

光学材料の複屈折制御*

金井俊孝*1・柴田康雅*2

1. はじめに

プラスチックの光学材料への応用は最近になって活発化してきており、光学特性、生産性、転写性の良さなどを生かした高密度記録可能な CD, CD-ROM, レーザーディスクや光磁気ディスクなどに代表される光ディスク基板材料^{1)~14)}, 光の透過性, 軽量性の良さからメガネ用レンズ^{15), 16)}, 生産性の良さ, 非球面形状などを生かして CD 用ピックアップレンズ¹⁷⁾, ビデオカメラ用レンズ¹⁸⁾やカメラのレンズ, 光の透過性や屈曲性の良さを利用して通信用に使用される光ファイバー^{19)~24)}など, 広範囲な分野に渡ってきている²⁵⁾.

このため, 光学材料用途としてのプラスチックの材料開発は年々重要になりつつあるが, それとともにプラスチックに対する要求特性もますます厳しくなっている。

特に, 光学用途の場合, 一般グレードと異なり, 材料のクリーン性の要求されることが多く, また加工性の良さ, 高強度, 低吸水性, 低複屈折性など多くの特性が要求される。成形面からも, 高度な寸法精度, 異物の低減の他に, 用途により良好な転写性や低複屈折性などが要求される。光学材料の要求特性は使用される用途により大きく異なるため, 本稿では筆者らが研究している光ディスク基板用ポリカーボネート (PC) について紹介したい。

PC は光ディスク基板材料として広く用いられるようになってきているが, その理由として光線透過率が良く, 吸水による寸法変化が少なく, 耐熱性があり, 寸法安定性に優れ, 強度も強いなどの多くの利点があげられる。

一方, わずかな応力がかかると, 複屈折が生じやす

く成形加工の面からとくに注意が必要になる^{26)~34)}。

このような理由から, PC を光ディスク用基板材料として用いる場合, 複屈折の低減が重要となる。このための制御方法を, ポリカーボネート樹脂の面と成形加工の面の両面から述べてみたい。

2. 光学材料としての複屈折

複屈折は互いに直角な方向の屈折率の差であり, ポリマーの場合, 無配向なポリマーでは複屈折が 0 であるが, 配向したポリマーでは 2 方向 (例えば MD, TD) に振動する波の伝播速度が異なるために複屈折性を示し, 光学異方性を生じる³⁵⁾。

試料内での速い波の伝播速度を v_f , 試料内での遅い波の伝播速度を v_s とする。屈折率の定義では

$$n_f = c/v_f \quad (1)$$

$$n_s = c/v_s \quad (2)$$

となる。ただし, c は光の真空中での光の速度であり, 複屈折 Δn および厚み d を通過したときの光路差は次式で表現される。

$$\Delta n = n_s - n_f \quad (3)$$

$$\text{光路差} = cd/v_s - cd/v_f = (n_s - n_f) \cdot d \quad (4)$$

つまりそれぞれの方向での光の進む速度, あるいは屈折率が大きく異なる材料の場合に複屈折値は大きくなる。複屈折性を示す厚さ d の基板を通過すると, 基板を通過した反射光は図 1 のような光路差を生じる。そのため, 磁気の向きの違いによるわずかな光の偏光面の回転角の差や, 光の速度の差を利用して情報を読み書きする光磁気ディスクの場合 (図 2), 複屈折が大きいと読み取りエラーや C/N 比が低下し, ノイズの発生など, 大きな問題になる^{36)~40)}。

物質の分子構造と屈折率の間には Lorentz-Lorentz の関係が成り立つ。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \frac{N_A \rho}{M} \alpha \quad (5)$$

微分すると,

$$dn = \frac{2}{9} \pi \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{N_A \rho}{M} d\alpha \quad (6)$$

ただし, n : 屈折率, N_A : アボガドロ数, ρ : 密度,

*1 Toshitaka Kanai
出光石油化学(株)樹脂研究所
市原市姉崎海岸 1-1 (〒 299-01)

*2 Yasumasa Shibata
出光石油化学(株)機能材料研究所
君津郡袖ヶ浦町上泉 1660 (〒 299-02)
1990. 1. 11 受理

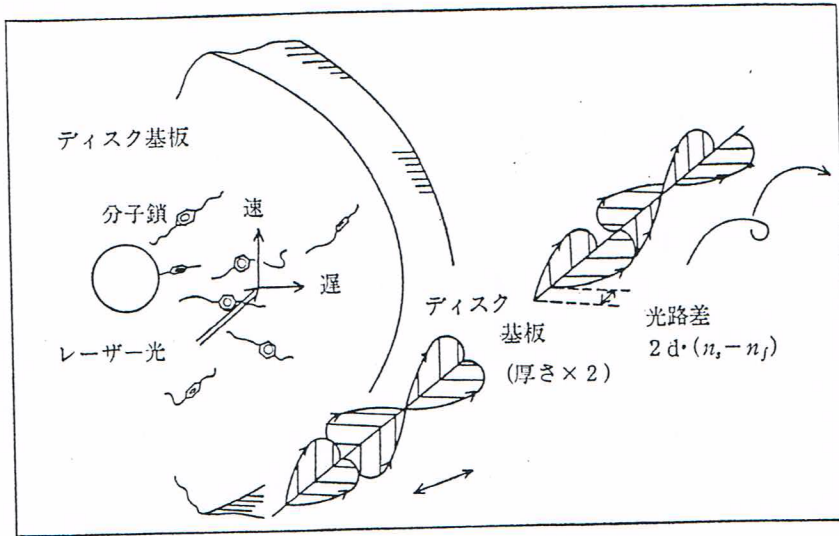


図1 ディスク基板の複屈折の概念図

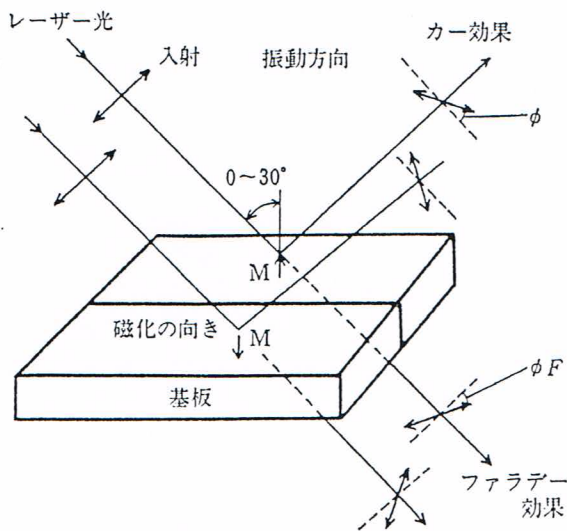


図2 光磁気ディスクの読み取り原理

M : 分子量, α : 分極率

$$\Delta n_{ij} = n_i - n_j = \frac{2}{9} \pi \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{N_A \rho}{M} (\alpha_i - \alpha_j) \quad (7)$$

ただし, i, j は 1, 2, 3 でかつ $i \neq j$

複屈折は分極率 α により大きく左右されるが、ベンゼン環の場合には表1のように大きな値が得られており、ベンゼン環を有するポリマーは分極率異方性が大きいといえる。単位セグメント当りの分極率異方性はセグメントを構成する官能基の分極率異方性の加成性から求めることができる。

$$\alpha(\text{セグメント}) = \sum_j \alpha_j(\text{官能基}) \quad (8)$$

ポリマー全体の複屈折 Δn は分子鎖の向き、つまり成形過程で発生する応力による配向によっても大きく変化する。

つまり、複屈折は、ポリマーを構成する構造と成形条件で左右される配向により変化する。これを式で表すと、複屈折 Δn はポリマーの構造より決定される

表1 各種化学結合を有する分子の分極率異方性

化学結合	主分極率 ($\times 10^{-25}$)		
	α_1	α_2	α_3
C-C	9.7	2.6	—
C-H	8.2	6.0	—
C=C(aromat.)	22.5	4.8	—
C=C(aliphat.)	29.0	10.7	—
C(aromat.)-C(aliphat.)	14.0	3.0	—
C=O	20.0	10.0	—
C-O	14.6	1.7	—
O-H	4.8	8.0	—
C-N	13.8	2.2	—
<chem>c1ccccc1</chem>	123.1	63.5	123.1
<chem>c1ccccc1C</chem>	156.4	74.8	136.6
<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	189.7	86.1	150.1

(注) α_1 は化学結合鎖に平行な方向の分極率, α_2 は直交方向の分極率, α_3 はベンゼン環に垂直な方向の分極率, 分子の光学分極率は $\alpha(\theta) = \sum_i \alpha_i \cdot i \cdot \cos^2 \theta + \sum_i \alpha_i \cdot i \cdot \sin^2 \theta$ で算出される。

光弾性係数 c と成形中にかかる応力 σ によって表現される。

$$\Delta n = c_{\text{opt}} \cdot \sigma \quad (9)$$

c_{opt} : 光弾性係数

Kuhn らは、ゴム弾性理論に基づいて溶融時の応力 σ と複屈折 Δn との定量的な関係について検討しており、可撓性の鎖を仮定することにより、 c_{opt} を主分極率差 ($\alpha_1 - \alpha_2$) と定量的に結びつけている。

$$c_{\text{opt}} = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2}{45} \frac{\pi}{kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (10)$$

応力と複屈折の関係の一例を図3で示したが、PCとPMMAでは、ポリマーの構造から c_{opt} の値は大きく異なり、PCの場合にはわずかな応力でも大きな複屈折を生じやすい。耐熱性、低吸水性などで大きな長所をもつPCではあるが、複屈折の面から不利になる。

そこで、光学材料として複屈折を低減する方法として、ポリマーのデザインと成形加工の2つの面から述べてみる。

3. ポリマーデザインによる複屈折制御

ポリマーのデザインを改良することにより、複屈折を制御する検討が活発に行われている^{(41)~(52)}。

その代表的な例としては、正の複屈折を示すポリカーボネート(PC)に負の複屈折を示すPSなどをブレンドあるいは共重合する方法とビスフェノールAの構造を一部変更することにより、ポリカーボネート自体の光弾性係数を小さくする方法がある。

3.1 ポリカーボネートのブレンド、共重合

正の複屈折を示すポリカーボネートと負の複屈折を示す変性ポリスチレンの混合割合を60/40にすることにより、複屈折をゼロ近くにできることが報告されて

いる^{(6), (9), (14)}。図4はPCと変性PSの両者の混合比を変えたブレンド樹脂を $\phi 50$ の円板金型で射出成形した時の円板の中心から1/2の位置での複屈折と成形温度、混合組成の関係を示したものである⁽⁴²⁾。

ただし、単純なブレンドでは両者の相溶性の問題からドメインサイズが光の波長よりかなり大きくなり問題が生じる。そのため、アニオン重合PSにホスゲンを反応させて末端酸クロル化PSを生成し、これにビスフェノールAを反応、末端をフェノール化し、引き続きホスゲンを吹き込むプロセスによるPSとPCのブロックポリマーを合成し、これをブレンド物の相溶化剤として用いることにより、従来のPC光ディスク基板よりかなり低い複屈折を実現している⁽¹⁹⁾。

また、PC-PSグラフト共重合による方法も実用化される見通しである(図5)^{(43), (44)}。この方法もPCとPSの相溶性を改良するためにPCの末端に二重結合を導入し、これにスチレンモノマーを反応させることにより、PC-PSグラフト共重合体を合成している。

この場合も、PC/PS重量比=60/40の近くで垂直入射($\theta_i=0$)と斜め入射複屈折($\theta_{i,r}=30^\circ$)ともに相殺消去され、ほぼ複屈折が0になる(図6)。また、マイクロ構造は規則的であり、そのサイズの平均は

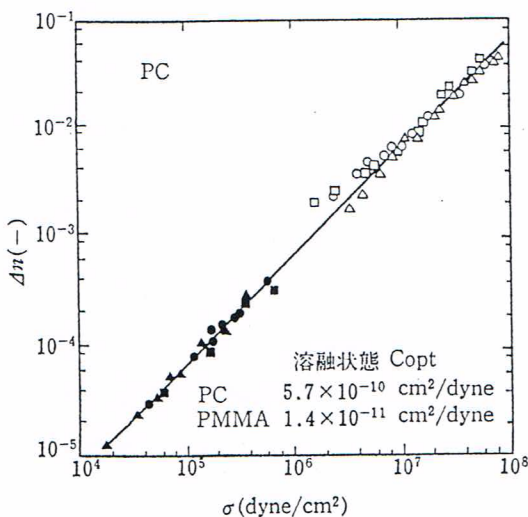


図3 PCの応力と複屈折の関係

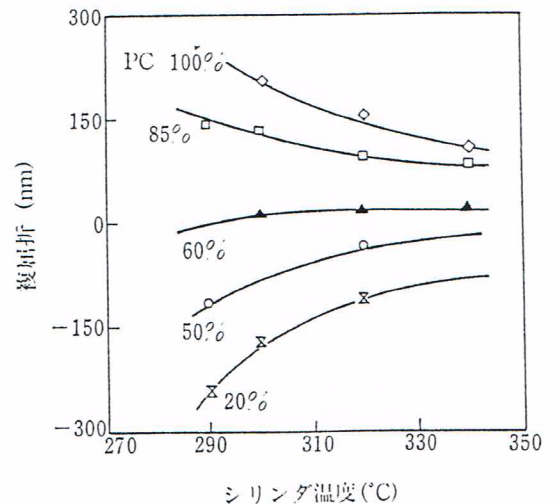


図4 ポリカーボネート/変性ポリスチレン系アロイの組成と複屈折の関係⁽⁴²⁾

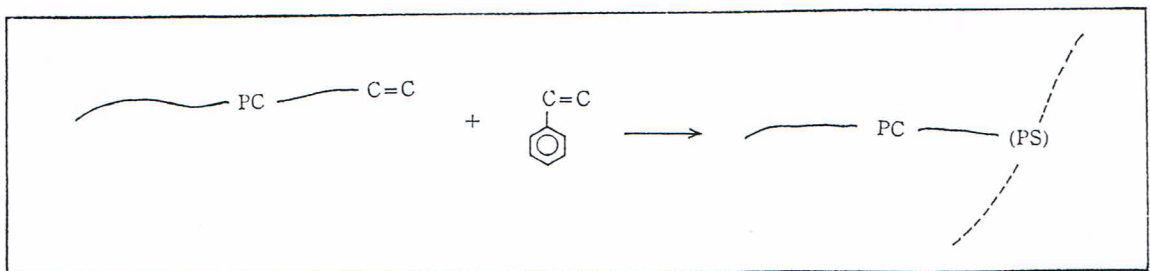


図5 PC-PSグラフト共重合体の反応の概念図

0.1 μm 前後で光磁気ディスクで使うレーザー波長の1/8以下であり、グラフト体の相構造は微細である。この材料を用いたディスク基板はノイズレベルが改善され、PMMAなみの値を示すことが報告されている⁴³⁾。

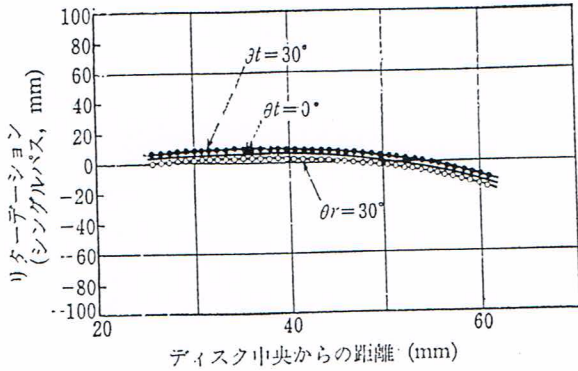


図6 PC-PS グラフト共重合体を使ったディスク基板の複屈折分布⁴³⁾

3.2 特殊ビスフェノールを用いた PC

ポリカーボネートの光弾性係数の大きい理由は主鎖中に存在するフェニル基の大きな分極率異方性とフェニル基のコンフォメーションのためである(図7)。

そこで、構成単位の異方性を打ち消すために、側鎖に屈折率異方性を持つもの、および主鎖フェニル基のコンフォメーションを変化させる側鎖を導入した特殊PCを検討している^{45)~47)}。

側鎖のメチル基をフェニル基で置き換えることにより屈折率異方性が大きく低下し、フェニル基1つを置換すると約半分の光弾性係数となり、フェニル基を2つ置換すると約1/7の光弾性係数となっている。また、側鎖のメチル基をアルキル基で置換することによっても主鎖フェニル基のコンフォメーションの変化により光弾性係数が低下する。

特殊ビスフェノールを用いた各種変性ポリカーボネートの構造およびその光弾性係数を、それぞれ図8お

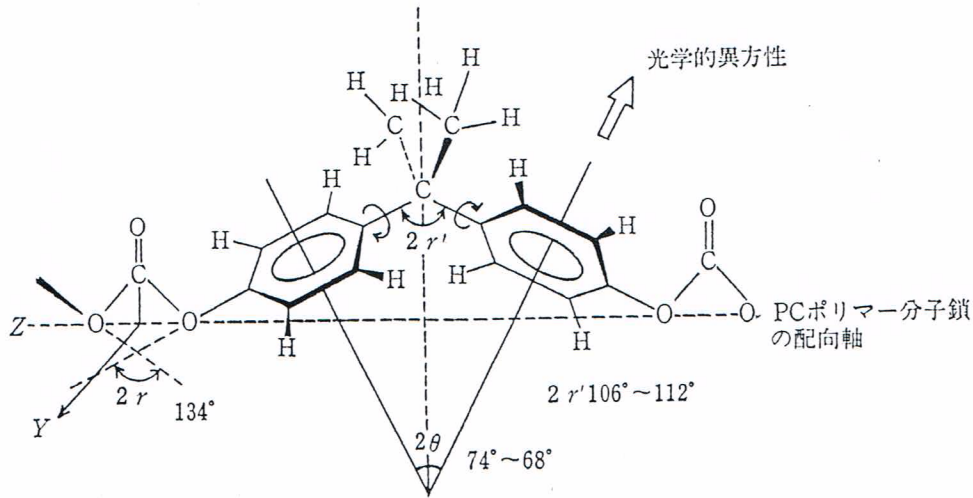


図7 ポリカーボネートのコンフォメーションと光学的異方性⁵⁰⁾

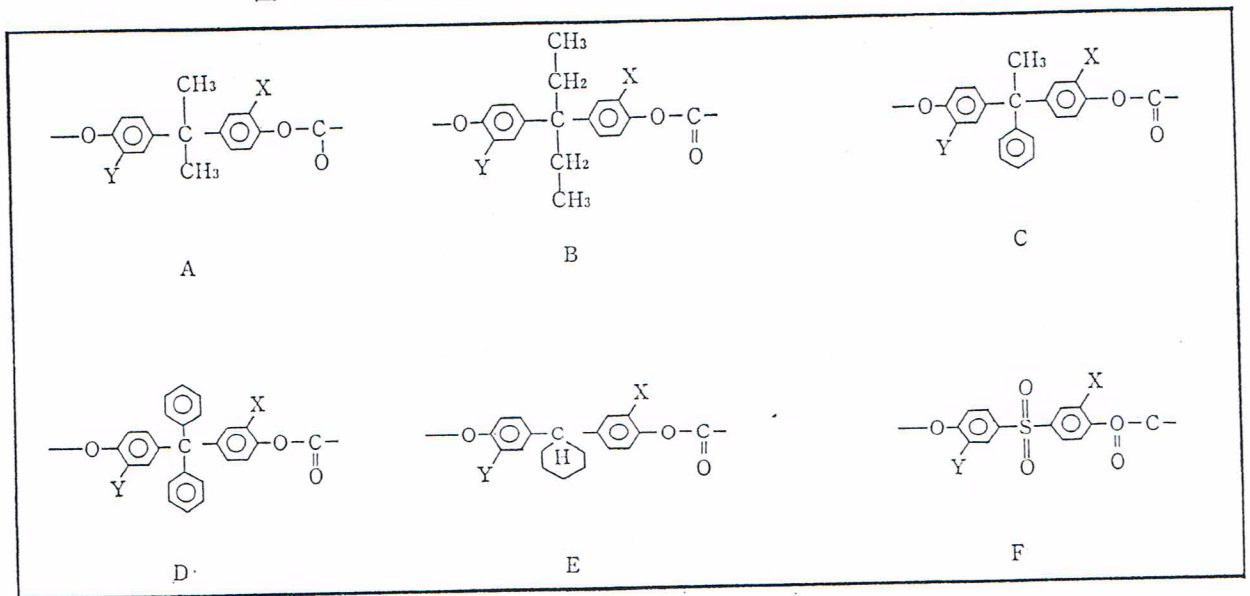


図8 変性ポリカーボネートの分子構造

よび表2に示す。これらの特殊ポリカーボネートは通常のポリカーボネートとコンフォメーションを含め構造が異なるため、 T_g などの熱的性質や溶融時の T_g 以上の光弾性係数 C_m と T_g 以下の固体状態の光弾性係数 C_s の比 C_m/C_s も変化する。

3.3 ポリカーボネート以外の樹脂

ポリカーボネートは複屈折が大きくなるという問題点から、複屈折が小さく、吸水性、透明性、耐熱性など光ディスクに要求される項目を満たした新規な非晶性ポリオレフィンが開発され実用化されている^{48)~52)}。非晶性ポリオレフィンはポリマー分子鎖の方向および

表2 変性ポリカーボネートの光弾性係数および T_g

	X	Y	C_m	C_s	T_g
A-1	H	H	4,400	72	148
A-2	CH ₃	CH ₃	4,300	54	123
A-3			1,100	51	145
A-4			3,350	29	128
B-1	H	H	2,300	—	—
C-1	H	H	2,300	—	—
C-2			1,200	46	156
C-3			1,000	30	156
D-1	H	H	640	20	210
E-1			570	39	153
E-2			1,100	28	144
F-1			1,200	60	173

C_m : 溶融状態の光弾性係数 ($10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$)
 C_s : 固体状態の光弾性係数 ($10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$)
 T_g : ガラス転移温度(°C)

垂直方向の分極率が小さいため、光弾性係数が小さい。この構造については明らかにされていないが、エチレンと、嵩高なノルボルネンとシクロペンタジエンのDiels-Alder反応から得られる環状オレフィンとの共重合ポリマーであると推定されている⁵⁰⁾。この共重合物はエチレン供給量により熱的性質が変化するが、エチレン含有量が60%程度では、熱的にもよい

表3 各種光ディスク用ポリマー基板の物性一覧

項目	単位	APO	PMMA	PC
物理的性質				
密度	g/cm ³	1.05	1.2	1.2
熱的性質				
熱変形温度	°C	129	88	137
機械的性質				
引張強度	kg/cm ²	420	440	470
曲げ弾性率	kg/cm ²	3.2×10^4	3.3×10^4	2.5×10^4
鉛筆硬度	—	2H	3H \leq	HB
光学的性質				
透過率	%	90	—	90
屈折率	n_D^{25}	1.54	1.49	1.58
複屈折	nm	<20	<20	<30
光弾性係数	cm ² /kg	-8×10^{-7}	-6×10^{-7}	$+90 \times 10^{-7}$
吸水率	%	<0.01	0.3	0.2
真空到達時間	min	150	1,000<	500
耐久性				
FS/FS ₀	%	100	—	65
FS: 曲げ強度		100	—	40

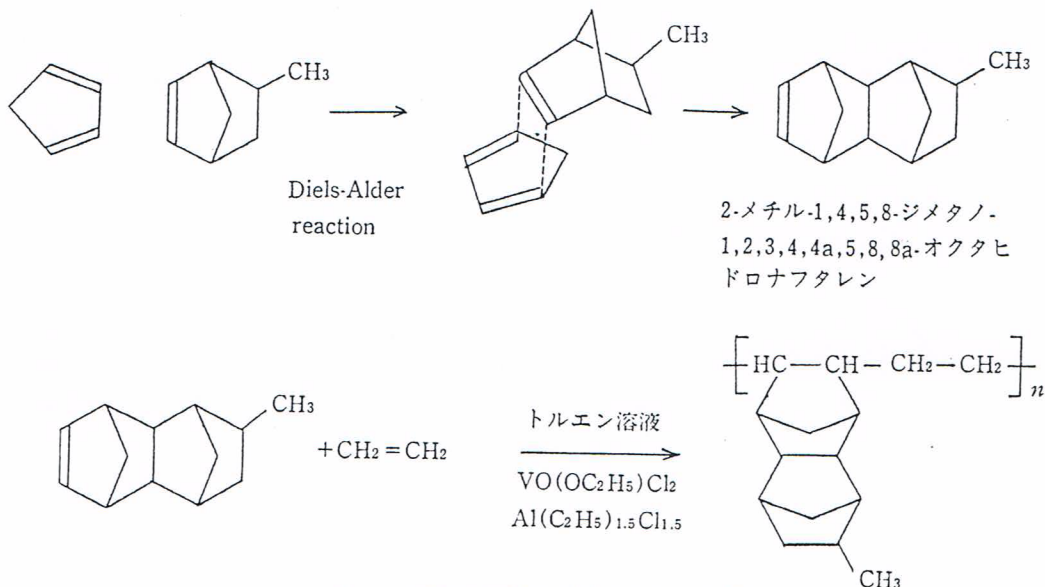


図9 非晶性脂環式ポリオレフィン⁵⁰⁾

素材であり、光学的にも優れている。この材料の反応経路と性能について、図 9⁵⁰⁾および表 3⁵¹⁾に示した。

4. 成形加工による複屈折制御

PC は主鎖に分極率異方性の大きいベンゼン環を有

するため、わずかな応力がかかっても大きな複屈折を示す欠点がある。

このため、PC を基板材料として用いる場合、複屈折をいかに低減させ、複屈折の均一性を図り、長時間信頼性の高い基板を得るかがポイントになる。

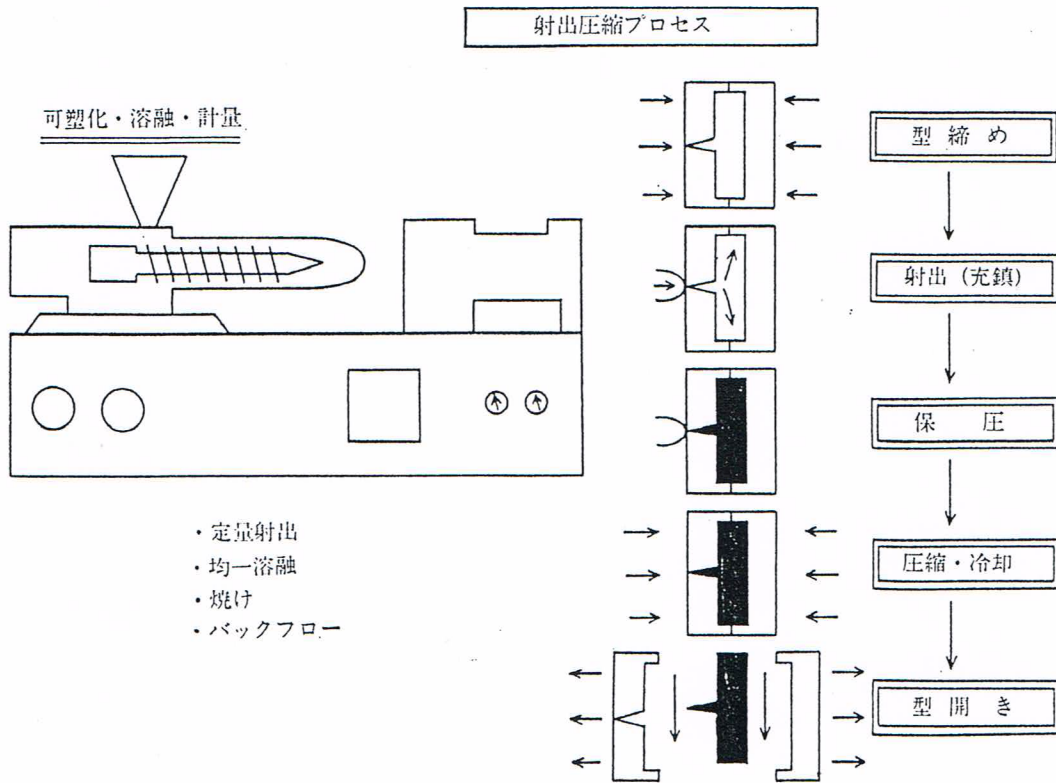


図 10 射出圧縮成形プロセス

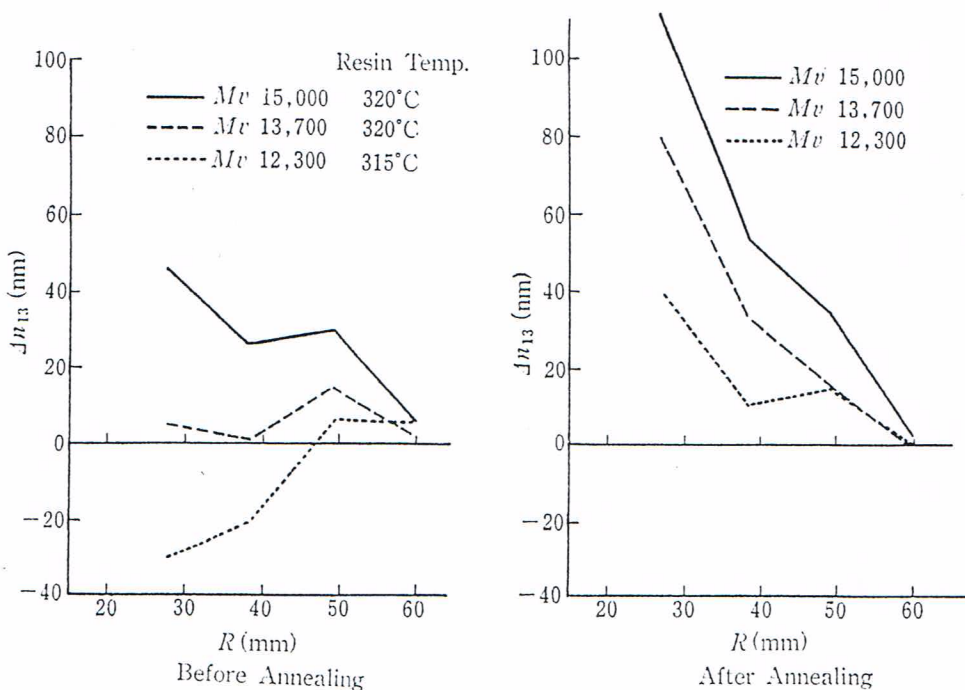


図 11 PC の分子量と複屈折の関係

一般に、光ディスク基板の射出成形過程は図 10 のようなプロセスで行われる。成形によって発生する複屈折は流動時の応力によって発生する流動配向複屈折と T_g 以下の冷却時に発生する残留歪による複屈折よりなっている。このことは例えば、図 11 のように分子量の大きい樹脂で成形した基板は大きな複屈折値を示し、またアール処理 110°C 、2 時間行うことにより複屈折は大きく正側にシフトすることからもわかる。

そこで、ここでは複屈折の発生機構について解析面から述べ、この解析結果を通じて、具体的に成形面からの複屈折制御法について触れてみたい。

4.1 複屈折の発生機構の解析

流動起因による複屈折を解析するには、充填、冷却、緩和現象を考慮し、また、樹脂の性状あるいは粘弾性の性質を反映した解析が必要である⁵³⁾⁻⁵⁵⁾。

充填、冷却および緩和過程の応力分布は次式から算出し、解析した例を次に示す。ポリマーの粘弾性の性質を記述するため Leonov の粘弾性モデル⁵⁶⁾を適用した。

基礎式

$$\text{運動方程式} \quad \frac{\partial \tau_{12}}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

$$\text{エネルギー方程式} \quad \frac{\partial}{\partial y}(\tau_{22} - p) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (13)$$

$$\text{連続の式} \quad 2\pi \int_{-b}^b u r dz = Q \quad (14)$$

ただし、 τ_{12} : 剪断応力、 p : 金型内圧力、 T : 樹脂温度、 t : 時間、 u : 流速、 b : ディスク厚みの半分、 Q : 吐出量、 r : ゲート中心からの距離

粘弾性モデル

Leonov Model

$$\begin{aligned} \tau(y, t) = & 2 \sum_{k=1}^N \mu_k \begin{pmatrix} c_{11,k}(y, t) & c_{12,k}(y, t) & 0 \\ c_{12,k}(y, t) & c_{22,k}(y, t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ & + 2\mu s \dot{\gamma}(y, t) \theta_1(T) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15) \end{aligned}$$

$C_{ij,k}$ は弾性変形テンソル成分である。

θ_k および η_k のデータは熔融粘弾性データ G' 、 G'' より得られる。

貯蔵弾性率

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k \theta_k \omega^2}{1 + \theta_k^2 \omega^2} \quad (16)$$

損失弾性率

$$G''(\omega) = \eta_0 s \omega + \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k \omega}{1 + \theta_k^2 \omega^2} \quad (17)$$

緩和時間 θ_k の温度依存性は次式により定義される。

$$\theta_k(T) = \theta_k(T_0) \times a_T / a_{T_0} \quad (18)$$

$$a_T = \begin{cases} a_{T_0}, & T \leq T_g \\ \exp\left[-\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}}\right], & T > T_g \end{cases} \quad (19)$$

数値計算後、法線応力は次の式より得られる。

$$N_1(y, t) = 2 \sum_{k=1}^N \mu_k [C_{11,k}(y, t) - C_{22,k}(y, t)] \quad (20)$$

$$N_2(y, t) = 2 \sum_{k=1}^N \mu_k [C_{22,k}(y, t) - 1] \quad (21)$$

$$N_3(y, t) = 2 \sum_{k=1}^N \mu_k [C_{11,k}(y, t) - 1] \quad (22)$$

複屈折分布は次式より算出される。

$$\Delta n_{12} = C(T) \cdot \Delta \tau(y, t) = C(T) \cdot (N_1(y, t) + 4\tau_{12}(y, t))^{1/2} \quad (23)$$

$$\Delta n_{23} = n_{22}(y, t) - n_{33}(y, t) = C(T) \cdot N_2(y, t) \quad (24)$$

$$\Delta n_{13} = n_{11}(y, t) - n_{33}(y, t) = C(T) \cdot N_3(y, t) \quad (25)$$

ただし、1 は流動方向、2 は厚さ方向、3 は 1 と 2 の垂直方向であり、 Δn_{12} 、 Δn_{23} 、 Δn_{13} は平面 1-2、平面 2-3、平面 1-3 面の複屈折値を示す。

一方、 T_g 以下の冷却時に発生する残留応力成分を算出するための方法⁵⁷⁾として、まず、基板の温度分布を有限要素法による非定常 3 次元熱解析手法を用いて求める。熱応力は温度計算結果を利用し FEM 3 次元熱応力解析により算出できる。

熱解析式

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \dot{Q} \quad (26)$$

T : 温度、 t : 時間、 κ : 熱伝導率 (等方性と仮定)、 ρ : 密度、 c : 比熱、 \dot{Q} : 内部発熱率

境界条件

(1) 冷却孔、チラーの冷却水温度

$$T = T_c \quad (27)$$

(2) 金型一大気、金型内空気層の熱伝達

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha_c (T - T_a) \quad (28)$$

n : 境界上での外向法線、 α_c : 熱伝達係数、 T_a : 外気温度、 T_c : 冷却水温度

(3) 充填完了時のディスクキャビティ内樹脂温度分布

$$T = T_{\text{initial}} \quad (29)$$

T_{initial} : 充填完了時の樹脂温度分布

単純化した二次元熱応力分布に関しては次式が成り立つ。

$$u = \frac{\alpha}{r} \left\{ (1 + \nu) \int_a^r T r dr \right.$$

$$+ \frac{(1-\nu)r^2 + (1+\nu)a^2}{b^2 - a^2} \int_a^b Tr dr \} \quad (30)$$

$$\sigma_r = \frac{E\alpha}{r^2} \left[\frac{r^2 - a^2}{b^2 - a^2} \int_a^b Tr dr - \int_a^r Tr dr \right] \quad (31)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E\alpha}{r^2} \left[\frac{r^2 + a^2}{b^2 - a^2} \int_a^b Tr dr + \int_a^r Tr dr - Tr^2 \right] \quad (32)$$

u : 変位, σ_r, σ_θ : 半径方向および θ 方向の熱応力
熱応力によって生じる複屈折は次式となる.

$$\Delta n = C_{\text{opt.}} < T_g \cdot (\sigma_r - \sigma_\theta) \quad (33)$$

$C_{\text{opt.}} < T_g$: T_g 以下の光弾性係数

4.2 成形条件と複屈折

充填時に引き起こされる複屈折は充填完了時に最大値をとり、その後充填完了時点で T_g 以上のキャビティ内部の領域では緩和が起こる。このため、充填完了時に T_g 以下に冷却されたディスク表面近くの成分だけが複屈折として凍結されて残る。このようなことを、図にしたのが図 12 である。

これらの分布を半径方向にそれぞれプロットすると図 13 のようになり、剪断速度の大きいゲート付近で

は大きな複屈折分布を示し、ゲートから離れるに従って小さくなる。この複屈折の大きさは使用する分子量に依存し、分子量の大きいポリマーほど応力レベルは大きく、複屈折も大きくなる。分子量 M_v が 22,000 と 15,000 では、流動時の配向による複屈折値が一桁違うことが予測される。

分子量と流動起因による複屈折の値についての関係を図 14 [実験結果は図 11 (b)] に示したが、複屈折は分子量やゲートからの距離 R に大きく依存していることがわかる。

ただし、PC の分子量 M_v を 15,000 よりも低下させると、PC の強度が急激に低下し、また耐熱性も低くなる。例えば、表 4 に示すように M_v 13,700, 12,300 と小さくすると衝撃強度も PMMA なみになってしまうため、複屈折と強度、耐熱性の面から M_v 15,000 程度にしているのが現状である。

また、成形温度やキャビティクリアランスによっても複屈折の値は大きく変化する。PC の場合は、粘度

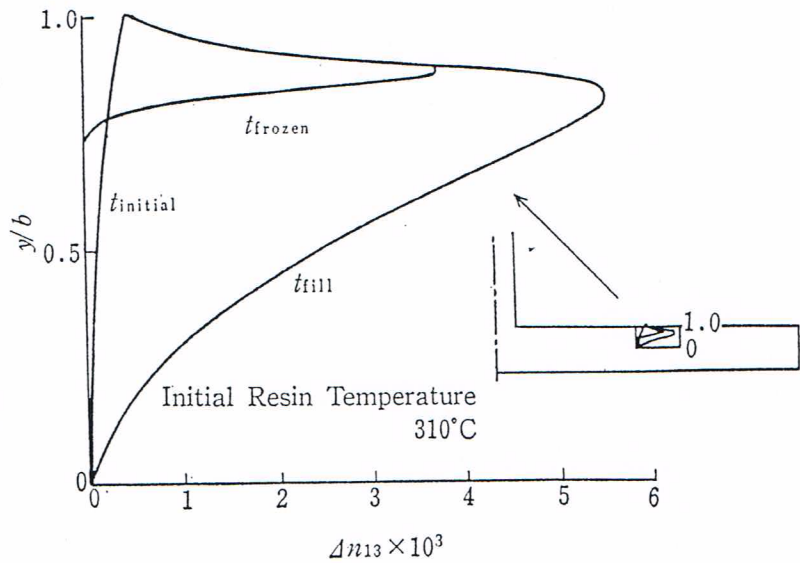


図 12 射出過程における複屈折分布の経時変化

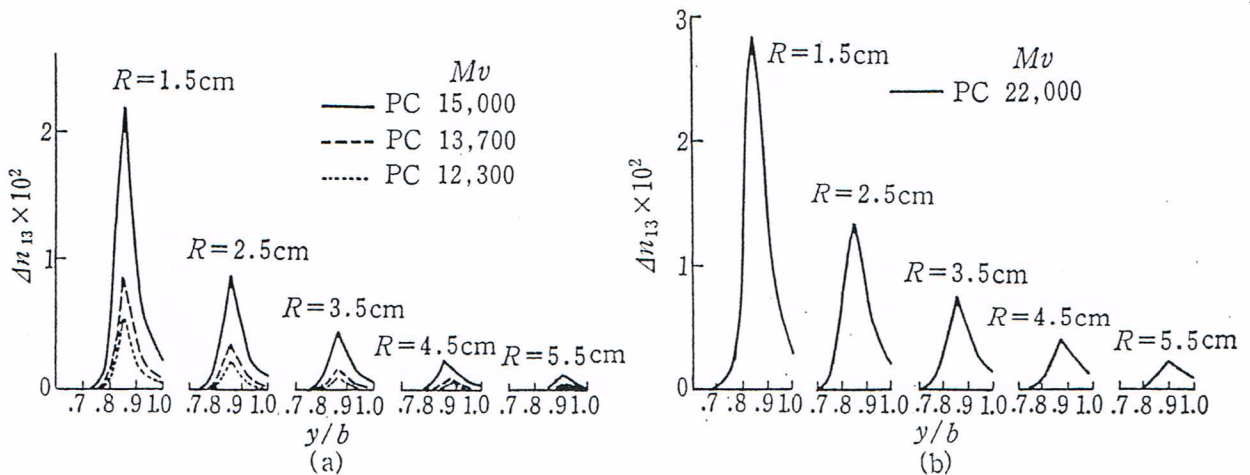


図 13 分子量の異なる PC の半径方向および厚み方向の複屈折分布

の温度依存性が大きいいため、図 15 のように樹脂温度を高くすると複屈折が大きく低減できると予想される。このことについては、竹島ら²⁹⁾や吉岡³²⁾による報告の中にもみられる。

ただし、あまり高温にすると樹脂の劣化、焼けが起りやすく、ディスク基板として好ましくない。ディスクのキャビティクリアランスについても、剪断応力に影響し、クリアランスを広くすると流動配向の複屈折は低減する。

キャビティに入ってくる樹脂温度をあまり低くせず、充填させる工夫をすることにより、流動配向の複屈折

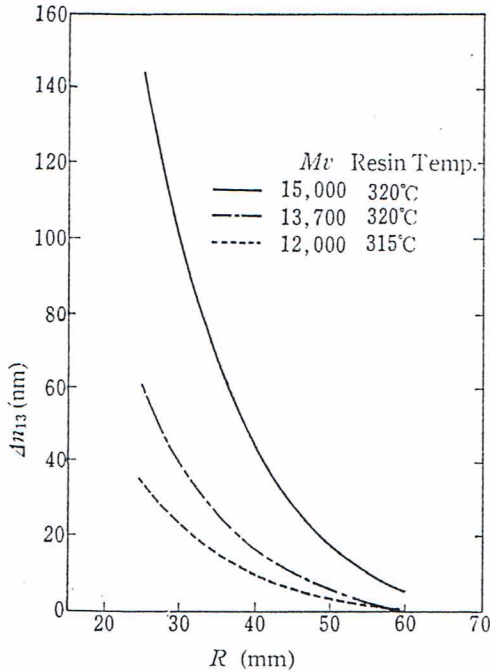


図 14 分子量の異なる PC のゲートからの距離と複屈折の関係

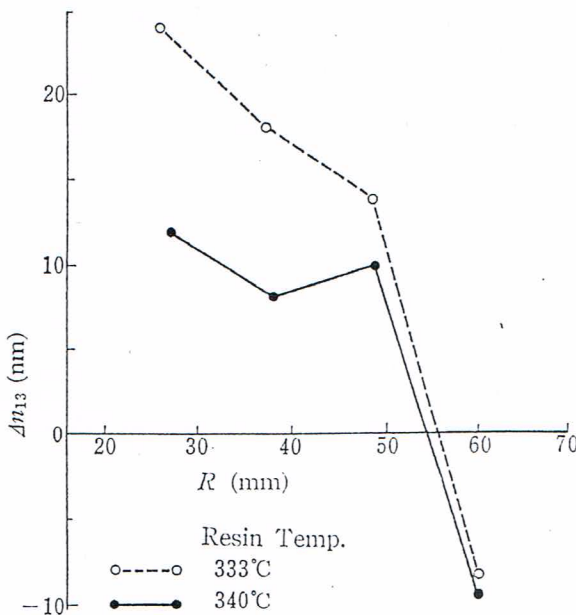


図 15 樹脂温度と複屈折の関係

折を大幅に低減することが可能である。また、光ディスク基板の成形においては高速射出であるため、ゲート形状によって複屈折分布が変化する³³⁾。

一方、冷却過程中の温度不均一から生じる熱応力成分では先に述べた熱解析により予測可能である。金型形状により、金型内温度分布は異なるが、例えば図 16 のような金型を用いた場合、三次元非定常の熱解析結果では、充填終了直後および離型時の温度分布は図 17 のようになる。チラー、冷却孔の位置や温度、空気層の存在などが温度分布に大きく影響する。基板の温度分布予測結果は図 18 のようであり、温度分布の予測はサーモレーサーなどにより得られた基板表面温度分布と良い相関性が得られており、この温度分布から基板の厚み方向中心部に生じる熱応力成分の経時変化は図 19 のようになる。また、この応力成分より予測した複屈折と 110°C、2 hr アニール前後の複屈折

表 4 ポリカーボネートの分子量と物性の関係

分子量 M_v	15,000	13,700	12,300
M_n	8,500	7,900	7,200
M_w	16,500	15,300	13,700
M_z	25,100	23,600	21,100
M_w/M_n	1.94	1.93	1.91
M_z/M_w	1.53	1.54	1.54
熱変形温度 (°C)	127	125.5	124
T_g (°C)	147.0	144.0	141.2
引張強度 (kg/cm ²)			
降伏	645	651	—
破断	541	501	371
引張弾性率 (kg/cm ²)	21,300	21,400	21,900
伸び (%)	63	39	2
Izod 衝撃 (kg cm/cm)			
23°C	11.2 (延性破壊 1/5)	1.6	1.5
30°C	24.2 (" 2/5)	1.4	1.3
50°C	35.5 (" 3/5)	1.7	1.5
70°C	49.2 (" 4/5)	4.3	1.4
落錘衝撃 エネルギー (J)	0.118	0.0262	0.015
Q 値 ($\times 10^{-2}$ ml/sec)	39.4	60.8	70.7
備考		すべて脆性破壊	すべて脆性破壊

折の変化に比例関係が得られていることから(図20), T_g 以下の冷却時に発生するこの熱応力が, 残留応力となり, 複屈折に影響しているといえる. また, 長時間に渡る複屈折の経時変化は, この残留応力成分のクリープ現象が原因であると考えられる. 流動配向による複屈折はプラスに作用するが, この残留応力成分は基板の複屈折をマイナス方向にする効果がある.

アニーリングすることにより, この残留応力成分が解放されるためこの成分の複屈折変化が現われる. 図21のように温度を上昇していくと 120°C 付近まで複屈折が正に変化していく. それ以上であると, 一部の分子鎖の配向が緩和され, さらに T_g 付近まで上げるとポリマーの流動も起こり, 無配向となり, 逆に複

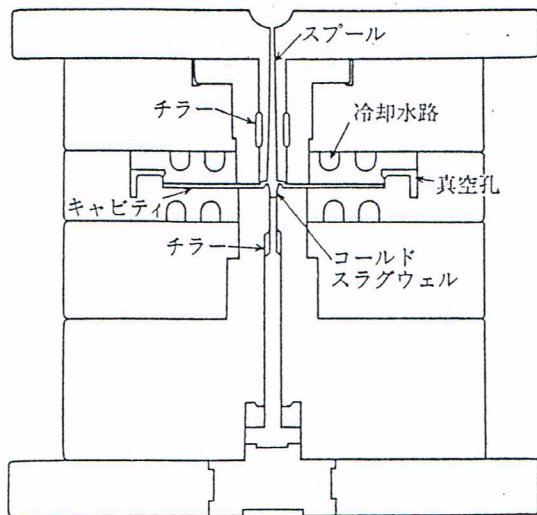


図 16 光ディスク用金型の概略図

屈折は0に近づく. この残留応力の発生する原因は T_g 以下から室温に冷却するまでの基板内の温度分布が収縮の差, 歪の差を引き起こすためである. この温度差を減少させることにより, 残留応力起因の複屈折を減少させることが可能で, 長時間経過での複屈折の変化を小さく抑え, 安定した基板が得られることになり, 信頼性の高い基板が得られる.

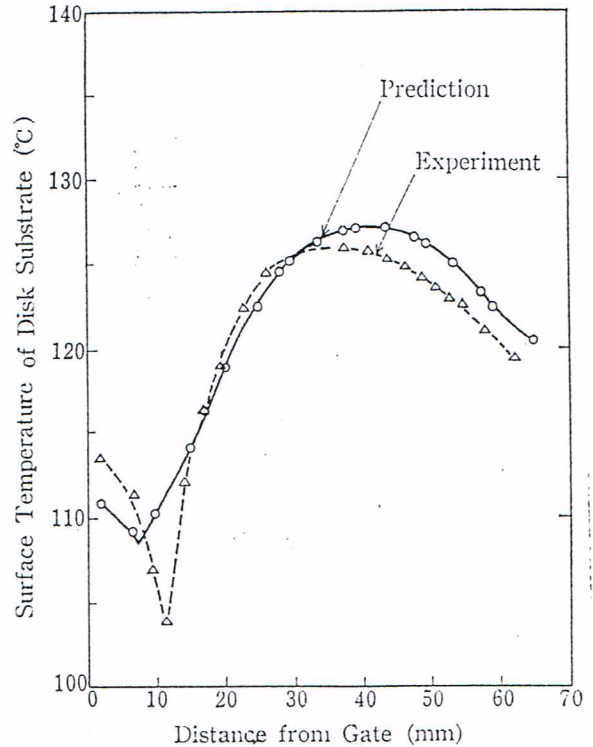


図 18 離型時のディスク基板の温度分布に関する予測値と実験値の比較

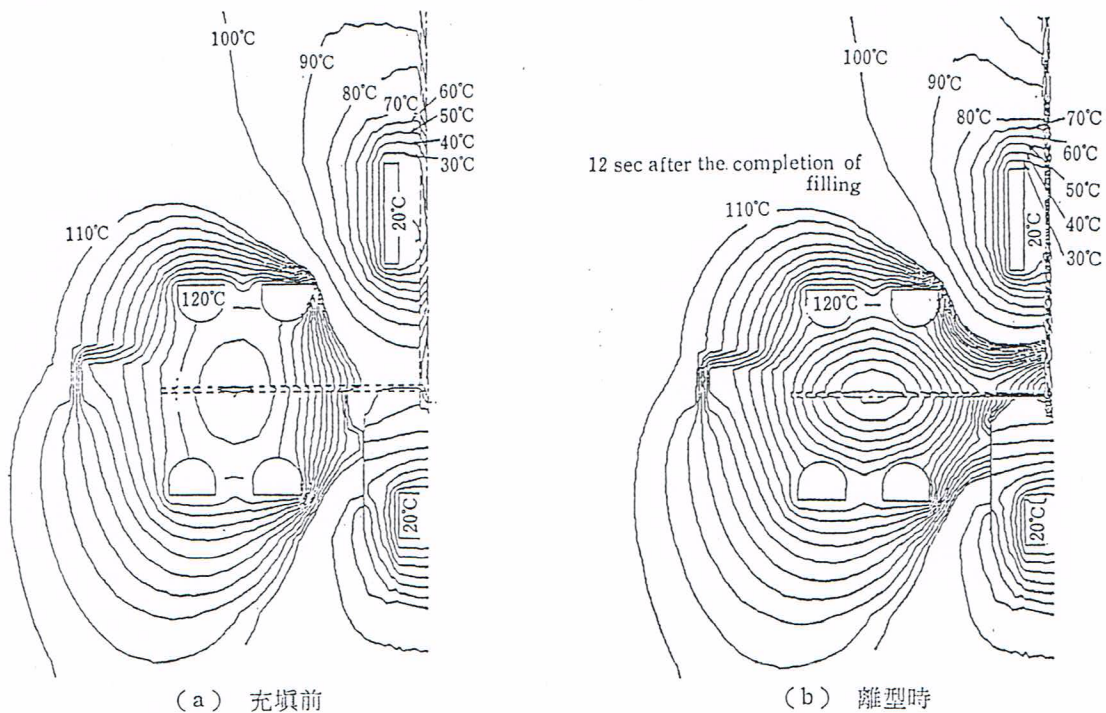


図 17 金型内等温線図

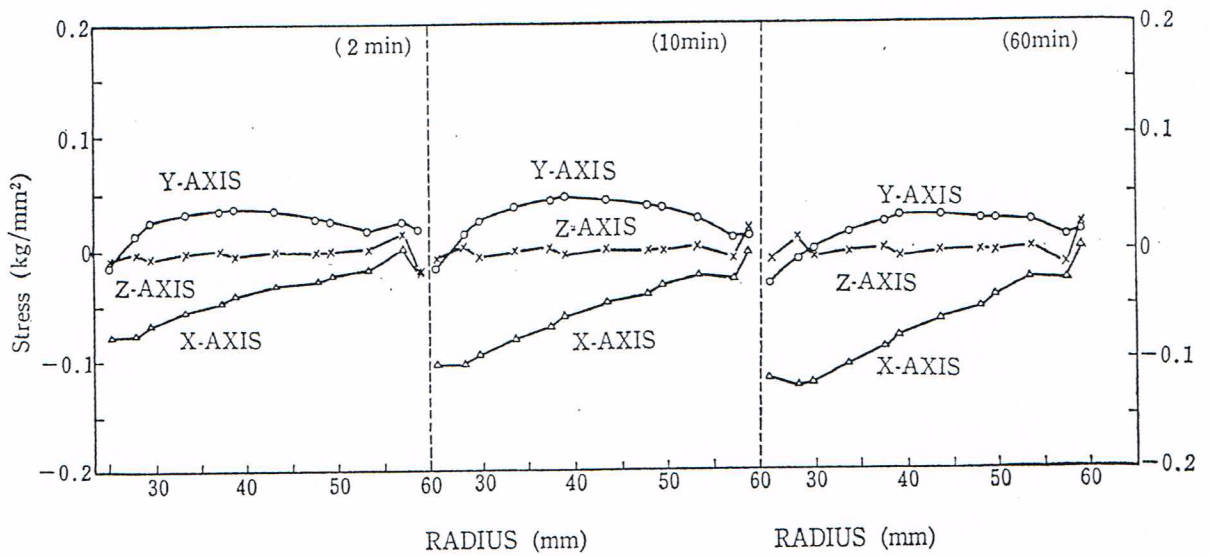


図 19 ディスク基板内の熱応力の予測結果

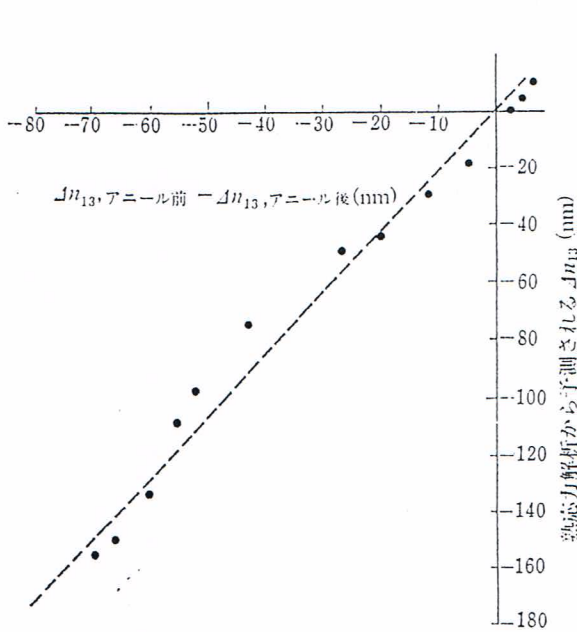


図 20 熱応力予測値から算出した複屈折とアニール前後の複屈折差との関係

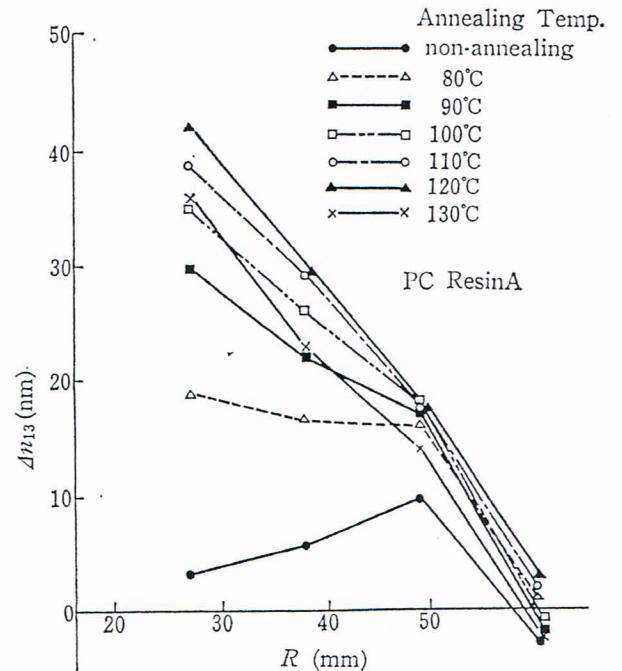


図 21 アニール条件と複屈折の関係

光ディスク基板の場合、レーザー光の入射角が $0 \sim 30^\circ$ の範囲にあり、斜め入射による複屈折の値も重要である。入射角が大きくなるに従い複屈折が増大する。これはディスク平面上の r, θ 方向の屈折率が、厚み方向である z 方向の屈折率よりかなり大きくなっているためであり、図 12 に示した凍結した配向領域の分子鎖はディスク面に平行に向いていて、厚み方向に向いている成分が少ないことによると考えられる。この斜め入射の複屈折成分は流動時の分子鎖配向に大きく影響される。

また、射出成形後に転写性、厚みの均一化を向上させるための圧縮工程が入ると、キャビティ内の溶融部で再流動が起こり、流動成分の複屈折および温度分

布、収縮、歪量に変化が生じるため複屈折に複雑な挙動が現われる⁵³⁾。

先にも述べたように、射出成形によって成形されたディスク基板の複屈折は図 22 に示されたように流動配向起因の複屈折と熱応力起因の複屈折に支配される。前者は分子量、射出条件により大きく変化するため、流動時の応力を低減させる条件にすることにより、大幅に低減できるし、また後者は冷却時、特に T_g 以下になった冷却時の基板の温度不均一性から発生する熱応力であるため、冷却孔、チラー、空気層、断熱板などの位置などを考慮した金型形状や温度・冷却条件の最適化により大幅に低減できる。

ディスク基板に限らず、精密成形部品の成形につい

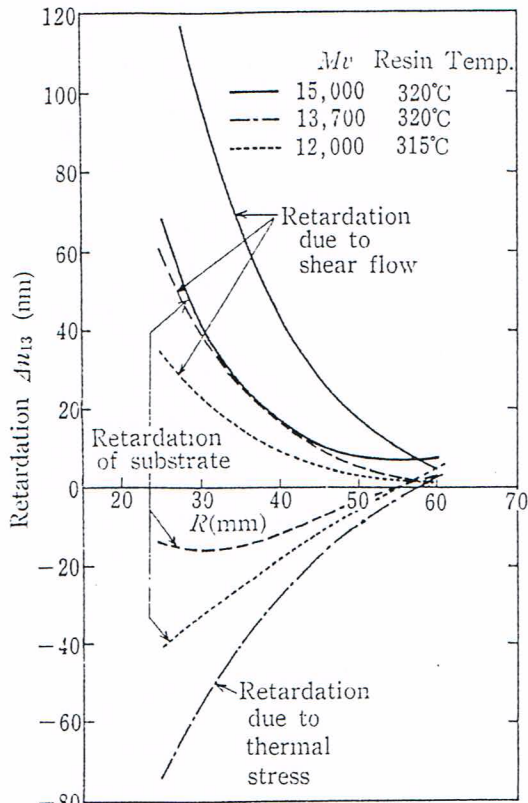


図 22 分子量の異なる PC の流動起因, 熱応力起因および基板の複屈折

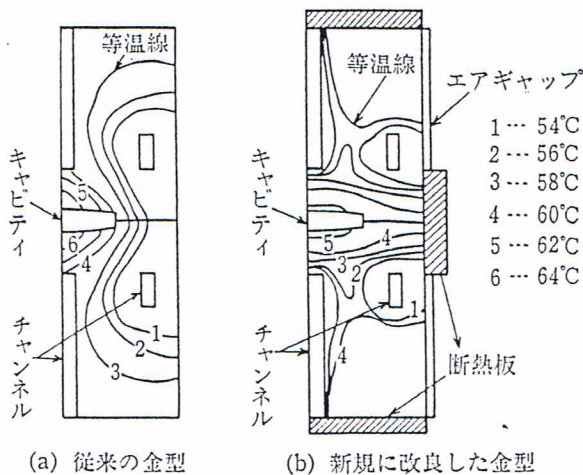


図 23 ビデオカメラ用レンズ金型の等温線図

でも寸法精度や光学的均一性が要求される。例えば、ビデオカメラ用プラスチックレンズの精密成形でも冷却解析を利用した金型設計が行われている^{58),59)}。成形時に要求されるキャビティ内の温度分布は1°C以内にする必要があり、そのため金型内に断熱板やエアギャップを設け、キャビティの温度分布を均一化している。図 23 (a) は従来の金型で (b) は改良型の温度分布を示しており、冷却解析をすることにより、キャビティ内の温度分布の均一化が行えることがわかる。

5. おわりに

光学材料などに使用される精密成形部品では寸法精度、光学均一性、ヒケ、ソリ低減などの品質向上、さらにサイクルタイムの低減など、金型精度や緻密な設計技術がますます要求されるようになってきている。また、材料開発の面では光学均一性の向上、耐熱性の向上、長期寸法安定性、異物を除去するクリーン化技術、耐擦傷性付与などの改良が今後ともより一層要求されることになる。材料開発、成形加工の両面で光学材料分野での技術開発が期待される。

参考文献

- 1) 森川 修：精密工学会誌, 52, 236 (1986)
- 2) 田村 徹, 春原正明, 新点 功：プラスチックスエージ, 33(1), 139 (1987)
- 3) 黒田英夫, 下平勝義, 秋山雅直, 内藤公夫：三菱重工技報, 22, 509 (1987)
- 4) 塚原 裕：東芝機械技報, 4(2), 25 (1986)
- 5) Anders, S. and Hardt, B.: Kunststoffe, 77, 21 (1987)
- 6) 日経ニューマテリアル, 1986年6月30日号, p.27-43
- 7) 日経ニューマテリアル, 1987年10月26日号, p.17-20
- 8) 内原加治, 樋口政廣, 三好 靖, 六条敏弘, 阪本貞夫：三洋テクニカルレビュー, 19(1), 55 (1987)
- 9) 安井誠明, 井上晴夫, 半井豊明, 今井正三郎ら：住友化学 No. 1, 21 (1986)
- 10) 劉 洋右, 赤金華津男, 郡 浩武：化学経済, 33, No. 11, 14 (1986)
- 11) 仲野義和, 藤田康朗：精密工学会誌, 52, 240 (1986)
- 12) 谷井 清, 外園清志, 坪井 騰, 尾留川正博, 川端秀次：National Technical Report, 35, 20 (1989)
- 13) 齊藤敏郎：プラスチック, 38(10), 37(1986)
- 14) 鹿瀬義雄：プラスチック, 38(10), 71(1986)
- 15) 石川英宣：合成樹脂, 29, 29 (1983)
- 16) 串 憲治：高分子加工, 32, 33 (1983)
- 17) 八木敏雄：精密工学会誌, 52, 440 (1986)
- 18) 森本和久：高分子, 33, 818 (1984)
- 19) 井手文雄, 寺田 拓：高分子新素材 One Point-2 光ファイバ光学材料, 共立出版 (1987)
- 20) 藤本澄夫：第 4 回オブティックスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム, 4 B06 (1987)
- 21) 藤本澄夫：高分子, 36, 486 (1967)
- 22) 戒能俊邦：高分子論文集, 42, 257 (1985)
- 23) 戒能俊邦：繊維学会誌, 42, p.113 (1986)
- 24) Asashi, T., Ueno, N., Oshimi, T., Kanai, T. and Suzuki, S.: PPS-5 Abstracts 5, 112(1989)
- 25) 大塚保治：ポリマーダイジェスト, 38, No. 3, 2 (1986)

- 26) 金井俊孝, 瓜生良文, 清水恵二郎: 高分子討論会予稿集, **36**, No.10, 3498 (1987)
- 27) 本間精一, 泉田敏明, 赤堀和之: 合成樹脂, **32**, 58 (1986)
- 28) Takeshima, M. Funakoshi, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3457 (1986)
- 29) 竹島幹夫, 船越宣博: 高分子論文集, **41**, 125 (1984)
- 30) 竹島幹夫, 船越宣博: 高分子論文集, **42**, 191 (1985)
- 31) 竹島幹夫, 船越宣博: 高分子論文集, **42**, 317 (1985)
- 32) 吉岡 博: プラスチックス, **38**(7), 14 (1986)
- 33) 泉田敏明: 光ディスクシステムにみる最近の技術開発動向と今後の展開 (プラスチック工業技術研究会主催) 要旨集 p.10-1
- 34) 竹島幹夫, 岡田武司, 福西修三, 船越宣博: 研究実用化報告, **32**, 547 (1983)
- 35) 応用物理学会光学懇話会編: 結晶光学 (森北出版, 東京) 1975
- 36) 吉沢昭彦: 光学, **15**, 414 (1986)
- 37) 戸田 剛, 重松和男, 吉弘昌史, 尾島正啓: 電子情報通信学会論文誌C, **J71-C**, 273 (1988)
- 38) 光メモリーシンポジウム '86 論文集 p.19-178 (1986)
- 39) 松井, 荒木: 電子情報通信学会技術研究報告, 論文番号 OQE 87-130, p.1-7
- 40) Takahashi, A., Mieda, M., Murakami, Y., Ohta, K. and Yamaoka, H.: Applied OPTICS, **27**, 2863 (1988)
- 41) 井上 隆, 斉藤 拓: 機能材料, **7**(3), 21(1987)
- 42) 森谷雅彦, 真鍋健二: プラスチックスエージ, **32**(11), 184 (1986)
- 43) 喜嶋安彦, 川木隆雄: 日経ニューマテリアル, 1988年9月26日号, p.56-63
- 44) 喜嶋安彦, 川木隆雄, 井上 隆: 高分子学会年次大会予稿集, **37**, No. 4, 1005 (1988)
- 45) 白水重憲, 坂元秀治, 重松一吉, 中川 隆, 田上早苗: 高分子学会年次大会予稿集, **37**, No. 4, 1002-1004 (1988) and 同上, **37**, No. 8, 2276-2281 (1988)
- 46) 白水重憲, 坂元秀治, 重松一吉, 中川 隆, 田上早苗ら: 高分子討論会要旨集, **37**, No. 8, 2276-2281 (1988)
- 47) Shirouzu, S., Shigematsu, K., Sakamoto, S., Nakagawa, T. and Tagami, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 797 (1989) and **28**, 801 (1989)
- 48) 美濃田武, 藤堂 昭: 機能材料, **9**(2), 26(1989)
- 49) 藤堂 昭, 梶浦博一: プラスチックス, **38**(7), 41 (1987)
- 50) 高橋宏治: 光ディスクシステム (朝倉書店) p. 171 特開昭 61-272216
- 51) 橋本英彦: 高分子分析研究懇談会第287回資料 (第549号)
- 52) 梶浦博一, 藤堂 昭: 特開昭 61-292601, 61-271308, 61-272216
- 53) Kanai, T., Shimizu, K., Uryu, Y.: *Intern. Polym. Proc.*, **4**, 132 (1989)
- 54) Kanai, T. and Shimizu, K.: PPS-4 Abstracts p.1/9 (1988)
- 55) Greener, J., Kesel, R. and Contestable, B.: *AIChE Journal*, **35**, 449 (1989)
- 56) Leonov, A. I.: *Rheol. Acta.*, **15**, 85 (1976)
- 57) Kanai, T. and Shimizu, K.: PPS-5, Abstracts, p.43 (1989)
- 58) 丸山照法, 野呂良彦, 村中昌幸, 高木正雄: 高分子論文集, **45**, 625 (1988)
- 59) 丸山照法, 日部 恒, 堀川裕巳: 高分子論文集, **45**, 253 (1988)