

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04076

研究課題名（和文）各種アルコール検出のための高感度プラスチック光ファイバセンサの開発

研究課題名（英文）Development of a High-Sensitivity Plastic Optical Fiber Sensor for Various Alcohol Detection

研究代表者

森澤 正之（Morisawa, Masayuki）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：30220049

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はアルコールに対して膨潤するノボラック樹脂をクラッドに用い、その屈折率変化を利用したリーキー・導波変換型POFアルコールセンサの高感度化を目的とする。コアポリマにはPMMAを使用するが、PMMAのアルコール吸着を防ぐためPS保護層を導入した。実験的にPS保護層がアルコール吸着を防ぐことを確認した。高感度化は膨潤性クラッド層に適量のフタロシアン銅を色素として添加することによっておこなった。色素添加によりリーキーモード時の透過光を吸収することで感度を向上させることができた。以上、保護ポリマ層の効果と色素ドーピングによる感度向上の可能性を明らかにし、POFアルコールセンサの高性能化に寄与した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、飲酒運転取締用などに半導体式アルコールセンサが広く用いられている。しかし、半導体センサは環境の影響を受けやすくアルコール以外のガスにも反応するため利用できる範囲が限定されている。環境の影響を受けない新たなアルコールセンサの一つとして光ファイバセンサが提案されているが、その多くはガラスファイバ型のためコストが高く、取り扱いが容易でなく、またアルコール選択性に問題がある。本研究は安価で取り扱いの容易なプラスチック光ファイバ(POF)型センサを用いた環境に依存しない簡便で実用可能なアルコールの光学的センシングの実現の可能性を示したところが意義が高いと思われる。

研究成果の概要（英文）：This study aims to enhance the sensitivity of a leaky-waveguide-type POF alcohol sensor by utilizing a novolac resin that swells in response to alcohol as the cladding, thereby exploiting the resulting refractive index change. PMMA is used as the core polymer, but to prevent alcohol absorption by PMMA, a PS protective layer was introduced. Experimentally, it was confirmed that the PS protective layer effectively prevents alcohol absorption. Sensitivity enhancement was achieved by adding an appropriate amount of copper phthalocyanine as a dye to the swelling cladding layer. The dye addition improved sensitivity by absorbing transmitted light during the leaky mode. In conclusion, the effectiveness of the protective polymer layer and the potential for sensitivity improvement through dye doping were demonstrated, contributing to the high performance of the POF alcohol sensor.

研究分野：計測工学，光ファイバセンサ

キーワード：アルコールセンサ 光ファイバセンサ プラスチック光ファイバ 膨潤性ポリマ ノボラック樹脂 エタノール

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

各種アルコールに対するセンシング技術は、さまざまな分野で必要とされている。例えば、飲酒運転の取り締まりのための呼気中エタノール濃度(検出濃度 0.15mg/L)の測定、ワインなどの酒類の品質管理における液体中アルコールの測定、ダイレクトメタノール燃料電池におけるメタノールの漏れ検出および濃度のリアルタイム測定、印刷用インクや塗料の溶剤、工業用洗浄剤として使われるイソプロピルアルコールの大気中濃度測定(作業環境許容濃度勧告値 200ppm)などが挙げられる。

現在、飲酒運転取締用には半導体式アルコールセンサが広く用いられている。しかし、半導体センサは環境の影響を受けやすく、アルコール以外のガスにも反応するため、利用範囲が限定されている。環境の影響を受けない新たなアルコールセンサとして、光ファイバセンサが提案されているが、多くはガラスファイバ型であり、コストが高く取り扱いが容易でなく、またアルコール選択性に問題がある。

我々は、ガラス光ファイバよりも安価で取り扱いが容易なプラスチック光ファイバ(POF)型のプロパン、ヘキサン、アンモニア、湿度、アルコールなどの各種センサを研究し、電気式センサや従来の光ファイバセンサとは異なる利用の可能性を示唆してきた。POF型アルコールセンサの実用化には感度向上が必須であり、これまで湿度やヘキサンのPOFセンサに関して様々な高感度化の手法を開発してきた知見を活用することで、POF型アルコールセンサの高感度化が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、アルコールに対して膨潤を示すノボラック樹脂をクラッドに用いたPOFアルコールセンサの実現とその高感度化である。本センサはノボラック樹脂のアルコールによる膨潤に伴う屈折率低下を利用し、その初期屈折率を調整することで以下のようにリーキー・導波変換型光ファイバとして動作させる。

【アルコールがない場合】クラッドの屈折率はコアのそれより高いため、POFセンサは漏れ型(リーキー)導波路として動作する。したがってPOFセンサヘッドの透過光強度は小さい。

【アルコールの存在下】膨潤によるクラッド屈折率の減少によりクラッドとコアの屈折率が逆転し、センサは導波モードで動作する。よって、アルカン濃度の増加で透過光強度は著しく上昇する。

POFのコアポリマには、最も一般的に使用されるポリメチルメタクリレート(PMMA)が望ましいが、PMMAはエタノールなどの一部アルコールを吸着する特性がある。そのため、そのまま使用するとアルコールがPOFセンサ中に残留し、可逆的な応答を示さない恐れがある。そこでその対策として、コアとクラッドの間に保護ポリマ層を形成することを試みた。

我々は、これまでリーキー・導波変換型POFセンサとしてアルカンセンサや湿度センサの研究に取り組んできた。その結果、膨潤性ポリマに色素をドープすることで検出感度が向上することを明らかにしてきた。膨潤性ポリマクラッドに色素をドープしないPOFセンサの場合、コアからクラッドへ漏れた光がクラッドと空気の表面で全反射してコアに戻るため、リーキーモード時の透過光強度が強くなり、導波モード時との差が小さくなり感度が低下する。これに対してクラッドに適量の色素をドープすると漏れ光を吸収するため、リーキーモード時の透過光強度が小さくなり、感度が向上する。

本研究は、アルコール保護ポリマ層としてポリスチレン(PS)を用いた色素ドープノボラック樹脂ポリマをクラッドに持つPOFアルコールセンサを作成し、そのエタノールに対する応答などを調査するものである。

### 3. 研究の方法

#### (1) POFアルコールセンサの動作原理

本研究で用いる膨潤型POFアルコールセンサはPMMAコア上にコアへのアルコール吸着を防ぐ保護ポリマ層と、膨潤性クラッド層を塗布した構造を持つ。保護ポリマ層はアルコールに対して吸着・溶解せず、PMMAと膨潤性クラッド層より大きな屈折率1.59を持つポリスチレンを使用する。膨潤性クラッド層にはアルコールに膨潤するノボラック樹脂と低屈折率ポリマであるポリフッ化ビニリデン樹脂(Poly Vinylidene Fluoride: PVDF)をブレンドしている。これは膨潤性クラッド層の屈折率をコアの屈折率よりわずかに大きくなるように調整している。

膨潤型POFアルコールセンサの動作原理を図1に示す。空気中にアルコール蒸気が少ないとき、図1(a)に示すようにコアの屈折率は膨潤性クラッド層の屈折率よりわずかに小さい状態である。また、保護ポリマ層の屈折率はコアと膨潤性クラッド層の両者よりも大きい。この時、スネルの法則より、コアと保護ポリマ層との境界面、及び保護ポリマ層と膨潤性クラッド層との境界面で式(1)、式(2)に示すように反射する。

$$\sin \theta_{PS} = \frac{n_{core}}{n_{PS}} \sin \theta_{core} \quad (1)$$

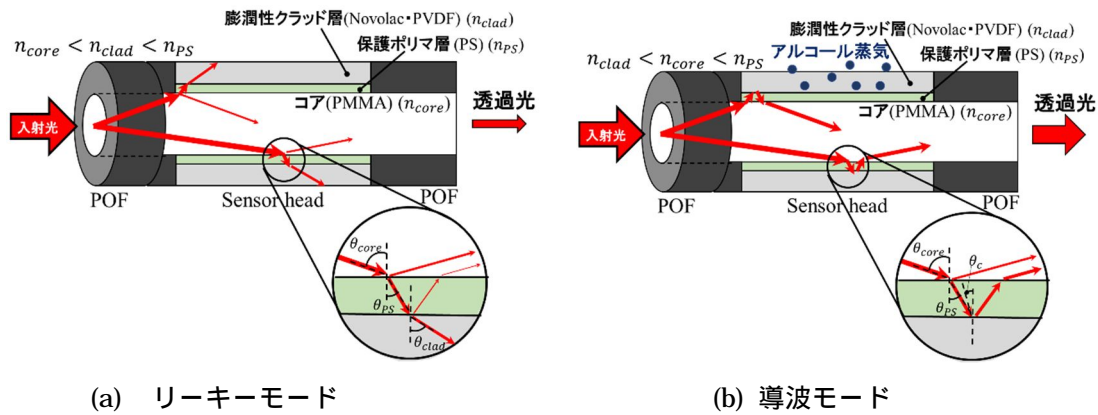


図 1 POF アルコールセンサの動作原理

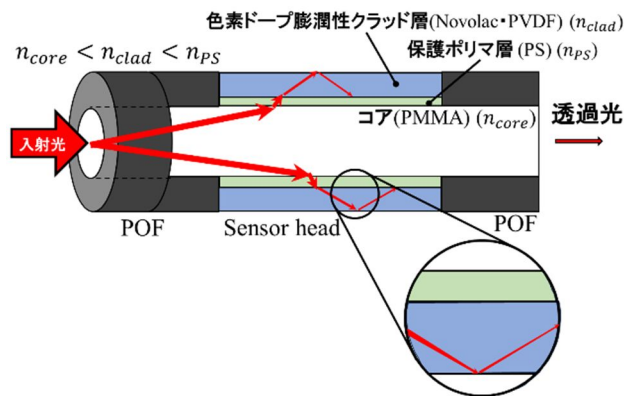


図 2 色素ドーブによる効果

$$\sin \theta_{clad} = \frac{n_{PS}}{n_{clad}} \sin \theta_{PS} \quad (2)$$

式 (1) (2) を整理すると式 (3) のようにクラッドの反射角は示される。

$$\sin \theta_{clad} = \frac{n_{core}}{n_{clad}} \sin \theta_{core} \quad (3)$$

コア・保護ポリマ層・膨潤性クラッド層の屈折率の関係は  $n_{core} < n_{clad} < n_{PS}$  であるため、式 (1) (2) より導波光はコア側から保護ポリマへ、保護ポリマ層から膨潤性クラッド層に漏れながら伝搬する。したがって、透過光の大きさは入射光と比べて小さくなり、POF センサはリーキーモードとして動作する。

これに対し、図 1 (b) のように空気中のアルコール蒸気が多くなると膨潤性クラッド層が膨潤し、屈折率がコアよりも小さくなる。コア・保護ポリマ層・膨潤性クラッド層の屈折率関係は  $n_{clad} < n_{core} < n_{PS}$  となる。式 (3) より、保護ポリマ層と膨潤性クラッド層の境界面にあたる光の全反射条件は、保護ポリマ層の屈折率には依存せず、コアと膨潤性クラッドの屈折率のみで決まる。したがって、臨界角  $\theta_c$  より大きい角度で保護ポリマ層と膨潤性クラッド層の境界面にあたる光は全反射しながら伝搬する。臨界角  $\theta_c$  は式 (4) に示される。

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_{clad}}{n_{core}} \quad (4)$$

クラッドの屈折率が小さくなるほど、臨界角は小さく全反射する光の入射角の範囲が大きくなるため、空気中のアルコール濃度が多くなるほど透過光強度は上昇する。このように光が導波する場合、POF センサは導波モードとして動作し、アルコール濃度が多くなるほど透過光強度はリーキーモードと比べて上昇する。

以上のように、空気中のアルコール濃度によって、リーキーモードと導波モードは切り替わり、透過光強度に変化が生じる。この 2 つのモードの透過光強度の比を測定することでアルコール蒸気を検知することができる。

## (2) クラッドへの色素ドーブによるセンサ感度向上

保護ポリマ層を形成した POF アルコールセンサをより高感度化するために、センシングクラ

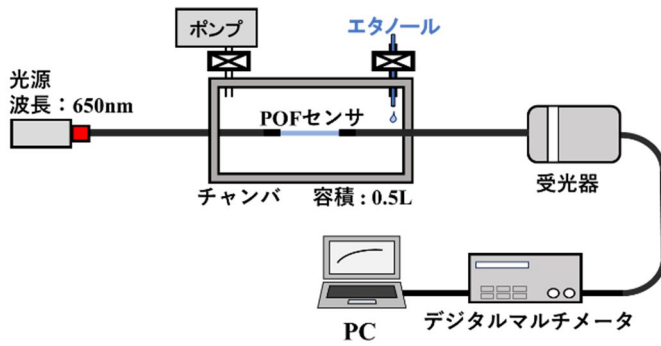
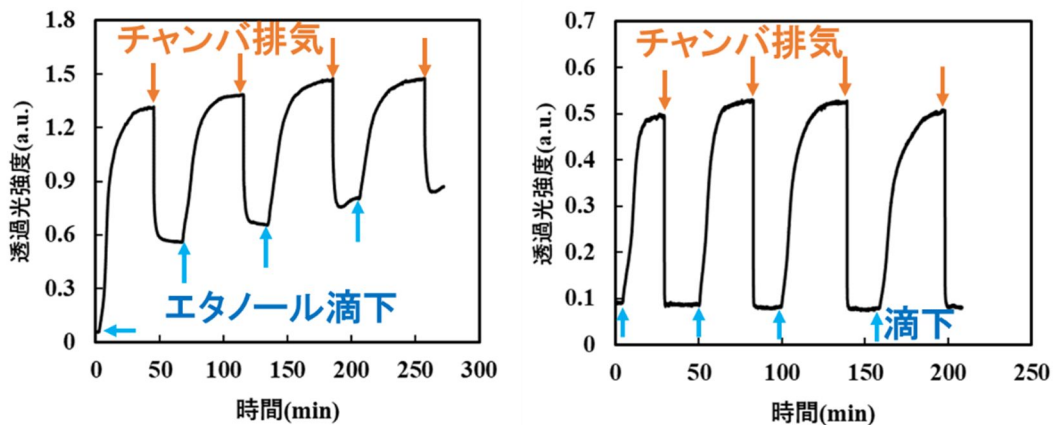


図3 実験系



(a) PS 保護層無し

(b) PS 保護層有り

図4 POF アルコールセンサのエタノールに対する時間応答

ッドへの色素ドーブを行う。色素ドーブによる効果を図2に示す。センサがリーキーモードとして動作するとき、導波光が膨潤性クラッド層に漏れ出た後、空気との境界面で一部光がコア側に反射する。この光を色素ドーブによって吸収することで、リーキーモード時の透過光強度はさらに減少する。センサが導波モードとして動作するとき、導波光は保護ポリマ層と膨潤性クラッド層の境界面で全反射するため、色素ドーブによる影響はリーキーモード時と比べて小さい。したがって、リーキーモード時と導波モード時の透過光強度比が大きくなるためセンサ感度向上の効果がある。

本研究では、膨潤性ポリマとの化学的な反応なども考えて数種類の色素で実験を行った。色素には光源の波長 650nm を吸収するブリリアントブルー (Brilliant Blue : BB) とフタロシアニン銅 (Copper Phthalocyanine : CuPc) を用いた。

### (3) POF アルコールセンサの作成手順と測定系

PS 保護層の効果を検証するために、PMMA コア上に膨潤性ポリマクラッドのみがある POF センサと、コアとクラッド間に PS 保護層のある POF センサの 2 種を作成して比較を行った。センサの作成は PMMA コア上に、ポリスチレンを溶かした溶液およびノボラック樹脂と PVDF を溶かした溶液をそれぞれディップコートすることで行った。ディップコート後は溶媒を蒸発させるために約 24 時間乾燥させた。なおノボラック樹脂はフェノールとホルムアルデヒドから自ら合成して準備した。色素ドーブ POF センサは、ノボラック・PVDF 混合溶液に BB または CuPC を加えた溶液を用いてクラッドを形成することによって作成した。

作成した POF センサは図3に示す実験系で測定を行った。測定時にチャンバ内にエタノールを滴下し蒸発させることでエタノール蒸気を生成する。エタノール蒸気の濃度は滴下量で変化させた。また排気はエアポンプで行った。

## 4. 研究成果

PS 保護層の効果を示すために、図4にチャンバ内へエタノール 0.20mL (濃度約 0.316 g/L 飽和エタノール濃度の約 15%) の滴下とチャンバの排気を 4 回繰り返したときの POF センサの透過

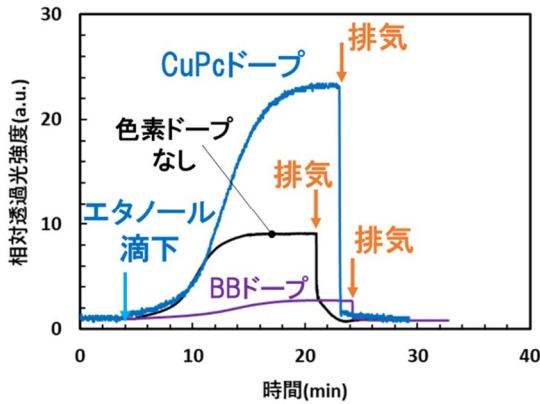


図5 色素ドープPOFセンサの飽和エタノールに対する時間応答

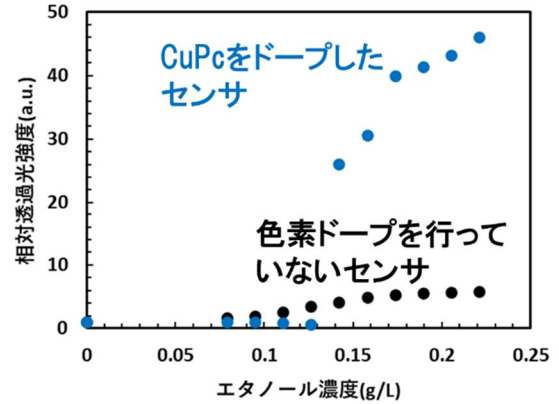


図6 CuPCドープPOFセンサの感度特性

光強度の時間応答を示す。PS 保護層の有る無しにかかわらずエタノール滴下後には透過光強度が上昇し、排気後には減少している。このことからエタノール蒸気によってPOFセンサのリーキーモードと導波モードが切り替わりアルコールのセンシングが行えていることが確認できる。しかし、PS 保護層がないPOFセンサはチャンバ排気後の透過光強度がエタノール滴下前の値まで下がらない。これはPMMAコアにアルコールが吸着し排気後もセンサ内にエタノールが残留しているためである。一方、PS 保護層を持つPOFセンサでは、エタノール滴下前とエタノール蒸気排気後の透過光強度は一定を保っている。すなわち、保護ポリマ層によってコアへのアルコール吸着を防ぐことができ、センサとして適切に動作することが明らかになった。

続いて色素ドープによるセンサ感度向上を確認するために、色素ドープを行っていないPOFセンサ、BBをドープしたPOFセンサ、CuPcをドープしたPOFセンサの3種類のセンサの飽和エタノール濃度に対する応答を図5に示す。BBドープPOFセンサは色素ドープなしセンサと比べても相対透過光強度が下回る結果となった。これは、BBとノボラック樹脂の相性が悪く、膨潤が阻害され、色素ドープの効果が得られていないことが考えられる。対してCuPcドープPOFセンサは、色素なしのPOFセンサに対して著しい感度の向上を示した。以上より適切な色素を選択することによって、リーキー・導波変換型POFアルコールセンサの感度向上が図れることが確認できた。

最後にCuPcドープPOFセンサのエタノール濃度に対する相対透過光を図6に示す。比較のために色素ドープを行っていないPOFセンサの結果を示すが、CuPcをドープすることにより0.13g/L以上の濃度で高い感度を示している。一方その濃度以下では色素ドープなしのセンサに劣っている。これは色素ドープによりコアとクラッドの屈折率差が大きくなり、導波モードに転換する濃度が高くなってしまったためであると考えられる。したがって、コアとクラッドの屈折率調整を行うことにより低濃度のアルコールの検出が可能であることが示唆される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuta Shimura, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 22
2. 論文標題 Improving Measurement Range of a Swellable Polymer-Clad Plastic Fiber Optic Humidity Sensor by Dye Addition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 SENSORS	6. 最初と最後の頁 6315
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s22166315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Naoki Yoda, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Leaky-waveguide-conversion-type POF alkane-gas sensor using carbon-black dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2021 IEEE SENSORS Proceedings	6. 最初と最後の頁 C2P-11-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/SENSORS47087.2021.9639770	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuta Shimura, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Leakage-Waveguide-Type Plastic Optical Fiber Humidity Sensor Using Dye-Doped Swellable Polymers as Cladding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2021 IEEE SENSORS Proceedings	6. 最初と最後の頁 A2P-11-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/SENSORS47087.2021.9639824	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuto Hirai, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 23
2. 論文標題 Two-Wavelength Dye-Doped Swellable Clad POF Humidity Sensor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE SENSORS JOURNAL	6. 最初と最後の頁 8435-8442
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/jsen.2023.3255888	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Tatsuki Amano, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Ethanol Detection Using a Swelling POF Alcohol Sensor with a Protective Polymer Layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proc. of 28th International Conference on Optical Fiber Sensors	6. 最初と最後の頁 Tu3.1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OFS.2023.Tu3.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 志村 優太, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 色素ドーブPVPクラッドを用いた漏れ導波路型POF湿度センサ
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井 佑人, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 2波長色素ドーブ膨潤性クラッド型POF湿度センサの検討
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野樹, 鈴木裕, 森澤正之
2. 発表標題 アルコール遮断膜形成による膨潤型POFアルコールセンサの繰り返し応答改善
3. 学会等名 第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 志村 優太, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 色素ドーブ膨潤性ポリマをクラッドに用いた漏れ導波路型POF湿度センサ
3. 学会等名 第38回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平井 佑人, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 クラッドへの色素ドーブによって生じるPOF湿度センサの感度と動作範囲の変化
3. 学会等名 電子情報通信学会通信ソサイエティ光ファイバ応用技術研究会2021年度第3回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 依田 直樹, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 カーボンブラックを用いたESD法によるPOFアルカンガスセンサ
3. 学会等名 電子情報通信学会通信ソサイエティ光ファイバ応用技術研究会2021年度第3回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 依田 直樹, 鈴木 裕, 森澤 正之
2. 発表標題 カーボンブラックを用いた静電塗布法による2層クラッド型POF アルカンセンサ
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 平井 佑人、鈴木 裕、森澤 正之
2. 発表標題 クラッドへの色素ドーブ量を変化させた POF湿度センサのセンシング特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 裕  (Suzuki Yutaka)  (40516928)	東洋大学・理工学部・准教授    (32663)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------