別紙 2

平成３１年度　防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

超広帯域透過光学材料・レンズに関する研究開発

令和２年５月

パナソニック株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、パナソニック株式会社が実施した平成３１年度「超広帯域透過光学材料・レンズに関する研究開発」の成果を取りまとめたものです。

１．委託業務の目的

１．０　委託業務の目的

（１）研究課題の最終目標

本委託業務では、新規の光学材料としてカルコハライドガラスに着目し、可視光から遠赤外線にわたって同軸で撮像可能な光学系の設計に関する基礎研究を実施する。３年間の委託業務の最終目標は、以下の通りである。

目標 1

直径Φ10㎜ の面内において脈理や内部欠陥が無く、可視光から遠赤外線までの広帯域(波長 0.4μｍから 12μｍまで)にわたって、50%以上の透過率（直径Φ10㎜の面内全体での測定）を有し、高温高湿試験（温度 60℃、湿度 90％RH、保持時間 100hr）において、透過率の変化量 1%以下となる耐候性を有するカルコハライドガラス材料を作製する。

目標 2

目標 1 で最適化したガラス材料について、金型を用いたプレス成形によるレンズ成形プロセスの加熱方法や成型方法を最適化し、非球面レンズを作製する。また、反射防止のため、レンズ表面に微細構造を形成するプロセス条件を検討する。微細構造の転写率 80%以上を達成目標とする。目標 3 の光学設計結果より、回折レンズの導入が必要となった場合は、回折レンズを形成するプロセス条件も検討する。

目標 3

作製したガラス材料及びレンズの屈折率、透過率及び分散などの光学特性を測定し、このデータを用いてレンズ設計シミュレーションにより、可視光から遠赤外線までの同軸で撮像可能な光学設計を行う。また、反射防止のため、レンズ表面に形成する微細構造について、電磁界シミュレーションを用いて解析し、目標 2 のプロセス条件検討に反映する。

（２）最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

前項で示した最終目標を実現するために解明すべき要素課題は以下の通りである。

要素課題 1

カルコハライドガラスは、赤外線を透過するカルコゲン元素に可視光を透過するハロゲン元素を添加することで透過波長帯域を拡大できる一方で、カルコゲン元素のみで形成したガラス（カルコゲナイドガラス）よりも耐候性や機械強度が低下してしまうトレードオフが想定される。また、ガラス材料の組成や溶融プロセスの冷却条件により、分相や結晶化などが生じるという課題が想定される。

要素課題 2

カルコハライドガラスは、非常に低硬度でありながら熱膨張係数が大きいため、成形プロセスのプレス加工において、材料が割れるといった課題が想定される。また、成形プロセスの高温加熱時において、カルコハライドガラス中のハロゲン元素が雰囲気中の酸素や金属金型表面と

反応し、ガラス材料組成が変化し、光学特性が低下するといった課題が想定される。
さらに、回折レンズや反射防止構造等、レンズ表面に微細構造を形成する場合、十分な構造転写性を構築できるかが課題として想定される。

要素課題 3
　収差補正（球面収差や色収差）を可視光から遠赤外線までの広帯域にわたり最適化することは困難である。特に、色収差については、屈折率の波長依存性が可視光と赤外線で大きく異なるため、それぞれを最適化することが非常に困難である。

（３）要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

①　実施項目 1　カルコハライドガラスの作製と評価（担当：(株)五鈴精工硝子）

実施項目 1-(a) 新規ガラス材料の組成研究
　実績のあるカルコゲナイドガラス組成をベースに、ハロゲン元素を添加していくことで、透過特性と耐候性を両立するための最適な材料組成の組合せを明らかにし、ハロゲン元素の混合によるガラス形成マップ作成する。これにより、ガラス骨格の安定性（ΔT が 70℃度以上、ΔT=Tc-Tg：結晶化温度 Tc とガラス転移点温度 Tg の差）を保ちつつ透過率を向上させたガラス材料の組成を明らかにする。

実施項目 1-(b)ガラス材料の溶融プロセスの構築
　ガラス材料に適した溶融プロセスを構築するため、溶融炉に冷却装置を導入し、脱酸素雰囲気内で、ガラス材料組成に対して最適な冷却温度、時間等の条件を選定する。最適な冷却条件を設定可能にするために冷却装置の改造を実施する。また、溶融炉から冷却し、取り出したガラス材料について、分相や結晶化を生じず内部に脈理や欠陥のない均質なガラス材料を作製することを目指す。

実施項目 1-(c) ガラス材料の評価
　1-(b)で作製したガラス材料のガラス転移点温度 (Tg) や結晶化温度 (Tc) といった熱的特性、硬度やヤング率といった機械的特性、透過率及び屈折率といった光学特性を評価する。これらを評価・解析することで、ガラス組成と透過率や屈折率等の光学特性との関連性を解明する。また、高温高湿試験(温度 60℃、湿度 90%RH、保持時間 100hr)を行い、ガラスの耐候性を評価する。

　以上の実施項目により、要素課題１で挙げた透過特性と耐候性とのトレードオフを解決し、分相や結晶化を生じない冷却条件を明らかにし、目標とするカルコハライド材料を作製する。本実施項目における各年度の達成目標は以下の通りである。

1 年目：ハロゲン元素の混合によるガラス形成マップ作成
2 年目：可視光までの透過特性を有するガラス材料の作製（透過特性：波長 0.4～12μm で 50%以上）
3 年目：脈理や欠陥を低減するガラス材料の実現（直径Φ10㎜内で脈理や内部欠陥無し）

②　実施項目 2　プレス成形によるカルコハライドレンズの作製（担当：パナソニック(株)）

実施項目 2-(a)レンズ成形プロセスの構築

カルコハライドガラスが変形する温度の測定、ガラスの粘性特性の温度依存の測定及びガラスの高温時における脱離ガス分析(TDS)を実施し、この結果をもとに、プレス成形によるレンズ成形プロセスにおける加熱方法や成形方法を構築し、平板レンズの作製及び評価を通じてプロセスの最適化を行う。

実施項目 2-(b) 金型保護膜の研究

プレス成形の過程でカルコハライドガラス中のハロゲン元素が雰囲気中の酸素と反応しないように酸素濃度を低減した雰囲気における成形プロセスを構築する。また、ハロゲン元素が金属金型表面と反応しないように金型表面に保護膜をコーティングする。これらを導入した成形プロセスにより作製したレンズにおいて、成形時の温度や雰囲気によってガラス材料が組成変化していないか元素分析(XPS)によって評価する。金型表面だけでなく、ガラス材料表面にも保護膜をコーティングすることによる、耐候性や機械強度の改善効果も併せて評価する。

実施項目 2-(c) 特殊形状レンズのプロセス研究

2-(a)及び 2-(b)で確立したレンズ成形プロセス並びに実施項目 3-(b)の非球面レンズ設計シミュレーションの結果をもとに成形プロセスを最適化し、非球面レンズを作製する。実施項目 3-(c)の電磁界シミュレーションで決定した反射防止のための微細構造をレンズ成形時に直接転写できるような金型について、機械加工又はエッチングにより作製し、微細構造を導入するための成形プロセスを構築する。
さらに、3-(b)のレンズ設計シミュレーションにより、回折レンズの導入が必要となった場合は、回折レンズを形成するプロセス条件も検討する。

以上の実施項目により、要素課題 2 で挙げた熱膨張係数、組成変化及び微細構造の転写性の問題を解決し、目標とする非球面レンズを作製する。
本実施項目における各年度の達成目標は以下の通りである。

1 年目：プレス成形による平板レンズの実現（平板レンズ：直径Φ12㎜、厚み t2㎜）
2 年目：プレス成形による非球面レンズの実現（非球面レンズ：直径Φ16㎜、厚み t2㎜）
3 年目：反射防止構造を有するレンズの実現（微細構造の転写率 80%以上）

③　実施項目 3　可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学設計（担当：パナソニック(株)）

実施項目 3-(a) 光学特性の評価

1-(b)で作製したガラス材料及び 2-(c)で作製した非球面レンズについて、分光エリプソメトリや最小偏角法を用いた装置により、屈折率、透過率や分散などの光学特性を評価する。

実施項目 3-(b) レンズ設計シミュレーション

3-(a)で評価した屈折率データを基に、レンズ設計シミュレーションを実施し、可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系の設計を行う。この設計において、可視光から遠赤外線までの広帯域における収差補正（球面収差や色収差）を最適化するための非球面レンズや回折レンズの導入を検討する。また、小型・高解像の光学系の実現のため、レンズの枚数削減に取り

組む。

実施項目 3-(c) 反射防止構造のシミュレーション
　非球面レンズの反射防止のためにレンズ表面に形成する微細構造について、電磁界シミュレーションを用いて、微細構造の形状やアスペクト比の最適化を行う。既存研究において実施した可視光域における幾何光学及び電磁界シミュレーションをもとに、遠赤外線までの波長帯に展開したときのシミュレーションを実施する。

以上の実施項目により、要素課題 3 で挙げた収差補正の問題を解決し、目標とする光学設計を行う。
本実施項目における各年度の達成目標は以下の通りである。

2 年目：光学系詳細仕様を決定（仕様：レンズ構成、視野角、F 値、MTF）
3 年目：目標仕様を満たした広帯域設計の実現（レンズ構成図、各レンズ詳細図面の作成完了）

１．１　研究開始時に設定した研究目標の達成度

（１）研究課題の最終目標

前項「１．０　委託業務の目的」で示した最終目標に対する達成度は以下である。

目標１

Ga-Ge-CsX 系で直径Φ10mm の面内において脈理や内部欠陥が無く、可視光から遠赤外線までの広帯域(波長 0.4μｍから 12μｍまで)にわたって、50%以上の透過率を有して達成（図１）。高温高湿試験（温度 60℃、湿度 90%RH、保持時間 100hr）において、透過率の変化量 1.0%以下となるカルコハライドガラス材料の作製では、Ge-Sb-CsX 系で透過率の変化量 1．5%で目標にわずかに未達。耐候性目的とした保護膜材料を決定、耐候性向上することを確認（図２）。

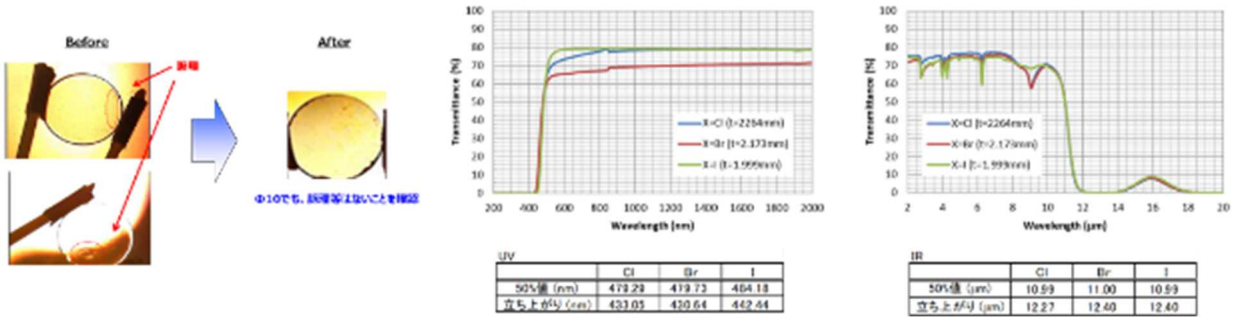


図１　内部欠陥なく（左）全域の透過率 50%以上（右）のカルコハライド材料

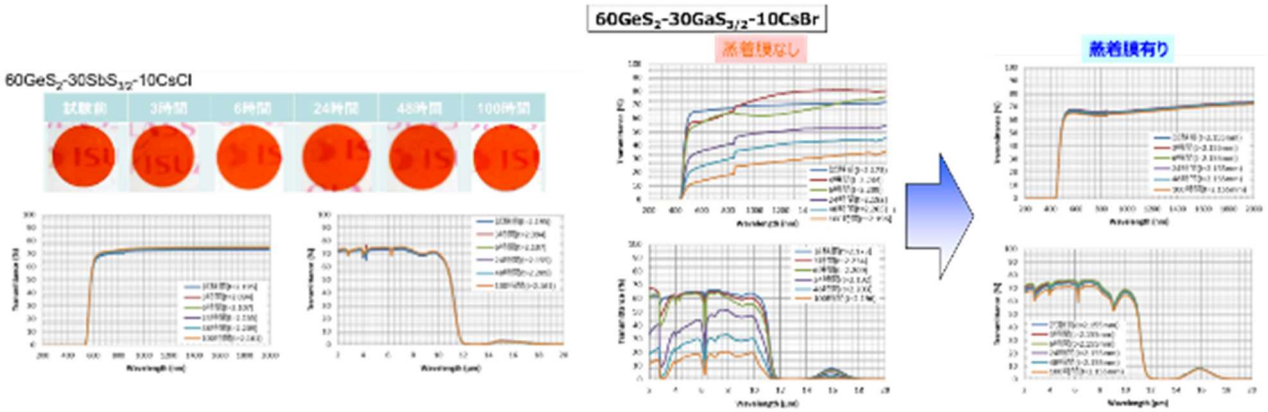


図２　高温高湿で 1.5%透過率低下（左）と保護膜で耐候性向上（右）

目標２

どの材料系のカルコハライドガラスでもガラスモールド技術による非球面レンズ製作を達成（図３）。遠赤外用反射防止用微細構造については、シミュレーションから得られた最適な微細構造を有する金型製作を達成。成形では、カルコゲナイドガラスで転写率 80%以上を達成も、カルコハライドガラスにおいては転写率 50%と未達（図４）。

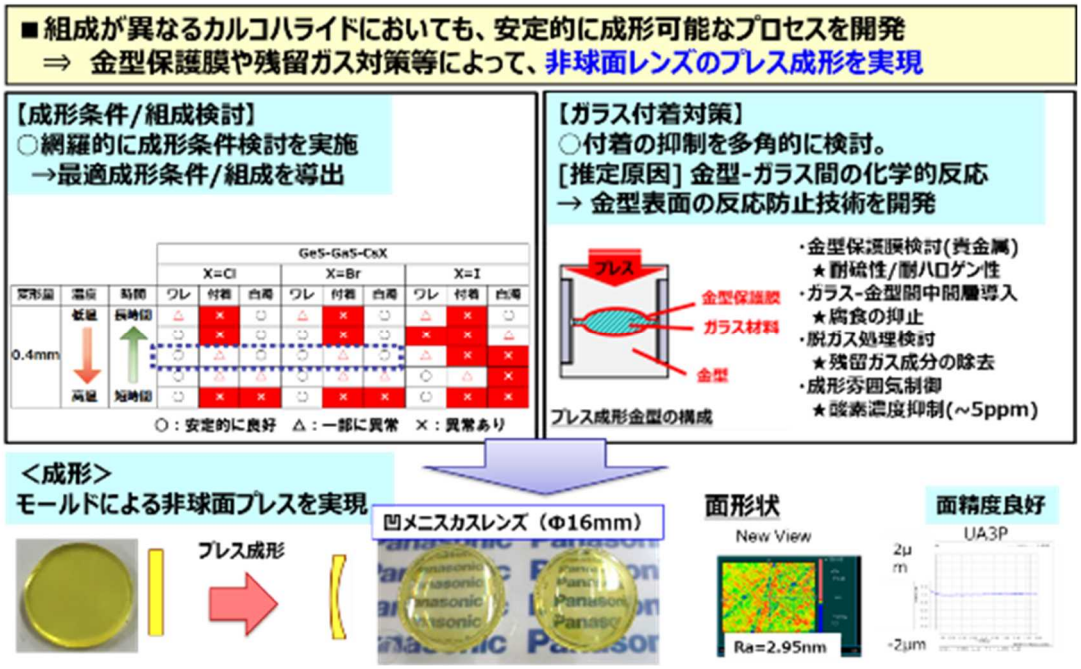
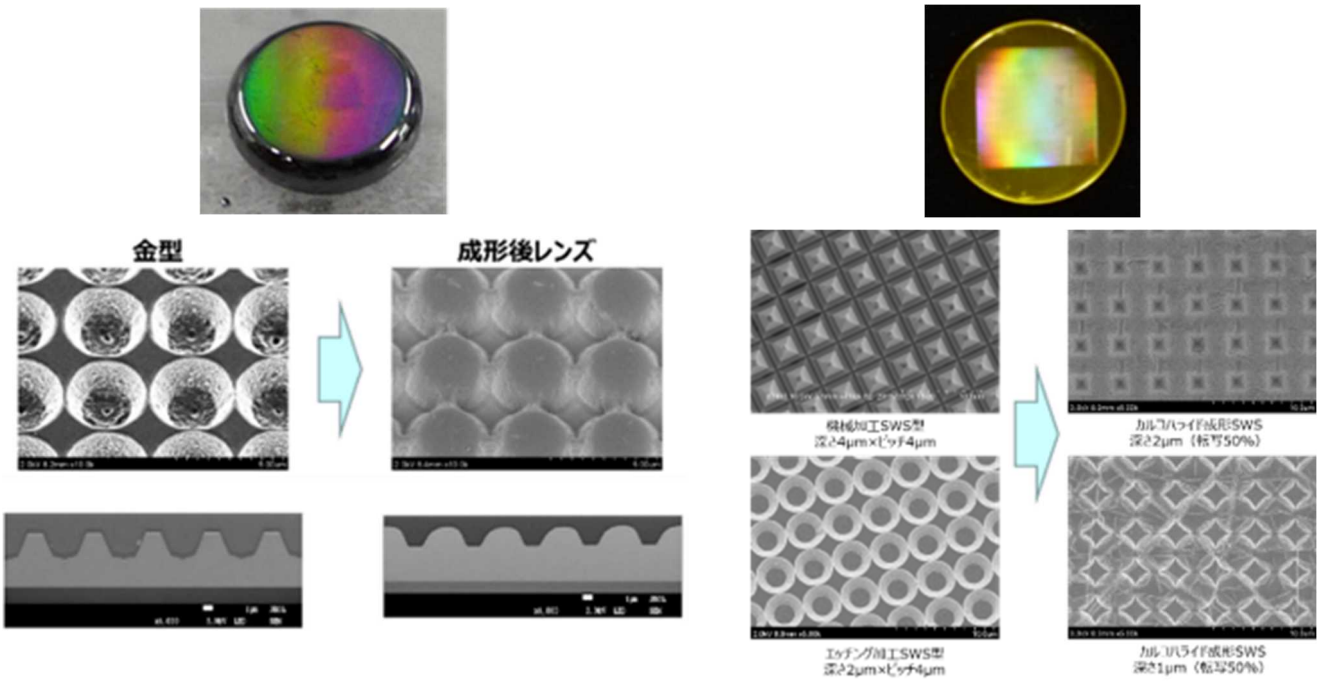


図３　カルコハライドレンズの成形プロセス



カルコゲナイド（転写率８０％）　　カルコハライド（転写率５０％）

図４　微細構造成形

目標３

評価手法を構築し、開発した各種カルコハライドの光学特性を把握、可視光から遠赤外線までの同軸で撮像可能な光学設計を達成（図５）。反射防止用微細構造のシミュレーションから最適な金型構造を決定（図６）。

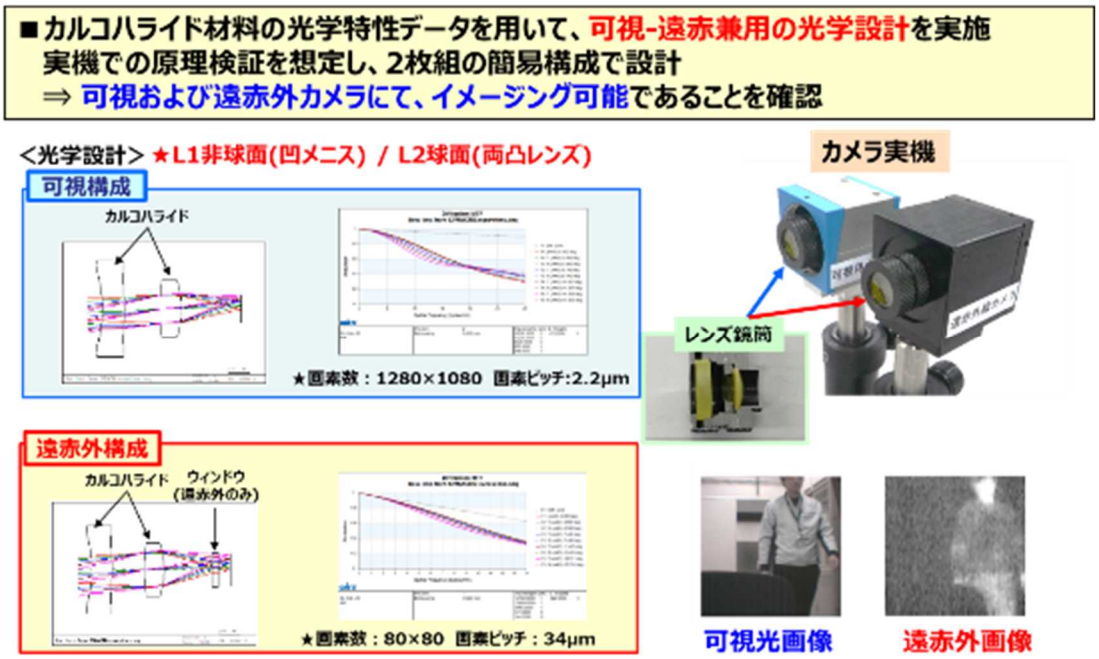


図５　可視光から遠赤外線まで同軸で撮像可能な光学系と実機での検証

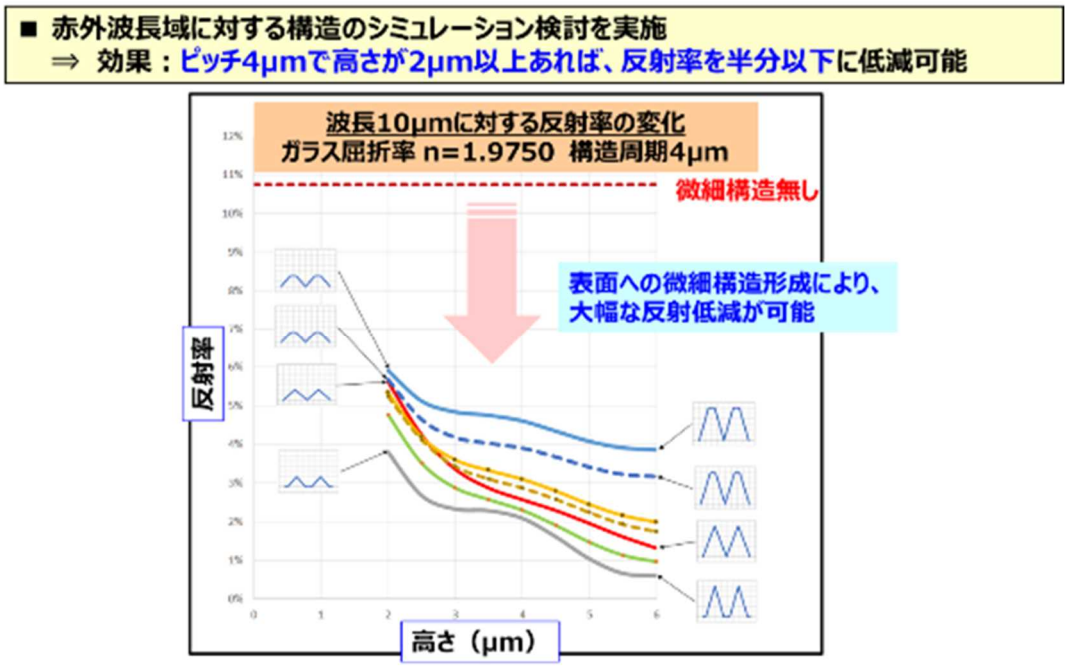


図６　反射防止用微細構造シミュレーション

（２）最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

前項で示した最終目標を実現するために解明すべき要素課題１、２、３に対しては、次項の実施項目１、２、３に示す内容で解決をし、おおむね達成した。

（３）要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

①　実施項目１　カルコハライドガラスの作製と評価（担当：(株)五鈴精工硝子）

実施項目 1-(a) 新規ガラス材料の組成研究

Ge-Ga-RX、Ge-Ga-BaX_2、Ge-Sb-CsX、Ga-Sb-CsX（R=Rb,Ｃｓ）、(X=Cl,Br,I）のガラス組成を試験溶融し、各組成における可視域から赤外域の透過率、ガラス転移温度（Tg）及び結晶化温度（Tc）を調査し、目標透過率を有する新規カルコハライドガラスを探索。それぞれのガラス系の透過範囲は 0.4μm～12μm（Ge-Ga-RX、Ge-Ga-BaX_2：図７）、0.5μm～12μm　(Ge-Sb-CsX：図８左)、0.7μm～14μm　(Ga-Sb-CsX：図８右）となり、Ge-Ga-RX、Ge-Ga-BaX_2 で透過範囲を達成。

以上の結果から、可視から赤外域まで透過するカルコハライド新規ガラス材料の組成研究を達成。

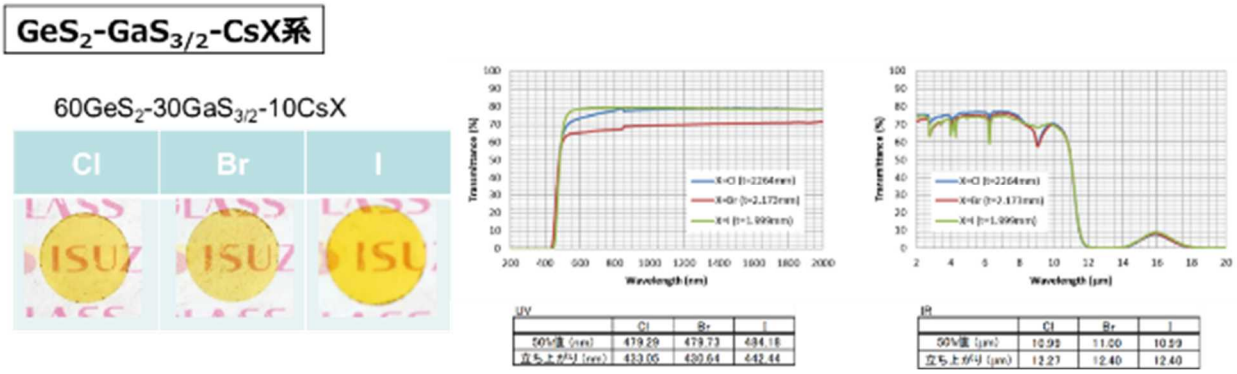


図７　Ge-Ga-RX 系カルコハライド透過率（3 種類：CsCl、CsBr、CsI）

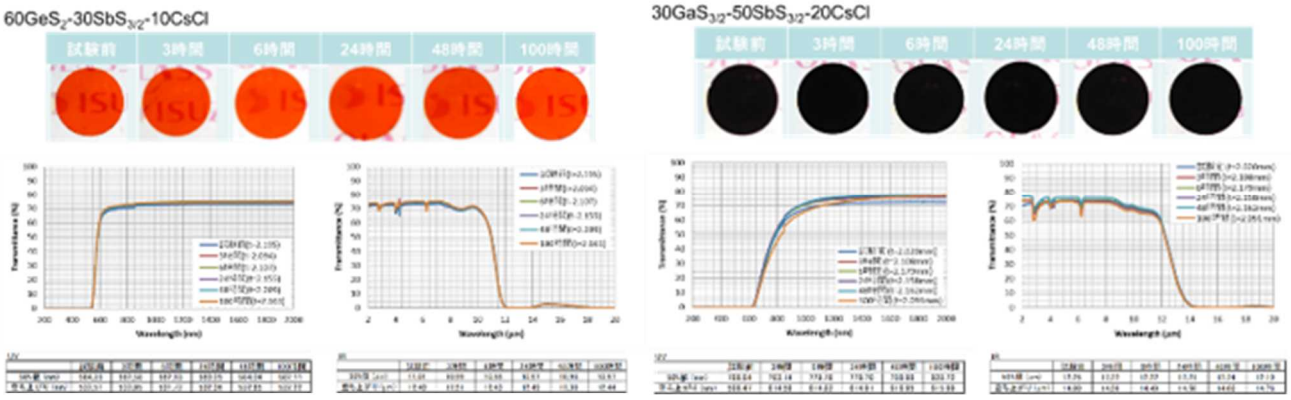


図８　Ge-Sb-CsX 系（左）と Ga-Sb-CsX（右）のカルコハライド透過率（高温高湿結果含む）

実施項目 1-(b)ガラス材料の溶融プロセスの構築

実施項目 1-(a) で調査したガラス転移温度（Tg）及び結晶化温度（Tc）からガラス組成系における溶融ガラスの取り出し温度および徐冷条件を調査。概ねΦ10㎜内で脈理や内部欠陥がないガラスを作成することに成功（図９）。

以上の結果から、カルコハライド新規ガラス材料の溶融プロセスの構築を達成。

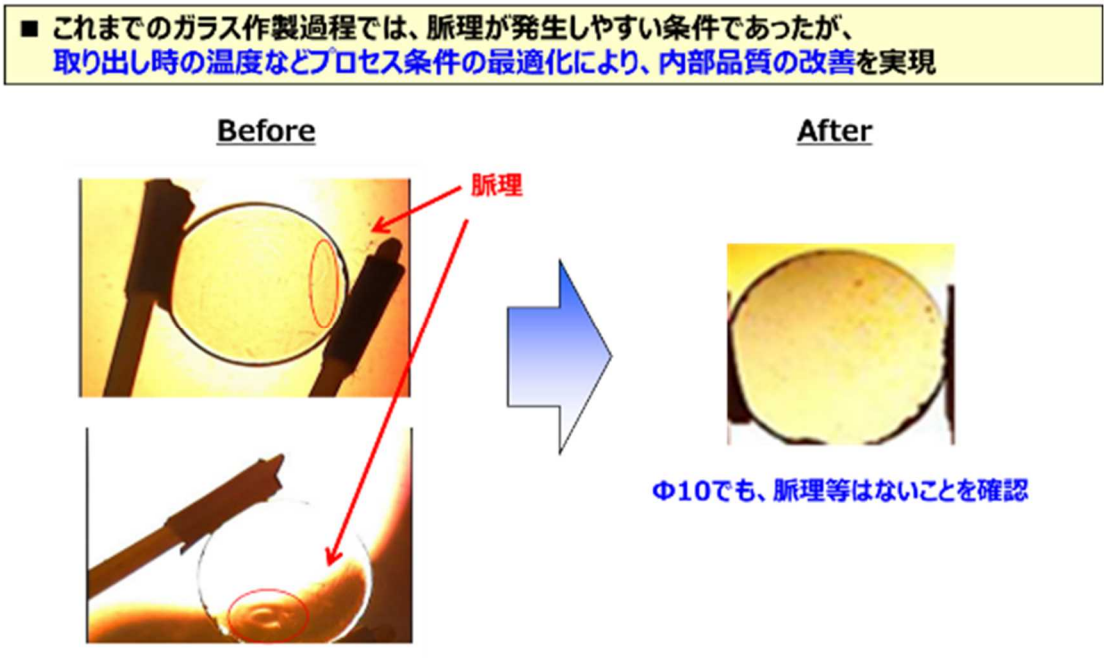


図９　脈理や内部欠陥のないカルコハライドガラス

実施項目 1-(c) ガラス材料の評価

1-(b)で作製したガラス材料のガラス転移点温度（Tg）や結晶化温度（Tc）といった熱的特性、硬度やヤング率といった機械的特性（表１）、透過率及び屈折率といった光学特性を評価し、解析。ガラス組成と透過率や屈折率等の光学特性との関連性を解明。骨格構造の組み合わせにより、耐候性が決定（Ge-Ga 系：悪い、Ga-Sb 系：普通、Ge-Sb 系：よい：図１０）する一方、光学特性との関連は見られない結果を得た。高温高湿試験(温度 60℃、湿度 90%RH、保持時間 100hr)を行い、ガラスの耐候性を評価。Ge-Sb-CsX 系で透過率の変化量 1．5%で目標の 1.0%以下にわずかに未達（図１０）。耐候性目的とした保護膜の材料を決定。ZnS をコーティングすることで耐候性向上することを確認（図１１）。

以上の結果から、カルコハライド材料の評価を達成

表１　カルコハライドガラスの機械特性

組成：60Ge-30Ga-10CsBr

密度 g/cm^3	縦波音速 m/sec	横波音速 m/sec	ヤング率 $10^{10}N/m^2$	剛性率 $10^{10}N/m^2$	ポアソン比
2.89	2870	1620	1.92	0.758	0.27

ビッカース

項目	カルコハライド 3rd	単位
	54	
	82	
	74	
	49	
	55	
平均	63	HV0.1
ばらつき	15	

ビッカース

項目	カルコハライド 3r	単位
	100	
	82	
	83	
	74	
	93	
平均	86	HV0.05
ばらつき	10	

ヌープ硬さ

項目	カルコハライド 3rd	単位
	239	kgf/mm2)
	181	
	193	
	187	
	184	
平均	197	HK0.1
ばらつき	24	

ヌープ硬さ

項目	カルコハライド 3r	単位
	222	kgf/mm2)
	267	
	285	
	263	
	281	
平均	264	HK0.05
ばらつき	25	

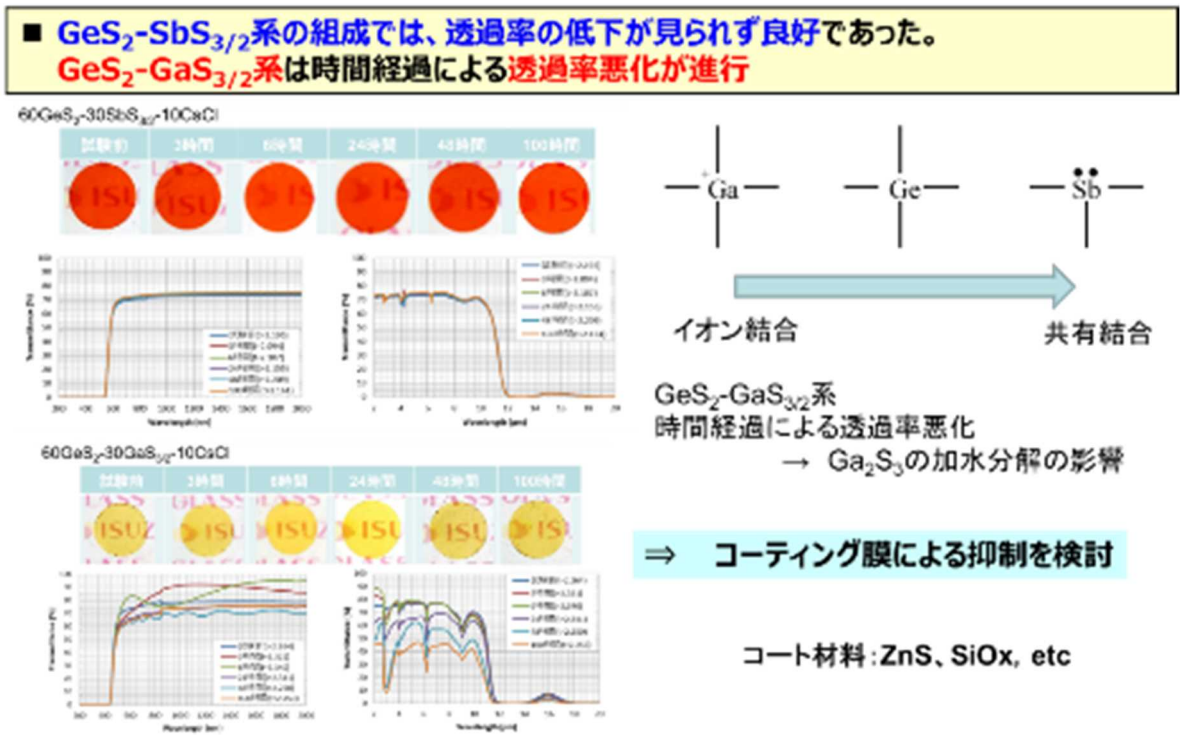


図１０　カルコハライドガラスの耐候性

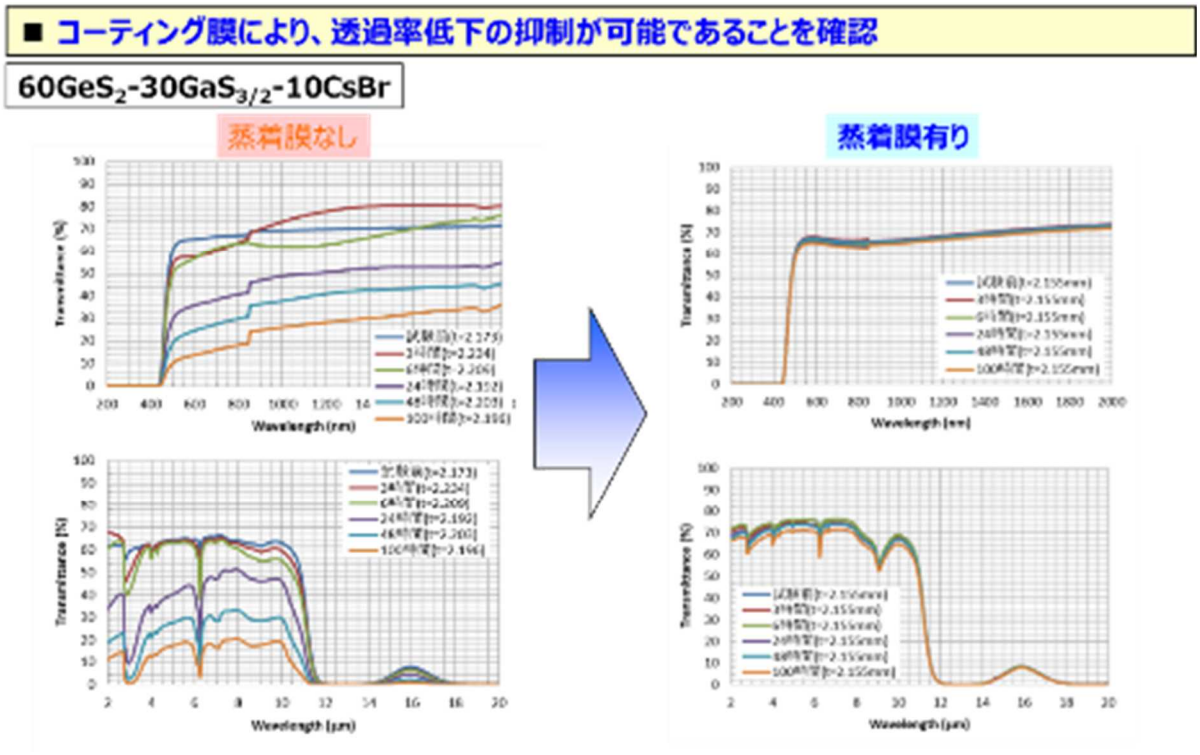


図１１　ZnS コートによる耐候性の向上

②実施項目２　プレス成形によるカルコハライドレンズの作製（担当：パナソニック(株)）

実施項目 2-(a) レンズ成形プロセスの構築

新たなガラス材料に適した成形プロセスを構築するため、材料分析（熱膨張係数、粘度特性、脱離ガス分析（TDS））を実施。熱膨張係数は酸化物ガラスの 3～5 倍、粘度特性は高温域で粘度変化が非常に大きく、高温での脱離ガス成分として水分が非常に大きいことが判明。成形プロセスとして、ガラス転移温度域での温度や荷重の精密制御、脱ガス成分による金型ダメージの抑制する表面処理技術（実施項目 2-(b)に記載）を検討。

温度や荷重の精密制御として（株）パナソニックが保有しているガラスレンズ成形装置に、従来の酸化物ガラス用と比較して温度や荷重の分解能を一桁向上させた機構、ガラス変形に適した変形速度を調整できる機構の 2 点を導入。直径Φ15mm のカルコハライド材料を精密制御してプレス成形し、直径Φ18mm、厚み 3mm の平板ガラスの成形に成功（図１２）。

以上の結果から、カルコハライドガラス成形のベースとなる成形プロセス確立を達成。

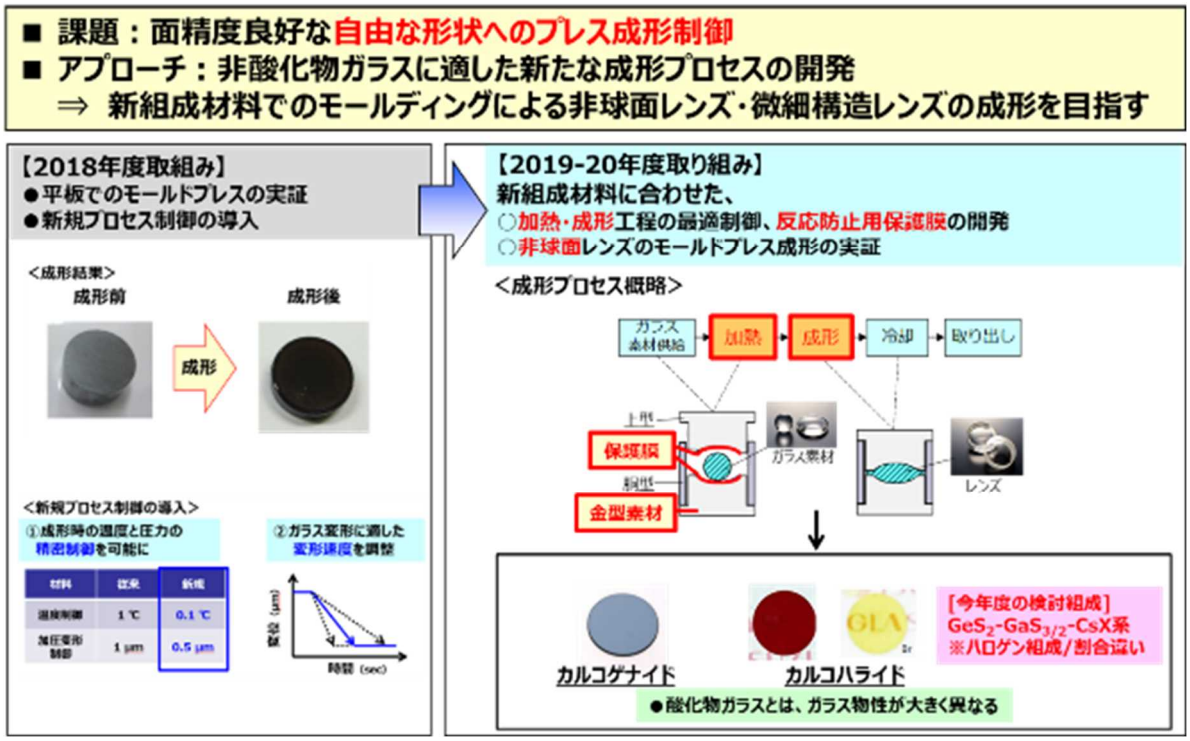


図１２　カルコハライドガラスの成形プロセス

実施項目 2-(b) 金型保護膜の研究

カルコハライドガラスの成形初期検討から、レンズ成形の課題は割れやクラック、ガラスと金型表面が融着するガラス付着、表面荒れに起因する白濁と判明（図１３）。実施項目 2-(b)で確立した精密な温度と変形制御プロセスによる条件検討から、非常に狭い範囲で良好なレンズ成形を達成。

次に安定的な成形を目指し、ガラス付着の課題対策として金型保護膜の検討を実施。カルコハライドガラスに含有される硫黄やハロゲンと反応しにくい元素を洗い出し、薄膜にした状態で高温時の反応性の違いを検証。硫黄に対して腐食しやすい金属薄膜はガラス付着を発生しやすく、耐腐食性のある貴金属薄膜は発生しにくいこが判明。また貴金属薄膜と金型素材の密着性を上げるために、適切な中間層を選定することで、量産で使用可能な金型保護膜の開発を達成。

さらに量産を想定した連続成形を目指し、ガラス表面から発生するガスが金型保護膜に堆積してガラス付着や白濁不良となる課題対策の検討を実施。成形前のガラスに処理を行うことや、成形中の雰囲気の酸素濃度を 5ppm 以下とすることで、発生するガスを抑制して安定成形を達成（再掲載図３）。

以上の結果から、量産にて安定に連続性可能なカルコハライドガラスの成形プロセスの確立を達成。

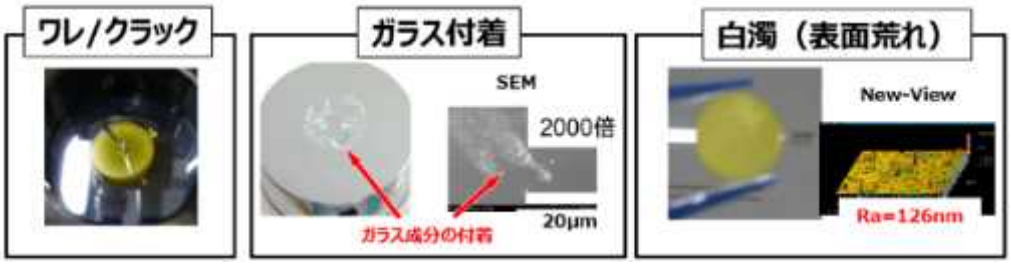
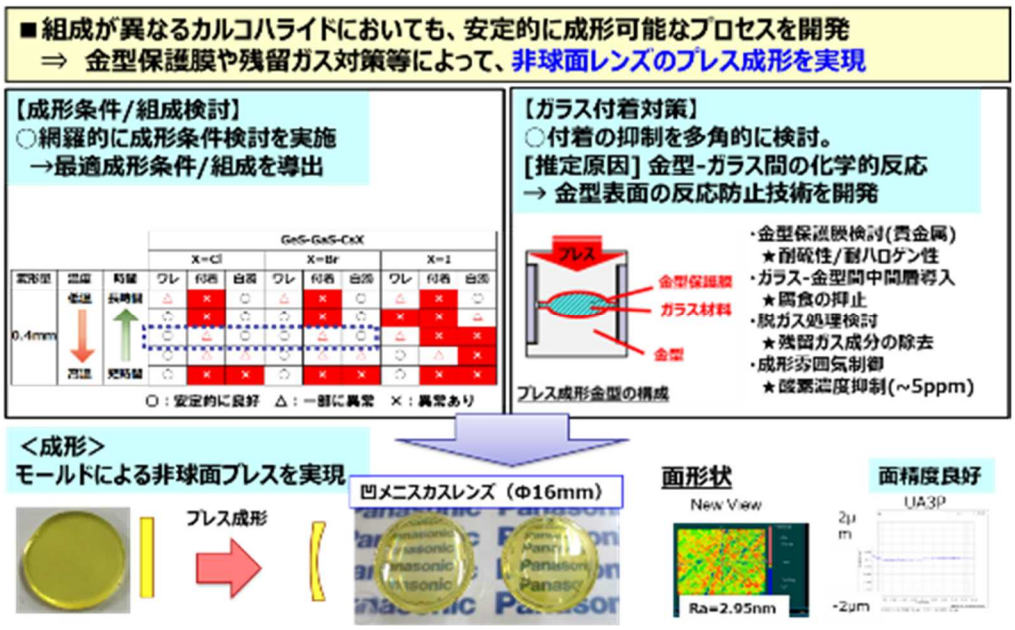


図１３　カルコハライドガラスの成形課題



（再掲載）図３　カルコハライドレンズの成形プロセス

実施項目 2-(c) 特殊形状レンズのプロセス研究

実施項目 1-(a)で開発されたカルコハライドガラスに対して、実施項目 2-(a)、2-(b)で開発された成形プロセスを用い、直径 16mm、中心厚 1.25mm、外周コバ厚 2.05mm、R1 曲率 59mm、R2 曲率 19mm のカルコハライド非球面レンズの成形を実施。ガラス付着することなく、面荒れや転写不良も発生していない良好な形状であることを確認。どの材料系のカルコハライドガラスでもガラスモールド技術による非球面レンズ製作を達成（Φ16mm の凹メニスカスレンズ、再掲載図３）。

反射防止効果を有する微細構造成形用金型の加工検討を実施。実施項目 3-(c)の結果を反映して、4μm の周期構造に決定。超硬合金や鋼材の素材に製膜した切削加工用メッキ膜への機械加工とセラミック素材のエッチングによる微細構造加工を実施。機械加工では 4μm 周期、深さ 4μm、エッチング加工では 4μm 周期、深さ 2μm の加工に成功、4μm の周期構造を有した微細構造金型の作製を達成（図１４）。

上述の金型によるガラス平板への微細構造成形検討を実施。初期検討として、カルコゲナイドガラスの成形を実施。4mm 角の領域で、高さ方向の転写が約 80%の微細構造形成を達成（再掲載図４）。次にカルコハライドガラスの成形を実施。10mm 角の領域で高さ方向の転写が約 50%までの微細構造形成を達成（再掲載図４）も、目標の 80%には届かず。ガラスと金型の高温からの熱収縮の違いによる割れやクラック発生のため未達。カルコハライドガラスの熱膨張と相性の良い型素材への変更、高温での金型とガラスの離型などの新たな技術確立で今後改善を目指す。

以上の結果より、カルコハライドガラスのレンズ作製をおおむね達成。

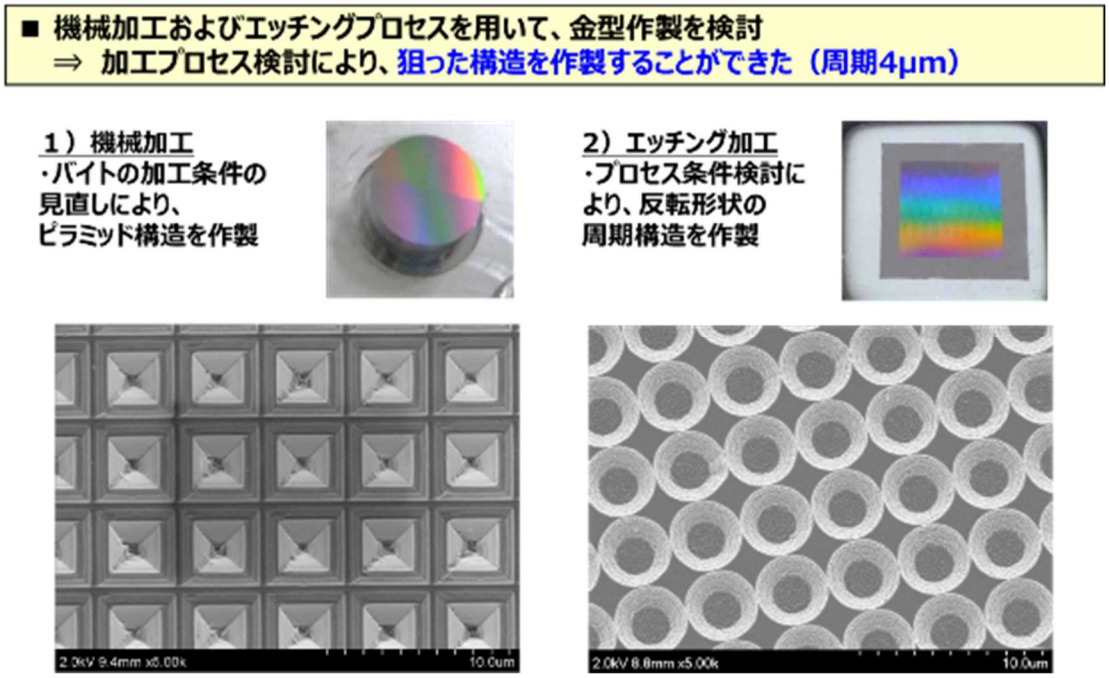
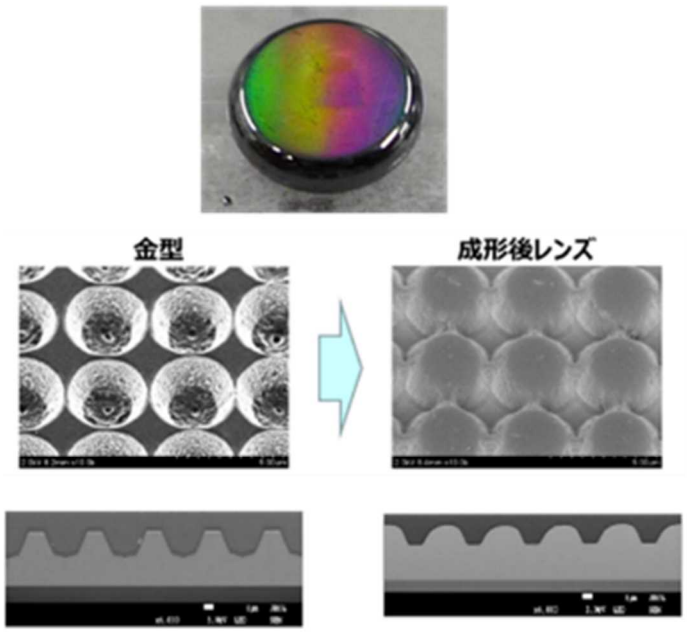
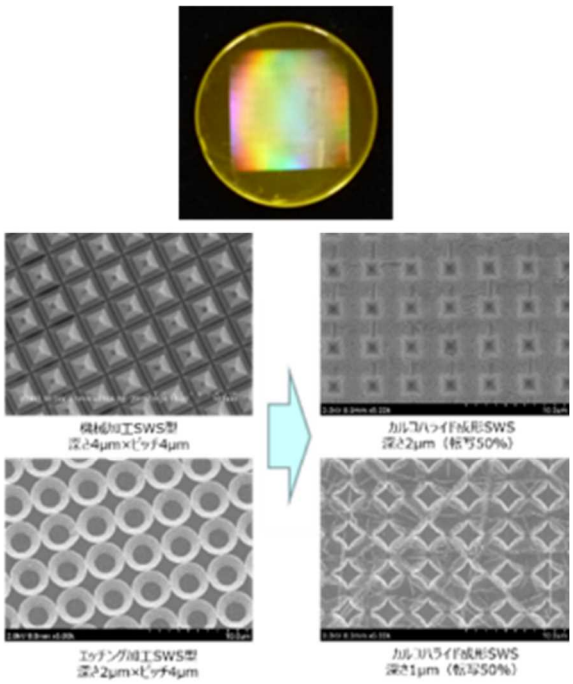


図１４　4μm の周期構造を有した微細構造金型





カルコゲナイド（転写率８０％）　　カルコハライド（転写率５０％）

（再掲載）図４　微細構造成形

③　実施項目３　可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学設計（担当：パナソニック(株)）

実施項目 3-(a) 光学特性の評価

実施項目 1-(a)で作製した平板ガラスに対して屈折率測定を実施。赤外線(波長 2～20μm)と可視光(波長 0.4～2μm)の領域を別々の分光エリプソメーターを用い、可視光については最小偏角法を用いた精密屈折率計（波長 0.4～0.7μm）を用いて測定。別々の分光エリプソメーターで測定したものの、可視光と遠赤外で屈折率の大きな乖離はなく連続性を確認。また可視において、精密屈折率測定とエリプソメーターの値が近い値であることを確認。実施項目 3-(c)の光学設計にフィードバック可能な屈折率評価を達成（図１５）。

次に代表的なカルコハライドガラスの光学マップを作製（図１６）。一般的な赤外域のレンズ材料である結晶系材料（Ge、Si、ZnSe など）では単一の光学特性しか得られないものの、カルコハライドガラスは様々な屈折率を有する材料を幅広い選択が可能であることが判明。非球面レンズをモールドプレス成形で安価かつ高精度に量産できることと合わせて、従来にない遠赤外の光学系を実現できる可能性を確認

以上の結果より、カルコハライドガラスの光学特性評価を達成。

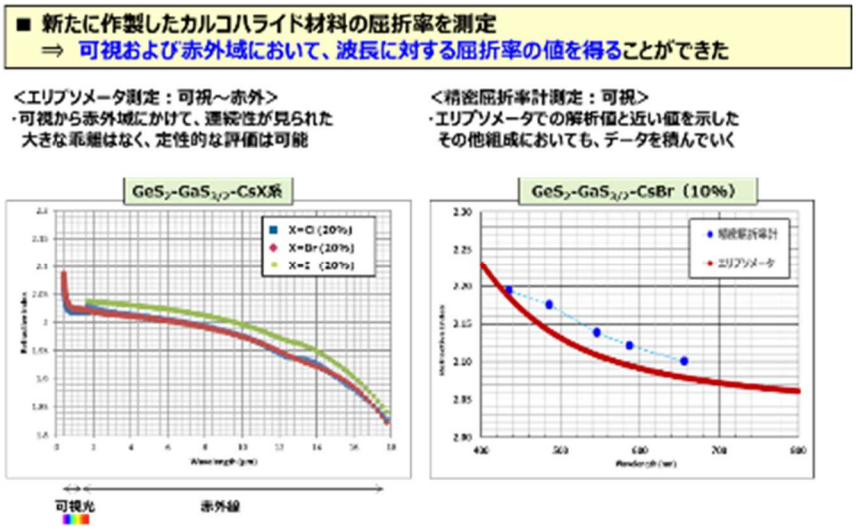


図１５　カルコハライドの光学特性評価

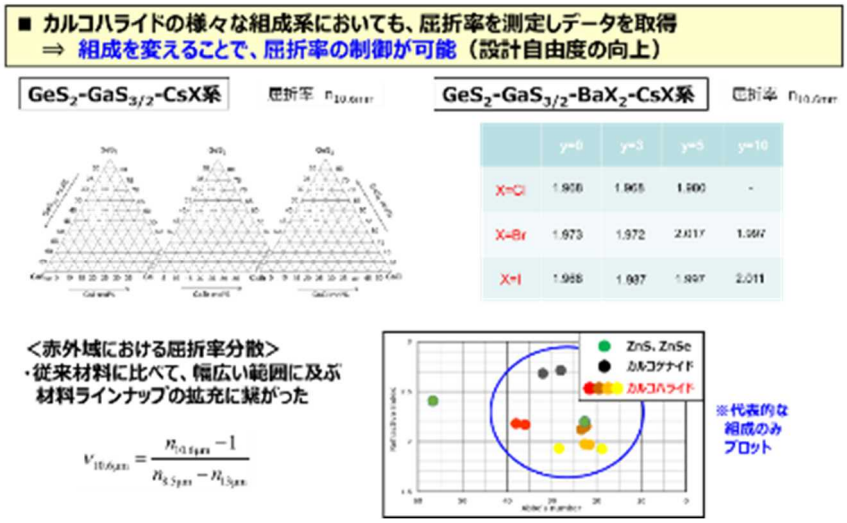


図１６　遠赤外での光学マップ

実施項目 3-(b) レンズ設計シミュレーション

可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系の設計検討を実施。現状、可視域（400-700nm）および赤外域（8-12μm）の両方を撮像可能なイメージセンサーが存在しないため、センサーの手前で光学系を分岐とした。可視と赤外のどちらの光も透過する共通のレンズを３枚用いた場合、赤外光学系では光学性能を確保しやすいが、可視光学系では収差が発生しやすく、結像性能の劣化が大きいことが判明。共通レンズの後段に２枚の補償光学系を挿入することで結像性能の向上を実現（図１７、図１８）。レンズ構成は可視光学系：3 枚＋2 枚、赤外光学系：3 枚、仕様は画角：10-20°（望遠系）、F 値：2 以下、MTF：0.4 以上を達成。

以上の結果より、可視から遠赤まで同軸で撮像できるレンズ設計シミュレーションを達成。

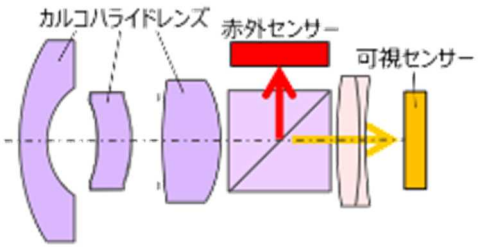
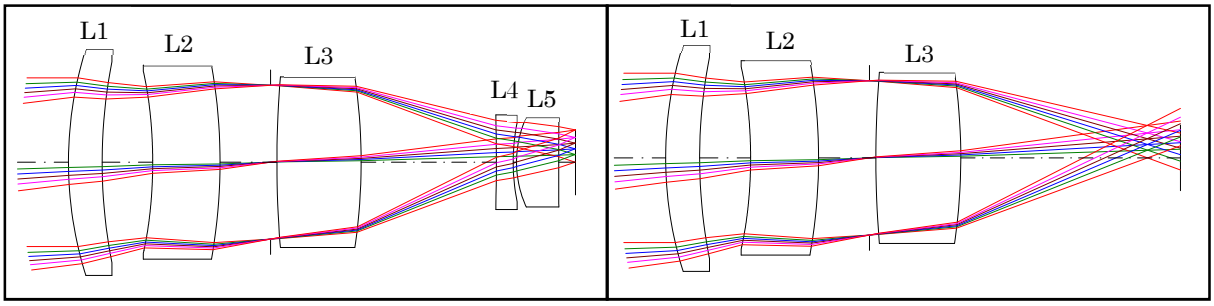


図　１７　広帯域光学系の設計例



可視　　遠赤

L1	カルコハライド	Φ11.8mm　R1：17.4mm、R2：23.9mm、t=2.0mm
L2	カルコハライド	Φ10.0mm、R1：-22.1mm、R2：-25.2mm、t=4.0mm
L3	カルコハライド	Φ9.0mm、R1：47.3mm、R2：-26.8mm、t=5.0mm
L4	EFDS2（HOYA）	Φ5.6mm、R1：-87.7mm、R2：9.2mm、t=1.0mm
L5	FC5（HOYA）	Φ5.2mm、R1：5.0mm、R2：-264.4mm、t=2.5mm

図１８　光学系のモデル検討結果（左図：可視、右図：赤外）

実施項目 3-(c) 反射防止構造のシミュレーション

非球面レンズの反射防止のためにレンズ表面に形成する微細構造について、電磁界シミュレーションを用いて、微細構造の形状やアスペクト比の最適化を実施（図１９）。カルコハライドガラスの屈折率（n=1.9750、10μm）では遠赤外（8～14μm）での反射率は、表面に微細構造がない場合、約 11%と高い値を示すが、微細構造の形成により反射率が低下、ピッチ 4μm、アスペクト比 1 で約 2%となる結果を得た。さらに実際の成形品では、シミュレーション上の理想的な形状にならないことを考慮し、微細構造の高さや先端の尖り具合が変化した際の反射率への影響の解析を実施。アスペクト比 0.5 となる高さは 2μm 程度、先端の尖り具合も半分の面積で平坦であっても、反射率を半分程度（約 5%）に抑えることが可能である結果を得たことから、ピッチ 4μm、高さ 4μm を微細構造の最適地と決定（図６参照）。

以上の結果より、成形性も考慮した反射防止構造のシミュレーションを達成。

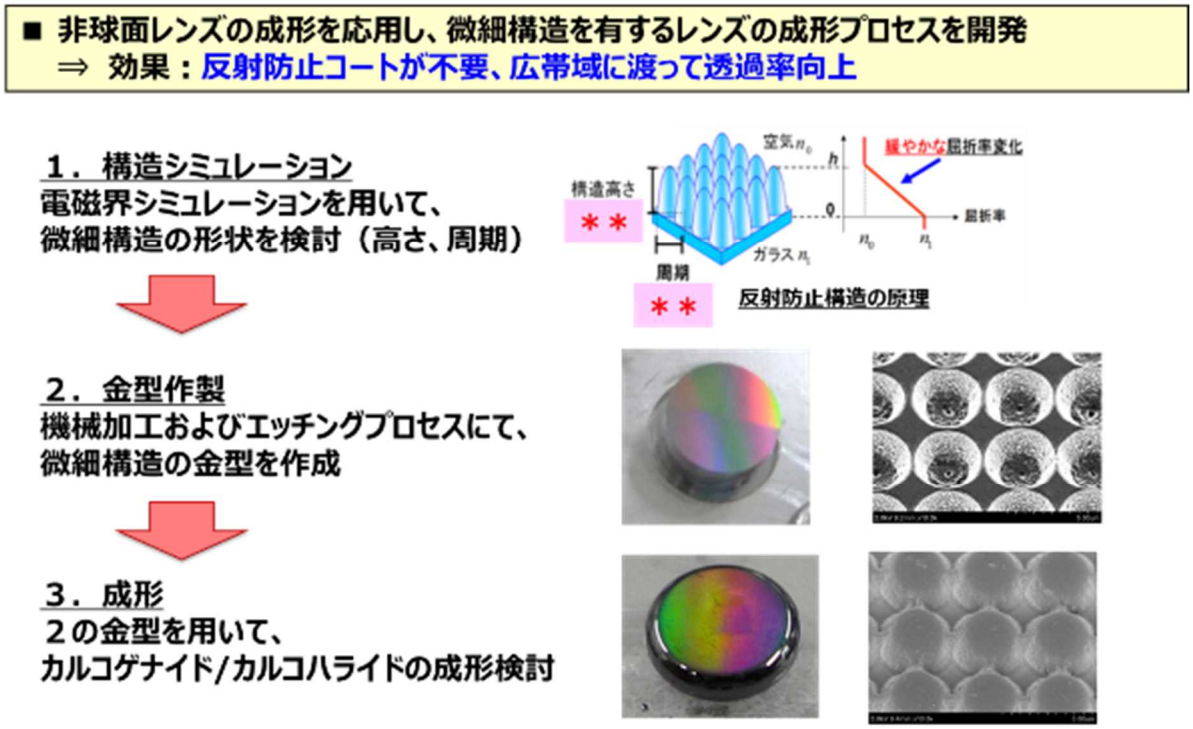


図１９　反射防止構造のシミュレーション

１．２ 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

将来の実用化を目指すうえで、展示会等での顧客ヒアリングなどからカルコハライドの大口径化が望まれていたことから、大口径カルコハライドインゴット製作にトライ。Φ30mm のカルコハライドインゴット作製に成功。さらなる大口径インゴットの溶融開発を推進中。また、別組成での新規ガラスの知見を構築中（図２０左）。

可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系について、実機でのイメージング実証を目指し、光学設計とカメラ作製を実施。光学系は 2 枚組の簡易構成とした（L1 は凹メニスカス非球面レンズ、L2 は両凸球面レンズ）。L1、L2 ともに同じカルコハライド材料を使用しレンズ鏡筒を作製。現状、可視と遠赤に共通して使えるイメージセンサーが存在しないことから、それぞれ別々のイメージセンサーを用いたカメラを作製。遠赤外センサーとしては、㈱ビジョンセンシング製、80×80 画素、34μm/pixel、50 フレーム/秒、NETD<100mK、シャッターレスを、可視センサーとしては、㈱松電舎、1280×1080 画素、2.2μm/pixel、12 フレーム/秒を使用した。レンズ鏡筒を共通として、可視と遠赤のカメラでそれぞれ撮影。分解能や明るさには課題はあるものの、開発したカルコハライドレンズを用いて可視と遠赤画像の同軸でのイメージングが可能であることを実証（図２０右）。光学設計だけでなく、実際にカメラにして実証できたことにより、超広帯域光学材料・レンズに関する反響が大きく、問い合わせが多数あり。実用化に向けて社内プロジェクトを立ち上げ開発を加速中。

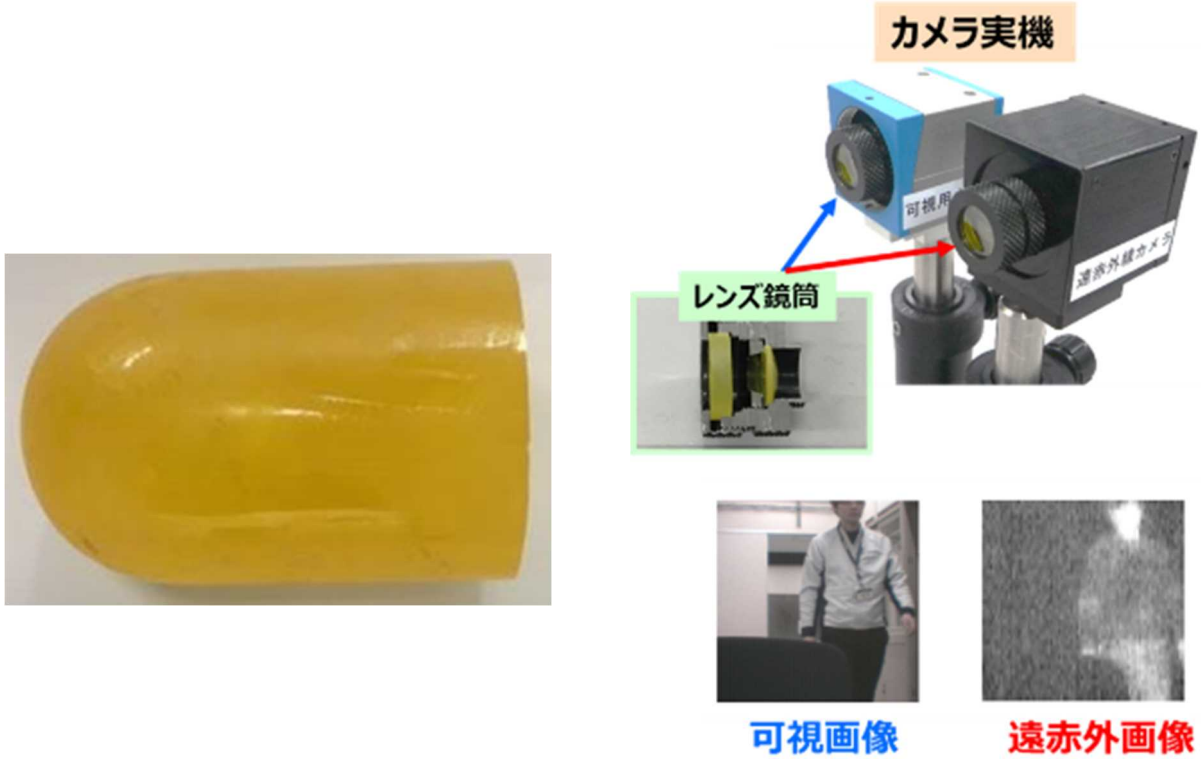


図２０　大口径カルコハライド（左）と可視遠赤同軸カメラ（右）

１．３ 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

カルコハライド材料については、透過率と耐候性の両立した材料開発を継続。ラインナップを拡充して、商品化を目指しています。

成形プロセスについては、カルコハライドガラスの非球面レンズや微細構造デバイスの量産プロセスを確立し、2023 年度を目標にカルコハライドレンズ外販による事業化を目指しています。

結像性能や明るさを向上したレンズ光学系の設計を進めるとともに、イメージセンサーや機構も含めた全体モデルの設計と開発を実施、2025 年度に同軸の光学系を 1 台のカメラでの実現を目指しています。

１．４ 論文、特許、学会発表等の研究の成果

特許として材料特許を 1 件、レンズ特許を 3 件の出願を完了。

展示会に 4 回出展。

発明の名称	発明者 （所属）	出願番号 （出願日）
光学素子およびその製造方法	村田淳ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１８７５２５ （2018.10.2）
光学素子およびその製造方法	黒崎諒ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１９５２７１ （2018.10.16）
光学素子およびその製造方法	黒崎諒ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１９５２７２ （2018.10.16）
可視光から遠赤外光の波長領域の光線を透過するガラス材料	末次竜也ほか （株式会社五鈴精工硝子）	PCT/JP2020/002355（2020．1．23） 〈優先権出願：特願２０１９－１１０９１（2019.1.25））

展示会への出展状況（計 4 回）

発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別）	発表者氏名	発表した場所（学会等名）	発表した時期	国内・外の別
超広帯域透過光学材料・レンズに関する研究開発の展示	難波亨、鈴木哲也	nanotech2019	2019/01/30 ～ 2019/02/01	国内
超広帯域透過光学材料・成形レンズの展示	東紀吉、末次竜也	展示会　赤外線アレイセンサフォーラム２０１９	2019/7/26	国内

超広帯域光学材料・成形レンズの展示	東紀吉、末次竜也	光とレーザーの科学技術フェア２０１９（赤外線フェア）	2019/11/12 ～ 2019/11/14	国内
超広帯域透過光学材料・レンズに関する研究開発の展示	難波亨、鈴木哲也	nanotech2020	2020/01/29 ～ 2020/01/31	国内

とりわけ昨年と今年のナノテク展（防衛装備庁ブース）では、企業等からの問い合わせが多数あり。これら展示会での反響をもとに、パナソニック社内も含めて、カルコハライドレンズを活用したソリューション事業創出に向けてプロジェクトを発足予定。カルコハライドガラスを活用した事業化を目指して開発を加速中。

１．５ 研究実施体制とマネジメント

プロジェクト全体の連携を密にして研究を推進するため、ほぼ毎月、研究推進会議を実施し、お互いの進捗確認を実施、次に取り組むべき実験の指針を共有した。

新規材料であるカルコハライドガラスの物性と成形性については、成形に影響を及ぼす物性を材料開発に素早くフィードバックし、光学特性と成形性を満足するカルコハライドガラス材料の開発を効率よく進めることができた。また、ガラス材料の作製については、必要に応じて外部の有識者から意見や助言を得ながら、研究プロジェクトを推進した。

光学特性で重要な屈折率測定に関しては、双方の担当者が同席した中で測定や解析方法について認識合わせをおこない、今後のベースとなる条件や仕様を構築できた。

本委託業務の実施により得られた成果については、国内の展示会に積極的に発表し、本研究の更なる進展を得たとともに、今後の事業化に向け加速ができた。

１．６ 経費の効率的執行

ガラス材料を作成する溶融プロセスや非球面レンズを成形するモールドプロセス、また可視から赤外を同軸イメージングするモデルカメラなどの研究推進に関しては、社内保有の設備や技術を活用しつつ、経費を最小限に抑えて開発を達成した。

２．平成３１年度（報告対象年度）の実施内容
２．１　平成３１年度の実施計画

①　実施項目１　カルコハライドガラスの作製と評価（再委託先：(株）五鈴精工硝子）

実施項目 1-(a) 新規ガラス材料の組成研究
　２０１７年度に実施したカルコハライドのガラス形成マップを基に、２０１８年度は Ga-Sb-S-CuX、Ga-Ge-S-RX 及び Ga-Ge-S-BaX2（X=Cl,Br,I）（R=Rb, Cs）の組成系を研究した結果、Ga-Ge-S-RX 及び Ga-Ge-S-BaX2（X=Cl,Br,I）（R=Rb, Cs）の組成系で透過波長帯域を大幅に拡張する新たなガラス材料を見い出した。２０１９年度は、透過特性を維持するため、Ga-Ge-S-RX 及び Ga-Ge-S-BaX2（X=Cl,Br,I）（R=Rb, Cs）の組成系の研究を継続しつつ、透過波長帯域が可視光波長 0.4μｍから遠赤外線波長の 12μｍであり、かつ、内部品質が安定するガラス化領域を見極めるために、添加ハロゲンの組成やハロゲンの混合等の検討を行い、ガラス骨格の安定性を保ちつつ透過率を向上させたガラス材料の組成を明らかにする。

実施項目 1-(b) ガラス材料の溶融プロセスの構築
　２０１８年度に導入した溶融炉冷却装置を用い、当該年度に冷却実験を行ったが、ガラスと冷却媒体が反応してガス（硫化水素）が発生した為、２０１９年度は硫化水素の発生しない冷却媒体を再度模索し、各組成において結晶層の析出や割れ、脈理が生じない最適な冷却条件を明らかにする。
　また、溶融ガラスの成形方法については、より一層結晶化・分相が低減でき、製品化率の向上も期待できるキャスティング法について、２０１９年度は約φ40mm でパイプ状の石英ガラスと板ガラスの厚みの変更や冷却温度の時間を変更して温度分布の均一化を進め、より一層結晶化・分相の低減を目指したプロセスの検討を進める。併せて、作製したガラス材料に関する一次評価として、シュリーレン測定器によるガラス材料内部の残留応力評価や赤外線カメラによる透過率の定性評価を継続して行う。さらに、脈理の防止に有利と考えられる方法として、キャスティング法だけでなく、外径の大きいアンプル管を使用し、約φ40mm の一層結晶化・分相が低減でき製品化率の向上も期待できる材料の検討も行う。

実施項目 1-(c) ガラス材料の評価
　1-(b)で作製したガラス材料について、２０１８年度に導入済みの環境試験装置を用い、引き続き高温高湿試験(温度 60℃、湿度 90%RH、保持時間 100hr)を実施して試験前後でガラス表面、内部及び特性に変化がないか、耐候性の評価を行う。また、熱特性（Ｔｇ、Ｔｃ）といったガラス材料の基礎物性、赤外域における屈折率について、引き続き評価を行う。さらに、可視域の屈折率を可視域分光エリプソメータまたは可視光用屈折率計により屈折率を評価し、ガラス組成と光学特性の関連性を解明する。

②　実施項目２　プレス成形加工によるカルコハライドレンズの作製（担当：パナソニック（株））

実施項目 2-(a) レンズ成形プロセスの構築
　２０１７年度に実施済みであり、２０１９年度は実施しない。

実施項目 2-(b) 金型保護膜の研究

２０１８年度に引き続き、ガラス材料と反応しにくい組成や成膜プロセスについて、効果の検証を行う。２０１８年度に、カルコハライドガラスについては、材料組成によって保護膜との反応性や成形性が変わることが明らかになったことから、２０１９年度は新たなガラス組成に応じた最適な保護膜の検討を進め、評価を行い、その結果を2-(c)における非球面レンズ及び微細加工レンズの作製に反映させる。また、金型表面だけでなく、ガラス材料表面にも保護膜をコーティングし、耐候性や機械強度の改善効果についての検証を行う。

実施項目2-(c) 特殊形状レンズのプロセス研究

2-(a)及び2-(b)で構築したレンズ成形プロセスや金型保護膜を用い、非球面レンズおよび微細加工レンズを作製する。平行して実施する3-(b)で設計した広帯域光学系で使用するレンズ形状をモデルに、非球面レンズの作製に向けた成形プロセス研究を行う。また、２０１８年度に作製した3-(c)反射防止構造シミュレーションで設計した微細構造金型を用い、微細加工形状を直接レンズに転写する成形プロセスの検討を行うことにより、微細構造を導入するための成形プロセスを構築する。さらに、3-(b)のレンズ設計シミュレーションにより回折レンズの導入が必要となった場合は、回折レンズを形成するプロセス条件も検討する。

③　実施項目3　可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学設計（担当：パナソニック(株)）

実施項目3-(a) 光学特性の精密評価

光学設計に必要となる光学特性のデータとして、1-(b)で作製した材料を平板ガラスに変形させ、分光エリプソメトリ等を用いた精密評価を行うことにより、屈折率の波長依存を明らかにする。赤外線(波長2～20μm)については分光エリプソメトリを、可視光(波長0.4～2μm)については可視光用屈折率計を用いる。また、プレス成形前後で屈折率変化がどれだけ発生するかを評価し、レンズ設計時に屈折率差（Δn）を考慮する。

実施項目3-(b) レンズ設計シミュレーション

3-(a)で評価した屈折率データを基に、レンズ設計シミュレーションを実施して可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系の設計を行う。また、２０１８年度に実施した概略設計をベースに、可視光から遠赤外線までの広帯域における収差補正（球面収差や色収差）を最適化するための非球面レンズや回折レンズの導入を検討し、広帯域で撮像可能な光学系の実現を目指して詳細設計を行う。

実施項目3-(c) 反射防止構造のシミュレーション

非球面レンズの反射防止のためにレンズ表面に形成する微細構造について、電磁界シミュレーションを用いて微細構造の形状やアスペクト比の最適化を行う。既存研究において実施した可視光域における幾何光学及び電磁界シミュレーションをもとに、3-(a)で評価した屈折率データを考慮しながら、遠赤外線までの波長帯に展開したときのシミュレーションを実施する。また、2-(c)で作製した微細構造の反射率結果と相関を取りながら、シミュレーションの妥当性を検証する。

④　プロジェクトの総合的推進（担当：パナソニック（株））

プロジェクト全体の連携を密にして研究を推進していくために、１ヶ月に１回程度、研究推進

会議を実施し、お互いの進捗確認を実施し、次に取り組むべき実験の指針を共有する。特に、光学特性で重要な屈折率測定に関しては、双方の担当者が同席した中で測定や解析方法について認識を合わせ、今後のベースとなる条件や仕様を構築する。また、ガラス材料の作製については、必要に応じて外部の有識者から意見や助言を得ながら、研究プロジェクトを推進する。本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会などにおいて積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容などを通知する。

２．２ 平成３１年度の研究実施日程

業務項目	実施日程											
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
① カルコハライドガラスの作製と評価	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
② プレス成形加工によるカルコハライドレンズの作製	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
③ 可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学設計	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
④ プロジェクトの総合的推進	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→

２．３　平成３１年度の研究成果の説明

①　　実施項目１　カルコハライドガラスの作製と評価（再委託先：(株）五鈴精工硝子）

本年度は、平成 30 年度でおこなったガラス組成による光学特性への影響因子の抽出を継続し、さらなる広範囲透過特性、特に可視域の透過範囲の拡大を目的とした。

<u>実施項目 1-(a) 新規ガラス材料の組成研究</u>

本年度は新規ガラス材料の組成開発について下記について検討を行った。

《GeS_2-$GaS_{3/2}$-ハロゲン化物》

GeS_2-$GaS_{3/2}$ は二元系で 400nm 付近まで透過することが報告されている。しかしこれらはガラス化しにくいため、今回 GeS_2-$GaS_{3/2}$ にハロゲン化物を添加し、可視域の透過特性の向上を行った。

（GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX　(X=Cl,Br,I)）

GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX の透過特性の確認の行うため、下記組成領域特にハロゲン化物が 25mol%以上の付近について評価した。ガラス領域を図１に示す。また 40GeS_2-35$GaS_{3/2}$-25CsBr のガラスの状態を 24 時間後の状態とともに図２に示す。

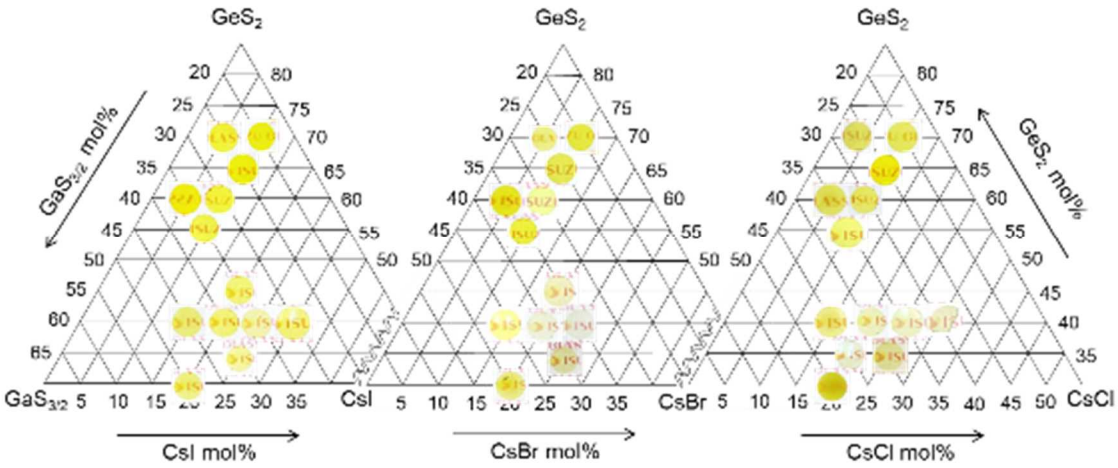


図１

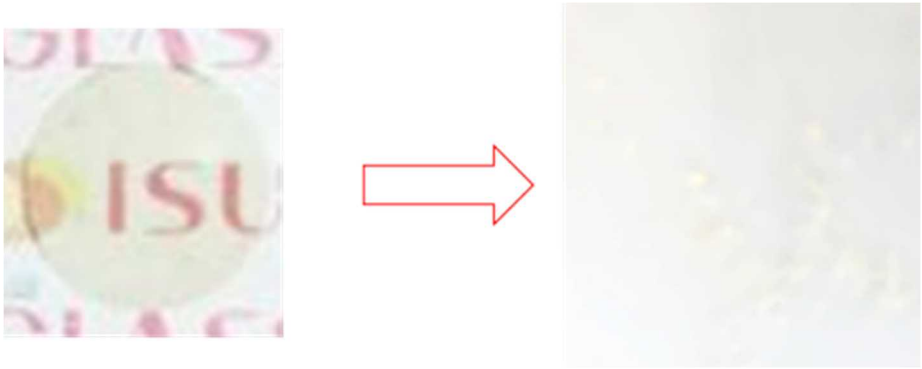


図２

40GeS_2-35$GaS_{3/2}$-25CsBr では 24 時間以上たつと自然に粉砕される。これは空気級の水分が影響しているものと考える。よって本研究で GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX 系の組成範囲は図３に示す赤線の範囲であると推測する。

×・・・結晶化

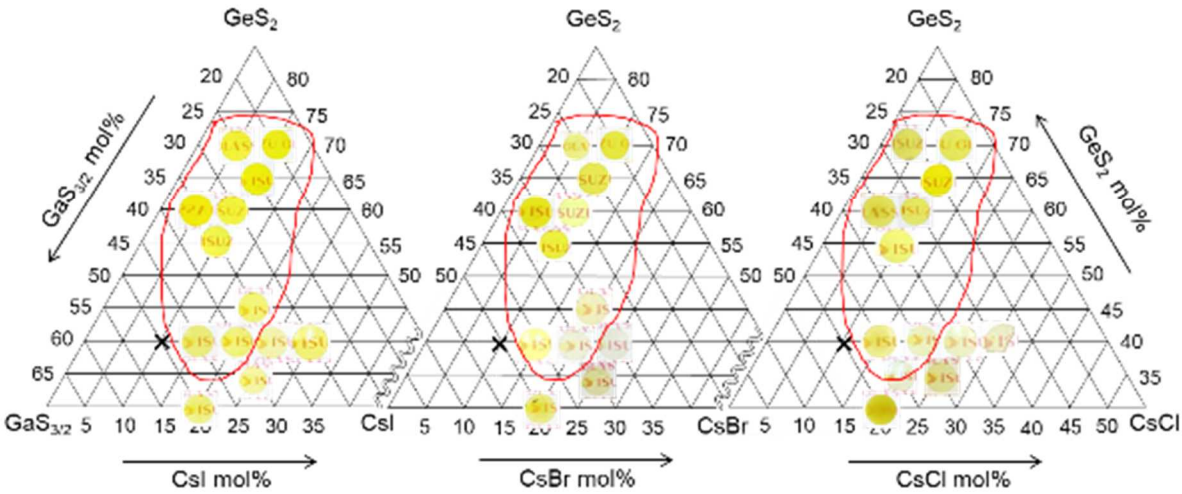


図３

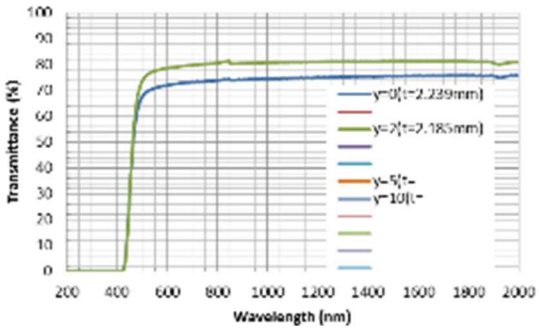
（GeS_2-$GaS_{3/2}$-BaX_2- CsX　(X=Cl,Br,I)　）

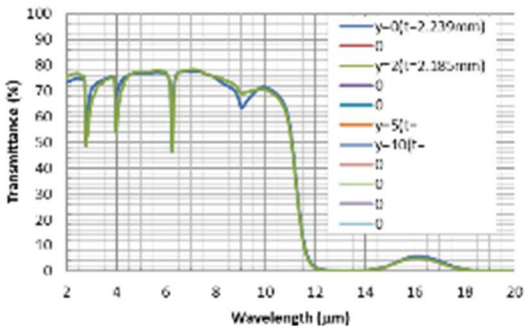
GeS_2-$GaS_{3/2}$-BaX_2- CsX は GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX および GeS_2-$GaS_{3/2}$-BaX_2 の利点を生かせることができると考察し、組成の検討をおこなった。H30 粘度は、60GeS_2-35$GaS_{3/2}$-5BaX_2 の光学特性を検討したが、R1 年度は 40GeS_2-40$GaS_{3/2}$-yBaX_2-(20-y)CsX のガラス形成状態について調査した。それぞれの写真を表１に可視域および赤外域の透過特性をハロゲン化物イオンごとに図４～図６に示す。

表１

40GeS_2-40$GaS_{3/2}$-yBaX_2-(20-y)CsX

	y=0	y=2	y=5	y=10
X=Cl				
X=Br				
X=I				





UV

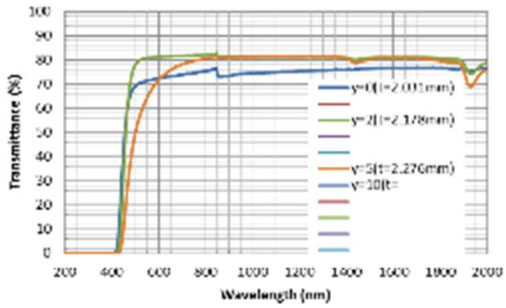
	y=0	y=2
50%値 (nm)	464.34	462.42
立ち上がり (nm)	418.86	420.08

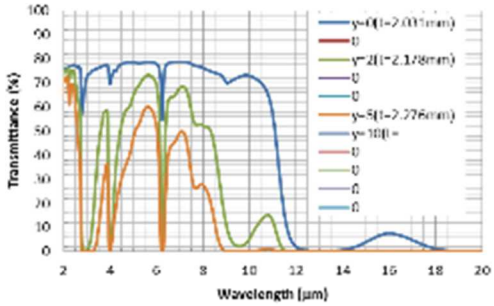
IR

	y=0	y=2
50%値 (μm)	11.06	11.04
立ち上がり (μm)	12.86	12.67

図 4

$40GeS_2$-$40GaS_{3/2}$-$yBaBr_2$-(20-y)CsBr





UV

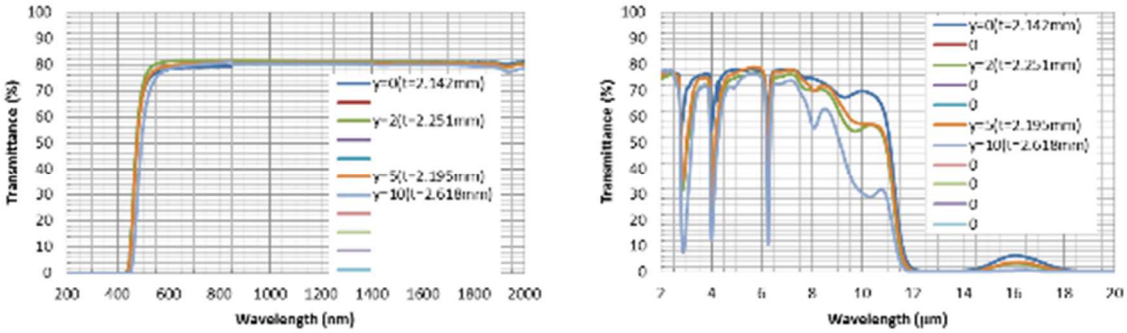
	y=0	y=2	y=5
50%値 (nm)	455.16	459.40	500.53
立ち上がり (nm)	411.58	419.61	426.40

IR

	y=0	y=2	y=5
50%値 (μm)	11.10	#N/A	#N/A
立ち上がり (μm)	12.64	11.66	9.03

図 5

$40GeS_2$-$40GaS_{3/2}$-$yBaI_2$-(20-y)CsI



UV

	y=0	y=2	y=5	y=10
50%値（nm）	475.52	473.45	476.75	493.47
立ち上がり（nm）	432.01	431.67	433.58	444.93

IR

	y=0	y=2	y=5	y=10
50%値（μm）	11.08	10.90	10.94	#N/A
立ち上がり（μm）	12.97	12.15	12.34	11.96

図 6

結果、GeS_2-$GaS_{3/2}$-BaX_2- CsX は BaX_2 を増加させることにより水分が寄与するピークが確認された。また、BaX_2 は Cl,Br,I の順でガラス化しやすいこともわかった。

実施項目 1-(b) ガラス材料の溶融プロセスの構築

（調合）

H30 年度度と同様に、グローブボックス中で調合することにより、水分（特にハロゲン化物）の吸着を低減した。今後も継続していく

（溶融、冷却）

H30 年度度から継続し各組成によって取り出し条件を変化させ（540℃～850℃）で取り出しを行うことにより溶融することができた。また、溶融条件とガラス転移温度、結晶化温度から考察した徐冷温度の組み合わせによって、脈理、欠陥等が内部に存在しないガラスを作成することができた。最適前後のシュリーレン写真を図 7 に示す。

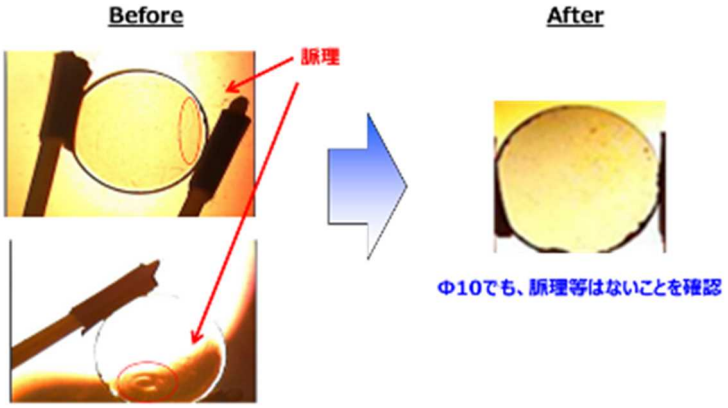


図 7

（設備導入）

作成したガラスを切断するため、小型ワイヤーソーを導入した。

（ガラスの大型化）

φ40㎜の溶融では、ガラスの熱量が少ない為、クラックが入り安定してキャスティングを行うことが出来なかった。クラックを防ぐため、ガラスの温度を650℃から670℃に変更し、キャスティング用の石英ガラス温度も、550℃から570℃に変更し対応したが、上面にクラックの入らない温度を見出すことは出来なかった。ガラスの量が少ない為、ガラス熱量も少なく溶融炉から取出しを行い、徐冷炉に入れる時に大気にさらされる事により、ガラスが冷めすぎる現象が発生し安定したキャスティングを行う事は出来ないと結論付けた。

図８

ガラス温度の保持時間を延ばす為、ガラス量を増やしφ100のパイプ状の石英ガラスと板ガラスを使用し安定化を狙いとして、開発を進めた。結果としては、ガラスの量を増やし熱量は増えているが、直径が大きくなる事により、ガラスの内側と外側の温度差が発生し、クラックが発生する状況が続き狙い通りのキャスティングが出来なかった。図１０が、キャスティング時の温度のバラツキです。

図９

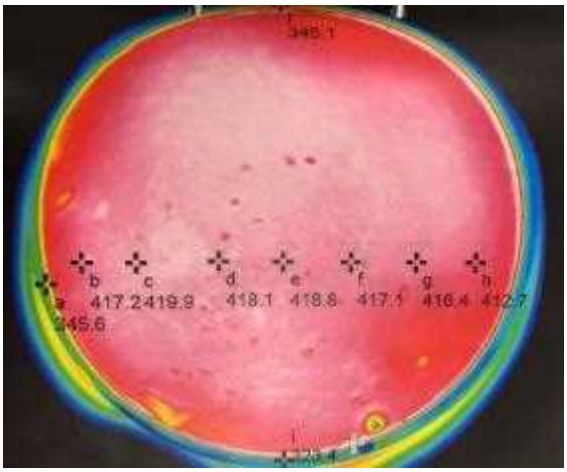


図１０

次にφ100 のアンプル菅(図１１)を使用することにより、アンプル菅の熱で保温効果を保ち、クラックを防ぐよう進めた。

図１１

結果としては、溶融時に爆発が発生しやすい状況が発生し、溶融を完成させる事も困難になり溶融条件を変更し、溶融を完了させた。(完成図は、図-12 参照)

品物の外形は、アンプル菅の内径である為、φ100mm ではないが約 92mm の品物が出来たかの様に思えたが、クラックが入っていたのか、取り扱いの時にワレが発生した。

図１２

ワレが発生した原因だが、弊社の赤外線透過ガラス製品化を行う工程は、調合・真空封管・溶融・徐冷の工程を経て製品化をしているが、徐冷行程前に真空状態から大気圧状態に戻す作業があり、封管したアンプル菅の先を破壊し、真空状態から大気圧と同じにする。その時に破壊したアンプル菅の欠片が赤外線透過ガラスの上面にこぼれ落ち、入り込んだものが膨張率の違いにより、クラックに繋がったものと思われる。図１３の○の個所に多発している。

図１３

φ100 の技術を確立するには、問題点が多く見られる為、一旦φ30㎜ のアンプル菅を使用しφ15㎜ からφ30㎜ への大型化を進めた。

また同時に、図１４の石英管を作製し、約 100㎜ 角の品物の作製を試みた。

約 100㎜ 角の品物の作製には、図１４の石英管を使用し、溶融を行った。

図１４

結果は、四角である事で局部的に熱がかかり現状の溶融条件には耐えきれず、容器が破損する結果に終わってしまった。（図１５）

図１５

次にφ30㎜の溶融は、弊社の溶融条件・取出し温度を変更し、対応した。
また溶融後、徐冷前の冷却は当初ソルトバス方式を予定していたが、焼戻剤塩浴剤と反応が始まり花火の様に、バチバチと勢いよく燃える様にはじけ飛んだので、扇風機による冷却を行いφ30㎜×L=45㎜のインゴットの作製を完了することが出来た。（図１６）

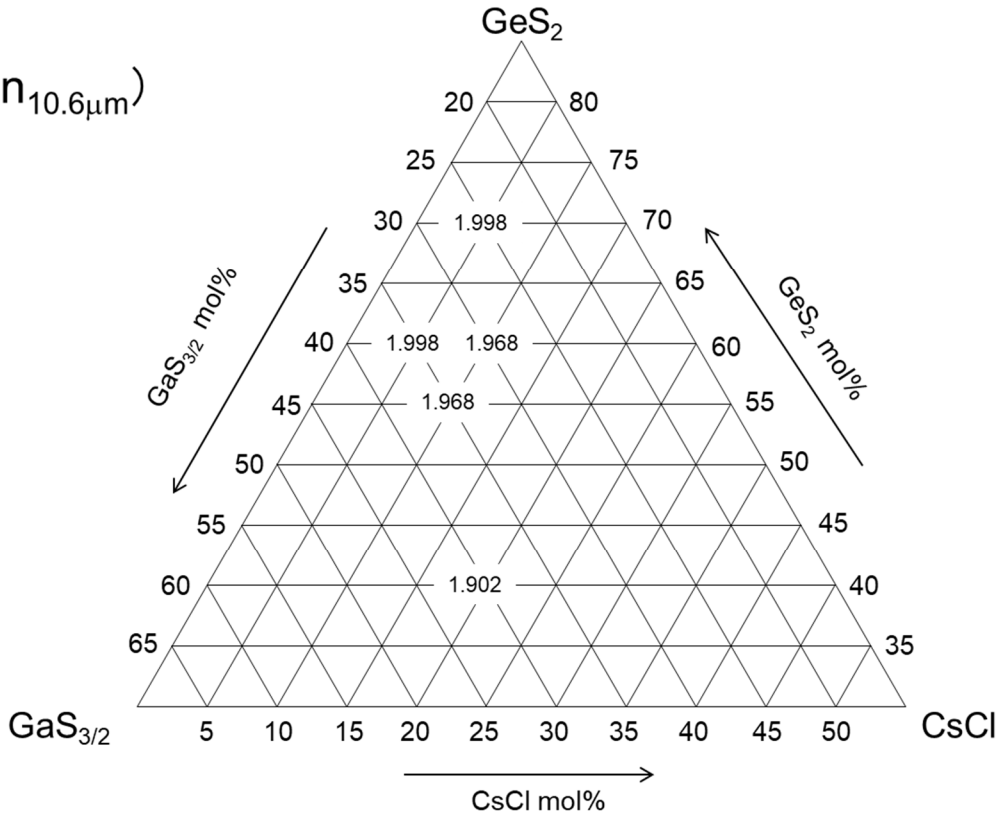
図１６

実施項目 1-(c) ガラス材料の評価

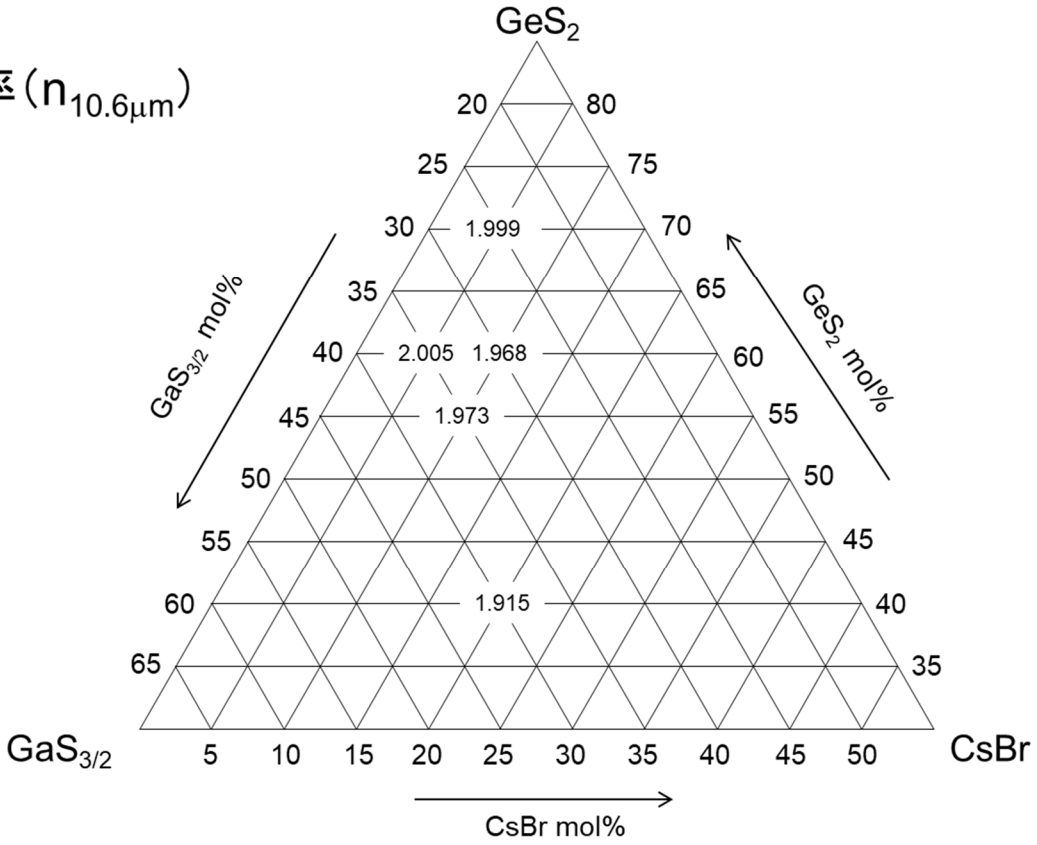
《屈折率》

宇都宮大学所有の赤外分光エリプソメータで測定し、各組成の屈折率を評価した。各組成の 10.6μm の屈折率を図１７及び表２に示す。

屈折率（$n_{10.6\mu m}$）



屈折率（$n_{10.6\mu m}$）



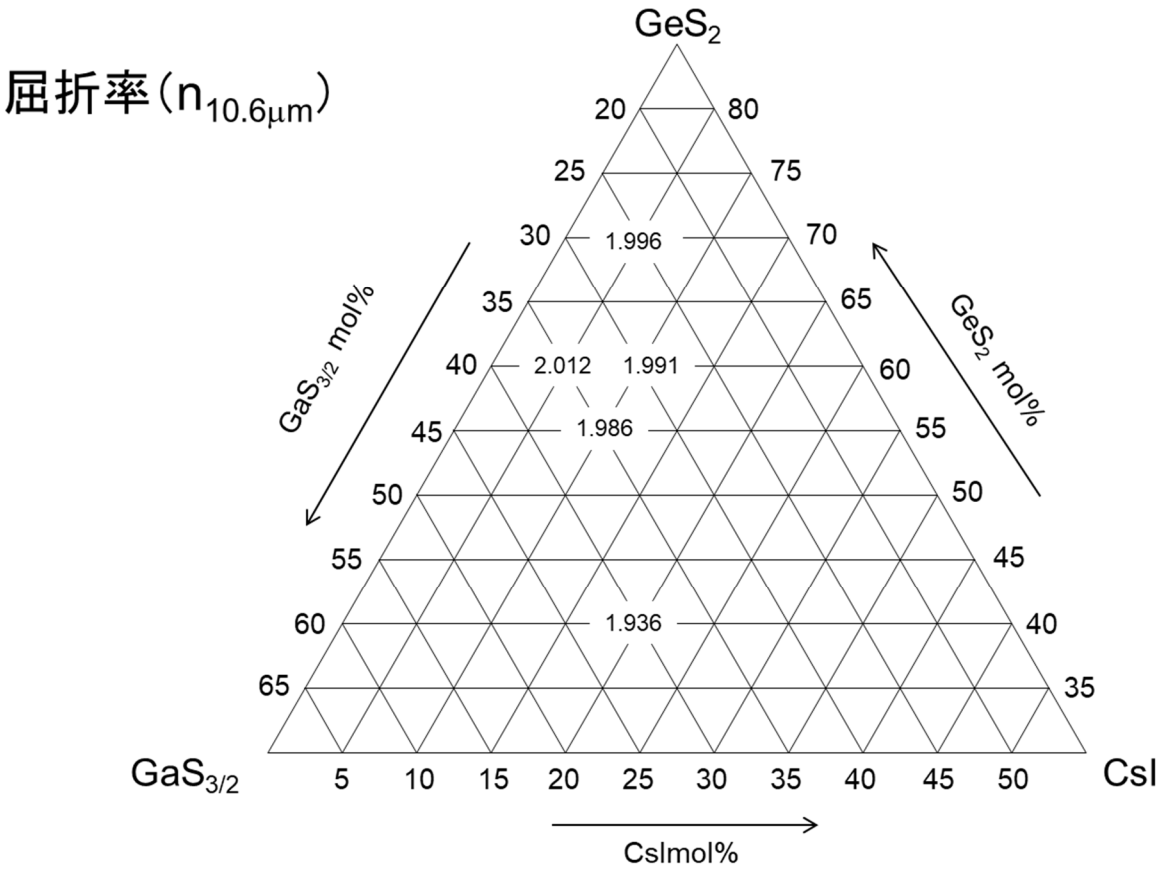


図１７

表２

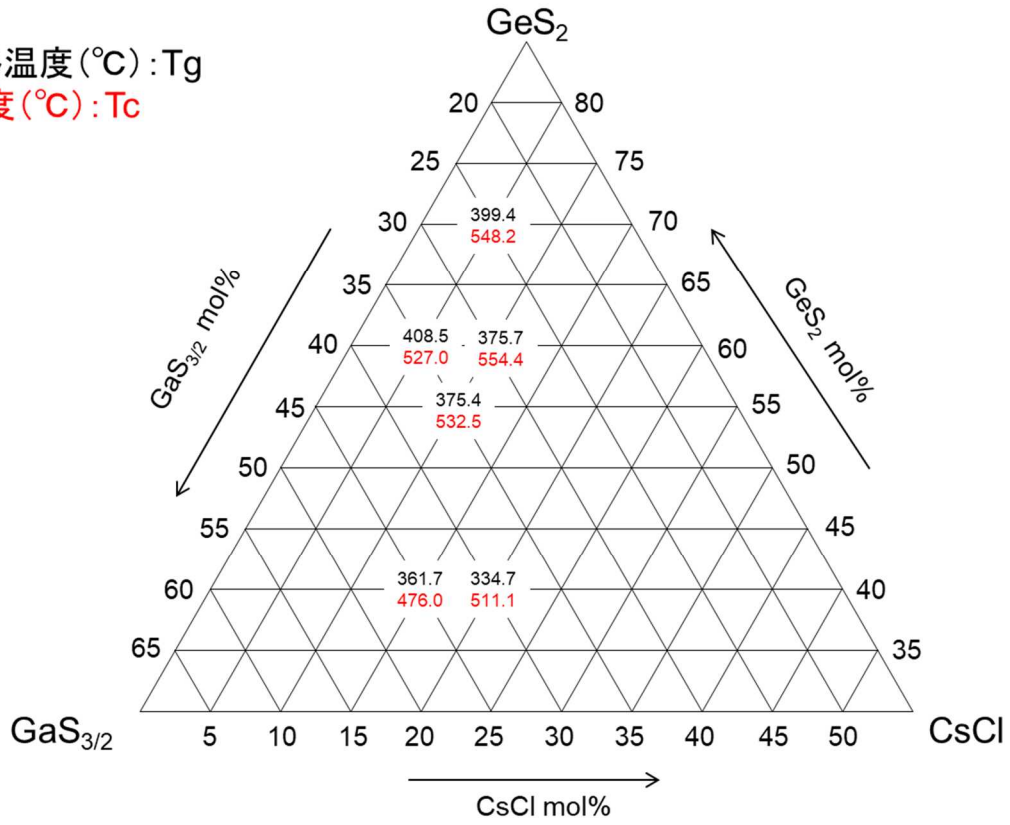
40GeS$_2$-40GaS$_{3/2}$-yBaX$_2$-(20-y)CsX　　屈折率 $n_{10.6\mu m}$

	y=0	y=2	y=5	y=10
X=Cl	1.907	1.885	-	-
X=Br	1.915	1.909	1.904	-
X=I	1.936	1.940	1.940	1.945

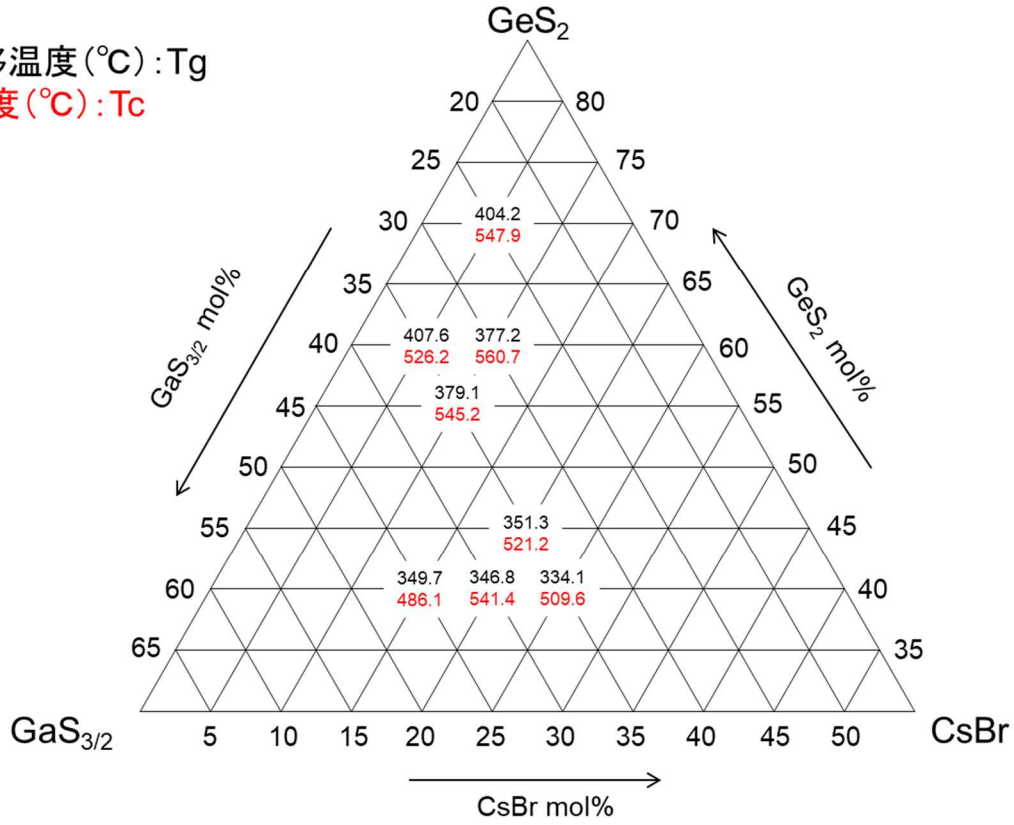
《熱的性質》

示差操作熱量計（DSC）で、各組成のガラス転移温度および結晶化温度を評価した。角組成のガラス転移温度および結晶化温度を図１８、表３に示す。

ガラス転移温度(℃):Tg
結晶化温度(℃):Tc



ガラス転移温度(℃):Tg
結晶化温度(℃):Tc



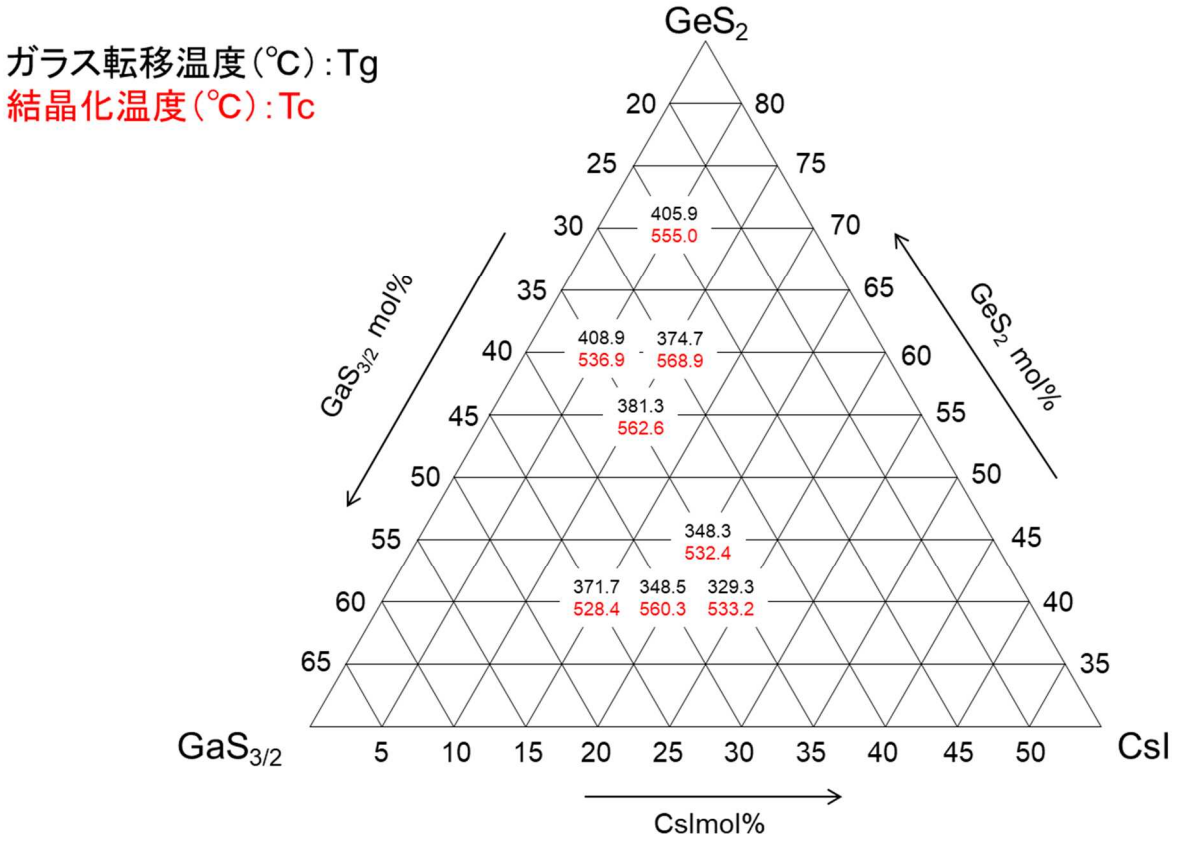


図１８

表３

$40GeS_2$-$40GaS_{3/2}$-$yBaX_2$-(20-y)CsX

ガラス転移温度(℃):Tg
結晶化温度(℃):Tc

	y=0	y=2	y=5	y=10
X=Cl	334.7 511.1	336.6 478.8	- -	- -
X=Br	346.8 541.4	339.1 533.7	352.2 452.8	- -
X=I	348.5 560.3	342.4 563.9	336.5 512.8	327.5 -

《化学的耐久性》

成形サンプルとして使用したガラス４種について小型環境試験機を用いて耐候性試験を行った。それぞれの結果を図１９～図２２に示す。

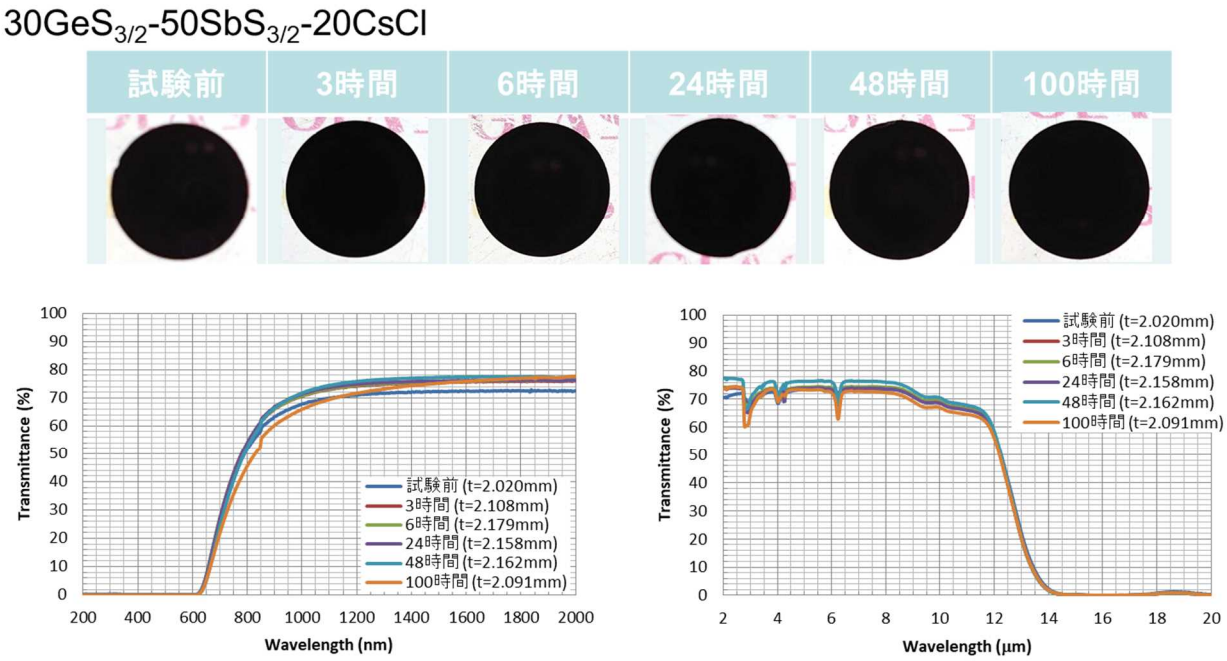


図１９（1st）

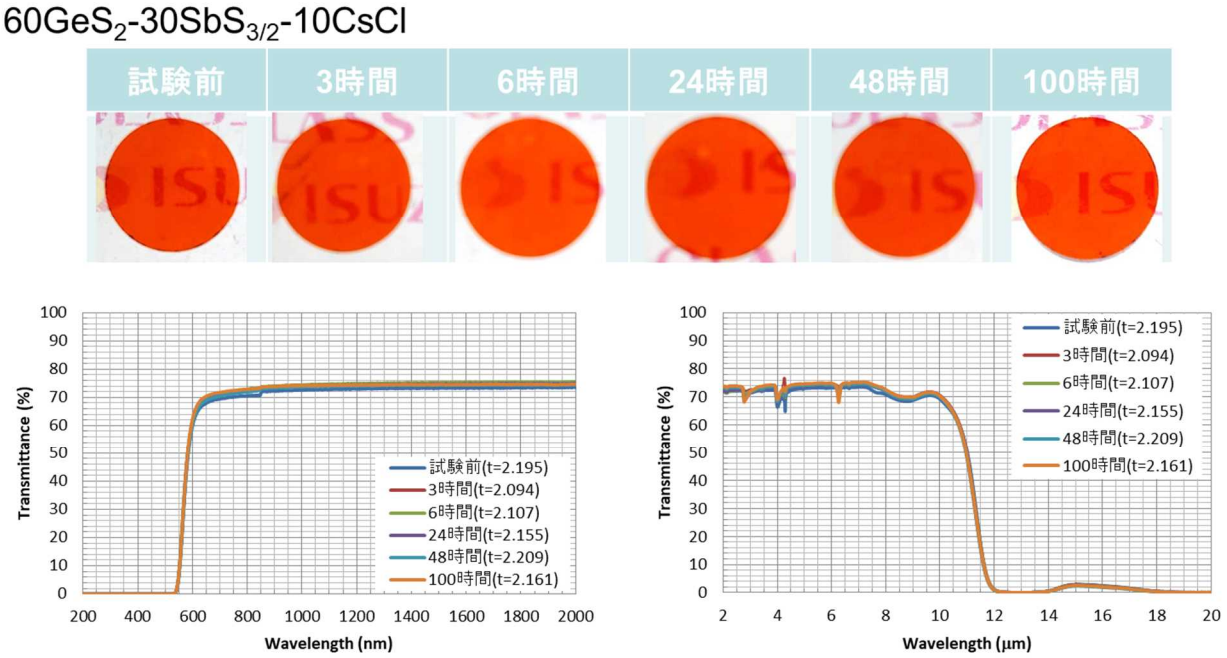


図２０（2nd）

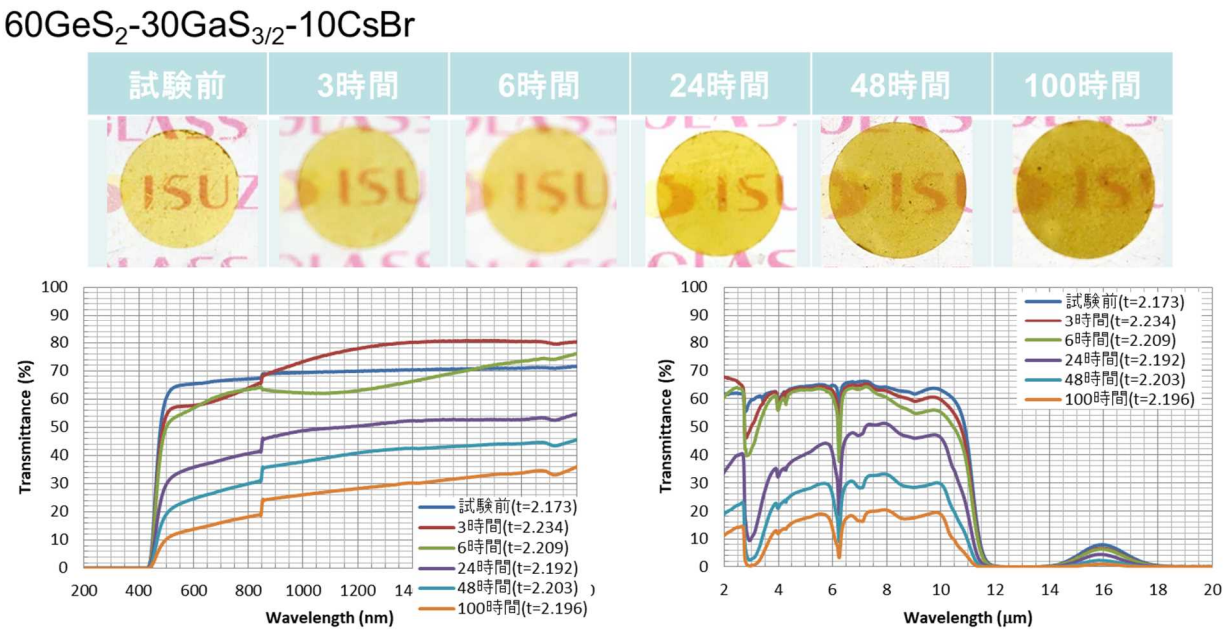


図２１（3rd）

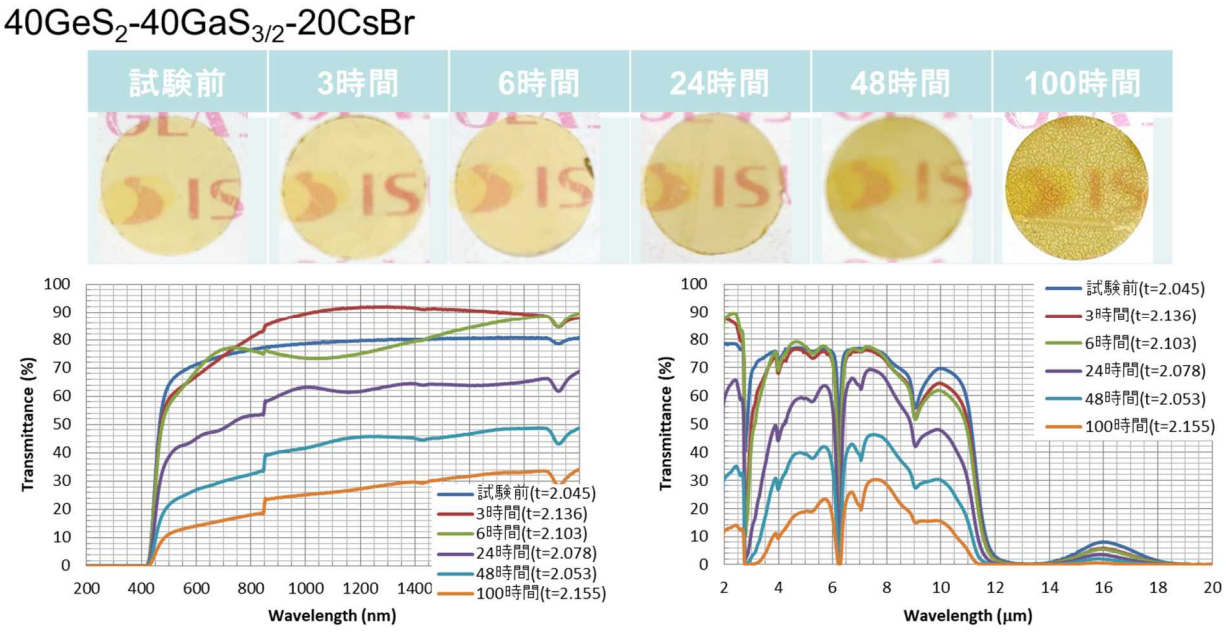


図２２（4th）

結果、Ge-Sb－CsX 系が耐候性を有し、Ge-Ga-CsX 系は耐候性が悪いことがわかった。これらは、ガラス形成に使用している元素の結合性の違いによるものと思われる。（図２３）また、ハロゲン化物が多いほど耐候性が悪いことも改めてわかった。

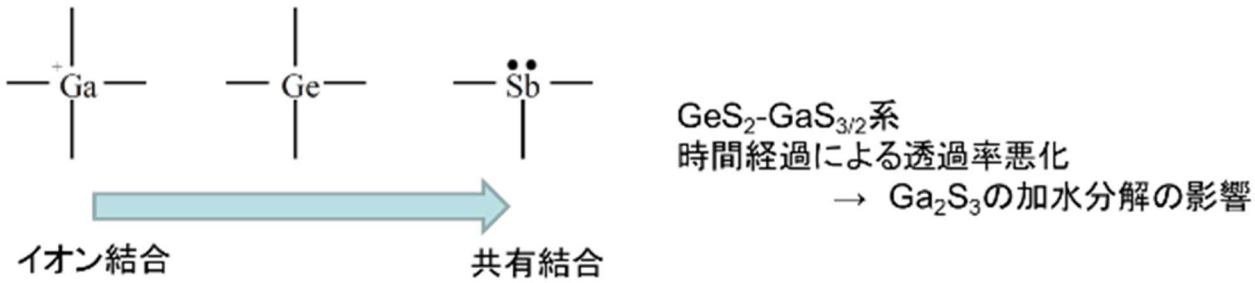


図２３

次に Ge-Ga-CsX 系の耐候性向上のため、保護膜の検討を行った。保護膜として ZnS、SiOx、TiO2 で検討した。蒸着前後の耐候性試験結果を保護膜ごとに図２４～図２６に示す。（基板は 3rd サンプル（$60GeS_2$-$30GaS_{3/2}$-10CsBr を使用）

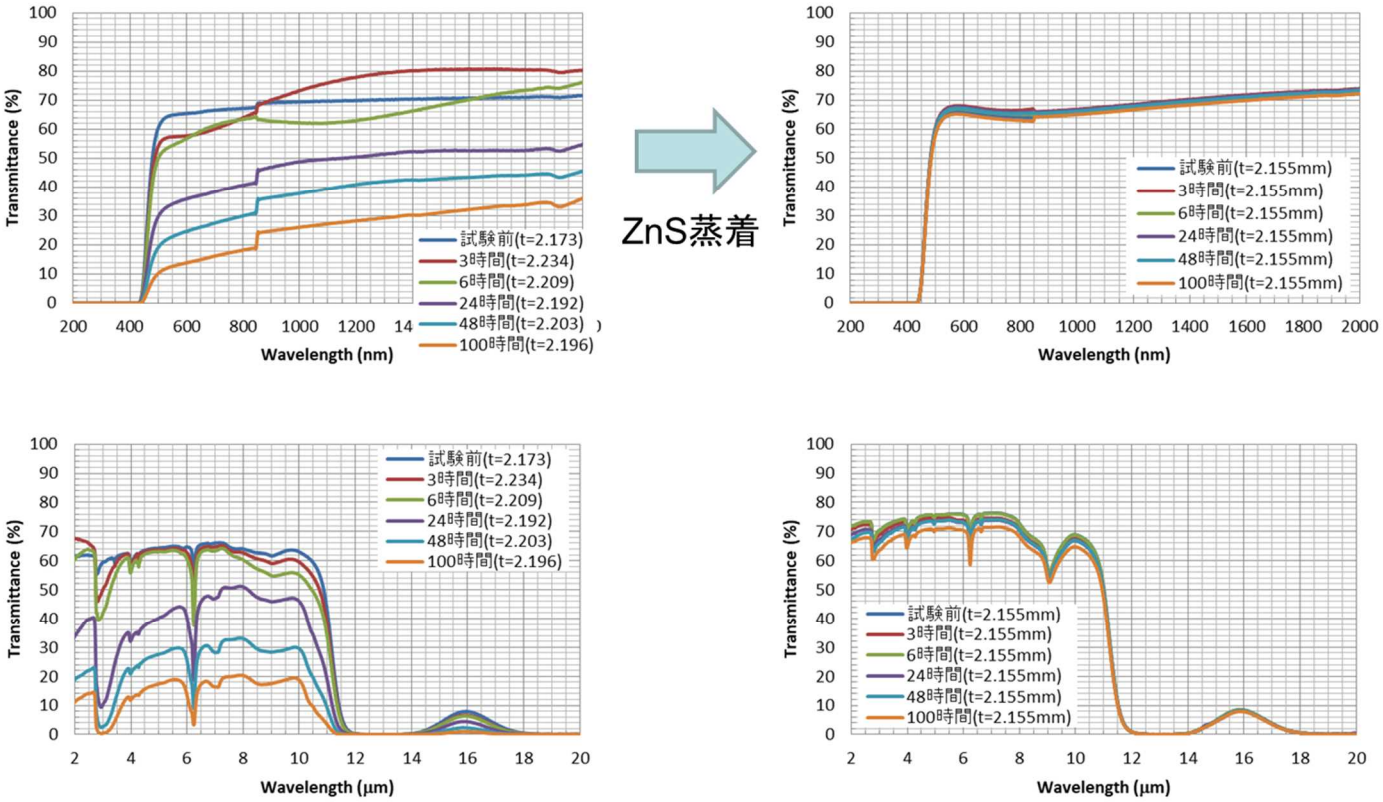
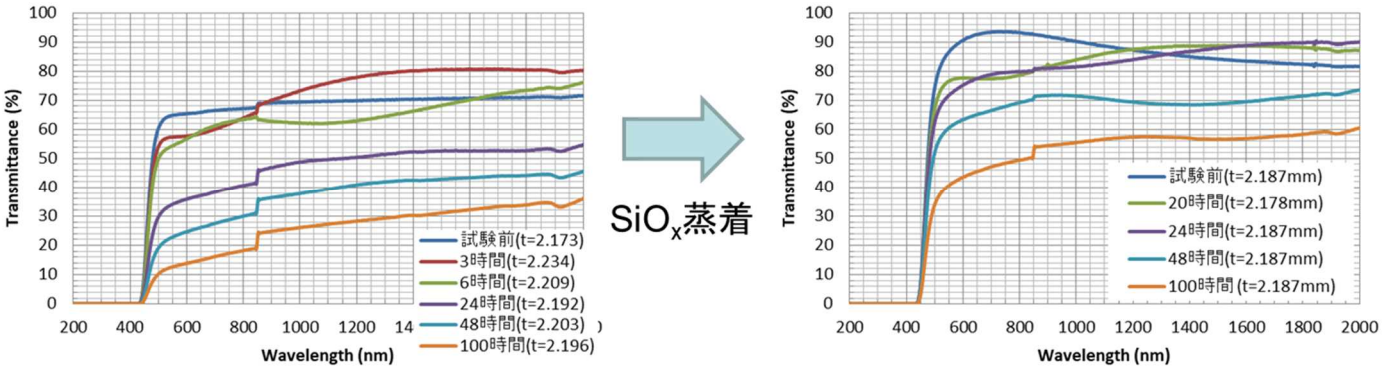


図２４



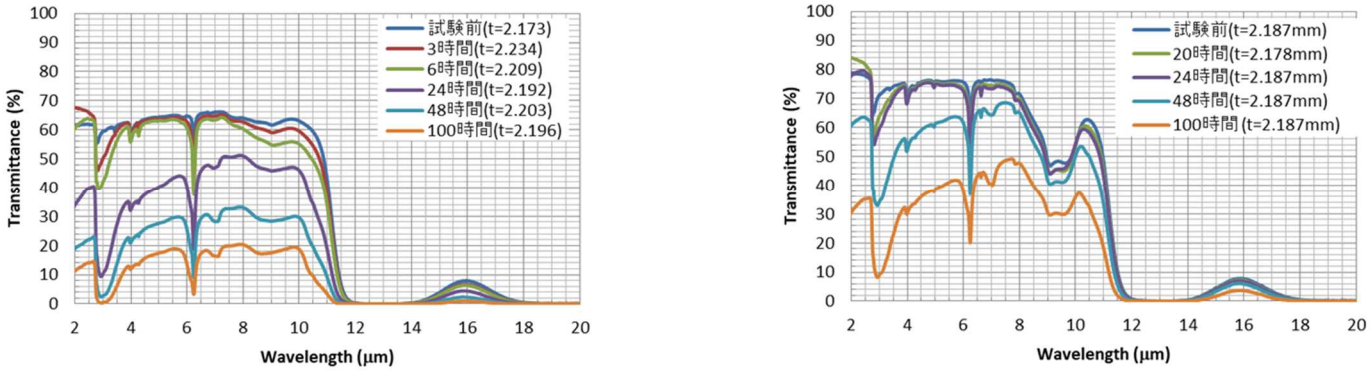


図２５

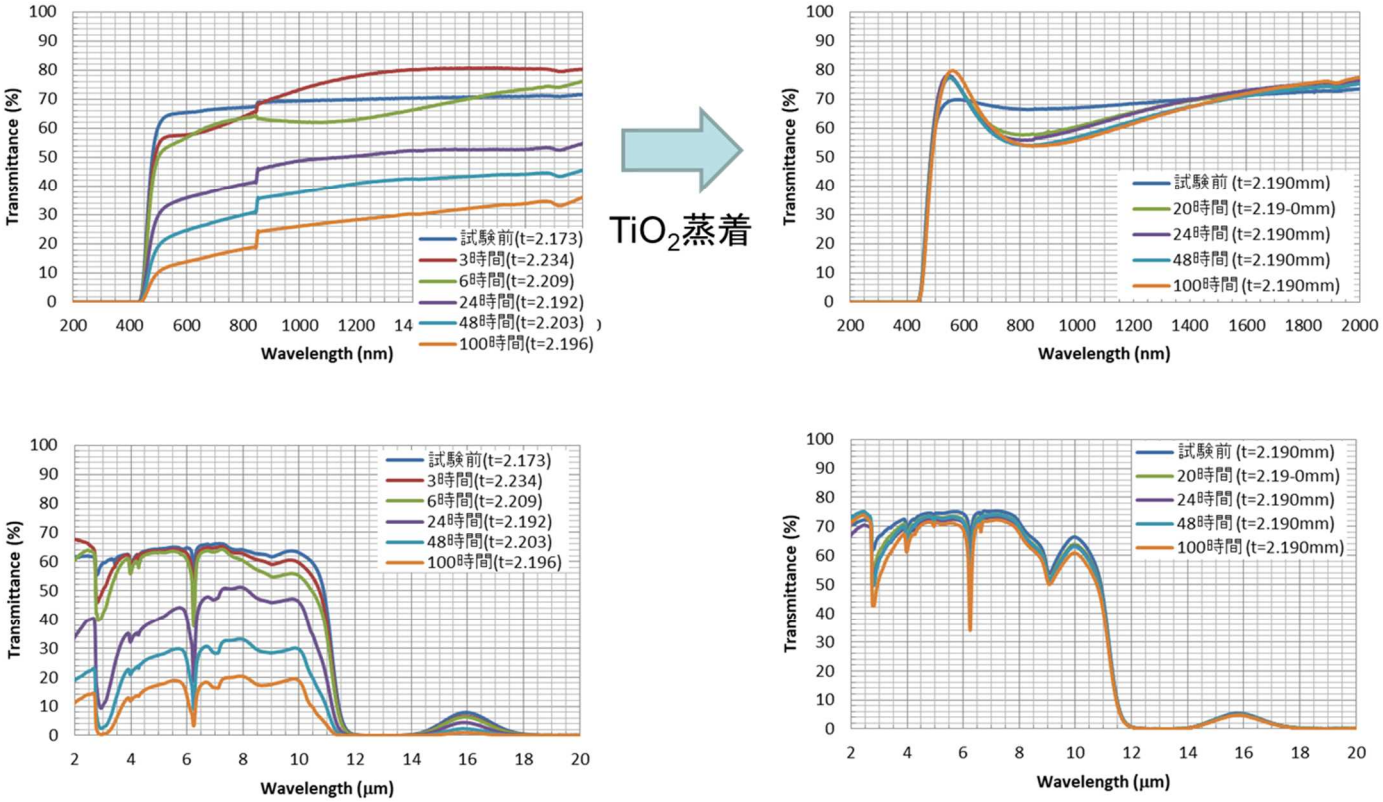


図２６

結果、基板のみでは耐候性が悪いものでも ZnS を塗布することにより耐候性が向上することを確認した。SiOx は水分か付着しやすく保護膜には不向きであることがわかった。

② 実施項目２ プレス成形加工によるカルコハライドレンズの作製（担当：パナソニック（株））

実施項目 2-(a) レンズ成形プロセスの構築

カルコハライドガラスをレンズ化するためには、従来の酸化物ガラスではない新たなガラス材料に適した成形プロセスを構築する必要がある。１年目である２０１７年度では、ガラスレンズ成形プロセス（図２７）における温度や荷重の精密制御を可能にするため、パナソニックが保有しているレンズ成形装置に新たなプロセスを２点導入した。従来の酸化物ガラス向けと比較して温度や荷重の分解能を一桁向上させた機構、またガラス変形に適した変形速度を調整できる機構をそれぞれ導入した。この新規プロセス制御方式を用い、新たなカルコハライドガラス材料に対して成形プロセスの温度や荷重の最適条件検討を行うことで、平板ガラスのへ成形制御に成功した（図２８）。２０１８年度はこの成形プロセスをベースに、新規に作製するカルコハライドガラスに対してレンズ成形の検討を実施し、カルコハライドレンズの成形に成功した。２０１９年度もこの成形プロセスをベースに、組成の異なるカルコハライドや微細構造転写の検討を実施した。

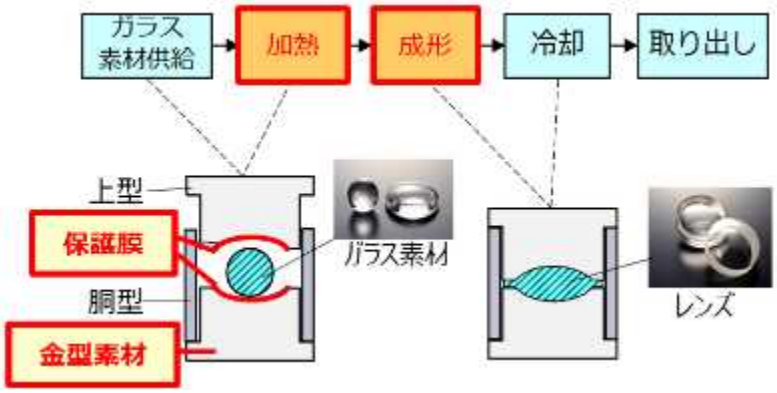


図２７　ガラスレンズ成形プロセスの概要

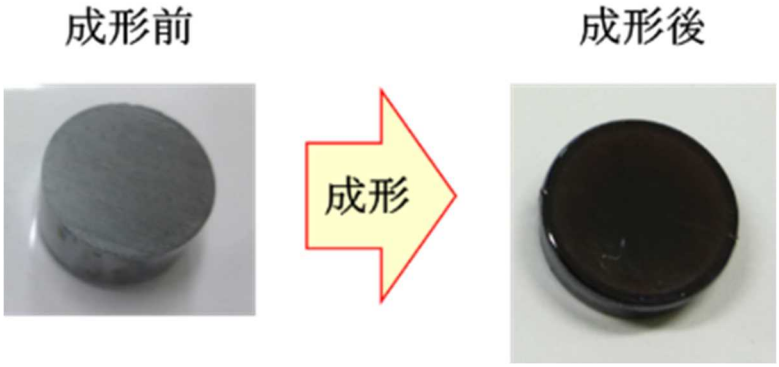


図２８　プレス成形で作製したカルコハライドの平板ガラス

実施項目 2-(b) 金型保護膜の研究

２０１８年度に引き続き、ガラス材料と反応しにくい組成や成膜プロセスについて、効果の

検証を実施した。２０１８年度に、カルコハライドガラスについては、材料組成によって保護膜との反応性や成形性が変わることが明らかになったことから、２０１９年度も新たなガラス組成に応じた最適な保護膜の検討を進め、評価を行い、その結果を 2-(c)における非球面レンズ及び微細加工レンズの作製に反映させた。

カルコハライドガラスは硫化物を主成分とする組成であるが、骨格もしくは添加元素の種類により大きく物性が異なる。特に、モールドプレス成形加工の温度域をはじめ、ガラスの変形時における粘性や脱ガスなどの物性も異なることから、基本的な成形プロセスは共通であるものの、材料組成に応じて最適な金型やその表面保護膜を選択する必要がある。今年度も 1-(a)で作製した新たなカルコハライドガラスに対して、最適な金型保護膜および表面処理方法の検討を行った。

《熱物性の測定》

成形評価用として検討したカルコハライドガラスの組成は、GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX （X=Cl、Br、I）である。２０１７年度に平板ガラスへの成形検討を実施した組成（GeS-SbS-CsCl：CsCl1）や２０１８年度にレンズ成形したガラスと熱特性がどう違うのかを把握するため、ガラス転移点および結晶化温度と熱膨張係数を測定した。材料組成によるガラス物性の一覧を表〇に示す。２０１８年度に検討したカルコハライドガラス（GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX （X=Cl、Br、I））は１種類であったが、２０１９年度は実施項目 1-(a)で作成した数種類のカルコハライドガラスについて測定した。ガラス転移点や結晶化温度が幅広くばらついていることが分かる。組成が異なるカルコハライドガラスに対する適切なプロセスを構築する必要がある。

表４　ガラス組成と物性一覧

２０１８年度検討

材料	カルコゲナイド (SF2)	カルコハライド (CsCl1)	カルコハライド(GeS-GaS-CsX)		
			X=Cl	X=Br	X=I
ガラス転移点（℃）	244	243	376	377	375
結晶化温度（℃）	368	397	555	561	569
熱膨張係数（-7/K）	146	227	150	150	157

２０１９年度検討

材料	カルコゲナイド (SF2)	カルコハライド (CsCl1)	本年度取り組み カルコハライド(GeS_2-$GaS_{3/2}$-CsX)		
			X=Cl	X=Br	X=I
ガラス転移点Tg（℃）	244	243	348～408	346～407	334～408
結晶化温度Tc（℃）	368	397	528～562	486～561	476～569
熱膨張係数α（-7/K）	146	227	150	150	150

《ガラス成形プロセスの最適条件検討》

昨年度に開発したカルコハライドガラス成形プロセスをベースに、組成が異なるカルコハライドガラスでも成形可能とするプロセスの開発を実施した。とりわけハロゲン添加が多いガラスは成形温度も高くなり成形困難な傾向であった。まずは成形時の課題を抽出した。成形課題

は２０１８年度に検討した結果と同様であった。その結果を図２９に示す。変形時の高温から冷却過程の低温まで下げる温度差によって生じる割れやクラック、ガラスと金型表面が融着するガラス付着および表面荒れに起因する白濁が主な発生課題であった。

さらに、どのような成形温度域でこれらの課題が発生するのかについて、詳細検討を行った。結果を表５に示す。精密な温度と変形制御プロセスを用いて網羅的に成形条件検討を行ったところ、非常に狭い範囲で良好に成形できる条件域を見出すところができた。しかしながら、安定的に連続成形できるまでは至らず、特に金型表面へのガラス付着課題が頻発して発生したため、ガラスと金型表面での反応を防止する対策がより一層必要であることがわかった。

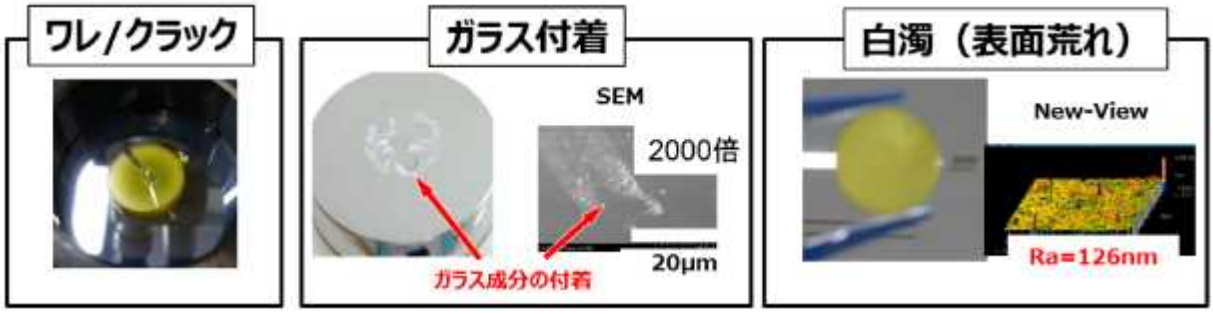


図２９　ガラスの主な成形課題

表５　ガラス組成に対する課題発生状況の一覧

			GeS-GaS-CsX								
			X=Cl			X=Br			X=I		
変形量	温度	時間	ワレ	付着	白濁	ワレ	付着	白濁	ワレ	付着	白濁
0.4mm	低温	長時間	△	×	○	△	×	○	△	×	○
			○	×	○	○	×	○	×	×	△
			○	△	○	○	△	○	△	×	×
			○	△	△	○	△	△	○	△	×
	高温	短時間	○	×	×	○	×	×	○	×	×

○：安定的に良好　△：一部に異常　×：異常あり

《ガラス付着対策》

図３０にガラス付着対策について示す。２０１８年度はガラス付着課題への対策として、金型表面の保護膜検討を行った。酸化物ガラスの成形時にもガラス付着課題は多く発生することがあったが、本研究ではカルコハライドガラスという硫化物系の非酸化物が対象になるため、従来とは異なる対策が必要になる。そこで、カルコハライドガラスの組成である硫黄とハロゲンに着目した。この硫黄やハロゲンと反応しにくい元素を洗い出し、薄膜にした状態で高温時の反応性の違いを検証した。その結果、硫黄に対して腐食しやすい金属薄膜はガラス付着を発生しやすい傾向を示したが、耐腐食性のある貴金属薄膜はガラス付着が発生しにくいことがわかった。また、その貴金属薄膜と金型素材の密着性を上げるために、適切な中間層を選定した。検証結果を成形用の金型に反映し、同様にテストを行った結果、ガラス付着に対する効果を確認することができた。２０１９年度は上記取り組みを、より安定化する開発を継続するとともに、ガラス材料の発生するガスについても対策を行った。カルコゲナイドガラスを成形する際、ガラスは高温に温められるためガラス表面からガスが発生する。このガスが金型保護膜に堆積

してガラス付着などの原因になることが考えられる。そこで発生するガスを最小限にとどめるため、成形前のガラスに前処理を実施した。さらにカルコハライドガラスは非酸化物ガラスであり、成形雰囲気の酸素の影響でガスを発生しやすくなることが想定された。そこで成形中の雰囲気の酸素濃度を極力下げた。その結果、複数の組成のカルコハライドガラスに対してガラス付着付着することなく、レンズ成形を達成することができた。

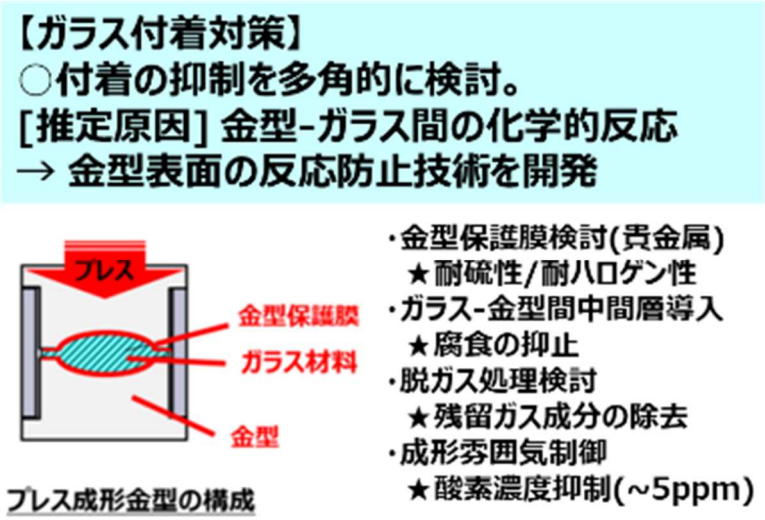


図３０　ガラス付着対策

実施項目 2-(c) 特殊形状レンズのプロセス研究

2-(a)及び 2-(b)で構築したレンズ成形プロセスや金型保護膜を用い、非球面レンズおよび微細加工レンズを作製した。平行して実施する 3-(b)で設計した広帯域光学系で使用するレンズ形状をモデルに、非球面レンズの作製に向けた成形プロセス開発を実施した。また、２０１８年度に作製した反射防止構造シミュレーションで設計した微細構造金型を用い、微細加工形状を直接レンズに転写する成形プロセスの検討を行うことことで、微細構造を導入するための成形プロセスを構築した。なお、3-(b)のレンズ設計シミュレーションにより回折レンズの導入は不要となったため、回折レンズを形成するプロセス条件は実施していない。

《非球面レンズの成形プロセス検討》

上記 2-(b)ガラス付着課題の対策として得られた金型構成、非球面レンズ成形用の金型を作製した。成形後のレンズ外形は直径が 16mm、厚みとしては中心厚が 1.25mm、外周のコバ厚が 2.05mm となるように、成形用金型およびカルコハライドガラス材料の形状を設計した。金型の表面形状は、両面とも非球面形状であり、ベース R の曲率としてはそれぞれ 59mm、19mm となるよう加工を施した。レンズ用のカルコハライドガラスは円柱材料から円板状に複数枚切り出し、平面形状になるよう切断・加工処理を施した。このガラス材料を非球面形状に加工した金型内に挿入し、2-(a)の成形プロセスを用いてレンズ成形を行った。金型保護膜の効果や総菜から発生するガス抑制効果によりガラス付着することなく、図３１に示す凹メニスカス形状の非球面レンズを作製することに成功した。レンズの非球面形状や面粗度を測定したところ、面荒れや転写不良も発生しておらず、良好であることを確認できた。

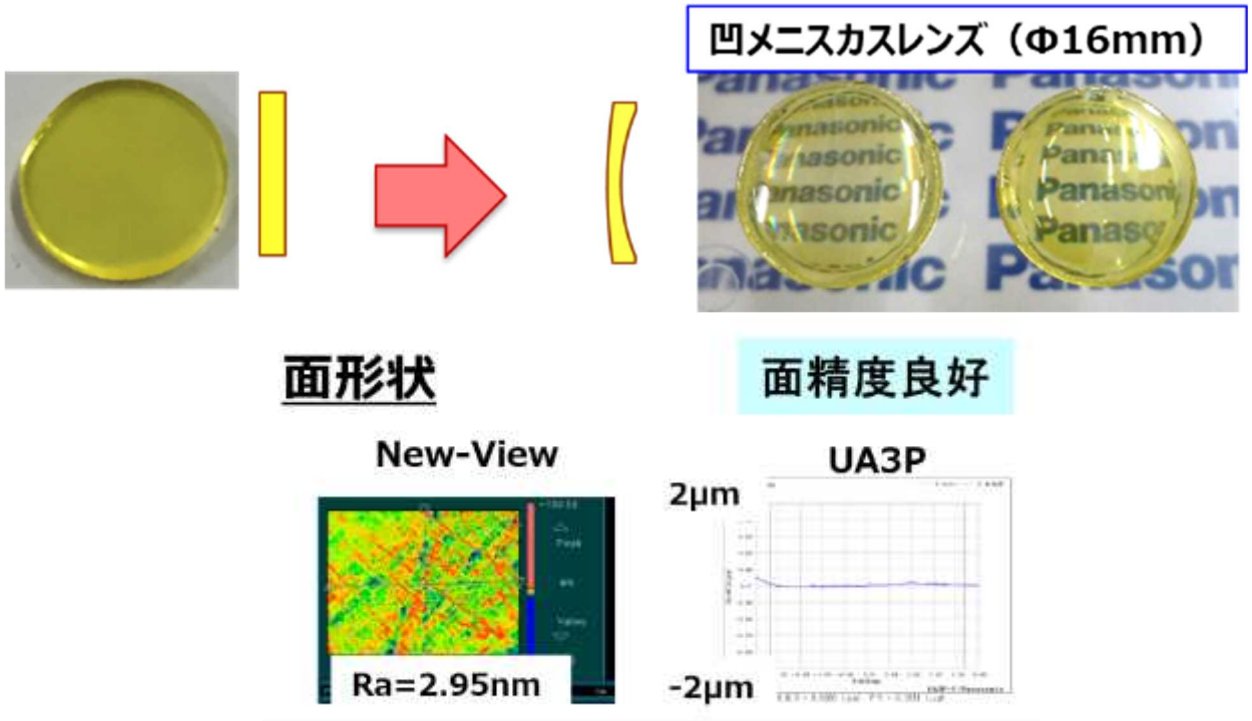


図３１　作製した非球面レンズ（凹メニスカス形状）

《微細加工レンズ用の金型作製検討》

反射防止効果を有する微細加工の形成されたレンズをモールドプレス成形にて作製するため、今年度は、２０１８年度の成形用金型作製検討の知見を活かし、3-(c)反射防止構造シミュレーションで最終決定した微細加工形状のパターンを有する金型を作製し、モールドプレス成形プロセスを用いてレンズへの転写検討を実施した。

3-(c)反射防止構造シミュレーションと連携を取りながら、作製する微細加工の形状を決定した。まずは、赤外域の波長における反射防止構造の形状を検討したところ、微細加工のピッチと高さは4μmが最適であり、高さは2μmあれば反射防止効果が得られることが分かった。金型加工は、昨年度から開発を進めている機械加工と今年度検討開始をしたエッチング加工の両方で作成を試みた。作成した金型のSEM像を図３２に示す。狙った周期構造を製作することができた。

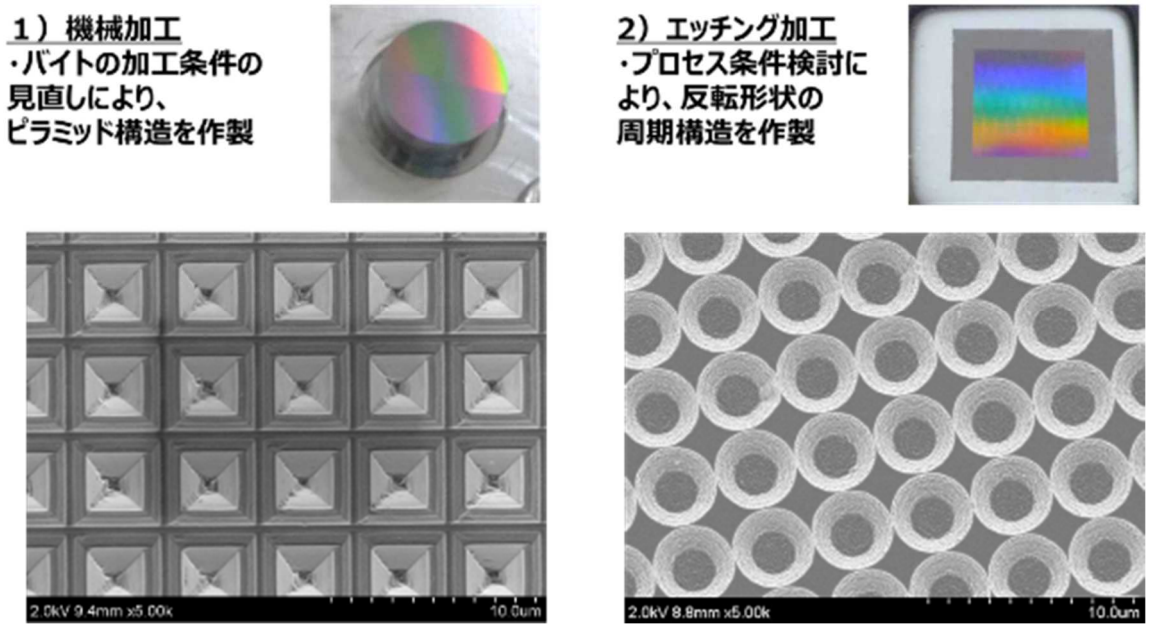


図３２　作製した微細加工形状の表面SEM像
（左図）機械加工の例、（右図）エッチング加工の例

《微細構造レンズの成形検討》

作成したエッチング製の微細構造金型を用い、ガラス平板への成形を実施した。初期検討としてカルコゲナイドガラスの成形からスタートした。成形した平板の外観写真とSEM像を図３３に示す。約80%転写を達成できた。

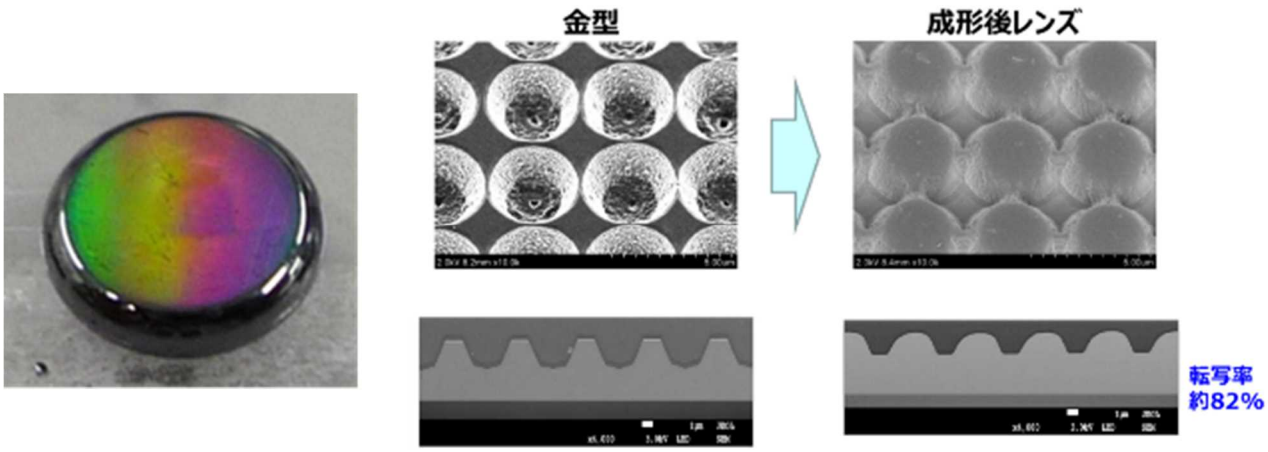


図３３　微細構造成形（カルコゲナイドガラス）

次に、作成した機械加工製とエッチング製の両方の金型を用いて、カルコハライド平板の成形を検討した。成形した平板の外観写真と SEM 像を図３４の示す。外観写真から、虹目があることから前面にわたって微細構造の転写ができていることが分かる。しかしながら SEM 像から推測される転写率は、約 50%程度と 80%以降の目標は達成できなかった。転写率を向上されるガラス全体が割れてしまうことが原因である。今後、成形プロセスを改善して改善が必要である。

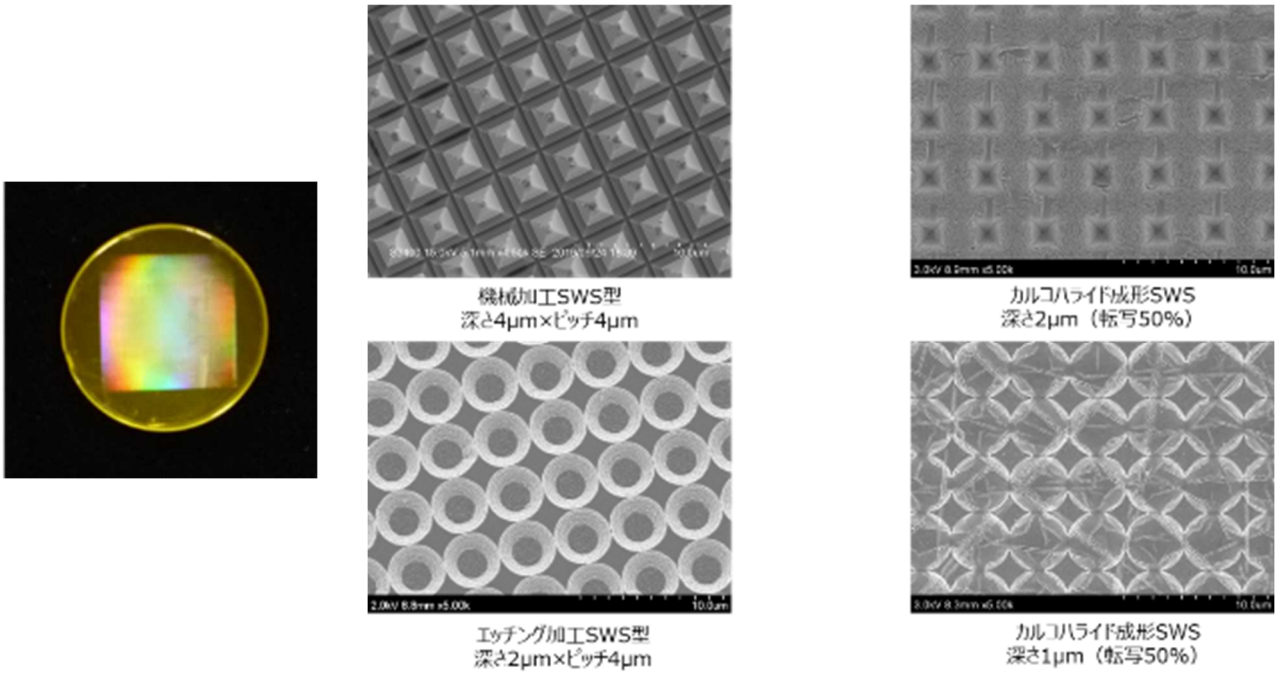


図３４　微細構造成形（カルコハライド）

③　実施項目３　可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学設計（担当：パナソニック(株)）

実施項目 3-(a) 光学特性の精密評価

光学設計に必要となる光学特性のデータとして、1-(b)で作製した材料を平板ガラスに変形させ、分光エリプソメーター等を用いた精密評価を行うことにより、屈折率の波長依存を明らかにした。赤外線(波長 2～20μm)と可視光(波長 0.4～2μm)については分光エリプソメーターを用い、可視光についてはさらに精密屈折率計（波長 0.4～0.7μm）を用いて、エリプソメーターの絶対値保証も試みた。図３５に使用した測定器を示す。図３６に屈折率測定をしたカルコハライドの一例を示す。

図３５　屈折率測定機

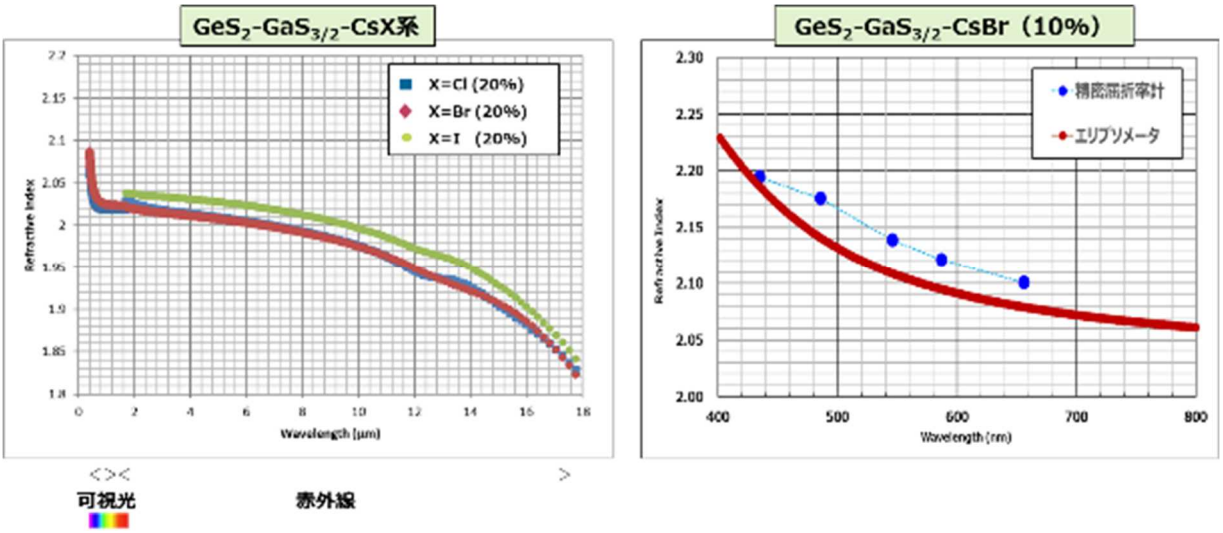
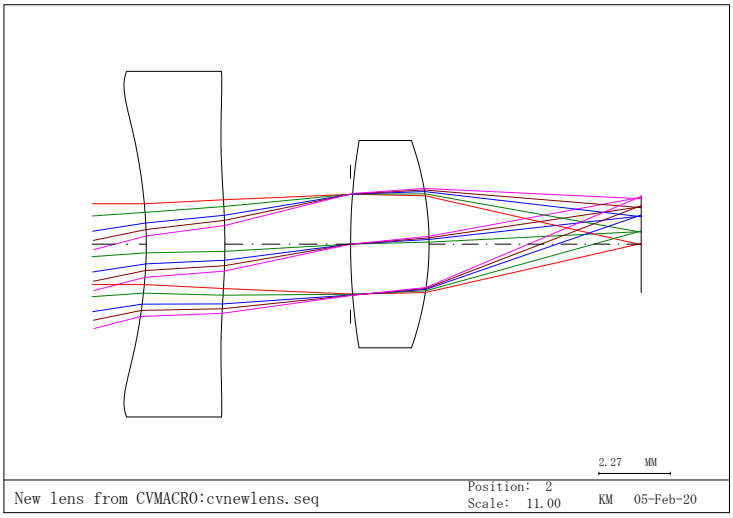


図３６カルコハライドガラスの屈折率測定結果
左図　可視と赤外のエリプソ結果　右図　可視でのエリプソと精密屈折率計の結果

可視と赤外で別々のエリプソメーターで測定した結果をつなぎ合わせてプロってしているものの、屈折率の大きな乖離はなく連続性が見られた。このことからエリプソメーターを使用して、可視から遠赤の定性的な評価は可能である判断した。また可視において、精密屈折率測定系とエリプソメーターの値を比較すると近い値を示していることが分かる。可視および赤外域において、波長に対する屈折率の値を得ることができた。

実施項目 3-(b) レンズ設計シミュレーション

3-(a)で評価した屈折率データを基に、レンズ設計シミュレーションを実施して可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系の設計を行った。図３７(a)に可視、図３７(b)に遠赤外の光学設計結果を示す。カルコハライド材料の光学特性データを用い、実機での原理検証を想定し、2 枚組の簡易構成とした。L1 レンズは凹メニスカス非球面レンズで、L2 は両凸球面レンズである。L1、L2 ともに同じカルコハライド材料を使用している。設計したデータをもとに、実機での検証を実施した。可視と遠赤に共通して使えるイメージセンサーが存在しないことから、それぞれ別々のイメージセンサーを用いた（可視センサー　画素数：1280×1080、画素ピッチ：2.2μm　/　遠赤センサー　画素数：80×80、画素ピッチ：34μm)。
カメラと画像例を図３７(c)に示す。レンズ鏡筒は共通として、可視と遠赤のカメラでそれぞれ撮影した。分解能や明るさには課題はあるものの、開発したカルコハライドレンズを用いて可視と遠赤画像の同軸でのイメージングが可能であることが実証できた。



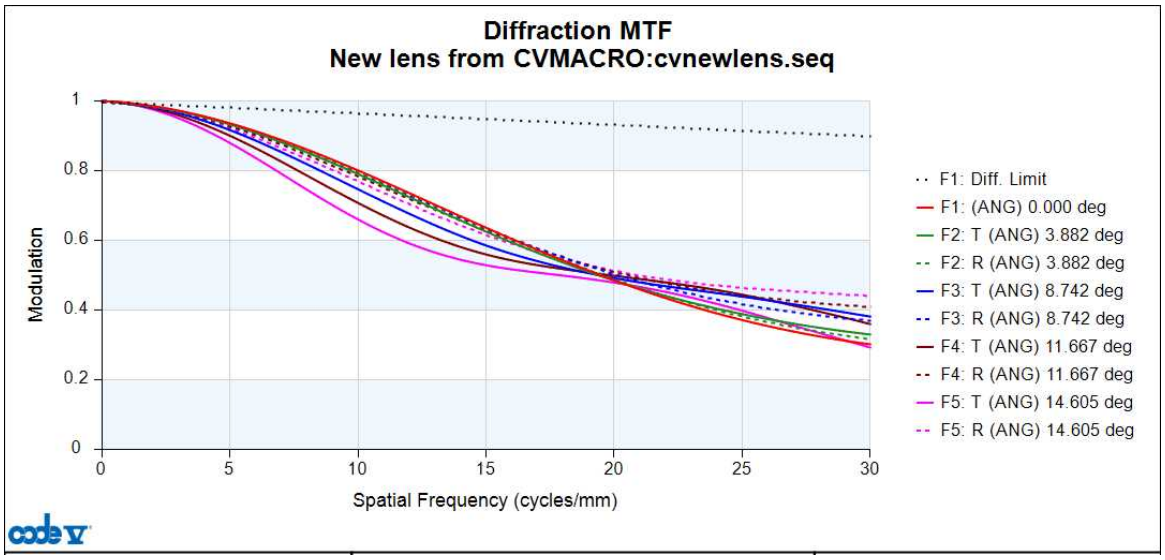
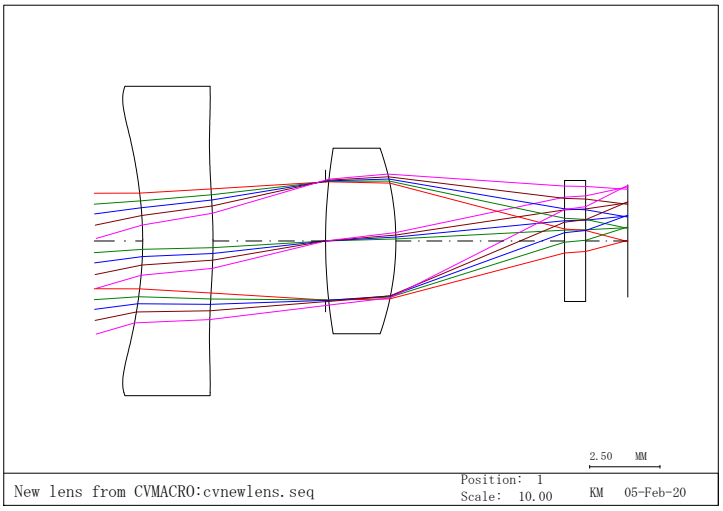


図３７(a)　可視光学設計結果



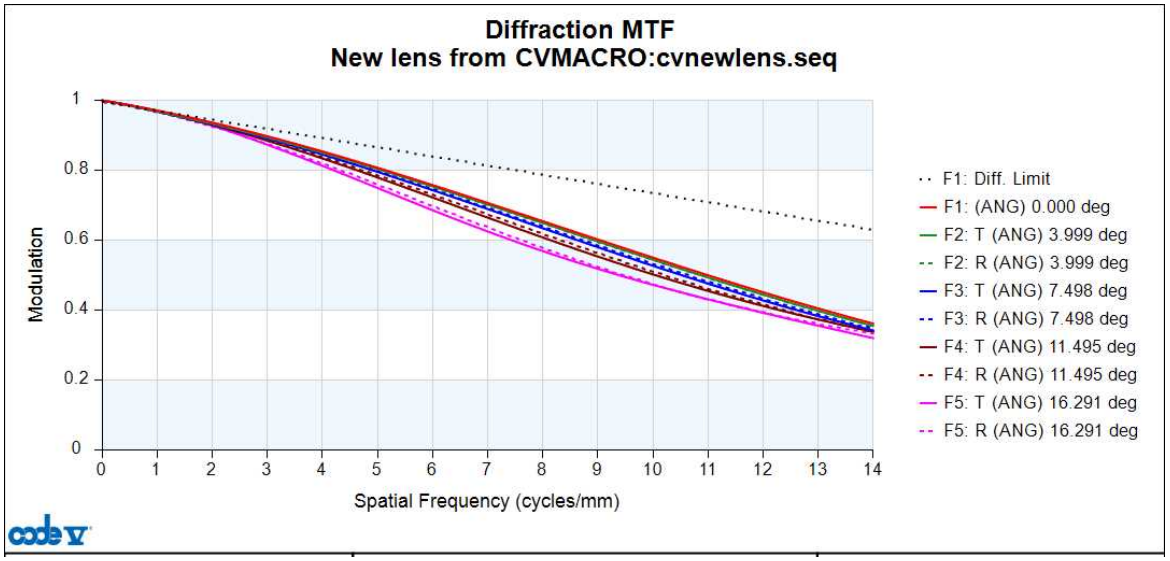


図３７(b)　遠赤外光学設計結果

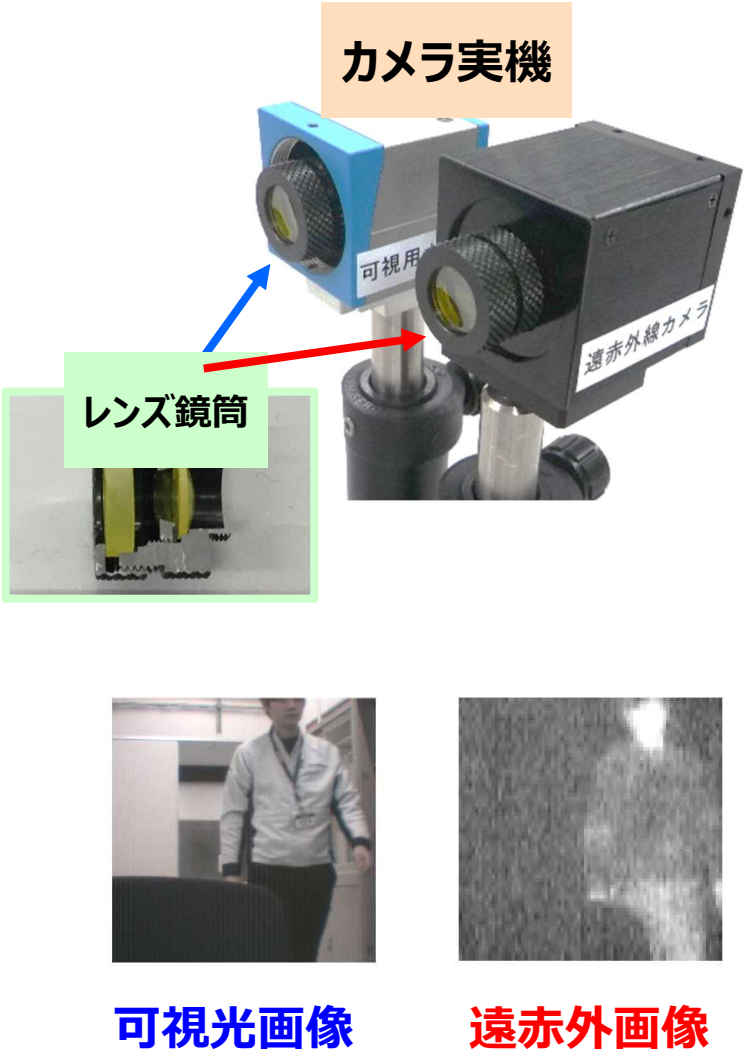


図３７(c)　可視光から遠赤外線までを同軸で撮像可能な光学系によるカメラでの実証

実施項目 3-(c) 反射防止構造のシミュレーション

非球面レンズの反射防止のためにレンズ表面に形成する微細構造について、電磁界シミュレーションを用いて微細構造の形状やアスペクト比の最適化を行った。既存研究において実施した可視光域における幾何光学及び電磁界シミュレーションをもとに、3-(a)で評価した屈折率データを考慮しながら、遠赤外線までの波長帯に展開したときのシミュレーションを実施した。結果を、図３８に示す。波長 10μm にたいする反射率の変化をガラス屈折率 n=1.9750 とした際に解析したところ、4μm の構造周期にて大幅な反射低減が可能であることが明らかになった。また実際の成形品では、シミュレーション上の理想的な形状にならないことを考慮し、微細構造の高さや先端の尖り具合が変化した際の反射率への影響も解析した。高さは 2μm 程度、先端の尖り具合も半分の面積で平坦であっても、反射率を半分程度に抑えることが可能である結果を得た。

実施項目 2-(c)で得られた微細構造付のカルコハライドガラスの透過率を測定した。結果、何も構造がない平板と比べて透過率が大きく落ち込んでいることが判明した。そこで微細構造付のカルコハライド表面を詳細観察すると、無数のひび割れが発生していることが分かった。このひび割れにより光が散乱してしまい、反射率低減効果を検証できなかったと考えられる。なお構造による遠赤外の反射率低減効果としては、微細構造付カルコゲナイドガラスにて効果がみられている。

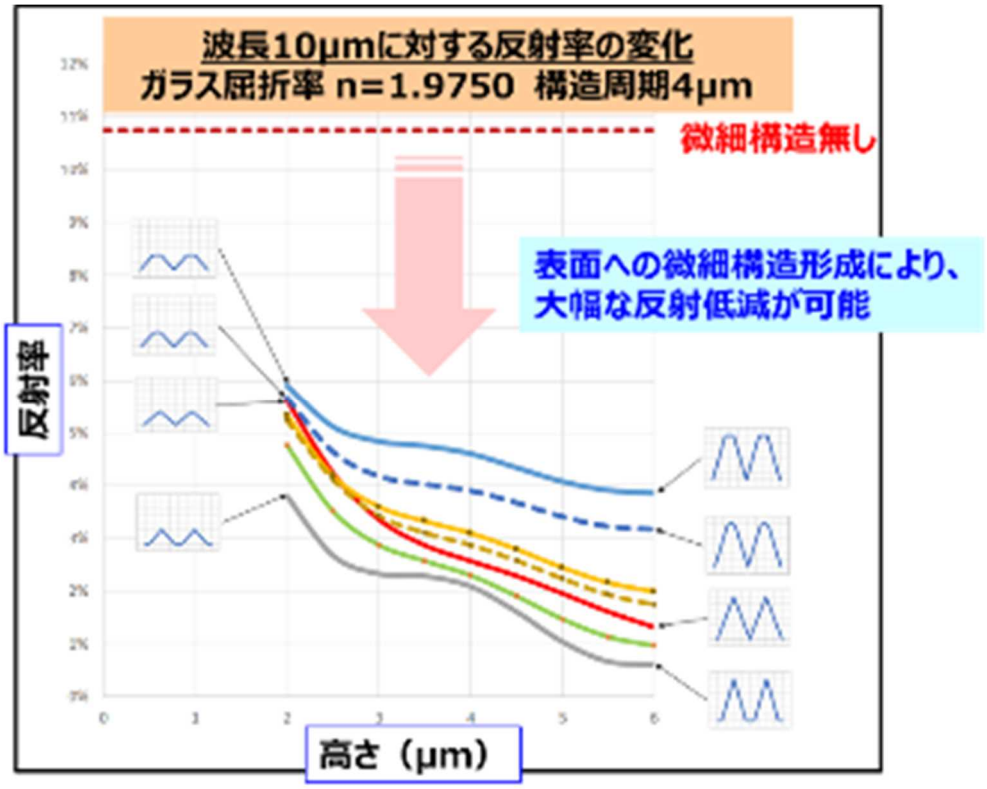


図３８　微細構造シミュレーション結果

④　プロジェクトの総合的推進（担当：パナソニック（株））

プロジェクト全体の連携を密にして研究を推進するため、ほぼ毎月、研究推進会議を実施し、お互いの進捗確認を実施、次に取り組むべき実験の指針を共有した。特に、光学特性で重要な屈折率測定に関しては、双方の担当者が同席した中で測定や解析方法について認識を合わせをおこない、今後のベースとなる条件や仕様を構築した。また、ガラス材料の作製については、必要に応じて外部の有識者から意見や助言を得ながら、研究プロジェクトを推進した。

本委託業務の実施により得られた成果について、国内の展示会に積極的に発表し、本研究の更なる進展を得ることができた。

３．成果の外部への発表及び活動

知的財産権の出願状況（計４件）

発明の名称	発明者 （所属）	出願番号 （出願日）
光学素子およびその製造方法	村田淳ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１８７５２５ （2018.10.2）
光学素子およびその製造方法	黒崎諒ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１９５２７１ （2018.10.16）
光学素子およびその製造方法	黒崎諒ほか （パナソニック株式会社）	特願２０１８－１９５２７２ （2018.10.16）
可視光から遠赤外光の波長領域の光線を透過するガラス材料	末次竜也ほか （株式会社五鈴精工硝子）	PCT/JP2020/002355（2020．1．23） 〈優先権出願：特願２０１９－１１０９１（2019.1.25））〉

展示会への出展状況（計４回）

展示会名称	開催日時	開催場所
nanotech2019	2019/01/30～2019/02/01	東京ビッグサイト
赤外線フォーラム	2019/07/26	立命館大学
赤外線フェア	2019/11/12～2019/11/14	科学技術館
nanotech2020	2020/01/29～01/31	東京ビッグサイト

４．まとめ、今後の予定

各実施項目において、当初立案した目標をおおむね達成するとともに、計画以上の成果を得た項目もあり、全体としても順調に研究を推進することができた。

光学材料については、カルコゲナイドガラスをベースにハロゲン化物を添加する組成研究に取り組み、目標である可視光の 0.4μm から赤外線の 12μm までの波長帯域を透過できるカルコハライドガラスを作製し、全域平均で 50%以上の透過率を得ることができた。さらに大口径化にも取り組み、当初目的のΦ10mm を大幅に上回るΦ30mm までのインゴットの製作に成功した。またコーティングすることで耐候性が大幅に向上することを確認し、実用化に向けて大きく前進した。

ガラス成形加工については、カルコハライドガラスに対して成形時の反応防止効果を有する金型保護膜や前処理技術を確立し、凹メニスカス形状の非球面レンズ（直径Φ16mm、厚み t 2mm）の作製に成功した。反射防止を目的とした微細加工/成形技術にも取り組み、シミュレーションから構造を決定し、理想的な微細構造金型の加工に成功した。微細構造金型によるカルコハライドの成形では十分な転写率は得られなかったものの、カルコゲナイドの微細構造成形には成功した。

光学設計については、実際に作製・評価したカルコハライドガラスの屈折率を用いて、広帯域の光学シミュレーション研究に取り組み、目標とする光学仕様を決定、さらに当初目的にはなかったものの、実際に可視から遠赤まで使用可能なレンズ鏡筒を試作してイメージング実証まで達成した。

外部への活動としては、特許を 4 件出願、展示会出展を 4 件、それぞれ完了し、得られた研究成果を形にすることができた。

今後は、カルコハライド材料については、透過率と耐候性の両立した材料開発を継続し、ラインナップの拡充をはかり商品化を目指していきます。

成形プロセスについては、カルコハライドガラスの非球面レンズや微細構造デバイスの量産プロセスを確立し、カルコハライドレンズの外販での事業化を目指します。

光学設計については、結像性能や明るさを向上したレンズ光学系の設計を進めるとともに、イメージセンサーや機構も含めた全体モデルの設計を実施、同軸の光学系で 1 台のカメラでの実現を目指します。