

# 解説

## 光学ガラスの現状と動向

八田 比佐雄

(株)オハラ開発部 〒229 相模原市小山 1-15-30

(1994年10月7日受理)

### The Status and Trend of Optical Glasses

Hisao YATSUDA

Development Div., OHARA Inc., 1-15-30, Oyama, Sagamihara 229

#### 1. ま え が き

光学ガラスはカメラ、メガネ、双眼鏡、顕微鏡、望遠鏡等の部品として使用され、それらの機器の発展に大きな寄与を果たしながら今日まで至っており、さらに、最近宇宙開発、原子力産業、医療用機器、映像用機器、半導体製造分野においても重要な部品として使用されている。

光学ガラスは他の一般ガラスと比較して、所望の光学設計を満足するために特定の屈折率、分散を持ち、高い均質性で透明なガラスであるが、1枚の凸レンズの作る像には種々の結像上の欠陥が現れる。これは、ガラスの屈折率が光の波長によって変化する色収差と、レンズの屈折面が球面からできていることから生じる像のボケや湾曲等のいわゆるザイデル5収差である。これらの収差を取り除くために屈折率、分散の違う2枚以上のレンズを組み合わせなければならない。各々の光学恒数を有する光学ガラスの種類が多ければ多いほどこれらの収差を小さくすることが容易になる。

光学ガラスの歴史は上記のような光学設計からの要望とマッチしながら発展した経緯がある。1890年にはドイツの Schott により発明されたバリウムクラウンガラスがあり、このガラスを使用することにより従来の欠点であった色消しのレンズの設計が可能となった。また、1939年には Morey<sup>1)</sup> が La, Th, Ta 等の希元素を含んだ、いわゆるランタン系光学ガラスを開発した。このランタン系光学ガラスは高屈折率低分散の領域の光学恒数を有し、それまでの光学設計を飛躍的に向上させた。特にこれらのガラスを使用することによってザイデル5収

差は減少し、画面中央部の非点収差は著しく改善された。

近年も光学ガラスの拡大および改良が行われており、また、製造方法も従来の粘土ルツボに代って白金ルツボが使用されるようになり、ガラスの品質歩留りも向上した。こうして、現在は250種類以上の光学ガラスが生産され、使用される状況となってきた<sup>2-4)</sup>。しかしながら、この10年間くらいは、光学ガラスの拡大努力がさらに続けられているが、ガラスの失透性からくる製造上の問題や化学的耐久性の劣化等から大幅な拡大には至っていない。新規な光学ガラスの製造方法等の新しい創製技術が見いだされないと難しい面がある。

こういう状況下においても光学ガラスは、最近種々のガラスが検討され、また開発されてきている。主なものを挙げると以下のようである<sup>5,6)</sup>。

- ① 異常分散光学ガラス
- ② 超低分散光学ガラス
- ③ 高分散光学ガラス
- ④ 軽量化光学ガラス
- ⑤ 環境対策光学ガラス<sup>7)</sup>
- ⑥ 低軟化性光学ガラス
- ⑦ 高均質光学ガラス
- ⑧ 光学ガラスの改良(耐久性、着色、摩耗度等)

以上のような項目は市場ニーズに対応し、より良い光学ガラスを追求して開発されており、光学産業を取り巻く情報変化の中で進んでいる。本報告では上記項目中で主要なものについて、その現状と動向を紹介する。

## 2. 異常分散光学ガラス

ガラス等の透明媒質の屈折率は光の波長によって変化するが、この現象を光の分散という。この分散はガラスの種類によって違う値を示す。通常、光学ガラスの屈折率は表1に示す光源のスペクトルを使用して測定が行われている。

表1のスペクトル線で異なる二つの波長の光に対する屈折率の差 ( $n_x - n_y$ ) を部分分散といい、F線とC線に対する部分分散 ( $n_F - n_C$ ) との比を部分分散比という。

$$\theta_{xy} = \frac{n_x - n_y}{n_F - n_C} \quad (1)$$

多くの光学ガラスはアッペの経験則に従い、アッペ数 ( $\nu_d$ )- $\theta_{xy}$  座標にプロットすると、ほぼ直線的な比例関係を持っている。

$$\theta_{xy} = a_{xy} + b_{xy} \cdot \nu_d + \Delta\theta_{xy} \quad (2)$$

$\Delta\theta_{xy}$  は normal line (K7 と F2) からのずれで異常分散度といい、この値が比較的大きなガラスを異常分散光学ガラスと呼んでいる。各ガラスの異常分散度は波長範囲によって異なり、短波長域で異常分散を示すものと長波長側で異常性を示すものがある。

ショット社においてはすでに、KF8, F16, KzFS1~4のような異常分散ガラスをつくっていたが、光学設計

の要求と共に開発が進み、現在ではこの種の光学ガラスの数は非常に多くなってきている。比較的新しい異常分散光学ガラスの名称と諸性質を表2に、また、 $\theta_{gF} - \nu_d$  の関係を図1に示す。

短波長域に異常性のあるガラスは弗リン酸系やリン酸系で、長波長側に異常性の大きいガラスは  $B_2O_3-Sb_2O_3$  系や  $B_2O_3-PbO$  系で、ガラス組成と密接な関係がある。このような異常分散光学ガラスは2次スペクトルの解消に利用されている。

## 3. 超低分散光学ガラス

以前より、螢石 ( $CaF_2$ ) は望遠レンズ等で問題となる2次スペクトルの解消に極めて有効な材料として利用されているが、螢石は立方晶系の結晶体であり硬度が低く ( $H=4$ )、劈開が発達しているために研磨等の加工面で特殊な配慮が必要であり、さらに大型のものの製造にはコスト上の問題がある。一方  $\nu$  値が80以上の弗リン酸系のガラスは従来のガラスと違って組成中に多量の弗素化合物を含むため、従来のガラス溶融炉をそのまま使っては均質なガラスが得られなかった。そのため、特殊な構造をもつ溶融炉による製法が検討され、FPL51 ( $\nu_d=81.6$ ) や FPL52 ( $\nu_d=90.3$ ) の光学ガラスが実用化されるようになった。

表1 屈折率の測定に用いられる光源 (ISO\*)

色	紫 外	紫	青	青	青	緑
記 号	i	h	g	F'	F	e
元 素	Hg	Hg	Hg	Cd	H	Hg
波長 (nm)	365.01	404.66	435.83	479.99	486.13	546.07
色	黄	赤	赤	赤	赤 外	赤 外
記 号	d	C'	C	r	s	t
元 素	He	Cd	H	He	Cs	Hg
波長 (nm)	587.56	643.85	656.27	706.52	852.11	1013.98

\* International Standard ISO 7944 (1984)

表2 主な異常分散光学ガラスの諸データ

硝 種	$nd$	$\nu_d$	$\Delta\theta_{c_t}$	$\Delta\theta_{c_{A'}}$	$\Delta\theta_{gF}$	$\Delta\theta_{i_g}$
S-FPL 51	1.49700	81.6	-0.099	-0.025	0.028	0.146
S-FPL 52	1.45600	90.3	-0.131	-0.033	0.039	0.210
S-FPL 53	1.43875	95.0	-0.152	-0.038	0.048	0.242
S-PHM 52	1.61800	63.4	-0.0346	-0.0072	0.0052	0.0218
S-PHM 53	1.60300	65.5	-0.0273	-0.0061	0.0046	0.0274
BPM 51	1.61340	44.3	0.0376	0.0086	-0.0084	-0.0360
BPH 5	1.65412	39.7	0.0345	0.0079	-0.0069	-0.0311
BPH 8	1.72047	34.7	0.0200	0.0048	-0.0032	-0.0121

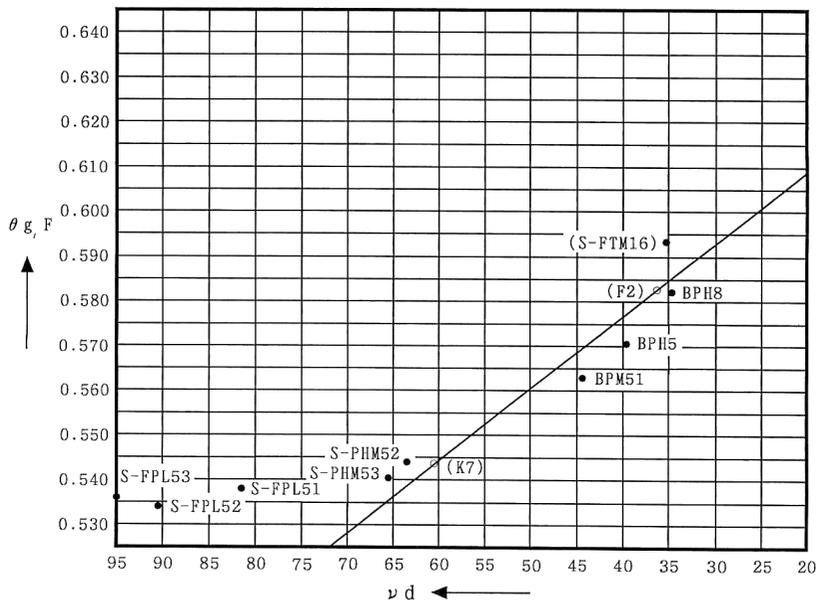


図1 新しい異常分散光学ガラスの一覧図 ( $\theta_{g,F}-\nu_d$ )

さらに、最近では弗素化合物を多くしたガラス組成が見いだされ、前記螢石に近い光学性能をもつガラスの製造が可能になった<sup>6)</sup>。ガラスでは研磨加工法に問題なく、均質性が良好であり、 $\Phi 200$  mm クラスの押型品の製造が可能であるので超望遠レンズ、天体望遠鏡用レンズ等の様々な用途への利用が期待できる。超低分散ガラスの諸性質を表3に示す。

#### 4. 環境対策光学ガラス

近年、地球規模で発生する環境破壊の問題が世界的に取り上げられ、炭酸ガス等による地球温暖化、フロン等によるオゾン層破壊、 $SO_x \cdot NO_x$  による酸性雨、さらに有害廃棄物による水質および土壌汚染、有害物の越境、処分場不足等大きな問題として指摘されている。

日本では公害対策基本法の制定以来（昭和42年）、各企業は有害成分の排出減少、無公害化、リサイクル等に取り組み、今日に至っているが、最近では水質汚濁防止法に基づく排水基準を定める総理府令の一部が改正さ

れ<sup>8)</sup>（平成5年12月）、1 l 中に含まれる鉛が1 mg から0.1 mg、また砒素は0.5 mg から0.1 mg へと改められ、さらに進んだ環境対策が必須となってきた。

光学ガラスは種々の屈折率と分散を持つガラスを得るため、数多くの元素を用いており、その中には品質性能上、止むを得ずに従来から有害物が使用されているものが数多くある。光学ガラスに使用されている成分の中で、廃棄物処理法の有害物として  $CdO$ 、 $PbO$ 、 $As_2O_3$  等があり、また放射性物質として  $ThO_2$  がある。これまでに廃棄ガラスの再資化等を行い、また  $CdO$ 、 $ThO_2$  はその有害性から約20年前に完全に除去したガラスに切り替えてきたが、 $PbO$ 、 $As_2O_3$  は現在も多くの光学ガラスで用いられているのが現状である。

一般に、 $PbO$  含有ガラスは広いガラス化領域で安定なこと、および価格の安いことから、古くからクリスタルガラスとして食卓用品等に使用され、また放射線防護用ガラスとして使用されている。光学ガラスでは高屈折率高分散を与えること、少量使用することによりソーラリゼーションを防止すること等で、多くの種類で用いられている。また、 $As_2O_3$  はガラスの均質性を高める脱泡剤として、少量ではあるが多くのガラスに用いられており、上記成分を含む従来の光学ガラスは約7割近くを占めている。

$PbO$ 、 $As_2O_3$  のフリー化において、 $PbO$  は他の高屈折率高分散を現す成分 ( $TiO_2$ 、 $Nb_2O_5$  等) に置き替え、 $As_2O_3$  は他の脱泡剤等への切り替えを主体にガラス組

表3 超低分散ガラスの諸性質

硝種	$n_d$	$\nu_d$	ヌーブ硬さ $H_k$	線膨張係数 $\alpha \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ( $-30 \sim +70^{\circ}C$ )
S-FPL 51	1.497	81.6	400	127
52	1.456	90.3	380	134
53	1.438	95.0	360	142
螢石	1.433	95.1	158	240

成の検討が行われ、ほとんどの領域で PbO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まないガラスが可能になってきている。ガラス組成開発で特に問題な点は、ガラスの耐失透性、透明性および脱泡性の低下であるが、ガラス組成の最適化、原料の高純度化およびガラス溶融法変更等の改善で、従来光学ガラスとほとんど変わらない品質のものが得られている<sup>7)</sup>。組成例として、従来の光学ガラスと環境対策光学ガラスの主成分の違いを表 4 に示す。

開発されている環境対策光学ガラスの特徴と問題点には下記のような項目がある。

特徴

- ① 化学的耐久性向上
- ② 機械的強度増大
- ③ 耐摩耗性向上
- ④ 低比重化

問題点

- ① 失透傾向増大 (TIH 系)
- ② 紫外域透過率低下 (TIL, TIM 系)
- ③ 原料費のコストアップ

特に環境対策光学ガラスは比重が小さくなっており、従来光学ガラスよりレンズが軽量化できる大きなメリットがある。代表的なガラスの比重の比較を表 5 に示すが、高屈折率ガラス域で約 3 割くらいの軽量化が可能と

なる。

しかしながら、環境対策光学ガラスの一部領域の TIL 系および TIM 系においては PbO の代わりに使用する TiO<sub>2</sub> 等の影響のため、紫外域の透過率が悪くなる。そのために紫外域透過が重要なレンズ設計ではその点を考慮する必要がある。表 6 には主要なガラスの着色度の比較例を示す。

また、PbO が持っている光学的な特徴が失われる異常分散光学ガラス (BPM 51, BPH 5, BPH 8) および内部透過率に劣化をきたす PBH 6 等の W ガラスについては、現状で PbO フリー化が難しいという課題を残している。

5. 低軟化性光学ガラス

従来、光学機器用の光学系には研磨加工方法による球面レンズが組み込まれていたが、1982年にコダック社が非球面モールドレンズをカメラに採用して以来、光学レンズの新しい展開が始まった。その後、非球面モールドレンズはビデオカメラ、コンパクトディスク等に利用され、いずれも極端にレンズの枚数の減った光学系として開発および量産化が進められている<sup>9)</sup>。

ガラスモールドレンズはプラスチックレンズと同様に研磨を必要としない直接成形の製造方法で、その技術要

表 4 従来ガラスと環境対策光学ガラスの組成例

ガラス名	従来ガラス	Pb, As フリーガラス
PBH 系	SiO <sub>2</sub> -PbO-R <sub>2</sub> O 他	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -RO-R <sub>2</sub> O 他
BAH 系	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-RO-R <sub>2</sub> O 他	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -RO-R <sub>2</sub> O 他

R<sub>2</sub>O: アルカリ酸化物, RO: アルカリ土類酸化物

表 5 代表的なガラスの比重の比較

既存硝種	旧通称	比重	Pb, As フリー化済名称	比重	減少率 (%)		
PBL	1	LLF	1	S-TIL	1	2.54	13.4
		6	6		6	2.50	10.4
	25	LF	5	25	2.59	19.9	
			7	27	2.58	19.4	
PBM	2	F	2	S-TIM	2	2.69	25.3
					5	5	2.63
	22	SF	2		22	2.79	27.6
					5	25	2.91
	27	7	7		27	2.76	27.0
					15	35	2.96
PBH	10	10	10	S-TIH	10	3.06	29.4
					13	13	3.10
BAM	4	BaF	4	S-BAM	4	2.91	16.9
					12	12	3.18

表 6 代表的なガラスの着色度の比較

既存硝種	旧通称	着色度		Pb, As フリー化済 名称	着色度		
		80%	5%		80%	5%	
PBL	LLF	1	34	S-TIL	1	37	
		6	31		6	34	
	LF	5	34	25	38		
		7	31	27	35		
PBM	F	2	36	S-TIM	2	39	
		5	32		5	35	
	SF	2	36	22	40		
		5	38	25	36		
		7	36	27	36		
		15	40	35	37		
PBH	10	42	S-TIH	10	42		
	13	37		13	37		
TIH	SFL	03	42	38	53	42	37

□ は 70%

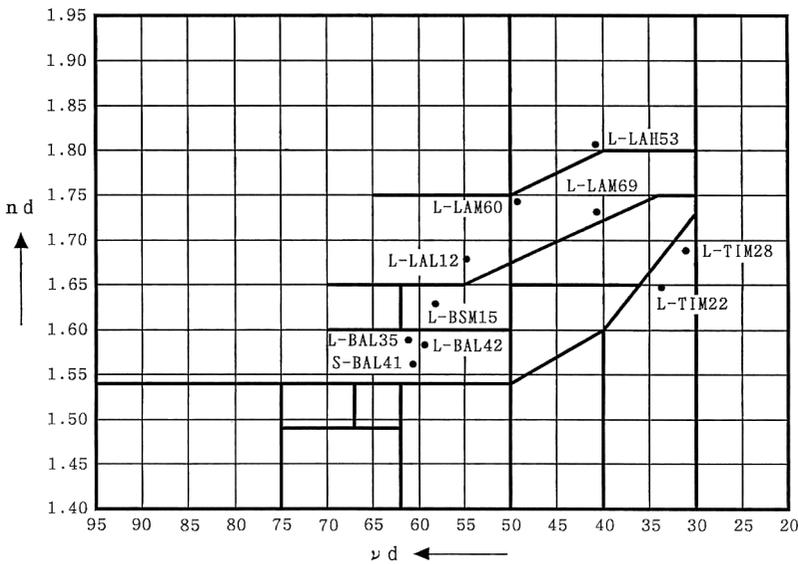


図 2 主要な低軟化性光学ガラスの一覧図

素は、1. 金型加工技術、2. 金型材料、3. ガラス材料、4. プレス技術、5. 評価技術からなり、各要素の総合的集約が必要である。特に金型とガラスの材料選択は重要である。

このような状況下において、光学ガラスの物性にはガラスモールド時における金型との反応性および金型の長寿命化等に対する要望から、より低温で成形ができるガラスが強く望まれるようになってきた。従来より、ガラスでは低軟化性を有するガラスが種々知られているが、所望の光学恒数が得られない、化学的耐久性が悪い、光

学的に均質化し難い、およびガラスの耐失透性が悪い等の理由で、通常は利用できない。

一般には、ガラス中にアルカリ成分等を添加して低軟化とすることができるが、光学恒数、化学的耐久性および失透性を考慮し、さらに金型との反応性や環境対策上からガラス成分として PbO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まないガラスが開発されてきている。図 2 に開発されている主要なガラスを示すが、光学設計からは  $nd-\nu d$  マップ上で数種類のガラスがあれば大部分の光学系が可能といわれており、ガラスの種類は限定して開発されている。

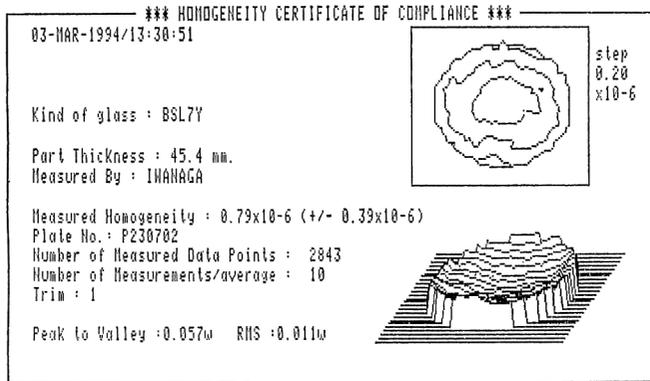


図 3 口径 18 インチ位相測定干渉計による測定例

ガラスモールド用として開発されている低軟化性光学ガラスは、従来の光学ガラスと同じ光学恒数を持ちながら、ガラスの転移点 ( $T_g$ ) が約  $50 \sim 150^\circ\text{C}$  低くなっており、より低温でモールドプレスが可能となっている。通常、低軟化性光学ガラスはレンズ等の大きさに対応して、研磨ボールまたはファイアーポリッシュのゴブとして供給され、その後モールドプレスされている。

## 6. 高均質光学ガラス

近年、大型航空カメラや屈折式望遠鏡の大口径レンズ、干渉計や核融合の大型光学系、半導体製造のステッパー (縮小投影露光装置) 用光学系等ではその高精度化や高解像度の要求から、高い均質性を持った光学ガラスが望まれている。特にステッパーでは電子ビームやX線によらなければ困難だと思われていた微細な回路パターンの形成が、i線 (365 nm) を使用したリソグラフィで対応できる可能性が大きくなってきた。

ステッパー用光学ガラスは従来の写真機レンズ用と比較して単一レンズ内の均質性やレンズごとの屈折率のばらつきが重要視されるため、均質性の高いガラスの製造技術と熱処理による歪除去技術が必要であり、さらにガラスの透過性を高めるため、不純物の少ない高純度原料の選択が重要である<sup>10)</sup>。その要求される精度は、屈折率の変化で10のマイナス6乗のオーダーであり、光の透過性は指定波長において、99.9%以上である。また紫外線の照射による透過率の劣化 (ソーラリゼーション) が無いことが条件とされる。この高均質性光学ガラスはガラスの製造技術の開発と共に、それらの評価技術の確立も大変重要である<sup>11)</sup>。このような中で製品化されている高均質光学ガラスの均質性測定例を図3に示す。

また、レーザー核融合に用いられる光学ガラスも高均

質で、散乱や吸収損失が少ないことが望まれており<sup>12)</sup>、特にレーザー照射による破壊を生じないことが重要である。そのためガラスの高均質化と共に、ガラス内部に泡、異物がほとんどないガラス開発が追求されており、特にBSL7を中心にガラス組成およびその製造方法が検討されている<sup>10)</sup>。

## 7. おわりに

最近の光学ガラスの現状と動向について、いくつかのガラスにしばって簡単に報告した。ここで報告できなかったガラス等については他の著書<sup>5,6)</sup>を参考にさせていただきたい。

上に述べたように、光学ガラスは光学産業を取り巻く情勢の中で、いろいろなガラスが開発され、各々の光学機器と共に発展してきた経緯がある。しかしながら、今日の光学ガラスは光学機器周辺の急速な技術開発に伴い、またモールドレンズの使用の拡大により、レンズの小径化、レンズ枚数の減少およびプラスチック化への移行等が進みつつあり、さらにもう一方では地球環境の保護と資源の有効利用の立場から、約250種類ある光学ガラスを整理して今日の光学設計のニーズに合った対応が検討されており、各々において十分な対策が重要になってきている。

以上のような状況下においても、光学ガラスは広い範囲の光学恒数を有し、光学的均質性が優れているという大きな特徴があり、今後さらに、従来技術の質的向上による高性能化、新しい創製技術による光学ガラスの拡大、および光学材料として新しいニーズへの展開等が期待されており、それぞれに課題も多いがひとつひとつ解決してゆく必要がある。

## 文 献

- 1) G. W. Morey: U. S. Patent No. 2150694 (1939).
- 2) 森谷太郎他編: ガラス工学ハンドブック (朝倉書店, 1968).
- 3) 作花済夫他編: ガラスハンドブック (朝倉書店, 1975).
- 4) 泉谷徹郎: 光学ガラス (共立出版, 1984).
- 5) 小川晋永他編: ガラス製造の現場技術 第1巻 ((社)日本硝子製品工業会, 1993).
- 6) 賀茂博一: 光学ガラス ((社)日本オプトメカトロニクス協会, 1993).
- 7) 八田比佐雄: “光学ガラスへのレアメタルの利用”, 工業レアメタル, No. 108 (1994) 53.
- 8) 総理府令第54号官報 (平成5年12月27日).
- 9) 中川治平監修: 非球面光学系技術 (トリケップス発行, 1989).
- 10) 福崎福七: “光学ガラスの現状と新展開”, 第25回ガラス部会夏期若手セミナー, 日本セラミックス協会 (1993).
- 11) 大門昌彦: “光学素材の屈折率および光学的均質性の測定”, 光学, 20 (1991) 63.
- 12) 吉田国雄, ほか: “高レーザー耐力多層膜光学素子技術”, 核融合研究, 第68巻別冊 (1992) p. 227.