ステンレスチューブを母材とする銀中空ファイバの可視光伝送特性の改善

岩井 克全¹, 高久 裕之¹, 宮城 光信¹, 石 芸尉²

¹仙台高等専門学校(〒989-3128 宮城県仙台市青葉区愛子中央四丁目16-1)

²復旦大学(上海市邯郸路220号, 200433)

Improvement of Transmission Properties of Visible Light for Ag Hollow Fiber Based on Stainless Tube

Katsumasa Iwai¹, Hiroyuki Takaku¹, Mitsunobu Miyagi¹, and Yi-Wei Shi²

¹National Institute of Tech., Sendai College, 4-16-1 Ayashicyuo, Aoba-ku, Sendai 989-3128, Japan

²Fudan University 220 Handan road, Shanghai 200433, China

(Received July 27, 2016)

For medical application by using the infrared laser, it is necessary to keep high mechanical strength of the hollow fibers. We chose a stainless tube as the base material for the hollow fibers. In order to reduce roughness of inner surface of stainless tube which causes the additional transmission loss. We proposed a new material to fabricate a low-loss-silver-hollow fiber based on a stainless tube. The new material is an acrylic-silicon resin material which is used as a buffer polymer to the inner walls of stainless tubes for a low-loss characteristic. We also discuss the transmission properties of visible pilot beam and Er: YAG laser light in the silver-hollow fibers. The loss for the 550- μm -bore size, 1-m-length silver-hollow fiber was 5.9dB under straight configuration, and 8.8dB under the configuration of a 180 degree bending with a 20.25-mm bending radius at the wavelength of 650 nm.

Key Words: Hollow fiber, Laser diode, Stainless tube

1. はじめに

可視～赤外波長帯レーザー用としてフレキシブルに伝送可能な伝送路の一つとして、中空ファイバがある¹⁻⁴⁾。中空ファイバでは、空気のコアとクラディング境界で光は全反射しないため、レーザー光は損失を伴って伝搬している。よって、中空ファイバ内面の反射率を高くすれば、低損失な伝送路が実現可能である。実用的な中空ファイバとして、ガラスパイプ内面に銀層とポリマー層を形成したポリマー内装銀中空ファイバがあり⁵⁾、この中空ファイバは、赤外光と同時に可視光も伝送できるという特徴がある⁶⁾。しかし、母材にガラスパイプを用いた中空ファイバは、ガラスパイプ内面に銀薄膜を形成する際に使用する銀鏡反応の溶液が、石英ガラス表面の微小欠陥生成を助長するため、曲げ強度が弱くなることが報告されている⁷⁻¹⁰⁾。そのため、母材として曲げても破断しないステンレスチューブを用いた中空ステンレスファイバの研究が行われてきた¹¹⁾。これまで液相法により、環状オレフィンポリマー(COP)を内面平滑化膜として内装することで内面粗さを大幅に低減した中空ステンレスファイバ(内径1.1 mm, 長さ13 cm)が実現されている¹²⁾。しかし、COPと金属膜の付着力は弱く、また製作したファイバは短尺であり、改善の余地があった。そこで本研究では、ステンレスチューブの内面平滑化に適し

た新しい材料を選択し、その効果を実証する。

2. 内面平滑化膜の選択と銀中空ステンレス短尺ファイバの試作

Fig. 1に、銀中空ステンレスファイバの構造を示す。市販されているステンレスチューブの内面粗さは、0.3～0.9 μm と低減してきているが、まだ散乱損失は大きく、

Fig. 1 Ag/Buffer/SUS hollow fiber.

伝送効率は低い。そこで銀膜を成膜する前に、内面粗さの低減を図る。銀中空ステンレスファイバを製作する上では、内面平滑化膜の作用を持つポリマーを最初に、ステンレスチューブ(SUS)に内装し、その後に銀鏡反応によって銀膜(Ag)を、成膜する必要がある。この際、ステンレスチューブと内面平滑化膜としてのポリマー、ポリマー上に成膜される銀膜の接着性が重要な課題となる。

低損失な銀中空ステンレスファイバを実現できれば、その次に、従来より採用されていた送液法によって低損失化用のポリマー(COP)を所定の厚さを持って成膜することで、CO₂レーザー、Er:YAGレーザーなどの赤外レーザー光用の低損失な伝送路を実現できる¹²⁾。

2.1 内面平滑化膜の選択

内面粗さをカバーできる内装平滑化膜に要求される条件としては、

- (1) 厚い膜を成膜できる、または重ね塗りができること。
 - (2) ステンレスチューブと銀膜との付着力が強い。
 - (3) 送液、乾燥によって一様な膜を成膜可能であること。
- が必要である。上記の条件を満たす内面平滑化用ポリマー膜材料を種々検討した結果、シリコンアクリル樹脂が一つの候補であることが分った。このシリコンアクリル樹脂は、金属板へ銀メッキする際の下地材であり、金属膜との付着力に優れたポリマーである。

2.2 銀中空ステンレス短尺ファイバの試作

シリコンアクリル樹脂膜の形成は送液法により行う。まず、内径700 μm 銀中空ファイバに送液速度4 cm/minでシリコンアクリル樹脂溶液の送液を行った。上記の手法により、濃度23.8 wt%のシリコンアクリル樹脂溶液で製作したシリコンアクリル樹脂膜内装銀中空ファイバ(内径700 μm 、長さ30 cm)の可視波長域における損失波長特性をFig. 2に示す。Fig. 2のピークは干渉によるもので

Fig. 2 Measured loss spectra of Acrylic-silicon/Ag/ SiO₂ hollow fibers (700 $\mu\text{m}\phi \times 30$ cm) fabricated by using Acrylic-silicon solution with a concentration of 23.8 wt%, where the thickness of Acrylic-silicon resin film is 0.16 μm . The fibers are excited by the Gaussian beam with a full-width at half-maximum of 10.6°.

ある。ピークとなる波長から幾何光学的手法により、シリコンアクリル樹脂膜の膜厚を推定でき、この場合は、0.16 μm である。この手法を用いて、溶液濃度を変えた場合のシリコンアクリル樹脂膜厚の推定を行った。Fig. 3に、シリコンアクリル樹脂膜の溶液濃度に対する膜厚特性を示す。Fig. 3によれば、約45.5 wt%の溶液を用いれば、1回の成膜で約0.5 μm の膜厚を成膜でき、内面平滑化の効果が期待できる。

内径550 μm 、外径780 μm 、長さ20 cmのステンレスチューブにシリコンアクリル樹脂溶液を送液し、その後、窒素ガスを流量50 ml/minで流しながら、室温乾燥を60分間行った。送液速度は、約8 cm/minである。その後、SnCl₂溶液による前処理を用いた銀鏡反応により銀膜形成を行った。Fig. 4に、銀中空ステンレス短尺ファイバ(内径550 μm 、外径780 μm 、長さ20 cm)の波長損失特性(FWHM10.6°のガウスビームで励振)を示す。これ

Fig. 3 Relationship between concentration of Acrylic-silicone solution and deposited Acrylic-silicone film thickness with a constant coating speed of 4 cm/min for 700- μm -bore fiber.

Fig. 4 Measured loss spectra of Ag/Buffer/SUS hollow fibers (550 $\mu\text{m}\phi \times 20$ cm) fabricated by using Acrylic-silicon solution with various coating times, where the coating times of Buffer film is 1 time (1), 3 times (2), and 4 times (3), respectively. The fibers are excited by the Gaussian beam with a full-width at half-maximum of 10.6°.

によれば、ステンレスチューブに銀膜を成膜することにより、低損失となり、更に、内面平滑化膜としてシリコンアクリル樹脂膜を成膜した銀中空ステンレス短尺ファイバは低損失となった。内装平滑化膜を4回重ね塗りすることで、伝送特性は低損失化していくことが分る。5回の重ね塗りも試みたが、膜の不均一性が増加し、Ag膜を一様に成膜することが困難であり、特性は劣化した。以上の伝送特性をまとめると内面平滑化膜としてのシリコンアクリル樹脂の重ね塗り回数は4回が適当と結論される。

銀鏡反応の前処理として、従来法¹⁾は、母材となるステンレスチューブの内に SnCl_2 溶液を流すことで前処理は完了する。その後、銀鏡反応を行う。 SnCl_2 溶液を流すことで、付着面が活性化され、銀の成膜速度が向上する。本手法では、 SnCl_2 前処理の前に、コンディショニング処理を導入する。コンディショニング処理は、母材表面の SnCl_2 を Sn^{2+} の陽イオンにすることで触媒の吸着を高め、めっきムラを低減する効果がある。コンディショニング処理は、コンディショナー(表面調整剤)溶液をステンレスチューブ内に流すことで完了する。その後、水洗いを3分行い、センシタイザー処理(SnCl_2 処理)を行い、更に、水洗いを3分行い、その後、従来と同様に銀鏡反応を行う。Fig. 5にコンディショニング処理の効果について、処理の有無の比較を短尺ファイバの試作で行った結果を示す。コンディショニング処理の効果により、可視波長域において損失の増加が抑えられており、ファイバを長尺化の際、有効である。

AFM(Atomic Force Microscope)により、製作したAg/Buffer/SUS中空ファイバの銀膜の表面を観察した。AFMで測定した微小面積での平面凹凸の平均値からのずれの二乗平均値を内面粗さとすれば、ステンレスチューブの内面粗さの $0.3\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ から、本手法で $88\sim 142\text{ nm}$ と $1/2\sim 1/10$ 程度減少した。

Fig. 5 Measured loss spectra of Ag/Buffer/SUS hollow fibers ($550\text{ }\mu\text{m}\phi \times 20\text{ cm}$) fabricated by using Acrylic-silicon solution with coating times of 4 times. The fibers are excited by the Gaussian beam with a full-width at half-maximum of 10.6° .

3. 銀中空ステンレスファイバの特性

中空ステンレス短尺ファイバの成果を基に、シリコンアクリル樹脂膜(内装平滑化用)内装中空ステンレスファイバの長尺化を行う。Fig. 6に2本のAg/Buffer/SUS中空ファイバの可視波長域における損失波長特性を示す。Ag膜の成膜は安定に行われ、製作されたAg/Buffer/SUS中空ファイバの損失値は、Ag/SUS中空ファイバより低損失になることが分った。4回の重ね塗りにより損失の増加が抑えられている。可視パイロットビームとして考えているレーザーダイオード光の発振波長 650 nm 付近では、スペクトル上で損失が最大 6 dB 程度低減している。本稿の中空ファイバの主な目的は赤外伝送であり、Fig. 7にAg/Buffer/SUS中空ファイバの赤外損失スペクトルを示す。 CO_2 レーザーの波長 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ では、Ag/SUSの損失値と同程度になることが分った。Er:YAGレーザー

Fig. 6 Measured loss spectra of Ag/Buffer/SUS hollow fibers. The length and inner diameter of fiber are 1 m and $550\text{ }\mu\text{m}$, respectively. The fibers are excited by the Gaussian beam with a full-width at half-maximum of 10.6° .

Fig. 7 Measured loss spectra of Ag/Buffer/SUS hollow fibers. The length and inner diameter of fiber are 1 m and $550\text{ }\mu\text{m}$, respectively. The fibers are excited by the Gaussian beam with a full-width at half-maximum of 12° .

Fig. 8 Loss measurement of hollow fiber for Er: YAG laser light ($\lambda = 2.94 \mu\text{m}$) and laser diode ($\lambda = 650 \text{ nm}$).

の波長 $2.94 \mu\text{m}$ で損失は明らかに小さくなっている。Fig. 7の結果から、本手法は、波長 $8 \mu\text{m}$ までの赤外伝送路として有効であることが分った。

次に、波長 $2.94 \mu\text{m}$ のEr:YAGレーザーと波長 650 nm のレーザーダイオード(LD)を用い、銀中空ステンレスファイバの伝送特性を評価した。測定系をFig. 8に示す。内径 $530 \mu\text{m}$ 、長さ 15 cm の銀中空ファイバを結合ファイバとし、Er:YAGレーザーとLDからの光を内径 $550 \mu\text{m}$ 、外径 $780 \mu\text{m}$ 、長さ 1 m の銀中空ステンレスファイバに入射する。銀中空ステンレスファイバの出力端を曲げ半径 20.25 cm で曲げ、損失評価を行った。測定結果をFig. 9に示す。LD光の伝送損失は、Ag/SUS中空ファイバに比べ、Ag/Buffer/SUS中空ファイバの損失は、直線状態で 2 dB 程度低減し、大きな角度で曲げた場合には、更に大きく低減していることが分る。これは、ステンレスチューブの内面粗さを大幅に低減することができたためである。また、Er:YAGレーザー光の伝送損失は、Ag/Buffer/SUS中空ファイバの場合、直線状態で約 6 dB 、出射端を曲げ半径 20.25 cm で 180 度曲げた状態で、 14 dB 程度であり、Ag/SUS中空ファイバの損失値が、直線で 9 dB 、 180 度曲げで 23 dB であることを比較すると大きく低減している。なお、中空ステンレスファイバへの入射エネルギーは、 40 mJ/pulse 、繰り返し周波数は、 10 Hz 、パルス幅は、 $300 \mu\text{s}$ である。

4. まとめ

ステンレスチューブの内面粗さを低減する手法について検討を行った。シリコンアクリル樹脂膜を内面平滑化膜として使用することにより、内面粗さを大幅に低減した銀膜を形成することに成功した。その結果、可視パイ

Fig. 9 Bending losses of Ag/Buffer/SUS hollow fiber ($550 \mu\text{m}\phi \times 1 \text{ m}$) for Er: YAG laser light ($\lambda = 2.94 \mu\text{m}$) and laser diode ($\lambda = 650 \text{ nm}$). A bending radius of 20.25 cm . Circular ($\circ$) and square ($\square$) plots correspond to laser with a wavelength of 650 nm and $2.94 \mu\text{m}$, respectively.

ロット光を高効率で伝送できる銀中空ステンレスファイバを実現した。

参考文献

- 1) Y. Matsuura, A. Hongo, and M. Miyagi: Appl. Opt. **29** (1990) 2213.
- 2) I. Gannot, S. Schrunder, J. Dror, A. Inberg, T. Ertl, J. Tschepe, G. J. Muller, and N. Groitoru: IEEE Trans. Biomed. Eng. **42** (1995) 967.
- 3) J. A. Harrington: Milestone Series **MS-9** (SPIE, Bellingham, WA, 1990).
- 4) J. E. Melzer and J. A. Harrington: Proc. SPIE **9317** (2015) 93170H-1.
- 5) Y. W. Shi, Y. Wang, Y. Abe, Y. Matsuura, M. Miyagi, S. Sato, M. Taniwaki, and H. Uyama: Appl. Opt. **37** (1998) 7758.
- 6) 阿部 由起雄, 岩井 克全, 豊岡 理人, 片桐 崇史, 金森 亮平, 石 芸尉, 松浦 裕司, 宮城 光信, 大石 純子, 岡上 吉秀: レーザー研究 **30** (2002) 472.
- 7) C. D. Rabbii and J. A. Harrington: Opt. Eng. **38** (1999) 1490.
- 8) Y. W. Shi, Z. Y. Pan, Y. Matsuura, and M. Miyagi: Opt. Laser Technol. **32** (2000) 273.
- 9) 岩井 克全, 阿部 由起雄, 石 芸尉, 松浦 裕司, 宮城 光信, 大石 純子, 岡上 吉秀: レーザー研究 **30** (2002) 255.
- 10) K. Iwai, H. Takaku, M. Miyagi, Y. W. Shi, and Y. Matsuura: Proc. SPIE **9317** (2015) 93170I-1.
- 11) S. Ouyang, Y. W. Shi, Y. Matsuura, and M. Miyagi: Opt. Laser Technol. **35** (2003) 65.
- 12) M. Miyagi and S. Kawakami: J. Lightwave Technol. **LT-2** (1984) 116.