

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「鉛フリーの無着色・低光弾性の高屈折率レンズの開発」

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 公益財団法人長野県テクノ財団

第1章 研究開発の概要.....	1
1-1 研究開発の背景・目的・目標.....	1
1-1-1 研究背景.....	1
1-1-2 研究目的.....	1
1-1-3 研究概要.....	2
1-1-4 研究目標.....	2
1-2 研究体制.....	4
1-2-1 研究組織.....	4
1-2-2 管理体制.....	4
1-2-3 管理員及び研究員.....	5
1-2-4 研究実施場所.....	5
1-3 成果概要.....	5
1-3-1 【テーマ1】溶解加熱装置の開発・改良.....	5
1-3-2 【テーマ2】低次元成長の酸化チタンの合成.....	5
1-3-3 【テーマ3】ガラス溶融条件の最適化.....	5
1-3-4 【テーマ4】検証評価.....	6
1-3-5 【テーマ5】プリズムの成形と評価.....	6
1-4 該当プロジェクトの連絡窓口.....	6
第2章 研究開発の内容と成果.....	7
2-1 溶融加熱装置の開発・改良.....	7
2-1-1 溶融加熱装置の概要.....	7
2-1-2 コントロールユニットの特徴.....	7
2-1-3 白金るつぼと加熱コイル.....	8
2-1-4 温度制御.....	8
2-1-5 気泡対策.....	9
2-2 低次元成長の酸化チタンの合成.....	10
2-3 ガラス溶融条件の最適化.....	12
2-3-1 誘導加熱によるガラス溶融.....	12
2-3-2 溶融条件の最適化.....	13
2-4 検証評価.....	17
2-4-1 着色度の定量評価.....	17
2-4-2 着色のメカニズム解析.....	18
2-4-3 光弾性の定量評価.....	18
2-4-4 光弾性のメカニズム解析.....	19

2-5	プリズムの成形と評価.....	20
2-5-1	プリズムプレス機.....	22
2-5-2	成形プリズム.....	22
2-5-3	成形プリズムの光学評価.....	22
第3章	全体総括.....	24
3-1	研究開発成果の総括.....	24
3-2	研究開発後の課題.....	24
3-3	事業化展開について.....	24

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・目的・目標

1-1-1 研究背景

プロジェクタニーズはますます多様化しており、ニーズに適した製品を投入し市場を開拓している。最近では大型の大画面ディスプレイ分野や業務用ディスプレイ（イベント、大会議室、デジタルシネマ、アミューズメント等）分野においてプロジェクタの需要が伸びている。テレビの高精細化に連動して、プロジェクターの画像表示も4K（現フルハイビジョンの2倍の解像）さらに8K（同4倍）の時代を近未来に迎え、高輝度・高精細に対応する光学系が要求されてきている。

高輝度達成にはレンズガラスの透過率アップが必要で、レンズガラスの無着色が条件である。高精細化に対しては光弾性の大きさがポイントとなり、低光弾性が必須となる。プロジェクタ製品には複数の光学レンズが使用され、レンズを薄く・軽量にするために高屈折率レンズが主流である。

高屈折率レンズのガラスには、添加物として従来は鉛を含有してきたが、環境規制 RoHS 指令対応により、現在では酸化チタンを含有させている。この酸化チタンを使用することで、ガラスが黄色く着色すること、光弾性が大きくなることなどの物理的性質が現れ、高輝度・高解像度仕様のプロジェクタ製品に使用される高屈折率レンズの欠点となっている。このため、次世代プロジェクターに向けて、無着色かつ低光弾性の高屈折率酸化チタンガラスが強く望まれている。

1-1-2 研究目的

無着色への取り組みはガラス材料の添加剤となる酸化チタンの開発からスタートした。2009年にゾルゲル技術を応用し、酸化チタンの微粒子を一次元（ポリマー状）、二次元（薄片状）、三次元（微粒子）のように、種々の形態に金属酸化物を成長させることができ、特に低次元成長により得られた酸化物材料は、従来の高次元成長材料（すなわち酸化物微粒子）にはない特異な性質を示した。低次元に成長した酸化物は加熱すると緻密になるが高次元に成長した酸化物は粒子の隙間が残る。このことにより低次元酸化チタンであれば散乱がなく無色透明なガラスが実現できるとの結論に至った。

またガラス熔融時に温度コントロールの最適化を図り、ドメインの阻止（最小化）およびドメインの均一化を行うことが無着色の条件となる。現状の電熱炉によるガラス熔融では精密な温度コントロールが難しく無着色レンズが作製できなかった。本開発では誘導加熱方式を採用し、また熔融時の加熱および冷却の最適な温度コントロールが可能なることにより、鉛フリーの無着色・低光弾性の高屈折率ガラスの実現を目指す。併せて空気を介さず直接白金るとぼを加熱するため、ガラス熔融の温度の到達が極短時間であり、省エネの効果も大きく、ガラスの低コスト化にも寄与する。

1-1-3 研究概要

ガラス材料の添加材である酸化チタンを低次元成長の酸化チタンのに置き換え、新たに開発する溶融加熱装置により最適の溶融条件を探索して、無着色・低光弾性の高屈折率レンズを開発する。得られたレンズガラスをプリズム成形加工して低光弾性のプリズム製品を作製する。研究開発概要を Fig. 1-1-1 に示す。

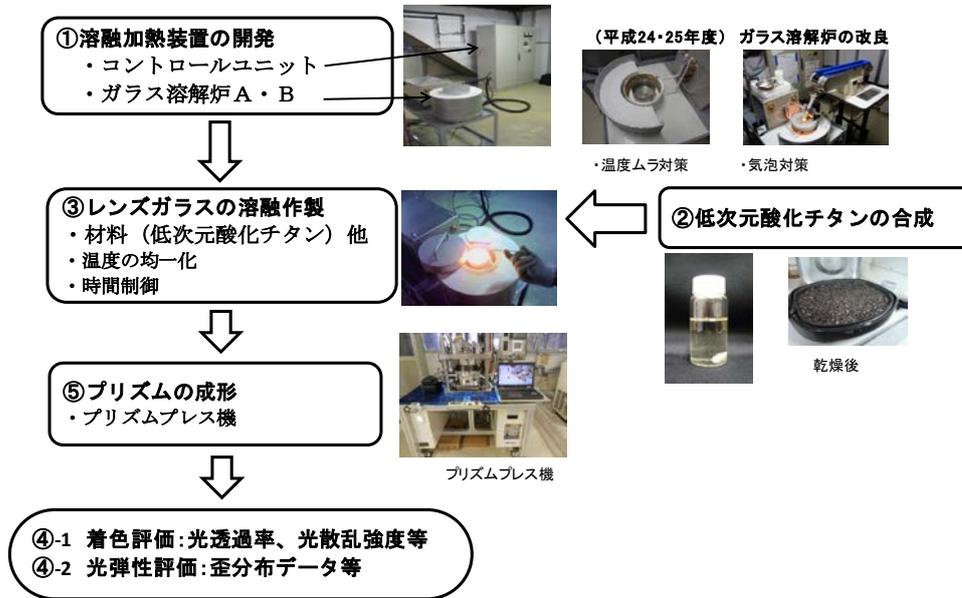


Fig.1-1-1 研究開発概要

1-1-4 研究目標

本事業では、以下のとおりの開発テーマ・目標を設定する。

【テーマ1】 溶融加熱装置の開発・改良 (実施: ナビオ株式会社、株式会社コシナ)

リアルタイムな温度制御が可能な高周波誘導加熱方式を採用した溶融加熱装置を開発する。

【技術目標】

- ・レンズガラス溶解温度 (1500°C) の確保
- ・ガラス溶解温度の非接触監視ユニットによるリアルタイム制御が可能
- ・消費電力: 従来の電熱炉比 1/5 以下
- ・気泡発生がないこと

【テーマ2】 低次元成長の酸化チタンの合成 (実施: 国立大学法人 信州大学)

低次元成長の酸化チタンの合成は、加水分解反応、濃縮及び重合反応、乾燥及び加熱処理の3つの製造工程で行い、各工程での最適条件を求める。また低次元成長の酸化チタンを原料として使用するため、低次元成長の酸化チタンを安定的に供給できる量産技術の開発を行う。

【技術目標】

- ・表面積 800°C 100m²/gr 以上にてカーボン残差5%以下

【テーマ3】 ガラス溶融条件の最適化

(実施：株式会社コシナ、国立大学法人 信州大学)

より低次元化した酸化チタン材料を使って、温度、時間、攪拌等の条件を変えて溶融を行い、溶融工程の最適条件を求める。

【技術目標】

- ・ レンズガラスの着色度特性

鉛ガラスと同程度にするため、JIS Z 8729 (色の表示方法— $L^*a^*b^*$ 表色系及び $L^*u^*v^*$ 表色系)に規定されている均等色空間の $L^*a^*b^*$ 表示で b^* を1.0~2.0とする。

- ・ レンズガラスの光弾性特性

鉛ガラスと同程度にするため、反射面に対し振動方向が垂直な光であるP波と反射面に対し振動方向が並行な光であるS波の位相ズレを0.5nm/10mm以下とする。

【テーマ4】 検証評価 (実施：株式会社コシナ、国立大学法人信州大学)

無着色および光弾性特性を定量的に評価し、着色および光弾性の発生メカニズムを解析する。

【テーマ5】 プリズムの成形と評価 (実施：株式会社コシナ)

実使用に近いプリズム形状に成型するプリズムプレス機を導入し、本開発のガラスをプリズム形状に成形して、着色及び光弾性を評価する。

【技術目標】

- ・【テーマ3】の技術目標を達成する。

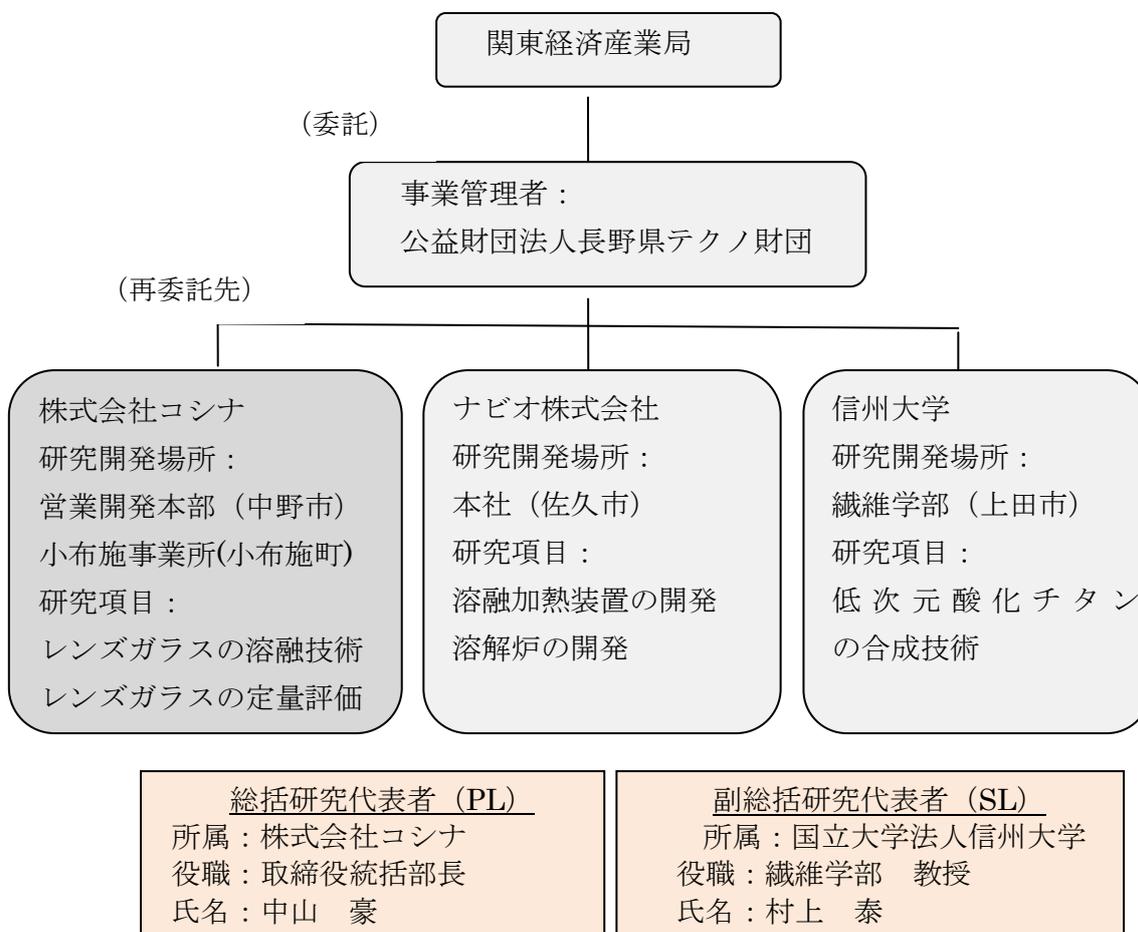
その他 用語等の解説

- ・ $L^*a^*b^*$ 表示系

UCS (Uniform Color Space の略号)の代表的なもの。UCSつまり均等色空間とは、心理的(色を見たとき)に、同じ色違いに見える色同士の距離(心理的な距離感)を均等にしてある色(=色空間)のこと。

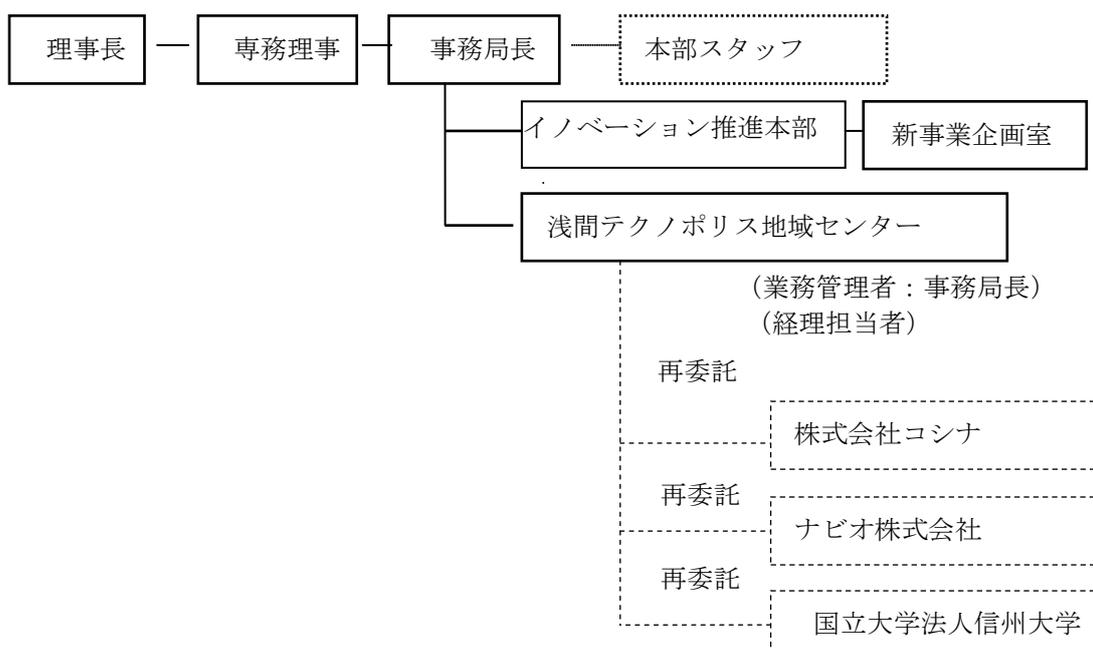
1-2 研究体制

1-2-1 研究組織



1-2-2 管理体制

(1) 事業管理者[公益財団法人 長野県テクノ財団]



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】

公益財団法人長野県テクノ財団（管理員）

【再委託先】（研究員）

株式会社コシナ

ナビオ株式会社

国立大学法人信州大学

1-2-4 研究実施場所

機関名	住所
株式会社コシナ 営業開発本部	長野県中野市七瀬 73 番地
株式会社コシナ 小布施事業所	長野県小布施町小布施 1289-2
ナビオ株式会社	長野県佐久市大字伴野 636 番地 4
国立大学法人信州大学	長野県上田市常田 3 丁目 15 番 1 号

1-3 成果概要

1-3-1 【テーマ1】溶解加熱装置の開発・改良

急速加熱ができ、電熱加熱と比較して消費電力を 1/5 に抑える誘導加熱方式を採用した溶融加熱装置を開発した。この溶融加熱装置では、加熱コイルで白金るつぼを加熱し、炉内ガラス温度を赤外線温度センサー出力から誘導加熱の電流値を制御することで、精密な温度制御が可能となった。稼働時に白金るつぼ内の温度ムラおよび気泡の発生の不具合が発生したが、温度ムラは加熱コイル形状と配置の変更、気泡は材料投入方法の改良で対策できた。

1-3-2 【テーマ2】低次元成長の酸化チタンの合成

低次元成長の酸化チタンの合成は、加水分解反応、濃縮及び重合反応、乾燥及び加熱処理の 3 つの製造工程で行い、各工程での最適条件を求めて、目標とする表面積 800°C 100m²/gr 以上の低次元成長の酸化チタンが作製できたが、ガラス溶融時における有機物（カーボン等）の残差により着色した。有機物残差の除去と安定供給できる合成方法として、水を溶媒とする工程変更を行った結果、より無着色レンズガラスの作製に繋がった。但し、一部の波長の領域で吸収が見られ、有機物残差と推定される。この点を改善できれば目標とする着色度が達成できる。

1-3-3 【テーマ3】ガラス溶融条件の最適化

透過率をアップ（着色しない）するには失透が起きない範囲で溶融温度を下げる、高温状態を出来るだけ下げるため溶融時間の短縮する、反応をより進めるため攪拌回数を増やす事が条件になる。攪拌回数と溶融時間の短縮は相反するが、溶融時の炉温度と溶融加熱装置の IH 出

力との熔融プロファイルを採ることにより必要な攪拌回数が設定でき熔融時間の短縮に繋がった。今回の実験で作製できたレンズガラスの着色度は JIS Z 8729（色の表示方法—L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系に規定されている均等色空間のL*a*b*表示でb*）b*4.0であり、鉛ガラスのb*1.0～2.0を達成することが出来なかったが、カタログ値（現市販品の特性でb*4.5）を超えるものが出来た。鉛ガラスの特性に達成しなかった要因は一部の中・長波長域に吸収であり、低次元成長の酸化チタン材料の改善、溶解時の条件設定で改善可能である。

光弾性は数値を正確に測定できなかったが、押し力によるインピーダンス変化ガラスより鉛入り品と差異が認められなかった。

1-3-4 【テーマ4】検証評価

着色・光弾性評価を各種測定器により定量評価を確立できた。着色のメカニズムは、Tio2材料がガラス熔融時に短波長域（400nm程度）の大きさのドメインを作り、短波長域の光が吸収あるいは散乱されて透過率が下がる結果となった。

光弾性のメカニズムはドメインの不均一にまばらな箇所が光弾性の劣化に繋がる結果となった。

1-3-5 【テーマ5】プリズムの成形と評価

プリズム成形はプリズムプレス機を導入して、プリズム成形条件を確立できた。本開発品のレンズガラスはプレス後に光弾性悪化が見えるので、レンズガラスと成形条件の見直しが今後の課題である。

1-4 該当プロジェクトの連絡窓口

事業管理者	公益財団法人長野県テクノ財団
住所	〒386-8567 長野県上田市 3-15-1 信州大学繊維学部内
代表者	理事長 市川 浩一郎
担当者	浅間テクノポリス地域センター テクノコーディネータ 中島 芳秋
連絡先	T E L : 0268-23-6788
	F A X : 0268-23-6673
	E-Mail : nakajima@tech.or.jp

第2章 研究開発の内容と成果

2-1 溶融加熱装置の開発・改良

2-1-1 溶融加熱装置の概要

レンズガラスを作製するには、ガラス材料を1000~1500℃の高温で溶融し、精密に温度コントロールをする事が要求され、また、溶融時の熱エネルギーを発生するための電力を極力抑えることが必要である。誘導加熱方式はこれらの課題を達成するに最適と考え、レンズガラスの溶融加熱装置を開発した。Fig. 2-1-1 に装置外観を示す。

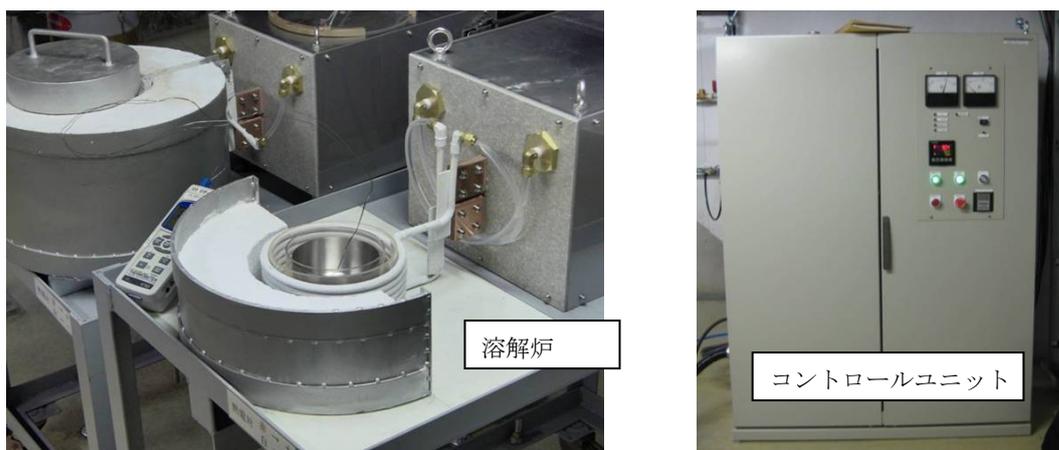


Fig.2-1-1 開発した溶解炉およびコントロールユニット

開発装置は、白金のるつぼを誘導加熱により急速加熱可能にした。

開発した溶融加熱装置のスペック

ガラス加熱温度 : max1500℃

ガラス溶融量 : max800 g

消費電力 : 従来の電熱加熱方式に比べ 1/20 (数 k g 以上の連続溶融で 1/5 以下)

特記事項 : ガラス溶融時の温度を赤外線温度センサーでモニターしながら誘導加熱電流をコントロールできるフィードバック系を構成

2-1-2 コントロールユニットの特徴

<白金るつぼの安定的な加熱>

白金のような非磁性材料を誘導加熱で加熱することは、安定的な制御が難しく難易度の高い加熱対象となる。安定的に加熱するために最適な共振コンデンサを専用設計したインバータの開発をおこなった。このことにより、過大な電流通過を抑制し安定動作および白金るつぼを加熱する最適な周波数に自動追従させることができる。(今回の開発は13.5kHzを採用)加熱コイルの電流波形をFig. 2-1-2 に示す。

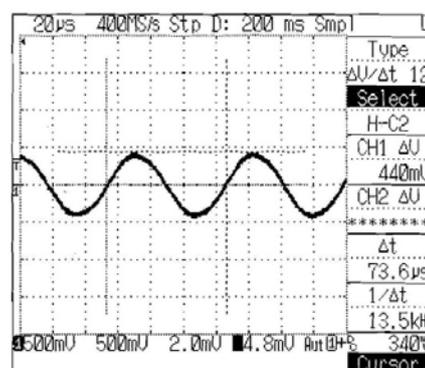


Fig.2-1-2 加熱コイル電流波形

2-1-3 白金るつぼと加熱コイル

白金るつぼの形状は、当初A、Bの2種類用意したが、ガラス熔融時に温度ムラをなくすために、底面部が広く高さが低いB型（φ10cm、H5cm）として誘導加熱用コイルを底面部と側面に配した。当初、白金ルツボ単体での温度ムラが大きかった為、コイル形状を変更し白金るつぼ単体で温度ムラは100℃に抑える事ができた。誘導加熱コイルをFig. 2-1-3、溶解炉の温度分布をFig. 2-1-4に示す。

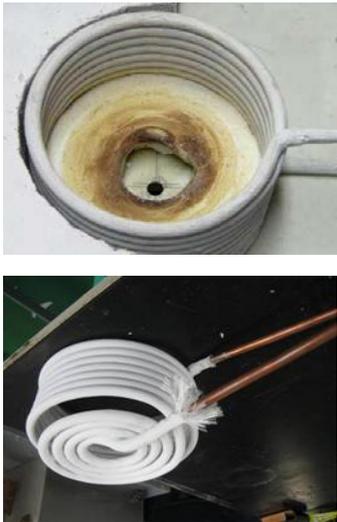


Fig.2-1-3 誘導加熱コイル

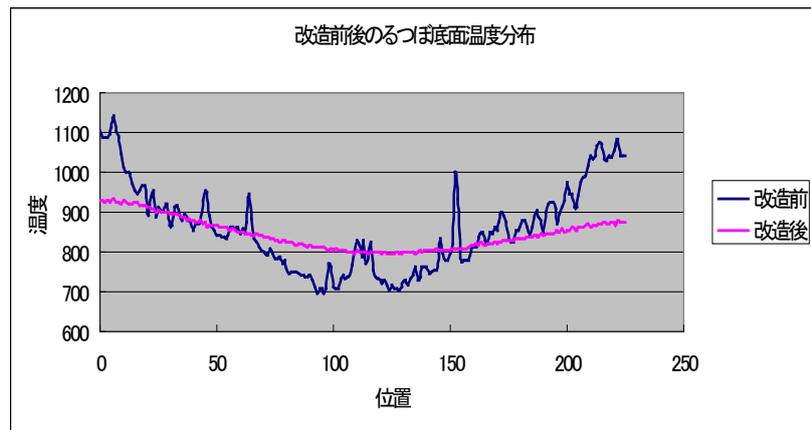
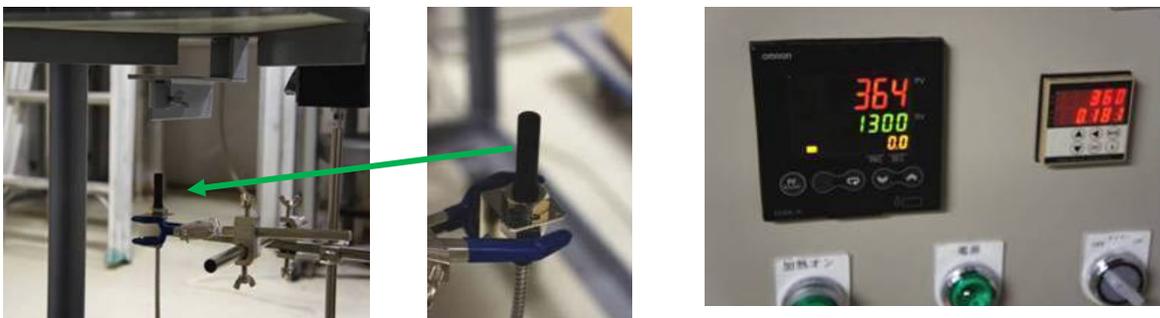


Fig.2-1-4 溶解炉の温度分布（改造前後）

2-1-4 温度制御

直接白金るつぼを加熱する本誘導加熱方式は、短時間で所定の温度に上がることから適切なフィードバック系を構成すれば、きめ細かい温度コントロールができる。そのため、熱電対接触型を赤外線非接触型に変更し、この赤外線温度センサーの出力から誘導加熱の電流値を制御する温度コントロール部を設置した。

Fig. 2-1-5 に赤外線センサー、溶解炉の下部に設置した赤外線温度センサーおよび温度コントロール部を示す。



ガラス溶解炉下部

赤外線温度センサー受光部

温度コントロール部

Fig.2-1-5 温度センサーとコントロール部

2-1-5 気泡対策

ガラス内に泡の発生という問題が起こった。その対策としてガラス溶解炉を改良した。熔融時にガラス材料が化学反応を起こして泡（気泡、例えば酸素など）が発生するが、その泡はガラス融液中で浮上してガラス表面で破泡するプロセスをとる。冷却されたガラス内に残る泡をなくす（少なく）ためには、熔融時に速やかに泡を浮上させて、短時間で泡をガラス表面に達するようにする。

その方策として、

①化学的に多価イオン酸化物（As₂O₅, Sb₂O₅ など）と反応させて泡を大きくする（泡の浮上速度は、泡の大きさ（直径）の2乗に比例する）。

②物理的に泡の発生箇所からガラス融液表面までの距離を短くする。

の2つが考えられる。

泡の発生したガラスは、ガラス原材料を数回に分けて投入追加していた。②の方策として、投入量を少なくして回数を増やすことによって、新しく投入されたガラスから発生する泡が表面近辺に留まり、泡の発生箇所からガラス表面までの距離を短くすることができると予測される。

これより、溶解炉Bに連続的に材料投入できる装置を付け加えるように改良した。

材料投入装置は、無段階で材料投入できるようにベルトコンベア式とした。

Fig. 2-1-6 に装置の外観と投入部を示す。



Fig.2-1-6 材料投入装置

この改良したガラス溶解炉による材料の連続投入したガラスの泡の違いを Fig. 2-1-7 に示す。（上が従来の3回投入、下が連続投入の泡）連続投入による泡の発生は、写真に見られるように目視では確認できないレベルとなり、製品レベルに達した。



Fig.2-1-7 レンズガラスの気泡

2-2 低次元成長の酸化チタンの合成

平成 23 年度には、触媒を用いたゾルゲル法により、低次元酸化チタンを合成した。低次元成長酸化チタンというのは、酸化チタン骨格を有するが、有機配位子を残すことにより、表面積を大きくでき、目標値の表面積あたり 800℃にて 100m²/g 以上を達成した。Fig. 2-2-1 に酸化チタンの低次元成長と高次元成長の比較を示す。

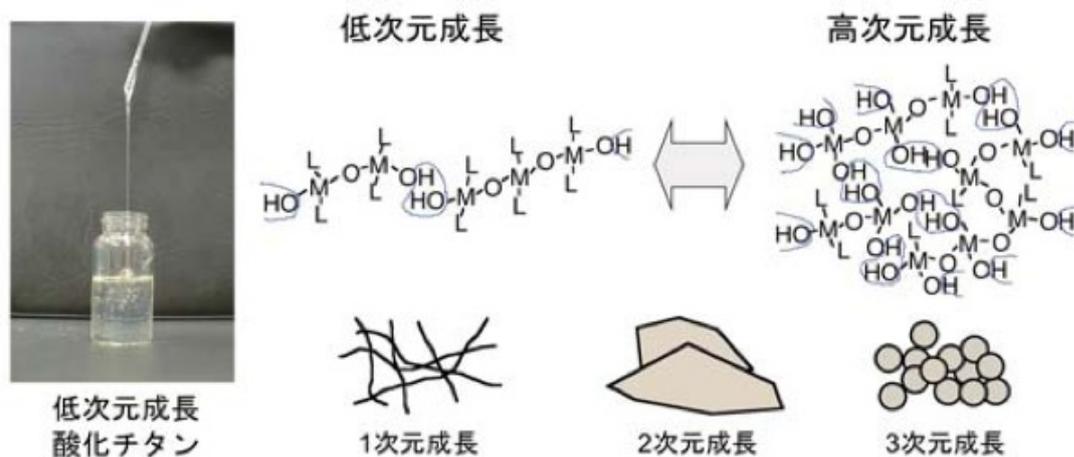


Fig.2-2-1 酸化チタンの低次元成長

低次元成長の酸化チタンの合成は、反応、乾燥及び窒素中の加熱処理の 3 つの製造工程で行い、各工程での最適条件を求める。

1) 反応

低次元成長の酸化チタンの合成は、原料であるチタン錯体、配位子、触媒、水、溶媒を混合することによって行う。原料であるチタン錯体が水と反応しやすく、加水分解を受けて高次元に成長しやすいために、あらかじめ配位子を添加する。

2) 乾燥

エバポレーターを使用しないで、反応容器のまま、ドラフトチャンバー中で、乾燥する。

3) 加熱プロセス

回転焼成炉を用いて窒素気流下で回転攪拌しながら加熱する。

酸化チタンを低次元化することで、酸化チタンの吸収端を紫外側へシフトすることができた。一方、400~500nm に新たな吸収が見られ、黄色い着色の低減はうまくいかなかった。平成 24 年度には条件を変えて調べたところ、有機配位子がカーボンとして残留することにより、400~500nm に吸収が見られることが明らかになった。有機配位子を燃焼してカーボンを残さないという方法も考えられるが、大量生産においては危険であるため採用できなかった。

また、大量生産も踏まえた生産法を検討しはじめた。市販の酸化チタン微粒子である P25 や、アルコールやジメチルスルホキシドのような有機溶媒から水溶媒に変えた生産法である。有機配位子を残した方法では、カーボンが残留してしまうとともに、生産コストが高くなるという問題点があった。

2-3 ガラス溶融条件の最適化

2-3-1 誘導加熱によるガラス溶融

誘導加熱による溶融実験をした溶融過程のガラスを Fig. 2-3-1 に示す。

左上が種入れ（ガラス材料の投入）、右上が材料が解けていく途中で、低次元成長酸化チタンの中のカーボンが黒くガラス表面に浮いたように見える。左下が溶融中でガラスがマグマのように動いている様子が見える。右下は加熱が終わって表面から冷却されて対流している様子が見える。

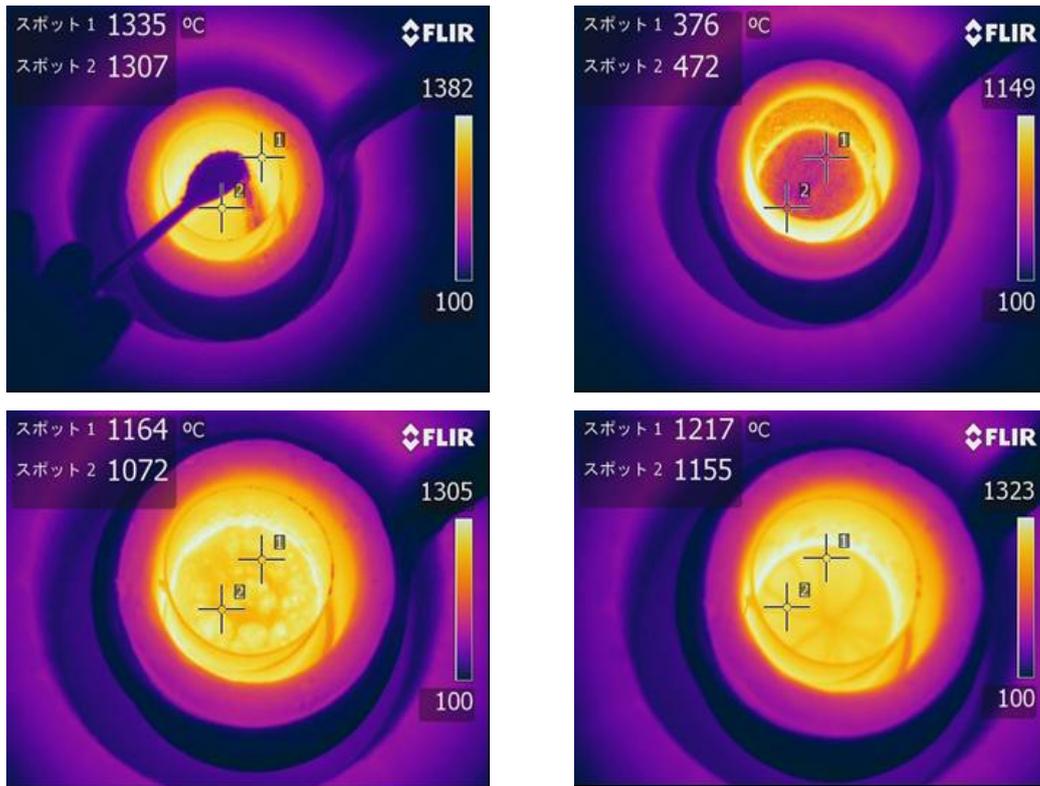


Fig.2-3-1 溶融過程の熱画像

ガラス溶融後、冷却工程に入るが、白金るつぼの中の溶融された液状のガラスをキャストに流し込む。キャストは最小の着色および光弾性を測定可能な(20 X 30) mmとした。白金るつぼから溶融ガラスを流しこんでいる様子と流し込んだ後のキャスト部を写真を Fig. 2-3-2 に示す。

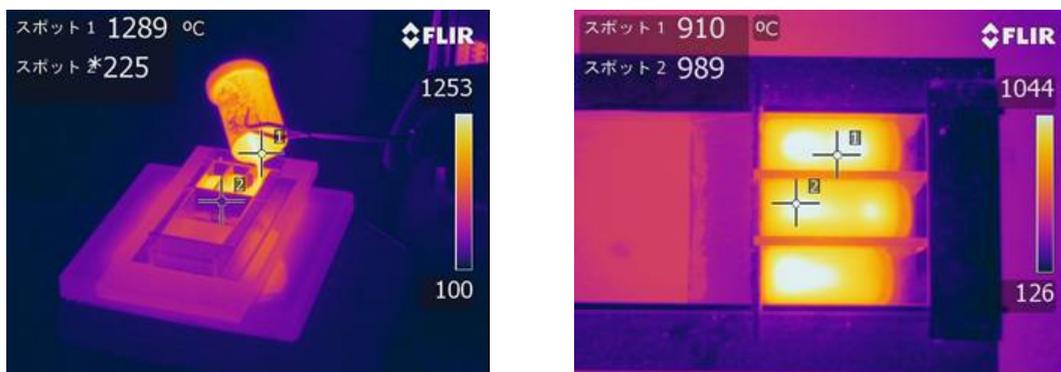


Fig.2-3-2 キャスト工程の熱画像

2-3-2 溶融条件の最適化 (低次元酸化チタン=Tio2)

溶融条件として重要と考えられるパラメータの温度と時間とに着眼して、着色に対する影響を見た。溶融温度を1250℃と1150℃、溶融時間を135分と50分（グラフの溶解時間1/2のもの）の分光透過率を、Fig. 2-3-3 に示す。

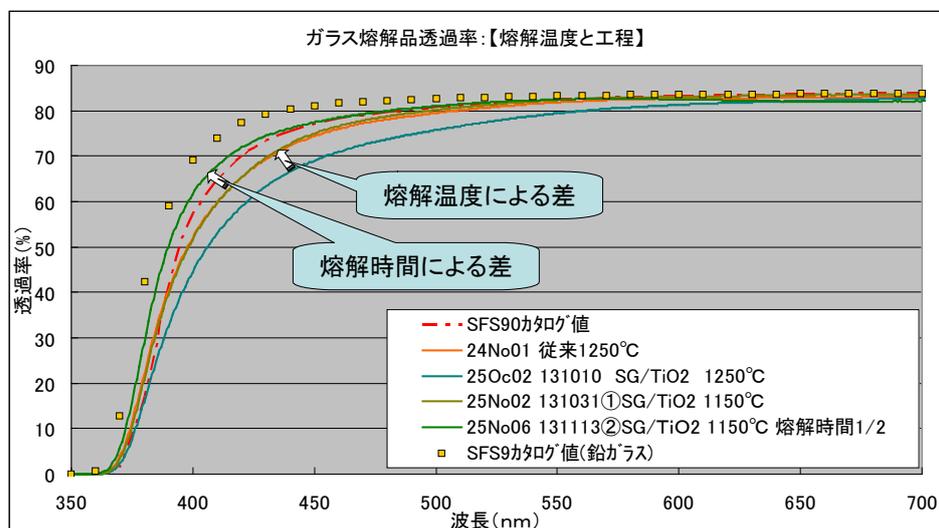


Fig.2-3-3 溶融温度・工程による溶融ガラスの透過率

溶融温度は1250℃に比べ1150℃の方が着色は少なかった。溶融温度は高いほどTio₂を核としたドメインが形成しやすく、また時間を経るごとにドメインが成長するためと考えられ、着色を少なくするためには、溶融温度および溶融時間をぎりぎり最小にすることが肝要である。

溶融温度1150℃、溶融時間50分の25No06は、カタログ値（現市販品の特性値）より400nm付近の透過率が高く着色は少ない。400nm付近の透過率カーブが正確な着色を表わすが、簡易的にガラスのカタログには、透過率80%と5%の波長によって分光透過特性を表わす。この25No06は、透過率5%になる波長は368nmで、カタログ値（現市販品）より4nm短い。このカタログ標記でも、より短波長域まで透過するガラスと訴求できる。Fig. 2-3-4に、透過率0~50%の短波長域を詳しく表わす。

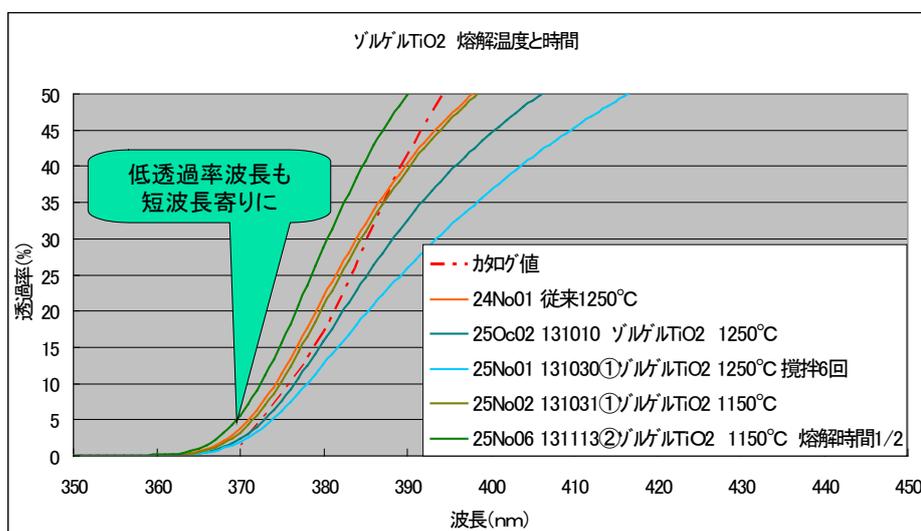


Fig.2-3-4 短波長域の比較

溶融したガラス塊を Fig. 2-3-5 に示す。25No06 は、目視でも着色はほとんどない。

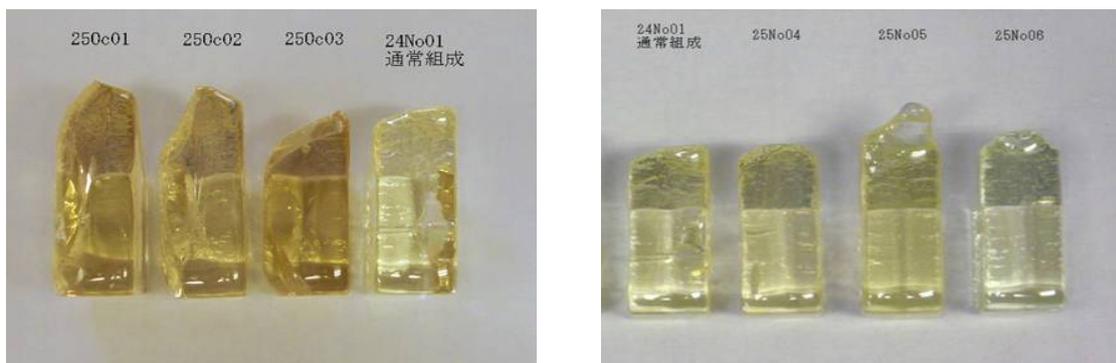


Fig.2-3-5 ガラスサンプル品

ガラス温度をモニターしながら誘導電流（IH 出力）をコントロールするフィードバックの溶融時の溶解炉温度と IH 出力の相関を、Fig. 2-3-6 に示す。

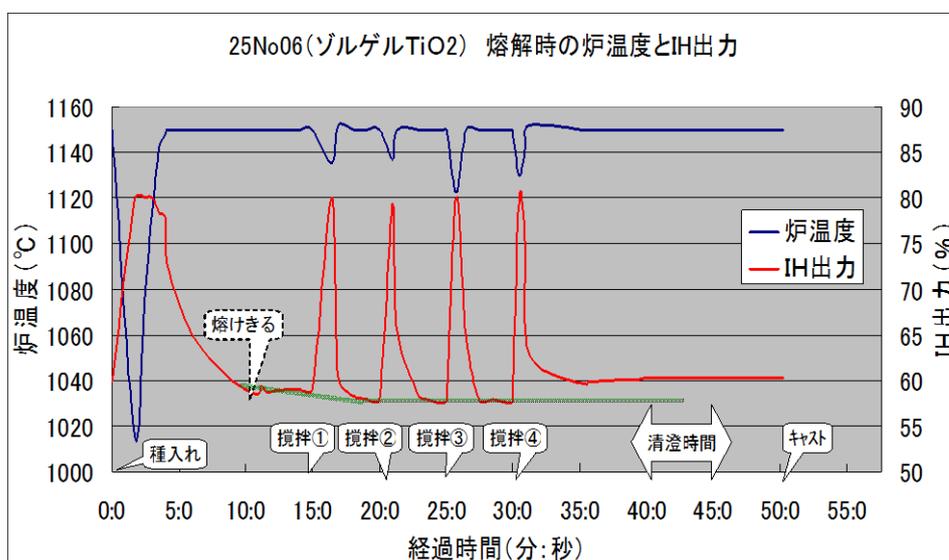


Fig.2-3-6 ガラス溶融プロファイル

ガラス材料の種入れから4回攪拌して溶融したときの溶解炉の温度（グラフで青線）と IH 出力（赤線）の変化を見ると、ガラスを攪拌するたび（4回）に温度は下がり、下がった温度を補正するように IH 出力は増してすぐに所定の温度に戻す。

ガラス材料が高温で溶融されるとき、反応熱が発生すると考えれば、溶融ガラスの温度を保つエネルギーは、IH の投入エネルギーとガラスの反応によるエネルギーの和と考えられる。このことから IH の投入エネルギーすなわち IH 出力をモニターすれば、ガラスの溶融（反応）状態が時間経過とともに逐一わかる。

これまで、ガラス溶融時は 1000℃以上のため元素の振る舞いがモニターできず、ドメイン生成を抑える方策の見当がなかったが、IH 出力をモニターすることで間接的にガラス溶融（反応）状態がわかり、ドメイン生成を抑える有力な手段となり得ることを示した。

Fig. 2-3-7は、ドメインの大きさとドメインの量の違いによるガラスを示したものである。
 No. 1：極小のドメインにより短波長（400nm）で散乱し、黄色く着色
 No. 2：800 nm程度のドメインが局部的に偏在し、部分結晶（ドメインが大）で1部白濁
 No. 3：ドメインが可視域を含む波長の大きさ（800 nm程度）、結晶化部が多く失透（半透明）
 No. 4：全て大きなドメインで透明なガラス部がない状態完全な結晶状態（No. 3をアニールしたもの）

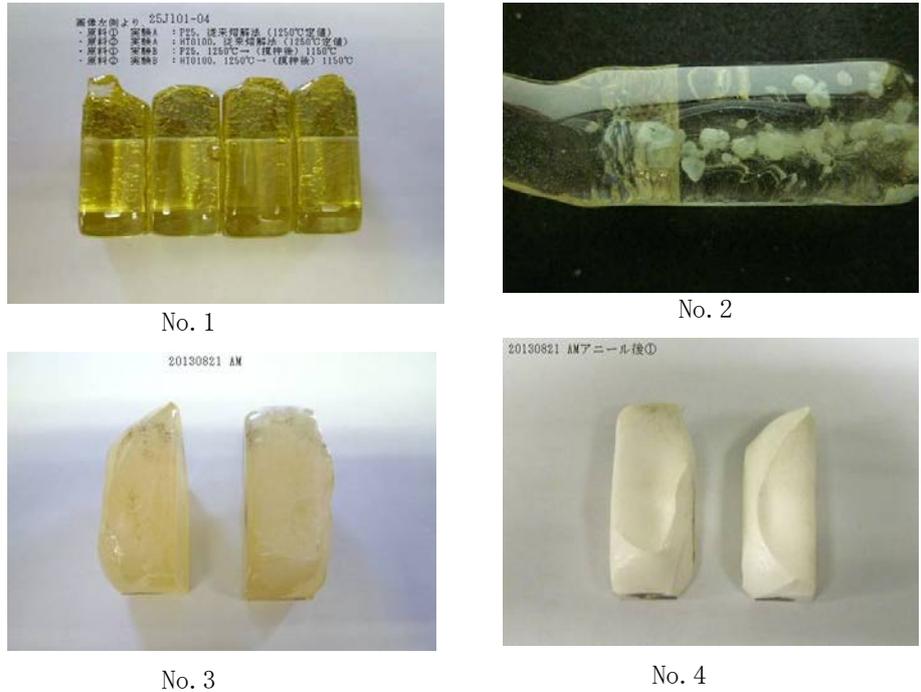


Fig.2-3-7 ガラス状態と結晶状態

着色メカニズムにつながると考えられる No. 2 の、ガラス溶融のときのガラス溶融炉の温度とIH出力の関係を、Fig. 2-3-8 に示す。

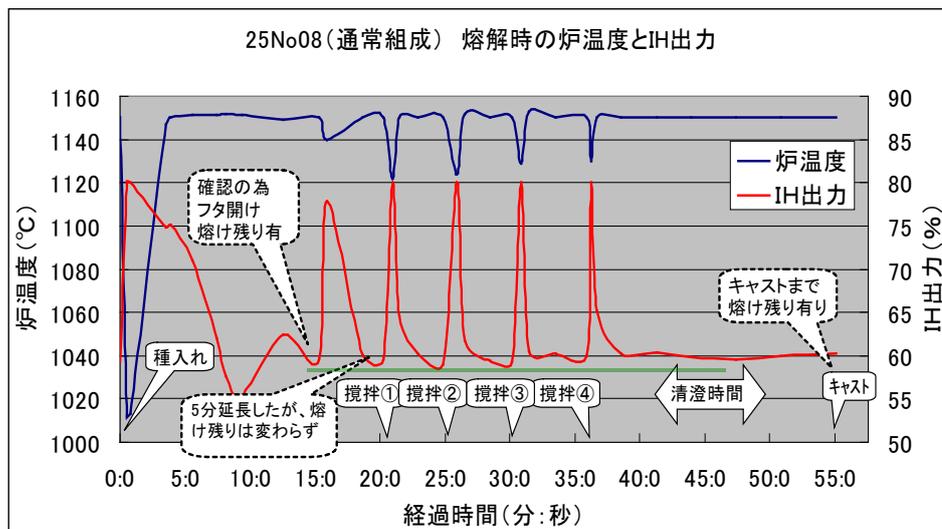


Fig.2-3-8 ガラス溶解炉の温度と出力

IH 出力は、ガラス攪拌ごとにカーブが異なり、かつ IH 出力の最小値は一定になっていない。ガラス熔融時にガラス材料全てが均一に反応していなくて、部分的に熔け残りがあると予測できる。このことにより、IH 出力をモニターすれば、ガラス熔融状態が分かる。今後の量産時においても歩留まりのよい安定した生産が期待できる。

次に、TiO₂ 材料を乳酸で処理したもの (26F e 05) を加えた評価結果を、Fig. 2-3-9 に示す。短波長域の透過率は、26F e 05 は 25N o 06 よりさらに特性が良くなり、鉛レベルとなった。TiO₂ を核としたドメインがより小さくなった結果といえる。

一方、26F e 05 は 25N o 06 より 450 nm から 600 nm の波長域では逆に透過率が低い、TiO₂ 材料を包む有機物の残存あるいは不純物混入の影響と推定される。

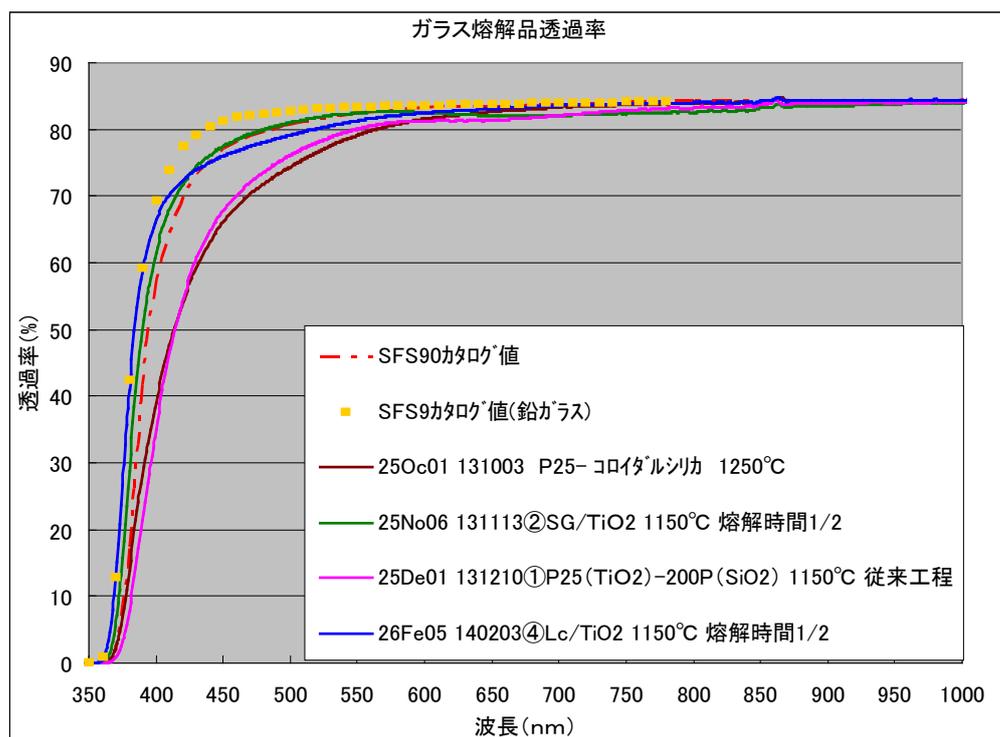


Fig.2-3-9 ガラス透過率 (乳酸処理品)

熔融したガラス塊を、Fig. 2-3-10 に示す。(同じ大きさを表面研磨をしたサンプルとした)

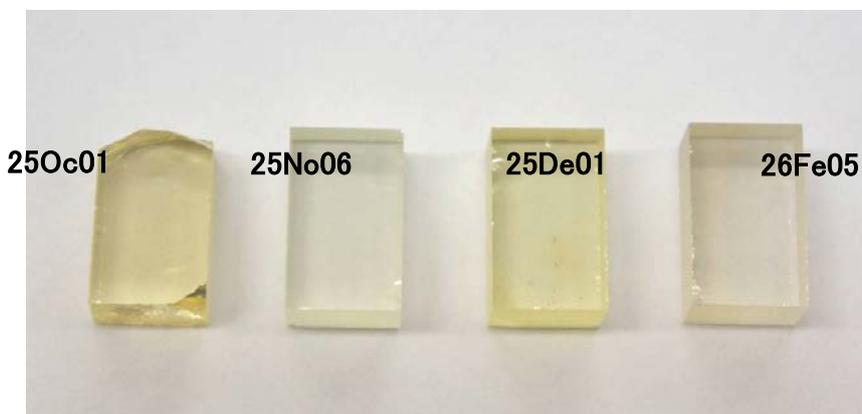


Fig.2-3-10 熔融したガラスの外観比較

2-4 検証評価

2-4-1 着色度の定量評価

ガラスの透過率の評価では、短波長での吸収によって黄色く着色することが問題なので、黄色を直感的に分かりやすく表示するL*a*b*を尺度とする。

分光光度測定によるL*a*b*表示例をFig.2-4-1に示す。横軸(a*)が赤と緑の対比を、縦軸(b*)が黄と青の対比を示す。a*b*ともに0が白色である。目標値は、b*が鉛ガラス並の1.0~2.0とする。(参考に、鉛フリーの現酸化チタンガラスでは、b*が5程度である)

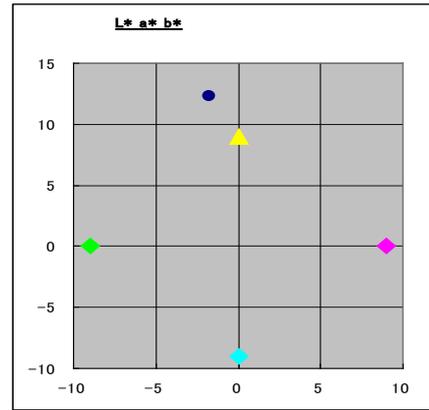


Fig.2-4-1 L*a*b*表示

本研究で熔融したガラスの着色度の評価をL*a*b*表記でFig.2-4-2に示す。

26Fe05と25No06のb*の値(+符号で黄色、-符号が青色を示し、正の値が大きいほど黄色い)は、カタログ値(現市販品の特性でb*が4.5)より着色が少なく、b*が4.0となった。本熔融で得られた両ガラスとも、前章のグラフに見られる短波長域の改善ほどこのb*評価では差が見られないが、26Fe05は450~600nmにおいて、25No06は600~700nmにおいて、若干吸収があるためである。この波長域での吸収がなくなれば、b*が4を切り目標の鉛ガラスに近づく。なお、補足であるが、2次元表示の横軸のa*は赤-緑を表し、マイナス符号の数値が大きいほど緑が強く、26Fe05は450~600nm域、25No06は600~700nm域の透過率が低く、結果、緑っぽくなっている。

量産においては、熔融時のきめ細かい条件設定、および材料の入手からガラス材料投入までの管理の徹底により、中・長波長域での吸収をなくすことが可能と考える。

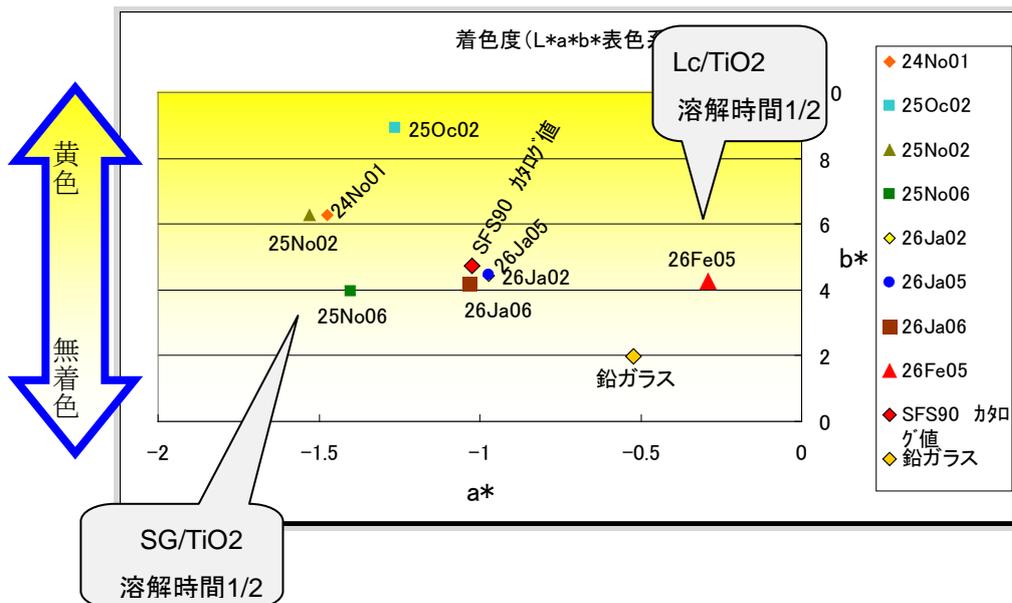


Fig.2-4-2 熔融ガラスの着色度

2-4-2 着色のメカニズム解析

着色のメカニズムは、TiO₂ 材料がガラス溶融時に短波長域（400 nm程度）の大きさのドメインを作り、短波長域の光が吸収あるいは散乱されて透過率が下がる、という仮説がほぼ正しいと証明された。

高屈折率ガラスを得るための鉛の代替材料 TiO₂ は、融点が高く、高い温度におかれるガラス溶融時に、部分的に結晶化するかわちドメイン化が起こり易く、短波長域（350～400 nm）で吸収あるいは散乱を引き起こす。そのため、材料の TiO₂ は低次元成長という考え方で、有機物にコートされた TiO₂ を小さく（100 nm程度）して、ガラスは溶融可能となるできるだけ低温で、かつ短時間で溶融して、ドメイン化を阻止して現カタログ値（市販ガラスの特性値）より着色の少ないガラスを得た。

未だ着色の目標値である鉛ガラスには及ばないが、TiO₂ 材料の径（有機物の大きさとの関係を含めて）と、ガラス溶融の温度・時間などを IH 出力のモニターにより最適化することによって改善の可能性は残されていると考える。

2-4-3 光弾性の定量評価

光弾性特性は、2次元複屈折評価システム PA-100（フォトニックラティス）を用いて、ガラスの歪分布を測定する。この研究テーマはプロジェクター用プリズムを1つのターゲットとしており、プロジェクター内の熱によるガラスへの応力が大きいことから、光弾性特性を重視している。光弾性測定器の外観を Fig. 2-4-3 に示す。

Fig. 2-4-4 は、低次元成長酸化チタン材料で誘導加熱による光学歪みの例である。

バックの濃い青色をゼロとして、青が薄く、さらに白く、次に暖色系になるにしたがって歪みは大きくなり、赤色が最大の歪みを有する。

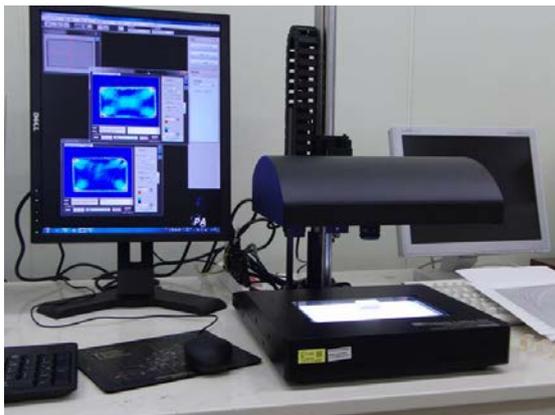


Fig.2-4-3 光弾性測定器の外観図

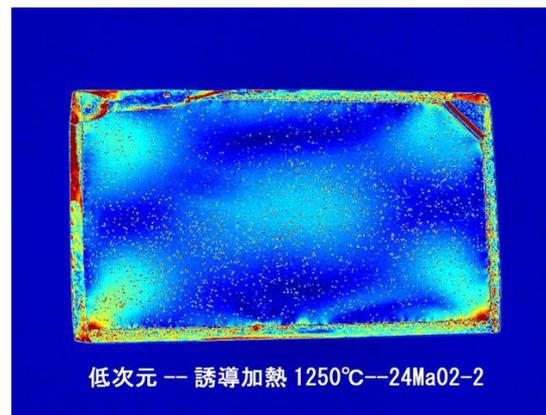


Fig.2-4-4 光学歪

2-4-4 光弾性のメカニズム解析

光弾性特性も着色の原因と類似のドメインによるものと考えてきた。熔融時にドメインが形成されていく過程で、成長して大きくなることと同時にある程度の大きさのドメインが不均一に密と疎のところができることが原因との仮説をした。

Fig. 2-4-5 をみると、応力をかけない状態での光弾性（広義の光弾性、グラフで押し力が 0）は、着色の少ない 25No06 のリターダンス（P 波と S 波の光路差）が 5nm と小さい。これは、ドメインが小さいだけでなく同時にドメインがマクロに見て均一になっているためと考えられた。一方、狭義の光弾性（応力に対する光弾性の変化率。一般にいわれる光弾性）は、本実験で得られたガラス全てが約 $2.8 \text{ nm}/0.1 \text{ MP}$ （メガパスカル）とほとんど変わらない。これは、このガラスのカタログ値（市販品の光弾性係数）とも変わらない。（目標値の鉛ガラスは 0.5～1.0）

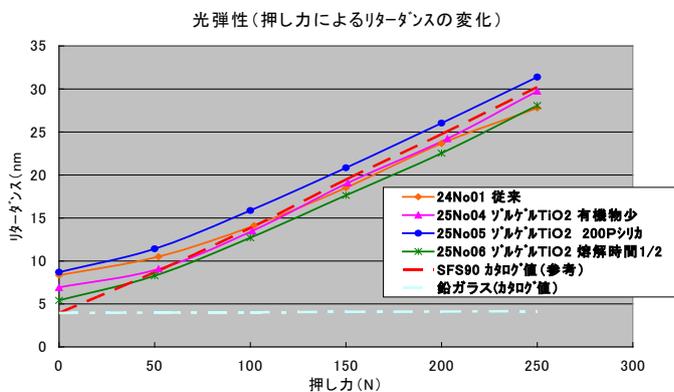


Fig.2-4-5 光弾性特性

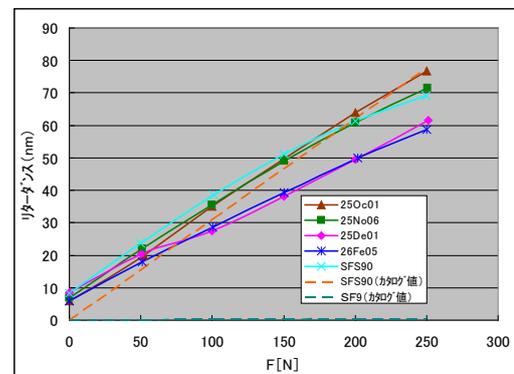


Fig.2-4-6 光弾性特性（2倍厚）

応力をかけないときの光弾性特性は、ドメインの大きさに関連したドメインの不均一性に依存するか、の検証のため、もっとも着色の少なかった 26Fe05 を加えて再評価した結果を、Fig. 2-4-6 に示す。（試料のガラスは、正確を期すため 2 倍の厚さ 10mm にした。縦軸のリターダンスは 2 倍の値を示す）

応力をかけないときの光弾性特性は、もっとも着色の少ない 26Fe05 が小さく見えるが、着色の大きい 250c01 はさらに小さい。この実験の結果からは、ドメインが小さい、したがってドメインの不均一性がない、したがって光弾性も少ない、という仮説は証明されない。

応力のかかったときの光弾性特性（グラフの傾き）は、着色の少ない 26Fe05 と着色のある 25De01 は同じ程度の値で、この応力のかかった光弾性特性においても仮説は証明されない。

光弾性の発生は、ドメインの不均一性ではなく、材料そのものに起因するのかもしれない。例えば、低光弾性を謳ったガラスの光弾性特性として、鉛を大量に入れて 0.4 以下、あるいはビスマス (Bi) を入れて 0.6～1.3 にした特許が開示されている。鉛とビスマス (Bi) は原子番号が 1 違いで化学的な性質が似ていることから、光弾性については、鉛あるいはビスマスという材料固有の持つ性質に左右されるのかもしれない。

材料面も頭に置きながら、TiO₂ のドメインを小さくすることと併せて、ドメインの不均一性をなくすためにドメイン生成に注意を払いながら熔融し、光弾性のメカニズム解明を行う。

2-5 プリズムの成形と評価

2-5-1 プリズムプレス機

高精細プロジェクターに用いるプリズムは着色あるいは光弾性を少ないことが条件となる。溶融したガラスを3角柱状のプリズムに成形すると、プリズムが厚肉であり偏肉であることから成形時に内部応力を発生し光弾性に影響を与える。本研究のテーマである光弾性の少ないガラスを溶融したあと、成形による光弾性の悪化を防ぐことが重要である。

プリズムプレス機を導入し、本テーマによるガラスに最適な成形条件を見いだす。

Fig. 2-5-1 にプリズムプレス機の外観とプリズム成形型およびプリズムを示す。

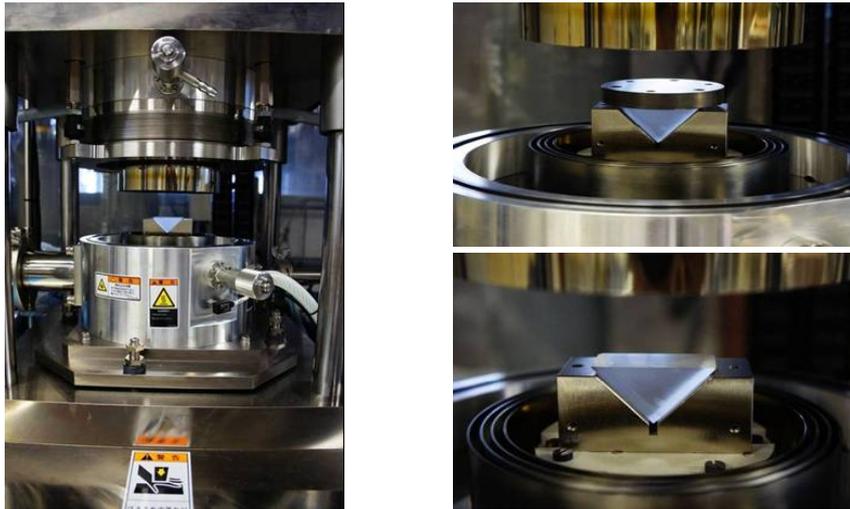


Fig.2-5-1 プリズムプレス機

プリズムプレス機と成形型を示す。(右図上は、ガラス塊をV字型に入れて上型で押ししている状態、右図下にプリズム成形後の状態、のイメージを表わす)

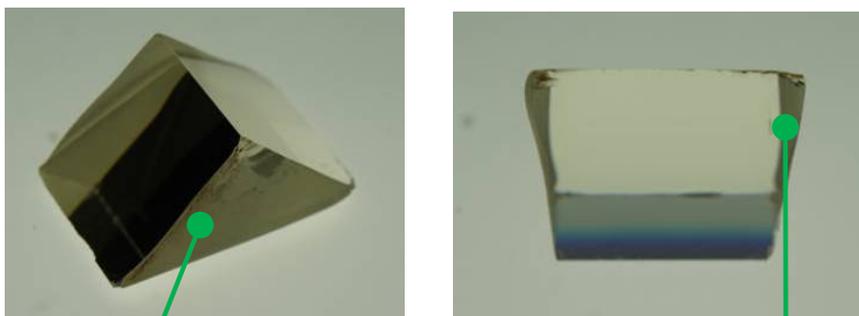
大体積 (50 立方 cm) のプリズムの成形をするためプレス圧力を 10KN に上げ、軟化点の高いガラスの成形ができるようにヒーター部を 1400℃ 達成できるように強化した。

また、このプレス機のコントロールは、手動ながらきめ細かい条件を設定できるようにした。

2-5-2 成形プリズム

Fig. 2-5-2 に本溶融で得られたガラスを成形したプリズムを示す。

3角柱状プリズムの3角の側面は使用しないので、成形時はプレス応力の分散など捨て面として活用する。



プリズム側面

Fig.2-5-2 成形したプリズム

プレスによる膨らみ

Fig. 2-5-3 にプリズム成形の条件（成形プロファイル）を示す。条件は、昨年度の平板実験によるデータを元に条件だしを行った。平板ガラスの条件に対して、上下の金型の温度は 700°C とやや高く設定し、プレス加重は 300N（ニュートン）と大きくした。成形時間は 20 分とした。

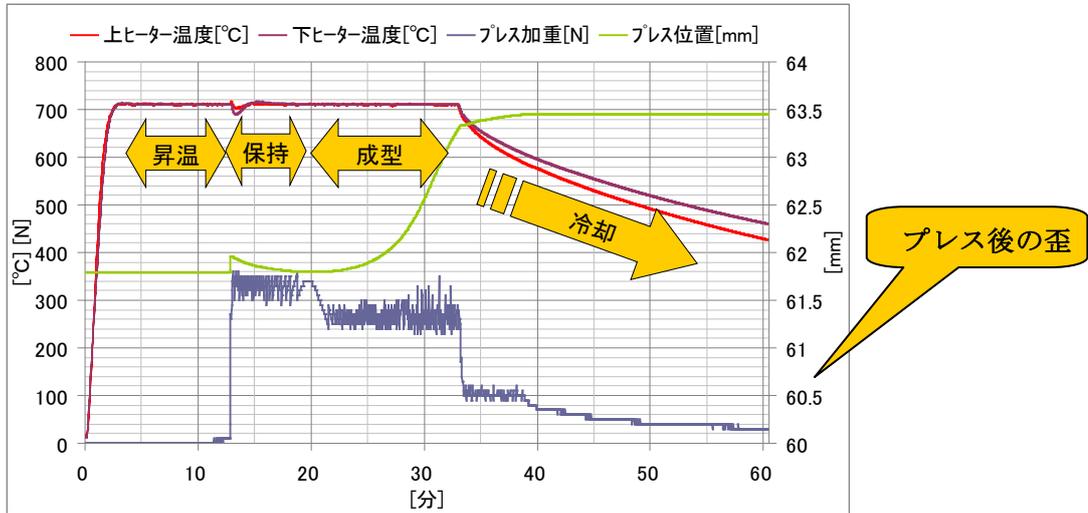


Fig.2-5-3 プリズム成形プロファイル

プレス成型前と成形後のプリズムの横方向（光線の進む方向に垂直）からの光弾性（応力をかけない広義の光弾性）を Fig. 2-5-4 に示す。

本開発ガラスでは、プレス前の状態では光弾性がほとんどないが、プレス後は大きく悪化した。

従来ガラス（TiO₂ 材料など全て従来のガラス材料と同じとして熔融を誘導加熱でおこなったもの）では、プレス前にすでに光弾性がいくらか発生しているが、プレス後も悪化はするが変化は少ない。本開発ガラスと従来ガラスのプレス後の光弾性を比較すると、従来ガラスのほうが良い。アニール後は、両者ともに、実用に問題のないレベルまで光弾性特性は下がる。

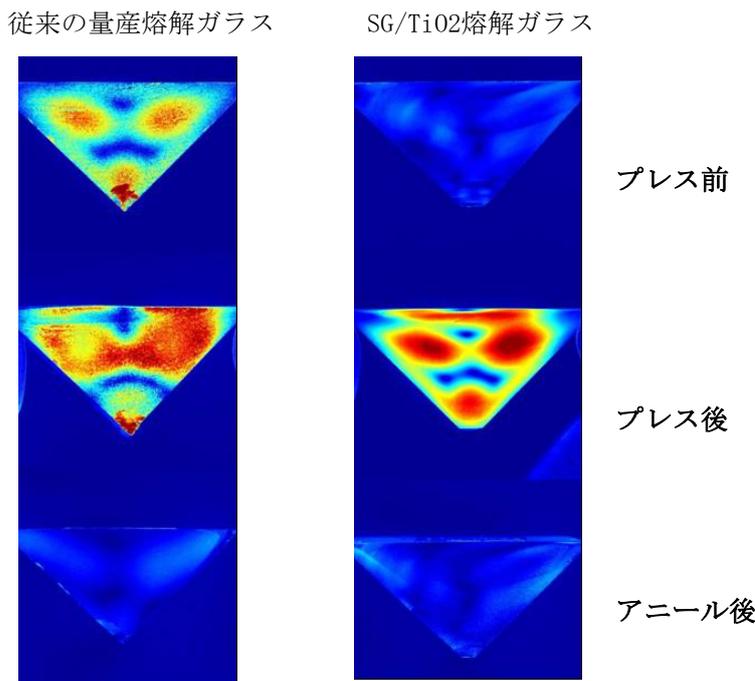


Fig.2-5-4 プリズムプレス前後の歪

2-5-3 成形プリズムの光学評価

プリズムの光路方向での光弾性 (Fig. 2-5-5 の光線の進む方向での評価が、実際の光学系で評価されるべき光弾性となる) は、干渉計による干渉縞の変化で見る。Fig. 2-5-6 に干渉計とプリズム評価のための光学治具をセットしたプリズム評価装置を示す。また、得られた干渉縞を Fig. 2-5-7 に示す。

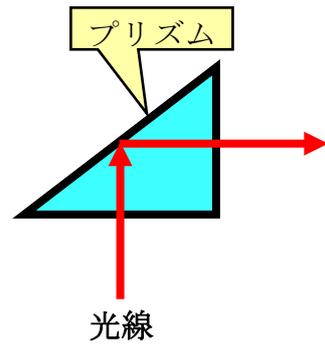


Fig.2-5-5 プリズムの光路

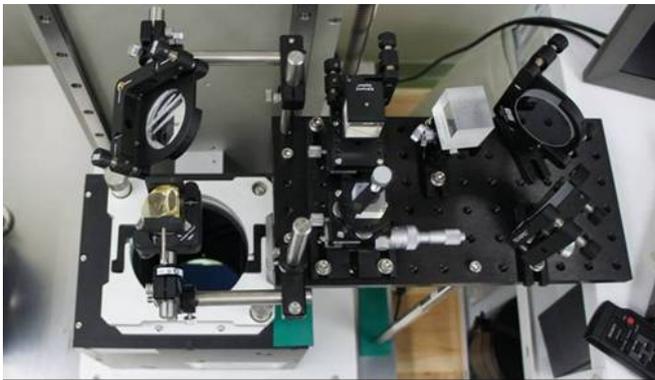


Fig.2-5-6 プリズムの光学特性の評価装置

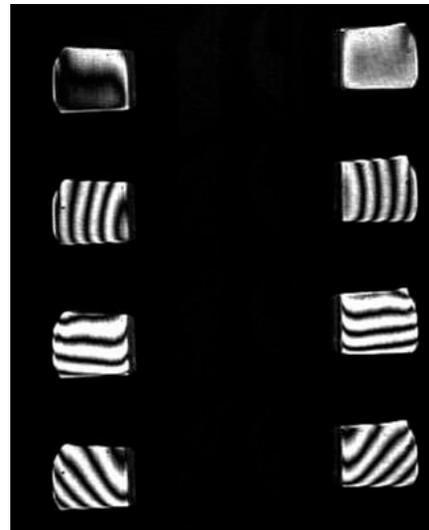


Fig.2-5-7 干渉縞

評価のためのプリズムのセッティングも簡単で、精度的にも量産段階で使えるものができた。得られた干渉縞 (縞の数と形) と実光学系での光学シミュレーションとの整合性をとり、規格化する必要がある。

第3章 全体総括

3-1-1 研究開発成果の総括

テレビの高精細化に連動して、プロジェクターの画像表示も4K（現フルハイビジョンの2倍の解像）さらに8K（同4倍）の時代を近未来に迎え、高精細・高輝度に対応する光学系が要求されてきている。これまでプロジェクター光学系には、高屈折率の鉛ガラスが使われていたが、環境に優しい鉛レスのTiO₂ガラスに替わってきた。しかし、TiO₂ガラスは、鉛ガラスに比べ着色（黄色）があり、また光弾性特性も悪く、4・8K対応は難しい。このため、次世代4K・8Kプロジェクターに向けて、無着色かつ低光弾性の高屈折率TiO₂ガラスが強く望まれている。

本開発では、ゾル・ゲル法により酸化チタン材料の極小化とガラス内の酸化チタンのドメインを小さく、かつ不規則性を少なくするためのガラス熔融条件の確立を図り、無着色・低光弾性のレンズガラスを鉛を添加材としたレンズガラス ($b^*=1.0\sim 2.0$) と同等の特性を目標としたが、着色は一部の中・長波長域に吸収があり、鉛ガラスの特性に達成しなかった ($b^*=4.0$)。但し、市販のカタログ値の数値 ($b^*=5.0$) より良い結果であった。部分的な吸収は低次元酸化チタン材料の改善、溶解時の条件設定で改善可能である。光弾性特性はレンズガラスをプリズム形状に加工してプロジェクタ製品に使用されるので、プリズム加工品で判断する。レンズガラス品は市販品と同等なレベル（光弾性係数： $\beta=2.8$ （現市販品は2.8、鉛ガラスは0.5~1.0））であったが、プリズム加工時に悪化したが、アニール処理することで、レンズガラスと同等の特性になった。光弾性特性と着色度は関係がなく、鉛材料か酸化チタン材料に起因していると推測され、他の材料（ビスマス等）からもアプローチする。

3-2 研究開発後の課題

1) 誘導加熱方式によるガラス熔融量のアップ

ガラスの熔融量を数十kg単位としたときの熔融量アップの方法は、

- ①白金のつぼのスケールアップ（底面部 $\phi 30\text{ cm}$ 、高さ 30 cm で、容量 21 リットル ）して、1サイクルで 45 kg を熔融する。（比重 3.5 、容量の 60% 使用）
 - ②るつぼ下部に射出部を設けて、ガラス材料を連続投入しながら熔融をし、ガラス融液を下部の射出部から連続的に流出させてガラス化する。その際、2つのるつぼをカスケード的に結合して2連にする。
- ①②の案が考えられ、量産（ガラスの熔融量）の規模とコストと技術的難度により熔融方法を決めていく。

2) 光弾性メカニズムの解明と光弾性目標値の達成

これまで材料および熔融条件を変えて百回に及ぶ実験を行ってきたが、本開発のTiO₂ガラスは、着色については顕著に差がでたが、光弾性については差が認められなかった。

鉛ガラスの鉛量と光弾性量が反比例すること、またビスマス(Bi)が良いとの報告などから、ドメインのあり方ではなく材料に起因することが考えられる。TiO₂のドメインを微小化、均一化と併せて材料面からの研究を行い、光弾性のメカニズム解析を行う。

3) 3角柱状プリズムの成型条件の確立

3角柱状のプリズムのプレス成形において、厚肉・偏肉形状によりガラス内部に成形後に応力が残り、着色には影響が無かったが、光弾性特性は悪化させた。

アニールで応力を除去し光弾性特性をなくすことができることは確認したが、プレス成形において悪化の度合いを少なくすることによって、アニール時間の短縮を図り生産性をあげる。

本研究のTiO₂ガラスに対する最適プレス条件を探索する。

3-3 事業化展開について

「鉛フリーで、着色がなく、低コストの高屈折率ガラス」とセットメーカーに訴求する。

技術的には、着色は現市販品より良好で競争力はあるが、光弾性特性は、メカニズム解明と並行して、ドメインの均一性に注力して早期に鉛ガラスに近いガラスを作る。

ただし、メカニズム解明において、光弾性特性がTiO₂材料に起因して鉛ガラス並みの光弾性特性が得られないことも想定して、プロジェクター製品の状態で、プリズムが熱の影響を受けない、すなわち応力を受けない仕掛け（配置、構成など）をセットメーカーに依頼する。光弾性の許容値は、前年度、研究した光学シミュレーションソフトをつかって、セットメーカーと共同して詰める。

今回の基盤技術高度化支援事業のアドバイザー会社は、当社のガラスおよび光学系を供給している（したことがある）会社で、当初から本開発の鉛フリーガラスに期待を持たれており、最恵待遇で供給を、という声が寄せられた。

東京オリンピック開催が決定された後、テレビ業界が2020年を目標に、4K・8Kを明確なターゲットとにおいて足並みをそろえてきており、連動してプロジェクターも高精細化に向けて加速してきた。事業化に向けて、本開発ガラスのプリズムの試作品をセットメーカーに早急に提供する。