

# ヘテロコア構造光ファイバによるエバネッセント光波センサに関する研究

## Hetero-core structured optical fiber sensor based on light evanescent wave interrogation

03D5101 伊賀 光博

指導教授：渡辺 一弘 教授

### SYNOPSIS

This thesis deals with sensing capabilities of the hetero structured optical fiber sensor based on light evanescent wave interrogation. The sensor consists of two different core diameter fibers, in order to deliberately leak the transmitted light wave into the cladding layer of the sensing fiber region. The simple fabrication technique employing thermal fusion splicing after mechanical cleaving offers the advantages in terms of the reduction of the production complexity which the conventional fiber structures have confronted with. In the acidity measurements using CCR indicator, the linear response sensitivities of 11.5 and 14.2 dB/M have been achieved for HNO<sub>3</sub> (0.066-0.66M) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.0895-0.716M) solvents, respectively. For the refractive index measurements employing SPR excitation with silver film, experimentally obtained data is good agreement with the theoretical model taking account to angler distribution of the light reflection. Gold thickness dependence on SPR sensing has been experimentally discussed from the viewpoint of the sensitivity and detectable RIU region controlling. RIU resolutions of  $7.40 \times 10^{-4}$ - $3.64 \times 10^{-5}$  RIU (1.333-1.398 RIU) for spectral interrogation have been achieved with a spectral resolution of 0.5nm. Real-time based sensing system of high cost performance has been successfully developed based on the intensity SPR interrogation. In the sensor miniaturization study, versatility of the proposed terminated fiber probe has been attractively demonstrated, which could be used not only for the liquid concentration monitoring, but also for the liquid-level sensing.

**Keywords :** Optical fiber sensor, Hetero-core structure, Evanescent wave interaction, Dye absorption, Surface plasmon resonance, Refractive index, Concentration measurement, Remote monitoring

### 1. はじめに

光ファイバ通信網が社会基盤として広く整備されつつある昨今、光ファイバにセンシング機能を持たせる研究が盛んに行われている。そのような純光学的かつ遠隔操作性を有するセンサシステムは、従来電気信号で行われてきたセンシング方式では実現困難な分野において、利用価値が非常に高い。例えば、化学物質を取り扱う大規模プラントなど人的有害あるいは防爆性を要求される環境下における実時間性のある計測に有効である。光ファイバをセンサ機能化する方法としては光エバネッセント波相互作用を原理とするものが数多く報告されている。エバネッセント波は光が全反射する際に、波長程度わずかに光のエネルギーが境界面から染み出す現象である。この性質から、境界面近接に存在する物質によって生じる吸収や散乱といった情報を反射光に乗せる事が出来る。また、表面プラズモン共鳴 (SPR) 励起におけるエネルギー供給源として知られている。光ファイバにおいても、弱導波される伝搬光によるエバネッセント波は生じており、クラッド層にわずかな光エネルギーを存在させながら伝搬している。しかしながら、この染み出し波の振幅強度は表面から指数関数的に減衰する性質を持つため、光ファイバクラッド層表面においてそのエネルギーを利用する事は困難である。その為、エバネッセント相互作用を基軸とする光ファイバセンサにおける課題はエバネッセント波を利用可能にする構造であり、その本質は作製手法の提案にあるといえる。この問題に対し、従来手法ではクラッド層をコア層近接まで除去するいわゆるアンクラッドファイバ構造が数多く提案されている[1-5]。しかしながら、その作製は機械的研磨あるいは化学的溶解によって行うもので、その作製方法の困難さから、広く実用化され、普及するまでには至っていない。また近年では、熱延伸による光ファイバテーパ構造[6,7]が提案されているが、機械的強度の脆弱性が指摘されている。

本論文の主旨はエバネッセント光波による外界物質との相互作用が可能である新たな光ファイバ構造として、簡便な手法で製作可能なヘテロコア構造光ファイバを提案し、その有用性を明らかにすることにある。本論文ではその研究成果を全8章にまとめ、構成した。第1章は本研究の背景、及び

意義を述べた序論である。第2章では、従来ファイバ構造との比較、ヘテロコア構造光ファイバの新規性、及び動作原理について述べている。第3章では、エバネッセント波相互作用を直接的に利用した、CCR色素の光吸収による酸濃度計測について記述されている。第4章では、数値計算シミュレーションを行い、SPRの基本的特性に関して行った考察を元に、SPRセンサとしての可能性について言及した。第5章では、銀 (Ag) 薄膜による SPR 観測について述べ、屈折率センサとしての有用性について示した。また、実験から得た結果に、伝搬光の反射角度分布条件を考慮した理論的考察を与えた。第6章では、Au/Crの2層金属薄膜による SPR 現象を用いた実験を行い、実用的な液体濃度計測システムに関する考察を行った。また、SPRの観測方法であるスペクトラル及びインテンシティモードにおける金 (Au) 膜厚依存性を明らかにした。さらには、インテンシティモードにおける実時間計測システムの有用性について述べた。第7章では、本ファイバの発展形態として、更なる小型化が可能な Tip型ヘテロコア構造光ファイバについて述べた。また、応用計測として液面検知が可能である事を示した。第8章は研究を要約した結論である。本研究で得られた知見は、提案した光ファイバ構造が、現在ある最も高性能なエバネッセント波光ファイバセンサの一つである事を示している。

### 2. ヘテロコア構造光ファイバ

ヘテロコア型光ファイバは光の伝送路となるコア径 50 $\mu$ m の MMGI ファイバにセンサ部として機能するコア径 3.1 $\mu$ m

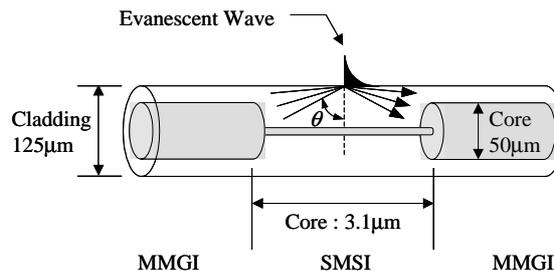


Fig.1 ヘテロコア構造光ファイバ

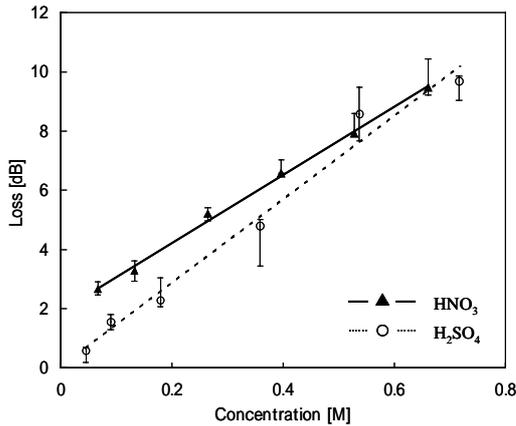


Fig.2 CCR 色素の光吸収

のSMSIファイバ小切片を挿入・融着することにより成り立っている (Fig.1). この構造下では、伝搬するマルチモード光波がセンサ領域 (ヘテロコア部) との境界面において大部分が、センサ部コア層に結合されることなく、クラッド層へ導光される。つまり、ヘテロコア部において光波は、クラッド層を擬似的なコア層、また外界環境を擬似的なクラッド層として伝搬する。このようなクラディングモードは、クラッド層と外界との境界面において、全反射条件を満たした環境下で、エバネッセント波を励起する。その後、センサ部を伝搬した光波は伝送路との境界面に到達し、部分的に伝送路ファイバに再結合される。本ファイバ構造の特性を得るための実験では、主に白色光源 (波長 400-1800nm) とスペクトラムアナライザの組合せを用いて、ヘテロコア部で生じる伝搬光波への影響をスペクトル変化として観測した。

### 3. CCR 色素を用いた酸濃度計測

センサ部で生じるクラディングモードの反射角度を知る為、濃度 60-90W% のグリセリン水溶液に対する伝搬光損失スペクトル計測を行った。センサ部長さは大きな信号を得る為 30mm とし、クラディングモードを放射モードに近づける為に曲率半径 30mm の曲げをセンサ部に与えた。実験結果として、濃度 82W% 以上の水溶液に対し、光の波長によらず一様に急激な損失が観測された。これは、境界面での臨界角度条件が高角度に変化したことによる、全反射光の放射光への推移によるものである。この考察をもとに、センサ部内での伝搬光の反射角度を求め、全反射が 80-90° の角度範囲で生じている事を確認した。一般に光が全反射する際のエバネッセント波の浸透度は臨界角度に近いほど深く、外界との相互作用を効率よく行える。このことは、より強いセンサ応答を得る為には、センサ部周囲に存在する測定媒質の屈折率をセンサ部クラッド層の値に近接させる必要があることを示している。

CCR 色素を混入した酸溶液中に、センサ部を浸水させてスペクトル計測を行った。試料酸溶液には濃度 0.066-0.66M の硝酸 (HNO<sub>3</sub>) と濃度 0.0895-0.716M の硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用いた。全ての試料溶液は屈折率を高める為に濃度 85W% (臨界角度換算 83.1°) のグリセリン水溶液に調合した。実験により得たスペクトルは、CCR の吸収波長 (520nm) 近傍で酸濃度の増加に伴った強い損失を示した。Fig.2 に波長 520nm における酸濃度 (硝酸・硫酸) と伝搬光の吸収損失と

の関係を示す。この結果から、酸性溶液の種類によらず、本ファイバが線形応答を示す事が分かった。センサ感度は硝酸と硫酸に対し 11.5 及び 14.2dB/M であった。硫酸に対するセンサ感度が高いことは、試料溶液に対する電離度が高い為であると考えられる。

多孔性薄膜による CCR 色素のセンサ表面への固定化を試みた。薄膜作製には多孔性のガラス類似体を生成可能な Sol-Gel 法を採用した。測定試料溶液には濃度 0.2-10.0M の硝酸溶液を用いた。この実験においても、CCR の吸収波長近傍に線形な光損失が確認でき、センサ感度 0.45dB/M が得られた。色素を溶液中に混入した実験と比較して感度が劣るが、多孔膜内部での色素と硝酸溶液との反応割合が低い為であると考えられる。この実験結果から、本ファイバを用いた遠隔からの酸濃度計測が可能である事が明らかとなった [8]。

### 4. 単層 Ag 薄膜による SPR の観測

SPR は金属表面に接する媒質の屈折率に鋭敏な感度をもつ光学現象である。一般に液体の濃度と屈折率には対応関係がある為、SPR 現象を適用すれば液体濃度計測が可能となる。本研究ではまず、SPR センサとしての有用性を明らかにする為、Ag 薄膜を用いたスペクトル計測を行った。Ag は SPR のスペクトラルモードにおいて、高い感度が得られる金属である。ファイバのセンサ部周囲への Ag 薄膜作製はスパッタリング装置を用いて行った。銀膜厚 50nm のファイバプローブによる、濃度 0-50% のグリセリン水溶液に対するスペクトル応答を Fig.3 に示す。図中 A-F の数値はグリセリン水溶液の屈折率である。Fig.3 の結果は、特定波長に顕著な光減衰

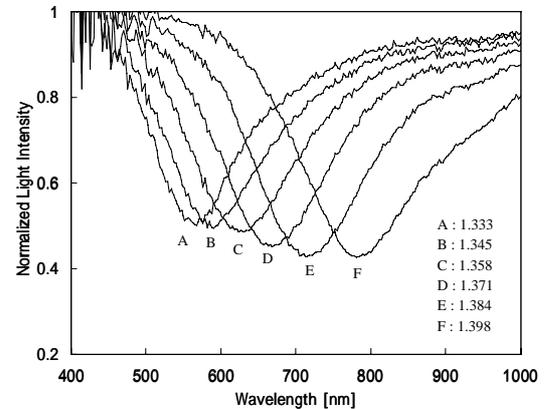


Fig.3 SPR スペクトル

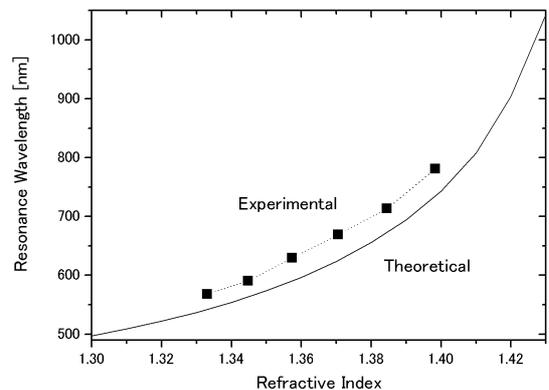


Fig.4 SPR(Ag:50nm)共鳴波長

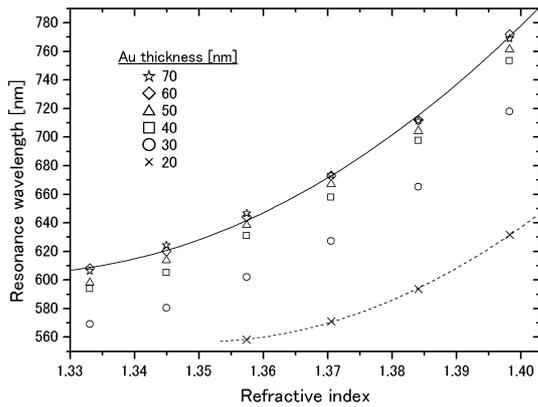


Fig.5 SPR 共鳴波長(Au:20-70nm/Cr:5nm)

(共鳴波長)が見られる, SPR 特有の共鳴スペクトルである。また, 共鳴波長は高屈折率になるほど長波長側へとシフトしていることから, 本ファイバがスペクトラルモード SPR センサとして機能する事が明らかとなった。屈折率と共鳴波長との関係からセンサ感度を求めると, 屈折率 1.333-1.398RIU に対し 9524-13333 nm/RIU が得られた。この感度に対応する屈折率分解能は  $2.1 \times 10^{-4}$  -  $1.5 \times 10^{-4}$  RIU (波長分解能: 0.5nm) であり, 本ファイバが従来の SPR ファイバセンサ [3,5] と同等の能力を持つことが明らかとなった [9]。

一般にスペクトラルモードによる SPR センサは, 反射角度を一定とする必要がある。しかしながら, 本ファイバでは伝送路として MM ファイバを用いている為, センサ部における光の反射角度はマルチモード光波に対応したある分布を持つ。この効果を考慮したうえで, 本ファイバが測定可能な屈折率範囲を SPR の数値計算シミュレーションにより予測した。Fig.4 に実験から得た共鳴波長のプロットと計算結果を示す。Fig.4 からは, 両者の共鳴波長変化の増加傾向が一致していることが読み取れる。また, 計算値は本ファイバが 1.30-1.43RIU の広い屈折率範囲に対する計測が可能であり, 高屈折率であるほど感度の良好な応答となることを示している。

### 5. 2層 Au/Cr 薄膜による液体濃度計測

銀は感度の高い SPR スペクトラル計測が行える金属である一方で, 空気中で酸化して硫化銀を形成するため, 表面の微視的な平滑度劣化や光学定数の変化が問題となる。そこで, 実用上の観点から化学的に安定な金を SPR 金属として用い, 膜厚に関する SPR 特性評価を行った [10]。作製したファイバプローブの金属膜厚は Au=20, 30, 40, 50, 60, 70nm, Cr=5nm である。Cr 層はファイバクラッド層と Au 層との間に位置し, 両者の付着力を高める働きをする。測定試料には屈折率 1.333-1.398RIU のグリセリン水溶液を用いた。実験により得られたスペクトルは特徴的な SPR スペクトルであり, 金を用いてもスペクトラルモードでの SPR 計測が可能である事が示された。試料の屈折率と共鳴波長の関係は Fig.5 に示すように, 全ての金膜厚ファイバに対して 2 次関数的に波長変化量が增大する傾向にあり, 高屈折率であるほどセンサ感度が良好になることがわかった。この傾きは Au 膜が厚いほど高くなり, 60nm 以上ではその変化がなくなり一定状態を示している。このことから, スペクトラルモードにおいて良好なセンサ感度を得る為には 60nm 以上の金膜形

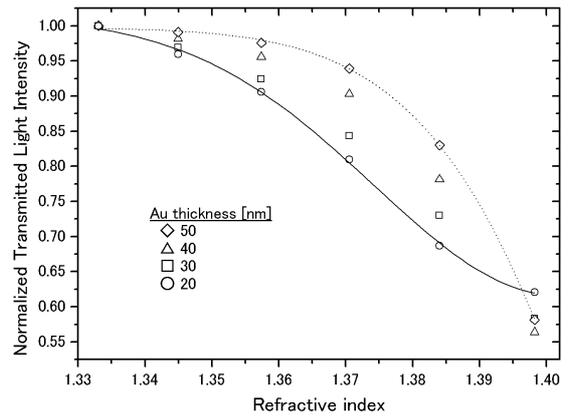


Fig.6 SPR 光強度変化の膜厚依存性

成が必要である事が明らかとなった。近似曲線から算出したセンサ感度は試料屈折率 1.333-1.398RIU に対し, 675-13754nm/RIU であった。これらに相当する屈折率分解能は  $7.40 \times 10^{-4}$  -  $3.64 \times 10^{-5}$  RIU (波長分解能 0.5nm) であって, 本ファイバが今まで報告されている最も高性能な SPR センサの一つである事が明らかとなった。

実験から得た SPR スペクトルは理論値と比較して, 広い波長領域に渡り損失の生じた平坦なカーブを示しており, この性質は金膜厚が薄いものほど顕著であった。これは, SPR 励起に必要なエバネッセント波のエネルギーが金属表面に十分到達する為であると考えられる。このような特徴は単一波長光源による SPR 光強度計測 (インテンシティモード) が可能である事を示している。インテンシティモードでは小型かつ安価な構成が可能であり, 実時間性の高い計測が期待できる事から非常に有用性が高い。Fig.6 はスペクトルデータから抽出した単一波長上での強度変化である。光源として想定した波長は, 各 Au 膜厚に対し試料屈折率 1.398RIU で得られた共鳴波長とした (e.g. Au:20nm, 50nm に対し 631.6, 761.2nm)。Fig.6 において Au 膜厚 50nm に注目すると, 屈折率 1.37RIU 以上の領域において急激な強度変化を示していることから, 狭い屈折率範囲に高感度な計測を行える事が分かる。その一方で Au 膜厚 20nm では広い屈折率領域で線形傾向の強度変化が得られている。この性質は, 膜厚を調節する事で用途に応じたセンサ感度や測定可能屈折率範囲の設定が可能である事を示している。この考察を元に, LED/PD による SPR インテンシティモード計測を行った。この実験では, より広い範囲の屈折率計測を目的とし, Au: 20nm のファイバプローブ, 及び光源としてピーク波長 667nm の

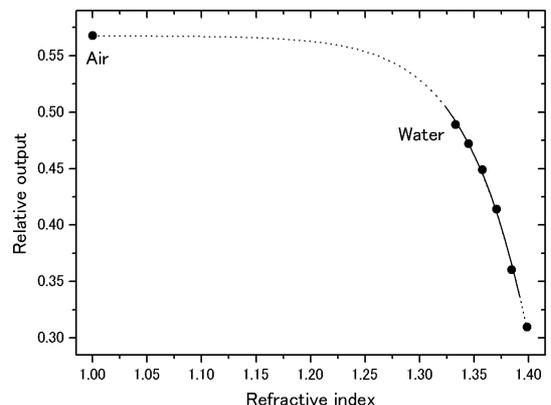


Fig.7 相対光強度出力

LEDを用いた実験装置ではリファレンスファイバを用いてLED光源のドリフト補正を行った。その為、センサ出力はリファレンス出力を基準とした相対出力として評価した。光スイッチによる導光ファイバの切り替えと光パワーメータからのデータ読み取りは、DAQ (AD/DA) および GPIB 通信を介して PC で管理した。Fig.7 に測定した試料の屈折率と相対出力との関係を示す。Fig.6 から得た予測と合致する傾向として、屈折率の増加に伴い相対出力が減少する結果が得られた。水 (1.333RIU) 以上の屈折率領域に注目すると、Fig.6 と Fig.8 では若干異なった変化傾向であるが、光源波長が異なることが原因であると理解できる。屈折率 1.333-1.384 RIU に対する相対出力のセンサ感度は  $-0.80$  と  $-4.15\text{RIU}^{-1}$  であった。事前に行った実験装置の安定性評価実験 (空気中: 30 分間: 1285 データ点) によると相対出力の標準偏差は  $3.86 \times 10^{-4}$  が得られている。この値から本センサシステムの屈折率分解能を算出すると、 $4.80 \times 10^{-4}$ - $9.31 \times 10^{-5}\text{RIU}$  (1.333-1.384RIU) の性能で本センサシステムが機能することが分かった。

## 6. ファイバ構造の発展形態と応用計測

光ファイバ構造の発展形態として、先端反射型 (Tip 型) ヘテロコア構造光ファイバを提案した[11]。Tip 型構造では Fig.9 に示すように、センサ部の一端に金属膜による鏡面を設け、光信号を反射させ戻り光とする。この構成では、光信号を後段に透過させる必要が無い為、センサプローブをより小型化できる利点がある。このことは、微量なサンプル量での計測が行える事を意味し、複数試料のアレイ同時計測の可能性を示唆している。実験では、SPR センサとしての有用性を確認するため白色光源を用いたスペクトル計測、及び LED 光源を用いた光強度測定を行った。センサ部からの戻り光は光ファイバカプラを用いて分岐し、受光器へと導光した。実験より得た結果は先端型が透過型ファイバ構造とほぼ同等の性能を得られることを示すものであった[12]。構成した実験装置による SPR インテンシティモードの応答時間は 240ms であり、生化学などの分野における物質相互作用のリアルタイム解析や in vivo 計測への有効利用が期待できる結果となった。

先端型ファイバ構造ではその応用計測として、液面検知実験を行った[13]。液面検知は燃料タンクなどの液体容量を知る為の方法としてニーズがある。光ファイバを用いたセンサシステムとしては LPG (Long-period grating) による報告があるが、ファイバに近い屈折率を持つ液体への用途に限られている[14]。これに対し本構造の SPR センサは水程度の低い屈折率の試料であっても計測が行える。Fig.9 は長さ 10mm (Au:20, Cr:5nm) のセンサを鉛直方向に水に浸水させた際の相対光強度変化を示している。浸水が進み水に接するセンサ部の表面積が増大するに従って相対強度が減少する傾向が見られることから、本ファイバが液体検知センサとして有効である事が分かった。センサ感度は浸水直後が最も良好で、 $-2.37 \times 10^{-2}\text{mm}^{-1}$  であった。

## 7. おわりに

本研究では、エバネッセント波相互作用を行う為の新たなセンサ構造として、ヘテロコア構造光ファイバを提案し、その性能を明らかにした。酸濃度計測では、CCR 色素の光吸収をエバネッセント波に直接伝搬光に反映させる方法を用いて、線

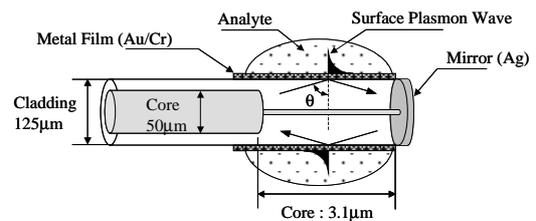


Fig.8 Tip型ヘテロコア光ファイバ構造

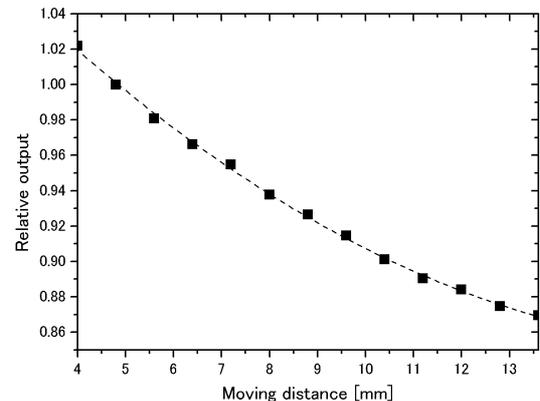


Fig.9 液面検知計測結果

形応答センサシステムの構築が可能であることを示した。銀薄膜による SPR 観測では、本ファイバの屈折率センサとしての有用性を明らかにした。また、屈折率光反射角度分布を考慮した理論モデルによる評価を行い、実験値との整合性のある結果を得た。金薄膜を用いた SPR 液体濃度計測では、2つの計測モード (スペクトラル・インテンシティでの計測が可能であることを示し、本ファイバが現在ある最も高性能な SPR センサの一つであることを明らかにした。また、ファイバ構造の発展形態として、プローブの小型化が期待できる Tip 型ヘテロコア光ファイバ構造を提案し、液体濃度計測、更には液面検出に有用であることを示した。本構造は、光ファイバが元来有する遠隔操作性を維持しながら、簡便な手法でセンサ機能を付与できることから、実用的な計測システムの構築に有効であると考えられる。また、光ファイバの近距離通信との併用も容易であることなどを考慮すれば、ヘテロコア構造光ファイバは、光ファイバセンサの分野における一つの大きな発見であると言える。

## 参考文献

- [1] B. D. Mac, et al., J. Sol-Gel Sci. Tech., 2 (1994) pp.661-665
- [2] M.H. Noire, et al., Sens. & Act. B, 51 (1998) pp.214-219
- [3] R. C. Jorgenson et al., Sens. & Act. B, 12, (1993) pp.213-220
- [4] C. R-Trioli, et al., Anal. Chim. Act. 319, (1996) pp.121-127
- [5] R. Slavik, et al., Sens. & Act. B, 54, (1999) pp.74-79
- [6] A.J.C. Tubb, et al., Sens. & Act. B, 41, (1997) pp.71-79
- [7] F.J. Bueno, et al., Applied Optics, 43, (2004) pp.1615-1620
- [8] M. Iga, et al., Sens. & Act. B, 96, (2003) pp.234-238
- [9] M. Iga, et al., Sens. & Act. B, 101, (2004) pp.368-372
- [10] M. Iga, et al., Sens. & Act. B, (Accepted for publication)
- [11] 特許出願：特願 2003-356225。平成 15 年 10 月 16 日。
- [12] M. Iga, et al., Proc. of SPIE, 5502 (2004) pp.230-233
- [13] 特許出願：特願 2004-226001。平成 16 年 8 月 2 日。
- [14] S. Khaliq, Optics Letters, 26, (2001) pp.1224-1226