

### 「2022年度光化学協会技術賞」を受賞

Introduction of Awardees of the Japanese Photochemistry Association in 2022

#### 2022年度光化学協会技術賞



Figure 1 (後列中央)光化学協会 会長 池田 浩教授  
(後方右)光化学協会 元理事 玉井 尚登教授  
(前列左から)北川 雄一, 原 清明, Adam Gilmore

#### 光化学協会とは

光化学協会(1976年発足)は、光化学および光技術領域の基盤研究から幅広い応用技術を担う学会。個人会員1000名余、賛助会員43社

#### 表彰の概要

光化学協会技術賞は、光化学を応用した技術の開発あるいは工業化などで特に顕著な業績のあった者に授与される賞で、会員(理事)の他薦により選出される。

#### 受賞テーマ・受賞者

時間分解機能を有する超高感度モジュール型蛍光分光測定装置の開発とその応用  
Development of Ultra-Sensitive Modular Fluorescence Spectrometer with Time-Resolved Function and its Applications

原 清明(株式会社堀場製作所/株式会社堀場エステック/日本)

業績：時間相関単一光子計数法を用いた蛍光寿命測定装置(NAES-1100)を日本で初めて市販製品化。光化学・半導体分野で時間分解発光の技術をリード。

Adam Gilmore(HORIBA Instrument Inc./米国)

業績：HII Piscataway(旧Edison)にてモジュール型蛍光分光装置の開発プロジェクトリーダーを担当。

SWCNTs<sup>\*</sup>などのナノテクノロジー分野の研究向けにNanologを上市。さらにAqualog/DuettaのA-TEEM技術を応用した蛍光アプリケーションの開発に従事。

北川 雄一(株式会社堀場テクノサービス/日本)

業績：フィールドエンジニアとしてHII Piscataway(旧Edison)での研修後、HTS Analytical Solution Plazaにて蛍光アプリケーションエンジニアとして依頼分析・独自の分析技術開発に従事。

\*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、受賞時点での自社調査に基づいて記載しています。

#### ご推薦者

光化学協会 元理事  
玉井 尚登教授



HORIBAは時間分解発光測定装置NAESを日本で初めて市販製品化したことが業績として非常に大きい。さらにその後、米国SPEX社がグループに加わり、紫外、可視、近赤外というワイドレンジのモジュール型蛍光分光光度計を開発発売、さらにその上に時間分解機能を融合した装置にまで改良してきたことは高く評価される。

※SWCNTsはSingle Wall Carbon Nano Tubes(単層カーボンナノチューブ)の略式。半導体性のSWCNTsを溶液中で分散するとNIR領域で蛍光を発光することがわかっている。

## 2022年度光化学協会技術賞 受賞への想い

株式会社堀場製作所／株式会社堀場エステック  
フェロー  
原 清明 博士(工学)



大昔の製品が関係しての受賞に驚きを禁じ得ない。蛍光・りん光の過渡応答波形を計測する“時間相関単一光子計数法の発展系システム”として、蛍光・りん光寿命を算出し、また時間分解発光測定が可能なNAES-1100を1983年に世界に先駆けて上市した。本システムにはナノ秒パルス光源、試料室含む低速分光モジュール、偏光測定可能機能、光電子パルス検出用時間電圧計測部／マルチチャンネル波高分析部、寿命算出アルゴリズムとソフトウェア含む総合的な技術が開発され実装された。ちなみに製品名のNAESは、Nano-sec Emission Spectrometerの頭文字をとったもので、蛍光(Fluorescence)だけでなく、りん光(Phosphorescence)や固体からの光ルミネセンス(Photoluminescence)をも包含した発光(Emission)を意識し、英語の“nice”(ナイス)に似た発音から名付けた。

1980年代には、現在のような取扱が簡易で高周波数の紫外可視域のパルスレーザーやLEDは無く、低繰返しパルス光源でも高効率で発光波形の検出を実現するかが課題であった。NAESは、多チャンネル時間電圧計測システムにより、多重光電子パルス列を時間分解して計測し、光源波形と蛍光波形を同時に計測することで、この課題を克服し、寿命演算も応答波形測定も同時に容易に実現できるシステムとなった。光源としては、最初はフラッシュランプ(数kHz)のみだったが、700シリーズからは、従来の市販品に比べて一桁以上早い繰返し周波数1 kHzの窒素レーザー(337.1 nm)を、さらに窒素-色素レーザーを組み込むことで、広い発振波長帯(360 nm~750 nm)をもち、更なる微弱光やサブナノ秒の発光寿命測定を可能とした。これにより化合物半導体のPhotoluminescence研究の応用に展開できた。

筆者が本賞受賞者の一人として推薦されたのは以下のような理由によるらしい：①NAESシリーズが日本の光化学・光物理の研究分野に大きく貢献をしたこと、②NAESシリーズが“モジュール型蛍光分光測定装置の礎”となっていること、③HORIBAの蛍光分光の技術文化を醸成し、Dr. Birchが育てた英国JYIBH (Glasgow)や米国HII (Piscataway)の技術とのシナジーにより、先進的で高性能な蛍光分光装置として発展してきたこと。

開発開始から約10年間で3世代のNAESシリーズを上市できたのは、優秀で熱意あるプロジェクトメンバーに恵まれたからである。当時の北海道大学 応用電子研究所の進藤善雄先生、社内では開発・設計の横山一誠氏を中心に田中優氏、吉田夏紀氏、大槻久仁雄氏、米田有利氏、下野善弘氏、三笠木千里氏、粉川雅至氏、樽井克泰氏、南孝明氏、伊串達夫氏たちである。私とその代表として賞を頂いた形になったが、受賞の榮譽を皆さんと分かち合いたい想いである。本賞受賞に当たり、光化学協会に推薦文をご提出いただきました関西学院大学教授 玉井尚登先生に心から感謝申し上げます。



Figure 2 1983年 NAES-1100販売開始  
時間相関単一光子計数法を用いた蛍  
光寿命測定装置

## Adam Gilmore's Achievements for Fluorescence Instrumentation and Analysis at HORIBA Instruments Inc.



**HORIBA Instrument Inc.**

**Adam Gilmore, Ph. D.**

HORIBA's Fluorolog instrument line had already played a seminal role in the discovery and development of semiconducting photoluminescent nanomaterials including organic light emitting diodes (OLEDs), quantum dots (QDs) and single wall carbon nanotubes (SWCNTs). Importantly, the new preferred analytical method for SWCNTs involved measuring a near infrared (NIR) photoluminescence excitation-emission matrix or EEM. The EEM provided important information about the individual structures within complex mixtures of SWCNTs, including their concentrations, diameters, chiralities, aggregation states and even lengths that were not possible to determine with any other method.

Conventional single-channel NIR detectors and scanning monochromators, however, required extensive data acquisition times (up to hours) and were often prone to drift due to temperature instability associated with liquid nitrogen dewar hold-times. The long acquisitions and difficulties maintaining the detector's temperature limited throughput requirements needed to analyze different SWCNT synthesis and purification samples. The conceived solution based on the Fluorolog platform was trademarked in 2005 as the Nanolog<sup>®</sup> and involved developing software and hardware to interface a multichannel NIR detector, known as an InGaAs array, coupled to a high-resolution imaging spectrograph and scanning excitation monochromator. The Nanolog was equipped with optics to facilitate scanning the primary absorbance and excitation bands (500-800 nm) for the SWCNTs in the 0.8 to 1.3 nm diameter range by rapidly collecting the complete NIR PL emission spectrum (800-1500 nm) at each excitation wavelength. Extension of the excitation NIR range and power with a tunable CW Ti-S laser and an extended NIR InGaAs array allowed for measurements of larger diameter SWCNTs important for device manufacturing applications. In general, the Nanolog reduced the SWCNT EEM collection often to less than 15 minutes and thus became globally popular with numerous researchers and institutions studying SWCNTs, NIR emitting QDs and other nanomaterials.

Another key element of the SWCNT analysis problem was the inherent difficulty of qualitatively and quantitatively interpreting the complex EEM data which comprised numerous spectral peaks each associated with up to dozens of SWCNT species, depending on the synthesis or purification method. The Nanolog's imaging spectrograph configuration also facilitated incorporation of UV-VIS multichannel (CCD) detectors which expanded the capacity to study a much wider variety of PL nanomaterial using the EEM method<sup>1</sup>.

I would like to conclude by expressing my sincerest gratitude for my colleagues in HORIBA for helping to promote my nomination and for the members and administrators of the Japanese Association of Photochemistry for the acknowledgement of my work with the 2022 Technical Award with my distinguished colleagues Drs. Hara and Kitagawa. I felt very honored and truly enjoyed the experience of the award ceremony.



Figure 3 2010年代 Nanolog販売開始  
(モジュール型蛍光分光装置)  
紫外・可視域から近赤外までの蛍光  
およびりん光および寿命測定が可能

## 光化学の可能性について

株式会社堀場テクノサービス

北川 雄一



光化学は物理学、生物学、さらには医学、電子工学にも深く関連する学際的な研究分野です。また、光化学が関連するのは基礎研究分野のみに限られるものではありません。光化学は応用分野・産業界とも深くつながり、科学技術に貢献して発展してきました。太陽電池、LED、光触媒、癌の蛍光マーカー等の私たちの身近な製品や技術を見ても、光関連の科学技術の重要性は確実に増してきていると感じます。光化学は今後もますます発展すると確信しています。

事実、HORIBAの蛍光・りん光分光測定装置は、半導体や光触媒を含む先端材料、製薬や食品を含むライフサイエンス、河川や海洋の水中溶存有機物やマイクロプラスチック等の環境分析など様々な分野で活用されています。

発光のエネルギーに相当するスペクトル測定に加え、励起状態がどの程度の時間維持されるか取得する発光寿命測定は、発光特性を表す重要なパラメータとなります。HORIBAには、超高感度な定常発光スペクトル測定技術と、時間相関単一光子計数法をベースにした時間分解発光測定技術があり、この二つを組み合わせたFluorolog-TCSPCはこれまで分析困難であった光変換事象を詳細に解き明かす強力分析ツールとして役立っています。

例えば、GaN、YAGなどの化合物半導体や、太陽電池材料として注目を集めるペロブスカイト化合物、放射線を可視光に変換するRPLガラス等の分析においては、発光波長は価電子帯と伝導帯のバンドギャップエネルギーに関する情報、発光寿命は光励起した電子の生存時間(キャリア寿命)に関する情報などを含みます。また、発光デバイスなどとして利用される際には、不純物がドーピングされて新たな電子準位、即ち新たな発光特性が発現します。一つの試料が複数の発光特性を有していることから、照射波長と観測発光波長の両方を掃引する測定は発光特性の全容を掴む上で強力な手がかりとなります。更に、通常の発光スペクトル測定では重複して見えたピークも、時間分解測定により個別の異なるスペクトルとしてより詳細に解析することが可能です。『時間分解機能を有する超高感度モジュール型蛍光分光測定装置』は、通常検出が困難な微弱発光も高いS/N比でデータを取得でき、様々な発光特性評価に貢献しています。

蛍光分光分析のアプリケーション開発に携わる身として、本光化学協会技術賞の受賞は大変名誉であり身に余る光栄です。偉大な先輩方が築かれた技術を基盤としてHORIBAの蛍光分光技術で実現できる研究分野から応用分野にわたる幅広いソリューション提供に努めます。

\*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、記事執筆時点での自社調査に基づいて記載しています。



Figure 4 表彰盾