

光学ガラスの高屈折率化

上 原 進

Optical Glass Materials with High Refractive Index

Susumu UEHARA

With the market expansion of the optical instruments represented by the digital still cameras, the amount of the optical glasses used increased and the performance required for the glasses became higher and higher. In this review, fundamental optical properties such as refractive index and dispersion were described and the relationship between these properties and the glass compositions was illustrated. High refractive index optical glasses containing bismuth oxide developed recently were introduced.

Key words: optical glasses, refractive index, Abbe number, bismuth oxide

コンパクトデジタルスチルカメラ（以下、コンパクト DSC とする）やデジタル一眼レフカメラ、監視用カメラなど、光学ガラスを取り巻く市場は 1990 年代以降、急成長している。コンパクト DSC はすでにコモディティ化し、性能ではなく価格競争に陥っているが、市場拡大期においてはコンパクト化、高性能化が志向され、その性能向上には光学ガラス素材も大きな貢献を果たしている。光学系の性能向上やコストダウンに対して、今後も引き続き、光学ガラスはキーマテリアルとして大きな期待が寄せられている。

本稿では、撮像系で使用される光学ガラスに要求される特性を概説し、その特性発現のもとになるガラス組成についても触れた上で、光学ガラスの最近の進展である高屈折率化の動向と手法について概説する。

1. 光学ガラスに要求される特性

光学ガラスは、光学設計上のさまざまな要求を満足させるための光学特性を有する均質で透明なガラスといえる。光学ガラスのおもな用途はカメラなどの光学系であるが、1枚の凸レンズで作る像には収差に起因する欠陥が現れるため、通常は複数のレンズを組み合わせて収差を除去し、欠陥の少ない像を得ている。このため、光学系を構成する

ためには多種類の光学材料が必要となり、当社（株）オハラ）では図 1 に示す光学ガラス群を製品化している*。

図 1 は光学ガラスの n_d - v_d 図であるが、光学ガラスの特性を表現するための代表的なグラフであり、光学ガラスマップなどとよばれるものである。縦軸 (n_d) は d 線の屈折率、横軸 (v_d : アッベ数) は屈折率の波長特性を表し、光学ガラスの名称は各社で異なるため、本稿では当社の名称で説明することとする。1つのプロットが1種類の光学ガラスに対応し、このマップ上に 142 種類の光学ガラスが掲載されている。光学ガラスの種類が多くなるほど光学設計の自由度が高まる一方で、種類が増えるにつれて生産量が分散され、生産頻度が下がって入手性に影響が出る可能性がある。これらのプロットの形状が右上～左下に分布していることから「日本地図」に見立てて表現されることもあり、マップとよばれる所以である。このマップの形状は設計のニーズから決まったものではなく、光学ガラスのガラス化可能範囲の制約によるものである。新たな設計効果を生む光学ガラス素材を開発するにはこのマップを拡大していく必要があるが、そのためには新たなガラス組成系の開発や、新たなガラス化技術の開発が必要になり、その一例を 3 章で紹介する。

光学ガラスに対するニーズは、所望のスペックを実現す

(株)オハラ 研究開発部素材開発課 (〒252-5286 相模原市中央区小山 1-15-30) E-mail: uehara@ohara-inc.co.jp

* <http://www.ohara-inc.co.jp/jp/product/optical/opticalglass/data.html>

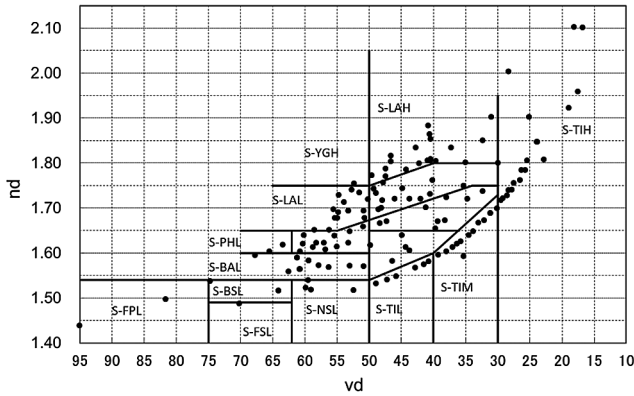


図1 光学ガラス n_d - v_d マップ.

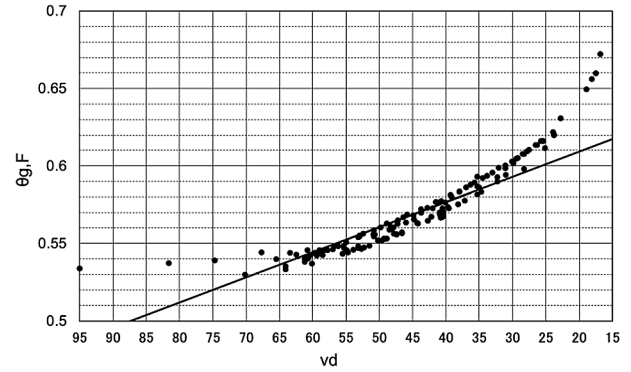


図3 光学ガラス $\theta_{g,F}$ - v_d マップ.

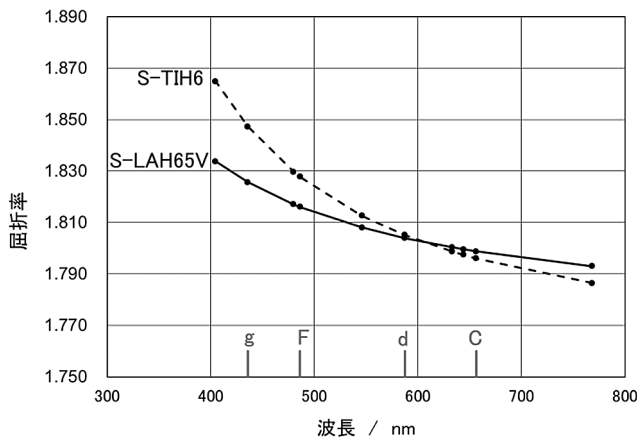


図2 光学ガラスの分散曲線.

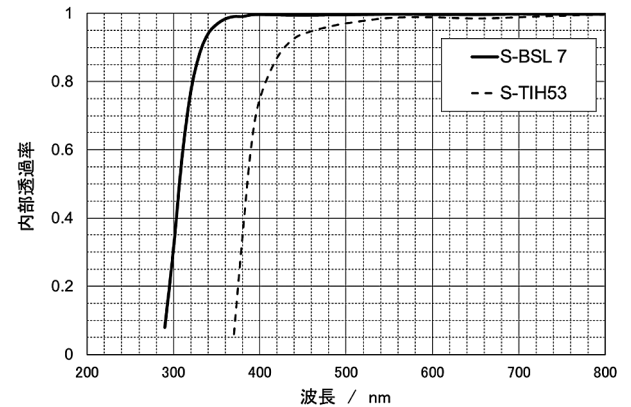


図4 光学ガラスの内部透過率曲線.

るための光学設計側のニーズと、設計されたレンズを具現化するための生産側のニーズに大別される。各ニーズの詳細はさまざまであるが、本章では、設計側のニーズである屈折率とアッベ数、透過率と生産側のニーズである研磨加工性、ガラスモールド成形性に焦点を当て、解説する。

1.1 屈折率とアッベ数

三角プリズムに白色光を通したときに各波長の色に分離される現象を光の分散とよんでいるが、光学ガラスの種類によって光の分散特性は変化する。図2に、同程度の屈折率 n_d を有し、異なる分散特性をもつ2種類の光学ガラスの分散曲線を示す。一見してわかる通り、S-LAH65Vと比較してS-TIH6の分散特性が高くなっている。これを数値で表現するために、光学ガラスではアッベ数 v_d を使用している(式(1))。

$$v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \quad (1)$$

$n_F - n_C$ は部分分散とよばれ、分散を規定する値であるが、 v_d はその逆数となっているため、高分散になると v_d は小さくなる。

図1に光学ガラスマップを示したが、このマップの日本列島の形は過去数十年、ほとんど変化していなかった。最

近になって、酸化ビスマスを主成分とするきわめて屈折率の高い光学ガラスが開発され、この日本列島の北海道以北、すなわち、高屈折率領域が大幅に拡大されている。この光学ガラスについては、3章で紹介する。

ところでF線の色は青緑であり、C線の色は赤であるが、カメラなどの光学系で色収差を補正する場合には、青(g線)まで含めた補正が必要となる場合がある¹⁾。その場合に参考とされる特性値として光学ガラスでは、部分分散比 $\theta_{g,F}$ で表している(式(2))。

$$\theta_{g,F} = (n_g - n_F) / (n_F - n_C) \quad (2)$$

図1で示した n_d - v_d 図と同様に、 $\theta_{g,F}$ も図3に示すような $\theta_{g,F}$ - v_d 図として表される。

1.2 透過率

光学ガラスの大きな特徴のひとつに、可視波長領域において透過率が高いことが挙げられる。図4に代表的な光学ガラスであるS-TIH53とS-BSL7の内部透過率曲線を示す。可視波長領域を400~700nmとすると、S-BSL7は吸収がなく無色透明であるが、S-TIH53は400~500nmの青色領域にかけて吸収があることがわかる。青色の補色は黄色であり、実際のガラス材料は黄色味を帯びている。

光学ガラスの種類によって透過率が変化する根本的な原

表1 種々のガラス組成系における代表的な硝種の化学的耐久性と機械的特性.

硝種	粉末法耐水性 RW (p)	粉末法耐酸性 RA (p)	摩耗度 Aa	ヌーブ硬さ Hk
S-BSL7	2	1	94	570
S-FSL5	3	4	111	520
S-BAL42	1	2	117	570
S-PHM52	2	5	434	390
S-FPL51	1	4	449	350
S-TIH53	1	1	170	520
S-LAL14	1	5	81	660
S-LAH66	1	4	65	700
S-NPH2	1	1	224	450

因は、ガラス組成にある。一般に、「ガラス」を得るためにはガラス形成酸化物とよばれる成分を含むことが必要であるが、その代表的な成分である SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 の基礎吸収端はそれぞれ 151~162 nm, 172~186 nm, 145 nm との報告^{2,3)}があり、可視波長領域では透明である。光学ガラスでは屈折率や分散に多様性をもたせるために他の酸化物成分を含有させる必要があるが、可視波長領域の透明性を維持できる成分に限定して使用されている。しかし、高屈折率化を実現していくためには近紫外領域に吸収をもつ酸化物成分を選択せざるを得ない場合がある。例えば S-TIH53 では TiO_2 を多量に含有しているが、Ti の吸収が近紫外領域にあるために、可視波長領域の短波長側で透過率が悪化することになる⁴⁾。

また、透過率は微量成分によっても影響を受ける。可視波長領域に吸収のある遷移金属などの酸化物成分を意図的にガラス組成に含ませることはないが、例えば鉄などの遷移金属成分は微量であっても透過率に与える影響が大きいため、原料段階での微量成分量や工程での汚染対策が重要となる。さらに、光学ガラスの熔解には白金坩堝を使用する場合があるが、白金成分がガラス中に溶け込んで透過率に影響を及ぼす場合がある。このため、ばらつきの少ない安定した透過率を有する光学ガラスを生産するためには、ガラスの熔解温度条件などの管理もきわめて重要となる。

1.3 研磨加工性

光学ガラスはレンズなどの光学部品の素材であるが、光学部品などの形あるものに具現化するには、研磨などの加工工程が必要である。外観品質など、より高精度なレンズが求められる中で、加工技術のみでは対応に限界もあり、被加工物である光学ガラス材料にも、以前に増して加工のしやすさが求められている。加工において特に課題となりやすいのは、研磨における研磨傷と洗浄における潜傷である。光学ガラスは多種類あり、そのガラス組成も多様なため、光学ガラスの種類ごとに加工治具、加工条件、洗浄条

件などの設定が必要となる。

この加工性を考慮するとき、化学的耐久性や機械的特性が指標となる。表1に、複数のガラス組成系の代表的な硝種について、化学的耐久性と機械的強度をまとめた。耐水性、耐酸性の数値が小さいほど、水や酸に対する耐性が高くなることを意味している。研磨加工における研磨レートという観点では、S-BSL7の摩耗度を基準にすると直感的に理解しやすくなる。例えば、S-PHM52やS-FPL51はS-BSL7の約4倍の加工レートが期待でき、軟らかいガラスといえる。逆にS-LAH66はS-BSL7の約70%程度の加工レートと推察でき、硬いガラスである。加工性の指標として、加工レートのほかに加工後の表面品質もあり、摩耗度が高いS-PHM52やS-FPL51は傷が付きやすく、加工難易度が高いガラスである。また、洗浄においては、化学的な作用によって潜傷などの課題が発生するといわれており、耐酸性や耐アルカリ性などが指標となる。以上をまとめると、一般には、摩耗度が高く、耐酸性のクラスが大きい硝種は、加工難易度が高くなる。

1.4 ガラスモールド成形性

光学系における収差補正を容易にし、レンズ枚数を削減するために、カメラなどの光学系では非球面レンズが多用されている。コンパクトDSCなどの光学機器の爆発的な普及と相まって、非球面レンズを大量に安定して生産できるガラスモールド成形技術が急速に発展してきた。図5に示す通り、ガラスモールド成形は、プリフォームとよばれるガラス材料を、高精度な表面状態に加工された金型を用いて熱間でプレス成形する技術である。研削研磨なしに高精度なレンズ表面を得る必要があり、成形中または成形後の冷却過程でのレンズの割れ、ガラス材料と金型との融着、ガラス材料からの揮発物などで発生するレンズ表面の曇りなど、多くの課題を克服しながら「使える」状態にする必要があった。そのために、ガラス材料の特性として、より低温でガラスモールド成形できることが求められてお

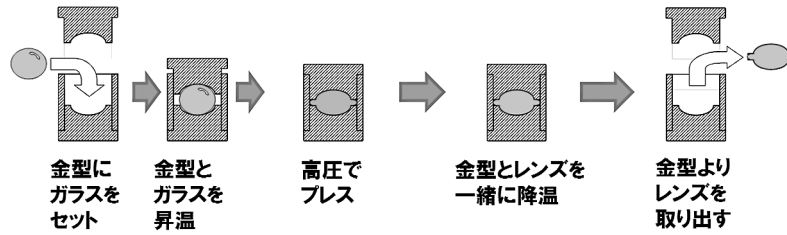


図5 ガラスモールド成形工程のイメージ図。

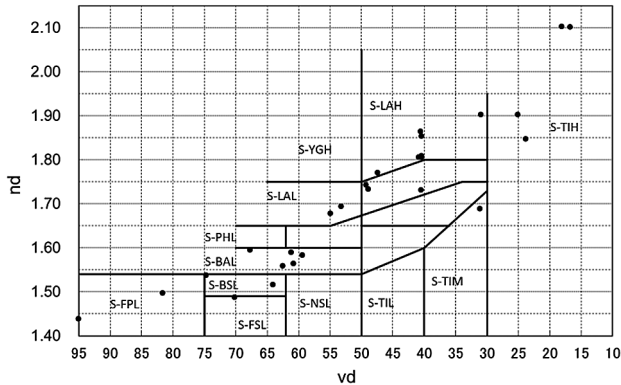


図6 ガラスモールド用低 T_g 光学ガラス n_d - v_d マップ。

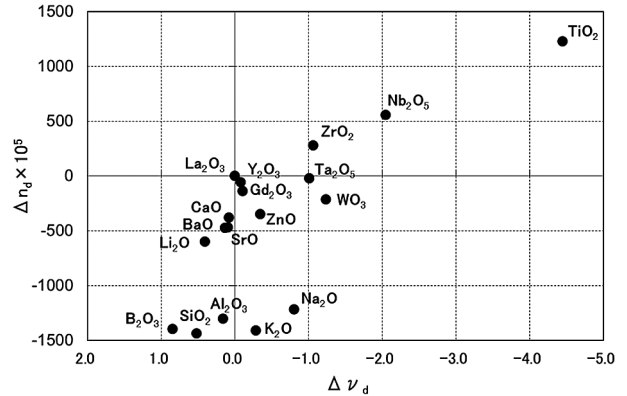


図7 酸化ランタンから各成分に3 wt%置換した場合の n_d と v_d の変化量。

表2 光学ガラスを構成する主要成分。

硝種系	網目形成酸化物	おもな他の成分
BSL	$\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$	
LAH, LAL	B_2O_3	La_2O_3
TIH, TIM, TIL	SiO_2	TiO_2
NPH	P_2O_5	Nb_2O_5
FPL	P_2O_5	F

り、ガラス転移点 T_g を指標として低 T_g 化された光学ガラスが開発、製品化されている (図6)。

2. ガラス組成

これまで述べてきたような各種特性、機能を発現する起源は、ガラスを構成する成分とその組成比にある。例えば、図1に示したように、光学ガラスは多様な屈折率 n_d とアッペ数 v_d を有するが、これらの多様性はガラス組成に起因している。図1にS-TIHやS-LAHなどのように光学ガラスの硝種系を記載した。また、おもな硝種系に対して、特徴的なガラス構成成分をまとめたものが表2である。ガラス製造において、熔融されたガラスを結晶化することなくガラス化するには、ガラス組成の観点では、 SiO_2 や B_2O_3 などの網目形成酸化物とよばれる成分を含むことが必須となる。しかしながら、これら成分だけでは n_d と v_d に多様性を出すことはできず、光学的に特徴のある他の成分と組み合わせる必要がある。図7に、ある光学ガラスにおいて酸化ランタン成分から各成分に置換した場合の、屈

折率 n_d とアッペ数 v_d の変化量を示す。すなわち、各成分の n_d, v_d の位置関係を表したものである。図1と図7を対比してみると、ガラス組成と n_d, v_d の関係の理解が容易になる。例えば、S-LAH～S-LALの高屈折率低分散領域の光学ガラスを得たい場合、 $\text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3$ などのレアアース酸化物を含有させる必要があることがわかる。最近では沈静化しつつあるが、2010年から2011年にかけて、レアアース価格の高騰によってこの領域の光学ガラスも価格の影響を受けた際、他の分野でレアアース代替技術の開発が進む中で、光学ガラスだけはレアアースの代替技術開発が進みにくかった理由のひとつである。また、S-TIH、S-NPHなどの高屈折率高分散領域の光学ガラスには、 $\text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5$ を含有させる必要がある。FPLなどの低屈折率低分散領域の光学ガラスには、きわめて大きな低分散特性を有するFの含有が必須となる。

このように、ガラス化に必要な網目形成酸化物とその他の光学的に特徴のある成分を組み合わせ、さらに n_d, v_d 、透過率、研磨加工性、ガラスモールド成形性、ガラスの安定性などを調整するために種々の酸化物などを導入することで、ガラス組成が決定される。

3. 光学ガラスの高屈折率化技術

これまで述べてきたように、光学ガラスの特性向上の鍵となるのはガラス組成である。現状のガラス組成の延長で

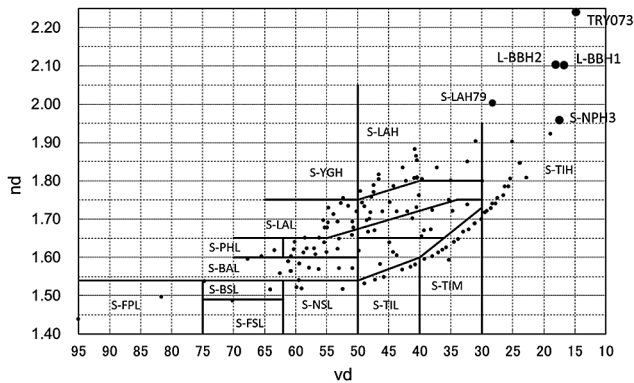


図8 高屈折率光学ガラス。

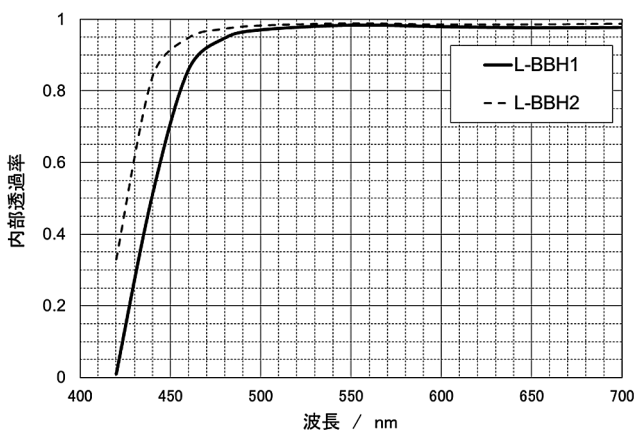


図9 BBH系の内部透過率曲線。

さらに研ぎ澄ませていくか、あるいは、これまで使用したことのない新しい元素で新規な特性を発現するかによって、光学ガラスの高屈折率化が達成される。本章では、これらのおおのの考え方で実現した例を紹介する。

3.1 超高屈折率BBH系光学ガラス

図8に示す超高屈折率ガラスL-BBH1およびL-BBH2は、ガラスモールド成形用の低 T_g 光学ガラスとして開発・製品化されている。Bi₂O₃を含有し、光学ガラスとしては新規な組成系である⁵⁻¹⁵⁾。数年前まではLAH系の光学ガラスであるS-LAH79が n_d 2.0を超えるガラスとして最も屈折率の高いガラスであったが、BBH系によって大幅に高屈折率化された。

図9に示すように、BBH系の光学ガラスは、屈折率は非常に高いが、透過率に課題があった。L-BBH1に続いてリリースされたL-BBH2は透過率の課題についても改善されており、今後もさらなる改善が期待される。

また、開発中の光学ガラスではあるが、TRY073も同じ硝種系であり、 n_d は2.24を超え、L-BBH1、L-BBH2からさらに屈折率を高めている。本稿執筆時点では、世界最高屈折率の光学ガラスである。

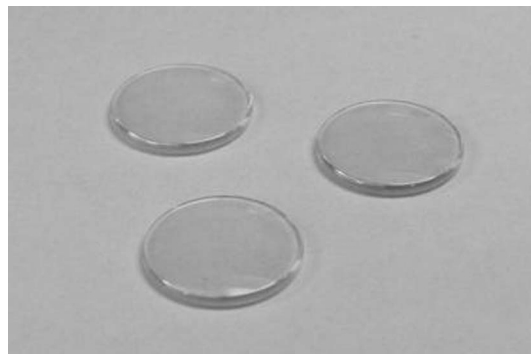


図10 L-BBH2のガラスモールドレンズ。

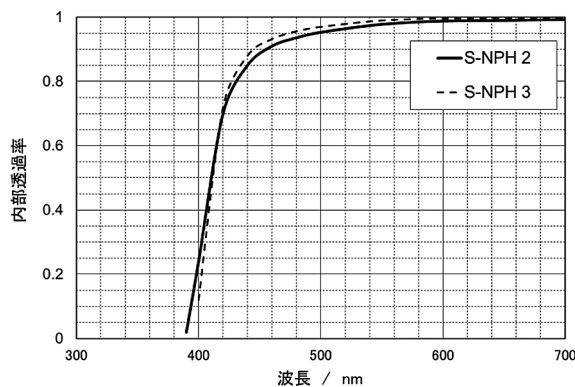


図11 NPH系の内部透過率曲線。

BBH系の光学ガラスはガラスモールド成形用の低 T_g 光学ガラスである。実際に成形したレンズを図10に示す。硝種はL-BBH2、形状は、外径12mm、中心肉厚1.8mmの凸メニスカスレンズであり、十分なガラスモールド成形性を有している。

3.2 研磨レンズ用高屈折率NPH系光学ガラス

図8に示すS-NPH3は、高屈折率かつ高分散特性を有する研磨レンズ用の光学ガラスである。特に研磨レンズ用としては、本稿執筆時点で世界最高の高分散特性を有している。ガラス組成系はP₂O₅-Nb₂O₅系であるため既存の硝種系であるが、屈折率、分散、透過率をさらに追及した光学ガラスである。一般に、屈折率が高くなり、高分散になるほど、可視波長領域の透過率は悪化していく。しかし、図11に示すように、S-NPH3はより低屈折であるS-NPH2と比較しても同等の透過率を維持した上で、高屈折率化に成功した光学ガラスである。

文 献

- 1) 近藤文雄：レンズの設計技法（光学工業技術研究組合，1978）pp. 57-69.
- 2) G. H. Sigel, Jr.: *Treatise on Materials Science and Technology* vol. 12, *Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation* (Academic Press, 1977) p. 10.

- 3) J. Wong and C. A. Angell: *Glass Structure by Spectroscopy* (Marcel Dekker, 1976) p. 150, p. 409.
- 4) 山根正之, 安井 至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永 (編): ガラス工学ハンドブック (朝倉書店, 1999) p. 531.
- 5) 傅 杰, 永岡 敦: 特許第 4231501 号.
- 6) 傅 杰: 特許第 4262256 号.
- 7) 傅 杰: 特許第 4317585 号.
- 8) 傅 杰: 特許第 4351730 号.
- 9) 傅 杰: 特許第 4358899 号.
- 10) 荻野道子, 永岡 敦, 傅 杰: 特許第 4429295 号.
- 11) 永岡 敦: 特許第 4590386 号.
- 12) 荻野道子, 永岡 敦, 傅 杰: 特許第 5019732 号.
- 13) 永岡 敦, 傅 杰, 荻野道子: 特開 2007-99610.
- 14) 永岡 敦, 傅 杰, 荻野道子: WO2007/29434.
- 15) 妹尾龍也, 永岡 敦: 特開 2008-266031.

(2013 年 2 月 12 日受理)