

光 学 用 樹 脂

1. 光硬化性樹脂
2. 加熱硬化性樹脂

はじめに

オプトエレクトロニクスという単語があります様に電気、電子分野と光学分野は密接に関わり合っています。光学分野とは具体的に光ピックアップデバイス、液晶デバイス、マイクロレンズ、プリズム、光導波路等の精密部品であり、これに適用される樹脂材料は当然電気、電子分野では要求されなかった光学部品特有の性能を要求されます。本稿ではこの光学部品に適用可能な新規開発商品についてまとめております。

目 次

はじめに	1		
1, 光硬化性樹脂	2	2, 加熱硬化性樹脂	5
1-1, 屈折率とは?	2	2-1, 光学部品概要	5
1-2, 屈折率分散	3	2-2, 光学部品用シール剤の要求特性 ..	5
1-3, 2P成形法とは?	4	2-3, TB2960, TB2960B の特性	5
1-4, 光線透過率	4	3, おわりに	8

1, 光硬化性樹脂

1-1, 屈折率とは?

屈折率は物質の光学的な「密度」をあらわし、一般的にnと表示します。

屈折率は光がある物質中を進行するときの「抵抗」の量をあらわします。この抵抗が大きければ屈折率は上昇し、抵抗が小さければ屈折率は低下します。

また光には、同じ物質のなかでは直進し、異なる物質に当たるとその面で曲がる性質を持っています。たとえば、図-1のように、光源Aから発散された光は空中を直進し、水面Bでは曲げられて入射し、また水中を直進してゆきます。

このように、異なる物質に入射する際に曲がる光の性質を「屈折」といいます。また、この屈折の度合は、材質によって違い、それを数値で表したのが「屈折率」です。

屈折率は、光の波長によって変化する為、通常D線（波長：589nm）と呼ばれるナトリウム灯を光源として測定されます。このD線を用いて測定した場合、記号「nD」を使って表されます。

$$nD = \frac{\sin \theta 1}{\sin \theta 2} = \frac{i}{r}$$

空气中（真空中）のnDは1.0となり、水中では1.3となります。このnDの数値が高ければ高いほど屈折率が高くなります。

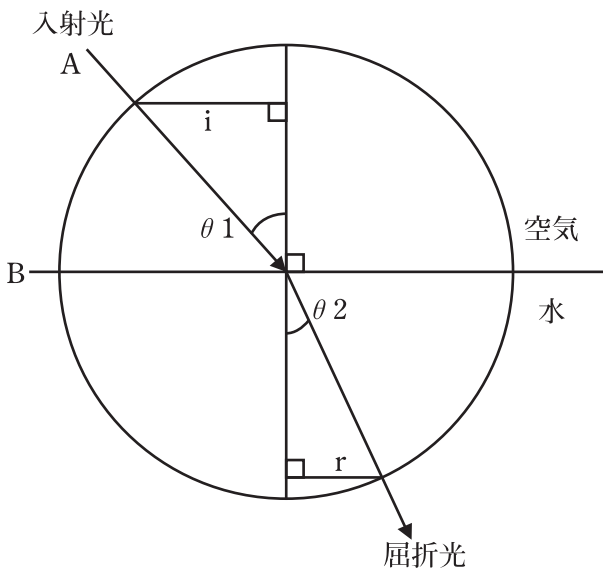


図-1, 屈折率

一般的な屈折率の値を表-1に示します。

表-1, 一般的な屈折率

物質	nD
空気	1.0
水	1.3
ガラス	1.5

ThreeBond3078シリーズはこの屈折率をコントロールした紫外線硬化性樹脂です。（以下“ThreeBond”を“TB”と略す。）屈折率はnD 1.41から1.59までラインナップしており、この範疇であれば更に微調整して所望の屈折率に変更することも可能です。

屈折率のコントロールは紫外線硬化性樹脂の組成変更で行います。この組成は勿論種々の分子から構成されており、各々の分子は固有の屈折率を有しています。

屈折率は実測せずとも下記Lorentz-Lorentzの式で理論的に算出、設計することができます。

Lorentz-Lorentzの式

$$n = \sqrt{\frac{1+2 [R] / V}{1- [R] / V}}$$

R: 分子屈折

V: 分子容

また分子屈折を決定するのは原子屈折であり、屈折率はそれらの和によって得られるものであります。

ここで分子屈折を大きくすれば屈折率が上昇し、分子容を大きくすると屈折率を低下させることができ、化合物全体の屈折率も調整できることが判ります。

光学用紫外線硬化性樹脂の適用設計には大きく2種類あります。1つは部材(被着体)の屈折率と整合させるもの、もう1つは屈折率の大きく異なるものを併用してその屈折率差を利用するものがあります。

参考までに各種ポリマーの屈折率を表-2にまとめておられます。

表一 2, 各種ポリマーの屈折率

ポリマー	屈折率nD	ポリマー	屈折率nD
ポリテトラフルオロエチレン	1.35~1.38	ポリベンジルメタクリレート	1.57
ポリ-4-メチルペンテン-1	1.47	スチレン-アクリロニトリル共重合体	1.57
ポリメチルメタクリレート	1.50	ポリフェニレンメタクリレート	1.57
ポリビニルアルコール	1.49~1.53	ポリジアリルフタレート	1.57
ジエチレングリコールビスアリルカーボネート	1.50	ポリエチレンテレフタレート	1.58
ポリシクヘキシルメタクリート	1.51	ポリスチレン	1.59
ポリエチレン	1.51	ポリ塩化ビニル	1.63
ポリアクリロニトリル	1.52	ポリビニルナフタレン	1.68
ナイロン6	1.53	ポリビニルカルバゾール	1.68

表一 3, 光学用紫外線硬化性樹脂の諸特性

項目	単位/方法	TB3078	TB3078B	TB3078C	TB3078D
外観	目視	透明	透明	透明	透明
粘度	mPa・s	150	180	300	100
硬さ	JIS	D 80	D 80	A 74	A 80
屈折率(硬化前)	nD 25°C	1.56	1.47	1.44	1.39
屈折率(硬化後)		1.59	1.51	1.46	1.41
線膨張率(α_1)	ppm/°C	53	75	201	142
線膨張率(α_2)		220	135	278	280

1-2, 屈折率分散

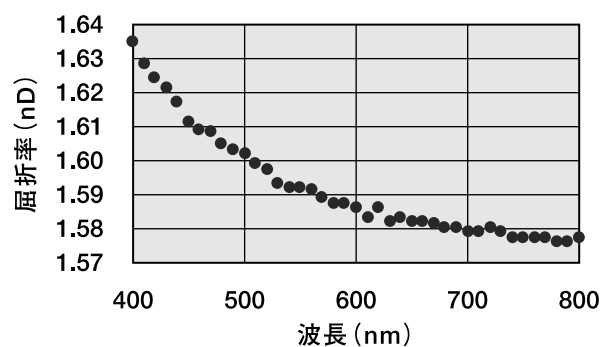
1) 波長分散

図-2にTB3078の各波長による屈折率をグラフにしております。波長が長くなるにつれて屈折率が低下してゆく様子が判ります。この様に屈折率はその波長に依存します。

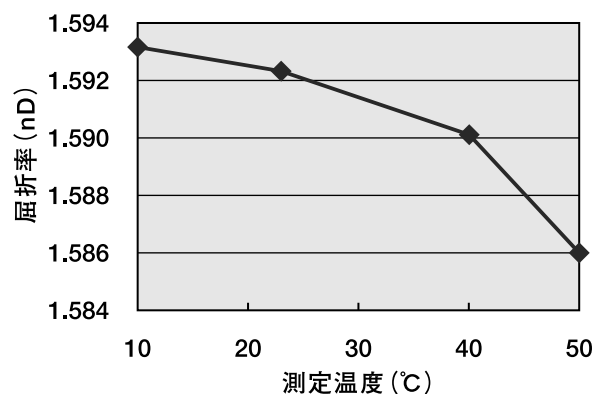
光学系においてこの分散は小さいことが望ましく、分散を小さくすることで光学収差を小さくすることができます。

2) 温度分散

図-3にTB3078各温度下における屈折率をグラフにしております。温度が上昇するにつれて屈折率が低下してゆくことが判ります。これははじめに提言しましたように屈折率はその密度に依存することを証明しているものです。温度が上昇することでその密度が低下し、同時に屈折率も低下いたします。



図一 2, TB3078波長分散特性



図一 3, TB3078温度分散特性

TB3078シリーズは2P成形材料としてもご使用いただけます。

1-3, 2P成形法とは?

2PとはPhoto Polymerizationの頭文字Pを取ったもので、いわゆる光硬化による成型を意味しています。図-4にこの工程を簡単にまとめております。

①光学的に設計された形状を持つスタンパー（鋳型）に紫外線硬化性樹脂（TB3078系）を充填し、②基板となるアクリル等の透明板で貼り合わせて圧着する。その後、③透明基板側から紫外線を照射して重合硬化させると④透明基板上に任意のパターンを賦型できるといふものです。賦型サイズはサブ μm から数百 μm のものが一般的であります。

2P成形法の利点

- ・熱重合法に比べ、低温で重合できる為光学歪みを抑制できます。
- ・光硬化の為、生産性に優れます。
- ・スタンパー（型）が容易に作製でき、成型用の金型より安価となります。

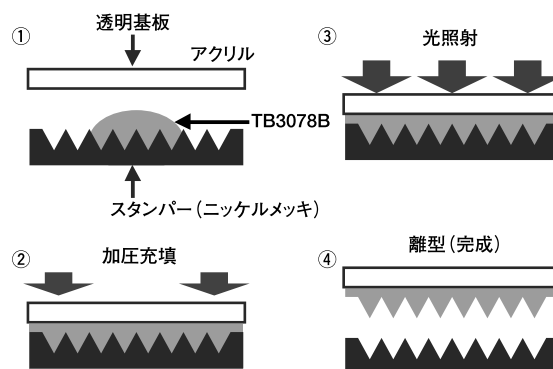


図-4, 2P成型プロセス

1-4, 光線透過率

TB3078シリーズは透過率が高く、耐熱性に優れております。図-5はTB3078の硬化サンプルを各温度にてエージングした後、その透過率を測定したものです。400nm以上の波長領域において、250℃のエージングでは著しく透過率が低下しますが200℃までのエージングでは安定した透過率を維持しております。

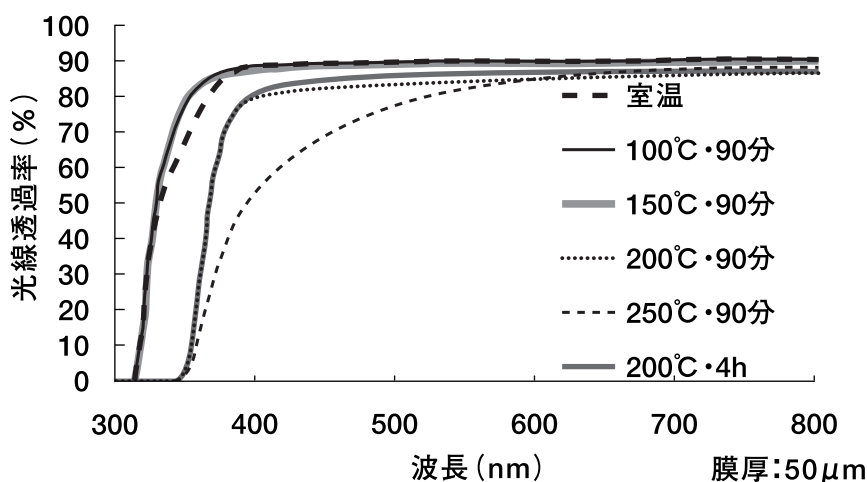


図-5, TB3078 光線透過率

2、加熱硬化性樹脂

インターネットは、ブロードバンドの時代を迎え、日々進歩し続けています。このブロードバンドの普及に欠かせないものが、光ケーブルです。また光ケーブルによる通信には、光信号の増幅、分波、スイッチングなど光信号をコントロールするデバイスが不可欠となっています。光通信は、湿度の影響によって、光特性が劣化してしまうため、外部からの湿気影響を遮断する必要があります。そこでスリーボンドでは、光学部品用シール剤「TB2960」「TB2960B」の開発を行ってきました。

2-1、光学部品概要

光ファイバーは、メタリックケーブルに代わる通信媒体として開発され、今後、多くの場所で使用されることが期待されています。光ファイバーは、メタリックケーブルに比べて、減衰が少なく、遠距離伝送、大容量伝送が可能となることから、一般家庭にまで光ファイバーが引き込まれると、その利便性は計りしれないものになります。一般家庭まで渡る光ファイバー網を完成させるには、光信号を分岐するスプリッターや光信号を受け渡す端末である光デバイスが必要になります。例として光デバイスを構成する主な部品には、以下のようなものがあります。

・光導波路

電気回路中を電子が流れるように、基板上に形成した回路に屈折率の違いなどを利用して光信号を導くことができるようにしたものです。原理的には、光ファイバーと同じであるが、光ファイバーが繊維状であるのに対し、光導波路は平面構造となっています。

・光スイッチ

光信号を電気に変換せずに光のままスイッチングする装置。

・光カプラ

1本の光ファイバーを通過する光パワーを所定の割合で分岐する部品。

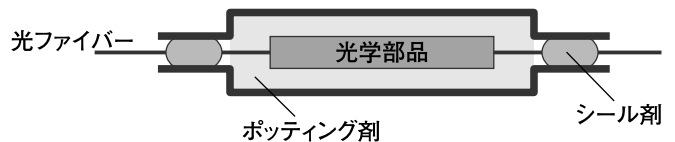
・光トランシーバー

光送信機（トランスミッター）と光受信機（レシーバー）を一体化したもので、電気信号と光信号を交換する役割を持つ。

また、上記の光通信部品以外に、カメラなどに用いられるレンズ、光学ガラス、プリズムも光学部品に含まれます。

2-2、光学部品用シール剤の要求特性

光ファイバーなどの光学部品は、光を減衰することなく伝送することができます。しかしながら、光は湿度の影響を受けて減衰し、伝送にロスが出てしてしまいます。そのため前述の部品を含むデバイスに対して、シール剤を使用することで外部からの湿度による劣化を防ぎ、耐久性を向上させています(図—6 参照)。



図—6、シール剤使用例

従来、シール剤として用いられていたのは紫外線硬化性樹脂、エポキシ樹脂などでした。しかし、紫外線硬化樹脂は硬化時の収縮率が大きく、部品に内部応力が発生してしまいます。また、エポキシ樹脂は、その硬さからヒートサイクル時に、クラックや割れが発生してしまっていました。これらのことからスリーボンドでは光学部品用シール剤の要求特性として以下の項目に着目し樹脂の開発を行ってきました。

- ・低透湿性…部品内への湿度進入を防ぎ、部品の性能を維持させるため。
- ・柔軟性…ヒートサイクル時の内部応力を緩和させるため。
- ・低硬化収縮…硬化時の部品へのダメージを少なくするため。

2-3、TB2960、TB2960Bの特性

スリーボンドでは、前述の要求項目を満たす材料を調査、研究し、TB2960、TB2960Bを開発しました。TB2960、TB2960Bは両末端に反応基を持つポリオレフィン系のポリマーを主成分とし、加熱により重合・架橋してゴム弾性体を形成します。

一般的に、ガスシール性の高い樹脂は、硬いものが

多く、内部応力やヒートサイクル時にクラックが発生する原因となっていました。しかしながら、TB2960、TB2960Bは、柔軟性を持ちながら、低透湿性を有しているシール剤となっています(写真-1 参照)。以下にTB2960、2960Bの性能を示します(表-4 参照)。また、透湿度には温度依存性があり、温度が高いほど透湿性は高くなります。以下にTB2960、TB2960Bの透湿度と温度依存性を示します(表-5 参照)。

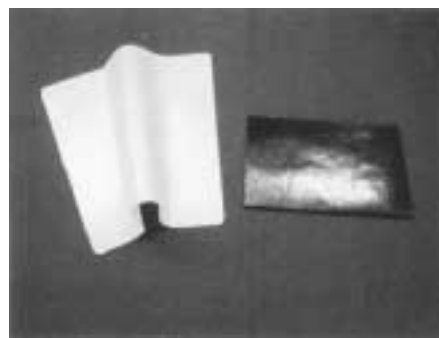


写真-1, TB2960, TB2960B硬化物

表-4, TB2960, TB2960B 一般特性

項目	単位	TB2960	TB2960B	試験方法
用途	-	シール	ポッティング	-
外観	-	白	黒	3TS-201-02
粘度	Pa·s	280	14	3TS-210-02
比重	-	0.96	0.98	3TS-213-02
標準硬化条件	-	100°C×30分	120°C×30分	-
硬さ	-	A 20	C 25	3TS-215-01,02
引張り強さ	MPa	1.6	0.5	3TS-320-01
伸び率	%	290	120	3TS-320-01
硬化収縮率	%	1.0以下	1.0以下	3TS-228-02
ガラス転移点	°C	-58.7	-55.0	3TS-501-04
線膨張係数	ppm/°C	$\alpha 1$ 57.4 $\alpha 2$ 260.7	$\alpha 1$ 51.9 $\alpha 2$ 271.9	3TS-501-05
体積抵抗率	$\Omega \cdot m$	1.8×10^{13}	6.6×10^{13}	3TS-401-01
表面抵抗率	Ω	8.5×10^{14}	1.2×10^{11}	3TS-402-01
誘電正接	-	0.009 1kHz 0.004 1MHz	0.008 1kHz 0.002 1MHz	3TS-405-01
絶縁破壊電圧	kv/mm	32.3	17.5	3TS-406-01

表-5, 透湿度測定結果

測定環境	単位	TB2960	TB2960B	測定方法
40°C×95%RH	g/m ² /24h	0.9	1.1	JIS Z 0208
60°C×95%RH		1.9	1.8	
85°C×85%RH		2.9	2.4	

樹脂厚み:3mm

硬化物の各環境化における耐性を見ると、硬化物のダンベル物性による引張り強さは、耐湿性85℃×85%RH(図-9参照)、耐ヒートサイクル性-40℃×2h⇔120℃×2h(図-10参照)、耐酸性90℃pH=1硫酸水溶液(図-11参照)、耐アルカリ性90℃10%NaOH水溶液(図-12参照)耐熱性120℃(図-13参照)のいずれにおいても、強度の低下は見られず長期にわたり安定したゴム物性を保つことができます。

各部品の使用法に合わせて、TB2960はシール用途向け、TB2960Bはポッティング用途向けに設計を行っています。また、TB2960Bは遮光性を必要とする用途に適用させるため黒色に着色しています。

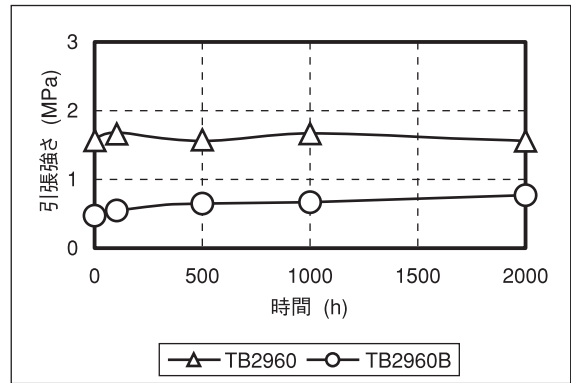


図-11, 耐酸性

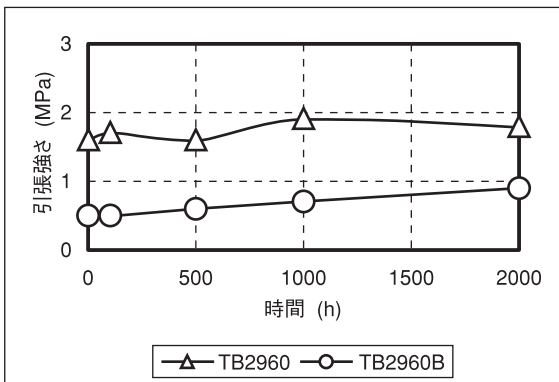


図-9, 耐湿性

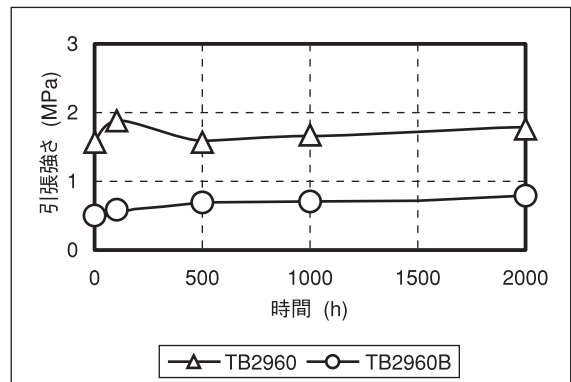


図-12, 耐アルカリ性

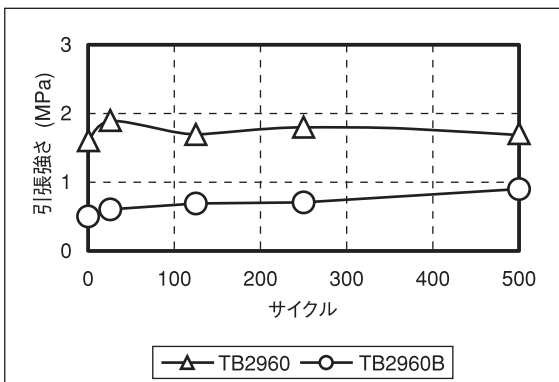


図-10, 耐ヒートサイクル性

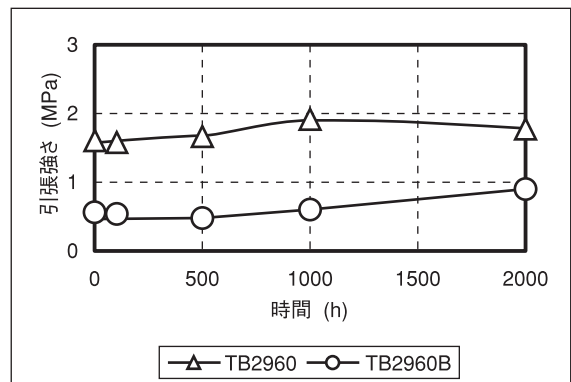


図-13, 耐熱性

3, おわりに

近年、光関連事業は目覚ましい発展を遂げてきております。今回この市場に適合すべく新規に材料開発を行って参りました。

本稿で紹介しております光学用樹脂がオプトエレクトロニクス分野発展の一助となれば幸いです。



写真ー 2, 光学用紫外線硬化性樹脂 TB3078シリーズ

<参考文献>

- 1) 井出文雄, “オプトエレクトロニクスと高分子材料”, 共立出版 (1995)
- 2) “光エレクトロニクス事典”, 産業調査会事典出版センター

株式会社スリーボンド 研究所

開発部 電気開発課 小嶋 一宏
輸送開発課 金子 宏一

ThreeBond
TECHNICAL NEWS

企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333

発行 株式会社 スリーボンド
東京都八王子市狭間町1456
電話 0426(61)1333(代)