

光ファイバ被覆層に発生する熱ひずみ・熱応力の測定方法

A Study for Estimating Thermal Strain and Residual Stress in Optical Fiber Coatings

中島康雄*
Yasuo Nakajima

田中広樹*
Hiroki Tanaka

望月浩二*
Kouji Mochizuki

布施和幸*
Kazuyuki Fuse

新子谷悦宏*
Yoshihiro Arashitani

西本卓矢*
Takuya Nishimoto

妹尾敦義*
Atsuyoshi Seno

岡田光範*
Mitsunori Okada

概要 一般的な光ファイバは、ガラスを保護するため柔らかなプライマリ層と硬いセカンダリ層の2層からなる紫外線硬化樹脂で被覆されている。被覆層形成時、紫外線照射により被覆層は硬化発熱するが、プライマリ層の熱膨張係数がセカンダリ層より大きいために冷却過程でプライマリ層に負の静水圧が発生し、ガラスからプライマリ層を引き剥がす力となることが知られている^{1)~3)}。光ファイバの長期信頼性を確保するためには、光ファイバ被覆層に発生する熱ひずみ・熱応力の解析が必要となってくることから、本研究では、各被覆層の熱膨張係数と線引工程におけるセカンダリ層の弾性率の測定方法について報告するものである。

1. はじめに

光ファイバは、ガラスを保護するために樹脂を被覆しながら線引される。一般的に、被覆層には紫外線硬化樹脂が用いられており、シングルモード(SM)用光ファイバの多くは2層構造になっている。各被覆層は、ガラスを保護するため独立した機能を持っている。ガラスと接触する被覆層はプライマリ層(P層)と呼ばれ、マイクロバンドの原因となる外力に対してバッファ層としての機能を持っている。それゆえ、プライマリ層は柔らかく、ヤング率は1 MPaかそれ以下に、ガラス転移温度(T_g)は使用環境を考慮して室温よりも低く設計してある。プライマリ層の上には外力から保護するために硬いセカンダリ層が被覆され、一般的にはヤング率が500 MPa以上、 T_g が60℃以上の被覆材が用いられている。

線引工程において、光ファイバは紫外線硬化樹脂の硬化発熱反応とUVランプの輻射熱によって加熱されることにより、被覆層の温度はセカンダリ層の T_g 以上に上昇する。UVランプで照射された後は、室温まで自然冷却されながら、スプールに巻き取られる^{1)~4)}。

硬化後の被覆層の冷却過程において、 T_g が室温以上にあるセカンダリ層はゴム状態からガラス状態に相変化する。一方、プライマリ層は室温まで冷却される間、ゴム状態のままである。高分子の熱膨張係数は T_g で大きく変化する¹⁾。このことは、セカンダリ層の T_g 以下の温度範囲では、プライマリ層の熱収縮率がセカンダリ層より大きいということを意味している。このような熱膨張係数の不一致は、プライマリ層/セカンダリ層界面にひずみを発生させることになり、更にガラス/プライマ

リ層界面においてプライマリ層をガラスから引き剥がす応力を発生させることになる^{1)~4)}。

被覆層の冷却過程で発生するセカンダリ層の熱ひずみは、プライマリ層の外径収縮によって蓄積されることが推定される。セカンダリ層の T_g 付近から室温まで冷却される間は、プライマリ層の外径はセカンダリ層の内径より小さくならうとする。これはプライマリ層の熱膨張係数がセカンダリ層より大きいためである。図1は、プライマリ層とセカンダリ層の熱膨張係数の不一致を概略図で示したものである。図1において、 β は体積熱膨張係数、その下付き文字は被覆材の種類、 ΔT はセカンダリ層の T_g と室温との温度差を表している。

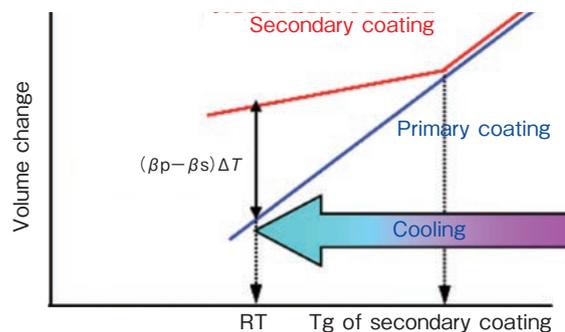


図1 プライマリ層/セカンダリ層間の熱膨張係数の不一致による体積変化の概略図
Schematic diagram of the CTE mismatch between the primary coating and secondary coating.

光ファイバの被覆層の熱ひずみを知ることは、光ファイバの信頼性を確保するうえで非常に重要なことである。本研究の目的は、各被覆層の熱膨張係数を実際の光ファイバの被覆層から

* 研究開発本部 ファイタルフォトリクス研究所

測定すること、更に被覆層に発生する実際の熱ひずみと残留応力を求めることである。そこで、熱膨張係数の測定には熱機械分析装置 (TMA)、残留応力の推定には線引工程を模擬したセカンダリ層の弾性率を動的粘弾性装置 (DMA) を用いて測定した。

2. 光ファイバの熱膨張係数の測定方法

2.1 サンプル作製方法

プライマリ層とセカンダリ層に使う紫外線硬化樹脂は、市販品を用いた。試作光ファイバの寸法は、ガラス/プライマリ層/セカンダリ層の外径をそれぞれ125/195/245 μm とした。

2.2 熱膨張測定用のサンプル作製

光ファイバ被覆層の熱膨張係数を測定するために、2種類の被覆サンプルを作製した。1つは標準的な石英ガラスに2層被覆したファイバサンプルで、もう1つは被覆層のみからなるチューブサンプルである。チューブサンプルは、液体窒素中で被覆ファイバから石英ガラスを引き抜くことにより作製した。

2.3 TMAによる熱膨張係数の測定

熱膨張係数の測定には、TMA装置 (Mettler Toledo社 TMA-40) を用いた。TMA装置は、防振台の上に載せ、液体窒素により冷却することで室温以下から測定した。次に測定条件を示す。

温度条件：

- 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ -100 $^{\circ}\text{C}$ における冷却速度：-10 $^{\circ}\text{C}$ / 分
- 100 $^{\circ}\text{C}$ における保持時間：10分
- 100 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ における昇温速度：10 $^{\circ}\text{C}$ / 分

熱膨張係数の測定は、サンプルに負荷を与えないためゼロ荷重とし、サンプルの長手方向と外径方向の2つの測定方向から測定した。ゼロ荷重での測定は、特に振動に敏感なので防振台は必須である。

ファイバの長手方向の熱膨張係数の測定は、引張モードにより測定した。サンプルの測定長は12.5 mmとし、両端を銅線で把持して、TMA装置に取り付けた。

また、ファイバの外径方向の熱膨張係数の測定は、圧縮モードにより測定した。プローブ形状は平面の円形で直径3 mm、測定長はファイバ外径と同じ245 μm である。

3. 緩和弾性率の測定方法

3.1 硬化フィルム作製

光ファイバ被覆層の残留応力を推定するため線引工程の熱履歴を模擬したセカンダリ材の弾性率を測定した。本方法により求めた弾性率を緩和弾性率と呼ぶこととする。

緩和弾性率の測定には、硬化フィルムを用いた。セカンダリ層用の紫外線硬化樹脂は、市販品の中から、 T_g の異なるA材 (high T_g)、B材 (mid T_g)、C材 (low T_g) の3種類を用いた。硬化フィルムは、ガラス基板上に厚さ100 μm に塗布し、窒素中で、UVランプ (Fusion社 F450, D-bulb) により照射量1.0 J/cm²にて作製した。サンプル形状は、2 (W) \times 20 (L) \times 0.1 (T) mmとした。

3.2 DMAによる緩和測定

緩和弾性率は、SII Nano Technology社製 DMS6100 を用いて、硬化フィルムを引張型治具に取り付け、応力の時間掃引 (1秒間隔) により測定した。測定は、フィルムサンプルをチャック間隔20 mmで取り付け、140 $^{\circ}\text{C}$ で40分間加熱保持した後、

サンプルにひずみを加えながら降温速度1 $^{\circ}\text{C}$ / 分で30 $^{\circ}\text{C}$ になるまで温度を下げて行き、最終的にサンプルのひずみ量が2%となるようにひずみを与える。そして、2%ひずみ量を加えた状態のまま300分間保持する。得られた応力をフィルムの断面積とひずみで割ることにより線引工程を模擬したセカンダリ層の緩和弾性率を求めた。図2に温度とひずみのプログラムを示す。

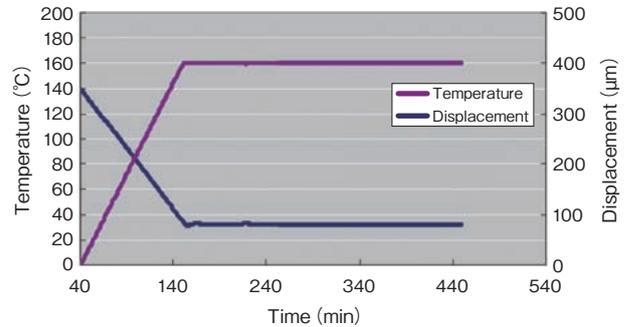


図2 緩和弾性率の測定条件
Temperature and displacement condition of the relaxation modulus measurement.

同じ装置を用いて、周波数1 rad/secで温度掃引することで、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')、 $\tan \delta$ を50 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて測定した。ガラス転移温度 (T_g) は $\tan \delta$ のピーク値とした¹⁾。

3.3 ヤング率の測定

ヤング率は、テンシロン型引張試験機 (A&D社 RTC1310A) により測定した。フィルムサンプルの寸法は6 (W) \times 50 (L) \times 0.03 (T) mmとし、チャック間25 mm、室温にてひずみ速度1 mm/分で引張り、2.5%ひずみからヤング率を求めた。表1に各セカンダリ材のヤング率と T_g の結果を示す。

表1 セカンダリ材の特性
Properties of secondary coatings.

	Young's Modulus	Glass Transition Temp.
A	690 MPa	110 $^{\circ}\text{C}$
B	760 MPa	84 $^{\circ}\text{C}$
C	453 MPa	63 $^{\circ}\text{C}$

4. 結果と考察

4.1 引張モードによる熱膨張係数の測定

図3に引張モードによる熱膨張係数の測定結果を示す。図3からガラスのあるファイバサンプルの熱収縮量は、被覆樹脂のみのチューブサンプルの熱収縮量に比べて著しく低いことが分かる。

石英ガラスの線膨張係数は $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と非常に小さく、プライマリ層は石英ガラスファイバに接着していることから、セカンダリ層の長手方向の熱膨張は石英ガラスによって抑制されていることがよく分かる。

サンプルの熱膨張係数は、2つの温度範囲に分けて計算した。高分子の熱膨張係数は T_g で大きく変化するので、プライマリ層の T_g である -50 $^{\circ}\text{C}$ で分けた。表2は引張モードで測定した熱膨張係数の測定結果である。

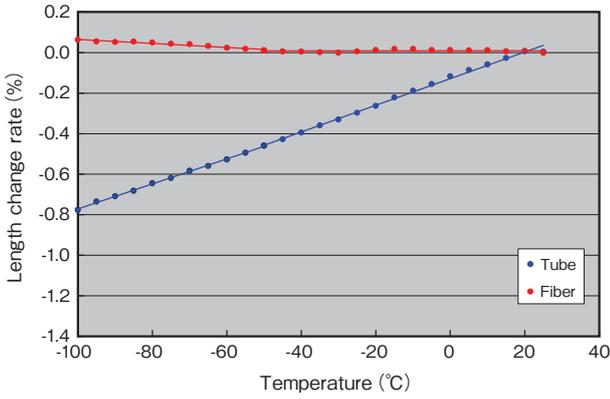


図3 引張モードによる熱膨張係数
CTE measurement by tensile mode.

表2 引張モードによる長手方向の熱膨張係数
Longitudinal CTE measurement by tensile mode.

Sample	Linear Coefficient of Thermal Expansion	
	25 to -50°C	-50 to -100°C
Fiber	$0.004 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$-0.10 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Tube	$0.66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$0.62 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

4.2 圧縮モードによる熱膨張係数の測定

図4は、圧縮モードで熱膨張を測定した結果である。図4からファイバサンプルの外径方向の熱収縮量はチューブサンプルに比べて大きいことが分かる。

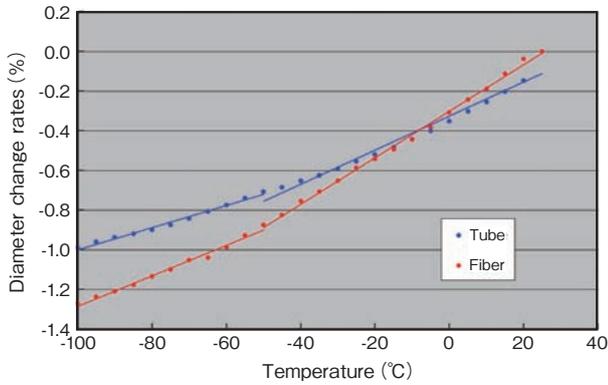


図4 圧縮モードによる熱膨張係数の測定
CTE measurement by compression mode.

ファイバサンプルとチューブサンプルの熱膨張係数を引張モード試験と同じ温度範囲で計算した。表3に、圧縮モードで測定した熱膨張係数の結果を示す。

表3 圧縮モードによる外径方向の熱膨張係数
Radial CTE measurement by compression mode.

Sample	Linear Coefficient of Thermal Expansion	
	25 to -50°C	-50 to -100°C
Fiber	$1.17 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$0.77 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Tube	$0.86 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$0.56 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

4.3 各被覆層の熱膨張係数の推定

プライマリ層とセカンダリ層の体積熱膨張係数を、ファイバサンプルとチューブサンプルのそれぞれの引張モードと圧縮モードの熱膨張係数から推定した。各被覆層の体積熱膨張係数の推定方法を次に示す。

温度範囲25°Cから-50°Cにおいては、チューブサンプルのプライマリ層はゴム状態であり、ヤング率がセカンダリ層に比べて著しく小さいのでセカンダリ層は自由に伸縮することができる。セカンダリ層の体積熱膨張係数は、外径方向の線膨張係数を2倍したものに長手方向の線膨張係数を加えたものになるので、セカンダリ層の体積熱膨張係数は(1)式から求められる。

$$\beta_S = a_{SL} + 2 \times a_{SR} \quad (1)$$

β_S :セカンダリ層の体積熱膨張係数

a_{SL} :セカンダリ層の長手方向の線膨張係数

a_{SR} :セカンダリ層の外径方向の線膨張係数

ファイバサンプルに関しては、プライマリ層が石英ガラスファイバに接着しているためにセカンダリ層は自由に伸縮できないので、被覆層の熱膨張は石英ガラスファイバによって拘束される。石英ガラスの熱膨張係数は被覆層に比べると著しく小さいので熱膨張を無視することができる。よって、プライマリ層の体積熱膨張係数は(2)式から求めることができる。

$$D_G + (D_P - D_G) \times \left(1 + \frac{\beta_P}{2}\right) + (D_S - D_P) \times \left(1 + \frac{\beta_P}{2}\right) = D_S \times (1 + a_{FR}) \quad (2)$$

β_P :プライマリ層の体積熱膨張係数

β_S :セカンダリ層の体積熱膨張係数

a_{FR} :ファイバの外径方向の線膨張係数

D_G :石英ガラスの外径 (125 μm)

D_P :プライマリ層の外径 (195 μm)

D_S :セカンダリ層の外径 (245 μm)

表4は各被覆層の体積熱膨張係数の推定値で、体積熱膨張係数の1/3が線膨張係数となる。-50°C~25°Cの温度、すなわちプライマリ層がゴム状態でセカンダリ層がガラス状態ではプライマリ層の熱膨張係数はセカンダリ層に比べて2.7倍高くなった。また、ゴム状態にあるプライマリ層の熱膨張係数は、ガラス状態に比べて1.8倍となった。参考文献5)より約3倍になると推測していたが、それよりも小さくなったことから-50°C以下については更に検証が必要である。ここでの推定では、セカンダリ層は常温では常にガラス状態にあるのでセカンダリ層の熱膨張係数が $2.38 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ としてプライマリ層の熱膨張係数を計算した。

表4 各被覆層の体積熱膨張係数の推定値
Estimated cubic CTE of each coating.

Sample	Cubic Coefficient of Thermal Expansion	
	25 to -50 °C	-50 to -100 °C
Primary	$6.34 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$3.54 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Secondary	$2.38 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$2.38 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

4.4 ファイバ被覆層の内部ひずみ

次に、熱膨張係数の測定によるセカンダリ層の内部ひずみについて考察する。図5は、-100～150℃の温度範囲における引張モードによるチューブサンプルの熱膨張の測定結果である。図5中の点線で囲んだ領域内に見られるように、チューブサンプルの熱収縮はおよそ90℃で起きている。この温度は、セカンダリ層のガラス転移温度に近い温度となっている。

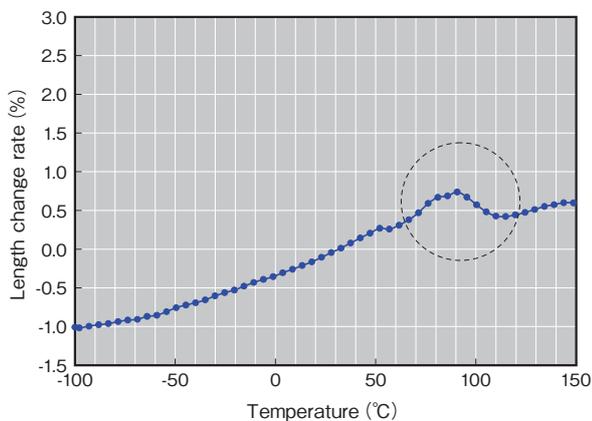


図5 引張モードによるチューブサンプルの熱膨張
Thermal expansion of tube sample by tensile mode.

4.5 ファイバ被覆層の内部ひずみの検証

図5で観察される熱収縮がセカンダリ層に起因する内部ひずみであることを下記の方法により検証した。

この方法では、チューブサンプルを無負荷状態のまま下記の温度条件で加熱した。

温度条件：

25～150℃における昇温速度：10℃/min

150～25℃における降温速度：10℃/min

上記の熱履歴を与えたチューブサンプル（加熱チューブサンプル）の長手方向の熱膨張を4.4項と同じ条件で測定した。

加熱チューブサンプルの熱膨張係数の測定結果を図6に示す。図5では熱収縮が90℃付近に観察されているのに対して、加熱したチューブサンプルには熱収縮は観察されなかった。熱収縮は、無負荷の状態で加熱することによって消滅したことは明らかである。

この実験結果は、セカンダリ層が潜在的な内部ひずみを持っていること、そして内部ひずみは線引き時の硬化プロセスによって引き起こされていることを示唆している。内部ひずみは、長手方向に熱収縮することから、セカンダリ層には長手方向に

伸ばされたひずみが蓄積されていることが示唆される。

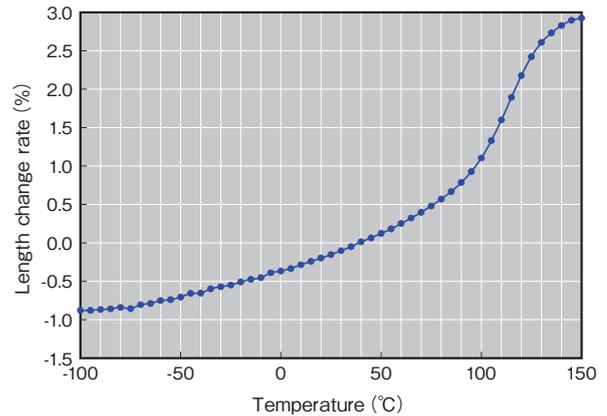


図6 引張モードによる加熱チューブサンプルの熱膨張
Thermal expansion of aged tube sample by tensile mode.

4.6 セカンダリ層の緩和弾性率

図7に、表1のA材、B材、C材を3項に記載した方法で緩和弾性率を測定した結果を示す。どの樹脂も140℃から30℃に冷却されるとともに弾性率が高くなり、初期の立ち上がりの傾きはほぼ同じであるが、最大値が異なる。A材が最大で、C材が最小となっている。その後、30℃で2%ひずみを加えたまま保持すると、弾性率は時間とともに次第に減少していく。測定時間の終わりでも、弾性率がまだ減少し続けているが、ほぼ平衡状態に近付いていることが推測される。

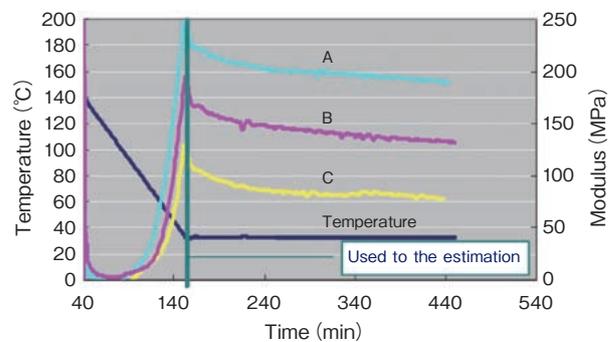


図7 緩和弾性率の結果
Result for relaxation modulus.

図7に示した弾性率は、表1に載せたセカンダリ層のT_gと相関があることを示唆している。セカンダリ層のT_gは、A材、B材、C材の順に高くなっている。この順序は、図7に示した弾性率と同じ順序である。一方、硬化フィルムのヤング率と図7の弾性率には相関がないことが示唆される。

一般的に、T_g以上でゴム状態にある樹脂は、容易に緩和する。予備加熱温度140℃と各セカンダリ層のT_gとの温度差は、A材：30℃、B材：53℃、C材：77℃となるので、T_gが低い樹脂は緩和している温度範囲が広いということである。今回の結果は、この予測が正しいことを証明しており、緩和の程度が定量的であることを示している。

サンプルをある一定ひずみをかけたままの状態では T_g 以上の温度から室温まで冷却しているが、この測定方法は、実際の光ファイバの線引を模擬したものである。実際の線引工程では、紫外線硬化樹脂は、ガラス表面に塗布された後、UVランプで照射され、硬化による反応発熱と輻射熱によって加熱される。その後、光ファイバは室温まで冷却され、スプールに巻き取られる。この状態では、プライマリ層の接着性によって被覆層はガラスに固定される。そのため、被覆層はある一定ひずみを持った状態のまま冷却されることになる。

上記した緩和弾性率の測定方法は、実際の線引過程を厳密には再現しているとは言えないが、光ファイバ被覆層の残留応力を評価するうえで定量的な解析ができることが期待される。特に、被覆層に起因して発生するガラス/プライマリ層界面の応力を解析^{1),2)}するうえで、本方法による実測値が役立つ。

5. おわりに

5.1 各被覆層の体積熱膨張係数の決定

光ファイバそのものを用いたファイバサンプルと樹脂のみのチューブサンプルについて長手方向と外径方向の2方向から熱膨張を測定することにより、各被覆層の体積熱膨張係数を求められるようになった。熱機械分析装置(TMA)を用いる方法が光ファイバ被覆層の熱膨張係数測定に有効な手段であることが確認できた。

C.J.Aloisioらによれば、プライマリ層の熱膨張係数はおよそセカンダリ層のそれに比べて約3倍高い¹⁾。(原著は参考文献5))

今回の方法により2層被覆された光ファイバそのものの正確な熱膨張係数が求められるようになった。

5.2 光ファイバ被覆層の内部ひずみ

セカンダリ層が内部ひずみを持つことを明らかにした。チューブサンプルの熱収縮が、セカンダリ層の T_g に相当する 90°C 付近で起きることは、この内部ひずみをセカンダリ層の T_g 温度以上で取り除くことができることを意味している。

そして、このチューブサンプルの長手方向の熱収縮がセカンダリ層を無負荷の状態では T_g 以上に加熱することで消失するこ

とを確認した。

以上より、セカンダリ層がもつ内部ひずみは光ファイバの線引時の硬化過程において形成されること、そして、セカンダリ層は T_g 以上の温度で硬化し、セカンダリ層の内部ひずみは冷却過程におけるプライマリ層とセカンダリ層の熱膨張係数の不一致に起因して形成されると推測している。

5.3 セカンダリ層の緩和弾性率

線引工程の熱履歴を模擬したセカンダリ層の弾性率を緩和弾性率と呼んでいるが、残留応力を推定するうえで重要である。この緩和弾性率の測定方法は、セカンダリ層にひずみを与えた状態のまま T_g 以上に加熱した後、常温まで冷却するまでの応力から求めた。緩和弾性率は T_g との相関が高い事が明らかとなった。

本方法は、まだ実際の線引過程を厳密には再現できていないとは言えないが、光ファイバ被覆層の残留応力を評価するうえで定量的な解析ができることから、今後、被覆層によってガラス/プライマリ層界面に発生する応力解析に役立つものと考えている。

参考文献

- 1) C.J.Aloisio, W.W.King and R.C.Moore: "A viscoelastic analysis of thermally induced residual stresses in dual coated optical fibers," Proc.44th IWCS (1995), 139.
- 2) W.W.King and C.J.Aloisio: "Thermomechanical Mechanism for Delamination of Polymer Coatings From Optical Fibers", Journal of Electronic Packaging, **119** (1997), 133.
- 3) Win-Jin Chang: "Viscoelastic analysis of hydrostatic pressure induced optical effects in double-coated optical fibers," J. Appl. Phys., **93** (2003), 1.
- 4) Y. Arashitani, Y. Nakajima, Y. Gamoh, H. Tanaka and M. Okada: "A Method for Estimating the Contribution of Modulus and T_g on the Residual Stress in Optical Fiber Coatings," Proc.53rd IWCS (2004), 285.
- 5) J.D.Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons (1980).