

最近の特許動向に見る 低融無鉛ガラスレンズの精密プレス技術 (1)

*Precision Molding Technology of Low-Melting and Free-Lead Glass
Outlined from Recent Japanese Patents (1)*

寺井 良平 寺井ガラス技術事務所*
Ryohei TERAI

キーワード：光学ガラス，低融，無鉛，モールドレンズ，精密プレス，特許公開公報

1 無研磨・非球面レンズの登場

つい最近まで，カメラに使われるレンズやプリズムは，ガラスの塊から切り出された母材や，予めほぼ製品に近い形にプレス成形されたレンズ（プリズム）母材を出発材料として，切断・研磨して形を整え，次第に研磨砂粒度を細かくしながらラッピングを続け，最後に酸化セリウム（あるいは酸化鉄・弁柄）の微粉によるピッチ・ポリッシングを行って，鏡面に仕上げるというプロセスを経て作られてきた．

しかし CD ピックアップに多用されているプラスチックレンズは，樹脂を加熱して，精密射出成形機によって一発成形されるので，複雑で面倒な研磨工程を経ずに，レンズとして十分役立つ鏡面が得られている．ガラスについても，このような一発成形技術が確立されると，研削・研磨という厄介な工程が不必要となり，その上，非球面レンズも簡単に作れるようになる．

一般に球面レンズを使用する限り，どうしても球面収差や色収差がついて回るので，精密な光学系になるほど，何枚もの球面レンズを組み合わせで，これを補正することになる．ところが，このレンズ系に非球面のレンズを用いると，図 1 に示すように，4 枚構成の球面レンズをたった 1 枚のレンズに置き換えることが可能となる．

理想のレンズといわれるこのような非球面レンズは，その表面曲率が単純な球面ではなく，放物・双曲

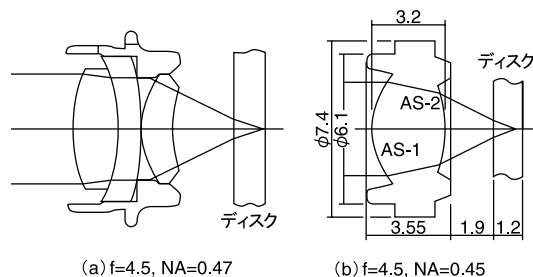


図 1 CD ピックアップ対物レンズの非球面化
(a) 元の 4 枚構成の光学系，(b) 両面とも非球面化した一枚のプラスチックレンズ f ：焦点距離
 N ：開口数

線的な複雑面であるため，およそ大量生産向きではない．通常は非常に高価なコンピュータ付き研削装置で，一つ一つ時間をかけて研削・研磨するか，あるいは全くの手造りに頼るしかない．

1982 年，イーストマン・コダック社は新方式のディスク・カメラを発売した．解像度の制約から，わが国では余り評判にならなかったけれども，このカメラに搭載されたガラスレンズは，光学ガラスメーカーに多大の衝撃を与えた．この 4 枚構成のレンズの中に，一発成形された研磨不要のガラスレンズが 2 枚も使われていたのである．

図 2 は，そのコダック社の特許（特公昭 54-38126）に見られる成形用モールドの主要部を示している．

当初は，成形用型材にパイロリチック絶縁体とグラファイトが用いられ，一番表面の，ガラスと直接接触する型材には，高温のガラスと反応しにくい

* 〒 567-0815 茨木市竹橋町 11-11-303
tel&fax 072-626-9140
E-mail/rterai@earth.zaq.jp

特許情報

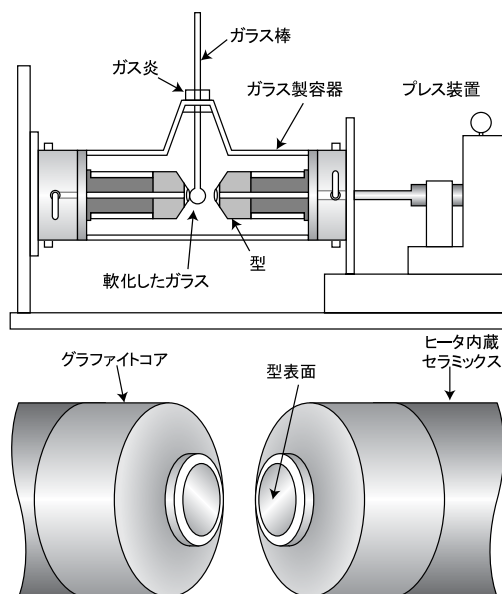


図2 コダック社の無研磨・非球面レンズプレス装置（特公：昭54-38126）

ガラス状カーボンが選ばれた。この型に供給されるガラスは、成形機外からガラス棒として挿入され、その先端を型に内蔵されたヒーターによって加熱し、軟化した段階でプレスして、予め作られている型の非球面鏡面をガラスに転写する方式がとられた。しかし、その後、型材表面は、より耐酸化性の強い窒化ケイ素や炭化ケイ素などのセラミックス薄膜（CVD）に変わり、水素を含む窒素雰囲気中で加熱・プレスする方式に変更された。またプレスも縦型となり、加熱も高周波で外部からコントロールできる形に改善された。

これに刺激されて、わが国でも十社に余る企業がさまざまな材料やプレス技術の開発を行い、型材、表面薄膜、プレス・システムなど驚くほど多数の特許が出願されはじめたが、その傾向は今日でも続いている。

2 初期の特許公報に見るモールドプレス装置

図3は、初期の特許公報（特公昭62-28093：松下電器）に現れたその一例を示している。

ここでは型母材に炭化タングステン（WC）を主体とする超硬合金が用いられ、ガラスと直接接触す

る型表面には、白金系貴金属の合金と窒化ケイ素などのセラミックスからなる複合薄膜がコートされた。この型の表面は、もちろん、予め非球面の光学鏡面に研磨加工されている。そして別の予備炉で加熱・軟化されたゴブガラス（成形前のガラス塊）がこの型の上下でプレスされ、型の光学鏡面が正確にそのガラスに転写される。雰囲気はやや還元性に調節された窒素ガスで満たされ、 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で約2分間プレスされる。プレスはできるだけ低温で行い、型の酸化損傷を防ぐとともに、冷却途上のガラスの内外温度差による変形（ヒケという）を避ける工夫もなされている。この型は最高一万回の使用に耐えるといわれた。但し、プレスするガラス球は、プリフォームあるいはゴブガラスと呼ばれて、実はこの段階でかなりの精度の表面に処理しておく必要がある。つまりほぼ鏡面に仕上げられたガラスの表面を、もう一度軽くプレスして、非球面に成形し直すのである。いわゆる2段階プレス法である。この方式はHOYAやCorning社などでも用いられた。確かに精度の高い非球面レンズが得られる利点はあるが、一発成形のプラスチックレンズに比べると工程が複雑で、コスト高になるのは避けられない。

その後、開発はこの2段階プレス方式から、一発で最終レンズが仕上がるダイレクト・プレス方式、もしくはゴブガラスの作成と最終製品のプレスが連続している方式へと進み、その開発競争は今もなお続いている。

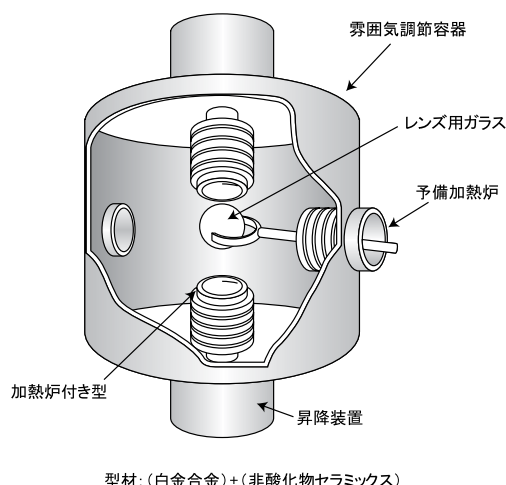


図3 無研磨・非球面レンズプレス装置の一例（特公：昭62-28093）

表 1 各種ガラスとそれに適合した表面薄膜と型材 (泉谷)

BK7	TiCN/WC	DLC/WC		
SK5	TiCN/WC	DLC/SiC		
SF6	TiCN/WC	BN/WC	TiAlN/WC	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
F2	Pt-Ir ⁶⁵ /WC	TiAlN/WC	(TiN/WC)	

(ガラスの主要成分) BK7: SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O; SK5: SiO₂-BaO-B₂O₃;
SF6: PbO-SiO₂; F2: SiO₂-PbO-K₂O

3 型材・膜材に何を選ぶか

開発の初期段階では、NC 旋盤型の非球面作成機が捜し求められ、ムーア (アメリカ) や理研製鋼 (超精密 CNC 旋盤)、東芝機械などの名が取り沙汰され、その精度や価格が問題となった。続いて高温に耐える型材と、低温で軟化するガラスが求められ、試行錯誤しながら、更に合理的なプレス・システムの開発が進められた。

型材として検討されたものは、高温に耐え、プレスの衝撃にも強い超硬合金、あるいは酸化に強い抵抗を示すセラミック材料、更には白金 (Pt) を含む貴金属系の合金などがその検討対象となった。ガラス瓶の成形に用いられている鉄鋼や鋳鉄製の型材はガラスとの融着のため敬遠された。そして先ず正確に光学面を転写し、且つ離型性にも優れる型材として、ガラスと濡れない炭化物や窒化物系の材料が選ばれたが、この材料は一般に耐酸化性が悪く、たとえ還元雰囲気でも操作しても、次第に型表面が酸化し、光学的平坦性が崩れてしまう欠点をもつ。また逆に酸化に強い酸化物系の材料 (たとえば酸化クロム) を用いると、ガラスと型との融着がしばしば起こる。そこで、離型性がよく、耐酸化性も十分な、少なくとも一万回の高温プレスに耐える材料の探索が第一の課題となった。もちろん、プレス温度を 400℃ 以下に設定できるガラスが開発されると、樹脂レンズと同じようにステンレス鋼系の型材が使えるようになるので、型材コストが著しく下がることになる。これも開発目標の一つとなった。

現在、プレス温度 500~600℃ のガラスに対しては、非晶質の炭化ケイ素 (β -SiC) や焼結超硬合金のタングステン・カーバイド (WC) が型材の主流である。SiC は比較的高い軟化点をもつガラスに向き、WC は低軟化点ガラスに適合するといわれる。特に CVD で作られた (111) 配向型 β -SiC は緻密で無孔なため、非常にスムーズな光学面を与える。但し SiC

はガラスの種類によっては融着の生ずる恐れがあるという。

そこで型表面に主としてカーボン系のコート膜を施して解決する方向に向かう。この膜にはダイヤモンド膜 (プラズマ CVD)、ダイヤモンド状カーボン膜 (イオンビーム・スパッタ)、あるいはアモルファス超硬カーボン膜 (反応スパッタ) が用いられる。膜厚は 5~500nm に及ぶ。ダイヤモンド膜は非常に硬く、この種の膜としては機械的強度に極めて優れているが、スムーズな膜が得にくいいため、その表面に粗さが残り、研磨を必要とする場合が多い。一方、ダイヤモンド状カーボン (DLC) 膜は、その平滑さにおいて評価が高く、現在最も多用されている膜材であるといえる。

これらの型材・膜材は、プレスするガラスの種類・特性に応じて、その組成や添加物を変え、いろいろなケースがいろいろな企業において開発・利用されている。泉谷の「光学ガラスとレーザーガラス」によれば、型母材とその表面に施すコート膜、およびそれに適合するガラス素材の間には、それぞれ緊密な関連性があり、それが表 1 に示すようにまとめられている。

4 型材のその後の改善提案

型材に関する研究開発はその後も続けられ、今も多くの特許が出願されている。

たとえば、三菱マテリアルでは、特殊なフッ化物を含むガラスに対して用いるタングステン (W) 主体の焼結合金を提案している。[特開 2004-083968] によれば、Ni を 0.1~1%、Y₂O₃ を 0.2~1.5% 含有させた W 焼結合金が、フッ化物系などの侵食性の著しいガラス材料に対して優れた耐久性を示すという。W はよく用いられている WC 型材に比べて、その熱伝導度が数倍高く、高温のガラスとの耐食性にも

特許情報

優れる．Ni の添加は W 粉末表面に W-Ni 合金薄膜層を作り，これによって結晶細粒間の焼結性を著しく向上させ，その強度を高める．また， Y_2O_3 は，これも W 結晶の粒間に分散分布し，焼結時の W 結晶細粒の粒成長を抑制し，強度改善に寄与する．但しどちらの添加物も過剰な量は有害である．これでゴブ加熱温度 900°C ，プレス圧力 10MPa で 2 万回程度のプレス使用に耐えるという．

同じく三菱マテリアルの [特開 2003-081647] の場合は，Co-Fe-Cr 系低膨張合金を主体にした組成に Si 成分を $0.2\sim 1.5\%$ 含有させ，その低膨張性を保持しながら，フッ化物ガラスに強い 850°C に耐える型材を提案している．この最適組成範囲として，Co： $54\sim 67\%$ ，Fe： $24\sim 36\%$ ，Cr： $6\sim 13\%$ が示されている．

一方，キャノンでは，ゴブガラスを作る型材として，[特開 2002-338265] の提案がある．ここでは極めて熱伝導性のよい銅合金を用いる．銅の熱伝導度は鉄に比べて桁違いに高く，これに亜鉛を相当量加え，強度を改善する．この受け型に液状ガラスを滴下させた場合，そのガラス表面に細かなゴブインマーク（高熱伝導によって生ずるガラス表面の同心円形のマーク）のある良好なゴブガラスが得られる．これを更に精密プレスの第 2 工程へと転送する．この銅合金（黄銅）は Cu： $50\sim 80\text{wt}\%$ ，Zn： $20\sim 50\text{wt}\%$ が望ましいという．このガラスプレスは大気中でも可能である．

同じくキャノンの [特開平 7-081950] では，超硬合金のマスター型に超塑性合金を重ね，高温で成形して，ゴブガラスを精密プレスする方法を提案している．超塑性合金には Ti-Al-V-Fe-C，Ti-6Al-4V（6-4 合金），Fe-25Cr-6.5Ni-0.4Ti（IN744 鋼），Al-Cu-Zr 合金（Supral 100）などが適当であるという．結晶粒が $100\mu\text{m}$ 以下の微細粒子からなる場合は，型そのものを繰り返し再加熱・再成形することができる．型材の成形には 1000°C 程度の高温が必要であるが，ガラスのプレスは 600°C 程度まで可能であり，所要の光学面が得られるという．

オリンパスの特許にも興味ある提案がある．ガラスの高温プレスにおける問題点の一つに，型材とガラスとの熱伝導率の差から，ガラスの成形面にヒケという変形が生ずることが挙げられるが，この対策として，[特開平 6-219755] では，熱伝導率の高い AlN を用いる．この AlN の焼結助剤に YF_3 を $1\sim 5\text{wt}\%$ 添

加すると， Y_2O_3 を添加するよりも高い熱伝導率が得られる．この型材はダイレクト・プレス（または一段プレス）に用いることができる．そして YF_3 を焼結助剤として加えた部材と Y_2O_3 を加えた部材を使い分け，型の平面部と外周部の微妙な熱伝導率の調整を行うと，成形ガラスの中心部の温度からヒケの影響を軽減することができるという [特開平 6-219754]．その場合の型のアセンブリを図 4 に示す．

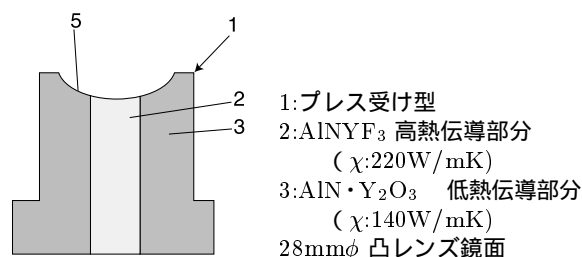


図 4 ヒケ防止のため熱伝導率の異なる材料を組み合わせたプレス受け型

住友電工の [特開 2004-345899] では，セラミック多孔体を母材に用いている．気孔率が 40% もある Si_3N_4 （焼結助剤： Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， MgO の粉末）に， $2\sim 3\mu\text{m}$ のガラス状カーボン膜（ビニル樹脂分解物のスラリー）が塗布法で施され，これを鏡面に研磨加工する．一万回のプレス後でも異常は見つからなかった．これは Si_3N_4 中の Si がガラス状カーボン（C）と反応して SiC を形成し，型と膜との密着強度を向上させることによるらしい． Si_3N_4 の気孔率は $10\sim 70\%$ が望ましいとされる．

また，日新電機 [特開平 5-058654] では，イオン注入による表面改質を応用した提案がある．WC などの通常の型材を用い，これに不活性イオンや N イオンを 40KeV の加速エネルギーで照射する．更にホウ素（B）の酸化物や窒化物を真空蒸着（またはスパッタリング）によって表面に堆積させながら，同時に N イオンを照射して B/N 比が 20 程度になるように BN 膜を調製する．イオン照射量は $10^{15}\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 個程度が適当とされる．

5 型とコート膜の中間層の探索

機械的強度や耐熱性に優れる型母材と，高温ガラスに直接接触する表面コート膜との間に，切削加工膜などの中間層を設ける提案は非常に多い．

キャノンには、これに関する提案が多数ある。[特開 2002-348128] には、WC などの母材表面に超耐熱ポリイミド樹脂成形体を取り付ける方法が提唱されている。取付けは、ネジ止めでも、他の接着法や塗布法によっても可能である。この材料の利点は、加工の困難な超硬合金に比べて、その型表面の精密加工が容易なことである。更にその表面にダイヤモンド膜、ダイヤモンド状カーボン (DLC)、水素化アモルファス炭素膜 (i-C) を CVD 法などでコートして、ガラスとの離型性を確保し、その耐久性を保証する。用いる超耐熱ポリイミド樹脂成形体は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) とジアミンとの縮重合によるもので、540℃の分解温度を持ち、実際のプレスにおいても、500℃程度の高温に耐える。この材料は前述のような超硬合金に比べて切削加工が極めて容易であり、気孔率もゼロで、型材コストに優れる。そのため自由曲面や特殊な形状、あるいは微細なパターンをもつ素子など、研磨では成形困難なレンズ素子成形に適するという。この方式も温度制限が厳しいため、精密プレスの後段に用いられている。

また同じくキャノンの [特開 2003-073134] では、精密成形の型材に SiC、WC または快削性セラミックス (切削加工の可能な複合マイカセラミックス、AlN と BN の複合焼結体、フッ素金雲母、あるいは結晶化ガラス) を用い、表面に Ir, Re, Os, Pd, Rh, Ru, Au, Pt, W, Ta から選ばれた金属を 0.1~50atom% 含有する i-C 膜でコートする。この型材と表面膜の間に中間層として、Al, B, Cr, Hf, Nb, Ta, Ti, V, Zr の金属またはこれら金属の窒化物、炭化物、ホウ化物、炭窒化物からなる層を設ける。[特開 2002-274867] でも似た提案がある。

[特開 2002-201033] (キャノン) では、型母材上に窒化物の微細粒子を分散共析させた無電解の Ni-P 合金メッキ膜層を作り、これを切削加工層 (厚さ 10mm) とする方法を提案している。窒化物に代わって炭化物やホウ化物を用いることも請求に含まれる。その後のコート膜にはダイヤモンド膜などが用いられている。更に [特開 2001-302260] では、中間層に C を侵入元素とする貴金属系合金膜 (C:1~45atom%, 残部を Ir, Re, Os, Pd, Pt, Ta から選ばれた貴金属が主成分) を型材表面に形成して用いる。また Au, Rh, Ru, W などの貴金属を用いてもよい。母材は WC などの超硬合金、あるいは快削性セラミックスや Si₃N₄

含有ケイ素などである。

松下電器は早くから直接プレスによるガラスレンズ成形に組み、極めて多数の特許を出願している。図 3 に示した特許例も松下のものである。そして型材には、他の例と同じく、その多くは WC またはファインセラミックス系の材料を用いるが、特にコート膜や中間層の多様性に特徴がある。

貴金属 (白金など) はガラスに対する離型性はよいが、この単独膜では高温下の連続使用中に磨耗や剥離が起こる。また、酸化クロム、酸炭化クロム、酸窒化クロムなどの膜は、離型性はよいが、単独では靱性に乏しく、耐熱衝撃性にも劣る。そこで [特開 2003-048744] では、この両者を組み合わせ、表面膜に Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Re から選ばれた成分を 50%以上含み、残りを Cr, Al から選ばれた成分で構成し、これを酸化性雰囲気で焼成して Cr (または Al) を酸化させて複合膜を作ると、得られた型は還元雰囲気でも大気中でも使用可能な、離型性と靱性の改善された型材になる。単独の酸化クロム膜に比べて確実に離型性は向上する。また酸化された Cr や Al の存在は型材との密着性も改善する。Pt40%-Ir40%-Cr20%の合金皮膜をスパッタ法で製膜した場合、窒素ガス中でも、大気中でも、600℃においてかなりの連続使用に耐えたという。

この他にも、松下電器の型材に関する出願に以下のものがある。[特開平 8-133760] では Ni (または Co, Fe) と希土類金属 (La, Ce, …) と P または B の三元合金が、[特開平 7-330350] では Si (20~80%) と Ni (Co, Fe, Cu, …) などの合金膜をスパッタで作る方法、[特開平 7-277747] では、Cu (20~80%) と Ni, (Mo, …) の合金、[特開平 7-172849] の場合は、母材の WC (または TiC, TiN) の上に密着性のよい同系統の金属・炭化物などの中間層を設け、更にその上に 20μm 程度の非晶質の Ni (Ni 系合金) を PVD または CVD で施して加工層とし、これを精密研磨した後、Pt 系の保護層をその上に重ねる方法を提案している。更に [特開平 7-138032] では精密加工層に Ni, Co, Fe などの薄膜表面に P を混入させてその耐熱性を向上させたケース、[特開平 7-133122] では Ni (Co, Fe) と Si (Ti, Cu, Zr …) と B の三元合金、[特開平 7-025628] では Si または SiO₂ の薄膜を、更に [特開平 6-199530] では窒化、ホウ化、炭化された Ta (5~95%) 膜と Pt (Rh, Ir, …) 系の合金 (たとえば Ta-Ir 合金) 薄膜 (いずれも 300Å の

特許情報

厚さ)が交互に何層にもスパッタ法によって積層されている。この場合は700℃で一万回の使用に耐えたという。また[特開平5-294642]でも、WC系母材上にTiN膜(または炭化膜、ホウ化膜)とPt-Ir合金膜とをそれぞれ300Åずつ交互に積層して全体の膜厚を1μmとしたケースも提案されている。これはSKタイプ(Ba含有)の光学ガラスを700℃でプレスして一萬回の使用に耐えたという。

このように類似した多数の方法を提案されると、一体どれが本命技術か判然とせず、何らかの分類・整理が必要のように思われる。材料研究者から特許公報を玉石混交の情報として敬遠される理由も頷ける。

一方、リコーには、[特開平5-178628]において、母材にSiC焼結体を用い、その上にAlとNの比を連続的に変化させた、いわゆる組成傾斜膜を設ける提案がある。母材への密着性も良好で、熱サイクルにも強い。AlN膜は、イオンビーム・アシストデポジション法により、また照射するNイオンのエネルギーを調節することで深さ方向に組成傾斜を作るという。

6 ゴブガラスの表面を処理する

ゴブガラス自体に表面処理するケースがキャノンによって、数件提案されている。その一つに、レンズの非機能面に耐熱性黒色セラミックインクを塗布する方法がある。ハロゲンランプで(赤外線)加熱する場合、このコーティング部が吸熱効果を発揮し、成形に必要な加熱時間が短縮できる。黒色セラミックインクはスクリーン印刷される[特開2003-119037]。

また、成形プレス機の中で、ゴブガラスの周辺にカーボン主体とする部材(等方性黒鉛、ガラス状カーボンまたはグラファイト)を挿入し、これを内蔵したヒーターで加熱・揮発させ、型表面およびガラス表面に堆積させ、型とガラスの反応防止層とする方法が提案されている。これはガラスの離型性を著しく改善するとともに、プレス毎に型・ガラスに新たに成膜されるので、良好な離型性を安定して維持できるという[特開2002-241138]。更にまた[特開2001-192231]では、ゴブガラス表面に膜厚が1.5~10nmのCとFからなる離型膜を作る方法がある。その元素構成比はF/C=0.4~2が望ましいという。成膜はプラズマ気相蒸着法による。図5はゴブガラスにC/F膜をコート処理する装置である。

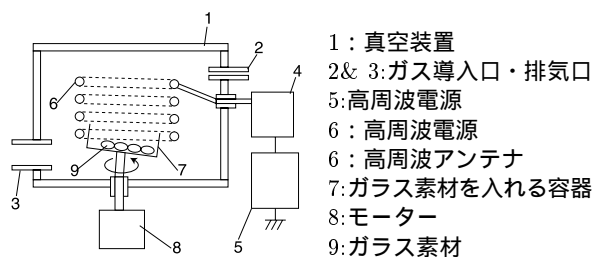


図5 ゴブガラス表面にC/F膜をコートする装置

[特開平6-279034](キャノン)では、リチウム(Li)含有量の多いガラスを用いてレンズ成形を行う場合に、事前にフタル酸水素カリウム液(0.05モル/リットル)または硝酸溶液(0.001モル/リットル)にガラスブランクスを短時間浸漬し(10~300秒)、10nm程度の厚さのガラス表面のLi濃度を下げる方法、あるいは事前の真空加熱(350~560℃)によって、やはりガラス表面のLiを揮発させ、10nm程度のLi不足層を作る方法が提案されている。表面層のLiの減少はガラスと型の融着を防ぐ効果がある。低融ガラスにはLiを多量に含有するケースが多いので、有効な方法とされる。

一方、オリンパスの[特開2000-178043]は、プレスするガラス素材そのものにイオン注入してその表面を改質する方法である。イオン注入装置にガラスをセットした後、N、CH₄ガスが導入され、加速されたNイオンによってCH₄も分解励起され、ガラス素材中に約150nm程度C・Nの侵入した表面改質層を作る。この面はCイオンのため、濡れ角度が大きくなり、離型性が改善される。同時にイオン注入時のスパッタリング効果によって、ガラス表面に塑性流動によるスムージングが生じ、表面欠陥も癒されるという。この表面に偏在するCは非平衡状態にあるため、成形後アニーリング(加熱)により取り除くことができるので、ガラスの光透過率には影響がないらしい。イオン注入量としては10¹²~10¹⁹/cm³が適当とされる。ほぼ類似した提案[特開平6-115951]がやはりオリンパスから出されている。

また、HOYA[特開2005-067999]で、ゴブガラス表面の表面自由エネルギーを低下させるため、炭素質膜を施す例が示されているが、これについては後述する。

(次号に続く)