

光ファイバのガラス／プライマリ界面の密着力に関する評価方法

A Method Related to Adhesion of Glass / Primary Interface for Long - term Reliability

笠原 稔*
Minoru Kasahara

新子谷悦宏*
Yoshihiro Arashitani

田中広樹*
Hiroki Tanaka

望月浩二*
Kouji Mochizuki

中島康雄*
Yasuo Nakajima

西口雅己*
Masaki Nishiguchi

〈概要〉

一般的な光ファイバは、ガラスを保護するために柔らかなプライマリ層と硬いセカンダリ層の二層からなる紫外線硬化樹脂で被覆されている。被覆層は紫外線照射により硬化発熱するが、プライマリ層の熱膨張係数がセカンダリ層のそれより大きいために、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して働くことが知られている。光ファイバの長期信頼性を確保するためには、その引き剥がす力と対峙するガラス／プライマリ層界面の密着力を正しく知る事が重要である。本研究では、そのために有用な新たな測定方法を開発したので報告する。

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きされる。一般的に、被覆層には紫外線(Ultraviolet light; UV)硬化樹脂が用いられており、シングルモード用光ファイバの多くは二層構造である。各被覆層はガラスを保護するために別々の機能をもっている。ガラスと接触する第一の被覆層はプライマリ層と呼ばれ、曲げロスの原因となり得る外側からの応力に対してバッファ層としての機能を有し、柔らかい。ヤング率は1 MPaより小さく、ガラス転移温度(Glass transition temperature; Tg)は使用環境を考慮して室温よりも低く設計されている。一方、プライマリ層の上に被覆される第二の被覆層はセカンダリ層と呼ばれ、外部からの機械的応力に耐えてガラスを保護するため十分に硬い。ヤング率は500 MPaより大きく、Tgも60℃を超える被覆材が用いられている。

線引工程において、光ファイバの二層の被覆層はともに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、被覆層の温度はセカンダリ層のTg以上に上昇する。その後、室温まで自然冷却されながらスプールに巻き取られる。したがって、セカンダリ層はその冷却過程においてゴム状態からガラス状態に相変化するのに対して、Tgが室温より低いプライマリ層はゴム状態のまま存在する。高分子材料の熱膨張係数(Coefficient of thermal expansion; CTE)はTgを境に大きく変化するので、セカンダリ層のTgより小さい温度領域ではプライマリ層の熱収縮がセカンダリ層より大きい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歪みとプライマリ層内に負の静水圧を発生さ

せ、ガラス／プライマリ層界面にて、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も繋がる^{1)~4)}。

このため、被覆層の自然冷却過程にて発生するセカンダリ層の熱歪みは、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。セカンダリ層がTg付近から室温まで冷却される間、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るとうとする。これはプライマリ層の熱膨張係数がセカンダリ層のそれよりも大きいためである。図1は、プライマリ層とセカンダリ層間の熱膨張係数の不一致による体積変化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、そして ΔT はセカンダリ層のTgと室温との温度差を表している。

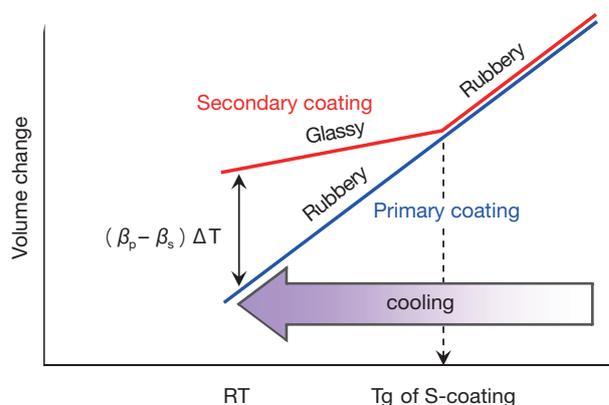


図1 プライマリ層/セカンダリ層間の熱膨張係数の不一致による体積変化の概略図
Schematic diagram of CTE mismatch between primary and secondary coating.

* 研究開発本部 高分子技術研究所

光ファイバの信頼性を確保する上で、被覆層の熱歪みを知ることは非常に重要なことである。それはすなわち、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測定し、被覆層に発生する熱歪みと残留応力を推定することである。それらの研究は中島らによってなされ、その内容は古河電工時報第122号にまとめられている⁵⁾。

光ファイバは様々な分野で広く用いられており、長期にわたって光学および機械的信頼性が求められる。たとえば被覆除去力、プルアウト力、そして耐水性・耐溶剤性などが長期間維持されていることを確認するために、極限環境下での色々なエージング条件が適用される。そのような環境下で、光ファイバに外部からの応力がかかった場合、ガラス／プライマリ層界面に剥離（デラミネーション）が生じ、それが光ファイバの故障モードの一つであるマイクロバンドロスを引き起こすことがある。仮に光ファイバが水に浸漬されるなどして、ガラス／プライマリ層界面の密着力がプライマリ層をガラスから引き剥がす応力を下回った場合には、マイクロバンドロスを引き起こす結果になり得る。したがって、ガラス／プライマリ界面の密着力、特に光ファイバが水に浸漬されるなどした場合の密着力を正しく知ることもまた、光ファイバの長期信頼性を確保する上で重要である。

ガラス／プライマリ界面の密着力を測定する有用な方法としてプルアウト試験がある。プルアウト試験はその密着力を光ファイバ状態で測定することができる唯一の方法であるが、プルアウト力は、セカンダリ層による締め付け力、プライマリ層のせん断強度、被覆摩擦などの、化学的、機械的、そしてガラス／プライマリ界面におけるその他の相互作用が合わさったものとして得られる。すなわち、プルアウト力は“ピュアな”密着力以外に、非密着性の要素も多く含んでいる。さらに、プルアウト力は4.1項にて後述するように、被覆からガラスを引き抜く際の引張速度に依存する。

このような事情にかんがみて、ガラス／プライマリ界面の密着力、特に光ファイバが水に浸漬されるなどした場合の密着力を正しく知るためには新たな測定方法の開発が必要であった。

2. 光ファイバのプルアウト試験方法

2.1 サンプル作製方法

試作光ファイバ素線の寸法は、ガラス／セカンダリ層の外径をそれぞれ125/245 μmとし、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。

2.2 プルアウト用サンプル作製方法と測定方法

被覆材の長さが1 cmのところに入り込みを入れた光ファイバ素線を、サンドペーパー上に瞬間接着剤を用いて固定した。図2にその概略図を示す。光ファイバ素線を固定した反対側のサンドペーパー部分を、テンシロン型引張試験機(A&D社RTC-1310A)を用いて一定の歪み速度で引っ張ることで、ガラス／プライマリ層界面の接着を破壊するのに必要な応力を測定した。測定はFOTP-105, 1993 draftに基づき23℃、相対湿度50%の雰囲気下で行った。

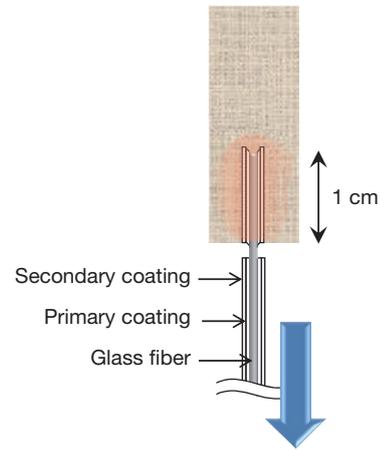


図2 プルアウト用サンプルの概略図
Setting for pullout force.

2.3 “改良”プルアウト用サンプル作製方法と測定方法

“改良”プルアウト用サンプルは通常のプルアウト用サンプルと同様に作製した。通常のプルアウト試験では一定の歪み速度で応力を測定するが、改良プルアウト試験では、一定荷重を光ファイバにかけた状態でガラスファイバが被覆層から抜けるまでの時間を測定する。そのため、異なる荷重をサンプルにぶら下げ、ガラス／プライマリ界面にて引き抜きが始まる時間を、タグと光センサーを用いて検出した。湿熱槽の中にこれらをセットアップし、測定は所望の温度・湿度の雰囲気下で、荷重を徐々に変えてガラスファイバが抜けるまでの時間との関係を求めた。図3に典型的な測定結果を示す。ガラス／プライマリ界面に負荷する荷重を小さくするにつれて、ガラスファイバが抜けるまでの時間が長くなっていくが、ある荷重以下になるとガラスファイバが抜けるまでの時間が急激に長くなり傾きが緩くなる。この傾きが緩くなる変曲点における負荷荷重を“限界密着力”と定義し、以後“スタティックプルアウト力”と呼ぶこととする。

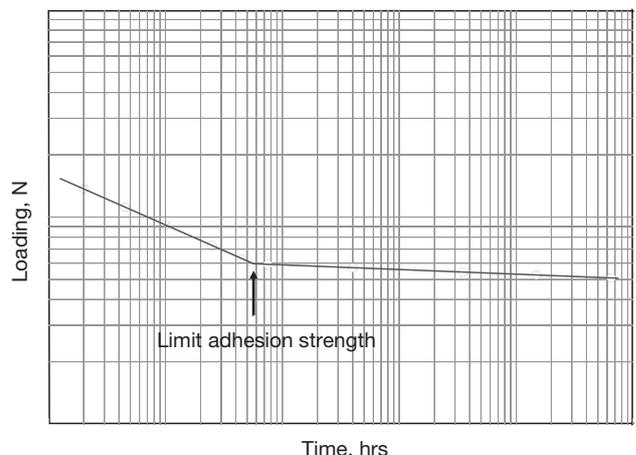


図3 スタティックプルアウト力の典型的な測定結果
A result of the modified pullout test.

3. 極限環境下でのエージング後の光ファイバ特性

3.1 テープ長期温水浸漬下の光ファイバ伝送損失

2.1項にて試作した光ファイバ素線に、識別のためにおよそ5 μmの厚さの着色層を施したものを4本平行に並べ、市販の紫外線硬化樹脂を用いて一括被覆したテープ心線を作製した。この4心テープ心線を60℃に加熱した水に浸漬し、水に浸漬する前の伝送損失を初期値として経過日数における伝送損失の増加を測定した。

測定は、光パルス試験器(アンリツ(株)製MW9060A)を用いて、波長1.55 μmで光後方散乱損失係数(Optical time-domain reflectometry; OTDR)法により各心線について行った。

3.2 湿熱エージング後の光ファイバ破断強度

試験サンプルとして、2.1項にて試作した光ファイバ素線を85℃、相対湿度85%の雰囲気下で30日間のゼロストレスエージングを行った。光ファイバ素線を2 mの長さで切断したものを用意し、その両端をそれぞれ引張試験装置のマンドレル(φ100 mm)に巻いて固定した。両マンドレル間の距離は500 mmである。試験はTIA/EIA 455-28Cに基づき、引張速度2.5%/分で光ファイバ素線を引っ張り、その破断強度を測定した。測定は23℃、相対湿度50%の雰囲気下で行った。

4. 結果と考察

4.1 プルアウト力と引張速度との関係

図4に、2種類(a, b)の紫外線硬化樹脂で被覆された光ファイバ素線を速度を変えて引っ張った際のプルアウト力の測定結果を示す。図4から明らかなように、プルアウト力は被覆からガラスを引き抜く際の引張速度に依存する。そして、引張速度が低下するにつれ、ある飽和値に近づいていることが分かる(図4、緑色の破線)。図4の測定は23℃の雰囲気下で行ったものであるが、温度を60℃に上げてほぼ同様の結果であり、プルアウト力は飽和値に達しなかった。すなわち、引張速度の影響をできるだけ小さくするために、引張試験機が制御可能な最も遅い速度で引っ張ってもなおプルアウト力の値は低下しており、現状のプルアウト試験方法では限界があることが分かる。

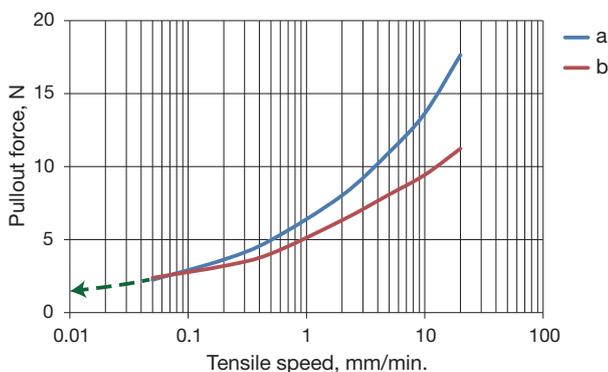


図4 プルアウト力と引張速度との関係
Pullout force depends on tensile speed.

4.2 スタティックプルアウト力の測定条件

本研究の目的は、非密着性の要素を多く含む通常のプルアウト力から非密着性要素をできるだけ取り除いて“ピュアな”密着力を測定することである。一定の歪み速度で応力を測定する“動的な”プルアウト試験を改良して、一定荷重を光ファイバにかけた状態でガラスファイバが被覆層から抜けるまでの時間を測定する“静的な”プルアウト試験とすることで、プライマリ層のせん断強度や被覆摩擦力などの影響を限りなく小さくすることができると考えられる。

さらなる非密着性要素を取り除くべく、まずは温度がスタティックプルアウト力に与える影響について調査した。スタティックプルアウト試験装置を湿熱槽の中に設置し、相対湿度を50%に固定した上、温度を23℃、45℃、60℃、85℃と変えて測定を行った。測定結果を図5に示すように、いずれの温度においてもスタティックプルアウト力はおおよそ1.1 Nであり、この温度範囲では温度が値に影響を及ぼすことはなかった。ただし、ガラスファイバが被覆層から抜けるまでの時間に着目すると、温度を上げるにつれて時間は短くなっていることが分かる(図5、赤色の矢印)。すなわち、温度はスタティックプルアウト力に影響を及ぼさないが、測定時間の短縮に繋がるのが分かった。この時間短縮はセカンダリ層による締め付け力が低減したことによるものと推測される。60℃と85℃の試験結果は、いずれもスタティックプルアウト力が1分前後で得られ、かつそれ以降の値も同様に見える。したがって、作業のしやすさを考慮して、60℃、相対湿度50%の雰囲気下をこれらの条件の中での暫定最適条件とした。

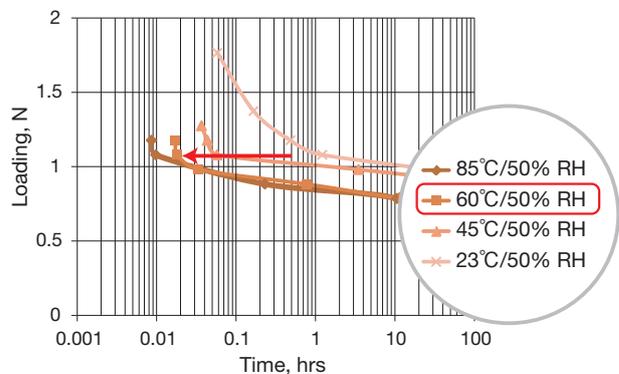


図5 スタティックプルアウト力と温度との関係
No significant effect of temperature on static pullout force.

次に、湿度がスタティックプルアウト力に与える影響について調査するため、図5で得られた暫定最適条件(60℃、相対湿度50%)を基準に、相対湿度を30%、98%と変え、さらに湿熱槽が制御可能な最も高い飽和水蒸気量を示す85℃、相対湿度95%を条件に加えて測定を行った。測定結果を図6に示す。湿度を上げるにつれてスタティックプルアウト力は低下し、60℃、相対湿度98%雰囲気下、85℃、相対湿度95%雰囲気下ではいずれもスタティックプルアウト力はおおよそ0.75 Nであった(図6、赤色の矢印)。一方、ガラスファイバが被覆層か

ら抜けるまでの時間に関してはさほど大きな差は見られなかった。スタティックプルアウト力が得られる時間はこれらの条件下で数分の違いである。高湿下におけるスタティックプルアウト力の低下の要因はガラス/プライマリ層界面の水素結合が弱まったことによるものと推測される。図6の結果から、60℃、相対湿度98%雰囲気下、85℃、相対湿度95%雰囲気下の試験結果は、いずれもスタティックプルアウト力が6分程度で得られ、かつそれ以外の値も同様に見える。したがって、作業のしやすさを考慮して、60℃、相対湿度98%の雰囲気スタティックプルアウト力の最適測定条件とした。

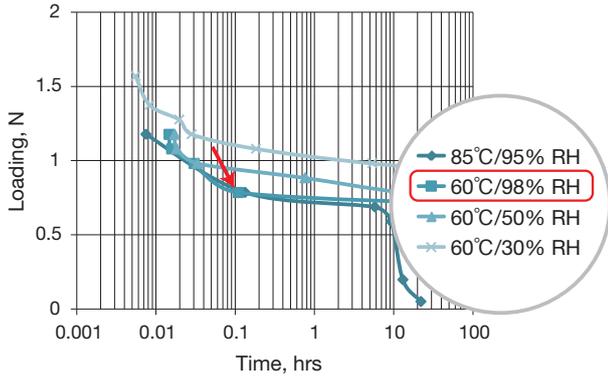


図6 スタティックプルアウト力と湿度との関係
Static pullout force decreases with increase in humidity.

4.3 プルアウト力とスタティックプルアウト力との比較

図7に、2種類の(a, b)紫外線硬化樹脂で被覆された光ファイバ素線を測定したスタティックプルアウト力の測定結果に、図4にて示した歪み速度を変えて引っ張った際のプルアウト力の測定結果を重ね合わせて示す。図7ではプルアウト力での上下関係がスタティックプルアウト力で逆転していることが分かる。この結果は、高いプルアウト力が必ずしも、ガラス/プライマリ界面での高い密着力を意味するものではないことを示唆している。

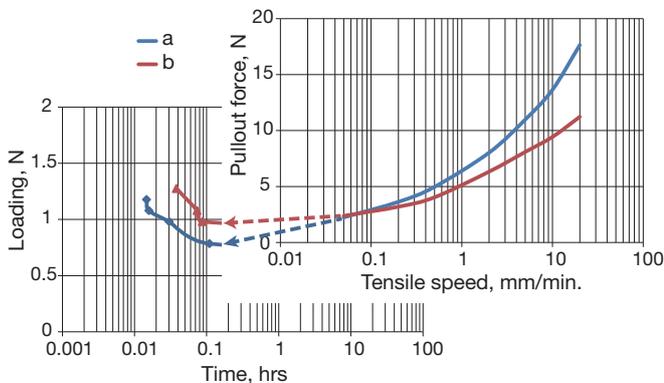


図7 プルアウト力とスタティックプルアウト力との比較
Higher pullout force may not always mean higher adhesion strength at G/P interface.

プルアウト試験とスタティックプルアウト試験の違いを表1に示す。プルアウト試験を動的引っ張りという意味する“矢印”で示し、スタティックプルアウト試験を静荷重を意味する“錘の絵”で簡易的に示している。ガラス/プライマリ層界面の“ピュアな”密着力はどちらの試験結果にも含まれるが、一定の歪み速度で応力を測定する“動的な”プルアウト試験に対して、一定荷重を光ファイバにかけた状態でガラスファイバが被覆層から抜けるまでの時間を測定する“静的な”スタティックプルアウト試験に改良することで、プライマリ層のせん断強度や被覆摩擦力などの動的な影響を小さくすることができる(表1では小さいチェックマークで示す)。さらに、スタティックプルアウト試験を高温高湿雰囲気下、具体的には60℃、相対湿度98%の雰囲気下で行うことで、セカンダリ層による締め付け力を低減し、ガラス/プライマリ層界面の水素結合をも弱めることができる(表1では小さいチェックマークで示す)。すなわち、スタティックプルアウト試験を行うことにより、プルアウト試験が結果的に含んでしまう非密着性の要素をできるだけ取り除いて“ピュアな”密着力を得ることができる。高温高湿雰囲気下で測定を行うことから、とりわけ光ファイバが水に浸漬された場合のガラス/プライマリ界面の密着力を得ることができると言っても良いであろう。

表1 プルアウト試験とスタティックプルアウト試験の比較
Comparison among pullout tests.

	 5 mm/min.	 60°C/98% RH
Pure adhesion at G/P	✓	✓
Hydrogen bonding strength	✓	✓
Tightening force of S coating	✓	✓
Shear strength of P coating	✓	✓
Coating friction etc.	✓	✓

4.4 プルアウト試験とテープ長期温水浸漬試験との関係

2種類の(A, B)紫外線硬化樹脂で被覆された、プルアウト力がほぼ同じ光ファイバ素線を用意し、それぞれを着色・4心テープ化して、60℃の温水浸漬下の光ファイバ伝送損失を経時で測定した。また、この2種類の光ファイバ素線のスタティックプルアウト力も測定した。これらの結果を図8にまとめて示す。伝送損失は4心テープ心線のうちトレーサを除いた3心の結果を示す。また、表1と同様に、プルアウト力、スタティックプルアウト力をそれぞれ“矢印”と“錘の絵”で簡易的に示している。

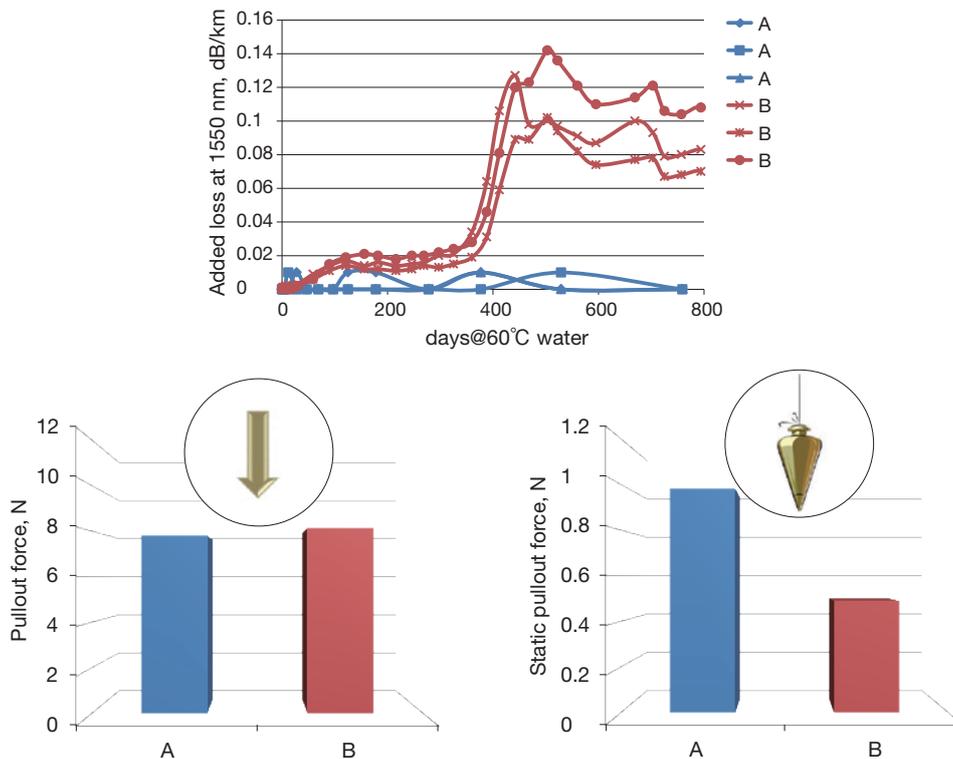


図8 プルアウト試験とテープ長期温水浸漬試験との関係
Static pullout force agrees with water immersion.

プルアウト力がほぼ同じ2種類の紫外線硬化樹脂で被覆された光ファイバ素線を選択したが、テープ温水浸漬下の光ファイバは、片方(図中A)はおよそ800日間経過しても伝送損失なし、もう片方(図中B)はおよそ400日後に伝送損失増と異なる結果を示した。本実験では、極限環境下でのエージング条件として、2種類のサンプルの差をはっきりと示すことを意図して行ったものである。これらの結果から、プルアウト力が、光ファイバが水に浸漬されるなどした場合のガラス／プライマリ界面の密着力を的確に示唆するものでないことは明らかであるが、スタティックプルアウト力は温水浸漬下の光ファイバ伝送損失の結果とよく一致していることが見てとれる。すなわちこれらの結果は、スタティックプルアウト力と、光ファイバが水に浸漬された場合のガラス／プライマリ界面の密着力との間に相関があることを裏付ける結果の一つである。

4.5 プルアウト試験と湿熱エージング後の光ファイバ破断強度との関係

スタティックプルアウト力と、光ファイバが水に浸漬された場合のガラス／プライマリ界面の密着力との間に相関があることを裏付けるもう一つの結果が湿熱エージング後の光ファイバ破断強度である。図9に、もう1種類の(図中C)別の紫外線硬化樹脂で被覆された光ファイバ素線の結果を追加して示す。左

下のグラフは85℃、相対湿度85%の雰囲気下で30日間ゼロストレスエージングした後に測定した光ファイバ破断強度をワイブルプロットしたものである。分布が大きいほど弱い破断強度を示す部分の存在確率が高いことを意味するが、この湿熱後の光ファイバ破断強度の結果はスタティックプルアウト力の結果(右下のグラフ)とよく一致していることが分かる。

ここでさらに注目すべきなのはその加速試験に要する時間である。IEC 60793-1-50では湿熱後の光ファイバ破断強度を測定するために、85℃、相対湿度85%の雰囲気下で30日間の加速期間を要した。一方、スタティックプルアウト力を得るために要した時間はわずか数分程度で、光ファイバ心線が抜けるまでの時間-負荷荷重曲線での変曲点であることを確認する時間を考慮しても30分程度あれば十分であろう。光ファイバ特性評価における典型的な加速エージング条件である30日間と比べて、圧倒的な時間短縮であり、スタティックプルアウト力はこれら極限環境下でのエージング後の光ファイバ特性を非常に短い評価期間で予測し得るものである。言い換えれば、スタティックプルアウト試験はプルアウト試験と比較しても明らかに、信頼性の高い光ファイバを選定できるより良い方法として活用できる。

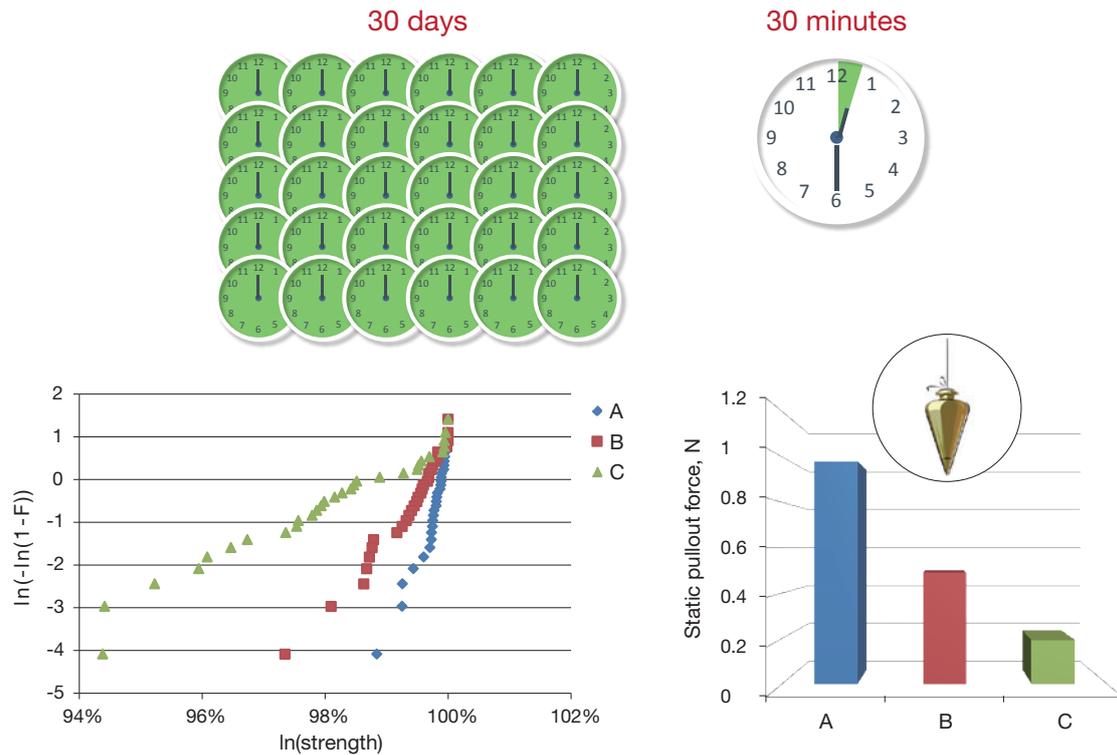


図9 プルアウト試験と湿熱エージング後の光ファイバ破断強度との関係
Static pullout test can save significant accelerated aging time.

5. おわりに

ガラス／プライマリ界面の密着力，とりわけ光ファイバが水に浸漬されるなどした場合の密着力を正しく知るために，既存のプルアウト試験を改良した，新たな測定方法を開発した。ガラス／プライマリ界面の密着力をファイバ状態で測定することができる第二の方法である。スタティックプルアウト力と呼ぶ，そのガラス／プライマリ界面の密着力は，一定の歪み速度で応力を測定する“動的な”プルアウト試験が結果的に含んでしまう非密着性の要素をできるだけ取り除いた“ピュアな”密着力であると言える。本試験方法はスタティックプルアウト力と極限環境下でのエージング後の光ファイバ特性との間に相関を示すのみならず，それを短期間で評価可能であることから，信頼性の高い光ファイバを選定できる方法として非常に有用である。

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) M. Kasahara, Y. Arashitani, H. Tanaka, K. Mochizuki, Y. Nakajima and M. Nishiguchi: "Investigation of Optical Fiber Performance after Accelerated Aging and Adhesion Strength at Glass/Primary Interface", Proc. 62nd IWCS (2013), 336.
- 5) 中島康雄, 田中広樹, 望月浩二, 布施和幸, 新子谷悦宏, 西本卓矢, 妹尾敦義, 岡田光範: "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", 古河電工時報第122号 (2008), 8.