

カーボン被覆光ファイバ

古河電気工業(株)光技術研究所 小倉 邦男

Carbon coated optical fiber

Kunio Kokura

Opto-Technology Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd.

1.はじめに

通信用光ファイバケーブルは20年以上の長期に渡って使用されることから、伝送特性及び強度の両面から高い信頼性が要求される。従来は被覆される樹脂やケーブル構造を工夫することで、 H_2 の侵入に起因する伝送ロス増や、周囲の水分によって引き起こされる光ファイバの強度劣化を防ぎ、それを保証してきた。

一方、光ファイバ自体に充分な信頼性を持たせようとする試みも、古くから検討されて来た。金属や高密度な無機材料を光ファイバに被覆するハーメチックコーティングと呼ばれるものがそれである。しかし、初期に検討された金属被覆(アルミニウム、錫、鉛など)は、被覆膜の収縮によるマイクロバンドロス増があり、被覆速度も遅いことから実用には至らなかった。1985年頃になると窒化物や炭化物が検討され始めたが、初期強度の低下や水素透過防止効果の不十分さが解消されず、これも採用されてはいなかった。ところが、1988年になって上記の問題をほぼ完全に解消したカーボン被覆光ファイバの製造技術が開発された¹⁾²⁾³⁾。このカーボン被覆光ファイバはこれまでにない優れた水素透過防止特性と疲労特性を持つばかりで

なく、製造も比較的容易である。この為、通信用光ケーブルの伝送特性及び強度の両面での信頼性を著しく高める実用的な光ファイバとして、大きな注目を集めている。

ここでは、その製法の概略を示すとともに、信頼性の観点から見たカーボン被覆光ファイバの諸特性について述べる。

2. カーボン被覆光ファイバの製法

カーボン被覆光ファイバ心線の断面構造とTEM写真をFig.1に示す。標準的なカーボン被覆光ファイバ表面には約500Åの緻密なカーボンが被覆されており、これが H_2 や H_2O の侵入を防ぎ、伝送特性と強度の信頼性を格段に向上させる。

製造装置の構成をFig.2に示した。カーボン膜の合成は線引のオンラインで行う。光ファイバプリフォームは約2000°Cの線引炉から引き出され、外径125 μm の光ファイバとなる。化学気相法(CVD法)により原料の炭化水素ガスが熱分解され、線引直後の光ファイバ表面にカーボン膜が合成される。プラズマやスパッタリング等の反応を用いても成膜は可能であるが、これに較べて堆積速度が速く装置構成も簡単な熱CVD法が一般に

採用されている。

光ファイバ表面に合成されたカーボン膜には電気伝導性があり、膜厚と導伝率には Fig. 3 に示すような直線関係がある(これから計算したカーボン膜の比抵抗は $1.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ で、一定の合成条件下ではこの値は比較的安定している)。線引時に非接触でカーボン膜の導伝率を測定することができ、所定の膜厚となるよう合成条件を調整する。これにより、特性の安定したカーボン被覆光ファイ

バが得られている。

更に、カーボン被覆ファイバにはウレタンアクリレート樹脂が被覆され、UV 硬化炉を通過した後、 $250 \mu\text{m}\phi$ 心線として巻取られる。これが、光通信用ケーブル用として使用される。

3. カーボン膜の構造

光ファイバ表面に合成されたカーボン膜は H_2 や H_2O をほとんど透過させないことから、非常に

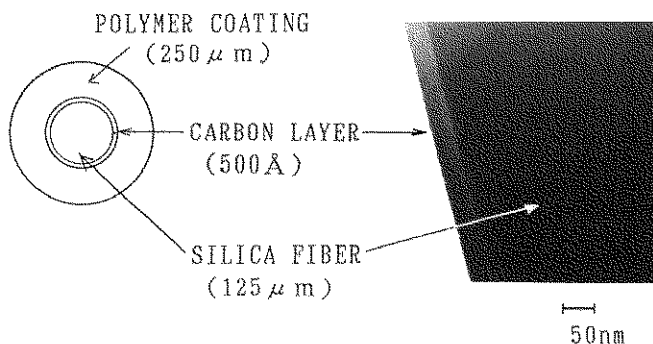


Fig. 1 カーボン被覆光ファイバの心線構造と断面の TEM 写真

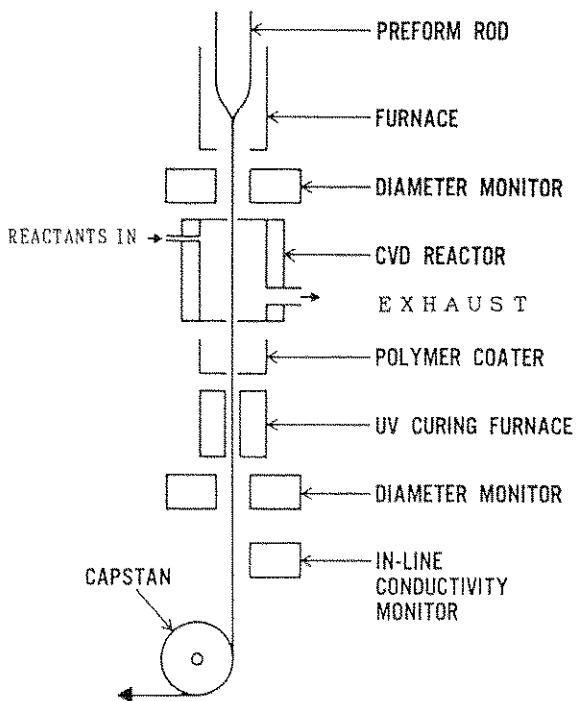


Fig. 2 カーボン被覆光ファイバの製造装置

緻密な構造を持つと考えられている。ここでは、ラマン分光分析と電子線回折を用いて定性的な構造解析を行なった。

Fig. 4 にラマンスペクトルを示す。1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近に非晶質カーボン特有のブロードなピークを持つことから、全体としては非晶質と考えられる。しかし、1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} のピーク比は合成条件によって僅かながら変化する。そして、水素透過防止効果の高い膜ほど 1360 cm^{-1} のピークが低くなり、グラファイトのスペクトルに近くなる傾向が認められる。但し、ダイヤモンド構造に特有な 1332 cm^{-1} のピークは見られない。

カーボン膜の電子線回折像を Fig. 5 に示す。こ

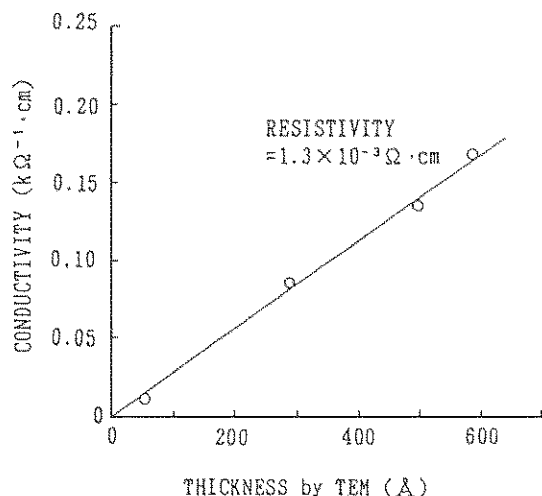


Fig. 3 カーボン膜厚と導伝率の関係

こでは、グラファイトの(002)面のデバيشュラーリングが見られる。このことは、カーボンが完全な非晶質構造ではないことを示している。加えて、グラファイトのC軸がファイバ表面と垂直となる配向性も見られる。この傾向は水素透過防止効果の高い膜ほど顕著である。

以上のふたつの結果から、光ファイバ表面に熱CVD法で合成された緻密なカーボン膜は、完全な非晶質ではなく、配向性のあるグラファイトが一部含まれている構造と推定される。

4. 水素透過防止特性

光ファイバを水素雰囲気中に放置すると、 H_2 がファイバ内に容易に拡散して行く。ファイバ内に侵入した H_2 は、光通信で使用される波長付近では、

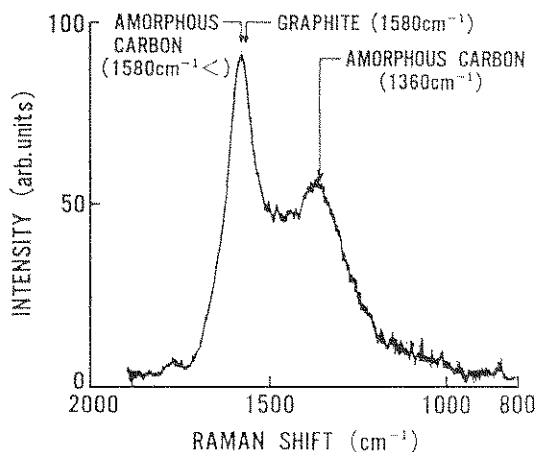


Fig. 4 カーボン膜のラマンスペクトル

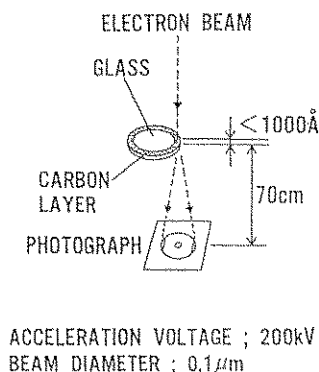
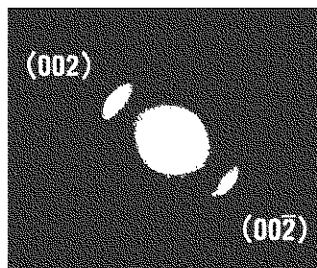


Fig. 5 カーボン膜の電子線回折像



1.08, 1.24, 1.59 μm に大きな吸収ピークを持つため、光ファイバの伝送ロスを増加を招く。逆に、この吸収ピーク増加量を測定することで光ファイバに侵入した H_2 量を求めることもできる。

光ファイバを 100°C 水素雰囲気中に 48 時間放置した時のロススペクトルの一例を Fig. 6 に示した。従来のカーボン被覆をしていない光ファイバでは、水素に起因する前述したような吸収ピークが観察される。この内、最も大きい $1.24 \mu\text{m}$ のピークを用いて、 H_2 の侵入量を推定する。一方、併せて示した標準的な膜厚 ($500 \text{ \AA}$) のカーボン被覆光ファイバでは、 H_2 の侵入は全く認められない。

カーボン膜は非常に H_2 を通し難いので、吸収

ピークの増加を観察する為には、極端な高温高压水素雰囲気下での長期に渡る加速試験が必要となる。このような測定は実質上困難なため、今回は膜厚の薄い ($170 \text{ \AA}$) カーボン被覆光ファイバを実験用として作製し、これを用いてカーボン膜の水素透過性を常圧 H_2 試験により評価した。

P. J. Lemaire らは (1), (2) 式により、 H_2 がカーボン膜を透過し光ファイバに到達するまでの遅延時間 (τ_i) と光ファイバ内で飽和するまでの時間 (τ_f) を表している⁹⁾。

$$\tau_i = \delta^2 / 6Dc \quad (1)$$

$$\tau_f = r\delta Ks / 2DcKc \quad (2)$$

ここで、 δ はカーボン膜厚、 Dc は H_2 の拡散係

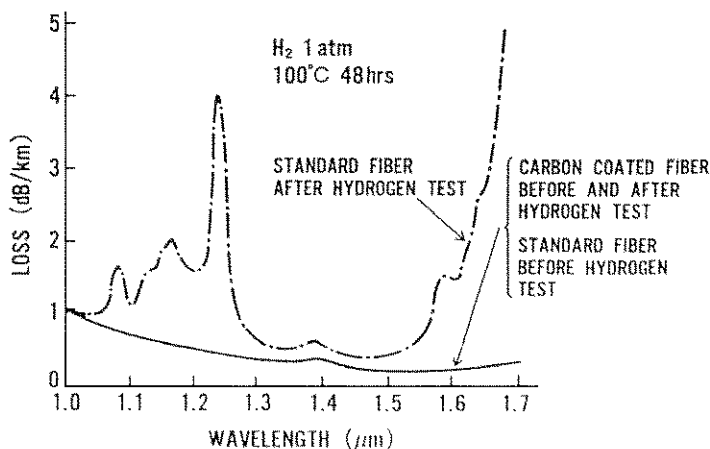


Fig. 6 光ファイバの水素処理後のロススペクトル

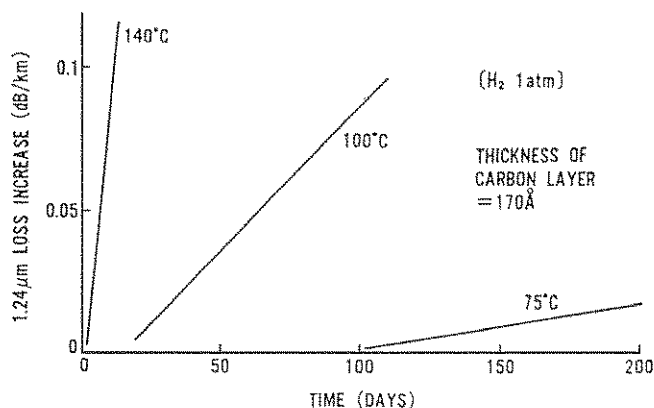


Fig. 7 カーボン被覆光ファイバの水素雰囲気における $1.24 \mu\text{m}$ 吸収ピークの増加

数, r はファイバ径, K_s はガラス中の H_2 溶解度, K_c はカーボン中の H_2 の溶解度である。

Fig. 7 に実験用光ファイバの水素試験結果を示した。ここで、吸収ピークの増加が直線になるところから外装して求めた x 軸との交点 (t) が、ほぼ $t \sim 3\tau_i$ の関係を持つので、各々の温度に於ける τ_i が決まる。Fig. 8 に結果をプロットした。これから、 τ_i は (3) 式で、さらに D_c は膜厚 170 Å であることから (4) 式で表せる。

$$\tau_i = 2.8 \times 10^{-6} \exp(80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ sec} \quad (4)$$

$$D_c = 1.7 \times 10^{-7} \exp(-80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad (5)$$

ここで 140°C に於ける拡散係数を較べた場合、カーボン膜が $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ となり、石英ガラスは $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ であることから、いかにカーボン膜が水素を透過させ難いことがわかる。

一方、100°C 以上の高温では、侵入した H_2 がガラスと反応して一部が OH 基に変わる。もし、 τ_i を求めようとするなら、OH 基になった分も見込んだ H_2 侵入量を出さねばならない。OH 基に起因するピークは $1.39 \mu\text{m}$ に現われるので、これから見積もれば侵入した H_2 のトータル量が計算上は求まる。但し、生成した OH 基が光ファイバ内で均一に分布するとは限らず、実際のところ正確

な定量ができたとは言い難い。従って、以下に記す τ_i に関しては、どの程度のオーダーかぐらいで見えていただくと良い。

$$\tau_i = 1.6 \times 10^{-5} \exp(95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ sec} \quad (6)$$

これらのデータを用いれば、伝送ロス増の一応の推定が可能である。より安全サイドで推定しても、膜厚 500 Å の標準的なカーボン被覆光ファイバを H_2 1 atm, 25°C の雰囲気中に 20 年放置した場合には、光通信に使用する 1.30 及び 1.55 μm の両波長で、伝送ロス増 0.001 dB/km 以下が保証できる (従来のファイバでは 2 週間で H_2 が飽和してしまい、0.3 dB/km at 1.30 μm 0.4 dB/km at 1.55 μm のロス増が予想される)。以上、カーボン被覆光ファイバが優れた水素透過防止特性を示し、伝送特性上高い信頼性を持つことがわかる。

5. 強度特性

カーボン被覆光ファイバの強度特性を、長尺引張試験、動疲労試験、及び静疲労試験で評価している。

Fig. 9 に長尺引張試験結果を示した。破断強度の 50% 値が 5.0 kg と、カーボンを被覆しない従来の光ファイバ (5.8 kg) に較べるとやや低強度となっている。強度低下理由はまだ明かにされてお

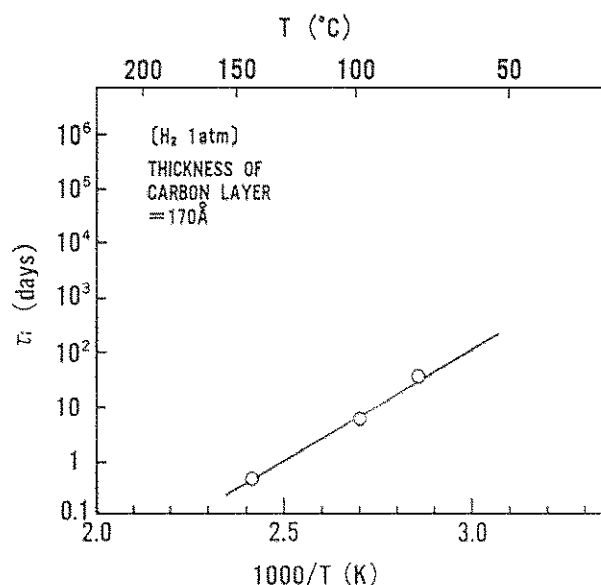


Fig. 8 τ_i の Arrhenius Plots

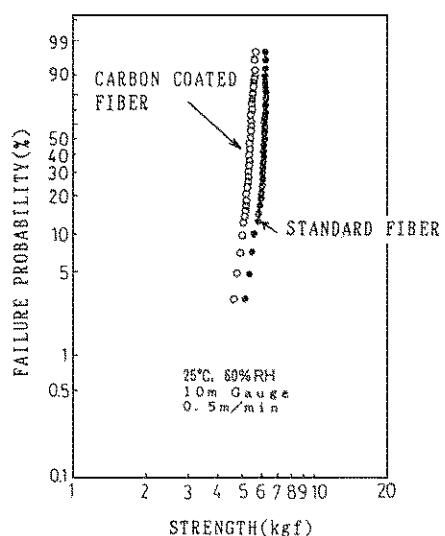


Fig. 9 長尺引張試験結果

らず、今後の検討が持たれる。しかし、強度のパラッキは少なく、明かな低強度部も現われておらず、実用上問題となるレベルではない。Fig. 10 に動疲労特性を示す。ここでは、水中に5日間放置した前後での引張試験結果を示している。カーボン被覆光ファイバは、水中放置後も強度劣化はなく、疲労係数 n 値も非常に高い値を示した。Fig. 11 に巻き付け法による静疲労試験結果を示した。カーボン被覆ファイバでは、3カ月経過した後も1本の破断も見られない。従って、ここでは n 値も求められず、通常ガラスに見られるような疲労現象は確認できていない。このことから、カーボン膜は H_2O の侵入をほぼ完全に防いでいることがわかる。

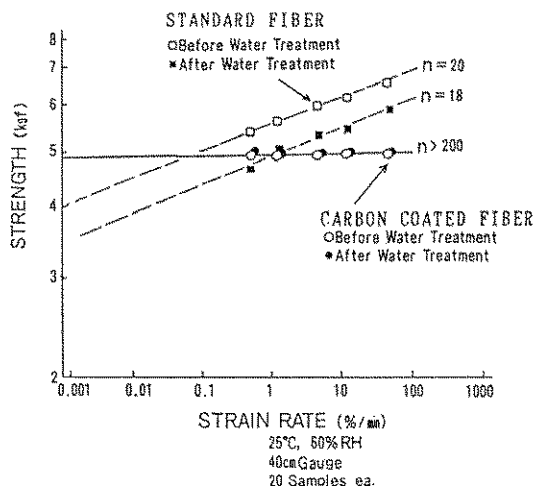


Fig. 10 動疲労試験結果

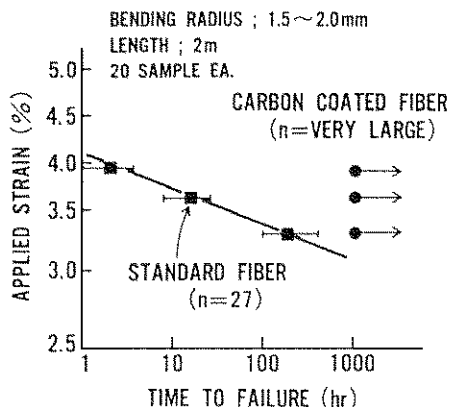


Fig. 11 静疲労試験結果 (巻き付け曲げ法)

一般に、強度保証の為、光ファイバの低強度部はブルーフ試験によって除かれる。ブルーフ試験通過後の光ファイバ寿命の推定は、満永らが(7)式により明かにしている⁵⁾。

単位長当りの破断率 λ は、 $\lambda = -\ln(1-F)/L_o$ であるので、以下の式で表せる。

$$\lambda = a N_p \frac{B p / E^2}{(B / E^2)^{\beta}} \frac{(\epsilon s^n t_p)^{\beta}}{\epsilon p^n t_p} \quad (7)$$

$$\therefore \beta \alpha = m / (n p - 2)$$

$$= (n p - 2) / (n - 2)$$

ここで、 F ；光ファイバの破断確率

N_p ；ブルーフ試験時の破断回数

L_o ；光ファイバの長さ

ϵs ；使用負荷歪

ϵp ；ブルーフ試験歪

t_s ；歪負荷時間 (使用期間)

t_p ；ブルーフ印加時間

m ；ワイブル分布係数

n ；使用時の疲労係数

$n p$ ；ブルーフ試験時の疲労係数

B ；使用環境と材料により決まる定数

$B p$ ；ブルーフ試験時の定数

E ；光ファイバの弾性率

Fig. 12 に疲労係数 n 値と使用負荷歪の関係を示した。ここで用いた変数は以下の値である。又、 $n = n p$, $B = B p$ と仮定している。

$$F = 0.001 \quad N_p = 0.01 \text{ 1/km} \quad L_o = 100 \text{ km} \quad m = 5$$

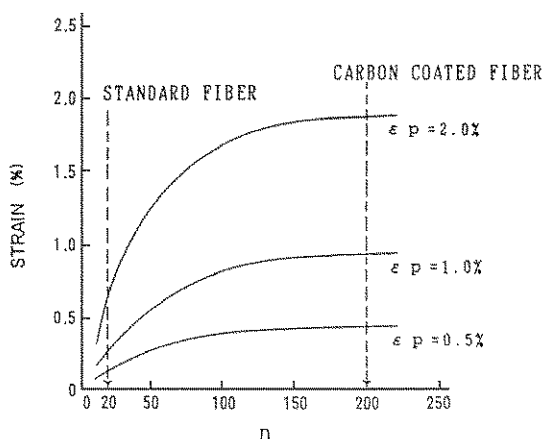


Fig. 12 n 値と使用負荷歪の関係

$\varepsilon p=0.5, 1.0, 2.0\%$ $t_s=20$ 年 $t_p=1$ sec

通常の光ファイバでは n 値が 20 程度なので、ブルーフ試験歪の 30 % 以下の負荷歪で使用しないと 20 年の保証はできない。しかし、 n 値が 200 以上あるカーボン被覆光ファイバの場合、ブルーフ試験歪の約 80 % の負荷歪での使用も可能となる。従って、高応力下での使用に対しても高い長期信頼性を保証できる。従って、従来以上に厳しい環境での使用が可能となり、光ファイバの適用分野も広がるといえよう。

6. おわりに

光ファイバ表面に熱 CVD 法により合成されたカーボン膜は H_2 や H_2O の透過をほぼ完全に防ぐ。このため、カーボン被覆光ファイバは優れた水素透過防止特性及び疲労特性を示す。従って、カーボン被覆光ファイバを用いることで、光通信ケーブルの伝送特性及び強度に関する長期信頼性が格段に向上する。加えて、カーボン被覆は線引のインラインで行えるため、量産も可能であることから、近い将来広範に使われるものと期待される。

今後の実用化に向け、ファイバ接続部の強度、コネクタ接続、樹脂との密着性、そして耐外傷性等の評価を行うと同時に、長尺に渡ってピンホールが存在しないかというような詳細な検討も進められている。

参考文献

- 1) R. G. Huff et al., OFC '88, TUG2(1988)
- 2) K. E. Lu et al., OFC '88, PD1-1
- 3) K. E. Lu et al., J. Lightwave Technol., 1988, 6, pp. 240-244
- 4) K. J. Lemaire et al., Electr. Lett. 24, 1323 (1988)
- 5) Y. Mitsunaga et al., J. Appl. Phys., Vol. 53, 4847, 1982

〔著者紹介〕



小倉 邦男(こくら くにお)

昭和 53 年 京都大学工学部工業化学科卒業、同年古河電気工業(株)に入社、光ファイバ製造技術の開発に従事、現在光技術研究所、主任研究員

Abstract

Carbon coated optical fiber shows excellent long term reliability on transmission loss and mechanical strength. Because the pyrolytic carbon layer can prevent both H_2 and H_2O from reaching the silica portion of optical fiber, thus eliminating hydrogen induced loss increase and crack growth on fiber surface. In this paper, the resistance to hydrogen permeation of pyrolytic carbon layer is described, and the reliability of mechanical strength of carbon coated fiber is also discussed.