

TED Plaza

高強度 Time-stretch 分光装置の開発



五十嵐 彩

ウシオ電機株式会社
 経営統括本部 事業創出本部 研究開発部門
 新技術開発部光源イノベーショングループ
 a.ikarashi@ushio.co.jp

1. はじめに

近赤外分光は、波長 $0.8\sim 2.5\ \mu\text{m}$ の光を物体に照射し、反射または透過の吸光度スペクトルを統計的に解析することで物質の同定や成分量を測定することができる手法であり、非接触非破壊での検査が可能である。この特徴から、食品の品質管理をはじめ様々な分野で近年産業応用が進んでいる（尾崎，2015）。近赤外光の吸収は有機物内分子結合の基準振動の倍音領域に由来するものであり、基準振動に由来する赤外域（波長 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ ）に比べ吸収が弱い。そのため、希釈や薄片化などの前処理なしで測定できるメリットを有する一方、その僅かな吸収の違いを判別できる高い測定精度（=SN比）が求められる。

測定対象が高散乱体である場合の試料内部の成分量測定方法は、図1に示す拡散透過法、拡散反射法、インタラクタンス法(Kawano, et al., 1992)の3つに大別される。拡散反射法もインタラクタンス法も試料内部を拡散した光を含んで検出されるが光照射表面近傍の情報が主であり、対象が均質である前提が成り立たない場合は間接的な指標に留まる。内部の情報を捉えるという意味では拡散透過法が最も好ましい選択肢となるが、他2方式に比べ透過光の光量は微弱であり、十分なSN比を得るには積算回数や測定時間を要する課題があった。

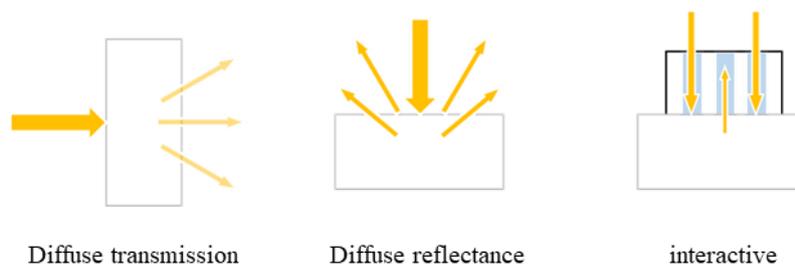


Fig. 1 The measurement configurations for scattering sample.

筆者らは、低透過率試料であってもサブミリ秒で測定できる高強度 Time-stretch 分光装置を開発した(山田他, 特許 7115387)。この装置は波長 $900\sim 1300\ \text{nm}$ を $1.2\ \text{MHz}$ 周期で波長掃引できる広帯域パルスレーザー光源を用いた時分割分光方式であり高 SN 比と高速を両立できることから、高速搬送される試料のインライン検査や、高速性が求められるプロセスモニタリングへの適用が期待される。

本稿では、開発した高強度 Time-stretch 分光装置の構成と原理、実測例、高散乱体計測における既存分光器（ポリクロメーター）に対する熱的優位性についてご紹介させていただく。

2. AWGを用いた高強度 Time-stretch 近赤外分光装置の構成と原理

2・1 構成

図 2(a)に本装置の概略図を示す. 近赤外域を含む広帯域パルス光源として Supercontinuum (SC) 光源 (NKT Photonics 社製, 特注) を用いており, SC 光源のパルス幅は約 500 ps, 繰り返し周波数は 1.2 MHz である. SC 光源からのコリメート光を帯域フィルターで波長 900-1300 nm の波長域を選択した後, レンズで集光し AWG (Arrayed Waveguide gratings) に入射することで分光する. AWG は一般に波長分割多重通信 (WDM)用の分合波で用いられる数 cm 角の分光素子であり, 1 つのコアに入射した光が分光され複数の別々のコアから出射される機能を持つ. 独自設計の AWG は 900-1300 nm の SC パルス光を 56 cm^{-1} (波長約 6.6 nm) 間隔で 61 チャンネルに分割する設計となっている. 図 2(b)に本装置で用いた AWG の透過率スペクトルを示す. AWG で分光された 61 チャンネルは長さの異なるシングルモードファイバを経由することで時間差が与えられ, 1 つのパルス内に 61 個のサブパルスが形成される. これがディレイラインである. ディレイラインはおよそ 1m~150 m で, 夫々 2.35 m ずつ長くなっており, サブパルスに 11.5 ナノ秒間隔の時間遅延を与える. この遅延量は使用した光検出器の応答速度を考慮し, 時間領域でサブパルス同士が重ならないように設定した. 最後に, 複数のファイバから出射される異なる波長の光を 1 つコアに集約するため前述の AWG と同じ設計の AWG へ再結合した. AWG からの出力ビームは測定のためコリメートレンズで直径 2.8 mm の平行光とした. 最終的な測定光の平均パワーは 60 mW であり, 総スループットは約 7%であった.

試料の透過光は InGaAs の pin フォトダイオード (帯域幅 60MHz) を用いて検出し, オシロスコープ (DSOS804A, Keysight 社製) またはデジタイザー (ADQ7DC, Teledyne SP Devices 社製) でデータを取得した. SC 光源のスペクトル強度変動を補正するため, 測定光の一部をビームサンプリングで分岐し参照光とした.

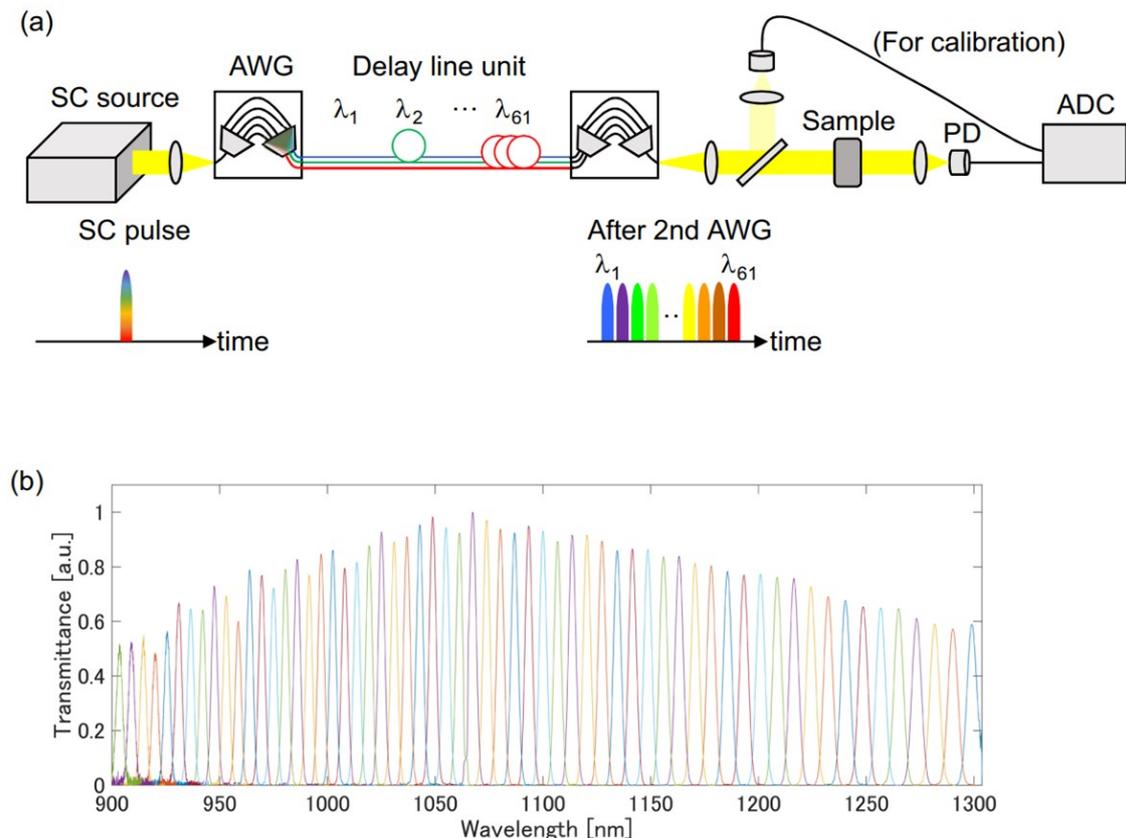


Fig. 2 AWG-based high-power time-stretch spectroscopy. (a) Schematic of the developed spectrometer. The relationship between the optical spectrum and the pulse waveform is shown in the bottom row. SC supercontinuum, AWG arrayed waveguide grating, PD photodiode, ADC analog-to-digital converter. (b) Transmittance spectra of the AWG (61 output channels) in 900–1300 nm wavelength range.

2・2 原理と特徴

本手法が低透過率試料を高 SN 比かつ高速に測定できる理由について定性的に説明する。図 3 は測定時の連続光とパルス光の信号取得イメージを表している。どちらも信号光量（黄色部分の面積）とノイズレベルは同じとする。本手法は瞬間的に高いピークパワーを有するパルス光を用いており、ランプ光の 1000 倍以上のパワー密度が得られるため、同光量の連続光に比べノイズに対し十分高い信号強度を得ることができる。さらに、ノイズはパルス持続時間のみ積算されるため、例えば、パルス幅 1 ns、繰り返し周波数 1 MHz とすると、時間的に 1/1000 に圧縮され、SN 比は $\sqrt{1000} \approx 30$ 倍となる。これがパルス光源を用いる効果である。

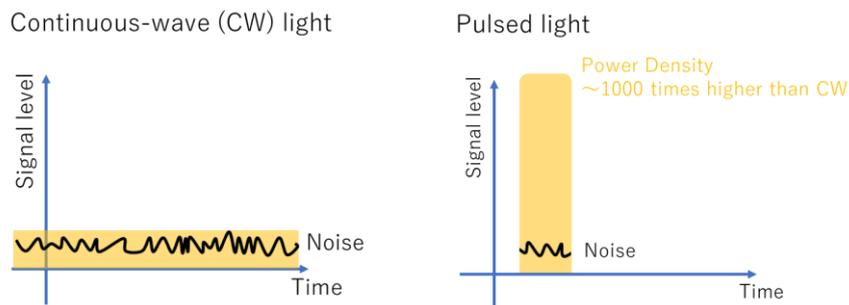


Fig. 3 Comparison of continuous light and pulsed light of signal acquisition.

また、SN 比は積算回数 n の平方根に比例するため、高 SN 比を得るためには積算回数を増やすことが有効である。本装置は繰り返し周波数が 1.2 MHz であるので積算回数 1000 回としても測定時間は 0.83 ms という高速測定が可能となる。これが高繰り返し周波数を用いる効果である。

さらに、本手法は波長掃引光源を用いた時分割分光方式であるため、拡散透過光を高 NA のレンズと単一フォトダイオードで効率良く取り込むことができる。その他、測定光を分岐して参照光を取りパルス毎の変動を補正していることも SN 比に寄与していると考えられる。

一般的に広く用いられている近赤外分光装置であるフーリエ変換赤外 (FT-NIR) 分光器やポリクロメーター (分散型分光器) と比較すると、FT-IR は可動ミラーの機械的走査のためスペクトル取得レートは市販装置で数 Hz～数 10 Hz 程度であり、ポリクロメーターのスペクトル取得レートは仕様上数 kHz となっているが入射スリットと低い許容開口数により光利用効率が制限され相応の積算時間が必要なため、実用上数 100Hz 以下となっている。

一方、近年チャープパルス光 (時間的に波長が変化するパルス光) を用いたタイムストレッチ分光法が報告されている (Goda and Jalali, 2013; Mahjoubfar, et al., 2017; Godin, et al., 2022)。MHz 以上の繰り返し周波数で、周波数帯域が GHz オーダーの高速な単一フォトダイオードで測定した時間波形からスペクトルに変換される。しかし、これら従来のタイムストレッチ分光ではファイバの分散 (光の伝搬速度の波長依存 [ps/nm/km]) を利用してパルス内の波長毎の時間差を引き延ばすために数 km～数 10 km の光ファイバ用いており損失が大きかった。また、パルス光をファイバ中で長距離伝搬させると望まない非線形効果による波長変換が生じ特定波長の著しい強度低下や波長と時間の対応が崩れるため、利用できる光量に制限があった。

そこで、本開発の高強度 Time-stretch 分光法は、AWG で分光した後、長さが異なるシングルモードファイバを経由することで波長毎に時間差をつけている。ファイバ長は最長 150 m と比較的短く、低損失で非線形効果を生じにくい。また、時間差が付くディレイファイバは AWG での分光後であるため、SC パルス光のピーク強度が下がっており、高出力な SC パルス光源を使用しても非線形効果を生じにくい。これらの効果から、Time-stretch 光源の高出力化が可能となる (平均パワー 60mW)。加えて、従来方式では周波数帯域が GHz オーダーの高速フォトダイオードを用いていたが、GHz 帯のフォトダイオードの受光部直径は $\phi 0.3$ mm 以下と小さく受光光量を得にくい。本開発では受光部直径 $\phi 1$ mm の周波数帯域 10 MHz オーダーのフォトダイオードが使用できるよう波長毎に 11.5ns の時間差を設ける設計とした。

このように、本開発の高強度 Time-stretch 分光装置は、AWG の設計で波長分解能と波長間隔が決まり、ディレイラインのファイバ長で波長毎の時間差を自由に設計できる。所望のアプリケーションに合わせた最適化がしやすいこともメリットと言える。

3. 測定例

3・1 NIST 標準試料の測定

はじめに、NIST 標準試料 (National Institute of Standards & Technology Certificate Standard Reference Material, 2035b) を用い測定精度を評価した。この標準試料は比較的透過性が高いため、我々の主なターゲットである低透過率試料の測定を模擬するため光学濃度(OD)3.8 の減光フィルターにより照射光強度を約 4 桁低減して測定した。図 4(a)に、積算回数 1000 回、測定時間 0.83 ms で得られた試料無し (灰色) と有り (青色) の時間波形を示す。各々 1000 回測定を平均化している。SC パルス周期 0.83 μs 内に 61 本のサブパルス列がクロストークなしに観測されていることが分かる。これより算出した吸収スペクトルを図 4(b)に示す。黒破線が NIST 証書データのスペクトル、ドットが本手法測定データであり、50 回測定の標準偏差 $\pm 1\sigma$ を重ねて表示している。950 nm 以上の波長では変動係数 2% 以下と高い測定精度が得られている。950 nm 以下の短波長側でエラーバーが大きくなっているが、これは使用した InGaAs 光検出器の感度が 950 nm 以下では低いためである。このように、約 4 桁の光減衰にもかかわらず、サブミリ秒の測定時間で高い測定精度を達成した。

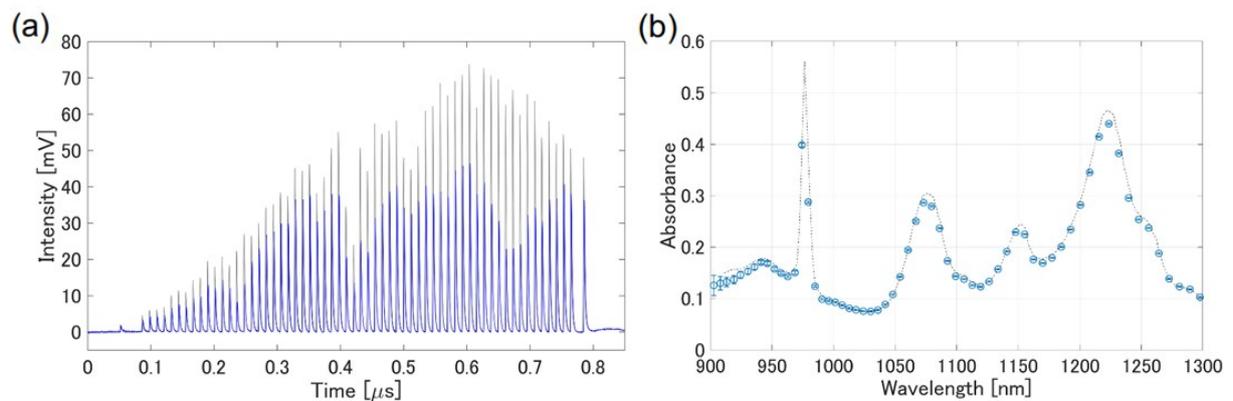


Fig. 4 Measurement of NIST standard reference sample (a) Pulse waveforms measured without (gray) and with (blue) a standard reference material. (b) Measured absorption spectrum of the standard material (circles). The reference spectrum provided by NIST is also shown as dashed lines. The error bars represent the standard deviation of absorbance ($\pm 1\sigma$).

3・2 高速移動試料の測定

次に、インライン検査の実証のため、高速移動試料 (水, エタノール, メタノールの液体) の吸収スペクトル測定を試みた。各液体は光路長 5 mm, 内径 19 mm の円筒ガラスキュベットに入れ半径 180 mm の回転ステージに設置し、回転速度 160 rpm で搬送しながら測定した。測定条件は 2.1 と同様、試料手前に OD3.8 の減光フィルターを設置し、積算回数 1000 回、測定時間 0.83 ms にて、試料透過光をオシロスコープで測定した。実験装置の模式図と実際の写真を図 5(a), 1000 回の測定結果を平均化した時間波形を図 5(b), 算出された吸収スペクトルを図 5(c)に示す。各溶液固有のスペクトルは、図 5(d)に示すモノクロメーター (V-7200, JASCO) で測定した結果と良く一致した。高速移動試料でもサブミリ秒で測定できることから、インライン検査やリアルタイムモニタリングによる動的な現象の観測が可能であることを示した。

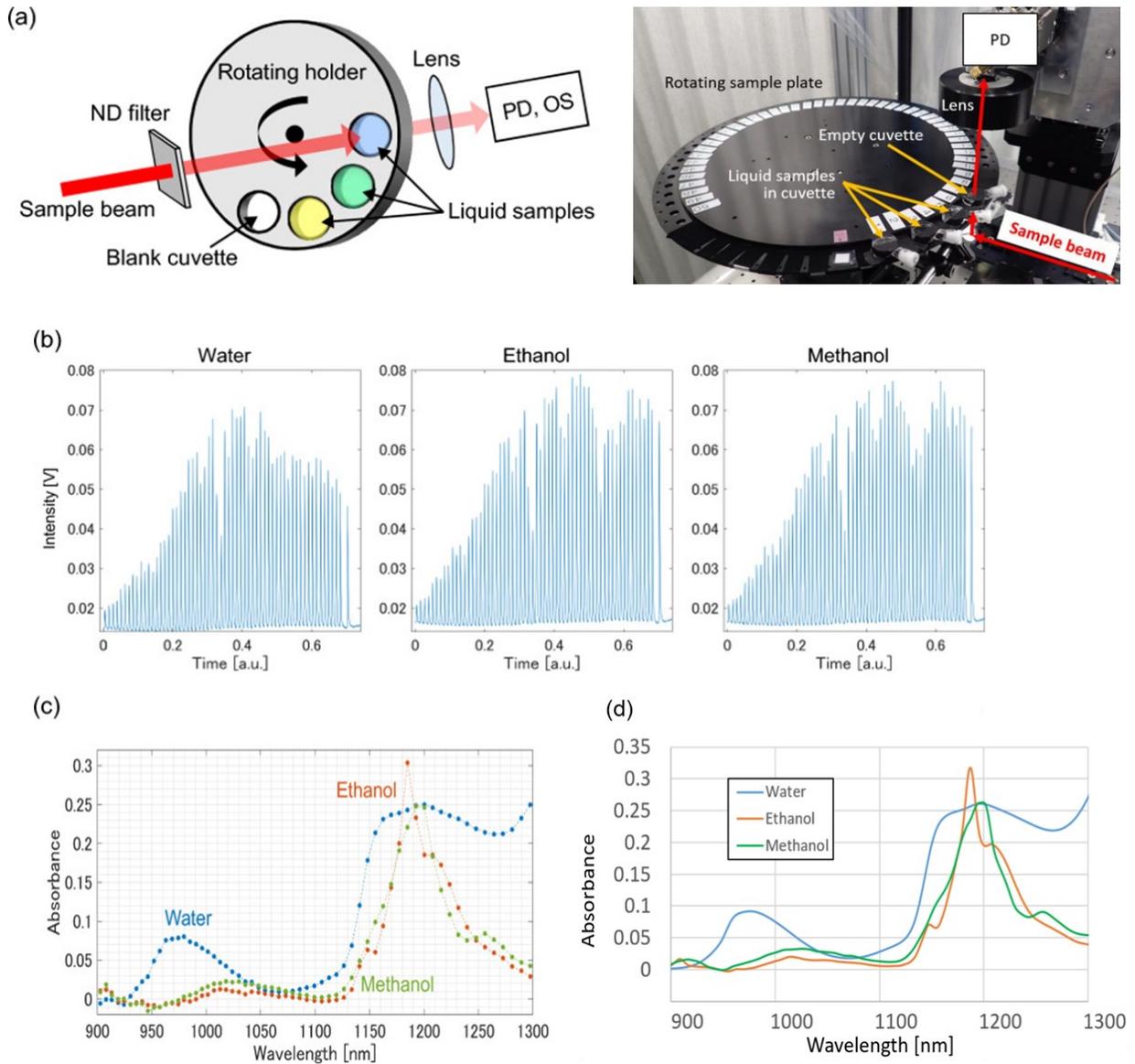


Figure 5 NIR spectroscopy of low-transmittance samples. (a) Schematic of the experimental setup. PD photodiode, OS oscilloscope. (b) Waveforms observed through liquid samples. We averaged 1000 successive waveforms for each sample extracted from the raw signal. (c) Absorption spectrum of the samples measured by the developed spectrometer. (d) Absorption spectrum of the samples measured by the conventional spectrometer.

3・3 低透過率試料の測定

従来の分光器では高速な測定が難しい低透過率試料（高散乱体）でも高精度に定量分析が可能であることを確かめるため、高散乱液体として知られるイントラリポス輸液 20%（ダイズ油注射液，大塚製薬）を，純水希釈によりダイズ油の体積分率 16，17，18，19，20%の溶液を調整し，光路長 5 mm の角キュベットに入れた試料を作製した．サンプル数は 16，18，20%は 3 検体，17，19%は 2 検体の計 13 検体とした．図 6(a)に作製したイントラリポス溶液の写真を示す．赤レーザー照射の様子からも高い散乱性が伺える．これら試料の透過率スペクトル測定結果を用い多変量解析による体積分率推定を試みた．

本装置での透過スペクトル測定条件は，照射パワー 60 mW，積算回数 5500 回，測定時間 4.6 ms とした．多変量解析には VEKTOR DIREKTOR (KAX Group) を用い，前処理として SNV と Savitzky-Golay を適用し PLS 回帰により予測モデルを作成した．最後に Leave One Out Cross Validation (LOOCV) でモデルの検証を行った．

図 6(b)に，測定した透過率スペクトルの一次微分を示す．1200 nm 付近はダイズ油由来の C-H 伸縮の 2 次倍音吸収ピークに一致する．体積分率の違いによるスペクトル強度の違いが明瞭に確

認できる．図 6(c)にイントラリポス希釈液の体積分率の推定結果を示す．モデル妥当性の指標である決定係数 R^2 は 0.996 という高い値が得られており，高散乱試料の定量的スペクトル分析における本装置の有効性を示唆している．

以上の測定例はこちらの先行論文(Kawagoe, et al., 2023)を引用しており，詳細は論文を参照されたい．

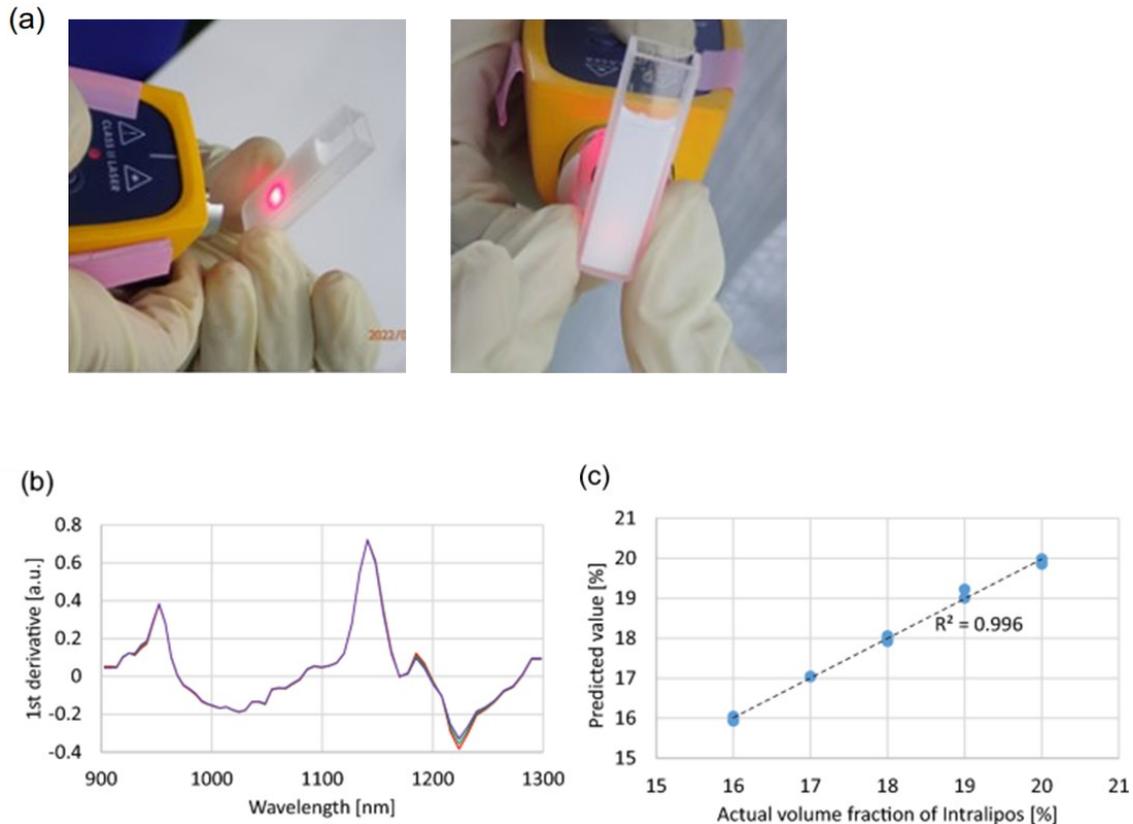


Fig. 6 Results of NIR spectroscopy of highly scattering sample. (a) The picture of Intralipos sample (b) The first derivative of the transmittance spectra of Intralipos dilutions measured for 4.6 ms for each. The volume fractions of Intralipos were 20% (red), 18% (green), and 16% (blue). For each volume fraction, three samples were measured, and their spectra almost overlapped each other. (c) Plot of predicted and actual volume fractions of Intralipos in the sample dilutions.

4. 高散乱体の高効率測定

最後に，NIR 分光で従来よく用いられる分散型分光器（ポリクロメータ）に対する，高散乱体計測における開発手法の熱的優位性について議論する．開発手法は波長掃引光源を用いた分光手法の一種であり，単一フォトダイオードを用いて光スペクトルを測定する．ポリクロメータのように波長分解能を担保するためのスリットが不要なので，特に高散乱体の測定では，試料からの透過散乱光を高いスループットで集光できる．このことは，単一フォトディテクタ検出に基づく FT-IR や従来の波長掃引光源を用いた分光法の利点 (Jacquinot's advantage) としてよく知られている．上記のように開発手法は従来のポリクロメータに比べ高散乱体測定時の光検出スループットが高いため，同等の SN 比のスペクトルを取得するために必要な試料照射パワーを下げることができ，熱の発生を極力抑えることができる．以下ではそれについて実証した．

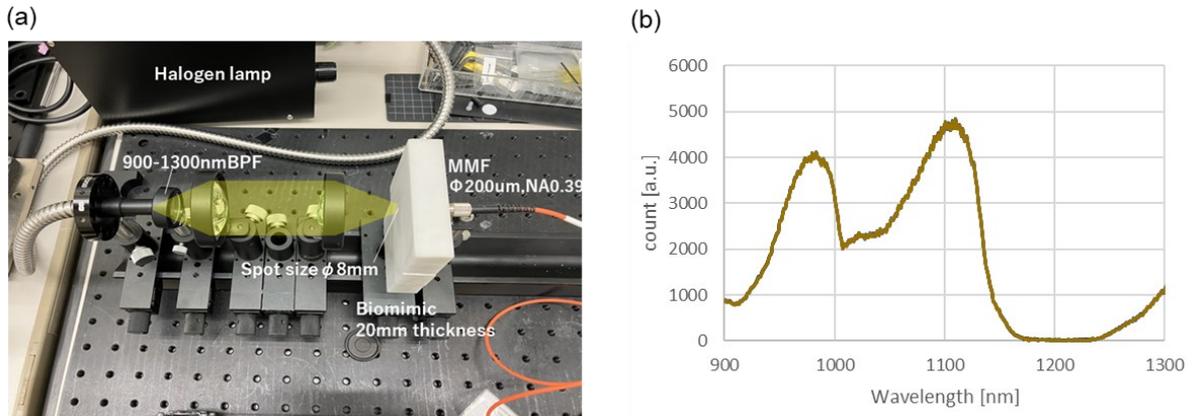


Fig. 7 Measurement of transmittance spectrum of high scattering sample using a halogen lamp and polychromator. (a) Setup (b) Example of the transmittance spectrum (irradiation power: 0.88W, acquisition time: 50ms)

図 7(a)にハロゲンランプと小型ポリクロメーターの構成を示す. 高散乱体試料には 20mm 厚の光学ファントム (National Optics Institute, F0534) を用い, 拡散反射光の透過スペクトルを測定した. ハロゲンランプ (日本ピー・アイ, PIS-UHX) からのバンドルファイバ出射後に, 帯域フィルターで高強度 Time-stretch 分光装置と同様の波長帯域 900~1300 nm のみを選択し, レンズ 2 枚でビーム径 8mm に集光して試料に照射した. 試料からの拡散透過光は $\phi 200 \mu\text{m}$, NA0.39 のマルチモードファイバで受光し, ポリクロメーター (Ocean Optics, NIR-Quest512-1.7) でスペクトルを取得した. 図 7(b)にバックグラウンドを差し引いた透過スペクトルの一例を示す. 照射パワーは 50 mW, 880 mW, 2490 mW で各々積算時間を変えて, 透過スペクトルを 10 回測定し変動係数 (CV) を求めた. なお, CV は透過光量が最大となる $1100 \pm 20 \text{ nm}$ の範囲での平均値とした.

一方, 高強度 Time-stretch 分光装置は, 2. 1 で述べた構成において照射ビーム径が 8 mm になるよう調整し, 照射パワー 50 mW 一定で積算回数のみを変えて, 上記同様に CV を求めた. 各測定条件および CV を下表 1 にまとめる. また, 図 8(a)に照射エネルギーに対する CV のプロットを示す. ハロゲンランプとポリクロメーターの構成については, 照射パワー毎に色分けしグラフ中に照射時間を記載した. 高強度 Time-stretch 分光装置では約 0.1 mJ の照射エネルギーで CV=1% を達成しているのに対し, ハロゲンランプとポリクロメーターでは 10 mJ 以上を要している. つまり, 同じ照射パワー 50 mW でのデータ取得時間で比べると, 高強度 Time-stretch 分光装置で 2~3 ms であるのに対し, ハロゲンランプとポリクロメーターでは 200 ms と 100 倍の時間がかかっている. また, ハロゲンランプの照射パワーを 2490 mW (高強度 Time-stretch 分光装置の約 50 倍) とすると高強度 Time-stretch 分光装置と同等の数 ms オーダーで測定が可能となることが分かる.

Table 1 The measurement conditions and coefficient of variation.

Halogen Lamp × Polychromator

Irradiation Power [mW]	50	50	50	50	880	880	880	880	2490	2490	2490	2490
Data acquisition time[msec]	200	500	1000	6000	10	50	100	500	3	5	7	10
Irradiation energy [mJ]	10	25	50	300	8.8	44	88	440	7.47	12.45	17.43	24.9
CV of 10 repeated measurements	0.80%	0.35%	0.21%	0.24%	1.02%	0.25%	0.13%	0.04%	1.26%	0.69%	0.55%	0.35%

High power time-stretch

Irradiation Power [mW]	50	50	50	50	50	50
Accumulation number	650	4062	8125	16250	32500	65000
Data acquisition time[msec]	0.54	3.39	6.77	13.54	27.08	54.17
Irradiation energy [mJ]	0.027	0.169	0.339	0.677	1.354	2.708
CV of 10 repeated measurements	1.66%	0.60%	0.44%	0.45%	0.25%	0.27%

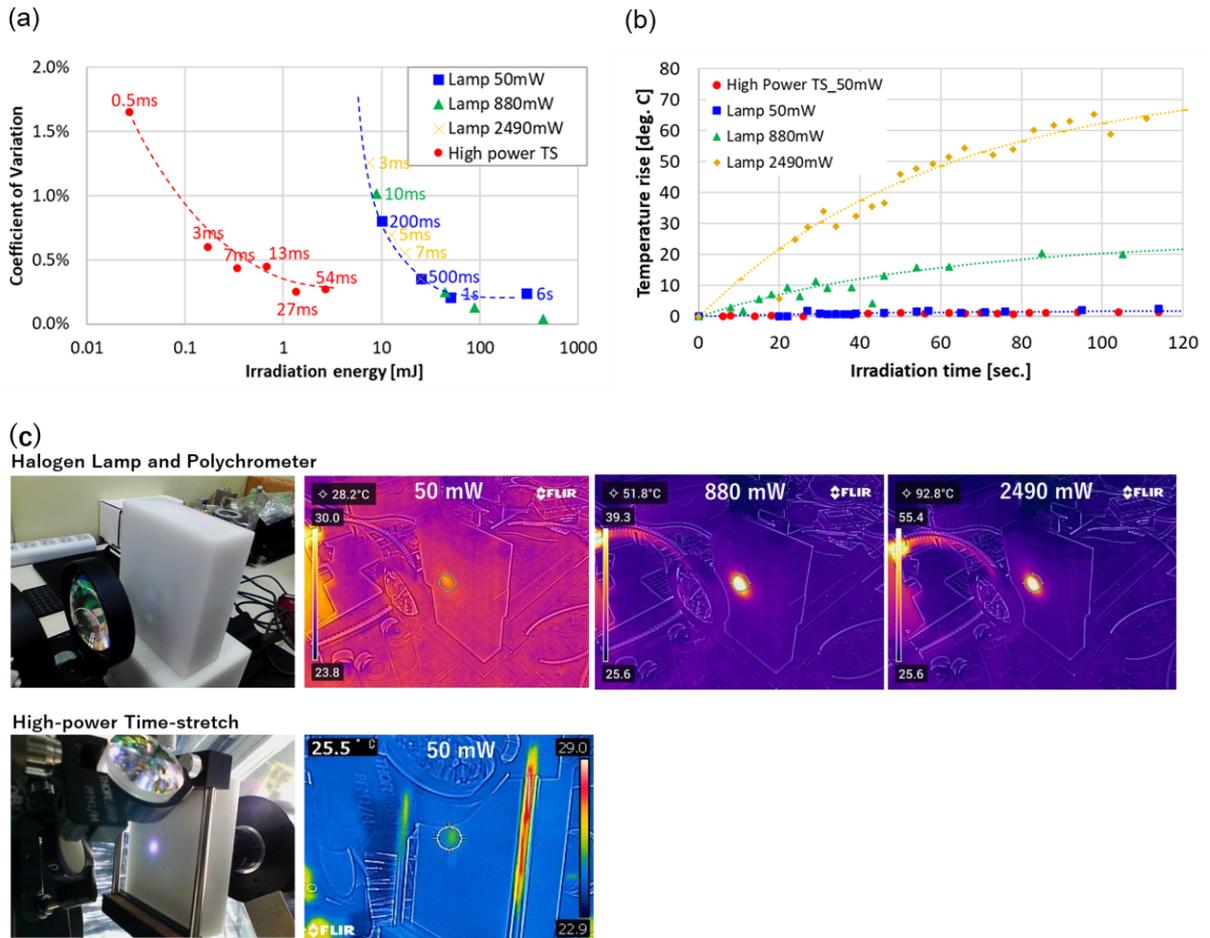


Fig. 8 Comparison of halogen lamp and polychromator configuration with high-power time-stretch spectroscopy. (a) Coefficient of variation under various measurement conditions (b) Temperature rise of the sample with respect to irradiation time (c) Thermographic images of sample surface 2 minutes after the start of light irradiation.

ここで、各照射パワーでの照射時間に対する試料表面の温度上昇をサーモカメラで測定した。測定時のサーモグラフィ画像を図 8(c)に、測定結果を図 8(b)に示す。光照射前の試料表面温度は 25°Cであった。照射パワー50 mW では、2 分間照射しても 1~2°Cの温度上昇であるのに対し、880 mW では 20°C、2490 mW では 70°C近く温度が上昇した。よって、同じ場所をサブミリ秒~ミリ秒の時間間隔で高精度にモニタリングする場合においては、本開発の高強度 Time-stretch 分光装置による試料温度上昇低減効果は非常に大きいと言える。

使用したポリクロメーターの光検出効率をエタンデュ $E = \text{受光面積} \times \pi NA^2$ から見積もると、マルチモードファイバコア径 $\phi 200 \mu\text{m}$ 、ポリクロメーターの入射スリット幅 $25 \mu\text{m}$ 、入射許容 $NA = 0.125$ より $E = 0.000245 \text{ mm}^2\text{sr}$ となる。一方、高強度 Time-stretch 分光は、フォトダイオードの受光部 $\phi 1 \text{ mm}$ 、 $NA = 0.5$ より $E = 0.62 \text{ mm}^2\text{sr}$ であるため、高強度 Time-stretch は光検出効率が約 2500 倍であると見積もられる。しかし、今回の実験では同等の CV が得られる照射エネルギーは 100 倍程度の差にとどまった。SN 比の差が想定より小さかったのは、検出器ノイズの違い等が考えられる。今後、定量的な解析を行っていく予定である。また、瞬間的な温度上昇は実測が難しかったためシミュレーションを活用しさらに短時間照射時の熱影響について明らかにしたい。

5. おわりに

我々は、低透過率試料を高速かつ高精度に測定できる高強度 Time-stretch 分光装置を開発した。高速移動試料の透過スペクトルがサブミリ秒で正しく測定できること、低透過率試料に対しミリ秒で取得した透過スペクトルを用いて濃度推定が可能であることを実証し、最後に高散乱体測定における試料温度上昇の低減について言及した。

近年、近赤外分光は工程管理の観点で注目が高まっている。高強度 Time-stretch 分光装置は、高速と高精度の両立、および熱的影響の低減という付加価値により、新たなアプリケーションへの適応が期待できる。今後も早期実用化に向けて取り組んでいきたい。

謝 辞

近赤外分光の技術指導を賜りました関西学院大学の尾崎幸洋名誉教授、FT-NIR の技術指導と装置借用を賜りました東京農工大学の高柳正夫教授、レーザー分光のご指導を賜りました京都大学の川崎昌博名誉教授、AWG 開発において御指導を賜りました岡本研究所の岡本勝就先生、ここに記して関係各位に謝意を表します。

文献

- 尾崎幸洋, 近赤外分光法 (分光法シリーズ), 講談社, (2015)
- Goda, K. and Jalali, B., Dispersive Fourier transformation for fast continuous single-shot measurements, *Nature Photonics*, Vol.7 (2013), pp.102–112.
- Godin, T., Sader, L., Khodadad Kashi, A., Hanzard, P.H., Hideur, A., Moss, D.J., Morandotti, R., Genty, G., Dudley, J.M., Pasquazi, A., Kues, M. and Wetzel, B., Recent advances on time-stretch dispersive Fourier transform and its applications, *Advances in Physics*, X, Vol.7 (2022), No.1, 2067487.
- Kawagoe, H., Sera, H., Sahara, J., Akai, S., Watanabe, K., Shinoyama, K., Nagashima, T., Yokoyama, T., Ikarashi, A. and Yamada, G., Near-infrared spectroscopy of low-transmittance samples by a high-power time-stretch spectrometer using an arrayed waveguide grating (AWG), *Scientific Reports*, Vol.13 (2023), Article number: 17261.
- Mahjoubfar, A., Churkin, D.V., Barland, S., Broderick, N., Turitsyn, S.K., and Jalali, B., Time stretch and its applications, *Nature Photonics*, Vol.11 (2017), pp.341–351.
- 山田剛, 横山拓馬, 光測定用光源装置, 分光測定装置及び分光測定方法, 特許 7115387 (2022/8/1 登録)