

特集 赤外線吸収式マルチガスセンサ —超広帯域なファブリペロー分光器の開発—*

Infrared Absorption Sensor for Multiple Gas Sensing

—Development of Fabry-Perot Spectrometer with Ultra Wide Wavelength Range—

榎本 哲也

Tetsuya ENOMOTO

鈴木 愛美

Megumi SUZUKI

岩城 隆雄

Takao IWAKI

和戸 弘幸

Hiroyuki WADO

竹内 幸裕

Yukihiro TAKEUCHI

We report on a novel MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) based Fabry-Perot spectrometer with an ultra wide wavelength range (3.2 to 8.4 μm) compared to the previously reported ones (typically 2.8 to 5.8 μm). The wavelength range of a Fabry-Perot spectrometer is known to increase when the ratio of the refractive indexes of the multilayer mirrors is increased. Thus, a novel mirror structure was proposed replacing the low refractive index layer of SiO_2 ($n_L=1.44$) by “air ($n_L=1$)” for a wider wavelength range. The proposed device was fabricated by HF sacrificial layer etching of SiO_2 between four ultra-thin polysilicon films (ca. 320 nm). The following two ideas were adopted to fabricate this delicate structure properly. (1) Electrostatic force was generated only in the outer region surrounding the air mirror so as not to deform the mirror. (2) A supercritical drying process was employed after the sacrificial etching to prevent any possible sticking issues.

Key words : Gas sensor, Fabry-Perot spectrometer, MEMS, polysilicon

1. まえがき

近年、自動車の車室内を快適に保つために、排気ガスや悪臭等、多数のガス成分を識別・定量し、制御する必要性が高まっている。金属酸化物半導体式をはじめとする化学式センサは通常1素子で1成分しか定量できず、多成分検知には必ずしも適していない。これは検出対象となるガス成分の数だけ、異なる特性を持ったセンサが必要となり、コスト、搭載性の問題が生じるからである。

このため、1素子で複数のガスを検知するマルチガスセンシングの可能な赤外線吸収式ガスセンサが注目され始めている。赤外線吸収式ガスセンサは、Fig. 1に示すように、光源、吸光部、可変分光器、受光器からなる。光源から放出された赤外光は、吸光部内に存在するガスの種類によって決まる特定の波長で吸収を受ける。この吸収波長と吸収量を可変分光器と受光器で測定することにより、ガスの種類と濃度を同定することが可能である。

このような赤外吸収式ガスセンサのキーデバイスは可変分光器である。分光の方式としてはマイケルソン干渉計、回折格子、ファブリペロー型など種々の方式

があるが、小型で高い波長分解能を達成可能なファブリペロー分光器に着目した^{1) 2) 3) 4)}。

従来のファブリペロー分光器では波長帯域が2.8–5.8 μm 程度と狭く⁴⁾、Fig. 2に示す車室内における主要なガス成分(CO_2 , NO_x , SO_x , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等)の吸収波長(3.2–7.6 μm)をカバーできない。特に7.4 μm 付近にピークを持つ SO_2 は、排気ガス成分であるため検出が望まれる。本稿ではこの課題を解決し、3.2–8.4 μm と世界で最も広帯域なミラー構造を持つファブリペロー分光器を開発した結果を報告する。また、このファブリペロー分光器を用いて赤外線吸収式ガスセンサを試作し、3種のガス (CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH) を検知した結果について報告する。

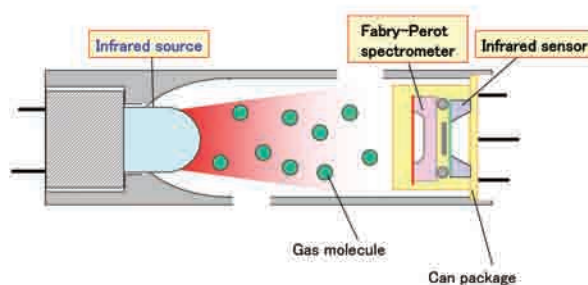


Fig. 1 Infrared Absorption Gas Sensor

* (社) 電気学会の了解を得て、電気学会論文誌E, Vol. 131, No.7, p264-269, (2011) より一部加筆して転載

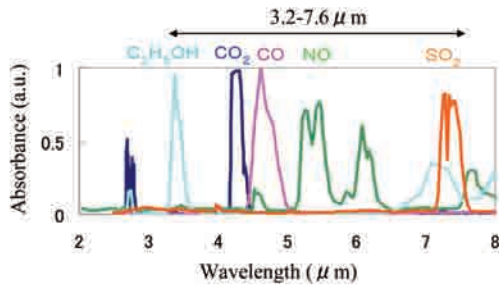


Fig. 2 Absorption Spectra of Gases for Automotive Cabin Application

2. 広帯域な分光器の設計

2.1 光学設計

ファブリペロー分光器は向かい合った2枚のミラー間で反射する光の干渉により、ミラーの間隔 d に対応した波長 λ ($\lambda = 2d/m$, m : 任意の整数) を選択的に透過させる分光器である。ミラーは誘電体多層膜ミラーであり、屈折率の異なる2種類の膜を積層することで得られる。分光器の波長帯域の中心波長を λ_{mid} 、膜の屈折率を n とした際に、各膜厚は $\lambda_{mid} / 4n$ で表される。

ここで、ファブリペロー分光器の波長帯域は2層の膜の屈折率比に依存することが知られている。広帯域化を達成するためには、ミラーを構成する多層膜の屈折率比を大きくとることが有効である。

これまでに発表されたファブリペロー分光器¹⁾²⁾³⁾⁴⁾のミラーにおいては、高屈折率膜としてSi ($n=3.45$)、低屈折率膜としてSiO₂ ($n=1.44$)、SiN ($n=2.00$)等が用いられている。屈折率比の大きいSi/SiO₂/Si型ミラーにおいても、その屈折率比は2.40であり、波長帯域が2.8–5.8 μm と狭い⁴⁾。そこで我々は、誘電体多層膜ミラーの低屈折率膜を、最も屈折率の小さい空気層 ($n=1.00$) に置き換えた、Si/エア/Si型の新規ミラー構造 (以下、エアミラーと呼ぶ) を考案した。エアミラーにおける屈折率比は3.45であり、Si/SiO₂/Si型 (屈折率比2.40) に対して屈折率比を1.44倍に向上できる。

ミラーの低屈折率膜をエアに変更した際の分光器の透過スペクトルを、マトリクス法⁵⁾を用いてシミュレーションした結果をFig. 3に示す。中心波長 λ_{mid} は、目標とする波長帯域3.2–7.6 μm の中心値である4.5 μm となるように、Si膜厚は0.32 μm 、空気層厚は1.15 μm とした。なお中心波長 λ_{mid} の算出においては、波長帯域を波数変換し、その中心値を波長に変換した。

ここで分光器の透過率5%以下の領域を波長帯域と

規定すると、従来構造のSi/SiO₂/Si型の波長帯域である2.8–5.8 μm と比較し、我々の提案するエアミラー構造では波長帯域が3.2–8.4 μm と広がった。目標である3.2–7.6 μm を達成可能となることが分かった。なお、分光器として動作させるために、3.2–7.6 μm の波長帯域外の部分は、光学フィルタを用いて光を遮断した。

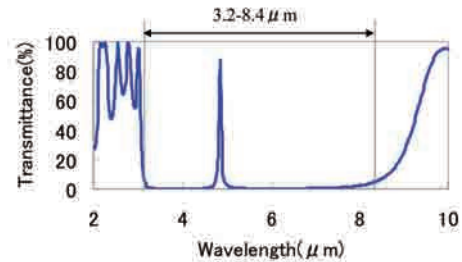


Fig. 3 Optical Simulation Results for Si/Air/Si Structure

2.2 構造設計

Fig. 4に、エアミラー型の広帯域ファブリペロー分光器の断面模式図を示す。上ミラーはメンブレン上、下ミラーは基板上にそれぞれ対向して配置した。本分光器は、上下のミラー間に印加した電圧により発生した静電気力で、ミラー間隔 d を制御する静電駆動型である。ミラー領域と、それを囲うように配置された外周部領域とから形成されるメンブレンの径は1800 μm 、ミラー領域の径は800 μm とした。ミラー領域は強度を高めるために、ハニカム構造 (各ミラーサイズ150 μm) を採用した。

Fig. 2に記述した車室内で検知が求められるガスにおいて、吸収スペクトルのピーク波長が最も近いCOとCO₂を識別するためには、分光器の透過スペクトルの半値幅 (Full Width at Half Maximum, 以下FWHMと記す) を100nm以下にすることが求められる。

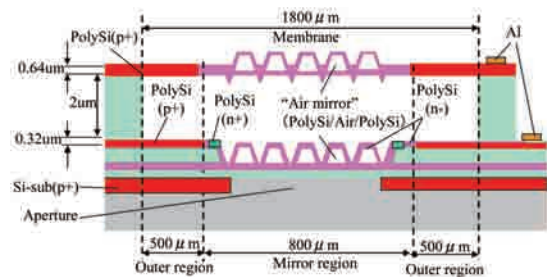


Fig. 4 Fabry-perot Spectrometer with Ultra-wide Wavelength Range

Fig. 5に示すように、静電駆動時においては、静電気力によりミラー形状が撓み、ミラー間隔 d がミラーの場所によって異なってしまふ。このため透過スペクトルのピーク波長 λ が場所により異なり、分光器全体のFWHMの増大が懸念される。特にエアミラーにおいては、従来のSi/SiO₂/Si型ミラーと異なりSi間のSiO₂膜が存在しないため、ミラーの剛性が低く変形しやすい。

以上の懸念事項を踏まえ、Fig. 4に示すように、強度の低いミラー領域に静電気力のかからない電極配置を設計した。上部電極は上部ミラー領域をn領域、上部外周領域をp+領域とし、p+領域に正の電位を与え全面を同電位とした。下部電極は下部ミラー領域をn領域、下部外周領域をp+領域とし、下部ミラー領域と下部外周領域間はSiのp-n接合を用いた構造により絶縁分離した。下部ミラー領域にはn+領域を配線とし、上部電極の全領域と同じ電位を印加した。下部外周部領域は、p+領域を接地した。これにより上下ミラーの外周領域のみに静電気力が発生する電極配置とした。

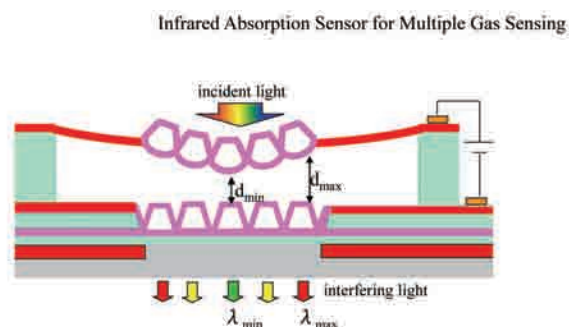


Fig. 5 Deformation of Fabry-perot Spectrometer by Applied Voltages Between the Upper and Lower Electrodes

3. 分光器の作製

3.1 作製プロセス

エアミラー型のファブリペロー分光器に必要な4層のSi層として、減圧CVD法(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, 以下LP-CVDと記す)で形成した多結晶シリコン(以下PolySiと記す)膜を用いた。また、上下のエアミラーと、ミラーの間隔を形成するための犠牲層として、SiO₂を使用した。ウエットエッチングにより犠牲層を除去し、乾燥させることにより、分光器を形成した。

0.32 μ mと非常に薄いPolySiのメンブレン構造体を形成するために、(1)PolySi薄膜の引張応力化、(2)犠牲

層エッチング後の超臨界乾燥の適用、という2つの工夫を行った。以下、詳細に説明する。

(1) PolySi薄膜の引張応力化

LP-CVD法で成膜したPolySi薄膜は一般的な成膜温度620°Cでは圧縮応力となる。従って、メンブレン形成時に坐屈してしまい、設計構造を作製できない。このため、低温成膜後に熱処理(950°C,3時間)することによる膜の引張応力化を試みた⁶⁾。Fig. 6に不純物種をパラメータとしたPolySi薄膜応力の成膜温度依存性を示す。Fig. 6から、540°Cの低温成膜により、n層74.9MPa、p+層61.2MPaと、メンブレンを構成するPolySi薄膜が引張応力となることがわかった。今回はこの540°Cで成膜したPolySi薄膜を用いてファブリペロー分光器を試作した。

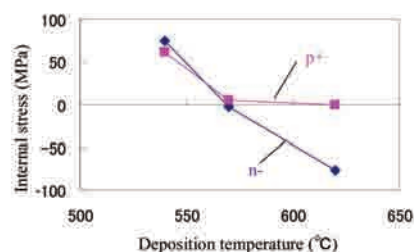


Fig. 6 Deposition Temperature Dependence of the Internal Stress of the Poly-silicon

(2) 超臨界乾燥

犠牲層エッチング後の洗浄・乾燥工程では、リンス液等の表面張力が原因でエアミラー構造のスティッキングが起こることが予想される。これを抑える手段として、超臨界乾燥を選定した^{7) 8)}。サンプル中のリンス液(イソプロピルアルコール)を超臨界状態の流体(CO₂)に置換し、その後減圧して気体へと移行し乾燥させる方法である。リンス液の表面張力が働かないため、スティッキングを抑制することができる。他に犠牲層エッチングをHFの蒸気で行なうHF気相法によってスティッキングを抑制することも可能である⁹⁾。しかしウエットエッチング(HF49%)におけるSiO₂のエッチングレート1.6 μ m/minと比較して、HF気相法のエッチングレートは0.1 μ m/minと低い。このため今回のように、メンブレン径1800 μ mを形成する工程には適さない。

Fig. 7に、上記の工夫を含んだ全工程のフローを示す。Si基板上に熱酸化膜を0.11 μ m形成した後に、LP-CVD法にて1st_PolySiを0.32 μ m成膜した。次に、1st_SiO₂を1.15 μ m成膜し、1st_SiO₂をハニカム状にパ

ターニングし、下部エアミラー用の犠牲層とした。2nd_PolySiを0.32 μ m成膜し、下部広帯域ミラー形成用のエッチングホールを2nd_PolySiに形成した。ミラー領域と外周領域とが絶縁分離された下部電極を形成するために、n型（不純物種：リン、ドーズ量： $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ）、p型（不純物種：ボロン、ドーズ量： $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ）の不純物注入をおこなった。その後不純物拡散用の熱処理（950 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5h）を行なった。中間犠牲層として2nd_SiO₂を2.5 μ m成膜した後に、上ミラー構造を下ミラー構造と同様のプロセスにより形成した。その後不純物拡散用の熱処理（950 $^{\circ}\text{C}$ 、3h）を行なった。HFウエットエッチングにより、中間犠牲層と、上下ミラー内のSiO₂を同時に除去し、ミラー間のエアギャップ、上下エアミラー（Si/エア/Si）、下部電極用のコンタクトホールを同時に形成した。その後、超臨界乾燥を行い、電極を蒸着した。以上の工程によりエアミラー型のファブリペロー分光器が完成した。

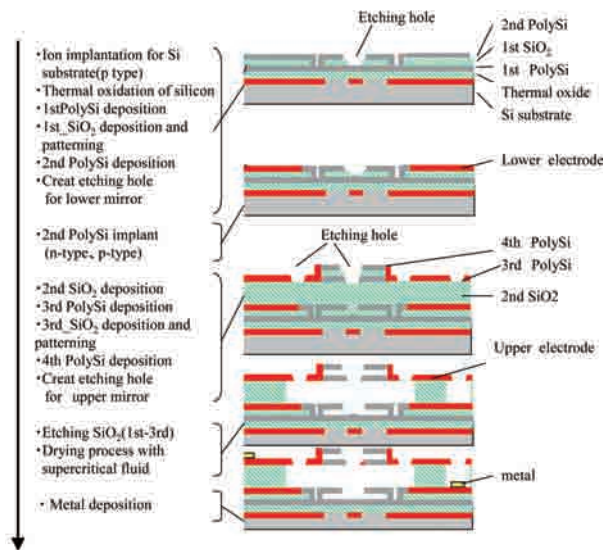


Fig. 7 Fabrication Process of the Proposed Fabry-perot Spectrometer

4. 分光器の特性評価

Fig. 8に作製したエアミラー型（Si/エア/Si）のファブリペロー分光器の外観を示す。PolySi薄膜メンブレンの坐屈、スティッキングは見られなかった。また各膜の膜厚を計測したところ、設計通りの膜厚で、波長帯域の中心波長4.5 μ mのエアミラー型のファブリペロー分光器を作製することが出来た。

次に作製したファブリペロー分光器の光学特性をフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier Transform

Infrared Spectroscopy, 以下FTIRと記す)により評価した。Fig. 9に印加電圧0V時における透過スペクトルの測定値を、シミュレーション結果とともに示す。実験結果はシミュレーション結果と良く一致しており、3.2–8.4 μ mと広い波長帯域を実現することが出来た。この波長帯域は従来構造（Si/SiO₂/Si）の2.8–5.8 μ mを大きく上回っており、目標である3.2–7.6 μ mの波長帯域を達成した。

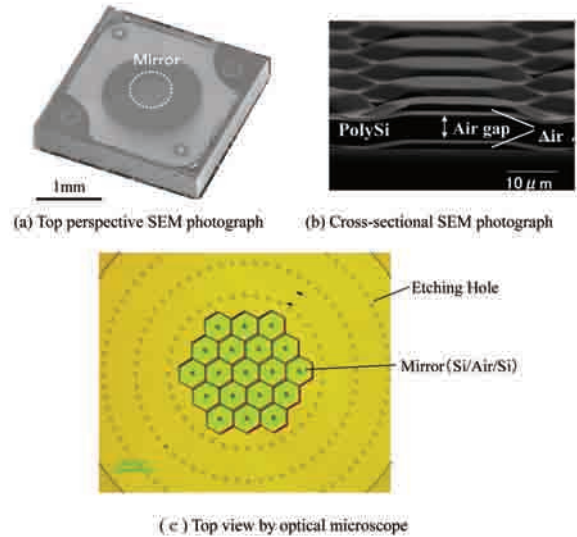


Fig. 8 Fabricated Fabry-perot Spectrometer

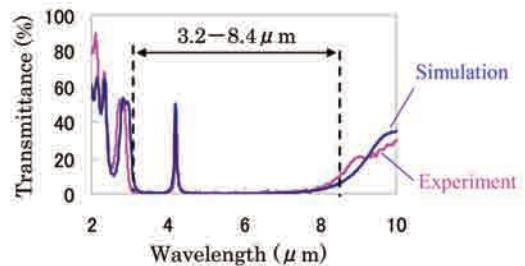


Fig. 9 Transmission Spectra of the Spectrometer (initial state)

一般的に平行平板型の静電駆動アクチュエータでは、可動電極を初期ギャップdの1/3以上変位させると可動電極が固定電極に引き込まれるPull-in現象が発生する。このため、Pull-in現象の発生しない領域において、ミラーを変位させる必要がある。

ミラーを初期状態からPull-in寸前まで変位させた際の、分光器の透過スペクトルの変化をFTIRにより測定した結果をFig. 10に示す。図中では、メンブレン全面に印加する構造と、静電気力を外周領域のみに印加する構造を比較した。メンブレン全面に静電気力を印加した水準では、透過スペクトルのピーク波長を4.4 μ mから3.6 μ mまで変位させた際に、FWHMは最大

180nmまで増大した。一方、外周領域のみに静電気力を印加した水準では、透過スペクトルのピーク波長を4.5 μmから3.3 μmまで変位させた際に、60nmであったFWHMは、最大変位時に43nmと増大しなかった。

以上の結果は、ファブリペロー分光器の外周領域のみに静電気力を印加することにより、懸念された静電駆動時のミラー領域の変形を抑制し、目標である100nm以下のFWHMを達成したことを示している。またPull-in現象により、透過スペクトルのピーク波長は3.3–4.5 μmに制限されることを示している。分光器の波長帯域の広さ(3.2–8.4 μm)を活かすために、ミラーの変位量を増大することが今後の課題である。

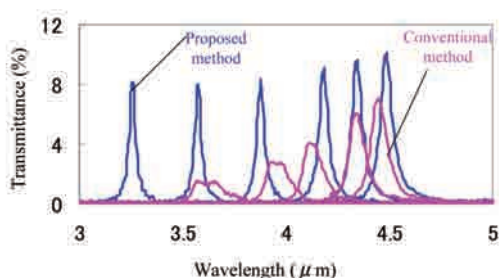


Fig. 10 Observed Transmission Spectra of the Spectrometer by Applied Voltages Between the Upper and Lower Electrodes

5. ガスセンサの特性評価

開発したファブリペロー分光器を用いてガスセンサを作製・評価した結果について以下に示す。

Fig. 11(a)に示すようにIR検知器と開発したファブリペロー分光器のチップをCANパッケージ内に実装し、測定対象ガスがCANパッケージ内に入り込まないように封止した。その後、赤外光源、吸光部（光路長9cm）とを含むハウジング部と、CANパッケージと、駆動回路とを組み上げ、Fig. 11(b)に示すようにガスセンサを作製した。

測定対象ガスは以下の手順で濃度調整し、吸光部に個別に供給した。CO₂は、ガスボンベからマスフローを用いて、エアで希釈することで濃度10%とした。酢酸およびエタノールは、それぞれの液体中にエアを送風し、バブリングさせることで飽和蒸気圧に相当するガス濃度とした。作成時の温度27℃においては、C₂H₅OHは濃度8.7%、CH₃COOHは濃度2.6%と推定される¹⁰⁾。

ガスの検知方法は、駆動回路にて光源をOn-Offし、IR検知器の出力振幅を計測した。出力振幅から算出される、ガスによる赤外線の吸収率Absは下記式 (1)

により定義した。

$$Abs = 100 \times (V_{air} - V_{gas}) / V_{air} \quad (1)$$

ここで、V_{air}は空気を計測した際の出力振幅、V_{gas}は各ガスを測定した際の出力振幅である。

Fig. 12にガスセンサを用いて吸収率の波長依存性を実測した結果を点で示す。図中には比較のため、各ガスの吸収係数、濃度、光路長から算出した吸収率の理論値を実線で示す。CO₂、C₂H₅OHでは、吸収率のピーク波長はそれぞれ4.25 μm、3.3 μmであり実験結果と、理論値とが一致した。CH₃COOHの吸収率のピーク波長理論値は3.25 μmであるが、今回開発したファブリペロー分光器ではピークが明瞭に計測できなかった。しかし、実測結果においてエタノールが波長3.6 μm以下で吸収が増大するのに対し、酢酸はそれよりも長波長側(3.8 μm付近)で吸収が見られるなど、理論値に近い傾向が見られた。これは3種類のガスを識別可能なことを示している。

一方、理論値の吸収率がゼロの波長領域（4 μm付近）においても、各成分に吸収が見られた。特にC₂H₅OH、CH₃COOHではこの傾向が顕著であった。これらはバブラーで飽和蒸気圧のガスを供給したため、吸光部においてガスが凝縮し、光が散乱し、V_{gas}がV_{air}に対し小さくなるためであったと推測される。また、理論値に対し実測結果ではスペクトル幅が広がった。これは角度分布のついた光がファブリペロー分光器に入射したことに起因し、FTIRによる評価時と比較してFWHMが増大したと推測される。これら2つの問題点については今後検証を進める必要がある。

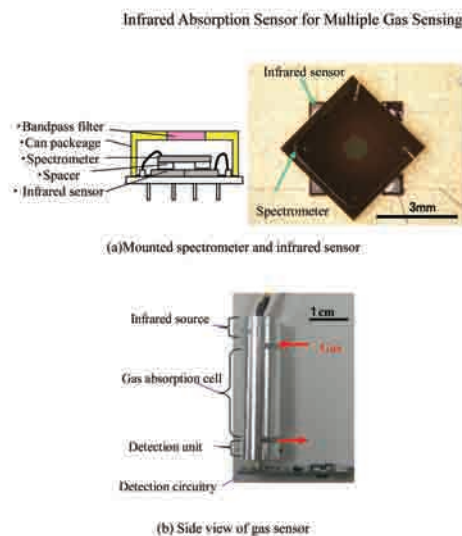


Fig. 11 Gas Sensor Employing Fabry-perot Spectrometer with Ultra-wide Wavelength Range

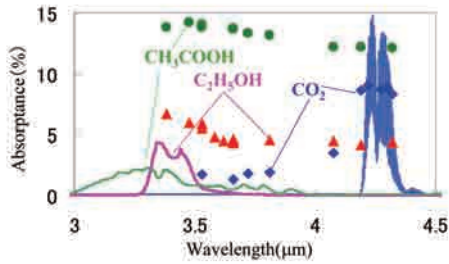


Fig. 12 Wavelength Dependence of Absorbance (sensor signal) for Three Different Gases (CO₂, C₂H₅OH, CH₃COOH).

6. むすび

1素子で複数のガスを検知可能な赤外線吸収式のマルチガスセンサを実現するために、ファブリペロー分光器の広帯域化（目標値3.2–7.6 μm）に関する研究を行なった。広帯域化を実現するために、光学多層膜の低屈折率層として空気層を用いる独自のエアミラー（Si/エア/Si）構造を考案した。

本構造においては、Si膜の膜厚が0.32 μmと非常に薄く、従来のSi/SiO₂/Si型ミラーと異なり、Si間のSiO₂膜が存在しない。そこで、構造上の工夫として、強度の低いミラー部に静電気力の掛からない構造とした。また、プロセス上の工夫として、(1)PolySi薄膜の応力を引っ張り応力に保つためにPolySiを540℃の低温で成膜すると共に、(2)犠牲層エッチング後の乾燥工程におけるスティッキングを防止するために、乾燥時にリンス液の表面張力のかからない超臨界乾燥を行った。

以上により、3.2–8.4 μmと従来にはない超広帯域なエアミラー構造を持つ、ファブリペロー分光器を実現した。作製した分光器は3.3–4.5 μmの波長変位時においても、ミラーの変形に起因する光学特性の悪化を生じず、安定的な静電駆動ができることを確認した。本分光器を用いて、ガスセンサを作製し、CO₂、C₂H₅OH、CH₃COOHの3種類のガスを識別することが出来た。

<参考文献>

- 1) Norbert Neumann et al, "Micromachined Mid-Infrared Tunable Fabry-Porot Filter", Transducers'05 2E4, p139
- 2) Kentaro Suzuki et al, "Wide Wavelength Range Tunable Fabry-Perot Filter for gas Measurement" IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines

Vol. 123 (2003), No. 10 pp392-397

- 3) M Blomberg et al, "Electrically tunable micromachined fabry-perot infermeter in gas analysis", Physica Scripta, Vol.1997, T69
- 4) Norbert Neumann et al, "Tunable Fabry-Perot-Interferometer for 3-5 μm wavelength with bulk micromachined reflector carrier", MOEMS and Miniaturized Systems III, Proceedings Vol. 4983 ,pp.215-226
- 5) オプトロニクス社, 「光設計とシミュレーションソフトの上手な使い方」, p99
- 6) M. Elwenspoek, and H. Jansen, "Silicon Micromachining", p173
- 7) 猪股宏, 「超臨界流体の溶媒物性と応用技術, 高温・高圧流体を反応場としたニュープロセスの開発, 調査研究」, 山崎伸道編 (1998) p681, 日本高圧力学会
- 8) 碓屋隆雄,野依良治, 「超臨界流体中における分子触媒反応」, 現代化学, 5 (1996), 43
- 9) Y. Lee, et al, "Dry release for surface micromachining with HF vapor-phase etching", J. Microelectromech. Syst., Vol.6, pp.226-233, 1997.)
- 10) 大江修造, 「物性推算法」, p69

<著 者>



榎本 哲也
(えのもと てつや)
エレクトロニクス研究部
半導体デバイスの研究開発に
従事



鈴木 愛美
(すずき めぐみ)
エレクトロニクス研究部
Si半導体センサ，化合物
半導体デバイスの研究開発に
従事



岩城 隆雄
(いわき たかお)
I C技術2部 工学博士
Si半導体センサの開発に従事



和戸 弘幸
(わど ひろゆき)
エレクトロニクス研究部
工学博士
Si半導体センサの研究開発に
従事



竹内 幸裕
(たけうち ゆきひろ)
エレクトロニクス研究部
化合物半導体デバイス・結晶
成長，Si半導体センサの研究
開発に従事