

# ゼロ複屈折性共重合体をコアとする光ファイバー型導波路 形成におけるコア-クラッド間の拡散機構の解析

電気通信大学 基盤理工学専攻 古川 怜

Copolymer-Based Fiber-Optic Waveguide for Optical Strain Sensing

Rei Furukawa

University of Electro-Communications

ゼロ・ゼロ複屈折ポリマー知られる Poly(methyl methacrylate (MMA)/2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (3FMA) / benzyl methacrylate (BzMA) = 52.0/42.0/6.0 (w/w/w)) をコアとするプラスチック光ファイバーの共重合ゆらぎの発生機構について検討した。動的光散乱法による解析の結果、光ファイバープリフォームを形成する界面ゲル重合法の過程で、クラッドを構成するポリマーがコアへ溶出することに大きく依存していることを明らかとした。

A fiber-optic waveguide with its core composed of poly (methyl methacrylate (MMA)/ 2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate (3FMA)/benzyl methacrylate (BzMA) = 52.0/42.0/6.0 (w/w/w)) is expected to maintain the polarization state during transmission. However, when applying interfacial gel polymerization to fabricate P(MMA/3FMA/BzMA)-based optical fiber preforms, the heterogeneity of the core composition was a problem. In this study, we had adapted analysis using dynamic light scattering to characterize the process of interfacial gel polymerization to form optical fiber preforms. As a result, the unwanted heterogeneity was largely dependent on the elution of the cladding polymer into the core while it is in the monomer state.

## 1. はじめに

Poly (methyl methacrylate (MMA)/2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (3FMA)/benzyl methacrylate (BzMA) = 52.0/42.0/6.0 (w/w/w)) は光弾性、配向複屈折ともに相殺効果を有することから、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーと呼ばれ、ディスプレイ保護フィルムなどへの応用展望で知られている<sup>1)</sup>。Fig.1 にこれらの構成モノマーを示した。本研究では、ゼロ・ゼロ複屈折性ポリマーをコアとするプラスチック製光ファイバーの導波性能向上の試みとして位置付けられる。まず一般論としてプラスチック光ファイバーは、最大 1000 $\mu\text{m}$  直径ほどのファイバー径が、その顕著な特徴として知られる。この値は、石英母材の光ファイバーの基準である 125 $\mu\text{m}$  直径に比するとかなりの太さであり、それに準じてコア部も相応の直径となる。従って、寸法や開口数などにより多少の増減はあれど、プラスチック光ファイバーは一般的にモード数万単位のマルチモードファイバーであると言える。本研究では、このような大口径のマルチモードファイバーでありながらも、それらのモードが偏波保持されるような機構を目指し、P(MMA/3FMA/BzMA) をコアとするプラスチック光ファイバーに焦点を当て、機能性色素の担体としたセンサー利用の可能性な

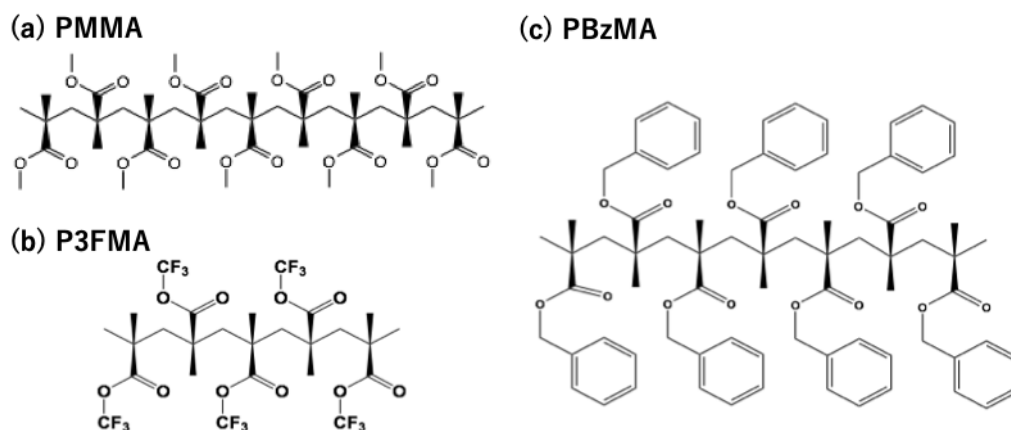


Fig.1 Structures of the methacrylate monomers that composes the zero-zero birefringence core, namely, poly (methyl methacrylate) (PMMA) (a), poly (benzyl methacrylate) (BzMA) (b), and poly (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (P3FMA) (c).

どについて可能性検討を行ってきた<sup>2,3)</sup>。

他方、これらのセンサーについての評価の過程で、このような機能性色素をドーパントとして添加する以前の P (MMA/3FMA/BzMA) 製コアに不均一構造が存在していることが示唆された。ただし、P (MMA/3FMA/BzMA) を独立して重合した場合、この不均一構造は顕著に抑制される傾向にある。これらの傾向は実験室レベルで体感されてきたものの、系統立てた発生機構のモデル化は未了であった。そこで、この不均一構造の発現機構について主として動的光散乱法を用い、定量的評価を行なった。

## 2. 実験と評価

### 2.1 P (MMA/3FMA/BzMA) コアにおける不均一構造の直接観察

Fig.2 に示すは界面ゲル重合法で試作されたプラスチック光ファイバーの干渉像である。界面ゲル重合法とは、ポリマー光ファイバプリフォームのクラッド相当部をまず重合し、そのチューブ状に固化されたポリマーの内部に液体原料のコアを配置し、そのまま重合させるプリフォーム作製法の呼称となる。要は固体クラッドと液体コアの界面が存在し、その界面のゲル化がコアの固化機構に大きく影響する。Fig.2 left の比較用試料は、PMMA のホモポリマーに低分子 diphenyl sulfide の添加によりコアのみ屈折率を高めている試料である<sup>4)</sup>。先行研究により、diphenyl sulfide の添加量が 11wt% ほどになればコア-クラッド界面からコア中央へ向けて屈折率勾配が生じることがわかっているが、本試料においては不均一構造を観察する目的ゆえ、干渉縞が生じないほどに微量の添加を行なっている。他方の Fig2. right の像は、今回の研究対象である P (MMA/3FMA/BzMA) をコアとする光ファイバーから取得された。比較用と比べ、コアに屈折率ゆらぎが生じていることがわかる。

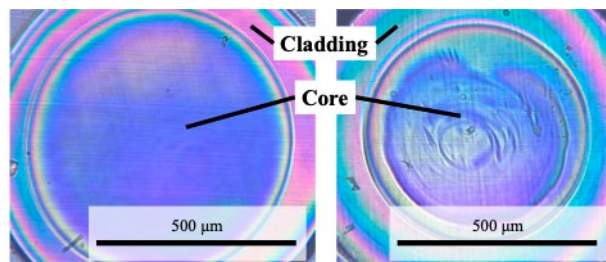


Fig.2 Interference microscopic images of the fiber cross sections from the reference fiber (left) and the P (MMA/3FMA/BzMA)-core fiber (right).

Fig.3はファイバー化する以前のプリフォームの切り出し写真である。こちらにおいては、(a)がP(MMA/3FMA/BzMA)をコアとするプリフォームに相当し、(b)が比較用である。(a)試料はコア全域が白濁してしまっていることがわかる。この(a)試料と Fig2. left はいずれもコアはP(MMA/3FMA/BzMA)で同組成であるが、Fig.2の試料はクラッド材料をよりコア組成に近づけている。この処置により、干渉像の取得が可能なレベルに白濁は抑制できるが、Fig2.で確認できるような屈折率ゆらぎが残留しており、不均一構造が除去しきれないことがわかる。他方で、クラッド材料をコアに近づける処置が不均一構造発生の抑制に有効であることも確認された。この知見により、界面での材料の交換が不均一構造の原因となっていることが示唆された。

(a) terpolymer core (b) homopolymer core

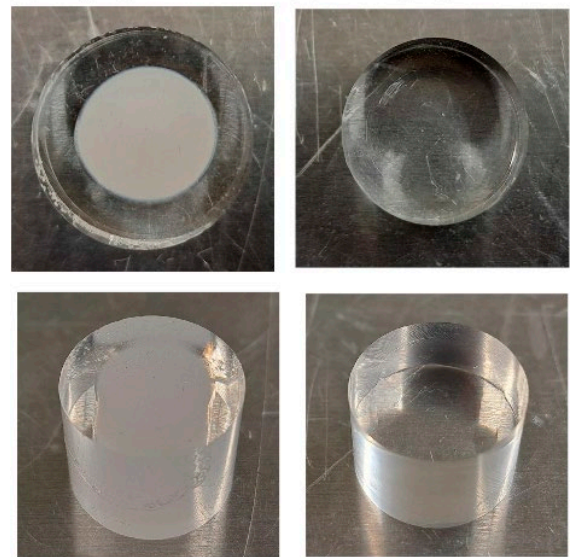


Fig.3 Cross sections of the P(MMA/3FMA/BzMA)-core preform (a) and the reference preform (b).

## 2.2 二層サンプルにおけるオリゴマー成長の粒径評価

界面間の材料交換が不均一構造を作り出しているという推測のもと、ポリマーと隣接させた状態でモノマー重合を行い、その過程で逐次オリゴマー層を抽出し、動的光散乱法によりそのオリゴマー成長を評価した。Fig.4に光ファイバープリフォームのコア-クラッド界面と、本測定で用いた評価用試料にてモデル化した界面の比較図を示す。図の右部が実際に散乱測定に用いた試料の写真であるが、この白濁した上層において、ポリマー転化が進んだ状態で、段階に分けて抽出を行った。抽出した試料を溶媒に分散させ、多検体ナノ粒子径測定システム(nanoSAQLA、大塚電子)を用いて評価した。

Fig.5にその結果を掲載する。下層の分子量を変えた試料を3パターン準備し、それぞれ上層モノマーの重合時間経過に伴う転化率の上昇に伴い、粒径測定評価を行った。重合初期に表出したピーク(左列 a, d, g)はどれも 10nm 直径ほどの分子で、このピークは重合

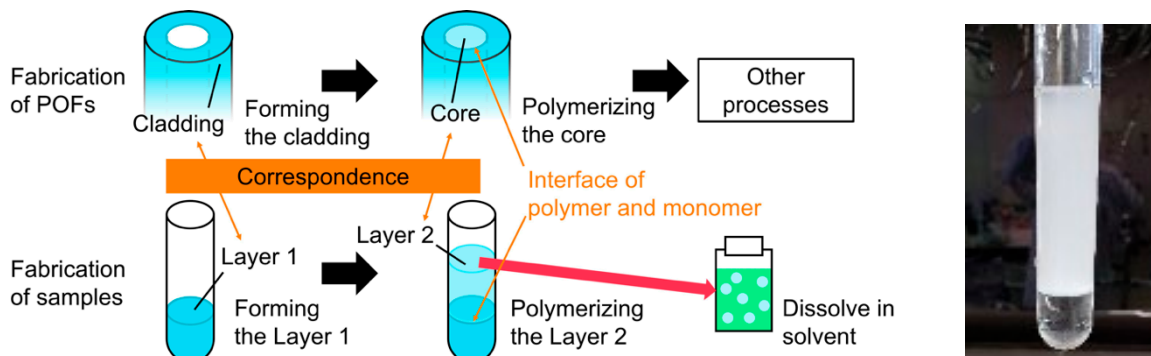


Fig.4 Preparation of gel interface. The top layer oligomer was subjected to dynamic light scattering measurement.



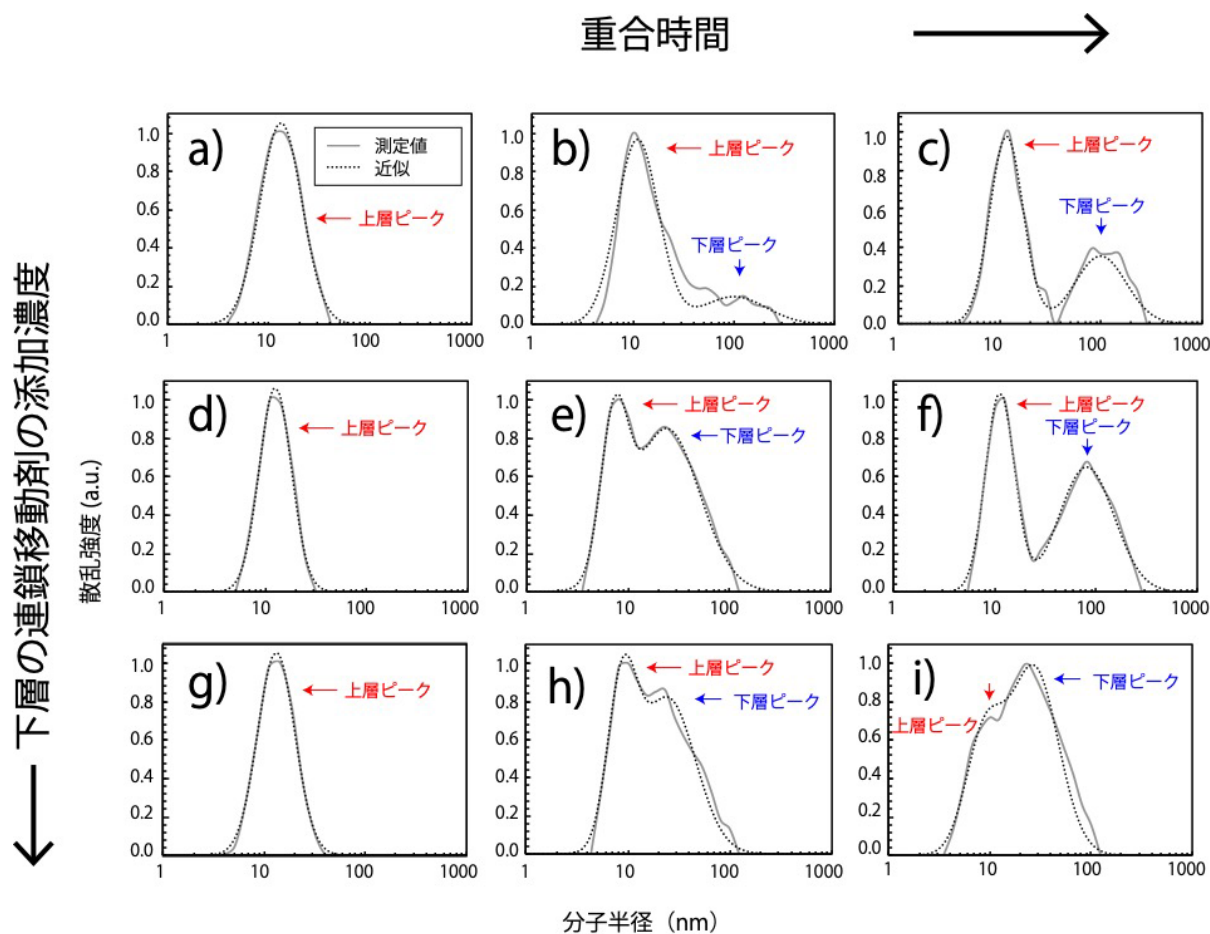


Fig. 5 Molecular diameter distribution of the samples. The left, middle, and right columns correspond to different polymerization times, i.e., 45 min, 67.5 min, and 90 min. The top, middle, and bottom rows correspond to samples grown on different bottom layers. As it moves down the column, the molecular weight of the bottom layer decreases.

時間が経過しても変化せず存在し続けることが、中央と左列のグラフからわかる。いずれのサンプルも重合がさらに進むと 10nm ピークの右に新たなピークが表出し(中央列 b, e, h)、これが時間経過とともに成長する傾向を見せた(右列 c, f, i)。このことより、初期に表出した 10nm ピークは下層より溶け出したポリマーであり、上層の重合は中央列で発生し成長するピークに相当することが示唆された。上層は、最終的にはこれらの異なる分子量のポリマーが混在した複合体となり、上層と下層の構成ポリマーの屈折率が異なれば散乱因子となり白濁が生じる。

### 3. 結論

光ファイバーのコアを P(MMA/3FMA/BzMA) で構成する際に課題となっていた不均一構造の発生について、動的散乱法を用いて機構を解明した。ポリマーと隣接する構造でモノマーを重合させる界面ゲル重合において、ポリマー表面は膨潤するばかりか分子が固体領域から遊離して、モノマー全域に溶け出していることが、試料の直接観察および粒径分布測定より示唆された。この機構を踏まえ、クラッド層の溶出を抑制するような構造が、均一なコアを形成するのに有効であることが示され、今後のファイバー素子の性能向上へ向けて有効な知見が得られた。

## 謝辞

本研究をサポートして下さった(公財)日本板硝子材料工学助成会、アドバイスを下さった慶應大学二瓶栄輔氏、実験に携わった大学院生の井野佑樹氏に感謝します。

## 【参考文献】

- 1) Tagaya A, Ohkita H, Harada T, Ishibashi K, Koike Y: "Zero-Birefringence Optical Polymers," *Macromolecules*, 39 (8) (2006) 3019–3023.
- 2) Uzawa K, Tozaki T, Yano Y, Nihei E, and Furukawa R: "Stress-induced absorption of a birefringence-reduced polymer optical fiber with doped core," *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) SDDF06.
- 3) Shigeyama T and Furukawa R: "Mode-dependent dye absorption in phthalocyanine-doped acrylic optical fiber," *Jpn. J. Appl. Phys.* 61 (2022) 061001.
- 4) Ishigure T, Nihei E, Koike Y: "Graded-index polymer optical fiber for high-speed data communication," *Appl. Opt.* 33 (19) (1994) 4261-4266.