

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

気体のレーザー分光分析技術に関する研究

申 請 者
杉山 直

情報生産システム工学専攻
センシングシステム研究

2011 年 12 月

半導体製造、石油プラントや発電施設などの分野ではプロセスを所望の条件に維持し、高機能の製品を安定して生産していく必要がある。環境化学物質のモニタリング、ライフサイエンス、医療分野などでは測定条件に影響されない安定な分析技術が必要とされる。これらの実現には実験室で使用されている分析技術をラインの計測機器として利用できる分析技術や装置の開発が必要である。

波長可変レーザーを用いて気体の吸収スペクトルを測定するレーザー分光分析技術は、原理的には極めて優れた分析手法であり、レーザーの発明とほぼ同時期からその有用性が指摘されてきた。しかし、現在でも、最先端の生産設備、環境計測、医療装置などの分野で実用に耐えうる装置はほとんど存在していない。その主な理由は、レーザー分光分析技術を **in-situ**（その場）で実現するために必要な波長可変レーザーやガスセルなどの適切なハードウェアが存在しなかったためである。

本研究の目的は、レーザー分光分析法を実験室から **in-situ** へ適応させるための装置を実現することである。本論文はこれらの研究結果をまとめたもので、論文は8章から構成されている。以下、各章について概説する。

第1章「研究の概要」

本章では、気体の成分分析技術としてのレーザー分光について、**in-situ** での分析手法について概要を述べた。

レーザー分光法では、波長可変レーザーを使用しその出力光をガスに入射しその出力を検出器で受光する。波長可変レーザーの波長とセル内のガスの吸収波長が合致した波長ではレーザー光が吸収され、その吸収量を測定することでガスの濃度を高感度で測定することができる。レーザー光は白色光源と比較し単位スペクトル当たりの光パワーが一般的には 10^3 倍以上大きく、**S/N** は光パワーの平方に比例するため、ノイズが少なく、気体の吸収スペクトルのように線幅の狭い成分の分析であっても分析を実現することが可能である。

レーザー分光法用いた **in-situ** の計測技術を実現するために、差周波発生による波長可変レーザーの実現とマルチパスガスセルによるレーザー分光、および、フォトリックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光についての研究を行った。

第2章「近赤外領域の吸収スペクトル」

本章では、近赤外域での気体の吸収スペクトルについて、スペクトルの形状、測定時に発生する雑音などについて記した。また、低濃度のアンモニアガスを大気中で測定する際に、他の成分の影響が少ない測定波長域の選定とその分離方法を記した。特に、特定の吸収スペクトルを他のスペクトルと分離を実現するためには、スペクトルの圧力広がりや低減することが有用であることをシミュレーション等により示した。

第 3 章「差周波発生と吸収スペクトルの測定」

本章では、非線形材料である **PPLN**(Periodically Poled Lithium Niobate)の設計と実験結果について記した。波長可変レーザーは、2つのレーザーと波長変換結晶で構成され、**PPLN** を用いた疑似位相整合(**QPM**, Quasi Phase Matching)による差周波発生(**DFG**, Differential Frequency Generation)を行う構成とした。従来、波長変換を行うには非線形結晶が必要であり、ニオブ酸リチウム等バルクの非線形結晶が用いられてきたが、本研究では、非線形効果の効率が従来の結晶に比べて1桁以上高い **QPM** を用いた素子を用いた。その結果、装置全体の小型化、低コスト化も期待できる。**PPLN** により2つのレーザー光の差周波を発生させ、波長 **1.9 μ m** 帯で波長走査幅 **200nm** の波長可変レーザーを実現した。また、将来必要と考えられる中赤外、波長 **2** から **10 μ m** 帯での波長可変レーザーに関する基本的な設計について記した。

また、この波長可変レーザーを用いて、アンモニアガスの圧力とスペクトル形状について、実測とシミュレーション結果を比較し、それらが一致していることから、波長可変レーザーが吸収スペクトルの測定に影響を与えていないことを実験的に確認した。

第 4 章「標準ガス発生装置とマルチパスセル」

本章では、近赤外域でのレーザー分光分析に使用する「標準ガス発生装置」と「マルチパスセル」について、その構成と特性について記した。

分光スペクトルの分析精度の定量化や装置の校正などを行うためには、濃度が正確に制御されたガスが必要である。そのために、標準濃度のガスを生成する装置を製作した。生成されるガスの濃度は国家標準にトレーサブルである。今回試作したアンモニアの **ppb** レベルの標準ガスでは希釈ガスに **ppb** レベル以下のガスが必用なため液体窒素からアンモニアを完全分離した希釈ガスを使用した。マルチパスセルは、凹面鏡を対向して配置したガスセルで、凹面鏡の間を光が多往復することで通常の数 **10** 倍以上の長い光路長、つまり高い測定感度を得ることができる。一定の体積のガスセルで光路長を長くするには、ガスセル内部で光を多重に往復させる方法が簡便である。このようなガスセルをマルチパスセルと呼ぶ。光学的に安定なガスセルを実現する条件を求めた。

第 5 章「近赤外領域でのレーザー分光」

本章では、標準ガス発生装置とマルチパスセルを用い、近赤外域での分光分析を行った。測定波長域は第 2 章で検討した結果を用い、波長可変レーザーは第 4 章に記した **PPLN** による差周波発生を使用したレーザーを用いた。受光素子は、新たに開発した近赤外域まで高感度な量子井戸型光検出器を使用した。その結果、ほぼ量子限界に近い測定感度でアンモニアガスの測定を行うことができた。これらの成果を実証するためにプロトタイプモデルを製作した。また、

汎用のレーザー単独で波長 $1.5\mu\text{m}$ 帯での測定可能性についても実験を行った。

第 6 章「フォトニックバンドギャップファイバーとイオンビーム加工」

本章では、フォトニックバンドギャップファイバーの概要とイオンビームを用いた端面の加工法について記した。フォトニックバンドギャップファイバーは中空の穴があるため、機械的な研磨を行うと、研磨した屑がコア部分に入り込んでしまう。この研磨屑を取り除くのは非常に困難である。そこで、研磨以外の方法による端面の加工法が必要となり、イオンビームによる加工を試みた。レーザー顕微鏡による評価では、コア部分はほぼ平坦で周辺部の端で $2\mu\text{m}$ 程度の盛り上がりが見られる。レーザー光は中央コアに集中するので、実用上問題のない平坦度が得られた。

第 7 章「フォトニックバンドギャップファイバーを用いたレーザー分光」

マルチパスセルは、きわめて高感度かつ再現性が高い測定をすることができる。しかし、微量のガスの測定や、たとえば、航空機へ搭載するために装置全体を 20kg 以下にしたいという要求に対しては適応できない。本章では、これらに対応するために、コア部が中空であるフォトニックバンドギャップファイバーをガスセルとして用いることで、従来のおよそ 10 万分の 1 の体積のガスであっても高感度に測定できる実用的な計測装置について記した。被測定ガスが微量であるという特長を生かしながらガスの置換にも対応できる汎用性のあるガスセル構造とし、産業上の応用範囲の広いアンモニアガスについて、量子限界に近い測定感度を得ることができた。また、微小流量に対応した標準ガス発生装置を製作し、濃度が制御された状態で分光スペクトルの分析が行えるようにした。また、光学系のプロトタイプモデルと微量ガスのサンプリング装置を開発した。

第 8 章「結論」

本章では、本研究で得られた成果を総括し概説した。本研究の主な成果は、非線形光学素子である **PPLN** を用いて波長 $1.9\mu\text{m}$ 帯の波長可変光源を製作し、アンモニアガスでの高感度測定を実証し、さらにフォトニックバンドギャップファイバーをガスセルとして用い、 $8 \times 10^{-5}\text{cc}$ と微量な体積の気体の **in-situ** 計測を **ppb** レベルの感度で実証したことである。最後に発表論文などを一覧としてまとめた。

本研究はレーザー分光分析という古典的な手法に現代のデバイスを適応させることで **in-situ** 計測の実現性を与えたものである。本研究により、装置の利便性、信頼性が高まり、生産プロセスなどの分野で、歩留まりの向上、生産時間やコストの低減に寄与し、環境計測、医療、ライフサイエンスなどの分野で広く社会に貢献できることを期待するものである。