

ヘテロコア型表面プラズモン共鳴光ファイバ
水素センサの開発と実用化に関する研究

2014年9月

細木 藍

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	本研究の目的	4
1.3	本論文の構成	5
	参考文献	7
第 2 章	光ファイバを利用した水素センサ	10
2.1	はじめに	10
2.2	光ファイバ水素センサ	11
2.3	ヘテロコア光ファイバ	14
2.4	ヘテロコア光ファイバ SPR センサ	15
	参考文献	17
第 3 章	Au/Ta ₂ O ₅ /Pd の多層膜構造の特性評価	20
3.1	はじめに	20

3.2	ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの構造	20
3.3	SPR スペクトル測定の実験装置の構成	26
3.4	SPR スペクトルの観測	28
3.5	水素に対する光損失の応答特性	46
3.6	まとめ	53
参考文献		54
第 4 章	ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの応答時間の改善	56
4.1	はじめに	56
4.2	実験条件	57
4.3	水素を用いた curing 処理による光損失変化の特性	59
4.4	curing 処理後の応答時間の特性	65
4.5	まとめ	73
参考文献		74
第 5 章	終端反射型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサによる多点計測への応用	75
5.1	はじめに	75
5.2	終端反射型 (Tip 型) ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサ	77
5.3	実験構成	81
5.4	まとめ	86

参考文献	87
第 6 章 結論	88
謝辞	91
著者論文および文献目録	93

第 1 章

序論

1.1 背景

水素は化石燃料に代わるクリーンで豊富なエネルギー源であり，特に水素燃料エンジンは二酸化炭素を発生しない無公害エンジンとして注目を集めている．そのため，自動車やロケットエンジンなどの分野で幅広く利用されている．一方で，水素は可燃性が高いため，空気中での爆発下限濃度である 4% を超えた環境下では容易に爆発を起こす危険性がある．そのため，応答時間が速く，正確に水素の漏洩を検知できる水素センサが求められている．これまでに光ファイバを用いた水素センサが数多く報告されている [1]-[5]．光ファイバは細径，軽量，耐電磁誘導性の特徴を持つとともに，センサ部および信号の伝送路に電氣的接点を有しないためスパークによる爆発を引き起こす危険性がない．さらに，光ファイバセンサは伝搬波長の多重化や遠隔モニタリングも可能であるといった利点も持つ．これまでに提案されている光ファイバ水素センサの多くは，水素に対して極めて吸収の選択性の高いパラジウム (Pd) を水素感応膜として用いている．Pd の特性として

水素吸蔵に伴い体積の膨張や屈折率の変化が起こる．これまでに提案されている光ファイバ水素センサの中には，Pd の屈折率の変化による外界境界面での光反射の変化を利用したテーパファイバ [1]-[2]，アンクラッドファイバ [3]，または Pd が水素吸蔵時に体積膨張を生じ，応力が発生することを利用した Fiber Bragg Grating (FBG) センサ [4]-[5] などが提案されている．一方，表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance; SPR) は僅かな屈折率変化に対して鋭敏な反応を示すため，これまでにセンサとして応用した研究がなされてきた [6]-[7]．そのため，Pd の水素吸蔵による誘電率の変化を SPR を利用して捉える試みがなされている [8]-[9]．しかしながら，実用的に利便性の高い近赤外光の波長 850nm 近傍で SPR を利用した水素センサはこれまでに提案されていない．これは，マルチモード (MM) 光ファイバやシングルモード (SM) 光ファイバといった通常の光ファイバの導波モードでは，Pd 単層において，入射角度が SPR を生じさせるための反射角度条件を満たさないからである．Chadwick ら [8] は SPR を利用した水素センサを実現するために Kretschmann の光学配置を利用し，ガラスプリズム上に蒸着した Pd 単層を用いて共鳴角度を調整することで SPR 励起を行った．また，Bevenot [9] らはアンクラッドファイバを用いて，通常の導波モードとは異なった特定の入射角度を強制的に作り出し Pd 単層での SPR の効果を確認している．また，光ファイバの導波モードにおいて SPR のスペクトル吸収の変化を捉えるために，Pd 単層の代わりに，SPR 励起を起こす金 (Au) や銀 (Ag) などの金属，比較的屈折率の高い絶縁体または半導体と Pd の多層膜構造を利用した水素センサの提案が行われている [10]-[11]．C. Perrotton ら [10] は Ag, SiO₂(ガラス), Pd の多層膜構造を利用し，可視光領域での SPR 共鳴波長を捉えた水素センサの理論計算を行っている．また，Bhatia ら [11] はアンクラッドファイバを用いた

Ag, Si(シリコン), Pd の多層膜構造の水素センサの提案を行い, 実験的に水素 0% または 4% に対する SPR 共鳴波長を近紫外領域である波長 350nm において計測している. しかし, SiO₂ や Si の屈折率は比較的低いために波長 850nm のような近赤外領域で動作させるためには膜厚を数百 nm と厚くする必要がある. しかしながら, C. Perrotton ら [10] もモデル構造の中で示しているように, 膜厚を厚くすることで感度の低下という問題が生じる. 一方, Homola ら [12] は五酸化タンタル (Ta₂O₅) のような高屈折率な絶縁体の膜を金属薄膜上に付加することで, SPR の共鳴波長を長波長側にシフトさせることが可能であることを示している. そのため, Ta₂O₅ を SiO₂ や Si の代わりに用いることで, 薄い膜厚を形成でき, エバネッセント波も十分に励起された形で, 波長 850nm の近赤外近傍で SPR の励起が可能になると考えられる. そこで, 本研究では, 金 (Au), 五酸化タンタル (Ta₂O₅), パラジウム (Pd) の多層膜を利用し, 応答時間が速く, 再現性の高い, 近赤外光領域 850nm 近傍で水素吸蔵が可能なヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを実現する.

このヘテロコア型光ファイバセンサは伝送路用 MM 光ファイバの途中にコア径の小さい SM ファイバ小切片を挿入・融着することで作製される. そのため, このコア径の異なるヘテロコア部において, 伝送路を伝搬してきた大部分の光がヘテロコア部クラッド層に漏洩し, クラッド層において簡単にエバネッセント光波を取り出すことが可能である. これまでに提案されている光ファイバ SPR センサの多くは, SPR 励起のために必要となるエバネッセント波をファイバ表面に取り出すために, クラッド層を機械的あるいは化学的にコア近接まで除去したアネクラッドファイバや熱延伸によるテーパ状光ファイバが提案されている, しかし, これらの構造は, 機械的強度が低く, 製作工程の煩雑さや製作コスト

が高いなどの問題があり，実用化には多くの課題を残していると言える．一方，ヘテロコア光ファイバは，エバネッセント光をクラッド層表面に簡単に取り出すことができることから，構造強度において優位性があり実用的なセンサと言える．これまでに，ヘテロコア光ファイバによる SPR センサの研究開発を行い，その有用性を示してきた [13]-[16]．さらに，SPR を利用することで，Pd を薄い膜にしても水素吸蔵による Pd の誘電率の変化を捉え，高感度で応答が速い実用的な光ファイバ水素センサを実現できると考えられる．

1.2 本研究の目的

本論文の主旨は，金 (Au)，五酸化タンタル (Ta_2O_5)，パラジウム (Pd) の多層膜構造を利用し，水素 4% に対して応答時間が速く再現性の高いヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサ開発し，水素 4% に対する応答時間の改善，リアルタイムに複数点のセンサを同時に計測するためのシステムを構築し，その有用性を明らかにすることである．現在までに，実用的に利便性の高い近赤外光領域 850nm 近傍で SPR を利用した水素センサはないため，Au/ Ta_2O_5 /Pd の多層膜構造の利用は新たな試みであると言える．ヘテロコア光ファイバは融着で作製されるため，従来のエバネッセント光波センサに比べて構造強度を確保しながらエバネッセント波を光ファイバ外界に取り出すことができる．したがって，耐久性が高く実用性に富んでいる．

本論文の目的は，Au/ Ta_2O_5 /Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサの，SPR 共鳴波長の観測と水素に対する応答特性を明らかにすることである．本研究では， Ta_2O_5 や Pd の膜厚の違いによる SPR スペクトル特性とその応答特性について評価した．さらに，実用化に向けた検討課題として，応答時間の改善に着目

し、加熱した膜の水素による curing 効果を利用し、Pd 表面にナノサイズのクラックを発生させることで、応答時間の改善を図った。また、本センサの応用計測として、疑似ランダム符号相関方式を利用したインタロゲータシステムと組み合わせた多点計測手法について提案し、その有用性について明らかにした。

1.3 本論文の構成

本論文ではその研究成果を全 6 章にまとめ報告する。第 1 章は序論、第 2 章では、Pd の特性と Pd を利用した光ファイバ水素センサの構造と測定原理について比較を行い、ファイバクラッド層への漏洩光を用いた測定原理に基づくヘテロコア光ファイバの独自性について述べている。

第 3 章では、Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを提案し、水素 4% または窒素に対するスペクトル特性を示し、数値計算した SPR スペクトルとの比較を行い、その性能について明らかにしている。さらに単一波長 850nm の LED とパワーメータを用いた光強度変化の水素濃度の計測実験について述べ、Pd の膜厚が異なる 3 種類のセンサの水素 4% に対する時間応答とセンサ感度について言及している。

第 4 章では、加熱した Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造に curing 効果について考察し、curing したセンサの特性について述べている。また水素に対する応答特性を計測することで、第 3 章で述べているセンサとの比較を行っている。

第 5 章では、SPR 水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測を実現するために、Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサについて述べ、LED とパワーメー

タを用いた実験を行い，センサ性能について言及している．時分割多重を利用して光ファイバ線路上の光強度分布を実時間で計測可能なインタロゲータと Tip 型の SPR 水素センサを組み合わせた実験を行い，その有用性について言及している．

第6章は研究を総括した結論である．本研究で得られた知見から，Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサが，実用化に向けたセンサとしての優位性が高いことを示す．

参考文献

- [1] J. Villatoro, D. Luna-Moreno, and D. Monzon-Hernandez, "Optical fiber hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit," *Sens. Actuators B* 110, 23-27 (2005).
- [2] J. Villatoro, and D. Monzon-Hernandez, "Fast detection of hydrogen with nano fiber tapers coated with ultra thin palladium layers," *Opt. Express* 13(13), 5087-5092 (2005).
- [3] M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrick, and A. Kazemi, "Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions," *Sens. Actuators B* 56, 158-163 (1999).
- [4] C. L. Tien, H. W. Chen, W. F. Liu, S. S. Jyu, S. W. Lin, and Y. S. Lin, "Hydrogen sensor based on side-polished fiber Bragg gratings coated with thin palladium film," *Thin Solid Films* 516, 5360-5363 (2008).
- [5] A. Trouillet, E. Marin, and C. Veillas, "Fibre gratings for hydrogen sensing," *Meas. Sci. Technol.* 17(5), 1124-1128 (2006).
- [6] J. Homola, "Optical fiber sensor based on surface plasmon excitation," *Sens.*

- Actuators B 29, 401-405 (1995).
- [7] M. Mistushio, S. Higashi, and M. Higo, "Construction and evaluation of a gold-deposited optical fiber sensor system for measurements of refractive indices of alcohols," *Sens. Actuators A* 111, 252-259 (2004).
- [8] B. Chadwick, J. Tann, M. Brungs, and M. Gal, "A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy," *Sens. Actuators B* 17, 215-220 (1994).
- [9] X. Bevenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, and M. Clement, "Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre," *Meas. Sci. Technol.* 13(1), 118-124 (2002).
- [10] C. Perrotton, N. Javahiraly, M. Slaman, B. Dam, and P. Meyrueis, "Fiber optic Surface Plasmon Resonance sensor based on wavelength modulation for hydrogen sensing," *Opt. Express* 19, A1175-A1183 (2011).
- [11] P. Bhatia, and B. D. Gupta, "Surface plasmon resonance based fiber optic hydrogen sensor utilizing wavelength interrogation," 3rd Asia Pacific Optical Sensors Conference, 83511V-83511V-6 (2012).
- [12] J. Dostalek, J. Ctyroky, J. Homola, E. Brynda, M. Skalsky, P. Nektivdova, J. Spirkova, J. Skvor, and J. Schrofel, "Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide," *Sens. Actuators B* 76, 8-12 (2001).
- [13] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, "Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film," *Sens. Actuators B* 101, 368-372

- (2004).
- [14] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, “ Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor,” *Sens. Actuators B* 106, 363-368 (2005).
- [15] K. Takagi, H. Sasaki, A. Seki, and K. Watanabe, “ Surface plasmon resonances of a curved optical hetero-core fiber sensor,” *Sens. Actuators A* 161, 1-5 (2010).
- [16] K. Takagi, and K. Watanabe, “ Near Infrared Characterization of Hetero-Core Optical Fiber SPR Sensors Coated with Ta₂O₅ Film and Their Applications,” *Sensors* 12, 2208-2218 (2012).

第2章

光ファイバを利用した水素センサ

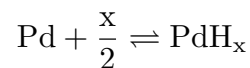
2.1 はじめに

本章では、これまでに研究・開発されている光ファイバを用いた水素センサについて述べる。現在、電気式のセンサや光ファイバを用いた水素センサが数多く報告されている。水素を検知する方法として、白金線コイル表面での水素ガスの接触燃焼による温度上昇を利用し、その電気抵抗値の変化を検出する接触燃焼方式 [1] や金属酸化物焼結体の表面でのガス吸着による電気伝導度の変化を検出する半導体方式 [2] のセンサが提案されている。しかし、電気検知式水素センサでは、水素ガスと接触している電気回路部におけるスパークや漏電により、センサ部自身が着火源となる危険性をはらんでおり、安全性に大きな課題が残る。これらの問題に対し、光ファイバセンサは、センサ部に電氣的接点を有さないため、爆発危険性の高い環境下での利用が比較的容易に実現できるという特徴を有する。光ファイバ水素センサに関するこれまでの研究状況を次項に述べる。

2.2 光ファイバ水素センサ

2.2.1 パラジウムの特徴

光ファイバ水素センサの多くは水素に対して極めて吸収の選択性の高いパラジウム (Pd) を水素感応膜として用いている。Pd は、体積で約 900 倍の多量の水素を吸蔵することができ、以下の反応によって PdH_x を生成することが知られている。水素を吸蔵すると、格子定数の大きな PdH_x の生成により体積が膨張するとともに、Pd の屈折率にも大きな変化が現れる [3]。



また、Pd 水素化物中の水素吸蔵量 ($x=\text{H}/\text{Pd}$) は、水素の圧力および Pd の膜厚、さらに温度によって変化し、水素化物の状態は水素吸蔵量の多い β 相と水素吸蔵量の少ない α 相に大きく分けられる [18]。数 μm の膜厚を有する Pd 膜が室温、1 気圧下において水素を吸蔵する際には、水素吸蔵量の多い β 相では、約 10% もの体積膨張を示す。

2.2.2 従来の光ファイバ水素センサ構造

Fig.2.1 にこれまでの報告されている光ファイバを用いた水素センサを示す。Tabib-Azar ら [4] は、Fig.2.1 に示すようにクラッド層を除去したアンクラッドファイバ構造を利用し、コア上に Pd 薄膜を蒸着することで、Pd の屈折率の変化による外界境界面での光反射の変化を計測することで、水素吸蔵・放出を捉えている。しかし、クラッド層除去には化学的溶解 [5] や火炎燃焼 [6] が一般的に用いられているが、この手法では融解する

薬品調合や浸す時間の管理など煩雑な複雑工程が必要となるため、光ファイバの構造に負荷を与える。また、FBG センサを利用した例では (Fig.2.1(b))、クラッド表面に蒸着した Pd 膜が水素を吸蔵することによって、Pd 層の膨張によりファイバ長が変化し、それによってコア内部の grating 周期が変化する。その変化を Bragg 波長のシフトとして検出することで水素を検知している [7]。しかし、FBG センサは温度に対する感度も大きいために温度補償が必要となるといった問題がある。

Fig.2.1(c) に示すような終端反射型の水素センサ [8] では、センサ部を光ファイバの端面に Pd 膜を固定化している、光ファイバを伝搬した光は端面に固定化された Pd 膜で反射・吸収され、水素濃度の変化によって反射率が変化するため、反射光の光強度変化を捉えることで水素検知が可能となる。端面型にすることで、センサの小型化が可能となるため、実用化に向けたセンサとしての利用が期待できる。しかし、反射率の変化に着目するためには、その変化を大きくするために Pd の膜厚をある程度厚くする必要があり、その厚みによって、Pd の水素の吸蔵・放出の反応時間が長くなり、水素検出の応答時間が長くなることが懸念される。

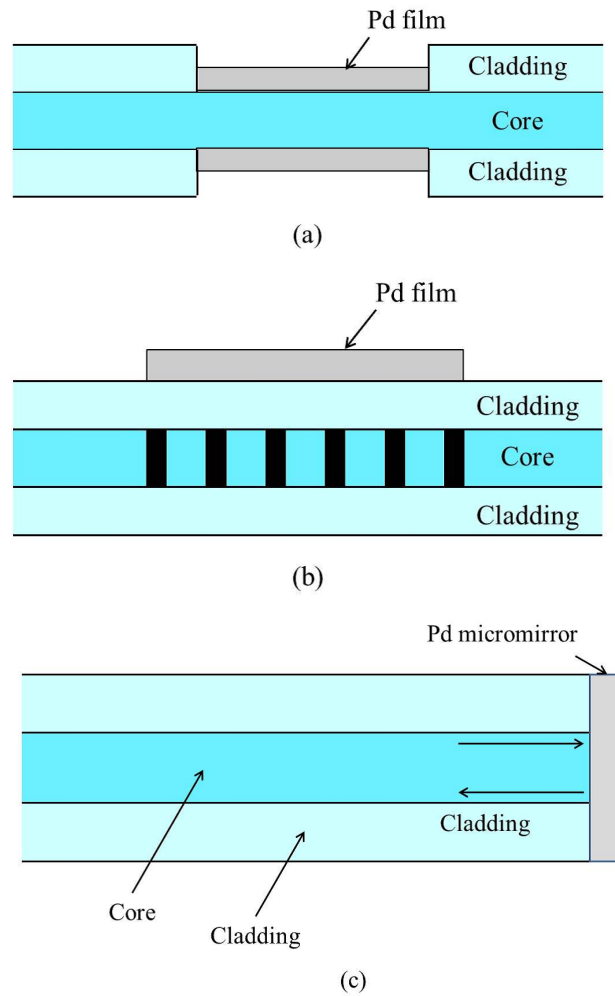


Fig.2.1 Optical fiber hydrogen sensor configurations - (a) an un-cladding fiber optic sensor covered with a palladium layer, (b) FBG sensor, (c) a fiber optic sensor with palladium micromirror.

2.3 ヘテロコア光ファイバ

上述したセンサ構造に対して、ヘテロコア光ファイバセンサ [11] はクラッド層除去や煩雑な製作工程を行うことなく、構造強度を確保しながら、伝搬光と外界環境とのエバネッセント波を容易に取り出すことが可能である。ヘテロコア光ファイバは伝送路ファイバ中の任意の位置において切断し、その間に伝送路光ファイバよりコア径の小さい光ファイバ小切片を挿入・融着することで作製される。ヘテロコア光ファイバはコア径の組み合わせやファイバの種類、ヘテロコア部の挿入長により、様々な特徴を有する。コア径 $9\mu\text{m}$ の SM ファイバの途中にコア径 $5\mu\text{m}$ の SM ファイバを数 mm 程度挿入した 9-5-9 型ヘテロコア光ファイバは、その大部分の光はコア内を伝搬し、一部の光がクラッド層へ漏洩する。このセンサの特徴として、ヘテロコア部に緩やかな曲げに対して鋭敏に反応することを利用し、傾斜計・変位計、モーションキャプチャ、生体情報の計測などの分野への応用が行われている [11]-[14]。

一方、Fig.2.2 に示すようにコア径 $50\mu\text{m}$ の伝送路用 MM ファイバの途中にセンサ部となる長さ数十 mm のコア径 $3\mu\text{m}$ の SM 光ファイバ小切片を挿入・融着した 50-3-50 型ヘテロコア光ファイバは、伝送路を伝搬してきた大部分の光が、コア径の異なるヘテロコア部で漏洩するため、ヘテロコア部における光波は、クラッド層を疑似的なコア層、外界環境を疑似的なクラッド層として伝搬することになる。そのため、ヘテロコア部において全反射条件を満たすことで、エバネッセント光波をとクラッド層周囲を取り巻く物質との相互作用が可能となる。センサ部を伝搬してきた一部の光は後段の伝送路用光ファイバに再結合される。このセンサは、光ファイバの切断及び、融着は通信用光ファイバ網の保守運

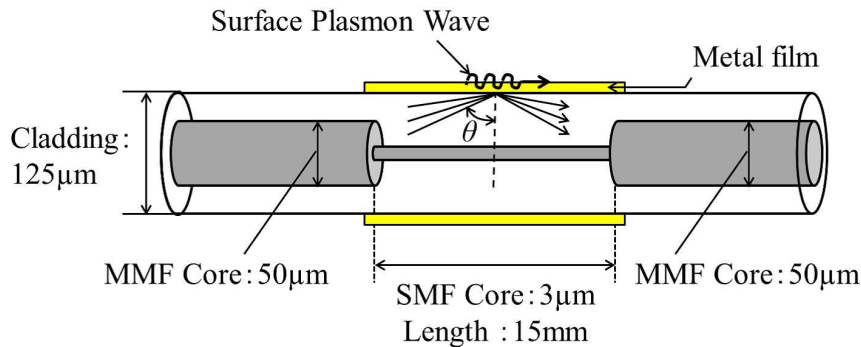


Fig.2.2 Structure of a hetero-core fiber optic SPR sensor

用の為に開発・確立された技術であり，制作工程は簡便である．そのため，従来の光ファイバセンサの構造と比較して簡便な手法で作製できることから，実用的で利便性の高いセンサと言える．このようにヘテロコア構造の光ファイバでは従来のアンクラッドファイバやテーパファイバなどのクラッド層除去や機械的研磨をせずにクラッド層をセンサ部として用いることが可能なため，本ファイバ構造のもつ大きな利点であると考えられる．

2.4 ヘテロコア光ファイバ SPR センサ

ヘテロコア光ファイバは前述したとおりエバネッセント波を容易に取り出すことが可能なため，センサ部クラッド層表面に厚さ数十 nm 程度の金属薄膜を形成することで，金属薄膜表面に存在する表面プラズモン波とエバネッセント波を相互作用することができ，SPR 励起法で代表的な Kretschmann の光学配置 [9] に類似した構成を持たすことができる．そのため，これまでにセンサ部クラッド層に金属薄膜を成膜させることでヘテロコア光ファイバ SPR センサの研究・開発を行ってきた [10],[15]-[17] ．

金属薄膜の成膜には高周波 (RF) スパッタリング装置を用いている．スパッタリングは

スパッタ蒸発により生成される金属ガスを，ガラス基板上などに堆積させる事で金属膜を生成する一つの手法であり，他の熱蒸着法とは異なり，金属を高温状態にして蒸発させることなく，低温のまま高速粒子を衝突させることで金属を蒸発させることができる．また衝突で叩き出された原子のエネルギーは，熱蒸着よりも高いのでガラス基板上への吸着が強固である．さらに，スパッタリングで蒸着する利点として，表面が滑らかにコーティングされ，雰囲気ガスに反応性ガス (O_2 , N_2) を加えることで酸化膜などの複雑なコーティングも比較的簡単に行えることが挙げられる．これまでに，光ファイバへの金属薄膜の成膜時には，スパッタリング装置に設けてある光ファイバを固定する治具を回転させる機構を利用し、円筒形の光ファイバ周囲に膜厚を均一にコーティングさせて，SPR センサを作製している．

伊賀 [10] らは，ヘテロコア光ファイバ SPR 屈折率センサを開発し、ヘテロコア部の長さ，金属薄膜の厚さに対する特性を評価を行った結果，スペクトルモードでは屈折率範囲 1.333-1.398RIU において， 7.40×10^{-4} - 3.64×10^{-5} [RIU]，インテンシティモードでは屈折率範囲 1.333-1.384RIU において 4.80×10^{-4} - 9.31×10^{-5} [RIU] の分解能を持つことが確認されている [10] ．

参考文献

- [1] 高橋 郁夫, "接触燃焼式水素センサ," 表面技術, 小特集:水素センサ, vol.57, No4, 267-270 (2006).
- [2] 勝木 章,福井 清,"水素選択性熱線型半導体式センサ," 化学センサ supplement A, vol. 14, 25 (1998) .
- [3] F. A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System, (Academic Press, London and New York, 1967).
- [4] M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrick, and A. Kazemi, "Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions," Sens. Actuators B 56, 158-163 (1999).
- [5] S. K. Khijwania, K. L. Srinivasan, and J. P. Singh, "An evanescent-wave optical fiber relative humidity sensor with enhanced sensitivity," Sens. Actuators B 104, 217-222 (2005).
- [6] C. Jorgenson, and S. S. Yee, "A fiber optic chemical sensor based on surface plasmon resonance," Sens. Actuators B 12, 213-220 (1993).
- [7] A. Trouillet, E. Marin, and C. Veillas, "Fibre gratings for hydrogen sensing,"

- Meas. Sci. Technol. 17(5), 1124-1128 (2006).
- [8] M. A. Butler, "Micromirror optical fiber hydrogen sensor," *Sens. Actuators B* 22, 155-163 (1994).
- [9] B. Liedberg, and C. Nylander, I. Lundstrom, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Sens. Actuators* 4, 299-304 (1983).
- [10] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, "Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor," *Sens. Actuators B* 106, 363-368 (2005).
- [11] K. Watanabe, K. Tajima, and Y. Kubota, "Macrobending Characteristics of a Hetero-Core Splice Fiber Optic Sensor for Displacement and Liquid Detection," *IEICE Trans. Electron.* 83(3), 309-314 (2000).
- [12] Y. Koyama, M. Nishiyama, and K. Watanabe, "A Motion Monitor Using Hetero-Core Optical Fiber Sensors Sewed in Sportswear to Trace Trunk Motion," *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, vol.62, no.4, 828-836 (2013).
- [13] 佐々木 博幸, 久保田 譲, 渡辺 一弘, "ヘテロコア光ファイバ変位センサの試作と精度評価," *計測自動制御学会論文集*, vol.40, No.10, pp. 981-987 (2004).
- [14] M. Nishiyama, M. Miyamoto, and K. Watanabe, "Respiration and body movement analysis during sleep in bed using hetero-core fiber optic pressure sensors without constraint to human activity," *Journal of Biomedical Optics* 16(1), 017002 (2011).

-
- [15] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, "Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film," *Sens. Actuators B* 101, 368-372 (2004).
- [16] K. Takagi, H. Sasaki, A. Seki, and K. Watanabe, "Surface plasmon resonances of a curved optical hetero-core fiber sensor," *Sens. Actuators A* 161, 1-5 (2010).
- [17] K. Takagi, and K. Watanabe, "Near Infrared Characterization of Hetero-Core Optical Fiber SPR Sensors Coated with Ta₂O₅ Film and Their Applications," *Sensors* 12, 2208-2218 (2012).
- [18] G. A. Frazier, and R. Glosser, "Characterization of thin films of the palladium-hydrogen system," *J. Less Common Metals*, 74, 89-96 (1980).

第 3 章

Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造の特性 評価

3.1 はじめに

本章では、応答が速く、再現性の高い、近赤外光領域 850nm 近傍で水素吸蔵が可能な光ファイバ SPR 水素センサの実現を目指すために、Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを作製し、水素 4% または窒素に対するスペクトル特性を実験により確かめる。また、水素 4% に対する応答特性も取得し、本センサの有用性を応答時間と感度の点に分けて説明する。

3.2 ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの構造

Fig.3.1 に本研究で使用するヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの構造 [1] を示す。実験で使用するヘテロコアファイバはコア径 50 μ m の GI 型 MM ファイバと挿入長

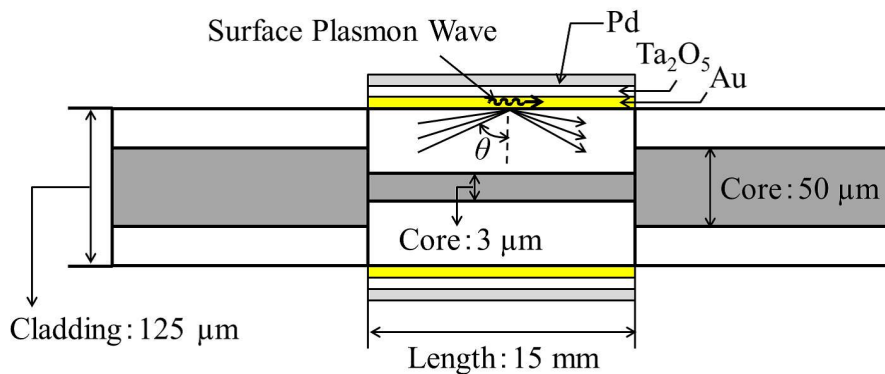


Fig.3.1 SPR hydrogen sensor based on a hetero-core structured optical fiber.

15mm のコア径 $3\mu\text{m}$ の SI 型 SM ファイバを用いた．クラッド径はそれぞれ $125\mu\text{m}$ である．

ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを SPR センサとして機能させるために，Fig.3.1 に示すように Au， Ta_2O_5 ，Pd の多層膜構造を採用した．Au は SPR を励起する金属薄膜として用いられている．また Ta_2O_5 の特徴として，Homola[2] らは Ta_2O_5 のような高い誘電率を有する絶縁体の薄膜を金属薄膜上に付加することで，金属薄膜上で発生する表面プラズモン波の波数を疑似的に変化させ，SPR の共鳴波長を長波長側にシフトさせることが可能であることを示している．そのため，本センサにおいても，Au 薄膜表面に Ta_2O_5 を成膜することで，近赤外光領域 850nm 近傍で SPR の共鳴波長をシフトさせることが可能である．そして，Pd を水素感応膜として用いることで，Pd の水素吸蔵による誘電率の変化を SPR のスペクトル変化として捉えることで，応答時間が速く感度の高い水素センサの実現が期待できる．

本研究に使用した RF スパッタリング装置 (CFS-4DS-231, 芝浦メカトロニクス株式会社) はサイドスパッタ方式に基づいており，ダストの影響も少なく，スパッタ効率の高い

低温高速スパッタリング装置である．Table.3.2 に主な仕様を挙げる．このスパッタリング装置は同一チャンバ内に3種類のターゲットを装着可能であり，チャンバ内には Au, Ta₂O₅, Pd がスパッタリングターゲットとして内蔵されている．Fig.3.2 に，スパッタリング装置のチャンバ内の外観を示す．スパッタリングターゲットの対面にあるスパッタ基盤は回転機構をもち，さらに光ファイバ全体に厚さが均一な薄膜を成膜するためにファイバの回転機構も設けている．光ファイバは回転機構に脱着可能なファイバホルダ (Fig.3.3) を固定する．この機構により，円筒上のファイバ全体への厚さが均一な成膜が可能となる．

Table.3.1 Fundamental specifications of the sputtering equipment.

項目	内容
(1) スパッタ方式	マグネストロンのサイドスパッタ方式
(2) 真空性能 : 到達圧力 排気時間	3 × 10 ⁻⁴ Pa 以下 10 分で 7 × 10 ⁻³ Pa 以下
(3) 成膜材料	金属, SiO ₂
(4) 膜厚分布 (SiO ₂ 成膜時)	± 5% 以内 (200-300nm の膜厚を成膜時)
(5) 基盤テーブル	1 軸交点加熱逆スパッタテーブル φ200 ターゲット-基盤間距離 85mm (75-110mm 可変可能) 光ファイバホルダ回転機構付属
(6) 光ファイバホルダ	直径 φ125μm, 長さ 145mm の光ファイバの脱着可

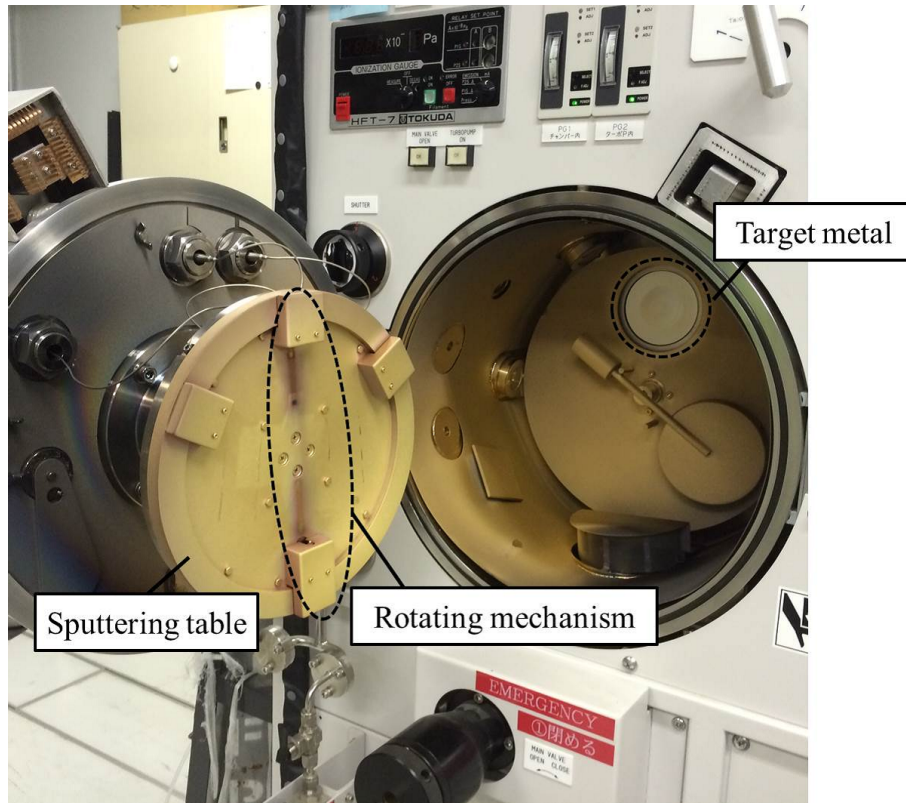


Fig.3.2 The chamber of the sputtering equipment



Fig.3.3 Fiber holder

成膜条件は、真空到達圧力は 5.0×10^{-4} [Pa]、スパッタ電力 50 [w] (Pd の場合は、100[w])、アルゴンガス流量 21 [sccm]、光ファイバ治具固定基盤の回転速度 10[rpm] (Pd の場合は、20[rpm]) とし、Au、Ta₂O₅、Pd の膜厚条件はそれぞれ 0.08 nm/s、0.03 nm/s、0.12 nm/s としてスパッタリングを行う。Au と Ta₂O₅ の成膜条件は文献 [11]-[12] から引用している。Pd の成膜条件は Fig.3.4 に示すように、スライドガラスに薄膜を形成し、触針機にてスパッタリング時間に対する膜厚測定を計測した。Table.3.2 に計測した膜厚データを示す。スパッタ時間は 1000、5000、10000 秒とした。これらの膜厚データとスパッタ時間との関係をプロットし、0 点を通過するような線形近似を行ったものが、Fig.3.5 である。

Table.3.2 Data of the film thickness of Pd by stylus method (measurement area: 2 mm).

Time [sec.]	0	1000	5000	10000
Pd film thickness [nm]	0	100	700	1400

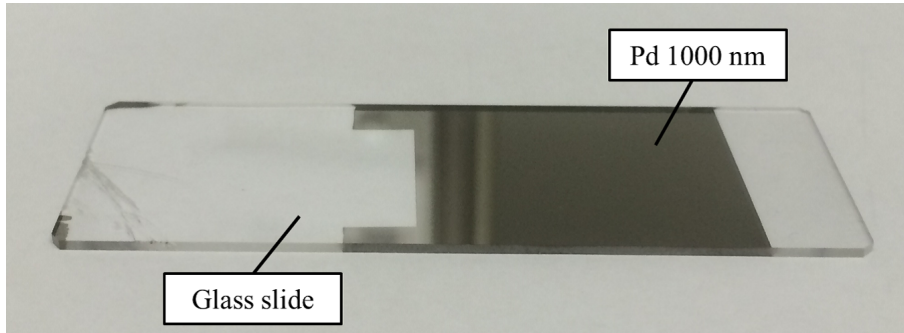


Fig.3.4 Measurement sample of the Pd thickness.

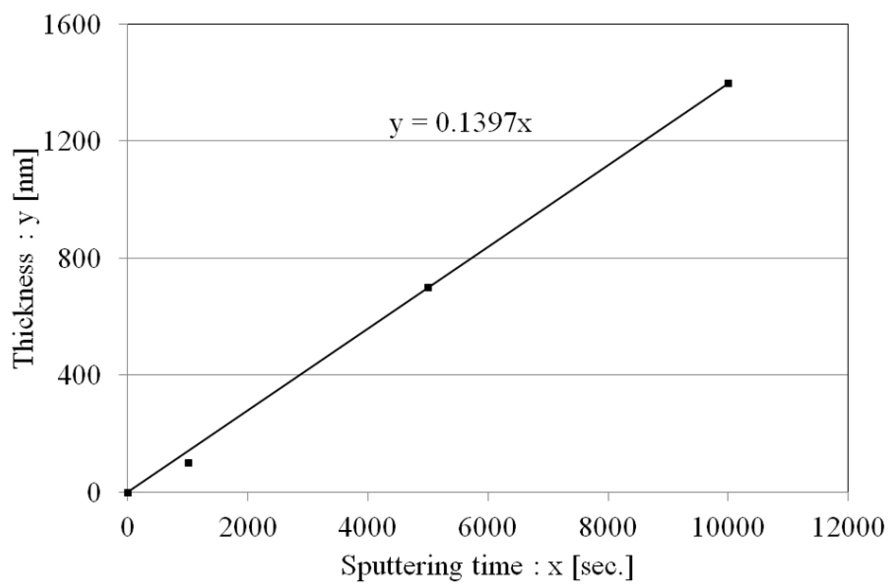


Fig.3.5 Relationship between the Pd film thickness and the sputtering time.

一方，本スパッタリング装置により，光ファイバ周囲に金を成膜した場合，ガラスサンプルに成膜した金の膜との差は約 2.34 倍生じることが確認されている [12]．そのため，Pd 膜を光ファイバ周囲へ成膜する場合の膜厚： D_{Pd} とスパッタリング時間： T_s の関係式は，次式で表すこととした．

$$D_{Pd} = \frac{0.1397}{2.34} T_s = 0.0597 T_s \quad (3.1)$$

3.3 SPR スペクトル測定の実験装置の構成

Fig.3.6 にヘテロコア光ファイバ SPR 型水素センサを用いて窒素と水素センサ 4% に対する SPR スペクトルを取得するための構成を示す．実験では，クラッド層表面に Au25nm の層上に，Ta₂O₅ の膜厚は 60-70nm，さらに，Pd の膜厚 5-7nm を円筒状に蒸着したファイバを作成し，白色光源 (Ando;AQ-4303B) と光スペクトルアナライザ (Ando; AQ-6315A) を用いて SPR スペクトルの計測を行う．Fig.chamber に示す水素，窒素ガスを充填するガスチャンバは，アクリル製でチャンバ容積 15ml であり，光ファイバが直線状に設置できるようになっている．窒素と水素の流量はそれぞれ 1000 ml/min と一定にし，5 分間窒素または水素の気体を流し，十分にガスチャンバ内が気体で満たされている状態でそれぞれのスペクトル計測を行う．また，実験では，Ta₂O₅ の膜厚と Pd の膜厚の違いによるスペクトルの特性検討も行う．

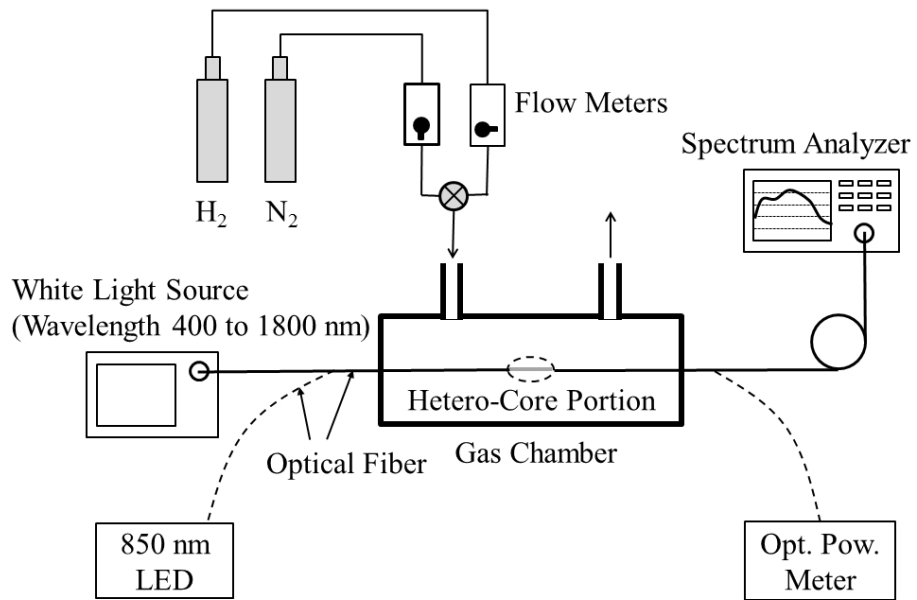


Fig.3.6 Experimental set-up for the detection of hydrogen gas concentration using a hetero-core fiber SPR hydrogen sensor.

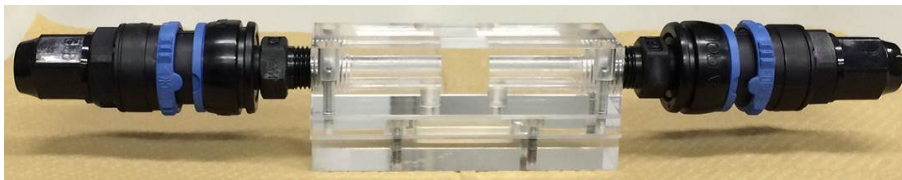


Fig.3.7 Gas chamber.

3.4 SPR スペクトルの観測

Fig.3.10 は、波長 400-1200nm における、作製したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの透過スペクトルを示している。スペクトルは、Au 膜厚 25nm の空气中、Au25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 5nm の空气中と水素 4% の雰囲気中に対するスペクトルをそれぞれ表している。得られたスペクトルが、波長 600nm で段差を示しているのは、スペクトルアナライザが波長掃引を行う際に、装置内部の grating において、1 次回折光と 2 次回折光の測定切り替えのためである。SPR スペクトルの共鳴カーブの評価を詳細に行うため、Fig.3.10 の最上部のスペクトルカーブである Au25nm の空气中におけるスペクトルを基準として、SPR スペクトルカーブの評価を行った。SPR センサは空气中では、波長 400-1200nm の範囲において、SPR の共鳴カーブが観測されることはない。この空气中における SPR スペクトルで差分を取ることで、光源の有する波長に対する光パワー分布、および検出器の波長依存性をキャンセルすることが出来ることから、妥当な評価方法であると言える。

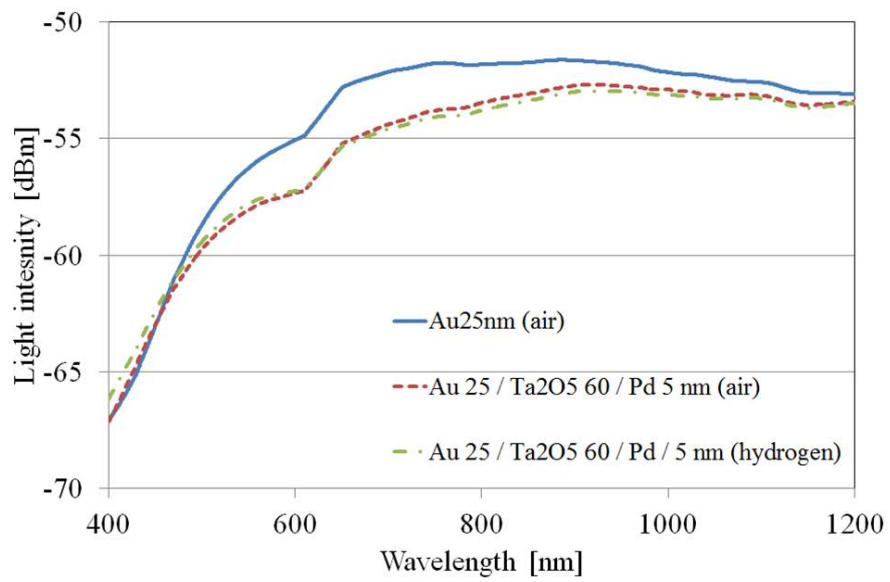
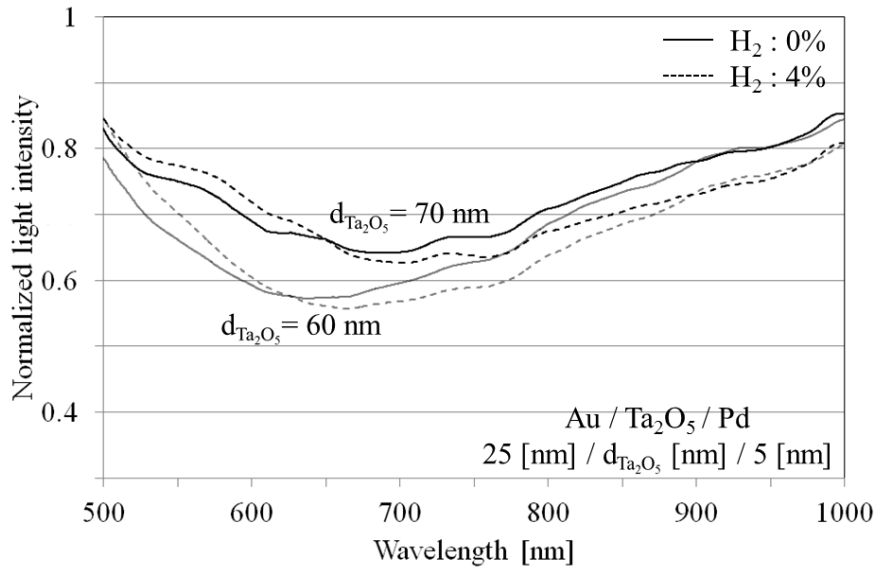


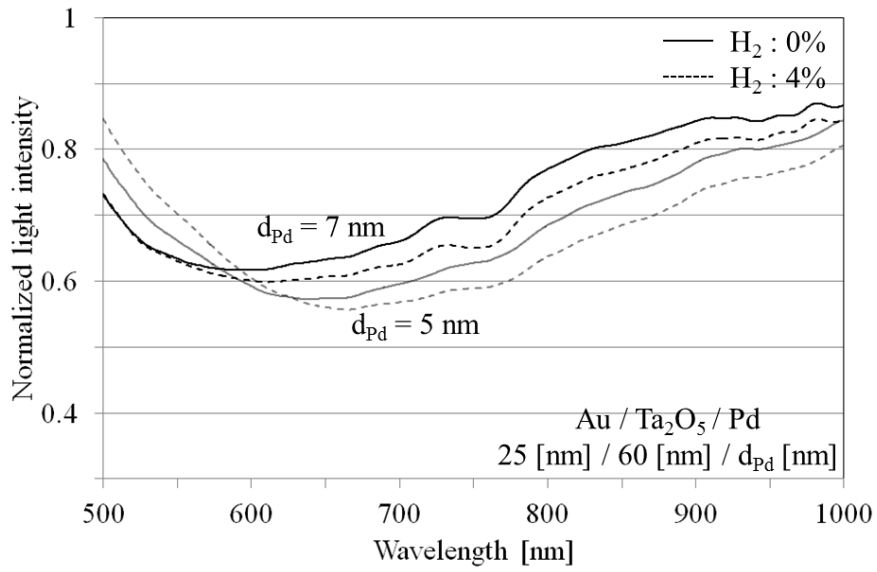
Fig.3.8 Output spectrum obtained by the spectrum analyzer.

Fig.3.9(a), (b) に Ta₂O₅ の膜厚を 60, 70 nm, Pd の膜厚を 5, 7nm に変化させた場合の窒素と水素 4% における SPR スペクトルを示す。これらの結果は Fig.3.8 で示した Au25 nm の空気中のスペクトルを基準として差分をとっている。Fig.3.9(a), (b) に示されるスペクトルはいずれも水素吸蔵により、長波長側にシフトすることが確認した。Fig.3.9(a) では、Au25 / Ta₂O₅60 / Pd5 nm の波長のシフト量は 28nm, Au25 / Ta₂O₅70 / Pd5 nm では 17nm の波長シフト量を確認できた。また、Fig.3.9(b) の Au25 / Ta₂O₅60 / Pd 7nm においては、シフト量は 17nm となった。これは、水素吸蔵によって、Pd の誘電率が変化し、それを SPR の変化として捉えられていることを示している。また、Fig.3.9(a), (b) から Ta₂O₅ の膜厚が 60-70 nm に増加することで共鳴波長が長波長側にシフトし、Pd の膜厚は 5-7nm に厚くすることで共鳴波長は短波長側にシフトすることが確認した。

Fig.3.10 は Au の膜厚を 25nm から 40nm に変化させた場合の窒素と水素 4% に対する SPR スペクトルである。Au の膜厚を 25nm と 40nm に変化させた場合、SPR 共鳴波長が長波長側にシフトし、スペクトルのディップが浅くなるという結果を得た。これは、伊賀ら [3] による結果と同じ傾向を示したことから、本提案のセンサが Au/Ta₂O₅/Pd のそれぞれの膜を調整することで、センサ感度を調整できることが示された。



(a)



(b)

Fig.3.9 Experimental SPR spectra of hetero-core fiber sensors with multi-layer film of (a) 25 nm Au / $d_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd and (b) 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / d_{Pd} nm Pd, normalized with air spectra obtained by a 25-nm Au layer, in 100% nitrogen (solid line) and 4% hydrogen (dashed line) gas, respectively.

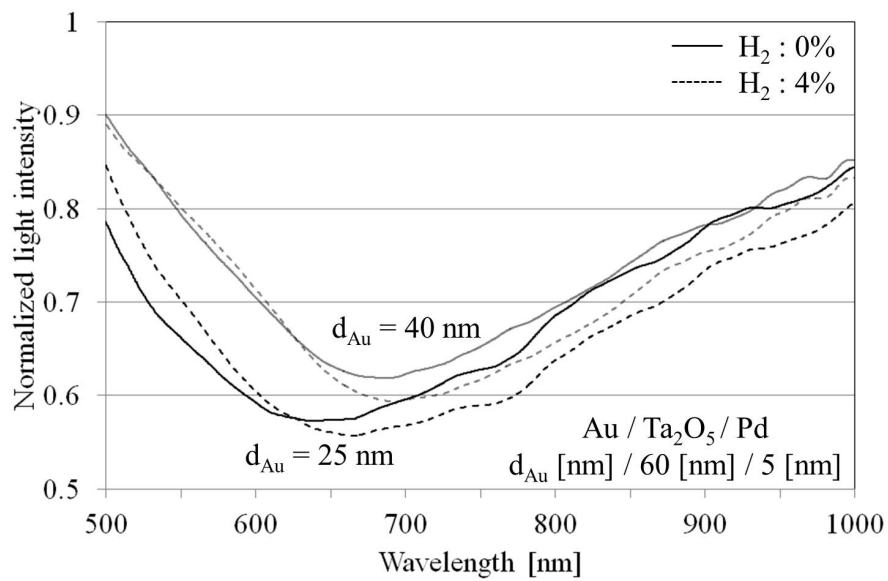


Fig.3.10 Experimental SPR spectra of hetero-core fiber sensors with multi-layer film of d_{Au} nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd normalized with air spectra obtained by a 25-nm Au layer, in 100% nitrogen (solid line) and 4% hydrogen (dashed line) gas, respectively.

3.4.1 数値計算による SPR 共鳴波長のスペクトル特性

次に, Au/Ta₂O₅/Pd の 3 層多層膜におけるヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの理論的に求められる SPR 特性を調べるために, Fig.3.13 に示すように平面の光学配置における cladding, Au, Ta₂O₅, Pd, air の多層膜構造を想定した場合の SPR 数値計算を行う。SPR の数値計算を行う場合, 一般的には伝送波長と、金属境界面に対する入射角度の 2 つのパラメータがあり、一方のパラメータを固定し、もう一方のパラメータを掃引することで、SPR スペクトルを算出し、その共鳴波長または共鳴角度から金属面外界の媒質の屈折率を求めることができる。しかし、ヘテロコア光ファイバセンサは伝送路にマルチモードファイバを使用しているため、光の入射角度に対して光強度は分布を有している。そのため、ヘテロコア部内の光強度分布を考慮し SPR 数値計算を行う必要がある [3]-[4]。

これまでの研究で、ヘテロコア部内を伝搬する光強度の反射角度分布の計測は行われており、Fig.3.11 に示す長さ 20mm のヘテロコア部における 75 度から 87 度までの伝搬光強度の関係に基づいて SPR の数値計算を行っている。式 3.2 は、上述の計測結果に基づいて、Blotzmann 関数を用いて近似直線を算出している。

式 3.2 を適用した場合、ある波長の反射率を計算するためには、各々の角度における反射率の総和を求めればよい、つまり、入射光波長 λ を変化させながらこの計算を繰り返す行うことによって SPR 共鳴波長スペクトルを導出することができる。

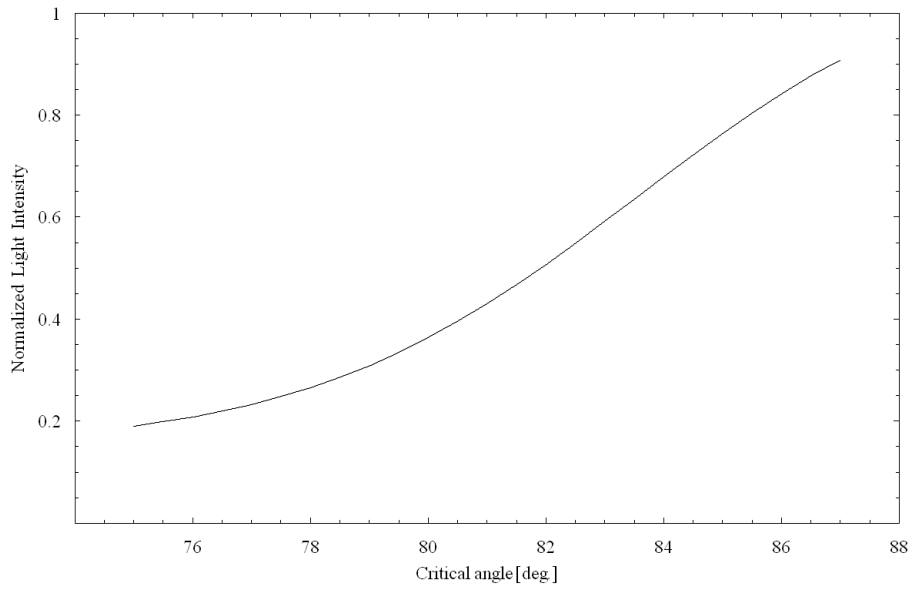


Fig.3.11 Power distributions in the hetero-core portion as a function of the incident angle.

$$y = A2 + \frac{(A1 - A2)}{1 + \exp\left[\frac{x-x_0}{dx}\right]}$$
$$A1 = 0.1455$$
$$A2 = 1.12693$$
$$x_0 = 83.51036$$
$$dx = 2.79803 \quad (3.2)$$

さらに、多層膜の構造の反射率は文献 [5] に基づいて算出した。また、数値計算を行うにあたり、Au、Ta₂O₅ の誘電率はそれぞれ文献 [6]-[7] から引用している。水素吸蔵時の Pd の誘電率は式 3.3 で与えられる。

$$\epsilon_{Pd}(c) = h(c) - \epsilon_{Pd}(0) \quad (3.3)$$

$\epsilon_{Pd}(c)$ は水素吸蔵時の水素濃度 $c\%$ に対する Pd の誘電率である。 $\epsilon_{Pd}(0)$ は Pd の誘電率、 $h(c)$ は水素濃度 $c\%$ に対する非線形な値である。水素 0% または 4% に対する h の値はそれぞれ $h(0\%) = 1.0$ 、 $h(4\%) = 0.8$ となる。 $\epsilon_{Pd}(0)$ の Pd の誘電率は文献 [8] から波長に対する誘電率の値を利用し、近似式を算出した。Fig.3.12 にこのバルク Pd の波長に対する ϵ_1 と ϵ_2 を示す。

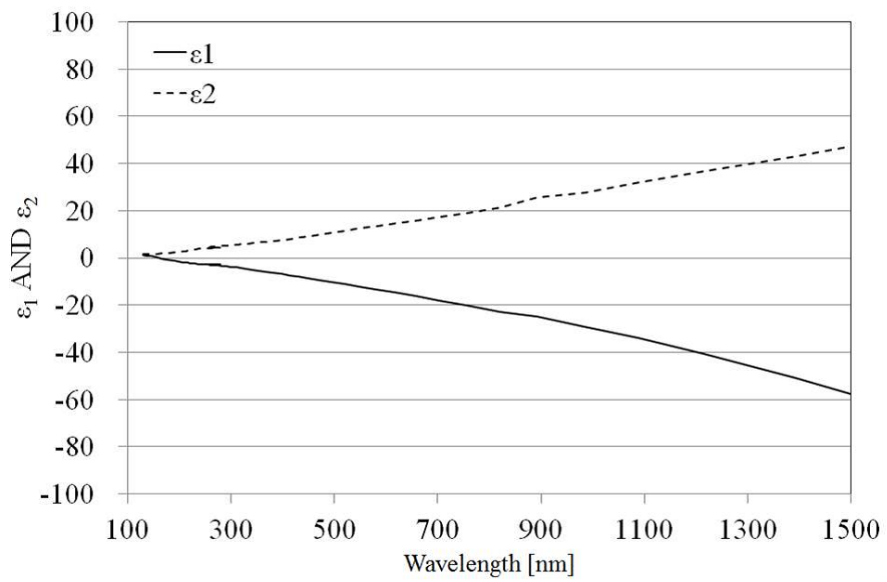


Fig.3.12 ϵ_1 and ϵ_2 for bulk Pd as a function of wavelength (nm).

Fig.3.13 にヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの空气中または水素 4% 雰囲気中を想定した場合の数値計算による SPR スペクトルを示す。Fig.3.13(a), (b) は、それぞれ Ta₂O₅ の膜厚を 60-70nm, Pd の膜厚を 5-7nm に変化させた場合の SPR 共鳴波長スペクトルである。Fig.3.13(a), (b) の SPR 共鳴波長スペクトルはそれぞれ Au25nm 単層の空気のスเปクトルで正規化している。Fig.3.13 (a), (b) のいずれにおいても、空气中または水素 4% 雰囲気中において、特徴的な SPR カーブが現われていることが確認できる。また、水素 4% においては、可視光領域から近赤外光領域にかけて SPR 吸収スペクトルが確認できるとともに、水素吸蔵に伴い共鳴波長が長波長側にシフトすることがわかった。

Fig.3.13(a) から、Ta₂O₅ の膜厚を 60 nm から 70 nm へと厚くすることで、SPR 共鳴波長が長波長側へ約 50nm シフトしていることが確認できる。これは、これまでの研究 [16] でも示しているように、Ta₂O₅ の膜厚は増加させると、共鳴波長を長波長側にシフトさせることができるため、本センサにおいても同様の原理が働いたと言える。Au 25 nm / Ta₂O₅ 60 nm / Pd 5 nm の多層膜構造の場合、観測した SPR 共鳴波長は水素 0% または 4% に対してそれぞれ 566.5 nm と 586.5 nm となった。

また Fig.3.13(b) からは、Pd の膜厚を厚くすることで、SPR 共鳴波長は僅かに短波長側にシフトし、SPR ピークのディップも浅くなった。これは Fig.3.14 に示すように、Pd の誘電率の実部に対する虚部の割合が Au や Ag と比べて大きいため、膜厚の増加に従ってその割合も増加したことで、SPR ピークのディップが浅くなったと考えられる。

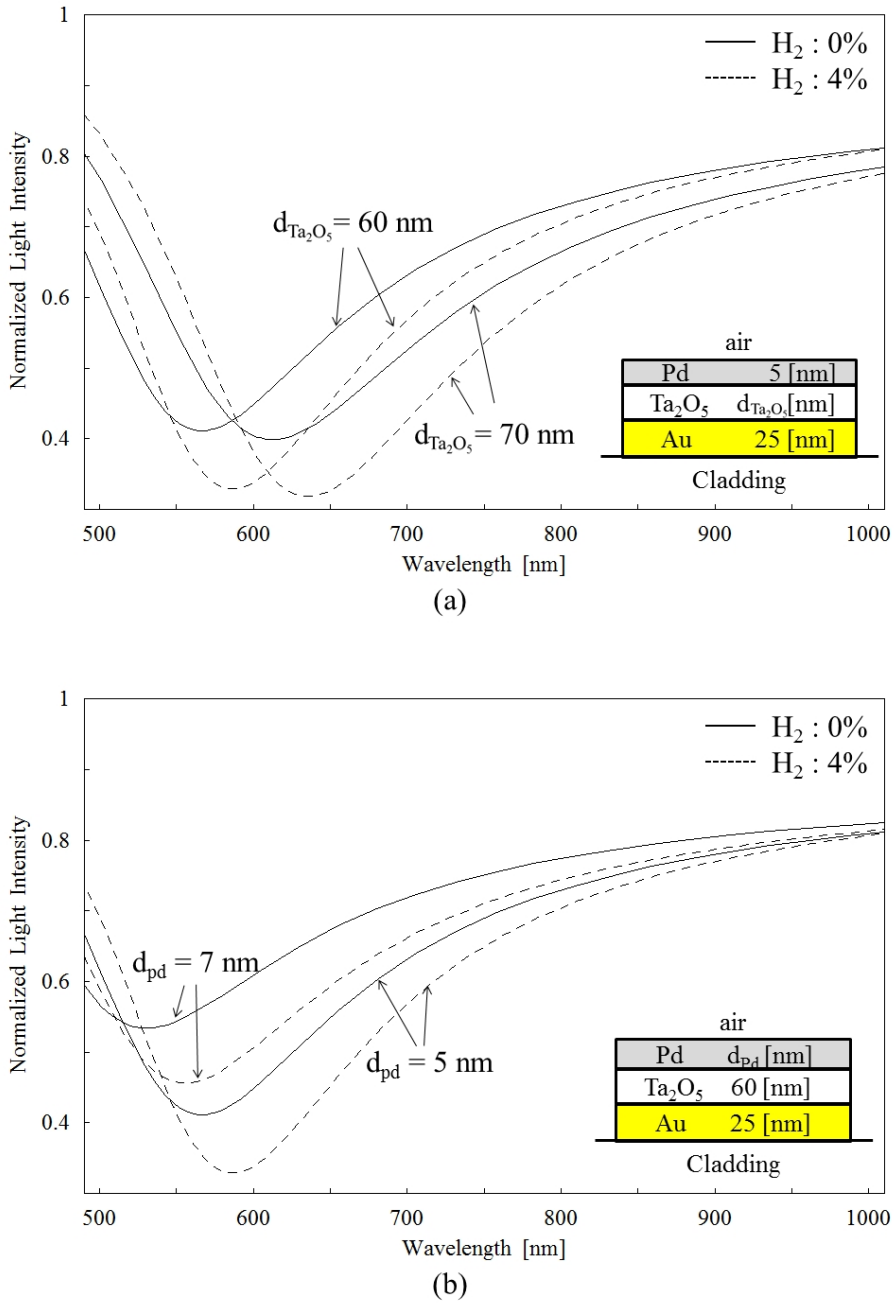


Fig.3.13 Theoretical SPR spectra of hetero-core fiber sensor with multi-layer film of (a) 25 nm Au / $d_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd and (b) 25 nm Au 60 nm Ta₂O₅ / d_{Pd} nm Pd, normalized with air spectra obtained by a 25-nm Au layer, in 100% nitrogen (solid line) and 4% hydrogen (dashed line) gas, respectively.

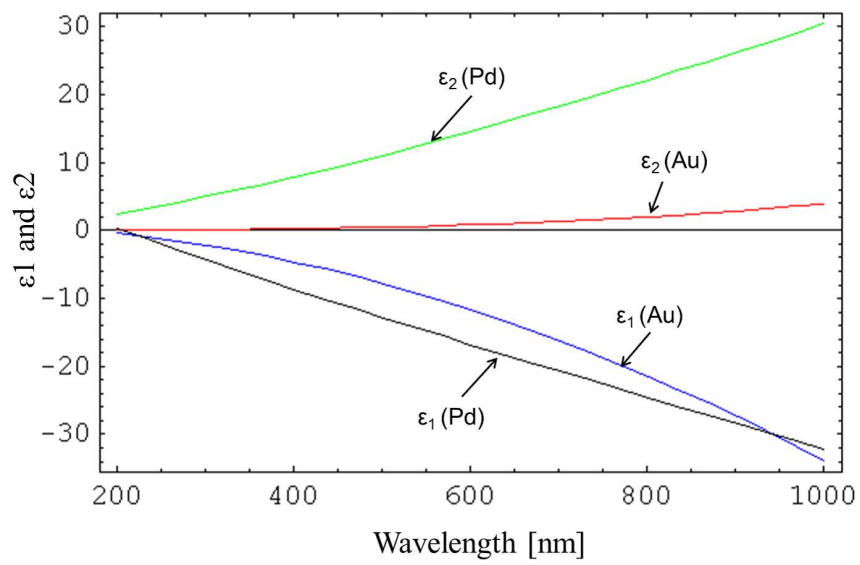


Fig.3.14 ϵ_1 and ϵ_2 of Au and Pd as a function of wavelength (nm).

SPR スペクトルの計測実験結果から，どのセンサにおいても，SPR 特有のディップ状のスペクトルが得られている事がわかる．その一方で，Fig.3.13 で示した数値計算結果よりも共鳴波長における強度変化が小さく，また，平坦な SPR スペクトルになっていることがわかる．この原因として（1）ヘテロコア部に漏洩した光反射の角度分布によるもの，または（2）蒸着した膜の表面の粗さ，または想定した膜厚と蒸着した際の膜厚の差異が原因と考えられる．

そこで，この原因を調べるために，Fig.3.15 に示す反射角度分布の中心パワーが 81°，83°，85° の 3 パターンを用意し，A から C に対する SPR スペクトルを導出した．

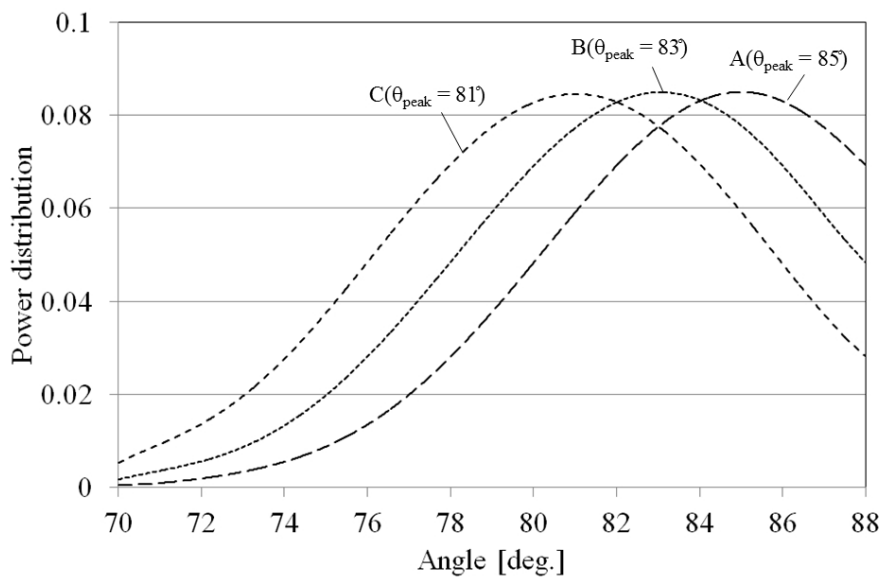


Fig.3.15 Power distributions for theoretical SPR estimation as a function of the incident angle for different θ_{peak} values

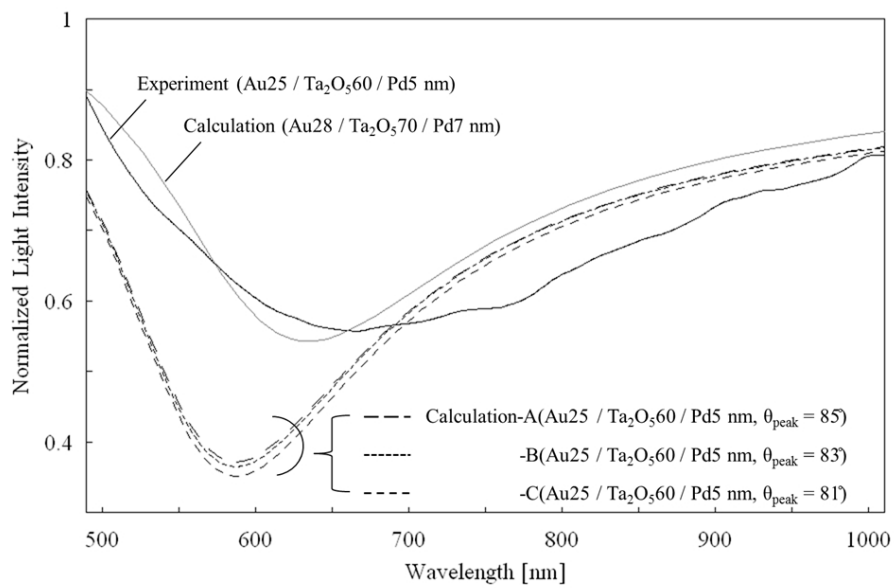


Fig.3.16 Comparison between experimental results for 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd and calculated SPR spectra using various power distributions with peak incident beam angles of 85, 83 and 81 degrees for 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd, and using a fixed incident angle of 83 degree for 28 nm Au / 70 nm Ta₂O₅ / 7 nm Pd.

Fig.3.16 は実験で得た Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 5 nm の SPR スペクトルをセンサ部における光の反射角度分布 θ_{peak} を 81° , 83° , 85° を考慮した理論的な SPR スペクトル , Au / Ta₂O₅ / Pd の膜厚をそれぞれ Au 28 / Ta₂O₅ 70 / Pd 7 nm と想定した膜厚より少し厚くした場合の理論的な SPR スペクトルと比較した結果である . Fig.3.16 から光の反射角度分布 θ_{peak} を 85° から 81° へと変えた場合 , SPR スペクトルのディップの深さにほぼ影響を与えていないことがわかる . 一方 , Au / Ta₂O₅ / Pd の膜厚をそれぞれ Au 28 / Ta₂O₅ 70 / Pd 7 nm とした場合の理論的な SPR スペクトルは , 実験で得た Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 5 nm の SPR スペクトルに大きく近づくことが確認できる . このことから , 実験から得られた SPR スペクトルが平坦になった原因は , センサ部内の光反射角度分布の影響ではなく , スパッタで蒸着したときの膜厚が想定よりも厚くなっていたためであると推測できる . 一方で , 実験値と理論値の SPR スペクトルの差の理由として , 膜表面の膜厚のバラつきによる影響も考えられる . そのため , このバラつきの有無を調べるために Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 3 nm の膜の表面の観察を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した (Fig.3.17).

Fig.3.17 から膜の表面は比較的均一な状態であることが確認できた . しかしながら , 膜の表面の粗さがスペクトルにどのような影響を与えるかは現段階ではわかっていないが , 実験値と理論値のスペクトルの違いは想定した膜厚と蒸着した膜厚の誤差によるものが影響していると考えられる . また , 実験で得た SPR スペクトルは , 理論的な SPR スペクトルと比較すると , 波形がゆらいでいる様子が確認できる . この原因として , 理論的な SPR は膜厚を一定として計算できるが , スパッタリング装置を用いて成膜した状態では , 多少なりとも表面の膜厚にバラつきが生じる . そのため , この膜厚のバラつきが , SPR

スペクトルの波形のゆらぎとして現れたと考えられる。

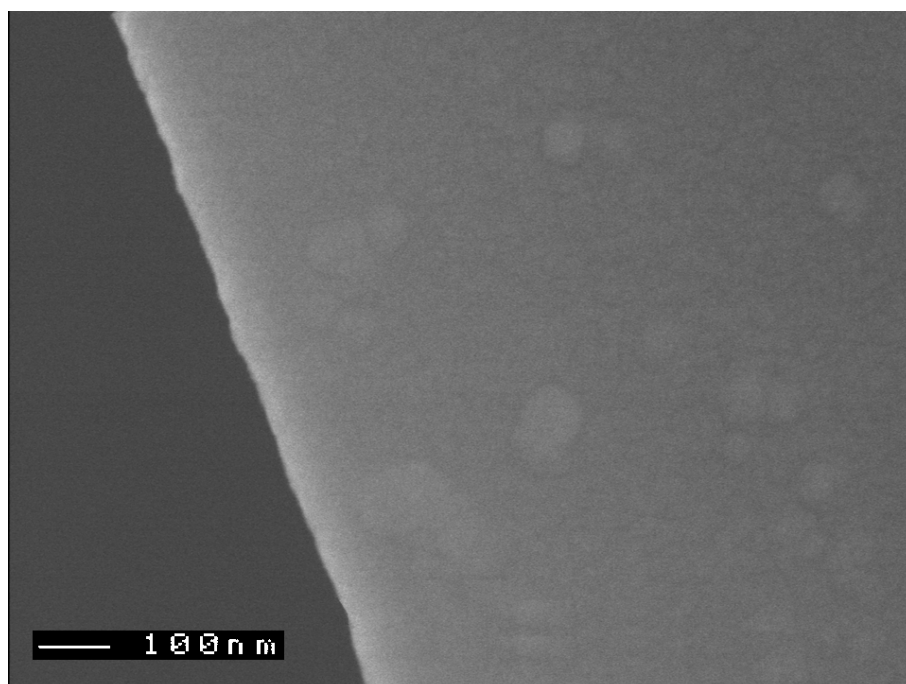


Fig.3.17 SEM image of the fiber surface for 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 3 nm Pd multi-layer films.

3.5 水素に対する光損失の応答特性

これまでの実験結果から，Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造を用いることで，水素 4% に対する SPR スペクトルを観測できることが明らかとなった．一方で，SPR スペクトル計測実験の結果から，スペクトルは広帯域になっているため，光強度の変化に着目した計測構成が可能であると考えられる．そこで，波長 850nm の LED とパワーメータを用いた水素濃度 4% に対する透過光強度変化の計測実験を行った．実験の構成は Fig.3.6 に示す同様の構成を用いる．窒素の流量は 1000ml/min と一定にし，水素の流量は水素濃度を設定するためにフローメータを用いて調節した．また，実験に用いたセンサは Au25nm，Ta₂O₅60nm，Pd の膜厚を 3，5，7nm とした 3 種類のセンサを新たに作製し，水素 4% に対する応答時間とセンサ感度に関する特性評価を行った．

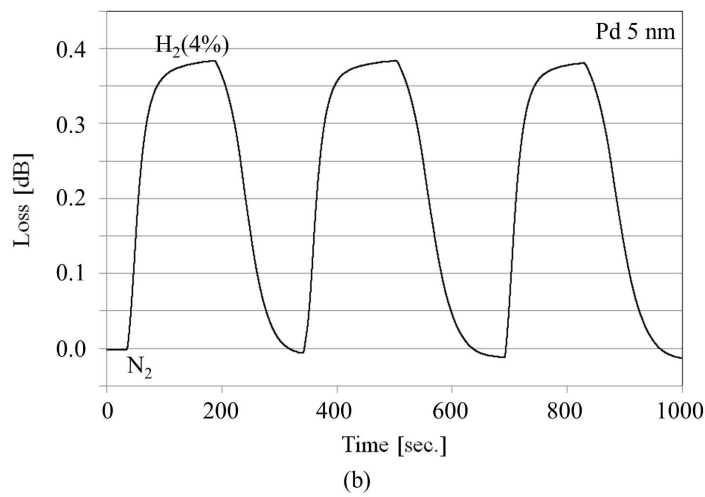
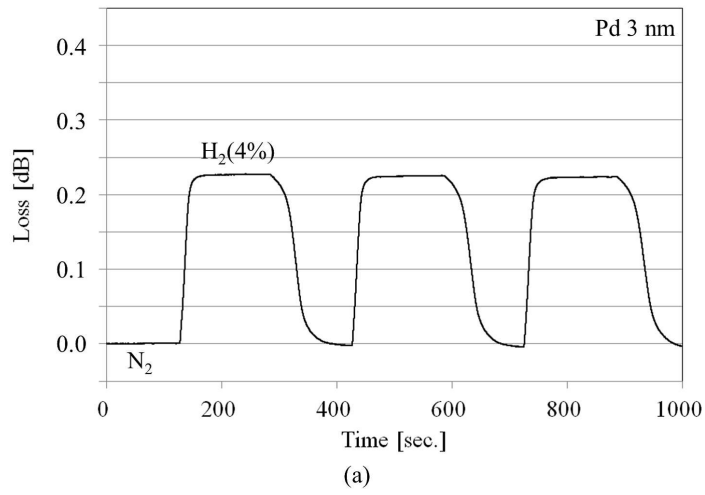
3.5.1 応答時間特性の評価

Fig.3.18(a)-(c) に Pd3nm，5nm，7nm の水素 4% または窒素に晒したときの光損失の変化を示す．Fig.3.18 から Pd の水素の吸蔵・放出に対して鋭敏に反応していることがわかる．応答時間を最大光損失の 10% から 90% まで達した時間と回復時間をセンサが 90% から 10% まで変化した時間とした場合，Fig.3.18(a) から Pd 3nm の水素 4% に対する応答時間は 15 秒となり，回復時間は 40 秒となった．

さらに Fig.3.18(b)，(c) から Pd5nm または 7nm の水素 4% に対する応答時間はそれぞれ 40 秒と 50 秒，回復時間は 70 秒と 40 秒となった．一般的に，Pd 膜は膜厚が小さいほど回復は短くなるが，Pd は繰り返し水素に晒されることで回復時間が遅くなるという

が確認されている [13] . そのため , Pd7nm の回復時間が短くなった理由として , 実験過程において水素の吸蔵・放出を何度か行ったために , Pd7nm の方が Pd5nm と比べて回復時間が短くなったと予測できる .

実験の結果から Pd3nm の場合の応答時間と回復速度は Pd5nm または Pd7nm と比べて速くなった . これは Pd の膜厚は薄くすると , 水素の吸蔵・放出が鋭敏に行われるためであると考えられる . また , 水素 4% に対する光損失変化は Pd3 , 5 , 7nm の場合 , それぞれ , 0.23 , 0.40 , 0.36 となった . Pd5nm と Pd7nm の水素 4% に対する感度を比べると Pd7nm の方が僅かに小さくなった理由として , SPR 共鳴波長のシフト量が Pd5nm の場合は 28nm に対して , Pd7nm の場合は 17nm とシフト量が小さくなったことが原因であると考えられる .



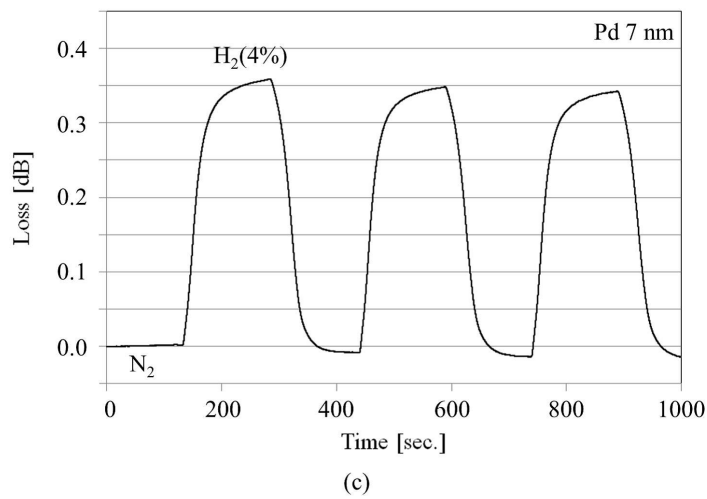


Fig.3.18 Real-time responses in the optical loss changes of the hetero-core hydrogen SPR sensor with multi-layer films of 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / (a) 3 nm Pd, (b) 5 nm Pd and (c) 7 nm Pd.

3.5.2 水素濃度変化による応答特性

続いて、Fig.3.19 に Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 3 nm の構成のヘテロコア光ファイバ SPR 水素における異なる水素濃度における光損失応答を示す。センサは、はじめ窒素雰囲気下にさらした後、Fig.3.19 より、約 1% ずつ水素濃度が変化するように水素の流量を増加させた。水素濃度を段階的に変化させていくことで、光損失の変化が起きていることが確認できる。再び窒素雰囲気下まで戻すと、センサはほぼ水素雰囲気に晒す前の状態まで戻るため、再現性があることを確認した。また、このセンサの特徴として、水素濃度 3% 未満での光損失の変化は顕著に表れているが、4% 付近では、光損失値が飽和していく様子が確認できる。Pd3nm と膜厚が極めて薄い条件であっても、水素濃度変化に対して感度を有するセンサの特性を確認した。

Fig.3.20 に Pd の膜厚 7nm、5nm または 3nm に対する水素濃度に対する光損失の変化を示す。Pd 膜厚 5nm の場合、3nm の時と異なり、水素 4% に対して損失が飽和しないことを確認した。また Pd7nm の場合、水素濃度の変化に対して、比較的線形性の高い特性を示した。これは、Pd 単層によるエバネッセント光波光ファイバ水素センサ [9]-[10] ではみられなかった現象であるため、本センサは Pd の膜厚を 7nm 程度まで厚くすると、水素濃度に対する線形性が高くなると考えられる。

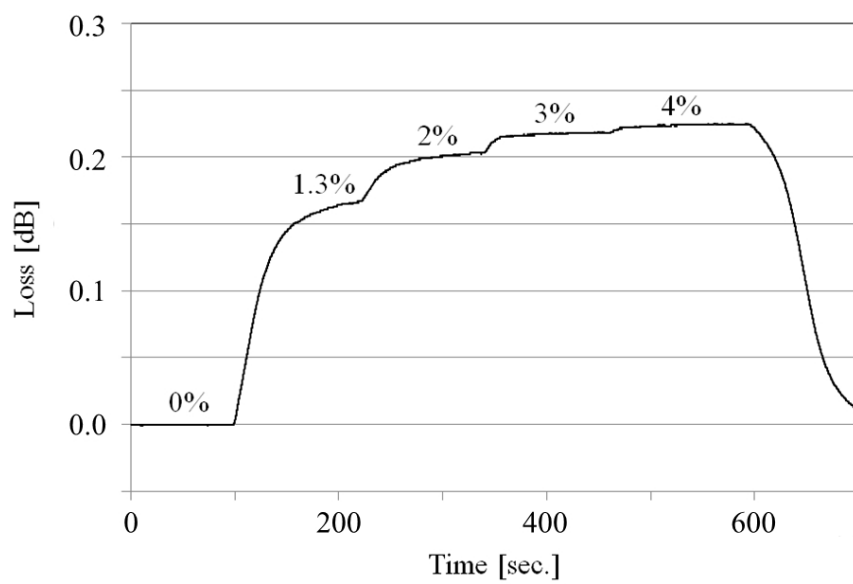


Fig.3.19 Hydrogen concentration response in the optical loss change of a hetero-core optical SPR hydrogen sensor with 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 3 nm Pd at 850 nm wavelength with ranging from 0 to 4% hydrogen.

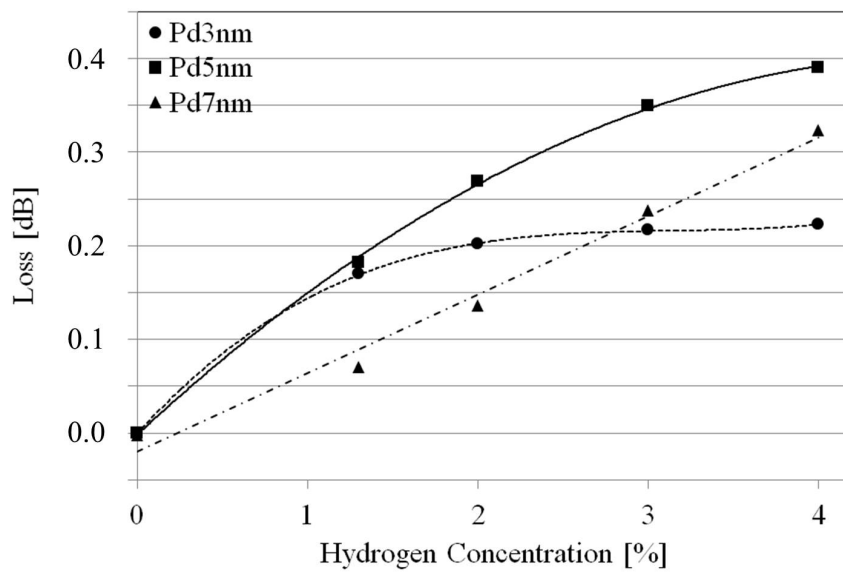


Fig.3.20 Optical loss as a function of hydrogen concentration for 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 7 nm (triangles), 5 nm (squares), 3 nm (circles) Pd.

3.6 まとめ

本章では、Au / Ta₂O₅ / Pd の多層膜構造によるヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの開発について示した。2 軸回転式 RF スパッタリング装置を用いることにより、光ファイバ円筒表面全体に均一な 3 層多層膜を形成し、その構造と SPR 特性について、実験的、また理論的に検討を行った。その結果、Pd の水素吸蔵による SPR 水素スペクトルを波長 850nm 近傍で初めて計測することに成功した。SPR 共鳴波長スペクトルに基づいた水素濃度の計測実験では、水素 4% に対して、SPR の共鳴波長が長波長側に 28nm シフトすることが確認できた。また、Au、Ta₂O₅ と Pd の異なる膜厚に対するスペクトル特性の検討では、それぞれの膜厚によって、共鳴波長を任意の位置に操作することが可能であることが明らかとなった。さらに LED850nm とパワーメータを用いた光強度変化の水素濃度の計測実験では、Pd の膜厚が異なる 3 種類のセンサを作成し、それぞれのセンサについて水素 4% に対する時間応答とセンサ感度の検討を行った。実験結果から、SPR を利用することで、Pd3nm といった極めて薄い膜でも水素吸蔵による誘電率の変化を捉えることができ、応答時間は 15 秒となり、応答が速く高感度な水素センサの実現が可能であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] A. Hosoki, M. Nishiyama, H. Igawa, A. Seki, Y. Choi, and K. Watanabe, “ A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au / Ta₂O₅ / Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures ” , *Sens. Actuators B* 185, 53-58 (2013).
- [2] J. Dostalek, J. Ctyroky, J. Homola, E. Brynda, M. Skalsky, P. Nekvindova, J. Spirkova, J. Skvor, and J. Schrofel, “ Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide, ” *Sens. Actuators B* 76, 8-12 (2001).
- [3] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, “ Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor, ” *Sens. Actuators B* 106, 363-368 (2005).
- [4] K. Takagi, H. Sasaki, A. Seki, and K. Watanabe, “ Surface plasmon resonances of a curved optical hetero-core fiber sensor, ” *Sens. Actuators A* 161, 1-5 (2010).
- [5] D. Roy, ”Surface plasmon resonance spectroscopy of dielectric coated gold and silver films on supporting metal layers: reflectivity formulas in the kretschmann formalism, ” *Appl. Spectrosc*, 55 (2001).
- [6] A. K. Sharma, and B. D. Gupta, “ On the performance of different bimetallic

- combinations in surface plasmon resonance based fiber optic sensors, " *J. Appl. Phys.* 101, 09311 (2007).
- [7] J. Homola, H. B. Lu, G. G. Nenninger, J. Dotalek, and S. S. Yee, " A novel multichannel surface plasmon resonance biosensor, " *Sens. Actuators B* 76, 403-410 (2001).
- [8] A. Borghesi, A. Piaggi, and E. D. Palik, *Optical Constants of Solids II* (Academic, New York 1991), p. 469.
- [9] J. Villatoro, D. Luna-Moreno, and D. Monzon-Hernandez, " Optical fiber hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit, " *Sens. Actuators B* 110, 23-27 (2005).
- [10] D. Luna-Moreno, and D. Monzon-Hernandez, J. Villatoro, G. Badenes, " Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd-Au thin films, " *Sens. Actuators B* 125, 66-71 (2007).
- [11] 伊賀, 2005 博士論文 (創価大学大学院工学研究科), (2005).
- [12] 鈴木, 2010 修士論文 (創価大学大学院工学研究科), (2010).
- [13] 奥原, 1999 博士論文 (長岡技術科学大学), (1999).

第 4 章

ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの応答時間の改善

4.1 はじめに

第 3 章では、Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサの特性評価として、SPR スペクトルの観測と応答特性について述べてきた。一方で、本センサは Pd の膜厚を薄くすると応答は速くなるが、水素 4% に対する感度が低下するといった問題が残る。一般的に水素センサの応答を速めるために、Pd の合金 [1] や Pd の表面のナノサイズのクラック [2] を利用した水素センサが提案されている。たとえば、D. Monzon-Hernandez[1] らは、Pd/Au の合金を用いることで応答時間の速い光ファイバ水素センサの実現を試みている。4nm の Pd / Au の合金を用いることで水素 4% に対して 5 秒の応答時間を示している。しかし、使用している膜が薄いためにセンサの感度がかなり低いといった問題がある。

一方, Y. Tack Lee[2] はガラス基板上に蒸着した Pd のナノサイズのクラックを利用した水素センサを提案している. ナノサイズのクラックは Pd を成膜する段階で酸素ガスを加えてスパッタすることで, 酸化パラジウム (PdO) を形成し, PdO を水素に晒した還元過程を経ることで, Pd 表面にナノサイズのクラックを生じさせている. Pd の電気抵抗は水素 4% に対して大きく変化し, その応答時間は約 15 秒であることが報告されている.

これらの手法に対して, 本研究では, Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜を加熱し, その加熱した膜に対して水素による curing 処理を施すことで, 水素 4% に対する応答時間の改善を図った. 実験では, Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm の多層膜を 400, 600, 800 度の 3 種類の温度で空気中で 1 時間それぞれ加熱し, 水素による curing 処理に対する光強度変化を調べることによって, センサの応答時間と感度への効果についてそれぞれ検討した.

4.2 実験条件

実験で使用するヘテロコアファイバはコア径 50 μ m の GI 型 MM ファイバと挿入長 15mm のコア径 3 μ m の SI 型 SM ファイバを用いた. クラッド径はそれぞれ 125 μ m である. また, クラッド層表面に Au25nm の層上に, Ta₂O₅ の膜厚は 60nm, さらに, Pd の膜厚は 10nm をヘテロコア部周囲に蒸着したファイバを作製した. その後, 作製したファイバは, 400, 600, 800 度の 3 種類の温度で空気中で 1 時間それぞれ加熱した. 加熱した膜の水素に対する光損失特性を計測するための実験構成を Fig.4.1 に示す. 窒素と水素の流量は前章で述べた同じ, 窒素 1000 ml / min と一定にし, 水素の流量は要求する水素濃度にするために適切に調整した. また使用する光源は波長 850nm の LED を光源とした.

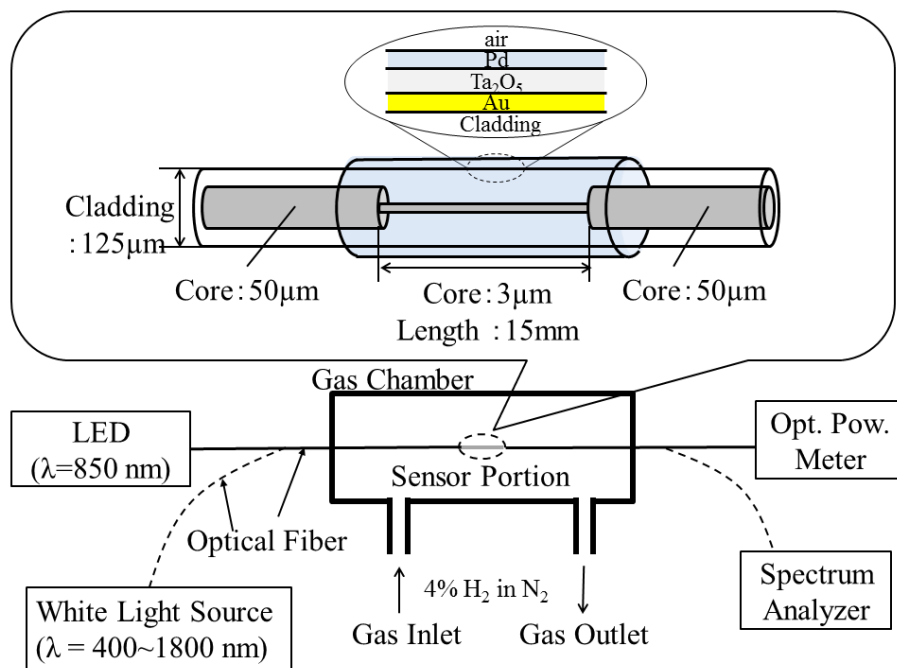


Fig.4.1 A hetero-core optical fiber SPR hydrogen sensor and experimental set-up to measure the optical loss change of a hetero-core fiber SPR hydrogen sensor.

4.3 水素を用いた curing 処理による光損失変化の特性

Curing とは加熱処理完了後すぐに加熱した膜を水素雰囲気下に晒すことで、水素センサの性能を安定させるための最初のプロセスとして報告されている [3]。ここでは、円筒状に蒸着した多層膜を加熱するため、異なる金属を成膜していることからそれぞれの内部応力によって安定した膜が得られない可能性がある。そこで、はじめに光強度変化を取得し、続いて SEM を用いて表面形態の観察を行うことで、加熱した膜の水素 curing 効果について述べる。

Fig.4.2 に 600°C で加熱した Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm の多層膜をまたは水素 4% に晒した時の光強度変化を示す。加熱したセンサを水素 4% 雰囲気下に晒すと光強度が大きく減少し、その水素を最初に晒してから 12 分以内に安定した光強度変化を示すことが確認できる。さらに、水素に晒した後の膜は水素に晒す前の加熱した膜と比べて窒素に対する光強度が大きくことなっていることが分かる。

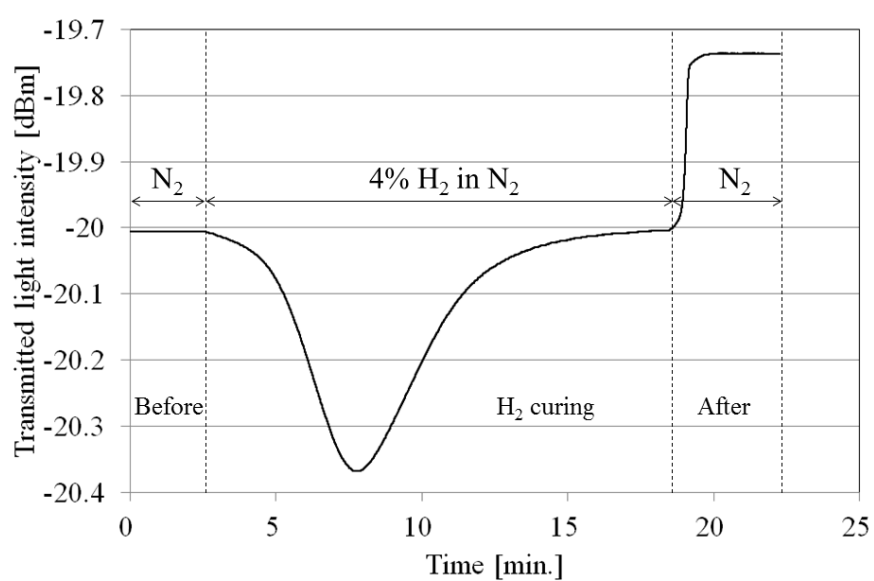
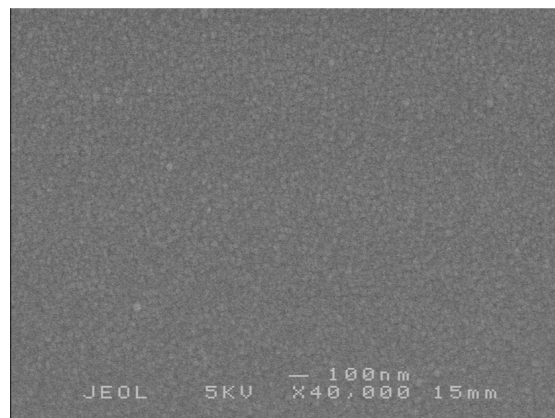


Fig.4.2 H₂ response properties in the light intensity change of annealed Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10 nm annealed at a temperature of 600°C when exposed to pure N₂ and 4% H₂ / N₂ mixture.

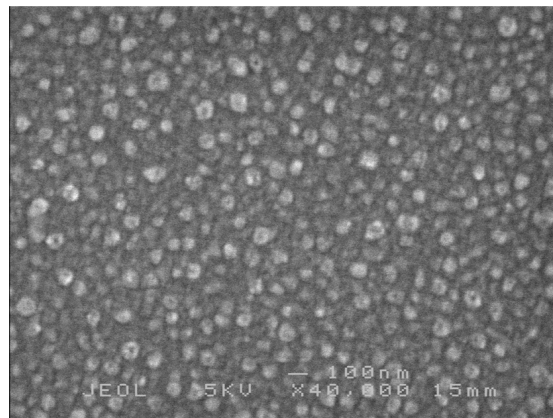
一般的に、Pd は水素に晒されると、水素分子が Pd 表面の吸収され、水素原子へと分離する。分離した水素原子は Pd の格子間に入り込み、PdH_x を形成することが知られている。また Pd の α 相から β 相への相転移では、Pd の格子間隔が広がるため、水素による curing 処理を施すことで、Pd の構造が変化したこと考えられる [3]-[4]。

そこで、Fig.4.2 から水素での curing を施すことで、光強度に大きな変化が起きたことから、SEM 画像を用いて、curing 処理の前後による膜の状態を観察した。

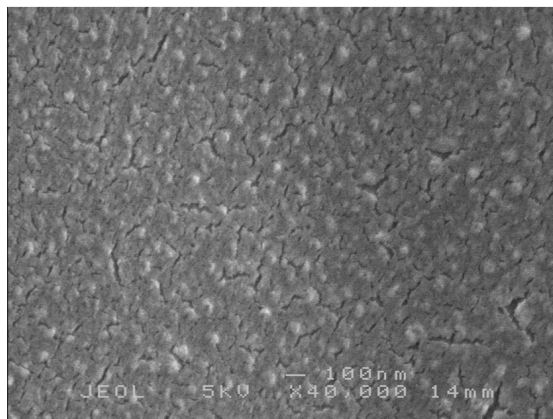
Fig.4.3(a), (b), (c) に加熱する前のスパッタのみした膜、600°C で加熱した膜、水素で curing した膜をそれぞれ示す。まず、Fig.4.3(a) から加熱前の多層膜は均一に蒸着されていることが確認できる。一方、Fig.4.3(b) では加熱した膜の表面に多数の粒塊が生じていることが分かる。これは Z. Zhao[5] らも示すようにアルゴン雰囲気下中で Au / Pd の合金を 1 時間、350 または 400 度で加熱することで現れた粒塊と同様の現象であると考えられる。



(a)



(b)



(c)

Fig.4.3 SEM images of (a) only sputtering before annealing, (b) after 600°C annealing and (c) H₂-cured multi-layers film.

多層膜の表面上に生じた粒塊は加熱温度の影響かを検討するために、アルゴン雰囲気下で1時間、600度で加熱した Au/ Ta₂O₅/Pd の多層膜を curing 処理させた。その結果を Fig.4.4 に示す。アルゴン雰囲気下中で加熱した場合も Fig.4.2 と同じように水素吸蔵によって光損失が変化していることが確認できた。また、水素雰囲気下に晒す前と後での窒素雰囲気下に対する光強度の変化に差が出ていることから、膜に対して粒塊を生じたあとにクラックができていると考えられる。

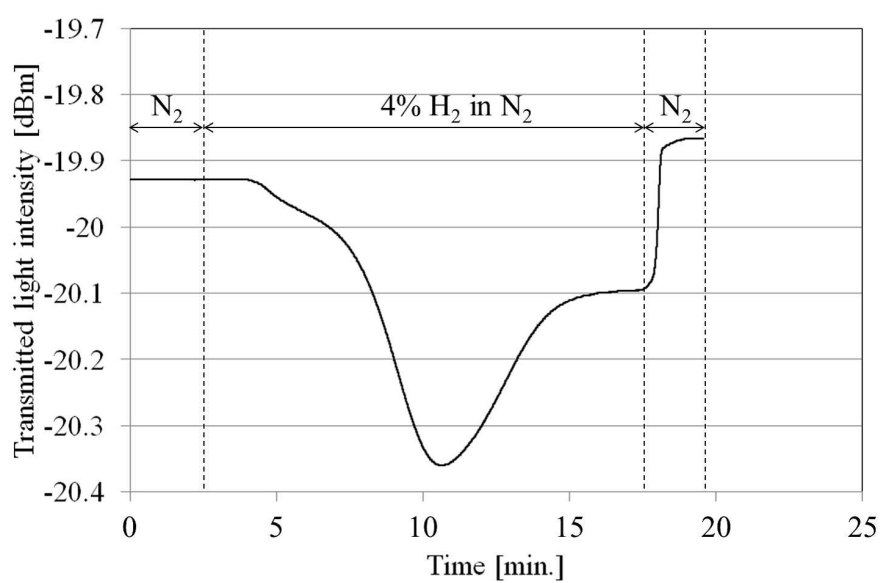


Fig.4.4 H₂ response properties in the light intensity change of annealed Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10 nm annealed at a temperature of 600°C when exposed to pure N₂ and 4% H₂ / N₂ mixture.

これらの，Au/ Ta₂O₅/Pd の多層膜の表面上に生じた粒塊は加熱温度の影響によるものだと推測できる．Fig.4.3(c) から，水素による curing 処理後では多数のナノサイズのクラックが膜表面上に生じていることがわかる．Fig.4.2 に示す curing 処理では，加熱した膜が水素原子を吸蔵することで，相転移した Pd 層の誘電率の増加によって SPR 共鳴波長が長波長側にシフトし，結果的に光強度が減少した．さらに，PdH_x の形成を伴う α 相から β 相への相転移では，Pd 格子が拡張し，同時に多数のナノサイズのクラックを発生させたことによって，光強度が再び増加したと推察できる．これは，PdH_x とナノクラックの発生によって変化した Pd 層の誘電率が変化したことによって SPR 共鳴波長が短波長側にシフトしたためであると考えられる．

4.4 curing 処理後の応答時間の特性

Fig.4.5 に水素による curing の効果を調べるために水素 4% に対する光損失変化を計測した結果を示す．Fig.4.5 から curing した膜は水素の吸蔵・放出を素早くかつ再現性よく反応していることが確認できる．また，水素 4% に対する応答時間は 8 秒，回復時間は 20 秒となり，感度は 0.27dB となった．このことから，本センサは加熱した膜に対して curing 処理を行うことでも水素に対して安定した光損失変化を示すことが明らかとなった．Fig.4.6 は curing 後の水素センサと前章で述べた Pd3nm のセンサの水素濃度に対する光損失変化である．水素濃度に対する感度は curing 後の水素センサの方が高くなった．これは，ナノサイズのクラックによって生じた Pd 表面積の膨張によるものだと考えられる．

これらの結果から，前章で述べた Pd3nm の SPR 水素センサと比べて，感度を高く保

ちながら，応答時間，回復時間ともに約半分になるということが明らかとなり，ナノサイ
ズのクラックが応答時間の向上を可能にしていると推測できる．

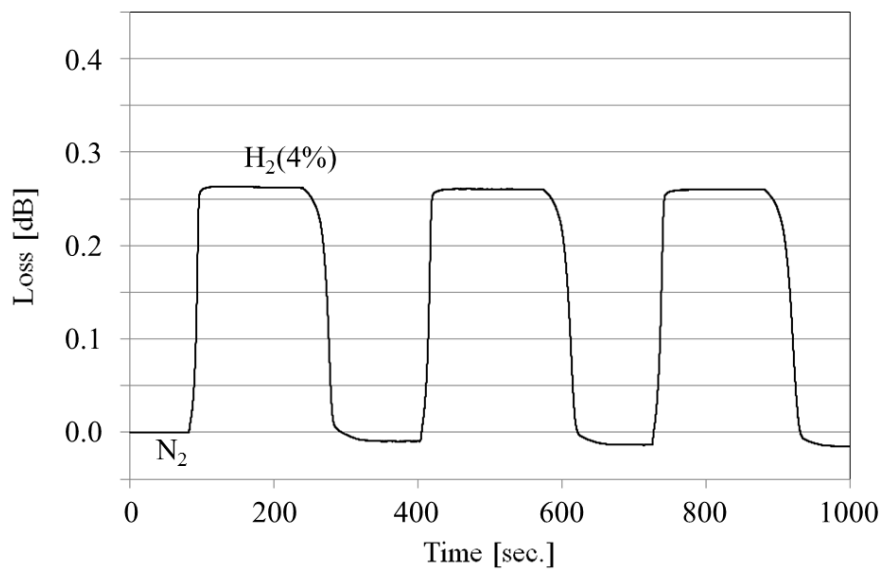


Fig.4.5 Optical loss as a function of hydrogen concentration for the H₂ cured sensor (squares) and 3-nm Pd sensor (circles).

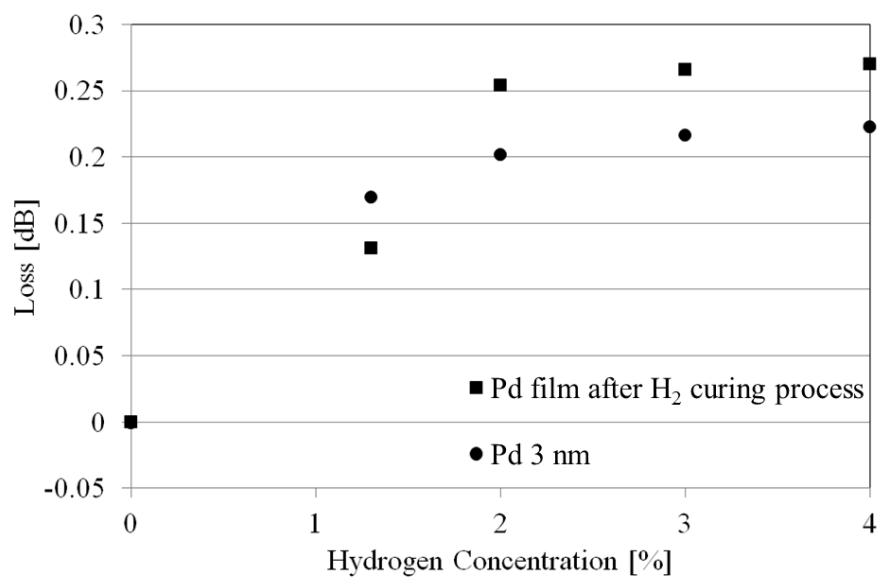


Fig.4.6 Optical loss as a function of hydrogen concentration for the H₂ cured sensor (squares) and 3-nm Pd sensor (circles).

続いて、Fig.4.7 に 400 度で加熱した多層膜を curing 処理した場合の水素 4% に対する光損失変化を示す。水素 4% に対する応答時間、回復時間はそれぞれ、17 秒と 35 秒となった。また水素 4% に対する感度は 0.45dB となり、600 度で加熱した膜を水素で curing した場合より感度が高くなった。

さらに、Fig.4.8 に示すように、400 度で加熱したセンサを水素で curing した時の光強度変化は、水素に晒したときには光強度が約 0.7dB 変化し、水素を晒してから 3 分以内に光強度はほぼ変化しなくなった。これは、600 度の場合と大きく特性が違うことが確認できた。この違いの原因として、変形した Pd 層がクラック発生の状態によって、これまでとは違った誘電率の変化をしたからであると考えられる。一方、Fig.4.9 から、800 度で加熱した膜は水素に晒しても僅かな変化しか示さなかった。これは加熱したときの粒塊が僅かしか生成されなかったためであると考えられる。

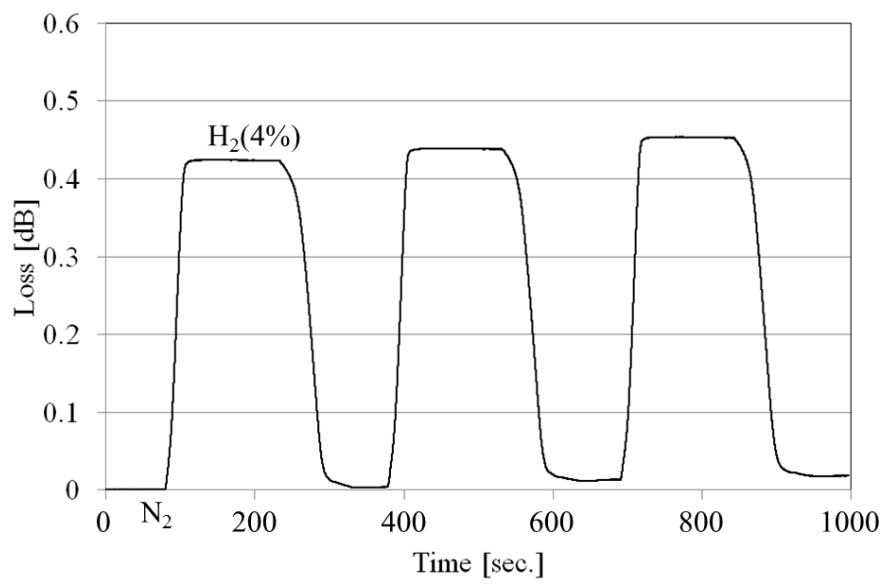


Fig.4.7 Real-time responses in the optical loss changes of the hetero-core hydrogen SPR sensor with multi-layers film after the H₂ curing process of 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 10 nm Pd annealed at 400°C.

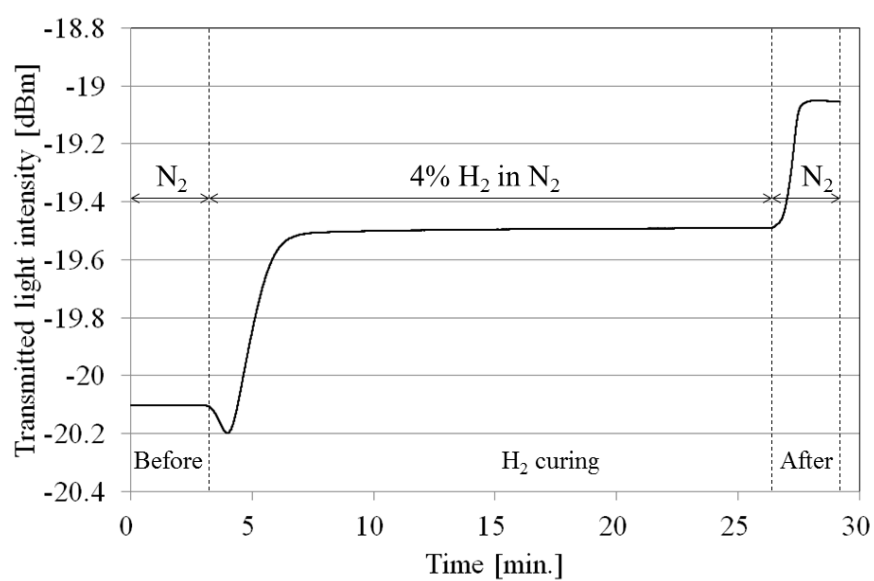


Fig.4.8 The change of transmitted light intensity of multi-layers film annealed at a temperature of 400°C for exposure to 4% H₂ in N₂ during the H₂ curing process.

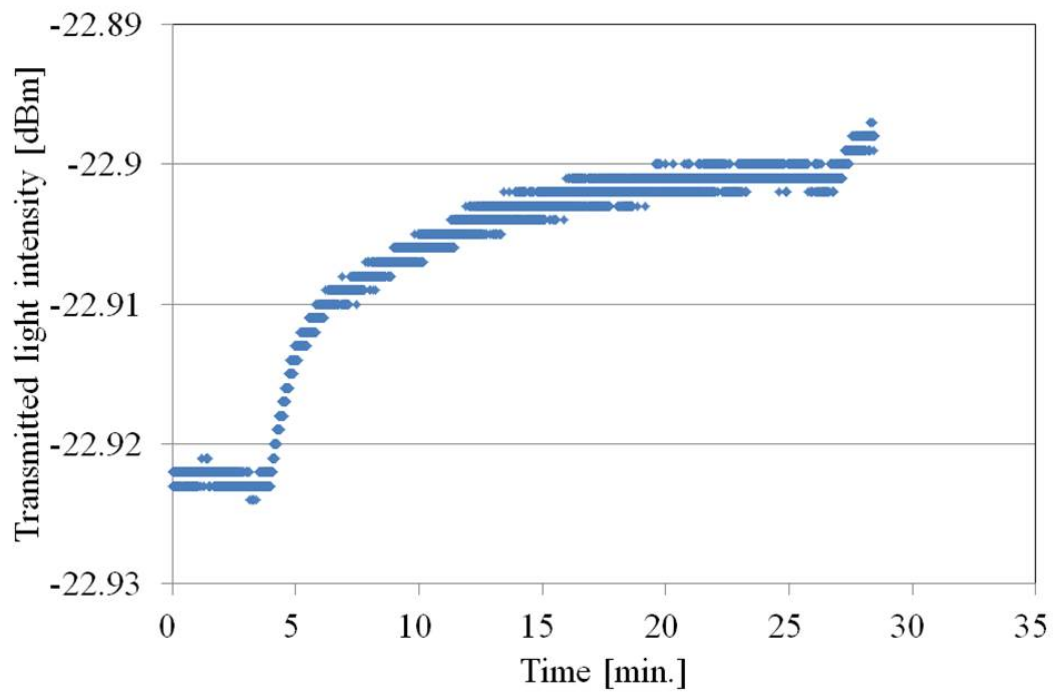


Fig.4.9 The change of transmitted light intensity of multi-layers film annealed at a temperature of 800°C for exposure to 4% H₂ in N₂.

4.5 まとめ

本章では、加熱した Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造に curing を行うことで、応答時間が速く感度の高い水素センサを開発することに成功した。Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm を 400, 600, 800 度の 3 種類の温度で加熱し、加熱した膜の水素 curing 効果について観測した。その結果 600 度で加熱した Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm を水素に晒すことで、多数のクラックが多層膜の表面上に生じることを確認した。この過程では、Pd の構造が α 相から β 相へ相転移し、Pd 格子が拡張し、PdH_x とナノクラックの発生によって変化した Pd 層の誘電率が変化したと考えられる。一方、400 度で加熱したセンサの場合、600 度のセンサとは異なる振る舞いを示した。400 度の場合、水素 curing による光強度の変化が 0.7dB と大きく変化し、水素 4% に対する感度が増加した。これは、400 度で加熱した場合、600 度の比べてより多くのクラックが表面に発生したと推測できる。また、800 度で加熱したセンサの curing 効果については、curing することで水素に対する感度が極めて小さいものとなった。これは加熱した時の粒塊がほぼ発生しなかったためであると考えられる。以上のことから、Pd は加熱処理によって膜に影響を与えることが明らかとなった。本センサの特徴としては、600 度で加熱したセンサに curing 処理を施した場合、応答時間 8 秒、感度 0.27dB となり、Pd3nm の SPR 水素センサと比べて、感度を高く保ちながら、応答時間、回復時間ともに約半分になるという結果となった。このことから、 α 相から β 相への相転移が応答時間の向上に大きく起因したと予測できる。

参考文献

- [1] D. Monzon-Hernandez, D. Luna-Moreno, and D. Martinez-Escobar, “ Fast response fiber optic hydrogen sensor based on palladium and gold nano-layers, ” *Sens. Actuators B* 136, 562-566 (2009).
- [2] Y. Tack Lee., J. Min Lee, Y. Ju Kim, J. Hyoun Joe, and W. Lee, “ Hydrogen gas sensing properties of PdO thin films with nano-sized cracks ” , *Nanotechnology* 21, 165503 (5pp) (2010).
- [3] Z. Zhao, and M. A. Carpenter, “ Annealing enhanced hydrogen absorption in nanocrystalline Pd/Au sensing films, ” *J. Appl. Phys.* 97, 124301 (2005).
- [4] F. A. Lewis, “ The Palladium Hydrogen System, (Academic Press, London and New York, 1967).
- [5] X Bevenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, and M. Clement, “ Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications, ” *Sens. Actuators B* 69, 57-67 (2000).

第 5 章

終端反射型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサによる多点計測へ の応用

5.1 はじめに

本章では、これまでに述べたヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測手法を提案する。これまでの研究から同一光ファイバ線路上に複数点のヘテロコア光ファイバ SPR センサを配置すると、後段にいくほどセンサの感度が低下するということが明らかとなっている [1]。ヘテロコア光ファイバ SPR センサを直列（シリアル）に繋いだ場合、後段にいくほど入射角度の低い低次モードの光が SPR 励起に使われる。SPR の原理では、強い共鳴励起が得られるのは高次モードのため、前段の SPR センサが誘起されているとき、高次モードの光を中心に吸収がおき、後段の高次

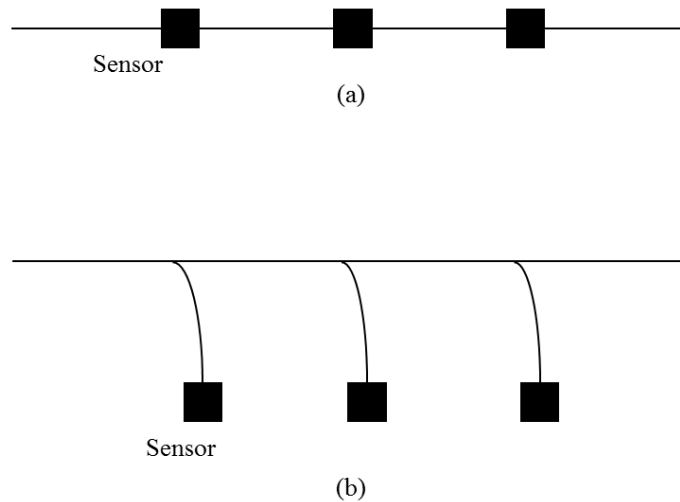


Fig.5.1 Sensor Topology : (a) serial interface, (b) bus topology.

モードの光強度が失われる。一方で、後段のセンサ部内の光強度分布は前段より高次モードが消失していることから、後段センサの SPR 励起による光吸収が減少するため、後段のセンサ感度の減少に影響を与えたと考えられる。そのため、後段に接続されたセンサが前段のセンサの影響を受けないように、センサ配置（トポロジー）を、Fig.5.1(a) に示すシリアル型接続から、Fig.5.1(b) に示すバス型接続とし、光源から送出される伝搬モードのまま各センサに光を伝送できる接続形態を考案した。

実用的な水素ガスモニタリングシステムには、センシングポイントが広域に渡ることが求められ、また敷設コストの面から、1ラインに多点でかつどれも実時間で計測できることが望まれる。従来は、ファイバ線路上の光損失分布を検出するには、単パルス光をインタロゲータ光とした時分割多重による方式である、Optical Time Domain

Reflectometry(OTDR)がある。しかし、単パルス光による後方散乱光を利用した計測であるために、S/Nを改善するのに平均化時間を数十秒から数分要し、実時間性に乏しいものであった。これに対して、連続パルス光をインタロゲータ光として用いる、疑似ランダム符号相関方式を利用した時分割多重のインタロゲータシステムが斧田ら [3] によって提案されている。これを、SPRセンサの多点計測に応用し、インタロゲータ光の伝搬波長を850nmとしたものを開発し、ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの実時間多点計測システムの実現を目指す。

5.2 終端反射型 (Tip 型) ヘテロコア光ファイバ

SPR 水素センサ

5.2.1 Tip 型センサの構造

Fig.5.2 に本実験で使用する Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの構造を示す。これまでに述べてきた透過型ファイバと同様に Tip 型センサにおいても、センサ部クラッド層への漏洩光によるエバネッセント光波を SPR 励起に使用する。相違点は先端部に反射面を設けることであり、一本の伝送路ファイバ中を光が往復することである。作製したファイバの挿入長 2mm とし、膜厚は 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd とした。また、センサ部先端の反射面はヘテロコア部周囲への成膜の段階で Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜をファイバ終端にもコーティングされるように作製した。

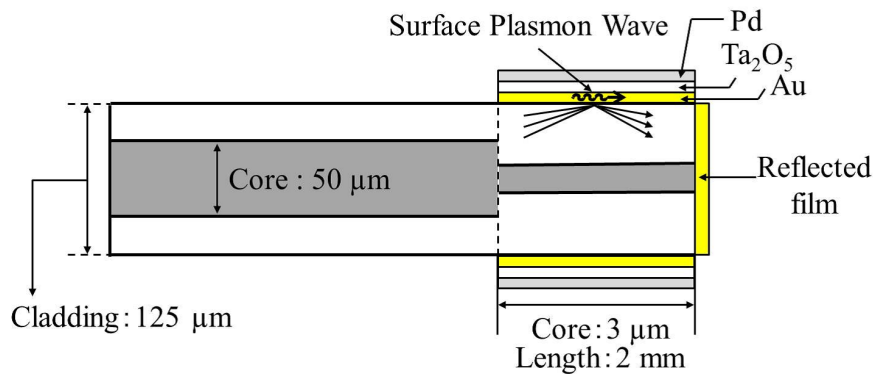


Fig.5.2 SPR hydrogen Tip sensor based on a hetero-core structured optical fiber.

5.2.2 Tip 型センサの水素に対する光損失特性

まず、本センサの水素に対する応答特性を調べるために Fig.5.3 に示す実験構成を用いて水素 4% または窒素に対する光損失特性を計測した。Tip 型センサは 1 × 2 のファイバカプラ（分配比 50 : 50）の一端を FC コネクタ接続し、2 つのカプラ出射口、それぞれに LED とパワーメータを接続した。この構成により、センサ部への光供給と、センサ部先端部で反射する光の分岐が可能となる。実験では、これまで述べてきたのと同様に水素または窒素の流量は 1000ml/min と一定とした。

Fig.5.4 に作製した Tip 型センサを水素 4% または窒素に晒したときの光損失変化を示している。3 章で示した透過型の SPR 水素センサ [2] と比較すると、Tip 型センサも水素の吸蔵・放出が素早く行われていることがわかる。また、水素 4% に対して再現性よく応答していることが確認できた。

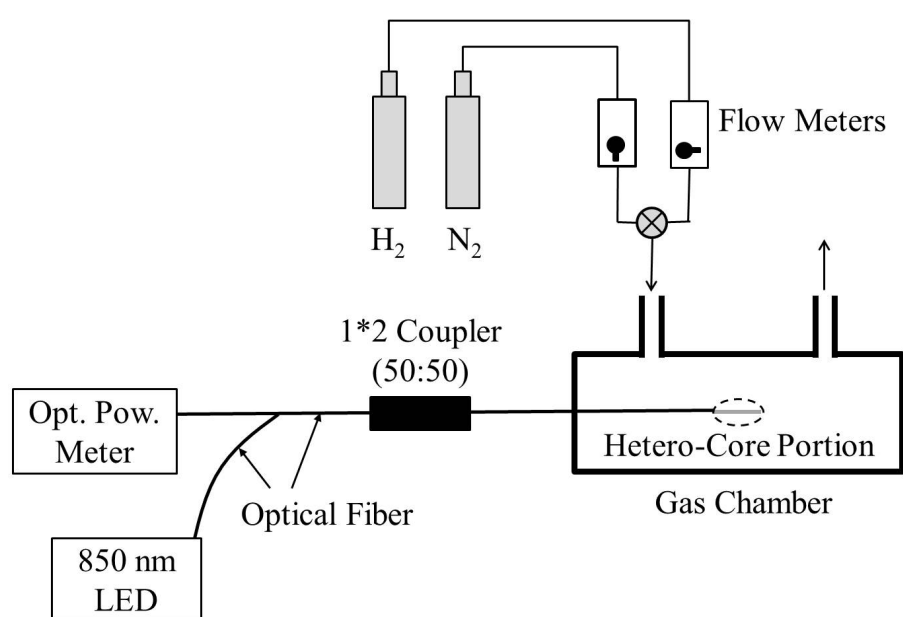


Fig.5.3 Experimental setup to detect the optical loss change of a hetero-core fiber SPR hydrogen Tip sensor.

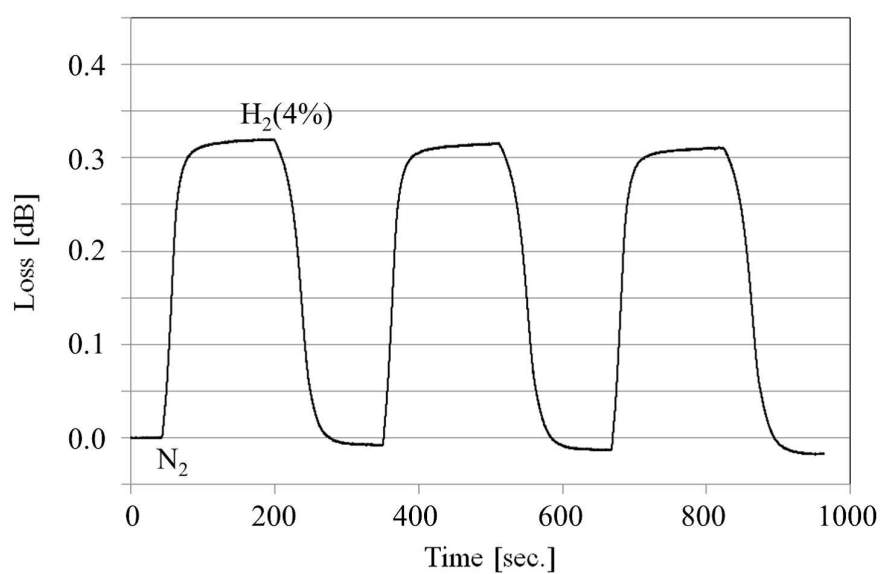


Fig.5.4 Real-time responses in the optical loss changes of the hetero-core hydrogen SPR tip sensor with multi-layer films of 25 nm Au / 60 nm Ta₂O₅ / 5 nm Pd for 0- and 4-% H₂ contained N₂.

5.3 実験構成

Fig.5.5 に時分割多重を利用して光ファイバ線路上の光強度分布を実時間で計測可能なインタロゲータシステムを示す．このインタロゲータシステム [3] は株式会社渡辺製作所で開発されたものである．構造としては，インタロゲータ，1：8 分岐 box から構成されており，疑似ランダム符号相関方式 [4] による時間領域の反射分布計測を行うことにより，光ファイバ線路上に配置した複数の SPR 水素センサを識別し，水素検知を可能とするセンサシステムである．具体的には，Fig.5.5 に示すように，波長 840nm の Super Luminescent diode (SLD) をランダム符号でデジタル強度変調し，ファイバカプラを介して Tip 型センサに接続したときの反射光をカプラの他端より検出し，送信ランダム符号との相互相関を取って出力とすることで，どのセンサが反応したかの識別が可能となる．Table.5.1 と Table.5.2 にインタロゲータと 1：8 分岐 box の仕様を示す．

Table.5.1 Fundamental specifications of the interrogator

符号関連	方式	擬似ランダム符号関連
	符号長	2^{21} -1bit (可変なこと)
	チップレート	6.25MHz 以上
	A/D サンプリングレート	12.5MHz 以上
	計測周期	1 秒
	距離分解能	16.4m 以下
	距離レンジ	最大 500m
光インターフェース	光源	SLD (super luminescent diode)
	光コネクタ	SC/SPC・マルチモードファイバ対応
	光ファイバ	マルチモード GI ファイバ・コア径 50 μ m
	光出力	-12dBm 以上
	中心波長	$\lambda_0=840$ nm (typ.)
	波長半値幅	20nm 以上
PC インターフェース		USB2.0
その他	電源	AC100V
	消費電力	30W (ピーク時)
	動作温度	0~40°C
	重量	約 2.8kg
	寸法	292(D) \times 320(W) \times 66(H)

Table.5.2 Fundamental specifications of 1 : 8 branch box

光インターフェース	入力	1系統
	出力	8系統
	光コネクタ	SC/SPC・マルチモードファイバ対応
	光ファイバ	マルチモード GI ファイバ・コア径 50 μ m
その他	光路差	49m 間隔
	動作温度	0~40°C
	重量	約 2.4kg
	寸法	292(D) \times 320(W) \times 66(H)

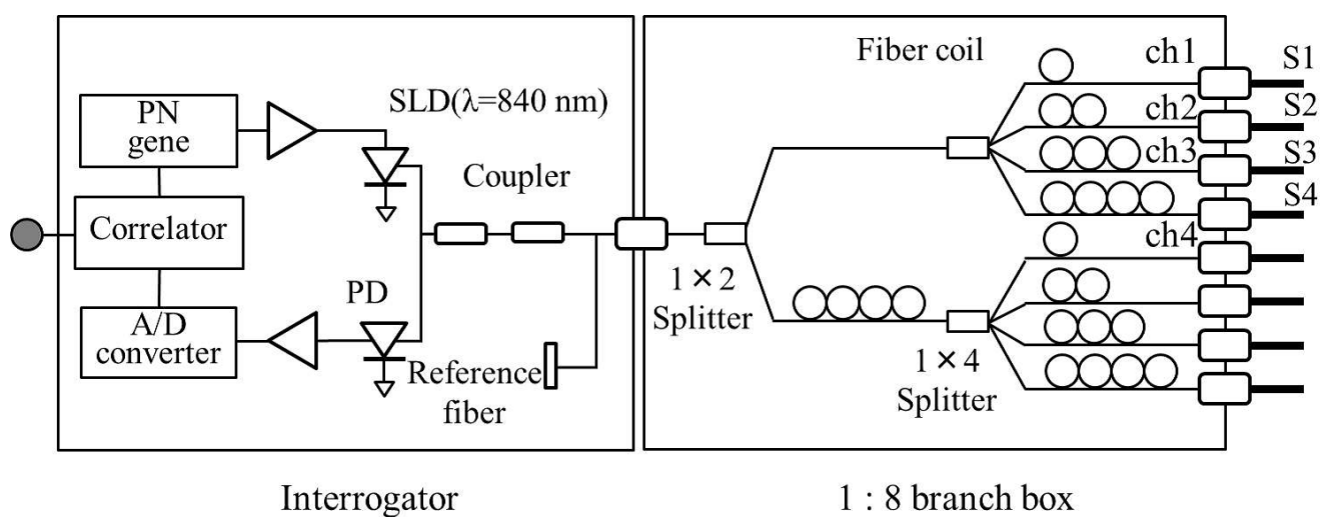


Fig.5.5 Interrogating system for detecting the hydrogen.

続いて、本センサと疑似ランダム符号相関方式を利用したインタロゲータシステムを用いてリアルタイムに、且つ複数点の水素検知を実現するために、Fig.5.5 に示すように Tip 型 SPR 水素センサを 4 本 (Sensor 1-4) を用意し、1 : 8 分岐 box の ch1 から ch4 にそれぞれ接続し、Tip 型センサの水素に対する光損失変化の計測を行う。またそれぞれのセンサを時間軸上で識別するために、長さ 24.5mm の余剰ファイバに接続している。窒素または水素の流量は最大 1000ml/min と一定とし、容器内にガスが供給されるようにガスは 4 分岐させた。1 つあたりの容器内の最大流量は 250ml/min となる。

Fig.5.6 に s1 から s4 の窒素または水素 4% に対する光損失変化を示す。Fig.5.6 より本システムを用いることで、Tip 型 SPR センサも水素吸蔵・放出を鋭敏にかつ再現性よく捉えていることが確認できる。水素 4% に対する感度は 0.3dB、応答時間は約 20 秒となった。

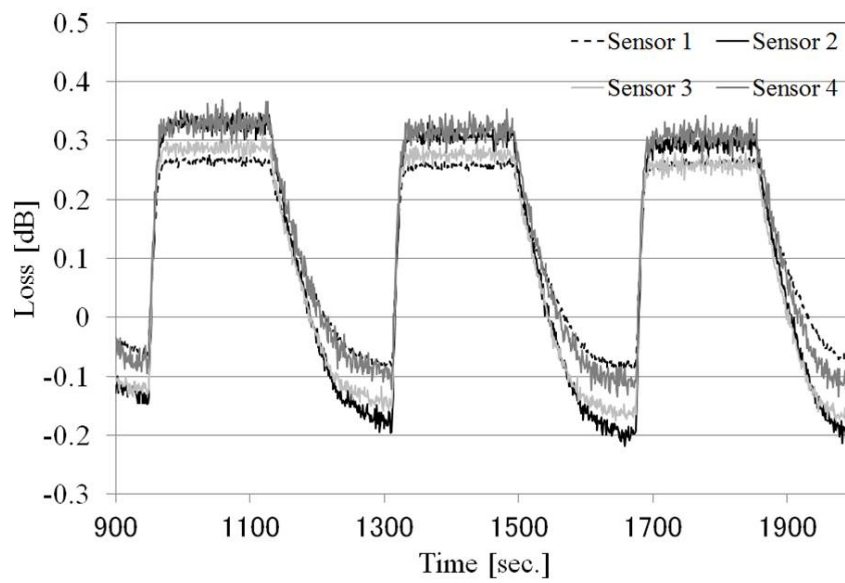


Fig.5.6 Optical loss changes of the hetero-core hydrogen SPR tip sensor using interrogating system.

5.4 まとめ

本章では，SPR 水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測を実現するために，まず，Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを新たに作製し，LED とパワーメータを用いて透過型の SPR 水素センサとの比較を行った．LED とパワーメータを用いた結果からは，透過型の SPR 水素センサとほぼ同等な性能を示すことが確認できた．さらインタロゲータを用いて，リアルタイムに 4 点同時に計測可能かどうか検討した．実験の結果から，Tip 型センサとインタロゲータシステムを用いることで，リアルタイムに多点同時計測が実現可能であることが明らかとなった．本センサは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と成り得ると言える．

参考文献

- [1] 高木, 2013 博士論文 (創価大学大学院工学研究科), (2013)
- [2] A. Hosoki, M. Nishiyama, H. Igawa, A. Seki, Y. Choi, and K. Watanabe, “ A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au / Ta₂O₅ / Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures ”, Sens. Actuators B 185, 53-58 (2013).
- [3] 斧田他, 2006 信学総大, C-5-12, (2006).
- [4] 土井他, ” デジタル符号方式レーダの開発 , ” 三井造船技報, No. 202 (2011).

第6章

結論

本論文では、金 (Au)、五酸化タンタル (Ta_2O_5)、パラジウム (Pd) の多層膜構造を利用し、水素 4% に対して応答時間が速く再現性の高いヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを開発し、実験的に実用化を目指した研究 (応答時間の改善とリアルタイム計測可能な多点計測) を行い、そのセンサ性能を明らかにした。

第2章では、Pd の特性と Pd を利用した光ファイバ水素センサの構造と測定原理について比較を行い、ファイバクラッド層への漏洩光を用いた測定原理に基づくヘテロコア光ファイバの独自性を明らかにした。

第3章では、Au/ Ta_2O_5 /Pd の多層膜構造を利用し、応答が速く、再現性の高い、近赤外光領域 850nm 近傍で水素吸蔵が可能な光ファイバ SPR 水素センサを提案し、水素 4% または窒素に対するスペクトル特性を明らかにした。本センサは水素吸蔵によって SPR 共鳴波長が 28nm シフトしたことから、水素吸蔵による Pd の誘電率の変化を SPR 現象として捉えることが可能であることが示された。さらに単一波長 850nm の LED とパワーメータを用いた光強度変化の水素濃度の計測実験では、Pd の膜厚が異なる 3 種類

のセンサを作成し、それぞれのセンサについて水素 4% に対する時間応答とセンサ感度の検討を行った。Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 3 nm の場合、水素 4 % に対する応答時間は 15 秒、感度は 0.23dB という結果となった。実験結果から、SPR を利用することで、といった極めて薄い膜でも水素吸蔵による誘電率の変化を捉えることができ、応答が速くかつ高感度な水素センサの実現が可能となった。

第4章では、加熱した Au/Ta₂O₅/Pd の多層膜構造に curing を行うことで、応答が速く感度の高い水素センサを提案し、その特性について明らかにした。Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm を 400, 600, 800 度の3種類の温度で加熱し、加熱した膜の水素 curing 効果について観測した。その結果 600 度で加熱した Au 25 / Ta₂O₅ 60 / Pd 10nm を水素に晒すことで、多数のクラックが多層膜の表面上に生じることを確認した。この過程では、Pd の構造が α 相から β 相へ相転移し、Pd 格子が拡張し、PdH_x とナノクラックの発生によって変化した Pd 層の誘電率が変化したと考えられる。一方、400 度で加熱したセンサの場合、600 度のセンサとは異なる振る舞いを示した。400 度の場合、水素 curing による光強度の変化が 0.7dB と大きく変化し、水素 4% に対する感度が増加した。これは、400 度で加熱した場合、600 度の比べてより多くのクラックが表面に発生したのではないかと推測できる。また、800 度で加熱したセンサの curing 効果については、curing することで水素に対する感度が極めて小さいものとなった。これは加熱した時の粒塊がほぼ発生しなかったためであると考えられる。以上のことから、Pd は加熱処理によって膜に影響を与えることが明らかとなった。本センサの特徴としては、600 度で加熱したセンサに curing 処理を施した場合、応答時間 8 秒、感度 0.27dB となり、Pd3nm の SPR 水素センサと比べて、感度を高く保ちながら、応答時間・回復時間もともに約半分になるという結果

となった．このことから， α 相から β 相への相転移が応答時間の向上に影響を与えたと考えられる．

第5章では，SPR水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測を実現するために，まず，Tip型ヘテロコア光ファイバSPR水素センサを新たに作製し，LEDとパワーメータを用いて透過型のSPR水素センサとの比較を行った．LEDとパワーメータを用いた結果からは，透過型のSPR水素センサとほぼ同等な性能を示すことが確認できた．さらインタロゲータを用いて，リアルタイムに4点同時に計測可能かどうか検討した．実験の結果から，Tip型センサとインタロゲータシステムを用いることで，リアルタイムに多点同時計測が実現可能であることが明らかとなった．本センサは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と成り得ると言える．

本研究で得られた知見から，Au/Ta₂O₅/Pdの多層膜構造を利用したヘテロコア光ファイバSPR水素センサが高度なセンサ性能を持つことを意味するものであり，かつ実用化に向けたセンサとしての優位性が高いと期待できる．

謝辞

本研究は渡辺一弘教授のご指導のもと、実施致しました。博士課程の学生としての心構え、さらには実験に対する一つ一つの取り組み方の姿勢について様々御指導を賜りました。心から深く御礼申し上げます。

本研究の実験に必要な試薬の準備や機器の操作方法など、多大なる御助言、御指導を賜りました。創価大学工学部生命情報工学科の関篤志教授に、心より深く感謝申し上げます。また、宇宙航空研究開発機構（JAXA）航空本部の井川寛隆氏には、水素実験のための実験場をいつも快く提供して頂き、心から感謝申し上げます。

本研究に対する数多くの有益なる御示唆、多大なる御教示を賜りました。創価大学工学部6F研究室に在する、崔龍雲教授、石井良夫准教授、伊与田健敏准教授に心より感謝申し上げます。また、研究を進めるに当たり、西山道子講師には、実験の進め方やその他数多くご助言、ご意見を頂きました事に深く御礼申し上げます。研究室の仲間として、切磋琢磨した、ファイバグループ、IVRグループ、レーザグループのメンバー一人一人にここに謝意を表します。そして、お世話になりました大学院棟6階の皆様には感謝致します。そして、私を今まで支え励ましてくれた母、姉に心から感謝します。

最後に、私たち学生に対し大きな慈愛で常に創価大学を見守り、様々な激励を頂きまし

た創価大学の創立者池田大作先生，奥様に心より感謝申し上げます。

著者論文および文献目録

[主論文を構成する学術論文]

- [1] Ai HOSOKI, Michiko NISHIYAMA, Hirotaka IGAWA, Atsushi SEKI, Yongwoon CHOI, and Kazuhiro WATANABE. A surface plasmon resonance hydrogen sensor using Au / Ta₂O₅ / Pd multi-layers on hetero-core optical fiber structures. Sensors and Actuators B. Vol. 185 : pp.53-58, 2013.
- [2] Ai HOSOKI, Michiko NISHIYAMA, Hirotaka IGAWA, Atsushi SEKI, and Kazuhiro WATANABE. A hydrogen curing effect on surface plasmon resonance fiber optic hydrogen sensors using an annealed Au / Ta₂O₅ / Pd multi-layers film. Optics Express, Vol. 22 Issue 15 : pp.18556-18563, 2014.

[国際会議報告]

- [3] Ai HOSOKI, Michiko NISHIYAMA, Yongwoon CHOI and Kazuhiro WATANABE. A hetero-core fiber optic smart mat sensor for discrimination between a moving human and object on temporal loss peaks. The 21st International Con-

- ference on Optical Fiber Sensors (OFS-21). 2011年5月. Ottawa(Canada). The Proceedings of SPIE. Vol. 7753 : pp.77534D1-4.
- [4] Ai HOSOKI, Yongwoon CHOI and Kazuhiro WATANABE A discrimination method between a moving human and object using a hetero-core fiber optic sensitive mat. IEEE Sensors 2011 Conference. 2011年10月. Limerick(Ireland). Open Poster, 2011.
- [5] Ai HOSOKI, Michiko NISHIYAMA, Hirotaka IGAWA, Yongwoon CHOI and Kazuhiro WATANABE. Surface Plasmon Resonance Hydrogen Sensor based on Hetero-core Optical Fiber Structure. Eurosensors 2012. 2012年9月. Krakow(Poland). The Procedia Engineering. Volume 47 : pp.128-131, 2012.
- [6] Masashiro SHIRAISHI, Ai HOSOKI and Kazuhiro WATANABE. Multi-point liquid detection using a hetero-core structured fiber optic SPR sensor with multiple wavelengths. IEEE Sensors 2012 Conference, 2012年10月. Taipei(Taiwan). Open Poster, 2012.
- [7] Ai HOSOKI, Michiko NISHIYAMA, Hirotaka IGAWA, Atsushi SEKI, Yongwoon CHOI, and Kazuhiro WATANABE. Characteristics of SPR hydrogen sensor based on hetero-core fiber structure using annealed Pd films. 2013 International Symposium on Smart Sensing and Actuator System(ISSS '13). 2013年8月. Busan(Korea). The Proceedings of ISSS'13. pp.35-38

- [8] Masashiro SHIRAISHI, Ai HOSOKI and Kazuhiro WATANABE. Measurement of Soil Moisture Condition Using a Hetero-Core Structured Fiber Optic SPR Sensor. The 2013 International Symposium on Advanced Engineering(ISAE '13). 2013年11月. Busan(Korea). The Proceedings of ISAE'13. pp.81-84.

[国内報告会議]

- [9] 細木 藍, 西山 道子, 井川 寛隆, 関 篤志, 崔 龍雲, 渡辺 一弘. Au / Ta₂O₅ / Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの開発. 応用物理学学会第 50 回光波センシング研究会. 2012 年 12 月. 東京. 同講演論文集. LST50-5 : pp.33-38.
- [10] 白石正城, 細木藍, 渡辺一弘. ヘテロコア型光ファイバ SPR センサを用いた土壤の乾湿状態計測手法の検討. 電子情報通信学会 2013 ソサイエティ大会. 2013 年 9 月. 福岡. 同大会通信講演論文集. B-13-12 : p.364
- [11] 細木 藍, 西山 道子, 井川 寛隆, 関 篤志, 渡辺 一弘. 加熱したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサの curing 処理による応答時間の改善. 応用物理学学会第 53 回光波センシング研究会. 2014 年 6 月. 東京. 同講演論文集. LST53-2 : pp.13-18.

[特許出願]

- [12] 西山道子，井川寛隆，葛西時雄，渡辺一弘，関篤志，細木藍．水素センサ，および，
それを用いた水素検出装置．特願 2012-185421．平成 24 年 8 月 24 日．