

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06458

研究課題名(和文)可燃性ガス検出のためのエレクトロスプレー法による多層クラッド型光ファイバセンサ

研究課題名(英文)Plastic Optical Fiber Combustible Gas Sensor with Multi-Layer Cladding Using Electro Spray Deposition Method

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):本研究は、2層構造のクラッドを持つプラスチック光ファイバ(POF)アルカンセンサの改良を目的としたものである。提案するPOFセンサでは、下層クラッドは膨潤性ポリマーをディップコーティング法で成膜した。上層クラッドは、色素を含む膨潤性ポリマ層、および、光散乱層として白濁させた膨潤性ポリマ層の2種類のクラッドをエレクトロスプレー法で成膜した。POFセンサーの原理は、POFの動作がリーキーモードから導波モードに切り替わるときの透過光強度変化である。色素を添加したクラッドや散乱層クラッドを上層に配置することで、リーキーモードでのクラッド漏れ光が、コアに戻るのを防ぐことができ、感度の向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光ファイバセンサを用いた温度や歪みなどの計測は研究が進められているが、化学光ファイバセンサの研究はそれほど多くはない。通常、化学光ファイバセンサは、色素の蛍光などを利用する場合が多い。しかし、色素の劣化などを考えると、長期にわたる使用は問題がある。その点、膨潤現象は劣化が少なく耐久性、繰り返し特性が良い。また、化学光ファイバセンサ作成のためにESD法を用いる研究例は少なく、新たなセンサの実現に向けて意義が高いと思われる。

研究成果の概要(英文):This study was aimed at improving a plastic optical fiber (POF) alkane sensor with a double-layer structure cladding. In the POF sensor, a swelling polymer was deposited through the dip coating method for the lower cladding layer. For the upper cladding, two types of cladding were deposited by electro spray deposition: one with a swollen polymer layer containing dye, and the other with a cloudy light scattering layer without dye. The principle of the POF sensor is to switch its operation from leaky mode to guided mode. Deposition of the dye doped cladding or the scattering layer cladding as the upper layer contributed to the improvement of sensitivity as it is possible to prevent light leaking into the cladding in the leakage mode from returning to the core.

研究分野：計測工学，光ファイバセンサ

キーワード：プラスチック光ファイバ 光ファイバセンサ 膨潤性ポリマ エレクトロスプレー法 アルカン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メタンやプロパンなどのアルカンを含む燃料性ガスは爆発性・可燃性を有しているため、その漏れを検出するためのセンサの開発が重要である。これらの燃料性ガスは、同じくアルカンを含むガソリンなどの可燃性液体も含めて、家庭などでも広く使われている。したがって、センサシステムは一般の人にも安全で簡便に使用することが可能な、防爆性の高い、安価なシステムが望ましい。防爆性の高い検出システムの一つには、光学的なセンサ、特にセンサヘッド部を小型化できる光ファイバセンサがある。光ファイバセンサは、防爆性が高いことはもちろん、電磁障害の多い機器近くでも使用が可能であること、また狭い空間でも設置が可能であることなどから、可燃性ガスに対するセンサとして最適である。加えて、プラスチック光ファイバ(POF)は、軽量、安価、取り扱いが容易という利点を有する。

我々は、これまでプロパンに膨潤を示すポリイソプレン(PIP)をクラッドに持つプラスチック光ファイバ(POF)センサを研究してきた。これはアルカンに対するポリイソプレンの膨潤に伴う屈折率変化を利用するもので、その動作原理は以下の通りである。

【アルカンがない場合】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。

【アルカンの存在下】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。

提案したPOFセンサは爆発限界濃度ぐらゐまで検出・測定が従来の電氣的センサの応答速度以上で可能であることが示された。しかし、ガスセンサとしての実用化を考えると爆発限界濃度の1/10程度のガスの検出が必要であり、さらなる感度の向上が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ディップコーティング法とエレクトロスプレー(ESD)法を併用して2層クラッドを形成することによって、膨潤性ポリマクラッドを持つリーキー・導波変換型POFガスセンサの感度を向上させることである。ESD法とは、静電氣力を利用して、ポリマ溶液などを常温常圧で、ナノサイズの液滴やナノファイバを形成させながら基板に堆積・固定させる手法であり、かける電圧や溶液の流量などを調整することでドライプロセスでのポリマ薄膜の堆積が可能である。提案するセンサは以下の特長を有する。

1. 下層クラッドは、膨潤性ポリマをディップコーティング法を用いて、ポリメチルメタクリレートコア上に形成する。その上に、下層クラッドを侵食しないように、ドライプロセスとなるよう調整されたESD法を用いて、色素をドーブした膨潤性ポリマを積層させ、これを上層クラッドとする。また、別の種類の上層クラッドとして、膨潤性ポリマが白濁化した状態で積層されるようESD法のパラメータを調整し、これを上層クラッドとする。
2. アルカンが存在せずPOFセンサがリーキーモードで動作しているとき、クラッドへ漏れた光はクラッドと空気の表面で全反射してコアに戻ってきてしまう。そのため、リーキーモードと導波モードとの間の透過光強度差が小さくなり、感度の低下を招いてしまう。これを防ぐためには、クラッドに適量の色素をドーブして、漏れ光を吸収させればよいが、そうすると今度は、導波モード時のエバネッセント波も吸収してしまい、やはり、リーキーモードと導波モードとの間の透過光強度差を小さくしてしまう。しかし、クラッドを2層化して上層のみに色素をドーブすれば、漏れモード時のみ吸収が起こり、色素によるエバネッセント波の吸収は生じない。このことから、リーキーモード時と導波モード時のPOFの透過光強度の差が大きくなり、感度の向上が期待できる。
3. 色素ドーブポリマの代わりに、2層化クラッドの上層として白濁した膨潤性ポリマを用いると、上層クラッドは光の散乱層として機能する。この散乱層は、コアからクラッドへの漏れ光を散乱させるので、色素ドーブ上層クラッドによる吸収と同様に漏れ光をコアに戻ることを防ぐ。したがって、感度の向上に関して色素ドーブ上層クラッドと同様の効果を期待できる。
4. ESD法を用いることで、従来用いてきたディップコーティング法よりも薄いクラッド層を均一に作成することが期待でき、POFガスセンサの感度向上が期待できる。

3. 研究の方法

提案するPOFセンサは基本的な作成方法は以下の通りである。

- i. 膨潤性ポリマのPIP、イオン液体をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、ディップコーティング法によりPMMAコア上に塗布し、下層クラッド層を形成する。
- ii. PIP、ブリルアントブルー色素をTHFに溶解し、ESD法により上層クラッド層を塗布する。

本研究は、この方法に基づくPOFセンサを実現するために、以下の点について検討した。

(1) 中間電極を持つ ESD 製膜装置の製作

ESD 法により POF コア上に安定した製膜を行うために、図 1 に示す中間電極を持つ ESD 製膜装置を製作する。中間電極は、対向電極の 10~20mm 程度高い位置に正極でつないでいる。散布されたスプレーは中間電極と対向電極の電位差で中間電極の穴へと集中するため、スプレーの位置を任意に調節できる。また、キャピラリの点から対向電極の面に対して電界が発生する場合に比べ、静電ホールと対向電極が平行平板になることで電界も平行になり、より均一にスプレーを散布することが可能となる。装置は、直流高圧安定化電源(マクセレック(株)AMS-25K02PB)、シリンジポンプ(アズワン SPS-1)、電極、ガラスシリンダから構成される。

(2) イオン液体含有膨潤性ポリマ薄膜による帯電防止の検討

POF コアに用いる PMMA を始めとするポリマは誘電体であるために、ESD 成膜装置の電極間にかける高電圧によって帯電してしまい、その静電反発力によってクラッド層の形成が難しい。そこで、クラッド下層を作成するためのディップコーティング溶液に導電性が極めて高く、有機溶媒との親和性の良いイオン液体を混合することを検討する。イオン液体は常温でも液体である塩であり高い導電性を持つ。本研究では、イオン液体として、トリメチルブチルアンモニウムビスを使用する。クラッド下層の膨潤性ポリマクラッドにイオン液体を含むことによって導電性を高めて、帯電を軽減しながら上位クラッド層を ESD 法で形成する。

(3) POF センサの基本的特性評価

(1)(2)を検討して作成した POF センサの基本的特性を評価する。評価の方法は以下の通りである。

- A) 図 2 に示す実験系を用いて、センサヘッドの感度、応答特性を測定する。
- B) アルカンとしてヘキサンを用いる。密閉したチャンバにヘキサンを滴下し、そのチャンバ内で飽和蒸気に至るヘキサン濃度変化を POF センサで測定する。
- C) クラッド層の厚さ、センサヘッドの直径、長さなどをパラメータとして感度、応答特性の測定を行う。

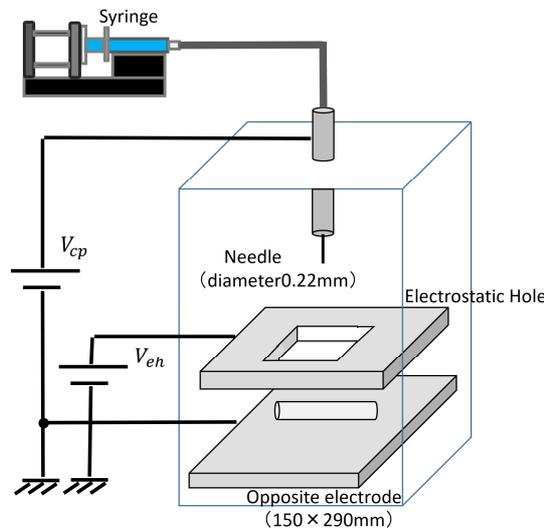


図 1 中間電極を持つ ESD 製膜装置

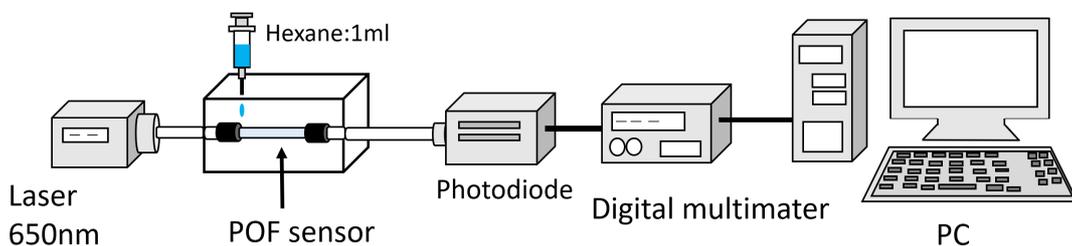


図 2 実験系

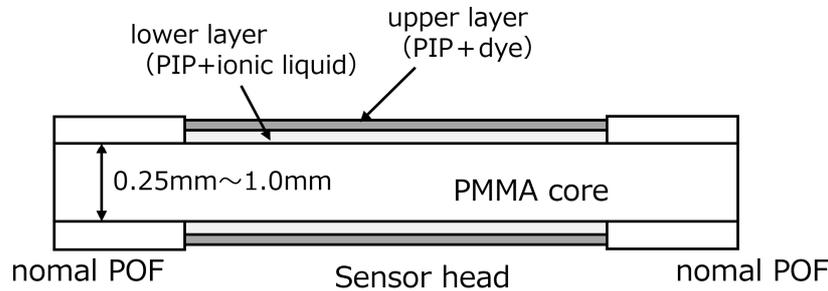


図3 2層クラッドPOFセンサの構造

4. 研究成果

最初に、中間電極を持つESD製膜装置の製作を行った。キャピラリには注射針（伊藤製作所27G、針長：10mm、内径0.22mm）を使い、アルミパイプを通してチャンバ内で固定している。高圧電源（マクセック株式会社製AMS-25K02PBX1）の正極はクリップでアルミパイプの上部につないでおり、キャピラリから離すことで電界の乱れを防いでいる。対向電極となる金属板にはアルミ板（150*290*3mm）を使用し、接地している。キャピラリにかけられる電圧は7kV～12kVである。中間電極として、対向電極の10～20mm程度高い位置に穴を開けたアルミ板を設置した。中間電極にかけられる電圧は0.5kV～5kVである。キャピラリは、シリンジポンプ（アズワン株式会社製SPS-1）にセットされたチューブを通してシリンジに接続される。中間電極を有するESD製膜装置のキャピラリからの溶液散布は、中間電極のない装置に比べてより均一にスプレーが散布されるとともに、中間電極にかけられる電圧を調整することで、スプレーの穴への集中度をコントロールすることができた。

次に、2層クラッド型POFセンサの作成を行った。下層クラッドはディップコーティング法でPMMAコア上に塗布して製膜するのであるが、上層クラッドをESD法で製膜するときにクーロン力による反発が起こらないようにするために、PIP溶液にイオン液体のトリメチルブチルアンモニウムビスを混合してディップコーティングを行った。PIPの濃度は5%、トリメチルブチルアンモニウムビスの濃度は0.5%、ディッピング速度は8mm/sである。トリメチルブチルアンモニウムビスが存在してもクラッド層の形成は可能であり、下層クラッド単層のみのPOFセンサの応答を調べたところ、トリメチルブチルアンモニウムビスのセンサ感度に対する影響は見られなかった。そこでESD法を用いて、ブリリアントブルー色素を含むPIPを上層クラッドとして堆積させた。PIPの濃度は0.25%、ブリリアントブルーの濃度は0.01%である。また、キャピラリの内径は0.22mm、キャピラリへの電圧9kV、中間電極への電圧3kV、針から中間電極までの距離7.5cm、流量4ml/hで塗布時間は30分間である。下層にトリメチルブチルアンモニウムビスを含まないときと比べて、静電スプレーの反発が抑えられて良好な製膜が可能であることが確認できた。作成した2層クラッドPOFセンサの構造を図3に示す。

作成したPOFセンサの飽和ヘキサン蒸気に対する透過光強度変化を図4に示す。大気中の透過光強度を1とし、ヘキサン濃度の上昇に伴う透過光強度の相対的な変化を示している。下位層のみのセンサAと上位層を加えたセンサBを比較すると、クラッドを2層化したセンサBは初期光のみが減衰し、感度の向上が見られた。

次に、上層クラッドとして色素ドープ膜ではなく、PIPを白濁化させて散乱層とした2層化クラッドPOFセンサを試みた。上位層を散乱層にするために、ESD法のための溶液の溶媒にはTHFにアセトニトリルを10%加えた。アセトニトリルを加えたのは溶液の誘電率を高めるためであり、これによりスプレーはより広範囲に広がり、白濁したPIP膜が形成される。白濁したPIPクラッド上層は、入ってきたコアからの漏れ光を散乱させることで、コアへ光が戻ることを防ぐことが期待できる。

上層と下層の屈折率の違いによる影響を調べるために、屈折率の異なるポリマーをコーティングして次の4種類のPOFセンサーを作製した。PIP（屈折率1.52）、PMMA（屈折率1.49）、PIP+PMMA（屈折率1.508）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF、屈折率1.42）。

作成したPOFセンサの飽和ヘキサン蒸気に対する透過光強度変化を図5に示す。図5(a)～(c)に示すように、上部層を持つセンサーは、PVDF上部層を除く上部層を持たないセンサーに比べて、ヘキサンの注入前後の透過光強度比が大きくなっている。この結果は、散乱層の存在により感度が向上していることを示している。一方、PVDF上層の場合は、図5(d)に示すように、透過光強度比に差が見られなかった。これは、上層と下層の屈折率の差が大きいため、上層と下層の界面で反射して散乱層に入る光の量が少ないためと考えられる。また、図5から、下層と上層の屈折率の差が小さいほど、センサーの感度が向上する傾向にあることがわかる。

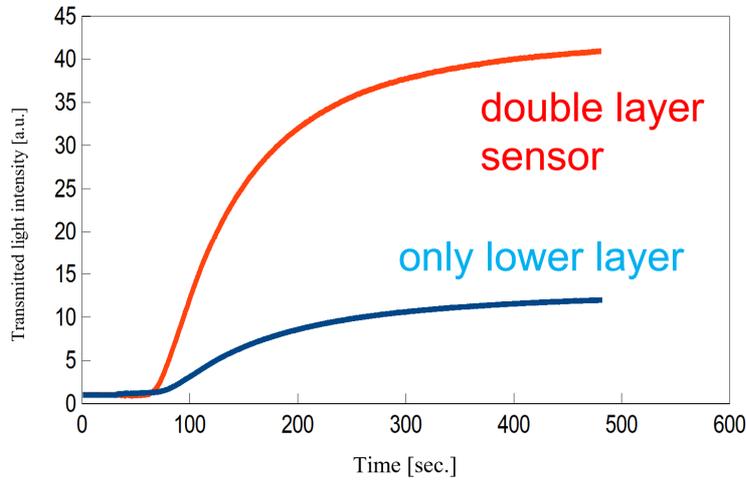
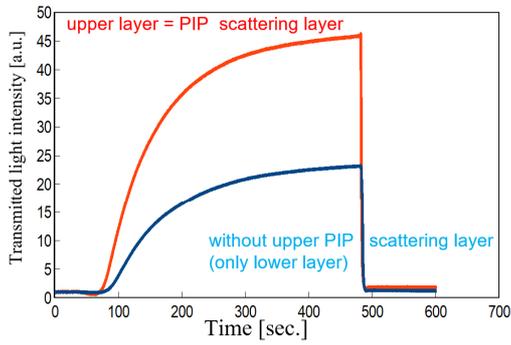
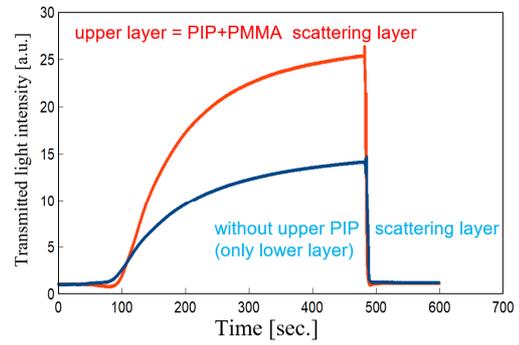


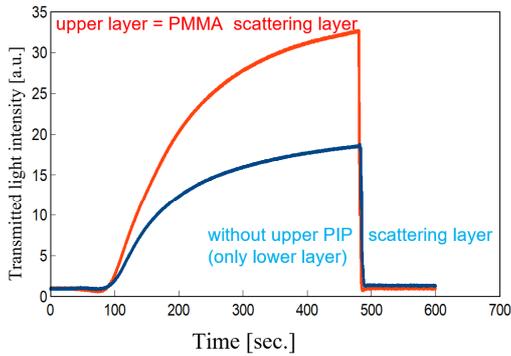
図4 色素ドープ2層クラッドPOFセンサの飽和ヘキサン蒸気に対する透過光強度変化



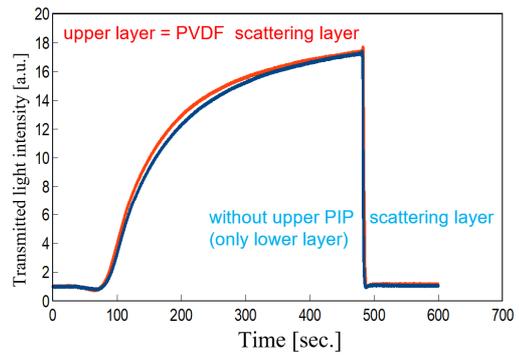
(a) PIP scattering layer



(b) PIP+PMMA scattering layer



(c) PMMA scattering layer



(d) PVDF scattering layer

図5 光散乱上層クラッドを持つPOFセンサの飽和ヘキサン蒸気に対する透過光強度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Daiki Ushida, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Sensitivity Improvement of Plastic Optical Fiber Alkane Sensor Using Narrow and Concave Construction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The 28th International Conference on Plastic Optical Fibers Proceedings	6. 最初と最後の頁 95-96
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Ryota Ikki, Yutaka Suzuki, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Fabrication of Sensors with Humidity Swelling Polymer for Plastic Optical Fibers by Electro spray Deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The 28th International Conference on Plastic Optical Fibers Proceedings	6. 最初と最後の頁 93-94
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yutaka Suzuki, Akira Nakamura, Masayuki Morisawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Effect of Double Cladding with the use of Scattering Upper Layer on the Sensitivity of Plastic Optical Fiber Alkane Sensors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings 26th International Conference on Optical Fiber Sensors	6. 最初と最後の頁 TuE6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OFS.2018.TuE6	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 森澤正之, 鈴木裕	4. 巻 5
2. 論文標題 プラスチック光ファイバーを用いた化学センシング技術	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 フォトニクスニュース	6. 最初と最後の頁 34-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 牛田大貴, 鈴木裕, 森澤正之
2. 発表標題 凹型くびれ構造によるPOFアルカンセンサの性能向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛田大貴, 鈴木裕, 森澤正之
2. 発表標題 凹型くびれ構造を有するプラスチック光ファイバ湿度センサ
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木裕, 森澤正之
2. 発表標題 膨潤性ポリマーを用いたリーキー・導波変換型POFセンサの開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会予稿集（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 一木亮太, 鈴木裕, 森澤正之
2. 発表標題 帯電の抑制を試みたエレクトロスプレー法によるプラスチック光ファイバ湿度センサの作成
3. 学会等名 第35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 2018年

1. 発表者名 一木亮太 鈴木裕 森澤正之
2. 発表標題 エレクトロスプレー法を用いた呼気検出のためのプラスチック光ファイバ湿度センサ
3. 学会等名 第37 回日本生体医工学会甲信越支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村耀 鈴木裕 森澤正之
2. 発表標題 呼気中メタンガス測定のための散乱層を付与した膨潤性クラッド型POF アルカンセンサ
3. 学会等名 第37 回日本生体医工学会甲信越支部大会
4. 発表年 2018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)	山梨大学・大学院総合研究部・准教授 (13501)	

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
---------	---------