

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 (2)

Precision Molding Technology of Low-Melting and Free-Lead Glass

Outlined from Recent Japanese Patents (2)

寺井 良平 寺井ガラス技術事務所*
Ryohei TERAJI

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

7 ダイレクト・プレスの完成を目指す

ある程度の表面精度をもつプリフォームを2度目のプレスで精密成形する2段階プレス方式や，溶融ガラスをルツボから滴下させて一発成形するタイプなどいろいろなシステムが開発されてきた．当初比較的よく用いられた方式は，プリフォームを用いる2段階方式であったが，次第に一回のプレスで最終製品を作る方向が主流となる．

その代表的なロータリ型の例を図6に示す．

これは[特公平7-029779] (HOYA) であるが，加熱室，プレス室，冷却室などの処理室が円周方向に配置され，成形されるガラスが順次回転テーブルによって移送される構造である．各室はシャッターで隔離される．複数の成形型によって一層時間が短縮される．

また，滴下法でプリフォームを作成する方式についても，溶融ガラスをルツボ底の白金パイプから滴下させ，それを下の凹型で受け取る際に，型の細孔から噴出するガスによってゴブガラスを浮上させ，ガラス自体の表面張力によって自由液面に丸める方式が多用される．その型式も滴下するガラスの量に応じて，いろいろなケースが考えられている[特公平7-051446] (HOYA) ．その主なものを図7に示す．

最近の各社の開発もまさに千差万別であるが，究極的には，やはり一発で精密な完成品を短時間に作成する方式が主流である．

住田光学の場合，[特開2005-035834]において，

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

以前住友機械から提案された成形装置[特開平5-085750]を基本にして，プリフォームのパラツキに迅速に対応するため，プレス圧の微調整が可能な空圧サーボ機構を備えた駆動機構（空圧サーボアクチュエータ）を提案している．

ミノルタの場合，[特開2003-292327]では，溶融したガラスをノズルから滴下して型に受ける際，上の開いたテーパ型の貫通孔をもつ滴下量調整部を通してガラス滴を微小化し，その大きさを調整するようにしている．ガラス滴自体は，その粘性と表面張力によって球形となり，下型の凹部中心位置に落ち着く．プレス時にガラスは周辺に徐々に押し広げられ，上型に設けられた外周規制部により，良好な外周面の転写ができて，最終レンズの心取り工程が不要となる．また上型に鏡筒を設ける場合は，外周規制部としての働きとともに，冷却後，そのまま鏡筒と一体化した光学素子を取り出すことができる．ガラス滴の滴下距離は200~1000mmが好適であるという．

東芝機械の場合，ガラスのプレス成形中に，ガラスから逃散する成分（アルカリやBなど）がガラスや型材にデポジットすることを防ぐため，成形室内に不活性ガス（N₂ガス等）を，ガラス中に含まれる特定成分の蒸気圧よりも高い圧力で保持し，ガラスからの揮発を防止する．これによって金型の曇りを除き，その寿命の向上を図るとともに，ガラス表面の清浄状態を保証する．設定圧力は多くの場合，最大6気圧程度である[特開2004-107145]．

型におかれた高温ガラスからの揮発物を取り除く方策は，たとえば[特開平7-330349]（キャノン）に

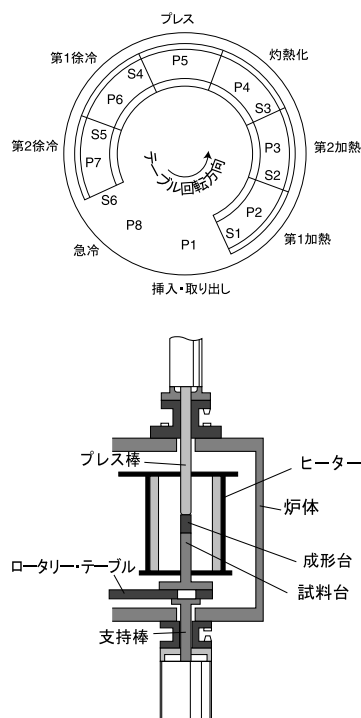


図 6 ロータリ型プレス機の概略図

上図は処理室 (P) の配置 (S : 各室のシャッター) の俯瞰図, 下図はプレス室の断面図を示す

よっても示されている。この場合は真空によるガス吸引パイプと揮発物トラップ部をもち、成形室には非酸化性ガスの導入パイプを備え、最初の受け型を逆転反転させて清浄化し、精密プレスを行う構造となっている。なおここで用いられたプレス・システムは、ロータリ型ではなく、ベルトコンベアで横方向に移動させるシステムを採用している。

東芝機械の [特開平 11-157855] では、成形型の正確な温度と温度分布の測定技術が提案されている。通常は型に孔を穿ち、その孔に熱電対を差し込む方法が用いられるが、熱電対先端と测温孔先端とにズレの生ずることが多い。また熱電対を型に固定すると、型の熱膨張・収縮による狂いが生ずる。そこでスプリングを用いて、熱電対先端が测温孔先端に密着し、その脱着も簡単にできるように工夫された。正確な温度の測定は正確なガラスの粘性を、したがってその正確な光学面の転写を保证する。

東芝機械では、このほかにも、高周波加熱による正確な温度制御に必要な方法 [特開平 6-064932] や、小型で交換容易な赤外線ランプや反射ミラーによる

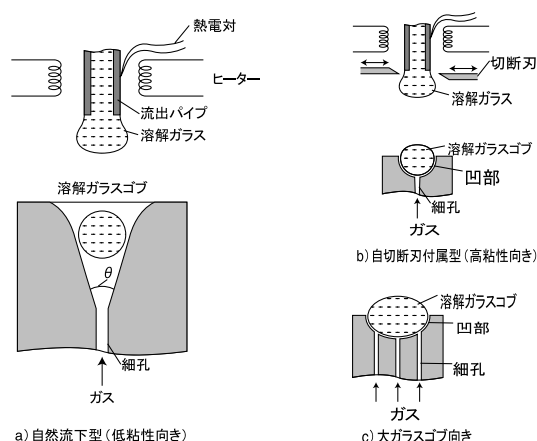


図 7 ガラス液滴下方式によるプリフォームの作成方法

- (a) 自然流下型・低粘性向き
- (b) 切断刃付属型・高粘性向き
- (c) 大きなゴブに対応した型

ガラス加熱方式の提案がある [特開平 5-186230]。

HOYA の [特開 2004-083394] では、複雑レンズの成形時に型とプリフォームの間に空間の生ずる場合、ガラスの粘性が $10^{7.4} \sim 10^{10.5}$ ポアズにある温度において、型の移動速度がその空間の最大高さ (μm) に達するまで $0.4 \sim 5$ (mm/min) の平均速度で上下型間を狭めるように移動させ、空間残留気体を周辺に排出させ、形状精度に優れた光学ガラス素子を製造できる方法を提案している。この場合、型と接触した状態でプリフォームを加熱すれば、プリフォームの内部と表面に温度差と粘性差が生じ、表面の一部が硬くなり、空間内の気体がプレス荷重によりプリフォーム内部へ膨らまず、周辺へと排出されることになる。こうして良好な外観を有するガラス成形体を得られる。但しこれには粘性 (温度) とそれぞれの形状によるタイミングの適切さが求められる。また、[特開 2000-016830] (HOYA) ではホウケイ酸系のガラスにおいて、白金系の流出パイプからガラス融液を流出させる時、ガラス融液の一部が流出パイプの先端部の外部を濡れ上がり、重量コントロールを損なう場合があるので、その対策として、ガラス組成の Si/B の比率を調整し、白金に対する接触角を 40° 以上にする方法が紹介されている。

キャノンの場合、連続的に高精度のプリフォームを作成する工程とそれを精密プレスする工程を連結

特許情報

させ、重量バラツキの少ないガラス素子を得る方法を提案している [特開 2002-128535]。これは図 8 示すように、白金ルツボでガラスを溶かし、底の流出パイプから連続的に棒状ガラスを流出させ、その移動速度を駆動装置によって制御しながら、同時にその断面積もコントロールする。

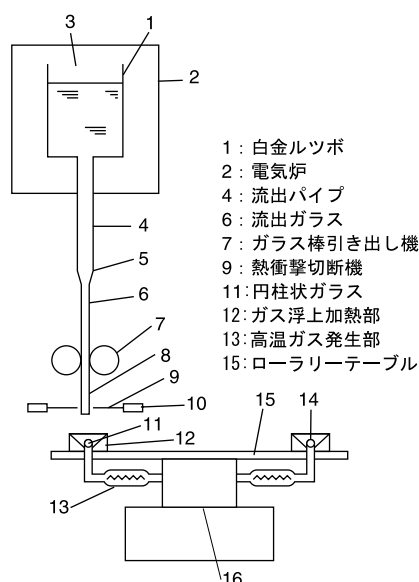


図 8 流出ガラス棒切断による精密プレス装置

その外周に正確なノッチ（亀裂）をマークし、冷却した熱衝撃切断機によって適当な長さに切断してガラス円柱とし、このガラス円柱をロータリーテーブルに運び、複数のカーボン型で作られた高温 N_2 ガス浮上装置（白金ヒーター）で粘性が $10^4 \sim 10^7$ ポアズまで加熱し、その表面張力によって球形に丸める。その後、最終段階の精密プレスへ送られ、通常の超硬合金と白金系保護膜をもつ成型型で精密プレスが行われる。

また同じくキャノンの [特開平 8-245223] では、ルツボから流出するガラスを型に受ける場合、所定重量に達した段階で、受け型を急速に下降させ、ガラスの糸引きを断ち切り、シャーマークのないガラス塊を得る。そして直ちにガラスを加熱治具で覆い、高温に維持したまま窒素雰囲気中で搬送される。この受け型は多孔質カーボンからなり、 N_2 ガスの浮力により、ガラスは型材と非接触を暫時保ち、その後成形室に移送される。

またオリンパスでは、ルツボから流出するガラス

滴を型に受けてプレスする場合、ヒケを抑えるために、一旦ガラス滴下体の温度を下げ、その後再びプレス温度に昇温させ、表面温度を内部の温度よりも高くなるように温度分布を変更する方法を提案している [特開平 10-251034]。ゴブガラスは受け型から冷却室、再加熱室、成形室と順次搬送レール上を移動させられる。

また、ヒケ対策として、滴下ガラス塊を再加熱するのに赤外線ランプを複数用いて調節する方法 [特開 2002-128534] もオリンパスから提案されている。

その他、旭光学 [特開平 10-167737] では、プリフォームの成形前の重量を精密に測定し、その重量に応じて型の移動量、成形時間、成形圧力および加熱時間などを適宜変化させ、それぞれを複数の型によって成形する方法、また富士写真光機 [特開平 9-025128] では、上下型にゴブガラスを仮固定した際、下型に振動を与えて型の中心部に移動させてプレスする方法を出願している。更にキャノンでは、センサを用いて冷却過程での型とガラスの型離れの時点を捉え、瞬時に型を開放する方法 [特開平 9-002826]、型が複数用意され、所定回数プレス使用後、超音波洗浄・交換する方法 [特開平 7-291639]、滴下ガラスに圧縮荷重を加えて光学面の転写を行った後、引っ張り荷重を負荷しながらガラス転移点まで冷却する方法 [特開平 6-345458]、受け型の滴下ガラスの自由表面を保証する方法 [特開平 6-345453]、滴下ガラスを型上でガス浮上させながら転がす方法 [特開平 6-345453] などが提案されているが、実用の程度は不明である。

8 低融無鉛ガラスの組成の研究開発

プレス成形に適合した低融・無鉛のガラス組成に関する特許出願は極めて多数にのぼる。その目指すところは① 型材を損傷しないように、出来るだけ低温で成形できる組成であること、② 環境問題に関連して、鉛や砒素を含有しないこと、③ レンズ設計で望まれる光学特性（屈折率、分散能）をもつこと、④ 化学的耐久性を有すること、⑤ なるべく型材（コート膜）と化学的な反応をしないこと、⑥ 成形時の粘性調節が適切に行えること、⑦ 作業中に失透（結晶化）しないこと、⑧ 次世代ブルーレイに備え光透過性（紫外透過）に問題のないこと、などである。

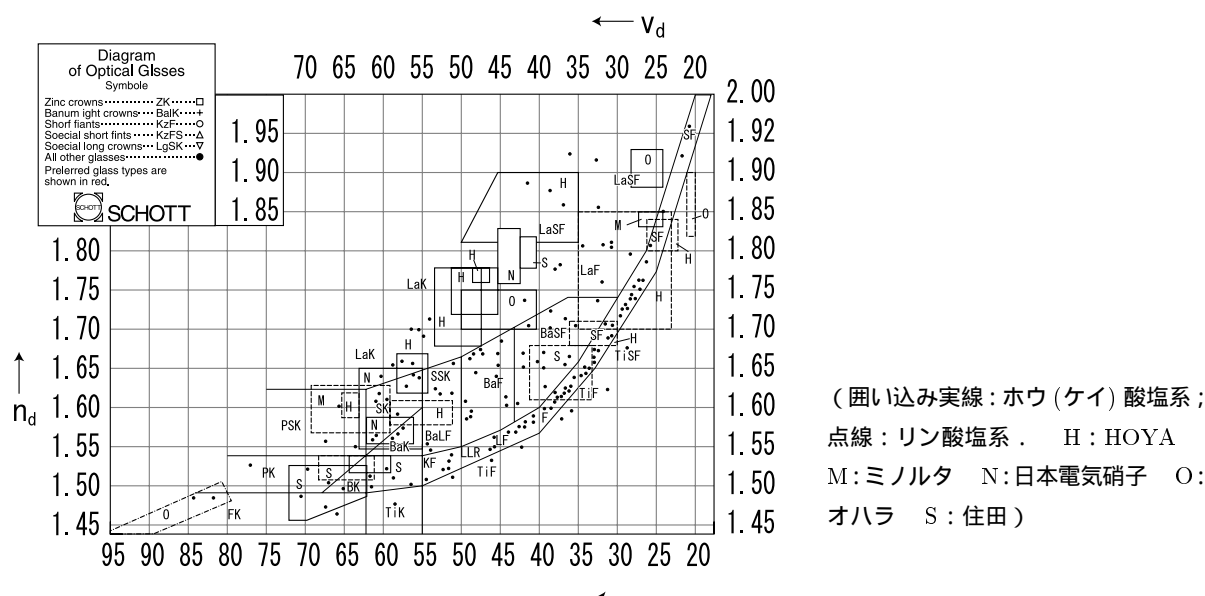


図 9 特許出願に見られる各社のガラスの光学特性

検討されているガラスの光学特性を分かりやすくするため、図 9 にショット社の記号で分類した屈折率と分散能（アッペ数）の関係図に重ねて、主として 2002 年以降の各社の主要特許出願実施例の領域を示す。最近では高屈折・低分散、高屈折・高分散、更に極端に分散性の少ない（アッペ数の大きい）などのガラスに関心が集まっている。なおアッペ数（ v_d ）は次式で計算される。

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

但し n_d : d 線 (587.56nm) に対する屈折率；
 n_F : F 線 (486.13nm) に対する屈折率；
 n_C : C 線 (656.27nm) に対する屈折率

また、公報記載の熱的性質の特性温度は、各社まちまちなので、ここでその特性温度とその温度における粘性値を示す。

転移点 (T_g) : 熱膨張曲線で急激に膨張し始める温度。 $10^{13} - 10^{14}$ dPa·s (=Poise)

屈伏点 (A_t) : 荷重軟化し始める温度。 $10^{11} - 10^{12}$ dPa·s

軟化点 (T_s) : JIS に測定法規定。リツルトン点ともいう。 4.5×10^7 dPa·s

液相温度 (T_L) : 共存する結晶が消失する温度。
 $1 - 10^2$ dPa·s 前後の粘性

更に、プレスに最適の温度は、転移点 (T_g) より 100℃ ほど高いのが通常で、その時の粘性は $10^{8.5} - 10^{10.5}$ dPa·s 程度、また、プレスされたガラスを型から離す粘性は、これは非常に難しいが、少なくとも $10^{11.5}$ dPa·s 以上が適当と見られる。

ところで、第 1 の課題である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ガラス網目構成酸化物として用いている。一般にリン酸塩系の方がより低温になる。

また、ここでは、便宜上、これらのガラスを分散能によって低・中・高の 3 つのグループに分類し、以下に 2002 年以降の主な各社の特許例を示すが、レンズの非球面化によって、分散をそれほど重視する必要はない [特開 2002-029773] という意見もある。

(1) ホウ酸塩系（ホウケイ酸塩系も含む）ガラス

(a) 低分散型

日本電気硝子では、この領域の特性をもつガラス組成の提案が多い。 [特開 2004-075456] のガラスは、屈折率 1.56~1.59、アッペ数 56~61、転移点 650℃ 以下。ガラス主成分は $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$

特許情報

(アルカリ)-RO (アルカリ土類) で、少量の ZrO_2 , Gd_2O_3 などを加える。 SiO_2 量が 50% を越え、 B_2O_3 はむしろマイナーであり、化学的に安定である。最大の特徴は塩基性が 10 以下を示すことである。塩基性は次式で計算され、11 以下が望ましく、9.5 以下になると型との融着が起こらなくなるという。塩基性は、

塩基性度 =

$$\left(\text{酸素原子のモル数の総和} / \text{陽イオンの場の強さ} \right) \times 100$$

$$\text{ただし、陽イオンの場の強さ} = Z \cdot r^2$$

(Z : イオン価数, r : イオン半径)

金型との融着状態は WC 材を用いてテストし、4 段階で評価したが、すべて全く融着が認められなかった。また、成形後のガラス表面には型から拡散浸透する W 量が全く検出されなかったという。

更に [特開 2004-292306] は、屈折率 1.55~1.65, アッペ数 55<, 軟化点 650 °C> のガラスを示している。 SiO_2 - B_2O_3 - La_2O_3 の基礎組成に RO, R_2O などに加え、その塩基性は 11>。また [特開 2004-137145], [特開 2004-002178], [特開 2003-089543], [特開 2002-249341], [特開 2002-187735] など同類の SK・LaK タイプを提案している。

一方、住田光学では、[特開 2002-201037] において、ホウケイ酸タイプで、滴下法によるプリフォーム成形の可能なガラス組成を提案している。屈伏温度 470~545 °C。第 3 成分はアルカリ (Li, Na, K) であり、耐水性改善のため、アルミナや MgO を加える。屈折率 1.51~1.54, アッペ数 60~64 の BK タイプ。BK は光学設計上極めてポピュラーなガラスである。また住田光学の [特開 2002-356348] では、更に低分散のガラスを提案している。これはフッ化カリ (KF) を主体とするアルカリ・フッ化物を相当量含有し、その屈折率と分散を非常に低く抑えている。実施例の中には屈折率 1.45, アッペ数 73 に達するものがあり、いわゆる FK 領域に属する超低分散ガラスである。転移点も 400 °C を割るものが多い。

(b) 中分散型

[特開 2005-015302] (日本電気硝子) の提案は、屈折率 1.76~1.83, アッペ数 42~45, 軟化点 500~650 °C の LaF・LaSF タイプ。低融性で作業温度範囲が広く、作業性に優れるという。また耐水

性、耐酸性も在来ガラスと変わらず、400nm における内部透過率も優れ、次世代のブルーレーザー用にも対応できる。型材との融着を防ぐため、ガラス組成の塩基性度も 11 以下に抑えられている。基本的組成は B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO - Ta_2O_5 - Gd_2O_3 で、 WO_3 , Li_2O , SiO_2 , ZrO_2 などがマイナー成分として加えられる。[特開 2003-252647] (日本電気硝子) に示すガラスも屈折率 1.75~1.85, アッペ数 41~44, 軟化点 700 °C> で、その基本成分も似る。プリフォーム成形用ガラス材として最適という。塩基性度は 11>。

HOYA の [特開 2004-035318] は SK タイプに該当する。 B_2O_3 と SiO_2 の等量から成り、第 3 成分として Li_2O , CaO , ZnO , La_2O_3 などを含む。屈折率 1.62~1.67, アッペ数 54~58, 転移点 520~540 °C で、滴下法によるプリフォームの成形が可能。また、[特開 2003-267748] (HOYA) の基礎組成は、 B_2O_3 - SiO_2 - La_2O_3 - Gd_2O_3 - ZnO - Li_2O - ZrO_2 - Ta_2O_5 であり、清澄剤として Sb_2O_3 を用いる。屈折率 1.81~1.89, アッペ数 40~45, ガラス転移点は 630 °C 以下であり、滴下法によるプリフォーム成形ができ、LaSF 領域をカバーする。同じく HOYA の [特開 2004-161506] では、屈折率 1.69~1.78, アッペ数 47~54, ガラス転移点 600 °C> のホウケイ酸塩タイプで LaK・LaF の領域を占める。La, Zn などを含み、紫外部の透過性のよい点に特徴がある。また [特開 2003-201143] のガラスも LaF タイプ。プリフォーム材として提供されるもので屈折率 1.75~1.85, アッペ数 40~55, 転移点 600 °C>。液相温度における粘性が 6dPa・s である。[特開 2004-099428] も、自由表面を持つプリフォームができ、欠陥の少ない精密プレス用ガラス材となる。

この領域には [特開 2004-175632] (光ガラス) の提案もある。

(c) 高分散型

[特開 2004-161598] (オハラ) のガラスは、屈折率 1.88~1.93, アッペ数 24~28, 転移点 520~570 °C。主成分は SiO_2 - B_2O_3 - TiO_2 - Nb_2O_5 - Li_2O , 更に必要によって La_2O_3 , ZrO_2 , WO_3 , Bi_2O_3 , CaO , BaO , K_2O , Na_2O が加えられる。これは精密モールドプレスに最適の SFS 型ガラスであり、Pb も F も含有しない。失透に対して安定なため、滴下法によるプリフォーム形成が容易であり、光通信用ボールレン

ズ、あるいは非球面レンズに適するという。[特開 2003-252646] (ミノルタ) は屈折率 1.77~1.85, アッペ数 22~26, Ti, Nb, W を含むホウケイ酸塩。[特開 2004-155639] (HOYA) も Ba, Ti, Nb を含む高分散タイプ。いずれも Ti, Nb の導入に特徴がある。

(2) リン酸塩系ガラス

(a) 低分散型

HOYA の [特開 2004-315324] では、屈折率 1.55~1.62, アッペ数 63~65, 屈伏点 490~540 °C の PSK 型のガラスを提案している。基本組成は P_2O_5 -BaO-MgO-ZnO で、他にアルカリ (特に Li_2O)、 B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, SrO などを加える場合がある。このガラス系は、白金ルツボから滴下されたガラスをガス噴出流中で球形または回転楕円体のプリフォームに加工し、その後連続して精密プレスするいわゆるダイレクト・プレスに適する。滴下ガラスの糸引きを切断刃で切る場合もあるが、条件によっては切断刃なしで成形することも出来る。精密プレスに際しては、型におかれたプリフォームを $10^8 \sim 10^{10}$ dPa・s の粘性を示す温度において圧力 8MPa で 30 秒間プレスし、型に接触させたまま 10^{12} dPa・s の粘性になる温度まで徐冷し、その後急冷して取り出す方法によった。

HOYA の [特開 2004-217513] では、屈折率 1.58~1.62, アッペ数 47~60, 基本組成が P_2O_5 -アルカリ-ZnO-BaO であり、これに Bi_2O_3 , Nb_2O_3 , B_2O_3 , La_2O_3 などを含む。このガラスの特徴は Pb や F を含まず、転移点が 320~340 °C であり、プレス型材にステンレス鋼系の金属材を用いることができる点にある。これは超硬合金に比べて価格も安く、加工性も桁違いに容易で、コスト低減に役立つ。このガラスも滴下時に切断刃を用いず、空中浮遊状態でガラスを丸め、表面の滑らかなプリフォームを作り、その後精密プレスを行う。ステンレス鋼としては、クロム含有鋼系、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系などプラスチック成形に用いられるステンレス鋼を用いることができる。したがって成形面の複雑なものを高精度に加工できるので、ホログラム光学素子、マイクロフレネルレンズ、大型アナモルフィックレンズなどの製作が容易になる。このガラスの液相温度も 900 °C 以下、中には

820 °C を下回るものもあり、その時の粘性が 5dPa・s よりも高く、ガラスの流出加工中に失透の危険性がない。

ミノルタの [特開 2004-262703] では、屈折率 1.580~1.595, アッペ数 59.3~61.8, 転移点 380~440 °C, 基礎組成 P_2O_5 -ZnO-BaO に B_2O_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O などを追加導入したガラスを提案している。リン酸原料には調製容易なメタ・リン酸塩粉体原料を用い、型との融着の原因となる Li_2O を可能なかぎり低く抑え、粘性の比較的高い組成を目指している。液相温度は 900 °C を割り、結晶化の恐れのない粘性でプレスができる。

住田光学の [特開 2003-026439] において、屈折率 1.51~1.54, アッペ数 61~67, 屈伏点 330~370 °C, 基本組成 P_2O_5 - R_2O - Al_2O_3 -ZnO-BaO (R : Li, Na, K) にマイナー成分として ZrO_2 , Nb_2O_3 などを含むガラスが提案されている。多量のリン酸とアルカリのガラスを、アルミナの添加により化学的に強化している。これも成形温度を 400 °C 以下で、リン酸塩ガラスの特徴が生かされている。

(b) 中分散型

住田光学の [特開 2004-123448] の示すガラスは、屈折率 1.61~1.68, アッペ数 33~40, 屈伏温度はすべて 400 °C を下回る。 P_2O_5 - Al_2O_3 - Li_2O - Na_2O - Bi_2O_3 から成り、ZnO, TiO_2 , Nb_2O_3 , K_2O , アルカリ土などを添加する。リン酸原料には粉体を用いる。融液滴下によるプリフォームの形成にも適する。化学的耐久性も保証されている。ステンレス鋼系型材による成形が可能であり、注目されている。

(c) 高分散型

HOYA の [特開 2005-008518] では、SF 型に相当するガラスの無鉛化と低融化を実現している。屈折率 1.70~1.85, アッペ数 22~35, 屈伏点 440~570 °C, 液相温度も低く、作業中の失透 (結晶化) の恐れを添加成分で防いでいる。主成分は P_2O_5 - Nb_2O_3 - WO_3 であり、特性改善のため、少量のアルカリ, B_2O_3 , GeO_2 , BaO, TiO_2 などが導入される。特に P_2O_5 はガラス網目を構成する低融成分としては最適であり、しかも Si や B に比べて高分散性でもある。問題は WO_3 の多量の導入が結晶化を招く恐れのあること、 Nb_2O_3 成分の原料価格の高いことが上げられる。同じく HOYA に、[特開 2003-335549] のプリフォーム用ガラスがある。 P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2 のガラ

特許情報

ス形成酸化物 3 種を含み、これに Nb, W, Ti を添加して特性を付与、その表面に C 含有の薄膜を付し、離型性をもたせる。また、[特開 2005-075665] と [特開平 8-104537] でも $P_2O_5-Nb_2O_3-TiO_2-R_2O$ に B_2O_3 , BaO を少量含む耐失透性に強い SFS 型ガラスを示す。屈折率 1.83~1.94, アッペ数 18~23。[特開 2005-154248] は、屈折率 1.8~2.0, アッペ数 18~30, P, Nb, W は当然含有するが、このほか Bi も含む系である。

[特開 2003-321245] (ミノルタ) も SFS タイプの無鉛ガラスを提案している。屈折率 1.80~1.85, アッペ数 23~26, $P_2O_5-Nb_2O_5-WO_3$ が主成分で、 ZnO , R_2O を含む。[特開 2003-300751] (オハラ) でもやはり P_2O_5 主体の SFS 型ガラスを提案している。屈折率 1.88<, アッペ数 23>。Ti, Nb, W が追加成分である。

9 組成改善の基本動向

① 安全性

ヨーロッパ発の WEEE 指令や RoHS 指令によって、危険物質のガラスへの導入に新たな規制が拡大している。光学ガラス界では、カドミウム (Cd) やトリウム (Th) 含有ガラスに絡まる過去の深刻な体験から、Pb やヒ素 (As) の除去に早くから取り組み、殆どこの問題は解決済みである。Pb は極めて有効な低融成分であり、高屈折率も齎すので、今まで盛んに用いられたが、最近のカタログには、全く Pb・As の利用は見られなくなっている。しかし清澄剤としてのアンチモン (Sb) や、今後問題となる可能性のある Bi, Ba などは、現時点でも使い続けられている。従来型の SF, SFS ガラスには多量の PbO が用いられていたが、これに変わる無鉛 SF・SFS ガラスには、Nb, W が用いられるのが一般である。

② 低融性

プレス温度の低下は開発の基本的ポイントであり、その目安として、転移点 600℃ 以下が望まれている。更に低温の 400℃ 以下の転移点になれば、ステンレス鋼を型材として使えるようになるので、その実現に向けて、特にリン酸塩系ガラスがよく検討されている。但し過度の低融化はガラスの耐久性を劣化させる。また型材との融着も問題となり、結晶化の危険性も増加する。したがって、これらとのバランス

が重要ポイントとなる。また、低融化に効果的な添加成分としてのアルカリについては、効果的な Li_2O が多用されているが、時には屈折率も低下させ、型材との融着の問題が発生するので注意が必要となる。その点 ZnO は低融化と高屈折率維持の両方に比較的有效な成分であり、全体として利用が増えている。

表 2 に、従来の代表的な光学ガラスと新たに開発されたガラスの転移点を比較して示す。

表 2 新旧光学ガラスの転移点の比較 (各社：近似光学特性から)

	従来のガラス (ショット社)	新しく開発されたガラス	
		ホウ酸塩系	リン酸塩系
BK7	559℃	470℃ (S)	310℃ (S)
SK7	658	590* (N)	391 (M)
SF8	423	480 (O)	410 (H)
F2	432	500 (S)	340 (S)

* 屈伏点 S: 住田 N: 日本電気硝子

O: オハラ H: HOYA M: ミノルタ

SF 型や F 型には元々多量の PbO が含有されていたが、無鉛化によって TiO_2 などへの組成変更が行われ、その転移点は、ホウ酸塩系においては、むしろ上昇している。しかし例示したすべてのガラスで、リン酸塩系では、効果的な低温化を達成していることが分かる。

低融化で期待されるフッリン酸塩系のガラスが敬遠されるのは、熔融・成形中の揮発、滴下法によるゴブガラスの成形に難点があることによる。組成の改善でブレイクスルーが望まれる。

図 10 に各種ガラスの軟化点をその膨張係数との関係で示した。これを見ると、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスに続く低融ガラスはフッ化物ガラスやフッリン酸ガラスに向かわざるを得ないと思われる。但し熔融技術的には、後述のようないろいろ問題点が山積する。特に、低融化は、図から分かるように、その膨張係数を大きくするので、その対応が必要となる。

③ 光学特性

屈折率は、プラスチックレンズで間に合う低屈折率のものを除けば、やはり高屈折率の材料はガラスの独壇場である。その場合、高屈折・高分散に適した成分としては、いずれの特許でも TiO_2 , Nb_2O_3 , WO_3 が上げられている。これらは比較的近紫外に

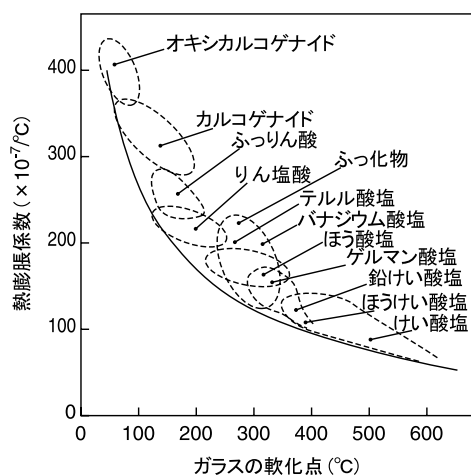


図 10 各種ガラス系の軟化点と膨張係数の関係

吸収があり、高分散成分として早くから注目されていた。しかし多量の使用は失透や着色の可能性がある。また Nb は非常に高価でもある。

低分散ガラスには、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 などの希土類酸化物が高屈折に適しており、各社ともこの使用が盛んである。これらのイオンは原子量、半径ともに大きく、その酸素配位数の多いことから高充填ガラス構造を与え、これが高屈折を生む。ただ問題はこれらがガラス転移点を押し上げ、更に結晶化の傾向を強める可能性があることで、いかに高屈折・低分散と低融化をマッチさせ、同時に失透に対処するかがポイントになる。

④ 結晶化対策

この材料で特に結晶化対策が重要になるのは、溶融ガラスを滴下させてゴブガラスを作る段階である。滴下するガラスが糸を引かず、シアーマークの残るような切断の必要もなく、その上、表面張力により球形自由面が自然にできることを理想とするが、この作業温度範囲が結晶化危険温度と重なる場合が多い。作業温度は液相温度より高く設定する必要があるが、その液相温度を出来るだけ低く抑え、同時にその時の粘性を高めにする工夫が重要となる。各社とも、この解決策として、第 3 成分、第 4 成分を加え、その独自性を強調している。失透を抑えるのに $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 比が重要とする指摘もある。この比が液相温度に影響するからである。結晶化対策として、液滴作成に代わる技術を検討している例もある。

⑤ 化学的耐久性

ホウ酸塩系も、リン酸塩系もその化学的耐久性は乏しい。そしてホウ酸塩系にはアルカリ土類を、リン酸塩系にはアルミナなど 3 価成分を加えて、これを改善する場合が多い。しかしこれらは低融化和相反するので、そのバランスが重要となる。最近のゴブガラスはそのまま精密プレスしてレンズ研磨のプロセスを経ないから、以前のガラスほど水と直接接する機会は少なく、化学的耐久性に対する要求も以前ほど厳しくはない。むしろいろいろな表面コート薄膜との整合性に新たな課題がある。つまり表面薄膜が簡単に剥離・損傷されないことが重要となる。同時に表面コートはガラスの表面を保護する働きもあるので、この技術が進展すれば、化学的耐久性から見たガラス組成にもかなり選択幅が生ずることになると思われる。

10 検討続くプレス技術・今後の課題

(1) レンズの小型化・異型化

ガラスのモールドプレスは光通信技術やデジカメ、カメラ付携帯電話の発展と関係がある。光通信では直径 0.4mm というような小口径・短焦点レンズが必要となる。また、デジカメではレンズ設計上、小型で曲率の小さな非球面の凹面メニスカスレンズが多用される。特に後者は図 11 に示すように肉厚の差や両面の曲率の差が大きく、冷却時の各部収縮が不均等なので、離型も難しく、プレスの表面精度が落ちる。この解決策として、HOYA (ICG・XX-I-04-022) では、精密プレスを 2 段階で行う方法を開発した。第 1 段のプレスは通常の凸レンズと同じように行い、このプレスからやや低温 ($10^{12} \sim 10^{16} \text{ dPa}\cdot\text{s}$) において、引き続いて第 2 段のプレスを行うというのである。これによって図 11(b) に示すような凹メニスカスレンズの凸面側の曲率が正しく補正される。一般にこのような複雑な形状のガラスレンズは、型離れのタイミングによって、プレス直後の収縮による不具合が発生するという。

異型レンズには、この他にも需要の多いものにアナモルフィックレンズがある。歪像レンズともいわれ、シネマスコープ型横長像の撮影・映写、あるいは楕円形レーザー光源を円形に変える特殊なレンズ

特許情報

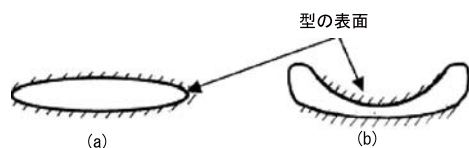


図 11 小型プレスレンズの断面図

(a) 両凸レンズ (b) 凹メニスカスレンズ

として用いられる。また次世代のブルーレイのピックアップ（スポット径は従来の $1/5$ ）にも一枚構成の小型非球面レンズが用いられるが、これもモールドプレスの特徴を十分に発揮できる分野である。一般に小型・異型になるほど、モールドプレスの活躍舞台が広がる。

(2) クラック発生メカニズム

プレス過程で生ずる重要な欠陥にクラックがある。大別して二種類のクラックがあり、一つはレンズ内部に、もう一つはレンズ表面に生ずる。ICG-XX-P-04-026 (HOYA) によると、これはプレス時の粘性（温度）に強く関連しているという。つまりガラス内部に発生するクラックは、プレス時のガラスの粘性が余りに高い場合に起こる。したがって、これに対してはプレス温度を上げて、いくらか低粘性状態にしてプレスすると解決することが多いが、表面に見られるクラックは、その粘性の低い状態で発生するという。これはプレス時の表面流動と関係があり、ガラス表面に潤滑性の物質をコートすることでかなり防げる。コート剤は MoS_2 、 h-BN 、グラファイト、DLC などが有効であるが、もっとも効果的なのはカーボン薄膜であった。[特開 2005-067999] はこのカーボン薄膜がゴブガラスの表面自由エネルギーを下げ、一般に割れやすいといわれるリン酸ガラスにおいても、このワレやクラックの発生を防ぎ、中心肉厚の薄い小型レンズを精度高く量産することができる。カーボン膜は CVD などでコートされ、その表面自由エネルギーを 55mJ/m^2 以下に低下させ、ガラス表面の摩擦により発生するせん断ストレスを下げる効果があるという。

(3) フッ化物含有ガラス

先の特許出願組成例ではフッ化物を含有するケー

スが少なかったが、一方、最近の超低分散性ガラスの要望はかなり強く、蛍石 (CaF_2 ・屈折率 1.43384; アッペ数 95.2) を目指す開発が行われている。[特開平 7-172864] (ニコン) では、屈折率 1.43~1.46, アッペ数 83~96 のガラスを、一部塩化物を使いながら、 PCl_5 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - $\text{R}(\text{PO}_3)_2$ - R_2PO_3 - AlF_3 - RF_2 - R_2F 系の組成で実現している。但し $(\text{Cl}+\text{F})/\text{O}_2=5.7\sim 19.5$ である。他にもニコンではフッ化物を含む低分散ガラスを提案しているが、これらの超低分散ガラスは一眼レフ型デジタルカメラの色収差・2 次スペクトル除去に多用される。蛍石に近いガラスはオハラ (図 7 に記載) や HOYA でも発表されている。これらのガラスは紫外透過性も良好である。ガラスの低融化は、図 10 に示したように、ケイ酸塩 → ホウケイ酸塩 → 鉛ケイ酸塩 → ホウ酸塩 → フッ化物 → リン酸塩 → フッリン酸塩の順に低温化しつつある。プレス成形温度を 400°C 以下、望むらくは更に低温化するためには、前述のように、フッ化物化やフッリン酸塩化は避けられない傾向といえる。問題の核心はこれらのガラスを自由に生産できる技術の開発にあると思われる。たとえば熔融中のフッ素の揮発や作業温度域での粘性調整と結晶化対策、あるいは化学的耐久性の改善方法や高くなる膨張係数対策などである。脱泡・清澄後の加圧熔融や、ゴブ成形時の圧力滴下法などの成形技術、更に新しい表面コート材の開発による化学的耐久性対策など、挑戦に値する課題は山積している。

【参考文献】

- 1) 引用した特許公開公報や特許公報は、文中にその番号を記載した。
- 2) S. Hirota: Progress in precision molding technology of glass aspheric lense, ICG/XX-I-04-022 (2004); 関連論文 (ICG/XX-Kyoto): O-04-023, O-04-024, P-04-025, P-04-026 (2004).
- 3) 中原宗雄: 新しい光学ガラス, セラミックス 38 [11] 852 (2003).
- 4) 安立昇司: 光学ガラスのプレス成形技術, セラミックス 38 [11] 857 (2003).
- 5) 芝山敦史: デジタルカメラ用光学系, セラミックス 38 [11] 862 (2003).
- 6) 上原進: モールドプレス用低 T_g 光学ガラス マテリアルインテグレーション 16 [8] 41 (2003).
- 7) 泉谷徹郎: 「光学ガラスとレーザーガラス」, 日刊工業新聞社 (1998).