NOTE

光学ガラス用高純度メタリン酸塩の開発

Development of High-purity Methaphosphates for Optical Glass

木ノ瀬　豊*, 高橋　和宏
Yutaka KINOSE, Kazuhiro TAKAHASHI

1 光学ガラス材料の市場

ガラス産業連合会の資料によれば，2003年度のガラス産業の全体市場は1兆7,000億円と推定されている。Table 1に各分野別ごとの市場割合（金額ベース）を示した。圧倒的多数を占めるのは情報通信分野（ブラウン管用，ディスプレイ用，ハードディスク用，光ファイバー・レンズ用，フォトマスク用）であり，約50%の市場規模を占めている。この中で，光学ガラス用（光ファイバー・レンズ用）の占める割合は約12%であり，ガラス産業全体の中ではややマイナーな分野であるといえる。

Table 1　The whole market of the glass industry

		金額（億円）
建築分野	窓ガラス	1,800
	グラスウール	600
	グラスファイバー製品	1,200
船舶・車両分野	自動車用ガラス等	1,700
生活用品分野	ビン類	1,700
	食器・照明・その他	1,000
情報通信分野	テレビ用ブラウン管	1,600
	ディスプレイ・ガラス基板	2,000
	ガラス製ハードディスク	1,000
	光ファイバー・レンズ	2,000
	石英ガラス・フォトマスク	2,000
その他		400
合計		17,000

一方，経済産業省の統計調査では光学ガラス素地の販売重量及び金額が開示されている。Table 2に2007年度のガラス製品の出荷実績を示す。

光学ガラス素地は6,915t（0.4%），22,834百万円（8.5%）を占めており，数量に比較して金額に占める比率が大きく，単価としてはガラス製品の中で高価な部類に含まれる。

Table 2　The shipment performance of glassware (fiscal year 2007).

品目	重量（t）	金額（億円）
電球類用ガラスバルブ	52,189	19,368
電子管用ガラスバルブ	513	832
光学用ガラス素地	**6,915**	**22,834**
照明・信号用ガラスレンズ	7,347	9,161
理化学・医療用ガラス	8,874	2,445
飲料用ビン類	754,418	67,880
食料用・調味料用容器	368,363	32,619
化粧品用容器・薬ビン	303,973	37,229
台所食卓品	75,044	29,828
その他のガラス製品	73,254	46,228
合計	1,650,895	268,424

資料:（社）日本硝子製品工業会

2 光学ガラスの用途

光学ガラスの用途は大きく分けてカメラ用，精密光学機器用，光通信機器用の三つに分類される。カメラ用にはデジタルカメラ，スチールカメラ，ビデオカメラ，交換レンズ，医療用カメラが含まれ，近年では携帯電話にカメラが搭載されたのに伴い，小型高性能のレンズが求められている。精密光学機器の中には複写機，光ディスク，液晶プロジェクター，天体望遠鏡，顕微鏡，測定器などが含まれる。光通信機器の中には光ファイバー，マイクロプリズム，ピックアップレンズ，近赤外線吸収フィルターなどが含まれる。

これらは，ガラスが持つ，透明性，加工容易性，化学的安定性，多様な光学特性を利用したものであり，用途に合わせて組成が最適化されている。

3 光学ガラスの原料

ガラスを形成する主材はリン酸，ホウ酸，珪酸，酸化ゲルマニウムであり，これらの材料はnetwork formerと呼ばれる。これに

対してリチウム，ナトリウム，カリウム，カルシウム，マグネシウム，バリウム，ストロンチウム，亜鉛，鉛などの金属酸化物はmodifier（修飾酸化物）と呼ばれる。modifierは単独ではガラスになることは出来ないが，network formerに添加することにより膨張係数を小さくしたり，屈折率を変化させたり，耐久性を改善するなど，ガラスの性質を変えることができる。アルミニウム，ベリリウムの酸化物はnetwork formerとmodifierの中間的性質を有する。

これらの違いは元素と酸素の共有結合性の強さに起因するものと考えられ，酸素との共有結合が安定な化学種はnetwork formerになり，逆にイオン性が強く酸素と共有結合を形成しにくいものはmodifierになる。その中間の性質のものはnetwork formerまたはmodifier両方の性質を有する[1)]。

光学ガラスの特性として重要視される屈折率と分散（波長の違いによる光学定数の変動の大きさ）は種々の原料に由来する。分散の度合いは，アッベ数νeで評価され，以下の式で定義される。

$$\nu e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

n_e：フラウンホーファーのe線（546.1nm）に対する屈折率
$n_{F'}$：フラウンホーファーのF'線（488.0nm）に対する屈折率
$n_{C'}$：フラウンホーファーのC'線（643.9nm）に対する屈折率

一般的に，屈折率とアッベ数は負の相関関係があり，屈折率が大きいほどアッベ数が小さく（分散が大きく）なる傾向がある。ただし例外として，希土類を含有する高屈折・低分散ガラスやフッ化物を含有する超低分散ガラスも存在し，これらは異常分散ガラスと呼ばれる。

4 光学ガラス材料中の有害元素の代替

従来光学ガラスは光学特性，加工性や化学的耐久性を主眼に開発されてきたため，鉛，砒素，カドミウム，トリウム，ベリリウムなどの化合物も上記物性を達成するために使用されてきた。

カドミウム，トリウム，ベリリウムの化合物はその顕著な有害性から早い時期に使用されなくなったが，鉛，砒素は優れた特性とコストの優位性から，最近まで光学ガラスや封着用ガラスとして広い範囲で使用された。しかし，EUにおけるWEEE指令やRoHS指令による規制や国内規制の強化等により，有害成分を含有しないガラス材料の代替が活発に行われ，現在では世界の主要メーカーの大部分の光学ガラスは，鉛及び砒素の化合物を含まない組成になっている[2)]。

代替材料としては，高屈折を与える元素として，チタン，ニオブ，ランタン等のmodifierを，低融点性を与える元素として，ホウ酸やリン酸のnetwork formerを組み合わせたものが多い。特にリン酸はmodifierを高濃度で溶解することができるため，高屈折率と低融点を同時に実現できる原料として検討されている。

5 リン酸塩ガラス

従来，リン酸塩ガラスは高品質化の難しさ，化学的耐久性の低さなどから，生体材料，レーザー発信用，耐フッ酸用などの特殊用途としてごくわずかに利用される程度であり，光学レンズ材料としてはほとんど使用されてこなかった。しかし，前述の鉛ガラスの代替や，レンズの非球面化などの新技術の導入により，使用量は増加傾向にある。

光学ガラス用のリン酸原料としては，オルトリン酸，五酸化二リン（無水リン酸），メタリン酸塩が挙げられるが，実用上はメタリン酸塩が最も好まれる。

光学ガラスの原料はほとんどが固体であり，ガラス原料を混合する場合にリン酸原料として液体であるオルトリン酸を使用した場合は，原料の仕込み段階でのハンドリングが悪いこと，混合後の原料がペースト状になることによる混合容器からの排出性の悪さ，ガラス溶融釜への定量供給などの作業に難があること，また加熱溶融時にリン酸の縮合に伴って大量の水蒸気が発生することや白金製のガラス溶融釜を損耗させる等の理由で使用されなくなっている。

また，無水リン酸は吸湿性が強く精密秤量が難しいこと，他のガラス材料と比較してカサ比重が小さくハンドリングが悪いこと等の理由により使用されない。

このような理由から，光学ガラス材料のリン酸原料としてはメタリン酸塩が使用されている。Table 3にはカルシウムのリン酸塩類を例に取り，各塩のP_2O_5含有率を示した。

Table 3 The P_2O_5 content in various calcium phosphates.

化学式	P_2O_5含有率 / %
$Ca_3(PO_4)_2$	45.8
$CaHPO_4$	52.2
$Ca(H_2PO_4)_2$	60.6
$Ca_2P_2O_7$	55.9
$Ca(PO_3)_2$	71.7

P_2O_5含有率はメタリン酸塩で最も多く，また加熱による脱離成分が無い安定な物質であり，ガラス原料のリン酸源として最適であることがわかる。

実際の光学ガラス材料としてのメタリン酸塩にはリン酸と各種modifierとの化合物が使用されており，具体的にはメタリン酸アルミニウム，メタリン酸バリウム，メタリン酸ナトリウム，メタリン酸カリウム，メタリン酸カルシウム，メタリン酸リチウム，メタリン酸亜鉛，メタリン酸マグネシウムなどが挙げられる。またmodifierによってはメタリン酸塩の形をとらず，ピロリン酸塩として安定化するものもあり，たとえばチタンのリン酸塩としてはピロリン酸チタンが使用されている。

6 光学材料用メタリン酸塩に対する要求品質

光学材料用のメタリン酸塩に対する要求品質は以下の通りである。

1）有色遷移金属不純物が少ないこと。
2）遊離リン酸が少ないこと。
3）強熱減量（Ig.loss）が少ないこと。
4）MO/P_2O_5モル比が一定であること（MO:金属酸化物）。
5）カサ比重が他のガラス原料と大差ないこと。
6）適切な粒度であること。

有色金属不純物が多い場合は，ガラスの着色の原因になり，ガラスの透過率が悪化する。Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Cu等の有色金属不純物は5ppm以下が好ましいとされ，特にFeについては他の有色不純物と比較して着色への影響が大きいため，3ppm以下でないと光学材料用途には適さない。

遊離リン酸が多いとガラス溶融時に無水リン酸の白煙が発生して作業環境に悪影響を与えるほか，白金製のガラス溶融釜の表面を侵食するため，遊離リン酸の含有量は0.5%以下が好ましいとされる。

強熱減量（Ig.loss）の要因は未反応物である遊離リン酸が加熱されたときに発生する縮合水と揮発する無水リン酸であると考えられるので，Ig.lossが大きいと他の原料との量的なバランスが崩れてしまい，設計した光学特性を得ることができなくなる。このためIg.lossは1.0%以下が好ましいとされる。

MO/P_2O_5が変動するとやはり他の原料との調合組成比が設計値からズレを生じて，意図したガラスの光学特性が得られないことになる。

その他，一般的なガラス材料の要求品質としてはカサ比重，粒度について規定されることが多い。

カサ比重が他のガラス原料と大きく異なる場合は，調合作業の際に均一な混合が難しくなり，調合に長時間を要する等の生産性の低下が問題になる。

ガラス原料として粒度が細かすぎる場合は，原料仕込み時の粉塵発生やハンドリングに問題が生じ，逆に粗すぎる場合はガラス溶融時に融け残るなどの致命的な問題が発生する。

7 メタリン酸塩の製造方法

ユーザーの要求品質を満足する高純度メタリン酸塩の製造には，高品質な原料の選定，反応に適した設備・装置の設計，焼成時および後工程である粉砕時のコンタミ対策などについて，メーカー各社が独自の工夫を凝らしている。しかし，その具体的な内容については各社のノウハウによるところが大きく，詳細は不明な部分が多い。

メタリン酸塩のリン原料としては，オルトリン酸（H_3PO_4），リン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$），ピロリン酸（$H_4P_2O_7$），無水リン酸（P_2O_5）等が使用可能である。メタリン酸塩の一般的な製造方法としては，リン酸二水素塩の加熱脱水により製造する方法や，計算量のリン酸と金属酸化物（または水酸化物）を混合して加熱脱水する方法が知られており[3]，金属塩には炭酸塩，硝酸塩なども使用可能である。

メタリン酸塩の生成反応は加熱・焼成による縮合反応であり，反応生成物は硬い塊状の物体となる。このような塊状のメタリン酸塩の生成を防ぐ方法としては，例えば$NH_4H_2PO_4$粉末と$Al(OH)_3$粉末，それにメタリン酸アルミ粉末を乾式で混合したのち，アルミナ製ルツボ内において700℃で焼成してメタリン酸アルミニウムを製造する方法が開示されている[4]。この製法の特徴は，原料粉末とともに，製品であるメタリン酸アルミニウム粉末を一緒に混合することにより，焼成時の縮合反応によるメタリン酸アルミニウムの固結防止を図っていることである。

またロシアの文献には，リン酸と水酸化アルミニウムを反応させて液状の重リン酸アルミニウムを生成し，この反応液をスプレードライヤーにて700 ～ 750℃で加熱してメタリン酸アルミニウムを製造する方法が記載されている[5]。しかしこの方法では，スプレーノズルや耐火材の磨耗に起因するコンタミネーションが避けられないという問題がある。

原料にリン酸を使用して金属塩と中間反応を行う場合，反応時の酸強度，反応における発熱の程度，反応物の性状（液状，ペースト状，粉状）により，それぞれ反応容器の材質を考慮しなければならない。反応熱が大きく，酸性が強く，反応生成物が粉状の場合は耐酸性金属容器が必要となるが，反応生成物が液状～ペースト状の場合はガラスライニング製の容器が使用できる。反応熱が小さく，酸性が弱く，反応生成物がペースト状の場合はステンレス製の容器でも使用可能である。このように中間反応における容器からのコンタミ防止のために適切な容器材質を選定することは重要である。

焼成時のコンタミ防止方法としては，例えば特開2005-325023では焼成の際，焼成容器にセッター（敷粉）としてメタリン酸塩の粉末を敷き詰め，その上に反応生成物を流し入れて焼成する方法が開示されている。この方法によれば，メタリン酸塩の前駆体である中間反応物は直接に焼成容器と接触しないので，容器材質からのコンタミを防ぐことができ，また焼成後に容器からの剥離も容易である。

焼成温度には500℃以上が必要であり，上限は焼成容器の材質（融点など）により制限される。焼成温度が低いと反応中間体である重リン酸塩の縮合が完了しないことで遊離リン酸が増える傾向にある。

焼成後のメタリン酸塩の多くは塊状なので粉砕が必要である。粉砕には，不純物の混入を避けるためにアルミナ等のライニング加工を施した粉砕機が使用される。粒度はユーザーの要求品質に合致するよう，適当な篩を通して分級する必要がある。

リンと対になる金属塩の未反応物の残留を避けるためにリン酸を過剰に仕込む場合，焼成後のメタリン酸塩には遊離リン酸が多く含まれる可能性がある。遊離リン酸は吸湿による保管中の固結

の原因になると考えられるので，極力これを低減しなければならない。メタリン酸塩の多くは水に殆ど溶解しないため，遊離リン酸は水で洗浄除去できる。このように遊離リン酸を多く含む場合には水洗，乾燥工程が必要となるだろう。

8 光学用メタリン酸塩の品質

特開2005-325023で開示されている方法により作製した光学用高純度メタリン酸塩の分析例をTable 4に示す。

全ての有色金属不純物は5ppm以下で管理されている。また強熱減量，遊離リン酸も低いレベルで安定しており，ガラス原料としての要求水準を十分に満たしている。

Table 4 Examples of analysis of high-purity metaphosphates.

	$Al(PO_3)_3$	$Zn(PO_3)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$Ba(PO_3)_2$
Fe / ppm	1.5	0.3	2.1	2.0
Cr / ppm	0.5	0.3	1以下	1.1
Ni / ppm	0.1	2.3	1以下	3
Cu / ppm	0.1	0.7	1.6	0.4
Mn / ppm	0.1	0.2	1以下	0.3
Co / ppm	1以下	1以下	1以下	1以下
強熱減量 / %	0.24	0.12	0.10	0.07
遊離リン酸 / %	0.06	0	0	0
モル比	3.04	1.00	1.09	0.97

9 低融点精密プレスレンズへの応用

上記のような特性を持つ高純度メタリン酸塩は，低融点光学ガラスの原料として非常に好適である。特に非球面レンズを精密プレスで成型する場合のガラス原料として優れている。

非球面レンズは，従来の研磨による方法では作製が難しかったため，当初は光学系の性能向上や，レンズ素子の枚数削減の利点から高級カメラを中心に使用されるのみであった。しかし，ガラス組成や金型材質などの成型技術の最適化により，精密プレスで安価に作製できるようになると，デジタルスチルカメラ，デジタルビデオカメラなどの撮影系レンズやDVD，CD等の光ピックアップレンズ，光通信用のカップリングレンズなどに広く使用されるようになった。低融点精密プレスレンズ用の光学ガラス材料に要求される特性としては以下の項目が挙げられる。

1）低温で成型できること。
2）環境負荷物質を含まないこと（Pb,As,Cdなど）。
3）安定した光学特性（屈折率，分散能）を有すること。
4）化学的耐久性を有すること。
5）鋳型との反応性が低いこと。
6）粘度調整が容易であること。
7）結晶化しにくいこと。

プレス温度の低温化を実現するためには，その基本組成にホウ酸塩もしくはリン酸塩のどちらかをnetwork formerに使用している。一般的にはホウ酸塩よりもリン酸塩のほうがより低温化できる傾向がある。新旧光学ガラスのガラス転移点の比較をTable 5に示す[6]。

Table 5 Comparison of glass transition points between new and old optical glasses.

硝材	屈折率 n	アッベ数 ν_e	ガラス転移点		
			ケイ酸塩系（従来品）	ホウ酸塩系	リン酸塩系
BK7	1.52	65	559℃	470℃	310℃
SK7	1.60	57	658℃	590℃	391℃
SF8	1.68	32	428℃	480℃	410℃
F2	1.62	37	432℃	500℃	340℃

鉛（Pb）は極めて有効な低融点化成分であるが，安全性の観点から使用されなくなっている。リン酸塩ガラスの低融点化に効果的な添加成分としてはLi_2OやZnOが挙げられ，それぞれメタリン酸リチウム，メタリン酸亜鉛の形で使用可能である。但し，過度の低融点化をはかった場合は，ガラスの耐久性の低下や鋳型との融着も問題になり，ガラスの結晶化の危険性も増加する。リン酸塩系ガラスの耐久性を上げるためにはアルミニウムなどの三価の成分を加えると改善されることが知られており[7]，この目的でメタリン酸アルミニウムを使用することが多い。

低分散型リン酸塩ガラスの基本組成として，（P_2O_5-BaO-MgO-ZnO）[8]，（P_2O_5-R_2O-ZnO-BaO）[9]，（P_2O_5-ZnO-BaO）[10]，（P_2O_5-R_2O-Al_2O_3-ZnO-BaO）[11]，（各組成式中RはLi,Na,Kを示す）などの特許が出願されており，中分散型リン酸塩ガラスの基本組成として，（P_2O_5-Al_2O_2-Li_2O-Na_2O-Bi_2O_2）[12]の特許が出願されている。これらのリン酸塩ガラスの原料には，Ba，Mg，Zn，Al，Li，Na，Kの各メタリン酸塩が幅広く利用可能である。

またフッ化物を導入して弗リン酸塩ガラスとすることで，低分散性，紫外線透過性，低融点性に優れたガラスとなる。弗リン酸ガラスは熔融中のフッ素の揮発や鋳型への攻撃性から加工の難しいガラスであったが，超低分散ガラスの要望はかなり強く，近年では蛍石（CaF_2:屈折率1.43384，アッベ数 95.2）に匹敵するガラス（屈折率1.43 ～ 1.46，アッベ数83 ～ 96）も登場してきている[6]。

10 おわりに

光学ガラス用メタリン酸塩は低分散・低屈折率のリン酸ガラス，弗リン酸ガラスのnetwork formerとしての用途の他に，低融点精密プレスレンズの材料として新しい用途が開拓されてきた。

光学ガラス材料は新分野への用途開発が続いており，我々材料メーカーとしても，高屈折率材料としてのTiやNbのリン酸塩，希土類のメタリン酸塩などについて新規分野での用途を開発中である。

光学ガラス以外にも鉛代替低融点ガラス材料として新規用途が拡大しつつあり，プラズマディスプレイパネルのRGB画素の隔壁（リブ）材料や，白色LED封止材料にもメタリン酸塩が検討されている。

参考文献

1） 仲原宗雄，*セラミックス* vol.**38**，No.11（2003），p852-856.
2） 泉谷徹朗著，“光学ガラスとレーザーガラス”，日刊工業新聞社（1998）.
3） “化学大辞典”，共立出版（1993）.
4） 川本博美，田中正，公開特許公報，特開2003-63811.
5） Kuz'menkov，M.I.，Plyshevskii，S.V.，Pechkovskii，V.V.，Rubezhanskii，V.I.，*Khimicheskaya Promyshlennost*，（Moscow，Russian Federation），10（1982），p.595-597.
6） 寺井良平，*Materials Integration*，Vol.**18**，No.10（2005）.
7） 上部隆男ら，東京都立産業技術研究所研究報告書，第7号（2004）.
8） 藤原康裕，鄒学禄，日特開，特開2004-315324.
9） 春日善子，鄒学禄，日特開，特開2004-217513.
10） 中山和俊，出来学，日特開，特開2004-262703.
11） 大塚正明，山本吉記，土谷宏一，沢登成人，永濱忍，日特開，特開2003-26439.
12） 山本吉記，沢登成人，永濱忍，日特開，特開2004-123448.

著　　者
氏名　**木ノ瀬　豊**
Yutaka KINOSE
所属　研究開発部
無機研究二部

著　　者
氏名　**高橋　和宏**
Kazuhiro TAKAHASHI
所属　生産技術本部
愛知工場