

香川大学大学院平成 26 年度博士論文

ガス濃度計測技術の高度化に向けた  
機能集積型微細光学デバイスに関する研究

指導 高尾 英邦 教授

香川大学工学部工学研究科  
知能機械システム工学専攻

朝日 一平



## 論文の要旨

### 「ガス計測技術の高度化に向けた機能集積型微細光学デバイスに関する研究」

従来から、様々な事業分野において、漏洩監視や大気観測を目的としたガスモニタリングがなされてきた。近年、事故等発生時の社会的反響がより大きくなっている中で、ガス検知技術の高度化が要請されている。また、次世代エネルギーへの転換が進められている現在、水素をはじめとするこれまで比較的汎用性の低かった物質を特定して検出できる新たなセンシング技術の開発が求められている。

現在、一般に用いられているガスセンサのほとんどはいわゆる接触式ガスセンサであり、装置が小型で低コストであるが、応答性や物質の特定性において、原理的に解決が困難な課題がある。これに対し、光学式ガスセンサは、被検ガス分子と光の間に生じる相互作用に基づきガス検知を行うものであり、物質の特定が可能であることや、応答速度が速く、被検ガスのマルチ化や自己診断機能の付加が容易であることなど、極めて優れた特徴を有し、これらは将来のガスセンサに求められている多くのニーズを満たすものである。しかしながら、現在市販されている製品は大型高重量でコストも高く、したがってその用途は限定されている。変わって、MEMSに代表されるマイクロマシン技術は、機械系、電気・電子系、近年では光学・化学系をも含む機能を微小領域に集積形成することにより、多彩な機能を有する超小型デバイスが実現できる技術として、既に多くのセンサが実用化されていると共に、更なる応用展開が期待されている。

本論文は、光計測技術とマイクロマシン技術の融合による、ガスセンシング技術の高度化を目的とした機能集積型微細光学デバイスの開発と、これを用いたガスセンサの有効性を検証するものである。

第一章では、本研究に至る背景と目的及び、課題とこれを解決するための具体的手法であるマイクロマシン技術適用の意義について述べる。

第二章では、光学的ガス濃度計測の手法として、紫外吸収分光法とレーザラマン分光法の原理と具体的な装置構成や測定事例及び、これらの原理を適用することの主旨について述べる。紫外吸収分光法は、分子の電子準位間遷移に基づく紫外光の吸収量を計測し、スペクトルのパターンと強度からガス種と分子密度の特定を行うものである。光吸収量の大きい本手法によることで、ガス分子と光の相互作用長を短くすることができるため、システムの大幅な小型化が可能となる。レーザラマン分光法は、レーザ光の照射に伴いガス分子により生じる光散乱の内、分子の内部エネルギーとの相互作用により一部の光が変調されて散乱される現象に基づくもので、散乱光波長とその強度からガス種と分子密度が特定される手法である。本手法が市販のガスセンサの原理として用いられている例はないが、光学系の集積化により高い感度が得られること、光吸収法では計測が困難な水素ガスの検出が可能であることなどの優位性に注目し、ガス計測原理の一つとして適用した。

第三章では、本研究における光学デバイスの開発コンセプト及び、完成に至る設計・製作プロセスについて述べる。近年、**SiOB** に代表されるマイクロ光学デバイスの位置決め技術や、**MEMS** ミラーに代表される、駆動機構を有する光学デバイスの実現など、さまざまな試みがなされ、既に多数の実用化事例がある。ここでは、センサの感度維持の制約を受け、従来のマイクロマシニングのスケールに対し極めて大きいミリメートルオーダーの光学部品を高精度実装できる光学ベンチとして、**SU-8** を用いた厚膜樹脂構造による光学ベンチを考案した。また、光源や受光器の波長選択に用いる分光光学系について、**SiOB** 技術の応用による集積実装を可能とする、面内回転型アクチュエータを用いた **MEMS** 分光デバイスを開発した。

第四章では、開発した光学デバイスの各種機能の検証について述べる。**SU-8** を用いた光学ベンチについては、その形状や光学系の集積実装精度について述べる。**MEMS** 分光デバイスについては、面内回転型 **MEMS** アクチュエータの動特性と、**Si** マイクログレーティングの光学特性及び、これらを組み合わせた際の分光特性について述べる。

第五章では、光学デバイスをセンサシステムに組み込み、ガス濃度計測機能を実証した結果と、その評価について述べる。紫外吸収分光法とレーザラマン分光法によるガスセンサシステムを

開発した光学デバイスにより構成し、ガス濃度計測機能試験及びその評価を行った。SU-8 光学ベンチにより、従来の技術に対しセンシング部の大幅な小型化が実現され、また、光学系の集積化により、小型でありながら高い感度を有するセンサシステムが実現された。また、MEMS 分光デバイスの適用により分光光学系を容易に集積実装することが可能となり、小型且つマルチガス計測機能を有するセンサの実現に大きく寄与した。

第六章では、結論を述べる。



## 目 次

### 要旨

第一章 序論 .....	1
1.1 研究の背景 .....	1
1.2 本論文の目的と意義 .....	7
参考文献 .....	10
第二章 分光計測の原理と装置構成 .....	13
2.1 吸収分光法 .....	13
2.1.1 吸収分光法の原理 .....	13
2.1.2 吸収分光法を用いたガス濃度計測 .....	15
2.2 レーザラマン分光法 .....	17
2.2.1 レーザラマン分光法の原理 .....	17
2.2.2 レーザラマン分光法を用いたガス濃度計測 .....	20
2.3 小型マルチガスセンサに適用する計測原理と目標 .....	42
2.3.1 広帯域紫外光源を用いた吸収分光法 .....	42
2.3.2 パルスレーザを用いたラマン分光法 .....	43
2.3.3 研究開発の目標 .....	45
参考文献 .....	47
第三章 機能集積型微細光学デバイスの開発 .....	51
3.1 小型光学式マルチガスセンサの装置構成 .....	51
3.1.1 紫外吸収分光法を用いたガスセンサのシステム構成 .....	52

3.1.2	レーザラマン分光法を用いたガスセンサのシステム構成	54
3.2	厚膜樹脂構造体を用いたマイクロ光学ベンチの開発	57
3.2.1	光送受信光学系の配置と光学ベンチの構造	57
3.2.2	マイクロ光学ベンチの要求仕様	58
3.2.3	SU-8 厚膜樹脂構造体によるマイクロ光学ベンチの製作	60
3.3	面内回転型 MEMS グレーティングの開発	64
3.3.1	面内回転型 MEMS グレーティングの光学設計	66
3.3.2	面内回転型 MEMS アクチュエータの製作	70
3.3.3	Si マイクログレーティングの製作	72
	参考文献	74
第四章	機能集積型微細光学デバイスの性能評価	78
4.1	SU-8 光学ベンチによる光送受信光学系の集積実装	78
4.1.1	測長機能付き顕微鏡による構造体の加工精度評価	78
4.1.2	光学的手法を用いた構造体の加工精度評価	79
4.2	面内回転型 MEMS アクチュエータの動特性と Si マイクログレーティングの分光特性	82
4.2.1	Si マイクログレーティングの分光特性	82
4.2.2	MEMS 回転グレーティングデバイスの製作と動特性	86
	参考文献	90
第五章	光学デバイスを用いたマルチガス濃度計測	91
5.1	紫外吸収分光法を用いたガスセンサによるマルチガス濃度計測	91
5.1.1	装置構成	91
5.1.2	アンモニア及び二酸化硫黄ガスの検出	93

5.2 レーザラマン分光法を用いたガスセンサによるマルチガス濃度計測	95
5.2.1 装置構成	95
5.2.2 波長選択フィルタを用いたガス濃度計測	97
5.2.3 モノクロメータ光学系を用いたマルチガス計測	99
参考文献	102
第六章 結論	103

謝辞

本研究に関する業績



# 第一章

## 序論

### 1.1 研究の背景

ガス濃度計測による物質の検知及び定量化は、人々の安全・安心な社会の構築や、高度文明社会の維持・発展を支える極めて重要な基盤技術である。古くから、様々な手法を用いたガス濃度計測に関する研究開発がなされ、身近にはガスセンサという形態で、

- ・ 保安用(ガス漏れ警報, 火災検知, 毒性ガス検知等)
- ・ 自動車用(エンジン制御, 触媒機能監視, 車内換気等)
- ・ 大気環境用(大気監視, 汚染ガス監視, 気象観測等)
- ・ 室内アメニティ用(室内換気, エアコン制御, 料理補助等)
- ・ 産業生産用(燃焼制御, 反応監視, 包装工程監視, 発酵工程監視等)
- ・ 医療用(呼気チェック, 運動生理評価, 疾病発見等)

などの例にみられるとおり、幅広く応用展開されている<sup>[1]</sup>。このうち、近年特に注目されている分野におけるガス濃度計測の現状と課題について、以下に具体的事例を示す。

#### (1) 燃焼排気ガス中の大気汚染物質計測

発電所をはじめとする重油や石炭などの化石燃料を用いるプラントや、内燃機関を擁する設備では、燃焼排気ガス中に硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )や窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が発生する。これらの  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  成分は人体や環境に悪影響を及ぼす大気汚染原因物質であるだけでなく、一部はプラント設備の腐食原因にもなりうる。 $\text{SO}_x$  成分の大半を占める二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )は大気環境基準が条文化<sup>[2]</sup>され、排出量が管理されており、また、燃焼炉内における触媒作用によって  $\text{SO}_2$  から転化し生成される三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )<sup>[3]</sup>は、反応性が極めて高い腐食性ガスであるため、アンモニア( $\text{NH}_3$ )

注入による中和が行われている。NO<sub>x</sub>成分では、特に毒性の高いNO<sub>2</sub>に対し、同様に環境基準<sup>[2]</sup>が定められている。

これらのプラント等では、SO<sub>x</sub>及びNO<sub>x</sub>の大気放出を抑えるために、脱硫・脱硝装置が設置され、煙道内で毒性物質を回収すると共に、日本工業規格(JIS)に定められた分析方法、分析装置により濃度計測が行なわれている。表 1-1 に SO<sub>x</sub> 及び NO<sub>x</sub> の濃度計測にかかる JIS 規格を示す。

表 1-1 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> の計測方法及び計測装置に関する JIS 規格<sup>[4]-[9]</sup>

JIS 規格コード・名称	対象成分	計測手法
JISK0103 排ガス中の硫黄酸化物分析方法	二酸化硫黄(SO <sub>2</sub> ) +三酸化硫黄(SO <sub>3</sub> )	イオンクロマトグラフ法 沈殿滴定法 比濁法(付属)
JISB7981 排ガス中の二酸化硫黄自動計測システム及び自動計測器	二酸化硫黄(SO <sub>2</sub> )	溶液導電率方式 赤外線吸収方式 紫外線吸収方式 紫外線蛍光方式 干渉分光方式 定電位電解方式(付属) 炎光光度検出方式(付属)
JISB7952 大気中の二酸化硫黄自動計測器	二酸化硫黄(SO <sub>2</sub> )	紫外線蛍光方式 溶液導電率方式 電量方式(付属) 定電位電解方式(付属)
JISK0104 排ガス中の窒素酸化物分析方法	一酸化窒素(NO) +二酸化窒素(NO <sub>2</sub> ) または二酸化窒素(NO <sub>2</sub> )	各種吸光光度法 イオンクロマトグラフ法
JISB7982 排ガス中の窒素酸化物自動計測システム及び自動計測器	一酸化窒素(NO) +二酸化窒素(NO <sub>2</sub> )	化学発光方式 赤外線吸収方式 紫外線吸収方式 差分光吸収方式 定電位電解方式(付属)
JISB7953 大気中の窒素酸化物自動計測器	一酸化窒素(NO) +二酸化窒素(NO <sub>2</sub> )	化学発光方式 吸光光度方式

排ガス中の成分分析手法はサンプリングを経た化学分析的手法が主流であり、自動計測装置

では光学的計測手法が適用されている。また、近年では、非分散赤外線分析法(NDIR : Non Dispersive InfraRed)を用いたサンプリング形式の排ガス成分分析装置<sup>[10]</sup>や、波長可変半導体レーザー吸収分光法(TDLAS : Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)を用いた直接挿入型の排ガス成分分析装置<sup>[11],[12]</sup>などが実用化されている。

しかしながら、沈殿滴定法等の対象成分の捕集と化学分析を伴う手法では、測定箇所の選定或いは変更が比較的容易である一方で、連続的なモニタリングは極めて困難である。また、連続計測、自動計測を行う分析装置として現場に適用されている装置は、一般に数百万から数千万円オーダーの高価な製品であり、大型且つ高重量であるため可搬性はなく、設置箇所が限定される。

したがって、排ガス成分計測の分野では、複数種の成分を対象として、現状と同等の性能で連続・自動計測ができ、且つ小型・低コストなガスセンサへのニーズが恒常的に存在する。しかしながら、これらの要求を満たすことができる装置は未だ実現されていない。

## (2) 水素エネルギー利用の拡大に伴う水素ガス検知及び濃度計測

近年、世界的に水素エネルギー利用に向けた取り組みが加速されており<sup>[13]</sup>、我が国においても2011年1月、大手自動車メーカー、ガス事業者等13社により、燃料電池自動車(FCV : Fuel Cell Vehicle)の国内市場導入及び国内100箇所への水素供給ステーションの設置等に関する共同声明が発出され<sup>[14]</sup>、2016年現在、FCVの販売や商用水素ステーションの運用が徐々に開始されつつある。また、家庭用水素燃料電池によるコジェネレーションシステムの実証試験・導入やCO<sub>2</sub>排出を伴わない水素生成技術等に関する研究開発など、水素エネルギー利用に付随する各種実証研究や技術開発が精力的に進められている。

表1-2に水素ガスの諸特性を示す。水素は、爆発濃度が4~75%であり、アセチレンに次ぐ広い爆発濃度範囲を有する可燃性ガスである一方で、分子が小さく、拡散速度が速いため漏えいや他のガスとの混合が起きやすい<sup>[15]</sup>。そのため、水素エネルギー利用を推進する各種施策の中で、保安技術の確立に向けた水素ガス検知技術や水素ガスセンサの高度化に関する研究開発も活発

に行われている。表 1-3 に、現在主流とされている或いは、新たに開発が進められている水素ガスセンサの検知原理、特徴を挙げる。

表 1-2 水素ガスの諸特性(メタンガスとの比較)<sup>[15]</sup>

項目	単位	水素(H <sub>2</sub> )	メタン(CH <sub>4</sub> )
分子量		2.0158	16.043
比重	空気 : 1	0.0695	0.55
密度(大気圧, 20[°C])	[kg/m <sup>3</sup> ]	0.083	0.651
沸点	[°C]	-252.9	-161.5
粘度(大気圧, 20[°C])	[Pas]	8.8	10.8
熱伝導率(大気圧, 20[°C])	[W/mK]	0.182	0.034
発火温度	[°C]	572	580
爆発濃度範囲	[Vol.%]	4.0~75.0	5~15
爆轟濃度範囲	[Vol.%]	18.3~59	6.5~12
分子燃焼熱	[kJ/mol]	286	891
拡散係数 (大気圧, 20[°C], 空気中)	[m <sup>2</sup> /s]	6.1	1.6
最小着火エネルギー	[mJ]	0.02	0.28
最大燃焼速度(0.1[MPa])	[m/s]	2.65	0.4

表 1-3 水素ガスセンサの動作原理と特徴(※新技術)

名称	原理	検知濃度範囲例	特徴
熱線型半導体式 <sup>[15]</sup>	金属酸化物半導体表面上における水素の吸着に伴う電気伝導度の変化による検知。	0.1[ppm] ~2[Vol.%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高感度</li> <li>・水素選択性あり</li> <li>・応答~20[s]</li> </ul>
接触燃焼式 <sup>[15]</sup>	Pt,Pb 触媒による水素の接触燃焼に伴い発生する燃焼熱による検知。	1000[ppm] ~4[Vol.%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・比較的高感度</li> <li>・水素選択性なし</li> <li>・応答~10[s]</li> </ul>
気体熱電動式 <sup>[15]</sup>	水素と空気等基準ガスとの熱伝導度の差による検知。	1[Vol.%] ~100[Vol.%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・低感度</li> <li>・条件により水素選択性あり</li> <li>・応答~10[s]</li> </ul>

※熱電式 <sup>[16]</sup>	接触燃焼式と同様の検知原理だが、温度差の検出に熱電対(SiGe 薄膜)を使用。	100[ppm] ~3[%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高感度</li> <li>・水素選択性あり</li> <li>・応答~10[s]</li> </ul>
プロトン受容型 <sup>[17]</sup>	プロトン(H <sup>+</sup> )との接触による DPPP(ジピリジル・ピロロピロール誘導体)の抵抗値の減少による検知。	500[ppm] ~100[%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素選択性あり</li> </ul>
※薄膜透過光検知式 <sup>[18]</sup>	プロトン(H <sup>+</sup> )による PdWO <sub>3</sub> 薄膜の変色を透過光の強度変化として捉えることによる検知。	0.4[%]~	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素選択性あり</li> <li>・応答~10[s]</li> </ul>
※ボール SAW 型 <sup>[19]</sup>	水素による Pd 薄膜の弾性率変化を球状弾性表面波(超音波)の伝搬時間の変化として捉えることによる検知。	10[ppm] ~100[Vol.%]	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高感度</li> <li>・水素選択性あり</li> <li>・応答~10[s]</li> </ul>

従来の水素ガスセンサに対し新技術では、特に検知濃度範囲及び水素の選択性が向上しており、この点に市場ニーズの高さが伺われる。しかしながら、応答についてはいずれのセンサも概ね 10 秒程度またはそれ以上であり、保安設備の中核を担う可燃性ガスセンサとしてより高い応答性が求められているものの、十分な改善はなされていない。また、これらのガスセンサは素子そのものが発熱する、或いは内部に電極に相当する構造を有し、本質的に点火源となりうるため、実用にあたっては、防爆基準に対する何らかの方策が必要不可欠となる。

したがって、水素エネルギーの本格的な普及を前に、水素の選択性はもとより、応答が速く、点火源とならない方式のセンサが早急に求められている。

これらの事例のほか、医療分野における医療機器用の消毒薬液のマルチ成分濃度計測<sup>[20]</sup>、呼吸成分分析による予防診断や、工業分野における揮発性有機化合物(VOC)のモニタリング<sup>[21]</sup>、硫化水素(H<sub>2</sub>S)をはじめとする毒性物質の遠隔検知など、ガス検知技術へのニーズは多岐に亘る<sup>[22]-[24]</sup>。その多くは、現状をベースに、より高度な技術が要求されているものであるが、中には、現時点において有効な計測手法がなく、間接的な計測による評価や、定性的な評価にとどまっているため、早急な技術開発が求められているものもある。重要なことは、ガス濃度計測技術

へのニーズが、科学技術の発展や時代背景、現代に生じた様々な事件・事故などが反映され、新たに創出される点にある。即ち、検出対象成分として、現在では全く注目されていない物質に対し、突如ニーズが生じる可能性があり、今後新たに発見される物質を含めると、その可能性が尽きることはないと考えられる。

現在、一般に用いられるガスセンサの多くは、表 1-3 の例にもみられるとおり、センサを構成する物質と対象分子の接触によって生じるセンサ素子の物性変化に基づくものが主流であり、本論文では便宜的にこれらを接触式ガスセンサと呼称する。これに対し、対象分子に光を照射し、光-分子相互作用に基づく光学的応答を捉えることにより検知、或いは濃度計測を行う手法を同様に光学式ガスセンサと呼称し、表 1-4 において両方式のガスセンサの特徴を比較する。

表 1-4 接触式ガスセンサと光学式ガスセンサの特徴

検知方式	優位性	課題
接触式ガスセンサ	<ul style="list-style-type: none"> <li>小型(～数十 cm)</li> <li>低コスト(数万から数十万円)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>物質の特定が困難</li> <li>応答が遅い</li> <li>1 素子 1 成分計測</li> <li>1 点計測</li> <li>劣化等の自己診断が困難</li> <li>センシング部が点火源になり得る</li> </ul>
光学式ガスセンサ	<ul style="list-style-type: none"> <li>物質の特定可能</li> <li>高速応答</li> <li>マルチ成分計測可能</li> <li>空間分布計測可能</li> <li>劣化等の自己診断が容易</li> <li>非接触計測</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>大型(m オーダ)</li> <li>高コスト(数百から数千万円)</li> </ul>

接触式ガスセンサは、小型・低コストであり、これらの特徴がもたらす極めて大きなベネフィットが幅広い分野への普及に繋がっている。その反面、検知方式に起因する多くの課題を有し、特に物質の特定、マルチ成分計測への適用、応答性、防爆対策が必須であることに関しては原理的に解決が困難である。他方、光学式ガスセンサは、これらの課題を網羅的に解決することができる優れた特徴を有する。計測は光の送受信によってなされるため応答が速く、得ら

れる応答，即ちスペクトルの特徴によって，分子種と濃度の特定が同時に行え，マルチ成分計測も容易である。遠隔からの特定箇所の計測や，空間分布の計測が可能であり，必ずしもセンサを観測空間内に設置する必要がなく，境界が光学的に透明であれば，物体内部の計測も可能である。また，新たな対象成分への適用に関しては，接触式ガスセンサでは，対象分子に適合する物質を新たに見出すことが必要であるのに対し，光学式ガスセンサでは，多くの物質が何らかの光-分子相互作用を有することから，特異な例を除いては原理的な検知可能性を担保することができる。このように，機能的特徴のみを比較すると，光学式ガスセンサに圧倒的な優位性がある。しかしながら現状は，大型・高重量且つ高コストといったデメリットにより，応用分野が大きく制限され，光学式ガスセンサの優れた特徴が発揮されるのは，ごく限られた用途にとどまっている。

## 1.2 本論文の目的と意義

前節に述べた背景に照らし，本論文では，光学的計測原理に基づき，実用に耐えうる性能を有する小型・低コストなガスセンサの実現を目的とした。これによって，光学式ガスセンサの優れたモニタリング機能がより多くの用途に適用され，ガス濃度計測技術そのものが高度に底上げされることにつながる。そして，現在センシングが不可能とされている様々な用途におけるガス濃度計測の可能性が期待できる。

一般に，小型・低コスト化の実現には機能の減少や性能の低下を伴う。ここで，本論文の目的を遂げるための手段として，近年大きな躍進を遂げている MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)に代表されるマイクロマシニングに注目する。MEMS は，機械・電子・光・化学などの多様な機能を集積化した微細構造デバイスの総称であり，マイクロマシニングは，これらを製作するために用いられる半導体製造技術に基礎を置く微細加工技術である。

MEMS は以下の優れた特徴を有する。

- ・ 超小型( $\mu\text{m}$  オーダの要素部品， $\text{mm}$  オーダのデバイス)でありながら極めて高精度且つ

高品質な機構部品が得られる

- ・ 機能の微小化，並列化，集積化が容易である
- ・ 大量生産が容易である

MEMS は，自動車や携帯電話等に搭載されている圧力センサ，加速度センサ等，或いはプロジェクタに内蔵されているミラーアレイ等，さまざまな製品を小型化且つ高性能化，或いは高付加価値化するためのキーデバイスとして，既に多くの分野において実用化されている。しかしながら，ガスセンサの分野においては，前述の接触式ガスセンサに応用され，成果が挙げられている事例<sup>[25]</sup>があるが，光学式ガスセンサへの応用としては，マイクロマシニングによる光学系の集積化<sup>[26]-[28]</sup>や，自動車排ガス計測用のガスセンサへの MEMS 応用<sup>[29]-[31]</sup>などの事例があるものの，未だ研究段階であり，センサとして実用化されている例はない。その主な要因は，光計測と MEMS のスケールの不一致と，レンズやミラー等，多くの光学部品が高精度な研磨面を必要とすることである。センサを構成する光学系の形成と集積化にかかる全ての工程をマイクロマシニングで行うことにより，結果的に光学系の効率を犠牲にすることとなり，センサとして実用に耐えうる性能の実現が困難となっている。一方で，近年，寸法が数百  $\mu\text{m}$  から数 mm オーダの様々なマイクロ光学部品が製品化されている。

本論文では，光計測技術とマイクロマシン技術を融合させることで目的を達成するが，基本的な考え方として，一般的なマイクロマシニングのスケールに対し，数十倍以上にあたる mm から cm オーダのデバイスを開発し，センサへ適用することとした。これによって，汎用のマイクロ光学部品との組合せが可能となり，マイクロマシニングの高い寸法精度及び高品質な機構部と，マイクロ光学部品の良好な光学特性の両方を生かし，小型・低コストでありながら実用に耐えうる性能を有するデバイスの実現が可能となった。また，光計測技術として，観測領域，即ち光-分子相互作用の代表長さが mm から cm オーダのスケールとなる計測に対し，最適な手法を選定し，必要な性能を満たすことができる合理的な光学系配置を考案した。これら両者のアプローチにより，小型光学式マルチガスセンサを実現したことが本論文の主旨である。具体的には，紫外吸収分光法とレーザラマン分光法を原理とするガスセンサについて，効率的

な光送受信を実現できる光学系の集積配置を考案し、マイクロマシニングにより、これらの光学系を一切の調整なく高い位置精度で配置できる光学ベンチと、MEMS による駆動機能を有する分光デバイスを実現し、これらを用いた小型光学式マルチガスセンサを構築した。

以降、第二章では、光学的ガス濃度計測の手法として、吸収分光法とレーザラマン分光法の原理と、それぞれの原理を用いた具体的な計測手法や測定事例及び、本研究におけるこれらの原理の適正について述べる。

第三章では、本研究における光学デバイスの開発コンセプト及び、完成に至る設計・製作プロセスについて述べる。

第四章では、開発した光学デバイスの各種機能の検証について述べる。SU-8 を用いた光学ベンチでは、その形状や光学系の集積実装精度について、MEMS 分光デバイスについては、面内回転型 MEMS アクチュエータの動特性と、Si マイクログレーティングの光学特性及び、分光特性について述べる。

第五章では、光学デバイスをセンサシステムに組み込み、ガス濃度計測機能の実証試験を行った結果とその評価について述べる。

第六章では、結論を述べる。

## 参考文献

- [1] 三浦則雄：「化学レポート：現状と将来 ディビジョン 10, 分析化学, 1-4-6 ガスセンサー」, 日本化学会 (2010)
- [2] 環境省「大気汚染に係る環境基準」：<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- [3] O. B. Lapina, B. S. Bal'zhinimaev, S. Boghosian, K. M. Eriksen, and R. Fehrmann : “Progress on the mechanistic understanding of SO<sub>2</sub> oxidation catalysts”, *Catalysis Today*, Vol. 51, No. 3-4, pp.469-479(1999)
- [4] JISK0103 : 排ガス中の硫黄酸化物分析方法
- [5] JISB7981 : 排ガス中の二酸化硫黄自動計測システム及び自動計測器
- [6] JISB7952 : 大気中の二酸化硫黄自動計測器
- [7] JISK0104 : 排ガス中の窒素酸化物分析方法
- [8] JISB7982 : 排ガス中の窒素酸化物自動計測システム及び自動計測器
- [9] JISB7953 : 大気中の窒素酸化物自動計測器
- [10] 石田耕三：“総説 赤外線ガス分析計の開発”, *HORIBA Technical Reports, Review. No.32*, pp.60-65(2006)
- [11] 牟田研二, 田浦昌純, 近藤明生, 瀧田篤史, 浅海慎一郎, 加藤英治：“高速応答レーザー排ガス計測でのエンジン過渡域計測”, *三菱重工技報*, Vol.45, No.3, pp.10-14(2008)
- [12] 横河電機株式会社：“レーザーガス分析計 TDLS8000”, <http://www.yokogawa.co.jp/an/laser-gas/an-tdls-001ja.htm>
- [13] 経済産業省資源エネルギー庁：“水素社会の実現に向けた取組の加速” (2016)
- [14] TOYOTA Global Newsroom：“燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明”, [http://www2.toyota.co.jp/jp/news/11/01/nt11\\_0106.html](http://www2.toyota.co.jp/jp/news/11/01/nt11_0106.html) (2011)
- [15] 北口久雄：“水素用ガスセンサの現状と課題”, *水素エネルギーシステム*, Vol.30, No.2, pp.35-40(2005)

- [16] 申ウソク, 西堀麻衣子, 松原一郎: “熱電式マイクロガスセンサの開発”, プラズマ・核融合学会誌 Vol.87, No.12, pp.835-839 (2011)
- [17] 高橋宏雄, 芋田智彦, 水口 仁: “ピロロピロール顔料を用いた高感度水素ガスセンサー-プロトン受容型センサー”, 燃料電池, Vol.4, No.3, pp.37-40(2005)
- [18] 吉村和記, 仲野純章, 内梨 栄: “マグネシウム・パラジウム合金薄膜を用いた水素センサー”, 特開 2007-71547 号(2005)
- [19] 山中一司, 中曾教尊, 吹浦 健, 沈東演: “SAW を用いた水素センサーボール SAW センサー”, 精密工学会誌, Vol.73, No.8, pp.879-882(2007)
- [20] 古畑貞彦, 西村チエ子, 古山信明, 古橋正吉, 宮川 潤, 小澤 満, 宇佐美光司, 三澤 明, 唐沢 寛: “過酢酸・過酸化水素を用いた低温プラズマ滅菌法の有効性試験”, 日本手術医学会誌, Vol.21, No.2, pp.140-144(2000)
- [21] 榎本光紀: “有機溶剤使用職場におけるポータブル VOC モニタによる有機溶剤個人曝露測定”, 産業衛生学雑誌, Vol.48, No.6, pp. 214-220(2006)
- [22] Y. Li, C. Vancura, D. Barretino, M. Graf, C. Hagleitner, A. Kummer, M. Zimmermann, K.-U. Kirstein, A. Hierlemann, : “Monolithic CMOS multi-transducer gas sensor microsystem for organic and inorganic analytes.”, *Sens. Actuators B: Chemical*, Vol.126, No.2, pp.431-440(2007)
- [23] Masaaki. Sakaguchi, Masaichi. Sakaguchi, I. Hoshihara : “Development of New Catalytic Combustion Sensor for Breath Alcohol”, *J. CSJ*, Vol.51, No.156,, pp.129-133(2009)
- [24] Vladimir V. Plashnitsa, Sri A. Anggraini, Norio Miura, : “CO sensing characteristics of YSZ-based planar sensor using Rh-sensing electrode composed of tetrahedral sub-micron particles”, *Electrochem. Commun.*, Vol.13, No.5, pp.444-446 (2011)
- [25] フィガロ製作所株式会社: “MEMS タイプ半導体式ガスセンサ TGS8100”
- [26] 渡辺哲也, 平田隆昭, 蒲原敦彦, 藤村直之, 矢野哲夫, 手塚信一郎, 大山将也, 野田隆一郎: “シリコン MEMS ミラーを用いた波長可変面発光レーザー”, 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.130, No.5, pp.176-181(2010)

- [27] A. Q. Liu, X. M. Zhang : “A review of MEMS external-cavity tunable lasers”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol.7, No.1, R1-R13(2007)
- [28] R. F. Wolffenbuttel : “MEMS-based optical mini- and microspectrometers for the visible and infrared spectral range”, *J. Micromech. Microeng.*, Vol.15, No.7, S145(2005)
- [29] 鈴木健太郎, 岸 直輝, 野呂 誠, 原 仁, 渡辺哲也, 岩岡秀人 : “ガス濃度分光分析のための広帯域波長可変ファブリペローフィルター”, 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.123, No.10, pp.392-397(2003)
- [30] F. DiMeo,Jr., I. Chena, P. Chen, J. Neuner, A. Rorrhl, J. Welch : “MEMS-based hydrogen gas sensors”, *Sens. Actuators B: Chemical*, Vol.117, pp.10-16 (2006)
- [31] S. K. Hazra, S. Basu : “ High sensitivity and fast response hydrogen sensors based on electrochemically etched porous titania thin films”, *Sens.Actuators B: Chemical*, Vol.115, pp.403-411(2006)

## 第二章

### 分光計測の原理と装置構成

分光計測の基本的な方法は、光を物質に照射し、その透過光や散乱光の強度を波長の関数として得るものである。現在、微量成分或いは反応中間体の高感度検出はもとより、原子・分子のエネルギー準位や、時間・周波数標準等の物理基準、ライダーによる大気観測など、幅広い分野に応用されている。

ここでは、本論文において用いる吸収分光法及びレーザラマン分光法について、その原理と具体的な応用計測手法及び装置構成について述べる。

#### 2.1 吸収分光法

##### 2.1.1 吸収分光法の原理

図 2-1 に示すように、物質を光が通過するとき、物質を構成する分子によって光の吸収が生じる。入射光強度を  $I_0(\lambda)$ 、透過光強度を  $I(\lambda)$  として、両者の関係は Beer-Lambert の法則により、

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-n\sigma(\lambda)L} \quad (2-1)$$

と表される。ここで、 $n$  は被検ガスの分子密度、 $\sigma(\lambda)$  は吸収断面積、 $L$  は光路長である<sup>[1]</sup>。

分子 1 個に注目すると、光を吸収した分子がエネルギーの低い準位からエネルギーの高い準位に遷移することにより起こる現象であり、2 準位間のエネルギー差に相当する光のエネルギーのみにおいて吸収が起こる。このエネルギーに相当する波長が物質の吸収波長となる。

また、分子の吸収波長は、分子の電子運動、振動運動、回転運動それぞれに対応する領域に

現れる。図 2-2 に分子のエネルギー準位と吸収する光波長域の関係を示す。

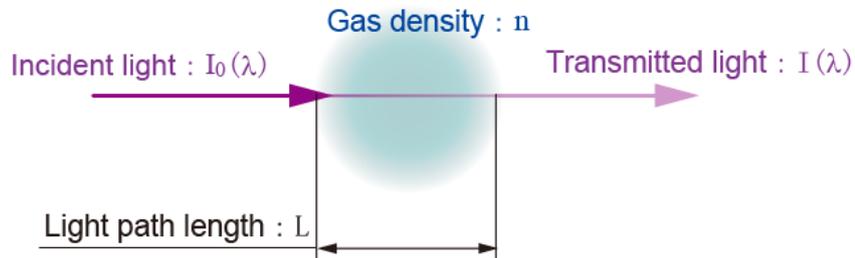


図 2-1 光吸収分光法の原理

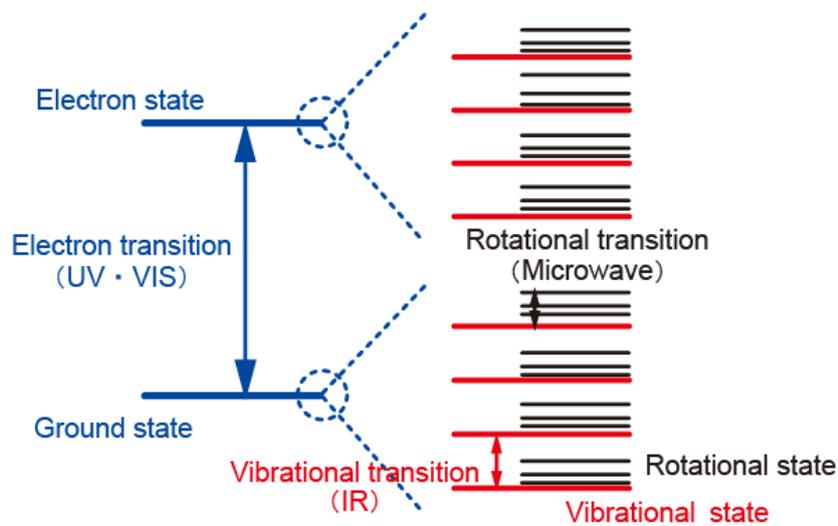


図 2-2 分子のエネルギー準位と吸収波長域

分子の電子遷移に伴う光吸収は、主に紫外から可視領域となり、振動、回転遷移についてはそれぞれ、赤外、マイクロ波領域となる。エネルギーの高い準位にある分子が存在する場合は入射する光によって誘導放出が起こるため、吸収と放射の合計された量が測定吸収量であり、その係数が吸収断面積である。これを式 2-1 に代入すると、

$$I = I_0 \cdot \exp\{\sigma(N_a - N_b)L\} \quad (2-2)$$

となる。ここで、 $\sigma$ は吸収断面積、 $N_a$ はエネルギーの低い準位にある分子の密度、 $N_b$ はエネルギーの高い準位にある分子の密度である。 $N_a$ と $N_b$ の比はボルツマン分布に従い温度により変化するため、吸収断面積は温度依存性を有する。紫外線から近赤外線における吸収を室温で取り扱う場合は、 $N_a \gg N_b$ であり、対象ガスの密度( $N=N_a$ )を求めることができる。

### 2.1.2 吸収分光法を用いたガス濃度計測

ここでは近年、吸収分光法を応用し微量ガス濃度計測に適用されている主な手法を挙げる。

#### (1) Cavity ringdown 分光法(CRDS : Cavity ringdown spectroscopy)

吸収分光法を用いたガス濃度計測を高感度に行うための基本的なアプローチとして、Beer-Lambert の法則に従い、光路長を拡張することが有効である。図 2-3 に示す CRDS は、2枚の低損失ミラーを正対させ、レーザ光をその光軸上で多重反射させることにより比較的小さな体積中において、数 km もの実効光路長を得る手法であり、高フィネス共振器内分光法の代表的な手法の一つである。共振器からの透過光は、共振器内の媒質の散乱・吸収による損失を反映しているため、これを観測することによりガス濃度計測が可能となる。

CRDS では、共振器内への入射光を遮断して、共振器内光強度の減衰から時定数を測定する。CRDS は現在、大気成分分析はもとより、呼気中成分分析等の医療用途に関する研究が盛んにおこなわれており、同位体分光やラジカル計測にも応用されている<sup>[2]-[11]</sup>。

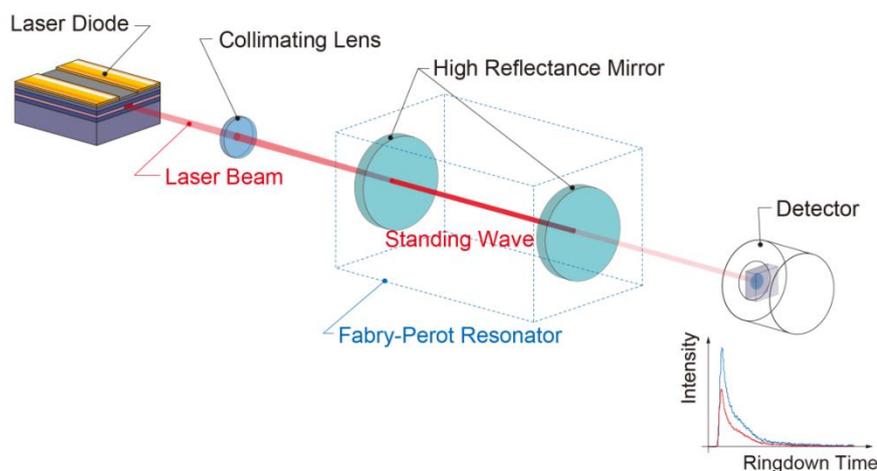


図 2-3 CRDS の光学系構成例

(2) 波長可変半導体レーザ分光法(TDLAS : Tunable diode laser absorption spectroscopy)

TDLAS は、シングルモードの狭帯域な半導体レーザを用いて、他の成分と干渉しない吸収スペクトルをレーザ光の発振周波数を掃引しながら測定する手法である。半導体レーザは、その特性として活性層の温度により発振波長が変化する。これを利用することで、温度制御により、数  $10\text{cm}^{-1}$  の範囲で発振波長を掃引することができる。また、半導体レーザへの注入電流により光出力を変化させ、合わせて活性層の温度変化に伴い発振波長を変化させることができる。この波長変化は  $1\sim$ 数  $\text{cm}^{-1}$  のオーダーである。

TDLAS は周波数分解能が高いため、多種ガスとの干渉による影響が非常に少なく、赤外活性である多くの分子に適用が可能であるという特徴がある。波長掃引は一般的に、数百 Hz 程度の周波数で行われ、ロックインアンプにより同期検波し、これを解析する。

TDLAS はこれまでに、大気計測をはじめとする多くの研究分野で応用されている<sup>[12]-[44]</sup>。現在では分子分光分析や、医療分野への応用、過酷環境下における排ガス成分測定装置とし既に製品化されている装置もある。

## 2.2 レーザラマン分光法

### 2.2.1 レーザラマン分光法の原理

図 2-4 に示すように、物質にレーザ光を照射すると、散乱するレーザ光と共に、ごくわずかではあるが入射光と波長の異なった散乱光が発生する。この現象はラマン散乱あるいはラマン効果と呼ばれている。図 2-5 に示すように、ラマン散乱光は、光子と分子との間でエネルギー交換がなされることによって発生する。このため、ラマン散乱光のシフト量は分子固有であり、表 2-1、図 2-6 に例示するように、照射するレーザ光の波長に対してガス種毎に違った波長に散乱光が現れる。また、ラマン散乱光の強度はレーザ光と作用する分子数によって決まるため、散乱光の強度からガス濃度を求めることができる。したがって、ラマン散乱光を分光計測することで、ガス種の同定と濃度の特定を同時に行うことができる<sup>[45]</sup>。

ラマン散乱光には照射レーザ光に対し長波長側に生じるストークス光と、同様に短波長側に生じるアンチストークス光があるが、本論文ではストークス光のみを用いる。

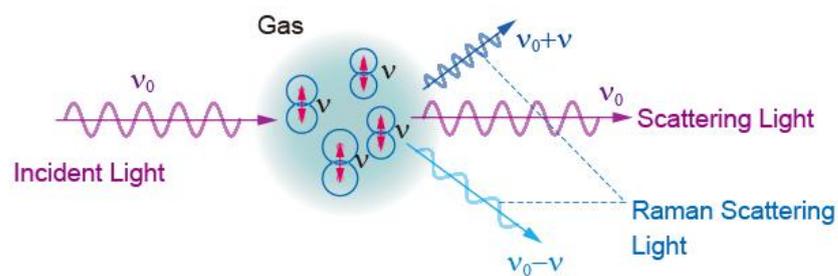


図 2-4 レーザラマン分光法の原理

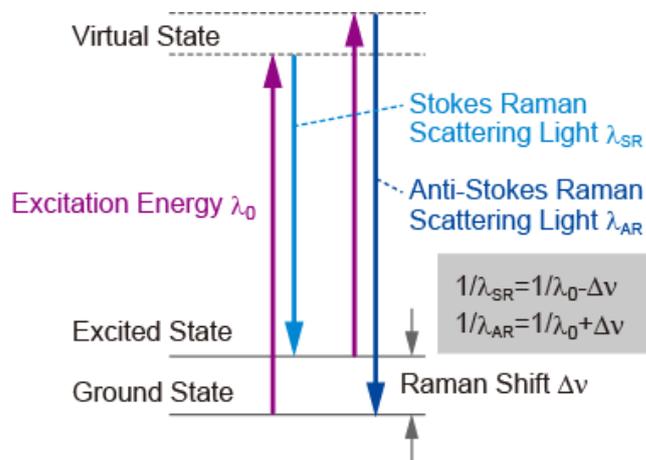


図 2-5 ラマン効果のエネルギー準位図

表 2-1 入射レーザー波長 355nm に対するラマン散乱光波長の例

Molecule	Raman Shift $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	Raman Wavelength $\lambda$ [nm]	Ratio of Raman Scattering Cross Section
O <sub>2</sub>	1556	375.4	1.6
N <sub>2</sub>	2331	386.7	1
CH <sub>4</sub>	2914	395.6	11.5
H <sub>2</sub>	4160	416.1	3.1

Excitation wavelength  $\lambda_0=355\text{nm}$

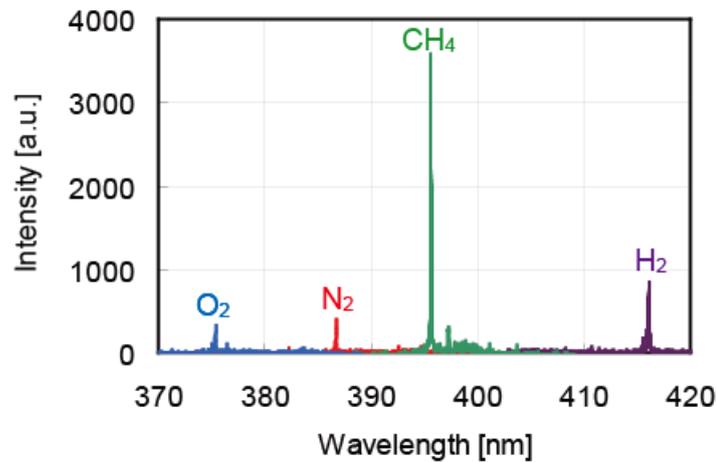


図 2-6 入射レーザー波長 355nm に対する分子のラマン散乱スペクトル例

一般的な光の吸収と放射は分子の励起準位のエネルギーに一致した波長で起こるが、ラマン散乱の場合は仮想準位で光のやり取りが行われるため、レーザー光の波長に制約がないことが特徴であり、レーザー光源の波長を任意に選定することができる。

ラマン散乱光強度は、ガス密度、ラマン散乱断面積、レーザー光強度に比例し、離隔距離の 2 乗に反比例する。ラマン散乱光を受光系によって集光して電気信号として測定する場合、信号強度は受光器入口におけるラマン散乱光強度、受光器の受光面積、受光素子の感度、受光系の光学的効率、レーザー光と受光系の視野の重なり具合に比例する。さらに、ラマン散乱光は指向性を持つため、レーザー光と集光系の配置が関係する。遠隔測定を行う場合は、大気や浮遊粒子によるレーザー光とラマン散乱光の消散を考慮する必要があるが、近距離のガスを対象とする場合はレーザー光とラマン散乱光の消散は無視できる。これらの関係を数式化すると、離隔距離  $L$  からのラマン散乱光の信号強度  $S(L)$  は、次式によって与えられる<sup>[45]</sup>。

$$S(L) = \gamma P k G \left( \frac{A}{L^2} \right) N \sigma \Delta L \exp\{-(\alpha_L + \alpha_R)L\} \quad (2-3)$$

ここで、 $\gamma$  は受光素子の光/電気変換率、 $P$  はレーザー強度、 $k$  は受光系の光学的効率(透過率や反

射率),  $G$  はレーザ光と集光系の光学的重なりと配置に関する関数,  $A$  は受光面積,  $N$  は分子密度,  $\sigma$  は後方ラマン散乱断面積(光源方向に戻ってくる散乱断面積),  $\Delta L$  は距離分解能,  $\alpha_L$  と  $\alpha_R$  はそれぞれレーザ波長とラマン散乱波長における消散係数であり, 可視光領域では通常は 0 として良い。

## 2.2.2 レーザラマン分光法を用いたガス濃度計測

ここでは, レーザラマン分光法を用いて著者らがこれまでに研究開発を行った計測技術の実例を挙げる。

### (1) ラマンライダによるガス濃度遠隔計測<sup>[45],[46]</sup>

ライダ(LIDAR : Light Detection and Ranging)はレーザレーダとも呼ばれる光を用いた遠隔計測技術である。一般的に知られるレーダ (RADAR : Radio Detection and Ranging) 計測では, 送信波として電波帯の電磁波を用いて対象物までの距離や方向を明らかにするが, ライダ計測では送信波に光の波長帯域の電磁波であるレーザ光を用いる。レーザ光の単色性や指向性をもって, 遠方にある物質までの距離及びその形状や濃度等の諸情報を遠隔計測するものである。

ライダの基本原理は, 観測空間にパルスレーザ光を照射し, 被検物質と光の間に生じる散乱, 吸収, 蛍光等の相互作用をライダエコーとして検出するものである。エコー信号として受信する相互作用の差異によって測定対象となる物質や得られる情報も異なり, 一般的には, エアロゾル, 水蒸気, 風速等の大気観測に用いられている。ここで, ライダ計測としては近距離となる 0~10m の範囲を観測対象とし, ガス種の特特定と濃度情報を得るためにライダエコーとしてラマン散乱光を捉えるシステムを製作することにより, 漏洩ガス等を遠隔から検知できる装置が実現できる。

ラマンライダによる遠隔計測において, 距離  $r$  の位置から得られるエコー信号強度  $P(r)$  は一般に 2-4 に示すライダ方程式によって記述される。

$$P(r) = P_L \frac{c\Delta\tau}{2} \eta_R \sigma_R N(r) \frac{A}{r^2} \xi(r) e^{-(\alpha_L + \alpha_R)r} \quad (2-4)$$

ここで  $P_L$  はレーザ出力,  $c$  は光速,  $\Delta\tau$  はレーザ光パルス幅,  $\eta_R$  はラマン散乱光の受光効率,  $\sigma_R$  は対象分子の後方ラマン散乱断面積,  $N(r)$  は距離  $r$  の位置における被検ガスの分子密度,  $A$  は受光面積,  $\xi(r)$  は視野重なり関数,  $\alpha_L, \alpha_R$  はレーザ波長とラマン散乱波長における消散係数である。

また, 近距離を対象とするために, 送信レーザ波長として, 人の目に入射しても角膜により吸収され網膜に集光しない紫外域又は赤外域の波長 (400~1400nm を除く波長域: アイセーフ波長) を用い, 且つレーザ照射による人体障害の基準値である最大許容露光量 (Maximum Permissible Exposure : MPE) を超えないようレーザ出力  $P_L$  を可能な限り抑え, 或いは適切な照射条件を選定した上で, ガス濃度計測に十分なエコー信号強度  $P(r)$  を確保しなければならない。

ライダシステムを構成する送受信光学系には主に図 2-7 に示す 3 つの形式がある。

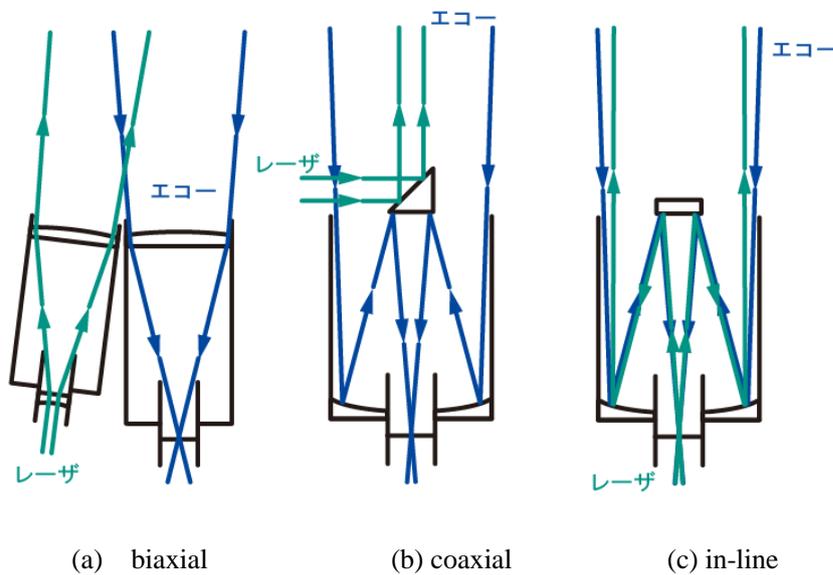


図 2-7 ライダ光学系の形式

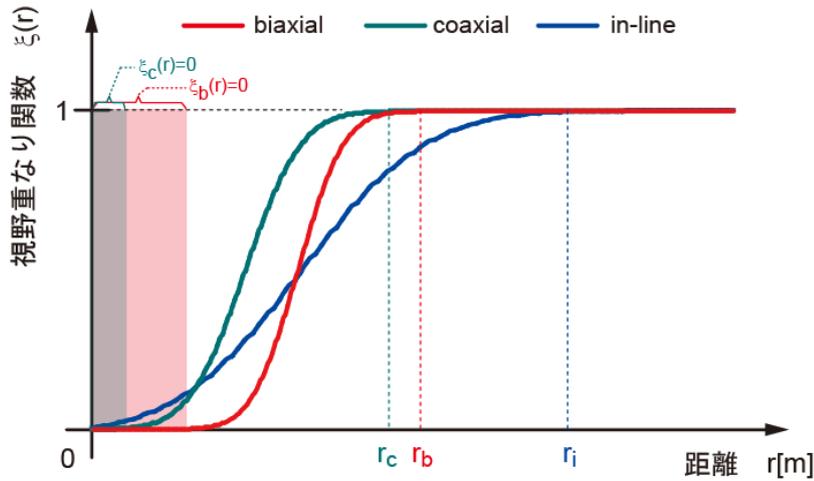


図 2-8 ライダ光学系各形式の視野重なり特性の例

光送受信に別々の光学系を使用する **biaxial** 型, 受信光学系視野の一部から送信光を出射する **coaxial** 型, 送受信に共通の光学系を使用する **in-line** 型の 3 種である。それぞれの形式は図 2-8 に示す視野重なり関数  $\xi(r)$  の特性や, ライダ光学系の構成に起因するメリット・デメリットがある。**biaxial** 型では受信光軸に対する送信光軸のなす角度に依存するブラインドエリア (図 2-8 中  $\xi_b(r)=0$ ) が生じる。これは送信光軸の角度を制御することで近距離まで観測することが可能となるが, 一定の距離を超えると, 送信光が再び受光系視野を外れるため, 観測領域が制限されることになる。光学系の構成としては比較的シンプルであるため構成が容易であり, 送受信系が独立していることから送信ビームに起因するノイズ成分が少ない特徴がある。**coaxial** 型では, 受光系視野角に依存する一定のブラインドエリアが生じる (図 2-8 中  $\xi_c(r)=0$ ) が, その後は送信ビームが受光系視野を外れることはない。光学系の構成としてはやや複雑となり, 受光系視野の中心からレーザ光を照射するため, 受光面積のロスや, ノイズが生じる。**in-line** 型は光送受信に同一の光学系を使用するため, 原理的には最近距離から  $\xi(r)$  が立ち上がりエコー信号の受信が可能となるため, 近距離観測用のライダシステムとして理想的な受信特性を示す。しかしながら, 光学系の構成は最も複雑であり高度な光学部品を必要とし, 受光光学系内を送信ビームが通過するため, 実質的には近距離に相当する領域に大きなノイズが発生する。これ

らの特徴から、ここでは、汎用性とノイズ低減の観点から優位性のある biaxial 型の構成を適用した。

ライダ方程式 2-4 において、ガス濃度  $N(r)$  を求める場合、レーザ出力  $P_L$  の時間変化及び、視野重なり関数  $\xi(r)$  と  $\alpha_L$ ,  $\alpha_R$  を含む減衰項の空間的变化を補正する必要がある。したがって、ここでは、大気雰囲気中における被検ガス濃度計測を想定し、大気中の窒素ガスによるライダエコーを同時計測し、両ガスの信号強度比から被検ガス濃度を求める。即ち、被検ガス（添え字  $x$ ）と窒素ガス（添え字  $N_2$ ）のラマンエコー信号比は式 2-4 に基づき

$$\frac{P_x(r)}{P_{N_2}(r)} = \frac{\eta_x}{\eta_{N_2}} \frac{N_x(r)}{N_{N_2}(r)} \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}} \quad (2-5)$$

と表すことができ、 $P_L$  及び  $\xi(r)$  が補正される。ここで、減衰項については、本装置の測定波長域において消散係数の値が十分小さいため 1 とおくことができる。また、受光効率比  $\eta_x/\eta_{N_2}$  は受信系の光学構成により決定される定数であり校正が可能、大気中の窒素濃度  $N_{N_2}$  は既知、ラマン散乱断面積比  $\sigma_x/\sigma_{N_2}$  は被検ガス種と用いる光学フィルタの特性により決定される定数である。

したがって、被検ガス濃度は

$$N_x = C \frac{P_x(r)}{P_{N_2}(r)} \quad (2-6)$$

$$C = \frac{\eta_{N_2}}{\eta_x} \frac{\sigma_{N_2}}{\sigma_x} N_{N_2}(r)$$

と表すことができ、両ガスの信号比により濃度を求めることができる。このように、同時計測により得られた両ガスの時間波形から、被検ガス濃度を求め、その空間分布を得ることができる<sup>[45]</sup>。

ラマン効果をガス計測に用いる場合の利点は、単一の光源で多種類のガス計測が可能となる点にある。一般にガス計測の手法として用いられる吸収分光法では、被検ガスの吸収線に一致した波長の光源を用いる必要があるが、ラマン効果を用いる場合はこのような光源の制約を受けけることはなく、マルチガス計測が容易に実現できる。ここではラマン効果が強く、他の手法

では濃度分布計測が困難である水素ガスを被検ガスとして機能検証を行った。

製作したライダーシステムの光学系構成を図 2-9、2-10 に外観を図 2-11 に示す。

送信系はパルスレーザとビームエキスパンダ、受信系はライダーエコーの受信光学系及び光検出器により構成される。パルスレーザは Nd:YLF レーザ (Spectra-Physics 社製 Explorer) を使用し、波長 349nm, 繰返し周波数 100Hz, パルスエネルギー 120 $\mu$ J, パルス幅 5ns で動作させた。照射ビームはビームエキスパンダによって外径 $\phi$ 2.5mm に拡大し、ビーム広がり角は 1mrad とした。本ライダーシステムのレーザ波長及び照射条件下における MPE は 40J/m<sup>2</sup> であり、実際に照射されるレーザ光のエネルギー密度は最大 24.5 J/m<sup>2</sup> であるため、本システムは人体に対する安全性が確保されている。

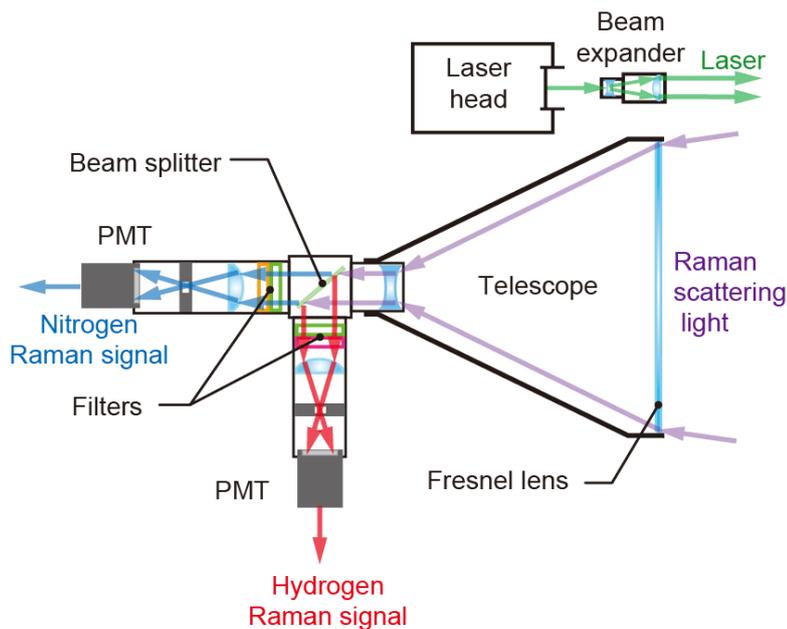


図 2-9 ライダシステムの光学系構成

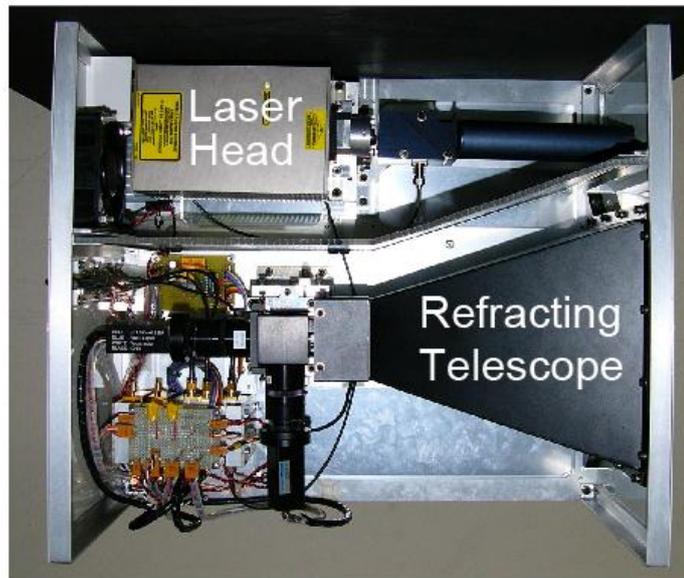


図 2-10 ライダ送受信光学系の構造

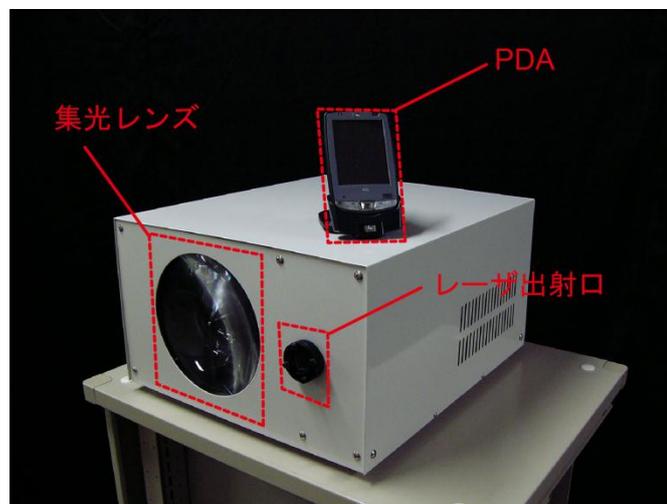


図 2-11 ライダ光学系外観

受信光学系はガリレオ式望遠鏡を用い、対物レンズとして口径 $\phi 170\text{mm}$ のフレネルレンズを使用した。フレネルレンズはアクリル製（三菱レイヨン社製アクリライト#000）であることから、装置の小型・軽量化に効果的である。集光したラマン散乱光は凹レンズで平行光とし、ピ

ームスプリッタで2分配され、干渉フィルタを通過することによって水素ガスと窒素ガスそれぞれのラマン散乱光を選択受光する。水素ガスのラマン散乱光透過フィルタは、中心波長407.5nm、半値全幅2nmである。窒素ガスのラマン散乱光透過フィルタは、中心波長380.9nm、半値全幅2nmである。ラマン散乱光選択用フィルタの直前にレーザの反射光や散乱光を遮断するラマンエッジフィルタ(349nmにおける透過率 $<10^{-6}$ 、360nm以上における透過率約95%)を配置した。フィルタを透過した光は凸レンズで集光され小型光電子増倍管(浜松ホトニクス社製R7400U)に導入される。光電子増倍管の前方に配置したピンホール口径により受光視野角を調整することができる。ピンホール径が $\phi 1.0\text{mm}$ の場合における受光視野角は約16mradである。製作したラマンライダの受光効率、窒素分子のラマン散乱波長(380nm)において0.1、水素分子のラマン散乱波長(408nm)において0.17である。

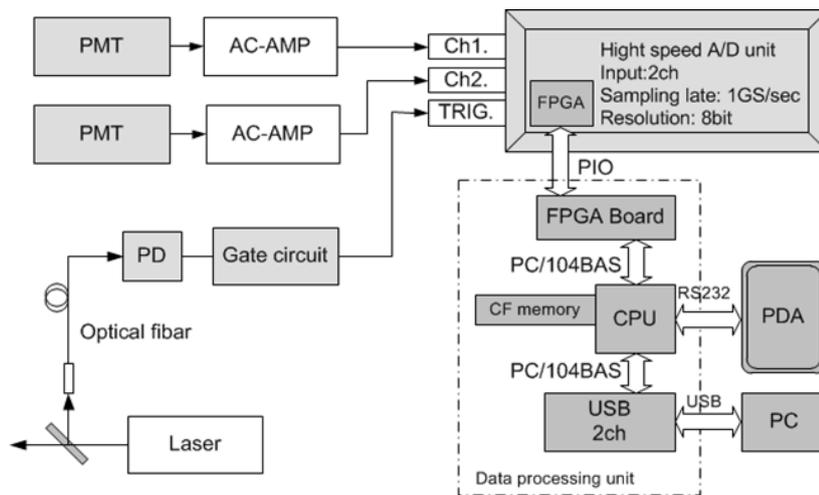


図 2-12 受光器及び信号処理系の構成

図 2-12 に本装置の信号処理系統図を示す。光電子増倍管で受光した窒素ラマン散乱光信号と水素ラマン散乱光信号は、レーザ光照射に同期してそれぞれ高速 A/D コンバータで取込み、演算処理の後、PDA 上に表示する。サンプリングトリガ信号は光ファイバで伝送されたレーザ光をピンフォトダイオードで受光し、ゲート回路によるパルス整形の後、A/D コンバータのト

リガチャンネルに入力される。

信号伝達に伴う遅延時間は光ファイバ長によって調整され、レーザ照射時を基準にラマン散乱光の時間波形が取得できる。取得したデータは平均化処理を行い、式 2-6 に基づき水素ガス濃度を算出する。平均化処理回数を 64 回とした場合の測定更新時間は 1 秒である。

まず、受信光学系のラマン散乱光強度受光特性を評価するため、50mm 角のガスセルに充填した既知濃度の水素ガスのラマン散乱光強度を測定した。水素ガスの密度はガスセル内の充填圧力を調整することで変化させた。実験配置を図 2-13 に示す。

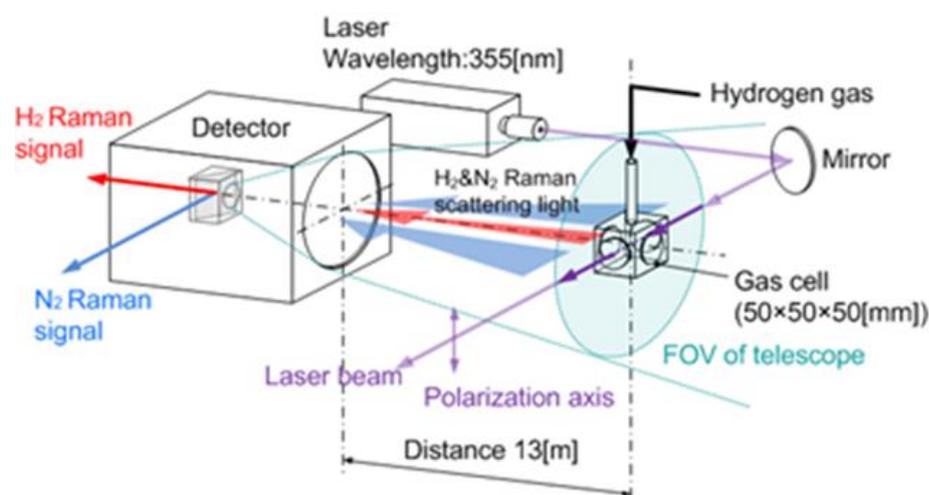


図 2-13 ガスセルを用いたラマン散乱光強度測定実験配置

ここでは、レーザ光をミラーで反射しガスセル内を通過させ、大気中の窒素ガ斯拉マン散乱光強度とガスセル内の水素ガ斯拉マン散乱光強度をレーザビームに対し 90° の方向から測定した。ラマン信号強度はオシロスコープ (Tektronix 社製 DPO7104) で同時測定し、平均化処理回数は 64 回とした。レーザ光の偏波面は地面对し垂直方向とし、ガスセルと集光系の離隔距離は 5m である。実験結果を図 2-14 に示す。横軸の水素ガス濃度はガスセル内密度を大気中の体積%濃度に換算した値で、縦軸は測定した水素ラマン信号強度と窒素ラマン信号強度の比である。

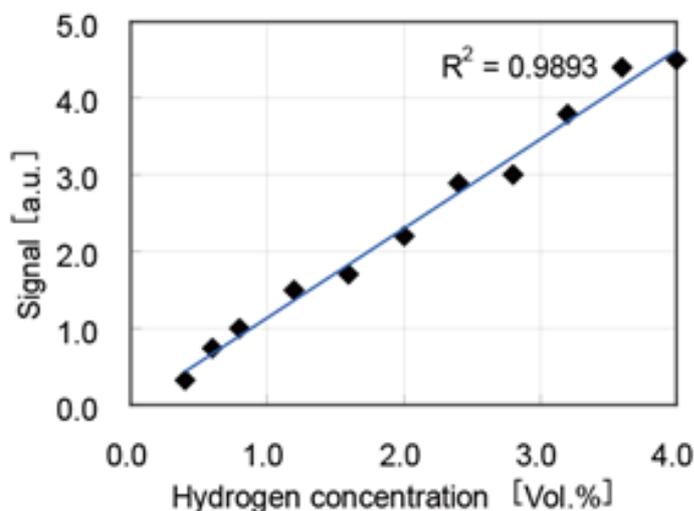


図 2-14 水素ガス濃度とラマン信号比の相関

図 2-14 に示すように、水素ガス濃度に対する両ガスの信号強度比は濃度 4% 以上について良好な線形性を示し、その相関係数は  $R^2=0.9977$  であった。測定下限である水素濃度 4% についてみると、その信号対ノイズ比は 1.5、線形近似直線からのずれ（誤差）は約 20% であった。この誤差は主としてオシロスコープの電圧分解能に起因している。水素ガス濃度 4% においてオシロスコープの電圧分解能による測定値の潜在的な不確かさは約 10% となり、低濃度域において電圧分解能が測定値の確度に大きく影響する。したがって、測定前段において信号を増幅し、電圧分解能に起因する誤差の影響を低減することで低濃度域における測定精度の向上が期待できる。また、他の誤差要因として強度比を求める除算では相殺されない微弱なランダムノイズの影響も考えられる。主なノイズ源はレーザの電源であり、フィルタ等によるノイズの除去、あるいは平均化処理回数を増やすことで測定精度の向上が可能であると考えられる。

次に水素ガスを大気中に放出してライダエコー強度を測定した。実験配置を図 2-15 に示す。

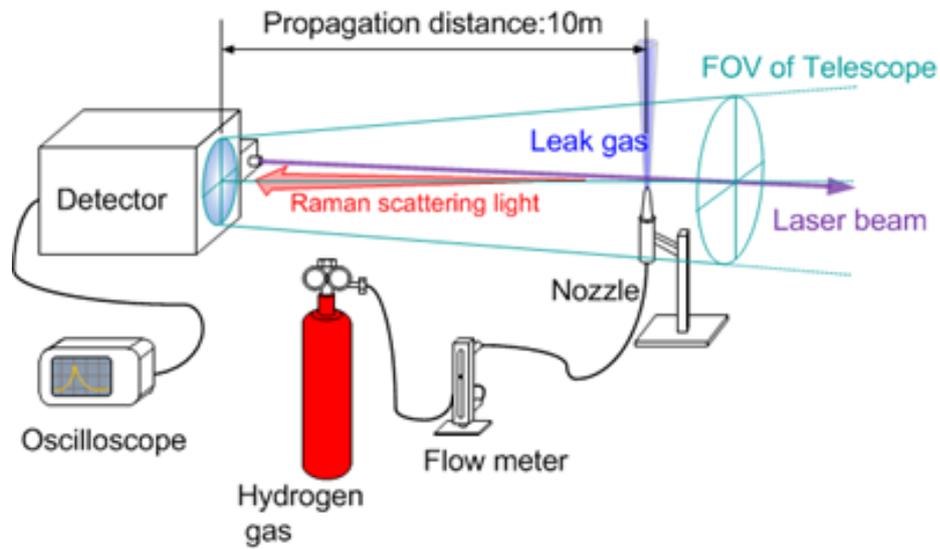


図 2-15 漏洩水素ガス濃度計測実験配置

背圧 0.2MPa の水素ガスを 10m の遠隔に設置した直径 5.5mm のノズル（日酸 TANAKA : 3011 火口 No.3）から大気中に放出した。放出量は流量計により調節した。レーザ光は受光系光軸に対し 200mm の位置から出射し、水素ガス放出口の直上 30mm の位置を通過させた。レーザ光軸と集光光軸を 10m の距離で交差させ、集光系のフォーカス位置は無限遠とした。また、測定は無風状態で行い、ライダエコーはオシロスコープで測定した。平均化処理回数は 64 回である。

本実験によって得られたラマン信号波形を図 2-16、得られた水素ガス濃度を図 2-17 にそれぞれ示す。

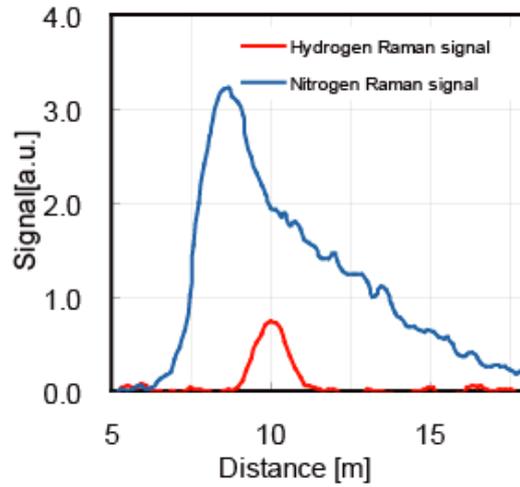


図 2-16 大気中の窒素ガス及び放出した水素ガスによるラマン散乱光の時間波形

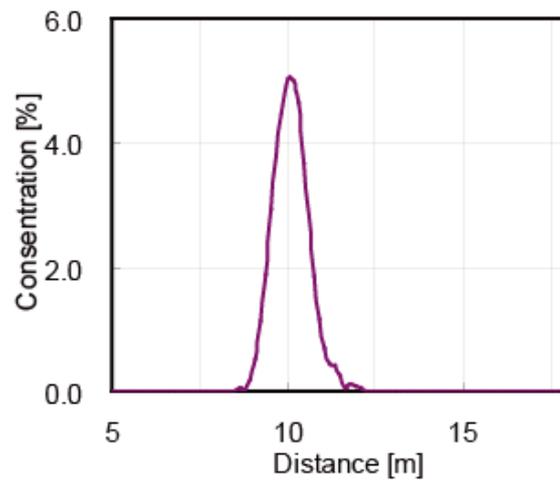


図 2-17 水素ガス濃度空間分布

図 2-16 において、大気中に均一に存在する窒素ガスのラマン信号は近距離では観測されず、6m の距離から増加、8m で最大値を取り、それ以降は徐々に減少する。距離 6m までは、レーザー光パルスが受光系の視野に入らないためにエコー信号が観測されないブラインドエリアである。また、レーザー光パルスが受光系視野内に入ってきて、視野中心から外れた位置からのラマン散乱光はピンホールにより一部遮断され、受光素子に到達する光量は少ない。レーザー光パルスが受光系視野の中心に近づくにつれて、ピンホールを通過するラマン散乱光量が増加しエコー

一信号強度は強くなる。そしてレーザ光パルスが進行し、受光系視野中心から外れてくると上述の理由でエコー信号強度は減衰する。この特性が視野重なり関数 $\xi(r)$ である。さらに、発生したラマン散乱光は距離の2乗に反比例して減衰するため、遠方の信号程弱くなる。これらの重ね合わせによって、ライダエコーの強度分布が決まり、この特性は同じ位置にある水素ガスのラマン信号にも同様に反映される。本例では、図 2-17 に示すように、10m 先における約 5%の水素ガスが計測されている。

このように、ラマンライダ計測により、10m 先における漏洩水素ガスの濃度計測が可能であることが検証された。

## (2) ラマンイメージングによるガス流の可視化と空間濃度分布計測<sup>[47]</sup>

ガス漏洩拡散特性等の研究においては、様々な理論や経験則から提案された計算式或いは数値流体力学によって水素ガスの挙動やその濃度分布のシミュレーションと実証実験が行われているものの、得られる実験結果は接触式ガスセンサの特性により大きく制限され、時間的および空間的に連続した分布をもつ測定値との比較による検証は困難な状況にある。

また、気体の可視化技術としては、PIV (Particle Image Velocimetry : 粒子画像流速測定法)による速度分布の計測や Rayleigh 散乱, LIF(Laser Induced Fluorescence : レーザ誘起蛍光法)を用いた可視化技術等の研究がなされ、気体の挙動観測に広く応用されている。しかしながら、これらの手法は、観測空間における雰囲気ガス成分に測定精度が大きく影響されることや、対象分子に適切な波長域の吸収線と放射遷移がなければならぬなど、実用にあたり一定の制限がある。これに対し著者らは、気体の流れにレーザ光を照射し、気体分子から生じるラマン散乱光を画像として取得することにより、流れの可視化及びその空間濃度分布を計測する技術を確立した。

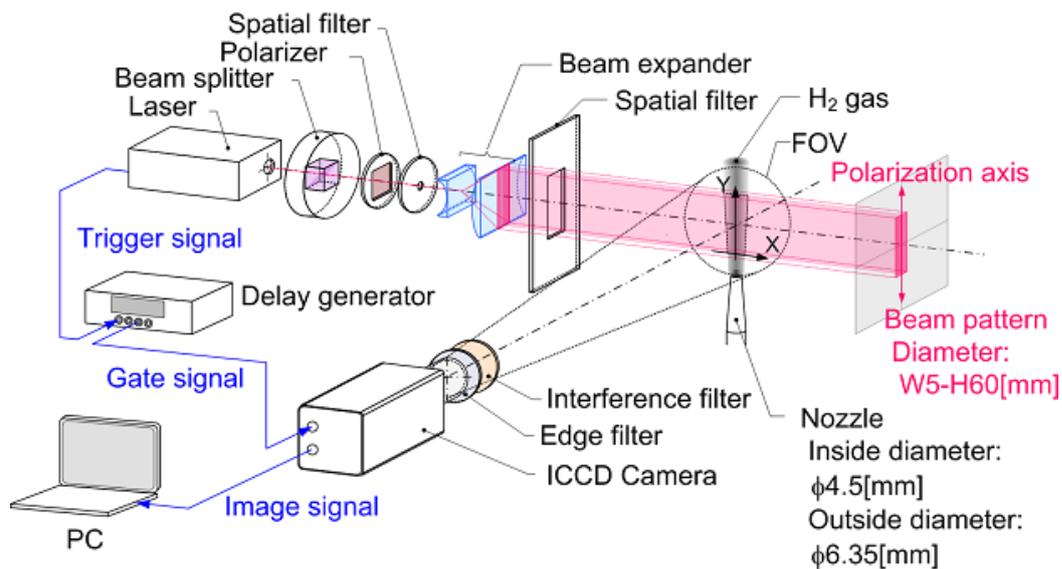


図 2-18 ラマンイメージングの装置構成例

表 2-2 ラマン散乱法による水素計測に用いた Nd:YAG レーザと ICCD カメラの主な仕様

Flash lamp pumped Nd:YAG Laser	
Wavelength	354.7nm
Pulse energy	25mJ
Pulse width	4nsec
Power drift	3%
Repetition rate	20Hz
ICCD camera	
Image dimension	512×512 pixels
Resolution	16bit

ラマン散乱光を画像として捉える実験装置の構成を図 2-18 に示す。光源に使用した Nd:YAG レーザ (Quantel 社製 Brilliant) と撮影に用いた ICCD カメラ (Princeton Instruments/ACTON 社製 PI-MAX) の主な仕様を表 2-2 に示す。

レーザ光は偏光ビームスプリッタ、1/2 波長板、ピンホール、ビームエキスパンダ、スペイシャルフィルタを通過して観測空間に照射される。観測領域から発生するラマン散乱光はレーザ照射光軸に対して直角方向から狭帯域の光学バンドパスフィルタと集光レンズを通して ICCD カメラで撮影される。

照射レーザ光のエネルギーは偏光ビームスプリッタによって調整した。ラマン散乱光は光源の偏波面に対し垂直方向に強く散乱されることから、波長板を用いてレーザ光の偏光方向を地面に対し垂直に調整した。また円形のスペイシャルフィルタを介すことで、ビーム外周部の散乱光成分を除去し、シリンドリカルレンズ 2 枚で構成されるビームエキスパンダと長方形型のスペイシャルフィルタによってビームパターンをシート状に整形した。ビーム外形は観測領域において水平方向 5mm, 垂直方向 60mm である。

ラマン散乱光の集光には焦点距離 105mm, F 値 4.5 の紫外カメラレンズを用いた。集光レンズ前段には狭帯域の干渉フィルタを配置し、窒素ガスあるいは水素ガスのラマン散乱光を選択した。窒素ガスのラマン散乱光測定には中心波長 386.5nm, 半値全幅 1.0nm のフィルタを、水素ガスのラマン散乱光測定には中心波長 416.5nm, 半値全幅 1.0nm のフィルタをそれぞれ使用した。使用した干渉フィルタの透過波長特性と、大気圧における水素分子及び窒素分子のラマンスペクトルを図 2-19 に示す。干渉フィルタを用いてラマン散乱光を選択受光する場合、両分子のラマン散乱断面積比はフィルタ透過波長領域内におけるラマン散乱光の積分値に相当する値を用いる必要がある。両分子のラマンスペクトルによれば、ピーク値における比は $H_2:N_2=3.1:1$ となり、文献値とほぼ一致する。一方、積分値における比についてみると 3.7:1 となっている。

一般に、ラマン散乱光は極めて微弱であるため、計測の際に励起レーザ光による散乱光や照明光など外乱光の影響が問題となる。ここでは、レーザ光による迷光を遮断するために受光レンズ後段にラマンエッジフィルタ（レーザ波長透過率 $<10^{-6}$ , ラマン散乱光波長透過率 $>95\%$ ）を配置した。また遅延信号発生装置（Stanford Research Systems 社製 DG535）により ICCD カメラのシャッター開放のタイミングをレーザ発振の Q スイッチ信号に同期させ、ICCD の露光時間を 10ns とすることで外乱光の影響を低減した。

本実験では、ラマン散乱光画像の取得と同条件下でシャドウグラフを取得した。シャドウグラフ法は、一般に流れの巨視的な状態を可視化するために用いられる。不均一な濃度分布をもつ流れに対し光波を照射することによって、濃度差に相当する屈折率の違いが像となって投影される。したがって、原理的にシャドウグラフ画像から流れ場の濃度分布を計測することも可能とされているが、定量化が難しいのが現状である。ここでは、シャドウグラフ画像を水素ガス流の定性的な挙動の観測と、ラマン散乱光画像から得られた濃度分布情報との比較に用いた。シャドウグラフ取得時における実験配置を図 2-20 に示す。前述のビームエキスパンダによって整形したレーザ光を凹レンズにより拡大し、水素ガス流透過の後スクリーン上にシャドウグラフを投影した。これを光源のパルス発振と同期した CCD カメラにより撮像し、シャドウグラフ画像を取得した。この時、水素ガスは背圧 0.2MPa としてノズル (内径 $\phi$ 4.5mm) から放出した。

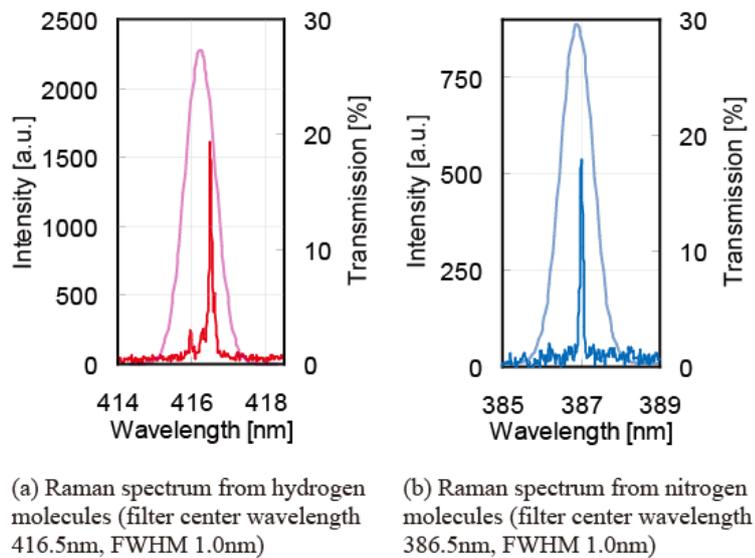


図 2-19 本実験に用いた干渉フィルタの透過波長領域とラマンスペクトル

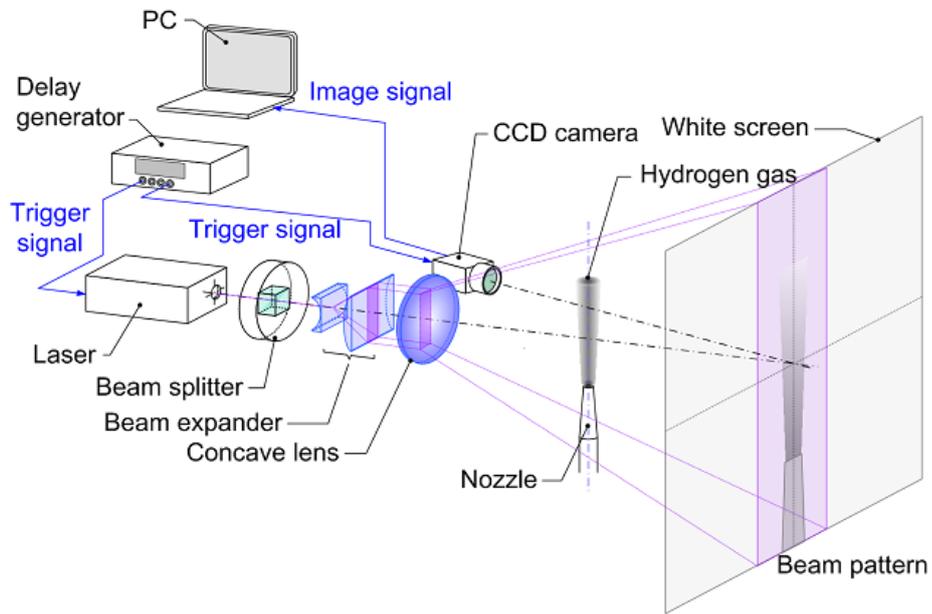


図 2-20 シャドウグラフ法実験配置

ラマン散乱光強度分布測定においては、レーザ光強度分布の均一性が濃度測定結果の信頼性に強く反映される。水素ガス流の観測に先立って、大気中の窒素ガスのラマン散乱光画像を取得することでレーザ光強度分布の均一性を評価した。得られた大気中窒素ガスのラマン散乱光画像を図 2-21 に示す。取得画像はレーザパルス 1500 ショットの積算画像である。

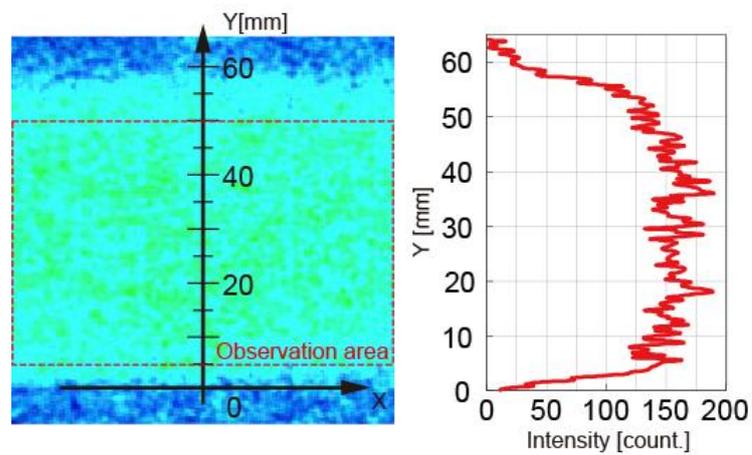
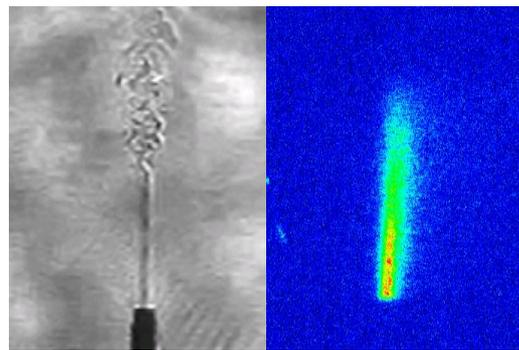


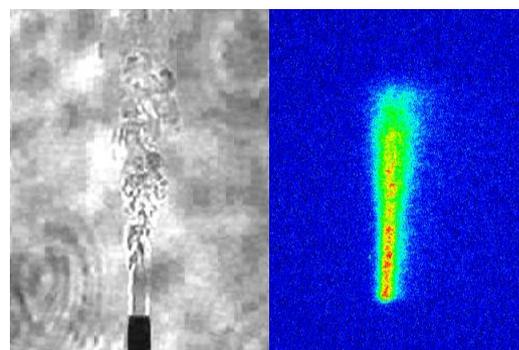
図 2-21 大気中における窒素ガスのラマン散乱光画像と信号強度の空間分布

図 2-21 に示すように、レーザ照射領域は Y 軸（垂直）方向に 0～60mm であり、ラマン散乱光領域では背景領域に対して十分な強度の信号が観測されている。これは、図 2-18 に示した実験系において大気中の窒素ガスのラマン散乱光を捉えることができ、且つ外乱光を遮断するフィルタ等が十分に機能していることを示している。また、Y 軸 5～50mm のラマン散乱光領域では比較的均一な強度分布が得られている。大気中に一様に分布する窒素ガスに対し、ラマン散乱光強度が均一な強度分布を示すことは、励起レーザ光の強度分布が同様に均一性を保持していることを示している。

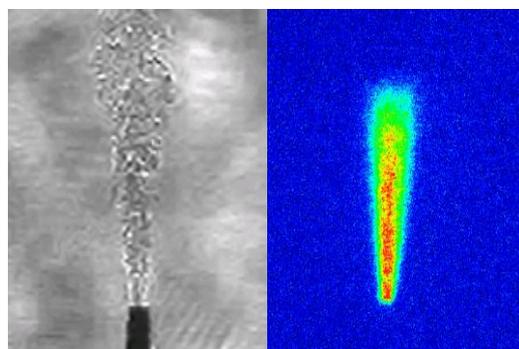
レーザ光の強度分布を均一にする場合、ビームの横方向電磁界分布（横モード）が大きく影響する。ここでは、レーザ光の横モードをマルチモードで発振させ、積算回数をパルス 1500 ショットとすることで均一性を確保した。また、レーザ光の強度分布が比較的均一な領域（図中 Y=5～50mm の範囲）を水素ガス流の観測に用いた。



(a) 10[lit/min]



(b) 20[lit/min]



(c) 50[lit/min]

図 2-22 水素ガス放出量を変えた場合のラマン散乱光画像(右)とシャドウグラフ画像(左)

次に、得られたラマン散乱光画像から水素ガス濃度の空間分布について評価した。ノズル直上を原点として、レーザ光軸方向を X 軸，水素ガスの流れ方向を Y 軸とした。Y 軸方向の観測範囲はレーザ光外形の 60mm に相当し、画素数では 160Pixel となる。前述のとおり空間濃度分布の評価については光源の強度分布が比較的均一な Y=5~50mm の領域を対象とする。

図 2-22 におけるラマン散乱光画像は、励起レーザー光の強度分布が空間的に反映され、さらに受光光学系による幾何光学的効率や透過率等の影響による光損失と、ICCD カメラに内蔵されるイメージンテンシファイアによる離散的なノイズ成分が重畳する過程を経て得られたものである。したがって、ここでは以下の手法により水素ガスの空間濃度分布を評価した。

まず、イメージンテンシファイアによるノイズ成分を除去するために取得画像に空間的な平滑化処理を適用した。平滑化処理としては一般的にカーネルの各要素が同じ値をとる移動平均フィルタと、カーネルの中心をピークとして周辺に向かってガウス分布の値をとるガウシアンフィルタがある。前者はノイズの除去と共に画像全体のぼけ、即ち空間分解能の低下が問題となる。後者は、画像の高周波ノイズ成分を除去する一方で、空間分解能の低下は抑えられるという特徴がある。したがって、ここではガウシアンフィルタを用いて画像の平滑化を行うこととした。また、平滑化領域の設定も空間分解能に影響する。ここでは、 $3 \times 3$  画素と  $5 \times 5$  画素のカーネルをラマン散乱光画像へ適用し、その妥当性を評価した。図 2-23 に用いた各カーネルのパラメータを、図 2-24 に適用画像例を示す。

$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{1}{16}$
$\frac{2}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{2}{16}$
$\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$	$\frac{1}{16}$

$\frac{1}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{6}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{1}{256}$
$\frac{4}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{4}{256}$
$\frac{6}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{36}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{6}{256}$
$\frac{4}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{24}{256}$	$\frac{16}{256}$	$\frac{4}{256}$
$\frac{1}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{6}{256}$	$\frac{4}{256}$	$\frac{1}{256}$

a) Dimension of  $3 \times 3$                       (b) Dimension of  $5 \times 5$

図 2-23 各ガウシアンフィルタのパラメータ

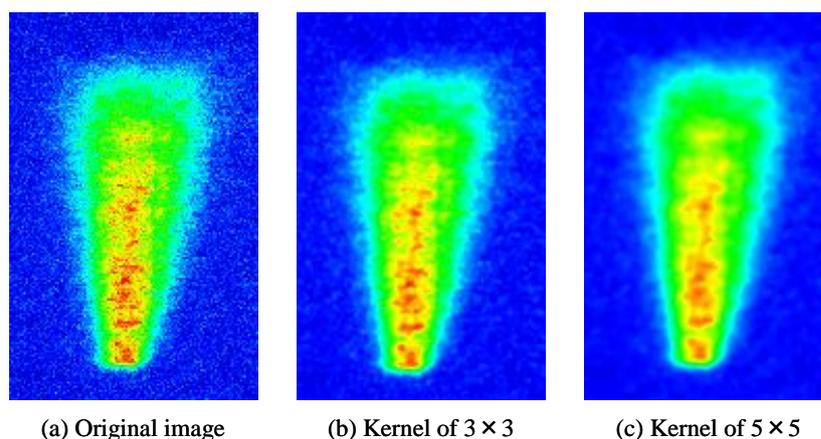


図 2-24 ガウシアンフィルタの適用画像例

図 2-23 に示すとおり，ガウシアンフィルタの各要素はその和が 1 となるように重み付けされており，フィルタの適用は各信号の中心強度を低下させ分布範囲を拡大することに相当するが，画像全体としての輝度は適用前後で変化しない。図 2-24(a)についてみると，背景領域においても離散化した輝点を確認される。これは前述のイメージインテンシファイアによるノイズ成分であり，熱雑音により発生した光電子が増倍され輝点として画像に反映されたものである。このイメージインテンシファイアによって発生するノイズは，同様に水素ガス分布領域の輝度にも重畳されている。これに対し，図 2-24(b)及び(c)についてみると，平滑化処理を適用することで離散した輝点が大きく減少し，輝度の分布をより連続的に観測できることがわかる。またノイズ成分が減少している一方で，輝度の分布状態の特性は保持されている。平滑化領域別に比較すると， $3 \times 3$  のカーネルを適用した画像(b)に比べ  $5 \times 5$  のカーネルを適用した画像(c)は全体的により滑らかな分布が捉えられているものの，水素分子の分布領域との境界がぼやけていること，即ち空間分解能が低下していることがわかる。したがってここでは，ノイズ除去機能と空間分解能のバランスをとり平滑化領域  $3 \times 3$  画素を用いることとした。

次に，窒素分子及び水素分子のラマン散乱断面積比（上述  $\text{H}_2:\text{N}_2=3.7:1$ ），各分子のラマン散乱波長における受光光学系の透過率及び受光素子の量子効率から，大気中の窒素濃度を 80%，水素ガスの圧力が大気圧であると仮定して本測定系における濃度換算定数を定めた。そして，

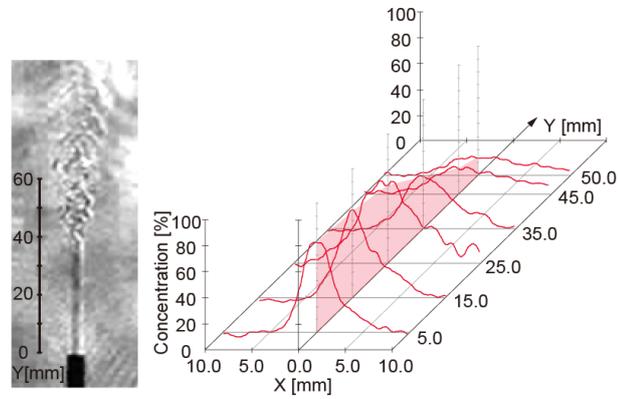
取得した水素ガスのラマン散乱光画像における各画素の輝度値と、図 2-21 に示した大気中における窒素ガスのラマン散乱光画像の平均輝度値との比に、得られた定数を乗じる演算処理を観測領域全体に亘り適用することで水素ガス流の空間濃度分布を求めた。本手法によりノズル中心直上における水素ガス流の濃度を求めたところ 99.6%となった。

以上の手法をもとに、図 2-22 に示したラマン散乱光画像から得られた各放出量における水素ガス流の空間濃度分布を図 2-25 に示す。

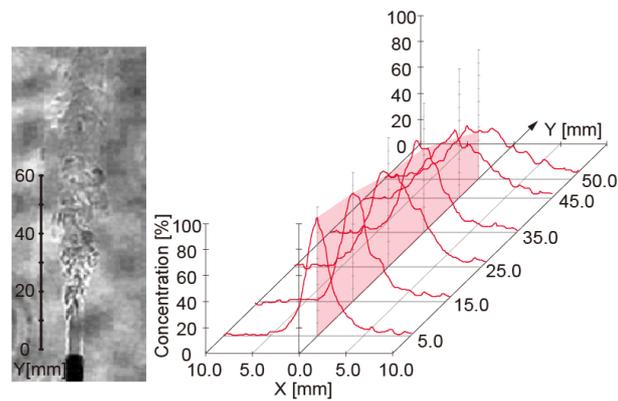
図 2-25 のとおり、シャドウグラフ画像とラマン散乱光画像から得られた空間濃度分布を比較することで、各流れの状態におけるガス流内の濃度の変化を定量的に評価することができる。まず、ガスの流れ方向（図中 Y 方向）についてみると、層流が支配的な流れの場合(a)では、放出口から 35mm の位置まで 50%以上の比較的高濃度を維持し、その後速やかに水素分子は大気中へと拡散し、50mm の位置では濃度は 10%程度まで低下している。流れが乱流へ遷移する状態(b)では、放出口から 35mm の位置においても濃度 70%以上を維持しており、高濃度領域が拡大している。さらに、乱流が支配的な流れ(c)では放出口から 35mm の位置において濃度 80%、50mm の位置においても濃度 50%程度となり、観測領域内全体に亘り高濃度を維持していることがわかる。次に各位置におけるレーザ光軸方向（図中 X 方向）のガス濃度分布についてみると、放出量 10lit/min (a)ではノズル上方 5mm の位置においても濃度 10%以上の水素ガスの分布幅が 8mm と広く、放出直後から X 方向へ広く拡散していることがわかる。一方、放出量 50lit/min(c)について、ノズル上方 5mm の位置における濃度 10%以上の水素ガスの分布幅は 6mm であり、流れ方向への分子の移動が支配的となり、従って X 方向への拡散が抑えられ放出口から離れた高い位置まで中心部の高濃度領域が維持されていることがわかる。また、乱流領域においては中心部にいくつかのピークを持つ広い高濃度領域が形成され、その後大気中へ広く拡散していることがわかる。

また、シャドウグラフではガス流の空間的な屈折率の変化を観測しているため、濃度勾配が小さい領域のガス流は視認が困難である。例えば図 2-25(a)の画像上は放出口上方 5mm の位置においてノズル口径に相当する幅 5~6mm の領域にのみ水素ガスの分布が確認できる。一方、

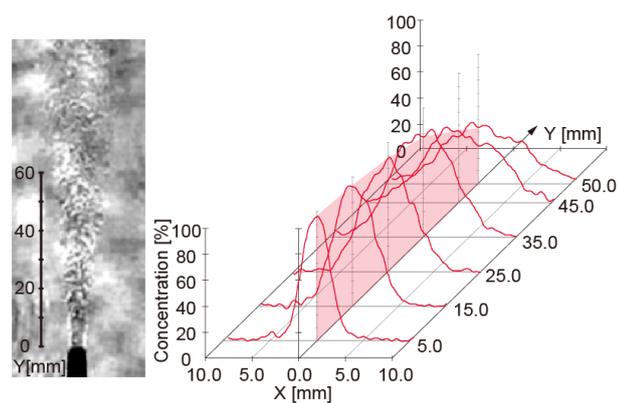
ラマン散乱光画像では、濃度 10%以上の水素ガスの分布幅は放出口直上 5mm の位置でも 8mm まで広がっていることがわかる。



(a) 10[lit/min]



(b) 20[lit/min]



(c) 50[lit/min]

図 2-25 水素ガス流の空間濃度分布

このように、ラマンイメージングを用いて水素ガス流を観測することにより、水素ガスの流れを可視化し、挙動の変化を空間濃度分布として捉え、評価することができる。

## 2.3 小型マルチガスセンサに適用する計測原理と目標

### 2.3.1 広帯域紫外光源を用いた吸収分光法

前述のとおり、吸収分光法によりガス計測を行う場合、被検ガス分子がある場合の光強度  $I(\lambda)$  と被検ガス分子がない場合の光強度  $I_0(\lambda)$  は、Beer-Lambert の法則として式 2-1 で与えられる。センサを小型化する場合、式 2-1 における光路長  $L$  が必然的に短くなる。この場合、CRDS 等の適用による光路長の確保が有効であると考えられるが、極めて反射率の高い共振器ミラーが必須であることや、そのアライメントが非常にシビアであること、高反射ミラーの反射率を維持するため極めて清浄な環境での計測が必要であることなどを勘案すると、汎用性の観点から妥当でないと考えられる。

光吸収は、分子の電子準位、振動準位、回転準位に一致する光の入射に伴って生じ、例えば、多くの光吸収を用いたガスセンサに用いられる赤外波長域の光は主に分子の振動準位間における遷移による光吸収である。これに対し、紫外領域の光吸収はエネルギーの高い電子準位間遷移による光吸収であるため吸収断面積が大きい、即ち光吸収の効果が極めて高い。NH<sub>3</sub> の吸収断面積を例にとると、近赤外域(1.5 $\mu$ m 帯)において  $10^{22}$  cm<sup>2</sup> のオーダーである<sup>[48]</sup>のに対し、紫外域(200～215nm)では  $10^{17}$  cm<sup>2</sup> であり<sup>[49],[50]</sup>、光路長が短い場合でも高い感度を得られる。光吸収では、被検ガスの分子エネルギーに相当する波長の光源が必要である。図 2-26 に紫外線領域に吸収を持つガスの吸収断面積を示す。すなわち、広帯域の紫外光を光源として吸収スペクトルを計測することにより、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等の複数の腐食性ガスを計測成分とする小型マルチガスセンサを実現することができる<sup>[51]-[59]</sup>。また、これらのガスが混合した雰囲気においても、多変量解析等を駆使することで高精度にマルチガス計測を行うことが可能である<sup>[60]</sup>。

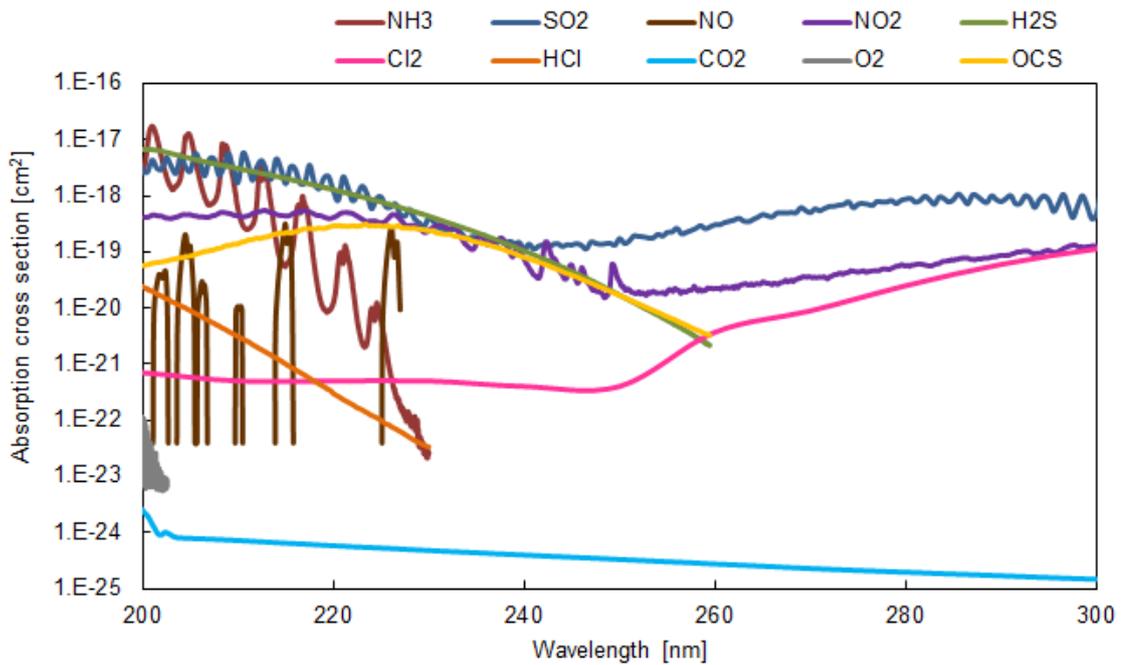


図 2-26 紫外線領域におけるガスの吸収断面積<sup>[51]-[59]</sup>

### 2.3.2 パルスレーザを用いたラマン分光法

ラマン散乱光はレイリー散乱等と比較して極めて微弱であるため、一般に液体や固体を対象とする分析装置に用いられており、現在のところレーザラマン分光法が光学式ガスセンサに適用され、製品化されている例はない。しかしながら、表 2-3 に一例を示しており、原理的には単一の光源によりラマン不活性物質を除く非常に多くの分子を同時に特定し検知することが可能であり<sup>[61]</sup>、この特徴はガスセンサとしての大きな将来性を秘めている。また、特に水素や炭化水素分子については強いラマン効果を示すことが知られており、現在市場ニーズが高く、吸収分光法では測定が困難である水素ガスの検知原理として有力である<sup>[45]</sup>。

本研究におけるレーザラマン分光法を用いたガスセンサにより得られるラマン散乱の信号強度は、前述の式 2-3 に基づき、次式で評価することができる<sup>[62]</sup>。

$$S = \gamma P k G \left( \frac{A}{L^2} \right) N \sigma \quad (2-7)$$

ここで、 $\gamma$ は受光素子の光/電気変換率、 $P$ はレーザー強度、 $k$ は受光系の光学的効率(透過率や反射率)、 $G$ はレーザー光と集光系の光学的重なりと配置に関する関数、 $A$ は受光面積、 $N$ は分子密度、 $\sigma$ はラマン散乱断面積、 $L$ は離隔距離である。ラマン散乱光強度は、ガス密度、ラマン散乱断面積、レーザー光強度に比例し、さらに、ラマン散乱光の受光信号強度は、ラマン散乱光強度にコリメータレンズの受光面積、受光素子の光/電気変換率、コリメータレンズと光ファイバの結合効率および光ファイバとフィルタ透過率、そしてレーザー光と集光系の光学的重なり関数に比例する。

センサ部の小型化について式2-7を基に考えると、スケールに関わる主たる項は $AL^2$ であり、これは受光器が散乱光源に向けて張る立体角を示す。即ち小型化した場合においても、 $AL^2$ を従来と同程度の値とすることにより、ガス濃度計測に十分な受光信号を得ることができる。

これらの特徴から、レーザーラマン分光法が小型ガスセンサの原理に適していると言える。従って本研究ではレーザーラマン分光法を計測手法の一つとして選定した。

表 2-3 分子のラマンシフトとラマン散乱断面積<sup>[61]</sup>

Molecule	Raman shift [cm <sup>-1</sup> ]	Raman differential cross section [10 <sup>-30</sup> cm <sup>2</sup> sr <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub>	4160.2	8.7
N <sub>2</sub>	2330.7	2.8
O <sub>2</sub>	1556	4.6
CH <sub>4</sub>	2914	32.2
H <sub>2</sub> O	3651.7	7.8
CO	2145	3.6
CO <sub>2</sub>	1388	4.2
H <sub>2</sub> S	2611	19.0
SO <sub>2</sub>	1151.5	17.0
NH <sub>3</sub>	3334	11.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3372	3.4

### 2.3.3 研究開発の目標

以上に基づき、本研究において開発するセンサの検知方式と目標とする性能は表 2-4 に示すとおりとなる。

表 2-4 本研究の目標

検知方式	対象成分	検出限界
紫外吸収分光法	NH <sub>3</sub> , SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> 他	10ppm 以下
レーザラマン分光法	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> 他	H <sub>2</sub> において 1%(爆発下限界の 1/4) 以下

表 2-4 に示すとおり，本研究では，市場ニーズの高い成分を対象として，紫外吸収分光法とレーザラマン分光法を原理とする 2 種類のガスセンサを開発する。また，検出限界は，現在現場において必要とされる値を基に設定した。

参考文献

- [1] 福地哲生：“赤外波長可変レーザを用いた SO<sub>x</sub> の赤外吸収分光計測”，電気学会論文誌 A 基礎・材料・共通部門誌，Vol.129，No.11，pp.809-814(2009)
- [2] A. A. Kosterev, A. A. Malinovsky, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho : *Appl. Opt.*, Vol.40, pp.5522 (2001)
- [3] M. R. Muccurdy, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel : *Appl. Phys.*, Vol.B85, pp.445 (2006)
- [4] B. A. Richman, C. W. Rella, A. Kachanov, S. Koulikov : *CLEO2006 Technical Digest CThDD2*, Long Beach (2006)
- [5] E. R. T. Kerstel, R. Q. Iannone, M. Chenevier, S. Kassi, H. J. Jost, D. Romanini : *Appl. Phys.*, Vol.B85, pp.397 (2006)
- [6] J.J.L.Spaanjaars, J.J. ter Meulen, G. Meijer : *J. Chem. Phys.*, Vol.107, pp.2442 (1997)
- [7] J. Luque, P. A. Bergl, J.B. Jeffries, G.P. Smith, D.R. Crosley, J.J. Scherer : *Appl. Phys.*, Vol.B78, pp.93 (2004)
- [8] U. Lommatzsch, E. H. Wahl, D. Aderhold, T. G. Owano, C. H. Kruger, R.N. Zare : *Appl. Phys.*, Vol.A73, pp.27 (2001)
- [9] J. J. Scherer, D. Voelkel, D.J. Rakestraw : *Appl. Phys.*, Vol.B64pp.699 (1997)
- [10] D. Halmer, S. Thelen, P. Hering, M. Murtz : *Appl. Phys.*, Vol.B85, pp.437 (2006)
- [11] 佐藤淳一：東海大学 2008 年度博士論文(2008)
- [12] E. D. Hinkley : *Appl. Phys. Lett.*, Vol.16, pp.351 (1970)
- [13] J. Reid, J. Shewchun, B. K. Garside, A. E. Ballink : *Appl. Opt.*, Vol.17, pp.300 (1978)
- [14] C. Wiemann, L. Hollberg : *Rev. Aci. Instrum.*, Vol.62, pp.1 (1991)
- [15] G.durry, N.Amarouche, L. Joly, X. Liu, B. Parvitte, V. Zeninari : *Appl. Phys.*, Vol. B 90, pp.573 (2008)
- [16] P.Werle : *Spectrochimica Acta. Part.*, Vol. A 54, pp.197 (1998)
- [17] D.G.Lancaster, D. Richter, F. K. Tittel : *Appl. Phys.*, Vol.B69, pp.459 (1999)

- [18] J.U.White : *J. Opt. Soc. Am.*, Vol.66, pp.441 (1976)
- [19] D.R.Herriot, H.J. Schulte : *Appl. Opt.*, Vol.4, pp.883 (1964)
- [20] G. Schmidtke, W. Kohn, U. Klocke, M. Knothe, W. J. Riedel, H. Wolf : *Appl. Opt.*, Vol.28, pp.3665 (1990)
- [21] G.W.Harris, D. Klemp, T. Zenker, J. P. Burrows, B. Mathieu : *J. Atmos. Chem.*, Vol.15, pp.315 (1992)
- [22] C. R. Webster, R. D. May, C.A. Trimble, R. G. Chave, J. Kendall : *Appl. Opt.*, Vol.33, pp.454 (1994)
- [23] I. J. Simpson, G. W. Thurtell, G.E. Kidd, M. Lin, T.H. Demetriades-Shah, I. D. Flitcroft, E. T. Kanemasu, D. Nie, K. F. Bronson, H. U. Neue : *J. Geophys. Res.*, Vol.100, pp.7283 (1995)
- [24] M. S. Zahniser, D.D. Nelson, J. B. McManus, P. L. Keabian : *Philos. Trans. R. Soc. London Ser.*, Vol. A351, pp.371 (1995)
- [25] T. Giesen, R. Schieder, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada : *J. Mol. Spectrosc.*, Vol.153, pp.496 (1992)
- [26] M. Murtz, M. Schafer, S. Konig, W. Urban : *Infrared Phys. Technol.*, Vol.37, pp.109 (1996)
- [27] A. I. Nadezhdinskii : *Spectrochim. Acta.*, Part A52, pp.1041 (1996)
- [28] M.Haverlag, E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, F. J. de Hoog : *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol.A12, pp.3102 (1994)
- [29] J. Ropcke, S. Welzel, N. Lang, F.Hempel, L. Gatilova, O. Guaitella, A. Rousseau, P. B. Davies : *Appl. Phys.*, Vol.B92, pp.335 (2008)
- [30] H. Neckel, J. Wolfrum : *Appl. Phys.*, Vol.B49, pp.85 (1989)
- [31] A.Arnold : *Appl. Opt.*, Vol.29, pp.4860 (1990)
- [32] P. Eiesen, J. Kleffman, R. Kurtenbach, K. H. Becker : *Infrared Phys. Technol.*, Vol.37, pp.75 (1996)
- [33] J. A. Silver, D. J. Kane, P. S. Greenberg : *Appl. Opt.*, Vol.34, pp.2787 (1995)

- [34] H. Ashzawa, S. Yamaguchi, M. Endo, S. Ohara, M. Takahashi, K. Nanri, T. Fujioka : *Rev. Laser Eng.*, Vol.31, pp.151 (2003)
- [35] A. Armitage : *Control Instrum.*, Vol.4, pp.27 (1997)
- [36] Q. V. Nguyen, R. W. Dibble : *Opt. Lett.*, Vol.19, pp.2134 (1994)
- [37] H. Riris, C. B. Carlisle, L. W. Carr, D. E. Cooper, R. U. Martinelli, R. J. Menna : *Appl. Opt.*, Vol.33, pp.7059 (1994)
- [38] E. V. Stephanov, K. L. Moskalenko : *Opt. Eng.*, Vol.32, pp.361 (1993)
- [39] K.L.Moskalenko, A. I. Nadezhdinskii, I. A. Admovskaya : *Infrared Phys. Technol.*, Vol.37, pp.181 (1996)
- [40] D. E. Cooper, R. U.Martinelli, C.B. Carlosle, H. Riris, D. B. Bour, R. J. Menna : *Appl. Opt.*, Vol.32, pp.6727 (1993)
- [41] G. Spanner, R. Niebner : *J. Anal. Chem.*, Vol.354, pp.306 (1996)
- [42] R.S. Inman, and J. J. F. McAndrew : *Anal. Chem.*, Vol.66, pp.2471 (1994)
- [43] H. Riris, C. B. Carlosle, D. F. McMillen, D. E. Cooper : *Appl. Opt.*, Vol.35, pp.4696 (1996)
- [44] J. Wormhoudt, J. H. Shorter, J. B. McManus, P. L. Kebabian, M. S. Zahniser, W. M. Davis, E. R. Cespedes, C. E. Kolb : *Appl. Opt.*, Vol.35, pp.3992 (1996)
- [45] 二宮英樹, 朝日一平, 杉本幸代, 島本有造 : “ラマン散乱効果を利用した水素ガス濃度遠隔計測技術の開発”, 電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.129, No.7, pp.1181-1185(2009)
- [46] 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代 : “低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測”, 電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.130, No.7, pp.1145-1150(2010)
- [47] 朝日一平, 二宮英樹 : “ラマン散乱光強度測定による水素ガス流の濃度分布計測”, 電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.131, No.7, pp.1309-1314(2011)
- [48] D. O’Leary, J. Orphal, A. Ruth, U. Heitmann, P. Chelin, C. Fellows : *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol.109, pp.1004(2008)

- [49] F. Chen, D. judge, C. Wu, J. Caldwell : *Planetary & Space Sci.*, Vol.47, pp.261(1999)
- [50] B. Cheng, H. Lu, H. Chen, M. Bahou, Y. Lee, A. Mebel, L. Lee, M. Liang, Y. Yung : *Astrophys. J.*, Vol.647, pp.1535(2006)
- [51] HITRAN database : NH<sub>3</sub>, Cheng(2006), 298K, 140-230nm
- [52] HITRAN database : SO<sub>2</sub>, Vattulainen(1997), 293K, 195-350nm
- [53] HITRAN database : NO, Thompson(1963), 298K, 186-227nm
- [54] HITRAN database : NO<sub>2</sub>, Schneider(1987), 298K, 200-710nm
- [55] HITRAN database : H<sub>2</sub>S, WuChen(1998), 295K, 160-260nm
- [56] HITRAN database : Cl<sub>2</sub>, HubingerNee(1995), 298K, 190-500nm
- [57] HITRAN database : CO<sub>2</sub>, Shemansky(1972), 298K, 169.57-300.00nm
- [58] HITRAN database : O<sub>2</sub>, Yoshino(1992), 300K, 199.8-202.6nm
- [59] HITRAN database : OCS, Wu(1999), 295K, 200-260nm
- [60] 福地哲生, 二宮英樹 : “高濃度 SO<sub>2</sub> 含有ガス中における微量 NH<sub>3</sub> の紫外分光測定”, 電気学会論文誌 A, 基礎・材料・共通部門誌, Vol.131, No.7, pp. 540-546(2011)
- [61] R. M. Measures : “Laser Remote Sensing”, John Wiley and Sons , New York, p.108(1984)
- [62] 朝日 一平, 杉本 幸代, 二宮 英樹 , 下川 房男, 高尾 英邦, 大平 文和, 筒井 靖之, 林 宏樹, 今野 隆 : “マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [II] : ラマン散乱型と紫外吸収分光型ガスセンサの特性”, 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.9, pp. 260-266(2013)

## 第三章

### 機能集積型微細光学デバイスの開発

本論文では、前章に述べた紫外吸収分光法とレーザラマン分光法を原理とするガスセンサについて、SU-8厚膜樹脂構造体を用いた光学ベンチ及びSi面内回転型MEMSグレーティングの開発を柱として、実用可能な性能を維持しつつ光学式ガスセンサの大幅な小型化を実現する。本章では、これらのデバイスの開発に至るセンサの構造にかかる概念と、考案した送受信光学系配置を示し、マイクロマシニングを用いた各光学デバイスの開発について述べる。

#### 3.1 小型光学式マルチガスセンサの装置構成

光学的原理に基づくガス計測装置は、各種検知原理に必要な特性の光を発生させる光源と、これを観測領域まで導き、対象分子により生じた光学的応答を受光する光送受信光学系及び、得られた光を検出する受光器により構成される。本研究の対象成分であるガス種について、現行のセンサの多くは観測領域からサンプリングされたガスについて検知を行うため、その過程において被検ガスの組成が変化する場合があります、またセンサ素子の性能に加えサンプリングによる応答の遅延が重なるなどの課題が生じる。本研究では、いずれのセンサについても、①光源、②観測領域に配置し光送受信を行うセンサチップ、③受光器による構成とし、これらを光ファイバで接続する方式をとる。センサチップはマイクロ光学部品と、これらを高精度に集積配置する光学ベンチにより形成されるものであり、観測領域に光を照射し、光学的応答を捉えるデバイスである。この方式により、光計測の高い応答性を維持した上で、観測領域の選択性が大幅に高まり、また、光ファイバ伝送による多点監視など応用範囲が拡大する。以上の方式と小型・低コスト化を踏まえ、それぞれの計測原理について考案したシステム構成を以下に示す。

### 3.1.1 紫外吸収分光法を用いたガスセンサのシステム構成

紫外吸収分光法を用いたガスセンサのシステム構成の概念を図 3-1 に示す。

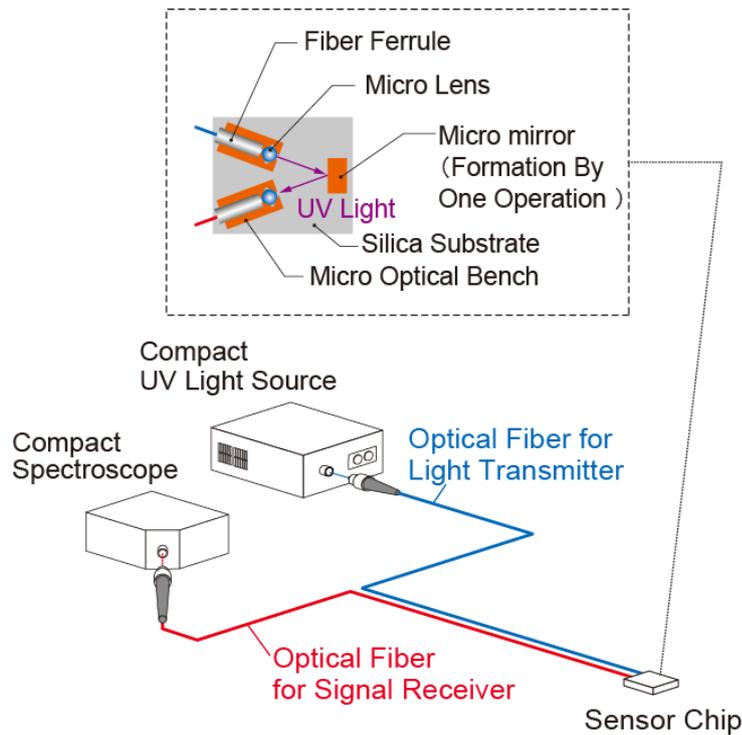


図 3-1 紫外吸収分光法によるガスセンサのシステム構成

#### (1) 光源

紫外吸収分光法によるガスセンサでは、図 2-26 に示したとおり主に 200nm から 250nm の深紫外領域を観測することから、この波長域において比較的ブロードなスペクトルを有する光源を選択する必要がある。一般に、紫外吸収分光法の光源としては、放電ランプ光源<sup>[1]</sup>が用いられるが、本システムでは、近年小型・軽量・低コスト化が進んでおり、放射光特性が最も適当な重水素ランプを適用する。

また、紫外域で発光する LED の開発も盛んに進められている<sup>[2]</sup>。現在のところ発光波長域は

240nm 程度にとどまり、寿命が短くコストも高いため、本システムへの適用は困難である。しかしながら、将来的には、本センサの一層の小型・低コスト化に加え、長寿命化や安全性・環境性の付加が期待できる最も有力な光源であると言える。

## (2) センサチップ

センサチップは、観測領域に配置し、紫外光の照射と透過光の受光を行う。従って小型であるほど用途が拡大する。本システムでは、センサチップの寸法として 30×30mm 以下を目標として、光学系配置を考案した。本センサに用いる深紫外域の光は、エネルギーが高く、光ファイバ等の光学部品を透過する際に、ソーラリゼーションと呼ばれる劣化が生じ、可視光等の長波長域の光を扱う場合と比較して透過率が速く低下する。本システムでは、光送受信に用いる光ファイバとして石英コア・石英クラッドの耐紫外用ファイバ素線を用いた。また光ファイバから放射された光をコリメートし、透過光を受信光ファイバに結合するマイクロレンズとして石英製のボールレンズを適用した。光ファイバの先端は外径φ2.5mm のフェルールで覆いセンサチップ上に配置される。マイクロレンズの外径をこれに一致させることで、光軸の維持が容易となる。送受信光ファイバは、センサチップの取り回しを勘案し、同一の面に配置した。そのために、センサチップ上にマイクロミラーを配置し紫外光を一回反射する構造となる。また、センサチップ上における光吸収の作用長を最も長くとるために、ミラーへの入射角を 45° とした。これらの光学系配置を、マイクロマシニングによって製作される光学ベンチにより高精度に固定する。この時、光学ベンチ構造とマイクロミラー構造を基板上に一括形成することによりアライメントフリーが実現される。

## (3) 受光器

複数の分子種を同時に計測するためには、受光部として、前述の波長域におけるスペクトルを計測する必要がある。本センサでは、200nm から 250nm を含む波長域が観測できる CCD 小型分光器を適用する。また、特に SO<sub>2</sub> についてスペクトルの構造が比較的微細であることから、

波長分解能が感度に大きく影響を及ぼす。一方、分光器の波長分解能は回折効率とトレードオフの関係にあるため、両者の最適化を図る必要がある。ここでは、波長分解能を 0.3nm に設定し、受光部として適用した。

### 3.1.2 レーザラマン分光法を用いたガスセンサのシステム構成

レーザラマン分光法を用いたガスセンサのシステム構成の概念を図 3-2 に示す。

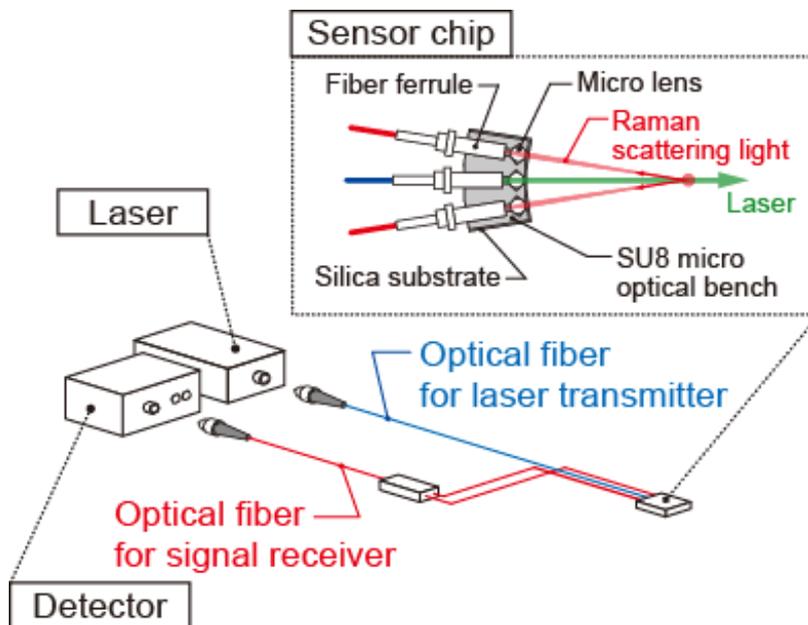


図 3-2 レーザラマン分光法を用いたガスセンサのシステム構成

#### (1) 光源

レーザ装置は、一般に励起光源(エネルギー)、レーザ媒質、共振器から成り、光を増幅し、コヒーレントな光を発生させる装置である。これまでに、さまざまな種類のレーザ媒質や励起方式を用いた装置が開発されているが、近年では、DPSS レーザ(半導体レーザ励起固体レーザ：Diode Pumped Solid State Laser)の登場により、高性能化・小型化・低コスト化が加速度的に進ん

でいる。これは、半導体レーザー技術の発展により、励起光源の大幅な小型化と高効率化が実現されたことが大きな要因である。また、これに派生して、厚さ数 mm の極めて小さなレーザー結晶と受動 Q スイッチ動作のための過飽和吸収体を接合したマイクロチップ及び、励起用半導体レーザーを集積することにより、超小型かつ高出力なパルスレーザー光源として動作するマイクロチップレーザーが実現されている<sup>[3]-[5]</sup>。同様に、光ファイバにレーザー媒質と共振器の役割を持たせたファイバレーザー<sup>[6]-[10]</sup>も実用化されている。また、半導体レーザーそのものの進化も近年著しく、シングルエミッタでの高出力 F-P 型半導体レーザーや、素子の並列・集積化による高出力化、或いは VICSEL( Vertical Cavity Surface Emitting Laser : 垂直共振器面発光レーザー)及び VICSEL アレイ<sup>[11]-[15]</sup>など、新たな技術が開発されている。これらの多くは、加工用途やレーザー装置の励起光源として生み出されているため、現在のところ単体で本システムに適用することは困難であるが、徐々に紫外領域に発振波長を有する半導体レーザーの開発や高出力も盛んになりつつある。したがって、光源については、将来的に半導体化することを視野に入れ、本研究では、現在最も小型であり、本センサに必要な性能を満たす出力と安定性を備える DPSS レーザ装置を適用した。また、レーザー波長はラマン散乱光が波長 $\lambda$ の 4 乗に反比例すること及び、汎用の光ファイバにおける透過率を考慮し、532nm とした。

## (2) センサチップ

ラマン散乱光は極めて微弱であり、このことが、これまで実用化されているガスセンサの原理として用いられていない要因である。したがって、本システムを実現するためには、センサチップにおけるラマン散乱光の受光効率を如何にして確保するかが重要となる。

ラマン散乱光は、指向性を有する。一般に、レーザー光による励起では、光源の偏波面に対し垂直方向に強く散乱する<sup>[16]</sup>。しかし、本システムでは光ファイバによりレーザー光を伝送するため、その過程で偏波面が崩れ、センサチップ上においてレーザー光は無偏光で放射される。したがって、偏波面に依存する指向性は利用できない。一方で、レーザーの照射方向に対し前方及び後方へのラマン散乱もまた優位とされる<sup>[16],[17]</sup>。本センサでは、センサチップの取回しを考え、

送受信ファイバを同一面に配置するため、ここでは後方散乱に注目する。最も優位とされる配置は、レーザ照射光軸と受光光軸が一致する配置、即ち、前章図 2-7 に示した coaxial 型又は in-line 型の配置である。しかしながら、本センサでは極近距離におけるラマン散乱光を受光するため、これらの配置ではレーザ照射に伴う周囲の構造物からの反射や光学部品による蛍光等の外乱光が受光系に直接結合し、微弱なラマン散乱光を検出することが極めて困難となる。したがって、本センサでは送受信光軸が分離されている biaxial 型を基本配置とした。前述と同様の理由により、光ファイバの先端は外径 $\phi 2.5\text{mm}$  のフェルールで覆いセンサチップ上に配置し、同じく $\phi 2.5\text{mm}$  のボールレンズにより、レーザ光のコリメート及びラマン散乱光の集光を行う。この時、集光レンズと受光ファイバの配置をレーザ光軸上の一点に焦点をとる配置とすることで、外乱光の受光ファイバへの結合を抑えることができる。また、レーザ光軸とラマン散乱光の受光光軸の重なりは、後方散乱、即ちレーザ光軸に一致する角度であるほど優位となる。しかし、散乱光の受光は光源からの距離の 2 乗に比例し減衰する。これらの条件とセンサチップに用いる光学部品の外形寸法を基に、本センサにおいて最も効率の良い送受信光軸の重なり角を実験的に求め、得られた光学系配置を、マイクロマシニングによって製作される光学ベンチにより高精度に集積実装する。

### (3) 受光器

ラマン散乱光の受光は、光学フィルタにより特定の波長、即ち特定の分子によるラマン散乱光のみを受光する方法と、グレーティングを用いて分光し、これを回転駆動させることで、対象成分を選択して受光する方法がある。後者はモノクロメータと呼ばれる光学系であり、マルチガス計測に適しているものの、回転駆動機構の組込みや光学特性を維持する上で必要な光路長を確保するために比較的大型となる。受光素子としてはいずれも、光計測において最も高い感度を有する光電子増倍管が用いられる。近年、数十 mm サイズのモジュール型光電子増倍管や、マイクロマシン技術により更にコンパクト化されたマイクロ光電子増倍管が開発され、実用化されている。本センサでは、受光素子としては、分光感度特性が最も適し、且つコンパクト

トなモジュール型光電子増倍管を用いる。また、受光方式としては、光学フィルタを用いた受光器と共に、MEMS を用いて分光光学系を集積配置できる回転グレーティングデバイスを開発し、マルチガス計測が可能な小型ガスセンサの実現を目指す。

## 3.2 厚膜樹脂構造体を用いたマイクロ光学ベンチの開発

### 3.2.1 光送受信光学系の配置と光学ベンチの構造

図 3-3 に、前節に述べた 2 種類の光学式ガスセンサのそれぞれに適用するマイクロ光学ベンチの構造を示す。マイクロ光学ベンチは、基板(高精度に表面研磨されたガラス)上にフェルール付きファイバやボールレンズ等の光学部品を高精度に実装する樹脂製の固定ガイド溝と、超厚膜樹脂の壁面に Al 等の金属膜を堆積して形成したマイクロミラーから構成される。

マイクロ光学ベンチにおける光学部品の高さ方向のアライメントは、いずれも公差  $10\mu\text{m}$  以下の外径 $\phi 2.5\text{mm}$  のフェルール付き光ファイバ及び、同径のボールレンズを使用し、これらを同一基板上に実装することで、アライメントを必要としない構造とした。また、光部品同士の横方向のアライメントは、樹脂製の固定ガイド溝の出来上り寸法(溝幅)を光学部品の直径と同寸法に設計することで、同様にアライメントフリーとする。

このような構成を採用することで、本研究において開発されるガスセンサは、同様の原理に基づく従来のガスセンサに対し、センシング部の大幅な小型化が実現されることに加え、必要部品が汎用のマイクロ光学部品と大量生産可能な光学ベンチのみであることから、低コスト化が期待できる。また、センサチップの機能は光の送受信のみであり、電気系を一切含まない。したがって、ガス検知時に原理的に点火源とならず、可燃性ガス雰囲気において防爆構造を必要としない極めて優位性の高いセンサとなる。

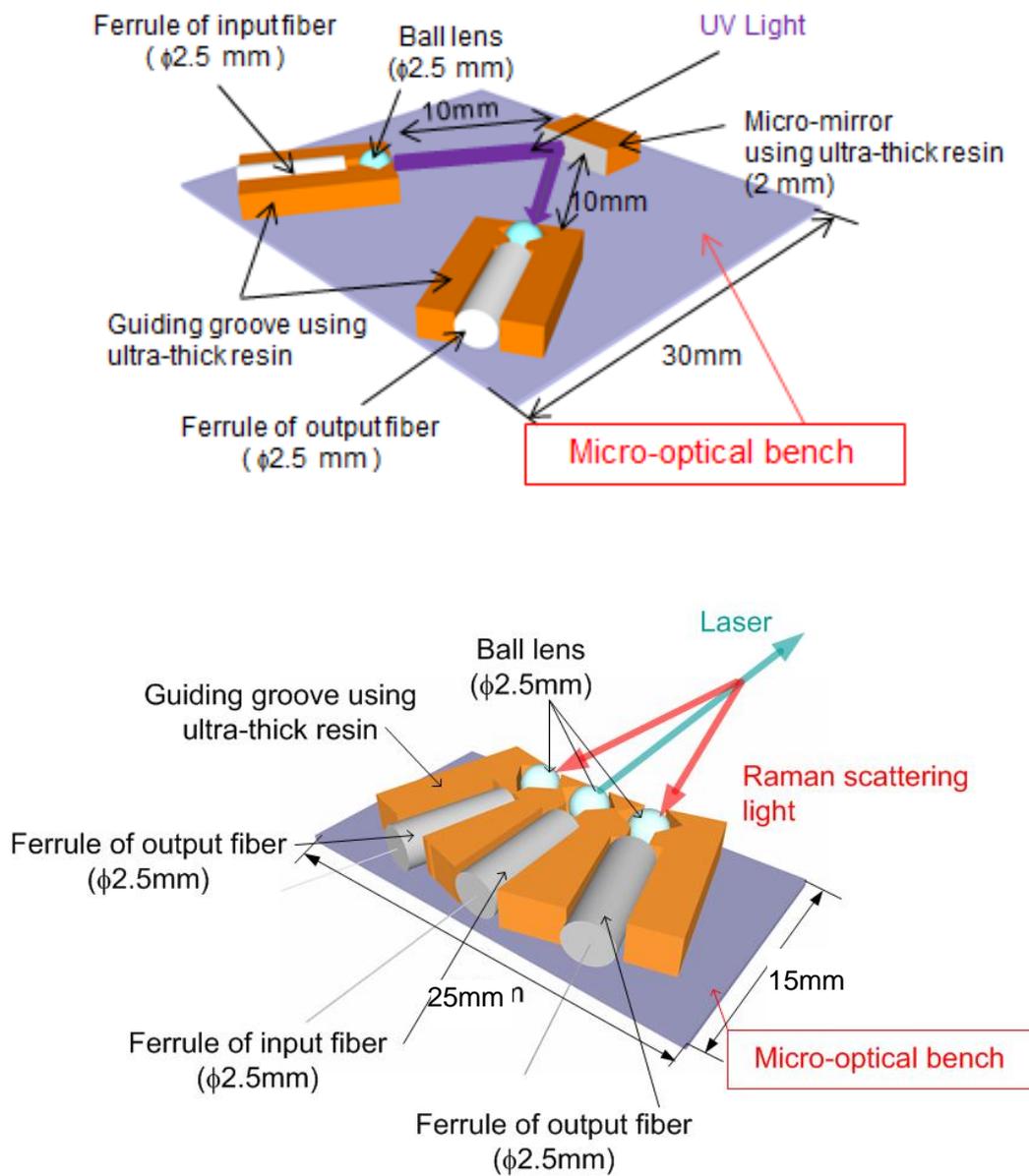


図 3-3 光学ベンチを用いたセンサチップの構成  
(上：紫外吸収分光法，下：レーザラマン分光法)

### 3.2.2 マイクロ光学ベンチの要求仕様

図 3-3 に示したマイクロ光学ベンチ上に形成される構造体における，各部の寸法・形状を図

3-4 に示す。ここで、樹脂構造体の厚みは、2mm とした。樹脂構造体の厚みは、図 3-4(a)に示すように、ファイバ出射光の光軸高さ(1.25mm)とマイクロミラー上で最もコリメートされるビーム径( $\phi 0.83\text{mm}$ )を考慮して決定した。また、固定ガイド溝の溝幅、及びファイバとレンズ間距離の加工精度は、図 3-4(b)に示すように、 $\pm 10\mu\text{m}$  以内に抑えることを目標とした。 $\pm 10\mu\text{m}$  の値は、ファイバとレンズ間距離の加工精度が約  $10\mu\text{m}$  ずれた場合、ビーム直径が広がり、結果的に光結合効率が大幅に低下することに由来するものである。尚、図 3-5 に示すファイバとレンズ間距離  $d$  とビーム直径の関係は、コア径  $100\mu\text{m}$  のファイバについて、光学シミュレーションソフト CODE V を用いて算出した解析結果である。

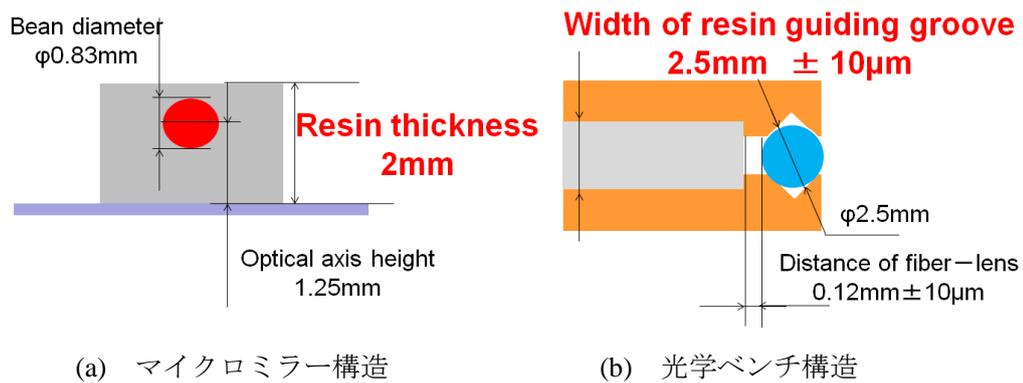


図 3-4 マイクロ光学ベンチの各部の寸法・形状

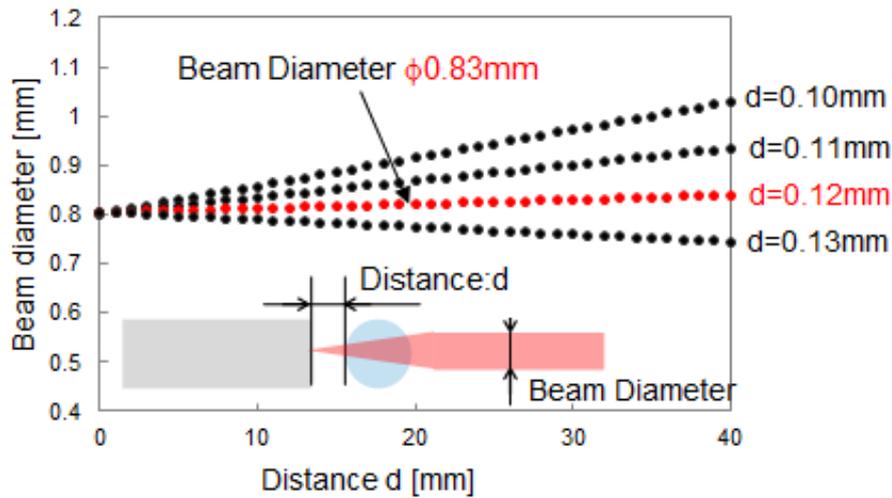


図 3-5 ビーム直径とファイバーレンズ間距離との関係

### 3.2.3 SU-8 厚膜樹脂構造体によるマイクロ光学ベンチの製作

#### (1) プロセスフロー

図 3-6 に、マイクロ光学ベンチの製作プロセスを示す。(i)~(iii)は、マスクパターンをガラス基板に転写したコピーマスクの製作プロセス、(iv)~(vi)は、超厚膜形成に関する製作プロセスである。本プロセスにおいて、コピーマスクを用いた裏面露光を採用した理由は、一般的な上面からの露光に比べ、完全な密着露光ができる点である。尚、マイクロ光学ベンチ製作に用いた樹脂材料は、厚膜形成が可能な感光性ネガレジスト(日本化薬社製、SU-83050)を用いた。

- (i) ガラス基板を硫酸加水により洗浄
- (ii) スパッタリング法により Cr を堆積後、フォトレジスト(S1805)を塗布
- (iii) パターンニング後、熱硫酸により S1805 を除去
- (iv) パターンニングしたガラス基板の上に、シリコーンゴムによる枠を吸着後、シリンジを

用いて SU-8 を塗布<sup>[2]</sup>

(v) ソフトバークにより，溶媒を蒸発させた後，シリコーンゴムを剥離

(vi) 基板の裏側より露光後，PEB，リラクゼーション

(vii) 超音波発生器を用いて現像後，IPA によるリンス

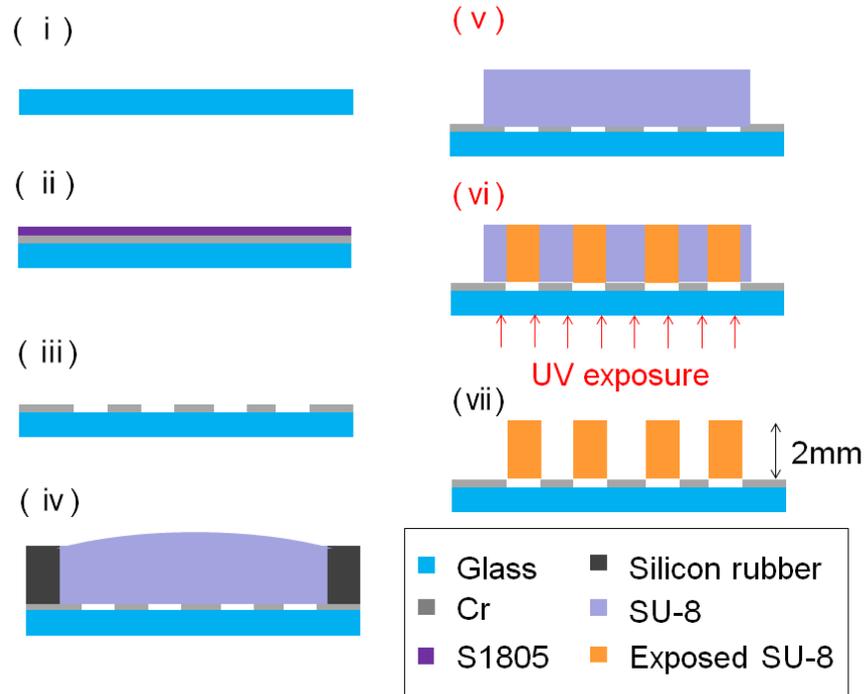


図 3-6 マイクロ光学ベンチの製作プロセス

以上のプロセスにより，マイクロ光学ベンチ製作を行うにあたり，ソフトバーク時間の算出，露光量の最適化を行った。

## (2) プロセス条件

### (a) ソフトバーク時間の算出

これまで膜厚 100 $\mu\text{m}$  程度の SU-8 のソフトバーク時間は知られているが，2mm 厚みの場合の情報がないため，本研究では，溶媒の蒸発に伴う SU-8 の重量変化とソフトバーク時間との関係を調べた．ソフトバーク温度は，推奨温度である 95 $^{\circ}\text{C}$  に設定した。

図 3-7 に示すように、SU-8 の重量変化率は、バーク時間が 56 時間で 23.3%程度に収束していることから(溶媒の蒸発が完了したと推定される)、ソフトバーク時間は 56 時間に設定した。

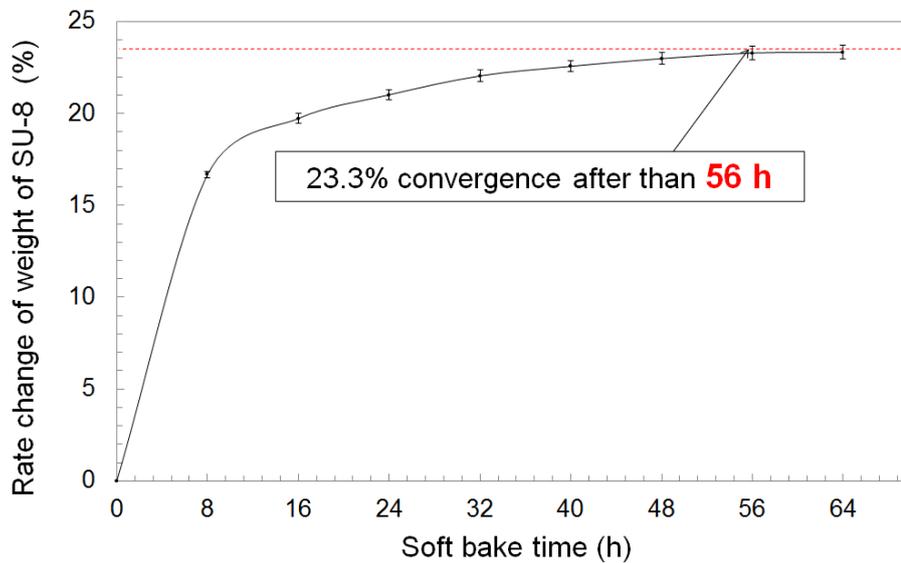


図 3-7 SU-8 重量変化率とソフトバーク時間との関係性

#### (b) 露光量の最適化

露光量は、SU-8 の樹脂構造体の垂直性に最も影響する因子であり、本マイクロ光学ベンチでは、各光学部品の高精度配置の必要性及び、樹脂構造体の壁面をマイクロミラーとすることからも、垂直性の実現が極めて重要である。本研究では、最適なソフトバーク時間(56 時間)を施したサンプルを用いて、樹脂構造体の壁面角度と露光量との関係を詳細に調べた。ここで、図 3-8 に示す壁面角度 $\theta$ は、図 3-9 に例示した断面 SEM より判定した。

図 3-10 に示すように、壁面角度 $\theta$ は露光量に依存し、最も良好な壁面角度( $\theta=89^\circ$ )は、露光量  $5500\text{mJ}/\text{cm}^2$  で得られた。また、それ以上の露光量の場合には、現像残りが発生したため、本研究では、 $5500\text{mJ}/\text{cm}^2$  を最適値とした。

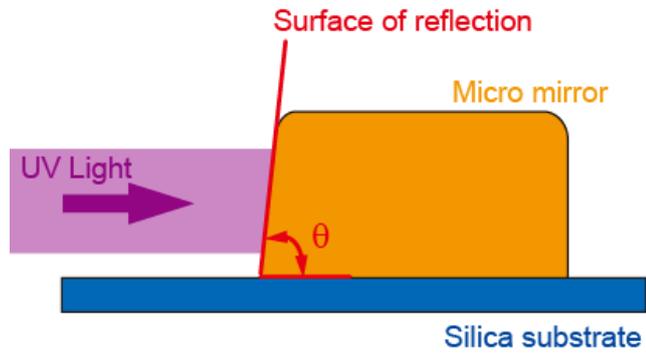


図 3-8 壁面角度の測定部

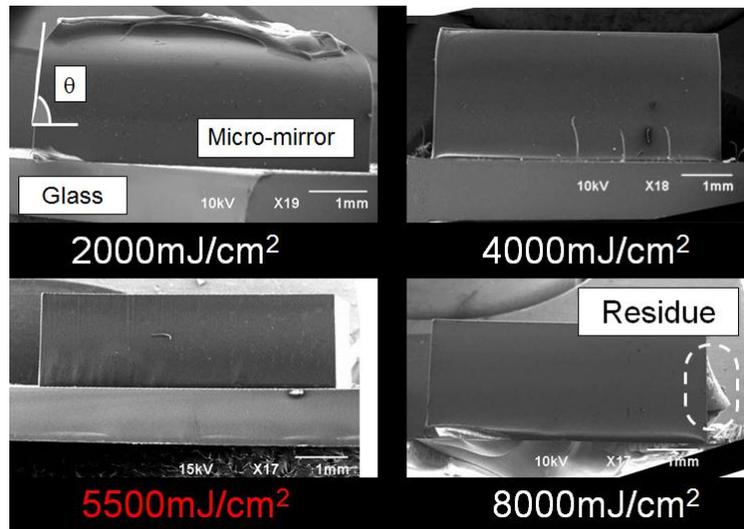


図 3-9 露光量と構造体の壁面の状態

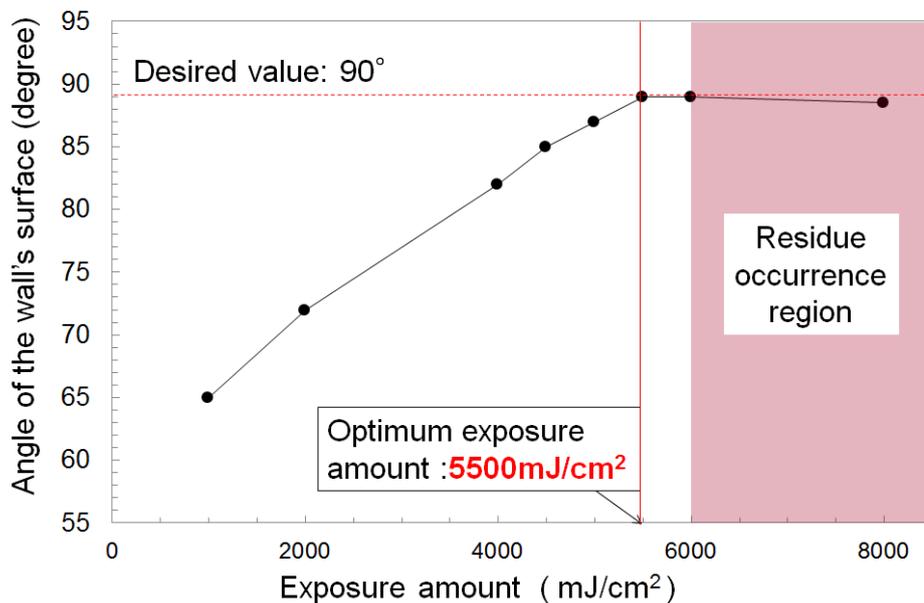


図 3-10 SU-8 の壁面角度と露光量との関係

### 3.3 面内回転型 MEMS グレーティングの開発

レーザラマン分光法を用いたガスセンサは、単色光の照射により生じる分子種ごとに定まった波長のラマン散乱光を捉えることによりガス種とその濃度を特定するものである。したがって、観測領域が混合ガス雰囲気であっても目的のガスのみを分離し検知することができ、或いは混合ガスの組成を明らかにすることもできる。このようなセンサとして極めて有用な機能は、受光部に光学フィルタや分散素子などによる波長選択機構を設けることで発揮される。本センサでは、受光器の前段に分子種に合わせた光学フィルタを配置することにより波長選択を行う方式もとるが、この分散素子を用いた分光光学系と光電子増倍管により構成されるモノクロメータ光学系に置換えることで、複数種のガスを高速で検出することが可能となる。

モノクロメータは、分散素子を用いることにより広帯域の光の中から目的の波長の光のみを

分離して受光する光学デバイスである。分散素子の回転駆動により観測する波長を掃引することができ、また受光素子として光電子増倍管(以下 PMT)を用いることによりラマン散乱光のような極めて微弱な光を高い S/N で検知することができる(図 3-11)。ここでは、回転駆動する分散素子に MEMS を適用する。

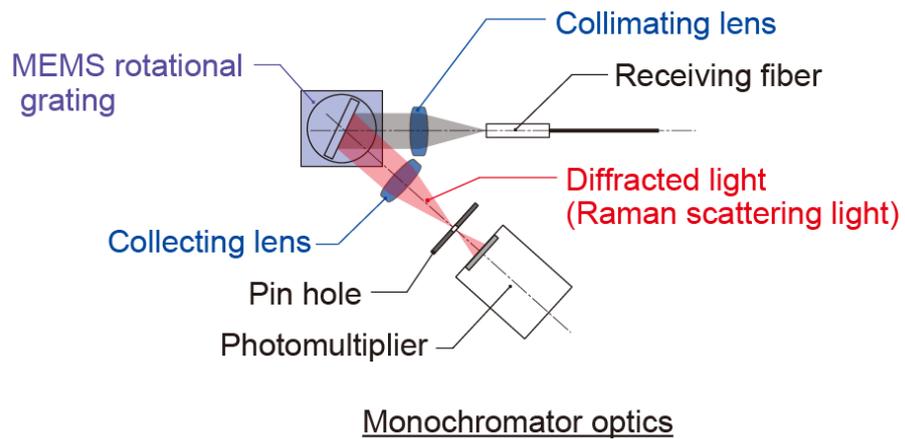


図 3-11 モノクロメータ光学系の構成

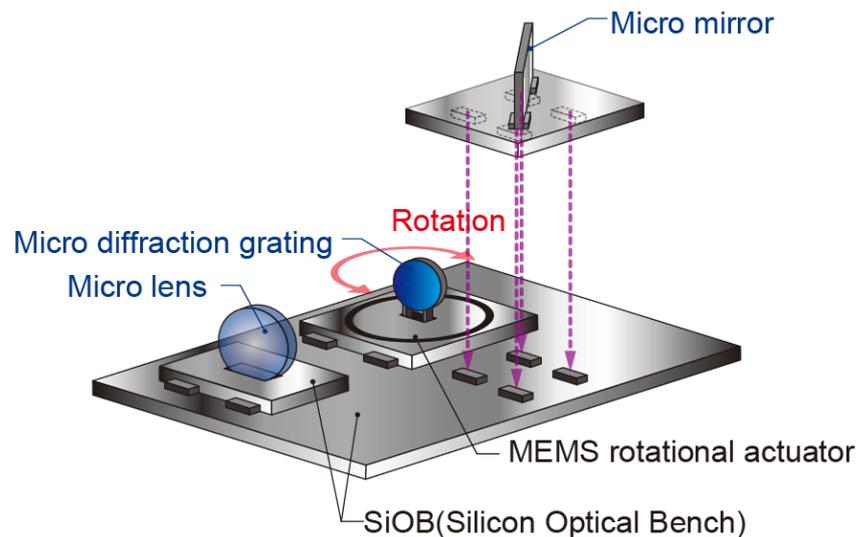


図 3-12 SiOB による複合光学系集積化のイメージ

マイクロマシニングによる可動ミラー等のマイクロ光学デバイスに関する研究開発は数多くの事例がある<sup>[18]-[21]</sup>。これらはマイクロマシニングの優位性である一括・同時形成を効果的に利用したものである一方で、必然的に回転軸が加工面内に設定されるため、個別のデバイスとして光学系内に改めて配置する必要がある。この時、何らかのマウントを用いることになるため、光学系全体の集積度が低下する。また、一括形成の必要性から、光学素子の加工に一定の制限が生じ、例えば駆動光学系にグレーティングを形成する場合の格子本数は714[lines/mm]が最大となっている<sup>[22]</sup>これらの課題を改善する手法として、SiOB (Silicon Optical Bench)技術が用いられている<sup>[23]-[25]</sup>。これは、シリコン基板上に光ファイバ実装用のV溝、或いはミラーやレンズ等を実装するためのテラス構造を形成し、光学素子の高精度集積実装を実現するものである。SiOB技術を用いることにより、光学系内に大型のマウントや調整用のステージが不要となることに加え、汎用のマイクロ光学部品を組み合わせることが容易に可能となるため、光学系の小型集積化と高性能化を同時に実現することができる。したがってここでは、SiOB技術を適用できる面内回転型MEMSアクチュエータを用いたモノクロメータの可動グレーティングを開発する(図3-12)。実装するグレーティングは、回転アクチュエータの性能を損なわない寸法及び重量で且つ、アクチュエータ上に形成されたSiOB上に自動実装できる形状を目標に製作する。これらを用いて、モノクロメータの大幅な小型化を図る。

### 3.3.1 面内回転型MEMSグレーティングの光学設計

本デバイスは、ラマン型ガスセンサの受光部への適用を目的としている。センサに用いられる励起レーザ波長とこれから定められる被検ガスの観測波長を表3-1に示す。

表3-1における各分子種のラマン散乱波長は、励起光波長 $\lambda_L$ に対する各分子のラマンシフトから求められるものであり、ラマン散乱波長 $\lambda_R=1/(\nu_L-\nu_R)$ を用いて算出されている。したがって、開発するデバイスの観測波長領域は、これらのガス分子を全て観測できる帯域として

570~690nm を目標とした。また，グレーティング面の寸法は，受光した光の伝送に用いるマルチモード光ファイバ(コア径 600 $\mu\text{m}$ )からの出力をマイクロレンズによりコリメートした際に，格子面のサイズによる光損失を抑制するために必要な外径として $\phi 2.0\text{mm}$ を設定した。

表 3-1 ラマン型ガスセンサの被検ガス種と観測波長領域

Excitation wavelength $\lambda_L:532$ [nm] ( $\nu_L=1/\lambda_L$ )		
molecule	Raman shift $\nu_R$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[26]</sup>	Raman wavelength $\lambda_R$ [nm]
O <sub>2</sub>	1556.0	580.0
N <sub>2</sub>	2330.7	607.3
CH <sub>4</sub>	2914.0	629.6
H <sub>2</sub>	4160.0	683.2

面内回転型アクチュエータの回転駆動を阻害することのない，軽量で且つステージ上に自動垂直実装でき，本デバイスの光学的仕様を満たす Si マイクログレーティングを製作した。グレーティングの格子形状は光学特性に大きく影響し，マイクロマシニングを用いた各種グレーティング形状の形成については様々な試みがなされている<sup>[27],[28]</sup>。ここでは，図 3-13 に示す Laminar 型グレーティングを採用する。Laminar 型グレーティングは，格子断面が矩形の形状である。格子形状が簡素であるため製作プロセス上高い形状精度が得られることが期待でき，これによって理論的には高い回折効率を示すブレードグレーティング(鋸刃形状の格子)よりも実質的に良好な性能が得られる可能性がある。また同様の理由により高分散素子の実現も期待できる。

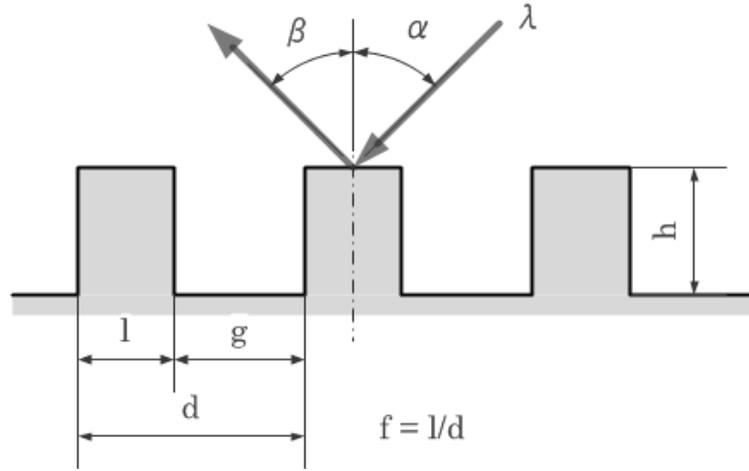


図 3-13 Laminar 型グレーティングの構造

Laminar 型グレーティングの光学特性は一般に次式により表される<sup>[28]</sup>。

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \cos \beta) \quad (3-1)$$

$$\lambda_{\max} = d \left\{ \frac{2 \sin \alpha + \frac{d}{h} \cos \alpha}{\left(\frac{d}{2h}\right)^2 + 1} \right\} \quad (3-2)$$

$$\eta_{m=1} = \frac{100}{\pi^2} \left\{ \sin^2(f\pi) + \sin^2[(1-f)\pi] \right\} + 2 \cos(\pi + \delta') \sin[(1-f)\pi] \sin(f\pi) \quad (3-3)$$

$$\delta' = \frac{2\pi h}{\lambda} (\cos \alpha + \cos \beta) \quad (3-4)$$

ここで、 $d$ ：回折格子周期、 $l$ ：山の幅、 $g$ ：谷の幅、 $h$ ：格子深さ、 $\lambda$ ：入射光波長、 $\alpha$ ：入射角、 $\beta$ ：回折角、 $m$ ：回折次数、 $f$ ：デューティである。式 3-1 はグレーティング方程式、式 3-2 は回折効率のピーク波長、式 3-3、3-4 は回折効率のスカラー法に基づく理論値<sup>[27][28]</sup>を示している。回折効率については、有限要素法などの数値解析的手法を用いた様々な計算方法が提案されている<sup>[29]</sup>が、ここではスカラー法を用いた定性的な検討のみにとどめる。式 3-2、3-3 を基に行った回折効率の格子溝寸法依存性の評価結果を図 3-14 に示す。

図 3-14 に示すように、Laminar 型グレーティングの回折効率を最大 40%程度とする。格子構造の溝深さを 120nm 以上とすることで観測波長域において良好な回折効率を得られる。図 3-15 に示すように、Laminar 型グレーティングは、山と谷の寸法比が 1:1 に近づく程回折効率が向上する。これらを基に Si マイクログレーティングの試作を行った。

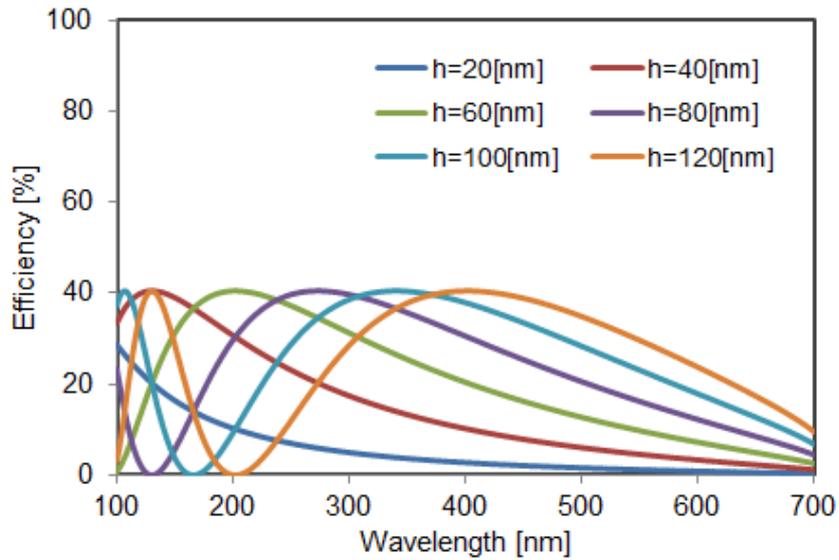


図 3-14 回折効率の溝深さ依存性

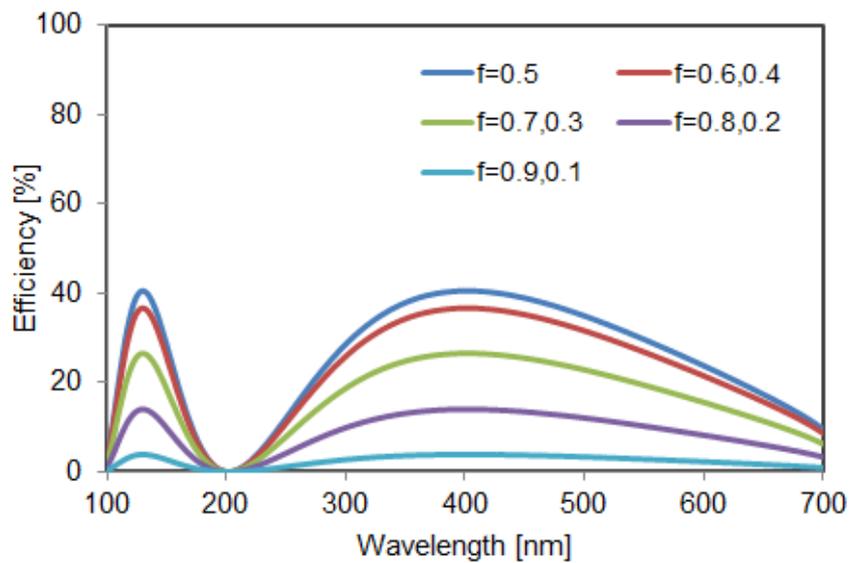


図 3-15 回折効率のデューティー比依存性

### 3.3.2 面内回転型アクチュエータの製作

図 3-16, 3-17 に本デバイスの開発に用いた面内回転型アクチュエータの構造と SEM 画像を示す<sup>[30]</sup>。本アクチュエータの仕様は、回転角度 $\pm 1.6^\circ$ 以上、角度分解能  $0.1^\circ$ であり、SOI ウェハ ( $60\mu\text{m}/2\mu\text{m}/500\mu\text{m}$ ) を用いて製作した。

アクチュエータ構造としては、駆動構造が単純であることや、駆動時にスティッキングが生じにくく、発生力をトルクに変換することが可能な湾曲型静電櫛歯アクチュエータを採用した。中央の可動ステージは、4 本のサスペンションによって支持されている。静電アクチュエータのトルク発生に伴い、サスペンションに変位が生じ可動ステージが面内回転駆動を行う。また、回転中心はこれらのサスペンションによって維持される。本デバイスでは、MEMS アクチュエータとして極めて大きな回転角が求められる。したがってここでは T 型サスペンションを適用し、大変位を許容できる構造とした。また、外周には回転角や回転方向をモニタするための静電型ロータリーエンコーダが形成されている。静電型ロータリーエンコーダは、一般に用いられる光学式エンコーダ構造と比較して、一括形成によるアクチュエータとの集積化が可能であり、小型化に適している。回転ステージ上には、後述の Si マイクログレーティングを実装するための台形スリットが形成されている。スリットの位置は、Si グレーティングを実装した際に、回転ステージの重心が回転中心と一致する位置に調整されている。これにより、Si グレーティングの実装に伴い、回転ステージ自身が傾くことや、回転駆動時における障害などのリスクを低減することができる。

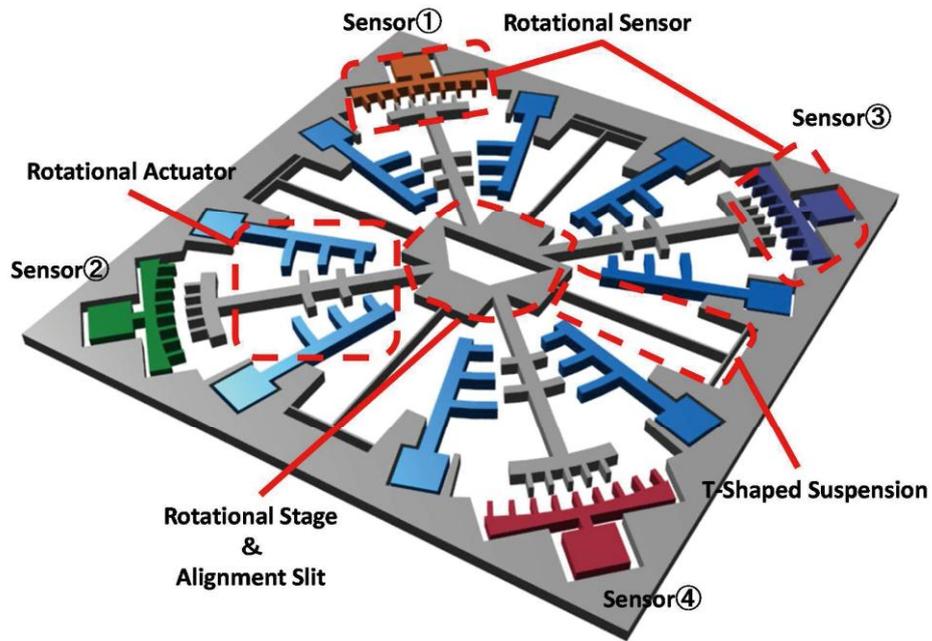


図 3-16 面内回転型 MEMS アクチュエータの構造

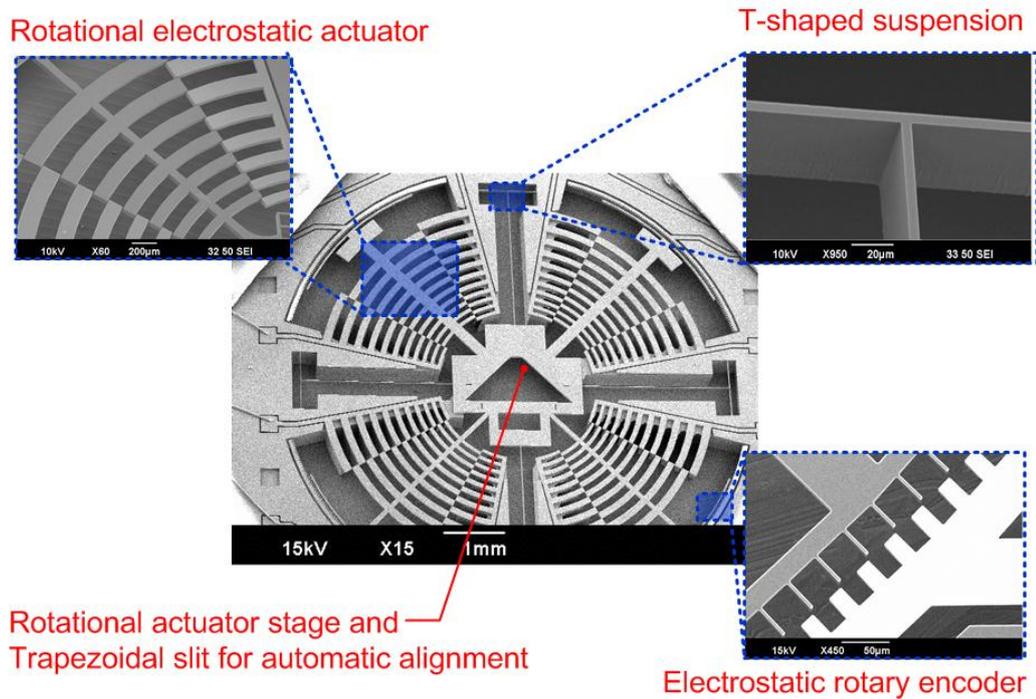


図 3-17 面内回転型 MEMS アクチュエータの SEM 画像

### 3.3.3 Si マイクログレーティングの製作

図 3-18 に、製作した Si グレーティングの一例を示す。格子本数は ICP-RIE 工程の最適化により 500~2500lines/mm まで刻むことができる。

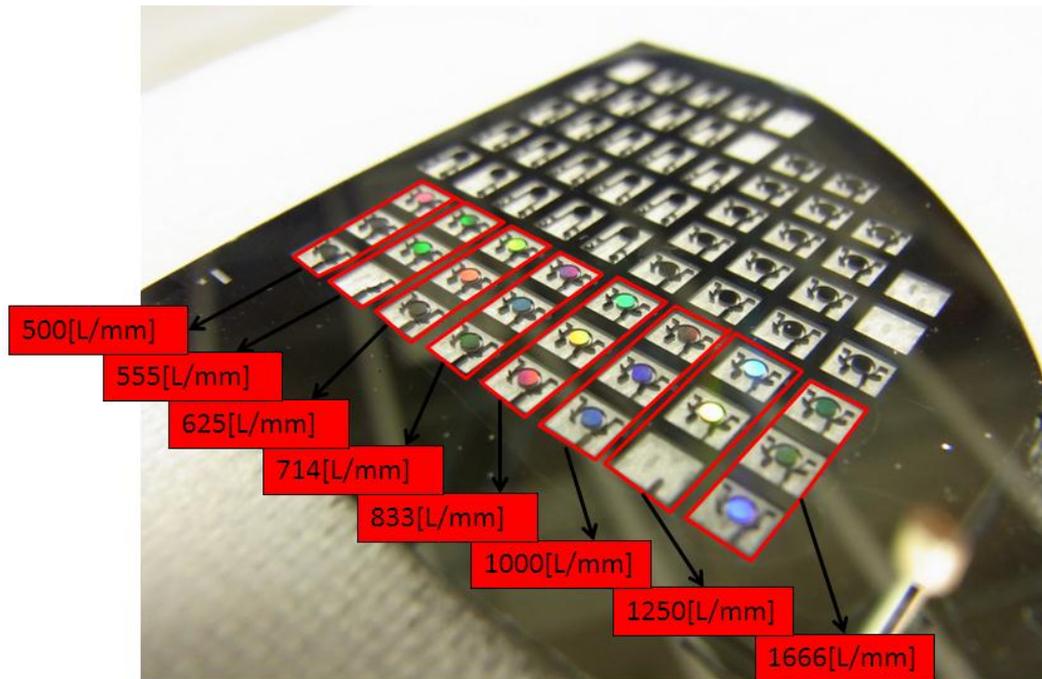


図 3-18 製作した Si グレーティング例

本手法では、回折格子の有効面積を $\phi 2\text{mm}$  まで選択することができ、ウェハ上にグレーティング面とアクチュエータ上に垂直自動実装するためのスプリング構造が一括形成される。垂直自動実装は、Si グレーティングに施された 2 つのバネ構造と基準面構造、及びグレーティング面と面内回転型アクチュエータ上に設けた台形状スリットにより実現される。実装時のメカニズムは図 3-19 に示すとおり、

- ① 外力により 2 つのバネ構造が変位する。
- ② バネ構造の変位が維持された状態で台形スリットに挿入される。
- ③ 外力が消失し、復元するバネ構造と台形スリットの側面の接触により反力が生

じる。

- ④ 反力により Si グレーティングが滑り，基準面構造と可動構造表面の接触により垂直固定される。

である。台形形状のスリット壁面に接触した Si グレーティングのバネ構造が，復元する際にスリット壁面を滑り，これによって Si グレーティングのバネ構造が必ず台形スリット底面まで移動し，Si グレーティング表面とスリット表面が接触する。このとき，Si グレーティングとスリット壁面はフラットな面を有しているため，高精度垂直自動実装が実現される<sup>[31]</sup>。

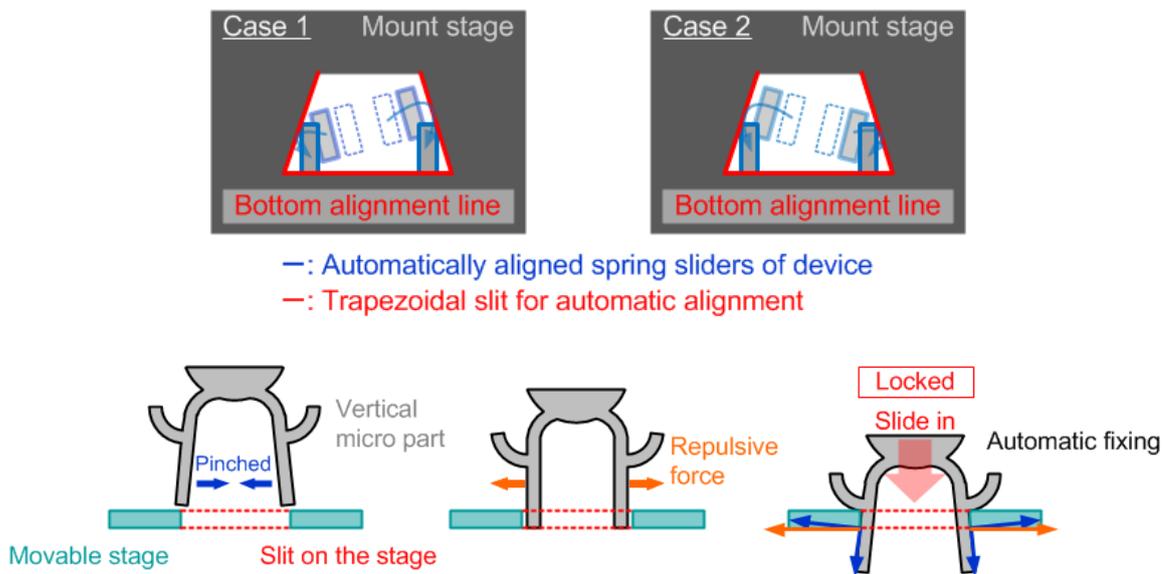


図 3-19 スプリング構造による自動実装機構

## 参考文献

- [1] 蕪木清幸：“紫外光源の応用”，光技術情報誌ライトエッジ，No.32，pp.2-6(2009)
- [2] 小田史彦，浅賀浩一，永尾嘉彦，蕪木清幸，羽田博成：“拡大する産業用 LED の利用－UV を中心として”，光技術情報誌ライトエッジ，No.34，pp.23-25(2011)
- [3] 平等拓範：“マイクロチップ固体レーザー”，レーザー研究，Vol.26，pp.847-854(1998)
- [4] N. Pavel, J. Saikawa, S. Kurimura, T. Taira：“High average power diode end-pumped composite Nd:YAG laser Passively Q-switched by Cr<sup>4+</sup>:YAG saturable absorber”，*Jpn.J.Appl.Phys.*，Vol.40，pp.1253-1259(2001)
- [5] T. Taira, A. Mukai, Y. Nozawa, T. Kobayashi：“Single-mode oscillation of laser-diode-pumped Nd:YVO4 microchip lasers”，*Opt. Lett.*，Vol.16，pp.1955-1957，(1991)
- [6] N. B. Chichkov, C. Hapke, J. Neuman, D. Kracht, D. Wandt, U. Morgner：“Pulse deration and energy scaling of femtosecond all-normal dispersion fiber oscillators”，*Opt. express*，Vol.20，No.4，pp.3844-3852(2012)
- [7] M. E. Hofer, M. Ober, M. H. Haberl, F. Fermann：“Characterization of Ultrashort pulse formation in passively mode-locked fiber lasers”，*IEEE J. of Quantum Electronics*，Vol.28，No.3，pp720-728(1992)
- [8] Y. Lan, Y. Song, M. Hu, B. Liu, L. Chai, C. Wang：“Enhanced spectral breathing for sub-25 fs pulse generation in a Yb-fiber laser”，*Opt. Lett.*，Vol.38，No.8，pp1292-1295(2013)
- [9] A. Chong, W. H. Renninger, F. W. Wise：“All-normaldispersion femtosecond fiber laser with pulse energy above 20nJ”，*Opt. Lett.*，Vol.32，No.16，pp.2408-2410(2007)
- [10] L. M. Zhao, D. Y. Tang, T. H. Cheng, C. Lu：“Gain-guided solitons in dispersion-managed fiber lasers with large net cavity dispersion”，*Opt. Lett.*，Vol.31，No.20，pp.2957-2959(2006)
- [11] D.C. Hovde, C. A. Parsons：“Wavelength modulation detection of water vapor with a vertical-cavity surface emitting laser”，*Appl. Opt.*，Vol.36，pp.1135-1138(1997)
- [12] V. Weldon, J. O’Gorman, J. J. Perez-Camacho, J. Hegarty“Oxygen sensing using single frequency GaAs-AlGaAs DFB laser diode and VICSELS”，*Electron Lett.*，Vol.32，pp.219-221(1996)

- [13] M. Lackner, G. Totschnig, F. Winter, R. Shau, M. Ortsiefer, J. Roskopf, M. C. Amann :  
 “Demonstration of methane spectroscopy using a vertical-cavity surface-emitting laser (VICSEL) at  
 1.68 $\mu\text{m}$  with up to 5 MHz repetition rate”, *Meas. Sci. Technol.*, Vol.14, pp.101-106(2003)
- [14] M. Maute, B. Kogel, G. Bohm, P. Meissner, M. C. Amann : “MEMS-tunable 1.55  $\mu\text{m}$  VICSEL  
 with extended turning range incorporating a buried tunnel junction”, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol.18,  
 pp.688-690(2006)
- [15] F. Rinaldi, J. M. Ostermann, A. Korner, R. Michalzik : “High-performance AlGaAs-based  
 VICSELS emitting in the 760 nm wavelength range”, *Opt. Commun.*, Vol.270, pp310-313(2007)
- Takaaki Suzuki, Takashi Tokuda, Hideo Yamamoto, Isaku Kanno, Masao Washizu and Hidetoshi  
 Kotera, “Rapid fabrication process for high aspect-ratio embedded microchannels with orifices using a  
 single SU-8 layer on a mask”, Technical digest of 19th IEEE International Conference on Micro Electro  
 Mechanical Systems (MEMS2006), pp.346-349 (2006)
- [16] Wim A. de Groot : “The use of spontaneous raman scattering for hydrogen leak detection”,  
*NASA contractor report* , NASA CR-195373(1994)
- [17] 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代 : “低出力レーザーによる水素ガス濃度遠隔計測”, 電気学  
 会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.130, No.7, pp.1145-1150(2010)
- [18] T. Iseki, M. Okumura, T. Sugawara : “High-Speed and Wide-Angle Deflection Optical MEMS  
 Scanner Using Piezoelectric Actuation”, *IEEJ Trans. Elec. Electron. Eng.*, Vol.5, No.3, pp361-368(2010)
- [19] 飯塚亜紀子, 崔 成熏, 橋爪滋郎, 岡田亮二 : “超小型電磁駆動 2 軸 MEMS ミラーの開発”,  
 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.130, No.4, pp.113-117 (2010)
- [20] D. Inoue, F. Oohira, K. Yamamoto, M. Kondo, T. Harada, I. Ishimaru, G. Hashiguti, M. Hosogi :  
 “Application of vertical comb-drive MEMS mirror for a phase shift device”, *IEEJ Trans. SM*, Vol.128,  
 No.6(2008)
- [21] U. Krishnamoorthy, D. Lee, O. Solgard : “Self-aligned vertical electrostatic combdrives for  
 micromirror actuation”, *Microelectromechanical Syst.*, Vol.12, No.4, pp.458-464(2003)

- [22] F. Zimmer, H. Gruger, A. Heberer, T. Sandner, H. Schenk, H. Lakner, A. Kenda, W. Scherf :  
 “Development of high-efficient NIR-scanning gratings for spectroscopic applications”, *SPIE conference, Imaging, and Miniaturized Microsystems IV, San Jose, 2006, Proc.*, Vol.6144, pp.611407-1-10(2006)
- [23] P. V. Ramana, L. Jing, J. Chandrappan, L. T. Guan, Z. Jing, J. L. H. Shing, D. L. Kwong : “Optical design of a miniature semi-integrated tunable laser on a silicon optical bench”, *Proc. SPIE 6899, Photonics Packaging, Integration, and Interconnects VIII*, 6899OS, doi: 10.1117/ 12.763122 (2008)
- [24] C. C. Lee, S. Y. Hsiao, W. Fang : “Implementation of a micro ball lens on a silicon optical bench using insoluble two-phase liquid immersion technology”, *J. micromech. & microeng.*, 20 085015, doi:10.1088/0960-1317/20/8/085015(2010)
- [25] T. C. Wei, L.T. Guan, L. Jing, T. G. Endrio, C. Y. Yoon, S. Maruo, P. V. Ramana, Y. S. Wook, J. H. Lau : “Assembly of optical MUX/DEMUX on silicon optical bench with high placement accuracies”, *Proc. SPIE 6899, Photonics Packaging, Integration, and Interconnects VIII*, 68990N , doi: 10.1117/12.764242(2008)
- [26] R. M. Measures : “Laser Remote Sensing”, John Wiley and Sons , New York, p.108(1984)
- [27] Bennett. J. M. : “Laminar x-ray gratings”, *Ph. D Thesis, London University* (1971).
- [28] Franks. A., K. Lindsay, J. M. Bennett, R. J. Speer, D. Turner, D. J. Hunt, : “The Theory, Manufacture, Structure and Performance of NPL X-ray Gratings”, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A277, 503-543 (1975).
- [29] 笹井浩行 : “ラミナー型回折格子の回折効率”, *島津評論* , Vol.64, No.1・2, pp.33-38 (2007)
- [30] R. Shinozaki, Y. Oka, K. Terao, T. Suzuki, F. Shimokawa, F. Oohira, H. Takao : “Driving and Sensing Characteristics of Electrostatic In-Plane MEMS Rotational Mirror aimed to Silicon Optical Bench Applications”, *Proc. 30th Sensor Symposium*, ROMBUNNO.6PM3-PSS-28 (2013)
- [31] Y. Oka, R. Shinozaki, K. Terao, T. Suzuki, F. Shimokawa, H. Takao : “”Assist-free” assembly technique of standing optical devices on soft spring actuator stages”, *IEEE MEMS 2014 Conference*,

pp.433-436(2014)

## 第四章

### 機能集積型微細光学デバイスの性能評価

#### 4.1 SU-8 光学ベンチによる光送受信光学系の集積実装

##### 4.1.1 測長機能付き顕微鏡による構造体の加工精度評価

製作したフェルール付きファイバ固定部の SEM 写真を図 4-1 に示す。厚膜樹脂構造体壁面に、高い垂直性が観察できる。またフェルール付きファイバの固定部となる、基板面からの高さが 1.25mm の部位におけるガイド溝幅を、測長機能付きの顕微鏡で計測した結果、2.497mm となった。即ち、設計値 2.500mm に対し 3 $\mu$ m の加工誤差で製作できていることが検証された。また、図 4-2 で示すように、5 つのサンプルでガイド溝幅を測長した結果、最大で 5 $\mu$ m の加工誤差であり、製作の再現性は良好であると言える<sup>[1]</sup>。

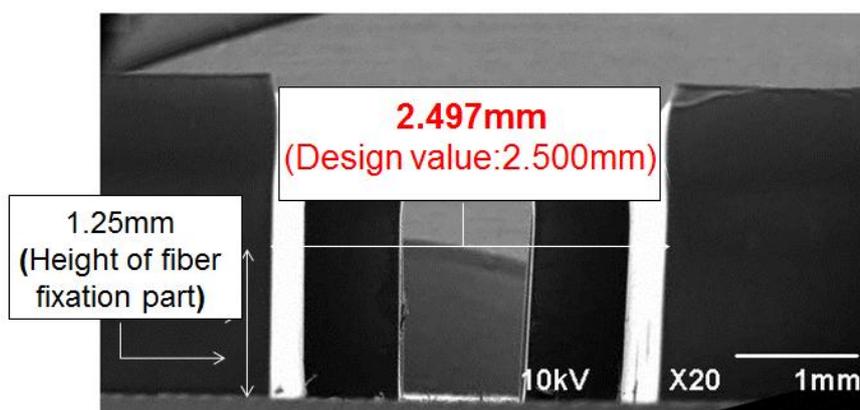


図 4-1 ファイバ固定部 SEM 写真

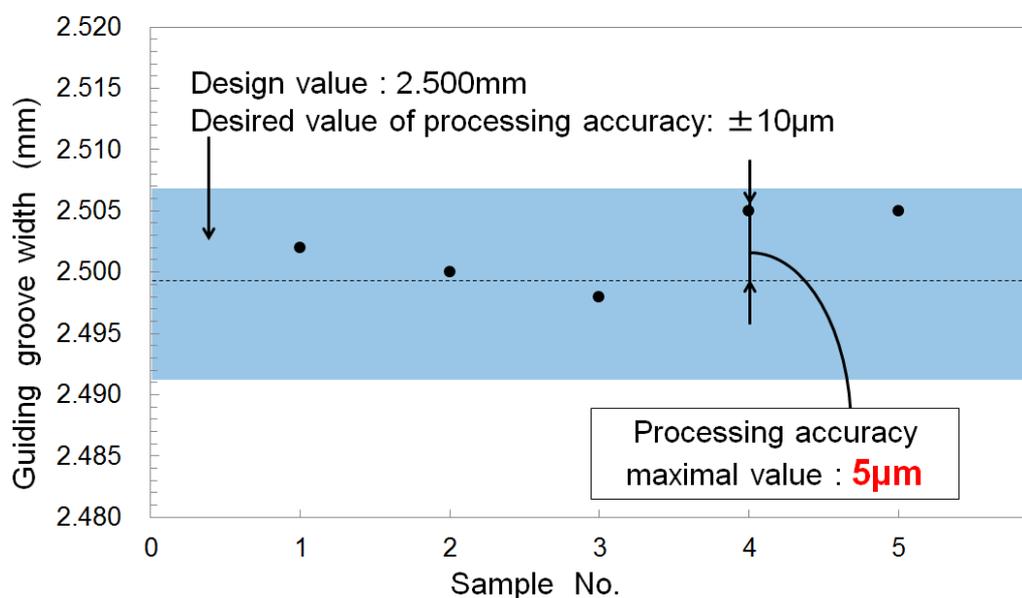


図 4-2 ガイド溝幅の加工精度のバラツキ

#### 4.1.2 光学的手法を用いた構造体の加工精度評価

前項では、マイクロ光学ベンチの製作結果を測長機能付き顕微鏡による計測結果から評価した。本項では、光学部品をマイクロ光学ベンチに固定した際のファイバの受光強度と、光学調整ステージを用いてアライメントした際のファイバ受光強度を比較し、マイクロ光学ベンチの加工精度を考察した。実験装置構成を図 4-3 に、光学調整ステージのズレに伴う受光強度、及びマイクロ光学ベンチに固定した際の受光強度と位置ずれ量との関係を図 4-4 に示す。なお、使用したファイバのコア径は 100 $\mu\text{m}$  である。

光学ステージにより、ファイバ及びレンズが調芯された状態(位置ズレ量=0 $\mu\text{m}$ )から 1 $\mu\text{m}$  ずつ移動させることで、ファイバの受光強度は図 4-4 で示すように低下した。その受光強度は、位置ズレ量 0~3 $\mu\text{m}$  で 0.21mV、位置ズレ量 4~8 $\mu\text{m}$  で 0.20mV、位置ズレ量 9~12 $\mu\text{m}$  で 0.19mV である。一方、マイクロ光学ベンチにファイバを固定した際の受光強度は、図 4-4 の赤帯で示すように 0.20~0.21mV となった。これは、光学調整ステージの位置ズレ量が 0~8 $\mu\text{m}$  の場合に

相当する受光強度である。これにより、製作したマイクロ光学ベンチの加工誤差は  $8\mu\text{m}$  以内であることを検証した。

以上のとおり、測長機能付き顕微鏡の計測結果及び、光学的な手法より、マイクロ光学ベンチのガイド溝幅は、目標とした  $\pm 10\mu\text{m}$  以内の加工精度で形成できていることが確認された。

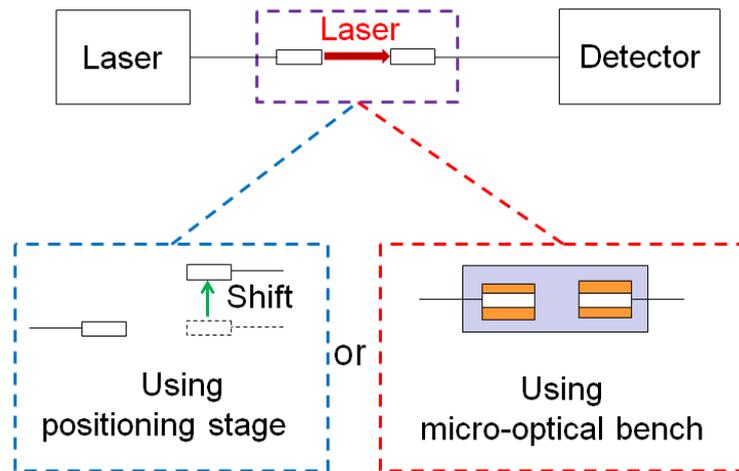


図 4-3 受光強度比較実験装置構成

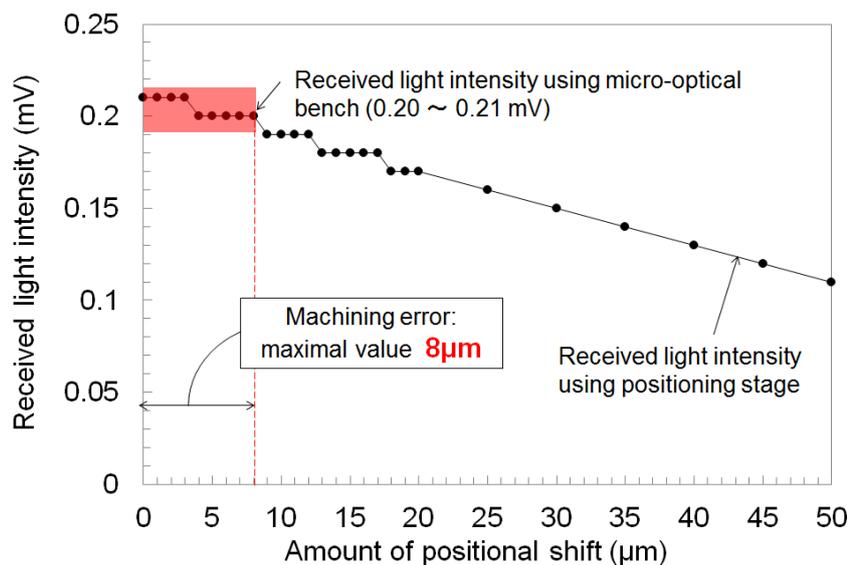


図 4-4 マイクロ光学ベンチ及び調整ステージの受光強度と位置ズレ量との関係

図 4-5 に、製作したマイクロ光学ベンチにフェルール付きファイバとレンズを実装したセンサチップの外観写真を示す。実現したセンサのサイズは、紫外吸収分光法について 30mm 角、レーザラマン分光法について 15×25mm である。また、前述のとおり、マイクロ光学ベンチのガイド溝の加工精度は良好であり、これによって、光学部品をガイド溝に実装するだけで、高い光送受信効率が得られる光学系配置が実現される<sup>[1]</sup>。

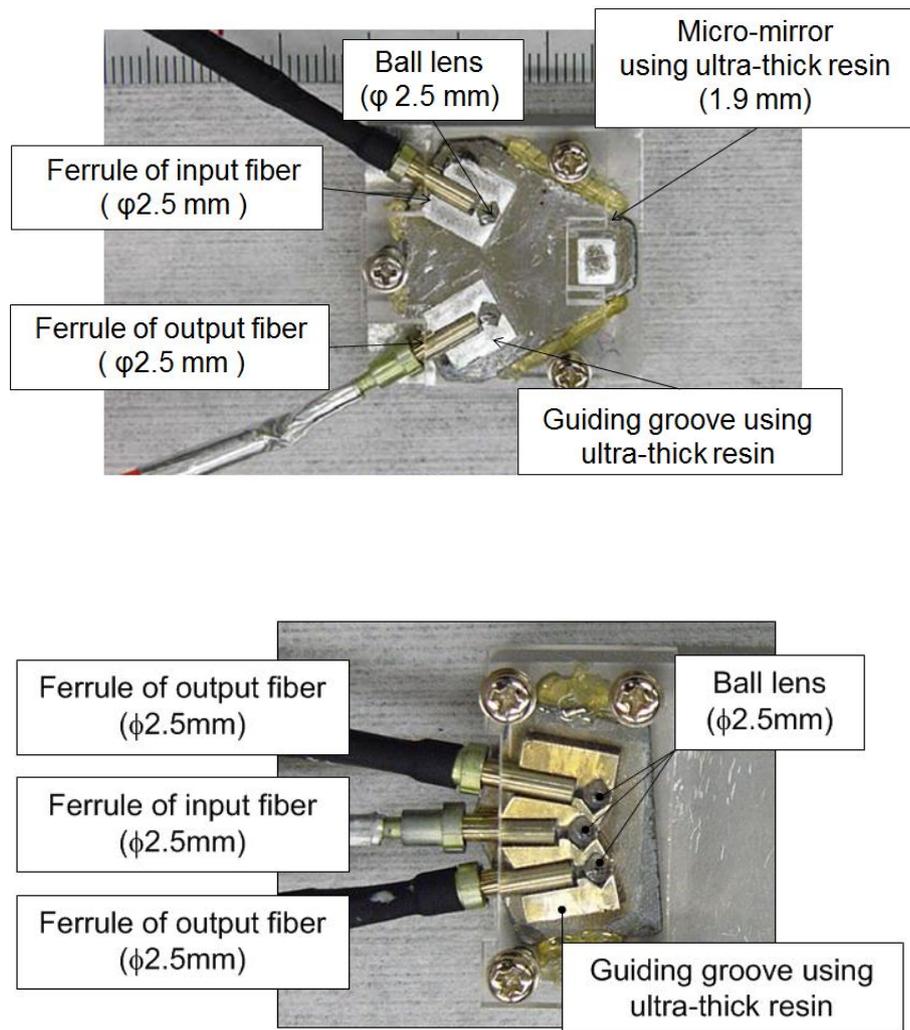


図 4-5 光学系を実装したマイクロ光学ベンチ  
(上：紫外吸収分光法，下：レーザラマン分光法)

## 4.2 面内回転型 MEMS アクチュエータの動特性と Si マイクログレーティングの分光特性

### 4.2.1 Si マイクログレーティングの分光特性

試作した Si マイクログレーティングの SEM 画像を図 4-6 に示す<sup>[2]</sup>。

図 4-6 に示す Si マイクログレーティングは、バルクシリコン(厚さ 300 $\mu\text{m}$ )表面にグレーティングパターンを形成した後、構造体を貫通エッチングすることにより製作される。中央円形面内の垂直方向にグレーティングが形成されており、周辺の構造体は、回転アクチュエータのステージ上に実装するためのスプリング構造となっている。このスプリング構造と台形スリットの形状により、回転面に対し自動的に垂直実装される<sup>[3]</sup>。また、観測波長域での回折効率を向上させるため、表面に厚さ 10nm の Al 蒸着を施している。

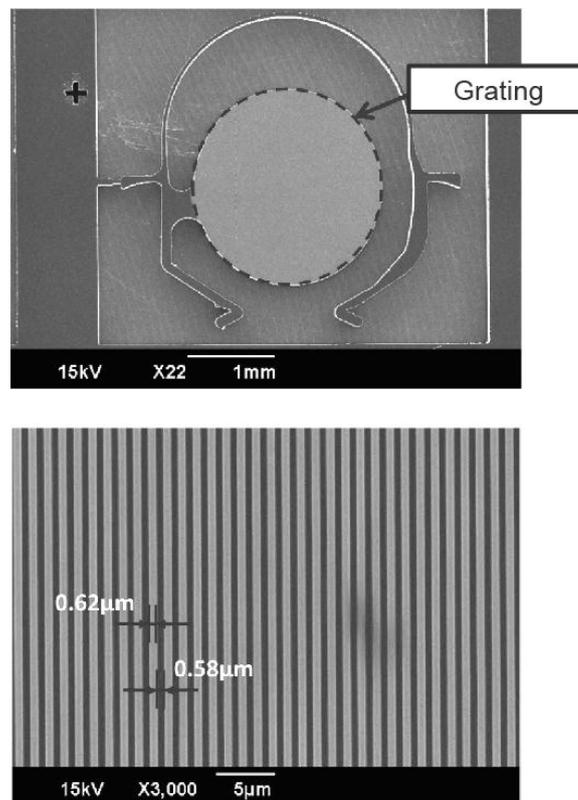


図 4-6 Si マイクログレーティングの SEM 画像

次に、700～2500lines/mm の Si マイクログレーティングの光学特性を評価した。試験配置を図 4-7 に示す。

光源に波長 405nm, 638nm の半導体レーザ及び波長 532nm の DPSS レーザを用い、これらを順次光ファイバに結合し、コリメートビームを Si マイクログレーティングに  $45^\circ$  の角度で照射した。回折された光の各波長に対応するスポット中心をグレーティング面から  $X$ mm の位置で計測し、分散を求めた。また、光源の出力と 1 次回折光強度を計測することにより回折効率を求めた。格子本数 1666～2500lines/mm のグレーティングに関する分散の測定結果と理論値との比較を図 4-8 に示す。

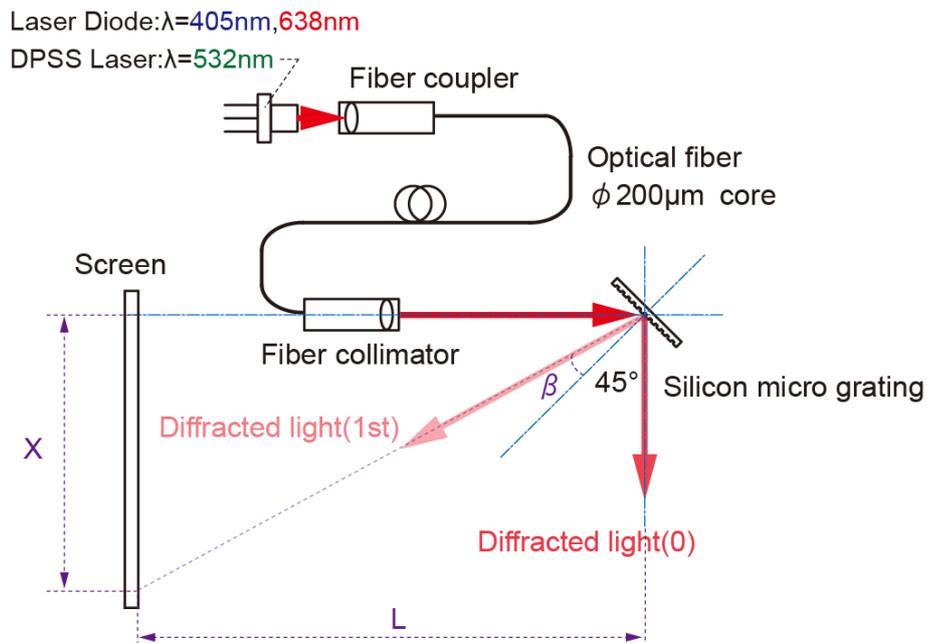


図 4-7 Si マイクログレーティング光学特性実験配置

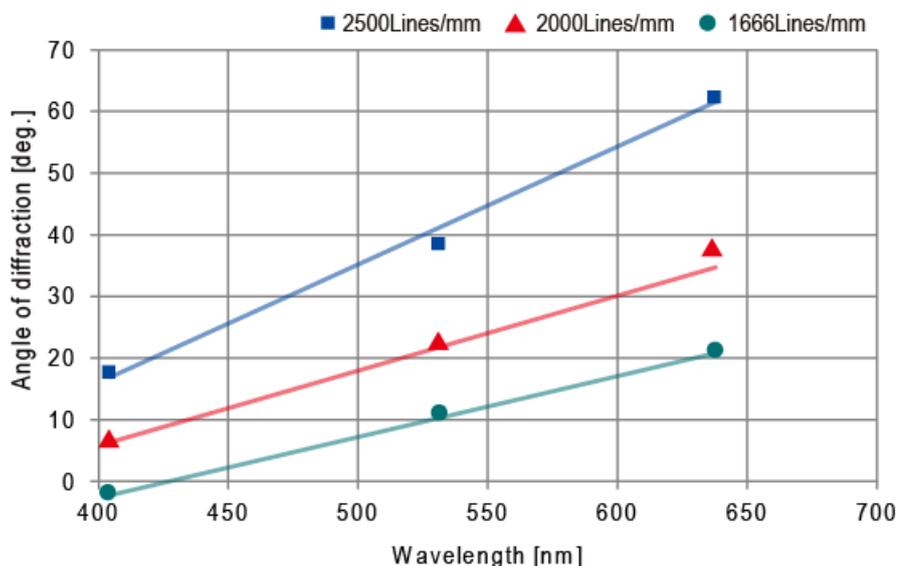


図 4-8 Si マイクログレーティングの分散特性評価

本手法では、駆動系と分散素子を別体で製作できるため、従来の可動グレーティングデバイスでは実現できなかった格子本数 800lines/mm 以上のグレーティングの使用が可能であり、図 4-8 により、加工難易度が高い狭い刻線幅のグレーティングについても、分散特性はいずれも理論値に対し良好な一致が得られていることがわかる。本研究では、2500lines/mm までの試作品について分散特性を検証しており、さらに高密度化することも可能である。一方、回折効率については、いずれも 25~20% の範囲に留まる結果となった。これは、格子構造における山のエッジ部分や壁面の形状精度に起因するものと考えられる。図 4-9 にグレーティング構造の SEM 画像例を示す。

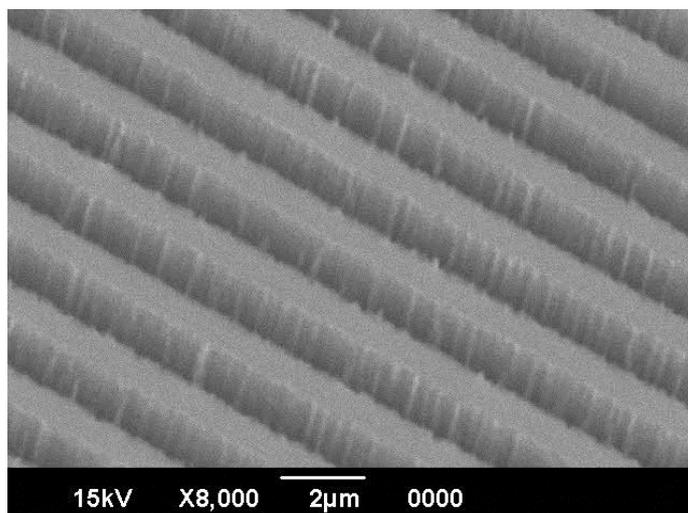


図 4-9 グレーティング構造の SEM 画像

図 4-9 に示すように、エッジの鋭さや側面の平坦性が低下している部分を確認される。これらの構造が、回折した光の位相にずれを生じさせ、グレーティング全体の効率低下の要因となっているものと考えられる。レーザラマン分光法を用いたガス濃度計測において、観測波長の選択に光学フィルタを用いる場合、その透過率は一般に 15~40%程度の値である。したがって、本デバイスの回折効率の値は、十分実用可能な値と考えることができ、また、エッチングプロセスの最適化により改善することも期待できる<sup>[4]</sup>。

#### 4.2.2 MEMS 回転グレーティングデバイスの製作と動特性

面内回転型アクチュエータに Si マイクログレーティングを実装し、MEMS 回転グレーティングデバイスを試作した。デバイスの SEM 画像及び外観を図 4-10 に示す。

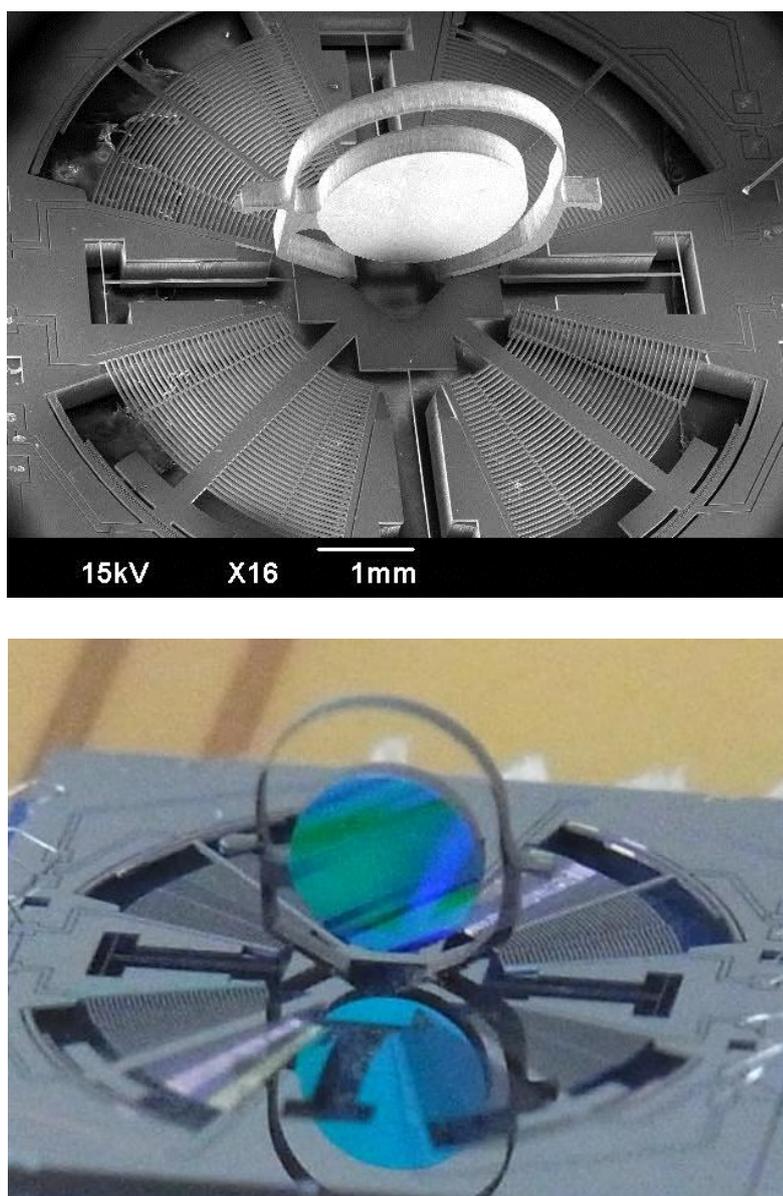


図 4-10 MEMS 回転グレーティングデバイス(上：SEM 画像，下：外観)

グレーティングが刻まれた構造体に付属するスプリングが良好に機能し、回転アクチュエータ上に垂直実装されている。グレーティングによる反射光が青色に見えることは、格子構造がグレーティングとして機能していることを示している。

Si グレーティングを回転アクチュエータに実装した状態で、アクチュエータ中央の可動ステージ部について非接触段差測定を行い、Si グレーティングの実装による可動ステージ部の沈み量の測定と傾き角の評価を行った。図 4-11 に本評価におけるデバイス上の測定点を、表 4-1 に測定結果をそれぞれ示す。

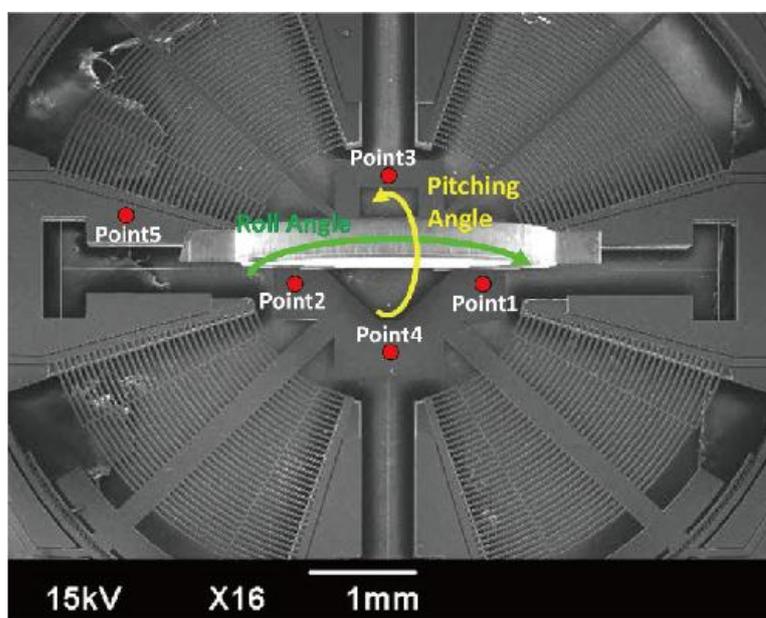


図 4-11 傾き評価における変位測定点

表 4-1 測定結果

Point1-2		Point3-4		Point1-5	
$\Delta X[\mu\text{m}]$	1.631	$\Delta X[\mu\text{m}]$	1.884	$\Delta Z[\mu\text{m}]$	1.109
$\Delta Z[\mu\text{m}]$	0.234	$\Delta Z[\mu\text{m}]$	0.548		
Roll angle [°]	0.017	Pitching angle [°]	0.008		

可動ステージの沈み量はいずれも  $2\mu\text{m}$  以下となっており、傾き量は旋角、仰角共に  $0.02^\circ$  以下となっている。これらにより、回転アクチュエータは、Si グレーティング実装後も、良好な回転駆動が可能であると考えられる。

次に、回転グレーティングデバイスの回転駆動について、印加電圧に対する回転角度をグレーティング実装前後で比較した。Si グレーティングを実装した回転アクチュエータに、0~80V まで 10V 間隔で DC 駆動電圧を印加し、回転駆動させた。合わせて、Si グレーティング面にレーザー光を照射し、スクリーン上に生じる反射光の位置を測定し、アクチュエータの回転角度を評価した。実験方法を図 4-12 に、実験結果を図 4-13 にそれぞれ示す。

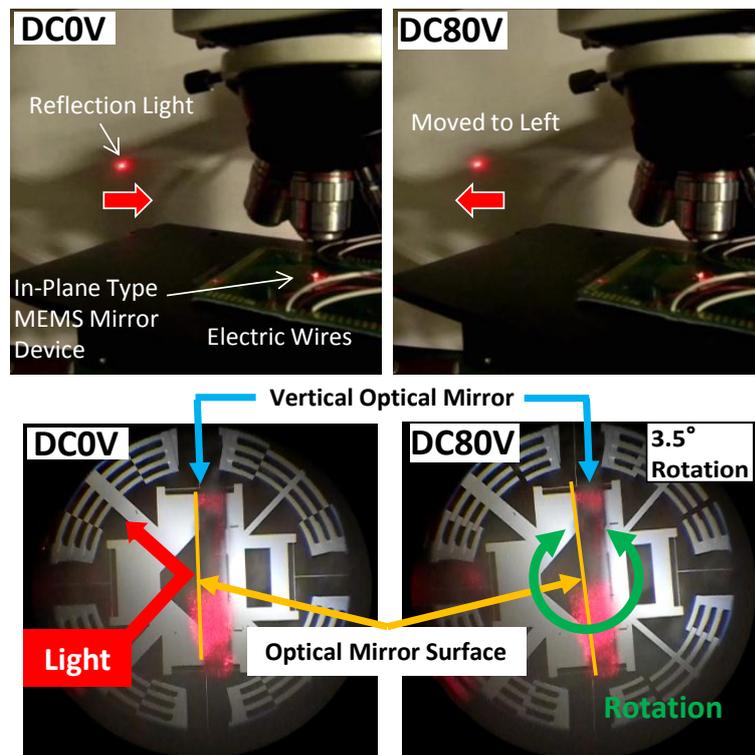


図 4-12 MEMS グレーティングデバイス動特性評価の実験方法

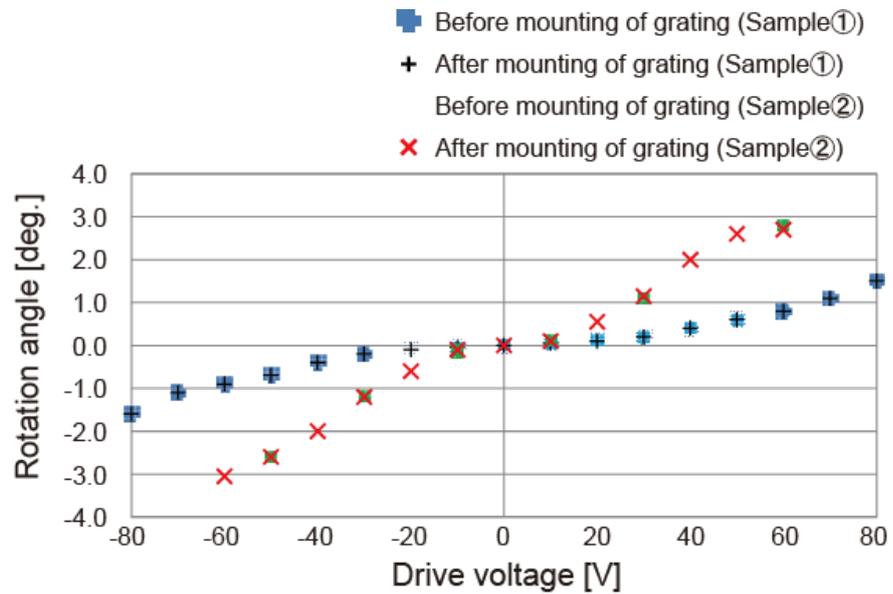


図 4-13 グレーティング実装前後における印可電圧に対する回転角度

図 4-13 に示すように、グレーティング実装前後において、回転アクチュエータの動特性がほぼ一致している。これはグレーティングの実装に伴う回転駆動の阻害がないことを示している。以上により、表 4-2 にグレーティング示す MEMS グレーティングデバイスが完成した。

表 4-2 MEMS グレーティングデバイスの仕様

観測波長領域(45°入射)	570~690[nm] (833[lines/mm]の場合)
回転角度ピッチ	0.1[° ]
グレーティング外径	φ2.5[mm]
サイズ	W10.0×D10.0×H8.0[mm]

参考文献

- [1] M. Ito, T. Takeda, T. Suzuki, H. Takao, F. Oohira, F. Shimokawa, Y. Tsutsui, H. Hayashi, T. Konno, I. Asahi, S. Sugimoto, H. Ninomiya : “Compact optical multi-gas sensors using micromachining technology [I] -Fabrication of high-precision micro-optical bench using ultra-thick film resin-”, *IEEJ Trans. SM*, Vol.133, No.6, pp.237-242 (2013) (in Japanese)
- [2] R. Shinozaki, Y. Oka, K. Terao, T. Suzuki, F. Shimokawa, F. Oohira, H. Takao, : “Driving and Sensing Characteristics of Electrostatic In-Plane MEMS Rotational Mirror aimed to Silicon Optical Bench Applications”, *Proc. 30th Sensor Symposium*, ROMBUNNO.6PM3-PSS-28 (2013)
- [3] Y. Oka, R. Shinozaki, K. Terao, T. Suzuki, F. Shimokawa, H. Takao : “”Assist-free” assembly technique of standing optical devices on soft spring actuator stages”, *IEEE MEMS 2014 Conference*, pp.433-436(2014)
- [4] Y. Yamamoto, R. Shinozaki, Y. Oka, I. Asahi, H. Ninomiya, H. Shimokawa, F. Oohira, H. Takao : “A rotational mems deffraction grating for realization of micro sized spectroscopy system”, *Proc. of 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Transducers 2015*, T1B005(to appear in)

## 第五章

### 光学デバイスを用いたマルチガス濃度計測

本章では、第三章及び四章に述べた、光学系の集積化に向けた光学デバイスを、実際にセンサシステムに組み込み、ガス濃度計測機能の評価を行った結果について述べる。

#### 5.1 紫外吸収分光法を用いたガスセンサによるマルチガス濃度計測

##### 5.1.1 装置構成

紫外吸収分光法に基づく小型光学式ガスセンサの装置構成を図 5-1 に、センサチップ及び本体の外観を図 5-2, 5-3 にそれぞれ示す。

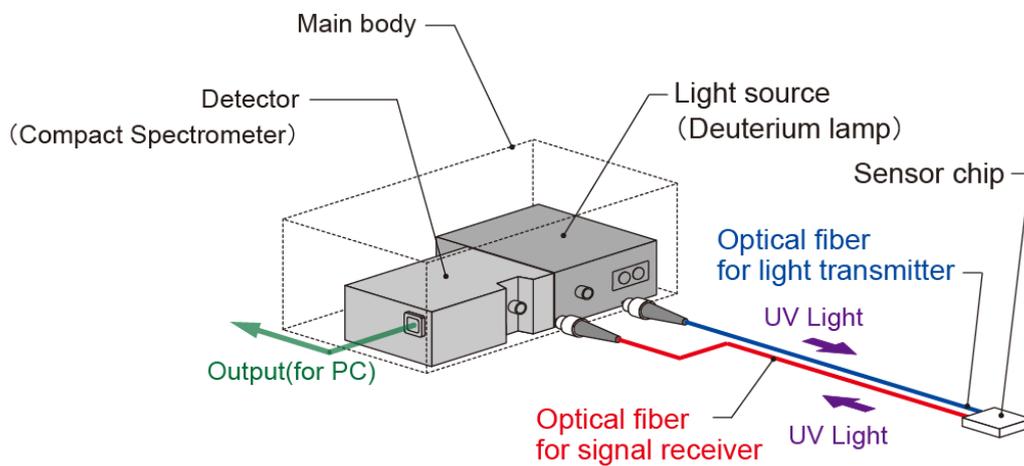


図 5-1 紫外吸収分光法を用いた小型ガスセンサの装置構成

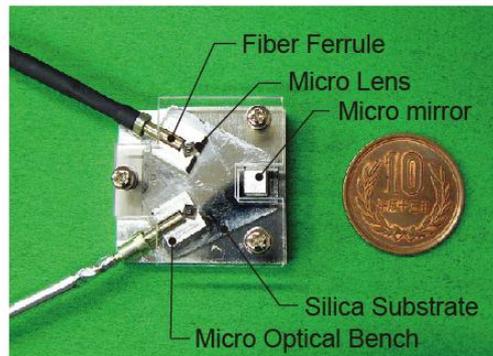


図 5-2 紫外吸収分光法を用いたガスセンサ：センサチップ外観



図 5-3 紫外吸収分光法を用いたガスセンサ：本体外観

図 5-1 に示すとおり，本システムは紫外光を光ファイバによりセンサチップへ伝送し，センサチップ上のミラーにより反射された透過光を受光ファイバへ結合し，分光器を用いてスペクトルを計測する構成である。光源に重水素ランプ(浜松ホトニクス社製 L10671)を用いた。本センサの観測波長域は 200~230nm である。広帯域の紫外光は送信光ファイバによりセンサチップへ伝送される。光ファイバは耐 UV ソーラリゼーション石英コア石英クラッドファイバ (Ceram Optec 社製 Optran UV, コア径 200 $\mu$ m, NA0.22, 長さ 2m)を用いた。センサチップは，ガラス基板上に感光性レジスト(SU-8)により精密光学ベンチとマイクロミラー構造が一括形成

され、アルミ蒸着を施すことでミラー面が形成されている。光学ベンチ上に送受信光ファイバとマイクロレンズを配置することにより吸光光学系が高精度に集積配置される。光ファイバから出射した紫外光は外径 $\phi 2.5\text{mm}$ の石英製マイクロレンズによりコリメートされ、チップ上に照射される。マイクロミラーによる反射を経て被検ガス中を透過した紫外光は、受信光ファイバに精密に結合される。実効光路長は  $20\text{mm}$  である。伝送された紫外光は、小型分光器(Ocean Optics 社製 USB2000+)へ導入され吸収スペクトルが測定される。

### 5.1.2 アンモニア及び二酸化硫黄ガスの検出

本センサを用いて、被検ガスを  $\text{NH}_3$  ガス( $100\text{ppm}$ , 窒素バランス)及び  $\text{SO}_2$  ガス( $50\text{ppm}$ , 窒素バランス)としてガス濃度計測試験を行った。

信号処理・表示には PC を用いた。 $\text{NH}_3$   $100\text{ppm}$  および  $\text{SO}_2$   $50\text{ppm}$  における吸収係数( $\alpha=n\sigma$ )の測定結果と文献値との比較を図 5-4, 5-5 に、吸収係数の極大値にあたる波長  $208.5\text{nm}$  における  $\text{NH}_3$  の吸収係数および波長  $205.4\text{nm}$  における  $\text{SO}_2$  の吸収係数の濃度依存性を図 5-6 にそれぞれ示す。

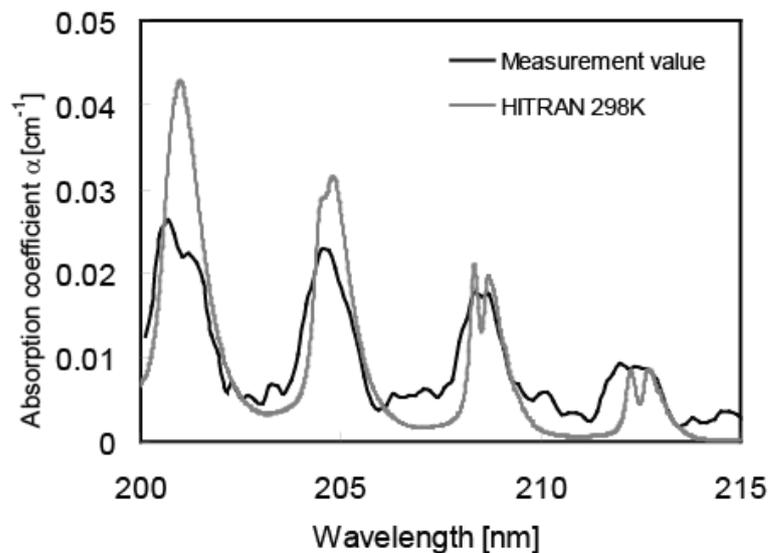


図 5-4 濃度  $100\text{ppm}$  の  $\text{NH}_3$  の吸収係数

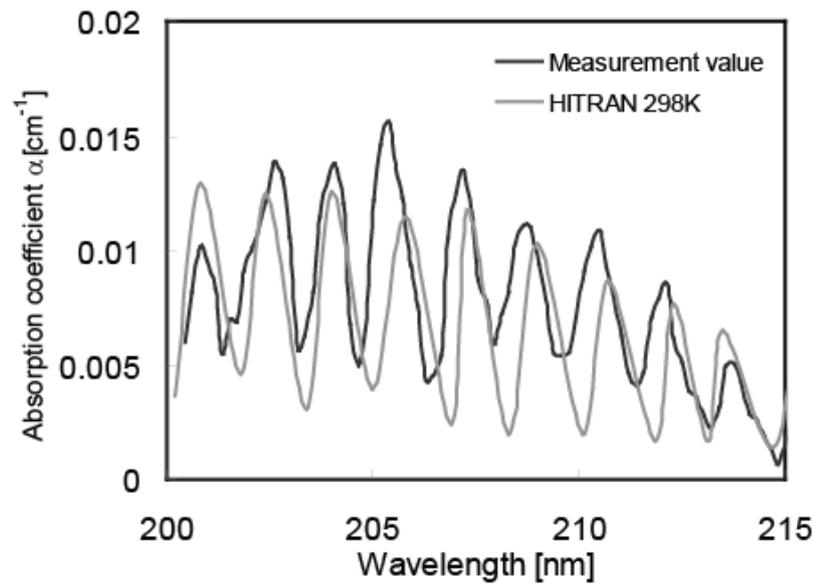


図 5-5 濃度 50ppm の SO<sub>2</sub> の吸収係数

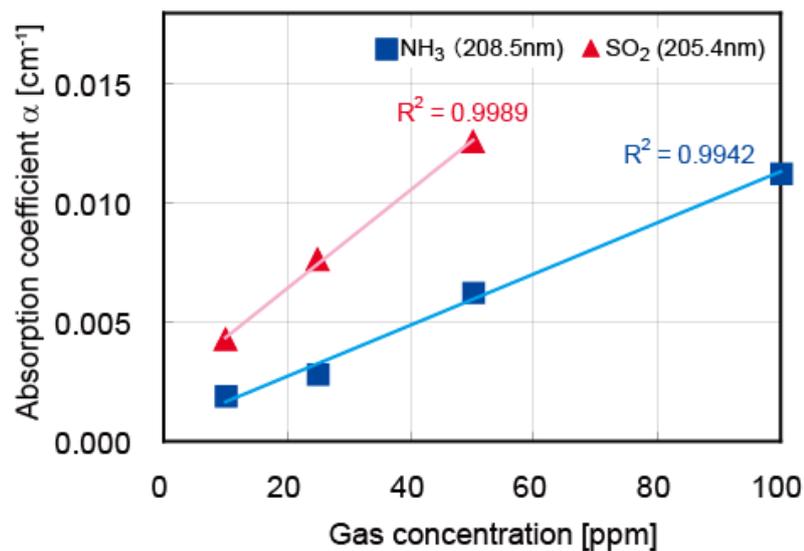


図 5-6 NH<sub>3</sub> 及び SO<sub>2</sub> の吸収係数と濃度の相関

図 5-4, 5-5 に示すように、本センサにより紫外域における NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> ガスの吸収係数の特徴的な波形が得られている。文献値と比較して、吸収のピーク波長と吸収係数にずれが生じているが、これは分光器の分散特性と波長分解能による違いであり<sup>[1]</sup>、本センサに用いた分光器に

ついて濃度計測のための検量線を求めておく必要がある。また、図 5-6 に示すように本センサによる検出限界は  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  ガスともに 10ppm であった。検出限界は低いほど用途が拡大する。本センサについては、分光器の波長分解能の向上、或いはチップ上の反射光学系の改良による長光路長化、送受信光結合効率の改善により、さらに感度の向上が可能であると考えられる。

## 5.2 レーザラマン分光法を用いたガスセンサによるマルチガス濃度計測

### 5.2.1 装置構成

レーザラマン分光法を用いた小型光学式ガスセンサ<sup>[2],[3]</sup>の装置構成を図 5-7 に、センサチップ及び本体の外観を図 5-8、5-9 にそれぞれ示す。

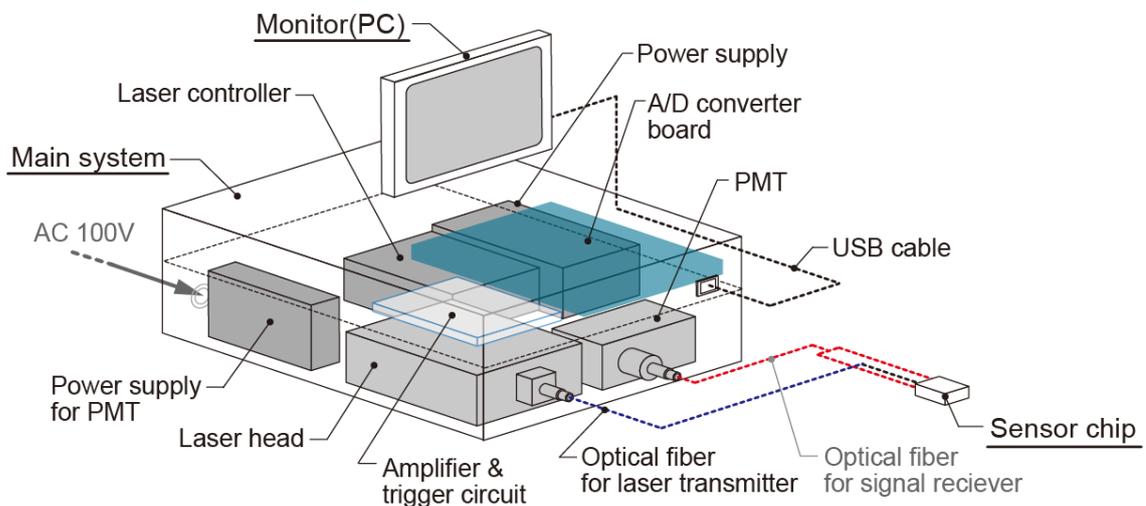


図 5-7 レーザラマン分光法を用いた小型ガスセンサのシステム構成

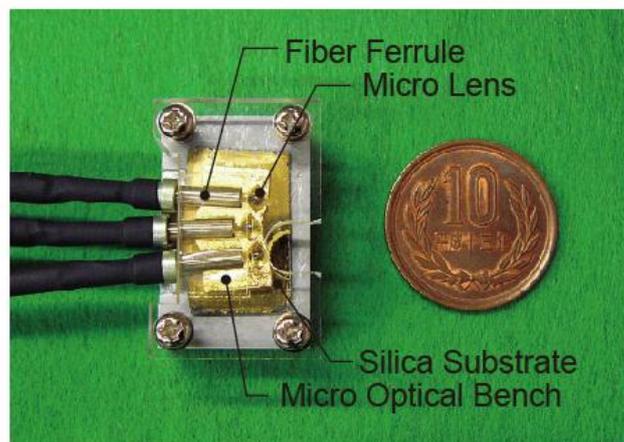


図 5-8 レーザラマン分光法を用いた小型ガスセンサ：センサチップ外観



図 5-9 レーザラマン分光法を用いた小型ガスセンサ：本体外観

図 5-7 に示すとおり，本システムではレーザ光を光ファイバによりセンサチップへ伝送し，センサチップ先端からレーザ光を照射する。レーザ光軸上において生じるラマン散乱光をレーザ送信光ファイバの両側に配置された受光ファイバへ結合し，光電子増倍管へ導入する構成である。

光源に DPSS レーザ(波長 532nm, パルスエネルギー 200 $\mu$ J, パルス幅 9ns, 繰り返し 1kHz)を

用いた。パルスレーザー光はカップリングレンズ(NA0.16)により送信光ファイバに結合されセンサチップへ伝送される。センサチップのサイズは25×15mmであり、ガラス基板上にSU-8を用いた厚さ2mmのマイクロ光学ベンチが形成されている。光学ベンチに光ファイバとマイクロレンズを挿入することにより、光送受信光学系が高精度で集積配置される。レーザー光はチップ中央の送信光ファイバと外径φ2.5mmのマイクロレンズにより観測空間へ放射される。送信光ファイバは、入力するレーザー光のエネルギー密度が高いため、コア径が大きいほどミスアライメントによる端面破壊のリスクが低減されるが、コア径の拡大に伴い、照射するレーザー光のビーム拡がり角が大きくなり、反射や蛍光が外乱光の要因となる。ここでは高出力レーザーに耐性の高いSI型マルチモードファイバ(コア径100μm, NA0.22)を用いた。照射レーザー光のビーム拡がり角は100mradである。また、受光光学系として送信光ファイバの両側に外径φ2.5mmのマイクロレンズ及び光ファイバ2対が配置されている。受光光軸の角度はレーザー光軸に対し15°とし、レーザー光軸より生じる後方ラマン散乱光のみを受光ファイバへ結合する配置とした。この場合のレーザー光と受光系視野の重なりはセンサチップ先端から5~16.5mmの範囲であり、この領域が本センサの計測領域となる。また受光系を2対とすることにより受光面積を拡大した。伝送されたラマン散乱光は、コリメートレンズ(NA0.25)により平行光となり、ラマンエッジフィルタ(レーザー光透過率<10<sup>-6</sup>ラマン散乱波長透過率>95%)によりレーザーによる迷光が除去され、被検ガス分子のラマン散乱光波長に対応する干渉フィルタにより波長選択がなされた後、光電子増倍管に導入され、散乱光強度に対応した電気信号強度から濃度が求められる。

### 5.2.2 波長選択フィルタを用いたガス濃度計測

被検ガスとしてCH<sub>4</sub>ガス(100%又は1%, N<sub>2</sub>バランス)及びH<sub>2</sub>ガス(100%又は4%, N<sub>2</sub>バランス)を用いて濃度計測試験を行った。波長532nmのレーザーにより生じるCH<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスからのラマン散乱光波長はそれぞれ634nm, 683nmである。

ラマン散乱光信号はパルスレーザー光の発振と同期してオシロスコープ(Tektronix DPO7400)

で取得し、オシロスコープ上で 512 回の平均化処理を行った。CH<sub>4</sub> ガスからのラマン散乱信号の測定結果例を図 5-10 に、H<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> ガスのラマン散乱信号ピーク値の濃度依存性を図 5-11 にそれぞれ示す。

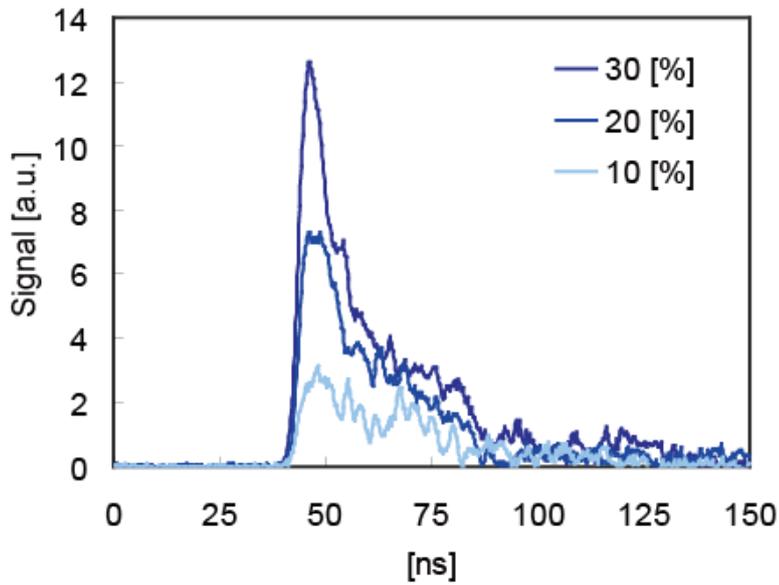


図 5-10 CH<sub>4</sub> ガスによるラマン散乱光信号

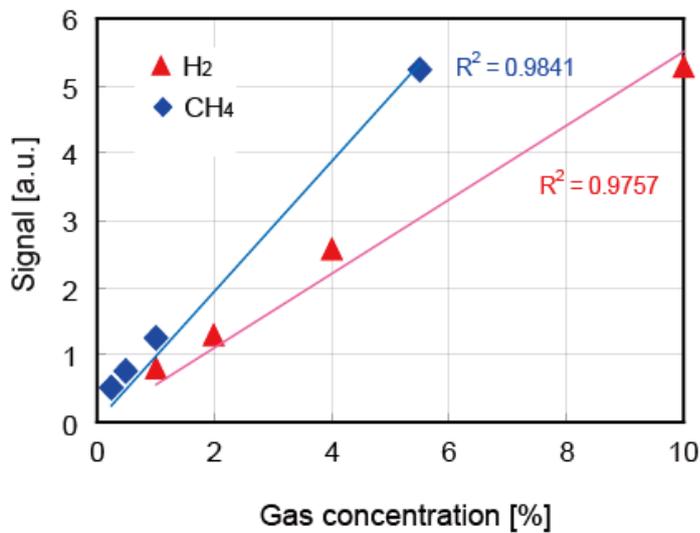


図 5-11 H<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> ガス濃度とラマン散乱光信号ピーク値の相関

図 5-10 に示すラマン散乱光信号の時間波形は 100ns 程度の広がりをもっている。光源であるレーザ光のパルス幅 9ns に対し広い時間幅となった要因は、光ファイバ内におけるモード分散であると考えられる。即ち、コア径が比較的大きい SI 型マルチモードファイバを用いたことにより、光ファイバコア内の各伝送モードにおける時間差が大きくなり、受光素子到達時に 100ns 程度の時間差が生じているものと考えられる。図 5-11 に示すように、本センサの検出下限が H<sub>2</sub> ガスでは 1%、CH<sub>4</sub> ガスでは 0.2% であること、また両ガス濃度に対するラマン散乱光信号のピーク値は線形性が認められることがわかる。但し、本実験ではフロート式流量計を用いたガス濃度制御を行っていることから、流量計の精度(FS±2%)に起因する計測誤差を含んでいる。例えば、H<sub>2</sub> ガス 1%についてみると、N<sub>2</sub> ガス流量 3lit/min、4%H<sub>2</sub> ガス流量 1lit/min に設定したが、流量計の設定誤差は最大±0.1lit/min であるため、H<sub>2</sub> ガス濃度として最大 0.25%の誤差を含んでいることに注意が必要である<sup>[4]</sup>。

本センサについても、検出限界は低いほど用途が拡大するが、光ファイバの仕様やコア径を最適化し、或いは受光部を更に増設することによりさらに感度の向上が可能であると考えられる。

### 5.2.3 モノクロメータ光学系を用いたマルチガス検出

レーザラマン分光を用いたガスセンサについて、受光器に MEMS グレーティングデバイスを用いて構成したモノクロメータ光学系を適用し、マルチガス検出機能試験を行った。実験配置を図 5-12、5-13 にそれぞれ示す。

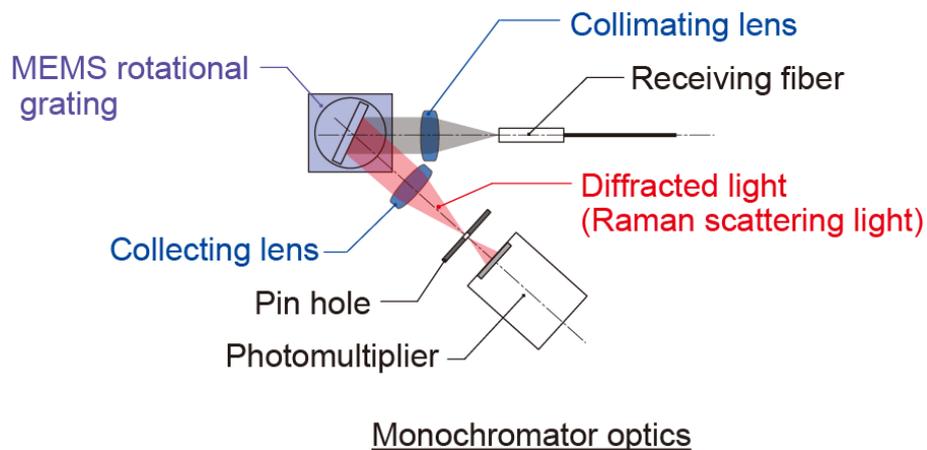


図 5-12 MEMS グレーティングデバイスによるマルチガス計測実験配置

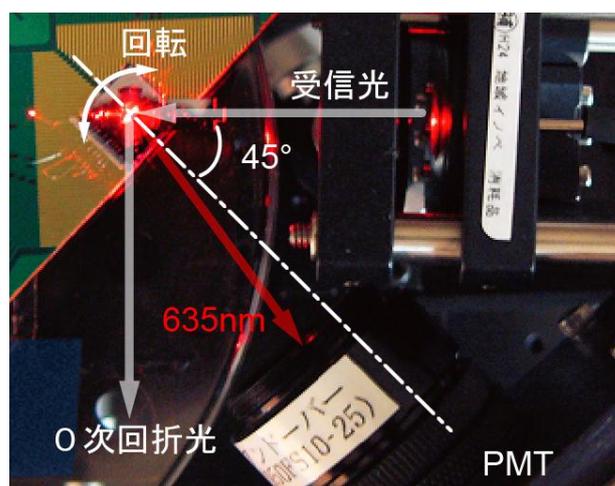


図 5-13 実験状況

$H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  の 3 種のガスをガスセルに順次導入し、センサチップにより検出されたラマン散乱光を受光ファイバによりモノクロメータ光学系へ導入した。この際、回転アクチュエータを駆動し、各ガスのラマン散乱波長を分光し、受光器に順次結合した。実験結果を図 5-14 に示す。

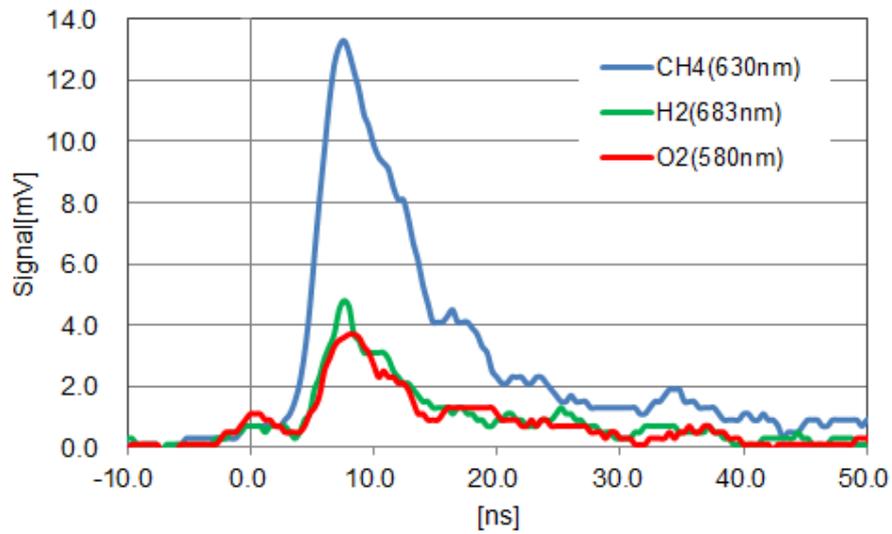


図 5-14 MEMS グレーティングデバイスによるマルチガス計測

図 5-12 に示すように、本受光器を用いることにより、単一の受光器を用いて 3 種のガスを分離して検知できることが検証された。したがって、MEMS 回転アクチュエータと Si マイクログレーティングにより構成されるわずか  $10 \times 10 \text{mm}$  の小型分光デバイスが、マルチガス計測に十分適用可能であると言える。また、実験に用いたモノクロメータ光学系は MEMS グレーティングデバイスを含めて  $35 \times 35 \text{mm}$  の領域に収まっており、これは従来にない、超小型モノクロメータの実現が可能であることを示している。

参考文献

- [1] 福地哲生, 二宮英樹 : “高濃度 SO<sub>2</sub> 含有ガス中における微量 NH<sub>3</sub> の紫外分光測定”, 電気学会論文誌 A, 基礎・材料・共通部門誌, Vol.131, No.7, pp. 540-546(2011)
- [2] H. Ninomiya, I. Asahi, S. Sugimoto, Y. Shimamoto : “Development of Remote Sensing Technology for Hydrogen Gas Concentration Measurement Using Raman Scattering Effect”, IEEJ Trans. EIS, Vol.129-C, No.7, pp.1181-1185(2009) (in Japanese)
- [3] H. Ninomiya, S. Yaeshima, K. Ichikawa, T. Fukuchi : “Raman lidar system for hydrogen gas detection”, *Opt. Eng.*, Vol.46, No.9, 094301 (2007)
- [4] 朝日 一平, 杉本 幸代, 二宮 英樹, 下川 房男, 高尾 英邦, 大平 文和, 筒井 靖之, 林 宏樹, 今野 隆 : “マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [II] : ラマン散乱型と紫外吸収分光型ガスセンサの特性”, 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.9, pp. 260-266(2013)

## 第六章

### 結論

本研究では、ガス濃度計測技術の高度化を目的として、紫外吸収分光法及びレーザラマン分光法を原理とする小型・低コストなガスセンサの開発を行った。そのために、これらのセンサに適用することで、光学系の機能を集積し、且つ必要な性能を維持できるマイクロマシン技術を用いた光学デバイスに関する研究開発を行った。

紫外吸収分光法を用いたガスセンサでは、観測領域に設置するセンサチップに光ファイバとマイクロレンズ及びマイクロミラーを用い、高感度でガス濃度計測ができる光学系配置を考案すると共に、これらをわずか 30mm 四方の微小な領域に誤差 $\pm 10\mu\text{m}$ 以下の極めて高い精度で集積実装できる、厚膜樹脂構造を用いた光学ベンチを開発した。また、重水素ランプと小型分光器により構成されるシステムにセンサチップを組込み、本センサにより、 $\text{NH}_3$  及び  $\text{SO}_2$  ガス 10ppm 以下が十分に検出可能であることを検証した。これにより、紫外吸収分光法を用いたガスセンサは、システム本体寸法  $220 \times 125 \times 70\text{mm}$ 、センサチップ寸法  $30 \times 30 \times 12\text{mm}$  となり、従来の光吸収式ガスセンサと比較して体積比 1/20 以下の大幅なコンパクト化が実現された。また、コストも数十万円オーダーとなり、同様に従来型と比較して 1/5～以下の大幅なコストダウンが実現された。

レーザラマン分光法を用いたガスセンサでは、センサチップに、レーザ光伝送系 1 本に対し、後方ラマン散乱光受光系 2 本を配置し、極近距離からラマン散乱光を受光することにより、高感度でガス濃度計測ができる光学系を考案した。これらの光学系配置をわずか  $25 \times 15\text{mm}$  の領域に集積配置できる厚膜樹脂構造による光学ベンチを開発し、誤差 $\pm 10\mu\text{m}$ 以下の高精度配置が実現できることを検証した。また、受光器として、各ガスのラマン散乱光を分光し選択的に検知するための、面内回転型 MEMS アクチュエータと自動アライメント機能を有する Si マイクログレーティングで構成される MEMS 分光デバイスを考案した。マイクログレーティングを別

体で製作する本手法を用いることでグレーティングの刻線数を 500~2500lines/mm の間で選択することができ、面内回転型の形式を採用することにより、SiOB 等による他のデバイスとの集積化が容易となった。これらのデバイスについて、Si マイクログレーティングが刻線数から定まる分散特性を示し、アクチュエータがグレーティング実装後も良好な駆動特性を示すことを検証した。これにより、光学的機能の選択性が高いわずが 10×10mm サイズの超小型回転グレーティングが実現された。小型 DPSS レーザとモジュール型光電子増倍管により構成されるシステムにセンサチップを組み込み、本センサにより、H<sub>2</sub> ガス 1%以下が十分に検出可能であることを検証した。また、MEMS 分光デバイスを用いることで、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> ガスをそれぞれ選択して検出可能であることを検証した。これにより、レーザラマン分光法を用いたガスセンサでは、システム本体寸法 250×400×110mm、センサチップ寸法 25×15mm となり、十分に携行可能なコンパクトなシステムが実現された。レーザラマン分光法を用いたガスセンサとして現在製品化されているものではなく、ガス種の特定制と濃度の測定が同時且つ瞬時にでき、マルチガス計測に対応できる本手法を用いたガスセンサが、前述のサイズで実現されたことは極めて画期的であると言える。また、コストとしては現在のところ百数十万円程度であり、他の方式のセンサとの比較になるが、大幅な改善とまでは言えない。しかしながら、今後の半導体レーザ技術の進展や、固体レーザ装置の一層の小型・低コスト化が期待できることに照らせば、コスト数十万円オーダーも遠くない将来に実現できるものと考えられる。

本成果により、これまで光学式ガスセンサの適用が困難であった設備内等の狭隘部、或いは事故現場等の過酷環境などを含め、応用展開の幅が大きく広がり、光学的手法の高速応答、マルチ計測等の優位性を生かしたより高度なガスモニタリングの実現が期待できる。また、本研究により開発したガスセンサは、センサチップ部において、光送受信のみによりガスの検出を行うため、電気系を一切用いないエレクトリックフリー構造であり、可燃性ガスの検知や防爆領域へも容易に適用することができる。他方、本成果は、光計測技術とマイクロマシン技術との融合により達成されたものであり、従来よりもサイズアップした超厚膜樹脂構造を用いた光学ベンチや MEMS 分光デバイスによる、マイクロ光学部品を含む光学系の集積実装は、マイク

ロマシン技術の応用展開という観点における新たなアプローチの一つとして、その意義を示すことができた。

将来的には、現在進められている紫外領域を中心とする新たな発振波長域を有する半導体レーザーの開発や、フェムト秒レーザーを用いた3次元微細加工技術、石英マイクロ加工技術の発展、或いはFBG(Fiber Bragg Grating)など特殊機能を有する光ファイバ技術の進展などに鑑みれば、光吸収分光法では第二章に述べたCRDS、レーザーラマン分光法ではCARS(Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)など、より複雑な光学系を必要とする計測手法を用いた高度なガスセンサの実現、或いは本成果を更に発展させたより安価で汎用性の高い光学式ガスセンサの実現が十分に期待できる。本研究がそれらの技術進化の一助となれば幸いである。

## 謝 辞

本研究は、香川大学工学部知能機械システム工学科において、同教授 高尾英邦博士の指導のもとに行ったものであり、本研究の機会を与えていただき、研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、適切な指導とご助言を賜りましたことに、心より感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、株式会社四国総合研究所主任研究員 二宮英樹博士、財団法人電力中央研究所上席研究員 福地哲生博士、ならびに千葉大学大学院融合科学研究科准教授 椎名達雄博士には、光計測の原理及び実験・解析にかかわる論理的知識の一切について、ご教示とご指導を賜りました。香川大学工学部教授 石丸伊知郎博士、同教授 下川房男博士、同教授 須崎嘉文博士には、本論文を審査いただくとともに、光計測やマイクロマシン技術に関するご教示はもとより、講演の要領に至るまで多くの的確なご指導をいただきました。ここに、深く感謝の意を表します。

また、本研究の実施にあたり、現放送大学香川学習センター所長 大平文和博士、株式会社四国総合研究所 杉本幸代研究員、アオイ電子株式会社 今野隆氏、林宏樹氏、筒井靖之氏、香川大学工学部 伊藤智寛氏、武田智也氏、篠崎亮輔氏、山本義哉氏には、多大なご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

最後に、社会人として博士課程を修めるにあたり、温かいご支援をいただきました株式会社四国総合研究所関係者の皆様、並びに両親、家族をはじめとして、私に関わり支えて下さった全ての方々に心から感謝し、結びといたします。

## 本研究に関する業績

### 学術論文

1. 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代  
“低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測”  
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.130, No.7, pp.1145-1150  
(2010)
2. 朝日一平, 二宮英樹  
“ラマン散乱光強度測定による水素ガス流の濃度分布計測”  
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.131, No.7, pp.1309-1314  
(2011)
3. 伊藤将寛, 武田知也, 鈴木孝明, 高尾英邦, 大平文和, 下川房男, 筒井靖之, 林 宏樹,  
今野 隆, 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹,  
“マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [I]:超厚膜樹脂を用いた高精度なマイクロ光学ベンチの製作”  
電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.6, pp.237-242  
(2013)
4. 朝日 一平, 杉本 幸代, 二宮 英樹 , 下川 房男, 高尾 英邦, 大平 文和, 筒井 靖之,  
林 宏樹, 今野 隆  
“マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [II]: ラマン散乱型と紫外吸収分光型ガスセンサの特性”

電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.9, pp. 260-266

(2013)

#### 国際会議発表

1. Ippei Asahi, Sachiyo Sugimoto, Hideki Ninomiya, Tetsuo Fukuchi, Tatsuo Shii  
“Remote sensing of hydrogen gas concentration distribution by Raman lidar”  
Lidar Remote Sensing for Environmental Monitoring XIII. Proceedings of the SPIE,  
Volume 8526, article id. 85260X, 8 pp., 2012

#### 国内講演会発表

1. 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代  
“低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測”  
平成 21 年電気学会電子・情報・システム部門大会講演論文集, GS1-3 , pp.1015 - 1019  
(2009.09.03, 徳島県 : 徳島大学)
2. 朝日一平, 二宮英樹  
“ラマン散乱光強度測定による水素ガス流の濃度分布計測”  
平成 22 年電気学会電子・情報・システム部門大会講演論文集, OS3-2 , pp.721 - 726  
(2010.09.02, 熊本県 : 熊本大学)
3. 朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代, 八重嶋早枝子  
“ラマン散乱光強度測定による水素ガス流の密度分布計測(2)”  
レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会講演予稿集, E-09pIX-02, p.143

(2011.1.9-10, 東京都：電気通信大学)

4. 朝日一平, 杉本幸代, 八重嶋早枝子, 二宮英樹

“水素ガス空間分布の遠隔計測”

第30回水素エネルギー協会大会予稿集, B12, pp.89-92

(2011.12.06-07, 東京都：タワーホール船橋)

5. 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹, 下川房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖之, 林 宏樹, 今野 隆, 福田和秀, 遠藤 彰, 須藤昌明, 福原俊介

“マイクロマシニングを用いた小型光学式マルチガスセンサの開発”

第30回レーザーセンシングシンポジウム予稿集, PB-13, pp.64-65

(2012.09.06-07, 香川県：オリビアン小豆島)

6. 伊藤将寛, 武田知也, 下川房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖之, 林 宏樹, 今野 隆, 朝日一平, 二宮英樹

“マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [I]:超厚膜樹脂を用いた高精度なマイクロ光学ベンチの製作”

電気学会センサ・マイクロマシン部門大会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, SP2-6, pp.544-547

(2012.10.22-24, 福岡県：北九州国際会議場)

7. 朝日一平, 二宮英樹, 伊藤将寛, 武田知也, 下川房男, 高尾英邦, 大平文和, 筒井靖之, 林 宏樹, 今野 隆

“マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ”

電気学会センサ・マイクロマシン部門大会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用シス

テム」シンポジウム論文集，3F3-2，pp.439-443

(2012.10.22-24，福岡県：北九州国際会議場)

8. 朝日一平，杉本幸代，二宮英樹，下川房男，高尾英邦，大平文和，筒井靖之，林 宏樹，  
今野 隆

“小型光学式マルチガスセンサの開発”

レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会講演予稿集 E-129pIV-06

(2013.01.28-30 兵庫県：姫路商工会議所)

9. 朝日一平，杉本幸代，星野礼香，二宮英樹

“ラマンイメージングによる水素ガス拡散挙動の計測”

第 31 回レーザセンシングシンポジウム予稿集，P-24，pp.90-91

(2013.09.12-13，神奈川県：ホテルおかだ)

10. 朝日一平，篠崎亮輔，岡 勇作，下川房男，大平文和，杉本幸代，二宮英樹，高尾英邦

“マイクロマシン技術を用いた外部共振器型青色波長可変レーザーの開発”

レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会講演予稿集，F-22aVII-09

(2014.01.20-22，福岡県：北九州国際会議場)

11. 篠崎亮輔，朝日一平，岡 勇作，下川房男，大平文和，二宮英樹，高尾英邦

“小型モノクロメータの実現に向けた面内回転型 MEMS 分光デバイス”

平成 26 年電気学会全国大会論文集，3-149，pp.202

(2014.03.05，愛媛県：愛媛大学)

12. 朝日一平，杉本幸代，星野礼香，二宮英樹，長峰 勝，高地一美，萱原祥仁，黒田眞司，

- 藤井達也, 山地貴史, 中元優介, 井上 拓, 水谷康男, 岡本賢二, 泉川栄二, 山下 真,  
尾崎雅宣, 篠崎亮輔, 岡 勇作, 下川房男, 高尾英邦, 戸井 弘, 福田和秀
- “ラマン効果を用いた小型光学式マルチガスセンサの開発”
- 第 32 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集, B-2, pp.22-23
- (2014.09.04-05, 岐阜県:高山市民文化会館)
13. 杉本幸代, 朝日一平, 星野礼香, 二宮英樹, 長峰 勝, 高地一美, 萱原祥仁, 黒田眞司,  
藤井達也, 山地貴史, 中元優介, 井上 拓, 戸井 弘, 福田和秀
- “ラマン効果を用いた小型光学式マルチガスセンサの性能評価”
- 第 32 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集, P-28, pp.94-95
- (2014.09.04-05, 岐阜県:高山市民文化会館)
14. 山本善哉, 篠崎亮輔, 朝日一平, 下川房男, 二宮英樹, 高尾英邦
- “SiOB への適応を目指した光学自動アライメント技術の開発”
- 電気学会センサ・マイクロマシン部門大会 第 31 回「センサ・マイクロマシンと応用シ  
ステム」シンポジウム論文集, PS005
- (2014.10.20-22, 福岡県:北九州国際会議場)
15. 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹, 篠崎亮輔, 岡 勇作, 下川房男, 高尾英邦
- “レーザーラマン分光マルチガスセンサ用小型分光デバイスの開発”
- レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会講演予稿集, E-12a I-07
- (2015.01.11-12, 東京都:東海大学高輪校舎)
16. 杉本幸代, 朝日一平, 星野礼香, 二宮英樹, 長峰 勝, 高地一美, 萱原祥仁, 黒田眞司,  
藤井達也, 山地貴史, 中元優介, 井上 拓, 戸井 弘, 福田和秀

“紫外線吸光法を適用した高温ガス成分分析装置の開発”

レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会講演予稿集, E-12p II-04

(2015.01.11-12, 東京都：東海大学高輪校舎)

## 特 許

1. 光学式ガスセンサ 特願 2012-030150 号(特開 2013-167497 号, 特許番号 5660545 号)  
2013 年 8 月 29 日公開, 二宮英樹, 朝日一平, 杉本幸代, 今野 隆, 林 宏樹, 筒井靖,  
大平文和, 下川房男, 高尾英邦

## 受 賞

1. 平成 22 年度電気学会 電子・情報・システム部門誌  
論文奨励賞 受賞  
朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代  
“低出力レーザによる水素ガス濃度遠隔計測”  
電気学会論文誌 C, 電子・情報・システム部門誌, Vol.130, No.7, pp.1145-1150  
(2010)
2. 第 30 回レーザセンシングシンポジウム  
最優秀ポスター賞 受賞  
朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹, 下川房男, 高尾英樹, 大平文和, 筒井靖之, 林 宏樹, 今  
野 隆, 福田和秀, 遠藤 彰, 須藤昌明, 福原俊介  
“マイクロマシニングを用いた小型光学式マルチガスセンサの開発”  
第 30 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, PB-13, pp.64-65

(2012.09.06-07, 香川県：オリビアン小豆島)