

可視及び近赤外領域における 定常マルチチャンネル分光計測とその応用

Raymond Pini, Salvatore Atzeni

要旨

マルチチャンネル分光法は、分光器の焦点面にリニアまたは二次元アレイ検出器を置いて光を検出する計測方法である。出射スリットがないため、スループットを高めることができると共に、多重化が可能となる。また、従来のシングルチャンネル法に比べ、高速・高感度測定が実現できる。ジョバンイボン社の分光機器事業部 (Optical Spectroscopy Division: OSD) は、長年に渡り、分光器やマルチチャンネル検出器などの分光計測機器を提供し世界中から高い評価を得ている。最近では、マルチチャンネル分光が、材料評価、プラズマ研究、生化学分析などさまざまな分野において、新しい可能性を開いている。本稿では、科学技術分野で注目を浴びているマルチチャンネル検出器とその応用について述べる。

1 はじめに

近年、分光計測機器が品質管理や生産プロセスの管理用として幅広く使われている。マルチチャンネル検出器は、計測データの収集や解析時間を大幅に短縮するなど、分光計測分野に大きな変革をもたらした。これにより、プロセスの連続監視やすばやい変更などリアルタイムの計測・制御ができるようになり、結果的に時間と材料の無駄の削減にも役立っている。

マルチチャンネル検出システムには、Fellgetの利点(多重測定)とJacquinotの利点(高いスループット測定)の2つの利点がある。これらの長所はいずれも、シングルチャンネル計測器には必要な出射スリットがないことに起因している。マルチ検出素子を使って異なる波長を同時に観測する点が本法の最大の特長で、データの高速収集や他の手法では不可能な速度論に関するデータを得ることができる。

2 検出器と分光器の組み合わせ

2.1 シングルチャンネル検出器を使った分光計測

分光計測システムには、単純なものから複雑なものまでさまざまなものがある。最も単純なシングルチャンネル分光システムは、①光源(化学発光や生物発光を計測する場合には試料そのものが光源になり得る)、②試料ホルダ、③結合光学部品、④光電子増倍管(PMT)または赤外線検出器を搭載した分光器、⑤データ収集システムから構成される。

サンプリング光学系で集光され、分光器に入射した光は、回転するグレーティングでそれぞれの波長に分散される。分散された光は出射スリットを通過後、検出器に到達する。分光器で希望の波長範囲を走査することによりスペクトルを得る。計測は各波長ごとに数秒間が必要で、スペクトル全体を測定するためには数分間かかる場合もある。

2.2 マルチチャンネル検出器を使った分光計測

複数の検出素子を同時に用いるとデータ収集速度を上げることができる。ポリクロメータは、複数のシングルチャンネル検出器を適当な位置に取り付けて多波長を同時に測定している。また、スペクトログラフは、分散された光を焦点面上に集光させるという点で、分光計やモノクロメータとは異なる(分光器やモノクロメータでは、一つないしは複数の焦点上に集光させる)。このようにして連続したスペクトルに対し、高分解能、高スループットの分光測定を実現する。初期のスペクトログラフは、焦点面に写真用フィルムを置いてスペクトルを記録していた。

ジョバンイボン社(JY)のSymphonyシリーズ(図1)に代表される、半導体電荷結合素子(CCD)を用いた検出器の開発は、分析室のスループット向上や生産性の改善に大きく寄与している。CCD検出器は、シリコン基板の上に多数の検出素子(ピクセル)を形成させたマルチチャンネル検出器である。各ピクセルはそれぞれ独立しており、入射した光子の数に比例した信号を出力する。標準タイプのSymphonyでは、個々のピクセル・サイズは13 μmまたは26 μmで、ピクセル数は512から2048である。これは、焦点面の幅で、12.8 mmから26.6 mmに相当する。



図1 CCD検出器Symphonyシリーズ
Symphonyコントローラ, 液体窒素ヘッド, 電子冷却CCDを含む。

Symphonyを分光器とペアで使うと、各ピクセルが異なる波長を“見る”ことになり、スペクトル全体を一度に測定することが可能になる。これにより、グレーティングを回転したり多数のシングルチャンネル検出器を組み合せなくても、測定波長領域全体のスペクトルを短時間で収集することができる。Symphonyは、紫外、可視及び近赤外領域まで(200 nm～800 nm)の広い波長領域に優れた能力を発揮する。

800 nm以上の近赤外領域(NIR)では、InGaAsアレイ検出器が最適である。IGA-3000は、NIRのスペクトルを高速でしかも容易に収集するように設計されており、InGaAsフォトダイオードを直線状に並べたものである。

2.3 分光計と分光器

イメージング分光計は、1個のアレイ検出器と、PMTまたはIRセンサのようなシングルチャンネル検出器1個とを使うことができる。通常、紫外から可視の範囲(250～800 nm)での高速測定用のCCDと、近赤外領域(800～1700 nm)用のInGaAsシングルチャンネル検出器を組み合わせて使用する。

TRIAX 322及びTRIAX 552 デュアルアレイ・イメージング分光器の開発により、2つのアレイ検出器を1台の分光器に組み込み、全波長領域に渡ってマルチチャンネル分光器の長所を適用できるようになった。TRIAX 322及びTRIAX 552は、基本的にはTRIAX 320とTRIAX 550と同じ光学的配置になっているが、標準の縦軸方向のアレイポート以外に横軸方向アレイ出射ポートが付属している点異なる。測定者は、シングルチャンネル検出器と同じように、2つのアレイ検出器をいろいろと組み合わせた分光器システムを構築することができる。

図2に、デュアルアレイ分光器システム TRIAX322を示す。

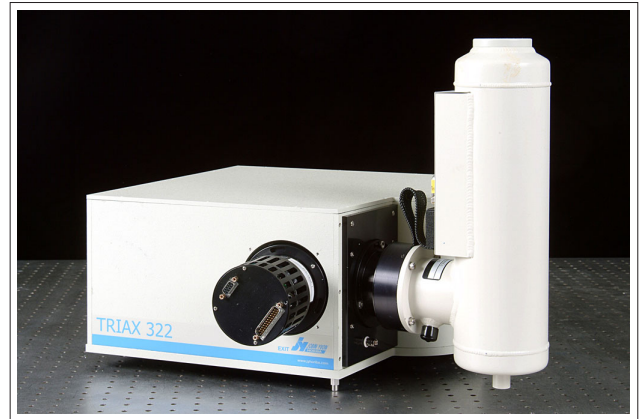


図2 デュアルアレイ分光器システム TRIAX322
前面ポートに液体窒素冷却CCD, 側面ポートに電子冷却InGaAsアレイを搭載。

2.4 サプリング光学系

マルチチャンネル分光システムを構築する際に、時々見落とししてしまうのがサプリング光学系である。サプリング光学系とは、試料から出た光を集めて分光器に伝達する種々の光学デバイス(反射、屈折、光ファイバーなど)のことである。波長範囲を考慮して最も適切な材料とコーティングを選ばなければならない。各モジュール間をつなぐ開口数の整合性は、システム全体の迷光や分解能、スループットなどの最適化を図る上で重要な要因となる。

3 マルチチャンネル検出器を使った応用例

3.1 フォトルミネッセンス

3.1.1 半導体材料のフォトルミネッセンス

フォトルミネッセンス分光法(PL)は、半導体の特性解析用として広く使われている強力な計測手段である。この手法は非破壊で、生産プロセスライン用として、あるいは試験室で品質管理用としてオフラインで使われている。

半導体材料には2つのエネルギーバンド(図3)がある。

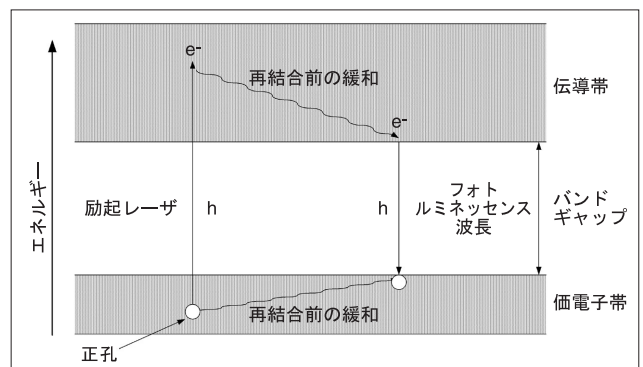


図3 半導体材料中のフォトルミネッセンスのエネルギー・ダイアグラム
入射レーザーが電子を価電子帯から伝導帯に励起する。電子、正孔共に緩和するので、フォトルミネッセンス光のエネルギーは励起光よりも低い。

電子は基底状態(価電子帯)または励起状態(伝導帯)に存在し、2つのバンド間のエネルギーギャップはバンドギャップと呼ばれている。このバンドギャップエネルギーとその分布状態を測定することが、材料科学の分野では特に重要な課題である。これらには、材料の組成、品質、不純物準位、エネルギー準位の構造等の重要な情報が含まれているためである。

バンドギャップより大きなエネルギーを持った光が試料に照射されると、試料により吸収され、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に遷移する。伝導帯の電子はやがて価電子帯へ戻るが、解放されたエネルギーの一部が、バンドギャップに相当するエネルギーを持った光子として放出される。このような一連のエネルギー変換過程をフォトルミネッセンスと呼んでいる。

3.1.2 実測例

PLの分光スペクトルを測定することにより、半導体のバンドギャップエネルギー(ΔE)をすばやく決定することができる。発光波長とエネルギーの関係は、式(1)で表すことができる。

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 c は光の速度、 h はプランク定数である。

多くの物性物理学者は、バンドギャップエネルギーやエネルギー分布に関して興味を持っており、通常、試料を室温下に置いて広い範囲を測定する。このような場合、光ファイバーまたはレンズやミラーで集光して分光器の入射スリットに光を導く。

図4にAlGaAsのフォトルミネッセンスを、図5にInGaAsのフォトルミネッセンスをそれぞれ示す。

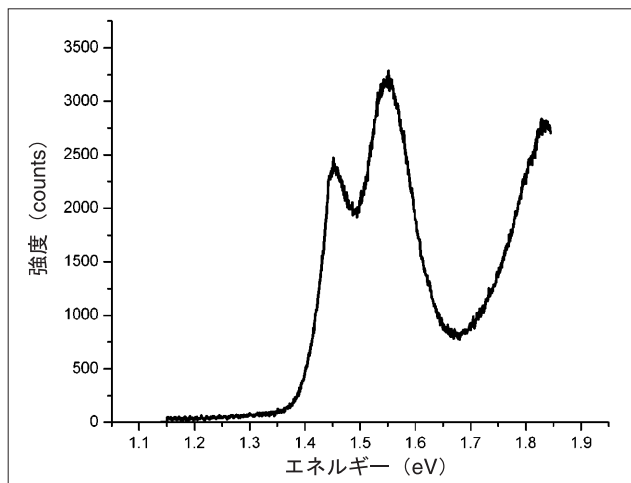


図4 AlGaAsのフォトルミネッセンス・スペクトル
液体窒素冷却CCD検出器を使って測定。

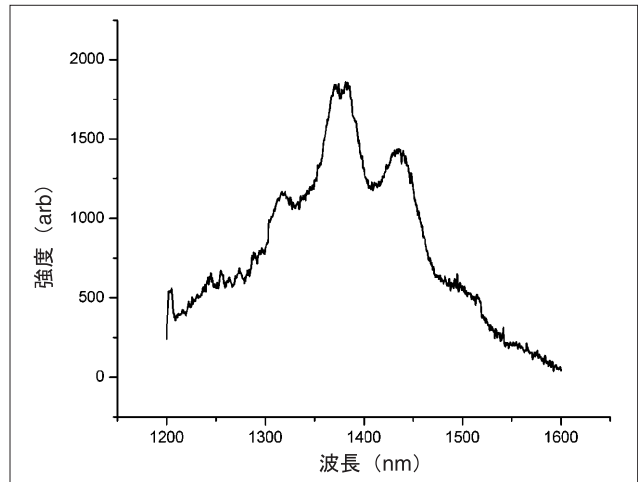


図5 InGaAsのフォトルミネッセンス・スペクトル
液体窒素冷却InGaAsアレイ検出器を使って測定。

3.1.3 応用

従来、PLでは走査型モノクロメータと光電子増倍管(PMT)を使ってきた。このような計測系では得られる信号が微弱なため、高分解能スペクトルを得ようとすると長い計測時間が必要であった。

紫外から可視及び近赤の広い範囲に感応するマルチチャンネル検出器を組み込んだPL測定装置を使用することで、計測のスループットが著しく向上し、研究室はもちろん、工場のプロセス制御や品質管理、環境計測へと応用分野が著しく広がる。

3.2 摩擦ルミネッセンス

摩擦ルミネッセンスは、材料の摩擦や破断により生じる光の放出現象を指す。なぜ、特定の材料が摩擦ルミネッセンスを生じるかについての正確な説明は未だ確立していないが、結晶構造や不純物がルミネッセンスに重要な役割を果たしているものと考えられている。一般に知られている摩擦ルミネッセンス材料としては、ウインターグリーン・キャンディーや水晶がある。方解石やマイカも、叩いたり擦ったりすると摩擦ルミネッセンスを生じることがわかっている。

この現象を利用して、衝撃による複合材料の破損を検出しようという研究が進められている。通常、摩擦ルミネッセンスは微弱なため、分光計測システムは最高の信号/ノイズ比(S/N)が得られるように最適化しておく必要がある。量子効率の高いバック・イルミネート液体窒素冷却CCD(650 nmの波長の光に対する量子効率90%)を搭載した検出器が理想的である。

マルチチャンネルCCD検出器が導入されたことにより、摩擦ルミネッセンスの測定が化学分析の新しいツールとなった。CCDは積分型であるため、試料を機械的に動かすことにより全波長範囲のスペクトルを得ること

ができる。従来、摩擦ルミネッセンスは、PMTと走査型分光計を用いて測定されていた。発光強度と試料の研磨の難しさとが相まって、全スペクトルを得るには数時間もかかっていた。これに対し、CCD検出器を搭載した測定システムでは、数分間で可能となった。図6に砂糖の摩擦ルミネッセンスを示す。

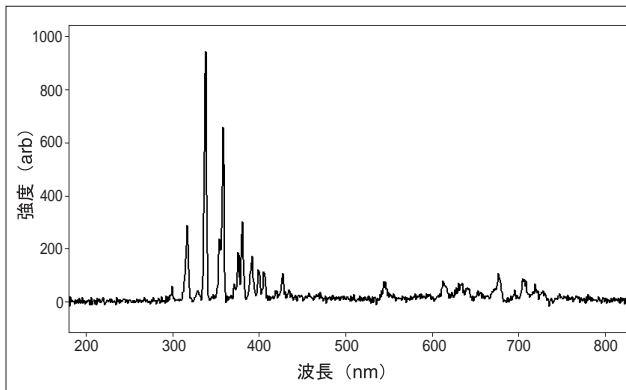


図6 砂糖の摩擦ルミネッセンス・スペクトル
TRIAX-320とCCD検出システムを使って測定。

3.3 マルチトラック分光

CCDは面検出器であり、それ自体で二次元情報を収集する機能を持っている。TRIAXシリーズのようなイメージングスペクトログラフと組み合わせた場合、CCD検出器の水平軸はスペクトル情報をマッピングする。一方、垂直軸方向は入射スリットにおける空間位置をマッピングする。通常、分光計測では、所定の水平位置における垂直方向のすべてのピクセル成分を加えることによって出力信号の増大をはかる。これは”ビニング”と称される信号処理方法で、CCDを二次元から一次元に効率よく減らす手法である。JY製の統括ソフトSynerJYを使うと、水平及び垂直の両方向でのビニングを簡単に行うことができる。

イメージングスペクトログラフとCCDを組み合わせることによりマルチトラック分光と称する新しい計測方法が生れた。本法では、複数の光を複数のファイバーを介してスペクトログラフの入射スリットに導く。つまり、垂直方向に分割された光信号をそれぞれのファイバーを通して伝送する。

今、CCDの感応部全体を複数の独立した検出器の集まりとして見なすと、各ファイバーからの光信号をそれぞれ独立したものと見なして同時に読み出すことができる。この方法は、通常吸収光計測と同じように、リファレンス・スペクトルとサンプル・スペクトルが同時に記録されることになる。従って、マイクロ・ウェルプレートのような複数の試料を同時に測定するような場合には特に有効である。また、速度論の研究においても、時間依存変化をリアルタイムに収集、正規化され、正しく補正されたデータが得られるため有効な手段となる。

図7は、TRIAXスペクトログラフの入射スリットに置かれたファイバーからの出力画像を示す。隣接する各像が明確に分離されているのが確認できる。

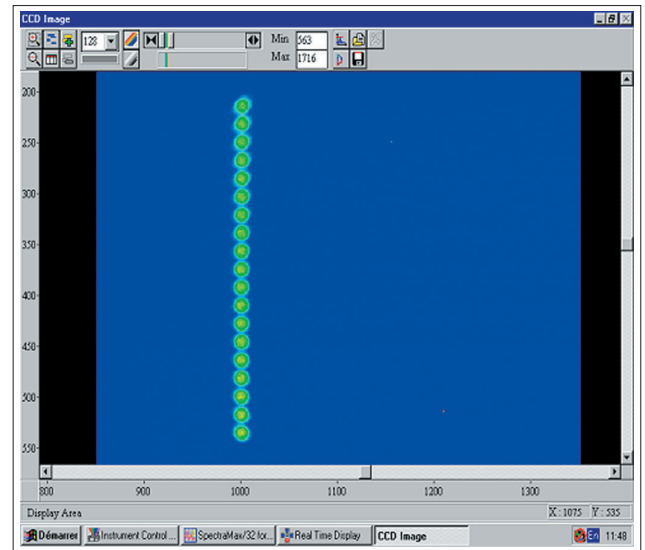


図7 水銀ランプから集光したバンドル・ファイバーの可視像
水平軸にスペクトル情報、垂直軸に位置情報を示す。

4 おわりに

リニアアレイ及び二次元アレイ検出器を用いたマルチチャンネル計測が科学技術の研究分野にまた一つ新たな可能性を開いた。マルチチャンネル検出器の特長である多重化と高いスループットは、速度論研究に新たな解析手段をもたらす可能性を秘めている。OSDでは、CCD検出器SymphonyやTRIAXスペクトログラフをベースに、最高品質のマルチチャンネル分光システムを製造・販売している。今後とも、最高の計測機器の提供とお客サービスを提供することを目標に、お客様のニーズと期待に応えられるように力を注いでいきたい。



Raymond Pini

Jobin Yvon S.A.S
Optical Spectroscopy Division
Applications Manager



Dr. Salvatore Atzeni

Jobin Yvon Inc.
Optical Spectroscopy Division
Director