

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウム-ナトリウムイオン交換による屈折率分布型ロッドレンズの作製に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	藤井清澄
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3247号, 授与年月日:1998年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3247号, Conferred date:1998/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

第1章 緒言

1.1	屈折率分布型レンズとは	1
1.2	屈折率分布型レンズの光学	1
1.3	イオン交換による屈折率分布の形成	3
1.3.1	イオン交換におけるイオンの組み合わせ	3
1.3.2	イオン交換と拡散	8
1.4	屈折率分布型レンズの応用	9
1.4.1	軸上結像系（平行ビーム変換）	9
1.4.2	異軸結像系	10
1.4.3	多数開口系（レンズアレイ）	10
1.5	本研究の目的と論文の構成	10
	第1章の参考文献	12

第2章 Huggins, Sun & Davisモデルによる屈折率分布型レンズ特性の予測

2.1	序論	14
2.2	基礎的な技術背景	14
2.2.1	イオン交換におけるイオンの組み合わせ	14
2.2.2	レンズ特性とガラス組成からの計算方法	15
2.2.3	HSD法の基本	18
2.3	実験方法	19
2.4	結果と考察	20
2.4.1	ケイ酸塩ガラスに対するHSD法の有効性	20
2.4.1.1	1価陽イオンに対して	20
2.4.1.2	MmOnに対して	24
2.4.2	HSD法による屈折率分布型レンズ特性の予測	26
2.5	結論	29
	第2章の参考文献	31

第3章 Li⁺-Na⁺イオン交換によるカラー用高開口角ガラス組成の研究

3.1	序論	32
3.2	従来のリチウム系屈折率分布型レンズの開口角	32
3.3	実験方法	34
3.3.1	ガラス溶融とイオン交換	34
3.3.2	レンズの光学特性の評価	35
3.4	結果と考察	36

3.4.1	ガラスの適正	36
3.4.2	Li ₂ OおよびNa ₂ Oとレンズ特性	36
3.4.3	q _{max} と像面湾曲	38
3.5	結論	43
Appendix 1 : ガラス中のLi ₂ O/Na ₂ O比とq _{max} の関係についての付加的考察		45
第3章の参考文献		53

第4章 二重ルツボによるファイバー連続紡糸方法の研究

4.1	序論	55
4.2	従来のファイバー紡糸装置およびその問題点	56
4.2.1	装置の概要	56
4.2.2	従来の紡糸装置におけるファイバーの失透	57
4.2.3	ファイバー失透の分析	58
4.3	実験方法	59
4.3.1	二重ルツボによる紡糸の概念と装置の概要	59
4.3.2	紡糸実験	59
4.3.3	イオン交換実験	60
4.4	結果と考察	62
4.4.1	紡糸における失透発生	62
4.4.2	紡糸の長寿命化についての考察	63
4.4.3	紡糸温度条件についての考察	64
4.4.4	クラッドガラスのレンズ化に与える影響	66
4.5	結論	66
第4章の参考文献		68

第5章 高リチウム含有ガラス屈折率分布型レンズの工業的応用

5.1	カラー対応電子OA機器用の屈折率分布型レンズへの応用	69
5.1.1	序論	69
5.1.2	レンズアレイの光学	69
5.1.3	実験	71
5.1.3.1	ガラス組成およびイオン交換	71
5.1.3.2	レンズアレイの評価	71
5.1.4	結果と考察	73
5.1.4.1	明るさ	73
5.1.4.2	MTF	75
5.1.4.3	焦点深度	76

5.1.4.4 色収差	78
5.1.5 結論	78
第5.1章の参考文献	80
5.2 医療用内視鏡の屈折率分布型レンズへの応用	81
5.2.1 序論	81
5.2.2 リレーレンズの光学	82
5.2.3 実験	83
5.2.3.1 ガラス組成およびイオン交換	83
5.2.3.2 リレーレンズの評価	83
5.2.4 結果と考察	85
5.2.4.1 明るさ	85
5.2.4.2 解像力	86
5.2.4.3 色収差	87
5.2.5 結論	88
第5.2章の参考文献	89

第6章 イオン交換用溶融塩の精製処理方法の研究

6.1 活性アルミナによる溶融塩中リチウムイオンの選択吸着	90
6.1.1 序論	90
6.1.2 実験方法	91
6.1.2.1 吸着剤	91
6.1.2.2 溶融塩中のリチウムイオンの吸着	91
6.1.2.3 活性アルミナのキャラクタリゼーション	91
6.1.3 結果と考察	92
6.1.3.1 無機吸着剤によるリチウムイオン吸着	92
6.1.3.2 活性化アルミナによるリチウムイオン吸着	92
6.1.3.2.1 吸着の温度依存性	92
6.1.3.2.2 溶融塩中における活性アルミナの安定性	95
6.1.3.2.3 異なるリチウムイオン濃度における吸着	96
6.1.3.2.4 溶融塩からのリチウムイオンの濃縮	97
6.1.4 結論	97
第6.1章の参考文献	100
6.2 溶融塩中リチウムイオン吸着能力に対する活性アルミナの表面特性依存性	101
6.2.1 序論	101
6.2.2 実験方法	101

	4
6.2.2.1 活性アルミナの調整	101
6.2.2.2 活性アルミナのキャラクタリゼーション	102
6.2.2.3 溶融塩中のリチウムイオンの吸着	102
6.2.3 結果と考察	102
6.2.3.1 活性アルミナの物理的特性	103
6.2.3.1.1 DTA-TG曲線とX線回折パターン	103
6.2.3.1.2 表面特性	105
6.2.3.2 活性化アルミナによるリチウムイオン吸着	106
6.2.3.2.1 リチウムイオン吸着量	106
6.2.3.2.2 吸着による活性アルミナの物理的変化	107
6.2.3.2.3 表面特性と吸着性能の関係	109
6.2.4 結論	111
第6.2章の参考文献	112
第7章 総括	113
Appendix2：2章から6章の工業的課題と解決方法および結果	119
英文概要	122
本論文採用の論文リスト	125
謝辞	126

第1章 緒言

1.1 屈折率分布型レンズとは

光は均質な透明媒質中では直進するが、屈折率が場所によって異なる不均質な透明媒質中を進むとき、その進路が屈折率の高い方に曲げられる。これはスネルの法則として良く知られている。屈折率分布型レンズは、その名の通り媒質中の屈折率が規則的に変化するレンズ¹⁾であり、その最大の特徴は、その屈折率分布のために球面レンズと等価なレンズ作用を持つことである。

屈折率分布型レンズは屈折率の変化する方向で次の三種類に分類できる。

- (1) 半径方向屈折率分布型レンズ²⁾
- (2) 軸方向屈折率分布型レンズ³⁾
- (3) 球状屈折率分布型レンズ⁴⁾

なかでも(1)半径方向屈折率分布型レンズは最も代表的なもので、その形状は円柱(ロッド)状のレンズであり、両端面が平行平坦な状態で球面レンズと等価な作用を持つために、空間情報の変換や位相情報の伝送が可能となる。また、その特徴に加えて小型化できるというもうひとつの最大の特徴を活かして、光通信システムでの光結合・分岐・接続などの光回路における微小光学素子など広い用途で実用化されている⁵⁾。さらに半径方向屈折率分布型レンズを多数平行に並べた複合レンズは、複写機、ファクシミリあるいはプリンターなどの光学レンズとして用いることができる^{6,8)}。本研究は、この半径方向屈折率分布型レンズの母材ガラス組成、その母材ファイバーの製造方法、その応用などに関するものである。以下、半径方向屈折率分布型レンズを単に屈折率分布型レンズと記述する。

1.2 屈折率分布型レンズの光学

Fig.1.1に示すような半径(r_0)方向に放物線状の屈折率の分布を持つレンズにおけるその屈折率分布は、次式のように級数展開により表現される⁹⁾。

$$n^2(r) = n(0)^2 \{1 - (gr)^2 + h_4(gr)^4 + h_6(gr)^6 + \dots\} \quad (1.1)$$

ここで $n(0)$ は中心における屈折率、 r は中心からの距離、 $n(r)$ は r における屈折率、 g は屈折率分布定数、 h_4 および h_6 は各々4次および6次の収差係数と呼ばれ、いずれも屈折率

分布を特徴づけるパラメータである。

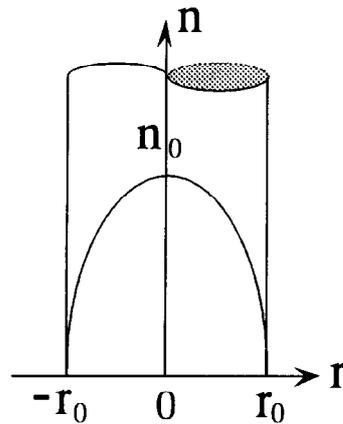


Fig.1.1. Refractive-index distribution of the gradient-index rod lens.

実際のレンズにおいては、近軸光線を用いた設計で十分な場合も多くあり、その場合、式(1.1)右辺の第三項以下の高次項が無視できて、

$$n^2(r) = n(0)^2 \{1 - (gr)^2\} \quad (1.2)$$

あるいは

$$n(r) = n(0) \{1 - (g^2/2) r^2\} \quad (1.3)$$

と表現される。

式(1.1)で表わされる屈折率分布を有する媒質に光線が入射すると、Fig.1.2 の上部に示すように光は正弦波状に蛇行しながら伝播する。この時の蛇行周期はレンズ周期 (P) と呼ばれ、

$$P = 2\pi/g \quad (1.4)$$

で計算される。

このような屈折率分布型レンズはPの1/4を基本にして長さを変えることで、Fig.1.2 の下部に示すように異なる四つの結像状態が得られる。つまりレンズを切断する長さを変化させると、種々のレンズ作用を持つ応用が可能となる。たとえば図中(c)の長さを持つレンズは、球面レンズ一枚では得られない等倍で正立の実像 (図中のP₁とQ₁の関係) を結ぶことができる¹⁰⁾。

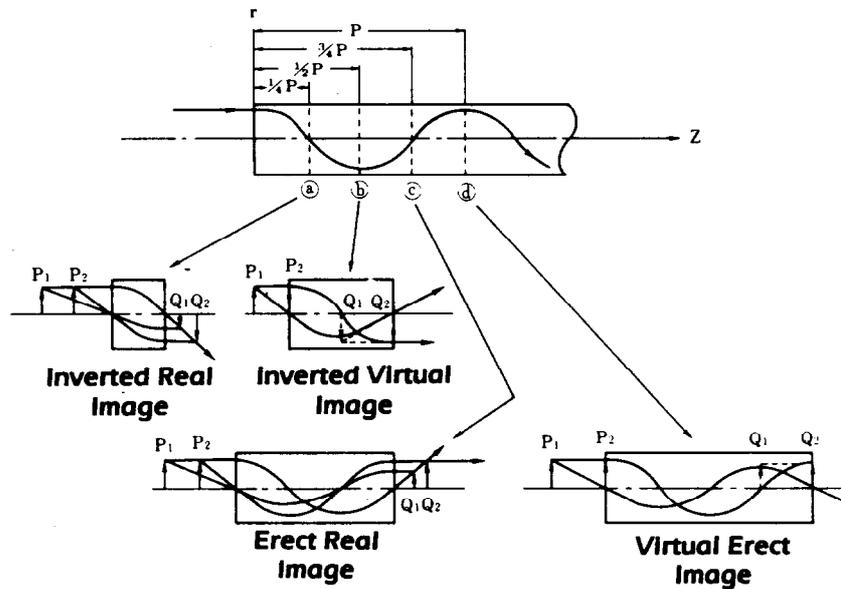


Fig.1.2. Imaging Characteristics of the gradient-index rod lens.

1.3 イオン交換による屈折率分布の形成

1.3.1 イオン交換におけるイオンの組み合わせ

屈折率分布型レンズの作製方法には、

- (1) ガラスと熔融塩とのイオン交換による方法^{2,11)}
- (2) ガラスの気相軸付け法 (CVD) を利用する方法^{12,13)}
- (3) 多孔質ガラスに高屈折率成分をしみ込ませる方法^{14,15)}
- (4) ゼルゲル法で得られるゲル体に対してイオン交換処理する方法^{16,17)}
- (5) 高屈折率の有機質モノマーを低屈折率モノマーと接触させて、順次表面から熱あるいは光により共重合反応させる方法^{18,21)}

など各種の方法がある。それらの中で最も大量生産に向く方法のひとつに (1) ガラスと熔融塩とのイオン交換がある。

次にイオン交換による屈折率分布形成について簡単にまとめる。物質の屈折率 (n) と分極率 (a) は以下のLorentz-Lorenzの式で関係付けられる

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \sum_i (N_i \alpha_i) \quad (1.5)$$

ここで、 N_i は単位体積中の特定原子 i の数、 α_i は特定原子 i の電子分極率である。

一般にガラスのような誘電物質の分極率は電子、イオン及び配向による寄与から成るが、光領域の振動数の電磁波では、ほとんどが電子分極率からの寄与となる。式(1.5)から屈折率変化は $\sum (\Delta N_i \alpha_i + N_i \Delta \alpha_i)$ によって得られることがわかる。ここで、 Δ はそれぞれの変化を表す。

したがって、イオン交換によってある程度大きな屈折率変化を起こさせる場合に、次の二種類の手段が考えられる。

- (1) 電子分極率の大きなイオンをガラスに導入してその濃度を変化させることにより、その導入イオンの $\Delta N_i \alpha_i$ の寄与を利用する¹¹⁾。
- (2) 自らの分極率は小さいが、ガラス構造中の隣接イオンを分極させる能力が大きいイオンを導入して、その濃度変化により隣接イオンに与える分極率の変化を起こさせることにより、隣接イオンの $N_i \Delta \alpha_i$ の寄与を利用する²²⁾。

ガラスにおけるイオン交換を前提とすると、導入イオンの主な選定基準は、拡散のスムーズな進行のために易動度が大きく、かつガラス中に多量に酸化物として含有できるイオンの組み合わせを持つことである。

したがって、導入イオンとしては1価陽イオンが最適となる。通常、代表的な1価陽イオンとしてアルカリ金属イオンがある。またタリウム (Tl) や銀 (Ag) イオンも1価の状態があり、導入イオンとして使われる。Table 1.1 にそれら代表的な1価陽イオンのイオン半径、電子分極率および (Dietzel の) 電場強度を示した。ただし、銀イオンは屈折率を上昇させる寄与率は大きいものの、通常ガラス中へ微量しか溶解しないため、工業的には熔融塩中からガラスへ導入して導波路を作製する場合に用いられることが多い²³⁾。

以上の1価陽イオンから、前述の二種類の手段に適したイオンを上げると、前者においてはセシウム (Cs) あるいはタリウム、後者においてはリチウム (Li) がある。Table 1.1 に示すように、セシウムは一連のアルカリ金属イオン中最大のイオン半径と電子分極率を有する。ただし、そのイオン半径の大きさが災いし、スムーズなイオン交換が難しく屈折率変化をあまり大きく取ることができない。タリウムは、イオン半径がセシウムと比べて小さいことと、大きな電子分極率から屈折率変化を大きく取れる長所はあるが、その毒性という欠点を持つ。

Table 1.1. Radii, electric polarizabilities and Dietzel's field strengths of monovalent cations

element	ion radius (nm)	electronic polarizability (10^{30}nm^3)	Dietzel's field strength
Li	0.059	0.03	0.23
Na	0.102	0.41	0.19
K	0.138	1.33	0.13
Rb	0.149	1.98	0.12
Cs	0.170	3.34	0.10
Tl	0.150	5.2	0.14
Ag	0.155	2.4	0.20

後者の代表例であるリチウムはそのイオン半径がアルカリ金属イオン中最小であり、ガラス中を容易に移動することができるとともに、その電場強度 (Z/a^2 : Z は電荷数、 a は陽イオンと酸素間の距離) が大きいことから、隣接の酸素イオンの電子雲を著しく変形させて実用的に十分な大きさを持つ屈折率変化を起こさせることができる。

ガラスとのイオン交換に工業的に用いられる溶融塩は、硝酸ナトリウム (NaNO_3) あるいは硝酸カリウム (KNO_3) など硝酸塩類が圧倒的に多い。硝酸塩の融解温度は 300°C 前後と、ガラスの転移点 (T_g) および軟化温度 (T_s) に比べて適度に低く、一般にガラスを変形させず、かつ大きな歪みを残さない T_g と T_s の中間温度で安定な液体であることから工業的利用に適している。硝酸ナトリウムか硝酸カリウムの選択は、ガラス中のイオン交換する相手のイオンの大きさで決まり、一般にはイオン交換によってもたらされる歪みを小さくするために、二つのイオン半径の差が小さな組み合わせ、たとえばリチウムではナトリウム、セシウムやタリウムではカリウムの硝酸塩が選ばれることが多い。

1.3.2 イオン交換と拡散

実際にガラスを溶融塩に浸漬したとき、ガラスの内部におけるイオン交換は拡散によって進行する。ここでは解析的に取扱いが可能な相互拡散として、二成分のイオン交換についてまとめる^{24,26)}。

ある物質が、その濃度勾配を駆動力にして拡散する場合の流速は、以下のFickの第一法則によって表わされる。

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.6)$$

ここで、 J_i は*i*イオンの流速 or 流れ密度 (mol/cm³sec)、 D_i は*i*イオンの拡散係数 (cm²/sec)、 C_i は*i*イオンの濃度 (cm³/mol) であり、よって $\partial C_i / \partial x$ は一次元 (x) 方向の濃度勾配となる。

ところが、イオン交換における物質移動とは電荷を持ったイオン、つまり帯電物質の移動であることから、実際の移動の駆動力は濃度勾配だけではなく、電場勾配も考える必要がある。つまり、電気化学ポテンシャルがイオン拡散の駆動力となる。

いま、イオンの移動により局所的な電場勾配 (E) が発生したと仮定すると、 i イオンの流速である J_i は次のように表わされる。

$$J_i = z_i u_i C_i F E - D_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1.7)$$

ここで、 Z_i は*i*イオンの電荷 (イオン交換では通常1価アルカリイオンであり、ここでは $Z_i=1$ とおく)、 U_i は*i*イオンの易動度、 F はファラデー定数、 μ_i は*i*イオンの化学ポテンシャルである。易動度と拡散係数は、Einsteinの関係式

$$D = RTu \quad (1.8)$$

で結び付けられ、式(1.7)は以下のように表現される。

$$J_i = D_i C_i \frac{FE}{RT} - D_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1.9)$$

ここで R は気体定数、 T は温度である。

いま、二成分のイオン交換として、イオン種を1, 2とすれば、それぞれの流速

$$J_1 = D_1 C_1 \frac{FE}{RT} - D_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \quad (1.10)$$

$$J_2 = D_2 C_2 \frac{FE}{RT} - D_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \quad (1.11)$$

は、電気的中性条件

$$J_1 = -J_2 \quad (1.12)$$

を満足する必要がある。さらに、化学ポテンシャル μ_i は熱力学的活量 a_i を用いて、

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i \quad (1.13)$$

と表現できる。従って、式(1.10)～式(1.13)を、Gibbs-Duhemの式を用いて整理すると、電場勾配 E は

$$E = \frac{RT}{F} \frac{D_2 - D_1}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.14)$$

と表わすことができる。この式から、 E は濃度勾配と二成分それぞれの自己拡散係数の差によって引き起こされることがわかる。式(1.14)を式(1.9)に代入すると、

$$J_i = - \frac{D_1 D_2}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.15)$$

となり、 J_i が二成分それぞれの自己拡散係数と熱力学的活量項を含む濃度勾配によって表現できた。また、この式はFickの第一法則と同じ形となり、式(1.6)と対比させると、

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2}{D_1 N_1 + D_2 N_2} \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \quad (1.16)$$

が得られる。ここで、 \tilde{D} は相互拡散係数であり、 N_1 と N_2 は以下に示すように、それぞれの成分のモル分率を表わす。

$$N_i = \frac{C_i}{C_1 + C_2} \quad (1.17)$$

一般にガラス中に二つのアルカリイオンが共存する場合、ひとつのイオンのモル分率が減少する方向で、その自己拡散係数(D_1 と D_2)自身も減少していく。つまり、異種アルカリの共存によって自己拡散係数が著しく減少するが、これがいわゆる混合アルカリ効果²⁷⁻³⁰⁾である。したがって、式(1.16)から計算すると、相互拡散係数 \tilde{D} は二つのアルカリイオンの自己拡散係数のうち、より小さな値に沿って変化し、従ってちょうど二つの自己

拡散係数が変わった付近で極大を持つことになる。例として、R. Hayami & R. Terai³¹⁾によって発表されたガラス中のナトリウムイオンとセシウムイオンの場合の相互拡散係数 \tilde{D} についてFig.1.3に示した。ここで、 \tilde{D}_{exp} は実際のイオン交換実験からBoltzmann-Matanoの解析方法によって求められた拡散係数である。

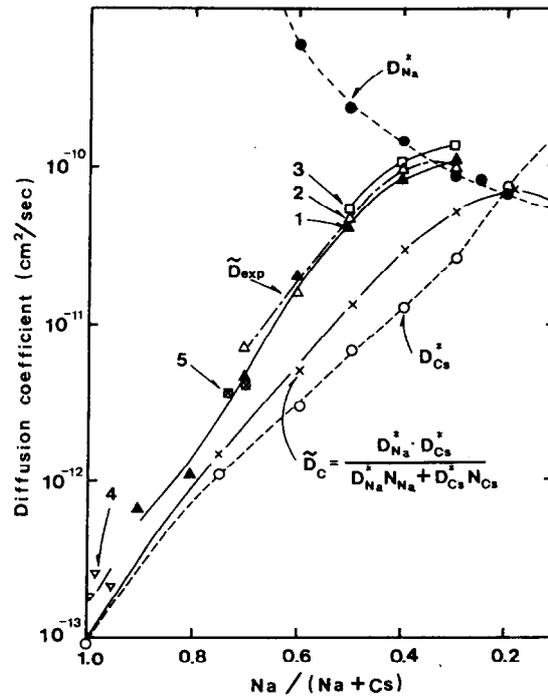


Fig.1.3. Diffusion coefficients as a function of the ratio $Na/(Na+Cs)$ at $480^{\circ}C$. D_{Na}^* , D_{Cs}^* are the Na- and Cs-self-diffusion coefficients, \tilde{D}_C is calculated from each self-diffusion coefficient in eq.(1.16) and \tilde{D}_{exp} is one by ion exchange³¹⁾.

ここで述べたように、 \tilde{D} はアルカリイオンの種類と量に強く依存するために、イオン交換において形成されるイオン濃度分布もガラス組成に大きく依存することが明白になった。したがって、アルカリイオンの相互拡散によるイオン交換を用いて屈折率分布型レンズを作成する場合には、ガラス組成、特にアルカリ酸化物の種類とその含有量および熔融塩の種類組み合わせが屈折率分布を決める、つまりレンズ特性を決定することになる。工業的には、この組み合わせがより性能の良い屈折率分布型レンズを作製する際に最も重要なものとなる。

1.4 屈折率分布型レンズの応用

屈折率分布型レンズの応用としては、大きく軸上結像系、異軸（軸外）結像系および多数開口系の三つに分類できる^{5,32,33)}。その代表例について実装面から簡単に触れる。

1.4.1 軸上結像系（平行ビーム変換）

1/4Pに切断研磨した二組の屈折率分布型レンズを、Fig.1.3 のように対向させることで、光ファイバから出射した光を平行光に変換し、再び光ファイバに集光できる。つまり、平行ビーム変換が可能になる。この系においては二組のレンズ間隔が自由に取れるため、この間に種々の光学系を挿入し、分岐、分波、スイッチング回路あるいは減衰器などの微小光回路を構成できる重要な応用である。

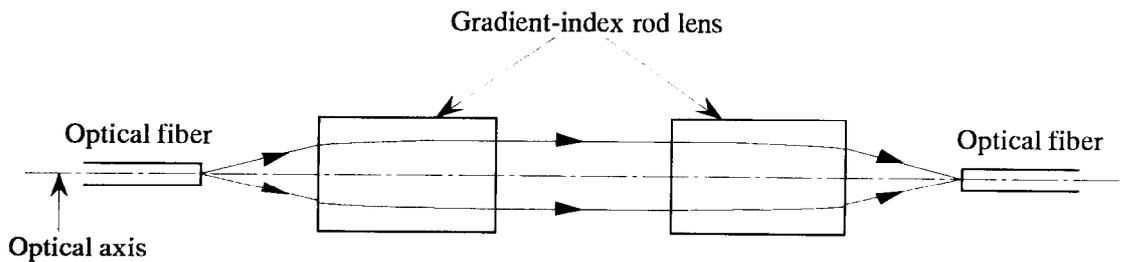


Fig.1.4. Parallel light beam coupling of the gradient-index rod lenses.

1.4.2 異軸結像系

Fig.1.4 のように屈折率分布型レンズの異軸に光線を入射させると、入出射端面で光線の位置と角度が保存できる。光線の屈折がすべてレンズ内で起こるため、光線を空気中に出すことなく、端面結像や軸・角度変換を実現できる。この系は複数のレンズ間にフィルターやミラーを接触挿入させることで、波長分波あるいは合波回路、光混合器など小型の固体一体化構造をとれるため、実装上極めて安価で重要な応用である。

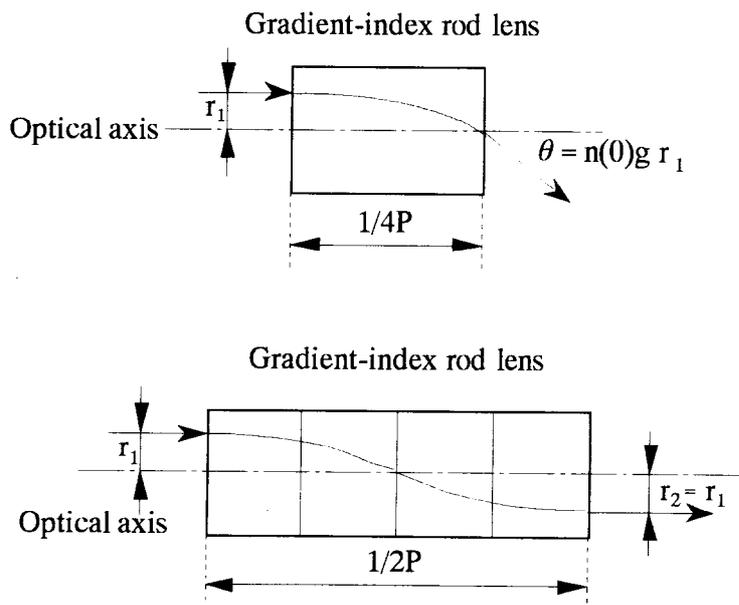


Fig.1.5. Off-axis incidence of light beam for the gradient-index rod lenses.

1.4.3 多数開口系（レンズアレイ）

屈折率分布型レンズを正立等倍結像条件で切断研磨し、Fig.1.5のように多数アレイ状に並べた複合レンズである。1個1個のレンズで結ぶ像が重なり合うことで線状または面状の画像を伝送することができる。物体面－像面間距離、いわゆる共役長（TC）を小さくできるため、従来の球面レンズ光学系に比べて極めてコンパクトで簡単な実装が実現できる。複写機、ファクシミリ、LEDプリンタなどの光学系として屈折率分布型レンズの最も成功した応用のひとつである。第5章で詳細について記述する。

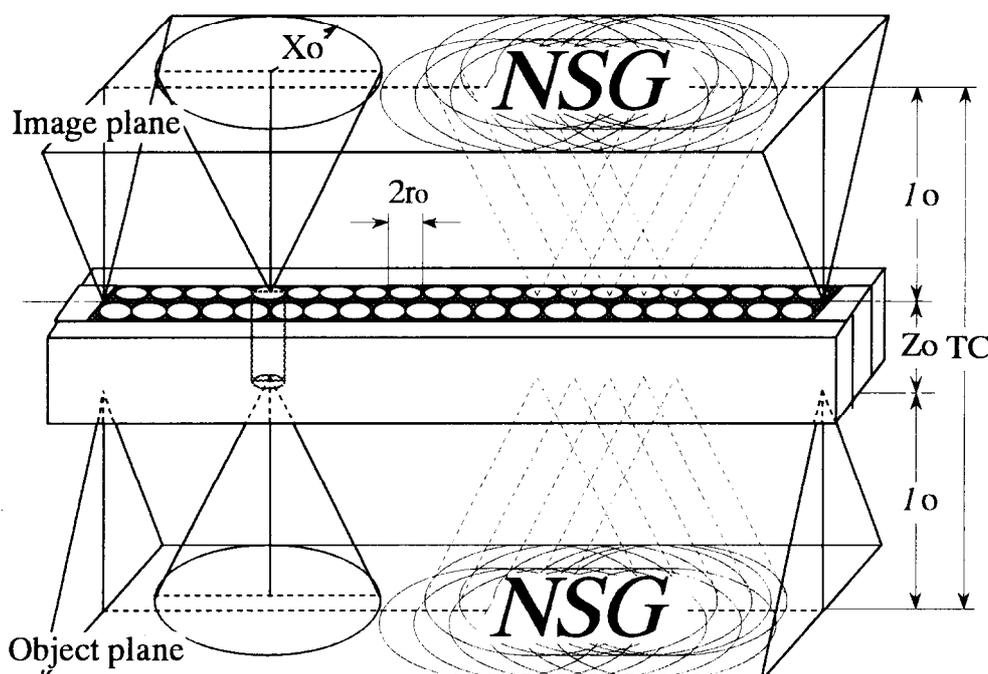


Fig.1.6. Schematic illustration of the gradient-index rod lens array with 2 rows.

1.5 本研究の目的と論文の構成

最近の微小光学の目覚ましい発展が、屈折率分布型レンズへの要求をより厳しいものに行っている。たとえば、さらに結合効率の高いレンズを得る目的でより精密な屈折率分布の制御、さらに高速のスキャナー用のより明るいレンズの開発の目的ではより大きな屈折率差の獲得、さらにカラー用複写機あるいはプリンター、スキャナー用のためのより色収差の小さなレンズなど、さまざまな市場からの要求がある。

なかでも近年の電子OA機器においてカラー化への要求は自然の流れであり、屈折率分布型レンズにおける低色収差が強く望まれている。また、より高速な読みとり・書き込み

が可能な電子OA機器の要求は常に存在しており、その時代時代に対応できる明るいレンズの開発も課題となっている。ここで、明るいとは開口角が大きいことと言い換えられる。

本研究は、このようなカラー対応および高速処理を可能とする低色収差かつ高開口角の屈折率分布型レンズに関するものである。その構成は、まずガラス組成から屈折率分布型レンズの特性を予測する方法を検討し、ついで実際に大量生産に好適なイオン交換用のガラス組成の開発を行った。次に、そのガラス組成を有する母材ファイバーの紡糸法について研究し、さらに、そのガラスをイオン交換し作製した屈折率分布型レンズの二種類の工業的応用を検討した。最後に、そのイオン交換において用いられる溶融塩の高温での効率のよい精製法について研究した。

なお、本論文の最後の第7章総括に、本研究における各章ごとの工業的な課題と解決策および結果を Appendix 2 としてまとめた。

第1章の参考文献

- 1) R. W. Wood, "Physical Optics," McMillan, New York (1965).
- 2) I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, T. Uchida and M. Furukawa, "A light-focusing fiber guide prepared by ion-exchange techniques," Jpn. J. Appl. Phys. (Suppl.), 39, 63-70 (1970).
- 3) P.O. McLaughlin, M. Toyama and I. Kitano, "Axial gradient index singlet collimator lens for the compact disk system," Proceedings of SPIE, 695, 194-198 (1986).
- 4) Y. Koike, Y. Sumi and Y. Ohtsuka, "Spherical gradient-index sphere lens," Appl. Opt., 25(19), 3356-3363 (1986).
- 5) W. J. Tomlinson, "Applications of GRIN-rod lenses in optical fiber communication systems," Appl. Opt., 19(7), 1127-1138 (1980).
- 6) M. Kawazu and Y. Ogura, "Application of gradient-index fiber arrays to copying machines," Appl. Opt., 19(7), 1105-1112 (1980).
- 7) K. Komiya, M. Kanzaki, Y. Hatate and T. Yamashita, "A4 size contact type image sensor (in Japanese)," IECE Tech. Report, IE80-72, 73-82 (1980).
- 8) K. Tateishi, Y. Ikeda and S. Kotani, "LED printer (in Japanese)," IECE Tech. Report, IE80-71, 65-71 (1980).
- 9) K. Iga, "Theory of gradient-index imaging," Appl. Opt., 19(7), 1039 - 1043 (1980).
- 10) K. Nishizawa, "Principle and application on gradient index optical imaging," The review of laser engineering, 8(5), 748-759 (1980).
- 11) H. Kita, I. Kitano, T. Uchida and M. Furukawa, "Light-focusing glass fibers and rods," J. Am. Ceram. Soc., 54, 321-326 (1971).
- 12) F.P. Kapron, D.B. Keck and R.D. Maurer, "Radiation losses in glass optical waveguides," Appl. Phys. Lett., 17(10), 423-425 (1970).
- 13) W.G. French, A. Pearson, G.W. Taker and J.B. MacChesney, "Low-loss fused silica optical waveguide with borosilicate cladding," Appl. Phys. Lett., 23(6), 338-339 (1973).
- 14) P.B. Macedo and T.A. Litovits, U.S. Patent No.3,938,974 (1976).
- 15) R.K. Mohr, J. A. Wilder, P.B. Macedo and P.K. Gupta, in Digest of topical meeting on gradient-index optical imaging systems (Optical Society of America, Washington, D.C.), paper WA1 (1979).
- 16) M. Yamane, J. B. Caldwell and D. T. Moore, "Preparation of gradient-index glass rods by the sol-gel process," J. Non-Cryst. Sol., 85, 244-246 (1986).

- 17) S. Konishi, K. Shingyouchi and A. Makishima, " γ -GRIN glass rods prepared by a sol-gel method," *J. Non-Cryst. Sol.*, 100, 511-513 (1988).
- 18) Y. Ohtsuka, "Light-focusing plastic rod prepared from diallyl isophthalate-methyl methacrylate copolymerization," *Appl. Phys. Lett.*, 23(5), 247-248 (1973).
- 19) Y. Ohtsuka, T. Senga and H. Yasuda, "Light-focusing plastic rod with low chromatic aberration," *Appl. Phys. Lett.*, 25(11), 659-661 (1974).
- 20) K. Iga, K. Yokomori and T. Sakayori, "Optimum diffusion condition in the fabrication of a plastic lenslike medium," *Appl. Phys. Lett.*, 26(10), 578-579 (1975).
- 21) Y. Ohtsuka, "Light-focusing plastic rod prepared by photopolymerization of methacrylic esters with vinyl benzoates," *Appl. Phys. Lett.*, 29(9), 559-561 (1976).
- 22) W. G. French and A. D. Pearson, "Refractive index changes produced in glass by ion exchange," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49(11), 974-977 (1970).
- 23) T. G. Giallorenzi, E. J. West, R. Kirk, R. Ginther and R. A. Andrews, "Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass," *Appl. Opt.*, 12(6), 1240-1245 (1973).
- 24) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion: I&V," Clarendon Press, Oxford (1956) pp.1-8.
- 25) G. H. Frischat, "Ionic diffusion in oxide glasses," *Trans. Tech. Publications* (1975) pp.17-22.
- 26) P. G. Shewmon, "Diffusion in solids," McGraw-Hill, New York (1963) pp.1-16.
- 27) J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 235-261 (1969).
- 28) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, "A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 1.," *Phys. Chem. Glasses*, 13(2), 43-49 (1972).
- 29) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, "A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 2.," *Phys. Chem. Glasses*, 13(4), 107-115 (1972).
- 30) D. E. Day, "Mixed alkali glasses-Their properties and uses," *J. Non-Cryst. Solids*, 21, 343-372 (1976).
- 31) R. Hayami and R. Terai, "Diffusion of alkali ions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses," *Phys. Chem. Glasses*, 13(4), 102-106 (1972).
- 32) 西沢紘一, "セルフオックレンズの光学特性とその応用," *工業材料*, 28(10), 85-96 (1980).
- 33) 西沢紘一, "マイクロオプティックスと実装技術," *回路実装学会誌*, 10(5), 315-319 (1995).

第2章 Huggins, Sun & Davisモデルによる屈折率分布型レンズ特性の予測

2.1 序論

イオン交換で作製される屈折率分布型レンズの光学特性（以下、レンズ特性と記述）をガラス組成から予測する方法について研究した。ここでレンズ特性は、カラー用低色収差高開口角レンズにとって最も基本的な特性である屈折率分布定数 (g) とその分散 ($\Delta g/g$) としての色収差を検討した。従来、基本特性を予測する方法は検討されておらず、ある要求特性を持つ屈折率分布型レンズを得ようとすれば、極めて多くのガラスを実際に溶融・イオン交換し徐々にガラス組成を絞っていくという試行錯誤による方法がとられていたために、非常に効率が悪いという欠点があった。

そこで本章では、予測方法としてガラス組成からその光学特性である屈折率 (n_d) およびアッベ数 (v_d) をHuggins, Sun & Davisモデル¹⁻³⁾（以下、HSD法と記述）によって計算し、その値を元にレンズ特性を求めるという方法を検討した。

さらに、実際のガラスを作製し光学特性を測定して、その値を元にレンズ特性を計算して、HSD法を基礎とする予測の確からしさを検証した。

最後に、それらのレンズ特性からカラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせを検討した。

2.2 基礎的な技術背景

2.2.1 イオン交換におけるイオンの組み合わせ

イオン交換とは、ガラス中にある屈折率上昇に寄与するイオン（以下、A⁺イオンと記述）を、溶融塩中の相対的にA⁺イオンに対して屈折率を下げることに寄与するイオン（以下、B⁺イオンと記述）とを交換させて屈折率分布を形成させることである。第1章の1.3に記述したように、代表的なA⁺イオンとしては、リチウム (Li) ・セシウム (Cs) ・タリウム (Tl) などがあり、B⁺イオンとしては、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) がある。しかしながら、実際はガラス中には前述のA⁺イオンの他にもう一種類の1価陽イオンを共存させることが必要であることが経験的にわかっている。

このような一見イオン交換には関係ないイオンを共存させることの意味は、ガラスがイオン交換中に発生する大きな歪みによって破壊することを防ぐことと、詳しくは第3章に記述するが、スムーズな相互拡散を起こさせてより放物線分布に近い屈折率分布を得ることにある。

Table 2.1に代表的な三つのイオン交換の組み合わせを、共存イオンとともに示した。本章ではこの表に示したイオン交換の組合せを用いて、レンズ特性を予測した。

Table 2.1. Practical combinations of A⁺ ion in glass and B⁺ ion in molten salt

A ⁺ ion in glass	Coexisting alkaline ion in glass		B ⁺ ion in molten salt
Li ⁺	Na ⁺	Ion exchange ⇔	Na ⁺ (NaNO ₃)
Cs ⁺	K ⁺	⇔	K ⁺ (KNO ₃)
Tl ⁺	Na ⁺	⇔	K ⁺ (KNO ₃)

2.2.2 レンズ特性とガラス組成からの計算方法

レンズの明るさを表す開口角 (θ) は、屈折率分布型レンズの場合、Fig.2.1に示すように光軸上で最大値を取りレンズ周辺部に向かうに連れて徐々に減少する。そのとき、光軸上の最大開口角 (θ_{\max}) は屈折率分布定数 (g) あるいはレンズ周期 (P) を用いて、以下のように計算される⁹⁾。

$$\theta_{\max} = \sin^{-1}\{n(0)gr_0\} = \sin^{-1}\left\{n(0)\frac{2\pi r_0}{P}\right\} \quad (2.1)$$

ここで $n(0)$ はレンズ中心（光軸上）の屈折率、 r_0 はレンズの半径である。

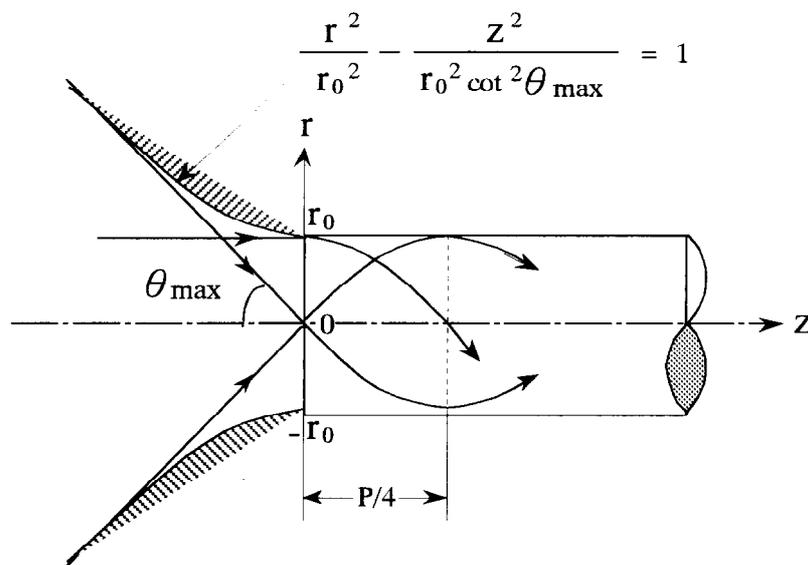


Fig.2.1. Maximum acceptance angle (θ_{\max}) of a gradient-index rod lens.

したがって、屈折率分布型レンズの光軸上における開口数 (NA_0) は

$$NA_0 = \sin \theta_{\max} = n(0)gr_0 = \sqrt{n(0)^2 - n(r_0)^2} \approx \sqrt{2n(0) \cdot \Delta n} \quad (2.2)$$

で定義される⁹⁾。ここで、 $n(r_0)$ はレンズ周辺での屈折率、 Δn はレンズ中心と周辺の屈折率差である。

式(2.2)より、 NA_0 は r_0 で規格化された屈折率分布定数 gr_0 で表現される。 gr_0 の値が大きければ大きいほど、そのレンズは明るいことを示す。また、レンズの中心と周辺の屈折率、 $n(0)$ と $n(r_0)$ を知れば、 gr_0 が計算されることも式(2.2)は示している。

また、ガラスの屈折率が光の波長に依存することから g も光の波長に依存する。つまり、Fig.2.2 に示されるように、レンズ内に入射した光は、その波長毎に異なる行路を進む。通常、屈折率分布型レンズの色収差は、以下のようにレンズ周期 (P) の分散 ($\Delta P/P$) で定義される⁶⁾。

$$\Delta P/P = \frac{P(C) - P(F)}{P(D)} \quad (2.3)$$

ここで、 $P(C)$ 、 $P(D)$ 、 $P(F)$ はそれぞれ C線(波長656.3nm)線、D線(波長587.6nm)、F線(波長486.1nm)におけるレンズ周期である。

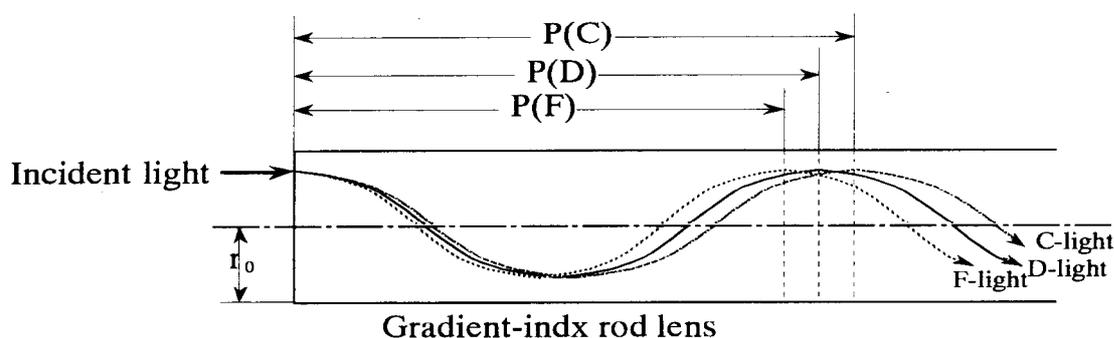


Fig.2.2. Schematic illustration of optical ray train for the various wavelengths.

しかしながら、この章ではレンズの g との関係を認識しやすくするため、レンズの色収差も g の分散 ($\Delta g/g$) で扱うことにする。

ここで、 $\Delta g/g$ と $\Delta P/P$ の関係は

$$\Delta g/g = -\Delta P/P \quad (2.4)$$

であり、 $\Delta g/g$ はレンズの中心と周辺の屈折率 (n_d) およびアッベ数 (v_d) で以下のように表現される⁹⁾。

$$\Delta g/g = \frac{g(F) - g(C)}{g(D)} = \left[\frac{\frac{1}{v_d(0)} \left(1 - \frac{1}{n_d(0)}\right) - \frac{1}{v_d(r_0)} \left(1 - \frac{1}{n_d(r_0)}\right)}{\frac{n_d(0)}{n_d(r_0)} - 1} \right] \quad (2.5)$$

ここで、 $g(C)$ 、 $g(D)$ 、 $g(F)$ はそれぞれC線、D線およびF線における屈折率分布定数である。 $n_d(0)$ および $v_d(0)$ はレンズ中心におけるD線の屈折率およびアッベ数、 $n_d(r_0)$ および $v_d(r_0)$ はレンズ周辺におけるD線の屈折率およびアッベ数を表す。

屈折率分布型レンズにおいて、 gr_0 および $\Delta g/g$ は実用上もっとも大切なレンズ特性であるが、上述したように、式(2.2)および式(2.5)からレンズの中心および周辺の屈折率およびアッベ数がわかれば、それらを計算によって求めることができる。

Table 2.2に典型的な市販品である三つのタイプの屈折率分布型レンズ用ガラス組成とその光学およびレンズ特性をまとめた。三つのタイプのレンズI、II、IIIは、Table 2.1に示された三つのイオン交換の組合せを持っている。Table 2.2より、実際のガラスを溶かして測定した $n_d(0)$ 、 $n_d(r_0)$ 、 $v_d(0)$ および $v_d(r_0)$ を式(2.2)と式(2.5)に代入して計算した gr_0 および $\Delta g/g$ の値は、実際のレンズにおいて観測された値とよく一致していることがわかる。ただし、 Cs^+ - K^+ イオン交換のレンズタイプIIIの $\Delta g/g$ は符号が異なり精度が悪いという欠点がある。

したがって、式(2.2)および式(2.5)は、 Cs^+ - K^+ イオン交換を除いて、実際にイオン交換してレンズを作製することなく、レンズ中心および周辺の屈折率とアッベ数から gr_0 および $\Delta g/g$ の概略値を見積もることに利用できることがわかった。以下、この二つの式を使って検討を加える。

Table 2.2. Glass compositions and optical properties of three types of gradient-index rod lenses

Lens type	I		II		III	
	Center	Periphery	Center	Periphery	Center	Periphery
Glass composition (mol%)	51SiO ₂	51SiO ₂	61.5SiO ₂	61.5SiO ₂	60SiO ₂	60SiO ₂
	8TiO ₂	8TiO ₂	14.6ZnO	14.6ZnO	20ZnO	20ZnO
	1ZrO ₂	1ZrO ₂	0.5ZrO ₂	0.5ZrO ₂	10Na ₂ O	
	16MgO	16MgO	20.7K ₂ O	23.4K ₂ O	10Tl ₂ O	
	4PbO	4PbO	2.7Cs ₂ O			20K ₂ O
	12Li ₂ O					
	8Na ₂ O	20Na ₂ O				
A⁺ ion in glass	Li ⁺		Cs ⁺		Tl ⁺	
B⁺ ion in molten salt	Na ⁺ in NaNO ₃		K ⁺ in KNO ₃		K ⁺ in KNO ₃	
Refractive index (n _d)	1.6325	1.6155	1.5384	1.5327	1.6613	1.5429
	[n _d (0)	n _d (r ₀)]				
Abbe's number (ν _d)	38.0	38.3	51.7	50.7	32.3	50.3
	[ν _d (0)	ν _d (r ₀)]				
gr ₀ calculated	0.144		0.086		0.371	
gr ₀ observed	0.131		0.070		0.361	
Δg/g calculated	1.2%		-1.2%		3.5%	
Δg/g observed	0.7%		0.7%		3.9%	

2.2.3 HSD法の基本

これまで屈折率分布型レンズの特性の予測に関する研究がいくつも成されてきた⁷⁻¹⁰⁾。特にその中でも、Fantone⁷⁾と Ryan-Howard & Moore⁸⁾の研究論文が有名である。彼らはいずれもHSD法を基礎とした屈折率分布型レンズ用の材料（光学ガラス）の予測法を提案している。Fantoneはイオン交換に限定されないほとんどすべての領域の光学ガラス組成の屈折率および色分散の変動についての予測法を研究した。Ryan-Howard & Mooreは、さらにそのFantoneのモデルを拡張させて、一部フッ素酸カリウム（KHF₂）まで含めた新しい光学ガラス組成の色分散変化に適応できるモデルを研究した。彼らの研究は、より一般的で

広範囲な光学ガラス組成に対応する計算モデルを目指したものであった。本章では、イオン交換による大量生産を想定したため、容易に溶融可能な酸化物ガラス組成に限定して、同じくHSD法を用いてそれらのガラス組成からイオン交換で作られる屈折率分布型レンズの特性の予測法を検討した。

Huggins, Sun & Davisは均質な硅酸塩ガラスの光学特性（屈折率とアッベ数）を、そのガラス組成から計算するモデル化を試みた^{1,3)}。そのモデルの基本的概念は、ガラスの光学特性をガラス組成における正負イオンの関係において求めようとしたものである。

酸化物 M_mO_n の分子屈折に関しては、先にGladstone & DaleがLorentz-Lorenzの式(式(1.5))を基礎として、以下のような関係式を導いていた。

$$R = (n-1)M/\rho \quad (2.6)$$

ここで、 R は分子屈折、 n は屈折率、 M は分子量、 ρ は密度を表す。

この関係式をHugginsらは酸素1グラム原子当たりの体積 (V_0) に着目して以下のような式に発展させた。

$$n_d = 1 + \frac{\sum_M R_M}{V_0} = 1 + \frac{\sum_M a_M N_M}{V_0} \quad (2.7)$$

$$n_F - n_C = n_{F-C} = 1 + \frac{\sum_M a_{MFC} N_M}{V_0} \quad (2.8)$$

ここで、 n_C 、 n_d 、 n_F はそれぞれC(波長656.3nm)線、D(波長587.6nm)、F(波長486.1nm)における屈折率である。 R_M は酸素1グラム原子当たりM元素の原子屈折、 N_M は1酸素原子当たりのM元素の数、 a_M および a_{MFC} はM元素の屈折定数および色分散定数である。

HSD法の最大の特徴は、ガラスの光学特性が酸素1グラム原子当たりのすべての元素Mの総量の寄与によって決定される点にある。

2.3 実験方法

$60SiO_2 - 20M_mO_n - 10R'_2O - 10R''_2O$ (in mol%)のガラス組成を有するガラスを溶融した。ここで、 M_mO_n はMgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, PbO, B_2O_3 , TiO_2 、 R'_2O は Na_2O あるいは K_2O 、

R''_2O は Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O をそれぞれ表す。 M_mO_n はガラスの熔融性あるいはコスト面から一般にガラス組成として使われる酸化物である。 R''_2O を 10mol% と固定したのは、実際のイオン交換において取扱易く、ここでの基準となる量として選んだ。

熔融は以下の手順で行った。ガラス重量として約200gになるように試薬特級の原料を調合し、十分に混合した。その原料バッチを1100℃のアルミナるつぼ中で約2時間熔融したのち、白金ルツボに移し変えて約1200～1300℃で約3時間熔融した。熔融温度は、ガラスの粘性に合わせて調整した。そのガラス融液を熔融中1時間ごとに石英棒を用いて攪拌し、均一なガラス融液とした後、ステンレス盤上にキャストし、約550℃より約12時間かけて室温まで徐冷しガラスブロックを得た。そのガラスブロックからほぼ1cm角の立法体のガラス片を切り出し、直交する二面を光学研磨した。そのガラス片の屈折率測定はプルフリッヒ屈折率計を用いて、ハロゲン光源をモノクロメータに通して得た複数の単波長で行った。アッベ数はその実測した屈折率を用いて計算した。そして、それらの光学特性をHSD法によって計算した値と比較した。

次に、屈折率分布型レンズの特性である gr_0 と $\Delta g/g$ を、前述したように式(2.2)および式(2.5)を用いて計算した。ここで計算に用いた屈折率およびアッベ数は、実際のガラスの実測値とHSD法による計算値の二通りの値を用いた。そして、両者によって計算されたレンズ特性を比較した。

2.4 結果と考察

2.4.1 ケイ酸塩ガラスに対するHSD法の有効性

2.4.1.1 1価陽イオンに対して

Table 2.3(a)～(p)に検討したガラスの屈折率およびアッベ数の実測値 ($n_{d,meas.}$, $v_{d,meas.}$) およびHSD法による計算値 ($n_{d,cal.}$, $v_{d,cal.}$) を M_mO_n と R''_2O の組み合わせごとにまとめた。

それらの表からすべての屈折率とアッベ数のデータを抜き出して、 R''_2O (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O) に対して実測値およびHSD法による計算値の関係として、Fig. 2.3 および Fig. 2.4 にそれぞれ示した。これらの比較より、 Cs_2O あるいは Tl_2O を含むガラスの結果を除けば、概ね両者の値は一致することがわかった。

Fig. 2.3において、 Cs_2O を含有するガラスの屈折率は、対角線からのほぼ一定のずれが見られる。この結果は、HSD法においてCsの屈折因子 (a_M) が実際よりも小さく与えられたことに起因すると推察される。しかしながら、その因子を改訂することは、データの数が少ないことと、その Cs_2O 含有量が10mol% と固定されているために、ここでは行えなかった。

Table 2.3. Refractive indices and dispersion data from homogeneous glasses and calculation by HSD method

(a) 60SiO₂-20MgO-10Na₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5211	1.5390	-0.0179	56.0	54.8	+1.2
Na ₂ O	1.5116	1.5215	-0.0099	54.2	52.7	+1.5
K ₂ O	1.5119	1.5167	-0.0048	55.5	53.8	+1.7
Rb ₂ O	1.5086	1.5208	-0.0122	56.0	55.3	+0.7
Cs ₂ O	1.5146	1.5394	-0.0248	57.0	52.8	+4.2
Tl ₂ O	1.6533	1.6256	+0.0277	24.1	33.8	-9.7

(b) 60SiO₂-20MgO-10K₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5209	1.5302	-0.0093	57.3	54.2	+3.1
Na ₂ O	1.5119	1.5179	-0.0060	55.5	54.6	+0.9
K ₂ O	1.5122	1.5138	-0.0016	56.6	54.1	+2.5
Rb ₂ O	1.5090	1.5164	-0.0074	57.1	55.1	+2.0
Cs ₂ O	1.5148	1.5344	-0.0196	57.9	54.1	+3.8
Tl ₂ O	1.6464	1.6249	+0.0215	24.8	34.3	-9.5

(c) 60SiO₂-20CaO-10Na₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5600	1.5641	-0.0041	55.6	54.0	+1.6
Na ₂ O	1.5488	1.5518	-0.0030	53.9	52.6	+1.3
K ₂ O	1.5470	1.5479	-0.0009	55.0	53.4	+1.6
Rb ₂ O	1.5419	1.5500	-0.0081	55.6	54.0	+1.6
Cs ₂ O	1.5459	1.5680	-0.0221	56.5	52.5	+4.0
Tl ₂ O	1.6863	1.6645	+0.0218	24.7	32.8	-8.1

(d) 60SiO₂-20CaO-10K₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5575	1.5573	+0.0002	56.7	55.1	+1.6
Na ₂ O	1.5470	1.5483	-0.0013	55.0	53.3	+1.7
K ₂ O	1.5455	1.5449	+0.0006	56.1	54.5	+1.6
Rb ₂ O	1.5406	1.5471	-0.0065	56.6	55.4	+1.2
Cs ₂ O	1.5445	1.5662	-0.0217	57.4	55.0	+2.4
Tl ₂ O	1.6778	1.6551	+0.0227	25.4	33.6	-8.2

(e) 60SiO₂-20SrO-10Na₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5705	1.5705	+0.0000	55.7	55.5	+0.2
Na ₂ O	1.5593	1.5580	+0.0013	54.2	54.8	-0.6
K ₂ O	1.5570	1.5547	+0.0023	55.2	55.8	-0.6
Rb ₂ O	1.5515	1.5593	-0.0078	55.8	55.4	+0.4
Cs ₂ O	1.5549	1.5726	-0.0177	56.6	55.9	+0.7
Tl ₂ O	1.6908	1.6664	+0.0244	25.4	32.4	-7.0

(f) 60SiO₂-20SrO-10K₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5675	1.5637	+0.0038	56.8	56.2	+0.6
Na ₂ O	1.5570	1.5547	+0.0023	55.2	55.8	-0.6
K ₂ O	1.5550	1.5510	+0.0040	56.2	56.3	-0.1
Rb ₂ O	1.5499	1.5565	-0.0066	56.7	57.2	-0.5
Cs ₂ O	1.5531	1.5701	-0.0170	57.5	55.3	+2.2
Tl ₂ O	1.6823	1.6454	+0.0369	26.0	33.5	-7.5

(g) 60SiO₂-20BaO-10Na₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5998	1.5919	+0.0079	54.5	56.0	-1.5
Na ₂ O	1.5876	1.5792	+0.0084	53.1	54.8	-1.7
K ₂ O	1.5838	1.5758	+0.0080	54.2	53.6	+0.6
Rb ₂ O	1.5770	1.5791	-0.0021	54.7	54.9	-0.2
Cs ₂ O	1.5788	1.5912	-0.0124	55.5	54.1	+1.4
Tl ₂ O	1.7150	1.6697	+0.0453	25.7	33.2	-7.5

(h) 60SiO₂-20BaO-10K₂O-10R^{II}O

R ^{II} O	n _{dcal.}	n _{dmeas.}	n _{dcal.} -n _{dmeas.}	U _{dcal.}	U _{dmeas.}	U _{dcal.} - U _{dmeas.}
Li ₂ O	1.5952	1.5847	+0.0105	55.6	56.4	-0.8
Na ₂ O	1.5838	1.5758	+0.0080	54.2	53.6	+0.6
K ₂ O	1.5804	1.5720	+0.0084	55.1	55.8	-0.7
Rb ₂ O	1.5741	1.5756	-0.0015	55.6	55.1	+0.5
Cs ₂ O	1.5760	1.5887	-0.0127	56.4	55.1	+1.3
Tl ₂ O	1.7054	1.6628	+0.0426	26.4	34.5	-8.1

(i) 60SiO₂-20ZnO-10Na₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.5520	1.5594	-0.0074	51.6	51.9	-0.3
Na ₂ O	1.5412	1.5471	-0.0059	50.2	51.2	-1.0
K ₂ O	1.5399	1.5460	-0.0061	51.4	52.5	-1.1
Rb ₂ O	1.5351	1.5544	-0.0193	52.1	50.5	+1.6
Cs ₂ O	1.5395	1.5649	-0.0254	53.1	51.2	+1.9
Tl ₂ O	1.6788	1.6617	+0.0171	24.1	32.5	-8.4

(j) 60SiO₂-20ZnO-10K₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.5500	1.5566	-0.0066	52.8	52.7	+0.1
Na ₂ O	1.5399	1.5459	-0.0060	51.4	52.1	-0.7
K ₂ O	1.5387	1.5418	-0.0031	52.5	52.4	+0.1
Rb ₂ O	1.5342	1.5492	-0.0150	53.1	51.8	+1.3
Cs ₂ O	1.5385	1.5614	-0.0229	54.0	52.7	+1.3
Tl ₂ O	1.6707	1.6635	+0.0072	24.8	31.5	-6.7

(k) 60SiO₂-20PbO-10Na₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.6612	1.6704	-0.0092	34.7	33.0	+1.7
Na ₂ O	1.6467	1.6550	-0.0083	34.4	32.0	+2.4
K ₂ O	1.6398	1.6481	-0.0083	35.3	32.5	+2.8
Rb ₂ O	1.6305	1.6447	-0.0142	35.9	33.6	+2.3
Cs ₂ O	1.6291	1.6572	-0.0281	37.0	33.4	+3.6
Tl ₂ O	1.7660	1.7404	+0.0256	22.2	27.4	-5.2

(l) 60SiO₂-20PbO-10K₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.6533	1.6571	-0.0038	35.6	33.5	+2.1
Na ₂ O	1.6398	1.6481	-0.0083	35.3	32.5	+2.8
K ₂ O	1.6337	1.6408	-0.0071	36.2	32.9	+3.3
Rb ₂ O	1.6250	1.6390	-0.0140	36.8	33.9	+2.9
Cs ₂ O	1.6241	1.6611	-0.0370	37.8	32.5	+5.3
Tl ₂ O	1.7542	1.7395	+0.0147	22.8	27.8	-5.0

(m) 60SiO₂-20B₂O₃-10Na₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.4755	1.5314	-0.0559	62.5	62.3	+0.2
Na ₂ O	1.4693	1.5235	-0.0542	60.3	62.0	-1.7
K ₂ O	1.4715	1.5210	-0.0495	61.3	60.5	+0.8
Rb ₂ O	1.4704	1.5197	-0.0493	61.7	61.5	+0.2
Cs ₂ O	1.4776	1.5267	-0.0491	62.3	61.1	+1.2
Tl ₂ O	1.5924	1.6104	-0.0180	26.0	39.6	-13.6

(n) 60SiO₂-20B₂O₃-10K₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.4776	1.5264	-0.0488	63.5	62.6	+0.9
Na ₂ O	1.4715	1.5202	-0.0487	61.3	61.5	-0.2
K ₂ O	1.4736	1.5168	-0.0432	62.3	61.7	+0.6
Rb ₂ O	1.4725	1.5197	-0.0472	62.6	61.9	+0.7
Cs ₂ O	1.4792	1.5307	-0.0515	63.1	60.6	+2.5
Tl ₂ O	1.5892	1.6030	-0.0138	26.7	39.2	-12.5

(o) 60SiO₂-20TiO₂-10Na₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.6248	1.6558	-0.0310	33.7	33.1	+0.6
Na ₂ O	1.6118	1.6249	-0.0131	33.4	33.6	-0.2
K ₂ O	1.6069	1.6258	-0.0189	34.4	35.7	-1.3
Rb ₂ O	1.5991	1.6274	-0.0283	35.1	34.9	+0.2
Cs ₂ O	1.5996	1.6283	-0.0287	36.1	35.8	+0.3
Tl ₂ O	1.7342	1.7558	-0.0216	21.6	26.2	-4.6

(p) 60SiO₂-20TiO₂-10K₂O-10R²⁺O

R ²⁺ O	$\rho_{\text{dcal.}}$	$\rho_{\text{dmeas.}}$	$\rho_{\text{dcal.}}$ - $\rho_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$	$U_{\text{dmeas.}}$	$U_{\text{dcal.}}$ - $U_{\text{dmeas.}}$
Li ₂ O	1.6189	1.6401	-0.0212	34.7	34.1	+0.6
Na ₂ O	1.6069	1.6255	-0.0186	34.4	35.5	-1.1
K ₂ O	1.6024	1.6000	+0.0024	35.3	37.3	-2.0
Rb ₂ O	1.5952	1.6055	-0.0103	36.0	37.4	-1.4
Cs ₂ O	1.5959	1.6089	-0.0130	37.0	38.3	-1.3
Tl ₂ O	1.7239	1.7404	-0.0165	22.2	27.5	-5.3

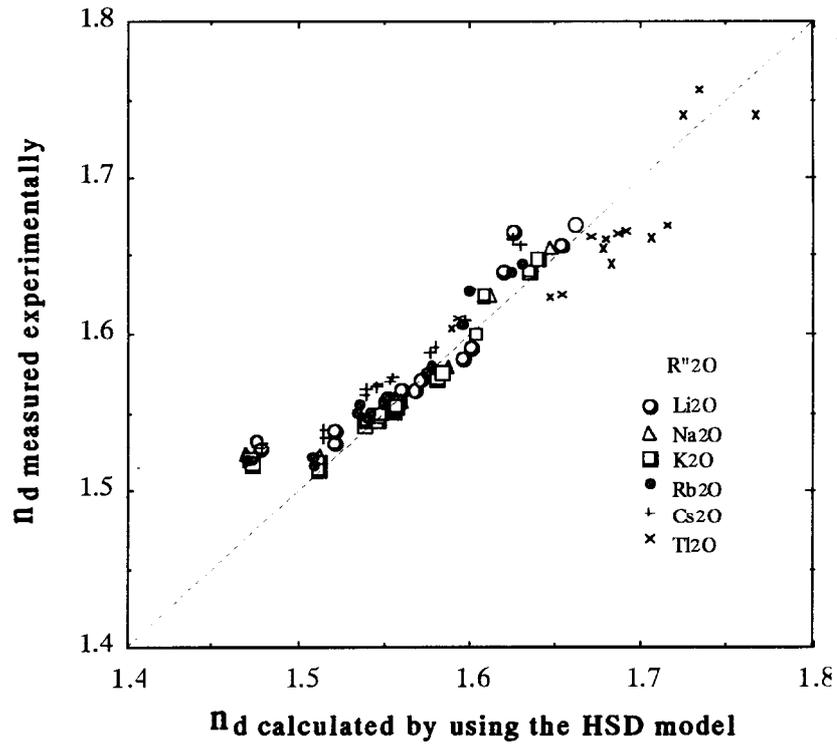


Fig.2.3. n_d measured experimentally versus n_d calculated by using the HSD model for R_2O .

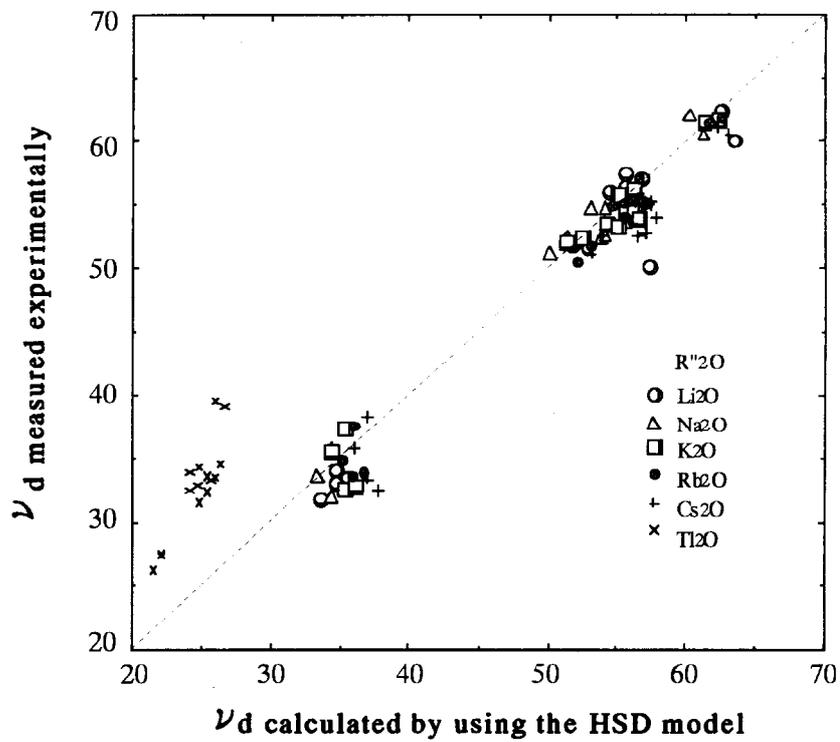


Fig.2.4. ν_d measured experimentally versus ν_d calculated by using the HSD model for R_2O .

Tl₂O含有ガラスにおいて計算された屈折率およびアッペ数は、実測値からの著しい隔たりを示した。Tl₂Oはその大きな蒸発速度のために高温のガラス融液から容易に蒸発することが知られている¹¹⁾。Table 2.4にSiO₂-ZnO系ガラスにおける三つのタイプ (RⁿOとしてLi₂O, Cs₂O, Tl₂Oを含む) のガラスの溶融前後の組成を示した。溶融前は調合組成であり、溶融後は化学分析された組成である。Li₂OあるいはCs₂Oを含有するガラスは、溶融前後でほとんど変化していないのに対して、Tl₂O含有ガラスはその含有量が30%以上も減少していた。以上より、Tl₂O含有ガラスにおけるHSD法で計算された屈折率およびアッペ数の実測値からの大きな隔たりは、Tl₂Oの著しい蒸発による組成変動によるものと考えられる。

Table 2.4. Chemical analysis of three types of glass compositions before and after melting

Lens type	I		II		III	
	Before	After	Before	After	Before	After
Glass composition (mol%)	60SiO ₂	61.2SiO ₂	60SiO ₂	59.7SiO ₂	60SiO ₂	61.3SiO ₂
	20ZnO	18.8ZnO	20ZnO	20.5ZnO	20ZnO	21.3ZnO
	10Li ₂ O	9.9Li ₂ O	10K ₂ O	10.0K ₂ O	10Na ₂ O	10.7Na ₂ O
	10Na ₂ O	10.1Na ₂ O	10Cs ₂ O	9.8Cs ₂ O	10Tl ₂ O	6.7Tl ₂ O

2.4.1.2 M_mO_n に対して

Table 2.3(a)~(p)のデータから、M_mO_n (MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, PbO, B₂O₃, TiO₂) の側面から見た実測値およびHSD法による計算値の屈折率およびアッペ数の関係として、Fig. 2.5 および Fig. 2.6 にそれぞれ示した。つまり、Fig. 2.5 および Fig. 2.6 のデータは、Fig. 2.3 および Fig. 2.4 のデータと全く同じものをガラス群のシンボルを変えて表示したものである。

Fig. 2.5 において、B₂O₃を含有するガラスの屈折率は、対角線よりかなりのずれが観察された。この欠点に関しては、数人の研究者がHSD法が改訂されるべきであることを指摘している^{7,8,12)}。実際、Krishna & Sharma¹²⁾はより正確な結果を与えるHSD法の改訂について研究している。しかしながら、本章ではホウ素 (B) の屈折因子 (a_M) の改訂は行わなかった。理由は、HSD法ではホウ酸異常現象^{13,14)}を考慮して、B₂O₃およびアルカリ酸化物 (R₂O) 濃度に応じてBの屈折因子を変化させているが、ここで実験したガラスはB₂O₃およびR₂O濃度が固定してあり、このホウ酸異常現象が扱えなかったからである。

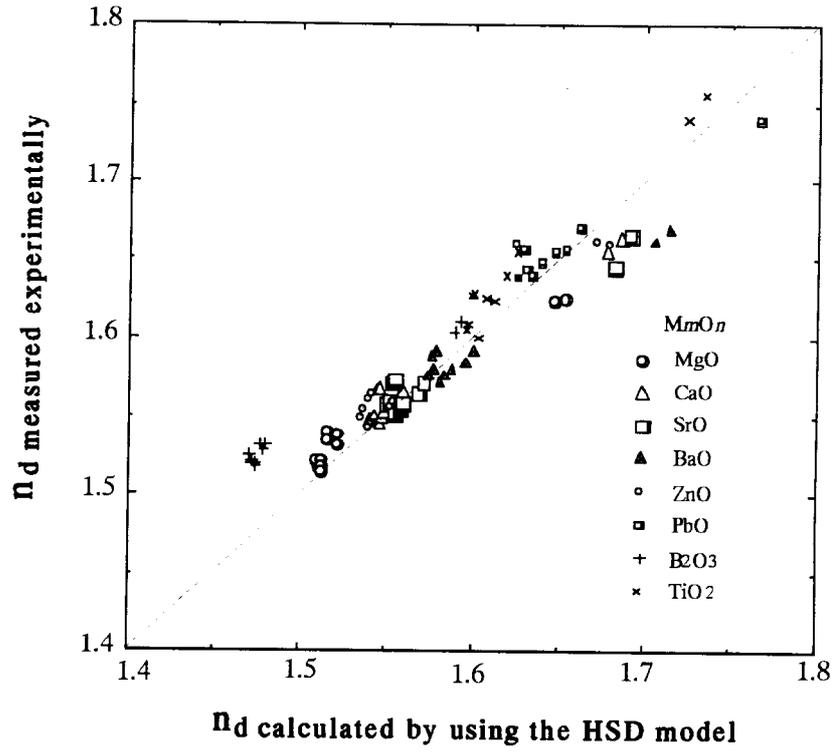


Fig.2.5. n_d measured experimentally versus n_d calculated by using the HSD model for M_mO_n .

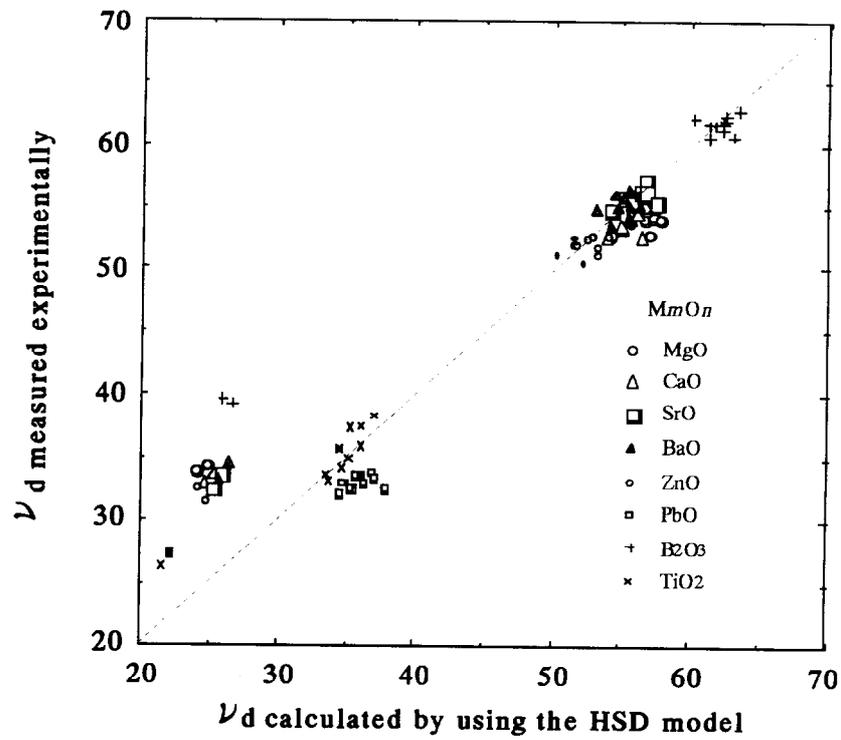


Fig.2.6. ν_d measured experimentally versus ν_d calculated by using the HSD model for M_mO_n .

以上のように、二通りの視点からHSD法の適合性を調べた結果、 Cs_2O , Tl_2O , B_2O_3 など正確さに欠ける成分が存在するものの、屈折率分布型レンズ用のガラス組成に対して、その光学特性を大まかに予測することにおいてHSD法は有効なことがわかった。

2.4.2 HSD法による屈折率分布型レンズ特性の予測

HSD法により求めたガラスの光学特性（屈折率およびアッペ数）を使って計算したレンズ特性である gr_0 および $\Delta g/g$ を、実測したガラスの光学特性から計算した gr_0 および $\Delta g/g$ と比較することを試みた。ここで、その比較はTable 2.1に示された三つのタイプのイオン交換の組み合わせにおいて行った。

Fig. 2.7に $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ と $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換における gr_0 の M_mO_n 成分依存性を示した。図中には、その gr_0 の値が極端に小さいか、あるいはほぼゼロになったために、 $\text{Cs}^+\text{-K}^+$ イオン交換の結果は示していない。これは前述したHSD法でのCsの屈折因子(a_M)の小さな見積もりに起因している。つまり、その小さな見積もりにより、Fig. 2.8に示すようにHSD法で計算された屈折率分布型レンズの中心と周辺の屈折率差がほとんど生じなくなり、式(2.2)により gr_0 がほぼゼロになるためである。

Fig. 2.7 から、 $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換におけるHSD法に基づく gr_0 および実測値に基づく gr_0 の二組の値は、 MgO あるいは TiO_2 を含有するガラスを除いて非常によい一致を見た。そして、HSD法に基づく予測によれば、すべての M_mO_n 含有ガラスにおいて、 $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換はある程度の大きさの gr_0 、 NA_0 で0.2近くの明るさを達成できることがわかった。加えて、 MgO あるいは TiO_2 含有ガラスは、HSD法を基礎とした gr_0 の予測精度は悪いけれども、一連の M_mO_n 成分含有ガラスの中で最も gr_0 が大きく取れる、つまり MgO で $\text{NA}_0 \sim 0.24$ 、 TiO_2 で $\text{NA}_0 \sim 0.3$ の明るいレンズが達成可能なことがわかった。

一方、 $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換では、二組の gr_0 の間にはある一定の傾向が認められた。つまり、 TiO_2 を含有するガラス以外は、HSD法に基づく gr_0 は実測値に基づく gr_0 よりも常に0.05程度高くなった。しかしながら、ここでも $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換と同様、 MgO あるいは TiO_2 を含有するガラスを除いて、すべての M_mO_n 含有ガラスにおける二組の gr_0 の変化傾向はほぼ一致することが認められた。

以上のように、HSD法を基礎とする gr_0 の予測は、 $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ と $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換の場合、実際にガラスを溶融しイオン交換する前に、その屈折率分布型レンズがどれぐらいの明るさを持つかを大まかに推定するには有効な方法と言える。

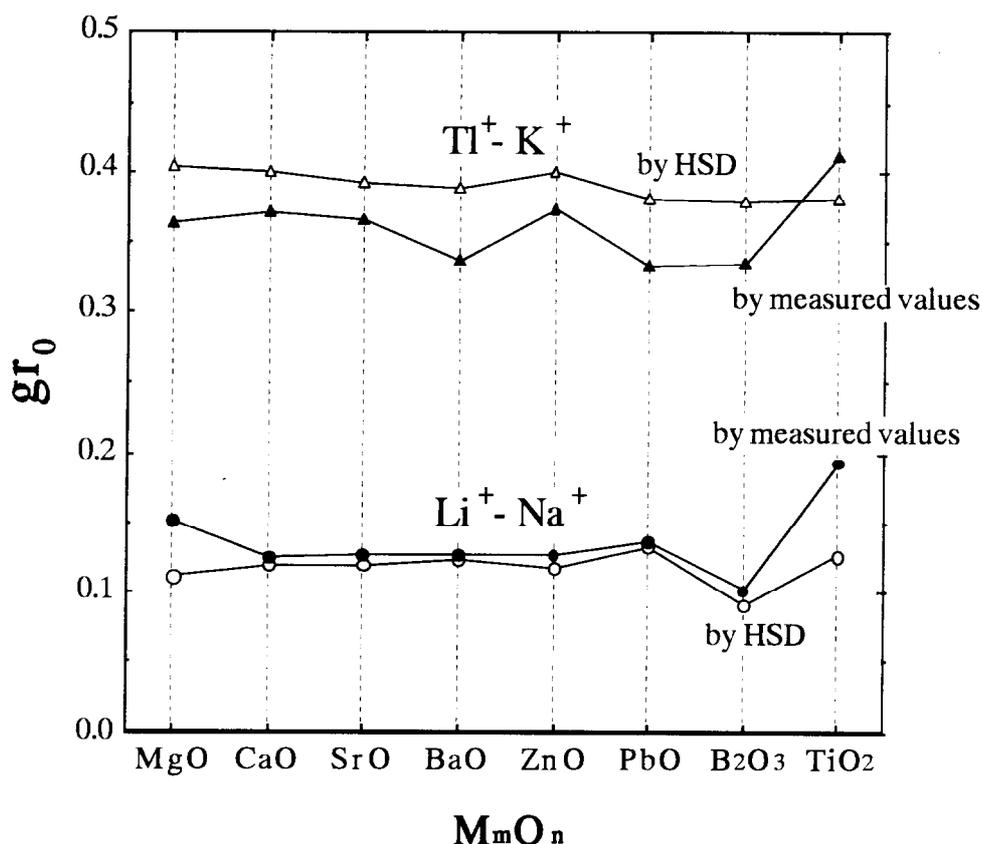


Fig.2.7. Dependence of the normalized gradient constant, gr_0 , on the compound $M_m O_n$ for the $Li^+ - Na^+$ and $Tl^+ - K^+$ ion exchanges, respectively.

- \circ gr_0 by HSD model for Li_2O
- \bullet gr_0 by measured optical values for Li_2O
- \triangle gr_0 by HSD model for Tl_2O
- \blacktriangle gr_0 by measured optical values for Tl_2O

Fig.2.9 に $Li^+ - Na^+$ と $Tl^+ - K^+$ イオン交換における $\Delta g/g$ の $M_m O_n$ 成分依存性を示した。この場合は、 gr_0 の場合よりもさらに HSD 法を基礎とする予測の精度が劣ることがわかった。Fig.2.9 からは、 $Li^+ - Na^+$ イオン交換で作製される屈折率分布型レンズの色収差は PbO 含有ガラスで大きく逆転するものの、いずれも低い値を持つことが予測された。他方、 $Tl^+ - K^+$ イオン交換では HSD 法に基づき予測された $\Delta g/g$ は、いずれも 0.06 弱となり、実測の光学特性を用いた計算値のような $M_m O_n$ に依存する傾向は認められなかった。また、両者の乖離は、先に考察したように、ガラス熔融における Tl_2O の蒸発によるガラス組成の大きな変動に起因していると思われる。

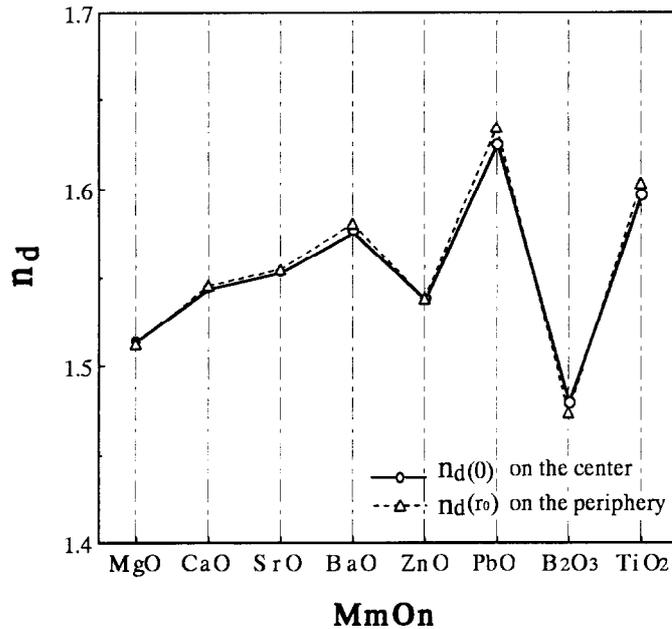


Fig.2.8. Dependence of the refractive index calculated by using the HSD model, on the compound M_mO_n in silicate glasses containing Cs_2O .

○ refractive index on the center $n_d(0)$

△ refractive index on the periphery $n_d(r_0)$

しかしながら、精度の悪さはあるものの、 Tl^+K^+ イオン交換による屈折率分布型レンズの色収差のオーダーが Li^+Na^+ イオン交換の色収差に比べてどれも極めて大きい値となることは予測できることがわかった。つまり、 Tl^+K^+ イオン交換により得られるレンズはどれも 10^2 のオーダーの大きな色収差となり、カラー化への対応が難しいと思われる。屈折率分布型レンズの場合、色収差はそのオーダーがわかればある程度実用的であることを考えれば、HSD法を基礎とする色収差の予測は有効かもしれない。

以上の実験結果から、HSD法を基礎とするレンズ特性の予測は、 Li^+Na^+ あるいは Tl^+K^+ イオン交換において、実際のガラス溶融の前にその概略値を求めるのに有効であることがわかった。しかしながら、 Cs^+K^+ イオン交換の場合は、HSD法ではほとんど予測ができないことがわかった。また、一般に Li^+Na^+ イオン交換はある程度の明るさとカラー化対応可能な範囲の小さな色収差を持つレンズを、 Tl^+K^+ イオン交換は大きな明るさと大きな色収差のレンズをそれぞれ達成することが予測できた。さらに、HSD法を基礎とする予測の精度は悪かったけれども、カラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせは、 MgO あるいは TiO_2 を含有するガラスを Li^+Na^+ イオン交換させることで達成される可能性が高いことがわかった。ただし、ここで十分注意を要するのは、ここで検討したガラスはすべてイオン交換に関わるリチウムおよびタリウムイオ

ンのガラス中含量が10mol%であったことである。この量の範囲が大きく変わったとき、HSD法による予測の精度がどう変わるかは検討されていない。

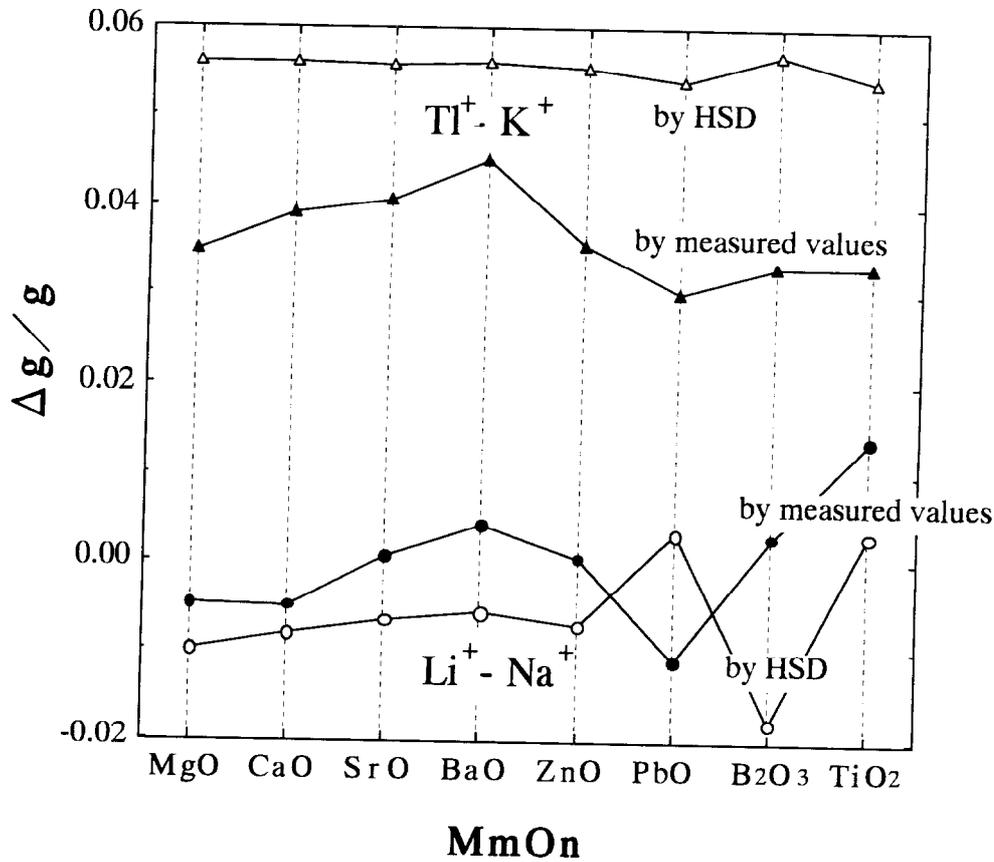


Fig. 2.9. Dependence of the chromatic aberration on the compound $M_m O_n$ for the $Li^+ - Na^+$ and $Tl^+ - K^+$ ion exchanges, respectively.

- $\Delta g/g$ by HSD model for Li_2O
- $\Delta g/g$ by measured optical values for Li_2O
- △ $\Delta g/g$ by HSD model for Tl_2O
- ▲ $\Delta g/g$ by measured optical values for Tl_2O

2.5 結論

(1) 一般的にイオン交換に使用されてきたガラス組成からHSD法により計算した光学特性である屈折率とアッベ数を実測値と比較した結果、 Cs_2O , Tl_2O , B_2O_3 を含むガラスを除けば、概ね両者の値は一致したことから、HSD法は光学特性を大まかに予測することにおいて有効なことがわかった。

(2) Cs_2O 含有ガラスにおけるHSD法で計算された光学特性の実測値からの一定のず

れはHSD法においてCsの屈折因子 (a_M) が実際よりも小さく与えられたことに起因すると推定される。

(3) Tl_2O 含有ガラスにおけるHSD法で計算された光学特性の実測値からの大きな隔たりは、 Tl_2O の著しい蒸発による組成変動によるものと考えられる。

(4) B_2O_3 含有ガラスの屈折率は実測値よりかなりのずれが観察されたが、これもHSD法でのBの屈折因子 (a_M) の精度の悪さに起因すると考えられる。

(5) HSD法を基礎とするレンズ特性の予測は、 Li^+Na^+ あるいは Tl^+K^+ イオン交換において、実際のガラス溶融の前にその概略値を求めるのに有効であることがわかった。

(6) そして、 Li^+Na^+ イオン交換はある程度の明るさと小さな色収差を持つレンズを、 Tl^+K^+ イオン交換は大きな明るさと大きな色収差のレンズをそれぞれ達成することが予測できた。

(7) HSD法を基礎とする予測によって、カラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせは、 MgO あるいは TiO_2 を含有するリチウム系ガラスを Li^+Na^+ イオン交換させることで達成される可能性が高いことがわかった。

(8) ただし、ここではイオン交換に関わるリチウムおよびタリウムイオンのガラス中含量は10mol%と固定されているため、その量が大きく変わったときのHSD法の予測の精度については検討されていない。

第2章の参考文献

- 1) M. L. Huggins, "The refractive index of silicate glasses as a function of composition," *J. Opt. Soc. Am.*, 30(10), 495-504 (1970).
- 2) M. L. Huggins, "The dispersion of silicate glasses as a function of composition," *J. Opt. Soc. Am.*, 30(11), 514-8 (1940).
- 3) M. L. Huggins, K. H. Sun and D. O. Davis, "The refractive index of silicate glasses as a function of composition II," *J. Opt. Soc. Am.*, 32(11), 635-50 (1942).
- 4) K. Nishizawa, "Principle and application on gradient index optical imaging," *The review of laser engineering*, 8(5), 748-759 (1980).
- 5) 西沢紘一, "セルフオックレンズの光学特性とその応用," *工業材料*, 28(10), 85-96 (1980).
- 6) K. Nishizawa, "Chromatic aberration of the Selfoc lens as an imaging system," *Appl. Opt.*, 19(7), 1052-1055 (1980).
- 7) S. D. Fantone, "Refractive index and spectral models for gradient-index lenses," *Appl. Opt.*, 22(3), 432-440 (1980).
- 8) D. P. Ryan-Howard and D. T. Moore, "Model for the chromatic properties of gradient-index glass," *Appl. Opt.*, 24(24), 4356-4366 (1985).
- 9) K. Siva Rama Krisna and Anurag Sharma, "Chromatic aberrations of radial gradient-index lenses I. Theory," *Appl. Opt.*, 35(7), 1032-1036 (1996).
- 10) K. Siva Rama Krisna and Anurag Sharma, "Chromatic aberrations of radial gradient-index lenses II. Selfoc lenses," *Appl. Opt.*, 35(7), 1037-1040 (1996).
- 11) Y. Kaite and T. Yamagishi, "Seal glass suitable for closed melting systems," *XIV Int. Congr. on Glass*, New Delhi India, Vol.II, 437-444 (1986).
- 12) K. Siva Rama Krishna and Anurag Sharma, "Model for analyzing optical properties of silicate glasses," *Appl. Opt.*, 33(34), 8030-8035 (1994).
- 13) D. L. Griscom, "In Borate glass: structure, properties and applications," Edited by L. D. Pye, V. D. Frechette and N. J. Kreidl. Plenum, New York. pp.11.
- 14) G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos and M. A. Karakassides, "Structure of borate glasses. Part.2. : Alkali induced network modifications in terms of structure and properties," *Phys. Chem. Glasses*, 31(1), 109-116 (1991).

第3章 Li⁺-Na⁺イオン交換によるカラー用高開口角ガラス組成の研究

3.1 序論

第2章において、カラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせは、MgOあるいはTiO₂を含有するリチウム系ガラスをLi⁺-Na⁺イオン交換させることで達成される可能性が高いことがわかった。そこで、それを元にしたガラス組成を実際に熔融・紡糸し、Li⁺-Na⁺の組み合わせのイオン交換により屈折率分布型レンズを作製して、その特性からカラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成を検討した。

3.2 従来のリチウム系屈折率分布型レンズの開口角

第2章では低色収差かつ高開口角が得られるガラス組成はMgOあるいはTiO₂を含有するリチウム系ガラスで、そのイオン交換の組み合わせはLi⁺-Na⁺であることを確認したものの、具体的にどんなガラス組成を選べば目標のレンズ特性を満足させることができるかの指針は得られていなかった。従来、屈折率分布型レンズ用のガラス組成はほとんどが試行錯誤によって見つけられてきたのが実状であった。そこで、これまでLi⁺-Na⁺イオン交換によって量産された屈折率分布型レンズ（以下、リチウム系屈折率分布型レンズと記述）のガラス組成とそのレンズ特性を比較することで、旧来の試行錯誤の方法から抜け出すための知見が得られないかを調べた。

Table3.1 にこれまでに量産化に成功したりチウム系屈折率分布型レンズの母材組成と得られた最大開口角 (θ_{\max}) をまとめた¹⁾。また、表には前章で検討されたHSD法によって計算された θ_{\max} も示した。これら母材はSiO₂-MgO-BaO-PbO-TiO₂-Li₂O-Na₂O系のガラスであり、いずれも100~200種類のガラスを実際に熔融しNaNO₃熔融塩中でイオン交換してレンズを作製することで選ばれてきた。

Fig.3.1 にはTable3.1 に示された6種類のガラス (Li1~Li6) のLi₂O含有量とレンズ化した時の θ_{\max} の関係を示した。図中には、Table3.1と同じくHSD法によって計算された θ_{\max} も示した。

まず、HSD法による θ_{\max} の予測の精度について調べてみる。確かに前章で検討したようにLi₂O含有量が10mol%前後での予測の精度は高いことがFig.3.1よりわかる。しかしながら、Li₂O含有量が10mol%から離れるに従って両者のずれが大きくなり、特にLi₂O含有量が16mol%のLi6では、HSD法による予測の θ_{\max} が14.5° に対して、実際は12.0° と極めて小さな θ_{\max} の値となる。つまり、HSD法による予測は、Li₂O含有量が10mol%近辺におい

では有効であるが、それを離れるに従って精度は低下する。これは、ただ単に Li_2O 含有量を増量させたガラスのイオン交換前後の屈折率をHSD法で計算し θ_{\max} を予測するだけでは、実際にカラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成を見つけられないことを暗示している。

Table 3.1. Compositions of typical mother glasses that contains Li^+ for the ion exchange with NaNO_3 molten salt and the maximum acceptance angles (θ_{\max}) calculated by HSD model and the observed maximum acceptance angles of the gradient-index rod lenses

Glass code	Glass composition (mol.%)							θ_{\max} (deg.)	
	SiO_2	MgO	BaO	PbO	TiO_2	Li_2O	Na_2O	calculated by HSD	observed
Li1	58.0	12.0	-	6.0	4.0	8.0	12.0	9.9	9.0
Li2	57.0	12.5	2.0	6.0	4.0	9.0	9.5	10.7	10.3
Li3	57.0	14.0	2.0	6.0	4.0	9.0	8.0	10.7	10.9
Li4	56.0	14.0	2.0	6.0	3.5	9.5	9.0	11.0	11.8
Li5	56.0	14.0	2.0	6.0	4.0	10.0	8.0	11.3	12.5
Li6	52.0	16.0	-	4.0	8.0	16.0	4.0	14.5	12.0

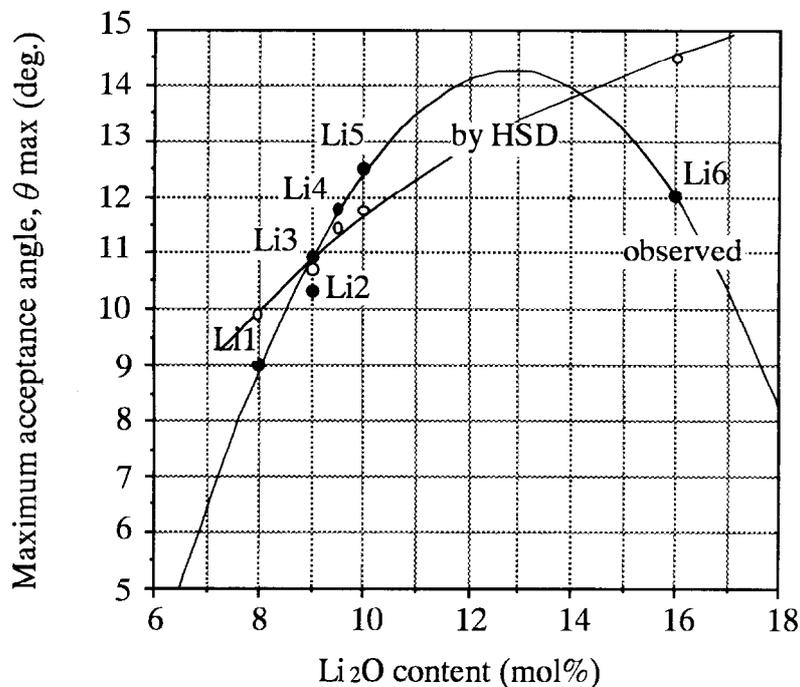


Fig.3.1. Maximum acceptance angle (θ_{\max}) calculated by HSD model and observed θ_{\max} of the gradient-index rod lens fabricated by an ion exchange with NaNO_3 molten salt versus Li_2O contents in their typical mother glasses.

そこで、改めてFig.3.1における Li_2O 含有量と実際の θ_{\max} の相関を見てみる。 Li_2O 含有量が8mol%から10mol%へと増加するLi1~Li5において、 θ_{\max} も 9° から 12.5° へと徐々に増加するが、一連のガラスの中で最高の Li_2O 含有量16mol%を持つLi6では、 12° と θ_{\max} はLi5よりもかえって小さい値となった。Li⁺-Na⁺イオン交換で屈折率分布が形成されることから単純に考えれば、より多くの Li_2O 含有量を持つガラスの方が屈折率差(Δn)が多く取れることになり、より大きな θ_{\max} が期待される。しかしながら、ここで示したように従来のリチウム系屈折率分布型レンズの θ_{\max} は必ずしも Li_2O 含有量に比例していなかった。したがって、より高開口角を持つレンズを得るためには、母材ガラス中の Li_2O 含有量だけが開口角の決定因子ではない。

ここでは、従来ガラスのデータからさらに高い開口角を得るガラス組成の方向を考えてみる。まず、Fig.3.1の各ガラスの θ_{\max} を仮に二次曲線で回帰してみると、最高の θ_{\max} を得るのに適した Li_2O 含有量があることになる。ちなみに、その際の極大の θ_{\max} は 14° 近辺にあり、その Li_2O 含有量は13mol%程度となった。したがって、より最適な Li_2O 含有量を見つけることが方向として見えてくる。

また、屈折率分布型レンズはイオン交換で作られるが、最終的にそのイオン交換をどこで止めるかは、一般に最も滑らかな（後述する像面湾曲の小さな）画像が達成されたときとなる。ここで、滑らかな画像は、そのレンズの屈折率分布が式(1.2)の放物線分布に限りなく近づくときに得られる。しかしながら、計算上は最高の Δn を持つLi6の θ_{\max} が 12° となった結果より、イオン交換において最適な屈折率分布が得られるタイミングで必ずしも最大の屈折率差 Δn が取れるとは限らない。Li⁺-Na⁺イオン交換は、ガラスと熔融塩の界面では確かにLi⁺イオンとNa⁺イオンの交換現象であるが、ガラス内部では二つのイオンの相互拡散現象である。このことから、最適なLi⁺イオンの濃度分布を形成するには、スムーズな相互拡散が必要になると推察される。したがって、ガラスにおける最適な Li_2O 含有量を見つけることは、もう一つのアルカリイオン源である Na_2O の量も最適化することが必要であることを示唆している。

以上より、この章では Li_2O および Na_2O の含有量のバランスを考慮してガラス組成を検討することにした。

3.3 実験方法

3.3.1 ガラス熔融とイオン交換

従来の母材である SiO_2 - MgO - BaO - PbO - TiO_2 - Li_2O - Na_2O 系ガラスを基本に、三つの方向のガラス組成を選んだ。つまり、基本ガラス組成に

①TiO₂の増量

②ZrO₂の添加

③La₂O₃の添加

を行った。この目的はガラスの屈折率を増大させることにある。つまり、式(2.2)からわかるように、より大きな θ_{\max} を得るためには、より大きな屈折率差 (Δn) だけではなく、より大きな中心の屈折率 ($n(0)$) が有効だからである。

はじめにガラス重量として約200gになるように試薬特級の原料を調合し、よく混合した。その原料バッチを1100℃のアルミナるつぼ中で約2時間熔融したのち、白金るつぼに移し変えて約1200℃で約3時間熔融した。そのガラス融液を熔融中1時間ごとに石英棒を用いて攪拌しながら均一なガラス融液とした。その後、白金ルツボを炉内から取り出し、保温しながら石英棒を使ってガラス融液を直上に引き上げて、直径0.6mm前後のガラスファイバーに紡糸した。残ったガラスはステンレス盤上にキャストし、約550℃より約12時間かけて室温まで徐冷しガラスブロックを得た。

得られたガラスファイバーは460~490℃のNaNO₃熔融塩中に浸漬し、レンズ化の状態をモニターしながら、最もスムーズな屈折率分布となったこと、つまり後述する像面湾曲の小さくなったことを確認してイオン交換を終了させた。イオン交換時間はガラス組成に依存したが、ほぼ20~60時間に収まった。

3.3.2 レンズの光学特性の評価

ガラスブロックの屈折率とアッペ数はアッペ屈折率計にて測定した。レンズの光学特性としてレンズ周期 (P) と像面湾曲をFig.3.2 に示す方法を用いて測定した²⁾。

予測していたレンズ周期の長さで切断研磨したガラスファイバーの片端面を直接テストターゲットに接触させて、もう一方の端面に結像したテストチャートを顕微鏡で観察した。この際、光源としてハロゲンランプを、テストチャートとしては30 μ mの幅で30 μ mの間隔を持つ格子縞パターンを用いた。この格子縞パターンがガラスファイバーの端面に結像しない時は、そのガラスファイバーの長さで結像の位置からPを推定し直してガラスファイバーを再研磨した。そして、格子縞パターンがガラスファイバーの端面全体にほぼ結像する時のレンズ長からPを求めた。レンズの最大開口角 (θ_{\max}) は、そのPを用いて式(2.1)から求めた。その際、レンズ中心の屈折率である $n(0)$ はガラスブロックの屈折率を代用することにした。また、格子縞パターン像の微妙な湾曲、つまり像面湾曲を顕微鏡によりミクロン単位で読みとった。ここで、Fig.3.2の上部に示すように、その像面湾曲の量は ΔF で、その符号は空間側にプラス、ガラスファイバー内部にマイナスと定義した。イオン交換の終点は、この像面湾曲が全体的に最も小さな値となるところを選んだ。

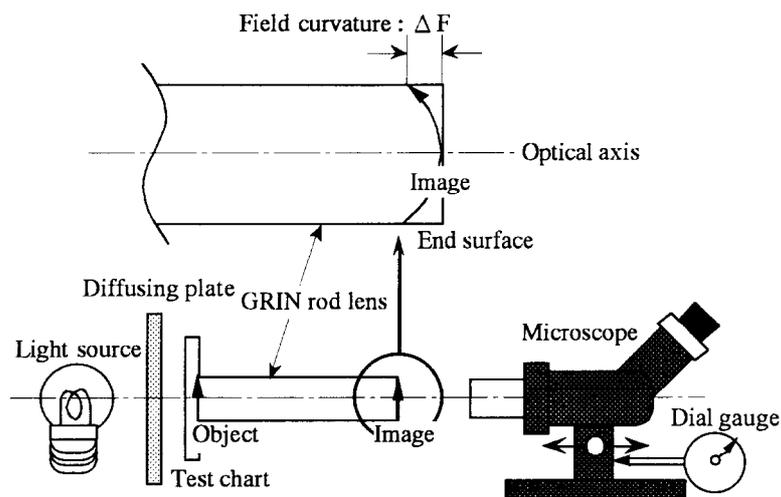


Fig.3.2. Optical setup for measuring the periodic length and the field curvature of the gradient index rod lens. The extent of the field curvature is defined as the quantity of deviation (ΔF) of the image plane from the focal plane on the axis.

3.4 結果と考察

3.4.1 ガラスの適正

Table3.2 にガラス組成とその光学特性およびレンズ特性として θ_{\max} および像面湾曲(ΔF)をまとめた。ここで、 ΔF はレンズ長さが2ピッチ（レンズ周期）のときの値である。表からわかるように、三つの方向のガラス組成すべてにおいて、 Li_2O が増すほど θ_{\max} は大きくなる傾向が見られるが、顕著ではない。また、 θ_{\max} はFig.3.1に示した従来のレンズの回帰曲線から予想されたりチウム系ガラスにおける最大値の 14° を越えるガラスがいくつか見つかった。ただし、表を見る限りでは、その達成条件ははっきりしない。

詳しいガラス組成と θ_{\max} の関係の考察に入る前に、先の三つの方向のガラス組成の溶融時の適正について記述する。Table.3.2より、① TiO_2 の増量および③ La_2O_3 の添加は屈折率を上昇させる効果が認められたが、② ZrO_2 の添加は屈折率がほとんど上昇しなかったことがわかった。

① TiO_2 の増量・・・ガラスの溶融性あるいは粘性などにほとんど影響せず、最も扱いやすい成分である。しかしながら、ここで実験したガラスにおける最大の含有量7.5mol%を越えると、ガラスが褐色に着色することがあり注意を要する。総合的に判断すると最も効果の期待される候補である。

② ZrO_2 の増量・・・ガラス溶融性において難がありガラス化しにくく未溶解として残りやすい。加えて、屈折率上昇の効果も見込めず、有効な候補とはなり得ない。

③ La_2O_3 の添加・・・この成分はガラス溶融性が悪いこと、ガラスの粘性を低下させるため失透性が高くなる。かつ、コストも高い原料であり、工業的には使うメリットが少ない。レンズ性能の大幅な改善が見込めなければ、添加する価値がないと考えられる。

3.4.2 Li_2O および Na_2O とレンズ特性

先の知見の上に立って、改めて前節で記述した Li_2O および Na_2O の含有量のバランスを考慮してガラス組成と θ_{\max} の関係を考えてみる。

① Li_2O と θ_{\max}

Fig.3.3にガラス中の R_2O （アルカリ金属酸化物、ここでは $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ）量と θ_{\max} との関係を示した。ここで、図中のプロットはガラス中の Li_2O 量ごとに示してある。同じ R_2O 量の場合は、 θ_{\max} は Li_2O 量に比例する関係がある。 R_2O 量が増加すると、同じ Li_2O の量でも θ_{\max} が低下する傾向が明らかである。それも Li_2O が少ないほど、その低下の程度は著しい。したがって、同量の Li_2O を持つガラスにおいて、より高い θ_{\max} を得るには、 R_2O 量を少なくすることが有効である。

しかしながら、実際の量産を考えた場合、 Li_2O と R_2O には好適な範囲が考えられる。 Li_2O は失透を発生させやすいためにガラスにあまり多量に含有させることは好ましくない。今回溶融したガラスでは Li_2O 量を13.5mol%以上とするとガラスを紡糸している最中に失透を起こしやすくなるため、上限は13mol%とした。

逆に、 Li_2O 量が少なければ失透には有利であるが、少な過ぎると大きな屈折率差を与えることができなくなり θ_{\max} を高くできないという欠点が出る。今回の一連のガラスでも Li_2O 量が11mol%では、 R_2O が18mol%のときにのみ辛うじて 13.8° の θ_{\max} が得られた。したがって、 Li_2O の下限は11mol%とした。

② R_2O と θ_{\max}

次に R_2O であるが、これは量産を踏まえたガラスの溶融性の観点からその好適範囲が決まる。今回、 R_2O が18mol%未満ではガラスが極めて粘調になり、溶融温度が 1400°C 以上必要となることとイオン交換の時間が長くなることから、 R_2O の下限は18mol%とした。

一方、 R_2O が23mol%を越えると、多量のアルカリイオンによってガラスの網目形成が寸断され、いわゆる非架橋酸素が増加するため、ガラス転移点あるいは軟化点を下げてガラスを不安定にする。具体的には、紡糸中あるいは徐冷中に失透が発生しやすくなる。また、イオン交換時間も極めて短くなり、レンズ化の制御が難しいという欠点も生ずる。上述のように、 R_2O が23mol%を越えると量産には不適となるため、 R_2O の上限は23mol%とした。

Table 3.2. Compositions of mother glasses investigated in the ion exchange experiment with NaNO_3 molten salt and the resulting optical properties, θ_{\max} and ΔF , of the gradient index rod lenses

Glass composition (mol%)									R_2O	$\text{Li}_2\text{O}/$	$n_{d,\text{meas.}}$	$U_{d,\text{meas.}}$	θ_{\max}	ΔF
SiO_2	MgO	BaO	PbO	TiO_2	ZrO_2	La_2O_3	Li_2O	Na_2O	(mol%)	Na_2O			(deg.)	(μm)
54.5	14	2	6	5.5			11	7	18.0	1.571	1.6392	38.5	13.8	- 60
55	12.5	2	6	5.5			11	8	19.0	1.375	1.6307	39.8	13.3	- 35
55	12	2	6	5			11	9	20.0	1.222	1.6251	39.2	13.0	- 25
53.5	12	2	6	5.5			11	10	21.0	1.100	1.6312	39.7	11.2	- 20
54.5	10	2	6	5.5			11	11	22.0	1.000	1.6214	40.1	10.2	- 20
56	14	2	6	5.5			11.5	5	16.5	2.300	1.6376	39.0	15.3	- 150
56	10	2	6	5.5			11.5	9	20.5	1.278	1.6279	37.9	14.1	- 50
56	7.5	2	6	5.5			11.5	11.5	23.0	1.000	1.6214	37.8	13.2	- 25
54	14	2	6	5.5			11.5	7	18.5	1.643	1.6416	38.8	14.8	- 110
52	14	2	6	5.5			11.5	9	20.5	1.278	1.6414	37.7	14.1	- 45
49.5	14	2	6	5.5			11.5	11.5	23.0	1.000	1.6403	37.8	13.1	- 30
52	14	2	6.5	5.5			11.5	8.5	20.0	1.353	1.6483	38.9	14.2	- 55
56	12	2	6	5.5			11.5	7	18.5	1.643	1.6343	39.4	14.6	- 100
56	12	2	5	3	3		11.5	7.5	19.0	1.533	1.6290	39.6	14.3	- 65
53	12	2	5	3		3	11.5	10.5	22.0	1.095	1.6491	40.1	13.0	- 35
56	12	2	6	5			12	7	19.0	1.714	1.6399	38.8	14.8	- 120
55.5	12	2	6	5			12	7.5	19.5	1.600	1.6365	38.8	14.3	- 100
55	12	2	6	5			12	8	20.0	1.500	1.6341	38.6	14.4	- 75
54	12.5	2	6	5.5			12	8	20.0	1.500	1.6352	38.7	14.8	- 75
54.5	12.2	2	6	5.5			12	7.8	19.8	1.538	1.6348	39.0	14.7	- 95
51.5	14	2	6.5	5.5			12	8.5	20.5	1.412	1.6456	37.2	14.6	- 65
52	14	2	6.5	5.5			12	8	20.0	1.500	1.6462	39.3	14.4	- 60
55	12	2	5	3.5	3		12	7.5	19.5	1.600	1.6291	39.6	14.7	- 80
55	12	2	5	3	3		12	8	20.0	1.500	1.6254	39.6	14.2	- 55
54	12	2	5	3	3		12	9	21.0	1.333	1.6273	39.1	13.7	- 45
55	12	2	6	3		2	12	8	20.0	1.500	1.6402	40.1	14.8	- 75
55	12	2	5	3		3	12	6	18.0	2.000	1.6472	40.5	15.0	- 150
54	10	2	5	3		4	12	10	22.0	1.200	1.6518	41.1	13.6	- 45
55	12	2	6	5			12.5	7.5	20.0	1.667	1.6347	38.8	14.7	- 150
54.5	12	2	6	5			12.5	8	20.5	1.562	1.6342	38.9	14.4	- 100
53.5	12	2	5	6			12.5	9	21.5	1.389	1.6354	39.1	14.1	- 50
53.5	12	2	5	3	3		12.5	6.5	19.0	1.923	1.6343	39.2	15.1	- 150
51.5	12	2	5	3.5	4		12.5	9.5	22.0	1.316	1.6403	39.5	14.5	- 65
53.5	10	2	5	3.5	3		12.5	10.5	23.0	1.190	1.6355	39.4	13.9	- 40
51.5	12	2	5	3.5		3	12.5	9.5	22.0	1.316	1.6588	39.5	14.3	- 50
53.5	10	2	5	3.5		4	12.5	6	18.5	2.083	1.6665	40.2	15.3	- 175
55.5	13	2	6	5.5			13	5	18.0	2.600	1.6402	38.8	15.3	- 200
53	14	2	6	5.5			13	6.5	19.5	2.000	1.6399	39.1	15.1	- 175
52	13	2	6	5.5			13	8.5	21.5	1.529	1.6359	37.7	14.7	- 150
52	12	2	6	5			13	10	23.0	1.300	1.6400	38.4	14.1	- 65
52	14	2	6	5.5			13	8.5	21.5	1.520	1.6401	37.9	15.2	- 130
52	12	2	5	3	3		13	10	23.0	1.300	1.6288	39.6	14.2	- 70
53.5	12	2	5	3.5		3	13	9	21.0	1.625	1.6577	40.2	14.7	- 185

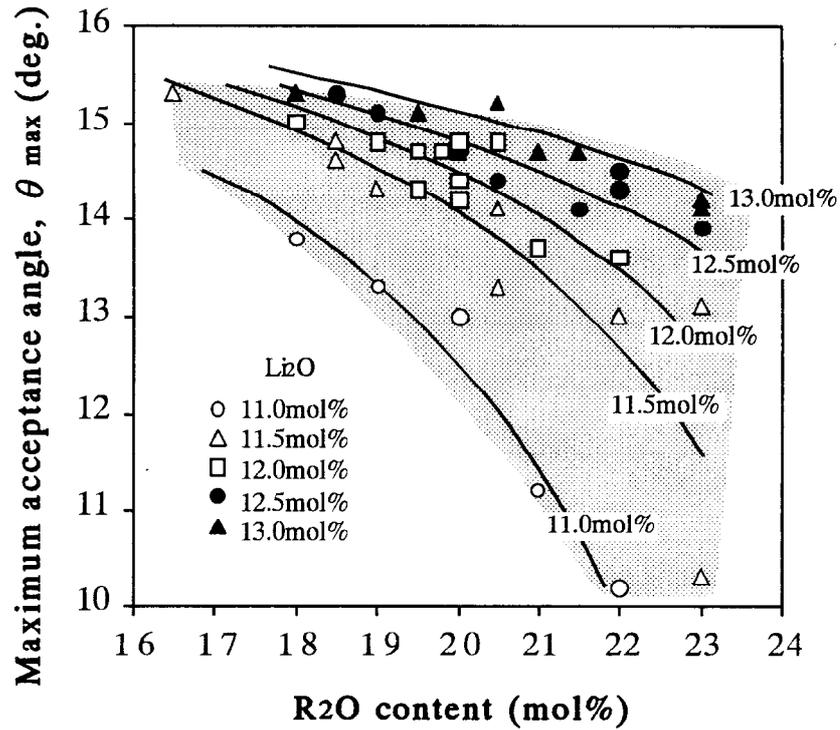


Fig.3.3. Maximum acceptance angles of the gradient index rod lenses as functions of R_2O content in the SiO_2 - MgO - BaO - PbO - TiO_2 - Li_2O - Na_2O glasses. The Li_2O content of the glasses is denoted beside each line. R_2O represents an alkaline metal oxide such as Li_2O or Na_2O . In this figure, R_2O means the total amount of alkaline metal oxide in the glass.

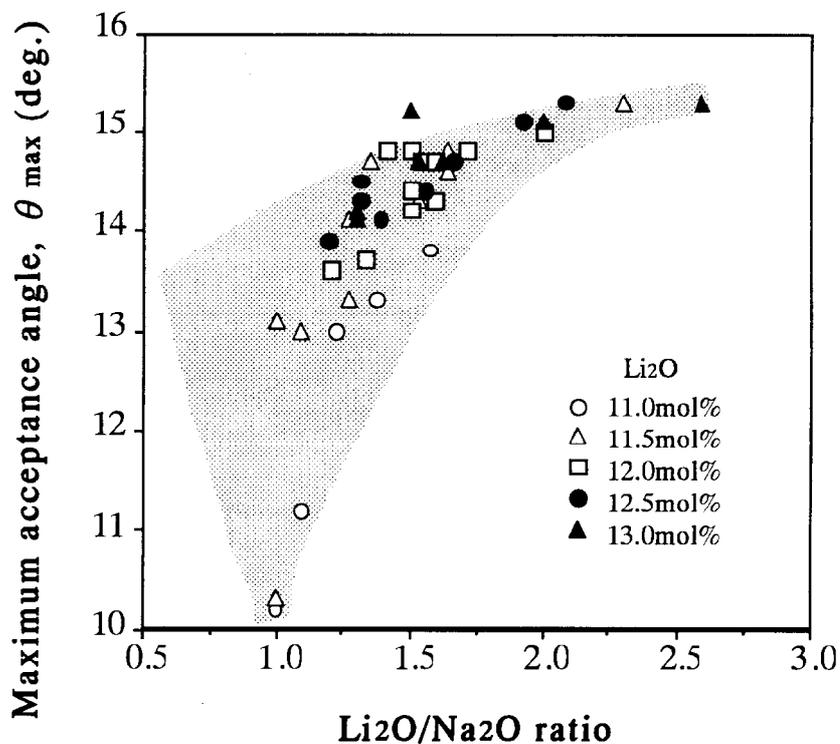


Fig.3.4. Maximum acceptance angles of the gradient index rod lenses as functions of the Li_2O/Na_2O ratio in the SiO_2 - MgO - BaO - PbO - TiO_2 - Li_2O - Na_2O glasses.

③Li₂O/Na₂O比と θ_{\max}

Table3.2のデータをLi₂OとNa₂Oの含有量の比率（以下、Li₂O/Na₂O比と記述）の視点から眺めてみる。Fig.3.4にLi₂O/Na₂O比と θ_{\max} との関係を示した。この図よりLi₂O/Na₂O比が大きくなるに従い θ_{\max} が増加するという相関が見られる。ただし、その傾向はLi₂O/Na₂O比の増加とともに徐々に鈍り、Li₂O/Na₂O比が2.0以上になるとほとんど飽和する。

これより、同じLi₂O量を持つガラスにおいて、Li₂O/Na₂O比が1.0から2.0の範囲では θ_{\max} はLi₂O/Na₂O比に比例して増加することがわかった。

3.4.3 θ_{\max} と像面湾曲

レンズの善し悪しは θ_{\max} だけでは決まらない。言い換えれば、レンズ特性は θ_{\max} の大きさだけで評価すべきものではない。いくら θ_{\max} が大きいレンズ、換言すればいくら明るいレンズでも、その画像伝送特性（画質）が劣っていればよいレンズとは言えない。そこで、Li₂O/Na₂O比と θ_{\max} の関係を、レンズの善し悪しの一つの判断材料であり、かつ屈折率分布型レンズのように端面が平坦なレンズにおいて評価しやすい収差である像面湾曲の観点から見直した³⁾。

母材ガラス系として、56SiO₂-(14-x)MgO-2BaO-6PbO-5.5TiO₂-11.5Li₂O-(5+x)Na₂O (in mol%: x=0, 2, 4, 6.5)を選んだ。Li₂O量は11.5mol%と一定にして、Na₂O量を5.0から11.5mol%まで4段階に変化させた。四つのガラスとも、すべてイオン交換の条件は同じとした。Table3.3に詳細なガラス組成とレンズ特性をまとめた。

Table3.3. Compositions of mother glasses investigated in the 56SiO₂-5.5TiO₂-(14-x)MgO-2BaO-6PbO-11.5Li₂O-(5+x)Na₂O glass (in mol%): a, x=6.5; b, x=4; c, x=2; d, x=0 and the resulting optical properties, θ_{\max} and ΔF , of the gradient index rod lenses

Glass number	Glass composition (mol%)							R ₂ O (mol.%)	Li ₂ O/Na ₂ O	θ_{\max} (deg.)	ΔF (μ m)
	SiO ₂	MgO	BaO	PbO	TiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O				
a	56.0	7.5	2.0	6.0	5.5	11.5	11.5	23.0	1.000	13.2	-25
b	56.0	10.0	2.0	6.0	5.5	11.5	9.0	20.5	1.278	14.1	-50
c	56.0	12.0	2.0	6.0	5.5	11.5	7.0	18.5	1.643	14.6	-100
d	56.0	14.0	2.0	6.0	5.5	11.5	5.0	16.5	2.300	15.3	-150

Fig.3.5には四つのレンズにおける $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比と θ_{max} の関係を示した。同じく図中に、それぞれのレンズの2ピッチ（レンズ周期）長における格子縞パターン像とそのときの像面湾曲の量（ ΔF ）も示した。Fig.3.5からわかるように、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が増すほどより高い θ_{max} が得られるものの、格子縞パターン像のピントの合う領域が小さくなっていき、明らかに画質が劣化していくことがわかる。このことは、 ΔF が $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が増すほど大きくなっていることから裏付けられる。工業的な経験から、通常の使用では ΔF を $50\mu\text{m}$ 程度までに押さえることが必要である。その結果、Table3.2から θ_{max} が 14° 程度を保ちながら ΔF がほぼ $50\mu\text{m}$ 以内となる $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の範囲を選ぶと1.3~1.6となった。

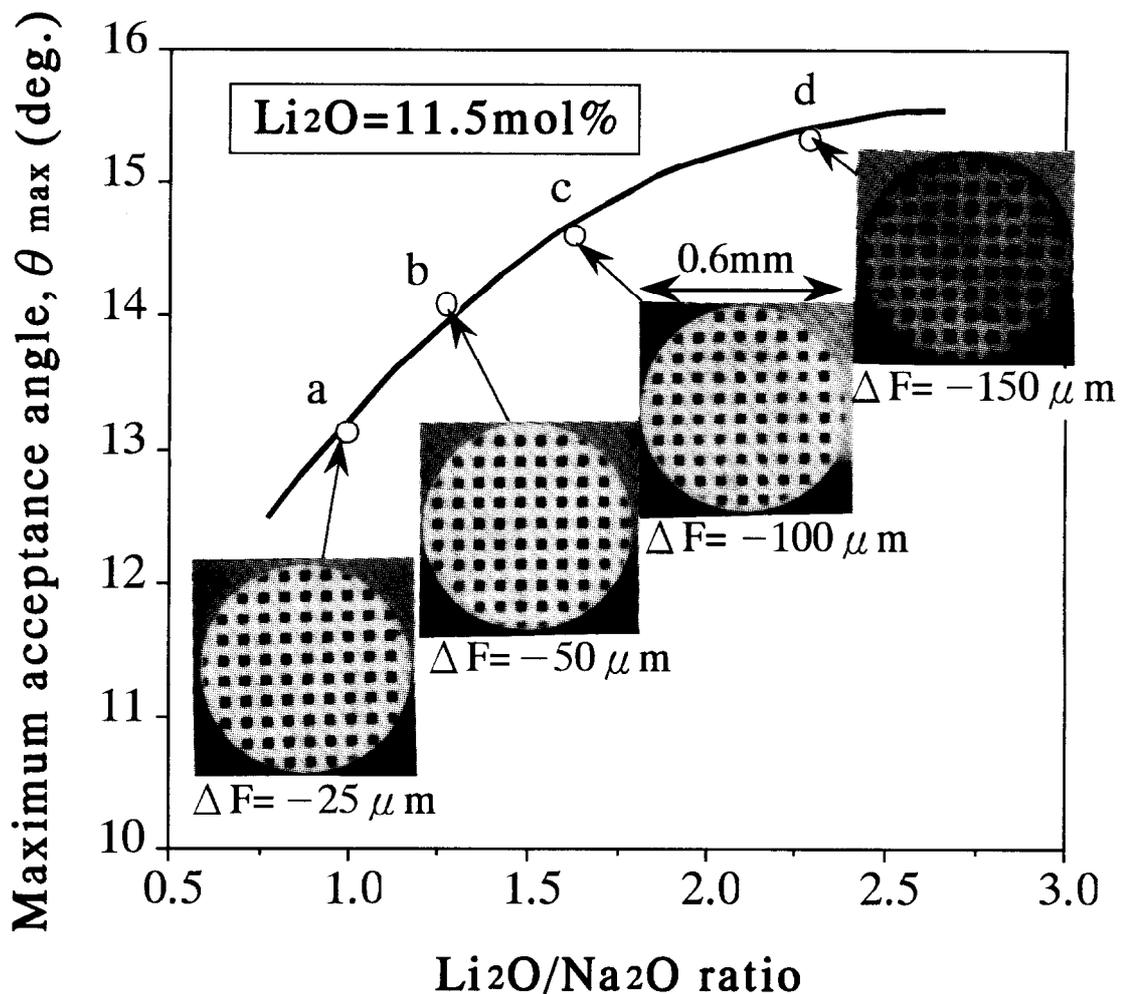


Fig.3.5. Maximum acceptance angles θ_{max} and grid pattern images of the gradient index rod lenses as a function of $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the $56\text{SiO}_2\text{-}5.5\text{TiO}_2\text{-}(14\text{-}x)\text{MgO}\text{-}2\text{BaO}\text{-}6\text{PbO}\text{-}11.5\text{Li}_2\text{O}\text{-}(5\text{+}x)\text{Na}_2\text{O}$ glass (in mol%): a, $x=6.5$; b, $x=4$; c, $x=2$; d, $x=0$.

ここで、なぜ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比がレンズ化 (θ_{max} と ΔF)に関係するかは明確にできていないが、第1章の1.3 イオン交換による屈折率分布の形成において考察したように、リチウムイオンとナトリウムイオンの相互拡散係数の濃度依存性に起因しているのではないかと考えられる。理由を以下のように推察した。

もしイオン交換がガラス中の Li_2O の濃度差を駆動力にしたリチウムイオンの拡散だけで進む、さらにその拡散係数がガラス中どこでも一定とするならば、同じ11.5mol%の Li_2O 量を持つ四つのガラスは同じリチウムイオンの濃度分布となり⁴⁾、結局レンズ化に差を生じないことになる。

ところが実際には、ガラス内部においてイオン交換は二つの帯電粒子であるアルカリイオンの相互拡散によって進み、その相互拡散係数はガラス中のアルカリイオン濃度の比率によって変化する、いわゆる濃度依存性を持つ⁵⁻¹⁰⁾。そして、その依存性には、混合アルカリ効果¹¹⁻¹⁴⁾により、ガラス中のアルカリイオン濃度比率の中間において相互拡散係数の極大が現れ、いわゆる線形の関係にない。したがって、Table3.3にある四つのガラスは同じ Li_2O 量ではあるが $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が異なるために、イオン交換の進行を通して起こるアルカリイオン濃度比率、つまり $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の変化に伴い、相互拡散係数自身も変化していく。そして、四つのガラスは、はじめの $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が異なっているために相互拡散係数の変化傾向が異なったものとなる。結局、四つのガラスはそれぞれ異なる相互拡散の経過をたどり、最終的な濃度分布も $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比に依存したものとなる。そして、最も放物線分布に近づく程度が、四つのガラスごとに異なっている、言い換えれば $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比によって、濃度分布の放物線からの乖離の程度が決まる。したがって、よりスムーズな放物線に近い濃度分布を得るためには、最適な $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比を選ぶ必要があると考えられる。

実際、Kozmanyánら¹⁵⁾は、アルミノボロシリケートガラスの $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換において、屈折率分布がガラス中のナトリウムイオン濃度に依存して変わることを報告している。同じくHaunら¹⁶⁾は、アルミノシリケートガラスの $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換において、母材ガラスあるいは熔融塩中のリチウムイオン濃度の割合を変化させると、屈折率分布のFickの拡散の余誤差関数による予測からずれること、そしてそれらの濃度の割合を調整することで屈折率分布を制御可能と報告している。さらに、Inmanら¹⁷⁾も $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換および $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ イオン交換において、屈折率分布がFickの拡散からずれ、強い濃度依存性を持つことを指摘し、相互拡散係数の導出モデルを提案している。 $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換においては、Kitanoら¹⁸⁾がタリウムの拡散係数がガラス中のタリウムイオン濃度に依存するとして濃度分布を計算し、実際のレンズの屈折率分布と対応させている。

以上の結果をまとめると、従来にない 14° 程度の高い θ_{max} と ΔF として $50\mu\text{m}$ 程度の小さ

な像面湾曲を有するレンズを得るためのガラス中のアルカリ金属酸化物に関する条件が以下ようになった。

- ① Li_2O の範囲は 11.0 ~ 13.0 mol%
- ② R_2O ($=\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) の範囲は 18.0 ~ 23.0 mol%
- ③ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の範囲は 1.3 ~ 1.6

これらの条件の相互関係を把握できるようにダイアグラムの形で Fig.3.6 に示した。図中の最も暗い網掛け領域が、三つの範囲が重なった領域、つまり高い開口角と小さな像面湾曲のレンズが得られる領域である。

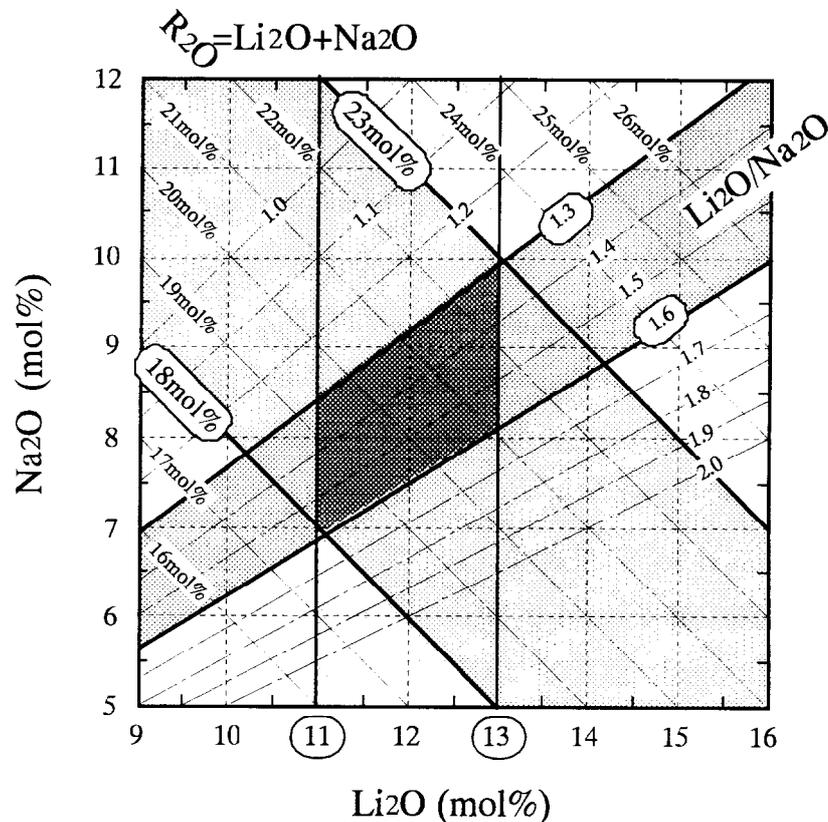


Fig.3.6. Diagram for combination of Li_2O and Na_2O in the glass. The darkest portion shows the preferred region, which has a higher θ_{\max} ($>14^\circ$) and a smaller field curvature ($|\Delta F| < 50\mu\text{m}$).

3.5 結論

(1) これまでに Li^+ - Na^+ イオン交換によって量産された屈折率分布型レンズのガラス組成とその θ_{\max} を比較したところ、HSD法による θ_{\max} の予測は、 Li_2O 含有量が 10 mol% 近辺でのみ有効であり、 Li_2O 含有量を増加させると実際の θ_{\max} より大きくなり過ぎることが確認

された。そして高開口角を得るには Li_2O 含有量を増量させるだけではなく Li_2O および Na_2O の含有量のバランスを考慮することが必要なことがわかった。

(2) そこで、 $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-PbO-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系ガラスを基本とした三つの方向のガラス組成を実際に熔融・紡糸およびイオン交換することにより屈折率分布型レンズを製作し、その特性からカラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成を検討した。

(3) 三つの方向の中で、基本ガラス組成への TiO_2 の増量は、屈折率を高める効果があり、かつガラスの熔融性あるいは粘性などにほとんど影響しないことから、最も可能性の高い方法である。

(4) ガラスが同じ R_2O 量を持つ場合は、それら屈折率分布型レンズの θ_{\max} は Li_2O 量に比例する。しかしながら、ガラスが同じ Li_2O 量を持つ場合は、 θ_{\max} は R_2O 量の増加とともに低下する傾向が見られる。したがって、同量の Li_2O を持つガラスにおいてより高い θ_{\max} を得るには、 R_2O 量を少なくすることが有効である。

(5) ガラス中の適正な Li_2O 量は11.0~13.0mol%となったが、その下限は約 14° の θ_{\max} が得られる最低の Li_2O 量であり、上限は失透の発生が少ない Li_2O 量で決めた。

(6) ガラス中の適正な R_2O 量は量産を踏まえたガラスの熔融性の観点から18.0~23.0mol%と決めた。 R_2O 量が18mol%未満ではガラスが極めて粘調になり、23mol%を越えるとガラス転移点あるいは軟化点を下げてガラスを不安定にする。

(7) ガラス中の $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が大きくなるほど、 θ_{\max} が増加するという相関が見られる一方、像面湾曲が増し明らかに画質が劣化していく。これは、リチウムおよびナトリウムイオンの相互拡散係数の濃度依存性に起因すると推察される。 θ_{\max} が 14° 程度を保ちながら ΔF を $50\mu\text{m}$ 以内に抑えられる $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の範囲を選ぶと1.3~1.6となった。

(8) 以上をまとめると、 14° 程度の高い θ_{\max} と $50\mu\text{m}$ 程度の小さな ΔF を有するレンズを得るためのガラス中のアルカリ金属酸化物に関する条件は以下の通りである。

① Li_2O の範囲は11.0~13.0mol%

② R_2O (= $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) の範囲は18.0~23.0mol%

③ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の範囲は1.3~1.6

Appendix 1 : ガラス中の $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比と θ_{\max} の関係についての付加的考察

本章の3.4.3節において、同量の Li_2O 含有量のガラスでも $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が大きくなれば θ_{\max} が大きくなるとともに像面湾曲(ΔF)が増すことを見出し、それがリチウムイオンとナトリウムイオンの混合アルカリ効果による相互拡散係数の濃度依存性に起因するとして推察した。ここでは、ガラスの拡散実験からリチウムイオンとナトリウムイオンの相互拡散係数を求め、それを用いてイオン交換シミュレーションによりその推察の確からしさを検証した。

<実験>

(1) 熱処理実験

本文のTable3.3と同じ四つのガラス(a, b, c, d)とそれらガラスの Li_2O をすべて Na_2O に置換した四つのガラス(a', b', c', d')の計8種類(Table 1)のガラスを熔融し、 $5 \times 20 \times 20\text{mm}$ のブロックに加工した。そしてaとa', bとb'など同じ R_2O 量のガラスをペア(a/a', b/b'などと表記)にして、その $20 \times 20\text{mm}$ の面が対向するように接触させ、 700°C で30min.熱処理した。その際、接触させる面は予め光学研磨した。また、 700°C というガラスの軟化点よりも高い温度でガラスが変形することを防ぐために、そのガラスペアはカオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)系粘土で固めた。熱処理後のガラスペアを接触面と直角の面で切断し、その断面における接触面と鉛直の方向のナトリウムイオン濃度をX線マイクロアナライザー(XMA)により分析した。そしてそのナトリウムイオン濃度分布からリチウムイオンとナトリウムイオンの相互拡散係数($D_{\text{Li/Na}}$)をBoltzmann-Matanoの解析方法¹⁹⁾によって求めた。ここでリチウムイオンはXMAにより分析できないが、実質上この条件下で拡散できるイオンは1価のアルカリイオンであり、ちょうどナトリウムイオンの濃度分布の裏返しがりチウムイオンの濃度分布であることからBoltzmann-Matanoの解析方法は有効であると判断した。

(2) 拡散シミュレーション

先の実験で求めた $D_{\text{Li/Na}}$ を用いてイオン交換過程のアルカリイオン濃度分布のシミュレーションを行い、その分布を屈折率分布に変換することで θ_{\max} を計算によって求めた。

まず、シミュレーションの条件を以下のように決めた。

- 1) イオン交換前のガラス組成はそれぞれa, b, c, dとする。
- 2) ガラスロッドの半径を1として規格化する。

3) ガラスロッドの最表面の Li_2O 濃度は4.2mol%とする。これはガラスと NaNO_3 熔融塩とのイオン交換実験での平衡濃度の実測値である。

4) 屈折率は Li_2O 濃度に比例する。その関係式は、Table.1のそれぞれのガラスペアの屈折率の実測値を用いて一次式として求める。

Table 1. Compositions of glass pairs investigated in the $56\text{SiO}_2\text{-}5.5\text{TiO}_2\text{-(}14\text{-}x\text{)MgO-}2\text{BaO-}6\text{PbO-}11.5\text{Li}_2\text{O-}(5\text{+}x)\text{Na}_2\text{O}$ glass (in mol%): a, $x=6.5$; b, $x=4$; c, $x=2$; d, $x=0$

Glass number	Glass composition (mol%)							R_2O (mol.%)	$\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	n_d
	SiO_2	MgO	BaO	PbO	TiO_2	Li_2O	Na_2O			
a	56.0	7.5	2.0	6.0	5.5	11.5	11.5	23.0	1.000	1.6233
a'	56.0	7.5	2.0	6.0	5.5		23.0	23.0	—	1.6028
b	56.0	10.0	2.0	6.0	5.5	11.5	9.0	20.5	1.278	1.6310
b'	56.0	10.0	2.0	6.0	5.5		20.5	20.5	—	1.6064
c	56.0	12.0	2.0	6.0	5.5	11.5	7.0	18.5	1.643	1.6329
c'	56.0	12.0	2.0	6.0	5.5		18.5	18.5	—	1.6102
d	56.0	14.0	2.0	6.0	5.5	11.5	5.0	16.5	2.300	1.6361
d'	56.0	14.0	2.0	6.0	5.5		16.5	16.5	—	1.6130

実際のシミュレーションは以下の手順で行った。

1) ガラスロッドを、半径方向に均等な距離で100個の中空円筒に分割する。(Fig.1)

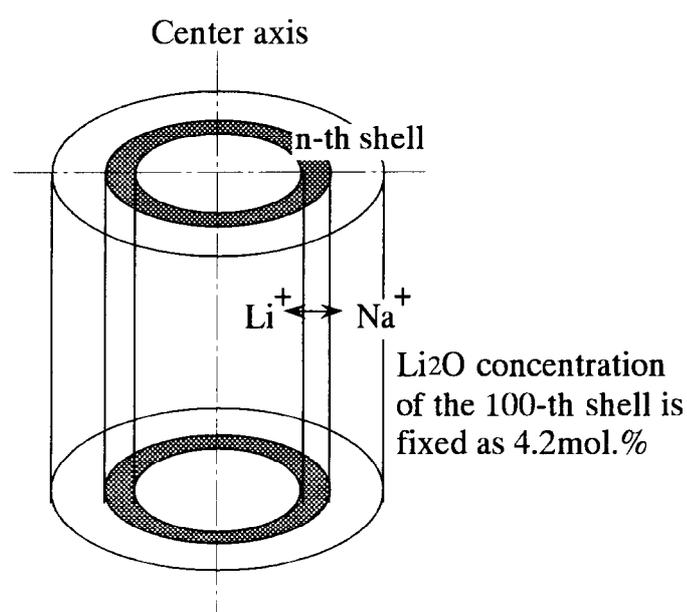


Fig.1 Schematic illustration of glass rod divided into one hundred shells.

2) その分割した最外殻の中空円筒の Li_2O 濃度を4.2mol%とし、Fickの第一法則（第1章の式(1.6) or (1.15)）により隣接する中空円筒のアルカリ濃度を計算すると同時に屈折率に変換する。

3) その操作を順次内側の中空円筒に向かって繰り返し、ガラスロッドの新しい屈折率分布を決める。

4) さらにその屈折率分布が最も放物線分布に近づくまで、上記の操作を繰り返す。

5) そして、得られた屈折率分布を式(1.2)に近似させて屈折率分布定数 (g) を求める。

6) その g を、式(2.1)を用いて θ_{\max} に変換する。

<結果と考察>

(1) 相互拡散係数

Fig.2(a)~(d)に、4種類のガラスペアのナトリウムイオン濃度分布を示した。いずれも緩やかなS字曲線を示し、リチウムイオンとナトリウムイオンの相互拡散がスムーズに進んだことがわかる。

Fig.3に、Boltzmann-Matanoの解析方法によって求めた、それぞれのガラスペアの相互拡散係数 ($D_{\text{Li}/\text{Na}}$) を、ガラス中の Na_2O 量に対してプロットした。

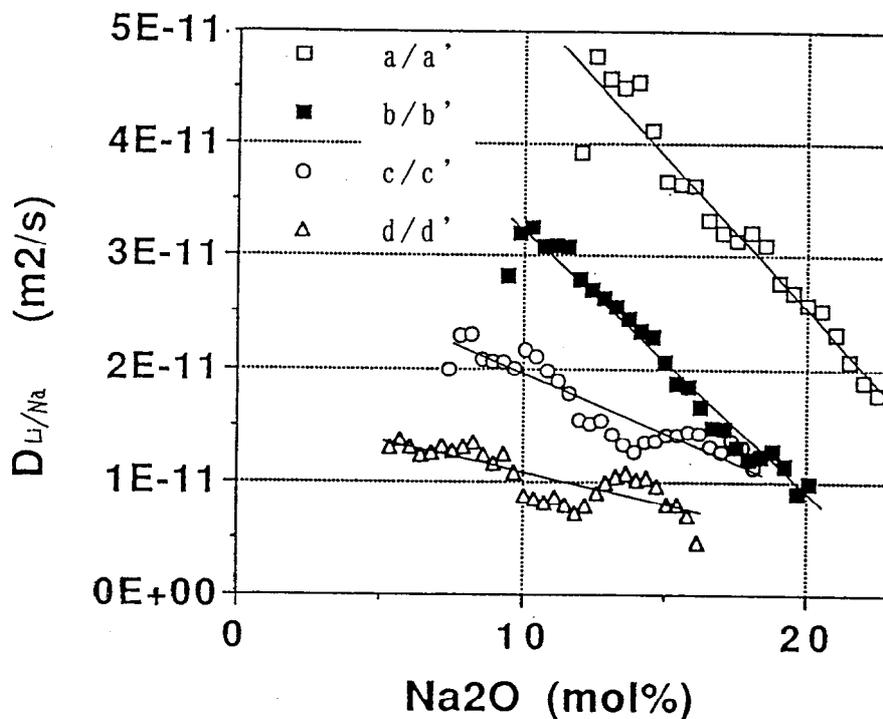


Fig.3 Interdiffusion coefficients $D_{\text{Li}/\text{Na}}$ of the glass pairs as functions of the Na_2O concentration in the glass.

それぞれの $D_{Li/Na}$ は明らかにアルカリイオンに対する濃度依存性を持ち、いずれのガラスペアにおいても Na_2O 量が増す方向、つまり Li_2O 量が減るに伴い、 $D_{Li/Na}$ が減少していくことがわかった。ただし、その減少の傾向（勾配）は、 Li_2O/Na_2O 比が増加するガラスペアほど緩やかになる。さらに、 Li_2O/Na_2O 比が増加する（ R_2O が減少する）ガラスペア、つまりa/a'からd/d'になる方向で、 $D_{Li/Na}$ は全体的に小さくなっていくことがわかった。

一般に二成分のアルカリイオンを含むガラスにおいて、その相互拡散係数は二つのイオンのある分率のところで極大を持つ、これがいわゆる混合アルカリ効果である。いま、Fig.3に示される各ガラスペアの $D_{Li/Na}$ は、さらに Na_2O 量の減っていく方向（= Li_2O 量の増す方向）のどこかで極大を迎えると推察される。

（２）イオン交換のシミュレーション

Fig.2に示したそれぞれの $D_{Li/Na}$ のプロットは揺らぎが大きいですが、直線回帰してみると、以下のような一次式で表される。

$$a/a' : D_{Li/Na} = 7.86 \times 10^{-11} - 2.67 \times 10^{-12} \cdot (Na_2O)$$

$$b/b' : D_{Li/Na} = 5.55 \times 10^{-11} - 2.34 \times 10^{-12} \cdot (Na_2O)$$

$$c/c' : D_{Li/Na} = 2.97 \times 10^{-11} - 1.03 \times 10^{-12} \cdot (Na_2O)$$

$$d/d' : D_{Li/Na} = 1.64 \times 10^{-11} - 5.74 \times 10^{-12} \cdot (Na_2O)$$

これらの近似式を用いた4種類のガラスペアにおけるイオン交換シミュレーションの結果を、Fig.4(a)~(d)に示した。いずれの屈折率分布もほぼガラス周辺まで放物線分布となっていることがわかる。これらの屈折率分布から計算した θ_{max} （図中●で示す）と Li_2O/Na_2O 比の関係をFig.5に示した。図中には、実際に観測された屈折率分布型レンズの θ_{max} も（図中○で示す）示した。

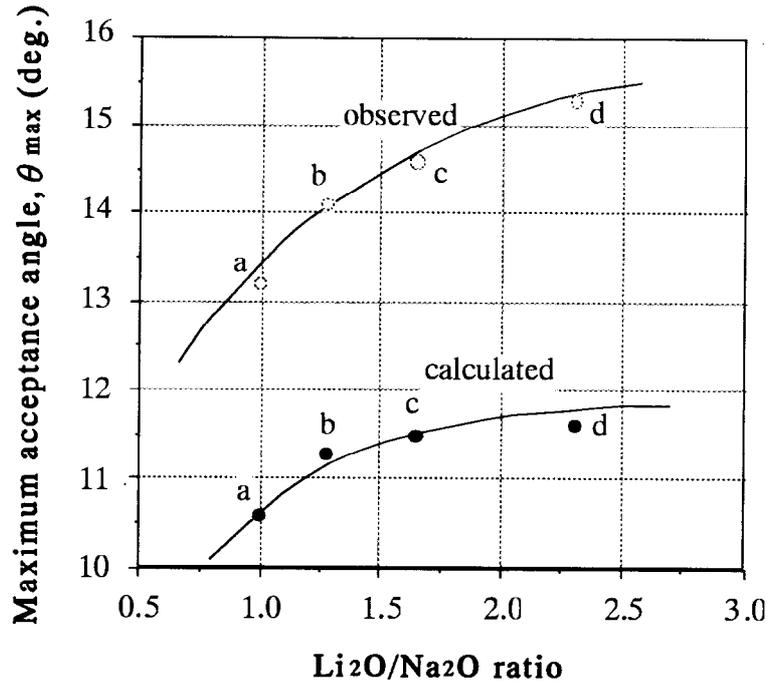


Fig.5 Observed and calculated maximum acceptance angles (θ_{max}) of the gradient index rod lenses as a function of $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the $56\text{SiO}_2-(14-x)\text{MgO}-2\text{BaO}-6\text{PbO}-5.5\text{TiO}_2-11.5\text{Li}_2\text{O}-(5+x)\text{Na}_2\text{O}$ glass(in mol%): a, $x = 6.5$; b, $x = 4$; c, $x = 2$; d, $x = 0$.

実際の θ_{max} の値に比べると、シミュレーションから計算された θ_{max} の値は全体的に 3° 前後も小さくなった。これは、以下のような原因が重なって起こったと推察される。まず、相互拡散係数を求める実験の拡散温度が 700°C が、実際のイオン交換の温度 450°C 前後に比べてかなり高く、イオン交換時の相互拡散係数のアルカリイオン濃度依存性と異なっていること。ここで与えたガラスロッドの最表面におけるリチウムイオンの平衡濃度 (Li_2O を $4.2\text{mol}\%$ と置いたこと) が実際よりも高かったのではないかとすることも懸念される。さらに、XMAによるナトリウムイオン濃度分布をBoltzmann-Matanoの解析方法によって取り扱う際のデータ誤差、特に分布の傾きの読み取り誤差が相互拡散係数の不確かさを増したと思われる。さらに、相互拡散係数のアルカリイオン濃度の依存性を無理に一次式に回帰したことなども一因ではないかと考えられる。

しかしながら、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が大きくなるに従い θ_{max} が増加し、その程度は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の増加とともに徐々に鈍っていく傾向はシミュレーションによる θ_{max} でよく再現された。したがって、この $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比と θ_{max} の相関には、二成分の相互拡散係数のアルカリイオン濃度依存性が深く関わっていることが、実際の拡散実験を基にしたイオン交換シミュレーションからも確かめられた。ただし、ここでの検討では、屈折率分布を放物線分布で近似させたため、つまり高次項を取り扱っていないために、高次項と関わる屈折率分布型レ

レンズの像面湾曲との関係まで踏み込めていない。

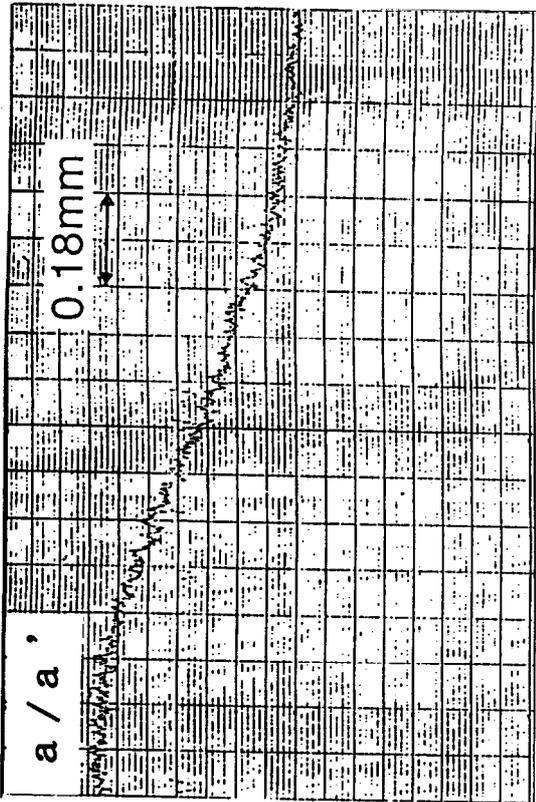
<まとめ>

(1) Boltzmann-Matanoの解析方法によって求めた相互拡散係数 ($D_{\text{Li/Na}}$) は明らかにアルカリイオンに対する濃度依存性を持ち、いずれのガラスペアにおいても Na_2O 量が増す方向、つまり Li_2O 量が減るに伴い、 $D_{\text{Li/Na}}$ が減少していくことがわかった。

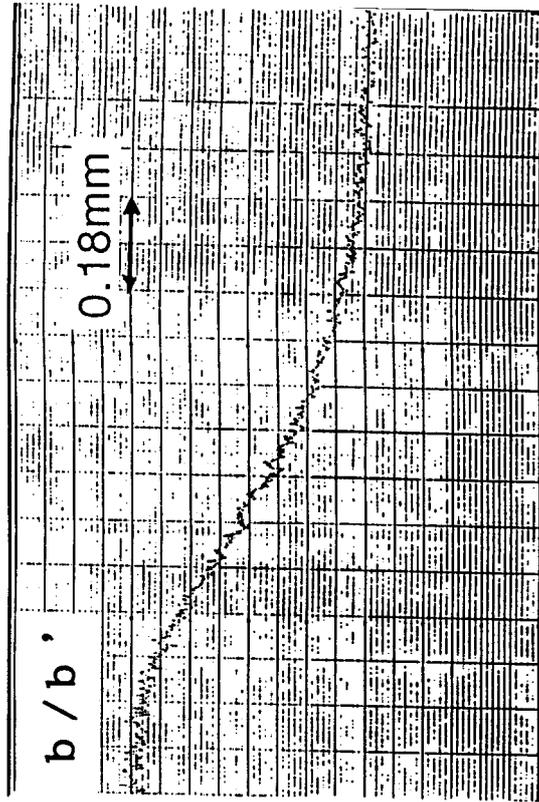
(2) $D_{\text{Li/Na}}$ を用いたイオン交換のシミュレーションから計算した θ_{max} は実際の屈折率分布型レンズの θ_{max} より 3° 前後小さい値となった。

(3) これは、相互拡散係数を求める実験の拡散温度が 700°C が、実際のイオン交換の温度 450°C 前後に比べてかなり高く、イオン交換時の相互拡散係数のアルカリイオン濃度依存性と異なっていることなどの複数の原因が考えられる。

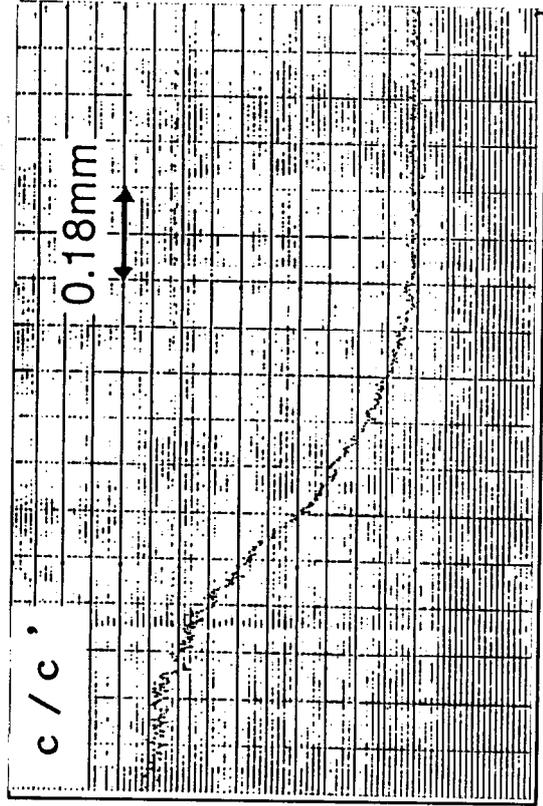
(4) しかしながら、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が大きくなるに従い θ_{max} が増加し、その程度は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の増加とともに徐々に鈍っていく傾向はシミュレーションによる θ_{max} で再現できたことより、ガラス中の $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比と θ_{max} の相関には、二成分の相互拡散係数のアルカリイオン濃度依存性が深く関わっていることが確かめられた。



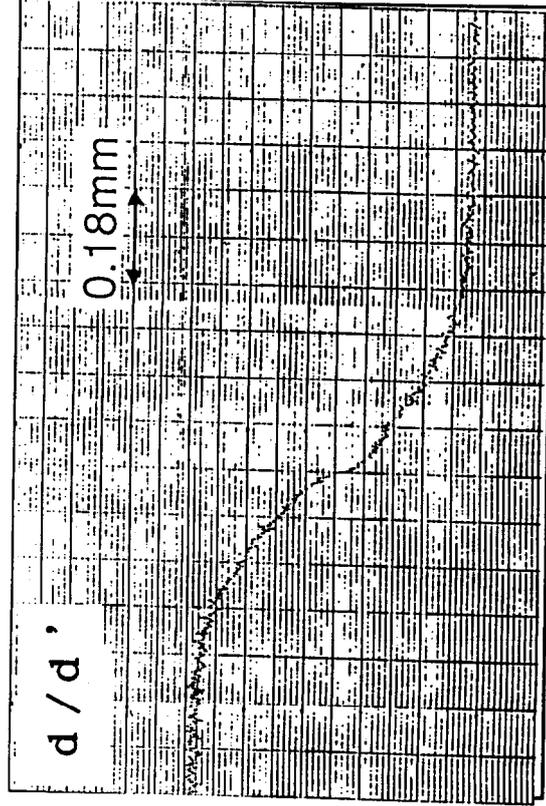
(a) glass pair of a/a'



(b) glass pair of b/b'

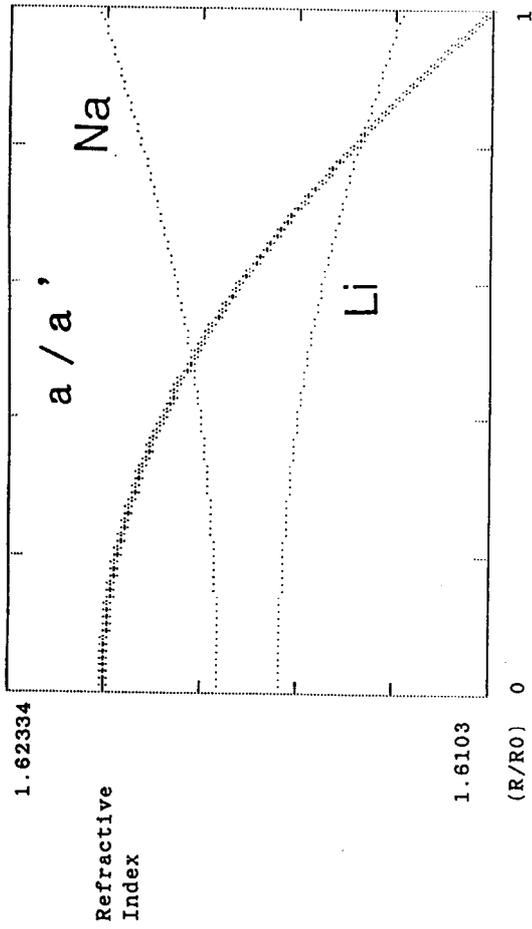


(c) glass pair of c/c'

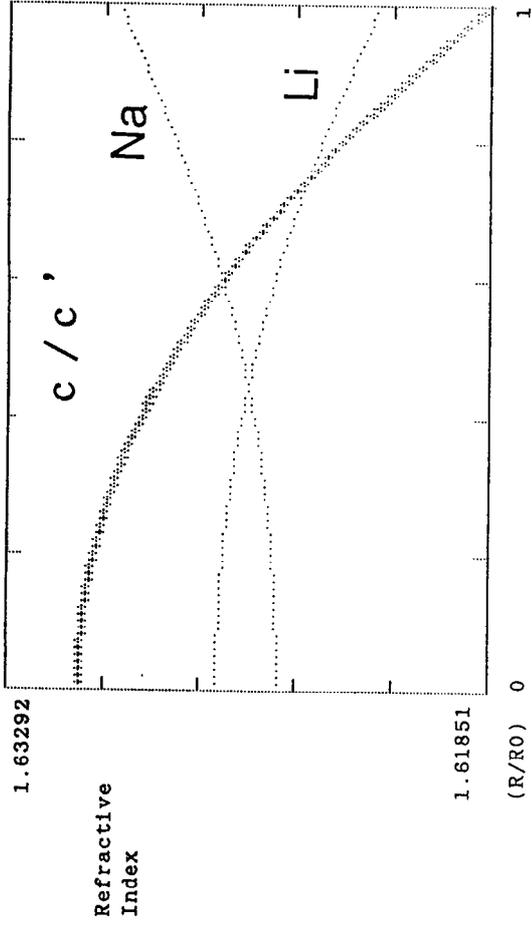


(d) glass pair of d/d'

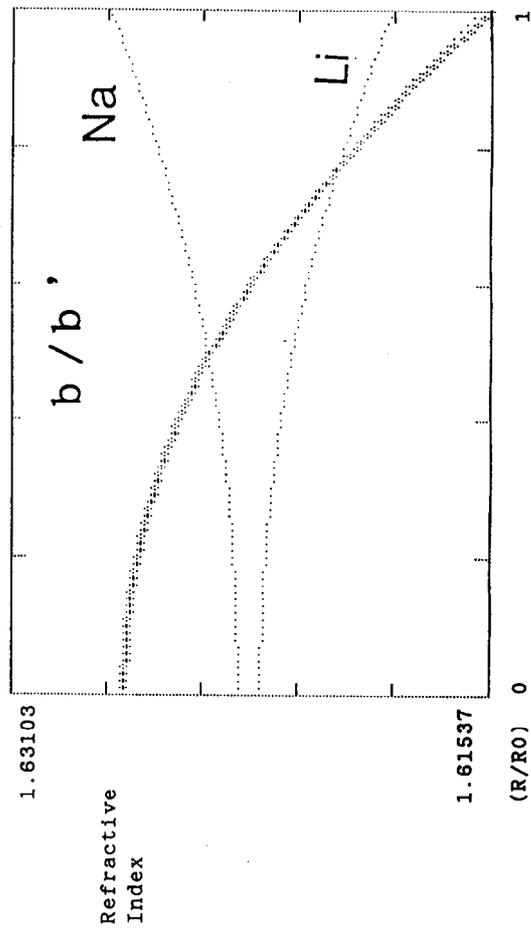
Fig.2 Na concentration profiles of the glass pairs measured by XMA.



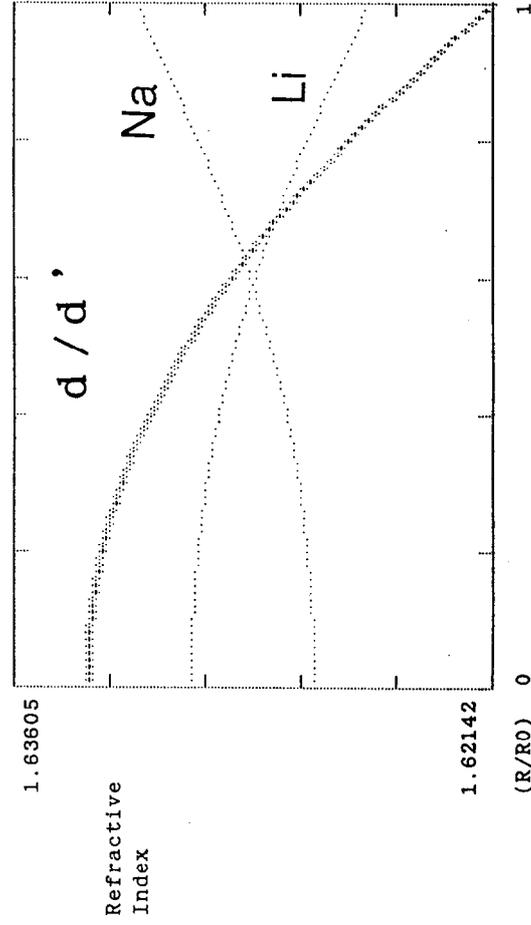
(a) glass pair of a/a'



(c) glass pair of c/c'



(b) glass pair of b/b'



(d) glass pair of d/d'

Fig.4 Refractive index profiles calculated by using the interdiffusion coefficients DLi/Na of the glass pairs.

第3章の参考文献

- 1) 赤沢旭, 前田長治, 柴山信男, “光集束性レンズ用ガラス組成物,” 公開特許公報, 昭和57-95848 (1982).
- 2) N. Yamamoto and K. Iga, "Evaluation of gradient-index rod lenses by imaging," *Appl. Opt.* 19(7), 1101-1104 (1980).
- 3) 伊賀健一, “分布屈折率レンズにおける結像の基礎,” *光学*, 10(2), 89-95 (1981).
- 4) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion: I&V," Clarendon Press, Oxford (1956) pp.1-8.
- 5) R. Hayami and R. Terai, "Diffusion of alkali ions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses," *Phys. Chem. Glasses*, 13(4), 102-106 (1972).
- 6) G.H. Frischat and R. Kirchmeyer, "Relation between Tracer diffusion and ion exchange in silicate glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(10) 552 (1973).
- 7) A. K. Varshneya, "Kinetics of ion exchange in glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 19, 355-365 (1975).
- 8) N. V. Ovcharenko, A. K. Yakhkind, V. Ya. Alaev and A. K. Pogodaev, "Interdiffusion coefficients of lithium and sodium in lithium aluminogermanate glasses," *Fiz. Khim. Stekla (Sov. J. Glass. Phys. Chem.)*, 5(2), 202-207 (1979).
- 9) H. Wakabayashi, R. Terai and H. Watanabe, "Alkali ion mobility in mixed cation glasses (Part 1)," *J. Ceram. Assoc. (Yogyo-kyokai-shi)*, 94(7), 667-682 (1986).
- 10) H. Wakabayashi, R. Terai and R. Hayami, "Ion exchange equilibria between glasses and molten salts and thermodynamical properties in mixed alkali glasses," *J. Ceram. Assoc. (Yogyo-kyokai-shi)*, 94(10), 1036-1040 (1986).
- 11) J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 235-261 (1969).
- 12) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, "A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 1.," *Phys. Chem. Glasses*, 13(2), 43-49 (1972).
- 13) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, "A theory for the mixed alkali effect in glass. Part 2.," *Phys. Chem. Glasses*, 13(4), 107-115 (1972).
- 14) D. E. Day, "Mixed alkali glasses-Their properties and uses," *J. Non-Cryst. Solids*, 21, 343-372 (1976).
- 15) A. A. Kozmanyant, D. K. Sattarov and A. K. Yakhkind, "Concentration dependence of the refractive index gradient in ion-exchanged alkali aluminoborosilicate glass," *Fiz. Khim. Stekla (Sov. J. Glass. Phys. Chem.)*, 7(1), 88-97 (1980).

- 16) N. Haun, D. S. Kindred and D. T. Moore, "Index profile control using Li^+ for Na^+ exchange in aluminosilicate glasses," *Appl. Opt.*, 29, 4056-4060 (1990).
- 17) J. M. Inman, J. L. Bently and S. N. Houde-Walter, "Modeling ion-exchanged glass photonics: the modified quasi-chemical diffusion coefficient," *J. Non-Cryst. Solids*, 191, 209-215 (1995).
- 18) I. Kitano, K. Nishizawa and A. Momokita, "Diffusion behavior of doped polarizable ions in glass during the ion-exchange process," *Appl. Opt.*, 21(6), 1017-1020 (1982).
- 19) J. Crank, "The mathematics of diffusion," Oxford Univ. Press, New York (1956) pp.232-234.

第4章 二重ルツボによるファイバー連続紡糸方法の研究

4.1 序論

本章では、第3章の高 Li_2O 濃度を持つガラス組成の母材ファイバーを連続的に紡糸する新しい方法を研究した。そもそも、そのガラスを従来の装置を用いて紡糸したところ、その高い Li_2O 濃度に起因する失透が即座に装置内部で発生し、長期間の紡糸がまったく不可能であった。つまり、従来の紡糸方法では生産が不可能なため、高開口角および低色収差を達成できるガラス組成でありながら、工業的には屈折率分布型レンズの製造ができないという致命的な欠点があることがわかった。そこで、このような劣悪な失透性を有する高い Li_2O 濃度を持つようなガラス組成においても、長期間連続の紡糸が可能な方法および装置の研究を行った。その方法は、高 Li_2O 濃度のガラス（コアに相当）に耐失透性の高いクラッドガラスを被覆させて紡糸するというアイデアに基づき、二重ルツボを基本とした装置を研究した。

4.2 従来のファイバー紡糸装置およびその問題点

4.2.1 装置の概要

イオン交換により製造される屈折率分布型レンズの母材ガラスファイバーを連続的に製造するために、従来はFig.4.1に示すような連続紡糸装置が用いられていた。以下、その流れを簡単に説明する。

出発原料として予め粗溶解そして粉碎しておいた粒状のガラスカレットを、約 1200°C に保った炉の天井部に設けたラフメルトポットに連続的に供給する。そのポット中で軟化した半熔融状態のガラスは、ポット底に空いた数個の穴からプリメルトポット中に落下する。その中でほぼガラス化反応が完了したガラス融液は、プリメルトポットとその底部で通じた清澄ポット中をゆっくり上昇する際に泡切れ（清澄）が進む。さらに、その清澄ポットとスロート部で連結した熔融ポットに進んだガラス融液は、スターラーで攪拌されながら、均質なガラス融液となる。そして、その熔融ポット下部に鉛直方向に延びた内径 20mm 、全長約 1m のノズル部を下降するうちにガラス融液は 1200°C から、ガラスの作業温度近傍である約 700°C まで徐々に冷却される。その過程での温度制御は、ノズル部をそれぞれ独立に5分割されたゾーンヒーターを制御することで行われる。ここで、すべてのポット部およびノズル部、あるいはスターラーは白金で製作されている。ノズル先端で適度な粘性を持ったガラスは、電氣的に制御された引っ張りローラーによって、直径約 1mm 前後のガラスファイバーに延伸される。引っ張り速度はガラス組成に依存するが、通常は 10

から30m/min.の範囲である。この一連のガラスファイバーの成形は規模こそ格段に小さいものの、その基本の流れは板ガラスの製造方法であるフロート法と同じである。

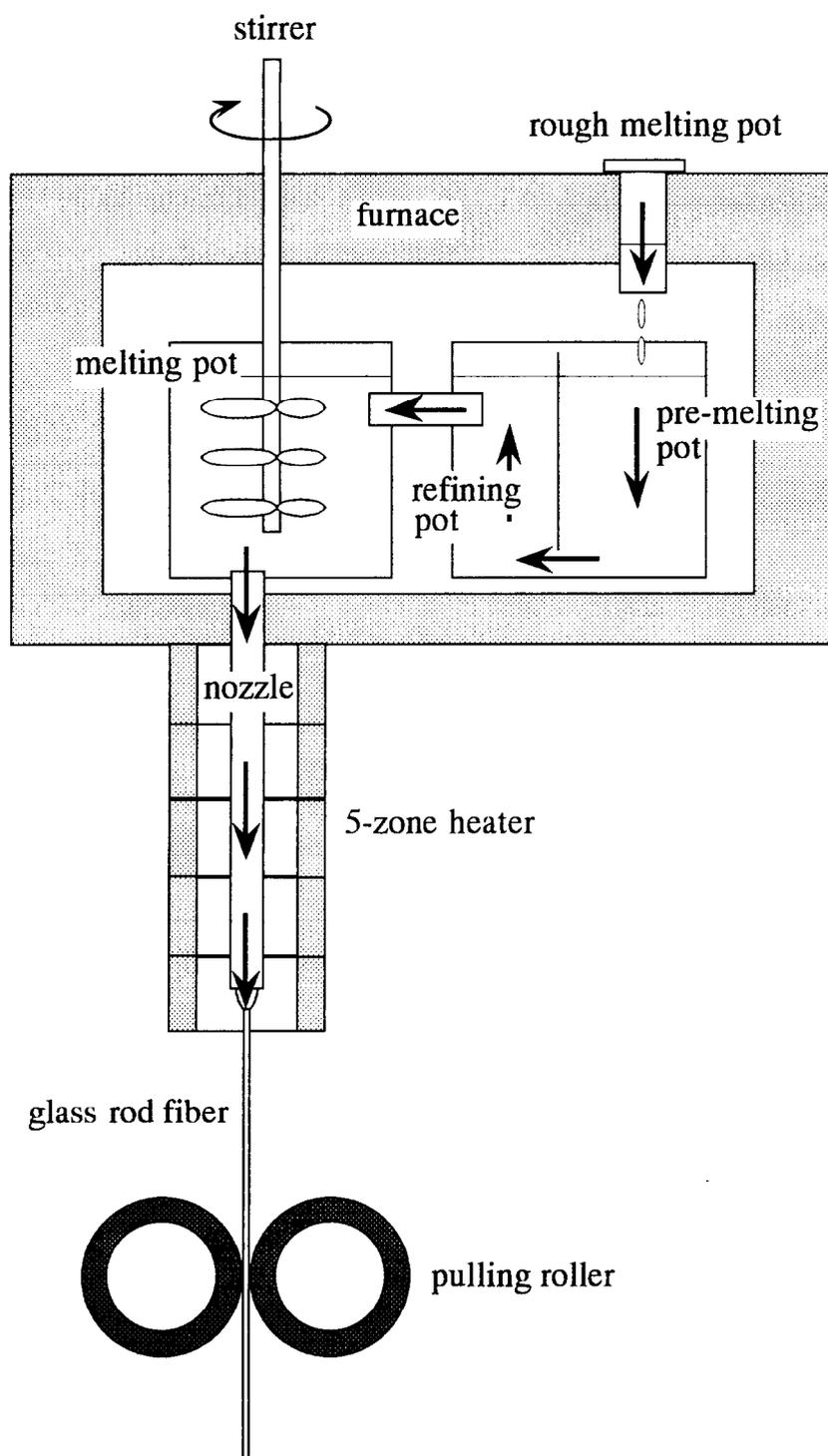


Fig.4.1. Schematic illustration of conventional fabrication process of glass rod fibers used for ion exchange.

4.2.2 従来の紡糸装置におけるファイバーの失透

従来の紡糸装置はガラスファイバーを大量に生産するのに適した装置であるが、先に開発された非常に高い Li_2O 濃度を持つガラス組成を紡糸する時、長期間の連続紡糸ができないという最大の欠点があることがわかった。一般に Li_2O を含有するガラスは、他のアルカリ酸化物を含有するガラスに比べて結晶成長速度が大きく、高 Li_2O 濃度になればなるほど容易に失透しやすいガラスとなる^{1,2)}。そして、従来の紡糸装置のノズル部を通過する際の温度である熔融温度から作業温度までの範囲は、まさにガラスの失透温度範囲と重なり、そのノズル内壁で失透が発生する。ノズル内壁には、微小な汚れあるいは異物などが付着しているために、それを核として失透が容易に成長していく。やがて、その失透核がある程度の大きさを持つ失透粒子となり、やがてガラスファイバーの表面に付着して降りてくる。

Fig.4.2に従来の紡糸装置で作られたガラスファイバーの典型的な失透部分を示した。この場合のガラス組成は前章に示したガラス組成範囲の中から選ばれた $56\text{SiO}_2\text{-}12\text{MgO-}2\text{BaO-}6\text{PbO-}5.5\text{TiO}_2\text{-}12.3\text{Li}_2\text{O-}8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%)であった。

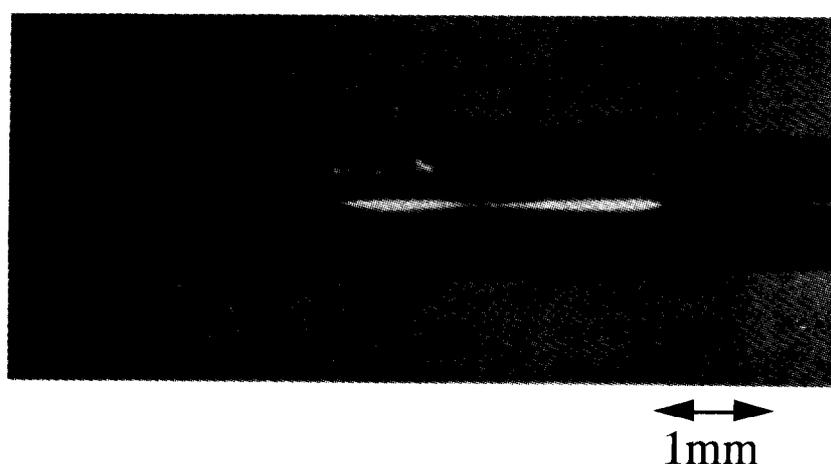


Fig.4.2. Devitrification region of the glass rod fiber.

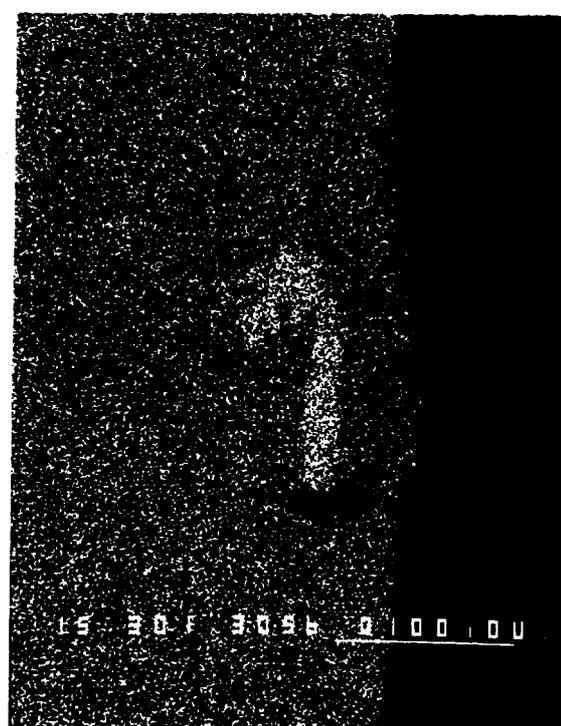
実際には、少しでも失透部分が付着したガラスファイバーは、数十から数百 μm 突起した失透部分のために精密なファイバー径の管理を必要とするようなイオン交換に用いることができない。それ以上に生産の観点からもっと深刻な問題は、ガラス質の部分と失透部分との熱膨張差が原因によるガラスファイバーの折れの発生である。これがノズル部から引き出されたあとに起こると、ファイバーが引っ張りロールより外れて紡糸できないばかりか、ノズル先端に溜まった半熔融状態のガラスが制御されない状態で落下し始め、最後

には溶融ポット内の高温のガラス融液が一瞬のうちに流失する事故となる。実際の生産では、このような事態には、火災防止のために自動的にノズル温度を室温まで下げることでガラスを固化させる。つまり生産を中断させる。そして、始めから紡糸を行うことになるが、このようなことが頻繁に発生すれば安定生産ができないばかりか、大幅なコストアップにつながる。

4.2.3 ファイバー失透の分析

Fig.4.2に示したようなガラスファイバーの失透部分をX線マイクロアナライザー(XMA)により分析した。その主成分を確かめるために、失透部分の断面において定性分析をしたところ、ケイ素(Si)元素のみが検出された。

さらに、同じ断面において定量分析を行った。Fig.4.3にその部分のSi-K α 線のX線像を示した。母材ガラス部分のSi-K α 線の強度は49であったのに対して、失透部分は73とかなり高く、失透部分においてSi元素が凝集していた。この場合の強度は純粋なシリカガラスを100として比較した。



100μm

Fig.4.3. Si-K α line image of the cross section of the devitrification region of the glass rod fiber.

以上のように失透部分からはSiのみが検出され、その濃度も母材ガラス部分に比べて高いが、一方ではシリカガラスよりも低い強度であることから、失透部分はXMAに検出されない元素をほかにも含んでいることがわかったが、その検出されない元素はリチウム (Li) である可能性が高い。と言うのもLiはXMAに検出されない軽い元素であり、母材ガラスに含まれているからである。しかも、母材ガラス中の元素はLiを除けばすべてXMAで検出可能である。

したがって、失透部分はSiとLiを構成成分とする結晶であり、おそらくそれはメタ珪酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) と推定される。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ は珪酸リチウムの通常の結晶型のひとつで、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて転移温度と軟化温度の間の範囲で結晶化すると報告されている^{3,4)}。

4.3 実験方法

4.3.1 二重ルツボによる紡糸の概念と装置の概要

前述した従来の連続紡糸装置における欠点を克服するために、多成分ガラスファイバーの製造法である二重ルツボ^{5,6)}を応用した新しい紡糸方法 (以下、二重ルツボ法と記述) を考案した。基本的な概念は、耐失透性の高いガラス (以下、クラッドガラスと記述) で、失透性の極めて高い母材ガラスファイバー (以下、コアガラスと記述) を被覆し、紡糸の長寿命化を図ることにある。

Fig.4.4に二重ルツボ法の概要を示した。ここでも、すべてのルツボおよびスターラーは白金で製作された。基本的なコアおよびクラッドガラスの流れは先に記述した従来の紡糸装置と同じである。ただし、特徴が二点ある。ひとつは笠付きスターラーで、コアおよびクラッドガラスを同時に攪拌する目的で付けられた。もうひとつは独立に流れてきたコアおよびクラッドガラスが、5分割されたノズル部の第1番目のゾーン (第1ゾーン) で合流するようにしたことである。この理由および効果は、詳しく後述する。

4.3.2 紡糸実験

Table4.1にここでの実験で用いられたコアおよびクラッドガラスの組成とガラス軟化温度 (Ts)、転移点 (Tg) および20°Cから450°Cの範囲における熱膨張係数 (α) を示した。クラッドガラスはコアガラスの Li_2O をすべて Na_2O に置換したガラスである。

ここでクラッドガラスの組成は、以下に記述するような効果を期待して選ばれた。ひとつはその組成に Li_2O を含んでいないことから失透に対する耐性が高くなること、もうひとつはクラッドガラスはイオン交換に対して影響を与えないことである。後者について、

クラッドガラスは Li_2O を含まないけれども、リチウムおよびナトリウムイオンの合計の量、つまり、アルカリ金属イオン量がコアガラスと同じであることで、イオン交換において移動可能なサイトの数が同じとなる。加えて、その他の組成が両者ガラスともに全く同じであること、つまりガラス骨格が同じとなる。以上の二点から考えると、コアおよびクラッドガラスの界面でイオン交換は極めてスムーズに進むことが期待される。

Table 4.1. Compositions, glass softening points (Ts), transition points (Tg) and thermal coefficients of the core and cladding glasses

Glass	Glass composition (mol%)							Tg /°C	Ts /°C	α^* /10 ⁻⁷ °C ⁻¹
	SiO ₂	MgO	BaO	PbO	TiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O			
core	55	12	2	6	5	12	8	445	500	123
cladding	55	12	2	6	5		20	476	528	120

* (range of 20 to 450°C)

本実験においてガラス溶融炉の温度は1200°Cと固定し、ノズル部の5分割されたゾーンヒーター温度の紡糸に最適な組み合わせは、多くの実験を通して試行錯誤で見つけた。

その紡糸条件を探るのに重要なデータであるガラスの粘性は以下の方法で測定した。つまり、 $\log \eta = 8$ までの低温側では回転円筒法、高温側では一定負荷におけるガラスロッド延伸法によった。また、ガラスの失透温度範囲は白金ボート上のガラス細粒を650°Cから850°Cの温度勾配炉中に置き、一定時間後に発生した失透の温度域で測定した。

4.3.3 イオン交換実験

二重ルツボ法で得られたガラスファイバーが屈折率分布型レンズとして適しているかどうかを判定するために、実際にイオン交換をしてレンズ性能を調べた。イオン交換は直径1.1mmのガラスファイバーを460°Cの NaNO_3 溶融塩中に約60時間浸漬して行った。このイオン交換温度はTable 4.1に示されたコアガラスのTsとTgの間で選ばれた。なぜならば、一般にTs付近ではガラスが変形しやすく、Tg付近では大きさの異なるイオンが交換することで引き起こされる非常に大きなストレスを、構造緩和できないため逃げられないからである。

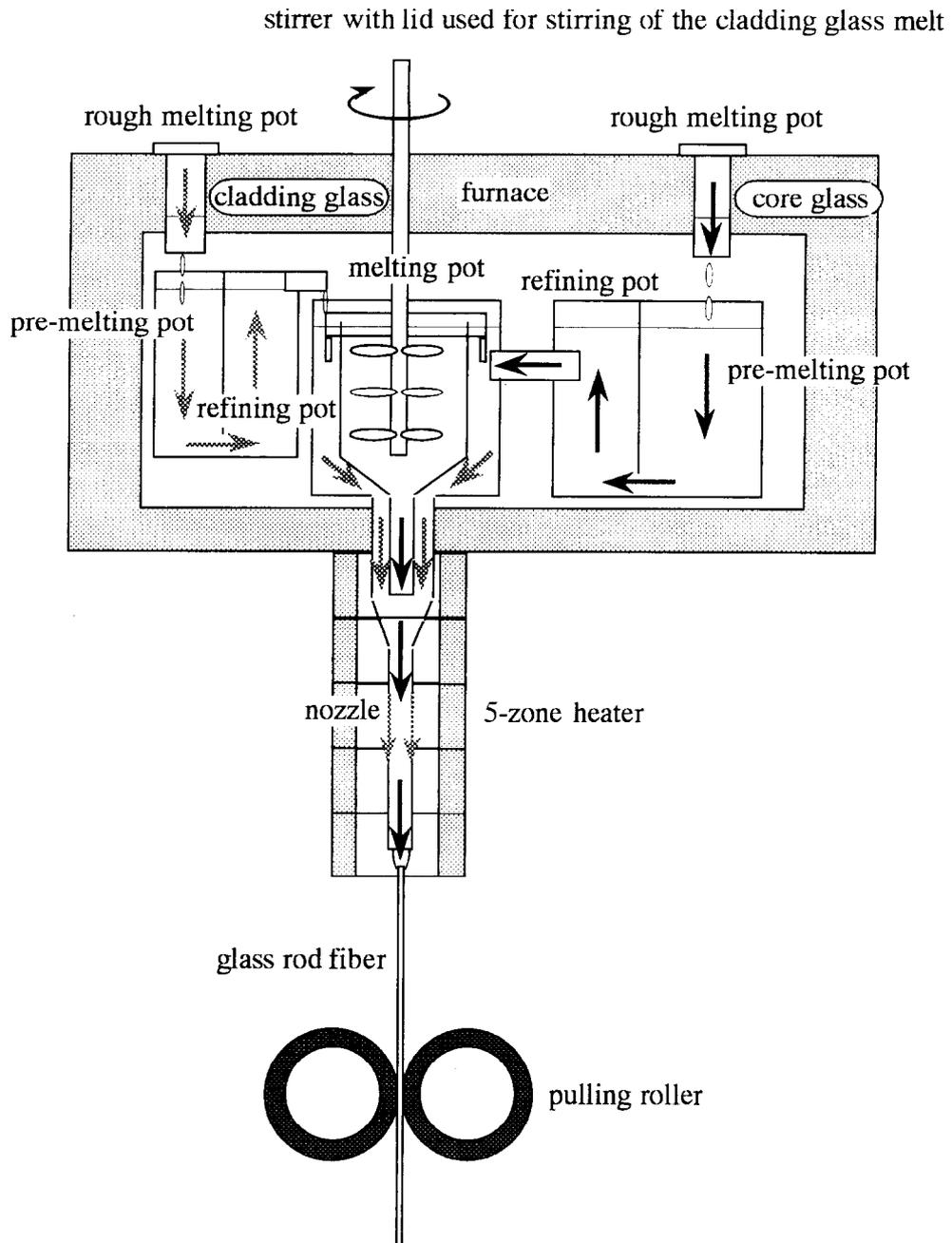


Fig.4.4. Schematic illustration of the double-pot process newly developed for the easily crystallizable glass rod fibers.

4.4 結果と考察

4.4.1 紡糸における失透発生

従来紡糸装置および二重ルツボ法におけるノズル部のゾーンヒーター温度条件をTable4.2にまとめた。Fig.4.5には二重ルツボ法を用いて行った紡糸実験における失透発生の紡糸時間変化を、従来紡糸装置での紡糸結果とともにまとめた。縦軸は紡糸されたガラスファイバーの単位長さ（10m）当たりの失透の発生個数を示している。ここでのファイバー径は1.1mm、紡糸速度は約12m/min.であった。また、二重紡糸法におけるクラッド厚みは後で示すように平均25 μ mであった。

Fig.4.5からわかるように、従来紡糸装置では実験開始から10時間で数個の失透が観察された後、失透個数が著しく増加し、約40時間で紡糸できなくなった。対照的に、二重ルツボ法によれば200時間の紡糸実験中まったく失透が発生せず、25 μ mという薄さではあったが、クラッドガラスは200時間という長時間にわたりコアガラスを失透から守った。

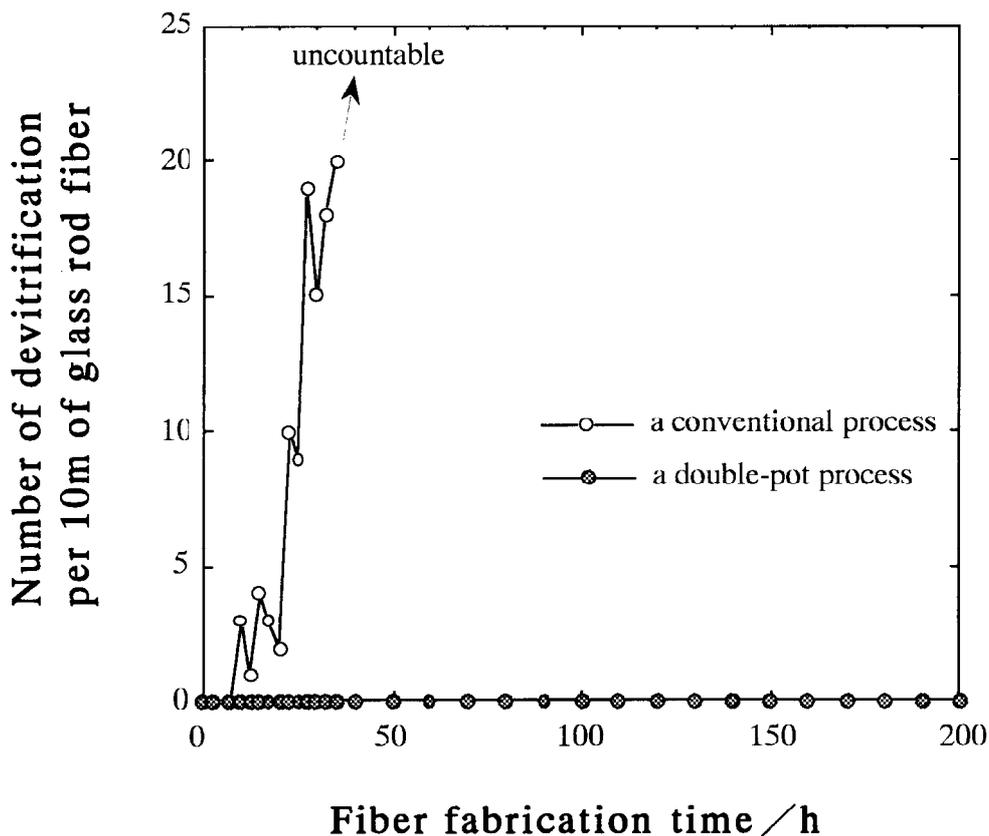
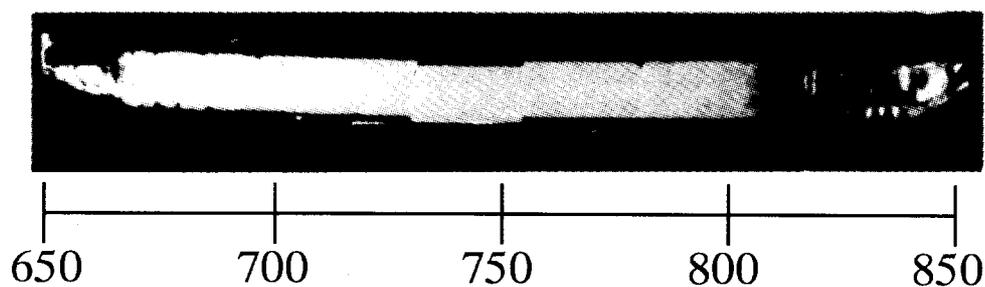


Fig.4.5. Change of number of devitrification particle per unit length, 10m, with fiber fabrication time for the double-pot and conventional processes.

4.4.2 紡糸の長寿命化についての考察

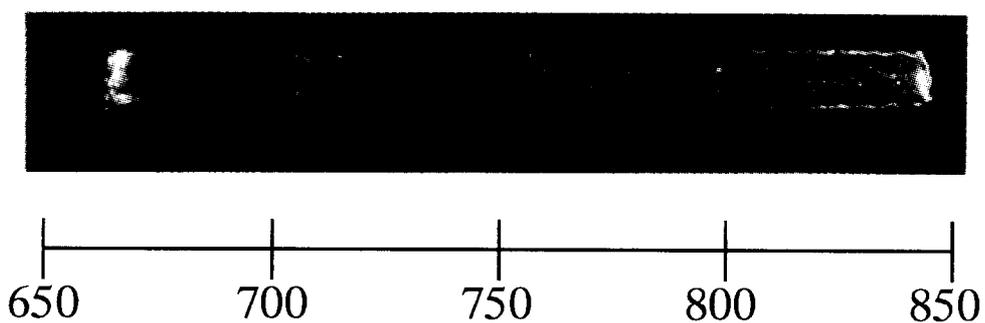
前述したように、二重ルツボを応用した新しい紡糸装置によれば、高濃度の Li_2O を含むガラスを長時間連続に紡糸できることが確認された。ここでは、その紡糸長寿命化の理由を考察した。

まず、ノズル部のゾーンヒーター温度とクラッドガラスの失透温度範囲の関係を見てみる。Fig.4.6(a)および(b)にコアおよびクラッドガラスの失透温度範囲の写真を示した。コアガラスは温度勾配炉で1時間、クラッドガラスは40時間保持したときの結果である。Fig.4.6(a)より、コアガラスはわずか1時間の熱処理において、 830°C 以下の温度では極めて容易に失透することがわかる。したがって、この 830°C は失透温度の上限ということになる。一方、クラッドガラスは 650°C から 850°C の温度勾配下でまったく失透が発生しなかった。写真に見られるガラス中の小さな多数の点は微小な気泡である。



Temperature / $^\circ\text{C}$

(a) Core glass



Temperature / $^\circ\text{C}$

(b) Cladding glass

Fig.4.6. Ranges of devitrification temperature of a core and clad glasses. The core glass was kept for 1 hour in the furnace, and the cladding glass for 40 hours.

4.2.2において説明したように、従来の紡糸装置では、ガラスはちょうど失透温度範囲に重なるノズル部の内壁で失透すると推定される。それはガラスファイバーの紡糸においては、ノズル内部のガラスの流れはガラスの流失速度と粘性より層流と見なされ、ガラスはノズル内壁に滞留し、そこで失透すると考えられるからである。

一方、二重ルツボ法においては、コアガラスはノズル部第1ゾーンヒーターでクラッドガラスと合流し、クラッドガラスに被覆される。ここで、最も重要な点は、第1ゾーンヒーターの温度がコアガラスの失透温度の上限近傍に設定されていることである。ただし、厳密に言えば、Table4.2からわかるように第1ゾーンヒーターの温度はコアガラスの失透温度の上限830℃より低い800℃であった。しかしながら、実際のガラスの温度はその上流部にある熔融ポットからいくらかの熱量を持ち込んでおり、ノズルヒーターの設定温度より高いと推察される。したがって、第1ゾーンヒーターのガラスの温度は、その失透温度の上限とほぼ同等かあるいはそれを越えていると考えられる。つまり、熔融ポットの内壁に接触してきたコアガラスは失透温度範囲に踏み込む前に、第1ゾーンヒーターでクラッドガラスと合流し被覆されることで、ノズル内壁と直接接触することなくノズル内部を降下していくことになる。このようにコアガラスのノズル内壁での滞留を起こさないことで、コアガラスの失透を発生させることなく200時間という長時間の連続紡糸を可能にした。

Table 4.2. Drawing conditions of the conventional and double-pot processes

Process	Melting area	Zone heater temperature/°C				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No5
conventional	1200	800	650	670	700	690
double-pot	1200	800	712	711	730	720

4.4.3 紡糸温度条件についての考察

ここでは、ノズル部のゾーンヒーターの温度条件とガラスの粘性の関係について考察する。Table4.2に示すように、二重ルツボ法における各ゾーンヒーター温度は従来の紡糸装置と比べて、第1ゾーンが同じであることを除けば、いずれも30℃以上高く設定されていた。

Fig.4.7にはコアおよびクラッドガラスの粘性曲線を示した。クラッドガラスの粘性は Li_2O を含まない分だけコアガラスのそれよりも全体的に幾分高く、硬いガラスとなった。

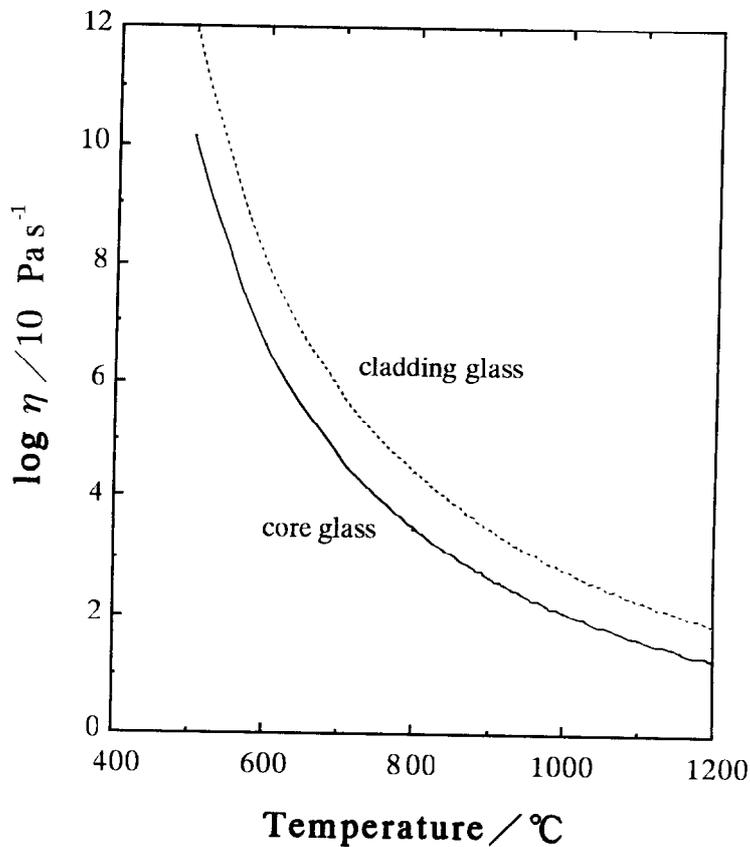


Fig.4.7. Viscosity changes with temperature for the core and cladding glasses.

ここで、第5ゾーンヒーターの温度に注目してみると、二重ルツボ法の設定温度である720°Cはコアガラスの粘性 $\log \eta = 4.42$ に相当し、クラッドガラスでは $\log \eta = 5.5$ に相当する。一方、従来紡糸装置では第5ゾーンヒーターの温度は690°Cであり、ここでのコアガラスの粘性は $\log \eta = 4.85$ に相当する。

一般に、容易に成形できるとされるガラスの作業温度はガラスの粘性が $\log \eta = 4$ の時の温度として知られている。したがって、従来紡糸装置による紡糸および二重ルツボ法ともに、まさにガラスがノズル部先端から出てファイバーに成形されようとする第5ゾーンでの設定温度は、作業温度よりも低い温度（高い粘性）となっている。しかしながら、これも前述したような理由から、ガラス自身の温度は、それより上流の熱量を持ち込んでいるために設定温度よりは高くなっており、ほぼ作業温度付近で紡糸されていると思われる。

また、二重ルツボ法での第5ゾーンヒーター温度が、従来紡糸装置より30°C高い理由は次のように簡単に説明される。つまり、より粘り気のあるクラッドガラスで包み込まれたコアガラスを成形するためにはより高い温度を必要とした。

4.4.4 クラッドガラスのレンズ化に与える影響

Fig.4.8に今回の紡糸実験で得られたガラスファイバーをイオン交換して作られた屈折率分布型レンズの1ピッチ長における格子縞パターン像の写真を示した。このレンズの1ピッチ長は23.5mm、 θ_{\max} は 13.8° であった。像はレンズの片端面に格子縞パターンのテストチャートを接触させて、もう一方のレンズ端面に結んだものである。当然ながら、像がパターンを忠実に再現するほど性能のよいレンズである。写真から、今回のレンズはクラッドガラスで被覆されたわずかなレンズ周辺部を除けば、全体にパターンを歪みなく結像した。したがって、クラッドガラスは期待したようにイオン交換に影響を与えず、コアガラスは実用的なレンズとして使用できることがわかった。

また、レンズ側面にはなんらクラックなども見られず、Table4.1にあるようにコアとクラッドガラスの熱膨張の差が極めて小さいことの結果が現れた。以上のように、二重ルツボ法で紡糸されたガラスファイバーは十分実用的なレンズであり、二重ルツボ法が生産レベルで有効な方法であることが確認された。

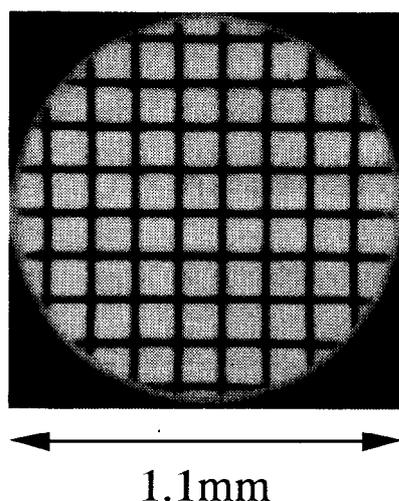


Fig.4.8. Grid pattern image of the gradient-index rod lens fabricated by the double-pot process.

4.5 結論

- (1) 高 Li_2O 濃度を含有するガラスファイバーの連続紡糸について研究が成された。
- (2) 従来の紡糸装置を用いた場合、その高 Li_2O 濃度に起因するガラスファイバーの失透発生によりまったく紡糸ができなかったことから致命的な工業的欠点がわかった。
- (3) 二重ルツボを応用した新紡糸方法が考案された。その基本的な考えは高い耐失透性のクラッドガラスでコアガラスを被覆することに基づく。

(4) その二重ルツボを基本とする紡糸装置で紡糸を行ったところ、200時間以上の連続紡糸が可能であり、クラッドガラスがコアガラスを失透から防ぎ長時間の紡糸を可能としたことが確認された。

(5) 得られたガラスファイバーをイオン交換して作製した屈折率分布型レンズの光学特性は実用レベルであり、クラッドガラスはイオン交換になんら影響を与えないことがわかった。

(6) 二重ルツボを基本とする新紡糸装置は従来紡糸装置でまったく紡糸できないような高 Li_2O 濃度を持つガラスの連続紡糸を可能とした。

第4章の参考文献

- 1) K. Matsushita and M. Tashiro, "Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses," J. Non-Cryst. Solids, 11, 471-484 (1973).
- 2) M. Tomozawa, "Liquid phase separation and crystal nucleation in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses," Phys. Chem. Glasses, , 13(6), 161-166 (1972).
- 3) R. D. Maurer, "Nucleation and growth in a photosensitive glass," J. Appl. Phys., 29(1), 1-8 (1958).
- 4) M. Tashiro and S. Sakka, "Fundamental studies on the photosensitive glass relation between the exposure time and transparency," J. Ceram. Assoc. (Yogyo-kyokai-shi), 67(8), 263-269 (1959).
- 5) Y. Ikeda and M. Yoshiyagawa, "Development of low-loss glasses for SELFOC fiber," 2nd European conf. on optical comm., 27 (1976).
- 6) S. Takahashi, S. Shibata and M. Yasu, "Low loss and low OH content soda-lime-silica glass fiber," Electron. lett., 14(5), 151-152 (1978).

第5章 高リチウム含有ガラス屈折率分布型レンズの工業的応用

5.1 カラー対応電子OA機器用の屈折率分布型レンズへの応用

5.1.1 序論

第4章に記述した二重ルツボ法が高 Li_2O 濃度を持つガラスファイバーの長時間連続紡糸を可能にした。本章では、その二重ルツボ法によって作製されたガラスファイバーをイオン交換して作製された屈折率分布型レンズの工業的応用について検討した。ここでは、屈折率分布型レンズを多数平行に並べた複合レンズとしての応用、特にカラー対応可能なプリンター、ファクシミリあるいはスキャナー用の明るくかつ色収差の小さなレンズアレイへの応用について記述する。

5.1.2 レンズアレイの光学

屈折率分布型レンズの光学については、すでに第1章および第2章で記述した。ここでは、その屈折率分布型レンズが多数集まったレンズアレイの光学について記述する¹⁴⁾。

同一のレンズ特性と寸法を持つ屈折率分布型レンズを多数アレイ状に並べたレンズアレイでは、第1章のFig.1.5に示したように、個々の屈折率分布型レンズがそれぞれの結像範囲を重ね合わせることで連続的な直線状の等倍像を産み出している。したがって、レンズアレイの長さは、屈折率分布型レンズの本数を増やすことで自在に変化させられる。そして、その直線状の等倍像を得られる特徴を生かして、複写機、ファクシミリあるいはプリンターなどの光学レンズとして応用されている⁵⁻⁷⁾。Fig.5.1に、ファクシミリに用いられる密着型イメージセンサーユニットの配置を模式的に示した。レンズアレイは照明体であるLEDアレイで照らされた原稿を等倍でイメージセンサー上に結像している。

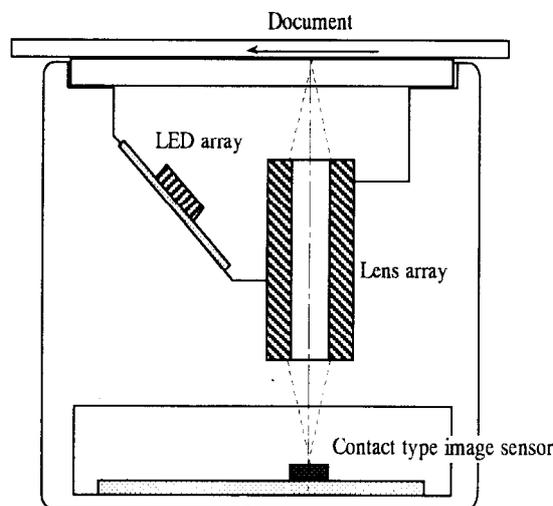


Fig.5.1. Schematic illustration of the contact type image sensor unit.

通常の使用におけるレンズアレイの列数は1列あるいは2列が主であるが、ここでは2列のレンズアレイの評価を行った。屈折率分布型レンズの長さ (Z_0) をレンズ周期 (P) に対して $P/2 < Z_0 < P$ の範囲に保ったとき、Fig.5.2に示されるように、主点 (H) がレンズの外に位置し、かつ二つの主点は共役の関係となり、正立で等倍の実像を結ぶ。この物体と像の間の距離を共役長 (TC) と呼び、以下の式で表わされる。

$$TC = Z_0 + 2 l_0 \quad (5.1)$$

ここで l_0 は作動距離で以下のように計算される。

$$l_0 = -\frac{1}{n_0 g} \tan \left(\frac{Z_0 P}{P} \right) \quad (5.2)$$

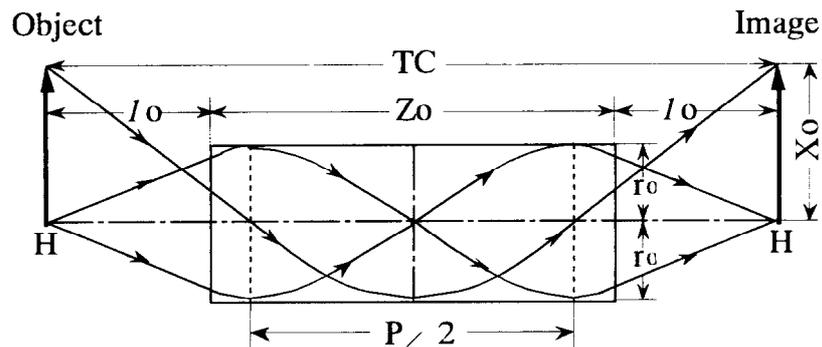


Fig.5.2. 1 to 1 relation between the object and the image through the gradient-index rod lens.

像の重なり度 (m) は

$$m = \frac{X_0}{2 r_0} \quad (5.3)$$

の関係式で定義される。ここで X_0 は像面上の個々の屈折率分布型レンズの視野半径を表わしており、次の式で求められる。

$$X_0 = -r_0 \sec \left(\frac{Z_0 P}{P} \right) \quad (5.4)$$

レンズアレイにおいても、一般の光学レンズと同様、その明るさはFナンバーによって与えられる。しかしながら、それはレンズ列数 (N)、重なり度 (m) および個々の屈折

率分布型レンズの最大開口角 (θ_{\max}) によって決まる。N=2 (2列) のレンズアレイの場合、Fナンバーは以下の式から計算される。

$$F = \frac{\left\{ \frac{m}{2\pi[2 - (3/8)m^2]} \right\}^{1/2}}{\theta_{\max}} \quad (5.5)$$

5.1.3 実験

5.1.3.1 ガラス組成およびイオン交換

第4章と同じ組成を持つコア{56SiO₂-12MgO-2BaO-6PbO-5.5TiO₂-12.3Li₂O-8.2Na₂O (in mol%)}およびクラッド{56SiO₂-12MgO-2BaO-6PbO-5.5TiO₂-20.5Na₂O (in mol%)}ガラスを二重ルツボ法によって、直径0.9mmのファイバーに紡糸した。このときのクラッド厚みは平均20 μ mとした。そのガラスファイバーを455 $^{\circ}$ CのNaNO₃溶融塩中に浸漬させて、全体的に像面湾曲の小さくなったことを確認してイオン交換を終了させた。その際のイオン交換時間は約58時間であった。そうして得られた屈折率分布型レンズファイバーを十分水洗浄した後、約5%の沸酸 (HF) 水溶液を用いてエッチングし、その側面の約10から15 μ mを取り除いた。さらに、それらレンズファイバーを沸酸 (HF)、沸化アンモニウム (NH₄F) および蒸留水 (H₂O) の比率が3.5 : 2.5 : 4.0の混合液中で数分間処理することで、その側面に微小な凹凸をつけた。この目的は、レンズ性能に悪影響を与える迷光を防止することにある。つまり、そのレンズの開口角を超える角度でレンズ端面に入射した光がレンズ側面で全反射を繰り返しながら反対の端面より出射すると、それが結像に関与しないため、結像のコントラストを著しく低下させてしまう。そこで、レンズ側面に微小な凹凸をつけて側面に到達した光を散乱させることで、全反射を防ぎ迷光となるのを防ぐのである。

次に、それらレンズファイバーを、A4サイズに相当する224mmの幅を持つ2枚のFRP(ガラスファイバーを混入させた強化プラスチック)板の間に2列のアレイ状に並べた。そのファイバー間隙には、さらに迷光を防ぐために炭素入の黒色シリコン樹脂を含浸させた。つまり、レンズ側面で散乱した光をファイバー間隙の黒色樹脂で吸収させるのである。そのFRP板をレンズファイバーと直角方向に切断し、その両端面を鏡面になるように研磨してレンズアレイを作った。そのレンズアレイの幅は、正立等倍の実像を結ぶ約0.61Pのレンズ周期に相当する11.74mmとした。

5.1.3.2 レンズアレイの評価

レンズアレイの画像伝送の特性は、通常の球面レンズ同様、送られる画像の質と明る

さによって評価される。レンズアレイの場合、画像の質、つまり解像力はMTF

(Modulation Transfer Function) で表わすことが多い。Fig.5.3に示すように、MTFは矩形波格子パターンをレンズアレイを通して結像させて、その光強度をCCDセンサーで読み取り、次式によって算出する⁴⁾。

$$\text{MTF}(W) = \frac{\bar{I}(W)_{\max} - \bar{I}(W)_{\min}}{\bar{I}(W)_{\max} + \bar{I}(W)_{\min}} \times 100(\%) \quad (5.6)$$

ここで、 $\text{MTF}(W)$ はある空間周波数 W (line pairs/mm=lp/mm)のときのMTF、 $\bar{I}(W)_{\max}$ および $\bar{I}(W)_{\min}$ は空間周波数 W における光出力の極大値および極小値である。式(5.6)からわかるように、MTFが100%に近いほど矩形波パターンを忠実に再現しており、画質が良好であることを表わす。

次にレンズアレイの明るさは、MTFと同様、Fig.5.3に示される測定系を用いて評価される。ただし、矩形波格子パターンは外される。明るさは光強度の平均値で表わす。

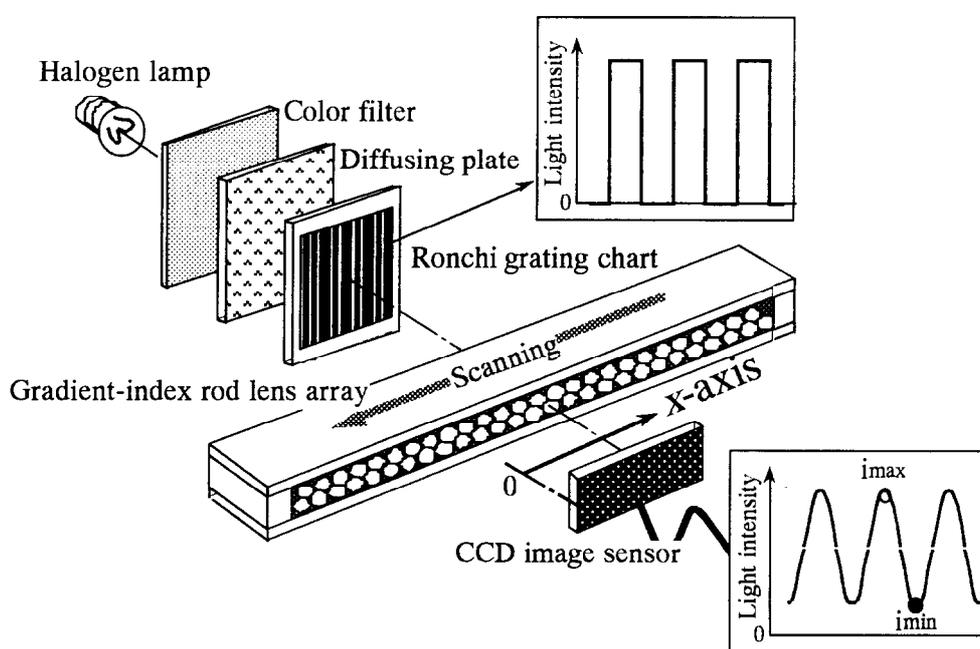


Fig.5.3. Schematic illustration of experimental setup for measuring the luminous intensity and the modulation transfer function of the gradient- index rod lens array. For the former measurement the Ronchi grating chart is removed from the setup, whereas for the latter measurement it is attached to the setup.

5.1.4 結果と考察

5.1.4.1 明るさ

Table 5.1 に、ここで作製された新しいレンズアレイ (NEWと表記) の構成レンズの光学パラメータおよび光学ディメンジョンをまとめた。表中には、比較のため典型的な市販のLi⁺-Na⁺イオン交換によって作製されたレンズアレイ (EX(Li)と表記) およびTl⁺-K⁺イオン交換によって作製されたレンズアレイ (EX(Tl)と表記) の値もいっしょにまとめた^{a)}。EX(Li)は、これまでにLi⁺-Na⁺イオン交換によって作られた一連のレンズアレイの中で最高の明るさを有しているレンズアレイである。

Table 5.1. Parameters or dimensions for the gradient-index rod lens arrays at the 570nm wavelength^a

Parameter or dimension	notation	NEW	EX(Li)	EX(Tl)
Lens diameter	2r ₀ (mm)	0.860	0.895	0.912
Refractive index on axis	n ₀	1.633	1.614	1.639
Gradient constant	g (mm ⁻¹)	0.327	0.283	0.547
Periodic length	P (mm)	19.20	22.18	11.49
Maximum acceptance angle	θ max (deg.)	13.2	11.7	23.4
Number of rows	N	2	2	1
Total conjugate length	TC (mm)	22.0	25.5	14.4
Lens length	Z ₀ (mm)	11.74	13.57	6.79
Working distance	l ₀ (mm)	5.13	5.97	3.81
View radius	X ₀ (mm)	1.25	1.31	1.62
Overlapping degree	m	1.43	1.43	1.75

^a NEW denotes the lens array newly developed in this work, EX(Li) and EX(Tl) denote the commercially available lens arrays made of Li-containing glass and Tl-containing glass, respectively.

三つのレンズアレイの光強度をFig.5.4に示した。縦軸はEX(Li)の光強度を100として規格化した。構成レンズのθ_{max}の大きさの比較からわかっていたことであるが、NEWはEX(Li)とEX(Tl)の中間の明るさを持つことが確認された。言い換えると、NEWはLi⁺-Na⁺イオン交換によって作られた中で最も明るいEX(Li)よりも、さらに明るくなった。

Fig.5.4における光強度の小さな周期的な揺らぎは、レンズアレイが細い構成レンズの複合体であることに起因している。つまり、個々の構成レンズの明るさは一様ではなく、Fig.5.5に示すように、ラグビーボールを半分に切ったような照度分布を持っているため、

それらが重なりあったレンズアレイでは周期的な光強度のムラが生まれる¹⁾。

同じく Fig.5.4から、NEWは Tl^+ - K^+ イオン交換によって作られたEX(Tl)に対しては暗いもののEX(Li)に対しては26%も明るさが向上し、 Li^+ - Na^+ イオン交換によって作られたレンズアレイの中で最も明るいことが改めて確認された。

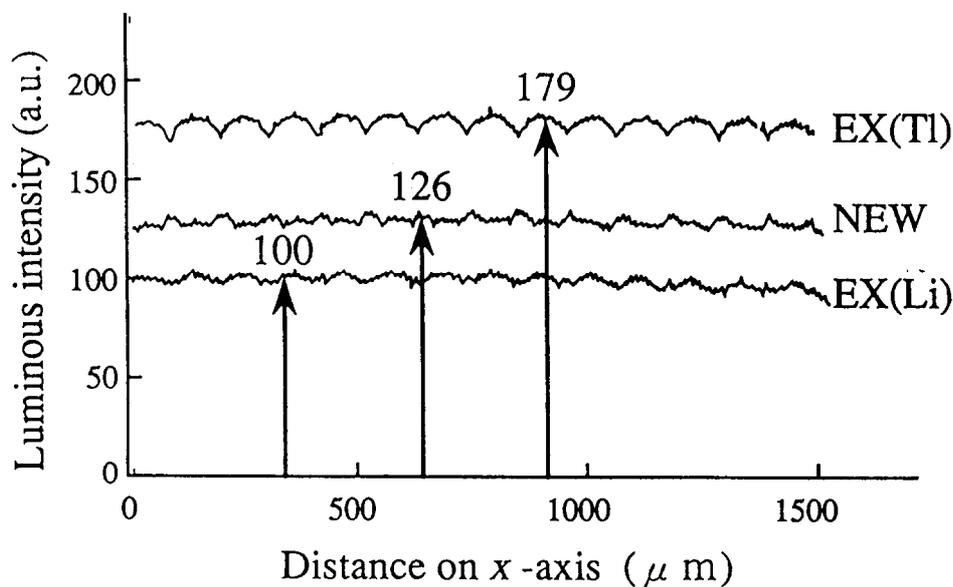


Fig.5.4. Luminous intensities of the gradient-index lens arrays in which the intensity of the EX(Li) sample is set to 100.

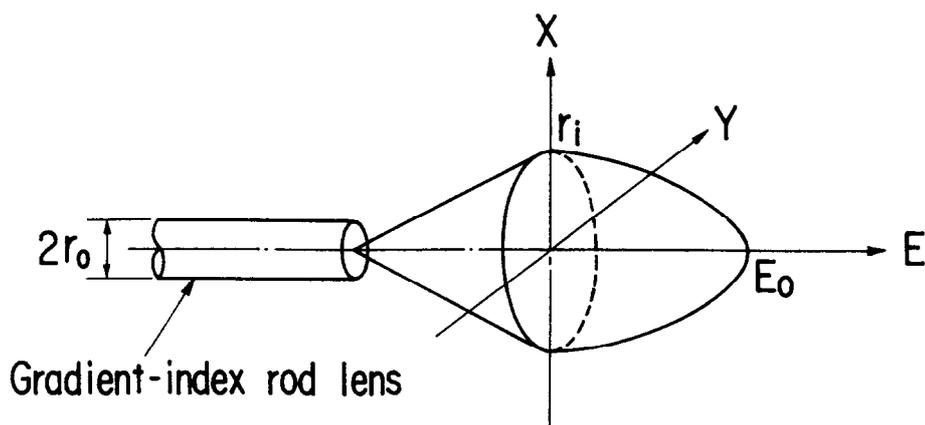


Fig.5.5. Illuminance distribution of the gradient-index rod lens.

さらに別の角度から明るさについて評価した。Table5.2には、構成レンズの特性値より計算した各レンズアレイのF値およびそれらの明るさ比を示した。明るさ比は三種類の中で最も暗いレンズアレイEX(Li)の明るさを1として、以下の式を用いて計算した。

$$\text{Brightness ratio} = \frac{\{\text{F-number of EX(Li)}\}^2}{\{\text{F-number of NEW or EX(Tl)}\}^2} \quad (5.7)$$

NEWの明るさはEX(Li)に比べ25%明るくなり、計算された明るさ比は実測された明るさ比ときわめてよい一致を見た。このことからNEWにはほとんど迷光が混ざっていない、つまりレンズアレイの作製における迷光防止に対する処理は有効であったことがわかる。

Table 5.2. F-numbers and brightness ratios of the gradient-index lens arrays

Sample	F-number	Brightness ratio
EX(Li)	1.72	1
NEW	1.54	1.25
EX(Tl)	1.29	1.78

5.1.4.2 MTF

Fig.5.6にNEWのMTFの空間周波数(W)依存性を、EX(Li)およびEX(Tl)のそれらとともに示した。各空間周波数において、NEWのMTFはEX(Tl)に比べきわめて高い値が得られた。一方、NEWのMTFはEX(Li)に対しては、低周波数側(2~8lp/mm)ではほぼ同じであったが、高周波数(10&12lp/mm)になるに連れてMTFが低下することが確認された。特に12lp/mm(600dpi.)では、EX(Li)のMTFが73%であったのに対して、NEWのそれは65%となり8%低下した。この原因として、より高い空間周波数では構成レンズの屈折率分布の理想状態からの乖離の程度がEX(Li)に比べると大きいことが推察されるが、確認はできていない。しかしながら、Fig.5.7に示すように、三種類のレンズアレイを構成するレンズの2ピッチ(レンズ周期)長における格子縞パターン像が傍証となるかもしれない。ここで、格子縞の間隔はNEWとEX(Li)では30 μ m、一方EX(Tl)では50 μ mである。格子縞間隔を変えたのは、解像力の高いNEWとEX(Li)において、より細部まで画像を観察するためである。

EX(Tl)の画像は他の二つに比べて明らかにぼけの程度が大きいことから、解像力が劣ることがわかる。また、同じLi⁺-Na⁺イオン交換によるNEWとEX(Li)の画像は、かなり鮮明であることもわかる。ただし、レンズの中心付近とクラッドガラスの影響もあるがレンズ周辺において、NEWの画像はEX(Li)よりもぼけており、これが高周波数でNEWのMTFがEX(Li)のMTFよりも低下する原因になっていると思われる。

しかしながら、NEWの解像力は通常求められる8lp/mm (400dpi.) までのMTFが80%を超えており、現状における実際の使用ではまったく問題ないことがわかった。ただし、将来に12lp/mm (600dpi.) 以上というより高い解像力を要求されたとき、さらなる屈折率分布改善の必要があることも同時にわかった。

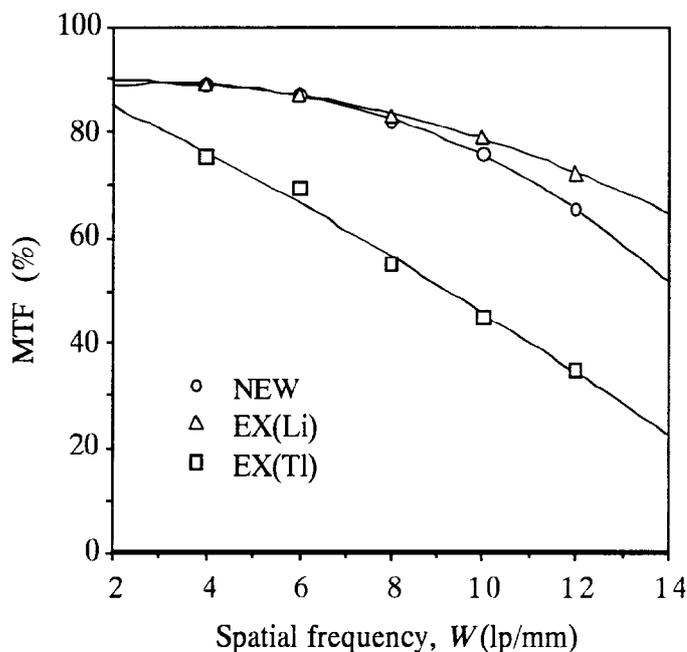


Fig.5.6. MTF values of the gradient-index lens arrays as functions of spatial frequency W lp/mm.

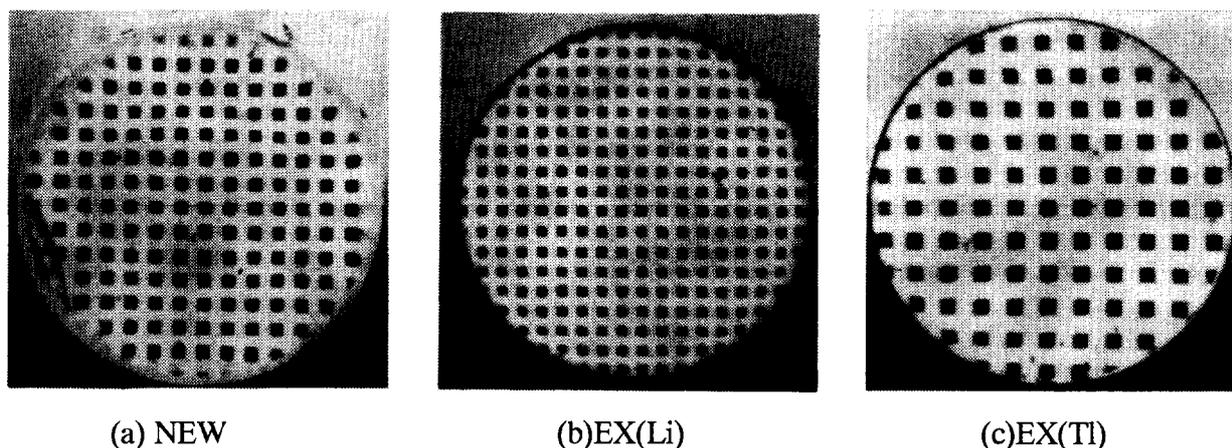


Fig.5.7. Grid pattern images of three types of the gradient-index rod lenses NEW, EX(Li) and EX(Tl).

5.1.4.3 焦点深度

幾何光学的に厳密に言えば、正しい像面の位置から少しでも受光面がずれると像にボケを生ずることになる。しかしながら、受光センサーなどの解像力を考えると、そのボケ

がある値以下であれば実用上ボケがないと考えてもよい。このために、受光面の位置に許容範囲が生まれる。この許容範囲を焦点深度と呼びレンズアレイにとって大切なレンズ特性のひとつになる。つまり、実際の電子OA機器においては、必ずしも正確なTCの位置に物体が置かれるとは限らない。複写機、ファクシミリなどでは、原稿がTC位置からある距離 Δl だけ浮き上がっても、それが焦点深度以内であれば画質の劣化とならない。したがって、焦点深度は深ければ深いほど、電子OA機器にとって有利となる。

Fig.5.8に、三種類のレンズアレイのTC位置からのCCDセンサーのずれ量 Δl とMTFの関係を示した。この場合、MTFは空間周波数6lp/mm (300dpi.) の値である。この図より、NEWおよびEX(Li)のMTFはほとんど同じで、かつそれらの低下傾向はEX(Tl)に比べて小さい。一般にレンズの焦点深度はその開口角に反比例することから⁹⁾、より大きな θ_{\max} を有するEX(Tl)が焦点深度が浅いことは理解できる。しかしながら、元々それらのMTFの絶対値には大きな差がある。つまり、EX(Tl)のMTF値はNEWおよびEX(Li)と比べてかなり劣っている。このために、たとえばMTF50%を維持する Δl は、NEWおよびEX(Li)では、およそ $\pm 0.30\text{mm}$ とEX(Tl)の $\pm 0.15\text{mm}$ に比べてかなり大きく取れることになり、 θ_{\max} の差に起因する以上に焦点深度に差が生じた。このように、NEWはEX(Tl)に比べてかなり深く、かつEX(Li)と同程度の焦点深度を有することがわかった。

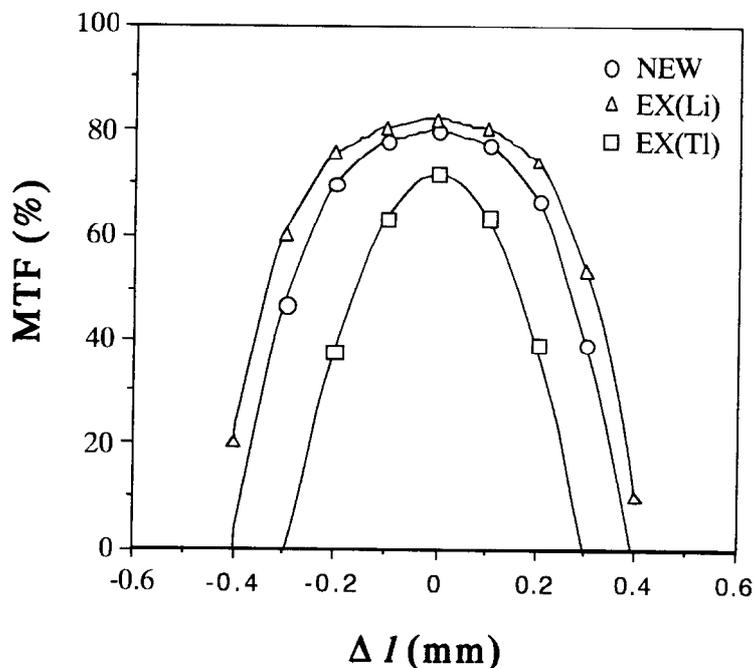


Fig.5.8. Relation between the modulation transfer function MTF and the distance Δl from the total conjugate position TC of the three types of the gradient-index rod lens arrays.

5.1.4.4 色収差

Table 5.3にNEWの波長毎のレンズ周期 (P) とそれらから計算した色収差 ($\Delta P/P$) の値を、EX(Li)およびEX(Tl)の値といっしょに示した。ここで、波長はC線(656.3nm)、D線(587.6nm) およびF線(486.1nm)の三種類を用いている。Pは、それぞれの波長におけるTCを実測で求めて、式(5.1)により逆算した。NEWの色収差はEX(Li)に対しては大きな値を取ったが、EX(Tl)と比べると一桁小さい 10^{-3} のオーダーとなり、十分カラー対応可能なことがわかった。ここで、色収差はまさに構成レンズの屈折率分布を形成している元素の性格を反映しており、リチウムイオンを利用しているNEWはタリウムイオンを利用しているEX(Tl)に比べて低色収差であることを実証した。

Table 5.3. Periodic lengths P at different wavelengths and chromatic aberration $\Delta P/P$ of the gradient-index lens arrays^a

Sample	P(F) (mm)	P(D) (mm)	P(C) (mm)	P(C) - P(F) (mm)	$\Delta P / P$
EX(Li)	22.26	22.28	22.29	0.021	1.0×10^{-3}
NEW	19.18	19.21	19.25	0.070	3.7×10^{-3}
EX(Tl)	11.20	11.55	11.67	0.477	4.13×10^{-2}

^a P(C), P(D) and P(F) represent the periodic lengths at C(656.6nm), D(587.6nm) and F(486.1nm) lights, respectively.

5.1.5 結論

(1) コア{ 56SiO_2 - 12MgO - 2BaO - 6PbO - 5.5TiO_2 - $12.3\text{Li}_2\text{O}$ - $8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%) }およびクラッド{ 56SiO_2 - 12MgO - 2BaO - 6PbO - 5.5TiO_2 - $20.5\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%) }ガラスから成る屈折率分布型レンズを用いてレンズアレイを作製した。

(2) そのレンズアレイの明るさは、従来の Li^+ - Na^+ イオン交換によって作られたレンズアレイの中で最も明るいものよりも、更におおよそ25%向上した。

(3) 解像力について8lp/mmまでのMTFはいずれも80%を超えており、実用的に十分な性能を有した。しかしながら、12lp/mm以上の高い解像力に対しては、さらなる屈折率分布の改善が必要である。

(4) 焦点深度は、従来の Tl^+ - K^+ イオン交換によって作られたレンズアレイの $\pm 0.15\text{mm}$ に比べて十分深い値である $\pm 0.30\text{mm}$ を持ったが、これは従来の Li^+ - Na^+ イオン交換によっ

て作られたレンズアレイとほぼ同等の深さであった。

(5) 色収差も、従来の Tl^+ - K^+ イオン交換によって作られたレンズアレイより一桁小さい 10^3 のオーダーとなり、十分カラー対応可能なことがわかった。

(6) 以上の総合的な評価によって、今回新たに作製されたレンズアレイはカラー用電子OA機器へ使用可能なことが確認された。

第5.1章の参考文献

- 1) K. Matsushita and M. Toyama, "Unevenness of illuminance caused by gradient-index fiber arrays," *Appl. Opt.*, 19, 1070-1075 (1980).
- 2) J. D. Rees and W. Lama, "Some radiometric properties of gradient-index fiber lenses," *Appl. Opt.*, 19, 1065-1069 (1980).
- 3) M. Toyama and M. Takami, "Luminous intensity of a gradient-index lens array," *Appl. Opt.*, 21, 1013-1016 (1982).
- 4) W. Lama, "Optical properties of GRIN fiber lens arrays: dependence on fiber length," *Appl. Opt.*, 21, 2739-2746 (1982).
- 5) M. Kawazu and Y. Ogura, "Application of gradient-index fiber arrays to copying machines," *Appl. Opt.*, 19(7), 1105-1112 (1980).
- 6) K. Komiya, M. Kanzaki, Y. Hatate and T. Yamashita, "A4 size contact type image sensor (in Japanese)," *IECE Tech. Report*, IE80-72, 73-82 (1980).
- 7) K. Tateishi, Y. Ikeda and S. Kotani, "LED printer (in Japanese)," *IECE Tech. Report*, IE80-71, 65-71 (1980).
- 8) *NSG catalog*, Vol. 4 of SLA Series, Nippon Sheet Glass Company, Tokyo (1990), pp.11-12.
- 9) 赤沢旭、遠山実, "セルフオックレンズアレーの開発と企業化," *日化協月報*, 9, 23-32 (1984).

5.2 医療用内視鏡の屈折率分布型レンズへの応用

5.2.1 序論

本章では、前章に引き続き二重ルツボ法によって紡糸されたガラスファイバーから作られた屈折率分布型レンズの医療用内視鏡への応用について検討した。

内視鏡とは体腔内を観察・撮影あるいは処置を行う光学器械のことである^{1,2)}。人体の典型的な腔には、腹腔、膀胱あるいは関節腔がある。その関節腔の中でも、最も広い腔を持つのが膝関節であり、関節遊離体や半月板の損傷などの病状を起こすことがある。そのような損傷の治療において、内視鏡を用いることで関節を切開することなく、関節遊離体の摘出あるいは半月板段裂片の切除を行うことが可能である。また、膝関節以外の関節には、肩関節・股関節・手関節・足関節・顎関節などの小関節があるが、それらは膝関節に比べて狭いため、内視鏡はより細いものでなければならない。

ここで内視鏡に要求される諸条件を上げる¹⁾。

- (1) 十分な観察範囲、つまり明るく広い視野を持つこと
- (2) 識別しやすい（見やすい）こと、つまり解像力が高いこと
- (3) カラー写真などの記録が可能であること、つまり色収差が少ないこと
- (4) 小さい腔を持つ小関節などへの挿入が可能なこと、つまり細いこと
- (5) 可能な限り患者への苦痛を少なくすること、これも細いこと

以上の条件において、細いことを満足するためには、その内視鏡は明るいことが必要となる。なぜならば、細い内視鏡で十分な視野を稼ぐには開口角が大きいこと、つまり明るいことを満足しなければならないからである。

Fig.5.9に内視鏡の基本的構造を示した³⁾。ニードル（光学視管）部分は二種類の屈折率分布型レンズで構成されている。ひとつは、その先端に置かれた対物レンズ、もうひとつはその対物レンズに続くリレーレンズである。両方のレンズともイオン交換によって作られたロッド状の細い屈折率分布型レンズである。対物レンズは、片端面上に遠方にある物体の倒立実像を結ぶためにレンズ周期として0.25P前後の長さを持つ。一方、リレーレンズは0.5Pの整数倍の長さを持ち、対物レンズによって結ばれた片端面上の像を長い距離等倍で伝送することができる。上述したような（1）から（4）までの内視鏡に要求される諸条件を満たすかどうかは、主にこのリレーレンズの光学性能に依存していると言える。

ここでは、二重ルツボ法による高 Li_2O 濃度を持つガラスファイバーをイオン交換してリレーレンズを作製し、上述した要求性能を満足するかどうかを詳しく調べた。

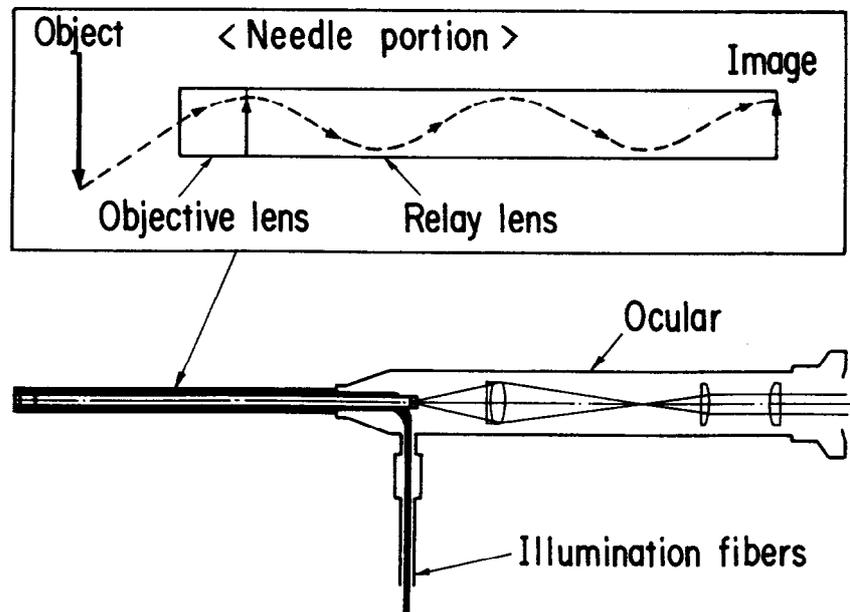


Fig.5.9. Schematic illustration of the endoscope and the detailed illustration of the needle portion.

5.2.2 リレーレンズの光学

屈折率分布型レンズはFig.5.5に示されるような半楕円形の照度分布を持つ。そのときの照度分布は以下のように表現される。

$$E(r) = E_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_1}\right)^2} \quad (5.8)$$

ここで、 r は光軸から半径方向の距離、 r_1 は照度分布の半径、 $E(r)$ は半楕円の半径上の距離 r における照度、 E_0 は光軸上の照度である。

リレーレンズの光度 (luminous intensity) は二通りの方法で求める。ひとつは実際の照度分布における E_0 と r_1 から求める方法である⁹⁾。つまり、リレーレンズの光度は、その照度分布を光軸で回転させたときの半楕円の体積として求められることから、以下の式によって計算できる。

$$G_{\text{ex.}} = \frac{2}{3} \pi r_1^2 E_0 \quad (5.9)$$

ここで、 $G_{\text{ex.}}$ は実験による照度分布から求めた光度を表わすことにする。

もうひとつの方法は、理論的なもので $G_{th.}$ で表し、以下のように最大開口角 (θ_{max}) から計算される⁹⁾。

$$G_{th.} = \frac{2}{3} B\pi(r_0 \sin\theta_{max})^2 \quad (5.10)$$

ここで、 r_0 はレンズ半径、 B はガラスの放射照度 (irradiance) である。

5.2.3 実験

5.2.3.1 ガラス組成およびイオン交換

第5.1章で用いた同じコアおよびクラッドガラスを二重ルツボ法によって、直径1.35mmのファイバーに紡糸した。この時のクラッド厚みは平均30 μ mとした。そのガラスファイバーを455 $^{\circ}$ Cの NaNO_3 熔融塩中に浸漬させて、特にロッド中心部の像面湾曲が小さくなったところでイオン交換を終了させた。その際のイオン交換時間は約90時間であった。

得られた屈折率分布型レンズファイバーを蒸留水で十分洗浄した後、約20%の沸酸水溶液によるエッチングでレンズ周辺の像面湾曲の大きな部分を落として、直径約1mmのレンズファイバーとした。次に迷光防止を目的に、そのファイバーを沸酸 (HF)、沸化アンモニウム (NH_4F) および蒸留水 (H_2O) の比率が3.5 : 2.5 : 4.0の混合液中で数分間処理し、その側面に微小な凹凸をつけた。さらに、凹凸側面で散乱した光を吸収させるために、レンズファイバーの側面を炭素入の黒色シリコン樹脂でコーティングした。

5.2.3.2 リレーレンズの評価

リレーレンズの画像伝送の特性は一般に投影解像力で評価される^{6,7)}。これはレンズアレイの目的が伝送された画像をアナログあるいはデジタルの光あるいは電気の強弱信号に変換することに対して、リレーレンズの目的は伝送された画像を直接観察することにあるため、解像力チャートを結像させて直接観察する方法が採られる。

Fig.5.10に解像力の測定系を示す。リレーレンズの片端面を直接テストターゲットに接触させて、もう一方の端面に結んだテストチャート像を顕微鏡で読みとった。この際、光源としてハロゲンランプを、テストチャートとしてUSAFターゲットを用いた。USAFターゲットは、レンズの分解能を数量的に決定するのに使われる最も一般的なテストチャートである。

また同じ測定系を利用して、各波長ごとにリレーレンズの周期長 (P) を測定した。ほぼ端面結像する長さとなるようにリレーレンズを加工し、光源とテストチャートの間に波

長フィルターをおき、チャートの結像位置がリレーレンズ端面からずれた距離を、顕微鏡で正確に測定した。そのずれの距離と実際のリレーレンズの長さから、波長ごとのPを算出した。測定した波長はC線(656.3nm)線、D線(587.6nm) およびF線(486.1nm)の三種類で、これらの周期長 $P(C)$ 、 $P(D)$ および $P(F)$ を式(2.3)に代入して、色収差 ($\Delta P/P$) を求めた。

照度分布はFig.5.11に示すような方法で測定した。リレーレンズの片端面にアクリル製の拡散板を置き、光源からの光が偏りなくほぼ均一に入射するようにしておき、もう一方の端面から出射した光の強度をCCDイメージセンサーで電気的に読み取った。その光強度の分布はオシロスコープに取り込むか、あるいはデジタル変換後コンピュータで解析した。

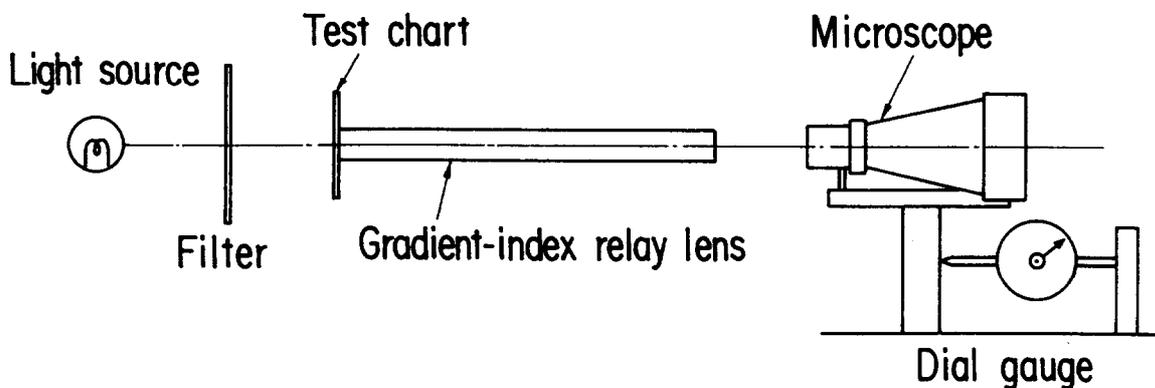


Fig.5.10. Schematic illustration of the optical setup for measuring periodic lengths of the gradient-index relay lens at different wavelengths.

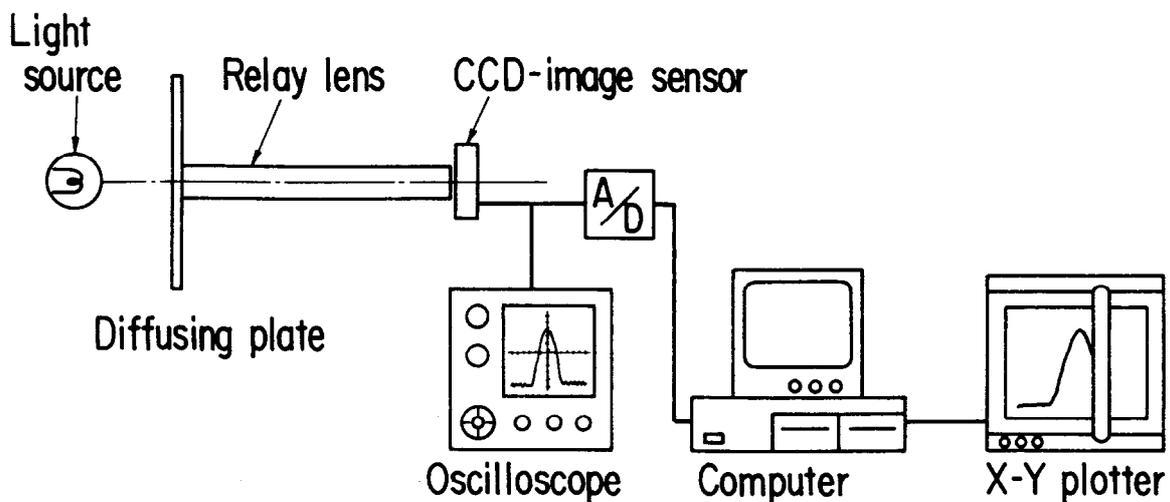


Fig.5.11. Schematic illustration of experimental setup for measuring illuminance distribution of the gradient-index relay lens.

5.2.4 結果と考察

5.2.4.1 明るさ

ここで作製された新しいリレーレンズ（R-newと表記）の光学パラメータおよび光学ディメンジョン（寸法）をTable5.4にまとめた。表には、比較のためLi⁺-Na⁺イオン交換によって作られた典型的リレーレンズ（R-oldと表記）についても示してある⁸⁾。ここでの光学パラメータはすべてD線を用いて測定された。

Table 5.4. Parameters of the gradient-index relay lenses at 587.6nm wavelength

Parameter	R-new	R-old
Refractive index on axis, n_0	1.630	1.614
Periodic length, $P(\text{mm})$	30.0	60.2
Gradient constant, $g (\text{mm}^{-1})$	0.210	0.104
Nominal numerical aperture, NA_0	0.171	0.084
Maximum acceptance angle, $\theta_{\text{max}} (\text{deg.})$	9.8	4.8

はじめにTable5.4の最大開口角 (θ_{max}) を式(5.10)に代入して計算した理論的な明るさの結果をTable5.5に示した。ここで、両方のレンズの明るさの比較の点から、実質上両者のガラスにおいてほとんど差がない放射照度 (B) は1として実質上無視した。その結果、R-newの明るさはR-oldのそれを1とおくと、約4.1となった。つまり、レンズの θ_{max} から理論的に求められるR-newの明るさはR-oldの4倍強と大幅に向上した。

Table 5.5. Theoretical luminous intensities G_{th} of the gradient-index relay lenses

	R-new	R-old
Maximum acceptance angle, $\theta_{\text{max}}(\text{deg.})$	9.8	4.8
Nominal numerical aperture, NA_0	0.171	0.084
Theoretical luminous intensity, G_{th}	1.53×10^{-2}	3.71×10^{-3}
Ratio of G_{th} , (R-new/R-old)	4.11	1

次に、実際の照度分布から両者の明るさの比を求めてみる。Fig.5.12に照度分布を示した。ここで、それぞれのレンズ長はガラスによる光吸収の度合いをほぼ同じくする目的で約60mmとした。明らかにR-newの中心軸（光軸）上の光強度は、R-oldよりはるかに高くなったことから、きわめて明るいレンズであることがわかる。

さらに、それらの照度分布から求めた E_0 および r_i を式(5.9)に代入して実験的な明るさを算出した。Table 5.6に結果を示した。R-newの明るさはR-oldのそれに対して、約4.3倍となり、先に求めた理論的な明るさ比よりも若干明るいものの、比較的よい一致を見た。この若干の明るさの増加は、R-newにおいてその表面凹凸処理が完璧ではなく、迷光の発生が影響しているのかもしれない。

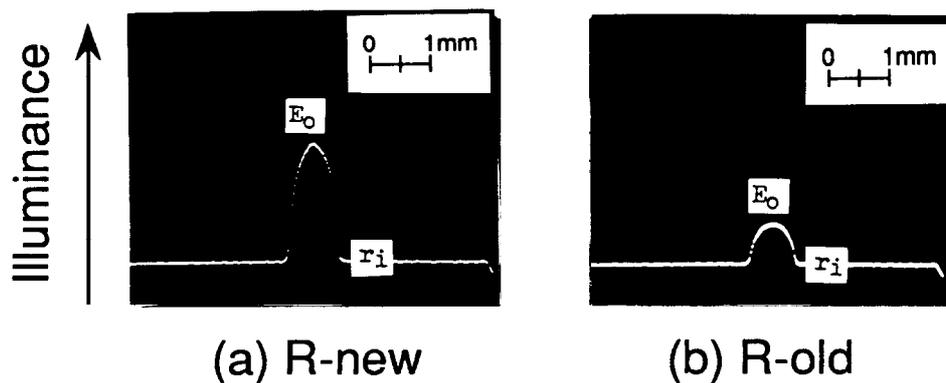


Fig.5.12. Illuminance distributions of the gradient-index relay lenses.

Table 5.6. Experimental luminous intensities $G_{ex.}$ of the gradient-index relay lenses

	R-new	R-old
Radius of illuminance distribution, r_i (mm)	0.630	0.540
Illuminance on axis, E_0 (mV)	214.7	68.2
Experimental luminous intensity, $G_{ex.}$	178.5	41.7
Ratio of $G_{ex.}$, (R-new/R-old)	4.28	1

5.2.4.2 解像力

Fig.5.13にR-newおよびR-oldによるUSAFターゲットの結像写真を、USAFターゲット自身の写真とともに示す。ここでR-newは3.5ピッチ（周期長）に相当する105mmの長さで、R-oldは2ピッチに相当する120mmの長さで解像力を評価した。つまり、両者は異なるピッチ数で評価された。屈折率分布型レンズの場合、解像力は同一のピッチ数で比較されるのが一般的である。ところが医療用内視鏡の場合、人体の腔に挿入して使用することから、ある最低限の長さを必要とする。ここでは、100mm以上の長さ、かつ100mmに最も近い

長さで端面結像するレンズ長での比較としたために、両者に必要なピッチ数が異なった。

したがって、リレーレンズの解像力の観点からは、明るいレンズは暗いレンズに比べると不利であることは否めない。つまり、明るいレンズは暗いレンズに比べてレンズ周期長 (P) が短いために、ほぼ同じ長さをかせごうとすると必要なピッチ数が増加し、その分だけ累積の収差も増加する。結局、両者が同じ収差の場合、累積収差が増えるために、明るいレンズの解像力は低下することになる。したがって、明るいレンズは、本質的に暗いレンズよりも単位ピッチ当たりの収差量が小さいことが必要となる。このことは、明るいレンズでは、さらに精密な屈折率分布の制御が求められることを意味する。

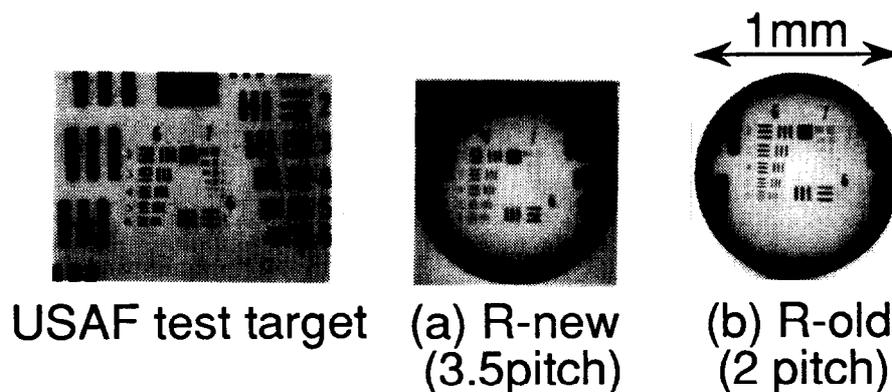


Fig.5.13. Resolution photographs of the gradient-index relay lenses and the USAF test target.

Fig.5.13の写真から、R-newの解像力はUSAFターゲットのクラス7-1 (130lp/mmに相当)と実用レベルである100lp/mm以上の解像力が確認できた一方で、それはR-oldのクラス7-5 (200lp/mmに相当)より劣っていることもわかった。これは上述したようにR-newのピッチ数の多さによる累積収差量の増加が一因と考えられる。しかしながら、より多くのピッチ数を必要とする明るいレンズにおいては、屈折率分布をより精密に制御していくことは実用上不可欠なことである。したがって、将来より見やすい内視鏡を得るためには、さらなる屈折率分布の改善が必要である。

5.2.4.3 色収差

Table5.7にR-newの波長毎のレンズ周期 (P) とそれらから求めた色収差 ($\Delta P/P$) の値をR-oldの値と一っしょに示した。R-newの色収差はR-oldのそれより若干大きくなったものの、第5.1章のTable5.3に示したTi⁺-K⁺イオン交換により作られた屈折率分布型レンズEX(TI)の色収差の値 4.13×10^{-2} に比べると10分の1以下であり、十分カラー化に対応可能で

あることが確認された。

Table 5.7. Periodic lengths P at different wavelengths and chromatic aberration $\Delta P/P$ of the gradient-index relay lenses

Sample	P(F) (mm)	P(D) (mm)	P(C) (mm)	$\Delta P/P$
R-new	29.92	29.99	30.04	3.8×10^{-3}
R-old	60.13	60.24	60.28	2.4×10^{-3}
EX(Tl)	13.78	14.22	14.36	4.13×10^{-2}

5.2.5 結論

(1) コア{56SiO₂-12MgO-2BaO-6PbO-5.5TiO₂-12.3Li₂O-8.2Na₂O (in mol%)}およびクラッド{56SiO₂-12MgO-2BaO-6PbO-5.5TiO₂-20.5Na₂O (in mol%)}ガラスから成る屈折率分布型レンズから内視鏡用リレーレンズを作製した。

(2) リレーレンズの明るさは、照度分布から実験的に求めた値と最大開口角 (θ_{\max}) から理論的に計算した値とともに従来の典型的なリレーレンズの明るさに比べて4倍強となり、著しい改善を見た。

(3) 解像力は3.5Pに相当する約100mmの長さにおいて130lp/mmを有しており、実用レベルであることがわかった。しかしながら、2Pに相当する同じく約100mmの長さの従来品の200lp/mmには届かず、実用的に必要な周期長が多くなったことから、更に屈折率分布の改善が必要である。

(4) 色収差は従来品に比べて若干劣るものの 10^3 のオーダーを持ち、十分カラー対応可能なことがわかった。

(5) 総合的な評価より、低色収差かつ高開口角を持つ医療用内視鏡のリレーレンズとして使用可能であることが確認された。

第5.2章の参考文献

- 1) 渡辺正毅, “関節鏡の現状と将来,” 外科治療, 68(1), 73-77 (1972).
- 2) 山下伸夫, “光工学ハンドブック：内視鏡,” 小瀬輝光, 斎藤弘義, 田中俊一, 辻内順平, 波岡武編, (1986) pp.660-672.
- 3) D. C. Leiner and R. Prescott, "Correction of chromatic aberrations in GRIN endoscope," 22(3), 383-386 (1983).
- 4) 北野一郎, “新しいガラスとその物性：第15章 屈折率分布型レンズ,” 泉谷徹郎編, (1984) pp.580-584.
- 5) K. Matsushita and M. Toyama, "Unevenness of illuminance caused by gradient-index fiber arrays," Appl. Opt., 19, 1070-1075 (1980).
- 6) 伊賀健一, “分布屈折率レンズにおける結像の基礎,” 光学, 10(2), 89-95 (1981).
- 7) G. Bally, W. Schmidthaus, H. Sakowski and W. Mette, "Gradient-index systems in holographic endoscopy," 23(11), 1725-1729 (1984).
- 8) *NSG catalog*, SELFOC Rod Lens(SRL), Nippon Sheet Glass Company, Tokyo (1984), pp.1-3.

第6章 イオン交換用熔融塩の精製処理方法の研究

6.1 活性アルミナによる熔融塩中リチウムイオンの選択吸着

6.1.1 序論

リチウム系ガラスのイオン交換で屈折率分布型レンズを大量生産する際、大きな工業的課題に熔融塩の精製がある。リチウム系ガラスのイオン交換では、主にイオン半径の小ささに起因するリチウムイオンの性質により、熔融塩中のリチウムイオン濃度が敏感にレンズ化に影響する。実際の生産において、新しい熔融塩を使ってリチウム系ガラスをイオン交換すると、イオン交換後にガラスから熔融塩中に出てくるリチウムイオン濃度は約200ppmになる。その一回使用した熔融塩で再度イオン交換すると、屈折率分布が変化してレンズ性能が劣化する。これは、熔融塩中の微量リチウムイオンがガラス表面でのリチウムイオンの平衡濃度を変化させて¹⁻³⁾、リチウムとナトリウムのイオン交換反応あるいはガラス内部での相互拡散に影響することで、微妙に屈折率分布が変化してレンズ性能が悪くなると推察される。したがって、イオン交換によってガラスから溶出した少量のリチウムイオンに汚染された熔融塩は、二度と使用できないという大きな問題があった。実際、イオン交換開始時の熔融塩中のリチウムイオン濃度は、常に30ppm前後まで低下させなければならないことが経験的にわかっていた。

ちなみに、セシウムあるいはタリウム含有ガラスを硝酸カリウムでイオン交換する場合、その熔融塩は複数回再使用することが可能である。これは、セシウムあるいはタリウムイオンのイオン半径がリチウムイオンよりかなり大きいために、熔融塩中にある程度の量存在してもガラス表面での平衡濃度の変化が小さく、ガラスのイオン交換反応に大きな影響を与えないと考えられるかもしれない。

ここで、熔融塩の精製は、従来は晶析（Crystallization method）と呼ばれる硝酸ナトリウムと硝酸リチウムの水への溶解量の差を利用した方法が採られていた。その基本は、イオン交換後の熔融塩を一端室温近くまで冷却した後、水中に投じて溶解させることで、少量の硝酸リチウムはすべて水に溶け込み、過飽和となって析出する硝酸ナトリウムだけを回収することである。

しかしながら、この方法には三つの大きな欠点がある。ひとつは、500℃近くまで加熱した大量の熔融塩を、室温まで冷却する際の電気エネルギーの損失、二つ目は水中に過飽和となるまで大量に溶解する回収不可能な硝酸ナトリウムの物質的損失、さらに非常に大型の装置を必要とすることから、結果的にイオン交換にかかる費用が高くなるという問題があった。

以上のような背景から、より安い費用で熔融塩中の微量リチウムイオンを除去する新しい技術の研究を行った。研究の発端となったのは、含水酸化アルミニウム⁴⁾、アンチモン酸スズ⁵⁾、イオンシーブ型マンガン酸化物⁶⁾のような無機吸着剤を用いた海水中からのリチウムイオン吸着の研究であった。

6.1.2 実験方法

6.1.2.1 吸着剤

はじめの吸着実験に用いた無機吸着剤は、 γ -アルミナ（片山化学）、シリカゲル（片山化学）、アナターゼ型二酸化チタン（和光純薬）、合成ゼオライトA-5（ユニオン昭和社）、活性白土（片山化学）の5種類で、すべて市販の試薬であった。

その実験から、 γ -アルミナがリチウムイオン吸着に有効であることがわかったので、詳細な吸着実験には、やはり市販の活性アルミナである3mm粒サイズのネオビードGB（水澤化学）を用いた。実験に用いたすべての吸着剤は、熔融塩との接触による飛散を防ぐために吸着実験の前に予め120℃の電気炉中に2～3時間保持し表面の吸着水を取り除いた。

6.1.2.2 熔融塩中のリチウムイオンの吸着

ある一定のリチウムイオン濃度になるように硝酸リチウムを添加した硝酸ナトリウムを電気炉内に置いた石英容器中で400℃から550℃の範囲の一定温度に保ち熔融塩とした。その熔融塩中に一定量の吸着剤を添加した後、一定時間保持した。この吸着実験中、熔融塩はステンレス製スターラーを用いて60rpmで攪拌し続けた。吸着前後の熔融塩中のリチウムイオン濃度は、炎光分析（Instrumentation Laboratory Inc. AA/AE Spectrophotometers MODEL IL551）により測定した。

活性アルミナに吸着されたリチウムおよびナトリウムイオンの量は次のように分析した。まず、吸着実験後回収された活性アルミナを、その表面に凝着した熔融塩を取り除くために蒸留水で十分洗浄した後、上澄み液のpHがほぼ7になるまで繰り返し濾過洗浄した。洗浄後の活性アルミナのリチウムおよびナトリウムイオンの量は、熔融塩と同じく炎光分析によって測定された。

6.1.2.3 活性アルミナのキャラクタリゼーション

活性アルミナのX線回析はNiフィルター付きCu-K α 放射を用いた理学電機製 Rataflex RAD-RC型X線回析により測定された。B.E.T.比表面積、細孔容積および細孔分布は、Carlo Erba Sorptomatic Model 1800による窒素ガス吸着法で測定された。その際、細孔径分

布は、円筒形状の開細孔を仮定したBarrett, Joyner and Halenda (B.J.H.) 法⁷⁾により算出した。

6.1.3 結果と考察

6.1.3.1 無機吸着剤によるリチウムイオン吸着

450°Cにおいて約100ppmのリチウムイオン濃度を持つ硝酸ナトリウム熔融塩（以下、NaNO₃熔融塩と記述）110cm³に15gの各種吸着剤をそれぞれ添加して、5日間保持した。吸着剤を添加した直後の10～30分間に熔融塩から、おそらくNO_xと思われる褐色のガスが発生した。Table6.1に各種吸着剤におけるリチウムイオン吸着量および回収率（以下、吸着率と記述）を示した。γ-アルミナは、他の吸着剤が10%以下の低い値であったのに対して、明らかに高いリチウムイオン吸着率53.3%を得た。したがって、γ-アルミナに代表される活性アルミナをNaNO₃熔融塩中の微量リチウムイオンの吸着剤の候補として選び、より詳細な実験に進んだ。

Table 6.1. Lithium ion uptake and recovery from molten NaNO₃ for various inorganic adsorbents
Adsorption time:5 days, Adsorption temperature:450°C, Weight of adsorbent: 0.015 kg.

Adsorbent *	Initial Li ion concentration /mass ppm	Final Li ion concentration /mass ppm	Li ion uptake /10 ⁻³ kg kg ⁻¹	Li ion recovery /mass %
γ - Alumina	92	43	0.981	53.3
Silica Gel	92	86	0.120	6.5
Titanium Oxide (Anatase)	95	92	0.060	3.2
Zeolite	105	98	0.140	6.7
Activated Clay	95	91	0.080	4.2

* All adsorbents are of commercial reagent grade.

6.1.3.2 活性化アルミナによるリチウムイオン吸着

6.1.3.2.1 吸着の温度依存性

ここでの速度論的な検討は、400°Cから550°Cの50°C間隔の四水準の温度において、石英容器中の攪拌された状態で行われた。約100ppmのリチウムイオン濃度を持つ各温度において約440cm³のNaNO₃熔融塩に40gの市販活性アルミナを添加して、10日間保持した。Fig.6.1 にリチウムイオン吸着量変化を示した。吸着量は、550°Cを除いて、完全な平衡状

態に達しなかった。これより、吸着反応はより高温でより早く平衡に達する化学反応であると推察される。

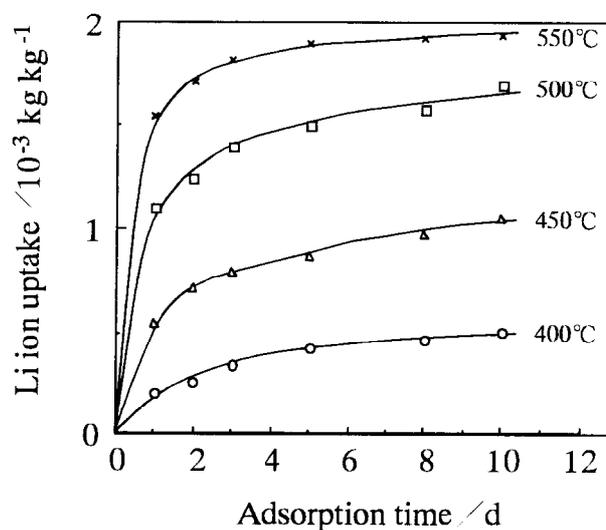


Fig.6.1. Lithium ion uptake by activated alumina vs. adsorption time at different temperatures. Weight of activated alumina is 0.04 kg, and initial lithium ion concentration in NaNO_3 is around 100 mass ppm.

そこで、リチウムイオン吸着を化学反応における一次速度論に従うと仮定して扱った。Fig.6.2に吸着時間と $\ln(1-Q)$ の関係を示した。

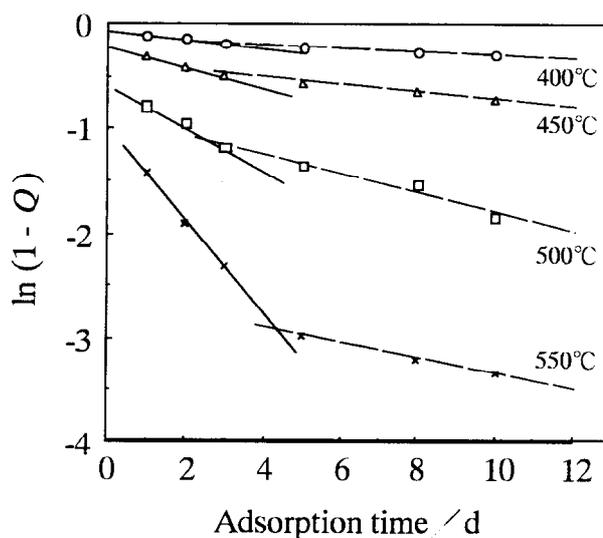


Fig.6.2. Application of first-order reaction rate equation to data shown in Fig.6.1. Q is conversion (lithium ion recovery) calculated from the difference between the initial and the final lithium ion concentrations in molten NaNO_3 .

ここで、 Q は初期と最終の溶融塩中リチウムイオン濃度の差から次式を使って計算される転換率（吸着率と同様）である。

$$Q = (\text{Initial Li ion concentration} - \text{Final Li ion concentration}) / \text{Initial Li ion concentration} \quad (6.1)$$

しかしながら、この単純な表現は、全体の吸着過程に対してあまり有効とは言えない。なぜなら、Fig.6.2における直線の勾配は明らかに二つの部分に分かれるからである。これは吸着タイプが吸着過程を通して変化したことを暗示している。

現状で各段階の吸着タイプを決定することは難しいけれども、以下のように推察した。まず、吸着曲線がFig.6.1に示されるように放物線であることから、吸着は初期段階で比較的速度く進み、後半段階になるにつれてだいに遅くなっていくことがわかる。細孔中の拡散速度は表面拡散速度に比べるとかなり遅いという事実はよく知られている⁹⁾。ここで用いられた活性アルミナは後述するように多数の細孔、メソポアを持っている。したがって、吸着は初期段階で活性アルミナの表面で起こり、次第に拡散を遅らせるメソポアの細孔中へ進んでいくと推定される。よって、吸着後半の律速段階は活性アルミナ細孔中へのリチウムイオンの拡散と思われる。

ちなみに、表面拡散律速と推定される吸着初期の一次反応速度定数 k は、Fig.6.2の反応初期の直線勾配から計算することができる。Fig.6.3に各温度における k のArrheniusプロットを示した。これより、見かけの活性化エネルギーは70.7kJ/molと計算されたが、この値は活性アルミナによる溶融塩中リチウムイオンの吸着のタイプが化学吸着であることを示した⁹⁾。

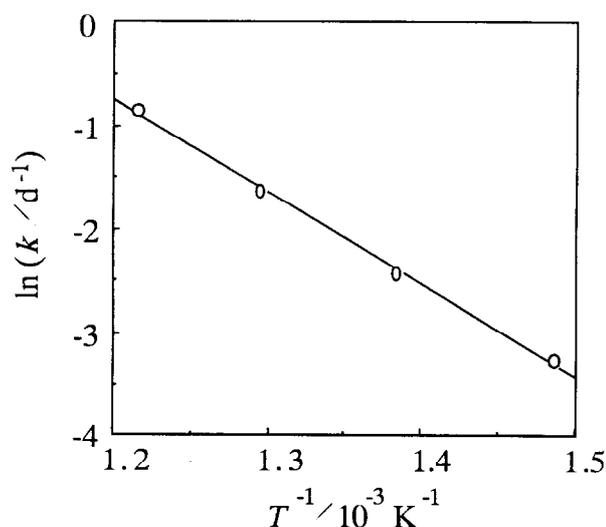


Fig. 6.3. Arrhenius plot for the first-order rate constant k obtained from the slopes in the early stage shown in Fig.6.2.

6.1.3.2.2 溶融塩中における活性アルミナの安定性

溶融塩に浸漬された状態での活性アルミナの安定性を調べるために、一連の実験における最高温度550℃における吸着前後の活性アルミナの細孔容積および比表面積を測定した。Table 6.2に吸着実験前後の細孔容積および比表面積を示した。予期されたように、それらはほとんど変化がなく、活性アルミナは550℃の溶融塩中で表面の細孔がつぶれることもなく、その安定性は10日間保持されることがわかった。

Table 6.2. Changes of the specific pore volume and surface area throughout adsorption of activated alumina Adsorption time: 10 days, Adsorption temperature: 550℃

Sample	Specific pore volume / $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Specific surface area / $10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	Remarks
Before adsorption	0.510	189	As received
After adsorption	0.513	187	10 days in NaNO_3 at 550℃

Fig.6.4に同じく550℃における吸着前後の活性アルミナの細孔径分布の変化を示した。パターンはほとんど重なり、細孔径分布もほとんど変化しないことがわかった。さらに、同じ活性アルミナの吸着前後におけるX線回折パターンを調べた。ここでもパターンは両者ともにアモルファス状態を示した。以上のいくつかの事実から、活性アルミナは高温の溶融塩中でも高い安定性を有することが確認された。

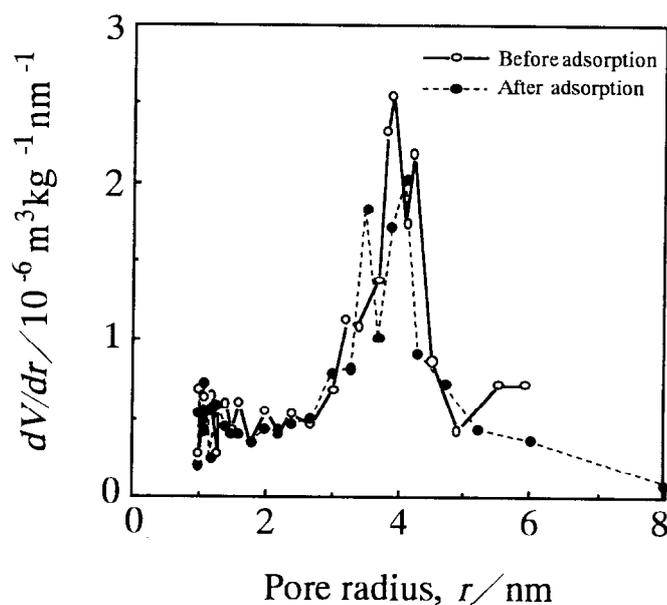


Fig.6.4. Change of pore size distribution throughout adsorption in activated alumina.

Adsorption time: 10 days, Adsorption temperature: 550℃

6.1.3.2.3 異なるリチウムイオン濃度における吸着

450℃の熔融塩中における活性アルミナによるリチウムイオン吸着の平衡濃度を調べた。異なる5段階（105、272、484、777、1016ppm）の初期リチウムイオン濃度を有するNaNO₃熔融塩110cm³に10gの活性アルミナを投じて46日間保持した。リチウム吸着量は46日後においても、わずかながら増加する傾向を示した。したがって、ここでの吸着は完全な平衡状態のものではなく、厳密には46日における吸着状態を扱っていることに注意を要する。

Table6.3に異なる初期リチウムイオン濃度におけるリチウムイオン吸着量と吸着率を示した。初期リチウムイオン濃度が上がるにつれて吸着量は1.942から6.767（10⁻³kgkg⁻¹）へと3倍以上に大きく増加したが、一方吸着率は92.4%から33%へとかなり減少した。これは、活性アルミナのリチウムイオン吸着能力には限界があり、105ppmを越えるリチウムイオン濃度のNaNO₃熔融塩においてほとんどすべてのリチウムイオンを吸着させるには、10gより多量の活性アルミナが必要となることを示している。

Table 6.3. Lithium ion uptake and recovery from molten NaNO₃ for activated alumina at different initial lithium ion concentrations

Adsorption time: 46 days, Adsorption temperature: 450℃

Initial Li ion concentration		Equilibrium Li ion concentration		Li ion uptake /10 ⁻³ kg kg ⁻¹	Li ion recovery /mass %
/mass ppm	/kg m ⁻³	/mass ppm	/kg m ⁻³		
105	0.190	8	0.015	1.942	92.4
272	0.493	98	0.178	3.490	64.0
484	0.877	260	0.471	4.502	46.3
777	1.408	468	0.848	6.229	39.8
1016	1.840	681	1.234	6.767	33.0

一般に、吸着質（adsorbate）が低い濃度の場合、つまり希薄溶液の吸着平衡では、近似的ではあるが、以下に示すFreundlich式¹⁰⁾によく従うとされる。

$$W = qC^{(1/n)} \quad (6.2)$$

ここで、 W は単位重量当たりの吸着剤に吸着された吸着質重量、 C は溶液中（ここでは溶融塩中）の吸着質平衡濃度、 q および n はそれぞれ定数($1/n < 1$)である。

そこで、本研究でもFreundlich式を用いて吸着データを扱った。Fig.6.5にFreundlich吸着等温式を示した。ここで、縦軸は活性アルミナのリチウムイオン吸着量、横軸は NaNO_3 溶融塩中のリチウムイオン平衡濃度である。Table6.3の吸着データはおおまかではあるが、勾配0.28のFreundlich式に適合する。

データがFreundlich式に適合する場合、その吸着は希薄溶液中の一成分吸着として取り扱えることが知られている^{11,12}。したがって、本研究における吸着は希薄溶液中でのリチウムイオン一成分の選択吸着として扱うことが可能である。言い換えれば、 NaNO_3 溶融塩中に存在する圧倒的多数のナトリウムイオンは活性アルミナによるリチウムイオンの吸着にほとんど影響を与えないことがわかった。この特徴は、極めて微量のリチウムイオンを選択的に吸着しなければならないイオン交換後の NaNO_3 溶融塩において、非常に有利なものである。

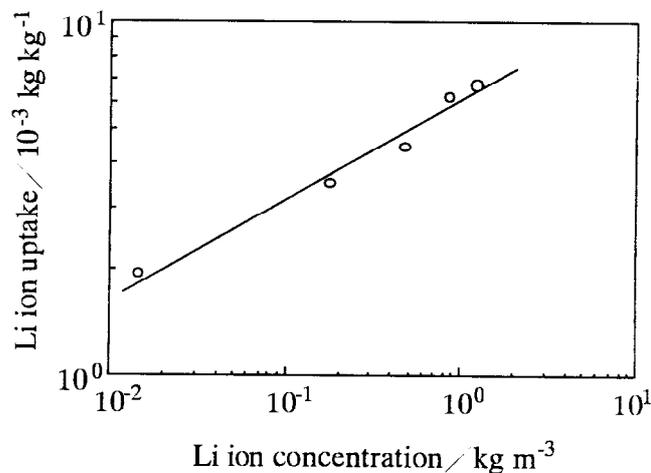


Fig.6.5. Adsorption isotherm of lithium ion by activated alumina.

Adsorption time: 46 days, Adsorption temperature: 450°C

6.1.3.2.4 溶融塩からのリチウムイオンの濃縮

ここでは、前節の吸着実験後の活性アルミナによる、ナトリウムイオンとリチウムイオンの濃縮の度合いを、活性アルミナに吸着されたそれぞれのイオンの分析値から求めた。Table6.4に異なる初期リチウムイオン濃度の NaNO_3 溶融塩における濃縮結果を示した。ここで、濃縮係数 (concentration factor ; $C.F.$) は次の式によって計算される。

$$C.F. (m^3/kg) = \text{Li or Na ion uptake by activated alumina (kg/kg)} \\ / \text{Li or Na ion concentration at equilibrium in molten salt (kg/m}^3\text{)} \quad (6.3)$$

溶融塩中の初期リチウムイオン濃度が上がるにつれて、リチウムイオンの濃縮係数はかなり減少したが、一方ナトリウムイオンのそれはほとんど変化しなかった。しかしながら、リチウムイオンの濃縮係数は、初期リチウムイオン濃度が1016ppmの場合の最も小さな値5.48でも、ナトリウムイオンの0.022に比べて250倍以上大きく、リチウムイオンの濃縮度が極めて高いことがわかる。したがって、活性アルミナを使ったNaNO₃溶融塩中の微量リチウムイオンの吸着は選択的なものであり、工業的精製法として有効に利用できる可能性のあることが確かめられた。

Table 6.4. Enrichment of lithium and sodium ions on activated alumina at different initial lithium ion concentrations in molten NaNO₃

Adsorption time: 46 days, Adsorption temperature: 450°C

Initial Li ion concentration /mass ppm	Equilibrium concentration /kg m ⁻³		Adsorption uptake /10 ⁻³ kg kg ⁻¹		Concentration factor /10 ⁻³ m ³ kg ⁻¹	
	Li	Na	Li	Na	Li	Na
105	0.015	488.64	1.942	13.30	129.47	0.027
272	0.178	487.67	3.490	12.39	19.61	0.025
484	0.471	478.27	4.502	10.48	9.56	0.022
777	0.848	485.23	6.229	10.32	7.35	0.021
1016	1.234	484.16	6.767	10.56	5.48	0.022

6.1.4 結論

(1) さまざまな無機吸着剤によるNaNO₃溶融塩中の微量リチウムイオンの選択吸着による溶融塩の精製法が研究された。

(2) 活性アルミナが溶融塩中の微量リチウムイオンに対する高い吸着率を示し、最も可能性の高い吸着剤であることがわかった。

(3) 活性アルミナによる吸着は化学吸着であり、その活性化エネルギーは70.7kJ/molであった。

(4) 活性アルミナの NaNO_3 溶融塩中における安定性が、吸着前後の細孔容積・比表面積および細孔分布の変化がほとんどないことから確認された。

(5) 活性アルミナによるリチウムイオン吸着はFreundlich式に従ったことから、吸着は希薄溶液中のリチウムイオンの一成分吸着として扱えることがわかった。

(6) 活性アルミナ表面上のリチウムイオン濃縮はナトリウムイオンに比べてはるかに高いことから、活性アルミナによる NaNO_3 溶融塩中微量リチウムイオンの選択吸着が可能であることを示した。

第6.1章の参考文献

- 1) H. M. Garfinkel, "Ion-exchange equilibria between glass and molten salts," *J. Phys. Chem.*, 72(12), 4175-4181 (1968).
- 2) W. M. Steyn and W. J. de Wet, "Ion-exchange parameters of glass/molten salt systems," *J. Am. Ceram. Soc.* 58(7-8), 315-316 (1975).
- 3) V. V. Moiseev, "Ion exchange and constitution of glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 42, 589-600 (1980).
- 4) T. Kitamura and H. Wada, "Properties of adsorbents composed of hydrous aluminum oxide, and its selective adsorption of lithium from sea water," *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 32(2), 78-81 (1978).
- 5) M. Abe and K. Hayashi, "Synthetic inorganic ion-exchange materials.XXXIV. Selective separation of lithium from seawater by Tin(IV) antimonate cation exchanger," *Hydrometallurgy*, 12, 83-93 (1984).
- 6) Y. Miyai, K. Ooi, and S. Katoh, "Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on $MgMn_2O_4$," *Sep. Sci. Tec.*, 23(1-3), 179-191 (1988).
- 7) E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances.I. Compositions from nitrogen isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380 (1951).
- 8) K. Hashimoto, K. Miura, and S. Nagata, "Intraparticle diffusivities in liquid-phase adsorption with nonlinear isotherms," *J. Chem. Eng. Japan*, 8(5), 367-373 (1975).
- 9) C. L. Mantell, "Chemical Engineering Series; Adsorption," McGraw-Hill Company, Inc., New York and London (1951) pp.1-3.
- 10) C. L. Mantell, "Chemical Engineering Series; Adsorption," McGraw-Hill Company, Inc., New York and London (1951) pp.20-27.
- 11) K. Hashimoto, "Atarashii Koseino Kyuuchakuzai (in Japanese)," Edited by Kaken-Risahchi Sentah, Keiei-Kaihatsu Sentah Syuppan Jigyobu, Tokyo (1976) pp.14-17.
- 12) H. Yanai, "Kyuuchakuzai, Kyuuchaku-Sohsa no Sekkei (in Japanese)," Edited by Gihodo Syuppan, Tokyo (1982) pp.125-32.

6.2 溶融塩中リチウムイオン吸着能力に対する活性アルミナの表面特性依存性

6.2.1 序論

第6.1章で、市販の活性アルミナが高温の NaNO_3 溶融塩中の微量リチウムイオンを選択的に吸着することを見出し、実際の生産スケールで有効な精製方法となり得る可能性が示された。本章では、アルミナゾルに種々の熱処理を加えることによって異なる相の活性アルミナを複数の種類作製し、それらの物理的な表面特性とリチウムイオン吸着能力との関係を調べた。

6.2.2 実験方法

6.2.2.1 活性アルミナの調整

市販のアルミナゾル（日産化学製アルミナゾル520）を出発原料として用いた。Table 6.5にそのアルミナゾルの供給元により成された成分分析値を示した。

まず、多量のアルミナゾルを 120°C の電気炉中で約1週間乾燥させることでゲル化した。そのゲル約200gをアルミナるつぼに分取して、電気炉中において 300°C から 900°C まで 200°C 間隔の温度でそれぞれ約20時間焼成した。また、同じくゲル約200gを 1100°C で約6時間焼成した。Table 6.6にそれぞれのサンプル（サンプル番号：aからe）の調整条件をまとめた。それら熱処理されたサンプルをアルミナ乳鉢および乳棒を用いて約2mmサイズの粒に粉砕した。

Table 6.5. Chemical analysis of commercially available alumina sol used as the starting material for preparing the activated alumina samples

Constituent	/mass %	Impurity	/mass ppm
Al_2O_3	20.84	Na	≤ 30
NO_3^*	0.62	Fe	≤ 20
Ti	0.025	K	≤ 10
H_2O^{**}	residue	Mg	≤ 2

* Stabilizer ** Disperse medium

Table 6.6. Preparation conditions for the activated alumina samples^a

Sample number	Heat treatment temperature / °C	Heat treatment time / h
a	300	20
b	500	20
c	700	20
d	900	20
e	1100	6

^a All samples were dried at 120°C for 24h in air before heat treatment.

6.2.2.2 活性アルミナのキャラクタリゼーション

連続的に昇温した時のアルミナゾルの熱分解および相転移過程を調べるために、示差熱分析 (DTA) および熱重量分析 (TG) を行った。用いた装置は理学電機製の熱天秤 (Thermoflex8002) で、昇温速度は室温から1200°Cまで15°C/min.とした。

それぞれの活性アルミナサンプルのX線回析はNiフィルター付きCu-K_α放射を用いた理学電機製Rataflex RAD-RC型X線回析により測定した。B.E.T. 比表面積、細孔容積および細孔分布は Carlo Erba Sorptomatic Model 1800による窒素ガス吸着法で測定した。その際、細孔径分布は、円筒形状の開細孔を仮定したBarrett, Joyner and Halenda (B.J.H.) 法¹⁾によった。平均細孔径は細孔径分布のデータの加重平均として計算した。

6.2.2.3 溶融塩中のリチウムイオンの吸着

約100ppmのリチウムイオン濃度になるように硝酸リチウムを添加した硝酸ナトリウムを電気炉内に置いた石英容器中で約450°Cに加熱した。そのNaNO₃溶融塩約440cm³中に約40gの活性アルミナサンプルを投入し10日間保持した。この吸着実験中、溶融塩はステンレス製スターラーを用いて60rpmで攪拌し続けた。

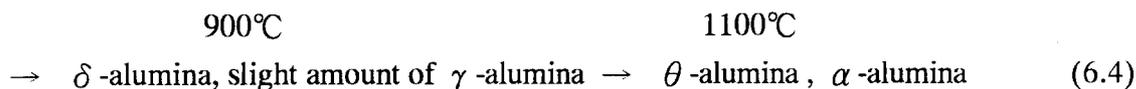
吸着実験中の溶融塩中リチウムイオン濃度は、蛍光分析 (Instrumentation Laboratory Inc. AA/AE Spectrophotometers MODEL IL551) によって測定した。

活性アルミナのリチウムイオン吸着量は溶融塩中の吸着前後におけるリチウムイオン濃度の減少分から見積もった。

6.2.3 結果と考察

6.2.3.1 活性アルミナの物理的特性

6.2.3.1.1 DTA-TG曲線とX線回折パターン



サンプルaは熱処理温度が低く、まだゲル状態のボーマイトの相を残している。熱処理温度が上がっていくと、脱水とともにアルミナ相が変化していく。ただし、X線回折パターンから、サンプルbからdまではサンプルeに比べると結晶性が低いことがわかる。1100℃、6時間の熱処理をされたサンプルeでは、 θ -アルミナと α -アルミナが共存しているが、これは θ -アルミナから α -アルミナへの相転移途中であることを暗示している⁵⁾。これらの観察結果は、DTA-TG曲線同様、先の報告結果²⁴⁾とよい一致を示した。

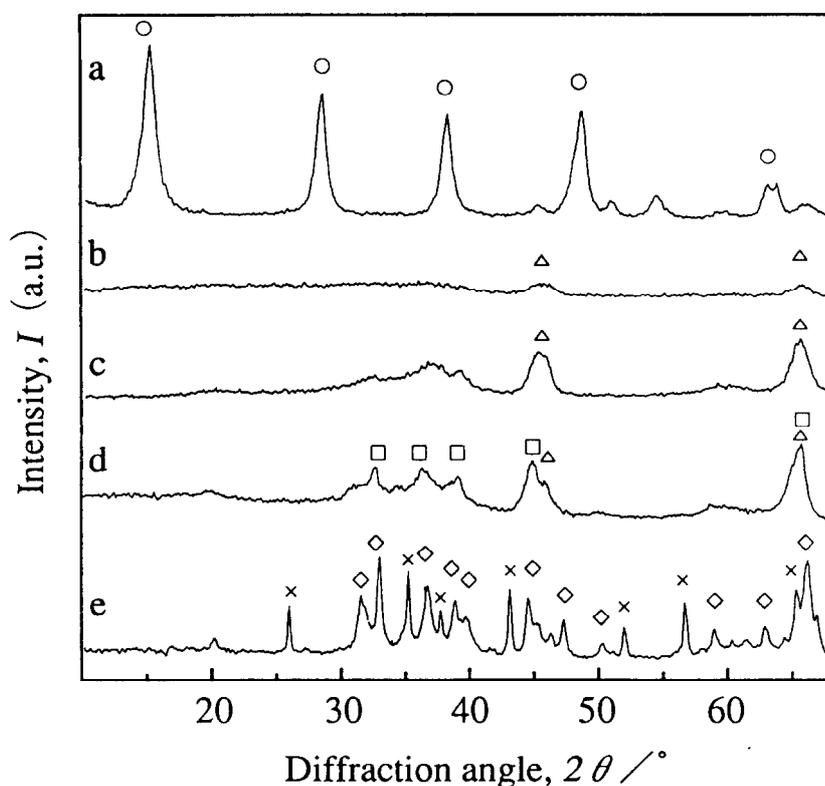


Fig.6.7. X-ray diffraction patterns of the activated alumina samples a to e.

○: γ -AlO(OH) (Boehmite), △: γ -Al₂O₃, □: δ -Al₂O₃, ◇: θ -Al₂O₃, ×: α -Al₂O₃,

a: 300°C, b: 500°C, c: 700°C, d: 900°C, e: 1100°C

6.2.3.1.2 表面特性

Fig.6.8に活性アルミナのサンプルaからeの比表面積および細孔容積の変化を示した。比表面積は 50×10^3 から 168×10^3 m²/kg の範囲、細孔容積は 0.220×10^3 から 0.435×10^3 m³/kg

の範囲に亘った。両者ともにサンプルaからbにかけて、大きく増加した。比表面積および細孔容積はサンプルbにおいて最高値を示した後、サンプルcにかけて、つまり熱処理温度の500°Cから1100°Cへの上昇とともに減少した⁶⁾。特にサンプルdからeにかけての減少は急激である。これは1100°Cにおいて結晶化の加速を伴う焼結の進行によるものと思われる。

各サンプルの細孔径分布をFig.6.9に示した。Table6.7には細孔径分布の加重平均として計算した平均細孔半径をまとめた。最低温度の300°Cで熱処理されたサンプルaの細孔径が、一連の中で最も小さな範囲に分布したが、そのピーク値は約3nmであった。そして、サンプルaからeにかけて熱処理温度が増すにつれて、細孔径分布におけるピーク値は約1nmの間隔でより大きな半径へと規則的に変化した。以上より、熱処理温度が高くなるにしたがって、細孔径分布の範囲は大きい方向へシフトすることが確認された^{7,8)}。

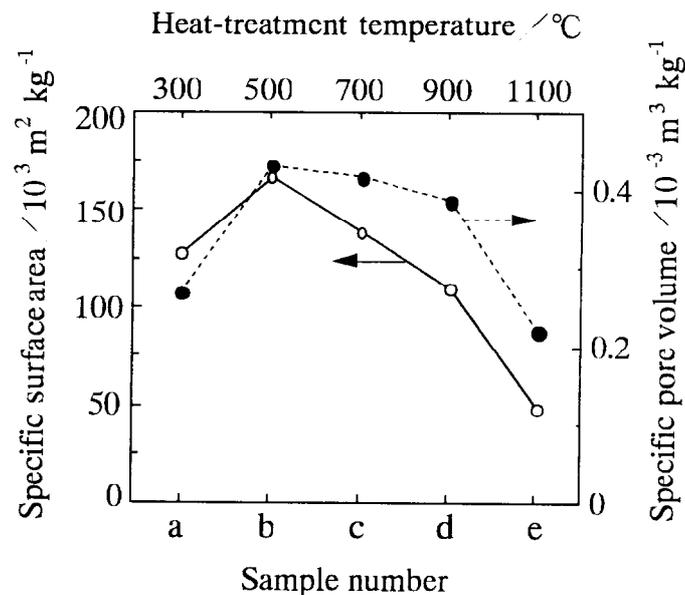


Fig.6.8. Specific surface areas and pore volumes of the activated alumina samples as a function of heat treatment temperature.

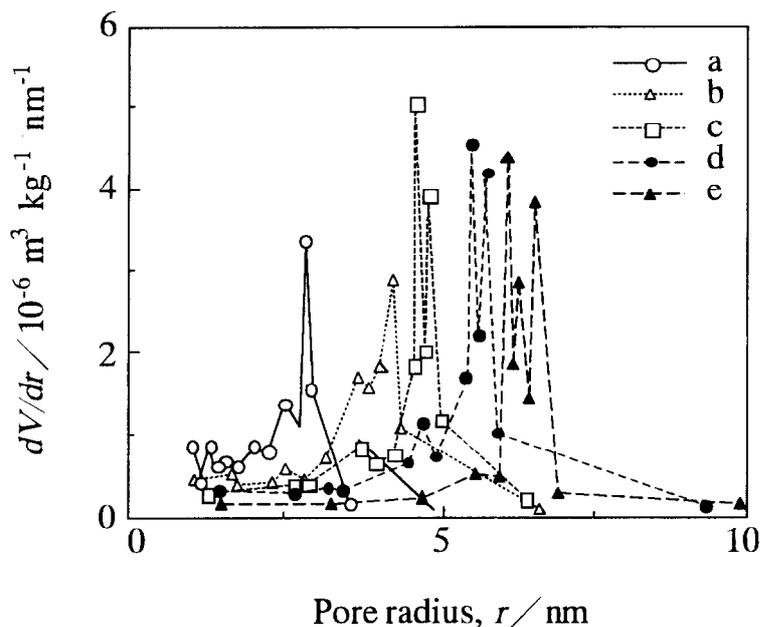


Fig.6.9. Pore size distributions of the activated alumina samples heat-treated at different temperatures.

Table 6.7. Preparation conditions for the activated alumina samples^a

Sample number	Heat treatment temperature /°C	Heat treatment time /h
a	300	20
b	500	20
c	700	20
d	900	20
e	1100	6

^a All samples were dried at 120°C for 24h in air before heat treatment.

6.2.3.2 活性化アルミナによるリチウムイオン吸着

6.2.3.2.1 リチウムイオン吸着量

40gの活性アルミナサンプルaからeを、1000ppm程度のリチウムイオン濃度を持つNaNO₃溶融塩440cm³にそれぞれ添加して、453°Cで10日間保持した。Fig.6.10には、各サンプルのリチウムイオン吸着量の時間変化を示した。すべての吸着量は、10日間を経ても緩やかな増加傾向を示しており、完全なる平衡に達していない。したがって、以下は非平衡

下での吸着についての考察であることに注意を要する。吸着量はサンプルaからeにかけて、すなわち熱処理温度が300℃から1100℃へ上昇するにつれて規則的に減少した。ここでの結果は、後述するサンプルの比表面積の変化を考慮することで理解できる。

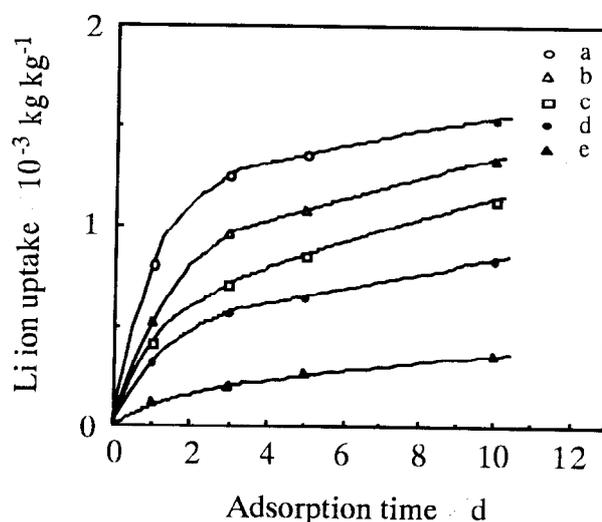


Fig.6.10. Lithium ion uptake by the activated alumina samples vs. adsorption time.

Weight of the activated alumina is 0.04kg and the initial lithium ion concentration in NaNO_3 is around 100 mass ppm. Adsorption time period: 10 days, Adsorption temperature: 453℃

6.2.3.2.2 吸着による活性アルミナの物理的変化

吸着過程を通じた活性アルミナの物理的変化を調べるために、吸着実験前後の表面特性を測定した。Table6.8に、各サンプルの比表面積および細孔容積の変化をまとめた。これからわかるように、サンプルaにおいて吸着後の比表面積および細孔容積がともに増加していることを除いて、各サンプルの表面特性の測定値はほとんど変わらなかった。これより、500℃以上で熱処理された活性アルミナ、サンプルbからeの安定性は453℃の熔融塩中において10日間維持されることがわかった。

サンプルaの表面特性の変化は次のように説明される。サンプルaでの熱処理温度300℃は吸着温度453℃よりも低いことから、吸着中にボーマイトから非晶質アルミナへの相転移を起こした。この相転移は、Fig.6.11のX線回析パターンに示されるように、吸着後のサンプルaが非晶質になっていることから確認された。したがって、吸着水の脱離あるいは水酸基からの脱水を伴う相転移の結果、サンプルaの場合における比表面積および細孔容積の増加が起こったと推察される。

Table 6.8. Changes of both the specific surface areas and pore volumes throughout adsorption for the activated alumina samples

Sample number	Specific surface area $/ 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$		Specific pore volume $/ 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	
	Before adsorption	After adsorption	Before adsorption	After adsorption
a	128	166	0.270	0.377
b	168	166	0.435	0.406
c	139	132	0.418	0.420
d	111	112	0.387	0.382
e	50	49	0.220	0.226

さらに、Fig.6.12に示すように、サンプルaにおける吸着前後の細孔径分布を比較した。吸着後の分布は、全体的により大きな方向へと動いていることがはっきりわかる。これは吸着水の脱離あるいは水酸基からの脱水によって、細孔の拡張が起こったことを示している^{4,7,8)}。ちなみに、サンプルaにおける吸着後の平均細孔半径は、サンプルbの3.0nmよりは依然として小さいけれども、吸着前の2.1nmから2.5nmに増加した。

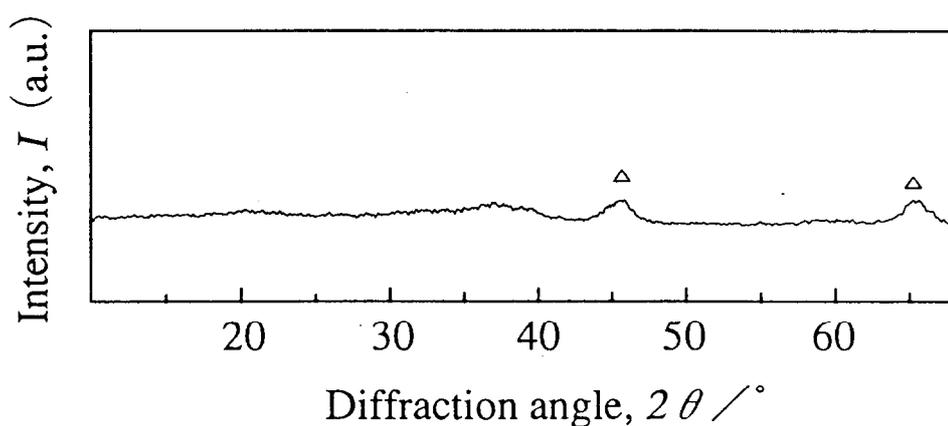


Fig.6.11. X-ray diffraction pattern of sample a after adsorption.

△: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

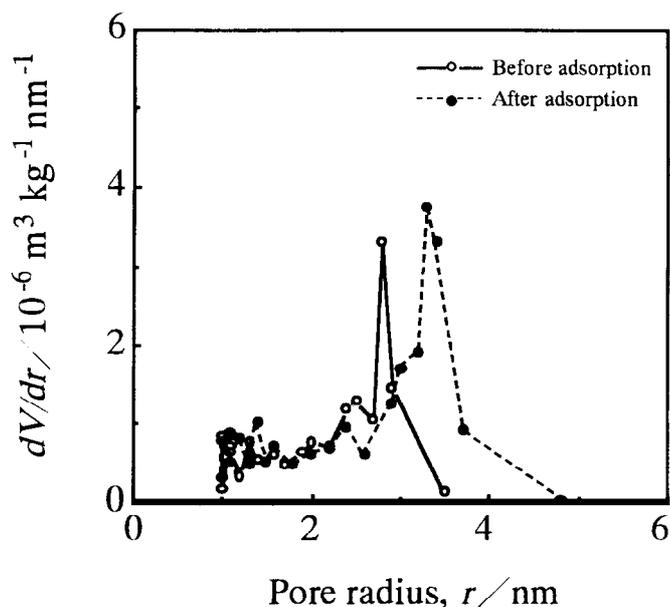


Fig.6.12. Change of the pore size distribution throughout adsorption for sample a.

6.2.3.2.3 表面特性と吸着性能の関係

はじめに、Fig.6.7あるいはFig.6.11のX線回折パターンに示された活性アルミナのさまざまな異なる相とFig.10の吸着量の時間変化を比較すると、非晶質状態であるサンプルaとbが他の活性アルミナサンプルよりも高いリチウム吸着能力を持っていることがわかる。これは水酸化アルミニウム酸化物による海水からのリチウムイオンの選択吸着の結果⁹⁾とよく一致した。このことより、非晶質アルミナの表面の微構造は、水溶液中か熔融塩中かに関わらず、リチウムイオンの吸着に適していると推察される。

しかしながら、吸着後のサンプルaとサンプルbは同じ非晶質ではあるけれども、サンプルaの単位重量当たりのリチウム吸着量はサンプルbよりも明らかに大きな値となった。これはサンプルaの表面は熔融塩中において比表面積の増加を伴う相変化を通してより活性化され、結果としてリチウムイオンの吸着が加速されたものと推察した。

二つ目の観点として、活性化アルミナの表面積とリチウムイオン吸着量の間関係を眺めてみる。Fig.6.10の吸着量変化とTable6.8の表面積変化を比較すると、予期したように、より大きな比表面積を持つ活性アルミナは、より高いリチウムイオン吸着量を持つことが観察された。そこで視点を変えて、単位表面積当たりの吸着量を計算した。Fig.6.13に各サンプルの吸着量および単位表面積当たりの吸着量を示した。ここでサンプルaの表面積は吸着後のものを用いて計算している。サンプルaからeにかけて、つまり熱処理温度の上昇に伴って、吸着量が急激に低下していることに比べると、単位表面積当たりの吸着量の低

下の幅はずっと小さい。しかしながら、活性アルミナの相による吸着量の違いがあることは事実であり、それら表面微構造は異なるリチウムイオン吸着能力を持っていると結論づけられる。ただし、より高い吸着を達成するためには、少しでも大きな表面積を有する活性アルミナを選択することは有利なことである。

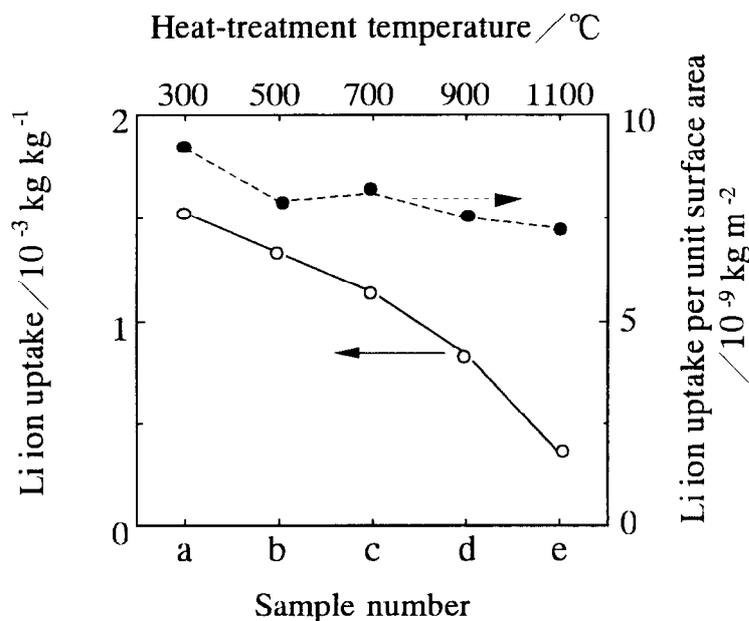


Fig.6.13. Lithium ion uptake and lithium ion uptake per unit surface area on the activated alumina samples as a function of heat-treatment temperature.

Adsorption time period: 10 days, Adsorption temperature: 453°C

三つ目の観点として、活性アルミナの細孔径分布とリチウムイオン吸着量の関係を考える。Fig.6.9の細孔径分布とFig.6.10の吸着量変化の比較から、細孔径分布が大きな方向へシフトするにつれてリチウムイオン吸着量は減少することがわかる。しかしながら、すべての活性アルミナの細孔径はリチウムイオンの半径 (0.059nm) に比べてはるかに大きい。Table.6.7にまとめたように、一連のサンプル中でもっとも小さな細孔径分布を持つサンプルaの吸着後の平均細孔半径2.5nmでさえ、リチウムイオン半径の40倍以上である。したがって、活性アルミナにおけるリチウムイオンの吸着能力に与える細孔径の大きさの影響はほとんどないと考えた方が妥当と思われる。結論として、活性アルミナの相の状態、たとえば非晶質か結晶質かの状態、あるいは表面の微構造が、細孔径よりもっと密接に吸着能力に関係していると考えられる。

最後に、この活性アルミナによる熔融塩中のリチウムイオンの選択吸着の技術を実際の工業的方法として用いる場合の課題を上げる。将来解決すべき最大の課題のひとつに、

活性アルミナ自身の再生がある。つまり、さらに活性アルミナによる NaNO_3 溶融塩中の微量リチウムイオンの吸着による精製にかかるコストの低減を図るためには、活性アルミナの再生法、言い換えれば活性アルミナのリチウムイオン吸着-脱離サイクルの開発が必要となろう。

6.2.4 結論

(1) 活性アルミナの物理的な表面特性と NaNO_3 溶融塩中のリチウムイオン吸着能力との関係を調べた。

(2) 活性アルミナは市販のアルミナゾルを異なる温度で熱処理して作製した。

(3) 作製された活性アルミナの比表面積は 50×10^3 から $168 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ の範囲、細孔容積は 0.220×10^3 から $0.435 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲となり、その相は熱処理温度上昇につれてボーマイトから α -アルミナまで、途中で γ 、 δ 、 θ 相を経ながら転移した。

(4) 吸着前後の物理的な表面特性の変化から、活性アルミナは 453°C の吸着中にボーマイトから非晶質アルミナへ相転移を起こした 300°C の熱処理サンプルを除いて、 NaNO_3 溶融塩中における安定性が維持されることがわかった。

(5) 非晶質アルミナは、他のどの活性アルミナの相よりも高いリチウムイオン吸着能力を示したが、これはその表面微構造がリチウムイオン吸着に適していることを暗示している。

(6) より大きな比表面積を持つ活性アルミナは、より高いリチウムイオン吸着量を示した。

(7) 単位表面積当たりのリチウムイオン吸着量はアルミナ相とともに変化したことから、それぞれの活性アルミナは異なるリチウムイオン吸着能力を持つと推定される。

(8) 活性アルミナの細孔径のリチウムイオン吸着能力に与える影響はほとんどないと思われる。これは各サンプルの平均細孔半径はリチウムイオン半径の少なくとも40倍以上であることから判断される。

第6.2章の参考文献

- 1) E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances.I. Compositions from nitrogen isotherms," J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380 (1951).
- 2) 阪本憲一, "アルミナ水和物とアルミナ," 窯業協会誌, 67(4), 114-125 (1959).
- 3) R. K. Iler, "Fibrillar colloidal boehmite; Progressive conversion to gamma, theta, and alpha aluminas," J. Am. Ceram. Soc., 44(12), 618-624 (1961).
- 4) G. V. Rama Rao, S. Venkadesan, and V. Saraswati, "Surface area and pore size studies of alumina gels," J. Non-Cryst. Solids, 111, 103-112 (1989).
- 5) K. Hayashi, S. Toyoda, H. Takebe, and K. Morinaga, "Phase transformation of alumina derived from ammonium aluminum carbonate hydroxide(AACH)," Seramikkusu Ronbunshi, 99, 550-55 (1991).
- 6) A. S. Russell and C. N. Cochran, "Surface areas of heated alumina hydrates," Ind. Eng. Chem., 42, 1336-1340 (1950).
- 7) J. H. De Boer and B. C. Lippens, "Studies on pore systems in catalysts II. The shape of pores in aluminum oxide systems," J. Catal., 3, 38-43 (1964).
- 8) B. C. Lippens and J. H. De Boer, "Studies on pore systems in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminum oxide systems," J. Catal., 3, 44-49 (1964).
- 9) T. Kitamura and H. Wada, "Properties of adsorbents composed of hydrous aluminum oxide, and its selective adsorption of lithium from sea water," Nippon Kaisui Gakkaishi, 32(2), 78-81 (1978).

第7章 総括

本研究では、カラー用の複写機、プリンターおよびスキャナーなどの電子OA機器あるいは内視鏡などの医療用機器において使用可能な低色収差かつ高開口角の屈折率分布型レンズの特性をガラス組成から予測し、その予測に基づきガラスを熔融およびイオン交換し、実際に大量生産に好適なイオン交換用のガラス組成を検討した。さらに、そのガラス組成を有する母材ファイバーの紡糸法について検討した。そして、そのガラスファイバーをイオン交換し作製した屈折率分布型レンズの工業的応用について検討した。また、そのイオン交換において用いられる熔融塩の高温での効率のよい精製法について検討した。

第1章では、屈折率分布型レンズが屈折率の変化する方向で（1）半径方向屈折率分布型レンズ、（2）軸方向屈折率分布型レンズ、（3）球状屈折率分布型レンズの三種類に分類できることを記述した。そして最も代表的な半径方向屈折率分布型レンズ（以下、単に屈折率分布型レンズと記述）の基本的な光学について、その屈折率分布は級数展開で表すことが一般的であること、およびその屈折率差を形成する基本的なイオンの組合せについて、電子分極率および隣接イオンを分極させる能力の二つが寄与することを記述した。イオン交換を二種類のアルカリイオンの相互拡散を基本とする現象であり、その相互拡散係数はアルカリイオンの種類と量に強く依存するために、イオン交換において形成されるイオン濃度分布もガラス組成に大きく依存すること明らかにした。したがって、屈折率分布型レンズを作成する場合には、ガラス組成、特にアルカリ酸化物の種類とその含有量および熔融塩の種類組み合わせが最も重要なものとなることを示した。さらに、屈折率分布型レンズの応用として、（1）軸上結像系、（2）異軸結像系、（3）多数開口系の三種類があり、特に（3）の多数開口系の具体的応用として、複写機・ファクシミリ・LEDプリンターなどに使われる屈折率分布型レンズアレイについて記述した。

第2章ではイオン交換で作製される屈折率分布型レンズの光学特性（以下、レンズ特性と記述）として最も基本的なものである屈折率分布定数（ g ）とその分散（ $\Delta g/g$ ）としての色収差をガラス組成から、Huggins, Sun & Davisモデル（以下、HSD法と記述）を基礎に予測する方法について検討した。これまでは、レンズ特性を予測する方法は検討されておらず、実際に多数のガラスを熔融する試行錯誤によったため極めて効率が悪かったことを、本方法によって改善した。基本的に $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{M}_m\text{O}_n\text{-}10\text{R}'_2\text{O-}10\text{R}''_2\text{O}$ (in mol%)のガラス組成からHSD法により計算した光学特性である屈折率（ n_d ）およびアッベ数（ v_d ）を実測

値と比較した。ここで、 M_mO_n はMgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, PbO, B_2O_3 , TiO_2 、 R'_2O は Na_2O あるいは K_2O 、 R''_2O は Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O をそれぞれ表す。その結果、 Cs_2O , Tl_2O , B_2O_3 を含むガラスを除けば、概ね両者の値は一致することがわかった。 Cs_2O 含有ガラスにおける実測値からの一定のずれはHSD法においてCsの屈折因子(a_M)が実際よりも小さく与えられたことに起因すると推定される。 Tl_2O 含有ガラスにおける実測値からの大きな隔たりは、 Tl_2O の著しい蒸発による組成変動によるものと推察された。 B_2O_3 含有ガラスの n_d は実測値よりかなりのずれが観察されたが、これもHSD法でのホウ素の a_M の精度の悪さに起因すると推定された。

続いてHSD法を基礎とするレンズ特性の予測は、 Li^+Na^+ あるいは Tl^+K^+ イオン交換において、実際のガラス溶融の前にその概略値を求めるのに有効であることを示した。ただし、ここでガラス中の Li_2O あるいは Tl_2O 含有量は10mol%であり、その範囲外については検討されていない。そして、 Li^+Na^+ イオン交換はある程度の明るさと小さな色収差を持つレンズを、 Tl^+K^+ イオン交換は大きな明るさと大きな色収差のレンズをそれぞれ達成することを予測した。最後に、HSD法を基礎とする予測によって、カラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせは、MgOあるいは TiO_2 を含有するリチウム系ガラスを Li^+Na^+ イオン交換させることで達成される可能性が高いことを明らかにした。

第3章では、前章において明らかにしたカラー化に対応可能な屈折率分布型レンズを得る可能性の高いガラスを実際に溶融・紡糸し、 Li^+Na^+ の組み合わせのイオン交換により屈折率分布型レンズを作製・評価し、最適なガラス組成を検討した。はじめに前章で検討したHSD法によってレンズ特性を予測したところ、 Li_2O が10mol%を外れると、予測の精度が劣ることがわかった。実際の検討の方向は、 SiO_2 -MgO-BaO-PbO- TiO_2 - Li_2O - Na_2O 系ガラスを基本として、(1) TiO_2 の増量、(2) ZrO_2 の添加、(3) La_2O_3 の添加の三つの方向を選択した。三つの方向の中で、 TiO_2 の増量は屈折率を高める効果があり、かつガラスの溶融性あるいは粘性などにほとんど影響しないことから、ガラスを着色させない含有量7.5mol%までの範囲において最も可能性の高い方向であることがわかった。

ガラスが同じ R_2O 量を持つ場合、それら屈折率分布型レンズの最大開口角(θ_{max})は Li_2O 量に比例する。しかしながら、同じ Li_2O 量を持つ場合は、 θ_{max} は R_2O 量の増加とともに低下する傾向が見られる。したがって、同量の Li_2O 量を持つガラスにおいてより高い θ_{max} を得るには、 R_2O 量を少なくすることが有効であることがわかった。

ガラス中の好適な Li_2O 量は、11.0mol%以上で約 14° の θ_{max} が得られ、13.0mol%未満で

リチウムを起源とする失透の発生が少ないことから、11.0~13.0mol%の範囲であることを示した。

ガラス中の好適な R_2O 量は、18mol%未満ではガラスが極めて粘調になり、23mol%を越えるとガラス転移点あるいは軟化点が下がりすぎてガラスを不安定にすることから、18.0~23.0mol%の範囲であることを示した。ガラス中の Li_2O/Na_2O 比が大きくなるほど、 θ_{max} が増加するという相関が見られる一方、像面湾曲 (ΔF) が増大し画質が劣化していくが、これはリチウムおよびナトリウムイオンの相互拡散係数の濃度依存性に起因するとして推論した。そして、高い開口角と適度な画像伝送特性を持つレンズを得るのに好適な Li_2O/Na_2O 比の範囲を選ぶと1.3~1.6であることを示した。

したがって、 θ_{max} が 14° 程度の高い開口角かつ ΔF が $50\mu m$ 程度の小さな像面湾曲を有するレンズを達成するためのガラス中のアルカリ金属酸化物に関する条件は以下であることを明らかにした。

- ① Li_2O の範囲は11.0~13.0mol%
- ② R_2O (= $Li_2O + Na_2O$) の範囲は18.0~23.0mol%
- ③ Li_2O/Na_2O 比の範囲は1.3~1.6

第4章では、前章で明らかにした好適範囲にあるが、従来紡糸装置でまったく紡糸できないような高 Li_2O 濃度を持つガラス組成の母材ファイバーを連続的に長時間紡糸する方法を、従来の光ファイバーの紡糸に用いられている二重ルツボを応用し、母材ガラス（コアに相当）に耐失透性の高いクラッドガラスを被覆させて紡糸するというアイデアを基に検討した。

クラッドガラスによってコアガラスが失透温度範囲において成形部である紡糸ノズル内壁に直接接触するのを防ぐような構造を持つ二重ルツボ装置を製作し、約 $25\mu m$ のクラッドを有する直径 $1.1mm$ のファイバーを紡糸したところ、200時間以上の連続紡糸が可能となり、クラッドガラスがコアガラス失透を防ぐ効果が長時間持続することが実証された。また、得られたガラスファイバーをイオン交換して作製した屈折率分布型レンズの光学特性はレンズ周辺のわずかなクラッド部分で結像パターンが歪むものの実用レベルであり、クラッドガラスはイオン交換になんら影響を与えないことを確認した。以上のように、二重ルツボを基礎とする新紡糸装置は、高 Li_2O 濃度を持つガラス組成の母材ファイバーを連続的に長時間紡糸することを可能にし、生産装置として有効なことを明らかにした。

第5章では、前章の二重ルツボ法によって紡糸したファイバーをイオン交換して作製し

た屈折率分布型レンズの二つの工業的応用を検討した。ひとつはカラー対応電子OA機器用レンズとしての応用、もうひとつは医療用内視鏡レンズとしての応用である。

はじめに、屈折率分布型レンズを多数平行に並べた複合レンズ、特にカラー対応可能なプリンター、ファクシミリあるいはスキャナー用の明るくかつ色収差の小さなレンズアレイへの応用について、コア{ $56\text{SiO}_2\text{-}12\text{MgO}\text{-}2\text{BaO}\text{-}6\text{PbO}\text{-}5.5\text{TiO}_2\text{-}12.3\text{Li}_2\text{O}\text{-}8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%)}およびクラッド{ $56\text{SiO}_2\text{-}12\text{MgO}\text{-}2\text{BaO}\text{-}6\text{PbO}\text{-}5.5\text{TiO}_2\text{-}20.5\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%)}ガラスから成る屈折率分布型レンズを用いてレンズアレイを作製し、その光学特性を評価し検討した。そのレンズアレイの明るさは、従来の $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換によって作られたレンズアレイの中で最も明るいものよりも更におおよそ25%向上したことを確認した。解像力は、4~8lp/mm (200~400dpi.) までのMTFはいずれも80%を超えており、実用的に十分な性能を有した。しかしながら、同時に12lp/mm (600dpi.) 以上の高い解像力に対しては、更なる屈折率分布の改善が必要であることもわかった。焦点深度は、従来の $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換によって作られたレンズアレイの $\pm 0.15\text{mm}$ に比べて十分深く、かつ従来の $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換によって作られたレンズアレイとほぼ同等の深さ $\pm 0.30\text{mm}$ を有していることを確認した。色収差も、従来の $\text{Ti}^+\text{-K}^+$ イオン交換によって作られたレンズアレイより一桁小さい 10^3 のオーダーとなり、十分カラー対応可能なことを示した。これら総合的評価から、新たに作製されたレンズアレイのカラー用の電子OA機器への使用が可能なことを明らかにした。

次に、二重ルツボ法によって紡糸された先の応用と同じガラス組成を持つガラスファイバーから作られた屈折率分布型レンズの医療用内視鏡への応用について検討した。内視鏡とは体腔内を観察・撮影あるいは処置を行う光学器械のことであり、近年それに使用する屈折率分布型レンズには、より細くかつ明るいことが求められている。その新しいリレーレンズの明るさは、照度分布から実験的に求めた値と θ_{max} から理論的に計算した値ともに従来の典型的なリレーレンズの明るさに比べて4倍強となり、著しい改善があったことを示した。解像力は3.5Pに相当する約100mmの長さにおいて130lp/mmを有しており、実用レベルであることを示した。しかしながら、2Pに相当する同じく約100mmの長さの従来品の200lp/mmの解像力には届かず、更に屈折率分布の改善が必要であることも確かめられた。色収差は従来品に比べて若干劣るものの 10^3 のオーダーを持ち、十分カラー対応可能なことを示した。総合的な評価より、カラー対応可能な低色収差かつ高開口角を持つことで明るくかつ細くできる医療用内視鏡のリレーレンズとして使用可能であることを明らかにした。

第6章では、リチウム系ガラスファイバーのイオン交換に用いられる NaNO_3 熔融塩の精

製処理方法を検討した。従来より屈折率分布型レンズをイオン交換することでガラスから溶出した少量のリチウムイオンに汚染された溶融塩は、二度と使用できないという大きな問題があり、晶析と呼ばれる硝酸ナトリウムと硝酸リチウムの水への溶解量の差を利用した方法で精製していたが、それには三つの大きな欠点、(1) 500℃近くまで加熱した大量の溶融塩を、室温まで冷却する際の電気エネルギーの損失、(2) 二つ目は水中に過飽和となるまで大量に溶解する回収不可能な硝酸ナトリウムの物質的損失、(3) 非常に大型の装置を必要とすること、があった。そこで、より安い費用で溶融塩中の微量リチウムイオンを除去する新しい技術を、含水酸化アルミニウムのような無機吸着剤を用いた海水中からのリチウムイオン吸着をアイデアの発端にして検討した。

まず、さまざまな無機吸着剤による NaNO_3 溶融塩中の微量リチウムイオンの吸着実験から、活性アルミナが NaNO_3 溶融塩中の微量リチウムイオンに対する高い吸着率を示し最も可能性の高い吸着剤であることを確かめ、その活性アルミナによる吸着は化学吸着でありその活性化エネルギーが70.7kJ/molであることを明らかにした。吸着前後の細孔容積・比表面積および細孔分布の変化がほとんどないことから、活性アルミナの NaNO_3 溶融塩中における高い安定性を示した。活性アルミナによるリチウムイオン吸着はFreundlich式に従ったことから、吸着は希薄溶液中のリチウムイオンの一成分吸着として扱えることを示した。活性アルミナ表面上のリチウムイオン濃縮はナトリウムイオンに比べてはるかに高く、活性アルミナによる NaNO_3 溶融塩中微量リチウムイオンの選択吸着が可能であることをはじめて明らかにした。

続いて、アルミナゾルに種々の熱処理を加えることによって異なる相の活性アルミナを複数種類作製し、それらの物理的な表面特性とリチウムイオン吸着能力との関係を検討した。市販のアルミナゾルを300℃から1100℃までを200℃間隔の温度で熱処理して5種類の活性アルミナを作製したところ、比表面積は 50×10^3 から $168 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ の範囲、細孔容積は 0.220×10^3 から $0.435 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ の範囲となり、その相は熱処理温度上昇につれてボーマイトから α -アルミナまで、途中で γ 、 δ 、 θ 相を経ながら転移することを示した。吸着前後の物理的な表面特性の変化から、活性アルミナは453℃の吸着中にボーマイトから非晶質アルミナへ相転移を起こした300℃熱処理サンプルを除いて、 NaNO_3 溶融塩中において安定性が維持されることを確かめた。非晶質アルミナは、他のどの活性アルミナの相よりも高いリチウムイオン吸着能力を示したが、その表面微構造がリチウムイオン吸着に適しているためと推察した。より大きな比表面積を持つ活性アルミナはより高いリチウムイオン吸着量を示したが、単位表面積当たりのリチウムイオン吸着量はアルミナ相とともに変化したことから、それぞれの活性アルミナは異なるリチウムイオン吸着能力を持つと推

察した。各サンプルの平均細孔半径はリチウムイオン半径の少なくとも40倍以上であることから、活性アルミナの細孔径のリチウムイオン吸着能力に与える影響はほとんどないと推察した。この方法を工業的に用いる場合、活性アルミナを使ったリチウムイオンの吸着-脱離サイクル、つまり活性アルミナ自身の再生方法の開発が必要となろう。

Appendix 2 : 2章から6章の工業的課題と解決方法および結果

第2章 Huggins, Sun & Davisモデルによる屈折率分布型レンズ特性の予測

<工業的課題>

従来、屈折率分布型レンズの開発は工業的に使用できるすべての範囲の極めて多数の酸化ガラスを溶融・イオン交換する試行錯誤によって行っており、極めて効率が悪かった。

<解決方法>

ガラス組成からその屈折率およびアッベ数を計算するHuggins, Sun & Davisモデル（HSD法）を用いて、レンズ特性（開口角および色収差）を予測する方法を考案した。

<結果>

10mol%の Li_2O あるいは Tl_2O を含むガラスの場合、HSD法による予測は有効であり、カラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせは、 MgO あるいは TiO_2 を含有するリチウム系ガラスを $\text{Li}^{\cdot}\text{-Na}^{\cdot}$ イオン交換させることで達成される可能性が高いことを明らかにした。

第3章 $\text{Li}^{\cdot}\text{-Na}^{\cdot}$ イオン交換によるカラー用高開口角ガラス組成の研究

<工業的課題>

2章においてカラー化に対応可能な低色収差かつ高開口角を有するガラス組成およびイオン交換の組み合わせが見つかったものの、より具体的なガラス組成の指針がわかっていなかった。

<解決方法>

$\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-PbO-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系ガラスを基本として、屈折率分布を形成するのに重要な役割を果たすガラス中のアルカリ金属酸化物（ R_2O ； Li_2O と Na_2O ）の量的関係に着目し、ガラス溶融・イオン交換による実際の屈折率分布型レンズを作製した。

<結果>

θ_{\max} が 14° 程度の高い開口角を持ち、かつ ΔF が50mm程度の小さな像面湾曲を有するレンズを達成するためのガラス中の R_2O に関する条件が以下であることを明らかにした。

- ① Li_2O の範囲は11.0～13.0mol%
- ② R_2O （= $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ）の範囲は18.0～23.0mol%
- ③ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の範囲は1.3～1.6

第4章 二重ルツボによるファイバー連続紡糸方法の研究

<工業的課題>

前章で明らかにした好適範囲にある高 Li_2O 濃度を持つガラス組成の母材ファイバーは従来紡糸装置ではまったく紡糸できず、工業的生産が不可能であった。

<解決方法>

母材ガラス（コアに相当）に耐失透性の高いクラッドガラスを被覆させて紡糸するというアイデアを基に、新紡糸装置として二重ルツボ法を考案した。

<結果>

約 $25\mu\text{m}$ のクラッドを有する直径 1.1mm のファイバーを紡糸したところ、200時間以上の連続紡糸を実現し、クラッドガラスによりコアガラス失透を防ぎ、高 Li_2O 濃度を持つガラス組成の母材ファイバーを連続的に長時間紡糸できる二重ルツボ法を発明した。得られたガラスファイバーをイオン交換して作製した屈折率分布型レンズの光学特性は実用レベルであることを確認し、工業的量产を可能にした。

第5章 高リチウム含有ガラス屈折率分布型レンズの工業的応用

<工業的課題>

カラー対応可能なプリンター、ファクシミリあるいはスキャナーなど電子OA機器用のより明るくかつ色収差の小さなレンズアレイあるいはカラー用のより明るい医療用内視鏡リレーレンズが存在しなかった。

<解決方法>

二重ルツボ法によって紡糸した $56\text{SiO}_2\text{-}12\text{MgO}\text{-}2\text{BaO}\text{-}6\text{PbO}\text{-}5.5\text{TiO}_2\text{-}12.3\text{Li}_2\text{O}\text{-}8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol%)の組成を有するガラスファイバーをイオン交換して作製した屈折率分布型レンズを用いレンズアレイおよびリレーレンズを作製した。

<結果>

レンズアレイ・・・従来の $\text{Li}^+\text{-Na}^+$ イオン交換によって作られた最も明るいレンズアレイに比べて、明るさが25%向上し、色収差はほぼ同じ 10^3 のオーダーを持つカラー対応可能なレンズアレイをはじめて実現した。

リレーレンズ・・・従来の典型的なリレーレンズに比べて、4倍強の明るさと、色収差は 10^3 のオーダーを持つカラー対応可能なリレーレンズをはじめて実現した。

第6章 イオン交換用熔融塩の精製処理方法の研究

<工業的課題>

イオン交換においてガラスから溶出した少量のリチウムイオンは NaNO_3 熔融塩を汚染し、その熔融塩は二度と使用できないという大きな問題があった。

<解決方法>

含水酸化アルミニウムによる海水中からのリチウムイオン吸着をアイデアの発端にして、無機吸着剤を用いて熔融塩中の微量リチウムイオンを吸着精製する新しい技術を検討した。

<結果>

活性アルミナが NaNO_3 熔融塩中の微量リチウムイオンに対して高い吸着率を示すことを発見し、その活性アルミナによる吸着はリチウムイオンの選択的な化学吸着であることを明らかにした。また、活性アルミナの物理的な表面特性とリチウムイオン吸着能力との関係を検討し、非晶質形態の表面微構造がリチウムイオン吸着に適していることなどを明らかにした。

"The study on a fabrication of a gradient index rod lens by Li⁺-Na⁺ ion exchange"

Gradient index rod lenses mass produced by ion exchange have been widely used for imaging lenses of copiers, facsimiles, and printers in office information or information processing fields. Ion exchange in glass is currently the most common technique for the production of such gradient index rod lenses. Glass rods containing Li⁺, Cs⁺ or Tl⁺ ions are immersed in molten salt at a high temperature, in which the ions in the glass are exchanged for K⁺ or Na⁺ ions in the salt. After the ion exchange process, the glass rods have nearly parabolic refractive index distributions caused by interdiffusion between Li⁺, Cs⁺ or Tl⁺ ions and K⁺ or Na⁺ ions. In the office automation field, color information processing, instead of monochromatic information, is potentially required in recent years. To satisfy this requirement, a fabrication of a new gradient index rod lens with a high brightness and a low chromatic dispersion was studied by Li⁺-Na⁺ ion exchange. This thesis consists of seven chapters, and the abstract is as follows.

In chapter 1, "Introduction," gradient index lenses are grouped into three general types and fundamental optics in the gradient index rod lenses are summarized. In addition, practical combinations of an ion in glass and an ion in molten salt and interdiffusion behavior were explained reviewing the previous studies. The structure, objectives, and significance of this thesis are indicated.

In chapter 2, "Prediction of optical properties of gradient index rod lenses by Huggins, Sun, & Davis model," a prediction of optical properties, such as gradient constants and chromatic aberrations, of gradient index rod lenses mass produced by ion exchange was studied. In the past, glass compositions for the gradient index rod lenses have been chosen experimentally from a large number of glasses. However, it is obvious that such an empirical method (trial and error) is not reasonable for fabricating new types of lenses. The Huggins, Sun, and Davis (HSD) model was applied to predict the optical properties of the gradient index rod lenses and was found to be effective at predicting the refractive indices and Abbe numbers from a comparison of the measured and calculated values of all the glass compositions except for those containing Cs₂O, Tl₂O or B₂O₃. Consequently, the prediction method based on the HSD model proved to be useful for estimating the optical properties of gradient index rod lenses for Li⁺-Na⁺ and Tl⁺-K⁺ ion exchanges prior to fabrication, e. g. it was confirmed from this work that the Li⁺-Na⁺ exchange attained a middle numerical aperture and a low chromatic dispersion, while the Tl⁺-K⁺ ion exchange did a high numerical aperture and a high chromatic dispersion.

In chapter 3, "Gradient index glass rod lens with a high acceptance angle for color use by Na⁺

for Li^+ exchange," relationship between the characteristics of the gradient index rod lenses obtained by ion exchange and their mother glass compositions was studied. Approximately 40 glasses were melted in the system of SiO_2 - MgO - BaO - PbO - TiO_2 - Li_2O - Na_2O for testing optical characteristics. It was observed that Li_2O content, R_2O ($\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) content, and the $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the mother glass are important factors in attaining a high acceptance angle (θ_{max}) and a small field curvature (ΔF). To produce the gradient index rod lens with higher θ_{max} ($>14^\circ$) and smaller field curvature ($|\Delta F| < 50 \mu\text{m}$), preferred range choices are

- (1) Li_2O content, from 11.0 to 13 mol. %;
- (2) R_2O ($\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) content, from 18.0 to 23.0 mol. %;
- (3) $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio, from 1.3 to 1.6.

Furthermore, it was confirmed from the diffusion experiments that the glass composition dependence of the lithium-sodium interdiffusion coefficients were effectual determinant in the regulation of the acceptance angles.

In chapter 4, "Continuous fabrication process of glass rod fibers for gradient index rod lenses using double pot crucible," a continuous fabrication of the glass rod fibers, whose composition was 56SiO_2 - 12MgO - 2BaO - 6PbO - 5.5TiO_2 - $12.3\text{Li}_2\text{O}$ - $8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol. %) was investigated. The reason why the fabrication cannot be continuous in the case of a conventional process was the devitrification of the glass rod fibers caused by a high concentration of Li_2O . A fundamental idea of a new fabrication process using a double pot crucible is based on coating the glass rod fibers with another glass that has a high resistance to devitrification. It was confirmed from the fabrication experiment that there were no devitrification regions seen on the glass rod fibers after more than 200 h indicating that the cladding glass protected the core glass from being crystallized. There is little influence of the cladding glass on the ion exchange of the glass rod fibers. This is supported by the fact that the glass rod fibers after the ion exchange showed optical performance good enough to be used for practical lenses. Consequently, the newly developed fabrication process based on the double pot crucible makes it possible to draw continuously glass rod fibers that cannot be produced by the conventional fabrication process.

In chapter 5.1, "Gradient index rod lens made by ion exchange for color optical devices," a gradient index rod lens array with a high brightness and a low chromatic dispersion for color use was studied. When the three types of relationship between Li_2O and Na_2O in the mother glass, described in chapter 3, were taken into account, a glass composition for a gradient index rod lens array was determined to be precisely examined. It consisted of 56SiO_2 - 12MgO - 2BaO - 6PbO - 5.5TiO_2 - $12.3\text{Li}_2\text{O}$ - $8.2\text{Na}_2\text{O}$ (in mol. %). The intensity of the array exhibited the highest brightness in the commercially available lens array made of the Li-containing glasses. In addition, judging from the MTF (Modulation Transfer Function) and chromatic aberration values, the array was found to have a sufficiently high performance to be applicable for color use.

In chapter 5.2, "Gradient index relay lens made by an ion exchange for medical use," a gradient index relay lens with a high brightness for an endoscopic use was studied to make a needle portion of the endoscope thin, which enables doctors to perform the non-invasive surgery at the small joints of the human body. A relay lens was fabricated from a same glass rod fiber as the previous one. It exhibited about four times as bright as the commercially available lens made of the Li-containing glass. It also showed the almost same degree of the chromatic aberration as the commercially available lens. However, the resolution of the new relay lens was lower than that of the commercially available lens. Therefore, the next emphasis has to be placed on improving the resolution.

In chapter 6.1, "Selective adsorption of lithium ions from molten salt by activated alumina," studies have been performed on selective adsorption of lithium ions in molten NaNO_3 containing a slight amount of lithium ions, by various inorganic adsorbents. Activated alumina was found to be the most promising adsorbent for adsorption of lithium ions because of the high recovery of lithium ions from molten salt at high temperatures. Adsorption by activated alumina involved chemisorption with the activation energy of 70.7 kJ/mol. It was confirmed that activated alumina showed high stability when mixed with molten salt at high temperatures because almost no changes of specific pore volume, surface area, or pore size distribution were observed throughout adsorption. The adsorption of lithium ions by activated alumina obeyed Freundlich equation, and therefore it was found that the adsorption can be treated as that of lithium ions in dilute solution. The enrichment of lithium ions on activated alumina was much higher than that of sodium ions, indicating that the selective adsorption of lithium ions from molten salt by activated alumina is feasible.

In chapter 6.2, "Dependence of adsorptive capability for lithium ions in molten salt on surface properties of activated alumina," relationship between physical properties and adsorptive capabilities of activated alumina for lithium ions was discussed. The activated alumina samples were prepared by heat treatment of commercially available alumina sol at different temperatures. Amorphous alumina showed higher adsorptive capabilities for lithium ions in molten NaNO_3 than any other phase of activated alumina, γ , δ , θ , and α -alumina suggesting that its surface micro structure is suitable for adsorption of lithium ions. The adsorption uptake of lithium ions increased in proportion to the surface area of activated alumina. Since the lithium ion uptake per unit surface area varied with the phase of alumina, it may be concluded that the surface micro structure of each activated alumina has a different adsorptive capability for lithium ions. There is little effect of the pore size on adsorptive capabilities for lithium ions. This is evidenced by the fact that the mean pore radius of each activated alumina sample was at least forty times larger than the ionic radius of lithium.

In chapter 7, "Summary", this study was summarized, summing up the results of this study.

本論文採用の論文リスト（全8報）

第2章

- 1) K.Fujii and T. Yamagishi, "Prediction of Optical Properties of Gradient-index Lenses from Glass Compositions by Huggins, Sun, and Davis Model," Proceedings of XVII International Congress on Glass : Glass Properties, (Beijing, China, 1995), Vol.3, pp. 139-144.
- 2) K.Fujii and T. Yamagishi, "Prediction of Optical Properties of Gradient-index Lenses from Glass Compositions by Huggins, Sun, and Davis Model," Glass Technol.,39(2), 74-78 (1998).

第3章

- 3) K.Fujii, "Gradient-index Rod Lens with High Acceptance Angle and Small Field Curvature by Na^+ for Li^+ exchange," Tech. Digest of the 4th Microoptics Conference/ the 11th Topical Meeting on Gradient-index Optical Imaging Systems, G13 (Kanagawa Science Park, Kawasaki, Japan, 1993), pp. 166-169.

第4章

- 4) K.Fujii, "Continuous Fabrication Process of Glass Rod Fibers for Gradient-index Rod Lenses by Double Pot Crucible," Glass Technol.,39(10), (1998) in press.

第5章

- 5) K.Fujii and N. Akazawa, " Gradient-index Rod Lenses with High Optical Performance for Medical Use," Tech. Digest of the 7th Topical Meeting on Gradient-index Optical Imaging Systems, FA3 (Reno, Nevada, USA, 1987), pp. 102-105.
- 6) K. Fujii, S. Ogi, and N. Akazawa, "Gradient-index Rod Lens with A High Acceptance Angle for Color Use by Na^+ for Li^+ exchange," Appl. Opt. 33, 8087-8093 (1994).

第6章

- 7) K. Fujii, "Selective Adsorption of Lithium Ions from Molten Salt by Active Alumina," J. Ceram. Soc. Japan 102, 902-907 (1994).
- 8) K. Fujii, "Dependence of Adsorptive Capability for Lithium Ions in Molten Salt on Surface Properties of Active Alumina," J. Ceram. Soc. Japan 102, 1097-1101 (1994).

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり終始ご親切なるご指導とご鞭撻を賜わりました東京工業大学伊藤満助教授に心から御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり数々の有益なご教示を賜わりました東京工業大学川副博司教授、柴田修一助教授、川路均助教授、吉本護助教授に厚く御礼申し上げます。

筆者が東京工業大学在学中から、つねづねご指導、ご教示をいただき研究の道を歩む基礎をご教示賜わりました東京工業大学佐多敏之名誉教授、中村哲朗名誉教授に深く御礼申し上げます。また、筆者が日本板硝子株式会社に入社以来、本研究に進む道を与えていただくとともに、終始ご指導、ご鞭撻をいただきました日本板硝子株式会社元顧問北野一郎博士、元常務取締役新木信夫博士に心から御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始ご親切なるご教示とご鞭撻を賜るとともに、研究の場を与えていただいた日本板硝子株式会社元専務取締役垂水正彦様（現顧問）、研究技術企画部元部長藤本勝司様（現株式会社マイクロオプト社長）、研究技術企画部近藤敏和部長に厚く謝意を表します。

本研究を進めるに当たり、ご指導および常に有益なるご助言をいただきました元光事業部赤沢旭様（現在株式会社マイクロオプト）、元中央研究所山岸隆司博士に深く感謝の意を表します。

本研究におけるガラス溶融・イオン交換・レンズ評価などの作業において多大なるご協力をいただきました日本板硝子株式会社塩谷慶則様、十時武様、佐藤志美雄様、斉藤誠様に心から御礼申し上げます。

本研究の二重ルツボによる紡糸において度重なる昼夜連続の実験をいっしょに行いました小木秀也様（現在株式会社マイクロオプト）に心から感謝申し上げます。

本研究のイオン交換シミュレーションはじめ研究についての議論をいただきました橘高重雄様に深く御礼申し上げます。

本研究を進めるに当たり、買手良一様、野口幸男様はじめ元中央研究所(現技術研究所)および元光事業部（現株式会社マイクロオプト）の多くのみなさまには、多大なるご協力とご助言をいただきましたことを付記して、心から感謝の意を表します。また、研究技術企画部の皆様にも、本論文作成にあたり終始ご協力いただきました。ここに、心から感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるに当たり、いつも勇気付けてくれました妻秀子と家族に感謝いたします。