リーキー・導波変換POF型光センサー

武 藤 真 三

プラスチック光ファイバ(POF)のクラッド層を検知対象ガスによって膨潤する材料に置換してリーキーから導波に変換する構造にすると、ガス選択性のある高感度、高速応答の実用的 POF 型光センサーが種々構成でき、身近な環境の光センシングに応用できる。アルカン系燃料、アルコール、湿度(水分)などを検知対象に POF 光センシングを展望する。

1. はじめに

最近、光センサーといえばほとんど光ファイバセンサーを指し、種々の分野での計測に広く利用されている。その大きな理由は、石英ガラス系単一モード光ファイバの伝播損失が 1 dB/km 以下と非常に小さく、電磁ノイズなどの影響を受けずに微弱な信号の計測と伝送が可能になっていることによる。しかし多くの場合、光波の可干渉性を利用するために計測対象がほぼ物理量に限られ、化学量が中心となる身近な環境の光センシングへの応用例は非常に少ない。

一方、プラスチック光ファイバ(Plastic Optical Fiber: POF)は石英ガラス光ファイバに比して伝播損失は大きい、安価・軽量・大口径で屈曲性に富むなどの特徴をもつことと、クラッド層への機能性付与が容易というその構造的利点に目を向けると、種々の光ファイバセンサーの開発が可能となる。たとえば、有機色素などのセンシング機能物質をポリマークラッド層にドーピングした構造の光ファイバガスセンサーなど^{1), 2)}がその代表例で、化学量などの光センシングシステムが安価に構築可能という利点と検知対象物の拡大化が期待できるため、今後ますます重要となる身近な環境に対する光センシングへの応用性がいっそう高まると期待される。このような背景のなか、筆者らは最近、種々の膨潤性ポリマーをクラッド層とするリーキー・導波変換 POF 型光ファイバセンサーの開発に取り組み、これらが高感度、高速応答で実用的にも有望という結果を得ている。ここではそれについて紹介したい。

2. センサーヘッドの構造と動作原理

数あるポリマー(セルロースも含む)の中には検知対象ガス分子に対して選択的に膨潤し、その屈折率が顕著に減少するものが存在する。その一例として、ポリイソプレン(PIPと略す)薄膜をガソリンなどの主成分であるアルカン類の飽和蒸気にさらしたときの時間的屈折率変化³⁾を図1に示す(黒丸が測定値)。ヘキサン飽和蒸気に対しては、初期値 $n_D = 1.52$ から 1.47 付近まで低下する。膜中の位置 x 、時間 t におけるその変化 $n_2(x, t)$ は、ヘキサン分子の PIP 膜内への 1 次元拡散と屈折率の密度依存性を考慮するとモデル化でき、計算結果は図1中の実線で示したように測定結果³⁾とよく一致した。このような特性から明らかであるが、膨潤性ポリマー薄膜の屈折率変化は数秒から数分で生じ、また、排気すると初期値に戻るため、その特性は光センサーへの応用に十分適する。

具体的なセンサーヘッドの構成としては、市販の POF を用いてその一部(長さ数 cm 程度)のクラッド層を適当な有機溶媒で溶かして除去し、代わりに膨潤性ポリマー薄膜をクラッド層として 1~数 μm の厚さでディップコートすればよい。その際、膨潤性クラッド層(膜厚 x)の初期屈

図1 ヘキサン蒸気中での PIP の屈折率変化

MUTO, Shinzo

山梨大学大学院医学工学総合研究部(400-8511 甲府市武田4-3-11)・教授、工学博士。1976年山梨大学大学院工学研究科修士課程修了。専門は光・電磁波工学、光エレクトロニクス。

Optic Sensors Based on POF Structure Change from Leaky to Guided

折率 n_2 をコアの屈折率 n_1 よりわずかに大きく設定しておく、検知対象ガスがない状態では $n_2 > n_1$ でリーキー構造となっているため、センサーヘッドからの出力光強度は小さい。しかし、検知対象が存在するとコアに接する位置での膨潤性クラッドの屈折率 $n_2(x, t)$ は低下して $n_2(x, t) < n_1$ となり、センサーヘッドは導波構造に変化するので出力光強度は急激に増加することになる。その際、初期屈折率差 $\Delta n = n_2 - n_1 > 0$ が小さいほど応答は速く、また、低次モードから順に導波条件を満たすので、連続的に変化する検知対象ガスの濃度計測も可能となる。その様子をモデル的に示したのが図2である。

図2において、センサーヘッドの両端には通常のPOF(コア径 $d=1\text{ mm}\phi$) が接続されているとし、入射角 θ の異なる光線(各モードに対応)の光強度 $P_{in}(\theta)$ は同一でかつクラッド層外表面からの反射は無視する⁴⁾という近似を行うと、光線追跡法を用いて透過光強度変化が以下のように簡単に計算できる^{3), 4)}。

(a) $n_2(x, t) = n_2 > n_1$ (検知対象分子がない) のとき;

図2(a)のように角度 θ の光線はコア・クラッド境界で次式で与えられる小さな反射率,

$$R(\theta) = \frac{[(n_2(x, t)\cos(\pi/2 - \theta) - n_1\cos(\pi/2 - \theta))^2]}{[n_2(x, t)\cos(\pi/2 - \theta) + n_1\cos(\pi/2 - \theta)]^2} \quad (1)$$

で反射を繰り返しながらセンサーヘッド内を伝播するので、全射出光強度 P_{O1} は,

$$P_{O1} = \sum_{\theta=0}^{\theta_c} [R(\theta)]^{m(\theta)} P_{in}(\theta) \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 θ_c は入射側POFの臨界角で、 $m(\theta)$ はセンサーヘッド内での反射回数とする。

(b) $n_2(x, t) < n_1$ のとき;

このときは、図2(b)のようにコア・クラッド境界での全反射条件を満たす角度 θ_{cs} 以下の光線は反射率 $R(\theta) = 1$ となるので、全射出光強度 P_{O2} は,

$$P_{O2} = \sum_{\theta=0}^{\theta_{cs}} P_{in}(\theta) + \sum_{\theta=\theta_{cs}}^{\theta_c} [R(\theta)]^{m(\theta)} P_{in}(\theta) \quad (3)$$

で与えられる。ただし、 $\theta_{cs} = \pi/2 - \cos^{-1}(n_2(x, t)/n_1)$ である。

この2式の比、すなわち、検知対象分子の有無による透過光強度変化率 P_{O2}/P_{O1} がその濃度特性を直接表し、他部分の損失などの影響は入らない。また、コアポリマーとクラッドポリマーの屈折率温度特性が類似の場合には、その屈折率差 Δn の温度特性は平坦になるので、センサー感度

図2 リーキー・導波変換 POF 型センサーの動作モデル

を与える上記の透過光強度変化率 P_{O2}/P_{O1} の温度依存性は非常に小さいという利点も有することになる。

3. リーキー・導波変換 POF 型光センサーの動作実験

市販のPOFの多くはコアにポリメタクリル酸メチル(PMMA, $n_D=1.489$)を用いているので、膨潤性ポリマークラッド材料によっては Δn を小さくするために屈折率の小さなポリマーを混合して調整する必要がある。ここではポリフッ化ビリデン(PVDF, $n_D=1.420$)を屈折率調整用に用いた。このPVDFを混合した各種膨潤性ポリマーをセンシングクラッド層にもつセンサー応答を以下に示す。

3.1 POF アルカン系燃料漏れセンサー

ガソリンやプロパンガスなどのアルカン系燃料漏れPOFセンサー用クラッド材としてはPIP/PVDF(3:1)混合系、 $n_2=1.495$ を用いた。コアにPMMAを用いる場合 $n_1=1.489$ であるので、初期屈折率差は $\Delta n=0.006$ である。このPIP/PVDF(3:1)混合系をシクロヘキサンに対する濃度3%で溶かし、PMMAコア上にディップコートした。このセンサーヘッドを室温でよく乾燥させた後、チェンバー内にセットし、図3のような非常に簡単な実験系で光センシング特性を測定した。LED光源の波長は可視域であればとくに限定しなくともよい。図4はチェンバー内への濃度5%プロパンガスの注入、排気に対する応答であるが、爆発限界(7%)以下の濃度が応答速度約30

図3 実験系

図4 5%プロパンガスの検出特性

図5 ガソリン蒸気検出特性

図6 POF アルコールセンサーの応答

図7 POF 湿度センサーの応答

秒で検出できることがわかる。現在のところ、プロパンからオクタン、デカンまでのアルカンガスに対する応答は得られたが、メタンガスについてはノイズレベルに隠れている。図5はガソリン蒸気の検出特性³⁾で、直線性の良い検量線が得られた。また、このセンサーヘッドは水分には応答しないので、水分の共存する外部環境や土中での燃料漏れ検出にも利用可能といえる。

3.2 POF アルコールセンサー

ノボラック樹脂はアルコール蒸気に対して膨潤するが、初期屈折率が $n_D=1.61$ と高いので、ここではコア材料としてポリスチレン(PS, $n_D=1.60$)を用いた。とくに、ノボラック樹脂の鉄錯体は黒色膨潤性ポリマー⁴⁾となり、リーキー構造でのクラッド表面からの反射光の戻りがなくなるので感度の向上が図れる。また、初期屈折率差 Δn をより小さくするため、実際のセンシングクラッド層としては、ノボラック樹脂鉄錯体にPVDFを9:1で混合したものをジメチルスルホキシド(DMSO)に溶かしてディップコートし、アルコール用POFセンサーヘッドとした。実験系は図3と同様である。図6はメタノール飽和蒸気注入時と排気時の応答で、繰返し特性も良いことがわかる。メタノールガス濃度としては3%以下の検出も可能であった。Measurement Science Technology に発表した論文⁵⁾には半年で約1,000件のフルテキストダウンロードがあったとの編者からの連絡もあり、国内外で大きく注目されているようである。

3.3 POF 湿度センサー

セルロースを含めて水分で膨潤するポリマーは多数あるが、ここではヒドロキシエチルセルロース(HEC)にPVDFを4:1で混合したものをDMSOに溶かし、PMMAコアファイバ上にディップコートしてセンサーヘッドとした。その初期屈折率は $n_D=n_2=1.492$ で、小さな Δn となっている。このPOF湿度センサーの応答特性を示したのが図7である。立上がり約1秒、立下がり約12秒という速い応答と良い再現性を有しており、実時間湿度測定にも応用可能⁶⁾といえる。図8には得られた湿度検量線を示したが、20~80%RHの広い湿度範囲で高感度の測定がで

図8 POF 湿度のセンサーの特徴

きている。立下がり特性の改善が図れれば、無呼吸症候群などの呼吸状態モニターとしての応用も期待される。

4. おわりに

種々の膨潤性ポリマーをクラッド層とするリーキー・導波変換POF型光ファイバセンサーの構造、動作原理、応答特性例などについて、筆者らの最近の研究例を中心に紹介した。このPOF型光ファイバセンサーは構造が簡便にもかかわらず高感度、高速応答で実用的にもかなり有望といえ、その発展が期待される。しかし、電気電子システム工学系に属する筆者らにとって、目的の検知対象に適する膨潤性ポリマーなどについての知見は乏しく、その探索には苦勞している。高分子学会の方々からの有益なご助言をいただければ幸いである。

文 献

- 1) J. Dakin, B. Culshaw, Ed: "Optical Fiber Sensors," Boston, Artech, 1997, Chapter 8
- 2) G. Vishnoi, M. Morisawa, S. Muto: *Opt. Rev.*, 5, 13 (1998)
- 3) S. Muto, K. Uchiyama, G. Vishnoi, M. Morisawa: *Proc. SPIE*, 3437, 61 (1998)
- 4) M. Morisawa, Y. Amemiya, H. Kohzu, S. Muto: *Proc. of OFS '2000* (2000), p. 318
- 5) M. Morisawa, Y. Amemiya, H. Kohzu, C.X. Liang, S. Muto: *Meas. Sci. Technol.*, 12, 811 (2001)
- 6) S. Muto, O. Suzuki, T. Amano, M. Morisawa: *Meas. Sci. Technol.*, 14 (2003) to be published