

Readout

HORIBA Technical Reports

No. **27**
SEPTEMBER 2003

特集 ジョバンイボンの製品と技術
グレーティング・エミッション・ラマン



HORIBA

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

HORIBAグループの理化学用分析・計測機器は、研究開発の最先端で幅広くお使いいただいています。それらの中心となっているのが、光学技術をベースとした機器類です。今号では、優れた分光技術で世界をリードし続けるジョバンイボン社(JY)の製品と技術の特集いたします。



表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部関西支部)

八幡平麓で見つけた白樺林の黄葉の間で透明感のある秋の光を浴び、その輝きに心奪われたひとときです。

誌名について

誌名Readout(リーダウト)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 ジョバンイボンの製品と技術 グレーティング・エミッション・ラマン

巻頭言

- 2 多国籍企業 Jobin Yvon HORIBA グループ 歴史, 展望, そして経営理念
Gilbert Hayat

総説

- 4 ジョバンイボンの製品と技術
Neil Stein, Michel Mariton

特集論文

- 8 グレーティング・OEM 事業部の製品と技術
Olivier Nicolle
- 18 超高エネルギー・パルスレーザーの出力を倍増させる多層膜誘電体グレーティング
Bruno Touzet
- 24 真空紫外用モノクロメータ
Erick Jourdain
- 28 グレーティング及び分光器 OEM 製品の生産・開発
Steve Slutter

- 30 エミッション事業部の製品と技術
Didier M. P. Arniaud

- 34 ICP発光分析装置(ICP-OES) ULTIMA2
大道寺英弘

- 38 グロー放電発光分析装置による薄膜の解析
Patrick Chapon

- 42 ラマン事業部の製品と技術
Hans-Jurgen Reich

- 46 顕微レーザーラマン分光装置 LabRam シリーズ
Ingo Reese, Hans-Jurgen Reich

- 50 製薬分野におけるラマン分光分析
Gwenaelle Le Bourdon, Fran Adar

特別寄稿

- 54 アフリカにおける水資源管理と水質モニタリング
Chris H.D. Magadza

トピックス

- 60 第3回世界水フォーラム

製品紹介

- 62 マルチ水質モニタリングシステム U-20XD/W-20XD シリーズ
- 64 自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300

一般論文

- 66 使いやすさとプロの測定を約束する水質計測器50シリーズNavi@の開発
語りかけてくるpHメータを目指して
小林剛士, 北岡直美, 西尾友志

コラム

- 76 50年前のpHメータ復元秘話

特許メモ

社外発表リスト

HORIBA World Wide Network

多国籍企業 Jobin Yvon HORIBAグループ 歴史 展望 ,そして経営理念

Dr. Gilbert Hayat
Jobin Yvon S.A.S
President



2003年は、堀場製作所の創立50周年であると共に、ジョバン・イボン社 (JY) がHORIBAグループに参入してから6周年と記念すべき年である。

JYは、1819年にJean-Baptiste François Soleilが設立して以来、3世紀に渡り輝かしい歴史を持つ光学機器メーカーである。当社は、フレネル、アラゴ、バビネなど歴史に残る著名な科学者たちと協力して数々の製品を世に送り出してきた。当社の社名にその名を残すAmédée JobinとGustave Yvonは、フランスの総合科学技術学校エコール・ポリテクニクを卒業後、世界で初めてファブリ・ペロー干渉計を開発した。

この良き伝統は今も引き継がれており、優れたシーズの実用化を目指して、世界中の最先端研究機関と積極的に共同研究を行っている。例えば、カレッジ・ド・フランスのA. Labeyrie教授とはホログラフィックグレーティングを、リール大学のDehaye教授とは顕微ラマン分光を、エコール・ポリテクニクのDrevillon教授とは位相変調分光エリプソメータを開発している。このような共同研究や独自開発によって、JYは高品質で信頼性の高い製品を提供できる世界の光学機器メーカーのリーダーだと認められている。

1960年代から70年代初頭にかけて、JYはホログラフィックグレーティングの設計及び生産技術を確立した。この頃取得した膨大な特許、例えば収差補正や分光システムに関する特許は、今もなお際立って重要なものである。

1973年にアメリカに初めて拠点を設けて以来、ドイツ、イタリア、イギリス、更に中国へと進出し、グローバル企業へと着実に成長してきた。一方、ラマン分光装置や分光エリプソメータなどの優れた製品・技術を持つ企業や事業部門をグループに加えることにより、事業分野を急速に拡大させてきた。

1988年：アメリカ Spex社 (分光光度計、ラマン分光装置、蛍光分光光度計)

1995年：アメリカ Dilor社 (ラマン分光装置)

1996年：フランス Sofie社 (半導体製造のプロセス制御)

1999年：アメリカ サーモエレクトロン社の蛍光分光事業

2002年：オランダ ロイヤル・フィリップス・エレクトロニクス社のレーザ・偏光計測事業

現在、年間売上高1億ユーロ達成を目標に、全世界70カ国以上で営業活動を展開しており、ヨーロッパ、アメリカ、アジアの売上げ比率はほぼ同じレベルに達している。

JYは1997にHORIBAグループの一員となった。分光分野のパイオニアという伝統を守りながら、分光機器のリーディング・サプライヤーであり続けたいと願っている。この願いは、HORIBAグループのモットーである“Explore the Future”と軌を一にするものである。これを実現するために、製品・技術の自社開発、先端研究所と共同研究、HORIBAグループの優れた製造技術、品質管理、財務管理システムの導入などにより、輝かしいJY創業200周年を迎えたいと考えている。

JYは、グローバル企業集団の一員として、ヨーロッパやアメリカ、アジアの文化を正しく認識し、理解している。これを実践するために次のような規範を設けている。

率直かつ誠実 (Honesty and Integrity)

顧客第一 (Customer First)

市場の声の尊重 (Respect and Listen to People)

ひたむきさとチームワーク (Enthusiasm and Team Spirit)

改革に向けた広い心 (An Open Mind to Innovation)

JY成長の鍵を握り、推進力となっているのが従業員である。JYグループには、現在約550名の従業員がおり、うち70名が博士号を有している。彼らの潜在能力と文化的多様性こそが、当社最大の資産である。トレーニングを実施したり、新たなチャレンジに対しても積極的に支援するなど、彼らの持てる力を引き出すように常々努力している。これらの教育・訓練を通して創造性が養われ、21世紀のJY HORIBAグループをリードする人材が生まれ、社会への門戸が大きく開かれることを期待している。

事業発展のためには、製品の多様化と既存の技術やノウハウを継続するという自然な流れとのバランスを考慮した基本的な事業戦略が必要となる。

JYが選択した利益性に富んだ独自の戦略とは、蓄積された基盤技術をベースとして成長性の高い分野を見出し、そしてグレーティングで学んだ経験を他の分光機器分野に移行して多様な製品を開発することであった。その結果、科学技術レベルを高め、技術的オリジナリティを維持する一方で、市場を確実に拡大することができた。ここ数年の国際的な特許の取得数の増加は、JYの変革のペースが加速していることを裏付けている。

現在、JYは、製品・技術を7つの分野に分けて事業を展開している。

グレーティング及びOEM機器 (多チャンネル検出器)

発光分光分析装置

ラマン分光測定装置

分光計測システム

蛍光分光測定装置

薄膜計測機器 (分光エリプソ)

法医学鑑識用計測器

このように変化を前向きに捉え挑戦する姿こそが、JYのバイタリティを示すものである。HORIBAグループの一員としてグローバルな事業拡大が、JYの将来を約束すると同時に、新しい技術へのあくなき探求心の源となっている。

ジョバンイボンの製品と技術

Neil Stein, Michel Mariton

要旨

ジョバンイボン社(JY)は、分光分野における技術的なリーダーとして、グレーティング、モノクロメータ、分光器、マルチチャンネル検出器などの設計・生産技術を開発してきた。これらのコア技術をベースとしたラマン分光装置、蛍光分光装置、発光分光分析装置、鑑識用光学機器、分光エリプソメータなどの応用製品は、お客様に最高性能の光学アプリケーションを利用していただけるものとなっている。本稿では、JY HORIBAグループのコアテクノロジーをベースとしたコンポーネントや分析機器への応用例を紹介する。

1 はじめに

分光学は、水素の原子スペクトルの量子力学的な解明から、宇宙理論を進展させたいと願う天文学者たちによる星や星間物質の観測に至るまで、現代物理学の発展に重要な役割を果たしてきた。今日では、分光学は物理学者や天文学者だけでなく、化学者や生物学者、冶金学者たちの間でも日常的な手段として受け入れられている。

ジョバンイボン社(JY)は、著名な物理学者であるフレネル(Augustin Jean Fresnel, 1788-1827)やアラゴ(Arago, Dominique Francois Jean, 1786-1853)らの協力により1819年に設立されて以来、分光機器の分野における革新者として常に世界をリードし続けてきた。これは、1900年に世界で初めてファブリペロー干渉計を商品化したことから明らかであろう。

最先端技術を駆使した分光分析機器の心臓部はグレーティングで、分光機器の性能を左右する最も重要なコンポーネントである。従って、グレーティングを開発・生産しているJYが、分光機器分野の鍵を握っていると言っても過言ではない。

JYは、アメリカニュージャージー州のエジソン市、及びフランスの光学バレーとも言われているパリ郊外ロンジュモに研究開発センターを置き、70名以上の博士たちが働いている。これほどの陣容は他に例がなく、彼らはグレーティング及び分光機器の研究や応用機器の研究開発に日夜励んでいる。研究開発センターでは、毎年、世界の特許を多数取得している。

以下に、JY HORIBAグループのコアテクノロジーと、それらをベースとしたコンポーネントや分析機器への応用について述べる。

2 コアテクノロジー

2.1 グレーティング

JYでは、最高品質のグレーティングを生産するための刻線機やホログラフィ加工装置などを備えた大規模な専用クリーンルームを持っている。そこには、生産プロセスを常に改良するために必要となる最先端の測定機器類が設置されており、また紫外線用の真空試験装置を始め多数の製造機器も整っている。

グレーティングの溝が刻まれたり露光される基板には、表面粗さが0.2 nmという高度な研磨加工が求められる。JYでは専用の化学実験室を設置し、グレーティングの開発から生産まで全工程に渡り自社で基盤技術を確立している。図1にグレーティング用クリーンルームを示す。



図1 グレーティング用クリーンルーム

2.2 モノクロメータと分光器

前述のグレーティングをベースに、光学的・機械的な設計を加えることにより、名高いJY製モノクロメータや分光器などの製品を生み出してきた。今日では生産性と信頼性向上のため、各種のコンピュータ支援ツールを用いている。光学チームでは、市販及び独自に開発した複数の光学計算ソフトや3次元機械加工システム(3D-CAD)、更に電子回路設計用CADなどの最先端のツールを駆使している。図2に、新型モノクロメータの3D-CADによる特性解析結果を示す。

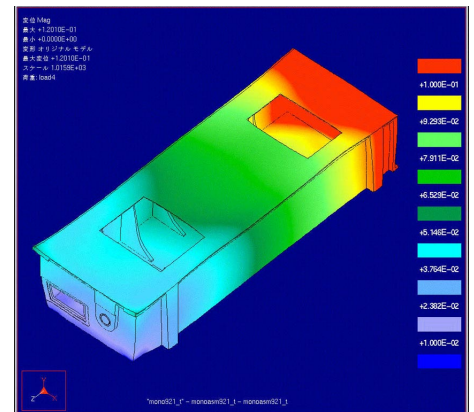


図2 3D-CADを用いた新しいモノクロメータの特性解析結果

2.3 CCDマルチチャンネル検出器

光応用計測機器の中には今もなお光電子増倍管を検出器として用いている場合もあるが、柔軟性及び価格上のメリットから、CCD検出器の導入が進んでいる。JYのエレクトロニクス技術は、他社に先駆けて分光機器へのCCD技術の適用を切り開き、超高速ゲートを特徴とする高量子効率カメラを製品化した。

3 | 分光分析装置への応用

グレーティング、モノクロメータ、分光器及び光検出器は、分光分析装置のキー・コンポーネントである。JYは、自社のコア・テクノロジーをベースとして、エンドユーザに満足していただくことにより、さまざまな技術を組み込んだ機器を製品化して、市場を拡大させてきた。

分光分析装置は、一昔前までは、分光分析に関する高度な知識を持ったエキスパートが主なユーザであった。しかし、今日では、幅広いユーザに用いられるようになり、機器メーカーに対して、簡単に取り扱うことのできる装置の供給が望まれている。

エンドユーザが望む分析装置の要件は、各ユニット、サンプリング、データ収集、表示、解析、更に結果の出力まで、すべてをコントロールするソフトウェアが組み込まれていることである。従って、分光分析用としては、極めて専門的な一面と汎用的な一面との両方を併せ持つソフトウェアの開発が求められる。経済的で汎用性のあるソフトウェアを提供するために、JYはオブジェクト指向のアプローチを採用しており、業界標準に準拠しながら、可能であれば市販のパッケージソフトも用いている。このための重要なアプローチがA-design 21, Next Genプロジェクトと呼ばれている取り組みである。このプロジェクトではHORIBAグループのすべての分析機器に統一したソフトウェアを適用しようというものである。

JYの製品展開の戦略は図3に示すように、市販の部品や特定用途向けのソフトウェアを活用しながら、グレーティングや検出器のようなJY独自の優れたコア・コンポーネントをベースとし、競争力の高い、優れた製品を作り上げることである。

代表例としては、顕微レーザーラマン分光装置LabRam、蛍光分光測定装置SPEX Fluorolog-3、ICP発光分析装置ULTIMA2などのJY独自の製品がある。また、ABX社の次世代の臨床化学検査システムPentra 400、またHORIBAの医用機器部門で開発中のグルコース計、半導体部門で販売している分光エリプソメトリを使った全自動超薄膜計測システムUT-300などもある。更には、比色計、クロマトグラフィ、レーザー、光学帯域アナライザなどグループ外の会社からOEM販売しているケースもある。

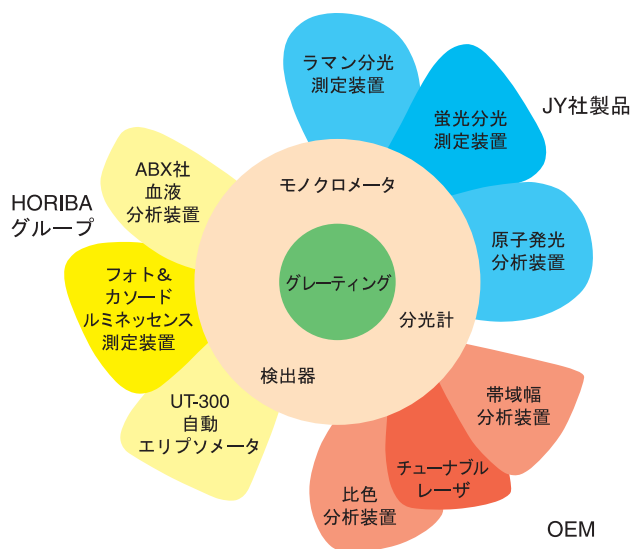


図3 JYの製品開発展開

4 おわりに

JYは 21世紀に向かって、基盤技術であるグレーティングの更なる技術開発を続けていく。この分野では、多層膜誘電体グレーティング (MDLG) などの最先端技術を更に発展させることによって、有望な展開が期待できる。また、コア・コンポーネントも小型化する傾向があり、急速に進歩しているナノテクノロジーを活用することにより、より一層ポータブルで汎用性の高い機器を実現できるに違いない。

現在、JYは新しいカメラや検出器の市場を目指してマルチチャンネル検出器にも力を注いでいる。この種の検出器は、光学機器の性能を最大限に発揮させるものであると同時に、検出器単体のユーザやOEM先からの要望に応じて、廉価でかつ高性能な計測システムを実現するものである。現在、アクティブ・カラム・センサや斬新な赤外線アレーセンサなどの先進デバイスを、小型・廉価な冷却システムと一緒に開発中である。

分析装置の設計という点では、紫外線領域のより短波長化への動きと相まって、データ利用アルゴリズムがより重要な役目を果たすことが予測される。複雑なデータを解釈するためにケモメトリックスを用いたり、また、リアルタイムプロセス制御のためにさまざまな分析技術を持ち込むことが考えられている。更に、分析機器が実験室の情報ネットワーク (laboratory automation information system) に統合されるような場合には、実験の条件や結果を安全かつ確実に記録することがより重要になってくる。

このように、JYは、最高の科学技術のレベルを保ちつつ、HORIBAグループにおける光学分野の中心としての役割を果たし、世界の第一人者としてのポジションの確立に向けて、力を集中させていきたいと考えている。



Dr. Neil Stein

Jobin Yvon Inc.
President



Dr. Michel Mariton

Jobin Yvon S.A.S
Director General

グレーティング・OEM 事業部の製品と技術

Olivier Nicolle

グレーティングは、分光分野においてキーコンポーネントとして使用されている。ジョバンイボン社(JY)のグレーティング・OEM事業部は、分光機器のパイオニアであり世界のリーダーとして、最先端のグレーティングの製作ラインを常に開発し続けている。本稿ではJYが保有するグレーティングの基本技術を述べ、更に本事業部が対象とする応用市場を紹介する。

1 ルールドグレーティング

グレーティングのような高精度な溝を刻む(ルーリング)ことができるメーカーは世界中でも非常に限られている。現在、まともに動くルーリング・エンジンは世界中で10~15台しかなく、そのうちの数台はジョバンイボン社(JY)のものである。

グレーティングのルーリングは、時間がかかり骨の折れる作業で、経験や技能、その上忍耐を必要とする。JYのルーリング・エンジンは、通常、1時間あたり数百回の速度で動く。従って、多数のグレーティングを作るためには、ルーリング・エンジンを故障や磨耗を起さないで1ヶ月ほど連続的に稼働させることが必要となる。

ルーリング・エンジンにおいて最も重要なことは、ダイヤモンドツールの送りが正確な軌道を描くように動かすことである。送りが横にずれると、完成したグレーティングの溝ピッチに誤差が生じてしまう。そこで、各溝の誤差を $0.001\ \mu\text{m}$ 以下の絶対平行度と精度に保つために、ダブル・マイケルソン干渉計で制御しながら、送りを正確に移動させるようにしている。このような製作上の難しさとそれに伴う高いコストを考え、実際に計測機器に用いられるグレーティングのほとんどは、手ごろな“コピー版”、すなわち直接ルーリングされたマスタグレーティングのレプリカである。

2 ホログラフィックグレーティング

ホログラフィの急速な発達は、レーザが可干渉光として入手できるようになった60年代前半に始まった。Dr. G. Pieuchard, Dr. J. Flamand, Dr. Labeyrieらに率いられたJYの開発チームは、1967年にホログラフィを適用したグレーティングを世界で初めて生産した。更に、他社に先駆けてホログラフィを用いて収差補正型グレーティングの開発に成功するなど、その後も精力的に研究・開発を続け、世界中で特許を数多く取得している。

図1に、ホログラフィを利用したグレーティングの生産の原理を示す。

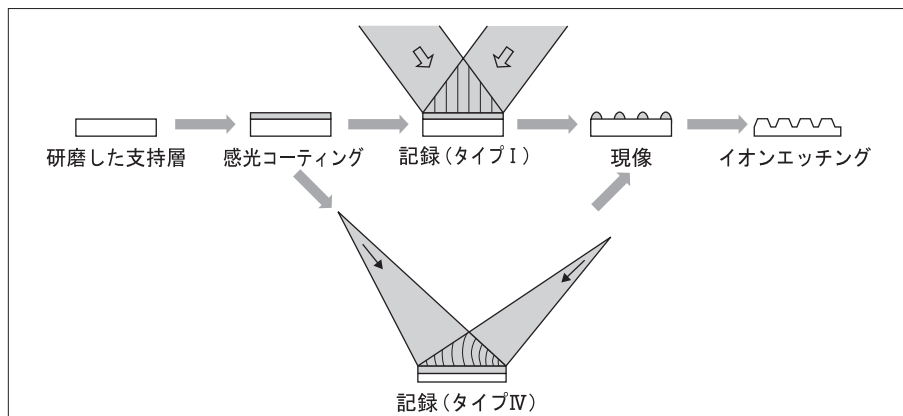


図1 ホログラフィックグレーティングの製作工程

2本のレーザービームをフォトレジストを塗布したオプティカルフラット・ガラス基板(平面度: $\lambda/10$)に照射し、干渉縞を生じさせる。できた干渉縞は、JYが開発した独自の方法で現像処理される。これらの製作工程は非常に繊細で手のかかる作業である。

レーザービームの配置を変更し、適切に設定することによって異なったタイプのグレーティングを作ることができる。左右対称の平行ビームを使って平面型及び凹面型タイプI(ルールドグレーティングと等価)グレーティングを作る。また、干渉縞の作成条件を最適化することによって、収差を完全に補正したタイプIVのグレーティングを得ることができる。

2.1 タイプI:平面及び凹面グレーティング

平面及び凹面のタイプIのホログラフィックグレーティングの製作時には、2本のレーザービームが平行で、法線に対して対称になるように設定される。溝の間隔 d は、式 $d = 2 \sin \theta / \lambda$ から求められる。ここで、 λ は波長、 θ は干渉ビーム間の角度の半分を示す。

このプロセス条件により、等間隔に溝が形成される。 θ を変化させると溝の間隔を任意に調整することができる。ただし、 $\theta = 90^\circ$ の時が最大で、この時 $d = 2/\lambda$ となる。

JYでは、溝密度が最大6000本/mmのタイプIのホログラフィックグレーティングを製作することができる。

2.2 タイプIV:収差補正型グレーティング

タイプIVの収差補正型グレーティングは、一般的に2つの点光源を使って記録する。このため、溝は等間隔でなくなり、共焦点双曲面、または楕円面に対応することになる。2つの光源を適切な位置や角度、アーム長さにすることにより、収差(通常は非点収差とコマ収差)を最低限に抑えるために必要となる高い自由度が得られる。これは、特殊な仕様の溝を形成するような場合に有効に働く。この手法についてはJYが特許を取得している(アメリカ特許番号第4,842,353号「Diffraction apparatus with correcting grating and method of making」A. Thevenonら)。このようにJYでは、過去20年間に独自のソフトウェアと光学系を作り出してきた。

タイプIVの収差補正型グレーティングは、アレー検出器を搭載した分光器用のフラットフィールドグレーティングと真空紫外用の溝間隔可変型グレーティング(VLSグレーティング)の2種類の用途に特に適合する。従来、分光スペクトルを得る時には、凹面グレーティングをローランド円上に置いて使用していた(ローランド円とは、凹面グレーティングの中心点と曲率の正接半径により定義される円のこと)。点光源の入力スリットはこの円上に設定され、焦点ぼけや第1次コマ収差のないスペクトルが円上に形成される。通常、球面収差はそれほど大きくはないが、非点収差はかなり大きい。この結果、ローランド円配置した光学系では、ほんのわずかの回折光しか利用できないことになる。図2にローランド・マウンティングを示す。

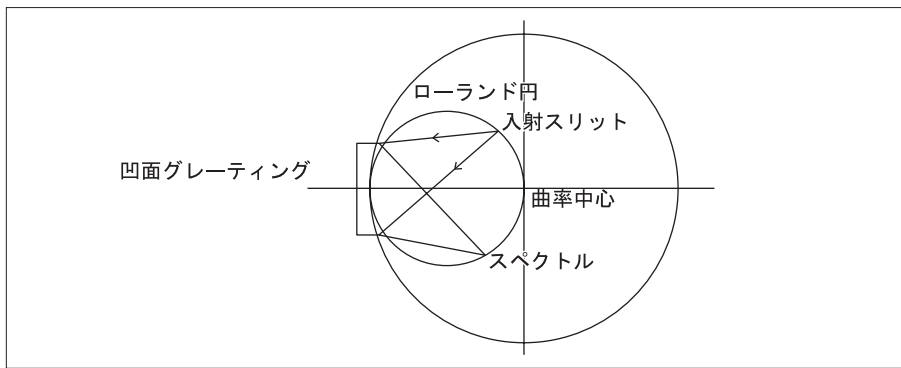


図2 ローランド円の配置

一方、収差補正型凹面グレーティングは、あるスペクトル領域で、直線に近い焦点曲線を形成するように設計することが可能である。フラットフィールドグレーティングは、直線上にスペクトルを描くため、リニアアレー検出器を搭載した測定器に適用する場合に最適である。更に、収差補正により集光効率も改善される。

この方式を使うと、グレーティング以外の光学部品は必要としない。分光器はスリットと、アレー検出器、及びタイプIVの収差補正型凹面グレーティングで構成されるため、産業用として最も信頼性高く、簡単で高性能の光学系を得ることができる。図3に、典型的な収差補正型凹面グレーティングのジオメトリを示す。

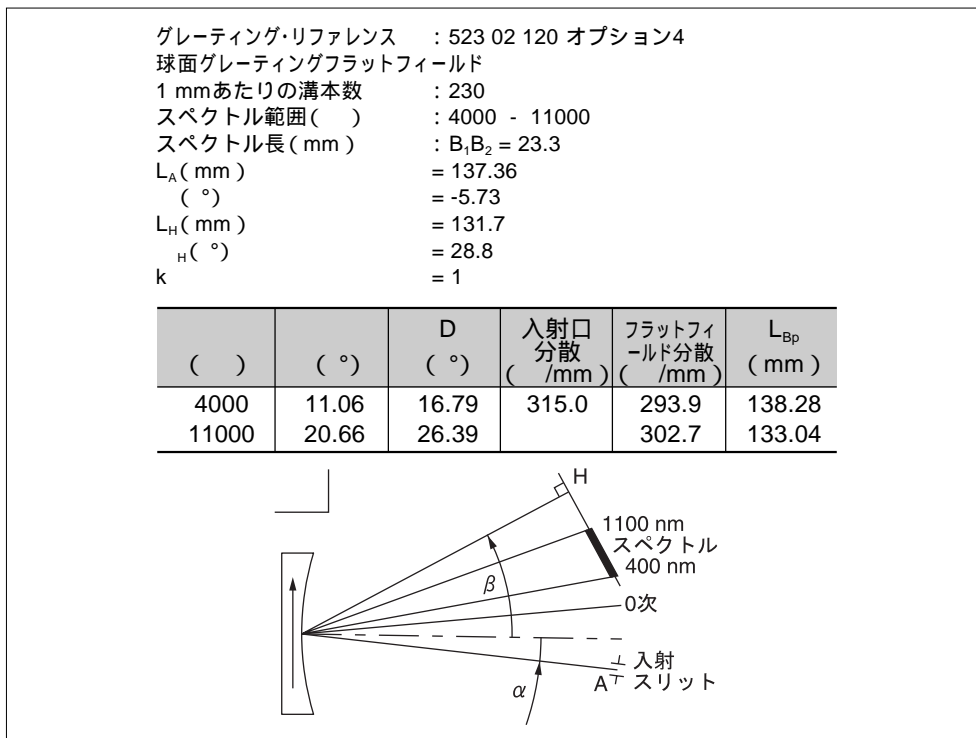


図3 典型的な収差補正型凹面グレーティングのジオメトリ

同様に、最大の光子収集効率が必要とされる真空紫外用としては、VLSグレーティングが非常に有効であることが立証されている。理由は、VLSグレーティングが特有の溝構造を持っており、回折及び集束の両方に対して最適化できるためである。その結果、真空紫外領域において効率の低いコーティングを施しているために、本来なら利用できる光子を無駄にしてしまうような光学部品を省くことが可能になる。

タイプIVの収差補正型凹面グレーティングは、従来のルールドグレーティングでは困難であった科学及び工業分野に対し、解決策を提供することができるようになった。

2.3 ホログラフィックグレーティングのS/N比

グレーティングのユーザにとって最も重要なファクタはS/N比である。信号強度(S)はグレーティングの効率に比例し、ノイズ(N)はゴーストと迷光から生じる。一般的にはゴーストは、グレーティング内の周期的な欠陥により生じる疑似スペクトルである。

ローランドゴーストは、ルーリングエンジンに使用されている非常に精度の高いネジのリードやピッチの周期的なエラーと関連している。迷光は、ランダムで非周期的な振動と、反射面の不完全な平面度の2つに起因する。

ホログラフィックグレーティングは、溝ピッチが完全に等しい状態での干渉現象を記録したものである。従って、ゴーストがなく、迷光は典型的なルールドグレーティングと比較してはるかに少なくなる。また、S/N比は通常非常に高い。

2.4 ホログラフィックグレーティングのエッチング

グレーティングをもっとうまく利用するためには、エネルギーをどれかの次数に集中させることが考えられる(ただし、0次は除く)。エネルギー分布は溝の形状に依存することは以前から知られており、これは、反射素子(溝)をグレーティング面に対して傾くような形状(ノコギリ刃状)にすることで得られる。

JYでは、1982年という早い時期からブレード・イオンエッチ・ホログラフィックグレーティングを製品化した。その後、JYは層状形状の利点を見つけ、新しいファミリーとして加えた。このグレーティングの2次回析効率は、ルールドグレーティングやノコギリ刃状のホログラフィックグレーティングの効率に比較すると極めて小さくなる。従って、これらのグレーティングは、スペクトル範囲の非常に広い光源を使うような用途に特に適している(他の方法では1次回析のノイズレベルが高くなる)。

ホログラフィックグレーティングのもう一つのメリットは、ガラス面までエッチングが可能で、これにより、シンクロトロン光のような極めて強い光に対しても、非常に高い耐久性を有することである。

3 OEM用複製技術

複製法を使うと、マスクグレーティングと同じ品質と性能を持ったグレーティングを数千、数万個複製することが可能になる。生産コストを大幅に削減するため、産業用として使うことが可能になる。

図4に複製グレーティングの製作プロセスを示す。

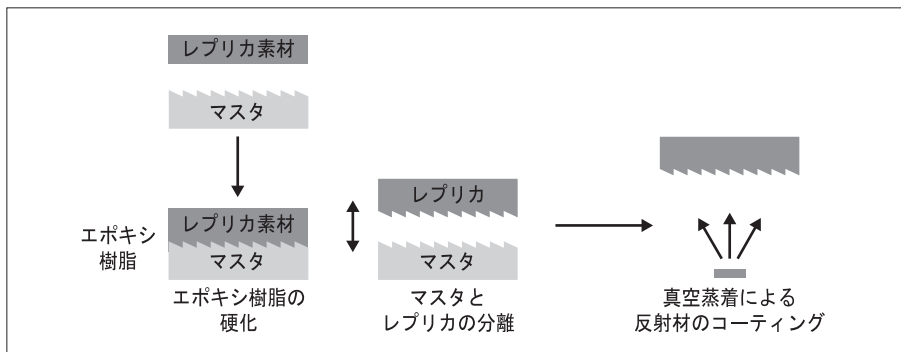


図4 複製グレーティングの製作プロセス

まず、マスクグレーティングを選び、真空下でこれに分離層と反射膜をコーティングする。次に、薄い樹脂をコーティングした基板を、マスクグレーティングの溝面に圧着させる。樹脂が硬化した後、マスクとレプリカを分離する。このようにして、マスクの溝が樹脂の層に成型される。この樹脂層はガラス基板に強く固着している。

4 最先端技術を発展させるLMJ用デバイス

Laser Mega Joule (LMJ) は、フランス原子力庁 (Commissariat à l'Énergie Atomique: CEA) がボルドーに建設中の高エネルギーレーザー核融合研究施設である。2008年の完成時には、240本のパルスレーザービームが2 mmのターゲット上に集光され、2MJの出力が得られることになる。これにより、核融合反応が始まるような高密度、高圧、高温の境界条件が整うことになる。

LMJの特徴は、大型の回折光学部品を使用している点で、これに匹敵する世界で唯一の施設であるアメリカのローレンスリバモア研究所 (American National Ignition Facility) では、従来の屈折光学部品が使用されている。

CEA科学者とJYの技術者の密接な協力の下、JY製の集光型グレーティング (400 × 400 mm²) の実現性が確認され、2000年にはデモ用試作品 (8から12ビーム) の生産を開始した。

図5に、JY社で製作した2つのグレーティングのSEM像を示す。

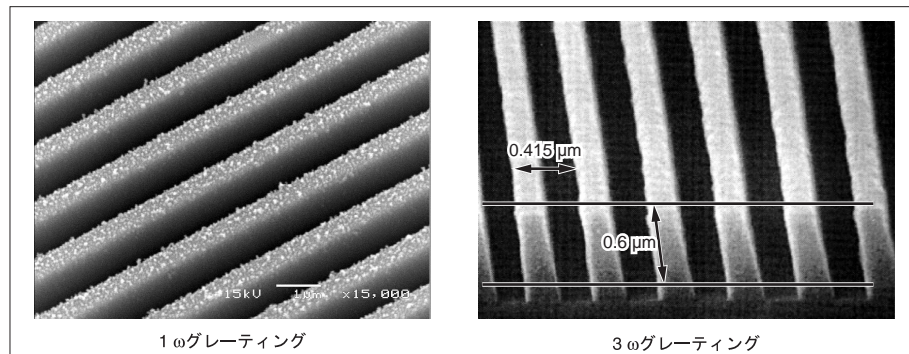


図5 LMJ用グレーティングのSEM像

ホログラフィックグレーティングに関する最先端技術を更に発展させる主要要素は、溝の数と、高いアスペクト比(幅が約 $0.5\ \mu\text{m}$ で、深さが $1\ \mu\text{m}$ から $2\ \mu\text{m}$)である。更に特筆すべき点は、 $400 \times 400\ \text{mm}^2$ という寸法自体、営利企業としては世界初である。

レーザーのエネルギー伝達を最大にし、グレーティングの損傷を防ぐために、グレーティングは超高エネルギーレベルで作動し、効率をできる限り1に近づけなければならない。なお、本用途では、グレーティングは透過モードで用いられており、出力エネルギーと入力エネルギーの比を効率としている。

図6は、効率をマッピングしたものである。理論上の最大効率95%が多数得られており、平均値は90%以上となっている。これはCEAからの要求仕様より優れた数値となっている。

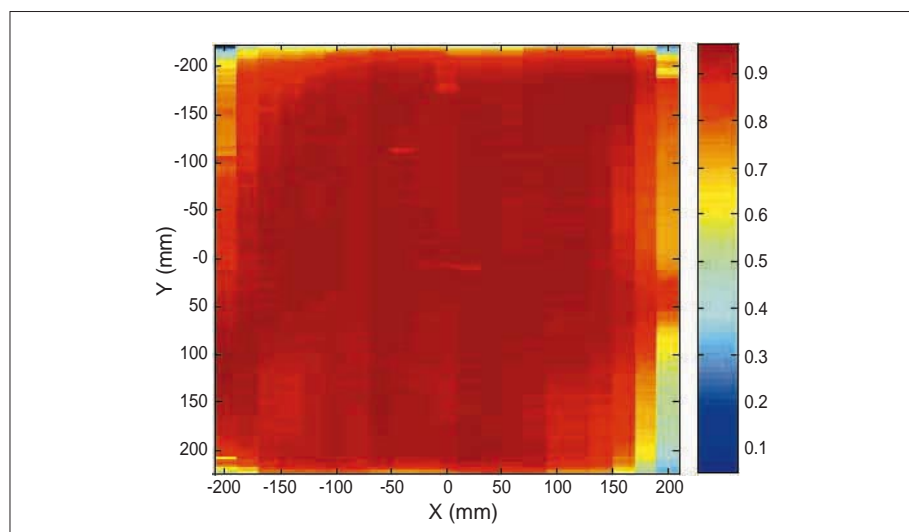


図6 LMJ用グレーティングの効率分布

CEAの科学者たちとの協力により、JYはホログラフィックグレーティングの分野で世界のリーダーとして最先端技術を更に発展させることができた。この成果は、JYの他のグレーティングの開発・生産に対しても大きく貢献している。

5 分光市場への取り組み

グレーティングは、あらゆる分光機器のキーコンポーネントである。JYは、グレーティングのノウハウを土台にして、他の技術を組み込むことによりエンドユーザ市場のニーズに応えてきた。また、科学界と共に新しい技術を開拓・開発し、画期的なグレーティングを活用した用途開発に励んでいる。これらの技術革新の成果は、OEMグループを通してお客様に提供され、部品と同じように集積化した光学系を提案することにより、お客様に新しい価値をもたらすことになる。

グレーティング・OEM事業部では、次の3つの製品群を担当している。

5.1 カスタムグレーティング

この製品群は、非常に高性能で特殊仕様を必要とする先端科学分野のニーズに対処するものである。カスタムグレーティングは、宇宙飛行や天文学、高出力レーザ、パルス・コンプレッサ、シンクロトロン放射光の分野で使われるもので、高度な設計・生産技術が必要な分野である。具体的な製品としては以下のものがある。

- ホログラフィックグレーティング
- 収差補正型グレーティング
- 凹面グレーティング
- シンクロトロン用イオンエッチグレーティング
- パルスコンプレッサ用金メッキグレーティング
- パルスコンプレッサ用多層膜誘電体グレーティング

LMJのような大型・高効率・高エネルギー分野における革新的な仕事は、常に技術革新を求めるJYの伝統を示す典型例である。事実、JYは、NASA(アメリカ航空宇宙局)やESA(ヨーロッパ宇宙機関)などから指名を受けるケースが多い。例えば、ライマン・フューズ計画用として、最初に収差補正型グレーティング(400×400 mm² 6000本/mm)を提供したのはJYである。また、ハッブル望遠鏡には、撮像分光器STISが搭載されており、そのグレーティングはJY製のものである。最近では、2000年12月に、ハッブル望遠鏡の宇宙起源解明用分光装置(Cosmic Origin Spectrograph: COS)用のホログラフィックグレーティングが認められ、NASAから表彰された。

5.2 真空紫外分光器とビームライン

本製品群は、JYの分光機器の製作能力を土台にして、シンクロトロングレーティングの経験から生まれたものである。主な市場目標は、シンクロトロン用の真空紫外分光機器(個々の光学部品から分光ビームラインまでを含む)である。

JYは、小型の卓上型モノクロメータや分光器を通して、先端科学技術分野に真空紫外計測技術を提供してきた。これらの計測機器の用途は、プラズマ解析から、X線レーザ、表面解析、紫外線エリプソメトリ、更には半導体のキャラクタリゼーションまで広範囲に渡っている。

5.3 OEM

OEM部門では、JYの豊富なオプトメカニカルに関する専門知識・技術をお客様に提供し、お客様側でのコストを削減したり、最新の革新的な解決策を作り出すお手伝いをしている。

レプリカグレーティングや測定器(モノクロメータ、分光器)、CCD検出器、更には、光源から検出器までを完全に統合した光学システムを提供している。また、光学機器の製造・組立契約もまた、付随サービスの一つである。

本事業部は、先進的要求対応と信頼性の高さにより、大変好評いただいている。JYの経験豊富なエンジニアリングチームは、あらゆる共同プロジェクトを積極的に受け入れ、市場ニーズに対応するソリューションを追求している。対象分野としては、電気通信から測色、分析化学、半導体、バイオテクノロジーまで非常に幅広い。

図7にフラットフィールド分光器を示す。

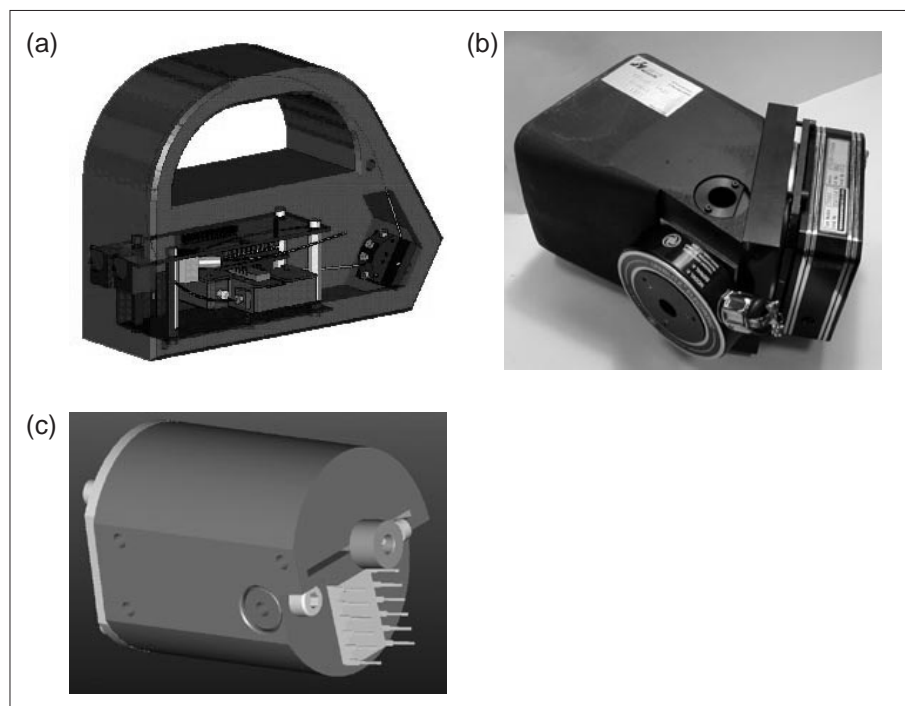


図7 フラットフィールド分光器
 (a) 比色用ダブルスリット分光器 CP-20
 (b) 検出器・シャッター付き分光器 CP-140
 (c) バイオ用分光器 CP-30

6 おわりに

グレーティング・OEM 事業部は、今後ともグレーティング技術の研究開発を継続していく。多層膜誘電体グレーティングに代表されるような最先端技術を更に発展させることにより、有望な成果を生み出すことを期待している。そして、それがJYにおける本事業部のセンター・オブ・エクセレンスとしての機能を果たすことになる。

一方、産業用途を指向した分野では、市場のさまざまなニーズを注意深くリサーチすることが、世界で確たるポジションを確保することになる。そこでは、小さな市場にも対応する姿勢が成功へと導くだろう。



Olivier Nicolle

Jobin Yvon Inc.
Gratings and OEM Division
Director

超高エネルギー・パルスレーザーの出力を 倍増させる多層膜誘電体グレーティング

Bruno Touzet

要旨

世界中でチャープパルス増幅法 (CPA) を使った 超高エネルギー・パルスレーザーの研究開発が進められている。高エネルギー化達成のために、パルスコンプレッサに使われるグレーティングの効率アップと損傷が発生する閾値レベルを高めることが求められている。ジョバンイボン社 (JY) では、従来から金コーティングしたグレーティングを製作してきたが、更なる高性能化を狙って、イオンエッチング法による新しい多層膜誘電体 (MLD) グレーティングを開発した。本稿では、試作したMLDグレーティングの構造、製作方法及び CPA への実装評価結果を紹介する。この結果、ワンパスあたり 96% の効率を持っており、従来の金コーティンググレーティングに比べ損傷に対する閾値レベルが2倍も高いことを確認した。

はじめに

現在、フェムト秒 (10^{-15} s) やピコ秒 (10^{-12} s) の高エネルギー・パルスレーザーを得るためには、チャープパルス増幅法 (Chirped Pulse Amplification: CPA) が使われている⁽¹⁾⁽⁴⁾。日本では大阪大学や日本原子力研究所 (JALE)、アメリカではRochester大学やLawrence Livermore 研究所 (LLNL)、イギリスではAWE (Atomic Weapons Establishment) やRutherford Appleton研究所 (RAL)、ドイツではIena大学や重イオン研究所 (GSI)、フランスでは原子力委員会 (CEA) とLULI研究所など、世界中の先端研究機関が本法を用いた重要なプロジェクトを進めている。これらのレーザーパルスの圧縮過程ではグレーティングが重要なコンポーネントで、通常2枚のグレーティングが反射型で使われている。図1に2つのグレーティングペアを使ったチャープパルス増幅法の動作原理を示す。高エネルギー化のために、高効率で大きなグレーティングが求められているが、そこで最も大きな制約条件になっているのがレーザーによるグレーティングの損傷である。

従来、 $1.053 \mu\text{m}$ あるいは800 nm付近で動作するグレーティングは、最高の反射率を得るために金でコーティングされていた。損傷閾値は、金コーティングが損傷を受け始める時のエネルギー・レベルである。

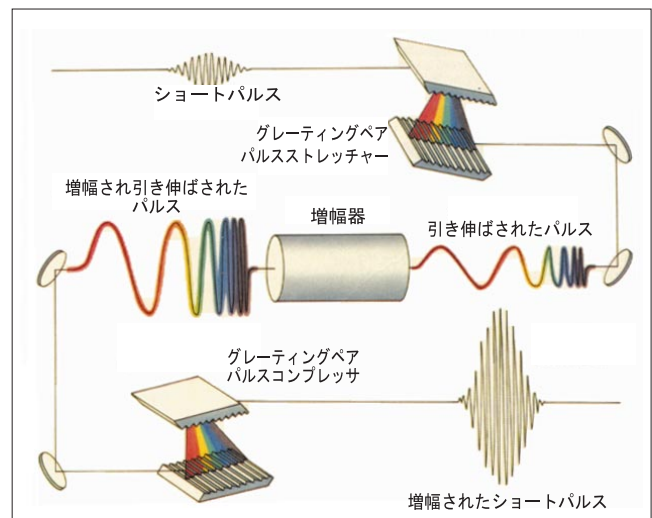


図1 2つのグレーティングペアを用いたチャープパルス増幅法の動作原理

ジョバンイボン社 (JY) では、現在、最大600 mmのパルスコンプレッサの大型金コーティンググレーティングを製作できる体制を整えている*1。一方では、金コーティングの限界をクリアするために、高い損傷閾値を有する多層膜誘電体コーティングの内側に回折溝を刻み込むという新しい技術を開発した⁽⁵⁾。

*1 JYは、最大直径600 mmのグレーティング用ホログラフィック記録が可能な装置を開発し、クリーンルームに設置している。更に、大口径グレーティングの効率分布測定が可能な走査型の効率試験器 (走査ステップ $3.5 \times 20 \text{ mm}^2$, 走査面積 $420 \times 480 \text{ mm}^2$) を製作した。波面精度を試験するための干渉計と溝形状を検査するためのAFM顕微鏡も有している。

以下に 従来からの金コーティンググレーティング
及び 新しい多層膜誘電体 (Multi Layer Dielectric : MLD)
グレーティングの概要と特性 ,そしてMLDグレー
ティングのCPAへの実装評価結果などを紹介する。

2 金コーティングによる ホログラ フィックグレーティング

CPA法が開発された当初(1986年) から 金コーティ
ングされた正弦波構造のホログラフィックグレー
ティングを使うと 極めて効率の高いTM偏光が得ら
れることが実証されていた。これと関連し ,JYでは ,フ
ランスの“ Laboratoire d 'Optique Electromagnetique ”の
Neviere教授と共同研究で行った計算の結果 ,1.053 μm
のレーザ光の効率を最適化するためには溝の密度が
1 mmあたり1740本が適当であるという結論を得た。
現在 ,TM偏光の絶対効率は98 %に達している。その
後 ,1480 本/mm及び1200 本/mmのCPA用グレー
ティングでも同様の効率を持つものが製作されている。

1.053 μmのレーザ用に最適化された溝密度1740本/mm ,
直径400mmのグレーティングの外観を図2に 効率の面内
分布(実測値)を図3に 効率の波長特性(計算値)を図4
に ,そして正弦波形溝構造を図5にそれぞれ示す。

実測効率は理論値とよく一致しており ,また効率は
グレーティング全体に渡って均一であることがわか
る。ここでは 1/6の波面精度が測定された。CEAと
LULI研究所での実験によると 金コーティンググレー
ティングの損傷閾値の代表値は ,ナノ秒系で2 J/cm² ,ピ
コ秒系で1 J/cm²であった。



図2 1.053 μmレーザ用グレーティング(金コーティンググレー
ティング溝密度:1740本/mm ,ブレース波長(最大効率波長):
1.053 μm ,直径420 mm)

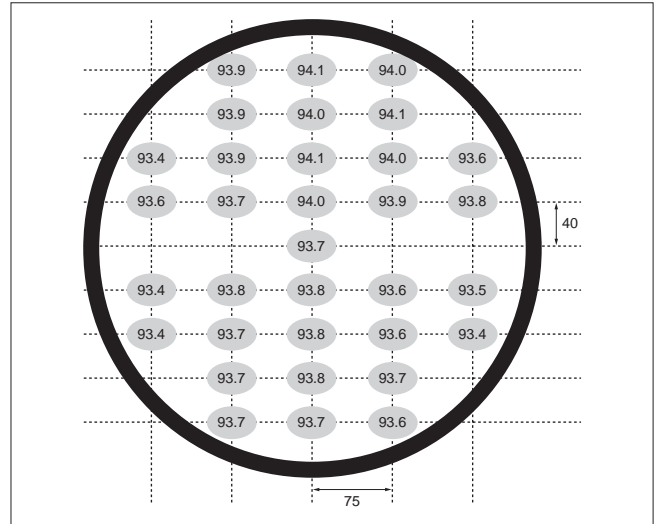


図3 1.053 μmレーザ用グレーティングの効率の面内分布
(実測値)

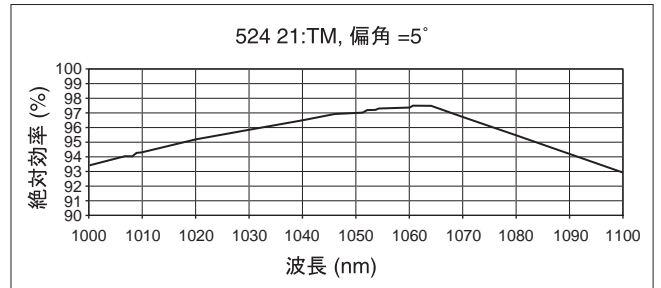


図4 正弦波形溝のホログラフィック金コーティンググレーティ
ングの効率の波長特性(計算値)

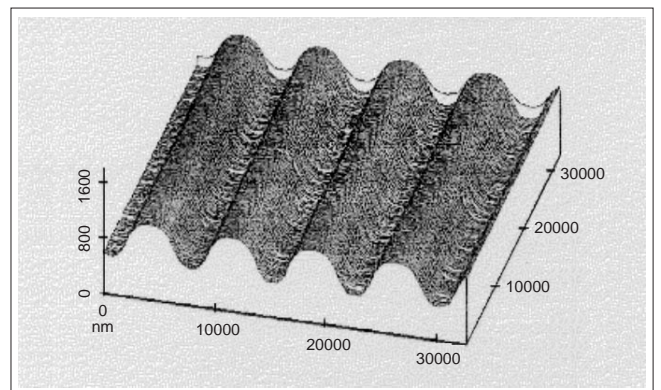


図5 ホログラフィックグレーティングの正弦波形溝構造

3 多層膜誘電体(MLD)による新型グレーティング

我々は最初に、高いレーザー損傷閾値を有するMLDの上に、イオンエッチング法により細かい溝を刻むという新しいタイプのグレーティング(MLDグレーティング)について理論的な考察を行った。この結果、高屈折率層と低屈折率層の酸化物交互層を使って、100%の効率を持つさまざまな多層膜構成が見い出された。そして、その上に台形の溝を刻み込む方法を選んだ。

イオンエッチング法で作成したのMLDグレーティングの構造を図6に、製作方法を図7に示す。

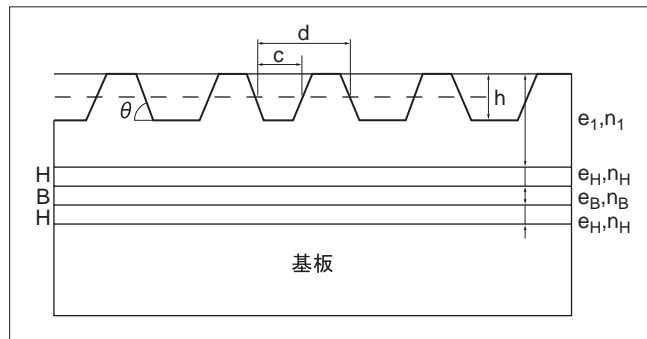


図6 MLDグレーティングの構造模式図
(基板上に多層誘電体反射層を形成。他層より厚い最上層をイオンエッチングする。)

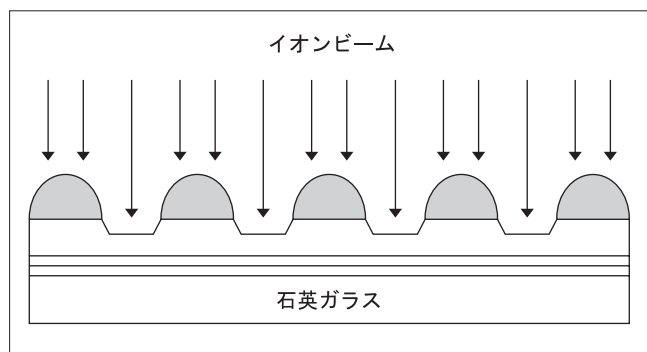


図7 MLDグレーティングの製作方法
(ホログラフィの干渉縞を誘電体の上に記録し、その後イオンエッチングで溝を掘る。)

溝密度、波長、屈折率の高低などによって光学特性が決まるこの種のグレーティングの場合、最適構成は、上側層の厚さ e_1 、溝の深さ h (または h/d 、ここで d は周期)、及び溝の半値幅 c (または c/d)によって明確に規定される。TE偏光に対して高効率のグレーティングはこのようにして得られた。

いくつかサンプルを試作し、評価した結果、実際にレーザー圧縮装置の中で使うことができるグレーティングとして、低屈折率層を上層とする構造を選んだ。サンプルの損傷加速テストはLULIで行った^[6]。100 μm に絞ったレーザービームを用いて、ワンショット測定と繰り返し測定の両方を実施した。なお、ワンショット測定(フェムト秒系)では、損傷閾値 2.5 J/cm^2 という値が得られた。

4 MLDグレーティングの仕様

4.1 最初に試作したMLDグレーティングペア

初めて試作したMLDグレーティングは次のような仕様のものである。

- ・ 溝の密度: 1740 本/mm
- ・ 1056 nmでの効率: 最高100%
- ・ 入射角: 72.25°
- ・ 多層誘電体コーティングの層数: 20 層
- ・ SiO_2 最上層寸法: $120 \times 140 \text{ mm}^2$

本MLDグレーティングの入射角に対する効率(理論値)を図8に、効率の波長特性(理論値及び実測値)を図9に示す。

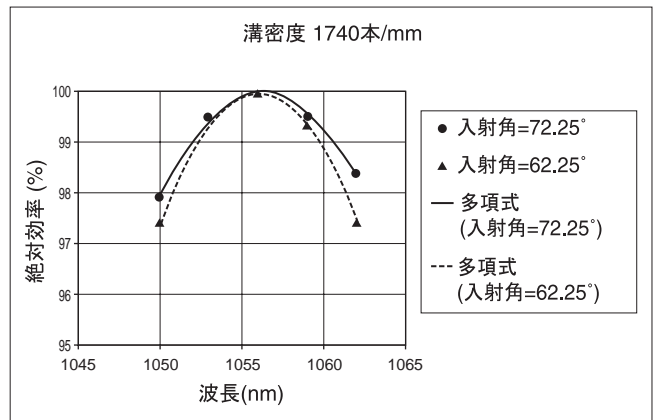


図8 誘電体グレーティングの入射角に対する効率の理論値

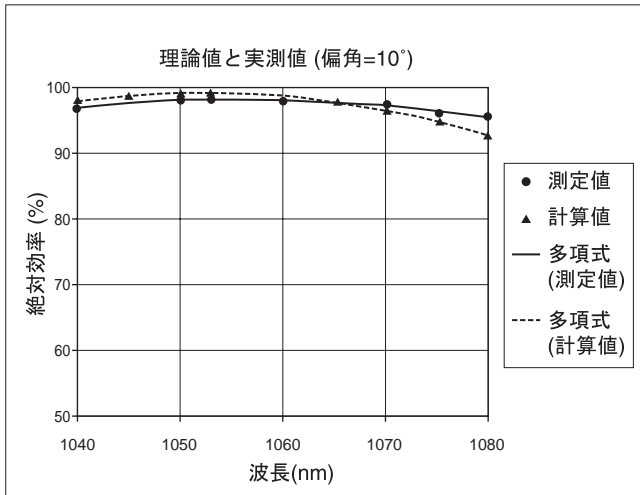


図9 試作MLDグレーティング(120 x 140 mm)の効率 (理論値と実測値, 偏角 10°)

上記のような仕様のMLDグレーティングペアは、ピークで98%、平均で96%と理論値の100%に近い効率が得られた。波面精度は予想通り 1/6であった。

このグレーティングをLULIのレーザ圧縮装置⁽⁷⁾に組み込んだ結果、ビームサイズを90 mmから18 mmに絞ることに成功した。図10にサンプルの評価用計測系を示す。

入力エネルギーはコンプレッサ・ユニットの入口側で測定される。第二のグレーティングの表面(ここで強度が最大となる)はCCDカメラで撮影される。エネルギー密度の最大値と平均値の比、つまりビーム・プロファイルは1.20であった。

2次自己相関計によって出力部におけるパルス持続時間を測定した。レーザビーム全体の効率を把握するために出力エネルギーを測定した。

損傷の有無は計数カメラを用いて目視検査した。計数カメラの画像からはグレーティング上の1 mm以上の微小な損傷を判定することができる。

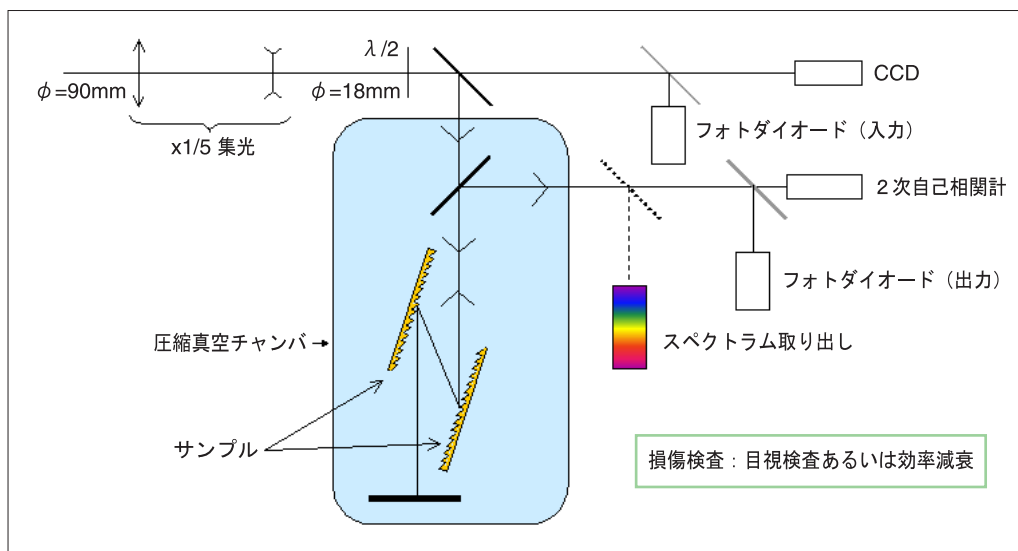


図10 大口径MLDグレーティング性能評価システム (引き伸ばされたレーザパルスを1ピコ秒以下のパルスに圧縮し、損傷閾値を測定した。)

4.2 2回目のMLDグレーティングペア

次に $210 \times 420 \text{ mm}^2$ と大形のMLDグレーティングペアを製作した。この場合も効率の均一性は良好で、LULI研究所に納入し、レーザー出力強度を倍増させるためにテラワット・レーザー圧縮装置に組み込まれた。本MLDグレーティングペアの外観を図11に、効率の分布(実測値)を図12に示す。

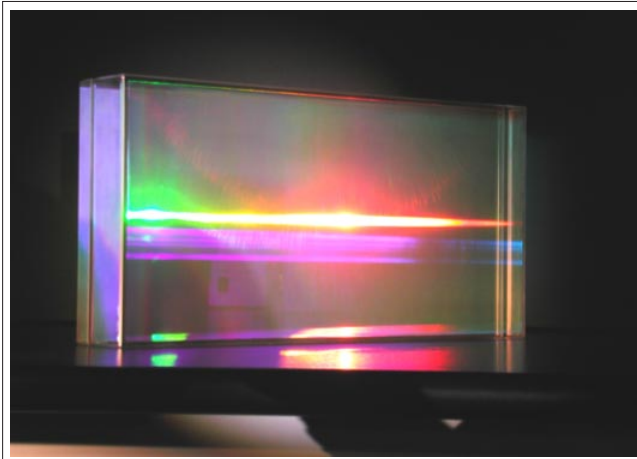


図11 大口径MLDグレーティング(溝密度:1740本/mm,ブレース波長:1.053 μm ,寸法:210 \times 420 mm)

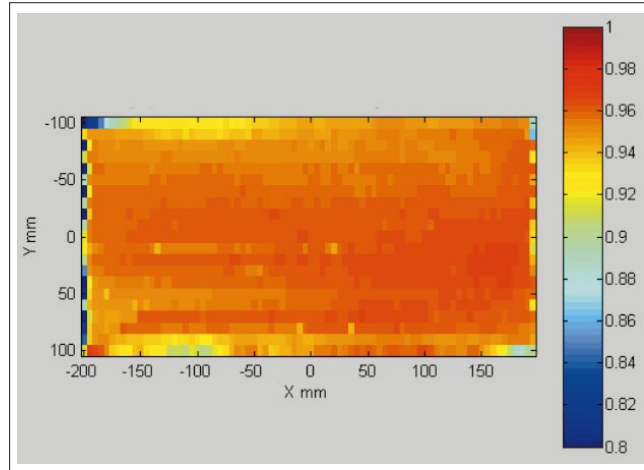


図12 大口径MLDグレーティングの効率分布(測定値)
平均効率:96%

5 CPAによる実装評価

MLDグレーティングのCPA実装評価結果は以下の通りである。入射角 $i=72.5^\circ$ 、照射時間275 fsのパルスで行ったところ、全体の回折効率は85%であった。この値は各段階の効率が96%と高いことを意味している。ダメージ閾値は $i=72.5^\circ$ では 1.7 J/cm^2 以上、つまりグレーティングの表面では 0.51 J/cm^2 以上に相当す

る。このエネルギー密度で5回照射しても、目に見えるような損傷は生じなかった。最初の損傷は 2.0 J/cm^2 で生じた。

そこで、金コーティンググレーティングを使ったパルスコンプレッサと、MLDグレーティングを使ったコンプレッサを組み込んだレーザーを、それぞれの性能を出力の面からトータルに比較した。ダメージ閾値は、前者が $1 (\text{J/cm}^2)$ であったのに対して後者では1.7に改善された。つまり、入力可能なエネルギーが1.7倍に増加したことになる。4パスで比較した時の効率は、60%から85%となり、出力エネルギーが増加した。更に、新開発のMLDグレーティングでは、金コーティンググレーティングに比べて閾値は2.5倍に上昇していることがわかった。

6 今後の開発計画

超高エネルギーレーザーのパルスコンプレッサ用金コーティンググレーティングの製造方法は既に十分確立されており、大口径のグレーティングの効率の均一性と波面精度に関しては優れた結果が得られている。

一方、新しく開発したMLDグレーティングは、高効率かつ低損傷の極めて有望な結果を得ている。 $120 \times 140 \text{ mm}^2$ のMLDグレーティングを使ったパルスコンプレッサでは、従来の2倍のエネルギー出力が達成された。更に大きなサイズのMLDグレーティング($210 \times 420 \text{ mm}^2$)を試作し、優れた効率が達成されている。

現在、JYでは更に大きなMLDグレーティング($335 \times 485 \text{ mm}^2$)を製作中である。

7 おわりに

現在、日本、アメリカ、フランス等の新しいペタワット級レーザー研究センターでは更に大きなMLDグレーティングが求められている。大型化への対応策の一つは、2枚以上のグレーティングを位相を合わせて接合し、モザイク構成とすることである。2枚のグレーティングをつなぎ合わせた最初の試作品は、既にアメリカのRochester大学で作成されている^[7]。このように、MLDグレーティングを使ったモザイク型グレーティングが、将来のパルスコンプレッサに求められるような大口径グレーティングのベースになっていくものと考えている。

参考文献

- [1] D.Strickland and G.Mourou, Opt. Comm. 56, 219 (1985)
- [2] C.Sauteret, D.Husson, G.Thiell, S.Seznec, S.Gary, A.Migus and G.Mourou, Opt. Lett. 16, 238(1991)
- [3] K.Yamakawa, H.Shigara, Y.Kato, Opt. Lett. 16, 1593(1991)
- [4] M.D.Perry, Opt.Lett. 24,160(1999)
- [5] M.D. Perry, R.D. Boyd, J.A. Britten, D. Decker, B.W. Shore, C. Shannon et E. Shults, Opt. Lett. 20(8), 940-2(1995)
- [6] A.Reichart, N.Blanchot, P.Y.Baures, H.Bercegol, B.Wattelier, J.P.Zou, C.Sauteret, J.Dijon
Proceedings Boulder Damage Symposium 2000
- [7] J.Bunkenburg, T.Kessler, Hu Huang, C.Kellogg, C.Kelly, Rochester LLE



Bruno Touzet

Jobin Yvon S.A.S
Gratings and OEM Division
Sales Manager

真空紫外用モノクロメータ

Erick Jourdain

要旨

ジョバンイボン社(JY)は、グレーティングの開発・生産で世界をリードする利点を活かして、シンクロトロン放射光研究施設向けに、最も革新的な真空紫外用(VUV)モノクロメータを開発した。このモノクロメータは、究極のグレーティング技術と超精密な真空工学を組み合わせたもので、既にいくつかのシンクロトロンセンターに設置され、優れた性能を発揮している。また、現在開発が進められている新しい小型VUV光源と周辺機器の開発には、小型のVUVモノクロメータが不可欠である。本稿では、JYの各種VUV用グレーティング、モノクロメータ、分光器に合わせ、極紫外線リソグラフィやX線光電子分光などの用途を目指して開発を進めている小型のモノクロメータについても紹介する。

1 はじめに

1970年代半ば、ジョバンイボン社(JY)は収差補正型トロイダル・ホログラフィック・グレーティングを開発した。これにより、真空紫外線領域(VUV)における分光性能は目覚ましく進歩し、真空紫外用(VUV)モノクロメータに新たな市場が開けた⁽¹⁾。80年代には、トロイダル・グレーティング・モノクロメータ(TGM)と関連デバイスが世界的に大成功を収めた。当時シンクロトロン放射光施設のVUVビームラインのほとんどに、このモノクロメータが搭載された。現在も最新のビームラインで同様のものが開発されており、2001年から2002年にかけてイギリスDaresburyのシンクロトロン放射光施設に設置されている(図1)。このモノクロメータはJYが保有する真空機械システムの能力を示す好例の一つで、ゴニオメータは角度走査分解能を0.4(arcsec)に保持したまま、最大3つのグレーティング(300×80mm²)を交換できるように約100kgの重量になっている。

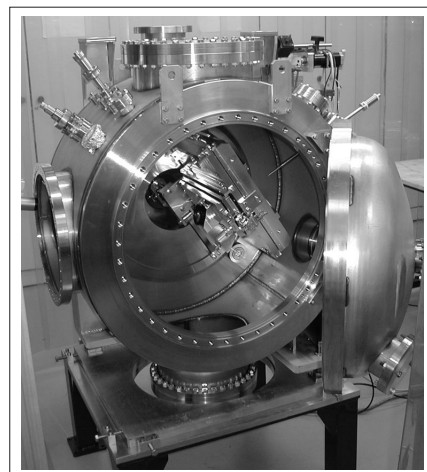


図1 イギリスDaresburyに設置されたトロイダル・グレーティング・モノクロメータ

TGMと関連デバイスの開発に続けて、JYではシンクロトロンの研究者たちと共同研究でモノクロメータの開発・製造を続けた。特に、ここ10年間はシンクロトロン光源の大出力に対応するために、莫大な研究開発が必要となった。これが、フランスの放射光施設(LURE)の科学者たちと協力して、新しいシミュレーションソフト及びオプトメカニカルな解決法を開発しようとした理由である。

シンクロトロン光は、明るい連続スペクトルを持っており、1~100nmの真空紫外線を必要とするような実験に使われる。しかし、シンクロトロンは大規模で高価なため、これが普及を妨げる一因でもあった。今日では、キャピラリ放電やレーザー誘起プラズマなどの新しい小型光源が開発され、シンクロトロン

放射光よりはるかに簡略な装置を使って、VUV領域の実験が卓上で可能になってきた。JYのVUVグループでは、この成長市場に向けて小型モノクロメータ及び分光器をラインナップしている。それらの具体的な応用例を本稿の後半で紹介する。

2 シンクロトロン用VUV 機器

JYでは、モノクロメータの分解能とエネルギー密度を高め、高調波を最小にするために、シンクロトロンセンターと共同で新しいデバイスやモノクロメータの研究開発に力を注いでいる。第3世代のシンクロトロン光源は輝度が高いため、冷却光学素子、高分解能モノクロメータ、安定な機構など専用の機器が必要になってきた。

90年代中頃には、フランスの放射光施設LUREの光学グループと共同で、第3世代のシンクロトロン用の新しいビームライン及びコンポーネントの研究開発プロジェクトをスタートさせた。本プロジェクトでは、まずグレーティングとビームラインの最適化とシミュレーションを行う、次のような3種類の専用ソフトを開発した。これにより、プロジェクトが決定次第、全面的に研究を開始できるようになった。

(1) 回折効率の計算

モノクロメータの心臓部であるグレーティングの回折効率と高調波の遮断の最適化がまず必要となる。これらはJY製のソフトで計算できる。このソフトは電磁気学を土台にしたもので、市販のソフトでは対応できないような特殊な真空紫外用の構造でも、溝深さ(c/d)のようなグレーティングパラメータを定義できる最適化アルゴリズムを持っている。

(2) ホログラフィ・パラメータの計算

VUVモノクロメータでは、波長に応じて溝の間隔を変えたグレーティング(Variable Line Spacing Grating: VLS)を用いて収差を補正するものがあり、このグレーティングの溝の間隔は多項関数で与えられる。

JYは、2つの球面波面の干渉により得られる不均一な溝密度のグレーティングを用いて収差を補正するTGMにおいて、似た手法を1975年に提案している。TGMの場合と同様、VLS用グレーティン

グの密度は、2つの波面の干渉により得ることができる。これにより、ゴーストがなく迷光の少ないホログラフィック・グレーティングが得られた。VLSを形成するためのホログラフィ・パターンニング条件の設定や最適化は、JYが開発したソフト⁽²⁾で実行可能である。このソフトは、平面状、球面状、あるいは非球面状のレーザ波面により作り出される干渉条件を算出する。

(3) ビーム光の光線追跡と最適化

斜入射の光学系用としてJYが特別に開発したソフトを用いると、アンジュレータ、ウィグラ、偏向磁石などの光源周辺から実験チャンバまで、VUV光ビーム全体に渡る光線追跡が可能である。光学表面の傾斜誤差や表面粗さを考慮して、計測機器やビームラインの特性をチェックすることができ、また、メリット関数の最小化による最適化も可能である。

これらのシミュレーションソフトを用いて、LUREの第2世代のストレージリングSACOの新しいビームラインを開発した。このストレージリングは、1986年以来稼働しており、高出力であるが、ビームサイズが大きいため輝度が低く、床振動があるなど高分解能分光ビームラインには適していない。このビームラインでは、極紫外線(Extreme Ultra Violet: EUV)領域で高い性能を発揮するモノクロメータの実現に挑んだ。

本プロジェクトにおける設計前提条件は、エンドユーザ及びSACOの実験環境により決定された。モノクロメータは、30-250 nmの波長範囲で、分解能($\lambda/\Delta\lambda$)が150,000以上でなければならない。この高い目標はシンクロトロン・ビームラインでは得られなかったが、波長を走査しない固定モノクロメータで達成できた。

30 nm以上の波長では垂直入射の光学系を適用することができる。この波長では、材料によっては反射率が30%に近いものがあるからである。しかし、分光反射率が30%ということは、モノクロメータの効率を高く保つために、たくさんのデバイスを使う光学系は適用できないことを意味する。そこで、ローランド円を少し変形した配置(Eagle off plane)のシングル・オプティックス・モノクロメータを選択した。このモノクロメータでは、光の分散及び集光を行う光学素子は球面グレーティングだけである。ローランド円型の問題点は、球面グレーティングの焦点が波長走

査中に移動することである。出口スリットの位置を一定に保つためには、走査中にグレーティングを平行移動することが必要になる。

高分解能を達成するために、モノクロメータの焦点距離は6.65 mと規定されている。このような焦点距離とグレーティング溝密度(4,300本/mm)により、目標とする理論上の分解能である200,000以上を得ることができた。ただし、真空下におけるグレーティングの走査及び平行移動機構に対する制約が生じた。例えば、平行移動の際の高さ誤差は、走査角度分解能を0.05 (arcsec)にした状態で、300 mmの範囲で0.5 μ m以下になっている必要がある。平行移動機構と走査機構を新たに設計後、1999年、JYは新たに革新的なモノクロメータをビームラインに設置した(図2)。

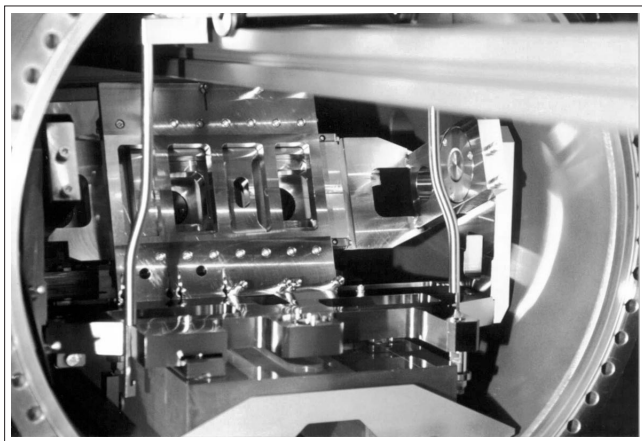


図2 フランスLUREに設置されたEagle Off Plane モノクロメータ

設置・引き渡し完了以来、このモノクロメータは、スペクトル分解能が208,000⁽³⁾(図3)、迷光は従来の最良レベル(図4)を示し、科学者が予想した以上の性能を発揮している。この分解能は、現在もシンクロトロン・モノクロメータの世界記録となっている。

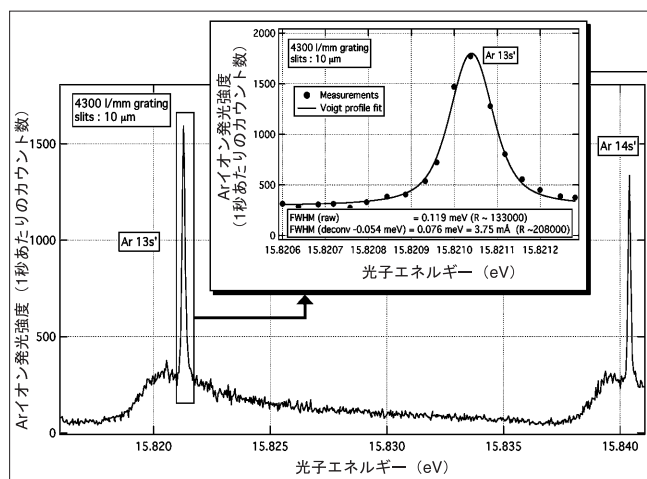


図3 モノクロメータの分解能208,000⁽³⁾を実証したAr自動イオン化分光スペクトル

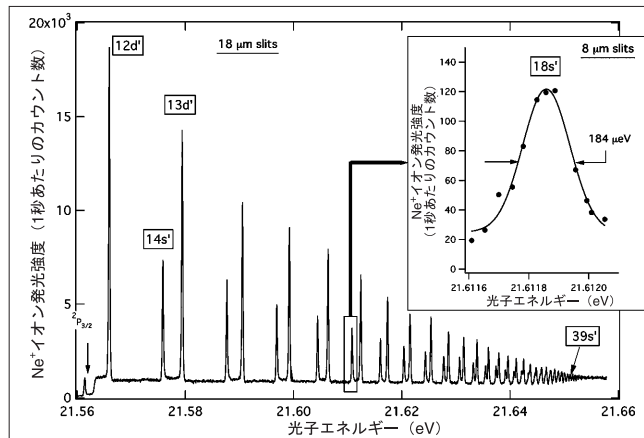


図4 モノクロメータの低い迷光レベルを実証したNe自動イオン化分光スペクトル

3 小型の真空紫外線分光機器

大手の半導体メーカーが進めているEUVリソグラフィ技術開発プロジェクトでは、波長13.5 nmの小型VUV光源を試作した。キャピラリ放電やレーザ誘起プラズマ、中空陰極などの光源は、プロジェクトが目標とした出力や繰り返し速度、信頼性は達成できていない。しかし、既に、数nmから数百nmまでの波長範囲で、この分野で従来使われていたペニング放電光源よりはるかに高エネルギー、繰り返し率を実現している。現在、これらの新しい光源は、シンクロトロンのような高い特性までを必要としない実験用として使われている。例えば、EUV反射率測定、X線光電子分光法(XPS)、EUVエリプソメトリ、蛍光測定などに使われている。

シンクロトロン・モノクロメータの設計に関する長年の経験や、グレーティングの開発・生産能力をベースに、JYは、これらの新しい光源に対応する各種の小型VUVモノクロメータと分光器を製品化している。トロイダルグレーティングと関連機器は、焦点距離が数百mmのものに比較し、スループットや分解能が高い。

JYではVUV用として次のような機種をラインナップしている。

3.1 LHT 30

LHT 30は、収差補正型トロイダルグレーティングをコアとして設計された世界で最初のVUV用モノクロメータである。本器は、3つの異なるグレーティングを用いて10 nmから300 nmまでのVUV全体をカバーする。また、数Åの分解能を持っており、30年経過した現在も特に優れた実験用モノクロメータである。

3.2 VTM 300

VTM 300(図5)は新世代の収差補正型トロイダルグレーティングをコアとして設計されたもので、1つのグレーティングでモノクロメータ及びフラットフィールド分光器として使うことができる。出射孔を1つの出射スリットから2次元検出器に代えた簡単な構造で、モノクロメータとして励起波長を選択したり、フラットフィールド分光器として、光源またはサンプルからの放射光の特性を評価することができる。50 nmから300 nmまでのEUV領域をカバーしており、主にリソグラフィの評価や、100 nm付近では他と比較できないほど高いスループットを持った蛍光励起用として使われる。

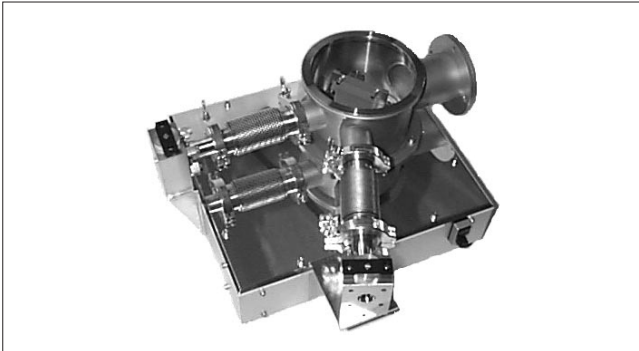


図5 真空紫外分光器 VTM 300

3.3 TGS 300

VUV光源の特性評価は、光源の性能と信頼性の向上にとって重要な課題であり、TGS 300はそのために開発された分光器である。交換可能な3つのフラットフィールド型トロイダルグレーティングを使って、9-32 nm、10-110 nm、または、15-170 nmの広い範囲を数Åの分解能で、時間分解に関する研究を行うことができる。本器には2次元マルチチャンネル・プレート検出器(MCP)またはVUV-CCDカメラが搭載され、光源の評価に最適である。

3.4 PGM 200

PGM 200は他の機種と違って、収差補正型平面グレーティングとトロイダルミラーを組み合わせている。このようなわずかな設計の違いが、入射ビームと出射ビームを平行にし、設置スペースに制限があるような場合に特に有利となる。これは高調波やガスまたは個体ターゲットのプラズマで発生するVUVレーザの場合である。PGM 200は同じ光学系でモノクロメータと分光器の両方に使うことができ、VTMよりも汎用の装置である。

4 おわりに

JYは、長年に渡りVUVシンクロトロン用光学系及びモノクロメータの設計・製作に関する多くの経験を積み、高い評価を得てきた。これは、技術面での大きな成功と、世界のシンクロトロン研究機関による調査により裏付けられている。これはJYのグレーティング・エンジニアリングチームとシンクロトロンの科学者たちが密接に協力し、分光技術を向上させてきた結果である。この成果は、成長中のVUV領域における他の応用にも貢献できるはずである。今後とも、常に新しいソリューションを提供していきたいと考えている。

参考文献

- [1] D. Lepere "Monochromateur a simple rotation du reseau, a reseau holographique sur support torique pour l'ultraviolet lointain", Nouvelle Revue d'Optique, vol. 6 (3), pp. 173-178 (1975).
- [2] B. Deville et al. "Holographically recorded ion-etched variable-line-space gratings", Proc. SPIE Vol. 3450, p. 24-35, Theory and Practice of Surface-Relief Diffraction Gratings: Synchrotron and Other Applications, Wayne R. McKinney; Christopher A. Palmer; Eds.
- [3] L. Nahon et al. "Very high spectral resolution obtained with SU5: A vacuum ultra violet undulator-based beamline at Super-ACO", Review of Scientific Instruments, vol. 72, number 2, February 2001, p.1320-1329.



Dr. Erick Jordain

Jobin Yvon S.A.S
VUV Product Manager

グレーティング及び分光器 OEM製品の生産・開発

Steve Slutter

要旨

グレーティング・OEM事業部は、グレーティングの設計、生産及び用途開発を担当しており、ジョバンイボン社(JY)の製品を自社製品に組み込んで自社ブランドで販売する、いわゆるOEMユーザとエンドユーザの両方に製品を供給している。製品には、カスタムグレーティング、真空紫外用モノクロメータとビームライン、OEM用グレーティング、OEM用分光器、OEM用CCD検出器があり、光学機器の受託生産及び開発も行っている。

1 カスタムグレーティング

カスタムグレーティングは本事業部の製品群の中で唯一のエンドユーザ向け製品である。ジョバンイボン社(JY)のグレーティングは、真空紫外分光器、航空機用光学機器、天体観測用光学機器、高エネルギー・レーザ装置などに使われており、グレーティングの設計・製造では世界のトップメカであるとして高い評価を受けている。カスタムグレーティングの設計、製作及び評価試験はフランスのJY S.A.S.が担当している。当社の技術力は、等間隔型、収差補正平面型、ライン間隔可変型(VLS: Variable Line Spacing)の凹型及び凸型グレーティング、また正弦波型、ラミナー型、鋸歯型の溝構造のグレーティング、更にはガラスや多層膜誘電体(MLD)グレーティングなど、各種のグレーティングをカバーしている。

Dr. G. Pieuchard, Dr. J. Flamand及びDr. Labeyrieに率いられたJYのグレーティング開発チームは、1967年にホログラフィを使った凹型グレーティングの開発に世界で初めて成功した。以来、JYはグレーティングの設計・生産の最前線を走り続け、現在もその地位を維持している。

主な実績としては、米国航空宇宙局(NASA)のCOSミッション*1用グレーティングの納入である。JYは、NASAから「Commitment to Excellence in Technology achievement Award」の栄誉を受けた。これは、ハッブル望遠鏡による科学の探究を行う新しい時代の到来を可能とするCOS測定器用ホログラフィックグレーティングを、要求仕様以上の性能で、納期・コスト共に客先からの要望を十分に満たして納入したという業績が認められたのである。

*1 COS: Cosmic Origin Spectrograph, 宇宙の起源探究分光計

2 真空モノクロメータとビームライン

この製品群は、JYの分光機器の製作能力に裏付けられたシンクロトロン用グレーティングの経験から生まれたものである。主な製品ターゲットはもともとシンクロトロン施設に取り付けられる真空紫外分光器で、個々の部品から完全なモノクロメータ・ビームラインまで幅広い。この活動を通じて、JYは比較的小規模の真空対応デスクトップ・モノクロメータ及び分光器を開発することにより、より広範囲な科学研究機関に対して使いやすい真空紫外分光器を提供することが可能となった。これらの機器は、プラズマの解析、X線レーザ、表面分析、半導体評価用の紫外線エリプソメータなど広範囲に渡っている。これらの製品群はJY S.A.S.が担当している。

3 OEMグレーティング

OEMグレーティングは、アメリカニュージャージー州EdisonにあるJY Inc.とフランスのLongjumeauにあるJY S.A.S.の両方で製造している。当社が分光機器メカに提供している専門的な技術力は、カスタムグレーティングの市場に対するものと基本的には同じである。JYは、性能を劣化させることなく、一枚のマスターグレーティングから数千個のグレーティングを複製することができる独自の生産技術を保有している。図1にOEMグレーティングを示す。

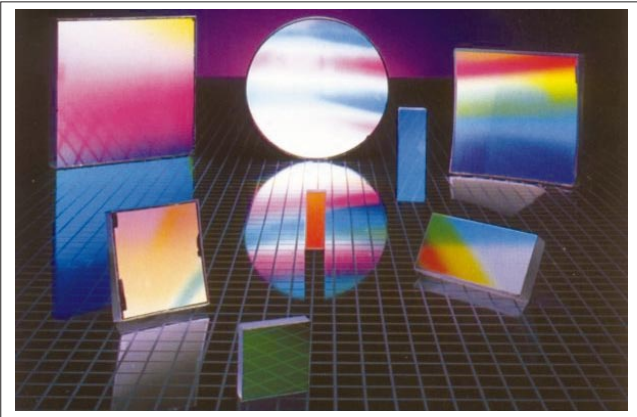


図1 OEM販売している各種のグレーティング

JYのグレーティングは、蛍光、光吸収、反射及び光放出などの測定に使用されている。アプリケーションとしてはDNAの測定、水質分析、比色分析、レーザービームパルス整形、半導体プロセス終点制御、及びUV-VIS吸収測定などがある。

4 OEM 分光器

OEM分光器の分野では、シングルモードの光ファイバの入力検出に用いられる焦点距離20 mmの分光器から、100個の独立した入力を検出することができる焦点距離250 mmの分光器まで、各種の分光器や分光計の製造・販売を行っている。図2に小型カラー分光器CP 20を示す。

それぞれのお客様の用途に合わせて性能と形状を変えている。それらの多くは、収差補正された凹型グレーティングを用いている。OEM分光器もJY Inc.とJY S.A.Sの両方で製造している。

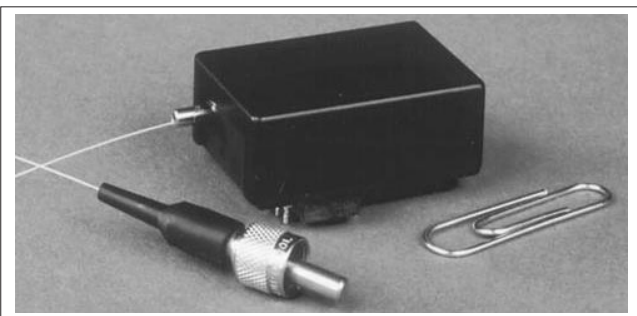


図2 小型カラー分光器CP 20

5 OEM CCD 検出器

OEM CCD 検出器は比較的新しい製品である。この製品は、低コストCCDアレイを使ってカスタマイズするため、JYのCCDデバイスに関する専門的知識が強みとなっている。我々は低価格の分光CCDカメラ市場にゆっくりと参入しているところである。現

在、主要なCCDカメラメーカーで、当社ほど分光学の観点からこのデバイスを理解しているところはないであろうと自負している。

我々は顧客のニーズに合わせて特定のお客様にCCDカメラをカスタマイズできる高度な専門技術を持っている。現在では、廉価なCCDデバイスを使うことが低い性能を意味するとは限らない。OEMカメラ・デバイスへ新しい技術を導入することにより、極めて妥当な価格で優れた性能を実現することが可能になる。この技術とOEMビジネスから学んだノウハウにより、JYのCCDカメラは多くの長所を備えていることが実証されている。

6 受託生産

本事業は、光学機器に関する設計・生産機能を十分に持っていない会社に対して、本事業部の分光機器に関する高度な専門知識と科学計測機器の優れた生産ラインを提供し、機器の生産を請け負うサービスである。他の機器メーカーに対して、当社独自のセンシング・エレクトロニクス技術を適用したフィルタ・モジュール、光ファイバ用マルチプレクサ、及び分光器などを生産・提供している。本事業は、最も強力なライバルが同時に重要なお客様であるという競争の激しい分野である。

7 おわりに

もちろん、多くの会社が当社と同じようなJYを作り、同じ市場で販売している。しかし、受注を獲得するという事は、単に販売すること以上に大きな意味を持っている。OEMのお客様に対しては、エンドユーザ向けの販売よりもお客様との緊密な共同作業が必要となる。我々の目標の一つは、お客様のエンジニアリング・グループを拡大してその一員になることであり、長期に渡ってビジネスを継続するためには、お客様との間で信頼関係に基づくパートナーシップを築くことである。特に、OEM事業はエンドユーザ向けビジネス以上にお客様支援が重要であると考えている。



Steve Slutter

Jobin Yvon Inc.
Executive Vice-President

JY's Division Information Emission

エミッション事業部の 製品と技術

Didier M. P. Arniaud

ジヨバンイボン社(JY)は、1819年以来光学分野で極めて革新的な会社であり続けてきた。JYでは常に光学技術のトップスペシャリストたちが光学機器の開発・設計にあたり、それらは21世紀も世界の技術基準とされている。例えば、L. Laurent や C. Fabryらが生み出した優れた光学機器は、発明者として彼らの名前を冠している。これらの光学機器や分光学の歴史的かつ専門的な知見こそが、エミッション事業部設立の際の強力な基盤となった。本事業部は、1977年以来スパークやICPを、最近ではGD-OESなど原子が放出する光を利用した多くの優れた分析装置を開発し、市場で高い評価を受けている。本稿では、発光分光分析装置の分野で世界をリードするエミッション事業部の概要を報告する。

1 はじめに

ジョバンイボン社(JY)エミッション事業部は、スパーク、ICP、GDSなど発光分析機器のマーケティングから開発、製造、販売、保守サービスまでの広範囲をカバーしている。本事業部はフランスのLongjumeauで開発・生産を行っている。世界中できめ細かい営業・サービスを行うために、代理店や子会社を含め5大陸、50を超える国々で緊密なHORIBAグループ・ネットワークを構築している。

JYがHORIBAグループに参入以来、エミッション事業部はHORIBAの分析機器の販売も行っている。特に、2000年以降は、固体中元素分析装置EMIA/EMGAシリーズを、最近では石油中の硫黄分析装置SLFAシリーズをヨーロッパ地域で積極的に販売展開している。

2 ICP発光分析装置

JYは、1977年当時には最先端技術であったCzerny Tuner型のモノクロメータを利用した最初の誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP: Inductively Coupled Plasma)を市場に投入した。液体サンプルをアルゴン・プラズマによって原子励起させて分析する技術は、当時革新的なものであった。この装置では、高温(約8000 K)プラズマを使うことにより、軽元素(Li)から重金属(Th, U, 希土類)まで、周期律表上のほとんどすべての元素を励起させることができる。従来は励起が困難とされていた元素(Wなど)も励起させることが可能になった。

ほとんどの元素が非常に多様で複雑な発光スペクトルを生じるため、高精度な分析には極めて高い性能を持った光学系が不可欠である。つまり、サンプルの組成が複雑であればあるほど、迷光を高度に除去できる特性を持った光学系が必要となる。焦点距離1 mのモノクロメータと高刻線密度グレーティングを組み込んだJY最初のICP発光分析装置JY 38はこのような課題に対して完全な解決策を与えた。

現行のULTIMA 2は当社のICP発光分析装置の代表的な機種である。本機は、JYとHORIBAとが共同開発した最初の成果で、2001年3月にルイジアナ州ニューオリンズで開催されたピッツバーグ・コンファレンスで発表した。これは、JYの光学基礎技術及びICP分光装置に関するノウハウと、HORIBAの強みであるエンジニアリング及びエレクトロニクス技術の両方を効果的に組み合わせた成果の典型例である。ULTIMA 2は製品として成功を納めただけでなく、ピッツバーグ・コンファレンスで最も革新的な分析機器の一つとして高い評価を受けた。

ICPは世界中で毎年推定1300台以上が販売されており、主に環境、化学、生物化学、医療、及び医薬品を中心として、更には金属産業、鉱物、半導体などの分野で幅広く使われている。

3 | スパーク発光分析装置

スパーク発光分析装置(Spark Emission)は導電性固体サンプルの分析のために開発されたもので、主に鉄鋼分野で品質管理用として使われている。サンプルは簡単な前処理(表面処理)を施した後、高エネルギースパーク放電によって励起される。励起により放出された発光をポリクロメータ(Polychromator)と呼ばれる分光装置によってスペクトル解析する。すべての元素が複数の検知器(光電子増倍管:PMT)によって同時に検知され、数秒間で分析結果が得られる。このような高速分析技術は45年にも渡って広く利用されており、世界中で毎年推定1500台以上が販売されている。JYでは1977年に第1号機(JY 48E)を市場へ投入し、現在の最新機種はJY METALYSである。この装置はアルミニウムを主成分とする合金や鋳鉄などの分析を行う専用機で、焦点距離0.5 mの標準的な光学系と、イオンエッチング法で形成された1 mmあたり3600本の溝を持つブレードホログラフィックグレーティングを使用している。

4 | グロー放電発光分析装置

グロー放電発光分析装置(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy : GD-OES)は1984年に第1号機が製品化された。固体のサンプルは、放電ランプ上に置かれ、アノード(陽極)の役割を果たす。ランプ内にアルゴン・ガスが導入され、高周波電界を印加して不活性なアルゴン・ガスをイオン化させる。加速されたアルゴン・イオンをサンプルに照射し、均一なスパッタリングを生じさせる。スパッタされた原子は、衝突により励起され、光を放出する。この発光スペクトルを分光器で測定し、サンプルの組成を分析する。

JYは、高周波(RF)を使用したGD-OESを1992年に世界で初めて商品化した。標準的な直流放電方式とは異なり、導電性物質だけでなく非導電性物質の組成分布を深さ方向に解析することができる。本装置ではガス(N, O, H及びCl)を含むいくつかの元素の組成を、同時にかつ深さ方向に分析することができる。

GD-OESは主に金属(パルク)の分析に用いられているが、表面コーティングや熱処理後の固体表面、薄膜の成分分析などにも応用されている。対象分野は鉄鋼、自動車、半導体などの業界にも広がっている。

JYはGD-OESの一つとしてGD PROFILERシリーズを製品化しており、GD PROFILERとGD PROFILER HRの2つの機種がある。これらは、ポリクロメータの焦点距離が0.5 mと1.0 mと異なっている。JY-5000RFは日本市場向けの機種である。現在、GDSの市場規模は1年で約80台と、原子発光分析機器の分野では最も成長している市場となっている。

5 HORIBAの元素分析装置

JYエミッション事業部は、2000年以来、HORIBAの元素分析装置EMIA/EMGAシリーズのヨーロッパ及び中東市場での独占的販売代理店となっている。販売代理店契約は2001年3月に北アメリカにも拡大され、また蛍光X線硫黄分析計SLFAシリーズも加わった。これらの製品は、JYが得意とする元素分析装置販売にも強い相乗効果を与えており、HORIBAグループの世界の分析市場における高いポテンシャルを裏付けるものとなっている。

6 おわりに

JYエミッション事業部は、元素分析分野を広範囲にカバーしている。JYの180年間に渡る光技術の経験とHORIBAの高い生産技術の組み合わせが、多くの分析技術者に対して優れたソリューションを提供するための基盤となっている。ULTIMA 2の開発が先鞭をつけたように、今後は両社のアライアンスをより深め、新製品を生み出し、新たな市場を切り開いていきたいと願っている。



Didier M. P. Arniaud, PhD

Jobin Yvon S.A.S
Emission Division
Director

ICP発光分析装置(ICP-OES) ULTIMA2

大道寺英弘

要旨

高周波誘導結合プラズマを励起源とした発光分析装置(ICP-OES)は無機物、有機物中の75元素を同時に測定できる超高感度元素分析装置である。ジョバンイボン社(JY)は、1977年世界で初めてシ・ケンシャルICP発光分析装置を販売して以来、世界で3600台以上の販売台数を有している。本稿ではICP-OESの測定原理、特にICP光源、試料導入システム、分光器などについて解説する。またJYとHORIBAが総力を結集して開発した、シ・ケンシャルICP発光分析装置ULTIMA2を紹介する。

1 はじめに

高周波誘導結合プラズマを光源とした発光分析装置は、Arプラズマ中に試料を導入することで分析対象の原子やイオンの発光スペクトルを測定し、それにより元素の同定、定量を行う。プラズマ温度は8000～10000 Kと非常に高温のため原子吸光分析法(AAS)で使われるような低温炎(2400～3000 K)に比べ原子化効率が高く、解離エネルギーの高いZr、Ta、Uなどの酸化物でさえも化学干渉影響がなく高感度で測定できる。また、ICP発光分析法は発光強度と原子密度に比例関係が成り立つ上、自己吸収がほとんどないのでダイナミックレンジが 10^6 と広く、試料中の主成分から微量、極微量まで分析することができる。使用する試料量も少なく、1分間あたり1 mlの使用量にて2分程度でどのような元素がどの程度含まれているかがわかる。また、他の測定法に比べ干渉影響が少なく、測定精度が高い。ICP発光分析法は溶液化すればどのような試料にも対応できるので化学、生物、食品、薬学、農林業、地質、鉱業、環境、金属、セラミックス、硝子、機械、電気、材料、石油化学、原子力など広く使われている。

2 ICP光源

プラズマとは、狭い空間にイオンと電子が同じ密度で存在している状態(全体として電氣的に中性)と定義している。ICP発光分析装置は、石英製トーチの周囲に巻いてあるコイル(銅製)によって誘導される高周波 RF 電磁場によって、プラズマを発生させる。

図1に、試料導入システムの概要を示す。溶液化した試料をネブライザを通してチャンバに吹き込む。この時、溶液はネブライザで霧化されその一部がプラズマに送られる。

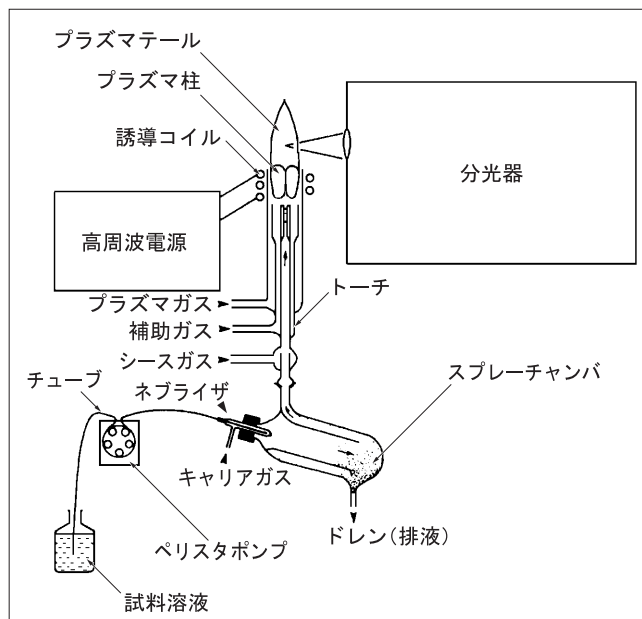


図1 ICP-OESの試料導入システム

その霧(試料ミスト)はプラズマ中で急速に脱溶媒し、生成した塩は気化して分子レベルになる。その分子は更に解離して原子状態からその一部が更にイオン状態になる。これらの原子とイオンは励起され、ある短い時間で基底状態に戻る。この時励起エネルギーに相当する光を放出する。ICP発光分析法は、プラズマから得られたこの光を分光器に通すことでそれぞれのスペクトル線に分け、そのスペクトル線の波長から元素を同定し、その強度から定量を行っている。

2.1 ト - チ

ICP発光装置で使われるト - チは石英で作られた同心円状の内管と外管、及びアルミナ製のインジェクタチューブで構成されている。インジェクタチューブは内径3 mmと大きいため、試料ミストが付着しにくいので塩の析出がなくコンタミやメモリがほとんど見られない。また試料ミストの移動速度が内径の小さな物に比べ遅くなるので、プラズマ中の原子の滞留時間を増加させることになる。これにより、測定部分の原子密度(イオン密度)が高まり結果的に感度が高くなる。

2.2 プラズマ形成

ト - チに巻いてあるコイル(水冷)には40.68 MHzのRF電源が接続され、これによってト - チに流れるArに高周波電磁場が形成される。この状態で外部から電子を与えるとArはイオン化すると共に電子を放出することで渦電流が流れ、プラズマが発生する。

この中に試料ミストを入れると、プラズマのインピ - ダンスが変化する。この状態ではいろいろな種類の試料に対してプラズマの安定度が保てないので、インピ - ダンスの微小な変化は自動的に補償するようになっている。

プラズマの電子温度と励起温度は周波数が高くなるほど低下する。Arバックグラウンドは周波数の2乗に比例して減少するので、その結果27 MHzよりも40 MHzを使った方が測定の信号対バックグラウンド比(Signal/Background ratio : S/B)が向上し検出下限が良くなる。各元素の検出下限(3 µg/L)の例を挙げるとAs: 1.5, Ca: 0.03, Cd: 0.1, Cr: 0.2, Cu: 0.18, Fe: 0.2, Hg: 0.4, K: 1.5, Na: 0.6, P: 1.5, Pb: 1.5, Sb: 1.5, Se: 1.5, Sn: 1.3, Tl: 1.0となる。

これらの検出下限は多くのICP発光分析装置の中で最も高感度だと言える。また、40 MHzと27 MHzを比べてのもう一つの特徴は、Arガスに対する誘導結

合効率の高さであり、Ar流量を低く抑えることができる。流量が少ないと維持費が安くなるだけでなく、プラズマを形成するArの流れに乱流がでにくいのでバックグラウンド信号にノイズ成分が少なく、測定成分も安定状態で測定できるので精度の高い分析結果を得ることができる。プラズマ点灯、RF出力、ガス流量、プラズマ停止などはコンピュータで制御されており、あらかじめプログラムすることも可能である。また、装置内には冷却水、Arガス圧、排気、ドアロックなどの安全機構が装備されているので安心して使用できる。

2.3 プラズマガス

Arがプラズマガスとして使われる理由は、次の通りである。

- (1)不活性ガスのため、試料と化学反応しない。
- (2)イオン化エネルギーが15.75 eVと高く、ほとんどの元素をイオン化すると共にほとんどの原子、あるいはイオンを励起する。
- (3)透明である。
- (4)熱伝導が適度に低いため熱がプラズマ柱内に保持され、そのため少ないパワーで安定なプラズマが維持できる。
- (5)大気中に比較的多く存在するので、液体空気の副産物として安い価格で使うことができる。

試料はプラズマ中心の比較的温度の低い部分に導入されるが、周りは6000 ~ 10000 Kの超高温のため、高温の筒の中を通ることになる。この間に試料は熱伝導、対流、熱輻射により急速に加熱され、脱溶媒から原子化、イオン化、励起、スペクトルの放出と瞬間的に連続して起こる。高温のプラズマにより化合物は解離し、再結合も起こらないため化学干渉は見られない*1。

*1 近年、ICP発光法の測光方式は2通り見られる。一つは図1のような横からの測光(ラジアル測光)で、この方式だと高温部分を測るため、先に挙げたように化学干渉は見られない。また、自己吸収による検量線の曲がりも見られない。更にプラズマの高温部分の縦方向の6 mm幅を測定することで観測する原子密度を増加させ高感度化を図っている。もう一つは、プラズマを上部から観測する方式でアクシャルプラズマと言う。この方式は厚い層を観測できるので、観測位置から見て原子密度が増えることになり感度が増す。しかしながら、観測方向から見て奥(ト - チに近い方)が高温であり、手前(観測位置に近い方)が低温(1000 K程度)であるから、ここでは自己吸収現象が起きるので検量線が曲がる可能性がある。また、マトリックス成分がある時には低温部で原子の再結

合により分子発光が起こると共に、マトリックスによりバックグラウンドが増加する。そのためマトリックス成分によっては目的元素の感度が更に悪くなる。

2.4 シ - スガス

シースガスは、ジヨバンイボン社 (JY) だけのシステム (特許) である。

スプレーチャンバとインジェクタチューブの間に設けられたシ - スガスシステムは、ネブライザで発生させた試料ミストを包むように渦巻き状に Ar ガスを流し、試料ミストをインジェクタチューブに付着させないことで長時間安定な測定を保っている。例えば NaCl が 30 % と塩濃度の高い試料をプラズマに導入すれば、通常短時間で NaCl がインジェクタチューブ上部に付着し、結晶化し試料ミストがプラズマに入らなくなる。シ - スガスを使うことでインジェクタチューブの壁付近は Ar ガスの壁で覆われるため、NaCl は結晶化しない。

もう一つのシースガスの効用は、アルカリ金属の高感度化にある。通常 0.2 L/min のシ - スガスを流しているが、アルカリ金属の測定時には自動的に 0.8 L/min のシ - スガスが流れる。これによりプラズマ中心付近の温度が低下しアルカリ金属のイオン化が抑えられ、中性原子密度が増加するためアルカリ金属の感度が 5 ~ 10 倍増加する*2。

*2 アルカリ金属は、測定波長領域に中性原子線しか存在せず、中性原子を測定する。アルカリ金属はイオン化しやすくほとんどがイオン化しているため、温度を下げプラズマ中の中性原子密度を増やすと感度が上がることになる。

3 試料導入

試料導入システムの基本的な構成要素はネブライザ、チャンバ、トーチ、シースガスシステムで、いずれも測定の質を決定する上で重要な役割をになっている。ICP 発光分光法は、試料を霧状にしてプラズマに導入する。試料溶液はネブライザで自然吸引し、あるいはポンプでネブライザに圧入することで霧を発生させる。この霧をチャンバに吹き付けることで 10 μ m 以下の細かい粒子のみをプラズマに送り、それよりも大きな霧の粒子はドレンを使って排出する。プラズマに送られる霧は少なく、ネブライザに送った試料量の 5 % 程度である。

通常の標準システムは同軸ネブライザとサイクロンチャンバの組み合わせであるが、試料によっては、あるいは用途によってはそれに対応したシステムに交換して使うことになる。JY の試料導入装置はワンタッチ方式で、いずれも 1 ~ 2 分以内に交換が可能であり、次のような用途に対応できる。

- (1) 同軸ネブライザとサイクロンチャンバ (標準)
- (2) 高塩濃度、固体粒子が交じった懸濁液用
- (3) HF を含んだ溶液
- (4) 超音波ネブライザ (5 ~ 10 倍感度アップ)
- (5) 水素化物発生装置 (As, Se, Sb, Bi, Sn, Te, Hg などの感度アップ)
- (6) スパークアブレーション (固体分析用)

4 分光器

試料をプラズマに導入した時、試料に含まれるすべての元素が原子化し、あるいはイオンの状態で励起されるので、すべての元素の非常に多くのスペクトルがプラズマから光として放射される。Fe 元素を取っても 160 ~ 800 nm の範囲で 7000 本もの原子線やイオン線が観察される。このことから見ても試料中に 20 ~ 30 元素含まれているとすると、強度の弱いものもあるがプラズマから 10 万本以上のスペクトルが出ていることになる。

これらの光の束を分光し特定のスペクトル線を選別するのが分光器であり、これらのスペクトル線を分離する能力が発光分析では最も重要となる。分光干渉は、この近接スペクトルのみではなく、Ar プラズマから放出される Ar 多価イオンに起因すると考えられる連続スペクトル、分光器の迷光、再結合による分子の発光スペクトルも原因となる。発光分析で良い結果を出せるかどうかはこのような分光干渉が除けるかどうかにかかっているとんでも過言ではない。

分光器の種類はいくつかあるが、平面グレーティングを使ったツェルニターナ型の分光器は迷光が少なく、明るくかつ高分解能が得られやすい。

ツェルニターナ分光器を 図2に示す。スリットを通して入ってきたプラズマからの光束を、背面の凹面鏡で平行光線にしグレーティングに投射する。ここで光はそれぞれの波長の光に分かれ、面のミラーにより出射スリットに集光する。ここで選ばれた光が 検出器に入って電流に変換され増幅されてデータ処理される。検出器は感度の高い光電子増倍管を、波長範囲を変えて2本使用する。この方式は波長を変えるのにグレーティングを回転させるのでシーケンシャル型と言う。

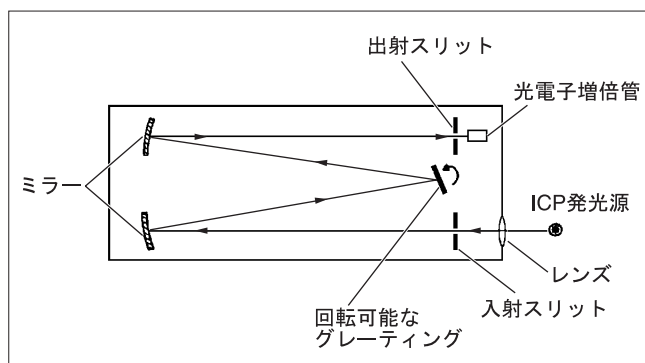


図2 ツェルニターナ分光器

2400本/mmのグレーティングが、1次光、2次光(4800本/mm相当の分解能)の分光に使用され、更に平面グレーティングは加工しやすいため、4320本/mmと溝数の大きなものを使用することもできる。このことにより1mの分光器では分解能がそれぞれ0.005nm、0.006nmと高く、先に述べた分光干渉の多くを除くことができる。また、面積の大きなグレーティング(110×110mm²)は分光器を明るくするので微小な光も捉えることができ、S/Bも上がるので検出下限を良くする。

この分光器は短波長域でも明るいいためレンズなどの光学系をMgF₂にすることで、120nmからの遠紫外線域も測定できるので、従来できなかった134nmでのCl分析、154nmでのBr分析も可能である。

5 ULTIMA2

ULTIMA χ (図3)の最大の特徴は、分解能が0.005nmと高く近接スペクトルの多くが分離できることである。これにより、発光分析で最も重要な因子である分光干渉による分析誤差から逃れることができる。また、高い分解能はS/Bを向上させ感度増加にもつながっている。この装置の感度はラジアル測光によるものであるが、世の中にある多くのアクシャルプラズマによる感度をしのいでいる。ラジアル測光であるからマトリックスの種類が何であろうと干渉されにくく、普通の試料はもとより高塩濃度試料に対し

ても正確な測定が可能である。



図3 ICP発光分析装置 ULTIMA 2

ULTIMA2の特徴をまとめると、以下の通りである。

- (1)実質分解能0.005 nm
- (2)測定波長範囲 160~800nm(オプションで120nm~)
- (3)Cl, Brの分析も可能
- (4)ラジアル測光でアクシャル測光でも得られない最高の検出下限
- (5)シーガスシステムによる高塩濃度試料の安定分析, アルカリ金属の高感度分析
- (6)HDD検出システムによる広いダイナミックレンジ*3
- (7)Windows®で動作する豊富なソフトウェア

*3 通常の演算回路では、ある一定強度になるとそれ以上の信号が入ってもその値で一定になるが、このシステムではそれぞれのデジタル信号を検量線の直線範囲で計算するので、10¹⁰のダイナミックレンジが得られ、特に主成分も測定する定性半定量分析に有効である。

6 おわりに

現在、世の中では更なる高感度と測定の迅速性が要望されている。JYとHORIBAは更に開発を進め、今後も使って良かったといわれる最高のICP発光分析装置を提供していきたいと考えている。



大道寺英弘

Hidehiro Daidoji

JY・オプティカルインスツルメンツ営業部

グロー放電発光分析装置による 薄膜の解析

Patrick Chapon

要旨

高周波グロー放電発光分析法 (RF-GD-OES) は、薄膜や導電性・非導電性材料のデプス・プロファイルを測定するのに優れた分析方法である。近年、RF-GD-OESの高い分析感度を利用して、薄膜の分析や種々の材料の最表面評価用として用途が広がっている。特に、 μm オーダーで深さ方向の分析が可能である点が注目されている。本稿では、RF-GD-OESの具体的な応用としてハードディスクの分析例を紹介する。また、陽極酸化アルミニウム膜のデプス・プロファイルの定量分析精度を改善するために開発したソフトウェアJY Quantum IQを紹介する。

1 はじめに

グロー放電発光分析法 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry:GD-OES) は、スパッタリングにより試料表面から原子を弾き出し、原子をプラズマ状態に励起し、生じた発光を測定することによって試料の組成を分析する方法である。

GD-OESに高周波電源を適用する手法 (RF-GD-OES) は今から10年以上前にジョパンイボン社 (JY) によって開発され、非導電性コーティングや材料解析にまで用途が広がっている。この手法は厚膜及びバルクの組成分析の基準分析法として国際標準化機構 (ISO) により認められている。

本分析法はガス状のO、N、H、Clなどを含め、すべての元素の深さ方向の分布状態 (デプス・プロファイル) を数十 ppmの感度で測定することができる。

最近ではRF-GD-OESの優れた分析感度を利用して、薄膜の組成解析やさまざまな物質の極表面の分析に応用されるようになってきている。これは、 μm オーダー (10^{-6}m) で深さ方向の組成分布を測定できる本技術の長所が認識されるようになってきたためである。

RF-GD-OESは、極めて高速でスパッタリング (約 10nm/s) し、排気は1次排気系だけで必要で、超高純度アルゴン・ガスが少量で済むなど、使いやすい装置である。更にこのような特長だけでなく、深さ方向の表面解析ができる道具として、また実用的な表面技術として画期的なものである。

本稿では、まずRF-GD-OESの実用価値が高い応用例として、ハードディスクの分析例を紹介する。次に

陽極酸化アルミニウム膜のデプス・プロファイルの定量精度を高めるために当社が開発したソフトウェアJY Quantum IQを紹介する。

2 高周波グロー放電発光表面分析装置 GD-PROFILER

高周波グロー放電発光表面分析装置GD-PROFILER (図1) は、 120nm (水素用) から 750nm (カリウム用) までの全波長領域を完全にカバーする高分解能ポリクロメータを備えている。更に、任意の元素を深さ方向に分析できるモノクロメータもオプションとして用意している。



図1 高周波グロー放電発光表面分析装置 GD-PROFILER

3 ハードディスク製造プロセス管理の応用例⁽¹⁾

ディスクの生産枚数は、1996年以来年平均20%成長しており、現在では年間7億5,000万枚が出荷されている。しかし、ディスクは構造が繊細である上に高い品質が要求されるため、通常60%から70%の製造損失が発生していると言われている。

ほとんどのディスク(業界ではハードディスクに内蔵される記録ディスクをプラッターと呼んでいる)は、アルミニウム合金から作られているが、一部、マグネシウム、セラミックス、ガラス、シリコンなどでも製造されている。プラッターの両面には磁性材料がコーティングされるが、最近では磁性材として薄い金属薄膜を被覆することも行われている。

これらの多層膜には、製造過程における重要な元素の他に、さまざまな汚染物質も含まれている。このため、分析装置は複数の元素を検出でき、更に、各層の主構成材料から微量汚染物質までの測定範囲の広さも備えている必要がある。

図2にコンピュータのハードディスクに使われている非晶質Ni-Pメッキ・アルミニウム・ディスクのデプス・プロファイルを示す。Mgを4.5%含むAl合金製のこのディスクは、厚さが1mm、直径が3インチ(約75mm)で、表面の平均凹凸が5nmになるまで研磨されている。Ni-P層の厚さは約12 μ mである。

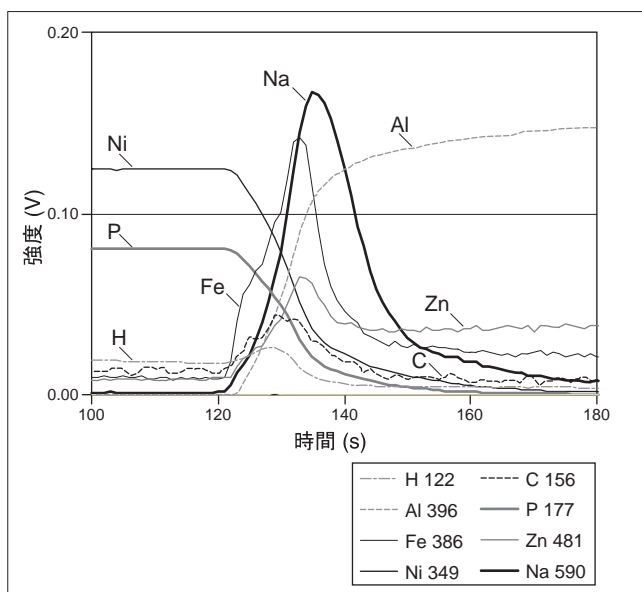


図2 非晶質Ni-Pメッキ・アルミニウム・ハードディスク界面付近のデプス・プロファイル

RF-GD-OESは、このような厚い層のデプス・プロファイルを極めて迅速に測定することができる(Ni-P層全体を約2分間で完了できる)。本測定ではデータ取り込み周期は表面付近で0.01秒、その他の部分で0.1秒に設定した。表面付近のデータについては後述べる。

ハードディスクの性能はNi-P層の熱的安定性、平坦度、及び微小欠陥の有無などによって著しく影響される。このため、Ni-P電解メッキ層の組成がどうなっているかはメッキ業界にとっては、大きな関心事となっている。これらの層の品質は、膜組成の均一性とプロセスに関連する特に境界面付近での不純物の有無に大きく依存している。

図2は主要な元素のデプス・プロファイルを示している。NiとPの信号強度はほぼ一定で、これはNi-P層が均一であることを表している(より高解像度で測定すると、Pの信号が表面付近で若干大きくなっている)。

CとHは均一ではない。これらの元素はメッキ槽の中で使用される化学薬品から入ったものである。

RF-GD-OESは水素の分析も可能である。図2に示すように、Hの信号はNi-Pコーティング層とAl基板の境界付近で大きくなっており、これはコーティング時の発泡現象に起因しているものと思われる。

Al基板は、コーティングする前に油成分を除去エッチング後、アルカリ性の亜鉛酸塩による処理が施される。境界付近に見られるFeの信号はこの亜鉛酸塩に含まれる塩化第二鉄に由来するものである。境界付近をより詳細に観察すると、Feに加えてNaとZnも高いレベルで存在することがわかる。従って、この分析により境界で亜鉛酸塩が残っていることが判明した。

いくつかの元素のみに絞った定量分析結果と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図3に示す。極表面を同じ分析で、更に詳しく測定した結果を図4に示す。RF-GD-OES のデータは測定開始後最初の2秒で得られた結果である。TEM像と合わせると表面から約100 nm以内に複雑な多層構造が形成されている様子がわかる。C、Co及びCrのデプス・プロファイルはTEM像とよく対応しており、このことはRF-GD-OES が精密な表面解析能力を有し、優れた深さ分解能を達成していることを実証するものである。

4 陽極酸化アルミニウム膜の定量分析

RF-GD-OESによる陽極酸化膜の定性分析は、強度と時間のプロファイルを使う方法が確立されている⁽²⁾。しかし、従来の定量分析アルゴリズムでは陽極酸化膜に対して正確な結果が得られないことがあった。この原因は、適切な校正用の認証標準物質がなかったこと、及び定量分析アルゴリズムで使っている仮定や近似が適切でなかったことにある⁽³⁾。

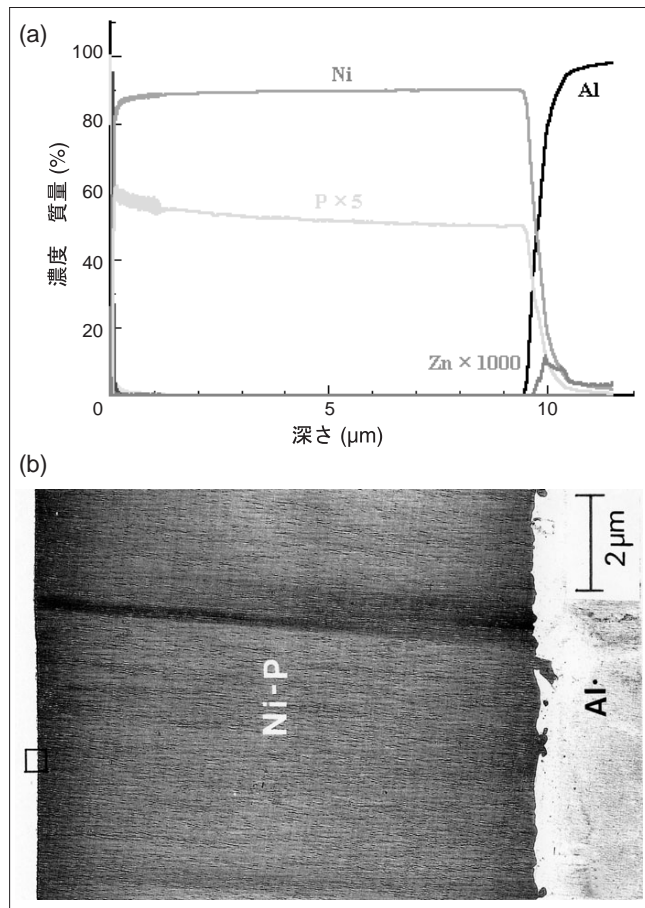


図3 ハードディスクのデプスプロファイル定量分析結果 (a)RF-GD-OESによる分析 (b)TEM像

陽極酸化膜のデプス・プロファイルを正確に定量するためには、校正用の標準試料とソフトウェアの改良が必要となる。このためJY内でコーティングし性状が十分に把握されているテストサンプル(元素が膜内で均一に分布)と、合金のように陽極酸化でない物質を、マルチマトリックス校正モードで同時に使用できるように、ソフトウェアを改良した。

更に、従来のアルゴリズムの限界を克服するため、試料に関して知ることのできたすべての情報を新しいモード(レイヤーモード)を使って設定可能とした。図5に、この新しいソフトウェアJY Quantum IQのレイヤーモード編集画面を示す。

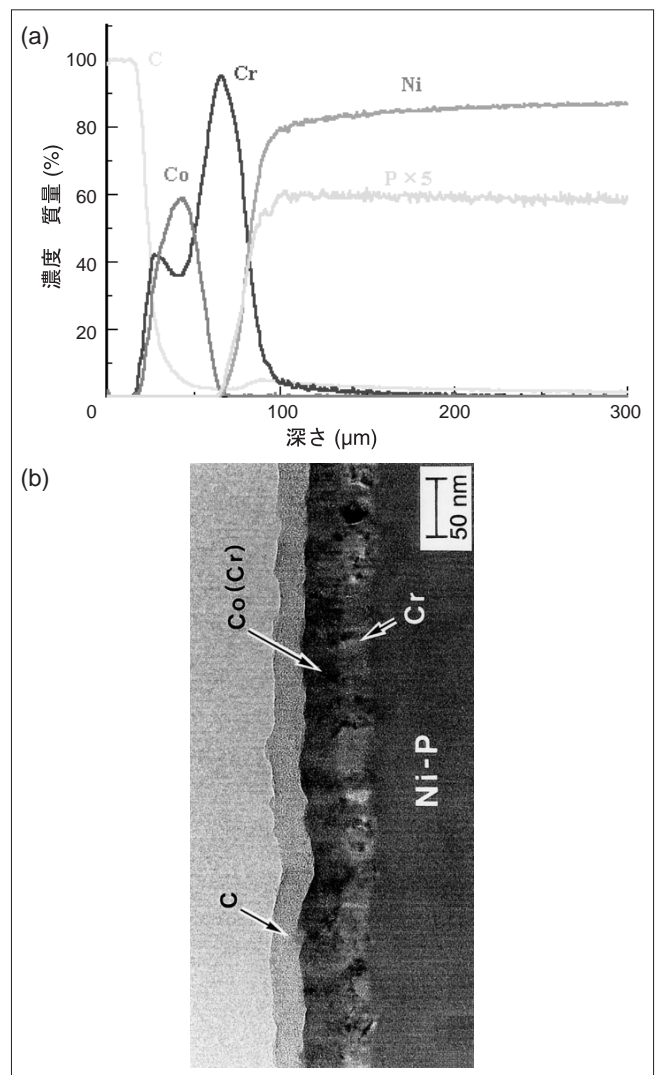


図4 ハードディスク表面のデプスプロファイル定量分析結果 (a)RF-GD-OESによる分析 (b)TEM像

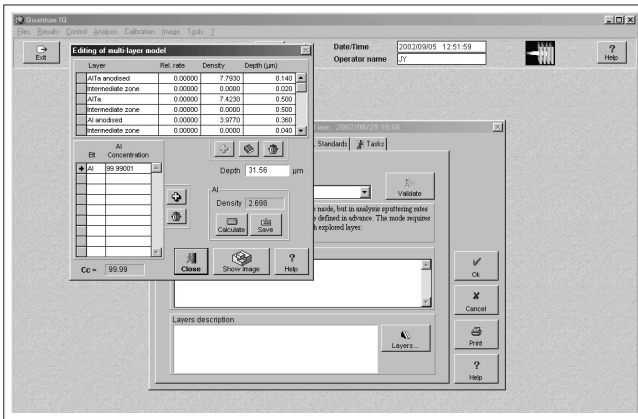


図5 JY Quantum IQ ソフトウェアのレイヤーモード編集画面

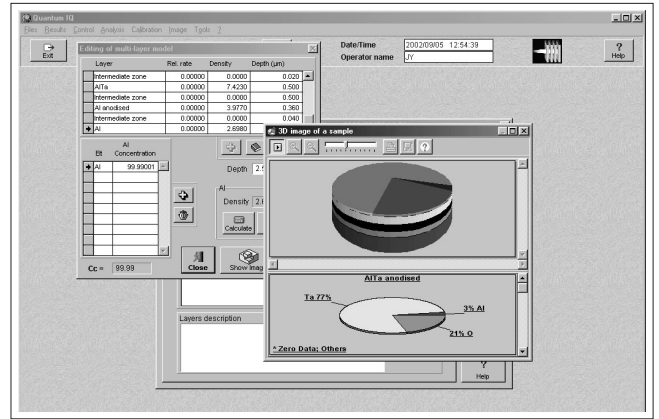


図7 レイヤーモードによる定量分析結果の3次元表示 (JYの特許)

図6に密度の異なる10個の陽極酸化アルミニウム膜と1個の高純度アルミニウム・ディスク (99.99%) による酸素分析用検量線を示す。なお、これらの試料は UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology) の G. Thompson 氏から提供いただいた。相関係数 0.994 と良好な結果が得られ、また相対標準偏差 (RSD) と標準誤差も良好であった。

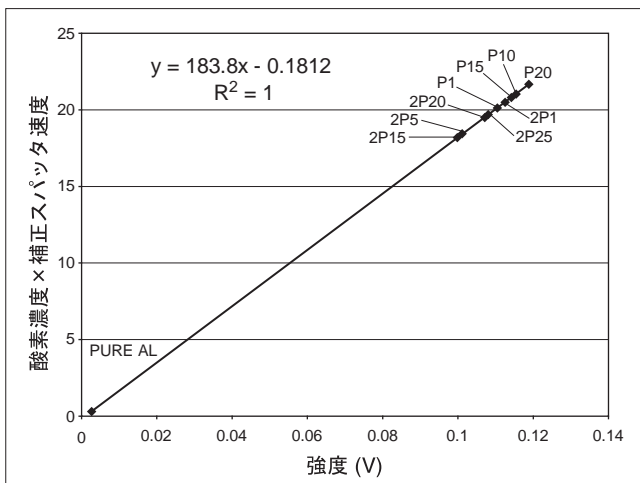


図6 基準物質としたコーティング膜による酸素濃度検量線

この方法で、マルチマトリクス校正の際に異なったマトリクスが用いられた場合に生じる発光効率の変動はほとんど解消された。そして、陽極酸化アルミニウム膜の化学量論的組成 (Al : 40% (原子数), O : 60% (原子数)) との良好な一致が得られた。更に、TEM による観察結果から得られた膜厚及びスパッタリング速度がこのモードに反映された。図7にレイヤーモードによる定量分析結果の3次元表示を示す。この機能はJYの特許である。

5 おわりに

GD-OESによる表面分析に関する最初の国際シンポジウム (International Symposium on GD-OES for Surface Analysis) が2002年11月慶応大学で開催された。本シンポジウムは、表面分析分野で世界的リーダーである清水健一慶応大学教授が企画され、JY HORIBAグループが後援した。本シンポジウムを通して、GD-OESが薄膜解析や表面分析のために有効なツールになるとの認識を深められた。

表面分析の専門誌SIA (Surface and Interface Analysis) 2003年7月発行の特集号では、RF-GD-OESに関する理論的考察と、表面並びに薄膜組成分析への具体的な応用例が掲載されている。参照されたい。

参考文献

- [1] K. Shimizu et al., GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P aluminium hard disks, Surface and Interface Analysis 29, 151-154 (2000)
- [2] In Glow Discharge Plasmas edited by K. Marcus (Wiley 2002)
- [3] In Practical Guide to Glow Discharge OES by T. Nelis and R. Payling (RSC 2003)



Patrick Chapon

Jobin Yvon S.A.S
Emission Division
GDS Product Manager

ラマン事業部の 製品と技術

Hans-Jurgen Reich

創立されて以来約200年、ジョバンイボン社(JY)は分光分野で優れた実績を積み重ねてきた。ラマン事業部は北フランスのLilleに本拠を置いている。ラマン分野における指導的研究者でありパイオニアでもあるLille工科大学のMichel Delhaye教授やDr. Paul Dhamlincourtらとの密接な協力関係と、これによって生み出される斬新なアイデアを具現化することによって当事業部は確実に成功への道を歩んでいる。

1 40年の歴史を持つJYのラマン分光装置

ラマン分光法は大きな長所と優位性を備えている。本法は、分子レベルの極めて専門的な化学的情報を提供することに加えて、非接触かつ非破壊分析が可能である。ラマン散乱は1920年代に研究が行われており、それ自体は特に目新しい技術ではないが、広範囲な応用が見込めたため、さまざまなアプリケーションの研究開発が継続的に行われてきた。

ジョバンイボン社(JY)のラマン部門は、40年に渡って分散型ラマン分光装置の設計・製造に関して世界最先端のレベルを堅持している。当社的高速ラマン分光装置は、1960年代の中頃に初めてアメリカに導入された。SPEXというブランドで製造された有名なラマン分光装置1400シリーズは、長焦点距離のダブル・モノクロメータ型であった。このシリーズの成功の鍵は、高い品質の光学設計技術であり、これがラマン分光装置発展の基礎となっている。

ラマン分光技術は、1970年代中頃、ホログラフィック・グレーティングを適用したことにより飛躍的に進歩した。最初の顕微ラマン分光装置 "MOLE" もこの時期に開発された。これらの技術革新は、ラマン分光を研究室レベルから広範囲な応用の段階へと拡張し、汎用分析装置の市場開拓の基盤となった。

現在、JYのラマン分光装置は"Jobin Yvon"、"DILOR" 及び" SPEX "のブランドで販売されており、世界中に3500台以上を納入していることを誇りに感じている。

2 技術革新と製品のラインナップ

JYグループは150年以上もの間、常に分光機器の分野で革新的な研究開発を行ってきた。このような活動は、新しい分光計、レーザ光源、検出器、サンプリング・システムなどの導入により、常に業界を先導してきたラマン部門で特に顕著である。

現在のラマン分光装置は、感度、安定性、性能面とも、初期のものに比べはるかに優れたものとなっている。半導体からセラミックス、ポリマー、医薬品、生体/医用に至るまで、あらゆる試料をルーチン的に測定できる共焦点型ラマン解析システムを備えており、サンプリング系は自動化され、非常に使いやすい装置に改良されている。

本事業を成功させ技術を継続的に進展させるために、一連のラマン分光装置をシリーズ化してきた。この結果、研究機関から生産現場までさまざまなお客様の要求に対応できるようになった。当社は、研究、産業、プロセス監視、及び汎用分析の各分野向けに広範囲な機器を取り揃え、あらゆる市場をカバーできる唯一の計測機器メーカーである。これらのアプリケーションで中核となってきたのは顕微ラ

マン分光装置である。この装置は1 μm以下の単一粒子のような微小サンプルを分析することができる。図1にJYのラマン分光装置のラインナップを示す。

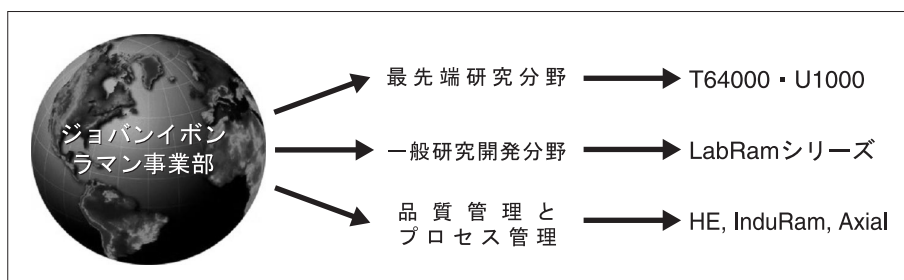


図1 JYラマン分光装置の製品ラインナップ

3 最先端研究分野

最高の性能を備えた研究用ラマン分光装置T64000及びU1000は、JYのラマン分光装置の能力を端的に示す製品である。これらは、最先端の研究開発分野で求められるあらゆる機能を備えており、最高のレイリー散乱除去能力と高解像度を発揮する。T64000は、最新世代の半導体、固体物理及び材料の研究にとって極めて有益な情報を含んでいる数 cm^{-1} までの非常に低周波のラマン・バンドを測定できる唯一のラマン分光装置である。

4 一般研究開発分野

JYは、共焦点型顕微ラマン分光装置LabRamシリーズを製品化し、ベンチトップ型の専用高性能ラマン計測システムを研究及び産業分野向けに提供している。

この新世代のラマン計測システムは、精密な共焦点光学顕微鏡と分光装置を組み合わせたもので、長期安定性に加え、最も重要な使いやすさを備えている。また、ラマン分光用に最適化された設計により、極めて高速かつ高感度なデータ収集が可能となっており、完全なスペクトル情報を得るのにわずか数秒しかかからない場合もある。

最近の顕微ラマン分光装置としての重要な機能としては、高い空間解像度を備えた「化学的画像」を提供することである。これはサンプルの表面全体に渡り、組成分布、位相、または歪み状態などを確定するための強力な分析法であり、LabRam開発の中核となっているものである。

LabRam HRは、卓上型の中でも超高解像度でユニークな機能を持った本シリーズ中の上位機種である。このシステムは、半導体デバイスにおける歪みの測定、医薬品の多形の測定、UVラマン、近赤外領域顕微フォトルミネッセンス(NIR micro PL)など、サンプルの微細構造や結合状態について、より精密に解析することが可能である。

2002年度のピッツバーグ・コンファレンスで金賞(Pittcon Editors ' Awards 2002)を受賞したLabRam IRは、ラマン分光と顕微FTIRを組み合わせて1つの卓上型分光システムに仕上げたものである。これは、サンプルの同一領域における完全な振動スペクトル解析を可能とした初めての計測システムである。犯罪捜査の際の鑑識分析、博物館や美術館の遺物分析、及び触媒反応の解析のような領域において、このユニークな2つの機能の組み合わせが最高の解析能力を発揮する。

LabRam応用の最終的かつ強力な領域は生体科学の領域である。倒立顕微ラマン装置LabRam INVは、生体科学及び生命科学の分野からの特殊なニーズに応えるために開発された。本装置は細胞レベルの重要な情報を解明することができ、初期の癌細胞の検出、薬品吸着効果の改善、化粧品の組成の特定、また局所の治療効果の評価などに有効である。

5 品質管理とプロセス管理

ラマン分光装置の、大学の研究室や分析センター以外の最近の成長分野は、工場における品質管理やプロセスモニタリングの分野である。特殊な計測機器が必要となるこれらの分野でも、大きな技術革新が行われている。

生産現場のQA/QC(品質保証/品質管理)やスクリーニング用として、特定顧客向けにカスタム機種も開発している。具体的には、医薬品市場のための結晶及びウェルプレート・スクリーニング、化学的バルク分析、ガラス製品の品質管理、DLCコーティング(Diamond-Like Carbon Coating)の分析などには、特殊なラマン分光分析装置が求められるケースが多い。これらの装置では、ラマン事業部の最高技術を結集し、最適化された専用ソリューションを提供する。

オンライン・プロセス制御の分野でも、JYが革新的なソリューションを生み出している。例えば、高効率ラマン分光プロセスモニタ(HE: High Efficiency Raman Process Analyzer)や軸方向分光器(Axial spectrographs)のような特殊な設計、遠隔計測用の光ファイバ・サンプリング・プローブ(Superhead)などがある。これらは、従来ラマン分光分析の適用が難しかった領域をカバーするものである。

このように、ラマン分光は、常に新しい応用分野が開拓されている素晴らしい計測技術である。法医学分野から宇宙開発までの各分野で、固有のソリューションが求められている。JYのラマン事業部は、分光分析という高成長が期待される分野で活動し、新技術の開発を行えることに誇りを持っている。



Hans-Jurgen Reich

Jobin Yvon S.A.S
Raman Division
Director

顕微レーザーラマン分光装置 LabRamシリーズ

Ingo Reese, Hans-Jurgen Reich

要旨

ジョバンイボン社 (JY) で最も成功しているラマン分光装置は 顕微レーザーラマン分光装置 LabRam シリーズである。JY は、1993 年にアメリカ最大の科学機器展 ピッツバーグ・コンファレンス (Pittsburgh Conference for Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy) において初めて本システムを出展して以来、解析ツールの改良や最適化を重ねて研究現場や産業界からの要望に応えてきた。現在、豊富なアプリケーション、高分解能、倒立顕微鏡、マルチウェル・プレート対応、紫外及び近赤外、自動化、FTIR との一体化など、さまざまな分野へ対応可能な計測システムとして LabRam シリーズをラインナップしている。

1 はじめに

顕微レーザーラマン分光装置 LabRam は、紫外から近赤外の励起波長で測定できる顕微鏡と一体化した分散型ラマン分光装置である。ラマン分光装置は、約 15 年前までは特別にトレーニングを受けた科学者や技術者だけにしか取り扱うことができなかった。LabRam シリーズは、従来の装置に比べてはるかに使いやすく、非常にコンパクトにまとめられた卓上型である。以前、ラマンスペクトル測定には長い時間が必要であったが、ここ 10 年間の技術革新により、測定時間は著しく短縮された。

LabRam シリーズは、初めからモジュラー組み立て方式のコンセプトを導入したため、用途に応じて基本システムは変えずに計測を最適化することができる。最大の長所は、用途に合わせて光学的・機械的インターフェイスを交換したり、特定のソフトウェアの修正、高分解能の分散系への取り替え、検出部の最適化など、フレキシブルに対応できる点である。しかも、保守が容易で、オプション機器も迅速に装着でき、生産現場や研究現場のコストの削減にも大きく貢献できる。また、我々機器開発担当者やソフトウェア開発チームにとっても、計測システムを全面的に設計し直すこともなく、お客様に迅速にソリューションを提供することができる。

2 LabRam と LabRam HR

LabRam と LabRam HR の差は、基本的には分散系の配置が異なる点である。それぞれの計測システムは、機器構成を一部変更することにより他の機種に変えることができる。

標準タイプの LabRam は、グレーティングと CCD 検出器の焦点距離が 300 mm、スペクトル分解能 $2 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ 、レーザー励起波長 400 ~ 800 nm と、一般的な用途に適した仕様となっている。

一方、LabRam HR (HR は高分解能の意味) は、焦点距離が 800 mm と長く、LabRam と比べてスペクトル分解能は約 3 倍になり、紫外線領域の測定、半導体材料の歪み測定、分子の多形性の決定など、バンドシフトの小さな測定に有効である。

更に、LabRam HR に第 2 の検出器 (InGaAs) を取り付けると検出範囲を近赤外 ($\sim 1700 \text{ nm}$) まで拡張できる。これによる重要なアプリケーションの例としては、ラマン法とフォトルミネッセンス法との組み合わせで、電子の遷移に基づく吸収 / 発光過程とラマンスペクトルを比較できる。

3 LabRam INV 倒立顕微ラマン分光装置

生物学や生命科学の分野では、従来の正立光学顕微鏡だけでは限界がある。例えば細胞の構造や特性を解析するためには、サンプルを特定の環境条件に置いて倒立顕微鏡で観察・測定する必要がある。LabRamシリーズでは標準型顕微鏡を倒立型に置き換えることによってこれを達成できる。

図1に、倒立型電動顕微鏡を組み込んだ倒立顕微ラマン分光装置LabRam INVを示す。本装置では、サンプルを双眼鏡とTVカメラで観察することができる。蛍光観察において反射法で可視化すると同じように、明視透過像または位相差像の観察が可能である。ラマン分光のバイオ分野における典型的な応用としては、病理検査、ヘム中心分析、薬物動態学、拡散効率、相決定組織研究、ガン研究などがある。

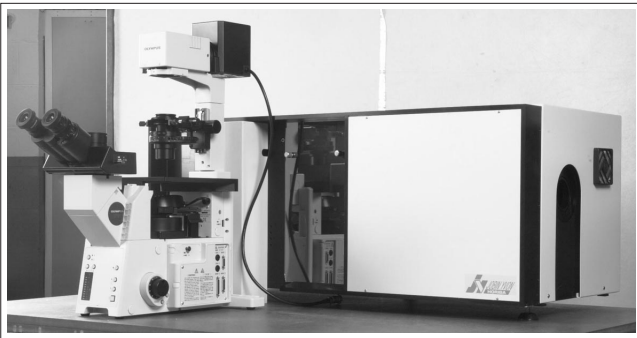


図1 倒立顕微ラマン分光装置LabRam INV

4 マルチウェルLabRam ハイ・スループット・スクリーニング (HTS)

マルチウェルLabRamは、製薬業界やバイオ(コンビナトリアル・ケミストリー)など分析業務の高い生産性が求められている分野に向けて開発された。分子構造や結晶性に関する詳細な情報が得られるレーザーラマン顕微鏡には高い生産性が求められており、マイクロアレイ検出器やマルチウェル・プレートを使って自動化にも積極的に対応している。微小化学分析システム(Lab-on-a-Chip)、固相合成化学、ゲノム科学、プロテオミクス、タンパク質相互作用などの分野において幅広い応用が見込まれている。サンプルの位置が自動的に決定され、取得したデータの処理プロトコルは将来の再使用に備えて保存される。大型サンプル・アレイは3段階のアクセス法と組み合わせられて自動化されており、高速スクリーニングが可能である。最初のマルチウェル・プレート読み込み装置はドイツの大手化学会社BASF A.G.社と共同開発したものである。

図2に、電動XYステージの上に標準的なマルチウェル・プレートを搭載した試料台を示す。対物レンズに対してサンプルが常に正しい位置にセットされるように、ウェルの充填がばらついていることを見越して、自動焦点機能を使って対物レンズの位置をZ軸方向に制御する。この機能は、製薬分野と同様にコンビナトリアル・ケミストリー用ビーズの試験でもよく採用されている。

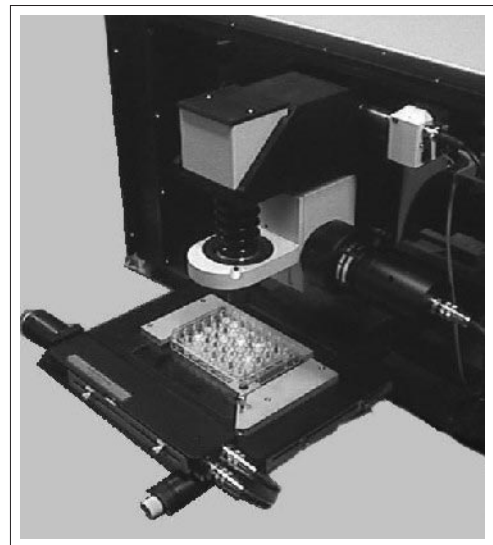


図2 マルチウェル・プレートを搭載した電動XYステージ

5 Slider LabRam/DiskRam ハードディスクDLC検査

Slider-LabRamとDiskRamは、ハードディスク上のDLCコーティング(Diamond Like Carbon Film)の検査など、生産現場における品質保証や品質管理(QA/QC)を目的としたコンパクトな計測器である。近年、コンピュータ用ハードディスクは、磁性体膜の保護用に硬くて丈夫な薄膜をコーティングしている。この保護膜は、ドライブが起動したり停止する際に、ディスク表面がヘッドスライダによって繰り返し引っ張られたり、叩かれたりして磨耗するのを防ぐために施されている。通常、この皮膜には下層の磁性体膜の腐食を防止するために若干の水素や窒素を添加している。これによって、薄膜が硬くなり耐摩擦性が改善される。

Slider-LabRamとDiskRamは、この水素/窒素の含有量と膜厚を分析することができる。この装置は、硬いカーボン薄膜を傷つけないで、膜のラマン・スペクトルを迅速、かつ容易に得られるように設計されている。また、測定データを処理し、物理的特性の評価も自動化している。この他、ディスクの位置決め用自動ロボットがオプションとして用意されている。

6 LabRam IR FTIR一体型の分光装置

LabRam IRは、ラマン分光とFTIR(フーリエ変換赤外分光)とを一体化させた分光装置で、2002年度のピッツバーグ・コンファレンスでベスト新製品(Pittcon Editors' Awards)の金賞に輝いた。ラマンと赤外、この2つの相補的な分子振動を測定することにより、一方だけでは得られない新たな情報が得られる。本装置は、JY固有のSameSpot技術により、サンプルの同じ領域のラマン・スペクトルとFTIRスペクトルを、サンプルを移動したり転送しなくても測定できる。本装置に関する詳細は、2002年の本誌Readout No.25に記載しているので参照されたい。

図3に、LabRamシリーズの製品構成を示す。



図3 LabRamファミリー

7 おわりに

紫外から近赤外の幅広い励起波長を用いて、分子構造や結晶性に関する有用な情報が迅速に得られる顕微レーザーラマン分光装置には、半導体から化学、医薬、バイオまでの広い分野の生産現場や研究機関から、さまざまな要望が寄せられている。これからも世界に先駆けて要望に応えることにより LabRamシリーズが更に広い分野に貢献できることを願っている。



Ingo Reese, PhD.

Jobin Yvon GmbH
Raman Division
Sales, Marketing and Application Specialist



Hans-Jurgen Reich

Jobin Yvon S.A.S
Raman Division
Director

製薬分野におけるラマン分光分析

Gwenaëlle Le Bourdon, Fran Adar

要旨

ジョバンイボン社(JY)におけるラマン分光装置のビジネスは、最近5年間で急速に成長を遂げた。ラマン発展の最大の要因は、製薬業界への浸透である。ラマンスペクトルは容易に測定でき、またX線回折法(XRD)や赤外線分光法(FTIR)などを補完する重要な情報が得られる。1 μm近傍でのスペクトル分解能は他の手法に比べ抜きんでている。しかも、サンプルをガラスやプラスチックケースに入れたままで測定できる。最も注目すべき特長は、いろいろな固体状態を区別でき、医薬活性成分の分散状態を測定できる点である。本稿ではこれらの特長と、薬剤の具体的測定例を紹介する。

1 はじめに

ここ10年間のラマン分光法の著しい発展と共にラマン市場は加速度的な成長を遂げた。その結果、特定の用途に特化したシステムの開発要求が次々と寄せられ、それらのために開発した装置は、後にいくつもの標準ラインナップ製品になった。

ラマン分光装置の最も大きな成長が期待されている市場は製薬分野であるが、それは次のような事情に基づいている。

- ・ラマンスペクトルの測定は「容易」であると認識されるようになってきた。
- ・ラマンスペクトルにはフーリエ変換赤外分光(FTIR)やX線回折(XRD)などを補完する多くの情報を含んでいる。
- ・ラマン計測から得られる情報には、製薬産業にとって興味あるものがいくつもある。

例えば、活性成分に対する補形薬の識別、活性成分の多形(ポリモルフィ)の識別、化学反応の中間生成物のモニタリング、溶液の組成の測定などである。

製薬産業にとって特に興味があるのは、多形^{*1}で、それには2つの理由がある。活性成分の多形体は、可溶性や生体適合性などに明らかに影響を与える。しかしそれ以上に、その特性のため、製薬会社が化学構造と同様に、多形についても特定した特許権を取ってきたためである。

ここで重要なことは、小さな分子の多形が化学的相互作用によって決定されることである。つまり、特定官能基間の分子間及び分子内部の相互作用が、結晶内の分子相互の固定状態と同様に分子の形態を決定していることである。XRDも多形の違いを同定することはできるが、詳細な情報を得るためには完全なパターンのフィッティングが必要になる。一方、ラマン及び赤外線スペクトルでは、分子の官能基の多くは同定可能な振動モードを持っており、これらの振動モードが化学的結合によってシフトするため多形体を識別できる。

本稿では、これらのタイプの測定例を紹介して、ラマン分光装置の効用を示す。

*1 ここで使う多形は、結晶に水和水が含まれることで生じる擬似多形の現象と、正負の官能基がアニオンやカチオンと結びついてできる塩形を含む。

2 補形薬に対する活性成分
その同定とマッピング

医薬品は通常、純粋な物質としてはほとんど販売されていない。医薬活性成分は、バルク状にし有効保存期間を延長したり、固体化学反応を制御したり(ポリマーで医薬活性成分を包装して)放出時間を制御したりするために補形薬と混合される。

固形混合物の重要な課題は薬の成分の配合である。実際問題、混合操作自体が重要になる。大きさは等しいが密度の異なる数種類の乾燥微粉末を振動させると、成分ごとに完全に分離してしまうことが報告

されている^[1]。そこで、優れた生産技術や品質管理によって錠剤の成分を保証することが必要となる。

ラマン分光は、補形薬から医薬活性成分を識別するのに理想的なツールとなっている。事実、それは特別に調合されており、通常、医薬活性成分は微量成分である。しかしそれらのほとんどはラマン活性の高い芳香族基を少なくとも1つ持っているため、そのラマン信号は他の成分と比較して非常に高くなる。

最初に薬用錠剤の測定例を紹介する。図1は、ある錠剤の光学顕微鏡像である。この写真からは錠剤中の粒子の形を「見る」ことはできるが、化学的な情報を何ら得ることはできない。一方、「分光学的に見る」と、少なくとも3種類の組成を持った粒子が存在している。それは写真の青い色の枠で囲んだ領域を「マッピング」することからわかる。

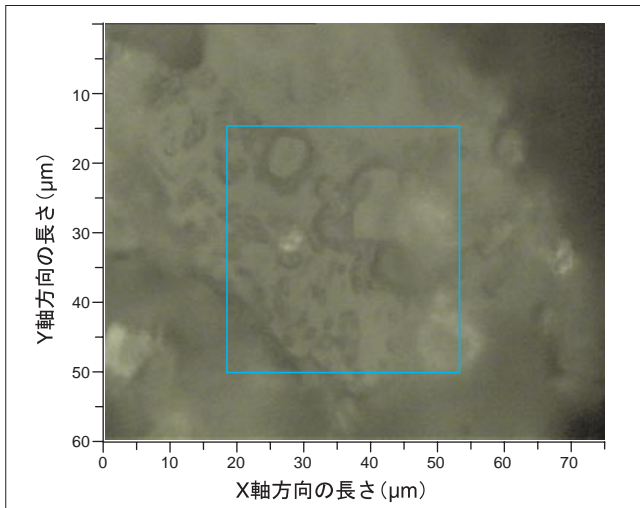


図1 ある錠剤の光学顕微鏡像

サンプルをX軸及びY軸方向にレーザービームで走査し、それぞれのポイントごとにラマンスペクトルを測定し、それぞれの化学組成でマッピングする。画像の色は、印刷されたスペクトルと同じ色で表示される(図2)。ラマンスペクトルを内蔵のライブラリで検証し、2種類の補形薬が乳糖(ラクトース)(図2a)と小麦の澱粉(スターチ)(図2b)であることが同定された。第3番目の成分Cは確定されなかったが、約1000 cm⁻¹にピークが存在することから、一種の芳香族であろうと推定された(図2c)。Cのラマン強度が他より1桁大きいことより、芳香族基を持つ医薬活性成分が通常強いラマンスペクトルを示すことが期待されていることに注意されたい。なお、補形薬の同定には“SpecID”というライブラリ検索ソフトを使用した。

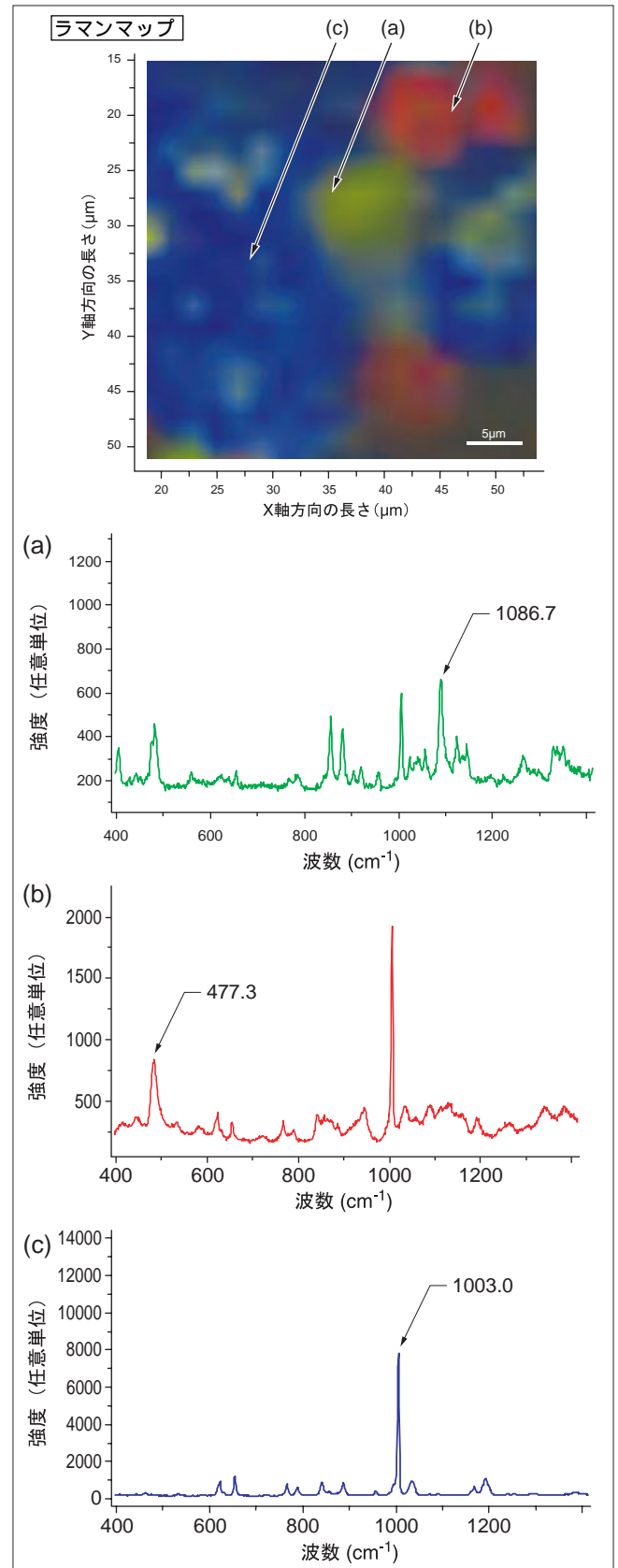


図2 ある錠剤のラマンマッピング

- (a) 乳糖(ラクトース)のラマンスペクトル
- (b) 小麦の澱粉(スターチ)+成分Cのラマンスペクトル
- (c) 成分C(芳香族と推定)のラマンスペクトル

図3は、前の2個の補形薬である乳糖と小麦の澱粉のラマンスペクトルを、図4は、両スペクトルを重ねて同定している時のパソコン表示画面を示す。

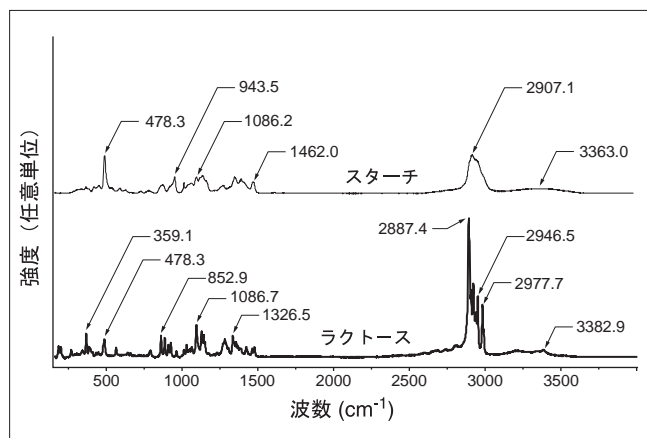


図3 乳糖(ラクトース)と小麦の澱粉(スターチ)のラマンスペクトル

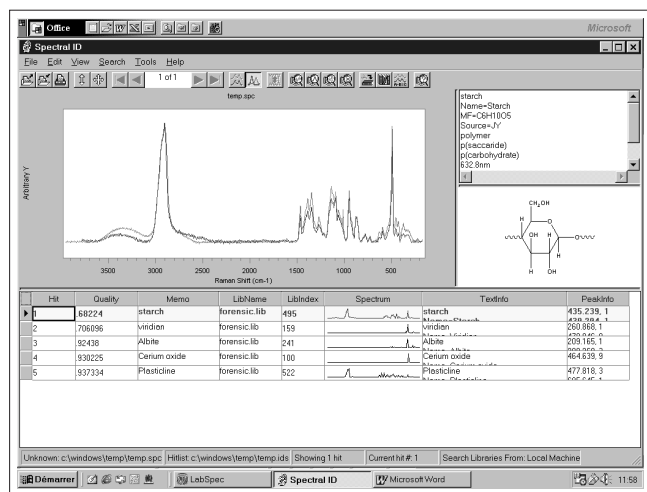


図4 スペクトルの同定画面

3 多形(ポリモルフィ)

多形の制御は製薬業界では重要な課題となっている。薬剤の可溶性と生体適合性は多形に依存しているため、製薬会社では多形を制御して特徴的な仕様の製品の特許化を望んでいる。多形はXRDを用いても決定できる。しかし、XRDはある程度の量のサンプルを必要とし、化学的な情報は直接的に得ることができない。これに対し、分子振動分光学的な手法は、官能基の間の化学的相互作用を表現することができる。更に、振動スペクトルの空間的分解能は、XRDに比較して非常に高く、レーザー光の回折限界ぎりぎりの微結晶の測定が可能である。例えばラマン分光の空間分解能は約1 μmであり、FTIRの空間分解能は約20 μmである。

製薬業界では、多形の同定が重要なだけでなく、製品の製造過程における管理もまた重要である。あ

る条件下では、特定の多形体から別の多形体に非常に簡単に転換する。例えば、相対湿度が制御できなければ結晶の含水量が変化し、そのために擬似多形の相が変化する。補形薬と医薬活性成分との混合や錠剤を圧縮する場合にはそれらの製造条件の制御が重要で、条件が変わると含水量や形状が変化する。

図5a~cはラマン分光がタイレノール(解熱鎮痛薬)の多形を同定する能力を持っていることを実証するスペクトルである。A型とB型の2種類が存在していることがわかる。

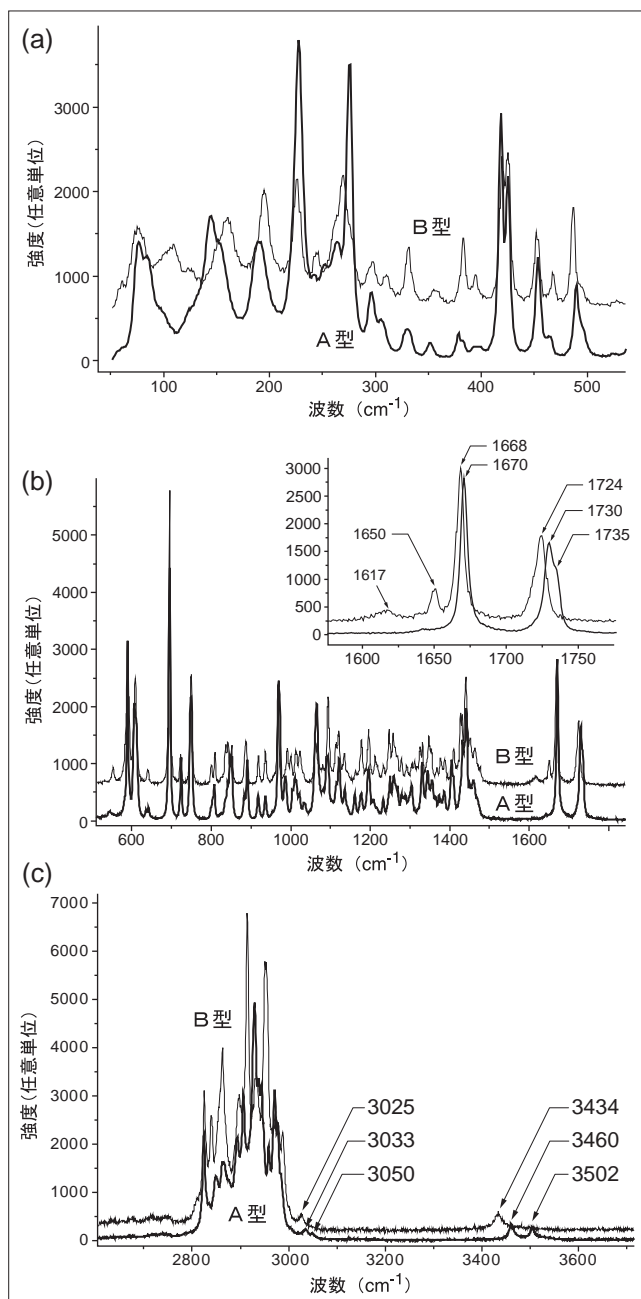


図5 タイレノール多形のラマンスペクトル
(a)波数 約50 ~ 500cm⁻¹
(b)波数 約500 ~ 1800cm⁻¹
(c)波数 約2600 ~ 3700cm⁻¹

同じサンプルのLabRam IRで測定した赤外線吸収スペクトルを図6a, bに示す。

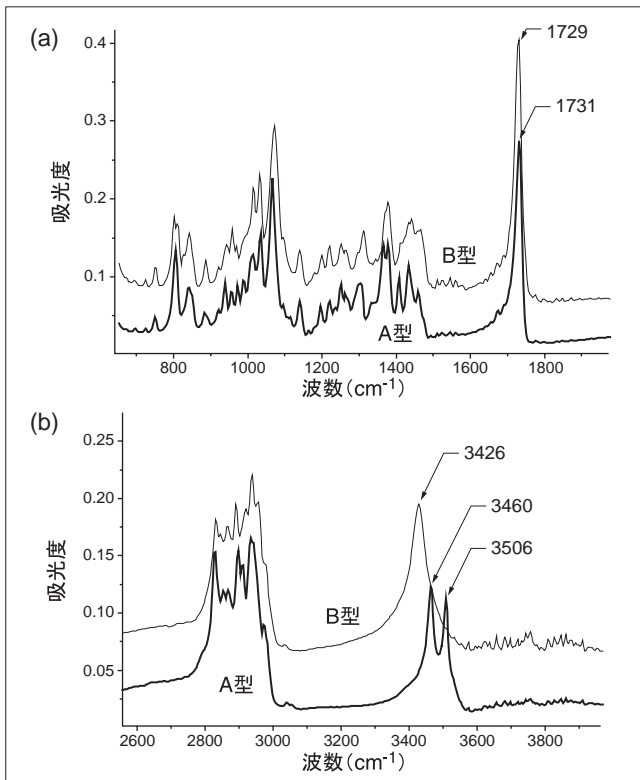


図6 タイレノール多形の赤外吸収スペクトル
(a)指紋領域 (b)CH/NH領域

1章で述べたように、官能基間の相互作用が分子の結晶化過程を決定することを思い起こしていただきたい。ここでは振動スペクトルから分子の集合状態に関する情報がどのように得られるかがわかる。

表1は、結晶化したタイレノールのラマン及び赤外スペクトルの $>NH/OH$ ($3300-3600\text{ cm}^{-1}$)及び $>C=O$ ($1710-1740\text{ cm}^{-1}$)ピーク波数を示す。

FTIRとラマンの測定結果はほぼ一致している。A型は NH/OH にダブルピークがあるが、B型はシングルピークである。カルボニル帯はB型よりA型でやや高い波数を持つが、波数の違いはFTIRスペクトルよりラマンスペクトルの方がはっきりしている。

表1 タイレノール多形のラマン及びFTIRのピーク波数

	A型	B型
ラマン	3460/3502 cm^{-1} 1730 (sh 1735) cm^{-1}	3434 cm^{-1} 1724 cm^{-1}
FTIR	3460/3506 cm^{-1} 1731 cm^{-1}	3426 cm^{-1} 1729 cm^{-1}

一般的に、カルボニルに対してはIRの方がラマンより高感度であることが知られており、事実この帯域でのラマン強度は比較的低い。しかし、波数の違いを区別する点ではむしろラマンを用いる方が有利であることがわかる。この原因は、IRの波数帯域がラマンより広いためであると考えられる。

波数の差は、水素結合のような現象によって生じる。波数が低いということは多くの水素結合が存在していることを意味しており、また帯域が広がる原因の多くは水素結合によるものである。本サンプルでは、B型がより強い水素結合を示している。

4 高速スクリーニングとマルチウェルLabRam

LabRamのソフトウェアは、マルチウェル・プレートによる自動分析にも対応してきた。以上述べてきた現象のすべては、高速スクリーニングのための自動分析となじみやすい。ユーザが定義した分析プログラムの手順を用いて、表計算ソフトであるExcel形式で出力することができる。例えば、医薬活性成分対補形薬の濃度、あるいは多形相をウェルの位置と対応させて表形式で報告することができる。

5 おわりに

過去75年の不断の努力により、分析・試験室における高性能で自動化したラマン計測システムを実現する道が開けた。これらの開発は実際には2方面に分かれた。一つはスペクトルデータの高度な解釈により有用な情報を引き出すことであり、もう一つはできる限り小さな労力でデータを得ることである。これら2つの流れを合わせた我々の成果を活用し、製薬業界すべての工程の生産性向上に寄与できることを願っている。

参考文献

- [1] Tom Mullin, "Mixing and De-mixing", Science 295, p.1851 (8 March, 2002)



Gwenaelle Le Bourdon, PhD

Jobin Yvon S.A.S
Raman Division
Application Scientist



Fran Adar, PhD

Jobin Yvon Inc.
Raman Worldwide
Senior Application Scientist

アフリカにおける水資源管理と水質モニタリング



Prof. Chris H.D. Magadza

University of Zimbabwe

要旨

アフリカでは、水質モニタリングデータが少なく、水資源を管理するという認識が不足している。しかし、大湖沼の富栄養化の問題が進行しており、今やそれによる環境破壊が広範囲に及んでいるという証拠が存在する。アフリカ大陸における水の汚染は、食料増産のために農薬や化学肥料が使用され、都市ごみが増大し、産業廃棄物が河川や湖沼に投棄されたことの結果である。PCB、DDT、2,4-Dなどによる汚染が大陸全体に及んでいる可能性があり、これは現実的な脅威となっている。本稿では、こうしたアフリカの現状と今後の課題について論じる。

1

はじめに

人類は何千年も前から、水環境から生きるための資源を収穫してきた。食料としての魚や狩猟対象としての鳥、植物などである。しかし、水の最も重要な特性の一つは、おそらく浄化作用という点であり、それが人口増加に大きな役割を果たしてきたといえる。水は人間が出すごみを流し去る、あるいは生物学的機能で処理するという方法で取り除いてくれるのである。これまでは河川や湖沼から生活用水を取水し、その同じ水系に排水を戻すことも可能であった。

しかし、技術の進歩に伴い、新種の廃棄物が登場してきた。例えば農薬のように、生態系にとって全く異質なもので、自然界が迅速に処理できないもの、もしくは化学肥料や下水などのように、あまりに多量で分解しきれないものなどである。

陸水学者たちはようやく、河川や湖沼の水質状態を決定づける化学的、物理的、生物学的作用について総合的に考え始め、自然の水環境は物理と化学の法則が適用される反応装置にすぎないこと、そして人間の出すごみを処理する河川・湖沼の能力が無限ではないことを明らかにした。

20世紀後半になると、北アメリカの五大湖や経済の要であるヨーロッパの運河や湖といった重要な地域で、淡水資源崩壊の兆しが明らかになり始めた。魚や魚加工品は安全な食品ではなくなり、男性の精子数が減少するといった新たな問題も明らかになり、それは水質に起因すると言われている。技術者や学者だけが関心を持っていた水と水質に関する議論が、突然世間一般に広まったのである。

第3回世界水フォーラムには、20,000人を超える参加者があった。琵琶湖での長期間の調査に基づいて作成された世界湖沼ビジョンの発表は、その最も輝かしい成果の一つである。琵琶湖については、開発地域社会、湖沼環境の相互関係がきちんと記録されてきた。そして、琵琶湖の価値が低下してしまうことを危惧した住民の間に大きな関心が生まれ、湖を更なる汚染進行から救おうという市民運動へとつながったのである。琵琶湖調査チームは、琵琶湖の管理には住民参加が必要不可欠であると認識し、更に、この考えを世界レベルにまで広げ、湖沼環境委員会を結成した。この委員会は発展途上国における湖沼管理に関する知識の普及に大きな役割を果たしている。

2

アフリカの湖沼の現状

初期にアフリカの湖沼を調査した陸水学者たちは、魚類の高い生物多様性に強い印象を受けた。アフリカの湖沼における水質測定では、主として魚類の分布と生態系の解明を支援するために、無機成分の基本的化学組成(ナトリウム、カリウム、アルカリ度、硫酸塩、pH、溶存酸素)及び、物理的特性である導電率や水温と濁度が主な調査項目とされてきた。

人間の土地利用の仕方が水質に深く関連するという懸念は、プレトリア近郊のハートビースプールト・ダム、ハラレ近郊のチベロ湖、ザンビアのカフ湖といった、主に都市の水源貯水池から生じてきた。この調査は、淡水中の微量元素測定技術の進歩と、溶存酸素、pH、導電率、透明度を即座に測定することを可能にしたフィールド測定技術の少なからぬ進歩により大いに助けられた。

1960年代は独立の時代であった。多くの新興国が経済発展計画に着手し、それに伴って、エネルギー、灌漑、上水道のための水源開発が必要となった。そこで重要な検討項目はもっぱら河川流域の水循環能力という点であり、将来の貯水池と流域環境を関連づけた環境影響調査などは、有名なザンビアのカフ水力発電所の例を除けば、ほとんどなされなかった。一方、漁業、その他の産業の発展により、多くの人々がビクトリア湖、タンガニーカ湖、マラウィ湖といった大湖沼の周辺に定住し始めた。人口増加に伴い、穀物生産のために森林は切り開かれ、人々が田舎から都市へ流入し、それに伴って都市部のごみ処理施設に処理能力以上のごみが集まった。

1994年、国連食糧農業機関(FAO)の委員会の一つであるアフリカ内陸漁業委員会(CIFA)がアフリカ大陸の水環境汚染のレビューに着手し、有機性汚染、重金属汚染、塩素化炭化水素に関するデータを見直した。このレビューでは、南アフリカのハートビースプールト・ダム、エジプトのマリウト湖、南アフリカのパーペンクリス川のような汚染が深刻な場所を除けば、水、堆積物、植物、動物にみられる汚染物質のレベルは、ヨーロッパや北アメリカの水環境のレベルよりも低いことが示された。しかし、レビューは、このデータが質・量両面で変動しやすいものであることを強調している。大部分のデータは小規模なプロジェクト形態の研究によるものであったからである。

このレビューはモニタリング・ネットワークの確立と制度上の権限構築が必要であることを進言している。例えば、ナクルで激しく工業化が進んだ1975年以降、ナクル湖には、ヒ素、カドミウム、銅、水銀、鉛、クロム、DDT、DDD、その他いくつかの有毒物質が蓄積している。モニタリング活動が散発的にしか行われないために、ナクル湖でみられたような水質変化が、誰にも気づかれずにアフリカの他の湖でも起こっているのである。

3

富栄養化問題

アフリカではモニタリングデータが充分でないため、水質管理についての認識が概して欠如している。特に、都市化が進んだ地域の状況を見ればさまざまな問題が切迫していることがわかる。アフリカ南部地域は水が乏しいため、貯水とその再利用が、サブ・サハラ・アフリカの他の低開発地域よりも盛んに行われている。

図1は、ハラレ市の水源貯水池であるチベロ湖の処理済排水の還流率を示している。河川から湖への水の流入量は季節によって異なるため、市街地から戻ってくる排水が水供給に大きく貢献している。同様の状況が、南アフリカ共和国のクロコダイル川で見られる。この川は南アフリカで唯一、年間平均流量が増加している川であるが、これはヨハネスブルグからの排水に起因している。

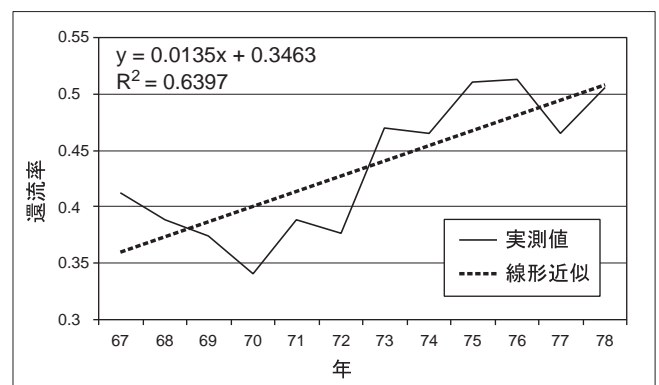


図1 チベロ湖における処理済排水の還流率

図2はチベロ湖の溶存リン酸塩濃度の年代別記録である。また、図3はチベロ湖の2地点(上流地点とダム付近)におけるリン酸塩の深度別濃度を示している。富栄養化モニタリングプログラムの調査によれば、南アフリカ共和国のダム湖における全リン濃度は0.012 mg/Lから0.545 mg/Lの間である(表1)。つまり、チベロ湖が非常に富栄養化していたことをデータは表している。

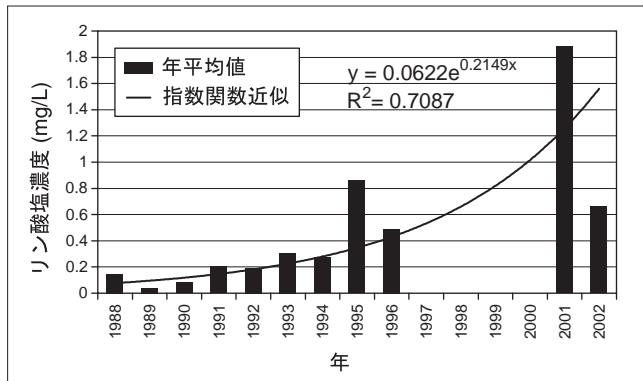


図2 チベロ湖におけるリン酸塩濃度の経年変化

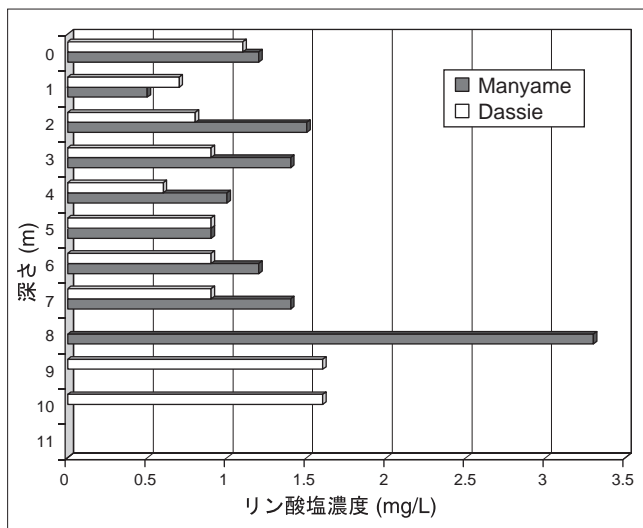


図3 チベロ湖の上流 (Manyame) とダムの近く (Dassic) におけるリンの深度別濃度 (2000年9月)

表1 南アフリカにおける貯水池の栄養状態 (Department of water Affairs, 2001, Carin van Ginkel (2002))

栄養状態	全リン		ダムの数
	最小濃度 (mg/L)	最大濃度 (mg/L)	
超富栄養型	0.145	0.545	9
富栄養型	0.084	0.221	11
中栄養型	0.034	0.115	10
貧栄養型	0.012	0.047	10

アフリカの主要都市部は海拔900 m以上の高地に位置している。都市部が拡大するにつれ、より信頼できる確実な水供給が必要となるため、都市の排水が水源に流れ込む可能性を抱えながらも、居住地域よりも下流に位置する貯水池からの取水を行うことになる。こうした状況下では、排水を元の水路に戻すための高度な処理が要求されるわけであるが、多くの都市当局は排水をそのような高水準にまで処理することができない。まさに、これがアフリカの環境管理上の問題である。

ビクトリア湖は、富栄養化が拡大している具体例である。この湖は手つかずで自然のままの状態であるとみなされていたが、ここ20年間で、突然ホテイアオイの繁茂と水の華の発生という深刻な富栄養化の兆候を見せた。

1961年から1990年にかけて、ビクトリア湖の水の化学組成は著しく変化した。1961年のデータでは、アンモニアと硝酸性窒素はかろうじて検出できる程度であったが、1990年にはアンモニアと硝酸性窒素は表水層でそれぞれ0.5 mmol/m³、2 mmol/m³、躍層以下では5 mmol/m³を超えるほどに増加している。流域土壌が火山性であるため、1960年のデータでも自然含有として1 mmol/m³ほどのリンが認められたが、1990年のデータでは深水層でのリン含有量は4 mmol/m³まで上昇している。無酸素層は1960年では水面下60 mにあったが、1990年には40 mに上昇した。1961年にはクロロフィルaは平均2 mg/m³、水面下20 mで最大値を記録していたが、1990年には表水層のクロロフィルaは14 mg/m³~24 mg/m³となり、水面下10 mで最大値を記録した。これらの変化に伴い、表水層でのケイ酸は7 mmol/m³から1 mmol/m³以下へと劇的な減少を示している。

ビクトリア湖の例は、長年に渡り、アフリカ大陸の天然大湖沼で、どのように富栄養化が起きてきたかを示している。こうした懸念は、今やマラウィ湖、タンガニーカ湖、その他ジョージ湖やエドワード湖といった東アフリカの湖にも広がっている。

4

殺虫剤の影響

アフリカには生物媒介による風土病がいくつか存在する。マラリアや住血吸虫症、回旋糸状虫症(河川盲目症)のように、淡水の水辺で生育する生物によって媒介されるものもあれば、ツェツェ蠅によって感染するトリパノソーマ症のように、陸上だけで生活する寄生虫によって媒介されるものもある。いずれの場合も、これら媒介生物を駆除するために殺虫剤が使用されている。表2は、母乳に含まれるPCBの量とDDT及びその誘導体の量を、ジンバブエで調査したものである。

表2 母乳に含まれるDDT、DDT誘導体、PCB量の比較
(乳脂肪中の濃度 ng/g)

地域	土地の利用形態	母親の平均年齢	総PCB	pp-DDE	pp-DDT	総DDT	DDT/DDE比
Kariba	害虫駆除	23	2.78	13606	9080	25259	0.6
	綿花栽培	22	59.55	5049	1254	7047	0.2
Esigodini	自営農業	25	13.27	1176	250	1607	0.2

DDTは、ツェツェ蠅とハマダラ蚊の駆除に広く使用されてきた。アフリカ南部では数十年前から農薬としての使用は禁止されているが、西洋の有害生物管理を行う人々の中には、DDTは熱帯環境では急速に消滅するとの主張から、自然や人体へ及ぼす影響よりも使用した場合の利益の方が大きいという意見もある。世界保健機構(WHO)は、DDTの使用は排除する必要があるという統一見解に至っている。

5

PCBの流出

PCBの流出源は、金属スクラップ業者に売り払われた不要の変圧器である。金属を取り出すために、PCBオイルが下水や土壤に流される(図4)。当局は健康や環境への危険性を警告していたが、公式には何の対策も取っておらず、母乳の調査結果によって初めて汚染の程度が明らかになった。モニタリング調査と改善策には大変な規模を要するため、一国の手に余るものである。産業界で使われている種々の原料が環境や人体に及ぼす影響をしっかりと認識し、産業廃棄物の管理を充分に行わなければ、大規模な汚染問題が密かに進行することになるのである。



図4 ハララ郊外でのPCBによる土壤汚染

6

水生雑草の除去 2,4-D

チベロ湖では、富栄養化によりエイクホルニアやツボクサ、その他ミリオフィラムのような水生雑草が恒常的に発生している(図5)。1970年代中後期には、生態環境管理を行うことで水生雑草を除去していたが、現在では除草剤、特に2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)が標準的に使われている。この除草剤を常用すると、人体及び環境にどんな影響を及ぼすかという点については評価されたことがない。



図5 チベロ湖に群生した水生雑草

ホテイアオイは、今やアフリカの内陸水では広く発生している。最も驚かされた事例はビクトリア湖への侵入である。ホテイアオイ自体は1800年代にエジプトで確認されているように、古くからアフリカ大陸に存在していたが、爆発的な繁茂は1980年代に起こった。これは、食料増産のために農薬が使用され、増大する都市ごみや産業廃棄物が河川や湖沼に投棄された時期と一致している。そして現在、アフリカ大陸の主要水系で水生雑草の発生が報告されている。2,4-Dによる汚染が大陸全土に広まっている可能性が現実的な脅威となっている。

7 塩分 重金属含有量の増加

図6は、2000年9月にHORIBAのマルチ水質モニタリングシステムU-23を使用して行った、チベロ湖における深度別の塩化物濃度の測定結果である。この湖の集水域の地層は花崗岩であるため、自然流水中に塩化物は検出されない。この湖の導電率は、季節的な増水の程度にもよるが、ここ何年かの間に、50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から現在の1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超える値にまで上昇している。

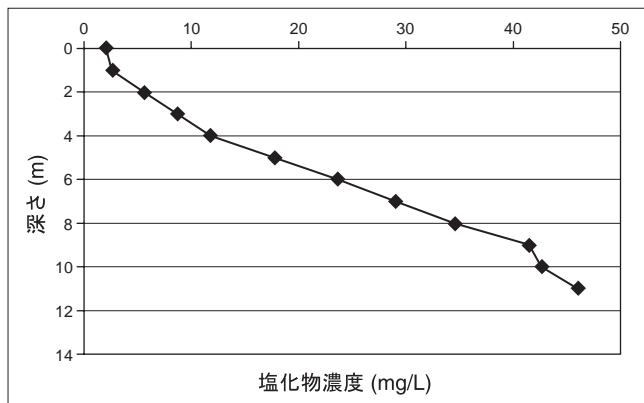


図6 チベロ湖における塩化物濃度の深度別濃度 (HORIBAのマルチ水質モニタリングシステムU-23で測定)

内陸水での塩分増加の主な原因は、以下のようなものである。

- ・ ガンビア川で見られるような、河川流量の減少による海水の流入
- ・ 河川流量の減少による地下水面の低下など、さまざまな要因による海岸地域の地盤沈下
- ・ 灌漑による長期的変動

筆者は、チベロ湖で塩分が増加したのは、ハラレ、チトウンギザ両市からの排水が増加したことが原因だと見ている。

アフリカ南部は2025年までには、水欠乏地域になると見られている。水需要を満たすためには、排水の再利用という手段を取ることが現実的な選択となるだろう。従って、安全な再利用水を供給できるような排水処理技術の向上こそが今求められているのである。

ジンバブエで行われた2つの研究は、人間がその土地に定住し生活することが、重金属について水環境の変化をもたらしてしまう原因であることを明らかにした。その一つは、チベロ湖のアオコが、乾燥質量にして最も多量の亜鉛(190 $\mu\text{g}/\text{g}$)、鉛(78 $\mu\text{g}/\text{g}$)、カドミウム(1.5 $\mu\text{g}/\text{g}$)を含有し、ヒ素(2.9 $\mu\text{g}/\text{g}$)は2番目に多い含有量であることを示した。また、チベロ湖の集水域での調査により、人口が集中する地域を通過している人造水路の堆積物は、同じ地域を通過している天然河川の堆積物よりも異常に高い重金属濃度を示すことが明らかになった。

同様に、カリバ湖では、都市の影響を受けない河口域では堆積物中の重金属蓄積は少ない。植物が含む重金属量はそれほどではないが、鉛とカドミウム量は相当多く、WHOの基準を超えているケースも見られる。アフリカではこの種の環境研究が、人体への影響に対してまで拡大されることはめったにない。しかし、カリバのある住民は、水銀及びDDT中毒であると医学的に診断されたことを相談してきた。

おわりに

本稿は、アフリカの、特に南部では都市人口が増大しているにもかかわらず、継続的に水質動向をモニタリングする具体的な計画がないといった、水質管理に関する懸念を明らかにすることを目的としたものである。

こうした懸念は天然の大湖沼、人造貯水池、河川に等しく向けられるものである。資源不足であること、及び、制度的・行政的に問題があることが水質管理面の重要な課題である。水質の悪化がもたらす経済的、社会的、生態学的影響に関する問題意識の高まりが広く拡大しなければ、水質管理への市民参加にも勢いはつかないと考えている。

本稿は、ジンバブエ大学のChris. H. D. Magadza教授に寄稿いただいた“Water resources management and water quality monitoring in an African setting”を抄訳したものです。参考文献一覧を含めた全文(英語)は、Web(http://global.horiba.com/support_e/tech_info/index.html)から、ダウンロード可能です。

第3回世界水フォーラム

世界で6分の1以上の人々がきれいな水を得られず、毎日6,000人もの子供たちが水にまつわる病気で命を落としています。世界水フォーラムは、世界中の政府・行政機関、企業、市民、NGOなどが一同に会し、21世紀の水問題を語り、解決に向けて行動しようとして1997年から3年に1度開催されています。第3回は、2003年3月16日から23日までの8日間、京都国際会議場を主会場として滋賀、大阪の琵琶湖・淀川流域の3都市を結んで開催されました。今回のフォーラムは、31テーマ、331セッションの分科会を中心とし、閣僚級の国際会議やフェア、フェスティバルも同時に開催され、24,000人以上が参加しました。



HORIBAは、国連環境計画(UNEP)、財団法人国際湖沼環境委員会(ILEC)、環境省、京都大学大学院地球環境学堂らと共に、分科会「水資源管理のための生態系アプローチ(水資源の管理とモニタリング)」を共催しました。

この分科会では、ナイロビ大学のErick O. Odada教授による基調講演をベースに、内外の研究者からアフリカ、南アメリカ、オーストラリアなどにおける水資源管理の現状報告やパネルディスカッションなどが行われました。これらの討議を通して、豊かできれいな水環境を実現するためには、総合的かつ現実的なアプローチが重要であることが再認識されました。



発表者のお一人であるジンバブエ大学のChris H. D.Magadza教授は , “ Some Speculation on Interaction Between Climate Change on Water Quality in Two African Reservoirs ” と題して , 人間活動や気候変動がジンバブエの湖沼や河川の水質に及ぼす影響を , 広範な実測データと共に紹介されました。なおこの研究には , HORIBAのマルチ水質モニタリングシステム U-20シリーズが活躍しました。



一方 , インテックス大阪 京都みやこメッセ 滋賀県立体育館などでは , 一般市民を対象としたさまざまなイベントや展示会が開催されました。HORIBAは pHメータを使った「おいしい水を計ってみよう! 」のコーナーを設けるなど , 子供たちに科学的な見方 , 考え方を体験してもらいました。23日には , このフォーラムの名誉総裁であられる皇太子殿下・妃殿下が HORIBAのブースに立ち寄られ pHメータの用途や操作について熱心にご下問され , アテンダント一同 緊張と光栄一杯にご説明申し上げました。

マルチ水質モニタリングシステム U-20XD/W-20XD シリーズ

紺碧の海,美しく澄みきった川,透明度の高い湖沼。水はすべての生命の源であり,生きていく上でなくてはならない資源です。そんな大切な水が大きな危機に直面している今,あらゆる場面での水質分析はより重要になってきています。HORIBAは,長年培ってきたセンサ技術を直径わずか47 mmのセンサプローブに凝縮し,「マルチ水質モニタリングシステム U-20XD/W-20XD シリーズ」を開発しました。U-20XD/W-20XD シリーズは,優れた耐圧性と多彩なデータ処理で,理想のポータブル水質分析データステーションを実現しています。



衝撃に強く耐久性に優れたセンサガードを装着して新登場したU-20XDシリーズは本体とセンサプローブ,ケーブルの一体型タイプ。ワンポイント測定や水面付近の測定に便利です。W-20XDシリーズは本体とセンサプローブ,ケーブルの脱着式タイプなのでセンサプローブのみを水中に設置しておくだけで多点分布・深さ測定が可能となり,海洋,河川・湖沼,ダム,井戸水・地下水,都市下水,工場下水,農業用水,養殖場などの水質調査・検査に最適です。長年培ってきたHORIBAのセンサ技術を直径47 mmのセンサプローブに凝縮し,優れた耐圧性と最大13項目の高精度同時測定を実現しました。更に,GPS*を始めとする多彩なデータ処理に対応しています。

* GPS(全地球測位システム)

Global Positioning Systemの略。複数の人工衛星からの信号電波を受信して現在地を測定するシステムで,航空機や船舶の航行システム,カーナビゲーションなどに利用されています。

特長

1. センサプローブにメモリ機能が内蔵されているため,センサプローブを水中に設置しておくだけで,最長1か月(30日間)もの連続測定が可能。更にデータをパソコンに収集することも可能(U-21XDは除く)。* 15分間隔測定時。センサの種類や水質の状態により,1か月の連続測定に対応できない場合もあります。
2. 水深100 mまで測定できる耐久・耐圧性に優れた圧力補償膜構造のセンサを使用(U-21XD,U-22XDは除く)。河川や湖の浅瀬はもちろん,ダムや海洋などの水質検査・調査にも高精度・簡単測定で対応(特許出願中)。
3. 水質の13項目(pH・溶存酸素・導電率・塩分・TDS[全溶存固形物量]・海水比重・温度・濁度・水深・ORP・イオン[NO₃⁻,Ca²⁺,K⁺,F⁻,NH₄⁺,Cl⁻から3種類選択])を同時測定(W-23XDの場合)。小型タイプながら優れた測定能力は,特に水質研究や調査機関におすすめ。
4. システムユニット/U-200X(オプション)を接続すれば,GPSで水質測定データと同時に測定ポイントや測定時間をメモリし,本体への表示が可能。3次元測定を実現。
5. 世界で初めて,流速影響を受けにくい隔膜ガルバニ電池法を採用したセンサを搭載。

機能比較

<U-20XDシリーズ(センサー一体型)>

	U-21XD	U-22XD
センサ最大外径	47 mm	47 mm
pH		
溶存酸素		
導電率		
塩分		
TDS(全溶存固形物量)		
海水比重		
温度		
濁度		
水深		
ORP(酸化還元電位)		
連続モニタリング		

<W-20XDシリーズ(センサ脱着型)>

	W-22XD	W-23XD
センサ最大外径	47 mm	97 mm
pH	(〇プション)	(〇プション)
溶存酸素	(〇プション)	(〇プション)
導電率		
塩分		
TDS(全溶存固形物量)		
海水比重		
温度		
濁度		
水深		
ORP(酸化還元電位)	(〇プション)	(〇プション)
連続モニタリング		
100 m測定		
硝酸イオン ¹		(〇プション)
カルシウムイオン ¹		(〇プション)
塩化物イオン ¹		(〇プション)
フッ化物イオン ¹		(〇プション)
カリウムイオン ¹		(〇プション)
アンモニア ¹		(〇プション)

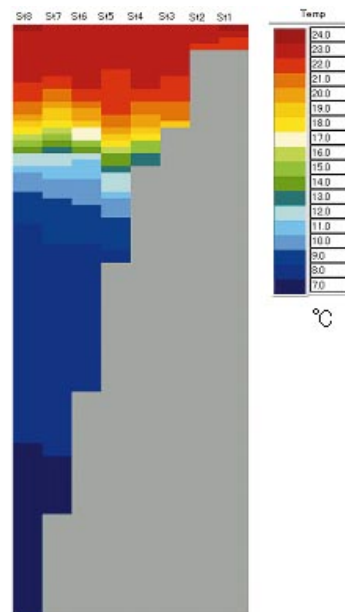
¹ イオンセンサは最大3項目選択できます。

測定結果

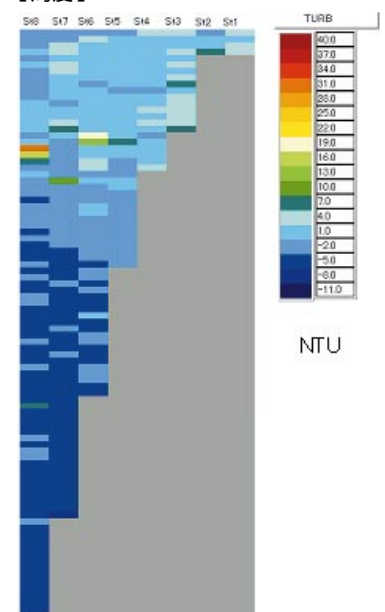
琵琶湖にて8地点を選び、各地点において水深1 mごとの温度と濁度の分布を測定。



【温度】



【濁度】



自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300

第5次水質総量規制で測定しなければならない全窒素と全りん。この新たな規制に、HORIBAは、長年の環境分析の経験と高い技術力から、メンテナンス性やコストで優位な紫外線酸化分解法を提案しました。そしてそのニーズに沿った発想を強化し、メンテナンスの手間やランニングコストを大きく低減したTPNA-300が誕生しました。クリアしなければならない規制をメンテナンスとコストからアプローチ。環境分析のHORIBAだから推進できた実用的な開発コンセプトです。



メンテナンスは毎日の積み重ね。HORIBAは紫外線酸化分解法の保守性の良さなどの特徴をより強力に推し進め、試薬の使用量や部品点数、測定フローの見直しなど、コストに影響する要素を徹底して合理化し、運用面での画期的なローコスト性を実現しました。

試薬消費量の低減

測定に必要なサンプル量を1 mLに。試薬消費量を従来製品の約1/10と大幅に低減。

純水使用量の低減

測定に必要な純水使用量 約50 L/月。従来製品の約1/14で純水タンクによる供給も可能。

交換部品点数を削減

分解セルと測定セルを一体化。測定フローのシンプル化で交換部品も従来製品の1/2に。

測定廃液の低減

測定後の廃液量も約15 L/月。従来製品の約1/5で環境負荷も大きく低減。

消費電力の低減

消費電力400 VAと従来製品の約1/2。環境負荷もコストも低減。

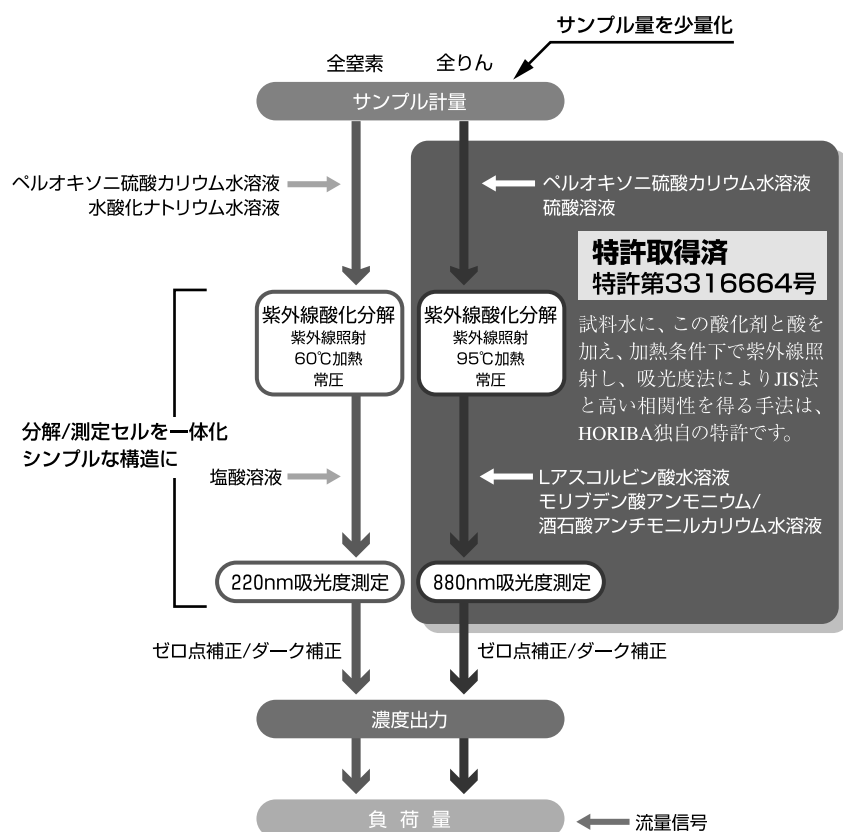
特長

1. 本体の小型化により、屋外設置用ケース架台に収納可能。UV計(OPSA-120)と共に収納することもできます。
2. 汚濁負荷量演算機能を内蔵し、流量信号を入力すれば、全窒素・全りんの汚濁負荷量が演算可能。試料水に海水が混入しても、正確な測定ができます。
3. 1台で全窒素、全りんの2成分濃度が同時連続測定可能。
4. 紫外線酸化分解法の採用により、低温(100℃以下)、常圧で前処理が可能となり、従来のオートクレーブ法と比較し、メンテナンス性が向上。
5. 従来の手分析手法との高い相関性が得られ、データの継続性に対応。
6. 自動ゼロ点補正や自動校正機能など、使いやすさを重視した多彩な機能を満載。

主な仕様

形式	TPNA-300
測定原理	全窒素: 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 全りん: 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
再現性	フルスケールの ±3 %以内
外形寸法	460 × 380 × 1600 mm
塗装色	マンセル 5PB8/1
重量	約 80 kg
電源	AC 100 V 50/60 Hz 400 VA
オプション	海水補正機能 ,高濃度SS対応前処理ユニット ,UV計一体型 , 屋外用架台 試薬デリバリー

測定フロー



その他の関連特許

- 液体試料中の全窒素定量方法〈特許第3342216号〉
(特許第3093633号の装置構成に関する特許)
- 紫外線酸化分解装置〈特許第3252973号〉
- 紫外線分解器〈特許第3227332号〉

使いやすさとプロの測定を約束する 水質計測器50シリーズNavi[®]の開発 語りかけてくるpHメータを目指して

小林剛士, 北岡直美, 西尾友志

要旨

“世界中のユーザにやさしく、楽しくプロの測定を提供する”を製品コンセプトとした水質計測器50シリーズNavi[®]を開発した。本シリーズでは、pH、ORP、イオン、導電率、溶存酸素などを計測する合計14機種がラインナップされている。本稿では、使いやすさを追求したナビゲーション機能、信頼性を確かなものにするバリデーション機能、LAN接続による電子記録の監査証跡機能など、高性能はもちろん、使いやすさと高い信頼性を追求した50シリーズのさまざまな特徴を紹介する。また、pHメータの心臓部であるガラス電極の信頼性を飛躍的に向上させた新しい技術の内容についても述べる。

1 はじめに

近年、私たちの日常生活において水質に関する話題が多く出るようになってきた。例えば弱酸性の化粧品は肌に良いとか、アルカリ性飲料水の効能がうたわれてアルカリイオン整水器が多数売れている。

酸性/アルカリ性の指標であるpHは、水の特性を示す最も重要な要素とされている。HORIBAは、創業以来50年間pH測定技術の開発・改良に努め、より正確で信頼性の高いpH測定の実現に貢献してきた。

この度、時代の要請に応え、測定者に親しみやすく語りかけながらナビゲートしてくれるpHメータの実現を目指して、pHを軸に、ORP・イオン・導電率・溶存酸素などが測定できる水質計測器50シリーズNavi[®]を開発した。なお、本シリーズをNavi[®]と命名した理由は、pHメータの最上位機種であるF-50シリーズ（F-51を除く）にナビゲーション機能を搭載したことと、HORIBAはこれまでの50年間水質計測機器分野で常に一歩先を歩んできたが、今後も時代をNavigateしていきたいとの願いを込めたものである。

2 50シリーズ Navi[®]

2.1 製品ラインナップと基本コンセプト

50シリーズの製品ラインナップを図1に示す。本シリーズは、実験室などで使うpHメータ（F-50シリーズ）と導電率メータ（DS-50シリーズ）、更にハンディ型のpHメータ（D-50シリーズ）と導電率メータ（ES-51）と溶存酸素メータ（OM-51）の合計14機種の本体を揃えている。

今回は本体と同時にpH電極も開発した。割れにくいガラスを使ったガラス電極ToupH（タフ）の開発に加え、従来pH電極の弱点とされていた比較電極に新しい技術を取り入れ、長期間に渡り高い性能を発揮できるpH電極を開発した。

F-50シリーズは、“世界中のユーザにやさしく、楽しくプロの測定を提供する”というコンセプトを基に開発された。世界のpHメータ市場の頂点に立つモデルとして、(1)世界で初めてpHメータにカラー液晶表示を搭載、(2)測定手順や操作方法、更に測定上の注意点などがわからない時にガイドしてくれるナビゲーション機能を盛り込んだ。ナビゲーション機能は、“物知り博士”をキャラクターとして本体ディスプレイに表示し親しみやすさを前面に出した。この物知り博士は、HORIBA50年間の測定上のノウハウを集約したもので、この製品が、知性、安心、信頼を身に付けていることを象徴するものである。








本 体		電 極	
設置型pHメータ  <ul style="list-style-type: none"> F-50シリーズ F-51 F-52 F-53 F-54 F-55 	設置型pHメータ <ul style="list-style-type: none"> DS-51 DS-52 	ToupHファミリー  <ul style="list-style-type: none"> 9611-10D 9669-10D 9677-10D 	ISFET <ul style="list-style-type: none"> 0030-10D 
設置型pHメータ  <ul style="list-style-type: none"> D-50シリーズ D-51 D-52 D-53 D-54 D-55 	ハンディ型導電率メータ <ul style="list-style-type: none"> ES-51 	プラスチック <ul style="list-style-type: none"> 9621-10D 	
	ハンディ型溶存酸素メータ <ul style="list-style-type: none"> OM-51 	オプション	
		ToupHファミリー  <ul style="list-style-type: none"> X-51 X-52 	洗浄液 <ul style="list-style-type: none"> # 220
		PCソフト  <ul style="list-style-type: none"> データ収集用 Part 11 対応 	プリンタ 

図1 50シリーズNavi@ 製品ラインナップ

本体の外観は、世界中のお客様をターゲットとして HORIBAグループの一員であるフランスのABX社と日本のHORIBAのデザイナーが合作したもので、これまでの計測器の硬いイメージを一新し、南ヨーロッパ(地中海)の明るさと、物知り博士の顔をイメージするデザインとなっている。図2にF-55の外観を示す。

ハンディ型のD-50シリーズは、表示画面を従来比1.5倍に大型化することで、測定結果を更に見やすくした。また、本体は水深1 mに30分間没しても水が浸入しないように、JIS C 0920保護等級(防浸型)及びIEC529保護等級IP67に準拠した構造となっている。これにより、雨天や水辺など環境が厳しい野外でも、自由にお使いいただくことができる。

更に、50シリーズのプリント基板及び本体の組み立て時には無鉛はんだを使用し、また梱包ケースには100%再生可能な材料を使うなど環境負荷の低減を図っている。これらの環境情報は、地球との共生の意味を込めて“Harmoniearth”という言葉と共に、カタログに表示している。



図2 F-55の外観

2.2 F-50シリーズの特徴

卓上型pHメータF-50シリーズの主な仕様を表1に示す。本シリーズは多様なニーズに応えるため、機能を絞ったシンプルな機種(F-51)からすべての機能を備え、FDA 21CFR Part11*1対応できる機種(F-55)までラインナップしている。

*1 FDA : アメリカ食品医薬品局(United States Food and Drug Administration), 21CFR Part11 : 連邦規則第21条第11章。

表1 F-50シリーズの主な仕様

		F-51	F-52	F-53	F-54	F-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00		pH 0.000 ~ 14.000		
	計器再現性	±0.01 pH ±1 digit		±0.001 pH ±1 digit		
mV(ORP)	測定範囲	-1999 ~ 1999		-1999.9 ~ 1999.9		
	計器再現性	±1 mV ±1 digit		±0.1 mV ±1 digit		
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0				
	計器再現性	±0.1 ±1 digit				
イオン	測定方式	-	-	イオン電極法	-	イオン電極法
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)
	計器再現性	-	-	±0.5 %F.S. ±1 digit	-	±0.5 %F.S. ±1 digit
導電率	測定方式	-	-	-	交流2電極法	
	測定範囲	-	-	-	セル定数100 m ⁻¹ : 0.000 mS/m ~ 19.99 S/m	
					セル定数10 m ⁻¹ : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m	
					セル定数1000 m ⁻¹ : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m	
計器再現性	-	-	-	±0.5 % F.S. ±1 digit		
入力	CH数	1		2		
使用周囲温度		0 ~ 45				
電源		DC 6V(乾電池LR6) [オプション:ACアダプタ]		ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz		
消費電力		約0.024 W		約8.4 W		
電池寿命		約500時間		-		
本体質量		約1 kg		約1.1 kg		

1) ナビゲーション機能(物知り博士)

表示画面はカラーで、ナビゲーション用キャラクター(物知り博士)を取り入れた。正しく校正が完了すると物知り博士がOK表示したり、測定者が困った時にはNaviキーを押すと解決策を教えてくれる機能を搭載している(F-51除く)。本機能は3.2項で詳しく紹介する。

2) 多機能表示機能

表示は、お好みに応じて8色の設定画面から選択することができ、デジタル表示だけでなく、アナログ表示やグラフ表示なども行う(F-51除く)。本機能は3.3項で詳しく紹介する。

3) バリデーション機能

pH測定では標準液で校正を行ってから測定を行うことが基本である。最近では測定の信頼性を確保するために、校正時に再現性も合わせて確認することが多い。そこで、使用前に再現性確認試験を行い、得られた結果をJISの再現性規格と自動的に比較して表示する使用前点検機能を搭載した(図3)。

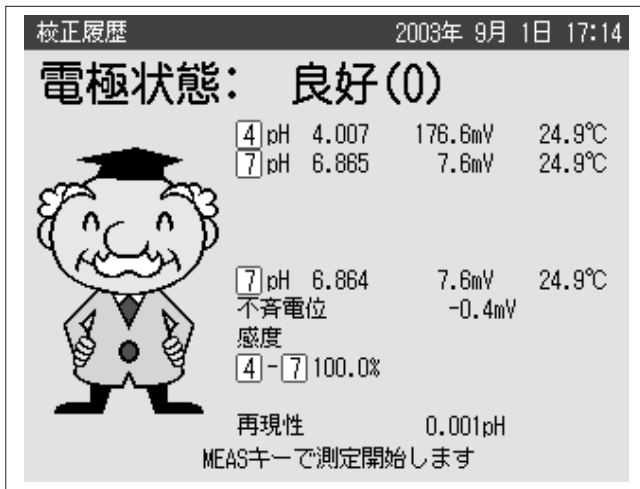


図3 校正履歴表示画面

また、3ヶ月に1回程度、専用のデジタルチェッカ(オプション X-51, 52)を用いて本体の動作チェックを行う定期点検機能も搭載している(F-51除く)。

一方、医薬品の分野では厳しい管理が求められている。医薬品の安全性に関する非臨床試験の実施基準(Good Laboratory Practice, GLP)や製造管理及び品質管理規則(Good Manufacturing Practice, GMP)が計測機器の管理にも適用され、バリデーション(適格性評価)の実施が重要となっている。計測機器のバリデーションにおいて、使用前点検機能はPQC(稼動時の適格性確認)として、定期点検機能はOQC(稼動性能適格性確認)として使用することができる(図4)。

4) データ通信機能

全機種、シリアル通信(RS-232C)で測定結果をパソコンに送信することができる。F-53, 54, 55では、コンパクトフラッシュに約3000個の測定データを保存することができる。

最上位機種F-55はイーサネットを介してLANと接続できる。手で入力したデータや、ログイン、校正、設定変更、エラー発生時の日時や操作者などを送信することができる。更に、別途用意しているデータ処理ソフト(Part11ソフト)により、FDA 21CFR Part11対応が可能となる。

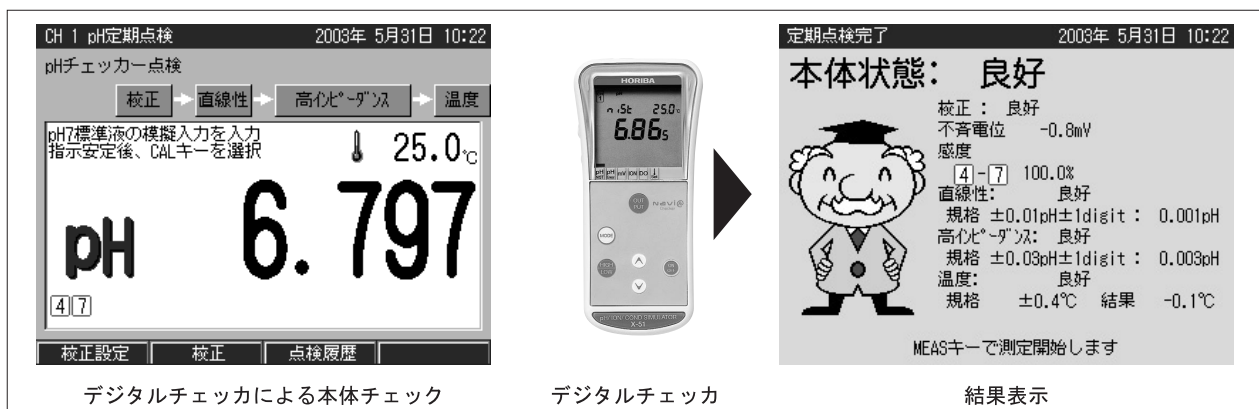


図4 定期点検

2.3 D-50シリーズの特徴

ハンディ型pHメータのD-50シリーズの外観を図5に、仕様を表2に示す。pH、mV(ORP)、イオン、電気導電率、溶存酸素の中から、用途に応じて最大3種類の測定項目を選択できる。本体に合わせて、電極も防水型を標準としている。最大水深1mまで電極を沈めて測定することが可能である。大型で見やすい表示画面で、次のような各種のデータ処理機能を持っており、屋外での測定に最適な仕様となっている。



図5 ハンディ型pHメータ D-50シリーズの外観

表2 D-50シリーズの主な仕様

		D-51	D-52	D-53	D-54	D-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00				
	計器再現性	±0.01 pH ±1 digit				
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0 °C				
	計器再現性	±0.1 ±1 digit				
mV(ORP)	測定範囲	-		-1999 ~ 1999 mV		
	計器再現性	-		±1 mV ±1 digit		
その他 測定項目	測定項目			イオン	導電率	溶存酸素
	測定方式	-	-	イオン電極法	交流2電極法	隔膜式ガルバニ電池法
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)	セル定数 100 m ⁻¹ : 0.000 mS/m ~ 19.99S/m	0.00 ~ 19.99 mg/L
					セル定数 10 m ⁻¹ : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m	
計器再現性	-	-	±0.5 %F.S. ±1 digit	セル定数 1000 m ⁻¹ : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m	±0.1 mg/L ±1 digit	
使用周囲温度		0 ~ 45 °C				
入力CH		1		2		
電源		DC 3 V(乾電池LR6), オプション: ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz				
消費電力		約0.03 W		約0.06 W		約0.03 W
電池寿命		約200時間		約100時間		約200時間
本体質量(電池含む)		約300 g		約330 g		
防水規格		JIS C 0920保護等級7(防浸型)				

1) 自動データメモリ

一定間隔(2秒~24時間)でデータを記録する機能を持っているため(D-51除く)排水や反応槽の状態変化を監視することができる。

2) バリデーション機能

F-50シリーズと同様、所定の標準液での校正後、pH7標準液にて再現性を確認する機能を搭載している。これは稼働時の適格性確認(PQ)としても使用することができる。

また、電極の感度が低下し、当初の93%を下回ると電極洗浄を促す表示が、90%を下回ると電極交換を促す表示となる。更に、電極感度が85%以下または105%以上では、電極不良として校正ができなくなる(特許出願中)。

3) データ通信機能

シリアル通信機能を持っており、プリンタやパソコンにも出力することができる(D-51を除く)。通信ソフトは、ユーザ登録していただくと、インターネットを介して無料でダウンロードすることができる。このソフトを用いると、本体中のデータを取り出したり、pHメータをパソコンからの操作することもできる(特許出願中)。本機能は2.4項で詳しく紹介する。

2.4 オプション機能

1) デジタルチェッカ

デジタルチェッカ(X-51, 52)は、本体が正常に稼働しているか否を確認するためのツールである。X-51はpH, mV, イオン, 溶存酸素メータ用の模擬信号を、X-52は導電率メータ用の模擬信号をそれぞれ発生して計測器の本体に入力する。これらのチェッカを用いるとGLP, GMPで求められているOQ(稼働性能適格性確認)を行うことができる。

2) データ収集ソフト

パソコンとpHメータを専用ケーブル(RS-232C)で接続し、データ収集ソフトを使うと、pHメータのデータをパソコンで処理することができる。取り出されたデータはCSV形式で保存され、Microsoft® Excelなどの汎用の市販ソフトで処理することができる。

また、F-53,54,55は、pHメータのデータをコンパクトフラッシュメモリに落とし外部に取り出すこともできる。これらの機能により、pHメータは実験室に置いておき、測定結果だけを事務室のパソコンで処理することが容易となる。

更に、F-55ではイーサネットをLANに接続し、ネットワークを介してデータの収集・解析ができる。また、パソコンソフト側からpHメータを制御しながら約1秒間隔で測定し、データをパソコンに収集することもできる。

3) Part11ソフト

FDA 21CFR Part11は、アメリカで薬品を製造したり販売する場合に適用される基準である。電子データの改ざんを防止し、紙による記録や署名と同等の信頼性を有していることを証明するための基準として、アメリカ食品医薬品局(FDA)が1997年に発行したものである。F-55では、オプションのPart 11ソフトを用いることにより、セキュリティ、監査証跡、電子記録、電子署名などPart 11への対応が可能となる。

3 時代を変えるNavi@機能

3.1 Navi開発への道のり

F-50シリーズの開発にあたり、我々は企画書を携えて企業や大学などを訪問した。ところが、提示した企画案はお客様のニーズとはほど遠かった。お客様は、単なる目新しさではなく、高い信頼性と使いやすさを強く求めていることが明らかとなり、これらのニーズにどのように対応するかがポイントとなった。

当社のカスタマーサポートセンターには、pHメータに関する質問やクレームが毎日数多く寄せられている。これらの情報を取り入れることにより、「信頼と使いやすさ」を実現できるのではないかと考え、具体化に向けて悩みに悩んでいた。

ある日気分を変える意味で、若手の開発担当者とデザイナーが一杯飲んでいる時に、「ふとしたことから、誰かが「2003年は鉄腕アトムの誕生の年だったな」と言った。そこから、「頭脳を持ったpH計はどうだろう」という発想が出た。以後、「とんとん拍子に」測定ノウハウを持った博士が登場し、博士に信頼と使いやすさをナビゲーションさせようではないかと展開していった。

3.2 Navi機能

Navi機能とは、測定中の各段階でNaviキーを押すと、画面に物知り博士が登場し、操作方法や対応策などを説明してくれる機能(特許出願中)のことである。

1) エラー発生時

従来、エラーが発生した場合には取扱説明書をめくって対応策を調べる必要があった。本シリーズでは、エラーが発生した状態でNaviキーを押すと、原因の確認や対応方法を指示してくれる。一例として、校正時の不斉電位エラーが発生した際のNavi画面を図6に示す。

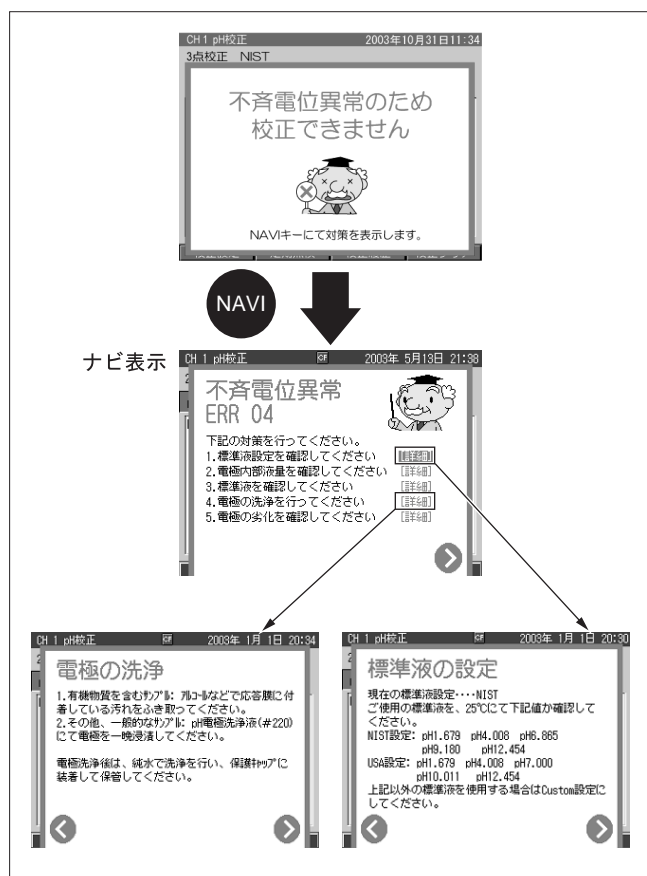


図6 エラー発生時画面とナビ表示例

2) 測定時

エラーが発生していない状態でNaviキーを押すと、測定方法に関するQ&Aが表示される。これらは、ユーザからよく問い合わせのある内容で、目次から詳細な内容を確認することができる(図7)。

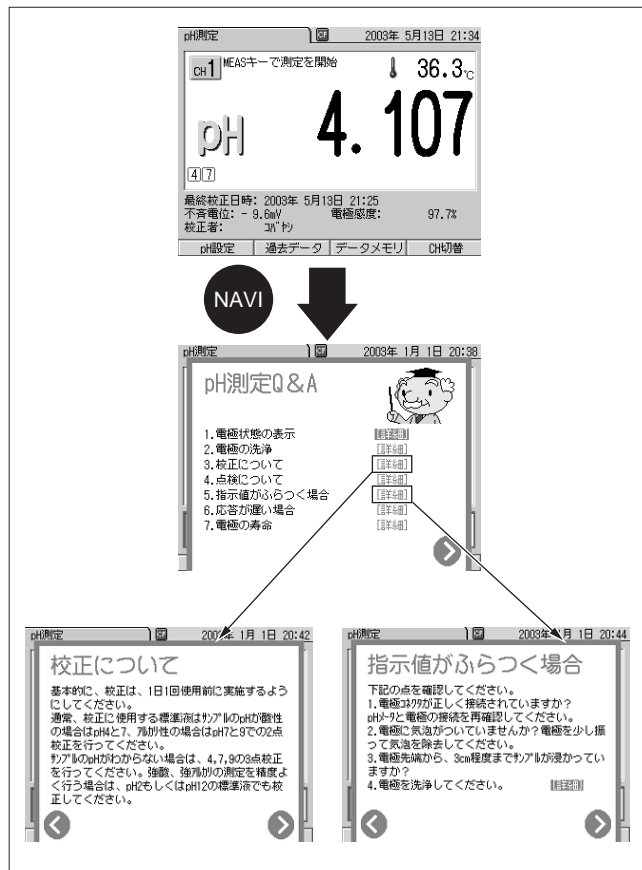


図7 測定時画面とナビ表示例

3) モード設定時

モード設定中にNaviキーを押すと、設定内容や方法に関する説明が表示される(図8)。

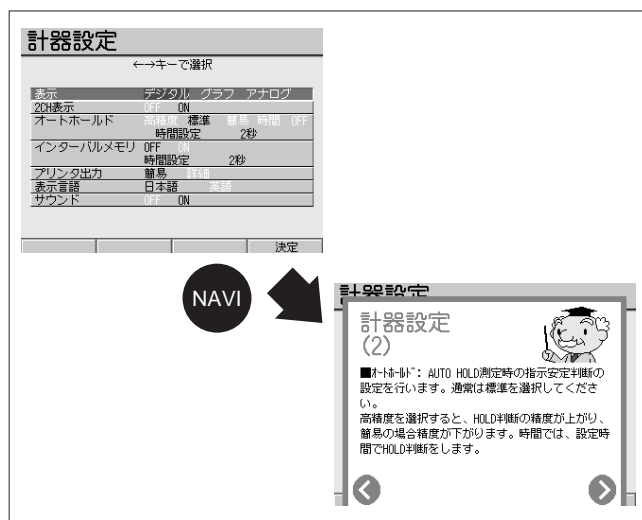


図8 設定モード時画面とナビ表示(設定内容説明)例

3.3 表示画面

カラー画面を持ったF-50シリーズでは、より使いやすく楽しく測定ができる。特に、オートレンジ機能を持ったアナログ表示は非常に便利な画面である。測定値によってレンジが自動的に変化するが、この

画面を見ていると、指示値や変動を視覚的に確認することができる(図9(a))。またグラフ画面では、測定値に応じてレンジが自動的に広がることで、指示変化の度合いを知ることができる(図9(b))。

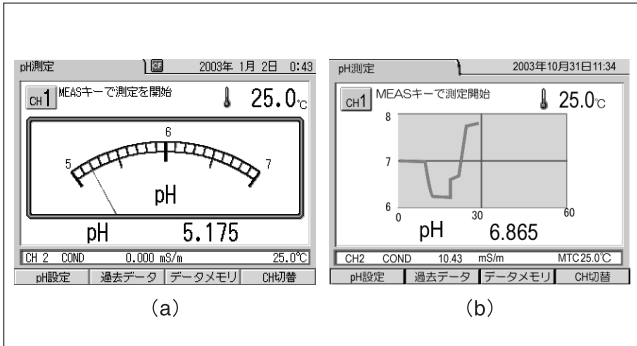


図9 アナログ表示画面とグラフ画面
(a)アナログ表示画面 (b)グラフ画面

F-53,54,55では2チャンネル同時測定も可能であり、一方のチャンネルだけ、あるいは両チャンネルを表示することができる。また F-52,53,54,55では、設定条件をユーザごとに最大50名分登録することができる。日本語、英語の表示もユーザごとに設定することができる。これにより、複数の測定者が1台のpHメータを共用することが容易となる。なお、校正値は共通化し手間を省いている。

F-50シリーズでは、日本語だけで250画面、英語と合わせると500画面を搭載している。

4 タフ(ToupH)ファミリー電極の開発

ガラス電極は、pHメータの心臓部である。それだけに性能の高さに合わせて、メンテナンスの容易さや長寿命、手軽さが求められている。また、多様なサンプルを高精度に測定するためには、サンプルに応じた電極と測定ノウハウが必要になる。このようなニーズに応えるため、各種の特長を有したpH電極ToupHファミリーを開発した。

4.1 電極の特長

4.1.1 銀イオントラップ

pH電極は、内極として銀/塩化銀電極を使うために問題が生じる場合がある。一つは、極微量の銀イオンを含んだ内部液の流出によるサンプルの汚染である。もう一つは、銀イオンと反応したサンプルや銀自体が液絡部に詰まり、応答が遅くなって電極の寿命が短くなることである。

そこで、新しく銀イオントラップを設け、内部液への銀イオンの溶出を抑えたpH電極を開発した(特許出願中)。これは、テフロンコーティングを施した内極の先に銀イオントラップ剤を設け、内部液に溶出する銀イオンを選択的に捉え、更にセラミックスで銀イオンの物理的な拡散を抑えるものである。図10に銀イオントラップ構造を示す。

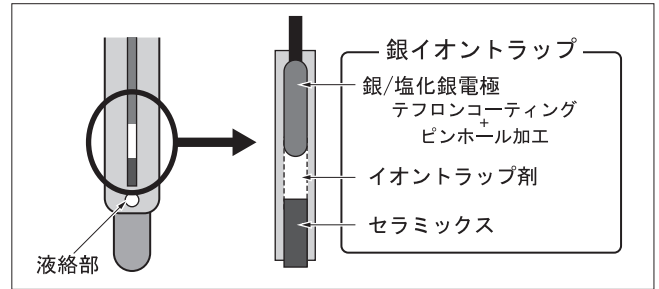


図10 イオントラップ構造

この結果、銀イオンの溶出が従来より30~40倍抑えられ、液絡部の詰まりによる性能劣化が大幅に改善された。図11に60℃で7日間保管後の比較電極内部液の銀イオン濃度を、図12に3ヶ月間使用した銀イオントラップ付き電極と従来電極の、水道水に対する応答速度の比較を示す。

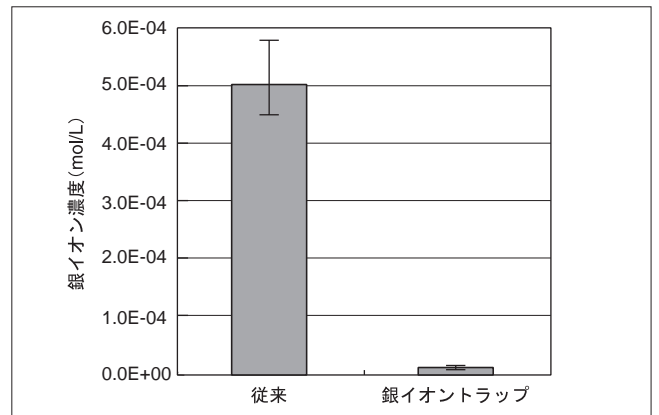


図11 内部液の銀イオン濃度(60℃,7日後)

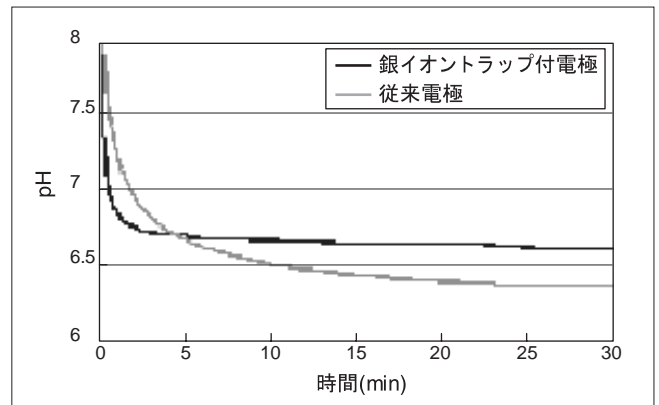


図12 水道水応答(3ヶ月相当使用した銀イオントラップ付き電極と従来電極の、水道水に対する応答速度の比較)

4.1.2 ToupH電極

従来、ガラス電極の感度を上げるためには、ガラス電極の電気抵抗を小さくし、応答ガラスをできる限り薄くする必要があった。このため、電極の先端がピーカに当たるなど小さな衝撃でも破損することがあった。そこで、電気抵抗の小さいガラス素材を適用し、更に表面積を大きくすることで、応答ガラス部分を厚くした ToupH電極の開発に成功した(特許第3321572号)。

今回、電極のガラス加工方法を改善して更に強度が増したため、ピーカー中での攪拌や、通常の使用条件ではほとんど壊れることのない、手軽に扱えるガラス電極を実現した(図13)。

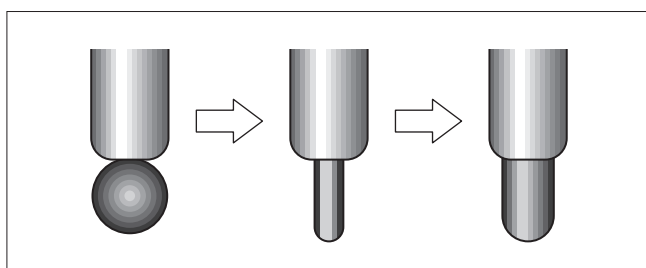


図13 応答ガラスの形状の改良

4.1.3 スライド式比較電極内部液補充口

従来の電極は、比較電極の内部液補充口がゴム栓式となっており、気温が上がるとゴム栓が外れ、内部液や結晶が外に漏れることがあった。これにより、内部

液の濃度が変化したり乾燥により電極が劣化する恐れがあった。そこで、今回、内部液補充口をスライド式にすることによって、内部液の漏れを防ぐだけでなく、外部からのサンプルの進入を防ぐ構造にした。これにより、電極全体をサンプルに浸ける没水測定も一部可能になった。

4.2 新電極の仕様

新たにラインナップした4種類のガラス電極の主な仕様を表3に示す。なお、これらの新電極は従来の機種(F-10シリーズ以降の製品)にも適用することができる。

図14に高粘度サンプル用ToupH電極と微量サンプル用マイクロ電極を示す。

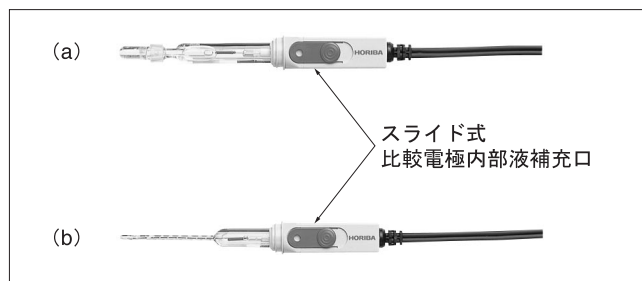


図14 新電極

- (a) 高粘度サンプル用ToupH電極
- (b) 微量サンプル用マイクロ電極

表3 電極の主な仕様

	防水厚膜ガラス形ToupH電極 9611-10D	プラスチックボディ形電極 9621-10D	高粘度サンプル用ToupH電極 9677-10D	微量サンプル用マイクロ電極 9669-10D
測定温度範囲(°C)	0-80	0-100 (没水測定時:0-50)	0-60	0-60
保存温度範囲(°C)	0-50	0-50	0-50	0-50
pH範囲	0-14	0-14	0-14	0-14
pH応答ガラス	ToupHガラス	低導電率向けガラス	ToupHガラス	ToupHガラス
応答膜形状	8 mmチューブ状	6.4 mm球状	8 mmチューブ状	3 mmチューブ状
比較電極内部液補充口形状	スライド式	スライド式	スライド式	スライド式
液絡部	セラミックス	セラミックス	可動スリーブ	セラミックス
接液部材質	ガラス・セラミックス	ガラス・シリコンゴム・セラミックス・ポリサルフォン・ポリアセタール・ポリイミド・ポリアミド・PVC	ガラス	ガラス・セラミックス
接液部外径	12 mm	16 mm	12 mm	3 mm
電極長さ (キャップ部を含む)	150 mm	150 mm	150 mm	155 mm
液絡部高さ	18 mm	15 mm	26 mm	10 mm
内極電極	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
銀イオントラップ				
比較電極内部液	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl
最大没水深さ	-	1 m	-	-

5 電極洗浄液

ガラス電極は、通常イオン交換水などで洗浄するが、特に汚れがひどい場合には、汚れに応じた洗浄液で洗う必要がある。無機物系の汚れには塩酸溶液を、有機物系にはアルコールなどが、蛋白質の汚れには酵素入り洗剤などが適している。今回、製品化した電極洗浄液 #220は、無機物サンプルの洗浄に適した塩酸と液絡部の洗浄に適したチオ尿素を配合したものである。

5.1 チオ尿素塩酸洗浄液

比較電極の中の銀イオンが液絡部へ到達すると、液絡部が詰まり、応答速度が遅くなったり、液間電位差^{*2}を生じて正確な測定ができなくなる恐れがある。

そこでHORIBAでは、チオ尿素塩酸水溶液を洗浄剤として用いることをお客様に推奨してきた。しかし、「調製方法がわからない」「調製が面倒だ」といった声が少なくないため、液絡部の詰まりを効果的に除き、かつ電極応答ガラスに悪影響を及ぼさないチオ尿素-塩酸洗浄液を製品化し、市場に供給することにした。

*2 液間電位差とは、簡単には性質の異なった2つの溶液が接触する時に、陽イオンと陰イオンの拡散速度の差によって生じる電位差を言い、液絡部がある物質で汚染されると拡散に影響を及ぼすために電位差を生じやすい。この液間電位差が小さい方が(0 mVに近い方が)誤差なく測定できる。

5.2 洗浄効果

洗浄効果は、汚れた電極を実際に作り、チオ尿素塩酸で洗浄し、性能が復帰する様子で評価した。なお、液間電位差の変化を洗浄効果の指標とした。

内部液に銀イオンを飽和させた電極を、トリス溶液^{*3}中に長期間浸漬し、液絡部を詰まらせた。この電極を洗浄液に浸漬し、前後の液間電位差の変化を測定した。結果は図15に示すように、約1時間浸漬で復帰しており、本洗浄液が十分に働いていることが確認できた。

*3 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 約10%の水溶液

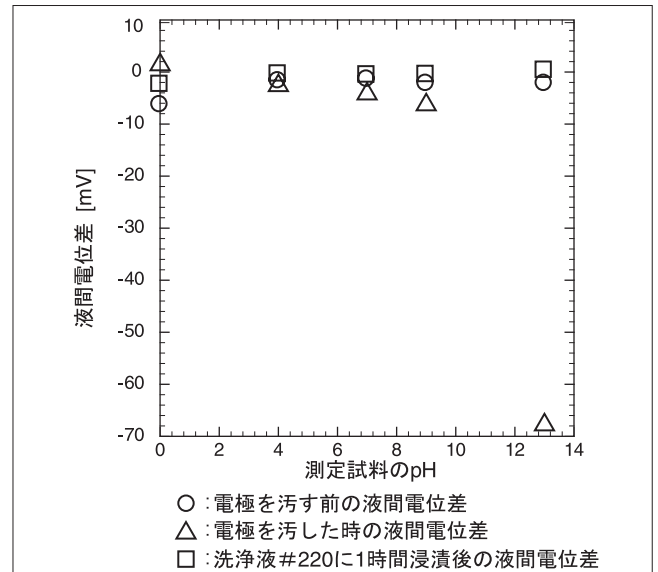


図15 洗浄液#220の性能評価

6 おわりに

今日、計測機器に求められている最大の課題は、使いやすさと多様化への対応であろう。今回開発した水質計測器50シリーズは、このような市場ニーズを背景にHORIBAの総力を結集した結果であり、必ずやお客様にお喜びいただけるものと信じている。この50シリーズを開発する過程でいくつもの困難に遭遇したが、乗り越えることができた。その原動力は、HORIBAが創業以来培ってきたノウハウをベースとしたものだが、そのノウハウもまた、結局は市場からの暖かいご支援と、厳しいご指導があったからだと思う。今後ともお客様の生の声をお聞きし、よりユーザフレンドリーな製品の開発を進める所存である。



小林 剛士
Takeshi Kobayashi
水質計測開発部
水質分析チーム



北岡 直美
Naomi Kitaoka
水質計測開発部
水質分析チーム



西尾 友志
Yuji Nishio
水質計測開発部
水質分析チーム

50年前のpHメータ復元秘話



< pHメータの復元に携わったメンバー >

HORIBA創立50周年を記念し、社内のpHメータやpH電極、真空管の知識を持った技術者が中心メンバーとなり、HORIBAの原点とも言える50年前のpHメータの復元に取り組みました。なぜ、50年前のpHメータの復元に取り組んだのか、また復元することにより、生まれてきたものは何だったのか。復元に携わったメンバーの生の声から、探ってみたいと思います。

HORIBAの50周年に、復元を試みた目的は？

一つ目の目的は、HORIBAの50周年には、やはりHORIBAの起源であるpHメータが必要だという話になり、創業当時のpHメータを復元することによって、HORIBAの原点を知ろうということでした。また二つ目は、HORIBAが開発した最新のpHメータ(F-50シリーズ)を隣に置き、「50年でpHメータはこんなに進歩しました！これこそが、次世代を担うpHメータの最新機種、HORIBAの、そして世界のThe pH Meterです！」というアピールをしたかったのです。



50年前のpHメータ



復元したpHメータ



最新のpHメータ F-55

復元にあたり、苦労された点は何でしたか？

苦労したことと言えば、まずは、部品集めですね。当時は堀場雅夫会長が秋葉原で買い集めておられたそうですが、もちろん今は店に売っておらず、全く同じ部品を集めるのに本当に苦労しました。例えば、真空管などは、もともとアメリカ軍の倉庫にあったものらしいです。湾岸戦争終戦後、アメリカ軍が倉庫に残っていた大量の部品などを売りに出していたのですが、それを収集していたアメリカの方がいて、インターネットで探し出し、その人から購入したのです。真空管は実際には6個しか使わないのですが、性能を合わせるために60個ほど購入しました。50年間使用されていなかったものですから、電気を入れただけで割れてしまうものもあり、また専用のソケットを探し出すのも大変でした。

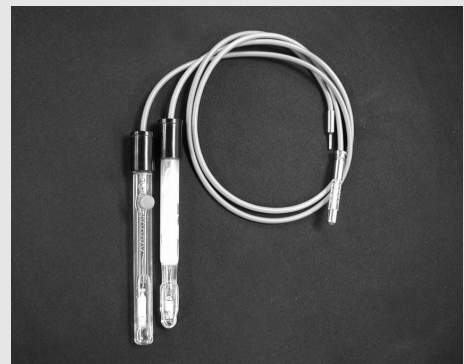


真空管

それに、当時のものに近づけるための表面加工を含む、造りこみにも苦労しました。木の本体のケースや部品の一つ一つに当時のニュアンスを醸し出すため、数々の工夫と時間を要しました。本体ケースの木の表面に、当時の色合いやでこぼこ、感触を出すには、木材表面に天然染料を何度も研くように染み込ませ、結局3ヶ月かかりました。実は、ケースで着目して頂きたいのは背面です。小さな扉があり、皮製のつまみを引いて開けると2段棚が見えます。電極やホルダーを収納しておく場所がpHメータに一体化されていたのです。その頃から、消耗品までを含む全体的な重要性に会長は目を向けておられたのです。商品作りの真髓に触れた気がしました。pHメータの表示部分にあたるアナログメータも、当時のメータがないので、自分たちで作りました。電極についても、長年電極の製造に関わってこられた一人の社員の技術によって、当時のpH電極を完全な形で復元することができたのです。



50年前のpH電極 1026A06T



復元したpH電極

当時のpHメータはいくらぐらいしたのですか？

現在の価格と、さほど変わらないと聞いています。当時で20万円くらいですか。その頃のサラリーマンの月給が数千円の時代ですから、非常に高価なものです。

復元したpHメータの仕様

H型 pHメータ	
電極	1026A06T 水銀・塩化第一水銀使用
比較電極	2010-06T 水銀・塩化銀使用 液絡部ピンホール(放電加工による)
ケース	木製(ラワン材) ケース表面 ワトコワックス(天然染料とロウ)
回路	初段にエーコン管を用いた差動増幅回路

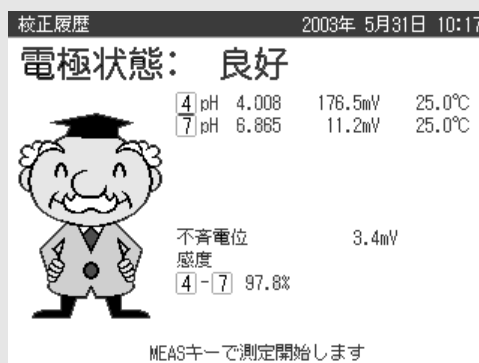
復元に挑戦し、感じたことは？

会長がpHメータを作られた当時は、現在のように物があふれている時代ではなかったため、一つ物を作ろうにも、材料集めからスタートし、時には、自分で部品を作ることから始めなければなりません。その時代に、HORIBA創設に至った苦勞がどんなものであったか、50年たった今でも、決して忘れてはならないことだと思います。

こうやって、50年前のpHメータと最新のpHメータと比べると、小型でしかも高性能になり、そしてグラフィカルに進化しました。あらゆる部品が変わり、真空管から半導体へと技術も大きく進歩しました。



最新のpHメータ F-55の外観

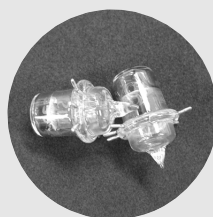


表示画面の一例

復元してわかったこと、それは技術の進歩だけでなく、50年間HORIBAが持ち続けてきた基盤技術でした。そして、部品を自分たちで探し、キーパーツはすべて作る。キーになることすべてを自分たちでやる。それがHORIBAの原点だということです。これが50年前のpHメータを復元して、一番大きく実感できた点です。

今回pHメータを復元して、50年間の技術の進歩はもちろん、会長や草創の先輩たちが築いてくださったHORIBAの原点を知ることができました。その原点を再度見つめ直す中で開発した、最新のpHメータ F-50シリーズは、そういった意味でも「次世代を担うpHメータ」と言えるでしょう。

これからもHORIBAの基盤技術や原点を大切に、社会に貢献できる製品を数多く生み出していきます。



排ガス中のPM測定装置

【登録番号】特許第 3195725 号

【発明者】井内 穰 中村 成男

分野・目的

この発明は、例えばディーゼルエンジンなど内燃機関から排出されるガス中に含まれるPM(Particulate Matter Sootなどの微粒子状物質)^{*1}を定量分析する排ガス中のPM測定装置に関する。

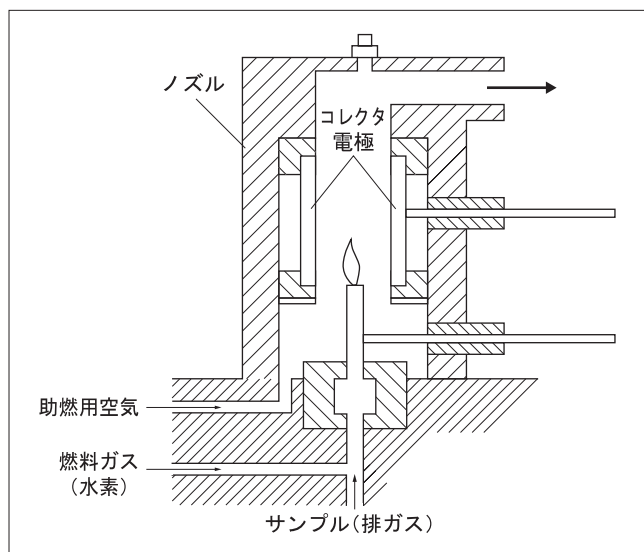
従来からHC成分の分析に使用されている水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector ,以下FIDという)によって、炭化水素(HC)のみならず、炭素(C)をも検出することができることを見出した。この発明は、ディーゼルエンジンなど内燃機関から排出されるガス中に含まれるPMを連続的にしかも精度よく定量分析することができる新規で有用な排ガス中のPM測定装置を提供することを目的としている。

*1 PM = SOF(炭化水素成分)+ ISF(Soot(スス : 炭素成分)+ サルフェート + 水分)

概要

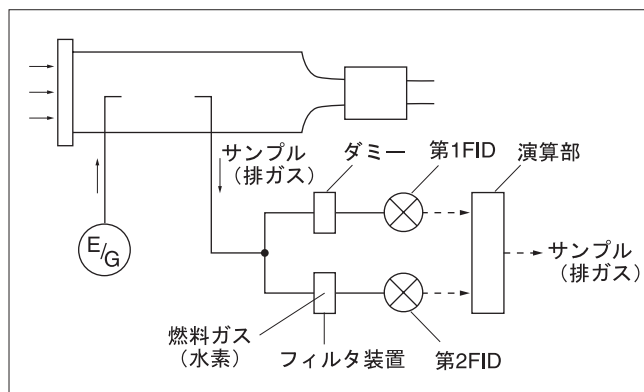
本発明は以下の構成よりなる排ガス中のPM測定装置である。

(1)内燃機関から排出されるガスに含まれるSootをFIDによって測定する排ガス中のPM測定装置。



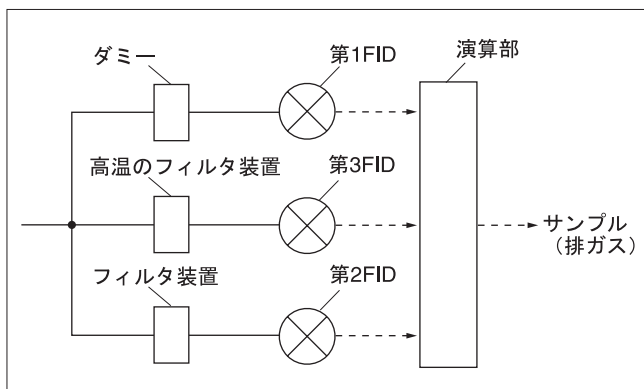
(1)の発明の概略図

(2)サンプルガス流路を互いに並列的な2つのガス流路に分岐し、第1分岐ガス流路には第1FIDを設け、第2分岐ガス流路にはPMを捕集するフィルタ装置を設けると共に、このフィルタ装置の下流側に第2FIDを設け、前記FIDからそれぞれ出力される信号の差に基づいてサンプルガス中のPM濃度を得るようにした排ガス中のPM測定装置。



(2)の発明の概略図

(3) サンプルガス流路を互いに並列的な3つのガス流路に分岐し、第1分岐ガス流路には第1FIDを設け、第2分岐ガス流路には、PMを捕集し、PMを含まない状態で下流側に供給するフィルタ装置を、第3分岐ガス流路には、Sootを捕集し、PMからSootが除去された状態で下流側に供給するフォルダ装置を、それぞれ設けると共に、これらのフィルタ装置の下流側にそれぞれ第2FID及び第3FIDを設け、第1FIDと第2FIDとの差、第3FIDと第2FIDとの差、第1FIDと第3FIDとの差に基づいてサンプルガス中のPM濃度、SOF濃度、Soot濃度をそれぞれ得るようにした排ガス中のPM測定装置。



(3)の発明の概略図

効果

PMを採取する時のフィルタにおける質量変化を、パイプなどの曲げ共振周波数の変化として検出するマイクロバランス法 (TEOM法) や、CO₂レーザによるフォトアコースティック法 (PAS法) や、ロール状フィルタに捕集したPMをCO₂レーザで焼成し、発生したCO₂、H₂O、SO₂を測定し、SOF、Soot、及びSO₂を演算定量するロール式フィルタ酸化法や、電界内の帯電したSoot粒子濃度の変化に対応した導電率の変化を検出するEDM法等いずれの手法においても、燃料の差や運転条件が変化すれば排ガス条件が変化するため、フィルタ重量法との相関が悪くなる場合があるなどの問題があり、PM測定法として確立された手法となっていないのが現状である。

これらの発明によれば、ディーゼルエンジンなど内燃機関からの排ガスにおけるPM濃度などを連続的に得ることができる。また、上記(2)(3)に記載の発明によれば、前記排ガスにおけるPMの濃度を、SootとSOFの区別をしてそれぞれ連続的に得ることができる。更に、これらの発明によれば、フィルタ重量法で測定した結果との相関が良好であり、精度の高い測定結果を得ることができる。

▶ 口頭発表

2003年1月～6月

標 題	氏 名	発表機関 [開催場所]	発表日
New Technique for Measurement of Particulate Emission from Advanced Vehicles	福島宏和 浅野一朗 中村成男 足立正之	SIAT 2003-SAE CONFERENCE Symposium on International Automotive Technology [ARAI, Pune, India]	1/15 -18
高感度X線分析顕微鏡の開発	駒谷慎太郎 大堀謙一 大澤澄人	日本顕微鏡学会 北海道支部会 [北海道大学]	2/8
X線分析顕微鏡の特長とその応用について	佐久間恵子 石川純代 森田洋二 内原 博	分析技術研究会 [パナヒルズ大阪]	2/28
Development of A Gaseous Compounds Measurement System for Fuel Cell Powertrain	中谷 茂 宮井 優 明石耕太郎 足立正之 石田耕三	SAE 2003 [Cobo Hall, Detroit, USA]	3/6
Uncooled 64 Elements Infrared Sensor Array Using CMOS IC Process	中田嘉昭 上坂博二 富田勝彦 松田耕一郎	Pittcon 2003 [Orange County Convention Center Orlando, FL, USA]	3/10
TOF-SIMS Round-robin Study for Detecting Metals (Cr, Cu, Fe, Ni, and Zn) contamination on Si wafer	関 秀世 松田耕一郎 Stephen J. Mullock* ¹ 中尾 基* ²	Pittcon 2003 [Orange County Convention Center Orlando, FL, USA]	3/12
回路一体型ヘモグロビン量測定マイクロチップの製作	野田俊彦* ³ 高尾英邦* ³ 足木光昭* ³ 衣斐寛之 澤田和明* ³ 石田 誠* ³	平成15年電気学会全国大会 [東北学院大学]	3/19
FTIRによるMOCVD-Pb(Zr, Ti)O ₃ 系気相反応が析出に及ぼす効果	佐竹 司 大槻久仁夫 浅野剛司* ⁴ 舟窪 浩* ⁴	化学工学会 第68年会 [東京大学]	3/25
PZT薄膜用MOCVD原料のFTIRによるインラインモニタリングの検討	佐竹 司 大槻久仁夫 浅野剛司* ⁴ 舟窪 浩* ⁴	化学工学会 第68年会 [東京大学]	3/25
シリコンウェハのin-situ温度計測用ラマン分光システムの性能	中 庸行 佐竹 司 大槻久仁夫	第50回応用物理学関係連合講演会 [神奈川大学]	3/28
液体気化供給MOCVD-Pb(Zr, Ti)O ₃ 系原料のFTIRによるin-situモニタリング	佐竹 司 大槻久仁夫 十七里和昭* ⁵ 高松勇吉* ⁵ 日高健一* ⁶ 山口隆弘* ⁶ 難波 徹* ⁷ 井上善央* ⁷ 町田英明* ⁸ 浅野剛司* ⁴ 舟窪 浩* ⁴	第50回応用物理学関係連合講演会 [神奈川大学]	3/29
液体気化供給MOCVD-Pb(Zr, Ti)O ₃ 成膜時の溶媒効果のFTIRによる検討	佐竹 司 大槻久仁夫 十七里和昭* ⁵ 高松勇吉* ⁵ 山口隆弘* ⁶ 難波 徹* ⁷ 町田英明* ⁸ 浅野剛司* ⁴ 舟窪 浩* ⁴	第50回応用物理学関係連合講演会 [神奈川大学]	3/29
INVESTIGATION OF GAS-PHASE REACTION EFFECTIVE ON DEPOSITION BEHAVIOR IN MOCVD-Pb(Zr, Ti)O ₃ FILM USING IN-SITU MONITORED BY FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)	佐竹 司 大槻久仁夫 浅野剛司* ⁴ 舟窪 浩* ⁴	The Electrochemical Society 203rd ECS meeting in Paris [Des Congress, France]	5/9
New Measurement Technique for Nitrogen Compounds in Particulate Matter with Gas Analysis	福島宏和	2003 JSAE/SAE International Spring Fuels & Lubricants Meeting [パシフィコ横浜]	5/21
Curve Linearization Techniques for Analytical Instrument	Al Degeforde* ⁹	2003 JSAE/SAE International Spring Fuels & Lubricants Meeting [パシフィコ横浜]	5/21
リアルワールドへ～車載型排ガス計測システムを用いたエミッション計測～	青木伸太郎	自動車技術2003年春季大会併設展示会 「人とくるまのテクノロジー展」新製品・ 新技術紹介コーナー [パシフィコ横浜]	5/22
燃焼-紫外蛍光測定装置による燃焼中の微量硫黄定量の検討	吉田智至 内原 博 野口慎太郎	第64回分析化学討論会 [高知大学]	5/25
環境用分析装置の開発	森 健	第1回ビステックシンポジウム「MOT 新時代の幕開け」[東京六本木ヒルズ]	5/28
高感度X線分析顕微鏡XGT-5000の紹介	駒谷慎太郎 大堀謙一 大澤澄人	日本顕微鏡学会 第59回学術講演会 [札幌コンベンションセンター]	6/7
X線分析顕微鏡の応用	内原 博 石川純代 佐久間恵子 亀谷亜矢 坂東 篤	日本顕微鏡学会 第59回学術講演会 [札幌コンベンションセンター]	6/8
A Thermo-Pneumatic In-Channel Microvalve with PDMS Diaphragm for Integrated Blood Examination System on Silicon	宮村和宏 衣斐寛之 高尾英邦* ³ 足木光昭* ³ 澤田和明* ³ 石田 誠* ³	Transducers '03 [Boston Marriot USA]	6/9

ITO薄膜センサを用いたオゾン警報機の商品化	中西保之 中島広哉*10	第13回日本オゾン協会年次研究講演会 [北海道大学]	6/12
燃焼-赤外線吸収法による油分定量法	内原 博 吉田智至 池田昌彦 中原武利*11	第12回環境化学討論会 [朱鷺メッセ]	6/27
燃焼-赤外線吸収法による有機系炭素とグラ ファイトカーボンの分離定量に関する基礎検討	内原 博 吉田智至 池田昌彦 中原武利*11	第12回環境化学討論会 [朱鷺メッセ]	6/27

注：*1Kore Technology *2 大阪府立大学先端科学研究所 *3 豊橋技術科学大学 *4 東京工業大学 *5 日本パイオニクス株式会社
*6 株式会社ベネソル *7 サイエンステクノロジー株式会社 *8 株式会社トリケミカル研究所 *9 HORIBA Instruments Incorporated
*10 エフ・アイ・エス株式会社 *11 大阪府立大学大学院

▶ 文書発表

2003年1月～6月

標 題	氏 名	発表書誌名
予備加熱表面酸化膜除去・Sn添加法による 鋼中微量元素の定量	内原 博 坂東 篤 吉田智至 池田昌彦 中原武利*1	「分析化学」 Vol.52, No.1, P.27-33, 2003年1月
減圧沸騰噴霧を用いたCVD新気化供給法の構築	千田二郎*2 三好一也*2 矢川雄一*3 石田耕三 松田耕一郎 清水哲夫*4	「微粒化」 Vol.12, No.38, P.18-32, 2003年6月
めっき液分析における電気化学センサーの役割	岩本恵和 武市伸二	「表面技術」 Vol.54, No.4, P.268-275, 2003年4月
二次元放射温度計の開発	中田嘉昭	「日本赤外線学会誌」 Vol.12, No.2, P.86, 2003年3月
標準物質小委員会活動の経緯	池田昌彦	「日本学術会議標準研究連絡委員会報告調査 資料集第18期報告書」P.5-7
パーティクルアナライザシステムによる クリーンルーム清浄度管理	光成京子	「計装」定期増刊号「in フィールド」夏号 Vol.46, No.11, P.14-16, 2003年
これからの計測と標準物質	池田昌彦	「学術の動向」 Vol.8, No.4, P.62-64, 2003年4月
Get Real	木原信隆	「Testing Technology」 P.37-38, 2003年2月号
Development of hydrocarbon analyzer using heated-NDIR method and its application to on-board mass emission measurement system	中村博司 木原信隆 足立正之 中村成男 石田耕三	「JSAE Review」 Vol.24, No.2, P.127-133, 2003年4月
エコ駆伝でクリーン度を測定	足立正之	「JAF Mate」2003年8・9月号, P.48 (評論家 館内 端氏の解説記事)
MEXA-1600D	西川智子	「Engine Technology」 P.85, 2003年6月号

注：*1 大阪府立大学大学院 *2 同志社大学 *3 株式会社クボタ *4 株式会社エステック

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

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

STEC Inc.

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

COS Co.,Ltd.

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

HORIBA Techno Service Co.,Ltd.

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

HORIBA ITEC.,Ltd.

4F Higashikanda Daiji Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan
Phone : (81)3-3866-0984 Fax : (81)3-3866-0908

HORIBA Biotechnology Co.,Ltd.

48 Kurumamichi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8315 Japan
Phone : (81)75-692-1786 Fax : (81)75-692-1790

ASEC, Inc.

4F Higashikanda Daiji Bldg., 1-7-8 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, Kyoto 615-8221 Japan
Phone : (81)75-394-5959 Fax : (81)75-394-5963

MEC Co.,Ltd.*

5F 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 Inc.

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 Inc.

1080 E. Duane 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, California 92618, U.S.A.
Phone : (1)949-453-0500 Fax : (1)949-453-0600

Jobin Yvon Inc.

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

BRAZIL

ABX Brazil

Rua Americo Brasiliense, 2414 Chacara Santo Antonio, 04715-005 Sao Paulo, Brazil
Phone : (55)1151883999 Fax : (55)1151816040

RUSSIA

HORIBA, Ltd. Moscow Representative Office

Unit# 2105 Molodyozhny Moscow International Hotel Complex 27, Building 1,
Dmitrovskoye Road, Moscow, 127550, Russia
Phone : (7)095-782-9038 Fax : (7)095-782-9039

GERMANY

HORIBA Europe GmbH

Hans-Mess-Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-137385

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

75 Rue L. et A. Lumiere 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. S

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

Thin Films Division

5 avenue Arago, ZI de la Vigne aux Lous, 91380 Chilly Mazarin, France
Phone : (33)1-69-74-88-60 Fax : (33)1-69-74-88-61

Raman Division

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

ITALY

HORIBA Italy

Europalace, Corso, Torino 43/45, I-10043 Orbassano, Torino, Italy
Phone : (39)11-9040601-9040609 Fax : (39)11-9000448

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-10100 Praha 10, Czech Republic
Phone : (420)2-717-46480 Fax : (420)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 Ltd.

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

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Pucheon Facility

202-501 Pucheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong, Wonmi-ku, Pucheon, Kyunggido, Korea
Phone : (82)32-621-0100 Fax : (82)32-621-0105

Seoul Office

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

STEC Korea Ltd.

D-604, Bundang Techno Park 151, Yatap-Dong, Bundang-ku Sungnam-City, Kyungki-do, Korea
Phone : (82)31-701-8164 Fax : (82)31-701-8166

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) PTE. Ltd.

10 Ubi Crescent Lobby B #05-11/12 Ubi Techpark Singapore 408564
Phone : (65)6745-8300 Fax : (65)6745-8155

CHINA

HORIBA Ltd. Beijing Representative Office

Suite 1409, Tower B, COFCO Plaza, No.8, Jianguomennei Avenue, Beijing, 100005, China
Phone : (86)10-6522-7573 Fax : (86)10-6522-7582

HORIBA Ltd. Shanghai Representative Office

Unit F1 16F Jiushi Fuxing Mansion, No.918, Huaihai Zhong Road, Shanghai, 200020, China
Phone : (86)21-6415-3689/(86)21-6415-3690 Fax : (86)21-6415-9746

Readout HORIBA Technical Reports September 2003 No.27

発行日 2003年9月30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

<Readout編集委員会>

委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 伊藤 省二 吉良昭道 三上 慶子
お問い合わせ先 株式会社 堀場製作所 知的財産部
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future

