

# 光ファイバー型湿度センサにおける感湿膜に関する研究

47106711 額賀 晴樹  
指導教員 党 超鋌 准教授

In this research, change of refractive index of polymer films and polymer mixtures against environmental temperature and humidity were investigated in order to develop a novel plastic optical fiber humidity sensor. Both the dynamic simulations of water sorption into humidity sensitive thin film and static simulations of light-intensity were performed. Based on the above result, refractive index of the moisture sensitive film was measured using ellipsometer. Materials tested include HEC, PVP, HPMC, PVP/PVDF. Temperature and humidity dependence of the refractive index were measured by ellipsometer with cell which can control humidity and temperature. The performance of the sensor was evaluated from the characteristic of material.

Key words: Plastic Optical Fiber, Relative Humidity, Sensor, Refractive Index, Ellipsometer

## 1 緒言

湿度センサは工業利用をはじめとし、医療、空調、調理等といった様々な分野で利用されている。これら利用用途ごとに数種類のセンサが利用されている。頻りに利用されているものは電気式である。これらは比較的使いやすいセンサであるが、電気で出力を得ているため電磁ノイズの影響を受けて特定の雰囲気での利用が制限されてきた。この欠点を補うものとして、光で出力を得るプラスチック光ファイバー(Plastic Optical Fiber :POF)型湿度センサが提案された。POF センサは電磁干渉を受けない、小型で軽量といった利点があり民間での利用をはじめ、多くの分野での利用が期待できる。センサ部(感湿膜)には湿度に敏感な材料が使われる。感湿膜材料を変える事で精度、感度、湿度測定範囲の違うセンサを製作することができる<sup>1)</sup>。これまでの研究では、材料の乾燥状態での屈折率や吸水性を考慮して、経験的に試行錯誤を繰り返して材料や構造の選定されてきた。その結果、センサの測定湿度範囲が狭く(最大20~80%程度)、耐久性が低い事が問題となっている。これらを解決するためには感湿膜の材料特性を定量的に把握し、最適な感湿膜材料を選定する必要がある。

本研究では、センサの光強度(出力)に最も影響を与える感湿膜材料である高分子の屈折率湿度依存性を測定実験により明らかにすると共に、材料混合の影響や吸着現象と屈折率の関係性を解明することを目的とした。具体的には屈折率測定法の検討、測定試料の作製からはじめ、エリプソメーターにより屈折率の湿度依存性を測定・評価を行っていく。材料には Hydroxy-ethyl Cellulose (HEC)、Polyvinylpyrrolidone (PVP)、hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)の3つと、PolyVinylidene (PVDF)を混合させた高分子、およびコア材料である Poly methyl methacrylate (PMMA)を測定した。

## 2 光ファイバー型湿度センサの理論

### 2.1 POF 型湿度センサの原理

本研究で用いるセンサの構造を Fig.1 に示す。光ファイバーにおけるクラッド層の一部を湿度に敏感な膜(感湿膜)とした構造となっている。外部環境の湿度を変化させると、感湿膜に水分子が吸着され、屈折率が変化する。高湿

の時は感湿膜屈折率が小さくなり、光は全反射する。低湿になるにつれ屈折率は大きくなり、それにより光が減衰して出口光強度が小さくなる。そのため、外部環境の湿度変化と光強度の関係から湿度を計算する事ができる。

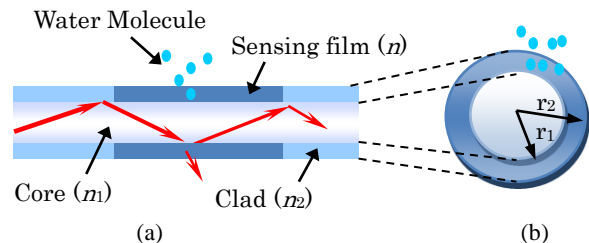


Fig.1. Structure model of the refractive index change in swelling polymer film.

### 2.2 センサ膜厚と反応速度の関係

吸着現象を拡散とみなして計算を行う事で、センサの動特性を評価できる<sup>2)</sup>。モデル形状は Fig.1(b)となり、水分子拡散方程式(円柱座標系)を次式に示す。

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで、 $D[m^2/s]$ は拡散係数、 $C[kg/m^3]$ は水分濃度である。初期条件および境界条件は、次のようになる。

$$C(r,t) = C_0 \quad (t=0) \quad (2)$$

$$C(r,t) = C_\infty \quad (r=r_2, t>0) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial r} = 0 \quad (r=r_1, t>0) \quad (4)$$

ここで、 $C_n$ は初期濃度、 $C_\infty$ は定常時の濃度である。上記式を離散化し、TDMA法により計算できる。膜厚及び拡散係数をパラメーターとする事で、センサに必要な材料や構造の検討を行った。膜厚を数百ナノオーダーにする事で応答時間が数秒となる事が示された。

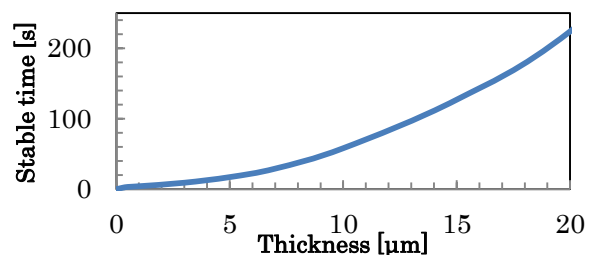


Fig.2. Relation of the thin film thickness and stable time of the plastic optical sensor.

### 2.3 屈折率と出力光強度の関係

感湿膜の屈折率が変化することで、POF の出力光強度が変化する。センサの静特性は、光線追跡法でシミュレーションすることが可能である<sup>2)</sup>。光学モデルの形状は Fig.1(a)の通りである。光の入射位置はファイバー中心軸上であり、光を中心軸から臨界角  $\theta_c$  の間で等分割し、分割角度ごとに光強度の解析を行う。使用した式はフレネルの式である。この式を離散化し、コア-クラッド界面での反射だけでなく、クラッド-空気界面での反射も加味した場合、次式となる。

$$P_{out} = \sum_{\theta=0}^{\theta_c} \left[ \frac{P_{in}}{k} r(\theta)^m + t_1(\theta) \frac{P_{in}}{k} r(\theta)^{m_2} + \dots \right] \quad (5)$$

ここで、 $k$  は入射角の分割数、 $m$  は反射回数、 $r(\theta)$  は反射率、 $t_1(\theta)$  は透過率である。

解析条件は、コアはポリメタクリル酸メチル(PMMA,  $n_1=1.49$ ,  $\varphi=1$  mm)、クラッドの屈折率は  $n_2=1.47$ 、感湿膜は HEC:PVDF=4:1 の混合物 (屈折率  $n=1.467\sim 1.488$ , 長さ 40 mm)、入力光強度を  $33 \mu\text{W}$  として計算した。シミュレーションで用いた感湿膜屈折率は仮定値である。

結果を Fig.2 に示す。屈折率が低下する事で、POF 内の光強度が上昇し、最終的に全反射している。本シミュレーションにより、感湿膜に必要な屈折率の条件と、屈折率測定に必要な精度 ( $\pm 0.001$ ) が示された。

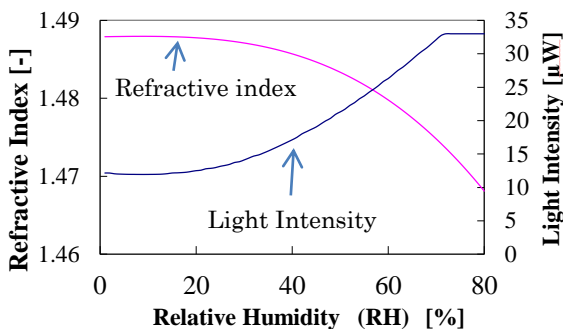


Fig.3 Static simulation result of the sensor.

### 2.4 屈折率測定法の検討

測定装置には、試料部の温湿度をコントロールしながら測定できる事、精度が高い事が重要な要素となる。これら条件を満たし、数百 nm で膜の膜厚変化も同時に見る事が可能なセル付の単波長エリプソメーターを採用した。

エリプソメーターは、円偏光を試料に照射し、光反射による偏光状態の変化から光学定数や薄膜の膜厚を測定する。Fig.4 に原理図を示す。試料部に空気流出穴付セルを付けることで温湿度を変化させることが可能である<sup>3)</sup>。光学窓には偏光状態へ影響がない石英ガラスを用いる。

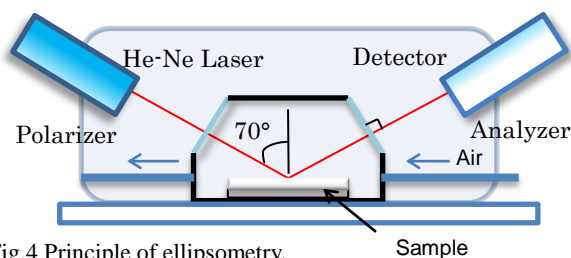


Fig.4 Principle of ellipsometry.

## 3 感湿膜の作製

### 3.1 試料作製

エリプソメーターで測定を行うためには、Si 基板に塗布した 130 nm 程度の高分子膜を作製する必要がある。ここで、上記膜厚は最も測定精度が出る厚さであり、厚さと膜表面の平坦度、均質性に注意して試料をつくる。膜の作製にはスピコート法を採用した。Si (100)基板 (15mm×15mm×0.38mm)上に高分子溶液を塗布し、高速で回転させる事で溶媒を蒸発させて均質な膜をつくる。

試料作製プロセスは、①基板の洗浄、②高分子希薄溶液の作製、③スピコート、④乾燥の順に行う。まず①基板の洗浄にはヘキサン、アセトン、エタノール、純水を用い、これら溶液に基板を浸して各 10 分間超音波処理を行う。その後スピンドライ法により基板を乾燥させる。②高分子希薄溶液の作製は、溶媒に高分子を 2.0 wt.% ~ 5.0 wt.% 溶かし、スターラーで 6 h, 350 rpm の条件で攪拌を行う。高分子を溶かす溶媒の種類 (溶解度、蒸発速度) により膜の厚さや表面粗さが決まってくるため、慎重に材料選定を行った。HEC の溶媒には純水、PVP, HPMC, PVDF, および PVP/PVDF の溶媒にはジメチルホルムアミド (DMF) を用い、HEC / PVDF の溶媒にジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた。③スピコートはクリーンルーム内で行われる。調整した溶液は  $0.2 \mu\text{m}$  のフィルターを通して基板へ塗布し、回転加速度 100 rpm/s、回転数 1000~4000rpm でスピコートする。その後④自然乾燥させることで試料が完成する。乾燥はクリーンルーム内で 48 時間行った。試料作製にあたり、スピコート回転数と溶液濃度を変えて様々な膜厚のサンプルを作った。

### 3.2 試料膜厚と表面状態

試料の厚さ及び表面状態を評価し、屈折率が測定可能か検討を行った。膜厚の評価にはエリプソメーター (溝尻光学、DHA-FX2) を用い、各材料の膜厚と回転数、溶液濃度の関係性を調べて目標膜厚の試料を作製した。一例として Fig.5 に PVDF の調整結果を示す。溶液濃度の低下および回転数の増加に伴い膜厚が低下していく傾向が確認できた。表面状態の評価には接触式段差計 (KLA-Tencor, Alpha-Step IQ) を用いた。この装置は、測定物表面を、先端がダイヤモンドのスタイラス (触針) を用いて、一定の低針圧でなぞり表面粗さ等の測定を行う装置である。Fig.6 に HEC の測定結果を示す。

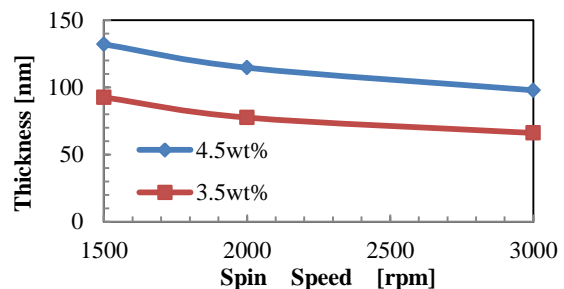


Fig.5 Film thickness measured with ellipsometry, using spin

coated film (PVDF/DMF solution).

PMMA, HPMC, PVP は粗さが±3nm 程度で、非常に平坦な膜となった。HEC の粗さは±3nm 程度だが、一部 30nm 程度の凹凸が観測された。また混合膜させる事によりラフネスが大きくなった。凹凸が大きい材料については2次元な評価をナノサーチ顕微鏡(島津製作所, SFT-3500SPM)で行った。Fig.7 にナノサーチ顕微鏡で観察した表面観察結果を示す。面は±3 nm 程度の平坦な膜となっており、±30 nm 程度の凹凸も観察された。この凹凸は屈折率測定時に避けて通れない凹凸となりえる。エリプソメーターでの測定においてラフネスは波長の 1/10 以下である 60nm 以下に抑える事が望ましいと考えられている。したがって HEC の凹凸は無視できると考えられる。また、高さ 200 nm 程度の凹凸も1点確認されたが、屈折率測定では避けて測定可能である。これら凹凸の影響をエリプソメーターで実験的にも評価を行、に影響がない事を確認した。

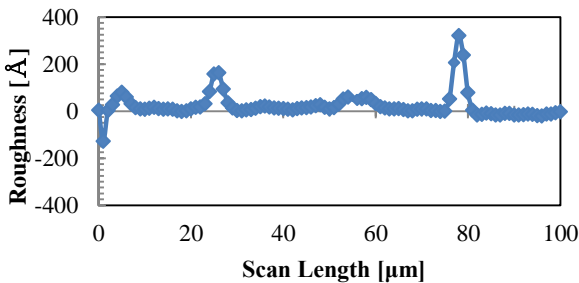
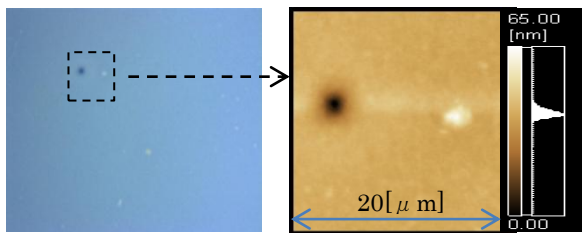


Fig.6 Surface profile of spin coated HEC film.



(a)Laser Scanning Microscope. (b)Scanning Probe Microscope.

Fig.7 Surface observation images at HEC film.

### 3.3 混合膜の混合状態

混合膜の混合状態の評価には高分解能電界放出電子顕微鏡 (FE-SEM, S-4800) を用いた。Fig.9 に HEC:PVDF=4:1 混合膜の FE-SEM 画像を示す。FE-SEM 画像には、材料が違うものは色違いで表示される。比率からして、白い部分が PVDF で灰色の部分が HEC だと考えられる。また、全体的にみてマイクロオーダーで材料が混合していると言える。エリプソメーターで材料に入射する光は 1mm 程度の径のため、屈折率を測定する場合、測定場所によってばらつきがなく測定できると考えられる。

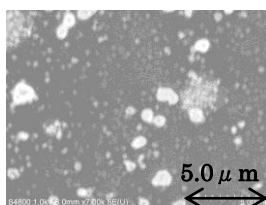


Fig.9. FE-SEM images of the HEC/PVDF film.

## 4 屈折率測定実験

### 4.1 測定原理

エリプソメーター (偏光解析装置) は光の偏光の性質を利用し、被検物質を経た光の偏光状態 ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) の変化を知る装置である。被測定物質の表面物質の表面に偏光状態のわかっている光束を入射し、その反射光の偏光状態を計測する事で、試料の表面被覆の厚さや屈折率を知ることが可能である。本研究では Si 基板上の透明膜解析モデルを用いて屈折率を導出した。計算式を次に示す。

$$\frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{R_p}{R_s} \right| \cdot e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta) \equiv \rho \quad (5)$$

ここで  $r$  は反射率であり、フレネルの公式より導出できる。屈折率と膜厚の値から反射率を求め、偏光状態 ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) を算出する。計算値と測定値を比較することで透明薄膜の屈折率と膜厚を導出できる。

### 4.2 温度依存性測定

湿度 0% で温度を 20~50°C まで上昇させながら屈折率測定を行った。実験はセル内に乾燥・温調した空気を流し、セル試料台を恒温槽で保温しながらエリプソメーターで屈折率を測定した。実験結果を Table.1 に示す。温度特性については±0.001 の精度で屈折率測定に成功し、PMMA の温度特性は文献値と一致した。

Table 1. Thermal coefficient of refractive index.

Material	Refractive index [-] at 25°C	Thermal coefficient [K <sup>-1</sup> ] at 20~50 °C
PMMA	1.489	-1.0×10 <sup>-4</sup>
PVDF	1.42	-2.0×10 <sup>-4</sup>
HEC	1.51	-8.0×10 <sup>-5</sup>
PVP	1.523	-1.0×10 <sup>-4</sup>
HPMC	1.492	4.0×10 <sup>-5</sup>

### 4.3 湿度依存性測定

温度を 25°C で相対湿度 0~80% に上昇させながら屈折率及び膜厚測定を行った。Fig.11~Fig.13 に結果を示す。膜厚は初期膜厚で割った無次元量とする。

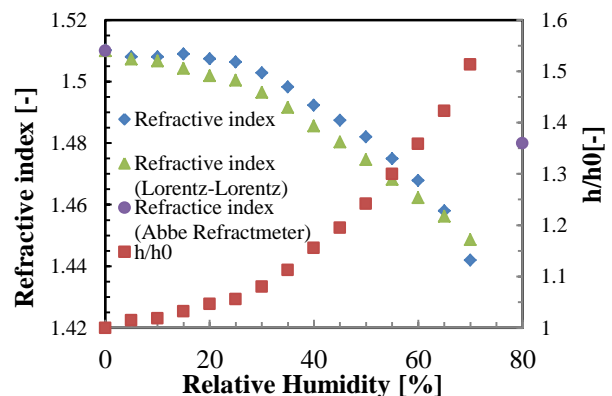


Fig.11 Relative humidity dependence of the HEC.

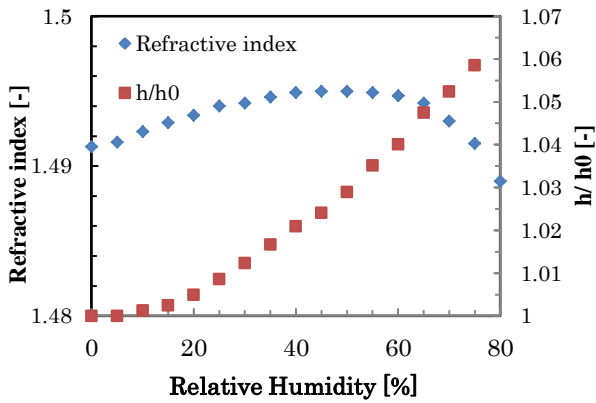


Fig.12 Relative humidity dependence of the HPMC.

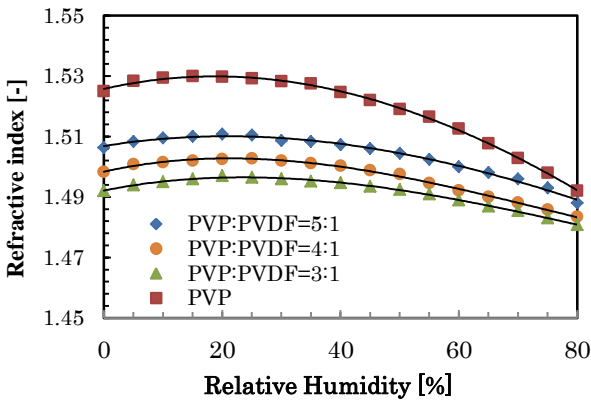


Fig.13. Relative humidity dependence of PVP/PVDF.

4.4 考察

HEC の屈折率を元に、Lorentz-Lorentz の式 (計算式) 及び過去の文献<sup>1)</sup>と比較を行った。

$$\frac{n^2 - n_{pol}^2}{n^2 + 2n_{pol}^2} = \frac{d - d_0}{d} \frac{n_{water}^2 - n_{pol}^2}{n_{water}^2 + 2n_{pol}^2} \quad (5)$$

ここで  $n_{pol}$  はポリマーの屈折率、 $n_{water}$  は水の屈折率である。同様に、Muto らがアッペ屈折計を用いて 2 点測定を行っており、その結果と比較した。まず測定値と計算値の比較だが、近い値を示しているが若干計算式のほうが低く算出された。この理由として、計算式は低湿部と高湿部の収着現象を別々に考えず、低湿部の水素結合時にも屈折率が低下する結果となっているため、屈折率は少し低い値となったと考えられる。次に Muto 等によって測定された屈折率との差について検討する。彼らはアッペ屈折計を用いているが、この装置は結露を生じてプリズム面のサンプルが空気中の水分と混じる可能性がある。ゆえに、先行研究は測定法に問題があったと考えられる。

吸湿性高分子である PVP に PVDF を添加した場合の光学的影響を把握することができた。PVDF を添加していくにつれ、乾燥状態の屈折率の低下および、屈折率変化量が小さくなる傾向となった。また、添加量を増やしても、吸湿性高分子が膨潤する相対湿度には影響を与えない事が確認された。したがって、高湿用センサを作製するのは比較的簡単で、低湿用センサを作るのは難しいと言える。吸

湿性ポリマーとして PVP, HEC, HPMC を使うと、それぞれ相対湿度 40%、20%、75% 以降のセンサしか作製できないと考えられる。最後に、得られた物性データから、センサにした場合の光強度出力のシミュレーションを行った。条件は Fig.3 における条件と同じである。結果からみると、混合させる事により性能が大幅に改善され、今回比較した混合比の中では PVP:PVDF=3:1 が最適であった。

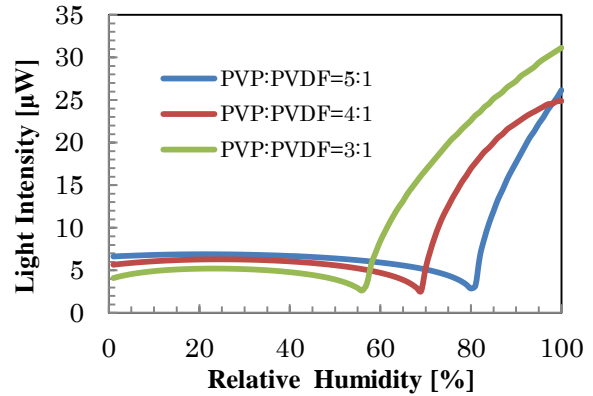


Fig.14. Sensor simulation of PVP/PVDF.

5 結論

1. エリプソメーターによる非接触屈折率測定法に成功し、エリプソメーターを改造することで、屈折率の温湿度依存性評価が可能となった。
2. PVP に PVDF を添加した場合、PVDF を添加していくにつれ、屈折率の低下および、屈折率変化量が小さくなる傾向を確認した。
3. HEC, PVP, HPMC の温湿度依存性を明らかにした。3つのポリマーを測定した結果、ポリマーの膨潤がはじまる相対湿度が最低でも HEC の 20% であるため、相対湿度 20% 以下のセンサを作製するには、違った材料を検討する必要がある。
4. 物性測定した材料の中では PVP:PVDF=3:1 が最も相対湿度範囲が広く、約 55~100% のセンサになることが計算で示された。

文献

- 1) S. Muto, O. Suzuki, T. Amano, M. Morisawa, Meas. Sci. Technol. 14 (2003) 746-750.
- 2) M. Morisawa, Y. Amemiya, H. Kohzu, C. X. Liang, S. Muto, Meas. Sci. Technol. 12 (2001) 877-881.
- 3) W.-L. Chen, K. Shull, T. Papatheodorou, D. Styrkas, J. Keddie, Macromolecules 32 (1999) 136-144.
- 4) V. Rouessac, A. van de Lee, F. Bosc, J. Durand, A. Ayrat, Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 417-428.

「A part of this work was conducted at the AIST Nano-Processing Facility, supported by "Nanotechnology Network Japan " of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan. 」