

平成 30 年 8 月 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06127

研究課題名(和文)デュアルキャビティリングダウン分光法を用いたガス中微量水分計測法の開発

研究課題名(英文)Development of dual-laser cavity ring-down spectroscopy for measurement of trace moisture in gases

研究代表者

阿部 恒(Abe, Hisashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・上級主任研究員

研究者番号：20356372

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高感度・高精度なガス中微量水分計測の実現のため、キャビティリングダウン分光法(CRDS)に発振波長の異なる2つのダイオードレーザーを組み込んだデュアルCRDSを開発した。国際単位系(SI)にトレーサブルな微量水分標準に基づいて開発した装置の性能評価を水分モル分率8 nmol/mol～630 nmol/molの範囲で行った。標準値との差は4.2%以内であり、それらは全て拡張不確かさ(包含係数k=2)で説明できた。開発したデュアルCRDS微量水分計は10 nmol/mol (10 ppb)以下の領域でも高精度測定が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We developed a dual-diode laser system in cavity ring-down spectroscopy (dual-laser CRDS) for accurate and high sensitivity measurement of trace-moisture in gases. The effectiveness of dual-laser CRDS for measurements of trace moisture was demonstrated by experiments based on an SI-traceable primary trace-moisture standard in the range of 8 nmol/mol to 630 nmol/mol. All the relative differences observed between the readings of dual-laser CRDS and trace-moisture standard values in the range of 8 nmol/mol to 630 nmol/mol (mole fraction) were within 4.2% and smaller than the expanded uncertainties (a coverage factor of k=2), showing the high accuracy of dual-laser CRDS even in the range of 10 nmol/mol or less.

研究分野：湿度標準

キーワード：高感度 高精度 微量水分

1. 研究開始当初の背景

水分(水蒸気)は大気中に大量に存在し、一度装置等の内部へ入り込むと、その高い吸着性によって除去することが非常に困難なため、高純度ガスや高真空を必要とする科学実験・製造プロセスでは、不純物としてよく問題にされる物質である。それらの分野では、微量レベルでの水分管理が必須であり、それを確実に実行するには、ガス中微量水分の高精度な測定が不可欠となる。特に、半導体製造分野では、近年、要求される管理レベルが、モル分率で 10 nmol/mol(10 ppb)以下にもなっている。しかし、その領域では信頼性の高い水分計測法がいまだ十分確立されていない課題がある。

2. 研究の目的

キャピティリングダウン分光法(CRDS)は微量ガス成分の高感度な測定法として注目を集めており、微量水分(1 ppm 以下)の測定法としても、最近よく使われるようになってきている。CRDS の測定感度を制限する大きな要因の一つとして、ベースライン変動の影響がある。本研究では、CRDS に 2 波長のレーザーを組み込んだデュアル CRDS を開発し、ベースライン変動の影響を取り除くことで、さらなる高感度化を目指した。

本研究は、デュアル CRDS 微量水分計を開発し、国際単位系(SI)へのトレービリティが確保された実験に基づいてその性能評価を行うことで、検出感度がサブ ppb レベル、10 ppb 以下の領域でも高精度な測定可能な、信頼性の高いガス中微量水分計測法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではデュアル CRDS を開発し、その性能を SI トレサブルな微量水分標準に基づいて評価する。

(1)デュアル CRDS の開発

図 1 にデュアル CRDS の概念図を示す。2 台の発振波長の異なるダイオードレーザーを用いて、デュアル CRDS を構築した。1 台のレーザーで水の吸収線のピークの信号を、もう 1 台のレーザーでベースラインの信号を、交互にそれぞれ測定して、それらの信号の差を取ることで、ベースライン変動の影響を補

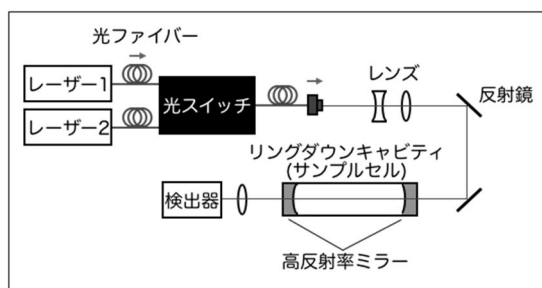
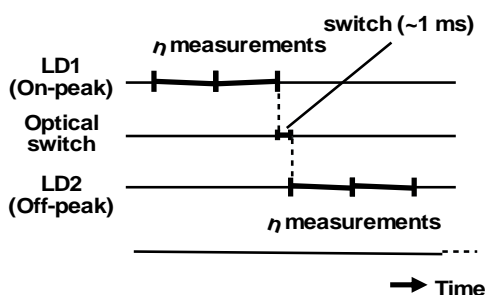


図 1 デュアル CRDS の概念図

(a): Method 1



(b): Method 2

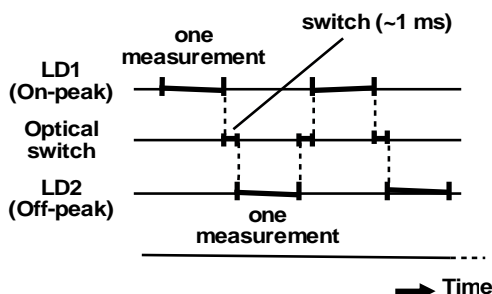


図 2 レーザー切り替え法

正し、高感度化を図った。

光スイッチは光通信網でよく使われているデバイスであり、複数のレーザーを高速に切り替えることができる。2 台のレーザーダイオード(LD1 と LD2)と光スイッチの接続には光ファイバーを用いる。これによって、2 台のレーザー光の空間中の光路を簡単に一致させることができる。レーザーの切り替えは、図 2(a)と図 2(b)に示したような 2 つの方法(Method1 と Method2)を採用した。これらの方法は共に、LD1 は吸収線の中心波長に、LD2 は吸収線のない波長に制御しておく。Method1 では最初に LD1 で複数回リングダウンタイムの測定を行い、その後、光スイッチで測定用レーザーを LD2 に切り替え、そして LD2 で複数回リングダウンタイムの測定を行う。そして、再度 LD1 に切り替えて先程と同様の測定を行う。これらを交互に繰り返す。一方の Method2 は LD1 で一回のリングダウンタイムの測定を行った後、LD2 に切り替えて 1 回のリングダウンタイムの測定を行う。そして再度 LD1 に戻り測定を行う。これらを交互に繰り返す。

(2)SI トレサブルな標準に基づく評価実験

開発したデュアル CRDS の評価には、SI トレサブルな窒素中微量水分標準を用いた実験を行った。ここで微量水分標準とは、私たちの研究グループで開発した、微量水分の標準ガス発生装置で生成されたガスを指す。この発生装置の信頼性については、他国の標準研究機関との国際比較、他国の研究者による現地審査(ピアレビュー)、ISO17025 に従った

品質システムの整備によって客観的に認められている。さらに、その発生能力については、国際度量衡局(BIPM)のデータベースに、審査手続きを経た上で登録されている。この装置で発生させた、水分のモル分率が 8 nmol/mol ~ 630 nmol/mol の範囲の窒素中微量水分をリングダウンキャビティに導入し、ガスを流した状態でリングダウンタイムの測定を行い、それを水分モル分率に換算して、標準の値との比較を行った。

4. 研究成果

(1) Method1 の結果

図 3 に Method1 の結果を示す。試料ガスとして、水分のモル分率が約 8 nmol/mol の微量水分の標準ガスを用いた実験結果である。横軸が経過時間、縦軸が水分のモル分率を表す。グラフは黒色が LD1 だけで測定した従来と同じシングル CRDS の結果、青色がデュアル CRDS の結果を表す。緑の点線で囲われた部分を見ると、シングルでは変動が見られるが、デュアルではそれが抑えられているのが分かる。しかし、赤点線で囲われた部分では、デュアルでも大きな変動が見られている。この実験では LD1 と LD2 ともに 100 回のリングダウンタイムの測定を行った後にレーザーの切り替えを行っている。リングダウン測定は 1 秒間に 30 回程度であるので、一測定点でのデータを得るには、LD1 と LD2 でそれぞれ 3 秒

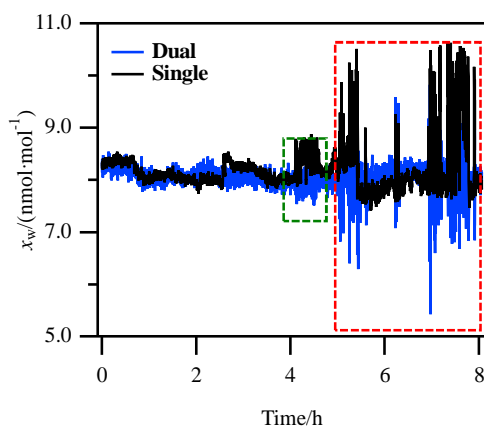


図 3 Method1 の結果

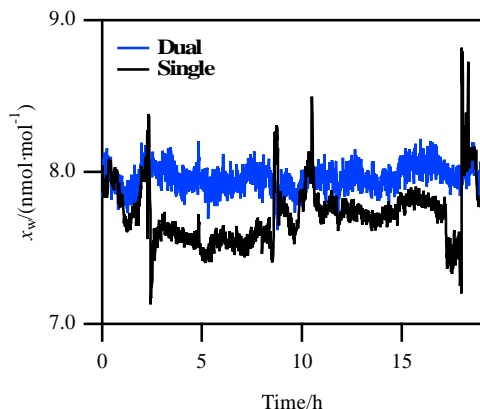


図 4 Method2 の結果

ずつ、計 6 秒程度要することになる。従ってその 6 秒間に大きなベースライン変動が生じた場合、その影響を Method1 では十分に除去することができず、それが赤枠のデュアルのデータに見られる変動の原因になったと考えられる。

(2) Method2 の結果

図 4 は Method2 の結果を表している。水分のモル分率は図 3 と同じ約 8 nmol/mol である。光スイッチで測定用レーザーを LD1 と LD2 で交互に入れ替えながら、それぞれ 1 回ずつリングダウンタイムの測定を行った。図 3 の結果とは対照的に、シングルでは大きな変動が見られる箇所においても、デュアルでは安定した測定が実現されている。合計 19 時間の測定時間における標準偏差は 0.08 nmol/mol であった。検出下限を標準偏差の 3 倍とすると (0.24 ppb)、目標としていたサブ ppb レベルの微量水分検出が実現された。この結果から、Method2 によるデュアル CRDS は、ベースライン変動による検出感度の低下を防ぐ方法として有効であることが分かった。

(3) 濃度変化に対する応答試験

Method2 を用いた場合の、濃度変化に対する応答試験の結果を図 5 に示す。図 5(a) は水分のモル分率の範囲が約 12 nmol/mol ~ 100nmol/mol、図 5(b) は約 70 nmol/mol ~ 630nmol/mol の結果である。横軸は経過時間、

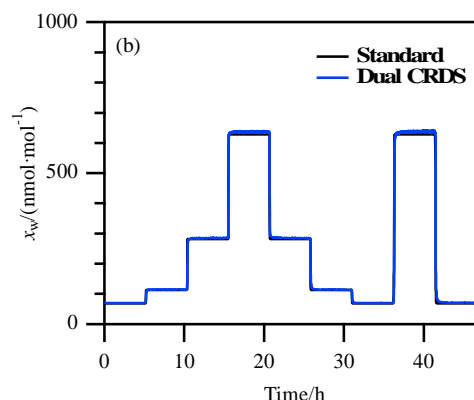
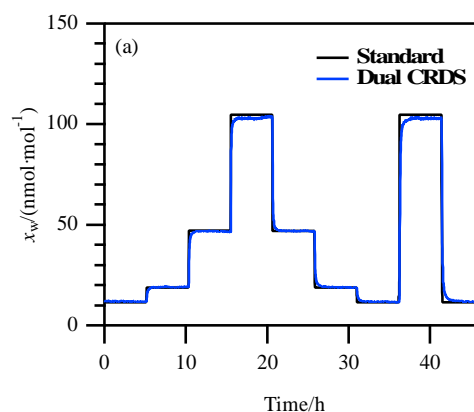


図 5 水分濃度変化に対する応答試験の結果

縦軸は水分のモル分率を表す。グラフの黒色は標準値(標準値)、青色はデュアルCRDSでの測定値である。水分濃度が急激に変化した場合でも、素早く応答して測定が行えていることが図5から分かる。

図6は水分濃度が安定している時間帯での、標準値とデュアルCRDS(Method2)による測定値との比較結果を表す。横軸は標準値、縦軸は標準値との差の相対値 $[(\text{測定値}-\text{標準値})/\text{標準値}]$ を表す。エラーバーは、包含係数 $k=2$ における差の相対拡張不確かさを示している($k=2$ は、正規分布の場合、信頼の水準約95%に対応する)。全ての差は4.2%以内にあり、それらは全て相対拡張不確かさで説明できた。この結果より、デュアルCRDS(Method2)は、100 ppb以下の領域においても高精度な測定が可能であることが分かった。特に、図6の左端の8 ppbレベルにおいても、標準値との一致がよいことから、目標としていた10 ppb以下の領域でも高精度測定が可能であるものと考えられる。

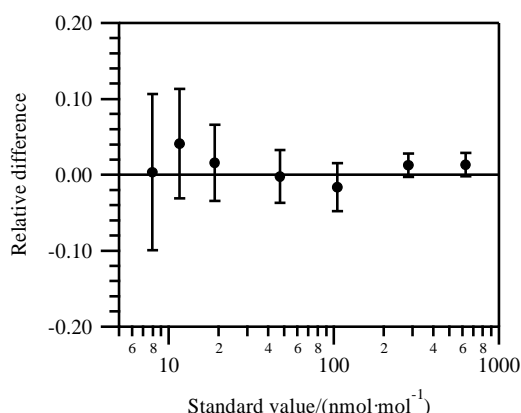


図6 標準値とデュアルCRDSによる測定値との比較結果

(4)まとめ

本研究では、デュアルCRDSによる微量水分計を開発し、その性能評価をSIトレーサブルな微量水分標準に基づいて行った。その結果、開発した微量水分計は、検出感度がサブppbレベルであり、100 ppb以下の領域でも水分濃度変化に対する応答がよく、10 ppb以下の領域においても高精度測定が可能であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

①H. Abe, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, Reliable, robust measurement system for trace moisture in gas at parts-per-trillion levels using

cavity ring-down spectroscopy, Rev. Sci. Instrum. 86 (2015) 106110, 査読有, DOI:10.1063/1.4934976

②K. Hashiguchi, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, H. Abe, Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy: high-sensitivity detection of trace moisture in N₂ at sub-ppb levels, Sens. Actuators A 241 (2016) 152-160, 査読有, DOI: 10.1016/j.sna.2016.02.016

③K. Hashiguchi, H. Abe, Measurement error in frequency measured using wavelength meter due to residual moisture in interferometer and a simple method to avoid it, Meas. Sci. Technol. 27 (2016) 115004, 査読有, DOI: 10.1088/0957-0233/27/11/115004

④阿部恒, 微量水分計測の最前線, 伝熱, 第56巻 237号 (2017) 10-16, 査読無, http://www.htsj.or.jp/wp/media/2017_10.pdf

[学会発表](計8件)

①H. Abe, D. Lisak, A. Cygan, R. Ciuryło, Parts-per-trillion level detection of H₂O in high-purity gas using cavity ring-down spectroscopy, The 8th International Gas Analysis Symposium & Exhibition, (2015)

②阿部恒, 橋口幸治, 天野みなみ, デュアルCRDSによるガス中微量水分のリアルタイム測定, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, (2015)

③橋口幸治, 天野みなみ, 阿部恒, 超高感度ガス中微量水分計測, JASIS展 2015, (2015)

④H. Abe, K. Hashiguchi, M. Amano, Cavity ring-down spectroscopy for trace-moisture measurement using dual-laser system, The XIII International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO), (2016)

⑤阿部恒, 橋口幸治, デュアルレーザーCRDSによるN₂中微量水分の近赤外スペクトル, 第77回応用物理学会学術講演会 (2016)

⑥H. Abe, K. Hashiguchi, Dual-laser cavity ring-down spectroscopy for trace-moisture measurement, GAS ANALYSIS 2017, (2017)

⑦H. Abe, Reliable measurement of trace-moisture in gas, NGO workshop (招待講演), (2017)

⑧H. Abe, Measurement standard and measurement technique for trace moisture in gas, Workshop on measurement standards application in chemical analysis (招待講演), (2017)

〔その他〕

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/abe.h/TraceMoisture/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 恒 (Hisashi Abe)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・上級主任研究員

研究者番号:20356372

(2) 研究分担者

橋口 幸治 (Koji Hashiguchi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・研究員

研究者番号:00712506

天野 みなみ (Minami Amano)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号:20586321

(3) 研究協力者

Dr. hab. Daniel Lisak

ニコラウス-コペルニクス大学(ポーランド)・准教授