

Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号 地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1

赤外線ガス分析計と 赤外線多層膜干渉フィルタ

Gas Analysis and Infrared Multilayer
Interference Filter

石田正彦

Masahiko ISIDA

(Pages 47-56)

株式会社 堀場製作所

赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ

Gas Analysis and Infrared Multilayer Interference Filter

石田正彦
Masahiko Ishida

要 旨

最近の赤外線ガス分析計において、より微量、高い安定性、高い選択性、多成分同時分析を実現するために、干渉フィルタの果たす役割が益々重要となっている。本報告では、干渉フィルタの基本的な特性と最近の NDIR における干渉フィルタの役割を中心に述べ、新たな視点から MDIR を提唱するものである。

Abstract

To realize simultaneous analysis for elements of smaller quantity with high stability, interference filters are becoming increasingly important in this field. This report describes the basic characteristics of the interference filter and its role in recent NDIR applications; from a new viewpoint a proposal is made for MDIR.

1. はじめに

工業用ガス分析計の中でも、赤外線吸収を利用した非分散型赤外線分析計 (Non Dispersive Infrared Analyzer, 以下 NDIR という) は、簡単な構造・堅牢性・高い選択性・連続分析可能などその優れた性能により、ガス分析の代表として広く用いられている。

NDIR の高い選択性を実現させている素子として、赤外線多層膜干渉フィルタ (以下干渉フィルタという) の存在がある。最近の干渉フィルタの幅広い使われ方について述べ、NDIR が非分散型から中分散型 (Moderate Dispersive IR : MDIR) へと変貌している姿を示す。

2. NDIR の原理と構造

ガス分子が赤外線の照射を受けると、その固有の振動及び回転スペクトルに相当する波長の赤外線によって励起され、図 1 に示す様にそれに対応した赤外線の吸収を起こす。入射赤外線強度と被測定ガスにより吸収されて弱くなった透過後の赤外線強度との関係は、以下の Lambert-Beer の式を満たす。

$$I = I_0 \exp(-\mu C l)$$

I_0 : 入射赤外線強度

I : 透過赤外線強度

μ : ガス固有の吸収係数

C : ガス濃度

l : 透過光路長

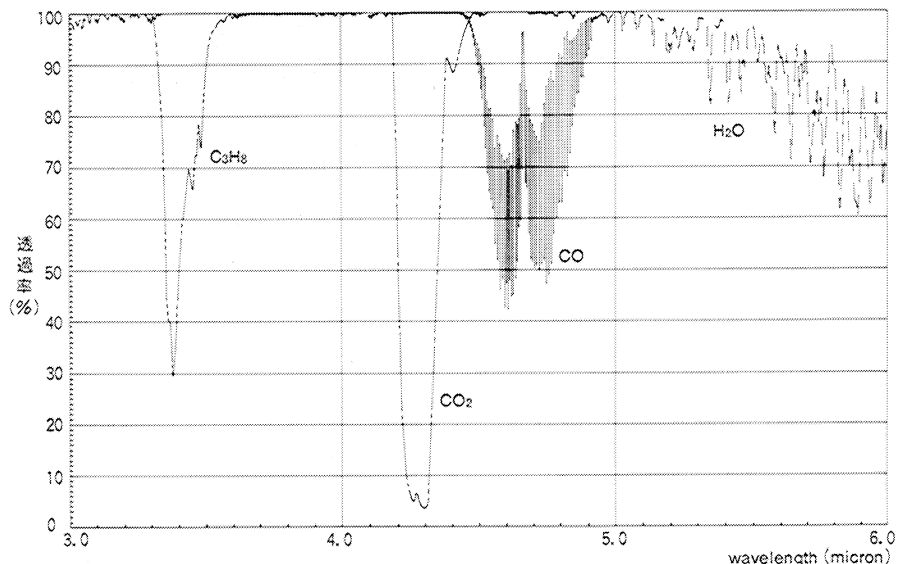


図1 各ガスの赤外線吸収スペクトル
Absorption spectrum of C₃H₈, CO₂, CO, H₂O

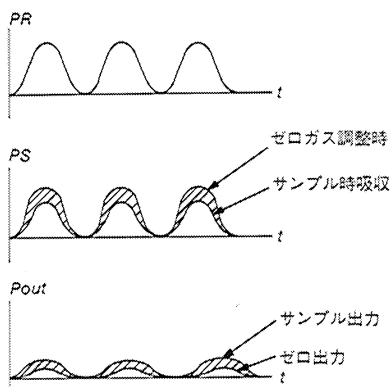
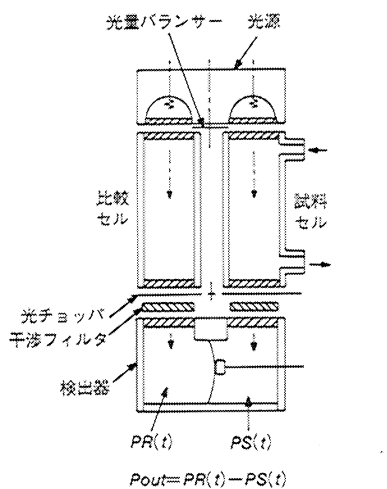


図2 赤外線分析計動作原理図
Configuration of IR analyzer

ここで、 I_0 、 μ 、 l などの値は、測定ガス種や分析計の仕様によって決定される量であり、既知なので透過光強度 I を知ることによりガス濃度 C を求めることができる。即ち、各種パラメータを含めて校正曲線を作成すれば、濃度と出力の一对一对応が得られるからである。

次に、正フィルタ型（赤外線吸収帯を正に利用している）ので、こう呼ばれている）複光路式 NDIR の基本構造と動作原理を図2に示す。光源から出た赤外線は、それぞれ測定セルと比較セルを通る。試料セルと比較セルに入射する赤外線は、光量バランスによりほぼ等しい量に調整されている。ここで、測定セル内の測定成分ガスの濃度が変化すると、それに対応した吸収が起こり検出器に到達する赤外線の量が変化する。一方比較セルには、N₂などの不活性ガスが封入されているので赤外線は吸収されずに常に一定光量が検出器に到達する。従って、2つの入射赤外線量に差が生じ、この両赤外線は光チヨッパーで断続されているので検出器内のコンデンサマイクロフォンが振動する。この振動による静電容量の変化を取り出せば、それを測定ガス濃度の信号として処理できるのである。

検出器には、通常測定対象成分と同種のガスを封入しているため妨害成分ガスによる吸収は起こらない。しかし、測定対象ガスと妨害成分ガスの吸収帯が重なっている場合（両者が完全に分離していることは稀である）や検出器内に妨害成分ガスが微量に残存する場合には、干渉影響として表れる。これらの影響を低減又は除去するために検出器の前に置かれた干渉フィルタの役割が重要となる。この干渉フィルタは、光の干渉作用（シャボン玉が七色に見えるのと同じ原理）を利用して、所望の波長帯域を透過させ且つそれ以外の波長領域（遮断領域）は反射させる様に設計（一部、基板や薄膜材料自身の自己吸収を利用して遮断領域を実現している）した多層膜より成っている。

3. 赤外線多層膜干渉フィルタの原理

この干渉フィルタは、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、石英、サファイアなどの赤外透過材料である基板の上に、高屈折率薄膜材料 (例えば Ge) と低屈折率薄膜材料 (例えば SiO) とを設計した膜構成通り交互多層膜として真空蒸着したものである。例えばバンドパスフィルタ (BPF) では、今問題としている波長 λ_0 の $1/4$ の光学膜厚 ($nd = \lambda_0/4$) を基本単位として、それらの整数倍の厚みで交互に重ねる (設計する) ことにより、基板の片側にバンドパス面を形成する。そして、その反対側の面にバンドパス面だけでは落とし切れなかった両サイドの光の洩れ (サイドバンド) を更に遮断するために数10層より成るショート・ロングカット (SLC) 面を形成する。この様に BPF は両面共多層膜により構成され、併せて100層近い膜構成のものもある。

図3に各層の光学膜厚が全て $1/4$ 波長に等しい多層膜干渉フィルタの概念図を示す。薄膜の各境界面で反射した入射光の各成分は、再び第一面 (空気) に位相が揃った状態で戻り、これらの各成分の光束は互いに強め合う様にして再結合する。即ち、この波長域の近傍 (高、低屈折率の比により決まる) では高い反射率が得られ、この波長域外では反射率が急激に減少する。従って、この基本構成を適切にいくつか組合せて設計すれば、所望の波長帯域は透過させ、それ以外の帯域は反射させる様にすることが可能なのである。

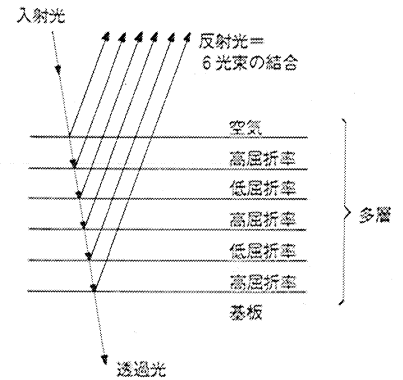


図3 多層膜干渉フィルタの概念図
Concept of a multilayer

3.1 薄膜の計算

赤外線は、もとより電磁波である。1つの薄膜は、電磁波の伝達関数として振舞う。薄膜の屈折率を n 、物理膜厚を d 、入射電磁波の波長を λ とし、垂直入射の場合、位相膜厚 δ を $2\pi nd/\lambda$ と表せば、薄膜の伝達関数は次の様な2行2列の特性マトリックス [M] となる。

$$[M] = \begin{pmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/n \\ i n \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix}$$

入射側の電場と磁場を E, H と表し、出射側の電場と磁場を E', H' と表すと、これらは上記マトリックス [M] を用いて次の様に結び付けられる。

$$\begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M \\ M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E' \\ H' \end{pmatrix}$$

r 層の多層膜は、 r 個のマトリックスのマトリックス積に等しい伝達関数として振舞う。この掛け合わされたマトリックスの各要素を用いて、エネルギー透過率やエネルギー反射率を計算することができる。

3.2 干渉フィルタの製作

干渉フィルタは、図4に示す様な真空蒸着装置で製作される。通常2種類の蒸着材料 (この例では、Ge と ZnS) を、光学モニタを用いて、交互に所定の膜厚を温度調節された基板の上に蒸着していく。この場合に重要なのは、1) 蒸着レート 2) 基板の温度 3) 蒸発材料の量と供給機構 4) 光学膜厚監視モニタの精度 5) モニタガラスの収容数 などのパラメータである。

更に、図5に示す様な同じ半値幅の BPF が2種類設計できたとすれば、事前に膜厚誤差解析を行って、蒸着誤差に強い膜構成を選ぶことも重要である。実際の蒸着結果も、Aタイプの方が透過帯のリップルが少なかった。図6に別の設計例 (バンドパス面のみ) の計算値と実際の蒸着結果を示す。半値幅は、ほぼ計算

通りのものが得られている。サイドバンドのずれは、計算で薄膜の屈折率分散を考慮していない為と蒸着誤差による。

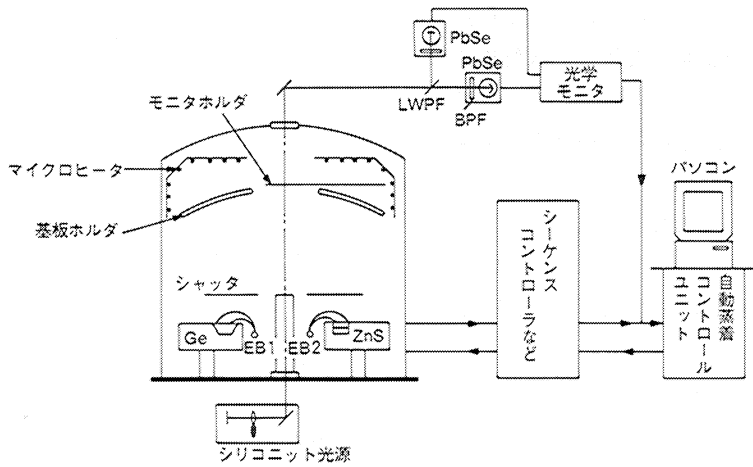


図4 真空蒸着装置の概要
Configuration of vacuum deposition system

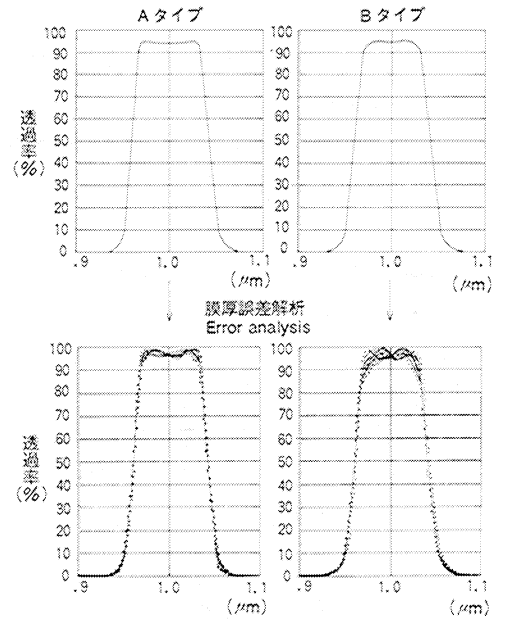


図5 膜厚誤差解析の比較
Result of error analysis

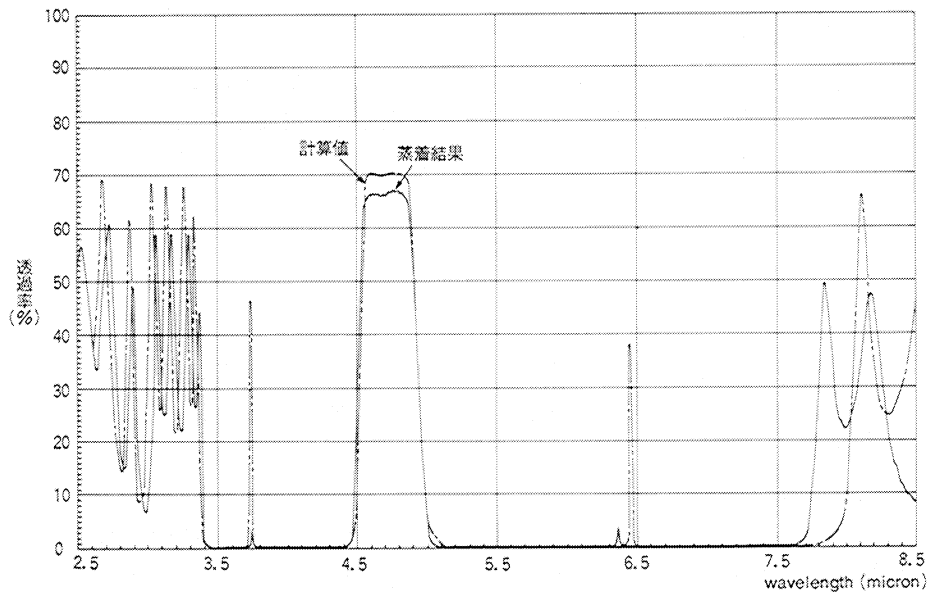


図6 バンドパス面のみの計算値と蒸着結果
Calculation and coated data of BPF

4. 干渉フィルタの特性

干渉フィルタを使用する上で、知っておくべき2つの重要な事柄は、入射角と温度の影響による波長シフトの問題である。結論的には、入射角が増加するか又は温度が下がる（一部の例外は温度が上がる）と干渉フィルタは短波長側にシフトする。

4.1 斜入射効果

斜入射での薄膜の位相膜厚は、 $\delta = 2\pi nd \cos \theta / \lambda$ で与えられる。この式から光学膜厚 $nd \cos \theta$ は、入射角の変化に伴い、光学膜厚が薄くなると考えて良い。

屈折率（光学アドミッタンス）も傾きと共に変わるが、BPFでの主な効果は膜厚の変化であり、これにより透過帯は短波長側へシフトする。又図7に示す様に分析計のセル管内壁の反射率が変わると干渉フィルタへ入射する角度分布も変わってくるので注意が必要である。通常は、光量を稼ぐためにセル管内壁を金メッキ等で反射率を上げて使用するが、斜入射による悪影響を避けることを主目的に、セル管内壁を砂ブラスト処理等を施して使用することもある。光学ベンチの幾何学的ディメンジョンが同じでもセルの反射率等が異なる場合には、違った光学系になっているのだという認識が必要である。

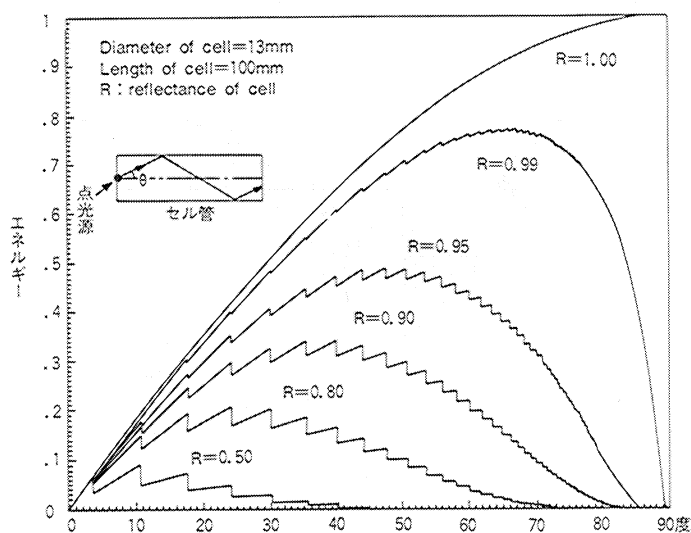


図7 分析計セル管内反射率と角度分布
Reflectance of cell and distribution of angle

4.2 温度効果

干渉フィルタの温度変化に伴う波長シフトは、温度変化による光学膜厚の変化に起因する。温度が上昇すると物理膜厚 d が熱膨張のため増加することと、通常の蒸着材料の屈折率が正の温度係数を持っているので、その光学膜厚は増加し分光スペクトルは長波長側へシフトする。通常のBPFの中心波長に対するシフト量は0.01%以下であり、中心波長に対する許容量で吸収することができるが、仕様によっては、使用温度特性に配慮した条件決めを行っている。この温度特性は、干渉フィルタの膜構成に依存する。温度変化に伴うシフト量を少なくするにはスペーサ（キャビティとも呼ぶ）層として低屈折率の材料を選べば良いのであるが、逆に入射角変化に対して敏感になる。従って、結果的には、仕様を考慮して選択することになる。

5. ガスの赤外吸収スペクトルと干渉フィルタ

NDIRに搭載する干渉フィルタの最適分光特性及びそれを実現する膜設計は、実際のガスの吸収スペクトルの特性を充分考慮して行う必要がある。まず決めなければならないことは、中心波長と半値幅である。

5.1 感度特性

実際に分光器で測定したガスの吸収スペクトルを用いて一定の半値幅の干渉フィルタを用いたとき、その干渉フィルタの中心波長と擬似NDIRの感度特性を

計算した結果を図8に示す。擬似感度Aは、次のA(λ)をBPFの透過帯域で積分して求めた。ガスはCOである。

$$A(\lambda) = \frac{I_0(\lambda) * \text{BPF}}{\text{比較セル}} - \frac{I_0(\lambda) * \exp[-\mu C \ell] * \text{BPF}}{\text{測定セル}}$$

$$= \frac{I_0(\lambda) [1 - \exp[-\mu C \ell]] * \text{BPF}}{\text{黒体光源 分光器で採ったスペクトル}}$$

ここで、BPFは実測した干渉フィルタの分光スペクトルであり、 $I_0(\lambda)$ は1000°Kの黒体放射曲線を用いた。

干渉フィルタの半値幅が違くと最大感度を持つ干渉フィルタの中心波長が相違する。半値幅が約4%のものは約4.7μmに、半値幅が約3%のものは、約4.6μmに最大感度を有し、この結果は実験結果と良く一致する。

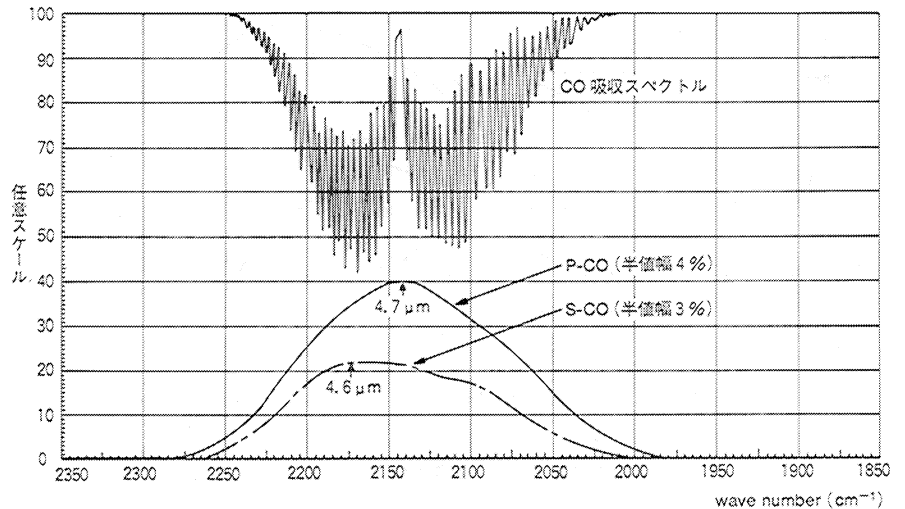


図8 干渉フィルタの半値幅と感度特性(計算値)
Half-bandwidth of interference filter and property of sensitivity

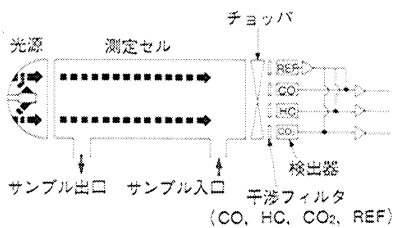


図9 1セル多成分分析計
One-cell multi-component analyzer

5.2 校正曲線

図9⁹⁾に示す様な4個の検出器を用い、HC・CO₂・COを同時に測定する様構成した1セル多成分分析計では、干渉フィルタの半値幅と中心波長が特に重要である。CO₂は測定濃度範囲が高いこととCO₂ガスの吸収強度が大きいため、COなど他の干渉フィルタと同様に中心波長を主吸収帯としたものを使うと校正曲線が大きく曲がってしまう。図10に示す様に、ここで使われているCO₂フィルタはかなり細いもので、その中心波長もCO₂ガスの主吸収帯である4.3μmを避けた使い方をしている。5.1と同様に、実測したCO₂ガスの吸収スペクトルを用いて、干渉フィルタの中心波長の位置ごとに校正曲線を計算してみたのが図11である。いくら細い干渉フィルタを用いてもCO₂ガスの弱吸収帯(4.4μm以上の副吸収帯)を使わざるを得ないことが理解できる。このCO₂フィルタの一番厳しい中心波長規格は数cm⁻¹である。これは、通常のグレーティング式分光器の波数精度と同程度である。このCO₂フィルタの波長選択は、適度な(Moderate:校正曲線の曲がりを考慮している点)分散ということができ、例えてみれば数ミリ角のチップの上に分光器が1台搭載されている様なものである。適度な分散を実現しているという意味で、NDIRというよりもむしろMDIRと呼ぶ方が適切である。この分析計では、非選択性の焦電検出器を使っているので共存ガスの干渉影響を一定値以下に抑えるのも干渉フィルタの重要な役目でもある。

5.3 n-ヘキサン換算

NDIR法で自動車排気ガス中のHC(炭化水素)を測定しようとするとき、HC

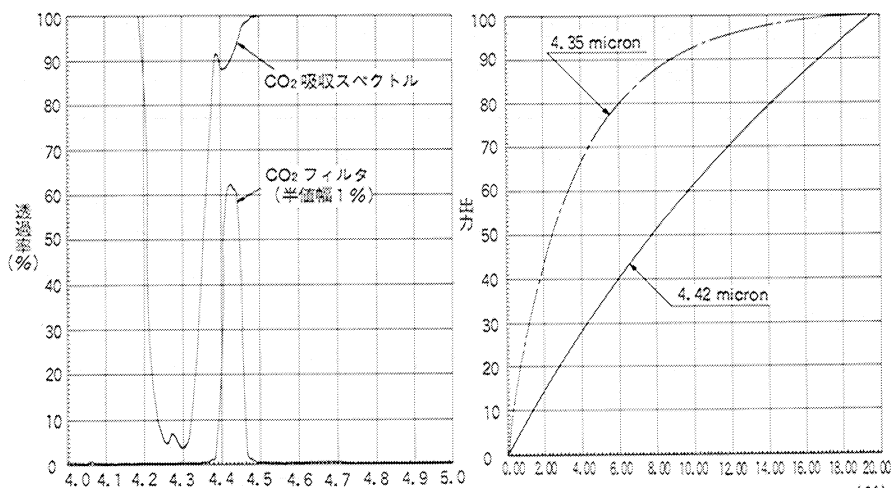


図10 CO₂の吸収スペクトルとフィルタ (μm) 図11 図10のCO₂フィルタを用いた校正曲線の計算
 Absorption spectrum of CO₂ and transmittance of bandpass filter Calculation of calibration curve using CO₂-filter in Fig.10

の種類が多いため、これらを全て識別することは不可能である。そこで、排気ガス中のHC類と相対的な関係を持つn-ヘキサンで代表し、n-ヘキサン相当量として濃度表示している。実際には、n-ヘキサン以外のHCとしてプロパンの一定量を流したときの、分析計の出力からn-ヘキサン換算値を求めている。図12に示す様に、プロパンとn-ヘキサンの吸収スペクトルは異なっているのでHCフィルタの中心波長をずらせるとn-ヘキサン換算値も変化する。このHCフィルタは、共存する妨害ガスの干渉を抑えながらHCの吸収帯を通すという波長選択性と同時にn-ヘキサン換算値を調整する光学バランサーの役目をも併せ持つ。ここにもMDIRへの流れの1つがある。

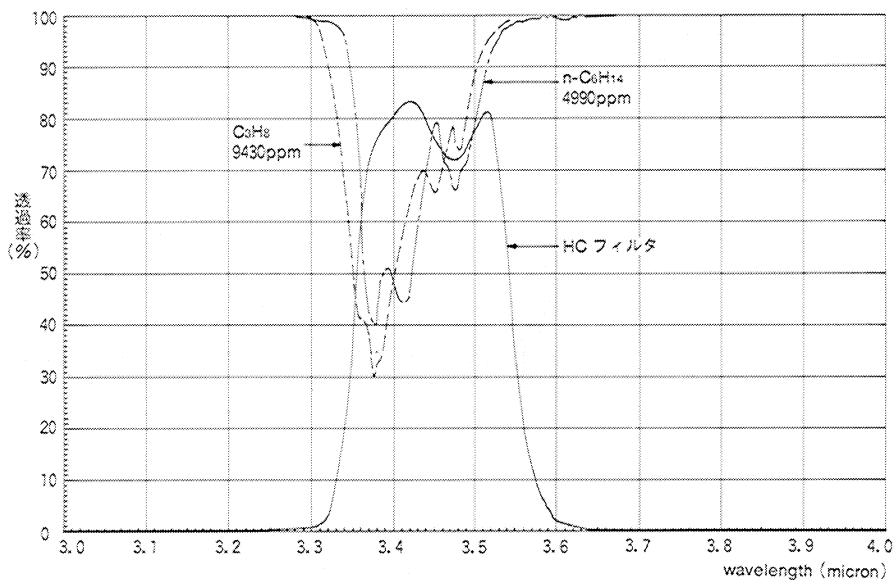


図12 プロパンとノルマル-ヘキサンとHCフィルタの分光特性
 Absorption spectrum of C₃H₈ and n-C₆H₁₄ and transmittance of HC-filter

6 干渉フィルタの特長ある使用例

6.1 コンデンサマイクロフォン型検出器を直列に並べた2成分計

検出器の中に測定ガスを封入したコンデンサマイクロフォン型は、その高い選択性のため仕様の厳しい低濃度計によく用いられる。しかし、それらの吸収スペ

クトルは完全には分離していないので、更に干渉フィルタを用いて選択性を上げている。その例を図13に示す。検出器を直列に並べたCO₂-CO 2成分計である。まずCO₂-CO用ワイドバンドパスフィルタ(WBPF)は、その理論分光スペクトルに示す様にHCやH₂Oの影響を除くと共に(図1参照)、CO₂及びCO両ガス成分の赤外吸収帯を共に透過させてCO₂検出器でCO₂を検出し得る様に働いている。次のCO用バンドパスフィルタは、接近しているCO₂とCOの赤外吸収帯を分離してCOの赤外吸収帯のみを透過させて、CO検出器の高い選択性を実現させている。

この様にして、CO₂とCOの同時測定を高い選択性と共に実現している。

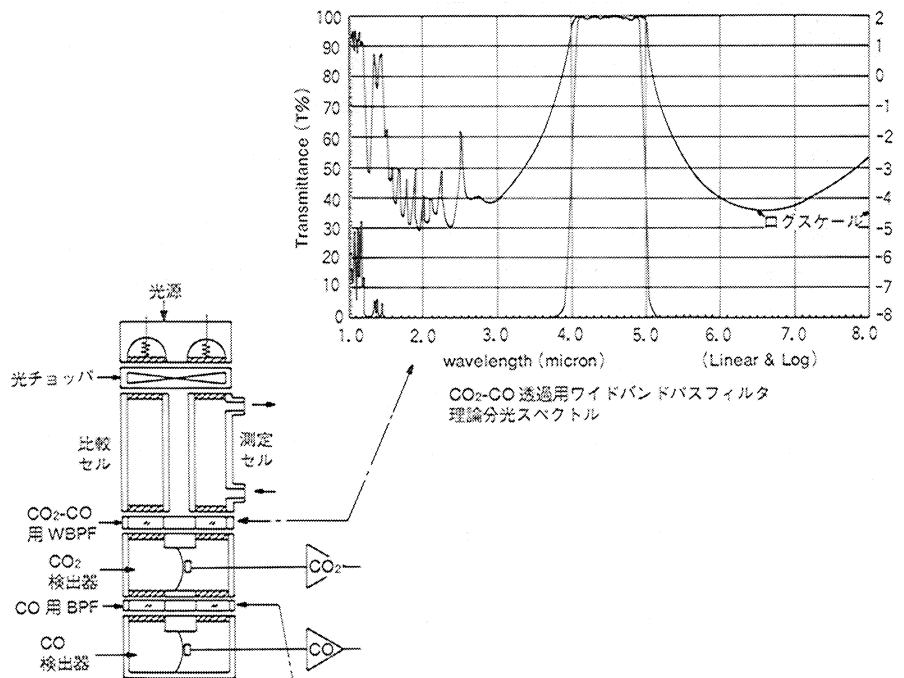


図13 CO₂-CO 2成分計
CO₂-CO Analyzer

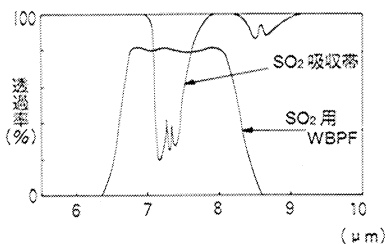
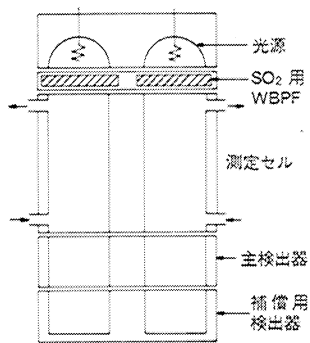


図14 低濃度SO₂計と分光スペクトル
SO₂ Analyzer for low concentration and transmittance of SO₂ filter

6.2 低濃度SO₂計とWBPF

低濃度SO₂計の光学ベンチとそれに使われている干渉フィルタの分光特性を図14に示す。この光学ベンチは流体変調方式(クロスフロー式)と干渉補償型検出器(AS型検出器)を採用している。AS型検出器は、測定成分測定用の主検出器と妨害成分補償用の副検出器とから構成され、主検出器では測定成分+妨害成分の信号を取り出し、補償用検出器では妨害成分(一部測定成分を含む)の信

号を取り出す。これらの信号を増幅して減算器で演算して測定成分のみの出力を得ようというものである。ここでの干渉フィルタは、単にSO₂の主吸収帯を通し他の干渉成分の吸収帯は、反射させるというBPFの役割というよりは、AS型検出器をH₂Oで調整したとき、他の干渉成分(C₂H₆, CO₂, COなど)に対して主検出器の出力と補償用検出器の出力をその補正值でうまくバランスさせるという言わば“オプティカル バランサー”の役割を果たしている。なぜならこの干渉フィルタの立上りと立下がりの波長がある範囲からずれると干渉補正が充分でなくなるからである。

この干渉フィルタの半値幅は約30%弱であり、片面にSWPF (Short Wave Pass Filter)、他面にLWPF (Long Wave Pass Filter)を蒸着して製作した。通常のBPFがBP面を蒸着した時点で半値幅が決まるのに対して、このWBPFは両面共設計通りのものが蒸着できて初めて所望のものが得られるというハイテク品である。AS型検出器は、SO₂以外の他の測定成分用にも多用されている。その際に用いられている干渉フィルタは、程度の差はあるもののオプティカル バランサーの役割を果たしている。

6.3 自動車排気ガス測定用高速光学ベンチと干渉フィルタ内蔵4素子検出器

自動車エンジンの燃焼過程を研究するために、高速応答多成分同時分析計が開発された(図15)。高速応答を得るためにPbSe半導体検出素子を用いている。HC, CO₂, COの3成分を同時に測定するため4つの(1つは標準)干渉フィルタとPbSeとを一つのTO-8のキャンに内蔵させている。3成分が同時に測定できると共に空燃比もリアルタイムに得られる。この4つの干渉フィルタは、最適感度と最小の妨害ガス干渉特性が得られる様に設計した。この干渉フィルタの大きさは、3.5ミリ角と微小であり、生産上・検査上の工夫が施されている。この様に、TO-8程度の大きさで4素子検出器が実現できたことは、将来分析計が益々小型軽量化することを促進するであろう。

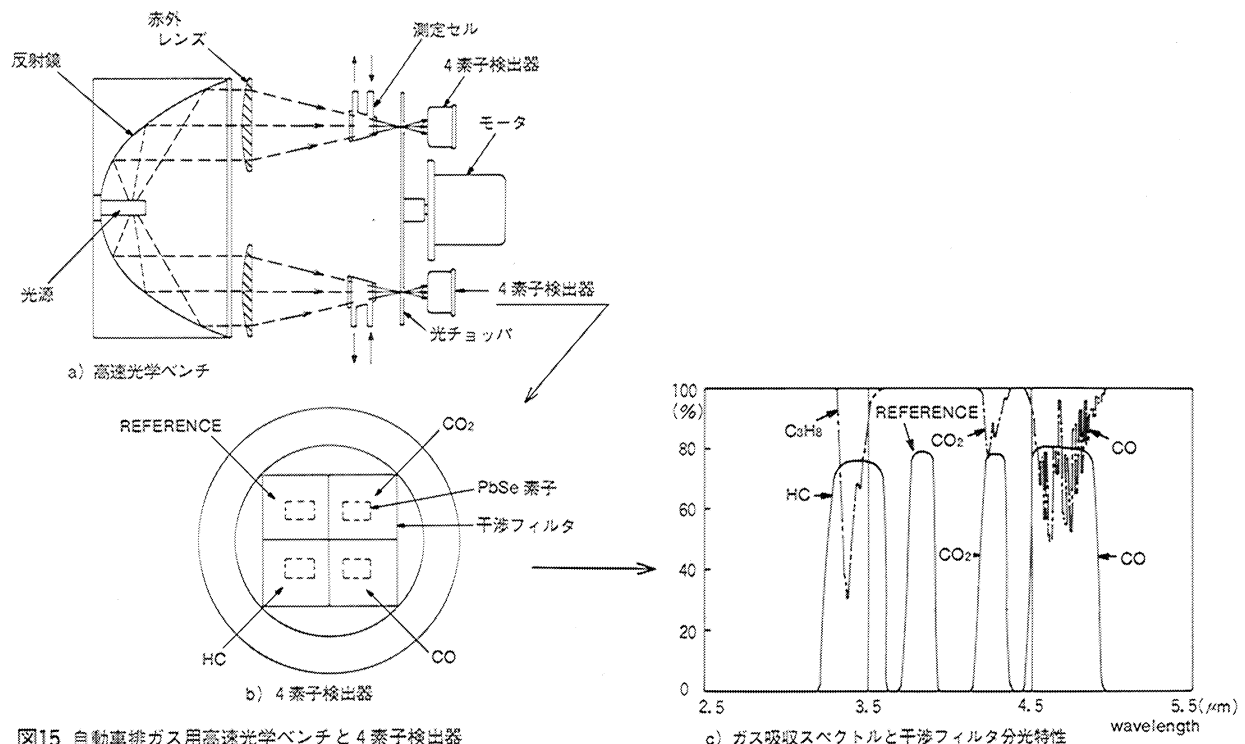


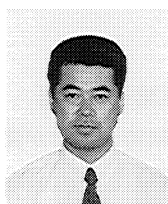
図15 自動車排気ガス用高速光学ベンチと4素子検出器
Configuration of optical bench and four-element IR sensor

7 まとめ

最近の NDIR が、いかに工夫して干渉フィルタを使いこなし、MDIR へと発展してきているかを紹介した。今後とも、この傾向は益々強まるものと考えられ、より高性能化、コンパクト化が促進され、更に適応分野が拡大されることであろう。

引用文献

- 1) 堀場 製品資料 “自動車排気ガス計測システム” 1983
- 2) H.A.Macleod, “Thin-film optical filters-2nd ed. 1986, Adam Hilger, Bristol
- 3) 堀場 サービスマニュアル “MEXA-Gシリーズ” 1986
- 4) K.Miyatake et al., “Fast Response NDIR for Real-Time Exhaust Measurement” SAE Paper 900501, 1990



石田正彦

開発本部ハード開発部係長
昭和27年6月30日生
京都大学理学部化学科

