

氏名	もり さわ まさ ゆき 森 澤 正 之
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年9月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻
学位論文題目	プラスチック光ファイバセンサの動作機構とその応用に関する研究
指導教官	東北大学教授 伊藤 弘昌
論文審査委員	主査 東北大学教授 伊藤 弘昌 東北大学教授 宮城 光信 東北大学教授 横山 弘之

論文内容要旨

光ファイバは、高度情報化社会を支える技術の一つであり、インターネットなどコンピュータネットワークの発達とともに、身近な情報伝送媒体として使われるようになってきた。この優れた伝送媒体である光ファイバは、無誘導性、相互干渉性、防爆性などの特長を有するために当初よりセンサとしても注目されてきた。そして現在までに、圧力、歪み、温度など物理量を対象とした光ファイバセンサは、光学屈折率変化による光路長変化を利用した干渉型光ファイバセンサ、光ファイバジャイロ、ファイバグレーティングを用いたセンサなど広く研究され、実用化にいたっている。それに対して化学量の光ファイバセンサに関しては今後の研究が期待されている。そこで本論文では、化学量光ファイバセンサの実現のためにそれぞれ異なる4種の機構を持つクラッド機能型のプラスチック光ファイバセンサを提案する。

プラスチック光ファイバ(POF)はコア、クラッドともにポリマーで構成された光ファイバであり、石英ファイバに比べて、軽量、高開口数、大口径などの特長を有している。従って、クラッド膜厚に対してコアの直径の大きな光ファイバの作成が容易であり、また、クラッドの薄膜化も可能である。さらに、機能性の付加も容易であるためクラッド機能型光ファイバセンサに適している。

一方、最近の研究による POF の伝播損失と帯域特性の改善によって、POF を用いた 2.5Gb/s、200m 伝送が可能になった。このため、メタルケーブルに代わる建物内などの近距離高速伝送媒体として POF への期待が高まっている。POF センサは POF ネットワークとの整合性が良いため、POF が使用されるであろう家屋内などでの適用が期待される。従って、検出対象としては生活環境に関連する指標、すなわち、湿度、酸素濃度、危険ガスなどが重要であると考えられる。

このような背景のもと、本論文は、ポリマー中にドーブした有機色素の光化学反応を利用する POF 湿度センサ、蛍光消光を利用した POF 酸素センサ、励起エネルギー移動を利用した POF 酸素センサ、ポリマーの膨潤性に伴う屈折率変化を利用するリーキー・導波変換型 POF アルカンセンサおよび

POF アルコールセンサに関する一連の研究を取りまとめたものである。以下にその概要を述べる。

(1) 光化学反応を利用する POF 湿度センサ

水分子との作用によって光吸収度や蛍光を変化させる可逆的な化学反応を起こす色素に、pH の違いによって色変化や蛍光強度変化を起こす指示薬がある。これらの反応は水溶液中で生じるものではあるが、分子の自由度の高いポリマー中でも生じることが実験的に確認できる。そこで、それらの色素のひとつであり中和滴定蛍光指示薬として用いられているウンベリフェロン(UM)をクラッドポリマーにドーブした光ファイバセンサを作成したところ、その蛍光強度は強い湿度依存性を示した。また、水分によって光吸収度を変化させるフェノールレッド(PR)を用いた吸光型 POF 湿度センサも併せて作成したが、UM ドーブ蛍光型 POF センサと同様に湿度全域に亘って高い感度を持つことが明らかになった。一例として UM ドーブ蛍光型 POF 湿度センサの感度特性を図 1 に示す。

本 POF センサの大きな特長に、蛍光型 POF センサで 2 秒から 5 秒、吸光型で 5 秒から 10 秒という速い応答性がある。これに着目し、応用として人間の呼吸状態のモニタシステムを試作した。これは呼気中に含まれる水分量の変化を検出することで呼吸波形をモニタするものであるが、実験の結果、特に UM ドーブ蛍光型 POF 湿度センサを用いることにより、咳などの 1 秒未満の呼吸変化をも正確に捉えることが可能であることが明らかになった。

(2) 蛍光消光型 POF 酸素センサ

一般に、蛍光色素に酸素分子が作用すると、色素の励起三重項状態 T_1 と基底 3 重項状態にある酸素分子とが相互作用して新しい準位を作る。その結果、励起一重項状態 S_1 の色素分子がこの準位にエネルギー移動を起こして蛍光を減ずる、酸素蛍光消光を起こす。ポリマー中でこの酸素蛍光消光を示す色素を探したところ、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)が適していることが確認された。そこで、DPA ドーブクラッドポリマーを用いた POF 酸素センサを作成したところ濃度全域に亘って良好

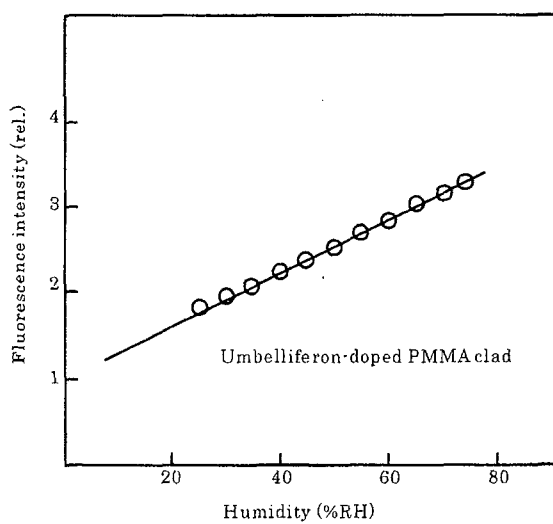


図1 蛍光型POF湿度センサの感度特性

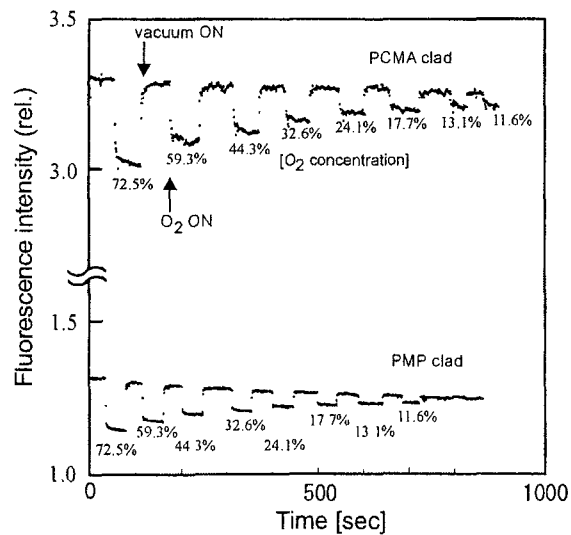


図2 蛍光消光型POF酸素センサの応答

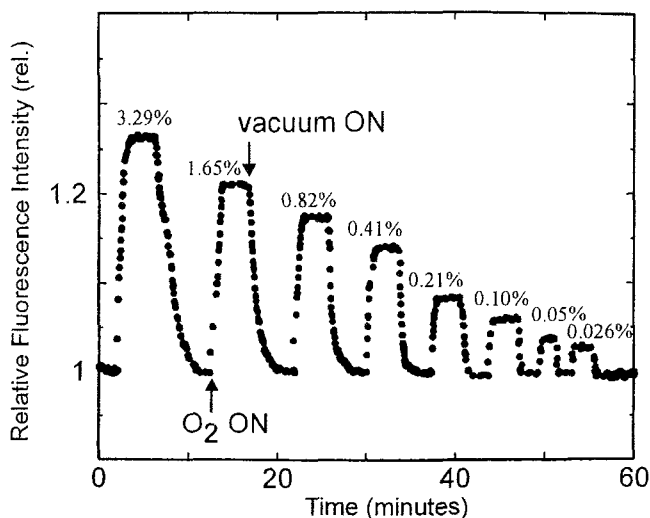


図3 増光型POF酸素センサの応答

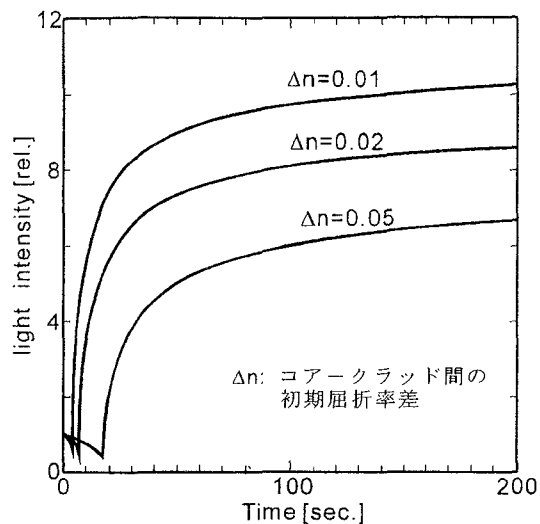


図4 POFアルカンセンサのシミュレーション結果

な応答が得られたが、クラッドポリマーによって POF 酸素センサの酸素に対する応答、検出特性が大きく変わることもまた確認された。図 2 に蛍光消光型 POF 酸素センサの特性の一例を示す。図よりポリマー中に 1-メントール基を持つポリシクロヘキシルメタクリレート(PCMA)をクラッドとする POF センサがポリ 4 メチル 1 ペンテン(PMP)をクラッドとするものよりも蛍光強度、変化量ともに大きいことが明らかであり、クラッドポリマーの分子構造が大きく影響することがわかる。

(3) 励起エネルギー移動型 POF 酸素センサ

有機色素分子を S_2 準位まで励起すると、その一部が S_2 準位から T_2 準位に移動する。この T_2 準位の色素分子は、基底三重項状態の酸素分子を励起一重項酸素分子へ励起させる。有機色素の中には、この励起された酸素分子によって基底状態 S_0 から S_1 に励起し、その蛍光を増大させるものがある。そのひとつに、テトラフェニルポリフィン(TPP)がある。この TPP をセンシング機能材料としてクラッドにドーピングして用いると、酸素の存在によって蛍光が増光する POF 酸素センサが実現できる。図 3 に増光型 POF 酸素センサの酸素濃度に対する蛍光強度変化を示すが、酸素濃度 0.1% 以下の低濃度においても酸素の検出が十分可能であることがわかる。さらに、本 POF センサを用いて、環境指数として重要な水中溶存酸素の測定が可能であることもまた実験的に確認した。

(4) 膨潤性クラッドポリマーPOF アルカン・アルコールセンサ

ポリイソプレンなどのゴム状高分子は、アルカンなどの無極性分子によって膨潤し、その体積膨張は光学屈折率の低下を引き起こす。この膨潤性ポリマーをクラッドに用いて、その屈折率がコアよりもわずかに高くなるようにしておくと、POF を透過する光はリーキーモードで導波する。ここでアルカンによる膨潤によってクラッドの屈折率が低下すると、コアの屈折率との逆転が起こり、POF を通る光は導波モードで透過するようになる。マルチモード光ファイバではクラッドの屈折率の低下に

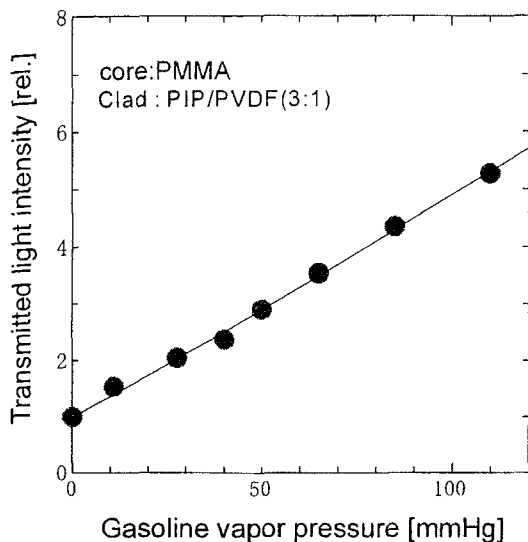


図5 POFアルカンセンサのガソリンに対する感度特性

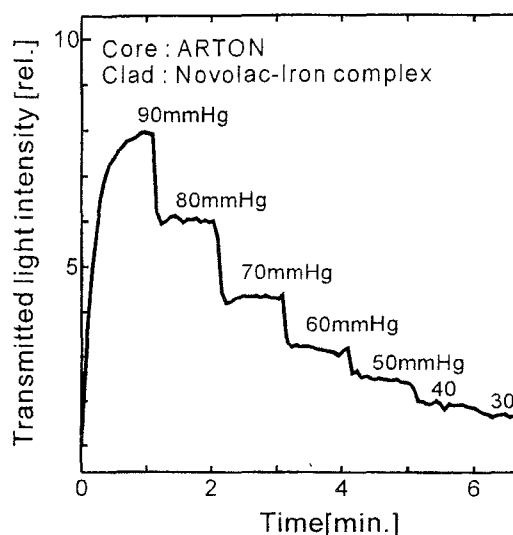


図6 POFアルコールセンサのメタノールに対する

つれて導波するモードが次第に増えていくため、透過光強度はアルカンの濃度が高くなるに
 続的に増加していく。この動作を検証するために、光線追跡法を用いて、アルカン蒸気に暴
 きの本 POF センサ透過光強度の時間変化シミュレーションを行った。結果を図4に示すか
 ド・コア間の初期屈折率差の調整が感度、応答速度ともに重要であることがわかる。そこ
 PMMA,クラッドにポリイソブレンと PVDF を混合してコアとクラッドの屈折率差を 0.00
 たブレンドポリマーを用いた POF アルカンセンサを作成した。図5にアルカン類を主成分
 ソリン濃度に対する透過光強度を示すが、濃度全域で直線性の良い結果を示している。ま
 センサは繰り返し動作も良好で、経時変化もほとんど見られない。

一方、アルコールに対してはノボラック樹脂が膨潤性を示す。そこで、黒色のノボラック
 クラッドに用いた POF アルコールセンサを作成した。ノボラック樹脂の膨潤の速度は遅い
 クラッド膜厚を 3 μ m 以下にする必要があるなどの条件はあるものの、メタノールなどに
 示すような応答特性を示すことが明らかになった。

以上をまとめると、本論文は、身近な化学量の光センシングに対して、光化学反応、酸
 起エネルギー移動、膨潤による屈折率変化の利用など4種のセンシング機構に着目した P
 を提案し、その有効性を明らかにすると共にその実用化への具体的な指針を明確にした。こ
 果は、化学量光ファイバセンサの高性能化・実用化に大きく寄与するものと思われる。

論文審査結果の要旨

光ファイバは、耐電磁ノイズ性、安全性、防爆性などの優れたセンサとしての特長を有し、数多くの研究とその実用化がはかられてきた。しかしその多くは物理量をセンスするものであり、化学量に対する光ファイバセンサの研究は十分とは言えずその進展が期待されている。このような背景から、本論文では化学量センシングに適したプラスチック光ファイバ(POF)の利点を活かし、湿度(水分)、酸素、ガソリン、アルコールなど生活環境に関連した各種化学物質の光センシングに関する研究を系統的に行ったものであり、論文構成は7章よりなる。

第1章は序論であり、本論文の背景、目的および構成について述べている。

第2章は、化学物質に対する光ファイバセンサの実現のための動作機構について考察を行い、POFを用いたクラッド機能型光ファイバセンサが最適であることを明らかにしている。

第3章では、水分との光化学反応によって蛍光強度変化や吸光度変化を生じる有機色素をポリマー中にドーブし、それをクラッドとするPOFセンサによる湿度光センシングの検討を行っている。また、本POFセンサの応答が1秒以下と速いことに注目し、呼気に含まれる水分を検出する光呼吸モニタシステムへの応用も検討しており、POF化学センサの優位性を示す結果を得ている。

第4章および第5章では、酸素によって蛍光消光をおこす色素をクラッドポリマーにドーブした構造のPOF酸素センサを製作し、大気中酸素濃度測定の実験を行っている。光エネルギー遷移機構を用いた蛍光増光は、更なる感度向上に有効である。この蛍光増光型のPOF酸素センサの提案と試作により、低濃度酸素および水中溶存酸素(DO)の測定実験を行い、その有効性を検証しており、実用上重要な知見である。

第6章では、アルカンおよびオイル系成分に対して膨潤性を示すポリマーをクラッドに用いたリーキー・導波変換型POFセンサを提案し、その動作機構のシミュレーションを行うとともに、各種アルカン、ガソリンなどに対する応答を測定した。その際、膨潤性クラッドポリマーに低屈折率ポリマーをブレンドしてクラッド屈折率をコア屈折率に近づけるとPOFセンサの高感度化が可能であることを理論的、実験的に明らかにした。また、アルコール類に対して膨潤性を示すクラッドポリマーを用いたPOFアルコールセンサについても検討を行い、アルコール類蒸気の光センシングが可能であることを示したもので、重要な成果である。

第7章は結論であり、本論文で行った一連の研究の内容を総括し、今後の展開と可能性について考察を加えた。

以上要するに本論文は、身近な化学量の光センシングに対して、光化学反応、酸素消光、励起エネルギー移動、膨潤による屈折率変化の利用など4種のセンシング機構に着目したPOFセンサを提案し、その有効性を明らかにすると共にその実用化への具体的な指針を明確にした。これらの結果は、光化学量センサの高性能化・実用化に貢献するものであり、電子工学・計測工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文を博士(工学)の学位論文として合格と認める。