

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの
性能及び信頼性向上に関する研究

1998 年 1 月

谷 口 義 晴

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの性能及び信頼性向上に関する研究

概要

本研究は、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの構成要素である (1) PZT を用いたバルク薄片タイプ焦電形赤外線センサ、(2) PLZT 透明セラミックを用いた完全固体式光シャッタ、(3) 狭帯域透過フィルタの開発及びその評価についてまとめたものである。さらに、これらの要素技術を統合し、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサを試作し、評価した。その内容は、環境問題の観点から CO₂ ガス検知における社会的要求を背景として従来の CO₂ 検知能力及び検知システムの問題点を示し、CO₂ ガス検知システムの高性能化を目的として、その検討を行ったものである。特に、従来の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサに比較した場合、赤外線感受部の薄片化による高感度化の達成や光学シャッタを用いたチョッピング方式による信頼性の向上等を示している。本論文は、7 章で構成されており、概要は以下のとおりである。

第 1 章では、現在のエネルギー消費がもたらす地球環境への影響という観点から、CO₂ ガスの増加の認識に関する重要性を述べ、特に CO₂ ガス検知の現状及び問題点を詳しく述べ、本研究の位置付けと目的を明らかにしている。

第 2 章では、従来の CO₂ ガスセンサについての概要を述べている。特に、本研究で検討を行っている赤外線吸収方式ガスセンサについて詳しく述べている。

第 3 章では、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおける赤外線感受素子の高感度化を目的として、PZT セラミックを用いたバルク薄片タイプ焦電形センサを提案し、その製作及び特性評価を行い、電圧感度が 36.3~37.9mV/ μ W、検出限界 1.8~3.3 \times 10⁻² μ W が得られた。特に電圧感度は、従来のバルクタイプ焦電形センサに比較して 5.5~5.7 倍に改善されることを示している。

第 4 章では、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサに必要な光学シャッタとして、PLZT 偏光面回転素子を用いた完全固体式の電気光学シャッタを検討している。埋め込み電極構造の PLZT 偏光面回転素子とすることにより、CO₂ ガスの波長域 4.3 μ m において駆動電圧を従来の 600V から 110V と約 1/5 に低減させることができ、さらに簡単な計算による設計が可能であることを示している。

第 5 章では、PLZT 基板にファブリペロー型、及び $\lambda/4$ 交互型多層膜をコーティングすることによって形成される中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタを試作し、その評価において透過波長 4.3 μ m、半値幅 0.27 μ m、最大透過率 80%の透過特性を得ており、その有効性を示している。

第 6 章では、本研究で提案した新規の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサを試作し、評価を行っている。特に、同一の測定系による PLZT 光学シャッタ、機械式チョッパを用いた赤

外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの特性の定量的な比較を示している。その結果、バルクタイプ焦電センサ/メカニカルチョッパ（従来方式）の検出感度が 0.029mV/ppm に対し、バルク薄片タイプ焦電センサに代替すると 0.12mV/ppm と約 4 倍の値が得られることを示している。また、バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光シャッタの併用により、検出感度 0.026mV/ppm が得られ、従来とほぼ同等の検出感度で高信頼性の CO₂ ガスセンサが実現可能であることを示している。

第 7 章では、本研究で得られた結果についてまとめている。

目次

目次

| | |
|--|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1-1.本研究の背景 | 1 |
| 1-2.赤外線吸収方式 CO ₂ ガスセンサにおける問題点 | 5 |
| 1-3.本研究の目的 | 7 |
| 1-4.本研究の概要 | 8 |
| 参考文献 | 9 |
| 第2章 CO ₂ ガスセンサの動作原理 | 11 |
| 2-1.種々の CO ₂ ガスセンサの動作原理とその特徴 | 11 |
| 2-2.赤外線吸収方式ガスセンサ | 18 |
| 参考文献 | 22 |
| 第3章 焦電形赤外線感受素子の高感度化 | 23 |
| 3-1.本章の目的 | 23 |
| 3-2.焦電形赤外線センサの動作原理 | 24 |
| 3-3.焦電形赤外線センサの素子構造の比較 | 36 |
| 3-4.バルク薄片タイプ焦電形センサの製作 | 39 |
| 3-4-1.素子構造 | 39 |
| 3-4-2.製作方法 | 41 |
| 3-4-3.素子製作結果 | 44 |
| 3-5.バルク薄片タイプ焦電形センサの特性及び評価 | 47 |
| 3-5-1.特性評価方法 | 47 |
| 3-5-2.測定結果 | 50 |
| 3-6.測定結果の検討 | 54 |
| 3-6-1.電圧感度 (R _v) | 54 |
| 3-6-2.雑音等価入力 (NEP) | 57 |
| 3-6-3.応答速度 | 57 |
| 3-7.焦電形赤外線感受素子の高感度化のまとめ | 60 |

目次

| | |
|---|-----------|
| 参考文献 | 61 |
| 第4章 PLZT 偏光面回転素子を用いた完全固体式光シャッタ | 63 |
| 4-1.本章の目的 | 63 |
| 4-2.PLZT 偏光面回転素子を用いた電気光学シャッタの構造及び原理 | 65 |
| 4-3.埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子 | 68 |
| 4-4.埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子の製作 | 71 |
| 4-5.測定結果及び検討 | 75 |
| 4-5-1.埋め込み電極と平面電極 PLZT 偏光面回転素子の透過特性の比較 | 75 |
| 4-5-2.埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子における透過特性の電極間隔 及び厚みに対する依存性 | 78 |
| 4-5-3.埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子の応答特性 | 81 |
| 4-6.PLZT 偏光面回転素子を用いた完全固体式光シャッタのまとめ | 83 |
| 参考文献 | 84 |
| 第5章 中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタ | 86 |
| 5-1.本章の目的 | 86 |
| 5-2.狭帯域透過フィルタの設計 | 87 |
| 5-2-1.狭帯域光学フィルタの基本的構造 | 87 |
| 5-2-2.透過特性 | 89 |
| 5-2-3.狭帯域透過フィルタの中心波長 λ_0 を決める多層膜の設計 | 91 |
| 5-2-4.広帯域透過（バンドパス）フィルタの多層膜の設計 | 92 |
| 5-2-5.基板材料とフィルタ材料の吸収によるリーク領域の遮断 | 95 |
| 5-3.狭帯域透過フィルタの製作 | 97 |
| 5-4.結果及び検討 | 98 |
| 5-4-1.狭帯域透過フィルタの構造の評価 | 98 |
| 5-4-2.狭帯域透過フィルタの透過特性の評価 | 102 |
| 5-5.中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタのまとめ | 104 |
| 参考文献 | 105 |

目次

| | |
|---|-----|
| 第6章 赤外線吸収方式 CO ₂ ガスセンサの試作及び評価 | 107 |
| 6-1.本章の目的 | 107 |
| 6-2.チョッピング方式の比較 | 109 |
| 6-3.実験方法 | 111 |
| 6-4.測定結果 | 115 |
| 6-4-1. CO ₂ ガスセンサの出力信号 | 115 |
| 6-4-2. CO ₂ ガスセンサの出力信号のオフセット電圧 | 117 |
| 6-4-3.試作した CO ₂ ガスセンサの特性 | 121 |
| 6-5.結果の検討 | 123 |
| 6-5-1. CO ₂ ガスセンサの構成による検出性能の比較 | 123 |
| 6-5-2. CO ₂ ガス濃度に対する出力電圧の検討 | 125 |
| 6-5-3. CO ₂ ガスセンサ出力電圧のチョッピング周波数依存性 | 127 |
| 6-5-4. CO ₂ ガスセンサ出力信号の赤外線源の温度依存性 | 129 |
| 6-6.赤外線吸収方式 CO ₂ ガスセンサの試作及び評価のまとめ | 131 |
| 参考文献 | 132 |
| | |
| 第7章 結論 | 133 |
| | |
| 謝辞 | 137 |
| | |
| 研究業績 | 138 |

略号一覧

| | |
|-------|--|
| IPCC | Intergovernment Panel on Climate Change |
| EDX | Energy Dispersive X-ray Analysis |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| XRD | X-ray diffraction |
| MOCVD | Metal Organic Chemical Vapour Deposition |
| BPF | Band Pass Filter |
| NEP | Noise equivalent power |
| PLZT | $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ |
| PT | PbTiO_3 |
| PZT | $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ |
| TGS | Triglycin Sulphate |

物理記号一覧

I. 一般的な物理量

| | | | |
|--------------|---------|------------------------|--|
| c_0 | 光速 | 2.99×10^8 | $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ |
| h | プランク定数 | 6.62×10^{-34} | $[\text{J} \cdot \text{s}]$ |
| k | ボルツマン定数 | 1.38×10^{-23} | $[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$ |
| ϵ_0 | 真空の誘電率 | 8.85×10^{-12} | $[\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]$ |
| C | 静電容量 | | $[\text{pF}]$ |
| C_S | 素子容量 | | $[\text{pF}]$ |
| C_V | 定容比熱 | | $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ |
| E | 電界強度 | | $[\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}]$ |
| ϵ_r | 比誘電率 | | |
| G | 熱伝導率 | | $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ |
| n | 屈折率 | | |
| n_0 | 空気の屈折率 | | |
| T | 温度 | | $[\text{K}]$ |
| λ | 光波長 | | $[\mu\text{m}]$ |

II. 赤外線に関する物理量

| | | | |
|-------------|------------|--------------------|--|
| C_1 | 第一放射定数 | 3.74×10^4 | $[\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^4]$ |
| C_2 | 第二放射定数 | 1.43×10^4 | $[\mu\text{m} \cdot \text{K}]$ |
| I | 透過赤外線の強度 | | $[\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
| I_0 | 入射赤外線の強度 | | $[\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
| W_λ | 放射赤外線エネルギー | | $[\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}]$ |
| ω | 赤外線の変調周波数 | | $[\text{Hz}]$ |

III. 焦電センサに関する物理量

| | | | |
|-------|----------|--|---|
| A | 焦電体の断面積 | | $[\text{cm}^2]$ |
| P | 焦電係数 | | $[\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$ |
| P_S | 焦電体の自発分極 | | $[\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |

| | | |
|----------|----------------------|---|
| D^* | 検出能力 | $[\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}]$ |
| NEP | 雑音等価入力 | $[\mu \text{W}]$ |
| R_v | 電圧感度 | $[\text{mV} \cdot \mu \text{W}^{-1}]$ |
| R | 素子抵抗とアンプ系の入力抵抗との合成抵抗 | $[\Omega]$ |
| V_D | $\tan \delta$ 雑音 | $[\text{V} \cdot \text{Hz}^{1/2}]$ |
| V_R | 入力抵抗雑音 | $[\text{V} \cdot \text{Hz}^{1/2}]$ |
| η | 入射面の照射率 | |
| τ_E | 電気時定数 | $[\text{s}^{-1}]$ |
| τ_T | 熱時定数 | $[\text{s}^{-1}]$ |

IV. 電気光学シャッタに関する物理量

| | | |
|------------------|----------|------------------------------------|
| l_{eff} | 有効光路長 | $[\text{cm}]$ |
| n_s | 基板材料の屈折率 | |
| R | 2次電気光学定数 | $[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2}]$ |
| $V_{\lambda/2}$ | 半波長電圧 | $[\text{V}]$ |

V. CO₂ ガスセンサに関する物理量

| | | |
|-------------|--------------------------|--|
| c | ガス濃度 | $[\text{ppm}]$ |
| l | 吸収光路長 | $[\text{cm}]$ |
| μ | 吸収係数 | $[\text{ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ |
| $\mu_{3.9}$ | 3.9 μm での吸収係数 | $[\text{ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ |
| $\mu_{4.3}$ | 4.3 μm での吸収係数 | $[\text{ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ |

第 1 章 序論

1-1. 本研究の背景

近年、エネルギーの大量消費に伴う地球環境の悪化が問題となっている。この問題の大きな要因と考えられているものは、化石燃料の大量消費である。化石燃料の燃焼等の結果、大気中に排出される二酸化炭素（CO₂）や硫黄酸化物（SO_x）、窒素酸化物（NO_x）等が、地球の温室効果による地上の温暖化や酸性雨による生態系の変化といった我々の生活環境に深刻な影響をもたらすことが予想されている。

一般に、地球環境問題は次のように定義される。[1]

- (1) 被害や影響がひとつの国内にとどまらず、国境を越えて地球規模にまで広がる環境問題
- (2) 先進国等の国際的な規模の援助を必要とする開発途上国の環境問題

地球の温暖化は、化石燃料の燃焼等により排出される二酸化炭素（炭酸ガス）等の温室効果ガス（二酸化炭素の他、フロン、メタン、亜酸化窒素、その他）の大気中の濃度上昇により生じる。1995 年 12 月に発表された IPCC（気候に関する政府間パネル）の報告によると、温室効果ガスを抑制しないで、このまま放置すると、30 年後に温室効果ガスの濃度が 2 倍となり、さらに 21 世紀末には 4 倍で地球の温度が約 2℃上昇し、また海面が 21 世紀末には 50cm 程度上昇するという試算が示されている。[1],[2]この結果、人類の生活環境は大きな影響を受けることが予測される。

地球の温暖化を防止するためには CO₂ ガス等の温室効果ガスを放出しないことが必要であり、この対策には次の二つの観点から検討を行う必要がある。

- (1) 化石燃料の秩序ある利用

第1章

(2) 化石燃料以外の温室効果ガスを排出しない代替エネルギー源の開発

これらの対策はすでに世界的に進められているが、CO₂ガスの防止においては次のような問題が残されており、短期間での解決は困難な状況である。

- (1) 産業基盤となるエネルギーの生成過程における主たる反応が問題となるため、CO₂ガスの防止は社会的な影響を及ぼす。
- (2) 石炭や石油等の化石燃料の燃焼によるエネルギーシステムを利用しており、燃焼排ガス中よりCO₂ガスを分離回収するためのエネルギーが発生したエネルギーより大きくなる。
- (3) 炭素と酸素を結合するエネルギーよりもそれを切りはなすエネルギーの方が大きい。
- (4) 植物の光合成によるCO₂ガスの吸収は、現在のCO₂ガスの増加を防止するには至らない。すなわち、自然循環システムの中でのCO₂ガスの制御は困難である。
- (5) 化石燃料の利用は、産業用から民生用に至るまで広範囲である。例えば、日本国内におけるエネルギー消費の内訳 [1] は、産業用が約 1/2、民生用及び運輸用がそれぞれ約 1/4 となっている。

以上のような理由により、図 1-1 に示すような CO₂ガスの濃度上昇を完全に防止することは困難であり [2]-[4]、化石燃料の秩序ある利用のためには CO₂ガスの発生を管理する必要がある。この CO₂ガスの管理には、CO₂ガスの正確な検知、制御、処理等の総合的な検討が必要であり、特に CO₂ガスセンサによるガス濃度の正確な計測が不可欠である。

一方、CO₂ガスセンサは、ビル等の室内空間における空調・換気システムの制御を CO₂ガス濃度の検知によって行う際にも利用されている。CO₂ガスは、CO ガスや浮遊粉塵等とともに室内の空気汚染の状況を判断する目安とされてきた。[5] 室内の空気汚染度は、

第 1 章

空気中の CO₂ ガスの含有率に比例すると考えられており、衛生学上許容される含有率は 1000ppm、継続滞在する場合の含有率は 700ppm とされている。[5] 人間による CO₂ ガスの発生が室内空気汚染の主因となる場合には、現在もこの基準が採用されており、ビル管理基準に用いられている。また、近年、都市においてビルの建設が急増し、それらのビルの殆どでは冷暖房装置や空気の浄化装置による室内空気の管理が行われている。このため、室内の密閉性が高まり、室内における CO₂ ガス濃度の増加や湿度の低下を招いている。

また、農業分野における植物の育成や促進のためには、CO₂ ガス濃度の制御は非常に重要である。ビニルハウスのような閉鎖された環境で農作物が生育する場合、CO₂ ガスの不足が植物の光合成に影響を与え、生育状態が悪くなることが報告されている。[6] この状況は、土壌中の有機物の量やビニルハウスの容積の大小等により大きく異なり、CO₂ ガスセンサによる CO₂ ガス濃度の管理が必要となる。

このように、CO₂ ガスセンサは、現在ではビル等の空調・換気システムや農業用の植物の生育管理システムにおいて利用されているが、今後、このような閉鎖的な空間だけでなく地球規模の CO₂ ガスの濃度上昇という観点からも、CO₂ ガスセンサの社会的要求は益々高まることが考えられる。このため、CO₂ ガスセンサの高感度化、高精度化、高信頼性の達成等が強く望まれている。

CO₂ ガス濃度の測定方法には、後述するように、赤外線吸収法、固体電解質法、検知管法、ガス干渉計法等があるが、精度、安定性及び信頼性の点から、赤外線吸収方式が最も優れている。

第1章

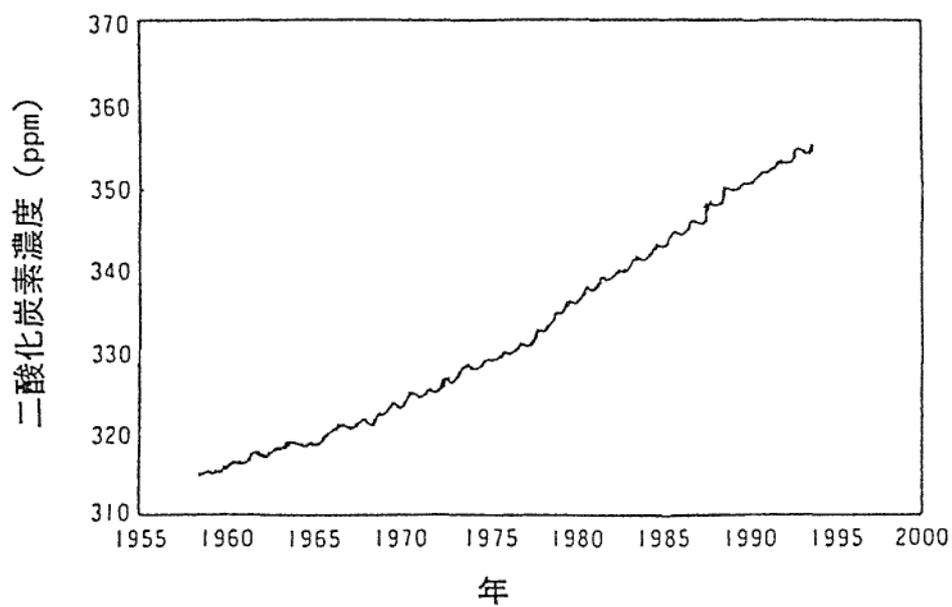


図 1-1 南極点における二酸化炭素濃度の変化

(気象庁「地球温暖化監視レポート」より)

第1章

1-2. 赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおける問題点

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサは、CO₂ ガスが 4.3 μm の波長の赤外線を吸収するという性質を利用したもの[7]で、この吸光量を測定して CO₂ ガス濃度を検知するものである。

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの感受部は各種の赤外線センサ[8]-[10]によって構成される。赤外線センサは、動作原理によって熱形と量子形に大別される。熱形赤外線センサは、熱導伝形、熱起電力形、焦電形に分類され、特に焦電形が他の形に比較して検出感度が一桁以上高く、高性能化及び低コスト化が進んでいる。焦電形赤外線センサは、焦電体に赤外線が入射した場合の温度変化により電荷が発生するという焦電効果を利用した赤外線センサであり、検出感度に波長依存性がないことが実用上の優れた特徴である。一方、量子形赤外線センサは、光導電効果、光起電力効果等を利用した赤外線センサであり、真性形と不純物形に大別される。量子形の場合、検出感度や応答速度は熱形に比較すると優れているが、実用時の検出感度が特定の波長域に限定されたり、雑音を抑えるために液体窒素等による冷却を必要とするなどの欠点があるため汎用性を考えた場合に問題がある。

以上より、CO₂ ガス濃度のモニタとして赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの感受部に使用する赤外線センサは、常温での動作が可能であり熱形においても高感度の検出性能を有する焦電形赤外線センサが最適と考えられる。

焦電効果における応用は、これまでに焦電材料に関する研究[11],[12]をはじめ、検出器への応用やセンサの高感度化に関する研究等[13]-[15]が数多くなされ、焦電効果を利用したセンサの検出感度に対する雑音や周囲温度の変化の関係[16],[17]が論じられた。

しかしながら、実用化されている従来の焦電形赤外線センサの検出感度及び応答速度に対しては、人体検知用等に用途が限定されており、CO₂ 濃度の微小な変化の観測等の CO₂ ガスの定量的な計測に用いるためには、焦電形赤外線センサの検出感度や高速応答性等の性能、並びに検出性能の信頼性の向上が今なお検討されなければならない問題である。

一方、CO₂ ガスセンサの感受部以外に目を向けると、従来の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサは、赤外線光源、ガスセル、メカニカルチョッパ、フィルタ、赤外線センサが主要構

第1章

成要素である。ここで、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの信頼性に大きく影響する構成要素としてメカニカルチョッパが考えられる。メカニカルチョッパにおけるチョッピングの信頼性は、駆動用モーターやバイモルフの機械的な動きに依存しており、さらにこれらの装置による CO₂ ガスセンサの大型化や消費電力が大きいなどの問題の解決が要求されている。

1-3. 本研究の目的

これまでに述べてきた背景から、焦電形赤外線センサを用いた赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサに関して、次の諸点についての研究を進めることにした。

- (1) 赤外線感受部である焦電素子の諸特性（電圧感度、雑音等価入力、応答速度等）の向上
- (2) 赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおける固体シャッタの使用による信頼性の向上
- (3) 狭帯域透過フィルタの改良
- (4) 赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの試作及び評価

(1) については、ダイヤフラム上に薄片化された PZT バルクセラミックを接着した新規の構造を有する焦電形赤外線センサを提案し、その試作及び評価を行い、その有効性を検討することとした。特に、赤外線感受部の高性能化に関して重要となる電圧感度、雑音等価入力、応答速度の諸特性を明らかにすることとした。

(2) については、焦電素子を赤外線感受部とした赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおいて不可欠である光シャッタとして、PLZT 偏光面回転素子を用いた電気光学的方法による完全固体式光学シャッタの検討を行うこととした。また、駆動電圧の低減を目的として、PLZT 偏光面回転素子の構造について検討することとした。

(3) については、特定の吸光波長を選択的に透過する狭帯域透過フィルタの検討を行うこととした。従来、このフィルタの基板材にはサファイアが用いられていたが、高価な上、機械的強度に問題があった。そこで、PLZT を基板とした中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタを設計、試作し、その有効性について検討することとした。

(4) については、(1)、(2) 及び (3) で得られた各構成要素を用いて、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサを試作し、従来の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサと比較した場合の総合的な評価を行うこととした。

第 1 章

1-4. 本研究の概要

第 1 章は序論であり、本研究の背景及び目的について述べた。

第 2 章では、本研究に関連する基本的事項として、種々の CO₂ ガスセンサ、赤外線吸収方式ガスセンサについて解説を加えた。

第 3 章では、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおける赤外線感受素子である焦電形赤外線センサについて動作原理を考察し、その高精度化を目的として PZT セラミックを用いたバルク薄片タイプ焦電形赤外線センサを提案した。この赤外線センサの製作及び特性評価を行い、電圧感度や応答速度が向上することを示した。

第 4 章では、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおいて、従来用いられていたメカニカルチョッパの代替として、PLZT 偏光面回転素子を用いた電気光学シャッタを用いることを提案した。PLZT 偏光面回転素子の電極を埋め込み型にすることにより、PLZT 偏光素子の中赤外線領域 (4.3 μm) で用いるときに課題であった駆動電圧を低減できることを示した。

第 5 章では、中赤外線領域のバンドパスフィルタとして用いられる多層膜フィルタの試作及び評価を行い、多層膜フィルタが中赤外線領域における狭帯域透過フィルタとして有効であることを示した。また、PLZT 透明セラミック基板が従来のサファイア基板に代えて使用できることを示した。

第 6 章では、本研究で提案した新規の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサを試作し、従来の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサとの比較による有効性を示した。

第 7 章では、本研究で得られた実験結果及びその検討のまとめを行った。

第 1 章

参考文献

- [1] 犬飼英吉：エネルギーと地球環境, 丸善, pp.17-35, 1997
- [2] 松下和夫：「地球温暖化防止のために」, 言論春秋, 中外ニュース社, pp3-38, 1997
- [3] 通商産業省資源エネルギー庁：エネルギー未来からの警鐘, 通商産業調査会出版部, pp.13-14, 1997
- [4] レスター・R・ブラウン：地球白書, ダイヤモンド社, pp.4-5, 1997
- [5] 金子ふさ：「空調ビルの空気性状と問題点」, 生活衛生, 19-5, pp.153-159, 1975
- [6] 加藤紘一：「ビニルハウス内の炭酸ガス環境」, 高知県農林技術研究所報告, 第 20 号, pp.11-22, 1988
- [7] H. Hackforth：赤外線工学, 近代科学社, pp.62-65, 1963
- [8] 松井邦彦：センサ応用回路の設計製作, CQ 出版, pp.107-111, 1990
- [9] 赤外線技術研究会編：赤外線工学, オーム社, pp.115-153, 1991
- [10] Richard D. Hudson, JR : Infrared System Engineering, Stanley S. Ballard (John Wiley & Sons, New York) 1 st ed. Chap.7, pp.264-303, 1969
- [11] S. T. Liu and D. Long : "Pyroelectric detectors and materials ", proceedings of the IEEE, Vol. 66, No.1, pp.14-26, 1978
- [12] S. G. Porter : " A brief guide to pyroelectric detectors ", Ferroelectrics, Vol.33, pp.193-206, 1981
- [13] R.L.Peterson, G.W.Day, P.M.Gruzensky and R.J.Phelan Jr. : " Analysis of response of pyroelectric optical detectors ", J. of Appl. Physics, Vol.45, No.8, pp.3296-3303, 1974
- [14] A. van der Ziel and S. T. Liu : " Diffusion theory of the response of pyroelectric detectors ", J. of Appl. Physics, Vol.43, No.10, pp.4260-4261, 1972
- [15] A. van der Ziel : " Pyroelectric response and D^* of thin pyroelectric films on a substrate ", J. of Appl. Physics, Vol.44, No.2, pp.546-549, 1973

第 1 章

- [16] M. Simhony and A. Shaulov : " Measurement of the pyroelectric coefficient and permittivity from the pyroelectric response to step radiation signals in ferroelectrics ", Appl. Phys. Lett., Vol.21, No.8, pp.375-377, 1972
- [17] 石垣武夫, 中村邦雄, 山香英三 : 「TO-5 形赤外線検出器」, National Technical Report, Vol.24, No.3, pp.453-460, 1978

第2章 CO₂ガスセンサの動作原理

2-1. 種々のCO₂ガスセンサの動作原理とその特徴

前章で述べたように、CO₂ガスは物の燃焼や人の呼吸作用によって発生し、そのモニタあるいは検知はビル管理や農作物の管理等、幅広い分野で望まれている。CO₂ガス自体の毒性が問題となるような著しい高濃度状態は一般の環境では存在しないが、CO₂ガス濃度は室内の総合的な空気汚染状況を端的に示すものと考えられており、空気汚染の指標として重要である。

CO₂ガス濃度の測定方法としては、表 2-1 に示すように、赤外線吸収法、検知管法、ガス干渉計法、固体電解質法等がある。以下に種々の CO₂ガスセンサの動作原理とその特徴を述べる。

(1) 赤外線吸収法[1]-[3]

図 2-1 は、赤外線吸収法による CO₂ガスセンサの原理的構成を示す。赤外線吸収法は、CO₂ガスの分子構造に関係する特定の赤外領域の光線を吸収する性質と、一方、空気の主成分である N₂、O₂ などにはその波長領域では吸収がない性質を利用して、空気中の CO₂濃度を測定する方法である。通常赤外線吸収方式 CO₂ガスセンサでは、CO₂ガスが 4.3 μm の波長の赤外線を吸収する性質を利用し、この吸光量を測定して CO₂ガス濃度を測定するものである。この方法は、高精度かつ連続的な自動測定が可能である。従来この原理による赤外線分析器は、被測定用の空気が一定の物理的条件に調整され、分析部のセルに導入され、CO₂濃度が検出される。

較正用ガスは、ゼロガスとして N₂、スパンガスとして濃度既知の CO₂ガスと N₂ガスとの混合ガスを用いる。較正は、測定の前後に実施される。

また、近年、CO₂ガス濃度測定用として、小形のポータブルタイプが普及しつつある。

第2章

表 2-1 種々の CO₂ ガス分析法の原理と特徴

| 方 法 | 原 理 | 特 徴 |
|--------|--|--------------------------------|
| 赤外線吸収法 | CO ₂ ガスが特定の波長領域の光を吸収する性質を利用 | 高感度、高応答速度 |
| 検知管法 | 検知剤と CO ₂ ガスとの化学反応を利用 | 特別な準備やサンプリング後の分析が不要 |
| ガス干渉計法 | 光の速度が通過する物質の屈折率に反比例することを利用 | 視覚的な測定と自動測定がある |
| 固体電解質法 | イオン導電性セラミックスで構成した電池の起電力が CO ₂ ガス濃度の関数となることを利用 | 小型、安価である ガス識別能、耐湿性、寿命に問題がある |

第2章

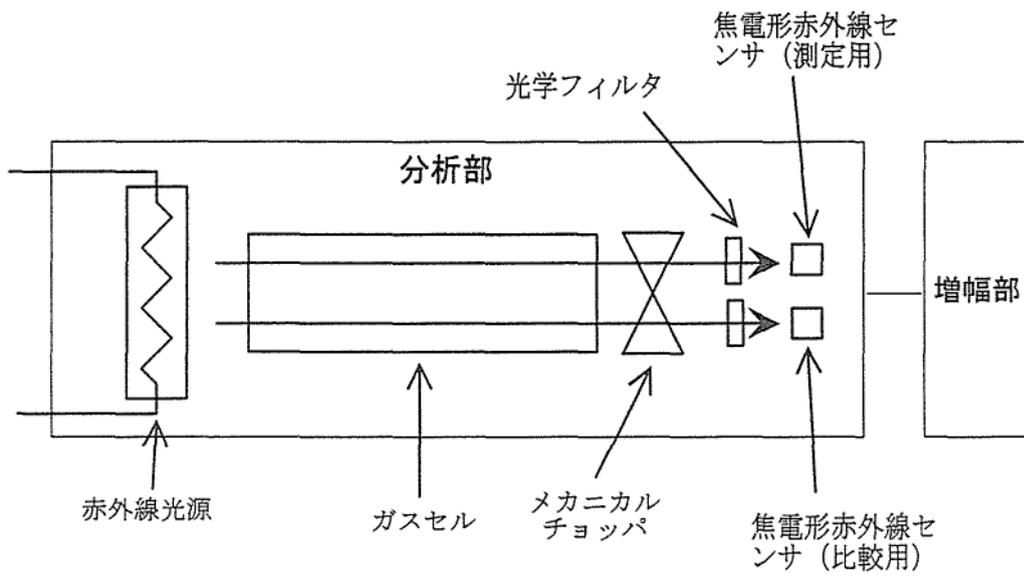


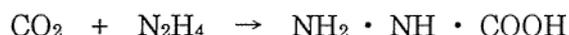
図 2-1 赤外線吸収方式によるガスの検知の一般的な構成

第 2 章

(2) 検知管法[2]

図 2-2 は、検知管法で用いられる検知管及び吸引ポンプを示す。この方法は、空気中のガス濃度を簡単に測定する方法として開発されたもので、測定前の特別な準備やサンプリング後の分析が不要である。測定対象とする CO₂ ガスと反応して着色する検知剤を充填した検知管の一方から真空ポンプを用いて一定量の試料空気を吸引し、着色の度合や長さによってガス濃度を決定する。

CO₂ ガスの検知には、ヒドラジンが検知剤として用いられ、次の化学反応を生じる。



(3) ガス干渉計法[2],[4],[5]

図 2-3 は、干渉計の原理的構造を示す。この方法では、光の速度が通過する物質の屈折率に反比例することを利用して、1本の光線を2分し、それぞれ屈折率の異なるガス中を通過した後、再び合流させると干渉縞を生じる現象を利用して、干渉縞の移動量から CO₂ ガス濃度を検知することができる。その移動量の計測を視覚的に測定するものと、自動測定のものがある。室内環境測定用として、濃度範囲 0~2500 ppm の自動計測器がある。

(4) 固体電解質法[4]

図 2-4 は、固体電解質法の原理を示す。この方法は、イオン導電性セラミックで構成した電池の起電力が CO₂ ガス濃度の関数となることを利用する方式である。一部でフィールドテストがされているが、実用上の課題が多く、現在も開発途上である。固体電解質方式の利点は、小型化が容易であり、安価、ディスプレイな用途に適用が可能ということである。一方、ガス識別能が悪い、耐湿性が悪い、経時的特性変化、短寿命等の課題が残されている。

第2章

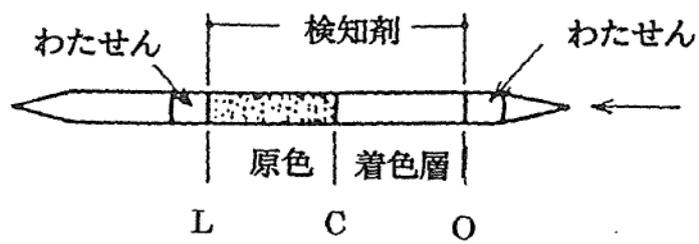
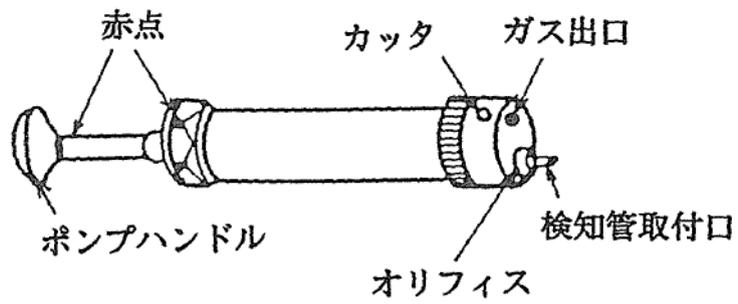


図 2-2 検知管法に用いられる検知管及び吸引ポンプ

第2章

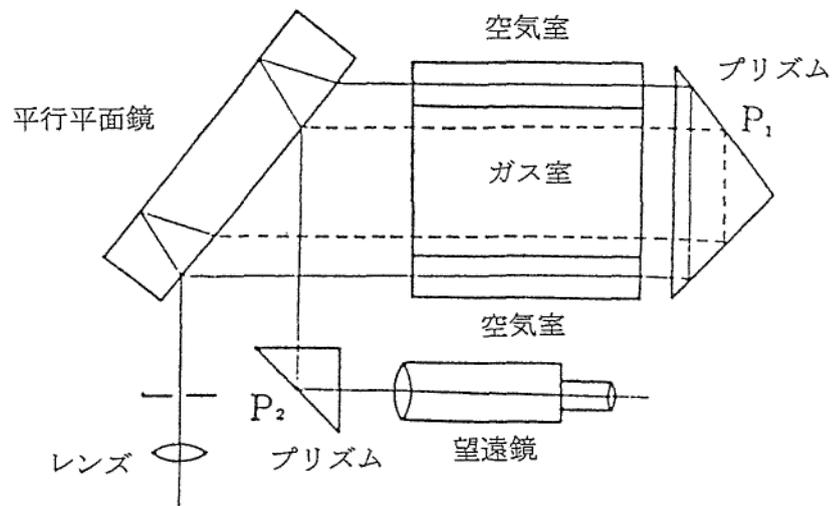


図 2-3 ガス干渉計の原理的構造

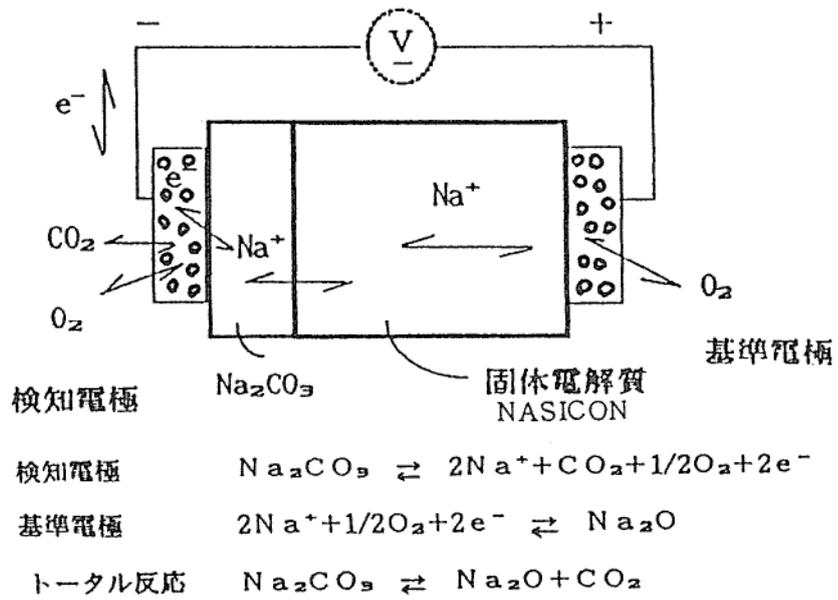


図 2-4 固体電解質方式の構成

2-2. 赤外線吸収方式ガスセンサ

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサは、ガス固有の吸収線での吸光量を測定することにより、その濃度を測定する。図 2-5 は、赤外線ガスセンサの構造を示す。CO₂ ガスの場合、CO₂ の分子結合の振動エネルギーに相当する 4.3 μm にピークを有する赤外線吸収が通常測定され、赤外線吸収形の CO₂ ガスのモニタは、赤外線光源、ガスセル、メカニカルチョッパ、ガスに固有の吸収波長を選択的に通過する狭帯域バンドパスフィルタ及び赤外線センサによって構成される。図中の光源より放射された赤外線はチョッパにより一定周期の断続的な光となり、測定用光学フィルタ又は比較用光学フィルタを通じて赤外線センサに入射する。また、セルの長さは、測定精度に影響を与える。赤外線吸収方式においては、被測定物のガス濃度と出力の関係は非線形となる。ここで一定の測定範囲に対してセル長を短くすると、近似的に線形性を得ることができるため測定精度が向上する。しかし、検出器の出力が低下するため低濃度測定には適さない。

図 2-6 は、CO₂、CO、NO 及び SO₂ の赤外線吸収領域を示す。これらは、1 μm から 15 μm 程度の赤外線領域に固有の吸収スペクトルを持つ。赤外線吸収の強さは、ガスの種類や濃度、赤外線透過長をパラメータとした関数で表され、ランベルト・ベールの法則として知られ、次式によって表される。[1]

$$I = I_0 e^{-\mu c l} \quad (2-1)$$

ここで、 I [W/cm²] は透過赤外線の強さ、 I_0 [W/cm²] は入射赤外線の強さ、 μ [ppm⁻¹・cm⁻¹] は吸光係数、 c [ppm] はガス濃度、 l [cm] は吸収光路長である。

赤外線ガスセンサは、ガスの固有の性質を利用するものなので、原理的には赤外線領域に吸収スペクトルをもつガスであれば全てのガスの測定が可能である。赤外線吸収方式によるガス検知の利点には以下のようなものがある。

- (1) 他のガスに対して反応性がなく、安定性がよい

第 2 章

- (2) 連続測定が可能であり、ガス濃度をリアルタイムにとらえることができる。
- (3) ppm のオーダーから 100%までの広い測定範囲を持つ。理論的には、微少濃度から飽和域まで赤外エネルギー量として測定できる。
- (4) 保守が容易である。機械的可動部がなく、湿度や温度など外的環境の影響が少ない。

第2章

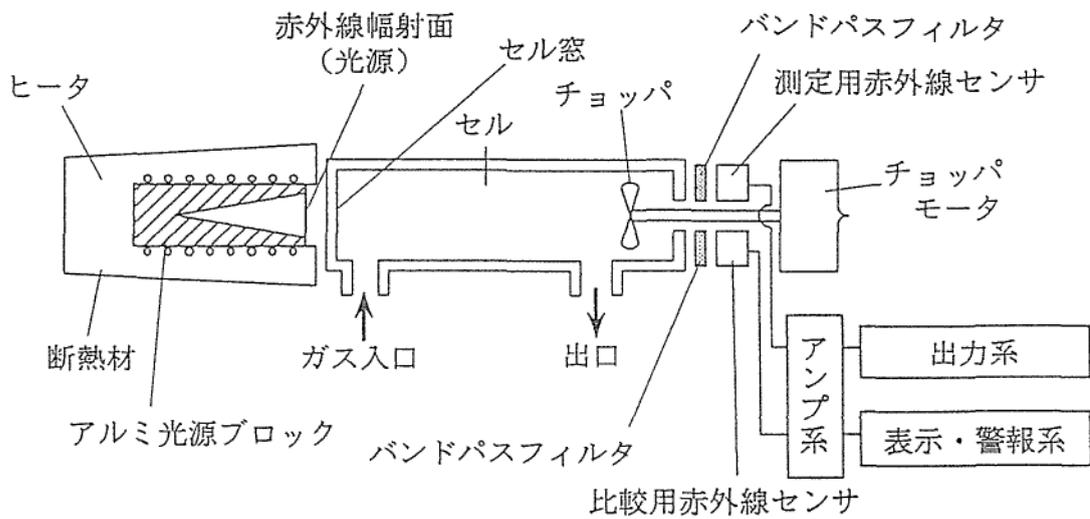


図 2-5 赤外線吸収方式ガスセンサの構成例

第2章

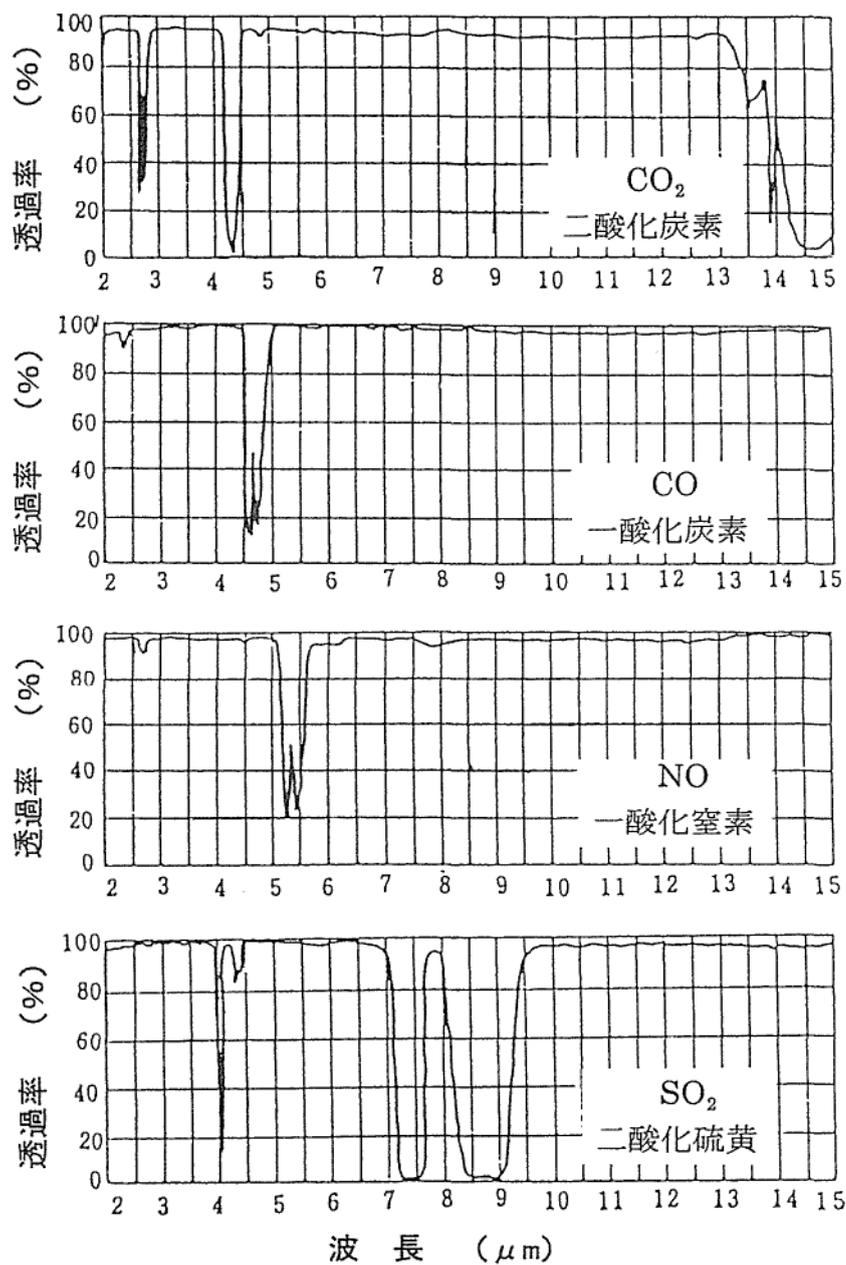


図 2-6 CO_2 、 CO 、 NO 及び SO_2 の赤外線吸収領域

第 2 章

参考文献

- [1] 中野昌芳、宇野正裕：「赤外線ガス分析計」，計測技術増刊号, pp.128-135
- [2] 落合総一郎：「室内環境の測定」，設備と管理, pp81-86, 1989
- [3] 姫野侑司：「室内設備用ガス濃度計」，建築設備と配管工事, pp.62-64, 1987
- [4] 精機学会、計測自動制御学会：「光干渉による方法」，工業測定便覧, pp.776-777, 1954
- [5] 西野治：「光波干渉式成分計」，工業電子計測, コロナ社, pp.168-169, 1965

第3章 焦電形赤外線感受素子の高感度化

3-1. 本章の目的

焦電形赤外線センサは、高感度、低価格の特徴を生かし、多方面での普及が進んでいる。代表的な例として人体検知用センサへの応用が実用化されており、防犯や自動ドア、ライトスイッチ等へ利用されている。また、赤外線吸収方式のガス濃度検知用センサとして広く一般に普及している。[1]-[3]

赤外線検出素子を大別すると量子形と熱形がある。量子形は照射光のフォトンエネルギーにより励起される電子によって生じる導電率の変化や光起電力の発生により検知する検出素子であり、熱形は照射光のフォトンエネルギー吸収によって生じる温度変化を利用する素子である。

量子形は高感度で高応答速度であるが、感度に波長依存性があり、長波長の赤外領域での光検出に際しては暗い状態での熱による電子の励起を抑制するために素子を極低温に冷却しなければならない。一方、熱形の素子では検出能は量子形に比べて小さい。

焦電形赤外線センサは、熱形素子に属するが他の熱形素子に比べると検出能は大きい。現在の焦電センサの感度及び応答速度は、人体検知用やガス濃度検知用に限定されており、赤外線イメージセンシングや炎の揺らぎの検知などさらなる用途の拡大のためには高感度、高速応答性等の性能向上が必要である。[4]

本章では、上述のような焦電センサにおける問題点を解決することを目的として、バルクセラミックの技術と薄膜の焦電センサで用いられている SiO_2 ダイアフラムの技術とを融合した新構造の焦電センサであるバルク薄片タイプ焦電センサを提案し、その製作技術の検討及び試作したセンサの特性を評価した結果について述べる。

3-2. 焦電形赤外線センサの動作原理

絶対温度以上の物体からは、その温度に応じた様々な波長の赤外線が放射されている。物体の温度と放射赤外線エネルギーの波長分布との関係は、次式に示すプランクの法則で表される。[5]

$$W_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} [\exp(C_2 / \lambda T) - 1]^{-1} \quad [\text{w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}] \quad (3-1)$$

$$C_1 = 3.7415 \times 10^4 \quad [\text{w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^4]$$

$$C_2 = 1.43879 \times 10^4 \quad [\mu\text{m} \cdot \text{K}]$$

いくつかの温度における黒体の単色放射発散度と波長の関係を図 3-1 に示す。(3-1)式において、エネルギー分布は特定波長にピーク (λ_m) をもち、次式のウイーンの法則により決定される。

$$\lambda_m \cdot T = a \quad (3-2)$$

$$a = 2897.8 \quad [\mu\text{m} \cdot \text{K}]$$

また、物体から放射される全エネルギーは、(3-1)式的全波長域にわたる積分により得られ、次式のステファン-ボルツマンの法則で示される。

$$W = \eta \sigma T^4 \quad [\text{w} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3-3)$$

$$\sigma = 5.6697 \times 10^{-12} \quad [\text{w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}]$$

η は、物体の放射率である。(3-2)式により、黒体の温度が 300K のとき赤外線のエネルギーは $10 \mu\text{m}$ 付近にピークをもつことがわかる。また、(3-3)式に示すように物体の温度の 4 乗と放射エネルギーとの間に比例関係がある。

第3章

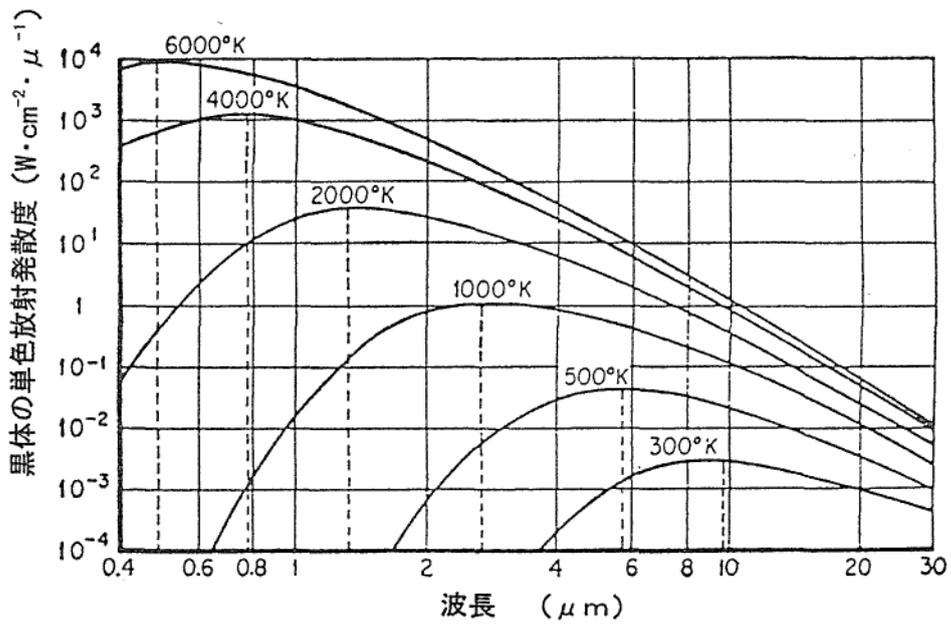


図 3-1 波長に対する黒体の単色放射発散度

第3章

図 3-2 は、赤外線センサ及びその他のセンサの使用波長範囲を示す。これより、人間の視覚感度は光全体の範囲においては非常に狭く、人間の視覚により識別できない赤外線の範囲が非常に広いことがわかる。このため、種々の赤外線センサが開発・実用化されている。

赤外線センサとは、赤外領域である $0.78\mu\text{m}$ から $1000\mu\text{m}$ までの光を感知あるいは検知するセンサである。赤外線センサを動作原理によって分類すると、熱形と量子形に大別される。熱形赤外線センサの検出原理は、熱導伝形、熱起電力形、焦電形に分類されるが、焦電形は他の形に比較して検出感度が一桁以上高く高性能化及び低コスト化が実現されている。焦電形赤外線センサは、焦電効果を利用した赤外線センサで、検出感度に波長依存性がないことが特徴である。一方、量子形赤外線センサは、光導電効果、光起電力効果等を利用した赤外線センサであり、感度が高いことや応答速度が早いことが利点であるが使用時には冷却を必要とする欠点もある。表 3-1 に各種赤外線センサの分類を示す。

本研究において用いた赤外線センサは、熱形赤外線センサであり焦電効果を利用したものである。焦電効果とは、赤外線が入射するとその熱エネルギーを吸収して、内部に自発分極を起し、そのわずかな温度変化に比例して表面に電荷が誘起される現象である。図 3-3 は、強誘電性材料における自発分極の温度依存性を示す。焦電形赤外線センサを構成するためには、以下のような特性が要求される。

- (1) 温度変化に対する自発分極変化の割合である焦電係数が大きい。
- (2) 比熱が小さい。
- (3) 比誘電率が小さい。
- (4) 雑音の主要因である誘電損失が小さい。
- (5) 自発分極の消失する温度であるキュリ一点が使用温度範囲外にある。
- (6) 薄片化が必要であるため、加工性が良い。

上記の特性から、PZT($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系の多結晶体)や PT(PbTiO_3 系の多結晶体)

第3章

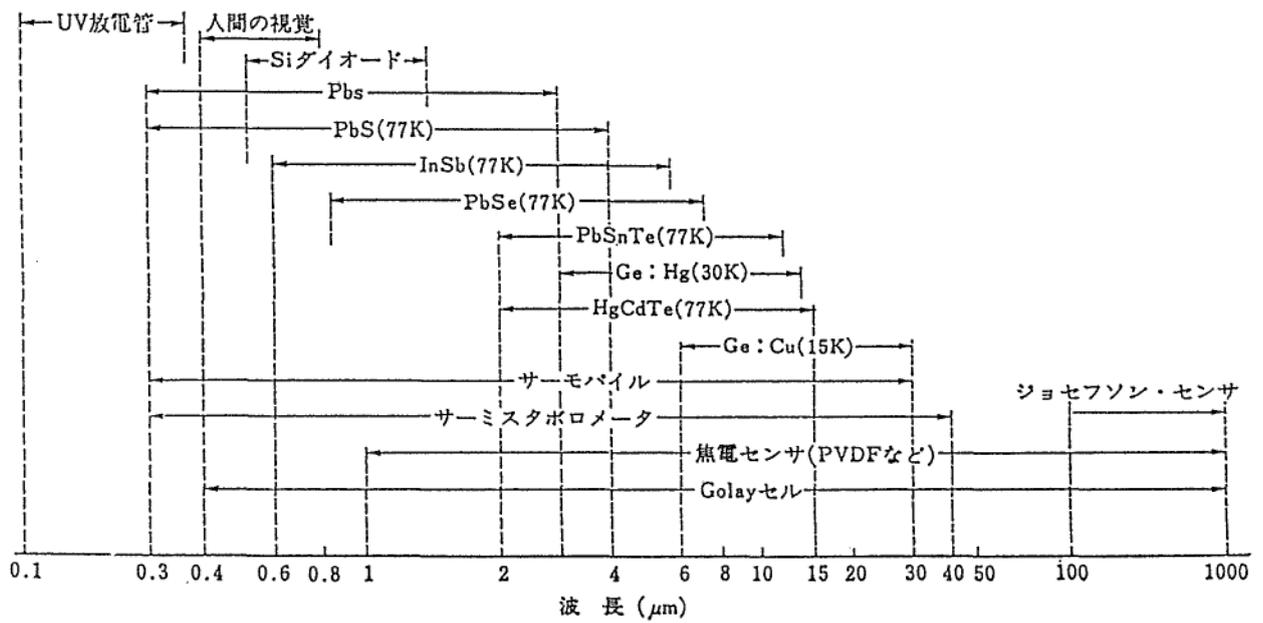


図 3-2 赤外線センサ及びその他のセンサの使用波長範囲

第3章

表 3-1 各種赤外線センサの分類

| 種 類 | 動作原理 | 材 料 | 感度 | 応答速度 | 使用波長依存性 |
|----------------|--------|---|----|------|---------|
| 熱形赤外線 セ ン サ | 熱導電効果 | サーミスタポロメータ | 低い | 遅い | なし |
| | 熱起電力効果 | サーモパイル | | | |
| | 焦電効果 | TGS, PZT, チタン酸鉛 (PbTiO ₃) | | | |
| 量子形赤外 線 センサ | 光導電効果 | 硫化鉛 (PbS), セレン化鉛 (PbSe), テルル化カドミウム 水銀 (HgCdTe), ゲルマニウ ム:金 (Ge: Au), ゲルマニウ ム:水銀 (Ge: Hg) | 高い | 速い | あり |
| | 光起電力効果 | ヒ化インジウム (InAs), アン チモン化インジウム (InSb), テ ルル化スズ鉛 (PbSnTe), テル ル化カドミウム水銀 (HgCdTe) | | | |

第3章

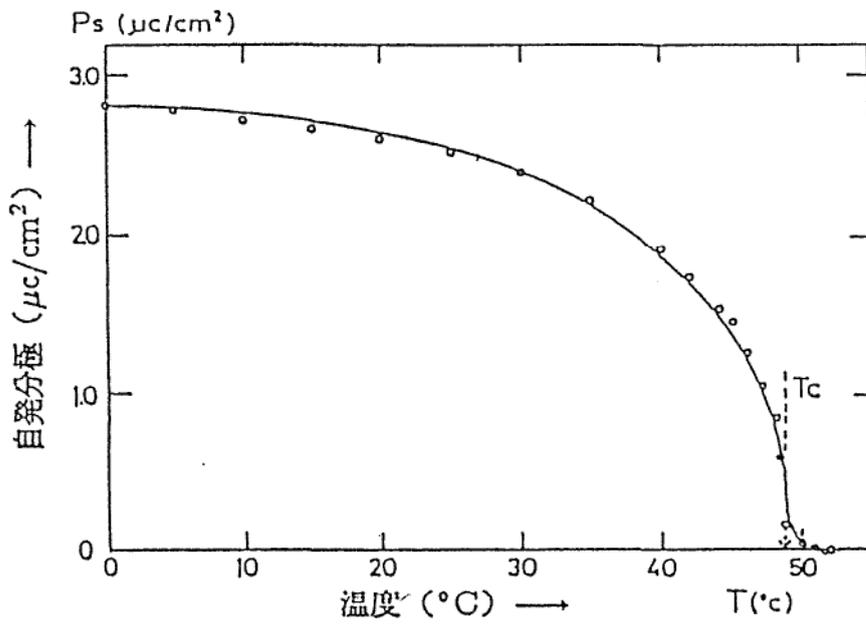


図 3-3 強誘電材料における自発分極の温度依存性

第3章

等の強誘電性セラミックが焦電形赤外線センサ用材料として最適である。

図 3-4 は、焦電効果の原理を示す。焦電素子の温度を $T(K)$ から $(T + \Delta T)$ に変化させると、素子内部の自発分極の大きさが変化する。このとき、表面電荷は温度変化に十分対応ができないため、素子の表面では自発分極の変化量に対応する電荷を短時間だけ観測することができる。これが焦電効果であり、特に自発分極の温度係数は焦電係数と呼ばれる。

図 3-5 は、焦電素子の出力を外部に取り出すための方法を示す。焦電体板の両面に電極を蒸着し、電極間を負荷で接続することで出力が検出される。一般に、焦電体の負荷抵抗には $10^{10} \sim 10^{11} \Omega$ の高抵抗を用いるため、FET によりインピーダンスを変換させる。図 3-6 (a) に、等価回路を示す。ここで、 C_p は焦電体の静電容量、 R_p は焦電体の固有抵抗及び負荷抵抗の並列値、 C_A は浮遊容量と FET の入力容量の和、 R_A は FET の入力抵抗である。一般には、 $R \approx R_p \ll R_A$ 、 $C \approx C_p \ll C_A$ として図 3-6 (b) に示すように簡略化できる。

ここで、焦電電流 i_p は、次式で表される。

$$i_p = A (dP_s / dt) = A P (dT / dt) \quad (3-4)$$

ただし、 $A [\text{cm}^2]$ は焦電体の断面積、 $T [\text{K}]$ は温度、 $P_s [\text{C}/\text{cm}^2]$ は焦電体の自発分極である。

また、焦電係数 P は次式のようにになる。

$$P = dP_s / dT \quad (3-5)$$

焦電係数 $P [\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$ は、温度の変化に体する自発分極の変化量を表し、 P が大きいと赤外線吸収により生じる温度変化を電気信号に変換する効率が大きい。

また、焦電形赤外線センサの電圧感度 R_V は、入射赤外線エネルギーに対するセンサの出力電圧の比で表され、次式のようにになる。

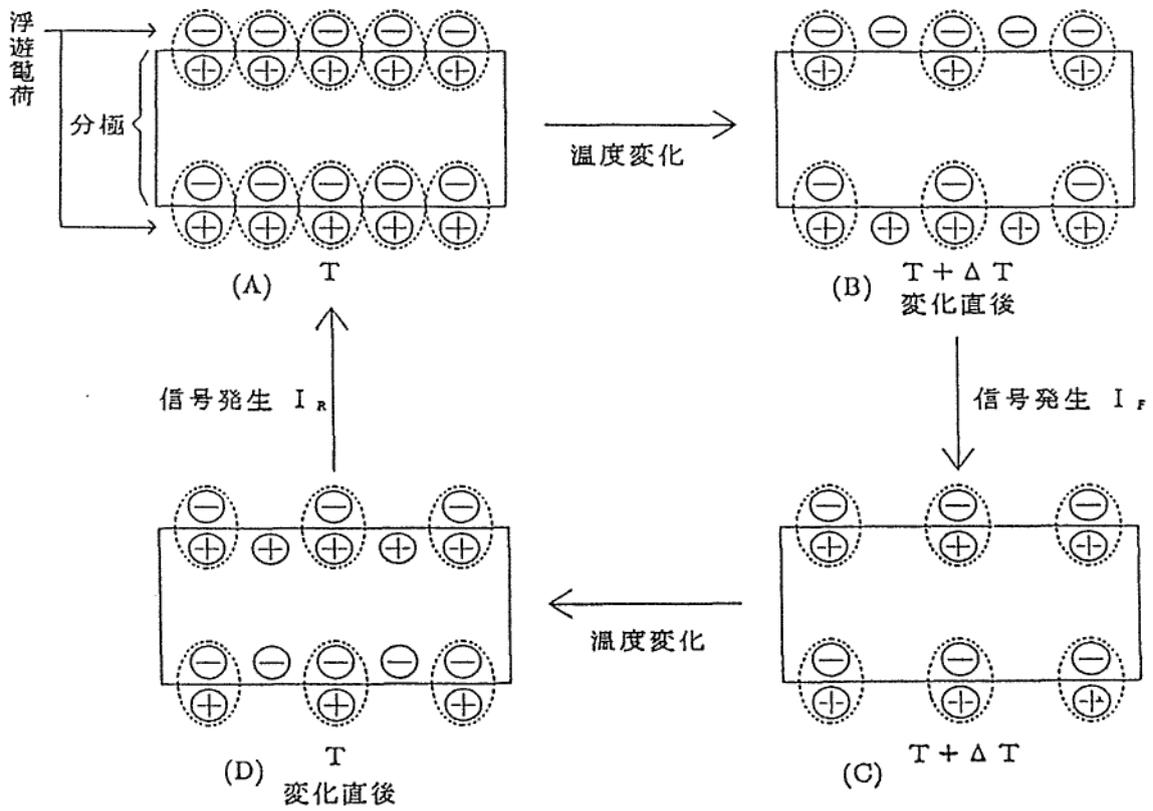


図 3-4 焦電効果の原理

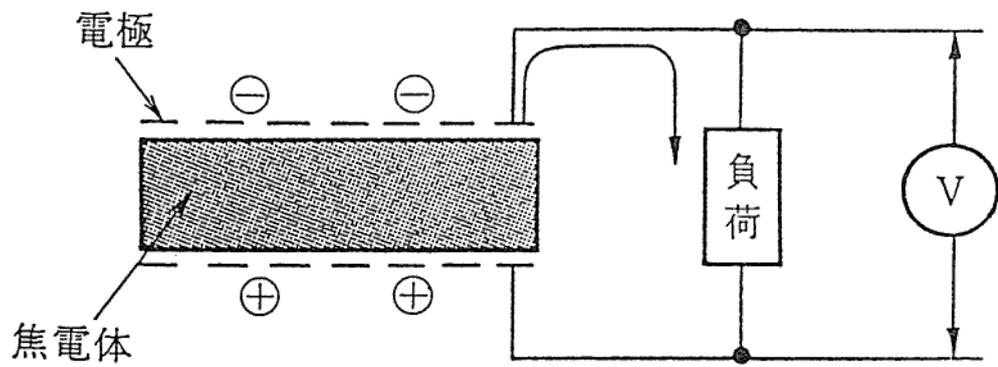


図 3-5 焦電素子の出力の検出方法

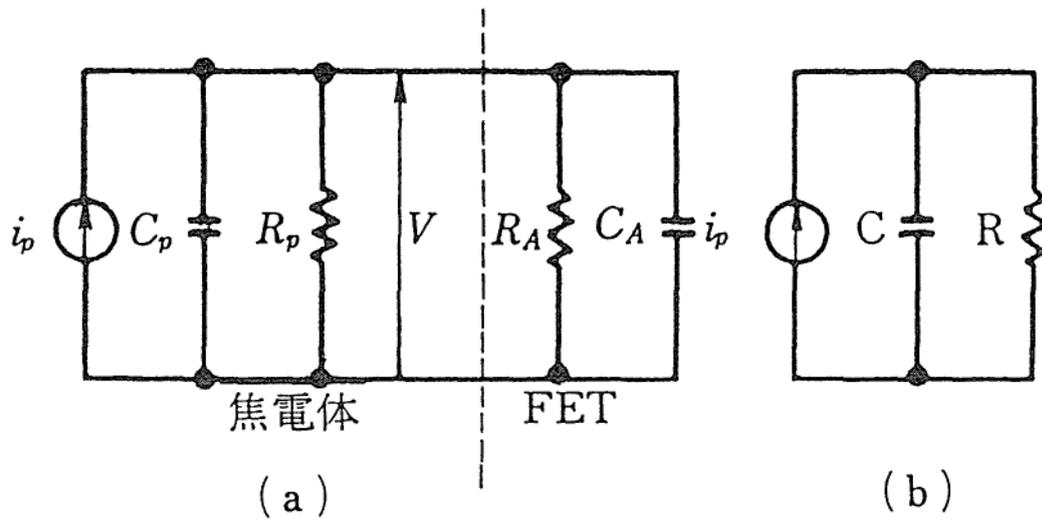


図 3-6 焦電素子による赤外線検出の等価回路

第3章

$$R_V = \eta (\omega P A R / G) (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2} (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{-1/2} \quad [\text{mV}/\mu\text{W}] \quad (3-6)$$

ここで、 η は入射面の照射率、 ω [Hz]は赤外線の変調周波数、 A [cm^2]は受光面積、 G [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]は熱伝導率、 τ_E は電気時定数 ($\tau_E = 1 / CR$)、 τ_T は熱時定数である。

一方、センサ出力信号がセンサの内部雑音と等しくなるようなセンサ入力を雑音等価入力 (noise equivalent power : NEP) という。センサの雑音出力電圧を V_N 、帯域幅を Δf として、雑音等価入力 NEP は次式で表される。

$$\text{NEP} = V_N / (\Delta f^{1/2} R_V) \quad [\mu\text{W}] \quad (3-7)$$

センサの感度が良ければ NEP は小さくなるので、この逆数を取り、これを検出率という。検出率は波長、センサの温度、チョッピング周波数、センサのバイアス電圧、センサ面積、センサの特性を測定する受信増幅器の周波数帯域幅により出力波形が異なるので、これらを指示しなければ、センサの感度の比較はできない。特に、センサの面積 A を 1 cm^2 、帯域幅 Δf を 1 Hz としたときの検出率を D^* で表す。この検出能力 D^* は、次式で示される。

$$D^* = [R_V (\Delta f \cdot A)] / V_N \quad [\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}] \quad (3-8)$$

(3-8)式より、電圧感度と検出能に関する焦電体の性能指数 F_V 及び F_D は、次式のようになる。

$$F_V = P / C_V \varepsilon_r \quad (3-9)$$

$$F_D = P / C_V (\varepsilon_r \tan \delta)^{1/2} \quad (3-10)$$

第3章

(3-9) 式及び (3-10) 式から、焦電体材料として、焦電係数 $P[\text{C}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{K}^{-1}]$ が大きく定容比熱 $C_V[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ 、比誘電率 ϵ_r 及び $\tan \delta$ が小さいことが望ましい。

3-3. 焦電形赤外線センサの素子構造の比較

焦電形センサの動作原理は、赤外線が赤外線感受部である焦電体セラミックに入射すると感受部の温度が変化し、この温度変化に応じて感受部に電荷が発生する現象である焦電効果を利用し、赤外線検知を行う。従って、感受部の熱容量の低減は、感受部の温度変化量の増大と温度変化速度の改善につながり、さらにセンサの高感度化と応答速度の改善が期待できる。

現在、実用化されている焦電センサでは、 $100\mu\text{m}$ 厚程度のバルク PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) セラミックより構成される赤外線感受部が一般的である。これに対して、特性改善のため PZT セラミックを薄膜化し、熱容量を下げる試みが各方面で進められている。PZT 薄膜の形成方法として、スパッタ[6]、MOCVD[7]、ゾルゲル[8]、レーザアブレーション[9]等の方法が検討されている。しかし、いずれの方式も研究段階であり、実用化には至っていない。この理由として、主成分である PbO と他の酸化物との熱に対する反応性が大きく異なるため、製作上の再現性が良くない点や、製作ロット中における特性の不均一性等の問題によると考えられる。

図 3-7(a)、(b)は、現在実用化されているバルク PZT セラミックを用いた焦電形センサの素子構造及び高感度、高速応答性のために多方面で試みられている薄膜 PZT を用いた焦電形センサの素子構造を示す。また、同図(c)は、これらの技術を組み合わせた本研究で提案するバルク薄片 PZT を用いた焦電形センサの素子構造を示す。現在、実用化されている構造では、約 $100\mu\text{m}$ 厚の PZT セラミックが熱絶縁性の支持台により空中に支持されることにより、外界との熱的アイソレーションを高めている。PZT セラミックの実用的な加工厚の限界が $100\mu\text{m}$ 程度であり、さらなる薄片化が困難なためセンサ性能の改善には限界があると考えられる。また、図 3-7(b)のような薄膜構造では、Si、MgO 等よりなる支持枠の上に薄膜プロセスにより PZT、PT 等の焦電体薄膜が試作されているが、実用に至っていない。

図 3-7(c)に示すような構造では、Si マイクロマシニング技術により加工されたダイヤフ

第3章

ラム上に約 $10\mu\text{m}$ 厚の PZT セラミック薄片が接着されている。この構造では、赤外線感受部の厚みを低減でき、これによる高感度、高速応答性が期待できる。さらに、薄膜 PZT における製作時の再現性や不均一性の問題の解消も期待できる。

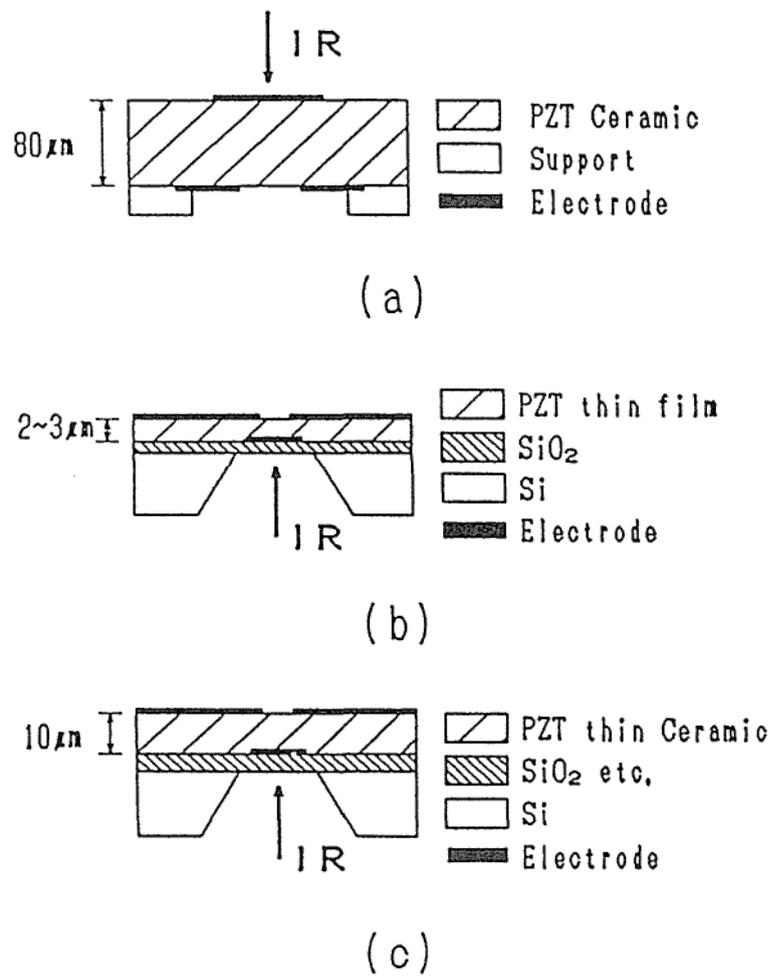


図 3-7 焦電形赤外線センサの素子構造

(a) バルクタイプ (b) 薄膜タイプ (c) バルク薄片タイプ

3-4. バルク薄片タイプ焦電形センサの製作

3-4-1. 素子構造

図 3-8 は、本研究で提案するバルク薄片タイプ焦電センサの素子構造を示す。Si 基板は、その中央部分に中空領域を持ち、この領域に SiO_2 / SiN / SiO_2 / SiN により構成される、3 ~ 4 μm 厚のダイヤフラムが形成されている。更に、ダイヤフラム上には約 1 μm 厚の接着層を介し、表裏に電気信号取り出しのための金属電極を形成した約 10 μm 厚の PZT セラミックが接着されている。PZT セラミック上の電極は、セラミックの片方の面よりリード線を取り出せるように単位素子が直列接続されたパターンを用いた。また、赤外線入射側には吸収効率を向上させるため、金黒化膜 (Au-black : 金黒) を形成した。

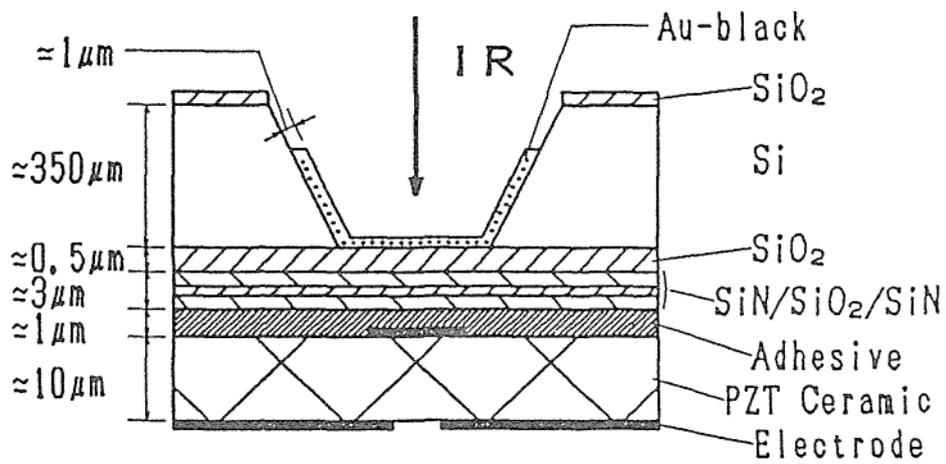


図 3-8 バルク PZT 薄片を用いた焦電形赤外線センサの素子構造

3-4-2. 製作方法

素子の製作方法のフロー図を図 3-9 に示す。個々の製作プロセスの詳細は以下に述べる
とおりである。

(1)PZT セラミックの焼成とウエーハ化加工

PbO、ZrO₂、TiO₂ 粉体を出発原料としてセラミック焼成プロセスにより、円柱状の PZT
セラミックインゴットを得た。次に、PZT セラミックインゴットをマルチワイヤソーによ
り、円板形状に分離加工後、平面研磨機による研磨加工及び、ダイシングソーによる切断
加工を行い、30mm×30mm×0.3mm の PZT ウエーハを得た。更に、受光電極として、
PZT ウエーハの接着側面に電子ビーム蒸着法により、Cr 電極 (約 500Å 厚、面積 1×
2mm²/単位素子×2 素子)を形成した。

(2)Si 基板への SiO₂、SiN ダイアフラム膜の形成

Si ウエーハ(0.35mm 厚,(100)面)の表裏面に SiO₂膜(約 0.5 μm 厚)を熱酸化法により形成
した。この SiO₂ 膜は、異方性エッチング時のマスクとして用いる。次に、PZT チップ接
着側の Si ウエーハ面へダイアフラム用の SiN/SiO₂/SiN 層(約 3 μm 厚)をプラズマ CVD 法
により形成した。

(3)PZT ウエーハと Si 基板の接着

(1)で製作した PZT ウエーハと(2)で製作した Si-ダイアフラム基板とを接着した。接着
剤は、パルス・ペトロ・プロダクツ社製ペトロポキシ 154 を用いた。接着剤の乾燥条件
は 80℃、10 分とした。この接着条件により得られた接着剤の厚みは、約 1 μm であった。

(4)PZT セラミックスの研磨

(3)で製作した接着済みの試料の PZT セラミック部を研磨機にてセラミック厚 10 μm ま

で研磨加工した。

(5)裏面電極の形成

PZT セラミックの研磨面に裏面電極として電子ビーム蒸着法により Cr 膜(約 500Å 厚)を形成した。

(6)Si 異方性エッチング

(2)において熱酸化により形成した SiO₂ 膜への異方性エッチング用の窓開けをホトリソグラフィ法により行った。次に、この SiO₂ 窓をマスクとし、Si 基板の異方性エッチングを行いダイヤフラム領域を形成した。異方性エッチングの条件は、エッチング液にエチレンジアミン-ピロカテコール水溶液を用い、液温:120°C、エッチング時間:100分とした。

(7)金黒膜の形成

ダイヤフラム領域の Si 異方性エッチングにより形成した窓側に、金黒膜を形成した。金黒膜は、260~400Pa の N₂ 雰囲気中で金をタングステンボードにより蒸着し形成した。金黒膜の厚さは、約 1μm で、光波長 10μm における反射率は約 1%、透過率はほぼ 0%であった。なお、比較のため金黒膜を付けていない素子も製作した。

(8)分離加工

単位素子への分離加工をダイシングソーによって行った。

(9)パッケージング

製作したチップをインピーダンス変換用電子回路と共に金属パッケージ中に収納した。

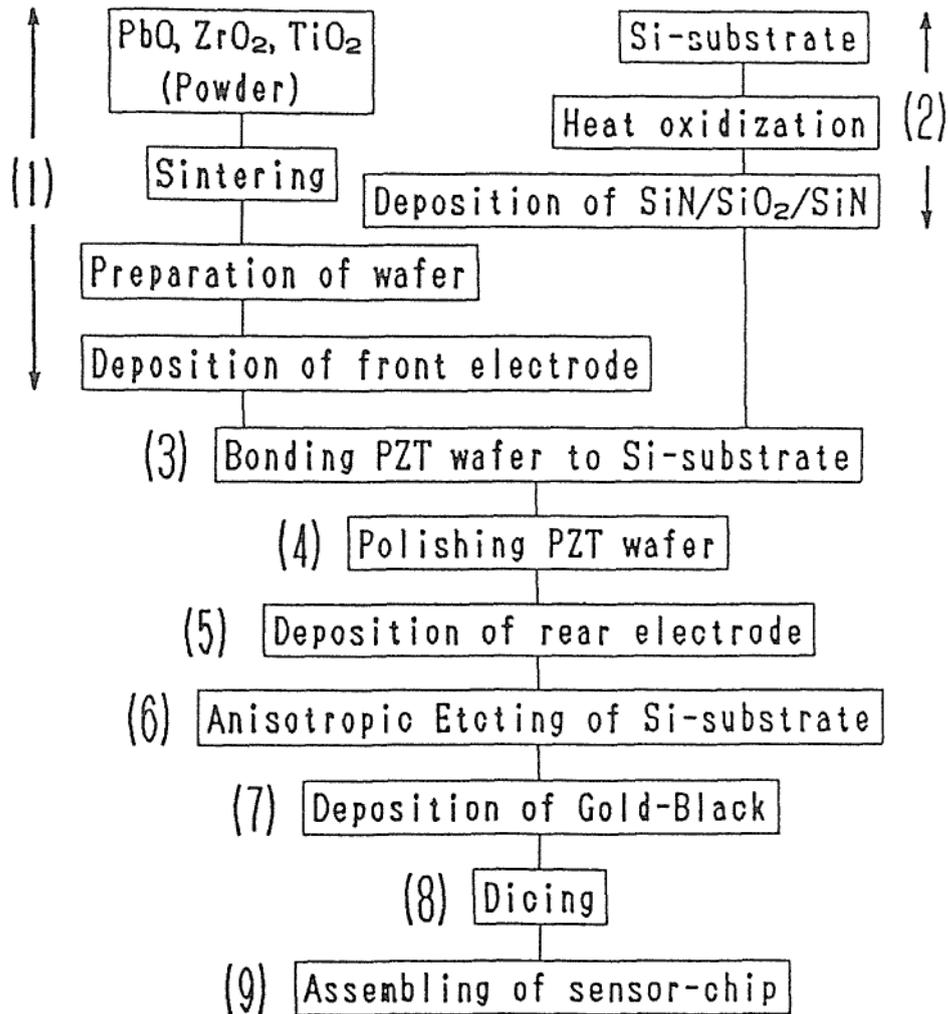


図 3-9 バルク薄片タイプ焦電形赤外線センサの製作フローチャート

3-4-3. 素子製作結果

図 3-10 に製作したバルク薄片タイプ焦電センサの素子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。(a)は Si エッチング側より見た素子全体の外観、(b)は Si エッチング部の断面、(c)は PZT/ダイヤフラム部の断面を示す。図より、厚みが約 $4\mu\text{m}$ 、PZT 層が約 $12\mu\text{m}$ となっており、所望とおりの寸法に加工できていることが確認できた。

研磨、異方性エッチング等の素子製作過程における PZT セラミックの変質がある場合、残留結晶歪み等があれば結晶系に変化が見られるものと判断して、X 線回折による結晶構造解析により評価した。図 3-11 に素子製作過程における加工前と加工後の PZT セラミックチップの X 線回折パターンの結果を示す。加工の前後で X 線回折パターンは、ほとんど変化していない。この結果より、素子製作過程では PZT セラミックの結晶系は大きな影響を受けていないと考えられる。

第3章

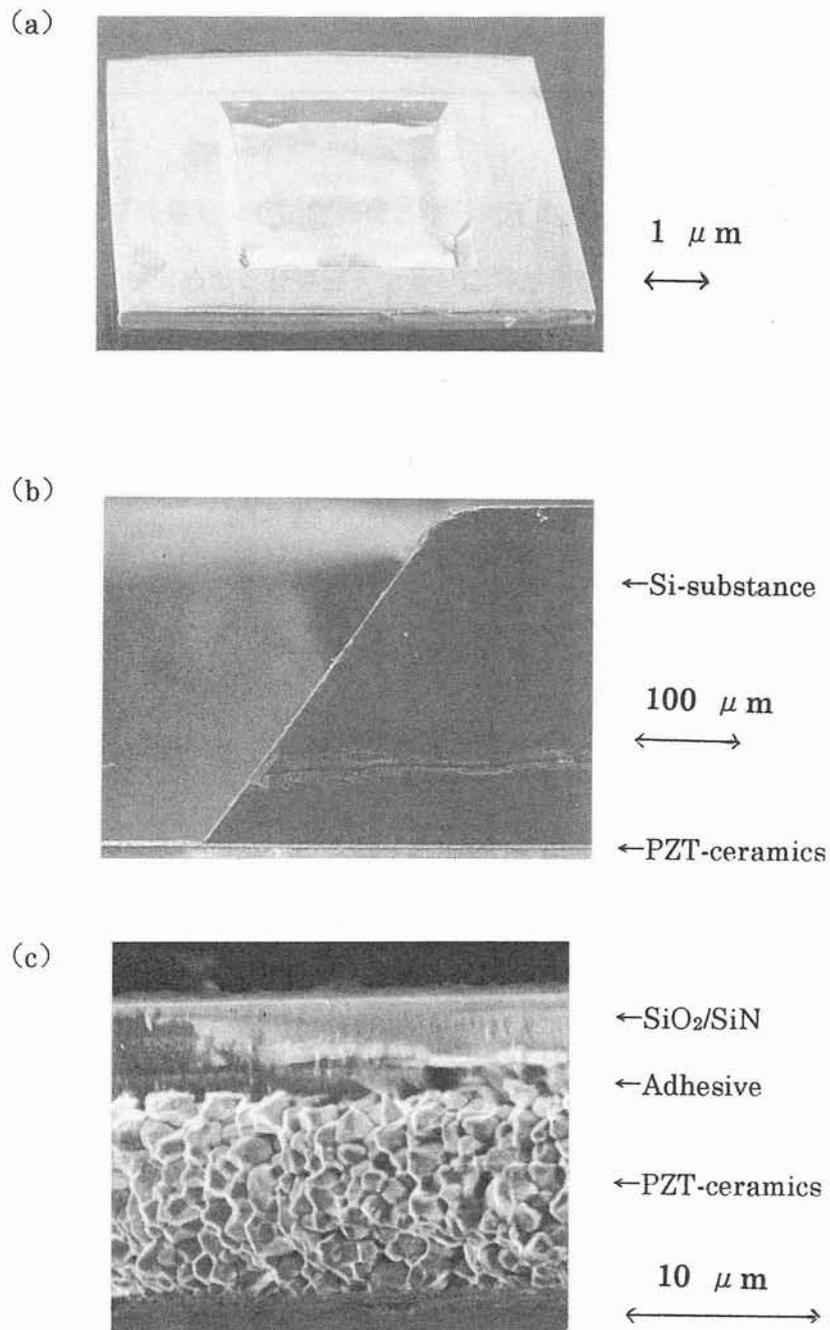
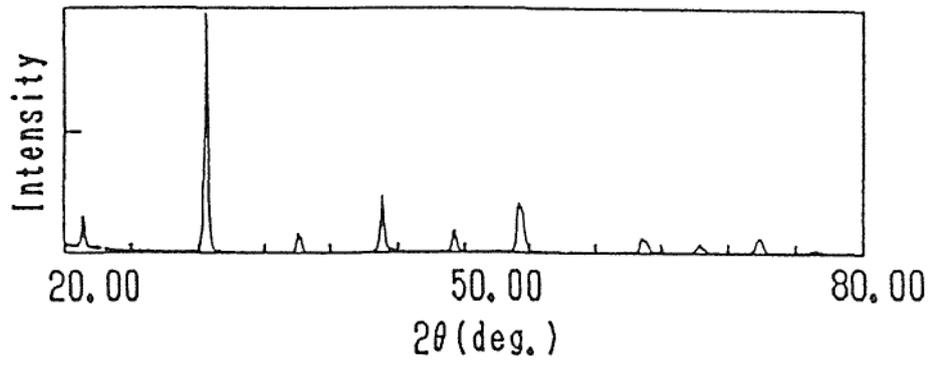
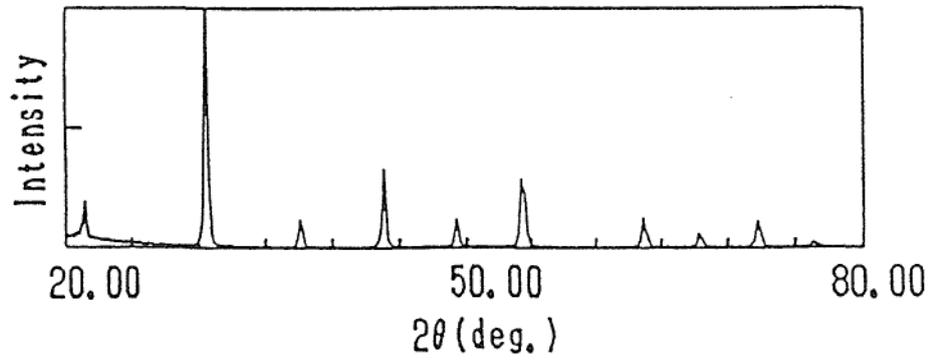


図 3-10 バルク薄片タイプ焦電形赤外線センサチップの SEM 写真
(a) チップ全体の外観 (b) Si 基板の断面 (c) ダイアフラムの断面



(a)



(b)

図 3-11 PZT セラミックチップの X 線回折結果

(a) 加工前 (b) 加工後

3-5. バルク薄片タイプ焦電形センサの特性及び評価

3-5-1. 特性評価方法

製作したバルク薄片タイプ焦電センサの評価は、信号電圧の測定値より計算した電圧感度 R_v と雑音電圧の測定値より求めた雑音等価入力及び応答速度の測定値により行った。また、バルク薄片タイプ焦電センサの特性の改良度合を評価するために、現状のバルクタイプ焦電センサについても同様の評価を行った。

図 3-12 は、焦電センサの電子回路図を示す。焦電体チップは、単位素子がそれぞれ矢印のように対向する方向に分極し、2 個直列に接続されており、一方は赤外線検出、また他方は温度補償用である。焦電体チップに発生する焦電電荷による電流をオペアンプにより電圧信号に変換し出力する。

図 3-13 は、特性評価装置の概要を示す。熱源より輻射された赤外線は、チョッパによって断続され、光学フィルタを透過した後、焦電センサに入射する。熱源には、温度制御された NiCr ヒーターを用い、設定温度 1000°C とした。この条件で輻射赤外線は波長 2.3 μ m 付近にピークを有するエネルギー分布をもつ。焦電センサの設置位置での赤外線強度は 620 μ W/cm² であった。赤外線強度の測定には、赤外線パワーメータ (LASER PRECISION 社製 RK-5100 型) を用いた。このとき焦電センサへの入射赤外線パワーは、赤外線強度と素子の電極面積の積によって求められ、12 μ W 程度となる。センサの前方には、長波長透過赤外線フィルタを設置した。光学フィルタは、Si 基板上に干渉膜を形成した構造で、透過特性はカットオフ波長 6.5 μ m で 7.5~14 μ m で平均透過率 70% 以上を有する。赤外線パワーを断続するために、信号出力測定時には 3 枚羽回転チョッパを使用した。検出した信号の分析は、スペクトラムアナライザ (ADVANTEST 製 TR9404 型) によった。

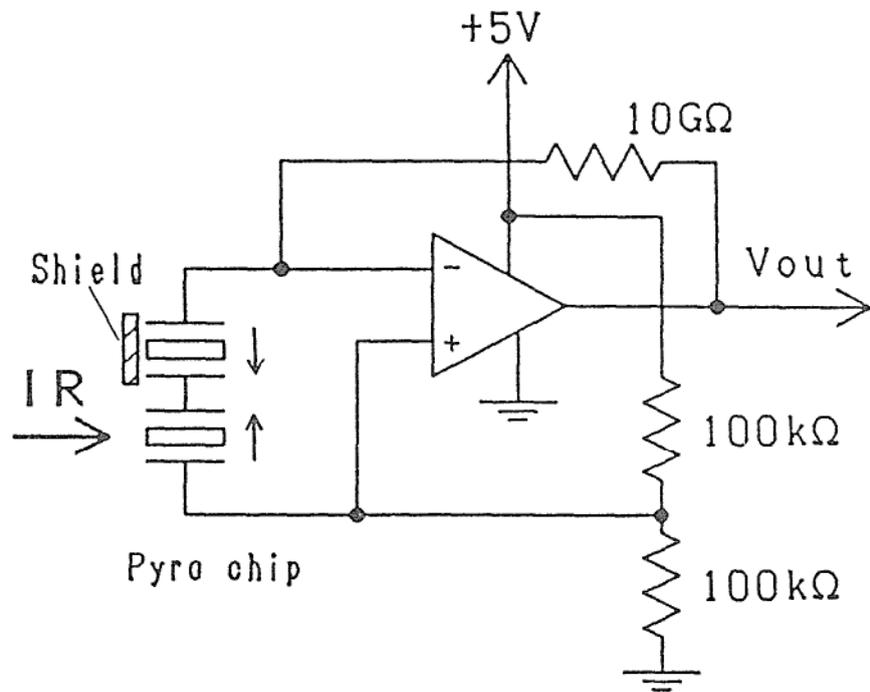


図 3-12 焦電形赤外線センサの電子回路図

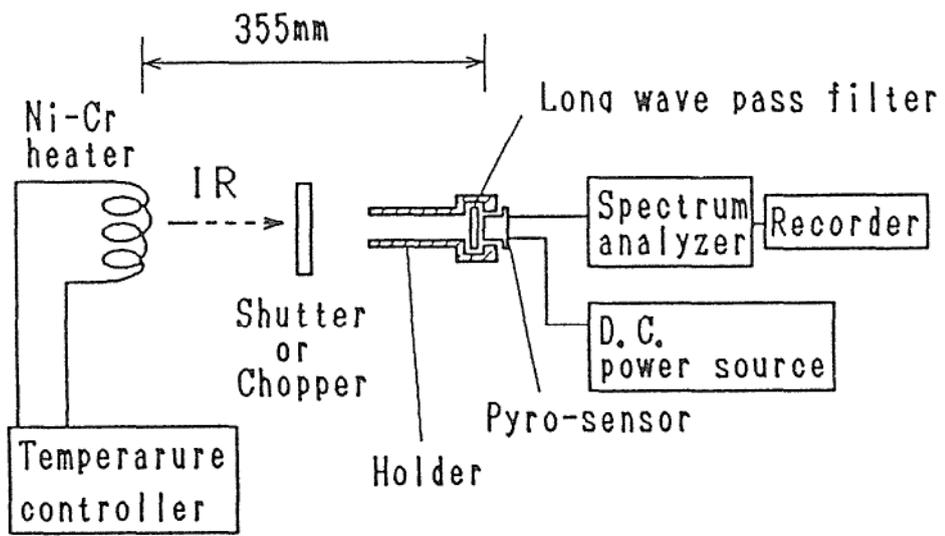


図 3-13 焦電形赤外線センサの特性評価装置

3-5-2. 測定結果

図 3-14 は、信号電圧及び雑音電圧の測定結果を示す。これは、周波数 1Hz でチョッピングした赤外線をセンサに入射したとき、センサから出力される信号電圧とチョッパを止め、センサへの赤外線入射を零としたときにセンサから出力される雑音電圧を示す。(a) は金黒を形成したバルク薄片タイプの場合、(b) は金黒を形成していないバルク薄片タイプの場合、(c) は比較のための一般的な金黒を形成しないバルクタイプの場合である。赤外線入力時のセンサ出力の 40 秒間における(最大値-最小値)を信号電圧とした。(c) に示すように、バルクタイプの信号出力が 70mV 程度に対して、(b) のバルク薄片タイプは、300mV 程度と約 4 倍向上しており、さらに(a) の金黒を形成したバルク薄片タイプでは、420mV 程度と 6 倍近く向上していることがわかる。一方、雑音電圧はバルクタイプが 0.5mV 程度、バルク薄片タイプは金黒の有無に関係なく、1mV 程度である。

表 3-2 に金黒無しのバルク薄片タイプ焦電センサ 4 個、金黒有りのバルク薄片タイプ焦電センサ 2 個、及び比較用のバルクタイプ焦電センサ 2 個についての測定結果を示す。表には、信号電圧、雑音電圧の測定値と信号電圧、雑音電圧より求めた電圧感度 R_v 、雑音等価入力 NEP を示す。

ここで、

$$R_v = (\text{信号電圧}) / (\text{入射赤外線量}) \quad [\text{mV} / \mu\text{W}]$$

$$\text{NEP} = (\text{雑音電圧}) / R_v \quad [\mu\text{W}]$$

で、 R_v は単位赤外線入力パワーに対して得られるセンサ出力電圧値を示し、NEP は雑音電圧値に相当する入射赤外線パワーでセンサの検出限界を示す。また、表 3-2 において、相対値はバルク焦電センサの典型値に対する各特性値の比を示す。

この結果より、バルクタイプとバルク薄片タイプの特性値を比較すると、 R_v はバルクタイプが 5.7~7.3mV/ μ W に対し、バルク薄片タイプは金黒無しの場合、26.6~28.2mV/ μ W で 4.0~4.2 倍、金黒有りの場合 36.3~37.9mV/ μ W で 5.5~5.7 倍改善されている。雑音電圧は、バルクタイプが 0.4~0.5mV に対して、バルク薄片タイプは 0.7~1.2mV で 1.4

第3章

～2.4倍に悪化している。このため、NEPはバルクタイプが $6.8\sim 7.0\times 10^{-2}\mu\text{W}$ であるのに対して、バルク薄片タイプは金黒無しの場合 $2.6\sim 4.5\times 10^{-2}\mu\text{W}$ で1.4～2.5倍、金黒有りの場合 $1.8\sim 3.3\times 10^{-2}\mu\text{W}$ で2.0～3.3倍の改善にとどまっている。

また、表3-2には応答速度の測定値も示す。応答時間は、赤外線断続用のシャッタを閉から開にしステップ状の赤外線入力を与えたとき、センサ出力信号が零からピーク値へ到達するまでの時間である。応答時間は、バルクタイプが38msに対してバルク薄片タイプが29～35msで10～20%の改善が確認された。

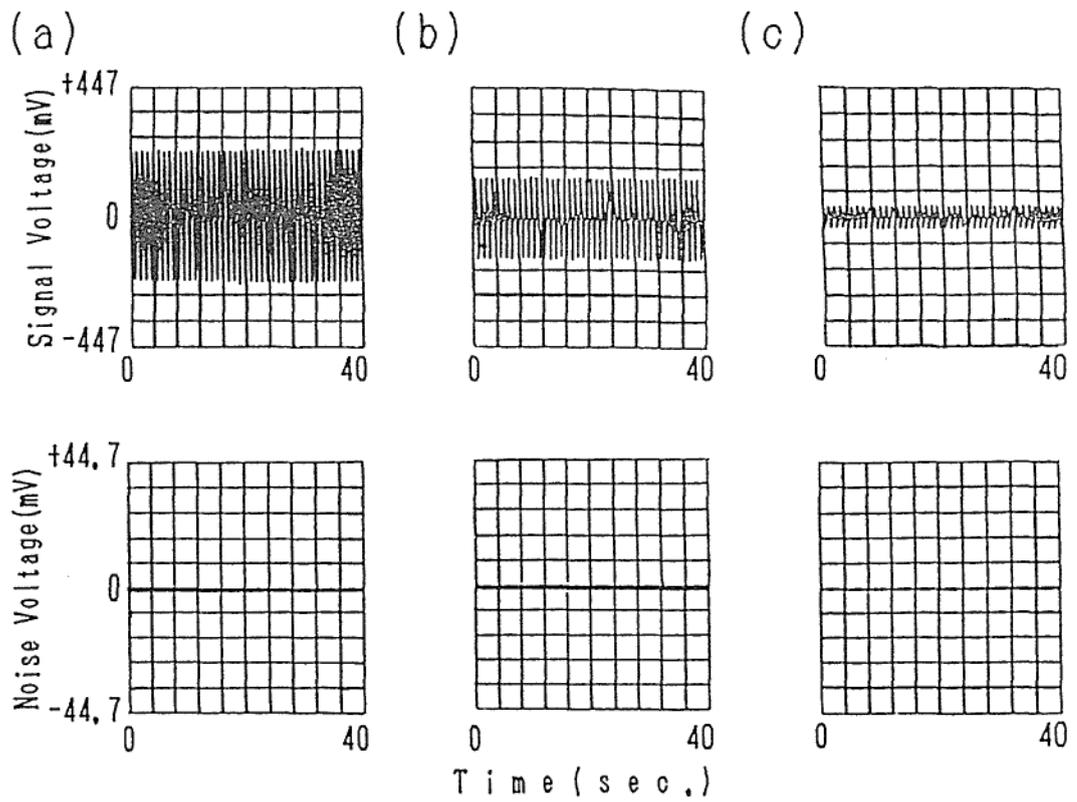


図 3-14 焦電形赤外線センサの信号電圧と雑音電圧の代表的な測定データ

(信号電圧は赤外線パワー $12\mu\text{W}$ で測定した)

(a) 金黒化膜付きバルク薄片タイプ (b) 金黒化膜無しバルク薄片タイプ

(c) 金黒無しバルクタイプ (従来タイプ)

第3章

表 3-2 バルクタイプ及びバルク薄片タイプ焦電センサの特性評価結果

| サンプル No. | セラミック 厚さ (μm) | 信号電圧(入力 $12\mu\text{W}$) | | 雑音電圧 | | R_v | | NEP | | 応答時間(0~100%) | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------------|-----|--------------------------|----------------------|----------------------|-----|----|-----|
| | | 測定値 (mV_{p-p}) | 相対値 | 測定値 (mV_{p-p}) | 相対値 | 測定値 ($\text{mV}/\mu\text{W}$) | 相対値 | 測定値 (μW) | 相対値 | 測定値 (ms) | 相対値 | | |
| バルクタイプ 焦電センサ (典型値) | 1 | 80 | 68 | 0.9 | 0.4 | 0.8 | 5.7 | 0.9 | 7.0×10^{-2} | 1 | 38 | 1 | |
| | 2 | 80 | 87 | 1.1 | 0.5 | 1 | 7.3 | 1.1 | 6.8×10^{-2} | 1 | 38 | 1 | |
| | | 80 | 80 | 1 | 0.5 | 1 | 6.5 | 1 | 6.9×10^{-2} | 1 | 38 | 1 | |
| バルク 焦電 センサ 薄片 タイプ | 金黒無し | 1 | 12 | 319 | 4.0 | 1.0 | 2.0 | 26.6 | 4.0 | 3.8×10^{-2} | 0.6 | 31 | 0.8 |
| | | 2 | 12 | 323 | 4.0 | 1.2 | 2.4 | 26.9 | 4.0 | 4.5×10^{-2} | 0.7 | 29 | 0.8 |
| | | 3 | 10 | 328 | 4.1 | 0.7 | 1.4 | 27.3 | 4.1 | 2.6×10^{-2} | 0.4 | 35 | 0.9 |
| | | 4 | 10 | 338 | 4.2 | 1.2 | 2.4 | 28.2 | 4.2 | 4.3×10^{-2} | 0.6 | 31 | 0.8 |
| | 金黒有り | (金黒無しの No. 3) | 10 | 455 | 5.7 | 0.7 | 1.4 | 37.9 | 5.7 | 1.8×10^{-2} | 0.3 | 35 | 0.9 |
| | | (金黒無しの No. 4) | 10 | 436 | 5.5 | 1.2 | 2.4 | 36.3 | 5.5 | 3.3×10^{-2} | 0.5 | 31 | 0.8 |

3-6. 測定結果の検討

3-6-1. 電圧感度 (R_v)

バルク薄片タイプ焦電センサでは、赤外線感受部の熱容量がバルクタイプの 1/10 程度に低減されているため、赤外線感受部の温度上昇に伴う R_v の向上が期待される。実験の結果、バルク薄片タイプの R_v はバルクタイプに比較し、金黒無しの場合 4.0~4.2 倍改善され、金黒有りの場合 5.5~5.7 倍に改善された。

まず、金黒の有無による差を検討する。金黒有りの場合、金黒無しと比較し、 R_v は 1.4 倍程度向上した。センサの赤外線感受部が受ける IR エネルギーのスペクトル特性を図 3-15 示す。金黒無しの場合、 $6.5\mu\text{m}$ より長波長領域にかなり大きな透過域が存在する。これに対して、金黒有りの場合、透過率はほぼ零で、また反射率も 1%程度 ($10\mu\text{m}$) である。このことから、金黒無しの場合のような透過損がなく、大半の光エネルギーを吸収し、 R_v の向上に至ったと考えられる。

一方、金黒有りのバルク薄片タイプの改善度合 5.5~5.7 倍の妥当性については、図 3-12 に示すように、オペアンプによる信号取り出し方式の場合、出力電圧は焦電素子より発生する焦電電流 i_p とフィードバック抵抗 $10\text{G}\Omega$ との積により決まる。従って、焦電電流 i_p の改善度合を計算することにより、 R_v の改善度合を見積もることができる。ここで、焦電電流 i_p の熱容量の低減に伴う改善度合について検討する。赤外線入射パワーを W 、焦電素子とヒートシンク間の温度差を θ とすると、これらの間に次の方程式が成立する。[10]

$$\eta W = H \times \frac{d\theta}{dt} + G\theta \quad [W] \quad (3-11)$$

ここで、 η は焦電素子表面の放射率、 H は焦電セラミック素子の熱容量、 G は焦電セラミック素子外部への熱放射能である。入射赤外線が $W = W_0 e^{j\omega t}$ のとき上式 (3-11) の解は次のようになる。

第3章

$$\theta = [(\eta W_0) / (G + j\omega H)] e^{j\omega t} \quad (3-12)$$

また、焦電電流 i_p は次のようになる。

$$i_p = A p (d\theta / dt) \quad [A] \quad (3-13)$$

ここで、 A [cm^2] は電極面積、 p [$\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$] は焦電係数である。

(3-13) 式に (3-12) 式を代入し、焦電電流 i_p の絶対値を計算すると次のようになる。

$$|i_p| = (\eta W_0 A P \omega) / [G(1 + \omega^2 \tau_T^2)^{1/2}] \quad [A] \quad (3-14)$$

ここで、 $\tau_T = H/G$ で熱時定数である。

(3-14) 式において、 W_0 、 P 、 A 、 ω は定数である。 G は素子の支持方法に依存するので、バルク薄片タイプではほぼ同じと推定される。 η は、素子の表面状態に依存し、(金黒有りバルク薄片タイプ) > (バルクタイプ) > (金黒無しバルク薄片タイプ) の関係と推定される。

$\tau_T = H/G$ は、 G を一定と見なすと熱容量 H と比例関係があり、バルク薄片タイプはバルクタイプに比較して 1/10 程度の値と見積もられる。このことにより、バルクタイプの τ_T が 500ms に対して、バルク薄片タイプの τ_T は 50ms 程度と推定される。薄片化により変化することが考えられる G 、 η 、 τ_T のうち、変化量の少ない G 及び η は一定として、大幅に値の変化する τ_T のみ 500ms から 50ms に変化すると仮定し、上式 (3-14) により赤外線チョッピング角周波数 2π rad/s における焦電電流 i_p の薄片化前後の改善度を計算した。この結果、3~4 倍の改善が得られた。この計算結果は、前述の実験結果 (金黒無し 4.0~4.2 倍、金黒有り 5.5~5.7 倍) と一致し、妥当と考えられる。金黒がある場合において特に改善度合が良好であった原因は、金黒による η の改善効果に関係すると考えられる。

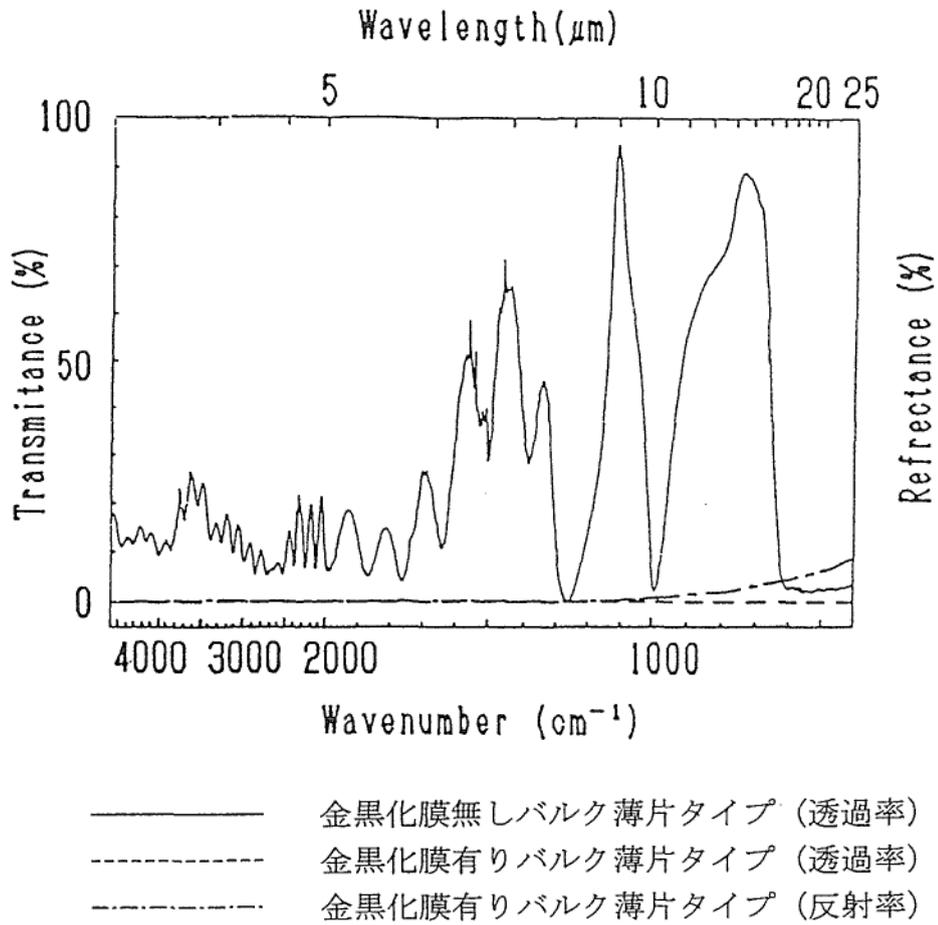


図 3-15 バルク薄片タイプ焦電センサの赤外線感受部の透過特性

3-6-2. 雑音等価入力 (NEP)

センサの検知能力の指標である NEP については、PZT セラミックの厚みの減少にしたがい、信号電圧の増加と雑音電圧の減少が生じる結果、その改善がなされることが実験的に知られている[11]。これに対して、金黒有りのバルク薄片タイプの特徴は、 R_v に関しては 5.5~5.7 倍に改善されたが、雑音電圧に関しては 1.4~2.4 倍に増加した。この結果、NEP に関しては、2.0~3.3 倍程度の改善にとどまった。 R_v に関しては前述のように計算値及び実験値が妥当な範囲内で一致しているが、雑音に関しては計算値と実験値が異なる結果が得られた。

焦電センサの雑音のうち、セラミック素材に関連するものには、 $\tan \delta$ 雑音及び入力抵抗雑音が考えられる。

$\tan \delta$ 雑音は、次式で表される。

$$V_D = (4 k T \tan \delta / \omega C_S)^{1/2} \quad [V / \text{Hz}^{1/2}] \quad (3-15)$$

また、入力抵抗雑音は次式で表される。

$$V_R = [4 k T R / (1 + \omega^2 C^2 R^2)]^{1/2} \quad [V / \text{Hz}^{1/2}] \quad (3-16)$$

ここで、 k [J/K] はボルツマン定数、 T [K] は絶対温度、 $\tan \delta$ は誘電損、 ω [Hz] は入射赤外線のコッピング角周波数、 R [Ω] は素子抵抗とアンプ系の入力抵抗との合成抵抗である。 C [F] は素子容量 C_S とアンプ系の入力容量との合成容量である。(3-15) 式及び(3-16) 式を用いて、PZT セラミックの薄片化前後におけるノイズを見積もると、PZT セラミックを $100 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ へ薄片化した場合、 $\tan \delta$ は 0.006 から 0.03 となり、 C_S は 40 pF から 260 pF となった。 R はセラミックの素子抵抗でほぼ決まることから、 $10^{10} \Omega$ から $10^{11} \Omega$ とした。また、 ω は $2\pi \text{ rad/s}$ (周波数 1 Hz)、 T は 300 K とした。この条件

での $\tan \delta$ 雑音及び入力抵抗雑音の計算結果は、次のとおりとなった。 $\tan \delta$ 雑音は、薄片化前 $3.6 \times 10^{-8} [\text{V} / \text{Hz}^{1/2}]$ が薄片化後 $3.2 \times 10^{-8} [\text{V} / \text{Hz}^{1/2}]$ となり、同程度となった。この計算において $\tan \delta$ の劣化によるノイズ増加分は、 C_s の増加により補償された結果となっている。一方、入力抵抗雑音は $1.6 \times 10^{-6} [\text{V} / \text{Hz}^{1/2}]$ が $0.8 \times 10^{-6} [\text{V} / \text{Hz}^{1/2}]$ となり 1/2 程度に低下する。これより、数 Hz 付近の低周波数領域では、焦電センサの雑音は入力抵抗雑音が支配的になり、バルク薄片焦電センサの雑音は、バルクタイプに比較して 1/2 程度に減少することが期待できる。しかし、これに対して雑音の実験による測定値は 2.0～3.3 倍に増加した。この原因として、PZT セラミック自身に起因するものとしてセラミック加工時の X 線回折では確認できない局所的な残留内部応力や表面層へのダメージ等が考えられる。また、センサ素子の構造上のものとして、接着層において熱膨張係数がセラミックよりも一桁大きな有機バインダの使用の影響等が考えられる。すなわち、電極間の距離の減少で他の要因によるノイズが大きく影響し、熱膨張係数の差の大きいセラミックの接合による機械的歪み等の要因が考えられる。

$\tan \delta$ の劣化については、計算結果からノイズ劣化に対して顕著な影響は及ぼさないと考えられる。しかしながら、 $\tan \delta$ はセラミック自体の内部状況を強く反映する物性値であるため[12]、その劣化原因に関して詳細な検討が必要と考えられる。

3-6-3. 応答速度

応答速度は、PZT セラミックの熱容量が 1/10 となれば相応の改善が期待できる。しかしながら、実験結果は、最も良いデータでバルクタイプ 38ms に対してバルク薄片タイプが 29ms であり、約 2 割の改善にとどまっている。この原因について以下に検討する。

赤外線の入力に対する電圧応答は、次式で表される[13]。

$$V(t) = \xi F_0 \times 1 / (1 / \tau_E - 1 / \tau_T) \times [\exp(-t / \tau_T) - \exp(-t / \tau_E)] \quad (3-17)$$

ここで、 ξ は材料定数、 F_0 は赤外線吸収強度である。また、 τ_T は熱的時定数、 τ_E は電気的時定数であり、これらの差が大きい場合、小さい方の時定数が立上りを律速し、大きい方の時定数が立下りを律速する。バルクタイプの応答特性は、立上りが τ_E で律速され 40ms 程度となり、立下りが τ_T で律速され 500ms 程度と測定された。バルク薄片タイプの応答特性においても同様の関係が成り立ち、立上りが τ_E で律速され、立下りは τ_T で律速されていると考えられる。実験では、立上り時間のみを測定しているので τ_E のみを評価していることとなる。 τ_E は、アンプ入力部やセラミック素子の電気的時定数により決定される。ここで、アンプ入力部の電気的時定数は、薄片化に関係なく一定である。

一方、セラミック素子部は、薄片化により抵抗値は減少し、電気容量は増加するので、これらの積である時定数はほとんど変化しないこととなる。このため、 τ_E で律速される立上り時間は、薄片化によりほとんど改善がなされなかったものと推察される。応答特性の改良のためには、赤外線感受部の熱容量の低減に加えセラミック素子やアンプ入力部の電気的時定数の改良が必要である。

3-7. 焦電形赤外線感受素子の高感度化のまとめ

焦電形赤外線センサの電圧感度 R_v 、雑音等価入力 NEP、応答速度等を改善するためには、赤外線感受部の低熱容量化が必要である。このため、Si マイクロマシニングにより作成されたダイアフラム上に、薄片化された PZT バルクセラミックを接着した新規の構造を提案し、その試作及び評価を行った。

(1)バルク薄片タイプ焦電センサの構造は、Si マイクロマシニングにより形成された $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{SiO}_2/\text{SiN}$ ダイアフラム上に $10\mu\text{m}$ 厚程度に薄片化された PZT セラミックが接着されている。

(2)このセンサの素子製作技術について検討し、所望の寸法のセンサ素子を製作する技術を確立した。

(3)金黒有りのバルク薄片タイプ焦電センサ(セラミック厚 $10\mu\text{m}$ 、赤外線受光部面積 $1\times 2\text{mm}^2$)の特性は、バルクタイプ(セラミック厚 $100\mu\text{m}$)に比較し、 R_v が $36.6\sim 37.9\text{mV}/\mu\text{W}$ と $5.5\sim 5.7$ 倍改善された。しかし、雑音電圧が $1.4\sim 2.4$ 倍に増加したため、NEP は $1.8\sim 3.3\times 10^{-2}\mu\text{W}$ と $2.0\sim 3.3$ 倍の改善にとどまった。また、応答特性は $29\sim 35\text{ms}$ と $10\sim 20\%$ 程度改善された。

(4) R_v の改善度合は、期待された値が得られた。一方、薄片化による容量性に起因するノイズの減少から、雑音電圧の減少が期待されたが、他の要因によるノイズが大きく影響することが明らかとなった。この原因として、熱膨張係数の差の大きいセラミックの有機接着剤を用いた接合による機械的歪み等の要因が考えられる。また、応答速度は $10\sim 20\%$ 程度の改善にとどまった。これは、立ち上がり時間が電気的時定数に依存するためと考えられる。

参考文献

- [1] Y. Taniguchi and K. Murakami : “ Latest Materials, Techniques Enhance Sensor Characteristics”, J.Electron. Engn., Vol. 30, No. 314, pp. 64-67, 1993
- [2] Y. Taniguchi : “ Infrared Sensors Accommodate Various Needs by Operating in Different Bands”, J.Electron. Engn., Vol. 31, No. 332, pp.45-47, 1994
- [3] ニューケラスシリーズ編集委員会編 :「セラミックセンサ応用技術」, 学献社, pp. 6-32, 1989
- [4] 村上健介 :「五里霧中の世界を見通す赤外線セラミックセンサ」, ニューセラミックス, Vol.10, pp. 25-32, 1994
- [5] 一ノ瀬昇 :「電子セラミクス」, オーム社, pp.54-68, 1985
- [6] T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata and N. Hosokawa : “ Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Multi-Target Sputtering “, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, part 1, No.9B, pp. 4061-4064, 1993
- [7] H. Tomonari, T. Ishiu, K. Sakata and T. Takenaka :” Preparation and Evaluation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition “, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, part 1, No.9B, pp. 2998-3000, 1992
- [8] N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami : “ Preparation of PbZrO₃ – PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Process “, J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, No.1, pp. 67-71, 1991
- [9] H. Kidoh, T. Ogawa, H. Yashima, A. Morimoto and T. Shimizu : “ Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Films on Si Substrate by Laser Ablation “, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, part 1, No.9B, pp. 2965-2967, 1992
- [10] S. G. Poter : “ A brief guide to pyroelectric detectors “, Ferroelectrics, Vol.33, pp. 193-206, 1981
- [11] 石垣武夫、中村邦雄、山香英三 :「TO-5 形赤外線検出器」, National Technical Report,

第 3 章

Vol.24, No.3, pp. 453-460, 1978

[12] 浜田弘喜、大鹿隆之、平井平八郎 : 「高周波スパッタリングによる強誘電 PZT 薄膜の作成」, 応用物理, Vol.48, No.7, pp.602-608, 1979

[13] M. Simphony and A. Shaulov : “ Measurement of pyroelectric coefficient and permittivity from the pyroelectric response to step radiation signals in ferroelectrics “, Appl. Phys. Lett., Vol.21, No.8, 15, pp. 375-377, 1972

第4章 PLZT 偏光面回転素子を用いた完全固体式光シャッタ

4-1. 本章の目的

CO₂ガス濃度の検知手段は、社会の多方面において必要不可欠なものとなりつつある。例えば、従来のエアコンの換気システムは、CO₂ガス濃度によって制御されている。また、農業分野では、植物の育成及び促進のためにCO₂ガス濃度を制御することは非常に重要である[1]。ガス濃度をモニタするための代表的な方法として、ガス分子の振動に起因する特定波長における赤外線吸収を測定する方法がある。CO₂ガスの場合、CO₂の2分子結合の固有振動数を持った束縛電荷を持っている。これらの固有振動数が入射光の周波数と一致して共鳴吸収を起こし、その共鳴周波数が4.3μmの波長に対してピークを有する赤外線吸収が通常測定される[2],[3]。一般に、赤外線吸収形のCO₂ガスモニタは、赤外線光源、ガスセル、メカニカルチョッパ、ガスに固有の吸収波長を選択的に通過する狭帯域バンドパスフィルタ及び赤外線センサによって構成される。メカニカルチョッパによる赤外線のチョッピングは、焦電形赤外線センサによるガス検知には不可欠である。この理由は、センサの信号が入射赤外線によって発生するセンサチップの温度変化の微分値に比例して得られるためである[4]。また、量子形赤外線センサの場合も、ロックイン検出で信号対ノイズ比を改善するため、同様にメカニカルチョッパが必要である[5]。

従来の赤外線吸収方式CO₂ガスセンサでは、メカニカルチョッパの信頼性が低いことに起因して長期的な信頼性に問題があった。この問題に対する一つの解決方法として、メカニカルチョッパの代わりにPLZT（(Pb, La) (Zr, Ti) O₃）偏光面回転素子[6],[7]を用いた電気光学シャッタを使用する方法が考えられる。しかしながら、平面電極構造[8],[9]や溝形電極構造（モトローラ社が開発）[10]を用いた従来のPLZT偏光面回転素子の中赤外線領域で用いると、駆動電圧が1000V近くとなり[11],[12]、実用化のためには不适当である。中赤外線領域でPLZT偏光面回転素子を使用するためには、駆動電圧を150V以下へ低減することが求められる。

第4章

本研究では、駆動電圧を低減することを目的として、埋め込み電極構造[13]の PLZT 偏光面回転素子の新構造を提案する。本章では、この新型の PLZT 偏光面回転素子の製作プロセス及びその特性評価の結果について検討する。

4-2. PLZT 偏光面回転素子を用いた電気光学シャッタの構造及び原理

透明セラミック PLZT を用いた電気光学シャッタの原理は以下のようになる[14],[15]。図 4-1 は、シャッタの構造を示す。シャッタは、2 枚の偏光子及び PLZT セラミックの光偏光面回転素子によって構成される。2 枚の偏光子は、その偏光軸が直角となるように配置されている。PLZT 素子は偏光子と検光子との間に配置される。PLZT 素子には、電圧印加のためくし形電極が形成されている。特定波長の赤外線に対するシャッタとして用いるため、光学干渉フィルタ層が回転素子の両面上に形成される。光が偏光子に入射すると、偏光子の偏光軸と一致する偏光成分のみが通過する。PLZT 素子へ電圧が印加されていないとき、光はその偏光面の回転しない状態で PLZT 素子を通過した後、検光子へ到達する。検光子の偏光軸は偏光子の偏光軸と直角となっているため、図 4-1 の点線の矢印で示したように、光が遮断される。一方、PLZT 回転素子へ電圧が印加されると、複屈折率の変化に応じて光の偏光面が回転する。光の偏光面が検格子の偏光軸と一致すると、図 4-1 の実線の矢印で示したように、光は検光子を通過する。シャッタの光透過率は次式により計算される[6]。

$$T(\lambda) = K \sin^2(\pi \Delta / \lambda) \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= (1/2) n^3 R E^2 l_{eff} \\ &= (1/2) n^3 R (V/d)^2 l_{eff} \end{aligned} \quad (4-2)$$

ここで、 K はシャッタの構成要素の透過率に依存する定数、 $\lambda[\mu\text{m}]$ は光波長、 n は屈折率、 $R[\text{m}^2/\text{V}^2]$ は PLZT の 2 次電気光学定数（これは物質の光学的異方性によって生じる電気光学特性を示すもので、電圧の印加に対して複屈折が直線的に変化する場合を 1 次電気光学特性、印加電圧の 2 乗に比例する場合を 2 次電気光学特性という）、 E は PLZT 素子へ

(a)

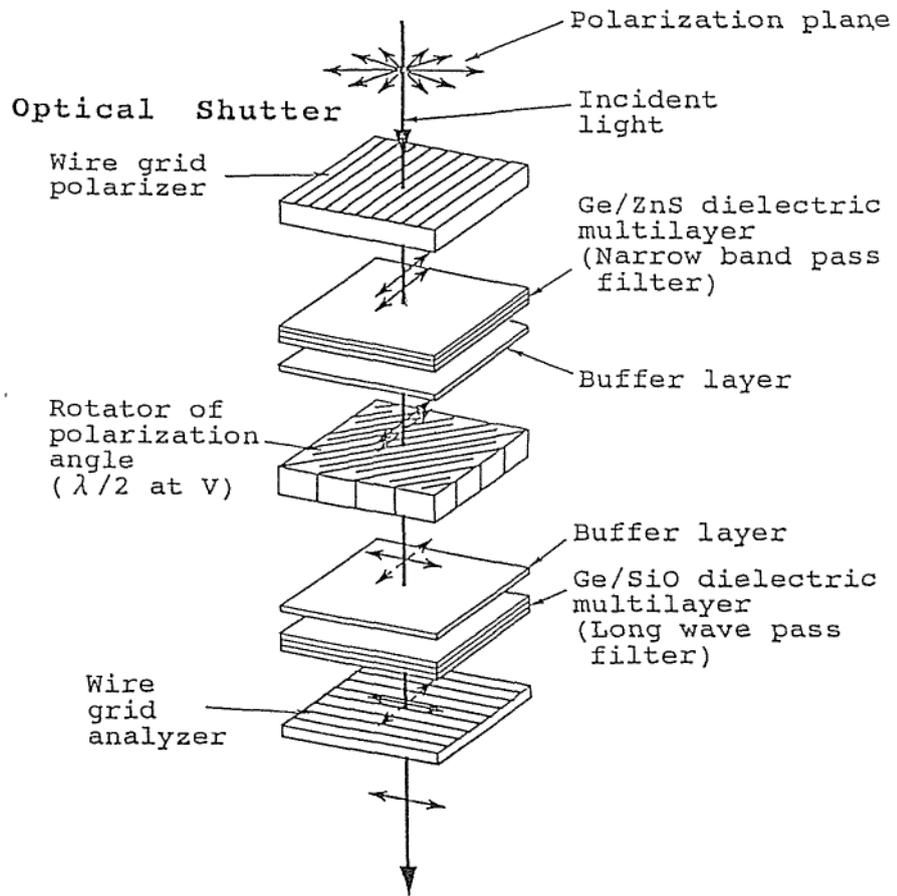


図 4-1 PLZT 光学シャッタの構造

第 4 章

印加される電界強度で（印加電圧）/（電極間隔）で与えられ、 l_{eff} [m]は有効光路長である。(4-1)式によると、最大透過率は $\Delta = \lambda/2$ の場合に得られる。特に、 $\Delta = \lambda/2$ を与える電圧を半波長電圧と呼び $V_{\lambda/2}$ で示す。 $V_{\lambda/2}$ は、次式で示される。

$$V_{\lambda/2} = d [\lambda / (n^3 R l_{eff})]^{1/2} \quad [V] \quad (4-3)$$

上式より、 $V_{\lambda/2}$ はPLZTの材料定数 n 、 R とPLZT偏光面回転素子の電極構造により決定される寸法定数 d 、 l_{eff} に依存することがわかる。

4-3. 埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子

$V_{\lambda/2}$ を低減するためには、2種類の方法が考えられる。第1の方法は(4-3)式から予想されるように有効光路長 l_{eff} の増加であり、第2の方法は電極間隔 d を低減することである。

最初に、従来の平面電極タイプ及び本研究で提案する埋め込み電極タイプの PLZT 偏光面回転素子の有効光路長について検討する。

図 4-2 は、PLZT 偏光面回転素子の両タイプに対する電界の分布を示す。従来の平面電極構造の場合、図 4-2 (a) に示したように電界は厚み l の表面層のみに存在する。従って、平面電極タイプの有効光路長は $l \times 2$ と考えられ、これは PLZT 回転素子の厚み l より小さい。これと対照的に、埋め込み電極タイプの回転素子の場合、図 4-2(b) で示したように、光の伝搬方向に対して電界が均一に分布していると考えられる。また、 l_{eff} の値は、PLZT 回転素子の実際の厚み l と同じと考えられる。従って、埋め込み電極構造の使用により、半波長電圧 $V_{\lambda/2}$ が著しく低減されることが期待される。

可視光領域 ($\lambda = 0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$) で使用される PLZT 電気光学シャッタは、通常、平面電極構造を有する。 $d = 0.5 \text{ mm}$ のこのシャッタの場合、駆動電圧は約 300~400V である。このシャッタを CO_2 ガス分子の吸収波長の一つである $4.3 \mu\text{m}$ 付近の中赤外線領域で使用する場合、駆動電圧は(4-3)式より3倍程度の約 1000V と計算される。中赤外線領域において、シャッタを実用化するためにはこの値は大きいため不相当であり、 $V_{\lambda/2}$ の低減が不可欠である。

図 4-2(a) で示した平面電極構造の場合、電極間隔 d の低減による $V_{\lambda/2}$ の低減が考えられるが、電極間隔 d の低減により有効光路長もまた減少する。よって、 $V_{\lambda/2}$ は期待どおりには低減されない。さらに、電界の増加は隣接する電極間に不均一な電束線を生じるために比較的低電圧において絶縁破壊が発生しやすい。

開口率もまた、電極面積の増加のため低下する。このように、結果として電極間隔 d の低減は半波長電圧 $V_{\lambda/2}$ の低減に対して効果的ではない。回転素子の厚み l を増加すること

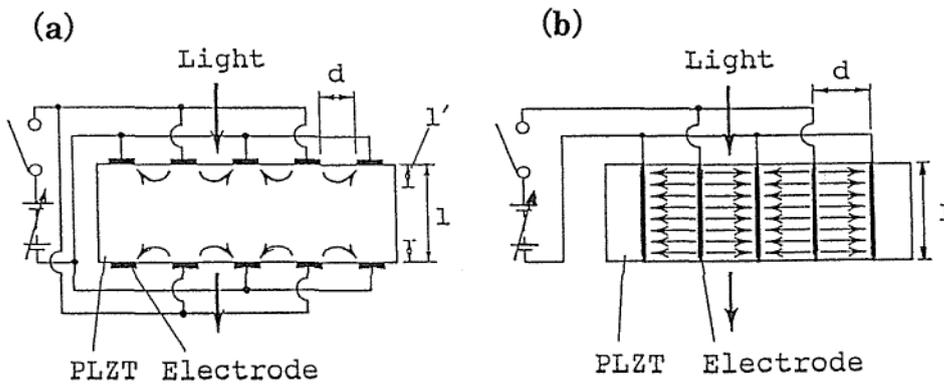


図 4-2 PLZT 偏光面回転素子の電界分布

(a) 平面電極の場合の電界分布

(b) 埋め込み型電極の場合の電界分布

第4章

も同様に有効ではない。これは、図 4-2(a)で示したように、有効光路長 l_{eff} が回転素子の表面領域に限定されているためである。従って、平面電極構造の PLZT 偏光面回転素子の場合、半波長電圧の低減には限界がある。

本研究で提案する埋め込み電極構造の PLZT 偏光面回転素子の場合、このような問題点の解決が期待される。この埋め込み電極構造を用いると、図 4-2(b)に示したように、平行電極が PLZT 回転素子全体にわたって形成される。よって、電界を PLZT セラミックの内部領域まで均一に印加可能である。この場合、有効光路長 l_{eff} は回転素子の厚さ l と同等であり、容易に増加できる。このことから、 $V_{\lambda/2}$ を著しく低減できることが期待される。さらに、埋め込み電極タイプの場合、電極面積が小さくなり、開口率が増加することが期待できる。これは、平面電極タイプ回転素子に比較して優れた特徴である。また、埋め込み形電極回転素子は、均一な電界分布を有するので、シャッタの透過特性は特定波長でピークを示し、透過領域が狭い。一方、従来の不均一な電界分布を有する平面タイプの回転素子はブロードな透過特性となる[16]。このような、埋め込み形電極回転素子の特徴は、特定波長が選択的にモニタされるガス計測に利用する際の利点になると考えられる。

4-4. 埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子の製作

図 4-3(a)は、埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子の詳細を示す。図 4-3(b-1)、(b-2)、(b-3)は、素子全体の外観、断面構造、及び電極の SEM (Scanning Electron Microscope) による写真を示す。Ni-Cr、Ag 電極が PLZT セラミックの表面から裏面へ埋め込まれている。くし形電極を形成するため偶数番目の列は、TiO₂の絶縁パッドによりカバーされ、一方、奇数の列は Ag の結線電極により結線される。他の側については、前者の電極グループが結線され後者の電極グループが絶縁されている。

埋め込み電極の PLZT 偏光面回転素子の製作工程のフローチャートを図 4-4 に示す。各製作ステップの詳細は次のとおりである。

(1) PLZT セラミックの焼成、ウエハ化

円柱状の PLZT セラミックインゴットは、酸素雰囲気中ホットプレス法により PbO、ZrO₂、TiO₂、及び La₂O₃ の粉末の混合物を焼成し製作した。本研究に用いた PLZT セラミックの組成は、電気光学シャッタ用として標準的な PLZT9/65/35 ((Pb_{1-0.09}La_{0.09}) (Zr_{0.65}Ti_{0.35}) O₃) である。直径 75mm の PLZT セラミックインゴットをマルチワイヤソーによりウエハ状にスライスした。ウエハの両面間の平行度を改善するため、ウエハは研磨及び鏡面仕上げを施した。ウエハの厚みは、200~300 μm である。

(4-3)式によると、半波長電圧 $V_{\lambda/2}$ は電極間隔 d 、すなわちウエハの厚みに比例する。半波長電圧 $V_{\lambda/2}$ の変動を ±2% 以下に低減するためには、厚みのばらつきを 2% 以下にすることが必要である。この条件は、ウエハ厚が約 300 μm のときの ±6 μm のばらつきに相当し、研磨、鏡面仕上げ、ウエハ内及びウエハ間の厚みのばらつきは ±5 μm 以下にする必要がある。

(2) 電極形成

ウエハの両面に電子ビーム蒸着法により 50nm 厚の Ni-Cr 層と 100nm 厚の Ag 層を形

第4章

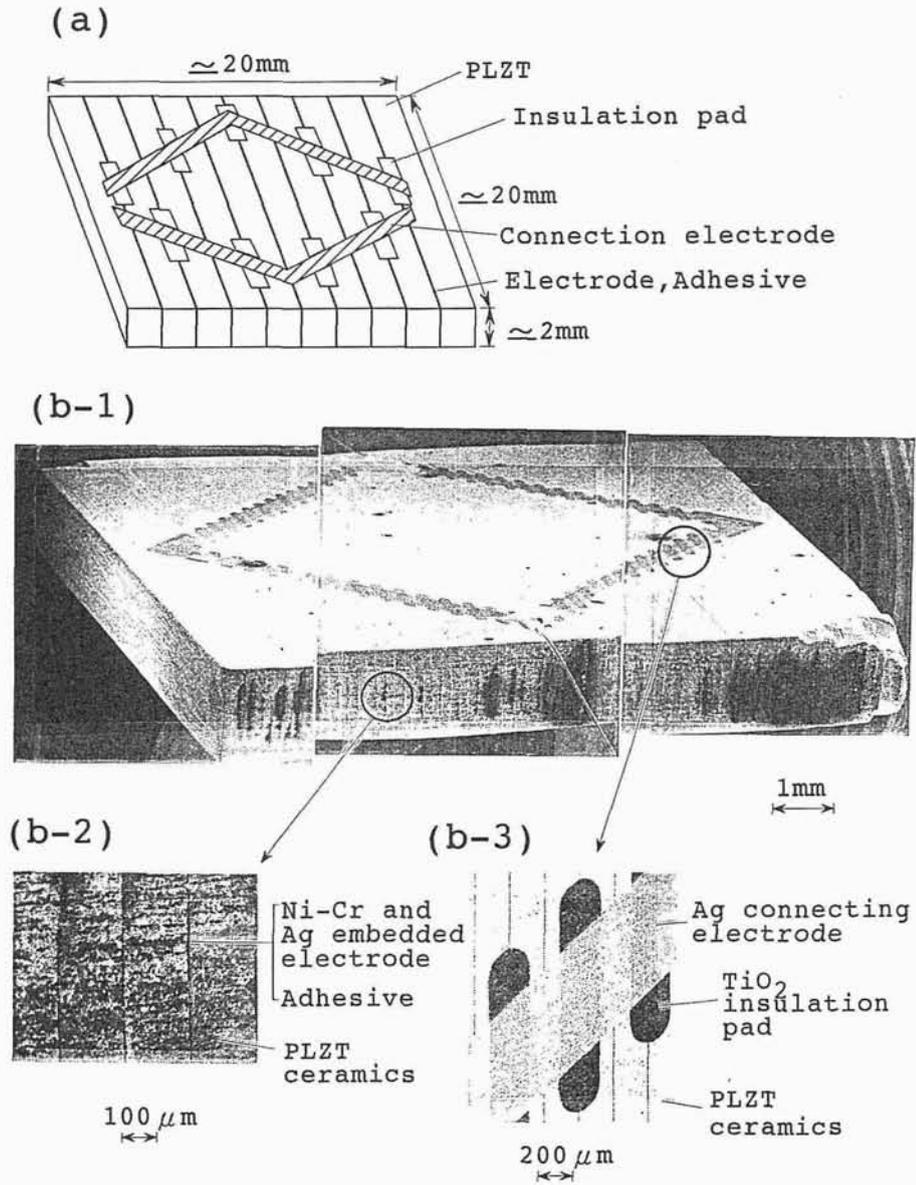


図 4-3 埋め込み型電極をもつ PLZT 光学シャッタの構造

(a) 全体の外観図 (b-1) PLZT 光学シャッタの SEM による全体写真

(b-2) 電極部の断面図 (b-3) 電極の接合部と絶縁パッド

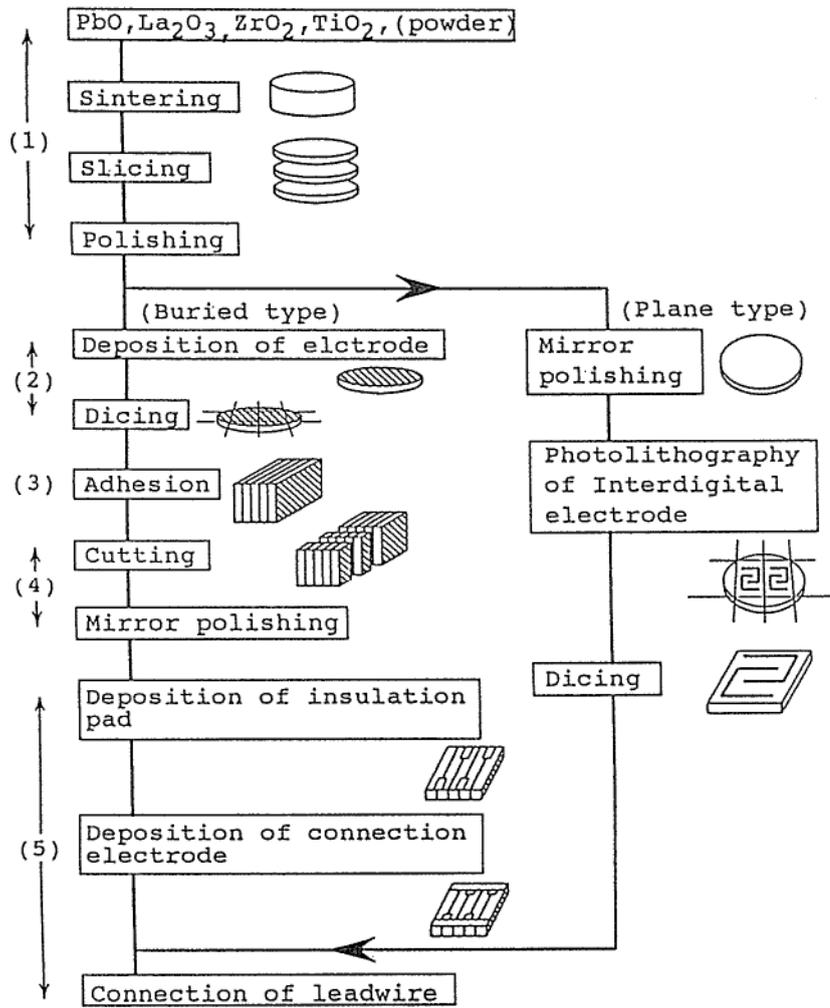


図 4-4 埋め込み電極の PLZT 偏光面回転素子の製作工程のフローチャート

第 4 章

成した。金属コーティングの後、ダイシングソーによりウエハは $20 \times 60 \text{mm}$ の長方形に切り出した。

(3) 金属コーティングされたウエハの接着

厚み $0.2 \sim 0.3 \text{mm}$ の金属コーティングされた PLZT ウエハを 75 から 100 枚程度、積層して接着し断面積 $20 \times 20 \text{mm}$ 、長さ 60mm のブロックを製作した。用いた接着剤は、日本ペルノックス製エポキシレジン XM-5844 で、キュア条件は 100°C 、30 分であった。接着層の厚みは、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であった。金属電極と接着層が薄いので、開口率が 0.99 以上と従来の平面電極に対して大きな値が得られた。

(4) PLZT 積層ブロックからの PLZT 偏光面回転素子の切り出し

面積 $20 \times 20 \text{mm}$ 、厚み $1 \sim 3 \text{mm}$ の PLZT 偏光面回転素子をマルチワイヤソーにより、PLZT セラミック積層ブロックより切り出した。透過率を向上させるため、PLZT 素子の両面を鏡面研磨した。

(5) くし形電極形成のための埋め込み電極の結線

図 4-3(b-3)に示すように、近接電極の絶縁のため、 $1 \mu\text{m}$ 厚の TiO_2 層をメタルマスクを用い、非結線電極上に形成した。また、埋め込み電極を 1 列おきに接続するため、 $1 \mu\text{m}$ 厚の Ag 層をメタルマスクを用い形成した。リード線を導電接着剤（エポキシテクノロジー製 H20S）により、接続パッド上へボンディングした。

従来の平面電極形 PLZT 素子も比較のため製作した。この製作プロセスを図 4-4 に示した。PLZT ウエハの両面を鏡面研磨後、くし形平面電極をホトリソグラフィプロセスにより形成した回転素子をダイシングソーにより、PLZT ウエハから切り出した。

4-5. 測定結果及び検討

4-5-1. 埋め込み電極と平面電極 PLZT 偏光面回転素子の透過特性の比較

埋め込み形電極及び平面電極構造の PLZT 偏光面回転素子を用いた光シャッタの透過特性を比較した。透過特性は、分光光度計（日立製 270-30 形）により測定した。PLZT 素子は、互いの偏光軸が直交する偏光子と検光子との間に配置した。偏光子には、光軸に対し 74 度のブリュースタ角[17]を有するように配置された 2 枚の Si 板を用いた。

透過率の波長依存性を図 4-5(a)に示している。同図中、実線は埋め込み電極構造 ($d=0.25$ mm、 $l=2.0$ mm) PLZT 素子の場合の測定スペクトラムを示す。印加電圧は、110V である。透過率のピーク値 22%は $4.3\mu\text{m}$ の波長域で現われる。即ち、 $4.3\mu\text{m}$ に対する半波長電圧は 110V である。破線は、(4-1)式 及び(4-2)式において $K=22\%$ 、 $n=2.5$ 、 $R=6.5 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{V}^2$ 、 $d=0.25\text{mm}$ 、 $l_{\text{eff}}=2.0\text{mm}$ 、 $V=110\text{V}$ として計算した理論スペクトラムを示す。 $5\mu\text{m}$ 以下の領域においては、測定値及び理論値はほぼ一致している。また、長波長域では、PLZT セラミックの光学吸収に起因すると考えられる不一致が発生している。 R の値は、これまでに報告されている値の $9.116 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{V}^2$ よりも小さい。 R の値は、PLZT の組成に従い変化することが知られているので、この値は妥当な範囲にあると考えられる。点線は、印加電圧 400V の時の従来の平面電極形 ($d=0.3\text{mm}$ 、 $l=0.5\text{mm}$) の場合の透過率スペクトラムを示す。波長が長くなるにしたがって、透過率が減少し、 $4.3\mu\text{m}$ における透過率は 7~8% である。この結果は、400V に対する半波長が $2.5\mu\text{m}$ より短いことを示している。また、一点鎖線はシャッタを閉じたときの透過率を示し、 $4.3\mu\text{m}$ において 2~3% 程度である。比較的大きなリークは、偏光子の偏光度の不足と入射光の集光度の不足に起因すると考えられる。このリークはワイヤグリッド偏光子を用いることにより改善が可能である。ワイヤグリッド偏光子は、高偏光度と低角度依存性を有するので、これを用いるとシャッタを閉じた時のリークを低減することが可能となる。

図 4-5(b)は、 $4.3\mu\text{m}$ の波長域における埋め込み電極回転子 ($d=0.25\text{mm}$ 、 $l=2.0\text{mm}$)

第 4 章

及び平面電極回転素子 ($d=0.30\text{mm}$ 、 $l=0.5\text{mm}$) のシャッタの透過率の印加電圧依存性を示す。透過率の計算値は、図 4-5(a)の場合と同じパラメータを用い、(4-1)式 及び(4-2)式 により得た。ここで、埋め込み電極の素子の場合、光路長は実際の素子厚 $l=2.0\text{mm}$ と同じと仮定した。平面電極の素子の場合、有効光路長を 0.17mm と見積って計算を行った結果、測定値と計算値との良い一致が得られた。

埋め込み電極の PLZT 偏光面回転素子は、半波長電圧である 110V で透過率のピークを示す。平面電極の回転素子の場合、透過率は 400V まで増加傾向にあり、以降、飽和に近づく。半波長電圧 $V_{\lambda/2}$ は、計算値を測定値にフィットすることにより、 600V 程度と見積もられる。このように、本研究で提案した埋め込み電極構造をもつ、PLZT 偏光面回転素子の $V_{\lambda/2}$ は、平面電極構造の従来の回転素子の 5 分の 1 へ低減される。

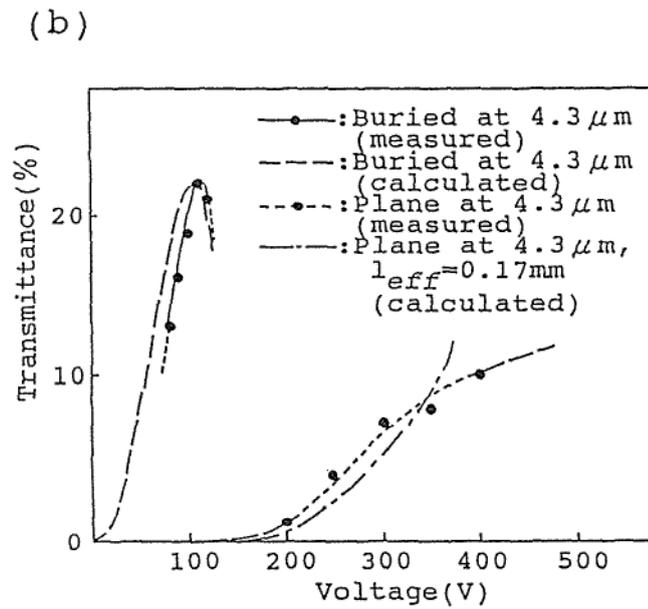
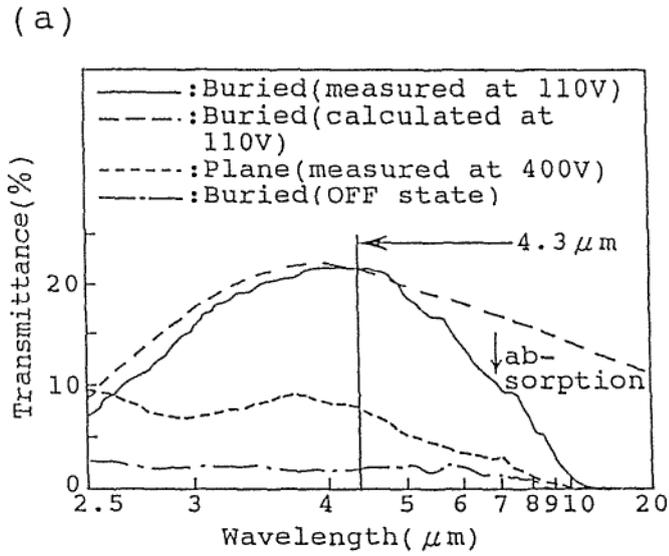


図 4-5 PLZT 光学シャッタの透過特性 (a) 波長依存性 (b) 電圧依存性

4-5-2. 埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子における透過特性の電極間隔及び厚みに対する依存性

図 4-6(a)は、偏光面回転素子の厚みを 2.0mm、ギャップを 0.20mm 及び 0.25mm の 2 条件にした場合のシャッタの透過率スペクトラムの測定値と計算値を示す。図 4-6(b)は、電極間隔が 0.25mm で厚みを 1.5mm と 2.0mm とした素子を用いたシャッタの透過率スペクトラムを示す。印加電圧は、110V で固定した。スペクトラムの計算値は、(4-1)式 及び (4-2)式 により得られた。電極間隔 d を 0.25mm から 0.2mm へ減少することにより、透過率のピークとなる波長が $4.3\mu\text{m}$ から $6.5\mu\text{m}$ へと増加した。また、厚み l を 1.5mm から 2.0mm へ増加すると、ピーク透過率の波長が $2.8\mu\text{m}$ から $4.3\mu\text{m}$ へ増加した。

図 4-7 は、埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子の半波長電圧と半波長電界の厚み l に対する依存性の計算値を示す。この計算は $\lambda=4.3\mu\text{m}$ 、 $d=0.25\text{mm}$ とし、2 次電気光学定数 R をパラメータとして、 6 、 7 、 $8 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{V}^2$ として行った。測定値は白丸によりプロットした。厚み l の増加により、半波長電圧及び電界が減少することが確認された。 R 値を $6.2 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{V}^2$ とすることにより、測定値と計算値との間に妥当な一致が得られた。 $d=0.25\text{mm}$ 、 $l=2.5\text{mm}$ の埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子を用いると、半波長電圧を 100V 以下に低減することができる。これは、PLZT 偏光面素子の表面から裏面へかけての長い光路長における電界の均一な分布の結果として得られた。これらの結果を考慮すると、埋め込み電極構造をもつ PLZT 偏光面回転素子の場合、透過特性を(4-1)式から(4-3)式により、正確に設計することが可能であると考えられる。

第4章

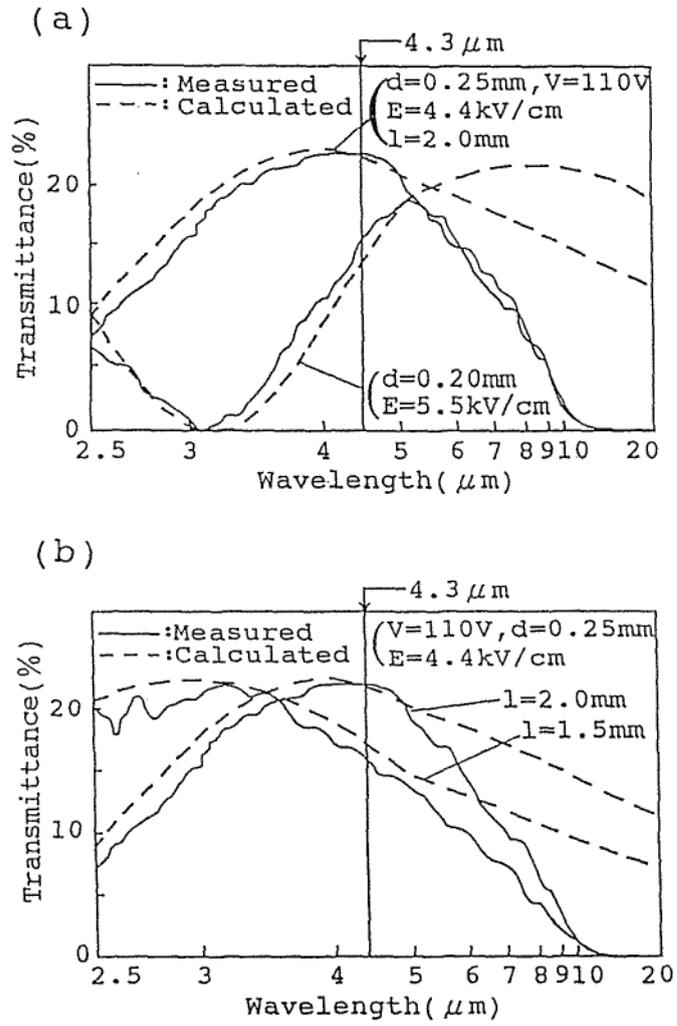


図 4-6 PLZT 光学シャッタの透過スペクトル

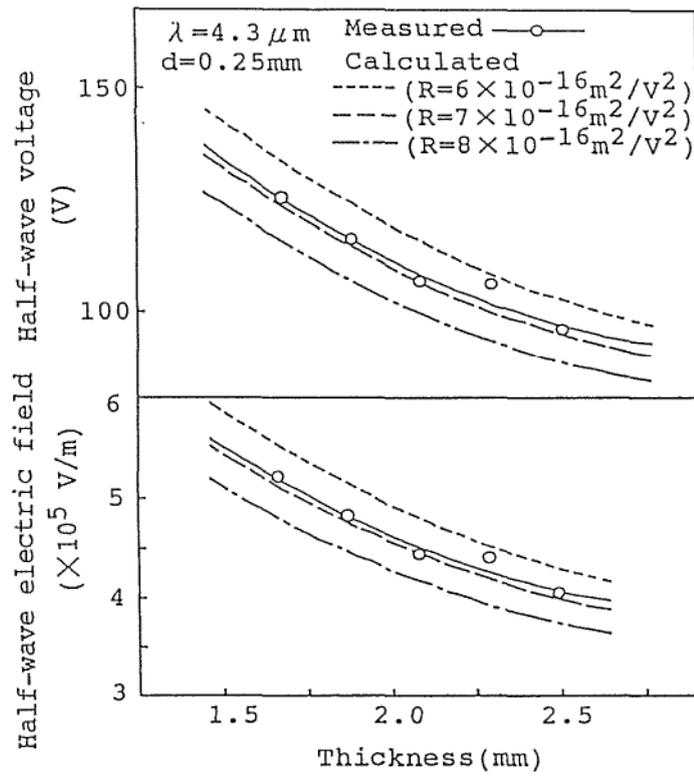


図 4-7 埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子の半波長電圧と半波長電界の厚みに対する依存性

4-5-3. 埋め込み電極 PLZT 偏光面回転素子の応答特性

埋め込み電極の PLZT 偏光面回転素子のスイッチング特性を評価した。光シャッタのスイッチング特性は、ニクロムヒータを赤外線源、PbS ホトセルをセンサとして用いて測定した。周波数 1KHz の高電圧パルスをシャッタへ印加した。

図 4-8 は、シャッタの代表的応答特性を示す。上の波形はセンサにより検知された信号電圧を示し、下の波形はシャッタへの印加電圧を示す。測定波形の応答時間は、ホトセルの時定数により律速されており、実際の応答時間は $100\mu\text{s}$ より速いと推定される[18]。

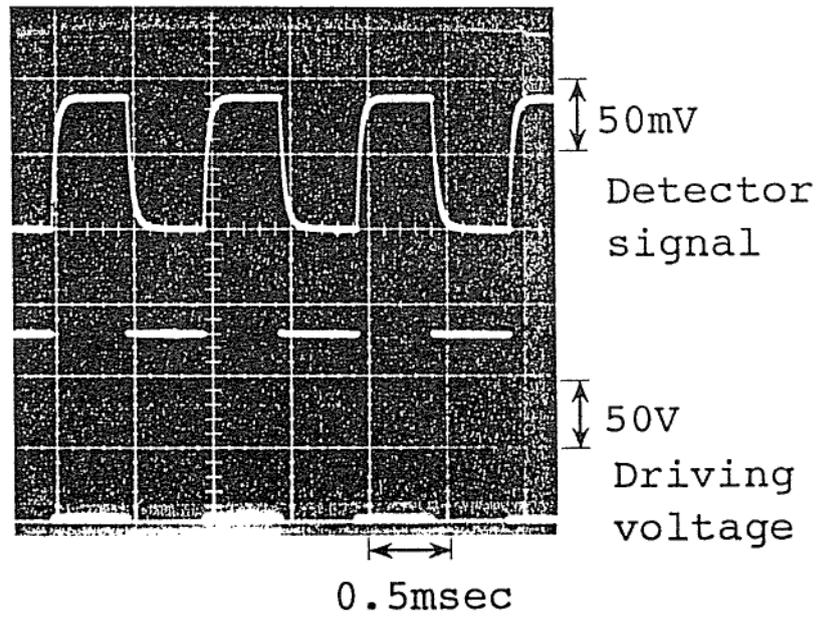


図 4-8 PLZT 光学シャッタの応答特性

4-6. PLZT 偏光面回転素子を用いた完全固体式光シャッタのまとめ

本章では、半波長電圧の著しい低減を可能とする埋め込み電極構造の PLZT 偏光面回転素子を提案し、その製作技術の開発と試作を行った。この素子では、平行電極が表面から裏面へかけ埋め込まれている。この構造を用いることによって、従来の平面電極構造では不可能であった素子の内部領域への均一な電界の印加が可能となった。 $d=0.2\text{mm}$ 、 $l=2.5\text{mm}$ の $\lambda=4.3\mu\text{m}$ における回転素子の半波長電圧は約 100V であった。この値は、従来の平面電極構造をもつ回転素子の値より著しく低い。また、埋め込み電極構造では、電界が光路の方向に沿って一様なので、シャッタの透過特性が簡単な式により正確に計算可能であり、実検値と計算値との間に極めて良い一致が得られた。本研究において開発した光シャッタは、中赤外線領域における応用の観点から重要と考えられる。

参考文献

- [1] M. Aoki and K. Yabuki : “ Studies on the carbon dioxide enrichment for plant growth, VII. Changes in dry matter production and photosynthetic rate of cucumber during carbon dioxide enrichment ”, Agric. Meteor. 18, pp.475-485, 1977
- [2] Wm. V. Dailey : “ NDIR, NIR, FTIR, PAS and applications – A brief review “ , Process Control and Quality 3, pp.99-106, 1992
- [3] K. Miyatake, K. Ishida, H. Kohsaka and N. Harvey : ” Fast response NDIR for real-time exhaust measurement “ , in Digest of the 1990 International Congress and Exposition, Detroit, pp.53-60, 1990
- [4] Y. Taniguchi : “ Infrared sensors accommodate various needs by operating in different bands “ , J. Electron, Eng. 31No.332, pp.45-47, 1994
- [5] Richard D. Hudson, JR : Infrared System Engineering, Stanley S. Ballard (John Wiley & Sons, New York) 1 st ed. Chap.7, p.275, 1969
- [6] G. H. Haertling and C. E. Land : “ Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications “ , J. Am. Ceram. Soc.54, No.1 pp.1-10, 1971
- [7] G. H. Haertling : “ PLZT electrooptic materials and applications-A review” , Ferroelectrics 75, pp.25-55, 1987
- [8] K. Hayashi, S. Okamoto, H. Tanaka, Y. Nagamori, H. Okada and T. Maeoka : “ Fabrication of transparent PLZT ceramics with a high transmittance and their application to optical light shutter ” , J. J. Appl. Phys., Vol.26, pp.126-128, 1987
- [9] J. T. Cutchen : “ PLZT thermal/flash protective goggles : device concepts and constraints ” , Ferroelectrics 27, pp.173-178, 1980
- [10] G. H. Haertling : ” Transparent electrooptic PLZT ceramics – A process review ” , SAMPE JOURNAL 26, pp..9-15, 1987

第 4 章

- [11] A. Sternberg, P. Hlidek and M. Zvara : “ Electro-optic effect in PLZT ceramics in the infrared “, *Phys. stat. sol.* 64, pp.149-153, 1981
- [12] M. Knite, M. Ozolinsh and A. Sternberg : “ Electrooptical and electrostrictive PLZT ceramics light modulators for infrared ”, *Ferroelectrics*, Vol.94, pp.67-72, 1989
- [13] H. Miyamoto, H. Ohta, K. Tabuse and Y. Miyagawa : *Electron. Lett.* 28 p.322, 1992
- [14] G. H. Heartling : *Acta Mech.* 41, p.255, 1981
- [15] J. T. Cutchen, J. O. Harris, Jr. And G. R. Laguna : “ PLZT electrooptic shutter: application ”, *Appl. Opt.*, Vol.14, pp.1866-1873, 1975
- [16] Y. Yeh and Q. Zeng : *Opt. Lett.*, 21, p.961, 1996
- [17] G. R. Bird and W. A. Shurcliff : *J. Opt. Soc. Am.*, 49, p.235, 1959
- [18] G. R. Laguna : “ Switching speed improvements in PLZT shutters”, *Felloelectrics*, Vol.50, pp.73-78, 1983

第 5 章 中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタ

5-1. 本章の目的

空調システムにおける CO₂ ガス濃度に依る換気量の制御や農業分野における植物の生育を増すための CO₂ ガス濃度の制御等、CO₂ ガス濃度の検知において社会的なニーズが高まりつつあることは既に述べた[1]。そのガス濃度を検出するための代表的な方法として赤外線吸収方式ガスセンサがある[2],[3]。

赤外線吸収方式ガスセンサの高精度化の研究において、これまでにその構成要素[4]-[7]の内、焦電形赤外線センサの赤外線感受部である PZT セラミックの薄片化による赤外線検出感度の向上に関する検討[8]と赤外線断続のための機械式チョッパの代替として電気光学セラミック PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti)O₃) [9],[10]を用いた完全固体式光シャッタの試作検討[11]を行った。

本章では、赤外線吸収方式ガスセンサの構成要素の内、狭帯域透過フィルタの改良に関する検討を行った。狭帯域光学フィルタは、光学基板上に複数の薄膜が積層して形成された構造となっている[12]。ここでは、フィルタの設計と試作、さらに得られた光学的特性について検討した結果を報告する。また、従来の光学フィルタでは、基板材料として高価で機械的にもろいサファイア単結晶基板を用いていた[13]。本研究では、サファイア単結晶基板の代替化を目指し、比較的安価で機械的強度の優れた透明セラミック PLZT の有効性についても検討した。

5-2. 狭帯域透過フィルタの設計

5-2-1. 狭帯域光学フィルタの基本的構成

光学フィルタは、透光性基板上へコーティングされた薄膜中の光干渉により所望の光学特性を得ている。目的とする光学特性に対応し、様々な構成が考えられる。ここでは図 5-1 に示すように、基板の片面に狭帯域フィルタの中心波長を決めるファブリペロー型の狭帯域透過多層膜フィルタ [14] を形成し、他の片面にファブリペロー型狭帯域フィルタのリーク光を遮断する $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタ [14] を形成した。

ファブリペロー型狭帯域フィルタは、光学的厚さ nd (n :屈折率、 d :物理的厚み) が $\lambda_0/4$ ($\lambda_0=4.3\mu\text{m}$) となる高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された高反射多層膜が $nd=\lambda_0/2$ のスペーサ層を介し積層された構造となっている。

バンドパスフィルタは、光学的厚さ nd が $\lambda_1/4$ ($\lambda_1=9.15\mu\text{m}$) 及び $\lambda_2/4$ ($\lambda_2=3.74\mu\text{m}$) となる高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された透過多層膜が積層された構造となっている。

更に、これらの多層膜によるリークを PLZT 基板及びフィルタ構成材料の光吸収特性により遮断する構成とした。

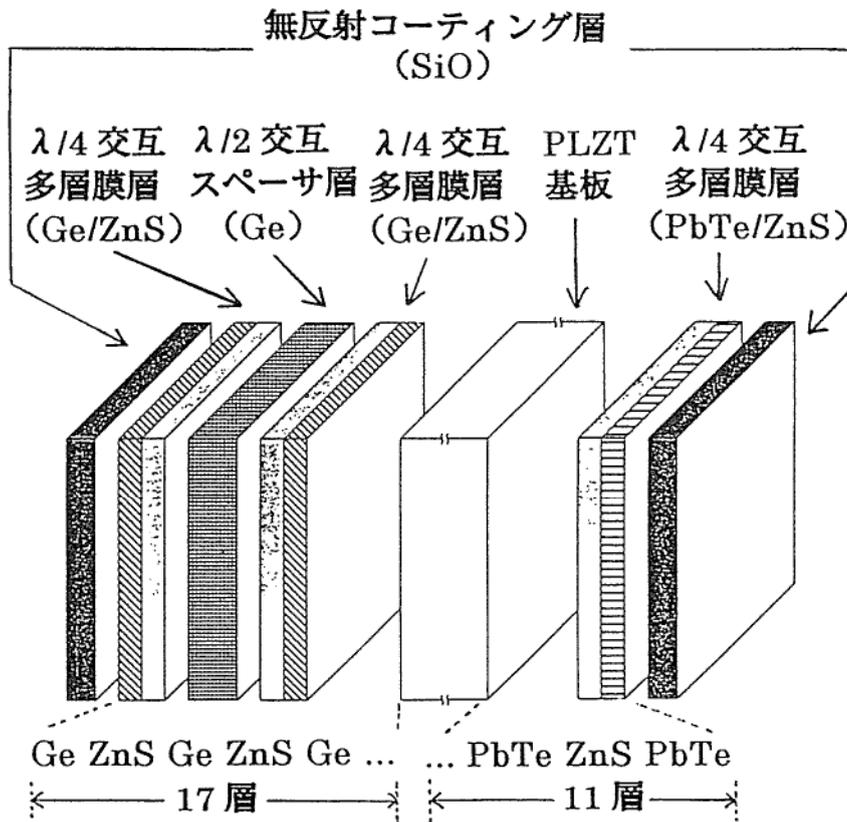


図 5-1 中赤外線領域の狭帯域透過フィルタの構造

5-2-2. 透過特性

多層膜構造の光学フィルタの透過特性は、各層の屈折率 n 、膜厚 d により一義的に次の様に計算される [14]。

多層膜の各層が均質膜、または均質膜に分割して近似が可能な場合、各層は次の 2 行 2 列の四端子行列で表わされる。

$$M = \begin{pmatrix} \cos g & i u^{-1} \sin g \\ i u \sin g & \cos g \end{pmatrix} \quad (5-1)$$

$$g = 2 \pi \lambda^{-1} (n d \cos \phi)$$

$$u = \begin{cases} n \cos \phi & (\text{s-偏光}) \\ n \sec \phi & (\text{p-偏光}) \end{cases}$$

ここで、 n は膜の屈折率、 d は膜厚、 ϕ は入射角である。

多層膜は、各層に対応する (5-1) 式の四端子行列の積として次のように表わされる。

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & i m_{12} \\ i m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^k M_j \quad (5-2)$$

ここで、 m_{nm} は行列因子で (5-1) 式より、 $m_{11} = \cos g$ 、 $m_{12} = u^{-1} \sin g$ 、 $m_{21} = u \sin g$ 、 $m_{22} = \cos g$ である。

多層膜の透過率 T は (5-2) 式の要素と媒質 (空気) の屈折率 n_0 と基板の屈折率 n_s から次のように表わされる。

$$T = \frac{\tau \tau^* \cos \phi_s}{n_0 \cos \phi_0} \quad (5-3)$$

ここで、 τ は次のように表される。

$$\tau = \frac{2 u_0}{(m_{11} + i m_{12} u_s) u_0 + (i m_{21} + m_{22} u_s)} \quad (5-4)$$

$$u_0 = \begin{cases} n_0 \cos \phi_0 & (\text{s-偏光}) \\ n_0 \sec \phi_0 & (\text{p-偏光}) \end{cases} \quad (5-5)$$

$$u_s = \begin{cases} n_s \cos \phi_s & (\text{s-偏光}) \\ n_s \sec \phi_s & (\text{p-偏光}) \end{cases} \quad (5-6)$$

(5-3) 式が最終的な多層膜構造の光学フィルタの透過特性を与える式で、この式に代入するパラメータは、(5-1)、(5-4)、(5-5)式を用いて計算される。実際の計算は、上記の計算式を基にコンピュータによる自動計算のためのプログラムを開発し、これを用いて行った。

5-2-3. 狭帯域透過フィルタの中心波長 λ_0 を決める多層膜の設計

まず、狭帯域光学フィルタの中心波長 λ_0 を決める多層膜の設計を行った。この多層膜は、ファブリペロー型と呼ばれる図 5-1 のような光学的厚さ nd が $\lambda_0/4$ となる高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された高反射多層膜を $nd = \lambda_0/2$ のスペーサ層を介して積層した構造となっている。

ここで開発するフィルタは CO_2 ガスの吸収波長[15]である $4.3\mu\text{m}$ 用の狭帯域フィルタであるので、 $\lambda_0 = 4.3\mu\text{m}$ とし、基板材料として PLZT($n=2.5$)、高屈折率膜には Ge($n=4.0$)、低屈折率膜には ZnS($n=2.2$)、無反射コーティング膜には SiO ($n=1.85$)を用いて設計した。設計した多層膜の各層の厚み及び屈折率を図 5-2 (a) に示す。また、透過特性の計算結果を図 5-3 (a) に示す。

図 5-3 (a) より分かるように、目的とする $4.3\mu\text{m}$ の透過領域以外に $3.4\mu\text{m}$ 以下及び $6\mu\text{m}$ 以上の領域において透過が発生する。これらの透過領域を基板他面に形成した広帯域透過 (バンドパス) フィルタや基板及び膜構成材料の光吸収により遮断することが必要となる。

5-2-4. 広帯域透過（バンドパス）フィルタの多層膜の設計

ファブリペロー型フィルタでは、 $3.4\mu\text{m}$ 以下及び $6\mu\text{m}$ 以上に目的以外の透過領域が発生する。これを部分的に遮断することを目的とするバンドパスフィルタの多層膜層を設計した。

構成材料として、高屈折率膜には PbTe ($n=5.6$)、低屈折率膜には ZnS ($n=2.2$)、無反射コーティング膜には SiO ($n=1.85$) を用いた。高屈折率膜の nd を $\lambda_1/4$ ($\lambda_1=9.15\mu\text{m}$)、低屈折率膜の nd を $\lambda_2/4$ ($\lambda_2=3.74\mu\text{m}$)、無反射コーティング膜を $nd=\lambda_0/4$ ($\lambda_0=4.3\mu\text{m}$) とし、透過特性を計算した。図 5-2 (b) に設計した多層膜の各層の厚み及び屈折率を示す。また、これに対する透過特性の計算結果を図 5-3 (b) に示す。この結果より、ファブリペロー型狭帯域フィルタの目的外の透過領域の内、 $3\sim 3.4\mu\text{m}$ 及び $6\sim 8.5\mu\text{m}$ が遮断されることが分かる。

第 5 章

(a)

| 機能 | 屈折率の 大小関係 | 規格化 光路長 | 材料 | 屈折率 | 厚さ (nm) |
|------------------------|--------------|-------------|------|------|------------|
| 無反射コー ティング層 | L' | $\lambda/4$ | SiO | 1.85 | 588 |
| | H | $\lambda/4$ | Ge | 4.0 | 272 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/2$ | Ge | 4.0 | 544 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/4$ | Ge | 4.0 | 272 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/4$ | Ge | 4.0 | 272 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/2$ | Ge | 4.0 | 544 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/4$ | Ge | 4.0 | 272 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/2$ | Ge | 4.0 | 544 |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | L | $\lambda/4$ | ZnS | 2.2 | 494 |
| | H | $\lambda/4$ | Ge | 4.0 | 272 |
| 基板 | | | PLZT | 2.5 | |

$\lambda_0 = 4.35 \mu\text{m}$

(b)

| 機能 | 屈折率の 大小関係 | 規格化 光路長 | 材料 | 屈折率 | 厚さ (nm) | |
|------------------------|----------------|---------------|---------------|-----|------------|-----|
| 基板 | | | PLZT | 2.5 | | |
| $\lambda/4$ 交互 多層膜層 | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | L | $\lambda_2/4$ | ZnS | 2.7 | 425 | |
| | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | L | $\lambda_2/4$ | ZnS | 2.7 | 425 | |
| | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | L | $\lambda_2/4$ | ZnS | 2.7 | 425 | |
| | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | L | $\lambda_2/4$ | ZnS | 2.7 | 425 | |
| | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | L | $\lambda_2/4$ | ZnS | 2.7 | 425 | |
| | H | $\lambda_1/4$ | PbTe | 5.6 | 409 | |
| | 無反射コー ティング層 | L' | $\lambda_0/4$ | SiO | 1.85 | 588 |

$\lambda_1 = 9.15 \mu\text{m}, \lambda_2 = 3.74 \mu\text{m}$

図 5-2 設計した多層膜の各層の厚みと屈折率

(a) ファブリペロー型狭帯域透過フィルタ

(b) $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタ

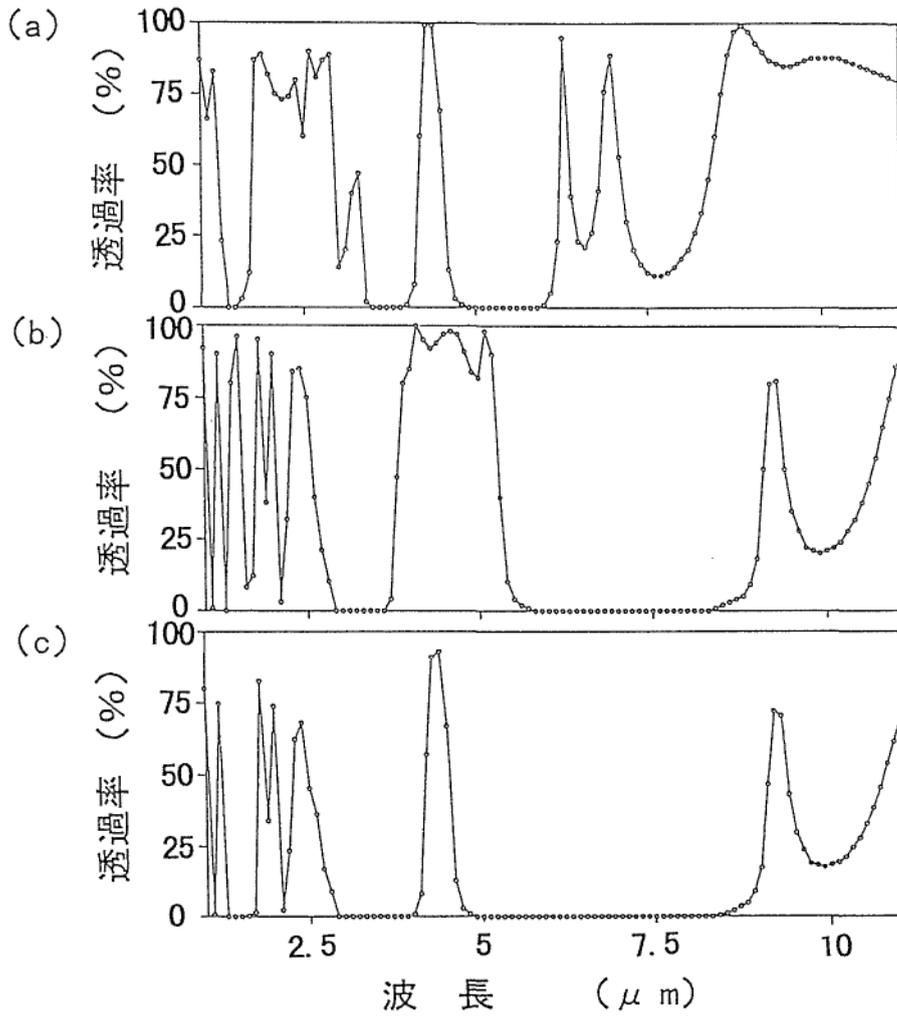


図 5-3 中赤外線狭帯域透過フィルタにおける透過特性の計算結果

- (a) ファブリペロー型狭帯域透過フィルタ
- (b) $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタ
- (c) (a) 及び (b) の掛け合わせ

5-2-5. 基板材料とフィルタ材料の吸収によるリーク領域の遮断

基板の両面に形成された狭帯域透過フィルタと広帯域バンドパスフィルタの透過特性を掛け合わせた透過特性を図 5-3 (c) に示す。図より、 $3\mu\text{m}$ 以下及び $8.5\mu\text{m}$ 以上の領域に目的外のリークが発生することが分かる。これらのリークは基板及びフィルタ材料の吸収により除去する構成とした。この様子を図 5-4 に示す。図 5-4 (b) より、PbTe の吸収特性より $3.4\mu\text{m}$ 以下が吸収され遮断されることが分かる。また、基板 PLZT の透過特性では $9\mu\text{m}$ 以上が吸収されることが分かる[10]。

図 5-4 (c) に最終的な狭帯域フィルタの透過特性を示す。この図より、 $4.3\mu\text{m}$ に所望の透過部があり、 $9\mu\text{m}$ にわずかなリークがあることが分かる。長波長域のリークの除去には、従来、サファイア単結晶基板の吸収特性が用いられていたが、高価かつ単結晶板が機械的にもろいという性質があるため、本設計では、この代替品として PLZT セラミック基板を用いた。PLZT の場合、サファイアに比較して長波長領域において若干のリークがあるが、エネルギーレベルの絶対値が低い領域であるため、赤外線吸収方式ガス濃度計測の実用上の問題は無いと考えられる。

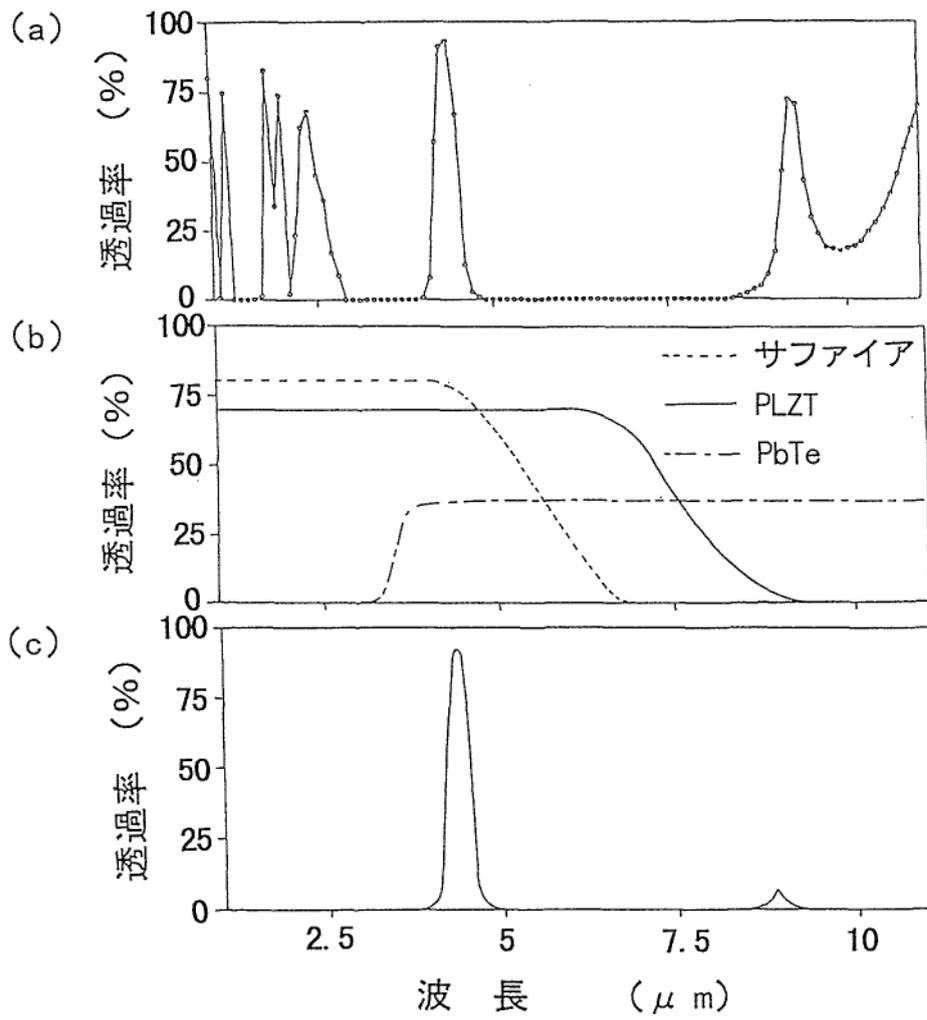


図 5-4 (a) 多層膜フィルタの透過特性

(b) PLZT とサファイア基板材料及びフィルタ材料の透過・吸収特性

(c) 多層膜フィルタをコーティングした PLZT 基板の透過特性

5-3. 狭帯域透過フィルタの製作

(1) PLZT 基板

PLZT は、 $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ の組成式で示される透明電気光学セラミックである。PLZT の組成は、電気光学シャッター用材料として一般的な PLZT9/65/35 ($\text{Pb}_{1-0.09}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$) を用いた。

出発原料として、 PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 La_2O_3 の粉体を用い、これらを混合、直径 75mm、長さ 40mm 程度の円柱形状のインゴットに成形した。次に、このインゴットを酸素雰囲気ホットプレス法により、温度 1200°C で 10 時間程度焼成した。焼成後のインゴットは、その周囲を研磨後、マルチワイヤソーにより 0.5mm 厚のウェハへスライスした。スライス後のウェハは、透過特性を向上させる目的で、その両面を鏡面研磨加工しフィルタ用の基板とした。

(2) 薄膜のコーティング

PLZT 基板の上に図 5-2 (a)、(b) に示すような多層膜を電子線加熱による真空蒸着法により形成した。成膜の主要条件は、成膜速度として Ge :5~6 Å/s、 ZnS :2~3 Å/s、 PbTe :5~6 Å/s、 SiO :2~3 Å/s とし、基板温度は 150°C とした。また、真空度は 10^{-4}Pa 台、膜厚モニタには水晶式膜厚計を用いた。

5-4. 結果及び検討

5-4-1. 狭帯域透過フィルタの構造の評価

製作した透過フィルタの構造評価を行った。断面構造については SEM（日本電子製 JSM-840A）による各層寸法測定、EDX による元素分布の測定を行い、結晶性構造評価を XRD（理学電機製 RAD-C）で行った。

図 5-5 にファブリペロー型狭帯域フィルタの SEM、EDX 評価の結果を示す。SEM 写真より、ほぼ設計通りの厚みの 18 層の多層膜が形成されていることが分かる。また、SEM 断面に対する EDX による 1 次元元素分布を (b) に示した。所望の元素分布となっていることが分かる。

図 5-6 に $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタの SEM、EDX の結果を示す。この結果よりほぼ設計通りの 12 層の多層膜が製作できていることが分かる。

次に、図 5-7 に XRD スペクトルを示す。(a) はファブリペロー型狭帯域フィルタの結果で、PLZT、ZnS の各結晶面、及びアモルファス状態と考えられる Ge の回折が得られている。ZnS 膜は多結晶膜となっていると思われる。図 5-5 に示す SEM 写真からも、Ge がアモルファス膜、ZnS が多結晶膜であることが分かる。(b) には $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタの結果を示す。PbTe、ZnS からの回折線が見られ、各層は多結晶膜と推測される。

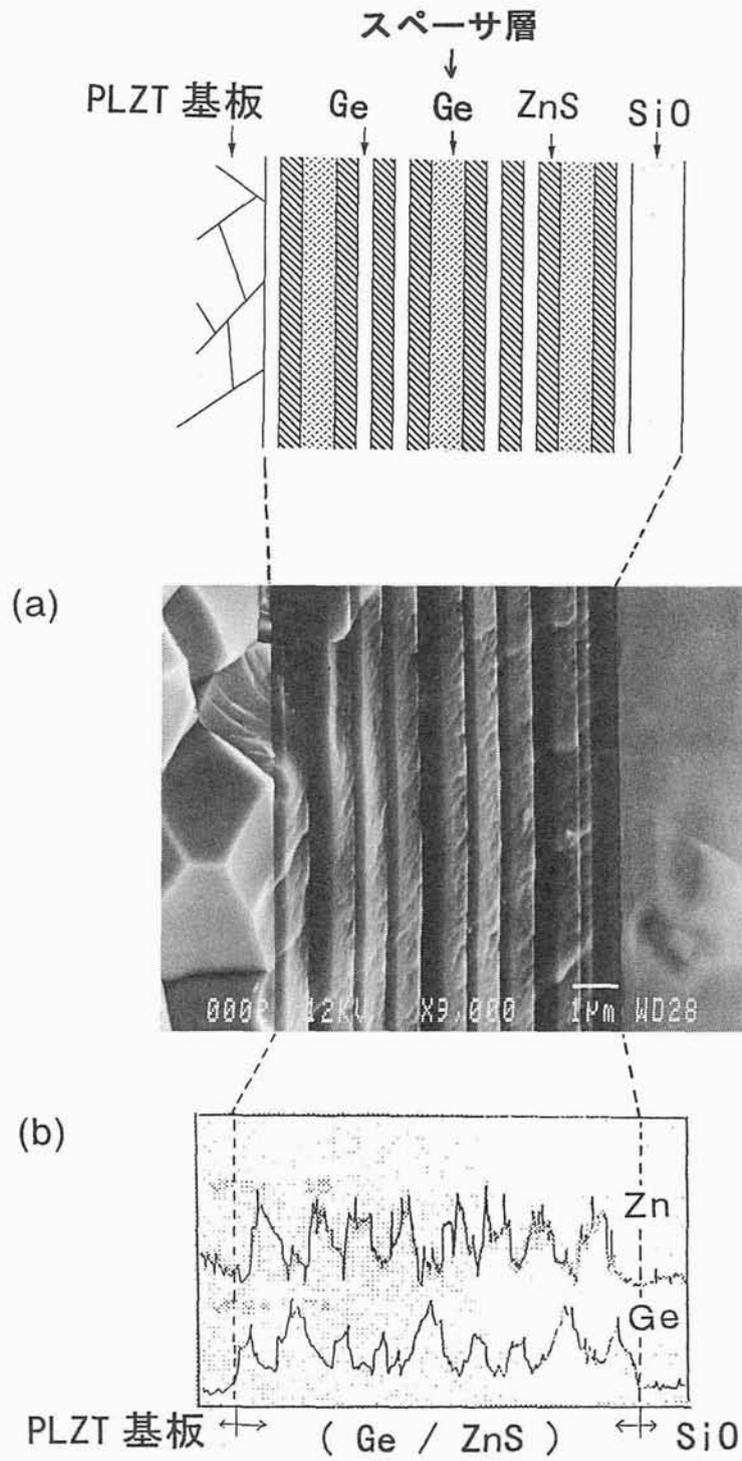


図 5-5 ファブリペロー型狭帯域透過フィルタの断面 SEM 写真及び EDX による元素分布の測定結果

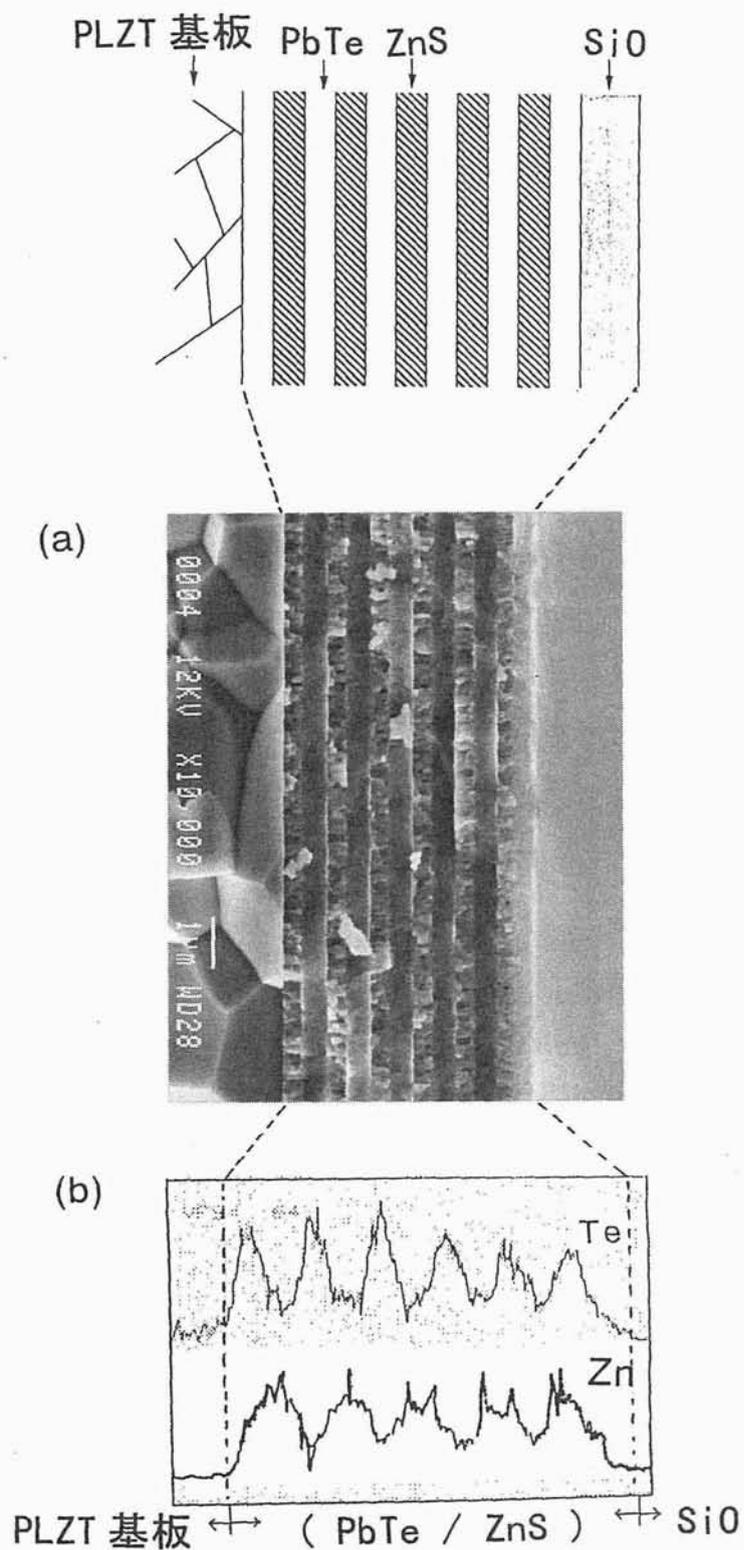


図 5-6 $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタの断面 SEM 写真及び EDX による元素分布の測定結果

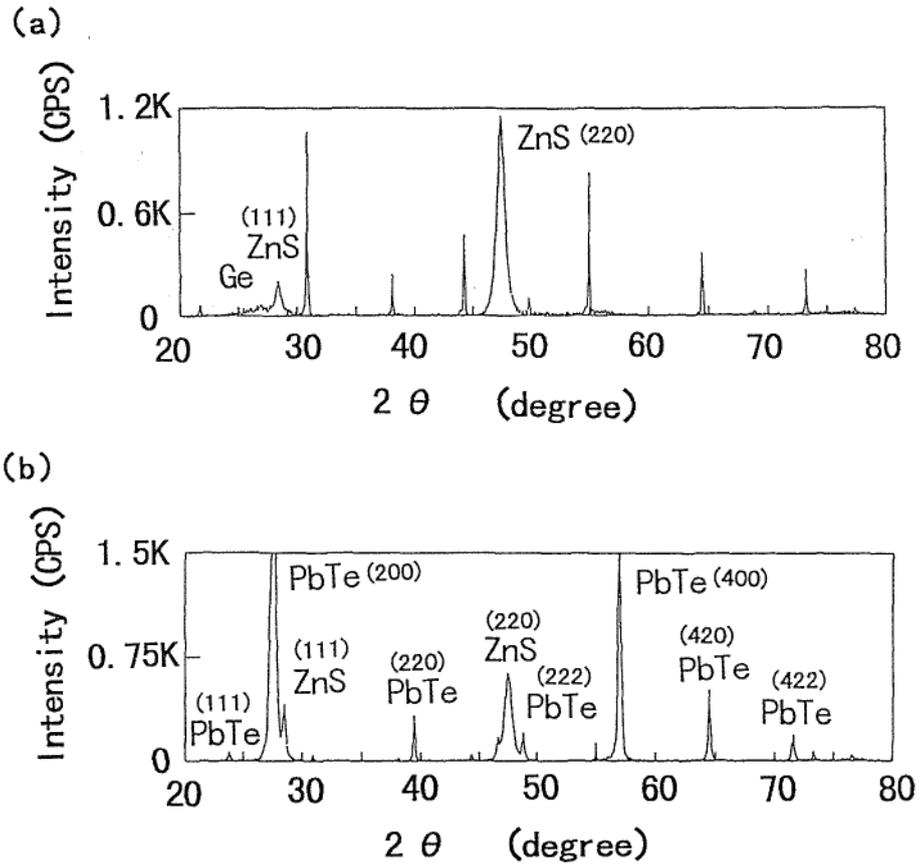


図 5-7 各フィルタの X 線回折結果

(a) ファブリペロー型狭帯域フィルタ

(b) $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタ

5-4-2. 狭帯域透過フィルタの透過特性の評価

製作した狭帯域透過フィルタの透過特性を赤外線分光光度計（日立製 270-30）により評価した。図 5-8 (a) は、ファブリペロー型狭帯域フィルタのみの透過特性、図 5-8 (b) は $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタのみの透過特性、図 5-8 (c) は両者を形成した後の最終的な狭帯域透過フィルタの透過特性の測定結果を示す。ここで、図 5-8 (a)、(b)、(c) に示す透過スペクトルで $8\mu\text{m}$ 以上の領域で透過が観測されないのは、PLZT 基板の吸収による。また、(b)、(c) の透過スペクトルで $3.5\mu\text{m}$ 以下の領域が遮断されているのは、PbTe の吸収による。これらのことを考慮すると、得られた透過スペクトルは、それぞれ図 5-3 (a)、(b)、(c) の設計値に対し極めて良く一致しており、設計通りの良好な成膜が得られたことが分かる。

図 5-4 (b) より PLZT の透過域が $8\sim 9\mu\text{m}$ 付近まであり、サファイアの $7\mu\text{m}$ 付近より長波長領域までのびているので、図 5-4 (c) に示すように PLZT 基板を使用した場合のリークの発生が懸念されたが、図 5-8 (c) より、長波長側でのリークの発生は、実用上、全く観測されず、PLZT 基板が十分使用可能であることが分かる。

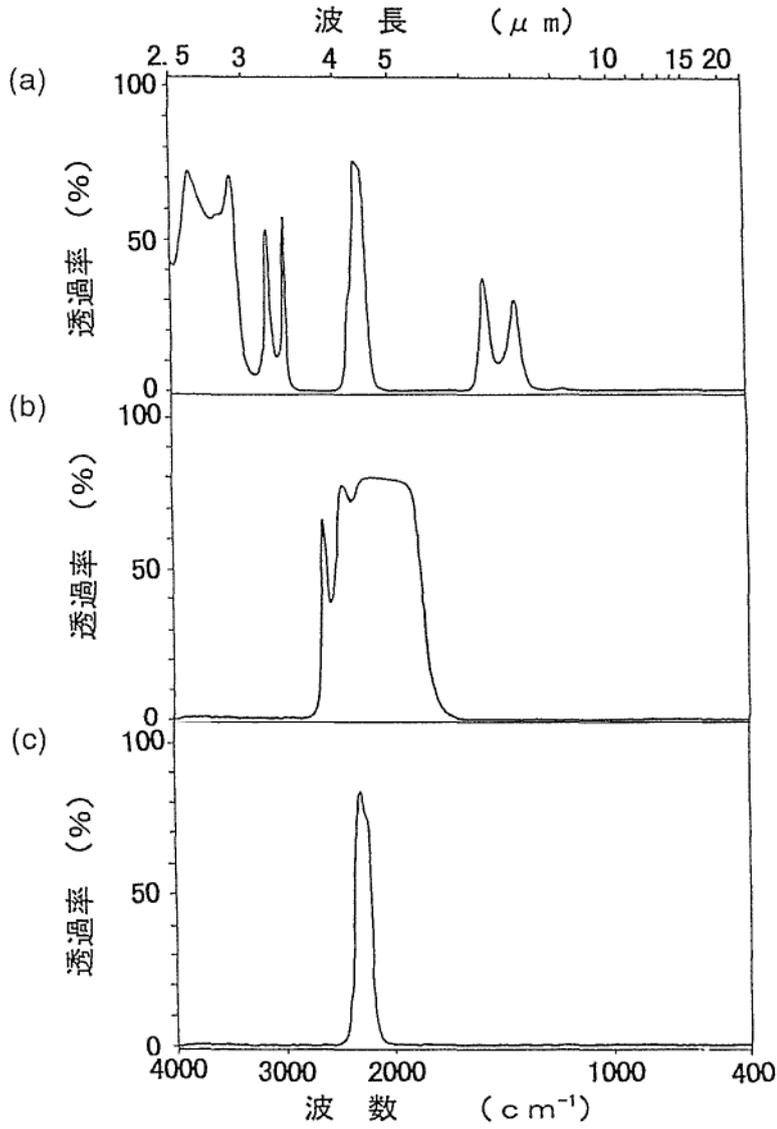


図 5-8 中赤外線狭帯域透過フィルタにおける透過特性

- (a) ファブリペロー型狭帯域透過フィルタ
- (b) $\lambda/4$ 交互多層型バンドパスフィルタ
- (c) (a) 及び (b) の掛け合わせ

5-5. 中赤外線領域の狭帯域透過フィルタのまとめ

赤外線吸収方式ガスセンサの高精度化に関する研究の一環として、ガスセンサの構成要素である中赤外線領域狭帯域光学フィルタの設計、試作、ならびにその評価を行った。光学フィルタの構成は、PLZT 基板の片面に 18 層のファブリペロー型狭帯域フィルタ、他の片面に 12 層の $\lambda/4$ 交互多層型フィルタが形成された設計となっている。このフィルタを製作した結果、ほぼ設計通りの透過特性が得られた。狭帯域フィルタの透過中心波長は $\lambda_0 = 4.3 \mu\text{m}$ 、半値幅は $\Delta\lambda = 0.27 \mu\text{m}$ 、最大透過率は $T_{\text{max}} = 80\%$ が得られた。サファイアに替えて PLZT を用いたことにより長波長領域におけるリーク発生が予期されたが、PLZT 基板を用いて試作したフィルタでもリークは観測されず、極めて経済的で性能面も良好なフィルタが得られた。

参考文献

- [1] M. Aoki and K. Yabuki : "Studies on the carbon dioxide enrichment for plant growth, VII. changes in dry matter production and photosynthetic rate of cucumber during carbon dioxide enrichment ", Agric. Meteor., Vol.18, pp.475-485, 1977
- [2] W. V. Dailey : "Process infrared analysis (on-line technology): NDIR, NIR, FTIR, PAS and applications -A brief review", Process Control & Qual., 3, pp.99-106, 1992
- [3] K. Miyatake, K. Ishida, H. Kohsaka and N. Harvey : "Fast response NDIR for real-time exhaust measurement", Dig. 1990 Int. Congr. & Exposition, Detroit, pp.53-60, 1990
- [4] Y. Taniguchi : J. Electron. Eng. Vol.31, No.332, p.45, 1994
- [5] 村上健介 : 「五里霧中の世界を見通す赤外線セラミックセンサー」, ニューセラミックス, Vol.10, pp.25-32, 1994
- [6] Y. Taniguchi and K. Murakami : "Latest materials, techniques enhance sensor characteristics", J. Electron. Eng., Vol.30, No.314, pp.64-67, 1993
- [7] 山香英三: 「焦電センサ」, セラミックセンサ応用技術, pp.6-13, 学献社, 1989
- [8] 谷口義晴, 村上健介, 小林洋志, 田中省作 : 「ダイヤフラム上の PZT 薄片を感受部とした焦電形赤外線センサ」, 電子情報通信学会, Vol.J-C-2, No.1, pp.24-32, 1994
- [9] G. H. Haertling and C. E. Land : "Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications", J. Am. Ceram. Soc. Vol.54, pp.1-10, 1971
- [10] G. H. Haertling : "PLZT electrooptic materials and applications-a review", Ferroelectrics, Vol.75, pp.25-55, 1987
- [11] Y. Taniguchi, K. Murakami, H. Kobayashi and S. Tanaka : "A (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT) polarization-plane rotator with a buried electrode structure for a mid-infrared electro-optical shutter", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, p.2709, 1997
- [12] 久木民治 : 光学薄膜の現状 (Ⅱ) , pp.45-54

第 5 章

- [13] H. K. Pulker : "Coating Production, New Ideas at a Time of Demand", Optical Spectra, pp.43-46, 1978
- [14] 藤原史郎編 : 光学薄膜, 共立出版, 1985
- [15] R. D. Hudson, Jr : Infrared System Engineering, ed. S. s. Ballard, John Wiley & Sons, New York, 1969

第6章 赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの試作及び評価

6-1. 本章の目的

赤外線吸収方式ガスセンサは、被検出ガスへ赤外線を入射するとガス分子の結合手の固有振動数が入射光の周波数と一致して共鳴吸収を起こす結果、特定の波長の赤外線を選択的に吸収し[1],[2]、このときの吸収量とガス濃度との間に比例関係があることを利用している。CO₂ ガスセンサの場合、赤外線吸収波長は 4.3 μ m である。主構成要素は、赤外線を放射するための赤外線源、被検出ガスを導入するためのガスセル、赤外線をチョッピングするための機械式チョッパ、被検出ガスに固有の吸収光波長を選択的に透過する狭帯域透過フィルタ及び吸収光波長に隣接する非吸収波長を選択的に透過する狭帯域透過フィルタ、これらのフィルタの後方に配置された測定用及び比較用の赤外線センサ、電子回路である。この構成のガスセンサは実用化されているが、メカニカルチョッパの使用による低信頼性、短寿命、寸法大等の課題が残される。[3]この改良型として、断続赤外線を得るため、赤外線源自身を ON/OFF する方式が開発されたが、依然として赤外線源自身の ON/OFF に伴う経時変化、短寿命の課題が残されている。

前章までに述べたように、本研究では、これらの課題を解決した、高信頼性、長寿命、小型等の優れた特徴を有する赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの実現のための検討を行った。具体的には、赤外線断続のための機械式チョッパの代替として電気光学セラミックである PLZT を用いた完全固体式光シャッタ[4]に関し、実用的な駆動電圧である約 100V 以下の低減を達成した。次に、この固体式光シャッタを用いた場合の 20~30% への光量損失対策として、焦電形赤外線センサの赤外線感受部の薄片化により赤外線検出感度を 5 倍程度に改善することができた。また、狭帯域透過フィルタに関し、基板材料をサファイア単結晶から PLZT 透明セラミックへ替えることにより、熱衝撃に対する高信頼性化を達成した。

本章では、前章までの研究の結果得られた赤外線センサ、光学シャッタ、及び狭帯域透

第6章

過フィルタの部材をもとにした CO₂ ガスセンサを試作し、その評価を行った結果について述べる。特に、PLZT 光学シャッタによるチョッピング方式とメカニカルチョッパによるチョッピング方式との比較を行うため、同一の測定系による測定と結果の比較検討を行った。

6-2. チョッピング方式の比較

本研究で検討した CO₂ ガスセンサの構成について、チョッピング方式を中心にその概要を述べる。

図 6-1 は、メカニカルチョッパ、光源の ON/OFF、及び PLZT 光学シャッタを用いたチョッピング方式の CO₂ ガスセンサの構成を示す。同図 (a)、(b) は、従来のチョッピング方式であり、これらに示すチョッピング方式の光学シャッタへの代替化として、本研究では同図 (c) に示す PLZT 光学シャッタを用いた新規のチョッピング方式を検討した。本章では、赤外線感受部として、バルクタイプ及びバルク薄片タイプの焦電センサを用い、同一の測定系によって、バルクタイプ焦電センサと PLZT シャッタ、バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT シャッタ、バルクタイプ焦電センサとメカニカルチョッパ、バルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパの組み合わせによる評価を行った。

第6章

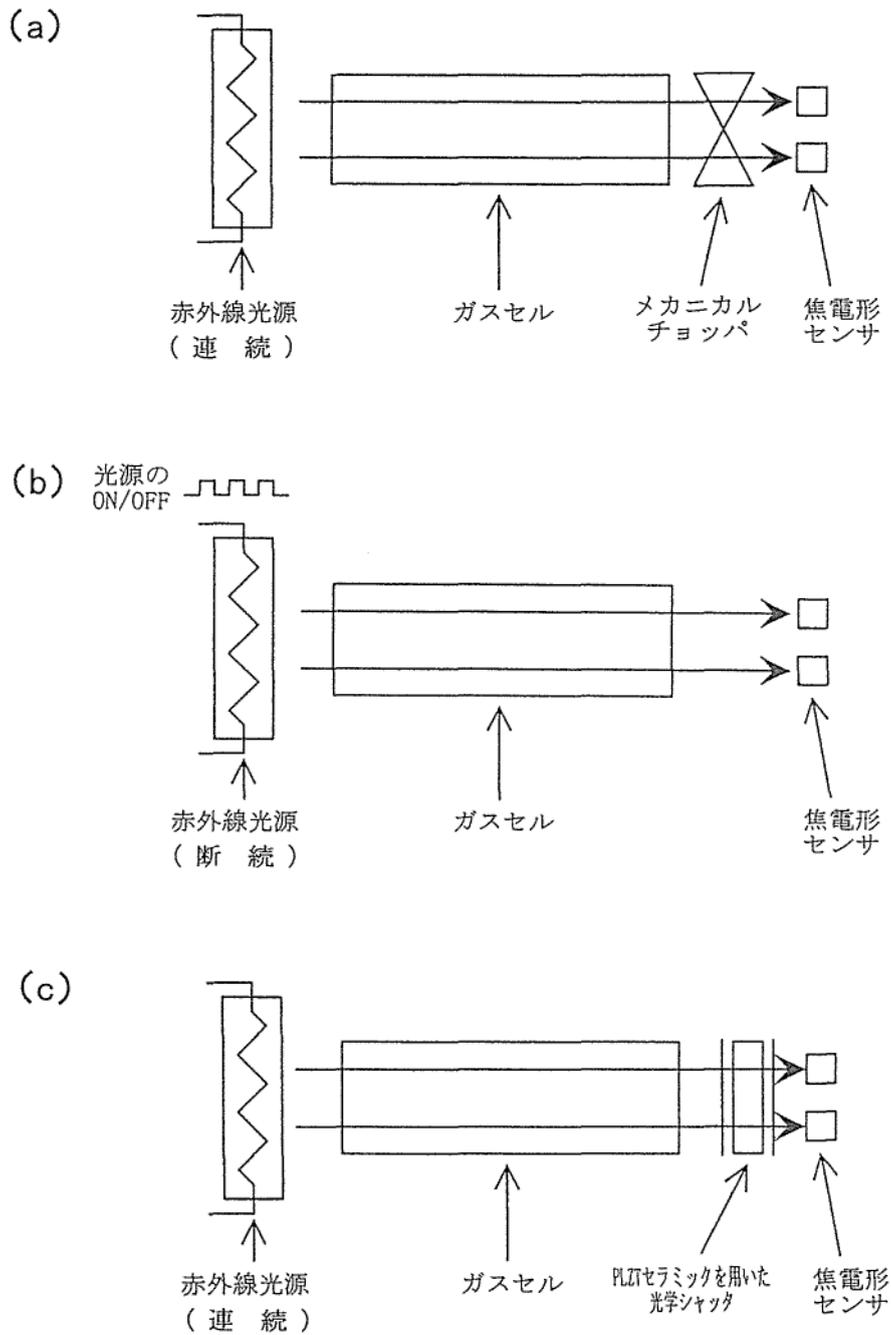


図 6-1 従来のチョッピング方式による CO₂ ガスセンサ及び PLZT 光学シャッタ

を用いたチョッピング方式の CO₂ ガスセンサの構成

(a) メカニカルチョッパ (従来方式) (b) 光源スイッチング方式 (従来方式)

(c) PLZT 光学シャッタによるチョッピング方式 (新規方式)

6-3. 実験方法

試作した CO₂ ガスセンサの構成を図 6-2 に示す。赤外線源より放射された赤外線は、被検出ガスが導入されたガスセル中を通過することにより、ガス濃度に応じ光吸収がおこる。赤外線は、PLZT 光シャッタによりチョッピングされた後、狭帯域透過フィルタにより波長選別され、焦電形赤外線センサへ入射する。これらの光路は、CO₂ ガスの吸収波長である 4.3 μm の光路と、比較のためにこれに隣接する非吸収波長である 3.9 μm の光路の二つの光路より構成される。これらの光路からの出力信号は、差動同期検波され、CO₂ ガス濃度に対する最終的な出力信号が得られる。以下に、各構成要素の概要について述べる。

(1) 赤外線源

ニクロムヒータをサイリスタ電源と温度調節器によりドライブし、1100°C ± 1°C 程度に制御した。

(2) ガスセル

高分子系樹脂からなる中空円筒で、内径が 70mm、長さ 200mm のチューブと無反射コーティング材として SiO₂ 膜を形成した Si ウエハを窓材として、ガスセルを構成した。

(3) 完全固体式光シャッタ

埋め込み型電極構造の PLZT 偏光面回転素子をクロスニコルに配置した 2 枚のワイヤグリッド偏光子の間に配置した。

(4) 狭帯域透過フィルタ (BPF)

中赤外線領域で用いる狭帯域透過フィルタ (BPF) として、PLZT 基板の表裏面上に PbTe、ZnS、Ge の多層干渉膜を形成した中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタを用いた。

(5) 焦電形赤外線センサ

完全固体式光シャッタは、その動作原理上の理由により、光透過率 (光量) が機械式のチョッパに比較し、20~30% 程度までしか得られない。このため、既存の焦電形赤外

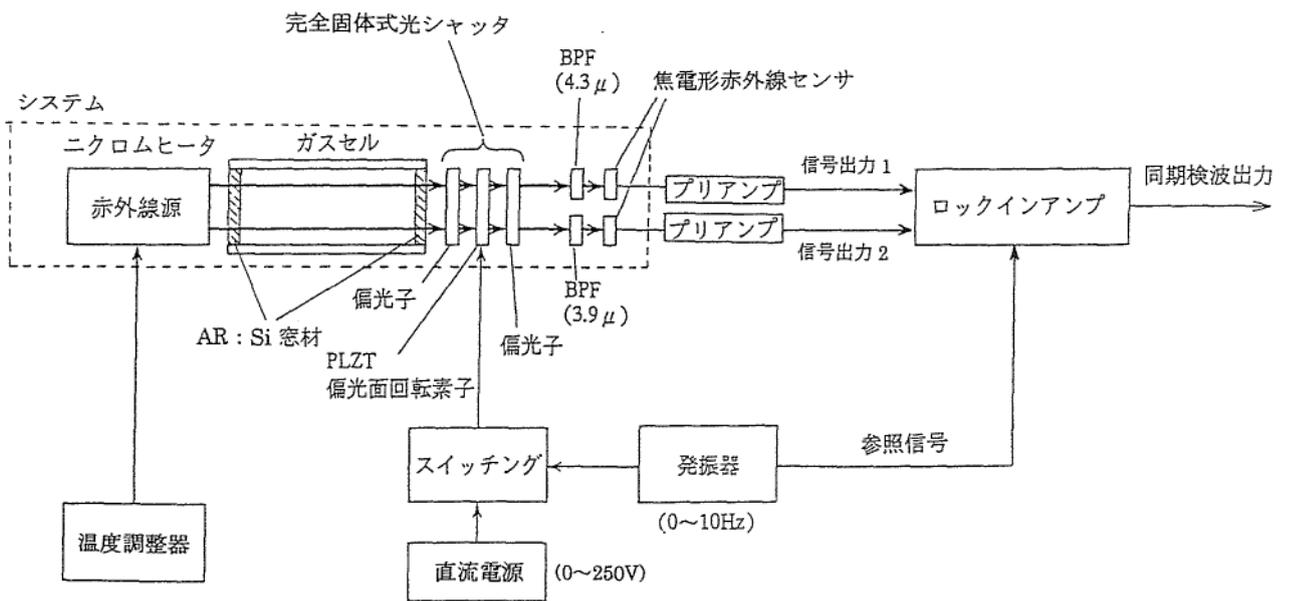


図 6-2 試作した CO₂ ガスセンサの構成

第6章

線センサを用いると、センサ出力が20~30%しか得られず、ガス検出感度が劣化する。したがって、ここでは光量低下分を焦電形赤外線センサの感度向上で補うため、本研究で開発した研磨薄片タイプ焦電形赤外線センサ（感度が従来に比べ5倍程度に向上したもの）を用いた。

(6) ロックインアンプ

4.3 μm 及び3.9 μm の焦電形赤外線センサより得られた出力信号は、2位相ロックインアンプ（エヌエフ回路設計ブロック製5610Aタイプ）により差動同期検波され、ガス濃度に対応した出力信号が得られる。同期検波時の同期信号は、シャッタドライブ電源のスイッチングパルスにより得た。

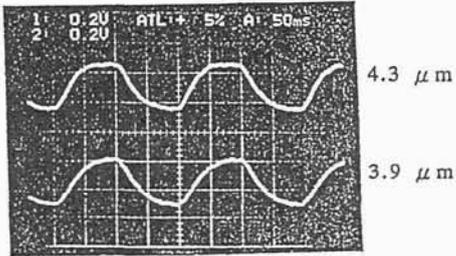
(7) 光シャッタスイッチング電源

直流電源（0~250V）の出力をパワートランジスタによりスイッチングすることにより、高電圧パルスを得て、これを光シャッタに印加し駆動した。

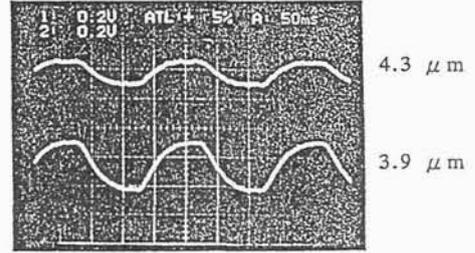
図6-3は、試作したCO₂ガスセンサのシステム全体（図6-2で波線で囲んだ部分）の外観写真を示す。図中左より、赤外線源であるニクロムヒータ、ガスセル、固体式光シャッタ・焦電形赤外線センサである。また、光源とガスセル、ガスセルと光シャッタ・赤外線センサの直交する光路以外の周辺部分には、多孔質の高分子系断熱材を反射板として設け、光源のヒータによるセンサ周囲の温度上昇を防いだ。さらに、外来電磁波を遮断する目的で、導電箔によりシステムの全周を覆った。

第6章

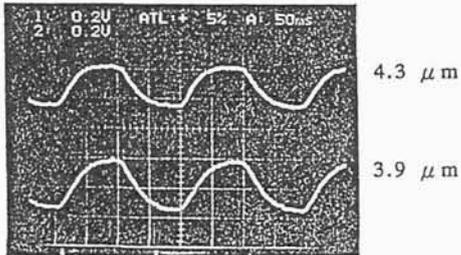
0 ppm



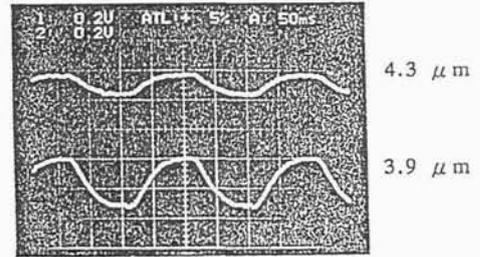
5510 ppm



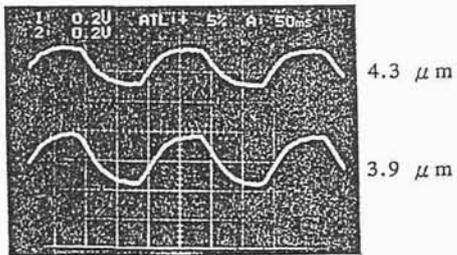
506 ppm



10200 ppm



1010 ppm



センサ：バルク薄片タイプ焦電センサ
 セル長：200 mm
 光源-センサ間の距離：310 mm
 シャッタドライブ電圧：200 V
 光源温度：1000℃
 チョッピング周波数：5 Hz
 偏光板：ワイヤグリッドタイプ偏光板
 ロックインアンプ：BPF Q=5 Tc=30 sec

図 6-4 CO₂ ガスセンサに用いたバルク薄片タイプ焦電センサの出力波形

6-4-2. CO₂ ガスセンサの出力信号のオフセット電圧

前述の波長 3.9 μm 用の焦電センサの出力電圧と波長 4.3 μm 用の焦電センサの出力電圧を差動同期検波回路により、赤外線のリフリング周波数で同期検波し CO₂ ガスセンサの出力電圧とした。

図 6-5 は、CO₂ ガス濃度に対する CO₂ ガスセンサの出力電圧を測定したものである。同図より、CO₂ ガス濃度が 0ppm の場合においても、オフセット電圧の発生が確認できる。この原因は次のように考察される。

図 6-6 は、CO₂ ガス濃度が 0 ppm の場合の波長 3.9 μm 用の焦電センサの出力波形及び波長 3.9 μm と 4.3 μm 用の焦電センサの差分出力波形を示す。この図より、波長 3.9 μm 用の焦電センサの出力波形の立ち上がり立ち下りの部分において、差分出力を生じていることが分かる。これは、図 6-7 に示すように、3.9 μm と 4.3 μm の近接する二つの波長を中心とするエネルギー、並びにそれぞれの BPF の有効通過分の総積分量の差により赤外線センサが受ける有効エネルギーに差が生じることと併せて、焦電センサの出力電圧の位相が僅かにずれていることに起因したものであり、各焦電センサの検知応答性能に関係したものなので、完全に差分電圧を零とすることは困難である。これがオフセット電圧を生じる原因であり再現性もある。この現象は、メカニカルリフパやバルクタイプ焦電センサを用いた従来方式、PLZT 光学シャッタやバルク薄片タイプ焦電センサを用いた新規方式のいずれにおいても観測されるものである。従って、本章ではオフセット電圧を取り除いた測定結果についての検討を行った。

第6章

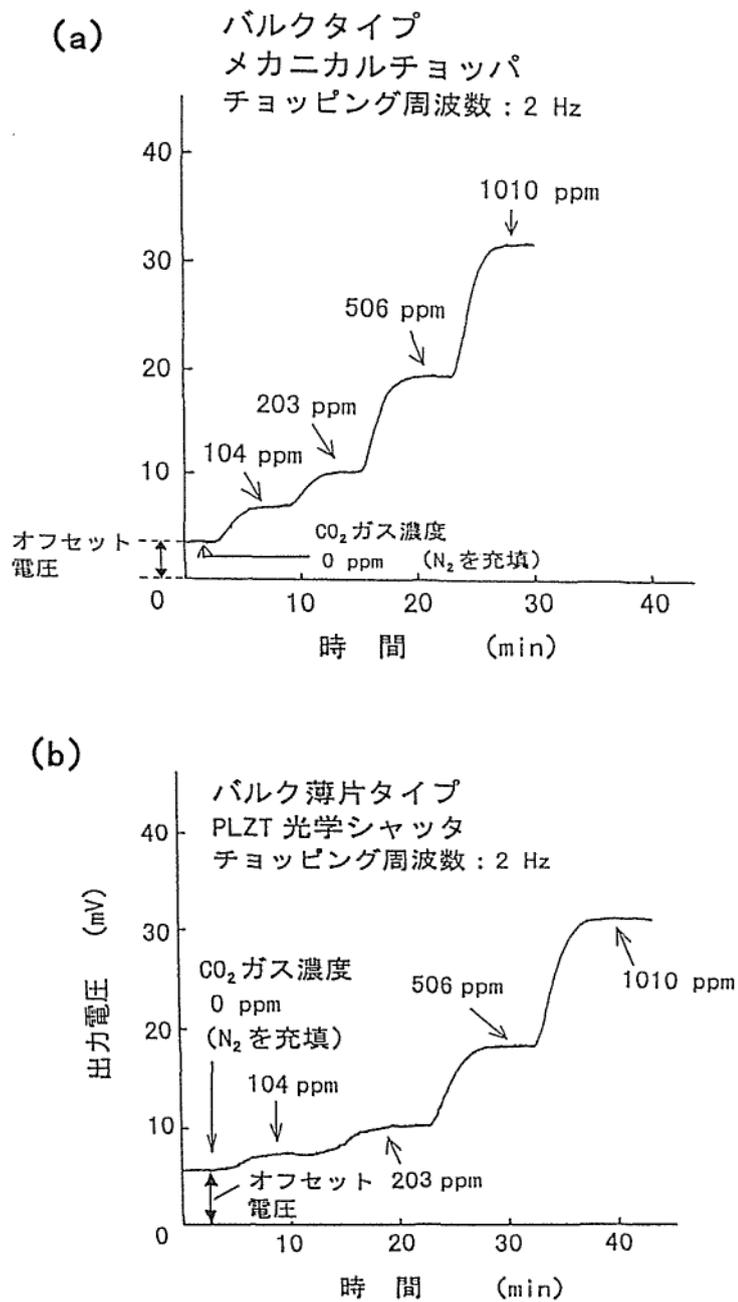


図 6-5 CO₂ガス濃度に対するセンサ出力とオフセット電圧

- (a) バルクタイプ焦電センサ、メカニカルチョッパを用いた場合（従来方式）
- (b) バルク薄片タイプ焦電センサ、PLZT 光学シャッタを用いた場合（新規方式）

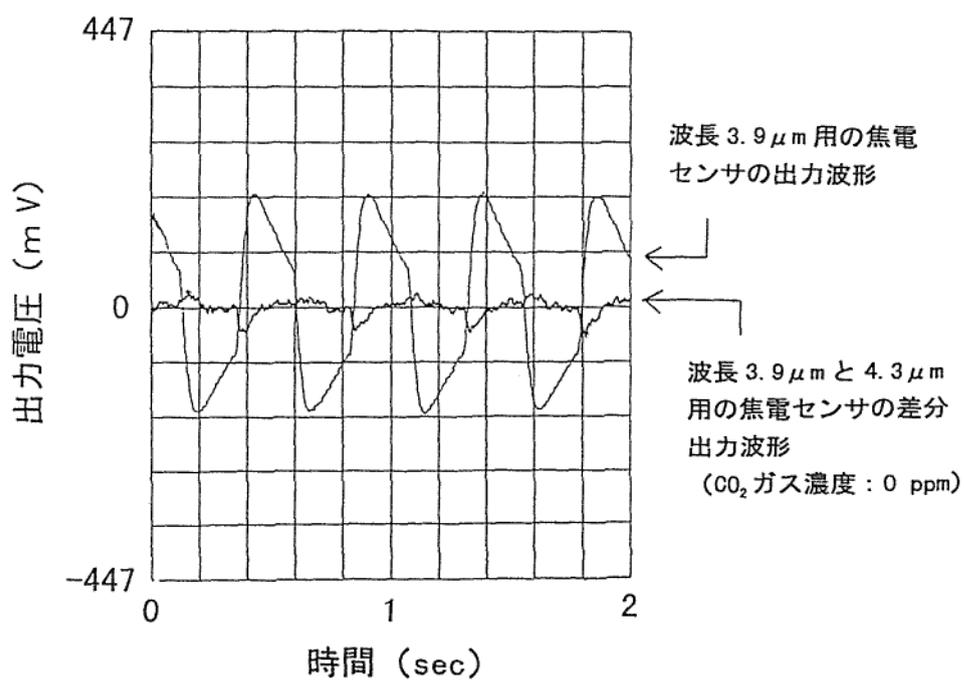


図 6-6 CO₂ ガス濃度が 0ppm の場合の波長 3.9 μm 用の焦電センサの出力波形
及び波長 3.9 μm と 4.3 μm 用の焦電センサの差分出力波形

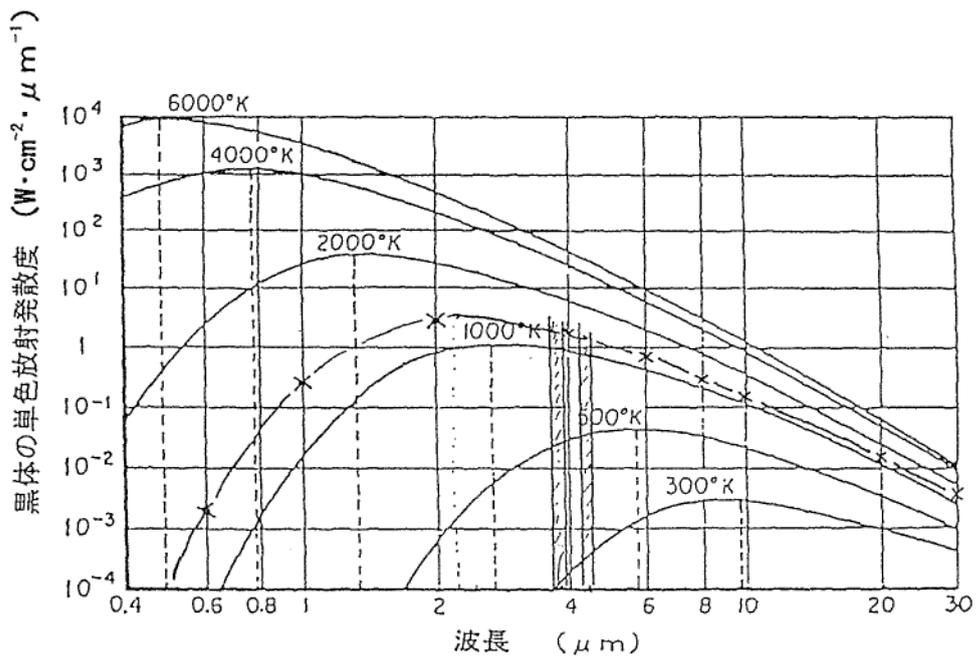


図 6-7 3.9 μm 及び 4.3 μm の波長に対する放射発散度の違い

6-4-3. 試作した CO₂ ガスセンサの特性

表 6-1 の実験条件 (A) は、CO₂ ガスセンサの構成を各種変更した場合の CO₂ ガス濃度に対する CO₂ ガスセンサの出力信号の測定結果を示す。試作した CO₂ ガスセンサの構成は、以下のとおりである。

- (1) バルクタイプ焦電センサとメカニカルチョッパによる従来構成
- (2) バルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパによるセンサのみを新規とした構成
- (3) バルクタイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタによるチョッピング方式のみを新規とした構成
- (4) バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタによる本研究で目的とする構成

表 6-1 の実験条件 (B) は、光シャッタのチョッピング周波数を変化させたときの CO₂ ガスセンサの出力信号の周波数依存性の測定結果を示す。バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた CO₂ ガスセンサ及びバルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパを用いた CO₂ ガスセンサの双方の方式において、チョッピング周波数を 1、2、3Hz と変化させて測定した。

表 6-1 の実験条件 (C) は、CO₂ ガスセンサの赤外線光源の温度を 1000、1050、1100°C と変化させた場合の出力信号の光源温度依存性の測定結果を示す。バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた CO₂ ガスセンサ及びバルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパを用いた CO₂ ガスセンサの両方式において測定を行った。

第6章

表 6-1 CO₂ガスセンサの種々の構成、チョッピング周波数、光源温度に対する出力特性

| 実験条件 | CO ₂ ガスセンサ | | 駆動条件 | | CO ₂ ガスセンサ出力電圧 (mV) | | | | |
|-------------------|-----------------------|------------|----------|-----------|--------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| | 焦電センサ | チョッパ | 周波数 (Hz) | 光源温度 (°C) | 1 ppm | 104 ppm | 203 ppm | 506 ppm | 1010 ppm |
| (A) ガスによるセンサの構成比較 | バルク | メカニカルチョッパ | 2 | 1050 | 0.029 | 4.0 | 7.0 | 17.0 | 29.0 |
| | バルク薄片 | メカニカルチョッパ | 2 | 1050 | 0.122 | 6.0 | 18.0 | 63.0 | 122.0 |
| | バルク | PLZT光学シヤッタ | 2 | 1050 | 0.007 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 7.0 |
| | バルク薄片 | PLZT光学シヤッタ | 2 | 1050 | 0.026 | 2.0 | 5.0 | 13.0 | 26.0 |
| (B) チョッピング周波数依存性 | バルク薄片 | メカニカルチョッパ | 1 | 1050 | 0.048 | 12.0 | 21.0 | 45.0 | 48.0 |
| | | | 2 | | 0.097 | 9.0 | 21.0 | 54.0 | 97.0 |
| | | | 3 | | 0.092 | 6.0 | 16.0 | 47.0 | 92.0 |
| | バルク薄片 | PLZT光学シヤッタ | 1 | 1050 | 0.020 | 3.0 | 5.0 | 11.0 | 20.0 |
| | | | 2 | | 0.018 | 2.0 | 3.5 | 10.0 | 17.5 |
| | | | 3 | | 0.013 | 0.6 | 2.0 | 8.8 | 13.0 |
| (C) 光源温度依存性 | バルク薄片 | メカニカルチョッパ | 2 | 1000 | 0.093 | 12.0 | 24.0 | 54.0 | 93.0 |
| | | | | 1050 | 0.093 | 12.0 | 24.0 | 51.0 | 93.0 |
| | | | | 1100 | 0.105 | 12.0 | 24.0 | 57.0 | 105.0 |
| | バルク薄片 | PLZT光学シヤッタ | 2 | 1000 | 0.014 | 1.0 | 2.4 | 7.0 | 14.0 |
| | | | | 1050 | 0.015 | 1.1 | 3.0 | 8.0 | 15.0 |
| | | | | 1100 | 0.017 | 1.2 | 3.5 | 8.4 | 16.7 |

6-5. 結果の検討

6-5-1. CO₂ ガスセンサの構成による検出性能の比較

図 6-8 は、CO₂ ガスセンサの構成において、焦電センサをバルクタイプとバルク薄片タイプ、チョッパをメカニカルチョッパと PLZT 光学シャッタとで変更した場合の測定結果を示す。図中、バルクタイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた CO₂ ガスセンサの感度（出力電圧/CO₂ ガス濃度）は約 0.007mV/ppm と、バルクタイプ焦電センサとメカニカルチョッパを用いた従来構成品の 0.029mV/ppm に対して 1/4～1/5 の減少となっている。この結果は、PLZT 光学シャッタの開時の赤外エネルギーの透過率が 25% 程度以下であることに起因する。

一方、バルク薄片タイプ焦電センサは、バルクタイプ焦電センサと比較すると、5.5 倍程度の感度改善が得られることは、第 3 章で述べたとおりで、この適用について検討する。図 6-8 において、バルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパを組み合わせた CO₂ ガスセンサの感度は約 0.12mV/ppm で、バルクタイプ焦電センサとメカニカルチョッパを組み合わせた従来構成のセンサの場合の 0.029mV/ppm に対して、バルク薄片タイプ焦電センサの使用により 4 倍程度の感度の改善がなされた。

また、バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタの併用により、感度 0.026 mV/ppm が得られた。この値はバルクタイプ焦電センサとメカニカルチョッパの従来構成の感度 0.029mV/ppm とほぼ同等の性能である。PLZT 光学シャッタを用いた赤外エネルギーのチョッピング方式は、従来の機械的可動部分を除去したことにより、信頼性、特に小型で耐久性に富む CO₂ ガスセンサを構成するのに有効であると期待できる。

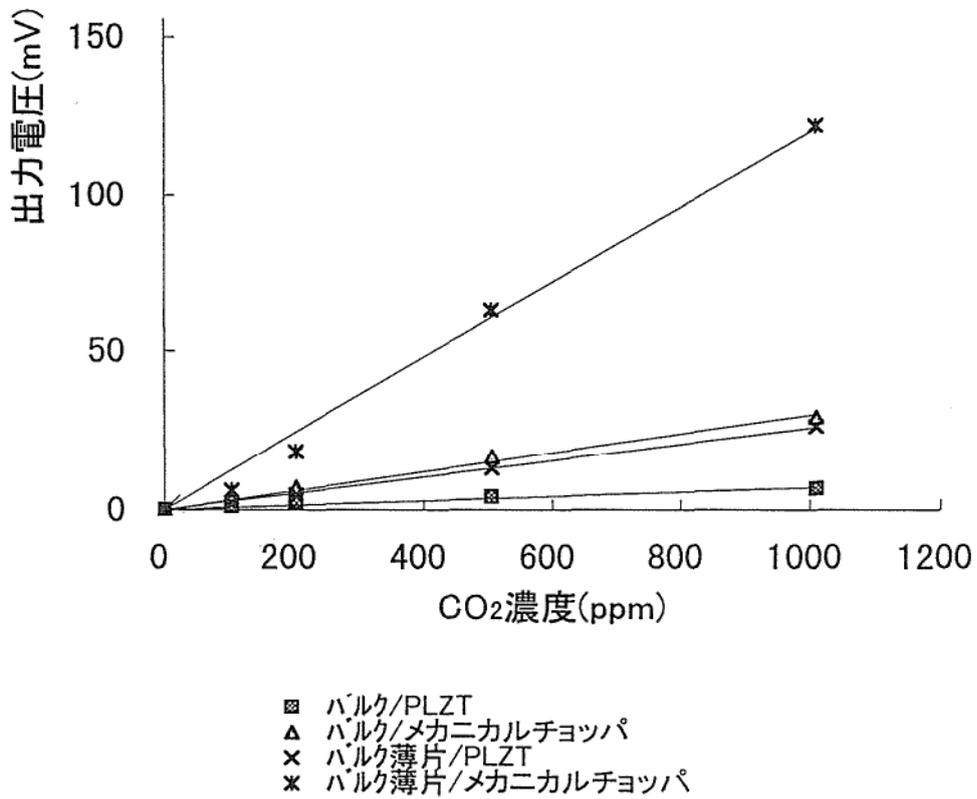


図 6-8 種々の構成の CO₂ガスセンサの出力特性

6-5-2. CO₂ ガス濃度に対する出力電圧の検討

CO₂ ガスセンサのガス濃度に対する出力電圧の関係について理論計算を行い、実験値の妥当性について考察する。理論値と実験値との比較は、絶対値ではなく相対値で比較することとし、ガス濃度と出力電圧カーブのフィッティング性を検討した。CO₂ ガスセンサの構成要素の中で各種の変換プロセスがあるが、(1) ガスセル中での CO₂ ガスが赤外線エネルギーを吸収するエネルギーへの変換、(2) 赤外線センサにおける赤外線エネルギー強度から電圧信号への変換、(3) ロックインアンプによる同期検波電圧への変換に分割される。この中で、(2) 及び (3) については、実験に用いた入出力レベルではリニアな関係となっているため、(1) の入出力関係のみの検討を行う。

一般に、特定光路に対する光吸収は、次式により計算される。

$$I = I_0 e^{-\mu cl} \quad (6-1)$$

ここで、 I [$W \cdot cm^{-2}$] は透過光量、 I_0 [$W \cdot cm^{-2}$] は入射光量、 μ [$ppm^{-1} \cdot cm^{-1}$] は吸収係数、 c [ppm] はガス濃度、 l [cm] は光路長である。

CO₂ ガスセンサは、 $4.3 \mu m$ 用と $3.9 \mu m$ 用の 2 個の焦電形赤外線センサからの差動出力を検出する構成となっている。よって、CO₂ ガスセンサの出力は次式により計算される。

$$| I_{3.9 \mu m} - I_{4.3 \mu m} | = I_0 (e^{-\mu_{3.9} cl} - e^{-\mu_{4.3} cl}) \quad (6-2)$$

ここで、 $\mu_{3.9}$ は $3.9 \mu m$ では特別な光吸収がないので $0 ppm^{-1} \cdot cm^{-1}$ とし、 $\mu_{4.3}$ は、光路長 $200m$ 、CO₂ ガス濃度 $350ppm$ での光吸収率から、 $5.9 \times 10^{-7} ppm^{-1} \cdot cm^{-1}$ と求めた。

図 6-9 は、(6-2) 式より求めた理論値及び測定値を示す。理論値と測定値は、ほぼ一致したカーブが得られている。

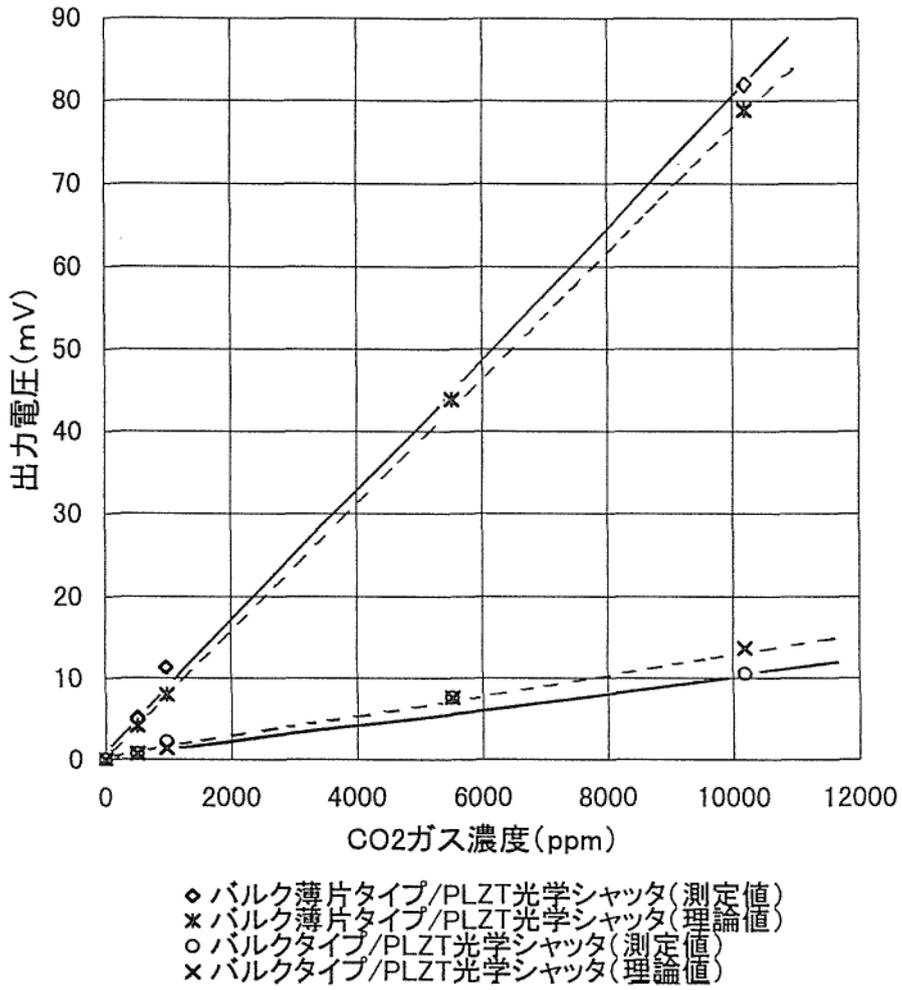


図 6-9 CO₂ ガスセンサの出力の測定値と理論値

6-5-3. CO₂ ガスセンサ出力電圧のチョッピング周波数依存性

図 6-10 は、バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた CO₂ ガスセンサの出力電圧の赤外線チョッピング周波数に対する依存性、及び CO₂ ガスセンサに用いた焦電センサの周波数特性を示す。CO₂ ガスセンサの出力電圧は、周波数の増加とともに減少傾向にある。この傾向は、焦電センサの出力電圧の周波数依存性と一致した傾向を示しており、CO₂ ガスセンサの周波数特性は焦電センサの周波数特性を反映しているものと考えられる。高周波領域における CO₂ ガスセンサの出力電圧の減少度合いは、焦電センサの出力電圧の特性に対して大きい。この原因は、CO₂ ガスセンサを構成するロックインアンプの設定条件により決まる周波数特性に起因すると考えられる。実験を行った条件では、周波数が低い場合の出力電圧が大きいことから、最適値は 1Hz 以下であると考えられる。

第6章

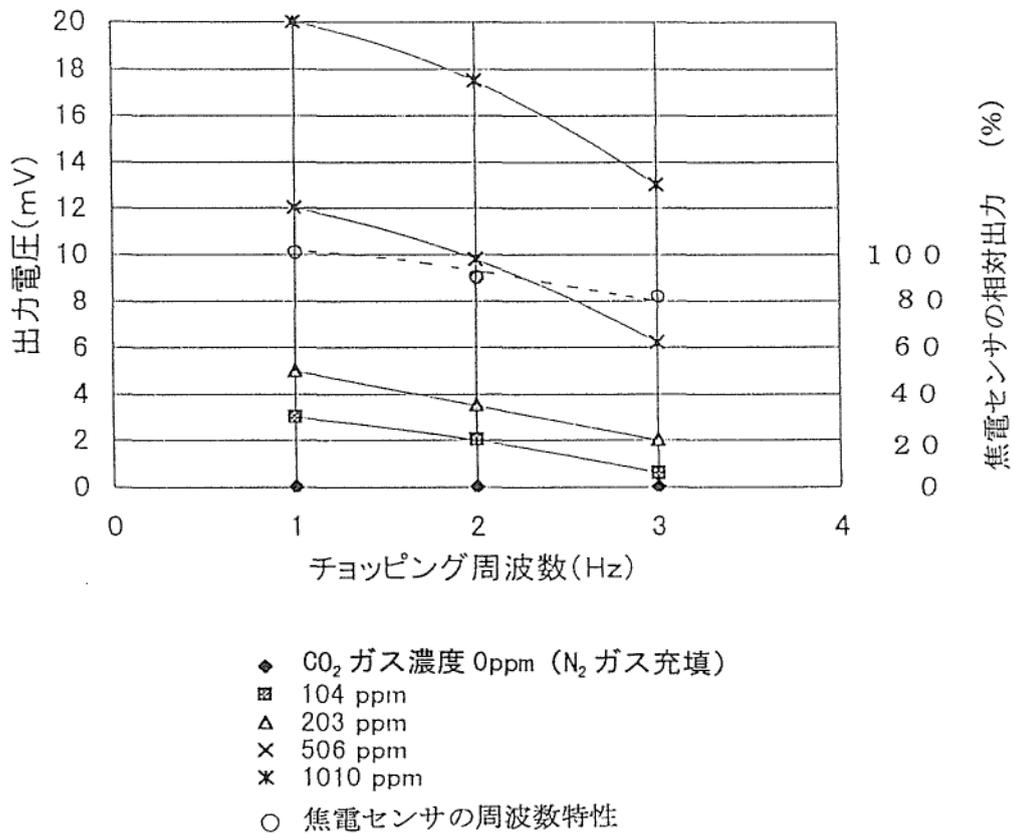


図 6-10 バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた
 CO₂ ガスセンサにおけるチョッピング周波数に対する出力電圧値

6-5-4. CO₂ ガスセンサの出力信号の赤外線源の温度依存性

図 6-11 は、バルク薄片タイプ焦電センサと PLZT 光学シャッタを用いた CO₂ ガスセンサとバルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパを用いた CO₂ ガスセンサの赤外線源の温度に対する出力電圧の依存性を示す。光源温度の上昇にともない、光源からの放射赤外線エネルギーが増加し、焦電センサの出力電圧が増加する結果 CO₂ ガスセンサの出力電圧が増加すると考えられる。センサ出力の光源温度に対する増加度合いを見積もると次のようになる。

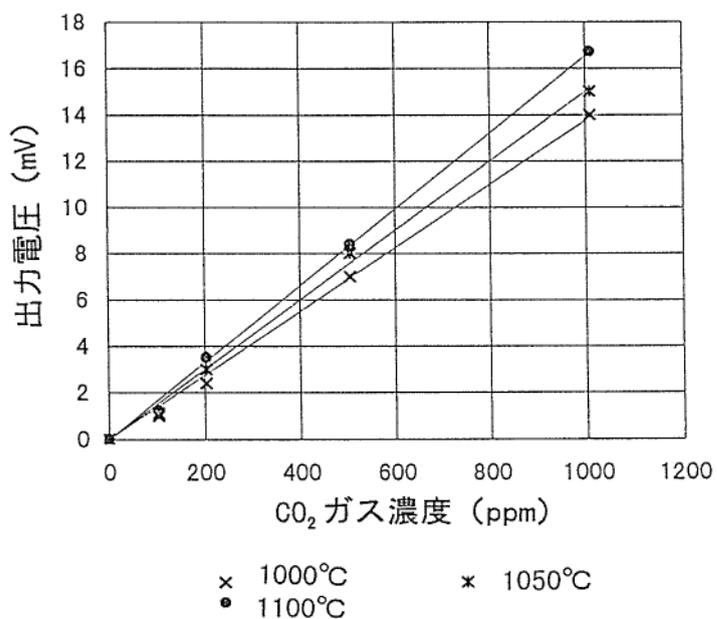
物体の温度と放射赤外線エネルギーの波長分布との関係は、プランクの分布法則より次式で示される。

$$W_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} [\exp(C_2/\lambda T) - 1]^{-1} \quad [W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}] \quad (6-3)$$

ここで、定数 C_1 は第一放射定数 ($2\pi hc^2$) で $3.7415 \times 10^4 [W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^4]$ 、 C_2 は第二放射定数 (hc/k) で $1.43879 \times 10^4 [\mu\text{m} \cdot \text{K}]$ である。但し、 k はボルツマン定数、 h はプランク定数、 c_0 は光速である。また、 λ は光波長、 T は絶対温度である。上式において $\lambda = 4.3 \mu\text{m}$ における光源温度に対する放射赤外線エネルギーの依存性を計算すると、 1000°C で $W_{\lambda} = 1.98$ 、 1050°C で $W_{\lambda} = 2.03$ 、 1100°C で $W_{\lambda} = 2.22 W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ となる。この結果より、CO₂ ガスセンサの赤外線源温度の 100°C の上昇に対する出力電圧の増加率は約 112% と計算できる。この結果は、1010ppm における測定値約 121% と概ね一致している。

第6章

(a)



(b)

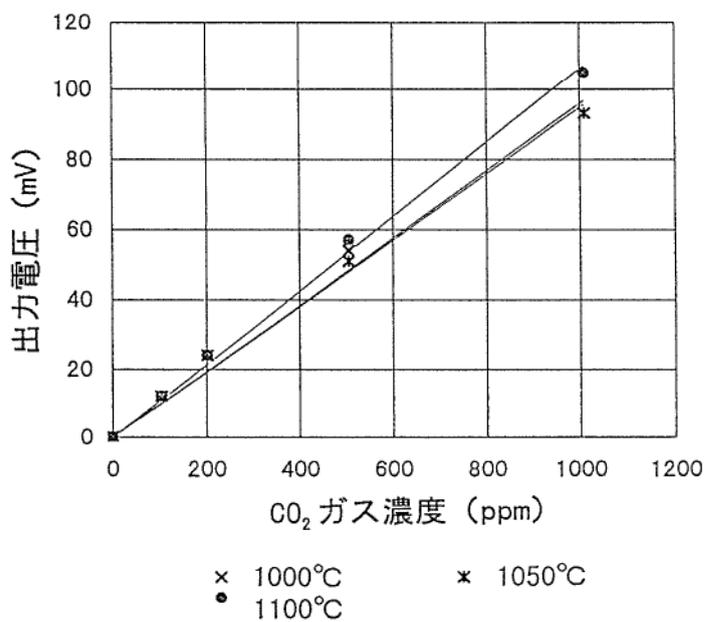


図 6-11 CO₂ガスセンサの出力電圧値の赤外線光源温度依存性

(a) バルク薄片タイプ焦電センサとPLZT光学シャッタ

(b) バルク薄片タイプ焦電センサとメカニカルチョッパ

6-6. 赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの試作及び評価のまとめ

本研究では、赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの高感度、高信頼性、長寿命、低コスト化を目的として、その構成要素である赤外線センサ、チョッパ、狭帯域光学フィルタの改良を試みた。本章では、これらの研究成果をもとに、実際に赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサを試作し、その総合的な特性評価を行った。その結果を以下に示す。

(1) CO₂ ガスセンサに用いる焦電センサを従来のバルクタイプからバルク薄片タイプとすることにより、焦電センサ単体で 5.5 倍の電圧感度が得られ、システムとしても検出感度を約 4 倍程度改善することができた。

(2) PLZT 光学シャッタを用いた構成の CO₂ ガスセンサは、PLZT セラミックの光量損失により、センサ出力はメカニカルチョッパを用いた従来構成のセンサに比較し 1/4 程度の出力となった。これは、PLZT 固体式光シャッタの光量損失による。

(3) 狭帯域透過フィルタの基板を一般の焦電センサの材質並びに光学シャッタの材質と同一のセラミック生産工程で量産できるため、シリコン或いはサファイア等に比較して極めて経済的である。

(4) PLZT 光学シャッタとバルク薄片タイプ焦電センサを併用した構成の CO₂ ガスセンサは、感度が 0.026mV/ppm となり、メカニカルチョッパとバルクタイプ焦電センサの従来構成の CO₂ ガスセンサの感度 0.029mV/ppm とほぼ同等となった。本研究で提案した新規の CO₂ ガスセンサの構成では、従来のメカニカルチョッパに起因する低信頼性、短寿命、大型化の問題を解消することができた。

(5) CO₂ ガスセンサの濃度に対する出力特性、チョッピング周波数に対する出力特性及び光源温度に対する出力特性において、測定結果は理論的結果と比較的良く一致した。

参考文献

- [1] 和田正信, 中野朝安: 「赤外線工学」, 近代科学社, pp.62-65, 1963
- [2] 堀口博: 「赤外吸光図説総覧」, 三共出版, p.167, 1973
- [3] 中野昌芳: 「赤外線ガス分析計」, 計測技術増刊号, pp.128-135
- [4] 戸田堯三, 石田宏司: 「光学セラミックスと光ファイバー」, 技報堂出版, pp.113-117,
1983

第7章 結論

本研究では、第1章で述べたような地球環境問題におけるCO₂ガスセンサに対する社会的要求を背景に、従来のCO₂ガスセンサの性能、信頼性、形状寸法上の問題点を示し、これに替わる高感度、高信頼性、小型の特徴を有する新規のCO₂ガスセンサの開発を目標とした。具体的には、第2章で示したCO₂ガスセンサの構成要素である焦電形赤外線センサ、PLZT光学シャッタ、狭帯域透過フィルタの改良について検討し、これらの改良結果をもとにCO₂ガスセンサのシステムを開発し、その実用性を評価した。本研究の成果の概要を以下に述べる。

第3章では、焦電形赤外線センサの電圧感度 R_V 、雑音等価入力NEP、応答速度等を改善するため、Siマイクロマシニングにより作成されたダイヤモンド上に、薄片化されたPZTバルクセラミックを接着した新規の構造を提案し、その試作及び評価を行った。バルク薄片タイプ焦電センサは、Siマイクロマシニングにより形成されたSiO₂/SiN/SiO₂/SiNダイヤモンド上に10 μ m厚程度に薄片化されたPZTセラミックを接着することによって製作した。このセンサの素子製作技術について検討し、所望の寸法のセンサ素子を製作する技術を確立した。金黒有りのバルク薄片タイプ焦電センサ(セラミック厚10 μ m、赤外線受光部面積1 \times 2mm²)の特性は、バルクタイプ(セラミック厚100 μ m)に比較し、 R_V が36.6~37.9mV/ μ Wと5.5~5.7倍改善されることが示された。また、応答特性は29~35msと10~20%程度改善されることが示された。 R_V の改善割合は、期待された値が得られた。

一方、薄片化による容量性に起因するノイズの減少から、雑音電圧の減少が期待されたが、他の要因によるノイズが大きく影響し、1.4~2.4倍程度増加した。その結果、NEPは1.8~3.3 \times 10⁻² μ Wと2.0~3.3倍改善された。

応答速度は、10~20%程度の改善であることが示された。

第 7 章

第 4 章では、半波長電圧の著しい低減を可能とする埋め込み電極構造の PLZT 偏光面回転素子を提案し、試作を行った。この構造を用いることによって、従来の平面電極構造では不可能であった素子の内部領域への電界の印加を可能にした。また、埋め込み電極素子の製作技術を開発した。 $\lambda = 4.3 \mu\text{m}$ における $d = 0.2\text{mm}$ 、 $l = 2.5\text{mm}$ の回転素子の半波長電圧は約 100V であった。この値は、従来の平面電極構造の値の 20% 以下と著しく低いことが示された。埋め込み電極構造では、電界が光路の方向に沿って一様で、シャッタの透過特性が簡単な式により計算可能であることが示された。実験値と計算値との間に極めて良い一致が得られた。

第 5 章では、赤外線吸収方式ガスセンサの高精度化に関する研究の一環として、ガスセンサの構成要素である中赤外線領域狭帯域光学フィルタの設計、試作、ならびにその評価を行った。光学フィルタの構成は、PLZT 基板の片面に 18 層のファブリペロー型狭帯域フィルタ、他の片面に 12 層の $\lambda/4$ 交互多層型フィルタが形成された設計とした。このフィルタを製作した結果、ほぼ設計通りの透過特性が得られた。狭帯域フィルタの透過中心波長は $\lambda_0 = 4.3 \mu\text{m}$ 、半値幅は $\Delta \lambda = 0.27 \mu\text{m}$ 、最大透過率は $T_{\text{max}} = 80\%$ が得られた。サファイアに替えて PLZT 基板を用いたことにより長波長領域におけるリーク発生が懸念されたが、PLZT 基板を用いて試作したフィルタでもリークは観測されず、極めて良好なフィルタ特性が得られた。また、基板材料を従来のサファイアから PLZT へ代替化できることにより、安価且つ機械的な信頼性を向上した光学フィルタを開発できた。

第 6 章では、前章までに検討した赤外線吸収方式 CO_2 ガスセンサの構成要素を実際に用いた CO_2 ガスセンサを試作し、従来品との比較を行った。赤外線感受部である従来のバルクタイプ焦電センサをバルク薄片タイプ焦電センサに代替することにより、検出感度を従来の 0.029mV/ppm から 0.120mV/ppm と 4.13 倍改善することができた。また、PLZT 光学シャッタを用いた場合、光量損失によりセンサ出力は 0.007mV/ppm と約 1/4 に減少するが、バルク薄片タイプ焦電センサとの併用により、検出感度は 0.026mV/ppm となり従

第7章

来品とほぼ同等の検出感度が得られた。PLZT 光学シャッタを用いたチョッピング方式により、従来のチョッピング方式で問題となる機械部分を取り除くことができ、高信頼化を実現した。

本研究で目標とした赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの信頼性向上に対して、前述の研究成果をもとに得られた結論は次のとおりである。

赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサにおいて低信頼性の大きな要因となっていた機械式チョッパの代替として、赤外線断続のため固体式光シャッタである PLZT 透明セラミックを用いた偏光面回転素子を用いることにより信頼性が向上する。固体式光シャッタの場合の 20% 程度への光量損失の対策としては、焦電形赤外線センサの赤外線感受部の薄片化を行うことにより、赤外線の検出感度が 5 倍程度改善され、従来の赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの性能を損なうことなく高信頼性、長寿命の特徴を有する赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの実現が可能なことを示した。

本研究で得られた高信頼性の CO₂ ガスセンサは、近年、大きな問題となりつつある化石燃料の利用による CO₂ 濃度の増加にともなう地球温暖化の対策において、CO₂ ガスの高信頼性を有する測定手段として有効活用され、地球温暖化の対策の一助となり得ると考えられる。また、本研究では CO₂ ガスセンサの構成要素に関し高感度焦電形センサ、低電圧駆動の完全固体式光シャッタ、高信頼性の狭帯域透過フィルタが研究成果として得られた。

これによる波及効果は極めて大きく、焦電形赤外線センサは従来の人体検知用途のみならず、その高感度、高速応答の特性を生かして、赤外線イメージセンシングへの応用をはじめ、固体式光シャッタは赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサ以外の静止人体検知用のチョッパとしての応用、さらに狭帯域透過フィルタについては他の光学システムへの使用等の様々な展開が想定される。

第7章

本研究の成果は、直接的成果としての CO₂ ガスセンサの環境分野への適用のみならず、研究過程において得られた焦電センサ、光シャッタ、並びにフィルタに関する研究成果の他の分野への波及効果も想定され、その技術的、経済的効果は極めて大きいと結論づけられる。

謝辞

本研究は、著者が鳥取大学工学研究科博士後期課程在学中に行ってきたものであり、その間長期にわたり鳥取大学工学部電気電子工学科の小林洋志教授に御指導頂いてまいりました。ここに研究成果をまとめるにあたり、深く敬意と感謝の意を表します。

本論文について、終始適切かつ有益な御助言、御検討を頂いた鳥取大学工学部田中省作教授、小西亮介教授、北川雅彦助教授に心から感謝致します。

さらに本研究をまとめるにあたり、数多くの有益かつ的確な御助言及び御指導を頂いてまいりました鳥取大学工学部の大観光徳助手、並びに市野邦男助手に深く敬意と感謝の意を表します。

また、数多くの御助言、並びに御配慮を頂いた鳥取大学大学院工学研究科博士後期課程情報生産工学の講座の各先生方に深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたり御支援と御協力を頂いた日本セラミック株式会社の村上健介氏、西浦順一氏、有岡正登氏、村重伸一氏をはじめとする技術・研究陣等多数の方々に御礼を申し上げます。

研 究 業 績

1. 主論文 (学術論文)

1-1.第 3 章の関連論文

- 1) 「ダイヤフラム上の PZT 薄片を感受部とした焦電形赤外線センサ」

谷口義晴、村上健介、小林洋志、田中省作

電子情報通信学会, Vol.J79-C-2 No.1, p.24-32 (1996)

- 1') "Pyroelectric Infrared Sensor Using PZT Thin Plate on Diaphragm as Sensitive Elements"

Yoshiharu Taniguchi, Kensuke Murakami, Hiroshi Kobayashi
and Shosaku Tanaka

Electronics and Communications in Japan, Part 2, Vol.79, No.7 (1996)

(この論文は、電子情報通信学会和文論文誌に掲載された 1) の論文が、選定され英訳後"Electronics and Communications in Japan"に掲載されたものである。)

1-2.第 4 章の関連論文

- 2) "A (Pb,La)(Zr,Ti)O₃(PLZT) Polarization-Plane Rotator with a Buried Electrode Structure for a Mid-Infrared Electro-Optical Shutter"

Yoshiharu Taniguchi, Kensuke Murakami, Hiroshi Kobayashi
and Shosaku Tanaka

Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, p.157-162 (1997)

1-3.第 6 章の関連論文

- 3) 「PLZT 光シャッターを用いた赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの製作及び特性」

谷口義晴、村上健介、村重伸一、田中省作、小林洋志

投稿中 (1998 年 1 月 12 日投稿)

2. 参考論文 (鳥取大学工学部研究報告)

2-1. 第 5 章の関連論文

- 4) 「中赤外線領域用の狭帯域透過フィルタの試作」
谷口義晴、村上健介、村重伸一、田中省作、小林洋志
鳥取大学工学部研究報告, 第 28 巻, pp.103-109 (1997)

3. 口頭発表論文 (本論文に関連するもの)

- 5) 「ダイヤフラム上の PZT 薄片を感受部とした焦電形赤外線センサ」
谷口義晴、村上健介、小林洋志、田中省作
第 43 回応用物理学関係連合講演会
1996 年 3 月
- 6) 「中赤外線電気光学シャッター用の埋め込み電極構造 PLZT 偏光面回転素子」
谷口義晴、村上健介、小林洋志、田中省作
第 44 回応用物理学関係連合講演会
1997 年 3 月
- 7) 「ダイヤフラム上の PZT 薄片を感受部とした焦電型赤外線センサ」
谷口義晴、村上健介、小林洋志、田中省作
センシング技術応用研究会薄膜センサ技術分科会第 36 回分科会
1997 年 1 月 24 日
- 8) 「PLZT 光シャッターを用いた赤外線吸収方式 CO₂ ガスセンサの試作及び評価」
谷口義晴、村上健介、村重伸一、田中省作、小林洋志
第 6 回計測自動制御学会中国支部学術講演会
1997 年 11 月

4. 学術論文以外の研究業績(会社設立)

- 9) 日本セラミック株式会社設立
1975年6月

5. 学術論文以外の研究業績(特許)

- 10) "Piezoelectric ultrasonic Transducer mounted in a housing"
Yoshiharu Taniguchi, Masanori Akiyama and Osamu Kinoshita
U.S.Patent, Patent No.4368400, 1983.
- 11) "Pyroelectric infrared system"
Yoshiharu Taniguchi, Shigeki Edano and Masanori Akiyama
U.S.Patent, Patent No.4437002, 1984.
- 12) " Pyroelectric infrared sensor"
Yoshiharu Taniguchi, Shigeki Edano, Kazuhiko Tanaka, Shiniti Taniguti
And Megumi Kuramoto
U.S.Patent, Patent No.4800278, 1989.
- 13) "Infrared human body detector"
Yoshiharu Taniguchi
U.S.Patent, Patent No.5641964, 1997.
- 14) 「熱電型紅外探測器」
谷口義晴、枝野茂樹、田中和彦、谷口真一
特許(中華人民共和国)
特許番号 871033194
1987

6. 学術論文以外の研究業績(受賞)

- 15) 「酸化金属永久磁石粉末の磁界中成型法の発明」
谷口義晴
科学技術庁長官奨励賞
1968

16) 「強誘電性物質ほかの発明」

谷口義晴

科学技術庁長官奨励賞

1970

17) 「人体検知センサの開発育成」

谷口義晴

科学技術庁長官賞

1985