

波長計制御型 CRDS によるガス中微量水分の超高感度測定

(産総研^a, コペルニクス大^b) ○橋口幸治^a・D. Lisak^b・阿部恒^a

Wavelength-meter controlled CRDS

for ultrasensitive measurement of trace moisture in gas
(NMIJ/AIST^a, UMK^b) Koji Hashiguchi^a, Daniel Lisak^b, Hisashi Abe^b

The accurate measurement of trace water vapor (trace moisture) in gases has been increasingly important recently. Among many methods developed to detect the trace moisture, it appears that cavity ring-down spectroscopy (CRDS) is a suitable method to reliably measure trace moisture in gases with high sensitivity. In CRDS, high reflection cavity mirrors are used to enhance detection sensitivity. However, if we use higher reflectivity mirrors, it will be more difficult to efficiently couple the laser light into the cavity.

In this study, we developed a relatively simplified system with which we could efficiently couple laser light to high-finesse cavity modes by controlling the laser frequency using a wavelength meter. Using this system, we were able to measure the trace moisture stably. The tentative analysis of spectra recorded using this system showed that a noise level (one standard deviation) under 10 pmol/mol (10 ppt) was achieved.

【序】近年、半導体や有機 EL・有機太陽電池をはじめとしたハイテク産業において、ガス中微量水分(モル分率 1 $\mu\text{mol/mol}$ (ppm) 以下)を精確に測定、管理する需要が高まっている。特に、水に弱いとされる、有機 EL 等の保護に使用されるハイバリアフィルムの業界においては、フィルムのバリア性評価のために、10 pmol/mol (ppt) 以下もの微量な水分の測定が要求されている。これまでに微量水分測定のための様々な測定技術が開発されているが、ppt レベルでの測定は未だ困難な状況にある。そのなかでも、キャビティリングダウン分光法(CRDS)を用いた微量水分計測は、信頼性の高い測定法として近年注目されている。CRDS では、使用する共振器のミラーの反射率を高く(共振器のフィネスを高く)することで測定感度を上げることができる。ただし、高フィネス共振器を使用する場合には、レーザー光を共振器に如何に透過させるかという課題を解決する必要がある。レーザーの周波数を共振器の共鳴周波数にフィードバック制御する(PDH 法)ことでレーザー光を共振器に透過させる方法[1]もあるが、共振器のフィネスが高いほど、長時間安定して PDH 法を実現し続けるのは難しい。レーザー周波数制御が途切れた場合に再度制御し直す機構、リロック機構が必要となるが、高フィネス共振器での実現は非常に困難である。

【実験】現在開発中の CRDS を用いた微量水分測定装置においては、HeNe レーザーを用いて共振周波数を制御し[2]、さらに CRDS 測定用レーザーの周波数を波長計の値を用いて制御するという独自の手法(波長計制御型 CRDS[3])を用いることで、フィネス 15 万という高フィネス共振器であっても、複雑な機構なく長時間安定した測定を可能にした。(図 1) 測定周波数を変えて測定することも容易であり、高速なスペクトル測定も可能である。

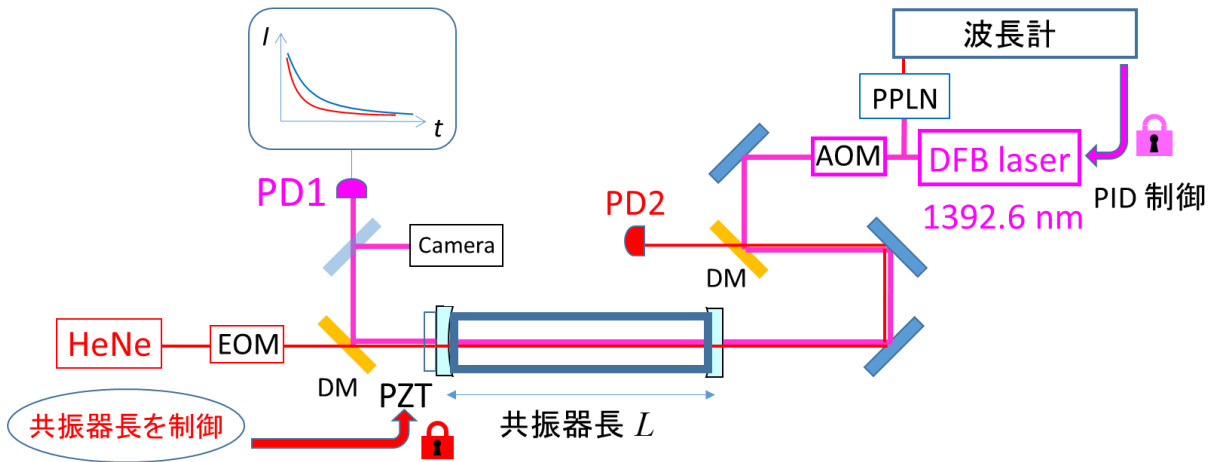


図1 装置の概要

【結果と考察】図2に本装置を用いて測定した水の吸収スペクトル測定の結果を示す。簡易型微量水分発生装置[4]を用いて発生させた微量水分の標準値との値と測定結果が不確かさの範囲内で一致することがわかった(図3)

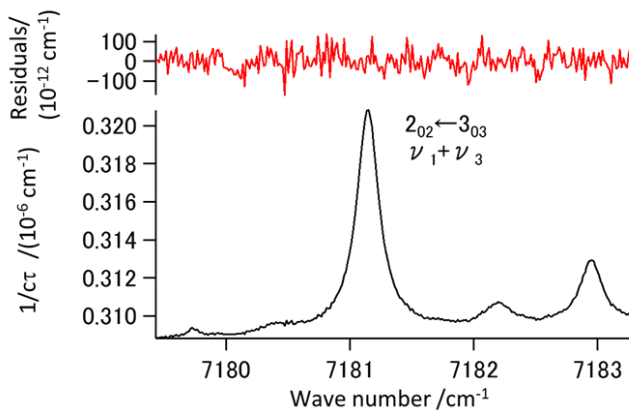


図2 水の吸収スペクトル

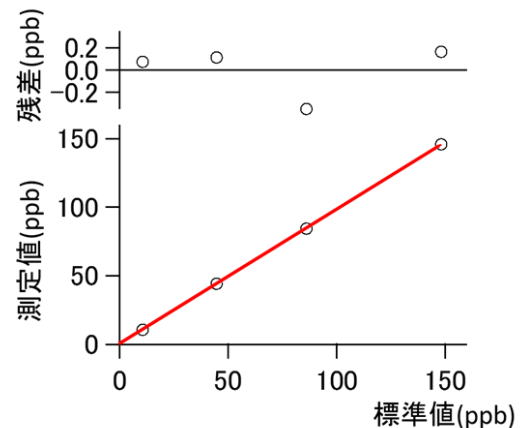


図3 測定結果の標準値との比較

今回開発した装置は長時間測定が可能のため、測定を繰り返し行い、測定結果を積算した。検出感度(フィッティング残差の標準偏差)としては10 ppt以下を達成することができている。さらに測定結果を解析した結果、感度向上のためには、ローレンツ関数やフォークト関数などの周波数軸に対して対称的な関数だけではなく、水分子と媒質ガスの衝突の影響を考慮した関数である、Speed-dependent Voigt profile (SDVP) [5]など、非対称成分を持つ関数も使用した詳細なスペクトル解析が必要となる可能性があることがわかってきた。

- [1] A. Cygan et al., Rev. Sci. Instrum. 82, 063107 (2011).
- [2] J. T. Hodges et al., Rev. Sci. Instrum. 75, 849 (2004).
- [3] K. Hashiguchi et al., Sens. Actuators A 241, 152 (2016).
- [4] M. Amano et al., Sens. Actuators A 216, 19 (2014).
- [5] D. Lisak et al., Phys. Rev. A 79, 052507 (2009).