

Readout

HORIBA Technical Reports

No.32
MAY 2006

特集 第2回堀場雅夫賞



HORIBA

http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

今号は、赤外線計測を対象技術とした第2回堀場雅夫賞の受賞者論文及び審査委員講演抄録、更にHORIBAの赤外線ガス分析計の開発についての総説など、赤外線計測に関する先端科学とその応用、また装置開発から設計生産技術までの広い範囲を一覧できる興味深い内容となっています。分析技術のさまざまな側面を社会に理解していただくために、Readoutが貢献できればと願っています。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部関西支部)

夏の北海道は一気に花盛りを迎えます。富良野にある富田ガーデンを訪ねて盛りのラベンダーに出会うことができました。配色を考えて植えられた花たちの様子は、まさしく光の世界。まるで地上にできた虹の楽園のようでした。

■誌名について

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

第2回堀場雅夫賞

巻頭言

2 問題意識を持つこと

緒方 四十郎

特集論文

4 赤外分光法とX線回折法による生分解性高分子のC-H...O水素結合の研究 —“弱い水素結合”が結晶構造安定化と熱的挙動に果たす役割—

佐藤 春実

10 多角入射分解分光法の構築：仮想光概念を利用した計測法の構築

長谷川 健

16 近接場ナノ振動分光学の開拓研究

井上 康志

特集講演

22 第2回堀場雅夫賞授賞にあたって

堀場 雅夫

特集寄稿

26 レーザ分光の高感度分析への応用

—キャピティリングダウン吸収分光法—

川崎 昌博

32 赤外ラマン分光法の新展開

—表面増強ラマン散乱の原理と応用—

尾崎 幸洋

38 エンジニアリングスペクトロスコープへの道

—機器開発の軌跡を辿り未来に繋ぐ—

南 茂夫

48 キャピラリフローセルを用いた分光技術の進展

斉藤 光徳

54 MOCVDプロセスにおけるin-situモニタリングの重要性と今後の展望

舟窪 浩

総説

60 赤外線ガス分析計の開発

石田 耕三

特集報告

66 第2回堀場雅夫賞についてのご報告

トピックス

72 堀場雅夫最高顧問が“ピッツコン・ヘリテージ賞”を受賞、殿堂入り

室賀 裕一

76 特許メモ

78 社外発表リスト

82 HORIBA World-Wide Network

Foreword

巻頭言

問題意識を持つこと



緒方 四十郎

Shijuro Ogata

緒方 四十郎

株式会社堀場製作所
取締役^{*1}

*1：2006年6月17日に取締役を退任。

1995年6月以来、HORIBAの非常勤取締役を勤めているが、私は経営について素人であるばかりでなく、技術については特に門外漢である。それでも、取締役会では経営問題については愚問を發することが多いが、技術についてはただただ承る他はない。とはいえ、HORIBAの原点である計測技術についてだけでなく医用に至るまで、多くの分野で次々と新技術を發見、發明、發展させているHORIBA技術陣の業績は、私も高く評価している。全くの門外漢として、極めておこがましいが、研究陣に更に望むことがないわけではない。

一つは、常にあらゆることに知的好奇心を持ち続けることである。そして、もう当然と思われていることに対しても、いつも“はてな？”という疑問を抱き、自分の頭で考え直す習慣をつけてほしい。特に上役や先輩の業績には、敬意を表しつつも、アラ探しという意味ではなく、問題点がないかどうかを考えてみるのが大切である。

次に、自分の疑問や質問や意見を回りくどくなく、できるだけ明解に表現する習慣をつける必要がある。また、疑問、質問、意見をぶっつけられた者は、謙虚に耳を傾けなくてはならない。わが国では、古来、先生から教わったことを記憶し復唱することが美德とされてきた。基礎的なことは、どの部門でも記憶すべきことが多々あろうが、異論を述べ合い、討論することがなければ進歩はない。

先日、エール大学の学長が訪日した際、その話を聞く機会があった。学長は、一時は米国をも凌いだ日本の技術が米国に遅れ始めてきたことを指摘し、「これを改善するためには、自由に討論する習慣を打ち立てなくてはならない。」と論じた。ハーバード大学のある教授は、「同大学に学ぶ学生のうち、日本人の場合『修士課程を終えたので博士課程に進みたいが、何をテーマにしたらよいか?』と尋ねる者が多い。」と述べ、「博士課程にまで進もうとする者が、自己の問題意識を持っていないのは嘆かわしい。」と断じた。わが国が先進国に追いつくことに専念していた時代には、他人の出題に答えていれば足りたかもしれないが、今やそんな時代ではない。

技術開発の担当者は、当然のことながら理工科系の人材が多いと思うが、自分の分野だけでなく、広く世界の情勢についても関心を持ち続けてほしい。2003年以来、日米学生会議に招かれて2度日米関係について基調講演を行ったが、その都度、よい質問をするのは日本人より米人が多く、しかも、これら米人の専攻を調べると理工科系の学生が多数を占めているのには驚かされた。

2005年5月には、慶應義塾大学の理工学部で招かれて“人間教育講座”なるプログラムの一つとして、“社会の中でどう生きるか?”という問題について話をした。私の話は主催者の期待に沿えるようなものではなかったが、理工科系の学生に広い視野を持たせようとした試みであったと思う。

私のように、数学などが不得手なため文科系に進学せざるを得なかった者からみれば、理工科系の出身の方が遥かに優秀なはずである。専門分野の研究に沈潜することは必要であるが、その一方で、広く世界や日本の将来について思いを馳せることを忘れないでほしい。広い視野を持つことは、必ずや専門分野の研究の発展を助けることになるものと確信する。

Feature Article

特集論文

第2回 堀場雅夫賞 受賞者論文

赤外分光法とX線回折法による生分解性高分子の C-H \cdots O水素結合の研究

— "弱い水素結合" が結晶構造安定化と熱的挙動に果たす役割 —

佐藤 春実

本研究では、赤外(IR)分光法とX線回折法を併せ用いて代表的な生分解性高分子であるポリヒドロキシブタン酸 (PHB: poly(3-hydroxybutyrate)) に着目し、その結晶構造や熱挙動を研究し、PHB結晶構造中にC-H \cdots O=C相互作用が存在することを世界で初めて見出した。このC-H \cdots O=C相互作用は、最近注目されている“弱い水素結合”の一種である。筆者は、この水素結合の強度や温度変化をCH伸縮振動バンドとC=O伸縮振動バンドのわずかなシフトや強度変化から研究した。バンドの解析には2次微分や差スペクトル等を駆使した。また、量子化学計算の結果も参考にした。C-H、C=O伸縮振動のバンドの波数からC-H \cdots O=C水素結合の強度を研究し、強度変化から温度上昇と共に水素結合が切れていく様子を調べた。C-H \cdots O=C水素結合は、2本のらせん構造をとる2本のポリマー鎖を結びつけて結晶構造を安定化させていると考えられる。PHBの特異な分子鎖の折りたたみ構造や結晶構造の安定化並びに共重合体の高結晶化度に、このC-H \cdots O=C相互作用が重要な役割を果たしていることを確認した。

はじめに

化石資源より大量生産されるプラスチックは、日常生活の中で幅広い分野にわたり利用されている重要な材料であるが、その多くは自然環境中で分解されないため、その廃棄物による環境汚染が問題となっている。生分解性ポリマーは、環境への負荷が少なく、資源枯渇問題やゴミ問題の解決策として有効であり、また地球温暖化の原因となっているCO₂の削減に大きく貢献することができる。生分解性ポリマーの研究は国内外で盛んに行われているが^{[1]-[4]}、生合成や生分解性など実用、応用面に関する研究が先行し、結晶化などの基礎物性に関する研究は、あまり進んでいない。そこでIR分光法とX線回折法を用いて生分解性ポリマーであるポリヒドロキシブタン酸 (PHB) の結晶構造とその熱挙動などの基礎物性に関する研究を行った。

生分解性ポリマー

生分解性ポリマーは、微生物によって作られるポリマー、植物によって作られる天然のポリマー、ポリ乳酸に代表される化学合成で作られる合成ポリマーに分類される。微生物由来の生分解性ポリマーの代表であるPHBは、結晶格子の*a*軸方向に分子鎖が折りたたんで結晶が成長するといった特異な結晶成長をすることが知られている^{[5], [6]}。図1に、PHBとその共重合体の構造式を示す。筆者らはIR分光法とX線回折法を用いてPHBの結晶構造とその熱挙動を詳細に調べることで、PHBの特異な結晶成長機構を解き明かすことを試みた。その中でPHB結晶構造中にC-H \cdots O=C水素結合が存在することを見出した。C-H \cdots O=C水素結合は、最近、タンパク質や核酸などでも見い出され、その重要な働きに注目を集めている。

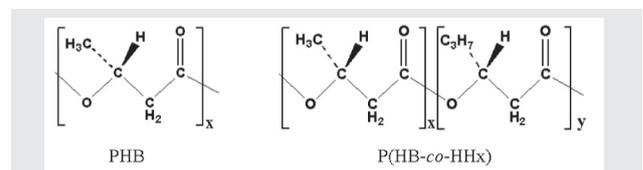


図1 ポリヒドロキシブタン酸(PHB) とその共重合体の構造式

C-H...O水素結合

最近, C-H...O水素結合がタンパク質や核酸の構造の安定化, 更には, タンパク質-核酸の相互認識, 酵素-基質相互作用, 生体分子遷移状態の安定化などにおいて重要な機能を担っているという報告が相次いで発表されている。例えばシトシン-グアニン(C・G) やウラシル-アデニン(U・A) 塩基対は, 通常のN-H...O水素結合のみならず, C-H...O水素結合を含む3つの水素結合によって安定化されている。タンパク質については数多くのタンパク質結晶について詳細な解析が行われ, C-H...O水素結合が普遍的に存在することがわかってきた。

本研究の大きな特色の一つは, 生体高分子以外的高分子で初めてC-H...O=C水素結合が存在することを見出し, IR分光法とX線回折法を併せ用いてC-H...O=C水素結合の強さとその変化に伴う格子定数の熱的挙動を捕らえた点である。

生分解性ポリマーの結晶構造とC-H...O=C水素結合

図2(a)にPHBの結晶構造を示す^{[7], [8]}。PHBの結晶系は

斜方晶系, 格子定数は $a=5.76 \text{ \AA}$, $b=13.20 \text{ \AA}$, $c=5.96 \text{ \AA}$ (繊維軸) で, すべての結晶軸に対して2回らせんの対称性を有する空間群 $P2_1 2_1 2_1-D_2^4$ の結晶構造を持つ。X線回折測定からヒドロキシヘキサ酸(HHx) との共重合体P(HB-co-HHx) (図1) もすべて同じ斜方晶系の結晶構造を持つことが確認できた^{[9]-[12]}。この結晶構造で注目すべき点は, C=O基の酸素原子とCH₃基がらせんの外向きに配位した格好になっており, CH₃基とC=O基の酸素原子の距離がかなり短くなっている点である(図2(b))。1973年にPHBの結晶構造解析が行われた当時は, 誰もCH₃基とC=O基の酸素原子が近接しており, C-H...O=C水素結合していることには気がつかなかった。それを初めて指摘したのは筆者である^{[9]-[18]}。ここで注意しなければならないのは, C=Oの酸素原子がCH₃基の3本C-H基と等距離にあるのではなく, そのうちの1つと特に近い距離(2.63Å)にあるという点である。この距離は酸素原子と水素原子のそれぞれのファンデアワールス半径の和である2.72Åよりも短い(この時X線結晶解析ではH原子の位置が不明確なため, C-H結合距離を1.09ÅとしてCH₃基を回転させながら最短のC-H...O間距離を求めた) このことは, 酸素原子と水素原子間には弱い相互作用(CH...O=C水素結合) が存在することを示唆して

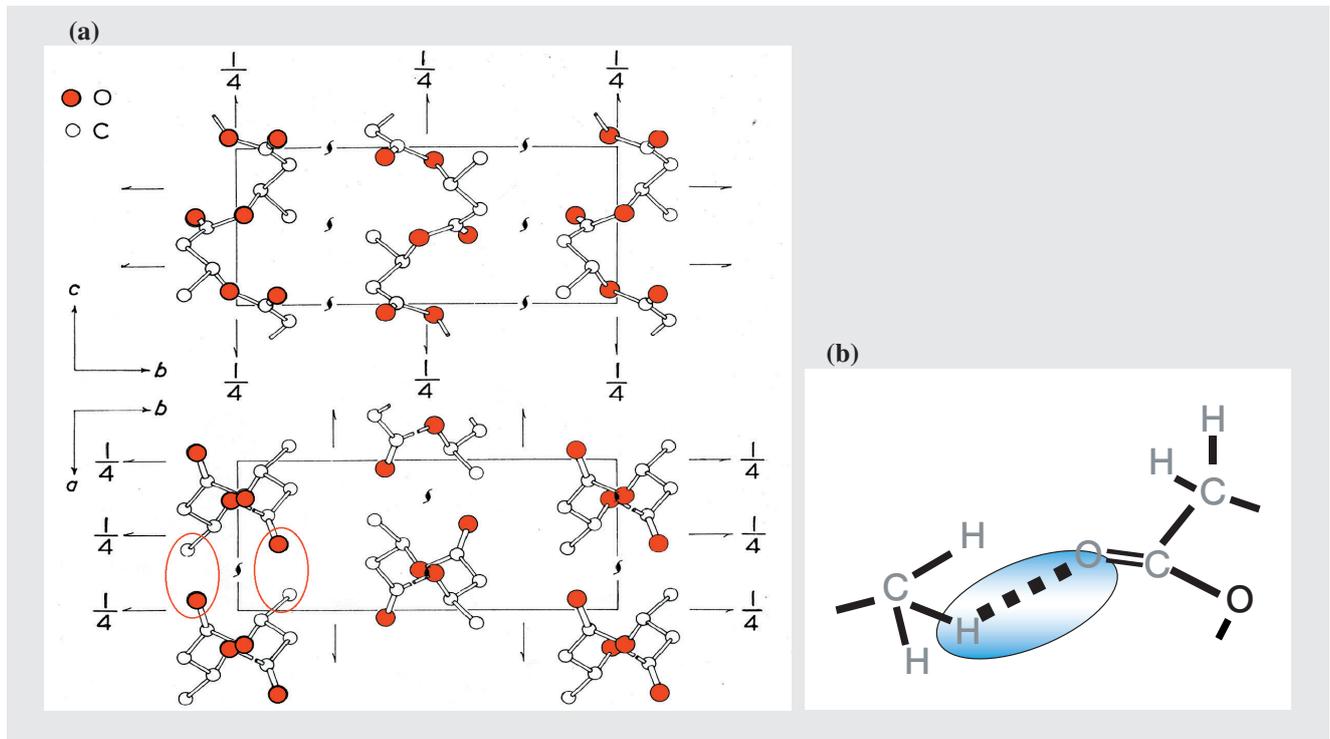


図2 PHBの結晶構造
(a) 対象要素の配置 (b) C-H...O=C水素結合の模式図

↗ : 紙面に垂直ならせん軸
← : 紙面に平行ならせん軸(数字の記載されていないものは, 単位格子の高さ0と1/2に, 1/4と記載されているものは, 高さ1/4と3/4に, らせん軸がある)

いる。筆者らはPHBのX線回折の温度変化測定を行い、格子定数 a の温度変化の方が b よりも大きいことを見い出した。また格子定数 a に関係する面間隔は温度上昇に伴い、室温から徐々に広がることも見つけた。それらの観測と系の結晶構造(図2(a))を考慮して、筆者らは、 a 軸上に沿って隣接するC=O基とCH₃基との間に弱い相互作用(C-H...O=C水素結合)が存在し(図2(b)),その相互作用が温度上昇と共に次第に弱くなり、 a 軸方向の面間隔が広がると結論した。

IR分光法の進歩とスペクトル解析

赤外分光法を用いると、CH伸縮振動とC=O伸縮振動のバンドからC-H...O=C水素結合を直接研究することができる。すなわち、それらの波数からC-H...O=C水素結合の強度を、強度の温度変化からC-H...O=C水素結合の切れていく様子を詳細に調べることができる(図3)。これらのシフトは非常に小さいものであり、従来の赤外分光法ではそのような小さいシフトを検出することができなかった。最近のFT-IRの進歩によって2次微分や差スペクトルなどを駆使して、非常に高精度なスペクトル解析ができるようになったため、わずかなシフトも議論することができるようになった。図3(a)(b)は、PHBのIRスペクトルのCH伸縮振動領域(3050-2850 cm⁻¹)の温度変化とその2次微分(3050-2950 cm⁻¹)スペクトルである。図3(a)(b)を比較してもわかるように原スペクトル(a)では、

わずかな“肩”としてしか現れないバンドが2次微分スペクトル(b)では下向きのピークとしてはっきりと観測され、しかも温度と共に次第に低波数シフトする様子が手に取るようにわかる。また、量子化学計算によってもC-H、C=O伸縮振動バンドのシフトを確認した。本研究の特色・意義の一つは、“弱い水素結合”を最先端のFT-IRの能力を最大限に用いて研究した点にある。IRスペクトルの詳細な解析によって、共重合体やポリマーブレンドでC-H...O=C水素結合がPHBホモポリマーとわずかに異なっていることも見い出した。IRスペクトルの温度変化から、分子鎖中でC-H...O=C水素結合が切れていく、あるいは再生していく様子を明瞭に捉えることができた。このような現象をモニタした例はこれまでになく、著者らは世界で初めてこの観測に成功した。

CH₃縮重伸縮振動は、通常は2980-2960 cm⁻¹に観測される。PHBは3010-2960 cm⁻¹の領域に少なくとも5本のバンドを示す(図3)。5本のバンドのうち3009、2996、2974、2967 cm⁻¹のバンドは結晶構造によるもの(温度上昇と共に強度が弱くなる)、2984 cm⁻¹のバンドはアモルファス状態によるもの(温度上昇と共に強度が強くなる)に帰属される。ここで注目されるのは3009 cm⁻¹のバンドの波数である。通常のCH₃縮重伸縮振動の振動数に比べるとかなり高波数である。これはC-H...O水素結合が存在する大きな証拠と考えられる。

一方、C=O伸縮振動領域を見てみると、PHBは結晶状態によるバンドを1723 cm⁻¹に(このバンドは温度上昇と共に弱くなる)、アモルファス部分によるブロードなバンドを

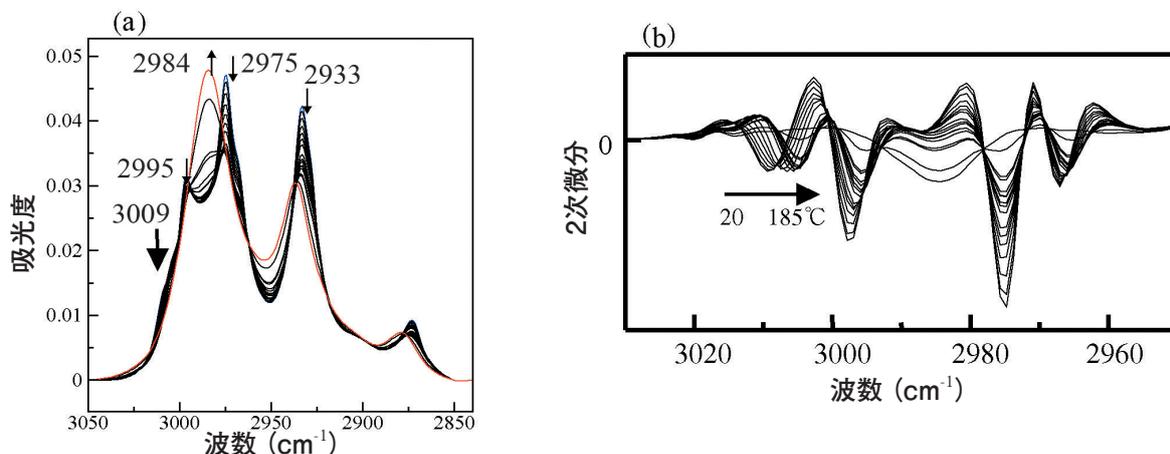


図3 PHBの赤外スペクトルのCH伸縮振動領域の(a) 温度変化(20~185 °C) と(b) その2次微分

～1740 cm^{-1} に(温度上昇と共に強くなる) 示す。通常、エステル系のC=O基は～1750 cm^{-1} 付近にC=O伸縮振動を示すので、PHBの結晶状態によるC=Oバンドはかなり低波数シフトとしていることになる。これもやはりC-H \cdots O=C水素結合の証拠と考えられた。

筆者らは更に、C-H \cdots O=C水素結合と振動スペクトルの関係を明らかにするためにPHBのモデル化合物($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$)について量子化学計算を行い、その最安定構造とCH, C=O伸縮振動数を求めた。図4に、計算により得られた最安定構造の一つを示す。この構造は、2分子間で2つのC-H \cdots O水素結合を形成する構造となっており、X線結晶解析で得られたPHBの構造とよく似ている。C-H基とC=O基の距離は2.56 Å、構造安定化のためのエネルギーは1.22 kcal/molである。このダイマー形成によるC=O伸縮振動の波数シフトは低波数側に17 cm^{-1} であり、実測値(～1740–1723=17 cm^{-1})に極めて近いものであった。

モデル構造の構築

筆者は、赤外分光法、量子化学計算、X線回折法の研究結果を総合して図5(a)に示すようなPHBの結晶のラメラ

構造モデルを考えた。PHB及びその共重合体の結晶構造では、図5に示すようにらせん構造間にペアでC-H \cdots O=C水素結合を組んでおり、それが結晶構造を安定化させていると考えられる。

PHBのラメラの厚さは、X線小角散乱の測定から約5.2 nmであることがわかっている^[19]。筆者らは、図5に示すように分子鎖間にa軸に沿ってC-H \cdots O=C水素結合が存在すると考えている。ラメラ厚から考えると、おそらく7～8個のC-H \cdots O=C水素結合がペアで存在すると思われる。PHB共重合体ではラメラ厚はおよそ半分まで減少し、代わりにアモルファスの厚みが増大する。HHxが10%(mole)以上含むランダム共重合体でもある程度の結晶化度を保ち、またそのラメラ厚はかなり薄いものでありながら結晶構造を形成するのは、おそらく、らせん間に働くC-H \cdots O=C水素結合によるものであろう。PHBの結晶形成過程は、まず分子鎖がa軸方向に成長した薄片状のラメラが成長し、次にそれらが自己組織化により結晶構造を形成すると思われる。筆者らはPHBの結晶構造形成がa軸方向に進む理由の一つには、a軸方向に存在するC-H \cdots O=C水素結合が関与しているのではないかと推察している。

ここでPHBの結晶構造と、代表的なポリマーであるポリ

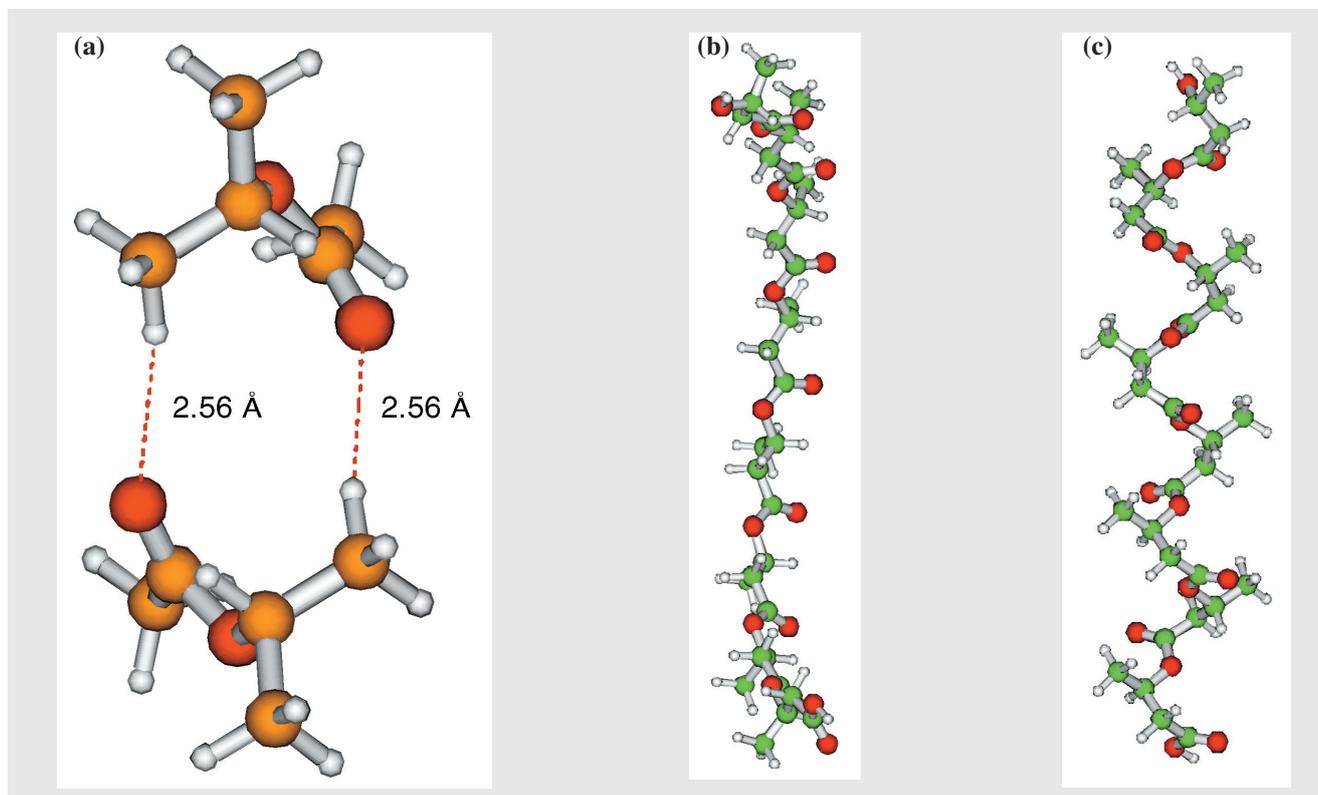


図4 量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d,p))による最安定構造とCH \cdots O間の距離(2.564 Å)の見積もり
(a) モデル化合物($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$)2分子 (b) PHB平面ジグザグ構造のモデル (c) PHBらせん構造のモデル

エチレンとナイロンとの結晶構造を比較してみよう。汎用高分子の代表ともいえるポリエチレン(PE)は、最も簡単な構造を持つポリマーである。その結晶構造は、分子鎖が折りたたまって薄板状の単結晶(これをラメラと呼ぶ)を形成し、複数のラメラがねじれながら重なって球状の組織(これを球晶と呼ぶ)を形成している。希薄溶液から析出したPE単結晶の場合、その折りたたみは(110)面方向に沿って進んでいく。一方、PHBは(110)面方向ではなく、(110)と(110)面の間を逆方向に交互に折りたたみながら(a 軸方向に)進むことが報告されている。しかしながら、なぜPHBは分子鎖の折りたたみが a 軸方向に進むのかは、依然わかっていない。著者らは、この理由の一つにPHB結晶構造中にみられるC-H \cdots O=C水素結合の存在が関与しているのではないかと考えている。また、よく知られているように、ナイロンでは主鎖中のアミド基が分子鎖間でN-H \cdots O水素結合を形成するため、強度が大きく、耐摩擦性、弾性に優れ、高い融点を持つ。例えば、ナイロン66の結晶構造中には結晶学上の a 軸方向にN-H \cdots

O水素結合が存在し、結晶構造の安定化を図っている。N-H \cdots O水素結合はC-H \cdots O=C水素結合に比べるとその結合エネルギーは4倍以上もあり、このような強い水素結合の場合には、温度上昇に伴う格子間隔の膨張がみられない。一方、PHBのように弱い水素結合(C-H \cdots O=C水素結合)の場合は、温度上昇と共に弱い水素結合は切断され、格子間隔の広がりがみられるのである。

おわりに

このように、IR分光法とX線回折法を併せ用いて、生分解性ポリマーの結晶構造中におけるC-H \cdots O水素結合の存在とその役割について研究を進めてきた。今後、C-H \cdots O水素結合のみならず、“弱い水素結合”と呼ばれる一連の水素結合の研究が大きく発展するものと考えられる。PHB結晶構造中に存在するC-H \cdots O水素結合の果たす役割について更に研究を深め、PHB以外のポリマー

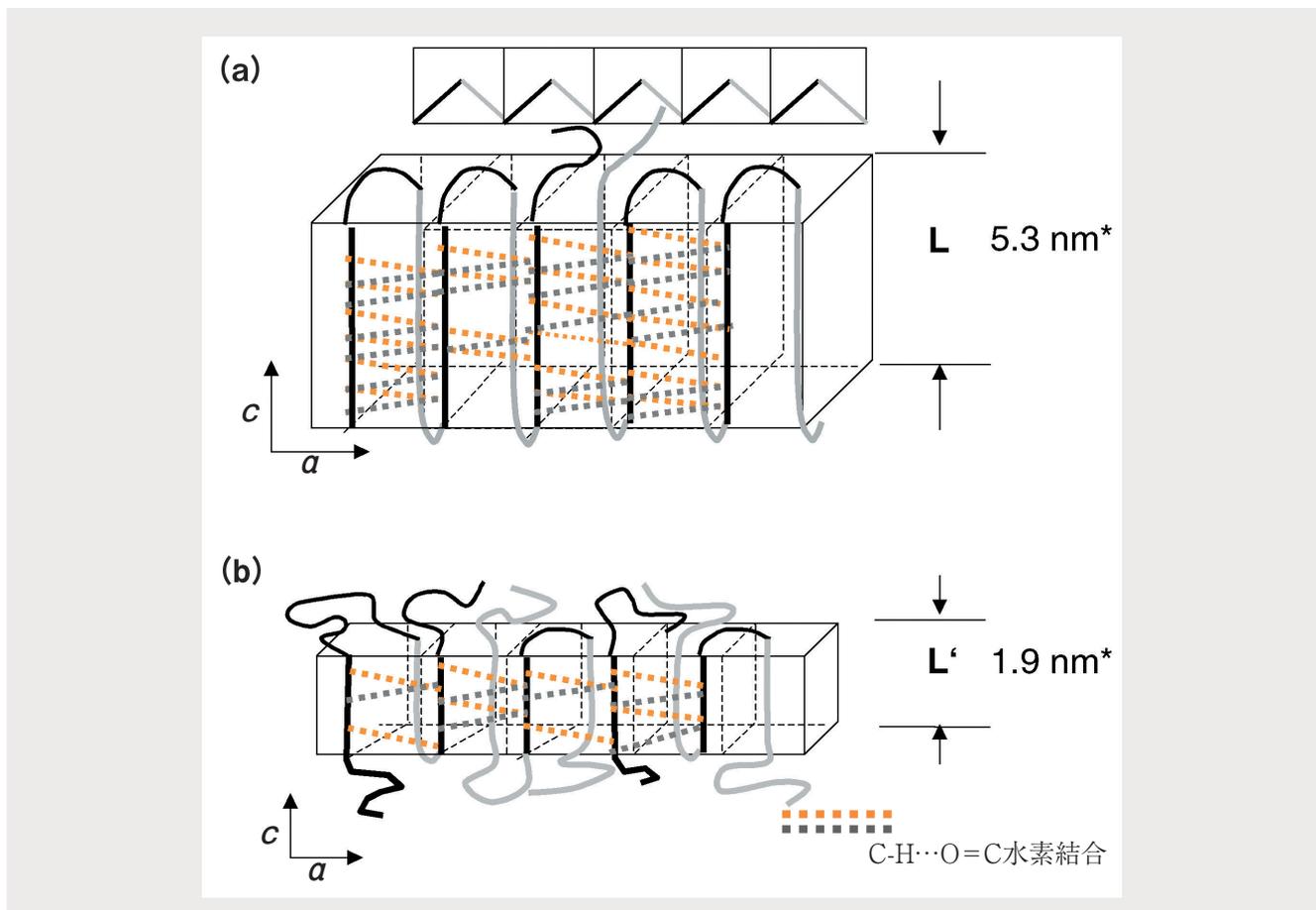


図5 IRスペクトルの結果に基づいて提案した (a) ポリヒドロキシブタン酸(PHB) (b) その共重合体の結晶構造のモデル
C-H \cdots O=C水素結合がらせんを結び付けて結晶構造を安定化させている。
*: 参考文献[19]

においても、C-H \cdots O水素結合のような弱い相互作用の存在とその役割についての研究を進めていきたいと考えている。

また、PHBの特異な結晶成長機構を解き明かすことにより、結晶化度や結晶化速度などの物性をコントロールし、製品劣化の原因として大きな壁となっている2次結晶化の進行を抑え、用途に応じた製品開発への発展が期待される。生分解性ポリマーの結晶構造に見られるC-H \cdots O水素結合の役割を明らかにすることで、ポリマーの結晶構造に関する新しい知見を与えてくれるものと期待される。これらの研究にIR分光法が重要な役割を果たすことは言うまでもない。

参考文献

- [1] Y. Doi, A. Steinb_chel Eds., *Biopolymers*, Wiley-VCH (2001).
- [2] 辻秀人, 筏義人, ポリ乳酸-医療・製剤・環境のために-, 高分子刊行会 (1997).
- [3] 辻秀人, 生分解性高分子材料の科学, コロナ社 (2002).
- [4] 筏義人 編著, 生分解性高分子の基礎と応用, アイピーシー (1999).
- [5] R. H. Marchessault, J. Kawada, *Macromolecules*, **37**, 7418 (2004).
- [6] T. Iwata, M. Shiromo, Y. Doi, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1309 (2002).
- [7] M. Yokouchi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, H. Tani, *Polymer*, **14**, 267 (1973).
- [8] J. Cornibert, R. H. Marchessault, *J. Mol. Biol.*, **71**, 735 (1972).
- [9] H. Sato, M. Nakamura, A. Padermshoke, H. Yamaguchi, H. Terauchi, S. Ekgasit, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **37**, 3763 (2004).
- [10] H. Sato, R. Murakami, A. Padermshoke, F. Hirose, K. Senda, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **37**, 7203 (2004).
- [11] H. Sato, J. Dybal, R. Murakami, I. Noda, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.*, **35**, 744-747 (2005).
- [12] H. Sato, A. Padermshoke, M. Nakamura, R. Murakami, F. Hirose, K. Senda, H. Terauchi, S. Ekgasit, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromol. Symposia*, **220**, 123 (2005).
- [13] 佐藤春実, 尾崎幸洋, 日本結晶学会誌, **46**, 426-432 (2004).
- [14] 佐藤春実, 尾崎幸洋, 高分子加工, 53巻5号, 10-21 (2004).
- [15] 佐藤春実, 尾崎幸洋, C-H \cdots O水素結合 -注目される"弱い相互作用"の役割-, 現代化学, 5月号, 24-31 (2005).
- [16] J. Zhang, H. Sato, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 4274 (2005).S
- [17] J. Zhang, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* **249**, 735-736 (2005).
- [18] H. Sato, K. Mori, R. Murakami, Y. Ando, I. Takahashi, J. Zhang, H. Terauchi, F. Hirose, K. Senda, K. Tashiro, I. Noda, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **39**, 1525 (2006).
- [19] H. Abe, Y. Doi, H. Aoki, T. Akehata, *Macromolecules*, **31**, 1791 (1998).



佐藤 春実

Harumi Sato

関西学院大学大学院理工学研究科
 関西学院大学環境調和型高分子研究センター
 博士研究員
 工学博士

Feature Article

特集論文

第2回 堀場雅夫賞 受賞者論文

多角入射分解分光法の構築： 仮想光概念を利用した計測法の構築

長谷川 健

材料が示す物性と一分子の構造は、一対一の関係では結ばれていない。分子構造とは別に、分子の配列が重要な役割を果たすからである。分子の配列を細かく見るには、各官能基が向いている方向を知ることが必要となり、これを分子配向という。このたび、赤外分光法を使って分子配向を明らかにする方法として、現実にはない仮想的な縦波光を想定した計測理論を構築した。実際の光でこの計測を実現できる仕掛けは、回帰式と呼ばれる古典的な様式の式の新しい機能に着目することで実現できた。

はじめに

分光計測科学のおもしろさの一つは、分子の科学に始まり、装置開発、スペクトルの解析に至るまで幅広い分野を横断できることにある。分光計測の目的は、分子と光の相互作用をスペクトルとしてあぶり出すことにあるわけだが、一口に分子といっても、その配列や集合状態によって、光との相互作用の仕方は大きく異なる。

これはなにも分光計測に限ったことではない。一例として酸化マグネシウム(MgO)の反応性について考えてみよう。MgOは、高校化学の範囲で言えば典型的な塩基性酸化物であり、酸であるHClと反応して溶けてしまう。しかし、これはあくまでもMgOが分子一個あるいは分子配列を考えていない固体の場合である。もしMgOの“結晶”をうまく切り出して酸素のみが並ぶ面を作り出せたとしたら、その面はHClとまったく反応しなくなってしまう。このように、分子の配列を考えることは、化学を理解する上でも大切なことなのである。

光と分子の相互作用も、同様に分子配列に大きく影響を受ける。例えばステアリン酸がランダムに配列した状態(熔融状態)と結晶になった状態では、分子振動数に変化が生ずるだけでなく、スペクトルを測定する方向によって、異なるスペクトルパターンを与える。特に、結晶状態では測定方向に依存したスペクトルとなり、これを“構造異

方性を反映したスペクトル”という。

昨今のナノテクブームでは、設計・合成した機能性分子を“特定の配列で並べる”ことで、目的とする機能を発揮させることが多い。つまり、構造異方性が一個の分子とマクロな物性をつなぐ架け橋となっている。このため、構造異方性を詳細に調べることは、現代のナノテクノロジーの鍵となる基盤技術の一つとして認識されるようになってきている。

本稿では、構造異方性(つまり分子配向)を明らかにする新しい分光分析の手法の構築を、新しい概念の創案から実現した例を紹介する。

強い分子配向性を示す薄膜

ここで話題にする薄膜とは、厚さがナノメートルレベルのもの、すなわち数分子層程度の厚さを持つ超薄膜である。特に一分子層の厚みを持つ薄膜を単分子膜といい、自己凝集膜(SAM)とラングミュア・ブロジェット膜(LB膜)^[1]の2つの作り方に話題を絞って紹介する。

SAMは、金などの固体基板にチオール基などを介して分子を共有結合させ、分子を固体基板につなぎとめることで、単分子膜で固体を覆う方法である。この際、分子同士が疎水性相互作用などを通じて自己凝集するため、比較的分子密度が高く、配向性の高い薄膜が得られ、厚さ

もちょうど一分子分になる。チオールと金との反応は接触させるだけで簡単に進むため、金属を溶液に浸すだけで、非常に容易にSAM膜を作製することができる。

一方、LB膜は、水面上に作製した単分子膜を固体基板に写し取ったもので、水面上に膜を作製するためには、気水界面でラングミュア吸着を起こす分子が必要である。これには、一分子中に親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性化合物が適している。図1に示すステアリン酸は典型的な両親媒性化合物で、水面上にラングミュア吸着するが、有機溶媒に溶かして水面上に滴下した直後は、分子は乱雑に広がっており、配列性はあまり見られない。ところが、膜面積を縮めることで分子間に圧力がかかり、分子のパッキングが良くなると同時に、各分子鎖がトランスジグザグ構造を持った形に伸びる。このように、SAMとは違い、分子に外圧をかけて凝集させるため、LB膜では膜分子の密度や圧縮の程度を自在に制御できる。また、複数層を累積することができる点もLB膜の素材材料としての可能性を示すポイントと言える。

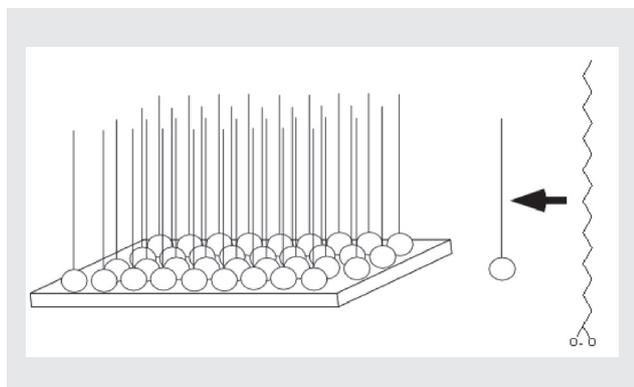


図1 ステアリン酸金属塩1層LB膜の概念図

薄膜解析のための旧来の赤外分光分析

赤外分光法は、官能基単位で分子情報を取り出すことのできる分析手法として、極めて有力な方法である。図2にステアリン酸カドミウムの赤外スペクトルを示す。このうち、(a)はKBr錠剤法¹⁾で測定したもので、(b)は5層LB膜の透過及び反射吸収(RA)スペクトル^{1),2)}である。KBr錠剤スペクトルは、試料分子がランダムに配向している様子をとらえているので、配向という因子を除いた吸光係数(absorptivity)^[1]のみを反映したスペクトルと言える。一方、LB膜のスペクトルは分子が整然と配列(配向)して

いるため、スペクトルには吸光係数のみならず、分子配向情報も強く反映されている。

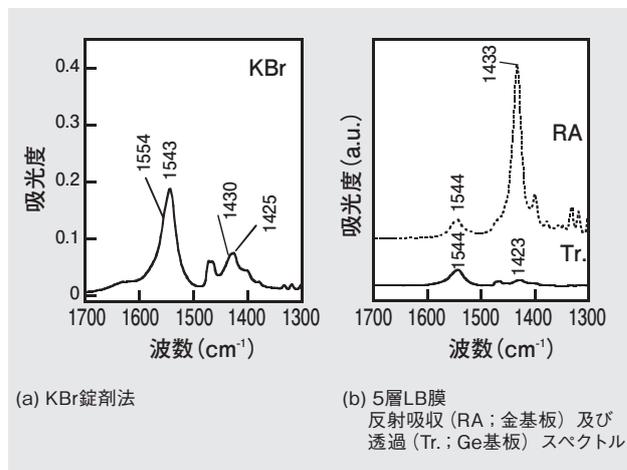


図2 ステアリン酸カドミウムの赤外スペクトル

さて赤外スペクトルの測定では、赤外線電場のベクトルとグループ振動の方向(正しくは振動遷移モーメント)が平行になった時が最も強い吸収を与える^[3]。例えば膜に対して垂直入射で測定する場合、光の進行方向に垂直な電場が膜面に平行になっているため、“膜面に平行な振動”がスペクトルに現れる。一方、RA法では基板に金属を配しているため、膜面に垂直な電場が生じ、このため“膜面に垂直な振動”がスペクトルに現れる。すなわち、透過法とRA法とは、互いに相補的な表面分析法と言える。

このため、同じ薄膜を赤外透過法と赤外RA法の両方で分析できれば、2つのスペクトルの比較から、各グループ振動の配向が予測できる^[4]。グループ振動は、分子結合軸の向きから予想できることが多いので、結局、分子の官能基の配向が読み取れることになる。

ところがよく考えてみると、透過法とRA法は、それぞれ赤外線に透明な板及び金属面を必要とするため、物理的にも化学的にも性質の大きく異なる2種類の基板を使わねばならない。しかし、実際に分析の対象としているのは単分子厚レベルの薄膜である。これほど薄い薄膜が性質の異なる基板に直接載れば、当然基板から異なる作用を受けることになり、もはや“同一”の薄膜を比較することにはならない。

*1: 試料とKBr(臭化カリウム)結晶を乳鉢の中ですりつぶして型に入れ、場合によっては真空中に引きながらプレスして透明な錠剤に成型して透過測定する方法。

薄膜の構造異方性を分光学的に明らかにするためには、この他にも偏光ATR法^[5]や外部反射法^[6]など、代表的な方法がいくつかある。しかし、定量的に分子配向を明らかにするには、いずれの方法を用いても、基板や薄膜の光学定数を詳しく知ることや任意性の残る誘電率解析などが避けられない。こうしたジレンマを克服するには、発想をガラッと変えた新しい計測法を一から考えるほうが良さそうである。

仮想光計測とそれを可能にするアイデア

垂直入射の透過測定法は、膜面に平行な振動を選択的に測定でき、また光学系が簡単なため、得られるスペクトルの定量的な解釈も比較的簡単に行える優れた方法である。RA法も透過法と相補的な役割を持つため優れた方法には違いないが、基板が金属に限定されることと、それによって得られるバンド強度が透過法の強度とは異なる尺度になってしまう点が惜しい。金属板を使うRA法の利点は、“膜面に垂直な電場”を界面付近に作り出せることにあるので、これを他の方法で実現できないだろうか。

もっとも単純なアイデアは、**図3**に示すような光学系である^[7]。ここでは、光の進行方向に平行な電場ベクトルを持つ特殊な光を考える。実際にはこのような縦波光を定常的に赤外線領域で作り出すことは不可能なので、これはいわば絵に描いた餅である。しかしこの“仮想的な光”で測定できたとしたら、垂直透過法で膜面に垂直な分子振動情報が得られるに違いない。垂直透過の光学系なら、通常の透過法と同じ光学系だから、同じ尺度でスペクトルを比較できるだろうし、ATRや非金属基板上での外部反射スペクトル^[8]のように膜に平行・垂直な振動情報が混ざることもない。仮想光が実際に作り出せない以上、あきらめてしまいたくなるアイデアだが、理論的にうまくこれを回避できることに気づいた。

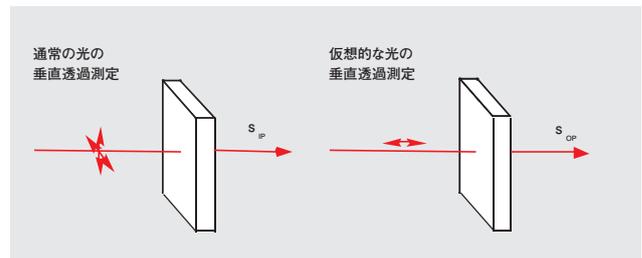


図3 常光と仮想光の垂直透過測定概念図
矢印は電場ベクトルのイメージ
 S_{ip} : 膜面に平行(面内方向)の電場ベクトルをもつ透過光強度
 S_{op} : 膜面に垂直(面外方向)の電場ベクトルをもつ透過光強度

仮想光計測を可能にするアイデアは、意外なところに転がっていた。回帰式と呼ばれる式がそれである。回帰式とは“予想式”という意味で、科学以外の分野でも広く使われ、スペクトル解析の分野ではLambert-Beerの拡張式としても導入できる。すなわち、化学種が複数混在する系を多波長で測定したスペクトルデータを丸ごと使うための式としてしばしば用いられ、最も簡単なものは**式(1)**のスタイルで表現できる^[1]。

$$A = CK + U_d \dots \dots \dots \text{式(1)}$$

A はスペクトルの束、 C は濃度情報を格納した行列である。 K は純成分スペクトルで、これはモル吸光係数の多波長版に相当する。従って、**式(1)**はLambert-Beer則の拡張とみなせる。ポイントは、最後に C で説明できない項 U_d (undescribed) が付加してあることである。実はたったこれだけの工夫で、通常の等式とは大きく異なる世界が開けるのである。この式の扱いの詳細な説明は省くが、要点だけまとめると、 A の中に C でうまく説明できない部分が混ざっていたとしても、それを除いた部分 $A - U_d$ は CK と表現できてしまうことになる。

これまで、この U_d 項はスペクトルのノイズなど、微小な量だけを格納することが普通であったが、今述べた論理を考えると、本来 U_d が微量である必然性はない。 U_d が C に対してランダムな性質さえ持っていれば、この回帰式はうまく機能し、 $A - U_d$ に相当する測定量をうまく引き出せるようにできている。

多角入射分解分光(MAIRS)法

今述べたことは、次のように拡大解釈できる。すなわち、測定量のうち一部の量($A - U_d$)についてだけ理論式を立て、それ以外(U_d)を放置しても構わないということだ

ある。もちろんこんな乱暴な話は無制限には適用できず、CKというスタイル(すなわち線形結合)で理論式が書ける場合についてのみ使える。制限があるとはいえ、こんな理論構築の仕方は前例がないので、非常におもしろく、ぜひとも新しい計測理論構築を試みたいくなる。幸いなことに、この考え方が先に述べた仮想光計測の話とうまくつながるのである。図4に示すように、斜入射透過測定を行った場合、透過光強度の“一部”は図3の透過光強度 s_{IP} 及び s_{OP} (K に相当)の線形結合で表現できる。従って、あとは線形結合の際の重み因子(C に相当)をうまく理論的に構築できれば、 s_{IP} 及び s_{OP} が実測可能な A から得られることになる。つまり、仮想光による直接測定はできない s_{OP} が、まるで測定してきたかのように得られることになる。 A の測定には、入射角を変えた複数のシングルビーム測定を行えばよく、FT-IR上で実施できる。幸い、 C に相当する部分(式(2)(3)の R)の理論構築に成功し、結果として他の方法では得られない s_{OP} が s_{IP} と共に得られた。委細の説明は省くが、基本式を記しておく^[7]。

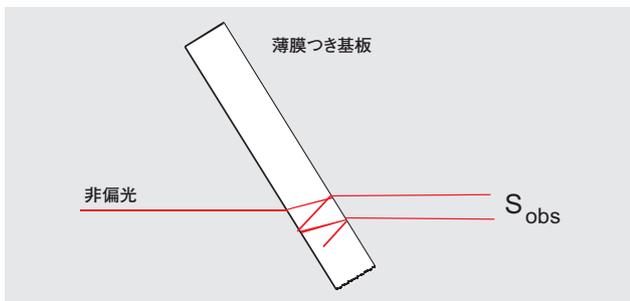


図4 斜入射透過測定イメージ

$$S = R \begin{pmatrix} s_{IP} \\ s_{OP} \end{pmatrix} + U_d \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

$$R = \left(\frac{4}{\pi} \right)^2 \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_j + \sin^2 \theta_j \tan^2 \theta_j & \tan^2 \theta_j \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

ただし、実際に測定するのは吸光度スペクトルではなく、シングルビームスペクトルなので、 A を S に変更してある。また、 θ は基板の法線方向から測った入射角で、インデックスの j は異なる入射角で複数測定することを表して

いる。実測で S が得られた後は、測定に使用した入射角を式(3)にいれ R 行列を作り、式(2)を基にして計算すればよい(式(4))。これを妥協解計算という。

$$\begin{pmatrix} s_{IP} \\ s_{OP} \end{pmatrix} = (R^T R)^{-1} R^T S \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

この測定法を多角入射分解分光法(MAIRS)と名づけた^[9]。仮想光という特殊な概念を用いた測定のため、得られる成果も特殊である。以下に代表的な成果を列挙する。

1. 透過光学系で反射吸収スペクトル相当の結果が得られる。
2. 垂直透過スペクトルと反射吸収スペクトルが同一試料から同時に得られる。
3. 偏光子を使わずに偏光スペクトル相当の結果が得られる。
4. 光学定数をまったく使わずに分子配向解析ができる。

図5に世界初の赤外MAIRS測定の結果を示す^[7]。ゲルマニウム基板(非金属)上に作製したステアリン酸カドミウム5層LB膜の結果だが、図2の透過及びRAスペクトル

とよく対応する結果が得られている。非金属上でRAスペクトル相当の結果が出せる^[10-12]のは、このMAIRS法以外にない。

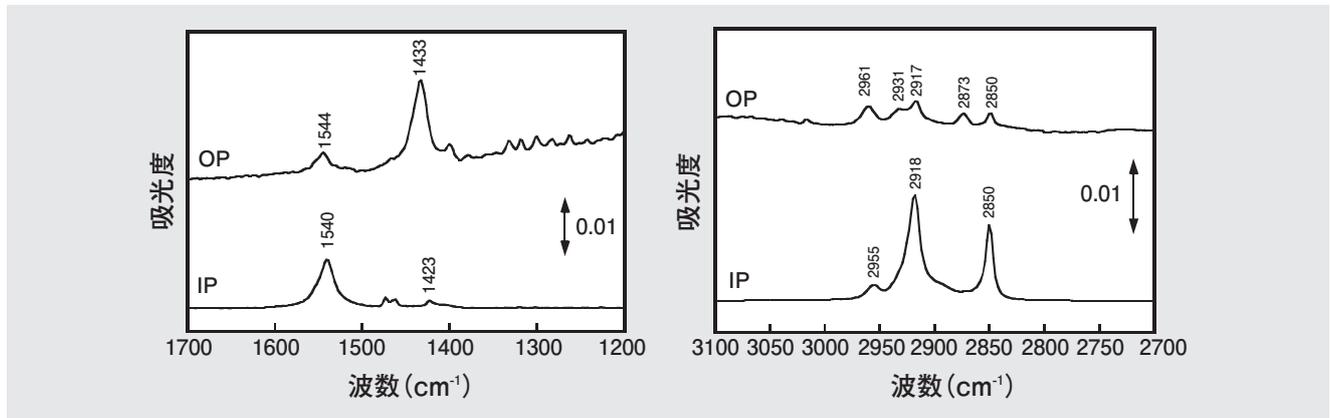


図5 世界初の赤外MAIRSスペクトル
試料はGe基板上に作成したステアリン酸カドミウム5層LB膜(両面)。OP及びIPは、それぞれ面外及び面内方向の振動スペクトルを表す。

おわりに

“新しい計測法は新しい科学分野を作る”ことを目指して研究を続けているが、既存の方法の改良や組み合わせではなく、できる限り新しい概念を伴うものを構築したいと常々思っている。新しい概念の創出を伴って実現したMAIRS法の研究は、狙ってできたものではなく、最高の心の遊びから生まれたもので、まさに“おもしろおかしく”な研究であると思っている。この方法自体、まだまだ未知の可能性を持っており、現在、特異な機能を持つ本方法ならではの科学の世界を広げようとしているところである。

参考文献

- [1] 長谷川健, スペクトル定量分析, 講談社(2005).
- [2] J. Umemura, “Reflection-Absorption Spectroscopy of Thin Films on Metallic Substrates” in “Handbook of Vibrational Spectroscopy” (vol. 2) (ed. John M. Chalmers and Peter R. Griffiths), John Wiley, Chichester, p. 982 (2002).
- [3] 日本分析化学会編, 基本分析化学, 朝倉書店(2004).
- [4] J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai, and T. Takenaka *J. Phys. Chem.*, **94**, 62 (1990).
- [5] F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, p. 127 (1998).
- [6] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley-Interscience, New York, (2003).
- [7] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002).
- [8] T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi, and J. Umemura, *Langmuir*, **11**, 1236 (1995).
- [9] T. Hasegawa, L. Matsumoto, S. Kitamura, S. Amino, S. Katada, and J. Nishijo, *Anal. Chem.*, **74**, 6049 (2002).
- [10] T. Hasegawa, D. Moriya, H. Kakuda; C. Li, J. Orbulescu, and R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12856 (2005).
- [11] T. Hasegawa, H. Kakuda, and N. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4783 (2005).
- [12] H. Kakuda, T. Hasegawa; T. Tanaka, K. Tanaka, and M. Shionoya, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 172 (2005).



長谷川 健

Takeshi Hasegawa

東京工業大学大学院
理工学研究科化学専攻
助教授

JST さきがけ「構造機能と計測分析」兼任
博士（理学）

Feature Article

特集論文

第2回 堀場雅夫賞 受賞者論文

近接場ナノ振動分光学の開拓研究

井上 康志

光の回折限界を超えた空間分解能を実現する近接場顕微鏡を用いて、顕微振動分光法の超解像化技術に関する研究を行った。シリコンプロセスで作製した微小開口型近接場プローブと波長可変赤外レーザを用いた赤外近接場顕微鏡を開発し、部分的に光解離された領域をサブミクロン分解能で分光イメージングした。また、金属ナノ探針先端に誘起される局在プラズモンを用いることでナノスケールの顕微ラマン分光・イメージングを実現し、さらに、近接場特有の新たなラマン現象も見い出した。

はじめに

顕微振動分光法はミクロな領域の物質の分析・同定法として、基礎科学分野から産業応用まで広く利用されている。例えば、顕微赤外分光法ではフーリエ変換赤外分光装置からの干渉光をカセグレン対物鏡¹により集光し、試料を透過した光を検出することで、ミクロな領域の吸収スペクトルを得る。集光スポットで決まる空間分解能は光の波長により制限され、現状では数10 μm程度である。したがって、必ずしも最先端の機能性材料やナノ物質の分析に対するニーズを満たしているとは言えない。そこで本稿では、波長の限界を超える分解能を実現する近接場光学技術を振動分光法と組み合わせることで、光の波動性により制限されていた顕微振動分光法の空間分解能を観察波長以下に到達させる技術を紹介する。具体的には、波長可変な高輝度赤外レーザを光源として、チップ先端に微小開口を有する原子間力顕微鏡用カンチレバーを近接場プローブとして用いた赤外近接場顕微鏡^[1,2]と、金属ナノ探針先端に誘起される局在プラズモン²を光源とした近接場ナノラマン顕微鏡の原理とその測定例^[3-7]を示したい。

*1: 大きな凹面鏡で反射した光を小さな凸面鏡でさらに反射させて、凹面鏡中央の孔から取り出す光学系。

*2: 物質中の電子の分布が平衡からずれたときに生じる電子の集団運動は波として伝播し、その波を量子化した場合の量子をプラズモンと呼ぶ(第2版MARUZEN物理学大辞典より)。

近接場顕微鏡 エバネッセント光

高屈折率媒質から低屈折率媒質に臨界角以上で光が入射すると、媒質の境界面で入射光は全反射する。このとき、低屈折率媒質側では境界面から離れるにしたがい、電場強度が指数関数的に減衰するエバネッセント光が生じている。このエバネッセント光では境界面方向の成分の波長が高屈折率媒質での境界面方向の波長と一致するため、低屈折率媒質中を伝搬する光より短い波長となる。一方、境界面に垂直な方向の振動電場は指数関数的に減衰するため、境界面近傍に局在した場を形成する。ただし、光の振動数(エネルギー)は変わらないことから、エバネッセント光は、空間中を伝搬する光とは異なり非放射で不均質な場であり、その局在性により近接場光とも呼ばれる。

このようなエバネッセント光は、全反射だけではなく光の波長よりも微小な構造による散乱によっても生成される^[8]。このときのエバネッセント光の見かけ上の波長は微小構造と同程度となり、微小構造に局在したエバネッセント

光を検出するあるいはエバネッセント光で試料を照明することで、試料の微小構造の情報を可視化することができる。エバネッセント光の短波長性から、エバネッセント光を検出するあるいはエバネッセント光で照明することができれば、波長以下の分解能を実現できる。ただし、エバネッセント光の見かけ上の波長は空間中を伝搬する波長よりも短くなるため、エバネッセント光は空間中を伝搬することができず、微小構造近傍に局在する(なお、局在距離は微小構造程度である)。このようなエバネッセント光すなわち近接場光を取り扱うのが近接場光学である^[9,10]。これに対して、従来の光学顕微鏡では、伝搬光成分だけを対物レンズで集光し、エバネッセント光を取り扱うことができないことから、分解能の制限(～波長程度)が生じていた。

近接場顕微鏡

近接場顕微鏡は、試料構造に局在するエバネッセント光を検出する(あるいはエバネッセント光で照明する)ための光学顕微装置である。エバネッセント光は空間中を伝搬できないため、近接場プローブをエバネッセント光内に挿入し、エバネッセント光を伝搬光に変換する(あるいは近接場プローブでエバネッセント光を生成し、そのエバネッセント光を試料の微小構造と結合させ、伝搬光に変換する)。プローブを試料表面近傍で走査しながら、この変換された伝搬光をレンズ等で集光して検出することで、試料構造を観察することができる。これが近接場光学顕微鏡の結像原理である。ただし、エバネッセント光の局在距離は微小構造あるいはプローブ構造程度であるため、プローブは試料構造に近接して走査する必要がある。

近接場プローブ

近接場プローブは主として2つのタイプに分けられる。一つは不透明なフィルムに波長よりも微小な開口を設けた微小開口プローブ^[11]と波長よりも微小な先端径を持つ針状の散乱型プローブである^[12]。

前者の代表的な例として、張力を加えながら加熱したりあるいは化学的エッチングにより先鋭化した光ファイバーに金属フィルムをコーティングし、その先端に微小開口を設けた光ファイバープローブがある(図1(a))^[13]。ただ

し、光ファイバープローブでは、開口部に光を伝達する際にファイバー内で波長よりも微小な領域を伝搬し、金属薄膜による吸収や散乱による光の損失があるので、光学的スループットは低いものとなる。そこで、異方性エッチングを用いて形成される広角チップ形状を有するカンチレバー(図1(b))が開発されている^[14]。広角形状による光学的スループットの向上だけではなく、チップを中空型にできることから、中赤外域全領域で使用することもできる。

散乱型プローブは先端で電気双極子を直接励振することで電場が形成されるとみなせる。特に、材質に金属を用いた散乱型プローブ(図1(c))では、探針先端で、自由電子の集団的な振動が光と共鳴することで、表面プラズモンポラリトン³が局所的に励振され、非常に強い電場を誘起することができる^[9]。

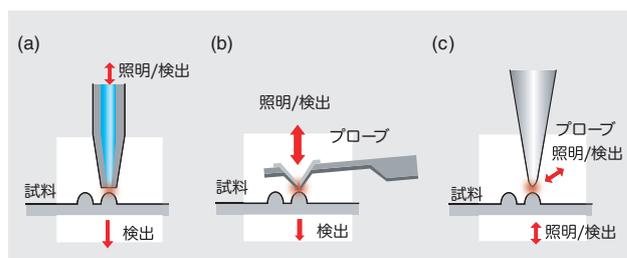


図1 近接場プローブ (a) 微小開口型光ファイバープローブ (b) 微小開口型カンチレバープローブ (c) 散乱型プローブ

誘起された光はエバネッセント化していて、探針先端直下に閉じ込められることで、探針径程度の光ナノスポットが形成される(図2)。さらに、光電場が増強されることで、明るい信号光が得られ、最近では、この金属ナノ探針を用いた近接場計測がラマン分光^[3,4,15]、2光子励起蛍光^[16]等へ積極的に適用されている。

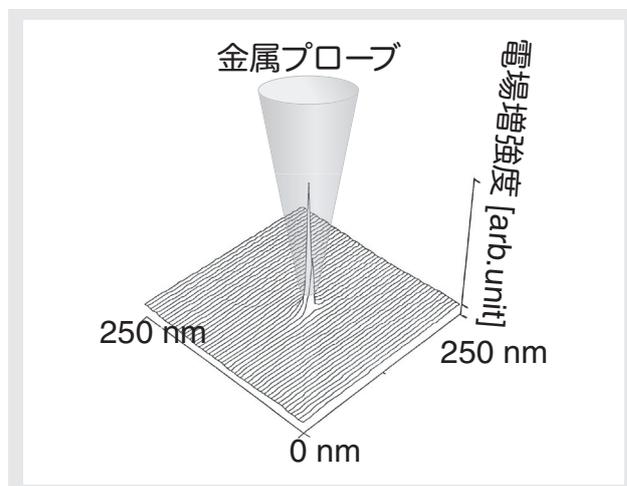


図2 金属ナノ探針による光ナノスポットの形成

Feature Article 特集論文 近接場ナノ振動分光学の開拓研究

*3: 電磁波が物質中を伝わるとき、その振動数が物質に固有な原子的分極波(例えば、光学格子振動や励起子の波など)の振動数に近いときは、電磁波と分極波とが結合し、両者の連成波が物質内での実際の波となる。この連成波の量子をポラリトンと呼ぶ(岩波理化学辞典より)。

赤外近接場顕微鏡

赤外領域で近接場分光を実現するには、赤外光源と近接場プローブの検討が重要である。従来の赤外顕微分光を含めて赤外分光分析では、グローバ光源⁴等の熱源が主に光源として用いられ、スペクトル帯域は連続的に2.5 μm から10 μm 以上をカバーするものの、輝度が低く、また発光面積も広いため、赤外光のエネルギーを空間的に集中させることが困難で、まして赤外近接場分光用には非常に暗い光源であった。これに対して、赤外域でチューナブルに発振するレーザーが、最近のレーザー技術の進展により開発され、赤外近接場顕微鏡に利用され始めている。自由電子レーザー(FEL: Free Electron Laser)と超短パルスレーザー(チタンサファイアレーザーなど)からのパルス光を種光としたパラメトリック赤外光(差周波発生光: DFG)がその代表例である。

一方、プローブではフッ化物ガラス^[17,18]やカルコゲン化合物^{5[19, 20]}による赤外ファイバーが用いられることがあるが、先に述べた光学的スループットだけではなく、波長領域の広い中赤外光をすべてカバーすることはできない。そこで、上記の点を解決するために、本研究では、微小開口カンチレバーを用いることにした^[1,2]。シリコンプロセスベースのマイクロマシン技術を利用し、また開口を集束イオンビームで形成することから、複数のカンチレバーを同時に作製でき、かつ、再現性の高い微小開口径を実現することが可能である。図3に作製したカンチレバーを示す(開口径: 500 nm)。光学的スループットは、これまでに報告されているカルコゲナイトファイバーを用いたプローブよりも2桁高い数値を実現した。

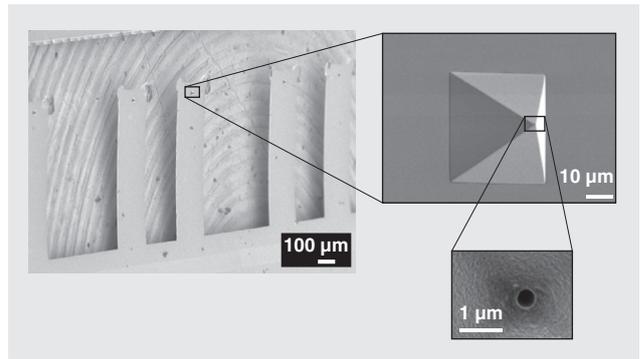


図3 作製した微小開口カンチレバー

図4に設計試作した赤外近接場顕微鏡を示す。赤外顕微鏡をベースとして、微小開口カンチレバーを通して試料の照明を行い、試料を走査しながら赤外光を検出する。赤外光源には、超短パルスレーザー励起の差周波赤外光(主に、3~6 μm)と赤外自由電子レーザー(5~16 μm : 東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター)を用い、中赤外域をおおよそ検出できるようにした。

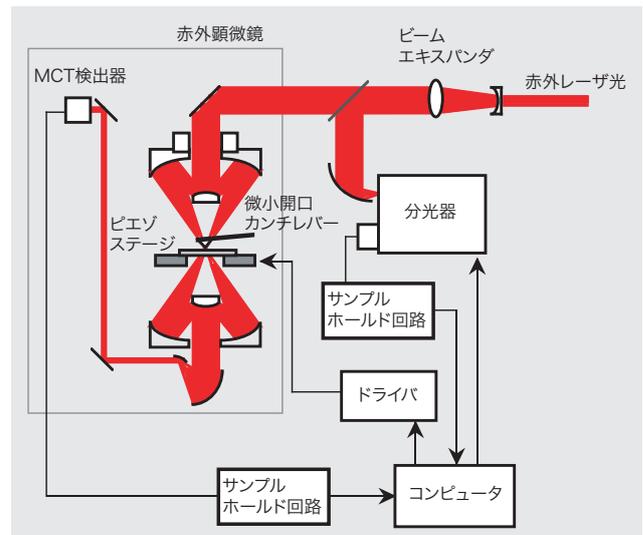


図4 試作した赤外近接場顕微鏡

設計試作した装置を用いて、動脈硬化の原因物質として知られるオレイン酸コレステリルを赤外自由電子レーザーによりオレイン酸とコレステロールに分解した領域の近接場観察を行った^[1]。具体的には、赤外顕微鏡を用いて赤外自由電子レーザーのパルス光(照射波長5.75 μm , 5 μJ (試料面上))をオレイン酸コレステリルフィルム(膜厚2 μm)に照射し、照射領域を差周波発生による赤外パルス光(観察波長5.75 μm , 0.1 nJ(試料面上))と開口径2 μm のカンチレバーを用いた赤外近接場顕微鏡で観察した。その結果を図5(a)に示す。図内の破線外部がFEL

光を照射した領域である。非照射領域はエステル結合による赤外光の吸収が観察される一方、照射領域は吸収量が少ないことがわかる。この結果から赤外自由電子レーザー照射領域内ではエステル結合が切断され、オレイン酸コレステリルが分解していることを回折限界以下の空間分解能で確認することができた。また、吸収のない波長で観察すると、一定のコントラストが得られる(図5(b))。

さらに、非照射領域との吸収光量を比較することで赤外自由電子レーザー照射領域の表面下1 μm まで分子構造変化が起こっていることを確かめた。

*4: SiCの棒に電流を流し、1000 $^{\circ}\text{C}$ くらいにして用いる赤外線的光源(岩波理化学辞典より)。

*5: 硫化物, セレン化物, テルル化物の総称。

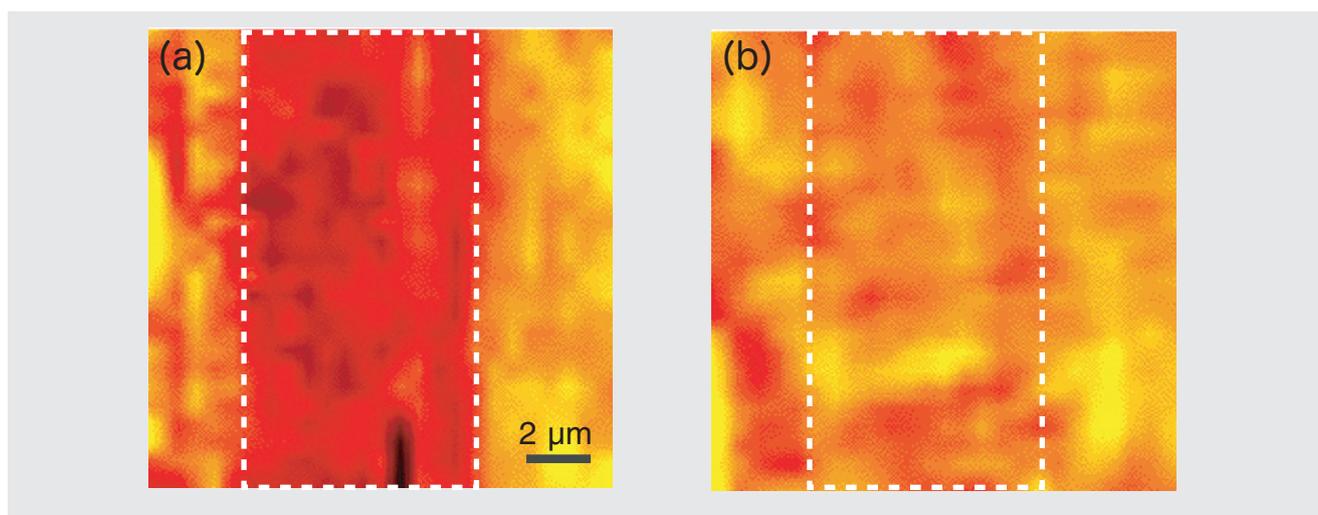


図5 オレイン酸コレステリル薄膜の赤外近接場吸収像 (a) エステル結合の吸収波長(5.75 μm) (b) 吸収のない波長(5.30 μm)

近接場ナノラマン顕微鏡

光が分子と非弾性散乱することで生じるラマン散乱光を分光計測することでも、分子の振動スペクトルが得られる。このラマン散乱の光学過程は入射光子と散乱光子の2つが関与することから、例えば吸収過程と比べて生起する確率が低く、ラマン散乱光の強度は弱い。そこで、ラマン散乱光の近接場測定を可能にするため、金属ナノ探針を用いて局所的に光電場を増強することで、散乱光を増幅して、検出することを考案した^[3,4]。すなわち、金属ナノ探針先端で表面増強ラマン散乱(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)を誘起し、電磁気学的及び化学的な増強効果を利用することで、高感度、高空間分解能を達成した^[5,6]。

試作装置を用いてDNA塩基分子の一つであるアデニン分子のナノ結晶の近接場ラマンスペクトルを測定した結果を紹介する。ナノ結晶に金属ナノ探針を近接させることで得た近接場ラマンスペクトルを図6(a)に示す。矢印で示す9つのラマンピークを観察できた。次に、金属ナノ探針を試料表面から離してスペクトル測定を行った結果を図6(b)に示す。金属ナノ探針がないため局所的に電場

が増強されず、アデニン分子のラマン散乱光はほとんど観察することができなかった(924 cm^{-1} のピークはカバーガラスからのラマン散乱光によるものである)。金属ナノ探針があるときとないときのラマン散乱光(@739 cm^{-1})の強度を比較すると、単位面積あたりの増強度は約2700倍と見積もることができる。

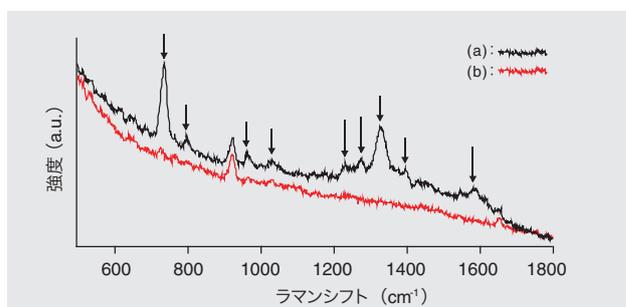


図6 アデニンナノ結晶のラマンスペクトル
(a) 金属ナノ探針を近接させて測定したラマンスペクトル
(b) 金属ナノ探針を離して測定したラマンスペクトル

非線形光学現象であるコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)を金属ナノ探針で近接場誘起することで、DNA分子poly(dA-dT)のネットワーク構造を近接場イメージングした結果を図7(a)に示す^[6]。観察波数はアデニン分子の五員環のリングブリージングモード(1337 cm^{-1})に一致させている。一方、アデニン、チミン、糖鎖のいずれの分子振動に対しても非共鳴な条件(1278 cm^{-1})で試料を観察した結果を図7(b)に示す。いずれの分子振動に対しても非共鳴であるので、CARS光が誘起されないことがわかる。達成された空間分解能は 15 nm で、自発ラマン散乱の近接場観察(線形な応答を示す)で実現している空間分解能よりも、2倍向上している。

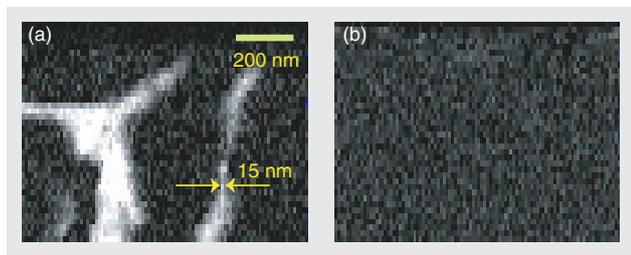


図7 poly(dA-dT) ネットワーク構造の近接場CARSイメージング
(a) 観察波数: 1337 cm^{-1} (b) 観察波数: 1278 cm^{-1}

ところで、先にも述べたように、SERSはナノスケールの島状金属構造に吸着した分子からのラマン散乱光を検出する。金属ナノ探針は、その探針先端が孤立した1つの島状金属構造そのものであるから、現象論的には同じ散乱現象が生じていると考えてよい。図8(a)にアデニンナノ結

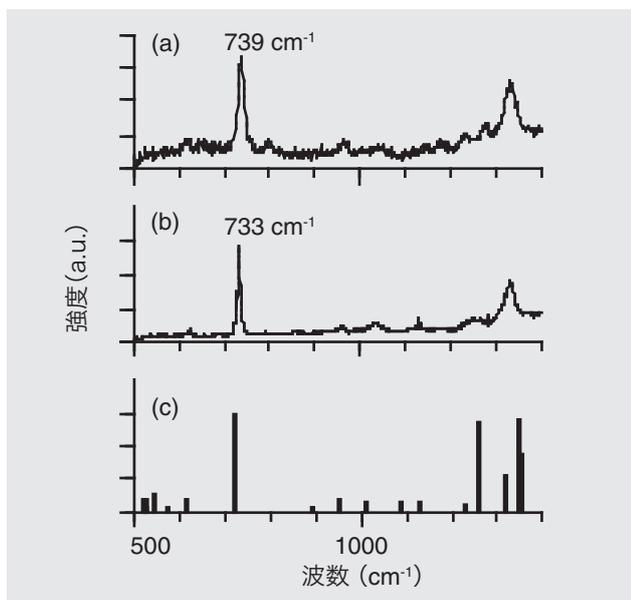


図8 アデニン分子のラマンスペクトル
(a) 近接場ラマンスペクトル
(b) 表面増強ラマンスペクトル
(c) 振動計算により得られたラマンスペクトル

晶の近接場ラマンスペクトルを再度示す。金属ナノ探針を試料表面から離して検出したラマンスペクトル(通常の顕微ラマン分光と比較すると、通常 724 cm^{-1} にある六員環・五員環リングブリージングモードのラマンバンドは近接場ラマンスペクトルでは高波数側(739 cm^{-1})にシフトしている。さらに、図6(a)の近接場ラマンスペクトルは、図8(b)に示す銀微粒子上に吸着させたアデニン分子のSERSスペクトルとも一部異なり、 739 cm^{-1} のラマンバンドはSERSに比べても 5 cm^{-1} 以上高波数シフトすることを観測した。SERSスペクトルはアデニン分子の銀粒子への化学吸着に由来することから、アデニンと銀1原子からなる単純な錯体による吸着種モデルの振動計算を行った結果(図8(c))と一致した。さらに、銀とアデニン間の結合長を変えた仮想的な錯体構造の振動計算を行ったところ、ナノ探針の位置を原子間力顕微鏡によりオングストロームオーダーで制御することで錯体構造が変化し、ラマンバンドがさらに高波数側にシフトすることを明らかにした^[7]。この方法を利用することで、分子種の特特定けではなく、分子の配向方向も決定できることが期待できる^[21]。

おわりに

近接場光学技術を赤外ラマン分光法に適用することで、振動スペクトルを光の回折限界をはるかに超える空間分解能で測定し、分子イメージングが行えることを紹介した。とくに、赤外分光、ラマン分光に適した近接場プローブをそれぞれ選択することが重要であることを、実験を通して示した。各々の特徴としては、赤外近接場分光では定量分析が可能であること、近接場ラマン分光では金属ナノ探針、非線形光学現象の利用と力学的摂動を加えることで高分解能を実現できることがあげられる。近接場振動分光法をさらに発展させることで、分子レベルの分解能で1分子分析することも夢ではなくなりつつある。

参考文献

- [1] T. Masaki, K. Goto, Y. Inouye, and S. Kawata, *J. Appl. Phys.*, **95**, 334-338 (2004).
- [2] T. Masaki, Y. Inouye, and S. Kawata, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 3284-3287 (2004).
- [3] Y. Inouye, N. Hayazawa, K. Hayashi, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Proc. SPIE*, **3791**, 40-48 (1999).

- [4] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Opt. Commun.*, **183**, 333-336 (2000).
- [5] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 369-374 (2001).
- [6] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 220801 (2004).
- [7] H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *Phys. Rev. B*, **69**, 155418 (2004).
- [8] E. Wolf and M. Nieto-Vesperinas, *J. Opt. Soc. Am. A*, **2**, 886-889 (1985).
- [9] S. Kawata ed., *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, (Springer, Heidelberg, 2001).
- [10] S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie eds., *Nano-optics*, (Springer, Heidelberg, 2002).
- [11] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651-653 (1984).
- [12] Y. Inouye and S. Kawata, *Opt. Lett.*, **19**, 159-161 (1994).
- [13] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, *Science*, **251**, 1468-1470 (1991).
- [14] T. Masaki, A. Ono, K. Goto, Y. Inouye, S. Kawata, and H. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Suppl. 41-1**, 71-72 (2002).
- [15] R. M. Stoeckle, Y. D. Suh, V. Deckert, and R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 131-136 (2000).
- [16] E. J. Sanchez, L. Novotny, X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4014-4017 (1999).
- [17] A. Piednoir, F. Creuzet, C. Licoppe, and J.M. Ortéga, *J. Microsc.*, **57**, 282-286 (1995).
- [18] C.A. Michaels, S.J. Stranick, L.J. Richter, and R.R. Cavanagh, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4832-4839 (2000).
- [19] M.K. Hong, A.G. Jeung, N.V. Dokholyan, T.I. Smith, H.A. Schwettman, P. Huie, and S. Erramilli, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **144**, 246-255 (1998).
- [20] D.T. Schaafsma, R. Mossadegh, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, J.M. Gilligan, N.H. Tolks, M. Luce, R. Generosi, P. Perfetti, A. Cricenti, and G. Margaritondo, *Ultramicroscopy*, **77**, 77-81 (1999).
- [21] H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5012-5020 (2005).



井上 康志

Yasushi Inouye

大阪大学大学院
生命機能研究科
教授
工学博士

Speech

特集講演

第2回堀場雅夫賞授賞にあたって

堀場 雅夫

Masao Horiba

堀場雅夫賞名誉審査委員長
株式会社堀場製作所最高顧問
医学博士



堀場雅夫賞の創設について

本日は受賞者の先生方全員,そしてご来賓あるいは関係者の多くの皆様のご参加のもとに,この第2回堀場雅夫賞授賞セミナーが開かれましたことを,主催者と致しまして大変感激しております。株式会社堀場製作所が誕生いたしまして50年,そして私もそろそろ傘寿になるということで,何か社会のお役に立てないかと考えておりました。その頃より私がずっと思っていたことがございまして,それを何とか実現したいと思いました。

私は分析計を研究,開発,そして製造と,ただひたすら,それに60年近くをかけてまいりました。分析計というのは極めて地味な仕事でございます。しかし,この中の技術,あるいは,そのもとになるナレッジというのは,まさに物理・化学・電気・機械そして,理学・生物というあらゆるジャンルのトップの技術を使って行うわけでございます。もちろん,今でこそやかましく言われておりますが,産学連携というものも切っても切れない内容の仕事でございます。そして私どもが仕事を始めた時には,分析というものはまさにサイエンスの基礎中の基礎であるということで,大学にも立派な教室がございました。また担当の教室も本当に立派に活躍されていたわけでございますが,日を追うに従いまして,この分析というものの存在自体が私の目からみるとだんだんと小さくなってまいりました。

分析の必要性は世の中に大変多くあるものの,教育界あるいは学会の中で分析という仕事がだんだんとマイナーになってまいりました。文部省(当時)のいろいろな補助金も,分析プロパーではほとんど付かないという状態になり,しかも日米の間の貿易不均衡から,こういう分析や,あるいは測定器というものを国公立の研究部門が購入する時に,国産品しか絶対に代替えの効かないもの以外は全部輸入品を買いな

いという期間が大変長く続いたわけでありまして、我々分析業界も疲弊し、しかも学会の方も、これは単なるブラックボックスの、研究開発のための手段としか思われなくなったわけでありまして。

しかし、現実の問題としてこのようなことが続いていけば、その基礎中の基礎である物質の解明という非常に重要な部門が、日本から失われていくことを私は大変残念に思いました。

またご承知のように分析計というのは、多くの場合、相対測定であります。ほとんどのものは絶対測定はできません。必ずそこには標準物質というものが必要になってまいります。標準物質というものをどうするのかは、私も随分国とも交渉をしたわけでありまして、国の方は、標準物質ならNBS(National Bureau of Standards)^{*1}のものを使ったらどうかというような、まさに独立国家として甚だ嘆かざるを得ないような考えの方が大変多くございました。

そういうことから、この分野において、地味ではあるけれども若い研究者の方が1人でも出てきて、そして日本のために頑張っていただけないかということをおねがね思っていたわけですが、思い切りまして、また会社の人々も賛同してくれまして、この堀場雅夫賞というものが昨年誕生し、今年、第2回目ということになった次第であります。

*1：National Bureau of Standards：米国商務省標準局。現在は NIST と呼ばれている。

人間はすばらしい

私がお社をスタートいたしまして、しばらくして“会社の仕事でもってドクターを取ろうじゃないか”という運動を始めたわけでありまして。そしてその時に、今から思うと大変な失敗ですが、「わしもやるから、お前もやれ。」と社員に号令をかけました。

皆も頑張りました、それぞれの会社のテーマで理学博士・工学博士が誕生したわけでありまして。それは大変うれしいことではあったのですが、私も当時社長でございまして、皆から「社長は『わしもやるからお前もやれ』と言っておいて、我々はドクターを取ったのに“わし”の方は一体どうなってるんですか？」という話をされることになりました。

実際、借金をしに行ったり、あるいは商品のクレームが出て謝りに行ったり、大変忙しく、論文なんて作っている暇はないのだと言いつをしたのですが、やはり社長たるもの二言はないということで、当時、やりかけておりました熱解析を使ったりいろいろな一般物質の分析というものを何とかものにしたいと思いました。ただし、私の後輩が既に理学博士を取ってしまいましたので、社長たるもの、どうも二番煎じはおもしろくないということで、違った学位がほしい。工学もだめであります。薬学といっても関係がないし、農学もだめだ。では、医学で取れないも

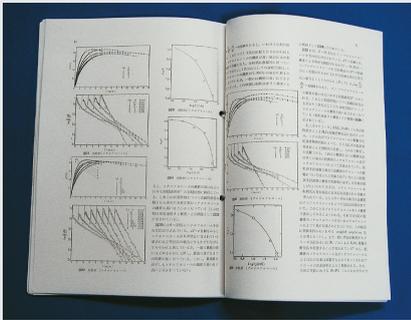


図1 堀場雅夫の学位論文“過酸化水素接触分解反応に及ぼすアルコールの影響”の1ページ(国立国会図書館関西館資料より)

のか？といろいろ考えたあげく、医学部の先生方に相談しましたら、この分析法で、何か生体の中のもの进行分析したらどうかというサジェッションを受けました。

そこで、血液特に血清というものを熱解析で分析をするというテーマを持ちまして、そのテーマで仕事が終わってから論文を書き始めました(図1)。ようやく完成をいたしまして、先生の所へ持って参りましたら、一応内容はよろしいということでありましたが、「君は理学部出身だから、医学のベースをもう少し勉強しろ。」と言われ、また毎夜帰ってから医学の勉強をいたしました。

そして私は、“新しい発見”をいたしました。というのは、私は物理屋でございます。本当にモノを無機的にしか見なかったのが、生命、特に人間というのは、とてつもなくすばらしいんですね。すごいというか、すばらしいというか、本当にその時の自然科学では到底考えられないような機能を持っているわけです。そのことに気づかせてもらいました。こんなすばらしい機能を我々が持っているということを、今までの私はほとんど感じなかったわけですが、その時から私の人生観は変わりました。このすばらしい人間がこの世に生を受けた。しかし悲しいことに、必ず死んでいくわけです。では人間が生きている間、特に人間として一番活躍している20歳から60歳くらいのこの40年間というものは、本当にその人が、生きがいや働きがいを感じなければならぬのではないかと。しかし、そのためにはどうしたらいいのだろうか？人間の幸福とは何だろうか？と考えた時に、私は、“やはり生きがいとか働きがいを感じた時が、人間が一番幸福なのではないか。会社では、だいたい20歳くらいから60歳くらいまで仕事を皆頑張ってもらえる。この一番大切な期間に、本当に生きがい、働きがいを感じるような企業でありたい。”というふう考えたのであります。

“おもしろおかしく”

そして今から約30年前、私が社長から会長になる時に、社是を“おもしろおかしく”といたしました(図2)。もちろん、社内でも決して評判は良くありませんでした。特に、社会から聞こえてくる声は「堀場はどうも、じゃらじゃらしとる。」というものでした。その頃はまだ、“月月火水木金金”の時代でありましたので、「“おもしろおかしく”とは何事だ。」という声も随分聞いたわけですが、ようやく最近になって「ああ、やっぱり仕事は“おもしろおかしく”やらないとだめだ。」というふうに社会的に認知をされ出しました。

しかし、私には大変な自信がありました。私自身の経験から、本当に仕事にやりがいがあり、おもしろくておもしろくて仕方がないというところこそ、仕事の能率もあがるし疲れもないんですね。

命令されて、あるいは義務的に嫌々ながら仕事をした時は、ろくな仕事
 ができませんし、とても疲れるんですよ。仕事がおもしろく能率も上
 がって、しかも疲れない。これほどすばらしいことはないのではないかと
 思います。

やはり企業というものは、“おもしろおかしく” 仕事をするることによっ
 て、すばらしいものができあがり、そして、それをお客様に供給するこ
 とでお客様に喜んでいただく。こういうリレーションが、これからの企
 業にあらねばならないとの確信を持って、現在までこのような考え方
 でやってまいりました。

幸いなことに、先ほど受賞者の皆様とお昼ご飯をいただきまして、いろ
 いろお話を伺いましたが、3名の受賞者の方々は、本当に“おもしろお
 かしく” 研究をなされ、このすばらしい結果を出されたということ
 を聞きまして、私も大変うれしい気持ちで一杯でございます。

最後になりましたが、このような賞というものは、審査によってそのレ
 ベルが決まると言われておりますが、堀場雅夫賞の審査委員の皆様方
 には最高の審査をしていただきまして、大変、賞の格を上げていただき
 ましたことに篤く御礼申し上げます、私の挨拶とさせていただきます。

どうも、本日はありがとうございました。

<第2回堀場雅夫賞授賞式（2005年10月17日、京都大学芝蘭会館）での講演より>



図2 株式会社堀場製作所社是“おもしろおかしく”のレリーフ*

*堀場製作所の協力会社58社（当時）が参加していた堀場洛楽会（堀場製作所の協力会社からなる親睦会）より、洛楽会設立20周年を記念して、堀場製作所創立25周年を祝い寄贈された。“HORIBA”をいろいろな角度から支えるモチーフは、見るほどに力強く、楽しい。またレリーフの下の文字は、堀場会長（現在の堀場最高顧問）の揮毫によるもので、当時、日展審査員の小林尚眠氏が1年半の歳月をかけ制作された。

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

レーザー分光の 高感度分析への応用 —キャビティリングダウン吸収分光法—



川崎 昌博
Masahiro Kawasaki

京都大学大学院工学研究科
教授
理学博士

連続発振(CW)から超短パルス(フェムト秒)までのさまざまな特徴を生かして、レーザーは各種の物質の分析に利用されている。紫外・真空紫外・近赤外・可視レーザーによる応用例を紹介し、パルス発振色素レーザーを用いた光音響分光分析法(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)やレーザー誘起蛍光法(LIF: Laser-Induced Fluorescence)による分析について述べる。半導体レーザーを使ったキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy)について詳細に解説し、レーザー誘起蛍光法(LIF)や光音響分光分析法(PAS)と比較すると共に、適用例を紹介する。更に、高度化CRDS法としてファイバーブラッググレーティング(FBG: Fiber Bragg Grating)とゲインスイッチ半導体レーザーを用いたCRDS分光法やエバネッセント光デバイスによるCRDS法を紹介し、最後に将来の展望として基板上の導波路を使ったCRDS法を紹介する。

はじめに

レーザーは、1.5 μm程度の近赤外から、可視、紫外、真空紫外のいろいろな波長域のものが、連続発振(CW)から超短パルス(フェムト秒)までさまざまな動作モードの特徴を生かして、各種の物質の高感度分析に利用されている。これらレーザーの応用例を述べると共に、キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy)について詳細に説明する。

各種レーザーとその応用例

紫外レーザーによる大気中粒子分析^[1]

メガワット級のピークパワーを持つ紫外レーザー光のパルスを単一粒子に当てると、粒子やその上に付着した化合物が蒸発しイオン化することを利用して質量分析計で観測することができる。国立環境研究所で分析した黄砂の例では、黄砂そのものはシリカであるが、硫酸や硝酸系のイオンを観測している。また、海を越えて飛来した粒子

の表面からは塩素や NaCl_2^- イオンなどが検出される。一方、風向きが変わり東京の方から飛んできた都市大気由来の粒子では炭素が検出されている。また、堀場製作所と名古屋大学は、自動車排ガス中の微粒子表面にある化学種のその場検出を行った。

真空紫外レーザーによる軽元素原子の検出

紫外レーザーより短波長の100 nm近傍の真空紫外レーザーでは、軽元素や水素原子、更にハロゲンの検出が可能となる。

真空紫外レーザーを用いた装置構成例を図1に示す。大型のポンプレーザー(エキシマレーザー)で2台の波長可変色素レーザーを同時に励起し、発振した2つの色素レーザー光をKrやXeガスのセルに入れると、非線形光学効果により、真空紫外レーザー光が発生する。サンプルガスとしてオゾンを用いると分解して生じた酸素原子が直接観測できる^[2]。

波長可変真空紫外レーザーにより、今までできなかった波

長領域での軽原子の直接測定が可能となった。

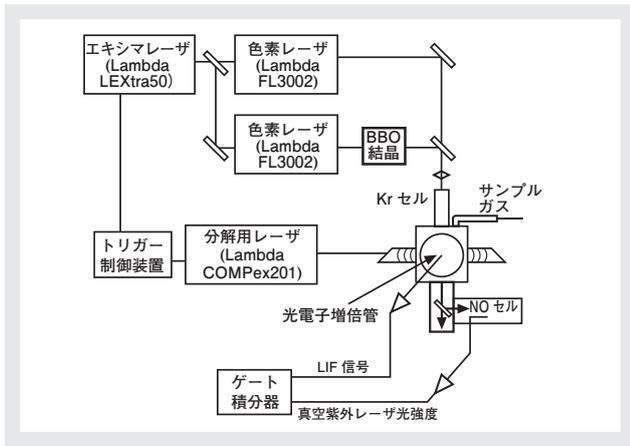


図1 真空紫外レーザーの構造

光通信用近赤外半導体レーザーを利用した高感度吸光分析

光通信用デバイスとして開発された半導体レーザーは、近赤外領域の波長を利用しており、低コストで使いやすく波長分解能が高いため、分光用に最適である。光路長を長くすることにより、高感度吸収分析として利用されている。この高感度化する工夫には、光路長を長くするキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)やレーザー光の発振波長を変調する変調分光法等がある。波長分解能が高いため、従来は質量分析法でしかできなかった二酸化炭素の同位体選別検出も、半導体レーザーを用いたキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)により可能となり、更に水にも利用されている。CRDS法については、後で詳細に説明する。

パルス発振色素レーザーによる光音響分光分析(PAS)

パルス発振色素レーザーによる光音響分光分析(PAS: Photo-Acoustic Spectroscopy)が実用化されているが、これは物質がレーザー光を吸収するとその吸収された光エネルギーは最終的に熱となり発散される。この際に生じた音波をマイクロフォンを用いて分光分析する方法である。CWレーザーを用いる際は、キャビティの高度な設計が必要となる。しかし、パルスレーザーを用いる時には、その工夫は不要となる。質量分析法ではなくレーザーPASとCRDSによる水の同位体測定例を図2に示す。両者を比較してそれほど差のない結果が得られている。なお、

軽い水は蒸発しやすいため赤道付近と北極南極では同位体比が異なり、水の同位体を測定することによって、地球規模の水循環がわかる。

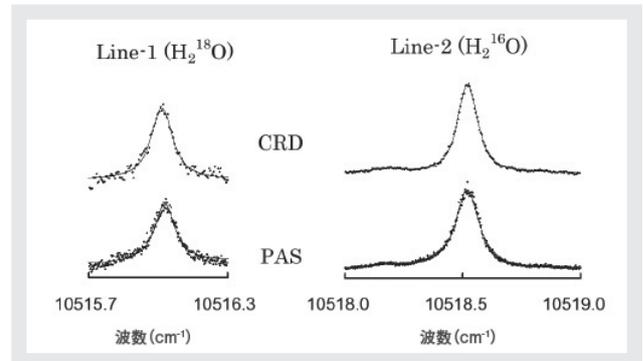


図2 水蒸気同位体測定

極微量物質のレーザー誘起蛍光分析(LIF)

物質、分子、原子が光ることを利用する発光分光法の感度は非常に高い。レーザー光を当てて発する蛍光を分析し物質濃度を検出するのが、レーザー誘起蛍光法(LIF: Laser-Induced Fluorescence)である。極微量しか含まない大気中の水銀の場合では、励起波長と観測波長が同一の253.7 nmにするとレーザー散乱光によるバックグラウンド信号が高くなり高感度分析できない。そこで図3に示すように、253.7 nmで励起した後、更に435.8 nmで励起し、励起状態間の遷移(546.1 nm)を観測することで、高い測定感度を得ることができる。この方法では、大気条件下での極微量水銀の検出が1~2秒ででき、オンライン観測も可能となる。

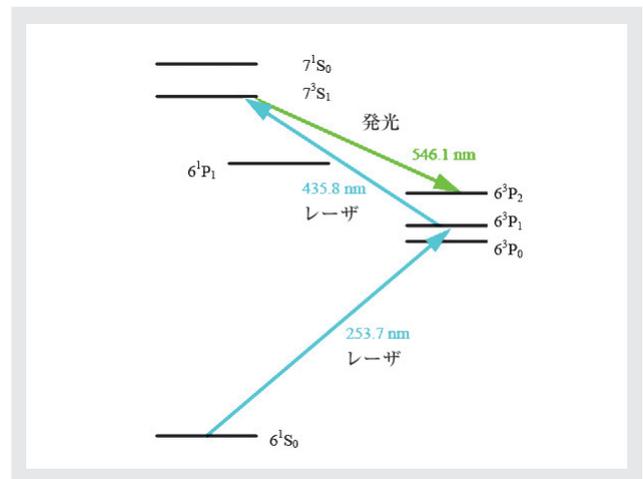


図3 水銀のエネルギー準位と遷移
上向矢印は励起レーザー光、下向矢印は観測波長。6¹S₀、6³P₁などは、スペクトル線系列を表す記号で、S、Pの左肩の数字は多重度、右下は全角運動量子数、S、Pの前の数字は主量子数。

キャビティリングダウン吸収分光法^[3]

概要

キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)は、光吸収に基づいているので、発光しない物質を含めたあらゆる物質の解析に適用可能である。図4に示すように、レーザー光を高反射率反射鏡(反射率 $R \approx 99.99\%$)を用いた光学キャビティの中に閉じこめ、そのキャビティから漏れてくる光の時間的な減衰を観測することで、キャビティ内の試料の吸収を測定する。

一般的に光吸収法に基づく分析法の感度を上げる方法として、①長光路(～10 m)、②マルチパス(～100 m)：反射を利用して光路を多重化し実質的に光路長を長くする、③光トラップ(～10 km)：高反射率反射鏡を使用したキャビティによる、の3通りが考えられる。③は有効距離を10 kmまでとることができ、①に比べて1000倍もの高感度が期待できる。

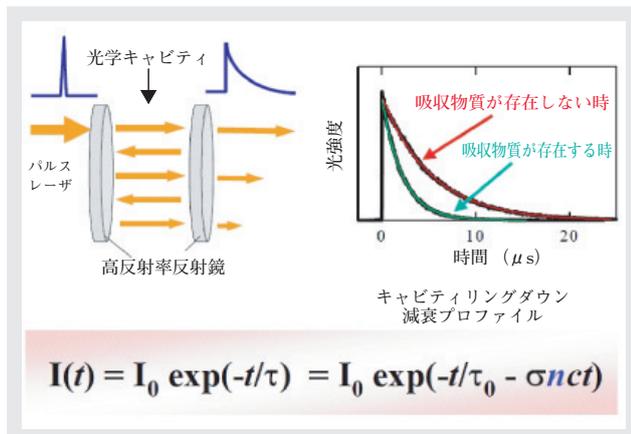


図4 キャビティリングダウン吸収分光法の原理
 $I(t)$, I_0 :時刻 t と $t=0$ における漏れ光強度
 τ :吸収物質が存在する時のリングダウンタイム(光学キャビティ内に閉じ込められた光の減衰寿命)
 τ_0 :真空中でのリングダウンタイム
 σ :吸収物質の吸収断面積
 n :吸収物質の数密度(単位体積あたりの個数)
 c :光速

キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)の利点とその理由を、表1に示す。一般にパルスレーザーでは1%程度の出力変動は普通であるが、CRDS法では漏れ光強度減衰速度から吸収を求めるので、レーザー出力の変動に無関係である。これがCRDSの最大の特徴である。更には広い圧力範囲で高感度、高分解能であることなどから、気相、液相、固相、薄膜の分析といった広範囲の適用領域を持っている。

表1 キャビティリングダウンの利点とその理由

利点	理由
高感度	～10 km有効光路長により、～ 10^{-8} 吸光度測定可能
良い定量性	レーザー光強度変動に無関係
広い圧力範囲	分子線・大気圧・液相・薄膜
高分解能	10^2 - 10^5 cm ⁻¹

*: 細い線状となって真空中を直進する分子の流れ。

キャビティリングダウンの応用例を表2に示す。

表2 キャビティリングダウンの応用例

気相	●ラジカル
	●金属クラスター
	●プラズマ中の N_2^+ Siや SiH^3
	●同位体検出($H_2^{18}O$, CO_2)
液相	●ヘキサン溶液中のベンゼン
	●有機溶媒中のローダミン
	●有機溶媒中のアセチル化銅
固相	●非結晶性シリコンフィルム
	● C_{60} フィルム
	●ヨウ素の単分子層薄膜

他方式との比較

レーザー誘起蛍光法(LIF)

CRDS法とLIF法との比較を表3に示す。発光分光法であるLIF法は、先に触れた水銀原子の場合のように感度は高い。しかし、吸収分光法であるCRDSは吸収断面積の正確なデータベースに基づいて絶対濃度算出が可能であるのに対して、LIF法は吸収量がわからないことから絶対濃度算出は原理的に不可能である。LIF法では、周囲分子との衝突による消光により、常圧の条件の下で微量成分を測定するにはかなりの工夫が必要である。また、 H_2O や CO_2 のように発光しないものは分析できない。更にLIF法では、測定対象分子が光分解してしまう場合には測定ができない。

表3 CRDS vs. LIF

	CRDS	LIF
	長光路吸収分光法	高感度発光分光法
絶対濃度算出	可能	不可
常圧条件下	可能	ほとんど不可
非発光ラジカル	可能	不可
位置分解能	低い	高い
屈折率変化ある時	不可	可能

質量分析法

質量分析法で水の酸素同位体¹⁸O(0.2%程度天然に存在)を分析する場合、試料導入系に水などが入ると途中で吸着するため、水の直接導入では正確な同位体比が得られない。そのため凍結真空処理を繰り返した試料にCO₂を混ぜて保管し、平衡関係(H₂¹⁸O+C¹⁶O₂⇌H₂¹⁶O+C¹⁶O¹⁸O)でCO₂に移して測定する必要がある。50 mLという多量の試料が必要で処理時間もかかるが、CRDSは気相からの直接計測なので前処理の必要がない。

応用例

CO₂濃度分布観測

宇宙からの人工衛星による地上のCO₂スペクトル観測を考えると、密度差による衝突頻度の違いからスペクトルの広がりにごくわずかの差がある。このごくわずかの差に基づいて大気中のCO₂の高度分布がわかる。

図5は、圧力とCO₂スペクトルの広がりとの関係をCRDSで測定した例である。

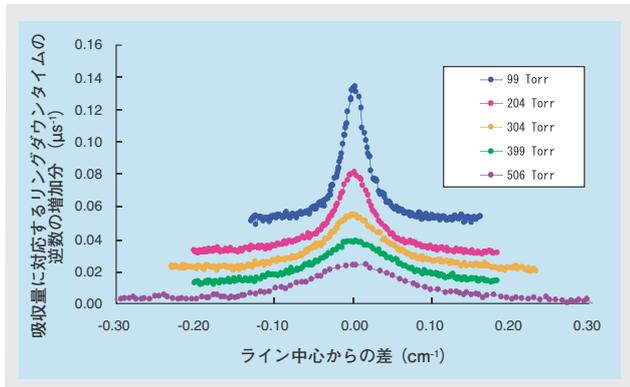


図5 CRDSによるCO₂スペクトルの広がり測定

その他の応用

半導体レーザーCRDSの応用例を以下に示す。

- ・微量ガスの検出 (CO (1.55 μm), CH₄(1.65 μm), NH₃(1.5 μm), HCHO(1.76 μm))
- ・アイソトープ比の決定 (¹²CO₂/¹³CO₂(1.6/2.0 μm), H₂¹⁶O/H₂¹⁸O (0.9/1.1 μm), HD¹⁶O/H₂¹⁶O/H₂¹⁸O (2.5 μm))

このように近赤外領域で観測可能であり、特にアンモニアやH₂O等吸収係数が2 μm付近で高いものが多くある。これからは量子カスケードレーザー(QCL)を用いた赤

外域分析に注目していきたいと考えている。

高度化CRDS分光法

ファイバーブラッググレーティング(FBG)とゲインスイッチ半導体レーザーを用いたCRDS分光法^[4]

ファイバーブラッググレーティング(FBG)を用いたCRDSの構成を図6に示す。これは、光ファイバーのコア中に直接グレーティングを作製することで、光ファイバー内に高反射率反射鏡を実現している。図のようにサンプル挿入部のファイバーを切って微量測定物を挿入し、そのリングダウン波形を見るものである。図7にFBGの模式図を示す。FBGの作製は位相マスク干渉によるエキシマレーザーでファイバーを溶かして作製する。

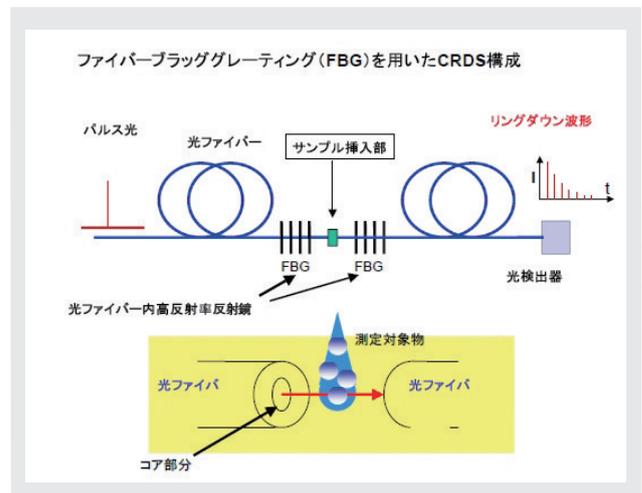


図6 ファイバーブラッググレーティング(FBG)を用いたCRDS構成

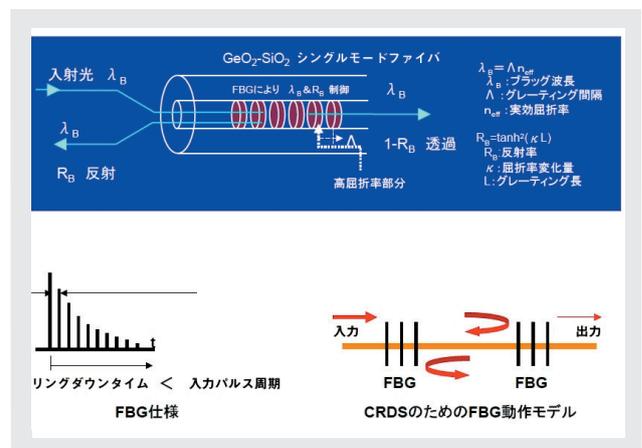


図7 キャビティリングダウン分光計測のためのFBGの模式図

一方、ゲインスイッチ半導体レーザーは、半導体レーザーの

CW光を音響光変調器(AOM)でパルス化するのではなく、従来から知られている方式であるゲインスイッチング法という方法で半導体レーザ光を直接パルス化することで、このゲインスイッチングのシングル・パルス(～30 ps)をキャビティに閉じ込めた時パルス幅が500 ns程度にストレッチされ、CRDSスペクトル測定が実際に可能になっている。

このFBGとゲインスイッチ半導体レーザを用いたCRDSでは、半導体レーザが光源で、光路をすべて光ファイバーで構成し、30 dB遮断率(反射率99.9%)のFBGを用いることで200回以上のリングダウンが可能となり、100 pLという極微量の液体サンプルの吸光度測定が行えた(図8)。

エバネッセント波デバイスによるCRDS

ファイバーを切らずに加熱してファイバーの外層のクラッドを取り除き、コアだけを出すと光が染み出す現象(エバネッセント光)が見られることを利用したものに、エバネッセント波デバイスによるCRDSがあり、間隙を作ることによる接続損失を考慮する必要がない。この実験例と

しては、ファイバーをガラス管に入れ、一部を裸にして、水とエタノールの違いを見ると、水よりも屈折率が0.03だけ高いエタノールでは、光漏れが多くリングダウン波形減衰が速い結果を得た。これを使用して、例えば生体細胞内の深さ方向の吸収スペクトル測定に利用可能なファイバーCRDS分光法が考えられる。

超高感度吸収分光用光学系を基板上に集積した Lab-on-a-Chip (LOC) デバイス

FBG+ゲインスイッチ半導体レーザを使った高度化CRDSから、更に光導波回路をSi基板の上に直接作るCRDS-LOC(Lab-on-a Chip)ができないか検討中(図9)である。

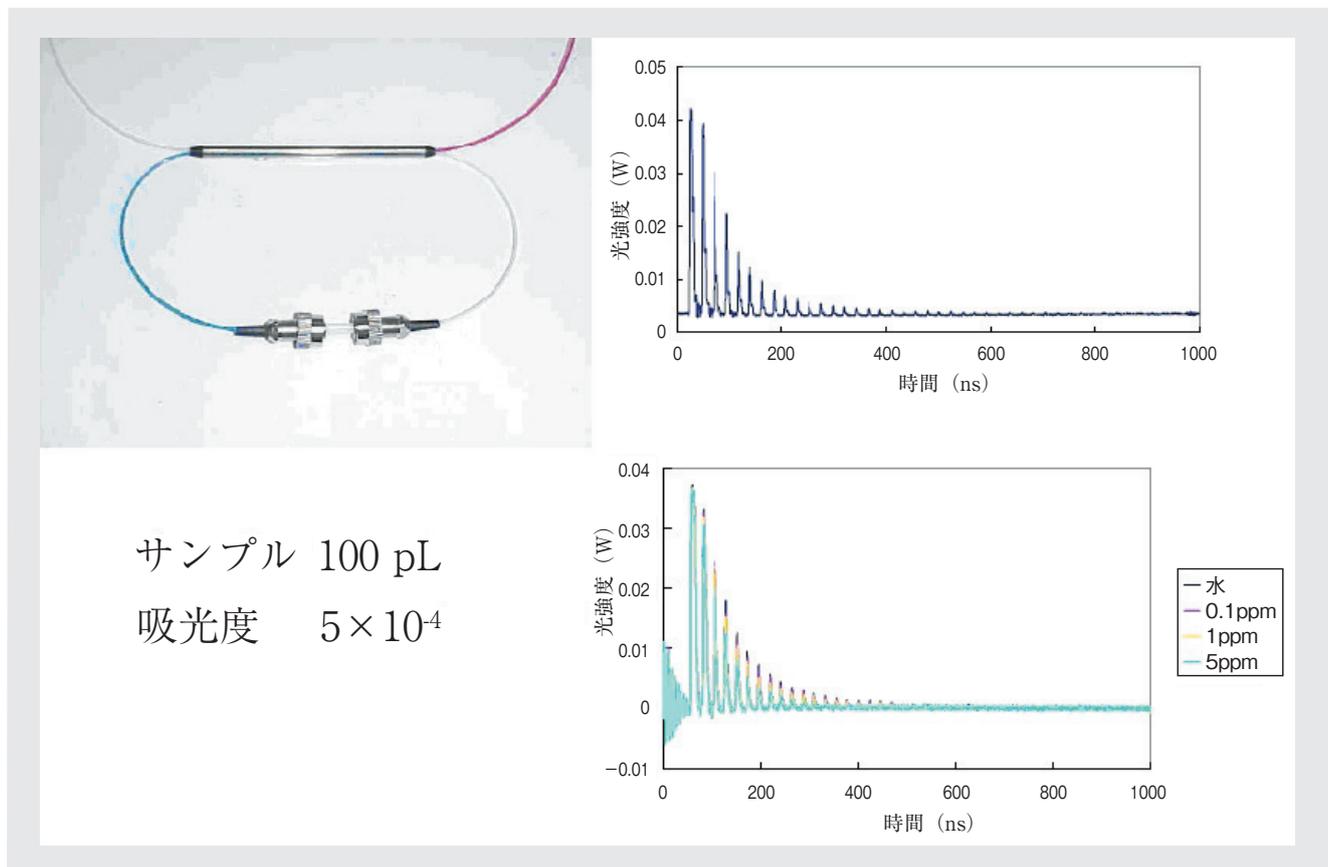


図8 微量サンプル検出デバイス外観とメチレンブルーCRDS測定データ

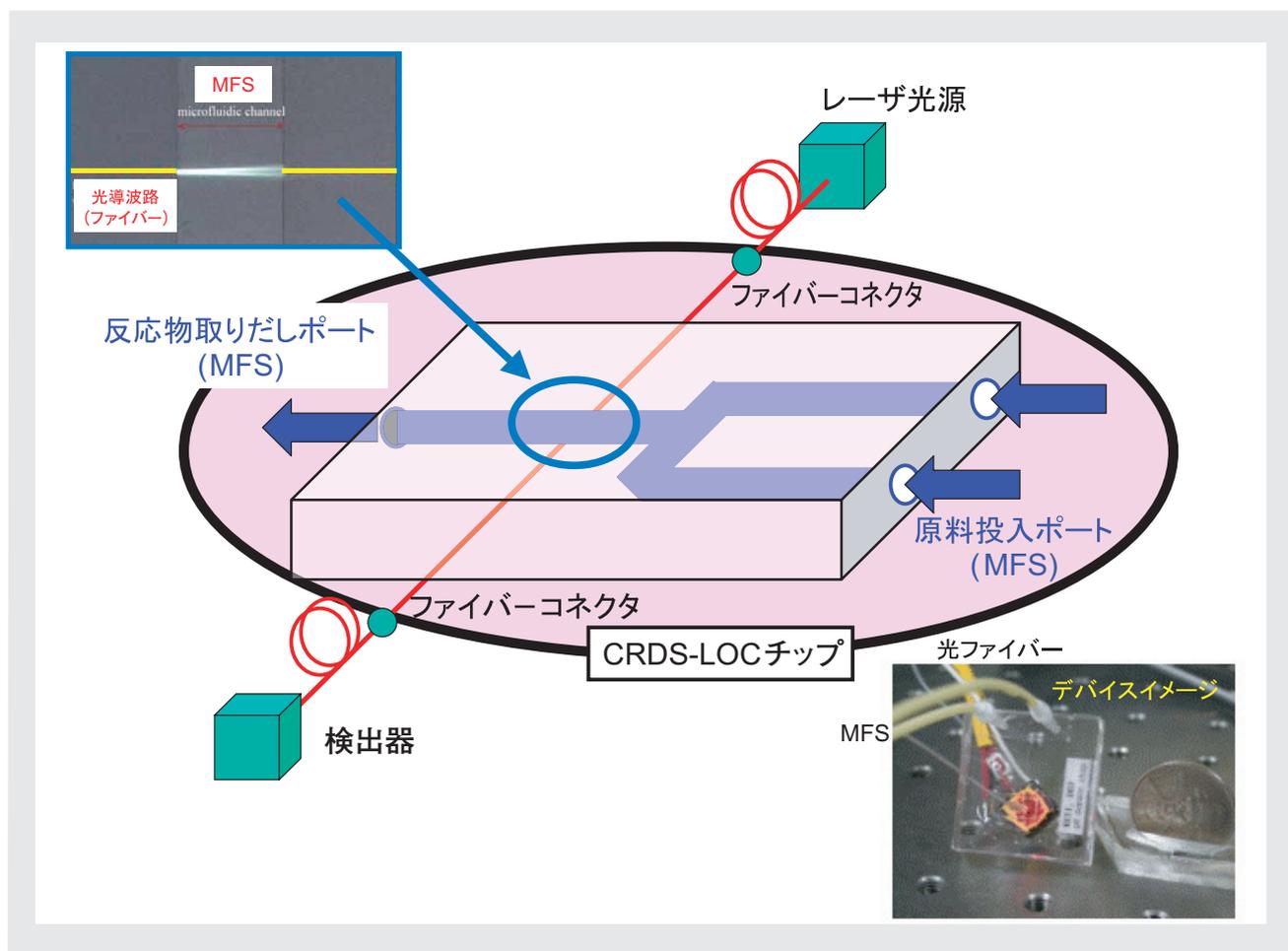


図9 CRDS-LOCチップ(平面導波路を用いたキャビティリングダウン吸収分光装置)

おわりに

各種の波長領域で、さまざまな高感度分析が可能であるということをお話してきたが、近赤外領域の素子の開発が進み、安価になってきたことから、特に液相領域では高感度分析の一つであるキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)の使われる範囲が、今後広がっていくと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年5月30日)より抜粋>

参考文献

- [1] Yabushita, Matsumi, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07876, 10.1029/2006GL025782 (2006).
- [2] Matsumi, Kawasaki, *Science*, **280**, 60 (1998).
- [3] 江波, 川崎, *レーザー研究*, **34**, 289 (2006).

- [4] 安達, 川崎, 京都府中小企業総合センター技報, **33**, 1 (2005).

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

赤外ラマン分光法の新展開 —表面増強ラマン散乱の原理と応用—



尾崎 幸洋
Yukihiro Ozaki

関西学院大学
理工学部長
教授
理学博士

赤外ラマン分光法の新しい展開として、表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering:SERS)を用いた単一分子のラマンスペクトル測定を紹介する。特に表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance:SPR)とSERSとの関係について考察する。

はじめに

表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)を用いると、単一分子からでもラマンスペクトル測定が出来る場合がある。ヘモグロビンなどの報告があり、SERSに基づくいろいろな超高感度分析が可能で、次世代の夢の高感度分析法といっても過言ではないであろう。単一分子のSERS測定の成功以来、SERSの機構解明の研究が急速に進んできた。それに伴いどのようにすれば、SERSスペクトルがより高感度で、しかも再現性よく測定できるかも明らかになってきた。SERS応用の実用化に一步近づいたと言えよう。

SERSの特徴と利点

SERSは以下のような特徴を持っている。

- ・SERSは銀、金、白金、ニッケル表面などで起こるが、銀、金表面において増強効果が特に著しい。
- ・SERSによりラマン散乱強度の著しい増大を示す分子もあれば、そうでないものもある。
- ・SERS強度は金属表面に吸着した分子の配向に依存する。また金属表面からの距離にも依存する。
- ・金属表面の粗さがSERS発現に何らかの形で関与して

いる。

- ・SERS強度は励起波長依存性を示す。

なぜこういうことが起こるのかという話をする前に、SERSの利点と長所を以下にまとめる。

SERSの利点

- ・感度が極めて高い(通常 $10^3 \sim 10^6$ 程度のラマン散乱強度の増大が期待できる)。
- ・選択性が高い。“選択性”には2つの意味がある。一つは金属表面に吸着した分子だけがSERS効果を示すという意味の選択性である。もう一つの意味は、吸着した分子の中でも吸着部位によるラマンバンドが特に強いSERS効果を示すという選択性である。
- ・金属表面へ吸着した分子の蛍光が消光するため、SERSスペクトルに現れる蛍光のバックグラウンドが弱くなり、蛍光に隠されていたラマンバンドがはっきり観察されるようになる。

SERSの長所

表面、界面研究法としてのSERSの長所は、他の方法、特に高真空を必要とする方法などとは異なり、液相と固相の界面にin situで適用できる点である。

このような利点や長所を生かし、SERSはかなり初期の時点から金属表面上での触媒作用や電極表面上での化学

反応機構の研究などに用いられた。

単一分子のSERS (1分子からのラマンスペクトル測定)

Kneippらは銀コロイドに吸着した単一結晶バイオレット分子のラマンスペクトルを830 nmの励起波長を用いて、一方Nieらはやはり銀コロイド系で単一ローダミン6G(R6G)分子のラマンスペクトルを514.5 nmの励起波長を用いて測定した。R6G(あるいは他の分子でも同じであるが)からのラマン散乱が確かに単一分子からのものであるということは、R6Gと銀ナノ粒子の比を1:1として、単一銀ナノ粒子からラマンスペクトル測定を行うことで確認されている。

単一分子のSERSスペクトルの特徴

単一分子のSERSスペクトルはおもしろい特徴(下記)を持っている。図1に、この特徴を示す単一分子(R6G)のSERSスペクトル測定例を示す。

- ・ラマンスペクトルが時間的に変化し、ラマンバンドがシフトしたり、バンドの相対強度が変化する。
- ・ラマンバンドが“blinking(点滅)”を起こす。すなわち全体的なラマン散乱強度が強くなったり、弱くなったりする。

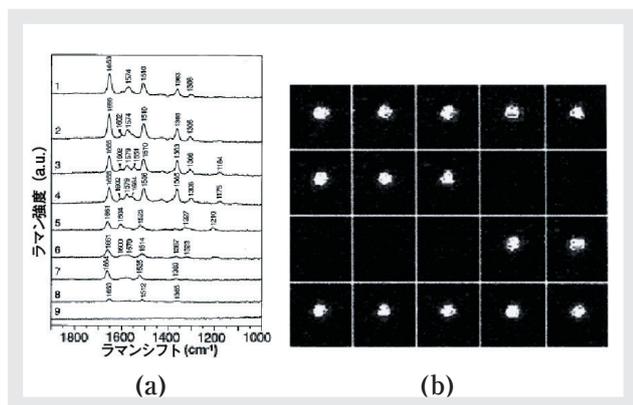


図1 単一分子(R6G)のSERSスペクトル測定例
(a)単一分子(R6G)のSERSスペクトルの時間変化(1秒毎測定)
(b)単一分子(R6G)のSERSスペクトルのblinking(点滅)

SERSの電磁機構

図2にSERS活性のある銀ナノ粒子凝集体のTEM像を示す。銀ナノ粒子はサイズや形状に依存して可視域から

近赤外域に強い共鳴を示す。この共鳴は銀粒子内の伝導電子の集団振動によるもので、局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)もしくは単に表面プラズモン共鳴(SPR)と呼ばれる。SPRにより銀ナノ粒子の周囲は強い電場に覆われるが、2個の銀ナノ粒子が近づくと、その接点付近に極めて強い増強電場が生じる。その接点に1~数個の分子が吸着すると、著しいSERS効果が生じる。図3にこの考え方を模式的に示す。

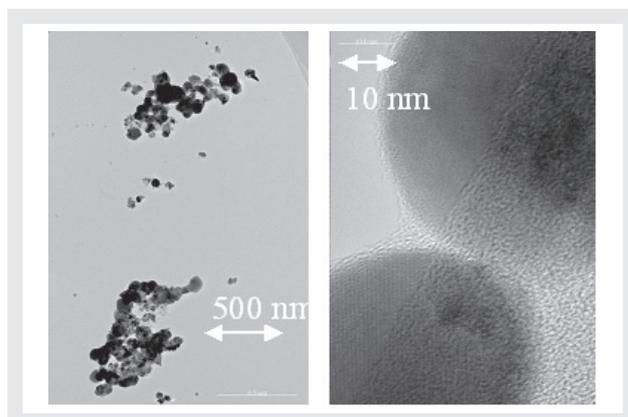


図2 SERS活性のある銀ナノ粒子凝集体のTEM像

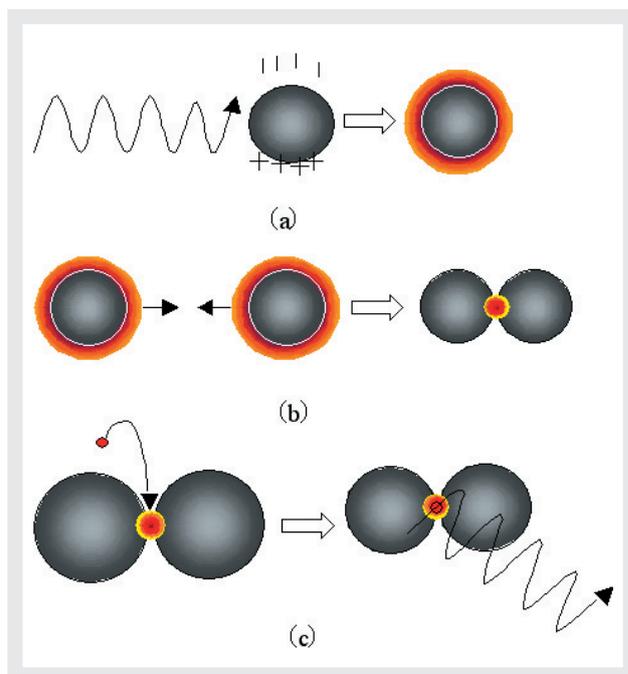


図3 SERS機構の考え方(模式図)
(a)光が当たると、ナノ粒子は伝導電子が振動して強い電場に覆われる
(b)強い電場におおわれた粒子の接点には非常に強い増強電場が生じる
(c)接点に分子が吸着すると、そこからSERSが出る

古典電磁気学的な計算から、この接点に強い増強電場が生じることがわかる。時間領域差分(Finite Difference Time Domain: FDTD)法を用いて近接した2個の銀ナノ

粒子(粒径60 nm)間(1 nm)に生じる増強電場を計算した。この増強電場は、 $10^8 \sim 10^{10}$ 倍のラマン散乱断面積の増大に対応し、SERSによるラマン散乱強度の増大をよく説明することがわかった。単一分子のラマン測定におけるラマン散乱断面積の増大は $10^{14} \sim 10^{15}$ である。 $10^{14} \sim 10^{15}$ と $10^8 \sim 10^{10}$ の差は、共鳴ラマン効果による増大($10^3 \sim 10^4$ 倍)もしくは電荷移動(CT)効果による増大($\sim 10^3$ 倍)によって説明される。もう一つ注目されるのは、増強電場が強い偏光依存性を示すことである(図4)。これは銀ナノ粒子が近接することにより、SPRが2粒子の長軸方向と短軸方向に分裂するからである。

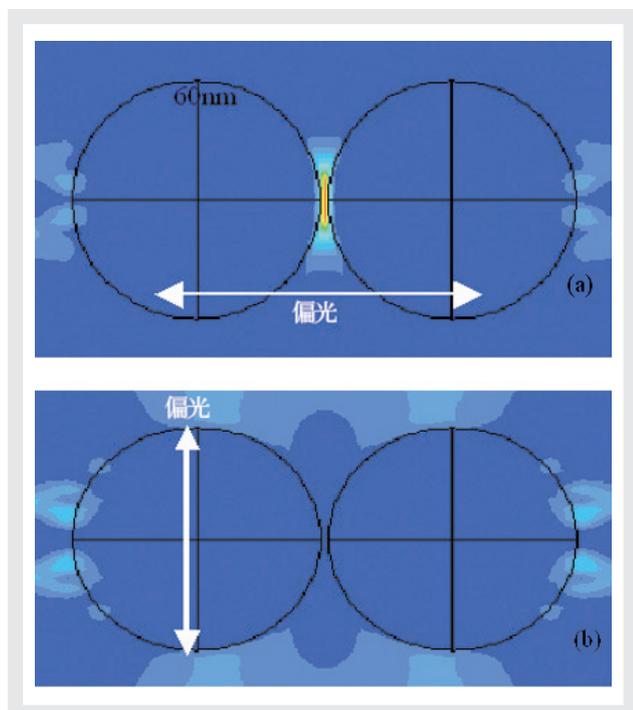


図4 FDTD法を用いて計算した近接した2個の銀ナノ粒子間に生じる増強電場
(a)偏光方向が2粒子の長軸方向の場合に強い増強電場が生じる
(b)偏光方向が2粒子の短軸方向の場合にはほとんど電場が生じない

SPR, SERS顕微分光システム

我々の研究室の伊藤らは、SPRが強い偏光特性を持つならSERSも強い偏光特性を持つだろうと考えて、同じ単一のナノ粒子系に対して、SPRスペクトルとSERSスペクトルの測定が可能なシステム(図5)を作って、両方の偏光特性が一致することを調べた。SPR励起光とSERS励起光が同じ場所を照射するようにし、更に試料からの光を集めて像を結ぶ所にピンホールを設けて、数100 nm程度の1つの銀粒子系のためのSPRとSERSスペクトルを測定できるようにした。

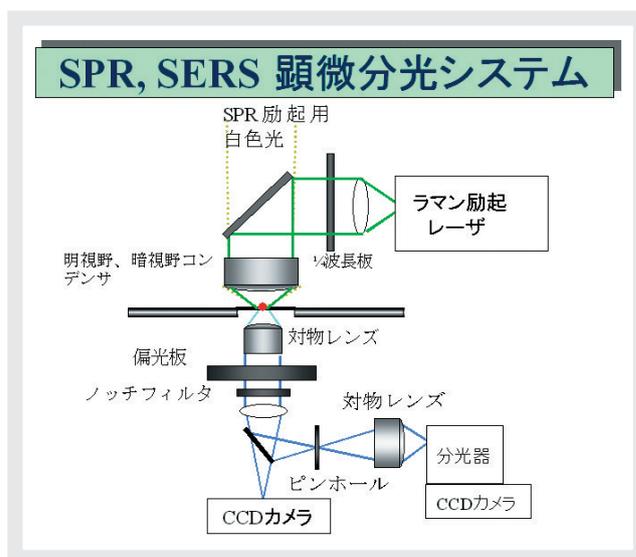


図5 単一銀ナノ粒子のSPR, SERS測定装置

SERS活性ナノ粒子凝集体の試料調整方法を図6に示す。

本分光システムの優れた特色の1つは、同一条件下で全く同じ単一金属ナノ粒子からSPRとSERSが測定できるという点である。2つ目は、暗視野顕微鏡下で選択的に単一金属ナノ粒子からの散乱光を測定することで、サイズが回折限界以下のナノ粒子の分光測定を近接場を用いず簡便に行うことができるという点である。これによりSPRとSERSの関係を直接捉えることができる。3つ目の特色は、多波長で分子の電子共鳴あるいは非共鳴領域でSERS分光が容易に行えるという点である。

単一銀ナノ粒子凝集体のSERSバンドとSPRバンドの偏光角依存性

図7に銀ナノ凝集体のSERSとSPRの偏光角依存性を示す。偏光角依存性は、図5の偏光板を回転させることにより測定した。

図7(c)に示すように、SERSバンドとSPRバンドの偏光角依存性はよく一致した。このことはSPRバンドの光学異方性がSERSの光学異方性を引き起こしたことを示す。更に、SERSバンドと同期するSPRバンドは、常に銀ナノ粒子凝集体長軸(凝集接点方向)に起因するものであった。この結果は銀ナノ粒子の凝集接点に吸着したR6G分子がそこに生じる増強電場と相互作用し、SERSを発現するというモデルを強く支持している。

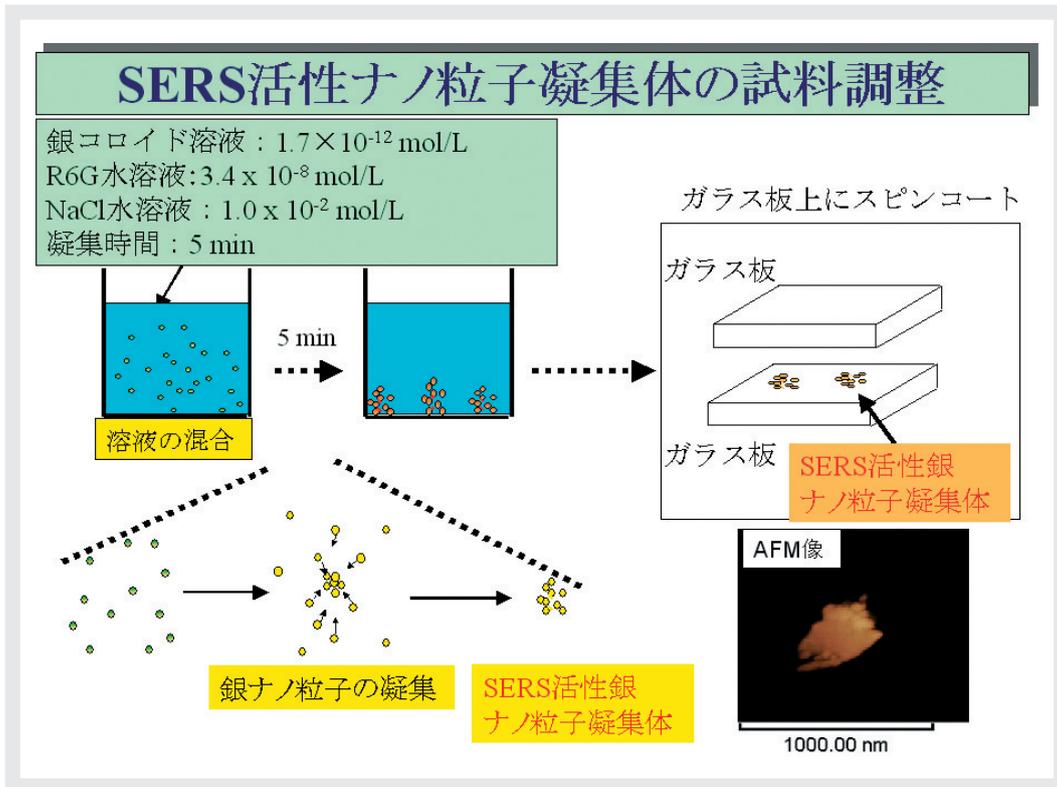


図6 SERS活性ナノ凝集体の試料調整

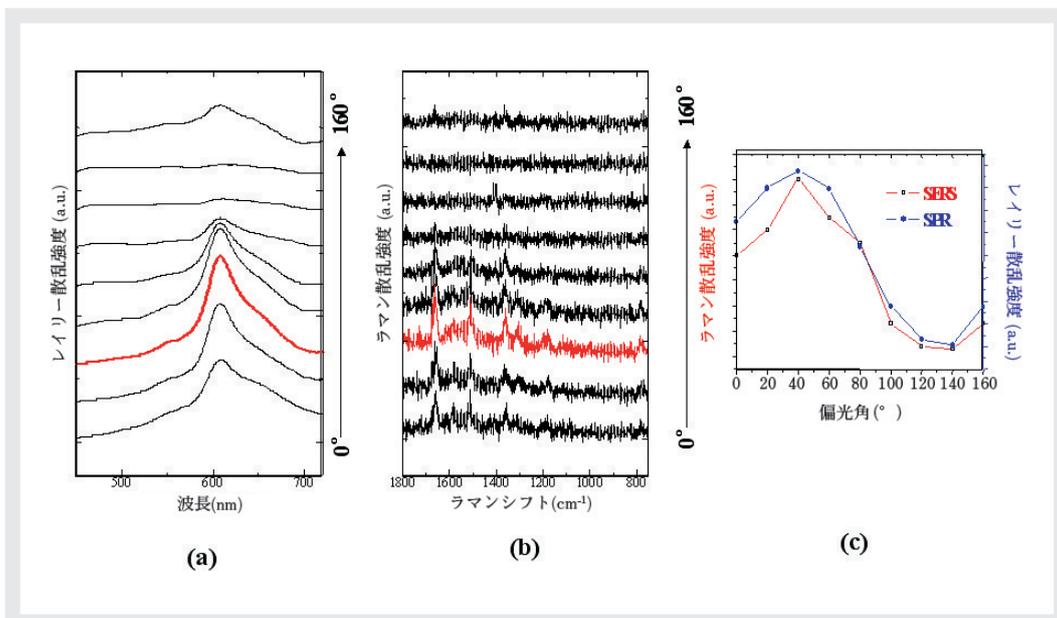


図7 単一銀ナノ粒子凝集体の偏光角依存性

(a)SPRバンド

(b)SERSバンド

(c)680 nmのSPRバンドのピーク強度(青線)と1660 cm⁻¹のSERSバンドのピーク強度(赤線)の偏光角依存性

SERS及びCT発光強度とSPR

通常のラマン散乱と異なり、SERSには常に広帯域の発光が重なる。この発光は金属と吸着分子が形成するCT準位からの発光遷移もしくは通常の蛍光がSPRと結合し増強されたものと考えられている。この発光がどちらによるものかはまだ明らかになっていないが、CT発光であることを示す結果がいくつかのグループから出されている。ここではCT発光として話を進めていく。我々は最近、双極子モードのSPRを有する単一銀ナノ粒子凝集体を選択し、そのSERS及びCT発光強度とSPRバンドの共鳴Q値との比較を試み、SERS発現機構を考察した。

偏光角依存性

図8(a)にSPRレイリー散乱光スペクトルとSERS及びCT発光スペクトルを示す。SPRレイリー散乱光スペクトルには、ピーク波長650 nmと450 nmを持つ2つのSPRバンドが現れている。短波長側と長波長側に現れたSPRバンド強度の偏光角依存性を図8(b)に示す。お互いのプロットは $\cos(2\theta)$ でよくフィッティングでき、それぞれの位相角は 90° 異なっている。この結果は、それぞれのバンドが凝集体の短軸と長軸に対応するSPRバンドであることを示している。図8(c)に凝集体長軸のSPRバンドとSERS及びCT発光強度の偏光角依存性を示す。このSPRバンド

がSERSやCT発光と同じ偏光特性を持つことが明らかである。この結果は、SERSとCT発光が、共に長軸に対応するSPRと結合し、増強されていることを示している。

SPRバンドの共鳴Q値とSERS及びCT発光強度

SPRバンドの共鳴Q値(Q 値 = E_{res} / G , E_{res} : ピークエネルギー, $1/G$; 緩和時間, G : SPRバンドの線幅)とSERS強度, CT発光強度との相関関係を調べた。Q値が大きいくほどSPRの無輻射失活効率に対し輻射失活効率が高く、SERSを発現させる能力が高い。

長軸側と短軸側のSPRバンドの共鳴Q値を図9(a)に示す。同じ凝集体について、常に長軸側のQ値が短軸側より大きく、これが長軸側のSPRとSERSが効率よく結合し、それらの偏光角依存性が等しい理由と考えられる。また、従来のSPRモデルから、SERS強度は共鳴Q値の4乗に比例すると予想されているので、図9(b),(c)にQ値の4乗とCT発光強度, SERS強度との関係を示す。両者は共にQ値の4乗に対し正の相関を持つことが明らかに示されている。また、CT発光強度とSERS強度は比例することが図9(d)からわかる。これは両者の起源が同じであることを示唆している。これらの結果からSERSとは凝集体に生じる高強度電場によって増強されたCT共鳴ラマン散乱がSPRと結合し、輻射されたものとして考えられ

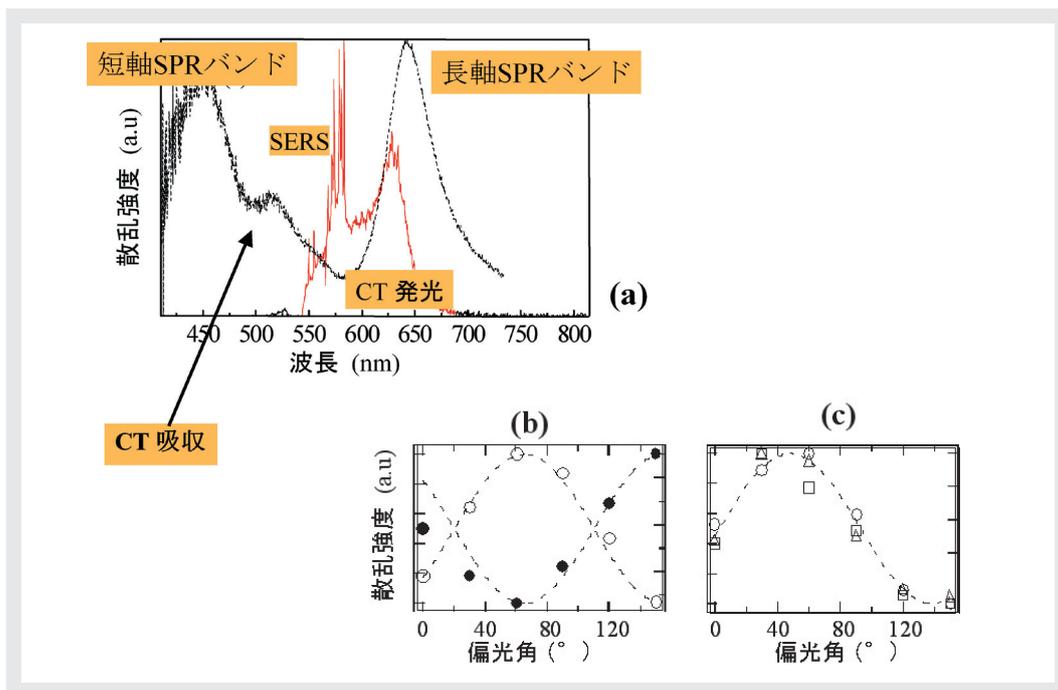


図8 SERS及びCT発光強度とSPR
(a)SPRレイリー散乱光スペクトル(黒)とSERS及びCT発光スペクトル(赤)
(b)長軸SPRバンド(○)と短軸SPRバンド(●)の偏光角依存性
(c)長軸SPRバンド(○)とSERS(△)及びCT発光(□)の偏光角依存性

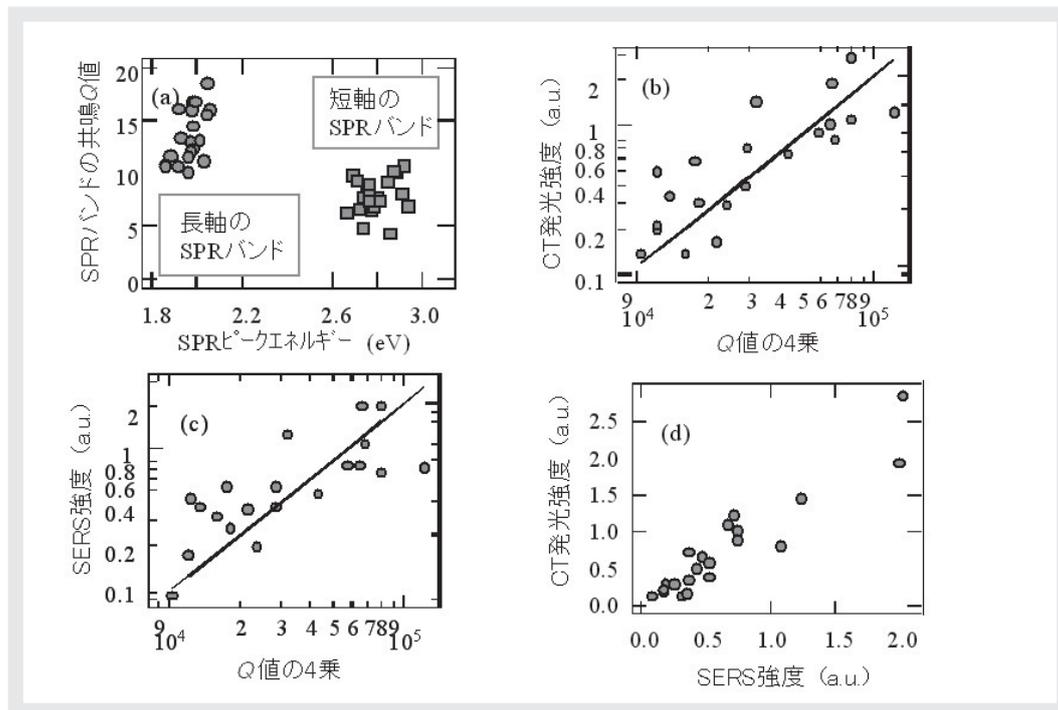


図9 SPRバンドの共鳴Q値とSERS及びCT発光強度
 (a)SPRバンドの共鳴Q値 (b)CT発光強度とSPRバンド共鳴Q値との関係
 (c)SERS強度とSPRバンド共鳴Q値との関係 (d)SERS強度とCT発光強度との関係

る。また、この結果はSERSを引き起こす増強電場の存在する局所的な領域だけでなく、銀ナノ粒子凝集体全体の構造が高Q値を与えることが、SERSを用いた分子分析の効率化のために不可欠であることを示している。

おわりに

赤外分光法とラマン分光法は非常に古い分光法で、赤外に至っては19世紀からあるが、しかしいつの時代にも非常に重要であって最先端をいつている分光法である。特に最近の赤外分光器とラマン分光器の進歩は、光源から検出器に至るまで非常にすばらしいものがある。これらをうまく用いると、いろいろな最先端の科学の研究ができる。今回紹介したものも、その一例である。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年5月10日)より抜粋>

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

エンジニアリング スペクトロスコピーへの道 —機器開発の軌跡を辿り未来に繋ぐ—



南 茂夫
Shigeo Minami

大阪大学
大阪電気通信大学
名誉教授

1950年以来、産学協同の形で始めた分光機器の開発研究にこだわり続け、紫外から遠赤外にわたる分光計測系を対象に、光源部、分光光学部、検出処理部など各種要素技術並びにそれらをシステム化・情報化手法で融合する研究を続けてきた。進歩する周辺技術の成果を取り込みつつ、応用面と機器間の相互関係を実用技術として体系化するエンジニアリングスペクトロスコピー（分光工学）の流れを、体験談を交えながら紹介する。

はじめに

光に魅せられ、分光計測に軸足を置いた装置開発の研究にこだわり続けてきた。装置開発では、図面を書いて発注して町工場で作ってもらうというようなことになり、一気に3~5年経ってしまう。時によっては、装置完成まで全く論文が書けないという宿命がある。大学の人間が一番嫌がる仕事をやってきたわけだが、好きでやってきたことなので後悔はない。大阪電気通信大学を4年前に退職し、現在はコンサルタントとして、産業界の技術者の方とお話をして時を過ごすのを楽しみにしている。

恩師の吉永先生から「分光光学はこれから応用分光光学の方に進まなければならない。」と言われた若い時に、「私は更にもっと底辺の実用分光光学の線でやります。」と言ったことがある。その考えを現在でも持っていて、産業界・医学界の現場はもちろんのこと、鑑識分野など広くホームランドセキュリティの方面まで分光技術は活躍できるのではないかと、未だに模索している。

ここでは50年間やってきた過去の話をするが、その時々でどれだけの科学計測エンジニアが技術力を発揮したか、また周辺技術をいかに消化しながら分光機器の開発に携わってきたかを含めて、“未来を見つめつつ過去

を振り返る”という気持ちで話を進める。

分光機器開発研究50年の道程

精密機械、即“カメラ”“時計” “ミシン”の時代

戦争中のため旧制中学の4年と5年生が同時に卒業した年に、大阪工専(旧制)の機械工学科(精密機械専攻)に入学した。少年時代からの飛行機好きが高じて、航空計器を専門にして海軍に入って技術士官になろうと思いい、技術依託学生の願書を出したが、その試験を受けるまでに敗戦になった。幸い戦後産業復興の一環として、日本人の手先の器用さを付加価値とするため、スイスを見習った精密機械産業振興策に白羽の矢が立てられた。当時の精密機械とは、カメラ、時計、ミシンの3つである。アルバイトで腕時計の修理をしたこともあり、細かいメカが好きで点目移りしたが、最終的にはカメラのレンズに秘められた神秘さとメカの多様さに惹かれ、また風景写真や人物写真などアートとも直結する人間味溢れた技術という魅力もあり、光学器械を専門とされていた中村常郎教授(のち北海道大学教授)の研究室に入って卒業研究を行った。時計やカメラはすべて一般の人たち

が身近で使う精密機械という特殊性を持っている。カメラの場合は、人間のセンサが集中している顔に近い所で使う精密機械ということで、メーカーではカメラボディの革張りの匂いまで設計していた。魅力一杯の光学研究室であったが、卒研のテーマは“レンズの反射防止膜処理”という地味なものであった。レンズは一面で4%の反射損失が起こる。双眼鏡などでは何重にもレンズを使うので、極端な場合、目に到達する光量は半分以下にもなってしまう。海軍では、双眼鏡は水平線上に現れる敵艦を早く見つけるために重要な兵器で、ドイツの双眼鏡には反射防止処理が施されていた。レンズの反射防止膜を蒸着で作る技術は、当時の最新のハイテク技術であった。卒業の時に、「生涯光学の道を歩みたいなら、大阪大学精密工学科の吉永弘教授の研究室に行けば。」との恩師中村教授の一言で阪大を受験することになる。この時、将来が決まってしまったといえる。

戦後復興期に輸入された分光機器

大阪大学吉永研究室では上記した研究前歴が知れていたのか、光学薄膜の研究を期待された節もある。しかし、テレビを自作するなどアマチュアエレクトロニクスに凝っていたこともあり、光だけでなくエレクトロニクスも加えたシステム化がおもしろいと考えて、光電分光測光法の研究を選ぶことになる。1950年頃から、エレクトロニクスで武装された紫外から赤外に至る各種の自動化分光機器が米国から輸入され始め、そのデザインの美しさや機構設計の巧みに驚嘆したからでもある。米国では戦時中それら自動化機器が既に現場分析に使われていた。当時の日本の分光器は、スリットとプリズムに写真乾板を組み合わせたというワンパターンで作られていた。当時、物理実験技術で重要なのはガラス細工と写真技術であったので、特に写真技術を嫌というほど先輩から仕込まれた。暗室での写真乾板の表裏の見分け方では、「舌でねぶれ。」などと教えられたが、今から考えると長

閑な時代であった。図1は大学卒研時(1950年)の写真で、戦時中陸軍の軍事研究に使われていた鳥津製作所製の分光写真器をもらってきて実験中の1コマである。

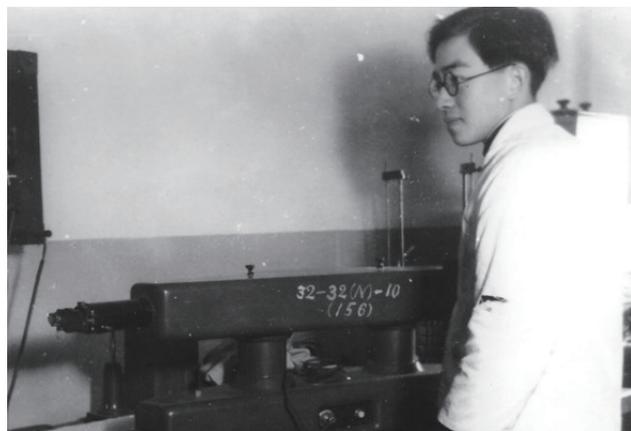


図1 大学卒研時(1950年)の筆者

紫外可視分光光度計Beckman DU(図2), ARLのカントメータ(光電発光分光分析装置), GEのHardy型自記可視分光光度計などの多様な分光機器が、戦後復興期に輸入された。これらの装置は光電管や自動制御系を使い、それぞれ極めてユニークな分光機器であった。Beckman DUは、枯渇が進んでいる水晶原石を節約するため30°のハーフプリズムを使い、裏面ミラーで折り返して60°と同じ効果を持たせたリトロタイプで、世界中に1万台ほど販売された。Hardyさん(MIT)が作ったGEの可視分光光度計は、ガラス細工と写真技術でやってきた身には、まさに驚きの装置であった。

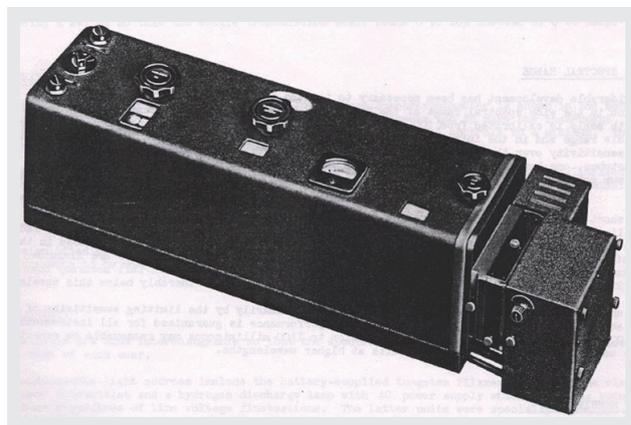


図2 Beckman DU
Beckmanは、1998年、Beckman Coulterに社名変更された。DUは、Beckman Coulter, Inc. の登録商標。

図3に光学系を示すが、ミラーを置いた片開きのスリットを中間スリットに持つスマートなダブルモノクロである。1番目のロシヨンプリズム^{*1}で常光線偏光分を取り出し、続くウォラストンプリズム^{*2}で2方向偏光成分に分けたのち、連続回転する2番目ロシヨンプリズムに導いて交互に積分球内の試料を交照する方式をとっている。

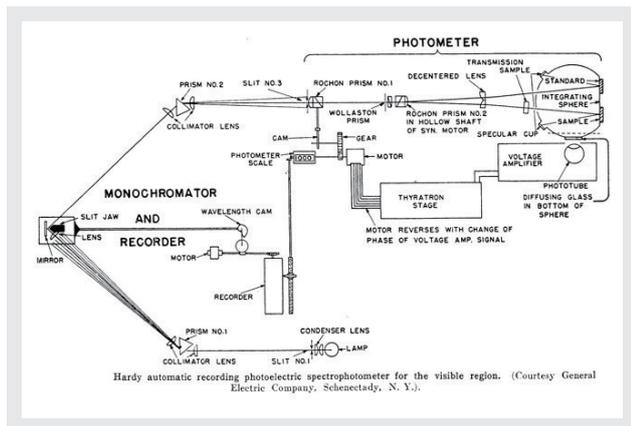


図3 GEのHardy型自記可視分光光度計

このアイデアは1929年に出て、製品になったのは1938年である。交照出力の強度に差が出るとフィードバックさせてサイラトロンを使ってモータを回し、1番目のロシヨンプリズムの回転角を制御してゼロバランスをとる。自動制御技術がまだ体系化されていなかった時代に、ゼロメソッドのサーボ制御技術をフルに使った装置を実現している。その頃、アメリカの技術にはとても追いつかないのではと思わせた名機であった。

次に赤外の分光機器が入ってくるが、とりわけ赤外では日本は手も足も出ない。Baird, Perkin-Elmer, Beckmanなどの装置が輸入されたが、これらは光学系も光の強度比率を自記させる方法も全て異なる。我国各社とも外国品のデッドコピーを必死になって続ける時代、他社のまねをしないで自分のやり方に固執する欧米の技術者がまぶしく見えた。精度は多少落ちるが使い勝手が非常に良いなどの特徴を巧くPRする割り切り方にも、文化の差を垣間見た気がする。

これらのさまざまな装置が国の研究機関に導入されるたびに見学会が開催され、国内メーカーも参加した。分析化学会ができる前の1950年から、応用物理学会主催の“分光分析講習会”が毎年行われたことは、その時代は光学・分光学が応用物理分野の目玉テーマであったことを物語っている。

*1: Rochonが考案した偏光プリズムで、常光線が直進する。

*2: Wollastonが考案した偏光プリズムで、常光線と異常光線の両偏光が互いに逆方向に屈折して、2方向に分かれる。

島津製作所との 光電式発光分光分析装置の協同開発

戦後の協同研究は大学教官の個人レベルで行われる場合がほとんどであった。今でもそうであるが、産学協同研究の成否にキーパーソン間の信頼関係が大きく関わっている。

米国ARLが1944年に開発したカントメータ(発光分析装置)の国産化が、1951年度通産省鉍工業試験研究補助金を得て島津製作所との間で始められ、旧制大学院特別研究生としてそのグループで主として機構設計を受け持ち、板金図面までも引き受けた。この研究は、吉永教授の京都大学理学部木村研究室時代の一年先輩であった島津製作所の橘芳実氏(のち専務)から持ち込まれたのである。発展途上国では何処でもまずは輸入品のデッドコピーから始まるが、このプロジェクトでは日本の国情に沿った元素数の少ない小型のものを指向して開始された。戦中から量産されていた島津製作所の水晶分光写真器の光電化であり、1元素用と4元素用を完成、後者は1953年末日本軽金属に納められ、据付作業にも出張した。島津製作所の設計室に1年間以上通い、分光機器の開発から完成までの業務すべてを見習うことができた。生産現場を含む多くの技術者の方々のご教示を受けながら、“図面は技術者の言葉”、“研究開発は5%、あとの95%が製品化への努力”、“顧客の喜びこそ技術者の最高の冥利”など、身をもって体験できたことに感謝している。企業で生産にタッチするのはおもしろいし、またお客様に喜んでいただけることがうれしく、モノづくりが元々に合っているのだなと感じた。こういう仕事をしているうちに、その装置がどこで発明されたかより、どこで初めて製品化されたかを重視する気持ちが確固たるものとなった。

日立製作所との 遠赤外分光装置の協同研究

1954年、吉永教授と米国オハイオ州立大学エッチェン教授との遠赤外分光の国際協同研究が始まり、光学設計

と機構設計を受け持つこととなる。精密機構の図面を仕上げ、日立製作所理器部(多賀工場)に製作を依頼する形であり、日立製作所に派遣されて設計部の製図板の前に、再び座る生活となる。この協同研究は、吉永教授が大阪大学理学部助手時代の教え子である当時理器部次長の牧野勇夫氏(のち計測事業部長)に依頼されたものである。

この滞在中、島津製作所と比べ分析機器開発の環境には大きな差があることを痛感した。老舗の後継ぎ息子と好き勝手な末っ子やんちゃ坊主の差であり、その奔放さは製品にも自由に反映されていたように思う。大日立の採算にあまり寄与しない末端小部門であったことや、牧野部長のお人柄にもよるのであろう。2社の比較によって、卒業生を送り込むにも、企業カラーへの適性を考えるべきことを学んだのは大きなプラスであった。

日立製作所では自分の描いた図面を持って工作現場に入り浸ることも多かったが、自分には性に合っていた。多くの現場職人からモノづくり根性を教わったし、意気を感じて無理難題を引き受けてくれる職人氣質に感動した。

遠赤外の研究を体験した後、1958年オハイオ州立大学に助手として採用され、新方式の赤外分光光度計の開発に当たる。1960年帰国後、遠赤外分光光度計製品化のプロジェクトで、再度水戸に移転していた日立那珂工場光装部との協同研究を長期にわたって続けることになる。この間には、パーキンエルマー(PE)社との特許争いで貴重な体験をする。特許戦略に関する実戦手法についても具体的に学んだのは初めてであった。この一件で、PE社にサヴィッキー氏、フォード氏など多くの友人ができたのは幸運であった。

オハイオ州立大学で 新型赤外分光光度計の試作

既述の遠赤外プロジェクトで、設計試作を担当した大型単光束遠赤外分光装置は1957年に稼動を始める。国内唯一の遠赤外分光装置ということで、東京大学理学部化学科島之内研究室や医学部薬学科坪井研究室のメンバーを始め、多くの分子化学専攻の方々が試料持参で訪れた。その間化学分野の方々に知己を得たのは幸いであった。対応に多忙の中、光電分光分析装置とその応用をテーマに学位論文を完成、その直後に渡米すること

になる。プロジェクトメンバーとしての研究の傍ら、夜遅くまで内密に行っていた電子回路のアングラ研究が発光分光分析装置のデジタル化に結びつき、学位論文の核となった(企業でもアングラ研究が実った例は多いと聞く)。渡米した1958年といえば、国産赤外分光光度計もぼつぼつ生産に乗り始め、世界的には赤外装置研究はほぼ飽和状態に近かった。その時期に、新規性のある大型プリズム赤外分光光度計を試作してほしいというオハイオ州立大学赤外線研究室の注文である。悪戦苦闘の末、1951~53年オーストラリア国立産業科学研究所のA. Walsh氏が発表していたダブルパスモノクロメータ(通称ウォルシュ型)をダブルビーム光学的零位型測光に併用するダブルチョッピング方式を考案して、何とか面目を保った。この時わかったのは、既に20近い光束断続法の特許が、PE社始め欧米企業によって押さえられていることだった。Walsh氏は、1955年原子吸光法を発表するが、それまでモノクロメータの開発でも良い仕事をしていたのである。

その後何年かにわたって、夏休みに3ヶ月契約でオハイオ州立大学での高分解大型回折格子赤外分光器の開発に参加するが、その間幾つかの米国分析機器メーカーから良いオファーがあり、長男で日本を離れられない我が身の宿命を嘆いた。

1963年、助教授として独立研究の道へ

卒業後12年、研究室プロジェクトに属しつつ分光機器開発という装置開発の仕事の研究テーマとしてきた。本来、未知に挑戦するための計測装置は研究者自らが開発すべきであり、市販の計測器で勝負することはライバルと同じスタートラインに並ぶことを意味する。一般に、自ら開発した装置は本人が独占して研究の優位を保つのが本来である。従って、研究用の道具作りを研究テーマとし、それを製品化して一般の研究者に提供しようとする研究をする大学人は少ない。泥臭い仕事であり論文の生産効率も良くない。

助教授として独立し、本来モノづくりが三度のメシよりも好きという性格から、科学計測学の確立を標榜しながら道具作りの研究にますますのめり込むことになる。その背景には、まずは、分析機器の輸入が始まった頃最新自動化機器の美しさが忘れられなかったこと、国内の大学では光源、分光系、検出器、光学部品など個別に研究さ

れているが、それらをいかに効率的に融合するかのシステム化研究が行われていないこと、助教授で担当する講義が、学科の誰もが受け持てない電子回路、計測学、自動制御などであったこと、これまでの産学協同研究や米国滞在で分析機器メーカーに多くの知人ができたことなどがある。

システム化となれば、それまで波長域や光と物質との相互作用別に分けられていた光分析機器の共通点を洗い出し、内部の情報の流れを共通的に眺める手法が必要となる。まだアナログ時代ではあったが、光分析機器のシミュレータの試作や、自動化分析機器のシステム解析などを研究の端緒とした。その後、デジタル時代を経てコンピュータ時代へと、システム研究は情報処理技術を巻き込みながら進捗し、ラボラトリーオートメーション(LA)の研究へと向かう。

他方、光電発光分光分析装置の研究時代から進めていた既述のアングラ研究の中に、高速時間分解分光測光がある。光電化による測光精度の驚異的向上で、光源の変動が分析値に及ぼす影響が明るみに出てきた。スパーク発光の過渡的変動の解析にはマイクロ秒以下の時間分解分光が必要であったが、当時1マイクロ秒が限界であった。苦心の末、光電子増倍管ダイノード並列ゲート法を考案し、10ナノ秒の時間分解能を初めて達成した。この成果は、遊離基の研究や蛍光寿命測定を続けていた基礎化学や生物・医学系の研究者の注目を浴び、医学系研究者とのいくつかの協同研究へと繋がった。その後の研究で、1ナノ秒に近い分解能を実現、これが契機となり、ウィスコンシン大学分析化学グループとの協同研究が進む。時間分解分光測光の研究は、その後極微弱光の過渡観測を狙った光子列同時検出法の発明や、コンピュータを利用した時間分解光子計数法の発明などに結実する。

得意とする極微弱分光測光の技術は顕微分光測光にも活路を開き、医学系グループとの協同研究が進むが、その背景には1950年卒研時代の焼け跡企業でのME機器開発の体験が生き続けていたようである。

1980年から応用物理学科 計測学講座を担当しLAで先導的役割

情報処理を手立てとして計測データの確度向上を図る試みは、既に1954年遠赤外研究を開始した時から温めて

いた。弱い光源、感度の悪い検出器に悩みつつ雑音と悪戦苦闘を続けていたからである。前述のシステム化研究の一環として、まずは各種アナログ波形処理装置、アナログ・デジタル・ハイブリッド波形処理装置を経て、科研費によるミニコン導入を1970年から始めた。

講座担当となってから、ミニコン、マイコン、パソコンと各種光分析機器との結合や内蔵化を始め、コンピュータを中心としたLAの研究が、システム化研究の中心となって加速化される。筆者らのコンピュータ利用LAは、その重心を自動化よりも“数値演算処理による機器性能の間接的向上”に置いている点の特徴である。端的に言えば、性能の低い安価な分析機器とコンピュータを結合し、ソフトの力で高級機同様の性能を持たせるというものである。パソコンの機能向上と共に、次の段階は“コンピュータ利用を前提とした新しい機器分析手法の開発”を目指すことになる。フーリエ分光法が代表例であるが、新規開発のCT分析光顕微鏡を始め多次元画像情報を利用する各種計測分析法などもこれに属する。

コンピュータ利用LAのローエンドへの展開には、ヴァーチャル計測器や、パソコン計測器があり、パソコンスロットに装着できる分光器も開発されていることから、モバイル型分析機器への展開も試みている。

コンピュータからLAシステムを眺めると、すべての分析機器に多くの共通点が見い出され、分光機器を中心とした光分析機器で得られたハード設計やソフト開発のノウハウが、他の分析機器にそのまま利用できるという事例が数多く発見できる。機器分析系全体の中を流れる光、荷電粒子、音波などを共通的な情報の流れと考えるコンセプトは、機器分析新手法の発見に糸口を与える可能性を持っている。

応用スペクトロメトリー東京討論会

戦後、輸入品のデッドコピーから始まった外国製分析機器への“追いつけ追い越せ”の努力が結実し、我国各メーカーとも海外市場への展開に注力し始めた。1965年、国産機器の海外での信頼性確立を目指したメーカーとユーザーからなる討論会が、当時の東京大学工業化学科の鎌田教授や初台にあった東京工業試験所の益子所長、佐伯部長を含む機器分析推進グループによって結成された。著名な米国ピッツバーグ会議の日本版を目標に、日本分析機器工業会の展示会と共に11月7日からその第1回が

日経ホールで開催されたが、各企業から直接担当の開発者や設計者がすべて出席し、熱気のこもった討論が行われた。自信のある開発技術者ばかりで、互いに相手方の機器の欠点をあげつらう場面が続き、大いに刺激された。いかにも日本的で、最高性能だけを評価するのである。米国のように、性能はそこそこだが使い勝手が良い、保守が簡単などという議論はなかったようである。それから数年は、同様の活発な議論が続いたが、やがて環境計測、医用計測へのニーズの高まりと共に、“お客様は神様”のニーズ指向が強まり、メーカ技術者はおとなしくなっていく。結局、各社の製品に特徴が無くなり生産財というより耐久消費財の民生品に近い機器が幅を利かすようになったからである。

東京討論会の懇親会の席上で、最近の分光機器メーカはグリコのおまけのような分光器を生産していると発言し、顰蹙を買ったことを覚えている。しかし、この傾向は特殊な計測器と見られていた分光機器が一般計測器として認知されだした証であり、内心ではエンジニアリングスペクトロスコープ確立に向けてのローエンドの拡大に

満足していた。その反面、採算性の良くないハイエンド機器への展開に各メーカとも二の足を踏むようになり、芸術家気取りで個性ある分析機器を一品生産していた頃の夢が技術者から消えていくのは残念だった。

応用スペクトロメトリー東京討論会が続いた四半世紀の間、分散型分光器設計の畏友だったスペックス社のミッテルドルフ社長夫妻の所へは渡米の度に立ち寄り議論をした。芸術作品と言ってよい最高のモノクロメータを採算度外視で市場に提供してきた夫妻が懐かしい。今、医用やバイオで特に活躍するハイエンド分析機器のほとんどが外国製で占拠されてきたことが問題となっているが、小さくとも常に最高級機器を狙う分析機器専門メーカが、元気に生き残れる環境が我国にも欲しいと思う。2004年度から始まったJSTの先端計測分析技術・機器開発事業に期待する所、大である。

以上、半世紀にわたり一貫して続けてきた分光機器を主軸としたモノづくりの研究成果を、応用面も含めた形で具体的に統合したものが、図4並びに図5である。

エンジニアリングスペクトロスコープを標榜しつつ、分光

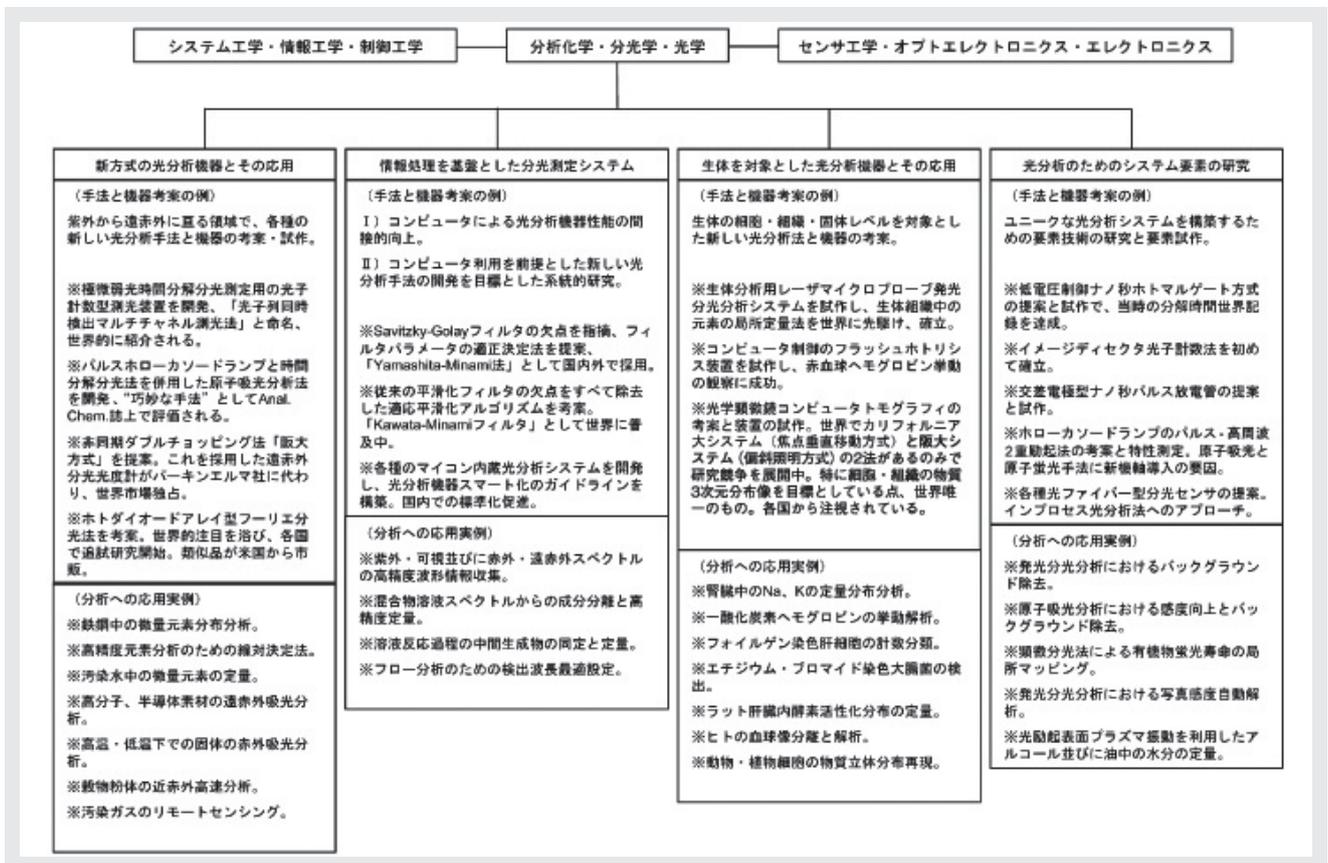


図4 新原理に基づく分光分析機器開発とその応用—半世紀の研究の軌跡—

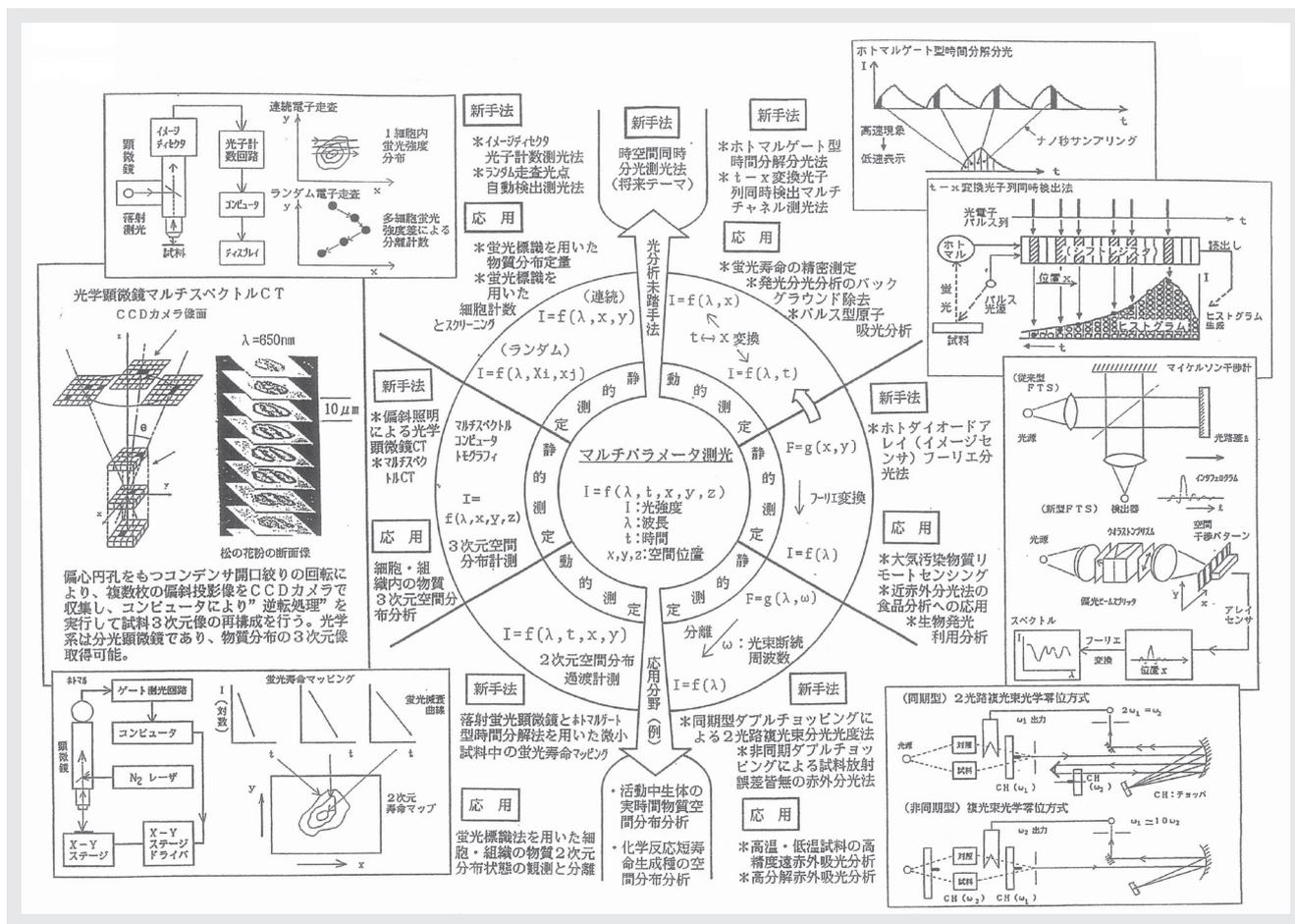


図5 マルチパラメータ測光から眺めた光分析機器開発の系統的説明図

機器中心にモノづくり一筋に歩んできた軌跡の一端を、少々砕けた語り口で紹介させて頂いた。メーカーにおけるエンジニアリングスペクトロスコピーの基本目標は、言うまでもなく他者より一歩ぬき進んだ機器を、より早くかつ安く市場に供給することにある。この原則は科学計測機器を研究者が自作する時にも当てはまる。そのための具体策の一つとして、構成要素技術や要素部品をいかに巧く選択しかつ有機的に結合するかという、システム化的アプローチが重要である。続く後半部は少し改まった形で、筆者の経験をも参考にしながらシステム化手法の概略を述べることにする。

分光機器設計のシステム的アプローチ

ハイエンドからローエンドまでバラエティに富む分光機器が生産されるようになり、通常の産業・医用計測器として広く実用されるようになってきた。分光機器が科学

計測機器として研究開発の環境で使われるだけでなく、計測分析機器として広く生産現場やフィールドで多用されるようになった今、基礎研究室で分光計測システムを組み上げたり、機器メーカーで分光機器を開発生産するにあたって、システム的アプローチが必須となる。近年オプトエレクトロニクスの進歩により、表1に示すような多種多様の光部品が市場に現れるようになった。加えてコンピュータや通信システムの普及はますます加速されており、これら要素部品を如何に有機的に結合して付加価値の高いシステムを作り上げるかがエンジニアリングスペクトロスコピーと称される分野の基盤となる。言うまでもなく、光学、分光学を中心に、機械工学、制御工学、エレクトロニクス、コンピュータなどを含む工学全般の広い知識と理解が必要である。

ブレイクダウンとブロック図化

まず、目的と対象が決まると原理となる分光法を選択す

表1 市販光部品の機能別分類

モード	効果区別	光部品名称
受動型光部品	形状効果	普通レンズ(均質), ミラー, 回折格子, 絞り減光器, ビームスプリッター, フィルタ位相板, エタロン, 光路変換プリズム, レンチキュラー板
		光ファイバー, 光ファイバーバンドル, 光導波路, 微小光学素子
		通信用光改組部品(コネクタ, 光分岐・方向性結合器, 分波器)
	物質効果	ホログラフィックレンズ, ホログラムメモリ
能動型光部品	形状効果	GRINレンズ, ミラー(狭帯域), ビームスプリッター, フィルタ, 光ファイバー(セルフフォーカス), 分散用プリズム, 通信用光回路部品(光分岐・方向性結合器, 分波器)
		写真感光媒体, 光ディスク, 光カード, サーモプラスチック素子
		光センサ
		機械シャッター, 機械変調・偏向素子
		走査型エタロン
	物質効果	音響光学部品(結晶, 非晶質, 液体)[変調, 偏向, シャッター, 演算]
		光走査素子(ガルバノミラー, ポリコン, ホログラム, デジタルマイクロミラー)
		通信用光回路部品(光スイッチング, 変調)
		電気光学部品(結晶, 非晶質, 液晶, エレクトロクロミック材)[変調, 偏向, シャッター, 減光, 演算, 表示, 記憶]
		磁気光学部品(結晶, 非晶質)[変調, 偏向, シャッター, ローテーター, 減光, 記憶]
		非線形光学部品(無機固体結晶, 有機物・高分子, 気体)(SHG, THG, パラメトリック発振, 光双安定, シャッター, 位相共役)
		応力光学部品(結晶, 高分子)[変調, 偏向, シャッター, センサ]
		空間変調器[アナログ, デジタル]
ホトクロミック素子, 電子写真感光媒体, 光磁気ディスク		
レーザ, LED, CRT, LCD, PDP, SED, ELD, 一般インコヒーレント光源		
光センサ[変調センサ, シャッターセンサ], 光増幅器		
光コンピュータ素子, OEICを含む能動型通信光回路部品		

る。次いで、ラボ用か現場あるいはフィールド用かによって性能諸元並びにコストやサイズなどの制約条件を勘案しながら、全システム、サブシステム、要素部品という風に、ブレイクダウン(機能別細分化)の方向で構成骨格を決めていく。

一方、システム内の信号の流れについての情報論的考察が必要である。信号流の種類は、主として光信号と電気信号となり、そのインターフェイス部に光センサが位置する。当然、測光情報の収集効率がこの点と絡み合い、シングルチャンネル、マルチチャンネル、マルチプレクスのいずれの測光方式を選ぶかで、全システムの形態が大きく変わる。

物質計測を前提とした分光計測システム中の、信号の流れを示すブロック図を図6に示す。コンピュータによるデータ処理の結果は、最終目的物質情報に直結するか、あるいは信号系にフィードバックされ、信号の変形や調節に使われる。FT分光法は、光波の自己相関関数からそのフーリエ変換によって光パワースペクトルを求めるといふ、いわゆるウィーナー・ヒンチンの関係を用いており、図中の分光系は光波の自己相関を求めるための2光束干渉計に置き換わる。一方、回折格子を用いた分光系では、単色光平行光束で照明された空間格子のフーリエ変換像がスペクトル焦点面にできるというレンズのフーリエ変換作用を利用しており、回折格子分光光学系は光波のアナログフーリエ変換コンピュータと考えることができる。現在、コンピュータが分光計測システムに内包された要素部品の一つとなっており、図中の信号の流れを光信号と電気信号に分けるより、単に信号の流れとして一括して扱う方が広い発想に繋がる。

図6 分光システムの一般的構成と信号の流れ

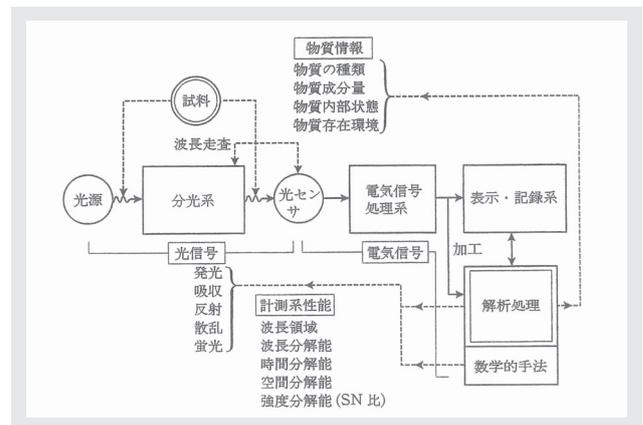


図6 分光システムの一般的構成と信号の流れ

分光光学系構成要素の選択

先の基本ブロック図の各ブロックを更にブレイクダウンし、要素部品の結合として示したのが図7である。図は種々の分光計測形態を重複する形で示しており、ほとんどの具体的なシステムに対応させることができる。試料の位置は、光と物質の相互作用の利用の仕方によって、ま

た分光光学系がモノクロメータかポリクロメータかによっても異なる。以上の他、分光光学系を中心としたスループット整合、迷光の要因となる光溢れや反射光や散乱光の影響など、光学系配置にも細かい注意が必要である。図7の要素構成ブロックを基本に、具体的な光学要素部品の選定を進める。

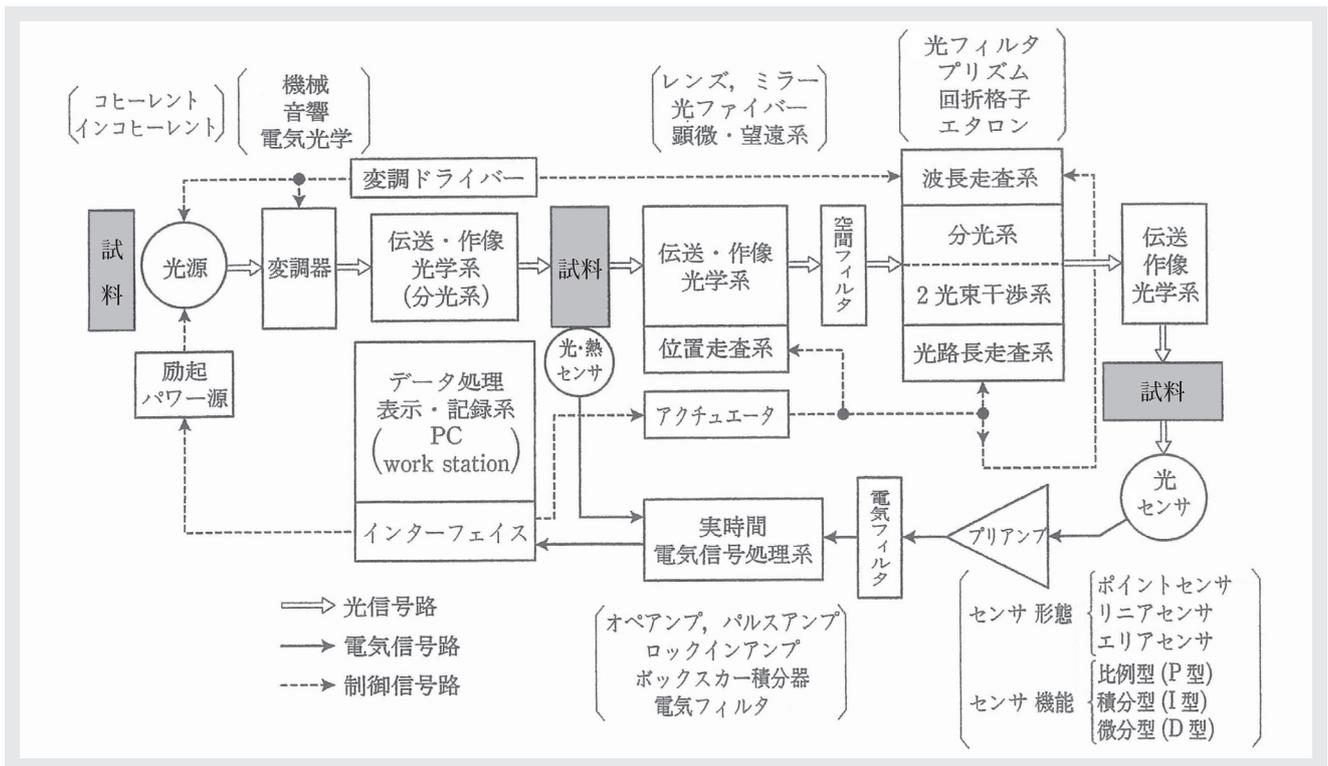


図7 分光システムの構成ブロック詳細

電気信号域での信号の取り扱い

光信号から電気信号に変換するインターフェイスであるセンサも、シングルチャンネル、マルチチャンネルの測光形態に応じて選択される。この時、センサをもサブシステムと考えた更に細かなブレイクダウンが必要となる。システム的に見ると、比例型である量子型や熱型の単一センサ、積分型であるCCDやMOSイメージセンサ、微分型である焦電型センサなどに分類できる。センサと前置増幅器との結合法は、S/Nの点で最も重要な部分であり、雑音指数を考慮した設計が必要である。

マイコンやパソコンは、今や分光システムの重要なサブシステムとなっており、演算処理、機器制御、通信、解析処

理、データベース運用などにフル活用されている。とはいえ、分光データの感度や確度向上などの処理をすべてコンピュータに背負わせるのは誤っている。特に、波形や画像処理はあらかじめ仮定されたモデルの下で行われるため、モデルにそぐわないデータを送り込んでも所期の結果を得ることはできない。分光系本体中で、雑音や偽信号源は極力取り除くべきであり、ロックインアンプやボックスカー積分器などアナログ系を併用する。以上、各サブシステムや構成要素部品は、表2に示す各項目を総合的に検討して選択することになる。

表2 各サブシステムの検討項目

光源 (放射線)	伝播系	集光光学系	分光光学系	検出器	実時間信号処理系 (増幅系)	後処理系・表示系 (コンピュータ)
1. 形状, 寸法, 距離, 動き 2. 温度 3. 分光放射率 4. 分光放射特性 5. 時間特性	1. 伝播系の分光放射 2. 伝播長 3. 分光透過率	1. 視野角 2. 空間走査モード 3. 空間走査範囲 4. 視野外放射除去能	1. 波長域 2. 波長分解能 3. 偽放射(迷光, 高次光など)除去能	1. 分光感度域 2. 絶対感度 3. NEP, D* 4. 動作温度 5. 背景放射 6. 周波数特性 7. エレメント数	1. 検出器-プリアンプマッチング 2. 電圧・電流利得 3. 周波数特性 4. フィルタリング 5. 位相弁別検出	1. 出力電圧範囲 2. 信号源インピーダンス 3. 制御系 4. メモリ系 5. 通信系 6. 表示系 7. 数値処理アルゴリズム

NEP : 雑音等価パワー(Noise Equivalent Power)。単位帯域幅において、雑音と等しい出力を与えるために必要な入力パワー。

D* : 比検出能力。面積の異なる検出器を比較するために用いる。

$D^* = A^{1/2} / NEP$ (A: 検出器面積)

おわりに

光電子増倍管の登場, アナログからデジタルエレクトロニクスへの移行, コンピュータの急速な発展と普及, レーザの登場と普及, 光ファイバー技術の進展, 高性能回折格子の普及とフーリエ分光方式の登場, イメージセンサを含む各種半導体光センサの普及など, 光源から光伝播系, 分光光学系, 検出系, 信号処理系に至る広範な周辺技術の進歩に感謝したい。技術の抜本的な転換期間を十二分に活用しつつ独自の研究を行えたことに満足している。

喜寿を迎えているが, 今後の研究方向は, 各種分光技術の更にローエンドに向けての定着, フィールド計測用(臨床医用を含む) モバイル分光機器の開発, ホームランドセキュリティのための分光計測機器の開発などである。若い技術者の方々の刺激を受けながら, モノづくりスピリットだけは何時までも持ち続けたいと思っている

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年6月1日)より抜粋>

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

キャピラリフローセルを用いた 分光技術の進展



齊藤 光徳
Mitsunori Saito

龍谷大学
理工学部電子情報学科
教授
工学博士

分光分析に用いるフローセルを細径化すると、サンプルの少量化、応答速度の向上、長光路化による高感度化が実現する。最近、光を気体や液体中に閉じ込める特殊な光ファイバーが開発され、可視光や赤外線効率よく伝送できるようになってきた。このようなキャピラリフローセルを用いた分光計測技術の動向を紹介する。

はじめに

ガスや液体などの流体を分光分析する場合は、閉じ込めておくセルがある。それをキャピラリにしようというのが今日の話である。20年程前にHORIBAで、赤外線用の光ファイバーの開発をやっていた。その時はアルカリハライド、金属ハライド、カルコゲナイドなどの結晶やガラス材料を用いていた。材料の中に光を通そうとすると、赤外線は材料に吸収される問題がある。東北大学に行ってから、キャピラリの中に光を通すということをやりはじめた。最初はレーザを伝送するものであったが、それを分光にも使えないかというのがきっかけである。

液体やガスを流すセルというのは、およそ10~20 mm径で金属のものが多く、それを細くして1 mm程度にしてキャピラリにすると、どんな良いことがあるかという、直径を10 mmから1 mmにするだけで、サンプル量を1/100にできる。サンプル量が少ないと高速のサンプリングができる。更に、細くなると巻くことができるので数mもの長さのものができ、吸収を大きくして高感度化できる。これらは誰でも考えることで、昔から多くの人々がチャレンジしてきたが、なかなかうまくいかない。実はキャピラリを通すと光の減衰がある。壁面に問題があるわけであるが、金属の内面を磨けばよいかというとそうでもない。これはどの辺りに問題があるためかという点も含めて話をする。

キャピラリセルを用いた 液体分光計測

キャピラリを使ったセルが実用的に使われ始めたのは、ガスよりも液体の方が早く、ガラスのキャピラリの中にサンプルの水を流して測定するということが行われた。通常の光ファイバーの場合は中心部(コア)の屈折率の方が高く、周り(クラッド)の屈折率が低いので全反射してコアに閉じ込める。しかし、内部の水(屈折率1.33)と外側のガラス(屈折率1.5)では逆であるため、水とガラスの境界面では全反射せず、ガラスと空気の境界面まで行って全反射して戻るといことになり、一応伝わっていくが感度が悪い。そこで、水の代わりに有機溶媒を使うと、 C_6H_6 や CCl_4 は屈折率が1.5、 CS_2 は1.6と石英ガラスの屈折率1.45より大きいものがあるため、液体とガラスの境界面で全反射が起こる。しかしこの場合は有機溶媒に限られるため、抽出できる成分に限られる。更に有機溶媒は赤外に吸収があるため、可視光でしか使えないという問題がある。

フッ素樹脂キャピラリ

水の屈折率は1.33で、我々の周りにある材料は水より屈折率の高いものが多い。図1に示すように、この中で特異的にフッ素樹脂の屈折率は低く、これでクラッド部を作れば水で光を伝送できる。このようなキャピラリセルは既に市販されていて、20年程前に開発されたフッ素樹脂で実現したものである。このフッ素樹脂は液体状で市販され、それをコートして乾燥させると薄い膜ができる。可視域で透明で紫外線も通り、赤外線は6 μm程度の長波長まで通る大変便利なものである。テフロンチューブも作られていて、昔からあるテフロンチューブは白濁しているが、これはアモルファスのテフロンできていて透明である。これを利用すると、水を直接計測でき、いくつか分光計測した例がある。

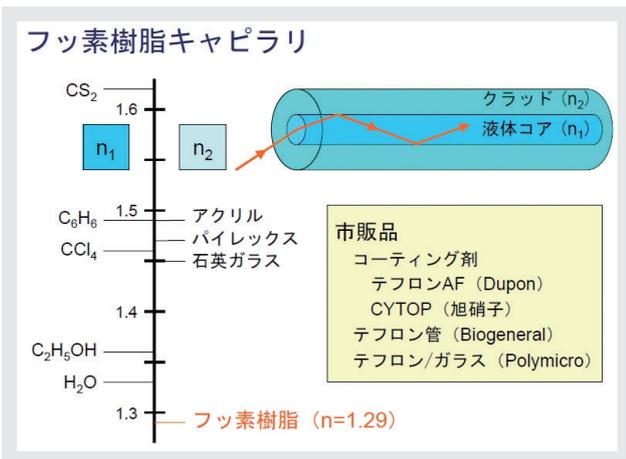


図1 フッ素樹脂キャピラリ

Feイオンの検出

4 m以上のテフロン管を用いて、水中のFeイオンが非常に高感度で測定(2 nmol/m³まで検出)できることが報告されている(図2)。

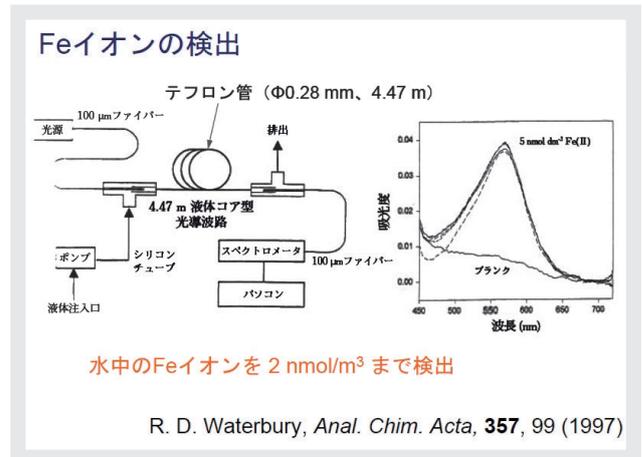


図2 Feイオンの検出

キャピラリセルを用いた赤外ガス計測

金属の反射率

ガス計測用にキャピラリセルを適用した論文が、1977年に発表されている。ガラス管の内面に金をコートした、キャピラリとしては3 mmと太いパイプで、透過率は0.5 mの長さで30%と必ずしも十分でないデータであった。金の表面で反射する際に光の一部が吸収されるが、その損失は相当大きい。細くすると反射回数が増えるため、透過率が低下する。図3に理論計算された透過率を示す。ガラス管に金をコートしたものであるため、この程度の透過率であるが、金属パイプの内面を磨くというような方法だと、表面の凹凸影響で透過率は更に低下する。

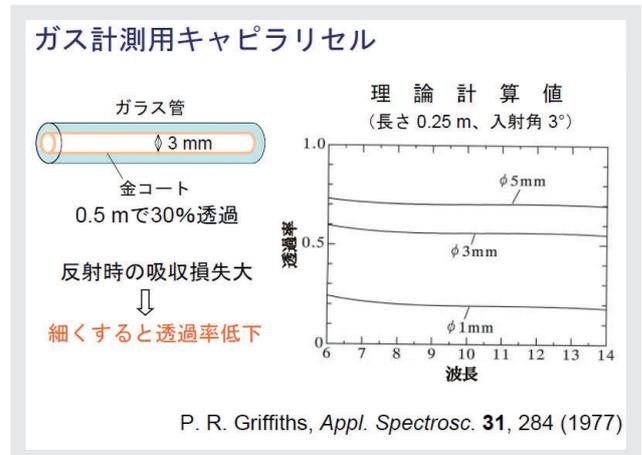


図3 ガス計測用キャピラリセル

なぜ金属の反射でこのように損失が大きいのか。金属の反射率は一見高いように思われるが、実は条件によって相当低くなる。反射率は偏光と入射角によって大きく影響されることを、ガラスと金属について図4に示す。p偏光(光の電界の振動方向が入射面に含まれる直線偏光)とs偏光(光の電界の振動方向が入射面に垂直な直線偏光)で反射率は大きく異なる。例えばガラスの場合、入射角を大きくしていくと反射率が上がるのはs偏光の性質で、p偏光だと入射角を大きくしていくと反射率が低下し、ある所(ブリュースター角)でゼロになる。それからまた急激に反射率が上がる。屈折率1.5なので、2つの偏光の差はこの程度であるが、屈折率が高くなるとこの差はもっと大きくなる。金属は、吸収に相当する消衰係数が屈折率以上に大きいというのが特徴で、しかも波長によって非常に大きく変わる。金属の場合、s偏光はよく反射するが、p偏光の反射率は入射角によって大きく低下する。波長が長くなって屈折率や消衰係数が大きい領域になると、反射率は更に大きく低下する。キャピラリセルの場合には、実はこの大きく反射率が低下する領域の入射角で使うため、金属のキャピラリでは原理的にうまくいかない。

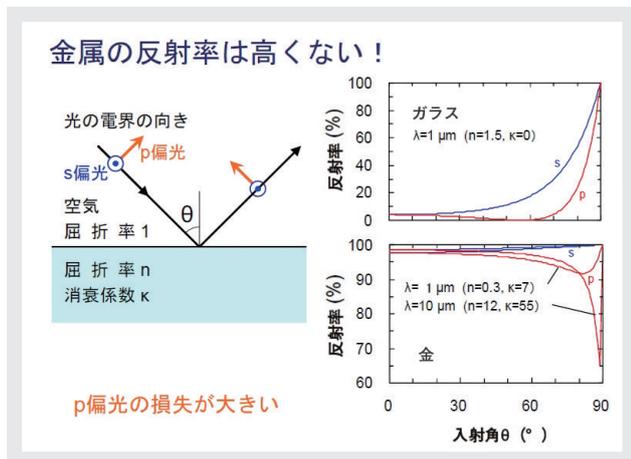


図4 ガラスと金属の反射率

全反射の利用

屈折率が空気より小さな材料があれば、光ファイバーのように全反射が利用できるため、透過率を高くすることが可能となる。それは身近な所にあつて、石英ガラスの屈折率は波長によっては、空気の屈折率1より小さくなる所がある。ガラスの屈折率は1.4~1.5程度から、赤外線領域になると下がってくる。どんな材料でもそうだが、吸収

帯の近くでは屈折率が急激に変化するという性質を持つ。石英ガラスは9 μm付近に吸収を持ち、7~9 μmの領域で屈折率が1より小さくなる。図5に、石英ガラスの赤外線領域の屈折率と消衰係数、及び石英ガラス管での減衰レベルを、波長を横軸に取って示す。

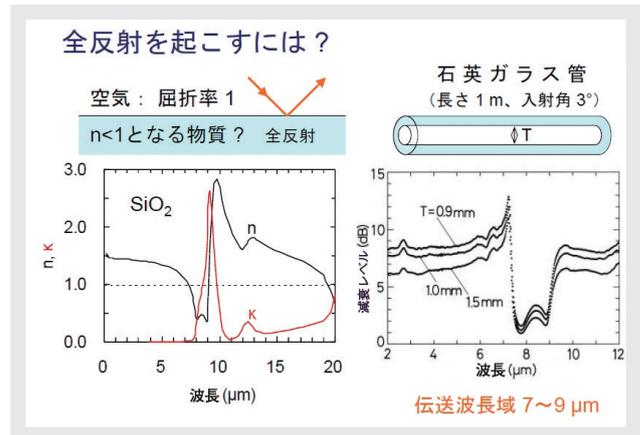


図5 石英ガラスの屈折率と消衰係数、及び石英ガラス管の減衰レベル

東北大学時代に、ガラスメーカーに協力していただいて、石英ガラスにTaやNaを入れたり、GeをベースとしたガラスにNbやKを入れるなど、いろいろなガラス素材を100種類ほど作って調べたことがある。その結果、ガラスのプラスイオンに占めるSiの割合によって屈折率が低くなる領域が決まるというような法則性が見つかった。Siの割合を減らしていく(添加物の量を増やしていく)と、屈折率の低い領域が長波長側にシフトしていく。Geの場合は、10 μm以上の所に屈折率の低い領域があるが、これも添加物の量を増やしていくと長波長側にシフトしていく。この様子を図6に示す。必要な波長に応じてガラス成分を変えてやれば、いろいろな波長が通せる。また、サファイアは波長9~17 μmで屈折率が1より小さいため、サファイアで中空ファイバーを作ると、9~17 μmと非常に広い波長域で伝送することができる。耐薬品性、耐熱性にも優れているが、高価なため実用的に使われるというところまではいっていない。

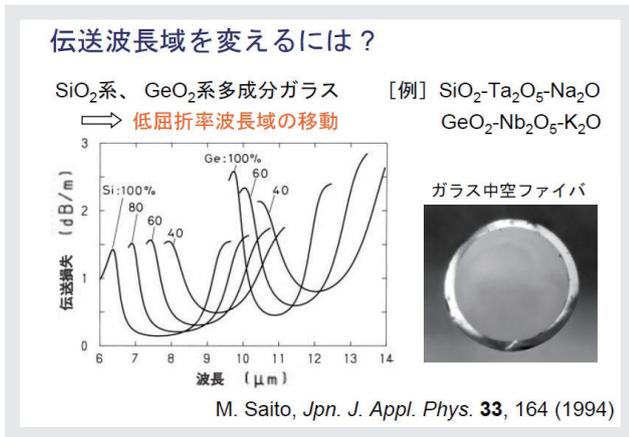


図6 ガラス組成と伝送波長

干渉による反射率向上

金属の表面に、光の波長程度の厚さで誘電体の薄膜を付けると、干渉により反射率が向上する。

例えば、Agの表面にZnS薄膜を付けると、透過率を高くできる。図7に、厚さ5 μmと0.6 μmのZnS薄膜を付けた時の透過率をAgのみの場合と比較して示す。この方法の良い点は、厚さを変えて透過する波長域を変えられることである。5 μmの場合には周期的に透過率の高い所と低い所が出ているが、0.6 μmの厚さにすれば相当広い領域で透過率を高くできる。キャピラリの製造方法から、メッキできる金属に、ZnS, Ge, AgI, フッ素樹脂などの誘電体薄膜を付けることになる。

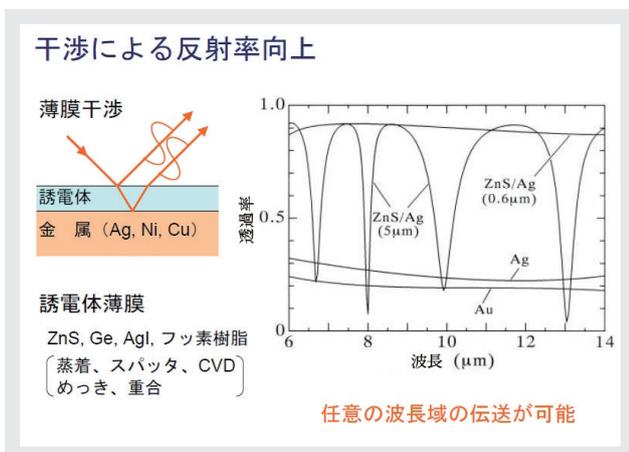


図7 干渉による反射率向上

キャピラリの内面にどのようにして薄膜を付けるか。東北大学で開発された方法は、最初にアルミニウムやポリイミドなどで芯になるパイプを作り、その外側にZnSをスパッタで付けて、それからAgを付ける。その上に機械的

な補強のためNiを電解メッキなどで付け、最後に芯部分を薬品で溶解するという方法である。Niの内側にAgがあり、その表面にZnS薄膜が付いた誘電体コート中空金属ファイバーがこのようにして作られた。

もう一つはAgI/Agコート中空ガラスファイバーで、最初にガラスのキャピラリを用意し、その中にAgの溶液を流して、いわゆる銀鏡反応でAgをメッキする。その中にヨウ素(I)を含む溶液を流して、AgとIが反応して表面にAgIの層ができる。流量や温度を制御するとAgIの膜厚を揃えることができる。イスラエルのグループが出したアイデアを基にして既に製品化されていて、Polymicro社から、17万円/m程度の価格で販売されている。

キャピラリセルを用いた測定 CO₂レーザによるC₂H₄ガス検知

キャピラリセルを用いた赤外ガス計測は10数年前から始まり、いろいろなガスが測定されている。CO₂レーザの波長(10.6 μm)を導波できるGeO₂ガラス管を用い、その波長に吸収のあるC₂H₂を測定するというものが最初で、レーザの使用がポイントとなっている。通常の光源を用いて細い所に光を入れると光量が稼げないために、第一歩としてレーザを使うのはやむを得なかった。

分光器によるスペクトル測定

同じ頃に私は分光器によるスペクトル測定を行った。測定系を図8に示すが、キャピラリセルをプローブとして使えるように反射型のもも作っている。シリコニットの光源と、当時はまだFTIRの分光器が普及していなかったため回折格子の分光器を使い、スペクトル測定を行った。

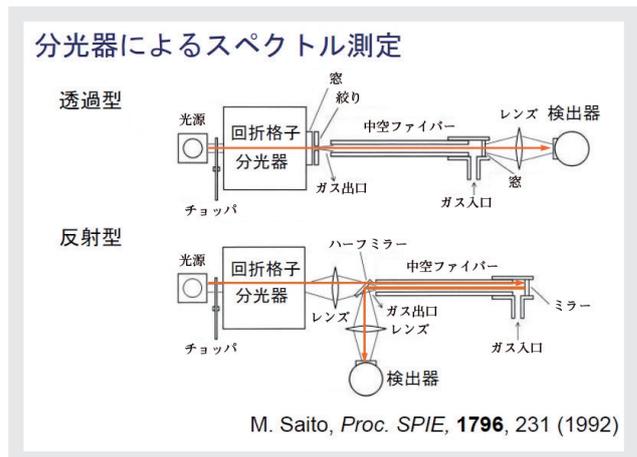


図8 分光器によるスペクトル測定

耐久性試験も行っており、ZnS/Ag中空ファイバーはNO₂やSO₂を流すと劣化する(図9)。このため、先ほど紹介したSiO₂やGeO₂をベースとする中空ファイバー作りに進んだ。

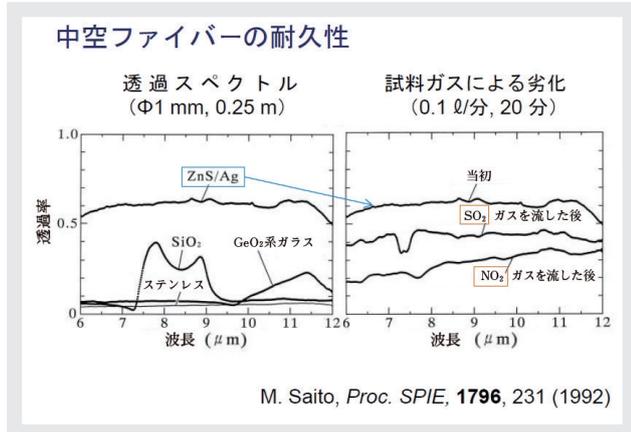


図9 中空ファイバーの耐久性

化学反応を利用した有害ガスの検知

単にキャピラリセルというだけでなく、機能性を持たせたものを紹介する(図10)。ガラス管の内面にAgを付け、基本的にはAgの表面で光を反射しているのでAgの導波管であるが、Agの表面に更に単分子膜を付けて反応性を持たせている。シックハウスの原因となるガスが単分子膜に吸着すると赤外線の吸収量に変化することを利用して測定する。

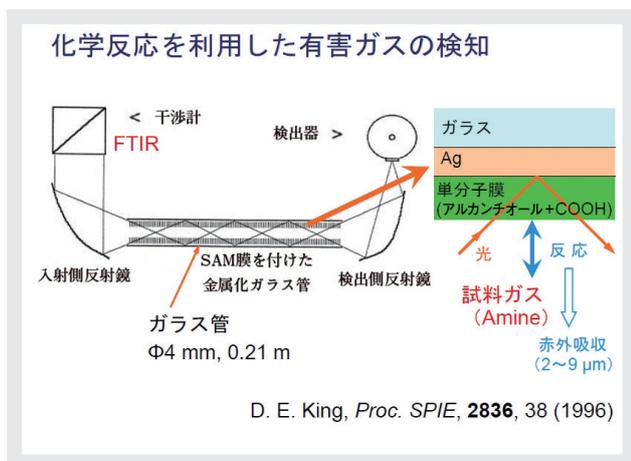


図10 化学反応を利用した有害ガスの検知

量子カスケード(QC)レーザや半導体レーザの利用

最近になって赤外線の光源の開発が進み、量子カスケード(QC)レーザや光通信に使われている1.5~1.6 μmの近赤外の半導体レーザと中空ファイバーを組み合わせたものが報告されている。近赤外は赤外と比べて吸収量が小さく長光路にならざるを得ないが、キャピラリセルといえども数mと長くなるとガスの置換に時間がかかるため、キャピラリセルにガスの流入口を複数個設けてガスの置換を早くするなどの工夫がなされている。

中空ファイバーを用いる時の注意

中空ファイバーを用いる時の注意点を図11にまとめる。普通の光ファイバーではないということを認識しておくことが重要で、屈折率が1以下になるから全反射だと言ったが、屈折率が1より小さくなる近傍には必ず吸収があるため、完全な全反射でなく吸収が伴う。そのため、入射角やコア径の影響が非常に大きい。入射角が大きくなると、p偏光の反射損失が増え、反射回数も増える。そのため、入射角が大きくなると2重に透過率を低下させる。径を細くしたり曲げると反射回数が増えるため、透過率が低下する。

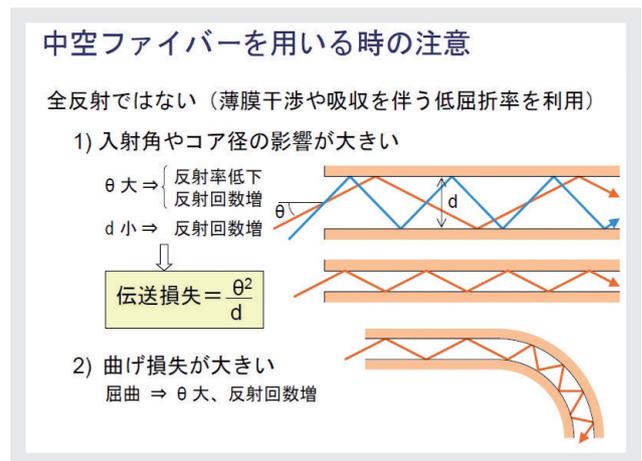


図11 中空ファイバーを用いる時の注意

高速スペクトル測定

現在、キャピラリフローセルの高速サンプリング性(通常の流量で1 ms以下)を生かす分光システムを開発している。赤外分光器の応答時間は遅く、単一波長の測定で

は問題ないが、スペクトル測定の場合には、キャピラリフローセルの高速性を生かさない。紫外、可視、近赤外の領域では、回折格子とCCDを組み合わせ、測定時間が1 ms程度のものが市販されている。ところが、通常のCCDはSiで作られているため波長1 μmが限界で、最近出てきたInGaAsのものでも2.5 μm以下であり、これより長い波長の赤外線領域は測れない。そこで、長波長の赤外線が測れるPtSiのCCDを使い、高速化にチャレンジしている。このCCDは1画面を測定するのに17 msかかるため、ガルバノミラーを使ってビームをスキャンし、17 msを256 chで割った時間(0.1 ms以下)で測定することを目指している。この実験中の画像を図12に示す。まだスキャン幅は狭いが、横方向がスペクトル情報で、上から下の縦方向が時間変化である。CO₂ガスを流して、中央の4.3 μm付近に吸収が現れている画像である。

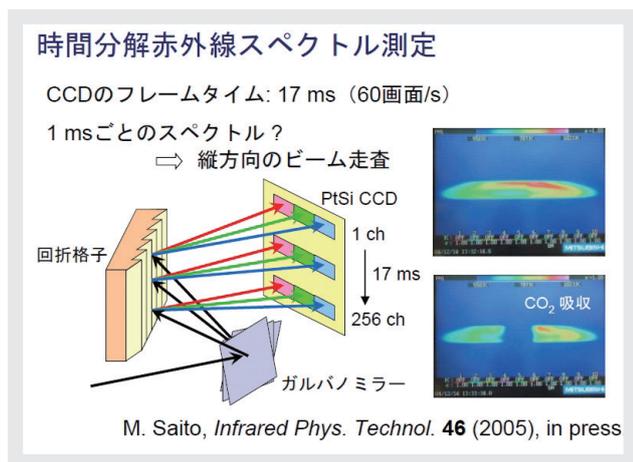


図12 時間分解赤外線スペクトル測定

フォトニック結晶(PC)ファイバー

光の波長より小さな微細構造を持つフォトニック結晶が最近脚光を浴びている。フォトニック結晶ファイバーは、ガラス管を束ねて線引きすることで作ることができ、図13に示すように、屈折率導波型とバンドギャップ型の2つのタイプがあり、いろいろな形のものが提案されている。屈折率導波型は、ガラス(コア部)の周りに作られた孔部の空気がクラッドとなって、全反射を生じさせる。0.37 dB/kmと通信用の光ファイバー(0.2 dB/km)に近い低損失のものもできている。バンドギャップ型は、中心の空気コアの中を光が通る。空気コアの周りが周期構造を持ち、干渉により反射率を向上させて光損失を防いで

いる。これらは、人工的にファイバー特性を変えることができるので、非常に注目されている。

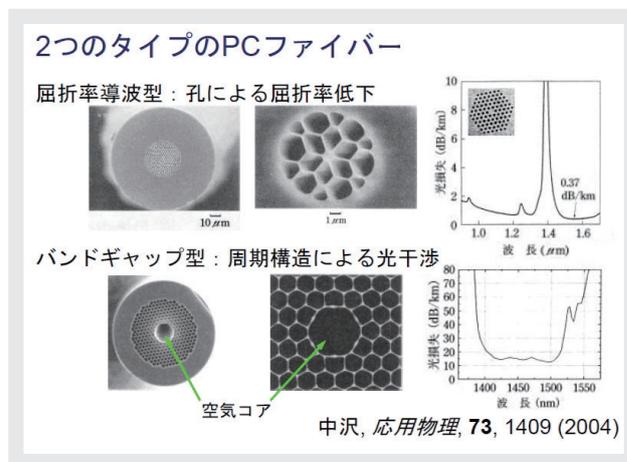


図13 2つのタイプのPCファイバー

代わりに

キャピラリフローセルは、サンプルを節約できて高速応答で高感度であり、液体計測やガス分析などに有効である。最後に紹介したフォトニック結晶ファイバーは、非常におもしろいものがこれから出てくる可能性があり、今後の課題として注目される。空気をコアとするもので赤外の領域でも通せるものが出てくる可能性がある。また、キャピラリフローセルを周辺機器と組み合わせることで、例えば、光源、フィルタ、センサの技術をうまく利用して組み合わせることによって、おもしろいことができると考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年6月9日)より抜粋>

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

MOCVDプロセスにおける in-situモニタリングの重要性 と今後の展望



舟窪 浩
Hiroshi Funakubo

東京工業大学大学院
理工学研究科
助教授
博士(工学)

高温超伝導物質、巨大磁気抵抗効果酸化物、強誘電体酸化物などの多成分酸化物薄膜では、更なる多成分化により優れた特性を持つ新物質の発見や改良への期待が高まっている。このデバイス作製では、特性を左右する組成再現性が重要であり、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長)法が注目されている。Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)薄膜を例に、このMOCVD法の薄膜作製における反応メカニズムや組成制御のような基礎原理の確認やMOCVD工業化プロセス上の最適化条件を抽出するために、フーリエ変換赤外分光 (FTIR)法が有効なツールであることを、実際の測定データをもとに解説する。更にFTIRをin-situモニタとして用いることにより、MOCVDプロセスのオンラインフィードバック制御機器として実装したプロセスを提案し、一部実験結果を報告する。最後に、今後の展望について言及する。

はじめに

高温超伝導物質 (Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Cu-O)、巨大磁気抵抗効果酸化物 (La-Ca-Mn-O)、強誘電体酸化物 (Pb-Zr-Ti-O, Sr-Bi-Ta-O) など多成分酸化物薄膜材料の開発が、最近急激にいろいろな分野で目立ってきている。多成分酸化物薄膜のデバイス作製法として、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属気相成長) プロセスは、高いステップカバレッジ、高析出速度、広範囲での組成均一性など、非常に優れた特徴を持っている。多成分酸化物薄膜デバイスの特性は組成に大きく依存し、組成の最適化と再現性の確保が重要である。これまではプロセス条件をトライ・アンド・エラーで求めることで達成されてきた。今後、全く新しい材料を開発するためには、元素数の増加は避けられず、同じ方法では膨大な時間と費用が必要となってしまう。図1にMOCVD法によるPZT¹の析出モデルを示すが、原料の供給速度と共に、基板上に到達するまでの気相反応と基板上的反応を把握することが重要で、これらを同時にin-situモニタしてフィードバックするシステムの開発が求められ

る。

本講演では、PZT薄膜を例にFTIRを使用したMOCVDプロセスにおけるin-situモニタリングの有効性を示すと共に今後の展望について述べる。

*1: チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr, Ti)O₃) 薄膜は、残留分極が大きく強誘電体メモリに、また優れた圧電特性からアクチュエータ等に应用されている。

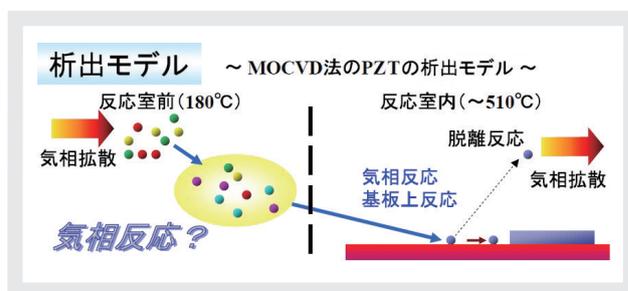


図1 析出モデル ~ MOCVD法によるPZTの析出モデル~

基礎的確認

実験装置は、**図2**のように反応室へのバイパスにFTIR分析計を設置した構成で、FTIR分析計は市販のFTIRにガスセルを付けただけのものである。

原料ガスの温度が180℃と高く、S/N比の高い分析データが得られるかとの疑問や、FTIR法での多成分分析の実績がない状況で、測定濃度が非常に低いこと、窓材の安定性など、いくつか未確定要素がある中で実験を実施した。実験条件を**表1**に示す。

表1 実験条件

使用原料	Pb(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂ , Zr(O·t-C ₄ H ₉) ₄ , Ti(O·i-C ₃ H ₇) ₄
FTIR測定条件	波数分解能 4 cm ⁻¹ TGS検出器 積算回数 100回
ガスセル条件	光路長 0.1 m 材質 SUS316
ガス化条件	バブリング法(昇華法)
測定気体分圧	Pb(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂ : 0.003-0.100 Torr
	Zr(O·t-C ₄ H ₉) ₄ : 0.002-0.056 Torr
	Ti(O·i-C ₃ H ₇) ₄ : 0.005-0.119 Torr
析出速度	2 nm/min → 60分間検出

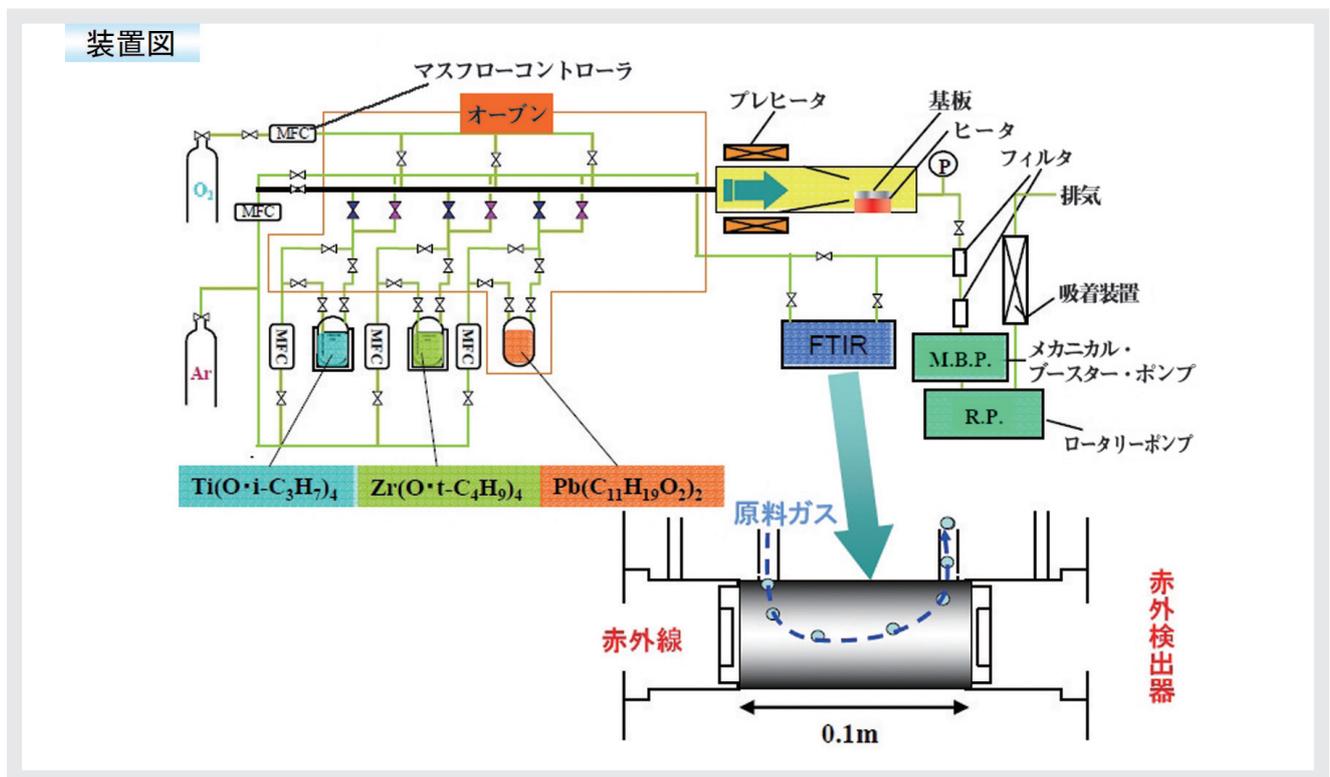


図2 実験装置模式図

FTIRの有効性の確認

スペクトルと直線性

図3に、本実験によって得られたPZTの各原料ガスの単体気相スペクトルと、矢印で示す波数における濃度と吸光度の直線関係を示す。Zr原料スペクトル中の矢印で示すピークはZrとOのボンドによるもので、膜を形成するガスにZrのガスが存在する証拠として画期的なものである。残念ながらPbとOでは観測できていないが、TiとOのボンドは同様に観測されている。

このように、FTIRをCVD装置に付けて測定が可能で、直線性もダイナミックレンジも取れることが確認できた。

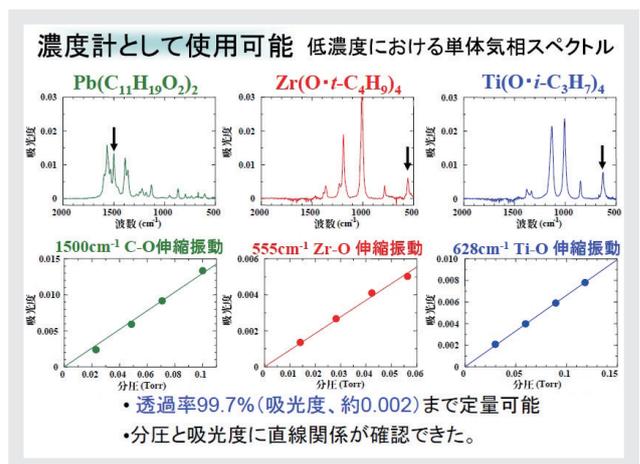


図3 低濃度における単体気相スペクトルと直線性

気相反応の確認

Zr(O·t-C₄H₉)₄とTi(O·i-C₃H₇)₄の混合スペクトル(図4)から、ZrとTiの各原料単体スペクトルの和と混合気体のスペクトルに相異のあることがわかる。この相異はガスの混合により気相反応が発生していることを示している。更に、ZrとTiの原料ガス供給速度比を変えて混合すると、Zr原料由来のピーク位置とTi原料由来のピーク位置が、系統的にきれいにシフトしていくデータが得られた(図5)。

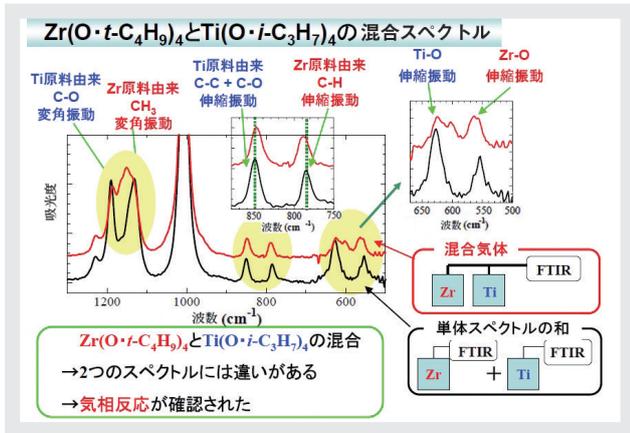
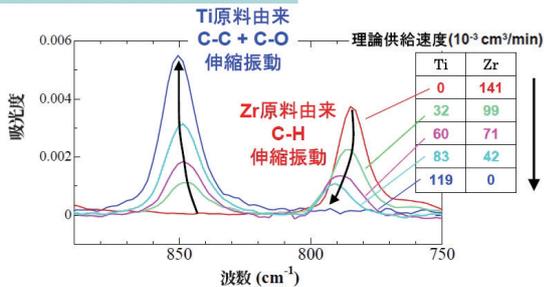


図4 Zr(O·t-C₄H₉)₄とTi(O·i-C₃H₇)₄の混合スペクトル

気相反応(Zr+Ti原料系)



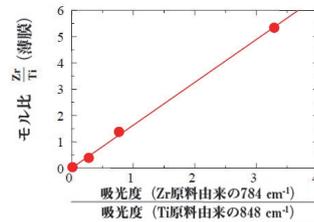
Zr原料供給速度減少 → Zr由来ピークは高波数側へ
Ti原料供給速度増加 → Ti由来ピークは低波数側から単体の位置へ

図5 気相反応(Zr+Ti原料系)

組成制御性

図5のZr原料由来のスペクトル強度とTi原料由来のスペクトル強度の比と、実際の薄膜の組成比との間には原点を通る直線性があることを確認できた(図6)。このことから、FTIRをin-situモニタに用いると、薄膜組成を制御できることがわかる。つまりFTIRのスペクトルを確認することで、捨てバッチなしに製膜できることになる。

組成制御性(Zr+Ti原料系)



吸光度比と組成比
→ 原点を通る直線関係がある

FTIRをin-situモニタに用いると、
→ 薄膜組成が制御できる
→ 組成再現性向上が期待できる

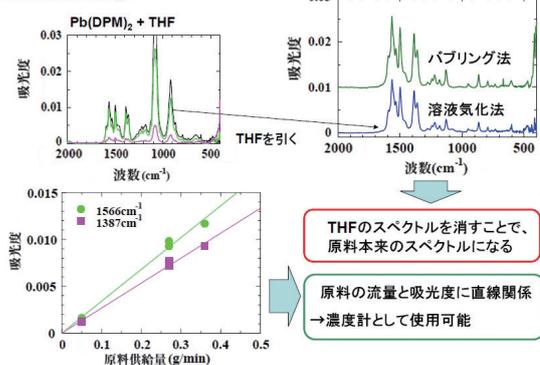
図6 組成制御性(Zr+Ti原料系)

FTIRの溶液気化法への適用

バブリング法などの従来の原料供給系は原料蒸気圧で制限を受けるため、大量生産を可能とするだけの供給量が作り出せない。そこで、溶媒に原料を溶解させて気化器に液送し、強制的に気化する溶液気化法が主流になっている。溶媒に原料を溶かす場合、原料は溶媒の1/1000程度の濃度であり、溶媒のスペクトルがバックグラウンドとなるため、分析の難易度が高くなる。

FTIRのスペクトルは安定で、図7に示すように、Pb原料のジピバロイルメタナト鉛(Pb(DPM)₂)と溶媒のテトラヒドロフラン(THF)の混合気化ガスのFTIRスペクトルから、THF単体のFTIRスペクトルを減算することで、原料本来のスペクトルが得られることを確認した。また、原料供給量と吸光度に直線関係があることも確認できた。更にZr,Ti,Pbの混合原料気体のスペクトルでも同様に、溶媒スペクトル成分を差し引いて各混合ガス濃度の検出が可能であった。

Pb(DPM)₂



THFのスペクトルを消すことで、原料本来のスペクトルになる
原料の流量と吸光度に直線関係
→ 濃度計として使用可能

図7 THF溶媒スペクトルの減算によるPb(DPM)₂スペクトルの算出

工業化プロセスへの応用 プロセス最適化への適用

気化器で気化する方法は、原料の熱変成や粒子の発生、また気化器内の残渣によるガス供給量のばらつきなど、気化ガス濃度の不安定要因を持っている。原料を安定した濃度で供給するためには、温度や流量の最適条件を求める必要があるが、どのようにして最適条件を求めるかが大問題となる。従来、1つの原料の最適化に1ヶ月はかかっていた。これを、FTIRを利用することで圧倒的に迅速化できることを示す。

気化器温度の最適化

気化器は、①原料の熱分解温度以下、②気化器内に残渣が生じる温度以上の、安定供給温度内で操作する必要がある。更に、③気化器出口ガス濃度を測定し、ガス濃度の安定性を確認することが重要である。これらをFTIRで測定することで、迅速に気化器温度の最適条件を求めることができる。

①原料の熱分解温度の確認

気化器の温度を変えて、気化ガスをFTIRで測定すると、 $Zr(O \cdot t-C_4H_9)_4$ では180℃以上で、原料成分スペクトルの吸光度が低下し、同時にイソブテンという分解物のスペクトルが観測される。同様に、 $Ti(O \cdot i-C_3H_7)_4$ では250℃を越える温度で、原料成分スペクトルの吸光度が低下し、同時にプロペンという分解物のスペクトルが観測される。

②原料の未気化温度の確認

$Pb(DPM)_2$ の吸光度は100℃付近から増加し、180℃付近から300℃付近までフラットとなる(図8)。このデータからは、気化器内温度の最適条件は、未気化物が生じない約200℃以上で、分解が始まる約300℃以下ということになる。この最適温度を確認するのに、1つの条件で3時間なり原料を気化した後に気化器を開けて残渣を全部測るといような従来の方法だと、1原料あたり数日かかることになる。原料は高価(リッター数十万円)で、確認のための費用と時間を考えると、FTIRの有効性がわかる。

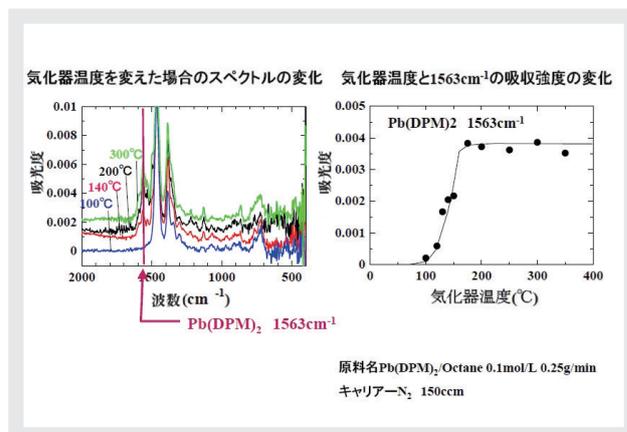


図8 気化器内未気化物の確認

③気化器出口ガス濃度の測定

原料供給量の安定化のためには、気化器出口でのガス濃度のモニタが最も重要である。図9は、FTIRで測定したPb原料ガス濃度の時間変動グラフであるが、250℃に比べ210℃で濃度むらが大い。この原因は、原料と溶媒の蒸気圧の差から、気化器のノズル先端で溶媒が先に飛んで原料が凝縮するために原料ガス濃度が下がり、その後凝縮された原料がノズルから気化して原料ガス濃度が上がると考えられる。前項で、 $Pb(DPM)_2$ の気化器内最適温度は200～300℃との結果であったが、これは時間的に安定した後の場合であり、250℃に設定することで最初から最適化できることが、FTIR分析によってわかった例である。

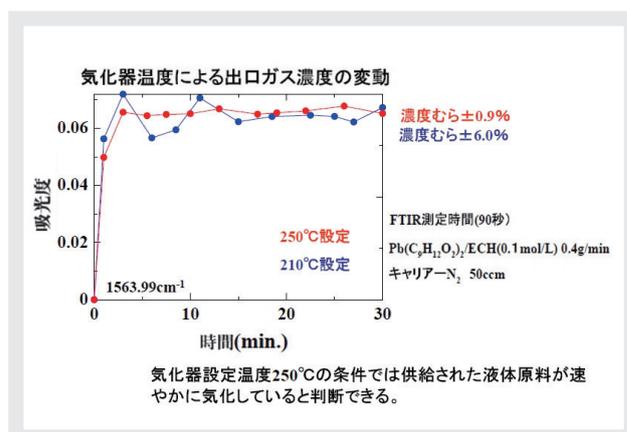


図9 気化器出口ガス濃度の変動

析出プロセスの最適化

原料供給速度と膜組成比及び基板析出速度との関係を、図10に示す。ZrとTiについては原料供給速度が一定にもかかわらず、Pb原料を供給していくと析出速度が減少し、更に組成比も変化している。これは、原料同士の気相反応により、基板表面のZrとTiの原料ガス濃度が変化して低くなっているためであることがFTIR測定で明らかとなった。

FTIRスペクトルから観測されるZrとTiの原料ガス濃度と実際の析出速度とは同じ傾向を示すため、反応室前のFTIRスペクトルを測定することによって、析出速度の見積もりが可能である。

一方Pbについては、Pb原料の供給速度増加に対してFTIRスペクトルから観測されるPb原料ガス濃度は比例的に増加し濃度変化しない領域はないことが確認できた。析出速度が変化しない領域のPbについては、基板上にPZTとPbOが析出するが、成膜温度が高いため、蒸気圧の高いPbOが選択的に再蒸発し、Pbを過剰に導入してもPZT単体膜を形成するプロセスウインドといわれる領域での析出である。これは気相反応ではなく、基板上の反応によるものと考えられる。

このように、PZTの組成制御のためにFTIRを用いて気相反応をモニタすることは非常に有効な手段であることがわかった。

フィードバック制御プロセス
実験システムの概要

PZTプロセスでのPZT混合ガスのスペクトル分析をFTIRで行い、その結果をオンラインでフィードバックして、原料の供給量を制御し所要の原料ガス濃度を得る実験を行った。FTIR分析計の混合ガスのスペクトルデータから各原料成分の濃度補正値を演算し、変換部を通して気化供給装置の液体マスフローコントローラのパルプを制御するもので、原理的に液体マスフローメータは不要となっている。例えば溶媒中の原料濃度が微妙にずれている場合が起こり得るが、管理不良として原料メカに返却するのではなく、プロセス側で対応可能にしようとするものである。

実験の結果、FTIRによるフィードバック調整により濃度変動を1~2%の範囲内に抑えることができ、FTIRを使わない場合との優位性を確認できた。重要な点は、PZTの各単体ガスではなく混合ガスをモニタしてフィードバックするので、FTIRが1台で済むことである。

この既存MOCVD装置を用いたフィードバック試験を通じて原料系フィードバック制御に関する一連の処理手順が確立でき、その手法に基づいた実験検証も良好な結果が得られた。

今後の課題は、FTIRの感度向上や更に別の手軽な検知手段(熱伝導セル等)にも対応したフィードバックシステムを構築することである。

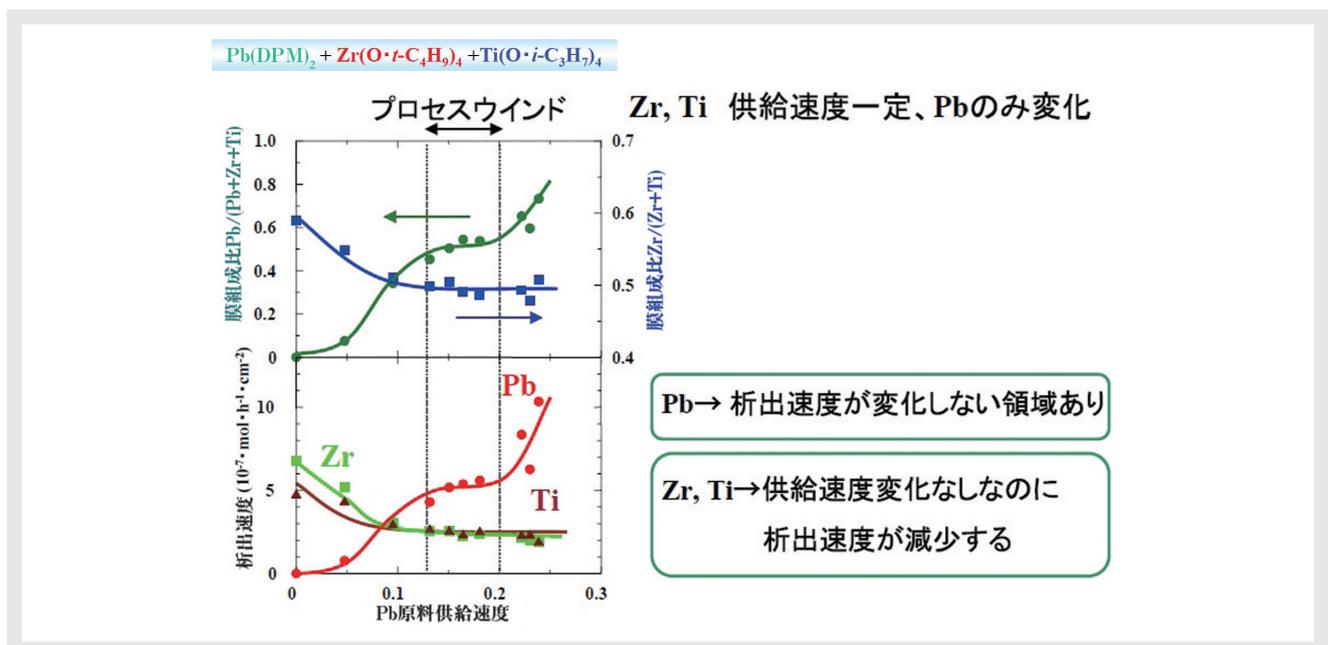


図10 原料供給速度と膜組成比及び基板析出速度

おわりに

FTIRをin-situモニタとして用いることにより、最適気化条件の設定や従来技術では難しいとされていた溶液原料の安定気化供給を実現してPZT薄膜作製のMOCVDプロセスのめどが立った。FTIRを使うと最適化が非常に速く、析出メカニズムの難しいCVDの反応解析にも威力を発揮し、開発レベルで非常に有効である。特に原料を変更した時の解析に役立つと考えられる。

今回はガス解析にFTIRを使って組成制御性が向上した装置を開発したが、1つ分析手段を入れるだけで、今までわからなかったことや、どうやってやるかについてのアイデアがなかったことに対してかなりの知見が得られた。膜のin-situ解析はもっと重要になるので、今後、更に多成分の製膜を行うためには、FTIR以外の分析計を含めたトータルなソリューションを持つ分析計メーカーと一緒に装置開発に携わっていくことが必要と考える。

謝辞

本稿は、平成13年度経済産業省地域コンソーシアム即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業の成果をまとめたものであり、共同研究していただいた方々に感謝いたします。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年6月16日)より抜粋>

Review 総説

赤外線ガス分析計の開発

石田 耕三

pH計測に続くHORIBA第2の柱として開発が進められた非分散赤外線吸収法(NDIR)の技術シーズは、現在のHORIBAを支える大樹に成長し、自動車計測、環境計測を始め、幅広い分野で応用されている。多くの変遷を経てきたNDIRの技術開発について、これまでの課題と解決手段、及びエポックを、自らの経験を交えて紹介する。

はじめに

HORIBAが創立して間もない1954(昭和29)年、堀場雅夫社長(当時、現最高顧問)は、工業用ガス分析計をpHメータに続く事業の柱にしたいと検討を始めた。ガス分析計の開発にあたり、ガスクロマトグラフ方式と非分散赤外線吸収法(NDIR)のどちらを採用するかについて、社内で激しい論議がなされたようである。当時ガスクロは、いろいろなガスをそれぞれ分離して測れるという点で注目されていたが、国内で重化学工業が盛んになると共に、化学プラントのプロセス制御用に、リアルタイムで測定できる分析計のニーズが増えてきた。それに応える可能性のあったのがNDIRであった。

“NDIRは純粹に物理現象だけに基づいており、ガスクロに比べ非常にクリアな計測原理だ”と考えた堀場雅夫社長は、NDIRを次の事業の柱として育てていくことを決断した。最近でこそ、コンピュータの高度化と相まって、FTIRや質量分析法(MS)など多成分を同時にリアルタイムで測る方法も実現されたが、その時代にNDIRを選択したのは慧眼だったと感服している。

GA-1形と呼ばれた赤外線ガス分析計1号機は、大阪大学から受注したアセチレン中の青酸ガス分析計で、非常に大きく重たいものだったようである(図1)。ステンレス製の検出器にガラスコックが付いており、ここからガスを詰める方式であった。お客様の所へ持って行った頃にはガスが抜けてしまっており、現場でもう一度詰め直すというような大変な物だったらしい。この装置は光学的零位法を採用しており、クームと呼ばれる遮光板を調整して、サンプルセルとリファレンスセルとの光量バランスをとり、クームの変位から濃度を求める。出力が直線性を示すように、クームの形状は分析計ごとの特性に合わせて非線形に手加工され、今見てもまさに芸術品だと感心する。その後、クームによる零位制御法では、計測応答速度が不十分であり、かつ装置が複雑であることによるデメリットが大きいとの判断があり、現在の直流型偏位法NDIRが開発された。

こうしてスタートしたHORIBAのNDIRであるが、今日の隆盛に至るまでには、幾多の先人たちの創意と工夫の積み上げがあった。これか



図1 初期の赤外線ガス分析計 GA-2A (国産初の赤外線ガス分析装置GA-1(1957年)のモデルチェンジ機)

ら、NDIRガス分析計高度化の歴史を、私が一若手技術者として直接関わってきた頃を中心に紹介する。

まずはガス抜け対策から

NDIRは、しばらくは重化学工業分野、特に爆発性ガスが存在する環境下で使われる工業用ガス分析装置をターゲットとして開発・販売されていた。やがて高速応答性を活かした呼気分析計の開発を経て、更には自動車排ガス分析計“MEXAシリーズ”へと発展していった。

日本における自動車排ガス規制値の流れをみると、COガスの場合、当初は26 g/km程度であったが、現在では0.84 g/km以下のレベルにまで低下している。つまり分析計の感度に換算すると、30倍以上高いものにしなければならないことを意味する。

しかし高感度化の前にまず問題となったのが、検出器からのガス抜けであった。これはNDIRの開発当初からずっと悩まされ続けた難問で、多くの先輩たちが“やれOリングだ、いや鉛パッキンだ、アラルライト接着だ”などと、さまざまな試行錯誤を繰り返した。私が入社した当時、本当によくガス漏れを起こしていた。セル窓や検出器など接合部のほとんどに接着剤を使っており、ここからのリークが原因の大半であった。当時の堀場雅夫社長から、「アホの一つ覚えみたいに接着剤ばかり使って、どないなってんねん！」と雷を落とされたことも1回や2回ではない。当時、アメリカに輸出した小型MEXAの真鍮製の検出器がガス抜けを起こすという大トラブルが発生した。ちょうど米国法人ホリバ・インスツルメンツ社(HII)に在籍していた堀場厚現社長を、トラブル対策のために走り回らせたという苦い思い出がある。

このトラブルを機に悲願だった検出器の改良・改善に集中することになった。コンフラットフランジやハーメティックシールを採用したり、 CaF_2 の窓を直接接着するなど構造を変えることにより、単純なガス抜けはほとんど解消した。また、コンデンサを形成するチタン膜を熱膨張係数の差を利用した圧入タイプにしたり、固定極をセラミックに変えたりするなど、検出器の構造や材料を徹底的に見直した。図2に改良した検出器内部構造(簡略図)を示す。更には、超音波洗浄装置、 10^7 Torrのガス詰め装置、クリーンルームなど生産設備も一新した。これら一連の開発・改良を積み上げたおかげで、1970年代の半ばになってやっとニューマティック検出器^{*1}の基盤技術が確立したと思う。

*1：ガス封入式の赤外線検出器は、封入ガスの圧力変化を利用することからニューマティック(pneumatic)検出器と呼ばれる。

キーコンポーネントは内作で

検出器自体の特性向上を図る一方で、周辺技術の開発も平行して行っていた。その一つが、多層膜赤外線干渉フィルタの開発である。1960年代後半になるとNDIRが自動車排ガス測定分野で認知されるようにな

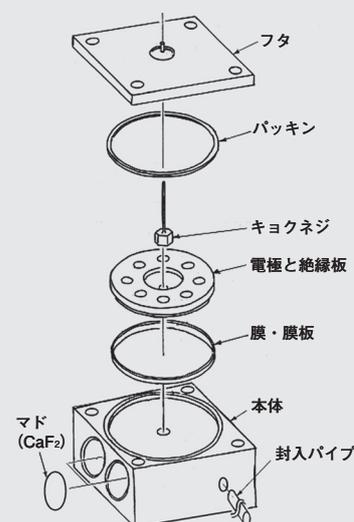


図2 検出器内部構造(簡略図)

り、より高精度な分析計への要求が高くなった。特に自動車排ガスの場合には、非常に多量の妨害成分の中で微量の特定ガスだけを選択的に測る必要がある。例えば、パーセントオーダのCO₂の中からppmオーダのCOをNDIRで測ろうとする場合には、両者の吸収スペクトルの重なり合いによるCO₂干渉が問題になる。

測定に使う波長領域を絞ってやることにより干渉影響を減らすことができるが、これには多層膜干渉フィルタが必要になる。HORIBAでは、NDIRの開発に着手して間もない1962(昭和37)年から、通産省の補助を受けて“高性能赤外フィルタの研究”をスタートさせていたが、なかなかよいものができなかった。1970年頃になってやっと実機に取り付けてみたのであるが、“吹けば飛ぶような干渉膜”で、フツとやると、パラパラッという具合で、膜の向こうが透けて見えたこともある。おかげで、随分お客様の所を走り回るようになった。余談であるが、このように弱いフィルタなのに、当時、社内ではなぜか“ソリッドフィルタ”と呼ばれていた。

その頃、既に優秀なアメリカ製のフィルタが市販されていたが、非常に高価で、さりとて同じようなものを作るには高額な設備を導入しなければならない。随分悩みに悩み抜いた末に、国の補助金も活用してGeやSiO₂を飛ばせる真空蒸着装置と多層膜設計用のミニコンなどをそろえた。

このように、1970年代は検出器やフィルタなどキーコンポーネントの社内生産体制を整えた時期でもあった。これだけの投資ができたのは、1974(昭和49)年の中古車排ガス規制に伴う小型MEXAの大ヒットという追い風もあったが、それ以上に、このような千載一遇のチャンスを積極的に捉え、時には自ら演出してでも自分たちの夢を実現したいという、HORIBAならではのチャレンジ精神があったからである。この前向きな企業風土は、ぜひ今後の世代にも伝えて、発展させていきたいものである。

AS検出器とセクタモータを生んだ柔らかい頭

生産体制強化のおかげで、水に浸けたりダイヤモンドカッターで切断しても剥がれないような強い膜は実現できたが、分析計の方は干渉フィルタだけでは分離しきれない領域にまで濃度範囲が下がっていった。1975(昭和50)年前後のターゲットは、フルスケール濃度100ppmのCO計で濃度5%のCO₂の干渉がフルスケールの2%以内、つまり1:25,000以上の分別比を達成することであった。

当初は、検出器の封入ガスの精製やフィルタの半値幅を狭くするなど、正攻法で取り組んだが、なかなかクリアできず、いろいろと知恵を絞った。最終的には、アメリカで考案された技術がヒントとなって、2個の検出器を直列に並べて使うことによって干渉影響をなくすことを思い付いた。原理の詳細は省くが、要は2個の検出器の信号を引き算して、CO₂

の干渉成分を選択的に取り除いてやろうという手法で、AS検出器と呼ばれて現在も有効に使われている技術である。AS検出器を組み込んだNDIRベンチを図3に示す。

それから、光を一定周期で断続するための回転セクタも泣かされたコンポーネントの一つであった。安定で扱いやすい回転セクタの実現はNDIR開発当初から大きな課題の一つで、蓄音機のターンテーブルの流用などさまざまな方式のセクタが試行錯誤されてきたが、なかなか満足できるものができなかった。

1969(昭和44)年にセクタモータ(図4)が開発され、NDIRのベンチが飛躍的に進歩した。セクタモータは、“シンクロナスモータのロータ(回転子)自体が遮光板になれば、回転ムラも少なく寿命も長くなるはずだ”という発想から生まれた。

先程のAS検出器は、元々はコンデンサマイクロホン検出器の振動に弱い欠点をカバーするために考案された基本原理を、干渉影響の除去のために発展的に応用したものである。セクタモータの着想と言い、頭の柔らかさこそが、HORIBAをNDIRで世界のトップに立たせた原動力だと思っている。

クロスフローで本質的なドリフトフリーを実現

自動車排ガス用のCO計、HC計が一巡した1978(昭和53)年頃からは、煙道中のSO₂計やNO_x計など新たな市場が開けてきた。この市場は、感度や干渉影響もさることながら、特に長期安定性が重要で、NDIRのドリフトが大きくクローズアップされた。

現在のNDIRは直流型偏位法で、光学的にある程度の偏りを持たせているため、どうしても指示値のドリフトが避けられない。当時は、ドリフトのために出荷ができないとか、お客様の所へ納入したとたんにドリフトしてしまい突き返されたといったクレームに泣かされた。

何とかこれを克服できないかということで発案したのがクロスフロー²の技術である。クロスフローは、従来のNDIRのように光を変調するのではなく、ガスそのものを変調させる方式である。つまり、ゼロガスとサンプルガスを2本のセルに交互に入れ、オプティカルなオフセットを完全に取り除くことによって、ドリフトフリーな光学系を実現した。

この手法は、言わば“コロンプスの卵”的発想であるが、非常に優れた技術としてアメリカを含め世界中で高く評価された。現在も煙道排ガス分析計が高いシェアを維持できているのも、この技術が背景にあるためと思う。

クロスフローの技術は、その後も発展を遂げ、デュアル・クロスフローもその一つである。クロスフローの特長を更に発展させたいと、AP(大気汚染分析装置)を担当した後輩たちが考え付いた。2系統のガスを異なる周期で切り換えて1台の分析計に流し、得られる複合信号を周波数分離して異なる成分それぞれの濃度を求める。これも非常に優れた技術で、HORIBAのNDIRの歴史において、クロスフローと合わせてエポックとなる技術の一つではないかと思う。

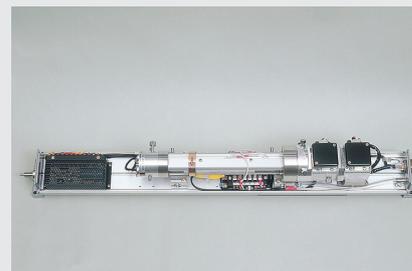


図3 AS検出器を組み込んだNDIRベンチ
AIA-23<AS>



図4 セクタモータ

*2: 当初、ロータリーバルブでガスを切り替えたことからクロスフローと呼ばれた。現在では流体変調方式という用語が一般的となっている。

トラブルが、技術と人を育てる

このように話すとNDIRは順調に発展してきたように思われるかも知れないが、実際は苦い失敗や泥臭い経験の積み重ねがあったからこそ、今日の“誰が何と言っても、赤外はHORIBAだ!”という、うれしい評価につながったのだと思う。

大失敗として忘れられないのは、小型MEXA用のダイキャスト製の検出器である。1968(昭和43)年にアメリカでマスキー法規制が始まり、これを追隨する形で日本国内でも自動車排ガス規制が順次強化された。HORIBAは整備工場向けの小型COガス分析計MEXA-200(図5)を1969(昭和44)年に開発したが、数10万台とも見込まれる巨大市場を目の前にして、検出器を従来のアルミ鍛造材の加工から、量産が容易でコストも安いアルミダイキャスト製に変更した。ところが出荷してしばらくすると、感度がなくなってしまうという大トラブルが発生した。もちろん、ダイキャストを導入するにあたり封入したガスが漏れないかどうかは事前に十分検討していた。必死になって調べたが、結局、感度低下は封入したCOガスの検出器隔壁(ダイキャスト材)からのスロリーークが原因であった。この苦い経験から、鍛造材へ逆戻りして現状に至っている。これは材料の選定は慎重の上にも慎重に、という教訓を残した好例である。

それから“ヒゲ・トラブル”も忘れられない。1969年に“硫黄酸化物(SO₂)の環境基準”が閣議決定され、HORIBAでは急遽煙道排ガス分析計ESDA-200(図6)を製品化した。この分析計は郵便ポスト形のしゃれたデザインであったが、これもまた大問題に見舞われ、“指示にヒゲが出る”というクレームが次々と入ってきた。サービスマンが検出器を何度取り替えてもヒゲが出るので、お客様から「ヒゲそって出直してこい!」と怒られ、しばらく出入り禁止になってしまったという逸話も残っている。

結局、トラブルは電極表面に残った不純物質が原因で、電極の精密研磨や洗浄を徹底して切り抜けた。当時は、“自分のミスは自分で拭え”というのがHORIBAの教育方針で、開発担当者は、たとえ新人であろうと、3、4日徹夜してでもサービスに交換部品を供給するのが当たり前の時代であった。HORIBAが現在あるのは、こういった先輩たちの積み重ねがあったおかげだということは、若い社員諸君にも肝に銘じておいてもらいたいと思う。

分析計も熟成が必要

“COが消える?”もまたおもしろい話である。CO検出器の感度が出た



図5 整備工場向け小型COガス分析計 MEXA-200



図6 実装試験中のESDA-200

り出なくなったりする現象のことである。私としては、これは高真空中で脱ガスした後、検出器内に詰めたCOが内部壁面やセラミック電極などに選択的に吸着したために感度が下がり、加熱するとガスが出てきて感度が回復するのではないかと推察している。しかし本当のところは、未だによくわかっていない。

これを抑えるには、非常に非論理的であるがエージングという処理が最も有効である。検出器や光源を加熱した状態で数ヶ月保存する方法で、他のセンサや電子デバイスなどでも微妙な部品は同じような処理が施されている。どうもウイスキーと一緒に、しばらく寝かせ熟成させるといい味が出てくる。NDIRはそういう領域の技術のようである。

とは言え、エージングすることは在庫を多く抱えることになり、費用もかかる。これからの若手技術者にこんな真似をせよとは言わない。諸君の柔らかい頭脳は、必ずやエージングレス・デバイスを実現してくれるものと期待している。

おわりに

HORIBAの創立以来、堀場最高顧問を始めとする何百人もの人が育んできたNDIRの開発を、限られた字数で説明することは本当に難しい。まさに、地球46億年の歴史を30分間のノンフィクションドラマにまとめるTVディレクターの心境である。そんな思いを感じながら、私が最近強く感じていることを、最後に紹介したいと思う。

それは“継続は力なり”ということである。

優れた技術は、必ず市場に受け入れられ、そして永遠に進化する。ニーズにマッチした技術は新たなニーズを呼び起こし、それがまた技術の進歩を促す。また個々の技術はそれぞれ単独に存在するのではなく、周りの技術、時代の変化と共に進化するものである。大事なことは、基本となる技術は根気よく大事に育てていけば、一つの事業として未来永劫に人の役に立つものとして残っていくのではないかと改めて感じている。



石田 耕三

Kozo Ishida

代表取締役副社長
工学博士

Report

特集報告

第2回堀場雅夫賞についてのご報告

はじめに

堀場製作所は創立50周年を期に創業者の名前を冠した“堀場雅夫賞”を創設した。第2回となる2005年の堀場雅夫賞は、“赤外線計測”をテーマとして賞の応募者を募集し、3名の優秀な受賞者を決定した。第2回堀場雅夫賞の趣旨及び募集から審査の経緯並びに授賞式概要について報告する。

賞の趣旨及び募集対象者・募集分野

堀場製作所が創立50周年を迎えた2003年に、HORIBAグループは計測・分析技術の研究に従事する社外若手研究者を対象とした賞を創設した。本賞は、“画期的な分析・計測技術の創生が期待される研究開発に従事する国内外の研究者・技術者を支援し、科学技術における分析技術の価値をより一層高める”ことを趣旨としている。

創業者の堀場雅夫が学生ベンチャーの草分けとして興したHORIBAの歴史は、国産初のガラス電極式pHメータの開発から今日の総合分析機器メーカーとしてグローバルな事業展開に至るまで、大学・研究機関との連携があり、それが今日のHORIBAを支えている。

堀場雅夫は賞の創設にあたって、「内容、性質、挙動が不明の物質を解明することは、科学者や技術者にとって大変必要なことであります。問題を解くには高度の科学、技術を駆使した分析機器が必要となります。ただ、その重要性と高度の技術を必要とする割には一般社会はもちろんのこと、学界においてもその存在は大きなものではありませんでした。地味ではあるが、分析の基本をより確立する学究の徒に少しでも勇気を与えてくれることを願って創設した次第です。」と述べ、分析計測技術の重要性をアピールし、地道に基礎的な研究に打ち込む研究者・技術者にエールを送っている。

賞の対象分野は、堀場雅夫が自ら取り組んだ“pH計測”を第1回として、今回の第2回ではHORIBA発展の牽引力ともなったガス分析の基盤技術である“赤外線計測”関連分野とした。“赤外線計測”は物質と光の相互作用が振動・エネルギーといった物質内部の分子の振る舞いと深くかかわった研究分野で、今日の先端研究においても応用分野においてもその重要性は高い。これらの観点から、“赤外線計測”を第2回目の賞の応募分野にふさわしいものと考え、賞応募の趣意書に次の通り記載した。

赤外線吸収計測は、弊社のガス計測における主幹技術であり、これまでに弊社より出荷した赤外線ガス分析計の総数は28万台に及びます。物理的には、赤外線光学は分子振動・熱エネルギー領域の議論を基礎に、電磁波及び量子論的な議論の総合であり、物質の性質や構造を解析するための重要な情報源となります。また、科学的なアプリケーションもさることながら工業的な応用範囲も広く、赤外線の可能性は現在も拡大の一途をたどっています。(中略) このように、学術的・工業的に存在価値の高い本テーマについて、基礎から応用までユニークな研究開発に従事され、分析・計測技術発展の将来の担い手となられる方の積極的な応募を期待しています。

応募要綱における具体的な対象技術分野の表記は、1.赤外線計測関連技術シーズに関する科学技術(原理・装置開発等)、2.赤外線計測関連技術の応用に関する科学技術とし、“特定のアプリケーションに密接したスペクトロスコープやケモメトリクス(計量化学)分野までの広い関連分野”、“先端材料・環境・エネルギー・ナノテク・バイオ・ライフサイエンス分野等で必要とされ、かつ、これらの分野の発展に寄与し得る赤外線計測に関する科学技術”を含むとした。赤外線が電磁波であることから、“赤外線計測”研究の対象となる波長範囲を近赤外から遠赤外までとした。

褒賞内容

褒賞については、受賞者の研究活動を支援することに重点を置き、本賞の賞状の他に、副賞として受賞時に副賞50万円を、受賞翌年、翌々年にそれぞれ研究助成金として50万円ずつ贈ることとし、用途を制限せずに継続的な支援により研究成果を世に広めることなどに活用いただけることを期待した。

審査委員会

審査委員会は、審査委員長に堀場厚(現会長兼社長)、そして赤外線計測の基礎及び応用について造詣深い社外研究者4名、及びHORIBA社内学位保有者2名、更に特別審査委員3名からなる10名で構成した。

応募及び審査

賞の応募は4月上旬から2ヶ月間行い、国内から25件、海外から7件の応募があった。応募研究は、近赤外から遠赤外までの広い波長範囲にわたる基礎研究から応用研究で、分光計測装置の開発研究分野、赤外分光法や振動分光法を利用した素材、化学、生体物質の研究、医療あるいは天体の研究、更には分光手法、解析手法や反応性研究まで多岐にわたるものであった。

審査は応募者の研究業績の中身に加えて、優秀な若手研究者の研究を

Report 特集報告 第2回堀場雅夫賞についてのご報告

支援し、今後の発展の可能性を期待するという賞の趣旨を念頭に、審査委員による応募書類の査読に基づく1次選考結果をもとに審査委員会における協議によって行った。32名という多数の応募者の中から独創性に優れ、かつ将来性にあふれた応募に対して3名の受賞候補者が絞られ、堀場製作所取締役会にて3名の授賞が決定した。更に、3名の受賞者に次いで高い評価を得た海外の応募者1名に特別賞の授与と授賞式への招待を決定した。

受賞記念セミナー並びに授賞式

受賞記念セミナー並びに授賞式は、堀場雅夫が堀場無線研究所を創業した記念日の10月17日に開催された。当日のイベントは堀場製作所内での社員向け記念式典に引き続き、午後から京都大学芝蘭会館において社外研究者を招待しての受賞記念セミナー及びポスターセッションの後、行政関係者などを招いての授賞式並びに受賞記念パーティーを開催した。京都大学芝蘭会館における受賞記念セミナーは、受賞者にその研究内容を披露いただく場として、特に赤外線計測及びその関連研究について造詣の深い研究者多数をお招きして、受賞者からの受賞研究講演、並びにポスターセッションを行った。また、前年通り講演とポスターセッションの2本立てにより受賞者がその研究内容についてより

【赤外線計測技術と応用製品の歴史】

- 赤外線センサ
- ガス分析
- 固体分析
- 液体分析

1950s

- ガス分析計 第1号機 GA-1 (1957年)



1960s

- 大気汚染監視用CO分析装置 APPA-1 (1963年)
- 排ガス測定装置 MEXA-1 (1964年)
- 防爆型ガス分析計偏位法NDIR EIA-1A (1965年)
- 煙道排ガス中SO₂計 ESDA-1 (1965年)
- 自動車排ガス専用ベンチ AIA-2 (1966年)
- 車検場向け簡易CO分析計 MEXA-110 (1967年)
- 油分濃度測定装置 OCMA-11 (1968年)



● 赤外線計測技術

- ・アルカリハライド単結晶生産技術 (1953年)
- ・結晶研磨技術 (1956年)
- ・光学的零位法NDIR設計技術 (1956年)

- ・高速応答NDIR技術 (1963年)
- ・NDIR自動車排ガス測定専用装置化技術 (1963年)
- ・NDIR大気汚染専用装置化技術 (1963年)
- ・赤外線分析計応用技術 (1966年)

図1 赤外線計測技術と応用製品の歴史

多くの聴講者と言葉を交わし、より深く掘り下げてディスカッションできるように配慮した。併せて、今日までの赤外線計測技術と応用製品の歴史を語る資料を当日の配布パンフレットとパネルで紹介した(図1)。

1970s

- 油分濃度測定装置 OCMA-100 (1971年)
- 植物同化作用測定用装置 ASSA-1 (1974年)
- 排ガス測定装置 MEXA-8000 (1975年)
- 車検場向けCO/HC分析計 MEXA-321 (1977年)
- 汎用ガス分析計 VIA-300 (1977年)
- ビル内CO₂濃度管理 APBA-200 (1977年)
- 大気汚染監視用測定装置 AP-3000 (1978年)
- 酸素/水素/窒素分析装置 EMGA-1100 (1978年)
- 炭素/硫黄分析装置 EMIA-1100 (1978年)

1980s

- 鋼中炭素/硫黄分析装置 EMIA-3200 (1980年)
- クロスフロー式NDIR分析計 CFA-21 (1980年)
- 煙道排ガス分析装置 ENDA-900 (1982年)
- センサーボード SB-320, センサーフラワー (1983年)
- 大気汚染監視用測定装置 AP-300 ドライ化 (1984年)
- 油分濃度計 OCMA-220 (1984年)
- ファイバ式放射温度計 TGA-240 (1985年)
- セラミックス中 酸素/窒素分析装置 EMGA-2800 (1985年)
- 車検場向けCO/HC分析計 MEXA-324G (1986年)
- ハンディタイプ放射温度計 IT-330 (1987年)
- 排ガス測定装置 MEXA-9000 (1988年)
- 赤外分光光度計 第1号機 FT-300 (1988年)

1990s

- 自動鋼中 炭素/硫黄分析装置 EMIA-720 (1990年)
- 油分濃度測計 OCMA-300 (1992年)
- 設置型 小型放射温度計 IT-230 (1993年)
- FT-IR法排ガス分析計 MEXA-2000FT (1993年)
- セラミックス中 酸素/窒素分析装置 EMGA-550 (1993年)
- エンジン排ガス測定装置 MEXA-7000 (1994年)
- ポータブル汎用ガス分析計 PG-200 (1995年)
- 赤外分光光度計 FT-700 (1995年)
- 薬液濃度モニタ CS-200 (1995年)
- 炭素/硫黄分析装置 EMIA-820 (1996年)
- ハンディタイプ放射温度計 IT-550 (1999年)

2000s

- 人体検知センサ付きリモコン [ついちゃうもん] (2000年)
- 炭素/硫黄分析装置 EMIA-Vシリーズ (2000年)
- MOCVDインラインガスモニタ IR-150 (2000年)
- 自動車排ガス測定器 MEXA-324L (2001年)
- FT-IRガス分析計 FG-100 (2002年)
- 排ガス中 極微量PM分析装置 MEXA-1370PM (2002年)
- 薬液濃度モニタ CS-100 (2002年)
- 非接触2次元放射温度計 [アイスエア] (2003年)
- マルチガス分析計 VA-3000 (2003年)
- 大気汚染監視用測定装置 AP-370 (2004年)
- 煙道排ガス測定装置 ENDA-5000 (2004年)

- ・NDIR煙道排ガス専用装置化技術 (1970年)
- ・多層膜蒸着技術 多層膜干渉フィルタ NO計用 (1970年)
- ・NDIR同化作用測定用装置化技術 (1972年)
- ・ハードコート多層膜干渉フィルタ(1972年)
- ・HORIBAガス分析技術と 国際電子燃焼技術の融合 (1977年)
- ・NDIRセンサ化技術 (1977年)
- ・パイロセンサ圧電材料 ハックケーシング技術 (1978年)
- ・パイロエレクトリック検出器 P2LS-F (1980年)
- ・高純度化・ケーブル化技術 赤外線ファイバ [クリステン] (1980年)
- ・CO₂レーザ結晶 (1982年)
- ・CO₂レーザ用高耐久反射防止膜 (1982年)
- ・薄膜加工技術 サーモパイル検出器 TP-101 (1983年)
- ・NDIRデュアルツイン型 GP-401 (1991年)
- ・NDIR油分抽出機構小型化技術 (1992年)
- ・赤外スペクトル多成分解析技術 (1993年)
- ・薄膜パイロセンサ GP-21xTR (1998年)
- ・64素子アレイ型サーモパイル TP-64 (2001年)
- ・薄膜フローセンサ FS-100PT (2003年)
- ・4素子パイロセンサ GP-800R (2004年)

Report 特集報告 第2回堀場雅夫賞についてのご報告

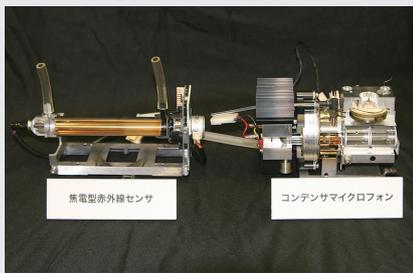


図2 非分散赤外線ガス分析計 (NDIR) のガスセル, 検出器構造のカットモデル

また, HORIBAの赤外線計測の将来を担う社内の若手技術者をメンバーとして結成した堀場雅夫賞赤外若手ワーキンググループにより, 受賞者の研究内容を平易にアレンジしたダイジェスト版プレゼンテーションを作成した。更に, 授賞式当日に赤外線ガス分析計の計測原理を平易に解説するアニメーション及び非分散赤外線ガス分析計 (NDIR) のガスセル, 検出器構造のカットモデル (図2) を製作して授賞式来場者に披露した。

図3は, 受賞者を囲んでの記念写真である。



図3 受賞者を囲む記念写真

おわりに

第2回堀場雅夫賞の趣旨と具体的な運営について述べた。応募研究の内容, 審査経緯等, 当初設定した賞の趣旨を充分反映した運営, 結果を得ることができたと考えられる。この経験を引き継いで, 次回の堀場雅夫賞は, HORIBAのコア技術となる計測原理の一つ, “X線分析” を対象分野に設定し, 応募を開始した。

今回の募集分野“赤外線計測関連”では, 赤外線計測が物質の基礎研究に依然としてなくてはならない技術分野であることを再確認できた。また本計測は, 応用分野のみならず, 開拓研究から新たな計測法への展開にまで広く裾野が広がっており, 先端の科学技術を支えていることも認識できた。今後HORIBAグループが, “赤外線計測” をコア技術の一つとして重視しつつ, 計測アプリケーションをニーズに結び付けていく上で, 今回の賞実施の成果が大きな力になると確信することができた。

＜応募要綱＞

- 【募集対象】 大学または公的な試験研究機関に所属する研究者・技術者
- 【募集分野】 赤外線計測関連技術に関する科学技術
- 【審査方法】 審査委員会が応募書類に基づき、実績と将来性を審議し、決定。
毎年、8月に5名以内の受賞者を発表
- 【賞の内容】 受賞者には、賞状及び副賞として助成金を支給
(副賞は、受賞時に1件当たり50万円、翌年と翌々年にそれぞれ同額の助成金を支給)
- 【表彰式】 2005年10月17日(月) 京都大学芝欄会館
受賞者による講演、ポスターセッションを通じて研究内容を広く社会にアピールする予定
- 【応募期間】 2005年5月31日事務局必着
- 【応募方法】 所定の応募用紙・推薦書、当該研究開発に関連する論文、技術資料を添えて応募
応募書類など詳細は本賞ホームページに掲載：<http://www.hm-award.org/>

【応募・問い合わせ先】

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内 堀場雅夫賞 事務局
TEL：075-313-8121(代)
E-mail：info@mh-award.org

【審査委員会】(敬称略, 順不同)

名誉審査委員長：堀場 雅夫(堀場製作所 取締役会長)
審査委員長：堀場 厚(堀場製作所 代表取締役社長)
副審査委員長：川崎 昌博(京都大学地球環境学堂 工学研究科分子工学専攻 教授)
審査員：尾崎 幸洋(関西学院大学 理工学部化学科 教授)
：斉藤 光徳(龍谷大学 理工学部電子情報学科 教授)
：舟窪 浩(東京工業大学大学院総合理工学研究科 物質化学創造専攻 助教授)
：足立 正之(堀場製作所 自動車計測システム統括部 統括部長)
：内原 博(堀場製作所 分析センター センター長)
特別審査員：南 茂夫(大阪大学 名誉教授)
：Prof. Ronald. K. Hanson(Stanford University, Department of Mechanical Engineering)
：Prof. Giuseppe Zerbi (Department of Industrial Chemistry and Chemical Engineering)

＜受賞者と受賞研究内容＞

- 関西学院大学 理工学部 博士研究員 佐藤 春実氏
受賞テーマ：赤外分光法とX線回折法による生分解性高分子のC-H・・O水素結合の研究
- 日本大学 生産工学部・応用分子化学科 助教授 長谷川 健氏
受賞テーマ：多角入射分解分光法：仮想光概念を利用した計測法の構築
- 大阪大学大学院 生命機能研究科 助教授 井上 康志氏
受賞テーマ：近接場ナノ振動分光学の開拓研究

＜特別賞受賞者と受賞研究内容＞

- 英国, Nottingham大学 Michael William George氏
受賞テーマ：ピコ秒の高時間分解能を有する赤外分光分析装置の開発

Topics トピックス

堀場雅夫最高顧問が “ピッツコン・ヘリテージ賞”を受賞, 殿堂入り



ピッツコン 2006での“ピッツコン・ヘリテージ賞”授賞式の様子 (Photo by John Staley)

ケミカル・ヘリテージ財団とは

ケミカル・ヘリテージ財団 (Chemical Heritage Foundation : CHF) は、化学及び分子科学の過去を大切に、現在に知らせ、未来へと繋げていく行動を通じて、化学及び分子科学の共同体と広く一般に貢献することを使命としている。その目的のためCHFは、化学及び分子科学、技術や工業の歴史を記録した歴史的史料と文化遺産を世界的に収集保存し、更にCHFにとって戦略的価値があると判断したものについて、収集調査を奨励している。また化学及び分子科学、技術並びに工業が社会を作り上げていく過程でそれらが果たした歴史的役割を更に理解してもらえるよう、さまざまな活動を繰り広げている。

1982年に、科学者や実業家の“化学、分子科学及び産業の成果を収集し、世の中に知らしめることを目的とするセンターの設立が必要な時期となった”との思いに呼応して、化学史センター (Center for the History of Chemistry : CHOC) が、ペンシルバニア大学とアメリカ化学会 (American Chemical Society : ACS) のパイロットプロジェクトとして設立された。1984年には、アメリカ化学技術者協会 (American Institute of Chemical Engineers : AIChE) が3番目のスポンサーになった。

1987年にCHOCは、ACSとAIChEの共同でアメリカ化学史財団 (National Foundation for the History of Chemistry) という非営利組織として再編された。財団はペンシルバニア大学で新しい建物にスペースを賃借りし、ベックマン化学史センター (Beckman Center for the History of Chemistry : 1987設立) とオスマー化学史図書館 (Othmer Library of Chemical History : 1988設立) へと、その活動を再構築していった。

1992年に、現在の名前であるCHFを採用し、それが果たす科学と産業とその広がっていく活動範囲の学際的な性質を反映しようとした。1995年に、CHFはその永久の家、フィラデルフィアのインディペンデンス国立歴史公園の一角を占めるファースト・ナショナル銀行建物を購入、1年後にその新しい場所に引っ越した。現在では、9000 m²の施設内に会議室や500年前からの遺産を保存する完全空調コントロール施設、図書閲覧室、展示ギャラリー等があり、訪れる人々に“化学及び分子科学”の過去・現在・未来に関するメッセージを送り続けている。

今日、CHFはACS, AIChE, アメリカ化学工業協会 (American Chemistry Council), アメリカ質量分析学会 (American Society for Mass Spectrometry), それにピッツコン (Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy) など30を超す団体がサポートしている。

CHFの主な活動内容は主として下記のようなものである。

- オスマー図書館の運営
- ベックマンセンターの運営
- 機関誌“Chemical Heritage”の発行
- 書籍の刊行
- オーラル・ヒストリー (Oral History : 口述による歴史) の制作・保存
- ヘリテージ賞の提供 (ピッツコン, その他の展示会において)

<<http://www.chemheritage.org/about/about.html>より翻訳して転載>

堀場雅夫のオーラル・ヒストリー

米国フロリダ州オーランドで開催されたピッツコン 2003の会期中、CHFから堀場雅夫のオーラル・ヒストリー制作の申し入れがあった。これが堀場雅夫とCHFとの最初の接点である。「CHFではその活動の一環として、化学及び分子科学に貢献のあった人物のオーラル・ヒストリーを作成しているが、今後は広く海外からも情報を集めたい。その一人が日本のpHメータの堀場雅夫である (図1)。pHメータの親Dr. Beckmanと日本のpHメータの親である堀場雅夫が非常によく似ているため、ぜひともオーラル・ヒストリーを作成し、記録として残したい。」という説明であった。展示会終了後、堀場社長、堀場会長 (当時)



図1 pHメータと堀場雅夫

の承認により、この“Dr. Horiba's Oral History”はプロジェクトとしてスタートした。

CHFのオーラル・ヒストリーとは、化学及び分子科学に貢献のあった人物が、個人の人生（家族、子供時代、教育、人生の決断に影響を与えた事柄、仕事など）に関しインタビューに答える形で語る内容を、CHFが最大効果が得られるように編集・制作する個人の自伝的回顧録といったものである。CHFとHORIBAの間での調整に時間が必要であったが、2004年秋、CHFの歴史家Mr. David Blockの来日により2日間にわたるオーラル・ヒストリー制作のためのインタビューが実施された。

インタビューは11月19日と11月20日の午前中、2名の通訳を介して堀場雅夫の家族に関する話から始まった。CHF、Mr. D. Blockの英語による質問を通訳が日本語に訳し、それに堀場雅夫が日本語で答える。それを通訳が英語に訳し、Mr. D. Blockに伝えるという方法でインタビューは進行し、そのすべてが録音された。

インタビュー内容は大きく分けて以下の6項目に分かれ、堀場雅夫の人生哲学も交えた密度の濃い内容であり、堀場雅夫自身も「これだけの内容を一度に話すのは初めて。」と回顧している。

1. 家族の歴史と若年時の体験
2. 京都帝国大学と第二次世界大戦
3. 堀場無線研究所
4. 株式会社堀場製作所
5. 株式会社堀場製作所の社是
6. 結語：現在の関心

CHFで、このインタビューの記録を英・和文両言語で書き起こし、編集を行い、それをHORIBAにてチェックし、写真を提供。そして2006年3月、最終148ページの“Dr. Horiba's Oral History(図2)”が完成した。

このオーラル・ヒストリーの一般への開示はCHFを通じて以下の方法にて行われる。

1. オスマー化学史図書館に収蔵
2. 要旨をCHFのWebに掲載 (<http://www.chemheritage.org/exhibits/ex-nav2.html>)
3. 機関誌“Chemical Heritage”(30,000部発行)に掲載
4. インタビューの録音テープ、最終原稿、関連資料はCHFのライブラリーで閲覧用に保管(Webによると、2006年3月現在、Dr. Beckmanを始めとして254件のオーラル・ヒストリーが制作されており、うち、日本人としてはコロンビア大学の中西香爾教授のものがある)

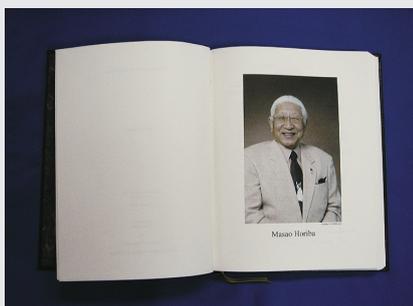


図2 Dr. Horiba's Oral History

2006年ピッツコン・ヘリテージ賞受賞と殿堂入り

“ピッツコン・ヘリテージ賞 (PITTCON Heritage Award)” は、ピッツコンとCHFによって、経営人として功績が大きいことや画期的で影響力を与える分析技術を確立したなど、世界経済における分析化学の役割を高めた功績顕著と認められた個人に与えられる賞である。堀場雅夫への授賞理由は、“常に意思堅固にして革新的でありまた起業家としての情熱を持ち、世界各国の研究や業績を支援する製品をもって地球規模の計測機器ビジネスを創始し、併せてベンチャーキャピタルの発展と経営哲学に大きな役割を果たした” というものであった。

授賞式は、理化学分析の世界で一番大きく、HORIBAグループも30年以上参加しているピッツコン 2006^{*1}(**図3**) が開催されている米国オーランド市(フロリダ州)の会場で、会期初日の3月12日16時30分(現地時間)から行われた。

*1: 年に1度, Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy によって開かれる展示会及び国際会議。

ピッツコンのKevin McKaveney代表の挨拶の後、CHFのArnold Thackray代表から「人類のQuality of Lifeに対するたゆまざる努力は500年前のガリレオ・ガリレイに始まり、現代の科学者に至っている。そしてその改革の連鎖の中にDr. Horibaの存在があり、ピッツコン殿堂 (PITTCON Hall of Fame) でその業績を称えるに相応しい人物である。」との賛辞があり、両代表から堀場雅夫へピッツコン・ヘリテージ賞の盾が手渡された (**図4**)。

堀場雅夫からは、敗戦を機に研究所を設立しその後紆余曲折を経て国産初のガラス電極式pHメータを開発し計測メーカを立ち上げたことを説明した後、「奇しくも、私自身、科学進歩になくはならないのに、その地位が低い計測分野の研究者に光をあてて奨励し支援する“堀場雅夫賞”を2年前に創設した。今回の受賞と殿堂入りが意図される効果をもたらすためにも、この“堀場雅夫賞”を続けていく。」との謝辞を述べた (**図5**)。

なお、受賞と同時に同分野の発展に大きく貢献した功績を後世にわたって称える殿堂入りの27人目としても認定された (**図6**)。このピッツコン殿堂は、草創期のpHメータの代名詞であったベックマンの創始者Arnold Beckmanを始め、ヒューレットパッカード社創業のDavid Packard及びWilliam Hewlettやパーキンエルマー社を創設したCharles Elmer及びRichard S. Perkinなど、分析業界で最も素晴らしい世界一流の製品を世に送り出してきた企業の経営者ばかりである。

<執筆：室賀 裕一, 海外本部, コーポレートオフィサー>



図3 ピッツコン 2006でのHORIBAブース

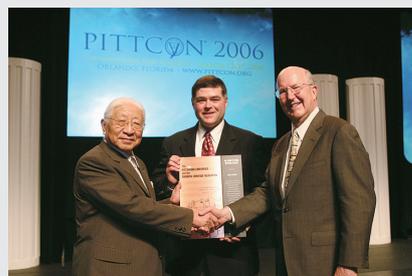


図4 ピッツコン・ヘリテージ賞を授賞する堀場雅夫(中央: Kevin McKaveney代表, 右: Arnold Thackray代表 (Photo by John Staley))



図5 謝辞を述べる堀場雅夫 (Photo by John Staley)

Robert W. Allington
Walter S. Baird
John Townsend Baker
Arnold O. Beckman
C. Eugen Bennett
Henry "Howard" Cary
Wallace Coulter
Keene P. Dimick
Charles Elmer
Robert E. Finnigan
Chester G. Fisher
Kathryn "Kitty" Hach-Darrow
Maurice Hasler
William Hewlett
Masao Horiba
J. O. Jarrell
Aaron Martin
Frank Martinez, Jr.
Erhard Mettler
David Nelson
David Packard
Richard S. Perkin
Arthur H. Thomas
Russell Varian
Sigurd Varian
James L. Waters
Paul A. Wilks

図6 ピッツコン殿堂の人達
(<http://www.chemheritage.org/exhibits/pittcon/index.html>より)

X線分析装置

【登録番号】 特許第 3654568 号

【発明者】 大澤 澄人, 駒谷 慎太郎

分野・目的

この発明は、例えば試料中に含まれる元素及びその量やその分布状態を調べるのに用いられるX線分析装置に関する。

従来、試料室が大気圧状態、X線照射室が真空状態に保たれるX線分析装置がある。X線通過路としてのX線照射室が真空状態であるので、測定時には大気の影響が大幅に低減され、1次X線及び蛍光X線の透過率が大幅に向上するので検出される低エネルギーの蛍光X線強度が大幅に増強される。その結果、大気中の測定では検出不可能であるNa、Mg、Alというような軽元素をも容易に検出できる。また試料室は大気圧状態であるので、試料交換の都度、真空排気を行う必要がなくなり、操作や測定が簡単になる。このようなX線分析装置において、試料室とX線照射室を区画する隔膜には透明なものであること、X線の吸収率が低いこと、Naより重い元素の蛍光X線を出さないこと、大気圧程度の圧力に耐えうる強度を有することを要求されており、例えばポリエステル樹脂膜が用いられている。隔膜は非常に薄い(数 μm)のために測定時に大気圧が印加されると、X線照射室側に膨らむ。そこで従来においては前記隔膜を金網状の補強部材によって支持し、前記膨らみを最小限に抑制するようにしている。しかしながら、前記金網状の補強部材を用いたX線分析装置においては、金網を構成する金属部分が光学顕微鏡などを用いた光学的な観察の妨げになる欠点がある。また、前記補強部材が金属製であるため、蛍光X線が当たることによって金属元素に基づく蛍光X線が生じ、これがシステムピークとして現れ、X線分析結果に誤差を生ずる欠点がある。

概要

本発明のX線分析装置は、試料が配置され大気圧状態に保持される試料室と、前記試料に対して照射される1次X線が通過すると共に、この1次X線が試料に照射された時に生ずる蛍光X線を検出するX線検出器が配置されたX線照射室とをX線透過性の隔膜で区画すると共に、前記X線照射室内を真空状態にしてなるX線分析装置において、前記隔膜を、その一部にX線通過用の孔が形成された透明な樹脂製補強部材によって補強するようにしたことを特徴としている。

効果

このような構成にすることで、従来のX線分析装置における欠点を解消することができる。つまり、補強部材は透明であり、照明を反射しにくい樹脂であるため、補強部材越しに試料を光学的に観察する際に明確に観察できる。また補強部材の一部にはX線通過用の孔が形成されているので、補強部材による1次X線及び蛍光X線の強度の低減を防止できる。そしてこの孔はX線が通過できるだけの非常に小さいものでよいので、隔膜のX線照射室側への膨らみを小さく抑制することができ、隔膜の破損を防止できる。更に補強部材は金属製ではなく樹脂製であるので、測定の際となる金属元素に基づく蛍光X線によるシステムピークが生じることがない。特に、従来の金網状の補強部材はFe、Cr、Niなどの金属元素を含み、これらの元素のピークがシステムピークとして現れるため、低濃度のこれらの金属元素は検出できない。これらの元素を含まない樹脂製の補強部材を用いることで、これらの元素が低濃度であっても精度よく分析できる。また樹脂を用いればFe、Cr、Niなどの金属元素だけでなく、更にNaからUまでの元素を含まないようにできるので、NaからUまでの元素も精度よく分析できる。

実施形態

図1は、本発明のX線分析装置の一例を示す構成図である。また図2にX線分析部の要部拡大図を示す。図3は隔膜保持部材の分解斜視図である。

本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。図1及び図2で、X線照射室は、その内部が適宜の真空状態に保持されており、1次X線を試料に照射させるためのX線導管、1次X線を試料に対して照射した時に生ずる蛍光X線を検出するためのX線検出器、試料の照射位置を確認するための光学顕微鏡が設けられている。試料室内は大気圧状態に保持されており、試料を載置し移動可能な試料ステージが設けられている。X線照射室と試料室は、従来技術で述べた隔膜と同様の隔膜で気密に区別されている。ここまでは従来のX線分析装置の構成と同じであるが、図3の隔膜保持部材の分解斜視図に示されているように、本発明のX線分析装置において隔膜はその一部にX線通過用の孔が形成された透明な樹脂製の補強部材によって補強されている。補強部材は大気圧に十分に耐え、かつ、隔膜が所定の水平状態を維持させるに十分な機械的強度を有すると共に、可視光線を十分通過させる透明性を有し、更に、元素番号でNa~Uまでの元素を含まない素材で形成するのが好ましく、例えばポリカーボネートやPETなどの樹脂を用いることができる。そして、前記補強部材は、その一部分に孔が開設されている。この孔があることにより、孔を開設しなかった場合と比較して補強部材による1次X線や蛍光X線の吸収をなくし、分析精度の低下を防止することができる。

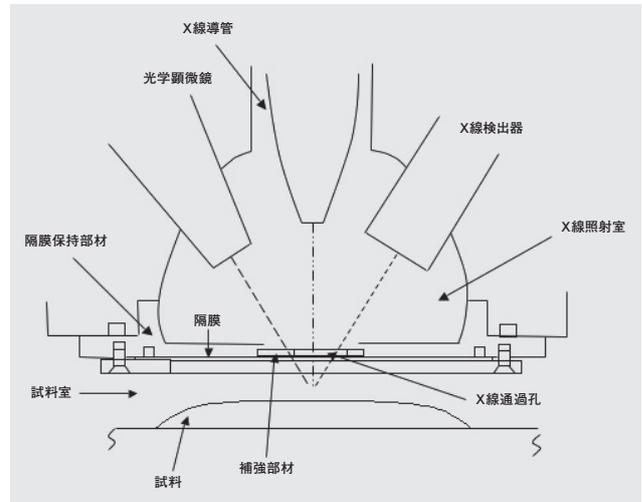


図2 X線分析部の要部拡大図

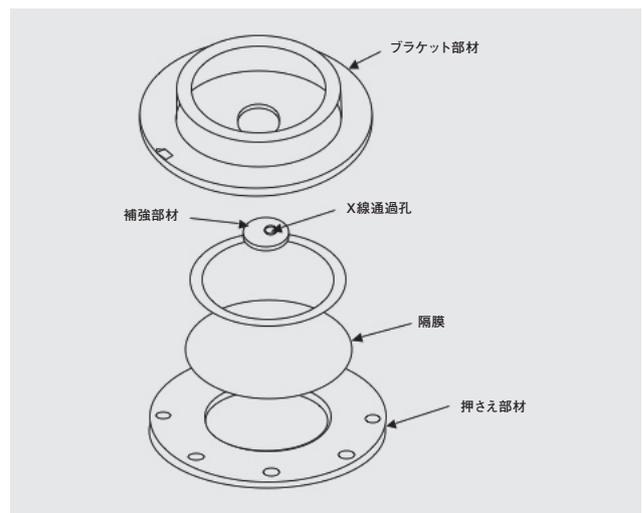


図3 隔膜保持部材の分解斜視図

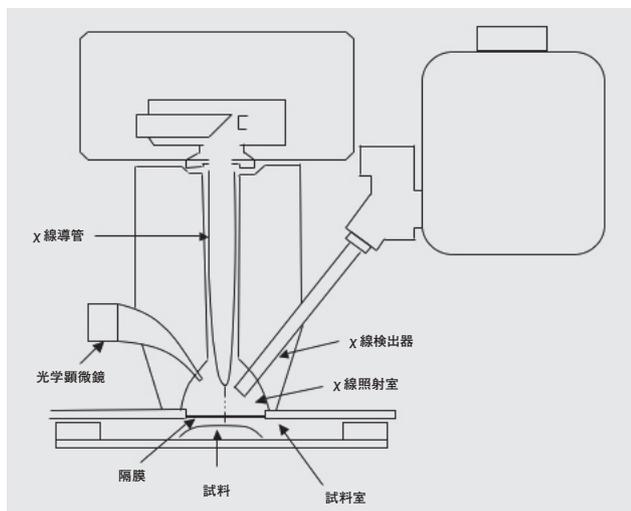


図1 本発明のX線分析装置の構成図

社外発表リスト

文書発表

2005年7月～12月

標題
発表者名
社外発表者 所属
発表手段

FID方式VOC測定器／NDIR方式VOC測定器「ポータブルVOC計 FV-250」
小林 努
「計装」11月号, P.102-P.103

Performance Results and Design Considerations for a New In-Use
Mike Akard ^{*1} ／中村博司／青木伸太郎／木原信隆／足立正之
^{*1} HORIBA Instruments Incorporated
SAE Paper No.2005-01-3606

分析機器産業の動向と将来展望
松田耕一郎
「産業と環境」8月号, Vol.34, No.8, P.21-P.25

Design and Performance of a Real-Time Particle Counting System
ラーマン モンタジュール／日下竹史／浅野一朗／木原信隆／足立正之
6th ICME International Conference on Mechanical Engineering Paper No.ICME05-TH-22

X線顕微鏡
駒谷慎太郎
「蛍光X線分析の実際」第9章, P.126-P.135

Characterization and Measurement of Diesel Nano-particles: First Step for Future Regulation
ラーマン モンタジュール／河合秀直 ^{*1} ／後藤雄一 ^{*1}
^{*1} 独立行政法人交通安全環境研究所
6th ICME International Conference on Mechanical Engineering Paper No.ICME05-TH-21

排ガスおよびPMの計測
浅野一朗
「エンジンテクノロジー」No.40, P.96-P.101

顕微ラマン分光法
中田 靖
「ナノマテリアル技術体系」第1巻ニューセラミックス・ガラス P.524-P.549

A New Concept for Real-Time Measurement of Particulate Matter (Soot and SOF)
ラーマン モンタジュール／日下竹史／番場洋子／足立正之
「PM/NOx Emission Control and Measurements」Vol.SP-1986, No.3605, P.1-P.8

大気、排気ガスのVOC測定報告と設備の概要
水谷 浩
「自動車技術」Vol.50, No.7, P.65-P.69

車載型排ガス計測システム
木原信隆
「O plus E」Vol.27, No.8, P.908-P914

VOC測定装置「FV-250」「NV-370」
小林 努
「資源環境対策」7月号, P.88-P.89

窒化処理におけるアンモニア濃度連続測定装置
藤原雅彦
「熱処理」第45巻5号（10月号）P.311-P.315

口頭発表

2005年7月～12月

標題
発表者名
社外発表者 所属
発表機関（開催場所）
発表日

粒子の大きさを測る世界最高水準機の新登場
中山かほる
第131回フィルター研究会（大阪市立工業研究所）
7/8

Proposal of flashing spray process by use of mixed material solution
M. Oshima ^{*1} ／K. Tominaga／K. Matsuda／J. Senda ^{*1} ／K. Ishida
^{*1} Doshisha University
24th Electronic Materials Symposium (Mielparque Matsuyama Dogo-Himezuka)
7/5

各種粒子径分布測定手法の紹介
中山かほる
関東塗料工業組合技術環境委員会（東京塗料会館）
7/15

口頭発表

2005年7月～12月

Wide range of particle size measurement using on-chip two channels coulter counter	
宮村和宏 ¹ /北岡光夫 ¹ /北森武彦 ²	
¹ マイクロ化学プロセス技術研究組合 ² 東京大学	
International Symposium on Microscale Bioseparations (神戸国際会議場)	8/1

Micro-thin film analysis using mono-capillary with 10-micrometer spatial resolution	
横田佳洋 ¹ /太澤澄人 ¹ /駒谷慎太郎 ¹ /大堀謙一 ¹ /Andrew Whitley ¹	
¹ HORIBA Jobin Yvon Inc.	
54th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis (Sheraton Colorado Springs Colorado Springs, Colorado U.S.A.)	8/3

Real-time engine exhaust solid particle measurement with a prototype particle counting system	
Qiang Wei ¹ /浅野一朗	
¹ HORIBA Instruments Incorporated	
9th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles (ETH Zentrum, Zurich, Schweiz)	8/15

LA-920を用いた正確な粒子径測定	
小倉淑子	
設置機器研修会 (岡山セラミックスセンター)	8/29

究極の粒子多角解析！1 nmから30 nm スーパーワイドレンジで測る・観る・評価する	
中山かほる	
分析展2005 (幕張メッセ)	9/1

サブミクロン粒子の粒子径分布測定	
中山かほる	
電子材料標準化委員会第3回誘電体セラミックスG会議 (JEITA会議)	9/6

分光エリプソメータによる有機EL膜の解析①	
寺井飛鳥	
第66回応用物理学会学術講演会 (徳島大学)	9/7

分光エリプソメータによる有機EL膜の解析②	
寺井飛鳥	
第66回応用物理学会学術講演会 (徳島大学)	9/7

フラシグスプレーCVD法による大口径ウエハへの成膜の適用	
米田有紀子 ¹ /大嶋元啓 ¹ /富永浩二 ¹ /松田耕一郎 ¹ /山岸 豊 ² /中尾 基 ² /家近 泰 ³ /千田二郎 ¹ /石田耕三	
¹ 同志社大学 ² 大阪府立大学 ³ 株式会社アセック	
第66回応用物理学会学術講演会 (徳島大学)	9/8

ラマンマッピングによる単層カーボンナノチューブ自動評価方法の検討	
中田 靖	
第66回応用物理学会学術講演会 (徳島大学)	9/9

フラシグスプレーCVD法によるNb ₂ O ₅ キャパシタ膜の作製	
大嶋元啓 ¹ /米田有紀子 ¹ /富永浩二 ¹ /松田耕一郎 ¹ /山岸 豊 ² /中尾 基 ² /家近 泰 ³ /千田二郎 ¹ /石田耕三	
¹ 同志社大学 ² 大阪府立大学 ³ 株式会社アセック	
第66回応用物理学会学術講演会 (徳島大学)	9/10

ハロゲン化物生成気化/高周波誘導プラズマ発光分光法における感度向上に関する検討	
内原 博 ¹ /池田昌彦 ¹ /中原武利 ¹	
¹ 大阪府立大学	
分析化学会第54年会 (名古屋大学)	9/14

CAEのCS向上への取組みと対費用効果 ～掘場製作所の場合～	
下岡 実	
2005年度第2回京都解析.com (三洋ジーエスソフトエナジー株式会社)	9/21

Development of a Photon Correlation Spectroscopy Instrument to Measure Size Distributions of Nano Particles	
山口哲司	
Proceeding of International Congress on Particulate System Analysis (Stratford Moat House Hotel, Stratford-upon-Avon, UK)	9/21

ナノテスターが拓く未来—ナノテクノロジーを支える先端計測技術—	
久保 理 ¹ /新ヶ屋義隆 ¹ /樋口誠司 ¹ /中山知信 ¹ /青野正和 ¹	
¹ 独立行政法人物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所	
つくばエクスプレス開通記念特別企画 TXテクノロジー・ショーケース ツクバ・イン・アキバ2005 (秋葉原コンベンションホール)	9/21-22

二次元電気泳動のためのダイナミックスポット法の開発	
柏原 仁 ¹ /岸本通雅 ² /奥村弘一 ³ /下野善弘 ¹ /大政健史 ¹ /大竹久夫 ¹	
¹ 大阪大学大学院 ² 京都工芸繊維大学 ³ 株式会社ホリバ・バイオテクノロジー	
日本農芸化学会 2005年度関西・中四国・西日本支部合同大会 (大阪大学コンベンションセンター)	9/30

Wide range of particle size measurement using on-chip two channels coulter counter	
宮村和宏 ¹ /北岡光夫 ¹ /北森武彦 ²	
¹ マイクロ化学プロセス技術研究組合 ² 東京大学	
Micro Total Analysis Systems 2005 (Boston Marriott Copley Place, Boston, Massachusetts, U.S.A.)	10/10

Nanometer-Scale Stress Detection of Patterned ILD Using Cathodoluminescence Piezo-Spectropic Assesment in a Nano-Stress Microscope	
小寺雅子 ¹ /柿沼 繁 ¹ /西條 豊 ¹ /辻村 学 ² /ベツオツティ ジュセツベ ³	
¹ 株式会社東芝セミコンダクター社 ² 株式会社荏原製作所 ³ 京都工芸繊維大学	
ADMETA2005 (東京大学)	10/14

ラマン分光測定の原理とセラミックスの応用について	
中田 靖	
日本セラミックス協会関西支部第8回若手フォーラム (NEC晴嵐会館)	10/14

X線顕微鏡	
駒谷慎太郎	
第14回X線分析講習会 (日本分析化学会X線分析懇談会) (京都大学)	10/19

社外発表リスト

口頭発表

2005年7月～12月

<p>レーザー散乱法による乾式粒子径測定もここまで進化。 微量サンプリングと高い再現性精度を実現！</p> <p>中山かほる</p> <p>粉体展2005（インテックス大阪） 10/20</p>	<p>エンジン排ガス計測の基礎と動向</p> <p>木原信隆</p> <p>機械学会基礎教育講習会エンジンにおける実験・計測の基礎と応用 （日本機械学会会議室） 11/16</p>
<p>モノキャピラリを用いた微小膜厚測定法</p> <p>宮坂真太郎／横田佳洋／亀谷亜矢／石川純代／坂東 篤</p> <p>第41回X線分析討論会（京都大学） 10/22</p>	<p>MEXA-1230PM, Real-Time Measurement of Particulate Matter (Soot and SOF)</p> <p>日下竹史／ラーマン モンタジュール／番場洋子／足立正之</p> <p>エアロゾルシンポジウム（東京工業大学国際交流会館） 11/17</p>
<p>X線顕微鏡のご紹介～大気中でも微小部分を元素分析～</p> <p>西川智子</p> <p>日立ハイテク主催セミナー「観察・分析セミナー」（札幌総合卸センター） 10/25</p>	<p>広がる蛍光X線分析の世界！最新のX線分析顕微鏡の技術とアプリケーションの紹介</p> <p>西川智子</p> <p>第1回日立ハイテクパーク21「日立グループ企業向」 （株式会社日立サイエンスシステムズサイエンスラボラトリ） 11/20</p>
<p>分光エリブソメータによる薄膜構造解析</p> <p>寺井飛鳥</p> <p>実用表面分析センター（大阪大学） 10/28</p>	<p>CAEのCS向上への取り組みと対費用効果</p> <p>下岡 実</p> <p>第9回CAESEKI.com ソリューションセミナー（富士通関西システムラボ） 12/13</p>
<p>排水中の有機汚濁成分計測</p> <p>小林剛士</p> <p>日中水フォーラム2005（札幌コンベンションセンター） 10/28</p>	<p>Integrated control system for multiple-scanning-probe microscopy</p> <p>樋口誠司／Stefan Egger^{*1}／中山知信^{*1}</p> <p>^{*1} 行政独立法人物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所</p> <p>International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS4) （埼玉大宮ソニックシティ） 11/14</p>
<p>A New Concept for Real-Time Measurement of Particulate Matter (Soot and Sof)</p> <p>ラーマン モンタジュール／日下竹史／番場洋子／足立正之</p> <p>SAE Commercial Vehicle Conference and Exhibition 2005 （Stepnen's Convention Plaza, O'Hare, Chicago, IL, U.S.A.） 11/2</p>	<p>ナノ応力顕微鏡による材料評価技術の実用化研究</p> <p>青山淳一</p> <p>NEDO成果展示会（東京ビッグサイト） 11/15</p>
<p>Performance Results and Design Considerations for a New In-Use</p> <p>Mike Akard^{*1}／中村博司／青木伸太郎／木原信隆／足立正之</p> <p>^{*1} HORIBA Instruments Incorporated</p> <p>SAE Commercial Vehicle Conference and Exhibition 2005 （Stepnen's Convention Plaza, O'Hare, Chicago, IL, U.S.A.） 11/2</p>	<p>2成分混合溶液を用いたCVD新気化供給法の構築</p> <p>大嶋元啓^{*1}／米田有紀子^{*1}／富永浩二／富永浩二／千田二郎^{*1}／石田耕三</p> <p>^{*1} 同志社大学</p> <p>第14回微粒化シンポジウム（八戸グランドホテル） 11/18</p>
<p>カソードルミネッセンス分光法を用いたCu配線間ILD膜のナノスケール応力解析</p> <p>青山淳一／柿沼 繁／西方健太郎／西條 豊／小寺雅子^{*1}／ ベツオツティ ジュセツベ^{*2}</p> <p>^{*1} 株式会社東芝セミコンダクター社 ^{*2} 京都工芸繊維大学</p> <p>LSIテストングシンポジウム（千里ライフサイエンスセンター） 11/9</p>	<p>混合溶液を用いた減圧沸騰噴霧によるCVD新気化供給装置の開発</p> <p>石田耕三／松田耕一郎／山岸 豊／富永浩二／清水哲夫^{*1}／河野武志^{*1}／寺坂正訓^{*1}／ 千田二郎^{*2}／大嶋元啓^{*1}／米田有紀子^{*2}／家近 泰^{*3}</p> <p>^{*1} 株式会社堀場エステック ^{*2} 同志社大学 ^{*3} 株式会社アセック</p> <p>地域発先端テクノフェア2005（東京ビッグサイト） 11/30-12/2</p>
<p>VOC規制にマッチしたポータブルタイプのVOC分析計の紹介</p> <p>松下和也</p> <p>計測展2005 TOKYO（東京ビッグサイト） 11/9</p>	<p>レーザー回折／散乱法の原理とLA-950の特長について 再現性精度よく粒子径測定を行なうためのノウハウ</p> <p>中山かほる</p> <p>株式会社オキシジェニクスインハウスセミナー（LA-950トレーニング） （株式会社オキシジェニクス） 12/2</p>
<p>蛍光X線元素分析装置を用いた有害元素分析</p> <p>宮坂真太郎</p> <p>岐阜県公衆衛生検査センター主催場講演会（岐阜県公衆衛生センター） 11/11</p>	<p>粒子径計測の概要と測定ノウハウ</p> <p>中山かほる</p> <p>株式会社日本触媒インハウスセミナー（株式会社日本触媒吹田工場） 12/9</p>

口頭発表

2005年7月～12月

MEMS技術を用いた血球計測

宮村和宏

第3回日本真空協会関西支部セミナー (大阪市立大学) 12/13

Design and Performance of a Real-Time Particle Counting System

ラーマン モンタジール / 日下竹史 / 浅野一朗 / 木原信隆 / 足立正之

6th ICME International Conference on Mechanical Engineering
(Bangladesh University of Engineering and Technology Dhaka, Bangladesh) 12/28

Characterization and Measurement of Diesel Nano-particles: First Step for Future Regulation

ラーマン モンタジール / 河合秀直^{*1} / 後藤雄一^{*1}

^{*1} 独立行政法人交通安全環境研究所

6th ICME International Conference on Mechanical Engineering
(Bangladesh University of Engineering and Technology Dhaka, Bangladesh) 12/28

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

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

HORIBA STEC Co.,Ltd.

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

HORIBA Advanced Techno Co.,Ltd.

31 Miyanonishi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto
601-8306 Japan
Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA Techno Service Co.,Ltd.

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

HORIBA ITECH Co.,Ltd.

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

ASEC, Inc.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda,
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan
Phone : (81)3-3861-8343 Fax : (81)3-3861-8344

U.S.A.

HORIBA International Corporation

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

HORIBA Instruments Incorporated

Irvine Facility

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

Ann Arbor Facility

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

Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona
85282-1847 U.S.A.
Phone : (1)480-967-2283 Fax : (1)480-967-0281

HORIBA Automotive Test Systems Corp.

2890 John R Road, Troy, Michigan 48033-2300 U.S.A.
Phone : (1)248-689-9000 Fax : (1)248-689-8578

HORIBA/STEC Incorporation

Sunnyvale Office

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

New Hampshire Office

315 Derry Road, Suite 13, Hudson, New Hampshire
03051 U.S.A.
Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

Portland Office

10240 SW Nimbus Avenue, Suite L-5, Portland,
Oregon 97223 U.S.A.
Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, Nevada 89431 U.S.A.
Phone : (1)775-358-2332 Fax : (1)775-358-0434

HORIBA ABX Inc.

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

HORIBA Jobin Yvon Inc.

3880 Park Avenue, Edison, New Jersey 08820-3012 U.S.A.
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-51-25

CANADA

HORIBA Automotive Test Systems Inc.

1115 North Service Road West, Oakville, Ontario
L6M 1N1, Canada
Phone : (1)905-827-7755 Fax : (1)905-827-8162

BRAZIL

HORIBA ABX Brazil.

Avenida das Nações Unidas, 21.735-Jurubatuba São
Paulo-SP-Brazil-CEP 04795-100 Brazil
Phone : (55)11-55-45-1500 Fax : (55)11-55-45-1570

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

Hannover Office

Bayernstr. 29, D-30855 Langenhagen, Germany
Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Potsdam Office

Neuendorfer Str. 39a, D-14480 Potsdam, Germany
Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74

München Office

Putzbrunner Str. 89, D-81739 München, Germany
Phone : (49)89-634970-10 Fax : (49)89-67070-29

Stuttgart Office

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

Berlin Office

Fichtestr.32. D-10967, Berlin, Germany
Phone : (49)30-616-25581 Fax : (49)30-616-25584

HORIBA Europe Automation Division GmbH

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

HORIBA Automotive Test Systems GmbH

Landwehrstrasse 55, D-64293, Darmstadt, Germany
Phone : (49)6151-32-2896 Fax : (49)6151-32-1235

HORIBA ABX Germany C/O AXON LAB GmbH

Heinrich-Otto-Str. 1, D-73262 Reichenbach/Stuttgart,
Germany
Phone : (49)7153-92260 Fax : (49)7153-922626

HORIBA Jobin Yvon GmbH

München Office

Chiemgaustrasse 148, 81549 München, Germany
Phone : (49)8946-23170 Fax : (49)8946-231798

Bensheim Office

Neuhofstrasse 9, D-64625 Bensheim, Germany
Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

FRANCE

HORIBA France Sarl

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

HORIBA ABX S.A.S.

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

HORIBA Jobin Yvon International 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

HORIBA 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

BIOPEP S.A.

Le Mas des Cavaliers II, 471 Rue Nungesser, 34130
Mauguio, France
Phone : (33)4-67-13-21-00 Fax : (33)4-67-13-21-01

BELGIUM

HORIBA ABX S.A.S. Belgium Branch

Luchthavenlei 7A, 2100, Deurne, Belgium
Phone : (32)3-281-49-08 Fax : (32)3-281-65-04

ITALY

HORIBA France Sarl Italy Branch

Europalace, Corso, Torino 43/45, 10043 Orbassano,
Torino, Italy
Phone : (39)011-904-0601 Fax : (39)011-900-0448

HORIBA ABX S.A.S. Italy Branch

Via Le Luca Gaunico 209/211, 00143 Roma, Italy
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

HORIBA Jobin Yvon S.r.l.

Via Cesare Pavese 351AB, 20090 Opera, Milano, Italy
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-60-08-76

SPAIN

HORIBA ABX S.A.S. Spain Branch

Avenida Caidos de la Division Azul, 16 28016 Madrid, Spain
Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

HORIBA Jobin Yvon S.A.S Spain Branch

C. Francisco Silvela 56 Duplicado 2DIZQ, 28028
Madrid, Spain
Phone : (34)91-724-6-57 Fax : (34)91-724-13-73

PORTUGAL

HORIBA ABX S.A.S. Portugal Branch

Rua Alfredo da Silva, 8-A, 3C, Quinta Grande,
Alfragide, 2720-028 Amadora, Portugal
Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

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

HORIBA ABX S.A.S. Austria Branch

Zweigniederlassung Österreich, Dannebergplatz
6/EG, 1030 Wien, Austria
Phone : (43)1-718-78-44-0 Fax : (43)1-718-78-44-22

CZECHO

HORIBA Europe GmbH Czecho Branch

Organizacni Slozka Praha Petrohradská 13
CZ-10100 Praha 10, Czecho Republic
Phone : (420)2717-46480 Fax : (420)2717-47064

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH Sweden Branch

Sydhamnsvägen 55-57, SE-15138 Sodertalje, Sweden
Phone : (46)8550-80701 Fax : (46)8550-80567

U.K.

HORIBA Instruments Ltd.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park,
Northampton, N3 6FL, U.K.
Phone : (44)1604-542500 Fax : (44)1604-542699

HORIBA ABX S.A.S. U.K. Branch

3 Warren Court, Chikhsands, Shefford, Bedfordshire
SG17 5QB, U.K.
Phone : (44)146-281-44-00 Fax : (44)146-285-10-04

HORIBA Jobin Yvon Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middlesex HA7 1BG, U.K.
Phone : (44)208-204-81-42 Fax : (44)208-204-61-42

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

Skypark 5, The Clydey Centre 45 Finnieston Street,
Glasgow G3 8JU, U.K.
Phone : (44)141-204-11-84 Fax : (44)141-248-40-14

Kore Technology, Inc.

Cambridgeshire Business Park, Ely Cambs. CB7 4EA, U.K.
Phone : (44)0-1357-653035 Fax : (44)0-1353-653031

POLAND

HORIBA ABX Sp. Zo. o.

Wal U1, Miedzyszynski 598-03 994 Warszawa, Poland
Phone : (48)22-67-32-022 Fax : (48)22-67-32-062

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Pucheon Facility

202-501 Pucheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong,
Wonmi-ku, Pucheon, Kyunggi-do, 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

HORIBA Automotive Test Systems Ltd.

604-1, Yoksam-Dong, Kangnam-Ku, Seoul, Korea
Phone : (82)25-62-72-96 Fax : (82)25-62-76-30

HORIBA STEC Korea Ltd.

110 Suntech-City, 513-15, Sangdaewon, Jungwon-
Ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea
Phone : (82)31-777-2277 Fax : (82)31-777-2288

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) PTE. Ltd.

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

CHINA

HORIBA Instruments (Shanghai) Co, Ltd.

Building No.1, No.1211 Ye Cheng Road, Jia Ding,
Industrial District, Shanghai 201821 China
Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

HORIBA Instruments (Shanghai) Co, Ltd. Guangzhou Office

1810, Goldinn Digital Network Center, 138 Tiyu-Road
East, Guangzhou 510620 China
Phone : (86)20-3878-1883 Fax : (86)20-3878-1810

HORIBA Trading (Shanghai) Co, Ltd.

Room 609/610A, Jin Bao Plaza, 89 Jin Bao Street,
Dongcheng District, Beijing 100002 China
Phone : (86)10-6522-7573 Fax : (86)10-6522-7582

HORIBA Trading (Shanghai) Co.,Ltd. Beijing Office

Room 1103, United Plaza, 1468 Nanjing Rd. West,
Shanghai, 200040 China
Phone : (86)21-3222-1818 Fax : (86)21-6289-5553

HORIBA Jobin Yvon S.A.S. Beijing Office

Room 758, Floor 7, Office Tower of Beijing New
Century Hotel, No.6 Southern Road Capital Gym,
Haidian Distric, Beijing 100044 China
Phone : (86)10-6849-2216 Fax : (86)10-6849-2214

Readout HORIBA Technical Reports May 2006 No.32

発行日 2006年5月31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://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 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



このパンフレットは古紙配合率100%再生紙及び大豆油インキを使用しています 環境にやさしいVOCs成分ゼロのインキを使用しています
This document is printed with non-solvent ink on 100% recycled paper.