

## AgI 内装銀クラッド SUS 中空ファイバの AgI 膜厚制御 Thickness Control of AgI-Film in AgI/Ag Hollow Silver-Cladding-Stainless Pipe

岩井 克全<sup>\*1</sup> 高久 裕之<sup>\*1</sup> 宮城 光信<sup>\*1</sup> 石山 純一<sup>\*1</sup> 本郷 晃史<sup>\*2</sup> 石 芸尉<sup>\*3</sup>  
Katsumasa Iwai Hiroyuki Takaku Mitsunobu Miyagi Jun-ichi Ishiyama Akihito Hongo Yi-Wei Shi

<sup>\*1</sup> 仙台高等専門学校  
Sendai National College of Tech.

<sup>\*2</sup> 日立電線  
Hitachi Cable Ltd.

<sup>\*3</sup> 復旦大学  
Fudan Univ.

### 1. はじめに

CO<sub>2</sub> レーザ光 (波長 10.6 μm) の高エネルギー伝送を行う時、ヨウ化銀内装銀(AgI/Ag)中空ファイバが有効である<sup>1)</sup>。その際、低損失に伝送させるため、AgI 膜厚を制御し、ファイバ内に最適膜厚を一樣に内装する技術が必要である。

本研究では、銀クラッドステンレス管を用いた AgI/Ag (AgI/Ag/SUS) 中空ファイバの AgI 膜厚制御について述べる。

### 2. AgI/Ag/SUS 中空ファイバの AgI 膜厚の増加

図 1 に、AgI/Ag/SUS 中空ファイバの構造図を示す。内面研磨した銀クラッドステンレス管 (内径 0.75 mm、外径 1.2 mm、長さ 280 mm) に、ヨウ素液を送液し、AgI 層を形成する。CO<sub>2</sub> レーザ光伝送に最適な AgI 膜厚は、0.89 μm であり、銀層の厚さは 100 μm 程度あるので、十分 AgI 層を形成できる。

図 2 に、ヨウ素液の送液回数に対する AgI/Ag/SUS 中空ファイバの損失波長特性を示す。図中の数値は、送液回数である。1 回の送液工程は、シリンジポンプを用いてヨウ素液 (濃度 1%) を充填し、120 秒間保持した後、溶液を排出し、空気を流して乾燥している。充填と排出に要する時間は、およそ 4 秒である。明確な損失ピークが見られ、このピークの位置は、内装誘電体の膜厚に依存し、長波長側ほど膜厚は厚い。送液回数 2 回、3 回、4 回の AgI 膜厚は、それぞれ 0.59 μm、0.72 μm、0.81 μm となり、1 回の送液で 0.1 μm 程度、膜厚が増加することが分かった。

### 3. AgI/Ag/SUS 中空ファイバの AgI 膜厚の減少

銀のヨウ化反応時間によって AgI 層の膜厚を制御できるが、一旦形成した AgI 層をチオ硫酸ナトリウムによりエッチング除去することができる。図 3 に、チオ硫酸ナトリウム水溶液の送液に対する AgI/Ag/SUS 中空ファイバの損失波長特性を示す。送液前の AgI 膜厚は、0.86 μm である。送液濃度は 3cm/sec で行った。図中の A の送液条件は、濃度 0.1 mL/L で、送液時間 30 秒であり、B は濃度 0.05 mL/L、送液時間 300 秒、C は濃度 0.1 mL/L、送液時間 180 秒である。A、B、C の条件により、AgI 膜厚は、それぞれ 0.73 μm、0.72 μm、0.59 μm と減少した。0.05 mL/L の濃度を用いると、膜厚の微小な減少ができ、濃度 0.1 mL/L の時、送液時間を 30 秒以上にしても、膜厚の減少量は変わらないことが分かった。

### 4. まとめ

AgI/Ag/SUS 中空ファイバの AgI 膜厚制御を試みた。AgI 膜厚の均一性を保ちつつ、微小な膜厚制御に成功した。

### 参考文献

- 1) Y. Matsuura et al., Appl. Opt. 35, 5395-5397 (1996).

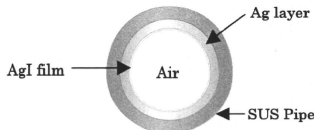


図 1 AgI 内装銀クラッド SUS 中空ファイバ  
但し、中空コア径 0.75 mm、長さ 280 mm

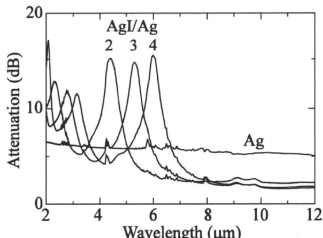


図 2 ヨウ素液の送液に対する AgI/Ag/SUS 中空ファイバ (0.75 mmφ×280 mm) の損失波長特性  
但し、図中の値は、送液回数、1 回の送液は、濃度 1% で充填時間 120 秒

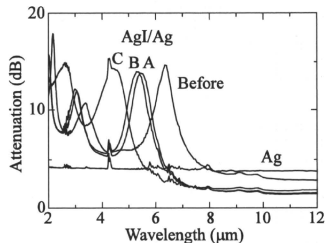


図 3 チオ硫酸ナトリウム水溶液の送液に対する AgI/Ag/SUS 中空ファイバ (0.75 mmφ×280 mm) の損失波長特性  
但し、図中の A は濃度 0.1 mol/L、送液時間 30 秒、B は濃度 0.05 mol/L、送液時間 300 秒、C は濃度 0.1 mol/L、送液時間 180 秒

## 2B11

## 中空ファイバにおける環状オレフィンポリマー成膜法の改善 - COP 溶液の濃度に対する粘度特性 -

○岩井克全\*, 高久裕之\*, 宮城光信\*\*, 石 芸尉\*\*\*

\*仙台高等専門学校, \*\*東北学院大学, \*\*\*復旦大学

## 1. はじめに

環状オレフィンポリマー (COP)内装銀中空ファイバの効率良い製作として、簡易な COP 成膜法が求められているが、従来の COP 溶液の濃度と送液速度による成膜条件では、十分ではない。そこで、COP 溶液の使用期間を大幅に延ばすために、COP 溶液の粘度を成膜条件として検討する。

## 2. COP 保管日数に対する粘度と膜厚特性

COP (粒)の溶剤にシクロヘキサンを用い、攪拌を3日程度行い、その後、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルタでろ過し、COP 溶液 (濃度 8wt%)を製作した。COP 溶液 (約 10 ml)を容量 20 ml のガラス瓶に入れ、蓋と瓶の間にアルミシートを挟み、蓋と瓶をパラフィンフィルムでシーリングして保管した。溶液温度は約 $20^\circ\text{C}$ とし、粘度の測定方式は、SV 型 (音叉型振動式)粘度計を用いた。

図 1 に中空ファイバへの COP 膜のコーティング装置を示す。銀中空ファイバ (内径 $0.7\ \text{mm}$ 、長さ $1\ \text{m}$ )に COP 溶液 (8 wt%)を、マイクロチューブポンプを用い、送液速度 $3\ \text{cm}/\text{min}$ で送液し、送液後、窒素 ( $100\ \text{ml}/\text{min}$ )を流しながら室温で30分乾燥を行った。

図 2 に COP 溶液 (8 wt%)の保管日数に対する COP 溶液の粘度と内径 $0.7\ \text{mm}$ 銀中空ファイバに成膜した際の COP 膜厚特性を示す。保管期間4日程度で、粘度は安定した。これはろ過後に残っていた COP ( $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の粒)が溶剤に溶け切ったためと思われる。14日経過してもほとんど粘度は変化しないことから、今回用いた COP 溶液の保管方法は有効と思われる。COP 溶液の粘度の増加により、COP 膜厚も増加することが確認された。

## 3. COP 溶液の濃度に対する粘度特性

図 3 に赤外伝送路用 COP 膜の形成に用いる COP 溶液の濃度 (8 wt%~12 wt%)に対する粘度特性を示す。各濃度の COP 溶液 (約 15 ml)をそれぞれ3個ずつ製作し、測定を行った。濃度 10 wt%以上では、粘度の測定値は大きく変動することが分った。これは濃度が高いと、COP 溶液表面に薄膜が形成され易く、そのため測定値が変動したためと思われる。

## 4. まとめ

COP 溶液の粘度を用いて、COP 膜の成膜条件について検討を行った。COP 溶液の保管日数、濃度に対する COP 溶液の粘度特性を明らかにした。

参考文献

- 1) K. Iwai, Y. W. Shi, M. Miyagi and Y. Matsuura : Opt. & Laser Technol. 39, 8, 1528 (2007).

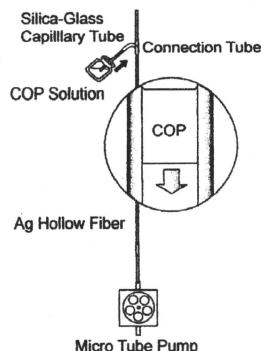


図 1 中空ファイバへの COP 送液法

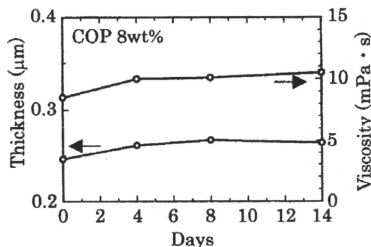
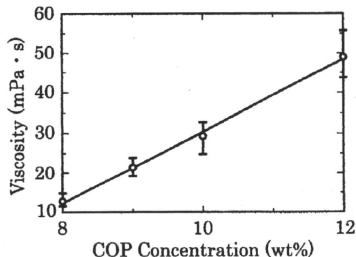
図 2 COP 溶液 (8 wt%) の保管日数に対する粘度と COP 膜厚 (内径 $0.7\ \text{mm}$ 中空ファイバに成膜)

図 3 COP 溶液の濃度に対する粘度特性

## 内径 50 $\mu\text{m}$ 銀中空ファイバの伝送特性の改善 Improvement of Transmission Properties for 50- $\mu\text{m}$ bore Silver Hollow Fiber

岩井 克全<sup>1</sup> 元木 沙綾<sup>1</sup> 宮城 光信<sup>2</sup> 石 芸蔚<sup>3</sup>  
Katsumasa Iwai Saaya Motoki Mitsunobu Miyagi Yi-Wei Shi

<sup>1</sup> 仙台高等専門学校 <sup>2</sup> 東北学院 <sup>3</sup> 復旦大学 情報科学工学部  
Sendai National College of Tech. School Corporation of Tohoku Gakuin School of Information Science and Eng., Fudan Univ.

### 1. はじめに

筆者らは、中空ファイバの医療応用範囲を歯科内視鏡等の低侵襲治療に広げるために内径 50  $\mu\text{m}$  中空ファイバの製作を行ってきた<sup>1)</sup>。本研究では、内径 50  $\mu\text{m}$  中空ファイバを製作するための課題である低損失な銀中空ファイバの製作法について改善を試みた。

### 2. 製作と特性評価

銀膜の形成は銀鏡反応により行う。図 1 に内径 50  $\mu\text{m}$  中空ファイバの製作装置を示す。中空ファイバの内径が細くなると銀鏡反応溶液の流速が低下し、下流付近のファイバ内面には粗い銀が形成されてしまう。そこで、石英ガラスキャピラリー(内径 50  $\mu\text{m}$ 、外径 150  $\mu\text{m}$ 、長さ 50 cm)を 300 本束ねたバンドルを製作し、断面積を大きくすることで、流量の増加を行った。流量については、これまで製作した内径 320  $\mu\text{m}$  銀中空ファイバの製作条件から、10 ml/min 程度を目標とする。

目標の流量を達成するために、バンドル化した石英ガラスキャピラリーの本数に対する流量の測定を行った。結果を図 2 に示す。4800 本以上では流量の増加量は少なくなり、これは本数が増えるとバンドルの並列接続数も増加するため、並列接続する際に用いる接続チューブ長が長くなることで、溶液が流れ難くなったためと思われる。石英ガラスキャピラリーを 300 本束ねたバンドルを 32 本並列接続することにより、11.2 ml/min を実現した。この装置で銀鏡反応を行い、銀鏡時間 7 分、後処理をした後、窒素を流しながら室温乾燥を 30 分間行った。

図 3 に製作した内径 50  $\mu\text{m}$  中空ファイバ(長さ 10 cm)の可視-近赤外波長帯における損失波長スペクトル(FWHM10.6° のガウスビームで励振)を示す。流量約 11 ml/min の条件で製作した銀中空ファイバは、波長 1  $\mu\text{m}$  において、10 dB $\sim$ 13 dB となり、最大値と最小値の差が 3 dB 程度となり、ばらつきを抑えることが出来た。この装置で十分低損失なファイバを製作できることが分かった。

### 3. まとめ

内径 50  $\mu\text{m}$ 、長さ 10 cm の銀中空ファイバの製作において、銀鏡反応における溶液流量を 10 ml/min 以上に改善することで伝送特性のばらつきを抑制し、波長 1  $\mu\text{m}$  において 10 dB 程度の超細径銀中空ファイバの製作に成功した。

#### 参考文献

- 1) 阿部、庄子、岩井、宮城、石、平成 21 年度電気関係学会東北支部連合大会、2D09 (2009).

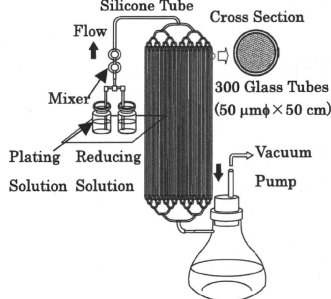


図 1 超細径銀中空ファイバ製作装置

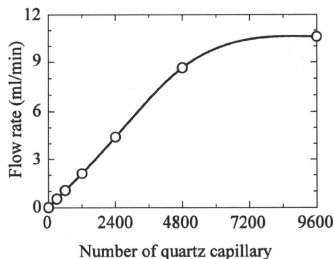


図 2 内径 50  $\mu\text{m}$  石英キャピラリーの本数に対する蒸留水の流量

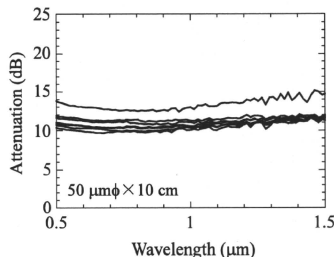


図 3 内径 50  $\mu\text{m}$  銀中空ファイバの損失波長スペクトル(FWHM10.6° のガウスビームで励振)

## Fabrication of a Rugged, Silver Hollow Fiber with an Inorganic Inner Coating Layer

○岩井克全<sup>A</sup>, 高久裕之<sup>A</sup>, 宮城光信<sup>B</sup>, 石芸耐<sup>C</sup>(<sup>A</sup> 仙台高等専門学校, <sup>B</sup> 東北学院, <sup>C</sup> 復旦大学)○Katsumasa Iwai<sup>A</sup>, Hiroyuki Takaku<sup>A</sup>, Mitsunobu Miyagi<sup>B</sup>, Yi-Wei Shi<sup>C</sup>(<sup>A</sup>Sendai National College of Technology, <sup>B</sup>School Corporation of Tohoku Gakuin, <sup>C</sup>Fudan University)

## 1. はじめに

内視鏡治療に中空ファイバを使用するには、半径 15 mm 以下の曲げに耐える大きな機械的強度を必要とされる。しかし従来の中空ファイバ製法では、ガラスキャピラリ内面に銀薄膜を形成する際に使用する溶液中の水分がガラス表面の微小欠陥生成を助長することがあり、十分な強度を有する中空ファイバの製作は難しかった<sup>1)</sup>。そこでガラスキャピラリ内面に無機保護膜を形成した後に、銀鏡反応による銀薄膜形成を行い、ファイバの高強度化を実現した。

## 2. 無機保護膜つき銀内装中空ファイバ

図 1 に、無機薄膜内装高強度銀中空ファイバの構造を示す。濃度 48 wt% の室温湿気硬化型特殊無機塗料 OC No. 300 クリヤー(OC300) を、ガラスキャピラリ(0.7 mmφ×1 m)にマイクロチューブポンプを用いて、送液速度 4 cm/min で送液し、送液後、空気を流しながら室温乾燥 12 時間を行い、保護層としての無機膜を形成した。その上に銀鏡反応によって銀を成膜し、銀内装中空ファイバの製作を行った。

## 3. 無機薄膜内装高強度銀中空ファイバの損失波長特性

図 2 に、無機薄膜内装高強度銀中空ファイバ(0.7 mmφ×1 m)の損失波長特性を示す。図中の時間は銀鏡反応時間を示す。銀鏡反応時間 6 min で製作した高強度中空ファイバは、無機保護膜の粗さによる損失上昇はなく、損失値は従来の銀中空ファイバ(図 2 破線参照)と同程度であることを確認した。保護膜なしの場合、曲げ半径 30 mm で破損したが、高強度中空ファイバは、曲げ角 360 度、曲げ半径 15 mm に耐えた。

## 4. まとめ

ガラスキャピラリに無機保護膜を形成した後に、銀を成膜することにより、大きな機械的強度をもつ、低損失な赤外中空ファイバの製作を行うことが可能となった。参考文献 1) C. D. Rabii et al., Opt. Eng. 38, 1490-1499 (1999).

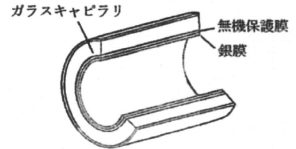


図 1 無機薄膜内装高強度銀中空ファイバの構造

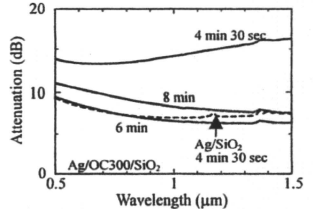


図 2 無機薄膜内装高強度銀中空ファイバの損失波長特性グラフ上に銀鏡反応時間を示す。

