

## プラスチック GRIN の作製法

二瓶 栄輔・小池 康博

半径方向に高度に制御された屈折率分布をもつ屈折率分布型 (GI 型) ポリマー光ファイバー (POF) は、従来の屈折率均一のコアからなる POF に比べ 2 桁以上の高速データ伝送を可能とし<sup>1)</sup>、またそのような GI 型 POF 内に、誘導放出機能を有する有機物質をわずかに含有させると、励起光存在下、微弱な信号光のみを数百倍に増幅するポリマー光ファイバー増幅器となる<sup>2)</sup>。また、コンタクトレンズに応用すると、均一屈折率の材料で作製されたものと比較して、レンズの厚さを薄くでき、取差を改善することができる。また通常の均一材料では作製の難しい遠近両用コンタクトレンズ等も容易に作成することができるようになる。

これまでに屈折率分布を形成させる方法として、拡散の原理を用いる方法や、共重合反応における反応性比の違いを利用した共重合法などが提案されてきた。本稿ではこれらの中でも、特に低損失で高帯域な POF を作製することができる界面ゲル重合法<sup>1)</sup>、大口径屈折率分布型レンズの作製に応用されている拡散共重合法およびカーブドモールド法<sup>3)</sup>について示す。

### 1. GRIN 材料の作製法

#### 1.1 界面ゲル重合法

現在 GI 型 POF は、大口径化が可能であるため接続特性に優れており、また GRIN 型であるため、その伝送帯域特性が優れているといった特徴から、高密度情報伝送媒体として注目されている。このような GI 型 POF は界面ゲル重合法を用いて作製されている。

界面ゲル重合法においては、まずポリマーからなる重合管の中に、高屈折率で分子体積が大きくかつ重合に関与しない低分子と、分子体積が小さくかつ低屈折率を与えるモノマーを同時に仕込み重合させる (図 1 (a))。重合管の内壁はモノマーに膨潤するために、重合初期には重合管内壁に膨潤層 (ゲル層) が形成される (図 1 (b))。この部分ではラジカル重合に固有のゲル効果 (ゲル状態では重合速度が加速される) が誘発されるた

め、重合は重合管の内壁から開始され徐々に中心部へ進行していく。このときゲル層内には分子サイズの小さいモノマーが優先的に入り込むため、重合が進行するにつれ分子サイズの大きな低分子は中央に押しやられる。最終的に重合が完了すると (図 1 (c))、高屈折率を与える低分子が中央付近により多く存在した組成分布を有するプリフォームが得られる。この組成分布により屈折率の分布が形成されることになる。ファイバーは、作製されたプリフォームを 190~250°C で熱延伸することにより得られる。図 2 に得られたファイバーおよびそのプリフォームの屈折率分布を示す。

#### 1.2 拡散重合法とカーブドモールド法

大口径 GRIN 型レンズは、現在一般に用いられている均一屈折率材料でできたレンズに比べて、同じ度数を得る場合でも薄く軽量にでき、かつ取差の少ないレンズを作製することが可能であるため、眼鏡レンズへの応用が期待されている。

##### 1.2.1 拡散共重合法

拡散共重合法の模式図を図 3 に示す。まず、屈折率の低い  $M_1$  モノマーと少量の架橋剤および重合開始剤を用

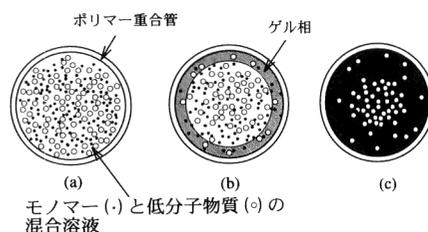


図 1 界面ゲル重合の模式図。

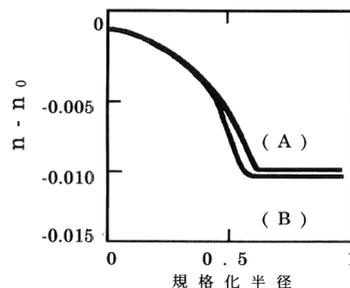
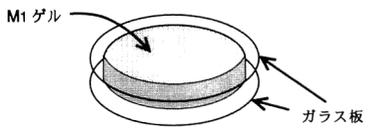


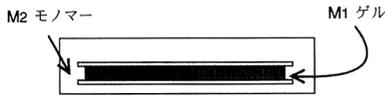
図 2 GI 型 POF とそのプリフォームの屈折率分布。(A) プリフォーム、(B) POF。

Preparation of plastic GRIN materials (1995 年 10 月 3 日受理)

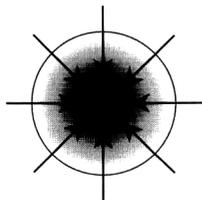
Eisuke NIHEI, Yasuhiro KOIKE 慶應義塾大学理工学部応用化学科 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)



(a) M1ポリマーゲルプレート



(b) M1ポリマーゲルへの M2 モノマーの浸漬



(c) M1ポリマーゲルへの M2 モノマーの拡散の概念図

図3 拡散共重合法の模式図。

いてゲル状のディスク (図3 (a)) を作製する。このディスクの上面と底面にガラス板をおき、これを M<sub>2</sub> モノマー中に浸す (図3 (b))。続いて一定時間 M<sub>2</sub> モノマーを中心方向に拡散させた後 (図3 (c))、サンプルを取り出し加熱重合し GRIN 型レンズを得る。

### 1.2.2 カーブドモールド法

カーブドモールド法の模式図を図4に示す。まず、低屈折率を与える M<sub>1</sub> モノマーを図4の (1st step) に示されるように型に入れて成形し、凸型のゲルを作製する。続いてこのゲルの上面の型を取り外し図4の (2nd step) に示されているように平らな型をセットし、この隙間を M<sub>2</sub> モノマーで満たす。この状態で加熱重合を行うと、ゲル中にモノマーが拡散浸透しモノマーとゲルの界面は消失する。また、厚さ  $t$  は半径  $R_p$  と比較して十分薄いため、適切な作製条件で重合させた場合、厚さ  $t$  の方向には均一な屈折率となるが、半径方向には屈折率の分布を有する重合体を得ることができる (図4 (3rd step) 参照)。以上のように、この重合方法では半径方向の大きさに制限がなく (ただし半径方向の長さよりも厚さは薄い必要がある) 大口径 GRIN 型レンズを作成することが可能である。

図5にカーブドモールド法で作製された厚さ2ミリの GRIN プレートを示す。干渉顕微鏡にて求めた屈折率分

### ●The 1st STEP



M1プレポリマーの作製

### ●The 2nd STEP



M2モノマー

M1プレポリマー

### ●The 3rd STEP



周辺部では中心部比べて M2モノマーの割合が高い

$R_p$

約70ミリ

$t$

大口径GRIN型レンズ

図4 カーブドモールド法の模式図。

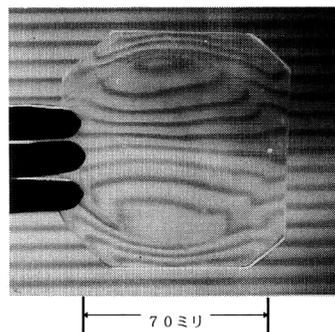


図5 カーブドモールド法により作製されたレンズ。

布は、直径約70ミリにわたってほぼ2次分布であり、両面が平面であるにもかかわらず結像特性を有している。

以上簡単に最近行われているプラスチック GRIN 材料を得る方法を示した。無機材料中に屈折率分布を形成するのに比べ、いずれの方法においてもより穏和な条件で、かつ短時間で大口径の GRIN 材料を作製することができる。

### 文 献

- 1) Y. Koike, T. Ishigure and E. Nihei: "High-bandwidth graded-index polymer optical fiber," J. Lightwave Technol., **13** (1995) 1475-1489.
- 2) A. Tagaya, Y. Koike, E. Nihei, S. Teramoto, K. Fujii, T. Yamamoto and K. Sasaki: "Basic performance of an organic dye-doped polymer optical fiber amplifier," Appl. Opt., **34** (1995) 988-992.
- 3) Y. Koike, A. Asakawa, S.P. Wu and E. Nihei: "The large dimensional radial GRIN polymer," Polym. J., **27** (1995) 21-25.