

ISSN 0915-9916

Readout

HORIBA Technical Reports

March 2001 ■ No. 22

特集 テクノロジーアライアンス 分析システム



HORIBA

表紙写真

撮影：松井秀雄氏（仁科会写真部関西支部）

誌名について

誌名“Readout”（リードアウト）には、「当社が創造・育成した製品・技術を広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

特集 テクノロジーアライアンス 分析システム

巻頭言

The Challenge of a Global Business	3
Andrew MACKINTOSH	

対談

21世紀の計測ビジネスとテクノロジーアライアンス	5
大林秀仁 / 石田耕三	

特集論文

ホリバのラボラトリー用分析機器の技術と製品展開 — X線分析機器を中心として —	12
大堀謙一	
SEM + EDX インテグレーションシステム SEMEDX	15
万木利和, 伊東祐博, 沼田吉典, Keith SYKES	
Versatile Multi-Element Analysis Using X-ray Fluorescence The MESA-500 Series and The MDX-1000 Series	19
吉良昭道, Neal ROBSON	
ソリューションを提供するアプリケーションセンター — X線分析顕微鏡を例にして —	26
長沢克己, 平野彰弘, 石川純代	

技術講演会

強誘電体薄膜研究の最先端における計測・制御	31
舟窪 浩	

一般論文

MOCVD 原料の FTIR によるガスフェーズ計測	36
佐竹 司	
CVD 用液体材料気化供給システムの特性評価	40
清水哲夫	
トリプル・レーザラマン分光測定装置 RAMANOR T64000	46
岡本昭一	

パネルディスカッション

化学量 (pH) をイメージングすると何がわかるか? — 得られたこと, 得られるであろうこと —	51
---	----

製品紹介

光走査型化学顕微鏡 SCHEM™	60
------------------------	----

一般論文

高速 VOCs 濃度計 MS-200 による土壌分析	61
有田佳彦	
自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200 — 第5次水質総量規制実施に向けて —	66
北野康史, 山内 進	

製品紹介

作業環境用 CO ガスモニタ FE-215	71
-----------------------------	----

コラム

地球の病状を診断・治療する国際協力: EANET	72
李 虎	

知的所有権メモ	73
---------------	----

社外技術発表リスト	74
-----------------	----

HORIBA World-Wide Network	76
---------------------------------	----

Feature The Technology Alliance for Analytical Instruments

Foreword

The Challenge of a Global Business 3
 Andrew MACKINTOSH

Discussion

Business Strategy and Technology Alliance of the Measurement Instruments in the 21st Century 5
 Hidehito OBAYASHI / Kozo ISHIDA

Feature Article

Technology and Product Development of HORIBA's Laboratory Analytical Instruments for R&D and Quality Control
 — Focusing on X-ray analytical instruments — 12
 Kenichi OBORI

SEM/EDX-integrated Analysis System SEMEDX Series 15
 Toshikazu YURUGI, Sukehiro ITO, Yoshinori NUMATA, Keith SYKES

Versatile Multi-Element Analysis Using X-ray Fluorescence
 The MESA-500 Series and The MDX-1000 Series 19
 Akimichi KIRA, Neal ROBSON

Horiba Application Center Provides Solutions : the X-ray Analytical Microscope 26
 Katsumi NAGASAWA, Akihiro HIRANO, Sumiyo ISHIKAWA

Guest Forum

Measurement and Control Required in the Forefront of Ferroelectric Thin Film Research 31
 Hiroshi FUNAKUBO

Selected Article

Gas Phase Analysis of MOCVD Materials by FTIR 36
 Tsukasa SATAKE

The Evaluation of Liquid Material Vaporization and Supply System for CVD 40
 Tetsuo SHIMIZU

Triple Raman Laser Spectrometer RAMANOR T64000 46
 Shoichi OKAMOTO

Panel Discussion

What was obtained by imaging of pH? and What will be obtained? 51

New Product

Light-scanning Chemical Microscope SCHEM™ 60

Selected Article

The Soil Analysis using MS-200 Fast VOCs Analyzer 61
 Yoshihiko ARITA

TPNA-200 Total Nitrogen/Phosphorous Analyzer:
 toward the Enforcement of the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction 66
 Yasushi KITANO, Susumu YAMAUCHI

New Product

Ambient CD Gas Monitor FE-215 71

Column

EANET is participating in activities to diagonos and treat the earth 72
 LI HU

Patents 73

Technical Report List 74

HORIBA World-Wide Network 76

The Challenge of a Global Business

Oxford Instruments began life over 40 years ago in Oxford, England as the first commercial 'spin-out' from Oxford University. Today there are many high technology businesses founded on the basis of university research but in those days there were very few examples to follow. Right from the start we knew that our small island could not sustain a large enough market for our ambition. Hence since our earliest days, the management vision, focus and direction have been aimed at the business opportunities outside the natural geographic borders of Great Britain and we export 87% of our \$300 million annual turnover. As example of our commitment to our worldwide markets we have more than 50 employees in Japan.

As our markets have grown they also matured. For all businesses like ours, the rate of technological change and investment required to compete at the leading edge of technology are increasing each year. This means that while our global vision remains valid and we remain one of the UK's most successful exporters, we need to seek new ways of refreshing that vision and enlist new partners to help us achieve ongoing success.

As part of this process, Oxford Instruments has been through some of important internal changes in its history during two years. These have all been aimed at fulfilling our objective of improving our service to customers in a sustainable way. This way enable our business to be a stronger and more flexible partner in a range of new alliances which will be a part of our international future.

The alliance between Horiba and Oxford Instruments can be understood within this context. Even rival companies can agree on cooperation for mutual benefit and this can happen in the field of analytical instruments just as usefully as in large markets which get more space in the newspaper.

An example is an important alliance between Simens and Oxford Instruments in the field of medical instruments, which has been running successfully over 10 years.

The relationship between Horiba and Oxford Instruments has developed over a long period of time. Both businesses have allowed for a long-term, maturing process. We have found that our cultures are similar, and our staffs at any different levels have put a lot of work in to understand and improve relationship with each other.

This is very important. I myself lived in Japan in my youth, and worked at Kyoto University caring out post-doctoral research where I developed close working relationships with Japanese colleagues. Since then I have come to Japan every year and have met many business leaders. Some say that doing business with customers in Japan is more difficult than in other countries, and it is true that the means to achieve success may be different markets. But I have found that a key factor for success in Japan is to build up good relationships through regular personal communication over a long period time. For this reason I always encourage direct conversation between people, even through e-mails may often easier!

The relationship between Horiba and Oxford Instruments is growing as a result of cooperation in various ways. The collaborative activities started in the field of X-ray microscopes, developed by Horiba, where there was no direct competition between our business and Oxford Instruments helped to investigate the market for these product outside Japan. The next stage was to look at an area where we had some overlapping technology. The consequence of this was to transfer a line of X-ray fluorescence products in an OEM relationship with Horiba. More recently and based on a



Dr. Andrew MACKINTOSH

Chief Executive

Oxford Instruments plc.

growing mutual confidence and desire to expand the relationship, our companies began to cooperate in the apparently competitive field of energy dispersive x-ray analyzer.

We have gone through these stages over rapid of years and at all times we have had the commitment of senior manager in each business. In particular our Oxford Instruments Japan office, which has been successfully promoting our business in Japan for 10 years, has played an important role in helping to redefine our strategy in Japan in the context of our developing relationship with Horiba.

We have been happy to find that Horiba's management and staff, like Oxford Instruments, also have a distinguished history of success through collaboration with overseas companies. We both come from islands with a culture of looking outside the natural boundaries for new markets and opportunities. This gives us confidence to continue and develop the relationship, which will only succeed if we continue to invest time and effort in improving the mutual understanding of our countries and business cultures. We appreciate the opportunity to learn from Horiba.

There is a well-known proverb: "A frog in a well does not know of the ocean". This alliance is helping to take us outside the well by helping to develop new ways of doing business. I believe that new business models such as these in this new century will help both Horiba and Oxford Instruments achieve profitable growth and sustainable leading positions in our chosen markets.

I appreciate this opportunity to express our views.

グローバルビジネスへの挑戦

オックスフォード大学からの初めてのスピナウト企業としてスタートした当社は、当初から、英国国内市場だけでなく、経営の軸足を必然的にボーダーレスの土俵に置いていたと言えます。

その結果、当社は現在約3億ドルの売上の内およそ87%は英国の外でカバーしている他、10年ほど前に日本法人を設立し、現在約50人の陣容で日本市場への取り組みをしていますが、これは当社の海外市場に対する一つのコミットメントでもあります。

しかし、これまでの成功に甘んじることなく、先端技術分野での厳しい競争の風土の中で、さらなる成長を遂げるためには、当社自体の新たな経営革新と目標達成の為の良きパートナーが不可欠でありました。今日では、つい昨日までの競合関係が融合し、利益を最大化するためにアライアンスを組むことなど、世界中どこでも日常的にある話ですし、分析業界でも同じです。

その意味では堀場製作所と当社の結びつきは、特異なケースではないのです。ただし、急激な変化の中から結果を求めるのではなく、時間をかけながら今日の両者の関係ができあがったという点が、大変重要であると思います。

直接競合しないX線顕微鏡の分野からはじめ、共通技術に関わる蛍光X線を通じて両者の製品の補完関係を実現し、直接競合関係にあったEDX分野でのアライアンスへと向かったわけです。

私は、一時期ポストドクのために京都大学で日本の仲間達と共に親しく研究生活を送ったことがあります。その後も毎年のように日本に来て多くのビジネスリーダーの方々とお会いしました。

「日本でのビジネスは他の国より難しい」という人がいますが、時間はかかるろうとも直接のコミュニケーションが日本でビジネスをする上でいかに大事なことかということを、これまでの経験を通じて、皆に話しています。確かにe-メールは手っ取り早いのですが…

両社は共に似た環境にあり経験を積んでいたというのも、幸運でした。

地理的にも海外市場を着眼する立場にあり、海外企業との成功体験を持っていました。

両社がそれぞれの国の文化やビジネスの慣習をより良く理解しようとする努力をし続ける限り、両者の関係はより良いものとなるでしょう。

堀場製作所からいろいろなことを学ぶ機会を得て良かったと思っています。

「井の中の蛙」という諺がありますが両社のこのような関係こそが、井戸の外を見ることができるようになるし、両社は新しい世紀に健全な成長を遂げつつ、リーダーの役割を演じ続けることになるでしょう。

アメリカの金属学者 C.S. スミスは、日本刀を例にとり、「もし、日本人が科学に心を傾け、逆にヨーロッパ人が優れた技術者だったら、金属学の歴史は全く違っていただろう」と述懐しています。

グローバル化が加速度的に進む中で迎えた新世紀のスタートにあたり、日立製作所の大林秀仁氏とホリバの石田耕三のお二人に、計測ビジネスの展望とテクノロジー・アライアンスについて多めに話し合っていました。

石田 耕三

株式会社堀場製作所
専務取締役



大林 秀仁氏

株式会社日立製作所
計測器グループ
業務役員

松本 浩一(司会)

株式会社堀場製作所
分析システム統括部
統括部長

(2000年12月7日 日立製作所 那珂事業所にて収録)

21 世紀の計測ビジネス

【大林】 21 世紀はやはりバイオと IT の世紀だろうと思います。

【石田】 計測して何かがわかることが、結果的にバイオや IT、半導体の産業を大きく進歩させることになる。つまり「測れること＝ニュービジネス」という面がありますから。

SEMEDX 開発から学んだシナジー効果

【大林】 文化と文化がぶつかって、エンジニアや経営者の中に今まで眠っていたゲノムがパッと発現される。そういう刺激がアライアンスの原点ではないでしょうか。

見えないものを見、測れないものを測る —自然のしくみと計測

【石田】 新世紀の計測機器メーカーの役割は、自然のしくみを、いかに忠実に、美しく見せるかだと思います。

Taking Japanese swords as an example, American metallography scientist C. S. Smith once said, "If the Japanese people had devoted all their energies to science and the Europeans had been outstanding engineers, the history of metallography would have been quite different."

At the draw of a new century, in the midst of a period of accelerated globalization, Dr. Hidehito OBAYASHI of Hitachi, Ltd., and Dr. Kozo ISHIDA of Horiba, Ltd. have discussed on the perspectives of measurement businesses and technology alliances.



大林 秀仁氏

Hidehito OBAYASHI

株式会社 日立製作所
計測器グループ
業務役員, 次長
工学博士

21 世紀の計測ビジネス

司会 21世紀がいよいよスタートします。新世紀における計測ビジネスをどのように捉えておられますか？

大林 21世紀はやはりバイオとITの世紀だろうと思います。バイオでは、ヒトゲノムの完全解読など使える道具立てがかなりそろってきたこの5年ぐらいが助走期間みたいなもので、21世紀初頭は、それを実社会でどう活かしていくかが課題となるでしょう。また、そこでは扱う情報は膨大で複雑だから、どうしてもITとのコンビネーションが欠かせません。

では、半導体のようなハードはもういらなかいと、そうではない。ITを支えているのはやはり半導体産業であり、その半導体を支えているのは非常にベーシックな素材産業です。基幹産業間で、いわゆる、インダストリー・インテグレーション・ネットワーク化ができています。だから経営者も若い技術者も、そういう視点で自分の仕事をきっちりと認識する必要があるのではないかと思います。

石田 計測事業の21世紀を考えると、人類や地球にとって本当に役に立つ製品や技術とは何なのかを見ることが大事ですね。そこに我々の事業が待ち構えているはずですよ。

実は、計測は私の天職だと思っているんですよ。計測して何かがわかることが、結果的にバイオやIT、半導体の産業を大きく進歩させることになる。つまり「測れること＝ニュービジネス」という面があり興味がつきません。

ホリバは、2000年末、あいついで2件のニュービジネスを立ち上げました。一つは、(株)バイオ・アプライド・システムズです。ここでは、バイオ、半導体およびセンサ技術を組み合わせて、環境ホルモンのような超微量物質をはかる技術や製品の研究開発を目指しています。そして、もう一つは、(株)エックスレイプレジジョンです。ここでは、X線計測技術を応用した計測機器の開発・製品化を狙っています。

両社に共通することは、「従来は難しかったものを測れるようにしたい」と願う技術屋の夢を、産・官・学がアライアンスを組んでベンチャービジネスの形で実現してやろうとする京都人らしい野心的な試みです。

大林 確かに、ダイオキシンなんかもこれからの課題ですね。このように超微量で複雑な挙動をする物質は、研究室ではなんとか測れても、現場で測るとなるとまだまだです。最近当社では、煙道中のダイオキシンの連続モニタとして、質量分析計を使って前駆体を測る製品を出しました。これは、汎用分析計の専用機への応用例として今後期待しているところです。

専用機・汎用機のサイクリック・ループ

司会 汎用機の専用機へというアプローチは21世紀も重要なキーワードになるに違いないと思います。新規市場創出で成功した典型例が日立さんの半導体用の電子顕微鏡「測長SEM」ではないでしょうか。ところで、この製品は、技術者の発想の転換をもとに生まれたとお聞きしていますが、どのようなきっかけがあったのでしょうか。

大林 測長SEMができるまでは、電子顕微鏡は、研究所や大学でいわゆるラボ用として使われるものでした。ところが、半導体製造プロセスという特定用途向けに製品化しようとする、半導体は帯電しやすいし電子照射で傷つきやすいので、加速電圧を低くしないといけない。そんなときに、それまで当社が研究に研究を重ねていた、低加速電圧で高分解能が得られるFE-SEM（電界放射型SEM）技術と合致したのです。世の中の要求が大きく出てきたときに、それに対応できる技術力がすでに蓄積されていたという点が大きかった。特定用途向けの製品というのは、それまでは経験したことがなかったのですが、測長SEMはそこを打破できたから成功したといえますね。

石田 確かに汎用機器だけを売っていたら成長がないような気がするし、お客様に本当に喜んでいただけるものをきちんと探し出していけるのかなという疑問もあります。昔は汎用の分析計が既にある、それをベースに専用機を作っていました。最近では発想を逆転させ、特定の目的に開発した専用機の技術を汎用機にフィードバックして、さらに新しい市場を作りだしていく。そういうサイクリックなループが、これから分析事業としては非常に重要ではないかと考えています。

大林 汎用機をやっていると、どうしても最大公約数的なニーズにしかまとまってこないですね。専用機に対しては非常に深いニーズがあって、こういうことができると、それによって業界全体がすごく変革するということがあります。測長SEMはまさにそれだったわけです。それからもう一つ、設計者が自分の作った製品を使っているお客様のところへ行って、実際の現場での使われ方をアンテナを高くして見つけてくるようなところがないと新しい製品はできません。

石田 最近、石原都知事の厳しい発言からディーゼル排ガス中のパーティキュレートの計測が注目されていますが、いざこれを測るとなるとなかなか難しい。ホリバは、FID（炎イオン化検出器）を使って測ってやろうと色々試み、やっと、パーティキュレートをSootとSOFの個別成分として連続的に測る手法に目処が立ってきました。

ご存知のように、FIDは、元々は汎用機であるガスクロ用の検出器として



石田 耕三
Kozo ISHIDA

株式会社 堀場製作所
専務取締役
工学博士

開発されたのです。我々はこれを排ガス中のHC分析に応用し、専用機として市場の拡大や技術の向上に努めてきました。そして、今回のパティキュレート計への展開。これは、技術的な成長もさることながら、なんとと言っても、お客様と一緒にあってトライ・アンド・エラーを繰り返した賜物です。ユーザーと一緒になれば、測れないものを測れるようにできる仕事は、本当にたくさんありますね。

SEMEDX 開発から学んだシナジー効果

司会 市場はますます多様化し、一方で、分化も進んでいます。メーカーとしていかにスピーディーに対応していくかが生き残りの最大の課題で、そのためのキーワードがアライアンスだと言われています。しかし、アライアンス、アライアンスといっても、これを成功に導くためにクリアしなければならない課題も少なくないと思いますが。

石田 この程、日立さん、イギリスのオックスフォード社、そしてホリバの3社がアライアンスを組んで走査型電子顕微鏡(SEM)と元素分析装置(EDX)を一体化したSEMEDXを開発しました。オックスフォード社は当社とは従来から競合していたところです。最初は疑心暗鬼からスタートしたところもありましたが、今ではお互いに技術を出し合う。出すことによってはね返ってくる。やはり、アライアンスの基本はお互いの信頼感をベースにしたコミュニケーションだと、いい勉強をしました。

大林 初めから、相手に対する信頼感が100%あるわけではないですよ。100%のオープンマインドに至るまでにけっこう時間がかかることが多い。ところが、何か小さなことでも一つの成功例ができると、それをトリガーにして燎原の火のごとくにインパクトが広がっていきます。りょうげん 一口にアライアンスといってもいろいろな切り口がありますが、いずれにしても、最終的にはビジネスを成長させる、ジャンプさせるというのが一つの狙いです。つまり「1+1=2」ではなく、1+1が3にも4にもなるようなグレーターバンにしなければいけない。

司会 シナジー効果ということですね。

大林 そう、シナジー。それぞれに異なった歴史と文化を持っている別々の会社がぶつかり合って、あるアライアンスをやろう、最終的にはビジネスとして大きくしようということになる。そこで、シナジー効果が発現するための仕組みが重要だと感じます。文化と文化がぶつかって、エンジニアや経営者の中に今まで眠っていたゲノムがパッと発現される。そういう刺激がアライアンスの原点ではないでしょうか。

石田 アライアンスというのは、決して今に始まった話ではなくて、技術導入という形で昔もありましたよね。しかし、今の時代のアライアンスは、自分自身もある程度力をつけて、技術的なベースもあって、その上で日常的にどう速く、社外のリソースとリンクさせて、いかに目的のものを作るかというふうに変わってきています。

ホリバは分光技術の世界のトップメーカー ジョバンイボン社(JY)を1997年に買収しました。当初は、材料分析装置を中心に、市場の拡大と技術分野の拡大を狙ってスタートしたものです。営業的には国内およびアジア市場の拡大を、技術面では我々にはない紫外・可視領域へビジネスの幅を広げたいという戦略です。実際に一緒に仕事を進めていくと、ホリバが得意とする赤外線・X線とJYの紫外・可視の差は、単に波長領域の差だけではなく、研究開発や生産技術面にも大きな違いがあることが鮮明になってきました。つまり、彼らは基礎技術に強く、我々はモノづくりとくに品質面に強いこともわかってきました。お互いの長所を生かし、欠点をカバーし合うことによって次の製品を生み出していく大きな力になっています。

大林 そうですね。昔は、欧米諸国とのアライアンスには、先進国と発展途上国みたいな感じの上下の関係が匂っていた。しかし、今は、対等だというのがスタートポイントですね。じゃあアライアンスの何がいいのかというのは、結局は、エンドユーザであるお客様に我々が提供できるもの、お客様の期待に応えられるものをいかに速く提供するかという「スピード」ということだと思います。

テクノロジー・アーカイブス

司会 最近、「自分のところで技術開発をしないで社内の技術が育つのでしょうか？」と心配する若い技術者がいます。アライアンスと社内独自による技術育成、この辺りについてはどのようにお考えですか。

大林 それは本当に難しい問題ですね。結局、基本的な戦略としては、自分たちがやってきて成功してきた事業を核として、いわゆるコア・コンピテンスのまわりで新しい事業を展開することが大切ですね。そして、コア・コンピテンスをどの方向へ拡大するかについては、丁寧なマーケティングとお客様の声をきちんと聞いて判断するという地道な活動が必要だと思います。それも、チーム全体がそういう感性を持って新しいことをやっというしなければチャンスはない。変化のなかに新しいビジネスチャンスがある元気の風土です。重要なことは、個人だけではなくチーム全体としてそういう感性をいかに持つか。誰か一人エースがいるというだけではだめで、組織全体に活力があるかないかが大事になってきます。あとは、若い人にどれだけ失敗してもらうかが非常に大事ですよ。

石田 組織としても失敗は必要だと思います。もちろん会社にとっては、なるべく失敗は少ないに越したことはないけれど（笑）。

「ノーの言える日本人」というのがありましたが、こと技術開発や製品開発に関しては逆に「イエスが言える技術屋」の方がいいのではないのでしょうか。残念ながら、何かテーマを出しても「いかにこれができないか」という発想でスタートするケースが多いと感じています。まず取り組んでみて、失敗したらそこに学びが起って次の何かが生まれる。もちろん、イエスというためには、それなりの裏付けが必要です。

カスタムICメーカーの方に伺った話ですが、過去の蓄積を素早く取り出す仕組みを作ることによって競合相手との差別化をはかる。コアがあって、周辺にいろいろなパッケージもある。それらの積みかえを組織としていかに早くやるかという仕組みさえつくれば、たとえ携帯電話のようにニーズが激しく変化する市場に対しても、新製品を次々と投入できます。

失敗にしろコアテクにしろ、組織的にデータを蓄積し、だれもが、いつでも活用できる体制、テクノロジー・アーカイブス・システムを構築することが重要ですね。我々計測機器業界は、そういう面で少し努力を怠ってきたのかもしれない。

大林 これらの知的財産をベースとして、さらに、みんなでわいわいと議論する。そうすると、その議論の中から何かが出てくる。他人と話しているだけで頭の中が整理されてくることってありますよね。発声をして、話し合っていくことで自分の頭にもフィードバックがかかるし、相手からの反応もリアルタイムに入ってくるから、すぐに修正できる。話をするというのは全ての基本だと思います。

司会 それが本来のコミュニケーションですね。技術屋というのは、意外にそういうコミュニケーションが不足している部分もありますから。

大林 この間も、うちの設計者が、インターネットでどこかのフォーラムに「このソフトを使おうとしたらうまく動かない。どなたか教えてください！」と日本語で入れたら、世界中から「こうしたらOK。こんな秘策があるよ。」と100通ぐらいソリューションが一日で返ってきたと驚いていましたよ。おまけに、日本語で書いたのに。インターネットの世界ではそういうことが起こり得る時代ですね。身近にそういうことがもっとあってもいいのではないかと、今更ながら感心しました。

石田 これからは、発信できる能力が技術者に求められます。発信がチャンスを増やし、問題解決までの時間を短縮できる。それによってお客様に早く物が届けられる。そういう循環をぜひ作らないといけない。技術が高度化、複雑化すればするほどこの傾向は強くなると思います。

見えないものを見、測れないものを測る ―自然のしくみと計測

司会 21世紀は知的時代と言われていますが、最後に、知的な計測についてお考えをお聞かせ下さい。

石田 新世紀を迎えるにあたって、「サイエンスはどうあるべきか？」について、もう少し議論する必要があると思います。サイエンスとか自然科学には、もともとは個人の知的な満足度を得るという面があります。計測技術を極めること自体、一つ一つがけっこう面白いですね。そういう観点からしても、計測分野にはまだサイエンスの真っ只中にいられるという満足感はあるし、楽しい事業ではないかなと思っています。

大林 日立の計測器グループでは、「見えないものを見る」、「測れないものを測る」をキャッチフレーズにしていますが、これこそが計測技術の原点ではないかと思います。しかも、いかに科学的にかつわかりやすく伝えるかが、21世紀のスタートにあたってのキーテクノロジーの一つになると思います。我々のホームページでは電子顕微鏡で撮った種々の写真を掲載していますが、これらの写真にフォールス・カラーをピクセルごとに付けるなど画像処理技術を駆使して、よりわかりやすく、美しい像に仕上げています。最近、画像処理がものすごく進歩していますから、電子顕微鏡自体の性能を高めることはもちろん大事だけれど、適切な画像処理を施すことによって新たな事実が見えてくるという効果が期待できます。よく、「ITは手段であって目的ではない」といわれますが、逆に「ITなくしてはサイエンスもバイオもない」ことも間違いありません。21世紀の計測もまた、ここらがキーになるのではないかと考えています。

石田 ホリバにも同じような事例があります。当社に金属や植物の表面のpH分布を測定し、画像表示する光走査型化学顕微鏡 (SCHEM™) がありますが、pHという化学量をイメージという感覚量を付け加えることにより情報量が格段に増大します。これなどは、「人には見えないものをはかる」新しい世紀の計測器の方向性を示唆しているように感じています。宇宙でも、原子でも、そして生物の細胞一つ一つでも、見て美しいし、何か感動をおぼえます。同様に、優れた設計には論理的な必然性を感じます。結局、新世紀の計測機器メーカーの役割は、自然のしくみを、いかに忠実に、美しく見せるかだと思います。

司会 まさに「自然と計測のアライアンス」ですね。ビジネスから科学・自然まで、話題が幅広く展開しましたが、この広さこそが21世紀の計測ビジネスの明るさを示していると思います。と同時に、無限に広がる市場を、いかにセンシティブにキャッチしビジネスとして実現していくためにアライアンスの重要性を改めて認識致しました。本日は、本当にお話を聞かせていただき、ありがとうございました。

ホリバのラボラトリー用分析機器の技術と製品展開 —X線分析機器を中心として—

Technology and Product Development of HORIBA's Laboratory Analytical Instruments for R&D and Quality Control

— Focusing on X-ray analytical instruments —

大堀 謙一

要旨

ホリバは、今、超短納期企業への挑戦(UQS)を企業活動のキーワードとしている。激動する21世紀の市場ニーズを的確にとらえ、素早く製品・サービスを供給することが、我々計測機器メーカーが果たすべき最大の役割だと認識している。本稿では、X線分析機器を中心として、ホリバがラボラトリー用分析機器の製品や技術の開発をどのように進めているかを紹介する。また、UQSの実現に有効なアライアンスの成功例を示す。

Abstract

"Ultra Quick Supplier :UQS" is the key word for Horiba's cooperate activities. We recognize that our most important role as a manufacturer of measuring instruments is to supply products and service quickly to customers based on a clear grasp of the market needs of 21st century which is changing drastically. This paper introduces how is developing products and technologies for analytical instruments for R&D and quality control, focusing on X-ray instruments. It also shows some examples in which alliance is effective to achieve UQS.

1 はじめに

エレクトロニクス、バイオ、エネルギー産業が高度化するのにもない、より高度な分析技術・機器の開発が求められる。とくに、金属、半導体、有機物などの素材分野では、高感度で高いスピードの分析が必要となる。また、素材自体に色々な機能をもたせるためには、より微量の成分を検出するだけでなく、ミクロな構造をもった材料の微小部分分析や深さ方向の分析など、多様な分析手法が提案されなければならない。

一方、分析機器がお客様の生産性の向上に寄与するためには、単に機器自体の性能を追求するだけでは不十分である。お客様の業務内容を本当に理解し、目的にかなった機能を備え、しかも操作性とメンテナンス性の良い製品を、高度な品質とサービスとともに提供することが重要である。

高度で、多様な製品を、お客様のニーズに合わせてスピーディーに供給するためには、一つの企業が全てをカバーするだけでなく、複数の企業や機関がアライアンスを組むことも大変重要になっている。それぞれが得意の領域で力を発揮し、相い補完し、時には競合しながら互いを切磋琢磨する、多面的なアライアンスが必要である。

2 ホリバの基幹技術とアライアンス

ホリバは、pH・イオンメータなどの電気化学関連製品から始まり、非分散形赤外線技術(NDIR)を応用したガス分析装置、フーリエ変換赤外線分光光度計(FITR)、レーザ散乱による粒度分析、さらにエネルギー分散形X線技術(EDX)を応用した元素分析装置など、各種の理化学用分析機器を開発してきた。

1997年には、光学技術分野で世界のトップメーカーであるJOBIN YBON社がホリバグループに参入したことにより、紫外・可視領域の分光技術を応用した誘導プラズマ原子発光分析装置(ICP-AES)、グロー放電分光装置(GDS)、ラマン分光装置(RAMAN)などが加わり、ホリバグループの元素分析、構造分析関連製品の幅が大幅に拡大した。

さらに、2000年には、X線分析分野で同じく世界のトップメーカーであるオックスフォード・インストゥルメンツ社のAnalytical部門との業務提携を開始した。従来、同社はホリバと競合する部分も少なくなかったが、両社がアライアンスを結ぶことにより、より有効で生産性の高い分析技術や製品を市場に提供していく体制が整った。

3 X線分析関連機器の展開

X線を応用した分析機器は、無機物、有機物、生体まで各種材料の組成分析や構造解析に使われている。とくに、サンプルを非破壊で分析できる点から、研究室ばかりでなく、工場の品質管理用としても幅広く使われている。

ホリバのX線関連技術は、沃化ナトリウム・シンチレータ(NaI)の開発に端を発し、よりエネルギー分解能が高く、用途の広い半導体放射線検出器(SSD)など各種のセンサ技術をベースとして発展させている。また、ホリバは、「必然性のある技術・製品こそが市場に受け入れられ、生き残る」との考えのもと、自社の得意な技術の特長を十分に発揮できることに主眼をおいて、応用製品の展開を図ってきた。

しかし、冒頭に述べたように、市場が多様化しスピード化する中、従来の手法だけでは、必要かつ十分とはいえなくなっている。そこで、世界中の企業や機関と積極的にアライアンスを行い、お客様に真の満足をお届けできるよう日々革新を図っている。

以下に、このような取り組みのいくつかを紹介する。

4 エネルギー分散形X線分析装置

エネルギー分散形X線分析装置(EDX)は、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子鏡(TEM)に組み合わせて、電子顕微鏡の画像を観察しながら、微小部の元素分析を行う装置である。EDXは、試料の任意の微小部分の定性分析・定量分析や、元素分布の画像が簡単に得られるため、今や、各種材料の研究開発や電子部品などの不良解析には欠かせない分析装置となっている。

4.1 EMAXシリーズ

ホリバは、8bitマイコンを組み込んだEDX装置を1976年に我が国で初めて製品化して以来、各種のEDXをEMAXシリーズとしてラインアップしてきた。当初、EDXは、研究室や分析センターなどの専門家が使うものとして、主に分析精度やデータ解析など性能の高さが追求されてきた。例えば、ケモメトリックスの手法を用いて組成の数や構成元素の正確な定量を行う相分析機能があげられる。

さらに、最近上市したEMAX ENERGYは、感度・分析スピードが優れているだけでなく、操作性が高く、報告書作成も含め、分析業務の効率も大幅に向上したと好評をいただいている。

また、ホリバ独自の技術である、超高純度Si素子の特性は、液体窒素レス型の検出器でその特徴を発揮している。温度上昇による素子の劣化がないため、より信頼性の高い装置となっている。

4.2 SEMEDXシリーズ

一方、SEMが半導体や材料メーカーにおける品質管理などの現場に普及するにしたがい、だれもが、手軽に扱うことができることが優先的に求められるようになってきた。EDXがSEMに装着されることが確実に増えてきているが、両者のソフトウェアは独立に開発されるため、システム全体を使いこなすことは容易ではなかった。

そこで、ホリバは、電子顕微鏡の先導メーカーである(株)日立製作所・(株)日立サイエンスシステムズ、アプリケーション・ソフトの分野で一日の長があるオックスフォード・インストゥルメンツ社とアライアンスを組み、「だれもが、簡単な操作で、素早く、解像度の高いSEM観察と正確なEDX分析ができる」SEMとEDX一体型の分析システムSEMEDXシリーズを製品化した。

SEMEDXは、3社が「お客様にとっての使い易さとは？」と討議し、それぞれの得意分野を生かして製品化されたものである。この機種は、分析装置の使用頻度が少ない技術者が、SEMからEDXへと一貫して操作できるようシステムアップされている。

5 蛍光X線分析装置

蛍光X線分析装置(XRF)は、サンプルにX線を照射し、発生した物質固有のX線を測定することによって元素分析を行う。XRFは、非破壊でしかも大気圧の下でも測定できるため、固体サンプルはもちろん、溶液や粉体まで応用範囲が非常に広い。また、製品の形態としては、用途を限定した専用機または汎用機、あるいは、感度を徹底的に追求した高性能機またはコストを重視した汎用機など、多種多様なものが商品化されている。

5.1 MESA-500シリーズ

ホリバは、XRF関連製品としてエネルギー分散型蛍光X線装置MESAシリーズを製品化している。とくに、卓上型の元素分析装置MESA-500Wは、FPMスタンダードレス定量ソフトにより、あらかじめ組成がわからないサンプルや、適当な標準試料がない場合でも、簡単に高精度な定量分析ができる。また、高純度シリコンを使ったX線検出器を採用しているため、液体窒素は測定する時のみ補給すればよく、メンテナンス性も優れている。

5.2 X線分析顕微鏡

「XRFはサンプルをそのまま分析できる点はいいのだが、微小領域の分析は無理だ！」という従来の常識を覆したのが、X線分析顕微鏡XGTシリーズである。XGT-2700Wは、最少φ10μmの微小領域を、最大100mm×100mmまでの広い範囲を元素分析し、イメージ表示する。

X線ガイドチューブ(XGT)は、科学技術庁無機材質研究所の中沢弘基氏がシーズ開発したものである。ホリバは、新技術事業団の支援を受けて、この技術を発展させ、さらにホリバのEDX技術やマイクロメカニクスを組み合わせて、世界で最初の卓上型X線分析顕微鏡として製品化した。本件は、先端研究の成果とメーカーのノウハウとがアライアンスし、成果した典型例である。

5.3 MDXシリーズ

MDXシリーズは、EDXとWDXの両方の機能をコンパクトにまとめた元素分析装置で、オックスフォード・インストゥルメンツ社が製品化し、ホリバが販売している。

EDXはMESAやXGTで代表されるように、取り扱いが容易で、専用機としても汎用機としても非常に幅広い用途に使われている。しかし、WDXに比べると軽元素の感度が低く、極微量の元素分析には適さない場合もある。

MDXは、一台の装置にWDXとEDXを合わせ持っており、サンプルの性状や分析目的などによって両者を適時使い分けることができる柔軟性に富んだ汎用の元素分析装置である。

6 おわりに

以上、X線分析関連製品を中心に、ホリバのラボラトリー用分析機器の製品・技術の流れを紹介した。

21世紀がスタートした今後、ラボラトリー用分析機器には次のような機能がもとめられている。①高性能で(極微量、過渡現象)、②スピーディーに(スループット向上)、③高度なデータ解析と結果のビジュアル表示し、④共通のものさしに基づいており(グローバルスタンダード)、そしてなによりも、⑤誰もが容易に扱える製品であること。

これらのニーズは、どれをとっても分析機器メーカーにとっては大きく、また避けられない課題である。今後は、本稿で紹介したいいくつかの実例で示すように、自社のコアテクノロジーをベースとし、市場のニーズに合わせて最適なパートナーと適時アライアンスを組み、お客様にスピーディーにソリューションを提供したいと願っている。



大堀謙一

Kenichi OBORI

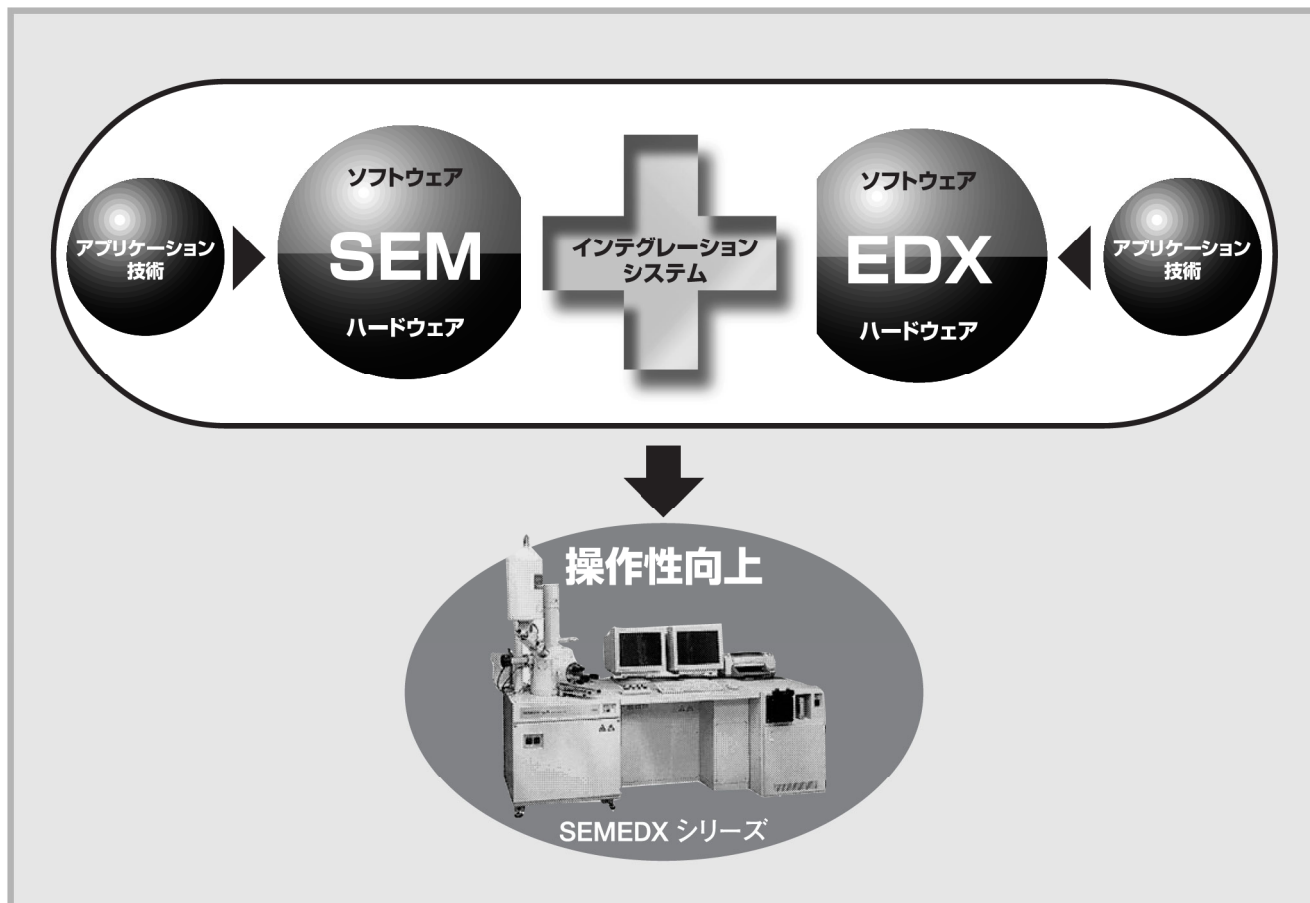
分析システム統括部
副統括部長

SEM+EDX インテグレーションシステム SEMEDX

SEM/EDX-integrated Analysis System SEMEDX Series

万木利和, 伊東祐博*, 沼田吉典*, Keith SYKES**

* (株) 日立サイエンスシステムズ, ** Oxford Instruments plc.



要旨

最近の分析の現場では、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線元素分析装置 (EDX) とを同時、並行的に使うケースがほとんどである。従来は、それぞれ機能的に独立したものを組み合わせていたため、操作が煩雑になり、また、それぞれの機器に応じたノーハウの蓄積が必要であった。そこで、堀場製作所、日立製作所、オックスフォード・インストゥルメンツ社の3社の得意技術を持ち寄り、「だれもが、簡単な操作で、素早く、鮮明な SEM 観察と正確な EDX 分析ができる」SEM と EDX を一体化させた分析システム SEMEDX シリーズを製品化した。本稿では、SEMEDX の特長的な機能を紹介する。

Abstract

In the recent laboratory, a scanning electron microscope (SEM) and an energy dispersive X-ray analyzer (EDX) are used in combination in most cases. In the past when functionally independent SEM and EDX were combined for analysis, operations were complicated and the accumulation of know-how was required for each instrument. Horiba, Ltd., Hitachi, Ltd., and Oxford Instruments plc have joined together with their own technical specialties to make a SEM/EDX-integrated analysis system SEMEDX Series, which "promises simple operation, speedy clear SEM observation, and accurate EDX analysis to any operators." In this paper I will explain its feature functions.

1 SEMEDX 開発の背景

近年、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) は低価格化により、研究所、大学、分析センターなどのいわゆる専門家を中心とした市場から、高校や企業の品質管理部門など、広範な分野へと市場が広がっている。また観察する試料の形状だけでなく、元素の組成や分布も同時に知りたいというニーズから、エネルギー分散形X線マイクロアナライザ (Energy Dispersive X-ray analyzer : EDX) を SEM 購入と同時に導入するケースが増えている。現在では、新規に購入される SEM の半分以上に EDX が装着されるに至っている。

このように市場が拡大するのにもとない、SEM や EDX は従来のように専門の分析技術者が扱うことを前提としたものから、品質管理や研究開発に従事する技術者が手軽に扱うことができるような機能の充実が求められている。

一方、エレクトロニクスの発展により、SEM や EDX の操作はアナログ方式からデジタル方式へ変わり、機器の制御やデータ処理もパーソナルコンピュータ (PC) をベースにしたものが主流になっている。また、ソフトウェアも Windows™ 系のオペレーティングシステムや各種のアプリケーションソフトが一般に普及し、だれもが PC を気軽に扱う環境が整ってきた。

SEMEDX は、これらの市場ニーズと周辺技術の変化を背景に、「だれもが、簡単な操作で、素早く、鮮明な SEM による像観察と正確な EDX 分析ができること」を製品コンセプトとして開発された SEM + EDX 一体型の分析システムである。

2 システム構成と機能

従来、独立した SEM にスタンドアロン形 EDX を組み合わせ合わせた装置を使うためには、SEM と EDX それぞれの装置に関する知識と個々の操作が必要であった。SEMEDX では両者を一体化することにより、この煩雑な手続きを大幅に軽減している。

2.1 システム構成

SEMEDX は、日立的走査型電子顕微鏡 S-3000 をベースに、SEM と EDX の2つの機能を融合したもので、大きくは SEM 部と EDX 部とから構成されている。SEM 部の本体は EDX 検出器、操作パネルは2台のモニターと一対のキーボードおよびマウスを有している。EDX の制御回路と2台の PC・光磁気ディスクは、操作パネルの横の架台にコンパクトに納められている。図1に SEMEDX III の外観を、図2にシステム構成を示す。



図1 インテグレーションシステム SEMEDX III

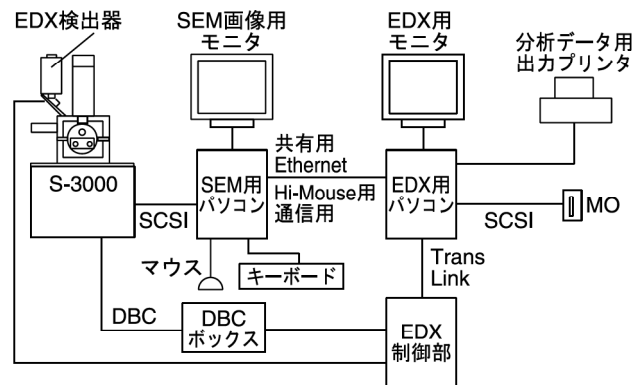


図2 SEMEDX III のシステム構成

SEMEDX では、SEM と EDX の機能を融合するために、互いの PC をイーサネットで接続し、また、日立が開発した Hi-Mouse ソフトを使うことによって操作の簡易化やデータの共有を図っている。これらの機能により、一対のキーボードとマウスだけで、2台のモニターを見ながら、SEM と EDX の機能をスムーズに行うことができる。

SEM 部のユーザインターフェースは EDX 専用のウィンドウが用意されていて、これを通して EDX をコントロールできる。さらに、データの共有化を図るために、Windows 上でのフォルダの共有も可能である。また、観察用と分析用と2台のモニターを使い分けることで、画面も見やすく操作性も簡易化した。

2.2 SEM 部

SEM 部には、使い易い S-3000 のグラフィックユーザインターフェース (GUI) を継承し、オフィスで PC を使用する感覚で SEM の操作ができる。SEMEDX では、メインの操作画面上に用途別の大形ツールボタンを配置し、操作性のさらなる向上を図った。画像データを出力する際にプリント・レイアウトイメージをプレビューしながら報告書を作成できる印刷機能も追加されている。また、オプションとして用意されているフルスクリーン表示機能を使うと、SEM 像の高精細表示が可能で、より迫力のある観察ができる。

SEM 本体部の保守を行うとき、メンテナンスガイドをコンピュータグラフィックスによるアニメーションで表示す

るようにし、メンテナンスの容易化を図った。これにより、初めての方が戸惑いやすいメンテナンス作業を、このガイドにしたがって確実に行うことができる。もちろん、本体部にはこのクラス最高の分解能を保証する電子光学系が搭載されており、高分解能の観察が可能である。この他、豊富なアプリケーションソフトがオプションとして用意されており、用途に応じて適時機能の拡張が可能である。

2.3 EDX部

EDX部は、オックスフォード・インストゥルメンツ社とのアライアンスで実現した豊富な機能を備えている。

一番目の特長は、分析手順をフローチャート化したナビゲータ機能である。これにより、測定準備からレポート作成まで、全ての作業をフローチャートにしたがってスムーズに実行できる。さらに、バブルヘルプやアドバイザなどのアシスト機能により、分厚いマニュアルを繰らないでも、画面上のボタン操作だけで詳しいインストラクションや解説を呼び出すことができる。この点は、オペレータの操作性向上を目指す本製品の最大の特長で、分析業務の効率アップに大きく貢献できるものと期待している。図3にナビゲーション画面を、図4にバブルヘルプ画面をそれぞれ示す。



図3 アナライザのナビゲータ

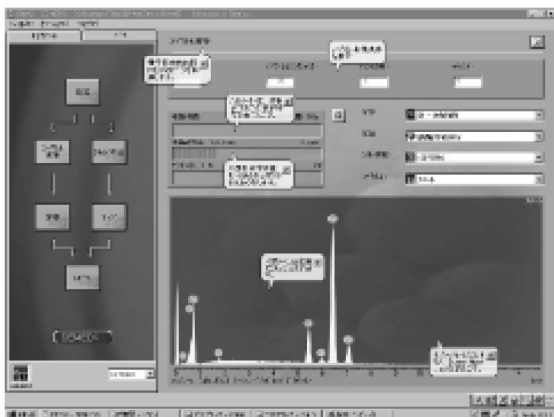


図4 SEMEDXのバブルヘルプ

元素分布分析の面で最も強力な支援機能としては Smart Mapがある。これは、分析する試料全ての点のX線スペクトルデータを分析位置とともに記憶し、必要に応じ任意のデータを取り出すことができる機能である。従来は、注目すべき元素をあらかじめ設定した上でマッピングし、新たな元素を測定する場合には、再度マッピングをやり直す必要があった。しかし、Smart Mapを使うと、測定は1回行うだけで、保存されたデータをくり返し呼び出し、再度、解析、加工、表示ができるため非常に生産性の高い分析ができる。

この他、同一組成領域を抽出することができる相分析や、組成の分布状態をビジュアル化するCameo⁺、さらに、内蔵させたスペクトルデータの検索など、EMAXシリーズで開発された豊富なアプリケーションソフトを、目的に応じて選択・活用することもできる。

3 SEMEDXの特長的な機能

SEMEDXは、SEM像観察の操作、EDXによる元素分析の設定と実行の操作が容易にまたスムーズに行えるように工夫している。また、より正確にしかも迅速に分析を行うために、最適な分析条件をSEMとEDXの両方のパラメータについて同時に設定、保存できるレシピ機能も付加している。

SEMとEDXとが独立した従来形装置では、まずSEM像を最適条件で観察し、その後最もEDX分析においてX線検出効率が高くなるように試料の位置をSEMとEDXの装置間でくり返し調整しなければならず、大変煩雑であった。SEMEDXでは、サンプルの性状に合わせてレシピを選択し、SEM像に分析領域を指定し、測定開始ボタンを押すだけで、自動的にEDX分析を行い、測定結果をSEMモニタ側に表示する。すなわち、SEM側だけの操作でEDXによる測定が可能になっている。同様の手順でSEM観察領域全体の元素分布測定(マッピング)もできる。図5にSEMEDXの分析フローを示す。

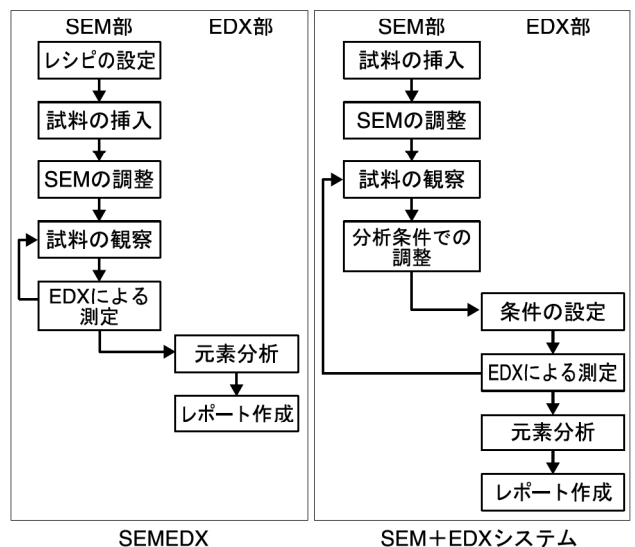


図5 SEMEDXの分析フロー

また、分析結果のレポート作成、データ保存の操作はEDX部にあり、分析開始から結果の出力、保存までをインテグレート化している。

以上、SEMEDXの高い操作性を支える機能は次のようにまとめられる。

- (1) SEMとEDXの分析パラメータを同時に設定し、保存、再利用するレシピ機能
- (2) SEM部からのEDX分析機能の設定(図6)
(スペクトル測定、多点測定、マッピング、SEM部での分析元素表示)
- (3) SEMで得られた画像データを、EDXの基本データとして共有可能
- (4) SEM部の設定条件のEDX部への自動取り込み機能

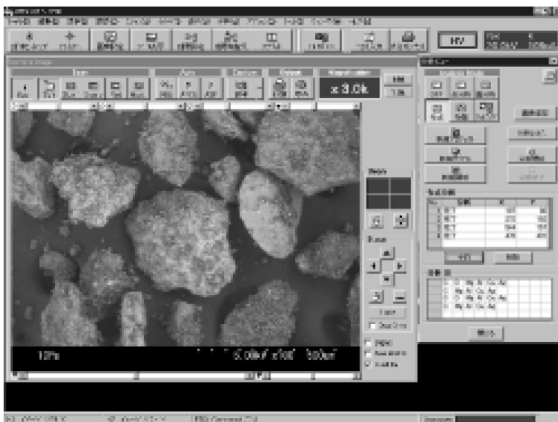


図6 SEM部のEDX分析用ウィンドウ

4 まとめ

以上、SEMEDXのシステム構成と特長的な機能を紹介した。

SEMEDXは、独立したSEMと独立したEDXを単に1つの架台に集約したものではなく、融合一体化することによりプラスアルファのメリットを生じさせた典型例である。とくに、両者がそれぞれ持っていた機能を共有できるようなシステムにすることにより、オペレータがSEMとEDXを個別に扱うために生じる煩雑さから開放された点は、この装置を幅広い方々に気軽にお使いいただくための最大のメリットだと考えている。

このような成果を生み出した源は、日立製作所の電子顕微鏡技術とホリバのエネルギー分散形X線マイクロアナライザ技術の長年にわたる協力関係に加え、今回、オックスフォード・インストルメンツ社のアプリケーション技術が融合されたことが大きい。まさに、グローバル・アライアンスの成果だと感じている。

新たな世紀を迎え、コンピュータやインターネットなどIT関連技術はますます進展するに間違いはない。一方、SEMEDXの機能を最大限に発揮させるためには、分析装置としての操作性はもちろんだが、アプリケーションノウハウの充実、蓄積が欠かせない。

このために、今回開発したレシピ機能を活用することが重要であると考えている。さらにメーカーのホームページへのリンク機能とを合わせることで、分析ノウハウもメーカーから提供することが可能となり、より簡単に正確に分析できる環境をユーザに提供できるものと思っている。

今後は、SEMEDXを1つの核として、ユーザの方々とより綿密な情報交換していただけることを願っている。



万木利和

Toshikazu YURUGI

(株)堀場製作所
科学計測開発部



伊東祐博

Sukehiro ITO

(株)日立サイエンスシステムズ
電子装置システム設計部



沼田吉典

Yoshinori NUMATA

(株)日立サイエンスシステムズ
計測器ソフト設計部



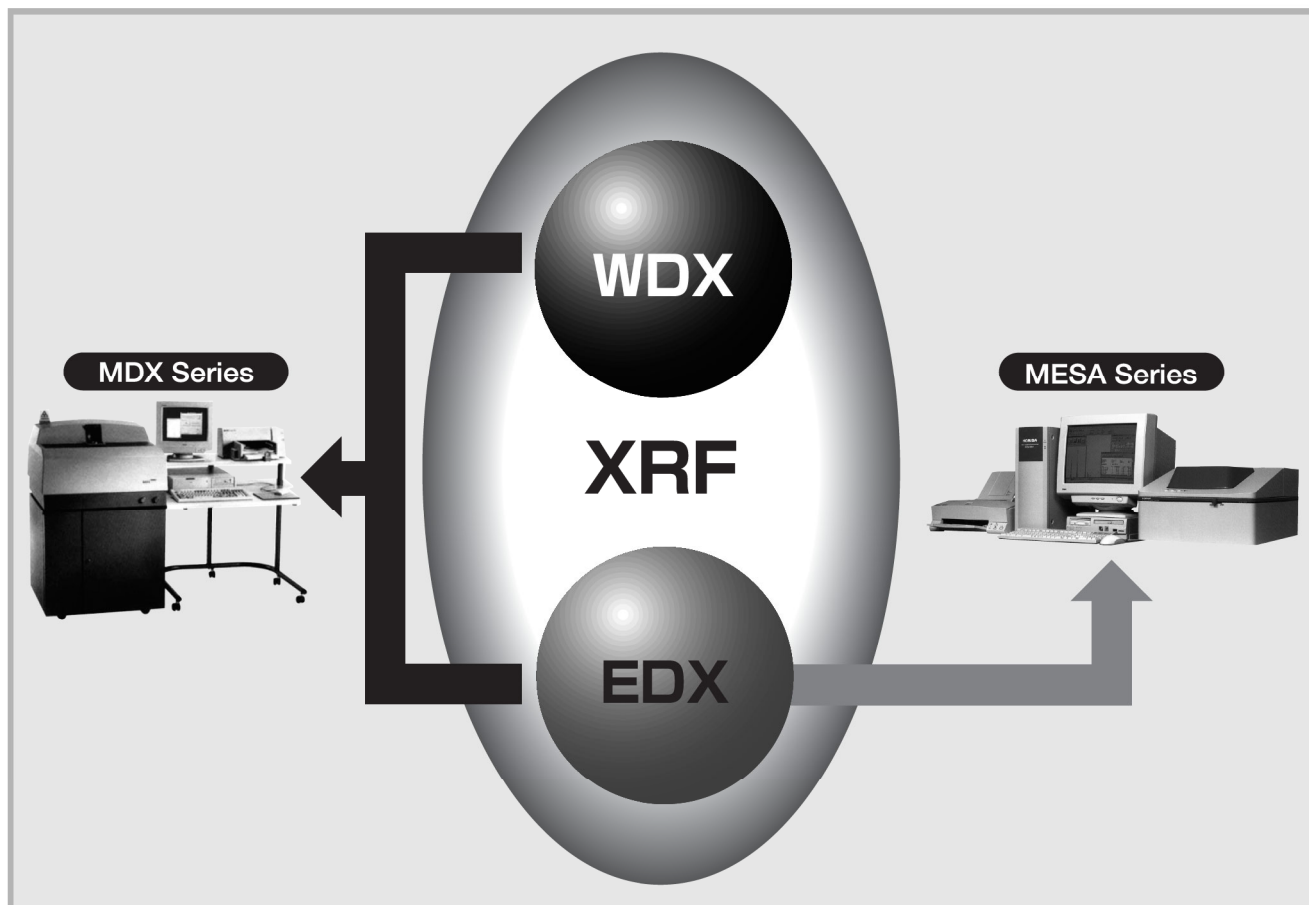
Keith SYKES

Oxford Instruments plc.

Versatile Multi-Element Analysis Using X-ray Fluorescence The MESA-500 Series and The MDX-1000 Series

Akimichi KIRA, Neal ROBSON *

* Oxford Instruments plc.



Abstract

Recent years have witnessed rapidly growing needs for the precise elemental analysis of steel, ceramics, organisms, foods, and other materials in various fields, and considerable attention has been focused on X-ray fluorescence element analyzers. As the market for these analyzers expands, demand is also growing for new features that allow easy access by any user in addition to the excellent features of X-ray fluorescence spectroscopy, which enable non-destructive analysis with minimal or no sample preparation. Horiba, Ltd. has released the MESA-500 series of element analyzer products, focusing on the ultimate target of usability based on EDX. Oxford Instruments plc has put on the market the MDX-1000 series of element analyzers, which pack the features of both EDX and WDX in a compact instrument. This article provides an introduction to the features and applications for each of these product series.

要旨

近年、鉄鋼、セラミックはもちろん生体や食品などあらゆる分野で材料中の元素組成を正確に把握したいというニーズが急増し、蛍光X線元素分析装置が注目されている。市場の拡大にともない、前処理なしで非破壊分析が可能であるという蛍光X線分析法固有の特長に加え、とくに、だれもが手軽に扱える分析装置が求められている。ホリバはEDXRF法をベースとし、使い易さを徹底的に追求した元素分析装置MESA-500シリーズを製品化した。また、オックスフォード・インストルメンツ社は、EDX法とWDX法の両方の機能をコンパクトにまとめた元素分析装置MDX1000シリーズを製品化している。本稿では、それぞれの装置の特長、応用例などを紹介する。

1 Introduction

XRFS (X-ray fluorescence spectroscopy) refers to analytical methods characterized by simple or no sample preparation and the non-destructive, high-speed qualitative and quantitative analysis of many kinds of elements in a wide range of concentrations.

XRF systems are grouped into two major types: wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDX) and energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX). In WDX, X-rays are irradiated toward a given sample in a vacuum or helium-filled atmosphere. The generated characteristic X-rays are separated into each components by the monochromator, and elements in the sample are detected by a proportional counter or NaI scintillator. Analysis must be done for each individual element. With EDX, on the other hand, generated characteristic X-rays

can be guided directly to a semiconductor X-ray detector where the energy levels are separated, so many elements can be analyzed simultaneously.

Highly sensitive WDX analyzers, which also require handling expertise, are used mainly for high-precision element analysis. Compact, easy-to-handle EDX analyzers, on the other hand, are used mainly as versatile multi-element analyzers.

Horiba has put on the market various EDX-type X-ray fluorescence element analyzers under the "MESA Series" name, and has established a wide customer base in many fields. Oxford Instruments has released to the market multi-dispersive X-ray fluorescence element analyzer products (MDX Series) which features both WDX and EDX packed incorporated into one instrument. These two companies are planning to expand the range of new applications for their X-ray fluorescence element analyzers. Table 1 shows the features of EDX, WDX, and MDX.

Principle	EDX	WDX	MDX
Elements	Na-U	Be-U	C-U
Measurement mode	Simultaneous	Sequential(Scanning type) or Simultaneous(Fixed type)	Simultaneous(Fixed type)
Analysis area	φ 1-10mm	φ 10-35mm	φ 20mm
Detection limit *1			
heavy matrix *1-1	100-1000 ppm	5-50 ppm	10-100 ppm
intermediate matrix *1-2	10-100 ppm	1-10 ppm	2-20 ppm
light matrix *1-3	1-20 ppm	0.2-2 ppm	0.5-5 ppm
Utility			
Cooling water	unnecessary	required	unnecessary
Liquid nitrogen	unnecessary or required	unnecessary	unnecessary
PR gas	unnecessary	required	required

*1 Detection limit in measuring of Ti-Cu (depend on each instrument)

*1-1 Typical heavy matrix material : Steel

*1-2 Typical intermediate matrix material : Cement

*1-3 Typical light matrix material : Plastics

Table1 The features of EDX, WDX, and MDX

1 はじめに

蛍光X線分析法(XRF)は、非破壊で元素の定性・定量ができる優れた分析法である。XRFには波長分散型(WDXRF)とエネルギー分散型(EDXRF)があり、WDXRFは研究用など高精度の分析に、EDXRFは手軽な汎用分析に用いられている。

ホリバはEDXを用いた汎用元素分析装置MESA-500シリーズを、またオックスフォードインストルメンツ社はWDXとEDXを一体化したマルチ分散方式の元素分析装置MDX-1000シリーズを製品化している。

表1にEDX, WDX, MDXの特長を示す。

2 MESA-500シリーズ

MESA-500は分析部、データプロセッサ部、真空ポンプ、パソコンから構成されている(図1)。

MESA-500は、非破壊で前処理が不要というXRF共通の利点に加え、だれもが、簡単に、しかも正確な定性・定量分析ができるように様々な機能を備えている。

(1) スタンダードレス定量分析

基礎パラメータ法を用いることによって、標準試料による校正やスペクトル登録などの事前準備をしなくても正確な定量が分析可能。

(2) 自動定性

自動定性ボタンを押すだけで、試料中に存在する可能性がある元素名を、蛍光X線スペクトルの対応する位置に元素記号として表示する。

2 The MESA-500 Series

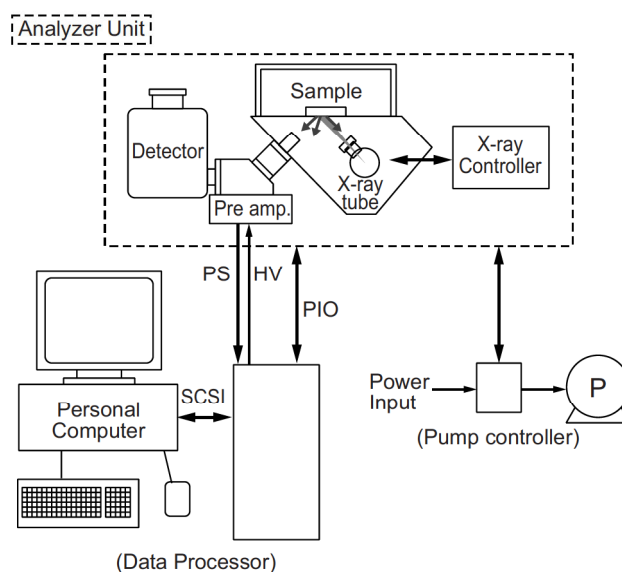
2.1 Instrument Configuration

MESA-500W is an energy-dispersive X-ray fluorescence element analyzer with the capability of analyzing element type and components in solid, powder, liquid, or any other sample form, at high speed and precision and without damaging the sample. The MESA-500W also requires no standard samples.

The MESA-500W analyzer consists of an analyzer unit, a data processing unit, a vacuum pump, and a computer. Air-cooled X-ray tube suited for EDX spectroscopy, a high-purity silicon X-ray detector that requires no supply of liquid nitrogen during storage, a power supply for the X-ray tube, and a high-precision current and voltage control circuit for the power supply are compactly arranged in the analyzer unit. The data-processing unit is composed of a high-rate pulse-processing circuit that measures detector signals, and a user interface. The computer is pre-installed with a Windows® operating system and dedicated MESA-500W software, which provides easy access to spectrum analysis, automatic qualitative analysis, and quantitative analysis using fundamental parameters and calibration methods. Fig.1 shows the the MESA-500W and its system configuration.



a) MESA-500W



b) System configuration of the MESA-500W

Fig.1 Energy-dispersive X-ray fluorescence element analyzer MESA-500W

(3) X線管電圧の自動切替え

管電圧を高・低2段に切り替えて測定したスペクトルデータを用いることにより、軽元素と重元素が共存する試料でも正確な定量分析が可能。

(4) X線管電流の自動調整

サンプルの性状に応じて最適の蛍光X線量になるように、管電流を自動的に制御してX線発生量を調整する。

(5) 自動校正

付属の校正試料を使って自動的に分析装置を校正し、同時に検出器の分解能を算出する。校正作業は通常2ヶ月に1回程度の間隔で実施する。

MESA-500の具体的な応用例として、兵庫県多可郡の産銅遺跡では、上層期(19世紀半)の焼ガマや、下層期(16世紀末～17世紀前半)の炉など150点以上におよぶ試料を元素分析し、考古学上興味深い知見が数多く得られている(図2)。

3 MDX-1000シリーズ

コンパクトで全自動型のMDX-1000シリーズは、柔軟性に富んだEDXRFと、高い分解能を示すWDXRFの2種類の機能を合わせ持っており、用途に合わせて適時選択する。

MDXの心臓部は、X線管、多チャンネル検出器、およびデジタル・パルス・プロセッサである(図3)。

MDX-1060は、複数のモノクロメータを取り付けると、最大12個の元素を同時にWDX分析できる。また、EDXを特定のチャンネルに固定すると最高50種類の元素の定性・定量分析ができる。

MDX-1000シリーズでは、Mg, Al, Si, Sなど低原子番号の元素分析WDXで、中・高原子番号の元素分析はEDXと、適時使い分けることができる。

EDXでは100,000cpsの高速計数が可能なため、分析業務の効率が非常に高くなる。

2.2 Features and Functions

The MESA-500W analyzer incorporates various features that enable the user to perform high-precision, high-efficiency analytical work with simple operations, in addition to the fundamental features of EDX spectroscopy that are used to analyze solid, liquid, or powder samples. As a result, any operator can perform qualitative and quantitative analyses of a wide range of elements without any special preparation of unknown samples.

(1) Quantitative analysis without standard samples

The MESA-500W analyzer can perform precise quantitative analysis with no preparatory work such as calibration using standard samples and the pre-registration of a standard spectrum. It can separate overlapping peaks and the backgrounds of the X-ray spectrum and calculate the precise intensity of the fluorescent X-rays using the non-negative-constraint and non-linear least square method, which utilizes the energy response functions of the detector. The MESA-500W also has the capability to conduct the quantitative analysis of a wide range of elements.

(2) Automatic qualitative analysis

Press the automatic qualitative analysis button, and the MESA-500W analyzer will display the element symbols of elements likely to be contained in a given sample, with the symbols shown at their corresponding positions in the fluorescent X-ray spectrum. The contained elements will also be indicated in a periodic table. This feature helps operators with no special knowledge of the X-ray spectrum to quickly identify elements in the sample.

(3) Automatic switching of X-ray tube anode voltage

Spectral data measured at the high and low anode voltages of the X-ray tube is used in the calculations in the fundamental parameter method, thus enabling the precise quantitative analysis of samples which contain both low and high atomic number elements.

(4) Automatic adjustment of X-ray tube anode current

This feature automatically adjusts the anode current of the X-ray tube to the best value for a given sample. As generation efficiency of fluorescent X-rays differs greatly between metal and organic film sample (the best currents can vary by a factor of more than 100 between the two), the anode current must be set to the best value for the composition of each sample. This feature controls the anode current to set the dead time of the pulse circuit to the best value, and adjusts the intensity of the X-rays that are incident upon the detector.

(5) Automatic calibration

The MESA-500W analyzer also features automatic calibration using the maintenance sample included with the analyzer. This feature will calibrate the horizontal axis (energy) and the vertical axis (X-ray intensity) of the X-ray spectrum and will at the same time calculate the energy resolution of the detector used for spectrum analysis. It is recommended that the analyzer be calibrated once every two months.

コンパクトな X 線管, 2 重構造の X 線窓, 37°C の恒温化などにより液体サンプルも容易に測ることができる。

MDX は Windows® ベースのユーザインターフェース "Xpert Ease" を使用しており, フレキシビリティが高い。全ての分析は, 条件設定を含め, ボタン一つで実行することができる。

MDX には, 1) 不均質サンプル分析用スピナーがある, 2) 最大 72 個の自動サンプラーで連続分析が可能, 3) 自動分析, 中のデータ入力が可能, 4) 優先度の高いサンプルの割り込み分析が可能, 5) ユーザのアクセス権設定が可能, などの機能がある。

MDX-1000 は石油燃料中の S, Ni, V の分析に使われている。燃料中に Ni や V が微量含まれていると触媒が被毒し, 環境にも悪影響があるため規制対象となっている。

表 2 に MDX-1060 の S, Ni, V の検出限界を示す。

4 おわりに

今回, ホリバとオックスフォード・インストゥルメンツ社がアライアンスを組んだことによって, お客様の用途に応じ, 最適の製品をご提供できる環境が整った。今後は, お客様との情報交換をさらに深め, 新たなニーズにお応えしていきたいと願っている。

(抄訳 編集部)

2.3 Application

The MESA-500W analyzer has been used in various fields and applications, such as customs inspection and quality management at semiconductor plants. Fig.2 shows various applications of the MESA series.

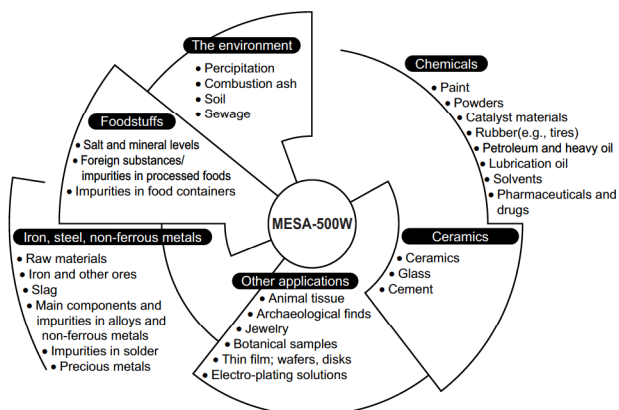


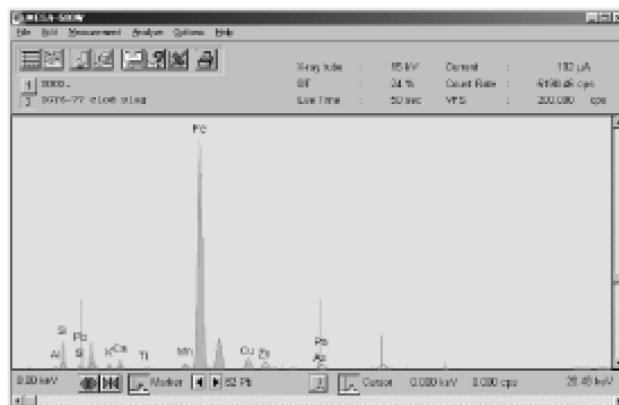
Fig.2 Various applications of the MESA series

The following is a description of how the MESA-500W was used to survey the remains of a copper smelting facility. In the remains of the copper mines in Taka County of Hyogo Prefecture, the MESA-500 was used to analyze the elements in more than 150 samples, including kiln pieces found in the upper earth layer (dating to the middle of the 19th century) and furnace pieces found in the lower earth layer (dating from the end of the 16th century to the first half of the 17th century). The instrument was used to analyze the composition of 5 primary elements, iron (Fe), silicon (Si), aluminum (Al), manganese (Mn) and potassium (K), as well as the secondary elements sulfur (S), arsenic (As), tin (Sn), copper (Cu) and lead (Pb), in the soil, slag, road stones, and vein stones left in the furnaces and tuyeres. It was also used to classify the smelting and to analyze the refining processes. The following findings were reported. Fig.3 shows the measured result of a clod slag using MESA-500W.¹⁾

- * Flat or clod slags, mineral powder or sauce, and clay obtained from the outer and inner walls of kilns and furnaces, can be grouped by the composition ratios of Fe, Al, and Si.
- * A high level of arsenic (As) is contained in samples obtained from the kilns. (This indicates that As was oxidized and removed in the kilns.)
- * Levels of Ca differ greatly by groups, indicating that Ca was used selectively as a slag forming reagent.
- * Different compositions of furnace-wall clay suggest that smelting processes ranging from calcination to crude copper production were used in the time period corresponding to the lower-layer, and processes ranging from calcination to the smelting of silver and copper were used in the time period corresponding to the upper-layer.



a) Clad slag



b) A screen of the measurements

Fig.3 Measured result of a clod slag using MESA-500W¹⁾

3 The MDX-1000 Series

The compact, fully integrated MDX (Multi-Dispersive X-ray fluorescence) series of spectrometers provides the capacities for both EDXRF and WDXRF analysis in a single instrument. (Fig.4) This combines the flexibility and range of EDXRF with the higher resolution (for lower atomic number elements) and speed of WDXRF. Modular construction enables a choice of configurations to meet different needs.



Fig.4 Multi-Dispersive X-ray fluorescence element analyzer MDX-1000

3.1 Instrument Composition

The core of an MDX Spectrometer is the X-ray tube, multiple detection channels, and digital pulse processor (Fig.5).

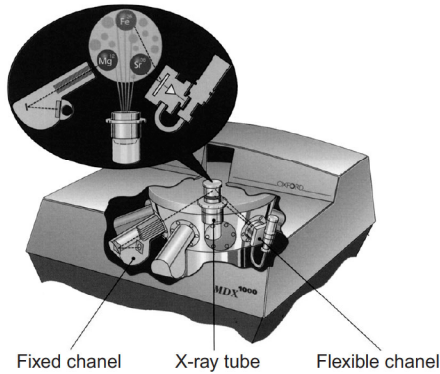


Fig.5 System configuration of the MDX-1000

Simultaneous WDXRF provides the fastest possible analysis for routine analysis of known elements, with low detection limits. The MDX-1060 can be fitted with multiple monochromators for simultaneous WDX analysis of up to 12 elements. Each detection channel, or monochromator, consists of a collimator, crystal and proportional detector selected and set for the characteristic X-rays of a particular element. For example, the monochromator for sulfur analysis consists of a collimator, germanium crystal and argon methane detector which together are set to a "Bragg angle" of 110.7 degrees (2 theta) corresponding to a (sulfur) wavelength of 0.5373 nm.

For flexibility, or analysis of unknown elements (e.g. contaminants), the MDX-1080 can be configured with a solid state Energy Dispersive channel alongside the fixed channels, which uses EDXRF analysis to collect the spectrum of up to 50 elements, allowing rapid qualitative and quantitative analysis. For example, a semi-quantitative analysis of unknowns can be made automatically from the data library of element reference values. The combined technique allows each system to operate in its optimum range, i.e. wavelength dispersive for the measurement of low atomic number elements (Mg, Al, Si, S etc), where resolution is paramount, and energy dispersive for medium/high atomic numbers, where low backgrounds are particularly important.

3.2 Features and Functions

The use of a digital pulse processor with the energy dispersive channel allows high count-rates (up to 100,000 cps), reducing analysis time and increasing sample throughput.

The compact medium-power X-ray tube, which uses a rhodium target, underpins the performance of the whole system, operating continuously at 200 watts. It is positioned below the sample to allow the analysis of liquids. (A secondary safety window can be fitted to avoid any sample leakage entering the spectrometer.) An automatic, integral temperature control maintains the spectrometer at 37°C, without the need for an external cooling system, or its associated plumbing.

Sample preparation is minimal. Liquids are poured into a sample cell, powders are pressed into pellets, and metals only require grinding or turning to a flat surface.

The flexibility of the MDX spectrometers is made extremely accessible to a wide range of users through the *XpertEase* Windows®-based user interface. All functions, including selection for single or multiple samples, analysis of unknowns, and method set-up, are requested using easily identified click-on buttons. Fig.6 shows a screen for setting up semi-quantitative analysis of unknowns.

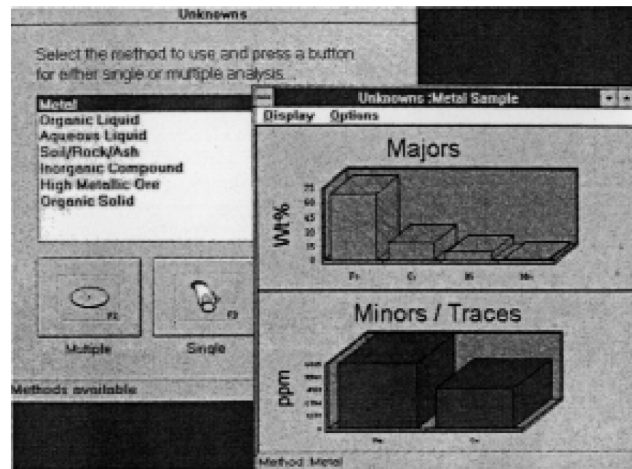


Fig.6 A screen for setting up semi-quantitative analysis of unknowns

Some of the features available include:

- * Sample spinner for inhomogeneous sample analysis.
- * Unattended operation - using the autosampler, up to 72 preloaded samples may be analysed without operator intervention.
- * Multitasking - new data may be entered during automatic sample analysis.
- * Priority interrupt - high priority samples may be inserted for individual analysis during automatic runs.
- * Password control - different users may be given different levels of access.

3.3 Application

A typical application of an MDX-1000 spectrometer is the determination of levels of sulfur (S), nickel (Ni), and vanadium (V) in fuel oil, the thick residual material resulting from the refinery distillation of crude oil. Fuel oil is the primary component for all grades of petrol (gasoline), diesel fuels for both motor vehicles and railway locomotives, aviation fuels, and finally heavy residual oils for marine diesel engines and power stations. During combustion, nickel and vanadium can form compounds that are corrosive to metal. At trace levels in petroleum they can deactivate catalysts during processing. Levels of sulphur are regulated because of its environmental impact. Using the Oxford Instruments' MDX-1060 wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer, fitted with four monochromators one used for the automatic subtraction of background signals, the rapid, simultaneous analysis of these three elements gives excellent results (Table 2).

Analyte	Conc. range	Calibration standard error	Limit of detection (3sigma)	Mid-range precision (95%confidence)
S	0.1-1.0%	0.002%	0.002%	0.007%
Ni	0-50mg/kg	0.4mg/kg	1mg/kg	<1mg/kg
V	0-50mg/kg	0.5mg/kg	1mg/kg	<1mg/kg

Table 2 Specifications of the MDX-1060

4 Conclusion

This paper covers the specifications and some applications of the MESA-500 series analyzers. The ultimate goal in the design of these analyzers is to achieve simplicity, usability, and a compact instrument body for EDX spectroscopy. We have also looked at the MDX-1000 series spectrometers, which incorporate features of both EDX and WDX spectroscopy. These two series can perform non-destructive element analysis, a feature of X-ray fluorescence element analyzers, and they each have their own specialized functions and software features as well. By entering into a business alliance, Horiba and Oxford Instruments now have even greater capacity for providing products optimized to their customers' needs. We shall continue efforts to promote communications with our customers so as to be able to meet their on-going and changing needs.

Reference

- 1) Research of the history of copper produced in Harima area, Investigation Committee of the ruins around Mount Myoken (July 4, 1999)



Akimichi KIRA

Scientific Instruments R&D Dept.
Horiba, Ltd.



Neal ROBSON

Marketing Manager-XRF
Oxford Instruments plc.

ソリューションを提供するアプリケーションセンター — X線分析顕微鏡を例にして —

Horiba Application Center Provides Solutions:the X-ray Analytical Microscope

長沢 克己, 平野 彰弘, 石川 純代



要旨

近年、新技術開発、とくにIT関連の材料の研究開発や品質管理の現場からは、より高精度でスピーディーな分析装置と同時に、経験の少ないオペレータでも正確で信頼性の高いデータを得ることができる分析ノウハウの提供が求められている。ホリバのアプリケーションセンターは、ホリバグループの理科学用分析機器を中心とした最新の機器を設置し、様々なサンプルを使って分析ノウハウの蓄積に励んでいる。本稿では、電子材料から生体まで幅広いサンプルの組成・濃度分布の解析を迅速に行えると好評いただいているX線分析顕微鏡XGT-2700Wを例に挙げ、アプリケーションセンターの役割を紹介する。

Abstract

Recently, the request from a customer to the analytical instruments maker is not only to supply the good products but also to offer the know-how for analysis. An inexperienced engineer will be able to get the precise and reliable data using these know-how. The Horiba Application Center has been endeavor to accumulate the analytical know-how for various samples using Horiba's products. In this paper we will report roles of the Application Center through the customer service of the XGT-2700W X-ray analytical microscope that is very useful for elemental analysis.

1 アプリケーションセンター

ホリバグループのアプリケーションセンターは、1982年に京都の本社に発足して以来次々と拡充され、現在、東京神田のテクニカルプラザを含め2ヶ所の拠点で様々なアプリケーションサービスを行っている。こちらには当社の理学装置を中心に各種の分析機器が設置されており、X線分析、赤外分光分析、素材分析および粉体計測のエキスパート達が日々お客様サービスや分析技術の開発に励んでいる。図1に本社の分析センターと東京テクニカルプラザでの活動状況を示す。



図1 アプリケーションセンター

ホリバは、単に製品を製造販売するだけではなく、最適機種を選択に始まり、正しい測定方法やデータの解釈さらには新しい課題解決のお手伝いまで、真のお客様満足を目指して、次のような活動を続けている。

(1) ビフォアサービス

お客様が当社の製品の購入を検討されるにあたり、サンプルを分析し、評価いただく。さらには、センターにおこしいただき、実際に機器を操作して性能や使い勝手などを確認していただくなど、一連のビフォアサービスを行っている。

(2) アフターサービス

お客様が日々の分析業務を進めておられる過程で分析結果に疑問が発生した場合には、センターのスタッフが相談にのらせていただく。新たな課題には、お客様と一緒に問題の解決にあたっている。また、次期製品への製品機能向上の提案も行っている。

(3) オンライン・アプリケーションサービス

正確な分析には、適切な機器の取り扱いやデータの正しい解析が不可欠となる。ホリバは、どなたでも、いつでも、直ちにご相談にのらせていただく窓口として

「オンライン分析センター (http://global.horiba.com/support/a_center/apl0.htm)」を設けている。

オンライン分析センターでは、インターネットを通じて、①最新の分析技術情報のご提供、②分析に関するコンサルティングやセミナー、③お客様からの有償依頼分析の受託など、総合的なアプリケーションサービスを行っている。

(4) ショールーム

アプリケーションセンターには、当社設立当時のpHメータから最新式のマルチ水質モニタリングシステムU-20シリーズまで各種の製品が要素部品とともに展示されており、ホリバの製品・技術を一目でご理解いただくショールームとしての機能も果たしている。

また、それぞれの分析コーナーには関連する技術資料をそろえ、センターを訪れたお客様に提供している。

以上、ホリバのアプリケーションセンターは、お客様に付加価値を見出していただくために様々な活動をしているが、次章では、研究開発から品質管理まで幅広い分野でお使いいただいているX線分析顕微鏡を例に、その活動の一端をご紹介します。

2 X線分析顕微鏡 (XGT - 2700)

XGT-2700Wは、微小に絞ったX線をサンプルに照射し、サンプル中の元素分布を測定する蛍光X線分析装置である。図2にXGT-2700Wの外観を、図3に測定原理を示す。



図2 X線分析顕微鏡 XGT-2700W

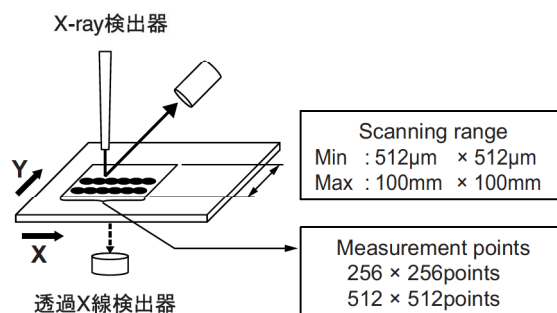


図3 X線分析顕微鏡の測定原理

本装置の最大の特長は、X線発生器で発生したX線を、当社が科学技術庁金属材料研究所の成果を基に開発したX線導管(X-ray Guide Tube:XGT)に導き、内面で全反射させることにより直径10 μ m及び100 μ mの高輝度のX線マイクロビームを形成する点にある。このマイクロビームをサンプルに照射し、発生した蛍光X線をシリコン半導体検出器で検出し、得られたスペクトルから元素分析を行う。また、サンプルステージをX-Y方向にを動かすことにより、最小512 μ m \times 512 μ mから最大100mm \times 100mmの広い範囲の元素分布を測定し、二次元表示することができる。

さらに、本装置は試料を透過したX線をNaIシンチレータで検出することができ、試料内部の形態観察など、より多次元の情報を得ることもできる。

XGT-2700Wは、このような優れた機能と非破壊・大気中測定というメリットから、半導体やセラミックスなどの無機材料から植物・動物などの生体試料まで、幅広い分野でお使いいただいている。

3 アプリケーション例

正しい分析結果を得るためには、ハードウェアの充実はもちろん、サンプルの性状に合わせた前処理、最適な測定条件の設定、さらには得られた結果の適確な解析が不可欠となる。ここでは、XGT-2700Wによる分析を通して、鉛フリーはんだ基板の故障解析とラットの潰瘍治療研究において、当センターがお役に立った実例を紹介する。

3.1 電子部品の故障解析

電子部品のはんだ材料は、作業者の安全上からも鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が求められている。このたび、大阪大学の菅沼克明先生から「鉛フリーはんだ基板(Sn,Bi,Ag,Ge)の配線部の状態をXGT-2700Wで確認できないだろうか?」とのご相談をいただき、当センターにて分析を試みた。図4にX線透過像、図5に蛍光X線像、図6にこの基板材料を断面から見た模式図をそれぞれ示す。透過像より基板配線内のボイドの存在が、蛍光X線面分析結果より銅(Cu)のマイグレーションが確認された。原因としては、基板のCuパットの端部がはんだで覆われずにCuが露出していたため、フラックス残渣・洗浄残渣等の影響によりマイグレーションが発生したものと推察される¹⁾。

一般に、電子回路基板は有機物でコーティングされており、従来は、故障原因である有機物内部の元素情報を非破壊で追求することは難しいと考えられていた。しかし、今回XGT-2700Wを使い、X線透過像と蛍光X線分析像を用い、内部情報の確認を行うことで、電子材料の不良解析に有用な情報が得られることがわかった。今後は、この成果を同様の問題を抱えておられるお客様に積極的にお伝えし、新たな用途拡大のご参考に供したい。

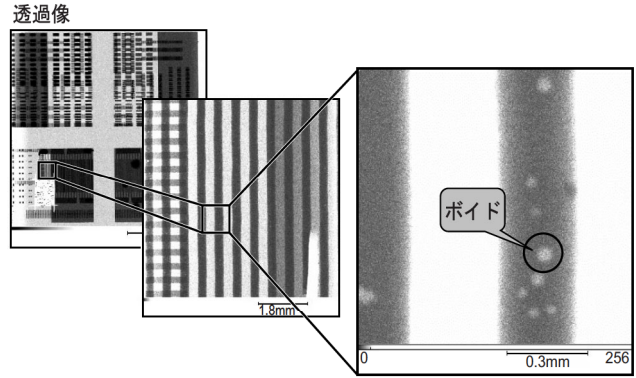


図4 鉛フリーはんだ基板の配線部のX線透過像

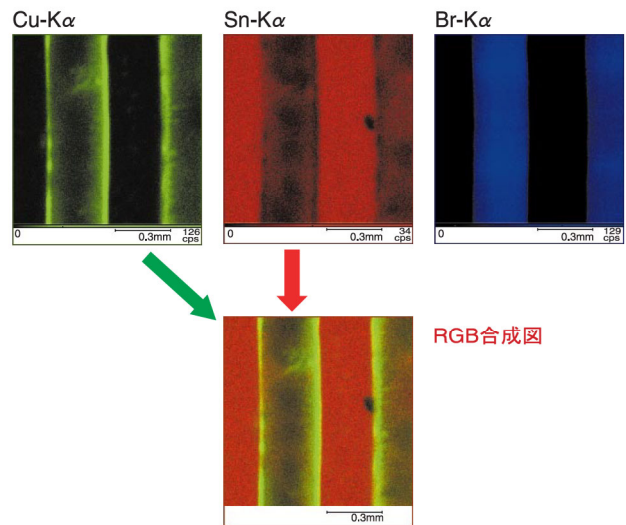


図5 鉛フリーはんだ基板の配線部の蛍光X線像

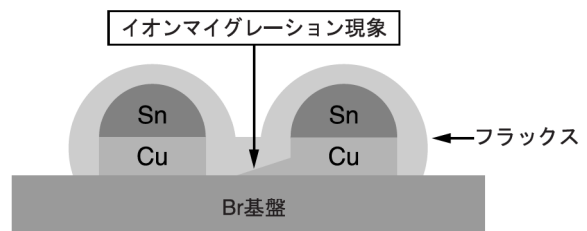


図6 基板断面の模式図

3.2 潰瘍治療の研究

京都府立医科大学大塚健先生は、ラットを使って亜鉛含有製剤の胃潰瘍治療効果の研究をされている。酢酸を注射して潰瘍を作ったWistar系雄性ラットに潰瘍治療薬(亜鉛含有製剤)投与し、開腹、潰瘍辺縁部における亜鉛の動態をXGT-2700で観察し、製剤非投与のラットの状態と比較することにより治療効果を確認された。

図7に投与ラットの、図8に非投与ラットの面分析結果を示す。投与ラットの潰瘍辺縁部に亜鉛が集まり潰瘍を治癒する効果を確認できた。一方、非投与ラットの潰瘍辺縁部の亜鉛濃度も増加している。これは、生体中に存在する必須微量元素の一つである亜鉛による自然治癒作用を裏付ける報告として注目されている²⁾。

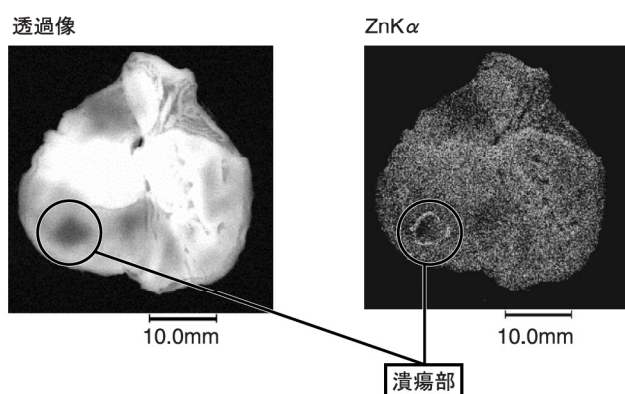


図7 潰瘍治療薬を投与したラットの潰瘍辺縁部における亜鉛の動態

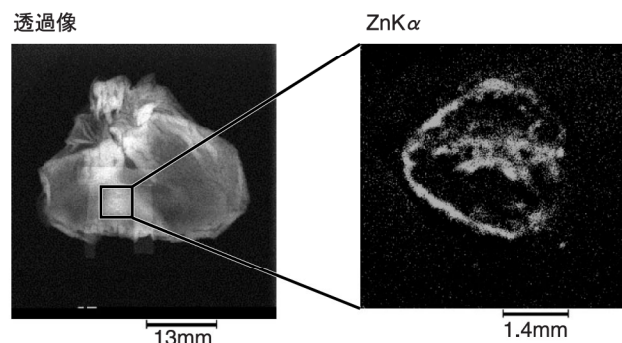


図8 潰瘍治療薬を投与しなかったラットの潰瘍辺縁部における亜鉛の動態

従来は、生体試料の元素分析には乾燥脱水・樹脂包埋・切片作成・導電性処理等の前処理が必要で、生に近い状態で広い範囲の元素分布を確認することは困難であった。

今回分析に用いた試料はまずラットの開腹を行い、胃を取り出し中央部分で切断し、ホルマリンに漬けた後、有機フィルムにはさみ、端部に熱をかけ密閉するといった前処理を行っている。大気中で広視野の内部分析を行うことができるXGT-2700Wに合わせ、アプリケーションセンターで前処理方法を検討し、生体試料を生に近い状態で観察することが可能となった。

4 アプリケーションセンターの今後の方向性

以上、X線分析顕微鏡による実測結果を例に、アプリケーションセンターの役割のいくつかを紹介した。これらの実例が示すように、ますます高度化、複雑化する未知のサンプルを正しく分析するためには、お客様とセンターとが一緒になって解決策を探っていくことが大変重要となる。今後は、関連会社を含めた弊社グループ全体における分析機能として、さらなる設備の充実と我々担当者が最高の分析技術の習得を図り、お客様により一層のご信頼いただくよう努力したい。

最後になったが、今回、試料のご提供と、本誌への掲載をご快諾いただいた大阪大学菅沼克明先生と京都府立医科大学大塚健先生に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 菅沼 克明
「鉛フリーはんだ規格化等研究開発 250」
社団法人産業環境管理組合
- 大塚 健
「ラット酢酸潰瘍形成および治癒過程における必須微量元素の役割と polaprezinc の抗潰瘍作用」
日本実験潰瘍学会 要旨集 Vol.26, No.2, 150 (1999)
- 佐藤義通
Readout No16, P.42-44 堀場製作所 (1998)
- 小出良幸, 大石誠
Readout No16, P.37-41 堀場製作所 (1998)



長沢 克己

Katsumi NAGASAWA

分析センター
部長



平野 彰弘

Akihiro HIRANO

分析センター



石川 純代

Sumiyo ISHIKAWA

分析センター

Coffee break

「科学」と「技術」

「科学」と「技術」, 「科学技術」, それとも「科学・技術」? 外国ではどうでしょうか?

いよいよ「文部科学省」が発足しましたが, 英語では「Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology」と呼ぶそうです。少々長すぎるような気もしますが, 本省の守備範囲をより正確に英語で表そうとすると, こんなに長くなるを得ないのかも知れません。ちなみに, 改変前, 科学技術庁は「Science and Technology Agency」と呼ばれていました。

言葉は生き物です。日本語や英語など言語としての違いに加え, 同じ言葉でも時とともに意味が変ってくるようです。この移り変わりが, 歴史や文化の異なる人々がグローバルなアライアンスを組むときの妨げになることも少なくはないようです。

そこで, 今回, アメリカ人, フランス人, イギリス人, そして日本人の4人に, 彼らが「科学」と「技術」という言葉に対して抱いているイメージを, 世界の共通語 (de facto standard language?) である英語で語ってもらいました。もちろん, 彼らの意見がそれぞれの国を代表するものではありません。

コーヒー・ブレイクのひとときをお楽しみ下さい。

Coffee break 1

An American's View of Science and Technology

Americans think of themselves as practical people. They hold practical results in high regard and are perhaps less knowledgeable and respectful of theoreticians. Practical results can capture the imagination; theory is abstract and more difficult to understand. As the level of education of the average American improves, this attitude is changing.

Before the mid-twentieth century, most Americans recognized the practical and economic benefits of inventions. Inventors such as Morse, Bell, Marconi, Edison, and Ford were celebrated in the popular press because their work provided benefits to the common man. The terms "scientist" and "technologist" were not yet in common use.

During the Second World War, Americans saw the results of enormous projects that combined the theoretical and the practical. Theoretical and experimental physics were combined with electrical, chemical, and mechanical engineering to create new weapons and countermeasures. Ordinary Americans began to see the power, chiefly military, of combining science with technology.

Following the war, successful organized efforts to conquer many diseases made celebrated heroes out of doctors, researchers, and medical scientists. Later, the U.S. and the Soviet Union engaged in the competition known as the "space race." When an American team walked on the moon in July 1969, Americans saw one of the peacetime benefits of science and technology.

Today, technology relies on pure and applied research conducted by scientists. Large technology-based organizations are increasingly turning to partnerships with universities and institutions to assure that vital research is conducted by the best-qualified people. Science and technology are not viewed as separate disciplines, but instead as a continuum. A "revolving door" commonly connects the academic and the commercial worlds and scientists and technologists move easily between the two.

The new century may bring an extended period of peace for the world. In a world characterized by economic competition and political cooperation, Americans hope that nations will combine their science and technology to benefit all of mankind in many ways we cannot imagine today.

Brian McCaleb
Consulting Professionals United
California, USA

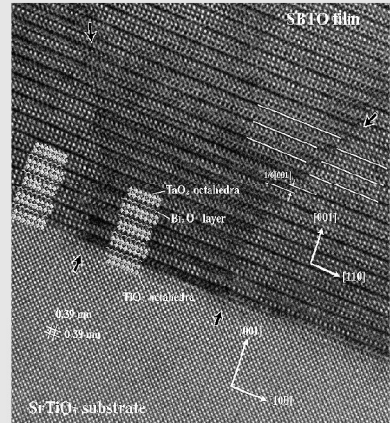
強誘電体薄膜研究の最先端における計測・制御

Measurement and Control Required in the Forefront of Ferroelectric Thin Film Research



東京工業大学
舟窪 浩先生

開催日：2000年11月7日
場所：堀場製作所本社



MOCVD法で初めて合成に成功した
エピタキシャル $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 単結晶薄膜の
TEM写真（舟窪先生ご提供）

“究極のメモリ FRAM 研究開発の最前線は、今、どうなっているの？”こんな素朴な疑問をテーマに、東京工業大学の舟窪浩先生にご講演いただきました。

強誘電体メモリ (FRAM) はなぜ次世代の夢のメモリといわれるのだろうか？、材料は PZT or SBT？、薄膜化法は PVD or MOCVD？、その低温化の決め手は？さらに、これらを支援・リードする計測・制御技術の今後の課題は？などなど。

日に日に進む強誘電体薄膜研究の最前線で、次々と新たな成果を発信されている舟窪先生は、「専門分野を越えた研究者・技術者達のグローバルなアライアンスこそが、21世紀を生き抜くためのキーワードだ」と計測機器メーカーへの期待を熱く語られました。

"What is the state of the art in the research and development of the FRAM, ultimate memory device?". This simple question was the subject of a lecture delivered by Dr. Hiroshi FUNAKUBO of the Tokyo Institute of Technology.

Why is the FRAM considered the dream memory device in the next generation? Which will be preferred as its material, PZT or SBT? Which method will be used to manufacture the thin film, PVD or MOCVD? What will be the conclusive factor for manufacturing at low temperature? Furthermore, what will be the future problems in measurement and control technology which support and lead these issues?

Releasing new findings one after another with the daily advancement of the R&D for ferroelectric thin film, Dr. Funakubo talked about expectations toward measurement instrument makers and said that "a global alliance of researchers and engineers beyond the boundaries of their specialties is the key for surviving the 21st century."

モバイルは強誘電体メモリで

本日は、強誘電体薄膜、なかでも、近年「不揮発性で、かつDRAMなみの高速動作が期待できる」と注目を浴びている強誘電体メモリ研究の先端状況と、これに欠かせない計測・制御についてご紹介します。

まず、強誘電性とは？という非常に初歩的な話から入らせていただきます。

強誘電体に電界をかけると分極しますが、この現象は履歴現象を示し、電圧をゼロにしても電荷が残ります。そして、残留分極は、反対方向に一定の電圧、つまり抗電力を加えるまで保持されます。強誘電体メモリ (FRAM) では、この性質を利用して、1 or 0 の情報を書き込んだり、読み出したりします。ちょうど磁性体メモリと同じですね。

この原理自体は非常に古くから知られており、磁性体がメモリになっていますから、強誘電体ももっと早くからメモリになってしかるべきだったのですが、つい最近まで実現できませんでした。何が障害となり、どうしたらクリアでき、さらに発展させることができるのか？ここら辺りが、私の今日の話の主題となります。

「では強誘電体でメモリを作るとどんなことがうれしいのか？」とまとめたのがこの表1です。読み書きのスピードは非常に速く、DRAMよりも速いくらい。書き込み電圧は、EEPROMよりはるかに低く、寿命は10年。しかも、セルサイズはDRAMなみで、さらに小さくなる見込みがあるという、まさに、理想のメモリではないかと思えます。とくに、低電圧で動いてバックアップ用の電池もいらぬというメリットから、携帯電話用として莫大な市場が見込まれています。

	FRAM	SRAM	DRAM	EEPROM
読み出し (ns)	25~100	25	150	50~200
書き込み (ns)	25~100	25	150	10 ⁶
動作電圧 (V)	+5	+5	+5	+5
書き込み電圧 (V)	+5	+5	+5	+12~+21
放射線耐性 (RadSi)	10 ⁶	10 ⁶	<10 ⁴	10 ⁴
パワー off 保持特性 (年)	>10	0	0	10~100
寿命 (書き込み回数)	10 ¹⁰	∞	∞	10 ² ~10 ⁵
セル面積 (DRAMを1として規格化)	1	3	1	2

表1 各種半導体メモリの特性比較

次世代の強誘電体メモリ

このように夢多きFRAMですが、実際に大量生産のラインに乗せるためには、強誘電体自体の理論的な解明、材料の選択、薄膜化技術、デバイシング技術、そして忘れてならない評価技術など、まだまだ解決すべき数多くのバリアがあります。FRAMの研究開発は、今のところ、他の多くの先端材料と同じように、基礎理論より応用技術、とくに薄膜化技術の進歩が全体を牽引しています。

現在生産されているFRAMは、two-transistor two-capacitorの回路方式でプレーナ構造のタイプが主体です。これだと、DRAMに比べ半分の集積度しか望めません。そこで、各社、one-transistor one-capacitorでスタック構造のものを開発中で、多分このタイプのものは、近々市場に出てくるものと期待しています。

さらに、東工大では、石原 宏教授をリーダーとする産学共同プロジェクト(通産省 大学等連携型産業科学研究開発制度)が発足しており、強誘電体キャパシタをMOS型電界効果トランジスタ (MOSFET) のゲート上に直接堆積させたone-transistorタイプの次世代の強誘電体メモリ開発を目指しています。

PZTそれとも SBT

これら一連の技術開発の中でキーとなるのが、強誘電体材料と薄膜化手法の選択です。私は、材料的にはチタン酸・ジルコン酸鉛 (PZT)、ないしはビスマス酸タンタル酸ストロンチウム (SBT) 等のBi層状強誘電体が、薄膜化には将来の高集積化を目指してMOCVD法が主流になるだろうと考えています。

表2はPZTとSBTの特徴をまとめたものです。

残留分極値はPZTの方が大きいのですが、飽和電圧はSBTの方が1.5Vと低く、この低い電圧飽和特性は、携帯電話などに適用しようとする場合、特に有利になります。ただし、最新のデータでは、PZT、SBTともに1.2Vとほとんど変わらないレベルまでできています。また、寿命は、PZTでは繰り返し使っているとだいたい10⁶回くらいで特性が落ちてしまいます。一方、SBTの寿命は長く、昨年の学会ではあるメーカーが、10¹⁷回までの保証が可能だと発表していました。

	Pb (Zr,Ti) O ₃	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉
成膜温度 (最低報告温度)	600°C (390°C)	750°C (585°C)
水素耐性	△	×
低電圧飽和 (最低報告飽和値)	× (1.2V)	○ (1.2V)
Pt電極での疲労特性	×	○
	(酸化物電極で解決)	

表2 PZTとSBTの特長

ではSBTの方が有利ではないかということになります。が、問題は成膜温度です。先ほども申しましたように、最新のFRAMはスタック構造をしていますが、従来のように700°Cや650°Cのように高い成膜温度では他の部分ももちません。さらに耐熱性、化学的安定性を考えて白金が使われていますが、これではPZTの特性が劣化しています。この問題を解決するために、IrO₂などの酸化物電極が検討されています。もう一つは、水素耐性です。FET等の特性を安定させるために、強誘電体膜を形成した後で、水素雰囲気中でアニールするのですが、SBTは約700°Cの熱処理をしないと復活しません。

このように、PZT, SBTそれぞれに一長一短があり決定的なことは言えないのですが、とくに成膜温度の点で、短期的にはPZTが使われています。しかし、PZTは鉛を含むため、ご存知のように環境面からの規制もからみ、長期的にみるとSBTを筆頭にする非鉛系材料が浮上してくることは間違いありません。

Pulse-MOCVD 法による PZT の低温化

では、どのような手法で強誘電体薄膜を作ろうとしているのでしょうか？

図1は強誘電体薄膜の作成方法の流れを示したものです。多成分系で結晶構造が複雑なこの材料では、当初、ゾルゲル法からスタートしました。その後、薄膜物性の基礎研究分野では、品質の高い膜ができるということから、スパッタリング、PLD、MBEなどのいわゆるPVD法へと向かっています。

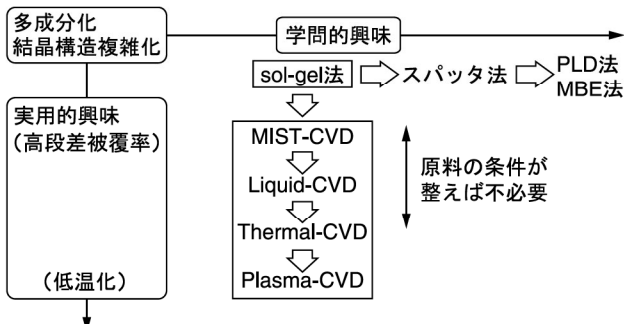


図1 高・強誘電体薄膜作成方法の流れ

一方、実用性を追求する分野では、6~9インチの面積をカバーできる上に段差被覆性が良いというメリットから、CVD法の流れとしてMIST-CVD, Liquid-CVD, Thermal-CVD, Plasma-CVDへと発展しています。今後、強誘電体メモリがスタック化するのに対応していくためには、高アスペクト比が得られるCVDが主流になることは間違いのないものと私はみています。もちろん、低温化がキーファクタであることはいうまでもありませんが。

ここで私たちの最近の研究成果をいくつかご紹介します。

私たちは、原料ガスを間欠的に供給しながら(Pulse-MOCVD)、400°C以下という低温で成膜することにより、非常に良質なPZT強誘電体薄膜を作ることになりました。

Pulse-MOCVD法で作ると、まず表面の平滑性が非常に良くなり、結果的にリーク特性が大幅に改善されます。さらに、広い範囲で最適の成膜条件を設定し、適当なバッファ層を導入することにより結晶性の良い、つまり強誘電性の優れた膜をより低温で作れるようになりました。現在我々のところでは、395°Cで作った50nmのPZT薄膜の特性として、残留分極が $23\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、平滑度は5nm(中心線平均粗さ: Ra)が得られています。

というわけで、PZTの成膜温度は、ほんの2年くらい前までは600°Cがごく標準的だったのが、ここ1~2年の間に200°Cくらいの低温化が達成されました。1Mbit以上の強誘電体メモリの実用化はそこまできているというのが実感です。

白金の上にSBTNを一軸配向

次にもう一つの材料であるSBT系の状況を紹介します。

我々のところではニオブを添加したSBTN系の研究を進めています。ここでの最大の問題は、水素処理による劣化と成膜温度がなかなか下がらなかったことです。従来、SBT系は、ゾルゲル法で塗布したものを熱処理して、アモルファス相から強誘電相を作っていました。この手法では、構成元素の固相拡散係数が小さいためにどうしても高温・長時間の熱処理が避けられません。かといって低温で処理すると強誘電性のないフローライト相ができてしまいます。

そこで、MOCVD法を使って、気相から固相を経ずに直接ペロブスカイト構造の膜をより低温で作ることにチャレンジしました。それには、(111)に配向した白金層の上に、強誘電体膜を成長させることがキーになります。

図2は610~670°Cの温度で析出させたSBTNの表面および断面のSEM像ですが、低温ほど粒子は劇的に小さくなり、界面も非常にきれいです。この点は、今後SBTをセルサイズの小さなメモリデバイスに仕上げていく際の大変重要な技術となります。

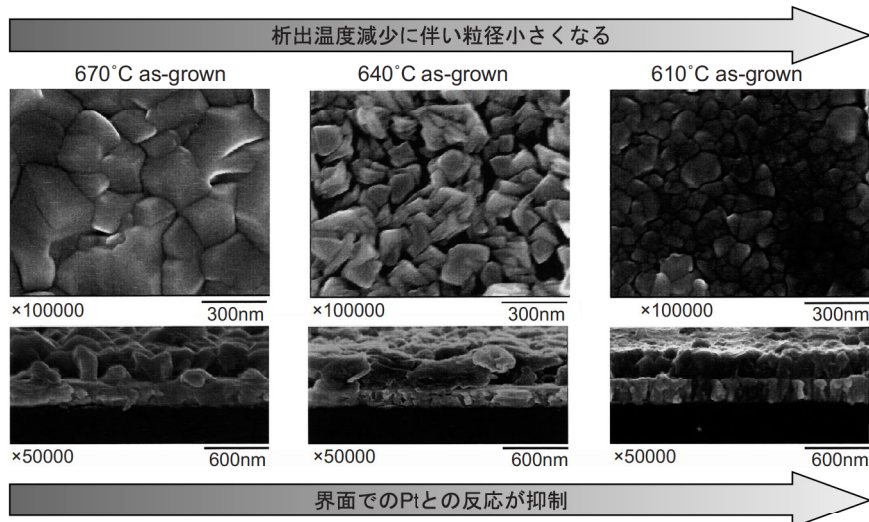


図2 SBTN 薄膜の表面および断面のSEM像

ラマン分光による SBTN の相解析

以上、強誘電体メモリおよび薄膜作成の先端状況をご紹介しましたが、それでは、どんな計測や制御が必要になるの？という話題に入ります。

PZTやSBTは複雑な材料ですから、まず厳密な組成制御が基本ですが、その前に、話の続きとしてラマン分光による SBTN のフローライト相の測定について少し触れておきます。

先ほどゾルゲルで作った SBTN 膜は、フローライト相ができやすいと申しましたが、従来、この種の結晶構造の解析には主に X 線回折が使われています。しかし、強誘電相と二次相とのピークのずれが非常にわずかで、両者の判別が困難です。この点、ラマン分光で見ると一目瞭然です(図 3)。さらにラマンの良い点は、測定時間が X 線とは比較にならないくらい短いばかりでなく、空間分解能が高いことです。例えば、1 μ m の分解能ではかれは、デバイスのセル一個一個が測定できることに相当し、将来マッピングすればインラインの評価装置も可能ではないかと期待しています。

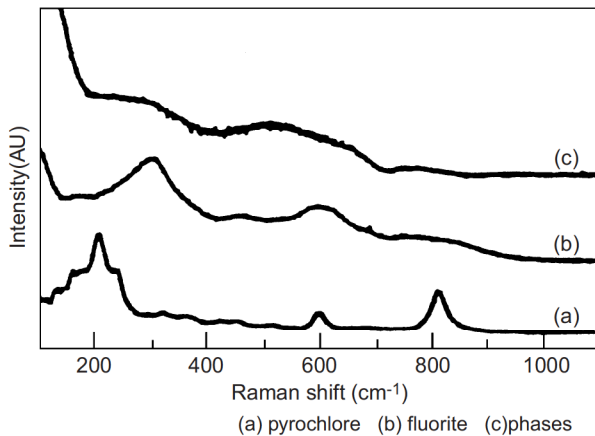


図 3 SBTN 薄膜のラマン分光スペクトル

in-situ モニタ

図 4 に高速成膜用 MOCVD 装置を示します。まず、液体の原料を液体マスフローコントローラで厳密に流量制御しながらペーパーライザに送り込みます。ペーパーライザで気化・混合されたガスはリアクタに送り込まれ、ここで強誘電体膜が基板上にデポジットします。

良い膜を作るための基本は、最適の製作条件を見出し、この状態を正確かつ安定的に再現することです。従来の MOCVD 成膜装置では、液体や気体マスフローコントローラだけによる制御、ないしは超音波式のガス濃度計を組み合わせ原料の供給量を制御していました。しかし、これらの手法では、多成分を扱う強誘電体のような場合には全く不十分で、肩の悪いノーコン投手のように、できてみなければわからないということになりかねません。

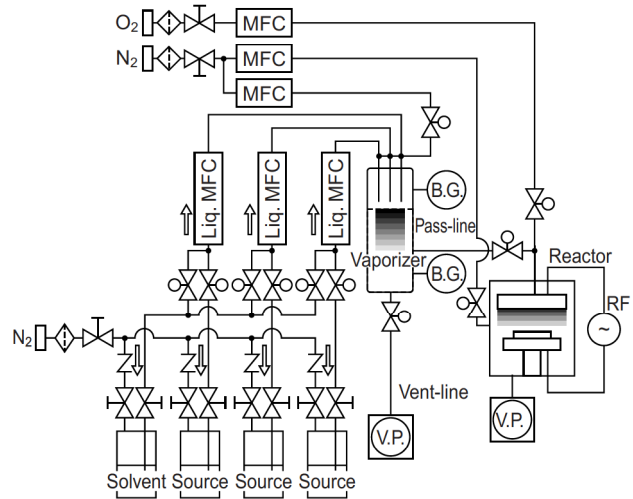


図 4 高速成膜用 MOCVD 装置

そこで、ホリバさんが開発された FTIR 方式のガス分析計を、ペーパーライザなど MOCVD 装置のいくつかのポイントに接合して、チャンバー内でのどのような化学反応が起こっているのか覗いてみようとして試みています。関連する成果のいくつかはすでに報告されていますので、今回は詳細説明を省きますが、気相での中間反応子が確認できるなど、興味あるデータが出てきています(図 5)。

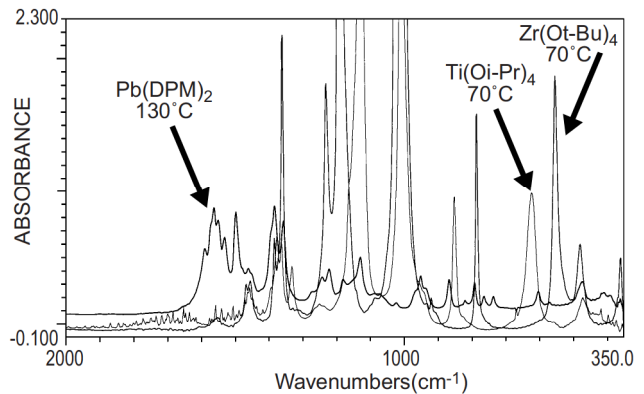


図 5 MOCVD 用 PZT 原料の FTIR 吸収スペクトル

in-situ モニタリングのメリットとしては、我々は大学ということであまり気にかけない部分ですが、生産ラインのプロセス条件の初期設定期間の短縮や、プロセスファクタのメンテナンスなどには大変役立つものだろうと考えています。

それからもう一つ、できつつあるものの情報もリアルタイムに把握したいということがあります。先ほどもお話ししたように、白金のように触媒性が非常に高い材料の場合は、界面状態が決定的なファクタとなります。現在の膜厚は 200nm 程度ですが、低電圧飽和のことを考えると、近々膜厚を 100nm 以下にしないと強誘電体メモリは生き残れないと思います。

現在、界面の評価装置として、RBS（後方イオン散乱）やSIMS（2次イオン質量分析）などが使われていますが、広い面積にわたる膜厚分布やin-situ測定となるとまだまだです。

強誘電性と密接に関係のある誘電率を屈折率の指数で評価できる点で、私はエリプソメータにとくに興味を持っています。ホリバさんはインラインのエリプソメータを作っておられると聞いていますが、先ほどのラマン分光装置とともに、一層のご健闘を期待しております。

長期的な視野に立ったアライアンスを

最後に、強誘電体メモリの技術の広がりについて述べさせていただきます。

この疑問は多成分酸化物薄膜の将来性はどうか？という表現に置き換えても良いのではないかと思います。多成分酸化物薄膜は、現在、高温超伝導やコロサルと呼ばれる磁気抵抗効果を使ったメモリなど、開発スパンは長いですが、実用化されれば莫大な用途が見込まれています。ですから、10年先にはPZTやSBTなんて単純な系だったねと笑い話になる日が来る可能性は十分にあります。しかし、そんな時代にもCVDは生き残っているに違いないと私は確信しています。

今日は主に計測について話してきましたが、得られた計測結果をラインにどのようにフィードバックし、制御するのかを忘れてはなりません。とくに、MOCVD装置はリアクタ内部はもちろんですが、ベーパーライザなど成膜システム全体からのアプローチが重要です。この部分では、エステックさんのパーツや制御技術が役立つでしょう。

強誘電体メモリが立ち上がったこの時期にこそ、我々研究者とホリバさんのように積極的かつグローバルな事業展開をされている開発指向のメーカーとのアライアンスが一層深まることを期待しております。

（抄録 編集部）



舟窪 浩

Hiroshi FUNAKUBO, Dr. Eng.

東京工業大学 助教授
大学院総合理工学研究科
物質科学創造専攻
工学博士

<経歴>

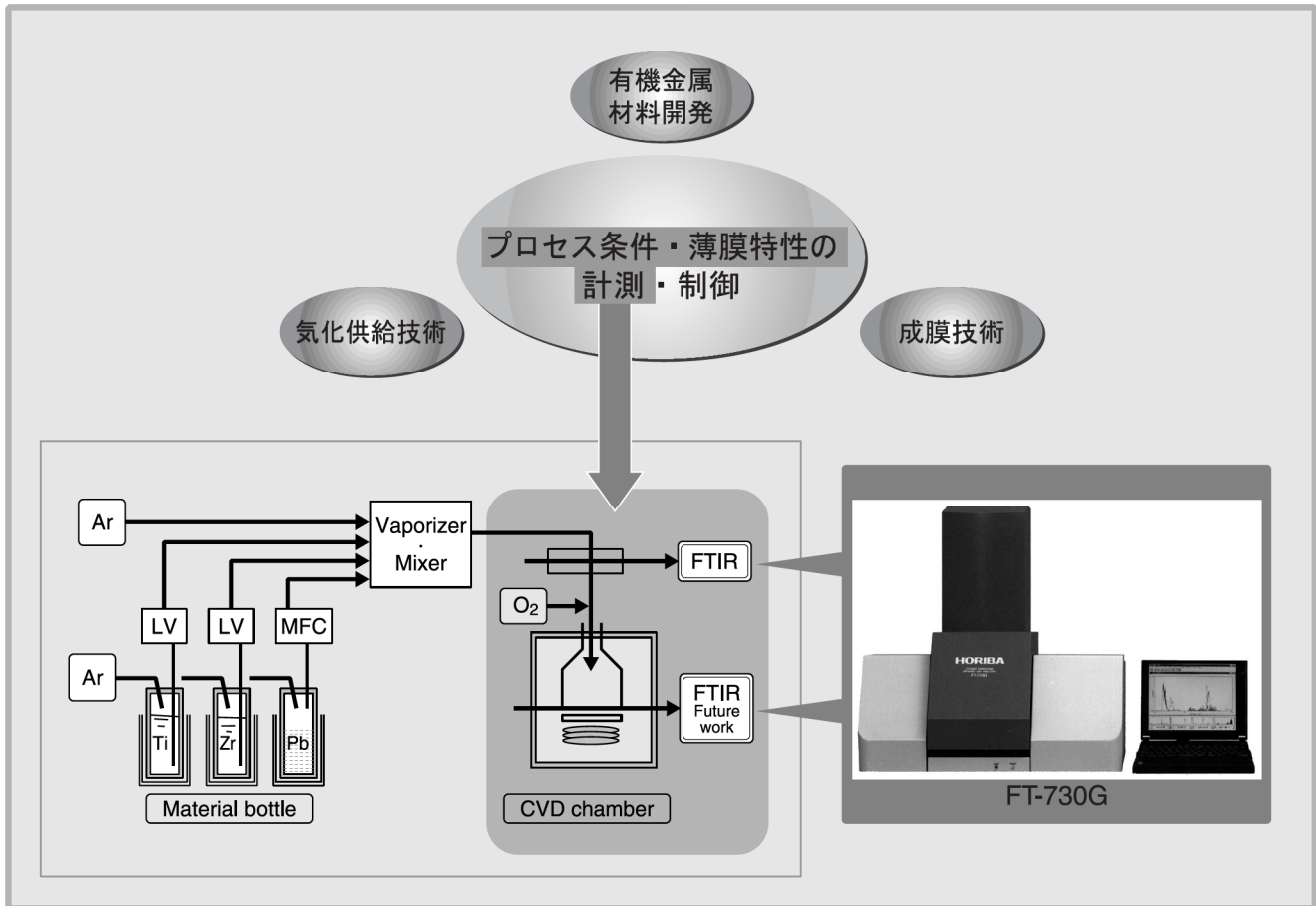
1986年 東京工業大学 工学部無機材料工学科卒業
1997年 東京工業大学 大学院総合理工学研究科 助教授

<受賞>

1996年 日本セラミックス協会進歩賞受賞

<主な研究テーマ>

MOCVD法による酸化物強誘電体薄膜の合成と物性の研究



要旨

強誘電体材料が薄膜化され、半導体デバイス (FRAM) として実用化されようとしている。薄膜の材料と製法は各種提案されているが、本研究では、とくに MOCVD 成膜法と PZT 原料に注目した。MOCVD 装置に供給される鉛、チタン、ジルコンの 3 種類の原料の気相状態をホリバの FTIR ガス分析計 FT-730 で計測したところ、気化・混合部ですでに中間体を形成していることを確認した。これらの結果から、MOCVD 装置の原料供給系を含む FRAM の研究開発や生産プロセスにおいて、FTIR が大変有用なツールとなるものと期待される。

Abstract

The ferroelectric thin film is going to be put to practical use as a semiconductor memory device of the next generation. Although various kinds of material and deposition technique for this film are proposed now, the optimum deposition conditions are not yet established. Then we have measured infrared spectrum of three gases that was supplied as source materials for MOCVD using Horiba's gas analyzer, the FT-730. And we have found that some intermediate products is formed in evaporation / mixture chamber. It is expected that FTIR is a very useful tool in the research laboratory or the production process of FRAM.

1 はじめに

フーリエ分光法の基本的な原理上の優位性は1950年頃に提唱されたり。その後、ガスレーザーの開発や高速フーリエ変換(FFT)のアルゴリズム開発など基盤技術の進化とともにFTIRは進歩してきた。なかでも、1980年代に汎用化したのは、とくにマイクロコンピュータの低価格化と高速化に負うところが大きく、まさに半導体技術の進展に支えられて、FTIR測定器が容易に利用できるようになったと言っても過言ではない。

強誘電体メモリ(FRAM)は、半導体素子の高速動作および大規模処理を支えるデバイスとして研究開発が進んでおり、現在では生産技術面の検討がなされている。強誘電体薄膜の成膜手法としては、ゾルゲル法、スパッタ法など各種あるが、本研究では、高速成膜に向いている有機金属原料を使った化学的気相成長法(MOCVD)に着目し、FTIRにより薄膜用原料の気相状態の計測を試みた結果を報告する²⁾。

通常、MOCVD法による成膜用原料は液体または固体であり、CVDチャンバーへは気化した後に供給される。そこで、FTIRにより原料ガスの状態をモニタし、原料供給の制御系にフィードバックすることにより、成膜技術の開発や半導体生産プロセスの安定化に貢献することを目指している。

2 測定対象

図1に、MOCVD法による成膜装置と原料供給系の一例を示す。図では、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の成膜を行う例を示している。薄膜原料はそれぞれ原料ボトルに充填し、成膜プロセスに最適な蒸気圧を得る温度に恒温化される。原料はアルゴンなどのキャリアガスによりそれぞれ気化・混合部に圧送され、ここでガス化し混合されて、最終段で酸素を添加しCVDチャンバーへ送られる。FTIRは図中に示したように、気化・混合部内の計測を行う。

FRAM用の原料の例を表1に示す。原料は製膜技術の進展とともに改良、あるいは開発がなされている。

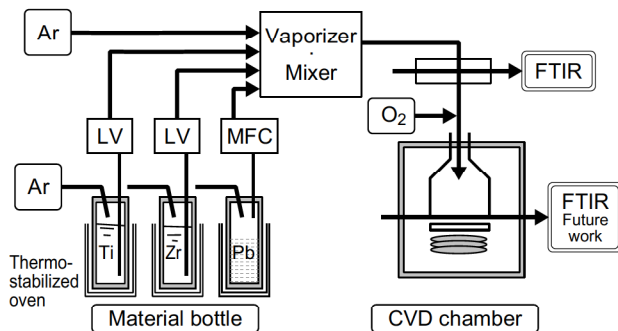


図1 MOCVD法による製膜システム例

	Chemical Formula	Melting point°C	Properties
For PZT	Pb (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	130	white/solid
	Zr (O-t-C ₄ H ₉) ₄	3	light brown/liquid
	Ti (O-i-C ₃ H ₇) ₄	20	colorless/liquid
	Ti (O-i-C ₄ H ₉) ₄	4	lightbrown /liquid
	Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄ (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	160	light yellow/solid
For SBT SBTN	Sr (C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	210	white/solid
	Bi (O-t-C ₄ H ₉) ₃	150	white/solid
	Bi (O-t-C ₅ H ₁₁) ₃	90	white/solid
	Bi (C ₆ H ₅) ₃	80	white/solid
	Ta (OC ₂ H ₅) ₅	21	colorless/solid · liquid
	Ta (O-i-C ₃ H ₇) ₅	107	white/solid
	Nb (OC ₂ H ₅) ₅	6	amber/liquid
	Nb (O-i-C ₃ H ₇) ₅	5	white/solid
	Sr[Ta(OC ₂ H ₅) ₆] ₂	130	white/solid
	Sr[Ta(O-i-C ₃ H ₇) ₆] ₂	256	white/solid
	Sr[Nb(OC ₂ H ₅) ₆] ₂	120	white/solid
Sr[Nb(O-i-C ₃ H ₇) ₆] ₂	250	white/solid	

表1 MOCVD用原料の例

3 ガス測定試験

PZTの成膜条件を想定し、ホリバのFTIRガス分析計FT-730および専用ガスセルを用いてガススペクトルを測定した。

図2に原料の化学構造を、図3に測定状況、表2に測定条件をそれぞれ示す。

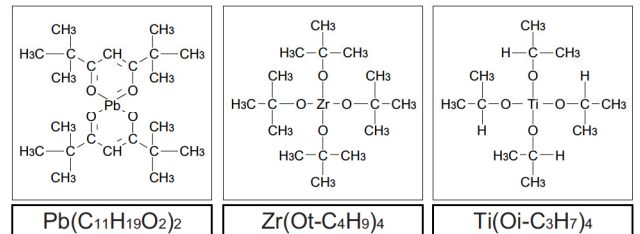


図2 測定試料と分子構造

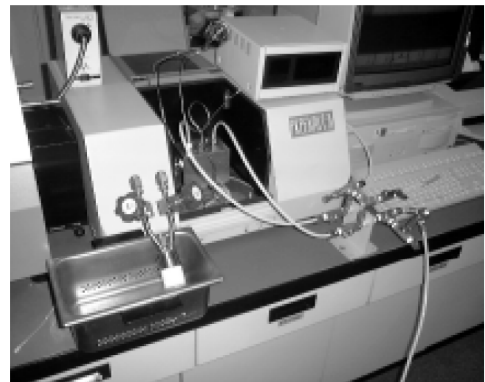


図3 ホリバのFTIRとガスセル

FTIR measurement condition	Resolution	4cm ⁻¹
	Measurement time	90s
Gas cell condition	Detector	TGS
	Optical path length	0.1m
	Body material	SUS316
	Window material	KRS-5
Vaporization	Temperature	25 ~ 140°C
	Directly vaporized in gas cell	

表2 測定条件

4 測定結果

4.1 単成分の吸収スペクトル

3種類の原料それぞれを気化させたときの吸収スペクトルを図4に示す。スペクトル中のとくに低波数域に金属—酸素結合に由来するピークが見られる。これは、それぞれのピークに着目することにより、物質の識別が可能であることを示す。

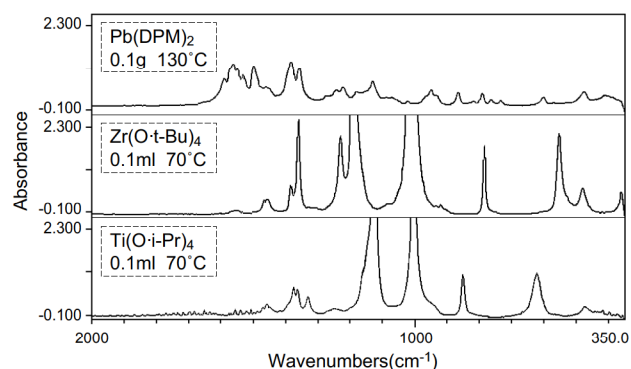


図4 各原料の赤外吸収スペクトル

4.2 混合ガスのスペクトル

CVDチャンバーへは混合状態で原料が投入されるため、次にその予備試験として混合状態を計測した。

図5はZr原料とTi原料を混合させた状態のスペクトルを示す。図中、2段目のスペクトルが混合状態である。上段および中段の単成分状態と比較すると、混合によって消失するピークや、中心波数がシフトするピークが観察される。これは、混合状態においてそれぞれ単独で存在するのではなく、分子の結合状態も変化していることを示唆している。

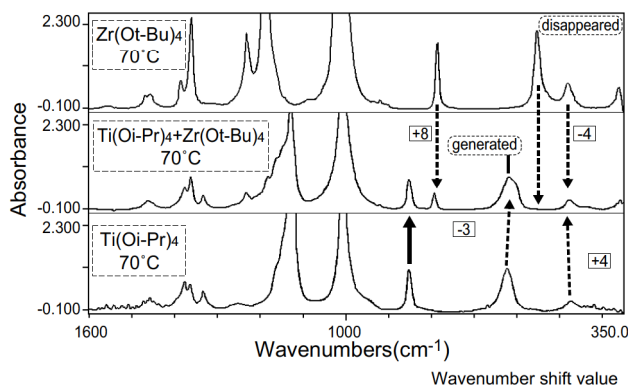


図5 ZrおよびTi原料の混合時の赤外スペクトル

さらに、Pb原料をさきの2成分に添加した後の赤外スペクトルを図6に示す。3成分が混合することにより、単成分のスペクトルとは様子が大きく異なることを表している。すなわち、原料が混合されることにより、成膜前にすでにPZTの中間体が形成され、その状態でCVDチャンバー内で強誘電体PZT膜として堆積されているものと推察される。

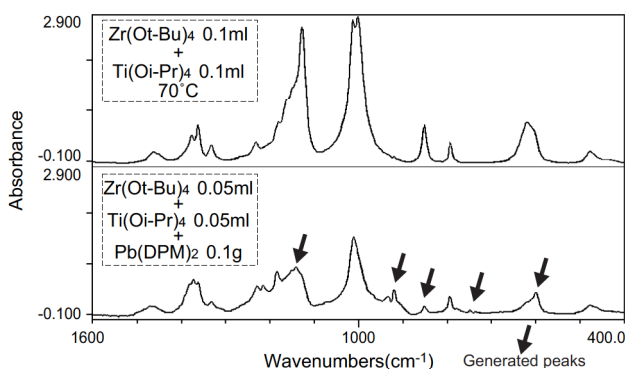


図6 Pb,ZrおよびTi原料の混合時の赤外スペクトル

5 今後の展開

FRAMの実用化にあたり、短期的な視野に立って考えると、PZTは製膜温度の点でSBTに比べて有利だと言われている。一方、素子特性の点からはビスマス酸タンタル酸ストロンチウム(SBT)が長期的には台頭してくるものと思われる。

これらの技術動向を考慮して、今後の計測器の課題としては次のようにをまとめられる。

- ① SBT系原料に対しても計測のできる高温対応ガスセルの開発
- ② 新規開発原料への迅速な対応
- ③ 生産装置への組み込みを想定したFTIRの小型化および堅牢化
- ④ 濃度のキャリブレーションシステム開発³⁾

6 おわりに

強誘電体薄膜のPZTに着目し、MOCVD装置に供給される原料の混合状態をFTIRにより計測し、原料が中間体を形成していることを推察できるデータを得た。これは、成膜法の開発において最も重要な膜の組成制御に対して⁴⁾、新しいパラメータを提案できるものと考えられる。

またFTIRは、その分光測定能力の高さを生かして半導体生産装置に組み込まれることにより、生産プロセスの制御センサとして活躍する場があることを確信している。

参考文献

- 1) P.R.Griffiths, J.A.de Haseth,
Fourier Transform Infrared Spectroscopy,
John Wiley, New York (1986)
- 2) 舟窪, 佐竹 第61回応用物理学会学術講演会
講演予稿集 5p-G-9 (2000)
- 3) 佐竹: 特許出願中
- 4) H.Funakubo et al. J.Chemical Vapor Deposition,
Vol.2 Jan P.218 (1994)



佐竹 司

Tsukasa SATAKE

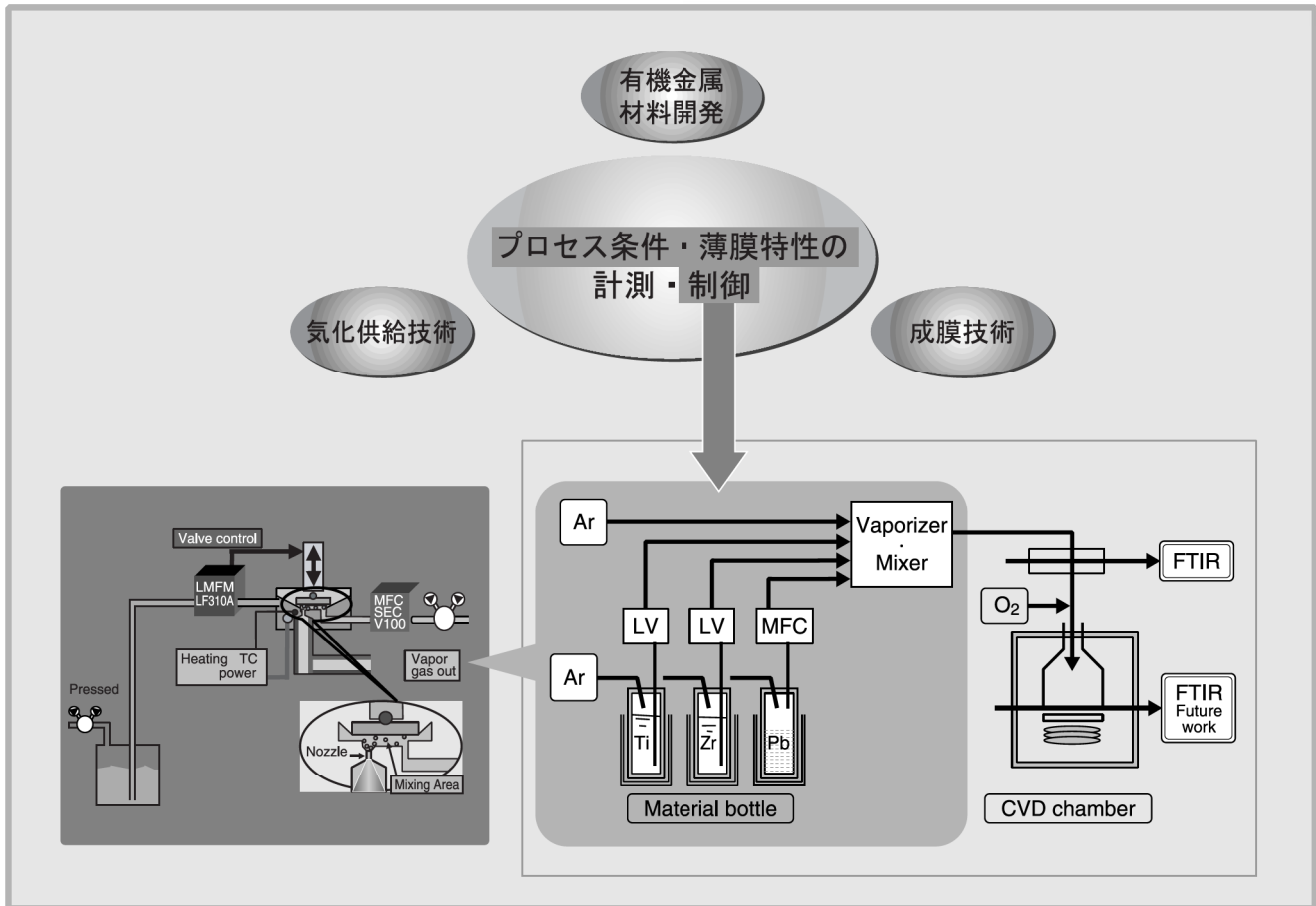
半導体システム開発部
マネージャー

CVD 用液体材料気化供給システムの特性評価

The Evaluation of Liquid Material Vaporization and Supply System for CVD

清水 哲夫*

*株式会社 エステック



要旨

薄膜形成技術は半導体製造技術の中でも最も多様でかつ変革が激しい。なかでも、MOCVD法は、FRAM用強誘電体薄膜、キャパシターや層間絶縁など高機能薄膜の形成法として期待されている。現在各種の物質が薄膜化材料として検討されているが、薄膜材料が多様化するにともない、液体材料をいかに効率よく、安定に気化させるかが大変重要な課題となっている。本稿では、各種の液体材料の気化供給方法をレビューし、ダイレクトインジェクション方式による気化法の特性の評価結果を示す。また、(株)エステックが開発したTEOS自動供給装置も紹介する。

Abstract

Semiconductor manufacturing technologies are diverse and fast-changing, and none more so than thin film formation technology. The MOCVD is one of the most feasible thin film formation technique for ferroelectrics thin film for FRAM, capacitor film, insulating films and other high-functional thin film. Currently various substances are proposed as source materials for thin film. As these materials become more diverse, the technology in which the liquid material efficiently and stably vaporizes becomes very important. This paper reviews the various liquid material vaporization and supply methods, and presents the vaporization test results for some material using the direct injection method. And automatic tetra etoxy silan delivery system that developed by STEC Ltd. is introduced.

1 はじめに

半導体デバイスは多くの薄膜が積層化され構成されており、膜形成の方法には化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)、物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD) をはじめ多くの手法がある。半導体デバイスの微細化高密度化にともない、薄膜作成に対する要求はますます多様化、高精度化しつつある。とくに、CVD は原料ガスを準備することができれば、各種の膜が形成可能となり、かつステップカバレッジが良好で制御性が高いため、今後半導体技術の進歩を支える重要な技術の一つである。本稿では CVD 用の液体材料気化供給システムについて解説する。

2 CVD 膜形成用原料化合物

CVD 用原料化合物は表 1 に示すように無機化合物、有機金属化合物に大別できる。

無機化合物は、さらに水素化合物とハロゲン化合物に分類される。水素化合物とハロゲン化合物は、蒸気圧が比較的高く、常温では気体または液体であるため、CVD の際にはガス状での供給が比較的容易である。

一方、有機金属化合物は、主にアルコキシ化合物、アルキル化合物、錯化合物などが用いられているが、いずれも蒸気圧が低く、常温では液体または固体のため、CVD 用として使うには気化する必要がある。しかし、新たに CVD 用材料を探す場合には、適当な水素化合物やハロゲン化合物が存在しないか、あるいはあったとしても不安定である。そこで、これらの液体の有機金属化合物をいかに効率よくガス状にして安定に供給するかが CVD 用原料供給系の課題である。

無機物化合物	水素化合物	SiH ₄ , PH ₃ , B ₂ H ₆ , AsH ₃
	ハロゲン化合物	SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , TiCl ₄
有機金属化合物	アルコキシ化合物	TEOS, TEPO, TMB, PETa
	アルキル化合物	TMP, TMAI
	錯化合物	Sr (DPM) ₂ , Bi (DPM) ₃

表 1 代表的な CVD 用原料

3 液体材料気化供給方法

液体材料の気化供給方法はバブリング方式、ベーキング方式、インジェクション方式にわけることができる。各方式にはそれぞれの特徴があるが、半導体製造装置の高精度化、低価格化、小型化にともない、インジェクション方式に移行しつつある。各方式の特徴は次の通りである。

3.1 バブリング方式

本方式の構成を図 1 に示す。液体材料を一定温度、一定圧力に保ち、キャリアガス流量をコントロールすることにより、一定量の材料を CVD チャンバーに供給する。キャリアガス中に液体材料が飽和状態まで混合されると、材料の供給流量 Q_m は次式で表すことができる。

$$Q_m = Q_c \times P_1 / (P_1 + P_0)$$

ここで、 Q_c はキャリアガスの流量、 P_1 は材料の蒸気圧、 P_0 はバブラー内の圧力である。ただし、気化熱が奪われて材料の温度が下がり蒸気圧が低下したり、バブラーの圧力変化により材料の供給量が変化する可能性がある。そこで、2 次側に質量流量計 (MFM) または熱伝導型の濃度センサ (TCD) などを設置して補正する場合がある。

しかし、バブリング方式は制御精度に限界があること、低蒸気圧材料では供給流量が多くとれないことなどにより、最近ではあまり使われなくなっている。

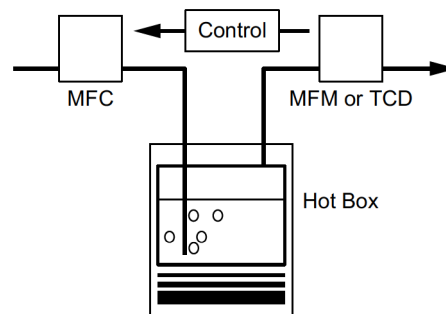


図 1 バブリング方式

3.2 ベーキング方式

ベーキング方式の構成を図 2 に示す。材料を加熱することにより蒸気圧を高め、蒸気の流量を直接加熱した高温用の質量流量制御器 (MFC) にて制御する。材料から発生した蒸気を直接 MFC で制御するため、高精度な流量制御が可能で、また不純物の混入を極少にすることができる。

ベーキング方式は、これらの特徴からシリコンのアルコキシ化合物である TEOS (Tetra Etokiy Silan) の制御を中心に数多く使用されている。ただし、蒸気圧の低い材料や常圧プロセスには不向きなこと、装置が大がかりで高価なこと、原料供給系全体を恒温槽に入れなければならないためフットプリントが大きいことなどがデメリットとしてあげられる。

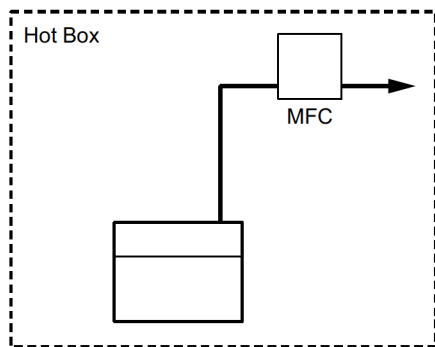


図2 ベーキング方式

3.3 インジェクション方式

インジェクション方式は、液体材料を液体状態で直接流量制御し、必要量を気化供給する方式である。本方式には、カラムで気化するカラム方式と、コントロールバルブで直接気化するダイレクトインジェクションバルブ方式がある。

(1) カラム方式

カラム方式の構成を図3に示す。加熱したカラムでキャリアガスと液体を混合し、気化を行う。カラムには金属粒子が充填されており、液体との接触面積を増加させることにより気化を効果的に行う。カラム以降のみを加熱すればよいため小型化が可能だが、減圧プロセスの場合にはキャビテーションなどにより発生が不安定になる場合がある。

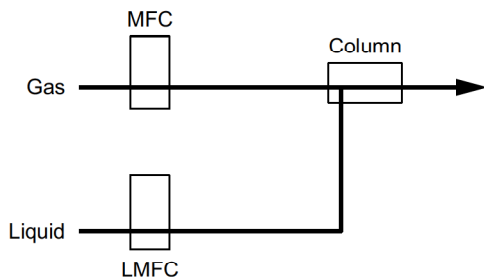
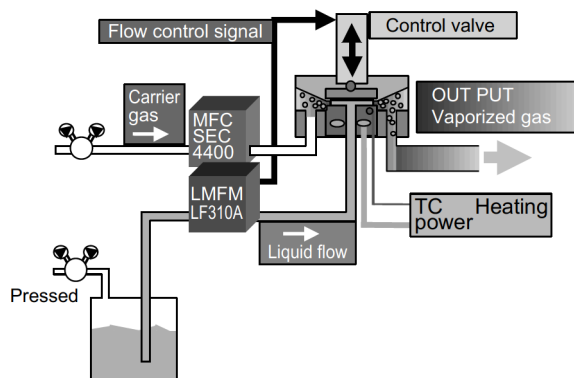


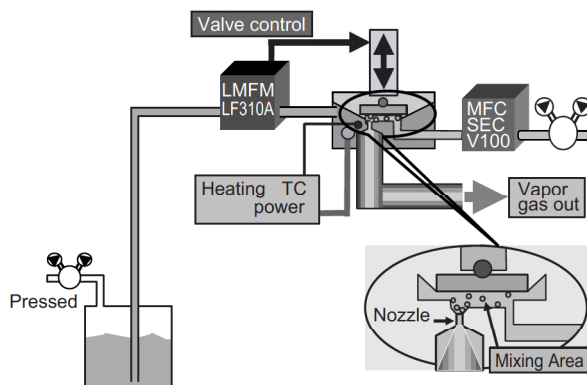
図3 カラム方式

(2) ダイレクトインジェクション方式

ダイレクトインジェクション方式は、液体流量の制御バルブ部分を加熱しながら、キャリアガスと混合することにより気化を行う。気化器が制御バルブを兼ねているため、小型化、低価格化が可能である。また気液界面が制御バルブのシート部分に形成されるため、原料供給の急峻な立ち上げ、立ち下げが可能である。ダイレクトインジェクション方式は、さらに、キャリアガスとの混合と気化を同時に行うリキッドインジェクション方式と、気化効率向上のため改善を行った気液混合型インジェクション(ミックスインジェクション)方式に分類される。それぞれの方式の構成を図4に示す。



a) リキッドインジェクション方式



b) ミックスインジェクション方式

図4 ダイレクトインジェクション方式

4 ダイレクトインジェクション方式による気化特性の評価

4.1 PETaの気化特性の評価

酸化タンタル(Ta_2O_5)は誘電率が高く、 SiO_2 に代わるキャパシター材料として次世代半導体デバイスで使用されている。ペンタ・エトキシ・タンタル (PETa) は Ta_2O_5 薄膜用の材料として使われているが、蒸気圧が $170^\circ C$ で約 $20Pa$ である。液体材料の気化は、気化器温度が高いほどまたキャリアガス流量が多いほど安定になる。しかし気化温度が高すぎる場合には、材料が熱分解する可能性があるため最適温度を求める必要がある。

そこで、図5に示す装置を使ってPETaの気化特性の評価試験を実施した。

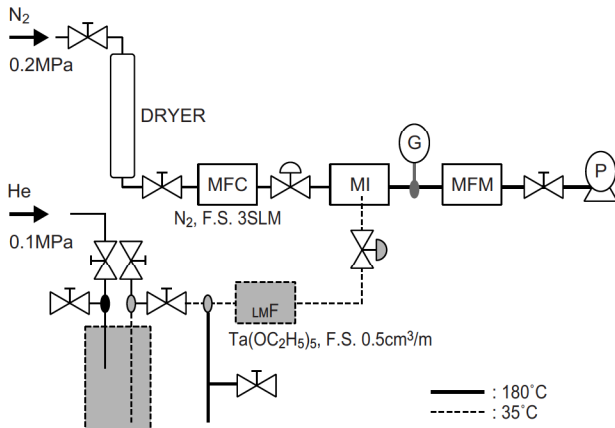


図5 気化特性の評価試験装置

4.1.1 試験方法

キャリアガスの流量を $300 \sim 700SCCM$ 、2次側を $2.7kPa$ 程度の真空状態に保ち、気化器の温度を $150^\circ C \sim 180^\circ C$ の範囲で変化させることによって、PETa発生量を $0.1 \sim 0.5 cm^3/m$ の範囲で変化させ気化状態の評価を行った。気化の安定性は、気化器の2次側の配管に入れた高温用MFMの出力の安定性と、気化器に取り付けた透明窓から内部状態を観察することにより評価した。

4.1.2 試験結果

MFM出力と気化器の内部状態を図6に示す。気化が不十分で液滴が認められるような $0.4cm^3/m$ では、MFMの出力も不安定になっている。気化が完全に行われている $0.2 cm^3/m$ ではMFMの出力は安定している。中間の $0.3 cm^3/m$ では、気化器内部に若干の液滴が見られ、MFM出力も立ち下がり部分でテーリングが見られる。

以上の試験結果から、気化状態は2次側のMFMの出力から推察できることがわかる。

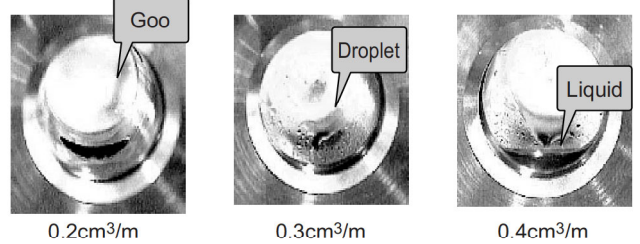
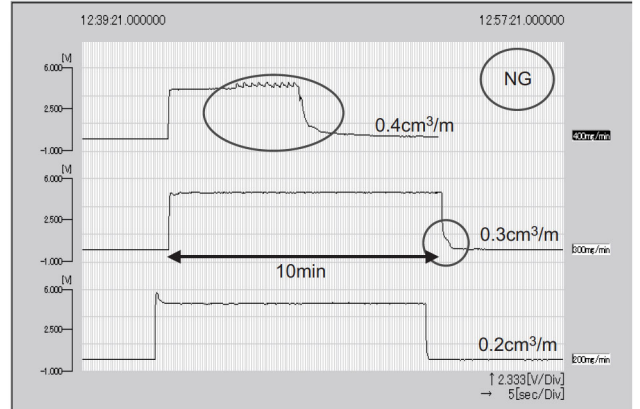


図6 MFM出力と気化器の内部状態

4.1.3 気化温度の影響

気化器の温度と流量を変えたときの液体とガスのMFMの出力変化を図7に示す。立ち上がり、立ち下がり特性、気化発生中のガスMFMの安定性から気化器温度が高く、PETa発生量が低いほど気化状態が安定している。気化器温度 $180^\circ C$ ではPETa $0.5cm^3/m$ の安定気化が可能である。

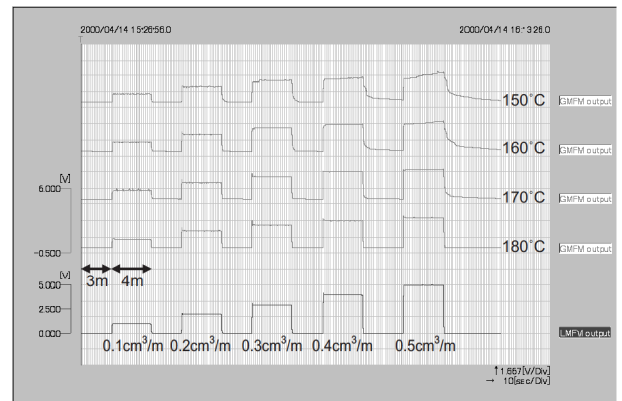


図7 気化温度の影響

4.2 TEPOの気化特性の評価

シリコンウエハが300mmへの移行するにともない、BPSG (Boro-phospho silicate glass) 膜形成のために材料の大流量化が必要になっている。PETaの気化発生試験と同一のフローにてリキッドインジェクションとミックスインジェクションによるTEPO [P(OC₂H₅)₃]の発生試験を行った。

気化器2次側のMFMによる評価結果を表2と表3に示す。若干圧力条件が異なるが、ミックスインジェクションにより気化効率が大幅に改善しており、同一条件では大流量の発生が可能であることがわかる。

キャリアガス (N ₂) 流量	TEPO 気化量 : 0.05 (g/min)
9.0SLM	○
8.0SLM	△
7.0SLM	×

条件：気化器温度 100°C, 圧力 93kPa

○：良好 △：やや不良 ×：不良

表2 リキッドインジェクション法によるTEPOの気化特性

キャリアガス (N ₂) 流量	TEPO 気化量 : (g/min)				
	0.15	0.125	0.1	0.075	0.05
2.0SLM	○	○	○	○	○
1.5SLM	△	○	○	○	○
1.0SLM	×	×	△	○	○

条件：気化器温度 100°C, 圧力 80kPa

○：良好 △：やや不良 ×：不良

表3 ミックスインジェクション法によるTEPO 気化特性

5 液体材料の自動供給装置

ベーキング方式やインジェクション気化器を半導体の量産ラインで連続的に使用するためには、液体材料の自動供給が必要となる。一例として、当社のTEOS自動供給装置の紹介する。本装置の外観とフローシートを図8、図9に示す。



図8 液体材料の自動供給装置

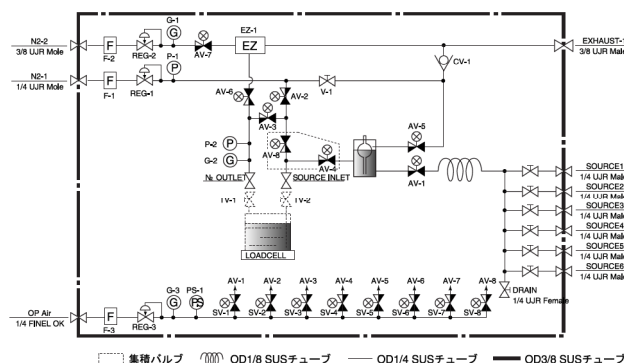


図9 液体材料の自動供給装置のフロー

本装置は次のような機能を持っている。

- ① 1台または複数台の気化器にTEOSを自動で供給。
- ② ソースタンクを登載し、Heにて圧送。
- ③ 自動供給、停止は気化器またはCVD装置からの信号により行う。
- ④ ソースタンク交換時は内蔵シーケンスにて、N₂パージ、真空排気のサイクルパージを自動で行う。
- ⑤ サブタンクを設け、液体材料を効率的に使用。
- ⑥ ソース残量はロードセルにより表示。
- ⑦ 液供給ラインとVENTラインの分岐にはブロックバルブを使用し、デッドボリュームが最小。

6 おわりに

半導体製造プロセスにおいて、液体材料はますます重要になってくるものと考えられる。一方、気化供給装置は、新規材料への対応や300mm ウエハに対応するための大流量化など課題も少なくない。これらの課題を解決するためには、ユーザの皆様のニーズを適確に把握しなければならない。これを機会に、今後はお客様との情報交換をより密にし、さらに高効率の気化器を開発し、半導体産業の発展の一翼をになっていきたいと願っている。



清水 哲夫

Tetsuo SHIMIZU

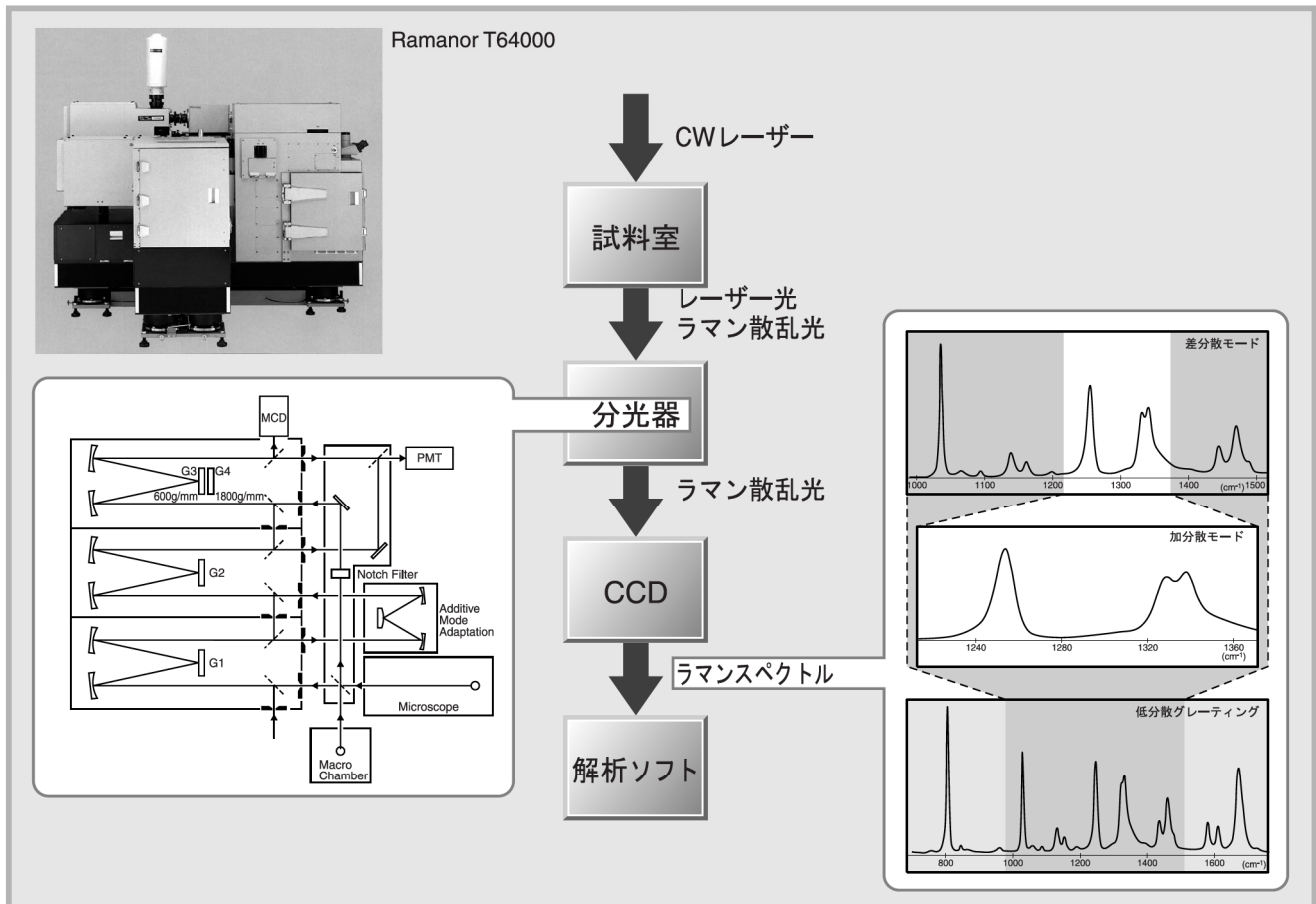
株式会社 エステック
開発本部
部長

トリプル・レーザラマン分光測定装置 RAMANOR T64000

Triple Raman Laser Spectrometer RAMANOR T64000

岡本 昭一*

*愛宕物産株式会社



要旨

ラマン分光法は、物質の化学組成の同定や分子構造の解析用として大変有効な分析法である。しかし、ラマン散乱光の強度は非常に微弱なため、とくに高性能の光学系が必要となる。光学関連技術に優れた実績を持つJobin Yvon社は、各種のラマン分光装置を開発、販売している。本稿では、3段のモノクロメータを持つトリプル・レーザラマン分光測定システムRAMANOR T64000を紹介する。

RAMANOR T64000は、サンプルの性状に応じて3種類の測定モードの中から最適な測定条件を選択することができる。ここでは、YBCO系高温超伝導体および塩化水素ガスのラマンスペクトル測定、 α -アルミナの応力測定などの実測例を示す。

Abstract

Raman spectroscopy is a very effective method for the analysis of the formation and structure of materials. As the intensity of a Raman emission is very weak, however, a special high-performance optical system is required. The Jobin Yvon S.A., with an outstanding record in optics-related technology, has developed various Raman spectrometers and put them on the world market. In this paper I will introduce the RAMANOR T64000 triple laser Raman spectrometer with three monochrometers. The RAMANOR T64000 provides selection of the best measuring mode out of three to meet the properties of a given sample. Here I will show you its applications for Raman spectrum measurements of YBCO's high-temperature superconductors and hydrogen chloride gas, stress measurements of α -alumina.

1 はじめに

ラマン分光法は、有機物・無機物の分子構造や組成の決定に有効な分析法として広く使われている。フランスの Jobin Yvon 社 (JY) は、高輝度レーザー光源、高感度光検出器 (PMT)、高性能な回折格子 (ブレード・ホログラフィック・グレーティング) など、得意の光学技術を駆使して各種のレーザーラマン分光装置を開発し、世界中で幅広くお使いいただいている。とくに、JY 社が特許を保有している収差補正回折格子 (PAC グレーティング) やマルチチャンネルディテクタ (CCD) を用いた 3 台のモノクロメータを組み込んだトリプルモノクロメータ T64000 シリーズは、低濃度サンプルを短時間に分析できる高性能レーザーラマン分光装置として注目されている。

一方、レーザーラマン分光装置が広い分野で使われるようになるにしたがい、お客様の用途に合わせてフレキシブルに対応でき、かつ使いやすい装置の提供が求められている。愛宕物産では、これらのニーズにお応えし、T64000 をベースとし、新たに設計した顕微試料室などからなる高性能レーザーラマン分光測定システム RAMANOR T64000 (図 1) を製品化した。

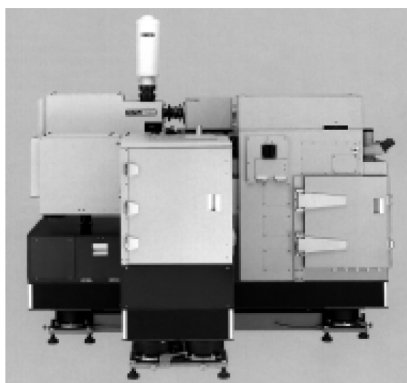


図 1 高性能レーザーラマン分光測定システム
RAMANOR T64000

2 レーザラマン分光法の測定原理と RAMANOR T64000 のシステム構成

2.1 測定原理

レーザーラマン分光法とは、物質にレーザー光を照射し、出てきた散乱光の波長と強度から物質の特定や濃度を測定する分析法である。物質に光を照射すると、入射光と同じ波長のレイリー散乱と、物質がもつ固有振動により波長が少しだけずれたラマン散乱の 2 種類の散乱現象が生じる。ラマン散乱は分子振動に起因する現象で、散乱光の波長のずれ (ラマンシフト) はそれぞれの物質に固有の値を持つ。したがって、励起レーザー光の波長を ν_i とすると、長波長側 ($\nu_i + \nu$: ストークス散乱)、および短波長側 ($\nu_i - \nu$: アンチストークス散乱) に分子の振動スペクトルが観察される。しかし、ラマンスペクトルは、他の分光スペクトルに比べ非常に微弱なため、高感度で選択性の高い分光装置が必要となる。

2.2 システム構成

RAMANOR T64000 は、分析目的やサンプルの性状に応じて最適の計測システムを構築することができる、フレキシブルなレーザーラマン分光装置である。全体のシステムは、大きく分けて、レーザー光源、サンプル室、分光部、検出部、演算・表示部とから構成されている。

光源には Ar レーザを標準装備しており、主に 514.5nm と 488.0nm の発振線を利用する。

サンプル室としては、顕微サンプル室、マイクロサンプル室の 2 つのタイプが用意されており、前者では 1 μm 、後者は 100 μm 程度のスポットサイズが得られる。顕微サンプル室は、0.05 μm /ステップの微小送りが可能な X-Y-Z 3 軸ステージと、最大 10,000 倍まで拡大観察できる CCD カメラを内蔵しており、半導体のパターンや微小な異物を安定に測定、観察ができる。マイクロサンプル室は、サンプルの性状に応じてレーザーを任意の角度から照射できる構造になっており、ガス、溶液、粉末、バルクなど多様な試料の測定ができる。

分光部は、励起光よりおよそ 8 桁以上微弱なラマン光を選択的にかつロスのないように取り出すためのラマン分光装置の心臓部である。RAMANOR T64000 は、図 2 に示すように、4 個の回折格子、三段の高性能モノクロメータを直列に配置したトリプルモノクロメータ構成となっている。これらの光学系には JY 社が誇る収差補正回折格子 (PAC grating) やノッチフィルタなどの光学部品と、優れた光学系設計技術が組み合わされており、迷光の少ない高分解能なモノクロメータである。表 1 にモノクロメータの主な仕様を示す。

検出器にはマルチチャンネルの固体センサと光電子像倍管 (PMT) が用意されており、計測目的に応じて最適な検出器を選択する。液体窒素冷却型の CCD センサは紫外から近赤外線まで幅広い波長領域 (200nm ~ 900nm) に高い感度をもっており、とくに高速分析に適している。一方、PMT は低波数域の (-200 cm^{-1} ~ +200 cm^{-1}) 高分解能測定に用いられる。

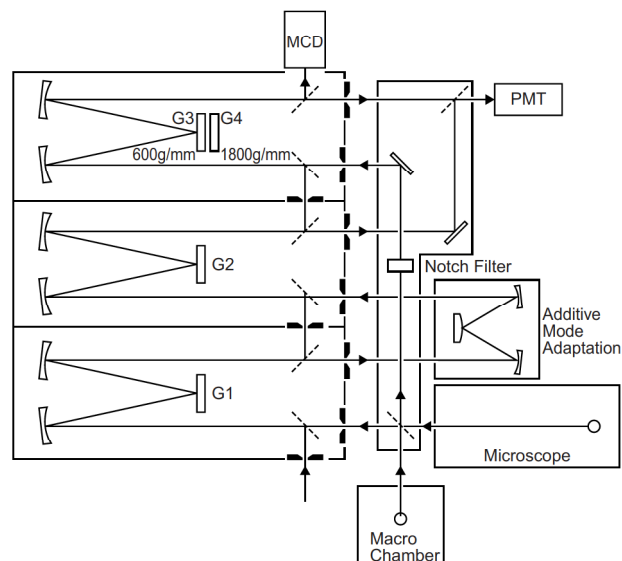


図 2 RAMANOR T64000 の光学系

測定モード	回折格子 (本/mm)	測定範囲 (cm ⁻¹)	特徴
シングル	600	2100	高感度,1ショットの 測定範囲が広い 低波数の測定が不可
	1800	700	
差分散	1800×2, 600	1000	低波数特性が良好
	1800×3	700	
加分散	1800×3	200	高分解能

表1 各モードの分光特性

3 測定モード

RAMANOR T64000では光路を変えることにより、次の3種類の測定モードが可能である。

(1) 差分散モード

前段2台のモノクロメータの分散方向を逆に結合し励起光の迷光を取り除いたのち、3段目で再度分散する方式である。高い迷光除去効果が得られる方式で、通常は低波数領域の測定に用いられ、約700cm⁻¹の波長範囲を一度に測定することができる。

(2) 加分散モード

全てのモノクロメータの分散方向を同じ向きにすることにより、最高の分解能を得る方式である。材料中の歪みなど微小なラマンシフトの測定に使われる。

(3) 低分散測定

ラマン光を3段目のモノクロメータに直接導く方法で、分解能はあまり高くないが測定時間が短く、ルーチン作業のスループット向上に役立つ。

図3にサリチル酸メチルのラマンスペクトルを上記3種類のモードで測った結果を示す。

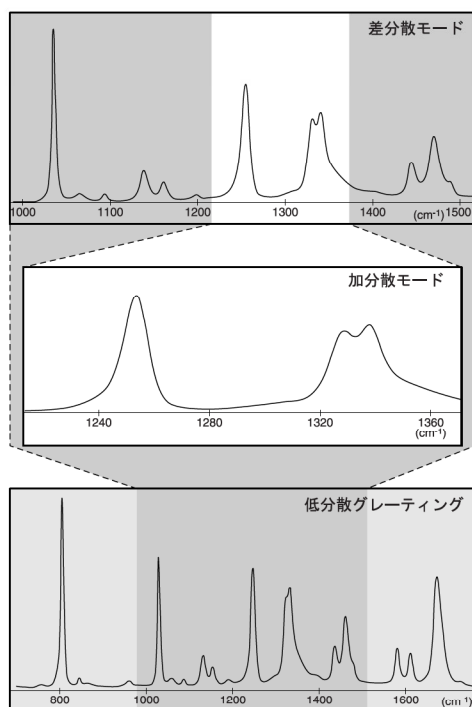


図3 サリチル酸メチルの3種類のモードによる測定結果

4 応用例

RAMANOR T64000は以上のような優れたハードならび機能を持っているため、幅広い分野でお使いいただいている。以下に、特長的な応用例を示す。

4.1 YBCO系高温超伝導体の測定

一般に、高温超伝導体はラマン散乱強度が非常に微弱で、スペクトル測定が難しい材料である。YBCO系高温超伝導体を、ダブルモノクロメータU1000で測定した場合と、RAMANOR T64000の差分散モードで測定した結果を図4に示す。後者の場合、測定時間が15分と大幅短縮されており、また、低波数側のベースラインも下がっている。この結果から、高温超伝導体のような物質でも、高感度差分散モードを使うことにより散乱光の影響のない、高精度のラマンスペクトル測定が可能であることがわかった。

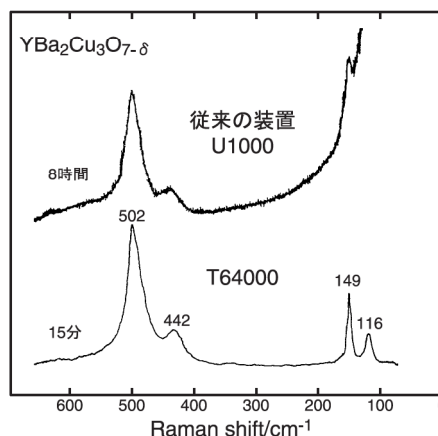


図4 YBCO系高温超伝導体の測定結果

4.2 塩化水素ガスの測定

ラマン分光法は、等核2原子分子(N₂, O₂, H₂など)やガラスや樹脂中の気泡など赤外線吸収法では困難な気体の測定は潜在的に可能性は高い。しかし、従来は、分子密度が低い気体状態ではラマン散乱強度が低くなるため微量成分の分析は困難であった。150ppmの塩化水素を混合させた空気の、RAMANOR T64000のシングルモノクロメータモードを使って、2100cm⁻¹の広範囲を一度に測定した結果を図5に示す。高感度なラマンスペクトルが得られている。

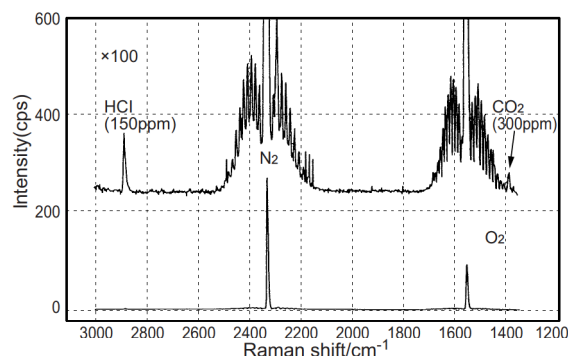


図5 塩化水素ガスの測定結果

4.3 α -アルミナの応力測定

α -アルミナに圧力を加えるとラマンシフトが生じるが、この現象は静水圧のモニタリングに利用される。アルミナの残留応力とラマンシフトの間には次式の関係があり、この式から α -アルミナの残留応力の分布を算出することができる。

$$\Delta \nu = 2.53 \times 10^{-3} \cdot \sigma \text{ unl}$$

ただし、 $\Delta \nu$: 発光線のピークシフト(cm^{-1}), $\sigma \text{ unl}$: 残留応力(MPa)

図6は ZrO_2 (7%)を混入させた Al_2O_3 焼結体製バイトの、先端部に発生する残留応力分布をRAMANOR T64000を測定した結果である。先端の凹部に引っ張り応力が集中していることがわかるが、これは、RAMANOR T64000が非常に微小なラマンシフトを高感度に検出できることを証明する一例である。

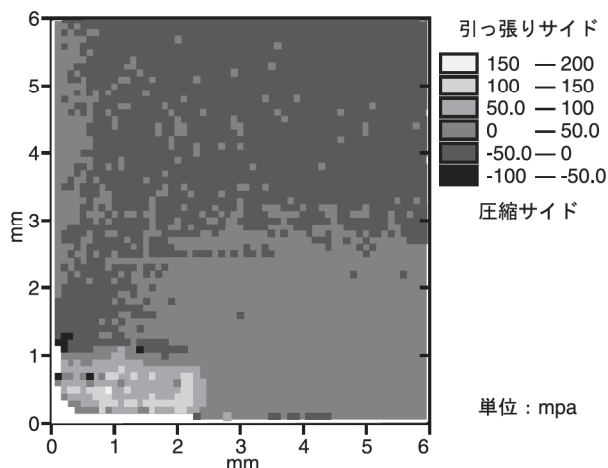


図6 アルミナ製バイトの残留応力分布

4.4 PET 薄膜の in-situ 測定

高感度、高速ラマン分光装置は、各種材料の化学反応や構造の動的変化を追求するin-situモニタとしても適用可能である。ポリエチレンテレフタレート (PET) 膜の、RAMANOR T64000による熱走査ラマンスペクトルの変化を図7に示す。ここでは、サンプル温度を $10^\circ\text{C}/\text{m}$ の速度で昇温しながら、15秒ごとにラマンスペクトルを測定した。図8に 1096cm^{-2} 付近のラマンバンドパラメータの温度変化を示すが、 140°C と 260°C 付近での急激な変化はPETの結晶化および融解に対応しており、両者の速度に差のあることが明確に読み取れる。

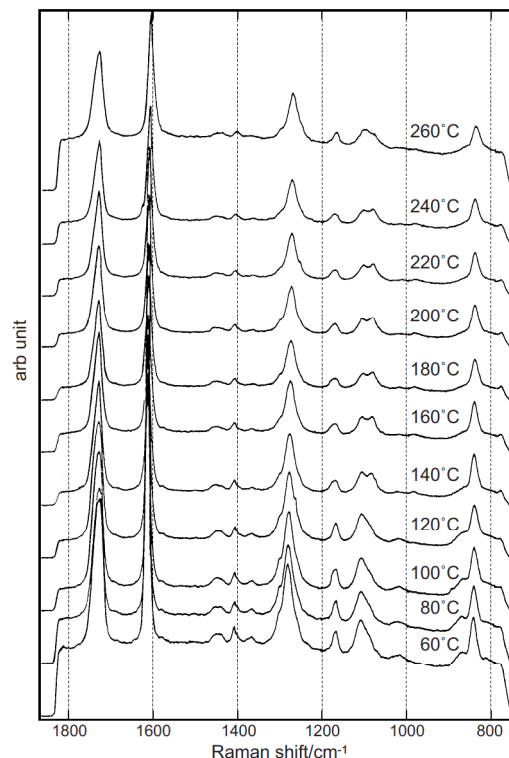


図7 PET膜の熱走査ラマンスペクトル

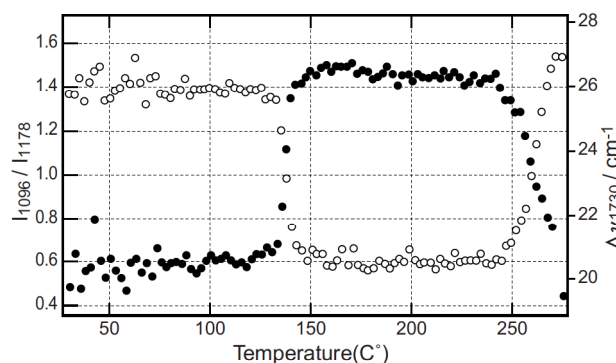


図8 1096cm^{-2} 付近のラマンバンドパラメータの温度変化

5 おわりに

以上紹介したように、JY社の優れた分光技術をベースとしたRAMANOR T64000は、その高い性能から新たな応用分野への発展が期待されている。とくに、CVDやスパッタリング装置メーカーとのアライアンスを組むことにより、製膜時の膜質評価用装置への展開も可能性が高くなってきた。一方、得られた結果を解析し、フィードバックするときのデータベースや解析ソフトは、赤外分光法と比べると、まだまだ十分ではない。本稿がきっかけとなり、お客様と情報を共有することにより、ラマン分光装置のさらなる発展を願っている。

最後になったが、RAMANOR T64000の実測データの転載を快諾いただいた、(株)東レリサーチセンターの片桐元、村木直樹、石田英之の各氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 片桐 元, The TRC News 36, 37 (1991)
- 2) S.E.Moris, D.R.Clarke, J.Am.Ceram.Soc.,733189 (1990)
- 3) 村木直樹, 片桐 元, 石田英之,
第44回高分子討論会, I-20-08 (1995)



岡本 昭一

Shoichi OKAMOTO

愛宕物産株式会社
システム営業部
副部長**Coffee break 2**

A French View of Science and Technology

Although science is a versatile word, it is generally regarded as the knowledge of rules, governing phenomena, facts, or objects, verifiable by experimental methods. Strictly speaking, it is necessary to distinguish the several levels of science between fundamental science and applied science. The fundamentalist studies nature as a simplified abstraction, in order to discover the fundamental laws of nature. The experimentalist describes the actual behavior of nature in its complexity. An experimentalist is close to application in the sense that he often conducts research in the perspective of applications. However, applying science at a technological level, by creating commercial products, is usually the role of the engineer. Engineering is not limited to science, but includes organizing and managing production units, and thinking of the product in commercial terms.

One specificity in French view of science comes from an education system, several hundred years old, that separates and opposes two institutions: universities and "ecoles." French universities are similar to those in Japan in terms of their educational goals—a high level of scientific knowledge that is kept up-to-date by the size and the diversity of the institution. University graduates are typically researchers and professors. However, the university often does not provide commercially-oriented engineering courses. Such courses are offered by ecole institutions, in which education is very specialised and technically oriented, with an emphasis on business skills.

This division of educational roles into distinct institutions is not strictly defined, but often overlapping. It is common to see universities integrating management courses in their programs, creating their own engineering schools, or conducting research programs sponsored by industry. On the other hand, ecoles attract many students who are focused on fundamental science. This is a result of a system of selection in which the main criteria is the prestige of the school. It is common for engineering students to attend university courses during or after the completion of their ecole studies.

This traditional competition between the two institutions drastically enhances the contrast in the French imagination between what is applied, and what is fundamental science. On one hand, some university scholars readily disregard any technical aspects in science for the sake of abstraction. On the other hand, some engineering graduates no longer consider themselves to be scientists, but consider to be generalists, with purpose to take up at executive positions. The middle ground of applied science, which is experimental but not industrially-oriented, is classically the weakest part of the system.

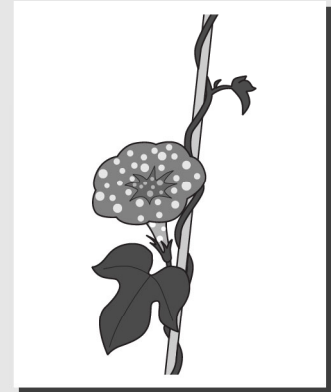
Caroline Houyez

Atago Bussan
Tokyo, Japan

化学量 (pH) をイメージングすると何がわかるか？

— 得られたこと, 得られるであろうこと —

What was obtained by imaging of pH? and What will be obtained?



アサガオは自然のリトマス試験紙?!

開催日：2000年12月6日
場所：ホリバグループ エクセレントホール (東京)

ご出席者

岩崎 裕先生	大阪大学産業科学研究所	野田 和彦先生	科学技術庁金属材料技術研究所
河野 吉久先生	(財)電力中央研究所	吉信 達夫先生	大阪大学産業科学研究所
北迫 勇一先生	東京医科歯科大学	野村 聡	(株)堀場製作所 分析システム統括部
中山 明先生	(財)地球環境産業技術研究機構	青海 隆	(株)堀場製作所 開発センター [司会]
二階堂 徹先生	東京医科歯科大学		

「新しい道具は新しい世界を切り拓く」。デンマークの生化学者ソーレンセン教授 (S.P.L. Sorensen) が1909年に水素イオン濃度の指標として $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ と定義して以来、pHは、電気化学はいうにおよばず、金属、生体すべての分野において最も基本的な化学量として幅広く使われています。そして1998年、ホリバはpHの二次元分布を計測し、イメージとして表示する光走査型化学顕微鏡 SCHEM™を開発しました。

「pH分布をイメージングすると何がわかるのだろうか?」、「どのような用途があるのだろうか?」、そして「将来はどのような方向に進むのだろうか?」。こんな疑問にお答えしたいと、pHイメージングセンサの研究開発に携わっておられるシーズ側の研究開発者と、これを使って新たな知見を探しておられるユーザ側の研究者の方々にお集まりいただき、研究成果や将来展望をお話し合いました。

"New tools open up a new world." Since Danish biochemist S. P. L. Sorensen defined the index of hydrogen-ion concentrates as $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ in 1909, pH has been used widely as the most fundamental chemical index not only in electrochemistry but also in metal science, life science, and all other fields. In 1998 Horiba had developed the SCHEM™ light-scanning chemical microscope to measure and display two-dimensional pH distribution as image mapping.

"What information do we get by imaging of pH?" "What applications do we have?" "What perspective will be in the future?" To answer these questions, researchers engaged in the R&D of a pH imaging sensor and researchers using the SCHEM™ have been invited to Horiba and discussed their recent findings and future perspectives.

司会 堀場製作所の青海でございます。お忙しいなかをホリバ主催の座談会にご出席いただきありがとうございます。本日は、「化学量 (pH) をイメージングすると何がわかるか?」という非常に大きなテーマですが、岩崎先生はじめ多岐にわたる分野の先生方によるご討議の中から、化学イメージングの潜在能力のようなものが探しだせることを願っております。最初に、pHイメージングセンサの生みの親のお一人である岩崎先生から、ハードについてご紹介をお願い致します。

岩崎 大阪大学の岩崎です。私の教室では、量子機能・分子機能を用いた新しいデバイスを目指した研究を行っています (<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/qmd/homej.html>)。その中の一つとして、化学イメージングセンサの研究を始めたのは今から約8年前。ホリバさんとはその頃からの付き合いです。当時から、私たちが装置開発と並行して、いろいろなアプリケーションを検討してきましたが、必ずしも十分にはフォローできていませんでした。ホリバさんが走査型化学顕微鏡 (SCHEM™) という名で製品を出され、ユーザがたくさん増え用途が広がっていくことは、私たちとしては非常にありがたいと感じております。

原理的な面は、本手法の育ての親とも言える、吉信先生から紹介をしていただきます。

吉信 大阪大学の吉信です。pH イメージングセンサの基本原理は、LAPS (Light Addressable Potentiometric Sensor) と呼ばれる新規なポテンシオメトリックセンサを応用したものです。図1のように、シリコン基板上に絶縁体膜を堆積し、この上にサンプルとなる電解質をのせ、シリコンの反対側から光をあてると、pH に比例した光電流が流れます。そして、光照射の位置を変えてやれば、pH の分布を画像化することができることになります。

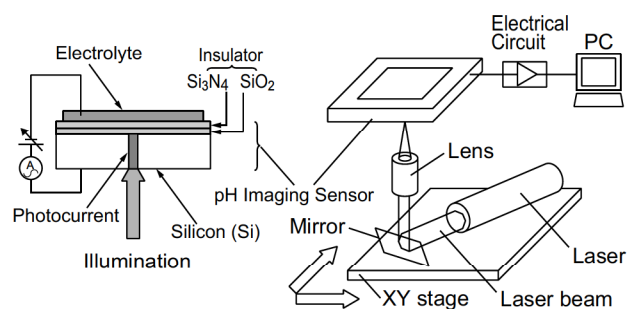


図1 pHイメージングセンサの動作原理

私は電気屋なので、どうして測れるかをもう少しだけ詳しく説明します。センサに外からマイナスのバイアスを加えると、電界の効果で半導体中の電子が移動して、電子が存在しない領域、すなわち空乏層が形成されます(n型半導体の場合。以下同様)。つまり静電容量を持ちます。そして、断続的に光を照射して生じる交流の光電流でこの静電容量を読み取るわけです。

我々はメーカーさんと異なり、研究目的に応じて測定装置を随時組み上げます。8年前にスタートしてから数え現在

のものは4号機ですが、装置化する上でいつも問題になるのが、測定速度、pHの測定精度、そして空間分解能です。これらの点は、装置メーカーさんが最も力を入れられているところで、粘り強い技術屋魂が必要です。

一方、今後、化学イメージングを発展させていくためには、ハードはもちろん、使い方の方でもいろいろと工夫が必要になります。この点は、ユーザ側の先生方のお話からヒントが得られるのではないかと期待しております。

司会 ありがとうございます。それでは、いよいよ本日の副題の「得られたこと, 得られるであろうこと」の前半、得られたことについて各先生方からご紹介をお願い致します。中山先生いかがですか。

中山 地球環境産業技術研究機構 (RITE) の中山です。RITEでは地球環境保全に関する産業技術、とりわけCO₂の固定化技術の研究開発を行っています (<http://www.rite.or.jp/>)。なかでも、私は、環境触媒研究室ということで、大きく分けて二つのテーマで研究をしています。

一つは、プラズマ反応を使ってメタンからメタノールを合成しようという研究です。従来の触媒の代りにプラズマを使えないだろうかという試みで、この研究を進める中でカーボンナノ粒子やフラーレンなどの合成とも関連が出てきました。もう一つは、環境にやさしい半導体材料として鉄シリサイド (β -FeSi₂)の研究です。ご存知のように、 β -FeSi₂は資源が豊富でリサイクルができる材料で、太陽電池、熱電材料や光エレクトロニクス素子として注目されています。そして、三つ目が光触媒と太陽エネルギー、とくに可視光を使って水素と酸素を製造しようという大きなテーマで、今回の座談会に直接関係しています。具体的には、触媒活性の評価手段の一つとして、SCHEM™の検出器のゲル膜上に形成した光薄膜触媒に硫酸鉄水溶液をたらし、光照射によりプロトンが生成する様子を観察してやろうというものです。

図2は白金を担持させた酸化チタンに、紫外線照射した場合と、非照射の場合のpHの時間変化を示したものです。一回の走査だけではわかり難いのですが、2回、3回と続けていくと、ダークとライト、照射/非照射の差が歴然としてきます。この差こそが、光触媒の活性で生成したプロトンだろうと解釈しております。

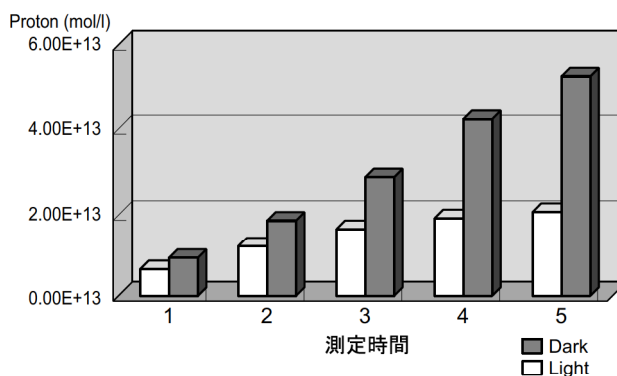


図2 酸化チタン触媒のプロトン発生に対する光照射の効果

我々は、この技術をコンビナトリアルケミストリーとのドッキングへとさらに発展させています。1枚の基板で場所ごとに組成のちがうサンプルを作り、評価しています。出てきた結果の一例が図3です。これはチタニアにコバルトのドーピング量を変えたサンプルを、420nm以上の可視光を

照射しています。赤い色が大きく変化してpHの高いところの光触媒活性が大きいものと思われます。定量的にはまだ十分ではないかもしれませんが、定性的にははっきりとわかってきました。

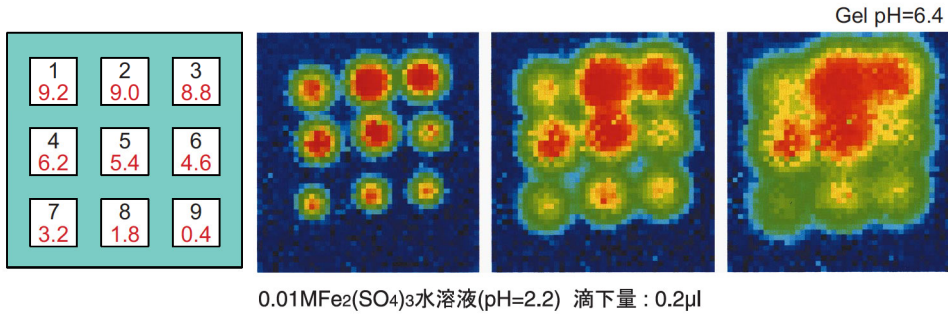


図3 各種のコバル添加酸化チタン薄膜の光照射によるpH分布の変化

司会 どうもありがとうございました。履歴の異なるサンプルを同時に観察してやろうという発想はおもしろいですね。次に、河野先生、よろしくお願いします。

河野 電力中央研究所の河野です。私どもでは酸性雨の植物におよぼす影響に関する研究をしています (<http://criepi.denken.or.jp/index.html>)。この研究は結構歴史が古く、世界的には1970年代の前半から、酸性雨が植物の成長や生態系に影響を与えているのではないかと議論されています。

植物が酸性雨にさらされると、植物から塩基が流出します。すなわち植物が酸を中和する役割を果たしている結果だと考えられます。私がこの研究を始めたころには、毎朝、葉っぱから液滴が落ちない程度にpH2の硫酸を霧吹きで少

量ふりかけてやりました。やがて表面が白っぽくなってきますが、この部分を電子顕微鏡、いわゆる分析電顕で覗いてみるとCaとSが認められました。まさしく中和反応が生じていたのです。それじゃ SCHEM™ を使えば、中和反応によって生じる pH の変化を直接観察できるのではないだろうか？これが、我々の研究開始の動機です。

実験は、葉っぱの表面に、pH1~2の硫酸をマイクロピペットで0.1μl くらいの微量を置いて測定しました。液滴は数分で自然乾燥しますから、あらかじめマーキングしておいた15ミリ角くらいの部分を切り取ってゲルの上に乗せてpHイメージを測定します。

測定結果の一例を図4に示します。真ん中にpHの低い領域が残っており、時間とともに消失しています。多分、一定の時間がたつと中和されてしまうのではないかと考え

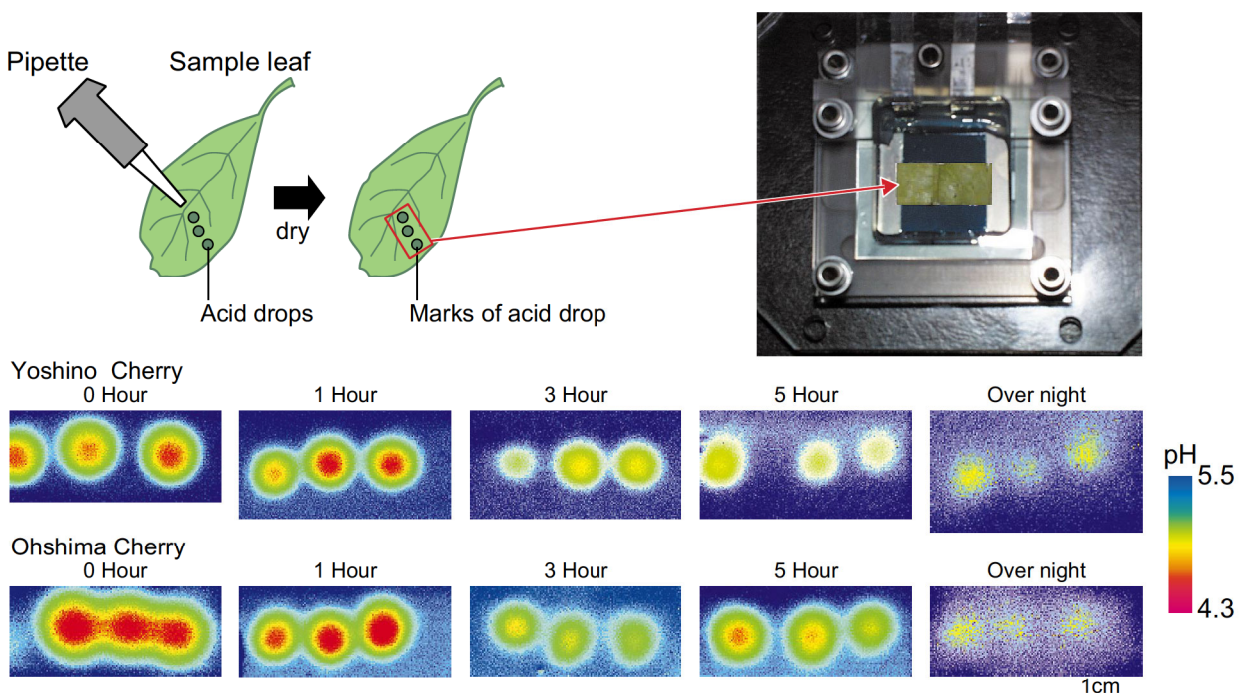


図4 さくらの葉っぱ表面のpH分布の変化

られます。この点が、自己修復ができない金属の腐食と異なる点で、興味深い結果です。また、酸性雨の影響は植物の種類によっても異なります。オオシマザクラはどちらかという硫酸や亜硫酸ガスに対して強い植物ですが、ソメイヨシノは影響が出やすい。この傾向は時間をかけて観察してみるとはっきりしますが、葉っぱの表面構造や物理化学性の差に起因しているようです。イメージ観察という主観的な手段が、豊富な情報をもたらしてくれる好例ではないかと思っています。

このような一連の実験を続けていく過程で海外の研究者から問い合わせが増えていきます。例えば、土壌が酸性化するとアルミが溶出してきます。アルミの濃度が高くなると植物の根が影響を受けますので、アルミに対して強い植物が必要となります。アルミに強い植物は自分の根の周辺のpHを上昇させてアルミを不溶化したり、有機酸を積極的に出してアルミと錯体を作り、無毒化するなどの適応戦略を持っています。そこで、植物の根がちょっと出た段階でSCHEM™にかけてやると、強いもの弱いもののスクリーニングができる可能性もあるのではないかと考えています。

司会 ありがとうございます。バイオの分野では大変おもしろい用途がありそうですね。

北迫先生、二階堂先生、医学の分野ではいかがでしょうか。

北迫 東京医科歯科大学の北迫です。私は、臨床に携わる歯医者として、「むし歯の構造と診断ならびに処置法について」というテーマ下で化学イメージングの検討を行っています。

最初に、歯の構造を簡単にご紹介します。歯は歯根膜と呼ばれます薄い膜を介して顎の骨に植わっており、これを歯茎がおおっております。歯の内部には神経が存在し、この神経を象牙質ならびにエナメル質を取り囲んでおります。エナメル質は主にハイドロキシアパタイトを主成分とする無機質で構成され、象牙質では65%の無機質に加えて18%の有機質および12%の水を含みます。また、この象牙質は細管構造を有し、むし歯が発生して細菌侵入が起こった際に、これら細管は内部神経への情報伝達路として重要な役割を担います。つまり、歯の神経というのは、外部からの敵の侵入を素早く察知し、その前縁にて新たに硬組織を形成し、自らの身を守ってゆく、全身的にもユニークな組織なのです。

さて、むし歯の発生に関しては、歯垢の中の微生物により各種の酸類が発生してむし歯ができるという説(化学細菌説)が1973年ミラーによって説明されました。一方、歯垢中のpHは1943年にステファンとミラーによって測られました。むし歯が少ない患者さんの歯垢のpHは5.2~6.7だったのに対し、多数のむし歯をもっている患者さん場合はpH 4.0~5.2でした。

我々は、できてしまったむし歯をどう治そうかと日々努力していますが、ステファンらの研究以後、むし歯の処置

法の立場に立ったpHの分析はあまりありませんでした。そんな中、SCHEM™に初めて出会ってから1年ちょっとの今年、健全部分とむし歯の領域の識別がSCHEM™で可能であることがわかり、分析化学会で報告しました。むし歯が酸によって産生されるということを考えれば当たり前のじゃないかと、皆様からお叱りを受けそうですが、我々にとっては、ものすごく興奮する出来事でした。

この研究の結果を簡単に説明します。まず健全の象牙質部分では、ゲルフィルム値で6.8~7.3という値が得られました。これに対し、急性のむし歯、夜眠れないぐらいの痛みをとまったものでは、ゲルフィルムの最小pH値5.4~5.8を示し、慢性のむし歯ではゲルフィルムの最小pH値6.3~6.6を示しました。このように、急性むし歯と慢性むし歯、治すべきむし歯とある程度残せるのではないかとむし歯を、SCHEM™を使うことによって識別することができるということが確認されました。

また、我々は検知液でむし歯を赤く染めて治療するのですが、慢性のむし歯の場合、自然着色がすごく強いのでうまく染まりません。そこで、むし歯の状態をpHイメージとしてとらえることを検討しました。

図5は急性むし歯の測定結果です。う蝕検知液でみごとにむし歯の部分が赤く染まりますが、SCHEM™でも健全の部分とむし歯の部分をくっきりと識別することができます。実際には酸の分布がいろいろあり、中には我々の予想には少し反して、中央あたりで低く、逆に健全部分への移行部で比較的高いpHが得られています。これは、先ほど河野先生からお話がありました中和反応というものが、歯の中でも起きているのではないかと考えています。

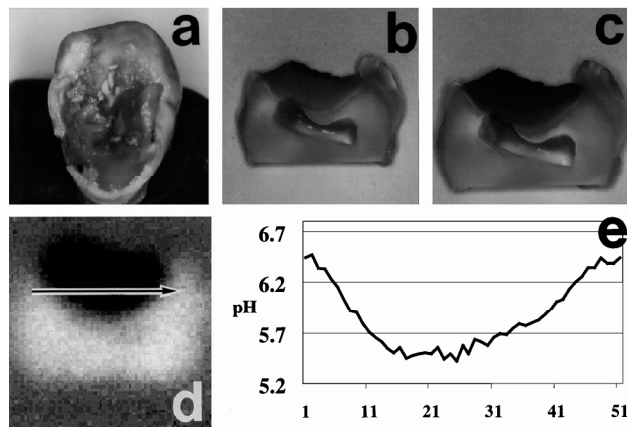


図5 急性むし歯のpH分布の変化

北迫勇一ほか

「半導体シリコンセンサを用いたpHイメージング顕微鏡によるヒト抜去う蝕象牙質の表面観察」

日本歯科保存学雑誌, Vol.44 No.1 (2001) より転載

二階堂 東京医科歯科大学の二階堂です。北迫先生と同じ教室におりますが、私の方からは「接着性修復材料の歯への接着性能の向上について」というテーマの下での成果の一部を紹介します。

むし歯に材料を詰めるとき、1回削ったあとに唾液で汚染されてしまった場合は、接着性にどのような影響をおよぼすのだろうか？ 従来、接着性の評価は、歯の表面を切り出してから、いわゆる引っ張り試験をやっていました。また、実際に唾液汚染されたときの評価には、表面の状態を電子顕微鏡で見たりしていました。今回、この部分で生じるpHの変化をイメージとしてとらえたら、また見方が変わってくるのではないかとSCHEM™で観察してみました。

現在、いろいろなタイプの接着剤が市販されており、それぞれ取り扱い方は異なりますが、多くは酸を含んだ材料で前処理します。ここに唾液がつくとpHが変わり、当然接着性も下がり影響を受けます。ところで、唾液は非常に

個人差が大きいので、今回の試験ではテイジンのサリベートという人工唾液を代用しました。

実験には抜歯した奥歯を使い、象牙質をかみ合わせ部分に平行にスライスして、ディスク状のサンプルを作ります。まず、もとの象牙質表面のpHを測定した後、プライマーやエッチャントなどで前処理をします。そこに唾液で汚染させ、さらに汚染の除去のための処理を行うといった手順です。このそれぞれの段階のpHをSCHEM™を用いて測りました。図6に測定結果を示します。健全な象牙質はだいたい中性です。これに対し、リン酸やプライマーでエッチングしてやるとpHが下がりますが、唾液で汚染すると今度は少し中性側にもどっていくという一連の変化を、視覚的にも明瞭に捉えることができました。

現在、SEMなどで形態学的にはいろいろとわかってきましたし、さらにpHイメージからどんな情報が得られるかは楽しみです。一方、さらに微細な部分を、より鮮明に見たいという点で今後に期待しています。

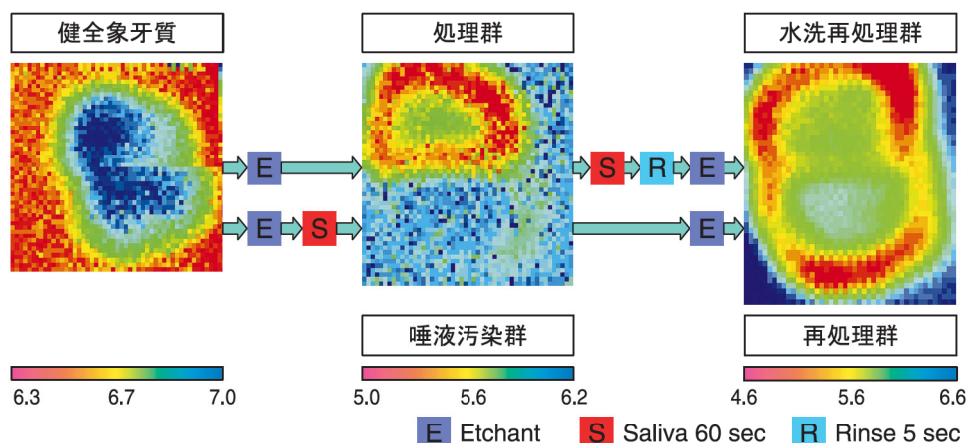


図6 リン酸エッチャント (Single Bond) による象牙質表面のpH分布の変化

司会 ありがとうございました。臨床と直接結びついた例として、異分野方々にも大変ご参考になるかと思えます。次に、ユーザ側の測定例の最後として、野田先生からご紹介をお願いします。

野田 金属材料技術研究所の野田です。当研究所では、ナショナルプロジェクトの一環として強度と寿命の側面から新たな鉄鋼材料の開発というテーマがあり、私自身は腐食の仕事を中心としております。

自動車用として広く使われている亜鉛めっき鋼板があります。この鋼板が、何かの拍子で傷ついた場合、どのようなメカニズムで防食作用がはたしているのだろうか？ という、動機からこの仕事に着手しました。

亜鉛めっき部／亜鉛・鉄境界部／鉄露出部からなる試料が、クロライドを含んだゲルによって腐食がどんどん進行していく様子をとらえたものです。鉄と亜鉛の部分のpHを連続的に測っていくと、鉄の方がだんだんアルカリ性が

ら中性化するのに対し、亜鉛は逆に酸性化していくのが確認できました。亜鉛がどんどん溶けてアノード側の鉄が防食されるのは、カソード反応でできたOH⁻と溶解した亜鉛イオンが移動してきて、鉄露出部上で水酸化化合物ができて、鉄表面を覆うからだということが説明できます。正直、こんなにクリアにとれると思っていませんでした。

最近、腐食や電気化学の分野では、「まずマッピングしてみよう！」がキーワードになっています。私は微量元素を添加した鋼材の大気腐食の研究を行っています。SEM(走査型電子顕微鏡)のように真空下で分析するような装置はあまり具合がよくない。かと言って、電気化学的な方法は基本的には溶液を扱うのでこれもよくない。そこでホリバさんの光走査型化学顕微鏡を使っています。

例えば、鋼材の表面に腐食性の液体をまいてやると、液滴のあるところの電位が下がり、どんどん腐食して、さびが出てきます。このマクロ電位分布をケルビン法で測ったり、原子間力顕微鏡 (AFM) で非常にミクロに測ったりしています。これらの手法でかなり腐食のメカニズムに迫

ることはできるのですが、さびの直下で同じ形状の腐食ができていのかどうかはよくわかりません。さびを剥がしてレーザー顕微鏡で表面の凹凸を見てやると、ニッケルを含むものは全面的な腐食が進んでいるのに対し、クロムを含むものでは局部的な腐食が起きています。一方、SCHEM™で測ってやると、ニッケルを含む鋼材では、pHの局所的な低下は認められないが、クロムを含むところは局所的にpHの低いところが出ています。このように、添加元素と防食効果を検討する上で非常に重要な知見が、この装置から得ることができた例です。

司会 ありがとうございます。これで、ユーザ側の先生方から一通りお話を伺ったのですが、最後に、ホリバのSCHEM™を開発した張本人、野村君。最近、マーケティングと称し精力的にお客様を訪問しているようですが、おもしろい話があればいくつか紹介願います。もちろん良い話ばかりではないでしょうが(笑)。

野村 堀場製作所の野村です。お客様のところに直接訪問しますと、思ってもみなかったおもしろいお話を伺えることが多々あります一つ目は化粧品会社さんからの毛髪測定の例です。図7a)はA, B, C 3種類の薬剤で処理し、洗髪後の毛髪のpHイメージです。毛髪を置いた部分にアルカリ領域形成されており、A, B, Cで明らかに違いが確認できます。ヘアカラーの安全性評価、あるいはヘアカラー開発に役立つことがわかりました。図7b)は紙あるいは布のサンプルです。衛生用のナプキンやワイパーですが、表面処理の違いによってやはりpHに差が出ています。

良くない話の方は一杯ありますが、より良いものを生み出すための叱咤激励とありがたく感謝しております(笑)。

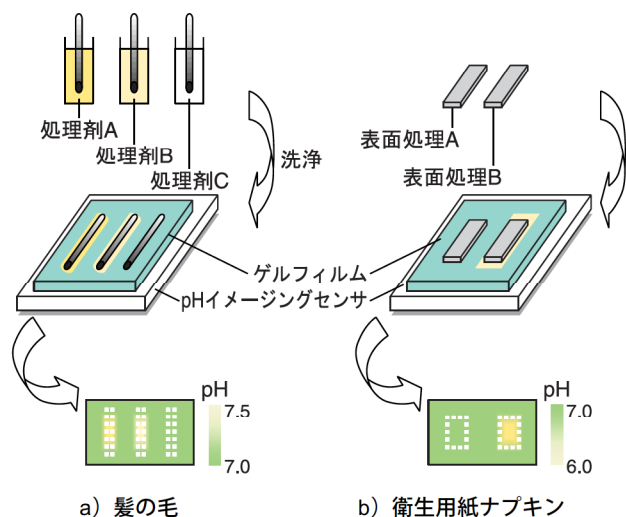


図7 洗髪後の毛髪と衛生用のナプキンのpHイメージ

司会 頑張って下さい！「得られたこと」を発展させ、次に「得られるであろうこと」に話題を移したいと思います。岩崎先生、化学イメージングの今後の方向性をどのようにお考えでしょうか？

岩崎 一つは、pH以外のものを測れないか？ 具体的には、酵素などを使って特定の分子を検出する方向や、プロトン以外のイオンを測る方向への展開です。もう一つは時間分解能を上げてやることです。この装置は、結局、イオンの拡散する様子を見ているのだから、速くすればするほど、トランジェントな現象を把握できることになります。例えば、まずpHイメージを粗くとしておいて興味ある領域を特定しておき、精度の高いpH計測を連続的にするのも一つの方法です。もともとのLAPSにかえて、時間変化を測るというアプローチも当然あると思います。そのためには、つねに同じ出力が得られるように外部から適当なバイアスをかけてやる、我々はコンスタント・カレント・モードと呼んでいますが、そういう方式もあるのではないかと考えています。吉信先生はこの4月まで海外で勉強してこられましたか、最近のトピックスを紹介してもらえませんか。

吉信 ドイツのチューリッヒ研究センターで、1年間、主に薄膜を使ったセンサの研究をしてきました。当初は、生理的情報を得る手段としてアメリカで開発されたLAPSですが、その後は、阪大やホリバさんなど日本国内の大学、企業での研究・開発が最も盛んなようです。最近の国際学会でのトピックスを図8にまとめましたが、なかでも、ドイツではFAPSなど新しい化学イメージセンサの研究を積極的に進めていることを実感しました。私が個人的に一番興味を持って見ているのはISFETのアレイ化です。マイクロエレクトロニクスをベースとするイオンセンサですが、パッシベーション法をクリアできれば、化学イメージセンサとして有望だと思っています。それから、STM(走査型トンネル顕微鏡)やAFM(原子間力顕微鏡)の流れを汲んだSECM(走査型電気化学顕微鏡)を用いたマイクロとかナノ領域のイオンの解析もあり得ると思います。

① pHイメージセンサ/化学イメージセンサ/SCHEM™

- LAPSという半導体センサをレーザー走査することで画像を得る。
- センサ表面に構造が無いため測定の実験自由度が大きい。
- 日本国内にいくつかの研究グループがある。
- 堀場製作所が1998年にSCHEM™として製品化した。
- 海外での研究はまだ少ないが、近年ドイツのいくつかのグループが動き出している。

② ISFET アレイ

- ISFETという半導体センサの配列を1枚のシリコン基板上に作製したもの。
- 配線の絶縁が技術的に困難であると言われてきたが、徐々に画素数の多いものが試作され始めている。
- 測定ポイントが固定されているため、SCHEM™のように解像度を変えたりすることは出来ないが、高速測定には向いている。

③ 微小電極アレイ

- 微小な電極を基板上に配列したもの。
- 化学センサではないのでpH測定はできないが、神経培養実験の電位測定などに使われている。

④ FAPS

- ごく最近になってドイツのグループが提案した。
- LAPSのようにレーザー光でpH値を読み出すかわりに、あらかじめセンサ内部に埋め込まれた信号線を使って各ポイントでのpH値を読み出す。
- 性能はいまのところ未知数。

⑤ CCD型化学イメージセンサ

- デジタルカメラに使われているCCDの技術と化学センサの技術を組み合わせたデバイス。

図8 化学イメージセンサ開発の最近のトピックス

司会 やはり、測定技術のハード面の研究は進んでいるようですが、アプリケーション面はいかがでしょう？

吉信 基本的にはバイオというか、生物とセンサを組み合わせようという話が多いようです。そこで問題になるのが空間分解能です。とりあえずはミクロンですが、イオンチャンネルとかに興味をもっている人が多いので、究極的には細胞一つ一つのレベルが云々されると思います。

岩崎 一方、実用という面からは、現状の装置を幅広く活用し改良していくことが、結局は新しい技術開発につながると思いますよ。

北迫 私が学会で発表したときには、「歯の表面の pH を測っているとはいえ、やはりゲルを通しての値だから“ゲル表面の pH”との表現が適切ではないか？」という指摘もありました。もっとも、これは pH 値の本質を十分に理解されていない方からの質問ですが。いずれにしても、歯科の世界で私たちの仕事は珍しく臨牀的にも有効な情報だという評価をいただき、フランスやアメリカから、インターネットを介して資料の請求が相次いでいます。

河野 私たちが初めて報告してから 1 年経ちますが、国内では今一つですが、ピッツコン(PITTCON®2000)で発表以来海外からの問い合わせが増えています。ただ、実際に使ってみた感想としては、絶対値の保証という点で疑問を感じます。例えば、pH2.0 の非常に小さい液滴を pH5.5 ~ 6.0 のゲルに落としたときに、本当にゲルを通して pH2.0 という値が正確に反映されているのか？という点に疑問を感じます。

野村 標準の問題は我々にとって大変重要な課題です。ただ、ここでもう一度考える必要があるのは pH の定義そのものです。ご存知のように、pH はあくまでも溶液に対する定義ですから、「表面の pH」という単位はあり得ず、お肌の pH なんかも考えてみればおかしな表現です。SCHEM™ で測った pH は、あくまで、ある標準に対して信号値がどれだけ高いか、低いかの相対値です。

最近、いろいろな分野でお使いいただいて非常に強く感じていることは、それぞれの用途に応じた最適の指標作りが重要で、メーカーの責任でもあり感じています。

中山 現在、燃料電池の電極触媒を中心とした研究をしています。ここで使う触媒の活性評価にもプロトンの発生状況を知ることは大変重要です。現在は指示薬を使って蛍光で評価する研究が行われていますが、SCHEM™ のようなもので直接観察できればおもしろいだろうと思っています。

野田 指示薬では定性的にならざるを得ないと思います。極端な話、三次元をガラス電極の精度で定量的に把握できるものができれば理想的です。私は、以前ホリバさんに「100 本ぐらいの細い電極をたばねてサンプルの直上の pH

を測ったものと、SCHEM™ とはどっちがうまくとれるんですか？」と問いかけたことがあります。もちろん、溶液の量的な問題が別に残るでしょうが。

吉信 そういう需要はたぶん潜在的に大きいと思います。我々のところでは電気分解で生じたプロトンの発生状況をイメージ化しています。現在はゲルを使っていますが、電気分解と測定周期をうまく同期させてやれば、溶液でも可能だと思っています。

司会 お話が詳細に入ってきましたが、予定時間をだいぶこえています。最後に、岩崎先生から、化学イメージングの今後の方向性についてコメントをお願いします。

岩崎 先ほどからの論議をお聞きし、化学イメージングの潜在的な需要は大変多いと再認識しました。また、吉信先生が紹介しましたように、化学量をイメージングする方法は、現在いろいろなものが開発途上にあります。と同時に、それぞれに一長一短があります。

しかし、一方で製品として市販されていることは、ユーザのすそ野を広げ、さらに新たな発展をする上では大変重要です。今のところ、光を走査したり照射したりゲルを使うということで、足の裏から搔くようなものかきさもありますが、センサが平板で、光も裏側から照射し影響しない点はかなりの利点だと思います。

世の中には、分解能は高いけれども狭いところしか見えないというのではなくて、むしろ、拡散がともなうようなある程度広い領域の化学的な分布を画像化するニーズは確実にあるものと思います。そういう意味で、今回の座談会のように、シーズ側の人とニーズ側の人があいつでも情報交換できる「化学イメージングネット」のようなものが大変役立つものと期待しています。

司会 はからずも岩崎先生から嬉しいご提案がありましたが、これを機会に皆様方とのご交流を深めさせていただきたいと願っております。本日はどうもありがとうございます。

ディスカッションを終えて

岩崎・吉信先生

私たちは装置開発とアプリケーションの両面から研究を行ってきましたが、SCHEM™が製品化されたことにより、私たちが考えもしなかったような様々な分野での利用が進むことを期待しています。

pH測定が空間分解能を持ったことにより、pHは「数値」から「画像」へと進化したわけですが、次の段階ではさらに時間分解能を持たせることにより「動画」が得られる装置の開発を目指しています。



岩崎 裕
Dr. Hiroshi IWASAKI
大阪大学
産業科学研究所 教授
工学博士



吉信 達夫
Dr. Tatsuo YOSHINOBU
大阪大学
産業科学研究所 講師
工学博士

河野先生



河野 吉久
Dr. Yoshihisa KOHNO
財団法人 電力中央研究所
応用生物部長
農学博士

酸に対する植物の反応を見るためには、微小なガラス電極を組織や細胞に挿入するなどのテクニックが必要でした。しかし、SCHEM™では経時変化の観察も可能であることや、固体表面でのpH変化を二次元で可視化できるという点で非常に興味のある結果が得られると考えています。

今回、異分野の研究者の方々と交流をもつことができましたが、SCHEM™はまだいろいろな分野に適用が可能ではないかと考えます。また、いろいろな分野に適用することによって、さらに新しい発想・装置が生まれてくるのではないかと期待しています。

中山先生



中山 明
Mr. Akira NAKAYAMA
財団法人 地球環境産業技術研究所
主任研究員

光触媒の活性評価に使える目処が付き、ありがたく思っております。燃料電池の電極触媒への応用などにもSCHEM™の可能性が広がっているように感じております。今回の座談会を通じ、異なる分野の研究者の方と交流をもつことができました。このような場を定期的にもっていただけることを堀場製作所をお願いします。

野田先生



野田 和彦
Dr. Kazuhiko NODA
文部科学省 金属材料技術研究所
工学博士

今回の座談会のような開発者、創作者と利用者の議論・討論は、利用者の一人として学ぶべきことが多く、装置の新しい利用や新しい装置の開発に関するアイデアの創造に有効であると思います。このような機会をご提供いただくという向上の姿勢に敬服致すとともに、感謝申し上げます。



二階堂先生

歯科領域でのユーザとして、触媒、バイオ、金属など様々な分野のお話を伺え、大変参考になりました。また、測定装置の研究開発の最先端を歩まれる先生方のお話を伺い、SCIEM™がより一層身近に感じられました。ご出席の先生方とは、今後とも情報交換をさせていただければと願う次第です。このような機会を与えていただき、感謝致します。

二階堂 徹

Dr. Toru NIKAIDO DDS, Ph.D.
東京医科歯科大学
大学院医歯学総合研究科 講師
歯学博士



北迫先生

今回の座談会は、SCHEM™分析における、ひとつの応用例として歯科研究の立場から参加させていただきました。SCHEM™の開発に携われた先生や、個々の分野にてSCHEM™をご活用されておられる先生方との交流を通じて、自分では気付かなかったSCHEM™分析の可能性にふれられて、大変勉強になりました。

北迫 勇一

Dr. Yuichi KITASAKO DDS, Ph.D.
東京医科歯科大学
大学院医歯学総合研究科
歯学博士

野村

シーズ志向で取り組んできた装置ですが、熱心なご討議を通して具体的なアプリケーションが見いだされるように感じました。1年後、2年後にはアプリケーションの輪が一層広がるように努力を続けたいと思います。



野村 聡

Dr. Satoshi NOMURA
株式会社堀場製作所
分析システム統括部
工学博士

青海(司会)

SCHEM™というキーワードのもとに、広い分野の先生方に集まっただき深く感謝しております。とくに、本装置へのご期待と要望をストレートにお聞きできたのは最高でした。これを機会に、シーズ側とニーズ側、両方の先生方のご交流に少しでもお役に立ちたいと願っております。



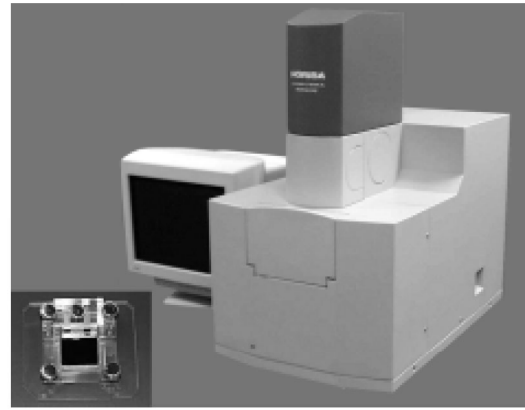
青海 隆

Dr. Takashi AOMI
株式会社堀場製作所
開発センター 副センター長
工学博士

光走査型化学顕微鏡 SCHEM™

ホリバはpHイメージングを用いた新しい固体表面分析法を提案します。磁気テープなどの電子材料の評価から、食品、微生物の各種研究まで、多彩な分野への応用が可能です。

(http://global.horiba.com/analy/schem_world/index.htm)



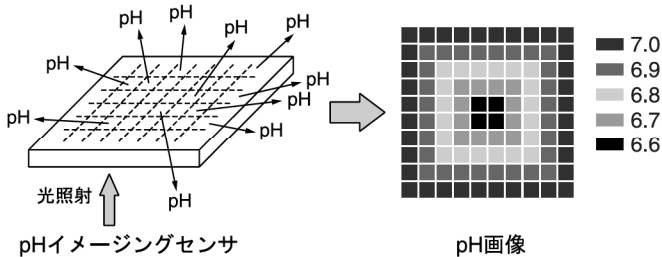
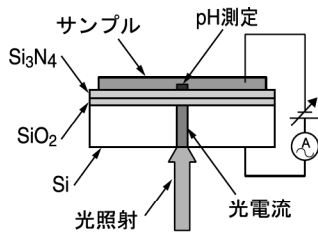
測定原理

光走査型化学顕微鏡はLAPS(Light Addressable Potentiometric Sensor)と呼ばれる新規なポテンシオメトリックセンサを応用したものです。

LAPSでは絶縁体(SiO₂/Si₃N₄)／半導体(Si)からなる構造のSi₃N₄面上にサンプルの電解質をのせてpH測定を行います。

シリコンと電解質間に電圧を印加した状態で、シリコン面に光を照射すると、シリコン内に生じる光電流の特性が、Si₃N₄面で接する電解質中のプロトンの量に依存して変動します。

光のスポットを小さく絞りシリコン面を走査することによって、電解質のpHの2次元分布を定量的に測定できることになります。



特長

- 半導体シリコンからなるpHイメージングセンサを用いて100ミクロンの分解能で複数点pH測定を行うことができます。
- 得られたpH値は、測定点の位置座標と対応されてpH画像として表示されます。
- 固体表面のpH分布による分析や、溶液、ゲル膜、充填層中のプロトン移動の可視化による解析が可能です。

主な仕様

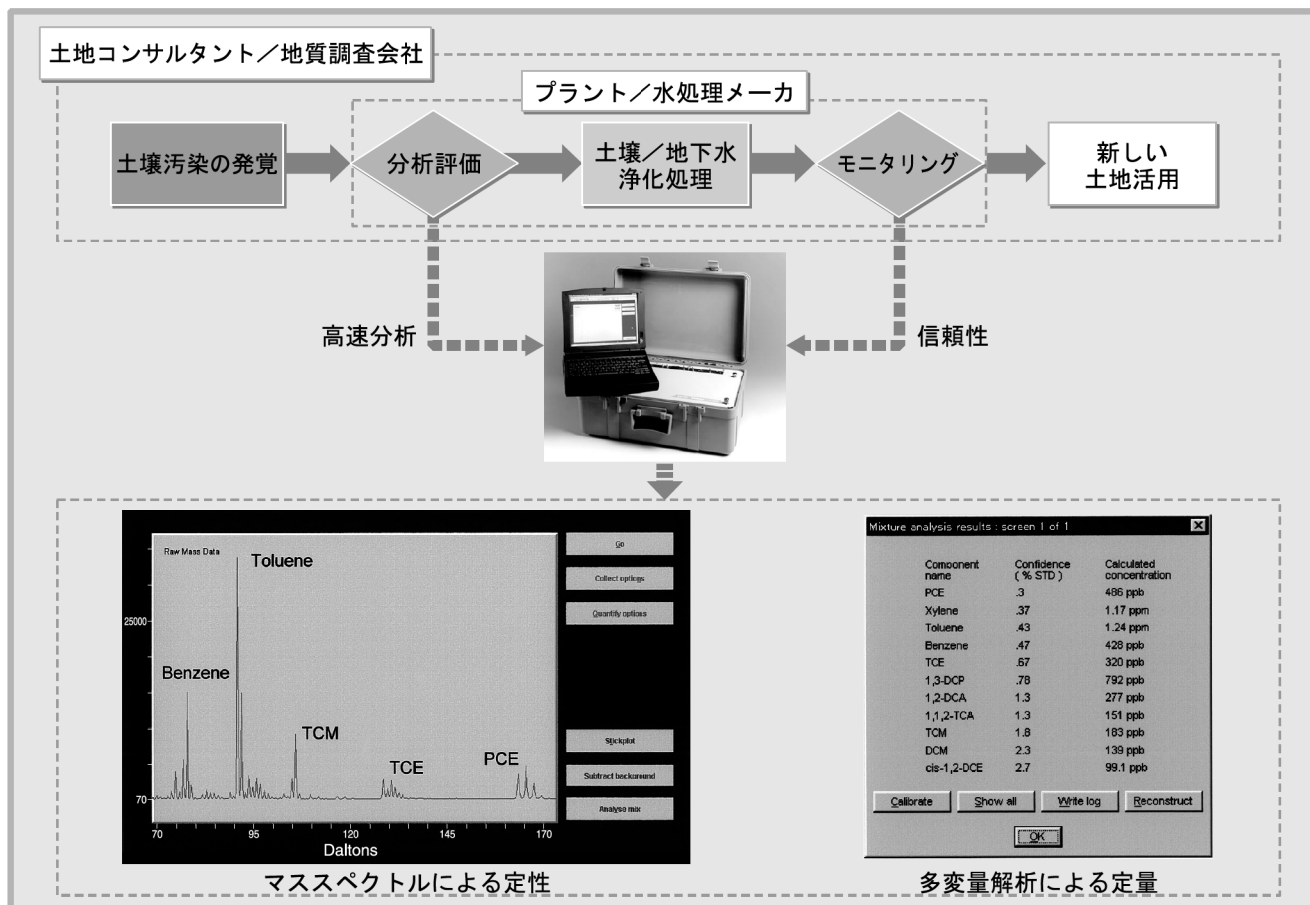
装置機能	pH分布の二次元マッピング (pH依存の電気信号の複数点測定)
測定対象	繊維状の物質・粒状の物質・シート状の物質など
サンプル形状	1cm ² 当たり 5g 以下の質量で 15mm×15mm 以内の大きさ
マッピング分解能	100μm (テストパターンを使った電気信号により評価)
走査速度	pH画像中の1画素あたり10ms (100μmピッチでの測定時)
最大画素数	512×512まで任意に設定可能
光学像観察	デジタルスティルカメラ
本体サイズ	460mm(W)×800mm(D)×800mm(H)
本体重量	約65kg

(基礎技術開発部 高松修司)

高速 VOCs 濃度計 MS-200 による土壌分析

The Soil Analysis using MS-200 Fast VOCs Analyzer

有田 佳彦



要旨

近年、トリクロロエチレンによる地下水汚染の発覚や有害物質の不法投棄問題を契機として、汚染された土壌や地下水から有害物質を除去し、その環境機能を回復させる取り組みが活発化している。質量分析計をベースとした高速 VOCs 濃度計 MS-200 は、土壌汚染の調査から浄化のプロセスにおいて、高速・高感度に揮発性有機化合物 (VOCs) の濃度を測定することができる。本稿では、土壌ガス調査における実測例と今後の展開について述べる。

Abstract

In recent years, after the revelation of trichloroethylene-contaminated groundwater and the unlawful dumping of toxic waste, analytical services, construction companies, and other related businesses are taking active steps toward cleaning polluted and contaminated air, soil, and water and the rehabilitation of weakened environmental functions. Horiba has developed the MS-200 fast VOCs (Volatile Organic Compounds) analyzer based on the time of flight mass spectrometry. With features of high speed, sensitivity, and portability, the MS-200 can measure concentrates of VOCs in a wide range of processes from pollution surveys to purification. In this paper, I will report some application data from, and discuss future assignments on, soil analysis and the MS-200.

1 はじめに

土壌は、大気や水とともに私達を取り巻く重要な環境要素の一つである。しかし、工業化の進展にともなう過去の汚染問題を概観するとき、それらは大気と水を通して表面化してきたことがわかる。一方、地下水を含む土壌環境については、1970年代以降、工場やその跡地から有害物質が検出されるなど、その汚染が顕在化してきたものの、社会的な認識が十分に得られるまでには至っていない。一部の先進諸国、とりわけ米国においては、これら土壌環境の重要性が早くから認識され、他国に先駆けて1980年にスーパーファンド法^{注1)}が制定された。以来、土壌・地下水汚染に対する包括的な取り組みが始まっている。日本においても、1991年に「土壌の汚染に係る環境基準」が、1997年に「地下水の水質汚濁に係る環境基準」が制定され、さらに同年の廃棄物処理法改正では、排出者責任が初めて盛り込まれるなど、土壌環境に対する認識は急速に高まりつつある。

これら制度の最終目的は汚染の未然防止であるが、現状は汚染された土壌や地下水を修復・改善することが急務となっている。ホリバが開発した質量分析計をベースとする高速 VOCs 濃度計 MS-200 は、土壌汚染の調査から浄化のプロセスにおいて、対象項目の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOCs) 11成分を高速・高感度に測定することができ、土壌・地下水汚染の改善に計測の断面から貢献することが期待されている。

なお、MS-200の測定原理や機器構成などハードウェアは本誌の前報 (Readout No.17, P.57-60 [1999]) を参照されたい。

注1) 米国連邦法として制定された。包括的環境対処・補償・責任法 (CERCLA) の通称。土壌汚染など有害物質放出責任のある者に対して、汚染の浄化と費用負担の義務を課したものの。この法律が「スーパーファンド法」と呼ばれるのは、汚染を浄化するための巨額な基金 (スーパーファンド 約85億ドル) が設けられているため。

2 測定対象と MS-200 の感度

「土壌の汚染に係る環境基準」において、VOCsとして対象項目に上げられている11成分の中でベンゼンを除く、10成分は塩素化合物であり、人体への蓄積性と発ガン性が疑われている物質群である。

また表1には、各成分に対する環境基準値とMS-200の最小検出感度を示した。ここで、環境基準値は、サンプル土壌20gと蒸留水200mlを混合した検液の濃度である。これを容量500mlのバイアル瓶に入れ、そのヘッドスペース部300mlに揮発するガス濃度を理論的に求めた。それらを比較すると、MS-200が環境基準とされる検液濃度の揮発ガスに対し、約10倍から1,000倍の感度を有していることがわかる。

Soil VOCs	MS-200 MDL[3σ] (ppb)	Vaporized gas in head space (ppb)	Environmental Standard (mg/L)
Dichloromethane DCM CH ₂ Cl ₂	45	600	0.02
Tetrachloromethane TCM CCl ₄	1	108	0.002
1,2-Dichloroethane 1,2-DCA C ₂ H ₄ Cl ₂	2	68	0.004
1,1-Dichloroethylene 1,1-DCE C ₂ H ₂ Cl ₂	30	1680	0.02
cis-1,2-Dichloroethylene -DCE cis-1,2 C ₂ H ₂ Cl ₂	60	1400	0.04
1,1,1-Trichloroethane MC C ₂ H ₃ Cl ₃	13	53000	1
1,1,2-Trichloroethane 1,1,2-TCA C ₂ H ₃ Cl ₃	5	54	0.006
Trichloroethylene TCE C ₂ HCl ₃	2	1260	0.03
Tetrachloroethylene PCE C ₂ Cl ₄	0.3	420	0.01
1,3-Dichloropropene 1,3-DCP C ₃ H ₄ Cl ₂	9	54	0.002
Benzene - C ₆ H ₆	4.5	530	0.01

表1 土壌の汚染に係わる VOCs の環境基準と MS-200 の感度

3 土壌・地下水汚染における計測ニーズと分析手法

土壌・地下水汚染の実態は、サイトごとに異なり、汚染状況の的確な把握と地質学的知見を十分に考慮した計画的な浄化が必要とされる。図1は汚染の診断から浄化までの一連のプロセスを示したものである。初期に行われる土壌ガス調査では、汚染の平面分布を把握するために、いくつかの分析手法が適用されている。それらを感度別に分類したものを表2に示す。サンプリング密度は、汚染分布を把握するために必要な測定地点間の距離を示しており、高感度な分析ほど測定点を減らすことができる。MS-200は、中～高感度法に相当しており、ポータブルタイプの分析計として光イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィー分析装置 (GC-PID) と同様現場に持ち込むことが可能である。

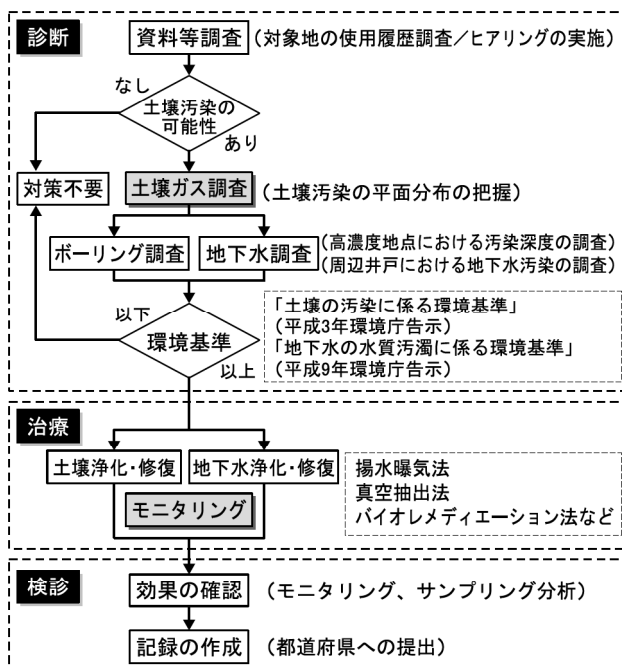


図1 土壌・地下水汚染における診断・浄化のプロセス

調査法	分析手法	検出限界	サンプリング密度
低感度法	検知管	1000ppb	5m
中感度法	GC-PID (MS-200)	50ppb (~ 10ppb)	20m
高感度法	活性炭素吸着 GC-MS	0.1ppb	50m

表2 土壌ガス調査における分析手法

4 MS-200 仕様

装置の主な仕様を表3に示す。MS-200はGCを持たない代わりに多変量解析法を用いた濃度演算ソフトウェアを搭載しており、混合サンプルに対してもそれらの定量結果を得ることができる。また、測定時間は成分数に関係なく約5秒である。

測定原理	メンブレンインレットー飛行時間型質量分析計
イオン化法	電子衝撃 (70eV)
質量範囲	1-500u
質量分解能	250 以上 (100u にて)
測定成分	最大 20 成分同時計測
表示	マススペクトル、濃度演算結果 および濃度トレンドグラフ
濃度演算	多変量解析を適用
周囲温度	0-40°C
周囲湿度	85% 以下
電源	AC100V (ACアダプタを使用) DC12V内臓バッテリー(約2.5時間の測定が可能)
外形寸法	550×370×240mm
質量	約20kg (バッテリーを含む)

表3 MS-200の主な仕様

5 実測例

5.1 MS-200とGC-PIDによる土壌サンプル測定

実際の土壌5種類のサンプルについて、MS-200とGC-PIDを用いて分析を行った。前述の方法で土壌の検液を調整し、そのヘッドスペースガスを測定した結果を表4に示す。

Sample	cis-1,2-DCE(mg/L)	TCE(mg/L)	PCE(mg/L)
No.1	0.012	0.035	0.015
	0.010	0.081	0.020
No.2	0.037	0.194	0.020
	0.027	0.190	0.051
No.3	0.001	0.001	0.001
	0.049	0.083	0.060
No.4	0.006	0.006	0.006
	0.002	0.014	0.001>
No.5	0.010	0.004	0.002
	0.047	0.031	0.001>

表4 実土壌サンプルに対するMS-200(上段)とGC-PID(下段)の測定結果比較

測定項目はcis-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)、テトラクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)の計3成分であり、各サンプルに対し上段にMS-200の測定結果を下段にGC-PIDを示した。両分析計はサンプルNo.3を除き、ほぼ良好な相関を得た。サンプルNo.3については、GC-PIDの結果がMS-200より数倍高い値を示したが、MS-200のマススペクトルによる解析から、GC-PIDが他成分による干渉影響を受けていることがわかった。サンプルNo.3とTCE/PCE標準サンプルの測定スペクトルを図2に示す。このようにMS-200は、多変量解析による定量演算に加えて、マススペクトルによる定性分析も可能である。MS-200とGC-PIDの仕様比較を表5にまとめておく。

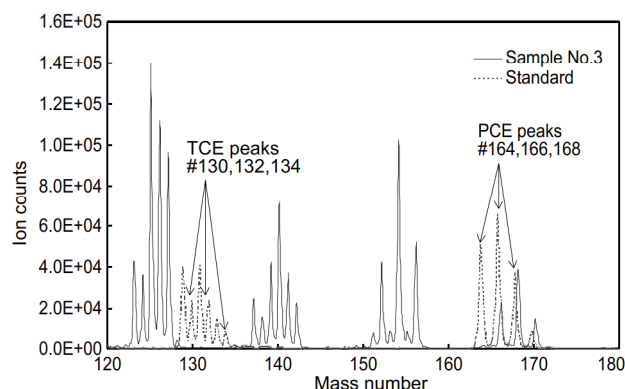


図2 TCE/PCE標準サンプルの測定結果

		MS-200	GC-PID
高速性	暖機時間	30分	約90分
	測定時間	5分/検体	20-30分/検体
感度	ベンゼン	4.5ppb (3σ)	9ppb (3σ)
	テトラクロロエチレン	0.3ppb (3σ)	3ppb (3σ)

表5 MS-200とGC-PIDの仕様比較

5.2 MS-200 と GC-FID による排水サンプル測定

工場や事業所から排出される有害物質の濃度をモニタリングすることは、土壌・地下水汚染を防止する観点から非常に重要である。実際に採取した工場排水に対し、サンプル中に含まれるベンゼン濃度を MS-200 とラボ用 GC-FID を用いて測定した。MS-200 の測定結果を x-軸、GC-FID を y-軸とした散布図を図 3 に示す。結果から、両分析計は非常に良好な相関を示した。また、1 検体あたりの分析時間について、GC-FID は前処理として有機溶媒によるベンゼン抽出に約 30 分、GC 分析に約 40 分を要したが、MS-200 は排水サンプルのヘッドスペースガス測定により約 5 分で分析を完了した。

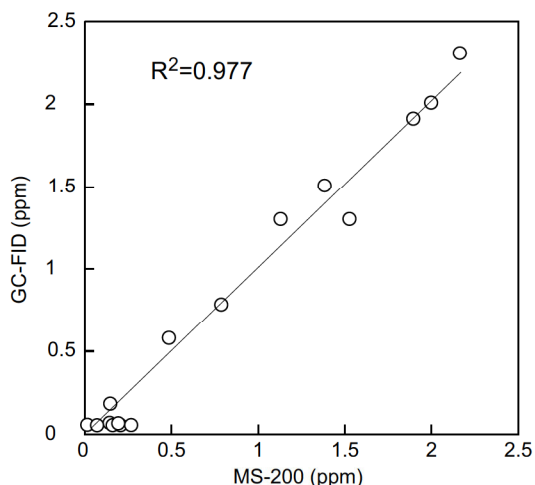


図 3 工場排水中ベンゼン濃度の MS-200 と GC-FID の相関

6 新たな展開

図 4 は、シックハウス物質^{注2)}として室内環境における規制が検討されているトルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンの濃度変化を 5 分間隔でモニタリングしたものである。室内換気扇の稼動直後から、測定物質の濃度が漸減していく様子を観測することができた。このように MS-200 は、プログラム運転により、濃度の経時変化をほぼ連続的に捉えることができる。これは土壌・地下水汚染の浄化プロセスにおけるモニタリング装置としての可能性をも示唆するものである。

参考として、シックハウス物質にかかわる VOCs と MS-200 の最小検出感度について表 6 にまとめておく。

注²⁾ シックハウス物質

シックハウス症候群を引き起こす恐れのある化学物質。本稿では特に VOCs に着目した。

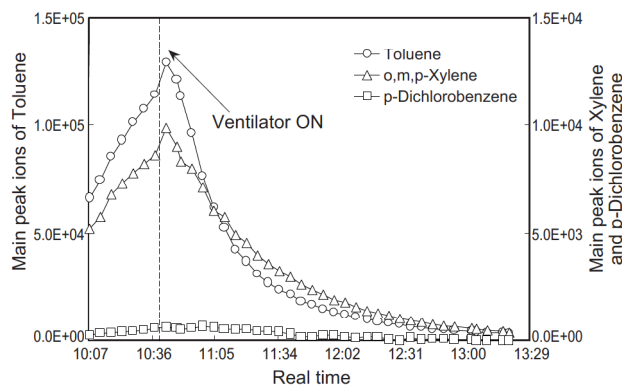


図 4 室内のトルエン、キシレン、パラジクロロベンゼン濃度の連続測定結果

Sick-house VOCs		MS-200 MDL[3σ](ppb)	Tentative standard(ppb)
Toluene	C ₇ H ₈	1	70
o,m,p-Xylene	C ₈ H ₁₀	2	200
p-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	1	40
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	3	—

表 6 シックハウス物質にかかわる VOCs の暫定指針値と MS-200 の最小検出感度

7 おわりに

MS-200 による土壌ガス分析の実測例を、GC による検証データを示しながら説明した。MS-200 は分析の高速性に最大の特徴を示しながら、高感度を実現している。しかし、土壌・地下水汚染の実態は、サイトごとに大きく異なり、燃料油や機械油に由来する夾雑成分が高濃度に含まれることもまれではない。今後は、様々なサイトにおいて調査を重ね、それら干渉物質による影響を評価し、定量性向上のための条件最適化に取り組んでいきたいと考えている。また、高感度法として MS-200 適用の可能性を検討するため、低濃度サンプルに対する検証を GC-MS により行う予定である。

最後に、土壌サンプルの測定結果についてデータのご提供を快諾して頂いた、国際航業株式会社殿と株式会社エル・シー・エー殿に感謝致します。

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局編
「土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針運用基準」
- 2) 社団法人 日本水環境学会関西支部編
「地下水・土壌汚染の現状と対策」
- 3) 平野恭司, 米田有利
「ポータブル質量分析計 MS-200」
Readout No.17, P.57-60 (1999)



有田 佳彦

Yoshihiko ARITA

環境・プロセス開発部

Coffee break 3

An English View of Science and Technology

The terms "science" and "technology" are to a large extent identical. "Science" comes from the Latin *Scientia*, that from *Scire* - "to know." Science traditionally includes an array of disciplines which aspire to rational, objective thought. What is, and what is not science has been a long-running debate between the "hard" sciences of physics, chemistry, and biology, and pseudo-scientific disciplines such as psychology and philosophy. This debate is fuelled by a critique of the levels of scientific methodology, but a better defining feature of a science is whether it has technology. Technology is the result of the applied sciences and is derived from the Greek *Tekhnologia*.

Nowadays technology has become almost synonymous with science. However, in England subtle distinctions remain and a discernible hierarchy continues to persist. The use of the term science implies a creative skill which is of comparable status to the arts. However because English society is dominated by the arts, science is often differentiated from an art because it involves technical skills and technology. This is an erroneous distinction given the subjectivity of technical skill, but it indicates the conceptual closeness of modern science and technology.

In most western countries, technology is not only synonymous with science but also with engineering. In England the theoretical tends to enjoy a superior social status to the practical. This prejudice places the scientist above the engineer. The original medieval Latin *Engeniare* means "engine." An English dictionary definition of an engineer is of a person who makes or maintains machines. In England we have heating engineers and telephone engineers who would be termed technicians in most other countries. This confusion between the technician who merely maintains a machine, and is often not university educated, and the highly educated engineer remains, and diminishes the status of the professional engineer. This confusion extends to whether someone is called an engineer or a scientist. Accordingly, it is common in England for a person who has a doctorate in engineering to be referred to as a scientist in the press because of the superior status this title affords.

Ultimately the distinction between science and technology in England is one grounded upon academic and cultural snobbery.

James Griffiths

Kore Technology,
Cambridge, UK

自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200

—第5次水質総量規制実施に向けて—

TPNA-200 Total Nitrogen/Phosphorous Analyzer:
toward the Enforcement of the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction

北野 康史, 山内 進*

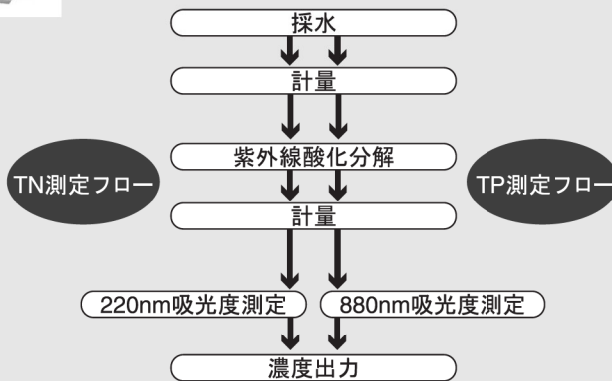
*株式会社コス



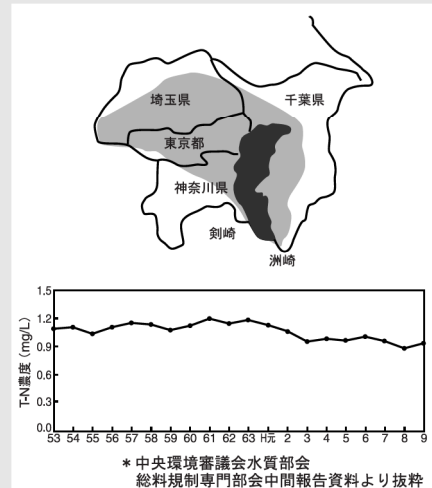
紫外線酸化分解法

低温・常温分解

消費電力の削減
試薬の少量化
部品の長寿命化



東京湾の全窒素濃度の推移 (表層の年平均値*)



要旨

従来、日本では、湖沼や海域での富栄養化の防止を目的として、排水中の化学的酸素要求量(COD)について総量規制が行われてきた。しかしながら、赤潮や青潮が頻発するなど、水質は依然良くなっていない。このため、2001年度より実施が予定されている第5次水質総量規制では、富栄養化の原因である窒素およびりんも規制対象として追加されることとなり、広く一般に使用できる、使い易くコストの低い全窒素・全りん測定装置が必要とされている。ホリバでは、このようなニーズに対応するために、全窒素・全りんを同時に測定する自動全窒素・全りん測定装置TPNA-200を開発し、販売を行っている。本稿では、第5次水質総量規制の概要、TPNA-200の特長、実測結果を紹介する。

Abstract

Conventionally, the total volume of drainage has been regulated, having used COD as the index in order to prevent eutrophication in the lake and sea areas in Japan. Our water quality has not improved yet, however, as seen in frequently occurring red tides and water blooms. In the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction scheduled to take effect in the spring of 2001, nitrogen and phosphorous, two causes of eutrophication, are going to be added newly to the list of restricted items, and the need is quickly growing for an easy-to-use low-cost total nitrogen/phosphorous analyzer. To meet these needs, Horiba has already developed the TPNA-200 that can simultaneously measure total nitrogen/phosphorous concentrates. This paper will introduce the outline of the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction and the features and measurement results of the TPNA-200 analyzer.

1 第5次総量規制について

日本では湖沼や海域での富栄養化を抑制するために、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海などの閉鎖性海域において、昭和54年以来4次にわたり事業所排水中の化学的酸素要求量(COD)を対象とした総量規制が実施されてきた。しかし、赤潮や青潮といった富栄養化にともなう問題を完全に解決するには至らなかった。このような状況をふまえ、平成11年度末、中央環境審議会水質部会において第5次水質総量規制のあり方について審議が行われた。その結果、従来のCODに加え、平成12年2月に新たに窒素・りんを総量規制の対象項目とすることが適当との答申¹⁾がなされた。これを受け平成12年10月には、同部会総量規制基準等専門委員会より総量規制基準や汚濁負荷量の測定方法が提示された²⁾。表1をみればわかるように、事業所の排水量により計測方法が区分されており、とくに排水量が400m³/日以上の上の事業所において、自動全窒素・全りん測定装置が必要とされる。

排水量の区分 (m ³ /日)	水質の計測方法	排水の期間 (測定の期間)
400以上	別記1 (1) または (2)	毎日 (毎日計測)
200以上～400未満	別記1 (1)～(3)の いずれかの方法	7日 (1回以上/7日)
100以上～200未満		14日 (1回以上/14日)
50以上～100未満		30日 (1回以上/30日)

別記 (汚染状態の計測方法)

- (1) 自動計測器により計測する方法
- (2) コンポジットサンプラーにより採水し、指定計測法³⁾で計測する方法
- (3) 指定計測法により計測する方法<(2)の方法を除く>

注) 指定計測法： 窒素含有量およびりん含有量の排水基準に係わる検定方法

窒素含有量	りん含有量
<ul style="list-style-type: none"> ●総和法 (JIS K0102 45.1) ●紫外線吸光度法 (JIS K0102 45.2) 	<ul style="list-style-type: none"> ●ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (JIS K0102 46.3.1) ●硝酸・過塩素酸分解法 (JIS K0102 46.3.2) ●硝酸・硫酸分解法 (JIS K0102 46.3.3)

表1 特定排出水の窒素及びりんに関する汚染状態の計測方法²⁾

自動全窒素・全りん測定装置は、すでに自治体や民間企業で導入され始めているが、第5次総量規制が実施される平成13年からは、さらに加速するものと思われる。ホリバでは、紫外線酸化分解法を使った全窒素・全りんの2成分を同時測定する、自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200 (図1)を開発し、平成9年より販売を行っている。



図1 自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200

2 TPNA-200の測定原理と特長

現在、各種の測定原理の全窒素・全りん自動計測装置が市販されているが(表2)、ホリバのTPNA-200は、光酸化分解法を採用している。この装置は、サンプル中の全窒素・全りんを測定可能な形態に分解する前処理部と、濃度を定量する測定部とから構成されている。図2にTPNA-200の測定フローを示す。

全窒素自動計測器 測定原理	
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解 -UV法 (120°C)	通称: オートクレーブ法
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA -UV法 (160°C)	通称: フローインジェクション法
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム (UV酸化分解) -UV法	通称: 光酸化分解法
接触熱分解・化学発光法	通称: ケミルミ法
全りん自動計測器 測定原理	
ペルオキシ二硫酸カリウム分解 -モリブデン青 (アスコルビン酸) 吸光度法 (120°C)	通称: オートクレーブ法
ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA -モリブデン青 (アスコルビン酸) 吸光度法 (160°C)	通称: フローインジェクション法
ペルオキシ二硫酸カリウム (UV酸化分解) -モリブデン青 (アスコルビン酸) 吸光度法 (95°C)	通称: 光酸化分解法

表2 全窒素・全りん測定装置の測定原理³⁾

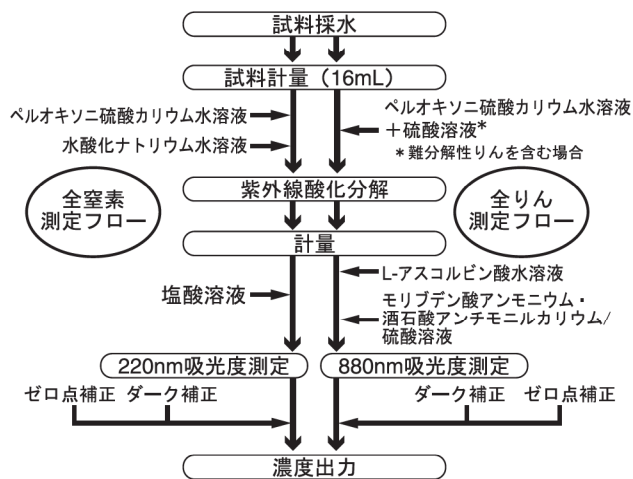


図2 TPNA-200の測定フロー

本法はオートクレーブ法やフローインジェクション法に比べて様々な点で優れており、次のような特長がある。

(1) 部品の超寿命化と高いメンテナンス性

紫外線で分解することにより、低温(100℃以下)・常圧での前処理が可能である。このため、高温(120℃)・高圧での前処理が必要なオートクレーブ法や、配管中で高温分解するフローインジェクション方式に比べ、部品の消耗が少なく、メンテナンス性に優れている。

(2) 試薬消費量の低減

紫外線を用いて効率よく分解し、またサンプルの少量化を図ったため、オートクレーブ法に比べて試薬の消費量は大変少なくなった。表3に示すように、オートクレーブ法を用いた当社の旧製品である全窒素計(TONA-100)や全りん計(TOPA-100)と比較するとTPNA-200の試薬の消費量は約1/3に削減されている。このように試薬消費量が少なくすむことは、排水監視を効率よく行うためには大変有利で、ランニングコストの削減にも大きく貢献する。

		オートクレーブ法 TONA-100+TOPA-100 (旧製品単成分計)	紫外線酸化分解法 TPNA-200 (2成分計)
試薬名	1本容量		
ペルオキシニ硫酸カリウム	100g入	128本	25本
水酸化ナトリウム	500g入	17本	5本
塩酸	500mL	13本	10本
L-アスコルビン酸	500g入	2本	1本
モリブデン酸アンモニウム	500g入	2本	1本
酒石酸アンチモニルカリウム	25g入	1本	1本
硫酸	500mL	14本	7本

全窒素・全りん計1年間試薬消費量(参考)
試薬の消費量は装置の稼動条件により異なる。

表3 試薬消費量
(オートクレーブ法と紫外線酸化分解法)

(3) 消費電力の削減

低温・常圧で前処理を行うため消費電力は800VAと少なく、ランニングコストを削減し、環境保護にも役立っている。

このように、TPNA-200は紫外線酸化分解法を用いたことによる長所だけではなく、全窒素と全りんの測定フローの一部を共通化したことにより、装置が小型化し測定時間も2成分で1時間と大幅に短縮された。

この他にも、自動ゼロ点補正や自動校正などの長期間信頼性の高いデータを確保するための機能、さらには、異常内容を察知しプリントアウトしたり外部の制御機器へ出力する自己診断機能など、インテリジェントな環境モニターとして多彩な機能を搭載している。表4にTPNA-200の主な仕様を示す。

TPNA-200		
測定原理	窒素	アルカリ性・ペルオキシニ硫酸カリウム・紫外線酸化分解・紫外線吸光度法
	りん	ペルオキシニ硫酸カリウム・紫外線酸化分解・モリブデン青吸光度法
測定時間	1時間	
測定レンジ	窒素	0~2mg/L(標準) 0~5/10/20/50mg/L(1段希釈仕様) 0~100/200/500/1000mg/L(2段希釈仕様)
	りん	0~0.5mg/L(標準) 0~1/2/5/10mg/L(1段希釈仕様) 0~20/50/100/250mg/L(2段希釈仕様)
測定レンジ数	1レンジ	
測定ポイント	1点, 2点(オプション)	
外形寸法	600(W)×590(D)×1600(H)mm	
質量	約150kg	
電源	AC100V±10V 800VA	

表4 TPNA-200の主な仕様

3 実測評価試験

3.1 一般排水試験

TPNA-200を一般排水監視に用いたときの実測データが図3と図4である。全窒素および全りんとも、長期間にわたり安定に測定できていることがわかる。同時に全窒素は、紫外線吸光度法に基づいた手分析(JIS K 0102 45.2に準拠)で全りんは、ペルオキシニ硫酸カリウム分解法(JIS K 0102 46.3)に基づいた手分析を行い、両者の相関性を確認した。表5と表6が示すように、全窒素・全りんともTPNA-200の測定値は、手分析値とよく一致している。これらの結果から、TPNA-200が長期間にわたり安定し、しかも手分析法と相関性の高い測定装置であることを確認した。

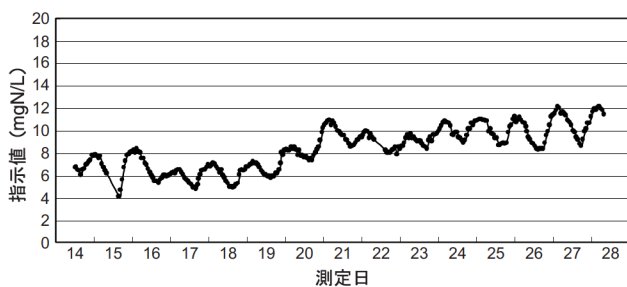


図3 一般排水中全窒素の測定結果

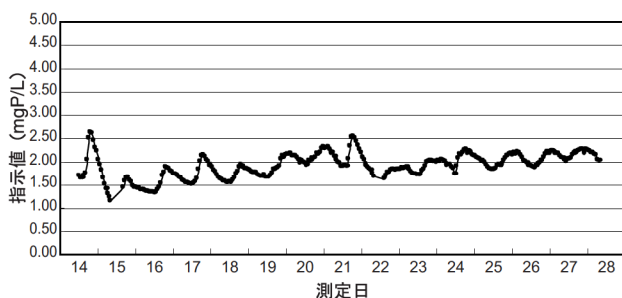


図4 一般排水中全リンの測定結果

測定日時	手分析値	TPNA-200 測定値
2/14 午後3時	6.50	6.4
2/15 午後4時	4.54	4.1
2/16 午後3時	5.92	5.5
2/17 午後3時	5.18	4.9
2/18 午後3時	5.32	4.9
2/21 午後3時	9.85	9.1
2/22 午後3時	8.67	8.2
2/23 午後3時	9.21	8.6
2/24 午後3時	9.48	9.1
2/25 午後3時	9.18	8.7

*手分析値は紫外線吸光度法によるもの

表5 一般排水中の全窒素のTPNA-200および手分析法による測定結果

測定日時	手分析値	TPNA-200 測定値
2/14 午後3時	1.81	1.70
2/15 午後4時	1.40	1.44
2/16 午後3時	1.43	1.44
2/17 午後3時	1.66	1.64
2/18 午後3時	1.67	1.65
2/21 午後3時	1.89	1.92
2/22 午後3時	1.66	1.63
2/23 午後3時	1.77	1.81
2/24 午後3時	2.13	2.17
2/25 午後3時	1.78	1.93

*手分析値はペルオキシ二硫酸カリウム分解法によるもの

表6 一般排水中の全リンのTPNA-200および手分析法による測定結果

3.2 海水試験

サンプル中に海水が混入すると海水中の臭化物イオンの影響により、全窒素の測定値が誤差を生じる場合がある。ホリバの自動全窒素測定装置は、海水を含むサンプルであっても正確に測定できるように、海水補正機能をオプションとして用意している。この機能は、サンプルの導電率を測定することにより海水濃度を算出し、この値を使って全窒素の測定値を補正する機能である。表7は、海域採取した環境水を、海水補正機能を付加した自動全窒素測定装置TONA-200と、臭化物イオンの影響を受けない手分析法である銅・カドミウムカラム還元法(JIS K 0102 45.4)を用いて測定した結果である。両者はよく一致しており、海水補正機能付自動全窒素測定装置により、海水サンプルも精度よい測定が可能であることがわかる。なお、この補正方法はホリバの独自の方法として、特許3093633に登録されている。

測定サンプル	手分析値*	TONA-200 測定値
A	0.82	0.87
B	0.41	0.46

*手分析値は銅・カドミウムカラム還元法によるもの

表7 海水サンプル中の全窒素・全リンの海水補正機能付TONA-200および手分析法による測定結果

4 おわりに

本稿では、第5総量規制の動向と自動全窒素・全リン測定装置TPNA-200を紹介した。ホリバはTPNA-200を中心に、総量規制に対応するために必要な負荷量演算器や自動COD計測器脱窒素処理プロセス用として試薬を使わない化学発光法を用いた高速全窒素計TONA-800など各種の水質測定機器類をラインナップしている。TPNA-200は、高いメンテナンス性と信頼性が評価され、社団法人日本水環境学会の平成10年度技術賞をいただいたが、今後は大気計測機器と合わせて、ホリバの計測技術が地球環境保全のために一層お役に立つことを願っている。

参考文献

- 1) 中央環境審議会第24回水質部会総量規制専門委員会報告
「第5次水質総量規制の在り方について」(2000.2)
- 2) 中央環境審議会水質部総量規制基準等専門委員会報告
「水質に係る化学的酸素要求量の総量規制基準の設定
方法の改訂並びに窒素及びりんの総量規制基準の設定
方法及び汚濁負荷量の測定方法等の設定について」
(2000.10)
- 3) 「平成10年度水質自動モニタ維持管理マニュアル作成
調査報告書」
社団法人 日本環境技術協会 (1999.3)
- 4) 福島良助, 平田秀一
「紫外線酸化分解法を用いた全窒素, 全りん測定装置」
Readout No.10, P.33-40 (1995.3)



北野 康史

Yasushi KITANO

分析システム企画開発部



山内 進

Susumu YAMAUCHI

株式会社コス

Coffee break 4

A Japanese View of Science and Technology

The Japanese have put trust in science and technology for many years. In the last days of the Tokugawa shogunate, we studied them ardently and applied them to practical uses. The Meiji government sent many students to Western countries to learn various branches of science and technology. The Meiji government also invited many men of distinguished talent from Western countries to encourage the advancement of science and technology. When Dr. Hideki Yukawa was the first Japanese person to be awarded the Nobel prize in physics, we were greatly encouraged at the news. Many citizens formed a deep attachment to science and technology. With the aggravation of our environment, accidents at nuclear reactors, and occurrences of quality problems at private industries, however, we have become aware of the fact that science and technology have a dark side too.

Ladies and gentlemen, think of it like this. Neither science nor technology can speak out. They will not assert themselves nor justify themselves. We human beings have used them as we want. Recently science and technology have not been received favorably, but this is because we human beings have made mistakes in dealing with them. If we neglect our duties, science and technology will strike back without fail. It is said that a good design engineer is a good communicator with science and technology. I agree, too.

Let's leave the detailed definitions of science and technology to critics and government officials. I think like this: If we human beings can converse with nature (by which I mean science and technology) to our satisfaction and such conversation reaches the level of art, we will be able to harvest a lot of fruits from nature. It is not through our words that we can understand nature. It is through our efforts to pursue the truth that we can understand nature. In this sense, there is no boundary in nature. If we understand nature (that is, science and technology) with an appreciation of different cultures and ideologies of different nations and ethnic groups, I believe we could bear a true alliance of technologies.

Masahiko Ishida

Horiba, Ltd.

Kyoto, Japan

作業環境用 CO ガスモニタ FE-215

製鉄工場や駐車場などで働く人たちの安全と健康のために、COガス濃度の連続監視が欠かせません。半導体ガスセンサを用いたFE-215は、ホリバの長年にわたり蓄積されたガス分析に関するノウハウを結集して、長寿命・メンテナンス性・安定性にすぐれた作業環境用のCOガスモニタです。

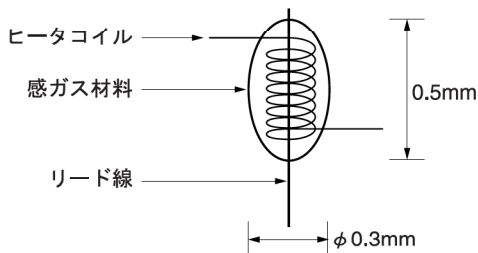


測定原理と機器構成

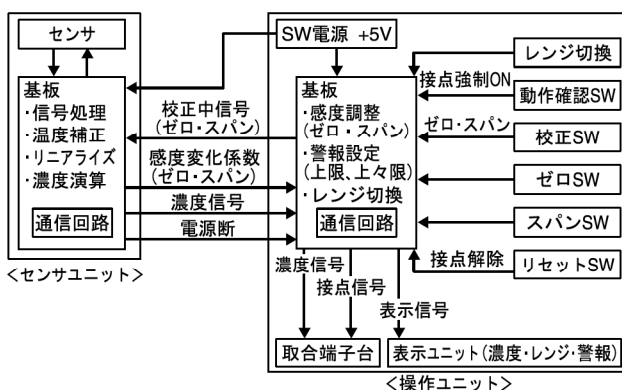
金属酸化物半導体にCOガスが接触すると表面の酸化還元反応により半導体の電気伝導度が変化します。FE-215はこの現象を利用して作業環境中のCOガスの濃度を正確、安定に測定します。

FE-215は校正や警報濃度値の設定などを行う操作ユニットと、センサ素子と濃度演算回路を組み込んだセンサユニットから構成されています。両者はRS-485でつながれており、中央操作室などで集中管理する場合には最大500mまで対応が可能です。

センサユニットからは濃度に比例した出力を取り出すことができるため、スパンやゼロ校正などのメンテナンス作業が非常に容易です。また、センサユニットの電源は本体から供給されており、小型・計量で狭い現場に容易に設置することができます。



〔半導体センサの構造〕



〔機器構成〕

特長

FE-215の最大の特長は、センサの寿命が非常に長く、安定に作動することです。これは、かけがえのない人命や健康を守る作業環境用モニタとしては最も重要な機能です。万一センサの感度が変化した場合には警報を出す、いわゆるフェイルセーフとして機能します。

(1) 危険報知

FE-215は米国産業衛生専門家会議(ACGIH)が規定する時間加重平均濃度(TWA)に沿って100ppmと300ppmの2つの測定レンジを持っており、上限と上々限の2段階で警報を設定することができます。

(2) 校正異常

分析計が正常に動作していることを確認するために、定期的にゼロガスとスパンガスを使って感度校正を行います。もし、校正が正常に行われなかった場合には、警報接点を強制的にONにし異状を報知することができます。

主な仕様

測定成分	CO (一酸化炭素)
測定方式	半導体式センサ
試料採取方式	拡散方式
測定範囲	0～100ppm, 0～300ppmの2レンジ
測定精度	フルスケールの±10%
警報設定値	上限警報 50ppm以上、上々限警報値以下で任意設定
	上々限警報 上限警報値以上でフルスケール以下で任意設定
警報精度	フルスケールの±10%
外形寸法と重量	操作ユニット: 160(W)×240(H)×100(D) 約3.0Kg
	センサユニット: 65(W)×120(H)×50(D) 約0.5Kg
その他	センサ寿命 3年以上
	構造 本体とセンサは分離型 (ケーブル長は30m以下)

(環境・プロセス開発部 藤原雅彦)

地球の病状を診断・治療する国際協力：EANET

1872年に酸性雨(Acid Rain)という用語が最初に使用され、降水の酸性化が認識されるようになった。以来、酸性雨問題は、イギリス、ヨーロッパ、北米、アジア、そして南米へと地球規模で進んでいる。とくに近年、経済成長の著しい東アジアの大気汚染は深刻である。さらに、人類・生態系全体に影響を与える地球温暖化やオゾン層破壊も止まらない。地球は病気に罹っている。

酸性雨は、汚染物質が大気圏内を数千キロメートル以上も移動してもたらされるため、国境を越えた対策が必要となる。酸性雨問題の先輩ヨーロッパでは、いち早く酸性雨モニタリングネットワークを構築し、みんなが共通の認識を持って酸性雨原因物質の削減対策をとったおかげで、近年次第に改善されている。

東アジアでは、10カ国が集まり東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)を1998年4月に設立した。現在、東アジア各国38サイトで、湿性沈着(雨、雪など)や乾性沈着(ガス、浮遊粒子など)などをモニタリングし、酸性雨が陸生態系・陸水生態系におよぼす影響も調査している。

私は、ホリバからEANETネットワークセンターおよび日本の国内センター両方の機能を果たしている酸性雨研究センター(ADORC)に出向して以来、中国はじめ加盟各国のサイトへ調査に出かけ、事態の大きさを肌で感じてきた。例えば、重慶市内では、工場からの排ガスに加え、近年は車の排ガスの影響も重なっている。

計測機器という道具を用いて、酸性沈着という「病状」を正確に診断し、将来実施可能な削減策の立案、つまり治療に寄与することがEANETの重要な仕事である。

EANETは、世界の三大酸性雨モニタリングネットワークの中では最も新しく、充実も速い。しかし、EANET加盟各国の経済発展は必ずしも均一ではなく、確実に機能させるためには、ヨーロッパ以上の努力をしなければならない。高精度な測定機器の設置に合わせ、優れた測定技術の移転、精度保証・精度管理体制の強化、さらには人材のトレーニングなど課題は少なくないが、やり遂げなければならない。

私たちの地道な活動が、病める地球の回復に役に立ち、結果的に各国の利益につながるものと確信している。



中国 厦門(あもい)市
EANET モニタリングサイトを視察中の著者

李虎 (Dr. LI HU)

1984年に中国北京市に首都経済貿易大学衛生工学科卒業後、北京市紡織工業総公司北京タオル工場、北京市朝陽区環境保全局に勤務した後、来日。1997年に大阪大学大学院で環境工学の学位を取得し、同年ホリバに入社。1998年4月からは(財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター(ADORC)に出向中。

ガス分析計およびガス分析機構

【登録番号】特許 第2903457号 【発明者】藤原 雅彦 秋山 重之 石田 正彦 井ノ上 哲志

【分野・目的】

非分散形赤外線ガス分析計（NDIR），および該 NDIR を複数組み合わせたガス分析計ユニットの改良に関する。

本発明は2以上の測定成分を同時に検出するのに好適な光学機構を得ることを目的とする。

【概要】

測定セルの一方に光源を配置するとともに、他方にビームスプリッターまたは光学フィルタを内蔵し、かつ干渉ガス成分を封入したガスフィルタを設け、該ビームスプリッターまたは光学フィルタの透過位置側と反射位置側にそれぞれ検出器を設けたことを特徴とする。

【効果】

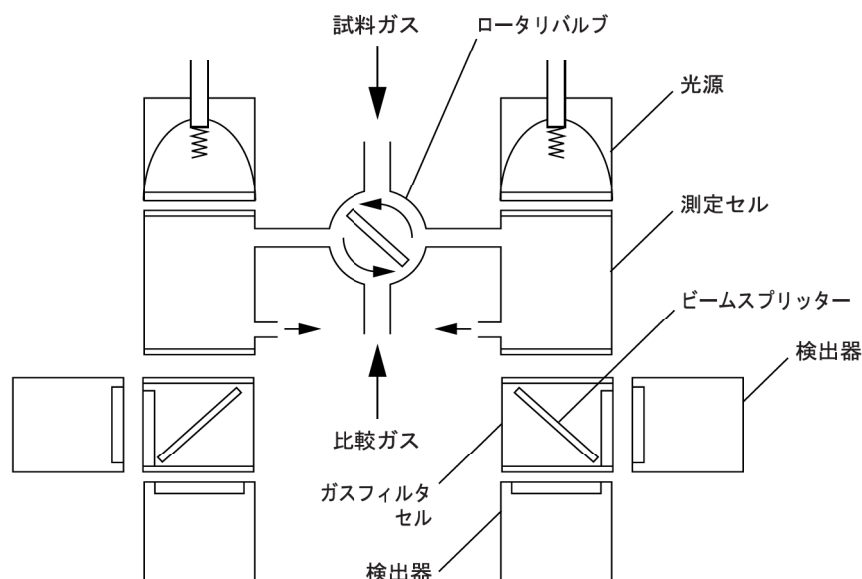
従来、NDIRで複数成分を測定する場合、2以上の光路を有する分析計とするか2以上の分析計を組み合わせる必要があった。その結果、単成分測定に比べ試料の量・光学系部品点数が増大するとの弊害が生じていた。

これに対して、本発明では、1のビームスプリッターまたは光学フィルタを付加することによって1の成分測定を

追加することができるため、1の光路で複数の成分測定が可能となる。また、ビームスプリッター等を内蔵するガスフィルタを用いることで、コンパクトな光学系で干渉影響の低減を図ることができる。加えて、光学フィルタを内蔵するガスフィルタを用いた場合には、さらに選択性の高い測定が可能となる。この場合、光学フィルタとビームスプリッターの両方のガスフィルタを組み合わせることも可能であるとともに、複数の光学フィルタの透過帯を順次狭くすることで、赤外エネルギーを非常に有効に利用することができる。

本発明は、通常の NDIR においても有効であるが、流体変調式の分析計（クロスモジュレーション式分析計）の場合はガスフィルタの追加による光学系の調整が不要である。したがって、特に保守性の優れた分析計の供給が可能である。

また、シングルビームタイプのクロスモジュレーション式分析計の場合には、測定成分の組み合わせや測定濃度範囲の組み合わせの自由度が高い光学系を構成することができる。すなわち、セル長の異なった光学系の組み合わせや種々の光学フィルタ・ビームスプリッターの組み合わせが可能となり、非常に選択性の高い測定を行うことができる。



社外技術発表リスト

▶ 口頭発表

2000年7月～12月

標 題	氏 名	発表機関 [開催場所]	発表日
ICP 発光分析における高マトリックス試料及び有機溶媒への応用	田中 悟	分析機器展 新技術講演 [幕張メッセ]	8/31
強力 X 線線源の開発 [Ⅲ]	嶋田智和*1 永富隆清*1 木村吉秀*1 高井義造*1 万木利和 大堀謙一	第 61 回応用物理学会学術講演会 (秋の学会) [北海道工業大学]	9/3
PZT 薄膜用 MOCVD 原料の FTIR による気相計測	舟窪 浩*2 佐竹 司	第 61 回応用物理学会学術講演会 (秋の学会) [北海道工業大学]	9/5
大気-海洋中の二酸化炭素のモニタリング	三笠 元	日本分析化学会 中国四国支部 第 37 回分析化学講習会 [広島大学]	9/7
EDX の原理と応用	村瀬 潤	日本材料科学会 平成 12 年度講習会 [日製産業森の里テクノプラザ]	9/14
海洋大気化学成分の連続自動観測	三笠 元	2000 年度日本海洋学会秋季大会 [九州大学応用力学研究所]	9/30
小型残留塩素センサ	小林剛士	第 12 回環境システム計測制御 (EICA) 研究発表会 [川崎市産業振興会館]	10/6
21 世紀の分析機器動向<メーカーの視点から>	松田耕一郎	関西 TLO 技術情報クラブ 10 月例会 [京都市サーチパーク]	10/17
職場活性化と管理監督者の役割	堀井良雄	京都工業会 オープン講演会 (監督者研究会) [京都工業会館]	10/19
X 線分析顕微鏡による解析評価	石川純代	平成 12 年度ものづくり試作開発支援センター 設備利用研修 [三重県工業技術総合研究所]	10/20
動的光散乱式粒径分布測定装置と 原液スラリーの粒径分布測定	山口哲司	精密工学会 第 16 回研究会プランナリゼーション CMP 応用専門委員会 [ゆうぼうと]	10/26
象牙質微小剪断接着強さと pH 変化における 唾液汚染の影響	平石典子*3 北迫勇一*3 二階堂徹*3 田上順次*3 野村 聡 光成京子	日本歯科保存学会 2000 年度秋季大会 [日本都市センター会館都市センターホテル]	11/17
ICP 発光分析法を用いた分析・応用例紹介	田中 悟	全日本科学技術展 技術講演 [東京ビックサイト]	11/29
エンジン計測技術における熱流体計測	下岡 実	日本機械学会 関西支部第 246 回講演会 [建設交流館]	12/5
「おもしろおかしく」で職場活性化	堀井良雄	KIMS 関西経営システム協会「生産革新」 事例研修会 [中之島センタービル]	12/5
ポータブル MS の土壌・地下水汚染調査への適用	吉田英智*4 西岡秀雄*4 中島 誠*5 平野恭司 有田佳彦	第 7 回地下水・土壌汚染とその防止対策 に関する研究集会 [北海道大学]	12/13
Neutralization of Acid Droplets on the Plant Leaf Surface	河野吉久*6 松木吏弓*6 中尾 基*7 野村 聡 光成京子	Acidrain 2000 [つくば国際会議場]	12/14
物流効率化技術	石倉理有	ロジスティクス実践講座 [大阪産業大学]	12/22

注 *1 大阪学院大学 *2 東京工業大学大学院 *3 東京医科歯科大学大学院 *4 (株)エル・シー・エー *5 国際航業(株)

*6 電力中央研究所 *7 大阪府立大学

▶ 文書発表

2000年7月～12月

標 題	氏 名	発表書誌名
Estimation of plant leaf response to acid solutions using a pH-imaging microscope	中尾 基 ^{*1} 河野吉久 ^{*2} 松木吏弓 ^{*2} 野村 聡 光成京子	「G.I.T Imaging & Microscopy」 P.59-61 (2/2000)
A preliminary study on the optical diagnosis of sclerosing osteomyelitis of the mandible by a simple operation using FTIR	小川 透 ^{*3} 山本祥子 ^{*3} 三好憲雄 ^{*3} 山田哲史 ^{*3} 小笠原利行 ^{*3} 北川善政 ^{*3} 佐野和生 ^{*3} 内原 博	「ITE LETTERS」 Vol.1, No.1, P.151-153 (2000)
Emission measurement techniques for advanced powertrains	足立正之	「Measurement Science and Technology」 Vol.11, P.R113-R129 (2000)
義務づけられる窒素・リンの測定と自動計測器の最新情報	福嶋良助	「資源環境対策」12月号 Vol.36, No.16, P.19-24 (2000)
光走査型化学顕微鏡によるSiウエハ欠陥の可視化	中尾 基 ^{*1}	「応用物理」Vol.69, No.9, P.1108-1109 (2000)
最新のシーケンシャル型ICP発光分析装置	田中 悟 大道寺英弘	「環境と測定技術」 Vol.27, No.10, P.102-106 (2000)
ポータブルVOC分析計MS-200	北野康史	「計測技術」7月号 Vol.28, No.8, P.21-22 (2000)
マルチ水質モニタリングシステムU-20シリーズ	中田 靖	「計測技術」7月号 Vol.28, No.8, P.23-24 (2000)
ナノからミリまで！ 一粒径分布測定装置の最新技術動向	山口哲司	「光アライアンス」8月号 Vol.11, No.8, P.29-35 (2000)
チルドSEMによる生物試料の直接観察とEDX分析	和田正夫 ^{*4} 坪井秀樹 ^{*4} 森田洋二	「日立TECHNICAL DATA SHEET」No.102
Siエッチング技術を用いた半導体イメージセンサ	中尾 基 ^{*1}	「表面技術」Vol.51, No.9, P.885-891 (2000)
SAW/GC(表面弾性波検出/ガスクロマトグラフィー)による 大気・水質中VOCの測定とダイオキシン類の簡易分析	広田 健 ^{*5} 仁科幸法 ^{*5} 山本 学 ^{*5} 有田佳彦	「平成12年度日環協環境セミナー全国大会要旨集」 P.52-55

注 *1 大阪府立大学 *2 電力中央研究所 *3 福井医科大学 *4 (株)日立サイエンスシステムズ *5 バブコック日立(株)

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

2 Miyahogashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan
Phone : 81(75)313-8121 Fax : 81(75)321-8312

STEC Inc.

Head Office

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116, Japan
Phone : 81(75)693-2300 Fax : 81(75)693-2331

COS Co.,Ltd.

Head Office

18 Maegawara-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8304, Japan
Phone : 81(75)321-7184 Fax : 81(75)321-7291

HORIBA TECHNO SERVICE Co.,Ltd.

2 Miyahogashi-cho, Kisshoin Minami-ku, Kyoto 601-8305, Japan
Phone : 81(75)313-8125 Fax : 81(75)321-5647

ATAGO BUSSAN Co.,Ltd.

13-14 4-chome Kitakasai, edogawa-ku, Tokyo 134-0081, Japan
Phone : 81(3)3432-8741 Fax : 81(3)3459-6230

HORIBA ITEC.,Ltd.

Higashikanda Daiji Bldg., 7-8 1-chome Higashikanda, Chiyoda-ku,
Tokyo 101-0031, Japan
Phone : 81(3)3866-0984 Fax : 81(3)3866-0908

Bio Applied Systems Inc.

2 Miyahogashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan
Phone : 81(75)326-3583 Fax : 81(75)326-3584

ASEC, Inc.*

Tokyo Office

7-8 1-chome Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031, Japan
Phone : 81(3)3861-8343 Fax : 81(3)3861-8344

Chiyada Assy. Inc.*

55-3 Higashinokuchi-cho, Kamikatsura, Nishikyoku-ku,
Kyoto 615-8221, Japan
Phone : 81(75)394-5959 Fax : 81(75)394-5963

MEC Co.,Ltd.*

5-F Sairaize Bldg., 2-5-10, 2-chome Iwamoto-cho, Chiyoda-ku,
Tokyo 101-0032, Japan
Phone : 81(3)3866-8090 Fax : 81(3)3866-5041

(* : Affiliate Company)

U.S.A.

HORIBA INTERNATIONAL CORPORATION

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California, 92614, U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED

Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California, 92614, U.S.A.
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108, U.S.A.
Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525

HORIBA / STEC INCORPORATED

Sunnyvale Office

1080 E. Duance Ave. Suite A, Sunnyvale, California, 94086, U.S.A.
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, Texas, 78754, U.S.A.
Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

ABX Inc.

34 Bunsen Drive, Irvine, Spectrum, Irvine-California, 92618, U.S.A.
Phone : (1)949-453-0500 Fax : (1)949-453-0600

JOBIN YVON Inc.

3880 Park Avenue., Edison, NJ 08820-3012, U.S.A.
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

BRAZIL

ABX BRAZIL

Americo Brasiliense, 2414 Chacara Santo Antonio, 04715-005 San Paulo-SP Brazil
Phone : (55)1151816040 Fax : (55)1151816040

GERMANY

HORIBA EUROPE GmbH

Head Office

Hauptstrasse 108, D-65843 Sulzbach/Ts., Germany
Phone : (49)6196-6718-0 Fax : (49)6196-6411-98

Leichlingen Facility

Julius-Kronenberg-Strasse 9, D-42799 Leichlingen, Germany
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-8978-50

HORIBA EUROPE AUTOMATION DIVISION GmbH

Zabergaeustr. 3, 73765 Neuhausen, Germany
Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

FRANCE

HORIBA FRANCE

Rue L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-Genis-Pouilly, France
Phone : (33)4-50-42-27-63 Fax : (33)4-50-42-07-74

ABX S. A.

Parc Euromédecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France
Phone : (33)4-67-14-15-16 Fax : (33)4-67-14-15-17

JOBIN YVON S. A.

Head Office

16-18, reu du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France
Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Thin Films Dept.

7, Route d'Egley, 91290 Arpajon, France
Phone : (33)1-64-90-93-65 Fax : (33)1-60-83-91-83

Raman Dept.

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France
Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

AUSTRIA

HORIBA (AUSTRIA) GmbH

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65230

CZECHO

HORIBA CZECHO

Organizacni slozka Praha, Petrohradská, 13, CZ-0100 Praha 10, Czech Republik
Phone : (42)2-717-46480 Fax : (42)2-717-47064

SWEDEN

HORIBA SWEDEN

Hertig Carlsväg 55-57, S-15138 Södertälje, Sweden
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

U. K.

HORIBA INSTRUMENTS LIMITED

Kyoto Close, Summerhouse Roed, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, England
Phone : (44)1604-542500 Fax : (44)1604-542699

KOREA

HORIBA KOREA LTD.

Pucheon Facility

12-1 Todang-Dong, Wonmi-ku, Pucheon, Kyonggi-do, Korea
Phone : (82)32-675-8201~8204 Fax : (82)32-675-8205

Seoul Office

112-6 Sogong-Dong, Choong-ku, Seoul, Korea
Phone : (82)2-753-7911, 7912 Fax:(82)2-756-4972

STEC KOREA LTD.

Apt. Type Factory (RA-604)
151, Yatap-Dong, Bundang-ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea
Phone : (82)342-701-8164 Fax : (82)342-701-8166

KOREA ATAGO SPECTROSCOPY CO.,LTD

Korea Bldg. 44-12, Yoido-Dong, Yeongdungpo-ku, Seoul, Korea
Phone : (82)2784-0056 Fax : (82)2784-2019

SINGAPORE

HORIBA INSTRUMENTS (SINGAPORE) PTE. LTD.

31, Kaki Bukit Road 3, #06-12 Techlink, Singapore 417818
Phone : (65)745-8300 Fax : (65)745-8155

CHINA

HORIBA LTD. BEIJING REPRESENTATIVE OFFICE

Room No.410, No.33 Cheng Fang Street, Xicheng District, Beijing, China, 100032
Phone : (86)10-66077630 Fax : (86)10-66077554

Readout HORIBA Technical Reports March 2001 No.22

<Readout編集委員会>

発行日 2001年3月20日

発行人 石田耕三

発行元 株式会社堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

http://global.horiba.com/support/tech_info/index.htm

委員長

石田 耕三

副編集委員長

青海 隆

事務局

伊藤 省二

お問い合わせ先

株式会社堀場製作所 知的所有権部

Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648

e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA