

カーボンコート光ファイバの特性

(株)フジクラ 光エレクトロニクス研究所 大橋 圭二

Characteristics of Carbon-Coated Optical Fibers

Keiji Oohashi

Opto-Electronics Laboratory, Fujikura Ltd.

1. はじめに

近年、石英系光ファイバの長期信頼性を高める目的で、石英ファイバ表面に金属やセラミックスを被覆したハーメチックコート光ファイバが数多く提案されている¹⁾。特にアモルファスカーボン²⁾を被覆した光ファイバは優れた疲労特性および耐水素特性を有しているため、信頼性の高いファイバとして使用環境の厳しい海底ケーブルや架空ケーブルなど、広範囲にわたる適用が検討されている^{2),3)}。

本稿では主にカーボンコーティングの概要、カーボンコートファイバの特性について紹介する。さらにカーボンコートファイバの長期信頼性についての考察をおこなう。

2. 光ファイバ高信頼性化の経緯

光ファイバを湿気や高応力の存在下に長期間放置するとファイバ強度は徐々に低下することが知られている⁴⁾。これは石英ファイバの疲労現象であり、石英ファイバ表面に存在する微細な傷(Griffith flaw)が応力腐食により拡大するためと考えられている。このファイバ疲労を抑制するには石英ファイバ表面への水分透過を防ぐことが考えられる。

石英ファイバ表面への水分透過を防止する方法として、石英ファイバ表面に金属やセラミックスを被覆したハーメチックコート光ファイバが数多く提案されている。

1980年から1984年にかけて光ファイバの疲労特性向上を目的としてファイバ表面にアルミニウム、鉛や錫などの金属を被覆したメタルコート光ファイバが数多く報告された^{5)~9)}。ところが、コーティングプロセスの複雑さ、コーティング速度の遅さおよびコーティング膜の収縮による光ファイバのマイクロベンドなどの問題があり、それらのファイバは広く普及されるにいたらなかった。

次に1984年から1986年にかけて、光ファイバの疲労特性向上、および水素分子による吸収損失の低減を目的として、シリコンオキシナイトライド、シリコンカーバイドおよびチタンカーバイドなどのセラミックスを被覆したセラミックスコート光ファイバが試みられた^{10)~12)}。しかしながら、これらのファイバの初期強度は比較的低く、また一部の被覆材を除いては水素ガスの透過防止効果が低かった。これは、セラミックス材自体の高硬度性と多孔性に起因していると思われる。

1986年から現在に至るまでは、初期ファイバ強度と耐水素特性を改良する目的で、比較的柔らか

くかつ緻密構造を有するカーボン膜をファイバ表面に被覆した光ファイバの検討が行われている^{13),14)}。カーボン膜の水素ガスバリアとしての効果は1979年にR. A. Causeyらが、核反応装置構造物材としてカーボンが重水素バリア性を示すと報告している¹⁵⁾ことから類推できる。またカーボンは多孔質構造を有せず、非常に緻密な構造の薄膜形成が可能であり、薄膜形成時の収縮力も小さい。さらにカーボンは化学的に安定な材料であるため信頼性が高いなどの利点がある。

以上の観点から、カーボンは、ハーメチックコート光ファイバの被覆材として最も有望と考えられている。

3. カーボンコーティングの原理

石英ファイバ表面にカーボン膜を被覆する方法としては炭化水素化合物をファイバ線引き時の溶融されたファイバ表面の熱により分解反応させる熱化学気相法(以下熱CVDと略す)でカーボンを堆積させるのが一般的である。

熱CVDによるファイバ表面へのカーボン膜生成過程をFig. 1に示す。炭化水素化合物は水素を引き抜かれることによりCHラジカルに分解しファイバ表面にてラジカル同士が反応して芳香族環を形成する。さらに高温により脱水素がおこなわれ縮合多環芳香族平面を形成し、カーボン膜となる¹⁶⁾。

4. カーボンコートファイバの製造方法

カーボンコートファイバの製造装置概略をFig. 2に示す。通常ファイバ線引き装置にCVD装置を線引き炉下部に取り付け、線引きされた石英ファイバ表面にカーボン膜を連続的に被覆している。なおCVD反応の副生成物は排気口より除去している。

5. カーボンコートファイバの構造

5.1 心線構造

Fig. 3に試作したカーボンコートファイバの心線構造を示す。ゲルマニウムドープ単一モードファイバを125 μm に線引きし、CVD装置にてファイバ表面に約500 $\text{\AA}$ 厚のカーボン膜を被覆した。

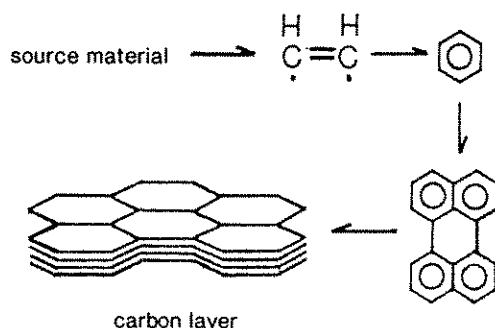


Fig. 1 Formation process of carbon layer

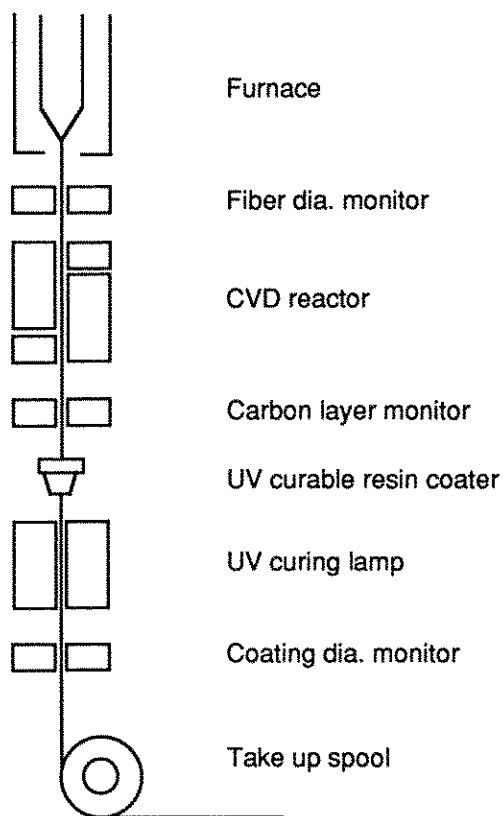


Fig. 2 Schematic diagram of the carbon coating tower

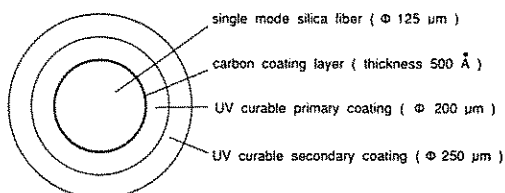


Fig. 3 Cross section of the carbon-coated fiber

さらに UV 硬化型ウレタンアクリレート樹脂を 2 層コートし被覆径 250 μm とした。

5.2 カーボン膜の SEM 写真

Fig. 4 にファイバ表面カーボン膜の SEM 写真を示す。比較的緻密なカーボン膜が堆積していることがわかる。写真のスケールよりカーボン膜の厚さは約 500 Å であった。

5.3 カーボン膜の同定

カーボン膜の同定については、ラマン分光分析

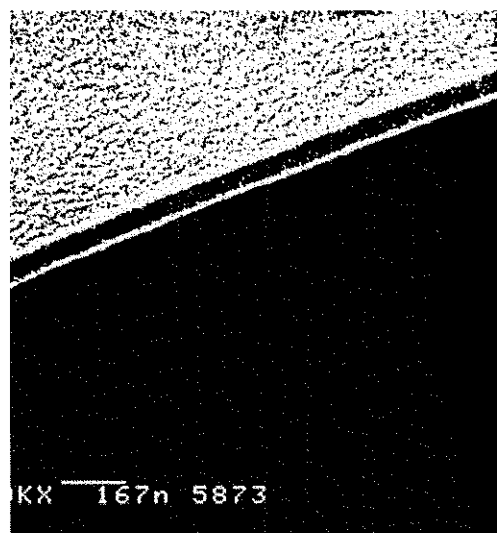


Fig. 4 SEM photograph of the carbon layer on the fiber surface

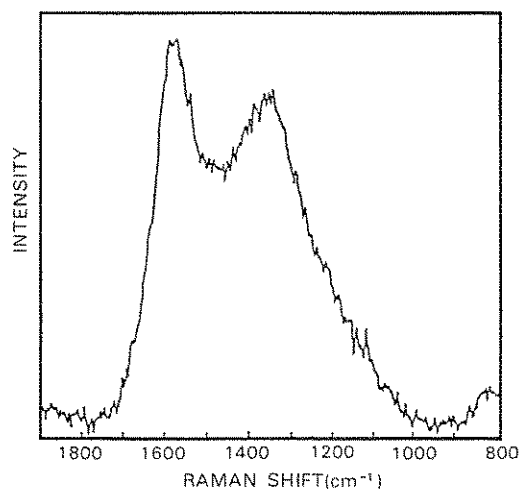


Fig. 5 Raman spectrum of the carbon layer on the fiber surface

を用いた。

Fig. 5 にカーボンコートファイバ表面のラマンスペクトルを示す。1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近にアモルファスカーボン特有のブロードな 2 つのピークを示すことよりカーボンコートファイバ表面のカーボン膜はアモルファス構造を有していることがわかる。

6. カーボンコートファイバの特性

6.1 伝送特性

Fig. 6 にカーボンコートファイバの伝送損失波長特性を示す。カーボンコートファイバにおいては CVD 反応によるカーボン膜生成時の残留応力もきわめて低く、メタルコートに見られるような被覆後の収縮も小さい。従ってマイクロベンドによるロスの増加が全く見られなく通常のノンカーボンコートファイバと同様優れた伝送損失特性を示す。

6.2 ファイバ強度

通常ファイバ (ノンカーボンコートファイバ) の線引き直後の引張破断強度は 8 GPa 程度であるが 50 分ぐらい経過すると 5.2 GPa 程度まで低下する。これはファイバの被覆材である UV 硬化型ウレタンアクリレート樹脂表面より水分が透過しファイバ表面に達し Griffith flaw を成長させるためと考えられる。従ってファイバ線引き時にカーボン膜を表面にコートすることにより、ファイバ表面への水分透過を防ぐことができ、線引き直後のファイバ強度を保つことが可能と考えられ

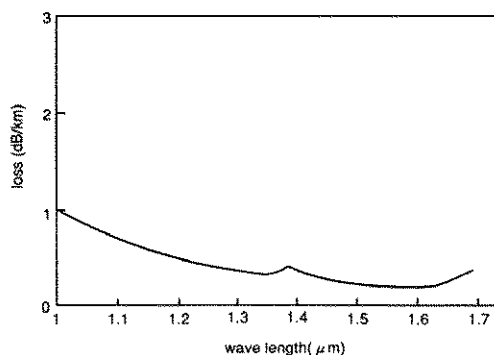


Fig. 6 Attenuation spectrum of the carbon-coated single mode fiber

る。ところが報告されているカーボンコートファイバの強度は通常ファイバと同等かそれ以下である^{2),3)}。

我々は強度低下の原因の一つとしてCVD反応時に発生する水素ラジカルが石英表面と反応しシラノールを形成することに着目し、強度の向上を検討した。Fig. 7に水素ラジカルの捕捉材として塩素を原料化合物に添加した場合のカーボンコートファイバ強度、耐水素特性と塩素濃度の関係を示す。塩素濃度とともにファイバ強度は向上することがわかる。一方過剰な塩素濃度はカーボン膜質に悪影響を与えるためカーボンコートファイバの水素ガスバリア性（耐水素特性）が低下する傾向がみられる。Fig. 8に過剰塩素濃度を用いたカーボンコートファイバのカーボン膜表面粗さのSTM（トンネル顕微鏡）像を示す。塩素過剰によ

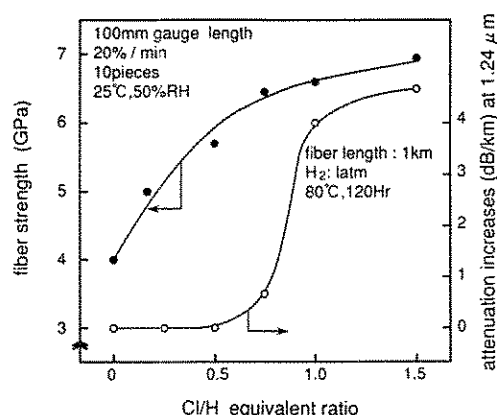


Fig. 7 Relationship between the Cl concentration, fiber strength, and stability against hydrogen for carbon-coated fibers

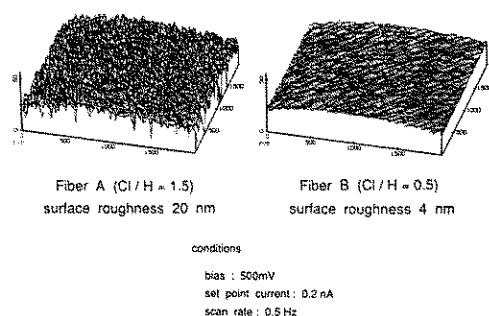


Fig. 8 STM images of carbon surface

りカーボン膜表面が粗くなっていることがわかる。

現在では耐水素特性を損なうことなくファイバ強度 5.6 GPa 以上のカーボンコートファイバを得ることも可能になっている。

Fig. 9にカーボンコートファイバのワイブル分布を示す。破断確率 50%における破断強度は 5.4 GPa でありファイバの長手方向での強度分布は通常ファイバと同等である。

6.3 ファイバ疲労特性

石英ガラスの破断条件は(1)式で与えられる¹⁷⁾。

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{C} \quad (1)$$

ここで K_{IC} は臨界応力拡大係数、 Y は形状係数、 σ は破断強度、 C は傷の深さである。これを破断時以前の傷の成長現象に適用したものが(2)式である。ここで K_I は応力拡大係数である。

$$K_I = Y\sigma\sqrt{C} \quad (2)$$

傷の成長速度を V 、時間を t とすると(3)式であらわされる¹⁸⁾。ここで A 、 n は定数である。

$$V = dc/dt = AK_I^n \quad (3)$$

成長速度 V と応力拡大係数 K_I の関係を Fig. 10 に示す。図中 I の領域は熱活性過程であり疲労寿命の大部分を占める。領域 II は力学的に傷成長が進展する過程、領域 III は急速に破断する不安定領

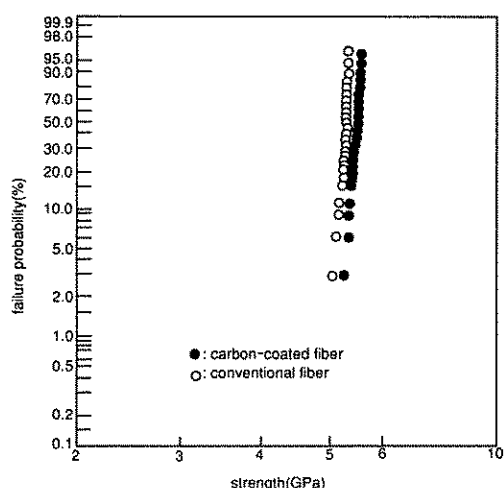


Fig. 9 Weibull plot of the tensile strength of the carbon-coated fiber

域である。 K_{Ith} は傷成長の始まる限界であり、これ以下の応力状態では傷成長はおこらない。以上のことより光ファイバの疲労特性については領域Ⅰに対して考えればよく(3)式における n 値(疲労指数)を明らかにする必要がある。

光ファイバの疲労特性、即ち n 値を求める測定法には光ファイバに一定応力を与えた状態で放置し、破断するまでの時間を測定する静疲労試験と破断強度の歪速度依存性から測定する動疲労試験がある。

カーボンコートファイバの静疲労特性を Fig.

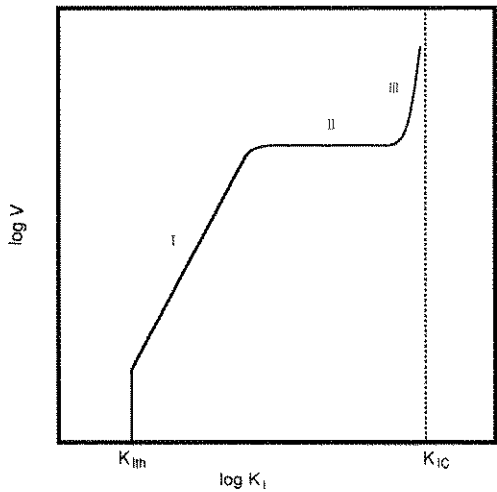


Fig. 10 Schematic representation of the effect of crack tip stress intensity (K_I) on crack velocity (V)

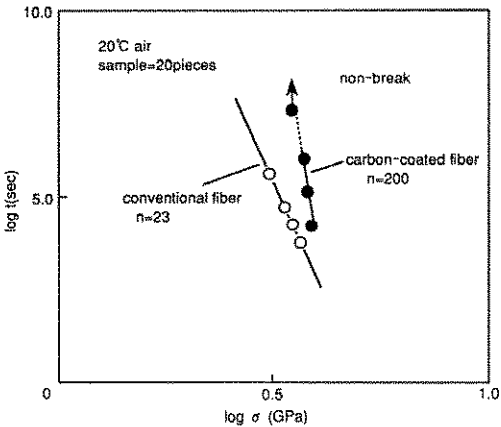


Fig. 11 Static fatigue of the carbon-coated fiber

11 に示す。通常のファイバに比べ破断に至るまでの時間が極めて長いことがわかる。また、動疲労特性を Fig. 12 に示す。通常ファイバの n 値は約 23 であるのに対しカーボンコートファイバの n 値は 200 以上であり極めて疲労特性に優れている。

6.4 ファイバの耐水素特性

通常の光ファイバは水素ガスにさらされると伝送損失が増大する。これは水素の拡散にともなう吸収損失によるものであり、特に 1.24 μm 波長帯で顕著に見られる。

Fig. 13 は通常ファイバとカーボンコートファ

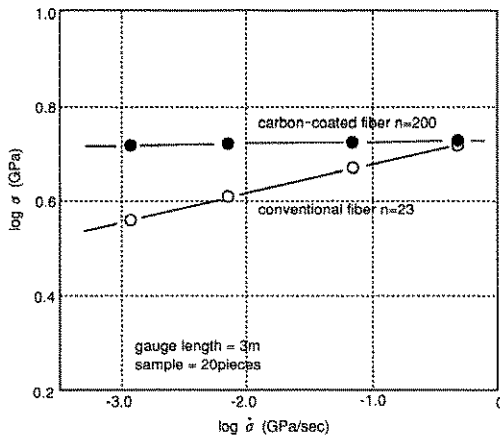


Fig. 12 Dynamic fatigue of the carbon-coated fiber

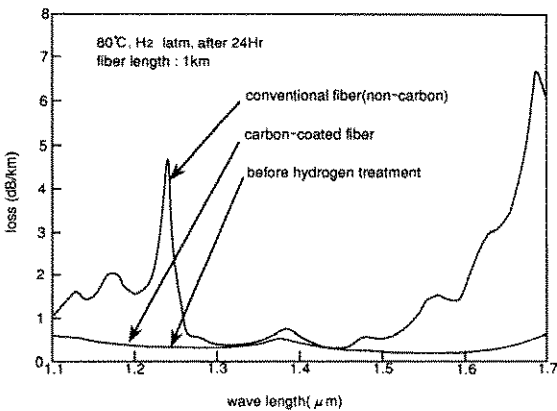


Fig. 13 Loss spectra of the carbon-coated fiber and the conventional fiber after hydrogen treatment

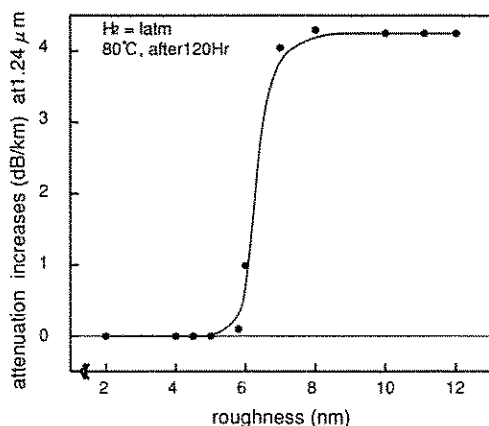


Fig. 14 Relationship between the surface roughness of carbon layers and stability against hydrogen for carbon-coated fibers

イバを各 10 km, 水素分圧 1 atm, 80°C の加圧容器に 24 時間放置後損失波長特性を測定した結果を示したものである。

通常のファイバにおいては水素分子の拡散に起因する 1.24 μm 波長でのロス増加量が約 4 dB/km であるのに対し、カーボンコートファイバにおいてはロスの増加が全く見られない。これはカーボン膜が水素分子のファイバ表面への透過を抑制しているためと考えられる。我々はカーボン膜質により水素分子の透過バリエーションが異なることを検討した。例をつぎに示す。

Fig. 14 はカーボン膜表面粗さとカーボンコートファイバの耐水素特性の関係を示したものである。なおカーボン膜の表面粗さはトンネル顕微鏡 (STM) にて測定した。カーボン膜表面粗さが小さいほど水素分子の透過バリエーションに優れていることがわかる。

7. 考察

7.1 ファイバ強度の寿命推定

光ファイバの強度保証は一般的にプルーフ試験により行っている。満永らは、プルーフ試験条件とファイバ寿命の関係を (4) 式により明らかにしている¹⁹⁾。

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_p} = \left[\left\{ \left(1 - \frac{\ln Q}{N_p L_0} \right)^{\frac{n+1}{m}} - 1 \right\} \frac{t_p}{t_r} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

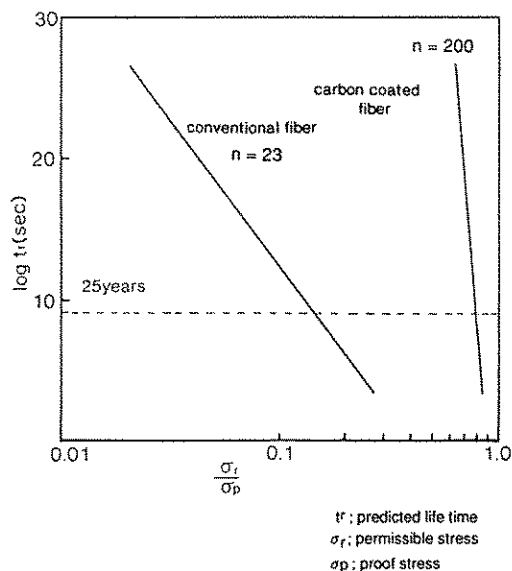


Fig. 15 Estimation of life time of the carbon-coated fiber

Q : 光ファイバの生存確率

σ_p : プルーフ値 (%)

t_p : プルーフ印加時間 (sec)

N_p : プルーフ時の破断数 (回/km)

L_0 : 光ファイバの総延長 (km)

m : ワイブル分布係数

t_r : 寿命時間 (sec)

σ_r : 許容応力 (%)

Fig. 15 はカーボンコートファイバの寿命時間 t_r と σ_r/σ_p の関係を n 値をパラメータとして示している。ここで変数については以下の数値を用いた。

$$Q = 0.99999, \quad t_p = 1 \text{ sec}$$

$$L_0 = 1,000 \text{ km}, \quad m = 2$$

$$N_p = 0.1 \text{ 回/km}$$

Fig. 15 よりカーボンコートファイバの寿命は通常の光ファイバに比べて極めて長いことがわかる。

また、使用期間を 25 年とした場合、通常の光ファイバではブルーレベルの約 15% が許容応力であるのに対し、カーボンコートファイバではブルーレベルの 70~80% が許容応力である。従ってカーボンコートファイバは高応力下での使用に



- 4) S. Sakaguchi, and T. Kimura: J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 5, pp. 259~261, 1981
- 5) P. G. Hale, J. Almedia, and C. J. R. Sheppard: Phys. Fiber Optics, Vol. 2, p. 115, 1981.
- 6) M. L. Stein, S. Ais. berg, and J. M. Stevens: Phys. Fiber Optics, Vol. 2, p. 124, 1981.
- 7) J. A. Wysocki, G. R. Blair, and G. D. Robertson: Phys. Fiber Optics, Vol. 2, p. 134, 1981.
- 8) J. C. Williams, et al.: U. S. Patent 4485122, Nov., 1984.
- 9) S. Tanaka, T. Siota, R. Yamauchi, and K. Inada: OFC, p. 104, 1984.
- 10) K. J. Beales, D. M. Cooper, W. J. Duncan, and J. D. Rush: OFC, 1984, post deadline pap.
- 11) R. Hiskes: OFC, 1984, post deadline pap.
- 12) P. C. Shultz, and R. S. Chaudhuri, SPIE, 1986.
- 13) K. E. Lu, G. S. Glaesemann, R. V. Vandewoestine, and G. Kar: J. Lightwave Technol., Vol. 6, No. 2, Feb., 1988.
- 14) P. J. Lemaire, K. S. Kranz, K. L. Walaer, R. G. Huff, and F. V. Dimarcello: Electron. Lett., Vol. 24, No. 21, 1988.
- 15) R. A. Causey, T. S. Elleman, and K. Verghese: Carbon, Vol. 17, pp. 323~328, 1978.
- 16) A. Kojima, S. Ootani, S. Naito, and H. Mogi: The Chemicak Society of Japan, No. 1, p. 49~53, 1982.
- 17) G. R. Irwin: J. Appl. Mech., Vol. 24, No. 3, pp. 361, 1957.
- 18) S. M. Wiederhorn: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, No. 4, pp. 227, 1973.
- 19) Y. Mitunaga, et al.: J. Appl. Phys., Vol. 53, 4847, 1982
- 20) Lemaire, P. J., Kranz, K. S., Walker, K. L., Huff, R. G., and Dimarcello, F. V.: ECOC, 1988.

〔筆者紹介〕



大橋 圭二 (おおはし けいじ)
 昭和55年 東京工業大学工学部高分子工学科卒
 昭和55年 日産自動車(株)入社
 材料研究所にて自動車用高分子材料の研究開発に従事
 昭和63年 藤倉電線(株)入社
 現在 同社光エレクトロニクス研究所通信線路研究部通信材料研究室係長
 光ファイバケーブル材料の研究開発に従事

〔連絡先〕

〒285 千葉県佐倉市六崎1440
 (株)フジクラ光エレクトロニクス研究所通信線路研究部通信材料研究室
 TEL 043-484-3946

Abstract

Hermetic coating of optical fibers have been proposed for improving the long term reliability of silica based optical fibers. Especially, it has been reported that a carbon layer on the surface of a silica fiber has an excellent ability to prevent both the degradation of fiber strength and the hydrogen induced loss.

We have manufactured carbon-coated fibers with high reliability and evaluated their characteristics. In this paper, we introduce the outlines of carbon coating processes and the properties of the manufactured fibers. In addition, we study the long term reliability and stability against hydrogen of the fibers.