

モールドプレスに適した光学ガラス

2024年 8月 2日(金)

(株)オハラ 研究開発部 光素材開発課

小栗史裕

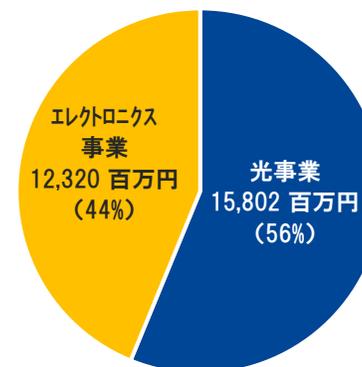
| | |
|-------|---|
| 所在地 | 神奈川県 相模原市 |
| 創立 | 1935年10月1日 創業88周年 (※2023年10月1日) |
| 資本金 | 58億5千5百万円 |
| 事業内容 | 光事業 — 光学ガラス製品の製造・販売 エレクトロニクス事業 — 特殊ガラス製品の製造・販売 |
| 従業員数 | 462名(グループ全体1,476名) 2023年10月31日時点 |
| 連結売上高 | 281億円(2023年10月期) |
| 株式上場 | 東京証券取引所 スタンダード市場 |
| 大株主 | セイコーグループ株式会社 19.31% キヤノン株式会社 19.28% |

“ひかる素材”を生み出し未来をひらく



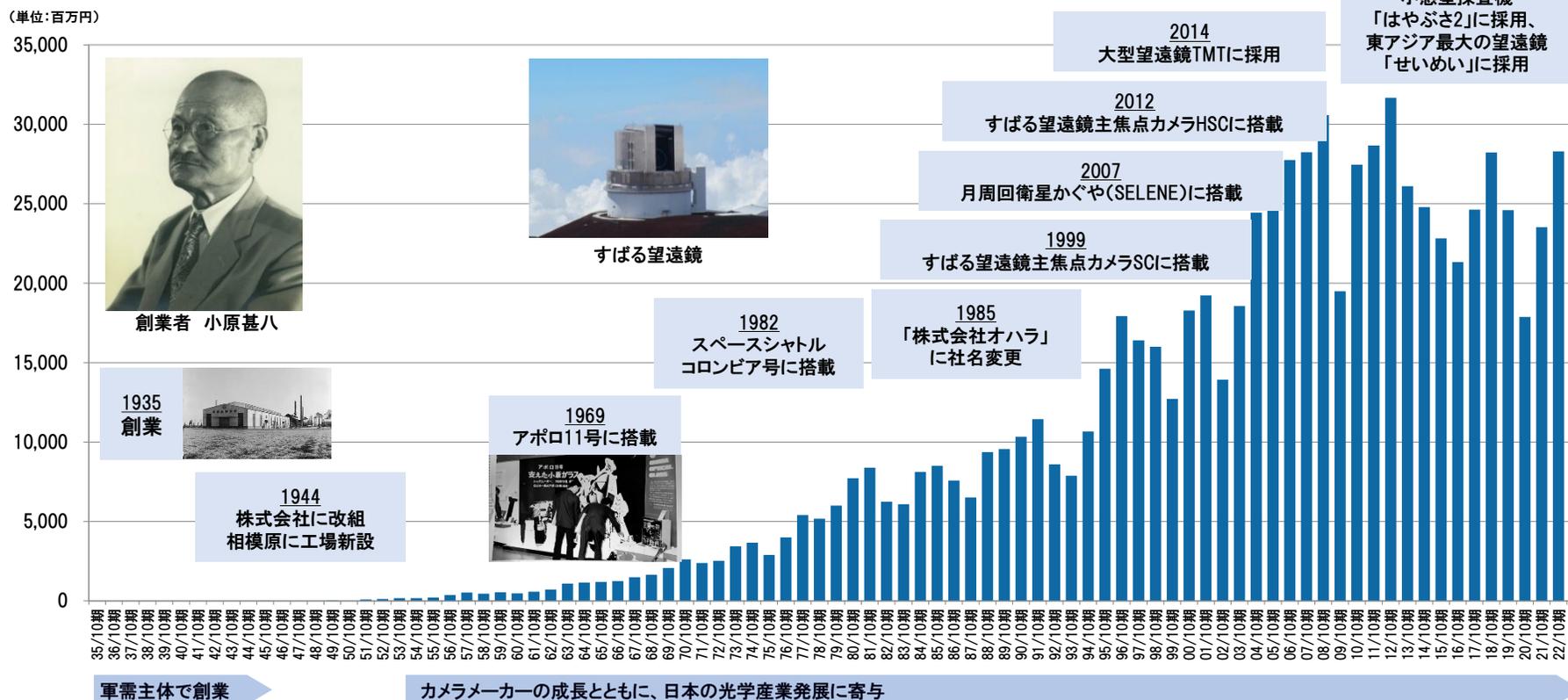
代表取締役 社長執行役員 齋藤 弘和

2023年10月期 売上高 28,123 百万円



オハラは日本初の光学ガラス専門メーカーとして設立され、その製品は、
すばる望遠鏡などの様々な最先端技術プロジェクトにも採用されています。

創業からの売上高推移



2023年で創業88年、相模原市に立地して78年目を迎えます

ガラス



光学ガラス

ガラスモールドレンズ

各種カメラ/プロジェクター医療機器
携帯電話/自動車分野/XR

i線ガラス

※紫外光(365nm)高透過率

半導体製造装置

耐放射線ガラス

※放射線による劣化が小さい

宇宙分野/各種産業分野

ガラスセラミックス※



●:結晶

※ガラスセラミックスとは、
ガラスとセラミックス
(結晶)の複合体です。

ナノセラム™

※割れに強く加工性に優れる

携帯電話/自動車分野

クリアセラム-Z™

※熱膨張率ほぼゼロ

FPD製造装置/半導体製造装置
天文/宇宙分野

WMS-15

※高膨張フィルター基板

通信機器

LICGCTM

※固体内をLiイオンが伝導

Liイオン電池添加剤/全固体電池

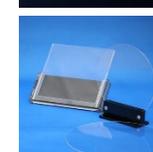
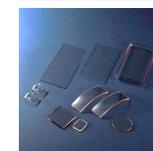
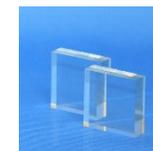
合成石英



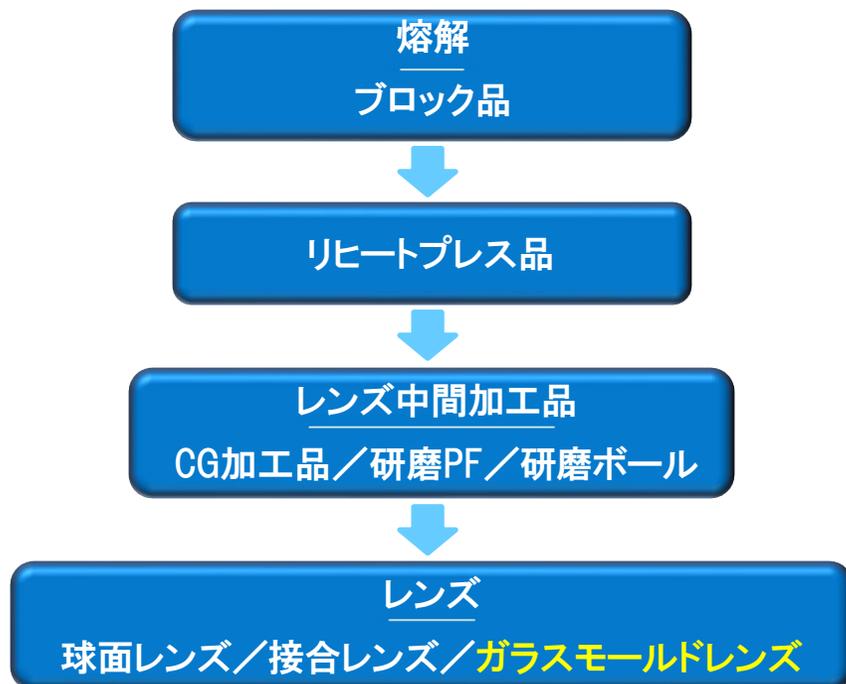
合成石英ガラス

※高純度

半導体/液晶製造プロセス



熔解からレンズまで一貫して取扱い

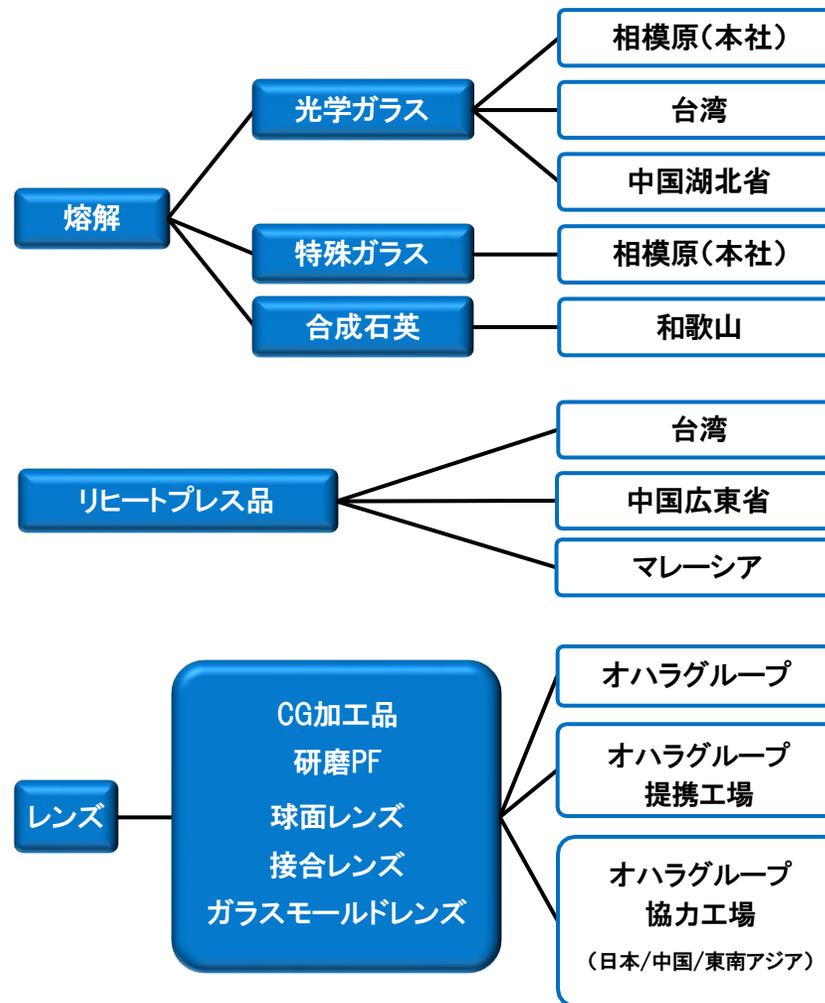


オハラのガラスモールドレンズ製品のメリット

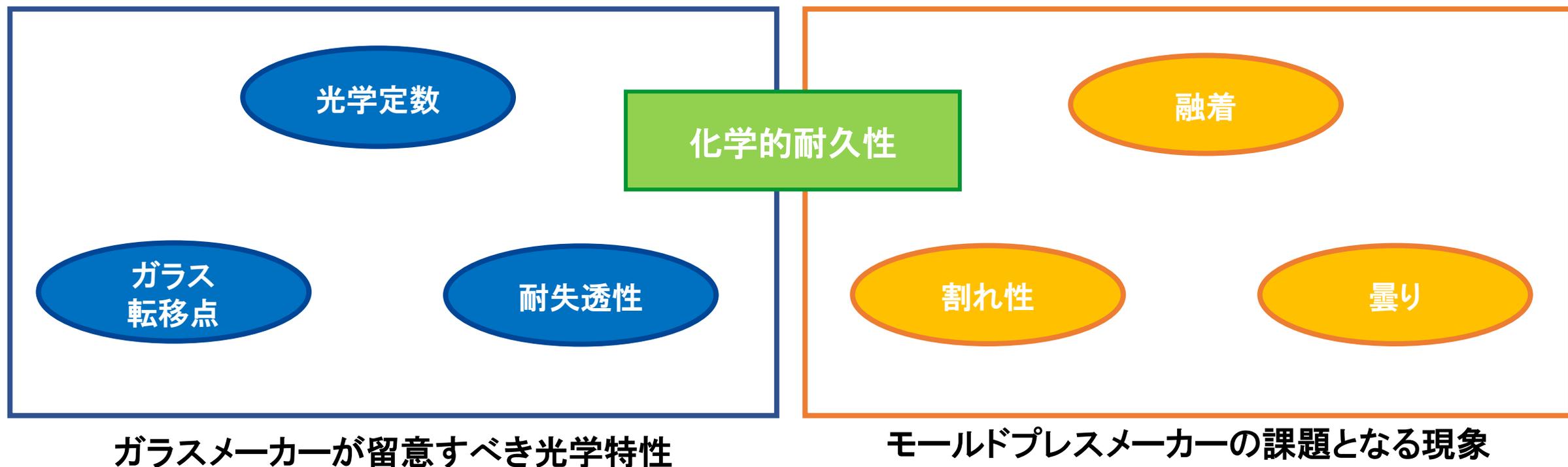
ガラスモールドレンズの設計採用のハードルを下げることに貢献します

- ・硝種難易度や形状難易度の高いGMOを設計採用したい
- ・小～中ロットの製品に中～大口径のGMOを採用したい

生産拠点



モールドプレスに適した光学ガラスの組成検討をする上で光学ガラスメーカーが留意すべき光学特性とモールドプレスメーカーがプレスを行う際に注意すべき現象(課題)がそれぞれ存在します。



モールドプレスに適した光学ガラスの必要特性

ガラスは結晶構造とはことなり、規則的でなく、不規則になっている構造を取ると言われています。

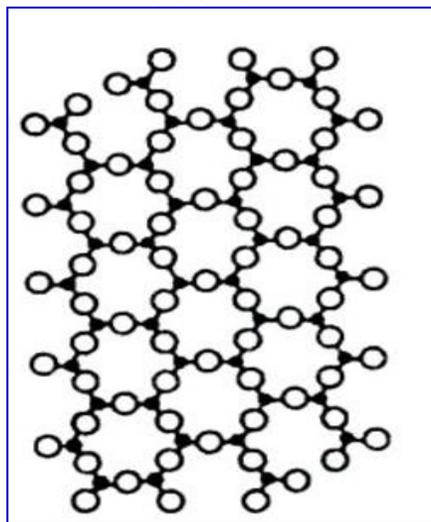
その中でもガラスの基本骨格を作る成分を網目形成酸化物、骨格の隙間に入り、構造を緩くすることで、ガラス化しやすくしたり、独特の特性を付与する成分を修飾酸化物が存在します。



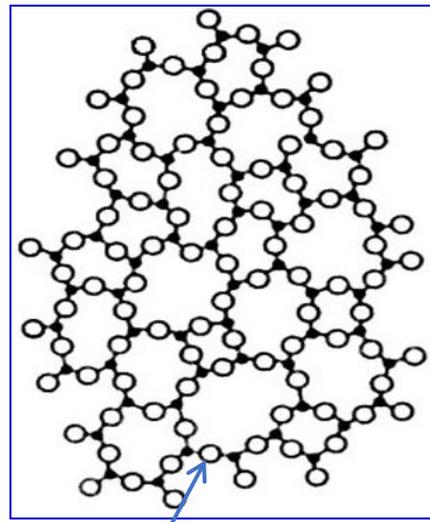
冷却



結晶構造

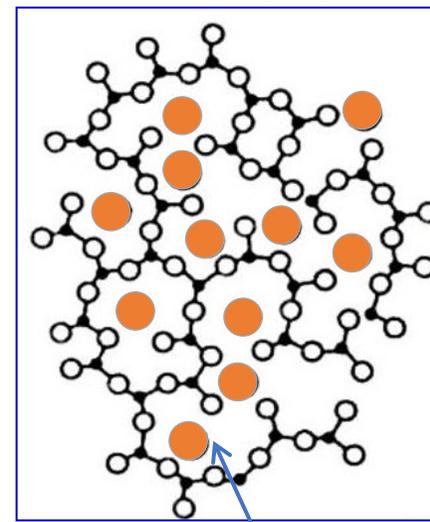


ガラス構造(単一成分)



Network former
(網目形成酸化物)
ガラスの基本骨格
をつくる

ガラス構造(複数成分)



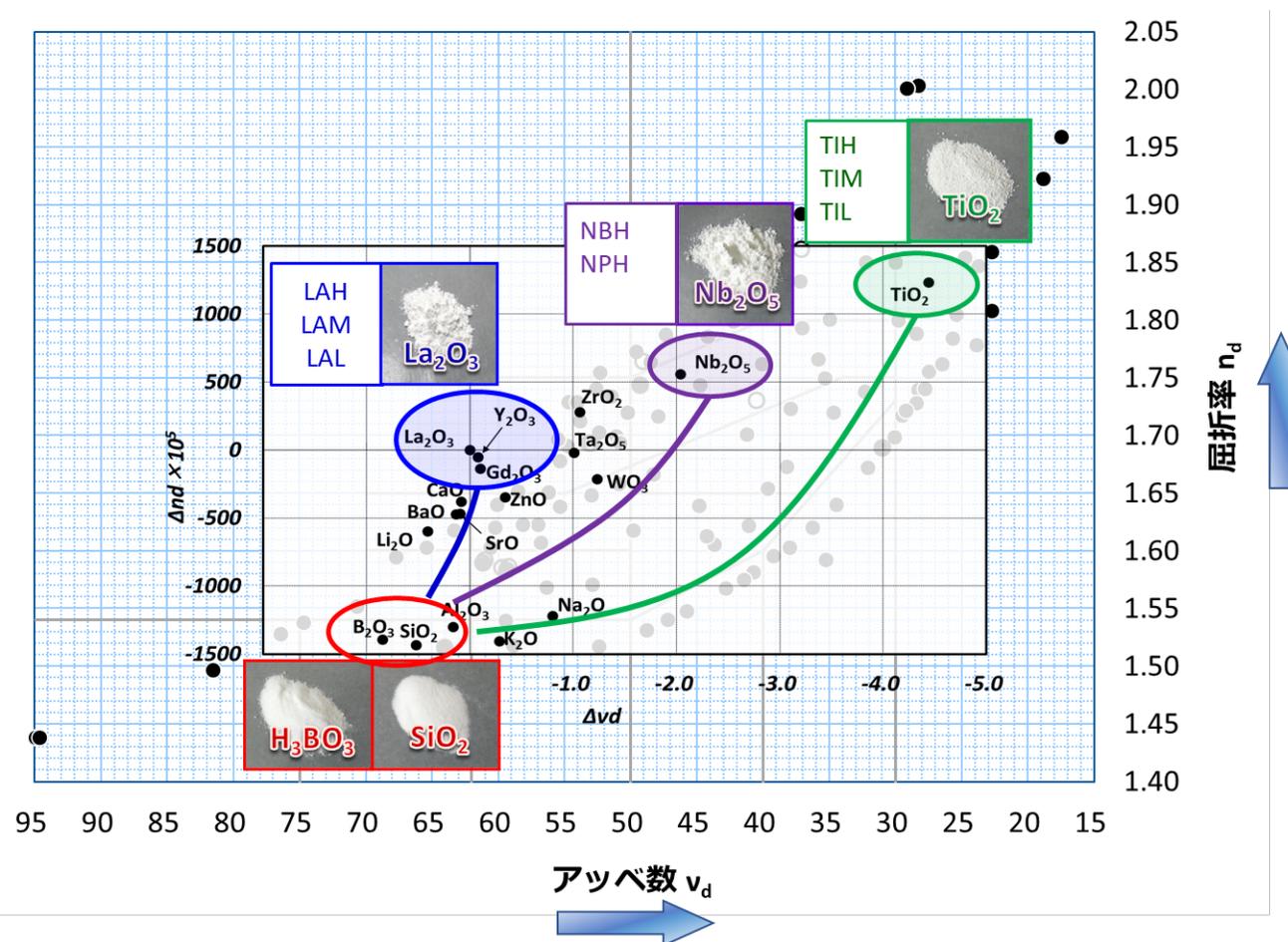
Network modifier
(修飾酸化物)
ガラス化しやすくする
ガラス特性を付与する

ガラスの基本骨格(編目形成酸化物)の SiO_2 や H_3BO_3 は屈折率が低い部類に属します。

一方で修飾酸化物である La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 は高屈折率成分に属します。

これらを置換する事で屈折率はより高くなりますが、骨格を失うことでガラス化が困難になります。

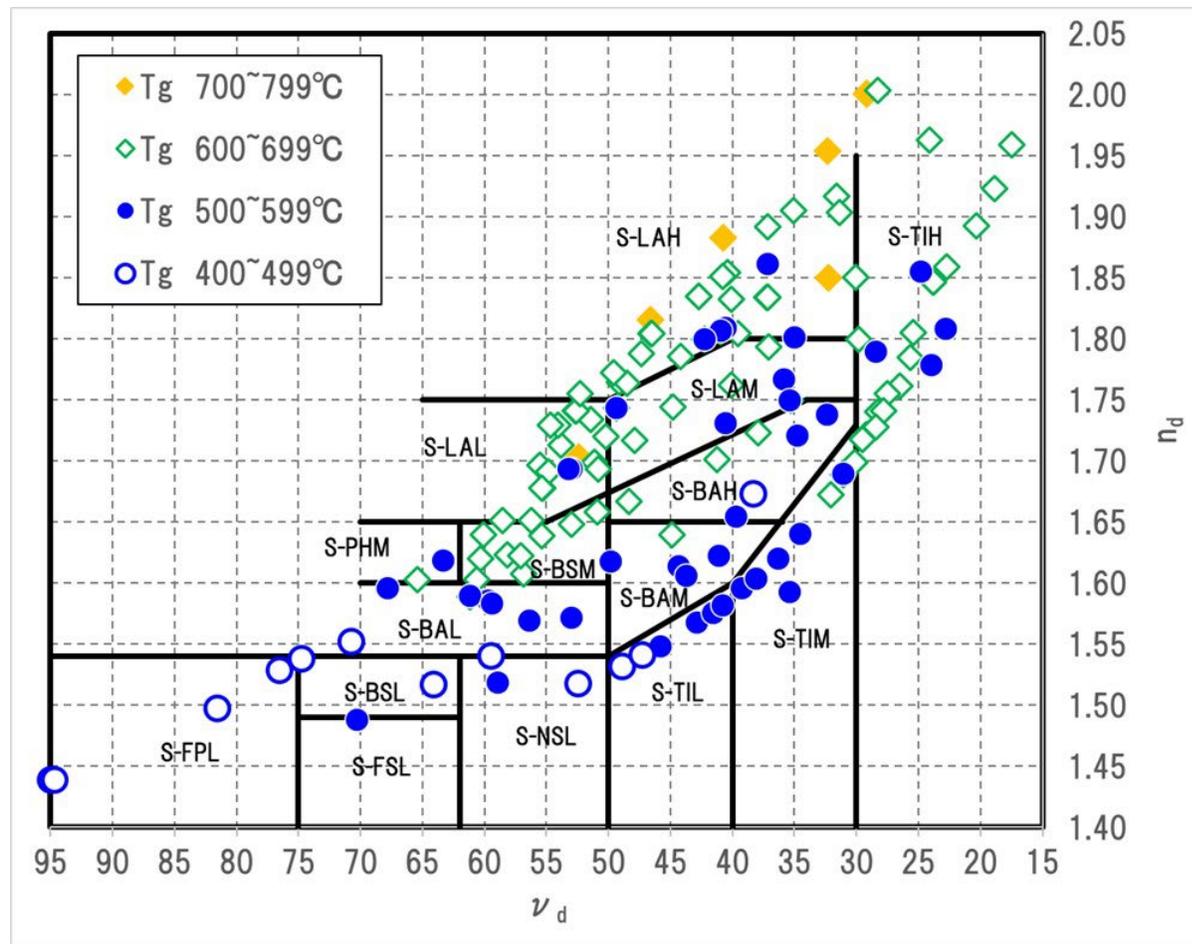
⇒ 耐失透性が悪化



屈折率(n_d)とアッベ数(ν_d)、ガラス転移点(T_g)の関係

レンズ設計をする上で、屈折率(n_d)とアッベ数(ν_d)は必須な光学特性です。

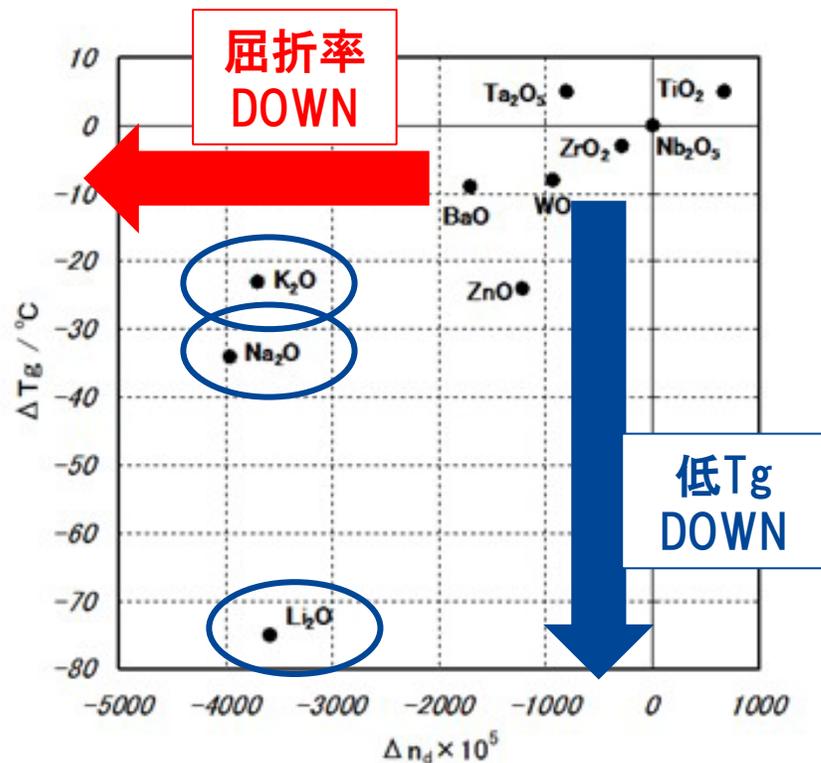
一般的に光学ガラスは低屈折率側でガラス転移点(T_g)が低く、高屈折率側で T_g が高くなる傾向にあります。



一般光学ガラスの n_d - ν_d 図と T_g の関係

ガラス転移点(Tg)とガラス構成成分について①

モールドプレスを行う場合、一般にTgが熱特性の目安とされている。Tg<600°Cが適材の目安となります。
とあるガラス組成系における屈折率(nd)とTgの変化量を示します。



LiO₂、Na₂O、K₂Oは低Tg化に効果を発揮します。

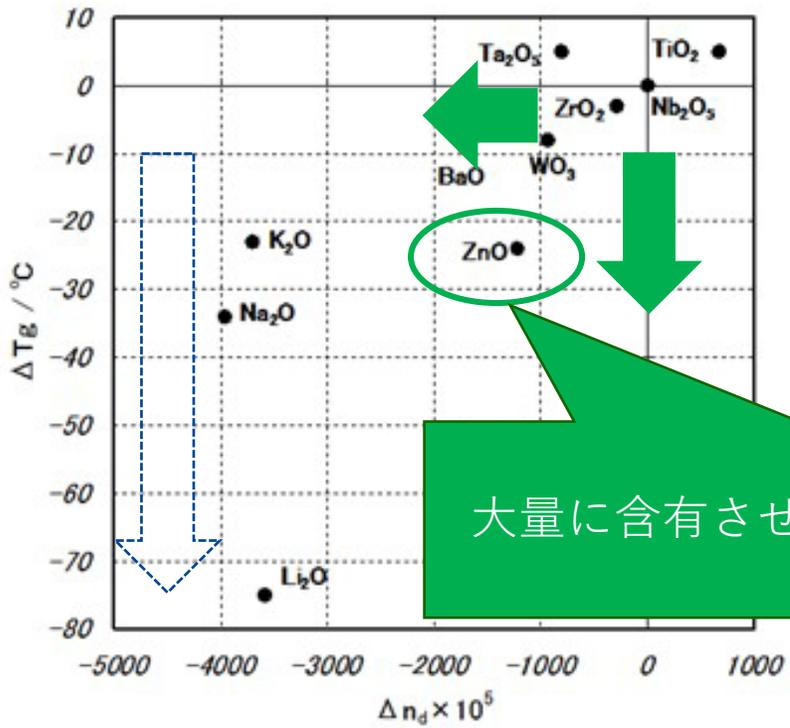
特にLiO₂はその効果が顕著ですが、アルカリ酸化物は
総じて低屈折率成分であり、これら成分を添加して低Tg化した場合、
所望の屈折率を維持するのは難しいです。

⇒ 屈折率を維持しつつ低Tg化を維持する成分を考慮する必要がある

一般光学ガラスの $n_d - \nu_d$ 図とTgの関係

ガラス転移点(Tg)とガラス構成成分について②

モールドプレスを行う場合、一般にTgが熱特性の目安とされている。Tg<600°Cが適材の目安となります。
とあるガラス組成系における屈折率(nd)とTgの変化量を示します。



ZnOは比較的屈折率(nd)を高く維持しつつ低Tg化に効果がありますが、
モールドプレスに適したTgとするためには、ガラス中へ多量に含有
させる必要があり、耐失透性(結晶化傾向)が低下し、製造が困難と
なります。

大量に含有させないとTgが下がらない

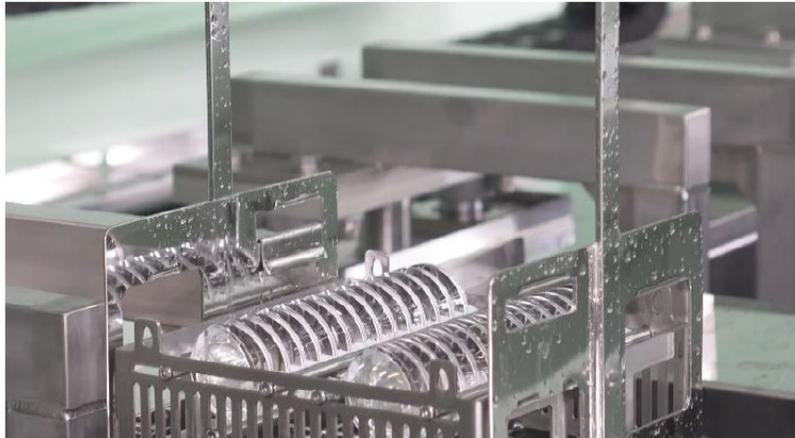
低Tg化には、アルカリ酸化物、ZnOなどを含有させることが必要であるが、
耐失透性も低下するため、ガラスを構成する成分のバランスが重要となります。

一般光学ガラスの $n_d - \nu_d$ 図とTgの関係

化学的耐久性

アルカリ酸化物を多く含有したガラスは化学的耐久性が一般的光学ガラスよりも劣ります。
光学ガラスにおけるモールドプレスでは成形前にプリフォームを洗浄工程に入れることがあります。
そのため、ガラスの耐酸性や耐洗剤性といった化学的耐久性も組成検討では重要となります。

L-BAL42



| | | | |
|-------------------------------|--|--------------------|-------------------------|
| 屈折率 n_d 1.58313 1.583126 | | アッベ数 ν_d 59.38 | 分散 $n_F - n_C$ 0.009820 |
| 屈折率 n_e 1.585468 | | アッベ数 ν_e 59.13 | 分散 $n_H - n_C$ 0.009901 |

| 屈折率 | | 部分分散 | | 着色度 | |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------|----------------------|-------------|
| $\lambda(\mu\text{m})$ | | $n_e - n_o$ | 0.008122 | A_{340} | 340 |
| n_{2000} | 2.32542 1.55402 | $n_F - n_K$ | 0.003426 | A_{285} | 285 |
| n_{1870} | 1.97009 1.55949 | $n_F - n_C$ | 0.002992 | 内部透過 | |
| n_{1630} | 1.52958 1.56533 | $n_e - n_o$ | 0.005334 | A_{325} | 325 |
| n_{1420} | 1.12864 1.57038 | $n_F - n_D$ | 0.012153 | A_{282} | 282 |
| n_e | 1.01398 1.57201 | $n_F - n_F$ | 0.005325 | OCl | |
| n_o | 0.85211 1.57482 | $n_e - n_o$ | 0.004412 | B | G |
| n_K | 0.76819 1.57671 | $n_C - n_D$ | 0.011910 | 0.00 | 0.17 |
| n_D | 0.70552 1.57843 | $n_C - n_H$ | 0.005599 | 内部透過率 | |
| n_C | 0.65627 1.58013 | $n_D - n_C$ | 0.004851 | $\lambda(\text{nm})$ | τ 10mm |
| n_H | 0.64385 1.58061 | $n_H - n_D$ | 0.005044 | 280 | 0.03 |
| n_{1000} | 0.6328 1.58106 | $n_H - n_H$ | 0.016677 | 290 | 0.14 |
| n_D | 0.58929 1.58304 | 部分分散比 | | 300 | 0.32 |
| n_K | 0.58756 1.58313 | $\theta_{C,D}$ | 0.8271 | 310 | 0.55 |
| n_e | 0.54607 1.58547 | $\theta_{C,K}$ | 0.3489 | 320 | 0.73 |
| n_F | 0.48613 1.58995 | $\theta_{D,C}$ | 0.3047 | 330 | 0.85 |
| n_H | 0.47999 1.59051 | $\theta_{D,K}$ | 0.5432 | 340 | 0.99 |
| n_{1000} | 0.44157 1.59457 | $\theta_{D,D}$ | 1.2376 | 350 | 0.950 |
| n_D | 0.435835 1.59528 | $\theta_{D,H}$ | 0.5423 | 360 | 0.978 |
| n_C | 0.404666 1.59969 | $\theta_{D,H}$ | 0.4493 | 370 | 0.987 |
| n_H | 0.365015 1.60719 | $\theta_{D,H}$ | 1.2128 | 380 | 0.992 |
| 分散式の定数 | | $\theta_{C,D}$ | 0.8685 | 390 | 0.994 |
| A_1 | 1.39528097E+00 | $\theta_{K,C}$ | 0.4906 | 400 | 0.995 |
| A_2 | 7.25519520E-02 | $\theta_{H,K}$ | 0.5094 | 420 | 0.996 |
| A_3 | 1.66335848E+00 | $\theta_{H,H}$ | 1.6841 | 440 | 0.996 |
| B_1 | 1.11862030E-02 | 異常分散性 | | 450 | 0.996 |
| B_2 | -2.46748575E-02 | $\Delta \theta_{C,D}$ | 0.0016 | 460 | 0.998 |
| B_3 | 1.67717958E+02 | $\Delta \theta_{D,C}$ | 0.0010 | 550 | 0.999 |
| 化学的性質 | | $\Delta \theta_{D,H}$ | -0.0038 | 600 | 0.999 |
| 耐水性 (粉末法) RW(P) | 1 | $\Delta \theta_{H,K}$ | -0.0031 | 650 | 0.998 |
| 耐酸性 (粉末法) RA(P) | 3 | $\Delta \theta_{H,H}$ | -0.0150 | 700 | 0.999 |
| 耐候性 (表面法) W(S) | 1~2 | 熱的性質 | | 800 | 0.999 |
| 耐酸性 SR | 5.2 | 溶点 STP (°C) | 457 | 900 | 0.999 |
| 耐洗剤性 PR | 2.0 | 軟化点 AP (°C) | 494 | 1000 | 0.999 |
| 機械的性質 | | 転移点 Tg (°C) | 502 * | 1200 | 0.999 |
| ヤング率 E (GPa) | 89.1 | 屈伏点 At (°C) | 551 * | 1400 | 0.988 |
| 剛性率 G (GPa) | 35.7 | 軟化点 SP (°C) | 607 | 1600 | 0.993 |
| ポアソン比 ν | 0.247 | 線膨張係数 (30~70°C) | 72 * | 1800 | 0.993 |
| 3点弯曲強度 Hk (Class) | 590 6 | 線膨張係数 (100~300°C) | 92 ** | 2000 | 0.988 |
| 弾性率 Aa | 117 | 熱伝導率 λ W/(mK) | 1.03 | 2200 | 0.901 |
| 屈折率の温度係数 | | その他 | | 2400 | 0.83 |
| 温度範囲 (°C) | | 光弾性定数 β nm/(cm ² Pa) | 2.19 | | |
| -40~-20 | 3.3 3.7 3.7 3.8 4.0 4.3 4.6 | 比重 d | 3.05 | | |
| -20~0 | 3.2 3.6 3.6 3.8 3.9 4.3 4.6 | 備考 | | | |
| 0~20 | 3.1 3.6 3.6 3.7 3.9 4.2 4.6 | | | | |
| 20~40 | 3.1 3.5 3.6 3.7 3.9 4.2 4.6 | | | | |
| 40~60 | 3.1 3.6 3.6 3.7 3.9 4.3 4.6 | | | | |
| 60~80 | 3.2 3.7 3.7 3.8 4.0 4.4 4.8 | | | | |

| 化学的性質 | |
|-----------------|-----|
| 耐水性 (粉末法) RW(P) | 1 |
| 耐酸性 (粉末法) RA(P) | 3 |
| 耐候性 (表面法) W(S) | 1~2 |
| 耐酸性 SR | 5.2 |
| 耐洗剤性 PR | 2.0 |

OHARA Copyright © OHARA INC. All Rights Reserved.
※ 諸値は成分中の主要元素、屈折率の大中小及び連続番号に基づいて付与した型番となります。

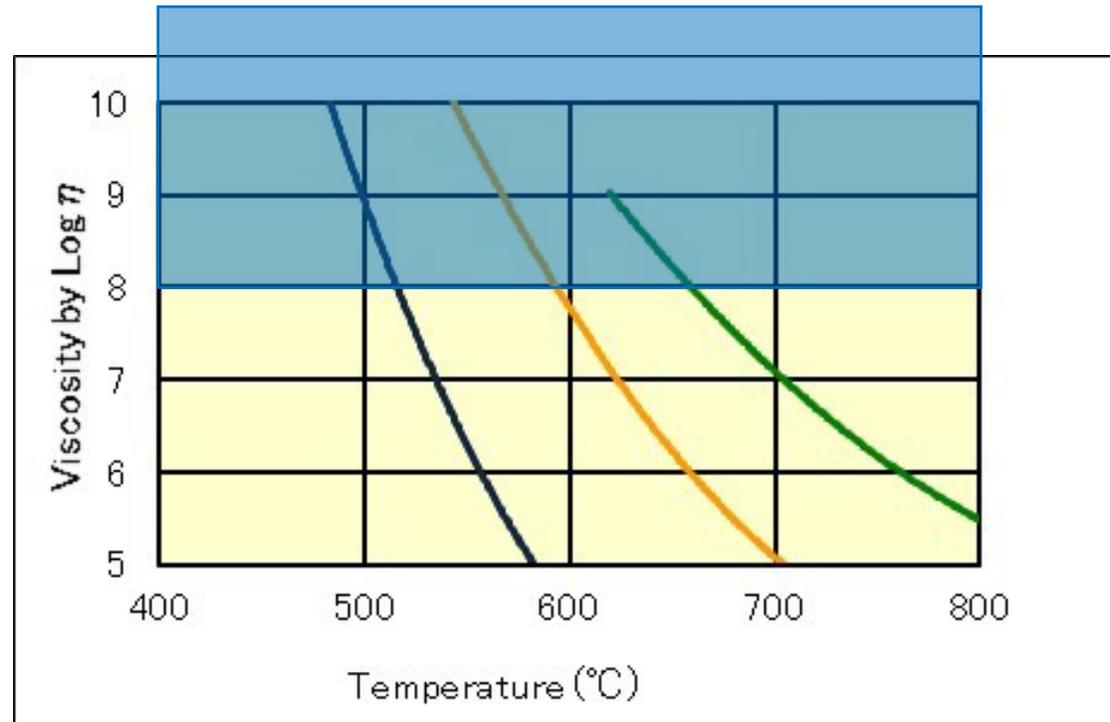
成形温度近傍のガラスの粘度

モールドプレスにおける成形温度近傍のガラスの粘度は重要です。

ガラスの粘性曲線は組成ごとに異なり、成形性(プレス速度)に大きく影響します。

モールドプレスに適切な粘性域はおよそ $\log \eta = 8 \sim 11$ 程度とされておりま

す。材料によって粘性曲線の傾きなどが異なるため成形条件の見極めが重要となります。

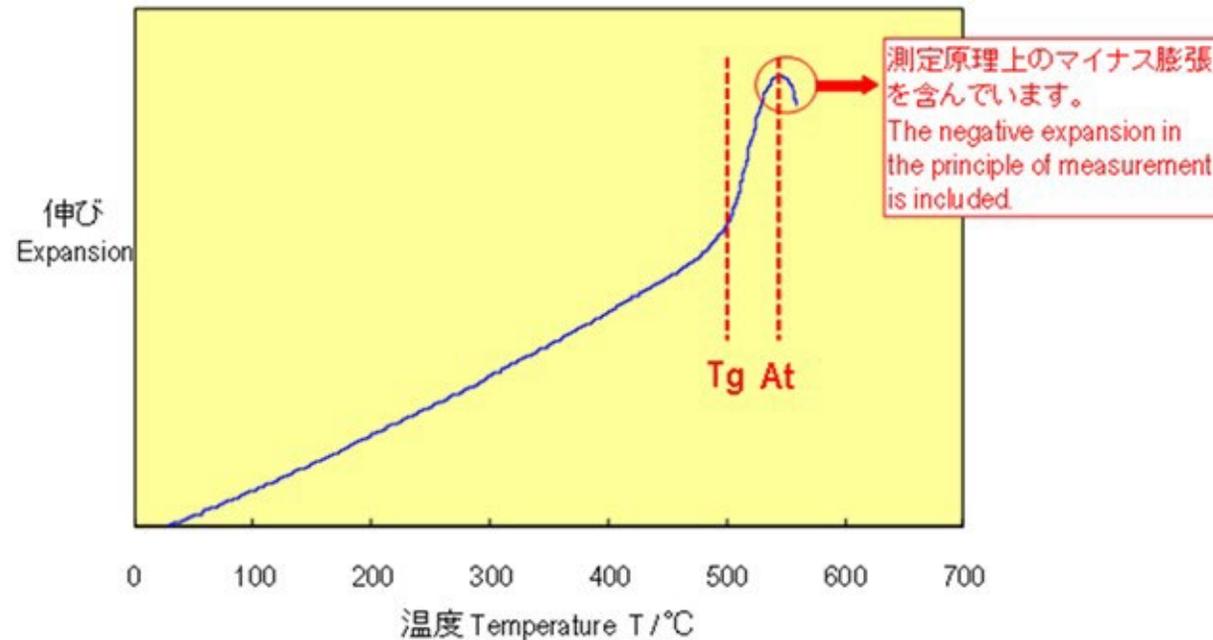


成形温度近傍のガラスの粘度($\log \eta$)

ガラスの熱膨張係数はモールドプレス品の寸法や形状に大きく影響します。

温度上昇によって徐々に伸びが増大していくが500°C近傍から伸びの変化率が変わります。

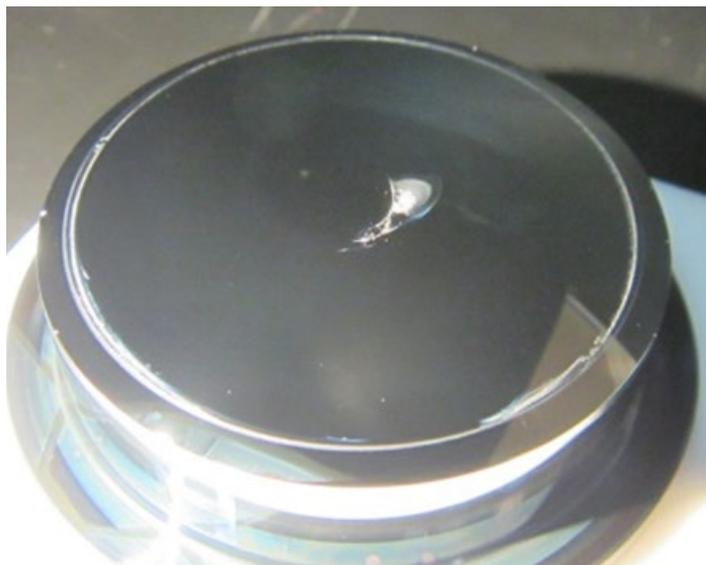
これをガラス転移点(Tg)と呼ぶます。ガラスの伸びがピークになっている部分は屈伏点(At)と呼び、可能な限りTgを超える領域の膨張係数を知ること、金型の熱膨張係数との差を考慮し、レンズ及び金型の設計などに反映されます。



ガラスの熱膨張曲線のモデル

プリフォームであるガラスとモールドプレス用の成形型あるいは離型性を高めるために成形型へコーティングした離型膜とが反応し、付着を起こす現象です。

成形型の材質や離型膜の構成が各社で異なるため、光学ガラスとの反応性について一概に説明できないが、反応性そのものを抑えるという点では、出来るだけ低温でモールドプレスを行う事が重要であり、光学ガラスメーカーはいかに低温で成形が可能な材料を提供できるかがポイントになります。



融着の様子

モールドプレス成形時に高温に曝されたガラスから特定成分が少しずつ揮発、あるいは反応することにより成形型の型材表面に曇りを生じる現象です。

成形数の増加とともに顕著に現われてくる場合が多い、モールドプレスは高精密な成形型表面をガラスに転写する事により、レンズを作製するため、型材表面に曇りが発生すると欠陥のないレンズ表面が得られなくなってしまう。



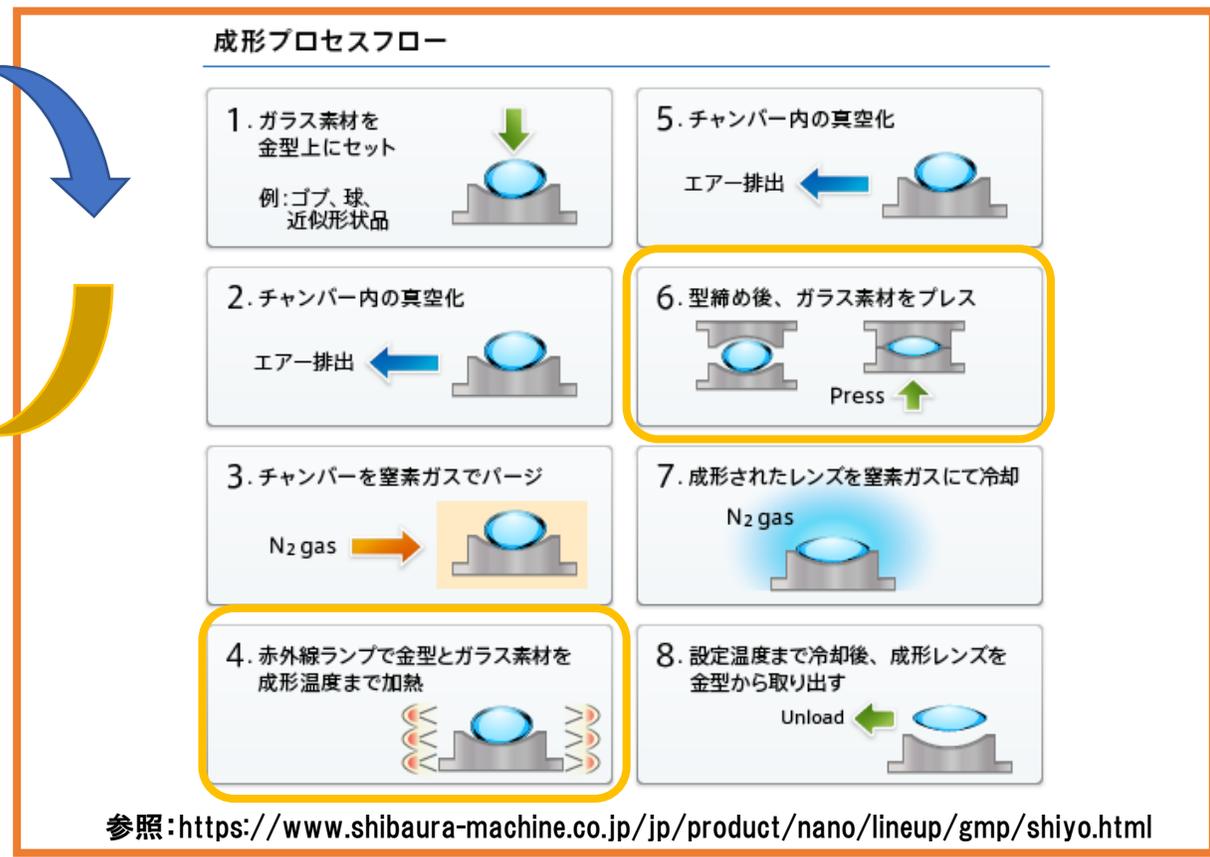
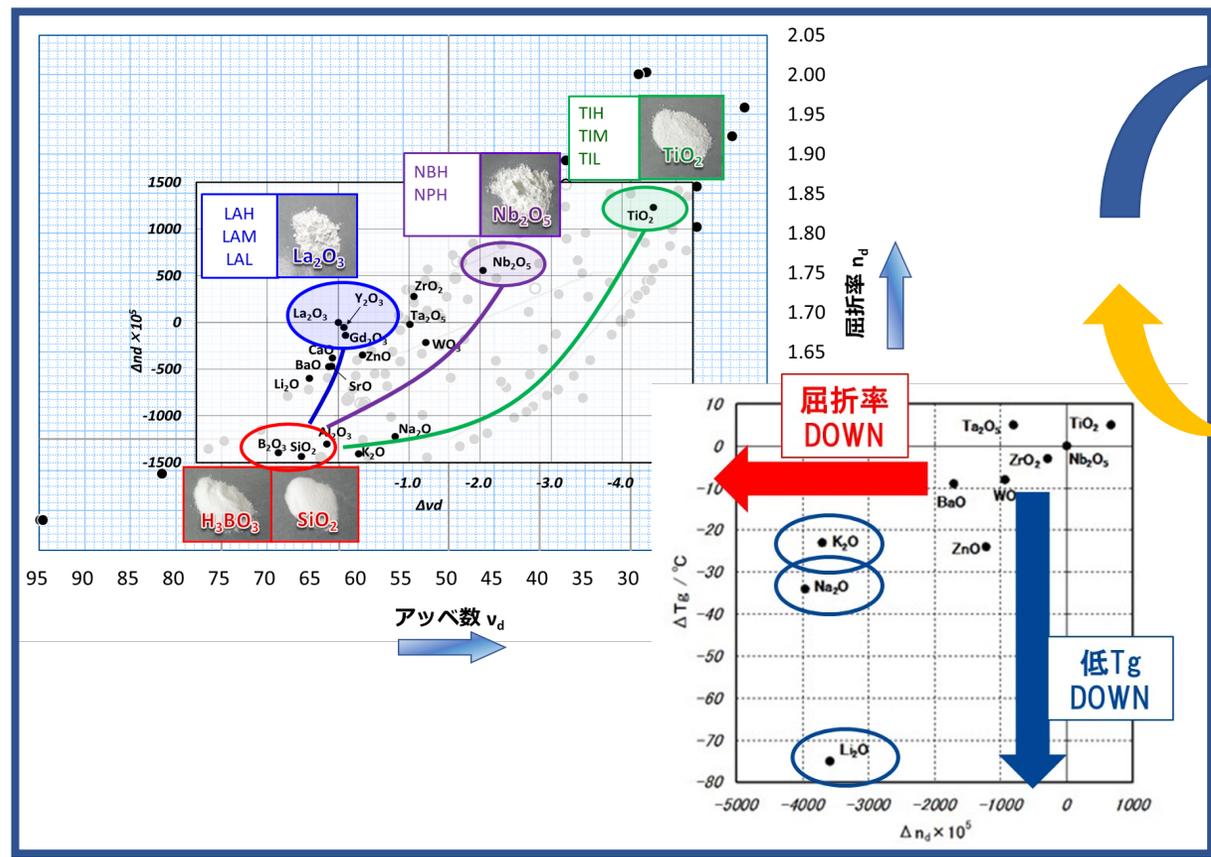
曇りの様子

融着や曇りを発生させない為の組成設計

融着や曇りの原因の一つとして、下記の様な要因が考えられる。

- ・加熱中や成形中にガラスから Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O や B_2O_3 が揮発、金型に付着し曇りを起こす

(引用元: <https://www.onwardgiken.jp/wp/wp-content/uploads/2021/10/kr03.pdf>)



組成開発者とモールドプレス技術者とのコミュニケーションが重要となります

モールドプレス成形時、あるいは成形後のレンズの割れ易さの事であり、急速冷却によって発生する熱応力に起因するものと考えられます。明確な議論が難しいですが割れ性と材料特性の関係をある程度見積もる事の出来る方法を次に示します。

一般的にモールドプレス成形は数分程度の短時間で行われるため、プレス温度から常温までの降温過程も短時間になります。この時、ガラスの熱伝導率が低いため、大きな熱応力 σ_{ts} が発生すると考えられます。

$$\sigma_{ts} = \lambda E \alpha \Delta T / (1 - \nu)$$

λ : 伝熱の速さによって決まる定数

E : ヤング率

α : 熱膨張係数

ΔT : 熱衝撃の温度差

ν : ポアソン比

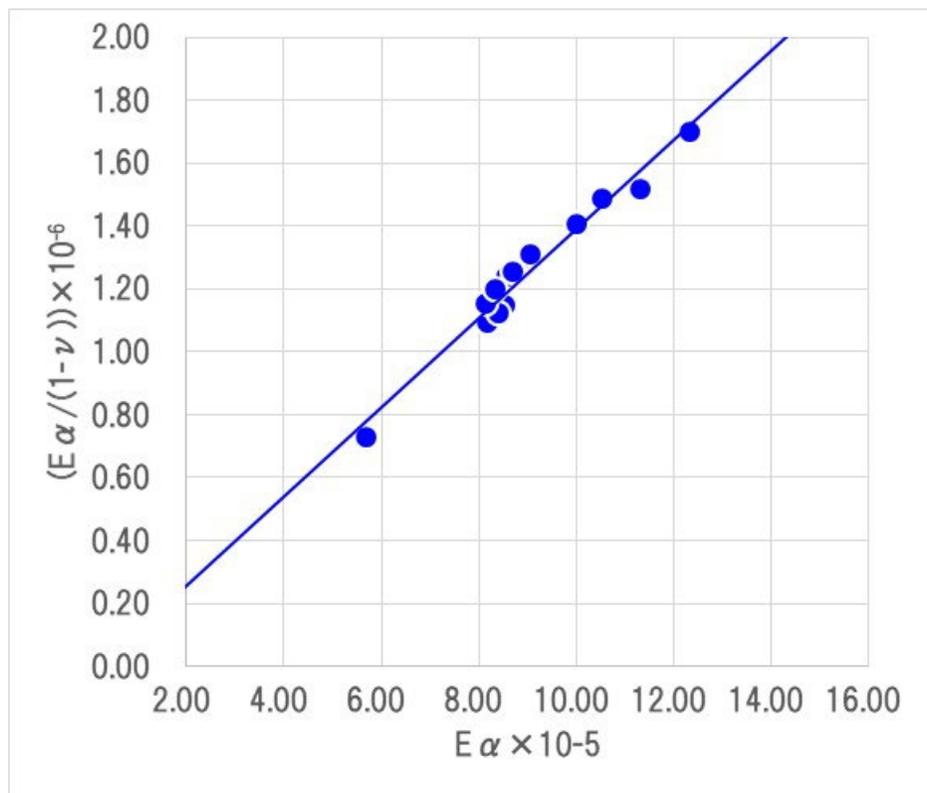
モールドプレス後の降温過程における温度差がガラスの種類に問わず、同じであると仮定すると、 $\lambda \cdot \Delta T$ を定数とみなして $E\alpha/(1-\nu)$ の値で熱応力の大きさを比較できます。

各ガラスの物性値と $E\alpha/(1-\nu)$ の計算値

| Glass | E | ν | α | $(E\alpha/(1-\nu)) \times 10^{-6}$ |
|----------|-------|-------|----------|------------------------------------|
| L-BSL 7 | 79.3 | 0.214 | 72 | 0.73 |
| L-BAL35 | 100.8 | 0.252 | 85 | 1.15 |
| L-BAL42 | 89.1 | 0.247 | 92 | 1.09 |
| L-BAL43 | 90.4 | 0.250 | 93 | 1.12 |
| L-TIM28 | 84.5 | 0.254 | 134 | 1.52 |
| L-LAL13 | 107.8 | 0.285 | 93 | 1.40 |
| L-LAL15 | 110.3 | 0.291 | 74 | 1.15 |
| L-LAM60 | 114.7 | 0.289 | 92 | 1.48 |
| L-LAM69 | 113.3 | 0.273 | 109 | 1.70 |
| L-LAH53 | 115.1 | 0.298 | 75 | 1.23 |
| L-LAH84 | 111.6 | 0.303 | 81 | 1.30 |
| L-LAH85V | 111.5 | 0.306 | 77 | 1.24 |
| L-LAH90 | 114.8 | 0.304 | 76 | 1.25 |
| L-LAH91 | 114.4 | 0.301 | 73 | 1.19 |
| L-LAH94 | 112.1 | 0.305 | 81 | 1.31 |

熱応力がそのまま割れ性に直結すると言えないが 割れ性に対する一定の指標になると考えられます。

$E\alpha/(1-\nu)$ を更に単純化して考えるために、ポアソン比を含む項を除いて $E\alpha$ でプロットすると明瞭な直線関係になっており、ガラスの種類、すなわち組成系によらず、熱応力はヤング率と熱膨張の積に単純化して考えることができます。



$E\alpha/(1-\nu)$ と $E\alpha$ の関係

組成系によらず、熱応力はヤング率と熱膨張の積に単純化して考えることができます。

おわりに

現在、弊社では屈折率及びアッベ数が低いものから高いものまで豊富に製品を取り揃えております。

今後も未開拓領域のモールドプレス向けの光学ガラスを開発する事で、光学領域の拡大に貢献します。

