

Kande

分子科学研究所 技術課活動報告

No.14

「技官、教官、事務官は研究を支える三本足の鼎である。」



鼎（かなえ）

中国古銅器のうち食物を煮る三足の器。先史時代の土器を祖型とする。殷周時代には、祭器として尊ばれ、権威の象徴でもあって、奇怪な動物文や銘文をつけたものが多い。戦国時代には、貴族の日用の器となり、華美な装飾が施されたが、漢時代には無文となり、六朝時代には衰えた。隋唐以後は、本来の用途から離れ、香炉の形として面影をとどめるだけとなった。

（小学館「大日本百科事典、ジャポニカ」）

目 次

巻頭言

..... 分子科学研究所 所長 茅 幸二 1

技術課活動報告

写真で振り返る分子科学研究所一般公開 2

技術報告

プリント基板製作

CAD/CAM システムの更新 分子集団研究系技術係長 吉田 久史 15
UVSOR BL7B 放射線シールド設置報告 極端紫外光実験施設 林 勝志 19

科学講座

「知って得する分子科学の常識」

分子の世界へようこそ（1）

炭素-分子の立て役者 分子物質開発研究センター 永田 央 23

マイレビュー

最新の小型分散型ラマン分光光度計 株式会社島津製作所
分析機器事業部応用技術部
京都カスタマーサポートセンター
武内 誠治 26

イオン付着質量分析装置（IMAS）について

一分子をそのままの形でイオン化・質量分析－ アネルバ株式会社
真空コンポーネント（事）
基礎技術G 塩川 善郎 32

トピックス

成金治具その後 37

巻頭言

分子科学研究所 所長 茅 幸二

岡崎に着任して1年半が過ぎた。独立行政法人化などに振り回されていた昨今であるが、E地区への進出も決定した現在、21世紀の分子科学を支える研究所としての分子研が重要な岐路にある。分子研が創設されて25年目を迎えていたが、共同利用機関としての使命の内容が、創設期に比べ、今日ではかなり変化している。25年前には、全国の大学から、先端的研究者群としての教官スタッフと最新の設備とを求めて、分子研に研究者が殺到し、その成果が国内外の学会、学術誌に発表され、分子研の名前を世界に知らしめた経緯がある。成熟期を迎えた分子科学研究所は、分子科学の成長を、閉じた分野として考えるのではなく、他分野を取り込んだなかで発展するという戦略が必要とされている。ライフサイエンス、情報科学、環境科学など分子科学を取り巻く分野が21世紀の重要課題として取り上げられている現況で、分子科学が、それら分野へ新しい物質観を与えることができるかが、重要な課題となってくる。このような現況で、研究支援の重みは減るどころか、益々重要な意味をもっている。筆者が以前に滞在したことのある米国のベル電話研究所は、ショックレ

イのトランジスター発明を含め、多くの画期的な研究が行われたことで有名である。ベル研では、電子の波動性を証明した有名なデビットソンとその技官のガーバー、ピコ秒分光の先駆的研究を行ったレンツエピスとその技官ジョーンズ、あるいはレーザー蒸発法を考案したポンデベイと技官イングリッシュなど、高い技術に裏打ちされた研究支援体制の結果、後世に残る研究が行われた。私はレンツエピス博士時代にベル研におり、またポンデベイ博士ともいささかの交流があるが、両博士の研究に上記2名の支援がいかに重要な役割を果たしたかを見聞きしている。今後、分子研が基礎学術研究の拠点として進化していく過程には、分子研内部での研究支援だけではなく、その成果を外国を含めた外部に発信し、外部との(共同利用を含めた)相互作用を強化する必要がある。これらの事実を考えると、研究支援される方々は、情報科学、生命科学など分子科学の周辺への広い興味と関心を持ち、分子科学の一隅に安住せず、積極的な生き方が求められているといつても極言ではないように思える。

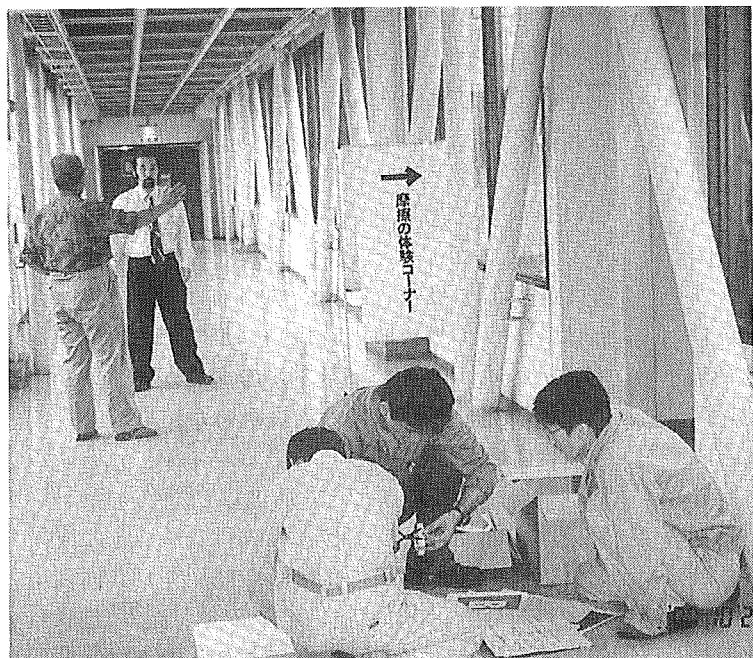


技術課活動報告

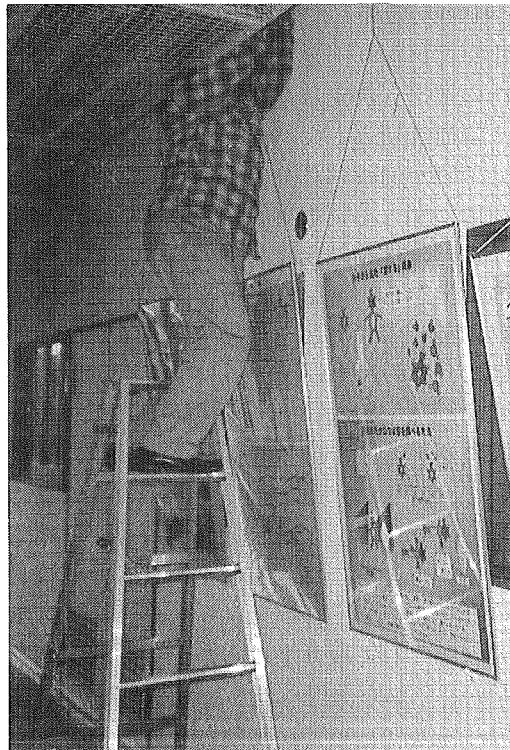
写真で振り返る分子科学研究所一般公開
テーマ～「分子科学への招待」～

公開日：平成12年10月21日

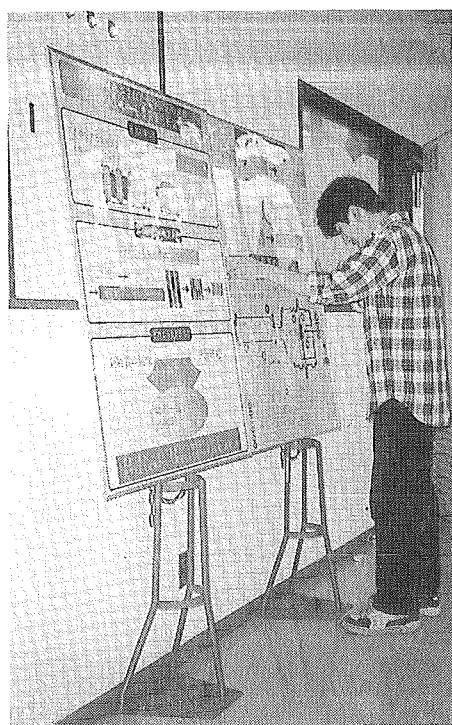
〈公開日前日の準備風景〉



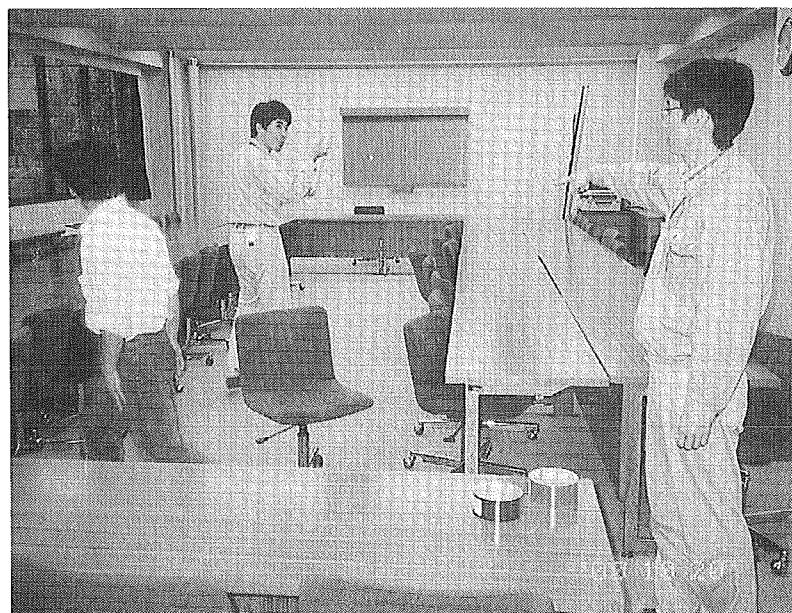
建物内の順路決定、通路設営にあたる鈴井係長ら



“イオンで計る分子の指紋(B04)”のパネルの準備をする藤井正明グループ

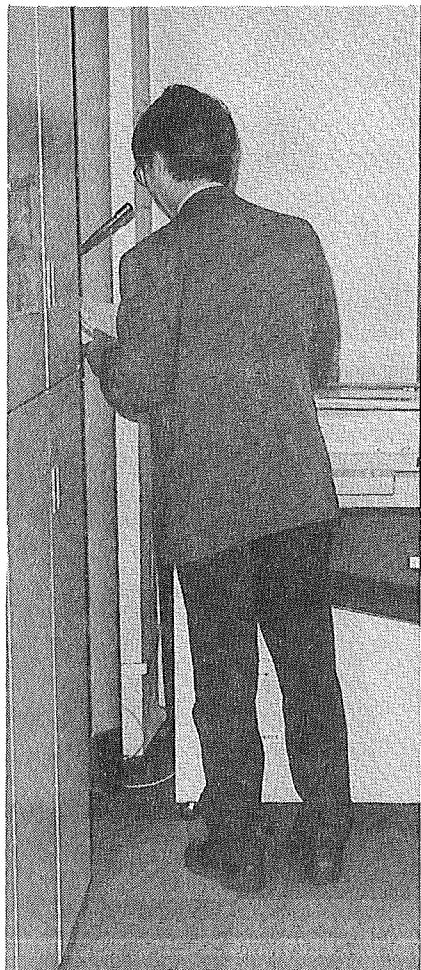


“ドラムにきざまれた化学反応の歴史(B03)”のパネルを準備する西グループ



研究棟2階に本部を設置する鈴井、水谷両係長、中村技官

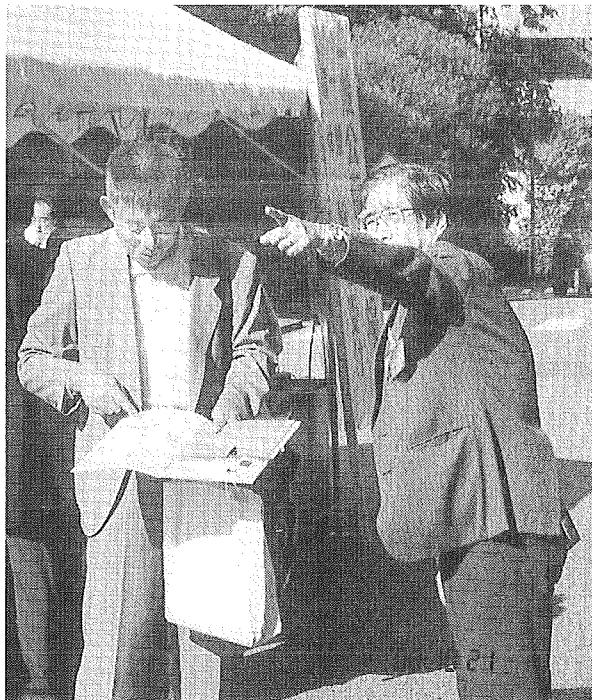
〈公開日当日〉



研究棟1階受付にて開会宣言をされる 茅所長



受付に訪れた見学者



来場者に応対される 茅所長

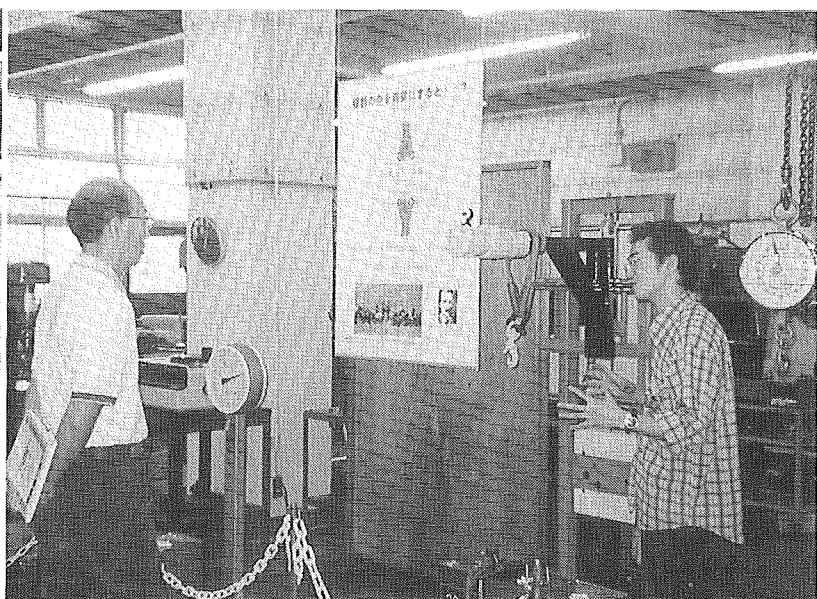


展示会場へ向かう見学者

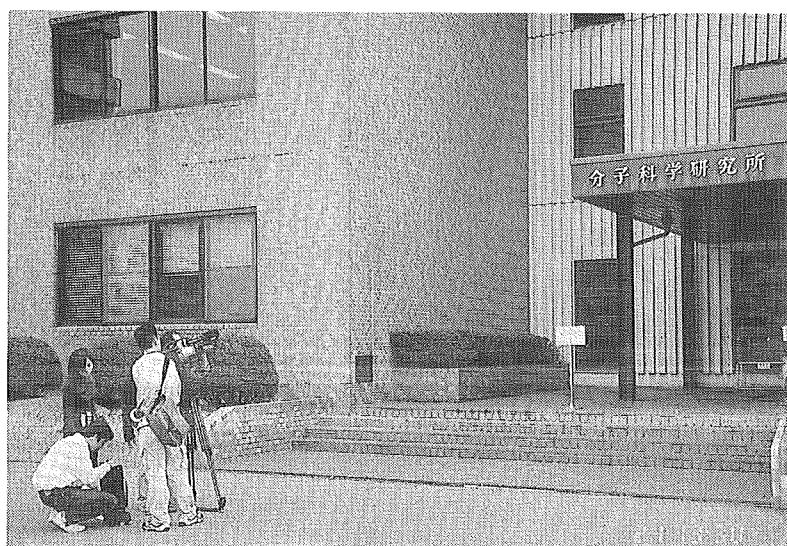
技術課活動報告



名鉄東岡崎駅南口で見学者の案内に
あたる中島係長



“真空”について熱く語る小林技官



地元ケーブル TV 「mics」も取
材に訪れた



ガラス工作の実演をする永田技官とガラス工作技術
について説明をする小丸研究支援推進員

シールドの仕様の決定にあたっては、目標とする線量率をあらかじめ見積もった。放射線障害防止法によれば、放射線作業従事者の年間線量当量限度は 50mSv/yr である。UVSOR での実際の運転時間も考え、安全係数を 3 度として 15mSv/yr (300 μ Sv/week) を目標として設定した。薄い鉛板を用いたシールド効果の測定結果から、望ましい遮蔽体厚さの見積もりを行った。薄い鉛板の結果から最終的に設置するシールドの効果を推測するためには、鉛板を厚くしていくときに指数的に線量率が下がっていくことをまず確認する必要がある。ここで、線源であるビームダクトから放射される放射線はその強度において角度分布をもつが、さらにエネルギーにおいても角度分布をもつことが分かった。したがって、エネルギー分布の違いを考慮するためには、シールド効果の見積もりは、基準とする測定点ごとにデータをとる必要がある。そこで、もっとも強い放射線の発生源近傍で高さ方向に測定点を振り、それぞれの場所で鉛の厚さを変えながら線量率の減衰の仕方を測定した。これによって、放射線が鉛厚さに応じて指数的に減衰していくことを確認する(図 2)だけでなく、シールド板直後での各高さにおける放射線量率を見積もることができた。

観測された放射線強度および放射線エネルギー分布の放射角依存性から、全体の鉛厚を 6mm とし、ビーム高さに近い部分を 36mm 厚の鉛で強化するという仕様とした。

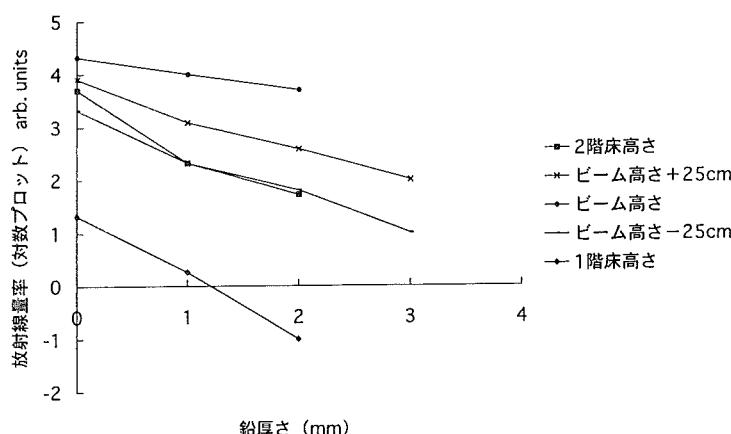


図 2. 放射角度および鉛厚さに対する放射線量の減衰効果

4. 遮蔽体の形状

大まかにいって、リングダクトを囲い状のシールドで覆う方式と、ビームライン側に衝立型のシールド板を立てる方式が考えられる。放射線防護の観点からは、放射線はなるべく発生源の近くで防ぐのが望ましい。したがって、直接ダクト近傍に囲い状にシールドを設けられればよいと考えた。しかし、BL 7 B 近傍は、入射ラインがすぐ隣にあり、非常に装置が込み入っている。したがって、リングダクトのすぐ近くに構造物を設置することは難しいと思われた。リングに対する作業性も悪化してしまうことから、今回は衝立型で検討を進めた。また、やぐらに隣接するかたちとなるため、今回はやぐらの鉄骨に抱き合わせる構造とした(図 3)。

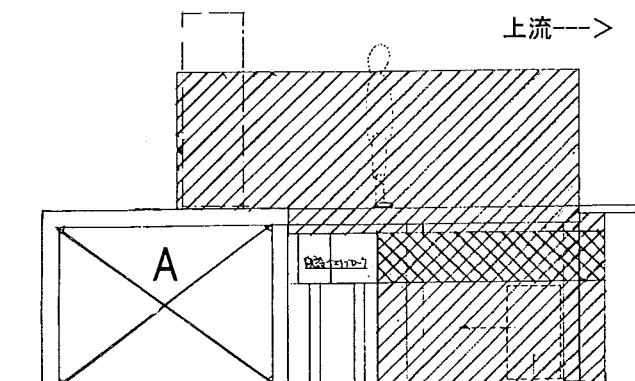


図 3. シールドの外形(側面図)

5. ビームライン側からの要求

シールド設置に際しては、当ビームラインもちろん、近隣ビームラインおよびストレージリングでの作業性に対して影響を与えることが避けられない。7B 管理者、隣接ビームライン管理者、ストレージリング管理者から、それぞれ以下のようないい要求が出された。

5-1. シールドとビームダクトとの間を通って、上流側へ通り抜けができる。これについては、引き戸を設ける案と開口部を設けるにするという案が存在した。人間の通行にはコンクリートブロックの足の間を利用するこ

UVSOR BL7B 放射線シールド設置報告

極端紫外光実験施設 林 憲志

1. 当計画の経緯

UVSOR のビームライン BL7B は、4 年前からスクラップ＆ビルトされ、2 年前に新しい架台(2 階建てやぐら)が完成した。このやぐら(写真 1)はストレージリング(放射線発生源)の非常に近く(数十 cm 程度)に存在するにもかかわらず、特段の遮蔽体が設けられていない。したがって、ここで実験をする者は過度の被爆をする可能性がある。しかもこのやぐらにはビームラインの利用者が常駐することを特に考慮し、当ビームラインに放射線シールドを設置することを計画することとなった。

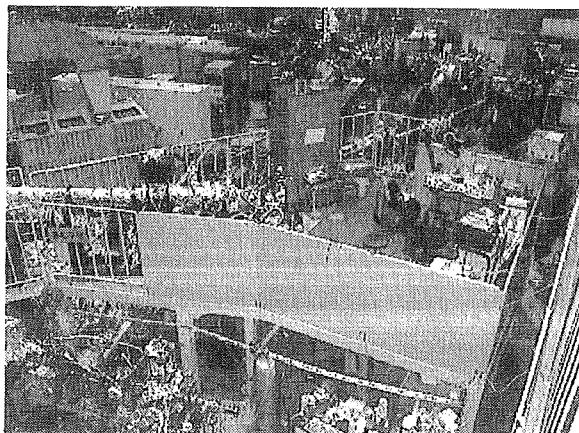


写真 1

数年内に実現されると思われる UVSOR アップグレード計画においては、より大規模なシールドの設計が必要となると考えられることもあり、今回のシールド設置のプロセスおよび結果は、そのテストケースとしての意味も持つと考えている。

2. 施工前の放射線量率の分布

UVSOR では、放射線発生装置使用施設として、年に 2 回の割合で放射線サーベイを実施しているが、その際この BL7B 付近において特に高い放射線量率が計測されているというわけではない。これは、主な放射線発生源である短直線部の近くに測定定点がないことによる。

そこで、今回の目的のために新たなサーベイを行った。1 階ビームライン高さについての結果を、放射線量率の高い 1 地点での値を基準にした等高線として図 1 に示す。放射線発生源であるストレージリング短直線部からの距離によって、その放射線強度には著しい格差があることが観測された(最大 ÷ 最小 ~ 100)。本当の意味でユーザーが常駐する場所(机の付近など)での放射線量率は、他のビームラインと比べても特別に高い値ではない。したがって、シールドの効果は、主に非常に放射線量率の高い場所(=ダクトを直視できる場所)での線量率を下げる点にあるといえる。

3. 遮蔽の度合い(シールド厚さ)の設定

放射線発生源から離れるにシールドの効果の見積もりが難しくなるため、水際で防ぐ、すなわちシールドの直後で UVSOR の内部基準を満たすようする、という方針でシールドの仕様を決定した。

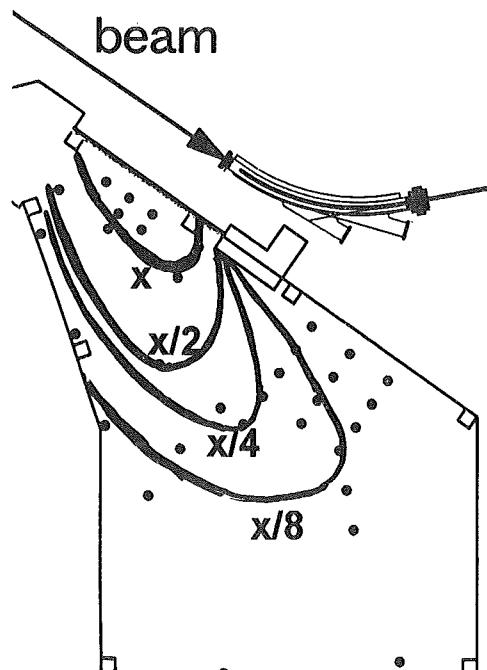


図 1. シールド設置前の放射線量率

したいろいろなレイアウト図を読めるように、ガーバー、エクセルン、HP-GL、DXF、DPFなど多くのデータ・フォーマットに対応しています。

CircuitCAMで作成した加工データを用いてプリント基板を加工するために、BoardMaster(写真7)というプログラムがあります。基材から基板を切り出すための位置決めや作業工程の切換えなどWindowsのGUI環境を利用したプログラムになつたことで、以前のMS-DOSのプログラムに比べて操作性が大幅に改善されています。

3 おわりに

紙エポキシやガラスエポキシの基材で試作基板を作成してみましたが、どちらの材質を使用しても

も一様に綺麗な切削ができると感じました。また、操作性や安定性が良くなり、誰でも簡単にプリント基板を製作することができると思います。但し、AutoContacについては、導電性ペーストの状態がスルーホールの良し悪しに影響するようで、充填するペースト量の調整などで少なからず経験を必要とするでしょう。今後、その点のノウハウを蓄積して行きたいと考えています。

プリント基板加工機は、共同利用機器として利用することが可能で、過去には所内ののみならず所外からの利用者もありました。興味のある方は、エレクトロニクス・セクションのスタッフにお気軽にご相談下さい。

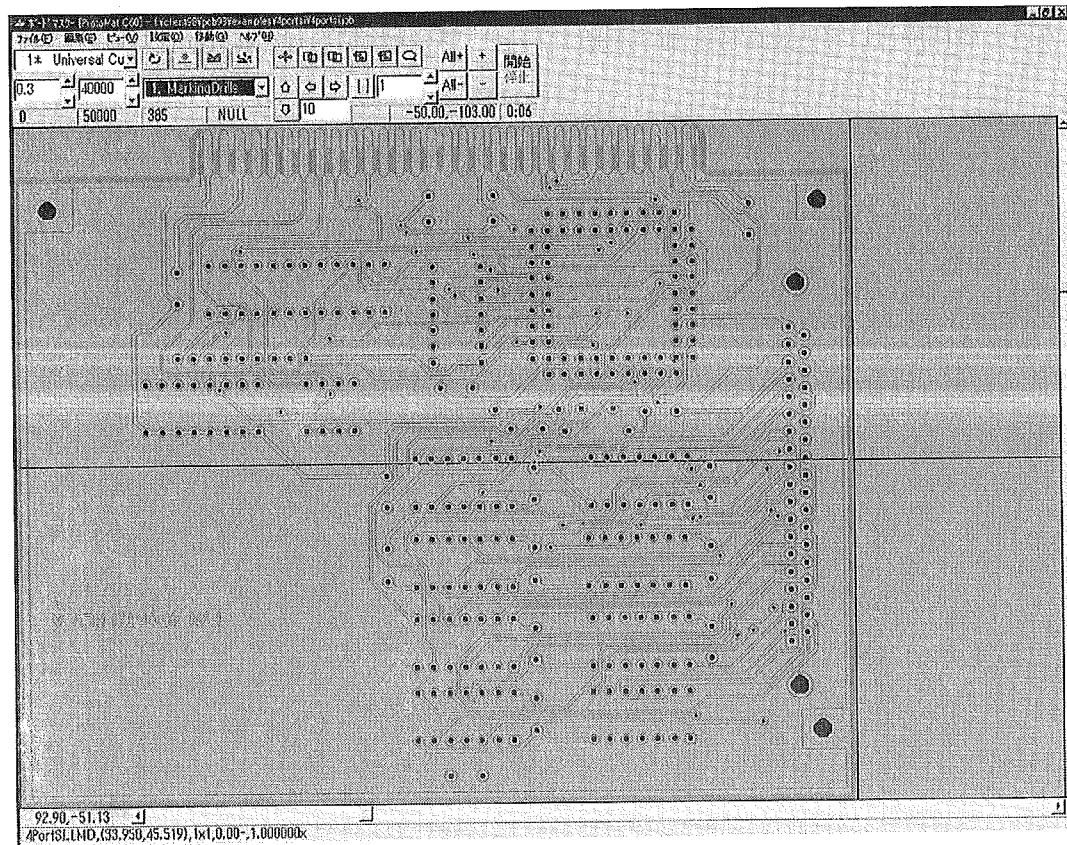


写真7 BoardMaster プログラム

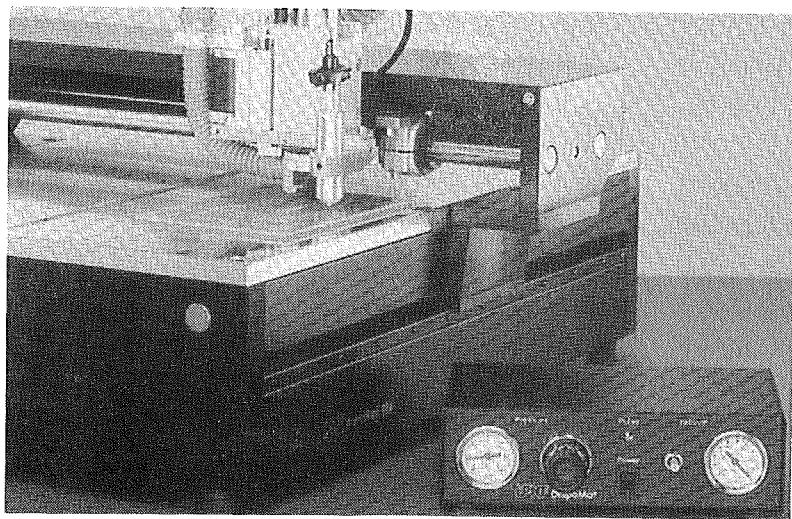


写真5 AutoContac(スルーホール処理装置)

あります。スルーホールでない場合、その様な部品のリードへの配線はハンダ面でしかできないので、部品どうしの間隔を広くして配線を通す空間

を十分に確保する必要があります。この点、スルーホールならば配線が両面に分散できるので、部品をより高密度に実装することができま。AutoContacを基板加工機のヘッドに組み付けてスルーホールの処理をしている様子を写真5に示します。

c) ソフトウェアについて

旧型機との一番大きな違いは、回路図を設計するためのCADと基板を設計するためのPCBCADが省かれた点にあります。新機種には、CircuitCAM(写真6)というプログラムがありますが、これはプリント基板のレイアウト図を読み込んで編集し、基板加工機用のデータを作成するためのプログラムです。そのために、PCBCADなど他のソフトで設計

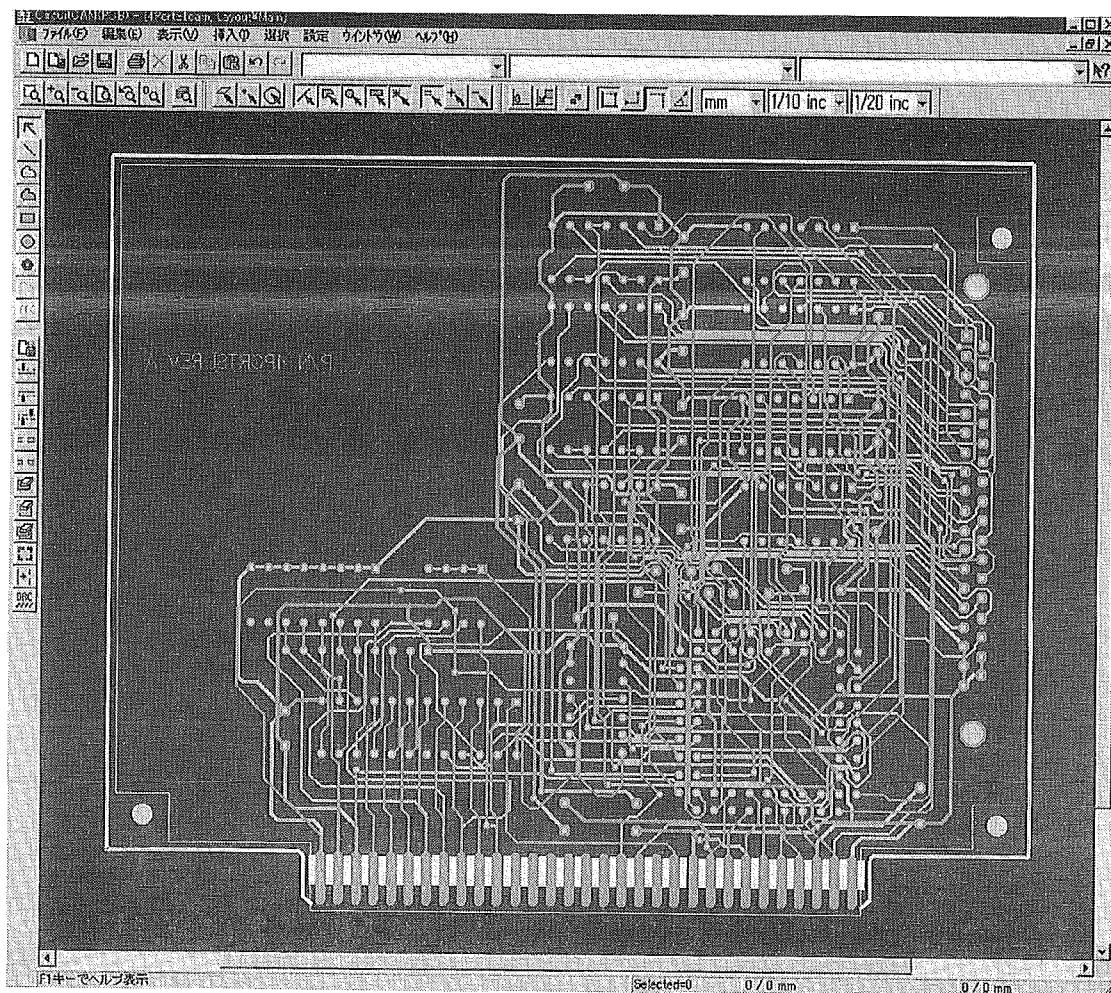


写真6 CircuitCAM プログラム

加工範囲	340mm × 200mm
繰り返し精度	+/-0.005mm
スピンドルモータ	三相モータ 10,000-60,000rpm
ドリル加工速度	90 strokes/分
加工速度	MAX. 40mm/秒
最小トラックサイズ*	0.1mm
最小ギャップ サイズ*	0.1mm
最小ドリルサイズ*	0.2mm
備考	ピン間4本可能

表1 LPKF ProtoMat C60 の技術データ

の絶縁溝のサイズが最小0.1mmで加工できます。ICピンをハンダ付けするためのランド径を1.4mm、配線の太さを0.1mmとすると、ProtoMat C60ではピン間4本の配線が可能となります。

装置の加工範囲は340×200mmで、旧型に比べると(旧型:370×420mm)かなり狭くなりました。この選定理由は、加工性能が向上したことで部品の実装密度を高くできる、すなわち基板サイズが

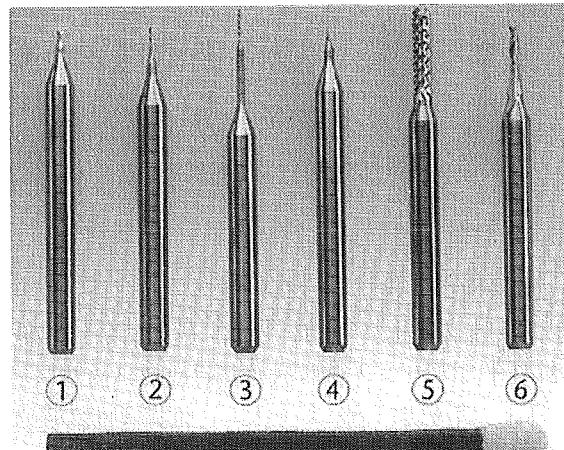


写真4 加工ツール

小さくなると考えたこと、それに、経験的にこれ以上の規模の回路は、プリント基板を複数枚に分けて作成することが多いと考えたからです。

ProtoMat C60で加工できる基材を挙げておくと、通常のエポキシ系材料の他、高周波用の基材であるテフロン、デュロイド、グラスファイバ、さらには金属材料があります。ProtoMat C60で製作したプリント基板を写真3に、また、プリント基板を加工するためのツールを写真4に示します。

b) スルーホール処理

ProtoMat C60には、スルーホールを半自動的に作成するためのAutoContacというオプションがあります。スルーホールとは、両面基板の層間接続や部品を取り付けるための銅めっきを施した穴のことです。AutoContacの場合は、導電性ペーストを使ってスルーホールを製作するので、めっき処理やその廃液処理などの特別な設備(装置)を準備する必要はありません。但し、導電性ペーストは最大で150mΩ程度(めっきの場合は10mΩ以下)の抵抗を持つので、アナログ回路などではその点に注意する必要があります。

スルーホール処理の工程は、ドリル穴に導電性ペーストを充填・吸引することで穴の壁面にペーストを付着させ、その後オーブンで加熱して硬化させて作成します。スルーホールの最大の利点は、ICソケットなどのようにハンダ面でしかハンダ付けできない部品を実装する場合に

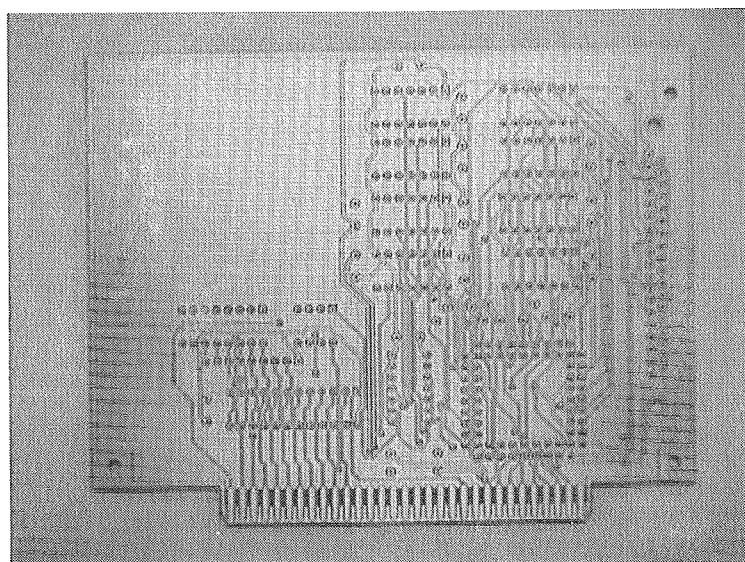


写真3 試作したプリント基板

技術報告

プリント基板製作 CAD/CAM システムの更新

分子集団研究系技術係長
吉田 久史

1 はじめに

装置開発室エレクトロニクス・セクションでは、昭和61年にプリント基板製作用CAD/CAMシステム(以下、基板加工機)を導入し、回路基板の信頼性の向上や製作時間の短縮を図ってきました。この装置は、CADで設計したプリント基板の配線パターンをミーリングという機械的な切削加工で形成してプリント基板を作成するものです。基板設計の編集がCADにより簡単にできるので、片面だけでなく両面配線の基板がごく短時間で開発できます。基板加工機によるプリント基板の製作方法については、かなえ No.7「はじめての回路工作入門(その2)」に紹介していますのでそちらも参考にしてください。現在では、このセクションで製作する回路基板の7~8割をこの装置で加工しています。

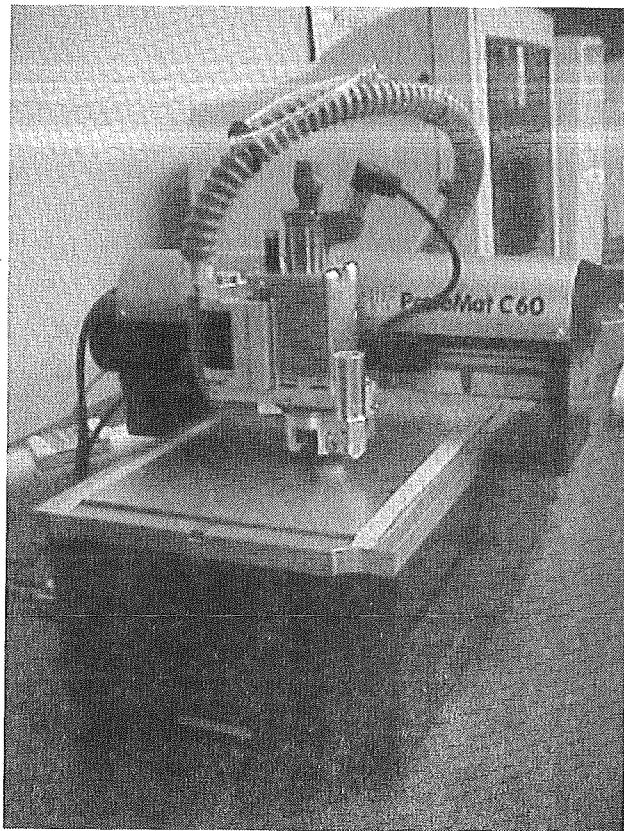


写真1 ProtoMat C60

しかしながら、近年電子部品の小型化が著しく、より微細な加工が必要になったことや、導入以来14年が経過して装置の老朽化による障害が目立ってきたこともあって、基板加工機を更新することになりました。新しい基板加工機は平成12年9月に納入され、試運転も無事終了しましたのでこの紙面を借りて紹介させて頂きます。

2 新機種の特徴

a) 加工性能について

新しく導入した基板加工機は、LPKF株式会社のProtoMat C60というタイプです。ProtoMat C60の外観を写真1,2に、また装置の技術データを表1に示します。旧型との一番大きな違いは、スピンドルモータに三相可変速モータを使用している点です。(旧型はDCモータ固定速)これにより、新型機は加工速度や加工精度が2倍程度向上したばかりでなく、いろいろな基材の加工にも対応できるようになりました。

基板加工機の加工性能の目安として、ICのピン間(0.1inch=2.54mm)に通すことができる配線の数で示すことがあります。旧型機の場合、カタログ上はピン間2本となっていますが、製作したプリント基板の信頼性を考えるとピン間1本の加工がベストでした。ProtoMat C60の場合には、配線間

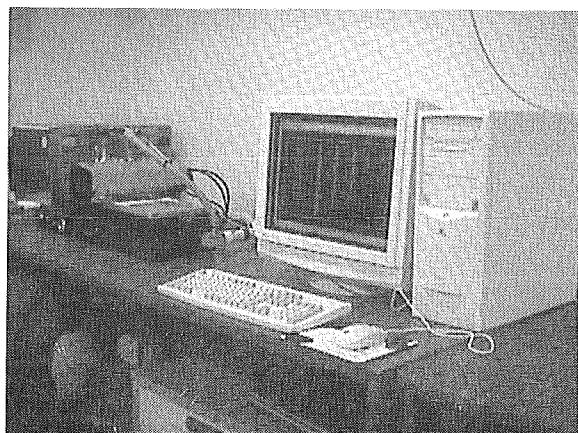
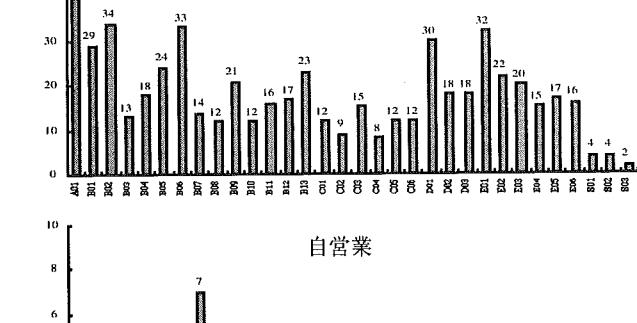
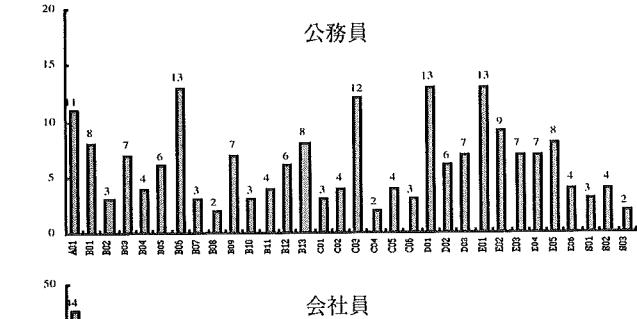
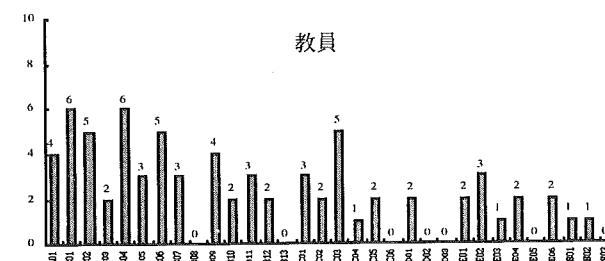
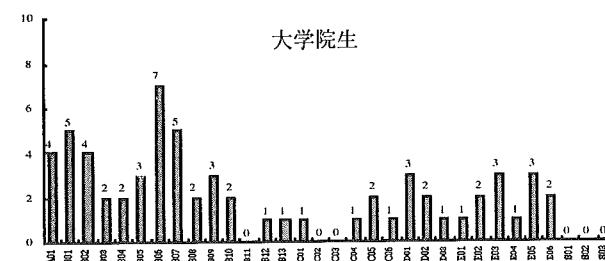
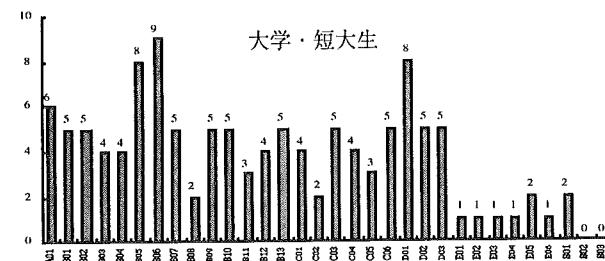
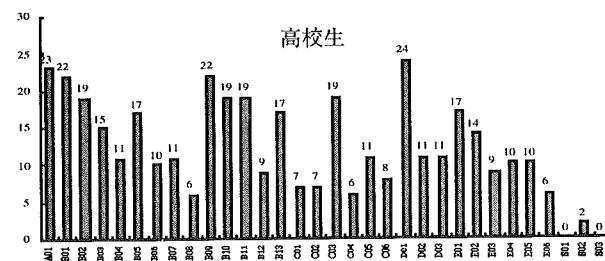
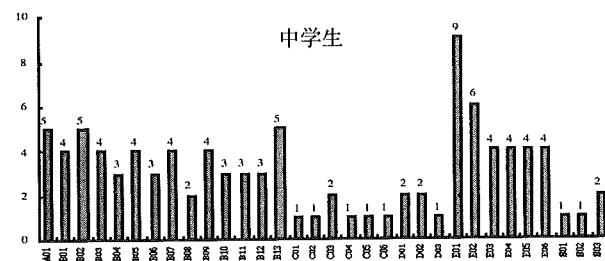
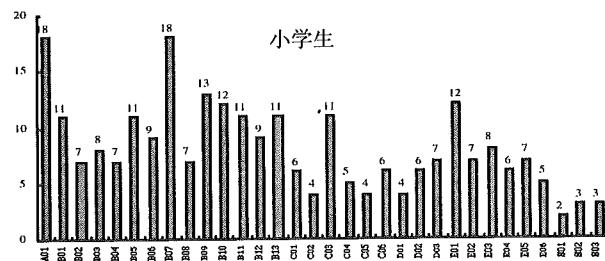


写真2 ProtoMat C60と制御パソコン

技術課活動報告

分子科学研究所一般公開 平成12年10月21日(土) アンケート集計 分かりやすかった展示



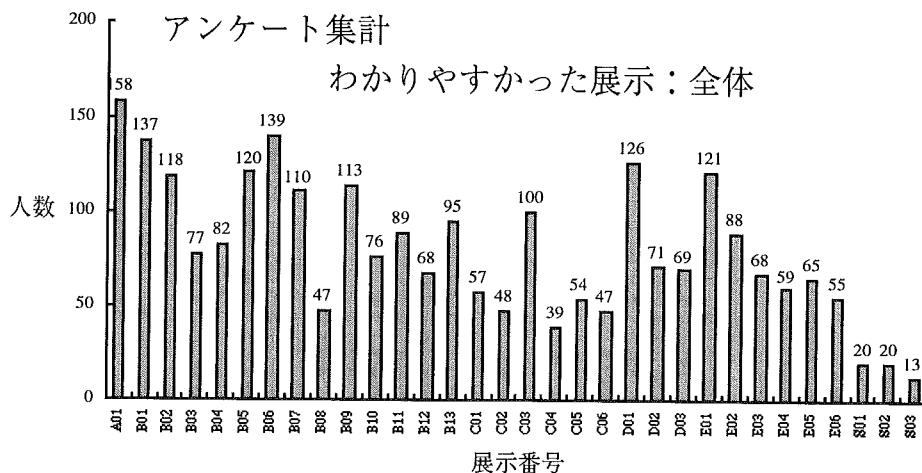
「分子科学への招待」

公開日：平成12年10月21日（土）

入場者数：1183人（アンケート回答者数：706人）

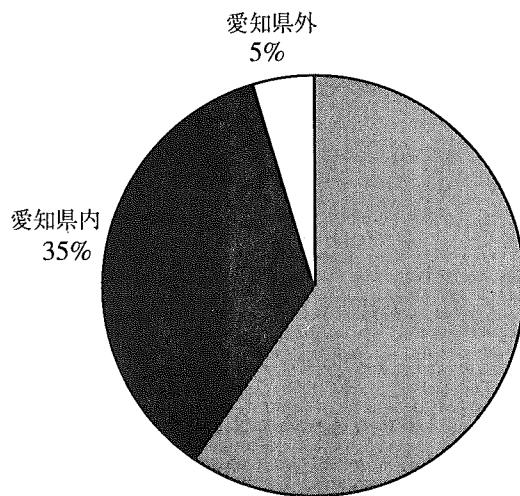
展示

展示場所	展示番号	展示責任者	展示テーマ
計算科学研究センター棟 実験棟	A01	水谷文保	スーパーコンピュータで探る分子の世界
	B01	中村孝和	液体のミクロな構造と動きを探る
	B02	多田博一	ナノメートルの世界を創る・観る
	B03	井口佳哉	ドラムにきざまれた化学反応の歴史 —ドラムレコード型質量分析装置の開発—
	B04	酒井誠	イオンで計る分子の指紋
	B05	水谷泰久	化学結合という「ばね」
	B06	藤井浩	金属酸素の働き
	B07	細越祐子	分子と磁石
	B08	中村敏和	電波で調べる分子集合体の不思議な世界
	B09	伊藤肇	分子科学研究をささえるガラス工作
	B10	蔡徳七	真空中で方向の揃った分子クラスターの発生：その構造と反応性の解明
	B11	根岸雄一	原子を集めてミクロの「だんご」をつくる
	B12	永田央	ゼロから始まる光合成
	B13	竹内佐年	ミクロの時間の化学
南実験棟	C01	野坂誠	物性のコンピュータ・シミュレーション
	C02	山本薰	光でみる有機伝導体の性質
	C03	上野隆史	金属蛋白質の科学
	C04	小室貴士	多核金属錯体の集積化
	C05	和田亨	化学物質のエネルギー変換
	C06	魚住泰広	水中での化学反応
装置開発棟 極低温棟	D01	鈴井光一	実験装置のいろいろ
	D02	酒井雅弘	電磁誘導でさぐる物質の磁性
	D03	桑原大介	He液化機のしくみ
	E01	大竹秀幸	世の中のために役に立つレーザー
	E02	繁政英治	宇宙の光を地上で使う—放射光による分子科学—
	E03	高橋和敏	加速器からの光で見る物質内部の電子
化学試料棟 レーザーセンター棟 極端紫外光実験棟	E04	野々垣陽一	放射光で拓くナノ科学の世界
	E05	初井宇記	金属に強く束縛された電子を光で取り出す装置
	E06	見附孝一郎	極端紫外光で外殻電子を見る
	S01	魚住泰広	見えないけれど身近な「分子」
	S02	岡本祐幸	ポストゲノム時代の分子生命体科学
	S03	平等拓範	高性能マイクロチップレーザーの展望
講演 (岡崎コンフレンスセンター)			

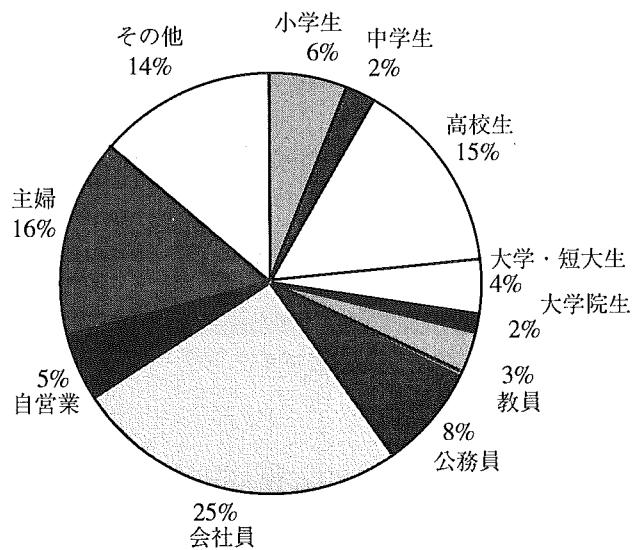


分子科学研究所一般公開 平成12年10月21日（土）アンケート集計

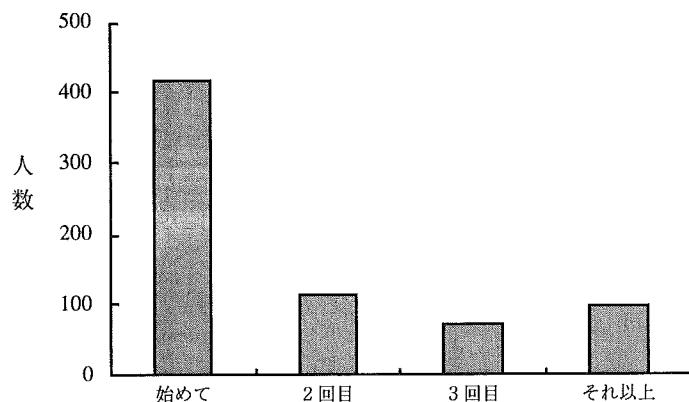
問1 どちらにお住まいですか？



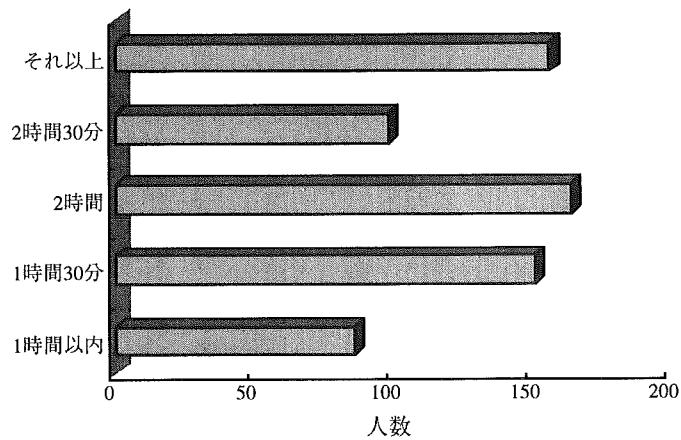
問2 あなたの職業は？

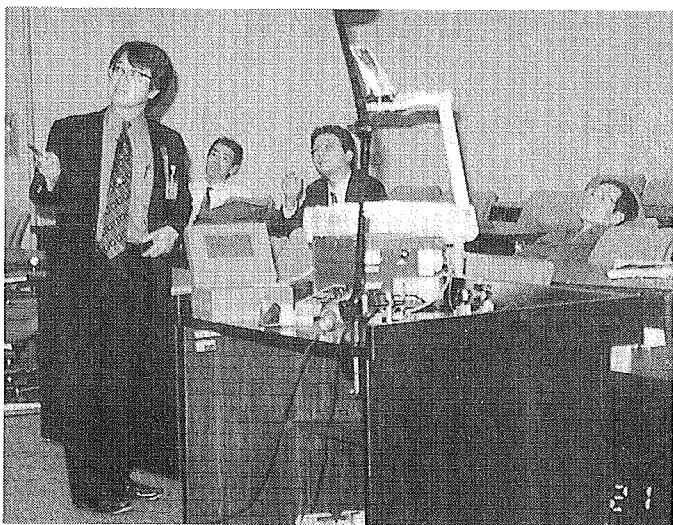
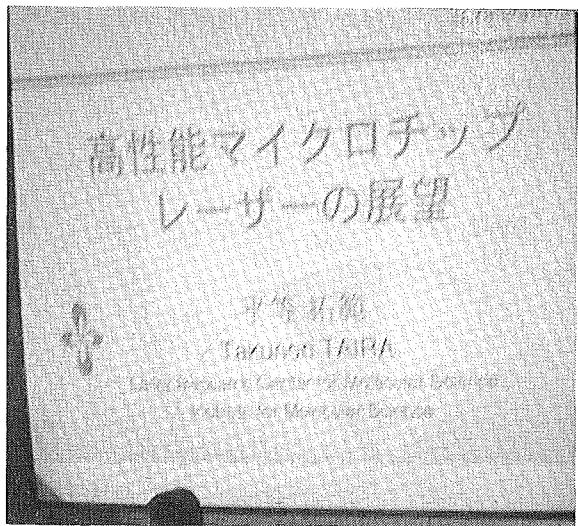


問3 研究機構の一般公開を見学するのは何回目ですか？



問4 およそどのくらいの時間見学されましたか？



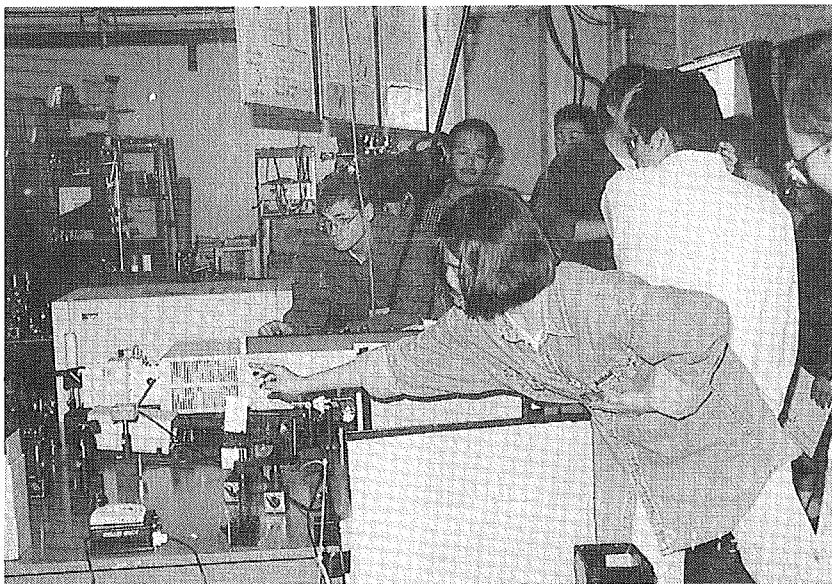


“高性能マイクロチップレーザーの展望”を講演される平等助教授

《TV放映の模様（10月23日放送）》

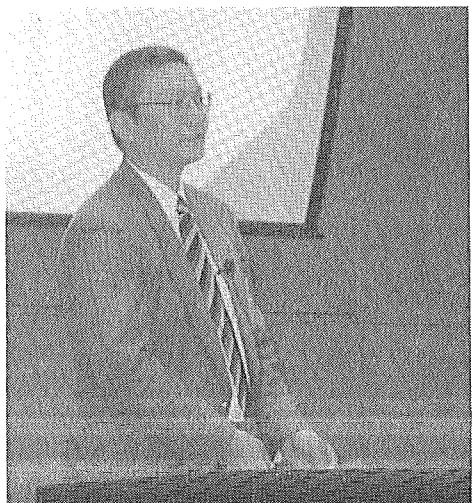


技術課活動報告

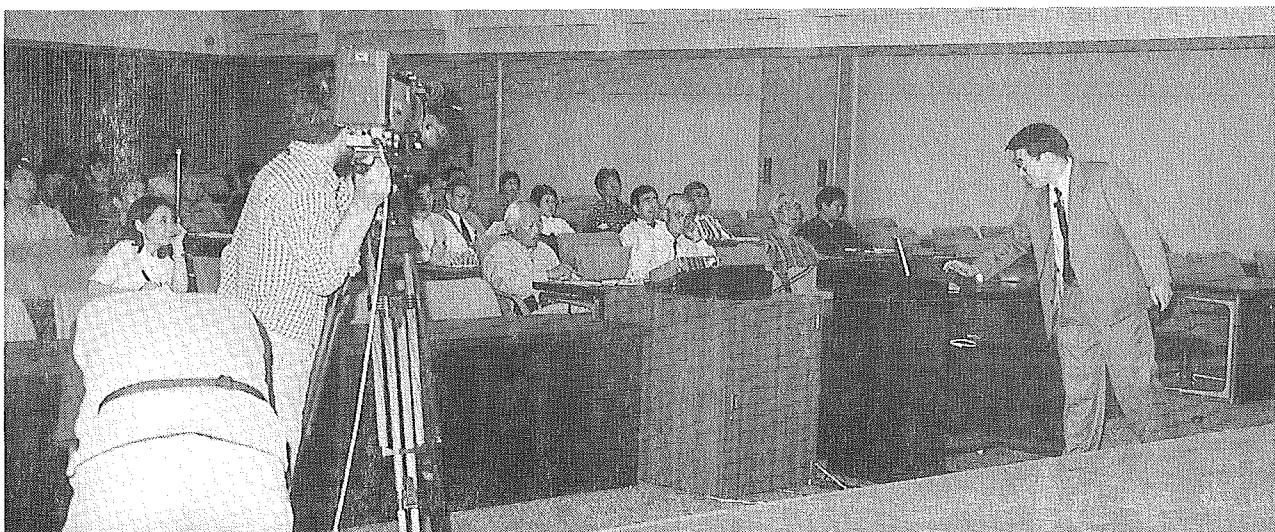


“ミクロの時間の化学(B13)”
でレーザー発振のパフォーマンスをする水野技官と Sergei
研究員

〈講演会〉



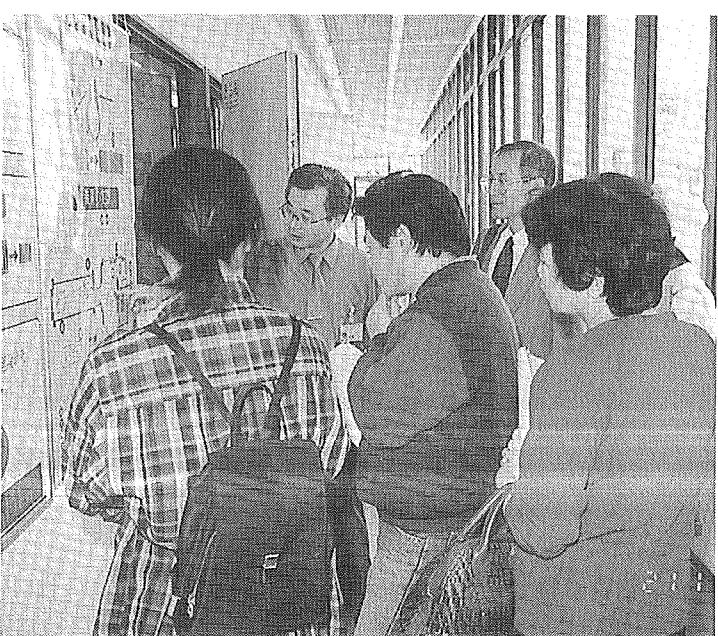
“見えないけど身近な「分子」-光学活性有機分子の開発を中心に-”を
講演される魚住教授



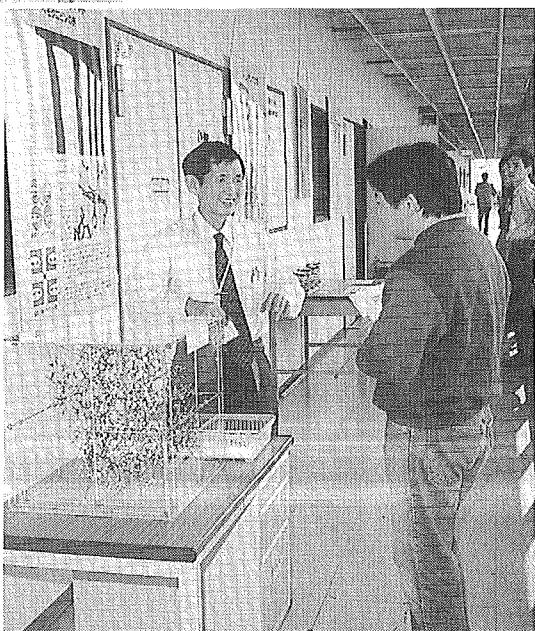
“ポストゲノム時代の分子生命科学”を講演される岡本助教授を取材するケーブルTV



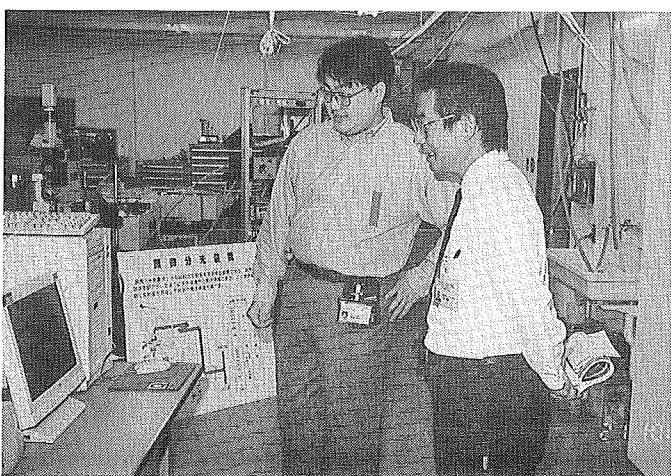
UVSOR ビームラインの説明をする
鎌田助教授



“電波で調べる分子集合体の不思議な世界(B08)” の西グループを訪れた見学者



“化学結合という「ばね」(B05)” の北川グループを訪れた見学者



“有機伝導体の性質(C02)”について説明
を受ける小林契約専門員



“分子と磁石(B07)”の井上グループ
を訪れた見学者

技術課活動報告

見学者を幾つもの少人数グループに分け案内する「ガイドツアー」方式を取り入れたことにより効率のよい対応が出来た UVSOR

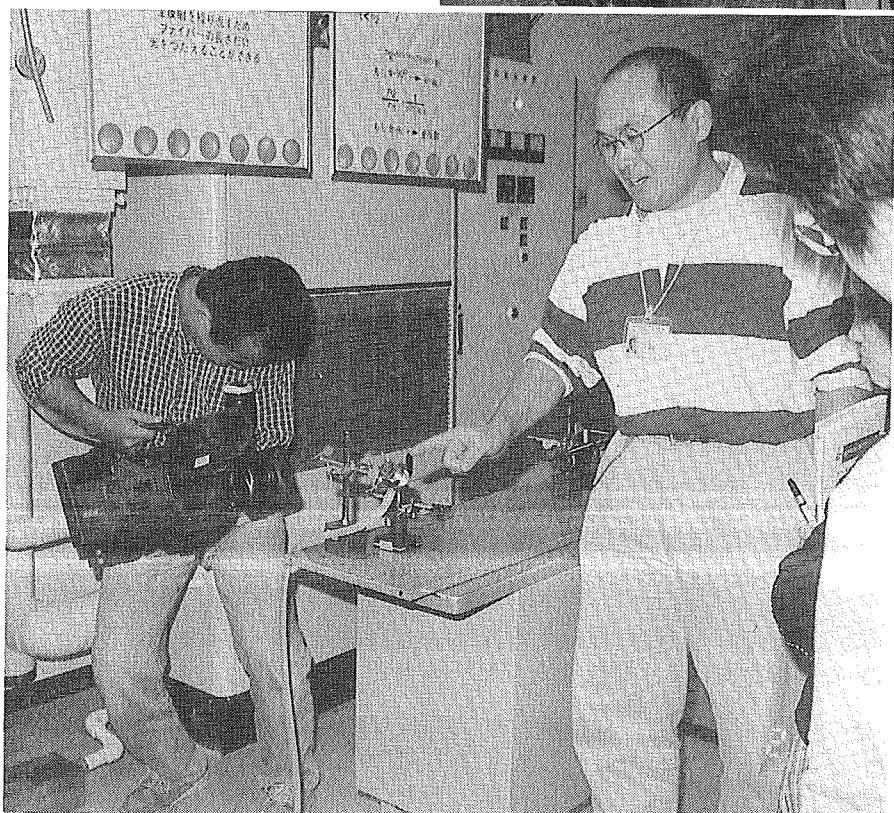
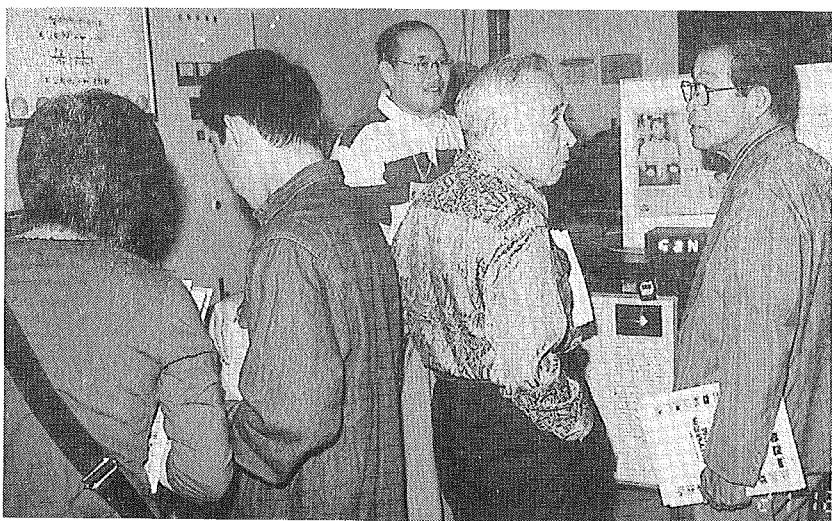


ケーブルTVの取材を受ける小杉グループビームライン

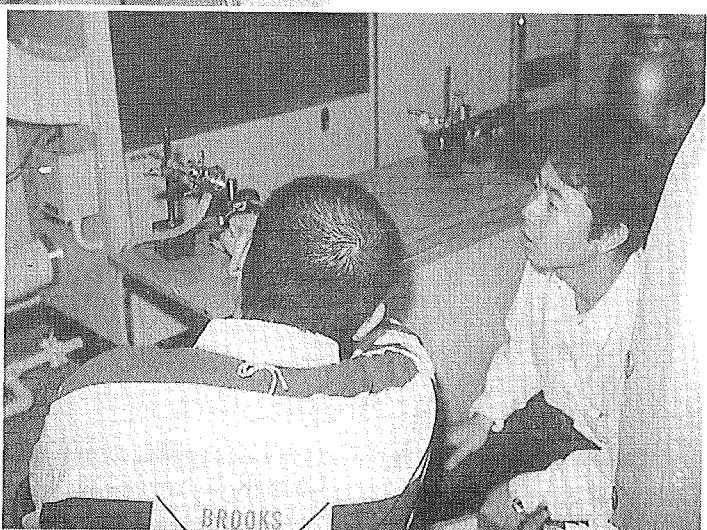


UVSORストレージリング室を訪れた見学者

レーザーセンターを訪れた見学者



ケーブル TV の取材を受け熱の入る大竹助手



技術課活動報告



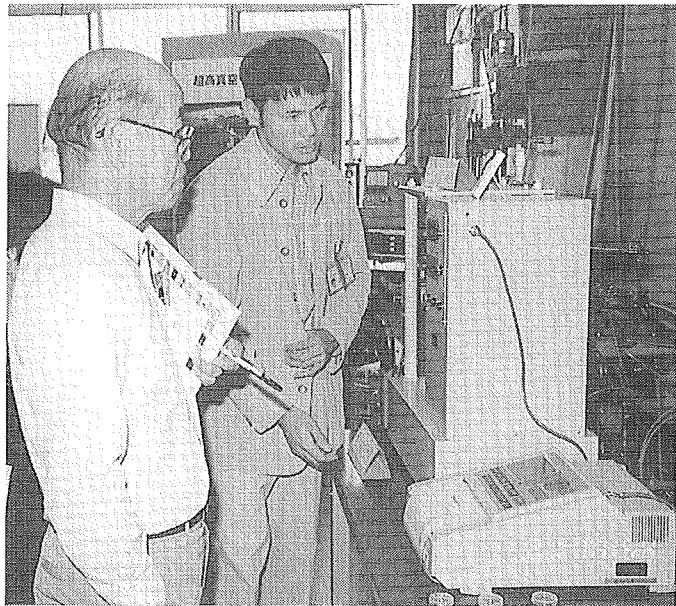
電算機センターを訪れる見学者



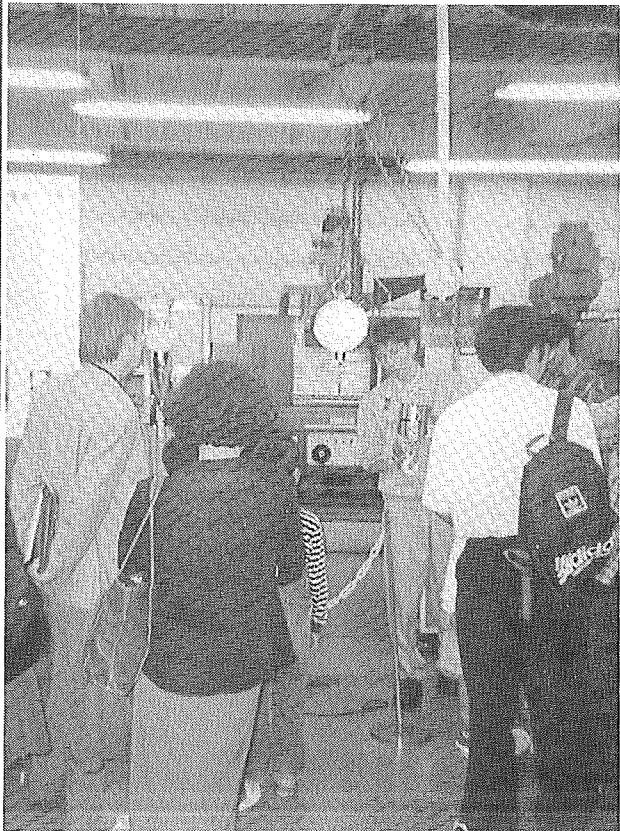
パソコンコーナーはいつも大盛況



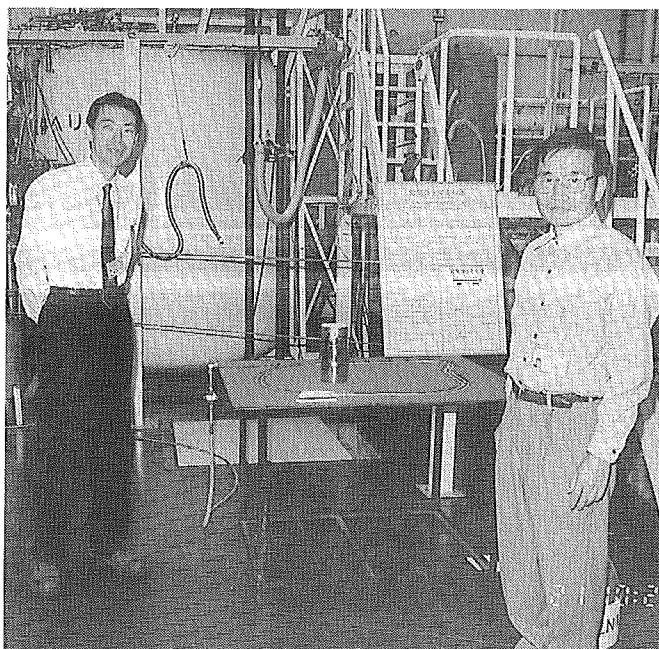
当日は豪華景品が当たる抽選会も行われた



実験装置について説明をする近藤技官



“真空”について熱く語る鈴井係長



見学者の来場を待つ高山係長と
柴山研究支援推進員



毎回子供達に好評な超伝導実験を実演する
牧田技官

とし、シールドの開口部は小さい設計にした。

5-2. 隣接するビームライン8Aの前置鏡チャンバーでの作業が不可能にならぬようにすること。特に、前置鏡チャンバーに取り付けられているイオンポンプの交換が不可能にならぬようにすること。この条件によって、1階の8A前置鏡近傍はシールドを設けられることになった。その場合(図3のA部)でも強度上の問題から対角線上にプレス(補強棒)を設けることが必要になるが、もつとも条件が厳しいと思われるイオンポンプを通過させることができることを8A責任者の立会いのもと確認した。

5-3. 将来のアップグレード時において、シールド付近のマグネットの交換を行うことになると思われるが、その作業に悪影響が無いようにすること。すなわち、シールド板の張り出し量を極力少なくしておくとともに、最悪のケースでは、撤去と再設置ができるようすること。これに関しては、やぐらのビームダクト側のツラからの張り出し量を3cm程度とした。

6. 具体案

実際の設計は、業者に外注した。やぐら重量の増加に伴う危険を回避するため、構造計算および

それに基づく既存やぐらの補強を盛り込むことを依頼した。地震に対する強度を持たせるため、プレス(対角線に張る補強棒)が各辺に追加された。また、柱の存在しない頂点が一つあったため、そこに柱が一本追加された。その結果、垂直荷重の0.2倍の水平応力がかかる地震に対して耐えられる計算となった。

7. 基礎に対する荷重および沈下の影響

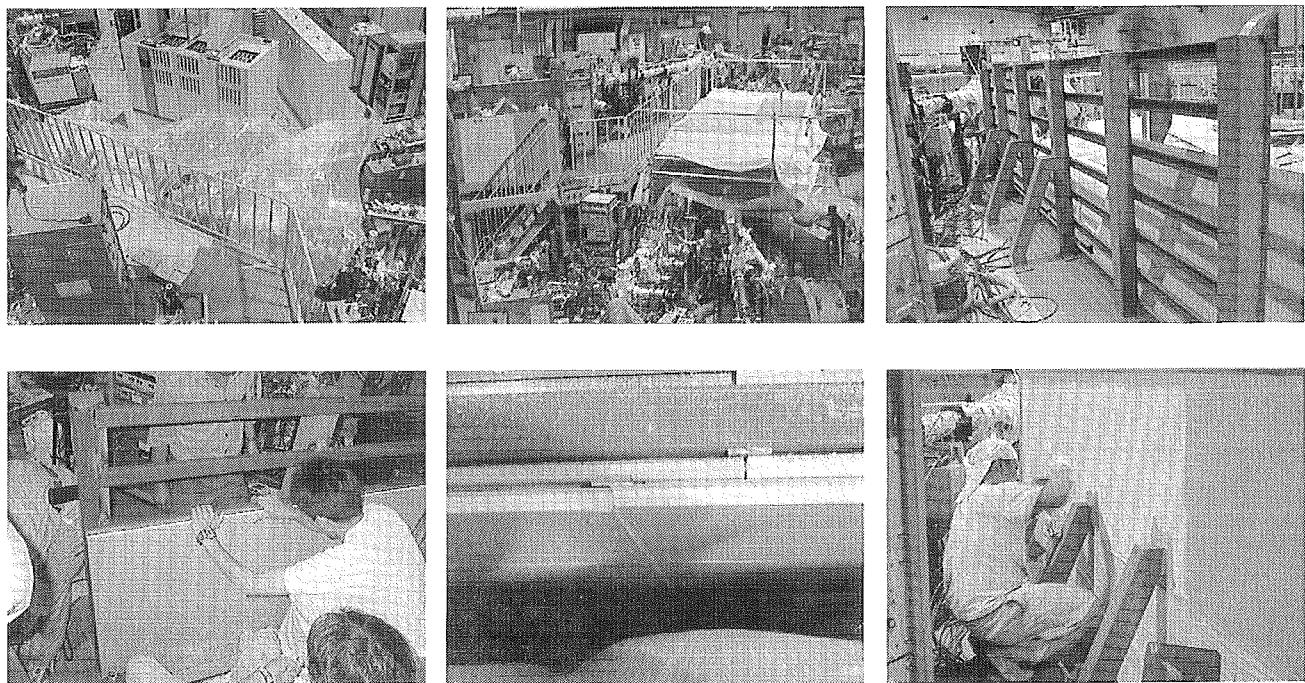
これについては、建築課に計算を依頼した。新設するシールドを含めたBL7Bのやぐらの重量は約4トンであり、ストレージリングを支える杭は十分耐えられるという結果となった。また、その沈下量は多くて約0.2mmと推定された。

8. 施工

施工の手順は、足場の設置+既存やぐらの補強一下地(軽量鉄骨の枠組)一鉛板貼り一板金一塗装であった(写真2)。いずれの工程においてもリングに極めて隣接した位置での作業が多く、十分な注意が要求された。

鉛板の構造としては、鉛板を貼った石膏ボードを少しづらして貼り合わせ、目地は鉛テープで塞ぐという方法をとった(写真2下中央)。

写真2. シールド施工状況



9. 施工後の放射線量率

放射線サーベイの結果を、施工前の結果との比として図4に示す(1階ビーム高さ)。ユーザーの安全確保という観点では十分なシールド効果が得られた。ただし、シールド内側ツラ位置での放射線量率は高く、もっともシールド効果の悪い位置では、事前のサーベイでの3mm厚の鉛程度の効果しかないと分かった。したがって、3mm厚までの鉛の減衰効果のプロットを用いて当該位置にお

ける放射線が指数的に減衰すると判断したことについて検討の余地がある。

10. まとめ

今回の放射線遮蔽工事によって、BL7Bユーザーの安全を確保するのに十分な遮蔽効果が得られた。また今回の経験を通して、今後行われるであろう放射線遮蔽工事に際して留意すべき点などについて有益な知見が得られた。

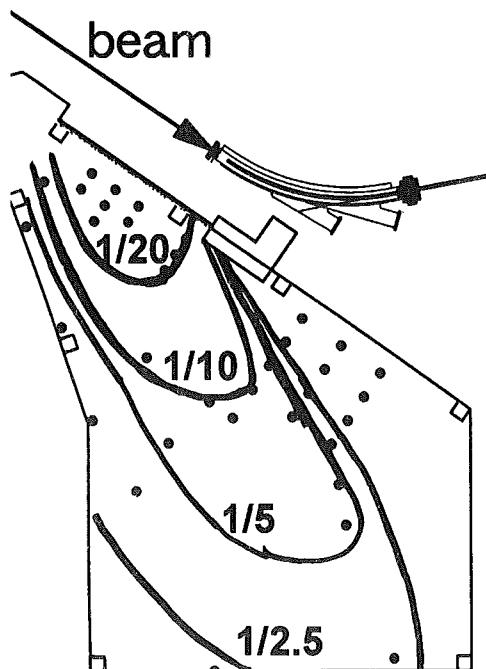
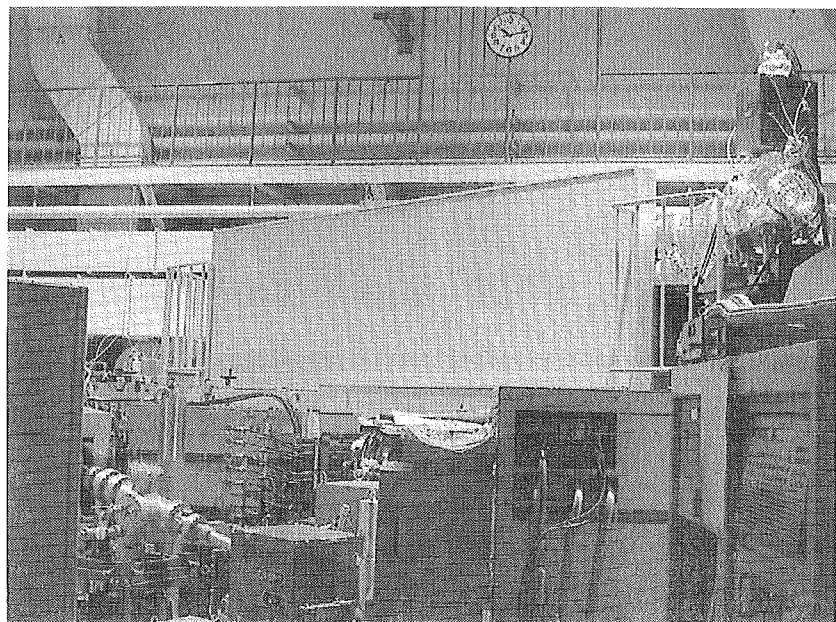


図4. シールド設置による放射線量率減衰効果



完成したBL7Bビームライン用放射線シールド。
ストレージリング内側より撮影。

科学講座

「知って得する分子科学の常識」

分子の世界へようこそ（1） 炭素—分子の世界の立役者

分子物質開発研究センター 永田 央

先日見知らぬオジサン2人と呑み屋でおしゃべりをしていた時のことである。何の仕事をしているのか、という話になって、分子研についていろいろ説明していたところ、オジサンの1人が突然「分子分子というけど、それじゃ分母はどうなってるんだ?」と聞いてきた。私は一瞬センターライン近くからロングシュートを食らったゴールキーパーみたいに茫然としてオジサンの顔を見つめてしまった。私は分子というコトバにそういう意味があることをすっかり忘れていたのである。ある人が化学者かどうかを1つの質問で見分けるには「分子という言葉から何を連想しますか?」と尋ねてみるといいかもしれない。「分母」とか「不満を持ってるヤツ」とか答えるのがフツーの人で、「ええっと、それはですねえ…」と咳払いをしてから2時間ぐらい延々としゃべる人が化学者(笑)

ということで、化学者である私はこれから延々としゃべりはじめるわけである。お暇な方はおつきあいください。

ご承知の通り、あらゆる物質は原子からできている。原子は目に見えないほど小さいものであるから、目に見えるような物質はすべて非常に多くの原子の集まりである。集まりといつても、ただ単にバラバラの粒が集まっているだけのものではなくて、原子同士の間には特別な相互作用が働いて結合を作っている。結合の強さは原子の種類によって決まってくる。こうなると、たくさんの人間が集まった時に性格や出身地や趣味などに応じて小さなグループができるてくるように、原子もいくつか集まってキリのいいところで小さなグループを作るようになる。これを分子と呼ぶのである。

場合によっては、分子を作らないで際限なく原子が集まり続けることもある。金属や多くの鉱物がそうで、これらの物質では「分子」と呼べるようなグループではなく、端から端まで原子が結合し続けている。これに対して、いわゆる有機物——生物の体を作っている物質——はすべて分子でできている。また、普通の状態で液体・気体である物質はまず分子でできていると考えて間違いない

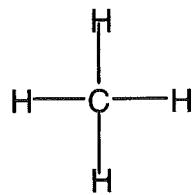
(例外は金属水銀ぐらいだろう)。

いま、「いわゆる有機物」という言葉を使った。これは、昔ながらの「生物由来の物質=有機物、それ以外の鉱物などの物質=無機物」という意味を持たせて使ったわけだが、ある物質が「生物由来」かどうか、という分類は19世紀の考え方で、化学合成の知識が非常に発達した現代ではありません。実際、いろいろな物質が思いもよらない方法で生産されていることがしょっちゅうある。試みに、化学者をつかまえて「あなたが今使っている薬品はどういう方法で作られていますか?」と尋ねてごらんなさい。すらすら答えられる人は案外少ないはずである。従って、物質が「どういう由来のものか」を問うことはほとんど無意味になってしまった。現代では「有機物(有機化合物)」という言葉は「炭素を含む化合物」という意味で使われている(ただし、歴史的な意味はまだ残されていて、炭素を含む化合物の中でも一酸化炭素・二酸化炭素や青酸化合物などは普通無機物と考えられている)。

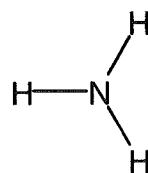
さて、先ほど「有機物はすべて分子でできている」と書いたわけだが、これは逆も実はだいたい成り立っていて、分子の大部分(すべてではない)は炭素を含んでいる。分子の世界で炭素というのは特別な元素なのである。これは、化学者が分子の組成——どの原子がいくつ入っているか——を書く時の習慣にもあらわれている。まず炭素の数を書き、次に水素の数を書き、その他の元素は元素記号のアルファベット順に並べる、というのが普通に使われている約束である。たとえばメタノールは CH_4O 、グルタミン酸ナトリウム(味の素)は $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaO}_4$ となる。この習慣を覚えておくと化学物質のカタログなどを見る時に便利ですよ。ついでにいえば、分子研の試薬ストックルームも有機試薬は炭素の数で分類されている。どうして「全部アルファベット順にするか、さもなくば原子番号順に並べることにしないのかな?」と思う人もいるかもしれないけど、化学者にとっては炭素(と水素)はそれだけ特別な元素なのである。

いったいなぜ炭素はそんなに特別な地位を占めているのだろうか？その秘密は、炭素の結合の性質と関係している。試みに、炭素と水素、窒素と水素、酸素と水素だけを使ってそれぞれ分子を作ってみよう。水素は結合の手が1本、炭素は4本、窒素は3本、酸素は2本と決まっているから（これは経験的にも正しいし、量子力学の教えるところもある）、一番簡単な分子は CH_4 , NH_3 , H_2O となる（ここで NH_3 を H_3N と書かないのはなぜか？これはなかなか奥の深い話題なのだが、今は簡単に「化学式を書く時には、単に組成だけでなく化学的性質を反映させて書く場合が多い」とだけ説明しておく。先にあげた「炭素・水素・その他の順」という約束は組成だけを書く時の話なのである）。次に炭素・窒素・酸素をそれぞれ2つずつ使うと、 C_2H_6 , N_2H_4 , H_2O_2 という分子ができる。2つずつ使うと C_3H_8 , N_3H_5 , H_2O_3 である（3つの原子が環状になったものや2つの原子が2本以上の手で結ばれたものはとりあえず考えない）。図に書くと下のようになる。

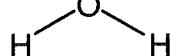
ここで問題にしたいのは、これらの分子がどの程度安定なのか、という点である。まず、第1行の3つ（メタン、アンモニア、水）は極めて安定で、実際そこら中にいくらでも存在しているからよろしい。第2行になると、一番左のエタンはメタンと安定性の上ではそう変わりないのだが、その右のヒドラジン・過酸化水素は「極めて安定」とは言いがたい。化学薬品のハンドブック（たとえば「Merck Index」など）を見ると、これらの物質が爆発性を持っていることがわかるだろう。特に、100%の過酸化水素というのはわずかな衝撃や不純物の混入で激しく爆発して酸素と水に分解するという、あまりおつきあいしたくない物質の1つである。ヒドラジンはここまで不安定ではないが、酸素の存在下で加熱するとやはり爆発的に分解する（この性質を利用してロケット燃料などに利用されている）。さらに下の第3行になると、一番左のプロパンはやはりメタン・エタンとそれほど変わらない安定性を持っているが、その右のトリアザン・三酸化水素に至っては、純物質として取り出すことに成功した人はこれまで誰もおらず、固体



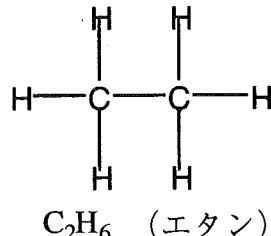
CH_4 (メタン)



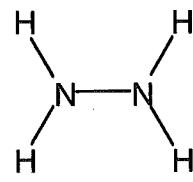
NH_3 (アンモニア)



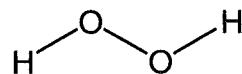
H_2O (水)



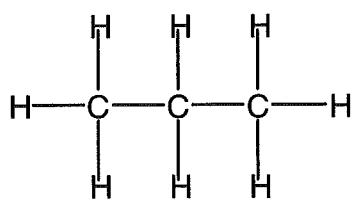
C_2H_6 (エタン)



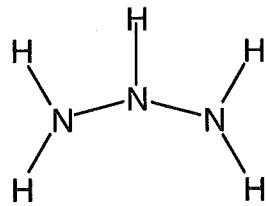
N_2H_4 (ヒドラジン)



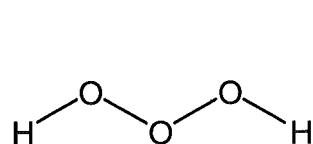
H_2O_2 (過酸化水素)



C_3H_8 (プロパン)



N_3H_5 (トリアザン)



H_2O_3 (三酸化水素)

に埋め込まれた状態や溶液状態でしか知られていない。

このあたりの状況を、数値であらわすこともできる。それには、炭素-炭素、窒素-窒素、酸素-酸素の「結合エネルギー」を調べればよい。結合エネルギーというのは、その結合を切断するのに必要なエネルギーのことと、大きくなるほどその分子は安定であるといえる。

C-C(エタン)	88
N-N(ヒドラジン)	66
O-O(過酸化水素)	51
C-C(プロパン)	85
N-N(トリアザン)	?
O-O(三酸化水素)	(34)

(単位は kcal/mol)

炭素-炭素結合にくらべて、窒素-窒素、酸素-酸素結合が不安定であることがはっきりわかるだろう。三酸化水素の O-O 結合エネルギーはまだ測定されていないので、計算による予想値を載せておいた。トリアザンの N-N 結合エネルギーは計算値すら未知であるが(誰か計算してみない?)、ヒドラジンの結合エネルギーと大差ないと考えられている。ヒドラジンが十分に単離可能な安定性を持っていることから考えると、トリアザンが単離できてもおかしくはない——しかし、こういうことが話題になること自体が逆に炭素-炭素結合の特殊性を強調しているとも言える(「プロパンは

単離可能だろうか?」などと議論する人は誰もいない。単離可能に決まっているから!)。炭素はまた水素・窒素・酸素・イオウ・塩素など実にさまざまな元素と安定な結合を作ることができる。このために、非常に多くの分子が炭素を構成成分として含むことになったわけである。炭素がこういう性質を持っていなければ、分子の世界は今ほど懐の広いものにはならなかっただろう——いや、そもそもわれわれが存在していなかっただろう。生命の存在は炭素抜きでは考えられないから。

炭素原子を他の原子と組み合わせながらつないでいくことによって、分子にいくらでも複雑な構造と機能を与えることができる。その究極の姿が生体分子である。生命現象を支えていくのに欠かせない化学反応の微妙なコントロールはタンパク質・核酸をはじめとする巨大な有機分子が主役となって行なわれている。しかし、不思議な働きを見せてくれるるのは生体分子だけではない——逆に天然には存在しないような原子の組み合わせを作つてみたらびっくりするような機能があらわれた、という例もたくさんある。もちろん炭素を含まない無機化合物でも面白い物質はたくさんあるのだが、有機化合物の自由さと多様さは目を見張るものがある。金属や磁石の性質さえ有機化合物で実現できる、というのは分子研の人ならみな一度は聞いた話だろう。合成化学の進歩のおかげで、実際にさまざまな分子を作つてみせることができるようになった。これからどんな驚きが飛び出してくるか、分子の世界はまだまだ目が離せない。

マイレビュー

最新の小型分散型ラマン分光光度計

株式会社 島津製作所 分析機器事業部 応用技術部
京都カスタマーサポートセンター 武内 誠治

1 はじめに

ラマン分光光度計は赤外分光光度計と並び、物質の振動状態に由来するスペクトルが得られることから、物質の同定や構造解析に大きな役割を果たしている。ラマン分光光度計はFTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)に比べて価格が高く、普及率の点でははるかに及ばないが、①光源や検出器などの光学素子を交換せずに、一度に $4000\sim50\text{cm}^{-1}$ の低波数におよぶ範囲を測定できる。②透明なガラスや樹脂などの容器内の試料を容器越しに直接測定できる。③固体試料を直接測定できるので、ほとんど前処理がいらない。などの特長があり、特に顕微分光法では空間分解能や波数範囲の点で顕微FTIRでは不可能な試料が測定でき、またガラスや樹脂内の異物を直接測定できる場合がある。

価格面や装置の扱いやすさの点から研究目的の場で多く利用されてきたラマン分光光度計であるが、近年装置の改良が進み、よりコンパクトで扱いやすい装置が登場してきた。当社が販売している、カイザー社製(アメリカ)の小型分散型ラマン分光光度計は、オプティカルファイバーを採用した装置で顕微システムからプロセスマニターマで対応できる柔軟性に富んだ装置である。ここでは、その装置の概要とその応用例^{1)~2)}について紹介する。

2 ラマン分光装置

ラマン分光装置は分散型であるかFTタイプであるかを問わず、三つの主要なコンポーネント、励起光源、分光器、そして検出器から成立している。レイリー光を除去し低波数領域へスペクトルレンジを広げるためにシングルモノクロメータだけでは不充分であり、ダブルモノクロメータ、トリプルモノクロメータの分光器が通常用いられてきた。最近励起レーザー波長の光をシャープにカットするノッチフィルターといわれる光学フィルターの

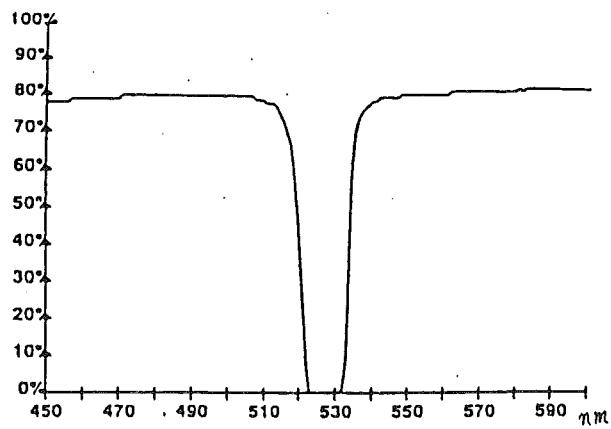


図1 ホログラフィックノッチフィルターの波長に対する透過率

進歩が著しく、レイリー散乱光の除去に使用されるようになった。図1に中心波長532nmのホログラフィックノッチフィルターの透過率スペクトルを示す。図からわかるように532nmの光をシャープにカットし、その他の波長ではほぼ平坦に80%の透過率を示している。シングルモノクロメータとこのノッチフィルターを組み合わせることによって、高感度なラマン分光器を実現しているものも多い。また、近赤外励起光源を用いるフーリ

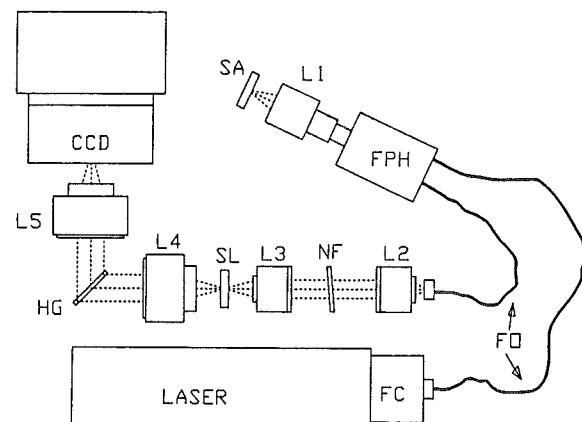


図2 ラマン分光光度計の構成図

エ変換ラマン分光器(FT-ラマン)にもノッチフィルターがレイリー散乱光除去に利用されている。

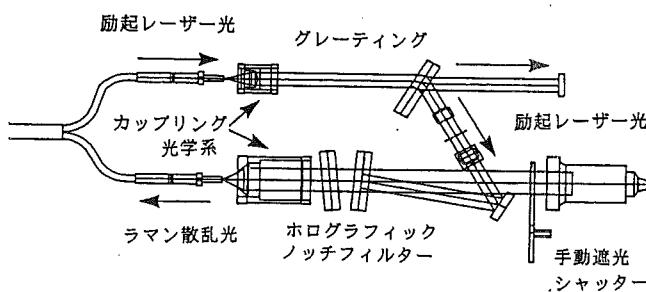


図3 プローブヘッドの構造

図2にノッチフィルターとホログラフィックグレーティングを組み合わせた分光器の光学系を示す。励起用レーザーからの光は、オプティカルファイバーに入射しプローブヘッドに導かれる。プローブヘッド部に取り付けられたレンズL1によりレーザー光が試料に照射される。試料からの後方ラマン散乱光は、プローブヘッド部でオプティカルファイバーに入射し、分光器に導かれる。

分光器に入った光はレンズL2で平行光にされた後、ノッチフィルターNFを透過する。ノッチフィルターでレイリー散乱光が除去され、レンズL3でスリットSLに集光される。スリットを透過した光はレンズL4で再び平行光にされ、透過型ホログラフィックグレーティングHGに入射する。グレーティングで分散された光はレンズL5でCCD検出器上にスペクトルを投影し、測定される。

図3にプローブヘッド部の光学系を示す。励起レーザーはオプティカルファイバーを透過する間にファイバー自体のラマン散乱光等、励起波長以外の成分を含むので、ブ

ローブヘッド部に内蔵されたグレーティングとノッチフィルター(反射モードで用いている)により、励起レーザー光だけを選択し、試料に照射するよう工夫されている。また試料からの散乱光はプローブヘッドの中にあるノッチフィルターでレイリー散乱光が大幅に減少され、ラマン散乱光のみが分光器に導入される。この様子を模式的に示したのが図4である。

この装置で得られるスペクトルの分解は、CCD検出器のピクセルの数で制限される。この装置では、分解を改善するため、波長分散特性が異なる2枚の透過型ホログラフィックグレーティングを貼り合わせて、スペクトルをCCD検出器上に2段に投影し、 $4000 \sim 50\text{cm}^{-1}$ を分解 5cm^{-1} で測定することができる。

図5に酸化ビスマスのラマンスペクトルを示す。 65cm^{-1} のバンドが明瞭に観察されている。

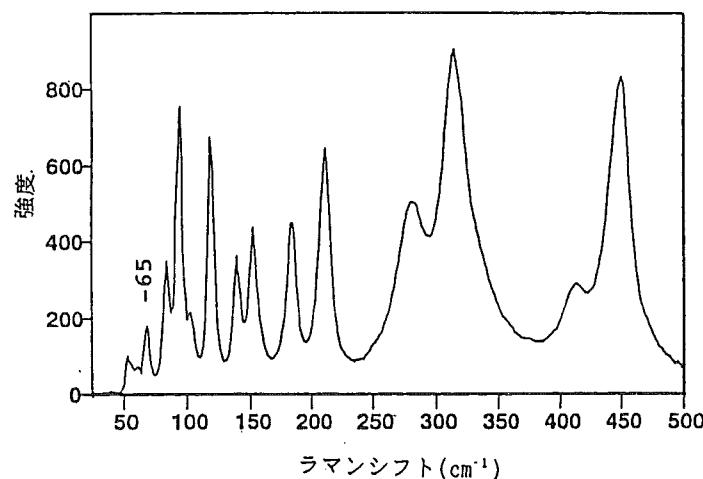
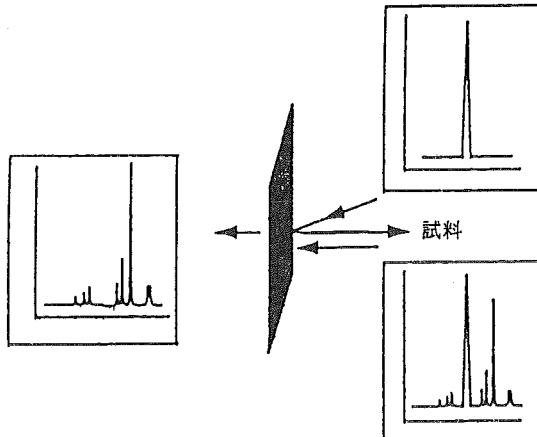
図5 酸化ビスマス(Bi_2O_3)のラマンスペクトル

図4 プローブヘッド内のノッチフィルターの機能

一般に分散型ラマン分光では、 $488 \sim 785\text{nm}$ 程度の波長の可視レーザーが用いられる。この領域では検出器としてはシリコンベースのCCD検出器がもっともよく用いられている。励起波長が短いほうがラマンスペクトルの感度を考えたとき有利だが、一方で試料からくる蛍光は励起波長に依存し、波長が長くなるほど影響を受ける試料が少なくなる。

FT-ラマン分光は、この蛍光の影響の少ない近赤外レーザーを励起光源として発展した。分光器としては分散型のグレーティングに替わって干渉計が用いられる。これによって作り出されるイン

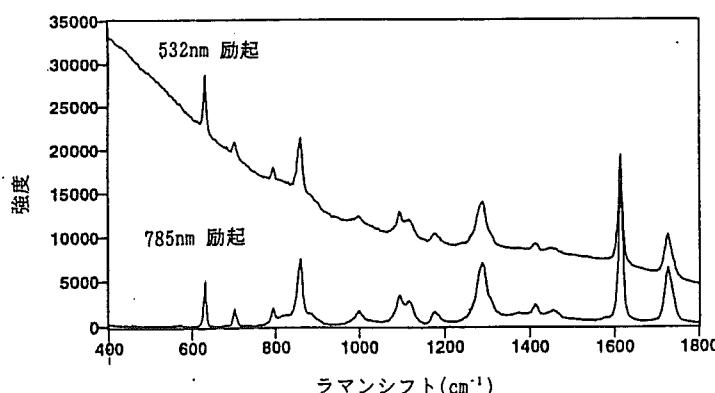


図6 直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリエスチルファイバーのラマンスペクトル

ターフェログラムをフーリエ変換することによってスペクトルを得るものである。前述のノッチフィルターがレイリー散乱光の除去に用いられる。検出器としては一般的にはInGaAsが用いられている。

ラマン分光法に要求される数多くの性能の中で、高感度と蛍光の除去は大きなウェイトを占めるものである。この意味において分散型ラマンとFT-ラマンは互いに目的に応じて使い分けていくべき性格のものであろう。図6にはポリエスチルファイバーを532nmおよび785nmで測定した例を示す。532nmでは蛍光の影響で低波数領域のベースラインが持ち上がっているが、785nmでは蛍光の影響を受けていないことがわかる。

3 ラマン分光光度計の応用例

カイザー社の顕微ラマン分光光度計は分光光度計と顕微鏡がファイバーで接続されたものだが、プローブヘッドに焦点距離の長いレンズを接続すると、他の分析装置や製造装置内での現象をモニターすることができるので、複合分析装置を構成することが可能である。ここでは、顕微ラマン測定とその複合分析の例として、DSC-ラマンの応用例を取り上げてみたい。

3.1 顕微ラマン分光法

顕微FTIRの発展は目覚しいものがあり、測定法も透過、反射、高感度反射、ATRと豊富でいろいろの問題解決に役立っている。顕微FTIRの光源は

赤外光であり、波長の問題で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小領域ではよいスペクトルが得られない。ラマン分光では、赤外光よりずっと短い波長の光を用いるので、より小さい領域の分析が可能になる。またデプスプロファイルにも期待が寄せられる。図7は前述のラマンシステムに付属した顕微鏡部の立体光学図である。

顕微鏡の一番上部にプローブヘッドが設置されている。前述のプローブヘッドは前方にレンズを取り付けて試料にレーザー光を照射するようになっていたが、顕微システムでは 90° 曲げられて下方に向かって顕微鏡のレンズを通して試料に照射される。

以下は通常のラマンシステムと全く同じようにラマン散乱光を取り込みスペクトルとする。二段目に取り付けてあるCCDカメラで試料像を観察することができ、レーザーが試料に照射する点もまた観察できるので、試料の測定箇所を確実におさえることができる。これも可視光を用いた顕微ラマンの利点の一つであろう。また共焦点の光学系をもっているので、焦点を表面から内部へと少しず

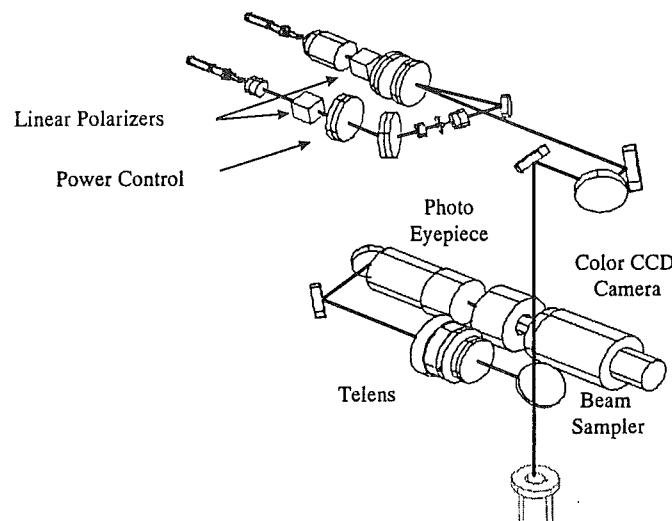


図7 顕微ラマンシステムの顕微鏡部の光学図

つづらしていき、デプスプロファイルを見ることも可能となる。ただ光を絞り込むことにより試料面上でのパワー密度は大きくなっているので試料破壊には充分気をつける必要がある。

図8は、ガラス板上にのせた直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のポリスチレンビーズの1個および5個集まつた部分の

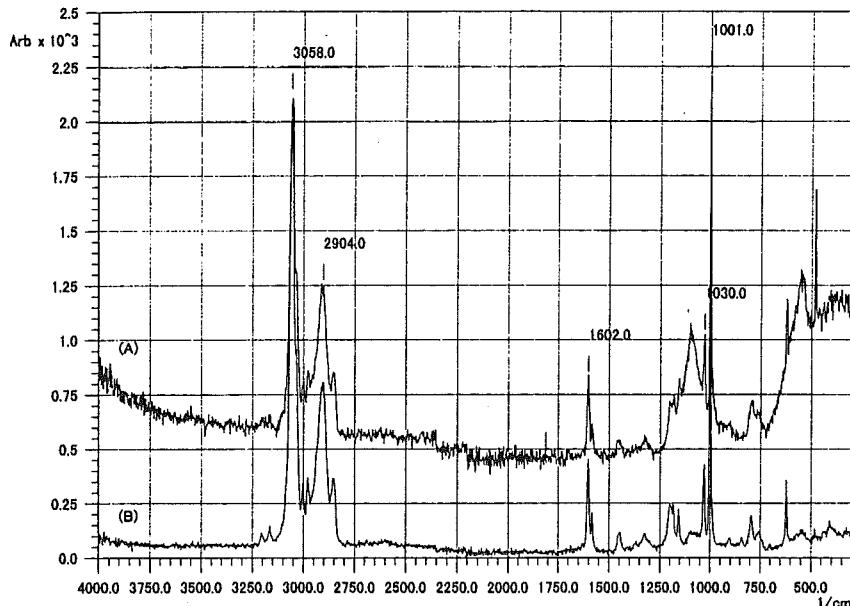


図8 ポリスチレンビーズのラマンスペクトル

ラマンスペクトルである。これは励起波長532nm、スポット径1μm(対物レンズ:100倍)で測定したものである。ビーズ1個のスペクトルには1000cm⁻¹付近にガラスのピークがわずかに重なっているが、それでも良好なスペクトルが得られている。

ラミネートフィルムの各層の分析はよくFTIRを用いて行われているが、ラマン分光では各層の断面を出すようにフィルムを切断すればよく、IRのように薄い切片にする必要がないために、試料調整の労力が軽減される。また、焦点の合ったところからのみスペクトルが得られるため、ラミネートフィルムの表面から内部へと焦点をずらしながら測定すれば、断面を出さずに直接デプスプロファイルが得られる。図9はナイロンとエチレンビニルアセテート(EVA)の2層から成るラミネートフィルムを5μmス

テップでステージを上昇させながら測定した結果である。図の手前のはうがナイロン(上層)、奥がEVA(下層)のスペクトルを示している。また両者の境界付近で1700cm⁻¹付近にわずかなピークがあり、これより接着層の存在が確認できる。図10に①ナイロン、②接着層、③EVAさらに接着層からナイロンとEVAのスペクトルを差し引いて求めた差スペクトル④を示した。接着層の厚さは1~2μmと予想されるが、この差スペクトルより接着

層がポリウレタン系であることが推測できた。

3.2 DSC-ラマンシステム

示差走査熱量計(DSC)との複合分析法として、FTIRと結び付けたDSC-FTIR法がある。この方法で液体や膜を測定する場合、赤外スペクトルのピークを飽和させないで測定しようとすると試料量を少なくし、膜厚を薄くしなければならない。この結果、DSC側での感度が足りず、明瞭なDSC

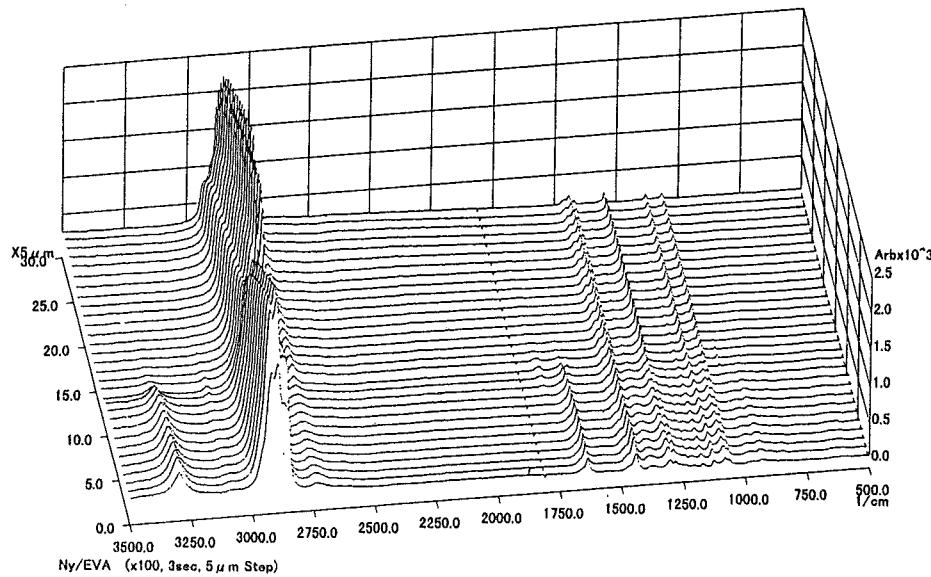


図9 2層フィルムのラマンスペクトル

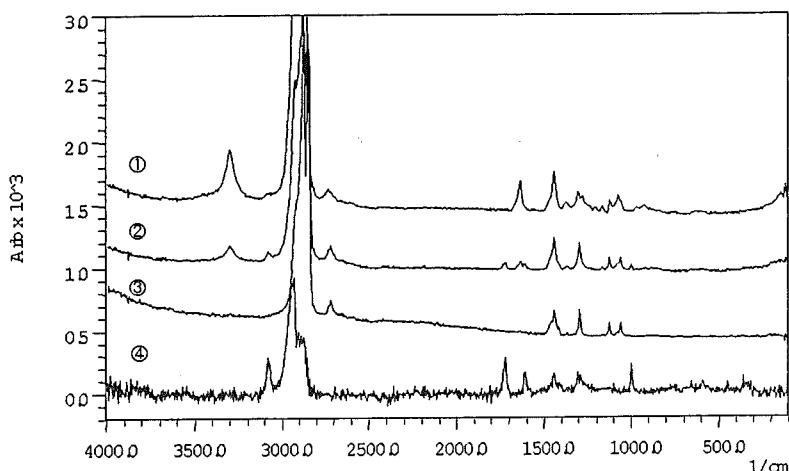


図 10 各層のスペクトルと差スペクトル

曲線が得られない場合がある。また、逆に明瞭なDSC曲線を得ようとすると試料量が多すぎ、赤外スペクトルのピークが飽和してしまう。

一方、ラマン分光法ではレーザー光の焦点位置での試料のスペクトルを測定するので、DSC曲線が十分に測定できるだけの試料をDSCの試料カップに入れたとしても、ラマンスペクトルのピークが飽和することはない。DSC-FTIR法に比べて試料調製ははるかに容易である。図11にDSC-ラマンシステムの構成図を示す³⁾。プローブヘッドに長焦点のレンズを取り付け、架台に固定する。レーザー光はDSCの保温カバーとして使用している石英板を通って試料上に集光する。ラマン分光度計側で測定時間間隔を指定すれば、DSC曲線が得られると共に、一定時間間隔毎に(一定温度間

隔毎に)試料のラマンスペクトルを測定することができる。

図12にポリエチレンテレフタレート(PET)のペレットのDSC曲線と特徴的な温度におけるラマンスペクトルを示す³⁾。80°Cにガラス転位、131°Cに結晶化、267°Cに融解のDSCピークが現れている。結晶化後のラマンスペクトル(132°C以上のラマンスペクトル)では、3100~2800cm⁻¹の間で2つのピークの相対強度および1250~1000cm⁻¹の間でピーク形状が結晶化以前のラマンスペクトルと異なっている。

4 おわりに

以上、本稿ではカイザー社のラマン分光光度計の特長とその応用例を中心紹介した。応用例については、ほんの一部に過ぎず、ここで紹介した以外にもプロセスマニタリングや反応モニタリング、各種分析装置との組み合わせの例などさまざまな可能性が考えられる。得られたラマンスペクトルから物質の同定を行なう場合はデータベースの数が限られているため、赤外分光法に比べるとその定性能力は遠く及ばないが、赤外では対応できない状況、条件でもファイバーを利用したラマンでは柔軟に対応できる場合があり、今後様々な分野で応用されることを期待したいものである。

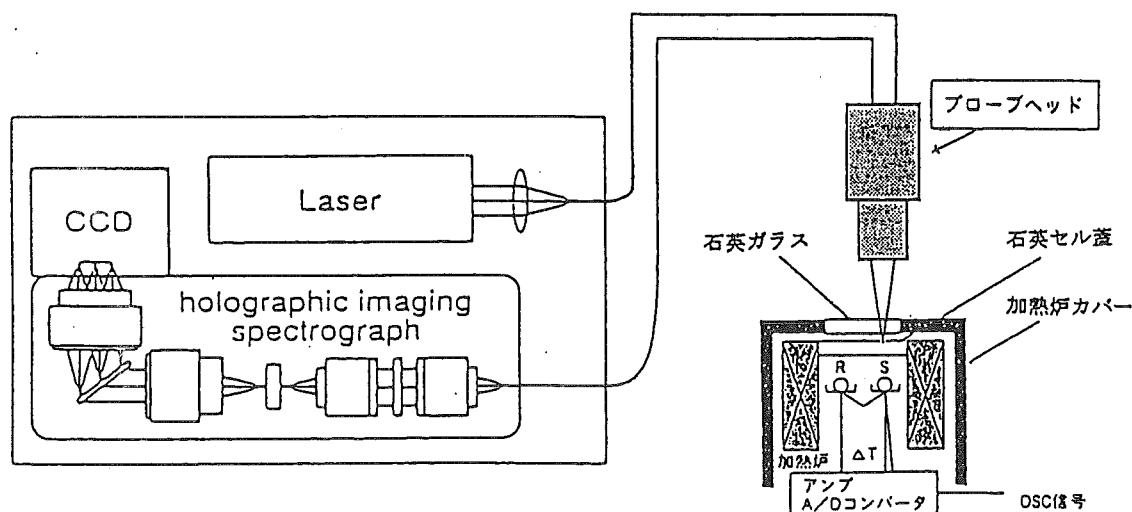


図 11 DSC-ラマンシステムの構成図

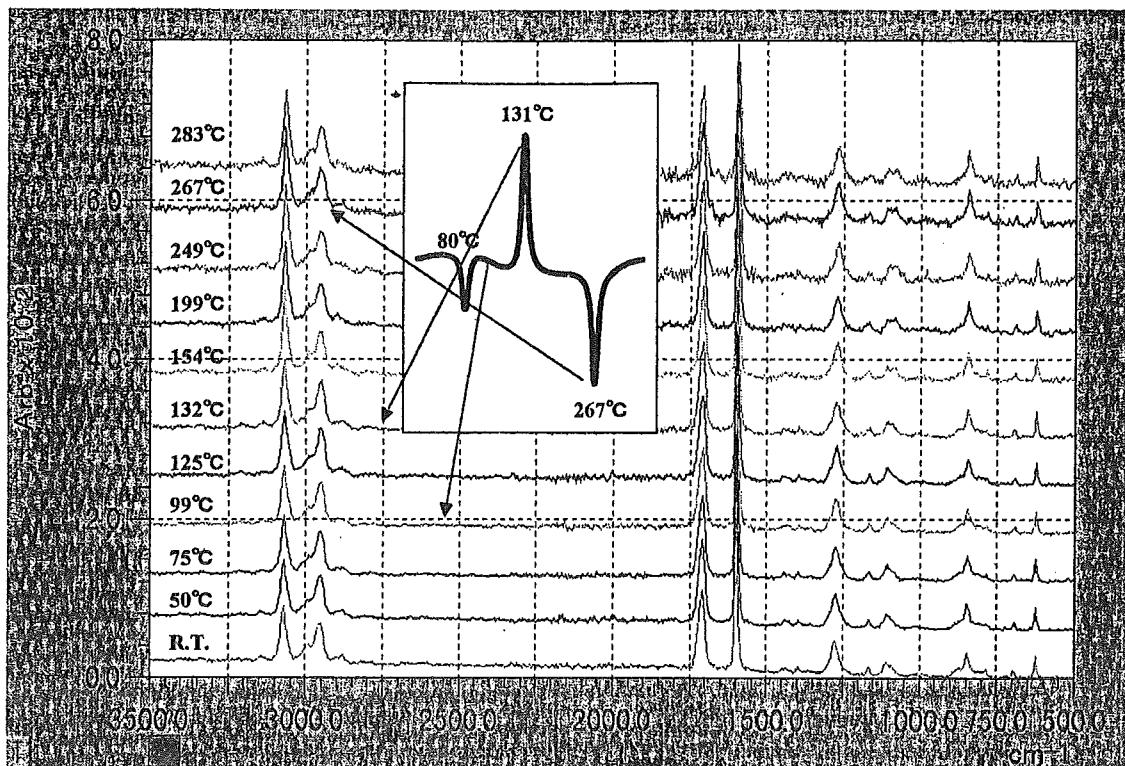


図12 PETのDSC曲線とラマンスペクトル

謝辞

本稿で紹介したカイザー社のラマン分光光度計の特長および応用例については、株式会社エス・ティ・ジャパンの落合周吉氏より資料提供をいただき、転載の許可をいただいた。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 落合周吉、日本赤外線学会誌、第5巻第2号、(1995)
- 2) 尾崎幸洋編著、ラマン分光法、p251(1998)
(株)アイピーシー
- 3) 太田充、武内誠治、田島孝博、
第33回熱測定討論会(岡山)2C1020、(1997)

イオン付着質量分析装置(IAMS)について —分子をそのままの形でイオン化・質量分析—

アネルバ株式会社 真空コンポーネント(事)基礎技術G 塩川善郎

1 はじめに

従来の質量分析装置の多くは電子衝撃イオン化法(Electron Ionization、以下EI)を採用しているが、電子の運動エネルギーが数十eVと高いため分子を解離(分解)してしまい、複数のフラグメント(破片)イオンが発生する。特に有機系試料ではこのフラグメンテーションが顕著となり深刻な問題となっていた。

ラジカル研究などを目的としてLi⁺などのアルカリ金属イオンを分子に付着させてイオン化する手法が従来より研究されていた。^[1] この時の余剰エネルギーは分子の結合エネルギーより低いため分子は分解せず、第3体ガス(N₂など)との衝突により余剰エネルギーを吸収されれば安定した付着イオンが生成する。我々はこの手法の実用化研究を行い、イオン付着質量分析装置 Ion Attachment Mass Spectrometer(IAMS)として製品を開発した。そこで、まず各種単一成分試料においてフラグメントが発生しないことを確認した後、混合物試料を測定した。また半導体製造装置にてプラズマ分解した排出ガスの分析に適用して詳しい解析を行なった。

2 装置

IAMSのイオン化室は試料ガスと第3体ガスにより約100Paに維持されており、マスフィルターのある計測室は差動排気により10⁻⁴Pa台となっている。イオン化室でエミッタから放出されたLi⁺が試料ガスに付着してイオンを形成する。付着イオンは差動排気室を経て計測室に輸送されて質量分離後に検出される。差動排気室にはEIイオン源が設置されEI測定も可能となっている。

3 結果

A フラグメントフリーの確認

単一成分試料として、半導体製造で使用されるPFC(Perfluoro Compounds)ガスを測定した。c-C₄F₈では、主なピークはc-C₄F₈、第3体ガスの

N₂、残留ガスのH₂Oの擬分子イオンのみであった。その他不純物や二量体の小さなピークは存在していたが、フラグメントイオンは約10ppbの検出限界レベルでも全く検出されなかった。また、CF₄、CHF₃、C₂F₆、SF₆の各試料でも同様にフラグメントイオンは発生しなかった。EIでは、いずれの試料も分子イオンは検出されず複数のフラグメントイオンしか検出されなかった。この時の電子のエネルギーは70eVであるが、実用的な感度が得られる限界の30eVにしてもフラグメンテーションはほとんど改善しない。

つぎに単一成分試料としてアセトン、エタノール、酸化シリコン成膜用のTEOS(テトラエトキシシラン)、有機金属CVD用のTMVS(ビニルトリメチルシラン)、ダイオキシン前駆体のモノクロベンゼンを測定したが、いずれにおいてもIAMSでは擬分子イオンのみが検出され、フラグメントイオンは全く発生しなかった。しかし、EIでは分子イオンは検出されるもののフラグメントイオンよりもピークは低かった。

B 混合試料の測定

ガソリンと軽油を測定した結果を図1に示す。a、bはガソリンと軽油によるIAMSマススペクトル、c、dは同試料によるEIマススペクトルである。IAMSによるとガソリンでは低質量成分が、軽油では高質量成分が主成分となっており、本来の成分の違いが明確に示されている。これに対して、EIではフラグメンテーションにより両者の違いが完全に消失している。

なお、IAMSマススペクトル左端での大きなピーク(M/Z=6,7)はガスに付着しなかったLi⁺である。

C 排出ガスの測定

半導体製造装置(ドライエッチング)から排出されるPFCガスはプラズマにより分解されており、その副生成物の種類によって地球温暖化への影響が大幅に異なる。現在、この副生成物を正確に測

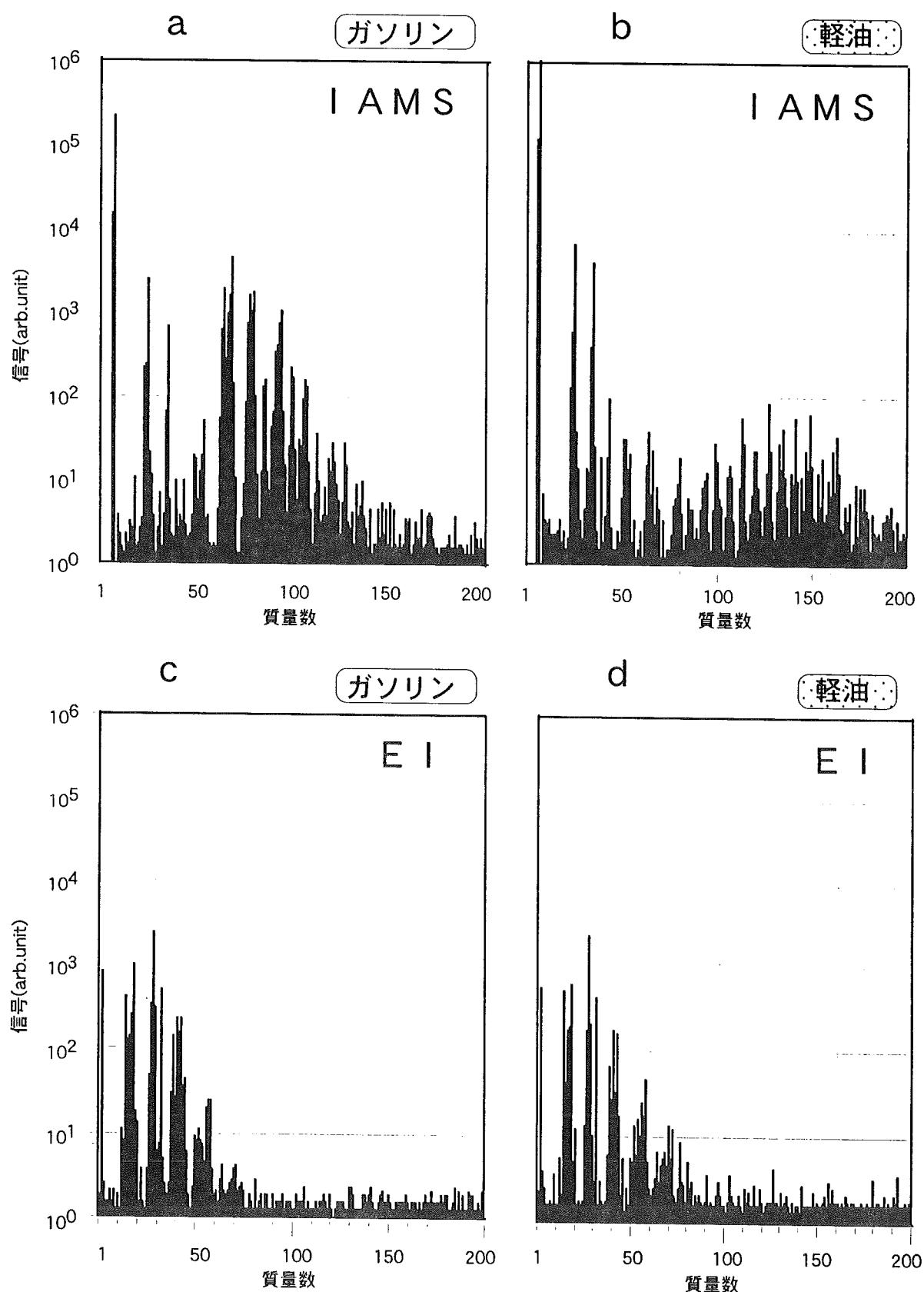


図1 ガソリンと軽油

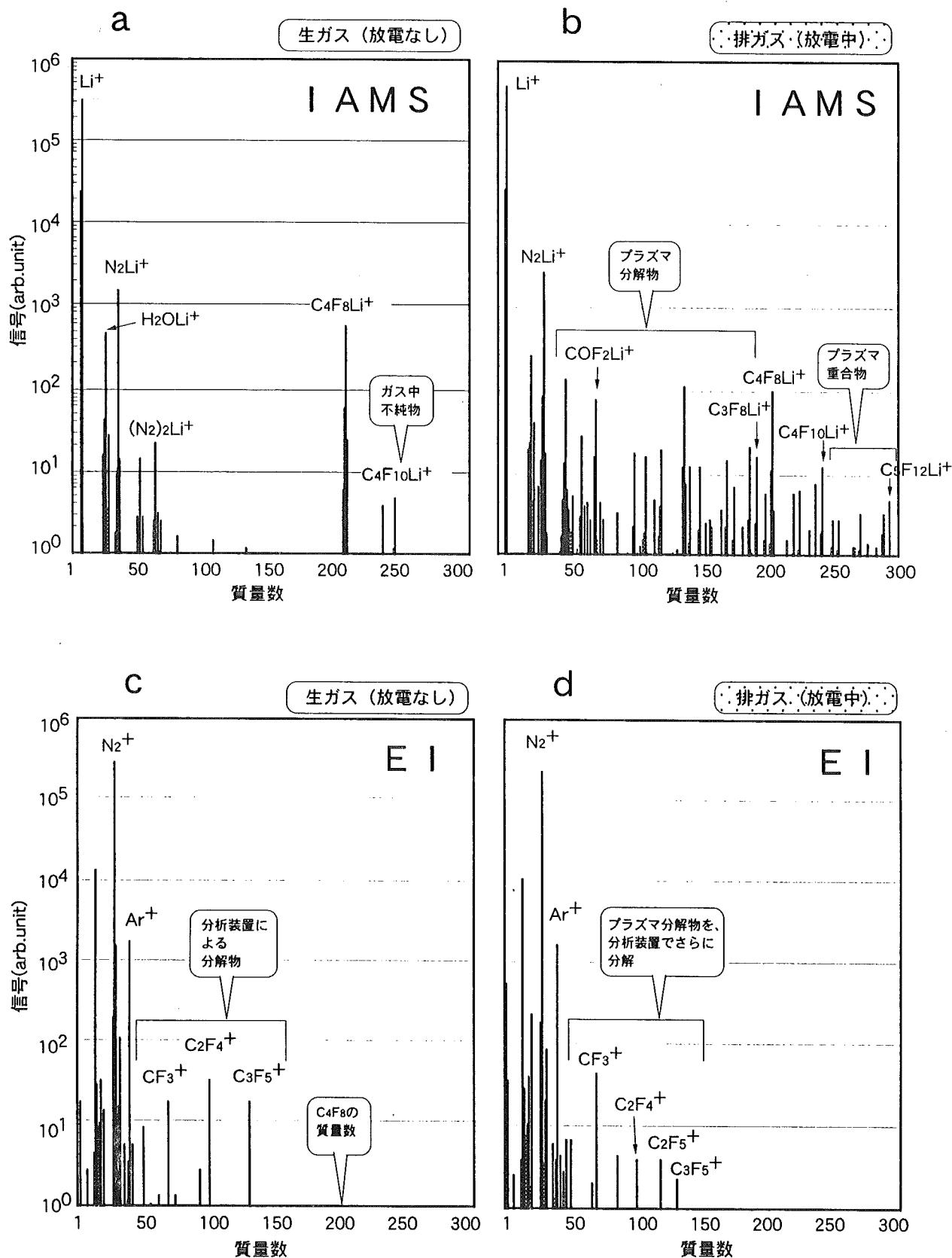


図2 半導体製造装置からの排出ガス

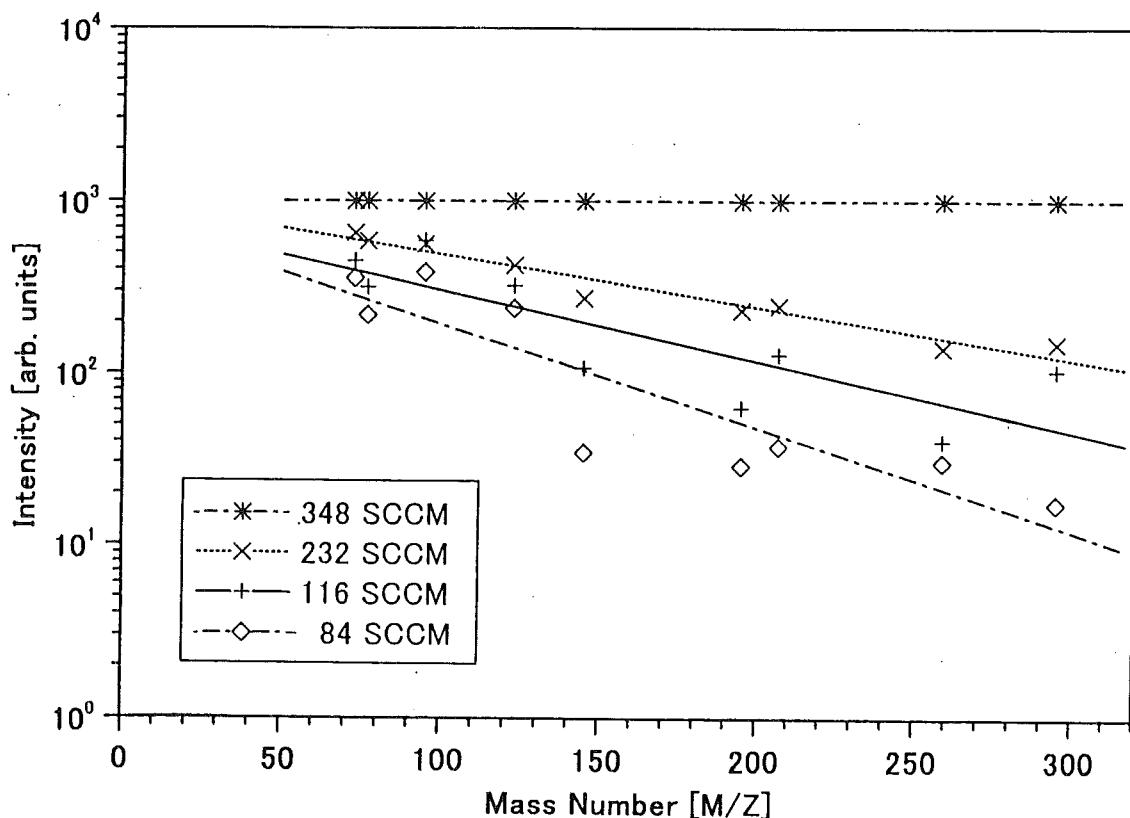


図3 副生成物の質量依存性

定することは重要な課題となっている。

1. IAMS

放電によりプラズマを発生させなかった時と発生させた時の2通りの排出ガスをIAMSで測定した。図2-aに放電なしのIAMSマススペクトルを示した。質量数(M/Z)=207は $c - C_4F_8$ による $c - C_4F_8Li^+$ 、M/Z=35は N_2 による N_2Li^+ 、M/Z=25は残留 H_2O による H_2OLi^+ 、M/Z=51は残留 CO_2 による CO_2Li^+ の擬分子ピークである。高濃度・高感度の成分はM/Z=235の $c - C_4F_8N_2Li^+$ 、M/Z=63の $(N_2)_2Li^+$ のように重合体を形成しやすいが、これらは生成比率が一定で判別が可能である。Arや O_2 のような無極性分子は感度が低いためピークは低い。

なお、M/Z=245の $C_4F_{10}Li^+$ は予想外のものであった。そこでガスボンベ中の $c - C_4F_8$ (公称99.99%)をクロマトグラフ法で測定したところ、実際に不純物として0.3%の C_4F_{10} が確認された。

図2-bに放電中のIAMSマススペクトルを示した。プロセスチャンバー内のプラズマによって分解、あるいは重合した非常に多くの副生成物が検出されている。これらの多くは従来のEIによる質

量分析法やFT-IRでは検出されなかった成分である。

2. EI

比較のために同じ二条件のEI測定を行った。図2-cに放電なしのEIマススペクトルを示した。 CF_3^+ 、 $C_2F_4^+$ 、 $C_3F_5^+$ などEIで分解されたフラグメントピークが検出されているだけで、分子イオンの $c - C_4F_8^+$ はほとんど検出されなかった。

図2-dに放電中のEIマススペクトルを示した。図2-cと比べて CF_3^+ 、 $C_2F_5^+$ 、 $C_3F_5^+$ などが増加・発生しているが、これらはプラズマ分解物がさらにEIで分解されたフラグメントイオンが重なり合って出現しているものである。

D 排出ガスの解析

副生成物の測定からドライエッチングのプロセス状況も把握することも出来る。

1. エッチングパラメータとの相関

図3に副生成物信号強度(規格化済み)の質量依存性を示した。パラメータはプロセスガス総流量

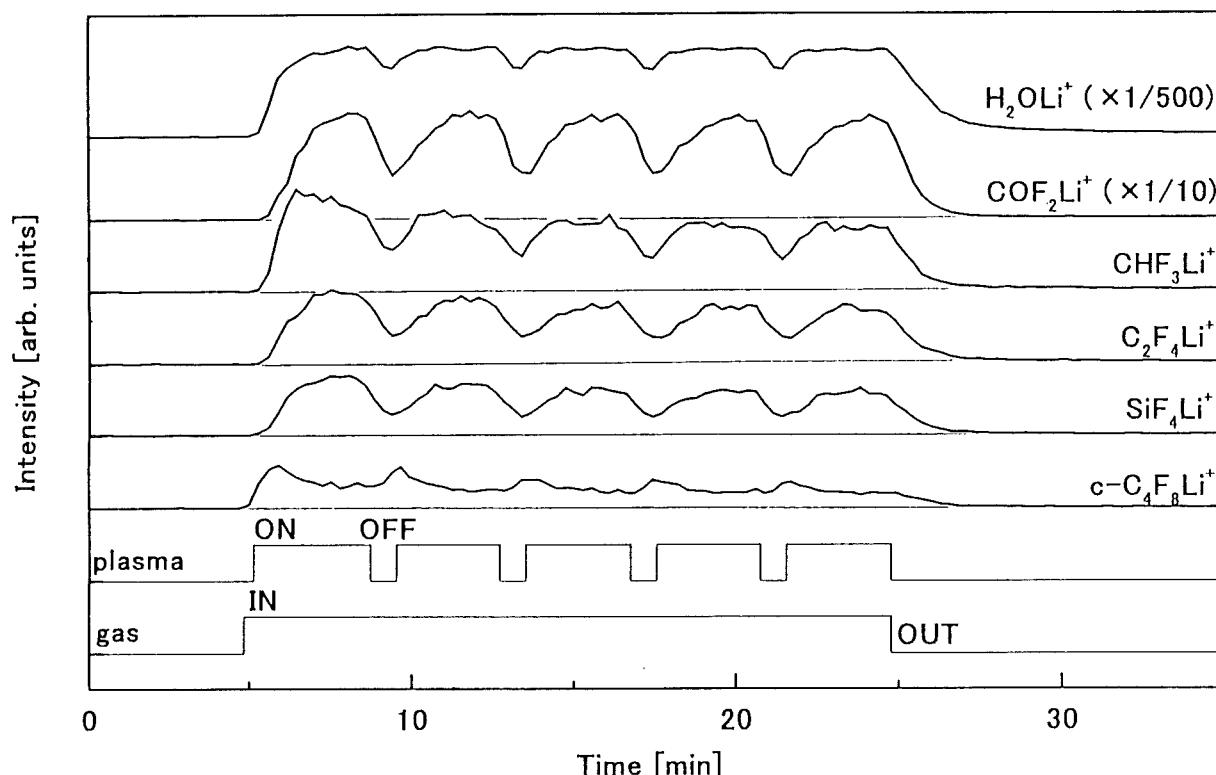


図4 各成分の経時変化

である。総流量が減れば信号強度は一様に減少し、そのプロットは水平のままで下方に移動するはずであるが、実験結果では流量減少とともにプロットが大きく右下がりとなっており、高質量領域では信号強度の減少がより激しくなっていることが示されている。これは、圧力一定で総流量が減ったことによってプロセスガスのチャンバー内滞在時間が長くなり、プラズマにより長く曝され分解が促進されたためと考えられる。

2. 経時変化

プラズマを断続的に発生させた状態を IAMS にて連続的に測定した。図4に4つの副生成物と供給ガスの $c - C_4F_8$ 、および残留ガスの H_2O の信号変化を示した。ON/OFF による毎回の変化はプラ

ズマによる副生成物の生成・吸着 H_2O の脱離・ $c - C_4F_8$ の消費で説明できる。しかし、 H_2O と COF_2 は全測定においてほぼ一定であるのに対して他の副生成物や $c - C_4F_8$ は時間とともにわずかながら減少している。これは、いくつかの副生成物および $c - C_4F_8$ が壁の表面状態に影響を受けているためと思われる。

参考文献

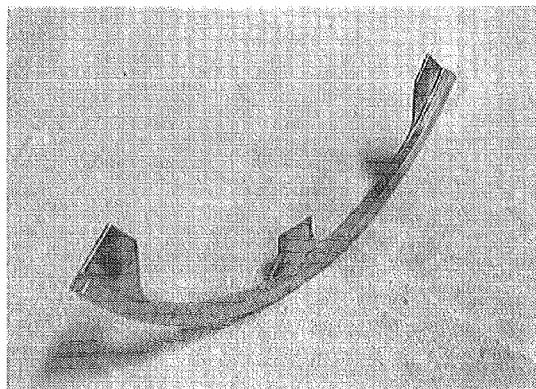
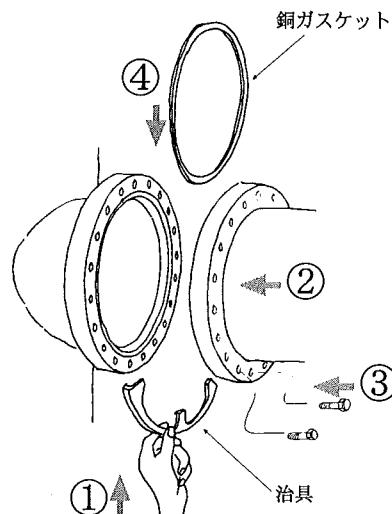
- [1] R.V. Hodges and J.L. Beauchamp, Anal. Chem. 48, 825 (1976).
- D.B. Bombick, J.D. Pinkston, and J. Allison, Anal. Chem. 56, 396(1984).
- T.Fujii, Chem. Phys. Lett. 191, 162(1992).
- T.Fujii and K. Syouji, J. Appl. Phys. 74, 3009(1993).

トピックス

成金治具その後

本誌「かなえ」No.3号の47ページに掲載した「成金治具ってご存じ?」という小さな記事を憶えている方はおそらく少ないとおもいます。なにせその記事は今から6年も前の話ですし、成金治具の実物が登場したのはそれよりさらに4~5年前にさかのぼった頃ですから当然のことでしょう。その「成金」とは何か、またその後はどうなったのか、ここで紹介します。

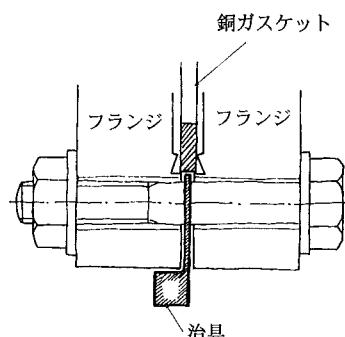
当時の記事では「超高真空フランジのガスケット取り付けの作業能率が向上する」となっています。銅ガスケットシールを使う真空フランジにおいて、特に垂直向きでの状態で取り付け作業を行うときガスケットが外れてしまうことがあります。これは経験された方しかわからないかもしれません、他のポートフランジなどで混み合った狭い場所などでは特に悩まされます。そこでこの治具を用いることによって作業性を向上させることができることです。



使用法は以下に示します。

- 1) 下部の2~3本のボルトを通して治具と共に仮止めしておきます。
- 2) 上部からガスケットを差し込めばガスケットは所定の位置に納まります。
- 3) 治具を抜き取り、ボルト締めします。
(治具はフランジサイズ $\phi 70 \sim \phi 253$ コンフラットフランジについて用意されています)

この治具のアイデアはUVSORのビームライン作業現場から考え出されました。製品化すれば、多くの超高真空装置を扱う作業者が利用し、成金になるかもしれないということから、ニックネームで「成金治具」と呼ばれるようになり使用されていました。考案者は当時(平成2年)の株式会社アルパックサービスの協力で特許出願し、昨年、下の写真のような特許証が発行されました。現在も実際に現場で使用されていますし、製品として(株)アルパックテクノから購入することができます。さて、売れて成金が実現するか。



治具とフランジをあわせた断面



特許証：発明者は酒井楠雄と禿子徹成となっています

お詫びと訂正

先号「かなえ」No.13の18ページから29ページに掲載した「超高真空仕様CMA(円筒鏡面型電子エネルギー分析器)製作技術」の本文中に誤植がありました。以下のように訂正して頂けますようお願いいたします。読者の方々ならびに執筆していただいた間瀬一彦先生には大変御迷惑をお掛けした事をお詫びいたします。

(編集委員)

- 本文中19ページの左の14行と15行の間に以下の文が入ります。

-----本文左14行

労力と予算を浪費する。このため、設計する際に
は経験者と加工業者の助言をあおぎ、時間をかけ
て完成度の高い図面をまとめることが重要である。
設計のポイントを以下にまとめます。

- ・機械的強度、加工性、熔接性、真空特性、非磁性などの特性を考慮して材料を決める。
- ・加工と組立が容易になるように各部品は単純で対称性の高い形状にする。
- ・友玉園セラミックスのアルミニナブッシングなど優れた市販品を利用する。
- ・部品図と組立図を見比べて設計上の誤りがないことを確認する。

- 3. 材料と予算

-----本文左15行

- 18ページから19ページのページ番号について以下のように訂正します。

[誤]

-18- Kanae No.12 1999 ~ -29- Kanae No.12 1999

[正]

-18- Kanae No.13 2000 ~ -29- Kanae No.13 2000

かなえNo.14

発行年月	平成12年12月
印刷年月	平成12年12月
発 行	岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所・技術課
編 集	か な え 編 集 委 員 会
印 刷	有 限 会 社 研 文 印 刷

