

光ファイバの水素劣化とそのメカニズム

藤倉電線(株)光エレクトロニクス研究所 真田 和夫

Transmission loss behaviour of optical fibers in hydrogen atmosphere

Kazuo Sanada

Opto-electronics Laboratory
Fujikura Ltd.

1. はじめに

水素による光ファイバの損失増加現象はKDDとNTTが世界で最初に発見した現象である。KDDはH₂分子による光ファイバの損失増加現象を、NTTはH₂分子による吸収損失だけではなくガラス中に侵入したH₂分子がOH基に変換されることを見出した^{(1),(2)}。それらの最初の発表はそれぞれ Electronics Lett. (1983年9月)に掲載され、また第9回 E. C. O. C. (European Conference on Optical Communication 1983年10月)にて発表が行われた。その影響は非常に大きく、一時は水素問題というセッションが光ファイバ関係の国際会議で設けられるほどであった。もちろん現在では十分に対応策がなされているため、実用上においては全く問題がない。この水素ガスによる問題は光ファイバの各方面にいくつかの影響をおよぼした。①光ファイバの組成が整理され単純な組成となった。②水素が発生しても光ファイバに侵入させないハーメチックコート技術を進進させた。③光ファイバの放射線による損失増メカニズムの解明および改良を促進させた。ここではH₂分子による吸収、OH基の生成、ガラス組成の影響、プライマリーコート材料の改良、放射線による損失メカニズムの解明、ハーメチックコート技術等について述べる。

2. H₂分子による吸収

H₂分子自体は赤外不活性であるが、ガラスの中

に入るとローカルな電場の影響を受け分極が生じ、赤外活性となる。ガラスの中への入り易さは拡散係数により表わされる。

$$D = D_0 e^{-E/RT} \dots\dots\dots(1)$$

ここで E は拡散プロセスにおける活性化エネルギーを示し、 R はガス定数、 T は絶対温度を示す。石英ガラス中における水素ガスの拡散を実験により求めた結果(室温より1000°Cまで)を2式に示す。

$$D_{H_2} = 5.65 \times 10^{-4} e^{-(10.4 \text{ kcal/mole})/RT} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \dots\dots(2)$$

また、ガラス中に溶解する水素ガスの溶解度は温度、圧力と密接な関係がある。Fig. 1には圧力と溶解度との関係を示し⁽³⁾、Fig. 2には温度と溶解度との関係を示す⁽⁴⁾。これから、溶解度は圧力の増加に伴い大きくなり、温度の増加に伴い小さくなることがわかる。Fig. 3にはH₂分子が光ファイバに

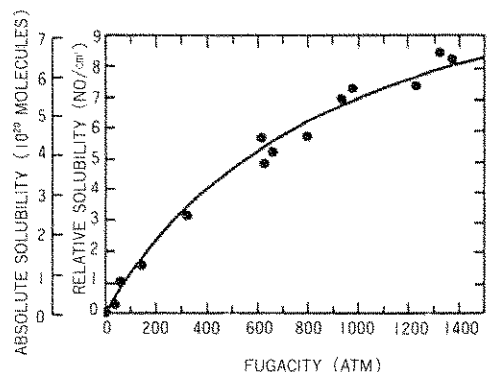


Fig. 1 Solubility of H₂ and D₂ in silica.

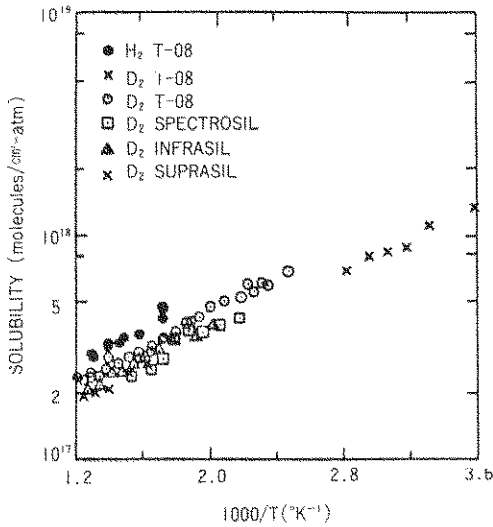


Fig. 2 Solubility of H₂ and D₂ in silica versus temperature.

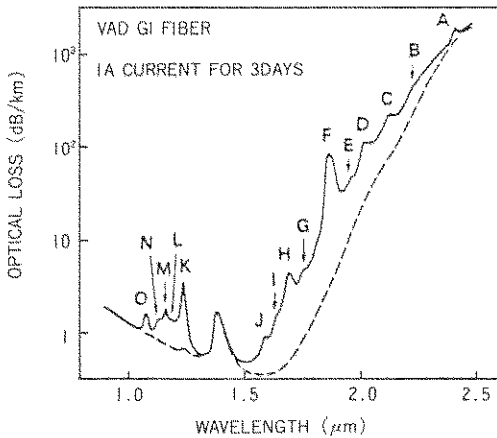


Fig. 3 Loss spectrum for fiber diffused by H₂ gas

侵入した時の近赤より赤外における A~O までの損失ピーク位置と損失増加を示す⁽²⁾。図中、点線は H₂ 分子が存在しない場合の光ファイバの損失波長特性を示す。Table 1 には A~O までの各々の吸収ピークの帰属および吸収損失値を示す⁽²⁾。これから、水素分子による吸収は H₂ 分子の振動、回転による吸収と Si-O、Si-O-Ge の振動モードとの組合せにより生じていることがわかる。

Table 1 Absorption peaks of H₂ in silica fiber

PEAK	WAVE LENGTH (μm)	ASSIGNMENT	LOSS INCREASE (dB/km)
A	2.42	Q ₁ (0)	485
B	2.24	+S(0) OR +ν ₁	201
C	2.14	+S(1) OR +ν ₂	141
D	2.03	+S(2) OR +ν ₃	83
E	1.97	+S(3) OR +ν' ₄	35
F	1.88	+S(4) OR +ν ₄	83
G	1.76	+S(6) OR +ν ₁ +ν ₂	3.9
H	1.70	+S(8) OR +ν ₁ +ν ₂	4.0
I	1.64	+S(10)OR+ν ₂ +ν ₃	1.1
J	1.59	+S(12)OR+2 ν ₃	0.5
K	1.24	Q ₂ (0)	2.9
L	1.19	+S(0) OR +ν ₁	0.7
M	1.17	+S(1) OR +ν ₂	1.0
N	1.13	+S(2) OR +ν ₃	0.5
O	1.08	+S(4) OR +ν ₄	0.7

Q&S: VIBRATIONAL & ROTATIONAL BANDS OF H₂, RESP.

ν₁, ν₂, ν₃, & ν₄: SiO₄ TETRAHEDRAL VIBRATION MODES.

ν'₄: Si-O-Ge VIBRATION MODE.

3. OH 基の生成

H₂ 分子がガラス中に浸入するとガラス中の非架橋酸素と反応し Si-OH、Ge-OH 等の形で OH 基を生成する。この生成速度は温度に著しく依存し、室温では非常に遅く顕著な損失が生じるには数ヶ月を要する。一方、100°C 以上の高温域では数時間にて顕著な吸収が生じる。Fig. 4 には GI 形光ファイバを用い、100°C 1 atm の水素雰囲気中における損失波長特性の経時変化を示す⁽⁵⁾。これから、1.39 μm (Si-OH) および 1.41 μm (Ge-OH) の損失ピークは時間とともに直線的に増加することがわかる。また H₂ 分子による吸収ピーク (1.08 μm~1.24 μm) も見られるが時間とともに飽和することがわかる。これは水素ガスが石英ガラス中における飽和溶解度に近づいているためと考えられる。Fig. 5 には各種温度における 1.41 μm の OH 基損失増加に対する時間依存性を示す⁽⁵⁾。実験は 1 atm の水素雰囲気にて行なった。これから 1.41 μm における吸収損失は各温度ともに単調増加し、十分な時間を経過した後もその傾

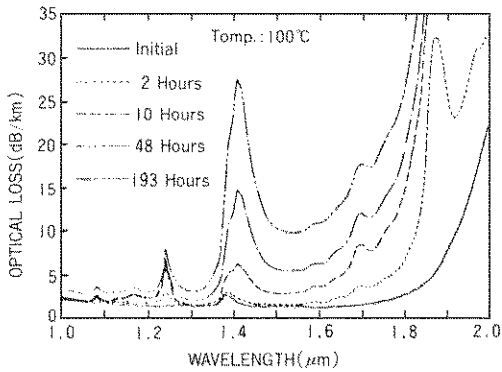


Fig. 4 Typical loss spectrum changes of GI fiber in hydrogen atmosphere.

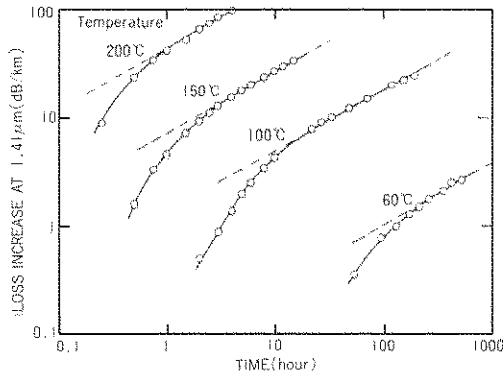


Fig. 5 Time dependence of loss increase at 1.41 μm.

向が変わらないことがわかる。また、この損失増加のスロープより求めた実験式として3式が報告されている。

$$\Delta\alpha = K(T)t^{0.57}(\text{dB/km}) \dots\dots\dots(3)$$

ここで K は比例定数、 T は絶対温度、 t は時間を示す。

4. ガラス組成の影響

水素問題の発生以前には石英系光ファイバの構成材料としては主成分の SiO_2 の他に屈折率を増加させるドーパントとして GeO_2 、 P_2O_5 、屈折率を減少させるドーパントとしてフッ素が用いられていた。S.I.形、G.I形、S.M.形等のすべての光ファイバは上記ドーパントを用い作られていた。水素とガラス組成との関係のなかで、水素分子による吸収は構成物質による吸収波形の変化に関する

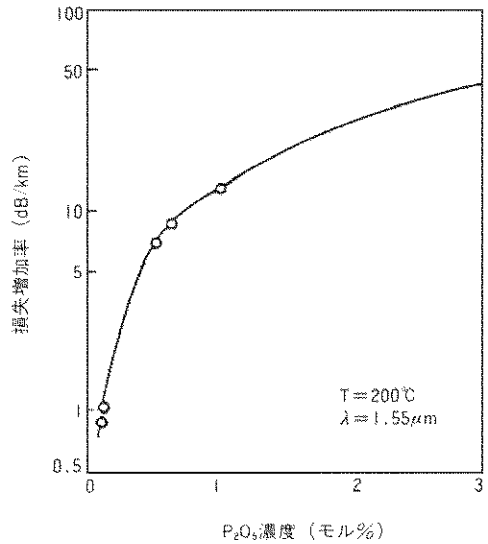


Fig. 6 損失増加量の P_2O_5 濃度依存性

報告もあるが、物理的因子が主体のため、ガラス組成および組成比による吸収損失の差はほとんどなく、圧力および温度に大きく依存する。一方、水素分子がガラス中に侵入した後の化学反応によるOH基生成反応においては、組成および組成比による影響が著しい⁽⁶⁾。純粋 SiO_2 コア/ B_2O_3 、Fドープクラッドのファイバにおいては、高温水素雰囲気においてOH基の増加は全く生じない。一方、 GeO_2 をドーパントとした SiO_2 - GeO_2 系においては3章で述べたように高温水素ガス雰囲気中において時間とともにOH基に起因する損失が増大する。また、水素問題発生以前には世界中で使用されていた P_2O_5 (実際には SiO_2 - GeO_2 系の第3の成分として使用) はその添加量の増加に従い著しい損失増加を示す。Fig. 6には SiO_2 - GeO_2 - P_2O_5 系G.I形ファイバにおいて P_2O_5 濃度を変化された時の200°Cの水素雰囲気中における損失増加量を示す⁽¹⁷⁾。これから P_2O_5 の増加に伴い損失が著しく増加することがわかる。現在、 P_2O_5 は上記事情により、長距離、大容量通信路用のドーパントとして使用されていない。

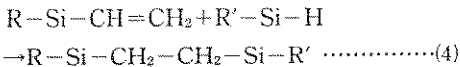
5. プライマリーコート材料

光ファイバケーブルの場合、水素発生源として

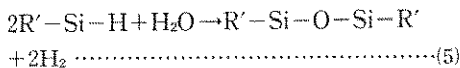
Table 2 Hydrogen generation of several fibers coated with primary and secondary coating

Fiber	Primary coating (0.4 mm)	Secondary coating (0.9 mm)	Hydrogen generation at 200°C × 6 hr. in air
1	Silicone	Nylon	0.055 (ml/g)
2	Silicone	Nylon	0.013 (ml/g)
3	Silicone	Nylon	0.0024 (ml/g)
4	UV-cured acrylate	Nylon	0.0018 (ml/g)

二つある、一つはケーブル内に水が侵入した場合、テンションメンバー、給電線、シース部材等に使用されている金属が二種類以上存在すると電池が構成され、水素ガスが発生する。もう一つはプラスチック材料からの水素ガス発生である。プラスチック材料としては光ファイバーの上に直接被覆されるプライマリーコート材料が重要である。当時プライマリーコート材料としては常温硬化型のシリコンゴムが一般的であり、この二液性シリコンゴムの重合は付加反応により行なわれる、(4式参照)



この時未反応の $R'-Si-H$ が問題となる。つまり5式の反応により H_2 ガスが発生する。



そのため、 H_2 ガス発生量の少ないシリコンゴムの検討および紫外線硬化型の樹脂の開発が促進された。Table 2にはガスクロ分析法による改良前後のシリコンゴムおよびUV硬化型アクリレート樹脂の H_2 発生量を示す⁽⁶⁾。これから、未反応 $Si-H$ を取り除いたシリコンゴムにおいては H_2 発生量が1オーダー小さくなっていることがわかる。現在、プライマリーコート材料としては、高温用等の特殊用途に改良型シリコンゴムが用いられ、一般用にはUV硬化型のアクリレート樹脂が使われている。

6. 放射線による損失メカニズム

光ファイバーに放射線を照射すると着色中心が形

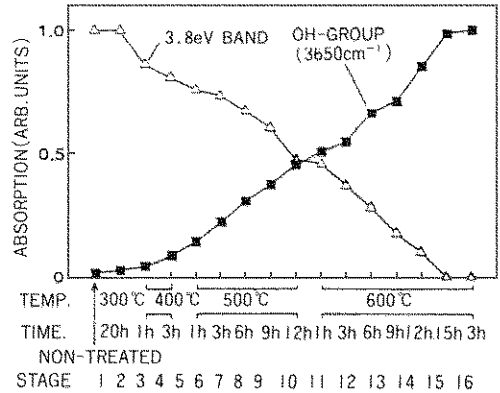
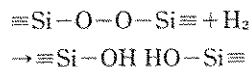


Fig. 7 3.8eV 帯と OH 基の 3650cm^{-1} における吸収量の変化

成され、損失増加現象が生じる。損失増加特性は光ファイバーの種類、組成、組成比、さらに製法、製造条件によって大きく異なる。これは着色中心の生成が放射線により分離された電子あるいは正孔とガラス中に存在している各種欠陥とが結合することにより生じるためである。欠陥種としては E' center ($\equiv Si \cdot$)、Peroxy Radical ($\equiv Si-O-O \cdot$)、および NBOHC ($\equiv Si-O \cdot$) 等がある。これらの欠陥のメカニズム解明には ESR による報告が数多くなされているが、パーオキシシリンケージ等の非常磁性欠陥に対しては ESR が適用できないため、存在を示す直接的な実験的証拠は提示されていなかった。ここでは高温水素ガスを利用し、3.8 eV 帯の吸収がパーオキシシリンケージに基因するとの結論を得た実験を示す⁽¹⁰⁾。酸素過多の石英ガラスプレートをを用い、3.8 eV 帯 (325 nm) と 3650cm^{-1} ($2.73\ \mu\text{m}$) の吸収損失変化をそれぞれ紫外分光および赤外分光により測定した。Fig. 7には加熱水素処理における 3.8 eV 帯と 3600cm^{-1} の吸収損失の時間依存性を示す。これから以下の反応が支持されている。



つまり、高温水素雰囲気においてパーオキシシリンケージは消滅し、OH 基を生成する。またこの他にも光ファイバーの耐放射線特性の改良として水素ガスにより NSOHC を抑制させる報告等がある。

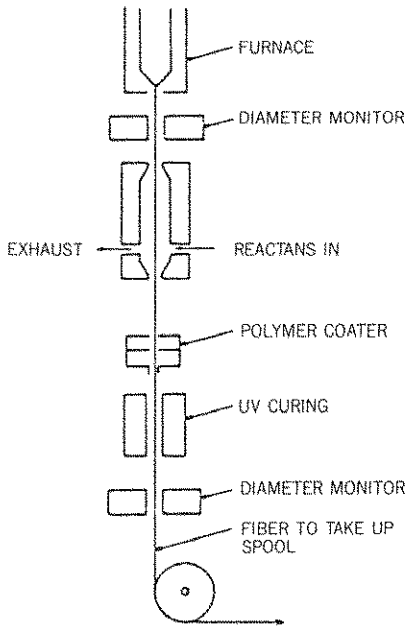


Fig. 8 A schematic showing the hermetic coating process.

7. ハーメチックコート

ハーメチックコート技術は光ファイバの耐水性を向上させる目的で水素問題発生以前より検討が行なわれていた。ハーメチック材料としてはSiON, SiC, TiC等が提案されかつ検討されてきた。光ファイバの破断はファイバ表面に存在する微少な傷が応力により成長することにより生じる。成長速度は湿度および温度に大きく依存する。つまり、湿度が高いほどおよび温度が高いほど成長速度は大きくなる。ハーメチックコートの場合、湿度の影響を無視出来るため、通常のプラスチックコートファイバに比較し良い静疲労特性を示す。新しいコーティング材料としてアモルファスカボンコートが最近注目を集めている。これは水素に対する高い遮蔽効果だけでなく、フッ素、カセイソーダ等に対する耐久性にもすぐれている。作製法の概略をFig. 8に示す⁽¹⁰⁾。紡糸炉より線引されたファイバは直接CVD法による反応炉にてカーボンコーティングされる。この時のカーボン膜厚は500Å程度である。その後、連続して通常の樹脂がコートされる。

8. まとめ

以上、H₂ガスによる光ファイバの損失増加特性およびOH基生成、それらに対する改良技術および利用技術について述べた。H₂ガス問題は今までのガラス中の不純物(遷移金属, OH基)という観点より結合状態等の微細構造へ目を向けさせた。また派生技術の応用は、今後耐紫外線, 耐放射線, 耐水等の特殊環境下用ファイバの進歩をさらに促進させるものと思われる。

参考文献

- 1) K. Mochizuki et al, Electron. Lett., Vol. 19, pp. 762~763, 1983
- 2) N. Uchida et al, 9th E. O. C. Geueva, Switzerland, Oct. 23~26 1983, postdeadline paper
- 3) C. M. Hartwig, J. Appl. Phys. Vol 47, pp. 956~959, 1976
- 4) J. E. Shelby, J. Appl. Phys. Vol 48, pp. 3387~3394, 1977
- 5) N. Uesugi et al, 10th E. C. O. C. Stuttgart, W. Germany, Sept. 3-6, pp. 310~311 (1984)
- 6) J. Irven, Electron. Lett. Vol. 17, pp. 2~3, 1984
- 7) N. Uesugi et al, Appl. Phys. Lett. Vol 43, pp. 327~328, 1983
- 8) T. Kobayashi et al, 10th E. C. O. C. Stuttgart W. Germany, Sept. pp. 314~315, 1984
- 9) 西川宏之他, EIM-88-113, pp. 41~51, 1988
- 10) K. E. Lu et al, J. Lightwave. Tech. Vol. 6, No. 2, pp. 240~244, 1988

〔筆者紹介〕



真田 和夫 (さなだ かずお)
 昭和46年 東京理科大学理学部化学科卒業、
 同年 藤倉電線株式会社、以来、光ファイバおよびイメージファイバの研究開発に従事、現在に至る。
 現在、同社光エレクトロニクス研究所光応用開発室 室長
 情報電子通信学会、日本原子力学会 会員