

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13501  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2013～2016  
課題番号：25420404  
研究課題名(和文) エレクトロスプレー法を用いた膨潤性ポリマ型光ファイバセンサによる可燃性ガス検出

研究課題名(英文) The plastic optical fiber alkane gas sensors with swelling polymer cladding using electrospray deposition

研究代表者  
森澤 正之 (MORISAWA, Masayuki)  
山梨大学・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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、膨潤性ポリマクラッドによるリーキー・導波変換型POFガスセンサの感度と応答速度を向上させるために、膨潤性ポリマクラッドの形成をエレクトロスプレーデポジション法(ESD法)を用いて行うPOFガスセンサの開発を目的とする。本研究では、最初にエレクトロスプレー装置を作成し、次に、膨潤性ポリマが静電スプレー可能かどうかを検討し、その結果をもとにPOFセンサを作製した。作製したセンサは従来のもものと比較して、感度の向上が見られ、特にESD法によるクラッドの多層化がより効果的であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the sensitivity and response time of a leaky-waveguide conversion type POF gas sensor by swelling polymer clad, this research aims at developing the POF gas sensor which forms swelling polymer clad by using electrospray deposition method (ESD method). In this study, an electrospray device was built at first, a consideration whether the swelling polymer was electrostatic-sprayable was done next, and then a POF sensor was manufactured based on the result. Compared the POF sensor with the conventional ones, the improvement of the sensitivity was observed, and it clearly showed that especially multilayered cladding by ESD method was more effective.

研究分野：計測工学、光ファイバセンサ

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

## 1. 研究開始当初の背景

プロパンなどの燃料性ガスや、アルコール、灯油、ガソリンなどの可燃性液体は家庭をはじめ広く使われている。これらは爆発性・可燃性を有しているため、その漏れを検出するために防爆性の高い光学的なセンサ、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望まれている。

光ファイバセンサは、防爆性が高いことはもちろん、電磁障害の多い器機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。

我々は、これまでプロパンに膨潤を示すポリイソブレンやアルコールに膨潤を示すノボラック樹脂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。その結果、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。

感度向上のためには、クラッド層を薄く均一につけることや、多層化が効果的である。しかし、ディップコーティング法では、ファイバコアポリマ側面に膜厚が 3 μm 以下の均一な膨潤性ポリマクラッド層を付着させるのが困難であり、また、ウェットプロセスであるが故に多層化が困難であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、膨潤性ポリマクラッド型 POF ガスセンサの感度と応答速度を向上させるために、膨潤性ポリマクラッドの作製にエレクトロスプレーデポジション法(ESD 法)を用いた POF ガスセンサの開発を目的とする。ESD 法は、静電気力を利用して、ポリマ溶液などを常温常圧で、ナノサイズのパーティクル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る。ESD 法を用いることにより、従来用いてい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ること、また印加電圧やスプレー量を調整することでドライプロセスとして製膜が可能で有り、クラッド薄膜の多層化が可能であることから、POF ガスセンサの感度向上が期待できる。

具体的に、本研究では以下のことを目的とする。

(1) ESD 法を用いて薄膜を作成する場合、電極間電圧、距離、基板温度などが重要となる。しかし、ESD 法を用いた膨潤性ポリマの薄膜作成報告は見られない。そこで、まずは平板ガラス基板や平板 PMMA 基板上に ESD 法を用いて、膨潤性ポリマ(ポリイソブレン、ノボラック樹脂)を含むブレンドポリマ膜を作成し、作成に最適の電圧、距離などを明らかにする。

(2) PMMA ファイバコア上に ESD 法によりポリイソブレン含むブレンドポリマを積層し、プロパンに対する応答を測定し、ディップコーティング法で作成したものとを優劣を明らかにするとともに、爆発限界以下の濃度測定が可能な光ファイバセンサを実現する。

(3) クラッドの多層化によるセンサの高感度化を図る。

本研究で開発している POF センサはリーキー導波変換型の動作を行うものである。すなわち、アルカンが存在しない場合、クラッドの屈折率はコアよりも大きく、光は漏れモードで伝播し、出力光は小さい。対して、アルカンがある状態ではクラッドが膨潤してその屈折率が低下し、POF は導波モードに変換し、出力光が上昇する。漏れモードと導波モードの出力光強度差によりアルカンを検出するため、漏れモード時のクラッド漏れ光が、コアに戻ってこないようにすることが肝要である。そのための有効な方法がクラッドの多層化である。これは、膨潤性ポリマクラッド層を、無色の下位層と色素のドーブされている上位層から構成することにより、漏れモードのときのクラッドへの漏れ光を上位層の色素で吸収させて空気との境界面で全反射光をコアに戻らないようにさせるものである。さらに、無色の下位層をエバネッセント波の領域よりも十分に厚くすることにより、導波モード時のエバネッセント波の吸収を起こさないようにすると、両モード間での光強度差を大きくすることができ、感度の向上が目指せる。クラッドの多層化はディップコーティング法のようなウェットプロセスでは、困難であるが、ESD 法を用いることで任意の厚さの多層膜形成が期待できる。

## 3. 研究の方法

### (1) ESD 製膜装置の製作

ESD 法による製膜を行うために、最初に、直流高圧安定化電源(マクセック(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エレクトロスプレー製膜装置を製作した。製膜装置は電極形状、電極間距離などの調整が必要であったので、ガラスシリンダに色素を溶解したエタノールまたは蒸留水を入れ、これに高電界をかけて紙を設置した対向電極へのエレクトロスプレーを行い、色素の付着状態から溶液の散布状態を確認した。その色素の付着形状が対称かつ一様になるように電極形状、電極間距離などの調整を行った。

### (2) ESD 法によるポリマ薄膜作成

まずは平板基板(ガラス、PMMA など)上への膨潤性ポリマの製膜を試みた。ポリマは最初に試験的に PMMA 薄膜の作成を行い、その後、

膨潤性ポリマとしてポリイソブレン，ポリビニルピロリドン薄膜の作成を行った。ESD 法は帯電による溶液液滴内部の反発力を利用して，ナノオーダーの液滴を生成する方法であるため，基板に導電性がないと基板が帯電してしまい，薄膜形成に支障がある。特にポリマ基板の場合は，高電界中に置くと強く帯電するため，エレクトロスプレーが帯電基板との静電気反発力で基板を避けてしまう。それを避けるために，適切な印加電圧，キャピラリーと対向電極間距離などのパラメータの探索を行った。

### (3) ESD 法による膨潤性ポリマクラッド型 POF ガスセンサの作成と基本的特性評価

次に，直径 0.5mm の POF 上に，ESD 法による膨潤性ポリマクラッドのコーティングを試みた。図 1 に示す実験系を用いて，センサヘッドの感度，応答特性を測定した。

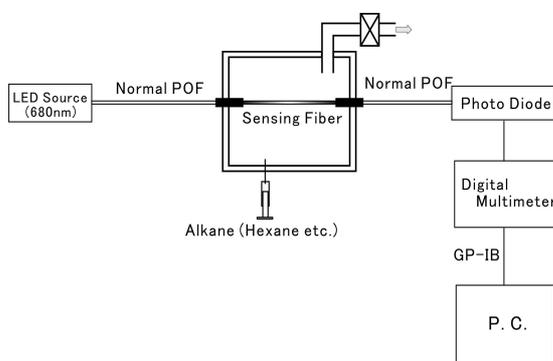


図 1 実験系

### (4) ESD 法を用いたクラッドの多層化による POF アルカンセンサの高感度化

直径 0.5mm の POF 上に，ディップコーティング法と ESD 法を組み合わせて多層クラッド型 POF センサの作成を試みた。これは，ディップコーティング法でコーティングした膨潤性ポリマクラッド層（下位層）の上に，上位層として ESD 法によって，色素をドーブした膨潤性ポリマを塗布するものである。この構造により，研究目的で述べたような感度の向上が期待できる。作製した多層型 POF センサの感度，応答特性を，図 1 に示す実験系を用いてこれまでの POF センサとの比較を行った。

## 4. 研究成果

最初に，直流高圧安定化電源(マクセック(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エレクトロスプレー製膜装置を作製し，膨潤性ポリマが静電スプレー可能かどう

かを検討した。膨潤性ポリマであるポリビニルピロリドンは，それが可溶性有機溶媒の誘電率が低いためにエレクトロスプレーの液滴が細分化されず，均一な薄膜化が困難であった。一方，PMMA や膨潤性ポリマのポリイソブレンに関しては，液滴の細分化が見られ，静電塗布が可能であることが確認できた。

次に，ガラス平板基板に対して ESD 法による薄膜形成を試みた。堆積時間を変えて薄膜を作成した後に表面段差計で膜厚を確認したところ，ナノメートルオーダーでの膜厚コントロールが可能であることが確認できた。さらに，平板 PMMA 基板上への堆積を試みたところ，PMMA 基板が高電界によって強く帯電してしまい，静電反発力によってスプレーが基板を避けてしまって堆積が行えなかった。

この問題を解決するために，以下のふたつの方法を検討した。一つ目は，ポリマ基板を界面活性剤によって表面処理を行い，帯電性を低くした後に製膜を行うことである。もう一つは，キャピラリーと対向電極間にスプレーを透過する穴を持つ中間電極を設置することにより，POF などのポリマ基板の帯電をおさえる方法である。中間電極は，対向電極の上方 1cm から 2cm のところに設置し，およそ 1KV の電圧をかける，中間電極がない場合に比べて対向電極上の基板の電界は弱くなり帯電が抑えることができる。これらの対策により，ポリマ基板上への堆積が可能となった。また，中間電極の効果として電界方向がほぼ基板に垂直になることがあり，これによって静電スプレーが安定したため，作成したポリマ薄膜の改善が見られた。

ここまでの成果をもとにして，直径 0.5mm のプラスチック光ファイバ(POF)上に，ESD 法による膨潤性ポリマクラッドのコーティングを試みたが，安定して POF センサの作成が行えた。作成した POF センサのヘキサン飽和蒸気に対する応答を調べたところ，ディップコーティング法により作成された POF センサにくらべて，2 倍程度の感度を持つことが確認された。

最後に，POF アルカンセンサの感度向上の試みとして，クラッドの多層化を試みた。このセンサは，直径 0.5mm，長さ 6cm の POF の中央 3cm の領域に膨潤性ポリマのクラッド層をコーティングすることで作製した。1 層目はテトラヒドロフランに膨潤性ポリマであるポリイソブレンを 5%混ぜた溶液を，引き上げ速度 8mm/s のディップコーティング法でコーティングした。また，ESD 法を使用するときに POF の帯電を防止するためのイオン液体を 10%添加した。2 層目はテトラヒドロフランにポリイソブレンを 5%，プリリアントブルーを 0.25%混ぜた溶液を ESD 法を用いてコーティングした。ESD 法には，針先と対向電極の間に 2×4cm の穴の開いた中間電極を置くことで対向電極との電位差を利用し，スプレーを任意の位置に集中させた。2 層目のコーティングは針への電圧 9kV，中間電極へ

の電圧 3kV 針から中間電極までの距離 7.5cm , POF までの距離 8.9cm , 流量 4ml/h で 30 分間スプレーすることで行った。

図2に作製したセンサの飽和ヘキサン蒸気に対する透過光強度変化を示す。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。

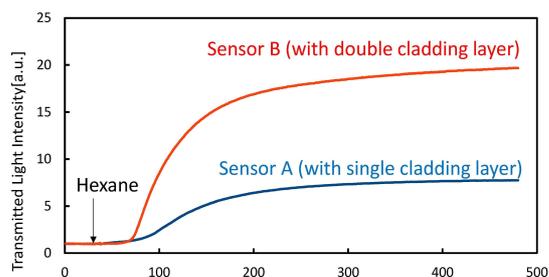


図2 多層型 POF アルカンセンサの応答特性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Akira Nakamura, Yutaka Suzuki and Masayuki Morisawa, Swelling Clad-Type Plastic Optical Fiber Alkane Sensor with Multi-Layer Cladding Using Electro Spray Deposition Method, Proc. of 25th International Conference on Optical Fiber Sensors (PROCEEDINGS OF SPIE Vol.10323), 査読有, 2017.VOL. 10323, 32329, DOI: 10.1117/12.2263258

Masayuki Morisawa, Hiroshi Yamaoka, Yutaka Suzuki, Improvement of POF humidity sensor with swelling polymer cladding via bending, IEEE SENSORS 2016 Proceedings, 査読有, 2016, pp169-171, DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808454

Masayuki Morisawa and Shigeaki Kato, Improvement in response of swelling clad-type POF humidity sensor using a multicladding layer, Proc. of IEEE Sensors 2014 Conference, 査読有, 2014, pp.1799-1802 DOI: 10.1109/ICSENS.2014.6985375

Kazuya Uda, Masayuki Morisawa, A POF ALKANE SENSOR EMPLOYING

ANTIOXIDANT-ADDED SWELLABLE POLYMER CLADDING, Proc. of the 23rd International Conference on Plastic Optical Fibers, 査読有, 2014, submission number: No. 104

[学会発表](計10件)

中村耀, 鈴木裕, 森澤正之, エレクトロスプレー法を用いて散乱層を加えた POF アルカンセンサの性能向上, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年03月14日~2016年03月17日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市),

中村耀, 鈴木裕, 森澤正之, 静電塗布を用いた膨潤性ポリマクラッドの2層化による POF アルカンセンサの感度向上, 第77回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 2016年09月13日~2016年09月16日, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

中村耀, 鈴木裕, 森澤正之, エレクトロスプレー法によるプラスチック光ファイバアルカンセンサのクラッド形成, 平成28年電気学会全国大会講演論文集 pp184-pp185 講演番号 3-129, 2016年03月16日~2016年03月18日, 東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市)

中村耀, 鈴木裕, 森澤正之, エレクトロスプレー法を用いた POF アルカンセンサの改善, 第63回応用物理学会春季学術講演会 講演番号 pp.03-237 20p-P5-12, 2016年03月19日~2016年03月22日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

森澤正之, 宇出和也, 鈴木裕, エレクトロスプレー法を用いた色素ドーブ膨潤性ポリマ型 POF アルカンセンサ, 第76回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 pp.03-322 講演番号 15a-2F-7, 2015年09月13日~2015年09月16日, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

山岡洋, 森澤正之, 膨潤性ポリマーを用いたリーキー・導波変換型 POF 湿度センサの湾曲化による効果, 第55回光波センシング技術研究会講演論文集 pp123-pp128, 2015年06月09日~2015年06月10日, 東京理科大学大森戸記念館(東京都・新宿区)

ESD 法を用いた膨潤性ポリマクラッド型 POF アルカンセンサ, 宇田 和也, 森澤正之, 第75回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 03-586, 18a-C7-6,

2014.9.17-9.20, 北海道大学札幌キャンパス

宇田 和也, 森澤 正之, 可塑剤を添加した膨潤性ポリマクラッドを用いた POF アルカンセンサ, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 05-122, 17a-E8-2, 2014.3.17-3.20, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

宇田和也, 森澤正之, ブレンドポリマを用いた POF アルカンガスセンサの改善, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 05-029, 19a-P2-29, 2013.9.16-9.20, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

森澤 正之, 加藤 繁明, マルチクラッド構造を用いた膨潤性ポリマ型 POF 湿度センサの応答改善, 電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会 ケミカルセンサ研究会, CHS-13-1, 2013 年 8 月 8 日、9 日, 東京工科大学蒲田キャンパス(東京都大田区)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森澤 正之 (MORISAWA, Masayuki)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号: 30220049

### (2) 研究協力者

中村 耀 (NAKAMURA, Akira)

宇出 和也 (UDA, Kazuya)

加藤 繁明 (KATO, Shigeaki)