

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6544027号
(P6544027)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 21/78 (2006.01) GO 1 N 21/78 C
GO 1 N 21/64 (2006.01) GO 1 N 21/64 Z

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-92653 (P2015-92653)	(73) 特許権者	598123138
(22) 出願日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		学校法人 創価大学
(65) 公開番号	特開2016-211867 (P2016-211867A)		東京都八王子市丹木町1丁目236番
(43) 公開日	平成28年12月15日 (2016.12.15)	(73) 特許権者	515117682
審査請求日	平成30年4月24日 (2018.4.24)		株式会社コアシステムジャパン
特許法第30条第2項適用	平成26年11月3~5日	(74) 代理人	110000800
Valencia Conference Centre (Espana) において開催されたIEEE SENSORS 2014で発表			特許業務法人創成国際特許事務所
特許法第30条第2項適用	平成27年2月20日創価大学において開催された創価大学大学院工学研究科 情報システム工学専攻企画書発表会で発表	(72) 発明者	渡辺 一弘
			東京都八王子市丹木町1-236 創価大学内
		(72) 発明者	西山 道子
			東京都八王子市丹木町1-236 創価大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学式酸素センサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光ファイバーの先端に、ポリオンの被膜と該ポリオンに対して反対の電荷を有する多孔質体からなる多孔質体層とを交互に積層して形成された積層体と、該多孔質体層に保持されて固定された酸素感受性蛍光物質とを備えることを特徴とする光学式酸素センサ。

【請求項2】

請求項1記載の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、ポリカチオンの被膜と多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層とを交互に積層して形成されていることを特徴とする光学式酸素センサ。

【請求項3】

請求項2記載の光学式酸素センサにおいて、前記酸素感受性蛍光物質は、Ru錯体であることを特徴とする光学式酸素センサ。

【請求項4】

請求項2記載の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、疎水化されている多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を備え、前記酸素感受性蛍光物質は、Pt錯体であることを特徴とする光学式酸素センサ。

【請求項5】

請求項1記載の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、ポリアニオンの被膜とイオン交換樹脂からなる多孔質体層とを交互に積層して形成されていることを特徴とする光学式酸素センサ。

【請求項 6】

光ファイバーをポリオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリオン被膜を形成する工程と、

該ポリオン被膜が形成された光ファイバーを、該ポリオンに対して反対の電荷を有する多孔質体を含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層を形成する工程と、

該ポリオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、

該積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する工程とを備えることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 6 記載の光学式酸素センサの製造方法において、

前記ポリオン被膜を形成する工程に先立って、前記光ファイバーを表面処理して、光ファイバー上に前記ポリオンに対して反対の電荷を備える被膜を形成する工程を備えることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は請求項 7 記載の光学式酸素センサの製造方法において、

表面にマイナスの電荷を備える前記光ファイバーをポリカチオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリカチオン被膜を形成する工程と、

該ポリカチオン被膜が形成された光ファイバーを、マイナスの電荷を有する多孔質ガラスビーズを含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリカチオン被膜上に該多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を形成する工程と、

該ポリカチオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリカチオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、

該積層体が形成された光ファイバーを Ru 錯体水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該 Ru 錯体を保持させて固定する工程とを備えることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 6 又は請求項 7 記載の光学式酸素センサの製造方法において、

表面にマイナスの電荷を備える前記光ファイバーをポリカチオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリカチオン被膜を形成する工程と、

該ポリカチオン被膜が形成された光ファイバーを、マイナスの電荷を有する多孔質ガラスビーズを含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリカチオン被膜上に該多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を形成する工程と、

該多孔質ガラスビーズを疎水化して疎水化された多孔質体層を形成する工程と、

該ポリカチオン被膜を形成する工程と該疎水化された多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリカチオン被膜と該疎水化された多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、

該積層体が形成された光ファイバーを Pt 錯体水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該 Pt 錯体を保持させて固定する工程とを備えることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

30

40

【請求項 10】

請求項 6 又は請求項 7 記載の光学式酸素センサの製造方法において、

表面にプラスの電荷を備える前記光ファイバーをポリアニオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリアニオン被膜を形成する工程と、

該ポリアニオン被膜が形成された光ファイバーを、プラスの電荷を有する多孔質体を含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリアニオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層を形成する工程と、

50

該ポリアニオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリアニオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と

、
該積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する工程とを備えることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の光学式酸素センサの製造方法において、前記プラスの電荷を有する多孔質体はイオン交換樹脂であることを特徴とする光学式酸素センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光学式酸素センサ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、酸素感受性蛍光物質に所定の波長の光を照射したときに放射される蛍光が酸素の濃度に応じて消光されることを利用して、酸素存在下の蛍光の強度と酸素が無い場合の蛍光の強度とを比較することにより、酸素濃度を検出する光学式酸素センサが知られている。

【0 0 0 3】

前記光学式酸素センサとして、例えば、バインダーとしてフッ素系高分子材料を用い、これに酸素感受性蛍光物質としての白金テトラフェニルポルフィリン (Pt TPP) と N - ドデシルアクリルアミド (DDA) との共重合体を含むさせた多孔質構造体を用いるものが知られている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0 0 0 4】

前記多孔質構造体は、前記フッ素系高分子材料と白金テトラフェニルポルフィリン (Pt TPP) と N - ドデシルアクリルアミド (DDA) との共重合体を溶媒に溶解し、基板上にキャストした後、熱処理することにより、基板上に 200 nm ~ 1 μm の粒径の粒子が集積した多孔質フッ素系高分子ナノ構造体の薄膜として形成されるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 1 4 - 1 1 8 5 5 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかしながら、前記従来の光学式酸素センサは、多孔質体層をキャスト法により形成するため、膜厚の制御が困難であり、さらに光ファイバーの端面等の小面積の基体に該多孔質体層を形成することが困難であるという問題がある。この結果、前記従来の光学式酸素センサでは、前記多孔質体層に固定される酸素感受性蛍光物質の量を制御することが困難であり、酸素に対し所望の感度を得ることが難しいという不都合がある。

【0 0 0 7】

本発明は、前記不都合を解消して、酸素に対し所望の感度を得ることができる光学式酸素センサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

かかる目的を達成するために、本発明の光学式酸素センサは、光ファイバーの先端に、ポリイオンの被膜と該ポリイオンに対して反対の電荷を有する多孔質体からなる多孔質体層とを交互に積層して形成された積層体と、該多孔質体層に保持されて固定された酸素感受性蛍光物質とを備えることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、光ファイバーの先端に、ポリイオンの被膜と該ポリイオンに対して反対の電荷を有する多孔質体からなる多孔質体層とを交互に積層して形成されている。従って、本発明の光学式酸素センサは、交互に積層する数を変えることにより、前記多孔質体層の膜厚を容易に制御することができる。

【 0 0 1 0 】

この結果、本発明の光学式酸素センサによれば、膜厚が制御された前記多孔質層に、前記酸素感受性蛍光物質を固定させることにより、前記酸素感受性蛍光物質の量を容易に制御することができる。酸素に対する感度を容易に制御することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の光学式酸素センサでは、前記多孔質体は静電力により前記ポリイオンの被膜と結合し、固定される。そこで、本発明の光学式酸素センサでは、前記多孔質体が有する電荷によって、前記ポリイオンとして、ポリカチオン又はポリアニオンを選択する。

【 0 0 1 2 】

また、前記ポリイオンは、静電力により前記光ファイバーと結合し、固定される。従って、前記多孔質体に対応してポリカチオン又はポリアニオンを選択したときに、選択されたポリカチオン又はポリアニオンを静電力により前記光ファイバーに固定するためには、該光ファイバーに表面処理を施す必要があることがある。

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、例えば、ポリカチオンの被膜と多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層とを交互に積層して形成されている。この場合、前記酸素感受性蛍光物質として、Ru錯体を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の光学式酸素センサは、前記積層体に疎水化されている多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を備えるものであってもよく、この場合、前記酸素感受性蛍光物質として、疎水性を有するPt錯体を用いることができる。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の光学式酸素センサにおいて、前記積層体は、ポリアニオンの被膜とイオン交換樹脂からなる多孔質体層とを交互に積層して形成されていてもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の光学式酸素センサの製造方法は、光ファイバーをポリイオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリイオン被膜を形成する工程と、該ポリイオン被膜が形成された光ファイバーを、該ポリイオンに対して反対の電荷を有する多孔質体を含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリイオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層を形成する工程と、該ポリイオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリイオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、該積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する工程とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明の光学式酸素センサの製造方法では、まず、光ファイバーをポリイオン水溶液に浸漬して乾燥することにより、光ファイバー上にポリイオン被膜を形成する。このようにすると、前記光ファイバーと前記ポリイオン被膜とが静電力により相互に結合する。

【 0 0 1 8 】

次に、前記ポリイオン被膜が形成された光ファイバーを、該ポリイオンに対して反対の電荷を有する多孔質体を含む懸濁液に浸漬して乾燥することにより、該ポリイオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層を形成する。このようにすると、前記ポリイオンと前記多孔質体とは反対の電荷を有するので静電力により相互に結合し、前記ポリイオン被膜上に該多孔質体が固定される。

【 0 0 1 9 】

次に、前記ポリオン被膜を形成する工程と前記多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する。このようにすることにより、前記積層体の膜厚を容易に制御することができ、所望の膜厚を備える前記積層体を得ることができる。

【0020】

次に、前記積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥することにより、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する。この結果、本発明の光学式酸素センサを製造することができる。

【0021】

ところで、前記光ファイバーの表面の電荷と、前記多孔質体の電荷との組合せによっては、該光ファイバーの表面に該多孔質体に対して反対の電荷を有するポリオン被膜を形成できないことがある。

【0022】

そこで、本発明の製造方法では、前記ポリオン被膜を形成する工程に先立って、前記光ファイバーを表面処理して、光ファイバー上に前記ポリオンに対して反対の電荷を備える被膜を形成する工程を備えることが好ましい。このようにすると、前記光ファイバー上に形成された前記ポリオンに対して反対の電荷を備える被膜上に、前記多孔質体に対して反対の電荷を有するポリオン被膜を形成することができる。

【0023】

前記ポリオンに対して反対の電荷を備える被膜は、前記光ファイバーの表面の電荷と、前記多孔質体の電荷との組合せによっては、形成しなくてもよい。

【0024】

本発明の光学式酸素センサの製造方法の一態様は、表面にマイナスの電荷を備える前記光ファイバーをポリカチオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリカチオン被膜を形成する工程と、該ポリカチオン被膜が形成された光ファイバーを、マイナスの電荷を有する多孔質ガラスビーズを含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリカチオン被膜上に該多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を形成する工程と、該ポリカチオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリカチオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、該積層体が形成された光ファイバーをRu錯体水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該Ru錯体を保持させて固定する工程とを備えることが好ましい。

【0025】

前記光ファイバーが例えば前記表面処理等により、その表面にマイナスの電荷を備える場合には、まず、該光ファイバーをポリカチオン水溶液に浸漬して乾燥する。このようにすると、前記光ファイバーの表面はマイナスの電荷を備えているので、前記ポリカチオンと静電力により相互に結合し、該光ファイバー上にポリカチオン被膜が形成される。

【0026】

次に、前記ポリカチオン被膜が形成された光ファイバーを、マイナスの電荷を有する多孔質ガラスビーズを含む懸濁液に浸漬して乾燥する。このようにすると、前記ポリカチオン被膜と前記多孔質ガラスビーズとが静電力により相互に結合し、該ポリカチオン被膜上に該多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層が形成される。

【0027】

次に、前記ポリカチオン被膜を形成する工程と前記多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリカチオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する。そして、前記積層体が形成された光ファイバーをRu錯体水溶液に浸漬して乾燥することにより、該多孔質体層に該Ru錯体を保持させて固定する。

【0028】

この結果、前記光ファイバー上に形成された前記積層体にRu錯体が保持されて固定された光学式酸素センサを得ることができる。

【0029】

また、本発明の光学式酸素センサの製造方法の他の態様は、前記ポリカチオン被膜が形成された光ファイバーを、マイナスの電荷を有する多孔質ガラスビーズを含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリカチオン被膜上に該多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を形成する工程の後、前記多孔質ガラスビーズを疎水化して疎水化された多孔質体層を形成する工程と、該ポリカチオン被膜を形成する工程と該疎水化された多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリカチオン被膜と該疎水化された多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、該積層体が形成された光ファイバーをPt錯体水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該Pt錯体を保持させて固定する工程とを備えることが好ましい。

【0030】

本態様によれば、前記多孔質ガラスビーズからなる多孔質体層を疎水化することにより、前記Ru錯体に代えて、該多孔質体層に疎水性のPt錯体を保持させて固定することができる。

【0031】

この結果、前記光ファイバー上に形成された前記積層体に疎水性のPt錯体が保持されて固定された光学式酸素センサを得ることができる。

【0032】

また、本発明の光学式酸素センサの製造方法のさらに他の態様は、表面にプラスの電荷を備える前記光ファイバーをポリアニオン水溶液に浸漬して乾燥し、光ファイバー上にポリアニオン被膜を形成する工程と、該ポリアニオン被膜が形成された光ファイバーを、プラスの電荷を有する多孔質体を含む懸濁液に浸漬して乾燥し、該ポリアニオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層を形成する工程と該ポリアニオン被膜を形成する工程と該多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリアニオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する工程と、該積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥し、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する工程とを備えることが好ましい。

【0033】

前記光ファイバーが例えばガラスファイバーであるか、或いは前記表面処理により、その表面にプラスの電荷を備える場合には、まず、該光ファイバーをポリアニオン水溶液に浸漬して乾燥する。このようにすると、前記光ファイバーの表面はプラスの電荷を備えているので、前記ポリアニオンと静電力により相互に結合し、該光ファイバー上にポリアニオン被膜が形成される。

【0034】

次に、前記ポリアニオン被膜が形成された光ファイバーを、プラスの電荷を有する多孔質体、例えばイオン交換樹脂を含む懸濁液に浸漬して乾燥する。このようにすると、前記ポリアニオン被膜と前記多孔質体とが静電力により相互に結合し、該ポリアニオン被膜上に該多孔質体からなる多孔質体層が形成される。

【0035】

次に、前記ポリアニオン被膜を形成する工程と前記多孔質体層を形成する工程とを所定回数繰り返して、該ポリアニオン被膜と該多孔質体層とが交互に積層された積層体を形成する。そして、前記積層体が形成された光ファイバーを酸素感受性蛍光物質の水溶液に浸漬して乾燥することにより、該多孔質体層に該酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する。

【0036】

この結果、前記光ファイバー上に形成された前記イオン交換樹脂等のプラスの電荷を有する多孔質体を備える積層体に、前記酸素感受性蛍光物質が保持されて固定された光学式酸素センサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の光学式酸素センサの構成を示す模式的断面図。

10

20

30

40

50

【図2】図1に示す光学式酸素センサの一部を模式的に示す拡大図。

【図3】Ru錯体の一例の構造式を示す図。

【図4】図4Aは実施例1の光学式酸素センサによる酸素検知結果を示すグラフ、図4Bは実施例2の光学式酸素センサによる酸素検知結果を示すグラフ、図4Cは実施例3の光学式酸素センサによる酸素検知結果を示すグラフ。

【図5】比較例の光学式酸素センサによる酸素検知結果を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0038】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0039】

図1に示すように、本実施形態の光学式酸素センサ1は、光ファイバーとしての石英ガラス製のガラスファイバー2の先端に形成された積層体3と、積層体3に保持されて固定された酸素感受性蛍光物質とを備える。ガラスファイバー2は、例えば直径 $62.5\mu\text{m}$ のコア4と、コア4の外周面を被覆する直径 $125\mu\text{m}$ のクラッド5とからなる。

【0040】

積層体3は、図2に示すように、ポリイオン被膜6と、該ポリイオンに対して反対の電荷を有する多孔質体7からなる多孔質体層8とを交互に積層して形成されている。ポリイオン被膜6を形成するポリイオンは、ポリカチオン又はポリアニオンであり、多孔質体7が有する電荷により選択される。

【0041】

例えば、多孔質体7が多孔質ガラスビーズ等のようにマイナスの電荷を有する粒子である場合には、前記ポリイオンとして、ポリアリルアミン、ポリリジン、キトサン等のポリカチオンが用いられる。また、多孔質体7がイオン交換樹脂等のようにプラスの電荷を有する粒子である場合には、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリグルタミン酸ナトリウム等のポリアニオンが用いられる。また、ガラスファイバー2の表面は、前記所望のポリイオン被膜6を形成できるように表面処理されていることが好ましい。

【0042】

前記イオン交換樹脂としては、例えば、CM Sephadex（商品名、GEヘルスケアジャパン社製）、Cellufine C 500（商品名、JNC株式会社製）、Cellufine MAX CM（商品名、JNC株式会社製）、Cellufine S 500（商品名、JNC株式会社製）、Cellufine MAX Sr（商品名、JNC株式会社製）等を挙げることができる。

【0043】

前記酸素感受性蛍光物質としては、Ru錯体又はPt錯体等を挙げることができる。前記Ru錯体としては、図3にその構造を示すトリス（2,2'-ビピリジン）ジクロロルテニウム（II）六水和物（サンタクルーズバイオテクノロジー社製）を挙げることができる。また、前記Pt錯体としては、白金テトラフェニルポルフィリン（PtTPP）とN-ドデシルアクリルアミド（DDA）との共重合体等を挙げることができる。

【0044】

前記白金テトラフェニルポルフィリン（PtTPP）とN-ドデシルアクリルアミド（DDA）との共重合体は疎水性であり、このようなPt錯体を用いる場合には、多孔質体層8は疎水化されている。

【0045】

本実施形態の光学式酸素センサ1により酸素濃度を検知するときには、まず、図示しない光源からガラスファイバー2のコア4を介して積層体3に固定された酸素感受性蛍光物質に、例えば波長 480nm の青色光を照射して該酸素感受性蛍光物質を励起させる。前記酸素感受性蛍光物質は、励起状態から基底状態に遷移する際に、例えば波長 610nm の蛍光を発するが、該蛍光は酸素が存在するとその酸素の濃度に応じて消光される。そこで、前記蛍光の強度をコア4を介して測定し、酸素が無い場合の該蛍光の強度と比較することにより、酸素濃度を検知することができる。

10

20

30

40

50

【0046】

次に、本実施形態の光学式酸素センサ1の製造方法について説明する。

【0047】

まず、多孔質体7として多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質としてトリス(2,2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物を用いる場合について説明する。

【0048】

この場合には、まず、ガラスファイバー2の先端をシランカップリング剤により処理し、プラスの電荷を付与する。前記シランカップリング剤による処理は、例えば、1%酢酸49ミリリットルに3-アミノプロピルトリメトキシシラン1ミリリットルを加えて調製したシランカップリング剤溶液にガラスファイバー2の先端を例えば2分間浸漬した後、ガラスファイバー2を例えば110の温度に2時間保持して熱処理することにより行うことができる。

【0049】

この場合、3-アミノプロピルトリメトキシシランに代えて、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン等を用いてもよい。

【0050】

次に、前記シランカップリング剤により処理したガラスファイバー2の先端にポリアニオン被膜を形成し、マイナスの電荷を備えるガラスファイバー2を形成する。前記ポリアニオン被膜の形成は、前記シランカップリング剤により処理したガラスファイバー2の先端を、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリグルタミン酸ナトリウム等のポリアニオンの水溶液に、室温(20~30)で例えば30秒間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。前記ポリアニオンの水溶液は、例えばモノマー換算で10ミリモルの濃度とする。

【0051】

次に、マイナスの電荷を備えるガラスファイバー2の先端に、ポリカチオンからなるポリイオン被膜6を形成する。ポリカチオンからなるポリイオン被膜6の形成は、マイナスの電荷を備えるガラスファイバー2の先端を、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリリジン、キトサン等のポリカチオンの水溶液に、室温(20~30)で例えば30秒間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。前記ポリカチオンの水溶液は、例えばモノマー換算で10ミリモルの濃度とする。

【0052】

次に、ガラスファイバー2の先端に形成されたポリカチオンからなるポリイオン被膜6の上に、多孔質体層8を形成する。多孔質体層8の形成は、ポリカチオンからなるポリイオン被膜6が形成されたガラスファイバー2の先端を、多孔質ガラスビーズの懸濁液に、室温(20~30)で例えば1分間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。前記多孔質ガラスビーズの懸濁液は、例えば、粒径約300nm、ポアサイズ2~4nm、比表面積800~1000m²/gのガラスビーズ(シグマアルドリッチ社製、商品名:Silica,mesostructured)の1質量%懸濁液を調製し、沈殿を除いた上澄みを用いることができる。

【0053】

次に、ポリイオン被膜6の形成と多孔質体層8の形成とを交互に50~100回繰り返すことにより、積層体3を形成する。

【0054】

次に、ガラスファイバー2に形成された積層体3の多孔質体層8に、前記酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する。前記酸素感受性蛍光物質の固定は、積層体3が形成されたガラスファイバー2の先端を、例えば80ミリモルの濃度のトリス(2,2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物水溶液に、室温(20~30)で例えば30秒間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

この結果、光ファイバー 2 の先端に形成された積層体 3 に R u 錯体としてのトリス (2 , 2 ´ - ビピリジン) ジクロロルテニウム (II) 六水和物が保持されて固定された光学式酸素センサ 1 を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

次に、多孔質体 7 として疎水化された多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質として白金テトラフェニルポルフィリン (P t T P P) - N - ドデシルアクリルアミド (D D A) 共重合体を用いる場合について説明する。

【 0 0 5 7 】

この場合には、まず、ガラスファイバー 2 の先端に真空蒸着法により、銀薄膜を形成する。前記銀薄膜の膜厚は、例えば 4 0 n m とする。 10

【 0 0 5 8 】

次に、前記銀薄膜が形成されたガラスファイバー 2 の先端に、ポリカチオンからなるポリイオン被膜 6 を形成する。ポリカチオンからなるポリイオン被膜 6 の形成は、前記銀薄膜が形成されたガラスファイバー 2 の先端を、3 - アミノ - 1 - プロパンチオール溶液に、室温 (2 0 ~ 3 0) で例えば 1 分間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。前記 3 - アミノ - 1 - プロパンチオール溶液は、例えば 1 質量 % の濃度とする。

【 0 0 5 9 】

次に、ガラスファイバー 2 の先端に形成されたポリカチオンからなるポリイオン被膜 6 20 の上に、多孔質体層 8 を形成する。多孔質体層 8 の形成は、酸素感受性蛍光物質としてトリス (2 , 2 ´ - ビピリジン) ジクロロルテニウム (II) 六水和物を用いる場合と全く同一にして行うことができる。

【 0 0 6 0 】

次に、ガラスファイバー 2 の先端に形成された多孔質体層 8 を疎水化する。前記疎水化は、例えば、多孔質体層 8 が形成されたガラスファイバー 2 を、ジクロロジメチルシランを収容した容器と共にデシケーター中に、例えば 1 2 時間密封することにより行うことができる。このようにすると、前記ジクロロジメチルシランが前記多孔質ガラスビーズのシラノール基と反応し、該多孔質ガラスビーズの表面にメチル基が導入され、疎水化される。 30

【 0 0 6 1 】

次に、ポリイオン被膜 6 の形成と疎水化された多孔質体層 8 の形成とを交互に 5 0 ~ 1 0 0 回繰り返すことにより、積層体 3 を形成する。

【 0 0 6 2 】

次に、ガラスファイバー 2 に形成された積層体 3 の多孔質体層 8 に、前記酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する。前記酸素感受性蛍光物質の固定は、積層体 3 が形成されたガラスファイバー 2 の先端を、例えば 2 0 ミリモルの濃度の白金テトラフェニルポルフィリン (P t T P P) - N - ドデシルアクリルアミド (D D A) 共重合体の溶液に、室温 (2 0 ~ 3 0) で例えば 5 分間浸漬した後、空气中で乾燥することにより行うことができる。 40

【 0 0 6 3 】

この結果、光ファイバー 2 の先端に形成された積層体 3 に疎水性の P t 錯体としての白金テトラフェニルポルフィリン (P t T P P) - N - ドデシルアクリルアミド (D D A) 共重合体が保持されて固定された光学式酸素センサ 1 を得ることができる。

【 0 0 6 4 】

次に、多孔質体 7 として表面にプラスの電荷を備えるイオン交換樹脂を用いる場合について説明する。

【 0 0 6 5 】

この場合には、まず、多孔質体 7 として多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質としてトリス (2 , 2 ´ - ビピリジン) ジクロロルテニウム (II) 六水和物を用いる場 50

合と全く同一にして、ガラスファイバー 2 の先端をシランカップリング剤により処理し、プラスの電荷を付与する。

【0066】

次に、前記シランカップリング剤により処理したガラスファイバー 2 の先端にポリアニオンからなるポリイオン被膜 6 を形成する。ポリアニオンからなるポリイオン被膜 6 の形成は、多孔質体 7 として多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質としてトリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物を用いる場合における前記ポリアニオン被膜の形成と全く同一にして行うことができる。

【0067】

次に、ガラスファイバー 2 の先端に形成されたポリアニオンからなるポリイオン被膜 6 10
の上に、多孔質体 7 としてイオン交換樹脂を用いて多孔質体層 8 を形成する。多孔質体 7 としてイオン交換樹脂を用いる多孔質体層 8 の形成は、ガラスビーズの懸濁液に代えてイオン交換樹脂の懸濁液を用いること以外は、多孔質体 7 として多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質としてトリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物を用いる場合における多孔質体層 8 の形成と全く同一にして行うことができる。この場合、イオン交換樹脂の懸濁液は、湿潤体積において 10% の濃度とする。

【0068】

次に、ポリイオン被膜 6 の形成と多孔質体層 8 の形成とを交互に 2 ~ 50 回繰り返すことにより、積層体 3 を形成する。

【0069】

次に、ガラスファイバー 2 に形成された積層体 3 の多孔質体層 8 に、前記酸素感受性蛍光物質を保持させて固定する。前記酸素感受性蛍光物質の固定は、多孔質体 7 として多孔質ガラスビーズを用い、酸素感受性蛍光物質としてトリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物を用いる場合における酸素感受性蛍光物質の固定と全く同一にして行うことができる。前記酸素感受性蛍光物質としては、トリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物を用いることができる。

【0070】

この結果、ガラスファイバー 2 の先端に形成された積層体 3 のイオン交換樹脂からなる多孔質体層 8 に、前記酸素感受性蛍光物質としてトリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物が保持されて固定された光学式酸素センサ 1 を得ることができ 30

【0071】

尚、本実施形態では、光ファイバーとしてガラスファイバー 2 を用いる場合について説明しているが、光ファイバーとしてはプラスチックファイバーを用いることもできる。

【0072】

次に、本発明の実施例及び比較例を示す。

【実施例】

【0073】

〔実施例 1〕

本実施例では、多孔質体 7 として多孔質ガラスビーズを用い、光ファイバー 2 の先端に 40
形成された積層体 3 に、Ru 錯体としてのトリス(2, 2'-ビピリジン)ジクロロルテニウム(II)六水和物が保持されて固定された光学式酸素センサ 1 を得た。本実施例の光学式酸素センサ 1 では、積層体 3 において、ポリイオン被膜 6 と多孔質体層 8 とが 50 層積層されている。

【0074】

次に、本実施例で得られた光学式酸素センサ 1 を試験管に挿入し、波長 450 nm 前後の LED の発光光をコア 4 を介して積層体 3 に入射して、該試験管に窒素ガス(99.9%)を供給したときと、酸素ガス(99%)を供給したときとの蛍光スペクトルを分光器(スペクトラコープ社製、商品名: Solid Lambda CCD UV NIR)により測定した。

【0075】

結果を図 4 A に示す。

【 0 0 7 6 】

〔 実施例 2 〕

本実施例では、積層体 3 において、ポリイオン被膜 6 と多孔質体層 8 とが 7 5 層積層されていること以外は、実施例 1 と全く同一にして光学式酸素センサ 1 を得た。

【 0 0 7 7 】

次に、本実施例で得られた光学式酸素センサ 1 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、前記試験管に窒素ガス (9 9 . 9 %) を供給したときと、酸素ガス (9 9 %) を供給したときとの蛍光スペクトルを分光器により測定した。

【 0 0 7 8 】

結果を図 4 B に示す。

【 0 0 7 9 】

〔 実施例 3 〕

本実施例では、積層体 3 において、ポリイオン被膜 6 と多孔質体層 8 とが 1 0 0 層積層されていること以外は、実施例 1 と全く同一にして光学式酸素センサ 1 を得た。

【 0 0 8 0 】

次に、本実施例で得られた光学式酸素センサ 1 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、前記試験管に窒素ガス (9 9 . 9 %) を供給したときと、酸素ガス (9 9 %) を供給したときとの蛍光スペクトルを分光器により測定した。

【 0 0 8 1 】

結果を図 4 C に示す。

【 0 0 8 2 】

〔 比較例 〕

本比較例では、多孔質体層 8 を全く形成しなかった以外は、実施例 1 と全く同一にして光学式酸素センサ 1 を得た。本比較例では、多孔質体層 8 が形成されていないので、前記 Ru 錯体は積層体 3 に固定されていないものと考えられる。

【 0 0 8 3 】

次に、本比較例で得られた光学式酸素センサ 1 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、前記試験管に窒素ガス (9 9 . 9 %) を供給したときと、酸素ガス (9 9 %) を供給したときとの蛍光スペクトルを分光器により測定した。

【 0 0 8 4 】

結果を図 5 に示す。

【 0 0 8 5 】

図 4 A ~ 4 C から、実施例 1 ~ 3 の光学式酸素センサ 1 によれば、窒素ガスを供給したときの蛍光スペクトルと比較して、酸素ガスを供給したときの蛍光スペクトルは強度が小さく、酸素センサとして有効に用いることができることが明らかである。

【 0 0 8 6 】

これに対して、図 5 から、多孔質体層 8 を備えていない比較例の光学式酸素センサ 1 では窒素ガスを供給したときの蛍光スペクトルと、酸素ガスを供給したときの蛍光スペクトルとの強度がほぼ等しく、酸素センサとしては不適であることがわかる。

【 0 0 8 7 】

また、図 4 A ~ 4 C から、ポリイオン被膜 6 と多孔質体層 8 と積層数が多いほど、窒素ガスを供給したときの蛍光スペクトルと酸素ガスを供給したときの蛍光スペクトルとの強度の比も大きくなることがわかる。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 8 】

1 光学式酸素センサ、 2 ガラスファイバー、 3 積層体。

10

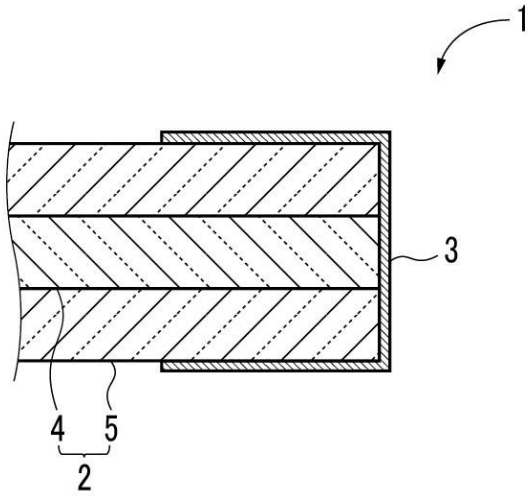
20

30

40

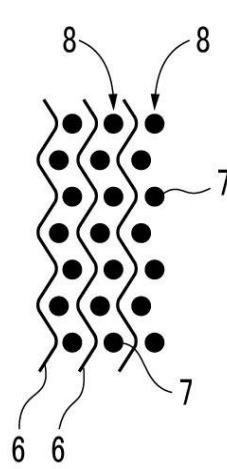
【 図 1 】

FIG.1



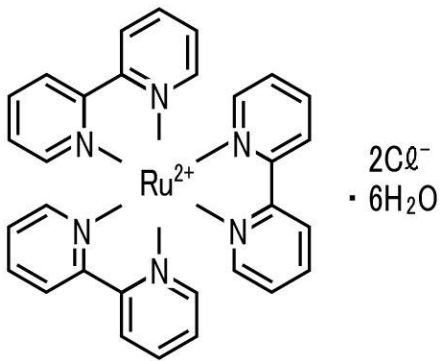
【 図 2 】

FIG.2



【 図 3 】

FIG.3



【 図 4 】

FIG.4A

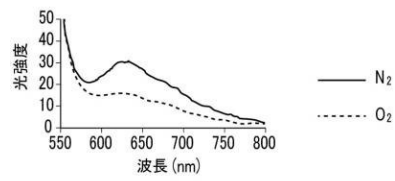


FIG.4B

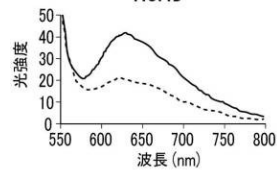
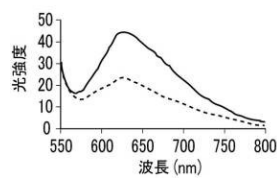
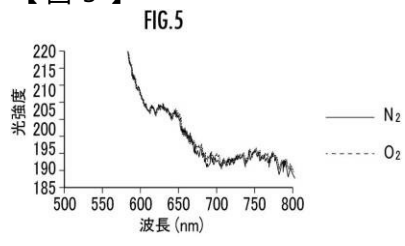


FIG.4C



【 図 5 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 平成27年3月10～13日立命館大学において開催された電子情報通信学会 総合大会にて発表

(72)発明者 細木 藍

東京都八王子市丹木町1-236 創価大学内

(72)発明者 関 篤志

東京都八王子市丹木町1-236 創価大学内

(72)発明者 伴 さゆり

東京都八王子市丹木町1-236 創価大学内

(72)発明者 佐々木 博幸

東京都八王子市左入町624-12 株式会社コアシステムジャパン内

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開2014-118551(JP,A)

特開2003-149224(JP,A)

特開2005-195354(JP,A)

特開2013-200192(JP,A)

特表2002-501191(JP,A)

国際公開第99/037997(WO,A1)

特開平06-288829(JP,A)

特開2015-075691(JP,A)

特開2003-270145(JP,A)

米国特許出願公開第2003/0175511(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00 - 21/01

G01N 21/17 - 21/83

G01N 31/00 - 31/22

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)