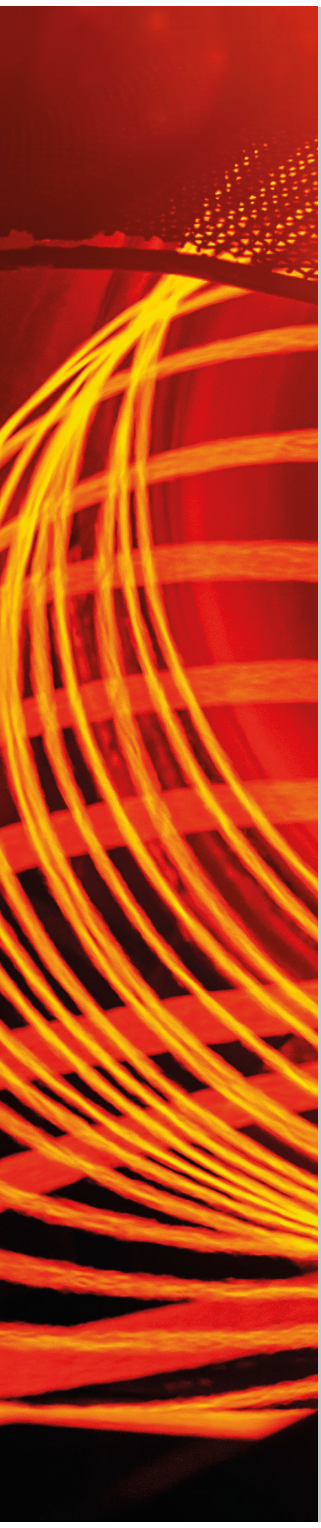
A WHITE PAPER FROM
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS



PMT vs. CMOS: 金属分析装置における検出技術のパラダイムシフト

はじめに

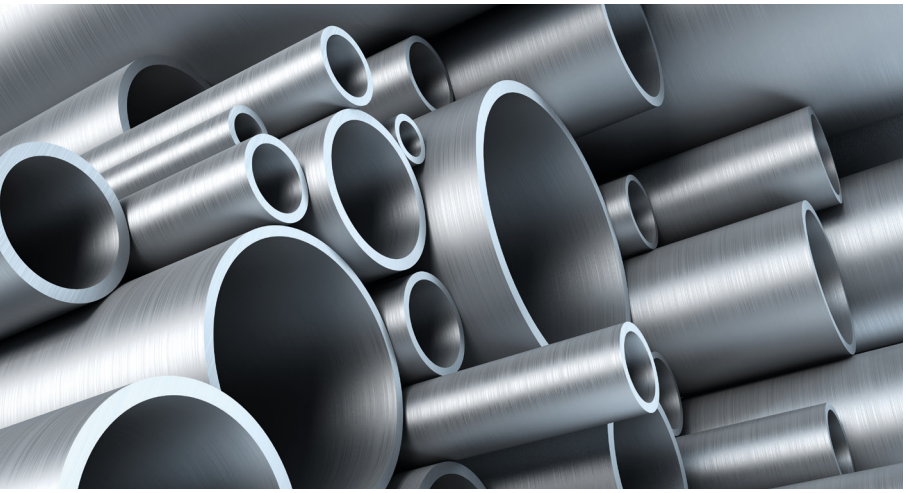
金属試料の試験は、時に複雑な課題に直面します。例えば、鉄鋼、アルミニウム、銅の大規模な鋳造工場や一次生産者、二次金属加工業者、航空宇宙・自動車会社、試験所、政府・学術研究機関などからの分析要求があります。これらユーザーにおいては、入出庫時や生産工程に使用される材料に含まれる、すべての元素と化合物を、特に高い精度と正確さで特定し、測定する必要があります。その多くの場合で、ハイエンドの据置型金属分析装置が使用されています。

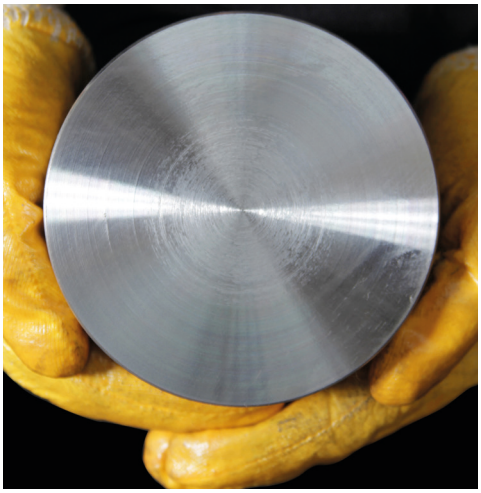
ここで分析装置の性能を左右するのは、検出器の技術といえます。

現在、多くのユーザーにおいて、従来のPMT検出器を搭載した装置でこの課題をクリアしようとされています。PMTは製造が難しく、分析装置に取り付けた後の再設定も難しいですが、数十年にわたり製鉄所や類似のアプリケーションにおいて、好んで使用されてきました。

しかし、現在では、CMOSを用いた特殊な検出器が、この用途に最適化されています。さて、このレポートでは、CMOS検出器を先進的な据置型金属分析装置に組み込むことで、PMT検出器の性能と信頼性を、あらゆる重要な指標で同等、または上回ることができることを実証しています。

- 柔軟性
- 感度
- 安定性
- 測定速度
- 耐久性
- 製造と品質の安定性





背景

OESの理念

ここで取り上げる装置は、アークスパーク発光分光分析装置、またはアークスパークOES分析装置と呼ばれるものです。本装置では、まず金属試料をスパークスタンドに置いて、分析を開始します。スタンド内部は空気中の元素による影響を防ぐため、アルゴンガスで満たされている必要があります。試料から数ミリ離れた電極から高電圧のインパルス（スパーク）が放電され、金属にアークが発生します。このスパークによって、試料の一部が気化または減圧され、微粒化・イオン化されます。この励起された物質がエネルギーを放出し、それが電磁波、つまり光となります。

その光の特定のスペクトル波長は、特定の元素によって特徴的に放出されます。つまり、各元素は固有の発光スペクトル、つまり分析波長を持っています。そして、その光の強さは、励起された試料に含まれる特定の元素の濃度レベルに正比例します。

放出された光は光学系に到達し、回折格子で波長が分離されます。光は検出器と、関連する読み出し用の電子機器に照射され、各光の波長と強度を定量化できるよう、分析装置のソフトウェアがデータを提供します。その結果、ユーザーは試料中の各元素を特定し、かつその含有率を測定することができます。

なお、このプロセスには多くの複雑な要素が含まれています。波長は、120ナノメートルから780ナノメートルまでの紫外線と赤外線の全領域に及びます。発光プロファイルは複雑で、鉄（Fe）だけでも4,000種類以上の分析用発光線を持っています。

もちろん、発光分光分析装置の各要素は重要ですが、とりわけ検出器が果たす役割は重要です。

光電子増倍管の問題点

光電子増倍管（Photomultiplier Tubes; PMT）は、一次金属メーカーやその他の要求の厳しいユーザーが使用する、ハイエンドの分析装置の検出器として、長い間選ばれてきました。

真空管の技術を応用したPMT検出器は、真空ガラス製の筐体に複数の光検出素子が収められています。試料のアークスパーク励起による光は真空管に入り、薄い光電面層に当たって電子が放出されます。電子は集束されたのち大きく増幅され、電子信号に変換されます。この真空管には最大1200ボルトの電力が必要になります。





分析装置の検出器として、長年PMTは比較的堅牢であると考えられてきました。また、その性能は長年にわたって証明されており、設定された元素の正確な検出と測定が可能です。性能面では、高ゲイン、低ノイズ、良好な測定速度が特徴とされています。その優れた微量元素の検出能力は、顕著に高いダイナミックレンジによって支えられています。

しかし、PMTは大きな欠点も抱えています。

PMT検出器は一点モノであり、各PMTには個々のバラツキがあり、これには細心の注意を払って対応する必要があります。また、PMTは高価です。さらに、検出器1点に対し、検出する元素は1種類となっています。そのため、PMTを用いた分析装置は、マトリックス中の比較的少数の元素を検出するように構成されていなければなりません。また、元素の追加や減少が必要な場合、ハードウェアの大幅な変更が必要となります。さらには、隣接する元素の分析線が干渉する可能性もあります。そして、PMT検出器が故障した場合、その素子の波長がわからなくなり、光学系全体の性能が低下する可能性もあります。

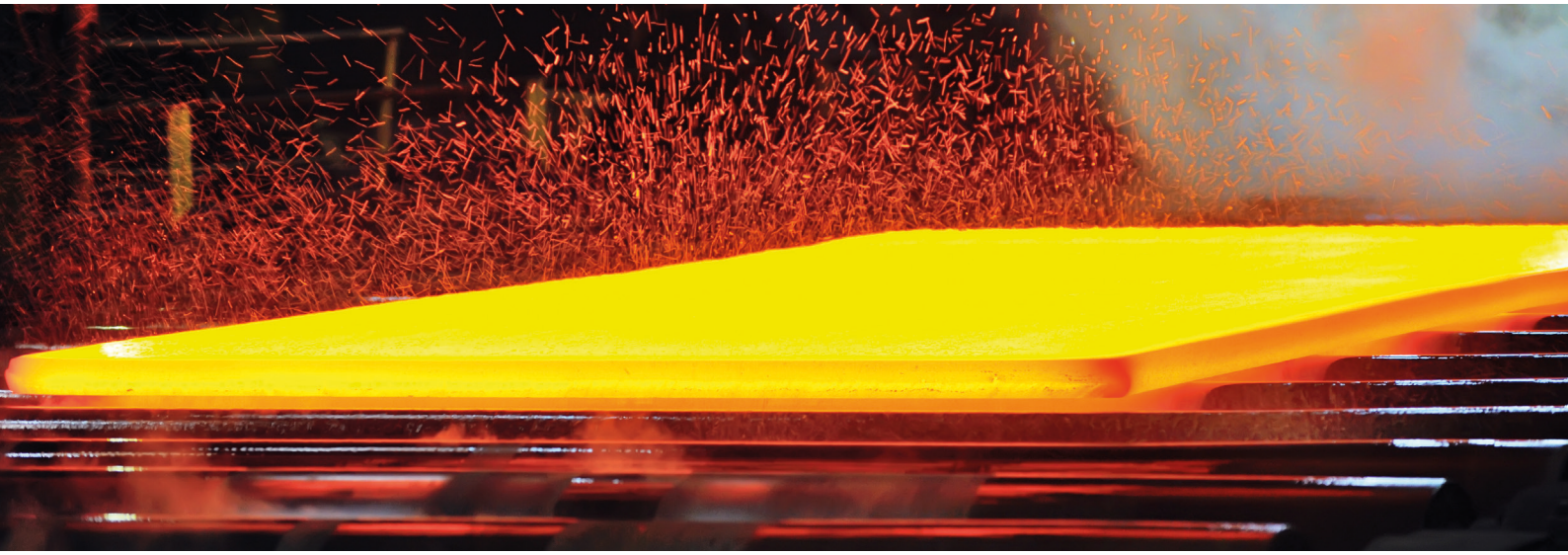
誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）、可搬型金属分析装置、ベンチトップおよびミドルエンドの据置型金属分析装置など、他の多くの分析装置において、PMT技術が固体ソリューションに取って代わられた理由は、上記の問題点にあります。

CCDの長所と短所

そこで、多くの分析装置では、CCD（Charge Coupled Device; 電荷結合素子）を用いた検出器を採用しました。

1969年に発明されたCCDは、カメラや撮像センサーに初めて使用されました。CCDは基本的に、シリコン基板上にエッチングされた固体集積回路（IC）です。数千個の小型感光素子（画素と呼ばれる）が並列に配置されています。CCDセンサーは、光を取り込み、それを電荷に変換します。光を取り込めば取り込むほど、電荷は大きくなります。

CCDベースの分光器（1999年に登場）では、各ピクセルの位置の光の強さを示す信号が、分光器の読み出し用の電子回路に送られ、処理されます。CCD検出器の後世代は、今日のミドルエンドのICP発光分光分析装置で一般的に使用されています。CCD検出器は、高分解能と耐久性に加え、指定された感度と低ノイズレベルを安定して実現することができるため、これらの装置で高く評価されています。例：中堅企業、鋳物工場、加工業者において、世界で最も売れている定置型金属分



析装置は、SPECTRO Analytical Instruments社のSPECTROMAXxだといえるでしょう。実際に、SPECTROMAXxの第8世代までの装置は、CCDベースの検出器を効果的に使用していました。

これまで、PMT検出器とCCD検出器の両方を搭載したハイブリッドの装置も販売されていますが、これはそれぞれの技術が持つ望ましい特性を組み合わせているものです。

しかし、一次金属の製造のように要求が厳しい場合、純粋なCCDベースの分析装置は、PMTベースの装置の性能に匹敵することができませんでした。特に、TRSやSSEなどの技術によって実現された低検出限界や介在物の同定に関しては、その傾向が顕著です（下記「感度と精度の達成」参照）。

CMOSソリューション

それが、次世代型リニアCMOS検出器の登場で一変しました。CMOS検出器は、CCD方式と同様、IC検出器の技術を応用して製造された固体素子です。そのため、品質の安定性や再現性など、CCDが光電子増倍管に対して持つ基本的なメリットは共通しています。しかし、CMOSはCCDとは異なる新しいタイプの検出器として、長年の開発により大きな進化を遂げています。

CMOS検出器は、アナログ・デジタル変換やノイズ除去などの回路が組み込まれている、マルチチャンネル半導体デバイスです。そのため、重要な画像処理機能がチップ上で行われます。その結果、ダイナミックレンジの拡大やデータスループットの向上などのメリットが得られます。

これまで、PMT検出器は固体検出器より優れていると考えていたユーザーもいらっしゃいました。しかしながら、このレポートでは、最新のCMOS検出器技術が、新しい据置型金属分析装置SPECTROLAB Sのような高度な装置に搭載され、その方程式を逆転させたことを示します。

柔軟性の最大化

PMT: 1点の検出器, 1本の検量線 — 柔軟性の低さ

PMT技術の限界の一つ：回折格子から発せられる光の波長を分離するために、各回折格子には専用のスリットが必要です。このため、1つの発光線に対して1つの光電子増倍管が必要です。

直径28mmや13mmの複数の検出器が混在するマウントプレートでは、各検出器の間隔が重要です。各検出器と各スリットは、対応する波長に正しく焦点を合わせるために、厳しい製造工程を経て完璧に配置されなければなりません。そうでない場合、線がずれていると判断するためには、大規模な再測定が必要になることもあります。

また、1検出器・1ラインという制約から、1台の分析装置で扱える元素の総数も大幅に制限されます。平均的なPMTベースの装置は、工場出荷時に最大80波長しか検出できないように設定されています。しかし、これは80個の元素を測定できることを意味しません。各元素は、そのマトリックスと濃度範囲に基づいて、複数の波長の分析が必要になる場合があります。例えば、CCCDやCMOS検出器を用いたマルチマトリックス構成の場合、ニッケル（Ni）だけでも7種類の波長で最適な分析ができる可能性があります。このように、80波長という上限があるため、高度に構成されたPMTベースの装置では、すぐに検出できる元素がなくなってしまいます。

また、ユーザーにとって必要な、2つの元素の最適ラインが近すぎることもあり、専用の光電子増倍管やスリットを正確に配置するために、プレート上に十分なスペースがない場合もあります。そのため、ある元素については最適な波長ではなく、妥協した波長を選択しなければなりません。これにより、最適な結果を出すことができない可能性もあります。

最後に、柔軟性に欠けていることが挙げられます。昨今の生産現場では、新たな材料や合金を研究開発したり、変化するサプライチェーンで新たな元素に出会ったり、製品ラインに新たな元素を追加したりすることが珍しくありません。しかしPMTを用いた分析装置では、ハード的な改造無くして、目的の元素を1つでも追加したり、減らしたりすることはできません。つまり、装置の初期構成で指定された元素しか検出することができません。



既存の元素選択を変更しようとすると、ハードウェアとソフトウェアの両方の変更が必要となり、生産を停止する必要があります。そして、非常に複雑な再校正、プロファイリング、校正のプロセスを行う必要があります。このため、メーカーの担当者が長期間にわたって装置ユーザーを訪問する必要があることもあり、費用もかさみます。また、元素や取り付け板の位置の制約によっては、最終的に再設定が不可能な場合もあります。

CMOS+T:
フルスペクトル対応で柔軟性抜群

一方、CMOS検出器は、1つの検出器／1つの素子に限定されることはありません。そのため、SPECTROLAB　Sでは、専用ミラーを介して、CMOS検出器の数千の画素すべてに、試料から放出されるすべての光線が照射されることになります。そのため、効率的な単一素子フォーカスに加えて、120～780 nmの分析スペクトルの全波長を同時に取得することが可能です。この全波長の取得領域は、PMTベースの分析装置では不可能なものです。

SPECTRO独自のCMOS+T技術により、用途を問わず、お客様ごとに最適な光学構成を設計することができる柔軟性を備えています。例えば、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、錫（Sn）、鉛（Pb）、亜鉛（Zn）の10種類の一次金属メーカーの標準マトリックスを自由に組み合わせて指定することができます。



また、CMOS 検出器システムは、PMT ベースの機器が処理できる要素の数を大幅に制限する 、80 波長の制限に悩まされることはありません。例えば、SPECTROLAB Sでは、170種類の分析線から発せられる波長を検出し、合計59種類の元素を測定しています。

また、隣接する発光線に対して妥協や再測定をする必要はありません。常に最適なラインを分析することができ、最も正確な結果を得ることができます。

このようなCMOSベースの分析装置により、将来を見据えた柔軟性も十分に備えています。この場合も、選択可能な元素の数に制限はありません。未知の元素が発生したり、新しい元素が供給されるようになった場合、ソフトウェアのアップデートのみで新しいメソッドを使用することができます。そのため、金属メーカーは、ビスマス（BI）、タングステン（W）、マンガン（Mn）、その他のマトリックスを含む新たに必要とされる材料を、迅速かつ容易にカバーできるようになります。

CMOSのフルスペクトル設計によって、ソフトウェア機能はより強化されています。アーカイブや検査プログラムにより、取得したスペクトルを精査し、不要な元素を発見することが可能です。さらに、このCMOS検出器では、SPECTROのiCAL 2.0のプログラムを使用することができます。これにより、1つのサンプルで再校正、プロファイリング、校正を行うことができ、オペレーターの介入も少なくなり、サンプルや周囲温度の変化に左右されない長期的な測定安定性を実現します。



感度と精度の達成

これまで、ハイエンドの金属分析の用途では、PMT検出器を搭載した分析装置が、微量元素の検出や各濃度レベルでの精密測定において、他の分光器より優れていたといえます。この優位性は、特に2つの関連する分析技術に負うところが大きかったということがいえます。それは、TRSとSSEです。

時間分解分光法（Time Resolved Spectroscopy; TRS）は、1回のスパーク放電中に、あらかじめ定義された個別のセグメントで発生する変化(試料の発光エネルギーレベルや発光方向など)を測定します。PMTの高いダイナミックレンジにより、システムソフトウェアはこのデータを使用して、バックグラウンドノイズと素子間の干渉効果を最小限に抑えることができます。その結果、検出限界を向上させる高感度を実現しました。

シングルスパーク評価（Single Spark Evaluation; SSE）は、連続する複数のスパークをそれぞれ記録し、分析します。また、このデータを使って、材料中に存在する、小さな異物である介在物を検出することができます。ある種の金属では、非常に小さな異物であっても、材料の機械的性能に悪影響を及ぼすことがあります。例えば、鋼材に含まれる硫化マンガン（MnS）のように、クリーンな材料に含まれる介在物を検知することが可能です。

一方、CCD検出器では残念ながら、TRSやSSEに必要な性能を発揮することは本質的に不可能でした。

しかしながら、SPECTROLAB　SのようなCMOS搭載の分析装置では、リソグラフィで印刷された半導体検出器が、単体のPMTよりも感度やノイズ挙動の再現性、一貫性に優れているという独自の技術を採用しています。さらに重要なことは、CMOS+Tシステムは、その全スペクトルの能力を活かして、前例のない偉業を成し遂げることができることです：CMOS+Tシステムは、そのフルスペクトル能力を活かして、「関連スペクトル



全体のTRSキャプチャ」を実現することができます。さらに、単一のスパークを分離する外部シャッター、分析ラインと参照ラインの最適な組み合わせ、独自の高いダイナミックレンジなど、光学系と画像処理の利点も加味しています。

これらにより、従来はTRSやSSEを用いたPMT検出でしか得られなかった検出限界、感度、精度（付属の表参照）をクリアしています。そのため、鉄鋼の純度判定などのアプリケーションで、比類ない精度を得ることができます。CMOS+Tテクノロジーにより、複雑なシングルベースからマルチマトリックスまで対応可能です。また、100万分の1（ppm）の微量元素レベルから、クロム（Cr）やニッケル（Ni）のような高価な材料の高濃度まで、優れた結果を提供することができます。

安定性の確保

前述のように、PMTの制限により、PMTを搭載した装置メーカーは、特定の元素に対して理想的でない波長を設定せざるを得ない場合があります。このような場合、測定精度に影響を及ぼす可能性があります。また、温度が安定していない環境の場合、PMTを用いた分析装置は室温のわずかな変化にも大きく影響されます。また、同じ元素の同じ濃度の測定値でも、時間の経過とともに許容できないほどのばらつきが生じることがあります。

表1: 鉄系材料における検出下限

検出下限(ppm)		
元素	PMT	CMOS+T
Pb	3.5	1.9
Sb	9.3	9.2
W	5	4.5
Ag	0.4	0.1
Se	15	2.5
Ce	7.2	2.6
Bi	5.6	2.9
Zr	1.5	0.9
As	3.6	1.6
Ti	1.5	1.1
Cu	6.7	2.4
Co	1.5	1.2

表2: アルミニウム系材料における検出下限

検出下限(ppm)		
元素	PMT	CMOS+T
Bi	1.8	1
Tl	0.6	0.5
Pb	1	0.3
Cu	8.3	1
B	0.5	0.2
Sb	2	1.5
Sr	0.05	0.05
Mo	0.3	0.2
La	0.7	0.6
Hg	0.9	0.4
Ce	4.5	1
Mn	1	0.6

一方、CMOS+T技術により、短期的・長期的にも、測定結果の安定性と再現性が向上しています。分析ラインと参照ラインの相関を最適化することで、より安定した測定が可能となっています。さらに、SPECTROLAB Sでは、温度変化などによるドリフトをオンラインで補正するiCAL 2.0ソフトウェアにより、さらなる測定値の安定性を実現しています。

より短くなった分析時間

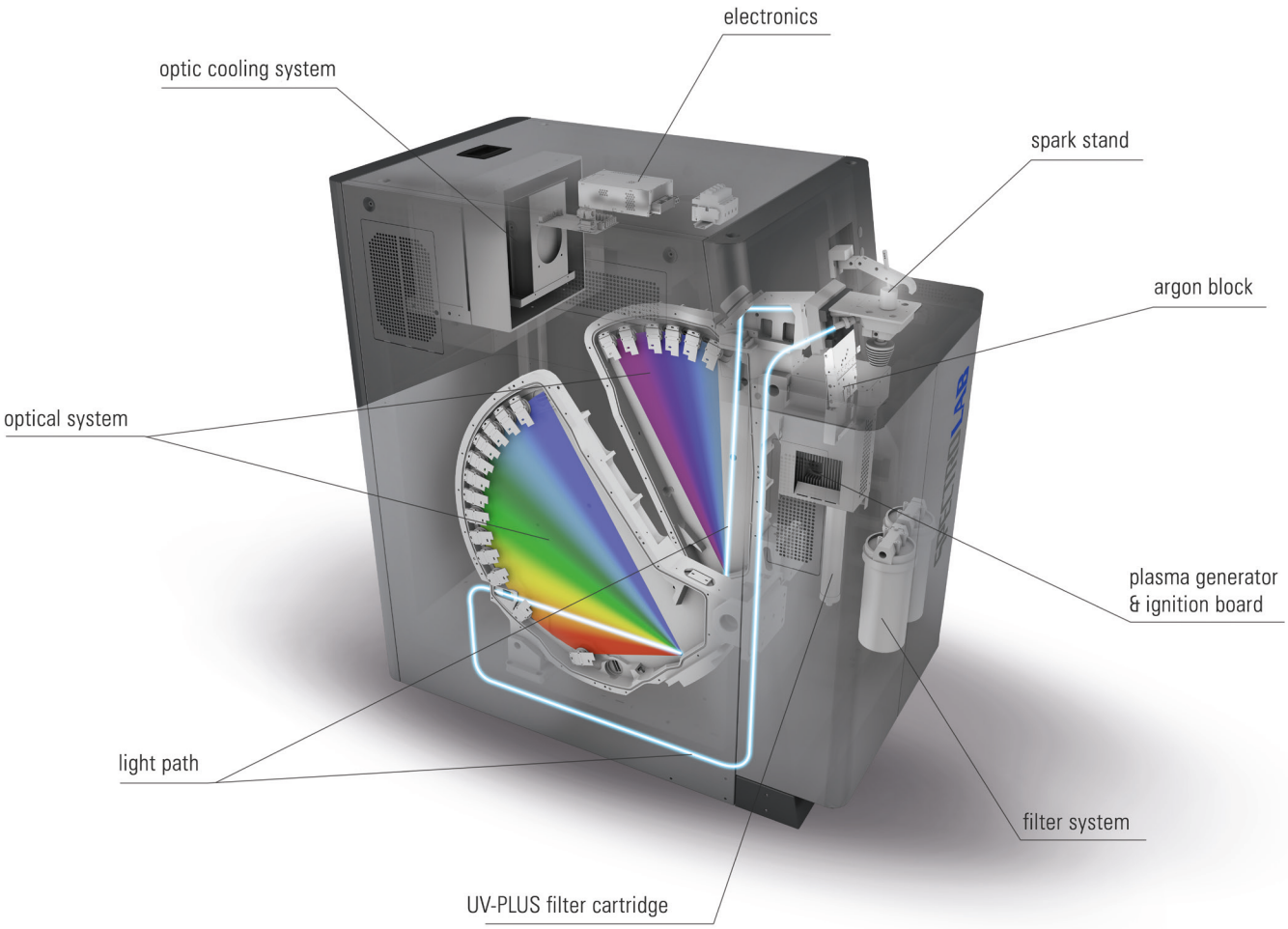
スパーク発光分光分析装置においては、短時間の測定が求められます。工場や生産現場の近くに設置されることが多いため、測定結果を待つことによって生じる生産遅延を防ぐ必要があります。PMT検出器を搭載した据置型金属分析装置も例外ではなく、数秒から数分で結果を得ることができます。

一方、CMOS検出器を搭載した装置であれば、より速いアウトプットも可能です。SPECTROLAB Sでは、動的予備放電時間やプラズマ制御などの機能により、CMOS固有のスピードを活用し、処理間隔のさらなる最適化・短縮を実現しています。測定時間は、PMTベースの装置よりも大幅に短縮することもできます。これは特に、自動化による高スループット環境において真価を発揮します。例えば、低合金鋼などの材料では、20秒以内に高精度の結果を得ることができます。

強固な耐久性

PMT検出器の多くは、比較的堅牢な耐用年数を誇っています。しかし、特定のPMT検出器が故障すると、代替品を取り付けるまで、その元素の分析ラインが読めなくなることがあります。

SPECTROLAB Sなどの金属分析装置に搭載されるCMOS検出器は、より信頼性の高い産業用に設計されています。また、万が一、ある発光ラインのCMOS検出ができなくなった場合でも、その元素の測定能力を失うことなく、代替の発光ラインを利用することができる、独自のフルスペクトルキャプチャーを採用しています。



信頼できるモノづくりの源に

CMOS検出器の信頼性と品質管理性能は、PMT検出器と同等かそれ以上である必要があります。SPECTRO Analytical Instrumentsは、ICP、OES、XRFなど、元素分析技術を用いた分析装置の世界的なリーディングカンパニーであり、その装置を提供することができます。

結論

SPECTRO Analytical Instrumentsは，PMTとCCDを併用した金属分析装置の設計に、長年経験を培ってきました。SPECTROLABの前モデルでは、PMTとCCDのハイブリッド方式を採用し、両技術の相乗効果を最大限に発揮できるように設計されていました。

しかしながら、CMOS半導体検出器の開発・最適化が進み、そのパラダイムは大きく変化しました。SPECTRO独自のCMOS+T技術を用いたCMOS検出器により、SPECTROLAB Sのような分析装置では、CCDとPMTの両方の性能を満たし、それを上回ることが実証されています。

CONTACT US

REQUEST A QUICK QUOTE

REQUEST A FREE DEMO

www.spectro.com

GERMANY
SPECTRO Analytical Instruments GmbH
Boschstrasse 10
D-47533 Kleve
Tel. +49.2821.892.0
spectro.sales@ametek.com

U.S.A.
SPECTRO Analytical Instruments Inc.
50 Fordham Rd
Wilmington 01887, MA
Tel. +1 800 548 5809
+1 201 642 3000
spectro-usa.sales@ametek.com

JAPAN
アメテック株式会社
スペクトロ事業部
105-0012
東京都港区芝大門1-1-30
電話: 03-4400-2390
ファックス: 03-4400-2301
spectro-japan.info@ametek.com

Management System ISO 9001:2015 ISO 50001:2018 TÜVRheinland CERTIFIED

Subsidiaries:

▶**China:** Tel. +86.400.022.7699, spectro-china.sales@ametek.com ▶**FRANCE:** Tel. +33.1.3068.8970, spectro-france.sales@ametek.com
▶**GREAT BRITAIN:** Tel. +44.1162.462.950, spectro-uk.sales@ametek.com ▶**INDIA:** Tel. +91.22.6196.8200, sales.spectroindia@ametek.com
▶**ITALY:** Tel. +39.02.94693.1, spectro-italy.sales@ametek.com ▶**SOUTH AFRICA:** Tel. +27.11.979.4241, spectro-za.sales@ametek.com

SPECTRO operates worldwide and is present in more than 50 countries. For SPECTRO near you, please visit www.spectro.com/worldwide

© 2019 AMETEK Inc., all rights reserved, subject to technical modifications • F-19, Rev. 0 • Photos: SPECTRO, Adobe Stock
Registered trademarks of SPECTRO Analytical Instruments GmbH • SPECTRO: USA (3,645,267); EU (005673694); "SPECTRO": EU (009693763); SPECTROLAB: EU (1069339); Germany (39604365); USA (4,103,747); China (1069339); Japan (1069339); South Korea (1069339)