

マッチングファンド方式による産学連携研究開発事業

微粒子分散型磁気光学プラスチック光ファイバの開発

研究開発プロジェクト総括研究成果報告書

平成 13 年 5 月

総括代表者 山崎 陽太郎

(東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授)

企業分担代表者 平野 輝美

(凸版印刷株式会社・総合研究所・主任研究員)

企業分担代表者 魚津 義弘

(三菱レイヨン株式会社・中央技術研究所・主任技師)

企業分担代表者 木練 透

(ティーディーケイ株式会社・開発研究所・研究主任)

○ 研究開発プロジェクトの背景・経緯と目的

磁界に比例して透過光の偏光面が回転する現象（磁気光学効果）は、現在、光アイソレータや電流磁界センサとして大電力を扱う発電所、潜水艦等において利用されている。磁気光学機能性材料がこのような特殊環境での利用に限られるのは、磁気光学素子が高価であることと、磁気光学素子の感度が小さいことに起因している。しかし、ごく最近のグレーテッドインデックス（GI）型プラスチック光ファイバの開発を契機に、各家庭への回線である、いわゆるドロップラインにおいても安価なプラスチック光ファイバが利用されようとしており、21 世紀の Information Technology（IT）の時代に向けた、より機能性・柔軟性に優れた安価な磁気光学材料の開発が要求されている。

代表的な磁気光学材料である鉄ガーネットの場合、スパッタ薄膜や単結晶では、高温での熱処理が必要なため基板となる材料が限られ、光 IC への展開が期待できず、さらに生産コストの面からも大きな問題が生じる。これらの問題を解決の手段として、テープで実績のある塗布型磁性膜が、磁気光学素子の開発にブレークスルーを与えると着想し、微粒子分散型磁気光学材料の開発に着手し、可視光領域において高い性能指数を有するビスマス置換ガーネット分散膜の創製に成功した。このような背景から、大きな磁気光学効果を有する鉄ガーネット微粒子とプラスチック光ファイバとの複合化により、省電力システム及びコンシューマ向けの安価な磁気光学プラスチック光ファイバの開発が可能であることに着眼し、上記の社会的ニーズに向けた研究を着想した。これまでに微粒子分散型磁気光学媒体の安価な大量作製法を確立し、特許を多数出願してきた。そこで、本研究はこの技術及び特許を利用し、電流センサの性能向上を、より低コストで実現することを目指して、優れた磁気光学機能を有する磁性ガーネット微粒子とプラスチックを複合させた磁気光学プラスチック光ファイバを開発することを目的とした。

○ 共同研究組織

総括代表者：山崎 陽太郎（東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授）

研究分担者：北本 仁孝（東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教授）

研究分担者：谷山 智康（東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助手）

企業研究代表者：平野 輝美（凸版印刷株式会社・総合研究所・主任研究員）

企業研究代表者：魚津 義弘（三菱レイヨン株式会社・中央技術研究所・主任技師）

研究分担者：青柳 周（三菱レイヨン株式会社・中央技術研究所・研究員）

企業研究代表者：木練 透（ティーディーケイ株式会社・開発研究所・研究主任）

合計 7 名

○ 研究期間 平成 12 年 3 月 17 日～平成 13 年 3 月 31 日

○ 研究開発の実施状況等

1．研究開発の実施状況

本研究開発では、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット (Bi-YIG) 微粒子の合成、微粒子分散スラリーの作製、プラスチックファイバへの成型の 3 つのプロセスを経て微粒子分散プラスチック光ファイバの試作が行われた。微粒子からスラリーまでの試作を凸版印刷(株)が、プラスチックファイバへの成型を三菱レイヨン(株)が担当した。また、試作された微粒子プラスチックファイバを用いて東京工業大学が結晶学的・光学的・磁気光学的評価を行い、プラスチックファイバ作製のためのパラメータの最適化を行い、ティーディーケー(株)により電流センサシステムの模擬的な実験が実施された。

ファイバの試作に関しては、数十ナノメートルの大きさの Bi-YIG 微粒子がファイバの原材料であるポリマー中に安定に分散するための分散安定化剤およびスラリー作製のためのボールミルによる粒子の解砕条件の最適化が重要となる。また、その特性に関しては透過率が高だけでなく、直線偏光が光の伝播により乱れないことが要求され、磁気光学的特性では電流センサの出力を左右する等価ヴェルデ定数が高いことが必要である。電流センサシステムではヨークを用いて、電流の発生する磁界を磁気光学特性を有するファイバ部分に効率よく印加するための設計・シミュレーションが行われた。

2．各機関別の研究開発目標、実施方法、成果

2 - 1．東京工業大学

(1) 目標

凸版印刷、三菱レイヨンによって試作された Bi-YIG 微粒子分散プラスチックの結晶学的・光学的・磁気光学的評価を通じて、微粒子濃度、分散安定化剤の最適化を行い、微粒子分散プラスチック光ファイバを用いた電流センサシステム設計のための指針を示すこと。

(2) 結晶学的評価

X 線回折による結晶性評価からスラリー作製のための解砕時間とともに結晶粒径が減少した。その大きさは 20 ~ 40 nm であり、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果とよく一致した。また、TEM により観察された粒子は図 1 に示すようにそれぞれがほぼ単結晶に近いものであった。しかし、十分に解砕されずに残った数 100 nm の大きさの粒子も観察されており、これが透過率の低下などに影響していることがわかった。

(3) 光学的評価

プラスチックファイバを透過した後の楕円率角の評価から、直線偏光を維持できるファイバの長さはせいぜい数センチメートルであること、この特性は微粒子の有無には大きく影響されないことから母剤のプラスチックの特性であることがわかった。図 2 は微粒子分散プラスチックの吸収係数の微粒子濃度に対する依存性であるが、この傾きから微粒子濃度が 2 倍になると透過率は約 20 %になることがわかる。後に述べる磁気光学効果については微粒子濃度をあげることで

て向上することから考えると，センサとして使用可能なファイバの長さはせいぜい 1 cm であり，偏光特性よりも，透過特性のほうがより大きな影響を与えられと考えられる．また，そのときの Bi-YIG 微粒子濃度は 1 wt%以下でなければならないことを見出した．

(4) 磁気光学的評価

Bi-YIG 微粒子分散体のファラデー回転角が最も大きい測定波長が 520 nm で，5 kOe の磁界を印加したときのファラデー回転角を微粒子濃度に対してプロットすると，ほぼリニアな関係でファラデー回転角が増加していることがわかった．また，電流センサとしての実用特性に直接影響する等価ヴェルデ定数は，図 3 に示すように飽和ファラデー回転角と同様に微粒子濃度に対してほぼリニアに増加しており，その値は 10^{-2} deg/Oe·cm のオーダーであった．この値を他の材料と比較すると，測定波長が異なるものの FR-5 などの希土類イオンドープガラスより 1 ケタ以上高い．そのため，このガラスを用いた場合よりは高信号出力が期待できる．一方，YIG 単結晶と比較すると 1 ケタ低い，微粒子濃度が 1 wt%以下であることを考慮に入れると，用いた Bi-YIG 微粒子の磁気光学性能は数値そのものの開きがあるとはいえない．また，非常に高価な YIG 単結晶と異なり，安価な微粒子分散プラスチックを使うことは性能以上に製品化にあたっての大きなメリットになり得るといえる．

(5) 結果

微粒子分散プラスチック光ファイバの基礎的な評価から，実用的な電流センサを設計するには微粒子濃度の増加とともに磁気光学特性は向上するものの，透過率の点から微粒子濃度が 1 wt% 以下であること，長さが 1 cm 以下であることを明らかにした．希土類イオンドープガラスと YIG 単結晶との中間的な性能であるが，安価で小型の装置を設計するのに適したものであると考えられる．

2 - 2 . 凸版印刷株式会社

(1) 目標

Bi-YIG 微粒子を合成し，その微粒子を分散したスラリー作製技術の確立について分担した．磁気光学機能を有する超微粒子を分散したスラリーについて，ファイバ化工程を考慮した設計を行い，メタクリル酸メチル (MMA) およびメタクリル酸メチルポリマ (PMMA) 系における磁性微粒子分散スラリーの作製条件の確立を目標とした．

(2) Bi-YIG 微粒子の合成

図 4 に本研究にて実施した Bi-YIG 微粒子合成手順を示す．硝酸鉄(Ⅲ) 9 水和物，硝酸イットリウム 6 水和物及び硝酸ビスマス 5 水和物を用い，目的とする Bi-YIG 微粒子の組成となるように硝酸塩水溶液を作製した．硝酸を加えて pH を調整し，完全に溶解させた．ミキサー中で激しく攪拌しながら，アンモニア水を加えてアルカリ性とし，水酸化物の共沈殿物を得た．沈共殿物

組成の変化を調べた結果から、pH 9 以上で反応させる必要があることがわかった。生成した粒子を 650℃、4 時間、空气中で熱処理することにより結晶化を行なった。

得られた微粒子について、VSM (振動試料型磁力計) による磁気測定を行った結果、約 22 emu/cm³ の飽和磁化を示すことを確認した。

(3) 磁気光学スラリーの設計と試作

合成した Bi-YIG 微粒子は、可能な限り低温合成を行ない、粒径の成長を抑制した。しかし、完全に結晶化を行なうためには、ある程度高温で処理を行なわなければならないので、どうしても粒子の成長、焼結が起こってしまう。Bi-YIG インクを製造するためには、この焼結した超微粒子を粉碎・分散させなければならない。そこで、解砕分散処理には、遊星型ボールミルを用いた。様々な構成について解砕処理を検討し、Bi-YIG 微粒子を磁気光学プラスチック光ファイバの原材料である MMA 中に分散したスラリーを設計した。分散系に含まれるものとして、プラスチック光ファイバとして加工した後は PMMA と Bi-YIG 微粒子のみにより構成され、異種分散剤や溶剤などを含まない系とした。

(4) 結果

図 5 に、PMMA を分散安定化剤として添加した系の試作結果を示す。図中で、(a) は分散安定化剤を含有するものであり、(b) は含有しないものである。同じ条件で試作しても、(b) は凝集してしまっている。プラスチック光ファイバ化を考慮した極めて単純な Bi-YIG / MMA / PMMA 系スラリーを設計し、その作製技術を確立することができた。

2 - 3 . 三菱レイヨン株式会社

(1) 目標

磁気光学微粒子がナノスケールで均一にかつ安定に分散した PMMA 光ファイバ(ロッド)の作製を行うこと。

(2) 実施方法

重合条件として、重合方法、重合開始剤/連鎖移動剤の種類・量、重合温度、重合時間等のパラメータについて検討した。

ファイバ(ロッド)作製の検討は、プリフォーム(前駆体)と呼ばれるロッド状重合体を作製してからプリフォーム紡糸装置によりファイバ化する方法と、ガラスキャピラリー管で直接ロッド形状に重合する 2 種類の方法について行った。

(3) BiYIG 微粒子分散 MMA の重合

重合条件について検討を行い、塊状(バルク)重合で、重合開始剤に 2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、連鎖移動剤に n - オクチルメルカプタンを用いる条件で、最適化した。

図 6 に、今回の実験で得られた Bi-YIG 微粒子分散 PMMA の写真を示した。得られた重合体は透明であり、発泡や微粒子の凝集は見られなかった。図 7 に同重合体の TEM 観察写真を示した。数

十ナノメートルの大きさの Bi-YIG 微粒子が、凝集することなく安定して分散していることが確認された。

(4) ファイバ（ロッド）の作製

次に、Bi-YIG 微粒子分散 PMMA のファイバ化（ロッド化）の検討を、プリフォーム紡糸法とキャピラリー管重合法の 2 種類の方法で行った。

プリフォーム紡糸法の検討では、プリフォーム重合体（Bi-YIG 濃度 0.25wt%）を作製し、熔融炉延伸炉で線引き（ファイバ化）を試みたが、延伸性（流動性）が悪く、ファイバ化は不可能であった。

一方、キャピラリー管重合法の検討では、透明性のある赤褐色のファイバ状重合体（Bi-YIG 濃度 0.25, 0.125wt%）が得られた。このファイバ状重合体をカットして、長さ 10mm のロッド形状の Bi-YIG 微粒子分散 PMMA を得た。このロッドをカットした後、両端を光学研磨して、これを磁気光学測定用、及び電流センサー評価用のサンプルとした。図 8 にロッドの写真を示す。

2 - 4 . ティーディーケイ株式会社

(1) 目標

磁気ガーネット微粒子が分散されたプラスチックの磁気光学特性を評価するためのシステムを構築し、そのシステムを用いて作製された試料の磁気光学特性評価を行い、その結果をフィードバックしてファイバ作製の最適化に寄与すること。また、このプラスチックファイバの応用用途としての電流センサシステムのシミュレーション及び模擬実験を行い、その応用への可能性を明らかにすること。

(2) 実施方法

磁気ガーネット微粒子が分散したロッド形状及びファイバ形状のプラスチック試料の磁気光学特性測定システムを構築し、その試料の磁気光学特性評価を行った。また、試料測定に際しては各種試料の形状加工及び鏡面研磨加工方法も検討した。

具体的には上記微粒子分散型磁気光学プラスチック試料に磁界を印加して、試料を通過する光の偏波面の回転（ファラデー回転角）を評価する方法を構築した。さらに、電流（磁界）センサへの応用に関する検討及び考察も行った。

(3) 結果

電流センサの出力性能を左右する等価ヴェルデ定数は希土類イオンドープガラスの 10 倍の値を有しており、出力面ではそれらを用いた電流センサの 10 倍の性能向上が期待できることが明らかになった。また、本研究で作製した試料における最適な使用波長は 520 nm であった(図 9)。

さらにヨークを用いた電流センサの設計および模擬実験を行い、長さが 6 mm の微粒子分散光ファイバを用いて磁気光学特性を評価した(図 10)。また、透過特性、等価ヴェルデ定数の評価結果から、通電電流値に対するファラデー回転角のシミュレーションを行なった結果、下記の知見を得ることができた。

Bi-YIG 微粒子分散光ファイバは微粒子濃度を高くして等価ヴェルデ定数を向上させ、光が透過できる程度にファイバの長さを短くすることで性能向上が期待できる。これは微粒子濃度に対する磁気光学特性と透過特性の変化の割合が異なるためであるが、さらにこの係数を拡大して等価ヴェルデ定数が上昇しても、透過率があまり低下しないような微粒子の創製および分散性の改善を図ることがさらなる電流センサの性能、特に信号対雑音比の向上に寄与する。具体的にはBi-YIG微粒子の合成法の改善により、結晶化温度を低下させ、粒子の微細化を図るとともに、粒子寸法の均一性を向上させることがあげられる。それによりさらに分散性が向上すれば、微粒子濃度を上げてても透過率を下げないことが可能になると考えられる。

また、ヨーク形状および光ファイバのヨークへの装着方法の改善により、光ファイバにより大きな磁界が印加されるようにすれば電流に対するファラデー回転角の感度を向上させることができる。

○ まとめ

本研究では、磁気光学効果を利用した電流センサの性能向上を、より低コストで実現することを目指して、磁気光学素子としてBi-YIG（ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット）微粒子をプラスチックに分散させた光ファイバを開発し、数10 nmの微細なBi-YIG微粒子をプラスチックファイバに均一に分散させる手法の検討と、得られた光ファイバの微細構造、光学的・磁気光学的特性の評価を行なった。その結果、高価なガーネット単結晶や薄膜には劣るものの、希土類イオンドープガラスと比較して10倍以上の磁気光学的性能を有するBi-YIG微粒子分散光ファイバの開発に成功した。これにより、出力面ではそれらを用いた電流センサの10倍の性能向上が期待できる。また、最適な使用波長は520 nmであった。

ヨークを用いた電流センサの設計および模擬実験を行い、長さが6 mmの微粒子分散光ファイバを用いて磁気光学特性を評価した。また、透過特性、等価ヴェルデ定数の評価結果から、通電電流値に対するファラデー回転角のシミュレーションを行なった。

○ キーワード

磁気・電流センサー，磁気光学効果，微粒子分散媒体，プラスチック光ファイバ，磁性ガーネット
微粒子

○ 研究成果発表

(A) 特許等

1) 特願 2001-098358「磁性体微粒子分散液，並びに磁性体微粒子分散体」，
特許出願人：凸版印刷株式会社，三菱レイヨン株式会社，東京工業大学 内藤喜之，ティーディー
ケイ株式会社，
発明者：平野輝美，青柳周，魚津吉弘，山崎陽太郎，キムテヨウブ，木練透，
出願年月日：平成 13 年 3 月 30 日

(B) 学会誌等

- 1) T. Taniyama, et. al.: Magneto-optical Properties of Bi-YIG particle- composite films prepared by different coprecipitation procedures, J. Magn. Soc. Japan, vol. 25, 311-312 (2001).
- 2) C. S. Kuroda, et. al.: Improvement in Magneto-Optical Properties of Bi-YIG Particulate Films by Reduction in Particle Size, IEEE Trans. Magn., vol. 37, 印刷中, (2001).
- 3) C. S. Kuroda, et. al.: Influence of Substitution of Magnesium Ion on Magneto-optical Properties of Bi-YIG Coating Films, Proceedings of 8th International Ferrite Conference, 印刷中, (2001).
- 4) Tae-Youb Kim, et. al.: Size Dependent Magnetic Properties of Bi-Substituted DyIG Particles, Proceedings of 8th International Ferrite Conference, 印刷中, (2001).

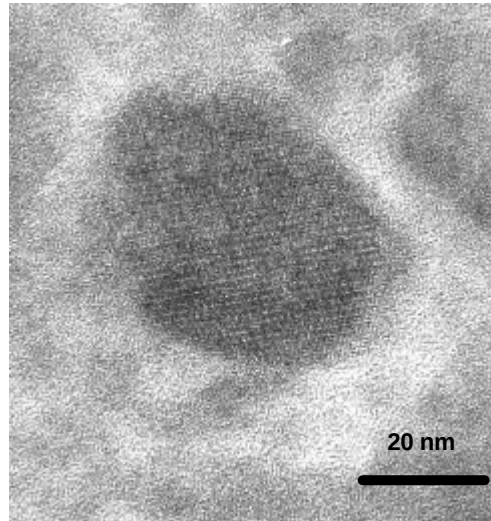


図 1 分散膜中のガーネット微粒子の高分解能 TEM 像（直接倍率：400,000 倍）。

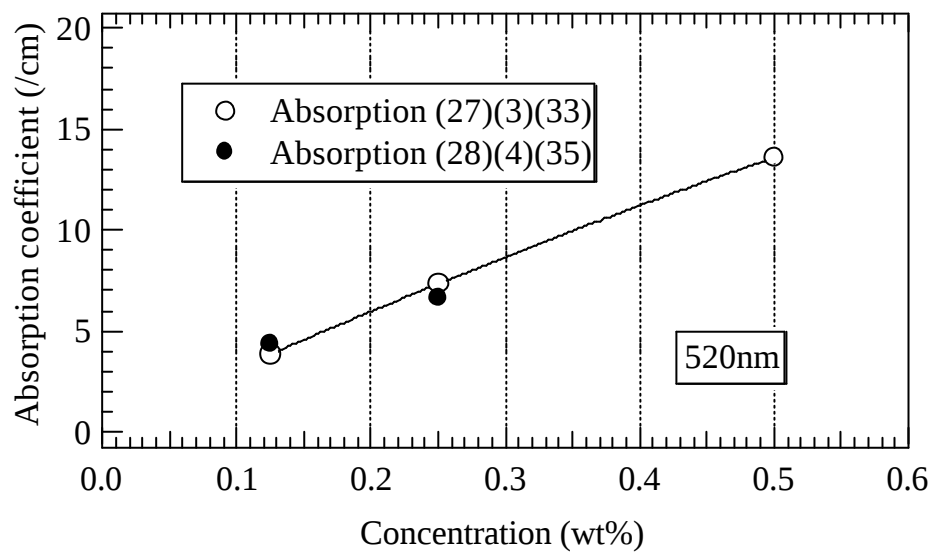


図 2 Bi-YIG 微粒子分散プラスチックの吸収係数の微粒子濃度依存性．微粒子濃度（サンプル厚さ）：0.125（0.31 ○，0.95 ● mm），0.25（0.31 ○，0.94 ● mm），0.5（0.31 mm ○）wt%．測定波長：520 nm．

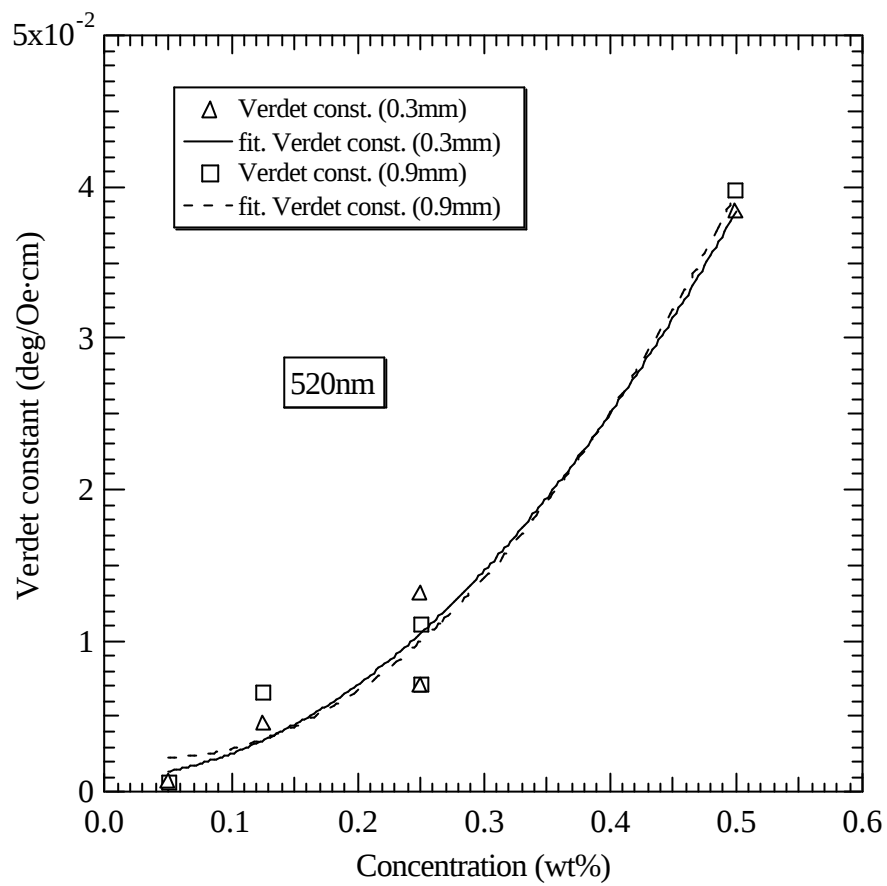
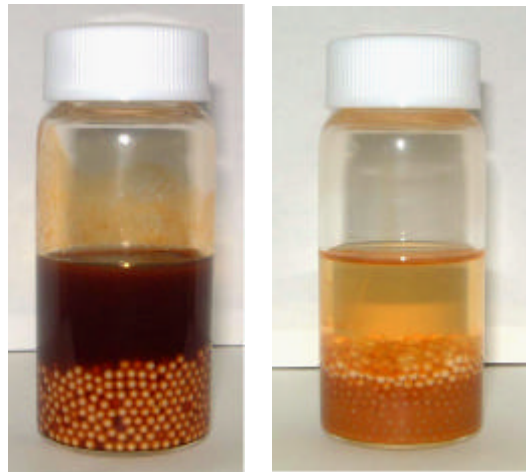


図 3 Bi-YIG 微粒子分散プラスチックの等価ヴェルデ定数の微粒子濃度依存性．微粒子濃度：0.125 , 0.25 , 0.5 wt% . サンプル厚さ：0.3 , 0.9 mm . 測定波長：520 nm .

図 4 超微粒子合成方法．



(a)

(b)

図 5 ポリメタクリル酸添加による分散状態の差異.

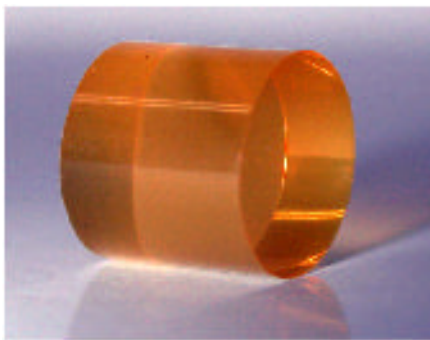


図 6 Bi-YIG 微粒子分散 PMMA の写真

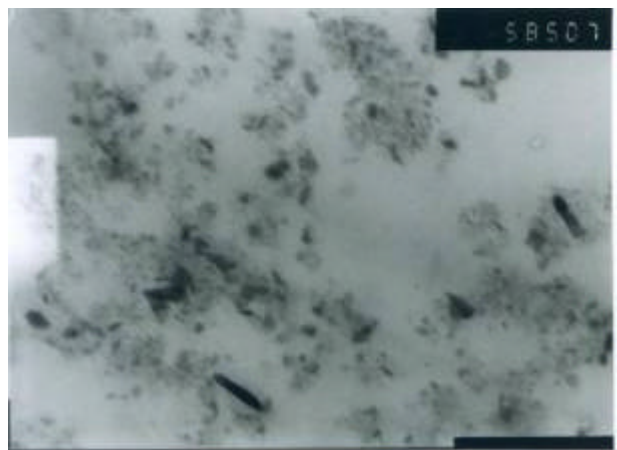


図 7 Bi-YIG 微粒子分散 PMMA の T E M 観察写真

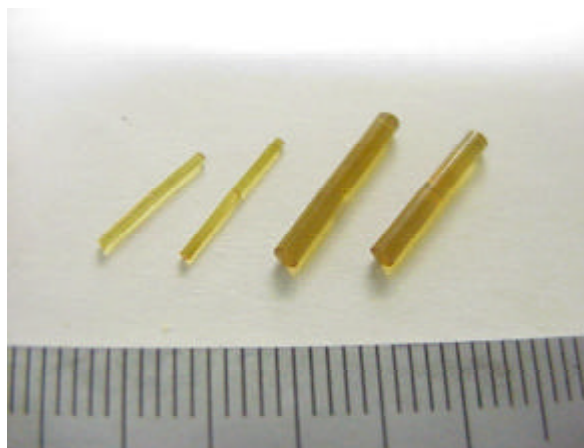


図 8 キャピラリーロッドの写真

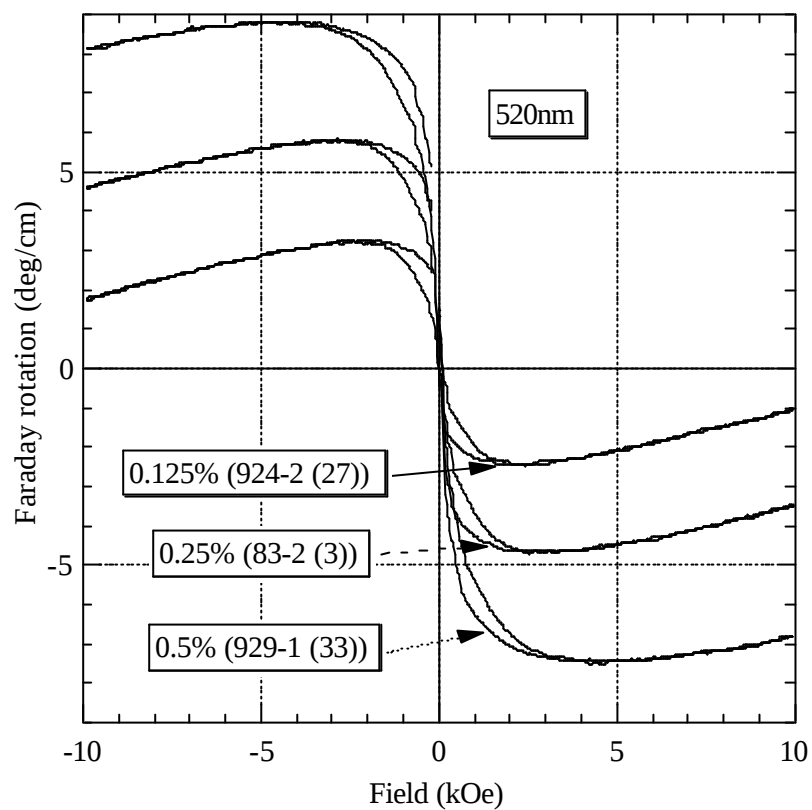


図 9 Bi-YIG 微粒子分散プラスチックのファラデー・ヒステリシス・ループ．微粒子濃度：(a) 0.125，(b) 0.25，(c) 0.5 wt%．サンプル厚さ：0.31 mm．測定波長：520 nm．

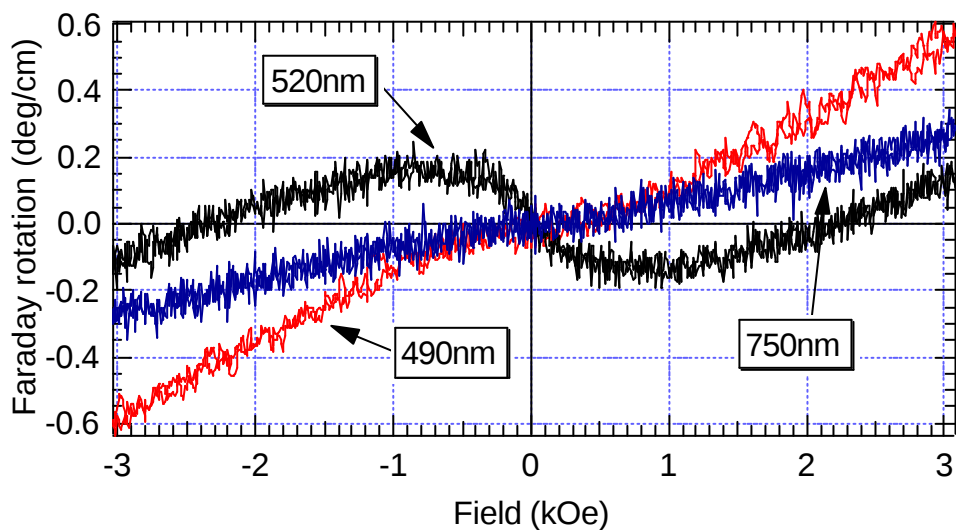


図 10 Bi-YIG 微粒子分散プラスチック光ファイバの磁気光学特性．微粒子濃度：0.125 wt%．ファイバ長：6 mm．ファイバ径：1.8 mm．