

Readout

HORIBA Technical Reports

No.36
MAY 2010

特集 HORIBA STECの製品と技術



HORIBA

<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>

今号は、HORIBA STEC社の最新マスフローモジュールの紹介ならびに同社の技術紹介、2009年度の堀場雅夫賞の受賞者論文を掲載します。

更に、HORIBAグループのさまざまな開発技術の紹介を掲載します。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部 会友)

新緑とツツジの花を求めて信州を訪れました。

しっとりとした雨に濡れた新緑と白樺の幹の白さ、ツツジの花の赤の調和に心躍る思いでシャッターを切りました。

■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。

特集 HORIBA STECの製品と技術

巻頭言

- 2 変革する世界
Dr. Jai Hakhu

特集論文

- 4 四重極アレイ構造による小型残留ガス分析装置の開発
- MICROPOLE System ~ QL シリーズ ~
北浦 宏和
- 10 小型静電容量式圧力センサ
畑板 剛久
- 14 プレッシャーインセンシティブ対応マスフローモジュール
- SEC-Z700 シリーズ -
高橋 明人
- 18 層流素子抵抗体の圧力測定を利用した高精度高速応答マスフローモジュールの開発
- CRITERION D200 シリーズ -
安田 忠弘
- 22 バブリング方式による大容量液体材料気化装置の開発
- 気泡粒径と液体温度分布の制御による高精度化 -
家城 孝之

MH 賞

- 26 大気圧グロー放電飛行時間型質量分析法に基づく革新的ソフトイオン化技術の開発と評価
Jorge Pisonero
- 32 蛍光 X 線分光法による超微量分析
- 新しい高効率波長分散型 X 線分光器の開発と高輝度シンクロトロン放射光による全反射蛍光 X 線分光法への応用 -
桜井 健次
- 38 表面差分反射分光と反射率差分分光による Si 表面上の O₂, NO, CO 反応の研究
大野 真也
- 44 超高感度小型全反射蛍光 X 線分析装置の開発
国村 伸祐

一般論文

- 50 Microsemi シリーズ完成
大上 創一, 新堂 尊晃, 伊藤 逸雄, 長岡 洋樹, 坂戸 亜希子
- 56 連続固体粒子数測定装置 MEXA-2000SPCS シリーズ
篠原政良, 大槻喜則

-
- 64 特許メモ
68 社外発表リスト
72 HORIBA World-Wide Network

Foreword

巻頭言

変革する世界



Dr. Jai Hakhu

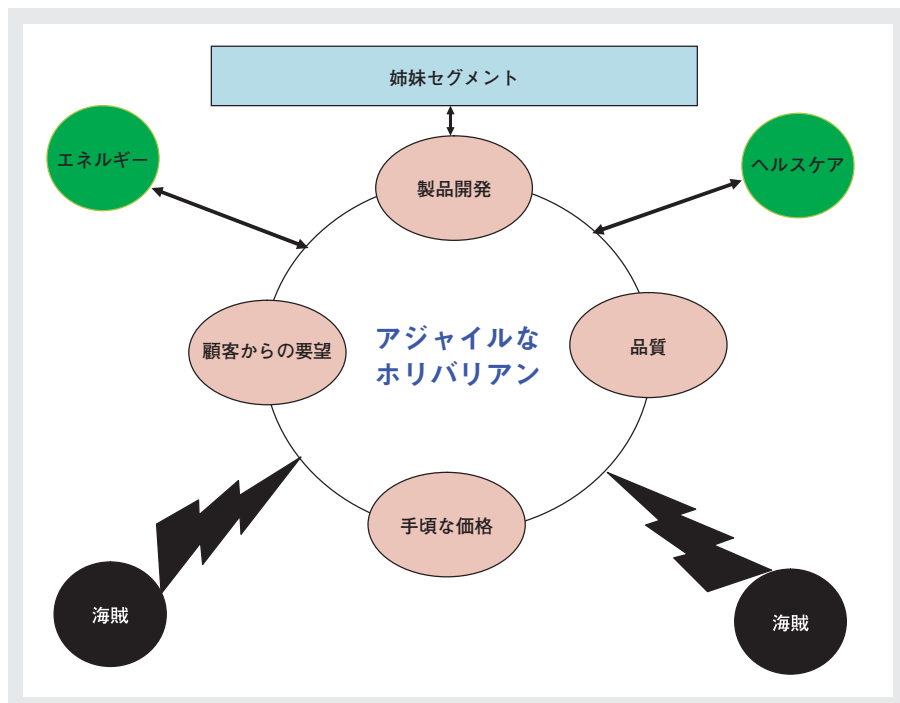
Executive Corporate Officer
HORIBA, Ltd.

半導体業界に好不況のサイクルがあるのは今に始まったことではない。半導体の登場以来、このサイクルは経験してきている。だが、近年の不況は過去最悪の不況のひとつであり、主として金融危機によって余儀なくされたものであることを認めざるを得ない。通常のシリコンサイクルは主に、1)生産能力の増大、2)ノードの移行、3)ウエハサイズの移行に起因する。近年、ファブレス企業への移行傾向が見られるが、それは研究開発と製造設備の創設にかかる費用が高いためだ。IDM（垂直統合型半導体メーカー）が姿を消し、ファウンドリへの依存が増す中、装置のサプライヤーは、厳しい要求をつきつける少数の顧客と共に取り残された状態だ。装置業界へ供給を行っているHORIBAにおいても、この変化による影響は大きい。

ムーアの法則は健在だ。低価格化・高機能化が更に進む一方で、製品は非常に速いペースで世に出されている。HORIBAもこのサプライチェーンの一端を担っており、このような課題に対処する適応が必要だ。また同時に、過去10年間、数量ベースでは激増している半面、半導体の年平均成長率（ドルベース）は、11%以上（1984-1994）から6%（1994-2009）に落ち込んだことを知っておかねばならない。半導体の設備投資の成長率は、1990年代は約15-20%だったが、2003年以降はプラスまたはマイナス5%の範囲と大幅に鈍化している。

このように、我々を取り巻く情勢が劇的に変化しているのは明白だ。しかし、企業の中には、まったく何も変わらぬかのように振る舞い事業を営むところもある。現

実として、このような戦略転換に正面から挑まねばならないのだ。これは生き残りをかけた問題である。そして堀場製作所の経営者と従業員は過去50年以上の間、変化に対応できることを証明してきた。それは堀場社長から発信されるメッセージにも、そして日経ビジネス(2009年9月7日号)に掲載された堀場雅夫の記事にも共通している。我々がこのまま変わらず戦略転換を取り入れなければ、ほかの誰かに先を越されることは、火を見るより明らかだ。同時に、我々は“海賊”にも目を光らせておかねばならない。そう、安価な模倣品の製造業者である。エンドユーザーの中にはコストの重圧から、リスクを背負って海賊業者に機会を与え、業者の信頼性を高めることになるかもしれない。よって我々は、費用効率がよく信頼性の高いソリューションを、最短の製品導入サイクルでお客様に提供しなければならない。我々は“アジャイル”であることが求められる。



この先10年の間、450mmウエハへの移行など更なる戦略転換を迎えることになろう。研究開発費は急上昇し、その結果、半導体装置市場の整理統合があると見る。我々は中長期計画を準備しつつ、このような変化に備えなければならない。HORIBAには、さまざまなセグメントとの協調というこの上ない強みがある。HORIBAはこの難題に立ち向かい、隣接市場に対応できるものとする。

Feature Article

特集論文

四重極アレイ構造による小型残留ガス分析装置の開発 —MICROPOLE System ～QLシリーズ～—

北浦 宏和

『MICROPOLE System』はFerran Scientific社(米国)からの知的財産権(IP権)取得に始まり、堀場エステックにて独自の設計要素を盛り込みつつ新たに開発した世界最小クラスの残留ガス分析計(RGA)である。

“真空の質”を管理するためには、イオンゲージなどによる到達真空の管理だけではなく、RGAなどにより存在するガス成分を含めモニタすることが重要となる。

RGAの歴史は古く、1950年代までにPaulら^[1]により四重極質量分析技術としてその基礎が確立され、現代においても同様の原理を用いた商品が各社より発売されているが、主として、使用環境圧力が最大 10^{-2} Paとあくまで高真空領域における使用に限られたものが多い。そのようななか、中真空(例えば 10^{-1} Pa以上)で使用できた場合、プロセスによっては排気状態での装置内残留ガスの測定のみならず、プロセス中であっても連続測定することが可能となる。

今回の開発では、Ferran Scientific社の超小型RGA“中真空領域でも測定可能なRGA”^{[2], [3]}というコンセプトを引継ぎつつ更に品質や信頼性を向上し、加えて“PCレス(パソコン無し)で使用可能”という従来のRGAでは存在しなかったユーザフレンドリーなアイテムなどを多数盛り込んで製品化を行った。

はじめに

微細化の一途をたどる半導体デバイスや近年、話題となっている太陽電池パネルの製造工程において、その品質要求を達成・維持するには、製造装置の維持・管理の中でも特に、日常的な“真空の質”の管理が重要な要素となる。その中で、四重極質量分析計の技術を応用した残留ガス分析計(Residual Gas Analyzer : RGA)は、システムメンテナンス時のリーク確認や到達真空の妨げになる残留水分を確認するだけでなく、プロセス中であっても膜質を劣化させる要因となる不純物が混入されていないことを、In-Situで確認する手段として幅広く利用されてきている。

本稿では、『MICROPOLE System』の基本原則である四重極質量分析計の測定原理の説明、機器構成、製品の特徴紹介に加え、代表的な使用例と今後の展開を述べる。

測定原理

四重極質量分析計

四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)は、大きく分けてイオン化部、マスフィルタ部(四重極電極)、検出部から構成される。四重極質量分析計におけるイオン化の手法としては、フィラメントから放出された熱電子からのエネルギー移動にてガスのイオン化を起こす電子イオン化(electron ionization : EI)によるものが多く用いられている。マスフィルタ部は、4本の電極(一般的には数 mmの直径と300 mm程度の長さ)で構成されており、対向した2組の電極に直流電圧Uと高周波電圧Vを重ね合せた電圧 $\pm(U+V\cos\omega t)$ をそれぞれに印加する。印加する電圧U、Vを一定の比を保ったまま走査することで、特定の質量電荷比(m/z)を持ったイオンのみが、安定した軌道を保ったまま通過することができるマスフィルタの役目を果たす。その後、フィルタを通過したイオンは、後段に設けられた検出器(Faraday Cupなど)を通してイオン電流として測定される。マスフィルタ電極への印加電圧と検出されたイオン電流の関係から、スペ

クトルパターンを得ることが出来る。^{[1], [6]}

$$\Delta M = 4 \times 10^9 \quad V_z / (f^2 L^2) \quad : \text{Mass resolution}$$

$$M_{\max} = 7 \times 10^6 \quad V / (f^2 r_0^2) \quad : \text{Maximum mass}$$

- L : Rod長さ(m)
- R₀ : Rod内接円半径(m)
- V_z : 加速電圧(V)
- V : 高周波電圧(V)
- f : 周波数(Hz)

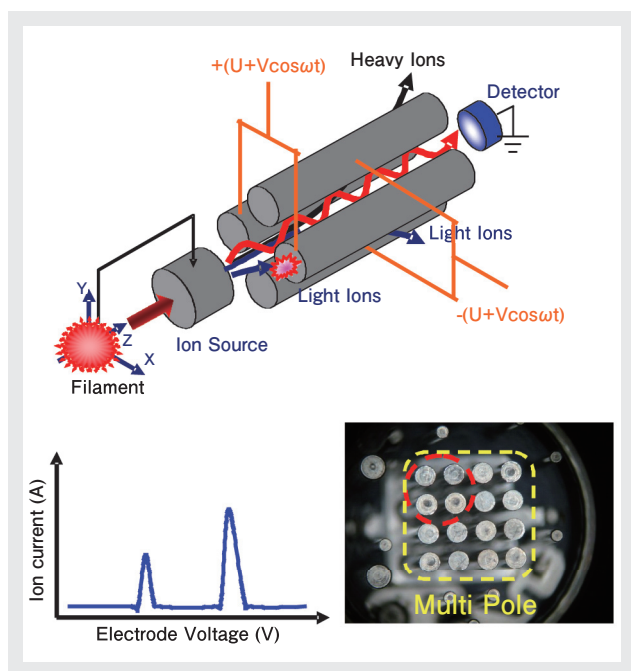


図1 RGAの基本構成と動作原理

RGAセンサ

『MICROPLE System』に用いられているセンサは基本的には四重極型の構造ではあるが、著しい小型化を初め、従来のRGAとは異なる特異な構造をしている。

① マルチポール

本機にとって何よりも特徴的なのは、このマルチポールというセンサ構造にある。基本的には従来品と同様に四重極質量分析計の原理を応用したものであるが、Ferran Scientific社のR.J Ferranら^{[2], [3]}により16本の電極を有する特異な構造に変えられたものである。電極長を従来の1/10程度まで縮小することで、ガスの平均自由行程および空間電荷効果による影響を軽減し、稼動圧力域を約2桁向上させ、中真空領域でも計測することができるよう設計している。また、小型化を図りながらも16本の電極により形成される9組相当の“四重極アレイ構造”を有することで、小型化による検出感度の低下を補完し、高真空領域においても十分な感度を得ていることが大きな特徴で

ある。

② コーティングフィラメント

フィラメント材料としてはタングステンが一般的ではあるが、タングステンは酸素を含む雰囲気での使用に対し弱い。本機ではフィラメント素線材料としてイリジウム(Ir)を用いている。ただ、イリジウム単体としてはフィラメントとしての効率(熱電子放出)が良くないため、イリジウム表面に酸化イットリウム(Y₂O₃)をコーティングすることで効率を上げ酸化物フィラメントとして駆動させている。^[5]

高周波回路(RF回路)

RGAを構成するもう一つの主要技術として“高周波回路”があり、RGAをマスフィルタとして原理通りに動作させるためにはセンサと共に主要な技術である。

測定原理としては、四重極電極に直流電圧と高周波電圧を重ね合わせた電圧を一定の比で印加、走査させることでマスフィルタとして動作するわけだが、制御電圧と実際の印加電圧の間に制御誤差があると、結果としてマススペクトルのピーク位置ズレに繋がってしまう。これを解消するために、本機では高周波回路の制御誤差を実際のガスピークを用いて補正を行い対応している。

構成

本機の主な構成は次の図2の通り。



図2 『MICROPOLE System』機器構成

主な構成パーツとしては、

- ① センサヘッド“MPA7シリーズ, SMPA7シリーズ”
 - ✓ RGA Sensor, RGAセンサ
- ② 高周波回路および信号処理、演算部を有する“QL-

Feature Article 特集論文 四重極アレイ構造による小型残留ガス分析装置の開発

SG01シリーズ”

- ✓ Spectrum Generator, スペクトラムジェネレータ
 - ③ モニタならびに外部出力ポートを持つ“QL-MC01-1A”
 - ✓ Monitor Controller, モニタコントローラ
 - ④ 専用ソフトウェア“QL-MS01”
 - ✓ MICROPOLE SCANNER, マイクロポールスキャナ
 - ⑤ システム駆動のための電源“QL-PS01-1A”
- モニタユニットである“QL-MC01-1A”を介さず, “QL-SG01-xxx-1A”からパソコンに接続しモニタすることも可能であり, 用途に応じて組合せを選択することが出来る。

特徴

本機にはつぎのような特徴がある。

- ① チューニングフリー^[4]
個々のセンサヘッド(MPA7シリーズ, SMPA7シリーズ)に対して, 固有のコンバージョンファクタ(センサパラメータ)を持たせているため, センサ交換時の際など, 現場において改めて調整する必要がない。
- ② 3.5インチ Color LCD搭載(QL-MC01-1A)
“QL-MC01-1A”は3.5インチ Color LCDを搭載している。表示形式としては数値データを表すテーブルグラフ(Table)の他に, バーグラフ(Bar), トレンドグラフ(Trend)の表示が可能であり, パソコンを使わず『MICROPOLE System』として独立させ使用することが出来る。
- ③ データ保存が可能(QL-MC01-1A)
コンパクトフラッシュカード(最大:512M)を使うことで, スキャンしたデータを保存(自動保存も可能)させることが出来る。連続スキャンにより保存容量に空きが無くなった際は, 自動的に過去のファイルを消去することで, 常に最新のファイルを保存させておくことが出来る。
- ④ 高圧対応(中真空における測定が可能)^[4]
スパッタ装置の動作ガス圧(0.1 Pa程度)でも測定可能
- ⑤ ガス放出を低減^[4]
センサの構成部品にはセラミックなどを用いることなく, エッチングパーツによる総金属部品により配線加工を行っている。
- ⑥ 外部信号読み込み(QL-SG01シリーズ)
“QL-SG01シリーズ”は外部信号の読み込みポート(0-10V, 1ch)を持っている。この信号を用いることで急激な圧力

上昇時にRGAのフィラメントを自動消灯させる“インターロック”として機能させることが出来る。また, 下限の閾値に対しては自動点灯するため, スキャンの開始後の停止/再開をリモートコントロールとして行うことが出来る。

- ⑦ 外部ポート(QL-MC01-1A)
“QL-MC01-1A”は各種出力, 制御に使用可能な外部ポートを持っている。
 - ・アナログ出力 各5ch(指数出力, 仮数出力), 対数出力なども可能
 - ・ロジック出力 各5ch(上限閾値, 下限閾値), オープンコレクタ方式
 - ・外部制御 1ch(OFF:1.5V以下, ON:12-24V)

応用例

導入ガスのモニタ

一般的な真空計とは異なり, ガス成分の分析を行うことが出来る。その一例として大気導入例を図3に示す。真空計としての圧力測定のみならず, ガス混合比の変化などをモニタすることに使用できる。

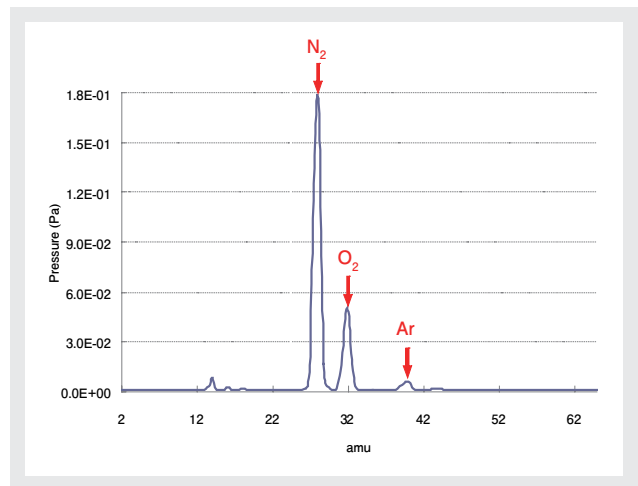


図3 大気導入によるスペクトル

ガス導入量の増減

ガス分圧の制御をトレンドグラフにてモニタした例として, 図4に一定のN₂導入量にてO₂導入量を減らしたものを示す。例えばN₂やO₂の残留量を日常的にモニタすることで, 使用しているガスラインのリーク検知などに使用できる。

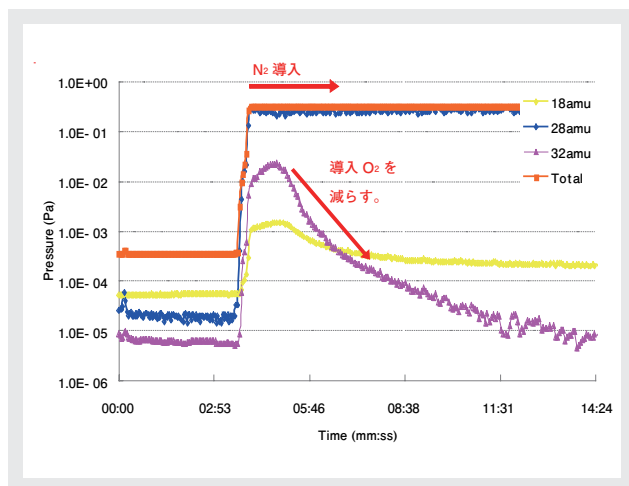


図4 ガス導入量を変化させた様子

装置内の残留ガス測定

残留水分がプロセスガスと反応し、副生成物、パーティクルの原因となり、製膜プロセスの品質に影響を与える場合には、残留水分の管理が必要となる。

そこで、チャンバ内の状態監視や、定期メンテナンス後などにおいて、 H_2O などをモニタすることにより装置のダウンタイムを最短時間にすることが出来る。

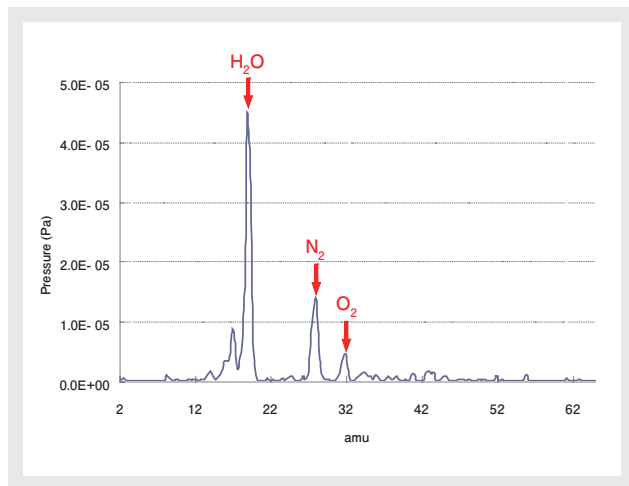


図5 真空排気初期状態(水分が多く残留)

例えば、図5は真空装置の排気初期状態を示しており、このようなスペクトルから真空装置内に主として水分が残留していることが分かる。

プロセスモニタとしての分圧管理

使用部品からのガス放出(加熱による脱ガス)などをモニタすることも可能であり、日常的なプロセスの品質管理ができる。

一例として、図6に真空装置内に置かれたサンプルからガス(ここでは主に水分)が放出する様子を示す。

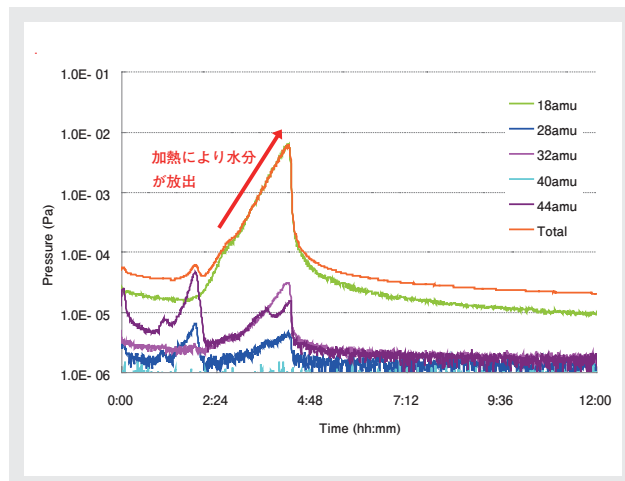


図6 サンプル加熱による脱ガス(水分が放出されている)

代わりに

四重極質量分析計の技術確立から50余年を経て、かつては専門の技術者がそのスキルの元に扱っていたRGAも最近では非常にシンプルかつ使い勝手の良い製品が市場に増えてきた。今回、開発したRGAもその流れを追及したものであり、各フィールドにおいて日常的に“真空の質”を管理するために役立つものと期待している。

特に中真空領域(10^{-1} Pa程度)からの測定においては、従来は高真空用ポンプを組み合わせた差動排気などの特殊な付加設備を必要としたが、今回開発したRGAは差動排気を用いずとも測定が可能であり、システムとして大幅なコスト削減に寄与することができる。

今回質量分析計を自社開発することで、半導体分野にとどまらず、更なる新事業の開拓に繋がることを目指している。

今後は、これまでに培ってきた最先端のマスフローコントローラ(MFC)によるガス導入技術に加え、複雑化する半導体プロセスの統合制御を目的としたAdvanced Process Control(APC)の主要な構成機種とすべくRGAの開発・改良を進め、さらにはMFC分野で培ったユーザーとの改善活動を通し、よりリーズナブルな製品展開を図る予定である。

参考文献

- [1] P. H. Dawson, QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY AND ITS APPLICATIONS, American Vacuum Society Classics; AIP PRESS (1995)
- [2] R. J. Ferran and S. Bounsellek, High-pressure effects in miniature arrays of quadrupole analyzers for residual gas analysis from 10^{-9} to 10^{-2} Torr; Journal of Vacuum Science and Technology, A 14(3), May/June 1996
- [3] S. Bounsellek and R. J. Ferran, Trade-offs in Miniature Quadrupole Designs; Journal of American Vacuum Society, Mass Spectrom 2001, 12, 633-640.
- [4] 池田亨, 超小型残留ガス分析計Pressure Master RGAシリーズ; Read Out No.28, March 2004
- [5] 高木, 電子・イオンビーム工学; 電気学会, オーム社(1995)
- [6] J. H. グロス, マススペクトロメトリー; シュプリンガー・ジャパン(2007)



北浦 宏和

Hirokazu Kitaura

株式会社堀場エステック
開発本部 VEGA プロジェクト
ジョブリーダー

Feature Article

特集論文

小型静電容量式圧力センサ

畑板 剛久

多機能化・高度化・複雑化された現代の工業製品において、物理現象や状態を取り込み信号変換するセンシング技術は、最も基本的で重要な技術の一つと言える。中でも、多くのガスや液体をコントロールして行う半導体/FPD/LED/太陽電池パネル製造プロセスでは、圧力センサは必要不可欠な構成要素である。堀場エステックではマスフローコントローラをはじめとする各種流量・圧力制御機器に搭載可能な小型で低コスト、高信頼性の静電容量式圧力センサを開発した。

はじめに

マルチチャンバ化された近年の半導体製造装置では、圧力変動によるマスフローコントローラの流量精度への影響が大きな問題となっている。従来はラインレギュレータ、圧力センサをマスフローコントローラ前段のガスラインに個別に取り付けて対応していた。しかし、ガスラインの小型・軽量化、高性能化、低コスト化への要求から圧力変動影響を受けないマスフローコントローラを求め、声が大きくなっており、それに応えて堀場エステックでは圧力変動影響を受けない次世代マスフローモジュール SEC-Z700シリーズとCRITERION D200シリーズをリリースした。どちらにも内部に小型の圧力センサが組込まれており、SEC-Z700シリーズには今回、自社開発した静電容量式圧力センサが搭載されている。

従来より製品化されている圧力コントローラへの用途はもちろん、堀場エステックの主力製品であるマスフローコントローラにも圧力センサが搭載されることで、組込用圧力センサの需要は大幅に増加し、今後もその重要性が増すことは明らかである。

堀場エステックが開発した静電容量式圧力センサは、小型、高感度、高耐圧、高い安全性といった組込用圧力センサとしての重要な要素を備えており、多くの製品への展開が期待されている。流体計測・制御分野でトップサプライヤーを目指す、HORIBA Groupにとってキーコンポーネントのひとつである。

本稿では、静電容量式圧力センサの測定原理の説明から堀場エステック製センサの特長、量産化に移行する上でキーとなった製造技術について述べる。

静電容量式圧力センサについて

静電容量式圧力センサ

静電容量式圧力センサ(キャパシタンスマノメータ)とは、圧力の変化に応じて変形するダイアフラムの変位量を静電容量(キャパシタンス)の変化として計測し、圧力に換算する方式のセンサである。ダイアフラムの変位量から圧力を直接計測する構造であることから、被測定ガスの種類に関わらず計測することができるため、複数のガス種や混合ガスの圧力を測定するのに適している。

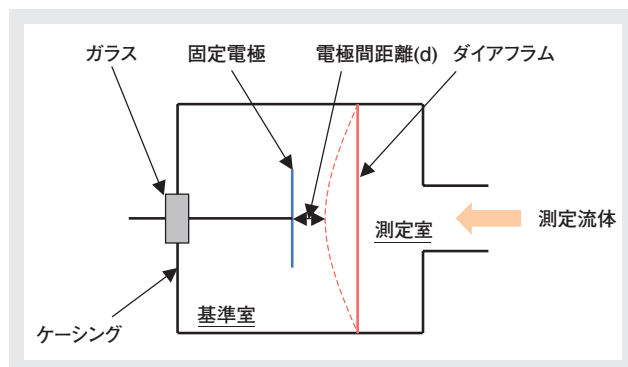


図1 静電容量式圧力センサ 内部模式図

構造

代表的な静電容量式圧力センサの構造を図1に示す。圧力センサ本体はダイアフラム基準室と測定室に隔てられており、基準室側にダイアフラムと微少な距離(d)において固定電極が配置され、ガラス封着によりケーシングと絶縁されている。絶対圧計では、基準室は外部から密閉されており、大気圧の変動影響を受けない。測定室側の圧力が基準室の圧力より高くなると、ダイアフラムは基準室側にたわみ、固定電極とダイアフラム間の距離が小さくなって、その間のキャパシタンスは増大する。測定室の圧力が低下するとダイアフラムのたわみは小さくなりキャパシタンスは減少する。この変化を電圧変化として読み取ることによって圧力を測定する。

静電容量と電極間距離の関係式を以下に示す。

$$C = \epsilon S / d$$

C : 静電容量 ϵ : 基準室の誘電率
S : 電極面積 d : 電極間距離

式に示されているように静電容量は電極面積Sに比例し、電極間距離dに反比例する。このことから、より高出力のセンサを作るためには出来るだけ電極面積Sを大きくし電極間距離dを小さくする必要がある。また、円形ダイアフラムとたわみの関係は周囲固定の円形平板たわみ式から、以下の通りとなる。

$$W = 3P \cdot a^4(1 - \nu^2) / (16E \cdot h^2)$$

W : ダイアフラム中心位置のたわみ P : 圧力
a : ダイアフラムの半径 h : ダイアフラムの厚み
 ν : ダイアフラムのポアソン比 E : ダイアフラムの縦弾性係数

周囲固定円形平板のたわみの模式図を図2に示す。

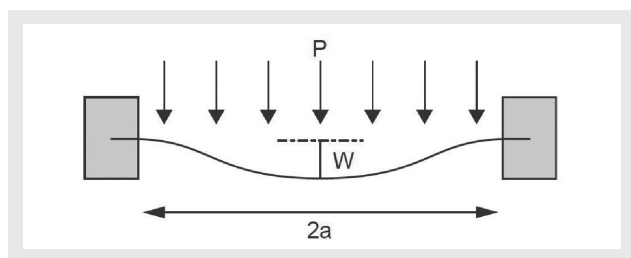


図2 周囲固定円形平板のたわみ

ダイアフラムのたわみは半径の4乗に比例し、厚みの2乗

に反比例する。大きな変位量を得るにはダイアフラムの径を大きくして、厚さをうすくする必要はあるがそれに伴い圧力が印加された時の内部応力も増大してしまう。内部応力が材料の耐力を超えると塑性変形を起こしセンサの再現性が得られなくなるので、測定する圧力レンジに応じた適切なダイアフラム設計が必要となる。また、内部応力に対して十分な強度を持った材料選択も重要である。

堀場エステック製圧力センサの特徴

マスフローモジュール Z700シリーズに搭載された静電容量型圧力計の外観を図3に主な仕様を表1に示す。

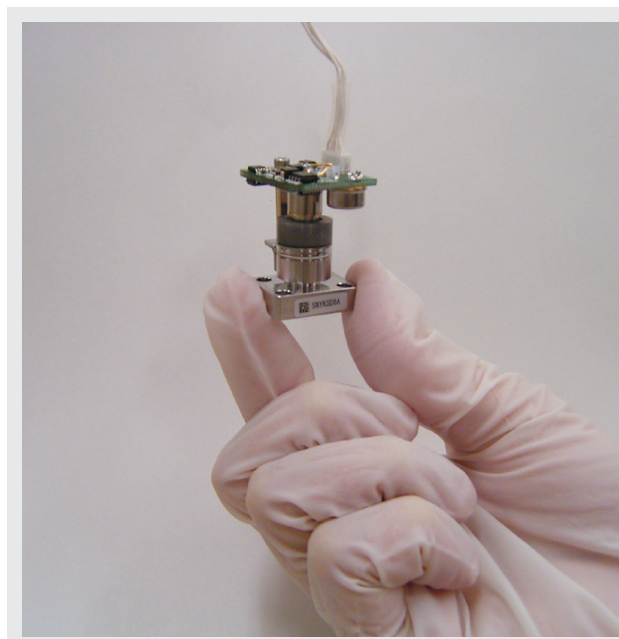


図3 外観

表1 Z700搭載圧力センサの主な仕様

フルスケール	700kPaA
スパン幅	≥1.5V
精度*	±1%F.S.
保証耐圧力*	フルスケールの2倍
破壊圧力	フルスケールの5倍
温度影響*	≤0.5%F.S. (20℃~50℃. 20℃での出力を基準)

* : Z700搭載の出力仕様

小型・高感度

非常にシンプルな構造を採用することで、ヘッド部の外径が13mm以下と超小型のセンサヘッドを実現した。また、歪み式など他の方式より比較的高出力が得られる静電容量式であることに加えて、電極とダイアフラム間の距離を

Feature Article 特集論文 小型静電容量式圧力センサ

自社開発したガラス封着技術で極限まで小さくすることで、小型にもかかわらず高感度なセンサとなっている。

高耐圧・高信頼性

ダイアフラムに材料強度が非常に高い特殊高性能合金を採用することで、小型・高感度のセンサにも関わらず高耐圧と高い安定性を実現している。金属製ダイアフラムは古くから多くの実績があり信頼性が高く、材料強度の高い特殊合金は、小型化に伴って板厚を薄く設定したダイアフラムでも十分な耐圧を確保している。また、耐食性にも優れており、多種の腐食性ガスを使用する半導体製造プロセスでの使用にも適している。

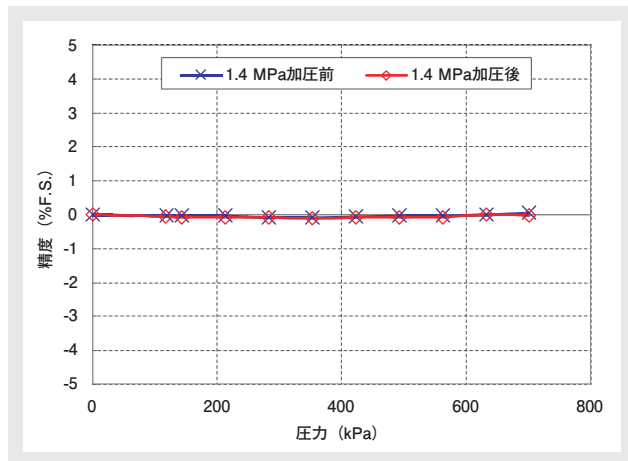


図4 1.4MPa(F.S.の2倍)加圧前後の精度変化

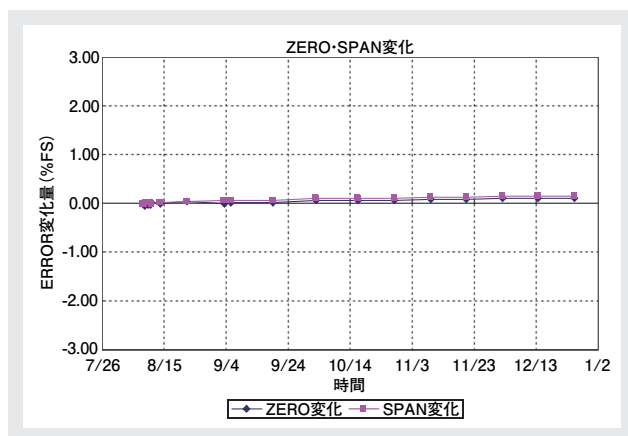


図5 繰返し加圧による安定性試験(0⇔700kPa 250万回)

オイルレス

小型で低価格の歪み式圧力センサでは、力を伝達する媒体の内部にオイルを使用しているタイプのものが多い。

それに対して、堀場エステック製センサでは静電容量式を採用しており、オイルを一切使用しておらずガスラインやチャンバへの安全性が高い。

製造技術の確立 (半導体レーザ溶接・ガラス封着)

静電容量式圧力センサは構造上、オイル封入タイプの歪み式圧力センサと比較して高価になる傾向がある。堀場エステックでは組込み用センサとして有利な特長は保ちつつ、できるだけコストを下げるためにいくつかの新たな社内製造技術を確立した。その中でも特に、品質を確保するために重要な半導体レーザ溶接技術とガラス封着技術について説明する。

半導体レーザ溶接

静電容量式圧力センサの最も重要な製造技術の一つとして、ダイアフラムと本体との接合技術が挙げられる。精密でクリーンな仕上りが要求される半導体製造関連部品の溶接方法としては、主にTIG溶接、電子ビーム溶接、レーザ溶接などがあるが、堀場エステックでは、溶接方法として今後普及する可能性が高い半導体レーザ溶接を採用した。

半導体レーザ溶接機の構造

半導体レーザ素子(レーザダイオード:LD)の出力は単体では数W程度とCO₂レーザやNd:YAGレーザと比べて遥かに小さいので、加工用途に利用するためにはレーザダイオードを数十個、横に並べて集積したレーザダイオードバーや、そのバーを十数枚積層してレーザスタックとして使用する。図6に半導体レーザスタックの内部イメージを示す。さらに各素子から出たレーザ光は集光レンズによって溶接用途にも使用できるエネルギー密度になるまで集光される。

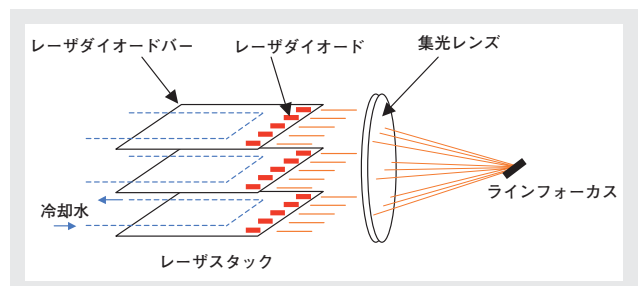


図6 半導体レーザ溶接機 内部イメージ

半導体レーザー溶接の特徴

半導体レーザー溶接の最大の特長はエネルギー変換効率の高さである。CO₂レーザー溶接やNd:YAGレーザー溶接のシステム効率が10%以下であるのに対して、半導体レーザー溶接は約30%と高い。また、発振波長がCO₂、YAGと比較して短波長であるため、金属への吸収が良い。半導体レーザー素子からの発光を直接集光するシンプルな構造であるため信頼性が高く、メンテナンスコストが低い。レーザーダイオードバーやスタックからのレーザー光を光学系で集光させる構造から、ビーム形状が横長になってしまう特徴があるが、圧力センサのようにダイアフラム等の薄膜を円周上に溶接するのにはむしろ適しており欠点とはならない。これらの点から半導体レーザー溶接を採用することは圧力センサを量産する上で非常に大きなメリットになると考えられる。

ガラス封着

堀場エステック製の圧力センサは、固定電極の絶縁封止にガラス封着を用いている。金属とガラスの接合を応用したガラス封着技術の歴史は古く、真空室や封止室を使用する多くの装置や部品に使用されてきた。ガラス封着を利用した絶縁気密端子は数多くのメーカーから発売されており、標準品であれば安価に入手することができる。しかし、小型で高感度の圧力センサを実現するためには、固定電極とダイアフラム間の距離(電極間距離)をできるだけ小さくし、ミクロンオーダーでのコントロールが必要となる。堀場エステックでは電極間距離に大きな影響を与え、また、製品の品質と歩留まりに直結するガラス封着工程を社内技術として確立することで、高感度・高品質で低コストな圧力センサを実現することが可能となった。

おわりに

この度、紹介した静電容量式圧力センサは、特殊高性能合金を使用したダイアフラムと非常にシンプルな構造のセンサヘッドにより、高感度かつ小型の圧力センサを実現することができた。また、独自の製造技術を社内に確立することで、高性能センサを安定的に供給することが可能となった。

本センサは、堀場エステックの次期主力製品と位置付けられるプレッシャーインセンシティブ対応マスフローモジュール Z700シリーズに搭載され、圧力ベースで流量計

測部に新方式の差圧検出方式を採用しているマスフローモジュールCriterionシリーズや各種圧力コントローラへの展開が期待されている。

センサ開発に伴い確立した半導体レーザー溶接技術や精密ガラス封着技術はHORIBA Groupに幅広く応用可能な基礎技術であるため、今後の高機能・高品質な新製品開発にも貢献できるものと考えられる。



畑板 剛久

Takehisa Hataita

株式会社堀場エステック
開発本部 VEGA プロジェクト
ジョブリーダー

Feature Article

特集論文

プレッシャーインセンシティブ対応マスフローモジュール —SEC-Z700シリーズ—

高橋 明人

半導体製造装置のガス供給ラインにおいてはコスト削減、集積化を目的にラインレギュレータ、圧力センサ、フィルタが削減されたシステム構成が増加している。掘場エステックでは、このようなシステム構成にも対応できる流量制御機器としてSEC-Z700シリーズを開発した。本稿では実流量の高精度化、全設定流量に対する高速応答性能、圧力変動に対する制御性の向上、ガス制御システムの突発的なダウンを未然に防ぐモニタリング機能、ユーザサイドで容易に仕様変更できるコンフィグレーションソフトについて紹介する。

はじめに

半導体製造プロセスの進化に伴い、ガス供給系パーツには高度なプロセスコントロール、再現性、多機能、高性能と同時に、更なるコストダウンなどが求められている。ガスの流量制御をおこなうデバイスとしては、一般的にマスフローコントローラ(MFC)が用いられている。高機能、多機能化への対応として、MFCにCPUを搭載したデジタルMFCの採用が増加している。掘場エステックでは1990年に世界初のデジタルMFC：SEC-F1シリーズの製品化に成功した。デジタル化により流量制御精度の向上、特性が異なるガスの流量を1台のMFCで制御できるマルチガス機能、全制御範囲における高速応答など機能の向上が容易になった。これまでの半導体製造装置のガスラインにおいては、圧力変動によりMFCのクロストーク現象が発生しやすいため、ラインレギュレータ、圧力センサ、フィルタが取り付けられている。今回新たに開発したSEC-Z700シリーズはこれまで実績のあるサーマルマスフローコントローラをプラットフォームとし、課題とされていた圧力変動による影響を受けにくく、常に安定した流量制御を実現した機種である。マスフローモジュール本体の上面には流量出力だけでなく、温度、圧力が表示可能なマルチディスプレイを採用している。通信は、アナログ、RS-485、DeviceNetの各種インターフェースに対応している。アプリケーションソフトとしては、流量制御状

態を監視自動保存して、より高度な不具合予知や原因解析が行えるソフトや、ガス種、フルスケール流量値が容易に変更できるソフトなどをラインアップしている。図1にSEC-Z700シリーズの外観を示す。

SEC-Z700シリーズの特徴

- ・プレッシャーインセンシティブ機能*1
- ・マルチレンジ／マルチガス機能
- ・従来モデルとの信号互換性
- ・高精度：±1.0%S.P.
- ・高速応答：フルレンジ1秒以内
- ・マルチディスプレイ



図1 SEC-Z700外観

*1 プレッシャーインセンシティブ：供給圧力の変動に対して流量制御に影響を受けない様に制御する事

高精度, 多機能化

MFCの性能指数には、セットポイント精度、マルチガス、マルチレンジ化等の性能指数のほかに流量精度がある。従来、MFCの流量精度をフルスケールに対する精度で評価していたが、より厳密に流量制御を行うため、設定値に対する精度が用いられるようになってきている。また1台のMFCで複数のガス種や広い流量範囲仕様に対応(マルチガス化、マルチレンジ化)できるように、従来の1点コンバージョンファクタ*2と違った新たなアルゴリズムを開発し、サーマルMFCとしての極限に挑戦している。従来のMFCでは一次側圧力が変動した場合、一時的にMFCに搭載されている流量センサ部に過度の流量が流入する。その変動を抑えるためにバルブが動作しチャンバへのガス流量が大きく変動する。新開発したVariable Control Modeを搭載したSEC-Z700はPID制御定数が切り替わることにより定常状態での流量安定性を向上させている。図2にSEC-Z700シリーズの構造図を示す。

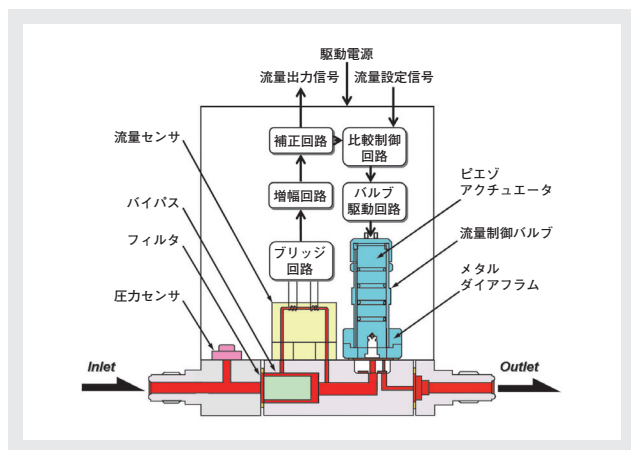


図2 SEC-Z700構造図

高精度：セットポイント(SP)精度

MFCの流量制御範囲も成膜プロセスの多様化に伴い、小流量からフルスケールまで広範囲での精密制御が要求されている。従来のほとんどのMFCは、1%F.S.(フルスケール)が精度保証であった。このため、高精度に流量制御するにはフルスケールの異なった2台のMFCを並列に配置し、制御する流量によって使用するMFCを選択していた。SEC-Z700シリーズは、多項式近似曲線による高度な補正を施すことにより全流量制御域における流量精度

*2 コンバージョンファクタ：センサの同一出力値でのN₂ガスに対する実ガスの流量比

の高精度化を実現した。その結果ライン数の削減可能にもなり、ガス系のコストダウンにも貢献できている。

マルチガス, マルチレンジへの対応

SEC-Z700シリーズは標準的なガスでは3~50SLMのフルスケールを選定する場合、9種類のフルスケール仕様から選択することとなる。各ガス仕様の検量データ、応答定数をSEC-Z700シリーズの専用ソフトによって、SEC-Z700シリーズ本体にインストールする方法を採用している。従来は1台のMFCに対し1種類のガス仕様とフルスケール流量であり、仕様を変更する場合は、MFCメーカーに返却し変更のための改造依頼をするか、コンバージョンファクタを用いての流量換算を行う事が必要であった。マルチガス、マルチレンジ対応MFCは図3のように任意にユーザサイドでガス仕様、フルスケール流量が変更できるため、プロセス条件の変更にも容易に対応できるだけでなく、ユーザが管理している予備品数量の大幅な削減が可能である。図3にマルチガス/マルチレンジ対応について示す。

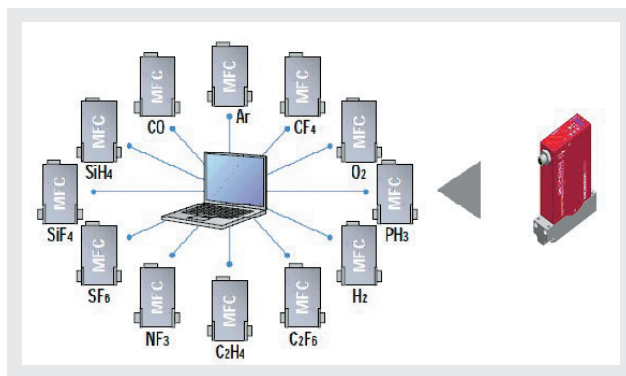


図3 マルチガス/マルチレンジ対応

全流量域に対する高速応答化：連続最適化PID

一般的なMFCは、フルスケール流量付近では1秒以下の高速応答を実現できているが、低流量域では数秒の応答速度となり、設定される流量によってライン毎に応答のばらつきが生じることがある。SEC-Z700シリーズは設定流量の全域において、高速応答性能でありライン毎の応答のばらつきを解消している。MFCは流量制御回路にPIDによるクローズドループの制御になっている。一般的なMFCはPID係数が一つもしくは設定流量にゾーンを設けそのゾーン毎にPID係数を持たせていた。この方法では特定の流量設定値での高速応答化は行えるが、全設定流量に対しての高速応答(1秒以下)の実現は難しい。

Feature Article 特集論文 プレッシャーインセンシティブ対応マスフローモジュール

SEC-Z700シリーズに採用した連続最適化PID制御は、制御したい流量値とガス物性値に合わせてPIDを連続変化させることにより応答性能の大幅な向上を実現している。ガス種、フルスケールを変更した場合でも高速応答性能を維持している。この性能はマルチレンジ、マルチガス対応にはなくてはならない重要なファクタである。

圧力影響、制御性の向上：Variable Control Mode

半導体の製造に用いられる各種ガス等を装置に供給する場合は、それらの各供給流路にMFCを設け、これによってガス流量を調節するようにしている。各MFCに圧力レギュレータを直列に接続し、各MFCの流路内圧力に極端な変動が生じないようにして、流量制御の安定性を向上させている。ところが近年では、ボンベ等の流体供給源にのみレギュレータを設け、そこから分岐させた各供給流路には、**図3**のようにそれぞれMFCを設けるものの、レギュレータは個別には設けないシステム構成も増加してきている。従来のMFCでは一次側の圧力にある一定以上の変動が生じると、それに過敏に反応して規定以上の流量変動が生じてしまう。今回、新たに開発したVariable Control Mode機能はPID制御定数を切り替えることにより流量設定値の変化に対する応答速度を犠牲にすることなく、**図4**に示すように圧力変動等の外乱が生じていても流量変動を抑制できるため、レギュレータが設置されていないようなシステムにも採用できるMFCを提供することが可能となった。**図4**にガスパネルの簡素化及び**図5**に1次側圧力変動に対するMFCの挙動を示す。

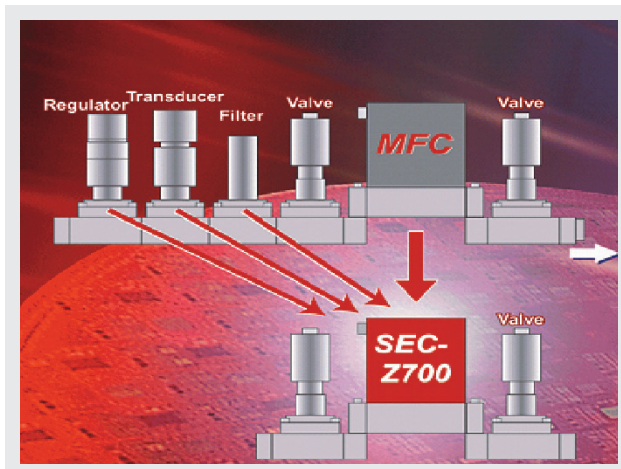


図4 ガスパネルの簡素化

モニタリング機能

ガス系のトラブルシューティングを効果的、効率的に実施するのは従来のアナログMFCからの情報では困難といえる。SEC-Z700シリーズは、デジタルでの通信機能を備えており、このデジタル通信によるMFCのコンディション情報をモニタリングすることが容易に行える。コンディション管理は、MFCが制御不能になってからMFCの交換などのメンテナンスを実施するのではなく、制御不能に至る前にMFCの変化を捉え、計画的にメンテナンスを実施することができる。この事によりガス制御システムの突発的なダウンを未然に防ぎシステム稼働率の向上に繋げられる。

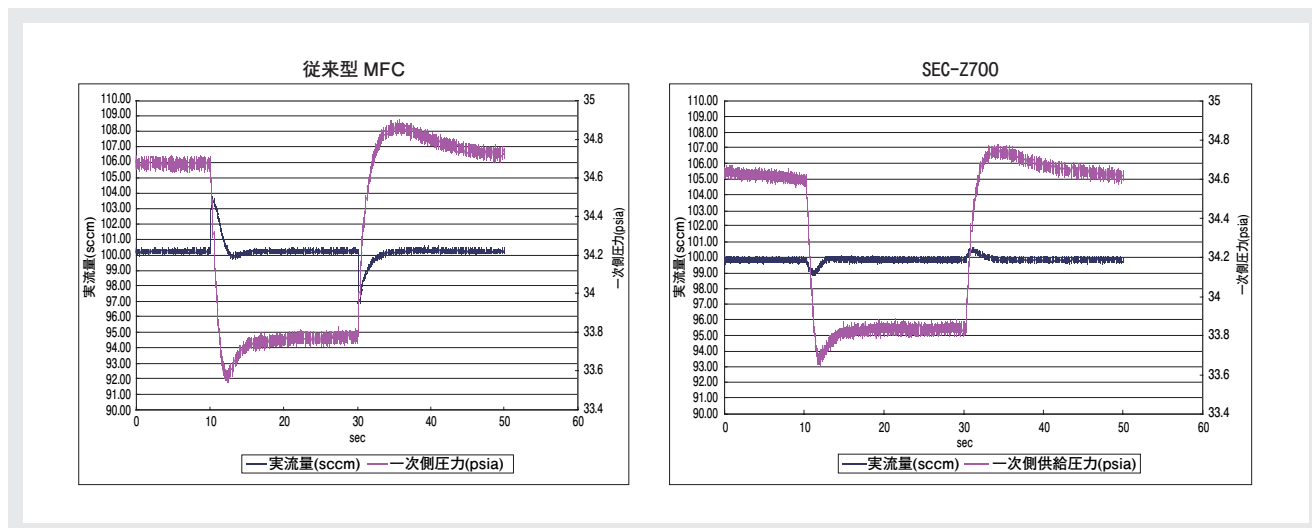


図5 1次側圧力変動に対するMFCの挙動

コンフィグレーションソフト

SEC-Z700シリーズのスペックをユーザサイドで誰でも容易に変更できるように専用ソフトウェアを用意している。配管に接続されたMFCでも取り外すことなくオンサイトでガス種、フルスケール流量などのMFC仕様を、パソコンを用いてデジタル通信によりインストールすることが可能となった。MFCの仕様変更は、MFCメーカーへ返却し有償作業で実施される作業であったが、本ソフトウェアを使用することによりユーザサイドでの変更に関わる時間、コストを削減することができる。又、MFCの不具合発生時対策として多種スペックの予備品をユーザで準備されてきた。その予備品は数十台に及ぶ場合がありユーザでのコスト負担だけでなく、在庫管理を行うシステムも必要とされた。このスペックインストール手法であれば予備品を大幅に削減できるため、ユーザの負担を軽減することにもなる。

おわりに

SEC-Z700シリーズは、半導体製造プロセスにおいて求められている高度なプロセスコントロール、再現性、多機能、高性能と同時に更なるコストダウンの実現が可能と考えている。今後も各種流体のセンシング技術、制御技術、ソフトウェアを含むデジタル技術などを更に発展させることで、より良い製品とサービスをスピーディに提供し、流体制御技術分野で、半導体産業の発展に貢献し続けたいと考えている。



高橋 明人

Akito Takahashi

株式会社堀場エステック
開発本部 気体製品2チーム
チームリーダー

Feature Article 特集論文

層流素子抵抗体の圧力測定を利用した 高精度高速応答マスフローモジュールの開発 —CRITERION D200シリーズ—

安田 忠弘

半導体プロセスの微細化に伴う高精度化の要求、低価格化に伴うワイドレンジ化に 대응べく、新たな方式を採用した圧力式マスフローコントロールモジュールを開発した。

層流素子抵抗体の圧力損失が低圧・小流量時に大きくなる特性を利用して圧力から質量流量への変換時に流量誤差を変化させている。小流量測定時に圧力センサ出力を高く維持することができ、低流量域の流量精度向上とワイドレンジ化を実現した。素子の複雑な特性をデータ化し数値計算することで最小制御流量0.3%までの制御を実現し、これまでの2%に対して6倍以上のワイドレンジを実現している。圧力センサの高速応答性により供給圧の変動にも強く、次世代プロセスに要求されるすべての性能を有したマスフローモジュールとなる。内部容積を基準とし圧力と流量の関係を利用した診断機構も有している。

はじめに

現在、300 mmウエハが主流となっている半導体製造装置において装置コストの削減が課題となっている。プロセスガスの供給を行うガスパネルに対しても集積化、低コスト化、高機能化が求められている。簡単な部品構成でより正確で高機能な流体制御が必要である。本稿では、それらのニーズに対応すべく開発した次世代マスフローモジュール『CRITERION』（クライテリオン）について紹介する。



図1 外観

D200の概要

図1は、CRITERIONの外観を示す。本モジュールは従来のマスフローコントローラ（以下MFC）と同じSEMIスタンダードの1.125インチ用サイズに対応しており、要求により集積型ガスパネル、従来型VCRツギテ接続に対応している。また本体上面には温度、圧力、流量等の様々な情報を表示出来るディスプレイを備えておりDeviceNet通信、RS-485通信といったデジタル通信だけでなく従来製品と同様にアナログ通信にも対応している。

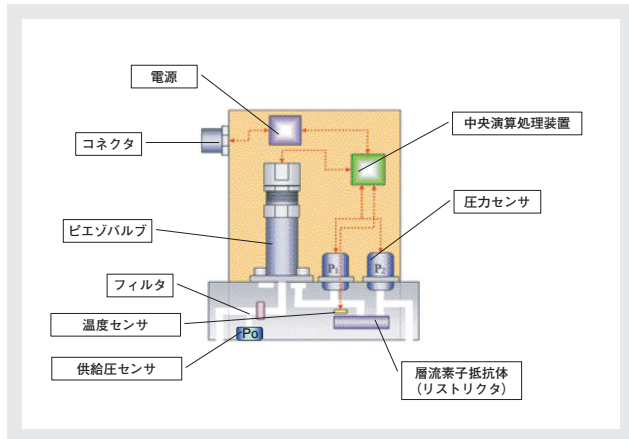


図2 次世代モジュール構造図

構造

図2はCRITERIONの構造を示す。ガスの入口側より外部パーティクル保護用フィルタ、ライン圧力センサ、コントロールバルブ、2つの絶対圧力センサとその間に層流素子抵抗体(以下リストリクタ)および電気回路で構成されている。流量のセンシングはリストリクタの前後にある圧力センサの差圧を計測し流量に変換する方式を採用している。コントロールバルブにはピエゾアクチュエータを採用し、接ガス部をオールステンレスとし、デッドボリュームを極めて小さくしている。また、電気回路は高精度32bitCPUを搭載したデジタル回路であり、高分解能だけでなく、多彩な機能も装備している。

従来方式と課題

従来のMFCはサーマル方式と呼ばれる2つの巻線を持つ細管内の熱分布の変化量から質量流量を計測する方式が用いられている。バイパスにより分流された質量流量を計測し、ガス毎の変換係数(コンバージョンファクター*1; 以下C.F.値)を用いて代替ガス(N₂)による調整が可能で、現在でも広く採用されている方式の1つである。ただし

- ・センサ単体の応答速度が遅い(5~10秒)
 - ・巻線(計測)部が発熱している
- と言ったデメリットが有り
- ・PID制御による高速化
 - ・巻線部の低温度化

といった対策が講じられMFCは進歩してきた。ただし、

- ・供給圧変化時に過剰制御してしまう
- ・巻線部を低温度化するとノイズが大きくなる

等の課題は残っており、現在は圧力センサを用いて適正な補正を行うことで、より安定した流量コントロールが可能となっている。また、流量センサの高速化が望まれるが、計測原理が"熱"である為、応答遅れが生じてしまう。巻線部を小さくするか、別の計測方法を考える必要がある。

質量流量計測精度／応答速度の向上

そこで圧力から質量流量を計算する差圧式MFCを開発した。圧力センサは応答速度が速く2 msec程度の応答速度で計測が可能で、MFCで必要とする±1%精度に対して1桁以上高精度に圧力を測定することができる。圧力

式MFCとして他に音速ノズル式*2があるが、圧力が流量に比例する特性を利用しているのに対してCRITERIONではMFCの制御を完全にデジタル化することで、層流素子を真空中で使用した場合に得られる非直線特性を利用した流量制御が可能となった。基準流量測定装置にてP1: リストリクタの上流圧力 P2: リストリクタの下流圧力と質量流量の関係を測定しデータ化している。(図3)。それらの膨大なデータから作成した制御データを元にCRITERION内部のリストリクタの前後の圧力から質量流量を計算し制御を行っている。

*1: コンバージョンファクター: 代替ガスによる流量調整の際に用いる仕様ガスへの変換係数。

*2: 音速ノズル式: ノズルの臨界点(ノズル内のガス流速が音速になりそれ以上速度が上がらなくなる状態)を利用して流量を測定する方式。流量はノズルの上流圧力に比例する。

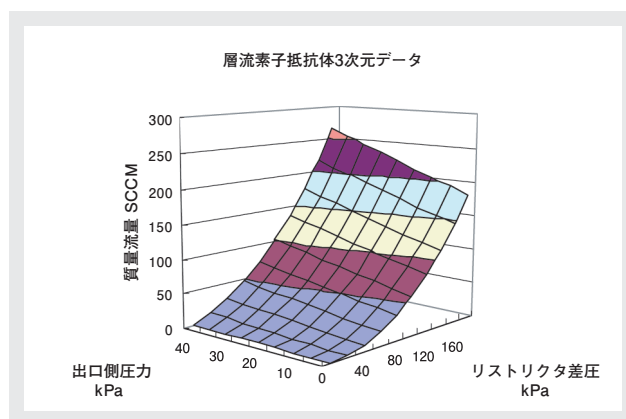


図3 層流素子流量特性

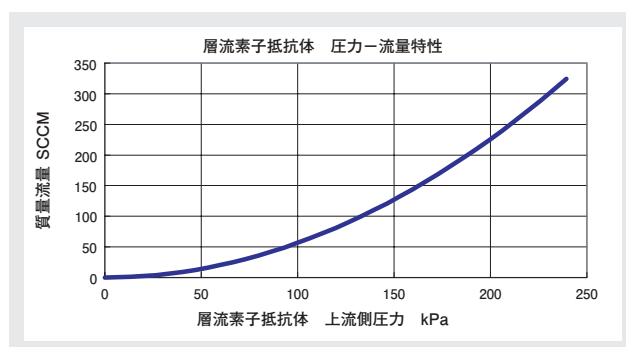


図4 層流素子非直線特性

非直線の圧力-流量特性(図4)は同じ流量増減量に対して低流量域の差圧が高流量域よりも大きくとれる特性となる。この事から低流量域の高分解能化が可能となり、流量精度としてはフルスケール(F.S.)精度より更に高精度なリーディングスケール精度保証が可能となる。通常のリニア特性に対してより広い範囲で流量測定が可能とな

Feature Article 特集論文 層流素子抵抗体の圧力測定を利用した高精度高速応答マスフローモジュールの開発

る。このワイドレンジ化によりこれまで精度向上のために2台必要とされていたMFCを1台に削減することができ、装置に搭載されるMFCとそれに関連するライン校正部品の削減が可能となる。

実ガス精度保証に向けたアプローチ

サーマル式MFCにおけるC.F.値はD200のリストリクタにおいて粘性の比(Ratio)にあたる(図5)。Ratioはリストリクタの1次圧, 2次圧, 温度に関係して変化するため, それらのガスデータを準備する必要がある。RatioはC.F.値よりも1に近く, ガス毎の違いも小さい。SF₆のC.F.値が0.2~0.3であるのに対して, Ratioは0.9~1.5であり, 変換値が1に近いことは調整時の流量域と仕様ガスの流量域変換時の誤差を低く抑えることができる。また, リストリクタの構造を見直しロット生産を可能としたことで, 一度に多数の層流素子を生産し品質の安定化を図る。バラツキを小さくする事で実ガス精度保証1%が可能となる。

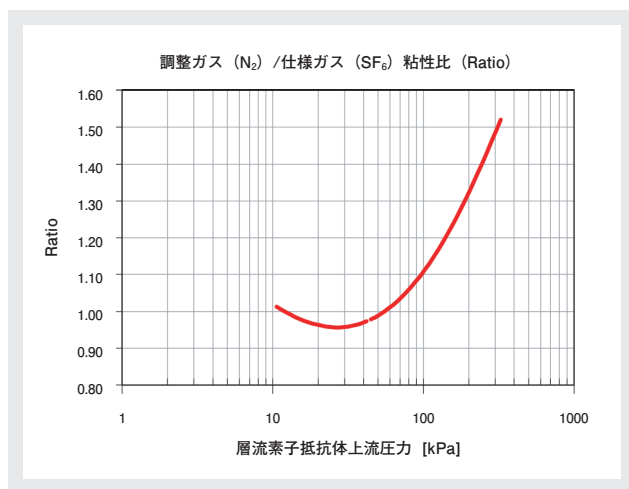


図5 SF₆ Ratioデータ(N₂/SF₆)

プレッシャーインセンシティブ*³(PI)性能

リストリクタの前後の圧力から質量流量を計算しているために, D200の流量出力は実際のガスの流量をリアルタイムに示している。サーマル式の流量センサのような時間遅れがない。サーマル式のMFCは制御バルブの上流側に流量測定部があるが, CRITERIONは下流部に流量測定部があるためにチャンバへのガスコントロールに対してより適したPID制御が可能となる。通常のPID制御を高速で行なう事がPI-MFCとして機能する事となる。

自己診断機能(G-LIFE*⁴)の追加

自己診断機能としてチャンバを使用した流量検定の際に用いられる

$$PV=nRT$$

P: 圧力 V: 容積 n: mol R: 気体定数 T: 温度

を用いて制御バルブがクローズした後のP1の変化量と質量の流出量からMFC内部容積Vを計算する。内部容積は長期的に変化しないと仮定し容積の変化量を流量精度の変化量として診断を行なう。高速な質量流量計測が可能となったことで質量流量を一定に制御する必要がなくなり, 流量制御状態から流量出力がゼロになるわずかな時間に診断を行う事ができるようになった。一般的に用いられるROR*⁵, ROF*⁶に対してセンサレンジに対する圧力の変化量が大きく, センサのノイズの影響を受けにくい。短時間測定でも高い再現性を持つことができる。(図6)

従来方式では再現性確保のために長時間必要であった流量検定が, 短時間の計測で高い再現性を実現できるようになった。それぞれのMFC内部で完結できる事からプロセスガスでプロセス中に自己診断を行なう事も可能である。

*³: プレッシャーインセンシティブ: 供給圧力の変動に対して流量制御に影響を受けない様に制御する事。

*⁴: G-LIFE: Gas Law check of Integrated Flow restrictor Equationの頭文字。

*⁵: ROR: Rate of Riseの頭文字 ビルドアップ式流量測定。基準容積内の圧力上昇率を測定し質量流量を計測する手法。

*⁶: ROF: Rate of Fallの頭文字 RORに対して圧力の降下量で質量流量を計測する手法。

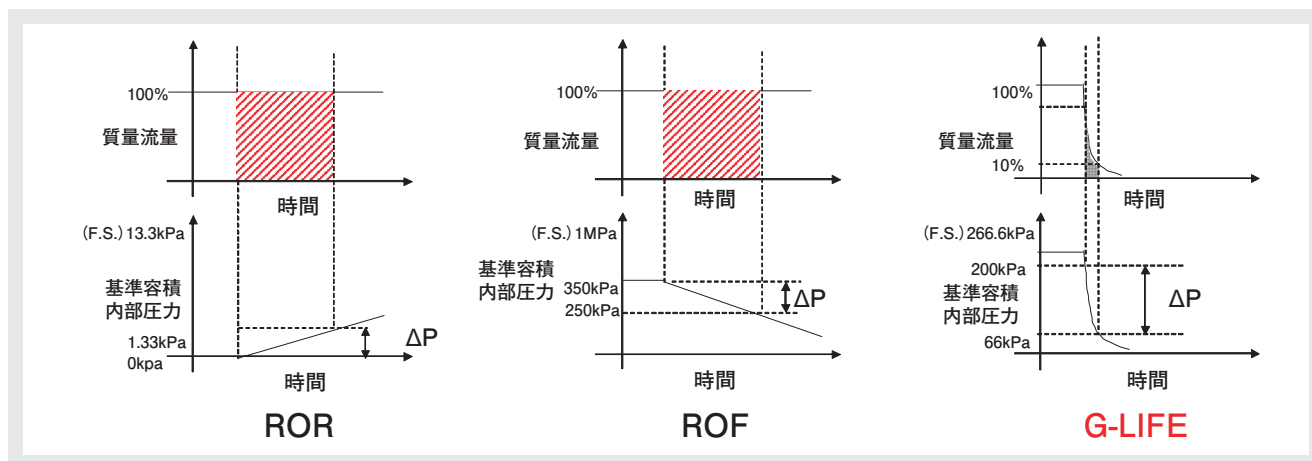


図6 従来のROR, ROFとの違い

おわりに

MFCは反応性の高いガスにも使用されており、自身の経時変化を診断する事は重要である。流量精度がプロセスに影響するために定期的な精度の確認が必要とされる。しかし、精度異常が原因となるプロセス不良を未然に防ぐ事は困難である。G-LIFEは初期状態からの変化を数秒で診断する。わずかな空き時間で診断可能で、頻繁に診断を行なう事でメンテナンス時期の予測や突発的な不具合に対処できると考えている。

また、配管あるいはチャンバ内の状態を把握する為の最も基本的な情報は圧力、温度である。これまでのMFCはそれらの情報なしで流量を制御していた。しかし、サーマル式流量センサの利点はそこに在るといえる。リストラクタの特性を圧力と温度によって情報化した事で、

- ・測定対象を加熱しない非加熱流量測定
- ・高精度絶対圧センサを用いた真空中での流量測定
(臨界点無く低蒸気圧ガスをワイドレンジ制御するのに適している)

が可能となった。ノンリニア特性を生かした高精度ワイドレンジ性能だけでなく、上記の特徴に注目し、近年の太陽電池透明電極(TCO)材料向けとして、非加熱、低圧力、高温環境に対応した新たなモデルをリリースする。熱分解しやすいTCO材料や腐食性の高い材料に対して加熱部がない事は大きなメリットになる。

今後は、圧力式もしくは圧力センサを利用したMFCが主流になると考えている。特に圧力式MFCは最先端技術に貢献できるMFCであると考えている。また、CRITERIONでは、ユーザがこれまでMFCを使用するために必要とし

た知識や経験といったものが必要ない。流量精度が供給圧に依存することも取り付け方向に依存することもない。CRITERIONの流量設定と出力が一致しているかどうか確認するだけである。さらに、流量を計算するため得られた情報を利用して、マスフローモジュールとして機能させることが可能である。CRITERIONを利用し新たなアプリケーションを提供することで、これまで以上の価値を提案できると考えている。



安田 忠弘

Tadahiro Yasuda

株式会社堀場エステック
開発本部 気体製品 2 チーム
ジョブリーダー

Feature Article

特集論文

バブリング方式による大容量液体材料気化装置の開発 —気泡粒径と液体温度分布の制御による高精度化—

家城 孝之

太陽電池の急速な市場拡大と生産量の増加に伴い、より安定した大容量の材料供給が求められている。太陽電池の製造には、常温で液体状態の物質が多く用いられガス化して製造プロセスへ導入される。本気化装置は、バブリング方式を用い、バブリング時の気泡粒径を1 mmに制御かつ液体の加熱構造を最適化することにより、100 Lの液体を加熱・気化することを可能にしている。本気化装置について実験結果をまじえ解説を行い、液体気化の技術を紹介する。

はじめに

近年、世界中が太陽光発電に注目し、太陽電池パネルを用いて太陽光を電気に変換するシステムが世界中に拡大している。その太陽電池パネルを構成する太陽電池の種類は、シリコン系と化合物系があり、シリコン系は、結晶型と薄膜型に分類される。化合物系は、無機物系と有機物系に分類され、特に今回の技術を応用し製造される薄膜型太陽電池の構造は、ガラス基板、透明電極膜、薄膜発電層、裏面電極から構成されている。透明電極とは、光(可視)の透過性がありかつ電気を通す性質を持つ物質を電極としたもので、太陽電池の透明電極膜で現在の主流は、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 の酸化膜があげられる。

これらの酸化膜はCVD法によって成膜を行うがその原料は、常温において液体状態の材料をガス化して用いられ、液体をガス化する手法は現在、一般的には液体材料中にガスを流し、ブクブクさせて液体を気化するバブリング方式である。構造が単純で、コスト面で安価なシステムが構築できるという利点がある。しかし、気化量の精度面において理論値との誤差が大きくなる欠点を持っている。その要因として、キャリアガスの流量精度、液体材料の実温度精度、温度計や圧力計の計測器がもつ精度などにより理論値との誤差が起こるためである。また、気化量の増大に伴い液体の温度制御は難しくなり、実際の気化量は理論上の気化量に対して誤差が大きくなる。近年において、太陽電池自体のコスト低減および性能向上

のため、気化量の高精度化が要求されている。コスト面を考慮し、性能上重要なキャリアガスの流量制御には、自社製の高精度質量流量制御器(以下MFC)を用いた。液体の温度制御には、理想的な温度制御ができるバブリング容器および加熱ヒータの制御方法を開発し、安定した気化ガスを供給する気化装置を実用化した。

バブリング方式による気化器

バブリング方式による気化原理は、液体内にガスを流し液体を気化させる方式である。この方式は、従来一般的に用いられ製品化されている。この方式において液体を通過したガス中の材料濃度と気化量は、以下の式(1)(2)の関係が成り立つ。

$$(\text{材料濃度}) = (\text{液体の飽和蒸気圧}) / (\text{全圧}) \dots \dots \dots (1)$$

$$(\text{気化量}) = (\text{液体通過後の全流量}) \times (\text{材料濃度}) \dots \dots (2)$$

式(1)(2)の関係よりバブリング後の気化量に最も影響を与える要因は ①気化熱による液体温度の変動 ②キャリアガス流量の誤差 ③圧力の変動 である。通常、最も気化精度に影響がある要因は、液体の温度変動による気化量の不安定性である。今回、大容量でのバブリング方式において液体温度の変動を ± 1 ℃以内とするバブリングシステムの開発を行った。

± 1 ℃以内の温度分布を実現するためバブリング時のキャリアガスの気泡粒径は、気化の安定性を向上させる気泡径を考えた。図1は気泡発生部直後を示し気泡粒径

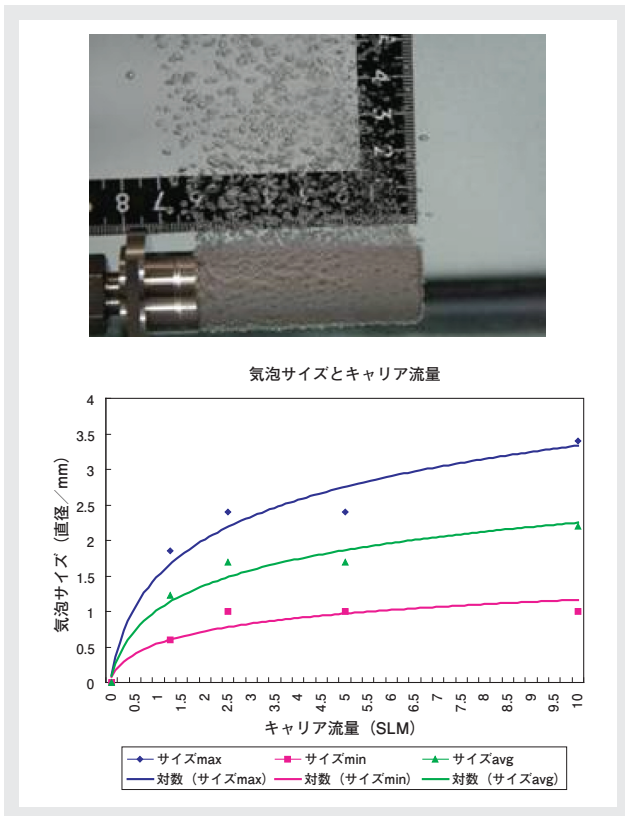


図1 気泡発生部と気泡サイズ

はキャリアガス流量および気泡の位置によりバラツキが生じる。また気泡発生後、気泡同士の結合により液中を通過している間にその径は大きくなる。グラフのようにキャリアガス流量と気泡粒径の相関データを得ることより気化量にあわせた気泡発生部の選定をした。

キャリアガスが、気泡状態となり液体内を通過する際にキャリアガス流量により液体の温度が低下する。そのためキャリアガスは、バブリング容器の手前で予熱を行いバブリング容器へ流す必要がある。

キャリアガスを加熱する予熱器に必要な機能は、①予熱後のガス温度が流量に依存しない。②高純度なクリーンガスを流すことができる。③コンパクト設計であること。自社製のガス予熱器は、それらを満足したものであり、図2にキャリアガス流量と予熱後のガス温度の測定結果を示す。N₂のキャリアガス流量を10 mL/min～50 L/minの範囲において100℃では±5℃、200℃では±10℃の温度制御性能をもつ加熱器を用いた。この気化器は、ステンレスチューブとヒータをアルミニウムにより一緒に鋳込んだ一体型の構造となっており、高純度ガスを流す流路も確保できている。

バブリング容器の全容積は、長時間の連続気化とキャリアガスの大流量化に対応できることを目的として100 Lとした。容積が大きくなることにより、内部の液体温度を制

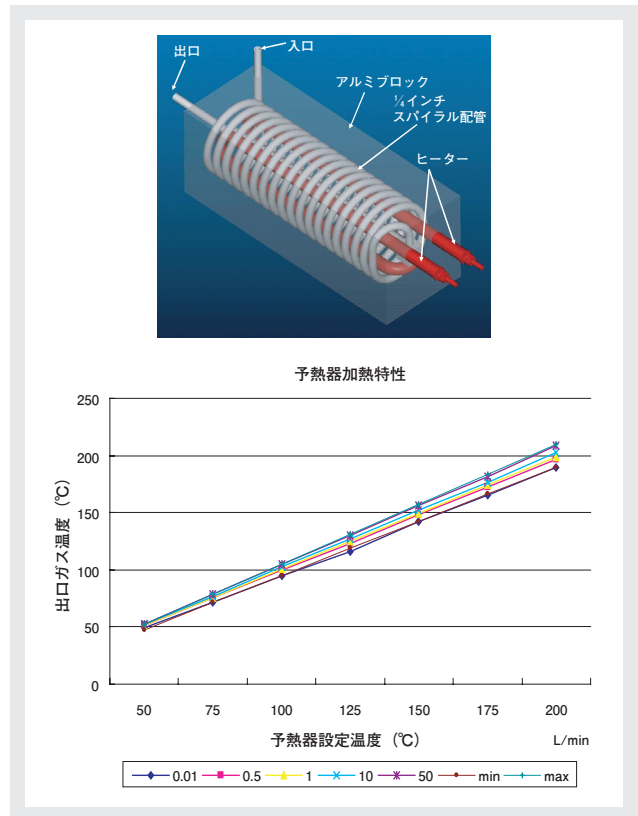


図2 予熱器構造と予熱性能

御するには、外周部からの加熱では中央部へ熱量を十分に与えることができない。また、気化時に奪われる潜熱により液体温度は低下する。バブリング容器の加熱構造を図3に示し、容器の中央部へ加熱用ヒータを間接的な構造で設置をした。間接的な構造にしたのは、ヒータ断線

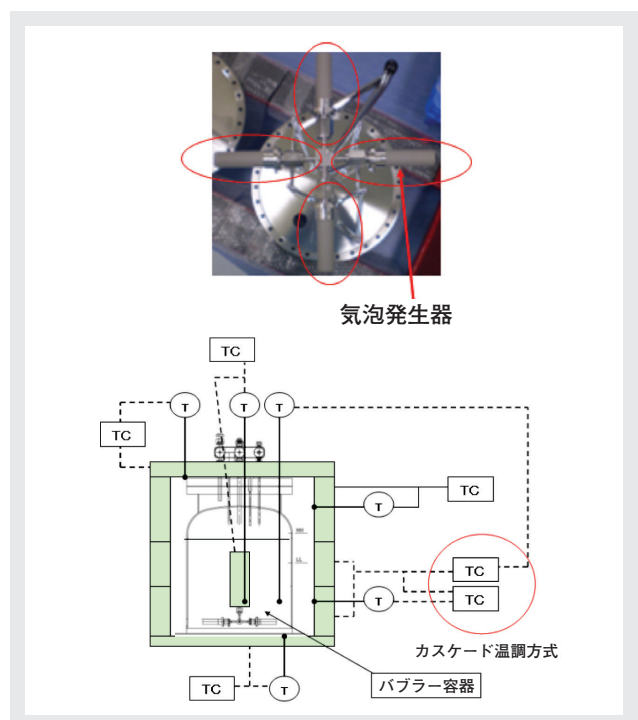


図3 バブリング槽の構造

Feature Article 特集論文 バブリング方式による大容量液体材料気化装置の開発

時などヒータを交換する際に、バブリング容器を大気に暴露せずヒータを交換するためであり、また液体加熱用などの特別なヒータを使用せず、汎用的なヒータで設計することにより、システムへのコストをおさえることを目的とした。容器の胴部ヒータは、液温を計測する温度センサによりフィードバック制御を行い、空焚き防止および常温から温度を上げる際のヒータの過昇温防止をするため、ヒータ自体の温度制御も同時に行う温度制御の仕組みを採用した。この方式をカスケード方式による温度制御という。バブリング容器の高さ方向が長い場合、その上下方向の位置で上層部は液体の温度が高く、下層部は上層部に比べ液体の温度が低くなる温度分布が生じる。バブリング容器内の液体の温度分布を均一にするに

は通常攪拌機を用いるが、攪拌器による強制循環を行うと、気泡が結合する欠点があるためバブリング時における気泡の移動を利用した。気泡発生部の設置は、バブリング容器の内壁から任意の位置に設置できる取り付け構造とした。

バブリング方式気化実験

気化実験は図4に示す構成で気化性能評価を行い評価条件は、以下の通りである。

- 液体材料…………… イソプロピルアルコール(以下IPA)
- キャリアガス…………… N_2
- 液体の制御温度…………… 75℃
- 予熱器温度…………… 75℃
- キャリアガス流量…………… 10 L/min
- 気化後の二次側圧力…………… 大気圧

の条件で実験を行い、このときのバブリング容器内の液体温度を約40箇所モニタし、各モニタ部の温度が、75℃ \pm 1℃以内で安定することを評価した。気化後のキャリアガス濃度を確認することにより気化性能評価を行うが、その評価方法としては、マスフローメータ(以下MFM)による流量計測で評価した。MFMの計測流量が一定であれば、気化ガスの濃度は一定であることを評価した。

図5に実験結果を示す。バブリングを開始した直後に液体の温度が上昇している。これはキャリアガスを流がさない状態では、液体の温度が設定した温度よりも約5℃高い温度で安定し、バブリング時の気泡により攪拌され液体の温度が上昇するためである。4分後、制御温度の75℃に対して \pm 1℃以内の範囲に、各計測部の液体温度は収束し安定した状態となる。同様に、MFMでモニタした計測流量においても液体の温度と同じ挙動を示し、気

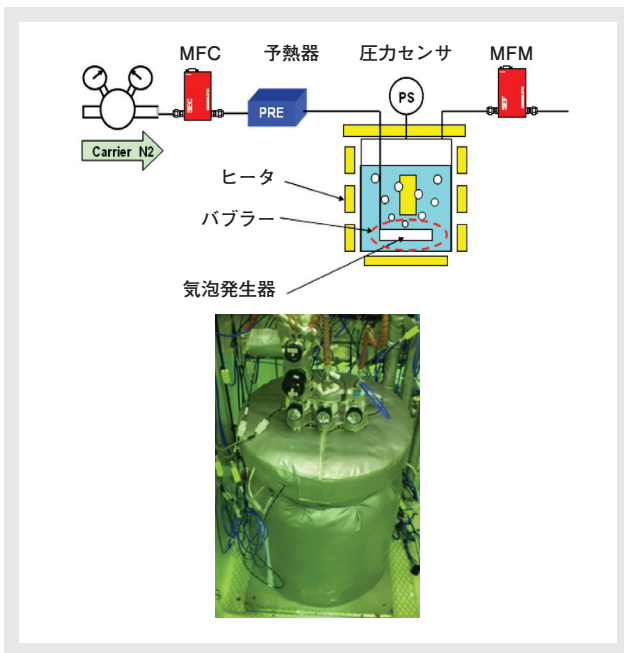


図4 バブリング方式(フロー図・バブラー外観)

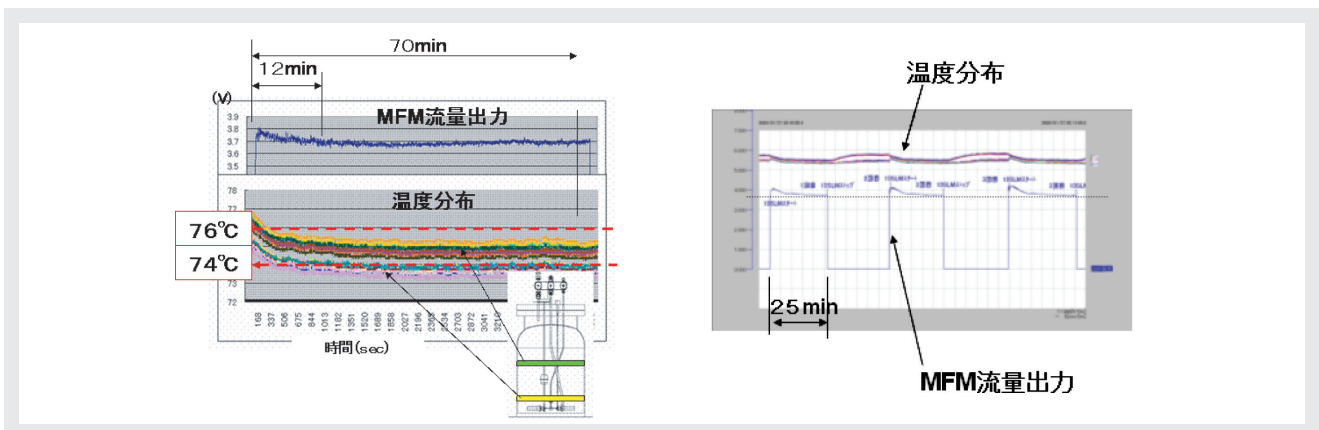


図5 液体温度評価結果

化直後は流量が多く流れ液体温度と同様に、温度が安定した状態でMFMの計測流量も安定を示している。このことより、MFMの計測流量をモニタすることで、濃度の状態を判断できる方法であることがわかる。実流量の計測は、MFMを予め既知のガス濃度で流量検量線を作成しておくことにより可能と考える。3回の繰り返し気化評価の結果、温度の安定性およびMFMの計測流量の再現を確認した。キャリアガスを止めると液体の温度は上昇する。これは気泡による液体の攪拌がとまることにより、定常状態と同じように上層部と下層部の温度差が生じ、暖かい液が上層部へ移動する温度上昇の現象となり、気化発生の初期においては、所定の気化量より一時的に気化量は増加する。評価試験では、IPAを用いて検証を行ったが、実際の太陽電池製造プロセスに用いられる液体はIPAとは異なり、温度制御器のPID値を最適化し、最適な加熱ヒータの容量を選定しシステム設計を行う必要がある。

おわりに

本開発では、バブリング方式でバブリング容器内の液体を気泡による攪拌効果を利用し、最適な加熱構造により、液体の温度分布を均一にすることにより安定した気化ガスを供給するシステムを開発した。システムとして、気化量の精度を向上させるために性能上の重要な機器は、自社製のMFCやガスの加熱器で構成することにより開発を進めた。今回は太陽電池製造向けであったが、今後は太陽電池製造用のみでなく、他分野にて液体をバブリング方式で気化をさせガス供給するシステムへ応用できると考える。液体を気化しガス供給する方式は、バブリング方式以外にも、キャリアガスを用いない気化方式など気化技術を保有している。液体材料には、毒性、引火性、自然発火性の材料が近年多用されており、これらの液体の気化を安全に精度よくできる技術を開発している。液体の気化技術を研究・開発し、太陽電池のような地球環境への貢献をすることを目指しチャレンジをしていきたいと考える。

参考文献

- [1] 化学工学便覧
編者 社団法人 化学工学協会
発行所 丸善株式会社
昭和52年4月10日 第13刷発行
20. 反応装置 20・6不均一系反応装置とその設計
- [2] 例題でわかる伝熱工学
著者 平田哲夫 田中 誠 石川正昭 羽田喜昭
発行者 森北 馨
発行所 森北出版株式会社
2006年8月31日 第一版第2刷発行
- [3] 太陽光発電システム構成材料
発行者 新谷 滋記
発行所 株式会社 工業調査会
2008年7月25日発行



家城 孝之

Takayuki Ieki

株式会社堀場エステック
開発本部 開発設計2部
マネージャ

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

大気圧グロー放電飛行時間型質量分析法に基づく革新的ソフトイオン化技術の開発と評価

Jorge Pisonero

新しく革新的な「ソフトイオン化技術」を、迅速かつ簡単で、信頼性が高く、頑丈な質量分析計と組み合わせることにより、ほとんど表面の損傷なしに、試料表面の無機／有機化合物の直接分析を行うことができる強力な計測技法を開発した。この手法は、半導体表面の直接分析に際し、試料の前処理をほとんど又は、全く必要としない、新しい「研究分野」を開く可能性がある。本プロジェクトでは特に大気圧グロー放電(AP-GD)を提案している。Heガスを使用しHeの準安定種の流れを発生させ、それを放電箱の外部に移動させ、次に試料表面に導くことができる。そして、準安定種と大気ガス成分との反応が反応剤イオンの生成をもたらし、それが試料表面成分の脱着／イオン化を起こす。その後、生成したイオンを飛行時間型質量分析計(TOFMS)に移動させ、陽イオンと陰イオンの両方を検出し種の同定と定量化を可能とする。

AP-GD-TOFMSは迅速かつ簡単で、信頼性が高く頑丈な分析方法として有望であり、半導体試料(すなわち、光起電シリコン)表面に存在する無機／有機化合物の直接分析が可能である。空間解像度は試料表面のマッピングを含め mm^2 の桁まで可能であり、フェムトモルレベルの検出限界も達成しうる。

はじめに

新物質の急速な開発、特に各種の表面処理(物質の特性改善のために実施される)を施した薄い被覆材料の生成に伴い、それらを分析・特性評価するための新規でより強力な技術を並行して開発する必要性が増大している。

素材シリコン業界では、試料の溶解を必要とする分析技法(例えば、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS))を用い、日常の化学組成(特に少量または微量)の定量を行っている。試薬やシリコン試料表面に汚染物質が含まれるために、溶解処理は汚染のもととなる。そのうえ、シリコンに含まれるすべての元素を1回の溶解操作で溶解することはできないので、これが分析を時間のかかるプロセスとし、試料の処理能力と品質管理効率を低下させている。

以上の理由で、直接の固体分析を可能とする方法が、元素ならびに分子組成の評価、および材料中の化学種の分

布のマッピング(これにより材料の性質と特徴が最終的に決定される)を行う際に通常好まれる。

以上に加えて、操作の速度と容易さもまた新物質の開発に対応するために重要であり、従来の表面技法(例えば、X線光電子分光法(XPS)、二次イオン質量分析法(SIMS)、またはオージェ電子分光法(AES))では達成不可能である。何故ならば、これらはかなりの時間を要している場合、破壊を伴いまた注意深い試料の取扱いが必要なため操作が複雑だからである。したがって、シリコン表面不純物の、迅速で感度が良く非破壊の直接分析技法を開発することに大きな関心が持たれてきた。

全反射蛍光X線分析法(TXRF)(非破壊技法)は、半導体表面(すなわち、Si試料)上の汚染物質測定のための標準的技法として知られている。特に、過去25年間に、TXRFの研究は検出限界(LOD)をナノグラム(ng)からフェムトグラム(fg)まで5桁の改善をもたらした。

しかしながら、改善のほとんどの部分は、連続スペクトル分布(eVから500 keVまで)を伴う、高光子束を提供するシンクロトロン放射(SR)の使用によるものである。しかし、SRは品質制御や日常の実験に容易には使用できない。そのうえ、微量元素を定量するには、長い積分時間(~1000 秒)が必要である。TXRFにおける検出限界(LOD)を改善するためのもう1つの手法として、試料の全表面上の不純物を一か所に集める手法もあるが、この不利な点は不純物の正確な位置についての情報が失われることである。

グロー放電(GD)分析は、柔軟性があり各種の応用に対応して調節可能なため、興味深い手法と考えられる^[1]。

具体的には、筆者の研究室で、ソーラーグレードシリコン表面の微量物質の定量にTOFMSと結びつけた低圧GDを使用した。この技術は、スパッタリングとイオン化プロセスを基盤としてるので、破壊分析である。

シリコン業界は、太陽電池用のシリコン(SoG-Si)を安価なコストで得るために金属工業品質のSiを精製する新しい手法を開発している。Si試料中に含まれる元素状不純物量を正確かつ精度よく評価し、太陽電池の効率を低下させる可能性の大きいこれら不純物の閾値濃度を研究し、これら不純物の空間分布を研究することは極めて重要であるので、筆者らの研究は高い工業的・技術的関心を集めている。

低圧GD-TOFMSを用いた本手法のキャリブレーション曲線を図1に示す。ここではSi試料中のホウ素(以下B)の質量含有率の定量化に用いた。

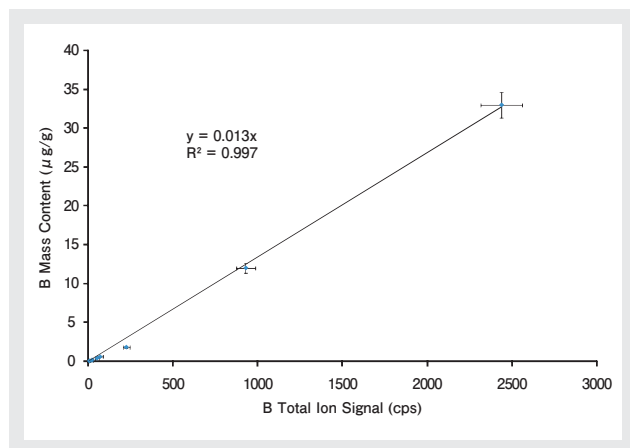


図1 低圧GD-TOFMSを用いて得た全B⁺イオン・シグナルと、均一Si試料中のBの質量含有率を対比させたプロットで作成したキャリブレーション曲線

高感度と広範囲の測定領域を持たせるためTOFMSと結合させた異なるタイプのイオン化が、半導体表面の汚染物質の定量のための非破壊手法に用いることができる。

半導体工業の製造プロセス(例えばチップ生産)で、シリコンウエハーの表面はさまざまな汚染物質(例えばオイル、ワックス、フォトレジスト、金属イオン、その他多く)に暴露される。これらの汚染物質は、検出して除去しなければならず、さもなければそれらは後続プロセスに悪い影響を与え、操作不能となりかねない。そのうえ、表面の汚染物質はチップ表面と析出膜との間の接着を弱める可能性が高く、それによってその特性を損なうことになる。更に汚染物質は、他の有害物質に変化することが多く、チップ表面に更なる汚染を加える可能性が高い(例えば、チップを高温嫌気性雰囲気中で加熱する場合、有機化合物は炭化され、デバイスの表面でシリコンと反応して炭化珪素を生成するであろう)。

大気圧でのイオン化技術

新しいイオン化手法の開発は、通常新しい応用分野への道をひらく。例えば、エレクトロスプレー・イオン化、マトリックス支援レーザー脱着イオン化などの新しいイオン化ソースの導入の後に、独創的な応用分野が現れた。

大気圧化学イオン化(以下AP-CI)などのソフトイオン化技法は、無機/有機質量分析のための新しい分析手法である。反応剤イオンの発生メカニズムとイオン化プロセスはほとんどのAP-CIで類似している。まず第一に高電場で加速された電子のビームによって、緩衝ガスをイオン化する。次に、緩衝ガスの組成によって異なる一連の反応が反応種イオンの生成を導き、それらが試料表面と相互反応を起こす(脱着/イオン化)。

ごく最近、脱着エレクトロスプレー・イオン化(DESI)技術(U.S特許申請20050230635; 米国インディアナ州のProsolia社により工業化)の導入が、化合物の分析法としての大気圧脱着-イオン化技術の転機をもたらした。この手法では、エレクトロスプレーされた溶液からの電荷水滴が高速のガス流によって固体試料に噴霧される。電荷水滴は試料の外面を削りとり、表面上に存在する化合物を取り除きイオン化する。それ故、DESIは凝縮相の試料の直接分析をわずかの、または皆無の試料調整で行うことを可能とする。もう一つの注目すべき技術はDART(リ

アルタイムでの直接分析)(U.S.特許番号6,949,741および7,112,785; 米国マサチューセッツ州のJOEL社により工業化)で、ここではヘリウムや窒素のコロナ放電を用い、イオンと励起種を発生させ、それらは次にもう1セットの電極を備えた2次区画に輸送される。この区画を離れたガスの流れは次に加熱され、開放大気中の無機/有機物質の脱着とイオン化を起こさせることに用いられる。

この新しく、活発で非常に魅力あるMSの分野は、明らかに新しいアイデアと改善を必要としている。その観点から見ると、グロー放電(以下GDs)はその他のイオン化技術と比較してずっと多様で幅広い種類の反応性イオン種を発生することが知られ有望である。

AP-GDはイオンと励起種に発生に使用することができ、それらは放電箱の外部に移動され、大気成分と反応する。これらの反応は、反応剤イオンの生成をもたらす。試料表面に衝突すると、これらイオンはその表面の成分を脱着させイオン化させる^[2]。米国インディアナ大学のG.M. Hieftje教授の研究グループは、現在この種のソフトイオン化の開発を行っている。具体的には、気相での化合物のイオン化とある種の固体有機化合物の脱着-イオン化にこの技術を適用している^[3]。

本プロジェクトは、半導体表面の化学的特性評価(元素と分子)のための「大気圧(AP)グロー放電(GD)飛行時間型質量分析(TOF MS)」に基づく新規技術の機器開発に関するものである。

AP-GD-TOFMS法

大気圧グロー放電(AP-GD)は、放電箱内に設置された電極に直流電流または高周波を通したHe内で維持される(図2参照)。AP-GDは、化学イオン化ソースの1つとしてイオン化電流の流れる残光モードの中で用いられる。AP-GDによって発生したヘリウムの準安定(He*)種はGD空洞の外部に移動され、反応剤イオンを生成する(図2参照)。

He*のエネルギーはおよそ20 eVで、いかなる分子をも実質的にイオン化するのに十分である。非放射寿命は数秒のオーダーである。中性の分子がHe準安定種と衝突する

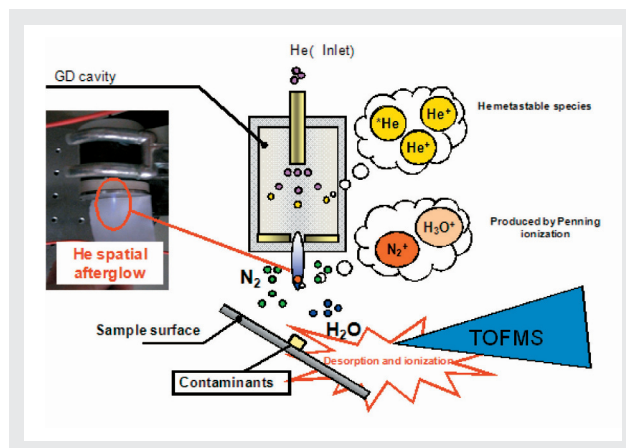


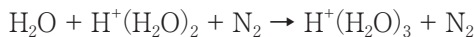
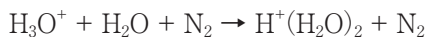
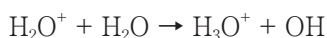
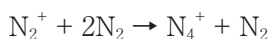
図2 半導体表面の直接分析のためのAP-GD-TOFMS法の図式表示とAP-GDの写真

とその後が続いて必ずペニング電離が起り得る。

2種類のペニング電離プロセスが特に大きな衝突断面積を持ち、もっとも起りやすい。



明らかに、He*は窒素リッチな環境(大気中など)で長くは存在せずに、速やかに等量のN₂⁺を生成する。これらの反応で重要なことは、これら反応生成物が試料表面で相互作用を起こす反応剤イオンの発生を可能とすることである^[4]。



この反応スキームは、すべて現在のAPCIソースの核心であり、それはそのソースの定性的・定量的性能と深くリンクされている。このようなシステムでは、プロトンの移動が主要イオン化経路である^[5]。イオン化可能な検体物質の量、および検体のイオン化効率に対する他の試料種の影響は、発生した反応剤イオンの数に依存する。

この意味では、AP-GDsは他の化学イオン化技術(コロナ放電など)と比較して、ずっと多くの数の、またずっと幅広い種類の反応剤イオンを発生させることができる点で

優れていると言える^[6]。

反応剤イオンが表面との相互作用した後、試料表面の成分のソフト脱着・イオン化が起こる。検体イオンは次に質量分析計へと送られる。

なぜTOFMSか？

磁場二重収束型および四重極型の質量分析装置に特有の走査検出モードは、表面および超薄膜の分析には適していない。この制約は、多くの興味ある特徴をもつ時間飛行型(以下TOF)質量分析装置によって克服された。その特徴とは、(1)水素から高分子まで広い質量範囲での準同時検出、(2)比較的高い質量分解能、(3)低価格、(4)過渡イオン・シグナルを測定できる特有の高いスペクトル取得速度、などである。具体的には、本プロジェクトで、筆者らは、市場にあるTofwerk(スイス)製の直交・時間飛行型質量分析装置(TOFMS)を使用するが、これは検体イオンの分離・検出のための2つのマイクロチャンネルプレートを含む検出器を備えている。質量解像能力 m/dm は $^{63}\text{Cu}^+$ 同位元素に対しておよそ3500である。イオン抽出パルス速度は通常50 kHz(20 μs /質量スペクトル)で操作される。この取得速度で、すべての安定元素の最も重要な範囲をカバーする質量電荷比300 m/z までの検出が可能である。その上、このTOFMSは、陽イオンと陰イオンの両方とも検出することができ、このことは例えばアルカリ(すなわち Na^+ , K^+)とハロゲン(すなわち F^- , O^-)の検出を可能とする^[7]。その上、検出器の機器構成は、8桁のハイダイナミック値を提供する。かくして、大量の、少量の、および微量のイオンのシグナルを同時に検出することができる。

AP-GD-TOFMS技術の利点は、分析する試料を放電箱に導入する必要がないことである。結果として、この系はHe AP-GDを支えるプロセスを変更することになる可能性のある化合物の存在を避けることができる。また、短長期間の不安定性、メモリーへの悪影響、およびその他困難を及ぼすかも知れない物質の電極や放電箱の内壁への析出を避けることができる。

一次的結果

筆者らの提案の目的を成功させる第一ステップは、AP-GD装置設計の最適化、そのTOFMSへの接続、および

AP-GD・分析すべき試料・MS間の相対配置である(図3参照)^[3]。

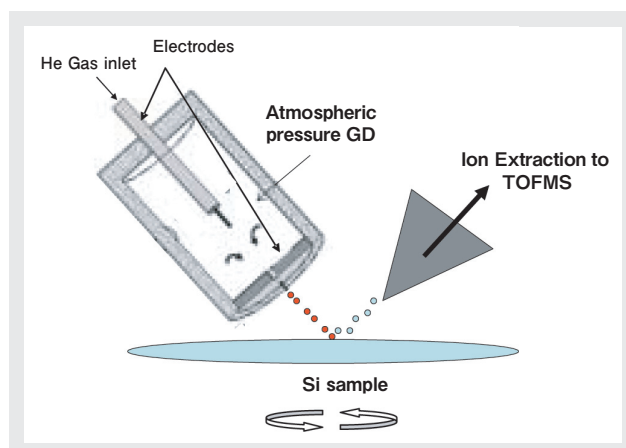


図3 AP-GD・試料・MS入口間の最適化を要する相対配置

電極にdc(直流)、rf(無線周波数)、パルスrf、およびパルスdcの電力を適用してAP-GDの分析性能を調べた。その他の最適化を要するパラメータは以下の通りである：電極材料(銅、鋼、タングステンなど)、電極間距離、イオン取り出し孔の径、ガス取り口位置、流量、GD空洞の寸法。

AP-GDの評価に関する一次研究は、発光分光法(OES)を用いて現在実施中である。2つの光学レンズと分光計に接続する光ファイバーから成る実験装置の概略図と写真を図4に示す。この機器配置を用いて、 He^* と反応剤イオン種の時間的空間的分布を測定するために、AP-GD中で発生した励起種からの放射スペクトルを得ることができる。この実験装置は、準安定種と反応剤種の空間的分布に関する情報を得るために、AP-GDに対して軸上に、またはそれに対して直交に設置することができる。

AP-GD-OES法を用いて得た、異なる印加電圧下での発光強度(391 nmおよび587 nm)を図5に示す。391 nmの窒素のバンドの発光強度は、印加電圧が1100 Vを超えると急激に増加し、一方、同じ値の印荷圧力の下で、587 nmのヘリウム線の発光強度は減少したことを示す。この影響は、He種とのペニング衝突を通じて N_2^+ が生成することに関係するものと考えられる。より詳細な情報を得るために、異なる操作条件下でさらに必要な研究を実施中である。

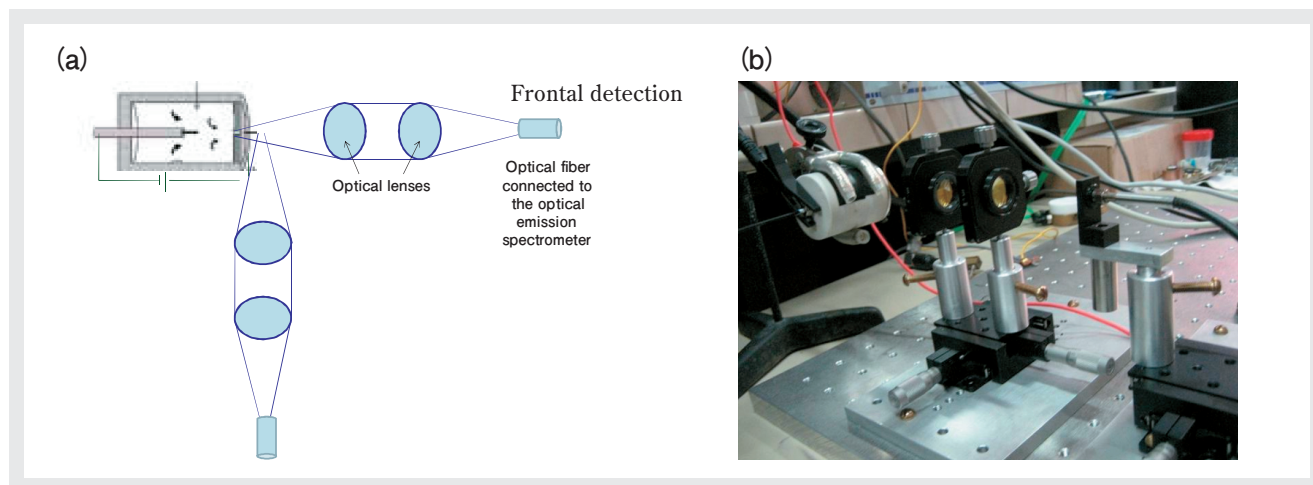


図4：(a) プラズマ残光領域に沿った励起種の空間分布の研究を可能とする前方検出モード(内部プラズマからの放射)と側方検出モードを示すAP-GD-OES法の概略図 (b) 側方検出モードの配置における実験装置の写真

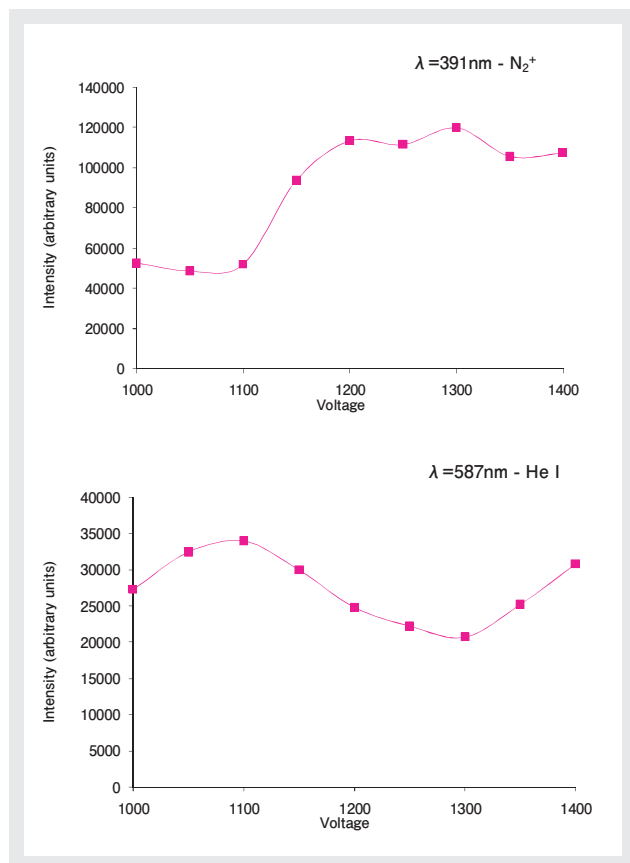


図5 異なる印加電圧(直流)をAP-GD電極に与え、AP-GD-OES法を用いて得たN₂⁺(391 nm)とHe(587 nm)からの発光強度の変動

おわりに

大気圧グロー放電(AP-GD)はHeの準安定種の流れを発生させることができる素晴らしいソースであり、その流れは放電箱の外部に移動され、大気成分(N₂およびH₂O)と相互作用し、試料表面分析のための反応剤イオン(N₂⁺, H₃O⁺など)を生成する。

発光分析計と組み合わせたAP-GDは現在研究中であり、残光領域にある励起種の分布の特性を明らかにすると、操作条件を最適化することを目標としている。

次の段階で、AP-GDはSi試料に向けられ、迅速な直交・飛行時間型質量分析装置(TOFMS)と合体され、これは陽イオンと陰イオンの迅速な質量捕捉速度を可能とする。反応剤イオンはシリコン表面の汚染物質(例えば、ワックス、オイル、金属イオンなど)と相互作用し、これら汚染物質のおだやかな脱着とイオン化をもたらす。それらの元素及び分子のイオンは次に分離と検出のためのTOFMSへと移動される。

謝辞

筆者は、Nerea Bordel博士(Oviedo大学・物理学部)研究グループとAlfredo Sanz-Medel教授(Oviedo大学・物理化学分析化学学部)の研究グループのメンバーからのすべての支援に感謝します。加えて筆者は、Horiba Jobin Yvon(Agnes Tempez博士とPatrick Chapon氏)およびシリコン工業のパ

トナー (Ferroatlantica S.L.およびPevafersa S.A.)からのすべての支援に感謝します。また、欧州社会基金からの共同出資によるスペイン教育科学省の「Ramon y Cajal」研究プログラムからの資金援助に深く感謝します。本研究の費用の一部にはFICYTプロジェクト(ref. IB08-139)からの助成を受けました。

参考文献

- [1] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Trends Anal. Chem., 2006, 25, 11-18.
- [2] M.C. Jecklin, G. Gamez, D. Touboul and R. Zenobi, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2008; 22: 2791-2798.
- [3] F.J. Andrade, J.T. Shelley, W.C. Wetzel, M.R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, Anal. Chem., 2008, 80 (8), 2646.
- [4] H. Kambara, Y. Mitsui, I. Kanomata, Anal. Chem., 1979, 51, 1447-1452.
- [5] A. P. Bruins, Trends Anal. Chem., 1994, 13, 81-90.
- [6] R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, Wiley: New York, 2003.
- [7] S. Canulescu, J. Whitby, K. Fuhrer, M. Hohl, et al., J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 178-180



Jorge Pisonero

Assistant Professor and "Ramon y Cajal"
Researcher at university of oviedo.

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

蛍光X線分光法による超微量分析

—新しい高効率波長分散型X線分光器の開発と高輝度
シンクロトロン放射光による全反射蛍光X線分光法への応用—

桜井 健次

非破壊的な元素分析法である蛍光X線分光法の微量物質検出能力を極限的に引き上げることを目指し、機器開発を行った。半導体表面の汚染物質の有力な計測技術としても知られる全反射蛍光X線分光法では、これまで波長分散型X線分光器と組み合わせることは微量分析の観点では不利と考えられていたが、本研究により、その常識が破られた。超高効率の分光器の技術が開発され、SPring-8の高輝度シンクロトロン放射光と組み合わせて用いられた。その結果、検出限界を当時の世界最良のデータよりも1桁以上改良し、 10^{-16} gレベル、ppt濃度レベルの超微量分析を実現することに成功した。

はじめに

微量の物質が各種工業材料や環境、あるいは生体系の中で決定的に重要な役割を果たす場合が多くあることが知られている。半導体工業では、LSIの高集積化に対応し配線の線幅を微細化させる必要があり、それに伴い、ウエハ表面の汚染物質の管理基準も非常に微量なものになってきている。また市民生活や産業の活動において、微量の物質を管理しモニタすることが必要な場合も少なからずある。微量の物質を正しく取り扱うためには、高感度な分析・計測技術の確立が重要になる。蛍光X線分光法は、多数の元素を対象として高信頼性の定量分析を非破壊的に行うことのできる手法であるが、一般的には、微量物質の検出に適しているとは必ずしも考えられていない。この状況を大きく変えたのが、X線領域をカバーする新しい光源、シンクロトロン放射光である。特に、わが国では、1997年にSPring-8が利用できるようになり、大いに期待が高まっていた。蛍光X線分光法の微量物質検出能力を極限的に引き上げるためには、単純に高輝度光源のあるところに分析装置を持って行けばよいというものではなく、そのような優れた光源の性能を引き出すことのできる新たな分光器・検出器の開発が重要になる。

微量物質の化学計測のための条件

蛍光X線強度は用いる入射X線の強度に比例して強くなるので、試料の総量が少なく、更にもその中の濃度レベルが低い場合であっても、シンクロトロン放射光のような高輝度の光源を用いれば、微量物質からの弱い信号を強くすることができる。ところが、実はこれだけでは微量物質の分析はうまくいかない。なぜなら、入射X線の強度が強くなれば、バックグラウンドや主成分の元素からの強い蛍光X線も、また同じように比例して強くなるからである。多くのX線の検出器には数えられるカウント数に制限があり、いくらでも強いX線を数えられるわけではない。従って、入射X線の強さを生かして、微量物質の検出能力を引き出すためには、信号対バックグラウンド(S/B)の比そのものを変えるような工夫を導入することが重要になる。

全反射蛍光X線分光法は、わが国の米田、堀内(ともに故人、当時九州大学)により1971年に世界に先駆け見出された優秀な技術であり、SB比を飛躍的に向上させることのできる最も有力な方法の1つである。平行性が高く全反射配置に適したシンクロトロン放射光を用いることによる大幅な性能向上が期待されていた。半導体分野の表面汚染評価にも威力を発揮し、大きなシリコンウエハのどの部分にどんな元素がどれくらいあるか、たちどころに、

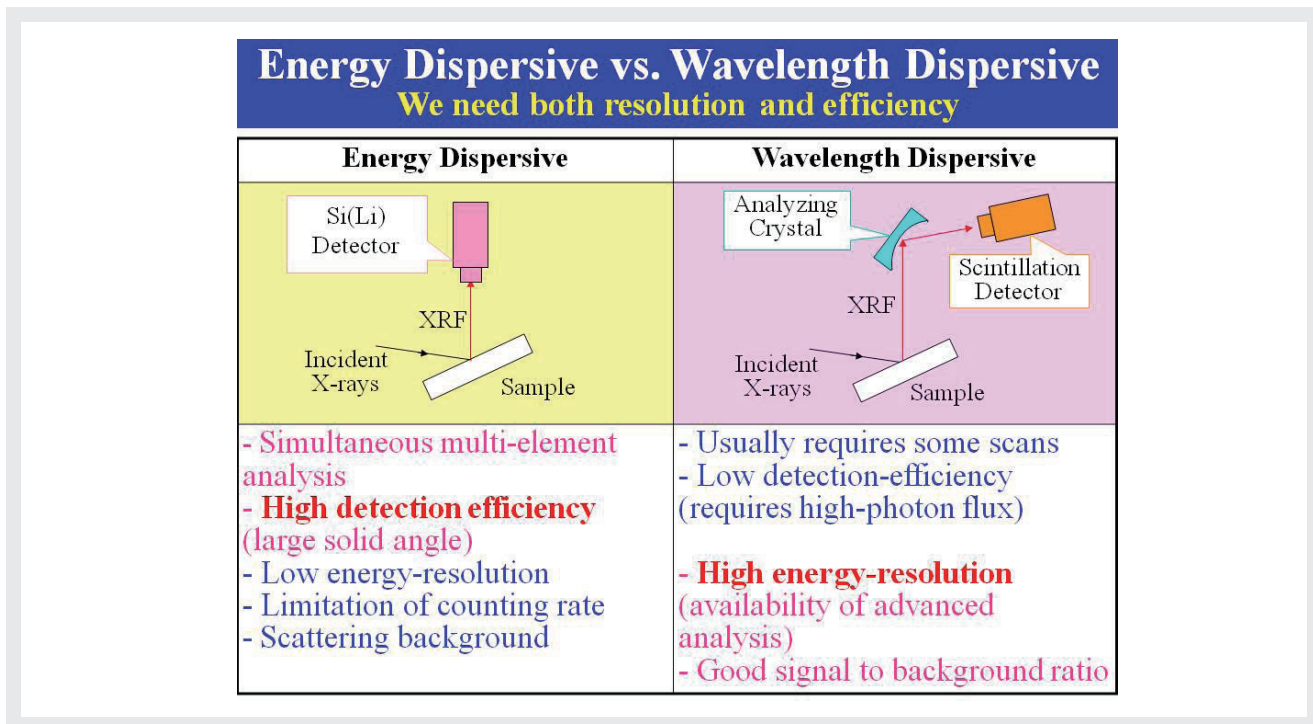


図1 蛍光X線分光法の2つの方式
半導体検出器を用いるエネルギー分散型(左)と結晶分光器を用いる波長分散型(右)がある。本研究では、右の技術を大幅に革新し、全反射蛍光X線分析法に適用して、従来の結果を大幅に上回る検出能力を達成した。

しかも非破壊で分析できる。オーストリアの研究グループは、この分析技術の検出限界を引き下げる努力を継続的に行い、1998年には、シリコンウエハ表面上13フェムトグラム(3×10⁸ atoms/cm²)のニッケルが検出限界とされていた。本研究は、以上のような背景の下で、更に高度な分析を目指して実施された。

全反射蛍光X線分析法への波長分散法の導入

蛍光X線分光法には、半導体検出器を用いるエネルギー分散型と結晶分光器を用いる波長分散型の2つの方法が知られている(図1)。それぞれ研究目的により、一長一短がある。波長分散型はエネルギー分解能が高いが検出効率は高くはない。検出効率ではエネルギー分散型の方が優れていることから、微量分析を行う能力に関して、波長分散型がエネルギー分散型に勝ることなど、ありえないと長く信じられていた。ESRF やSPring-8等の高輝度光源が完成した後も、世界中どこでも圧倒的に多くの研究者が、エネルギー分散型の方法を採用しており、それほど常識の壁は厚い。

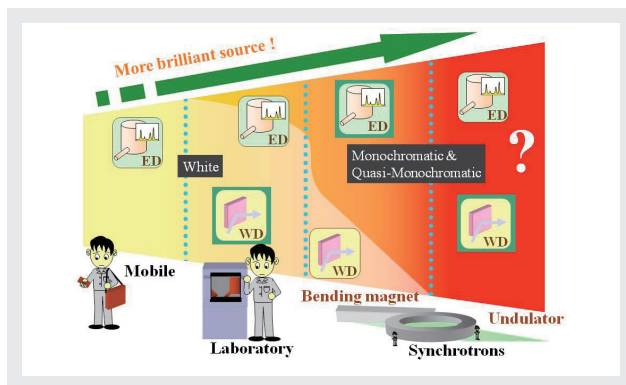


図2 なぜ波長分散型?
シンクロトロン放射光を用いる蛍光X線分光法ではエネルギー分散型が常識であったが、もともと利用可能な光源の輝度と応用の方法・分野に応じて使い分ける必要があり、非常に大強度のX線源では波長分散型が威力を発揮する。

しかし、これは本当に正しいのだろうか。もともと、分光器や検出器は、使用する光源と切り離して考えることなどできないものであり(図2)、新光源が登場すれば、その特性に見合った分光システムを再考する必要がある。前述した通り、あらゆる検出器には、特にエネルギー分散型の半導体検出器のようなパルス計数型検出器には、計数可能なX線強度に上限がある。そのため、非常に高輝度な光源を利用する場合、その性能を十分生かせないこともある。本研究では、SPring-8が運転を開始する以前から、その検討を行っていた。計数率の制限に対して十分な能力を持ち、かつ信号対バックグラウンド比を向上させる観点から、半導体検出器よりもエネルギー分解能が

約1桁優れたシステムの開発が必要と考えたのである。

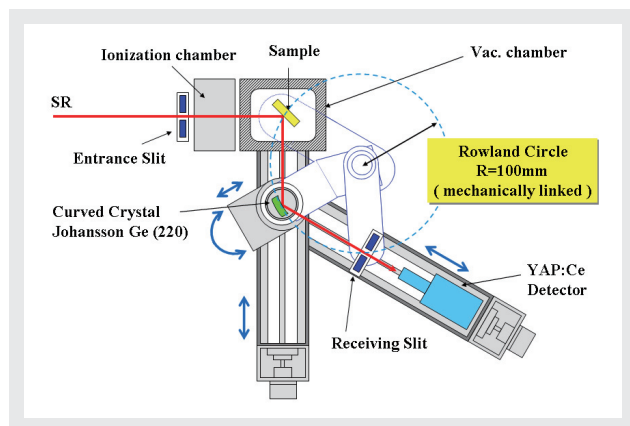


図3 超小型・高効率の蛍光X線分光器

思い切り小型のX線分光器を作ろう—結果が出た今になってみれば、このような考えにも同意してもらえるであろうが、少しでも高分解能にするために大型の分光器を作ろうとすることはあっても、小型化の利点は理解を得にくかった。1996年、SPring-8の運転が始まる以前に、開発に着手した当初は、それほど小型ではなく、ローランド円半径350ミリの分光器であった。その後、実際にSPring-8での実験が始まり、200ミリ、150ミリ、120ミリと小型化を進め、最終的に到達したのが、上図の100ミリの超小型分光器である。検出効率は大幅に稼ぐことができ、しかし、エネルギー分解能はそれほど犠牲にはならない。ここに至るまで、数え切れないくらいのバージョンの装置を作って改造を繰り返した。

本研究では、結晶分光器を用いる波長分散型の技術に着目した。分光器の小型化(ダウンサイジング)により、従来からの欠点であった検出効率の低さを、しかもエネルギー分解能をさほど損なうことなく飛躍的に改善できることを見出した。図3に開発されたヨハンソン型結晶分光器の概念図を示す。検出器には、当研究室で独自に開発された高速のYAP:Ceシンチレーションカウンタを用いている。図3には、45度入射・出射の配置の場合が描かれているが、試料ホルダーを交換するだけで全反射蛍光X線分析を行うことができる。

超微量分析

SPring-8の高輝度シンクロトロン放射光と本研究で開発した超高効率の蛍光X線分光器を用いて測定したスペクトル例を示す。図4は、全反射条件を使用しない通常配置で取得されたNIST標準試料のスペクトルである。Si(Li)検出器を用いる通常のスペクトルよりもエネルギー分解能が約30倍優れており、多数のピークを効果的に分離できている。その結果、S/B比が大幅に改善されている。

図5は、上述の結晶分光器を用いて取得された全反射蛍光X線スペクトルの例である。試料は、シリコンウエハ上に滴下された微小液滴で、微量金属(20ppbのニッケル、コバルト、鉄)を含んでいる。測定は1点あたり5秒のス

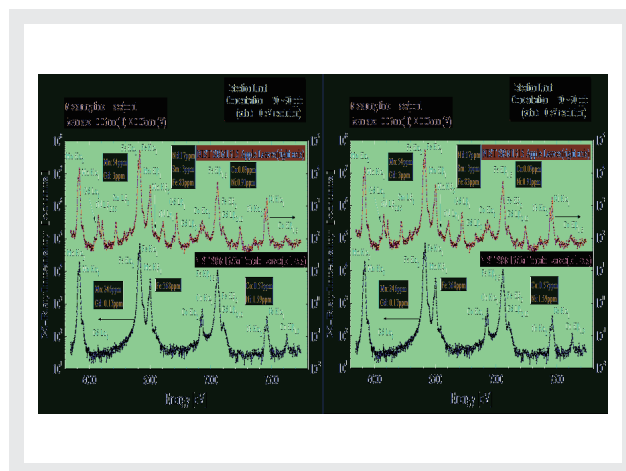


図4 微量元素のスペクトル測定例

上図は、そのR=100ミリ分光器でリンゴとトマトの葉(共にNIST標準試料)のスペクトルを測定したものである(但し全反射を使用しない通常の蛍光X線分析の配置)。これまでの放射光の蛍光X線スペクトルと異なり、エネルギー分解能が約30倍良く、ほとんどのピークの重なりが分離できる。それでいて、検出限界は100ppbを切った。

キャンで、1元素のデータは10~15分程で取得できる。得られたスペクトルのエネルギー分解能は約6~7 eVであり、Si(Li)検出器よりも約30倍優れており、散乱X線に起因するバックグラウンドや原子番号の隣接する元素の影響を著しく減少させることができる。例えば、Si(Li)検出器で得られるスペクトルであれば、コバルトのK α 線は隣接する元素である鉄のK β 線と重なり、鉄の含有量が多い時はコバルトの検出は困難であるが、この測定では完全に分離して検出することができている。また、濃度と蛍光X線強度の直線関係も良好であり、特段の複雑な補正を行わなくても、桁で濃度が変化するような系についての定量分析を行うことができる。

検出限界は大幅に更新され、0.1 μ リットル程度の微小液滴に含まれる超微量のニッケルで0.31 フェムトグラム、濃度では、ppt(1兆分の1)以下の超微量物質の分析が可能となった。数ある既存の微量分析技術の中でもトップクラスと言ってよいであろう。

ここで忘れてはいけないのは、超微量分析は、光源と分光器だけで行えるわけではないということである。大気浮遊物等、周囲からのコンタミネーションを極限的に低減させなければ、そもそも測定を行うことなどできない。クリーンルームの実験ハッチや超高真空の測定装置・ビームラインのようなものも必要になってくるわけであるが、放射光施設のビームラインは、微量分析専用ではなく、多様な研究に使用できるようにデザインされているため、そのような設備はない。そこで本研究では、試料を中心に

発想し、試料を取り扱う周辺の空間の清浄度を確保するため、人も装置もすっぽり入る2重構造のクリーンブースを実験ハッチの中と外にそれぞれ1式ずつ設置した。図5のデータは、そのようにして取得されたものである。

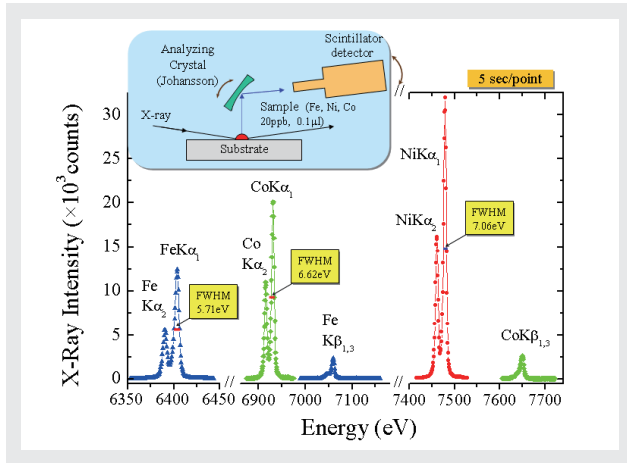


図5 微量元素のスペクトル測定例
微量元素検出能力が更に優れているのは、言うまでもなく全反射蛍光X線分析である。わずか0.1 μl の液滴の濃度が20ppb でも左図のようなきれいなスペクトルが取得できた。コバルト等、従来のTXRFなら、不純物鉄のKβで埋もれることもよくあったのだが、分離はもちろん、Kβのサテライト線まで見える。これはR=120ミリの分光器の時代のデータである。その後も、異なるバージョンの分光器で同様のトライアルを繰り返し、何度でも達成できることを確認している。

Kβスペクトルによる微量物質の化学状態分析

本研究では、波長分散型X線分光器を用いているので、これまでの半導体検出器による分析に比べ、格段にエネルギー分解能が優れており、この点を利用し、微量物質の化学状態の識別を行うことを提案している。結晶分光器として見た場合、小型化・高効率化を追求した結果として、他の結晶分光器よりもエネルギー分解能は低い。しかし、その程度の分解能でも3d遷移金属のKβスペクトルに出現するサテライト線は十分観測可能であり、低エネルギー側のKβ'線や高エネルギー側のKβ₅線の強度変化(ピーク位置ではなく)に着目した解析が可能である。図5のような超微量物質のスペクトル例でも、Kβスペクトルが非対称な形状をしており、Kβ', Kβ₅スペクトルが見えていることにお気づきであろうか。本研究では、Kβ'線とKβ₅線の強度比に注目した相関図を用いて化学種を分類する方法を考案した。現在は、特定元素の結晶中でのサイト分析や磁性体のスピン状態に関する分析等、広範な応用を検討している。蛍光X線分光器の開発研究は、微量物質の信号を捉えるために、信号対バックグラウンド比の向上を目指して行ってきたが、現在では、化学状態分析を更に推し進め、静的な対象の計測から変化を測る計測(図6)へと発展させようとしている。

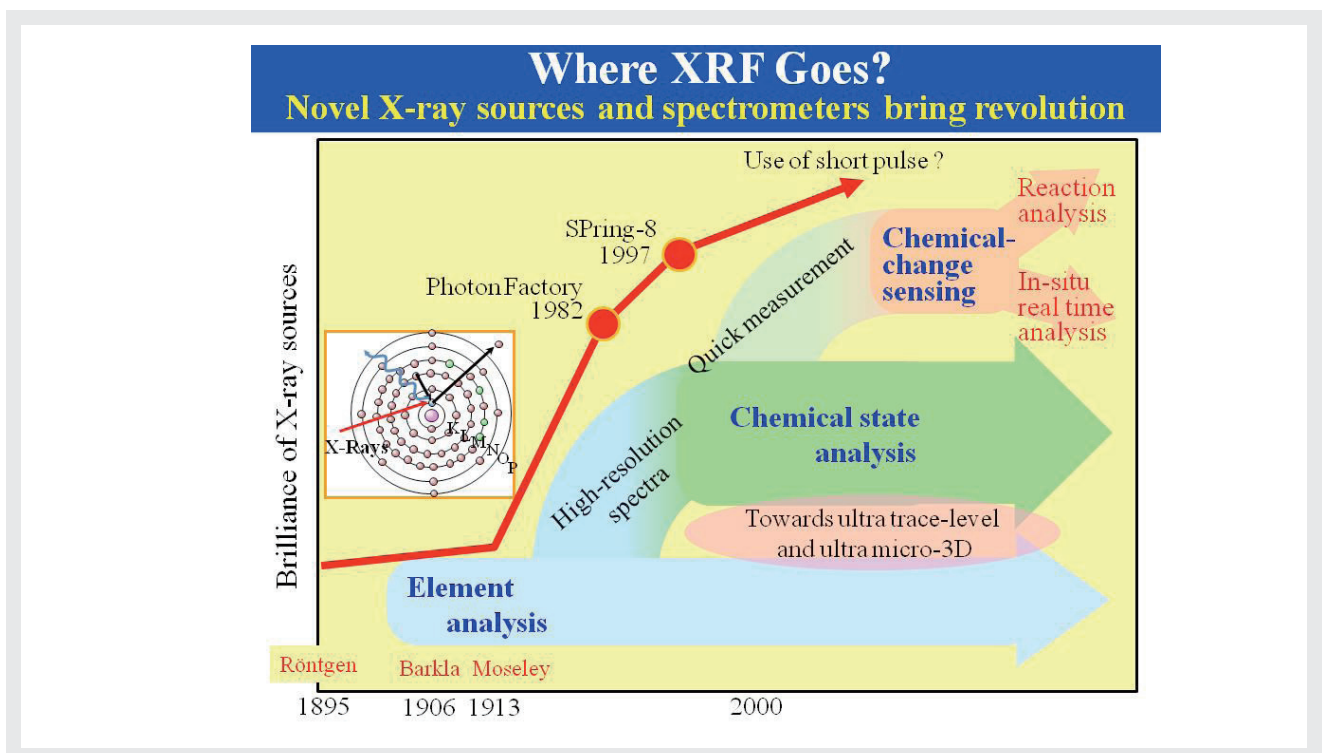


図6 蛍光X線分光法の将来
蛍光X線分光法が元素分析法、化学状態分析法として成熟する一方、迅速な測定技術、もしくはパルス光源を用いる測定技術により、新たな展開を遂げると予測している。静的な計測から変化を対象とする計測に発展し、将来は化学的な変化を検知する技術を生み出す必要があると考えている。本研究で開発した蛍光X線分光器も、そのような方向への展開を志向し、現在も研究を続けている。

おわりに

全反射蛍光X線分析法では、他の化学分析法に比べ、圧倒的に少ない試料量の測定が可能である。従って、他の方法と分析値のクロスチェックを行う場合にも負担が少ないと考えられる。非常に多くの元素をもれなくカバーできることも非常に魅力的である。また測定時間が比較的短く、機器の取り扱いも簡便であることも利点であろう。本研究で開発した超高効率の分光器を高輝度シンクロトロン放射光とともに用いると、今までほとんど分析が不可能と諦められていたような超微量の物質をも、研究の対象とすることができる。微量物質を対象とする化学状態分析や、時分割のスペクトル変化の計測は、科学のメスを全く未知の世界に入れることに貢献できる。また、もっと応用的な観点でも、半導体ウエハの表面汚染物質の分析評価はもちろん、河川・湖沼・海の水、土壌、エアロゾル等の環境物質や宇宙・航空機事故等や犯罪現場の遺留品等の分析など、多方面に貢献することが期待される。

謝辞

本研究は、筆者の所属する科学技術庁金属材料研究所及び独立行政法人物質・材料研究機構の全面的な支援のもとで行われました。江場宏美研究員(当時)をはじめとする当研究室所属メンバーの皆様のご協力に深く感謝致します。また、本研究はSPring-8のビームライン立ち上げ期に行われたものであり、BL40XU 担当者の八木直人博士、井上勝晶博士をはじめとする SPring-8 の関係者の皆様にお世話になりました。また、筆者の全反射蛍光X線分光法に関する知識と技術の多くは、飯田厚夫先生(高エネルギー加速器研究機構教授)のご指導によるものであります。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S.Kurunczi, K.Sakurai, Specimen Preparation from Natural Water for TXRF Analysis Using Johansson Wavelength-Dispersive Spectrometer, *X-Ray Spectrometry*, 34, 56-58 (2005).
- [2] 桜井健次, ローランド円半径100ミリの超小型ヨハンソン型蛍光X線分光器の開発, X線分析の進歩 35, 201-208 (2004).
- [3] Sandor Kurunczi, 庄司雅彦, 桜井健次, 波長分散型全反射蛍光X線分析法による環境水中微量元素分析のための試料調整法の検討, X線分析の進歩 35, 181-192 (2004).
- [4] K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue and N.Yagi, Wavelength-Dispersive Total-Reflection X-Ray Fluorescence with an Efficient Johansson Spectrometer and an Undulator X-Ray Source: Detection of 10-16 g-Level Trace Metals, *Anal. Chem.* 74 (17), 4532-4535 (2002).
- [5] K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi, Downsizing of Johansson Spectrometer for X-Ray Fluorescence Trace Analysis with Brilliant Undulator Source, *Nucl. Instrum. & Methods A* 467-468 (2), 1549-1552 (2001).
- [6] H.Eba, C.Numako, J.Iihara, K.Sakurai, Trace Chemical Characterization Using Monochromatic X-Ray Undulator Radiation, *Anal. Chem.* 72 (11), 2613-2617 (2000).
- [7] K.Sakurai and H.Eba, X-Ray Fluorescence Analysis with a Johansson-Type Spectrometer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (Suppl. 1), 650-653 (1999).
- [8] K.Sakurai, A.Iida and H.Shintani, Trace Chemical Characterization of Liquid Drop by Fluorescence Detection of Absorption Edge Shifts Using Total Reflection Support, *J. Phys. IV (France)* 7 (C2), 713-714 (1997).



桜井 健次

Kenji Sakurai

独立行政法人物質・材料研究機構
グループリーダー

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

表面差分反射分光と反射率差分分光によるSi表面上の O_2, NO, CO 反応の研究

大野 真也

表面差分反射分光と反射率差分分光を組み合わせることにより、単原子層程度の被覆率変化や界面歪みを高精度かつ非破壊で検出できる測定装置を開発した。シリコン表面の初期酸化過程のリアルタイム計測を行い、成長モードや活性化障壁に関して新たな知見を得た。更に、排気ガスの成分である一酸化窒素や一酸化炭素等の分子との反応過程の研究を進めている。

はじめに

光学的手法を用いたin-situ非破壊表面観測はデバイス材料の開発や触媒反応の解明等において幅広い応用が期待されている。我々は、二種類の反射分光法、すなわち表面差分反射分光(Surface Differential Reflectance; SDR)と反射率差分分光(Reflectance Difference Spectroscopy; RDS)を相補的に用いた研究に着目し、複合的な測定システムを開発した。

反射分光は、分光エリプソメトリーと同様に線形分光に分類される測定手法である。分光エリプソメトリーでは、光の侵入長(通常、10nm以上)の膜厚領域からの信号全体を検出して解析をする。従って、膜厚感度は0.01nm程度と高感度であるが、固体表面での原子レベルでの反応の解析には不向きである。バルクからの信号強度を軽減し表面感度を高める工夫により開発された手法が反射分光法である。1980年代に、AspnesらによりRDSが開発され当初はIII-V族半導体の結晶成長等の解析に応用された^[1]。SDRは、NTT基礎研の小林らが1990年頃に開発を行った純国産の手法である^[2]。SDRも、化合物半導体のMOCVD成長のリアルタイム計測に利用された。

シリコン酸化膜を研究する研究者がこれらの手法に注目するようになったきっかけは、千葉大の中山らがシリコン表面のレイヤーバイレイヤー酸化におけるRDS信号の反転を理論的に予測したことによる^[3]。産総研の安田らはRDS信号の反転を実証し^[4]、更に酸化時間の解析から2-4原子層の酸化膜形成における活性化障壁の定量化を

行った^[5]。

現在では、ゲート絶縁膜には HfO_2 等の高誘電率絶縁(high-k)膜が利用されているが、その界面には SiO_2 薄膜が存在する。従って、極薄シリコン酸化膜の形成過程は依然として重要な研究課題である。そこで、SDRとRDSを複合的に用いた解析により、シリコン表面の単原子層酸化過程について新たな知見を得るべく研究を行った^[6, 7, 8]。

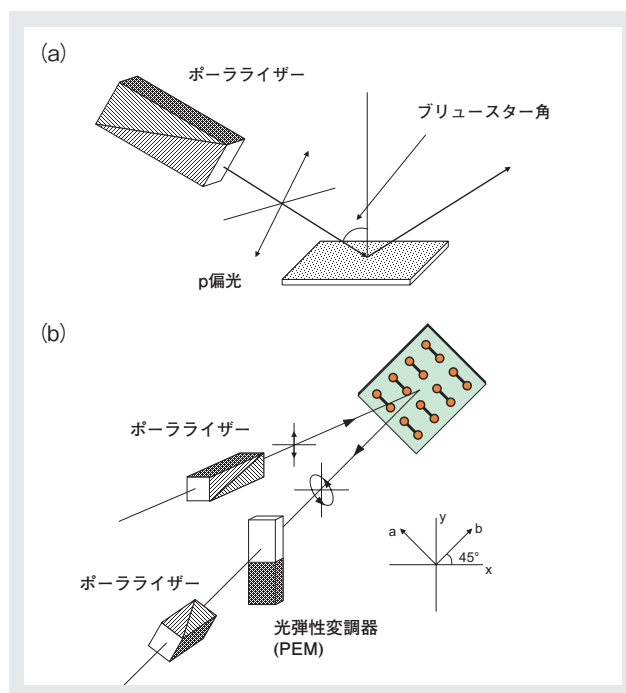


図1 (a)表面差分反射分光(SDR)の光学配置、(b)反射率差分分光(RDS)の光学配置

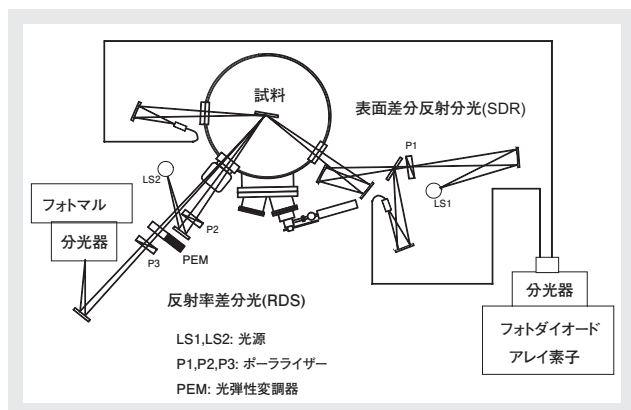


図2 SDR-RDS複合計測システムの概要図

表面差分反射分光(SDR)と 反射率差分分光(RDS)

SDRの光学配置を図1(a)に示す。図2は、我々が組み立てたSDR-RDS測定系の概要図である。SDRでは、フォトダイオードアレイ素子を用いて時系列でスペクトル全体の変化を同時測定することができる。SDRでは、差分反射率を

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_a - R_c}{R_c}$$

により定義する。p偏光をブリュースター角付近で入射させると、バルクからの反射率が最小となる^[9]。従って、SDRではp偏光をブリュースター角で入射させた場合に表面構造や表面状態の変化に対応する比較的強い信号強度が得られることになる。

RDS光学系の配置図を図1(b)に示す。直線偏光を試料にはほぼ垂直に入射させる。表面構造の異方性を反映して反射光として楕円偏光が得られる。この楕円偏光は、互いに直交するa軸方向とb軸方向の複素反射率の差分の情報を含んでいる。真空槽と大気を隔てる窓の異方性をキャンセルするため、石英の無歪み窓を使用した。

RDS測定では、複素反射率 $\Delta\tilde{r}/\tilde{r}$ を

$$\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{\tilde{r}_a - \tilde{r}_b}{(\tilde{r}_a + \tilde{r}_b)/2}$$

により定義する。振幅と位相の異方性 Δr 、 $\Delta\theta$ を用いると

$$\frac{\Delta\tilde{r}}{\tilde{r}} = \frac{\Delta r}{r} + i \cdot \Delta\theta$$

と書き換えられる。光弾性変調素子(PEM)を用いて、その実部 $\Delta r/r$ または虚部 $\Delta\theta$ をロックイン検出する。RDS

測定では、試料表面が異方性を持つことが測定の条件である。一般に、実部の測定が虚部の測定よりも精度が高いことが知られている^[1]。また、 $\Delta r/r$ と $\Delta\theta$ の間にはKramers-Kronigの関係が成り立つため実部の解析のみから主要な情報を抽出できる。

Si(001)表面初期酸化反応の リアルタイム解析

Si(001)表面初期酸化過程は大きく二つの成長モードに識別される。シリコン表面の酸化が起こるモード(パッシブ酸化)とシリコン表面のエッチングが起こるモード(アクティブ酸化)である。パッシブ酸化は、更にラングミュア型吸着と二次元島成長のモードに識別される。ラングミュア型吸着では酸素分子の解離吸着のみが起こるが、二次元島成長ではそれに加えてSiOの形での酸素の脱離が生じる。

反射分光では、サブモノレーヤーの測定感度があることは知られていたが、吸着と脱離が競合する複雑な反応過程のリアルタイム計測に適用し得るかどうかは分かっていなかった。図3に、試料温度550℃、650℃において得られたSDRスペクトルの時間変化におけるSDR強度変化を0-1までの変化として規格化した結果を示す。この結果が示すように、成長曲線の形状は全く異なっており550℃では単一の指数関数でフィッティング可能なラングミュア型の振舞いを示すのに対し、650℃ではシグモイド型の成長曲線を示す。

これらの成長曲線の形状変化は、紫外光電子分光(Ultraviolet Photoemission Spectroscopy; UPS)^[10]やオーグジュ電子分光(Auger Electron Spectroscopy; AES)^[11]の結果と整合し、SDR信号強度変化がほぼ全酸素被覆率に比例することを明確に示している。550℃の成長曲線はラングミュア型吸着、650℃の成長曲線は二次元島成長に分類される。ラングミュア型吸着の成長曲線は単一の指数関数

$$I(t) = 1 - \exp(-kt)$$

でフィッティングできる。ただし、信号強度は0から1までの変化として規格化している。ここで、kは反応係数を表す。二次元島成長の成長曲線は

$$I(t) = \theta_0 \frac{1 - \exp(-\kappa t / \tau_0)}{\theta_0 + \exp(-\kappa t / \tau_0)}$$

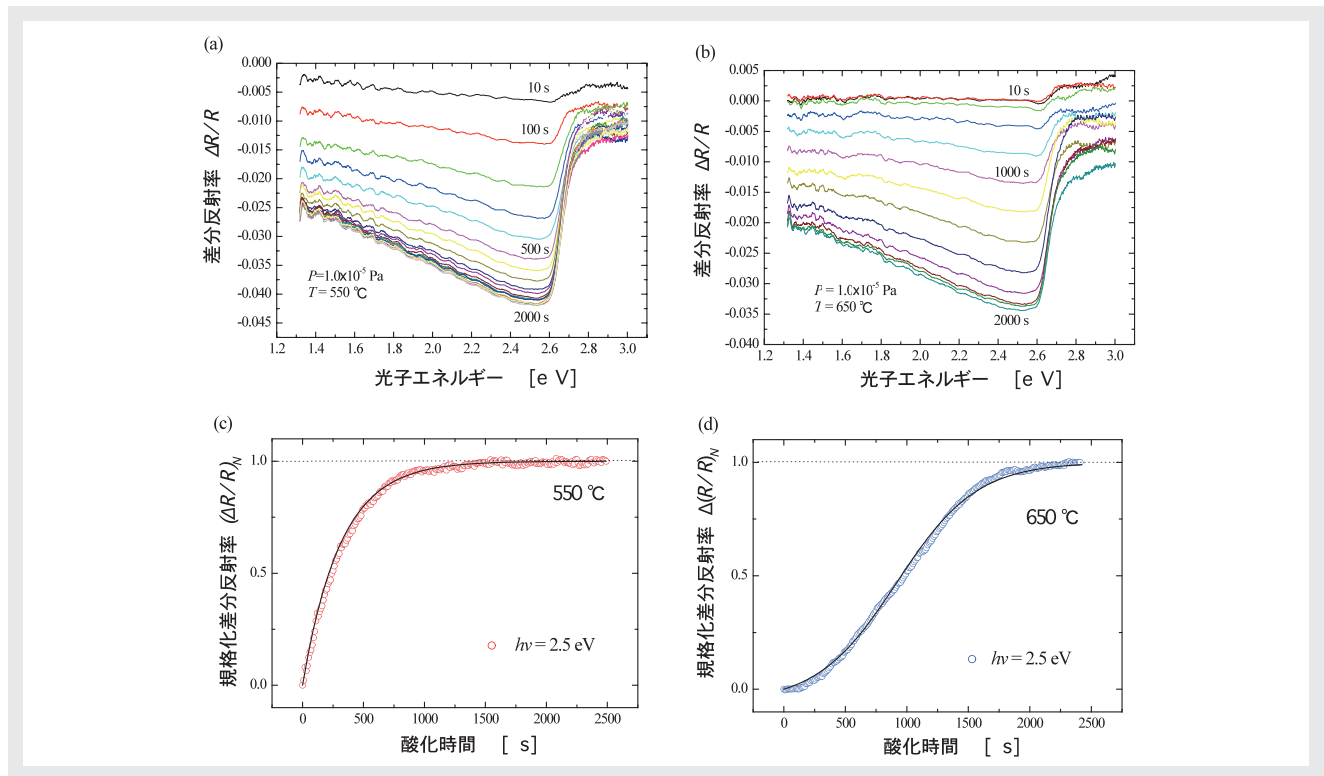


図3 (a)550°CにおけるSDRスペクトルの時間変化,
 (b)650°CにおけるSDRスペクトルの時間変化,
 (c) $h\nu=2.5\text{ eV}$ における規格化されたSDR信号強度の時間変化(550°C),
 (d) $h\nu=2.5\text{ eV}$ における規格化されたSDR信号強度の時間変化(650°C)

でフィッティングできる。ここで、 θ_0 は成長速度が急増する臨界被覆率であり、 τ_0 は初期成長速度の逆数である。ただし、 $\kappa=(\theta_0+1)/\theta_0$ である。

図4に、Si(001)-(2×1)清浄表面と583Kにおいて $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ の酸素圧力下で酸化を行った場合のRDスペクトルを示す。清浄表面のスペクトルは3.2eVに負のピーク構造を持つ。E1, E0'遷移(3.4eV)に対応する肩構造は4°オフの微傾斜したSi(001)基板を用いて(2×1)シングルドメインを形成した場合に特有のスペクトル構造である^[12]。成長曲線の形状は、SDRの場合とは異なりラングミュア型吸着と二次元島成長共に単一の指数関数でフィッティング可能であることがわかった。従って、RDSの場合には成長曲線の形状からは成長モードの識別はできない。図5に、酸化時間をアレニウスプロットした結果を示す。酸化時間が最小となる550°C付近が転移温度に対応する。

単原子層酸化面において特徴的なスペクトル構造は、E1, E0'遷移とE2遷移(4.3eV)付近に現れる正のピーク構造である。Fuchsらは、Si格子の(-110)又は(110)面に酸素を敷き詰めた場合の理論計算によるスペクトル構造

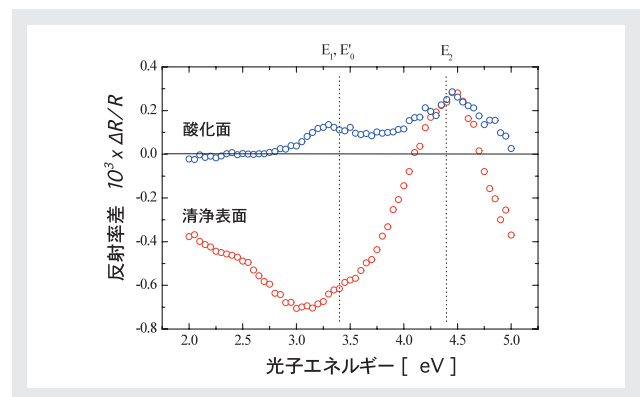


図4 Si(001)清浄表面と酸化面のRDSスペクトル

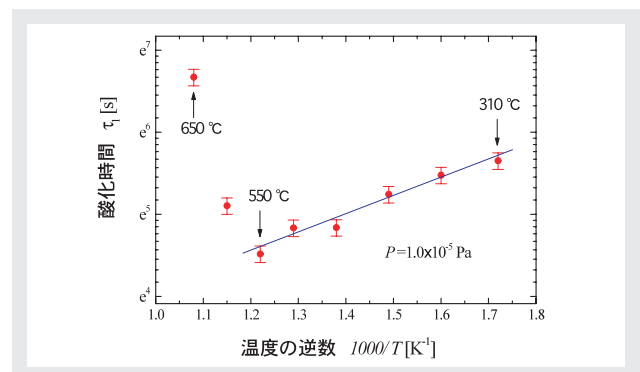


図5 RDSにより測定された酸化時間のアレニウスプロット

が、酸化面のRDスペクトルを再現することを示した^[13]。よって、酸化面におけるピーク構造はSi格子の歪みに起因するものと解釈できる。

更に、アレニウスプロットからラングミュア型吸着の温度領域においては有限の活性化障壁が導かれることがわかった。SDRでは、波長によって異なる値をとり ε (1.4eV) = 0.04 ± 0.02 eV, ε (2.5eV) = 0.11 ± 0.02 eVと見積もられた。RDSでは、 $\varepsilon = 0.16 \pm 0.03$ eVと見積もられた。これらは、単原子層酸化の過程において小さいが有限の活性化障壁が存在することを示す実験結果である。更に成長曲線の初期傾きから低被覆率に対応する活性化障壁を導いた。

最近に行われた低温STM測定では、テラス上で分子状の吸着子が拡散しステップ端で酸素分子の解離吸着が優先的に生じると報告している^[14]。この実験結果は、テラス上での解離吸着に関して有限の活性化障壁が存在することを示唆している。第一原理計算では、Si (001)表面のダイマー上において無障壁で酸素分子の解離反応が進行するとの指摘がなされていたが^[15]、配向によっては0.05-0.11eV程度の活性化障壁が存在し得るとの報告もなされている^[16]。この値は、我々の実験結果と整合する。ただし、理論計算においては1つの酸素分子が清浄なSi (001)表面に衝突した際の活性化障壁を問題にしていることに注意すべきである。

我々の研究により、Si (001)表面における単原子層レベルでの酸化の成長モード、被覆率や歪みの解析において反射分光が有効な方法であることを示すことができた。しかしながら、Si (001)表面における酸化ダイナミクスの問題は単純ではなく、複数の実験から与えられる情報を総合して更に考察を進める必要がある。そこで、高輝度放射光施設SPring-8を利用したリアルタイム光電子分光実験を計画している。我々は現在、これまでの酸化の研究を土台として一酸化窒素や一酸化炭素との反応の研究を進めている。例えば、一酸化窒素との反応においても酸素と同様の成長モードの変化が観測されている。これらの分子は、排気ガスに含まれる有毒なガス成分であり、その効率的な除去法の開発は環境問題の解決に繋がると期待される。

おわりに

本研究では、Si (001)表面の初期酸化過程に関して、ラングミュア型吸着と二次元島成長の成長モードの識別、転移温度の見積もり、酸化時間から活性化障壁が評価できることなどを明らかにした。二種類の反射分光、すなわち表面差分反射分光と反射率差分分光を組み合わせることで、表面反応の詳細が議論できるようになりつつある。反射分光は、超高真空に限らず大気圧に近い条件でも測定精度を落とすことなく非破壊リアルタイム計測が可能な点が優れている。だが、直接的には元素識別ができないことが不利な点である。元素識別が可能な手法として、 10^2 Pa程度の高圧下でのX線光電子分光(XPS)測定も可能になってきた^[17]。しかしながら、 $10^2 \sim 10^5$ Pa (大気圧)程度の高圧領域での測定では将来的にも光学計測が不可欠の道具になると予想される。原子レベルでの知見を触媒開発に応用することは一筋縄ではいかないが、本研究により光学計測を利用した高感度非破壊計測の発展の一端を知って頂ければ幸いである。

参考文献

- [1] P. Weightman, D.S. Marin, R.J. Cole, and T. Farrell, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1251.
- [2] N. Kobayashi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1880.
- [3] T. Nakayama, M. Murayama, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4286.
- [4] T. Yasuda, S. Yamasaki, M. Nishizawa, N. Miyata, A. ShklyaeV, M. Ichikawa, T. Matsudo, T. Ohta, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 037403.
- [5] T. Yasuda, N. Kumagai, M. Nishizawa, S. Yamasaki, H. Oheda, K. Yamabe, Phys. Rev. B 67 (2003) 195338.
- [6] J. Takizawa, S. Ohno, J. Koizumi, K. Shudo, M. Tanaka, J. Phys.:Condens. Matter 18 (2006) L209.
- [7] S. Ohno, J. Takizawa, J. Koizumi, K. Shudo, M. Tanaka, J. Phys.:Condens. Matter 19 (2007) 446011.
- [8] S. Ohno, H. Kobayashi, F. Mitobe, T. Suzuki, K. Shudo, M. Tanaka, Phys. Rev. B 77 (2008) 085319.
- [9] Y. Horikoshi, M. Kawashima, N. Kobayashi, J. Cryst. Growth 111 (1991) 200.
- [10] M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi, N. Miyamoto, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2334.
- [11] Y. Takakuwa, F. Ishida, T. Kawawa, Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 20; 216 (2003) 133.
- [12] N. Witkowski, R. Coustel, O. Pluchery, Y. Borensztein, Surf. Sci. 600 (2006) 5142.
- [14] C.-H. Chung, H.W. Yeom, B.D. Yu, I.-W. Lyo, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 036103.
- [15] K. Kato, T. Uda, K. Terakura, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2000.
- [16] X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 016101.
- [17] M. Salmeron, R. Schlogl, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 169.



大野 真也

Shinya Ohno

横浜国立大学
工学部知能物理工学科

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

超高感度小型全反射蛍光X線分析装置の開発

国村 伸祐

豆電球と同程度の消費電力の微弱X線源およびX線導波路を利用して小型軽量な全反射蛍光X線分析装置を設計、開発した。全反射蛍光X線分析法では、入射X線を単色化して用いることで検出感度を向上させることができると考えられ、極微量元素を分析するために強力なX線源を用いる必要があると考えられてきた。この定説に反して、本装置では微弱なX線源からのX線を単色化せずに用い、さらに試料量を少なくすることで、単色シンクロトロン放射光に迫る10 pg (10^{-11} g)の検出下限を達成した。

はじめに

1971年に当時九州大学の米田、堀内^[1]は、入射X線の全反射を利用した蛍光X線分析法(全反射蛍光X線分析法)を提唱し、この方法を用いて微量元素を分析できることを報告した。全反射蛍光X線分析法では、鏡面をもつ試料台上に滴下乾燥した溶液残渣や鏡面をもつバルク試料の表面近傍が主な分析対象となる。入射X線を試料台上で全反射させることで散乱X線を減少させることができるので、全反射を利用しない蛍光X線分析法と比較して、スペクトルのバックグラウンドが低くなり検出感度を改善することができる。しかし、1970から80年代では、分析に際しての試料量(重量)は多く、たとえ入射X線が全反射する条件でも、試料自体からの散乱が強くなった。1984年に飯田、合志^[2]は、入射X線を単色化することで、散乱X線が減少し、検出感度を向上させることができると報告した。連続的なエネルギー分布をもつ非単色X線(連続X線+特性X線)を用いる場合には、散乱X線も連続的なエネルギー分布をもつので、微量元素からの蛍光X線信号が散乱X線に埋もれてしまうが、単色化X線を用いる場合には散乱X線のエネルギー分布が狭まるので、より微量な元素からの蛍光X線信号も検出可能になる。また、当時用いられていた半導体検出器の最大積算計数率は 10^4 cps程度であり、強力X線源からの非単色X線を用いると、散乱X線が強くなりすぎて検出器が飽和すると

いった問題もあった。強力X線源を用いる場合でも発生するX線を単色化して用いることで検出器の飽和を防ぐことができる。この報告以降、全反射蛍光X線分析では、X線を単色化して用いることで検出感度を改善することができると考えられるようになり、高強度X線源を用いて検出下限が改善されていった。半導体検出器を用いるエネルギー分散型全反射蛍光X線分析法では、単色シンクロトロン放射光を用いて 10^{-14} gから 10^{-15} gの検出下限が得られてきた^[3-5]。桜井ら^[6]は、単色シンクロトロン放射光を用い、波長分散型全反射蛍光X線分析法を行うことで、0.3 fg(3×10^{-16} g)の検出下限を達成した。

全反射蛍光X線分析法は、半導体シリコンウエハ表面汚染元素分析法としてISO標準化されており、西萩ら^[7]が開発してきた全反射蛍光X線分析装置は、世界中のシリコンウエハや半導体デバイスのメーカーで用いられてきた。この装置は、回転対陰極X線管から発生するX線を単色化して用いたものであり、シンクロトロン放射光に次ぐ 10^9 atoms/cm²(重量に換算すると 10^{-13} g)の検出下限を達成し、半導体表面汚染元素を非破壊で分析することが可能になった。また、この装置は半導体シリコンウエハ分析を主目的として開発されたものであり、蛍光X線の妨害線となる回折線をなくす目的でも単色化X線が利用された。しかし、半導体デバイスの高度化に伴い、より高純度なシリコンウエハが求められるようになり、現在では 10^8 atoms/cm²の検出下限が必要になっている。この

要求に対応するためには、気相分解法を用いて半導体表面汚染物質を予備濃縮して測定する方法が必要になっている。2000年代に入り、卓上型全反射蛍光X線分析装置が開発され、 10^{-11} から 10^{-12} gの検出下限が達成された^[8-10]。全反射蛍光X線分析法は、環境分析や食品分析などにも応用されており、これら試料にppb (10^{-9} g/g)濃度含まれる元素を分析する目的で卓上型装置を用いることができる。

本研究では、豆電球程度の消費電力の自然空冷式X線管とX線導波路を組み合わせて用いて、小型軽量な全反射蛍光X線分析装置を開発してきた^[11, 12]。また、従来の考えとは異なり、入射X線を単色化せずに用いる方が分析感度を向上させるために有利なことを示した^[12]。強力な単色化X線を用いる従来法とは真逆の微弱な非単色X線を用いる方法により、10 pg (10^{-11} g)の検出下限を達成し^[13]、極微量元素分析が可能な小型全反射蛍光X線分析装置を実現した。本稿では、本装置の概要および高感度化を達成した経緯を述べ、応用例について紹介する。

ハンディー全反射蛍光X線分析装置

本装置の写真を図1に示す。本装置の詳細は参考文献[12]に報告したが、概略を述べる。本装置は主にタングステンターゲットX線管、Si-PIN検出器、X線導波路から



図1 小型全反射蛍光X線分析装置

構成されている。X線管のターゲットはタングステンであり、最大管電圧、管電流はそれぞれ50 kV、200 μ Aである。試料台として反射波面精度が $\lambda/20$ ($\lambda=632.8$ nm)の石英オプティカルフラットを用いた。X線管と試料中心の距離を3 cm、検出器と試料中心の距離を1 mmとした。本装置では、X線導波路を利用してX線管から発生するX線(連続X線+タングステン特性X線)を平行化し、この平行化入射X線ビームを用いて試料から蛍光X線を発生させることで含有元素の種類および量(重量、溶液ならば濃度)を分析する。

全反射蛍光X線分析では、高さ数十 μ mに絞った平行X線ビームが入射X線として用いられる。本装置では、株式会社エクスレイプレジジョンの細川好則氏に作製して頂いたX線導波路(図2(a))を光学素子として用いた。X線を平行化するために用いられるX線光学素子の長さは通常10 cm程度であるが、できるだけ装置を小型化する目的もあり、X線導波路の長さは1 cmとした。図2(b)に示すように、このX線導波路は全長1 cmと短いですが、X線管から発生する発散X線を平行化することができる。また、このX線導波路を用いることでX線管と試料台(石英オプティカルフラット)中心間の距離を短くし(3 cm)、装置の小型化を達成した。また、X線管と試料間の距離が短いので、X線管から発生するX線の空気による減衰を抑えることができ、蛍光X線の励起効率を高めることができる。このように、装置をコンパクトにしたことも高感度化を達成した一因と考えられる。本装置の開発当初は、2枚のシリコンウエハの間隔を50 μ mとしていたが^[11]、その後の実験で、スリット幅を狭め試料台上での入射X線の照射範囲を狭めることで散乱X線が減少しバックグラウンドが下がることがわかった^[14]。現在では、1 cm四方が照射されるようにスリット幅は10 μ mとしている。

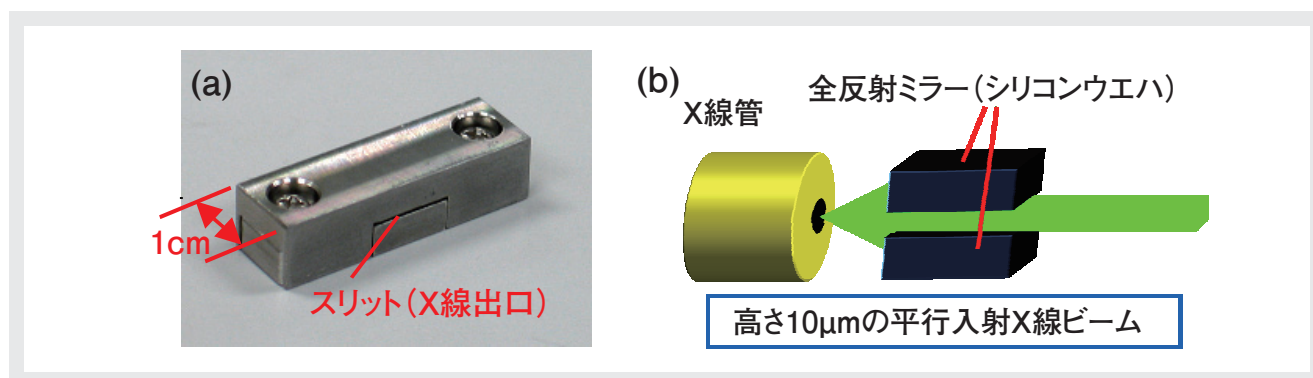


図2 X線X線導波路の(a)写真および(b)模式図

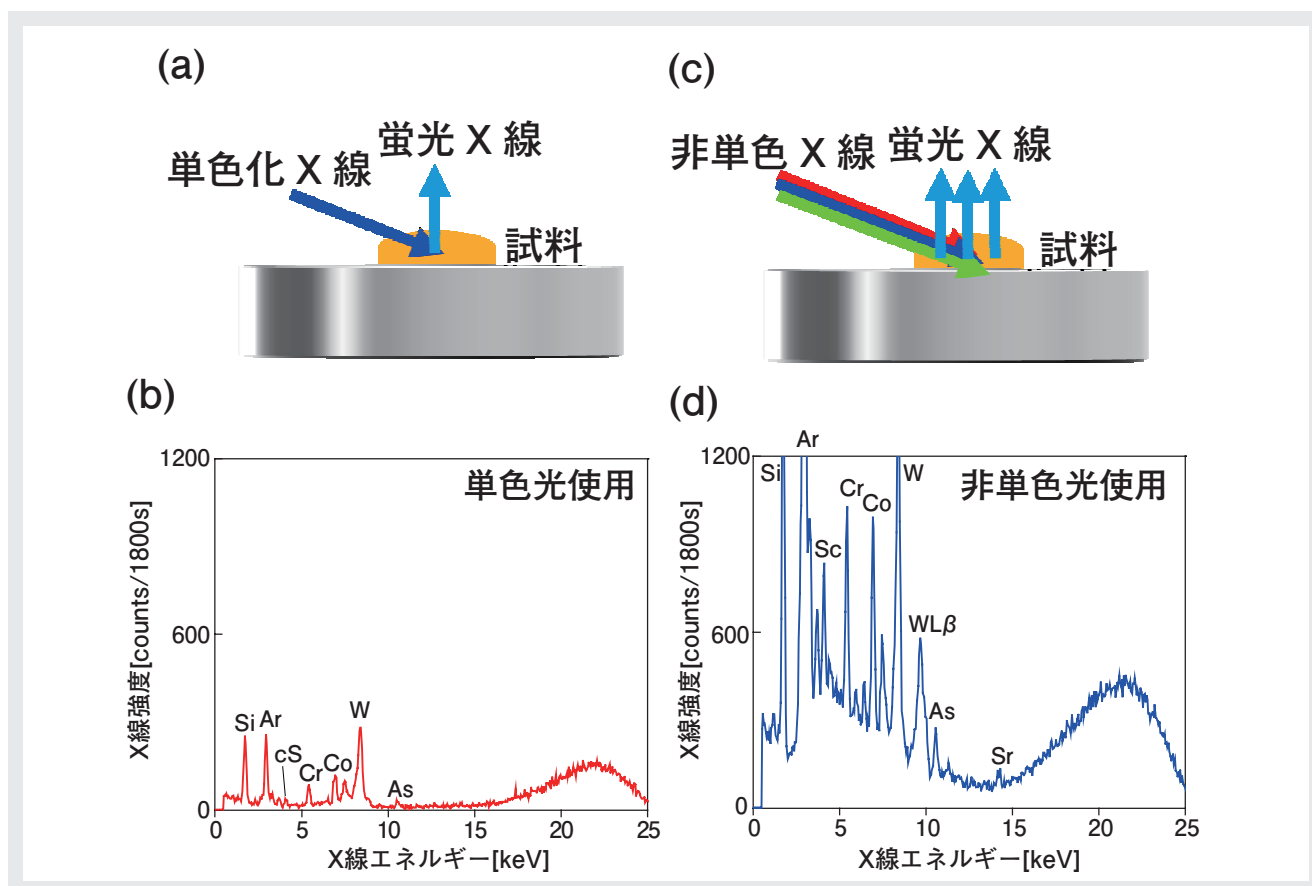


図3 入射X線を単色化した場合の(a)蛍光X線励起の様子および(b)各500 pgのSc, Cr, Co, As, Srを含む試料の全反射蛍光X線スペクトル例。入射X線を単色化しない場合の(c)蛍光X線励起の様子および(d)各500 pgのSc, Cr, Co, As, Srを含む試料のスペクトル例。X線管の管電圧, 管電流をそれぞれ25 kV, 50 μ Aとして測定を行った。厚さ40 μ mの銅フィルタを用いて入射X線を単色化した。Siは石英オプティカルフラット由来, WはX線管ターゲット由来である。また, 空气中に約0.9%含まれるArも検出された。

本装置の高感度化の実現

全反射蛍光X線分析では、単色化X線を用いることが検出感度を改善するために必要不可欠と考えられてきた。この定説に反して、本装置のように微弱なX線源を用いる場合には、入射X線を単色化せずを用いる方が単色化するよりも検出下限が良くなることを明らかにした^[12]。図3(a)と(c)に示すように、非単色X線を用いる方が、単色化X線を用いるよりも入射X線のエネルギー範囲が広く積算X線強度が強くなるので、蛍光X線の励起効率が高くなる。図3(b)と(d)に示すように、非単色X線を用いる方がバックグラウンドは高くなるが、それを補って余りあるほどに蛍光X線強度が高くなるので検出下限を改善することができる。

非単色X線を用いる場合には試料や試料台からの散乱X線が強くなるために、単色化X線を用いる場合よりもスペクトルのバックグラウンドは高くなる。しかし、検出可能

な量の元素が含まれている必要はあるが、試料量(重量)が少なくなればなるほど散乱X線が弱くなり、検出感度を改善できることを明らかにした^[15]。図4(a)と(c)に示すように、非単色X線を用いる場合でも、試料量を少なくすることで、試料からの入射X線の散乱を減少させることができる。その結果、図4(b)と(d)に示すように、試料量を少なくすることでスペクトルのバックグラウンドを低減させることができる。

以上のように、本装置では微弱X線源を用いているが、非単色X線を用い、試料量を少なくして測定を行うことにより、シンクロトロン放射光のような高強度X線源に迫る検出下限(10^{-11} g)を達成した。

本装置の応用例

本装置を用いることで河川水^[16]、玩具からの浸出水^[16]、土壌浸出水^[17]、金属材料浸出水^[17]、ワイン^[18]にppb (10^{-9} グラム/グラム)またはppm (10^{-6} グラム/グラム)濃度含ま

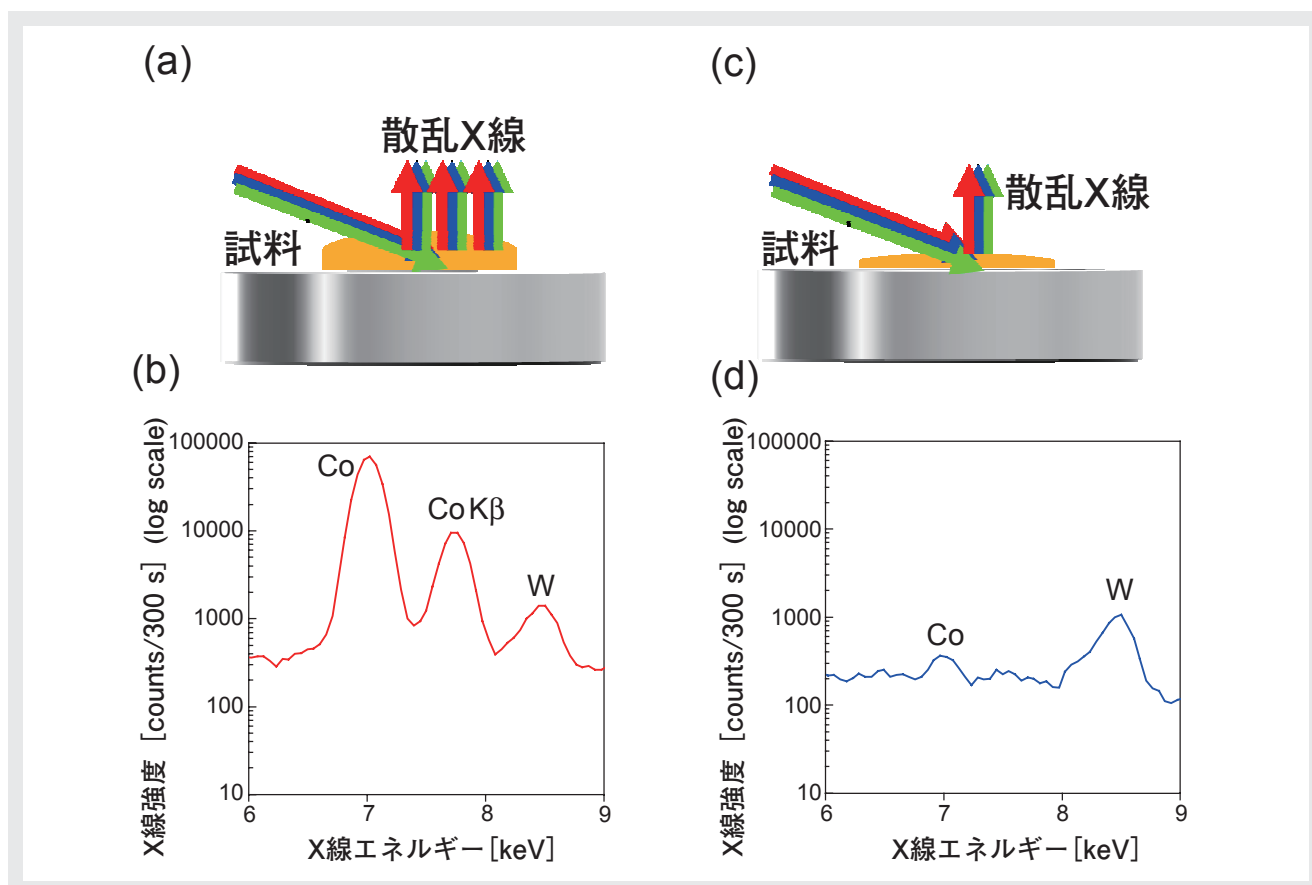


図4 試料量が多い場合(500 ngのコバルト)の(a)入射X線の散乱の様子および(b)全反射蛍光X線スペクトル例。
試料量が少ない場合(0.5 ngのコバルト)の(c)入射X線の散乱の様子および(d)スペクトル例。管電圧、管電流をそれぞれ25 kV, 200 μ Aとして測定を行った。タングステンはX線管ターゲット由来である。

れる元素を分析することができ、環境汚染調査、食品や玩具の品質および安全性評価、金属材料の耐食性評価の目的で本装置を適用可能なことを示してきた。本稿では、応用例として、マグカップからの浸出水を測定した例を図5に示す。このマグカップ(図5(a))は、焦電結晶X線発生源を用いたポータブル蛍光X線分光顕微鏡^[19]を用いて測定されており、有害元素である鉛が赤、青、緑に塗られた部分に含まれていることが既にわかっている。分析試料は、1 mol/L硝酸50 μ Lをマグカップの赤と緑に塗られた部分(図5(a)の白丸で示された部分)に滴下し5分間放置した後、浸出水10 μ Lをとり石英オプティカルフラットに滴下乾燥したものである。図5(b)に示すように、浸出水からS, K, Ca, Ba, Co, Znの他、有害元素であるPbが検出された。このように、食器からの浸出水を分析することにより、有害元素が体内に摂取される可能性を評価することができると考えられる。

おわりに

本研究では、微弱かつ低消費電力のX線源とX線導波路を組み合わせ、小型軽量な全反射蛍光X線分析装置を開発し、大型シンクロトン放射光施設に迫る検出下限を達成した。本装置を用いることにより、試料のサンプリングの機会が少なく、やり直しがきかない分析を"その場"で行えるようになる可能性がある。また、本研究では、微弱X線源を用いる場合でも、試料の励起方法を工夫することで、強力X線源が必要と考えられてきたような極微量元素を分析できることを明らかにした。この結果は、強力X線源を用いる場合にも、励起方法や装置のジオメトリー等を工夫することで、これらX線源を利用して達成されてきた検出下限をさらに改善できる可能性があることを示し、全反射蛍光X線分析法による分析感度が飛躍的に改善する可能性があることを示した。また、全反射蛍光X線分析法の分析感度が改善されていくことにより、半導体分析で要求されるレベルの分析を非破壊で行えるようになると思われる。

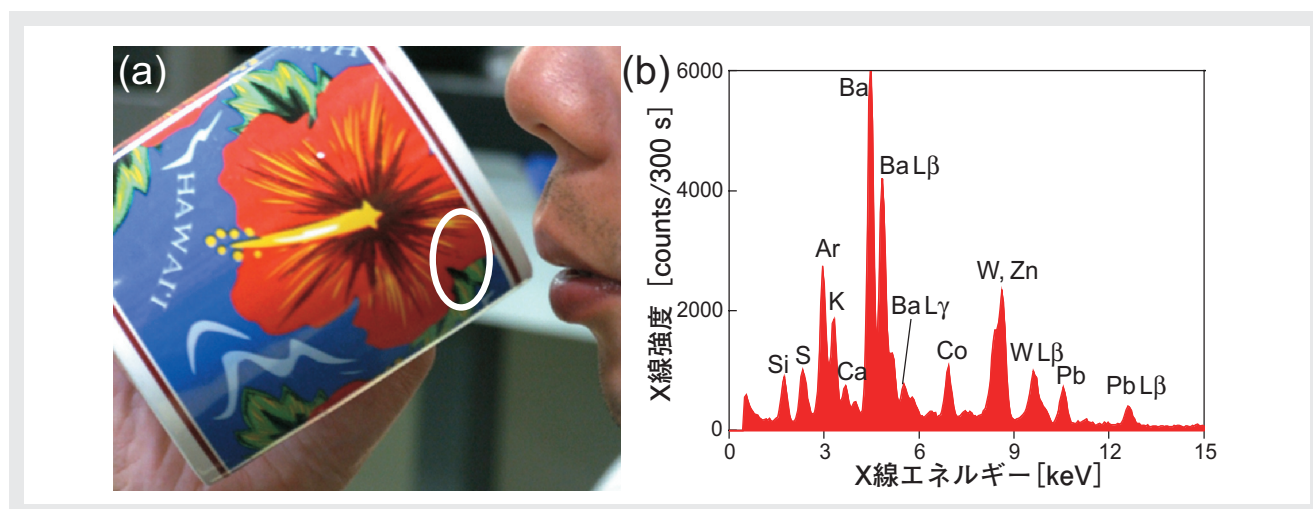


図5 (a)マグカップおよび(b)マグカップからの浸出水の測定例。タングステンターゲットX線管の管電圧、管電流を25 kV, 200 μ Aとした。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業により得られた成果です。また、国村は日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けて研究を行いました。本研究を行うに際してご指導を賜りました京都大学工学研究科教授 河合潤先生、本研究を行うに際してご助力を頂きました株式会社エックスレイ・プレジジョン 細川好則氏、京都府警察本部科学捜査研究所 井田博之博士に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.*, 42, 1069 (1971).
- [2] A. Iida, Y. Gohshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 1543 (1984).
- [3] P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Strelj, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke, *Spectrochim. Acta Part B*, 52, 901 (1997).
- [4] P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang, *Thin Solid Films*, 373, 222 (2000).
- [5] N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K.-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, L1252 (2000).
- [6] K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi, *Anal. Chem.*, 74, 4532 (2002).
- [7] K. Nishihagi, N. Yamashita, N. Fujino, K. Taniguchi, S. Ikeda, *Adv. X-ray Anal.*, 34, 81 (1991).
- [8] U. Waldschlaeger, *Spectrochim. Acta, Part B*, 61, 1115 (2006).
- [9] T. Yamada, M. Matsuo, N. Kawahara, Y. Shimizu, M. Mantler, Monitoring of Sn and Fe Impurity-Densities in Glass Surfaces with a Bench-Top TXRF Spectrometer, the 12th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Trento, June, 2007.
- [10] R. E. Ayala Jiménez, Bench top X-ray fluorescence spectrometers based on orthogonal and total reflection geometry for excitation, European Conference on X-Ray Spectrometry, Alghero, Italy, June 2004.
- [11] S. Kunimura, J. Kawai, *Anal. Chem.*, 79, 2593 (2007).
- [12] S. Kunimura, J. Kawai, to be submitted.

- [13] S. Kunimura, J. Kawai, to be submitted.
- [14] S. Kunimura J. Kawai, *Powder Diffr.*, 23, 146 (2008).
- [15] 国村伸祐, 井田博之, 河合潤, *X線分析の進歩*, 40, 243 (2009).
- [16] S. Kunimura, J. Kawai, *Adv. X-ray Anal.*, submitted
- [17] S. Kunimura, S. Hatakeyama, N. Sasaki, T. Yamamoto, J. Kawai, AIP Conference Proceedings, submitted.
- [18] 国村伸祐, 河井潤, *分析化学*, 投稿中.
- [19] S. Hatakeyama, S. Kunimura, N. Sasaki, T. Yamamoto, J. Kawai, *Anal. Sci.*, 24, 847 (2008).

**国村 伸祐**

Shinsuke Kunimura

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
日本学術振興会特別研究員
博士 (工学)

Microsemiシリーズ完成

大上 創一, 新堂 尊晃, 伊藤 逸雄, 長岡 洋樹, 坂戸 亜希子

Microsemiシリーズは、自動血球計数装置LC-550と自動血球計数CRP測定装置LC-178CRPのフルモデルチェンジ機である。タッチパネルの採用、タイマー機能や精度管理機能の搭載で、お客様の使い勝手を大幅に向上させた。新規採用技術として、“シアンを含まない溶血剤の採用”“CRP試薬のオンボード使用(一度試薬を装置にセットすれば、試薬の有効期間内においては装置へ設置したままの状態で使用できる)を可能にした試薬容器及び保冷庫の採用”“手入力可能なまでに情報を圧縮した試薬ファクタの採用”“採血管キャップを貫通可能な新構造ノズルの採用”が挙げられる。また、装置内部の記憶容量の大幅なアップも改良点の一つである。そのため、測定データだけでなく、起動時の自己診断結果や詳細な動作履歴等のメンテナンス情報を記録し、装置トラブルの発生時、原因を迅速に解析できるようになっている。本稿では、上記の新規採用技術を中心に報告する。

はじめに：Microsemiシリーズの概要

Microsemiシリーズは小型血球計数装置のフルモデルチェンジを目的に2003年から開発が開始された。シリーズ名称の由来は、HORIBAグループの小型血球計数装置のブランドネームである“Micros”に、イージーオペレーション(Easy operation)、メンテナンスフリー(Maintenance free)、インフォメーションテクノロジー(Information technology)の頭文字“emi”を加えた造語である。現在のラインナップは次に述べる3機種である。シリーズ第一弾は2006年発売のMicrosemi LC-660(LC-660)である(図1(a))。LC-660は、微量採血に対応

した検体吸引量、多重カウントによる信頼性の高い測定システム、カラータッチスクリーンを採用したユーザフレンドリーな操作性、開始・洗浄・終了タイマー機能の搭載によるお客様の負担軽減等、全シリーズに共通する特長を備えた白血球3分類付き小型血球計数装置のスタンダード機種である。

第2弾は2008年発売のMicrosemi LC-667CRP(LC-667)である(図1(b))。LC-667は白血球3分類を含む血球計数とC反応性蛋白(CRP)濃度を、僅か18 μ Lの検体吸引量で同時測定することができる。白血球数及びCRPは代表的な炎症マーカーとして発熱のスクリーニング検査に繁用されており^[1]、本装置は微量サンプルへの対応とい



図1 Microsemiシリーズ (a)LC-660 (b)LC-667 (c)LC-661

う特長から特に小児科施設に多数導入いただいている。第3弾は2009年発売のMicrosemi LC-661(LC-661)である(図1(c))。LC-661はLC-660の機能に加えて、真空採血管開栓に伴う感染リスクを低減する採血管のキャップピアシリング機能を搭載している。

以下に、Microsemiシリーズで採用した技術について紹介する。

シアンを含まない溶血剤： LC-660 LC-667 LC-661

溶血剤は、血液中の固形成分の大半を占める赤血球の細胞膜を破壊する作用を持ち、赤血球に比べて数が少ない白血球を測定する際に用いる試薬である。また同時に、赤血球内に存在するヘモグロビン量を測定する際の試薬でもある。

ヘモグロビンの測定には、可視光領域の吸収を利用した比色法が用いられる。可視光領域の吸収はヘモグロビンに含まれるヘム(鉄-ポルフィリン錯体)由来のものであるが、このヘムの状態(酸化状態もしくは還元状態等)により吸収波長のスペクトルが微妙に変化する。この変化がヘモグロビン量の測定に影響するため、従来法ではヘムにシアン(CN)を結合させ、ヘムの状態を安定化させた後、測定を行っていた(シアンメトヘモグロビン法)。Microsemiシリーズでは、お客様の使い勝手向上及び環境負荷低減のため、シアンフリーの溶血剤を採用している。

シアンを使用しない方法(ノンシアン法)で処理したヘモグロビンは、従来法で処理したヘモグロビンよりも安定度に欠ける傾向がある。上記の欠点を克服するため、Microsemiシリーズでは、ヘモグロビンの吸収波長を解析し、より変化の少ない波長領域を選択している。また

温度影響なども考慮し、装置内部に予熱機能を持った希釈液タンクを搭載した。これにより、シアンフリーの溶血剤を用いても、従来法と同等以上の精度を保っている。

CRP試薬のオンボード使用：LC-667

検査機器はますます自動化・システム化が進み、ただ測定できれば良いというものではなく、機器の操作や日常保守に手間がかからないことが必要条件となってきている。

LC-667のCRP測定試薬(CRPユニット50)(図2(b))では3試薬が一つの容器に入った新容器を採用した。これは従来機LC-178CRPの測定試薬(ブロイムキットCRP(図2(a)))の3試薬個別容器の採用による使い勝手の悪さを改良したものである。3試薬を一体化することで、試薬の出し入れ操作の手間は削減できたが、まだ装置の起動時、終了時に試薬を冷蔵庫から出し入れする手間が存在した。これを解決する手段として、装置終了後も試薬を装置に継続して入れた状態にできるオンボード化*1が期待された。

オンボード化を達成するためには、試薬の安定性確保が必須の条件である。このためにまずは外気温の影響を受けない試薬保冷库を開発した。更に試薬の濃度変化(蒸発・結露)を抑制する対策として以下の2点について検討を行った。

- ① 試薬容器開口部径
- ② 試薬未使用時の密閉フタ

① 試薬容器開口部径は、蒸発、結露の影響を最小限とし、かつノズルによる試薬液吸引などの操作性を考慮した上で、内径7 mmとした。② 密閉フタについては、フタの形状、容器を押さえる力など種々条件を検討した。その結果、想定周囲環境として乾燥条件(30℃, 20%Rh)

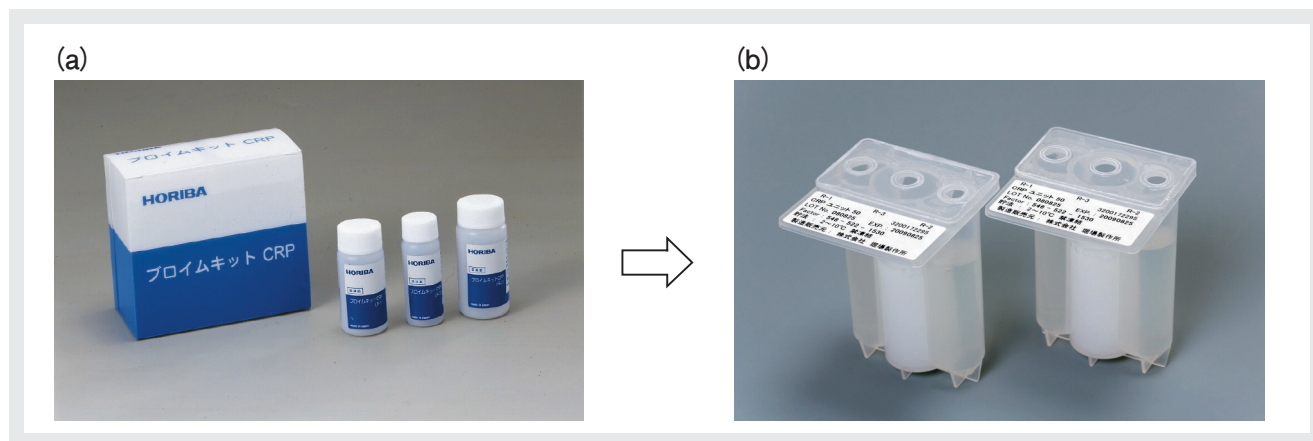


図2 CRP測定試薬 (a)ブロイムキットCRP (b)CRPユニット50

Selected Article 一般論文 Microsemiシリーズ完成

及び、多湿条件(30℃, 85%Rh)においても、濃度変化を最小限に抑えられ、かつ、試薬性能についても2ヶ月以上安定となる条件を確立することができた。

本検討により、試薬のオンボード化が達成でき、お客様の手間を大幅に削減できた。

*1：オンボードとは、一度試薬を装置にセットすれば、試薬の有効期間内においては装置へ設置したままの状態で使用できるというもの。

CRP試薬の試薬ファクタ：LC-667

本装置に使用するCRP測定試薬はラテックス免疫比濁法の原理を利用している。これは検体中のCRPタンパク濃度に依存して反応液の濁度が変化することを利用し、その濁度を660 nm付近の吸光度変化量として測定し、濃度に換算している。また、試薬の反応性は製造ロット毎に異なるため、試薬ロットごとに検量線を作成する必要がある。

一般的に検査センターや中規模以上の病院などで利用される大型装置では、毎回検体を測定する直前にキャリブレーションと呼ばれる複数濃度の標準液を測定し、その結果から検量線を作成する。この手法は正確度が高い反面、試薬消費量が多いことが欠点で、我々の開発した開業医向けの装置では受け入れがたい。そこでLC-667では試薬の性能有効期間内において、ロットごとに検量線を持たせる仕組みを取っている。お客様は新ロットの試薬を用いる際に、最初にその試薬の検量線ファクタを装置に入力することで、約100測定分(開封後2ヶ月間)は同じ検量線を用いることができる。

従来機種種のLC-178CRPにおいては3桁の試薬ファクタ3種類を装置の3つのボタン(↑, ↓, 決定)で入力し、検量線情報を入力していた。しかしながら、試薬のロットによっては測定範囲全体(0~20 mg/dL)をカバーすることが難しいケースもあり、根本的な検量線システムの改良が望まれていた。

検量線の正確度を向上させるためには、より高次のパラメータを入力する必要があるが、お客様の負担が増加し、ひいては入力ミスの要因にもなる。正確度の向上と検量線情報入力における使い勝手の向上の両立が必須の課題であった。

これらの問題を解決する方法として新たにマジックナンバーテーブル検量線入力システムを考案した(図3)。こ

れは入力が必要な試薬のパラメータ情報を事前に装置内でテーブルとしてデータベース化し、各パラメータを1桁の数字で表現できるようにした。例えば3桁の試薬パラメータを5つ入力する場合、従来の装置では15文字(3×5)の入力が必要であるが、新システムでは5文字を入力するだけで済む。LC-667では本システムを利用することで、より複雑な検量線を、10桁の数字を入力するだけで作成できるようになった。その結果、正確度と使い勝手の向上を両立することができた。

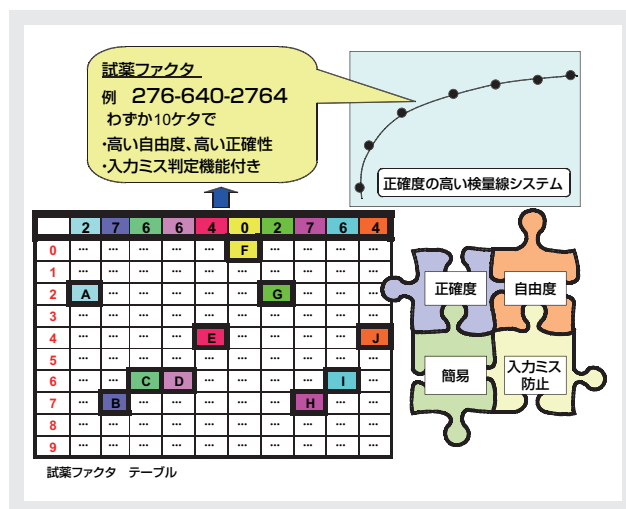


図3 マジックナンバーテーブル検量線入力システム

ピアシングノズル：LC-661

キャップピアシング機能は、先端が鋭利なニードルが装置にセットした真空採血管のキャップを貫通し、採血管内部の血液を吸引する機能である。この機能は、お客様が真空採血管のキャップを開ける必要がないため、手間の軽減のみならず、お客様の患者検体からの感染を軽減する非常に有用な機能である。弊社の大型自動血球計数装置にも搭載されており、真空採血管を多用する中規模以上の病院では必須の機能になっている。Microsemiシリーズが主なターゲットとしている開業医市場でも、キャップピアシング機能への要求が高まってきており、同機能を搭載した機種をラインナップにそろえる必要があった。

弊社の大型自動血球計数装置に採用しているキャップピアシング機構は、比較的太い針(以下ピアシングニードル)で採血管を貫通した後、その針の内側から血液を吸引するノズル(以下サンプリングノズル)を採血管内部に

入れるというものであった。

しかしこの方式は、ピアシングニードルで採血管のキャップを貫通した際に、キャップの一部を削り取ってしまい、その削りカスが装置内部の流路や測定系に入り込むという欠点知られている。これを防ぐため、弊社大型自動血球計数装置ではフィルタ等を採用しているが、メンテナンスに手間がかかり、Microsemiシリーズが主なターゲットとしている開業医市場では、受け入れられる仕様ではなかった。またピアシングニードルとサンプリングノズルを別々の機構にすることによる装置の大型化も受け入れられなかった。そのため、LC-661では、ピアシングニードルとサンプリングノズルの両方の機能をもつピアシングノズルを採用した。

ピアシングノズルは、従来のサンプリングノズルと外径は同等であり、弊社大型自動血球装置に搭載されているピアシングニードルの半分以下である。また先端部に鋭利な刃がついており、真空採血管のキャップを貫通できるようになっている。それに伴い、血液の吸引口は、ピアシングノズルの側面に移動させた(図4)。

真空採血管のキャップを貫通する際に発生する削りカスは、主に下記の2つの現象で発生する。

- ①ピアシングニードルの開口部の淵がキャップを抉り取る
- ②ピアシングニードルとキャップの摩擦でキャップが剥がれる

LC-661で採用したピアシングノズルは、先端部に鋭利な刃を設け、血液の吸引口をピアシングノズルの側面に移動させたことにより、①の現象を抑制している。また外径を抑えることにより、②の現象も大幅に減少させている。さらに採血管のキャップを貫通する機能と血液を吸引する機能を一本で果たしているため、機構部が一つで済み、装置の小型化に貢献している。

キャップピアシング機能を実現する上で必要な要素に、真空採血管内の圧力の大気開放が挙げられる。患者の血液を吸引した後の真空採血管は、密封状態にあるが、内部の圧力はさまざまな状態が存在する。患者の血液を吸引する際、真空採血管の規定量以下で止めてしまった場合、真空採血管内部は陰圧状態となる。また患者血液の温度や保管温度、装置内温度の差で、真空採血管内部が陽圧状態となることもある。このような状態で真空採血管を装置にセットした場合、装置が血液を吸引する際の量が、真空採血管内部の圧力の影響を受けて、変化してしまう可能性があることが知られている。その解決策として、キャップピアシングの際、真空採血管内部の圧力を大気開放する方法がある。

LC-661のピアシングニードルは一見すると一本であるが、内部は二重構造になっており、それぞれ独立して、開口部が設けられている。一方は前述の血液を吸引するためのものであり、他方が真空採血管内部の圧力を大気開放するためのもの(大気開放口)である。この大気開放口は装置内部のエアシリンジを通して、廃液ラインに接続されている。そのため、大気開放時に発生する血液の飛散(真空採血管内部が陽圧の場合)を、装置内部で処理でき、メンテナンスの際のお客様の血液感染を抑えることに貢献している。

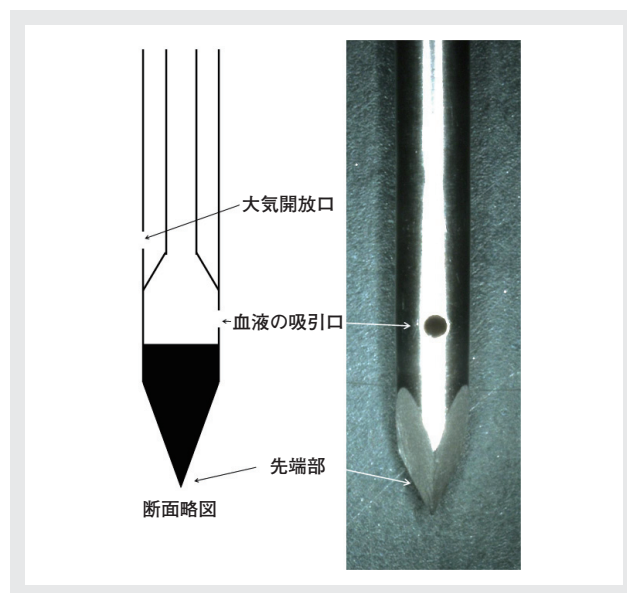


図4 ピアシングノズル構造

メンテナンス情報の記録機能： LC-660 LC-667 LC-661

弊社従来機LC-550, LC-178CRPではお客様施設先の装置にトラブルが起こった場合、装置の状況を把握するためにはお客様-販売店-堀場テクノサービス-堀場製作所といった経路で情報の伝達が行われるため、情報の精度や鮮度に問題があった。

Microsemiシリーズでは、お客様が使用する測定結果だけでなくメンテナンス専用の情報も装置本体に記録しており、その情報をコンパクトフラッシュ媒体やHTTP経由でダウンロードできる機能を持っている。この情報を販売店担当者や営業担当者が専用のメンテナンスサポートシステムにアップロードすることにより、システムにアクセス可能なメンバー全員がその情報を閲覧することができる(図5)。これにより、従来の多数の人を介した状況報告とは違い、正確な装置状態を把握し迅速にトラブルを

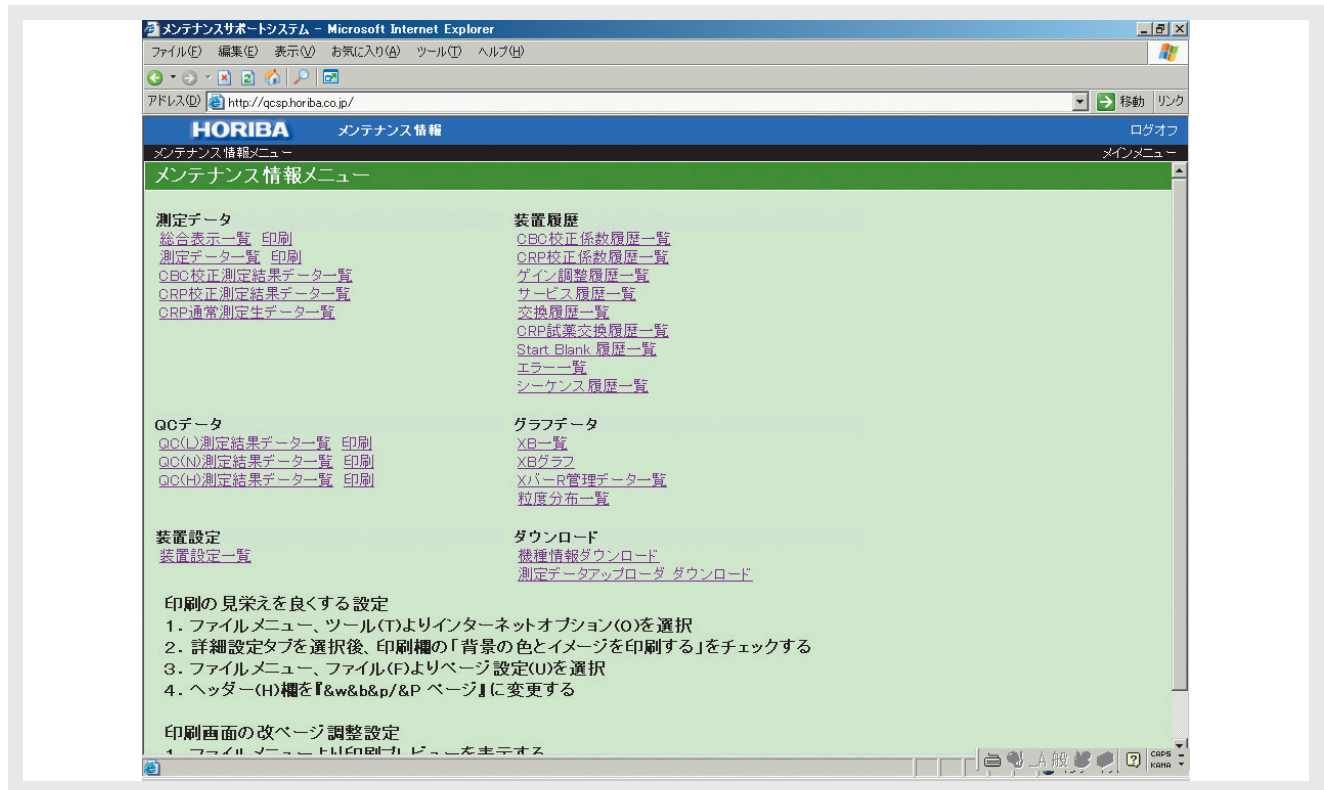


図5 メンテナンスサポートシステム

解決できるようになった。

メンテナンス用の情報としては、装置設定情報、動作履歴やエラー履歴、測定時や起動時の装置状態情報、測定結果の演算途中値などがある。これらすべての情報を総合して解析することによって、装置を返送せずともトラブルの原因解析が可能になり、現場の担当者や顧客へ調査報告や技術アドバイスが迅速に行える仕組みになっている。

メンテナンス情報の活用事例

測定時カウント値が一定しない現象(バラつきフラグ“\$”)が頻発。測定部の汚れやノイズなどの原因が示唆される例があった。しかしメンテナンス用情報を解析した結果、測定中の温度が低かったことがわかり、低温による溶血反応速度の低下が原因であることが判明した。お客様に装置の設置環境を改善してもらうよう依頼して解決。

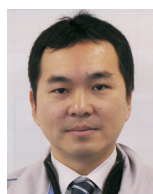
おわりに

今回新規技術を5つ紹介したが、Microsemiシリーズには紙面の関係で紹介できなかったさまざまな技術・工夫が盛り込まれている。多くの機能が、お客様の使い勝手を向上させるものであり、今後もこの方向性を維持したいと考えている。またメンテナンス用情報の記録機能に関しては、トラブル発生時の原因解析のみならず、トラブルの予知や新製品開発のための基礎データとして活用していくことを考えている。

Microsemiシリーズは、現在3機種がラインナップされている。本稿のタイトルとして“Microsemiシリーズ完成”としたが、これは一区切りであり、今後動物用などさまざまな方向に展開していく予定である。

参考文献

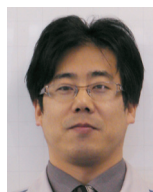
- [1] 稲葉亨, 藤田直久. 熱型と臨床像から病態を推定するースクリーニングを行う検査とは?ー. 臨床病理レビュー特集第143号2009; 35-40.



大上 創一

Soichi Oue

株式会社堀場製作所
医用システム開発部



新堂 尊晃

Takaaki Shindo

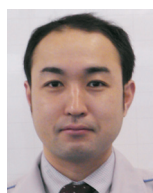
株式会社堀場製作所
医用システム開発部
チームリーダー



伊藤 逸雄

Itsuo Ito

株式会社堀場製作所
医用システム開発部



長岡 洋樹

Hiroki Nagaoka

株式会社堀場製作所
医用システム開発部
チームリーダー



坂戸 亜希子

Akiko Sakato

株式会社堀場製作所
医用システム開発部

Selected Article

一般論文

連続固体粒子数測定装置 MEXA-2000SPCSシリーズ

篠原政良，大槻喜則

MEXA-2000SPCS, MEXA-2100SPCSは、いずれもエンジン排ガスに含まれる固体粒子のうち、一定の粒径範囲の粒子数をリアルタイムに計測する装置である。このうち、MEXA-2000SPCSは、トンネル希釈計測を主なターゲットにしている。従来機種であるMEXA-1000SPCSと同じく、欧州の次期規制Euro 5/6で採用されるUN/ECE Regulation No.83, Rev.3, Amend.2の要求に適合している。MEXA-1000SPCSの高性能はそのままに、規制要求対応により特化した形で構成を見直すことにより、従来比1/3という大幅なサイズダウンを実現した。これにより、試験セルなどでの据え付けや移動の自由度が大きく向上した。また、MEXA-2100SPCSはダイレクト計測専用構成されている。このように、MEXA-2000SPCSシリーズでは、豊富なオプションとラインナップによりさまざまな用途への応用が可能となっている。

はじめに

近年、欧州を中心に、自動車エンジンから排出される粒子状物質(PM)を、従来の「排出質量」に加えて「排出粒子数(PN)」でも規制する動きがある。そのための新しい計測方法が国連欧州経済委員会(UN/ECE)傘下の委員会で2001年ごろから検討され始め、2009年4月にUN/ECE Regulation No.83, Revision3, Amendment2^[1]として正式に発行された。また、欧州連合(EU)からは、この新しい計測法を使用することを前提に、Commission Regulation (EC)No.692/2008^[2]として、2008年7月、軽量車(LDV)に対する具体的な規制値が発表されてい

る。ディーゼル車については、Euro 5として2011年から $PN_{6.0} \times 10^{11}$ 個/kmという規制値を追加、ガソリン車については規制値未定ながらEuro 6として2014年より粒子数規制を導入、というのがその内容である。

このような粒子数計測方法検討の流れをうけ、弊社では以前、粒子数計測装置MEXA-1000SPCSを製品化した^[3~5]。さらに、今回、より具体的になった計測要求に応えるため、最新の規制対応に特化したMEXA-2000SPCS, MEXA-2100SPCSを新たに開発した。本稿では、このMEXA-2000SPCSシリーズの概要と性能評価例を紹介する。

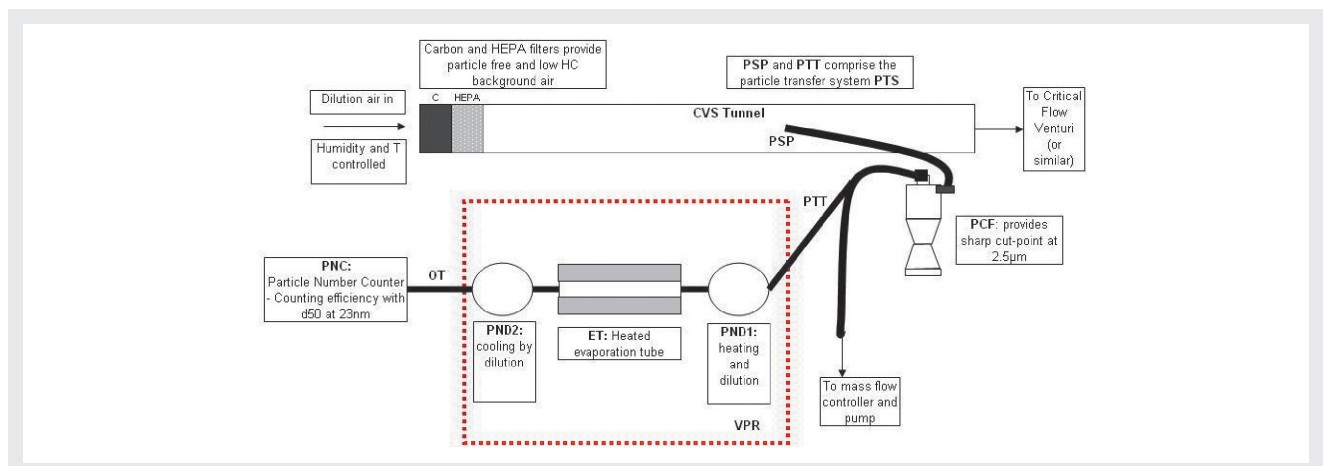


図.1 Euro5/6で推奨されている粒子数計測システム^[1]

Euro 5/6におけるPN計測システムの要件

推奨システムの構成

図1に、Euro 5およびEuro 6で推奨される粒子数計測システムの概略を示す¹⁾。まず、全流希釈トンネルで希釈されたエンジン排ガスの一部をプローブで採取し、50%カットオフ粒径 $2.5\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ の分級器(サイクロンなど)を通して、粗大粒子を除去する。次に、サルフェートやSOFによる揮発性粒子が新たに形成されないよう、 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の加熱希釈器(PND1)で希釈する。さらに後段の蒸発管(ET, $300\sim 400^{\circ}\text{C}$)にて、希釈トンネルにおいてすでに形成されていた揮発性粒子を気化させる。その後、冷却希釈器(PND2)で再度希釈してサンプル温度を 35°C 以下に下げ、再凝縮による粒子生成と熱泳動による粒子損失を防止する。PND1における希釈比は10倍～200倍の範囲で可変、PND2は10倍から15倍の適当な固定値で使用できることが推奨されている。このPND1からPND2までの部分は、揮発性粒子除去部(VPR)と呼ばれる。VPRにより固体粒子のみとなったサンプルは、検出器である粒子数カウンタ(PNC)に導入される。具体的には、検出下限 23nm の凝縮粒子カウンタ(CPC)の使用が想定されている。検出する粒径の下限が決められているのは、システムによる測定の際のばらつきを抑えるためである。

なお、上記構成のうちの分級器は、トンネル内に挿入するプローブが同じ機能を持つ場合は省略できる。図2に、一例として、「傘付きプローブ(Hatted Probe)」といわれるものを示す。

システムの性能と校正・チェック

Euro 5/6では、上述のシステムに使用するCPCを少なくとも年に1回校正することを要求している。ただし、システムのサンプルである固体微粒子には濃度既知の基準物質というものがない。そのため、何らかの方法で発生させた粒子から一定粒子径のものを抽出し、そのサンプルに対するCPCの指示をエアロゾルエレktロメータの指示と比較する手法をとる。あるいは、そのような手法で校正された「基準CPC」と校正対象のCPCを比較する、という方法も認められている。校正精度としては、いずれの場合も、基準濃度とCPC出力の回帰式の決定係数(R^2)が 0.97 以上であることが求められる。

このほか、Euro 5/6には、VPRにおける固体粒子透過や揮発性粒子除去効率のチェック、あるいはCPCに関する性能チェックの要求も規定されている。概略を以下にあげる。なお、[]内はチェックの頻度である。

- ・粒径 d の固体粒子のリダクションファクタ(PCRF, 後述)を $fr(d)$ とすると、

$$0.95 < fr(30\text{nm}) / fr(100\text{nm}) < 1.3,$$

$$0.95 < fr(50\text{nm}) / fr(100\text{nm}) < 1.2 [1\text{回}/\text{年}]$$

- ・VPRにおける揮発性粒子除去率が、テトラコンタン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$)粒子にて 99% 以上[1回/年]
- ・システム全体におけるゼロ点(HEPAフィルタを通した空気)の指示が $0.5\text{個}/\text{cm}^3$ 未満[試験ごと]
- ・CPCサンプル流量が基準値の $\pm 5\%$ 以内の範囲[1回/月]
- ・CPC単独では、ゼロ点指示が $0.2\text{個}/\text{cm}^3$ 以下、大気レベルでの指示が $100\text{個}/\text{cm}^3$ 以上[1回/日]

なお、PCRFは、正確にはParticle concentration reduction factorと呼ばれ、VPR入口における粒子濃度

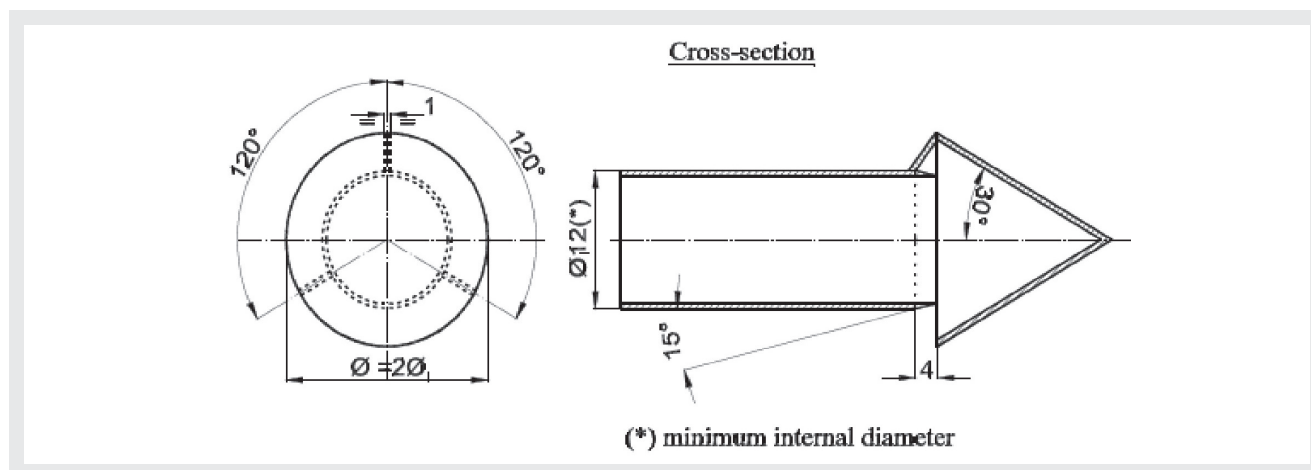


図2 傘付きプローブの例^[1]

Selected Article 一般論文 連続固体粒子数測定装置 MEXA-2000SPCSシリーズ

$N_{in}(d)$ をVPR出口における粒子濃度 $N_{out}(d)$ で除したものである。

$$Fr(d) = \frac{N_{in}(d)}{N_{out}(d)}$$

VPRには希釈器(PND1, PND2)が含まれるため、PCRFは、希釈器における希釈係数(DF)にVPR全体の固体粒子透過係数を加味した数値になる。VPRのDFを固定した場合の粒子径30nm・50nm・100nmの各PCRFの平均値をMean PCRF(\overline{fr})という。

$$\overline{fr} = \frac{fr(30nm) + fr(50nm) + fr(100nm)}{3}$$

走行距離あたりの排出粒子数(個/km)を算出する場合には、このMean PCRFを用いて、CPCからの粒子濃度出力をVPR入口における希釈前の濃度に換算する。

MEXA-2000SPCSシリーズの概要

開発コンセプト

弊社では、Euro 5/6の前提となる粒子計測法の案が議論され始めた段階から粒子数計測システムの検討を始め、いち早くMEXA-1000SPCSとして製品化した^[3~5]。ただし、ドラフト検討段階での未確定な要求をベースとしていたこともあり、最終的なEuro 5/6の要求よりも広い範囲をカバーする仕様となっていた。多くの機能を持つ分、装置が大型であったため、システムの据え付け・運搬のしやすさにやや難があった。そこで、規制要求が明確になったのにあわせ、より構成をスリム化し規制対応に特化した「MEXA-2000SPCS」シリーズを新たに開発した。

MEXA-2000SPCSシリーズの特徴

図3に、固体粒子数測定装置MEXA-2000SPCSの外観、表1に概略仕様を示す。MEXA-2000SPCSは、規制で要求されているとおりのトンネル希釈計測を前提としている。また、基本機能については、ほぼMEXA-1000SPCSのものが踏襲されている。MEXA-1000SPCSと比較した場合の最大の特徴は架台の小型化で、高さ方向で約1/3を実現している。また、MEXA-2100SPCSは、高温・

高圧になる排気管からの直接サンプリングに対応した、ダイレクト計測専用機である。それ以外の機能や構成は、MEXA-2000SPCSとほぼ同等となっている。以下、MEXA-2000SPCSの例を中心に、シリーズの主な特徴をまとめる。



図3 MEXA-2000SPCS(本体架台)の外観

表1 MEXA-2000SPCSの仕様概要

型式	MEXA-2000SPCS,
測定項目	固体粒子状物質の粒子数 0-10000~0-50000個/cm ³ (装置内希釈後)
装置構成(標準)	本体架台:揮発性粒子除去部(VPR), 粒子数カウンタ部(PNC)内蔵 制御部:制御PC(ノート型)
VPR仕様	希釈器(WRCF): 1次希釈器:DF10~200 2次希釈器:DF15 サンプル流量:10L/min
PNC仕様	検出器: レーザー散乱凝縮粒子カウンティング(CPC)
外形寸法(標準)	434(W)×731(D)×600(H)mm (制御部・オプションユニット別, 突起物を除く)

(1)システム構成

MEXA-1000SPCS同様、MEXA-2000SPCSの装置構成はEuro 5/6の推奨フローに準じ、粒子計測に必須となるVPR(PND1, ET, PND2)やCPCはすべて本体架台に収納している。その一方、傘付きプローブでの代用が可能なサイクロンは、外付けのオプションとした。また、MEXA-1000SPCSではDFチェック専用の部品なども標準で内蔵されているが、使用頻度はそれほど高くないことから、これも別ユニットとして分離した。その結果、基本部分の大幅なサイズダウンが可能となり、計測セルでの据え付けや移動の自由度が向上した。

(2)DF範囲の再設定

MEXA-1000SPCSのDF仕様はPND1：10～700，PND2：10～50であり，規制要求に対しかなり余裕のあるものになっている。これに対し，MEXA-2000SPCSでは，PND1：10～200，PND2：15固定という，より規制要求にあわせた設定を選択した。この見直しにより，従来はPND1・PND2両方に採用していた連続希釈器^[3,5]をPND1側のみの使用とすることができ，希釈部の構成を単純化することができた。これは，MEXA-1000SPCSが持っていた高い希釈精度を保ったままで装置を小型化するのにも貢献している。

(3)ソフトウェア機能

既述のように，Euro 5/6では計測の信頼性を確保するための校正・チェックについても規定されている。MEXA-2000SPCSでは，MEXA-1000SPCSと同じく，各種のチェックシーケンスをソフトウェアから制御することができる。以下に代表的なものをあげる。

- ・VPRのPCRF値のチェック
- ・VPRにおける揮発性粒子除去効率のチェック
- ・システムのゼロレベル・大気レベルチェック
- ・CPCサンプル流量のチェック
- ・CPCのゼロレベルチェック
- ・システム・検出器のリニアリティチェック
- ・DFのチェック

なお，Euro 5/6の要求のうち，CPCの感度校正については特別な校正基準が必要なことから，ユーザによるオンサイトで絶対値校正は想定していない。その代替チェックとなるのがリニアリティチェックで，校正時に要求される精度(決定係数)の基準を満たしているかどうかの確認をおこなう。また，DFのチェックは直接には要求されていないが，精度管理上はやはり重要なチェック項目である。

このほか，MEXA-2000SPCSでは，設定されているMean PCRFを用いた粒子数濃度の換算表示など，より最新規制にあわせた機能も追加されている。

(4)オプションラインナップ

MEXA-2000SPCSシリーズでは，さまざまなアプリケーションと性能チェック作業を考慮して，次のように多くのオプションユニットを準備している。

- ・サイクロンユニット(CYU)：外付けサイクロン
- ・セレクトユニット(SCU)：ラインセクタ(サイクロン内蔵)
- ・サンプルリターンユニット(SRU)：トンネルへのサンプル還流ユニット
- ・DFチェッカ(DFC)：DFチェック用
- ・固体粒子発生器(LCU)：リニアリティチェック・PCRFチェック用
- ・揮発性粒子発生器(VGU)：揮発性粒子除去効率チェック用

図4に，オプションユニットを含めたシステム配置例を示す。このように，MEXA-2000SPCSシリーズをオプションと組み合わせることで，規制準拠のトンネル希釈サンプリングだけでなく，排気管からのダイレクトサンプリングなど幅広い計測が可能である。

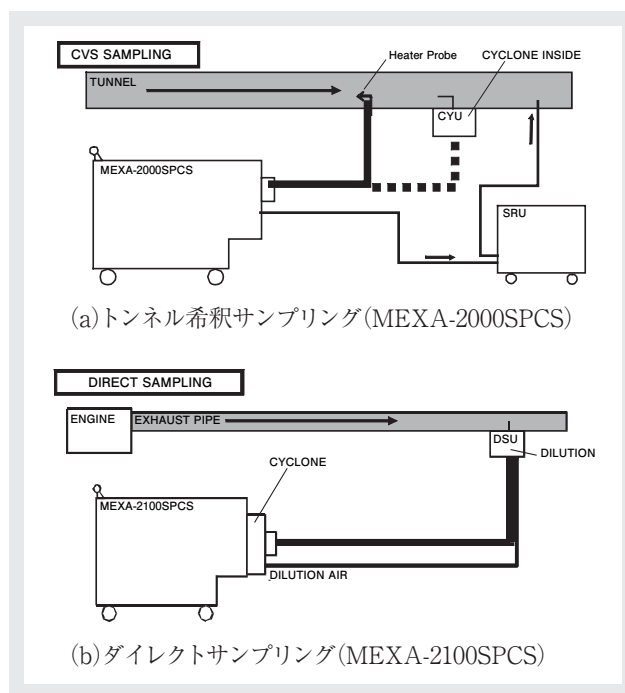


図4 計測アプリケーションの例

MEXA-2000SPCSシリーズの基本性能

固体粒子のリダクションファクタ

図5に，PCRFの評価方法を示す。固体粒子の発生には，上述のLCUを使用した。LCU内では，NaCl溶液をアトマイザで噴霧し，液滴中の水分をドライヤで除去して，NaClの固体粒子を発生させている。微分型移動度分析装置(DMA)によって発生粒子を分級し，必要な径(30 nm・50 nm・100 nm)の粒子のみを選択する。このサンプルをVPR経由でCPCに導入したときとVPRをス

スキップしたときとの粒子濃度を比較し、PCRfを算出する。

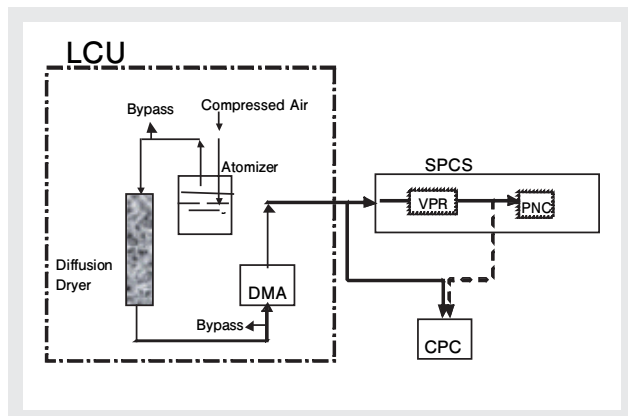


図5 PCRfの試験

図6に、DFの設定を150～3000の範囲で変化させ、PCRfを評価した結果を示す。横軸は粒子径(Dp)、縦軸は粒子径100 nm時のPCRf (fr(100 nm))で正規化した各粒子径のPCRfである。なお、規制で要求されている範囲は、fr(30 nm), fr(50 nm)について、fr(100 nm)を基準にそれぞれ95%～130%、95%～120%である。図より、いずれのDF設定でもこの条件を十分満足していることがわかる。

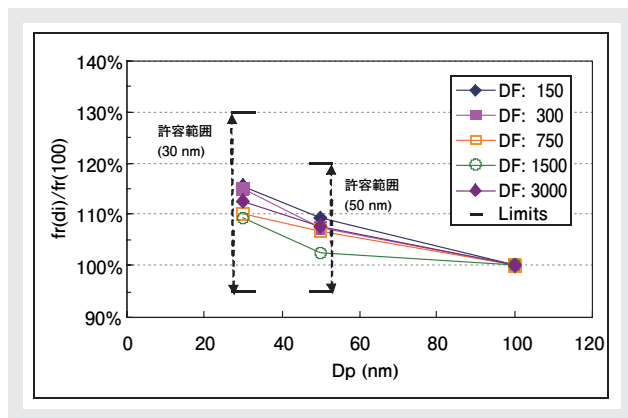


図6 PCRfの評価結果

揮発性粒子の除去効率

図7に、揮発性粒子除去効率の評価方法を示す。揮発性粒子として指定されているテトラコンタン粒子は、VGUを用いて発生させる。PCRf計測時と同様、DMAによって発生粒子を分級し、VPR経由の場合とスキップした場合の粒子濃度から除去効率を求める。

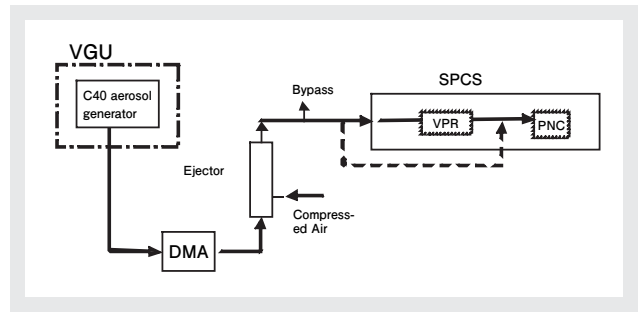


図7 揮発性粒子除去効率の試験

図8に、ETの温度設定を300～380℃の範囲で変化させ、粒子径30 nm・50 nm・100 nmの揮発性粒子の除去効率を評価した結果を示す。低温側でやや効率が下がる傾向があるが、いずれの条件でも規制で要求される99%以上を満足している。実際の温度制御範囲は350±20℃であり、この範囲であれば少なくとも99.5%以上の効率が確保できていると推測される。

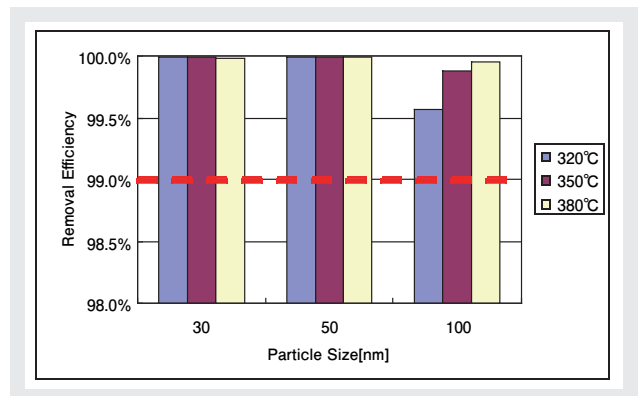


図8 揮発性粒子除去効率の評価結果

希釈係数の精度

MEXA-2000SPCSシリーズでは、DFCおよび外部のガス分析計と接続することで、スパンガスによるDF値の実測が可能である。図9に、この機能で求めたDF値の設定値に対する誤差(%)を示す。評価の対象としたのはSPCS1～SPCS2の2式である。ガス分析計は化学発光検出(CLD)方式のNO計、スパンガスにはNOを用いた。図より、150から3000という広範囲の希釈係数において、誤差は±5%以内であったことがわかる。なお、Euro 5/6において現在DFの精度は規定されていないが、ドラフト段階では誤差許容範囲±10%という数値が提案されていた。

図10に、DFと粒子径100 nmでのPCRF (fr (100 nm))との相関を示す。回帰式の傾きは1よりやや大きい1.0323となったが、PCRFにはVPRにおける粒子透過係数も含まれることから妥当な値と考えられる。決定係数は0.9996と極めて良好であり、DF精度の確保がPCRFの安定にもつながることを示唆する結果といえる。

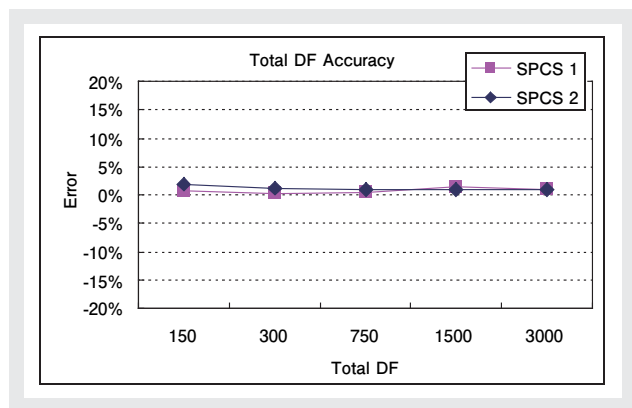


図9 DF精度の評価結果

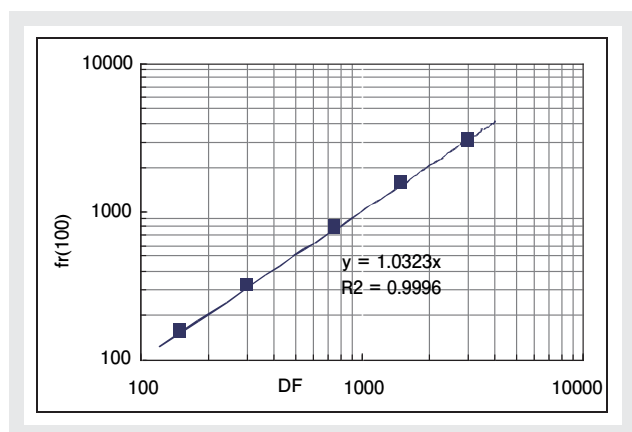


図10 DFとPCRFの比較(粒子径100nm)

実車によるMEXA-1000SPCSとの比較

以下、ディーゼル車(またはエンジン)および直噴ガソリン車を用いて、MEXA-1000SPCSとMEXA-2000SPCSの相関試験を実施した例を紹介する。

試験のセットアップ

図11に、車両試験時のセットアップの例を示す。エンジン試験の場合も、マイクロトンネルを使用している以外、構成はほぼ同等である。トンネルからのサンプルの採取には、傘付きプローブを使用した。その出口を2つに分岐し、それぞれ47℃の加熱配管でMEXA-1000SPCSおよびMEXA-2000SPCSと接続した。また、MEXA-2000SPCS側にはサイクロンは搭載されていないため、条件をそろえる意味でMEXA-1000SPCSの内部サイクロンもスキップした。さらに、VPRのDF設定は両システムで同一とした。

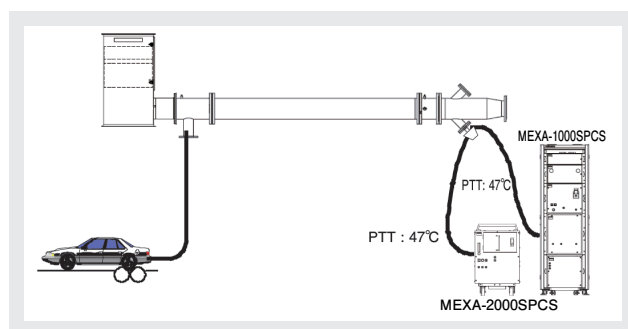


図11 実車試験時のシステムセットアップ

粒子数濃度の連続測定

図12に、排気量2.0Lのディーゼル車(DPF付き)による粒子数濃度の連続計測例を示す。走行モードはJC08である。両システムによる粒子数濃度結果は、ピーク位置・

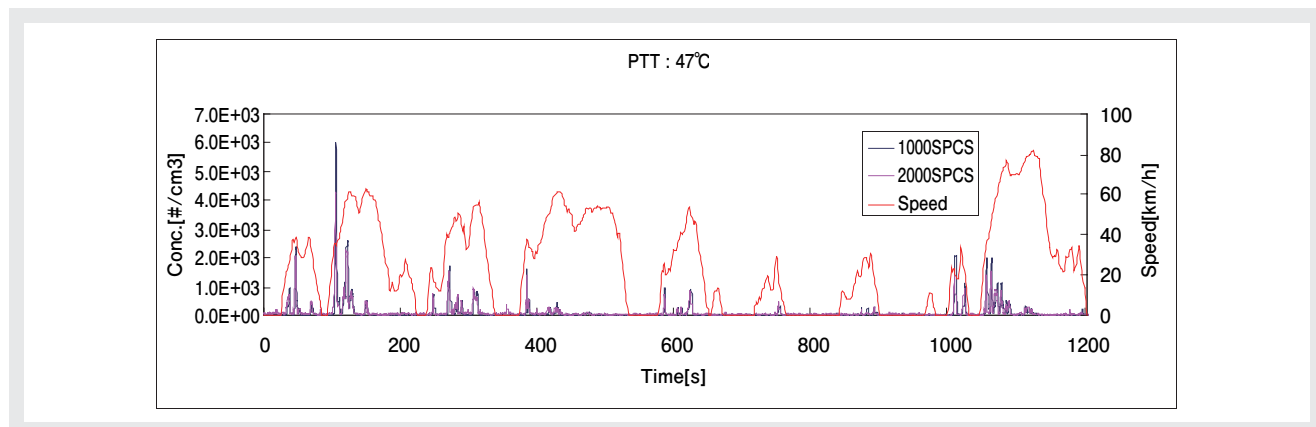


図12 連続測定結果の比較(ディーゼル車, JC08)

強度とも互いに良く一致していることがわかる。モード全体の総排出粒子数としても、MEXA-1000SPCSで 2.29×10^{10} 個/テスト、MEXA-2000SPCSでは 2.36×10^{10} 個/テストと、ほぼ同等の結果であった。

総排出量での比較

図13に、排気量2.0Lのディーゼルエンジンで計測した場合の総排出粒子数比較を示す。JC08モードおよび定常モードを条件を変えて運転し、DPFを装着する場合、しない場合の両方でデータを採取した。図より、DPFの有無により排出粒子数には $10^4 \sim 10^5$ 倍という大きな開きがあるにもかかわらず、その広い範囲にわたって両システム間に良好な相関がみられることがわかる

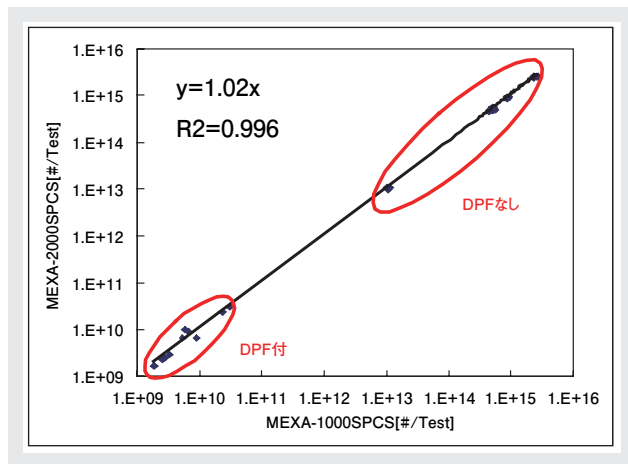


図13 総排出粒子数での比較(ディーゼルエンジン, 2.0L)

モードの違いによる影響

図14に、直噴ガソリン車両を供試車両として、FTP75, NEDC, 定常運転の各モードで両システムを比較した結果を示す。いずれの走行モードでも両システムの差は5%以内で、計測結果は非常に良く一致している。すなわち、始動時のエンジン状態や流量・排気温に差がある状態でも、両システムの相関性は維持できていることがわかる。

まとめ

本稿では、欧州の次期規制であるEuro 5/6にターゲットを絞った、新しい固体粒子数測定装置MEXA-2000SPCSシリーズについて紹介した。MEXA-2000SPCSシリーズは、従来機種であるMEXA-1000SPCSの高い機能はそのままに、仕様や構成をより規制にあわせて絞り込み、大幅なサイズダウンを実現している。さらに、トンネルCVS希釈計測を前提としたMEXA-2000SPCS, ダイレクト計測用のMEXA-2100SPCSというシリーズラインナップと豊富なオプションにより、規制対応から研究開発用途まで、さまざまな計測アプリケーションへの応用が可能である。

粒子数計測は、今後、他の車両カテゴリ、他地域の規制にも取り入れられる可能性があり、ますます注目が高まると予想される。エンジンおよび後処理装置の研究開発分野における低濃度粒子計測に、MEXA-2000SPCSシリーズがMEXA-1000SPCSともども貢献できることを期待している。

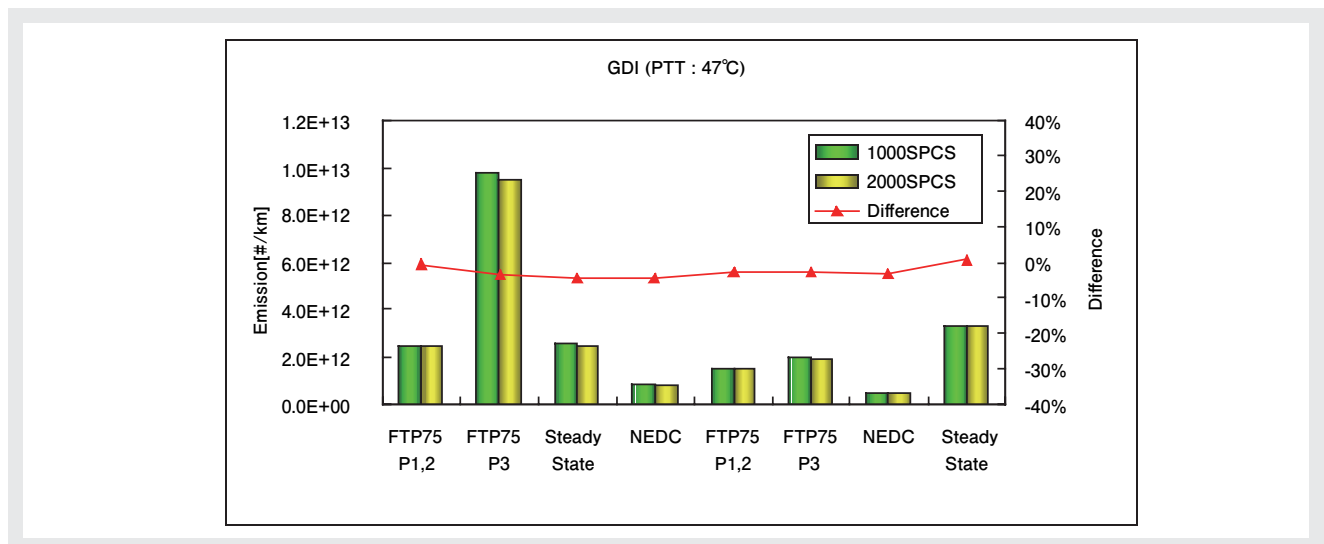


図14 各種走行モードの比較(直噴ガソリン車)

略語一覧

CPC : Condensation Particle Counter
 DF : Dilution Factor
 DMA : Differential Mobility Analyzer
 DPF : Diesel Particulate Filter
 ET : Evaporation Tube
 PCRf : Particle Concentration Reduction Factor
 PMP : Particle Measurement Program
 PNC : Particle Number Counter
 PND : Particle Number Diluter
 SOF : Soluble Organic Fraction
 SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer
 VPR : Volatile Particle Remover

参考文献

- [1] UN/ECE Regulation No.83, Revision 3, Amendment 2;
<http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29regs/r083r3a2e.pdf>
- [2] COMMISSION REGULATION (EC) No.692/2008;
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:199:0001:0001:EN:PDF>
- [3] 浅野一朗他：エンジン排出固体粒子数測定システムの開発, 自動車技術会論文集, Vol.30, No.3, p.43-48(2007)
- [4] 浅野一朗他：固体粒子数測定システムによるスタート粒子排出挙動の調査, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.115-07, p.13-16(2007)
- [5] 日下竹史他：連続固体粒子数測定装置 MEXA-1000SPCS, Readout No.34, p.50-59



篠原 政良

Masayoshi Shinohara
 株式会社 堀場製作所
 自動車計測システム統括部
 自動車計測開発部
 ジョブリーダー
 工学博士



大槻 喜則

Yoshinori Otsuki
 株式会社 堀場製作所
 自動車計測システム統括部
 自動車計測開発部
 PM/sampling チーム

Patent

二重ガラス管の製造方法および イオン測定用複合電極

【登録番号】 特許第 4054245 号

【発明者】 馬場利行

分野・従来技術

本発明は、二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極に関する。

一般的にイオン測定用複合電極はその構造が複雑にならざるを得ないため、電極全体が大きくなり小型化を達成しようとする、その製造が極めて困難になる。また、外管と内管を用いて二重管構造を形成するときの溶接の際に、外管と内管との中心がその先端部において十分に一致していないと、内管が外管の内部でがたつくために、溶接不良が生じるという問題があった。

目的

本発明は、イオン測定用複合電極を構成する二重構造のガラス管の製造を容易として、その歩留りを向上すると共に、形成された二重構造のガラス管の外管と内管の間の空間にたとえ気泡が存在しても、この空間内を電気的に連通させることができる二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極(図1及び図2)を提供することを目的とする。

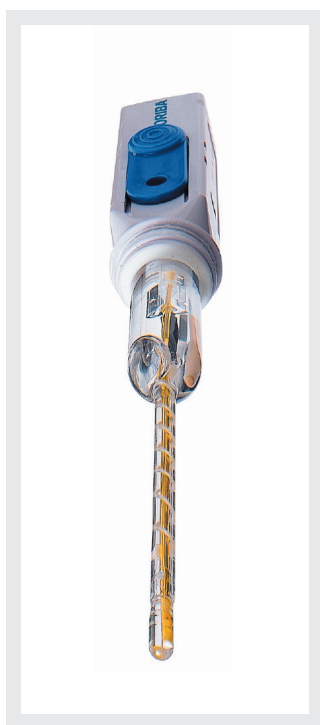


図1 pH複合電極

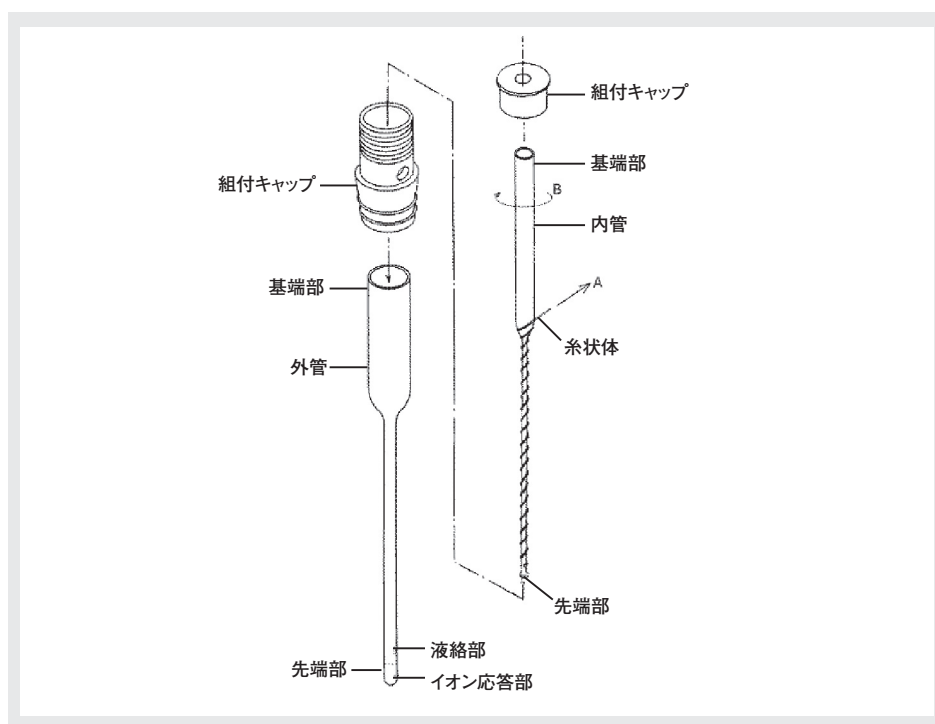


図2 イオン測定用複合電極の二重ガラス管構造の分解斜視図
巻き付け動作:矢印A方向に引っ張りながら矢印B方向に回転する。

実施形態

この発明考案に係る二重ガラス管の製造方法では、二重ガラス管の製造時に、内管の先端部の外径を外管の内周面に近接する程度に広げ、内管の周囲に糸状体を螺旋状に巻き付けて内管と外管との間の間隔を一定に保った状態で内管を外管内に挿入して、前記内管の先端部を外管の内周面に溶着する。(図3)したがって、前記内管の周囲に巻き付けられた糸状体が弾性変形しながら内管の外周面と外管の内周面に当接して、その間隔を広げようとする幾らかの力を全方向から均等にかけるので、糸状体によって内管と外管との間の間隔を一定に保った状態で内管と外管との間のがたつきを無くすことができる。つまり、内管の先端部分を外枠に溶接するときに内管と外管の先端部分における中心を精密に合わせることができる。また、作業者は内管と外管とのセンター出しを極めて容易かつ迅速に行って、溶接目的以外の場所でのへばりつきを効果的に防止して歩留りの良い二重構造のガラス管の形成を行なうことができる。

効果

本発明を実施することにより、二重構造のガラス管を溶接するときの精密なセンター出しを行うことができ、外管内部での内管のがたつきがなくなり、溶接目的以外の場所でのへばりつきを防止することで、歩留りが良くなるので生産性が向上する。加えて、内管と外管との間に吸水性のある糸状体があるので、内部液が隙間に行き渡りやすくなり、内極と液絡部との間に気泡が発生した場合にも、電氣的に繋がった状態となりイオン濃度の測定が可能となる。

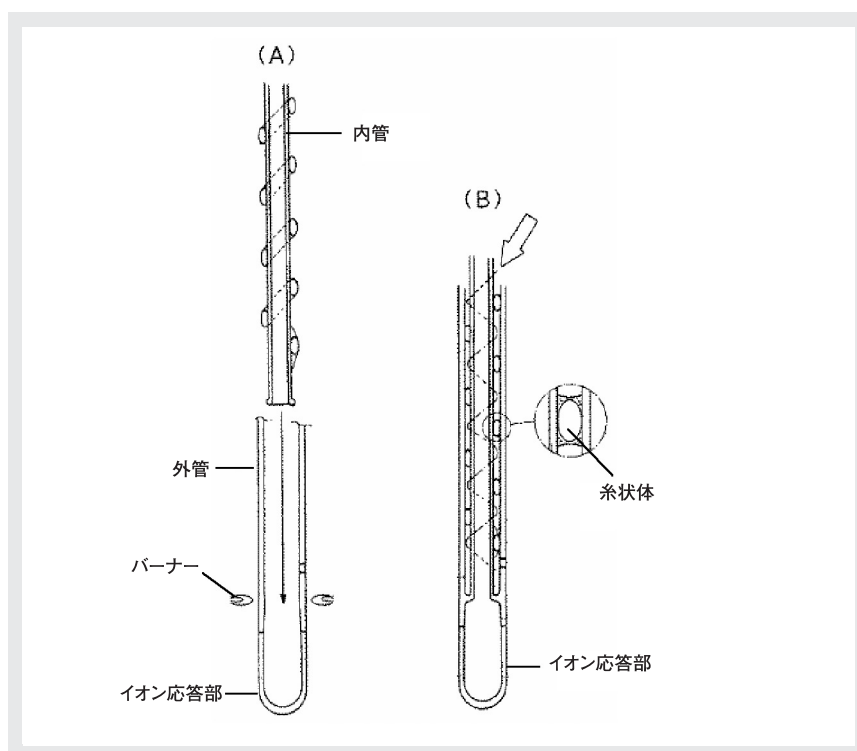


図3 二重ガラス管の製造方法および動作(A)→(B)

Patent

導電率センサ

【登録番号】 特許第 3884560 号
 【発明者】 岩本恵和, 吉岡伸樹
 樽井克泰

分野・従来技術

本発明は、河川や湖沼、海などの水質調査や、養殖や液耕栽培における水質管理などに用いて好適な、コンパクトかつ校正液の少量化を実現した導電率センサに関する発明考案である。

水質測定装置において導電率、pH、濁度、DOの4項目の1点校正を行えるようにしている。導電率センサは交流式電極法を採用して左右で対となった電圧検出極とその両側の電圧印加極とをセル内に配置してなる。ところが、電圧検出極と電圧印加極の各電極を水平方向に配置する関係上、セルが横長になることから、センサ本体の平面視形状が大きくなり、例えば細い縦管内の水質測定などに限界があった。また、上記の電極を上方から覆うようにセルを備えているのでセンサを上下に揺するなどしても、サンプルはスムーズに置換されず、連続測定の面でも難点があった。

目的

センサ本体のコンパクト化と校正液の少量化とを図るために、導電率センサをDOセンサに近づけながらも(図1)、導電率測定時には、セル外部への電場の回り込みを極力生じさせないようにして、サンプルの導電率を性能よく測定できるようにすることを目的とする。



図1 導電率センサとDOセンサを示す図

実施形態

上下部にサンプルの流入出口を備えた縦型の筒状セル内に電極(図3)を配置し, 上下の電圧印加極にわたって, セル外部への電場の回り込みを縮減するため筒状セルの流路面積を極配置域の流路面積よりも小に形成してなる導電率センサ(図2)であって, 筒状セルの電圧印加極間の中央部の等電位部にサンプルの置換をスムーズにする開口(図4)を前記サンプルの流入出口とは別に形成してあることを特徴とする。

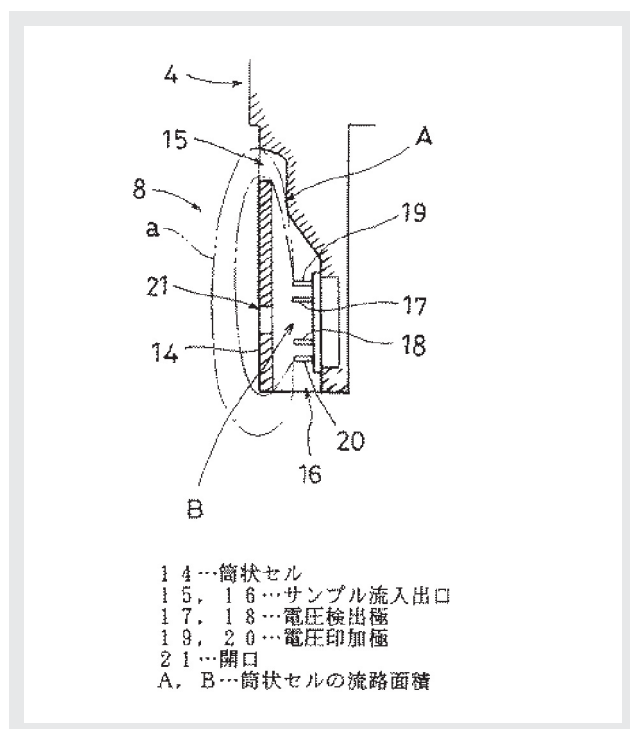


図2 導電率センサの断面図

効果

センサ本体のコンパクト化と校正液の少量化とを図るべく, 上部側のサンプル流入出口を校正時に大気開放させるように構成したとしても, セル外部への電場の回り込みによる性能面への影響がなくなることから, サンプルの導電率を性能よく測定することができる。

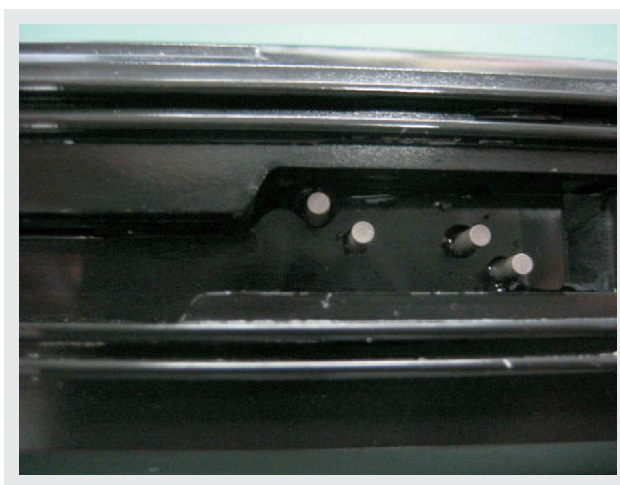


図3 筒状セルの電圧印加極及び検出極を示す図



図4 筒状セルの開口を示す図

社外発表リスト

文書発表

2009年7月～2009年12月

標題 発表者名 発表者所属 発表手段	
RoHS指令はどう変わるのかーブラッセルからの報告ー 小山師真 ¹ *1 株式会社堀場製作所 JEMIMA環境セミナー 予稿集 環境シリーズ (第11回) P.11～P.19 2009/11/24	
排気微粒子排出数の計測 浅野一朗 ¹ *1 株式会社堀場製作所 機械学会基礎教育講習会No. 09-108, 基礎教育講習会ーエンジン技術の基礎と応用 P.7～P.12 2009/11/27	
New Supplying Evaporation Precursor Method with CVD 大嶋元啓 ¹ /米田亜紀子 ² /富永浩二 ³ /中尾 基 ⁴ /清水哲夫 ⁵ /千田二郎 ² /石田耕三 ³ *1 福井工業大学 *2 同志社大学 *3 株式会社堀場製作所 *4 九州工業大学 *5 株式会社堀場エステツ Heat Transfer-Asian Research (Vol.38 No.5 P.284～P.296) 2009/7/24	

X線高速/高分解能イメージングのためのキャピラリコンデンサの開発 松永大輔 ¹ /大澤澄人 ¹ /鈴木芳生 ² /竹内晃久 ² /上杉健太郎 ² /寺田靖子 ² /中澤弘基 ³ *1 株式会社堀場製作所 *2 (財) 高輝度光科学研究センター *3 (独) 物質・材料研究機構 2008B重点産業利用課題成果報告書 2009/9/1	
Development of a Novel Immunoaffinity Column for Aflatoxin Analysis Using an Organic Solvent-Tolerant Monoclonal Antibody 内ヶ島美枝子 ¹ /三枝麻衣 ² /山下 弘 ¹ /三宅司郎 ¹ /藤田和広 ³ /中島正博 ⁴ /西島基弘 ² *1 株式会社堀場製作所 *2 実践女子大学 *3 (財) 日本食品分析センター *4 名古屋市衛生研究所 J.Agric. and Food Chem. 57 (19), 8705～9346 (2009) 2009/9/10	
ナノメートルからセンチメートルまでの粒子径分布測定技術 伊串達夫 ¹ *1 株式会社堀場製作所 粉体技術 (Vol.2 No.11) P.24～P.31 2009/11/2	

口頭発表

2009年7月～2009年12月

標題 発表者名 発表者所属 発表機関 (開催場所)	発表日
会社紹介および中国BPOの導入状況と課題 速水雅明 ¹ *1 株式会社堀場製作所 中国BPOフォーラム2009 (ANAインターコンチネンタルホテル東京) 2009/7/1	
Syntheses and Photophysical Properties of Cyclometalated Platinum (II) Complexes Bearing Terdentate Imidazole or Benzimidazole Ligand 蓮 亮輔 ¹ /井上 英 ² /芦澤美佐 ¹ /小林勝昭 ¹ /金井塚勝彦 ¹ /中田 靖 ² /芳賀正明 ¹ *1 中央大学 *2 株式会社堀場製作所 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (北海道札幌市 シャトレーゼガトーキングダム サッポロ) 2009/7/5	
蛍光X線による微小部元素分析～X線分析顕微鏡XGT-5000について～ 大野ひとみ ¹ *1 株式会社堀場製作所 エネルギー分散型蛍光X線分析装置技術研修 (大分県産業科学技術センター) 2009/7/8	
HORIBA半導体セグメント会社紹介 HORIBA製品紹介「光学分析の最新技術」 西村克美 ¹ *1 株式会社堀場製作所 SEAJ e-Mfg技術専門部会 (SEAJ会議室) 2009/7/21	

EDXを用いた分析アプローチの基本と応用 石川純代 ¹ *1 株式会社堀場製作所 大型精密機器高度利用公開セミナー (岐阜大学) 2009/7/22	
蛍光X線による微小部元素分析～X線分析顕微鏡について～ 大野ひとみ ¹ *1 株式会社堀場製作所 第56回機器分析講習会 (京都大学) 2009/7/23	
EDXを用いた分析アプローチの基本と応用 廣瀬 潤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMパーク2009 in 名古屋 (日立ハイテク中部支店 (名古屋)) 2009/7/23	
TRACE ELEMENT ANALYSIS OF MICRO-XRF BY PINPOINT CONCENTRATION METHOD 坂東 篤 ¹ /内原 博 ¹ /大野ひとみ ¹ /辻田幸右 ¹ *1 株式会社堀場製作所 58th Denver X-ray conference 2009 (Colorado springs, Colorado U.S.A.) 2009/7/30	
自動血球計数装置Micros MXの転倒混和回数が計数値に与える影響 坂井 藍 ¹ /河野江利子 ¹ /池田元英 ² /池本敏行 ¹ /田中秀磨 ¹ /村上澄子 ¹ /田窪孝行 ¹ *1 大阪医科大学 *2 株式会社堀場製作所 日本医学検査学会 (パシフィコ横浜) 2009/7/31	

口頭発表

2009年7月～2009年12月

Optimization of the Number of Detector for a Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) Particle Size Distribution Analyzer 伊串達夫 ¹ ／吉田英人 ² *1 株式会社堀場製作所 *2 広島大学 8th International Conference on Measurement and Control of Granular Materials (SHENYANG, CHINA) 2009/8/27
GDSによる表面分析について 河野博子 ¹ *1 株式会社堀場製作所 表面技術協会主催セミナー (千葉工業大学) 2009/8/27
ナノ粒子計測技術のご紹介 山口哲司 ¹ *1 株式会社堀場製作所 (ナノシンポジウム 主催；京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク) 2009/8/27
明快!ナノ粒子のキャラクタリゼーション解析のための 最新測定技術をご紹介 山口哲司 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年分析展 (幕張メッセ) 2009/9/2
堀場XRFシリーズの最新技術による新たな展開とその応用例 坂東 篤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年分析展 (幕張メッセ) 2009/9/2
多波長励起ラマンイメージングによる金属単層CNT探索プロトコル 中田 靖 ¹ ／内原 博 ¹ *1 株式会社堀場製作所 東京コンファレンス2009 (幕張メッセ) 2009/9/3
新しいケミカル・イメージングの世界 最新ラマン顕微鏡のアプリケーションのご紹介 沼田朋子 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年分析展 (幕張メッセ) 2009/9/3
太陽電池材料の最新評価方法について 坂東 篤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年分析展 (幕張メッセ) 2009/9/3
WO3を用いた大気環境計測用高感度NO2センサの開発 渋谷享司 ¹ ／山岸 豊 ¹ ／松濱 誠 ¹ ／高松修司 ¹ ／大家 勉 ¹ ／富永浩二 ¹ ／玉置 純 ² ／小林伸治 ³ *1 株式会社堀場製作所 *2 立命館大学 *3 (独) 国立環境研究所 東京コンファレンス2009 (幕張メッセ) 2009/9/4
多変量解析法のEDX自動粒子解析への応用 廣瀬 潤 ¹ ／宮坂真太郎 ¹ ／石川純代 ¹ ／内原 博 ¹ *1 株式会社堀場製作所 東京コンファレンス2009 (幕張メッセ) 2009/9/4

明快!超高速応答 (従来当社比約10倍) でコンパクトを実現 高速高感度旋光計のご紹介 伊串達夫 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年分析展 (幕張メッセ) 2009/9/4
カエル幼生変態期に曝露した酸化チタン粒子の臓器ない分布 入江 克 ¹ ／入江美代子 ² ／横山政昭 ³ ／山崎家春 ⁴ ／武田 健 ⁵ *1 早稲田大学 *2 (財) 電磁応用研究所 *3 株式会社堀場製作所 *4 (医) 井上記念病院 *5 東京理科大学 応用物理学会 (富山大学) 2009/9/8
分光エリブソメトリーとラマン分光法による色素増感太陽電池ナノ粒子酸化チタン膜の評価 森山 匠 ¹ ／沼田朋子 ¹ ／ナタリア・ナバトバ・ガバイン ¹ ／柳田祥三 ² *1 株式会社堀場製作所 *2 大阪大学 第70回応用物理学会学術講演会 (富山大学) 2009/9/8
EDXの基礎 ～最新のEDXで何ができるか～ 廣瀬 潤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEM基礎セミナー2009 (町田市文化交流センター) 2009/9/10
EDXの基礎 ～最新のEDXで何ができるか～ 廣瀬 潤 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEM基礎セミナー2009 (ザ・クレストホテル立川) 2009/9/11
He-MIP-AESによるマイクロメートルオーダーの介在物分析方法の検討 浅野 比 ¹ ／竹永 満 ¹ ／菊地 正 ¹ ／大石 誠 ² *1 山口東京理科大学 *2 株式会社堀場製作所 日本鉄鋼協会 第158回秋季講演大会 (京都大学) 2009/9/15
EDXの基礎 ～最新のEDXで何ができるか～ 宮坂真太郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMセミナー2009 (大宮ソニックシティ) 2009/9/16
銅中酸素・窒素・水素・分析装置用新CO ₂ 吸収試薬の開発 阪倉誠司 ¹ ／坂東 篤 ¹ ／内原 博 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日本鉄鋼協会 第158回秋季講演大会 (京都大学) 2009/9/17
EDXの基礎 ～最新のEDXで何ができるか～ 石川純代 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEM基礎セミナー (ブリーゼプラザ) 2009/9/17
新型EDXのご提案と分析事例のご紹介 宮坂真太郎 ¹ *1 株式会社堀場製作所 日立SEMパーク 2009 in 博多 (ふくぎん博多ビル) 2009/9/17

社外発表リスト

口頭発表

2009年7月～2009年12月

<p>カエル幼生変態期に曝露した酸化チタンナノ粒子（粒径9nm）の体内動向</p> <p>入江美代子¹/横山政昭²/山崎家春³/武田 健⁴/入江 克⁵</p> <p>¹ 電磁応用研究所 ² 株式会社堀場製作所 ³ (医)井上記念病院 ⁴ 東京理科大学 ⁵ 早稲田大学</p> <p>日本動物学会（静岡コンベンションセンター）</p> <p>2009/9/18</p>	<p>自動血球計数CRP測定装置Microsemi LC-667CRPの基礎的検討</p> <p>稲葉 亨¹/山根洋子¹/湯浅宗一¹/藤田直久¹/谷口弘志²/中島功陽²/長岡洋樹²</p> <p>¹ 京都府立医科大学 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>日本臨床検査自動化学会（パシフィコ横浜）</p> <p>2009/10/8</p>
<p>ICP発光法による塩素の高感度化の検討</p> <p>橋本文寿¹/大道寺英弘¹/内原 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58年会（北海道大学高等教育機能開発総合センター）</p> <p>2009/9/25</p>	<p>Atomic resolution electron holography using SEM</p> <p>上坂彰朗¹/林好一²/松下智裕³/新井重俊⁴</p> <p>¹ 株式会社東北テクノアーチ ² 東北大学 ³ (財)高輝度光科学研究センター ⁴ 株式会社堀場製作所</p> <p>International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure（奈良県新公会堂）</p> <p>2009/10/8</p>
<p>三次元励起蛍光スペクトル法によるミネラルウォーター識別の検討</p> <p>井上 英¹/中田 靖¹/内原 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58回年会（北海道大学）</p> <p>2009/9/25</p>	<p>EDXの基礎 ～最新のEDXで何が出来るか～</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEM基礎セミナー（HDC神戸）</p> <p>2009/10/8</p>
<p>ETV-ICP発光分析法による鉄の迅速分析法の開発</p> <p>大崎秀介¹/松本明弘¹/小畑俊嗣¹/大下裕司²/山本哲司²/橋本文寿³/内原 博³</p> <p>¹ 和歌山県工業技術センター ² 洛陽技研株式会社 ³ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58年会（北海道大学高等教育機能開発総合センター）</p> <p>2009/9/25</p>	<p>蛍光X線を中心とした異物解析と最新のアプリケーション</p> <p>西川智子¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>HORIBA分析計測技術セミナー（静岡コンベンションセンター）</p> <p>2009/10/15</p>
<p>不活性ガス融解－赤外線分析法に用いる酸素標準試料の検討</p> <p>内原 博¹/阪倉誠司</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58回年会および鉄鋼フォーラム（北海道大学 および 京都本社）</p> <p>2009/9/26</p>	<p>超高速応答分光計を用いた品質管理とバリデーション</p> <p>伊串達夫¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>HORIBA 分析計測技術セミナー（静岡コンベンションセンター）</p> <p>2009/10/15</p>
<p>ランタニド(III)の抽出におよぼす酸素と窒素の配位原子の効果</p> <p>長谷川佑子¹/玉城沙弥香¹/廣瀬彰一¹/橋本文寿²</p> <p>¹ 東京理科大学 ² 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58年会（北海道大学高等教育機能開発総合センター）</p> <p>2009/9/26</p>	<p>『粒子径分布測定を用いた品質管理と最新アプリケーション』</p> <p>伊串達夫¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>『粒子径分布測定を用いた品質管理と最新アプリケーション』（静岡コンベンションセンター）</p> <p>2009/10/15</p>
<p>キャピラリーX線集光素子を用いた高輝度マイクロX線ビームの作成</p> <p>中野和彦¹/中町和男²/大澤澄人³/坂東 篤³/駒谷慎太郎³/内原 博³/辻 幸一²</p> <p>¹ (独) 科学技術振興機構 ² 大阪市立大学 ³ 株式会社堀場製作所</p> <p>日本分析化学会第58回年会（2009）（北海道大学）</p> <p>2009/9/26</p>	<p>製品環境法規制（RoHS/ELV等）に関する最新動向について</p> <p>坂東 篤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>岐阜県機械金属協会 技術講演会（岐阜県 金属工業団地研修センター（各務原））</p> <p>2009/10/28</p>
<p>岡山大学 XploRAセミナー</p> <p>中田 靖¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>(岡山大学)</p> <p>2009/9/29</p>	<p>蛍光X線分析を中心とした異物解析と最新のアプリケーション</p> <p>西川智子¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>HORIBA分析計測技術セミナー（名古屋国際会議場）</p> <p>2009/11/4</p>
<p>Technological Challenges for Water Quality Monitoring</p> <p>小林剛士¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>GWIN（京阪奈プラザ）</p> <p>2009/10/2</p>	<p>日本のNOxモニタリング概論</p> <p>生田卓司¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>窒素酸化物の大気総量削減に係る日中共同研究第2回ワークショップ（中国北京（北苑賓館））</p> <p>2009/11/4</p>
<p>EDXの基礎 ～最新のEDXで何が出来るか～</p> <p>廣瀬 潤¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>日立SEM基礎セミナー（クサツエストピアホテル（滋賀））</p> <p>2009/10/7</p>	<p>ピンポイント濃縮による高感度蛍光X線分析法の実試料への応用</p> <p>大野ひとみ¹/辻田幸右¹/坂東 篤¹/内原 博¹</p> <p>¹ 株式会社堀場製作所</p> <p>第45回X線分析討論会（大阪市立大学）</p> <p>2009/11/5</p>

口頭発表

2009年7月～2009年12月

汚染土壌中の有害元素を現場分析可能な可搬型XRFと分析方法の検討 辻田幸右 ¹ ／駒谷慎太郎 ¹ ／横田佳洋 ¹ ／和田信一郎 ² *1 株式会社堀場製作所 *2 九州大学 2009年X線分析討論会（大阪市立大学） 2009/11/5	株堀場製作所 鉤 正章 ¹ *1 株式会社堀場製作所 セミコンJAPAN（幕張メッセ） 2009/12/2
X線高速/高分解能イメージングのためのキャピラリーコンデンサの開発 松永大輔 ¹ ／大澤澄人 ¹ ／青山朋樹 ¹ ／駒谷慎太郎 ¹ ／鈴木芳生 ² ／竹内晃久 ² ／寺田靖子 ² ／中沢弘基 ³ *1 株式会社堀場製作所 *2 (財)高輝度光科学研究センター X線分析討論会（大阪市立大学） 2009/11/6	薄膜太陽電池用自動検査装置に対するHORIBAの取り組み 岸 宏行 ¹ *1 株式会社堀場製作所 セミコンJapan（幕張メッセ） 2009/12/2
ラマン分光装置による皮膚測定への検討 中田 靖 ¹ *1 株式会社堀場製作所 第7回 医用分光研究会（東邦大学医学部） 2009/11/7	リチウムイオン電池/太陽電池の最新評価実例の紹介 中田 靖 ¹ *1 株式会社堀場製作所 2009年度ガラス表面研究討論会（日本セラミックス協会3F会議室） 2009/12/4
RoHS指令はどう変わるのかープラスチックからの報告ー 小山師真 ¹ *1 株式会社堀場製作所 計測展2009（東京ビッグサイト） 2009/11/20	OCMAによる土壌油分測定について 江原克信 ¹ *1 株式会社堀場製作所 ISO委員会TC190/WG10会議（地盤工学会） 2009/12/4
メンテナンス負荷50%削減を可能にする「新型現場型pH計」のご紹介 小松佑一朗 ¹ *1 株式会社堀場製作所 計測展2009 テクニカルセミナー（東京ビッグサイト） 2009/11/20	X線分析顕微鏡をもちいたカエル変態期TiO2ナノ粒子曝露後の体内Ti分布の動向 横山政昭 ¹ ／入江美代子 ² ／山崎家春 ³ ／武田 健 ⁴ ／入江 克 ⁵ *1 株式会社堀場製作所 *2 (財)電磁応用研究所 *3 (財)井上記念病院 *4 東京理科大学 *5 早稲田大学 環境ホルモン学会（東京大学 山上会館） 2009/12/7
バラスト水中の水生物簡易測定装置 江原克信 ¹ *1 株式会社堀場製作所 次世代環境研究会（関西文化サロン） 2009/11/20	ナノ粒子曝露のヒメダカ鰓への影響ー呼吸周波数の変動 入江美代子 ¹ ／横山政昭 ² ／志田恭太 ³ ／小菅和也 ³ ／武田 健 ⁴ ／入江 克 ⁵ *1 (財)電磁応用研究所 *2 株式会社堀場製作所 *3 早稲田大学 *4 東京理科大学 *5 早稲田大学 環境ホルモン学会（東京大学） 2009/12/7
β -ジケトンとルイス塩基によるランタノイド(Ⅲ)の共同効果に及ぼす配位原子の効果 玉城沙弥香 ¹ ／矢島博文 ² ／井上正之 ¹ ／橋本文寿 ² ／長谷川佑子 ¹ *1 東京理科大学 *2 株式会社堀場製作所 第28回溶媒抽出学会（大阪大学） 2009/11/20	ラマン分光の基礎 沼田朋子 ¹ *1 株式会社堀場製作所 （岩手県南技術研究センター） 2009/12/9
「rf-GDを用いた表面分析手法と顕微鏡用試料前処理法のご紹介」 河野博子 ¹ *1 株式会社堀場製作所 実用分析表面セミナー（神戸大学） 2009/11/27	自動血球計数装置の基礎ー白血球分画パターンの見方ー 谷口弘志 ¹ *1 株式会社堀場製作所 高知県臨床検査技師会血液研究班勉強会（高知赤十字病院） 2009/12/19
ZrO ₂ -TiO ₂ 薄膜をコートしたガラス電極のpH応答性能 岡野晴佳 ¹ ／橋本忠範 ¹ ／那須弘行 ¹ ／石原 篤 ¹ ／西尾 友志 ¹ ／岩本恵和 ² ／野村 聡 ² *1 三重大学 *2 株式会社堀場製作所 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（名古屋大学） 2009/11/28	

Readout HORIBA Technical Reports MAY 2010 No.36

発行日 2010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.horiba.com/jp/publications/readout/>

<Readout編集委員会>

委員長	石田 耕三
副委員長	臼井 誠次
企画委員	清水 哲夫 藤井 睦也
編集局	馬場 健次 吉良 昭道 牛之浜 慶子 関 秀世

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 法務・知的財産センター
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、ESPAのシルバー基準に適合し地球環境負荷に配慮した印刷方法にて作成されています。
ESPA：環境省印刷推進協議会