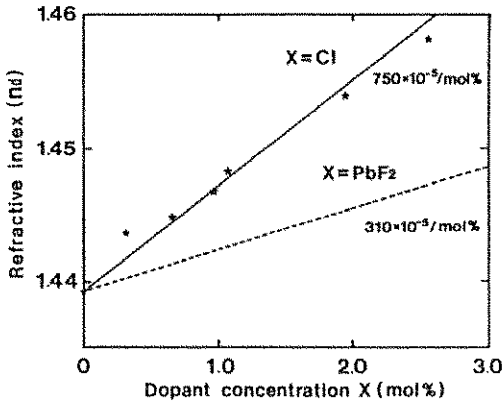


Fig. 6 Variation of refractive index by addition of chlorine

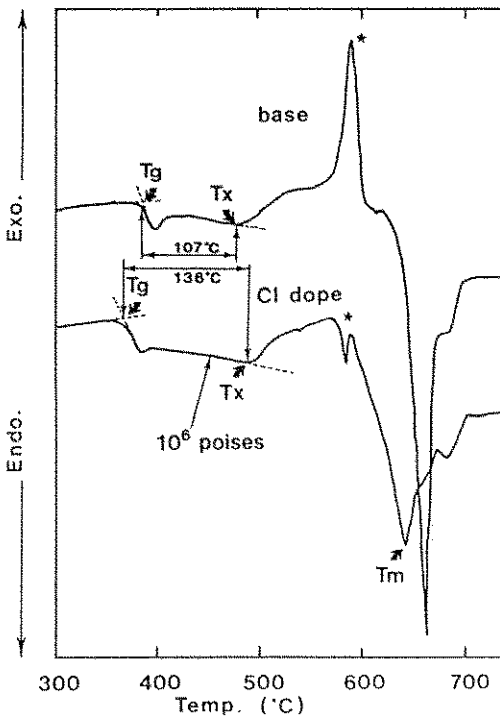


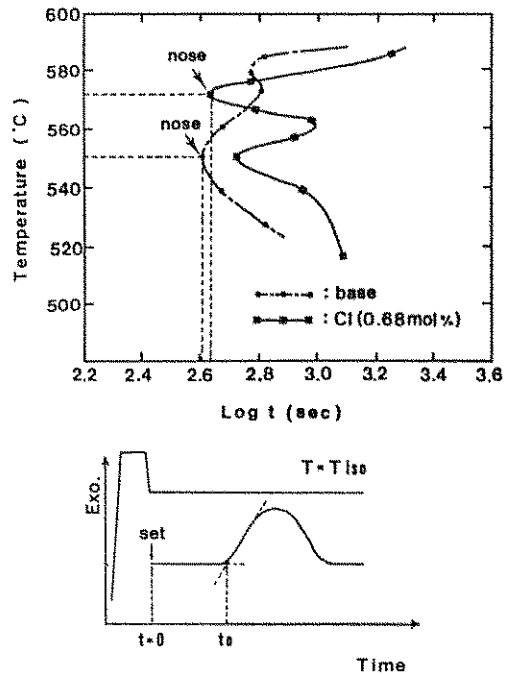
Fig. 7 DSC curves for chlorine doped and undoped glasses at heating rate of 10°C/min.

温度  $T_x$  と転移温度  $T_g$  の温度差  $T_x - T_g$  が大きく、また結晶化に伴う発熱ピークも鋭くないことから、塩素ドーピングが昇温時のガラスの結晶化をかなり抑制していることが分かる。また、Fig. 8は融液からの冷却過程におけるガラスの結晶化傾向を調べるために作成したTTTカーブ (Time-Temperature Transformation Curve) である。結晶折出までの最短時間、(ノーズ時間)はほとんど同じであるが、塩素を含むガラスの方がこのノーズの温度が高いので、冷却過程においても結晶化は起こりにくくなっていると考えられる。これらの結果から次式によって臨界冷却速度を求め、塩素含有ガラスで8°C/min、含まないガラスで16°C/minの値を得た。

$$R_c(\text{°C/min}) = (T_L - T_N) / t_N$$

ここで、 $T_L$ は液相温度(=  $T_m$ )、 $T_N$ 、 $t_N$ はTTTカーブにおけるノーズの温度と時間である。

これらの値はZBLANガラスに迫る臨界冷却速度であり、ファイバーを製作しうる安定性をも



TTT (time-temperature-transformation) curve

Fig. 8 TTT (Time-Temperature-Transformation) curves for chlorine doped and undoped glasses

Table 2 Compositions of core and clad glasses

	AlF <sub>3</sub>	ZrF <sub>4</sub>	YF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	NaF	NaCl
CLAD	30.2	10.1	6.3	3.6	20.3	13.2	7.5	3.7	5.1
CORE	25.1	12.7	11.1	3.7	15.4	13.6	12.6	—	5.6

Table 3 Properties of core and clad glasses.

	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>s</sub> /°C	α/10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
CLAD	366	393	184
CORE	360	390	184

ったガラスであるといえる。

筆者らは、塩素ドーピングに加えてガラス構成成分の相互置換を行い、結晶化に対してさらに安定で、かつ従来のフッ化物ガラスファイバーより大きい開口数0.3のコア・クラッドガラスを得た。Table 2 及び 3 にコア・クラッドガラス組成の一例とこれらのガラスの熱的性質を示す。

### 5. ガラスの製作

ガラスは、Ar ガス雰囲気グローブボックス内で非晶質カーボンルツボを用いて 900°C で 2 時間溶融して製作した。原料中に不純物として含まれている酸化物をフッ化するために NH<sub>4</sub>F・HF を少量バッチに加え、また、ガラスからの脱水には Cl<sub>2</sub> ガスを用いた。

塩素を含むガラスの溶融には、従来フッ化物ガラスの溶融に用いられた金や白金のルツボの使用は、Fig. 9 及び 10 に示すように塩化金や塩化白金による吸収の生成と光散乱の増大を引き起こすので適さない。非晶質カーボンルツボを用いれば塩素導入による紫外透過限界のレッドシフト以外には塩素を含まないガラスと差異のないガラスを得ることができる。また、非晶質カーボンルツボ溶融ガラスの光散乱は、波長 λ<sup>-4</sup> に比例しておりレーリー散乱であると考えられるが散乱強度は石英ガラスよりも高い。石英ガラスのように密度ゆらぎだけでなく、多成分化による濃度ゆらぎが関

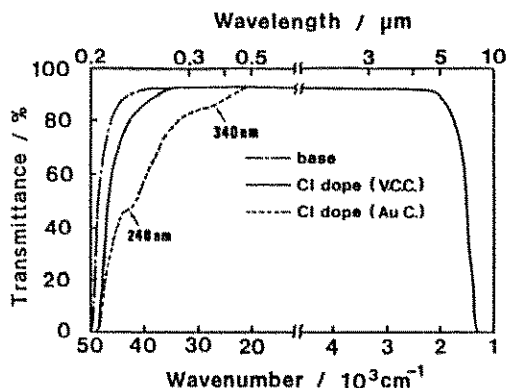


Fig. 9 Transmission spectra of chlorine doped glasses melted in vitreous carbon and gold crucibles

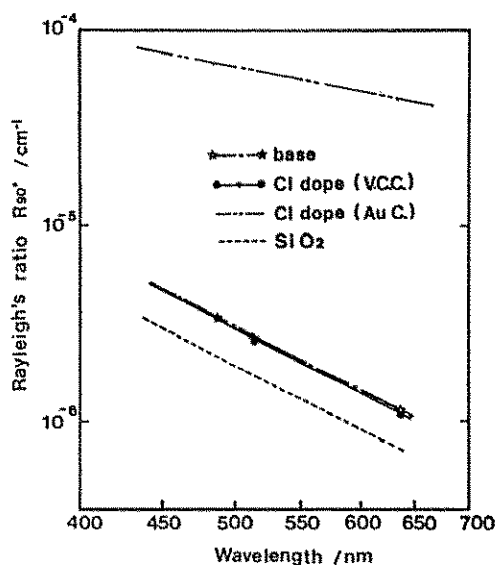


Fig. 10 Wavelength dependence of Rayleigh's ratio

与していることも考えられる。

## 6. プリフォーム及びファイバーの製作

ビルトインキャスト法やローテーションキャスト法など低粘性の溶融ガラスをキャストしてプリフォームを製作する従来の方法とは全く異なる押し出し法を開発した。この方法では、Fig. 11 に示すように研磨されたコアガラスとクラッドガラスの1組のガラスディスクを重ね合わせてシリンダー内にセットし、これをガラスの粘性が $10^8 \sim 10^9$ ポアズになる温度に加熱して、約 $50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力でノズルから押し出すことによってプリフォームは製作される。この方

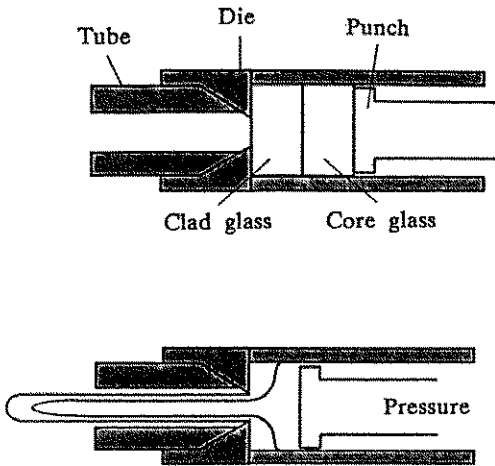


Fig. 11 Schematic assembly of extrusion molding

法で製作したプリフォームの側面と断面の写真をFig. 12 に示す。プリフォームのコアクラッドはよく融着しており、構造も良好である。また、Fig. 13 は、プリフォームの長手方向のクラッド径とコア径の変化を示したものである。光端からの距離が $100 \sim 300 \text{ mm}$ の範囲では、長さ $10 \text{ mm}$ 当たりのコア・クラッド比の変化は3%以内であり、短尺応用においては問題とされないコア径変動のファイバーを得ることができる。

この方法では押し出す温度がガラスの結晶化温度より低いため結晶化することがなく、また形状再現性が良いので従来のキャスト法より製造技術として適していると考えられる。

このプリフォームにテフロン FEP 熱収縮チューブを覆せた後、Ar 雰囲気中で加熱、線引きし、インラインで UV 硬化樹脂をオーバーコートしてファイバーを製作した。

## 7. 特性

ファイバーの伝送損失スペクトルの一例をFig. 14 に示す。これは後述の Er:YAG レーザーのパワー伝送用に製作したコア径が $440 \mu\text{m}$ 、クラッド径 $500 \mu\text{m}$ の $5 \text{ m}$ 長ファイバーを用いてカットバック法で測定したものである。最低損失は波長 $2.5 \mu\text{m}$ で $0.01 \text{ dB/m}$ 以下と低く、また $\text{Cl}_2$ ガスの脱水効果によって水酸基吸収ピーク波長における損失も $0.1 \text{ dB/m}$ まで低減されている。

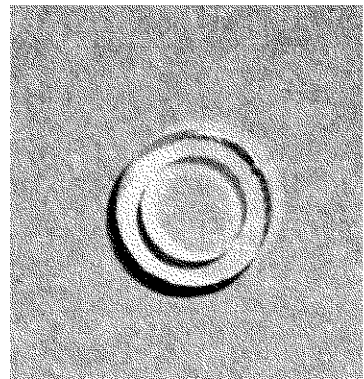
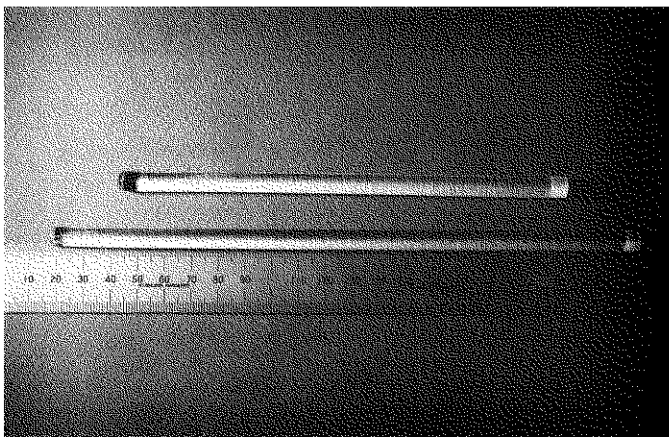


Fig. 12 Photographs of the preform prepared by extrusion method

強度については、クラッド径 500  $\mu\text{m}$  のファイバーで 25 mm 前後の最小曲げ半径が得られている。実用可能なレベルにあると考えられるが Fig. 15 に示すようにファイバーの強度はガラスの機械的性質から期待される強度よりまだかなり低く、改善の余地がある。現在、強度向上をめざして、プリフォームの表面処理や線引き技術の改善などを行っている。

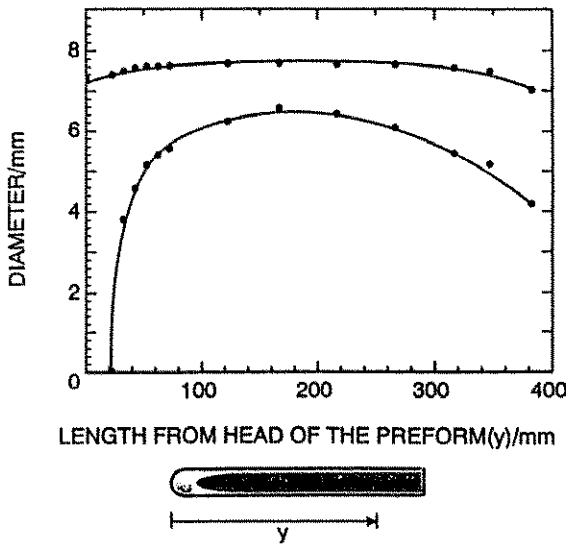


Fig. 13 Fluctuations of core and clad diameter along the length of the preform

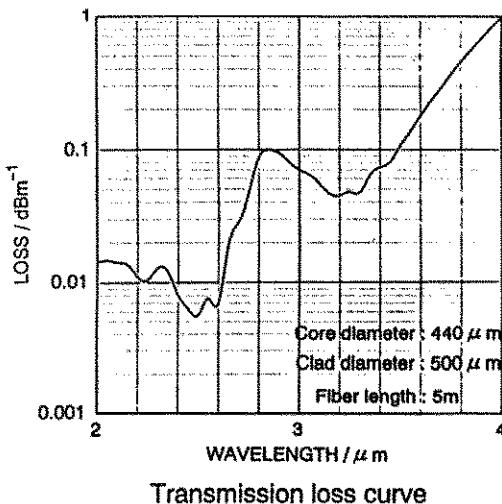


Fig. 14 Transmission loss spectra of fiber

## 8. 応用

フッ化物ガラスファイバーの応用の概略を Fig. 16 に示す。冒頭でも述べたようにフッ化物ファイバーではその赤外透過性を利用した、より現実的な用途への応用が進められている。

筆者らは、特に、Er : YAG レーザーのパワー伝

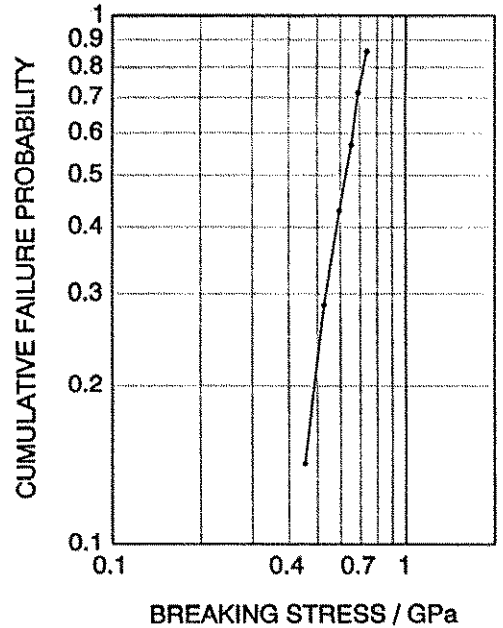


Fig. 15 Bending strength of fiber (Weibull plot)

## Applications

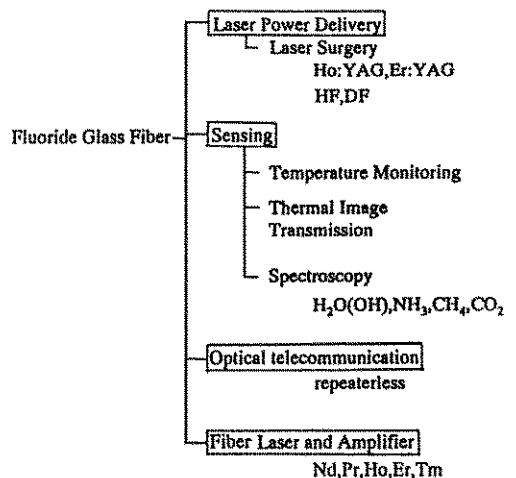


Fig. 16 Applications of fluoride glass fibers



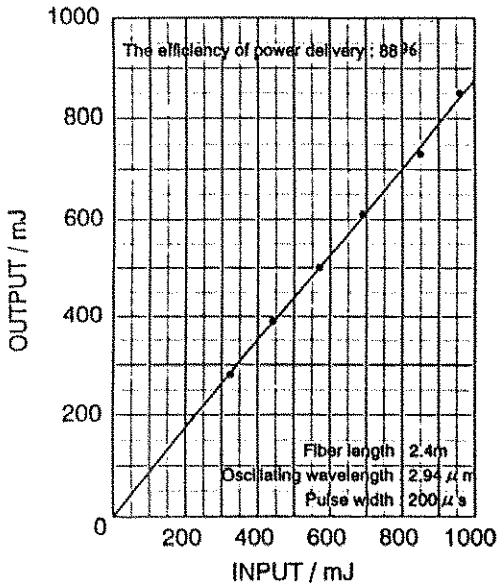


Fig. 17 Input-output energy characteristics of Er:YAG laser power delivery

送応用に着目し、ファイバーの開発を行ってきた。

Er:YAG レーザーは、近年開発されたニューレーザーであるが、発振波長が  $2.94 \mu\text{m}$  で、水酸基の基本振動吸収波長と一致しているため、生体組織の切開や切除などに適した医療レーザーとして注目されている。しかし、現状ではこの波長のレーザー光を高エネルギー密度で伝送できるファイバーがなく、これがレーザーの実用化のネックとなっていた。

Fig. 17 は、筆者らが開発した  $\text{AlF}_3$  系フッ化物ガラスファイバーにおける Er:YAG レーザーのエネルギー伝送の入出力特性を示したものである。レーザービームは焦点距離  $20 \text{ mm}$  のサファイアレンズを用いて、ビーム径  $200 \mu\text{m}$  に絞込んでファイバーに入射した。1パルス当たり  $970 \text{ mJ}$  のパルスレーザーを  $10 \text{ Hz}$  で  $15$  分間入射してもファイバーは全く損傷を受けず、 $80 \text{ kW}/\text{mm}^2$  以上の高いレーザー損傷閾値を有することが分かった。この値は  $\text{ZrF}_4$  系フッ化物ガラスファイバーの損傷閾値の 2 倍以上に相当する。この高閾値はガラスの高耐熱性、特に転移温度が高いことによって得られたと考えられる。 $\text{AlF}_3$  系フッ化物ガラスファイバーは、現在、Er:YAG レーザの高パワ

ーを高効率で伝送しうる唯一のファイバーであり、今後、医療分野での幅広い応用が期待される。

Er:YAG レーザーのパワー伝送以外の応用で現在最も期待され、また実用化段階に近いのは、分光分析への応用である。物質を構成する格子の基本振動吸収は赤外域にあるので赤外ファイバーを用いることによって、分析・計測の高感度化と高精度化が可能となる。FTIR や赤外レーザーとフッ化物ガラスファイバーを組合わせた分析機器や計測機器の開発が盛んに行なわれており、今後の展開に期待がもたれる。このような応用においても、ファイバーの耐環境性、強度、耐熱性は重要な要素であり、 $\text{AlF}_3$  系フッ化物ガラスファイバーの特徴を活かすことができる。

また、 $\text{AlF}_3$  系フッ化物ガラスは、 $\text{ZrF}_4$  系よりも多量に希土類金属フッ化物を含有することができる。この特徴を活かした  $\text{ErF}_3$  高含有ガラスファイバーを半導体レーザーで励起することによって  $2.7 \mu\text{m}$  帯レーザーの発振と赤、緑、青色の比較的強い赤外可視変換蛍光が確認された<sup>9)</sup>。この分野における今後の展開にも期待がもたれる。

## 9. おわりに

独自の材料と技術を用いて新しい  $\text{AlF}_3$  系フッ化物ガラスファイバーを開発した。このファイバーは、Er:YAG レーザーのパワー伝送系として有用であることが確認された。

今後は、Er:YAG レーザーのパワー伝送への応用だけでなく、赤外線利用分光分析・計測などにも応用を広げていく考えである。

赤外線透過ファイバーは、ようやく実用レベルのファイバーが得られるようになった段階にあり、応用は始まったばかりである。今後、ファイバーの応用技術の進歩と市場の発展が期待されるが、ファイバーの信頼性、特に強度をより一層向上し実用性を高めることが必要である。

## 参考文献

- 1) J. Gannon, J. Non-Cryst. Solids, **42** (1980) 239
- 2) D. C. Tran et. al., Proc. SPIE **618** (1986) 48
- 3) T. Kanamori and S. Sakaguchi, Jpn. J.

Appl. Phys., **25** (1986) L468

- 4) K. Itoh et. al. Extended Abstracts for the 7th Int'l Symp. on Halide Glasses (1991) 2-7
- 5) R. Driver et. al., *ibid* (1991) 8-31
- 6) V. M. Goldschmidt, *Z. Tech. Phys.*, **8** (1927) 251
- 7) K. H. Sun, U. S. Patent No. 2466509 (1949)
- 8) H. Yanagita et. al., *Electron. Lett.*, **26**, 22 (1990) 1895
- 9) K. Okada et. al., Extended Abstracts for the 5th Int'l Symp. on Halide Glasses (1988) 146

[筆者紹介]



山下 俊晴 (やました としはる)  
昭和39年3月 東京都立大学, 理学部, 物理学科卒業  
同 年4月 HOYA 株式会社入社  
現 在 HOYA 株式会社材料研究所  
第5グループリーダー

[連絡先]

〒196 東京都昭島市武蔵野 3-3-1  
HOYA 株式会社 材料研究所  
第5グループ  
TEL 0425-46-2704  
FAX 0425-46-2742

**Abstract**

Fluoroaluminate glasses which are more durable chemically, thermally and mechanically than the conventional fluorozirconate glasses, have been developed. Low loss optical fibers were successfully prepared with these glasses by improved fabrication techniques which include a reactive atmosphere process with Cl<sub>2</sub> gas in glass preparation and the extrusion method in preform fabrication. A minimum loss of less than 0.01 dB/m near 2.5 μm and a loss of under 0.1 dB/m at 2.94 μm have been obtained. Fibers of 450 μm core-diameter and 500 μm clad-diameter, prepared for Er: YAG laser power delivery, exhibit minimum bending radius of 25 mm and high damage threshold of over 80 kW/mm<sup>2</sup> input power density. The characteristics of the fibers indicate the potential usefulness for Er: YAG laser power delivery and other infrared applications.