

高解像度・高屈折率分布をもつガラスロッドレンズアレイ
の信頼性に関する研究

佐々木清隆

目次

| | |
|--------------------------------------|----|
| 第1章 序論 | |
| 1.1 緒言 | 1 |
| 1.2 屈折率分布型レンズ | 2 |
| 1.3 ラジアル方向屈折率分布型ロッドレンズの光学原理 | 5 |
| 1.4 屈折率分布型ロッドレンズアレイの構成 | 8 |
| 1.5 屈折率分布型ロッドレンズアレイの工業的用途 | 9 |
| 1.6 本研究の目的 | 14 |
| 1.7 本論文の構成 | 14 |
| 参考文献 | 16 |
| 第2章 屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性評価 | |
| 2.1 緒言 | 18 |
| 2.2 光学特性評価方法 | 19 |
| 2.3 屈折率分布型ロッドレンズアレイの作製方法 | 21 |
| 2.4 ロッドレンズアレイの信頼性試験方法 | 25 |
| 2.5 信頼性試験後の光学特性変化率と許容範囲の検討 | 25 |
| 2.6 光学特性変化率とレンズ表面状態及び光学特性変化を生じる原因の推定 | 28 |
| 2.7 まとめ | 30 |
| 参考文献 | 31 |
| 第3章 無機材料から見た特性と信頼性の改善方法 | |
| 3.1 緒言 | 32 |
| 3.2 信頼性試験後にロッドレンズアレイ上に見られた析出物の分析と考察 | 32 |
| 3.3 ロッドレンズにおける屈折率分布の形成 | 37 |
| 3.4 イオン易動度の影響 | 39 |
| 3.5 高開口角レンズの作製とホウ素化合物の影響 | 49 |
| 3.6 アルカリ欠乏層の効果 | 57 |
| 3.7 高屈折率、高信頼性ガラス組成の工業的生産方法 | 64 |
| 3.8 まとめ | 65 |
| 参考文献 | 66 |

| | |
|-------------------------|----|
| 第4章 有機材料から見た特性と信頼性の改善方法 | |
| 4.1 緒言 | 68 |
| 4.2 ガラスエポキシフレームの影響と改善方法 | 68 |
| 4.3 充填樹脂の影響と改善方法 | 80 |
| 4.4 工業的生産方法の検討 | 96 |
| 4.5 まとめ | 97 |
| 参考文献 | 98 |
| 第5章 総括 | 99 |
| 謝辞 | |

第1章 序論

1.1 緒言

屈折率分布型ロッドレンズアレイはイメージセンサーの読み取りユニットや LED プリンターの書き込みユニット等に使用される光伝送部品である。例えば、読み取り光学系部品として古くは電子黒板やファクシミリおよびスキャナなど主に業務用に用いられてきた。[1-8] その後、家庭用ファクシミリの登場によりその用途は急激に伸び、さらに今日ではマルチファンクションプリンター(MFP)の出現によりスキャナ付きインクジェットプリンターは広く一般に普及されるようになった。また、LED プリンターなどの書き込み光学部品についてもオフィス用複合機の登場により電子写真カラープリンターとしての普及が著しい。この普及により、市場は高品質化へと移行しており、イメージセンサーが搭載されるスキャナや LED プリンターでは高解像度化および高精細化が検討されてきた。そこで、市場要求に伴い、光伝送部品の要であるロッドレンズアレイに対しても高輝度化、高精細化ならびに高信頼性が要求されている。[9,10]

ロッドレンズアレイはロッドレンズ、FRP、樹脂からなるアレイ状の光学特性を発現する光伝送体である。[11,12] この光伝送メカニズムは、先ず光源から発せられた光を一定の開口角をもつ複数のロッドレンズで受け、この光がロッドレンズ内を通った後受光部となるセンサーで受け取られる。ここで、解像度は一つの画素をどれだけ多くのロッドレンズで認識するかによって決められてくるため、高解像度化には焦点深度の深いレンズが必要になる。しかしながら、焦点深度が深いと開口角が狭くなり十分な光量が得られない。一方、高速化やコンパクト化のためには開口角の広いロッドレンズや細いロッドレンズが必要となる。しかし、広い開口角や細い径をもつロッドレンズアレイではロッドレンズ表面のわずかな変化が解像度に影響を及ぼしてしまう。

本研究では、高解像特性を保ちつつ高信頼性を確保できる屈折率分布型ロッドレンズアレイを開発するにあたり、光学特性劣化を引き起こす原因について追及し、改善の方向性について研究を行った。

1.2 屈折率分布型レンズ

光の進行についてはスネルの法則が良く知られており、光は均質な透明媒体中では直進するが、屈折率が異なる不均質透明媒体中を進むときは、その進路は屈折率の高い方に曲げられる。このような光の屈折率が規則的に変化している透明媒体として、屈折率分布型レンズが存在する。この屈折率分布型レンズの特長は、規則的な屈折率分布により球面レンズと等価なレンズ作用を持つことにある。

この、屈折率分布型レンズは光軸に対する屈折率の変化方向により、次のように分類することができる。

すなわち、

- (1) ラジアル方向屈折率分布型レンズ [13,14]
- (2) アキシャル方向屈折率分布型レンズ [15,16]
- (3) 球状屈折率分布型レンズ [17]
- (4) 特殊形状屈折率分布型レンズ[18,19]

である。これらの模式図を図 1.1 および 図 1.2 に示した。

このなかでも、(1)のラジアル方向屈折率分布型レンズはレンズの光軸から幅方向に規則的な屈折率分布を持つため、光の入射面と出射面であるレンズの両端は平坦にすることができる。それゆえ、空間情報や位相情報の変換・伝搬が可能になると共に小型化が可能になるため、これまで光通信分野における分岐・結合・接続などの微小光学素子として広い用途で実用化されてきた。さらに、このラジアル方向屈折率分布型レンズを複数列平行に並べた複合レンズはロッドレンズアレイと呼ばれ、複写機、ファクシミリ、フラットベッドスキャナや電子黒板など読み取り系光学レンズとして用いられる他、プリンターなどの光書き込み用光学レンズとして用いられている。なかでも、ロッドにガラスを用いたものは日本板硝子株式会社よりセルフオック®レンズアレイ(以下 SLA と略す)として市販されている。[11,12,20] この SLA の概略図を図 1.3 に示した。

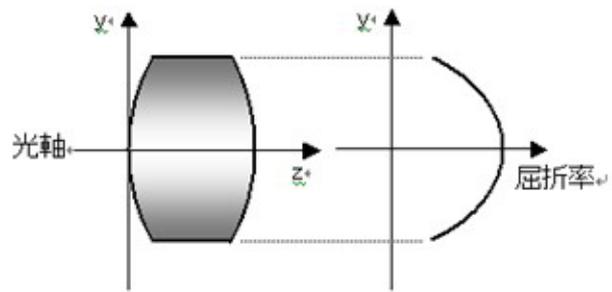


図 1.1 ラジアル方向屈折率分布型レンズ模式図

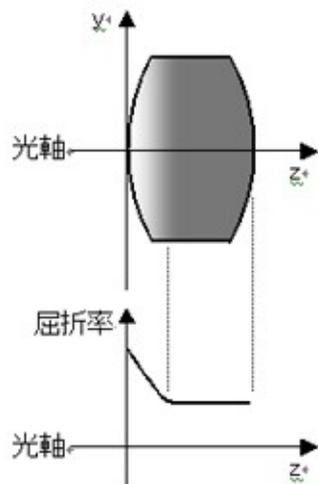


図 1.2 アキシアル方向屈折率分布型レンズ模式図

このロッドレンズアレイは単レンズの単なる集合体ではなく、周囲に有機材料を付与した複合材料系である。従って、この複合材料を電子部品用途として考えた場合、その信頼性はガラスのみならず有機材料の信頼性にもかかわってくるところとなる。にもかかわらず、これまでロッドレンズアレイとしての信頼性について深く論じられることは少なかった。[12] 一方、近年 RoHS 規制の施行などにより環境問題が脚光を浴びることとなってきており、当然、屈折率分布型ロッドレンズアレイに対しても環境対応が求められることとなった。

本研究では、将来の環境対応を見据えた屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性向上に関する研究を行った。

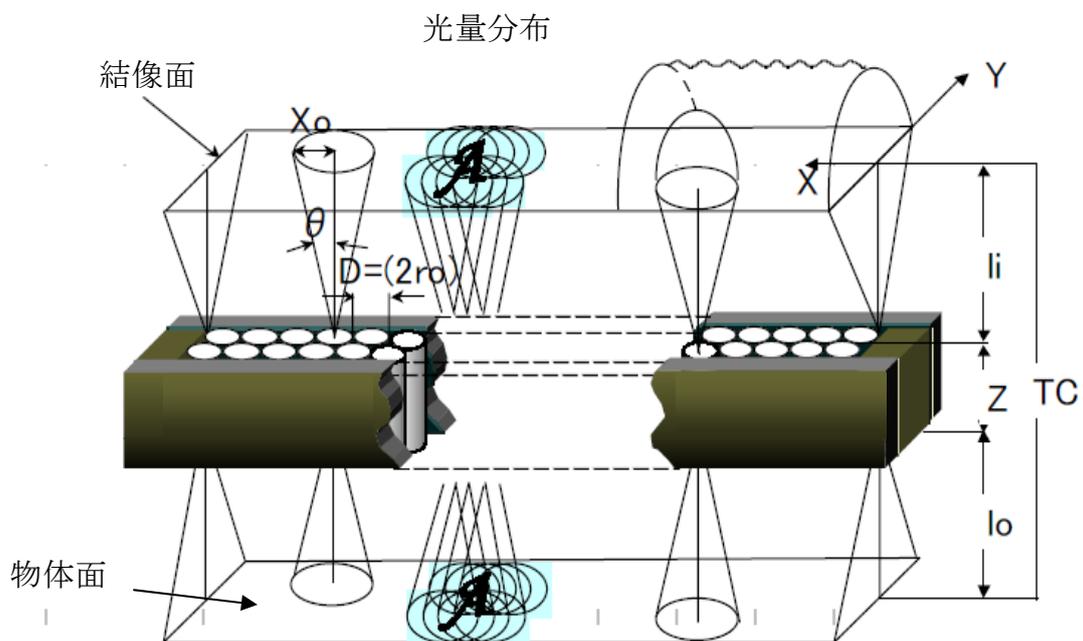


図 1.3 セルフォック®レンズアレイの概略図

1.3 ラジアル方向屈折率分布型ロッドレンズの光学原理

図 1.4 はラジアル(r_0)方向屈折率分布型ロッドレンズの屈折率分布を簡易的に示したものである。

この屈折率分布は一般に高次の級数展開を用いて次のように表現することができる。[21, 22]

$$n^2(r) = n(0)^2 \{ 1 - (gr)^2 + h_4(gr)^4 + h_6(gr)^6 + \dots \} \quad (1.1)$$

ここで、 $n(0)$ は中心における屈折率を表し、 r は中心からの距離、 $n(r)$ は距離 r における屈折率を、 g は屈折率分布定数を、 h_4 および h_6 はそれぞれ 4 次および 6 次の収差係数を示している。これら各々の数値は屈折率分布を特徴づける重要なパラメータとして用いられている。

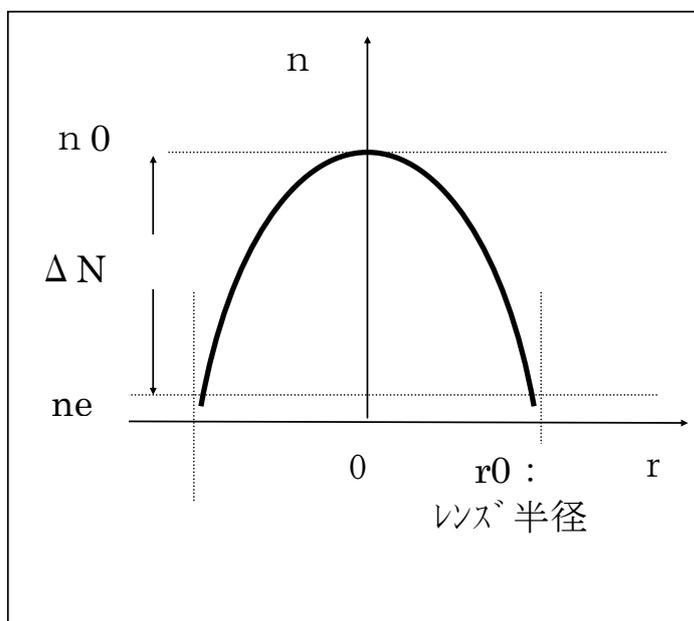


図 1.4 ラジアル方向屈折率分布型ロッドレンズの模式図

ところで、実際のレンズにおいてはこのような高次係数まで考慮することは少なく、近軸光線を用いた設計が行われており、(1.1)式右辺の 4 次式および 6 次式が無視され、

$$n^2(r)=n(0)^2\{1-(gr)^2\} \quad (1.2)$$

または

$$n(r)=n(0)\{1-(g^2/2)r^2\} \quad (1.3)$$

と表される。[23, 24]

これらの式で表される屈折率分布型レンズにおける光の伝搬は、図 1.5 に示されるように正弦波状に周期を持って蛇行しつつ進行する。[20] この周期をレンズ周期 (P) と称し、

$$P=2\pi/g \quad (1.4)$$

で表される。[25]

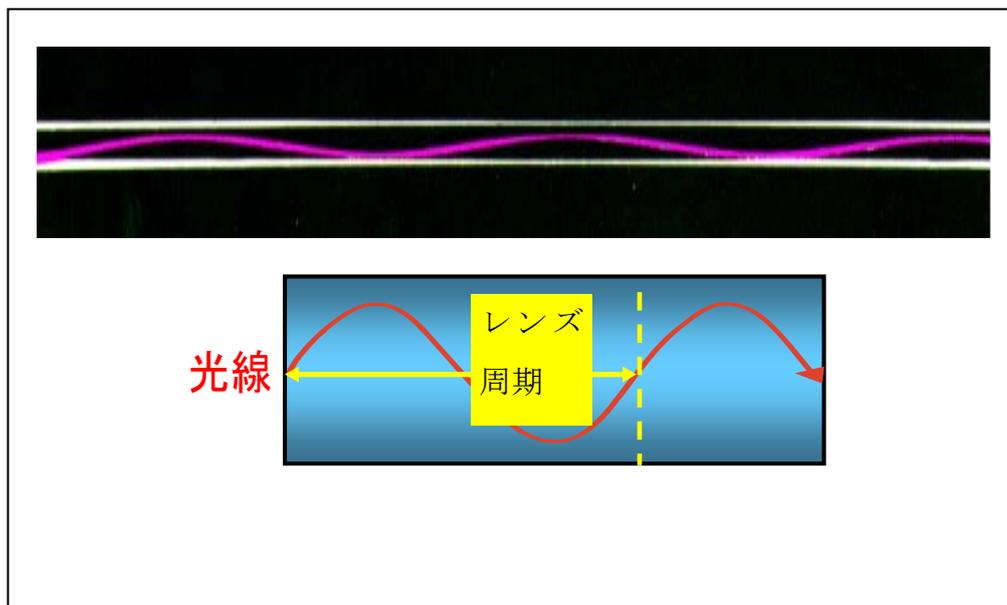


図1.5 屈折率分布型レンズ中の光線軌跡

このようなラジアル方向屈折率分布型レンズはレンズ長を変化させることにより倒立像や空間像を得ることができるが、もっとも特筆すべきは一本のレンズで簡単に正立等倍像が得られるということである。この正立等倍像を得るためには、図 1.6 に示される◎の結像状態が得られるように、レンズの長さを変えてやればよい。すなわち、ラジアル方向に屈折率分布を持つ長いロッドレンズを一定の間隔で切断することで、均一な光路長の正立等倍像を持つ複数個のロッドレンズが作製できる。この複数個のロッドレンズを1列以上の多数列に配列しロッドレンズアレイとなる。[20,24]

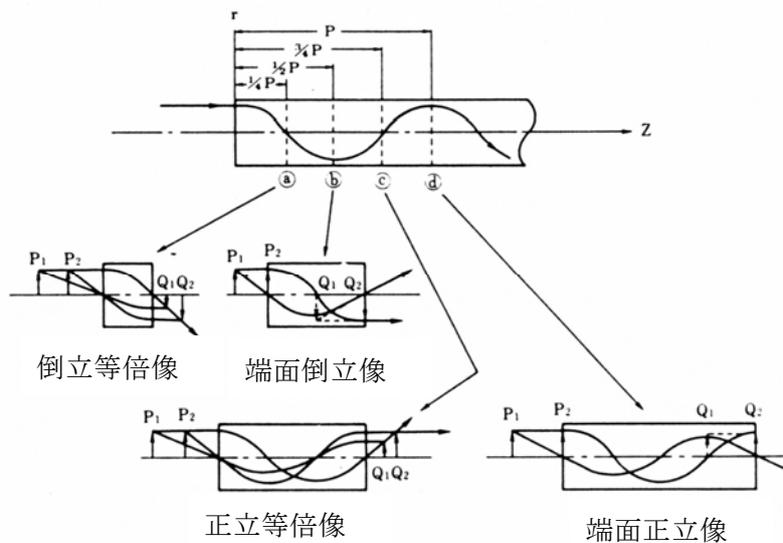


図 1.6 レンズ長と結像状態

1.4 屈折率分布型ロッドレンズアレイの構成

屈折率分布型ロッドレンズアレイは、図 1.7 に示すように

- ① 放物線状の屈折率分布を持ったガラスロッドレンズ
- ② ロッドレンズを支持するフレーム材
- ③ ロッドレンズとフレームを結合し、かつ、ロッドレンズ間の隙間をなくし光学特性を向上させるための充填樹脂

の三つの部材から構成されている。[11,12]

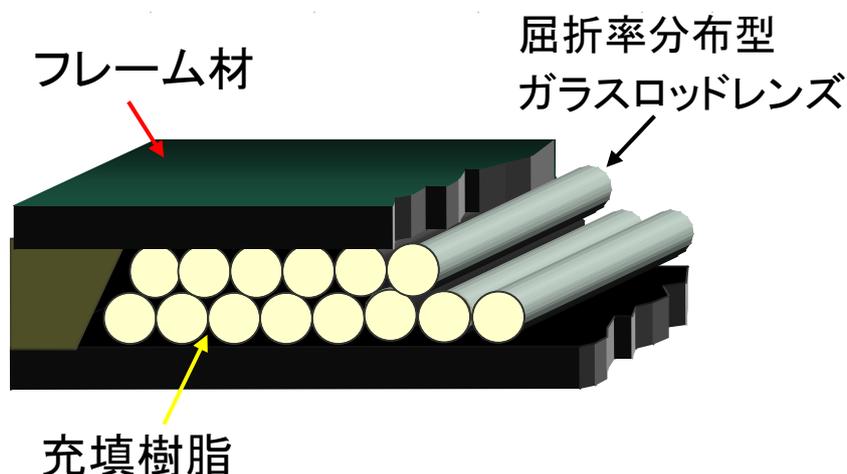


図 1.7 SLA の構造

放物線状の屈折率分布を持つガラスロッドレンズはその光学特性からセシウム (Cs) を用いたもの、リチウム (Li) を用いたもの、タリウム (Tl) を用いたもの等が用いられており、また目的とする解像度、光路長などによりさまざまな線径が選定されている。[20,23,24] なお、工業的には 0.3mm から 1.1mm の線径が一般に生産されている。[20] これらの製法と無機ガラスにおける信頼性については第 3 章に述べる。

一方、ロッドレンズを均一に配置し、支持するフレーム材としては熱可塑性材料から熱硬化性材料の板材などプラスチック材料や、ガラスおよび鉄などの金属までさまざまな材料が検討されてきた。その中でも、紙フェノール樹脂板や、ガラスエポキシ樹脂

板等の熱硬化性材料は工業的にも安定生産可能であることから、これまで好まれて使用されてきた。[12,26] 特にロッドレンズがガラス材料である場合は、その耐熱性の高さからガラスエポキシ樹脂板が工業的に用いられることとなった。[12]

また、ロッドレンズ同士およびフレームとロッドレンズ間を結合し、かつロッドレンズ間の隙間を充填する充填材料としては光学的な遮光の観点から、黒色の有機系樹脂材料がこれまで幅広く検討されてきた。なかでも、シリコン系材料およびエポキシ系材料は熱安定性が高く、安価で入手しやすいこと、工業的に扱いやすいことなどからこれまで好まれて使用されてきた。

これら有機材料から見たロッドレンズアレイの信頼性については第4章に述べる。上述のように、ロッドレンズアレイは無機ガラスと有機材料のコンポジットであるため、複合材としての信頼性を考慮しなければならない。これまで無機ガラスおよび有機材料単体での信頼性については数多くの研究および参考文献が見られるが、[27-30] 複合材の信頼性に関する研究とりわけロッドレンズアレイの信頼性に関する研究はほとんど行われていない。

1.5 屈折率分布型ロッドレンズアレイの工業的用途

本研究で用いているタイプの屈折率分布型ガラスロッドレンズアレイは、SELFOC® Lens Array（以下SLAと略す）として、日本板硝子株式会社より商品化されている。ここでは、屈折率分布型ロッドレンズアレイの具体的な用途について述べることとする。

1.5.1 読み取り光学系用途

屈折率分布型ロッドレンズアレイの具体的な用途として、古くから用いられてきたのは電子黒板やファクシミリ、スキャナなどの読み取り光学系部品としてである。近年、家庭用ファクシミリの登場により、その用途は急激に伸びてきた。さらに、今日ではマルチファンクションプリンター(MFP)の出現により、スキャナ付きインクジェットプリンターの普及はめざましいものがある。これらの商品の普及により、読み取り光学系ユニットに対する要求も近年、非常に厳しくなっている。

電子黒板や、MFP などに用いられる光学ユニットとしては、大別して①密着型イメ

ージセンサー（Contact Image Sensor : CIS）方式を用いるもの、②縮小光学系（Reduction Optics : RO）を用いるもの、の2種類がある。[9] これまでスキャナ用途としては解像度が良好であるとの理由から、縮小光学系を用いたものがハイエンドモデルとして採用されてきた。しかしながら、本研究で用いているレンズアレイの採用などにより CIS 方式でも高解像度が実現可能になってきたため、最近では CIS 方式が普及している。CIS 方式の最大のメリットとしては光学系をシンプルに且つ短くできるという点である。図 1.8 はスキャナに用いられる CIS ユニットの模式図を示したものであるが、図 1.9 に示した縮小光学系と比較して、その構造がかなりシンプルであることが判る。また、屈折率分布型ロッドレンズアレイの開口角を広くすることで情報量が多く、かつ、作動距離（原稿面から屈折率分布型ロッドレンズアレイまでの距離）を短くすることができるため、製品自体をコンパクトにできるというメリットがある。そのため、家庭用 MFP としては、CIS 方式を用いているものが多い。

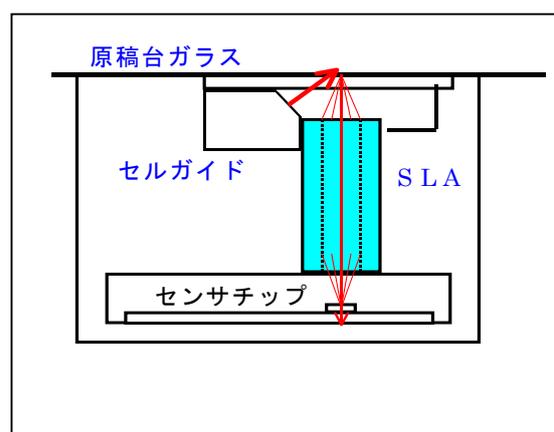


図 1.8 密着型イメージスキャナ(CIS ユニット)

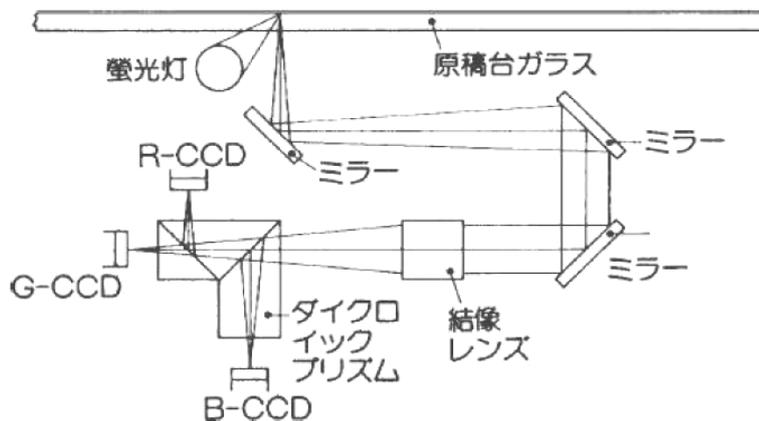


図 1.9 球面レンズ型イメージスキャナ(CCD ユニット)

1.5.2 書き込み光学系用途

屈折率分布型ロッドレンズアレイのもう一つの主要な用途は電子写真方式カラープリンターに用いられる書き込み光学系プリントヘッドである。オフィスなどで用いられている、複合機を含む電子写真方式カラープリンターは近年顕著な伸びを示している。この電子写真方式カラープリンターのドラムへの書き込み方法としては、LED プリントヘッド方式と、[12,31] レーザースキャナヘッド方式があり、現在の普及率としてはレーザースキャナヘッド方式の方が高い。しかしながら、最近の技術革新により、LED プリントヘッド方式が見直され、飛躍的な伸びを示している。この技術革新の大きなものに、本研究で述べる屈折率分布型ロッドレンズアレイの開口角のワイド化と、光学特性の均一性の向上、信頼性の向上がある。また、光源として用いられているLEDの発光効率の均一性向上も伸びの一因である。図 1.10 および図 1.11 はそれぞれLEDプ

リントヘッドの模式図ならびにレーザースキャナヘッドの模式図を示したものである。LED 方式では、その光学系は非常にシンプルであることが判る。その構成は LED アレイとドライバ IC が実装された配線基板と、本研究で述べる屈折率分布型ロッドレンズアレイとからなるものである。

一方、これに対し図 1.11 に示したレーザースキャナヘッド方式では、レーザーダイオードから発せられた光がポリゴンミラーを通りドラムへと転写されるため、光路長が長く、複雑な光学系である。また、1つの光源から全幅にわたってポリゴンミラーによりスポットを振り分けるため、端部と中央部ではスポット径が異なるとも言われている。

さらに、レーザー方式ではポリゴンミラーの回転数を上げることで高速化を図るが、これには機械的限度があるため、高速化を図るためにはマルチビーム化などをする必要がある。しかしながら、光学系が増えることはより複雑で高価になるため、現実問題としては難しく、エネルギー問題の観点からも LED 方式への置き換えが加速されると考えられる。

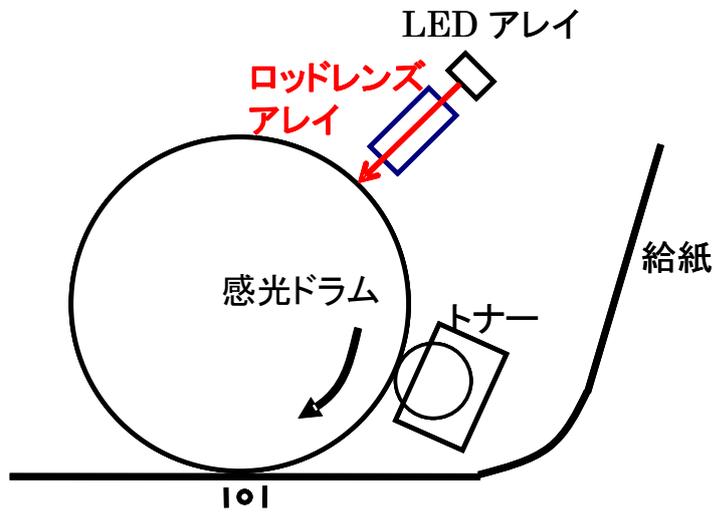


図 1.10 LED プリンタ

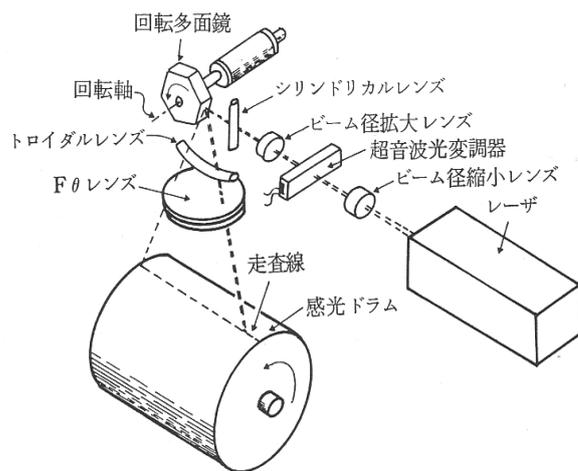


図 1.11 レーザープリンタ

1.6 本研究の目的

前節で述べたように、屈折率分布型ロッドレンズアレイの用途としては、書き込み系用途と読み込み系用途がある。特に書き込み系用途については前節でも述べたが、開口角を広げ、一つのレンズから得られる光量を多くすることで高速度化を目指してきた。また収差を低減させ、解像度レベルおよび解像度の均一性を向上させるためロッドレンズ線径の細径化を実施してきた。それゆえ、レンズおよび周辺部材に求められる要求特性はこれまで以上に厳しいものになってきている。また、近年環境問題やRoHS規制などにより有害物フリーを求められており、屈折率分布型ロッドレンズアレイにおいてもガラスやFRPに含まれる有害物の除去が急務となってきている。ところが、これらの材料を変えることは、全く異なる部材を使用する可能性も出てきたため、屈折率分布型ロッドレンズアレイとしての信頼性についても大きな変化が生じるのではないかと考えられた。

そこで、本研究では高解像電子写真方式プリントヘッド用光学レンズアレイとして、さまざまな組成のロッドレンズおよびフレームや充填樹脂を用いて屈折率分布型ロッドレンズアレイを作製する際の信頼性、とりわけ複合材であるが故に生じる欠点とその改善策について研究を行った。

1.7 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。

第1章では、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、ガラスロッドレンズ組成ならびにロッドレンズ径から見た屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性について検討を行い、光学特性の劣化率と印字品質との関係について、MTF指標を用いて評価を行った場合の低下率と許容範囲について明らかにした。

第3章では無機材料から見た水滴状異物発生原因の究明と、光学特性および信頼性の改善方法についての検討結果をのべ、また、そのために必要な、高解像を保ちながら信頼性を向上させる最適なガラス組成を見いだした。さらに、この組成を用い

た工業的生産方法についても検討を行った。

第 4 章では有機材料から見た水滴状異物発生原因の究明と、光学特性および信頼性の改善方法についての検討結果をそれぞれ述べ、最適なガラスロッドレンズ組成に対し良好な界面状態を維持し、ガラスロッドレンズの配列を均等に保持しつつ、信頼性を向上するための新規充填樹脂において、その諸物性について検討を行い、最適な充填樹脂を開発した。さらにロッドレンズの筐体として使用される FRP についても、信頼性を向上するために必要な諸物性について検討を重ね、安価で高信頼性を持つ FRP の開発をおこなった。また、最適な充填樹脂材料、FRP 材料を用いたロッドレンズアレイの工業的生産方法についても検討を行った。

第 5 章では本研究の総括を述べた。

第1章の参考文献

- [1] W. J. Tomlinson, “Applications of GRIN-rod lenses in Optical fiber communication systems”, *Appl. Opt.*, 19(7), 1127-1138 (1980)
- [2] E.W. Marchand, *Gradient Index Optics*, Academic Press, N.Y., 1978
- [3] D.T. Moore, *Appl. Opt.*, 19(7), 1035-1038 (1980)
- [4] 北野一郎, *光学*, 10(2), 96-104 (1981)
- [5] H. Kita, I. Kitano, T. Uchida and M. Furukawa, “Light-focusing glass fibers and rods,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(7), 321-326 (1971)
- [6] I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, T. Uchida and M. Furukawa, “A light-focusing fiber guide prepared by ion-exchange techniques,” *J. Jap. Appl. Phys. (suppl.)*, 39, 67-70 (1970)
- [7] M. Gustafsson, M. Sebesta, B. Bengtsson, G. Pettersson, P. Egelberg, and T. Lenart, High-resolution digital transmission microscopy—a Fourier holography approach. *Optics and Lasers in Engineering*, 41, 553-563 (2004).
- [8] M. Kawazu and Y. Ogura, “Applications of gradient-index fiber arrays to copying machines”, *Appl. Opt.*, 19(7), 1105-1112 (1980)
- [9] 鈴木義一, ウシオ電機株式会社 *光技術情報誌「ライトエッジ」*, No.10, 12-25 (1997)
- [10] C. Gomez-Reino and J. Linares-Beiras, 24- GRIN optics: Practical elements, *Trends in Optics*, 439-452 (1996).
- [11] 赤沢旭, *セラミックス*, 21, No10, 926-931 (1986)
- [12] M. Takami, *Design on LED Printers*, TRIKEPS, 97-117 (1987)
- [13] I. Kitano, *Appl. Opt.*, 29, 3992-3997 (1990)
- [14] M. T. Flores-Arias, C. Bao, A. Castelo, M. V. Perez, and C. Gomez-Reino, Crossover interconnects in gradient-index planar optics, *Optics Commun.*, 266, 490-494 (2006).

- [15] P. O. McLaughlin, M. Toyama and I. Kitano, “Axial gradient index singlet collimator lens for the compact disc system”, *Proceeding of SPIE*, 695, 194–198 (1986)
- [16] D. T. Moore, *J. Opt. Soc. Am.*, 67, 1137–1143 (1977)
- [17] Y. Koike, Y. Sumi and Y. Ohtsuka, “Spherical gradient-index sphere lens”, *Appl. Opt.*, 25 (19), 3356–3363 (1986)
- [18] Y. Koike, Eisuke Nihei, *Gradient - Index Optical Polymer Materials*, FGMnews, No.16, 11–23 (1992)
- [19] Yole Developpement, *Micronews*, 85, p8 (2009)
- [20] SELFOC LENS ARRAY, Nippon Sheet Glass, brochure year 2000
- [21] K. Iga, “Theory of gradient-index imaging”, *Appl. Opt.*, 19(7), 1039–1043 (1980)
- [22] Y. Suematsu, K. Iga, *J. IECE Jpn.*, 49, 1645–1649 (1966)
- [23] 山岸隆司, 学位論文,
- [24] 藤井清澄 学位論文 “リチウム-ナトリウムイオン交換による屈折率分布型ロッドレンズの作製に関する研究” (1999)
- [25] 西沢絃一, *レーザー研究*, 8 (5), 748–758 (1980)
- [26] 三菱レイヨン, 公開特許公報 特開平 08-021902 (1996)
- [27] G. Kojima, K. Matsumoto, O. Sakamoto, Y. Yamamoto, and M. Kawamoto, Interaction of water with glass at very high temperature under dynamic conditions and the properties of the obtained glass surface, *J. Non-Cryst. Solids*, 292, 50–58 (2001)
- [28] 林泰夫, 工藤正博, フロートガラスにおける表面組成変化の機構と機械的特性への影響, *日化*, No. 4 217–221 (2001)
- [29] W. A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen R. Groleau, and R. H. Doremus, Hydration of soda-lime glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 33, 249–266 (1979)
- [30] Tatiana V. Antropova, Kinetics of corrosion of the alkali borosilicate glasses in acid solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345&346, 270–275 (2004)
- [31] Y. Nakamura, *OKI technical review*, 70, 8–11 (2003)

第2章 屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性評価

2.1 緒言

第1章に記載した通り、本研究で使用した屈折率分布型ロッドレンズアレイはガラスロッドレンズ、黒色充填樹脂、ガラスエポキシ積層板(FRP)からなる複合材料である。[1,2] また、屈折率分布型ロッドレンズアレイは光伝送部品として使用されるため、品質要求は電子部品材料と同等である。近年の家庭用マルチファンクションプリンター(MFP)やオフィス用複合機の普及により、市場は高品質化へと移行して居る。これに伴い、イメージセンサーが搭載されるスキャナやLEDプリンターでは高解像度化および高精細化が検討されてきた。[3,4] そこで、光伝送部品であるロッドレンズアレイに対しても高輝度化、高精細化ならびに高信頼性が要求されてきている。

ところでロッドレンズアレイは光伝送体であるためその信頼性は光学特性の劣化により評価される。[2,5] これまで、ガラスロッドレンズを用いた屈折率分布型ロッドレンズアレイの性能は市場要求を上回っていた。しかしながら、ロッドレンズアレイを高輝度化、高精細化するためにはロッドレンズの径や開口角を見直すためガラス組成の変更が必要であった。また、高信頼性を得るためにはロッドレンズアレイを構成する他の材料すなわち黒色充填樹脂やガラスエポキシ積層板(FRP)も材料変更を行う必要が生じた。その結果、それぞれの材料において最適化を行う必要があることが判明した。本研究ではこれら材料の最適化を行うため、光学特性劣化のメカニズムを明らかにし対策を実施した。

本章では高解像度用途に用いられる屈折率分布型ロッドレンズアレイの性能評価方法である光学特性評価方法についてのべ、さらに光学特性劣化について画像評価からその原因を明らかにした。また、工業生産化を実施する際の指標となる劣化率の許容値についても画像評価の観点から明らかにした。

2.2 光学特性評価方法

屈折率分布型ロッドレンズアレイは前述の通り、スキャナ、電子黒板、プリントヘッドなどの光学部品として使用されている。そこで、特性として必要になるのは光学特性である。この光学特性の評価指標としては MTF (Modulation Transfer Function) などが一般に用いられている。[6] 本研究においては MTF を光学特性評価指標とした。MTF の評価模式図を図 2.1 に示した。[5,7] ここで、原画に与えられた光量 I は SLA を通過後光量 i となって画像に映し出される。ここで、一般には光量 i の最大値 i_{\max} は光量 I の最大値 I_{\max} を超えることはなく、光量 i の最小値 i_{\min} は光量 I の最小値 I_{\min} より小さくなることはない。

MTF は像面での光量で評価され、下式 (2.1) で表される。[5-7] この MTF が 100%に近いほど、原画の矩形波パターンを忠実に再現しており、画質が良好であることを示している。

$$\text{MTF} = \frac{i_{\max} - i_{\min}}{i_{\max} + i_{\min}} \times 100(\%) \quad (2.1)$$

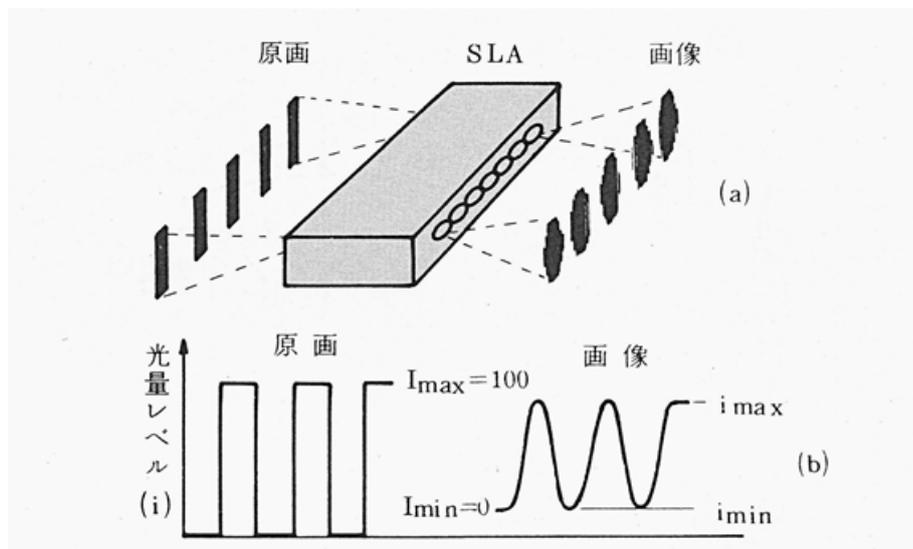


図 2.1 MTF 評価方法の模式図

この MTF は、屈折率分布型ロッドレンズの場合、測定に用いる波長、使用するチャートの空間周波数等により変化することが良く知られている。[5,7]

レンズアレイの場合は、このロッドレンズが隣接し並んでいるため、レンズ同士が光学的な作用を及ぼし合う。すなわち、レンズアレイ中の1個のレンズに光学的な不良要素が生じた場合、レンズアレイとしてはこのレンズに隣接し、像を共有する複数の範囲にまでその影響は及ぼされる。この影響を及ぼす範囲はm値と呼ばれ、

$$m=X0/2R \quad (2.2)$$

ここで

R: レンズ半径

X0: 視野半径

$$X0=-r0/\cos(Z0 \pi /P) \quad (2.3)$$

Z0: レンズ長

P: $P=2 \pi /g$ で表されるレンズ周期長

r0: ロッドレンズのレンズ作用をなす有効部分の半径

で表される。[5]

単レンズの場合はそのレンズに不具合が生じた場合、置き換えが簡単に行えるが、レンズアレイの場合は複数のレンズが一体となり脱落しないよう熱硬化性樹脂により固定されており、一つのレンズだけを置き換えるという手法を用いることができない。そのため、レンズアレイに用いる単レンズはそのレンズピッチ、レンズ長さ、レンズ間距離、開口角等が全て等しいことが望まれる。

ところが、工業生産的にはこれら全てを等しく作ることは非常に難しく、また、高価となるため実際の工業生産品では多少のバラツキを含んでいる。従って、レンズアレイの場合はこの MTF はレンズアレイ全体の平均値を指標とした MTF_{ave} を用いて評価されることが多い。[5] また、複数のレンズが配置されているレンズアレイにおいては、一つのレンズでも光学性能の劣化が起こると使用できなくなってしまう。この時、光学劣化を起こしたレンズでは光学特性が著しく低下するため、MTF に局所的な落ち込みを生じてしまう。そこで、この局所的な落ち込みを評価する指標として MTF_{min} が挙げられる。

ここで、 MTF_{ave} 、 MTF_{min} はそれぞれ次のように定義する。

$$MTF_{ave} = \sum (MTF_i) n / n \quad (2.4)$$

$$MTF_{min} = \text{minimum of } MTF_i \quad (2.5)$$

ここで MTF_i は任意の測定区間 i での MTF を表す。

本研究ではこれらの指標を用いて光学特性を評価することで屈折率分布型ロッドレンズアレイの特性評価方法とした。

2.3 屈折率分布型ロッドレンズアレイの作製方法

本研究で用いた屈折率分布型ロッドレンズアレイは日本板硝子株式会社から公開されている SLA の製造方法に準じて作製を行った。但し、ガラスの溶融・紡糸工程等同等の設備がないものはこれに相当する方法でロッドレンズアレイを作製した。日本板硝子株式会社の SLA 製造工程フローを図 2.2 に示した。[2]

2.3.1 ガラスファイバーの作製

屈折率分布成分 (Cs, Li, Tl など) を含む光学ガラスを白金坩堝に入れ、電気炉にて約 1100~1200°C で 3 時間高温溶解させた。なお、このガラス融液は均一なガラス状態を得るため、30 分~1.0 時間間隔で攪拌を行った。このようにして得

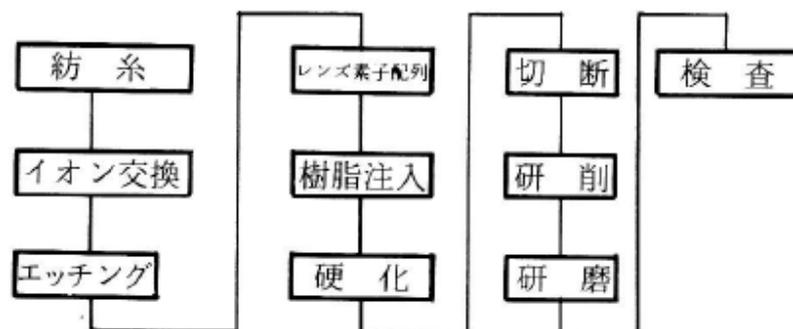


図 2.2 SLA の製造工程フロー

られた均質なガラス融液を保温したまま、石英棒にて鉛直方向に引き上げるにより、直径約 0.6mm のガラスロッドを作製した。あるいは、均質なガラス融液をステンレス盤上にキャストし、ガラスブロックを作製した。このガラスブロック(厚さ約 20mm、幅約 100mm、長さ約 100mm)から直径約 20mm のガラス丸棒を切り出した後、延伸し、直径約 0.6mm のガラスロッドを作製した。

2.3.2 イオン交換処理

前記の方法で得られたガラスロッドを約 500°Cに加熱した熔融塩(屈折率分布成分がLiの場合はNaNO₃を用い、CsあるいはTlの場合はKNO₃を用いた)中に投入し、なだらかな屈折率分布が得られるまで、所定の時間イオン交換を行った。図 2.4 及び図 2.5 は本研究で用いた Tl 系ロッドレンズのイオン交換前及び所定時間イオン交換後の屈折率分布図である。

2.3.3 エッチングによる側面処理

前記の方法でイオン交換処理を行ったガラスロッドレンズの表面はツルツルであるため、開口角以上の角度で入った光(開口角外入射光)はレンズ内で反射し、正規光と同様に出射面に出てきてしまう。この開口角外入射光により出射面に出てきた光はフレア光(迷光)と呼ばれ、ロッドレンズの光伝送効率を落としてしまい、プリンターやイメージスキャナにより読み書きされた画像のコントラストを低下させる。そこで、これらの迷光を除去するためにイオン交換後のロッドレンズを HF 溶液中に所定時間投入し、表面に微細な凹凸を付けた。この微細な凹凸により、開口角外入射光はロッドレンズ内で乱反射、吸収され、ロッドレンズのコントラストを向上させることができた。図 2.6 はエッチングによる側面処理前後の光線軌跡図である。

2.3.4 レンズ素子配列及び樹脂注入

前記の手法によりエッチング及び側面処理がなされたガラスロッドレンズを前章図 1.7 で示したように、2 枚の FRP (Fiber Reinforced Plastics)板の間に 1 列あるいは 2 列に並べた。並べる本数はロッドレンズの径や使用する FRP の大きさにより異なる。本研究では主にガラスロッドレンズの径は 0.6mm のものを、FRP は評価用として厚さ

1mm、幅約 70mm のものを使用した。FRP の種類やその他の側板材料の検討結果は第4章で詳細に述べるが、一般的にはガラスエポキシ樹脂積層板を用いた。このようにして、整列配列させたロッドレンズの配列性を保持させ、また、ロッドレンズ以外からの迷光を防止するため、ロッドレンズ間に黒色樹脂を注入し、硬化させた。この黒色樹脂の種類、特性については第4章に詳細に述べるが、一般的にはカーボンブラックを添加したシリコーン樹脂が使用されている。

2.3.5 切断、研削・研磨

前記の方法で得られたロッドレンズアレイを所定長さに切断し、両端を研削・研磨することで表面が平坦でかつ鏡面なセルフロック®レンズアレイを作製した。ここで、切断に用いる長さは正立等倍像が得られるようにピッチを 0.5~1.0 の範囲に入るよう選択した。

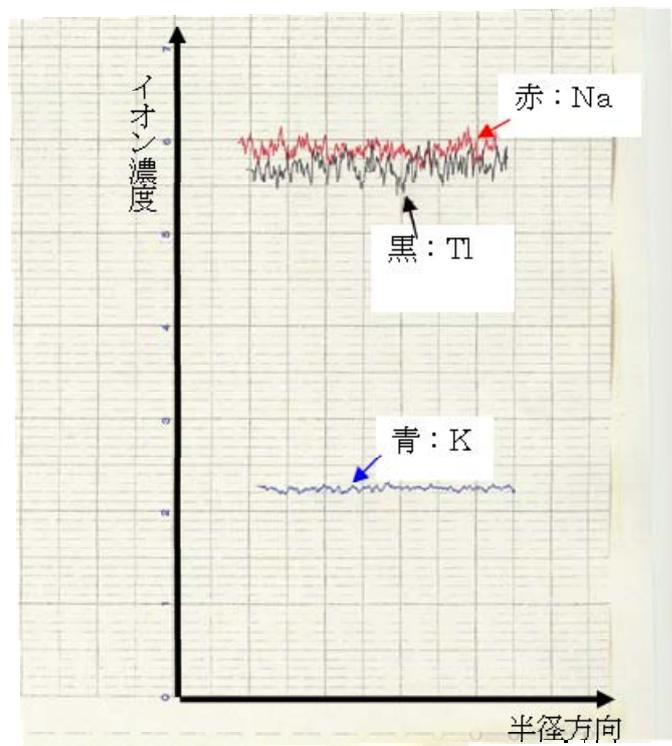


図 2.4 イオン交換前のガラスロッドレンズの濃度分布

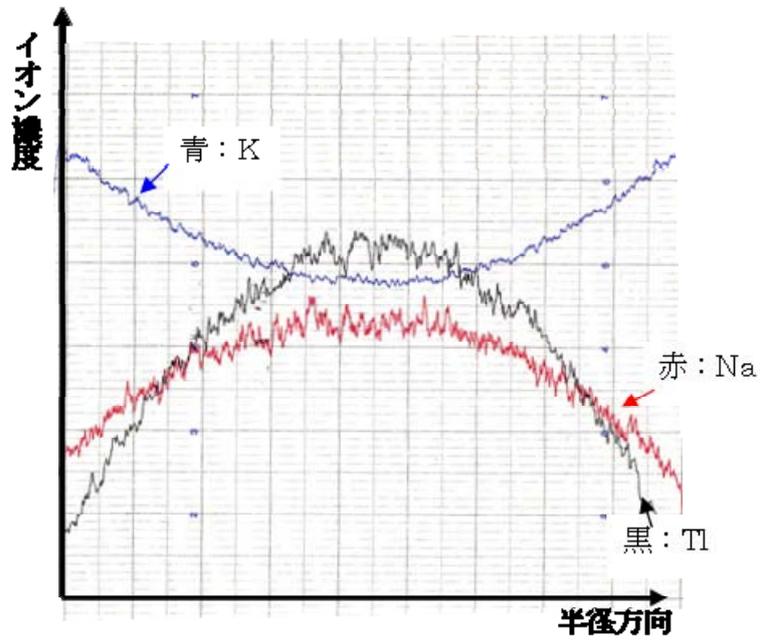


図 2.5 イオン交換後のガラスロッドレンズの濃度勾配

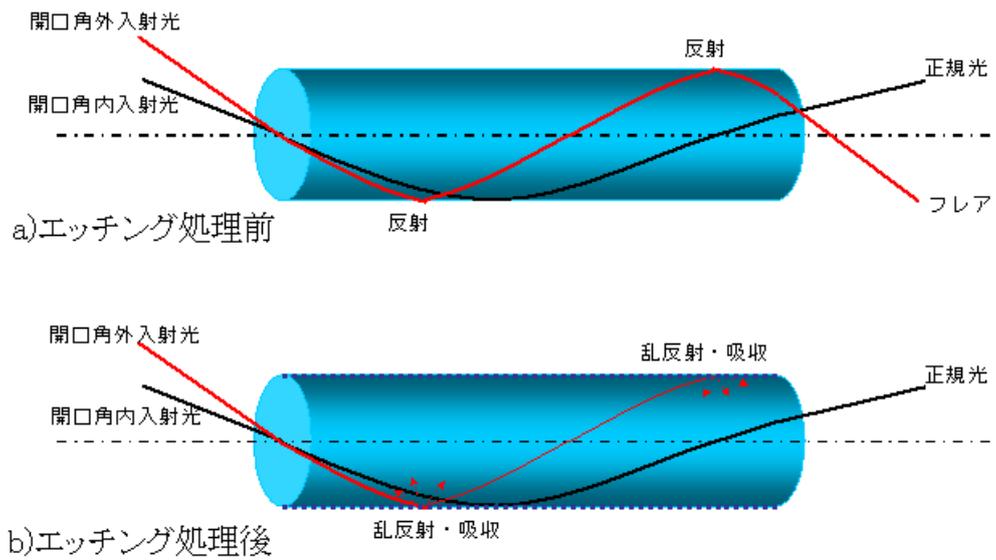


図 2.6 エッチング処理前後でのロッドレンズの光線軌跡

2.4 ロッドレンズアレイの信頼性評価方法

本研究で用いた屈折率分布型ロッドレンズアレイはスキャナやプリントヘッド等の電子部品に搭載されるため、信頼性試験項目としては電子部品材料と同等の項目により評価を行った。なかでも、加速試験として長寿命を維持するために、高温高湿試験を実施しており、60℃、90%RH 中に 1,000 時間放置する手法を用いている。本研究で用いた信頼性評価方法は、各種条件により製作した屈折率分布型ロッドレンズアレイを 60℃、90%RH の環境下に 1,000 時間保持した後、アレイとしての諸特性、とりわけ光学部品であるためその機能の維持率を信頼性評価方法と定めた。

なお、信頼性の評価方法としては、次式(2.6)で表される高温高湿試験前後での MTF 変化率(Δ MTF)を求めることにより信頼性を評価した。

$$\Delta\text{MTF} (\%) = \{(\text{MTF at} - \text{MTF init}) / \text{MTF init}\} \times 100 \quad (2.6)$$

ここで MTF at は信頼性試験後の MTF 値を、
MTF init は初期の MTF 値をそれぞれ表す。

この変化率が小さいほど、初期光学特性を維持していることになる。次節では、どの程度の変化率が生じた場合レンズアレイの特性に問題が生じるのかについて、検証を行った。

2.5 信頼性試験後の光学特性変化率と許容範囲の検討

前節で述べたように、本研究で使用した信頼性試験前後での光学特性変化率を式(2.6)で表した。

$$\Delta\text{MTF} (\%) = \{(\text{MTF at} - \text{MTF init}) / \text{MTF init}\} \times 100 \quad (2.6)$$

ここで MTF at は信頼性試験後の MTF 値を、
MTF init は初期の MTF 値をそれぞれ表す。

これらの光学特性変化率(Δ MTF)が実用上どの程度の影響が生じるのかについて

検証を行った。

図 2.7~2.10 はそれぞれ本研究で検討した各種材料を用いたロッドレンズアレイの中から、光学特性変化率(Δ MTF)が初期同等、10%変化、15%変化、20%変化したロッドレンズアレイを選定し、これを用いて黒色チャートを読み込んだ時の読み込み品質を示したものである。なお、ここでは便宜上白黒を反転させて表示した。



図 2.7 光学特性変化率(Δ MTF)初期同等

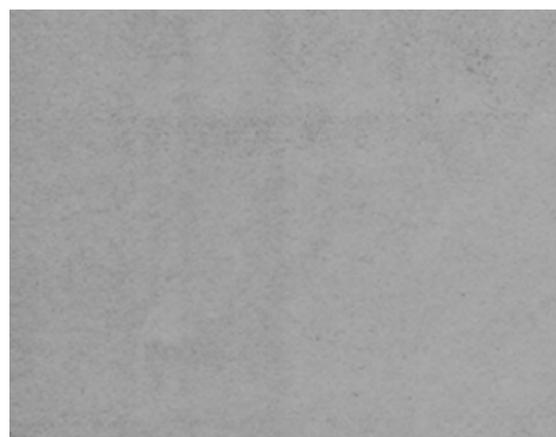


図 2.8 光学特性変化率(Δ MTF) 10%低下

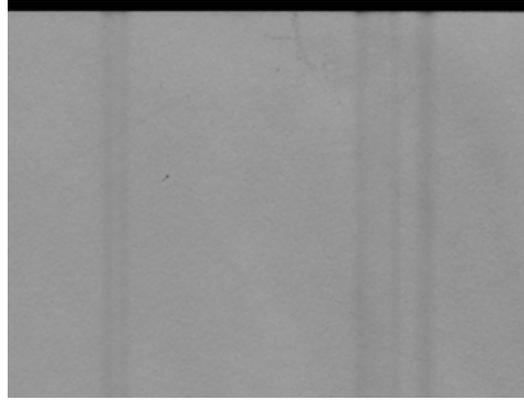


図 2.9 光学特性変化率(Δ MTF) 15%低下

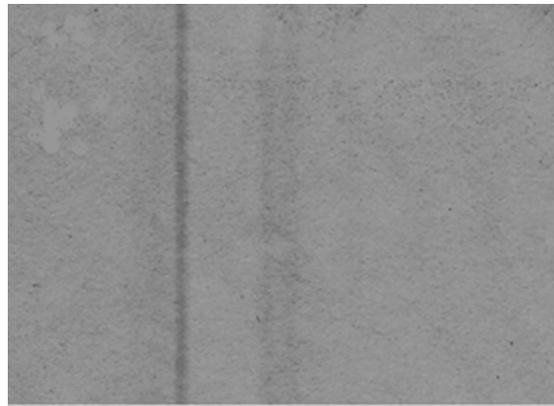


図 2.10 光学特性変化率(Δ MTF) 20%低下

これらの結果から、15%以上光学特性が変化した場合は劣化した部分が白スジになって現れることが明らかとなった。このことから、光学特性変化率は 10%以下に抑えることが好ましく、本研究の光学特性変化率は 10%以下を目標値とした。

2.6 光学特性変化率とレンズ表面状態及び光学特性変化を生じる原因の推定

前節で明らかとなった光学特性変化および読み込み品質劣化が起こる場合には、ロッドレンズにどのような変化が生じているのかを明らかにするため、ロッドレンズにおいて光学特性が劣化した箇所にマーキングをし、その位置のレンズ表面を光学顕微鏡にて観察を行った。これらの結果を図 2.11～2.14 に示した。

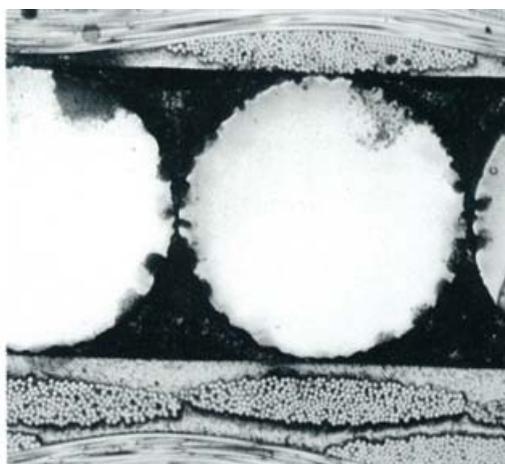


図 2.11 光学特性変化率(Δ MTF)初期同等のレンズ表面状態

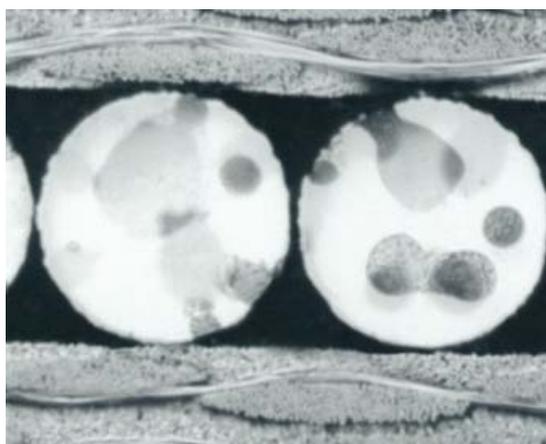


図 2.12 光学特性変化率(Δ MTF)10%低下のレンズ表面状態

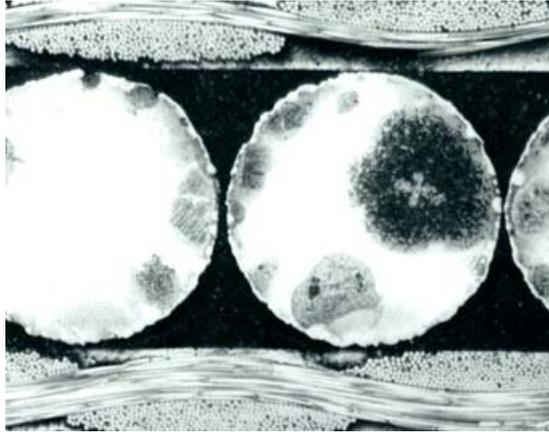


図 2.13 光学特性変化率(Δ MTF)15%低下のレンズ表面状態

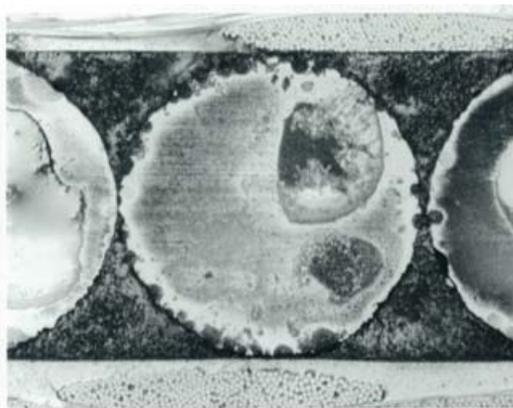


図 2.14 光学特性変化率(Δ MTF)20%低下のレンズ表面状態

この結果、MTFmin が 20%変化(劣化)した場合のレンズ面状態は初期に比較して著しい変化が生じていることが明らかとなった。特に、レンズ周辺部(光軸中心から離れている部分)に於いて水滴のような異物が付着していることが確認できた。この現象は、全てのレンズでは見られなかったものの、MTF 値が低くなっている箇所でも顕著に確認できたため、この水滴状異物が信頼性劣化に大きな要因をもたらしていることが明らかとなった。

これまで、一般にガラスの劣化現象としてはヤケが考えられていたが、通常のヤケでは今回見られたような水滴状異物が析出する現象は生じない。そこで、本研究ではこの水滴状異物の発生を抑制することが有害物フリー屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性向上に大きく繋がるものと考え、これらの発生メカニズムについて研究することとした。なお、2.1 緒言にも述べたが本研究で用いた屈折率分布型ロッドレンズアレイは有機・無機の複合材料であるため、第3章では無機材料から見た水滴状異物発生原因の究明と、光学特性及び信頼性の改善方法についての検討結果と工業的な生産方法について述べた。

また、第4章では有機材料から見た水滴状異物発生原因の究明と、光学特性及び信頼性の改善方法についての検討結果をそれぞれ述べ、工業的な生産方法について述べた。

2.7 まとめ

本章の検討結果から以下のことが明らかとなった。

- 1) 信頼性評価特性である MTF の変化率は、画像評価の結果から信頼性試験後に 10%以下に抑えることが好ましい。
- 2) 光学特性劣化の原因はガラスロッドレンズ表面に析出した水滴状異物によるものであり、通常のガラスに見られるヤケとは異なった現象である。
- 3) 水滴状異物の発生を抑制することで、屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性が向上する。

第2章の参考文献

- [1] 赤沢旭, セラミックス, 21, No10, 926-931 (1986)
- [2] M.Takami, Design on LED Printers, TRIKEPS, 97-117 (1987)
- [3] 鈴木義一, ウシオ電機株式会社 光技術情報誌「ライトエッジ」, No.10, 12-25 (1997)
- [4] 中村 幸, LED プリントヘッドの動向, 沖テクニカルレビュー, 第 194 号 Vol.70 No.2 (2003)
- [5] NSG catalog, Vol.4 of SLA series, Nippon Sheet Glass co. Ltd., (1990)
- [6] S. Ogi, Optical Device Precision Process Handbook, 259-261 (1998)
- [7] 藤井清澄 学位論文 “リチウム-ナトリウムイオン交換による屈折率分布型ロッドレンズの作製に関する研究” (1999)

第3章 無機材料から見た特性と信頼性の改善方法

3.1 緒言

前章にて、本研究で用いたロッドレンズアレイの信頼性評価方法について説明を行い、その評価方法を用いて光学特性評価を行った結果を示した。その結果、ロッドレンズアレイの光学特性が信頼性試験前後で 15%以上劣化したレンズアレイにおいて、レンズ表面に水滴状の異物が確認された。これまで、ガラスロッドレンズアレイの光学特性劣化に関しては赤沢、高見らによりオゾンの影響であることが報告されている。[1,2] また、ロッドレンズアレイに使用されるガラスがアルカリ成分を持っているため、ガラスのヤケによる劣化も報告されている。[3] これらの報告によれば、何れもレンズ表面に薄膜を形成し光学特性が劣化することが記されているが、前章のような水滴状の異物に関しては触れられていない。そこで、本章ではロッドレンズアレイの信頼性を劣化させる水滴状異物について詳細な分析を行うとともに、信頼性の改善方法について検討した結果を述べた。なお、第1章にも述べたがロッドレンズアレイはガラスロッドレンズ、FRP、黒色樹脂から形成されている。本章では、この中の無機成分であるガラスロッドレンズの観点から信頼性向上に関する新たな知見を得ることができたので以下に述べる。

3.2 信頼性試験後にロッドレンズアレイ上に見られた析出物の分析と考察

前章 2.6 で 15%の光学劣化および 20%の光学特性劣化を引き起こしたロッドレンズアレイ上には水滴状の異物が観察された。この水滴状異物をエタノールで拭き取ろうとしたところ、エタノールでは拭き取りきれなかった。これまでロッドレンズアレイで考えられてきた表面の曇りは薄膜状であり、エタノールで容易に拭き取ることが可能であった。高見の報告によれば、この薄膜の形成は、高温多湿中雰囲気下における空気中の二酸化炭素が炭酸となり、レンズの表面をアタックし、アタックを受けたレンズの表面がアルカリの析出により白濁した薄膜となると考えられている。これに対し、本研究

で得られた結果はこれまでの説との整合性がとれないため、本研究で用いた材料に起因する部分が多いのではないかと考えた。そこで、この水滴状異物の無機分析および有機分析を実施した。

3.2.1 水滴状異物の無機分析

水滴状異物の無機分析手法として、FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope: 日立製作所製 S4500 型) および XMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer: JXA8500F 型 日本電子製) を用いた表面の組成分析を行った。

図 3.1 は本研究で用いた Li-Na イオン交換系ロッドレンズアレイの SEM 反射像 (組成像) である。ロッドレンズ (白色円) の一部が黒く見えており、この部分が水滴状の析出物を示している。図 3.2 はこのレンズアレイの Na 元素濃度マッピングを行ったものである。この図から、水滴状異物の部分が最も白く見えており、濃度が高いことを表している。次いで、ロッドレンズの部分が若干白くなっており、ガラス中の Na が検出されている。従って、この結果から、この析出物は Na を大量に含んだ化合物であることが示唆された。

次に、図 3.3 に同じ箇所を C 元素で濃度マッピングを実施した結果を示した。この結果、FRP の樹脂部分が最も白く映し出されており、濃度が高いことが明らかとなった。これは、ガラスエポキシフレーム中のエポキシ樹脂の C 元素と、この中に含まれるカーボンプラックを検出したためと考えられた。次いで、シリコーン樹脂部分と析出物部分がほぼ同じ白さを示しており、この析出物には、シリコーン樹脂中に含まれるカーボン成分とほぼ同量の C が含まれていると推定された。そこで、さらに無機元素について、詳細な分析を XMA を用いて実施した。図 3.4 は図 3.1 と同じ試料を用いて元素分析を行った結果である。

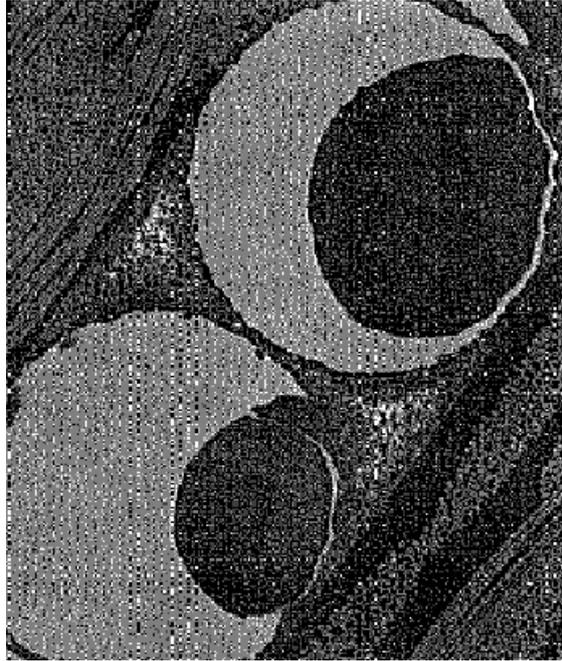


図 3. 1 本研究で用いた Li-Na 系ロッドレンズアレイの SEM 組成像

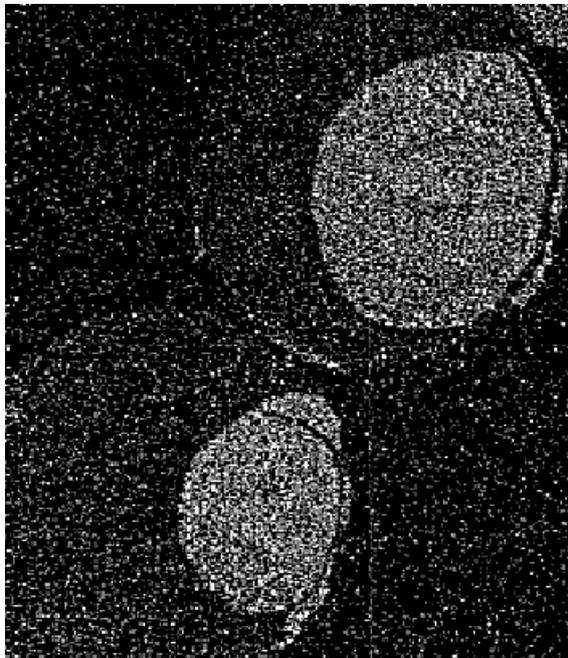


図 3. 2 本研究で用いた Li-Na 系ロッドレンズアレイの Na 分布図

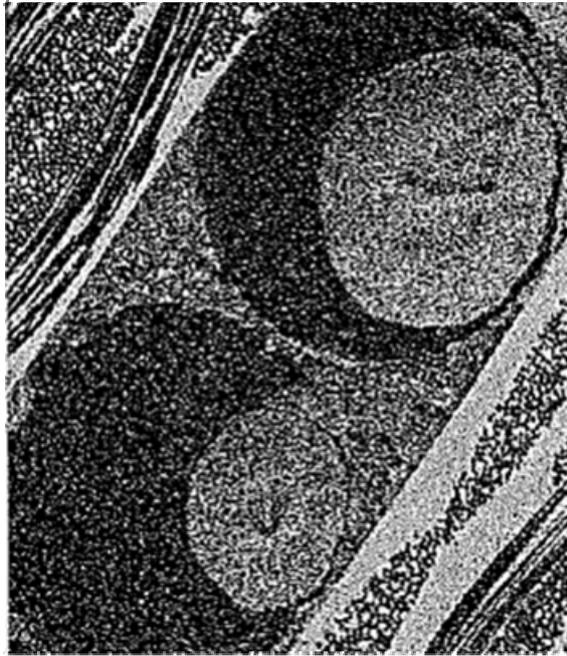


図 3. 3 本研究で用いた Li-Na 系ロッドレンズアレイの C 分布図

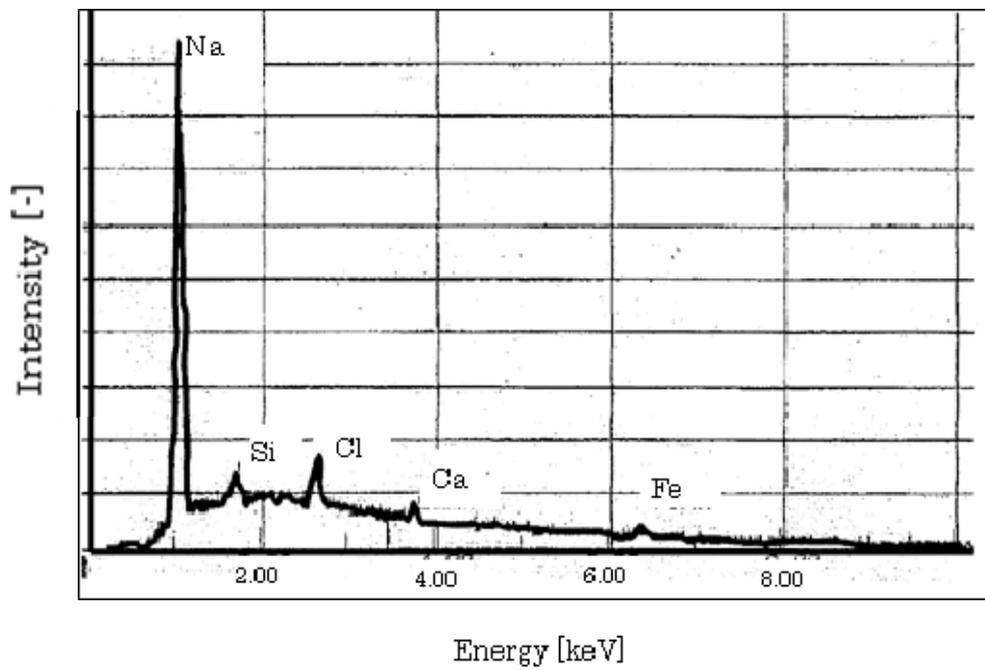


図 3. 4 本研究で用いた Li-Na 系ロッドレンズアレイの XMA 分析結果

ここで特徴的なピークは Cl ,Ca および Fe である。これらは後述するが、ガラス中には組成として含まれていない。特に Fe に関しては、水などにも含まれておらず、ガラス以外の材料系から析出した可能性が高い。それ故、この析出物は屈折率分布型ロッドレンズアレイに使用されている他の材料から析出されたものと断定した。

3.2.2 水滴状異物の有機分析:

前節 3.2.1 の結果より、水滴状異物はロッドレンズ中のアルカリ成分とロッドレンズアレイを形成する他材料からの析出物の化合物であることが明らかとなった。そこで、この他材料を特定する目的で、析出物の有機分析を実施した。有機分析として用いた装置はフーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR: Fourier Transform - Infrared Spectrometer : 日本電子製 JIR-5500)である。図 3.5 は前記析出物の FT-IR 分析結果を示した。詳細な同定結果は第 4 章に後述するが、 2800cm^{-1} から 3500cm^{-1} にかけて芳香環のピークが見られており、また、 1600cm^{-1} 付近に C=O のピークが見られていることから、この析出物は芳香族カルボン酸であることが示唆された。

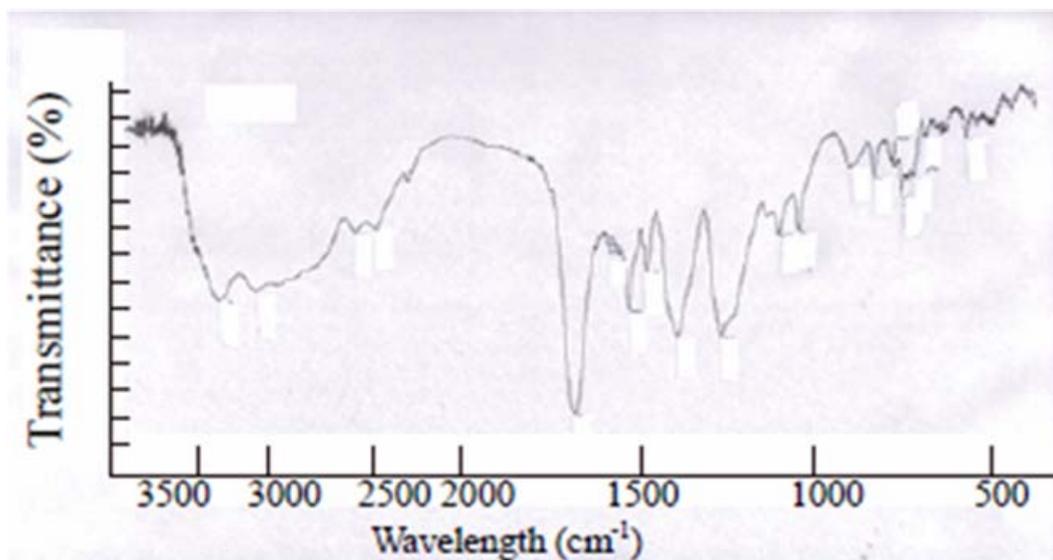


図 3.5 水滴状異物の FT-IR 分析結果

本章では、これらの分析結果を基にロッドレンズ中のアルカリ成分析出のメカニズムについて検討するとともに、高解像、高屈折率を持ったロッドレンズアレイの信頼性を向上させるために必要なガラス組成、処理方法について検討した結果を報告する。

3.3 ロッドレンズにおける屈折率分布の形成

前節 3.2 で明らかとなったように、ロッドレンズアレイの表面に見られた析出物は、アルカリと有機材料の混合物である。ここでは、本章の目的である、無機材料即ちガラスから溶出されたと思われるアルカリ成分について、その溶出メカニズムと抑制について検討した。

ラジアル方向屈折率分布型ロッドレンズにおける屈折率分布形成方法には、

- (1) イオン交換法 [4-8]
- (2) Chemical Vapor Deposition (CVD) 法 [9]
- (3) ゼルゲル法 [10-13]
- (4) Vapor-phase Axial Deposition (VAD) 法 [14,15]
- (5) 屈折率の異なるモノマーの共重合法 [16]

などがあり、(1)は母材ガラスと熔融塩とのイオン交換によるもの、(2)はガラスに気相で軸付けを行う方法、(3)はゾルとウェットゲルを作製しゲル内部拡散によりイオン交換する方法、(4)は石英棒に SiC_4 と GeCl_4 をふきつけ、多孔質プリフォームを形成した後、加熱延伸により屈折率分布を得る方法、(5)は PMMA などの高屈折率樹脂を中心から半径方向に屈折率を変えて接触させながら熱・光などを用いて反応させる方法である。これらの内、(2)から(4)は階段状に分布が作製されるため、主に SI (Step Index) 分布形成法として用いられている。これに対し(1)の方法は光軸中心から外径方向に対しなだらかな屈折率分布を呈することから、GI (Gradient Index) 分布形成法として用いられ、広く工業生産用とされている。これら SI (Step Index) 分布形成法ならびに GI (Gradient Index) 分布形成法概念図をそれぞれ図 3.6 および図 3.7 に示した。

なお、本研究で用いたレンズアレイにおいても、(1)の方法により分布が形成された SELFOC®ガラスロッドレンズを用いている。このイオン交換法は前述のように母材ガラ

スと溶融塩とのイオン交換により、屈折率分布を付けていることから母材ガラスに用いられるイオンは溶融塩と容易にイオン交換できることが好ましく、一価のアルカリイオンであることが多い。次節以降では、これらイオン交換法で用いられるアルカリイオンの特性とそれがロッドレンズアレイの信頼性に与える影響について検討した結果について詳細に述べる。

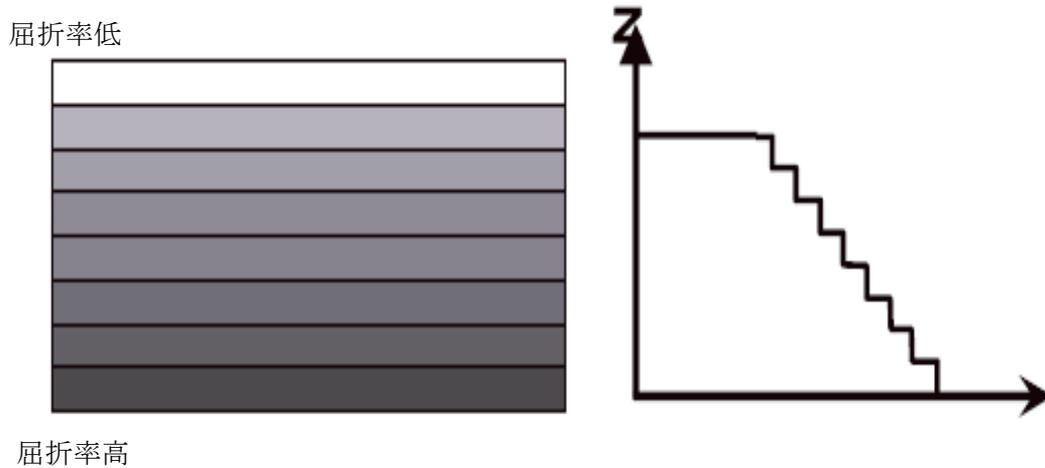


図 3.6 SI(Step Index)分布形成法の概念図

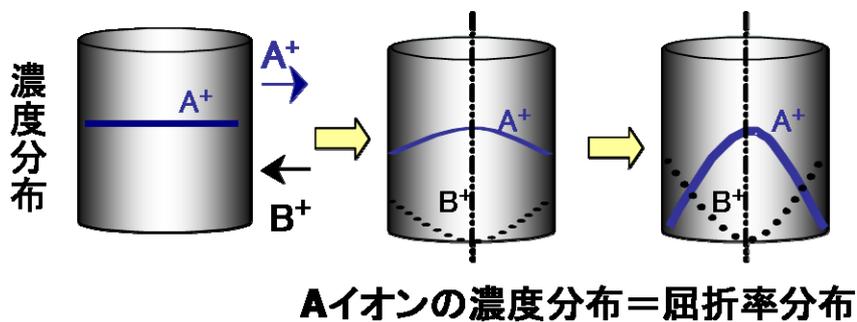


図 3.7 GI(Gradient Index)分布形成法の概念図

3.4 イオン易動度の影響

ガラスロッドレンズにおけるイオン交換を考えた場合、ガラスは誘電物質であるためその分極率はイオンや配向性によると考えられている。しかしながら、Fujii によると光領域の振動数の電磁波では、電子分極率の寄与がもっとも高いと報告されている。[8] それ故、イオン交換によって、屈折率分布が大きいロッドレンズアレイを形成するためには電子分極率が大きく易動度の大きなイオンを用いることが望ましい。これに加え、ガラス中での安定性を考えた場合、多量に酸化物として存在することのできるイオンを選定することが望ましい。従って、通常イオン交換法による屈折率分布型ロッドレンズに用いられるイオンは1価のアルカリイオンであることが多い。

表 3.1 には本研究で検討した屈折率分布型ロッドレンズアレイに使用したイオンのイオン半径と電子分極率を示した。なかでも、ガラスの屈折率上昇に寄与するイオンとして一般によく知られている、セシウム(Cs)、タリウム(Tl)、リチウム(Li)をそれぞれ用いた3種類についてロッドレンズアレイを購入あるいは作製し、その信頼性を評価した。

表 3.1 本研究で検討したイオンのイオン半径と電子分極率

| イオン | イオン半径 (nm) | 電子分極率 (10^{-30}nm^3) |
|------------------|---------------|-------------------------------------|
| Li ⁺ | 0.059 | 0.03 |
| Na ⁺ | 0.095 | 0.41 |
| K ⁺ | 0.133 | 1.33 |
| Rb ⁺ | 0.148 | 1.98 |
| Cs ⁺ | 0.169 | 3.34 |
| Tl ⁺ | 0.150 | 5.20 |
| Mg ²⁺ | 0.065 | 0.09 |
| Ca ²⁺ | 0.099 | 1.10 |
| Sr ²⁺ | 0.113 | 1.60 |
| Ba ²⁺ | 0.135 | 2.50 |
| Zn ²⁺ | 0.074 | 0.80 |
| Cd ²⁺ | 0.103 | 1.80 |
| Pb ²⁺ | 0.132 | 4.90 |
| B ³⁺ | 0.020 | 0.00 |
| Al ³⁺ | 0.050 | 0.05 |
| La ³⁺ | 0.115 | 1.04 |
| Si ⁴⁺ | 0.041 | 0.02 |
| Ti ⁴⁺ | 0.068 | 0.19 |
| Zr ⁴⁺ | 0.080 | 0.37 |
| O ²⁻ | 0.140 | 3.88 |

3.4.1 ロッドレンズアレイの作製方法

表 3.2 は市販されている屈折率分布型ロッドレンズの組成であり、主イオンがそれぞれセシウム(Cs)、タリウム(Tl)、リチウム(Li)と異なっているものである。

表 3.2 市販されている屈折率分布型ガラスロッドレンズのガラス組成 [8]

| Lens type | I | | II | | III | |
|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|
| | 中央部 | 外周部 | 中央部 | 外周部 | 中央部 | 外周部 |
| Glass composition (mol%) | 51SiO ₂ | 51SiO ₂ | 61.5SiO ₂ | 61.5SiO ₂ | 60SiO ₂ | 60SiO ₂ |
| | 8TiO ₂ | 8TiO ₂ | 14.6ZnO | 14.6ZnO | 20ZnO | 20ZnO |
| | 1ZrO ₂ | 1ZrO ₂ | 0.5ZrO ₂ | 0.5ZrO ₂ | 10Na ₂ O | |
| | 16MgO | 16MgO | 20.7K ₂ O | 23.4K ₂ O | 10Tl ₂ O | |
| | 4PbO | 4PbO | 2.7Cs ₂ O | | | 20K ₂ O |
| | 12Li ₂ O | | | | | |
| | 8Na ₂ O | 20Na ₂ O | | | | |
| A ⁺ ion in glass | Li ⁺ | | Cs ⁺ | | Tl ⁺ | |
| B ⁺ ion in molten salt | Na ⁺ in NaNO ₃ | | K ⁺ in KNO ₃ | | K ⁺ in KNO ₃ | |
| Refractive index (n _d) | 1.6325 | 1.6155 | 1.5384 | 1.5327 | 1.6613 | 1.5429 |
| | [n _d (0) | n _d (r ₀)] | | | | |
| Abbe's number(ν _d) | 38.0 | 38.3 | 51.7 | 50.7 | 32.3 | 50.3 |
| | [ν _d (0) | ν _d (r ₀)] | | | | |
| gr ₀ calculated | 0.144 | | 0.086 | | 0.371 | |
| gr ₀ observed | 0.131 | | 0.070 | | 0.361 | |
| Δ g/g calculated | 1.2% | | -1.2% | | 3.5% | |
| Δ g/g observed | 0.7% | | 0.7% | | 3.9% | |

これらのロッドレンズを入手し、以下の方法にてロッドレンズアレイを作製した。

- 1) フレームとして市販のガラスエポキシフレーム(利昌工業製)を用い、このフレームの上に、約 50mm 長に切断したロッドレンズを所定本数(約 200 本)2 段に配列した。この整列配列したロッドレンズの上からもう一度市販のガラスエポキシフレーム(利昌工業製)をかぶせ、ガラスエポキシフレームにてロッドレンズをサンドイッチするようにして仮固定し、配列性を保持させた。
- 2) あらかじめ、シランカップリング剤として信越化学株式会社製 A-300 を 4wt% 添加しておいた充填樹脂である、信越化学株式会社製 RTV シリコーンゴム (KE-1204) を、仮固定したロッドレンズとガラスエポキシフレーム間に真空充填にて充填した。
- 3) シリコーン樹脂で充填したロッドレンズアレイをシリコーン樹脂がこぼれないように保持しつつ硬化炉(タバイエスペック製 PVH-102)にて 100°C、3 時間加熱硬化を行った。
- 4) 硬化完了後、シート状になったロッドレンズアレイを株式会社ディスコ製ダイサー (DAD-3350) を用いて所定長さに切断した。
- 5) 切断面に気泡・異物混入が無いことを確認した後、ラップ・研磨を実施し、ロッドレンズアレイの表面をフラットにすると共に、光学レンズアレイとしての機能を持たせた。

3.4.2 信頼性試験の評価

前述の方法にて Cs 系、Li 系、Ti 系ロッドレンズアレイをおのおの作製した後、第 2 章 3 節 ロッドレンズアレイの信頼性評価方法に述べた方法にて信頼性を評価した。なお、試験炉に投入する前に各ロッドレンズアレイのレンズ面をアルコールにて清掃し、その後乾いたクリーンチーフにて拭き上げることで清浄面を出した。この状態でラインスキャン光学特性評価装置にて光学特性を評価し、初期特性とした。また、試験後の各ロッドレンズアレイは清浄なトレイの上に各々のレンズ面同士が接触しないよう別々に保管したのち、ラインスキャン光学特性評価装置にて光学特性を評価し、信頼性試験後の値とした。また、信頼性試験後のレンズ面を光学顕微鏡にて観察し、水滴状異物の発生状況と発生程度について調査すると共に、これらの水滴状異物が光学特性に与える影響について検討を行った。

3.4.3 結果と考察

表 3.7 は Cs 系、Li系、Tl系各々のロッドレンズアレイの信頼性評価結果について記載したものである。

表 3.3 本研究で用いた Cs 系、Li系、Tl系屈折率分布型ロッドレンズアレイの光学特性変化率

| MTF 変化率(%) | EX-Cs | EX-Li | EX-Tl |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Δ MTFave | -8.8 | -3.3 | -5.7 |
| Δ MTFmin | -9.6 | -5.1 | -8.6 |

これらの結果から本研究で用いたロッドレンズアレイの信頼性の優劣は、

(優) EX-Li > EX-Tl > EX-Cs (劣)

となった。本結果について、イオン半径の観点から考察を行った。

Cs 系および Tl 系ロッドレンズアレイにおいては、母材ガラスに含まれている屈折率分布形成成分(Cs^+ , Tl^+)よりも、熔融塩中のイオン交換成分(K^+)の方がイオン半径は小さい。表 3.1 に示したように Cs のイオン半径は 0.169nm であり、Tl のイオン半径は 0.150nm である。これに対し、K のイオン半径は 0.133nm であるため、Cs と K のイオン半径差は 0.036nm であり、Tl と K のイオン半径差は 0.017nm である。したがって、イオン交換により Cs^+ あるいは Tl^+ が溶出したガラス中に K^+ は容易に納まることができる。しかし、これは言い換えればガラスとしては、イオン交換前よりもポーラスになった状態であり、イオン交換後にイオンの自由度が大きくなったと捉えることができる。このような状態では、これらイオンの電子分極率よりも大きな分極率を持つものが外部に存在した場合、簡単にガラス外へ溶出できてしまう。本研究で実施した信頼性試験の場合、水酸基(OH)がキャリアとなり、K イオンが溶出したのではないかと考えている。一方、Li 系ロッドレンズアレイにおいては、母材ガラスに含まれている屈折率分布形成成分

(Li⁺)よりも、熔融塩中のイオン交換成分(Na⁺)の方がイオン半径は大きい。表 3.1 に示したように Li のイオン半径は 0.059nm であるのに対し、Na のイオン半径は 0.095nm である。したがって、Li と Na のイオン半径差は-0.036nm となる。したがって、イオン交換により Li⁺が溶出したガラス中に Na⁺は容易に納まることができない。それゆえ、本研究で実施した信頼性試験の場合においても、前述の 2 つの系とは異なり、水酸基 (OH⁻)がキャリアの役割をあまり果たさず、したがって、信頼性試験後の光学特性変化率が小さくなったと考えた。

ところで、既に前章で述べたように、ロッドレンズアレイの場合、信頼性試験により析出された水滴状異物は図 3.4 および図 3.5 より、有機-無機複合系であることが明らかとなっている。次節ではまず、無機材料の析出について信頼性試験との関連を明らかにするため、ロッドレンズ単体での信頼性試験を行った結果について述べる。

3.4.4 ロッドレンズ単体での信頼性試験

3.4.4.1 信頼性試験用ロッドレンズ試料の作製

- (1) セシウム系ロッドレンズである EX-Cs, タリウム系ロッドレンズである EX-Tl4 で表される組成を持つ各素線に対し、約 20mm 長に切断した後、手動レンズ研磨装置を用いて端面(レンズ面)を研磨したロッドレンズを各組成に対し4本ずつ作製した。4 本作製したのは、手動装置による端面研磨であるため、レンズ表面状態のバラツキを考慮したものである。
- (2) 上記の方法で作製したロッドレンズの端面をエタノール(試薬特級)にて清浄化し、同エタノールが乾燥した後、25×100×5tmm フロート板ガラス上に図 3.8 の様に並べ、高耐熱シアノアクリレート系瞬間接着剤を各ファイバーの中央部に1滴(約 20~30 μl)滴下し、1本ずつ点付けを行った。
- (3) この様にして作製した試料を24時間室温放置し、シアノアクリレート系瞬間接着剤が完全に固化したことを確認し、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像(×100)した。この写真を初期写真とした。
- (4) 次に、通常のレンズアレイ処理方法と同じく熱処理炉(タバイエスペック社製)に入れ 200℃×16 時間保持した後、熱処理炉から出し、レンズ端面が他の部材に接触することのない様注意しつつ、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像(×100)した。この写真を熱処理後写真(AfB.pic.)とした。

(5)上記(4)の観察の後、信頼性試験炉へ入れる前準備として、工業用エタノールにてレンズ表面を洗浄し、その後クリーンチーフを用いてレンズ端面をレンズに傷が付かないよう、また、折れないように静かに拭いた。この状態でレンズ端面のアルコールが乾くのを待ち、アルコールが乾いたと思われる段階で、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像(×100)した。この写真を試験前写真(BfT.pic.)とした。



図 3.8 ガラスロッドレンズのフロートガラスへの接着方法

3.4.4.2 信頼性試験(耐湿試験)条件と評価結果

(1)上記の方法で準備した試料を信頼性試験機(エスペック社製)に投入し、60°C,90%RH の条件下で 100 時間保持した後、湿度・温度共に投入前の状態(常温,常湿)に戻し、ロッドレンズを試験炉から取り出した。その後、ロッドレンズ端面が他のロッドレンズおよび部材と触れないように気を付けながら光学顕微鏡に設置し、観察および撮像を行った。この写真を100時間後写真(Hu-100)とした。

(2)100時間の観察を終えた後、レンズ表面に埃、異物等が付着しないよう配慮しつつ上述の信頼性試験炉へ再投入し同条件で400時間追加した。試験後、(1)と同様の方法にて観察、撮影を行った。

これらの各試験時間後に撮影した写真と試験前写真とを比較し、レンズ表面の状態変化(膜、粘濁性異物の析出の有無等)を観察することで性能評価とした。なお、この

評価方法を用いたのは、①今回用いたサンプル(単レンズ)単体では光学特性を評価することが困難であること、②第2章より、耐候性試験後のレンズ表面状態の変化が大きいものはロッドレンズアレイとしての光学特性変化も大きいことがあきらかとなっているためである。

Cs系レンズの初期および信頼性試験後の写真を、図3.9および図3.10に、Tl系レンズの初期および信頼性試験後の写真を、図3.11および図3.12に示した。この結果、いずれのロッドレンズにおいても信頼性試験100時間後のレンズ表面には薄膜状の析出物が確認された。これにより、ロッドレンズ単体での信頼性に関しては、空気中の水分がキャリアとなることが明らかとなった。

ところで一方、書き込み用途として高解像度を目標とし、高い屈折率を持たせるためにはTl系ロッドレンズの使用が好ましく、次節以降では、これまで得られたCs系およびLi系の検討結果を基に、Tl系ロッドレンズの信頼性向上に関する種々の方策について検討を重ねた結果を述べる。

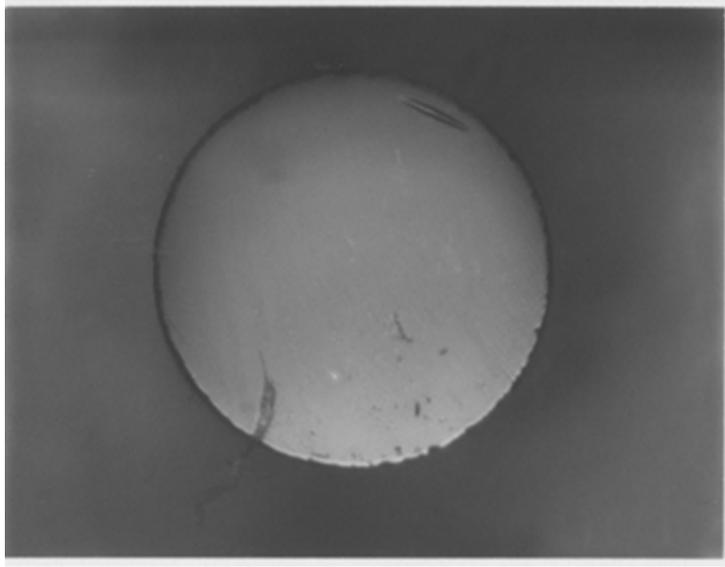


図 3.9 Cs 系ロッドレンズの初期レンズ面写真

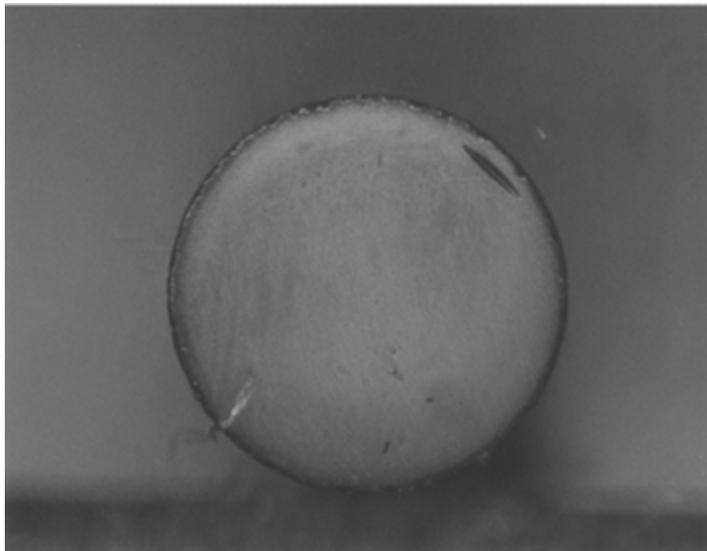


図 3.10 Cs 系ロッドレンズの信頼性試験 100 時間後のレンズ面写真

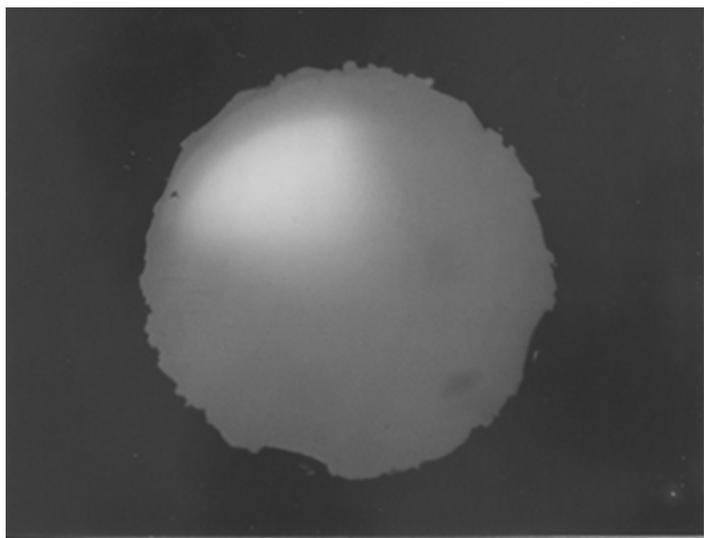


図 3.11 Tl 系ロッドレンズの初期レンズ面写真

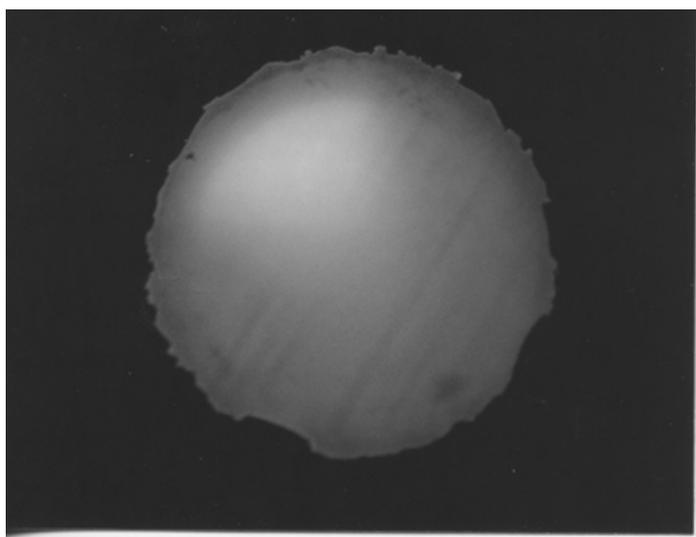


図 3.12 Tl 系ロッドレンズの信頼性試験 100 時間後のレンズ面写真

3.5 高開口角レンズの作製とホウ素化合物の影響

第1章 序論にも明記したが、本研究ではオフィス事務機器用高開口角レンズアレイを作製し、その信頼性を高めることを重要な目的としている。そこで、本節では前節までに判明した種々の知見を活かし、高開口角を持つガラスロッドレンズおよびロッドレンズアレイを作製し、その信頼性について研究した。表 3.4 は Fujii により検討された高開口角を持つ屈折率分布型ロッドレンズのガラス組成と開口角である。[8] この結果より、この系で高開口角を得るためには、ネットワーク形成成分である SiO_2 の比率を低くし、屈折率分布形成成分である Li_2O を大量に入れる必要がある。本節では、これらの結果から得られた知見を基に、新たに作製した組成における屈折率分布型ロッドレンズの信頼性について検討をおこなった。

表 3.4 Fujii により検討されたロッドレンズの組成と開口角

| Glass code | Glass composition (mol.%) | | | | | | | θ_{\max} (deg.) | |
|------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------|
| | SiO_2 | MgO | BaO | PbO | TiO_2 | Li_2O | Na_2O | calculated by HSD | observed |
| Li1 | 58.0 | 12.0 | - | 6.0 | 4.0 | 8.0 | 12.0 | 9.9 | 9.0 |
| Li2 | 57.0 | 12.5 | 2.0 | 6.0 | 4.0 | 9.0 | 9.5 | 10.7 | 10.3 |
| Li3 | 57.0 | 14.0 | 2.0 | 6.0 | 4.0 | 9.0 | 8.0 | 10.7 | 10.9 |
| Li4 | 56.0 | 14.0 | 2.0 | 6.0 | 3.5 | 9.5 | 9.0 | 11.0 | 11.8 |
| Li5 | 56.0 | 14.0 | 2.0 | 6.0 | 4.0 | 10.0 | 8.0 | 11.3 | 12.5 |
| Li6 | 52.0 | 16.0 | - | 4.0 | 8.0 | 16.0 | 4.0 | 14.5 | 12.0 |

3.5.1 検討組成とロッドレンズの作製方法

Fujiiの検討結果を受けて、新規な高開口角を持つロッドレンズアレイを検討するために、数十種類のレンズアレイを作製した。ここではその中でホウ素(B)の添加量を変化させた3種類のロッドレンズについてその検討結果を述べる。表 3.5 に示すガラス組成を有する屈折率分布型ロッドレンズをイオン交換法により作製した。

表 3.5 本研究で用いた B₂O₃ 添加量を種々変更したガラス組成

| | ガラス組成 (mol%) | | | | | | |
|-------|------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-----|------------------|--------|
| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Li ₂ O | Na ₂ O | MgO | TiO ₂ | Others |
| EX-B1 | 40 | 12 | 14 | 10 | 6 | 6 | 12 |
| EX-B2 | 32 | 20 | 14 | 10 | 6 | 6 | 12 |
| EX-B3 | 28 | 24 | 14 | 10 | 6 | 6 | 12 |
| EX-B4 | 48 | 4 | 14 | 10 | 6 | 6 | 12 |

これらの屈折率分布型ロッドレンズの信頼性について検討するため、3.2.1 ロッドレンズアレイの作製方法に示す方法にてレンズアレイを作製した。一方、ロッドレンズのみの性能を評価する目的で、イオン交換後のロッドレンズを所定長さに切断した後、レンズ両端をロッドレンズ研磨機を用いて研磨し、フラットな鏡面を得た。

3.5.2 信頼性の評価方法

前述の方法で作製したロッドレンズおよびロッドレンズアレイを 第2章4節 ロッドレンズアレイの信頼性評価方法に述べた方法にて信頼性を評価した。なお、ここでロッドレンズ単体の評価方法としては、下記に示す方法にて評価を実施した。

- (1) EX-B1, EX-B2, EX-B3 並びに EX-B4 で表される組成を持つ各素線に対し、レンズ研磨装置を用いて端面を研磨したロッドレンズを各組成に対し4本ずつ作製した。
- (2) 上記の方法で作製したロッドレンズの端面をエタノール(試薬特級)にて清浄化し、同エタノールが乾燥した後、25×100×5 mm フロート板ガラス上に図 3.13 の様に並べ、アロンアルファ 201 を各ファイバーの中央部に1滴(約 20~30 μl)滴下し、1本ずつ点付けを行った。
- (3) この様にして作製した試料を24時間室温放置し、アロンアルファが完全に固化したことを確認し、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像(×100)した。この写真を初期写真(Init.Pic)とした。

- (4)次に、通常のレンズアレイ処理方法と同じく熱処理炉に入れ 200℃×16 時間保持した後、熱処理炉から出し、レンズ端面が他の部材に接触することのない様注意しつつ、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像した。この写真を熱処理後写真とした。
- (5)上記(4)の観察の後、信頼性試験炉へ入れる前準備として、エタノール(試薬特級)にてレンズ表面を洗浄し、その後クリーンチーフを用いてレンズ端面をレンズに傷が付かないよう、また、折れないように静かに拭いた。この状態でレンズ端面のアルコールが乾くのを待ち、アルコールが乾いたと思われる段階で、光学顕微鏡にてレンズ端面を撮像した。この写真を試験前写真とした。
- (6)上記の方法で準備した試料を信頼性試験機(エスペック製)に投入し、60℃,90%RH の条件下で 100 時間保持した後、湿度・温度共に投入前の状態(常温,常湿)に戻し、ロッドレンズアレイを試験炉から取り出した。その後、ロッドレンズ端面が他のロッドレンズおよび部材と触れないように気を付けながら光学顕微鏡に設置し、観察および撮像を行った。この写真を 100 時間後写真(Hu-100)とした。
- (7)100 時間の観察を終えた後、レンズ表面に埃、異物等が付着しないよう配慮しつつ上述の耐候性試験炉へ再投入し同条件で 400 時間追加した。試験後、(6)と同様の方法にて観察、撮影を行った。この写真を 500 時間後写真(Hu-500)とした。

これらの各試験時間後に撮影した写真と試験前写真とを比較し、レンズ表面の状態変化(膜、粘濁性異物の析出の有無等)を観察することで性能評価とした。なお、この評価方法を用いたのは、①今回用いたサンプル(単レンズ)単体では光学特性を評価することが困難であること、②耐候性試験後のレンズ表面状態とロッドレンズアレイの光学特性についてはこれまでに報告されており、これに基づきレンズ表面状態の変化が大きいものは光学特性変化も大きいものであると判断できるためである。

3.5.3 ロッドレンズ単体での信頼性試験の結果と考察

図 3.13 から図 3.18 に今回検討したロッドレンズ単体の信頼性試験評価結果を示した。

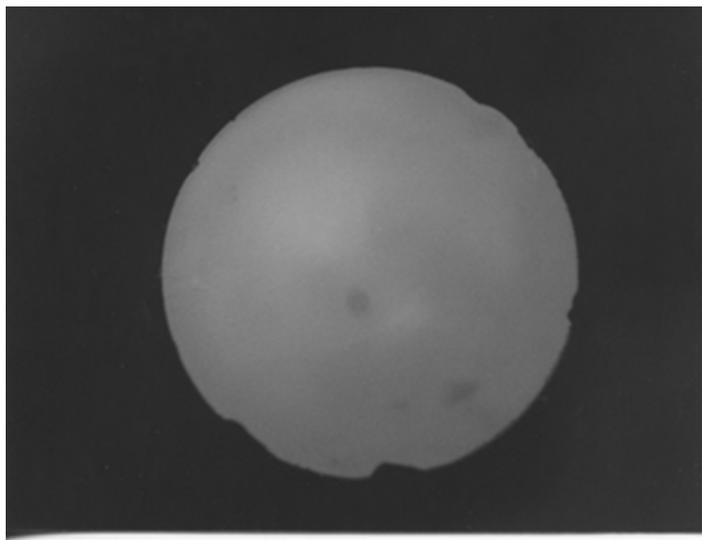


図 3.13 EX-B1 の初期レンズ面観察結果

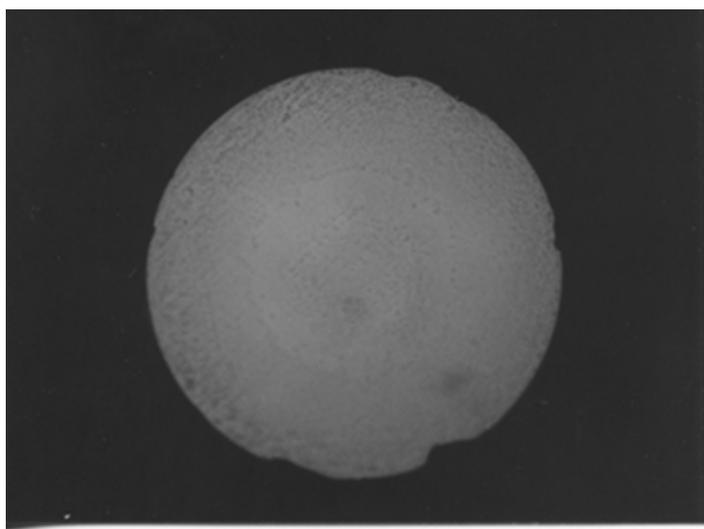


図 3.14 EX-B1 の信頼性試験 100 時間後のレンズ面観察結果

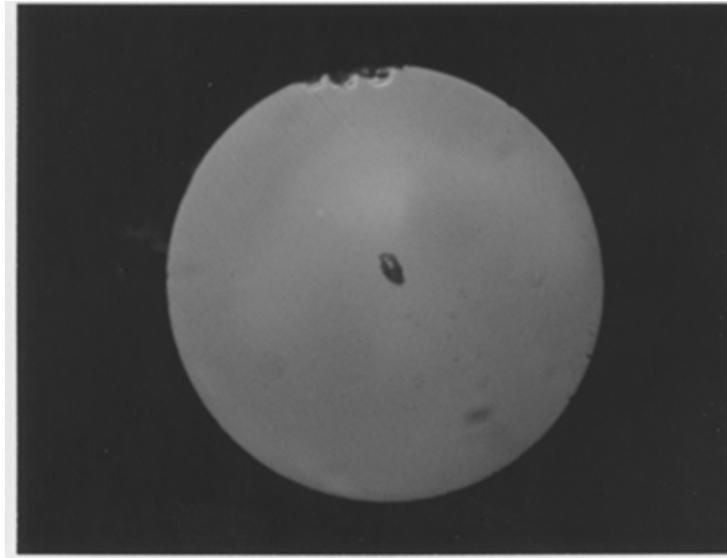


図 3.15 EX-B3 の初期レンズ面観察結果



図 3.16 EX-B3 の信頼性試験 100 時間後のレンズ面観察結果

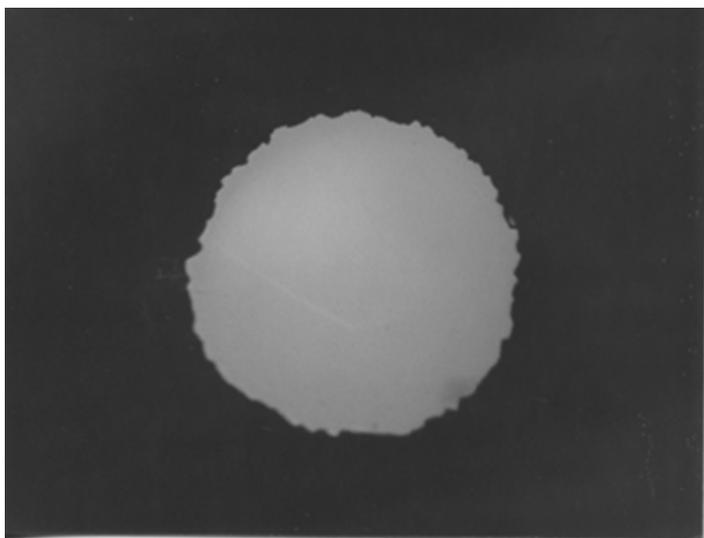


図 3.17 EX-B4 の初期レンズ面観察結果

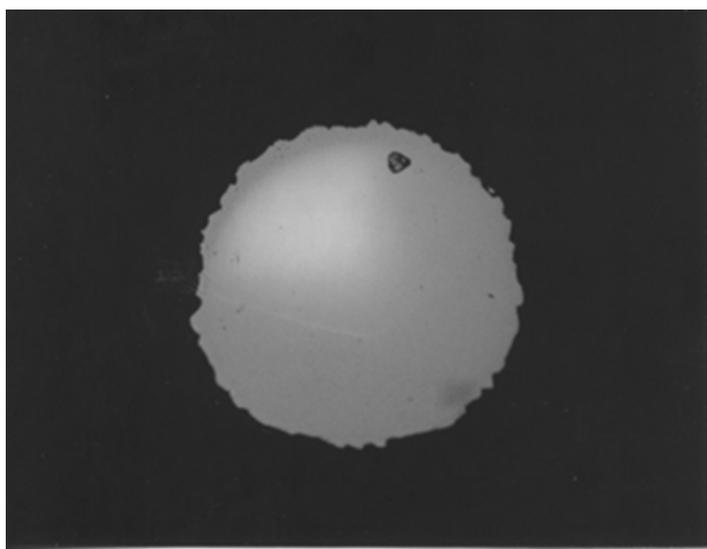


図 3.18 EX-B4 の信頼性試験 100 時間後のレンズ面観察結果

これらの結果から信頼性試験後の優劣は

EX-B4 > EX-B1 > EX-B2 > EX-B3

(優) (劣)

となった。

また、これらの組成を用いたイオン交換後の平板について、同様の信頼性試験を実施した。信頼性試験後、分光光度計にてこれら平板のヘイズ率を測定した。結果を表 3.6 に示した。

表 3.6 B₂O₃ 濃度変更組成の信頼性試験前後でのヘイズ率測定結果

| | EX-B1 | EX-B2 | EX-B3 | EX-B4 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 初期 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 0.8 |
| 100 時間後 | 3.4 | 12.2 | 53.8 | 1.0 |
| Δ Haze | 2.4 | 11.1 | 52.7 | 0.2 |

さらに、これらの結果を Δ Haze と B₂O₃ 濃度の関係に表した結果を図 3.19 に示した。

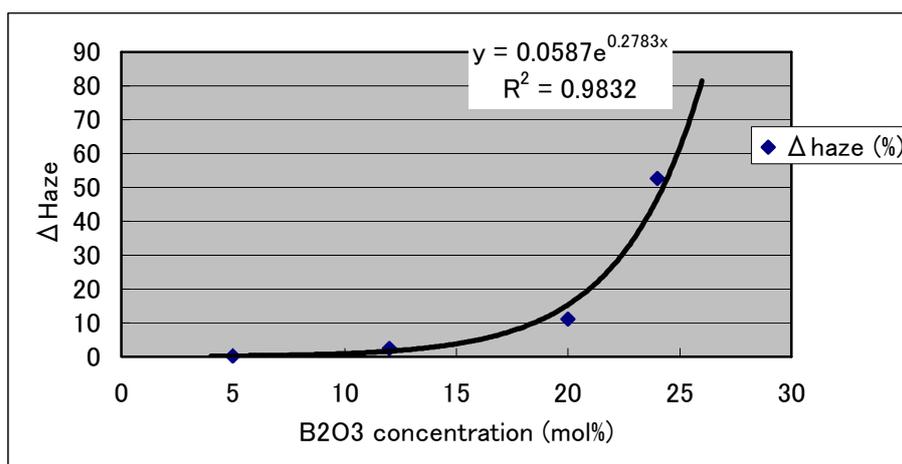


図 3.19 本研究で用いた組成中の Δ Haze と B₂O₃ 濃度の関係

この結果はすなわち、 B_2O_3 の含有量が少ないほど良好な信頼性が得られることを意味している。これについて、下記のように考察した。作花らによると、 B_2O_3 はガラスのネットワーク構成成分であるが耐酸性試験の場合には B_2O_3 自身も酸に対して可溶なため可溶成分と見なしうるとあり[17]、例えば、古典的光学ガラスの一種であるSK-16の場合では耐水試験での溶出成分として $SiO_2-B_2O_3-RO$ が挙げられている。このSK-16は組成的に見るとネットワーク構成成分である SiO_2 と B_2O_3 の割合がそれぞれ30.8,17.9mol%であり、[18] ネットワーク構成成分中に占める B_2O_3 の割合は今回作製したEX-B1とEX-B3の間に位置する。今回評価したEX-B3はSK-16よりも B_2O_3 の含有量が多いため、信頼性試験に於いて $SiO_2-B_2O_3-RO$ の形で明らかに表面に析出していると考えられる。実際、EX-B3のサンプル表面をスパーテルで擦った場合、析出物と同時にガラスの一部がもぎ取られる現象が観察されており、このことからEX-B3ではネットワークが脆くなっていると考えられる。また、今回評価した各組成の耐水性および耐酸性をJOGISに基づき評価した。結果を表3.7に示した。ここでも、EX-B3は耐水性6級を示しており、この脆さは B_2O_3 の溶出によるものと捉えることができた。

一方、 B_2O_3 の含有量はどの程度までなら耐候性に影響を与えないのかについて、EX-B4の組成とEX-B1の組成との比較により考えてみた。どちらの組成も表3から解るように耐水性は1級である。しかしながら、信頼性試験500時間後のレンズ表面状態に於いては明らかな有意差が観察された(EX-B1の方が析出物が多い)ことから、この信頼性試験は耐水性試験よりも過酷な試験であり、この試験で影響を受けないためには現時点ではガラス組成中の B_2O_3 含有量を12mol%よりも少なくしなければならず、実績から判断すると5mol%以下にする必要性があると考えられる。

表 3.7 各種組成の耐水性および耐酸性評価結果

| | 耐水性 | 耐酸性 |
|-------|-----|-----|
| EX-B1 | 1 級 | 3 級 |
| EX-B2 | 4 級 | 4 級 |
| EX-B3 | 6 級 | 5 級 |
| EX-B4 | 1 級 | 1 級 |

これらのことからネットワーク形成成分中の B_2O_3 濃度は 5mol%以下に抑えることが好ましいことが明らかとなった。

3.6 アルカリ欠乏層の効果

3.6.1 アルカリ欠乏層形成方法

ロッドレンズアレイの信頼性を向上させるためには、長時間使用時に発生するガラスのヤケを防止させることが大前提である。長時間空気中に暴露されたときに発生するこのガラスのヤケは、一般的に白ヤケと呼ばれる現象であるが、屈折率分布型ロッドレンズアレイに対してもこれは例外ではない。前章までに高開口角を持つ高解像度用屈折率分布型ロッドレンズのガラス組成とその信頼性について述べてきた。本章では、これまで検討してきた組成を持つ屈折率分布型ロッドレンズアレイに対し、電子部品材料用としての信頼性を持たせるための工業的処理方法について検討を行った。すなわち、表 3.8 に示すガラス組成を有する屈折率分布型ロッドレンズアレイに対し、200℃の熱風循環型オープン(タバイエスペック製)で 16 時間および 32 時間加熱処理を実施した。

表 3.8 アルカリ欠乏層形成確認に用いたロッドレンズアレイのガラス組成 [8]

| Lens type | I | | II | | III | |
|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|
| | 中央部 | 外周部 | 中央部 | 外周部 | 中央部 | 外周部 |
| Glass composition (mol%) | 51SiO ₂ | 51SiO ₂ | 61.5SiO ₂ | 61.5SiO ₂ | 60SiO ₂ | 60SiO ₂ |
| | 8TiO ₂ | 8TiO ₂ | 14.6ZnO | 14.6ZnO | 20ZnO | 20ZnO |
| | 1ZrO ₂ | 1ZrO ₂ | 0.5ZrO ₂ | 0.5ZrO ₂ | 10Na ₂ O | |
| | 16MgO | 16MgO | 20.7K ₂ O | 23.4K ₂ O | 10Tl ₂ O | |
| | 4PbO | 4PbO | 2.7Cs ₂ O | | | 20K ₂ O |
| | 12Li ₂ O | | | | | |
| | 8Na ₂ O | 20Na ₂ O | | | | |
| A ⁺ ion in glass | Li ⁺ | | Cs ⁺ | | Tl ⁺ | |
| B ⁺ ion in molten salt | Na ⁺ in NaNO ₃ | | K ⁺ in KNO ₃ | | K ⁺ in KNO ₃ | |
| Refractive index (n _d) | 1.6325 | 1.6155 | 1.5384 | 1.5327 | 1.6613 | 1.5429 |
| | [n _d (0) | n _d (r ₀)] | | | | |
| Abbe's number(ν _d) | 38.0 | 38.3 | 51.7 | 50.7 | 32.3 | 50.3 |
| | [ν _c (0) | ν _d (r ₀)] | | | | |
| gr ₀ calculated | 0.144 | | 0.086 | | 0.371 | |
| gr ₀ observed | 0.131 | | 0.070 | | 0.361 | |
| Δ g/g calculated | 1.2% | | -1.2% | | 3.5% | |
| Δ g/g observed | 0.7% | | 0.7% | | 3.9% | |

一般的にはガラスのヤケを防止するためには高温加熱処理をすることで表層のアルカリが無くなり、表層近傍にアルカリ欠乏層ができるため、ガラスの耐久性(信頼性)が向上すると言われている。本研究で用いている屈折率分布型ロッドレンズアレイにおいても、ガラスであるため同様の処理を行うことで信頼性が向上すると考えられるが、本研究で使用しているロッドレンズアレイにおいてガラスの軟化点付近での高温処理を行うと屈折率分布が変化してしまい、本来持つべき機能を損なってしまう。また、本研究で用いているロッドレンズアレイにおいては、有機・無機複合材料であるため、高温では有機材料の耐久性が持たない。そこで、ロッドレンズアレイとしての機能を損なわず、有機材料に対してもダメージを与えない温度として、前述の 200°Cを選定した。また、時間は本研究で用いた FRP の耐久性から 16 時間および 32 時間とした。

3.6.2 アルカリ欠乏層形成の確認

前記 3.6.1 で加熱処理を行った屈折率分布型ロッドレンズアレイに対してアルカリ欠乏層が形成されているのか否かに対する検証を実施した。すなわち、屈折率分布型ロッドレンズアレイ中のロッドレンズに対し位置情報を特定したのち、3.6.1 に記載の加熱処理を実施した。ロッドレンズを特定したのは、イオン交換における濃度ムラの影響等を極力排除するためである。このようにして熱処理を行った屈折率分布型ロッドレンズアレイのレンズ表面近傍を ESCA にて成分分析を実施した。

なお、深さ方向への進行速度は約 1.7nm/min(SiO₂膜換算値)であり、表面近傍 400nm までの成分分析を実施した。結果を図 3.21 に示した。

この結果から、200°C というガラスにとっては低温度にもかかわらず、16 時間以上、継続加熱処理を行うことでアルカリ欠乏層が形成されることが明らかとなった。また、本研究で用いた EX-TI 系の T1-K イオン交換型屈折率分布ロッドレンズアレイでは 16 時間後と 32 時間後のアルカリ欠乏層の深さには有意差があり、32 時間後の方が深く進行していることが判る。これに対し、共存イオンを変更した EX-TI-NEW の場合は、T1-K イオン交換型屈折率分布ロッドレンズアレイでは 16 時間後と 32 時間後ではアルカリ欠乏層の層厚には大差がないことから、同じ T1-K イオン交換型屈折率分布型ロッドレンズアレイであっても、共存するその他のイオン交換種が異なると、アル

カリ欠乏層の形成メカニズムが異なっていることが明らかとなった。これは Hendrickson らによる「混合アルカリ効果」によるものと考えられ、[19-21] Tlに共存する別のアルカリイオン(R+)との比すなわち Tl/R+の混合比の違いによって生じるものと考えられる。

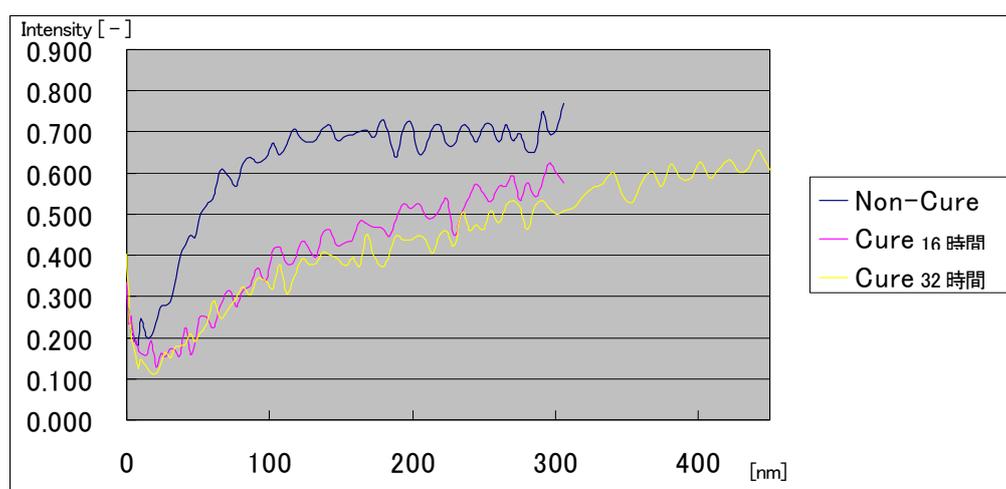


図 3.21 EX-Tl 組成のアルカリ欠乏層形成(Tl/Si)

3.6.3 アルカリ欠乏層の有無とロッドレンズアレイの信頼性

3.6.1 に記載の通り、ロッドレンズアレイに 200°C 16 時間、32 時間の熱処理を加えた試料と、熱処理を実施しなかった試料について信頼性試験を実施し、アルカリ欠乏層がロッドレンズの信頼性に与える影響について検討を実施した。

表 3.8 に各々のサンプルに対する信頼性試験1000時間後の MTF 評価結果を示した。また、図 3.22 から図 3.24 に代表例として、市販の TI 系レンズの共存イオンを一部変更した組成を持つ EX-TI-NEW の信頼性試験前後のレンズ面観察結果を示した。

表 3.8 本研究に用いた TI 系ロッドレンズアレイの信頼性試験後の MTF 評価結果

| | 200°C × 0 時間 | 200°C × 16 時間 | 200°C × 32 時間 |
|-----------------|--------------|---------------|---------------|
| Δ MTFave | -9.8 | -5.8 | -3.7 |
| Δ MTFmin | -10.2 | -7.9 | -5.4 |

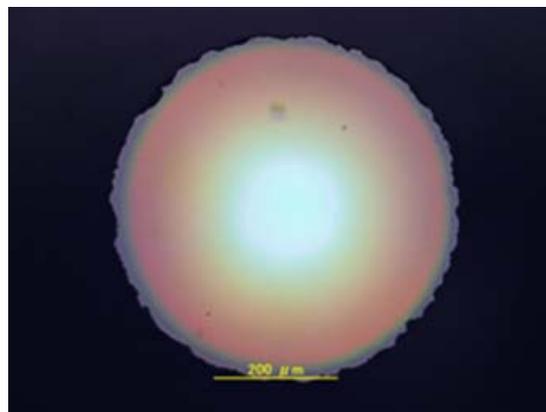


図 3.22 EX-TI-NEW レンズの初期レンズ面観察結果

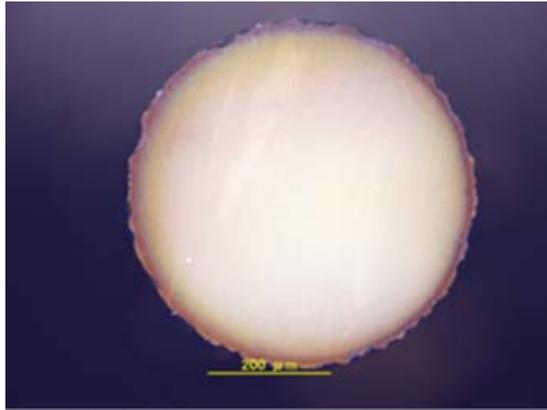


図 3.23 EX-TI-NEW 信頼性 500 時間後のレンズ面観察結果(200°C×16 時間処理有り)

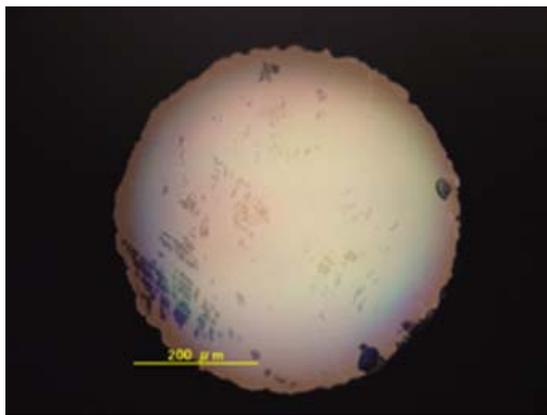


図 3.24 EX-TI-NEW 信頼性 1000 時間後のレンズ面観察結果(200°C×16 時間処理有り)

以上の結果から、200℃×16 時間の処理を行うことで、Tl 系ロッドレンズの信頼性が向上することが明らかとなった。次に、この処理が、他の系を持つロッドレンズアレイに対しても有効であるか否かについて検討を行った。用いたロッドレンズアレイは、表 3.6 に示した組成を持つものである。また、これらのロッドレンズの試料作製工程と析出物の有無を表 3.9 に示した。

表 3.9 本研究で用いた各種ロッドレンズアレイの作製工程と析出物の有無

| | 初期 | 加熱後 (200℃*16 時間) | 加熱後洗浄 | 信頼性試験 (100 時間) | 信頼性試験 (500 時間) |
|-----------|----|---------------------|-------|-------------------|-------------------|
| EX-B1 | ○ | ×(薄膜) | ○(除去) | ×(少量) | ×(少量) |
| EX-B2 | ○ | ×(薄膜) | ○(除去) | ×(中量) | ×(大量) |
| EX-B3 | ○ | ×(厚膜) | ○(除去) | ×(大量) | ×(大量) |
| EX-B4 | ○ | △(斑点) | ○(除去) | ○ | ○ |
| EX-TI-NEW | ○ | △(斑点) | ○(除去) | ○ | ○ |

これらの結果から、今回作製したロッドレンズ(EX-B1,EX-B3)は何れも信頼性試験 100 時間後に析出物が出始め、500 時間後にはかなり析出が多くなっていることが明らかとなった。

これに対し、市販の Cs 系および Tl 系の素線では、500 時間試験後でも析出物は見られなかった。しかしながら、200℃16 時間熱処理後の全てのサンプルに、量の大小はあるが析出物が見られたため、この工程はレンズの耐候性と大きな関係があると判断した。市販の Tl 系では 1 回と 2 回でアルカリ欠乏層に有意差が生じているが、今回検討した組成では差が生じていない。また、EX-TI-NEW ではキュア 1 回で十分深いアルカリ欠乏層ができ上がる。

次に、200℃16 時間の熱処理の意義について考えてみた。この工程を経た後の写

真では何れのサンプルに於いても析出物が観察されている。そこで、これらの現象について考えてみる。これまで宮内らの報告により、市販のロッドレンズアレイの場合では 200°C 16 時間の熱処理後にアルカリ金属(カリウム)イオン(K⁺)がガラス表面へ移動し、レンズ表面から 100nm 程度の深さまでアルカリ欠乏層が存在することが明らかとなっている。[22] しかしながら、これまで、このアルカリ金属イオンのガラス表面への移動現象については十分な考察がなされていない。

今回、これらの移動現象を促進させるキャリアについて考えてみることにした。小島ら [23] や Lanford [24] らによれば、沸点以下の水と接触させたガラスの反応では水中に含まれるヒドロニウムイオンとガラスのアルカリ成分のイオン交換に起因する NaOH や Na₂CO₃ の析出が生じることが明らかにされている。また、小島らは高温(1300°C)で水蒸気と接触させたガラスについても、ヒドロニウムイオンがガラス中にドーピングされていくことを明らかにしている。[23] そこで、これらの考え方から、この熱処理工程に於いても Na の析出は 200°C に熱せられた水蒸気がレンズ表面に吸着し、この吸着した水蒸気とアルカリ成分がイオン交換を行うためと考えることができる。このメカニズムの詳細については別途検討するが、200°C 16 時間の熱処理がロッドレンズアレイの耐候性を向上させる要因であることは間違いない。しかしながら、今回の EX-B1 および EX-B3 は熱処理を実施したにもかかわらず現行品に比較して耐候性が悪い。よって、これらのサンプルは熱処理によって析出する以上のアルカリ成分の移動があり析出したか、若しくは、アルカリ成分以外のものが信頼性試験によって析出したと考えるべきである。

3.7 高屈折率、高信頼性ガラス組成の工業的生産方法

本章の研究結果より、高屈折率、高信頼性ガラス組成をもつ屈折率分布型ロッドレンズアレイの工業的生産方法について検討を行った。前述のように、高屈折率を持つ新規組成は Li 系では限界があるため、Tl 系を用いる必要がある。そこで、Tl 系で高屈折率を得られる組成について検討を行った。これまで述べたように、市販の組成の一部をホウ素で置換し、屈折率の向上を検討した。その中で、ホウ素含有量を 5% 以上にした場合、ガラスそのものが脆くなり勾配炉試験でも失透が確認された。従って、ホウ素含有量を 5% 以下にした組成でロッドレンズの工業化を検討した。すなわち、通

常の屈折率分布型ロッドレンズの製造方法に準じた設備を用い、ガラスロッドレンズを作製し、イオン交換法にて屈折率分布を持たせた。この結果、広開口角を持つ屈折率分布型ロッドレンズの作製が可能となった。また、この組成をもちい、ロッドレンズに対し $200^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間処理を行う事で、良好な信頼性が得られることを確認した。

3.8 まとめ

本章の研究から以下の点を明らかにした。

- 1) 本研究の初期に見られた、光学特性劣化を引き起こす原因は、屈折率分布型ロッドレンズアレイの水滴状表面析出物である。また、この水滴状異物は、ガラスロッドレンズに含まれるアルカリ成分と、ロッドレンズアレイを形成する他の有機材料との複合成分である。
- 2) タリウム、セシウム、リチウムを屈折率分布形成成分にもつロッドレンズアレイの信頼性について研究を行った結果は、リチウム屈折率分布形成成分にもつロッドレンズアレイの信頼性が最も良い。信頼性は次にタリウム系ロッドレンズアレイが良く、セシウム系が最も悪かった。
- 3) 高開口角を形成できるタリウム系ロッドレンズアレイの信頼性を向上するために、種々ガラス組成の変更を行った。ホウ素を含有する系では、ホウ素含有量を 10mol%以上にするとレンズ表面の曇り(=ヘイズ)は指数関数のカーブを持つ事を明らかにした。従って、ホウ素を 5mol%以下の割合で添加した結果、高信頼性を持つロッドレンズアレイの作製を可能にした。
- 4) ロッドレンズアレイを作製した後、熱処理を行うことで信頼性の向上が図れた。この熱処理において、ロッドレンズの表面から深さ数百ミクロンまでアルカリ欠乏層が形成される事を明らかにした。このアルカリ欠乏層の形成には屈折率分布形成成分と共存する他のアルカリイオンの混合比が関係する。
- 5) ホウ素を含有し、タリウムを屈折率分布形成成分とする屈折率分布型ロッドレンズアレイの工業生産化について検討を行った。工業生産方法に準じた設備でロッドレンズ及びロッドレンズアレイの作製を実施したところ、高開口角、高信頼性を持つ屈折率分布型ロッドレンズを作製できた。

第3章の参考文献

- [1] 赤沢旭, セラミックス, 21, No10, 926-931 (1986)
- [2] M. Takami, Design on LED Printers, TRIKEPS, 97-117 (1987)
- [3] Nippon Sheet Glass Co. Ltd., SLA TECHNICAL-NOTE (2001)
- [4] I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, T. Uchida and M. Furukawa, “A light-focusing fiber guide prepared by ion-exchange techniques”, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 63-70 (1970)
- [5] H. Kita, I. Kitano, T. Uchida and M. Furukawa, “Light-Focusing glass fibers and rods”, J. Am. Ceram. Soc., 54, 321-326 (1971)
- [6] A. K. Varshneya, “Kinetics of ion-exchange in glasses”, Journal of Non-Crystalline Solids 19, 355-365 (1975)
- [7] T. Yamagishi, K. Fujii and I. Kitano, Appl. Opt., 22, 400-403 (1983)
- [8] 藤井清澄 学位論文 “リチウム-ナトリウムイオン交換による屈折率分布型ロッドレンズの作製に関する研究” (1999)
- [9] S. Sudo, M. Kawachi, T. Edahiro, T. Izawa, T. Shioda and I. Gotoh, Electron lett., 14, 534-535 (1978)
- [10] H. Kinoshita, M. Fukuoka, Y. Morita, H. Koike and S. Noda, SPIE, 3136, 230-238 (1997)
- [11] M. Yamane and M. Inami, J. Non-Cryst. Solids, 147&148, 606-613 (1992)
- [12] K. Shingyouchi, A. Makishima and S. Konishi, J. Am. Ceram. Soc., 71, C82-84 (1988)
- [13] M. Fukuoka, Y. Morita, H. Koike and H. Kinoshita, J. Ceram. Soc. Japan, 110 (8), 735-740 (2002)
- [14] H. Hanawa, S. Sudo, M. Kawachi and M. Nakahara Electron lett., 16, 699-700 (1980)
- [15] M. Kawachi, S. Sudo and T. Edahiro, 電気通信学会論文誌, Vol.65, 4, 292-299 (1982)

- [16] J. H. Simmons, R. K. Moore, D. C. Tran, P. B. Macedo and J. A. Litovitz, *Appl. Opt.*, 18, 2732-2733 (1979)
- [17] 作花濟夫,「ガラスハンドブック」, pp.768-769 (1975)
- [18] 作花濟夫,「ガラスハンドブック」, pp.79 (1975)
- [19] J. R. Hendrickson and P. J. Bray, “A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 1.”, *Phys. Chem Glasses*, 13, 43-49 (1972)
- [20] J. R. Hendrickson and P. J. Bray, “A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 2.”, *Phys. Chem Glasses*, 13, 107-115 (1972)
- [21] J. O. Isard, “The mixed alkali effect in glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1, 235-261 (1969)
- [22] 宮内太郎, 「12°・20° 系列の ESCA による深さ方向の元素分布分析」, NSG 技術報告(1999)
- [23] G. Kojima, K. Matsumoto, O. Sakamoto, Y. Yamamoto, and M. Kawamoto, Interaction of water with glass at very high temperature under dynamic conditions and the properties of the obtained glass surface, *J. Non-Cryst. Solids*, 292, 50-58 (2001)
- [24] W. A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen R. Groleau, and R. H. Doremus, Hydration of soda-lime glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 33, 249-266 (1979)

第4章. 有機材料から見た特性と信頼性の改善方法

4.1 緒言

第2章にて、本研究で用いたロッドレンズアレイの信頼性評価方法について説明を行い、その評価方法を用いて光学特性評価を行った結果を示した。その結果、ロッドレンズアレイの光学特性が信頼性試験前後で15%以上劣化したレンズアレイにおいて、レンズ表面に水滴状の異物が確認された。これまで、ガラスロッドレンズアレイの光学特性劣化に関しては赤沢、高見らによりオゾンの影響であることが報告されている。[1,2] また、ロッドレンズアレイに使用されるガラスがアルカリ成分を持っているため、ガラスのヤケによる劣化も報告されている。[3] これらの報告によれば、何れもレンズ表面に薄膜を形成し光学特性が劣化することが記されているが、前章のような水滴状の異物に関しては触れられていない。そこで、本章ではロッドレンズアレイの信頼性を劣化させる水滴状異物について詳細な分析を行うとともに、信頼性の改善方法について検討した結果を述べた。なお、第1章にも述べたがロッドレンズアレイはガラスロッドレンズ、FRP、黒色樹脂から形成されている。本章では、この中の有機成分であるFRPならびに黒色樹脂の観点から信頼性向上に関する新たな知見を得ることができたので以下に述べる。

4.2 ガラスエポキシフレームの影響と改善方法

4.2.1 ガラスエポキシフレームの種類と特徴

図1.7に示したように、市販のロッドレンズアレイには支持体としてFRPが使用されている。このFRPは主にガラスエポキシ積層板である。ガラスエポキシフレームには用いる樹脂の観点から、

- a) ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型などの芳香族エポキシ樹脂、

b) シクロヘキセンオキサイド基、シクロペンテンオキサイド基、などの環状脂肪族エポキシ樹脂

があり、ビスフェノール A 型が広く使用されている。[4] また、これらエポキシ樹脂の硬化剤としては

- a) 脂肪族アミン、芳香族アミン、変性アミン、などのアミン系硬化剤
- b) イミダゾール類
- c) 液状ポリメルカプタンやポリスルフィド樹脂などのポリメルカプタン硬化剤
- d) 芳香族酸無水物や、脂肪族酸無水物である無水トリメリット酸などの酸無水物系硬化剤
- e) ジシアンジアミドや有機酸ヒドラジッドなどの潜在性硬化剤
- f) 光・紫外線硬化剤

などの種類があり、アミン系が広く使用されているが、耐熱性を求める場合には酸無水物や潜在性硬化剤が使用される。[5]

また、強化用に用いられるガラスクロスは一般的に表 4.1 に示した E ガラス、S ガラス、R ガラスと呼ばれる 3 種類のガラスが用いられている。なかでも、E ガラスが最も広く使用されている。[6-8]

本研究においては、この中で樹脂としては芳香族エポキシ樹脂を、硬化剤としては耐熱性を持つ酸無水物を用いることとした。なお、ガラスクロスは E ガラスを用いた。さらに、光を遮光する目的から、エポキシ樹脂中にカーボンブラックを添加し、黒色にしている。

表 4.1 強化に用いられるガラスクロスの種類と組成 [6]

| タイプ | E | S | R |
|--|------|------|------|
| SiO ₂ | 54 | 65 | 60 |
| Al ₂ O ₃ | 15 | 25 | 25 |
| CaO | 18 | | 9 |
| MgO | 4 | 10 | 6 |
| B ₂ O ₃ | 8 | — | — |
| F ₂ | 0.3 | — | — |
| Fe ₂ O ₃ | 0.3 | — | — |
| K ₂ O | 0.4 | — | — |
| 強度 (20℃) GPa | 3.5 | 4.65 | 4.65 |
| ヤング率 (20℃) GPa | 73.5 | 86.5 | 86.5 |
| 破断伸び (20℃) % | 4.5 | 5.3 | 5.3 |
| 比重 | 2.54 | 2.48 | 2.48 |
| 熱膨張係数 (10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹) | 5.4 | 1.6 | 3.3 |

4.2.2 ガラスエポキシフレームの影響確認

第 3 章で検討した Tl 系および Li 系を持つ新規ロッドレンズアレイについて以下の方法を用いて信頼性試験を実施した。

(1) 前節の方法で準備したロッドレンズアレイを耐候性試験機(エスペック製)に投入し、60℃,90%RH の条件下で 100 時間保持した後、湿度・温度共に投入前の状態(常温,常湿)に戻し、ロッドレンズを試験炉から取り出した。

その後、レンズ端面が他のレンズアレイおよび部材と触れないように気を付けながら光学顕微鏡に設置し、観察および撮像を行った。この写真を 100 時間後写真(Hu-100)とした。

(2) 100 時間の観察を終えた後、レンズ表面に埃、異物等が付着しないよう配慮しつつ上述の耐候性試験炉へ再投入し同条件で 400 時間追加した。試験後、(1)と同様の

方法にて観察、撮影を行った。

これらの各試験時間後に撮影した写真と試験前写真とを比較し、レンズ表面の状態変化(膜、粘濁性異物の析出の有無等)を観察することで性能評価とした。

この結果、粘濁性異物が確認された。

上記ロッドレンズアレイの信頼性試験後のレンズ表面を観察したところ、通常のロッドレンズアレイには見られない図 4.1に示すような粘濁性異物が観察された。MTFminの劣化はこの異物付着により、光源から発せられた光がレンズ表面に当たり、レンズ表面にて散乱が生じ、伝達損失を生じるためと考えられる。この粘濁性異物はこれまで考えられてきた白ヤケのように表面を覆う薄膜状のものではなく、厚みを持ったものである。そこで、この粘濁性異物に関して有機・無機の両面から分析を行った。粘濁性異物をレンズ表面からスパーテルを用いてはぎ取り、顕微鏡撮影による観察、XMAによる無機分析およびIRによる有機分析を行った。結果をそれぞれ図 4.2、図 4.3および図 4.4 に示した。これらの結果から、この粘濁性異物は有機-無機コンポジットであることが明らかとなり、かつ図 4.4 より芳香族カルボン酸が存在していることが明らかとなった。また、図 4.2 は Li 系屈折率分布型レンズアレイに見られた粘濁性異物のXMA であるが、Ti 系の場合は Li 系の Na ピークが K ピークに置き換わった他は同様のピークが観察された。

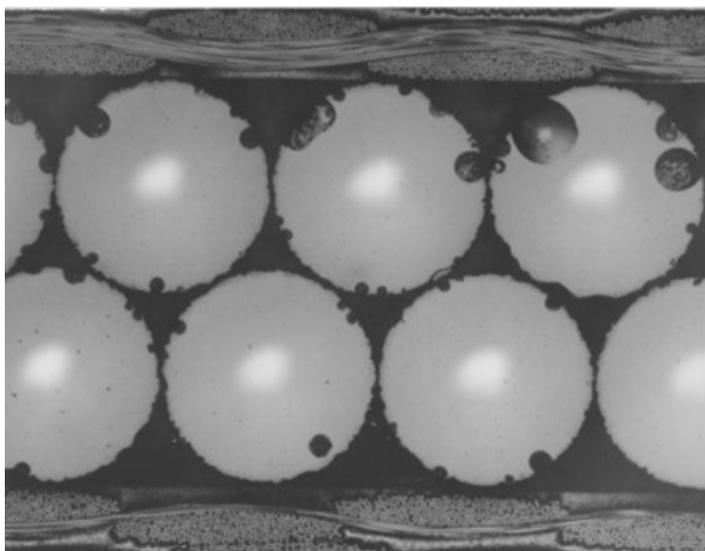


図 4.1 信頼性試験後のロッドレンズアレイのレンズ表面観察結果

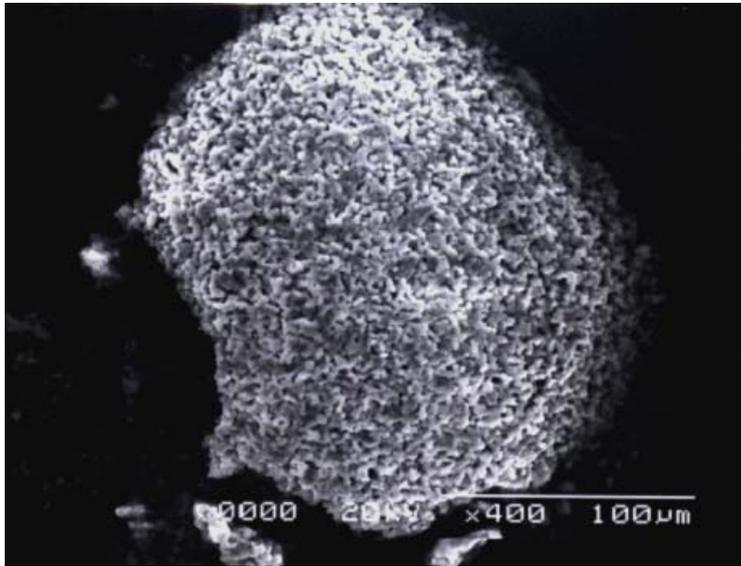


図 4.2 粘稠性異物の SEM 写真

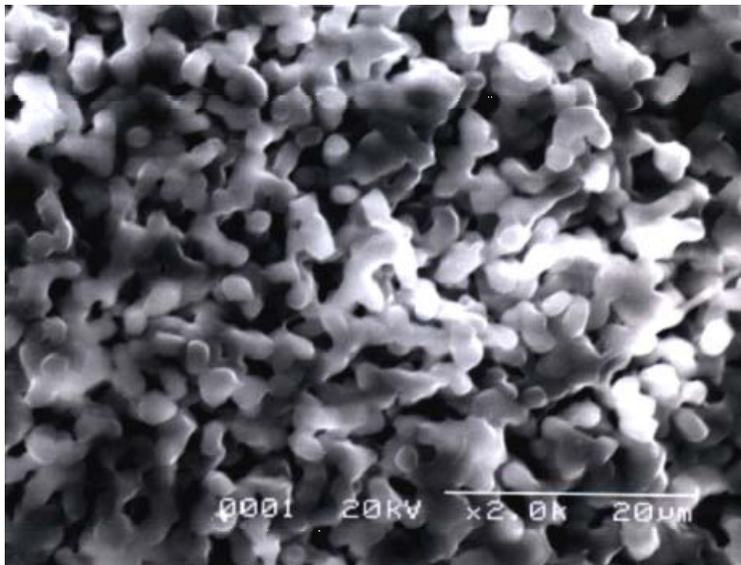


図 4.2.2 粘稠性異物 SEM 写真(拡大像)

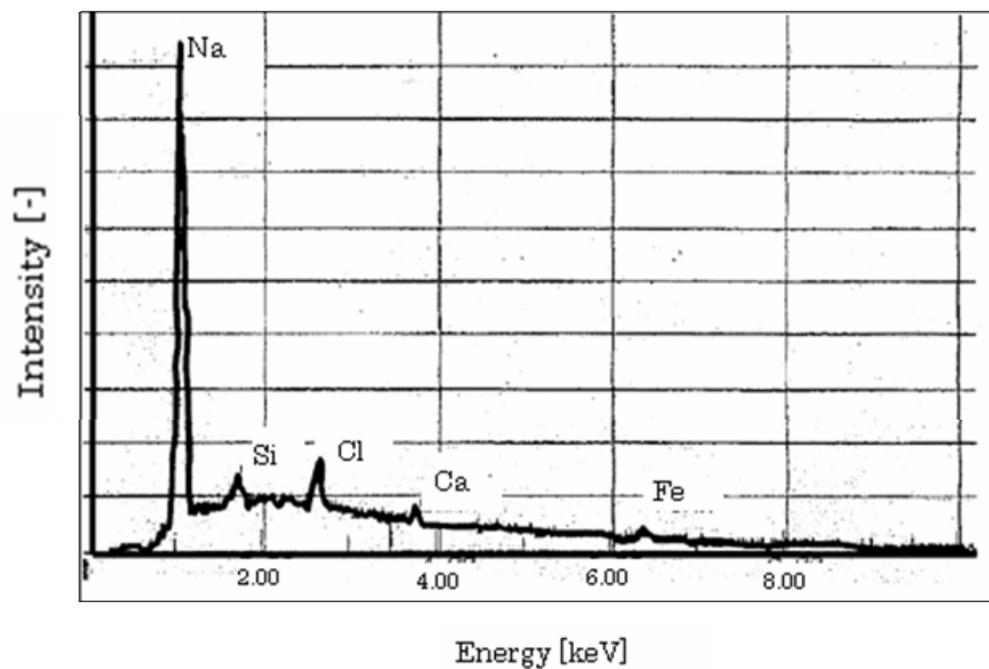


図 4.3 粘稠性異物の XMA 分析結果

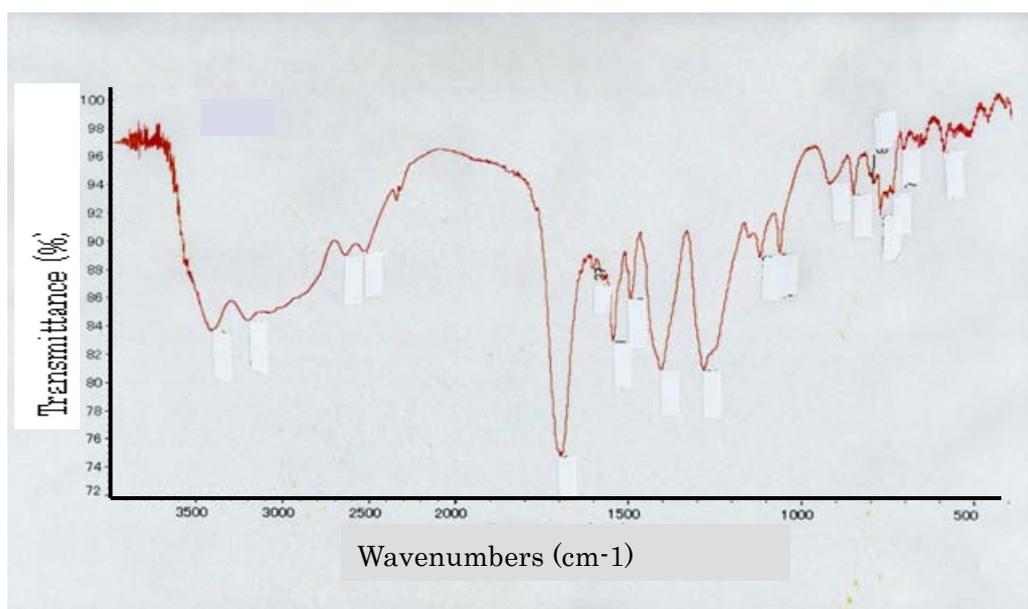


図 4.4 粘稠性異物の IR スペクトル

そこで、この粘濁性化合物を詳細に研究するため、顕微 IR を用いて有機分析を行うと共に、メルク社の化合物データベースにより同定を試みた。結果は図 4.5 に示した通りで、異物と極めて類似したピークが見出され、その構造式は同図中に示したように芳香族カルボン酸のアルカリ塩であることが明らかとなった。

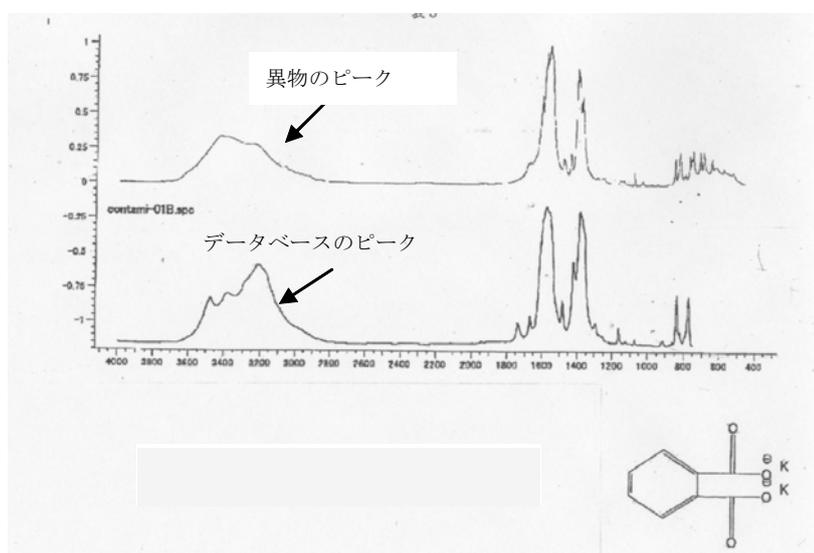


図 4.5 粘濁性異物の同定結果および推定化合物

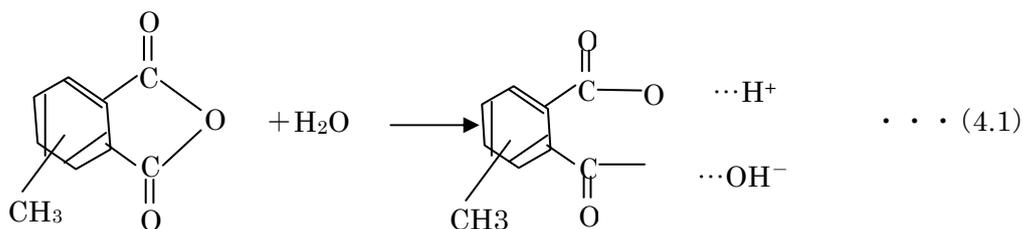
そこで、この芳香族カルボン酸を持つ有機物はロッドレンズアレイのどの部材に含まれているかの解析を実施した。即ち、a)ファイバーを被覆している有機樹脂、b)FRP、c)シリコン樹脂についてIRによる分析を行った。しかしながら、何れも単体での分析ではこのピークに一致するものは得られなかった。

次に、上記部材をそれぞれカッターを用いて粉砕し 0.1N-NaOH 水溶液中にて 100℃、3 時間湯煎し、NaOH による抽出反応で図 4.4 に近似したピークの検出を試みた。その結果、FRP との反応物から図 4.4 のピークと極めて良く一致するものが得られた。結果を図 4.6 に示した。

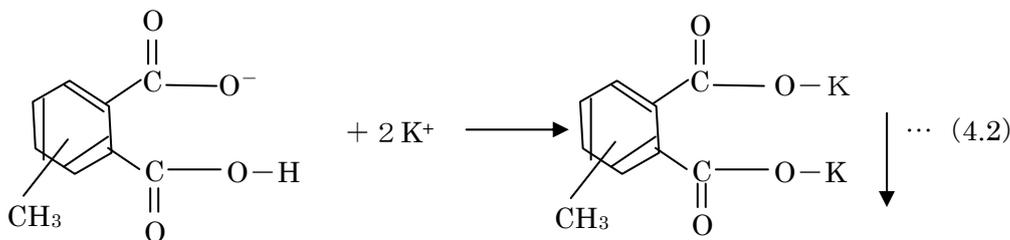
この結果から、新規 T1 系ロッドレンズアレイのレンズ表面に現れる粘濁性の異物は、「新規ロッドレンズアレイに使用された FRP から出てくる有機物と、ガラスレンズの内部

または表面から析出されるKとの化合物」であることが明らかとなった。そこでFRPを詳細に調査した結果、この有機物は今回新たに作製したFRPの硬化剤である酸無水物であることが明らかとなった。この酸無水物は、本章 4.1.1 に述べた硬化剤の中で、今回ロッドレンズアレイの耐熱性を向上させるため新規材料として検討した物である。しかしながら、耐湿試験以外の促進試験ではこの粘濁性異物が見られないこと、FRP単体でのIR分析ではこの物質のピークが検出されないことから、この粘濁性異物の形成メカニズムは次のように考えられる。

- (1) 今回ロッドレンズアレイを作製する工程で FRP の切断・研磨によりフレッシュな FRP 面が表面に現れてくる。このフレッシュな FRP 面上に、未反応の酸無水物硬化剤が耐湿試験条件下での水分をキャリアとして遊離される。さらに、この遊離した酸無水物硬化剤(例えば 3or4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸)は水分と反応し、下式(4.1)で示されるようにカルボキシル基の開環が生じる。



- (2) この開環したテトラヒドロ無水フタル酸と、同じく水分をキャリアとしてガラス表面に析出してきた Na イオンとが化合物を形成し、レンズ表面に粘濁性異物を生成する。この反応は下式(4.2)で表される不可逆反応であると考えられる。



- (3) 従って、FRP, セルフロック®レンズ, 水分の何れかが存在しない状態では反応は進行せず、また、反応速度も非常に遅いと考えられた。

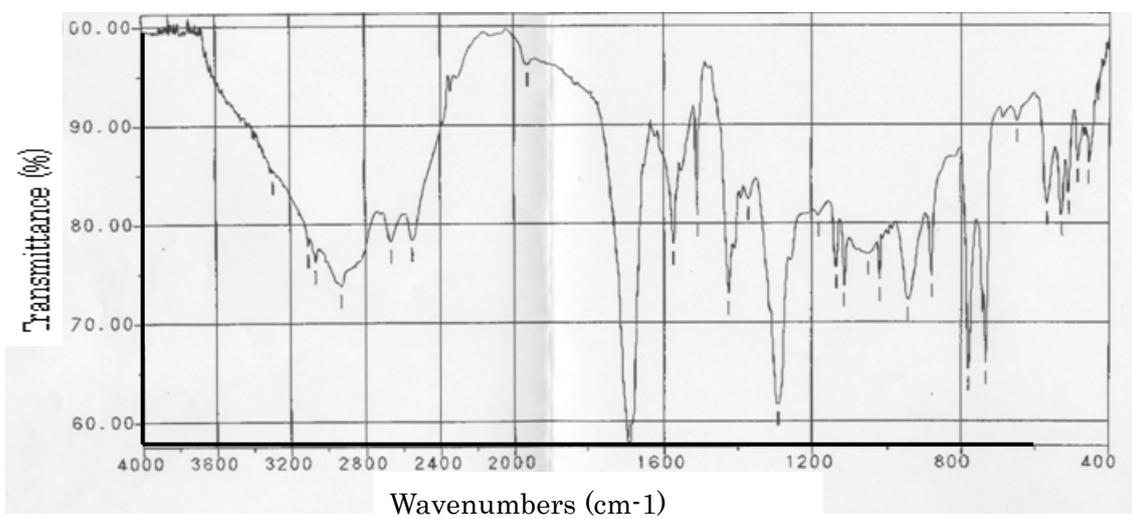


図 4.6 本研究で用いた FRP のアルカリ煮沸抽出物の IR 測定結果

4.2.3 代替材料の検討

4.2.3.1 ガラスフレームロッドレンズアレイの検討

前節の結果を受けて、先ず、仮説の検証を行った。即ち、FRP の代わりに通常のソーダライムガラス板をフレームに使用して新規ロッドレンズアレイを作製した。なお、作製方法は第3章3.4.1節に示した通りである。この様にして作製したロッドレンズアレイに対して、耐湿性試験を実施し、1000 時間後の表面状態を観察した。ここで、ソーダライムガラスを使用したのは、本研究の主題であったロッドレンズアレイの信頼性を向上させるという目的に沿った物を使用したかったからである。通常のロッドレンズアレイに使用されている FRP には本研究に用いた酸無水物硬化剤は使用されていない(通常はアミン系硬化剤が主流である)が、アミン系硬化剤は本章 4.2.1 に述べた様に、一般的に耐熱性が悪い。そこで、これまで以上の高信頼性を確保するため、今回、新規ロッドレンズアレイには酸無水物硬化剤を用いた。今回用いた酸無水物硬化剤型 FRP の耐熱性は 220℃以上と考えられ、飛躍的に耐熱性が向上すると考えられた。しかしながら、今回の現象が見られたため、これ以上の耐熱性を持つ物質として、使用した材料である。

結果を図 4.7 に示した。この図から明らかなように、レンズ表面には粘濁性異物は観察されず、これまでの仮説を裏付ける結果が得られた。

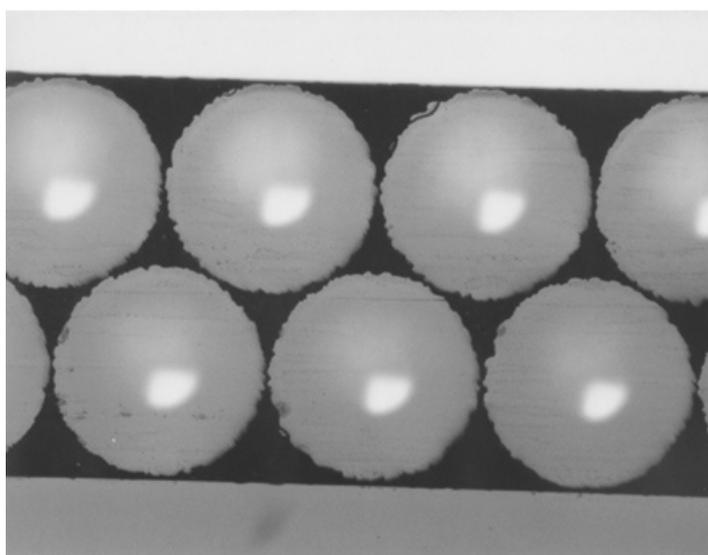


図 4.7 ガラスフレームを用いたロッドレンズアレイの耐湿試験後のレンズ面写真

従って、本検討結果から、ガラスフレームを用いることで高信頼性を持つロッドレンズアレイの作製が可能であることが明らかとなった。

4.2.3.2 FRP 硬化剤変更品を用いたレンズアレイの検討

前節でも述べた様に、市販のロッドレンズアレイに用いられている FRP の硬化剤は一般的なアミン硬化剤である。しかしながら、このアミン硬化剤は耐熱性が低く、また、一部毒性を持つ物もあり有害物フリーの観点からは避けたい材料である。しかしながら、本研究でこれまで使用してきた酸無水物硬化剤を用いた場合、未反応の酸無水物がロッドレンズ表面に析出する現象が見られ、これによりロッドレンズアレイの信頼性を低下させる原因になることが明らかとなった。そこで、本節では、耐熱性を重視し、高信頼性を得るための硬化剤として、フェノール系硬化剤使用フレームについて検討を行った。ロッドレンズアレイの作製方法は以下の通りである。

- 1) フレームとしてフェノール系硬化剤を持つガラスエポキシフレームを試作した。このフレームの上に、約 50mm 長に切断した EX-TI-NEW のロッドレンズを所定本数(約 200 本) 2 段に配列した。この整列配列したロッドレンズの上からもう一度フェノール系硬化剤を持つガラスエポキシフレーム(試作品)をかぶせ、ガラスエポキシフレームにてロッドレンズをサンドイッチするようにて仮固定し、配列性を保持させた。
- 2) あらかじめ、シランカップリング剤として信越化学株式会社製 A-300 を 4wt% 添加しておいた充填樹脂である、信越化学株式会社製 RTV シリコーンゴム (KE-1204) を [9]、仮固定したロッドレンズとガラスエポキシフレーム間に真空充填にて充填した。
- 3) シリコーン樹脂で充填したロッドレンズアレイをシリコーン樹脂がこぼれないように保持しつつ硬化炉(タバイエスペック製 PVH-102)にて 100°C、3 時間加熱硬化を行った。
- 4) 硬化完了後、シート状になったロッドレンズアレイを株式会社ディスコ製ダイサー (DAD-3350) を用いて所定長さに切断した。

5)切断面に気泡・異物混入が無いことを確認した後、ラップ・研磨を実施し、ロッドレンズアレイの表面をフラットにすると共に、光学レンズアレイとしての機能を持たせた。

この様にして作製したロッドレンズアレイを、第4章 4.2.2 に述べた方法によって信頼性を評価した。なお、試験炉に投入する前にロッドレンズアレイのレンズ面をアルコールにて清掃し、その後乾いたクリーンチーフにて拭き上げることで清浄面を出した。信頼性試験前後のレンズ面を光学顕微鏡にて観察し、レンズ表面の状態変化(膜、粘濁性異物の析出の有無等)を観察することで性能評価とした。結果を図 4.8 に示した。この結果、粘濁性異物の析出は確認されなかった。

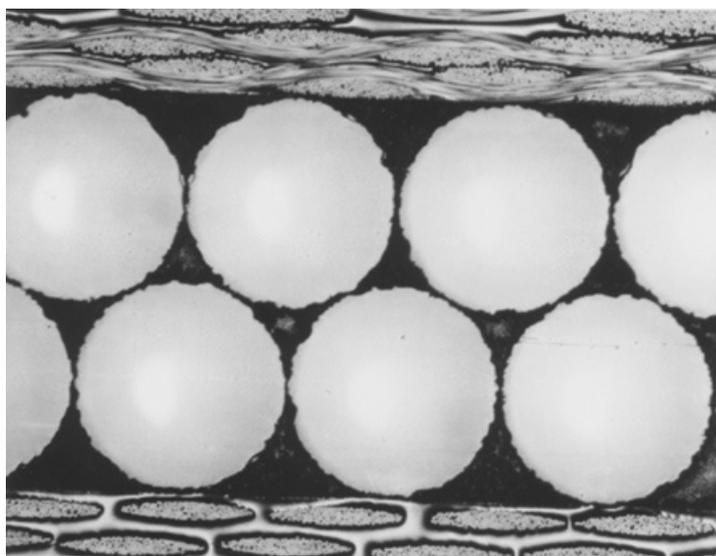


図 4.8 フェノール硬化剤使用ガラスエポキシフレームを用いたレンズアレイの耐湿性試験結果

これについて下記の通り考察した。すなわち、酸無水物硬化剤やアミン系硬化剤を用いた場合は主剤と硬化剤がはっきりと分かれており、かつ、反応を完全に完結させなければ十分な特性を得ることができない。従って、主剤のエポキシ等量に対し、100%硬化させるだけの硬化剤が必要になる。それゆえ、安定的な生産を行うためには、エポキシ等量に対して、やや過剰に硬化剤を配合する必要がある。これに対し、フェノール系硬化剤を用いた場合は硬化剤が主剤に取り込まれる様にして反応が進

むため、エポキシ等量に対して等量の硬化剤を配合すればよい。この様に、反応のメカニズムが異なるため、フェノール系硬化剤を用いた方が安定性の高い FRP を作製することが可能になる。

4.3 充填樹脂の影響と改善方法

第 1 章の図 1.3 で示した様に、屈折率分布型ロッドレンズアレイにおいて、レンズ間の空隙をなくし、かつ、レンズ同士ならびにレンズと支持体である FRP を接着する目的で、樹脂が充填されている。ここで用いられる樹脂は熱可塑性樹脂から熱硬化性樹脂までさまざまであるが、ロッドレンズが PMMA などのプラスチックの場合、充填樹脂の接着温度および硬化温度は一般に PMMA の耐熱温度より低い 100℃以下の物が使用されるため [10]、樹脂の選択幅は狭い。これに対し、ロッドレンズがガラスの場合、ガラスの耐熱温度は 300℃以下 [11] と PMMA に比較してはるかに高く、そのため選択可能な樹脂の幅は広がる。本節では、屈折率分布型ガラスロッドレンズアレイにおける充填樹脂の影響とその改善方法についてまとめた。

4.3.1 充填樹脂の種類とその性質

屈折率分布型ロッドレンズアレイの充填樹脂に求められる特性は下記の通りであり、基本的には複合材料系含浸技術や充填技術で求められる特性と同等であるが、これらの技術で求められる特性と大きく異なるのは、ロッドレンズアレイの場合、光学部品であるため、光学特性を損なわない様にすることが加わる点である。

(1) 低粘度

ロッドレンズアレイの様な小さなレンズ間空隙を充填させるためには、低粘度であることが必須である。

(2) 良好な塗れ性(密着性)

ロッドレンズと充填樹脂の間に空隙ができてしまうと、そこから光が漏れてしまったり、外光がロッドレンズ内に進入してしまったりして、光伝達効率が落ちてしまう。また、ガラスエポキシフレームと充填樹脂の塗れ性(密着性)が悪いと、その場所を起点として、ロッドレンズアレイに歪みが発生し、ガラスエポキシフレームが剥がれてしまう。ガラス

エポキシフレームが剥がれたところは外部からの光を通してしまうため、本来持っている光学特性が大きく損なわれる。従って、充填樹脂とガラスエポキシフレームおよびロッドレンズの間には強固な密着性が得られなければならない。

(3) 低蒸気圧

レンズアレイの工業的生産方法においては、樹脂充填を効率よく行うため、真空充填法が用いられている。そのため、真空時に蒸発する物質が多いと樹脂組成が変化してしまい、諸特性が変化してしまう。また、そればかりか、真空時にボイドを形成することとなり、レンズと充填樹脂との間に空隙が生じ光学特性が低下することもあるため、低蒸気圧であることが必須である。

(4) 無溶剤系

ロッドレンズアレイに用いる充填樹脂が溶剤系であった場合、充填樹脂硬化の間に溶剤が揮発するが、その溶剤がボイドとなって充填樹脂とロッドレンズ界面またはガラスエポキシフレームとの界面に現れる場合がある。これにより前記(3)と同様に光学特性が低下するため、溶剤系を用いるべきではない。

(5) ポットライフの長時間化

上記(3)に示したように、屈折率分布型ロッドレンズアレイの工業的生産手法としては、一度に多量の製品を作る必要性があることから、ロッドレンズ間の隙間に樹脂を流入させる手法が用いられている。しかしながら、この手法ではロッドレンズが多数列配列されたものに対しては後述の通り多数列間に樹脂が流入するには(1),(2)の条件が必須である。また、多数列間の隙間は非常に小さいため、流入には時間がかかることが容易に推測される。

(6) 低硬化収縮率

第2章第2節で述べたように、ロッドレンズアレイの光学特性評価には、重なり度(m値)が関係してくる。即ち、主走査方向に多数のロッドレンズを配列しているロッドレンズアレイにおいて、1個のロッドレンズの像歪みは1ドットのみならず複数ドットに影響を及ぼすことが知られている。また、ロッドレンズ径は細い物では0.3mmとシャープペンシルの芯以下の太さであるため、外圧の影響を受けやすくなっている。これらのことから、ロッドレンズアレイに用いる充填樹脂としては、ロッドレンズに歪みを与えない程度の硬化収縮率を持った樹脂を使用する必要がある。

(7) 高耐熱性

第3章 3.6でも述べたが、レンズアレイの光学信頼性を向上させるため、屈折率分布型ロッドレンズアレイはレンズ面を研磨し鏡面加工した後 160～200℃の温度下で16時間以上の保持が必要である。そのため、充填樹脂においては、これらの環境下でレンズ面との剥離等を生じてはならず、従って、高耐熱性が望まれる。

(8) 良好な加工性

これまでに、屈折率分布型ロッドレンズアレイの作製時には、切断および研磨の工程が必要になることを述べた。[2,12] ここで、本研究で使用している屈折率分布型ロッドレンズアレイは複合材料であり、ロッドレンズは100%、ガラスエポキシフレームは約65～70%が無機ガラスである。これに対し、ガラスエポキシフレームの残り30～35%と、充填樹脂が有機材料となる。

ガラスロッドレンズアレイに用いられる充填樹脂はこれまで種々検討されてきたが、その耐熱性の高さから、シリコン樹脂が一般に使用されてきた。本研究で用いた充填樹脂はポリジメチルシロキサン系付加反応型 RTV シリコンゴムを主とし、この材料物性を種々変化させたものを用いたほか、材料系や硬化収縮率の影響を確認するため、2液硬化型エポキシ樹脂を用いた。

4.3.2 ロッドレンズアレイの作製と信頼性の評価

4.3.2.1 ロッドレンズアレイの作製方法

本節で用いたロッドレンズアレイは下記の方法により作製した。

- 1) フレームとしてフェノール系硬化剤を持つガラスエポキシフレームを試作した。このフレームの上に、約50mm長に切断したEX-TI-NEWのロッドレンズを所定本数(約200本)2段に配列した。この整列配列したロッドレンズの上からもう一度フェノール系硬化剤を持つガラスエポキシフレーム(試作品)をかぶせ、ガラスエポキシフレームにてロッドレンズをサンドイッチするようにて仮固定し、配列性を保持させた。
- 2) あらかじめ、シランカップリング剤として信越化学株式会社製 A-300 を4wt%添加しておいた耐熱性充填樹脂である、信越化学株式会社製 RTV シリコンゴム (KE-1212) を、仮固定したロッドレンズとガラスエポキシフレーム間に真空充填にて充填した。

- 3)シリコン樹脂で充填したロッドレンズアレイをシリコン樹脂がこぼれないように保持しつつ硬化炉(タバイエスペック製 PVH-102)にて 100℃、3 時間加熱硬化を行った。
- 4)硬化完了後、シート状になったロッドレンズアレイを株式会社ディスコ製ダイサー(DAD-3350)を用いて所定長さに切断した。
- 5)切断面に気泡・異物混入が無いことを確認した後、ラップ・研磨を実施し、ロッドレンズアレイの表面をフラットにすると共に、光学レンズアレイとしての機能を持たせた。

4.3.2.2 信頼性試験の評価

前節 4.3.2.1 に記載した方法にて作製したロッドレンズアレイを第4章 4.2.2 に述べた方法にて信頼性を評価した。なお、試験炉に投入する前にロッドレンズアレイのレンズ面をアルコールにて清掃し、その後乾いたクリーンチーフにて拭き上げることで清浄面を出した。信頼性試験前後のレンズ面を光学顕微鏡にて観察し、レンズ表面の状態変化(膜、粘濁性異物の析出の有無等)を観察することで性能評価とした。結果を図 4.9 に示した。

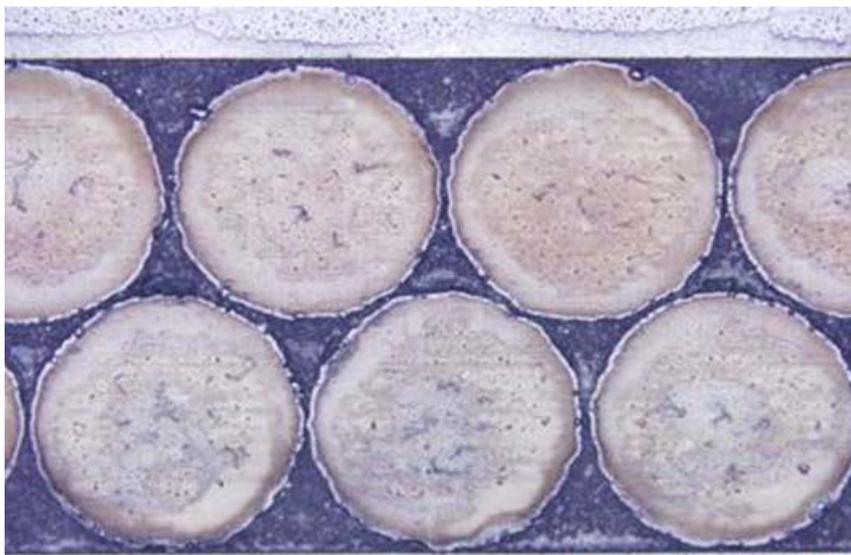


図 4.9 新規シリコン樹脂を用いたレンズアレイの耐湿性試験結果

図 4.9 から明らかな様に、本節で用いたロッドレンズアレイの信頼性試験後にはレンズ表面が厚膜で覆われていた。この厚膜はこれまで確認されておらず、再度分析を行い、原因を究明することとした。なお、本節で用いた材料の内、これまで本研究で用いてきた物と異なるのは、シリコーン樹脂のみであるため、この厚膜の IR 分析を行うこととした。結果を図 4.10 に示した。

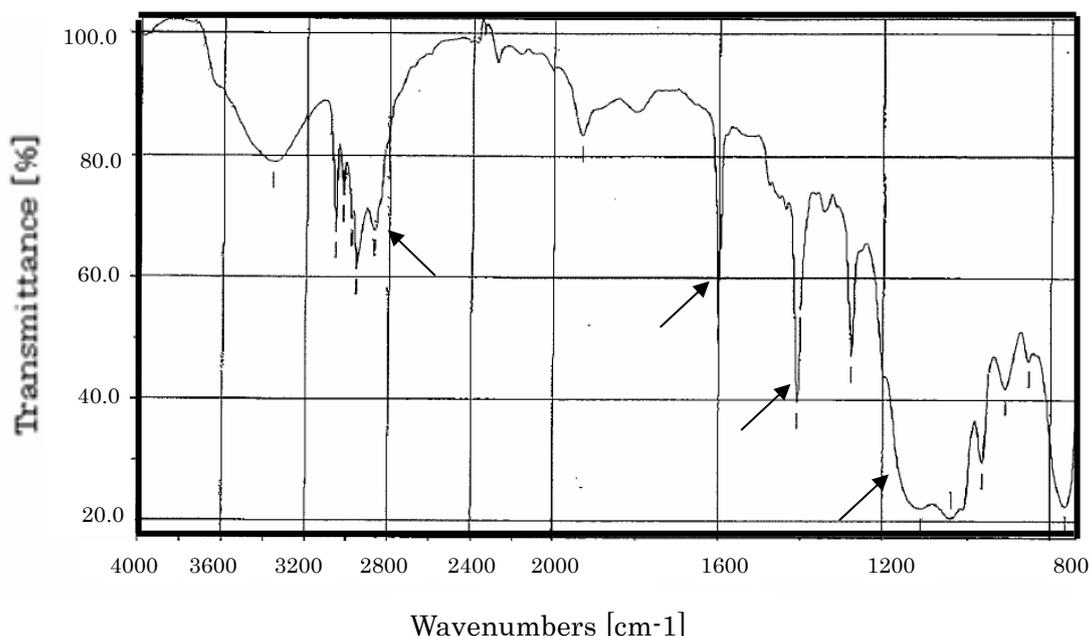


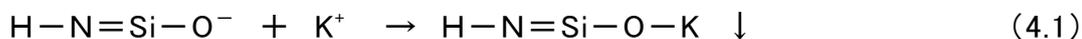
図 4.10 レンズ表面析出物の分析結果

ここで、 3305cm^{-1} 付近に存在するブロードなピークはヒドロキシル基であり、 1600cm^{-1} 近傍のシャープなピークはビニル基の存在を示唆している。また、 1000cm^{-1} から 1200cm^{-1} にかけて見られるブロードなピークは N-H 結合の存在を意味している。これらの結果から本研究で用いたロッドレンズアレイの構成成分であるシリコーン樹脂がこの析出物に大きく関与していると推定した。そこで、本節で用いたシリコーン樹脂のうち、シランカップリング剤に関して、IR スペクトルをとり、析出物と比較することにした。結果を図 4.11 に示した。

この結果、図 4.10 と図 4.11 に矢印で示した 4 箇所ピークが一致することが判明し、この析出物はシランカップリング剤を含むシリコーン樹脂が大きく関与していること

が明らかとなった。また、この析出物の XMA 分析を行ったところ、K および Si が多く検出され、Fe が微量に検出された。

そこで、この析出物の反応を下記 4.1 の様に考えた。



この 4.1 式に従えば、ロッドレンズアレイの信頼性を向上させるためにはシリコーン樹脂からの析出を抑制しなければならない。通常、シリコーン樹脂には粘度調整や、接着性を向上させるために低分子シロキサンを添加している。[13] 本研究で用いたシリコーン樹脂においても、低分子シロキサンは含まれている。そこで、次節では低分子シロキサンの影響について検討した結果について報告する。

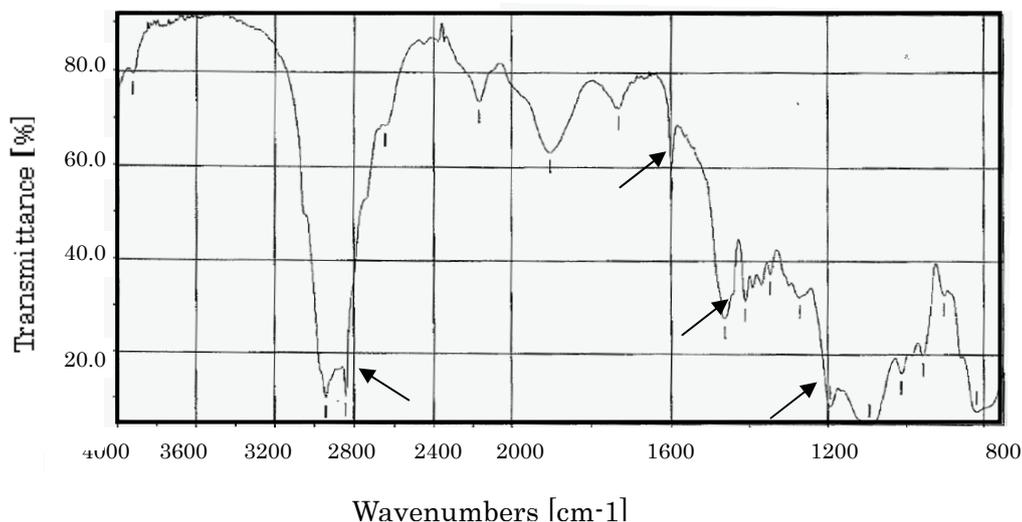


図 4.11 これまで使用していたシランカップリング剤の IR スペクトル

4.3.3 ロッドレンズアレイの信頼性に対する低分子シロキサンの影響

前節の結果からロッドレンズアレイの信頼性にシリコーン樹脂中の低分子シロキサンとシランカップリング剤が大きく関与していることが明らかになった。本来ならば、信頼性を向上させるためには、低分子シロキサンやシランカップリング剤の溶出を抑え、含有量を少なくする方法が効果的である。しかしながら、これまで本研究で用いてきたシリコーン樹脂はロッドレンズ間の充填性を高めるため、樹脂流動性を良くする必要があり、それ故、低分子シロキサンを添加することで樹脂粘度を低下させてきた。ま

た、ロッドレンズおよびガラスエポキシフレームの両方との接着性が必要となるため、シランカップリング剤は必須である。

ところで、このロッドレンズアレイの信頼性を向上させるためには初期における低分子シロキサンの低減もちろん大切ではあるが、200℃×16 時間後に析出しない程度まで低減していることが最も重要である。初期の低分子シロキサンを低減させるためには添加するシロキサン量を少なくすればよいが、上述のようにこのシロキサンにより粘度コントロールを行っているため、添加量の低減を補完する為にシリコーン樹脂本剤の粘度低下を図る必要が生じた。また、シロキサン量低下に伴う密着性低下を防ぐ為に、EX-TI-NEW のロッドレンズに応じた密着性を持つカップリング剤成分の新規検討を行った。このようにして、EX-TI-NEW ロッドレンズアレイ用シリコーン樹脂を開発した。

図 4.12 は新規シリコーン樹脂とこれまで用いてきたシリコーン樹脂における加熱処理時間と残存低分子シロキサン量について測定した結果である。

ここで、残存低分子シロキサンは下記抽出方法にて抽出し、測定を実施した。すなわち、

- 1) 厚さ 10mm、直径 40mm のテフロンカップにシリコーン樹脂を流し込み、通常の硬化温度 140℃×3 時間で硬化させた。
- 2) 初期状態として 1) で硬化完了したシリコーン樹脂塊の中央部分を片刃かみそりを用いて空気と接触していない部分のみ取り出し、1g 秤量した。なお、加熱処理後としては 1) で硬化完了したシリコーン樹脂塊に 200℃×4,8,16,32,40 時間の熱処理を各々追加した後、シリコーン樹脂塊の中央部分を片刃かみそりを用いて空気と接触していない部分のみ取り出し、1g 秤量した。
- 3) 1g 秤量したシリコーン樹脂塊を高速液体クロマトグラフィー用アセトン(関東化学製)20ml 中に入れ、24 時間放置した。
- 4) 24 時間後、シリコーン樹脂塊を取り除き、アセトン抽出液を湯煎にて 1ml まで煮詰めた。
- 5) この抽出液を溶媒希釈し、内部標準物質として n-tetradecane を用いてガスクロマトグラフィーにて定性・定量分析を行った。なお、定量分析の基準となる物質は D-5 低分子シロキサンを用いた。

この結果、今回新たに開発したシリコーン樹脂はこれまで用いてきたシリコーン樹脂と比較して初期低分子シロキサン含有量が 1/6 と低く、かつ、200°C×16 時間後の残存量もこれまで使用していたものは 2000ppm であったのに対し、200ppm 以下と非常に少ないことが明らかとなった。そこで、このシリコーン樹脂開発品をロッドレンズアレイに充填し、信頼性試験を行い、その効果を確認することとした。

表 4.2 はこれまで用いてきたシリコーン樹脂を使用したロッドレンズアレイの信頼性試験結果を示し、表 4.3 は今回開発したシリコーン樹脂を使用したロッドレンズアレイの信頼性試験結果を示している。

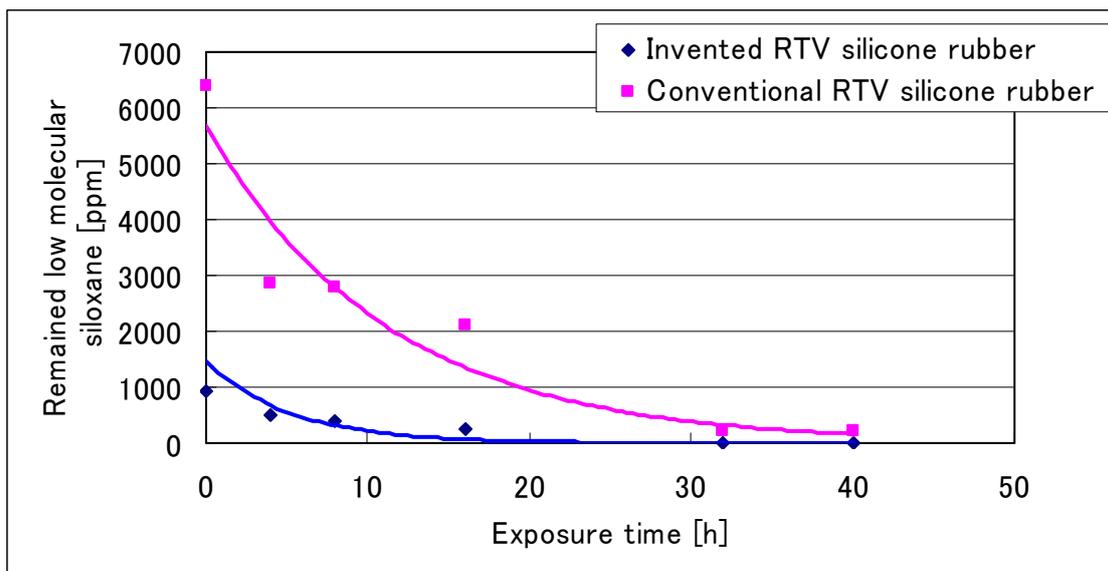


図 4.12 各種シリコーン樹脂と残存シロキサン溶出量の経時変化

表 4.2 本研究で用いたシリコーン樹脂ロッドレンズアレイの信頼性試験結果

| Changing Rate [%] | | | |
|-------------------|--------|--------|------|
| MTFave | MTFmin | MTFmax | Iave |
| -7.9 | -12.5 | -4.5 | -8.3 |

表 4.3 新規に開発したシリコーン樹脂ロッドレンズアレイの信頼性試験結果

| Changing Rate [%] | | | |
|-------------------|--------|--------|------|
| MTFave | MTFmin | MTFmax | Iave |
| -1.5 | -2.6 | -1.1 | -3.1 |

また、図 4.13 は新規シリコーン樹脂を用いた信頼性試験後のロッドレンズアレイ表面観察写真である。

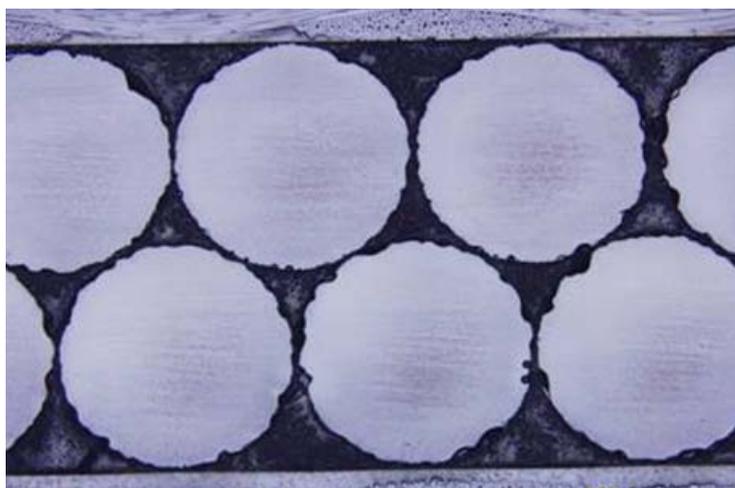


図 4.13 新規シリコーン樹脂を用いたロッドレンズアレイの信頼性試験後写真

この結果、通常ガラスのヤケで見られる程度の光学特性変化は確認されたが、これまで使用してきたシリコン樹脂で見られた様な厚膜の析出物は観察されず、信頼性が大幅に向上したことが明らかとなった。

4.3.4 樹脂粘度の影響

第4章 4.3.1 に記載の通り、ロッドレンズアレイ用樹脂にはレンズ間の小さな空隙を隙間なく充填できる高充填性が求められる。一般に、樹脂粘度が小さければ空隙に入りやすく、充填率が高くなると考えられる。一方、ロッドレンズアレイの製造上、充填樹脂には加工性を良くするためのフィラーが含まれている。これまで、市販のロッドレンズアレイや、本研究で最初に用いていたシリコン樹脂には無機シリカフィラーが充填剤として使用されてきた。しかし、本研究を行う中で、この無機シリカフィラーは分散性が悪く、すぐに2次凝集体を形成し、沈降してしまう。この様な状態では、ファイバー間の細かい空隙を通り抜けることができず、未充填が発生しやすくなる。そこで、本研究で開発したシリコン樹脂には、有機フィラーであるポリメチルシルセスキオキサンを用いることとした。また、2次凝集を防ぐためにはシリル化処理が有効であるため、ポリメチルシルセスキオキサンはシリル化処理を行った後、シリコン樹脂中に分散させた。

図4.14は分散量と粘度について測定を行った結果である。なお、用いた粘度計は東機産業製R型粘度計であり、恒温水槽にて温調を行った。

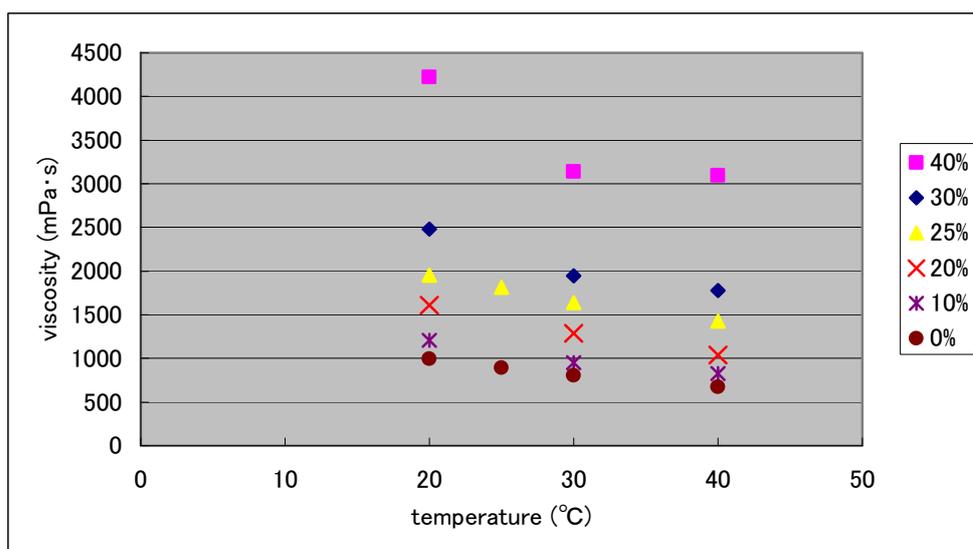


図 4.14 新規シリコン樹脂のフィラー分散量と測定温度に対する粘度

この図から、フィラー含有量が 20%迄であれば、温度に対してリニアな相関が得られているが、25%以上になると、高温域でのズレが生じてくる。高温域のズレに関しては用いたフィラーのポアソン比が影響してくるのではないかと考えているが、現在のところ解明にまでは至っていない。

この結果を受けて、フィラー含有量 10%, 20%, 40%のシリコーン樹脂をロッドレンズアレイに充填し、切断および研磨面を株式会社キーエンス製簡易 SEM(デモ機)にて観察した。研磨後の結果を図 4.15 から図 4.17 に示した。

これらの結果から、含有量 10%では、樹脂のヒケが生じており、一方、40%では 2 段の中央部分へ樹脂が入って行かなくなること、レンズとの界面で硬化収縮により剥離が生じていることから考えると含有量は 20%程度が好ましいことが明らかとなった。

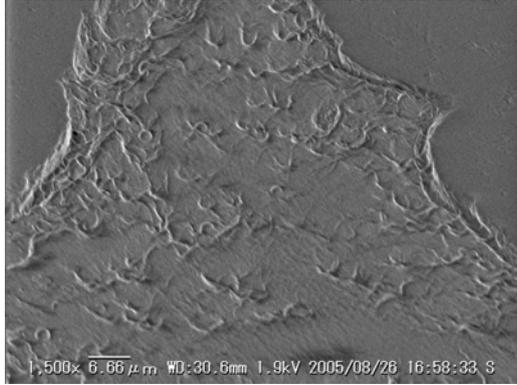
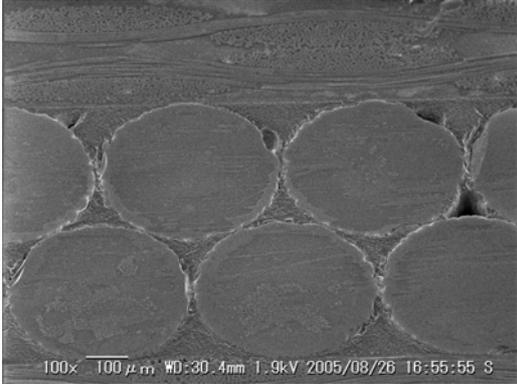


図 4.15 フィラー含有量 10%時の充填結果

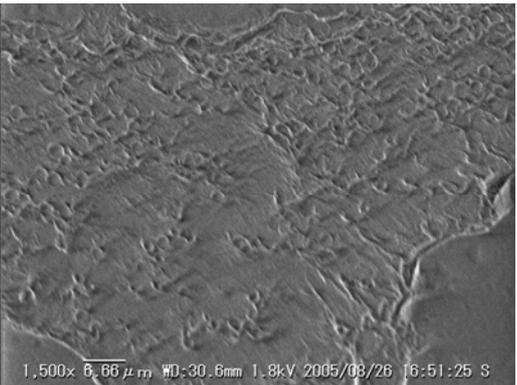
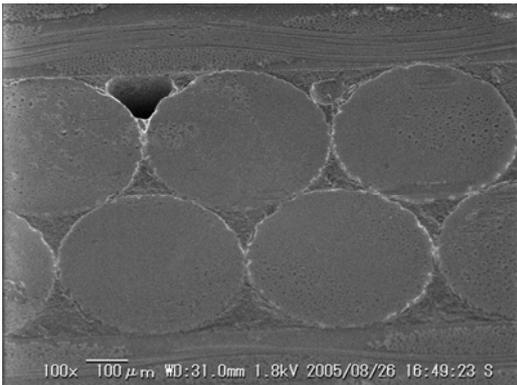


図 4.16 フィラー含有量 20%時の充填結果

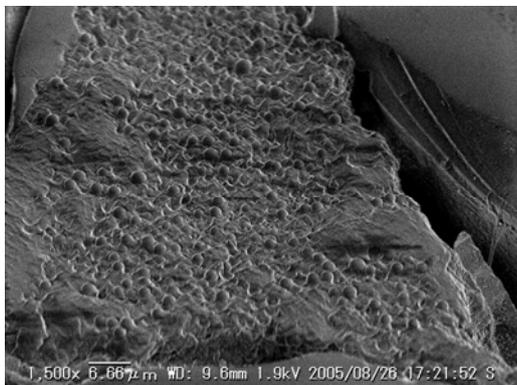
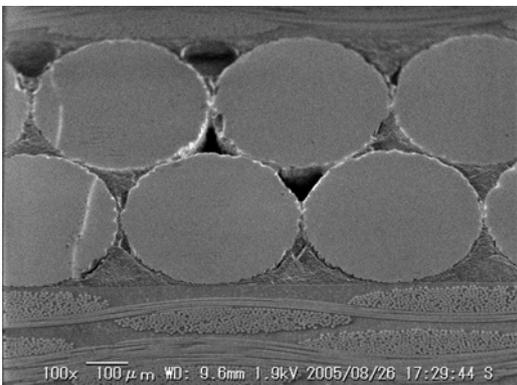


図 4.17 フィラー含有量 40%時の充填結果

4.3.5 硬化収縮率の影響

第4章4.3.1に記載のとおり、ロッドレンズアレイ用樹脂には低硬化収縮性が求められる。前節で開発したシリコーン樹脂がどの程度の硬化収縮性を持っているのか、また、開発品の硬化収縮率はロッドレンズアレイに対して許容できる範囲なのか否かについて、市販のロッドレンズアレイと比較することにした。さらに、硬化収縮率の許容値について検討するため、ポリジメチルシロキサン系シリコーンゴムと硬化収縮率が大きく異なる樹脂として2液硬化型エポキシ樹脂を用いた。また、ロッドレンズのファイバー径に対する樹脂硬化収縮率の影響を確認するため、0.6mm、0.48mm、0.3mmのロッドレンズを作製し、検証を行った。なお、前節の結果より、シリコーン樹脂開発品のファイラー含有量は20%とした。この内、0.6mmの素線を用いたレンズアレイに対し、偏光顕微鏡にて樹脂充填・硬化後のレンズアレイの光軸を確認した。結果を図4.18から図4.20に示した。

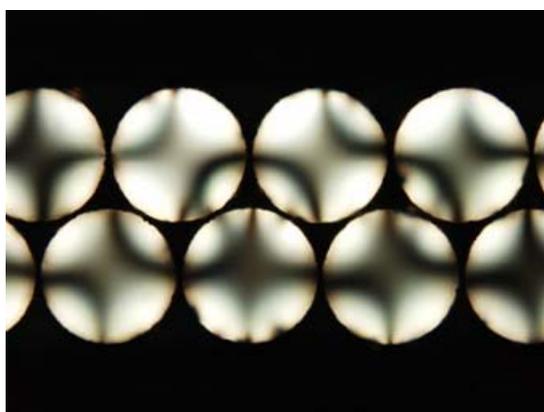


図 4.18 市販レンズアレイの偏光画像

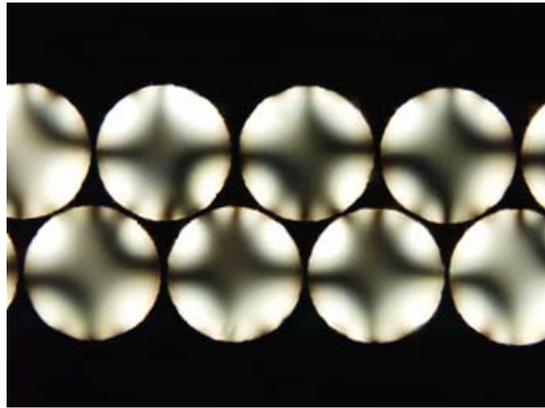


図 4.19 シリコン樹脂開発品レンズアレイの偏光画像

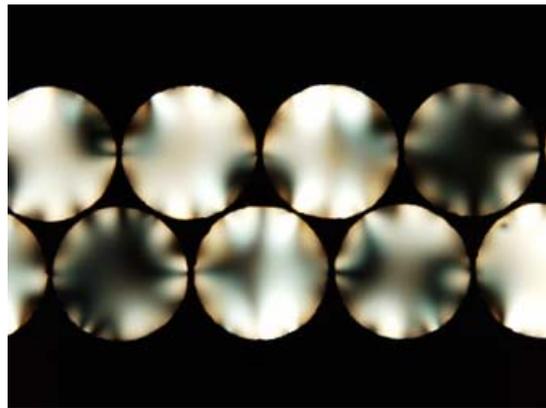


図 4.20 エポキシ樹脂品レンズアレイの偏光画像

また、今回使用した各充填樹脂の硬化収縮率を表 4.4 に示した。

表 4.4 各種充填樹脂の硬化収縮率

| | 市販レンズ使用品 | シリコーン樹脂開発品 | エポキシ樹脂 |
|-------|----------|------------|--------|
| 硬化収縮率 | 1.2% | 1.0% | 4.3% |

この結果から明らかな様に、エポキシ樹脂では硬化収縮率の影響が大きくなり、光軸のバラツキが大きくなることが明らかとなった。しかしながら、これらの光学特性評価結果としては、大きな有意差となって現れては来ていない。しかしながら、現在の光学指標では現れていないだけであり、今後更に別の光学特性が要求されることになった場合は影響を受けるかもしれないため、硬化収縮率は 1%以下にすることが望ましい。

4.3.6 ロッドレンズ界面との結合性

Moriiらにより、これまでガラスクロスとエポキシ樹脂の界面接着性や、エポキシ樹脂架橋と接着性等についての議論がなされている。[4,7,14,15] 本研究では、迷光防止のために界面接着性は非常に重要な要因であると考えており、信頼性を向上させるためにも接着状態は良好でなければならない。そこで、本節では、ロッドレンズに表面処理を実施した場合のロッドレンズと充填樹脂の界面結合性について記す。

本研究で用いたガラス組成を持つロッドレンズに 1) イオン交換を実施した後の状態、2) フレア光を除くためエッチングにより微細な凹凸を形成した状態、3) 微細な凹凸を形成し更にカップリング処理を行った状態、でのロッドレンズと充填樹脂の結合性について検討した。即ち、本研究で開発したシリコーン樹脂の結合性についてロッドレンズアレイを作製し、割裂破断させることによりその破断面を SEM にて観察した。結果を図 4.21 から図 4.23 に示した。

この結果、本研究で開発したシリコーン樹脂でも、イオン交換後のロッドレンズとの結合性は悪く、ほぼ界面剥離を起こしていた。このメカニズムは、ガラスファイバーの表面にイオン交換後活性シロキサンが減少し、シリコーン樹脂中に含まれるシランカップリング剤がその機能を発現できなくなったためと考えられる。

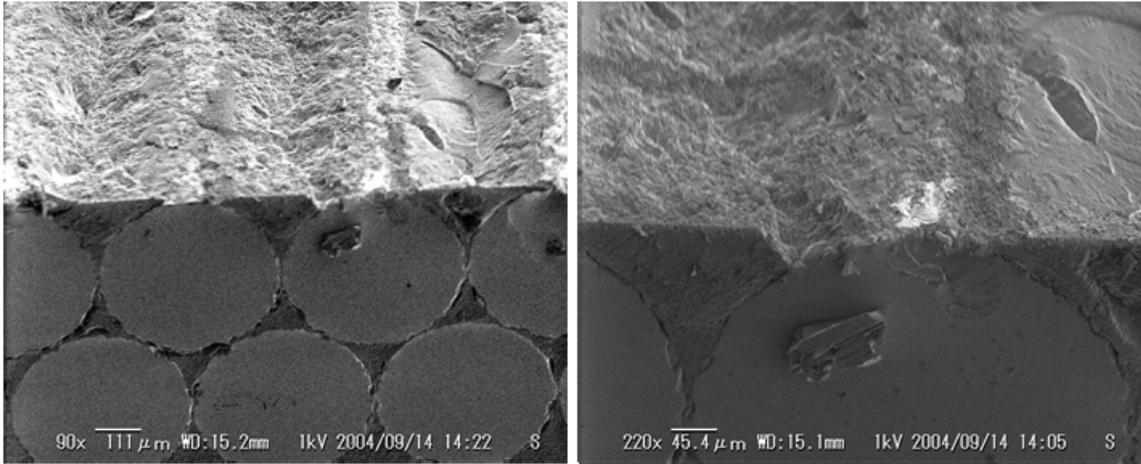


図 4.21 エッチング+カップリング処理品破断面

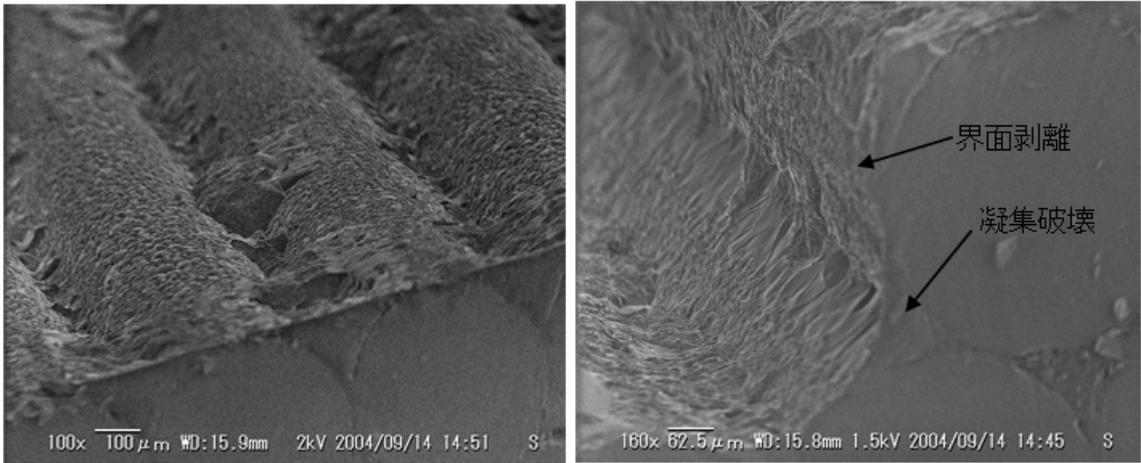


図 4.22 エッチング処理品破断面

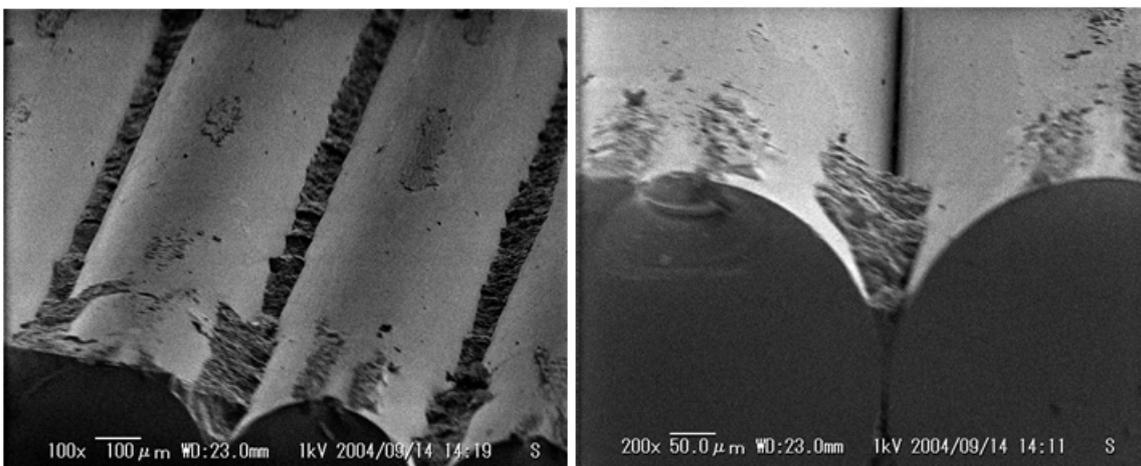


図 4.23 イオン交換処理品破断面

これに対し、エッチング処理を行うことで表層が削り取られ新たな層が出てくると共に、微細な凹凸が形成されるため、化学吸着及び物理吸着の両面から接着性は向上する。しかしながら、この状態では物理吸着による接着の不安定要因が含まれている。そこで、ガラスファイバー側にもカップリング処理を行うことで、シリコーン樹脂との接着性を安定化させる事が出来た。

従って、本研究で開発したシリコーン樹脂を使用する際には、ロッドレンズはエッチング+カップリング処理品を使用する必要がある。

4.4 工業的生産方法の検討

4.4.1 最適フレームを用いたロッドレンズアレイの工業的生産方法

第4章4.2節より、ロッドレンズアレイに使用するガラスエポキシフレームとして、酸無水物硬化剤を含まない、フェノール硬化剤系若しくは耐熱性アミン硬化剤系について検討を重ねた。この内、耐熱性アミン系フレームに関しては、ロッドレンズアレイの製造工程中で必要となる瞬間接着剤がフレーム同士の接着性を強固にしてしまい、ロッドレンズアレイを1本ずつに分離することができなかった。従って、ガラスエポキシフレームの硬化剤としてはフェノール系硬化剤を用いることで、高信頼性を持つロッドレンズアレイの作製が可能となった。一方、ガラスフレームについてもフレームが安価であるため検討を行ったが、ガラスフレームレンズアレイはフレームエッジが研磨後に立ち凶器となってしまふ。製造工程やユーザー納入時に人が作業を行う環境下ではガラスフレームレンズアレイは不適である。従って、フェノール系硬化剤を用いたガラスエポキシフレームを用いることで耐候性は大幅に改善できることが見出され、供給メーカーの協力を得て、量産化を行うことができた。

4.4.2 充填樹脂物性の最適化

高屈折率分布、高信頼性をもつロッドレンズアレイを開発するために、新規シリコーン樹脂の工業化を検討した。4.3節以降に述べた種々の検討結果を基に新規なシリコーン樹脂の要求物性を明らかにした。即ち、シリコーン樹脂中の低分子シロキサン含有量を少なくするため、ベースレジンを低粘度化し、低硬化収縮、高接着性等を満たすシリコーン樹脂の開発を樹脂メーカー数社に依頼した。試作を進める中で、樹

脂の架橋密度を上げれば充填性が悪くなり、未充填不良が増えてしまったり、架橋密度を下げると研磨の時にレンズが動いてしまい1本のレンズアレイに於ける光学面が均一でなかったりした。しかしながら、主剤としてアルキルアルケニルシロキサンを持ち、硬化剤として、アルキルヒドロジェンシロキサンを持ち、フィラーとしてポリメチルシルセスキオキサン(充填性改善フィラー)のシリル化処理品で単分散処理を行った物を用いることで量産化を行うことができた。

4.5 まとめ

本章の研究より以下の点を明らかにした。

- 1) 信頼性を低下させる原因のひとつであるレンズ表面の水滴状異物は、本研究の解析により今回新たに作製したFRP中に含まれる酸無水物硬化剤とガラス中から溶出されるKから生じる反応生成物であることを明らかとした。
- 2) FRPの硬化剤を酸無水物以外の材料、たとえば、アミン系、フェノール系にすることで、ロッドレンズアレイの信頼性が向上した。
- 3) シリコン樹脂中に含まれる低分子シロキサンの濃度を低減し、さらに、ロッドレンズアレイの状態での200℃、16時間の加熱処理を加えることにより、レンズ表面への低分子シロキサンの付着がなくなり、ロッドレンズアレイの信頼性が向上した。
- 4) 第3章で明らかにしたガラス組成に対し、本章でロッドレンズアレイ化のための最適なシリコン充填樹脂を開発した。樹脂組成を変更すると共に、粘度を25℃で約1500mPa・s、フィラーを有機フィラーであるポリメチルシルセスキオキサンとした。これにより、充填性および界面の密着性が向上した。また、フィラーの含有量は20%以下が好ましい。
- 5) ロッドレンズアレイ用新規充填樹脂として、樹脂硬化収縮率について検討を行った。硬化収縮率の高いエポキシ樹脂などを用いた場合、ガラスロッドレンズ内に歪みを形成する事を明らかにし、硬化収縮率を1%以下にすることで、高解像・高屈折率分布を持つロッドレンズアレイの作製が可能となった。

第4章の参考文献

- [1] 赤沢旭, セラミックス, 21, No10, 926-931 (1986)
- [2] M. Takami, Design on LED Printers, TRIKEPS, 97-117 (1987)
- [3] Nippon Sheet Glass Co. Ltd., SLA TECHNICAL-NOTE (2001)
- [4] Makoto Imanaka, Satoshi Motohashi, Kazuaki Nishi, Yoshinobu Nakamura, Masaki Kimoto, Crack-growth behavior of epoxy adhesives modified with liquid rubber and cross-linked rubber particles under mode I loading, International Journal of Adhesion & Adhesives 29, 45-55 (2009)
- [5] THREE BOND TECHNICAL NEWS, No.32 (1994)
- [6] 村上陽太郎, 酸化物繊維の製法と性質, NMCニュース (2005)
- [7] MORII Tohru, Environmental Effects on Glass Fiber Cloth/Epoxy Laminates, 湘南工科大学紀要 28(1), 59-65 (1994)
- [8] 石野 裕一, 特開2001-89651
- [9] 信越化学工業株式会社 RTV ゴムカタログ (2003)
- [10] 魚津吉弘, 廣田憲史, 特開 2002-62441
- [11] 林泰夫, 工藤正博, フロートガラスにおける表面組成変化の機構と機械的特性への影響, 日化, No. 4, 217-221 (2001)
- [12] S. Ogi, Optical Device Precision Process Handbook, 259-261 (1998)
- [13] Shin-etsu Chemical, Silicone News, 112, 7-8 (2008)
- [14] Pania Meshgin, Kyoung-Kyu Choi, Mahmoud M. Reda Taha, International Journal of Adhesion & Adhesives, 29, 56-66 (2009)
- [15] J.C. Cabanelas, S.G. Prolongo, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, Water absorption in polyaminosiloxane-epoxy thermosetting polymers, Journal of Materials Processing Technology, 143-144, 311-315 (2003)

第5章 総括

本研究では、高解像カラー用複写機およびプリンターに用いられる環境対応型屈折率分布型ロッドレンズアレイの信頼性について、ガラス組成、充填樹脂、および FRP の影響について検討を行うとともに、その結果に基づき、最適な新規ガラス組成を持つロッドレンズをイオン交換により作製した。さらに、このガラスロッドレンズに対して良好な密着性を保ち、光学特性を維持しつつ、信頼性を向上させる充填樹脂を開発した。また、ガラスロッドレンズアレイとしてロッドレンズ支持体となる FRP の信頼性を向上させる最適な硬化剤組成について、検討を行った。そして、これらの知見に基づき、ロッドレンズアレイの工業的生産方法について開発を重ね、工業化を実現した。

第1章では、本論文で取り扱った屈折率分布型レンズの分類についてまとめ、レンズの屈折率が変化する方向により、1)ラジアル方向屈折率分布型レンズ、2)アキシャル方向屈折率分布型レンズ、3)球状屈折率分布型レンズ、4)特殊形状屈折率分布型レンズの四種類に分類されることを記述した。そしてこれらの中で、ラジアル方向屈折率分布型レンズについてレンズ面を平坦にできるという特徴を用い、このレンズを複数個配列させることで屈折率分布型ロッドレンズアレイが構成できることを述べた。そして、この屈折率分布型ロッドレンズアレイは、1)ラジアル方向屈折率分布型ロッドレンズ、2)ロッドレンズを平坦に配列させ、光を吸収するための支持体である FRP (Fiber Reinforced Plastics)、3)ロッドレンズと FRP の隙間を埋め、かつ、ロッドレンズ同士を等間隔で保持するための熱硬化性充填樹脂の三部材からなる複合材料であることを述べた。

次にこれらの工業的応用例について、1)読み取り系光学部材として複写機およびスキャナに用いられており、その特徴を縮小光学系方式と比較した場合のメリット、特にレンズ面を平坦にできることからコンパクトな構造にすることが可能となり、CIS を用いたマルチファンクションプリンターにおける等倍光学読み取りスキャナー部分の重要部材となっていること、2)書き込み系光学部材として電子写真方式カラープリンターのひとつである LED プリンターにおけるプリントヘッドに用いられており、現在の主

流であるレーザースキャン方式プリントヘッドに比較して光学系の構造が簡単である。さらに光路長が短いことから高速化が可能なことや、プリントヘッド全面にわたって LED アレイとレンズアレイを配置することができるためプリントヘッドの短部と中央のスポット径の均一性が良好であることなどのメリットにより、LED 方式プリントヘッドの置き換えが加速されていることを述べた。また、近年読み取り光学系や書き込み光学系の進歩により 1200dpiまでの解像度が求められていること、RoHS 規制により有害物フリーのロッドレンズアレイの開発が求められているが、材料変更に伴う信頼性の向上が急務であることを述べた。

第2章では、屈折率分布型ロッドレンズの信頼性評価方法について、光学特性の評価指標のひとつである MTF を用いて評価を行うことを提案した。まず、MTF の定義について記述し、本研究で用いる評価指標である、MTFave 及び MTFmin について、その定義を述べた。さらに、本研究で作製したロッドレンズ及びロッドレンズアレイの製造方法について、詳細に述べた。その後、本研究テーマの主題である信頼性向上のための信頼性試験方法について詳しく述べ、光学特性変化率と読み取り画像のスジムラとの相関について述べると共に、光学特性劣化時のレンズ表面状態について観察した結果を述べた。これにより、光学特性が大幅に劣化している場合にはレンズ面に析出物が形成されている事が明らかとなり、この析出物を解析し対策を講ずることで、ロッドレンズアレイの信頼性向上につながる事を示した。

第 3 章では、析出物を分析し無機材料の観点から信頼性の改善方法について検討した結果を述べた。まず、本研究で用いた屈折率分布型ロッドレンズアレイの屈折率形成方法がイオン交換法であるため、イオン交換で使用するアルカリのイオン半径や電子分極率により、信頼性が大きく異なる事を明らかにした。次いで、ロッドレンズ単体での信頼性評価方法とその評価結果について詳細に述べた。また市販ロッドレンズ単体での信頼性評価結果について言及し、高屈折率分布を持つロッドレンズを作製するためには、Tl 系若しくは Li 系を用いる事が好ましい事を記載した。さらに、 B_2O_3 含有量と信頼性について検討した結果を詳細に述べ、ホウ素の含有量が多くなると信頼性は低下する事を明らかにした。また、 $200^{\circ}C$ で 16 時間以上の処理をすることで、ガラス表面にアルカリ欠乏層を形成させる事が可能になった。さらに、共存する

イオンが異なる事で Hendrickson らによる混合アルカリ効果の影響が考えられ、Tlと共存する別のアルカリイオン(R+)との比、すなわち Tl/R+の混合比の違いによってこのアルカリ欠乏層の生じ方も変化することを明らかにした。さらに、これらの結果から、高屈折率分布を持つ高信頼性屈折率分布ロッドレンズアレイの工業的生産方法について検討した。ロッドレンズとしては Tl 系新規組成を持つロッドレンズで、ホウ素含有量を 5%以下とすることでロッドレンズ単体での信頼性を改善することが可能になり、工業的生産方法を確立することが出来た。

第4章では析出物を分析し、有機材料の観点から信頼性の向上方法について検討した。まず、ロッドレンズアレイを形成する有機材料として、ガラスエポキシフレームについて使用する樹脂、硬化剤、およびガラスクロスの種類について詳細に述べた。次いで、ロッドレンズアレイの析出物について有機及び無機分析を行い、IR分析結果とXMA分析結果から、この析出物が、ガラスエポキシフレームから溶出した未反応硬化剤である酸無水物とアルカリとの化合物である事を明らかにした。この物質は粘稠性成分であり、本研究により初めてその生成過程が明らかになった。これにより、信頼性向上方法としてフレームの硬化剤を変更する事を検討し、アミン系硬化剤若しくはフェノール系硬化剤について検討を行った。同時に、代替フレームとしてガラスフレームレンズアレイについても検討を行い、フェノール硬化剤使用ガラスエポキシフレームと同様、信頼性に優れたロッドレンズアレイを作製する事が可能となった。しかしながら、ガラスフレームの場合、研磨後にエッジが立ってしまい、凶器(カミソリ同等)となる事が判明したため、工業化は断念した。

続いて、ロッドレンズアレイのもう一つの有機部材であるシリコーン樹脂について、検討を行った。信頼性試験を実施する中で、厚膜に覆われた現象が生じたため、これについてIR分析とXMA分析を実施した結果、シリコーン樹脂中に含まれる低分子シロキサンとシランカップリング剤がガラス中のアルカリと化合物を形成した物質であることが明らかとなった。そこで、低分子シロキサンの含有量とカップリング剤の変更について検討を行ったが、低分子シロキサンは粘度調整を行うために必要であり、また、カップリング剤はロッドレンズやガラスエポキシフレームを保持するために必要なものである。そこで、新たなシリコーン樹脂の再設計を行い、新規シリコーン樹脂の開発を行った。この様にして得られたシリコーン樹脂は良好な物性を有し、信頼性の向上が

確認できた。このようにして検討した結果を踏まえて、高屈折率分布を持つ高信頼性屈折率分布ロッドレンズアレイの工業的生産方法について検討した。ロッドレンズの支持体として用いるフレームは酸無水物以外の硬化剤を持つ成分として耐熱性アミン硬化剤およびフェノール硬化剤系について工業的観点から検討を行った。この中で、耐熱アミン硬化剤系はロッドレンズアレイの製造プロセスの中で瞬間接着剤を必要とする箇所があり、この瞬間接着剤がアミン硬化剤と反応し強固な結合を作るためロッドレンズアレイの束を1本ずつに分離する事が出来ないことがわかった。また、ガラスフレームは安価であるが、研磨工程を通した後はガラスエッジが立ってしまい、凶器へ悪用される恐れがあった。このため、硬化剤系としてフェノール系硬化剤を用いたガラスエポキシフレームを採用し、ロッドレンズアレイの工業化を行った。さらに、充填樹脂としては低粘度、低硬化収縮、高密着性を持つシリコーン樹脂の工業化について技術開発を進めた。関係樹脂メーカーの協力を得ながら開発を進めた結果、主剤としてアルキルアルケニルシロキサン、硬化剤として、アルキルハイドロジェンシロキサン、およびフィラーとしてポリメチルシルセスキオキサン(充填性改善フィラー)のシリル化処理品で単分散処理を行った物質を用いることにより、量産化に成功した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、詳細な指導していただきました大分大学 羽野忠学長、平田誠准教授、通阪栄一助教並びに國分技術職員に心から御礼申し上げます。

また、本研究の機会を与えていただきました、日本板硝子株式会社並びに吉川恵治取締役執行役員に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を後押ししてくださいました、富士ゼロックス株式会社 楠田幸久博士並びに日本板硝子株式会社 高城智孝部長に深く感謝いたします。

また、本研究を理解していただき研究の場を与えて下さいました、日本板硝子株式会社情報通信デバイス事業部 土江伸二事業部長、金子昌史事業所長、橋爪秀樹課長に深く感謝いたします。

また、本研究に関して元上司として終始適切なアドバイスをいただき、やり抜くことの大切さを教えていただきました、日本板硝子株式会社情報通信デバイス事業部 小木秀也部長に深く感謝致します。

また、本研究に関する有意義な議論をさせていただきました、日本板硝子株式会社情報通信デバイス事業部(現 カガミクリスタル株式会社 開發生産部 グループリーダー) 西村佳高主席技師、日本板硝子株式会社情報通信デバイス事業部 宮内太郎課長に深く感謝致します。

また、種々実験を補助してくださいました日本板硝子株式会社情報通信デバイス事業部 元第二製造技術部(現技術開発部)の諸氏に感謝いたします。さらに、本研究に伴う材料開発を実施いただきました利昌工業株式会社殿、信越化学工業株式会社殿、GE東芝シリコーン株式会社(現:モメンティブパフォーマンスマテリアルズジャパン合同会社)殿、日東シンコー株式会社殿、株式会社スリーボンド殿、に深く感謝いたします。

そして最後に、本研究を実施することに対し無償の献身をしていただいた我が最愛の妻知子 並びに娘たち、そして本研究の着手と同年に誕生し、早逝した最愛の息子將人に深く、深く感謝いたします。