

## レーザラマン分光法による小型光学式マルチガスセンサの開発

(株)四国総合研究所 電子技術部 市川 祐嗣  
(株)四国総合研究所 電子技術部 荻田 将一  
(株)四国総合研究所 電子技術部 星野 礼香  
(株)四国総合研究所 電子技術部 杉本 幸代  
(株)四国総合研究所 電子技術部 三木 啓史  
(株)四国総合研究所 電子技術部 朝日 一平

キーワード： レーザラマン分光  
マルチガスセンサ  
光ファイバ  
マイクロマシン技術

Key Words : Laser Raman Spectroscopy  
Multi-gas Sensor  
Optical Fiber  
Micromachining Technique

### Development of a compact optical multi-gas sensor by laser Raman spectroscopy

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics Technology Department

Yuji Ichikawa, Masakazu Ogita, Ayako Hoshino, Sachiyo Sugimoto, Hirofumi Miki, Ippei Asahi

#### Abstract

A compact optical multi-gas sensor was developed using laser Raman spectroscopy. Its light source is a DPSS laser and its detector is a photomultiplier tube (side-on type). It has a micro sensing part called sensor chip. The sensor chip is connected to the light source and detector with optical fibers. Laser beam propagates through a transmission fiber and be emitted from the sensor chip to the air. The sensor chip collects Raman scattering light of target gas and transmit it to the detector through receiving fibers. To make the sensor chip compact, we applied micromachining techniques to make a micro optical bench (MOB) which can arrange small optics with high accuracy. A performance test was implemented and the result was that the sensor could detect 1% H<sub>2</sub> gas and 0.2% CH<sub>4</sub> gas.

## 1. はじめに

ガスセンサとは、ガスに感応してその存在を検知したり、ガス濃度を電気信号などに変換して出力したりする素子もしくは装置のことである。一般家庭におけるガス漏れ警報器から自動車エンジンの制御に至るまで広く使用されており、現代社会において無くてはならない技術となっている。検出対象となるガスは、都市ガスのような可燃性ガスから自動車・発電所の排ガス、産業用の特殊ガスまで多岐にわたり、それぞれのガスに応じた検出方式が必要となっている。現在主流となっている検出方法は、接触燃焼式、半導体式など、対象ガスの化学反応を利用したいわゆる化学センサであるが、使用条件が限定される場合が多く、ガスの選択性にも課題がある<sup>1)2)</sup>。

著者らは、これらの背景を踏まえ、化学反応式のガスセンサに代わるものとして、光学的計測原理に基づいたガスセンサの開発に取り組んできた。光学式ガスセンサは、応答速度が速い、複数種のガスに対応できる、防爆構造が取りやすい等の長所があるものの、検出感度や装置の小型化などに課題があり、化学反応式と比較して普及が進んでいない。本研究では、波長 532nm の DPSS レーザを光源として使用し、検出対象のガスから発生するラマン散乱光を捉えることで計測を行う小型の光学式ガスセンサ（以下、本装置）の開発を行ったので、報告する。

## 2. 計測原理

### 2.1 ラマン効果

本装置は、光と物質の相互作用により生じるラマン効果を計測の原理とする。ラマン効果は、インドの物理学者 C. V. Raman によって 1928 年に発見された光学現象の一種であり、物質に光を入射させると、ラマン散乱光と呼ばれる入射光と異なった波長の光が発生する現象である。図 1 に Raman らが行った実験の概要を示す<sup>3)</sup>。レンズを用いて太陽光を絞り込み、試料に入射させると、試料中の太陽光の光路がはっきりと目視できた。次に、紫青色を透過して緑黄色を吸収する紫青フィルタと、緑黄色を透過して紫青色を吸収する緑黄フィルタの 2 つのフィルタを用意し、2 枚のフィルタを重ねて太陽光と試料の間に置くと、太陽光は 2 枚のフィルタによって完全に吸収され、試

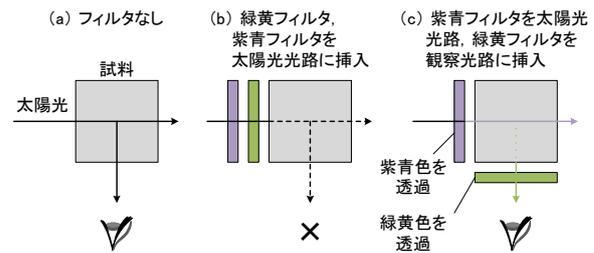


図 1 C. V. Raman らによる原理検証実験

料中の光路は見えなくなった。ところが、緑黄フィルタを試料と観察者の間に移動すると、再び太陽光の光路が目視できるようになった。これは、試料に入射した紫青色の光によってより波長の長い緑黄色の光が新たに発生したためである。このような現象が起こるのは、光を構成する光子と試料分子との間でエネルギーのやり取りが起るためである。ラマン散乱が起こる際には、入射光光子のもつエネルギーの一部が分子の内部エネルギーに変化し、光子のエネルギーがその分低下する。光のエネルギーと波長との間には、 $E = hc/\lambda$  で表される関係があるため、光子のエネルギーが低下すると、光の波長は長波長側にシフトすることになる。発生するラマン散乱光の強度は入射光の強度と比較して極めて弱く、また、試料が気体の場合にはさらに弱い。このため、ラマン散乱光の検出には、光電子増倍管等の高感度の光検出器が用いられる<sup>4)</sup>。

### 2.2 ガス種の同定・濃度計測

ガスを構成する分子の内部エネルギーは、連続的な値を取るのではなく、分子の種類によって決まった特定の値のみを取る（エネルギーの量子化）。これに対応して、ラマン効果によって発生するラマン散乱光も、ガス分子の種類によって決まる特定の波長となる。入射光の波長に対してラマン散乱光の波長がどの程度変化するかを示す値をラマンシフトといい、分子固有の値であるため、発生するラマン散乱光の波長を調べることで存在するガスの種類を同定することが可能である。表 1 に主なガスのラマンシフトおよび入射波長 532nm の場合のラマン散乱光の波長を示す。

発生するラマン散乱光の強度は、入射光と相互作用する分子の数に比例するため、同一の圧力の

下では、ガスの濃度に比例する。したがって、事前に検量線となるデータを取得しておくことで、ガス濃度を算出することができる。また、大気中での計測であれば、大気の約 8 割を占める窒素ガスによるラマン信号をリファレンスとして、対象ガスの濃度を計算できる<sup>5)6)7)</sup>。

このようにしてガス濃度の計測を行うためには、本装置によって検出されたラマン散乱光による信号の強度と、検出対象空間に存在するガスの濃度との間に線形の相関関係が成り立たねばならない。したがって、信号強度の線形性は本装置のガスセンサとしての性能を評価するにあたっての重要な指標の一つであり、線形性が高いほど正確な計測が可能であるといえる。

表 1 主なガスのラマンシフトおよびラマン散乱波長（ストークス光，入射波長 532nm）

	ラマンシフト [cm <sup>-1</sup> ]	ラマン散乱波長 [nm]
水素	4160	683.2
メタン	3017	633.7
窒素	2331	607.3
酸素	1556	580.0
二酸化炭素	1285	571.0

### 3. 装置構成

#### 3.1 概要

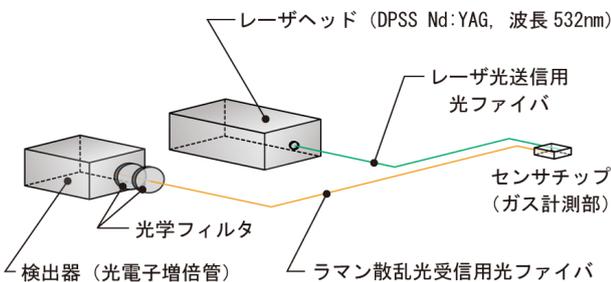


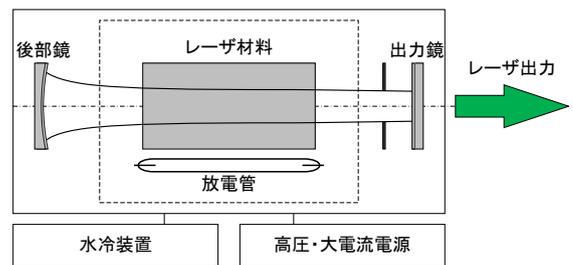
図 2 装置構成

本装置は、励起光源であるレーザ発振器，検出器である光電子増倍管，ガス計測を行う箇所に設置して使用するガス計測部（以下，センサチップ）

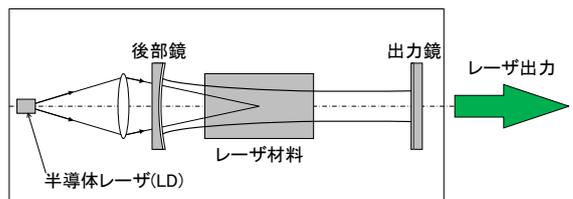
およびそれらを接続して光の送受信を行う光ファイバにより構成される。レーザヘッドから発振したレーザ光は送信用ファイバに導入され、センサチップ先端から計測対象となる空間に放射される。発生したラマン散乱光をセンサチップ内の受光光学系により集光し、受信用ファイバで検出器まで伝送する。配管や機器の内部等の狭隙部におけるガス濃度の計測を可能とするため、センサチップの小型化を目指して開発を行った。また、センサチップは光学部品および固定用の部材のみで構成されるため、回路等の電気系を一切含まず、可燃性ガスの検知が必要な場合にも防爆エリア内に設置することができる。

#### 3.2 レーザ光源

励起光源として、DPSS / Nd:YAG レーザ（Spectra Physics 社製 Explorer）を使用した。発振波長は 532nm，パルスエネルギー 200μJ，パルス幅 3ns (FWHM)，繰り返し周波数 1kHz である。DPSS とは Diode Pumped Solid State の略で、半導体レーザによって励起された固体レーザの意である。従来のフラッシュランプ励起の固体レーザと比較して、小型，長寿命，高効率，高いビーム品質といった特徴をもつ。図 3 にフラッシュランプ励起固体レーザと DPSS レーザの基本構成の比較を示す。



(a) フラッシュランプ励起固体レーザ



(b) DPSS レーザ

図 3 レーザの基本構成の比較

従来のフラッシュランプ励起固体レーザーは、放電管を点灯・発光させるために高圧・大電流の電源を必要とし、放電管やレーザー媒質の冷却が必須であるため、レーザーヘッドおよびその周辺装置が大型化してしまう。また、ランプ光は発散光であり、効率よく集光してレーザー媒質を励起することが難しい。加えて、放電管の発光スペクトルは広範囲にわたり、レーザー媒質の励起に必要な波長の光のみを選択的に発生させることはできない。これらのことから、フラッシュランプ励起の固体レーザーでは、エネルギー効率を高めることが難しかった。

一方、DPSS レーザでは、フラッシュランプの代わりに半導体レーザー (Laser Diode, 以下 LD) によってレーザー媒質の励起を行う。1980 年代後半頃より LD の高出力化・長寿命化が実現されたことによって実用化が進んだ。LD はフラッシュランプと比較してスペクトル幅が数 nm と極めて狭く、また集光が容易であるため、レーザー媒質の吸収係数が高い波長域において、レーザー発振する空間領域のみを選択的に励起することができる。放電管励起 Nd:YAG レーザの場合、17%程度の吸収効率にとどまっていたのに対し、LD 励起の場合には、容易に 90%以上の吸収効率を得られる。これによりエネルギー効率が飛躍的に向上し、レーザーの高出力化の際に問題となっていた発熱が抑制され、小型・高効率化、高安定動作が可能となった。LD 励起による DPSS レーザの実現により、固体レーザーの可能性が大きく広がったといえる<sup>8)</sup>。

### 3.3 光ファイバによるレーザー光の伝送

一般に、光学式的气体センサは、レーザー発振器や光検出器、光学部品やその固定具など、多数の部品からなる大型の装置であることが多く、設置できる場所が限られていた。

そこで、ガスの計測地点に必要な要素だけをまとめて集積配置したセンサチップを製作し、装置本体と光ファイバで接続して励起用レーザー光の送信およびラマン散乱光の受信を行う構成とすることで、計測地点の選択において高い自由度をもたせることを可能にした。一般的な光ファイバの構造を図 4 に示す。屈折率の異なるコアとクラッドの境界面での全反射により、低損失で光を伝送することができる。光ファイバを延設すること

で、装置本体から離れた地点や機器内部等の狭隘部においてもガス濃度の計測が可能である。

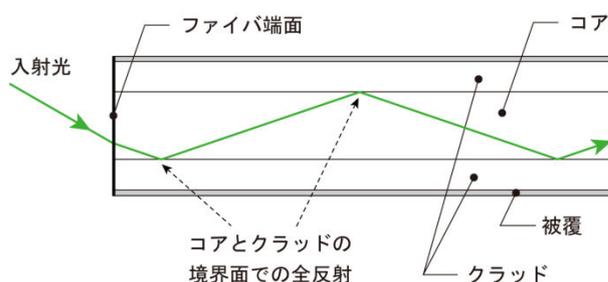


図 4 光ファイバの構造

励起光であるレーザー光をセンサチップまで伝送する際、最も大きく損失が生じるのは、レーザー本体から自由空間中に発振されたレーザー光が、光ファイバの端面からファイバ内部に入射 (結合) する部分である。発生するラマン散乱光の強度は励起光のエネルギーに比例するため、センサとしての感度を高めるには結合効率を高くする必要がある。そのため、図 5 に示すような結合試験を行い、効率を高めるための条件について検討した。

レーザーをファイバに入射させるには、カップリングレンズによってレーザーのビーム径をファイバのコア径以下に絞る必要がある。コア径の大きなマルチモードファイバを使用すれば、レーザー光のファイバへの結合は容易であるが、センサチップ側で出射する際にビームの広がり角が大きくなり、迷光等の悪影響が出やすくなる。反対にコア径を小さくしすぎると、レーザーのエネルギー密度が高くなり、ファイバ端面の損傷が起きやすくなる。本装置のレーザーパルスエネルギーは  $200\mu\text{J}$  であり、石英ファイバ端面の損傷閾値を  $26\text{ J/cm}^2$  とする<sup>9)10)</sup>と、ファイバのコア径がおおよそ  $20\mu\text{m}$  以上では、端面の石英に損傷は起こらないと考えられる。しかし実際には、ファイバへの結合試験中に端面の損傷がたびたび起こった。これは、ファイバのコネクタもしくはフェルルールとファイバ素線を接着しているエポキシ接着剤の損傷が主な原因ではないかと考えられる。本装置で使用するレーザーは、比較的エネルギーが高く、強く集光するとエポキシが焼けて蒸発し、残留物が端面に付着するため、そこから損傷が生じるものと考えられる。ここでは、損傷を防ぎつつ、迷光等の影響

を最小限に抑えるため、使用するファイバのコア径を  $200\mu\text{m}$  とした。レンズとファイバ端面の距離を調整し、端面でのレーザのエネルギー密度を最適化することにより、損傷のリスクが減り、8割程度の効率で結合することができるようになった。

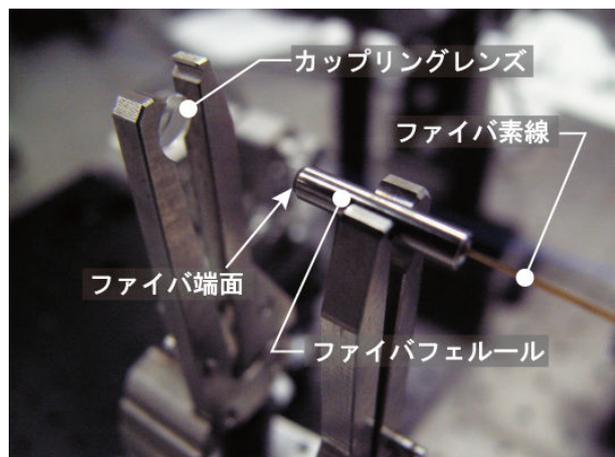
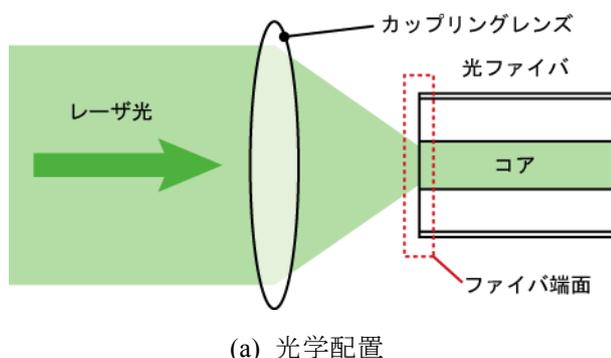


図5 レーザの光ファイバへの結合

### 3.4 センサチップ

本装置では、観測箇所にセンサチップを配置し、光ファイバにより伝送されたレーザ光をセンサチップ前方の空間に照射する。これに伴い、対象となるガス分子により生じたラマン散乱光を集光するとともに、受信用光ファイバに結合し、検出器まで伝送する。

センサチップは小型であるほど、本装置の用途は拡大する。一方で、ラマン散乱光は極めて微弱であるため、一般的には感度を確保するために比較的大口径の集光レンズが用いられる。このよう

に、従来の概念では、ラマン分光計測にあたり光送受信光学系の小型化と、感度の確保は二律背反の関係にあり、実用上、小型化は困難であると考えられてきた。

そこで、著者らは、送受信光学系の集積化による小型化とラマン散乱光の高い集光性能の両立の可能性について検討を行い、ラマン散乱光の励起光源と集光光学系を可能な限り接近させることにより、小口径のレンズによっても大きな受光立体角を確保することができ、得られるラマン散乱光強度を高めることができることを見出した。図6にセンサチップの送受信光学系配置を示す。

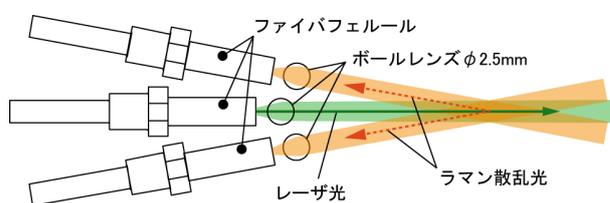


図6 センサチップの光学系配置

図6に示すとおり、送信光ファイバから照射されたレーザ光をマイクロレンズ(Edmund社製BK7ボールレンズ、 $\phi 2.5\text{mm}$ )によりコリメートし、観測空間へ照射した。ラマン散乱光は、レーザ光軸に垂直な断面において、電場の振動方向に対し直角方向に強く放射される指向性を有するが、光ファイバ伝送されたレーザ光は、偏光が崩れるため、本装置ではレーザ光軸の周囲全方位に一樣に放射される。ここでは、そのうち後方散乱と呼ばれる、レーザ光の進行方向に対し反対の方向に放射されるラマン散乱光を取得する形式とした。これにより、センサチップ前方へ光の放射を行う端子とラマン散乱光を集光する端子を同一方向に向けて集積することが可能となり、小型化できるとともに取回しが簡便となる。

また、集光光学系の配置は、受光感度向上のため、2チャンネルの受光系を設けるとともに受信光ファイバの視野が長距離にわたってレーザビームと交差する無限共役比デザインを採用した。

これらの光学系は、光学部品としては極めて小型となるマイクロレンズや光ファイバフェルールにより構築され、配置を精度良く実現する必要がある。また、一般に光学系の高精度配置は光学

ステージ等の高精度アライメント機構により実現されるものであるが、これらの機構の使用はセンサチップの大型化につながる。

そのため著者らは、小型光学部品をアライメントフリーで高精度配置することができる小型光学ベンチ (Micro Optical Bench, 以下 MOB) を新たに開発した。MOB の製作にあたっては、マイクロマシン技術を適用することにより、小型化および高精度化を実現した。開発した MOB に光学部品を配置したセンサチップの外観を図 7 に示す。

センサチップの MOB は、ガラス基板上にそれぞれの光学部品を高精度配置・固定するための厚膜樹脂構造体をフォトリソグラフィにより形成した構造となっている。マイクロマシン技術における樹脂構造形成の一般的な寸法オーダは数十～数百  $\mu\text{m}$  であるが、これを小型光学部品への適用が可能な数 mm オーダまで引き上げることで、本装置の MOB の製作が可能となる。このため、従来のフォトリソグラフィにおけるプロセスに基づき、寸法精度を確保しつつ、厚膜の樹脂構造を形成することができるプロセス技術を開発し、MOB の製作に適用した。

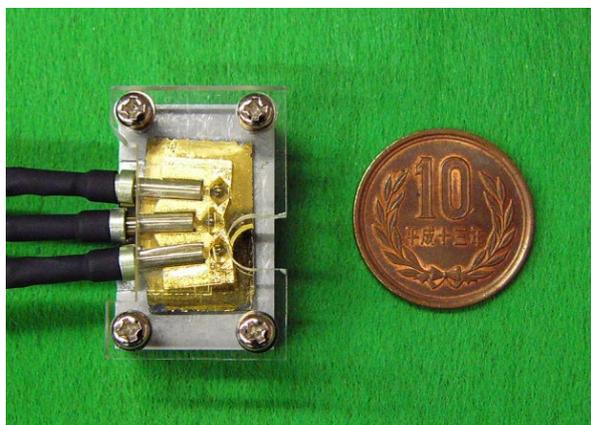


図 7 MOB により小型光学部品が集積配置されたセンサチップ外観

### 3.5 検出部

#### (1) 光電子増倍管

ラマン散乱光は極めて微弱な光であり、精度良く検出するためには高感度の光検出器が必要となる。現在一般的に使用されている光検出器の中で最も感度が高いのは、光電子増倍管 (Photo Multiplier Tube, PMT) である。

一般に、光を検出して数値化・データ化を行うためには、光電効果によって光のエネルギーを電流・電圧といった電気信号に変換し、処理する必要がある。光電効果とは、物質に光を照射した際に物質の表面から電子が放出される現象のことであり、この原理を利用した光検出器に光電管がある。光電子増倍管は、この光電管を応用したものであり、図 8 に示すような構造をもつ。

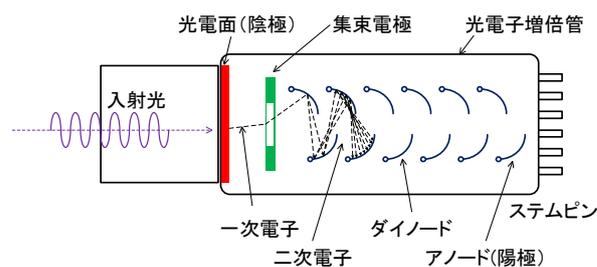


図 8 光電子増倍管の構造

陰極と陽極の間に 1000V 程度の高い電圧をかけ、陰極から放出された電子を増幅させて取り出すことで、光電面に入射する光を高い感度で検出することができる。光電子増倍管には大きく分けてヘッドオン型とサイドオン型の 2 つのタイプがあるが、本装置では、検出感度のより高いサイドオン型の光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 R3896) を使用した。

#### (2) 光学フィルタ

ラマン散乱光を検出するには、レーザ光や他の散乱光・蛍光等から波長選択によって分離する必要がある。波長分離の方法には、回折格子・プリズムにより分光する方法と、光学フィルタにより波長選択を行う方法があるが、本装置では、光学フィルタによって波長選択を行った後、光電子増倍管に光を入射させる構成とした (図 9)。

受信ファイバによって伝送された光には、対象ガスによって生じたラマン散乱光以外にも、レーザ光と同波長の散乱光であるレイリー散乱光、レーザの反射等により受光系に混入した迷光、レーザの照射によって発生する蛍光等が含まれている。受信ファイバから出射した光は、コリメートレンズによって平行光とした後、まずロングパスエッジフィルタ (レーザ光透過率 0.0001%以下、ラマン散乱光透過率 95%以上) によってレーザ波

長とそれよりも短い波長成分が除かれる。その後、対象ガスのラマン散乱波長に合致した透過特性をもつバンドパスフィルタによってさらに波長選択され、光電子増倍管の光電面に入射する。バンドパスフィルタを対象ガスに応じて切り替えることにより、様々なガスに対応することのできるマルチガスセンサとして使用できる。

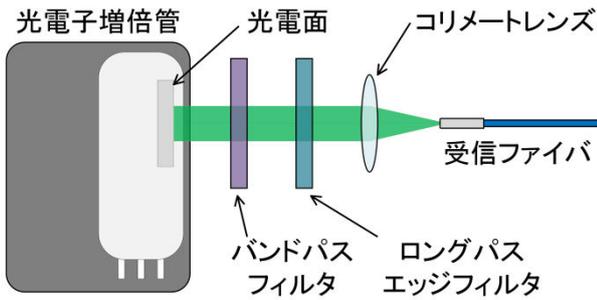


図9 受信光学系の構成

#### 4. 性能検証試験

製作した小型ガスセンサを用いて、ガス濃度計測試験を行った。対象ガスとして、 $\text{CH}_4$ （メタン）および  $\text{H}_2$ （水素）を使用した。試験では、ガスセルにセンサチップを挿入し、フロート式流量計で  $\text{N}_2$ （窒素）ガスとの流量比を調整することによって濃度制御を行った。

被検ガスとして  $\text{CH}_4$  を使用した場合に発生するラマン散乱光の波長は、励起波長 532nm に対して 634nm、 $\text{H}_2$  の場合には 683nm となる。これらの波長は、大気中の窒素（607nm）および酸素（580nm）のラマン散乱波長から十分離れているため、バンドパスフィルタによって波長分離でき、大気中での計測が可能である。

ラマン散乱光信号はレーザー光のパルス発振と同期してオシロスコープ（Tektronix DPO7104）で取得し、512回の平均化処理を行った。 $\text{CH}_4$  ガスからのラマン散乱光信号の測定結果例を図10に、 $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  ガスからのラマン散乱光信号ピーク値とガス濃度の相関を図11に示す。

図10のラマン散乱光信号の時間波形は、レーザーのパルス幅が 3ns（FWHM）であるのに対して 12ns（FWHM）程度の幅をもっているが、これは、検出器である光電子増倍管の特性によるものである。光電面（陰極）から飛び出した電子が増幅されて陽極に到達するまでの時間を電子走行時

間と呼び、これには時間的なばらつきがあるため、走行時間が長いと実際の信号のパルス幅よりも広がって検出される。また、信号の上昇（5.5ns）と下降（3.6ns）にも一定の時間を要する。本装置で使用したサイドオン型の光電子増倍管は、高い感度を有する反面、構造的に電子走行時間が長くなり、パルス幅が実際よりも広くなるという特徴がある。

図11の信号ピーク値とガス濃度の間には、良好な線形の相関関係があることが見て取れる。本センサの検出下限は、 $\text{H}_2$  ガスでは 1%、 $\text{CH}_4$  ガスでは 0.2%であった。 $\text{H}_2$  ガスに関しては、爆発下限濃度である 4%の1/4にあたる 1%のガスを検出することができているが、実用に際してはさらにその 1/10にあたる 0.1%を検知する必要がある。受信光ファイバのコア径や受光レンズの径を拡大することによって信号強度の増加が見込めるため、今後、改良により高感度化することが可能であると考えられる。

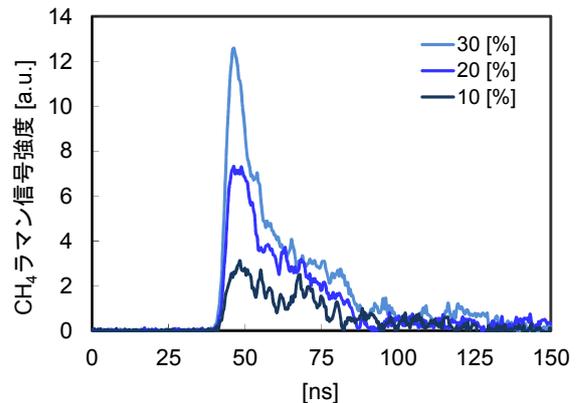


図10  $\text{CH}_4$  ラマン信号（時間波形）

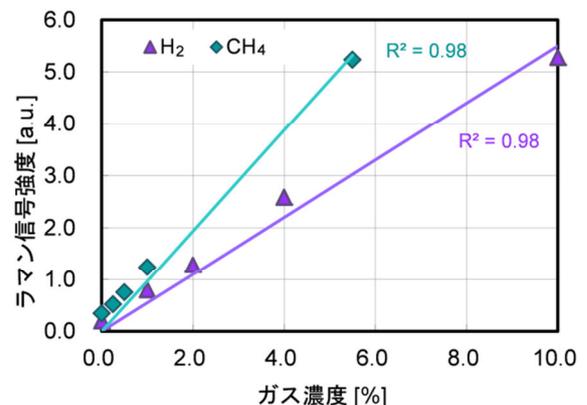


図11 ラマン信号ピーク値とガス濃度の相関

## 5. まとめ

DPSS / Nd:YAG レーザ（発振波長 532nm, パルスエネルギー 200 $\mu$ J, 繰り返し周波数 1kHz）を励起光源とし、ラマン効果を検出原理とする小型の光学式ガスセンサの開発を行った。

ファイバ伝送式とすることで装置の適用範囲が広がった。また、マイクロマシン技術により、狭隘部に設置して計測することのできる小型のセンサチップ（MOB）を製作した。

性能検証試験の結果、H<sub>2</sub> ガスの場合には 1%、CH<sub>4</sub> ガスの場合には 0.2%まで検出可能であり、信号強度の線形性も良好であることを確認した。

今後は、現場での適用を視野に、光源・検出器・信号処理装置等を一体化した可搬型装置本体の製作や、光学配置の検討による検出感度の向上に取り組んでいく予定である。

## 【謝辞】

本研究開発の一部は、平成 22, 23 年度経済産業省地域イノベーション創出研究開発事業の一環として行われたものであり、関係者各位に深く感謝致します。

## 【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 (2008)
- 2) 小林哲彦：「水素および可燃性ガスセンサ技術」, 水素エネルギーシステム, Vol.19, No.1, pp.496-51, (1994)
- 3) 濱口宏夫, 岩田耕一 編著：「ラマン分光法」, 講談社 (2015)
- 4) Derek A. Long: “The Raman Effect”, John Wiley and Sons, pp.3-152 (2002)
- 5) R. M. Measures: “Laser Remote Sensing”, John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984)
- 6) 朝日一平 他：「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, Vol.130, No.7, pp.1145-1150 (2010)
- 7) 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, Vol.129, No.7, pp.1181-1185 (2009)
- 8) レーザー学会編：「レーザーハンドブック」, オーム社, pp.311-319 (2005)
- 9) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry: “Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses”, Phys. Rev. Lett. 74 (1995)
- 10) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry: “Nanosecond to femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics”, Phys. Rev. B53 (1996)