

ガス中微量水分の高効率な計測技術に関する調査研究

橋口幸治*

(平成 26 年 10 月 17 日受理)

A survey on high-efficiency measurement techniques of trace moisture in gases

Koji HASHIGUCHI

Abstract

The demand for efficient measurement methods of trace moisture in gases has been rapidly increasing recently in industrial fields, particularly in semiconductor and high-barrier films manufacturing industries. This article reviews the principles of methods that have been developed to measure trace moisture in gases, in accordance with the following keywords: “measurement in various gases,” “high accuracy,” “high sensitivity,” “fast measurement,” and “the reduction of user’s burden for calibration,” to explore high-efficiency measurement techniques. As a result of this inspection, cavity ring-down spectroscopy (CRDS) is concluded to be the most suitable method, thus far, for efficiently and reliably measuring trace moisture in various gases. This article discusses technics to improve the detection sensitivity and the speed of measurement in CRDS. A measurement method proposed by National Metrology Institute of Japan (NMIJ) using conversion factors with reference to nitrogen to establish the traceability to the International System of Units (SI) is also introduced.

1. はじめに

水の惑星と呼ばれる地球に存在する私たちは、水とは切っても切れない関係がある。例えば、私たちの体のうち約 6 割の質量は水が占めており、また、天気・気候・土壌状態・植生等には水循環が深く関わっている。このように地球上の生態系において重要な役割を果たす水であるが、人類の産業活動においては悪影響を及ぼす場合がある。例を挙げると、半導体製造分野では、材料ガス中に物質質量分率（モル分率）でわずか $1\ \mu\text{mol/mol}$ (1ppm) 程度の水分が混入しただけで、デバイスの性能や歩留まりが低下することが知られている^{1)~3)}。また、燃料電池自動車の重要なインフラとなる水素ステーションでは、水素中の ppm レベルの残留水分が、配管の閉塞やバルブ等の機器の不具合の原因となることが懸念さ

れている⁴⁾。有機 EL や有機太陽電池では、水分が混入することでデバイス性能の劣化や寿命の低下に繋がると考えられており^{5)~7)}、デバイスを保護する水分透過率の極めて小さなバリア膜の開発や評価が活発に行われている。これらの分野では、水分管理や製品評価のために、信頼性の高いガス中微量水分計測が重要な課題となる。

ガス中の微量な水分を計測する装置としては、様々な原理のものが市販されており、主に半導体産業を中心として 20 年以上も前から使われてきている。しかし、そこで一般的に使われてきた微量水分計の性能には感度や応答性に問題があることが最近になって明らかになってきた⁸⁾。このような事情から、現在、高性能なガス中微量水分計の開発が急務な課題となっている。産業界では様々な種類のガスが使用されており、例えば、半導体製造分野では 50 種類以上の高純度ガスが使われているが、当然のことながら一台の微量水分計でなるべく多くのガス種に対応できる方が望ましい。また、上記の各分野の

*計測標準研究部門温度湿度科湿度標準研究室

例に示されるように、近年、ガス中のごく微量な水分を正確に測定する需要が増えてきたため、高感度かつ高精度な計測法が望まれている。従来型の微量水分計は 100 nmol/mol (100 ppb) 以下の領域では、水分濃度の変化に対して応答性が悪い、あるいは全く応答しない⁸⁾、また測定には長時間を要したので、応答性と測定時間の点での改善は必須となる。さらに、信頼性の高い測定結果を得るには、トレーサビリティが確保される方法で、計測器の校正を行うことが不可欠となるが、複数のガス種を扱う場合、各ガス種に対してそれぞれ校正を行っているのはユーザーの経済的負担が極めて大きくなるため、そのような問題を回避できる計測法の確立が望まれる。現在、これらの要求を満たす計測技術は存在しておらず、ようやく窒素や空気といった一部のガス種に対してのみ、信頼性の高い計測結果が得られるようになった状況である。もし、上記の要求を満たす計測技術が確立されれば、多くのガス種に対して信頼性の高い計測結果が得られるだけでなく、時間、労力、費用の観点から極めて効率のよい計測法が得られることも意味する。本調査研究では、このような高効率な計測技術の開発を目指して、「多種ガス中微量水分測定」、「高感度」、「高精度」、「短時間測定」、「校正の負担の軽減」、これらのキーワードを念頭に置いて、調査を行っていく。

2. ガス中微量水分の計測法

現在、ガス中の微量水分測定に使われている主な市販計測器の種類として、以下に示す (1) - (6) がある。それらの測定方法の基本原理と特徴を紹介する。詳細については文献^{1), 9)}を参照されたい。

(1) 鏡面冷却式露点計^{1), 10)}

圧力一定の条件で鏡の温度を冷却していき、鏡面上で起こる結露を光学的に検出して、その時の鏡面温度の測定から、気体の露点を決定する。

(2) 酸化アルミ静電容量式センサ¹¹⁾

基本構造は多孔質酸化アルミニウムを誘電体としたコンデンサであり、細孔内に吸着した水分によって生じる静電容量の変化を検出して、水分量を測定する。

(3) 五酸化リン式水分計¹²⁾⁻¹⁴⁾

五酸化リンの層に測定ガスを流して水を吸着させた後、電圧を印加して水を電気分解させ、その時に流れる電気量から水分量を決定する。

(4) 水晶振動式水分計

感湿膜を形成させた水晶振動子の表面上に測定ガスを流し、感湿膜に吸着した水分によって生じる振動子の周波数変化を検出して水分量を測定する。

(5) 大気圧イオン化質量分析装置¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

大気圧下で測定ガスをイオン化し、これを差動排気を用いて四重極質量分析計のある真空室に導いて、水に由来するイオン種を検出して水分量を測定する。

(6) レーザー吸収分光法を用いた水分計

測定ガス中にレーザー光を通し、水の共鳴周波数とレーザー周波数とが等しくなった時に起きる光吸収の量から水分量を測定する。

これらのうち (1) - (4) は、気相中にある水分を別の物質で一旦捕捉した後に測定を行っている。このような測定法を多種ガスに適用した場合、ガスが物質に作用したり、捕捉された水の状態に影響を与えたりすることで、同じ水分濃度でも検出される水分量がガス種によって変化してしまう恐れがある。実際に、例えば (1) の方法では、窒素中と塩化水素中で同じ水分量でも大きく指示が異なった報告がある⁹⁾。(5) の方法では、気相中の水分を検出してはいるが、水分のイオン化効率や検出すべきイオン種がガス種によって異なってしまう問題がある。一方、これらとは対照的に (6) の方法では、気相中の水分を他の物質で捕捉したりイオン化したりせずに、そのままの状態で測定しており、ガス種を変えても、基本的には水分による吸収量のみを測定すればよい。ただし、(6) の方法においても、ガス種を変えた場合の影響があり、具体的には、ガス分子と水分子との衝突（圧力効果）によるピーク吸収強度（あるいは吸収線幅）の変化、ガスの光吸収による妨害の 2 つの要因に注意する必要がある。ただし、(1) - (5) の場合は、ガス種を変えた場合の影響を予測するのが難しいのに対し、(6) の問題は分光学の知見を利用して、ある程度理論的な予測が可能である。従って、一台の装置でなるべく多くのガス種に対応することを考えた場合、理論的考察に基づいて、統一的な取扱い方法を確立できる可能性の高い (6) の方法が、現状では効率化の観点で最も有望と考えられる。以上の考察より本稿では、レーザー吸収分光法に対象を絞って調査を行う方針とした。

3. レーザー吸収分光法

基底状態にある分子に、特定の周波数の光を照射すると、光を吸収して励起状態への遷移が起こる。いま、長さ L のサンプルセルに試料を入れて、そこに周波数 ν の光を通した場合を考えると、セルに入射前の光強度を I_{in} 、セルを透過後の光強度を I_{out} とすれば、ランベルト・ベールの法則から下式のように書ける。(図1 参照)

$$I_{out}(\nu) = I_{in} \exp[-\sigma(\nu)nL] \quad (3.1)$$

ここで $\sigma(\nu)$ は ν における試料の吸収断面積、 n は試料の数密度を表し、吸収係数 $\alpha(\nu)$ とは $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)n$ の関係がある。この式を見ると分かるように、 $\sigma(\nu)$ と L が既知であれば、 I_{in} 、 I_{out} の測定から n を決定することができる。このように、光の吸収量の測定から、試料の定性分析・定量分析を行ったり、物性を調べたりする方法を吸収分光法と呼び、特に光源としてレーザーを用いた場合はレーザー吸収分光法と呼ぶ。レーザーの周波数の幅(線幅)は、通常は他の光源の幅に比べて非常に狭いので、適当な発振周波数のレーザーを使えば、目的とする分子種を選択的に測定することができる。ハロゲンランプ等の広帯域の光源を吸収分光法で用いる場合は、プリズムや回折格子を使って目的の周波数の光を切り出す(分光する)作業が必要となるが、レーザー吸収分光法では既に分光された光が利用できることになる。微量水分の測定の場合、近赤外領域の波長 $1.4 \mu\text{m}$ 帯の半導体レーザーがよく使われている。これはこの領域に比較的強い水の吸収線があること、さらに、赤外領域と比べると、安価で使いやすく性能のよいレーザー、検出器、光学部品等が入手しやすいことが理由と考えられる。

レーザー吸収分光法を 1 ppm 以下の微量水分測定に適用する場合の課題としては、吸収量が非常に小さくなるため、レーザーの強い光の中から、吸収によって生じ

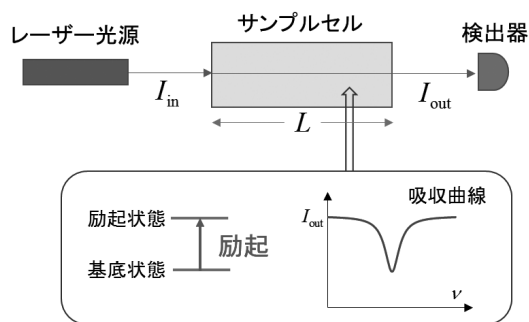


図1 レーザー吸収分光法の概要

るごく僅かな光強度の減少を検出しなければならないことが挙げられる。さらに、レーザー強度の揺らぎがあれば、光吸収による強度減少のみを精密に測定することが難しくなる。従って、微量水分を測定するためには、高感度化のための工夫が必要になってくる。以下ではレーザー吸収分光法でよく使われている、高感度化のための主要技術を2つ紹介する。

3.1 光源変調分光法^{18), 19)}

レーザーの発振周波数を数 kHz ～数百 MHz 程度の周波数で変調して、検出感度を高める方法を光源変調法と呼ぶ。レーザーの発振周波数を変調すると、吸収による信号成分もこれと同期して変調されるため、レーザー変調周波数と同一または2倍の周波数と同期して変化する信号成分だけを検出すれば、他の周波数で変化してノイズとなる成分、すなわちレーザー光強度のドリフトや $1/f$ ノイズ等（低周波数領域で増大するノイズ）の影響を抑えることができ、これによって微弱な吸収信号の高感度測定が可能となる。

レーザーの中心周波数を ν_0 とした場合、変調周波数 ν_m の正弦波で変調されたレーザー光の電場 $E(t)$ は

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t + M \sin 2\pi\nu_m t + \theta_0) \quad (3.2)$$

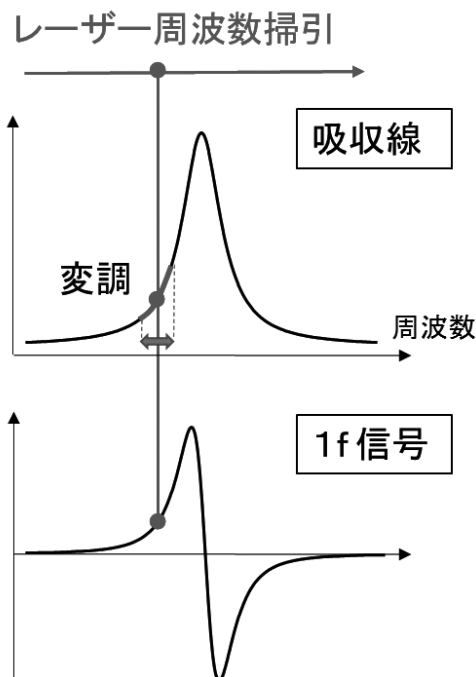


図2 レーザー吸収分光法における波長変調法

と表すことができる。ここで E_0 は電場の振幅を表し、 θ_0 は $t=0$ における初期位相を表す。また、 M は変調指数と呼ばれるパラメータである。

1970 年代に実現された光源変調法では、 v_m が小さく M の大きいものが用いられており、これらは波長変調 (wavelength modulation) 法と呼ばれていた²⁰⁾。レーザーに印加する電流値を kHz 程度で変調することで、分子の吸収線を測定した報告²¹⁾ がなされている。一方、1980 年代に電気光学変調器 (Electro-Optic Modulator:EOM) や音響光学変調器 (Acousto-Optic Modulator:AOM) を使って、 v_m が大きく M の小さい変調法が開発されており、こちらは周波数変調 (frequency modulation) 法^{22), 23)} と呼ばれている。ここで、波長変調法と周波数変調法の違いは、 v_m と M の大小の差だけで、原理的には同じものである。 v_m と M の大小の組み合わせの違いが測定結果に与える影響については、Supplee らが理論的な考察を行っている¹⁹⁾。

以下、波長変調法の基本原理について説明する¹⁹⁾。式 (3.2) で簡単のため $\theta_0=0$ とすると、

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t + M \sin 2\pi\nu_m t) \quad (3.3)$$

となる。ここで、瞬時周波数 $\nu(t)$ を導入する。これは、位相の時間変化を表し、以下のように定義される。

$$\begin{aligned} \nu(t) &\equiv \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dt} (2\pi\nu_0 t + M \sin 2\pi\nu_m t) \\ &= \nu_0 + \Delta\nu \cos 2\pi\nu_m t \end{aligned} \quad (3.4)$$

ただし、 $\Delta\nu = M\nu_m$ であり、式 (3.4) は変調によってレーザー周波数が $\nu_0 \pm \Delta\nu$ の範囲で変化することを意味する。瞬時周波数の導入によって、式 (3.3) の電場で表されるレーザー光を、ある時刻 t において式 (3.4) で表される発振周波数をもつレーザー光とみなすことができる。このようなレーザー光が、吸収係数 $\alpha(\nu)$ の分子によって吸収された場合、 $I_{\text{out}}(\nu)$ がどのように観測されるかを考える。微量水分の測定など吸収が弱い場合、式 (3.1) は、

$$I_{\text{out}}(\nu) = I_{\text{in}} \exp[-\sigma(\nu)nL] = I_{\text{in}} \exp[-\alpha(\nu)L] \approx I_{\text{in}} [1 - \alpha(\nu)L] \quad (3.5)$$

と近似できる。 $I_{\text{out}}(\nu)$ を ν_0 の付近でテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} I_{\text{out}}(\nu) &= I_{\text{in}} \left[1 - \alpha(\nu_0)L - \left(\frac{d\alpha}{d\nu} \right)_{\nu_0} (\nu - \nu_0)L \right. \\ &\quad - \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} (\nu - \nu_0)^2 L \\ &\quad \left. - \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \right)_{\nu_0} (\nu - \nu_0)^3 L + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。式 (3.4)、(3.6) より

$$\begin{aligned} I_{\text{out}}(\nu) &= I_{\text{in}} \left[1 - \alpha(\nu_0)L - \left(\frac{d\alpha}{d\nu} \right)_{\nu_0} \Delta\nu L \cos 2\pi\nu_m t \right. \\ &\quad - \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^2 L \cos^2 2\pi\nu_m t \\ &\quad \left. - \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^3 L \cos^3 2\pi\nu_m t - \dots \right] \\ &= I_{\text{in}} \left[1 - \alpha(\nu_0)L - \left(\frac{d\alpha}{d\nu} \right)_{\nu_0} \Delta\nu L \cos 2\pi\nu_m t \right. \\ &\quad - \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^2 L \times \frac{1}{2} [1 + \cos 2(2\pi\nu_m t)] \\ &\quad - \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^3 L \times \frac{1}{4} [3 \cos 2\pi\nu_m t \\ &\quad \left. + \cos 3(2\pi\nu_m t)] - \dots \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

が得られる。変調周波数 ($1f$) で同期検出した場合は、式 (3.7) の $\cos 2\pi\nu_m t$ の項の成分を検出し、変調周波数の 2 倍の周波数 ($2f$) で同期検出した場合は、 $\cos 2(2\pi\nu_m t)$ の項の成分を検出することになる。ここで、 $\Delta\nu$ が吸収線の幅 G よりも十分小さい場合には、 $\Delta\nu$ の高次の項は無視できる。そのような条件で、 $1f$ で同期検出すると、 $\cos 2\pi\nu_m t$ の項の成分は、 $d\alpha/d\nu$ の ν_0 における値 (微分係数) に比例することになる。従って、吸収線が存在する周波数領域で、波長変調を行いながら ν_0 を掃引し、 $1f$ で同期検出すると、 $\alpha(\nu)$ の一階微分に比例した図 2 のような信号を得ることができる。

周波数変調法については、改めて 4.4 節で簡単に触れる。

3.2 長光路化

式 (3.1) を見ると分かるように、吸収量は L が増えると増加するので、 L を長くすることで検出感度を向上させることができる。ここでは、長光路化のためによく使われる方法として、多重反射セルおよび共振器を使った方法について紹介する。

多重反射セルでは、サンプルセル内にミラーをいくつか配置し、サンプルセル内で光を何度も反射させることで光路長を長くしている。ここでは、最もよく使われている 2 種類のセルである White 型セル²⁴⁾ と Herriott 型セル²⁵⁾ について簡単に説明する。

White 型セルは、図 3 (a) のように曲率半径の同じミラー 3 枚で構成される。2 つのミラー A、A' がセルの片側に並べて配置され、逆側にもう一つのミラー B が配置される。このとき、ミラー A とミラー B、およびミラー A' とミラー B の距離が曲率半径と一致するようになっている。ミラー A とミラー A' の角度を調

整することで反射回数を調整することができる。

Herriott 型セルは、図 3 (b) のように 2 枚の向き合ったミラーで構成され、片方のミラーの一部には穴が空けられている。その穴からレーザーを少し傾けて入射し、ミラー表面上で楕円を描くように反射を繰り返させることで光路長を長くしている。最終的には、レーザー光は入射した穴、または反対側のミラーに空けた穴から出射される。Herriott 型セルは White 型セルに比べて構成が単純で光学的にも安定となる。

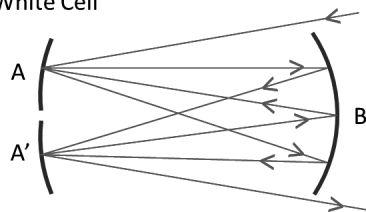
これらの多重反射セルでは、大きなミラーを使えば反射回数を増やすことが容易となり、長いセルを使えば光路長を伸ばすことができるが、サイズの小さなセルを使う必要がある場合には、必然的に有効光路長が限られてくる。例えば、ミラーの直径が数 cm、長さが 1 m 程度のセルを使った場合、長くても数十 m ～数百 m 程度の光路長が限界となる²⁶⁾。

セルのサイズを小さくしたまま、多重反射セルよりもさらに有効光路長を長くする方法として、共振器を使用する方法が挙げられる。共振器は、2 枚の高反射率のミラーを向かい合わせたものである(図 4 参照)。レーザーを共振器に入射し、レーザー光を共振器内部に閉じ込めて何度も往復させることで、有効光路長を長くすることができる。

いま、共振器の長さを L 、反射率を R とする。共振器を使用したときの有効光路長 L_{eff} は、下式のように表される²⁷⁾。

$$L_{\text{eff}} = \frac{L}{1-R} \quad (3.8)$$

(a) White Cell



(b) Herriot Cell

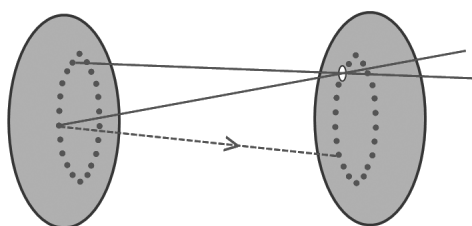


図 3 多重反射セル

この式から反射率が高いほど、有効光路長が長くなることがわかる。例えば、 $L=1 \text{ m}$ 、 $R=0.9999$ では $L_{\text{eff}}=10 \text{ km}$ となる。このように共振器では、高反射率ミラーを使うことで検出感度を高めることができる。

検出感度を高めるためにはミラーの反射率を高くすることが必須であるが、その一方で反射率が高いミラーを使用した場合には、共振器に光を透過させるのが難しくなる。以下に共振器の透過率のミラー反射率依存性について述べる。ここでは簡単のため、共振器内の媒質の屈折率を 1 とし、共振器内では光吸収が無いものとする。共振器へ光を効率よく入射させるには、入射光と共振器内を 1 往復してきた光とが強め合う必要があり、それには L がレーザーの半波長の整数倍であればよいので、レーザー波長を λ 、 q を整数として

$$L = q\lambda/2 \quad (3.9)$$

と表せる。この条件を満たす q と λ の組み合わせは複数存在し、それぞれの状態を共振器の固有モードと呼ぶ。ここでレーザーの周波数を ν とおくと、

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.10)$$

と書ける。ここで c は光速である。式 (3.9) と (3.10) から透過条件(共振条件)は

$$\nu = \frac{qc}{2L} \quad (3.11)$$

と表せる。レーザー光を共振器に透過させるためには、レーザーの周波数を共振器の固有モードのひとつに合わせる必要がある。ここで、反射率 R のミラー 2 枚を用いた共振器を使った場合、入射光強度 I_{in} と透過光強度 I_{out} の比率(透過率)は次の関係式で表される²⁸⁾。

$$\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} = \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2(\delta/2)} \quad (3.12)$$

ここで δ は入射光と共振器内で一往復した光との位相差であり、

$$\delta = 4\pi \frac{L}{\lambda} = 4\pi L \frac{\nu}{c} \quad (3.13)$$

で与えられる。透過率をいくつかの反射率でプロットし

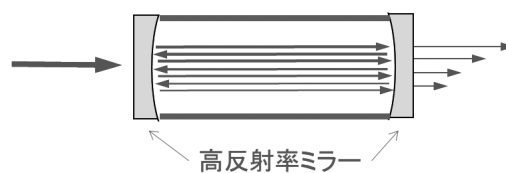


図 4 共振器型セル

たものが図5であり、図5の隣り合う2つの干渉縞のピークは、 q が一つ異なる固有モードを示す。そのピーク間の周波数差 ν_{FSR} は、式(3.11)から

$$\nu_{\text{FSR}} = \frac{c}{2L} \quad (3.14)$$

と表せる。この ν_{FSR} は自由スペクトル間隔(FSR)と呼ばれている。

図5から分かるように、ミラーの反射率が高くなるほど(図5の太線に相当)、干渉縞は鋭くなる。透過率がピーク値の半分になるときの干渉縞の幅を $\Delta\nu_{1/2}$ とおき、 $\Delta\nu_{1/2} < \nu_{\text{FSR}}/2$ である場合を考えると、式(3.12)–(3.14)から、 $\Delta\nu_{1/2}$ は以下のように近似できる。

$$\Delta\nu_{1/2} \approx \frac{c}{2\pi L} \frac{1-R}{\sqrt{R}} = \frac{\nu_{\text{FSR}}}{F} \quad (3.15)$$

ここで

$$F \equiv \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (3.16)$$

はフィネスと呼ばれる共振器の指標のひとつであり、干渉縞の鋭さを表す。ミラーの反射率が高い、高フィネスの共振器を使用する場合、透過条件を満たす周波数条件が厳しく、周波数が条件より僅かに外れただけで、光がほとんど透過しなくなってしまう。従って、高フィネス共振器を使う場合には、式(3.11)の共振条件を満たすように、共振器長 L とレーザー周波数 ν のどちらか(または両方)を、何かしらの方法によって制御する必要がある。その具体例については、4.2–4.5節で取り上げる。

ここでは長光路化を実現する方法として、多重反射セルを用いる方法と共振器を使う方法を紹介したが、微量水分の測定においては、吸着および脱離水分の影響を抑えるため、セルの内面積はできるだけ小さくする必要があるため、小型化が容易な共振器を用いた方法が有利と考えられる。

ここで、高フィネスの共振器を使用したレーザー吸収

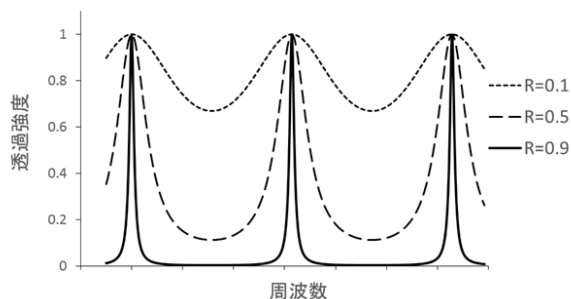


図5 共振器の光透過強度

分光法によってガス中の微量水分を測定する場合を考える。図6は、この時の各線幅の関係を模式的に示したものである。 $L=1\text{ m}$ で $F=30000$ ($R \sim 0.9999$)の共振器を考えると、共振器の固有モードの間隔 ν_{FSR} は式(3.14)から150 MHzとなり、各モードの線幅 $\Delta\nu_{1/2}$ は式(3.15)から5 kHzとなる。また、大気圧付近では、水の吸収線はガスとの衝突(圧力効果)によって数GHz程度広がっている状態にある。従って、この場合、一つの吸収線に対して数十点の測定点を得ることできる。このように吸収線の幅 Γ が、 ν_{FSR} に比べて十分広い場合には、複数の測定点が得られるので、吸収線の形状を求めることが可能となる。

4. 各種レーザー吸収分光法

この章では、実際に高感度微量成分計測に使われている、各種レーザー吸収分光法について紹介する。

4.1 TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) ^{21), 29)–31)}

TDLAS(波長可変半導体レーザー吸収分光法)は、レーザー光源として半導体レーザーを使用し、3.1節の波長変調法を用いてレーザー周波数を数十kHz程度の周波数で変調しながら、少しずつ周波数を掃引して吸収スペクトルを測定する方法である。半導体レーザーは、駆動電流またはダイオードの温度を変化させることで発振周波数を変化させることができる。駆動電流は温度よりも速く変化させることができるため、周波数の変調は駆動電流を変化させることで、周波数の掃引はダイオードの温度を変化させることで行うのが一般的である。またTDLASでは、高感度化のために、3.2節で述べた多重反射セルを使用する場合が多い。

TDLASを用いた微量水分計では、 $2f$ で同期測定(図

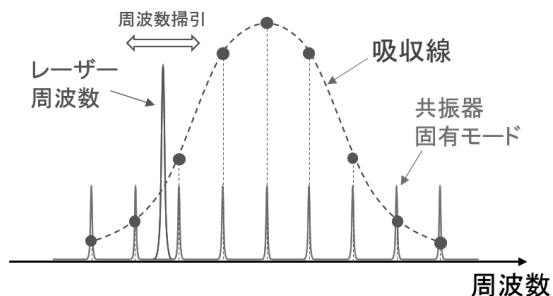


図6 レーザー吸収分光法を使用したガス中微量水分測定

7 参照) する 경우가多く, そのようにして得られた信号から水分濃度を求めている. 3.1 節でも述べたように, 変調分光法で得られる吸収線の形状は, 元の吸収線の形状を微分したものに近い形となり (1f が 1 階微分, 2f が 2 階微分に相当), そのままでは式 (3.1) の関係を使って濃度を決定することができない. そのため, 通常は事前に標準ガスを使って検量線を作成しておく必要がある.

一方, 標準ガスを利用せずに, 2f の信号から微量水分領域での水分濃度を決定した研究例が米国標準技術研究所 (NIST) の研究グループから報告されているので, 以下それについて簡単に紹介する³²⁾.

水分を含む多重反射セル内を進んだ周波数 ν_0 のレーザー光の強度を, 検出器で測定した場合の出力電圧を V とし, その直流成分 $V_{dc}(\nu_0)$ と 2f 成分 $V_{2f}(\nu_0)$ を考えると, これらは検出器に入射したレーザー光強度の直流成分 $I_{dc}(\nu_0)$ と 2f 成分 $I_{2f}(\nu_0)$ を使って

$$V_{dc}(\nu_0) = I_{dc}(\nu_0) \zeta_{dc} G_{dc} \quad (4.1)$$

$$V_{2f}(\nu_0) = I_{2f}(\nu_0) \zeta_{2f} G_{2f} \quad (4.2)$$

と表すことができる. ここで z は検出器の受光感度, G は電気的な増幅量を表す. また, $I_{dc}(\nu_0)$ と $I_{2f}(\nu_0)$ は式 (3.7) より

$$I_{dc}(\nu_0) = I_{in} [1 - \alpha(\nu_0)L - \dots] \approx I_{in} \quad (4.3)$$

$$I_{2f}(\nu_0) \approx -\frac{I_{in}}{4} \left(\frac{d^2 \alpha}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^2 L \quad (4.4)$$

と近似できる. また, 吸収線の元の形状を表す関数を $g(\nu)$ とすると, 吸収係数 $\alpha(\nu)$ は

$$\alpha(\nu_0) = n\sigma(\nu_0) = nSg(\nu_0) \quad (4.5)$$

と書ける. ここで S は吸収線のライン強度を表す. 式

(4.1) - (4.5) を用いて, $V_{2f}(\nu_0)$ と $V_{dc}(\nu)$ の比を考えると,

$$\frac{V_{2f}(\nu_0)}{V_{dc}(\nu_0)} = -\frac{nS}{4} \left(\frac{d^2 g}{d\nu^2} \right)_{\nu_0} \Delta\nu^2 L \frac{\zeta_{2f} G_{2f}}{\zeta_{dc} G_{dc}} \equiv \omega_{H_2O} \times g_{WMS}(\nu_0) \quad (4.6)$$

が成り立つ. ここで ω_{H_2O} , $g_{WMS}(\nu_0)$ はそれぞれ,

$$\omega_{H_2O} = nSL \frac{\zeta_{2f} G_{2f}}{\zeta_{dc} G_{dc}} \quad (4.7)$$

$$g_{WMS}(\nu_0) = -\frac{1}{4} \left[\frac{d^2 g(\nu)}{d\nu^2} \right]_{\nu_0} \Delta\nu^2 \quad (4.8)$$

である. 実際にロックインアンプ等を用いて $V_{2f}(\nu_0)$ と $V_{dc}(\nu_0)$ を測定し, その比を計算すると, $\omega_{H_2O} g_{WMS}(\nu_0)$ の項以外にも, 電気回路や光学系の非線形性によって生じたバックグラウンドの影響があることが分かる. これを 2 次関数で近似できるとすると, 式 (4.6) は,

$$\frac{V_{2f}(\nu_0)}{V_{dc}(\nu_0)} = \omega_{H_2O} g_{WMS}(\nu_0) + \omega_0 + \omega_1 \nu_0 + \omega_2 \nu_0^2 \quad (4.9)$$

と書ける. ここで ω_i ($i=0-2$) は定数である.

$g(\nu)$ として適当な関数 (Lorentz 型, Voigt 型等) を選べば, 式 (4.8) に基づいて $g_{WMS}(\nu_0)$ の値を求めることができるので, そのようにして求めた $g_{WMS}(\nu_0)$ の値と, ν_0 を変化させて測定した $V_{2f}(\nu_0)$ と $V_{dc}(\nu_0)$ の値とを式 (4.9) に代入して最小二乗法解析を行えば, ω_{H_2O} と ω_i ($i=0-2$) が決定でき, さらに式 (4.7) を使うことで, ω_{H_2O} から n を決定することができる.

NIST では, 湿度の一次標準発生装置で発生させたガスを使って, 5 nmol/mol-2.5 μ mol/mol の範囲で比較を行った. 吸収スペクトルの測定は, 1 つの吸収線を 90 の測定点カバーするように, 等しい周波数間隔で ν_0 を変化させて行った. データ解析に用いる $g(\nu)$ として Voigt 関数³³⁾を採用し, 各 ν_0 における $g_{WMS}(\nu_0)$ の値は次の数値計算による方法で求めた: ①適用した変調周波数の一サイクル相当の時間を 128 分割し, 各時刻の $\nu(t)$

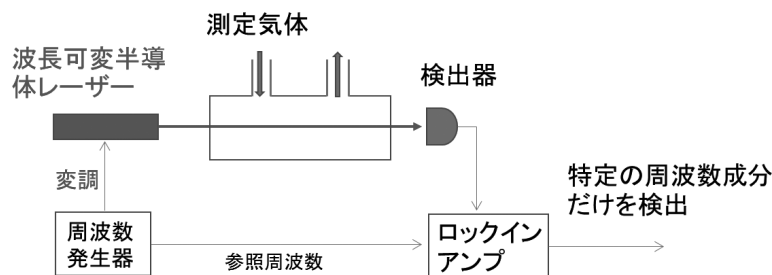


図7 TDLASにおける同期測定の概要

を式 (3.4) から求める, ② $v(t)$ を $g(v_0)$ に代入して 128 点の時系列データを得る, ③この時系列データをフーリエ変換し, $2f$ 成分を求めることで $g_{\text{WMS}}(v_0)$ を得る. この計算を 90 点の v_0 に対して行い, 各 v_0 における $g_{\text{WMS}}(v_0)$ の値と $V_{2f}(v_0)$ と $V_{\text{dc}}(v_0)$ の測定値とを式 (4.9) に代入することで, 90 点のデータを得た. このデータの最小二乗法解析から $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ を求めている. ここで, 式 (4.7) を使って n の計算を行う際には, $\zeta_{2c} = \zeta_{2f}$ を仮定している. TDLAS の測定データを使い, 上記の方法で計算したところ, 湿度の標準値とよく一致結果を得ることに成功している. 積算時間 20 分の最小検出量としては, ノイズの標準偏差 σ の 3 倍 (以下 3σ と表す) で約 0.2 nmol/mol であると報告されている.

以上の報告では, 湿度の標準値を参照せずに, 上記の計算法を用いて, 変調された信号から直接水分濃度を求めることに成功しており, このことは TDLAS による湿度のいわゆる絶対測定が原理的に可能であること (TDLAS による一次参照測定手順の確立が可能であること) を示している. しかし, このような方法は, $V_{2f}(v_0)$ と $V_{\text{dc}}(v_0)$ の他にも $L, S, \Delta v, g_{\text{WMS}}(v_0), \zeta, G$ の正確な情報が必要であり, また, 上の NIST の例で紹介したように, 実験的にも解析的にも高度な技術が要求されるため, 一般ユーザーにとって実現は非常に困難となる. そのため, 既に述べたように, 通常 TDLAS では, 湿度の標準値を参照して検量線の作成を行った上で測定する方法が採用されている.

4.2 ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy), CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)

ICOS⁽³⁴⁾ および CEAS⁽³⁵⁾ は, 同時期に提案された, 共振器による光路長の増加を利用した測定法である. O'Keefe らによって提案された測定法は ICOS と呼ばれ, Engeln らによって提案された測定法は CEAS と呼ばれている.

ここで, 測定原理について簡単に紹介する. 損失が無視できる, 反射率 R , 透過率 T のミラー ($R+T \approx 1$) を使った共振器を考える. ミラーで一度も反射されずに透過してくる光のレーザー光強度 $I_0(v)$ は, ランベルト・ベールの法則と組み合わせると,

$$I_0(v) = I_{\text{in}} T \exp[-\sigma(v)nL] T = I_{\text{in}} T^2 \exp[-\sigma(v)nL] \quad (4.10)$$

と表せる. 次に, ミラーで反射され, 共振器を 1 往復した後に検出器に到達するレーザー光の強度 $I_1(v)$ は,

$$\begin{aligned} I_1(v) &= I_{\text{in}} T \exp[-\sigma(v)nL] R \exp[-\sigma(v)nL] R \exp[-\sigma(v)nL] T \\ &= I_{\text{in}} T^2 R^2 \exp[-3\sigma(v)nL] \end{aligned} \quad (4.11)$$

と表せる. 同様に共振器を 2 往復, 3 往復... してから検出器に到達する光も考慮すると, 検出器で検出される合計のレーザー光強度は,

$$\begin{aligned} I_{\text{out}}(v) &= I_0(v) + I_1(v) + I_2(v) + I_3(v) + \dots \\ &= I_{\text{in}} T^2 \sum_{m=0}^{\infty} R^{2m} \exp[-(2m+1)\sigma(v)nL] \\ &= I_{\text{in}} T^2 \exp[-\sigma(v)nL] \sum_{m=0}^{\infty} \{R \exp[-\sigma(v)nL]\}^{2m} \\ &= I_{\text{in}} \frac{T^2 \exp[-\sigma(v)nL]}{1 - \{R \exp[-\sigma(v)nL]\}^2} \end{aligned} \quad (4.12)$$

と表される^{(36), (37)}. また, 共振器内に光を吸収する物質 (水蒸気等) が存在しない場合は,

$$I_{\text{out}}^0(v) = I_{\text{in}} \frac{T^2}{1 - R^2} \quad (4.13)$$

となるので, 式 (4.12) と式 (4.13) から,

$$\frac{I_{\text{out}}^0(v)}{I_{\text{out}}(v)} = \frac{1 - \{R \exp[-\sigma(v)nL]\}^2}{(1 - R^2) \exp[-\sigma(v)nL]} \quad (4.14)$$

とできる. ここで, 反射率が高く ($R \sim 1$), 吸収が弱い ($sn \sim 0$) 場合, 式 (4.14) は

$$\frac{I_{\text{out}}^0(v)}{I_{\text{out}}(v)} = 1 + \frac{\sigma(v)nL}{1 - R} \quad (4.15)$$

と書くことができ⁽³⁸⁾, さらに式 (4.15) を変形することで, 次式を得ることができる.

$$n = \frac{1 - R}{\sigma(v)L} \left(\frac{I_{\text{out}}^0(v)}{I_{\text{out}}(v)} - 1 \right) \quad (4.16)$$

この式から分かるように, $R, \sigma(v), L$ が既知であれば, $I_{\text{out}}^0(v)$ と $I_{\text{out}}(v)$ を測定することで, 共振器内の水の数密度 n を求めることができる.

共振器を使った測定法で考慮すべきなのは, 3.2 節でも述べたように, 共振器にいかんレーザー光を透過させることができるかである. ここで, 使用するレーザー光源としては, パルスレーザーと, 連続発振 (CW) レーザーが考えられる. パルスレーザーは, 周波数軸で見ると, 線幅が非常に広いレーザーと考えることができるので, 共振器に入射させた際には, 多数のモードで同時に透過できる. この場合, 複数の周波数成分の信号を同時に測定してしまうことになるので, 周波数軸上の分解能が低下してしまうが, 比較的容易にレーザー光を共振器に透過させることができる. 一方, CW レーザーは, 線幅が狭いため, パルスレーザーの場合よりも分解能を向上させることができる一方で, 高フィネスの共振器に透過させるのは容易ではない. 解決策としては, モード

の数をなるべく増やした後、レーザー周波数を素早く掃引し、次々に複数のモードを通過させていくことで、単位時間当たりの透過強度を上げる方法が挙げられる。以下では、これまで開発されてきた ICOS および CEAS の具体例を開発された順番に見ていく。

例 1 ICOS

ICOS は 1998 年に O'Keefe によって提案された測定法であり³⁴⁾、線幅の広いパルスレーザーを使用しているため、比較的容易に共振器を透過させることができる。透過してきた光を検出して 1 パルス分を積分し、レーザーの波長に対する透過強度を記録していくことで、スペクトル測定を行っている。

式 (4.13) において、 R が 99.99 %、ミラーによるロスが無視できる場合を考えると ($T \sim 0.01$ %), $I_{\text{out}}^0 = I_{\text{in}} \times (5.00 \times 10^{-5})$ とできる。一方、共振器長の長さ L だけ光が進んだときに元の光強度の 1 ppm が吸収される場合 ($\exp[-\alpha n L] = 0.999999$ のとき) は、式 (4.12) より $I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \times (4.95 \times 10^{-5})$ となる。つまり、光路長 L における光の減少率が 1 ppm といった非常に弱い吸収でも、共振器を透過してくる光強度の変化としては 1 % にもなり、高感度検出ができる仕組みになっている。

O'Keefe の研究³⁴⁾では、酸素分子の可視領域での吸収スペクトルの測定が行われており、理論的な計算で得られた透過強度の変化とほぼ一致した結果が得られている。また、ICOS で測定したスペクトルを、同じ試料を使って別の測定方式の CRDS (4.5 節参照) で測定したスペクトルと比較したところ、CRDS と同等の感度を有することが確認され、複数の吸収線の相対強度比も、互いにほぼ一致していた。

例 2 CEAS

CEAS は、ICOS とほぼ同時期に Engeln らによって開発された測定法であり³⁵⁾、光源としては CW レーザーが使用されている。スペクトルの測定はレーザーの周波数を一定の速度で掃引する必要がある。透過強度を上げるには、レーザーの周波数と共振器のモードが重なる時間を長くする必要があるため、掃引速度は遅い方がよい。しかし、掃引速度があまり遅すぎると、共振器の振動等によって生じるモードの揺らぎの影響を受けて、それぞれのモードでのレーザー光の透過率が変動するため、吸収量の測定に大きな誤差が生じてしまう。そのため、掃引速度には下限が存在する。Engeln らは非共焦点型 (ノンコンフォーカル) と呼ばれる共振器を用いて、モードの数を意図的に増やした実験を行うことで、この問題に対応した。このようなタイプの共振器を使うことで、素早くレーザー周波数を掃引しても、単位時間当たりの透

過強度を上げることができ、さらにこの測定を繰り返して積算をすることで、モード毎の透過率を平均化させ一定にすることに成功した。

以下で共焦点型と非共焦点型の共振器について簡単に説明する。

曲率半径が r の 2 枚のミラーを距離 L だけ離して作られた共振器の中に、光軸と垂直な方向の光強度の分布がガウス形となるレーザー光を入射させた場合を考える。共振条件を満たすにはレーザーの周波数が

$$\nu_{q,l,m} = \frac{c}{2L} \left\{ q + \frac{1}{\pi} (l+m+1) \cos^{-1} [\pm(1-L/r)] \right\} \quad (4.17)$$

で与えられる必要がある²⁸⁾。ここで、 q, l, m は共振器の固有モードを区別する整数であり、 q は縦モードの次数を表し、 l, m は横モードの次数を表す。また符号は $(1-L/r)$ が正の時はプラス、負の時はマイナスである。 q が一定で l, m が異なるモードの周波数の差 $\nu_{\Delta(l,m)}$ は、

$$\nu_{\Delta(l,m)} = \frac{c}{2\pi L} \Delta(l+m) \cos^{-1} [\pm(1-L/r)] \quad (4.18)$$

となる。ここで $\Delta(l+m)$ は l と m の和の変化を表す。 $r=L$ とすると、2 つのミラーの焦点が重なることから、このような共振器は共焦点型 (コンフォーカル) 共振器と呼ばれる (図 8 参照)。そのとき、式 (4.18) は、

$$\nu_{\Delta(l+m)} = \frac{1}{2} \Delta(l+m) \frac{c}{2L} = \frac{1}{2} \Delta(l+m) \nu_{\text{FSR}} \quad (4.19)$$

となる。それに対して、式 (4.18) の $r \neq L$ の状態は、非共焦点型 (ノンコンフォーカル) 共振器と呼ばれている。コンフォーカルに比べて、モードが多数みられるようになり (図 9 参照)、また各モード間隔が狭いため、素早く掃引したときでも、複数のモードに対してレーザー光が透過でき、単位時間当たりの透過強度を高めることができる。

Engeln らの論文³⁵⁾では、12 cm の共振器を使用して、200 mbar (20 kPa) の酸素の近赤外スペクトルを測定した結果が示されている。1.5 cm^{-1} の周波数範囲を約 5 Hz の繰り返し周波数で 100 回積算し、ノイズが吸収係数で 10^{-8} cm^{-1} のレベルであると見積もっていた。

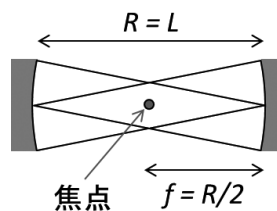


図 8 共焦点共振器

例3 CW-ICOS

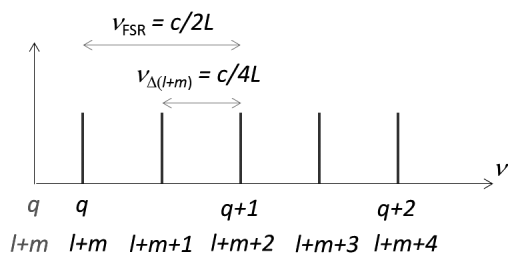
例1のICOSを開発したO'Keefeらによって、CEASと同様なCWレーザーを使用した測定法が1999年に開発された³⁹⁾。この測定法はCW-ICOSと呼ばれている。CW-ICOSでは、共振器の片方のミラーに圧電素子（ピエゾ素子、PZT）をつけ、PZTにかかる電圧を変調することで共振器長を意図的に変化させている。一般的に、振動等によって共振器長が変化すると、共振器を透過できるレーザー周波数が変化してしまうため、それがノイズとなるが、CW-ICOSでは、さらにレーザーの周波数も変調しながら測定することで、透過可能なレーザー周波数をランダム化し、繰り返し測定して積算することで、共振器長の揺らぎの影響を抑えたスペクトル測定が可能となっている。

O'Keefeらの報告³⁹⁾では、30 cmの共振器を使用して空気中の水分の吸収スペクトルの測定を行い、吸収線の強度比がHITRANデータベースとよく一致した結果を得ている。

例4 OA-ICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy)

OA-ICOSでは、off-axis⁴⁰⁾と呼ばれる、先に紹介したHerriott型セルの場合と同じようにミラーの反射位置を少しずつずらしていくレーザーの配置（図3（b）、図10参照）を採用した測定法である。off-axisのレーザー配置を使用することで、モード間隔を狭くしている⁴¹⁾。そ

(a) 共焦点共振器 ($R = L$)



(b) 非共焦点共振器 ($R \neq L$) ※下図は $R \gg L$ の場合を表す

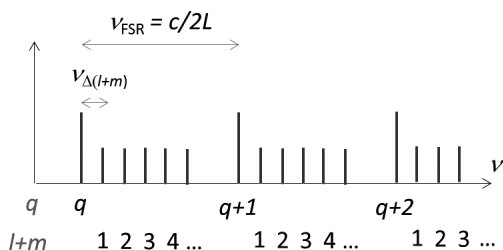


図9 共振器モード

のため、例2で上げたCEASと同様、掃引したときの単位時間当たりの透過強度を上げることができ、素早い掃引での測定が可能になっている。さらに、Herriott型セルを採用したことによって、CEASや通常のICOSに比べて、共振器の揺らぎによるノイズの影響を比較的受けにくいメリットがある。

Bareらは長さ80 cm、反射率99.987 %のミラーを組み込んだ共振器を使って、近赤外での測定を行った。窒素中に100 ppbの C_2H_2 を含む試料を使った実験では、繰り返し周波数500 Hzで積算時間1 sとした場合、 C_2H_2 の最小検出量は0.3 ppb (3σ)と報告されていた²⁷⁾。

最近では、さらに高感度化を実現するため、ICOSやCEASに変調法を組み合わせた方法も提案されてきている⁴²⁾。

4.3 CE-DFCS (Cavity-Enhanced Direct Frequency Comb Spectroscopy)⁴³⁾

光周波数コム（複数の周波数成分を持つレーザー光）を、共振器の複数のモードに対応させることで、効率的に測定できるようにした方法がCE-DFCSである。一度に多くの周波数成分の測定ができるため、短時間でのスペクトルの測定が可能である。光周波数コムの周波数制御技術を使って、レーザー周波数がキャビティモードに一致するように制御を行っている。

ここで、光周波数コムについて簡単に説明する。光周波数コムとはモード同期された超短パルスレーザーであり、周波数軸上では、図11のように等間隔にモードが並ぶ。このモード間の周波数は繰り返し周波数と呼ばれる。また、コムのモードを仮想的に周波数0近くまで伸ばしていったときの余りの周波数はオフセット周波数と呼ばれる。コムの N 番目のモードの周波数は、繰り返し周波数 f_{rep} とオフセット周波数 f_0 を用いて以下のように表される。

$$\nu_N = Nf_{rep} + f_0 \quad (4.20)$$

CE-DFCSでは、式(4.20)で N の異なる光コムの各モー

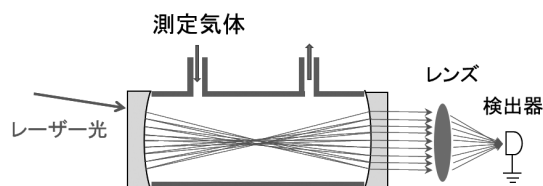


図10 OA-ICOSにおける測定装置の概要

ドが、共振器のそれぞれのモードに共振するように、 f_{rep} と f_0 を制御する必要がある。 f_{rep} は光コムに使うレーザー共振器の長さを変化させることで、また、 f_0 は光コムに使うポンプレーザーの電流値を変化させることで調整可能である。

Cossel らの報告⁴⁴⁾では、フィネス 30000 の共振器に光周波数コムを組み合わせた実験を行っている。共振器を透過してきた複数の周波数成分を持つレーザー光を、Virtually imaged phase array (VIPA) と呼ばれる光学素子と回折格子を使って 2 次元的に分光し、各周波数成分のレーザー光強度を 320×256 素子のカメラを使って 2 次元的に検出した。この方法では、周波数の異なる 2000 ポイントのデータを一瞬で検出できるため、積分時間がわずか 150 ms でも、 50 cm^{-1} という広範囲のスペクトルを分解能 0.031 cm^{-1} で測定していた。すなわち、4.2 節で紹介した通常の ICOS や CEAS と比べて、スペクトル測定のためにレーザー周波数の掃引を行う必要がない点で有利となっている。ただし、高感度化のためには積算を行う必要がある。2.5 ppm の窒素中水分を積算時間 180 s で測定した時の、ノイズから見積もった最小検出量は 7 ppb (3σ) と報告されている。

4.4 NICE-OHMS (Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy)

Ye らが開発した NICE-OHMS⁴⁵⁾は光源変調法（周波数変調法）と共振器を組み合わせた方法である。周波数 ν_0 のレーザー光を、EOM 等を用いて周波数 ν_m で変調した場合を考える。式 (3.3) より、

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \cos(2\pi\nu_0 t + M \sin 2\pi\nu_m t) \\ &= E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(M \sin 2\pi\nu_m t) \\ &\quad - E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \sin(M \sin 2\pi\nu_m t) \\ &= E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(M) \cos(2\pi n \nu_m t) \\ &\quad - E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(M) \sin(2\pi n \nu_m t) \\ &= E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(M) \cos\{2\pi(\nu_0 + n \nu_m)t\} \end{aligned} \quad (4.21)$$

が得られる。ここで、 J_n はベッセル関数、 n は整数である。変調指数 M が十分小さいとき（周波数変調法）は、以下のように近似できる。

$$\begin{aligned} E(t) &\approx E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &\quad + E_0 \frac{M}{2} \cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} \\ &\quad - E_0 \frac{M}{2} \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\} \end{aligned} \quad (4.22)$$

この時のレーザー光のスペクトルには、図 12 に示されるような、 ν_0 の周波数成分の他に $\nu_0 \pm \nu_m$ の周波数成分を持つ 2 つのサイドバンドが見られる。NICE-OHMS ではこれら 3 つの成分が全て共振器のモードを透過するように、 ν_m を共振器の ν_{FSR} と等しくし、 ν_0 を共振器の一つのモードと常に一致するようにレーザーを制御する。この状態で共振器を透過したレーザー光の強度を検出器で観測した場合、レーザーまたは共振器モードの周波数の揺らぎによって生じるレーザー光強度のノイズは、3 つの成分で同様に振る舞うので、変調法を適用することでそれらのノイズをキャンセルできる。すなわち、周波数由来のノイズの影響を受けず（noise-immune）に、測定を行うことが可能となる。Ye らの論文では、フィネス

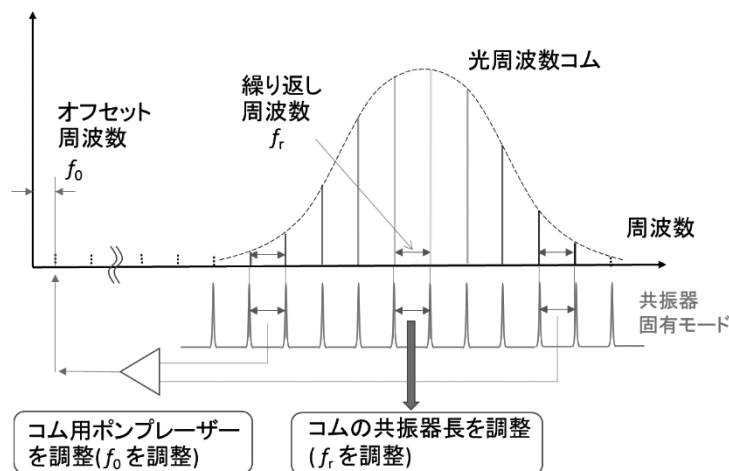


図 11 CE-DFCS における光周波数コムと共振器モードの関係

10 万の共振器を使って、最小検出量が積算時間 1 s として、吸収係数で $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ と報告されている⁴⁵⁾。これは現在までのところ、吸収分光法を用いた測定法としては最も高感度な結果である。

Ehlers らはエルビウム添加ファイバレーザーを使い、フィネスが 5700 で FSR が 380 MHz の共振器を用いて、近赤外での C_2H_2 の測定を行った。周波数変調には EOM を使っている。EOM には周波数変調用の 380 MHz の他に、Pound-Drever-Hall (PDH) 用の 20 MHz の変調をかけており、PDH 法によってレーザー周波数が共振器モードに一致するように制御を行っている。さらに AOM を使った PDH 法を同時に行うことで、レーザー周波数の共振器モードへの制御をより精密に行っている。PDH 法については 4.5 節で説明する。窒素中に含まれる 10 ppm の C_2H_2 の測定を行っており、最小検出量は積算時間 10 s で 0.01 ppb (3σ) であると報告されている⁴⁶⁾。

NICE-OHMS は、高周波での周波数変調法に共振器を組み合わせているので、高感度化の観点では非常に強力な測定法ではあるが、極めて高度なレーザー制御技術が必要とされる。また、変調分光法を用いていることもあり、4.1 節で述べた TDLAS と同様、定量には標準ガスを用いた検量線の作成が必要となる。

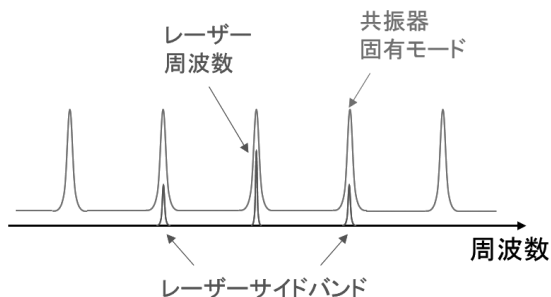


図 12 NICE-OHMS における共振器モードとレーザー周波数の関係

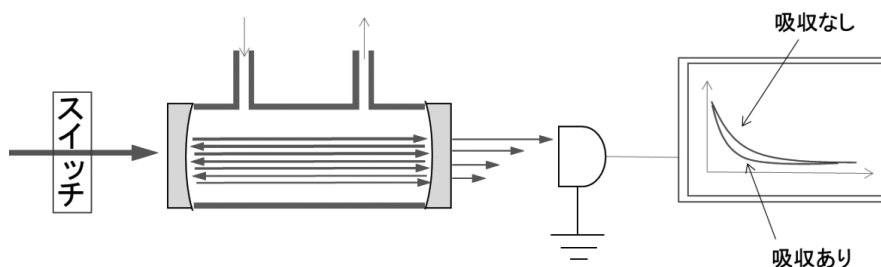


図 13 キャビティリングダウン分光法 (CRDS)

4.5 CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy)⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾

測定気体の入った共振器にレーザー光を共振させ、光パワーが共振器内に十分蓄えられた後にレーザーを遮断し、共振器から漏れ出る光の減衰の様子を記録する。そのデータを用いて、減衰の時定数（リングダウン時間）のレーザー周波数依存性を求め、吸収スペクトルを得る方法をキャビティリングダウン分光法（CRDS）と呼ぶ（図 13 参照）。以下に CRDS を使った、気相中の水分量の測定原理を説明する。

ミラーの反射率を R とすると、共振器内に水が存在しないとき、漏れ出る光の強度の時間変化（減衰曲線）は以下のように書ける。

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -(1-R) \frac{ct}{L} \right\} \quad (4.23)$$

ここで t は時間、 c は光速を表す。リングダウン時間（強度が $1/e$ になるまでの時間）を τ_0 とおくと

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (4.24)$$

と書ける。次に、共振器内に水が存在するとき、減衰曲線は

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -(1-R) \frac{ct}{L} - \sigma nct \right\} \quad (4.25)$$

となる。この時のリングダウン時間を τ とおくと、

$$\tau = \frac{L}{c[(1-R) + \sigma(v)nL]} \quad (4.26)$$

となる。式 (4.24)、(4.26) から、水の数密度は以下のように表される。

$$n = \frac{1}{c\sigma(v)} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4.27)$$

従って、吸収断面積が既知の水の吸収線を使えば、検量線を作成せずとも、 τ と τ_0 の測定から数密度を直接決定することができる。また、CRDS は他のレーザー吸収分光法とは異なり、レーザー光の強度からではなく、減衰の時定数から数密度を決定するため、原理的には光強度のゆらぎの影響を受けずに測定を行うことができ、これ

も高感度化に繋がっている。さらに、式 (4.27) には L が含まれていないため、他の吸収分光法と異なり、共振器長の情報なしで測定が行えることも利点となる。

CRDS も、パルスレーザーでの開発が先に行われ、その後 CW レーザーでの開発が進められた。CW レーザーを使用した場合、ICOS や CEAS と同様に、高フィネスの共振器にレーザーを透過させるのが難しいという問題が存在する。以下、これまでに開発されてきたいくつかの解決策を紹介する。

・レーザー周波数を変調しながら測定する方法 (Frequency-matched CRDS)⁵¹⁾

共振器のある一つのモード付近でレーザー周波数を 1FSR 以上変調する方法である。この方法では、レーザーは共振器のモードを必ず通過するので、通過の際に共振器内に光パワーが蓄えられる。共振器を透過してきた光の強度を検出器でモニターし、その値がある閾値を越えたときに、レーザー光を遮断して、リングダウン信号の測定を行う。そのモードで、規定回のリングダウン時間の測定が終わったら、次の共振器のモード付近にレーザー周波数を変えて同様に測定する。これを繰り返すことでスペクトルの測定を行う (図 14 参照)。

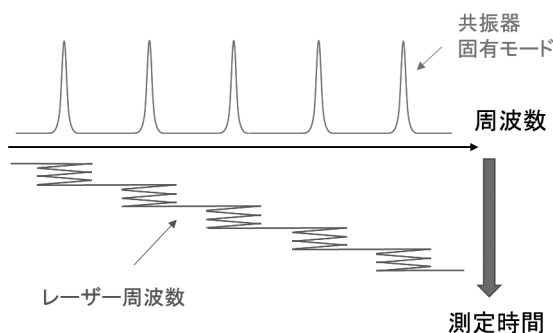


図 14 レーザー周波数を変調しながら測定する方法 (Frequency-matched CRDS)

Schulz と Simpson は、Frequency-matched CRDS を用いて 659 nm 付近の水の吸収スペクトルを測定した報告を行っている⁵¹⁾。反射率 99.996 % 以上のミラーを使い、各測定点で 25 回程度のリングダウン測定を行いながら、レーザー周波数を掃引してスペクトルを記録した。測定の繰り返し周波数は 5 Hz 程度であった。HITRAN データベースに基づくシミュレーションとの比較を行っており、スペクトルの形状はよく一致していた。また、ベースラインのノイズは吸収係数で $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (1σ) と報告されている。

・透過光強度を測定しながらレーザー周波数を制御する方法⁵²⁾

図 15 に示されるように、検出器で測定した透過光強度の信号を 2 つに分け、1 つはレーザー制御用とし、もう 1 つはリングダウン測定用に使う。レーザー制御用の信号が、ある閾値 (閾値 1) を超えた回数を計数する。これを一定の周波数範囲内で、レーザー周波数をステップ変化させながら行い、各周波数に対する度数の分布データ (ヒストグラム) を作る。そして、最も透過回数が多かった周波数にレーザーを制御する。これを繰り返し行うことで、レーザー周波数が共振器のモードに常に近づくようにする。この間に、リングダウン測定用の信号が、別のある閾値 (閾値 2) を超えた時には、AOM 等を用いてレーザー光を遮断してリングダウンの測定を行う。

Hodges と Ciurylo が開発したこの方法では、最初に共振器モード付近の 20 MHz の周波数範囲で度数分布データを作ってレーザー周波数をモードに大まかに合わせ、次に 5 MHz の範囲で同様の度数分布データ作り、精密なレーザー制御を行っていた⁵²⁾。1.13 kPa の水蒸気の近赤外スペクトルを測定し、最小検出量は吸収係数で $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ (1σ) と報告されていた。また、測定の繰り返し周波数は 20 Hz 程度であった。

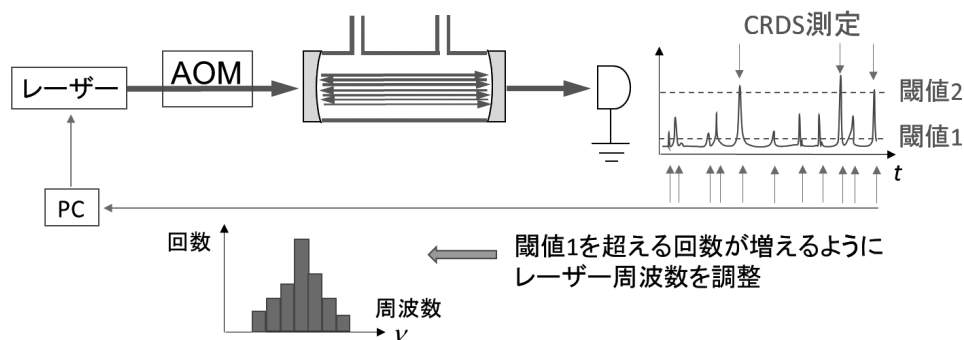


図 15 透過光強度を測定しながらレーザー周波数を制御する方法

・ Pound-Drever-Hall (PDH) 法^{53), 54)}

レーザー光が共振器を効率よく透過する場合は、共振器の入射側ミラーで反射する光強度は弱くなる。従って、この反射光の強度を観測し、それが最も弱くなるようにレーザーを制御すれば、レーザー周波数と共振器のモードを最もよく一致させることができる。このレーザー制御法を Pound-Drever-Hall (PDH) 法^{55), 56)}と呼ぶ。EOM 等を用いてレーザーの周波数を変調し、入射側ミラーで反射した光を検出器で検出して変調周波数で同期すると、図 16 の中心に見られるような、エラー信号と呼ばれる信号を得ることができる。エラー信号は、現在のレーザー周波数と目標とする周波数との差の情報を含む信号であり、レーザー周波数 ν が共振器のモード周波数と一致している時はその値がゼロとなり、 ν が高周波数側に外れている時は、この図の例だと正の値、低周波数側に外れている時は負の値を示す。従ってエラー信号が正の時は低周波数側に移動するように、負の時は高周波数側に移動するようにレーザーを制御（フィードバック制御）すれば、レーザー周波数を共振器のモードに常に合わせて（ロックして）おくことができる。レーザー周波数が図 16 の太線の範囲内にあれば、ロックが可能となる。PDH 法はうまく調整すれば高フィネスの共振器にも対応できるため、CRDS のように高反射率ミラーが必要な測定法に対して、非常に強力な方法である。

Cygan らは反射率 99.975 % のミラーを使って、可視領域での酸素の吸収スペクトルの測定を行った。PDH 法を用いたレーザーのロックによって、測定の繰り返し周波数 14.3 kHz を実現した。最小検出量は積算時間 0.2 s として、吸収係数で $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (1σ) と報告されていた⁵³⁾。上で紹介した他の 2 つの方法と比べて、格段に高い繰り返し周波数を得ている。また、積算時間の短さを考えると、この結果は非常に高感度であると言える。

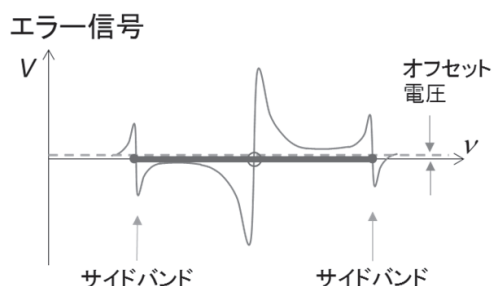


図 16 エラー信号と安定化可能領域の関係

5. 高効率な測定法の検討

ここでは 4 章で紹介した各種レーザー吸収分光法のうち、高効率な測定法の確立の観点から、現状で最も有力と思われる方法について検討する。これまで挙げてきた、吸収分光法について、それぞれの測定法の測定原理と用いられている高感度化の技術とをまとめたものを表 1 に示す。

この表で上の 4 つは光強度の変化を測定しているが、CRDS だけはセル内で起きる光減衰の時定数を測定している。光強度の変化を測定する場合、レーザー光の強度の揺らぎがノイズとなる。変調法を適用することで、このノイズの影響を抑えて、最小検出量を下げることができるが、3.3 節で述べたように定量を行うには検量線の作成が不可欠となる。微量水分領域では検量線作成のための水分の標準ガスの入手が容易ではないため、これは問題となる。一方の CRDS は、既に述べた様に、吸収断面積が既知の吸収線を使えば、 τ と τ_0 の測定から数密度を直接決定することができる。

さらに、光強度の測定の場合、レーザーの光路上にある全ての水分による吸収を測定してしまう。微量水分領域では、測定対象となるセル内の水のモル分率 (< 1 ppm) よりも、セル外 (大気中) の水分のモル分率 (1 % ~ 2 %) の方が圧倒的に高いので、これは非常に大きな問題となる。通常は、セル外の光路を容器で囲って、中を真空引きしたり、乾燥ガスでパージしたりして、この影響を抑える工夫がなされるが、ppb 領域になるとこれも容易ではない。一方の CRDS は、原理的にセル内の水分だけを測定するので、他の吸収分光法に比べて大変有利となる。

表 1 様々な吸収分光法の測定原理と用いられている高感度化の技術

測定法	概要	測定原理	高感度化
TDLAS	波長可変半導体レーザーを用いた最も一般的な変調分光法	吸収による光強度の変化から濃度を求める	変調分光 多重反射
ICOS CEAS	共振器を用いて高感度化した分光法		共振器, (一部変調分光)
CE-DFCS	共振器と光コムの組み合わせにより、広範囲のスペクトルを短時間で測定できる分光法		共振器
NICE-OHMS	共振器のモードに、プローブレーザーの中心周波数と 2 つのサイドバンドを一致させて行う周波数変調分光法 (現状では最も高感度な吸収分光法)		共振器 変調分光
CRDS	共振器を用いた時定数の測定による分光法	光減衰の時定数の変化から濃度を求める	共振器, 時定数測定

CRDS は測定原理が明確で、ドリフトの原因となる要因も、他の吸収分光法に比べて少ないため、校正周期を長く取れることが期待できる。これは校正の負担の軽減の観点から有利である。

以上から、多種ガス中微量水分の高効率な測定法としては、現状では CRDS が最も有力な候補と考えられる。

6. 各国の NMI の微量水分測定法

各国の国立標準研究機関 (National Metrology Institute, NMI) で行われている微量水分測定法の現状について簡単に紹介する。

微量水分計を自ら開発している NMI は少ない。ドイツ物理工学研究所 (PTB) では TDLAS による水分計の開発を行っているが、測定範囲の下限は現状では 0.6 ppm 程度である⁵⁷⁾。また、英国物理工学研究所 (NPL)、エアランゲン・ニュルンベルグ大学、スペイン国立航空宇宙技術研究所 (INTA)、オランダ計量研究所 (NMI-VSL) の共同研究として、TDLAS 微量水分計の開発と評価が行われ、その成果が 2001 年に開催された産業と科学に於ける温度・熱測定の国際シンポジウム (TEMPMEKO) で報告された^{58), 59)}。15 ppb-1 ppm の範囲での測定が行われて良好な直線性が見られていたが、215 ppb の原因不明のバックグラウンドノイズが観測されていた。また、光学部品の温度特性が測定結果に影響を与えることが示されていた。その後は、この共同研究の報告はなされていない。NIST では 4.1 節で紹介したように TDLAS による微量水分計の開発を行っていたが、1990 年代ごろから CRDS に基づく微量水分計の開発へと移行しており、7.1 節で述べるような技術の開発を先行的に進めてきた。これら以外の NMI では、市販の CRDS 微量水分計を購入して使っているところが多い。

2007 年に初めて行われた微量水分領域の国際比較 (各 NMI が保有する測定標準を互いに比較する) では、市

販の CRDS が比較用仲介器として採用されている⁶⁰⁾。このように、ガス中微量水分標準の研究を行っている各国の NMI において、近年は CRDS が主要な測定法となってきた。

産総研・計量標準総合センター (NMIJ) では、2009 年からポーランドのコペルニクス大学と協力して CRDS 微量水分計の開発を進めている。現状、NMIJ で CRDS 微量水分計の開発を行っているのは NMIJ と NIST だけである。NMIJ は、同一の研究室内で微量水分の一次標準を保有しており、これを用いた性能評価に基づいて、効率的に CRDS 微量水分計の改良を行える強みがある。

7. CRDS を用いた微量水分測定の高効率化

この章では CRDS を用いたガス中微量水分の高効率な計測技術に向けて、「多種ガス中微量水分測定」、「高感度」、「高精度」、「短時間測定」、「校正の負担の軽減」をキーワードに、それらの実現法や課題について検討する。

7.1 高感度化と測定時間の短縮

CRDS でさらなる高感度化を目指すには、高反射率ミラーの使用が有効だが、現状入手可能なミラーの反射率は既に 99.999 % にほぼ達しており、フィネスが 30 万近くになっていることから、これ以上の改善は直ぐには難しいと考えられる。

別の有効な手段としては、単位時間当たりのリングダウン測定の回数を増やして積算することが挙げられる。ただし、反射率が高いミラーではリングダウン時間 τ も長くなり、また、通常は 1 回のリングダウン測定には、 τ の数倍程度の測定時間を要するので、測定の繰り返し周波数には限度 (最大でも $1/\tau$) がある (図 17 参照)。

4.5 節で紹介した PDH 法は、現状では最も高い繰り返し周波数を得ることができており、測定の繰り返し周

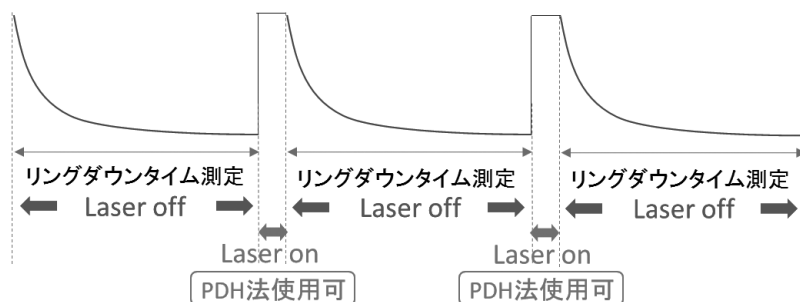


図 17 リングダウンタイム測定の繰り返し

波数を限界まで上げるのに最も有望な方法と言える。ただし、反射率が非常に高いミラー（＞99.995 %）を使った共振器では、モードの線幅が極めて狭くなるので、PDH法を適用することは容易ではないことに注意する必要がある。リングダウン測定中はレーザーを遮断しており、この間はPDH法を使ってレーザーを共振器にロックできないため、測定中のレーザー周波数のドリフトやエラー信号のベースラインのドリフト（オフセット電圧の発生）によって、次にレーザーをオンにした時に再びロック（リロック）できなくなる可能性がある。

これを解決する方法として、ドリフト量を定期的に測定し補正する方法が提案されている⁶¹⁾。また、レーザーの2つの直交する偏向成分を利用して、片方の偏向成分のレーザー光をPDH法用に、もう片方をリングダウン測定用に用いて、PDH法用のレーザー光は常にオンにしてロックした状態を保ちながら、リングダウン測定用のレーザー光のみをオン・オフして測定を行う方法も提案されている^{62)~66)}。特にSpenceらの報告⁶³⁾では、ミラー反射率99.983 %の共振器を使って、80 kHzという極めて高い繰り返し周波数を達成している。

3.4節で紹介したCEASでは、複数の共振器モードに対応するレーザー光を透過させることで、単位時間当たりの透過強度を上げて高感度化を行っていた。一方、CRDSでは用いるモードを一つにして測定し、積算する方が効率がよい。これは、複数のモードでレーザー光を透過させた場合、複数の周波数成分の光を使うことになるのだが、ミラーの反射率には周波数依存性があるため、式(4.24)、(4.26)から分かるように、それが τ_0 や τ の変動となるからである。すなわち、単一モードのみを利用することで、そのようなノイズを抑えることができる。単一モードのCRDSはSingle mode CRDS (SM-CRDS)と呼ばれている⁶⁷⁾。

また、共振器の長さが変動すると、各モードの周波数も変化するため、SM-CRDSを用いても、上述の理由でノイズが発生する。これを抑えるために、リングダウン測定用とは別の周波数が安定化されたレーザー（HeNeレーザー等）と共振器のミラーに取り付けられたピエゾ素子を使って、共振器長を安定化させる方法がある。これにSM-CRDSを組み合わせることで、共振器のモード周波数は安定化され、結果、透過レーザーの周波数も安定化される。このような方法はFrequency stabilized CRDS (FS-CRDS)と呼ばれている^{68), 69)}。

これらの方法を適用することで、高感度化が実現され、また短時間の測定でも信頼できる結果が得られるので、応答性の良い測定が可能となる。

7.2 高精度化

ここでは、CRDS微量水分計を高精度化する方法について検討する。大気圧付近のガス中水分を考えると、水のモル分率が x_w の時の吸収係数 α のピーク値は次式で与えられる⁷⁰⁾。

$$\alpha = n\sigma = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = \frac{Sx_w}{\pi\gamma kT} \quad (7.1)$$

ここで、 S は吸収線のライン強度（line intensity）、 γ は水分子とガス分子の衝突によって生じる衝突幅（圧力幅）、 k はボルツマン定数、 T はガスの熱力学温度を表す。式(7.1)を変形すると、

$$x_w = \frac{\pi\gamma kT}{cS} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (7.2)$$

が得られる。この式は圧力幅 γ とライン強度 S が既知の吸収線を使い、吸収線の中心周波数で τ と τ_0 を測定すれば x_w を直接決定することができることを表している。CRDSがいわゆる絶対測定法と考えられている理由である。信頼性の高い測定結果を得るには、正確な γ と S の値が必要となるが、NISTではSIにトレーサブルな微量水分の測定標準を用いた実験を行っており、それによって水分子のいくつかの吸収線について、高精度に決定された γ と S の値を報告している^{71)~73)}。それらの値を利用することで、ユーザーは高精度な測定が可能となる。

しかし、これだけでは十分とは言えない。他の文献⁷⁴⁾でも指摘されているように、 τ_0 を正確に測定するためには十分に乾燥したガスが必要となるが、どのようにしてそれを入手するのか、レーザー周波数が吸収線の中心周波数に本当に一致しているのか、等、色々と考慮しなければならない問題があるからである。また、得られた結果がどの程度信頼できるかを知るには、その不確かさを評価しなければならないが、それを式(7.2)に基づいて行うのは容易ではない。それには、式(7.2)自体の不確かさを評価したり、式(7.2)で使われている各定数や τ と τ_0 の測定の不確かさをSIにトレーサブルな方法で評価したりする必要があるからである。不確かさとは、測定結果の信頼性を定量的に示すものだから、その報告なしには高精度な測定を行ったとは言えない。

以上から、CRDS微量水分計の高精度化には、微量水分のSIトレーサブルな測定標準に基づいて比較および校正を行う方法が現実的と言える。ただし、5章でも述べたように、CRDSは原理的に検量線の作成を行わなくても測定が可能な方法であるので、比較および校正を行う頻度は、他のレーザー吸収分光法に比べてずっと少なくてもよいと（長期ドリフトの不確かさが小さいと）考えられる。

7.3 多種ガス中の微量水分測定，および校正の効率化

市販の CRDS は吸収線のピーク値からガス中の水のモル分率を決定している。しかし，このピーク値は，モル分率が同じでもガス種が異なると違う値を示す。

式 (7.1) を見てみると，同じモル分率 x_w の水分を含むガスを測定しても，ガス種が変わると γ の値が変わるため， α のピーク値が変わることがわかる。図 18 は窒素とそれ以外のガスの例を模式的に示したものである。式 (7.1) で表されるように，信号強度のガス種依存性が明確であるので，窒素中水分に対して校正された微量水分計を使って，窒素以外のガス中の水分測定が可能になると考えられる。

いま，同じモル分率の水分を含む窒素と窒素以外のガスで吸収係数を測定した場合を考える。それぞれの吸収係数を α_{N_2} と α_{gas} とし，変換係数 r を次式で定義する。

$$r = \frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{gas}} \quad (7.3)$$

窒素中と他のガス中とで水のモル分率 x_w が等しいなら，式 (7.1)，式 (7.3) より

$$r = \frac{\gamma_{gas}}{\gamma_{N_2}} \quad (7.4)$$

と書くことができる。窒素で校正された微量水分計を使って，窒素以外のガス中水分を測定した場合に表示される見かけのモル分率を x'_w とすると，

$$x'_w = \frac{\pi k T}{S} \alpha_{gas} \gamma_{N_2} \quad (7.5)$$

が成り立つ。これから実際のモル分率 x_w を求めるには，

$$x_w = \frac{\pi k T}{S} \alpha_{gas} \gamma_{gas} = \frac{\pi k T}{S} \alpha_{gas} \gamma_{N_2} \times \frac{\gamma_{gas}}{\gamma_{N_2}} = x'_w r \quad (7.6)$$

の関係式を使えばよい。これは，ガス自体の吸収等による妨害がなければ， r の情報があるガス種については，窒素に対して校正された微量水分計を使って，信頼性の高い測定が可能であることを示す。この方法が確立されれば，多種ガス中微量水分の測定においても，窒素以外のガスを使った校正が不要となるので，効率的になる。

いくつかのガス種について r を求めた報告⁷⁵⁾があり，また，市販の CRDS 微量水分計には r を切り替えることで，複数のガス種に対応できる機能が備わっている。原

理的には，式 (7.4) を使って，過去の文献で報告されている γ の値から r を決定することができる。しかし，このようにして使われる r の値の殆どは，SI へのトレーサビリティが不明なため，どの程度信頼できるかについても不明である。水分を取り扱う場合は，雰囲気中水分による妨害や吸着・脱離水分の問題があるので，物質量を制御した実験自体が他の分子種に比べて著しく難しく，従って水分量を計測する装置の SI トレーサビリティの確保が，特に重要であることに注意しておく必要がある。

8. 今後の NMIJ の高効率微量水分測定に関する研究・開発

市販の CRDS を使ってユーザーが微量水分測定を高効率に行えるように，NMIJ は，信頼性の高い変換係数 r の情報を提供していくことを目的に研究を進める。まずは Ar-N₂ の変換係数を SI トレーサブルな実験に基づいて決定し，その後，He-N₂，O₂-N₂ と進めていく予定である。NMIJ では既に窒素中微量水分の標準が確立されており⁸⁾，さらに標準整備計画⁷⁶⁾に従い，2014 年に Ar，2018 年までに He，O₂ 中での微量水分の標準が確立される予定になっているので，これらの SI トレーサブルな測定標準ができ次第， r 決定の実験を行っていく予定である。他のガス種については，産業ガス会社・計測器メーカー等との共同研究も視野にいて，ニーズを探りながら進めていきたい。

r を計測するための高効率な CRDS 微量水分計の開発も同時に行っていく。NMIJ では，反射率 99.994 % のミラーを使ったプロトタイプの CRDS 微量水分計の開発が現在既に行われており，これは共振器長が制御されていない，Frequency-matched CRDS であるが，繰り返し周波数 25 Hz，積算時間 2 s で水分の最小検出量 0.1 ppb (3 σ) が実現されている。今後，より高効率な CRDS 微量水分計の開発を予定している。具体的には，近赤外の水の吸収帯付近で，現状入手可能な最も高い反射率となる，反射率 99.998 % 以上のミラー（フィネス 15 万以上の共振器）を用いた FS-CRDS とする。PDH 法の導入も

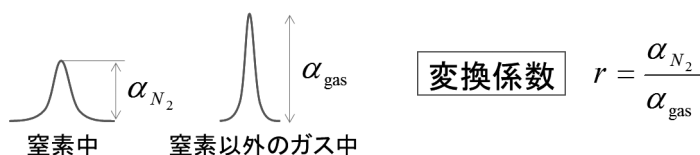


図 18 変換係数の概要

検討しているが、本研究で用いる共振器のモードの線幅は1 kHz程度とかなり狭くなり、長時間に渡ってロックさせることが難しいと予想されるため、より堅牢（ロバスト）なロックの方法を検討する必要がある。

現在、新たな方法として、波長計を用いた制御による、レーザーロック法の開発を進めており、目標としては、繰り返し周波数1 kHz（リングダウン時間で制限される最高周波数）程度とし、積算時間1 sで最小検出量0.01 ppb以下を目指す。その先のさらなる高効率化には、レーザーを光周波数コムで制御し、周波数安定度を高めることで、積算効率を向上させる方法などが期待できる。

高効率CRDSの開発や r を決定するのに必要となる吸収スペクトルの詳細な解析については、ポーランドのニコラウス・コペルニクス大学と協力しながら進めていく予定である。

9. おわりに

本稿では、ガス中微量水分の計測技術に関して調査を行い、高効率な計測を行うには、現状ではCRDSが最も有力であるとの結論に至った。そして、現在までに報告されてきたCRDSの高感度化技術について調査し、高効率化に向けての開発方法の検討を行った。今後NMJでは、本調査研究で得られた知見に基づいて、高効率なCRDS微量水分計の開発を進めていく予定である。しかし一方で、CRDSが将来にわたって、常に最も有力な微量水分測定法であり続けるとは限らないことにも注意しておく必要がある。1988年に最初のCRDSの報告⁴⁷⁾がなされて以降、CRDSが順調に発展してきた背景には、CW半導体レーザーやEOMなどの機器が高性能化したり、高反射率ミラーの入手が容易になったりなど、関連技術の発達があった。従って、今後CRDS以外の測定法においても、関連技術の発達によっては、飛躍的な高効率化に繋がっていく可能性がある。例えば、NICE-OHMSは現状でも感度においてはCRDSを凌駕しているので、光周波数コムなどの技術の新たな発展によっては、それと組み合わせることで、CRDSよりも有力な測定法になるかも知れない。さらに、全く新しい測定原理による別の有力な測定法が開発される可能性も当然ある。

私たちの仕事は、各種産業プロセスや科学実験で行われているガス中水分量の計測の信頼性を向上させ、それを通じて社会に貢献することである。従って、特定の技術にとらわれることなく、常に最新の技術動向に注意を

払い、よいものがあれば積極的に取り入れる姿勢を保ちつつ、ガス中水分測定の高効率化のための研究・開発を進めていくことが重要と考えている。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、貴重なご指導・ご助言をいただきました阿部恒室長、丹波純温度湿度科長、新井優副研究部門長には、心より感謝申し上げます。また、天野みなみ研究員をはじめ湿度標準研究室の皆様にもご協力いただき、深く感謝致します。

参考文献

- 1) H. H. Funke, B. L. Grissom, C. E. McGrew and M. W. Raynor: Techniques for the measurement of trace moisture in high-purity electronic specialty gases, Rev. Sci. Instrum. 74 (2003) 3909-3933
- 2) O. Kermarrec, Y. Campidelli, D. Bensahel, L. C.-Hao and P. Mauvais: The detrimental effect of moisture in SiGe epitaxy, Solid State Technology 45-3 (2002) 55
- 3) 小林芳彦 他、有機金属気相成長法によるGaN系化合物半導体成長に対するNH₃ガス中の水分の影響、大陽日電技報, No.26, 1-6 (2007)
- 4) 石田賢治 他、高圧水素中の微量水分の露点測定および露点推算、日本機械学会熱工学コンファレンス (2012)
- 5) P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett and M. B. Sullivan: Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays, Displays 22 (2001) 65-69
- 6) T. Ikeda, H. Murata, Y. Kinoshita, J. Shike, Y. Ikeda and M. Kitano: Enhanced stability of organic light-emitting devices fabricated under ultra-high vacuum condition, Chem. Phys. Lett. 426 (2006) 111-114
- 7) M. D. Kempe: Modeling of rates of moisture ingress into photovoltaic modules, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2720-2738
- 8) 阿部恒、ガス中微量水分測定の信頼性の飛躍的向上－計量トレーサビリティの確立と計測器の性能評価、Synthesiology 2-3 (2009) 223-236
- 9) 天野みなみ、ガス中微量水分の計測と標準に関する調査研究、産総研計量標準報告 8-3 (2011) 311-331
- 10) E. Flaherty, C. Herold, D. Murray and S. R. Thompson: Determination of water in hydrogen chloride gas

- by a condensation technique, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1903-1904
- 11) S. A. Bell, T. Gardiner, R. M. Gee, M. Stevens, K. Waterfield and A. Woolley: An evaluation of performance of trace moisture measurement methods, *Proc. of the 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurement in Industry and Science* (1995) 663-668
- 12) F. A. Keidel, Determination of water by direct amperometric measurement, *Anal. Chem.* 31-12 (1959) 2043-2048
- 13) L. G. Cole, M. Czuha, R. W. Mosley and D. T. Sawyer: Continuous coulometric determination of parts per million of moisture in organic liquids, *Anal. Chem.* 31-12 (1959) 2048-2050
- 14) C. Ma, F. Shadman, J. Metters and L. Silverman: Evaluating the trace-moisture measurement capability of coulometric hygrometry, *Micro* 13 (1995) 43
- 15) K. Sieferting, H. Berger and W. Whitlock: Quantitative analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts per trillion level using atmospheric pressure ionization mass spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 1593-1597
- 16) Y. Mitsui, T. Irie, K. Mizokami, K. Kuriyama, K. Nakano and Y. Nakamura: Quantitative analysis of trace water in highly purified nitrogen gas by atmospheric pressure ionization mass spectrometer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4991-4996
- 17) A. D. Scott, Jr., E. J. Hunter and S. N. Ketkar: Use of a clustering reaction to detect low levels of moisture in bulk oxygen using an atmospheric pressure ionization mass spectrometer, *Anal. Chem.* 70 (1998) 1802-1804
- 18) J. Reid, J. Shewchun, B. K. Garside and E. A. Ballik: High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers, *Appl. Opt.* 17-2 (1978) 300-307
- 19) J. M. Supplee, E. A. Whittaker and W. Lenth: Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy, *Appl. Opt.* 33-27 (1994) 6294-6302
- 20) E. I. Moses and C. L. Tang: High-sensitivity laser wavelength-modulation spectroscopy, *Opt. Lett.* 1-4 (1977) 115-117
- 21) E. D. Hinkley and P. L. Kelly: Detection of air pollutants with tunable diode lasers, *Science* 171 (1971) 635-639
- 22) G. C. Bjorklund: Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions, *Opt. Lett.* 5-1 (1980) 15-17
- 23) J. L. Hall, L. Hollberg, T. Baer and H. G. Robinson: Optical heterodyne saturation spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 680-682
- 24) J. U. White: Long Optical Paths of Large Aperature: *J. Opt. Soc. Am.* 32 (1942) 285-288
- 25) D. R. Herriott and H. J. Schulte: Folded Optical Delay Lines, *Appl. Opt.* 4-8 (1965) 883-891
- 26) T. Mohamed, F. Zhu, S. Chen, J. Strohaber, A. A. Kolomenskii, A. A. Bengali and H. A. Schuessler: Multi-pass cell based on confocal mirrors for sensitive broadband laser spectroscopy in the near infrared, *Appl. Opt.* 52-29 (2013) 7145-7151
- 27) D. S. Bare, J. B. Paul, M. Gupta and A. O'Keefe: Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy, *Appl. Phys. B* 75 (2002) 261-265
- 28) Amnon Yariv: *Optical Electronics in Modern Communications* 5th edition, Oxford University Press, Inc., New York (1997)
- 29) D. T. Cassidy and J. Reid: Harmonic detection with tunable diode lasers – two-tone modulation, *Appl. Phys. B* 29-4 (1982) 279-285
- 30) J. A. Silver and A. C. Stanton: Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments, *Appl. Opt.* 27-10 (1988) 1914-1916
- 31) N. Goldstein, S. A. Golden, J. Lee and F. Bien: Measurement of molecular concentrations and line parameters using line-locked second harmonic spectroscopy with an AlGaAs diode laser, *Appl. Opt.* 31-18 (1992) 3409-3415
- 32) D. C. Hovde, J. T. Hodges, G. E. Scace and J. A. Silver, Wavelength-modulation laser hygrometer for ultrasensitive detection of water vapor in semiconductor gases, *Appl. Opt.* 40-6 (2001) 829-839
- 33) M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich and K. N. Rao: Intensities and collision broadening parameters from infrared spectra, *Molecular spectroscopy: Modern research Vol. III* (1985) 111-121.
- 34) A. O'Keefe: Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption, *Chem. Phys. Lett.* 293, (1998) 331-336
- 35) R. Engeln, G. Berden, R. Peeters and G. Meijer: Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic

- rotation spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 69-11 (1998) 3763-3769
- 36) V. L. Kasyutich, C.S.E. Bale, C.E. Canosa-Mas, C. Pfrang, S. Vaughan and R.P. Wayne: Cavity-enhanced absorption: detection of nitrogen dioxide and iodine monoxide using a violet laser diode, *Appl. Phys. B* 76 (2003) 691-697
- 37) S. E. Fiedler, A. Hese and A. A. Ruth: Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 284-294
- 38) R. D. van Zee, J. T. Hodges and J. P. Looney: Pulsed, single-mode cavity ringdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 38-18 (1999) 3951-3960
- 39) A. O'Keefe, J. J. Scherer and J. B. Paul: cw Integrated cavity output spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 343-349
- 40) D. Herriott, H. Kogelnik and R. Kompfner: Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers, *Appl. Opt.* 3-4 (1964) 523-526
- 41) J. B. Paul, L. Lapson and J. G. Anderson: Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment, *Appl. Opt.* 40-27 (2001) 4904-4910
- 42) P. Malara, M. F. Witinski, G. Gagliardi and P. De Natale: Two-tone frequency-modulation spectroscopy in off-axis cavity, *Opt. Lett.* 38-22 (2013) 4625-4628
- 43) M.J. Thorpe and J. Ye: Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy, *Appl. Phys. B* 91 (2008) 397-414
- 44) K. C. Cossel, F. Adler, K.A. Bertness, M. J. Thorpe, J. Feng, M. W. Raynor and J. Ye: Analysis of trace impurities in semiconductor gas via cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy, *Appl. Phys. B* 100 (2010) 917-924
- 45) J. Ye, L.-S. Ma and J. L. Hall: Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am. B* 15-1 (1998) 6-15
- 46) P. Ehlers, I. Silander, J. Wang and O. Axner: Fiber-laser-based noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry instrumentation for Doppler-broadened detection in the $10^{-12} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ region, *J. Opt. Soc. Am. B* 29-6 (2012) 1305-1315
- 47) A. O'Keefe and D. A. G. Deacon: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 2544-2551
- 48) D. Romanini and K. K. Lehmann: Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven and eight stretching quanta, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 6287-6301
- 49) K. W. Busch and M. A. Busch: Introduction to cavity-ringdown spectroscopy, American Chemical Society (1999) 7-19
- 50) G. Berden, R. Peeters and G. Meijer: Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19-4 (2000) 565-607
- 51) K. J. Schulz and W. R. Simpson: Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 297 (1998) 523-529
- 52) J. T. Hodges and R. Ciuryło: Automated high-resolution frequency-stabilized cavity ring-down absorption spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 023112
- 53) A. Cygan, D. Lisak, P. Masłowski, K. Bielska, S. Wójtewicz, J. Domysławska, R. S. Trawiński, R. Ciuryło, H. Abe and J. T. Hodges: Pound-Drever-Hall-locked, frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 063107
- 54) J. Domysławska, S. Wójtewicz, D. Lisak, A. Cygan, F. Ozimek, K. Stec, Cz. Radzewicz, R. S. Trawiński and R. Ciuryło: Cavity ring-down spectroscopy of the oxygen B-band with absolute frequency reference to the optical frequency comb, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 024201
- 55) R. W. P. Drever, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munley and H. Ward: Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator, *Appl. Phys. B* 31 (1983) 97-105
- 56) R. V. Pound: Electronic Frequency Stabilization of Microwave Oscillators, *Rev. Sci. Instrum.* 17 (1946) 490-505
- 57) J. Nwaboh O. Werhahn and V. Ebert: TDLAS for absolute trace water measurements in methane, Speaker abstracts Session A: Natural gas and LNG, GAS2013 A.14.
- 58) C. S. Edwards, G. P. Barwood, P. Gill, S. A. Bell, M. Stevens, B. Schirmer, A. Melling, H. Venzke, H. Weber, R. Benyon, P. Mackrodt, J. Nielsen, M. J. de Groot and L. Pustela: Development and evaluation of a tunable diode laser absorption spectrometer for trace humidity mea-

- surements, TEMPMEKO 2001 p.327
- 59) S. Bell, M. Stevens, G. P. Barwood, C. S. Edwards and P. Gill: Evaluation of a tunable diode laser absorption spectrometer against the NPL low frost-point generator, TEMPMEKO 2001 p.321
 - 60) EURAMET 1002: International comparability in measurements of trace water vapor (2011)
 - 61) A. Cygan, D. Lisak, S. Wójtewicz, J. Domysławska, R. S. Trawiński and R. Ciuryło: Active control of the Pound-Drever-Hall error signal offset in high-repetition-rate cavity ring-down spectroscopy, Meas. Sci. Technol. 22 (2011) 115303
 - 62) B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, B. Wilke, J. Xie, J. S. Harris and R. N. Zare: Cavity-locked ring-down spectroscopy, J. Appl. Phys. 83-8 (1998) 3991-3997
 - 63) T. G. Spence, C. C. Harb, B. A. Paldus, R. N. Zare, B. Willke and R. L. Byer: A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme, Rev. Sci. Instrum. 71-2 (2000) 347-353
 - 64) G.-W. Truong, K. O. Douglass, S. E. Maxwell, R. D. van Zee, D. F. Plusquellic, J. T. Hodges and D. A. Long: Frequency-agile, rapid scanning spectroscopy, Nature photonics 7 (2013) 532-534
 - 65) K. O. Douglass, S. E. Maxwell, G.-W. Truong, R. D. van Zee, J. R. Whetstone, J. T. Hodges, D. A. Long and D. F. Plusquellic: Rapid scan absorption spectroscopy using a waveform-driven electro-optic phase modulator in the 1.6-1.65 mm region, J. Opt. Soc. Am. B. 30-10 (2013) 2696-2703
 - 66) D. A. Long, G.-W. Truong, R. D. van Zee, D. F. Plusquellic and J. T. Hodges, Frequency-agile, rapid scanning spectroscopy: absorption sensitivity of $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ with a tunable diode laser, Appl. Phys. B 114-4 (2014) 489-495
 - 67) R. D. van Zee, J. T. Hodges and J. P. Looney: Pulsed, single-mode cavity ring-down spectroscopy, Appl. Opt. 38-18 (1999) 3951-3960
 - 68) J. T. Hodges, H. P. Layer, W. W. Miller and G. E. Scace: Frequency-stabilized single-mode cavity ring-down apparatus for high-resolution absorption spectroscopy, Rev. Sci. Instrum. 75-4 (2004) 849-863
 - 69) D. A. Long, A. Cygan, R. D. van Zee, M. Okumura, C. E. Miller, D. Lisak and J. T. Hodges: Frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 536 (2012) 1-8
 - 70) H. Abe and K. M. T. Yamada: Performance evaluation of a trace-moisture analyzer based on cavity ring-down spectroscopy: Direct comparison with the NMIJ trace-moisture standard, Sens. Actuators A165, (2011) 230-238
 - 71) J.T. Hodges and D. Lisak: Frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer for high-sensitivity measurements of water vapor concentration, Appl. Phys. B 85 (2006) 375-382
 - 72) D. Lisak and J. T. Hodges: High-resolution cavity ring-down spectroscopy measurements of blended H₂O transitions, Appl. Phys. B 88 (2007) 317-325
 - 73) D. Lisak, D. K. Havey and J. T. Hodges: Spectroscopic line parameters of water vapor for rotation-vibration transitions near 7180 cm⁻¹, Phys. Rev. A 79 (2009) 052507
 - 74) 阿部恒, キャビティリングダウン分光法を用いた高感度・高精度な微量水分計測, 分光研究 第63巻第2号, 65 (2014).
 - 75) V. Vorsa, S. Dheandhanoo, S. N. Ketkar and J. T. Hodges: Quantitative absorption spectroscopy of residual water vapor in high-purity gases: pressure broadening of the 1.39253-mm H₂O transition by N₂, HCl, HBr, Cl₂, and O₂, Appl. Opt. 44-4 (2005) 611-619
 - 76) NMIJ, 標準供給計画, <https://www.nmij.jp/info/planning/> (2014/08/04)