

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 赤外線ではかる

July 1993 ■ No.7

赤外線ガス分析計を支える 高性能赤外線多層膜干渉フィルタ

Highly Functional Infrared Multilayer
Interference Filter for Supporting Infrared
Gas Analyzers

石田正彦
Masahiko ISHIDA

(Pages 72-80)

株式会社 堀場製作所

赤外線ガス分析計を支える高機能赤外線多層膜干渉フィルタ

Highly Functional Infrared Multilayer Interference Filter for Supporting Infrared Gas Analyzers

石田 正彦
Masahiko Ishida

【要旨】

永年にわたる当社の赤外線ガス分析計を支えてきたキーコンポーネントに、赤外線多層膜干渉フィルタがある。この高機能赤外線多層膜干渉フィルタの温度特性を始めとした基礎的なパラメータを詳細に報告するとともに、このキーコンポーネントが当社の赤外線ガス分析計の高性能をいかに支えているかを述べる。これにより先に筆者が既報 (Readout, 1, p 47 (1990)) で、提唱したMDIR (Moderate Dispersive Infrared Analyzer) の詳細な例証の一つとしたい。

Abstract

Infrared multilayer interference filters are a key component that have supported HORIBA's infrared gas analyzers for many years. This paper reports in detail the temperature characteristics and other basic parameters of these highly functional infrared multilayer interference filters, and describes how this key component supports the high performance of HORIBA's infrared gas analyzers. Accordingly, we would like to refer to a report already issued by the author (Readout, 1, p 47 (1990)) by way of a detailed illustration of the proposed MDIR (Moderate Dispersive Infrared Analyzer).

1. はじめに

当社の赤外線ガス分析計は、ユーザの皆様にご愛用いただき始めてから30年以上が経過した。その間に各種の要素技術を開発してきた。赤外線多層膜干渉フィルタ(以下干渉フィルタという)の設計・開発・製作技術もその一つである。現在では、赤外線ガス分析計の仕様に応じて各種仕様の干渉フィルタを開発し、かつ、分析計の性能を維持するために干渉フィルタの規格を厳しく管理維持している。

なお、干渉フィルタの概論およびそれが使用されている赤外線ガス分析計の原理などについては筆者の既報¹⁾を参照されたい。以下具体例に即して説明する。

2. 干渉フィルタの温度特性

干渉フィルタは通常室温での使用を想定して設計し製作している。したがって、使用温度が変動する場合には、干渉フィルタの特性がどのように変化するかを予め把握しておく必要がある。

2.1 温度変化に伴う分光スペクトルの変化

干渉フィルタの温度が変化するとその分光スペクトルも変化する。そしてその変化は干渉フィルタに使用する蒸着材料・膜の構成などに依存する。

2.1.1 バンドパスフィルタの場合

図1にハイドロカーボン測定用のバンドパスフィルタ(Band Pass Filter : BPF)の温度特性を示す。

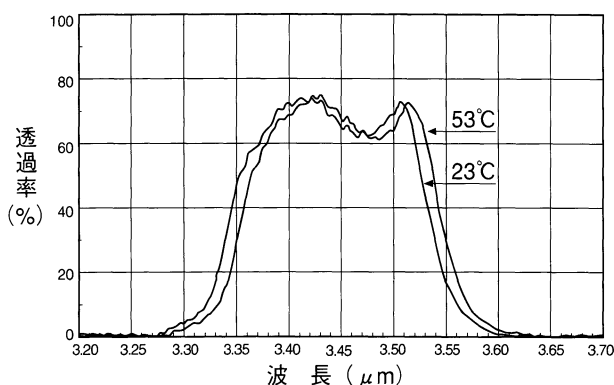


図1 バンドパスフィルタの温度特性
Temperature characteristics of band pass filter

この図が示すように、一般に干渉フィルタは、温度が上昇するとその分光スペクトルは長波長側へシフトする。ただし、この程度の温度変化では分光スペクトルはほぼ相似形と考えてよく、赤外線ガス分析計で使うときには中心波長がいくらか長波長側へシフトしたかを考慮すれば良い。もちろんフィルタの使用温度がより高温(例えば100℃)になる場合にはそのスペクトル形状の変化をも考慮する必要があるが、通常は相似形として処理して差し支えない。BPFの分光スペクトルの変化はとくに分析計の各種の性能に影響を及ぼす。たとえば、濃度校正曲線の曲がりや干渉ガスに対する特性などに影響する。

2.1.2 ロングウェーブパスフィルタの場合

ロングウェーブパスフィルタ(Long Wave Pass Filter : LWPF)も温度が上昇すると、その分光スペクトルは長波長側へシフトする(図2)。この図では、室温での分光スペクトルは省略(このスケールでは53℃のスペクトルと重なり見にくくなるため)しているが、室温から53℃への変化は、図1の場合と同様に、透過波長が長波長側へシフトするだけで分光スペクトルの形状そのものは相似形と考えて良い。分析計ではLWPFは、BPFのように分光特性的に厳しい条件下で使用する場合は少なく、通常の使用温度(室温～60℃)では比較的手軽に使用できる。しかし、放射温度計のように透過帯全ての波長域を使用するような場合には、その温度変化による使用波長域全体の分光特性変化(立ち上がり波長及び透過率)をも考慮する必要がある。

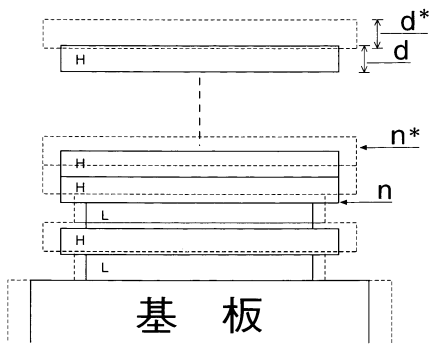


図3 干渉フィルタ温度変化の概念図
Schematic of interference filter temperature change

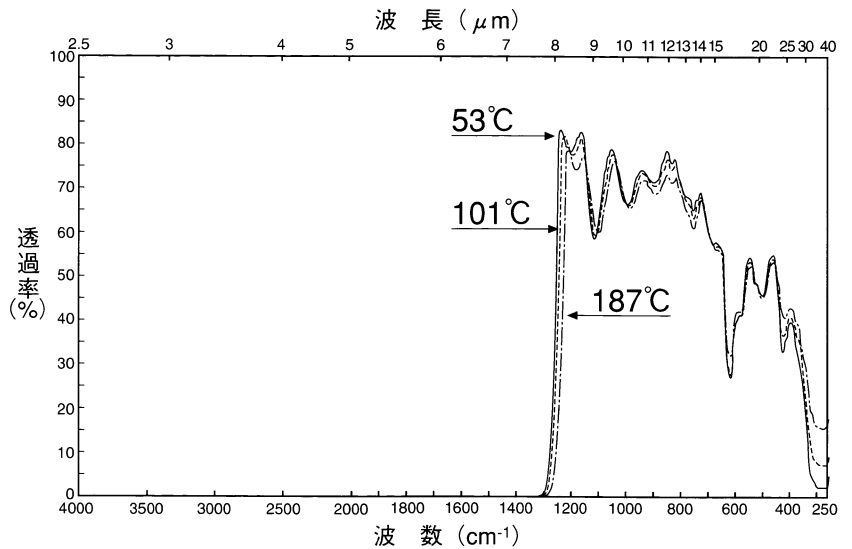


図2 ロングウェーブパスフィルタの温度特性
Temperature characteristics of long wave pass filter

2.2 干渉フィルタの温度特性メカニズムと実測データ

当社で使用している干渉フィルタのほとんどは、温度が上昇すると分光スペクトルは長波長側にシフトする。干渉フィルタが温度変化する概念図を図3に示す。ここでは、物理膜厚 d と屈折率 n の2つの変化を表わしている。温度上昇とともに d が大きく (d^* に) なり、かつ n の値も大きく (n^* に) なる。すなわち、 n と d との積である光学膜厚 nd の変化が分光スペクトルが変化することによる原因である。そして、熱膨張による d の変化よりも n の温度特性による変化の方が数倍以上大きい。

BPFでは、設計波長 (λ_0) の2倍の光学膜厚を持つ層をキャビティ層と呼び、この層がBPFの特性の多くを決定する。したがってキャビティ層が、どのような蒸着材料で構成されているかということが、温度特性を考慮する上でも重要となる。通常、干渉フィルタは高屈折率材料の1/4波長層(Hで表す)と低屈折率材料の1/4波長層(Lで表す)とより成る交互多層膜で構成される。したがって、BPFは大きく分けるとHHキャビティ型とLLキャビティ型に分けることができる。赤外域では蒸着材料として、H層としてはゲルマニウム(Ge)が、L層としては一酸化珪素(SiO)や硫化亜鉛(ZnS)が多用されている。したがって、干渉フィルタは材料的にはGe-SiO型とGe-ZnS型とに分けることができる。この内、BPFで多用されているGe-SiO型の干渉フィルタにおける、両タイプの実測温度特性データの一例を図4に示す。HHキャビティ型の方が、LLキャビティ型よりも温度変化によるシフト量が約3倍大きい。次に、両面併せて約120層程度の膜構成より成るGe-ZnS型LWPFの実測温度特性データを、図5に示す。この干渉フィルタは、BPFのHHキャビティ型と同程度の温度特性を示している。

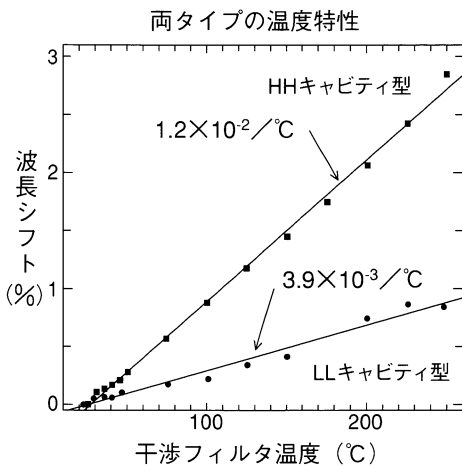


図4 バンドパスフィルタの実測温度特性
Measured temperature characteristics of band pass filter

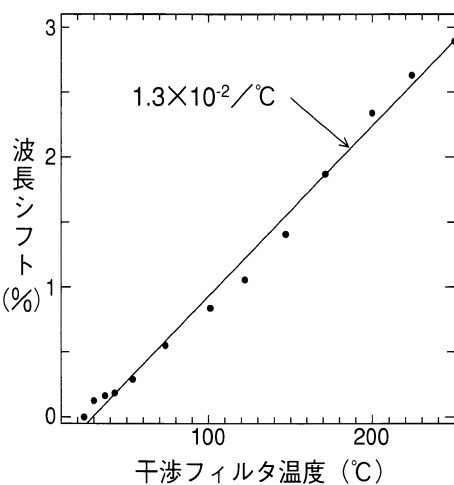


図5 ロングウェーブパスフィルタの実測温度特性
Measured temperature characteristics of long wave pass filter

2.3 干渉フィルタの温度特性が分析計の性能に及ぼす影響度の評価

次に、干渉フィルタの温度特性が、どの程度分析計の性能に影響するかを見積もってみる。今、分析計のベンチが温調されていないとして、周囲温度が20°Cから50°Cに変化したとする。すると、それにつれて干渉フィルタの温度も同様に变化する。使用されていた干渉フィルタが、図4のHHキャビティ型(1例として中心波長が2268cm⁻¹のものを用いる)だとすると、その分光スペクトルの長波長側へのシフト量は、

$$= 2268\text{cm}^{-1} \times 1.2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C} \times 30^\circ\text{C} \approx 8\text{cm}^{-1}$$

すなわち、 2268cm^{-1} が 2260cm^{-1} にシフトすることになる。

この変化がガス分析計の濃度校正曲線の曲がりに及ぼす影響を図6に示す。

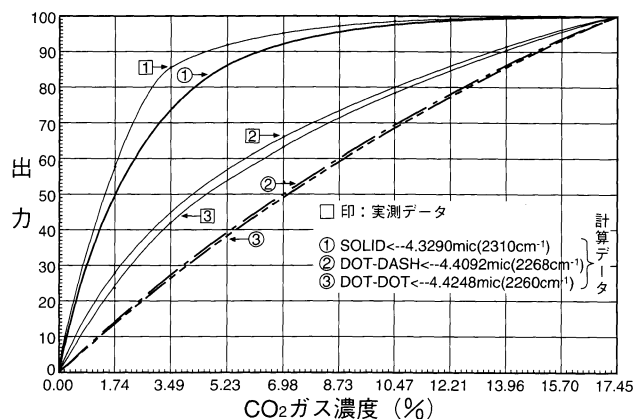


図6 3種類の中心波長の干渉フィルタを用いたCO₂濃度校正曲線の実測値と計算値
Measured and calculated values of CO₂ calibration curve using 3 interference filters of central wavelength

実測データが計算値に比べて曲がりがきついのは、実測データでは光がセル管内壁の反射等により干渉フィルタに対して斜めに入射しているために、実際の干渉フィルタの垂直入射分光特性よりも、短波長めに作用しているためと考えられる。前記 8cm^{-1} のシフトは、曲がりがおよそ図6の②から③へとリニア側に変化することに相当する。したがって、この程度の変化が分析計の仕様上許される場合には温調は要らないが、そうでなければ温調を考慮する必要がある。ここでは、濃度校正曲線の曲がりのみ考慮したが、前記シフトは干渉ガス特性や分析計の感度ドリフトなどにも影響するので、それに対する考慮も必要になる。

以上は、温度変化に伴う波長シフトの観点からの議論であるが、たとえば温度が一定でも、透過中心波長が一定以上ばらついていたのでは、分析計としての仕様を満たさないことになる。分析計の仕様に応じてそれぞれの中心波長に厳しい規格を決めている。この規格の厳しさのイメージをつかんで頂くために、使用している薄膜材料であるゲルマニウムの実際に蒸着しようとする一層の物理膜厚の大きさと比較してみる。例えば、中心波長が 2300cm^{-1} ($=4.3\mu\text{m}=4300\text{nm}$)で規格幅が 10cm^{-1} であるとする。規格幅は透過中心波長に対し約0.43%に相当する。中心波長と設計波長との関係は、 $4.3\mu\text{m}=4\text{nd}$ になる。屈折率 n を4.2とすると、蒸着すべき一層の物理膜厚 d は 256nm となりその0.43%は 1.1nm になる。ゲルマニウム単結晶の格子定数が 0.57nm であるから 1.1nm は約2原子層に相当する。いいかえれば、光学薄膜一層当たりゲルマニウム2原子層が制御目標であるといえる。さらに通常の干渉フィルタが数十層以上の交互多層膜より構成されていることを考え合わせれば、いかに高精度な部品であるかを例示できたものと思われる。このように分散形分光器の精度にも匹敵するような高品位のキーコンポーネントを駆使することにより、当社の分析計の高性能が支えられている。この点を筆者はMDIR化への傾向の1つとして捉えている。

3. 干渉フィルタの斜め入射効果

斜め入射による干渉フィルタの分光スペクトル変化は、既報¹⁾にも述べた通り短波長側にシフトする。入射角度が大きいほどシフト量も大きい。以下にその検証を行う。温度特性の場合と同様に、HHキャビティ型BPFとLLキャビティ型BPFとに分けて説明する。図7(A)にHHキャビティ型の計算データを、図7(B)にHHキャビティ型の実測データを示す。図8(A)にLLキャビティ型の計算データを、図8(B)にLLキャビティ型の実測データを示す。図7～図8の斜め入射は、いずれも平行光が斜め入射したときの現象である。それぞれ対比してみると有益である。両タイプとも、入射角度が約30°程度までは、スペクトル形状はほぼ相似形と考えて良い(但し、図8(B)において30°入射スペクトルにおいて、垂直入射においては目立っていた透過帯のリップルが、かえって小さくなっている)。より高角度の斜め入射になると、中心波長のシフトばかりでなく、そのスペクトル形状の変化も考慮しなければならないことがわかる(形状が大きく崩れだし、透過率の落ち込みも大きくなる)。

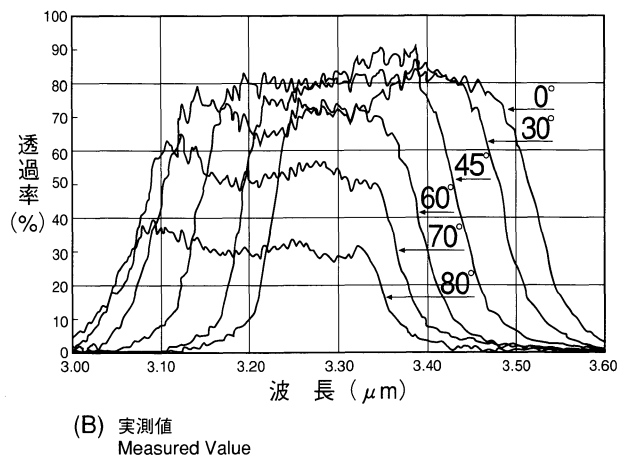
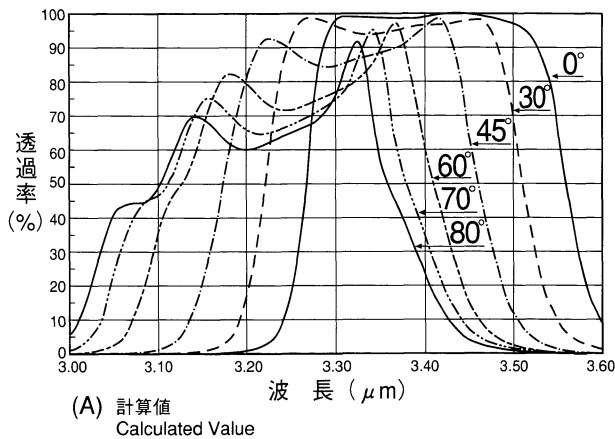


図7 HHキャビティ型BPFの斜め入射によるスペクトル変化
Spectral changes by inclined incidence of HH cavity-type BPF

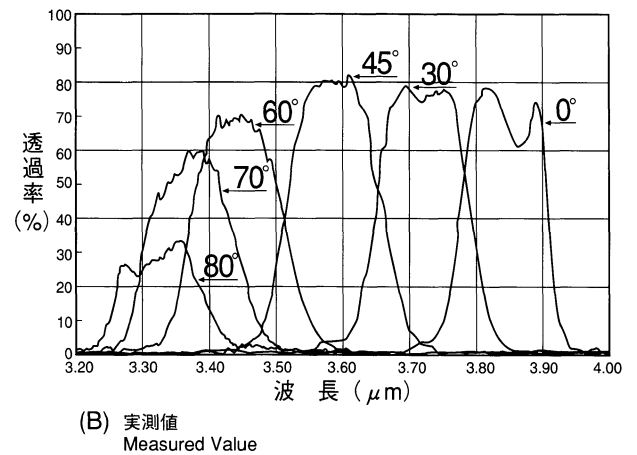
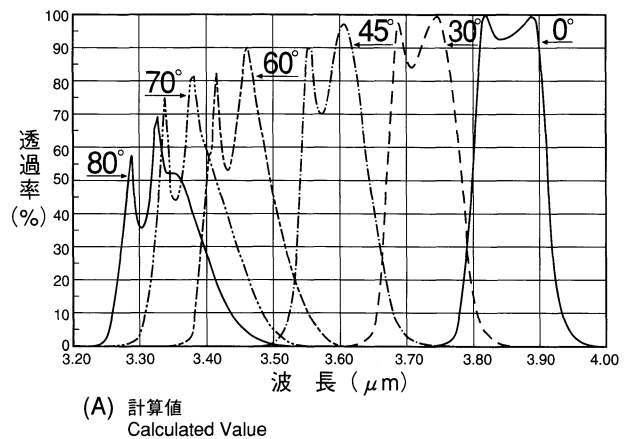


図8 LLキャビティ型BPFの斜め入射によるスペクトル変化
Spectral changes by inclined incidence of LL cavity-type BPF

シフトの度合いは、HHキャビティ型よりもLLキャビティ型の方が大きい。これは、温度特性と逆の傾向である。それは、計算データおよび実測データの両方とも同じ傾向になっている。これらの結果を中心波長のシフト率としてまとめたものが図9である。温度特性による実測シフト量は、HHキャビティ型がLLキャビティ型の約3倍であったが、角度効果によるシフト量は、実測でLLキャビティ型がHHキャビティ型の約2.5倍であり、計算では同じく約3倍となっている。角度

効果については、入射角度とシフト量との間には直線的な関係はないが、各入射角度におけるキャビティ間の波長シフト率はほぼ一定している。これは温度効果と角度効果は、キャビティ間でおおよそ相補的な変化をすると考えられる。そして2.3と同様の手法で、角度効果が分析計の性能に及ぼす影響度を推定することもできる。

4. 干渉フィルタの他の基礎的パラメータの確認

4.1 干渉フィルタのアテネーションレベルの誤差解析

干渉フィルタにとって、透過帯と同様に重要な特性として、アテネーションレベル(遮断特性)がある。アテネーションレベルには、光を一定レベル以上通さないという意味と一定レベル以上の光を通してオプティカルバランサー¹¹⁾(A S検出器用)の役目をするという2通りの意味がある。したがって、そのレベルが設計した通りに実現できているかは、大変重要な意味を持つ。その確認の1つの手段として、ランダム関数を用いた膜厚誤差解析を用いることができる。図10にGe-ZnS型でおおよそ70層のLWPFの膜厚誤差解析のシミュレーション結果を示す。ここで誤差の程度として、光学膜厚でGe層を±0.5%、ZnS層を±1.5%として見積もった。この膜厚誤差は実際の膜厚誤差の2～3倍となっており、十分に安定な膜構成であることが確認できた。

4.2 薄膜の表面分析

X線光電子分光分析(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA)により、干渉フィルタに使用されている薄膜の極表面を調べてみた。使用した装置はアルバック・ファイ社製のModel 5400である。測定時の真空度は 10^{-8} Pa(10^{-10} Torr)台であり、スパッタ中は 10^{-6} Pa(10^{-8} Torr)台であった。調査に供した干渉フィルタはGe-SiO型である。図11にESCAでスパッタした干渉フィルタの外観を示す。干渉フィルタの大きさは、6.5mm角である。図中、円形の部分(5mm φ)がSiO層がアルゴンスパッタにより取り除かれてGe層が露出している所である。それ以外の部分はSiO層である。

図12に、アルゴンイオン銃を用いて行った極表面の深さ方向分析の結果を示す。ここで興味深いのは、SiOの最上表面がSiO₂に変化している点である。SiOは半導体産業の勃興期にパッシベーション膜として使用されていたぐらい安定な材料であるが、それでも空気と接触する最上表面はより安定なSiO₂になっていることがわかる。ところでスパッタレートはSiO₂換算で約0.4nm/minであったからSiO→SiO₂への変化層はおおよそ1nm(この層は赤外域の分光特性には、全く影響しない)と見積もることができる。ただし、この変化層は急峻ではなく穏やかな変化層であるといえる。このときのスパッタ加速電圧は1KVと極力膜の破壊性を抑えるように工夫した。したがって、このデータは膜の深さ方向の様子を、比較的忠実に再現しているといえる。スパッタ開始後約3分以降のデータは、SiO膜のストイキオメトリ(原子組成比)がSi : O = 1 : 1であることからSiO膜として理想的な状態が実現できていることがわかった。

つぎに、同じようにしてSiO膜をアルゴンスパッタで掘り抜いて、次のGe層に到達した表面のワイドスキャン結果を図13に示す。このワイドスキャンは、水素以外の全ての元素を検出でき、もし鉄などの不純物が含まれていたとしたら確実にチェックできるようになっている。図13でわかるように、Ge以外の元素は検出されておらず、Ge層も理想的な薄膜が形成されていることがわかる。

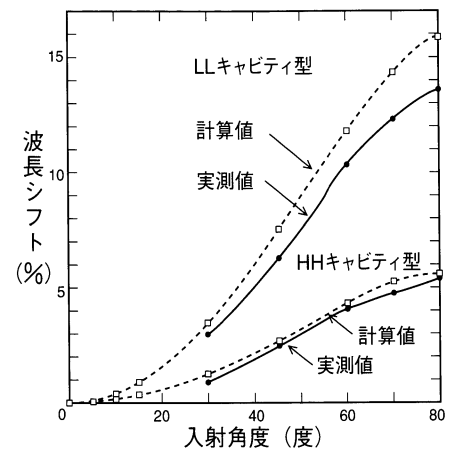


図9 バンドパスフィルタの斜め入射効果
Effect of inclined incidence of band pass filter

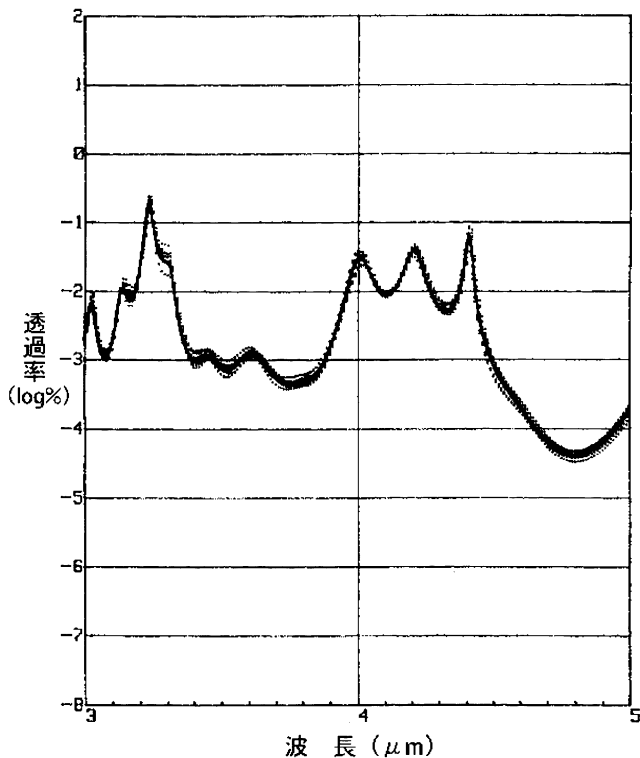


図10 LWPFのアテネーションレベルの誤差解析
Analysis of error in attenuation level

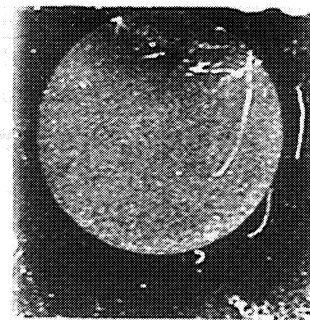


図11 ESCAでスパッタした干渉フィルタの外観
External view of interference filter sputtered by ESCA

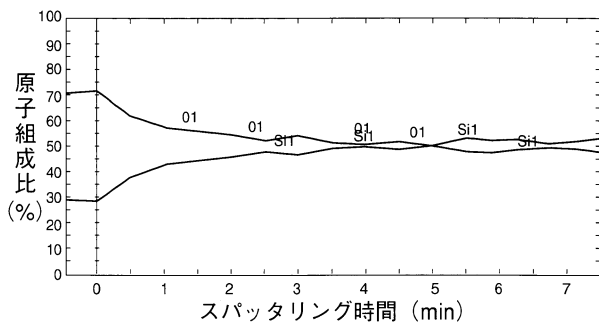


図12 ESCAによるSiO層の深さ方向分析
Analysis of depth direction of SiO layer by ESCA

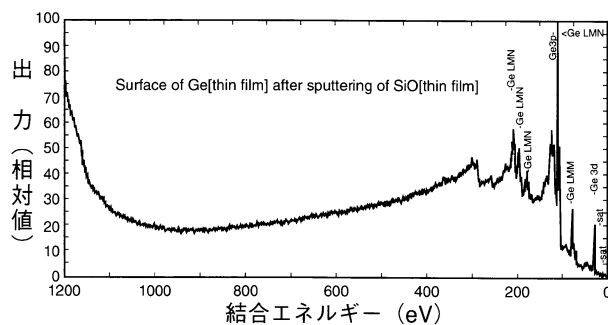


図13 ESCAによるGe層の表面分析
Analysis of Ge layer surface by ESCA

5. それぞれのガス吸収スペクトルに対応した各種干渉フィルタ

以上のような基礎的なパラメータを押さえた上で、実際の分析計に搭載する干渉フィルタは、測定対象であるガスの種類や濃度、試料ガス中に混在する干渉ガスの影響、さらに分析計の構成などにあわせていろいろな種類のものを製作している。図14は、自動車の排ガス分析用として、最もよく用いられる3種類のガス(HC・CO₂・CO)の吸収スペクトルとそれに対応する各々2タイプの干渉フィルタを示している。図15にはCOガス吸収スペクトルと4つの機種種のCOガス分析計に適用している干渉フィルタを示した²⁾。これらはそれぞれの分析計にマッチングするように、透過帯のみでなくそのアテネーションレベルをも考慮して開発したものである。

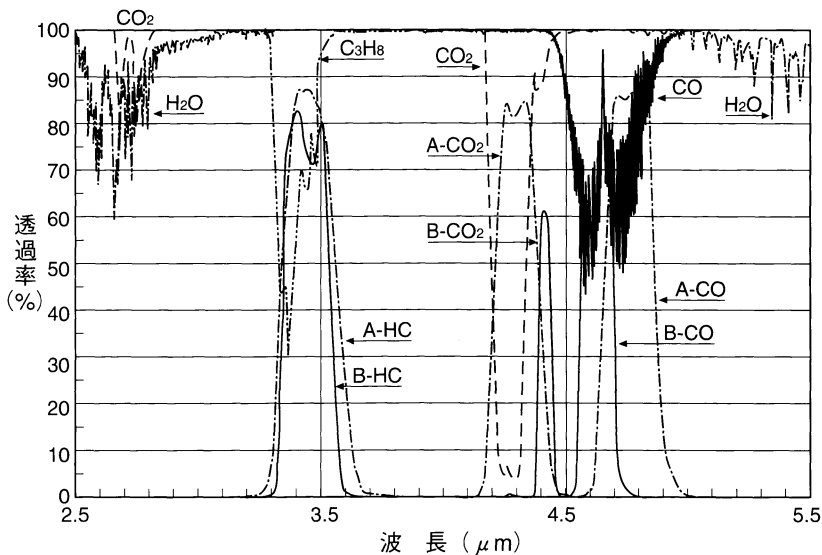


図14 各ガス吸収スペクトルと各々2タイプの干渉フィルタ
Absorption spectra of each gas and 2 types of interference filter for each

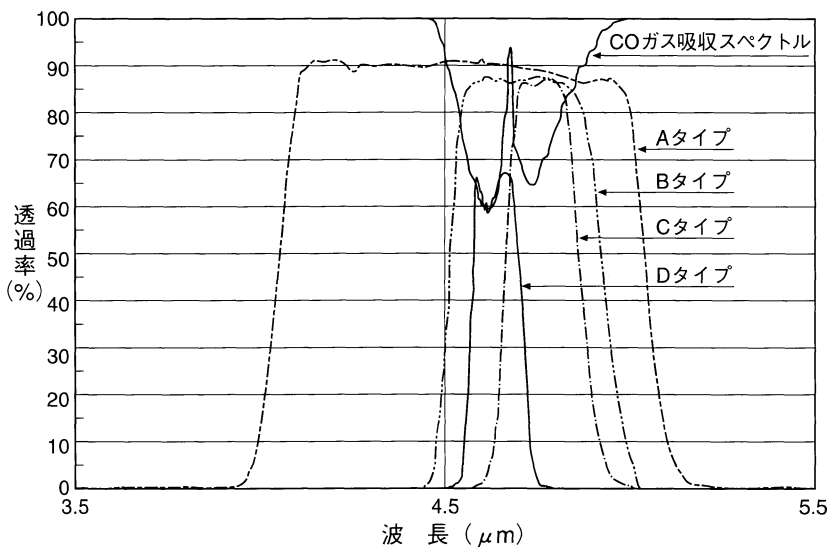


図15 COガス吸収スペクトルと4タイプのCO分析計用干渉フィルタ
Absorption spectra of CO gas and 4 types of CO analysis interference filter

6. おわりに

ガス分析の分野にも、FT-IRやガスクロマトグラフィー、マススペクトロメトリーなどそれぞれに特長ある技術が採用されつつある。これらは、それぞれ永年にわたる研究開発によってはじめて成し得た幅広い波及効果を伴ったすばらしい技術である。以前、FT-IRがセンセーショナルな話題にされだした頃、もう非分散の分析計は要らないのではないかという議論が活発になされた時期があった。筆者は、必ず生き残ると確信していたのであるが、実際それ以降の技術動向を見てみると、赤外線吸収を用いたガス分析技術はNDIR (Non Dispersive Infrared Analyzer)から、MDIRへとグレードアップしてますます発展しているとの感が強い。これを一言で言えば、ユーザの皆様からコストパフォーマンスのよい連続分析計を提供しているとの好評を頂いていることにつきては思われる。今後とも当社の分析計を安心してお使い頂けるよう高品位のキーコンポーネントの研究開発に邁進して行きたい。

参考文献

- 1) 石田正彦 “赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ” Readout, 1, p47 (1990).
- 2) 特開平2-116737号



石田 正彦
Masahiko Ishida

開発センター 課長
1975年入社
光学機能部品及び薄膜多層化
技術の研究開発に従事

