

学 位 論 文 題 名

Structures and Optical Properties
of Resins Containing Heavy Metal Ions
and Their Application to Optical Components

（重金属イオン含有樹脂の構造と光学的性質
並びにそれらの光学材料への応用）

学位論文内容の要旨

1. 目的

金属イオン含有高分子はその構造が有機と無機の間位置するため、ユニークで興味深い性質を示す。これらの高分子は一般に”アイオノマー”として知られており、高分子側鎖にあるカルボキシル基などの有機酸残基の一部またはすべてが金属イオンとの中和反応によって塩を形成している。

一方、プラスチック光学部品は軽量で柔軟性を有し、低コストで製造できることから大きな需要がある。しかし、透明高分子は光学無機ガラスと比べると、屈折率が低いために適用可能な材料の種類が少ない。無機ガラスでは、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} などの分極率が高く、イオン半径の比較的大きな金属イオンの導入によって材料の高屈折率化が行われている。高分子中にもこれらの金属イオンを導入することができれば、屈折率を高くすることが可能であると考えられる。しかし、重金属イオンを含む高分子は結晶性やイオン凝集による不均一化が生じ透明になりにくいいため、樹脂の光学的性質に及ぼす諸因子の影響については詳細に検討されていない。

本研究では、 Pb^{2+} や Ba^{2+} などの重金属イオンが有する高屈折率化の機能に着目し、それらのイオンを高濃度に含む透明樹脂の合成を行うとともに、樹脂の透明化の機構並びに光学的性質に及ぼす側鎖有機酸と金属イオンの影響を明らかにする。さらに、これらの樹脂の光学材料への応用について検討を行う。

2. 結果

2. 1 重金属含有樹脂の光学的性質

2. 1. 1 モノマ組成物と透明樹脂の合成

Ba^{2+} や Pb^{2+} などの重金属イオンを含む透明のモノマ組成物は、メタクリル酸またはアクリル酸を芳香族カルボン酸（ケイ皮酸または3-フェニルプロピオン酸）とともにベンゼン中で金属化合物と中和反応させた後、ビニルモノマであるクロルスチレンを加え、ベンゼンを減圧溜去することによって得た。透明樹脂はラジカル重合開始剤を加え、加熱硬化することによって得た。

2. 1. 2 Ba^{2+} を含む樹脂の構造と光学的性質

メタクリル酸またはアクリル酸を芳香族カルボン酸と併用すれば、メタクリル酸またはアクリル酸の単独系と比べて、高バリウムイオン濃度においてもクロルスチレンとの透明均一なモノマ組成物が得られることが分かった。前者の系では、メタクリル酸またはアクリル酸がバリウムイオンを介して芳香族カルボン酸とイオン架橋を形成していることを明らかにした。透明性の向上は、この構造の非対称性並びに芳香族カルボン酸のベンゼン環とクロルスチレンとの疎水相互作用によってイオン凝集が高バリウムイオン濃度においても抑制されたためであると考えられる。この構造はクロルスチレンとの共重合反応においても同様の効果があるため、樹脂の透明性が維持される。

樹脂の屈折率とアッペ数に及ぼす有機カルボン酸の影響をLorentz-Lorenz式の単位モル屈折と密度に分けて評価した。この式に従えば、モル屈折が大きくなるか、または密度が高くなれば樹脂の屈折率は高くなるが、前者の方法では分子の分極性が大きくなるためアッペ数の低下を伴う。透明高分子では密度が大きくならないため、高屈折率のものほどアッペ数が小さくなる傾向にある。

Ba^{2+} を含む樹脂ではアクリル酸を用いるとメタクリル酸の場合と比べて樹脂の密度が高くなるため、前者を含む樹脂は同じアッペ数で屈折率が高くなる。メタクリル酸またはアクリル酸と芳香族カルボン酸を併用すれば樹脂の透明性は高バリウムイオン濃度でも発揮できるが、密度の低下を伴う。そのため、芳香族カルボン酸が有する大きなモル屈折の値にもかかわらず、樹脂の高屈折率化に対する効果が小さくなる。

2. 1. 3 樹脂の光学的性質に及ぼす重金属イオンの影響

Ba^{2+} と Pb^{2+} を含む樹脂は金属イオン含量が増すにつれて屈折率が高くなるが、アッペ数についてはそれぞれほとんど一定か、わずかに低下する。これらの樹脂は高屈折率化に対して、モル屈折よりもモル容を小さくする効果が大きく影響していることが分かった。モル容を小さくする効果は両者の系とも同じであるが、モル屈折は Ba^{2+} の系が小さくなっている。これは Ba^{2+} のイオン屈折が Pb^{2+} のそれよりも小さいためである。そのため、 Ba^{2+} は Pb^{2+} と比べて樹脂の高屈折率化に対する効果は小さくなるが、アッペ数の低下がおきなかったものと考えられる。

2. 2 重金属イオン含有樹脂の光学材料への応用

2. 2. 1 リソグラフィ技術による高分子基板内の選択的屈折率分布形成

基板内の屈折率分布形成は、 Ba^{2+} を含む半硬化のゲルに所定のパターンを有するマスクを通して紫外線照射によって選択的に重合を進めた部分を形成した後、基板よりも低屈折率のモノマを含浸によって拡散させ、加熱硬化して行う。低屈折率モノマの拡散速度は同一ゲル基板内において重合を進めた部分と他の部分との間で異なるため、この差を利用して紫外線照射部分に屈折率分布プロファイルを形成できる。

形成される屈折率分布プロファイル（最大屈折率差とプロファイル径）は低屈折率モノマの紫外線照射部分への拡散挙動によって決まる。拡散挙動は、（１）拡散温度（ 70°C ）における紫外線照射部分の自由体積分率、（２）含浸時の紫外線照射部分と非照射部分に含まれる低屈折率モノマ量の差異、（３）含浸用低屈折率モノマのゲル化時間、によって影響を受けることが分かった。

2. 2. 2 高分子微小レンズアレイと光導波路

前記の方法に従って、微小レンズ２個を連続的に配置した屈折率分布型レンズアレイと分岐損失の小さなY分岐光導波路を作成した。

3. まとめ

重金属イオンを高濃度を含む透明樹脂は重金属イオンの分子容を小さくする効果によって高屈折率でアッペ数の大きな材料、すなわち低分散高屈折率の材料となることを見出した。この樹脂を用いて検討した選択的屈折率分布形成法は微小光学デバイス部品を作成するための有効な方法であることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 長 田 義 仁

学 位 論 文 題 名

Structures and Optical Properties of Resins Containing Heavy Metal Ions
and Their Application to Optical Components

(重金属イオン含有樹脂の構造と光学的性質並びにそれらの光学材料への応用)

高分子光学材料は軽量、柔軟性の利点があるが、屈折率が低いために応用範囲が限られている。本論文は、屈折率を高める目的で Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等を導入した重金属イオン含有高分子光学材料の開発とその光学的性質についての基礎的研究の結果を纏めたもので、4章からなっている。

第1章は本論文の目的と各章の目的について要約したものである。第2章では、重金属を含む透明な高屈折高分子材料の開発とその光学的性質について述べている。まず、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等の重金属イオンを含む透明な重合モノマー複合体の開発を行った。メタクリル酸またはアクリル酸を芳香族カルボン酸（ケイ皮酸または3-フェニルプロピオン酸）とともにベンゼン中で Pb^{2+} 、 Ba^{2+} と反応させた後、ビニルモノマーであるクロルスチレンを加え、さらにベンゼンを減圧溜去することによって、透明な高濃度の金属イオンを含む重合モノマーを作することに成功した。

赤外吸収およびNMRスペクトルから、メタクリル酸（アクリル酸）の COO^- が Ba^{2+} を介して芳香族カルボン酸の COO^- と非対称なイオン架橋を形成していることがわかり、構造の非対称性と芳香族カルボン酸とクロルスチレンとの芳香環同士の疎

水相互作用がイオン凝集を抑制するため、透明性が得られるものと考察している。ラジカル重合開始剤を加え熱重合によって、金属イオンを含むメタクリル酸（アクリル酸）－芳香族カルボン酸－クロルスチレンの屈折率の大きな透明な共重合体を得た。

実測の屈折率を密度と構成成分のモル屈折率に分けて考察した。Ba²⁺を含むアクリル酸－クロルスチレン共重合系ではメタクリル酸－クロルスチレン共重合系に比べて屈折率が高い。両者でモル屈折率はほとんど同じなので、これは前者の密度が高いためである。メタクリル酸（アクリル酸）－芳香族カルボン酸－クロルスチレン共重合体では、金属イオン含量が増すにつれて屈折率、密度共に大きくなるが、屈折率の分散の度合いを表すアッペ数はほとんど変わらないことがわかった。このことから、これらの金属イオンを加えたことによる屈折率の増加は、イオンの大きなモル屈折率のためではなく、イオン架橋によって密度が高くなったためであると考えた。

第3章では、得られた重金属イオン含有樹脂の光学材料への応用について述べている。この樹脂を用いて、リソグラフィーにより高分子基板内に選択的な屈折率分布を形成する方法について調べた。高分子基板内の屈折率分布形成は、Ba²⁺を含む半硬化のゲルに所定のパターンを有するマスクを通して紫外線照射によって選択的に重合を進めた部分を形成した後、基板よりも低屈折率のモノマーを含浸によって拡散させ、加熱硬化して行っている。低屈折率モノマーの拡散速度は同一ゲル基板内において重合を進めた部分と他の部分との間で異なるため、この差を利用して紫外線照射部分に屈折率分布プロファイルを選択的に形成できる。

形成される屈折率分布プロファイルは低屈折率モノマーの紫外線照射部分への拡散挙動によって決まる。拡散挙動は、拡散温度における紫外線照射部分の自由体積分率、含浸時の紫外線照射部分と非照射部分に含まれる低屈折率モノマー量の差異、含浸用低屈折率モノマーのゲル化時間によって影響を受けることが分かった。

前記の方法に従って、微小レンズ2個を連続的に配置した屈折率分布型レンズアレイと分岐損失の小さなY分岐光導波路を作成出来ることがわかった。

第4章は各章で得られた結論をまとめたものである。重金属イオンを高濃度に含む透明樹脂は重金属イオンの分子容を小さくする効果によって高屈折率でアッペ数の大きな材料、すなわち低分散高屈折率の材料となることを見出した。この樹脂を用いて検討した選択的屈折率分布形成法は微小光学デバイス部品を作成するための有効な方

法であることを明らかにした。

この論文は低分散高屈折率の透明高分子材料を開発しその特性の機構を明らかにし、さらに、光学材料への応用についても述べており、今後のこの方面の研究に貴重な指針を与えるものとして高く評価される。参考論文はいずれも本論文に関係したものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格をもつものと認めた。