

解説

光学用プラスチック材料

河合 宏 政

日立化成工業(株)五井工場開発部 〒290 市原市五井南海岸 14

(1994年10月11日受理)

Plastic Molding Materials for Precision Optics

Hiromasa KAWAI

Production Development Department of Goi Works, Hitachi Chemical Co., Ltd.,
14, Goi-minamikaigan, Ichihara 290

1. はじめに

プラスチックは、任意の非球面形状のレンズを射出成形により短時間で容易に大量生産できるという利点を有する。また、軽量であることも機構設計上の利点となる。このような利点を生かして需要を拡大してきているプラスチックレンズは、近年では低コスト対応だけでなく、非球面を中心とする高精度な光学系への適用に重点を移しつつある。特に、CDやVD用のプレーヤ、カメラ、ムービー、投射型テレビなど民生用として大量に生産される光学機器では、プラスチック非球面レンズの導入により光学性能を低下させないでレンズ枚数を削減できることから、小型軽量で安価な新製品が続々と開発されている¹⁾。これらの中高精度プラスチックレンズの発展には、光学設計、成形、金型などの技術の進歩に加え、光学用途を目的とする新しいプラスチック材料が不可欠である。

本稿では、光学用プラスチックの種類と特性、今後の展望について解説する。

2. 光学用プラスチック材料の種類と特徴、用途

2.1 従来の光学用プラスチック

従来は、市販されているプラスチックの中で無色透明なものが、いわゆる「光学用プラスチック」として使用されてきた。したがって、これらはもともと光学用を目的に分子設計されたポリマーではないために、レンズ材料としてみた場合、それぞれ一長一短を有している。表1

に代表的な光学用プラスチックの特性を示す。

2.1.1 アクリル樹脂

ポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) は、プラスチック材料の中ではもちろんのこと、光学ガラスと比較しても同等以上のきわめて優れた透明性を有し、分散も小さい。また、硬度も高く、紫外線暴露による透明性劣化に対しても抜群の耐久性を有する。さらに、非晶性に優れ、光弾性感度も小さいため、射出成形により生じる光学的歪み(応力複屈折など)も最も小さい。このためプラスチックの女王とも呼ばれ、多くの精密成形レンズ材料に用いられてきた。この樹脂は分子量調節やアクリル酸メチルなどの共重合(数%)により成形流動性を変えることができる。このような性質を利用して流動性を変えた数種の一般グレードが用意されているが、レンズ用としては通常最も耐熱性が高く(熱変形温度 100°C)流動性の低いグレードが使用される。しかし、PMMAは吸湿性が大きいという欠点があり、このため湿度環境の変化に伴う形状・屈折率の変化が大きいことが、高精度用途へ適用する上で最大の障害となっている²⁾(図1参照)。また、耐熱性も十分ではない。さらに最近では、PMMAでも到達困難な低複屈折性を求められる偏光光学系用途が増加している³⁾。

ポリシクロヘキシルメタクリレート系樹脂 (PCHMA) は、PMMAと同様の優れた光学特性を有しつつ、吸湿性が小さいため、その低吸湿効果を生かしてカメラ撮影系レンズに実用化された例もある(図2参照)。この樹脂は、単体重合体では著しく脆いため射出成形が困難であり、通常はMMAとの共重合樹脂として検討に供せ

られる^{4,5)}。PCHMA は実用耐熱温度が PMMA よりも低いため、現在では後述の脂環式アクリル樹脂がこれに代って実用化されている⁷⁻⁹⁾。

また、無水マレイン酸、メタクリル酸、 α -メチルスチレン、N-フェニル系マレイミドなどを共重合したり、イミド化変性して大幅に耐熱性を向上させた超耐熱アクリル系樹脂も開発されている。しかし、いずれも自動車用

ランプなどを目的とした成形材料であり、透明性、複屈折、吸湿性などの特性に弊害が生じるため中高精度レンズへの適用は困難な場合が多い。しかし、これらの高耐熱領域においても、後述の脂環式アクリルに耐熱性モノマーを共重合するなどの手法を用いることにより、透明性、低複屈折性、低吸湿性を有しつつ、耐熱性を向上させた脂環式アクリル系樹脂の新グレードが開発されつつ

表 1 光学用プラスチック材料の特性

特 性	単位	ア ク リ ル 系				スチレン系
		PMMA	PCHMA	OZ-1000 ³⁾	OZ-1100 ³⁾	PS
屈折率 n_a		1.492	1.496	1.500	1.502	1.592
アッベ数 ν_d		58	57	57	56	31
全光線透過率	%	94	93	94	94	91
光弾性係数	注 ¹⁾	-6		-0.8	-0.3	
成形品複屈折	注 ²⁾	1	1	0.8	0.4	20
飽和吸湿率	%	2.0	1.2	1.0	1.0	0.1
熱変形温度	°C	100	91	105	110	90
成形収縮率	%	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5	0.2~0.4
比 重		1.19	1.17	1.16	1.17	1.06

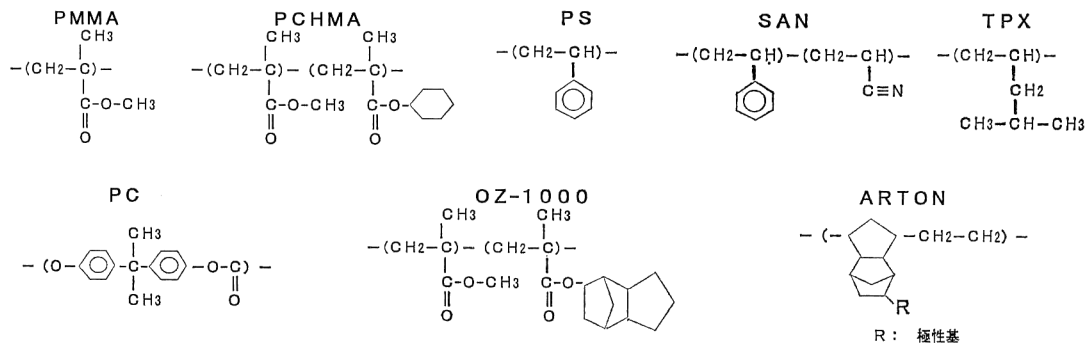
特 性	スチレン系	ポリカーボネート	ポリオレフィン系			
	SAN	PC	TPX ⁴⁾	APO ⁴⁾	ZEONEX ⁴⁾	ARTON ⁴⁾
屈折率 n_a	1.567	1.584	1.466	1.540	1.530	1.510
アッベ数 ν_d	35	31	61	54	56	57
全光線透過率	90	92	90	91	91	92
光弾性係数		90		8	6	4
成形品複屈折	15	8				1
飽和吸湿率	0.7	0.4	0.1	<0.1	<0.1	0.5
熱変形温度	93	130	90	155	123	160
成形収縮率	0.3~0.5	0.4~0.6	1.5~3			0.6~0.8
比 重	1.07	1.20	0.87	1.05	1.01	1.08

注. 1) 単位は、 $\times 10^{-13}$ cm²/dyne.

2) PMMA を 1 とした時の相対評価値.

3) OZ-1000, OZ-1100 は、日立化成の脂環式アクリル樹脂 (商品名: オプトレット) の品種名.

4) TPX (三井石油化学), APO (三井石油化学), ZEONEX (日本ゼオン), ARTON (日本合成ゴム) は商品名.



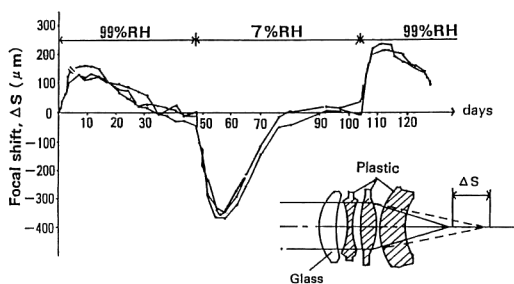


図 1 湿度変化に伴うプラスチック光学系の焦点距離移動²⁾

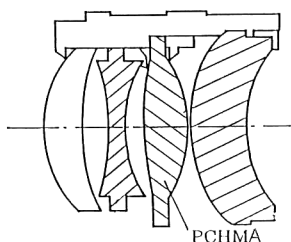


図 2 EXTRAMAX (コダック) 26mm F 1.9¹⁰⁾

ある¹²⁾。

2.1.2 スチレン系樹脂

ポリスチレン樹脂 (PS) は、屈折率が高く、レンズ設計で薄肉化が可能となる。しかし、成形時にベンゼン環が分子配向することに起因する複屈折が非常に大きいこと、紫外線暴露によりベンゼン環が反応して着色劣化しやすいこと、実用耐熱温度が低いことなどの欠点があるため、精密光学分野ではあまり使用されていない。

スチレン・アクリロニトリル共重合樹脂 (SAN) は、屈折率、分散などの光学特性は PS に類似しており、紫外線劣化および成形時の複屈折の点では PS より若干良好である。また、耐熱性も PS より若干高い。そこでこれらの材料の高分散性を利用して色収差補正用のフロントガラス相当材料として、低分散性であるクラウンガラス相当材料 (アクリル系樹脂) と組み合わせて利用される場合がある²⁾ (図 2 参照)。

2.1.3 ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート樹脂 (PC) は、透明性、屈折率、分散などの光学特性は PS に類似しており、紫外線劣化および成形時の複屈折の点では SAN と類似している。しかし、優れた耐熱性、耐衝撃性を有しており、吸湿性も小さい。レンズ用途には、耐熱性と耐衝撃性を若干犠牲にして成形流動性と透明性を改良した光学グレードが用いられる。光学用 PC は、CD などの光ディスク基板に採用されているが、光弾性感度が大きいので、アクリル

樹脂製レンズの低複屈折性能には及ばない。したがって、複屈折がほとんど問題とならないレンズ用途で、高分散性を利用して色収差補正用として、低分散性であるアクリル系樹脂と組み合わせて利用される場合が多い⁶⁾ (図 3 参照)。

2.1.4 ポリオレフィン系樹脂

一般にポリオレフィン樹脂は結晶性ポリマーであり、屈折率、密度等の異なる結晶相と非晶相の混合形態よりなる高次構造を有する。このため、光散乱による白濁曇り、光学的異方性、成形収縮率が大きいなどの本質的欠点を有し、光学用途に使用できる樹脂はほとんどなかった。しかし、ポリメチルペンテン樹脂 (TPX) は、結晶相と非晶相の屈折率が近いので、ある程度透明性を有する。性質はポリオレフィンに共通したものであり、比重が小さく、低吸湿性、耐化学薬品性などに優れる。また、近紫外側の光透過波長範囲が最も広い。このため血液検査用セルなどの生化学分析用途の透明材料に使用される場合もある。しかし、成形収縮率が非常に大きいため、精密成形が困難であり、コート膜の密着性も劣るため、中高精度レンズにはほとんど使用されていない。

2.2 最近開発されている光学用プラスチック

2.2.1 脂環式アクリル樹脂

ポリトリシクロデシルメタクリレート系樹脂 (オプトレック OZ-1000) は、はじめから光学用途を目的として、PMMA の欠点を本質的に改良するために分子設計された新しい脂環式アクリル樹脂である⁷⁻⁹⁾。この樹脂は、疎水性で極性が小さく、立体的に剛直な脂環基をポリマー側鎖に導入することにより、PMMA より優れた低複屈折性、低吸湿性、耐熱性を兼ね備えている。また、独自の製法により PMMA 並みの優れた透明性、成形性を有し、異物もほとんど副生しない。このため、CD、VD プレーヤや CD-ROM ドライブ用のレーザーピックアップレンズ、カメラやムービー用の各種レンズなどに実用化されている^{10,11)} (図 4 参照)。

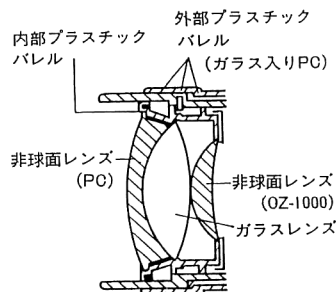
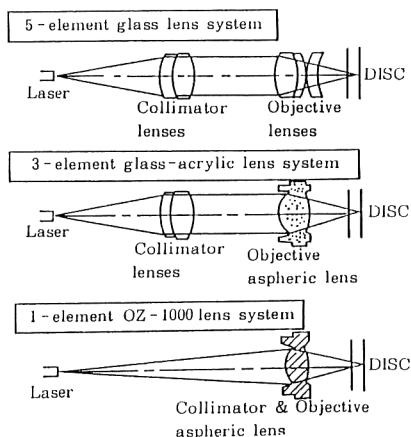


図 3 プラスチック・ズームレンズ系 (日立)⁶⁾

図4 CD再生用ピックアップ光学系の変遷⁷⁾

また、脂環式アクリル構造にさらに耐熱性のモノマーを共重合することにより、透明性、低吸湿性を維持しつつ、光弾性感度をさらに小さくして超低複屈折とし、しかも耐熱性を高めた脂環式アクリル樹脂（オプトレット **OZ-1100**）も開発されており、ファクシミリ用の結像レンズ、より小口径で高精度なレーザーピックアップレンズなどに実用化されている¹²⁾。

2.2.2 脂環式ポリオレフィン樹脂

最近では、脂環式アクリル樹脂の場合と同様、立体的に剛直な脂環基をポリマー主鎖に導入することにより、結晶化を抑制して透明性を改善した非晶質ポリオレフィン樹脂（**APO**, **ZEONEX**, **ARTON**）が開発されている¹³⁾。これらは、アクリル系樹脂の透明性、低複屈折性、精密成形性および経済性（材料コスト）には及ばないものの、極めて優れた低吸湿性と高耐熱性を有する。このため、特に過酷な温湿度環境を要求される特殊用途のレンズなどに実用化されている。

3. 光学用プラスチックの特性と今後の見通し

3.1 透明性

一般に光学レンズに用いられる透明プラスチックは、可視域においてガラスと同程度の透過率を示す。しかし、近赤外領域（波長 0.9~1.6 μm ）では、C-H 結合などの分子構造に基づく吸収が避けられない。しかし、C-H 結合を C-F や C-D 結合などに代えることにより、近赤外領域でも光透過性を付与することが可能となる。一方、近紫外領域（波長 270~400 nm）では、多重結合などを含まない構造の樹脂（例えば TPX）ほど広い波長範囲で光透過性を示す（図5参照）。

実用上は透過率の初期値だけでなく、環境に対する耐久保持性（信頼性）も考慮しなければならない。特に、ベンゼン環を含む樹脂（ポリカーボネート、スチレン系）やポリオレフィン系の樹脂は、紫外線暴露により光透過率や色相が低下しやすいため、用途によっては設計上の保護対策が必要となる。しかし、PMMA、OZ-1000、OZ-1100 などのアクリル系樹脂は、この点において抜群の耐久保持性を有する（図6参照）。

3.2 屈折率・分散特性

光学ガラスはほぼ任意の屈折率・アッペ数の材料を選択できるのに対し、プラスチックは選択の幅が狭い（図7参照）。特に、低分散ガラス（アッペ数 >55）に相当する材料は、アクリル系とオレフィン系しかない。

屈折率 n_a は下記の Lorentz-Lorenz 式(1)により分子構造と関係づけられている¹⁴⁾。

$$n_a^2 - 1/n_a^2 + 2 = R/V \quad (1)$$

ここで、 R は分子屈折、 V は分子容である。

したがって、高屈折率化のためには、分子屈折が大きくなり、分子容が小さい分子構造をとればよい。炭化水素（CとHよりなる分子）の構造としては、芳香族（ベンゼン環など）> 環状脂肪族（トリシクロデシル基など）> 直鎖状脂肪族 > 分岐状脂肪族の順で屈折率が高い。また、フッ素を除くハロゲン元素（Cl, Br, I）や硫黄（S）

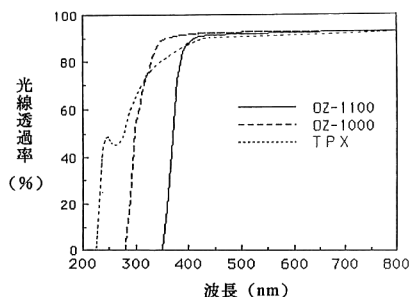
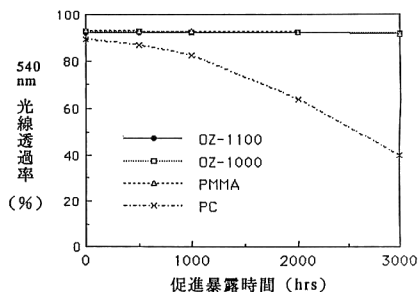


図5 光透過率スペクトル（試料：平板，厚さ 3mm）

図6 紫外線暴露による光透過率の変化¹²⁾

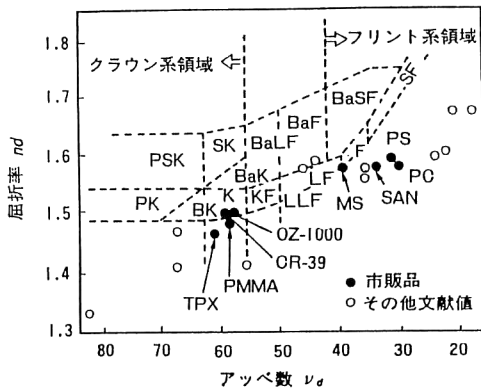


図 7 主なプラスチックの屈折率と分散

の導入によっても高くなる。これらの手法によって到達可能な屈折率の限界は 1.70 付近であると考えられる。

一方、分散特性を示すアッペ数 ν_d は式 (2) によって関係づけられている¹³⁾。

$$\nu_d \doteq (R/\Delta R) \{6na/(n_a^2 + 2)(na + 1)\} \quad (2)$$

ここで、 ΔR は分子分散である。したがって、分散を小さく (アッペ数を大きく) するためには、分子屈折に比べて分子分散の小さい構造をとればよく、屈折率 n_a 自身も小さいほどアッペ数を大きくできる。低分散でありながら屈折率を高めるために好ましい構造としては、環状脂肪族 (脂環式) 炭化水素や硫黄などが挙げられる。

3.3 複屈折

プラスチックは分子の分極性が結合方向によって異なるため、複屈折が生じる場合が多い。しかも、射出成形などの溶融加工プロセスでは、応力の残留が避けられないため、たとえ非晶質で等方性であっても光弾性感度の大きい樹脂は容易に複屈折が生じる。一般にベンゼン環のような分子配向しやすい構造、分極率が大きく光弾性係数が大きい構造、ポリオレフィンの結晶相のような秩序配列しやすい構造などをもつと、成形品に生じる複屈折が大きくなりやすい。通常、脂環式アクリル<アクリル<耐熱アクリル~非晶質ポリオレフィン<ポリカーボネート<スチレン系の順で成形品の複屈折が小さい。

複屈折は射出成形レンズの宿命のように考えられてきたが、理論的にはゼロにすることも可能である。例えば、OZ-1000 では、正・負の異なる光弾性係数を示す共重合単位を合わせ持つため、それらが互いに打ち消し合う結果、PMMA よりも 1 桁小さい光弾性係数を示す。このため、射出成形品の複屈折も PMMA より小さくできる。OZ-1100 も同様の原理により OZ-1000 よりさらに複屈折を小さくできる (図 8 参照)。

3.4 温度特性

光学材料として問題になるのは、使用温度上限 (実用耐熱) と使用温度範囲内における膨張・収縮および屈折率変化である。

実用耐熱は、樹脂のガラス転移温度と成形品の残留応力に支配されると考えられる。ガラス転移温度は、樹脂骨格に剛直な分子構造を導入し、高分子鎖の熱運動を抑制することにより上げることができる。しかし、実際に精密成形されたレンズの実用耐熱温度 (干渉縞レベルでの永久変形開始温度) は、材料のガラス転移温度はおろか、熱変形温度よりさらに低い領域に位置することが知られている (図 9 参照)。しかも、その差は樹脂の種類によって若干異なる。

屈折率の温度変化は、実用耐熱温度以下の温度領域においては可逆的かつ直線的である。しかし、その変化率はガラスより 2 桁近く大きい。屈折率の温度変化は、熱膨張係数と関連し、非晶性透明樹脂の間で大きな差はないが、ポリオレフィン系はやや大きな変化を示す。

3.5 湿度特性

一般にプラスチックは大なり小なり吸湿性を有し、特にレンズ材料の代名詞とされてきた PMMA は比較的

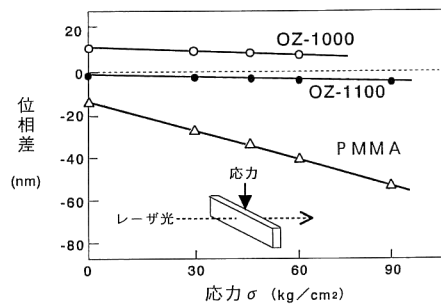


図 8 応力による複屈折の変化 (エリプソメーター, He-Ne)

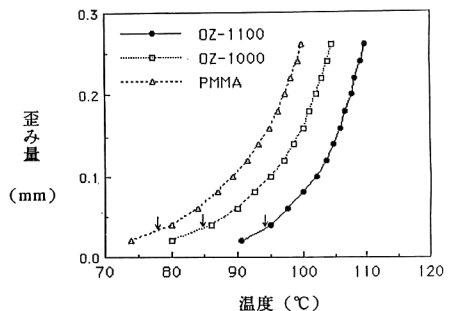


図 9 熱変形特性 (ASTM D 648 準拠, 荷重 18.6 kg)^{9), 12)}
注. ↓印付近が実用耐熱温度. 歪み量 0.26 mm の温度が熱変形温度。

高い吸湿性を有する。この吸脱湿現象は、プラスチックの形状を膨張収縮させるのみならず屈折率も上下させるため、焦点距離や波面収差などのレンズ性能をドリフトさせる²⁾。しかも、緩やかな経時変化であり、温度変化のような直線的な可逆性もない。そのため、極めて高精度な精密成形レンズが得られても、材料自身の吸脱湿変化が精度の低下をもたらすことになる。

アクリル樹脂の低吸湿化は、ポリマー側鎖のエステル置換基に疎水性の大きい基（例えば脂環式炭化水素やフッ素など）を導入したり、疎水性のモノマー（例えばスチレンなど）を共重合することにより可能となる。しかし、その他の特性への影響も大きい。これに対し、アクリル樹脂を分子構造から見直して開発されたのが脂環式アクリル樹脂 (OZ-1000, OZ-1100) である。OZ-1000, OZ-1100の吸湿性はPMMAの1/2であり、この時の体積膨張率もPMMAの約40%にとどまる(図10, 図11参照)。筆者の研究によれば、吸脱湿による屈折率変化は、吸湿水分を含んだプラスチックの見かけの密度変化と相関する^{7,10)}(図12参照)。

3.6 成形性など

プラスチックは、溶融成形時に状態変化に伴う体積収縮を起こす。実際の金型内では、キャビティの形状や肉厚差、冷却過程の温度変化などが成形部位により異なる。このため、部位による収縮差(ヒケ)が生じやすく、これをいかに防止するかが精密成形の中心課題といっても過言ではない。したがって、材料としては成形収縮率

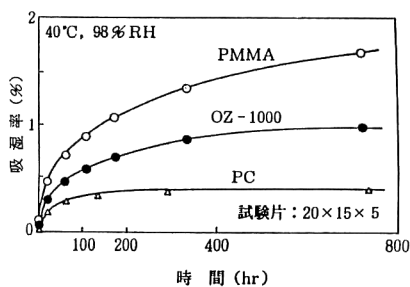


図10 高湿環境下における吸湿率の時間変化⁹⁾

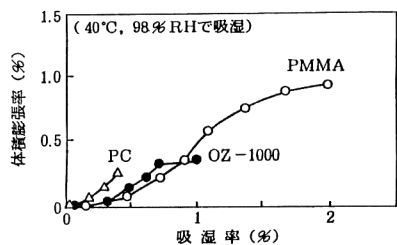


図11 吸湿に伴うプラスチックの体積変化⁹⁾

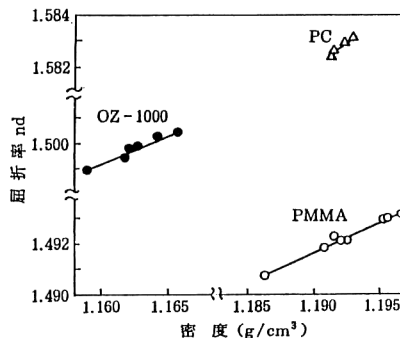


図12 吸湿による見かけの密度と屈折率変化の関係⁹⁾

が小さい方が好ましい。一般に、アクリル系〜スチレン系<ポリカーボネート<ポリオレフィン系の順で成形収縮率が小さく、特にポリオレフィン系は収縮率が大きいので精密成形が難しい。

また、光学材料の成形で無視できないのは異物の問題であり、製品歩留りや生産性に影響する。異物は大きく分けて、はじめから材料に混入している先天性異物と加工プロセスを通じて材料から発生する後天性異物の2種類に大別できる。前者の異物は、材料メーカーの製造設備の状況やプロセスに依存する。通常は他のグレードと共通の量産設備を用いて製造されるのが一般的であるが、基本的には全工程を光学グレード専用の設備で製造することが好ましく、一部のメーカー(日立化成など)では実施されている。一方、後者の異物は、材料メーカーでの押し出し(ペレット化)工程やレンズメーカーの成形工程から発生するものであり、樹脂自身から滞留劣化物が副生(=異物となる)することに起因する。この種の異物は、量産スケールでレンズ成形を長期間実施した時にはじめて顕在化してくる場合が多いので注意を要する。これらは、樹脂の熱安定性や材料メーカーの製法・改質技術に依存するところが大きい。この点では、OZ-1000やOZ-1100で実用化されているビーズ製造法が、押し出しペレット化工程を必要としないため異物の副生がほとんどなく、光学材料に適した新しい製造法として注目される。

4. おわりに

オプトエレクトロニクスの進展により、レンズなどの光学素子は、家電、OA、情報通信分野においてもキーデバイスとなりつつある。このような状況下で光学用途にプラスチックの利用が進むのは時代の要請ともいえる。これらの分野では、光学用に開発された新しいプラスチック材料が積極的に使用されつつあり、今後はスー

パーエンブラ的な分野を形成してゆくものとする。

文 献

- 1) 内田 泰: “光学機器軽量化の“切札”非球面モールドレンズ”, 日経ニューマテリアル, No. 99 (1991) 10-29.
- 2) U. Greis and G. Kirchof: “Injection molding of plastic optics,” ed. H. Walter, Proc. SPIE, **381** (1983) 69-76.
- 3) 荒井則一: “CD, MO ディスク用非球面プラスチックレンズ”, 最新光学用樹脂の開発, 特性と高精度部品の設計, 成形技術, 技術情報協会編 (1993) pp. 134-148.
- 4) 三菱レイヨン: 特開昭 58-5318.
- 5) コニカ: 特開昭 58-125742.
- 6) T. Maruyama, M. Takagi, Y. Noro, M. Masuda and H. Ohtsu: “Zoom lens systems with aspherical plastic lens,” IEEE Trans. Consumer Electron., **CE-33** (1987) 256-266.
- 7) H. Kawai, F. Kanega and H. Kohkame: “Novel acrylic resin for injection-molded precision lenses,” ed. M. J. Riedl, Proc. SPIE, **896** (1988) 69-78.
- 8) 金賀文明, 河合宏政, 高亀 寿: “光学レンズ用低吸湿性・高耐熱プラスチック「オプトレット OZ-1000」”, 日立化成テクニカルレポート, No. 11 (1988) 35-38.
- 9) 河合宏政: “脂環式アクリル樹脂 OZ-1000”, 最新光学用樹脂の開発, 特性と高精度部品の設計, 成形技術, 技術情報協会編 (1993) pp. 33-46.
- 10) 河合宏政, 菅原清三, 金賀文明, 高亀 寿: “光学レンズ用プラスチック”, 機能材料, **8**, No. 10 (1988) 5-13.
- 11) 河合宏政, 金賀文明, 高亀 寿: “精密光学用プラスチック材料”, 型技術, **3**, No. 11 (1988) 3-8.
- 12) 日立化成: “脂環式アクリル樹脂 オプトレット OZ-1100”, 技術資料 (1993).
- 13) 桜井敬三: “光学用途狙う新透明樹脂”, 日経ニューマテリアル, No. 110 (1992) 38-43.
- 14) 大塚保治: “高分子材料の光学的性質”, 高分子, **43** (1994) 266-270.
- 15) 大塚保治: “高分子の光学的性質”, 高分子, **33** (1984) 266-270.