

ゾル-ゲル法による GRIN ロッドガラスの作製

東京工業大学工学部 川副 博司

Preparation of GRIN rod lens by sol-gel process

Hiroshi Kawazoe

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

読者の方々のお手許には、New Glass のバックナンバーがあるものと思います。お手数ですが3巻1号の表紙をご覧ください。これは、ゾル-ゲル法によって作製された GRIN (Gradient-Index: 傾斜屈折率) ロッドの干渉縞パターンです。今回は、この作製に関する研究を御紹介しましょう。

GRIN ロッドレンズは、電子写真複写機に於ける応用を典型例として、マイクロオプティクス分野での重要な光学要素のひとつです¹⁾。その作製法も数多く提案されてきました。現在実用化されている方法は、イオン交換法です。これは、ガラス中に空間的に均一に溶解されている1価カチオンと、溶融塩浴中の異種1価カチオン(相対的に屈折率を低下させる機能をもつ)との相互拡散を利用して屈折率勾配を形成させる方法です²⁾。この方法の確立は、はじめて実用可能な GRIN レンズの作製を可能にしたものとして、高く評価されるべきものでしょう。

けれども、イオン交換法も決して万能というわけではありません。イオン交換深さは $t^{1/2}$ に比例 (t は時間) しますから、大きい素材、また Δn (屈折率差) の大きいガラスを作製することは実際上困難です。多孔質ガラスを基材とした分子スタックフイング法³⁾やゾル-ゲル法は、これをこくふくで

きる可能性もっています。この利点は、これらの方法では、屈折率を増大させるイオン種を自由に選択できること、また基材中心まで容易にドーパント濃度が制御できること、に起因しています。

2. wet gel の作製

wet gel の作製法を Fig. 1 に示しました⁴⁾。屈折率を大きくさせる成分として Pb を選択しています。これを高濃度で含有させるため、水溶性塩(酢酸塩と硝酸塩)を使用しました。溶液を密封条件下で静置するとゲル化、離しょうがおこり、24 mm ϕ の容器からは約 22 mm ϕ の wet gel が得られます。

3. dry gel の作製

ついで、2. で説明した方法で得られた wet gel を出発材料として、Pb の濃度勾配をもった dry gel の作製法について述べましょう⁵⁾。Fig. 2 にそのプロセスを示しました。最初の乾燥過程は、以後の取扱いに支障がない程度にゲルを強固にするプロセスです。しかしこの乾燥操作により、ゲルの中心と表面近傍との間で Pb 濃度に差が生じてしまいます。イオン交換に先立ち、これを修正するため酢酸鉛の水、イソプロパノール混合溶液中に浸漬します。ついで、ゲルをイソプロパノール

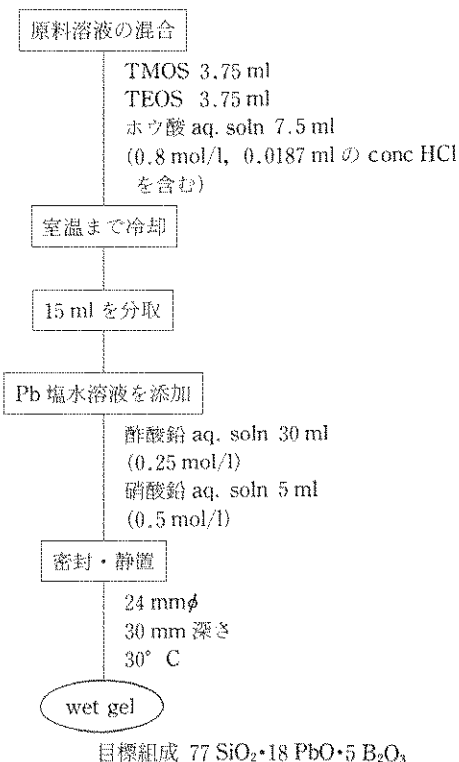


Fig. 1 wet gel の作製法

の中に移し、水と交換させます。これは、ゲル細孔中の溶液にとけている Pb 塩を、その位置で微結晶として析出させるためです。次に硝酸カリウム水溶液の中に移し、沈殿した Pb 塩の一部を溶出させます。この過程は勿論、拡散プロセスです。しかし多孔体の細孔中での拡散であるため、ガラス中での 1 価カチオンの拡散よりはるかに早く進行します。また多価カチオンに対しても有効です。Pb 濃度に拡散プロファイルが生じた頃合をみはからい、再び有機溶媒中に移し無機塩の細孔内に於ける再結晶化を促します。Pb 濃度プロファイルを固定するためには、乾燥操作に移る前に Pb 塩の固体析出化をはかることが重要です。

4. dry gel 中の Pb 濃度分布

Fig. 3 に、dry gel の X 線透過強度の分布を示しました。ゲルの大きさは、直径約 12 ミリ、長さ約 15 ミリです。横軸は、円柱の半径方向への中心からの距離をあらわしています。縦軸は、透過 X

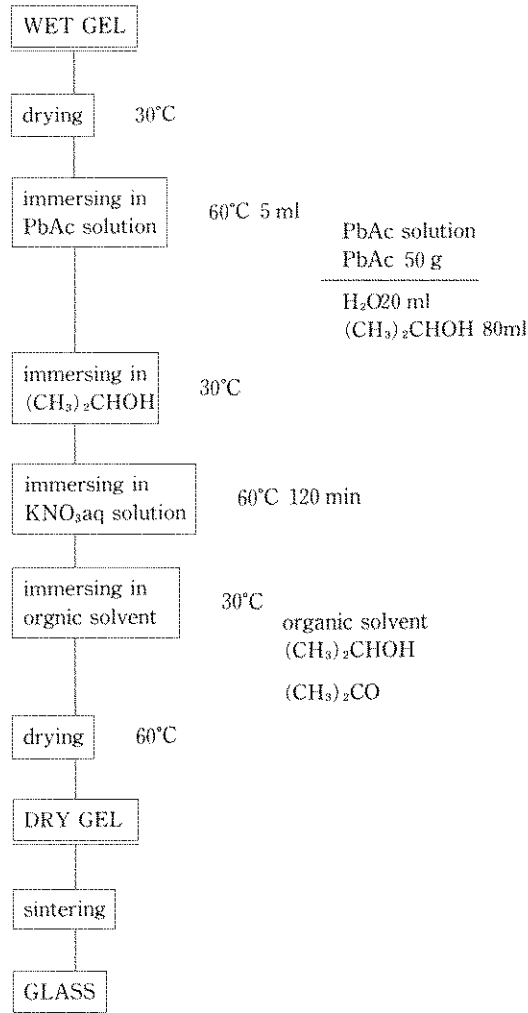


Fig. 2 GRIN ガラスの作製法フローチャート

線強度です。Pb 濃度が高い部分では、透過強度が小さくなります。この方法により相対的な Pb 濃度を見積もれることは、EDS 評価との比較により確認されています⁹⁾。Pb=K 間のイオン交換操作をしなかった場合には (○印)、Pb 濃度が半径方向にほぼ一定で、且つイオン交換をした場合より高いことがわかります。イオン交換後アセトンで再結晶化を行なった場合 (□印) と、イソプロパノールでそれを実施した場合 (△印) には、ともに GRIN 状態が形成されています。しかし両者を比較しますと、アセトンの方がより大きい Pb 濃度差とよりバラボリックに近い分布とを実現させ

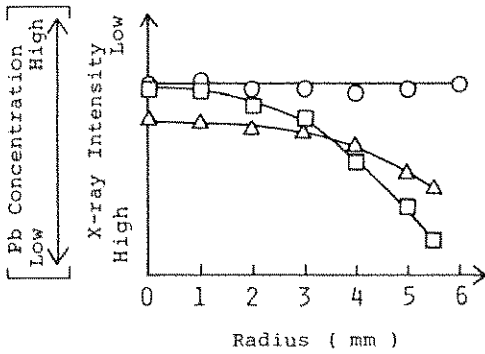


Fig. 3 dry gel の X 線透過プロファイル。横軸は、円柱状ゲルの中心から半径方向への距離をあらわす。○；Pb=K イオン交換を行わなかった試料、□；イオン交換後アセトン中に浸漬したもの、△；イオン交換後イソプロパノール中に浸漬したもの

ることがわかります。この原因は、Pb 塩の溶解度の差、and/or 細孔中の水との置換速度の差にもとめられると考えられますが、詳細は不明です。

5. ガラス中の Pb の濃度分布と屈折率プロファイル

Fig. 4 に、dry gel を焼結させて得たガラスの X 線透過強度プロファイルを示します。ガラスの大きさは、直径約 7 ミリ、長さ約 9 ミリです。一見してわかる通り、dry gel とほぼ同じ形状の Pb 濃度のプロファイルが得られました。このことは、ゲルの焼結ガラス化過程で、Pb イオンの拡散が無視できることを意味しています。

Fig. 5 は、アセトンを用いて Pb 塩の再結晶化を行なって得たガラスの干渉縞写真と、半径方向の屈折率分布とを示しています。分布形状はほぼパラボリックで、 Δn の最高値はほぼ $\Delta n \sim 0.04$ に達しています。

6. おわりに

ゾル-ゲル法により、多価カチオンを含有する高 Δn 、且つ大きいサイズの GRIN ガラスを作製出来ることは、ここに紹介した研究により実証されました。しかしこの方法の実用化のためには、今後多くの技術的課題の解決が必要です。中でも、実用製品として要求される Δn の大きさと精度、屈折率プロファイルの精度、寸法の精度、これら

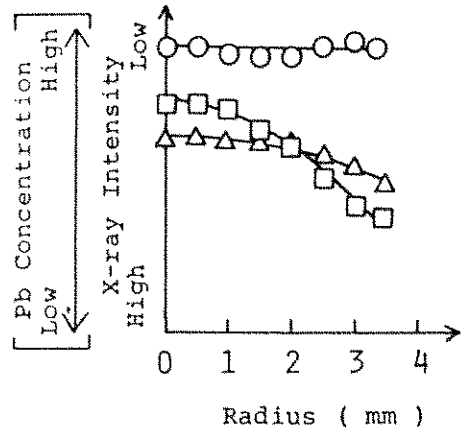


Fig. 4 GRIN ガラスの X 線透過プロファイル。軸、記号の意味は図 3 と同じ

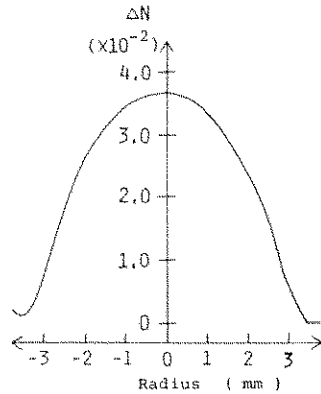
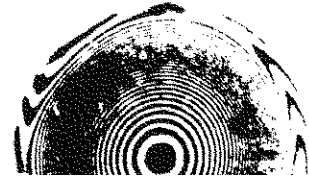


Fig. 5 イオン交換後アセトン中に浸漬して得た GRIN ロッドの干渉縞パターンと半径方向の屈折率分布

全体にわたる再現性、が問題となります。紹介者といたしましては、企業の新製品開発に於けるパワーを期待するところです。

引用文献

- 1) W. T. Tomlison, Appl. Opt. **19**, 1127 (1980); M. Kawazu and Y. Ogura, Appl.

- Opt. **19**, 1105 (1980 ; T. Yamagishi, K. Fujii and I. Kitano, Appl. Opt. **22**, 400 (1983) ; L. G. Atkinson, S. N. Houde-Walter, D. T. Moore, D. P. Ryan and J. M. Stagaman, Appl. Opt. **21**, 993 (1982)
- 2) H. Kita, I. Kitano, T. Uchida and M. Furukawa, J. Amer. Ceram. Soc. **54**, 321 (1971)
- 3) J. H. Simmons, R. H. Mohr, D. C. Tran, P. B. Macedo and J. A. Litovitz, Appl. Opt. **18**, 2732 (1979)
- 4) M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yasumori and T. Takahashi, J. Non-Cryst. Solids **99**, 160 (1988)
- 5) M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yasumori and T. Takahashi, J. Non-Cryst. Solids **100**, 506 (1988)

〔筆者紹介〕



川副 博司 (かわぞえ ひろし)
 昭和 41 年 東京都立大学工業化学
 学科卒業, 同年同助手
 昭和 59 年 東京工業大学無機材
 科工学科助教授
 昭和 57 年 窯業協会学術賞受賞,
 工学博士