



kju:



SCAS NEWS

2001 -

(通巻14号)



提言：室内空気汚染研究の重要性

TALK ABOUT 21：分子吸着による固体表面ナノ構造解析

FRONTIER REPORT：

表面分析によるCu-CMP工程の評価 / 粉体物性

株式会社 住化分析センター

室内空気汚染研究の重要性

松村 年郎
まつむら としろう
国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部第一室長

担当

室内空気汚染は古くて新しい問題である。すなわち、人類が洞窟の中で火を使い始めた時からNOx, CO, CO₂, ホルムアルデヒド, 多環芳香族炭化水素 (Benzo(a)pyrene) 等によって洞窟の中がすでに汚染されていた。その後、産業革命を契機として暖房用燃料の質的変換 (石炭使用) 等により、室内汚染も質的、量的に変化してきた。更に、1973年の第一次石油ショックを契機として、特に、欧米諸国の大規模建築物においては省エネルギー志向が強まり、ビル内の換気量を従来の1/3 ~ 1/4程度に引き下げた。その為、そこに働く人々の間に目眩、吐き気、頭痛、倦怠感、風邪を引きやすい等、様々な症状を訴える人々が増加し、所謂、Sick Building Syndrome (SBS, 日本の場合はSick House Syndrome, SHS) が発生した。

ところが、我が国の場合、昭和40年代中頃に異臭家具 (新品家具の購入により異臭や目、喉の刺激が発生、ホルムアルデヒドが原因) 事件が発生し、一時社会問題になった。しかしながら当時、世界的にもSBSは認知されておらず一過性問題として処理されてしまった。筆者も当時室内空気中のホルムアルデヒド濃度の測定を行い、高濃度を観測した記憶がある。従って、よく考えてみるとSHS問題は30年以上も前に既に発生していたことになる。筆者が本格的に室内汚染研究を開始したのがその10年後 (1980年代) で、空白の10年を過ごしてしまい今更ながら後悔の念が強い。

さて、呼吸を通した化学物質のヒトに対する健康影響は、1日のそれぞれの空間の化学物質濃度とその空間における滞在時間の積の合計、すなわち、個人暴露量に依存される場合が多い。それでは個人暴露量に及ぼす室内外空気汚染の寄与率をみると殆どの化学物質濃度は室内濃度が高いことが明らかになっている。一方、ヒトの1日の生活行動時間に目を向けると1日の80%以上は室内で過ごしている。換言すれば我々は汚染の進んだ建物の中に1日の大半を過ごしていることになる。上述のような観点からも室内汚染研究は21世紀の重要研究課題の一つであると考えられる。国際的にも室内空気汚染の重要性が認識され、1980年代に室内空気質と気候に関する国際会議が開催され、来年 (2002年) アメリカで第9回目の会議が開催予定になっている (3年に1度開催)。前回のエジンバラ (1999年) では世界50カ国約1000人が参加 (日本人約60人) し活発な討議が行われた。会議の内容をみると、SBSの研究手法、室内空気質の基準化や規制問題、VOCs (volatile organic compounds) 発生源問題、微生物汚染、また、研究対象として学校や病院等における化学物質汚染問題に注目が集まりかけていた。更に、化学物質過敏症に関する発表も増加傾向にあり、過敏症発症と化学物質との関連性究明に向けて、今後どう対応してい

くのか国際協力の必要性が叫ばれている。一方、我が国では各省がシックハウス症候群解明に向けて精力的に研究を実施しており、その一環として厚生労働省が室内空気中の8種類（ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロルベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、クロルピリホス、フタル酸ジ-n-ブチル）の化学物質についてガイドラインを設定しており、今後、更に新規物質が追加され、健康保持、予防対策の増進が図られることになる。

一方、室内汚染研究も新たな進展がみられている。それは室内における二次汚染の問題である。デンマークのWolkoffは木材から発生する α -ピネンがオゾンと反応して二次的にホルムアルデヒドを生成し室内汚染をもたらすことを指摘している。一方、筆者もホルムアルデヒドの酸化生成物である蟻酸（粘膜刺激）が室内ホルムアルデヒド濃度と相関のあることを見いだしている（Indoor Air, 99, 名古屋）。このように室内汚染も従来型汚染に加えて二次汚染と言う新たな課題に取り組んでいくことになりそうである。更に、今後は室内環境内における粒子状物質の調査研究に目を向ける必要がある。筆者は現在まで室内における、ホルムアルデヒド、有機リン化合物、フタル酸エステル類の粒子状及びガス状物質の形態別測定を行い、室内が外気濃度に比較し高いこと、更に、有害物質濃度も微細粒子（粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下、PM $_{2.5}$ ）の濃度が高いことを報告してきた。アメリカではPM $_{2.5}$ の大気環境基準が設定されており、我が国でも近い将来PM $_{2.5}$ の浮遊粒子状物質の環境基準が設定されようとしている。室内環境内ではガス状の化学物質濃度が外気に比較し圧倒的に高いことから、浮遊粒子状物質濃度もその例外ではない。今後は室内環境内における浮遊粒子状物質濃度は勿論、その粒径分布と有害成分の特定を今後の研究課題として提案したい。その理由として、SHS発症に及ぼす粒子状有害成分の関与並びに微細粒子中（粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下、PM $_{2.5}$ ）の有害成分の健康影響に及ぼす寄与率等が明らかになっていないこと等、幾つか理由が存在する。

さて、近年、分析機器の発展は目覚ましいものがある。これら分析機器を用いて室内化学物質汚染の調査研究を実施し、その成果を行政に反映する際の基礎となるのは分析化学である。分析化学は常に縁の下の力もち的存在であるが自然科学領域における研究の発展には必要不可欠の基礎学問と言える。分析化学を基礎とした環境分析業務の重要性が、最近、特に認識されてきている。今後、益々、分析業務のニーズが高まるおり、これら業務に携わる人々は常に簡易分析法（誰でも分析ができ、かつ、精度の高い）の開発と分析技術のレベルアップ、更にはプリントアウトされたデータに関する解析能力を十分養う為に日夜邁進したいものである。



筆者略歴

松村年郎（まつむら としろう）
1965年 日本大学理工学部工業化学科卒業
1965年 厚生省国立衛生試験所環境衛生化学部入所
1980年 環境衛生化学部主任研究官、工学博士
1989年 環境衛生化学部第一室長
主な要職、受賞歴
厚生省、環境庁、通産省の各専門委員、
JIS原案作成専門委員
日本公衆衛生学会及び室内環境学会編集委員
健康住宅研究会専門委員
快適で健康的な住宅に関する検討会議健康住宅関連基準
専門部会委員
大気環境学会評議委員
室内環境学会会長
名古屋市立大学大学院芸術工学研究科非常勤講師
1999年 第26回環境賞受賞
1999年 平成11年度日本空気清浄協会賞論文賞受賞

分子吸着による 固体表面ナノ構造解析

千葉大学理学部教授

金子 克美



1. はじめに

身の回りの固体物質は必ず表面を介して異物質に接している。その表面は金属

光沢を示すものから、光を乱反射して白っぽくみえるものまで様々である。私達の印象による判断では、つやつやと光っている表面は滑らかであるが、散乱が著しい場合には表面は粗い。しかしながら、光に対するこれらの特性はあくまでも可視光の波長の大きさ、つまり100nmのオーダーであり、固体表面を十分に捉えているとは言えない。固体の表面は当然ながら原子配列から成っているので、必ず0.1nmオーダーの凹凸構造を持っているはずである。このことは走査トンネル顕微鏡等（STM）を用いて確認されている。例えば、グラファイトは広く工業にも利用されている炭素材であるが、その基底面は理想的な平坦表面のモデルとして表面科学の基礎研究に使用されている。しかし、そのグラファイトの基底面でさえ、STMによると表面の電子励起状態に由来する規則的凹凸構造が見えてくる。従って粉体と言われている微粒子集合体の微粒子表面はnmオーダーでは極めて粗い構造からなっている。場合によっては気相の水蒸気あるいはCO₂を化学吸着して水酸化物あるいは炭酸塩が表面に成長して、表面の形状と化学組成をも変えていることがある。表面層にある粗さ構造が分子の大きさの程度であると著しく強い分子ポテンシャル場を生じており、水蒸気分子を物理吸着して、固体表面の性質を変えていることがある。

本稿では超高真空を用いる表面科学手法では見えてこない実在表面のナノ構造を高分解能の気体物理吸着で探れることを述べる。もちろん、種々な表面分析法を駆使できる場合には、各々の表面分析法によって異なる表面情報を集め、総合的に表面のナノ構造を理解するのが望ましい。著者も研究上は分子吸着法以外の手法を取り入れてい

るが、分子吸着法には他の方法にはない優れたメリットがあるので、それらに触れながら、分子吸着とナノ表面構造との関係を説明したい。

2. 平坦表面への分子物理吸着のシミュレーション

先程のグラファイト面の微細な亀の子構造を無視して完全な平坦表面とした場合の分子吸着を統計力学的手法によってシミュレーションできる。完全平坦表面モデルではSteeleの10-4-3ポテンシャルで分子表面間相互作用を表せばよい。一方、分子間相互作用をLennard-Jonesポテンシャルで表せば、グランドカノニカルモンテカルロ（GCMC）法で吸着等温線が電子計算機で計算可能である。このような計算を分子シミュレーションと呼ぶ。つまり、温度を一定にして特定の化学ポテンシャル、つまり気体圧力下で、表面上に許される気体分子数（吸着量）を統計力学原理で決定する。次々に圧力を変えながら吸着量を求めると吸着等温線が得られる。図1には77Kにおける平坦グラファイト表面上へのN₂吸着等温線と、各相対圧力P/P₀における吸着の様子を示す¹⁾。ここで相対圧は気体の平衡圧力と飽和蒸気圧との比を意味する。またN₂分子を球形近似している。この吸着等温線はIUPACの型であり、P/P₀の増加につれてグラファイト表面上に吸着層が形成されていく様子がわかる。P/P₀ = 10⁻³の時には、ほぼ吸着第一層が完成しており、その後多分子層が次第に生成する。こ

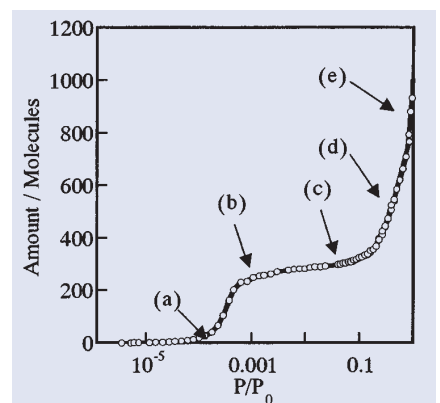


図1 77Kにおけるグランドカノニカルモンテカルロ法によるグラファイト表面への窒素吸着等温線

著者略歴

1969年 横浜国立大学工学部応用化学科卒業
1971年 東京大学大学院理学研究科修士課程 化学専攻修了
1978年 理学博士（東京大学）
1971年 千葉大学理学部文部技官、助手、講師、助教授
1992年 千葉大学理学部教授

受賞歴

1990年 日本吸着学会賞
1998年 日本炭素材料学会論文賞
1999年 日本化学会学術賞

専門

ナノ空間の分子科学，ナノ細孔体設計化学，
気体吸着科学，炭素構造科学

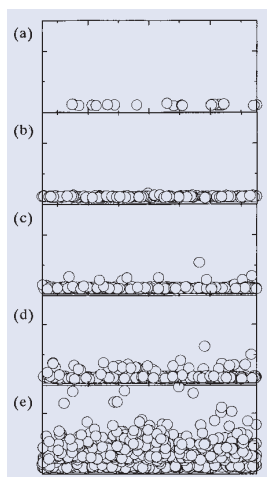


図2 77Kにおけるグラフトカノニカルモンテカルロ法によるグラファイト表面への吸着等温線の各相対圧における窒素吸着状態

の吸着機構は古くから Brunauer-Emmett-Teller (BET) の多分子層吸着と呼ばれ、吸着第一層の吸着量 (単分子容量 n_m) を用いて表面積が決められている。いわゆる BET 表面積である。図2には図1の異なる相対圧における分子の吸着状態を示すスナップショットである。従来は図2に示すような吸着様式を明瞭に示せなかったが、分子シミュレーションは実像を示すことができるために、現象を理解しやすい。従来は $P/P_0 = 0.1$ 付近で単分子層が完成すると言われていたが、そこはどうかや2分子層ができる領域である。BET表面積の決定は $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ の吸着データを利用しているが、正しくは単分子層が完成する付近のデータを用いるべきであるが、後に述べる細孔性固体でない場合には $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ のデータでも大きな差異は見られない。BET表面積は n_m に N_2 分子の占有面積 (N_2) (0.162 nm^2) を乗じて求められている。

3. フラクタル表面への気体吸着

はしがきで述べたように実在の表面に完全平坦なものはなく、表面に凹凸がある。つまり実在表面は2次元ではなく、3次元空間へと突き出している。このため、空間を1, 2, および3次元のように簡略化して表現するのではなく、フラクタル次元を用いるべきである。例えば、図3のように異なる大きさの分子による単分子吸着状態を考えよう。分子間を直線でつないでみると、小分子である程に表面を表す曲線に近い。この時、単分子吸

着量 (分子数) と分子占有面積との間には (1) 式の成立が認められる。

$$n_m \propto \frac{D_s}{2} \quad (1)$$

ここで D_s は表面フラクタル次元と呼ばれ、AvnirとPfeiferにより導入された概念である²⁾。 $D_s = 2$ は完全平坦表面を、 $D_s = 3$ は表面が3次元立体構造をとることを意味する。 D_s を決定するには異なる分子について吸着等温線を求め n_m と D_s のプロットを得ればよい。例えば、 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微細結晶と有機分子鎖を持つチタネート ($\text{ROTi}(\text{-COR}')^3$) で修飾した $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の D_s を求めると、もとの $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $D_s = 2.4$ 、チタネート修飾 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では $D_s = 3.0$ である。従って、チタネート処理すると、表面に分子オーダーの凹凸ができることが理解される³⁾。

また後に述べるマイクロ孔の発達した活性炭素繊維ACFのマイクロ孔壁の粗さをも、この分子プローブによる方法で見積もることができる。ACFをアルゴン中高温で前処理し、マイクロ孔壁の構造を変えて、表面フラクタル次元を測定すると、処理無しの場合に $D=2.7$ であったものが、1673Kでの処理により、 $D=2.3$ へと低下する。アルゴン処理によってマイクロ孔の細孔壁が平坦化、つまりグラファイト様に変化していることを示している⁴⁾。

4. 比較プロットと表面ナノ構造

図3に表面の粗さ構造を示したが、表面の凹み構造の深さが分子サイズより十分に大きい時、その構造は細孔と呼ばれる。IUPACでは、細孔の種類を細孔径 w に応じて、マイクロ孔 ($w < 2 \text{ nm}$)、メソ孔 ($2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$) およびマクロ孔 ($w > 50 \text{ nm}$) と呼んでいる。マイクロ孔は更にウルトラマイクロ孔 ($w < 0.7 \text{ nm}$) とスーパーマイクロ孔 ($0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$) とに分類さ

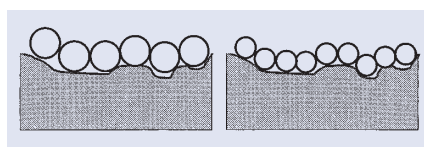


図3 凹凸のある固体表面への大きさの異なる分子の単分子吸着状態

れることがある。ここで細孔径 w は細孔空間の3次元パラメーターにおける最小値であり、スリット型細孔ではスリット幅、円筒型細孔の場合には直径を言う。さて、簡単のために2枚のグラファイトが互いに平行に配置して、スリット細孔をなしている場合を考えよう。この場合にはスリット細孔中の分子は両側のグラファイトとの相互作用を受ける。つまり、平坦表面からの相互作用ポテンシャルを2枚分加算しなければならない。このようにするとグラファイトスリット孔と N_2 分子との相互作用ポテンシャルは図4のようになる⁵⁾。図4は w が変化するにつれて、相互作用ポテンシャルがどのように変わるかを示している。 w が 0.6 nm より大きいと、両側の表面に接する位置にポテンシャル極小がある。しかし、 w が 0.6 nm より小さくなると両極小が融合してポテンシャル井戸が著しく深くなる。平坦表面の場合のポテンシャル極小は 1100 K (9.1 kJ/mol) であるが、 $w = 0.6 \text{ nm}$ では 1530 K (12.7 kJ/mol) である。従って引力が分散相互作用にのみによるにしても $w = 0.6 \text{ nm}$ の系での分子の受ける安定化は弱い水素結合なみとなる。このようなマイクロ孔への N_2 吸着は平坦表面と比べて、どのように異なるであろうか。このような差異を見るのに都合のよい方法は比較プロット法である。代表的比較プロットには t - および ρ_s - プロットがある。ここではマイクロ孔への適用性がある ρ_s - プロットを示す。

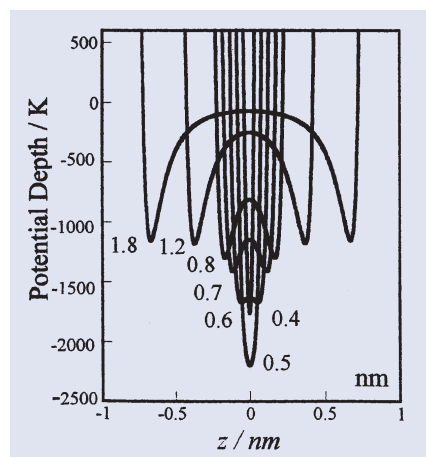


図4 グラファイトスリット細孔と窒素分子との相互作用ポテンシャルの細孔径による変化

α_s 値は $P/P_0 = 0.4$ の吸着量 $n_{0.4}$ に対する任意の相対圧における吸着量 n との比, $n/n_{0.4}$ ($= \alpha_s$) として得られる. このようにすると吸着等温線の差異を表しやすい.

さて, 細孔がなく表面組成が研究対象に似ている物質について 77K での N_2 吸着を測定して, P/P_0 と α_s の対照表を作成する. 次にこの対照表によって未知試料の N_2 吸着等温線を吸着量 n vs. α_s の関係に変換する. これが α_s -プロットと呼ばれる⁶⁾. 細孔のない平坦表面への吸着等温線を基準にしているのでもしマイクロ孔とメソ孔がなければ直線プロットが得られ, その勾配が表面積に比例する. 予め比例係数を求めておくと, 表面積が正確に決められる. Sing 等は極めて低圧からの N_2 吸着等温線を対象としなかったので, 金子らは分子シミュレーションと実験とから, ミクロ孔の解析用に α_s -プロットを高分解能にした^{7,8)}. これらの検討によれば, 前述のようにミクロ孔の強いポテンシャル場への吸着では, 平坦表面よりも著しく低圧で細孔壁への単分子吸着が起こるために, $\alpha_s = 0.5$ 以下で上方へのずれ (f-スイング) がみられる. また, 更に単分子層に覆われた残りの細孔空間には, 予め吸着した単分子層からの分子間力の作用も手伝って, 平坦表面に比べて分子が吸着されやすい. このため $0.5 < \alpha_s < 1$ の間にも上方へのずれ (c-スイング) が生ずる. これら両スイングを生ずる

ような吸着をマイクロアフィリングと呼んでいる. f-スイングと c-スイングのあるなしと, スイングの相対的な大きさは細孔径の大きさと分布とに依存する. 例えば, 分子シミュレーションで平坦グラファイト面への 77K の N_2 吸着等温線を基準として, 細孔分布と α_s -プロットの形状との関係をみたものが図 5 である. これによるとサブナノからナノメートル領域での細孔構造が α_s -プロットによく対応していることがわかる. また, この $\alpha_s = 0.5$ と原点を結んだ直線の勾配から表面積 a_s が求まり, かつ $\alpha_s = 1$ より大きい所の直線を $\alpha_s = 0$ に外挿して細孔容積 V が得られる. このことから平均スリット幅, つまり細孔径 w が $2V/a_s$ として求められる. このようにして決められる w 値は BET 法に比べて信頼できる. なぜならば, スーパーミクロ孔では BET 法は大きい場合で表面積を 50% も過大評価してしまう. 一方, ウルトラミクロ孔の場合には BET 法は表面積を過小評価する. このように, ミクロ孔性固体での表面積の決定には, BET 法は適さない. 信用できる平均細孔径と表面積の実験的決定法は, 上述の高分解能 α_s -プロットを用いる方法である. この方法ではミクロ孔の強いポテンシャル場の効果を取り除いているので Subtracting Pore Effect (SPE) 法と呼び, 正確さが高い. ミクロ孔の細孔分布の決定にはまだ議論があるが, 有力なのが密度汎関数理論 (DFT) によるものである^{9,10)}.

さて, メソ孔の場合はどうか. メソ孔の細孔壁に多分子層吸着が進行し, 特定の細孔径で決まる相対圧に達すると, 毛管凝縮が生じ, 気相と吸着層との界面にメニスカスができる. このメニスカスの平均曲率半径がメソ孔中の吸着層の安定性に関係している. これを定量的に表したものが Kelvin 式である. Kelvin 式によればメニスカスの曲率半径が小さい程, 吸着凝縮層の蒸気圧が小さい. 吸着と脱着時のメニスカスが異なると, 吸着ヒステリシスを生ずる.

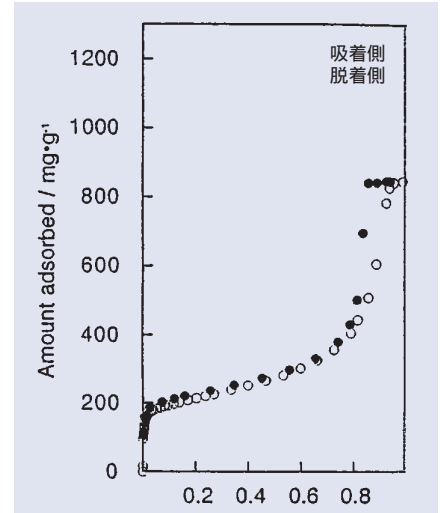


図6 カーボンアエロジェルの77Kでの窒素吸着等温線の吸着等温線

メソ孔では毛管凝縮の前に多分子層吸着が生ずるので図6のような形状となる. この図はメソ孔体として知られるカーボンアエロジェルの吸着等温線で明瞭なヒステリシスがある¹¹⁾. カーボンアエロジェルは約 20nm のカーボン小球体が互いに化学結合で凝集し, それら粒子が作る高次構造の空隙が均一なメソ孔を与えている. この場合の α_s -プロットはミクロ孔の場合と異なる. 実はメソ孔の場合には必ず $P/P_0 = 0.4$ より大きいところで, 吸着等温線が立ち上がるので, α_s -プロットでも $\alpha_s = 1$ より大きいところで上にずれる. 従って α_s -プロットをみて, どの部分で直線性からずれがあるかをみると, ミクロ孔かメソ孔かの区別ができる. 更に綿密な解析をすると細孔容積と表面積が得られ, ミクロ孔とメソ孔が共にある時には, 分離して各々の細孔容積と表面積が得られる. メソ孔の細孔径分布は Kelvin 式に基づいて決定されるので, 既に解析ソフトとして利用されている. ただし, 規則的構造を持つメソ細孔シリカについての研究から, Kelvin 式の不十分さが明らかになった¹²⁾. つまり, ミクロ孔とメソ孔の境界領域 (細孔径 = 1.5nm ~ 5nm) での吸着は, Kelvin 式で表すことができず, 固体表面と分子との相互作用項を明らかに組み込んだ理論が必要であり, 現在も研究されている.

前述の議論は基本的にはスーパーミ

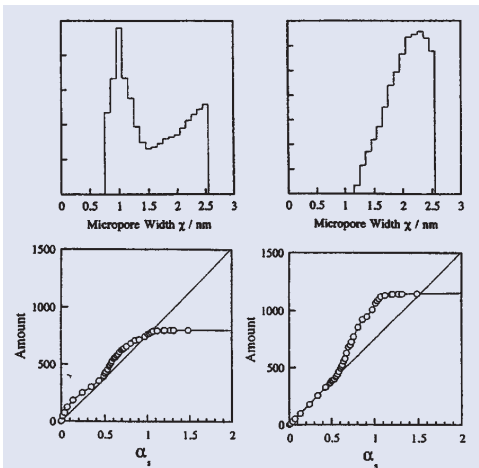


図5 異なる細孔径分布を持つ炭素系細孔体に対する窒素吸着等温線の α_s プロット. 上の図は細孔径分布を, それに対応する α_s プロットを下に示す.

クロ孔までに適用できるものである。つまり、通常の方法では、ウルトラミクロ孔についての77Kにおける N_2 吸着測定は困難である。著者らは最近 $P/P_0 = 10^{-9}$ から吸着等温線を測定できるようにした。この方法により従来は、細孔がないとみられていたカーボンブラックにも総吸着量の10%程の容量を持つミクロ孔の存在が明らかにされた¹³⁾。ただし、この測定はどこでもできるわけではない。そこで次に、一般のところでの適用が可能なウルトラミクロ孔の決定法を紹介する。

5. GCMCシミュレーションに支援されたウルトラミクロ孔構造決定

室温における N_2 と O_2 の吸着速度の差異を利用して、空気から両者を分離するのに分子篩カーボンが用いられている。この例のように有用な気体あるいは除去したい気体の分離を行うために高性能の分子篩カーボンが求められている。サイズの異なる分子吸着などから分子篩カーボンの細孔はウルトラミクロ孔であり、 $w < 0.6$ nmのものが多くとみられている。先にも述べたように $w < 0.6$ nmであると分子ポテンシャル場は著しく強いので、 N_2 気体を室温でも相当吸着する。そこで303Kでの N_2 吸着等温線を測定し、GCMCシミュレーションからの計算等温線と比較すれば分子篩カーボンの細孔径を厳密に決定できるであろう。ただし、GCMCシミュレーションの吸着量を実測値と比較するためには、試料のウルトラミクロ孔の細孔容積が必要である。そのため水蒸気がウルトラミクロ孔にも吸着される性質を利用して、ウルトラミクロ孔容積を決めている。このようにして図7のように、GCMCシミュレーション等温線と実測等温線の比較をして、重なる時の細孔径をウルトラミクロ孔部分の細孔径とする¹⁴⁾。更に、完全球形のArを用いた実験も併用すると信頼性の高い w 値が得られる。分子ポテンシャルと w との関係によると、可能な w 値は二通りある場合がある。この場合には、77Kでの N_2 吸着、303Kでの水蒸気吸着、密度な

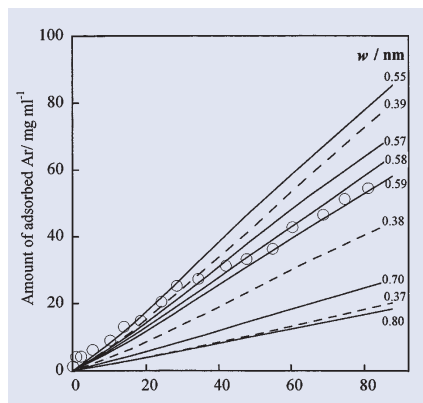


図7 303Kにおけるグランドカニカルモンテカルロ法による窒素吸着等温線と分子篩炭素の実測値との比較

どを総合的に考えると、一意に決まってくる。例えば、図7に示した分子篩カーボンでは $w = 0.58 \pm 0.01$ nmとなる。

6. ナノ空間を利用する分子制御新しい化学

これまでは固体表面のナノ構造を分子吸着から明らかにできることを述べてきた。ところが、固体のナノ空間構造を制御すると、強い分子表面相互作用のために、ナノ空間中の分子が特別な分子集団構造をとることが各種分光学、X線回折、低温磁化測定の実用による著者らの研究で明らかにされている^{15,16)}。例えば、圧力を印加しないにも拘わらずに高圧反応が容易に生じ、超臨界気体でも吸着されやすくなる等の現象が生ずる。この点は世界的に注目を集めている H_2 および CH_4 貯蔵にも関連してホットな研究ターゲットであり、カーボンナノチューブとその関連物質¹⁷⁾あるいは無機・有機ハイブリッド細孔体¹⁸⁾など新規細孔体の開発とその気体吸着性の研究が世界中で展開されはじめています。ただし、ここでは分

表1 気体物理吸着から得られる情報

77Kでの窒素吸着法	表面積 (>0.03m ² /g, ただし低表面積については特殊測定), 細孔構造全般 (ミクロ孔とメソ孔の識別など), 細孔径分布 (ミクロ孔とメソ孔を対象), 細孔容積, 外表面積と細孔内表面積, 平均細孔径, 平均的吸着エネルギー, 表面フラクタル次元, メソ孔の幾何学形状 (ヒステリシスがある時)
大きさの異なる分子を用いた蒸気吸着	細孔径分布, 表面フラクタル次元, 表面の化学的親和性, 分子篩性, 細孔の深さ方向のプロファイル, 等量吸着エンタルピー, 細孔の幾何学形状
超臨界気体吸着	分子篩性, ウルトラミクロ孔の細孔容積とその分布, 等量吸着エンタルピー (温度変化測定データから)

文献

- 1) 大場友則, 千葉大学大学院自然科学研究科博士前期課程研究論文 (2001).
- 2) P. Pfeifer and D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 79, 3558 (1983).
- 3) Y. Hotta, S. Ozeki, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Langmuir*, 7, 2649 (1991).
- 4) M. Sato, T. Sukegawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 101, 1845 (1997).
- 5) T. Iiyama, T. Ohkubo, K. Kaneko, in *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, N. K. Kaneklopoulos Ed., Elsevier, pp. 35-66 (2000).
- 6) K. S. W. Sing, *Carbon*, 27, 5 (1989).
- 7) K. Kaneko and C. Ishii, *Colloid Surf.* 67, 203 (1992).
- 8) K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, and T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77, 295 (1998).
- 9) A.V. Neimark and P.I. Ravikovich, *Langmuir*, 13, 5148 (1997).
- 10) M.E.-Merrauoi, M. Aoshima, and K. Kaneko, *Langmuir*, 16, 4300 (2000).
- 11) Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Langmuir*, 13, 5802 (1997).
- 12) S. Inoue, H. Tanaka, Y. Hanzawa, S. Inagaki, Y. Fukushima, G. Buchel, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Kaneko, *Studies Surf. Sci. Catalysis*, 128, 167-176 (2000).
- 13) M. Sunaga, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Carbon*, to be submitted.
- 14) R. Kobori, T. Ohba, M. Inagaki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* To be submitted.
- 15) K. Kaneko, *Carbon*, 38, 287 (2000).
- 16) 金子克美, *表面科学*, 21, 2 (2000).
- 17) K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, T. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 331, 14 (2000).
- 18) D. Liand K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 104, 8940 (2000).

子吸着から得られる実在固体表面の情報に的をしぼって解説した。最後にここでは十分には説明していないが、気体物理吸着からえられる情報を表1に纏め、参考に供したい。

表面分析によるCu-CMP工程の評価

筑波事業所 三木 武
西 亜紀子

1 はじめに

IT革命という言葉に代表されるように、情報通信分野の発展は目覚ましく、今日私たちは多くの情報を瞬時に得ることができるようになった。これには情報処理機能の中核を担う超大規模集積回路（Ultra-Large Scale Integrated Circuits：ULSI）の進化が大きく関わっている¹⁾。半導体デバイスは付加価値の高いシステムLSIを達成するために高集積化、高速化が求められており、それには新しい配線材料、絶縁膜が欠かせない。なかでも低抵抗を有するCuは、配線材料として注目を浴びている。化学的機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）やその後洗浄はCu配線形成になくてはならないプロセスであり、CMPに用いられるスラリー、洗浄液の性能は配線形成を大きく左右する。

ここではスラリーや洗浄液そのものを分析するのではなく、CMPや後洗浄を行ったウェーハの表面を解析

することからCMP工程の評価を試みた事例を紹介する。

初めにCu-CMP、後洗浄工程に求められている課題、最近の傾向を述べる。

2 Cu-CMP工程

2.1 Cu配線

Cu配線はデュアルダマシン法で形成される²⁾。デュアルダマシン法は配線溝と配線孔を一度に作成した後、メッキ法等によってCuを埋め込む方法である。この後、余分なCuをいかに除去し、かつ表面を平坦化するかがポイントである。CMPはスラリー中の薬液の化学的作用により表面に反応物層を形成させ、その反応物層をスラリーの砥粒とパッドにより機械的作用で研磨して、余分なCuを除去する。このようにして図1のような配線構造が完成される。

2.2 スラリー

CMPは平坦化技術として広く取り

入れられており、中でもスラリーの性能がCMPの質を決定するといっても過言ではない。スラリーは以下に示す事項を要求されている³⁾。

- 高速な研磨速度
- スクラッチフリー
- ディッシング、エロージョンが少ない
- Cuの腐食、変質がない
- 後洗浄性がよい
- 廃液処理が容易
- 取り扱いが容易（安定性がよい）

Cu配線にスクラッチ（加工傷）が生じると内部に微量な金属屑が入り込んで配線が断線してしまう危険がある。ディッシングとは配線Cuが過剰に研磨され皿状にくぼむこと、エロージョンとはCuとCuの間の層間絶縁膜が過剰に研磨されることである。研磨速度が速く、平坦に研磨されなければならないことはもちろんである。

重要なのは他の配線材料に比べてCuは腐食が進みやすいということである。そのため防錆剤が用いられる。中でもベンゾトリアゾール（BTA）（図2）はCuの防錆剤としてよく知られており、スラリーに添加される⁴⁾（表1）。反面BTAは水に対する溶解性が低く、生分解性も悪いため使用量を削減する傾向にあり、代替品の検討も盛んに行われている。

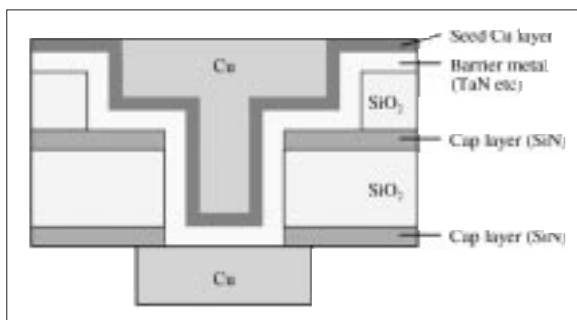


図1 デュアルダマシン法で形成したCu配線構造

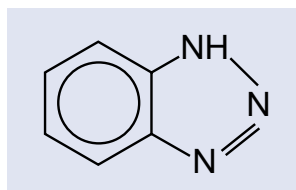


図2 BTAの分子構造式

表1 メタルCMPのスラリー組成例

基本Chemicals		砥粒	酸化剤	保護膜形成剤
無機酸系	硝酸, 硝酸鉄	アルミナ, シリカ	(H ₂ O ₂)	ベンゾトリアゾール (BTA)
無機アルカリ系	アンモニア		K ₃ Fe(CN) ₆ , NaClO ₃	
有機系	グリシン, キナルジン酸		H ₂ O ₂	

2.3 後洗浄液

後洗浄液はCMPで削ったCuやその他の汚染原因になる物質を取り除き、むき出しになる配線Cuを保護しなければならない。そのため次のような要

表2 Cu-CMP後洗浄の使用薬液例

除去対象	使用薬液
Al ₂ O ₃ , SiO ₂ (他 パッド層など パーティクル)	DIウォーター + スクラブ(メガソニック)
	電解イオン水 + スクラブ
	添加剤入りアルカリ洗浄液
CuO _x (他 Fe, K, Caなど 金属イオン)	希フッ酸
	有機酸

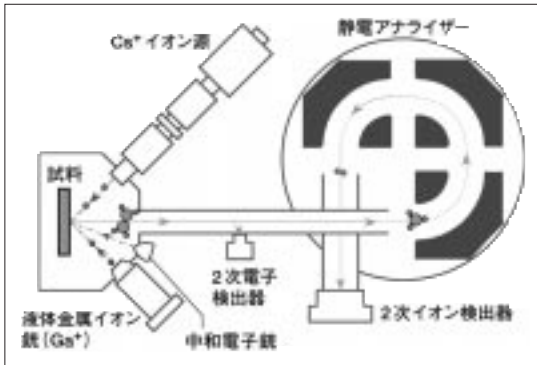


図3 TOF-SIMSの装置概略図

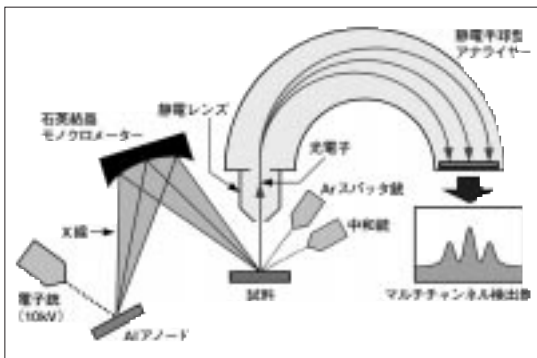


図4 XPSの装置概略図

求事項を達成しなければならない。

パーティクル, イオン性不純物を除去する。

配線Cuを腐食しない。

バリアメタル, 層間絶縁膜をエッチングしない。

パーティクルには, スラリーの砥粒, 研磨された配線Cuやパッドの研磨屑, イオン性不純物はCuとスラリー中の添加剤によりできた錯イオンなどが挙げられる。従来パーティクルの除去にはアンモニア水が用いられ, イオン性不純物除去にはフッ酸が用いられてきた。

しかしCuはアンモニア水やフッ酸により腐食されるので, 全く異なる洗浄液が必要である。また廃液処理

が容易で環境への負荷が低いことも求められており, 洗浄液として電解イオン水, オゾン水や有機酸, Cuの腐食を抑制したアルカリ性洗浄液等が開発されている^{5) 6) 7) 8)} (表2)。

3 測定方法

3.1 表面分析という手法

Cu-CMPプロセスの確立, スラリー, 後洗浄液の開発には, 実際のプロセスでウェーハ表面に残留する添加剤や, 配線Cuの腐食を把握することが重要であると思われる。飛行時間型2次イオン質量分析法 (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS), X線光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によるウェーハ極表面の測定は, 添加剤の残留, およびCu表面の酸化状態の変化を把握するのに威力を発揮する。

3.2 測定原理

TOF-SIMSではウェーハにGaイオンを照射し, 発生したイオンを検出することにより, 極表面に存在する物質のマススペクトルを得る。分子量, スペクトルパターンから化合物を推定する (図3)。XPSではウェーハに数keVの軟X線 (アルミニウムK線やマグネシウムK線など) を照射し, 光電効果によってウェーハ表面から発生した光電子の運動エネルギー

を測定する。得られた光電子の結合エネルギー値からウェーハ表面に存在している元素を同定し, 結合エネルギー値の微妙なシフトから化学結合状態を推定することができる (図4)。

4 防錆剤の評価事例

4.1 濃度変化

BTAの濃度を変えた洗浄条件で3種の試料を作成し (図5), 処理方法の違いによるBTAの付着状況を調べた。

図6のスペクトルはTOF-SIMS測定の結果である。BTAがCu膜上に存在していることが確認できる。TOF-SIMSでは得られたイオンの強度を基板由来のイオンで規格化し, 相対強度として比較する。図7はBTA由来

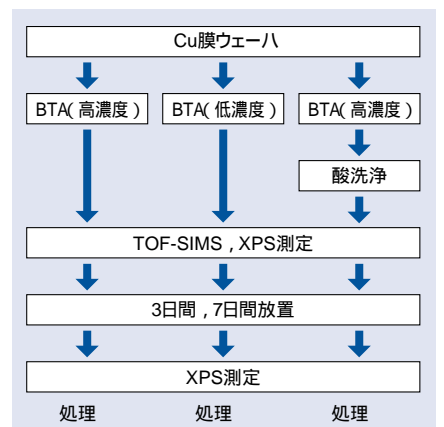


図5 試料調製フロー

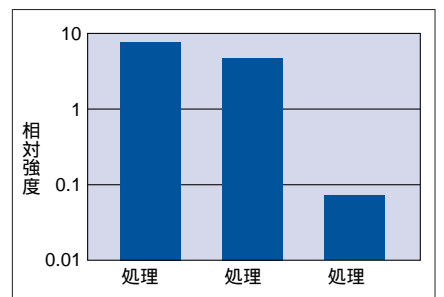


図7 (C₆H₄N₃)₂Cu 相対強度グラフ

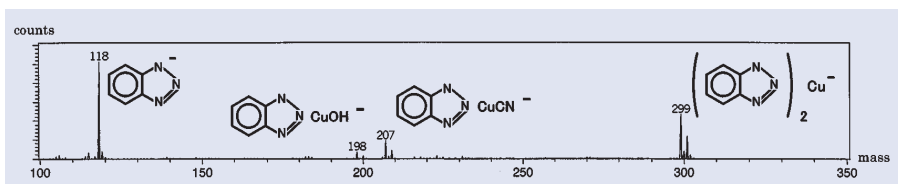


図6 Cu膜ウェーハのマススペクトル

フラグメントイオン ($m/z=299$) の強度をCuの強度で規格化したグラフである。低濃度でも高濃度の場合と同程度の高い強度でBTAが検出されている。BTAで処理したウェーハをさらに酸で洗浄することにより、BTA由来フラグメントイオンの強度が弱くなり、BTA-Cu膜が除去されていることが示唆される。こうした評価によって洗浄液中の最適BTA濃度、及びBTAを除去する場合の条件検討に役立つものと思われる。

4.2 経時変化

4.1で処理した3種類の試料について、時間経過によるCuの酸化状態をXPSで調べた。

ワイドスキャン測定ではCu, C, O, Nが検出されている。Nが検出されたことによりCu膜上にBTAが残留していることがXPSの測定結果からも明らかとなった(図8)。また、TOF-

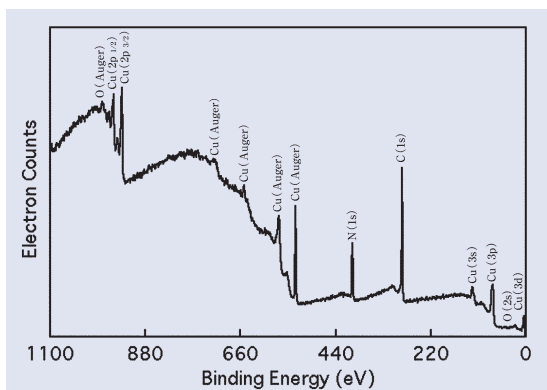


図8 Cu-CMP後洗浄したCu表面のワイドスキャンスペクトル

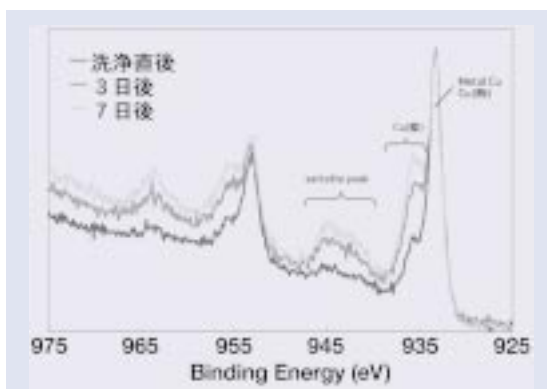


図9 Cu-CMP後洗浄したCu表面のCu (2p) ナロースキャンスペクトル

SIMSでBTAの付着が少ないと判明した試料(処理)のCu (2p) ナロースキャンスペクトルを図9に示す。洗浄からの日数が経過するにつれてCuOなど+2価のCuに由来するピーク強度が増加していることが確認できる。さらにサテライトピーク(+2価のCu化合物が存在する時に特徴的に検出される)の強度も時間経過とともに強くなっていく様子も分かる。このことからBTAの付着の少ない試料(処理)では洗浄後の時間経過により、Cu表面で徐々に酸化が進行していることが示唆される。

Cu₂Oなど+1価のCuは0価とほぼ一致した結合エネルギー値にピークが検出されるため、0価および+1価のCu比率を合計したものをCu (Metal)、+2価のCu比率をCu (Oxide)とし、時間経過とCu (Oxide) / Cu (Metal) 値の変化を調べた。図10より、処理 や処理 では洗浄から1週間経過してもCu (Oxide) / Cu (Metal) 値がさほど変化しないことが確認された。しかし、処理 では日数が経過するにつれCu (Oxide) / Cu (Metal) 値が大きく増加し、Cuの酸化の進行が著しいことが分かる。⁹⁾

4.3 その他の材料への影響

BTAはCuの酸化防止として有効である。しかし、実際の工程においてはバリアメタル、キャップ膜、層間絶縁膜へ影響を及ぼさないことも重要である。バリアメタル、キャップ膜、層間絶縁膜に用いられるTaN, SiN, SiO₂, 有機系Low-k

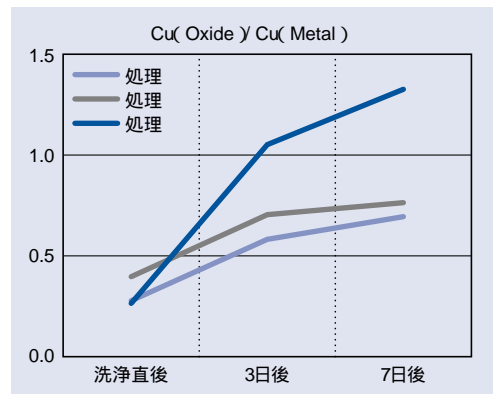


図10 Cu状態比率の経時変化

膜を成膜したウェーハ表面をBTA添加水溶液にて洗浄し、BTAの残留の有無についてTOF-SIMSにて調べた。結果を図11~14に示す。

各ウェーハからはBTA由来のフラグメントイオンは検出されず、膜由来のフラグメントイオンのみが検出された。このことからBTAはバリアメタル等には残留せず配線Cuにのみ選択的に付着し、酸化を防止することが明らかとなった。

TOF-SIMSでは、スラリーや後洗浄液の添加剤のうち、実際にウェーハ上に残留するものを把握することが可能であり、XPSではCMPや後洗浄でのCuの酸化状態を把握することが出来る。

またこれらの手法を組み合わせることにより添加剤濃度、処理時間(経過時間)など処理に関与する最適な条件を選定するのにも有効であると思われる。

4.4 市販防錆剤の評価

防錆剤は半導体分野に限らない。鉄鋼、自動車部品、家電部品など各種金属部品の製造にも使用されている。市販されている防錆剤を用いて、図15の手順で、試料を調製し、TOF-SIMS, XPSにて測定を行った。

TOF-SIMSで得られたNegativeイオンマススペクトルは図8と同様

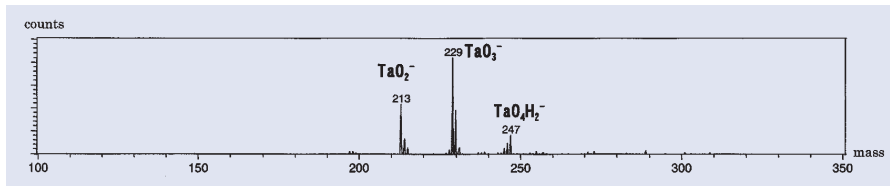


図11 TaN膜ウェーハのマススペクトル

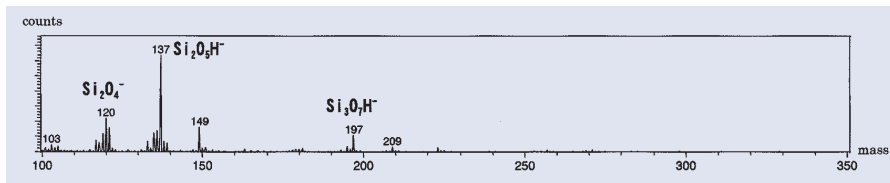


図12 SiN膜ウェーハのマススペクトル

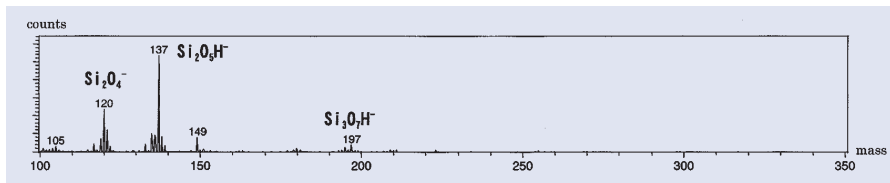


図13 SiO₂膜ウェーハのマススペクトル

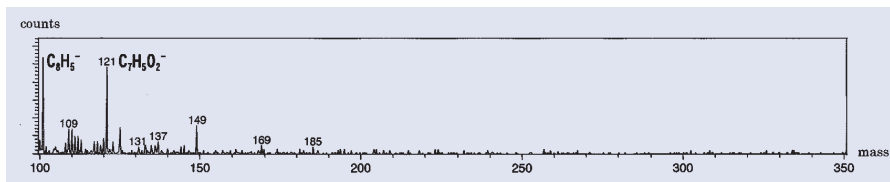


図14 有機系Low-k膜ウェーハのマススペクトル

であり、 $m/z=118$ にBTA由来のフラグメントイオンが検出された。このことからこの防錆剤にはBTAが含まれていることが分かる。

XPSで得られたCu(2p)ナローキャンスペクトルから、洗浄から10日間経過してもCuOなど酸化物由来のピークがほとんど増加しないことが確認され、酸化防止効果があることが分かる¹⁰⁾(図16)。

5 おわりに

半導体分野CMP工程に用いられるスラリー、後洗浄液には様々な添加剤が含まれ、複雑な作用で研磨、平坦化が行われている。薬液そのものの分析のみではなく、プロセスの開発として

TOF-SIMS, XPS分析を用いることにより、処理条件の最適化や、確保できるプロセスマージンの決定に有効であると思われる。

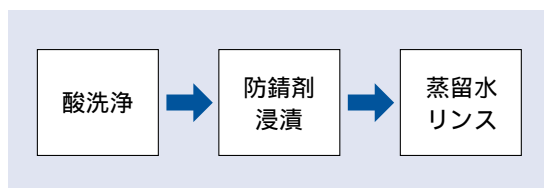


図15 試料調製フロー

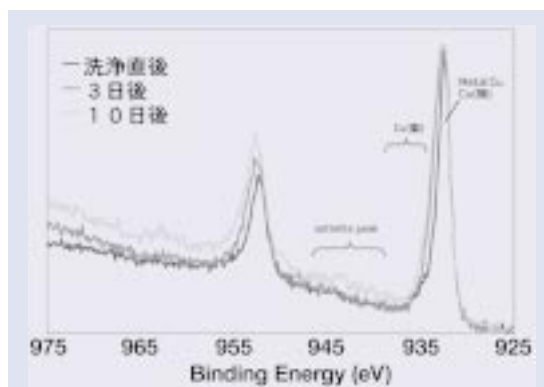


図16 市販防錆剤で洗浄したCu表面のCu(2p)ナローキャンスペクトル

またその他の工業分野でも添加剤評価や、表面状態評価としてこのような表面分析手法は威力を発揮するものと考えられる。

文献

- 1) 吉川公磨：ULSIの微細化と多層配線技術への課題，応用物理，Vol.68，No.11，1215-1225，(1999)
- 2) 川根利昭：Cu量産へのカウントダウン，月刊Semiconductor World，Vol.12，137-142，(1998)
- 3) 野中幹男，原成利：各社のCMP用スラリー，電子材料，Vol.5，58-60，(2000)
- 4) 宮嶋基守：メタルCMPの現状と動向，応用物理，Vol.68，No.11，1243-1246，(1999)
- 5) 川根利昭：Cu-CMP後洗浄，月刊Semiconductor World，Vol.10，70-72，(1998)
- 6) H.Aoki, S.Yamasaki, N.Aoto：“Post-Metal-CMP Cleaning Using Oxalic Acid”，SSDM '98，A-7-7 (1998.9)
- 7) 平尾和宏：半導体洗浄の技術動向，月刊トライボロジ，Vol.11，34-35 (1999)
- 8) 南雅一：Cu-CMP後洗浄技術と装置，Electronic Journal，Vol.2，75-76，(2001)
- 9) 三木武，小野和人：社内資料，(2000)
- 10) 三木武，西垂紀子，佐渡学：社内資料，(2000)



三木 武
(みき たけし)
筑波事業所



西垂紀子
(にし あきこ)
筑波事業所

粉体物性

愛媛事業所 近石 一弘
山口 拓哉

1 はじめに

固体表面はその化学構造や幾何学的構造により吸着性，触媒作用，付着性，濡れ性等様々な特性を有するが，単位重量当たりの表面積（比表面積）の大きい微粒子（粉体）や多孔性物質ではこれらの性質が顕著に現れる．粉体や多孔性物質の吸着性は脱色材，消臭材等に，触媒作用は各種の化学反応に利用されている．これらの材料を開発するに当たって表面の化学構造を明らかにしながら進めるのも重要であるが，微粒子の表面の化学構造等を解析するのはかなり困難である．そこでこれらの特性を比較的簡単な方法で数値化して，それを最適化するように開発を進めるのが効率的である．このような特性（粉体物性，表面物性）を評価する方法については多くの成書^{1)~3)}がすでに出ているので，ここでは最も基本的な物性値である比表面積，細孔分布，吸着剤の吸着特性，触媒表面の酸・塩基性の評価法を紹介する．また，吸着剤や触媒の表面物性とは異なるが，粉体のハンドリングの際に問題となる粉体層の付着性の評価法についても紹介する．

2 比表面積・細孔分布

比表面積や細孔分布は直接計測できないので，吸着現象等があるモデルのもとに関係式を導き計算する．したがって実験データを異なったモデルに適用できる関係式を用いて計算しても，それは比表面積や細孔分布とは言えない数値が得られる．このため比表面積や細孔分布を測定する試料は，あらかじめ電子顕微鏡等で形態を観察したり，等温吸着曲線のパターンがどうか等を調べ，どのモデルが適当なのか検討しておくのが好ましい．

2.1 比表面積

比表面積のもっとも一般的な測定方法は窒素ガス吸着法である．液体窒素温度（77K）下での窒素ガスの等温吸着曲線からBET式を用いて比表面積を計算する．BET式はS.Brunauer, P.H. Emmett, E.Tellerらによって提出された．表面に窒素分子の多分子層が形成されるモデルから導き出されたもので以下の式で表される．

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o}$$

V_m ：第一層に吸着したガス容積
 V ：吸着されたガスの容積， P ：サンプルセル内の圧， P_o ：飽和蒸気圧

この式は P/P_o が0.05～0.35の範囲で適用され横軸に P/P_o ，縦軸に $P/V(P_o - P)$ を取りプロットすると直線（BETプロット）が得られる．この直線の切片と傾きから V_m が求められる．BET比表面積は次の式により求められる．

$$SA = V_m \times N \times A_m$$

SA ：試料の表面積， V_m ：第一層に吸着したガス容積， N ：アボガドロ数
 A_m ：窒素ガス1分子の占める面積（0.162nm²）

一方， $C \gg 1$ であるので，BET式は次のように簡略化できる．

$$V_m = V(1 - P/P_o)$$

この式を使えば1点のデータから V_m が求まる．通常 $P/P_o = 0.3$ で測定を

行い，直線からもとめるBET多点法に対しBET1点法と呼ばれる．この方法で得られる比表面積はBET多点法からの比表面積より小さくなるが，その程度は P/P_o と C の値による． $P/P_o = 0.3$ で C が50，100のとき，それぞれ多点法の0.955，0.977倍となる．実験的にも多点法と1点法が5%以内で一致することが確かめられている⁴⁾

1m²/g以下の粉体の比表面積は窒素ガス吸着法では精度良く測定できなくなるので，吸着ガスにArまたはKrを使って測定するか，まったく違った原理の空気透過法で測定する．

空気透過法は粒子充填層を透過する空気の透過性と粒子比表面積との関係を示す次のKozeny-Carmanの式から比表面積を求める．しかし，この方法では空気が流れない粒子の細孔部の表面積は考慮されない特徴を持つ．

$$S_w = \rho_p \sqrt{\frac{PA_t}{k\mu LQ(1 - \epsilon)^2}} = 1 - \frac{W}{\rho_p AL}$$

S_w ：粉体の比表面積， ϵ ：粉体充てん層の空隙率， ρ_p ：粒子密度， μ ：空気の粘度， L ：充てん層高さ， Q ：透過空気量， P ：粉体充てん層の圧力損失， A ：試料層の断面積， W ：試料の重量， t ：透過空気量 Q の空気が粉体充てん層を透過するのに要する時間， k ：Kozeny定数 流路のねじれに関する定数 一般的に5を使用．

この方法による測定例を表1に示す．

表1 空気透過法による粉体の比表面積測定結果

試料名	サンプル重量 (g)	試料層厚さ (cm)	測定時間 (sec)	空気粘度 (g/cm·sec)	粒子密度 (g/cm ³)	空隙率	比表面積 (cm ² /g)
試料A	0.948	0.76	3.2	0.00018	1.01	0.38	1816
試料B	1.892	1.53	23.9	0.00018	1.10	0.44	4322
試料C	1.901	1.66	110.3	0.00018	1.10	0.48	11028
試料D	2.050	1.21	3.7	0.00018	1.18	0.28	722

2.2 細孔分布

2.2.1 窒素ガス脱着法

液体窒素温度下での窒素ガスの等温脱着曲線から細孔分布を求める方法である。この方法はある相対圧においては、半径Rpより大きい口径をもつ円筒形の細孔は厚さtの多分子層吸着が起こっており、Rpより小さい口径の細孔では毛管凝縮が起こっているとして等温脱着曲線を解析して細孔分布を求める。相対圧とRp、tの関係はケルピンの式で与えられる。

$$Rp - t = - \frac{2 V \cos}{RT \ln(P / Po)}$$

Rp：細孔半径，t：多分子吸着層の厚み， γ ：液体の表面張力，V：液体のモル容積， θ ：液体の接触角，R：気体定数，T：絶対温度

この考え方で細孔分布を計算する方法にはBJH(Barrett-Joyner-Halenda)法，CI(Cranston-Inkley)法，DH(Dollimore-Hel)法などがある。しかし毛管凝縮理論が適用できるのは細孔の大きさが1～2nmまでとされている。これ以下の細孔は等温吸着曲線からMP法やHK法等で解析する。このように窒素ガスによる細孔分布の解析法がいろいろあるので、データを比較する場合何法で解析したのか確かめておく必要がある。(この点は比表面積の場合も同様である。)

アルミナの等温吸脱着曲線とBJH法により計算した細孔分布曲線を図-1に示す。

試料：アルミナ(脱気温度300℃)
 BET比表面積：158m²/g
 細孔容積：0.43ml/g

2.2.2 水銀圧入法

水銀と他の物質の接触角は90°より大きい。そのため水銀は加圧しなければ粒子細孔に侵入出来ない。圧力と細孔半径の関係は次のケルピンの式で与えられる

$$-2 \gamma \cos \theta = PRp$$

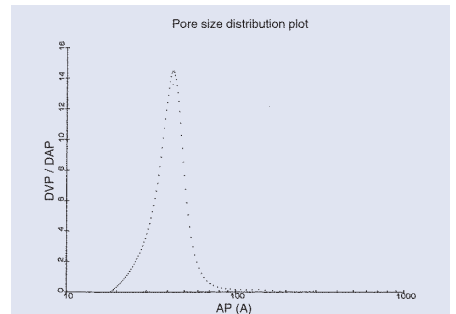
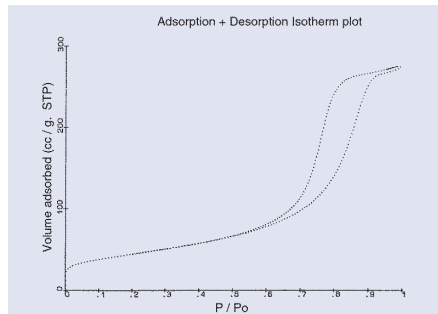


図1 アルミナの等温吸着・脱着曲線(左)と細孔分布曲線

γ ：水銀の表面張力， θ ：接触角，
 P：圧力，Rp：細孔半径

これを基に圧力と水銀の侵入量から細孔を円筒形と仮定して細孔分布を計算する。円筒形を仮定しているのはBJH法と同じである。一般的には、窒素ガス吸着法は1～100nm、水銀圧入法は2nm～100μmの細孔に適用できる。しかし1nm付近は水銀圧入法では60,000psiaもの高圧がかかっているため試料によっては細孔の破壊や収縮の影響が出たりするので注意が必要である。

図2にアルミナの細孔分布測定結果を示す。

全積細孔容積：0.84ml/g
 平均細孔半径：0.011μm
 かさ密度：1.07g/ml
 見掛け密度：9.73g/ml

3 吸着特性

液相や気相中の固体表面には種々の物質が吸着するが、吸着量は固体表面の構造、温度、被吸着物質の濃度、圧力等さまざまな要因に支配される。一般的

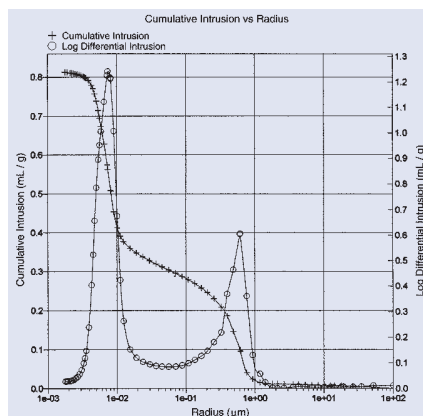


図2 アルミナの水銀圧入法による細孔分布



図3 粒状活性炭のヨウ素等温吸着曲線

に吸着特性は等温吸着曲線で評価される。等温吸着曲線の求め方はさまざまな成書に記載されているが、ここではJISに規定されている方法を紹介する。⁵⁾

3.1 液相等温吸着曲線

液相での等温吸着曲線は、一定温度での液相の被吸着物質の平衡濃度と吸着量との関係を示すもので次式のフロイントリッヒの経験式に良く当てはまる。

$$M = kC^{1/n} \text{ あるいは } \log M = \log k + 1/n \log C$$

M：吸着量，C：その時の溶液の平衡濃度，k，n：定数

縦軸に液相の平衡濃度，横軸に単位重量あたりの吸着量を取った両対数グラフで表現すると直線になる。

操作は簡単で試験溶液に所定量の試料を添加し、所定温度を保ちながら吸着平衡に達するまで試料と試験溶液を接触させ、被吸着物質に適した定量法で定量し平衡濃度を求める。活性炭試験方法(JISK1474)では被吸着物質としてヨウ素とメチレンブルーを規定し、ヨウ素の場合平衡濃度が2.5g/Lのときの吸着量をヨウ素吸着性能としている。図3に市販活性炭のヨウ素の等温吸着曲線を示す。このときのヨウ素吸着能は340mg/gであった。

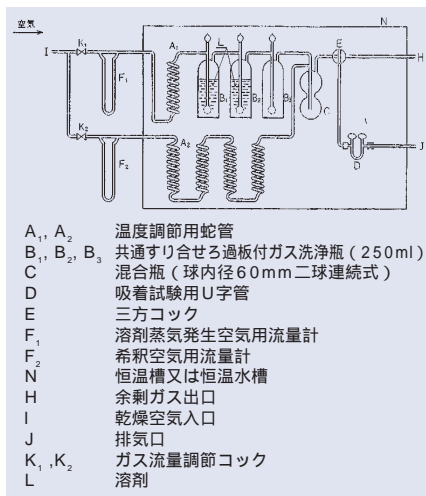


図4 溶剤蒸気吸着装置

3.2 気相等温吸着曲線

気相等温吸着曲線は一定温度での蒸気の相対圧力に対する吸着量をプロットしたものである。種々の溶剤の等温吸着曲線を自動的に測定出来る装置も市販されているが、JIS K 1474では図4に示す装置で平衡吸着量を測定するよう規定している。Iから乾燥空気を送り込み、A₁系列で溶剤の飽和空気を作りCで乾燥空気を混合し任意の相対圧にする。それをDの吸着試験用U字管に導き平衡吸着量を測定する。

この装置を製作し市販の粉末活性炭、シリカゲルについて水蒸気とトルエン蒸気の等温吸着曲線をもとめた。実験は相対圧0.1, 0.2, 0.3の3点でおこなった。得られた等温吸着曲線を図5から図8に、相対圧0.2での吸着量とトルエンの吸着量からBET式で計算した比表面積を表2に示す。トルエン吸着量から求めた比表面積は粉末活性炭、シリカゲルともよく一致するのに対し、粉末活性炭の表面積1m²当たりの水蒸気吸着量はシリカゲルの7.8 × 10⁻²倍である。このことから活性炭表面はシリカゲルに比し親水性の弱い表面といえる。このように等温吸着曲線から各種溶剤に対する親和性を定量的に議論する事が出来る。

4 触媒の酸性・塩基性

触媒の酸性・塩基性は昇温脱離法(TPD; Temperature Program-

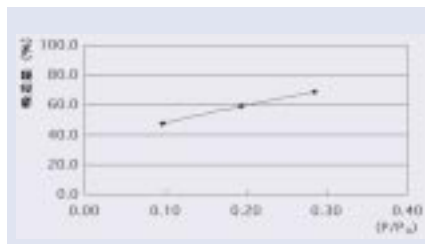


図5 粉末活性炭のトルエン蒸気吸着等温線

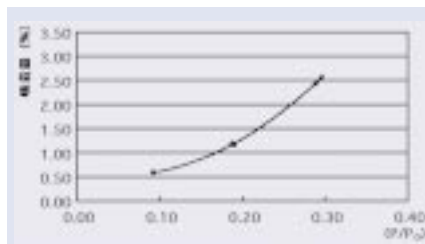


図6 粉末活性炭の水蒸気吸着等温線

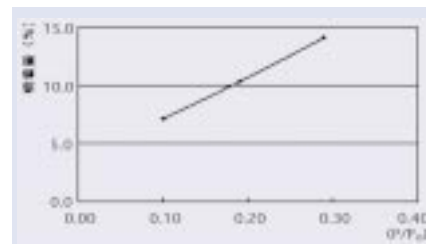


図7 シリカゲルのトルエン蒸気吸着等温線

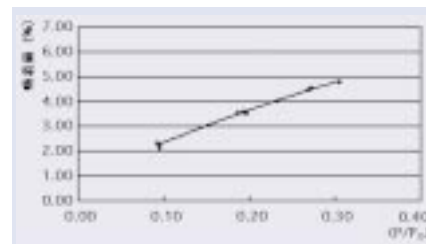


図8 シリカゲルの水蒸気吸着等温線

表2 粉末活性炭, シリカゲルの蒸気吸着実験結果

比表面積(m ² /g)	粉末活性炭		シリカゲル	
	水蒸気	トルエン	水蒸気	トルエン
1,560	1.2	59.1	3.6	10.3
トルエン吸着量から求めた比表面積(m ² /g)		1,560		370

med Desorption) で評価できる。TPD法はアンモニアや炭酸ガスなどを表面に化学吸着させた後、一定の昇温速度で加熱し脱離してくるガスを定量してアンモニアで酸性度(NH₃-TPD)を、炭酸ガス(CO₂-TPD)で塩基性を評価する方法である。アンモニアTPDの測定条件標準化について1984年から1989年にかけて触媒学会参照触媒委員会で検討がなされ、アンモニアTPD法は

流量	温度(°C)	NH ₃ 脱離量(μmol/g)	
5ml/分	222	537	1100
20ml/分	210	562	1400
50ml/分	198	534	1400
100ml/分	190	542	1300

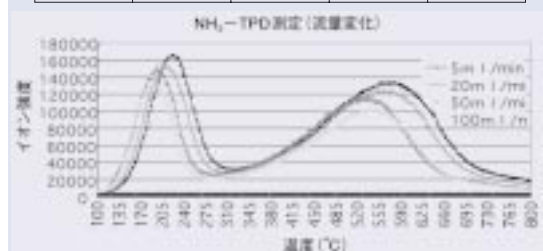


図10 キャリヤーガス流量変化によるTPDスペクトルの変化

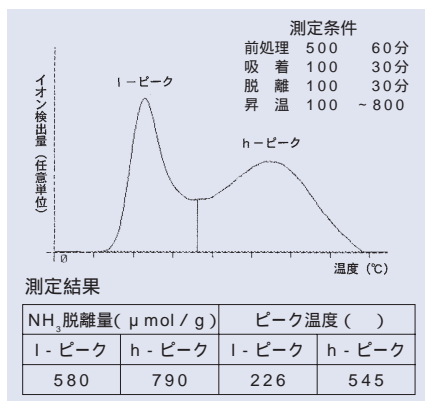


図9 ゼオライトのNH₃-TPD

酸量の測定法として適当である。酸強度とピーク温度との相関性については、さらに検討が必要である。ことが明らかにされた。⁶⁾ 図9にゼオライト触媒のNH₃-TPDスペクトルを示す。低温側にl-ピークが高温側にh-ピークがみられる。l-ピークはきわめて弱い吸着アンモニアで、ゼオライトの酸点からの脱離アンモニアはh-ピークであると言われている。このスペクトルは測定条件(前処理, 昇温速度, キャリヤーガス流量)で変化する事が知られている。キャリヤーガス流量を変化させたときのTPDスペク

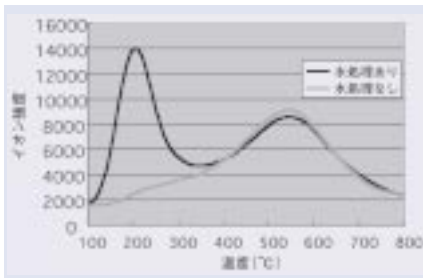


図11 NH₃-TPD測定(水処理の効果)

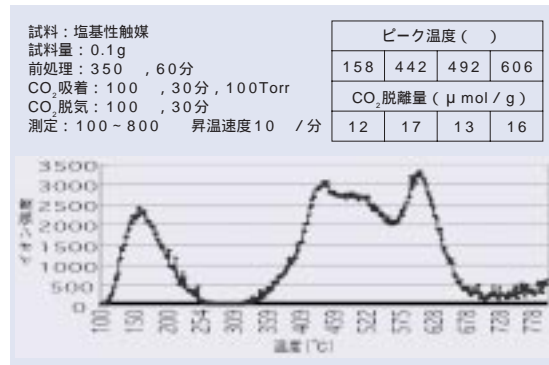


図12 塩基性触媒のCO₂-TPD

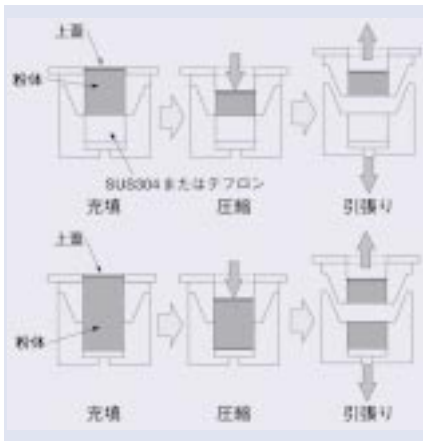


図13 粉体層の引張り破断試験(上)
粉体-壁面付着試験(下)

トルの変化を図10に示す。このため試料間の比較をするときには常に一定の条件で測定しなければならない。また、試料を水蒸気で処理するとh-ピークが消失するため、酸点からの脱離アンモニアであるh-ピークのみ評価する事が出来る。⁷⁾水蒸気処理前後のNH₃-TPDスペクトルを図11に示す。触媒の塩基性を評価した例として図12にCO₂-TPDスペクトルを示す。

5 粉体の付着性

粉体を大量に取り扱う際の粉体の付着・凝集・固結を予防するために、粉体の付着性を定量的に評価する方法を紹介する。

5.1 粉体層の圧縮・引張り試験

図13に示す上下に二分割できる容器(セル)に粉体を充填・圧縮した後上下にセルを鉛直方向に引張り、粉体層が破断する時の力を計測して付着性を評価する。また、下部セル内にステンレス平面

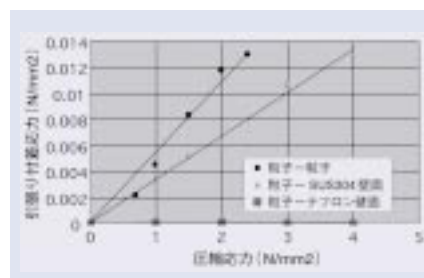


図14 圧着・引張り試験結果

またはテフロン平面等をセットし、上部セルに粉体を充填して同様の試験をすれば、粉体とそれぞれの壁面との付着力が測定出来る。図14に測定結果の例を示すが、明らかにテフロン壁には粉体がまったく付着しないことが解る。またこの装置で一定圧力下での粉体層付着力の経時変化の測定も出来る。

5.2 粉体層のせん断特性

図15に示すJenikeセルと呼ばれる二分割セルに充填した粉体層のせん断試験を行うことにより、粉体層内部の粒子同士の摩擦力を測定し、さらに同様の方法で粉体と壁面との摩擦力も測定する。これらの摩擦係数データから粉体の流動性を評価し、粉体を取り扱

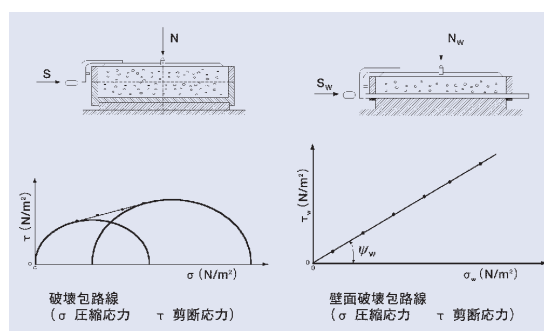


図15 粉体層・粉体-壁面のせん断試験

う貯槽や輸送機の設備設計に利用されている。

6 おわりに

「粉体物性」と題していくつかの評価手法を紹介してきたが、各評価法ともに一冊の成書で収めきれないほどの研究、検討がなされているものである。しかも粉体物性の評価法は注目する物性に対して種々の方法が提案されており、その数は膨大なものである。そういった面からみると本稿は舌足らずな紹介になってしまったが、今後機会をみて一つの手法について詳しい紹介をしたいと考えている。

文 献

- 1) 神保 元二ら：「微粒子ハンドブック」朝倉書店(1991)
- 2) 早川 宗八郎編：「粉体物性測定法」朝倉書店(1978)
- 3) (社)日本粉体工業技術協会, 粉体工学会編：改訂, 増補「粉体物性図説」日経技術図書(1985)
- 4) JIS Z 8830 気体吸着による粉体の比表面積測定方法
- 5) JIS K 1747 活性炭分析方法
- 6) 触媒学会参照触媒委員会編：参照触媒利用の手引き(1998)
- 7) A.W.Chester, J.B.Higgins, G.H.Kuehl, J.L.Schlenker and G.L.Woolery 第11回参照触媒討論会, p6(1987)



近石一弘
(ちかいし かずひろ)
愛媛事業所



山口拓哉
(やまくち たくや)
愛媛事業所

EPMA、SEM等を用いた歴史的建造物の評価

大阪事業所 杉田 恵三子

はじめに

歴史的建造物の保存・再生工事が行われるような場合、使用されていた建材の材質や表面処理の有無・種類などが問題となる場合があります。このような場合、微小な試料での分析が要求される事から、EPMA、SEM等の微小領域での分析が有効となります。

ここでは、ステンドグラス枠の表面処理について解析した事例と柱の金色装飾について解析した事例を紹介します。

事例1 ステンドグラス枠の表面処理の解析

この事例では、くすんだ銅色をした真鍮製ステンドグラス枠の表面処理の有無が問題となりました。

そこで、くすんだ銅色部分および地金部分（真鍮）について、EPMA元素分析を行いました。

その結果、くすんだ銅色部分では、地金部分に比較して銅の割合が多く、地金部分では不検出であった硫黄が含有されていることが判明しました。真鍮の表面処理剤として硫酸銅が使用されるケースがあることから、ステンドグラス枠では、表面処理剤として硫酸銅が使用された可能性が示唆されました。

表1 ステンドグラス枠のEPMA分析結果

試料名	検出元素
くすんだ銅色部分	Cu > O > C, Zn > S Cu : Zn 8 : 1
地金部分（真鍮）	Cu > Zn > O Cu : Zn 4 : 1

事例2 柱の金色装飾の解析

この事例では、柱の装飾に金が使用されていたかが問題となりました。

試料の光学顕微鏡観察、FE-SEM観察を行ったところ、最表層および3層目付近に金色層が確認されました。（図1参照）

そこで、表面装飾に関する調査を実施するとともに、EPMA元素分析法にて各層を分析しました。その結果、3層目付近の金色層に金が使用されており、最表層は金色に観察されましたが、真鍮（銅亜鉛合金）が使用されていたことが判明しました。（表2参照）

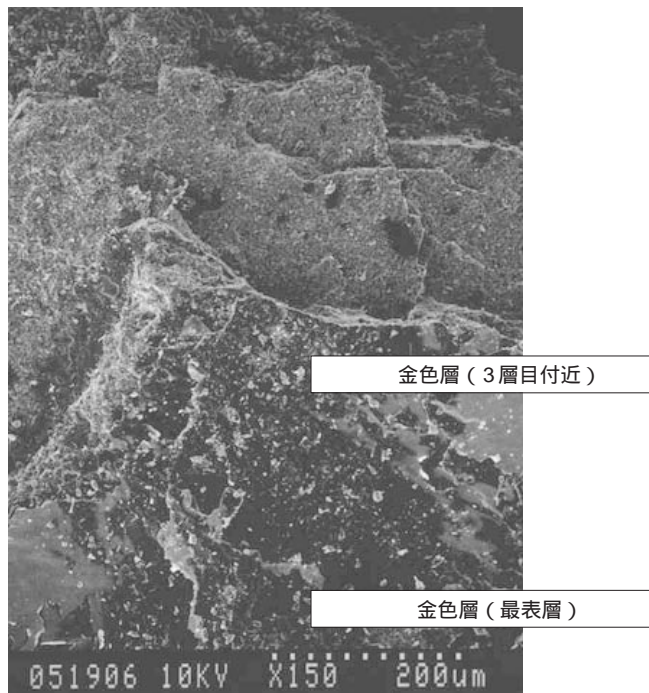


図1 装飾部分のFE-SEM像

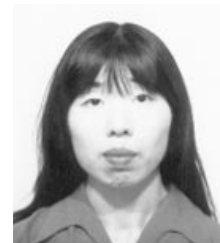
表2 装飾柱のEPMA分析結果

試料名	検出元素
最表層	C > Cu > O > Zn, Cl, N
3層目付近	C > Au > Cu > O

このことから、最表層の真鍮は後年に追加されたものであり、建築当初には金装飾が施されていたものと推察されました。

おわりに

当社は、これまでに各分野で培ってきた分析技術を、今回ご紹介しました歴史的建造物の評価だけでなく、構造物の劣化状態の判定や建物部材の変色原因の解析、博物館の空気清浄度の評価等に応用し、従来の「分析」という言葉からイメージされるワクを越えて、様々な分野で活躍し、社会に貢献しています。



杉田 恵三子
(すぎた えみこ)
大阪事業所

主な投稿論文・口頭発表等

2000.12 2001.5

投稿論文

ISO/IEC ガイド25の認定取得について
環境と測定, 28(1)53-55(2001)
山田秀昭, 松本武司, 村谷勝昭*(愛媛事業所,*大分事業所)
愛媛事業所は、ダイオキシン類の測定を中心に12項目の環境測定分野の測定項目についてISO/IECガイド25の認定を取得した。ISO9000との違い、試験所認定制度の意義その他について概説した。

紙メディアのインク受容層・印刷適性の評価技術
MATERIAL STAGE, 1(2)37-45(2001)
末広省吾(大阪事業所)
インクジェット記録方式の普及で、誰でも手軽にパソコン・デジタルカメラからカラープリントが得られる時代となった。本章ではインクジェットフォトメディアについて他方式の紙メディアとの違いを説明した後、キャラクターゼーションを行うために必要な分析技術を紹介し、代表的な市販品でどこまで情報が得られるか紹介した。

新世紀のカラーコントロール
加工技術, 36(1)79-80(2001)/36(3)156-160(2001)
井上良夫, 親本英則(科学機器事業部)
コンピュータ・カラーマッチング(CCM)システム「シコマックMS」シリーズ, 色彩管理システム「シコマックCM」シリーズ, 自動調合装置「オートラー」シリーズの特徴について解説した。
これらシステムを中核として, 色彩の拡がりを支援する総合ネットワーク形成を行う計画を提案した。

変容する研究開発体制と分析業務の役割
分析機能のアウトソーシングの現状と将来
化学経済, 48(1)103-110(2001)
大塚好恭(東京営業所)
我が国の戦後を支えた重化学工業, 自動車, 電子通信産業などが, ワンセット型の巨大組織のもつ低い意思決定速度や平均的組織稼働率の低下などの弊害を打破して, コア技術分野の強化を行ってきた流れの中で, アウトソーシング産業成立の必然性を述べた。またわが国の検査分析業の現状とメリットについて統計等で論じている。

Evaluation of outgassing compounds from cleanroom construction materials
竹田菊男, 望月あい, 野中辰夫, 松本郁子, 藤本武利*1, 中原武利*2(千葉事業所,*1客員研究員,*2大阪府立大学)
Journal of IEST, 44(1)28-32(2001)
クリーンルーム雰囲気中の分子状汚染物質のうち, 有機汚染物質の主要な発生源はクリーンルーム構成材料からのアウトガスである。部材からのアウトガス評価法を開発するとともに, 得られたアウトガス発生速度と雰囲気温度の関係を一般化し, 任意の温度におけるアウトガス発生速度の推定方法を提案した。

部材からのアウトガスを徹底追求
正確な評価はダメージ回避に必須
竹田菊男(千葉事業所)
Electronic Journal, No.86, 104-105(2001)
部材からのアウトガスが電子デバイス製造に深刻な影響

を与えるようになってきた。これを回避するには, 単に総量を議論するだけでなく, フタル酸エステルやリン酸エステルなどの特定の化合物に着目した精度あるアウトガス評価が重要である。

Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of ultra-trace elements in electronic-grade water and chemicals using dulcitol
竹田菊男, 行嶋史郎, 奥崎純一, 渡邊 悟, 藤本武利*1, 中原武利*2(千葉事業所,*1客員研究員,*2大阪府立大学)
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 426, 105-109(2001)
超純水中のpptレベルの約30元素をICP-MSを用いて同時に定量する方法を開発した。試料を加熱濃縮するに際し, 多価アルコールを共存させることで分析精度を向上させた。本法を電子工業薬品の分析にも応用できた。

クリーンルームにおける分子汚染に関する空気清浄度の表記方法と測定方法指針(案)
JACA No.35について
藤本武利, 竹田菊男*, 野中辰夫*(客員研究員,*千葉事業所)
クリーンテクノロジー, 11(5), 43-47(2001)
クリーンルーム中の分子汚染についての空気清浄度について最近, 日本空気清浄協会より表記方法と測定方法の指針案が示された。本指針案を紹介するとともに, この活用方法について述べた。

口頭発表等

室内空気中のフタル酸エステル類の評価方法の検討
竹田菊男, 平 敏和, 坂本保子*, 藤井博史, 野中辰夫, 加藤元彦, 藤本武利*1(千葉事業所,*東京営業所,*1客員研究員)
平成12年度室内環境学会(北とびあ 東京)
2000年12月20日

ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン(PFBOA)カートリッジ捕集 HPLC法を用いた室内空気中のアルデヒド類の測定法の検討
濱田実香, 松村年郎, 北坂和也*(厚生省国立医薬品食品衛生研究所,*大阪事業所)
平成12年度室内環境学会(北とびあ 東京)
2000年12月20日

クリーンルーム空気の清浄度の管理
藤本武利(客員研究員)
(株)リアライズ社主催セミナー「半導体クリーン化技術シリーズ」基礎講座セミナー((株)リアライズ社 東京)
2001年1月24日

ISO/TC209/WG5 AMCs
藤本武利, 並木和則*(客員研究員,*金沢大学)
(社)日本空気清浄協会主催シンポジウム「クリーンルームに関する国際規格化ISO/TC209」(学士会館 東京)
2001年1月25日

Table 80 defect prevention and elimination technology requirement中のAMCsについて
藤本武利(客員研究員)
日本エアロゾル学会ECT研究会主催シンポジウム(学士会館 東京)
2001年1月26日

ウェーハ表面の微量化学汚染の測定・分析技術
有機物汚染を中心に
野中辰夫(千葉事業所)
工業技術会(株)主催講習会(JCIIビル 東京)
2001年2月28日

Ion chromatographic determination of ionic species on silicon wafer following surface extraction
百地加奈, 竹田菊男, 飯川玲子, 大川典子, 今井 眞, 藤本武利*1, 中原武利*2(千葉事業所,*1客員研究員,*2大阪府立大学)
20th Annual Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference(米国 カリフォルニア)
2001年3月1日

土壌・地下水汚染とその調査技術
神野基行(千葉営業部)
硫酸協会主催第40回分析分科会(硫酸協会 東京)
2001年3月8日

クリーンルーム空気中の化学汚染物質の高感度分析に関する研究
藤本武利(客員研究員)
東京工業大学主催クリーンルーム研究会(東京工業大学)
2001年3月28日

空気清浄とコンタミネーションコントロールの当面の課題, 今後の展望
今井 眞(千葉事業所)
熱経済新聞社主催座談会(霞山会館 東京)
2001年3月28日

室内空気中のホルムアルデヒドのサンプリング用新規捕集チューブの開発と性能評価
長谷川あゆみ, 播本孝史*1, 杉原輝一*2, 北坂和也*2, 村上高行, 内原有紀, 竹田菊男(千葉事業所,*1大阪営業所,*2大阪事業所)
第19回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究会(早稲田大学)
2001年4月18日

ウェーハ暴露法と実験用FFUによるケミカルフィルタの評価
野中辰夫, 竹田菊男, 飯川玲子, 平 敏和, 藤本武利*(千葉事業所,*客員研究員)
第19回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究会(早稲田大学)
2001年4月18日

クリーンルーム空気中の酸性および塩基性物質のシリコンウェーハ表面への付着挙動
百地加奈, 竹田菊男, 飯川玲子, 大川典子, 今井 眞, 藤本武利*(千葉事業所,*客員研究員)
第19回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究会(早稲田大学)
2001年4月18日

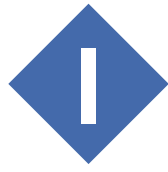
ユーザーのための実用SIMS講座
佐渡 学(筑波事業所)
SIMS 実行委員会主催ユーザーのための実用SIMS講座(成蹊大学)
2001年4月18日

インクジェット記録メディアを中心としたインク受容層・印刷適性の評価技術
末広省吾(大阪事業所)
(株)技術情報協会主催セミナー(かんぼヘルスプラザ 東京)
2001年4月19日

ユーザーのための実用SIMS講座
佐渡 学(筑波事業所)
SIMS 実行委員会主催ユーザーのための実用SIMS講座((株)島津製作所関西支社 大阪)
2001年5月18日

新規アルデヒドサンブラーによる室内空気中ホルムアルデヒド定量
北坂和也*1, 長谷川あゆみ, 村上高行, 杉原輝一*1, 竹田菊男, 播本孝史*2(千葉事業所,*1大阪事業所,*2大阪営業所)
第10回環境化学討論会(愛媛県民文化会館)
2001年5月25日

室内空気中のTVOC濃度評価法
長谷川あゆみ, 竹田菊男, 村上高行, 藤本武利*1, 中原武利*2(千葉事業所,*1客員研究員,*2大阪府立大学)
第10回環境化学討論会(愛媛県民文化会館)
2001年5月25日



ダイオキシン測定体制の増強

当社では、愛媛事業所においてダイオキシン類測定業務を実施しておりますが、“ダイオキシン類対策特別措置法”等による測定ニーズの急速な増加に伴い、処理能力の向上を図ると共に、精度管理のより一層の向上を目的としまして、設備・機器の増強を実施致しました。

増強内容としましては、前処理室を拡張して低濃度専用室と高濃度専用室に分け精度管理の向上を図り、有機溶媒の取扱量も増加することから、少量危険物取扱い貯蔵所として安全面への配慮を施しました。

また、高分解能GC-MSに付きましても、Micromass社製を2台増強して3台体制とし、迅速な測定が行えるよう整備しました。

これら増強により、処理能力も従来の約2倍になり、迅速且つ正確な値をご報告出来るようになりました。



全自動溶出試験システムを導入しました

ファーマ事業部に、安定性試験における溶出試験測定並びに品質再評価等における同等性溶出試験の効率化を図るため、全自動溶出試験ワークステーション / Zymark社マルチドース[®]を導入しました。

本装置は、JP（日本薬局方）及び

USP（米国薬局方）の溶出試験法（パドル法）に準拠した全自動溶出試験システムで、脱気、錠剤投入、サンプリング、ろ過、洗浄、温度（溶媒 / 恒温槽）、パドル回転数などの全工程を自動制御します。これにより、最大48検体の連続溶出試験が可能となります。

医薬品製剤の品質を一定水準に保ち、in vitroでの生物学的非同等性を防ぐことを目的として設定されてきた溶出試験は、医薬品の品質評価の重要な試験項目として、今後も更なる広がりを見せています。この全自動溶出試験装置が、医薬品の研究・開発におおいに力を発揮できると期待されています。



医薬品機構による「GLP適合性調査」で「評価A」継続

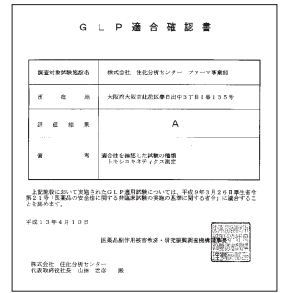
ファーマ事業部では2000年12月、医薬品機構によるトキシコキネティクス測定に関するGLP適合性調査を受けておりましたがこのたび、2001年4月10日付けで評価Aを取得することができました。

この適合性調査は、医薬品の安全性に関する非臨床試験の実施に関する省令（厚生省令21号で施行は1997年4月）によるもので、製造（輸入）承認を受けようとする者等が医薬品の安全性について非臨床試験に関する遵守事項を定め、その適正な実施を確保し、資料の信頼性の確保を図ることを目的

としたものです。

1998年に引き続き今回2度目の調査でも評価Aを取

得し、全員の1層の自信と自覚が高まっております。今後、受託ラボとして更に技術力を磨き、医薬品開発のお手伝いをさせていただきますのでご依頼をお待ちしております。



シンガポール認定協会（SAC）からSINGLAS認定取得

SCASS（SCAS SINGAPORE PTE LTD）は1997年11月に設立され1999年1月より現地住友化学グループのSMAG（アクリル酸 & MMA関連の製造）プロジェクトの分析全般を業務受託しoperationを開始しました。また、SMAG以外にも顧客拡大することを狙い、2001年4月にSACから化学・生物分析分野におけるSINGLASを認定取得しました。

（認証番号: LA-2001-0219-A SINGLASはSingapore Laboratory Accreditation Schemeの略で、シンガポール試験所認定制度です）。

このSINGLASは、ISO / IEC 17025に適合することが条件となっており、SCASSは管理と技術の両面で信頼できるラボとして認められました。これを機に、日常の維持管理に努め一層の高精度、高信頼性のデータ提供サービスを図りたいと考えています。

技術 ウォッチャー

大気汚染物質PM2.5

環境技術センター 蛭子 聡

1 PM2.5

大気中には様々な粒子が含まれています。特に粒径10μm以下の粒子は浮遊粒子状物質（SPM）と呼ばれ、喘息や肺癌などの原因として疑われることから、環境基準が設けられており、一般大気環境測定局や自動車排出ガス測定局で濃度の監視が行われています。このSPMの中でも特に粒径が2.5μm以下のものをPM2.5と称しますが、PM2.5がこれらの疾患の主要原因であることが最近の米国の疫学調査から明らかになってきました。PM2.5は、鼻や気管支の粘膜に捕らえられることなく肺胞まで侵入して付着してしまうためです。

PM2.5の粒子の組成は場所によって大きく違いますが、日本では一般に有機炭素、無機炭素、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 、 NH_4^+ 、多環芳香族炭化水素類な

どが多く含まれています。都市部では、自動車排気ガス（主としてディーゼル排気）や工場・事業場からの排出ガスが主な発生源と考えられています。

2 測定法

SPMの測定は大気中の質量濃度測定であり、基本的にはインパクトやサイクロン方式の分級器で粒子を分級した後フィルターに捕集して質量を測定する方法がとられています。この方法では測定に時間がかかるため、一般大気環境測定局や自動車排出ガス測定局では連続測定方法として線吸収方式の装置を用い、リアルタイムに測定を行っています。その他、振動素子を用いたものや光散乱方式が考案されています。（表1参照）米国では振動素子式（商品名TEOM）が用いられている例が多いようです。

PM2.5も同じ方法で測定されます。まだ公定的な測定方法は決まっておらず、現在環境省の諮問機関「浮遊粒子状物質総合対策検討会」で検討されています。昨年9月に環境庁大気保全局企画課から出された暫定マニュアルには、PM2.5の測定法として表1の方法

をすべて挙げています。当社では、取扱いが比較的簡単で持ち運びも可能なことからTEOMでPM2.5の測定を行っています。

PM2.5の組成分析にも、従来のSPMの分析法がそのまま用いられています。（表2参照）

フィルターへの捕集にはアンダーセンエアサンプラーなどが用いられますが、当社では米国で実績のあるSASSというエアサンプラーを使用しています。

PM2.5の成分のうち、多環芳香族炭化水素類はベンゾ（a）ピレンのような変異原性が高い物質や発ガン性の高い物質を含んでいるため、多環芳香族炭化水素類は非常に問題と考えられ、測定が盛んです。

3 終わりに

米国では大型ディーゼル車の排気ガス規制が行われようとしています。2006年までに軽油から硫黄分除去（15ppm以下）、2007年までにNOx95%減少、2010年までに黒煙90%減少などと言った内容です。日本でも同じような方法でSPMの減少対策が検討されています。一方で環境省はPM2.5の健康影響を懸念し、今年からディーゼル排気粒子暴露評価調査（実測調査）をはじめました。全国の16地点（主に都市部）でPM2.5の質量濃度と成分の測定を行うというものでした。ようやく本格的にPM2.5の実態調査が始められるものと思われます。

PM2.5についてはまだ十分に解明されていない点もありますが、今後大気汚染防止の観点から急速に重視されてくると考えられ、当社としても監視を続けるとともに、技術的なフォローができるように考えています。

表1 主な浮遊粒子状物質の重量濃度測定方法

測定方法	フィルター捕集			フィルター捕集なし
	天秤	振動素子式	線吸収方式	光散乱方式
測定原理	フィルター上に捕集した粒子による増加質量を測定することで濃度を得る	フィルターへの粒子付着による水晶振動子の振動数減衰から質量濃度を得る	フィルター上に捕集した粒子による線の吸収量増加から質量濃度を得る	粒子による散乱光から相対濃度としての指示値を得る
測定範囲	0.1mg～300g 0.01mg～80g	5～5,000,000μg/m ³	0～10,000μg/m ³	1～10,000μg/m ³
測定精度	0.1mg 0.01mg	0.01μg/m ³	10μg/m ³	1μg/m ³
長所	EPA認証の基準方法	連続モニターが可能かつ操作が簡便で精度が高い	連続モニターが可能	測定時間1時間操作が簡便
短所	質量測定は手動かつ試料の湿度調整などに時間がかかる	温度設定によっては揮発性成分の測定に不可	値が高めに出る	直接質量測定ではなく換算値であるためあらかじめ換算係数を求めておくことが必要

表2 浮遊粒子状物質の組成分析方法

測定対象	イオン	無機炭素・有機炭素	金属	多環芳香族・炭化水素類
前処理	抽出 (ソックスレー 超音波)			抽出 (ソックスレー 超音波)
測定法	原子吸光法 吸光光度法 IC法等	熱分離法	放射化分析法 原子吸光法 蛍光X線分析法 等	GC/MS, LC/UV, LC/MS 等

注：放射化分析法は原子炉中性子を使用するため特別な施設でしか使用できません。日本では京都大、立教大、日本原子力研究所などで



蛭子 聡
(えびす さとし)
環境技術センター

ブラックボックス

理事 愛媛事業所長 山田 秀昭

半導体関連材料中の不純物，環境中のダイオキシン，環境ホルモン，生体中の物質の測定など，極微量物質の測定のニーズが高まってきている。これらを受けて，測定上の精度管理の必要性が叫ばれて，まもなく計量法の改正が行われる（本誌が発行される頃には既に行われているかも知れない）。公式単位としてppt（パーツ・パー・トリオン， $1/10^{12}$ ），ppq（パーツ・パー・クオドリオン， $1/10^{15}$ ）が取り入れられることになる。経済産業省の説明例では，pptは，東京ドームを水で満杯にして1個の角砂糖を溶かした程度の濃度レベルとしている。濃度というには例が適切ではないが，世界の人口は約58億5千万人であるから，一人は $1.7 \times 10^{-10} = 170\text{ppt}$ である。

機器分析全盛の今でも，重量分析というのは精度の高い方法であり，絶対法であるのでトレーサビリティが取り易く，ブラックボックスがないので，無機分析では今でも良く使われている。残念ながら，微量分析には向かない。最近が高感度化の必要性和マイクロコンピュータの発達のお蔭でデジタル処理を伴った電気的測定法が全盛である。われわれ化学屋はとかく電気や計算に弱いので，最近のデジタル処理技術には目を見張るばかりである。学生時代に使っていた機器に比べるとこれが本当に分析装置かと信じられないほど綺麗でコンパクトになった。重量測定も学生時代には薄暗い天秤室でライダーを操作していたのが，電子天秤

が実験台の横へ引っ越してきたし，恒温室に鎮座ましましていた波長分散型の赤外分光光度計も一般実験室で使えるようになって，顕微鏡下の微小試料でも立派なスペクトルが得られるようになった。スペクトル類は波長分散方式からフーリエ変換方式になって，高感度，高分解能，コンパクトになったが，定量性という意味からは，フーリエ変換時のパラメーターという分析者が立ち入れないブラックボックスが増えてしまった。

小学校，中学校と先生にはいろいろな事実・定理を教えて頂いた。しかし，何が分かっていないのかは教えて貰えなかったように思う。高校の授業の中でも，化学は他の自然科学に比べて最先端に近いものを授業で教えている学科だと言われている。数学は紀元前，物理は17世紀の知識が主体だ。化学は19世紀以降の最新の知識を主体で教えている。従って，何が分かっていないかも教えて頂いたように思う。大学の定性分析の実習では，検出された陽イオンと陰イオンを羅列して先生の所へ持っていったら，「私は粉末を渡したはずだ。」とこっぴどく叱られた。授業ではイオンの定性の仕方しか教わらなかったが，確かに渡された試料は固体の粉末だった。定性分析の結果をもとに，試料の色や結晶系などから与えられた試料が何かを考えなければならなかったのである。分析というのは，結論を示すものではなく，結論を考えるための材料を提供するものであることを知らされた。分析結果の妥当性の

確認が欠かせない。

昔から分析操作は技能性が強く，先輩の背中を見て覚える，特定の人がやらな

いと良い結果が得られない，分析は職人芸，結晶化なら誰にも負けない，濾過なら……といった話を多く聞く。これらの技術をブラックボックス化させることなく，標準化して分析機器に導入するための前処理技術として生かさなければいけない。

分析・測定の最終部分である検出器が進歩し，検出下限は大幅に引き下げられた。それに見合った前処理技術も進歩していかなければいけない。検出系のブラックボックスがどのような時に不具合を引き起こす可能性があるのかをきちんと認識して，そのような領域に入らないような前処理方法，測定方法を設計していくのが，化学分析者としての役割であると思う。また，機器の設計者は，その機器の限界について公開し，より確かな分析結果を得られるように化学屋を啓蒙・教育して頂きたいものである。サンプリングから，定量結果の算出まで，全ての工程にブラックボックスが無い状態を確保しないと，とてもppt，ppqオーダーの極微量分析の精度を保つことはできない。

私たちは，常に試料の中から真実を分析し，結論を見つけられるようにしていきたいと願っている。



編集後記

前室内環境学会会長の松村年郎先生に巻頭の提言を賜りました。社会問題となっている室内環境汚染の研究経緯をわかりやすく紹介していただき，また分析業務に携わっている私共への叱咤激励もいただきました。今回のテーマは「表面」です。SIMS（二次イオン質量分析法）や電子顕微鏡等，従来の超高真空を用いる表面科学手法では見えてこない実在表面のナノ構造を高分解能の気体物理吸着法で解明する最新のご研究を千葉大学の金子克美先生に解説していただきました。固体物質の表面は昔から化学反応や物理的作用の場として興味ある研究対象とされてきました。弊社の各種表面物性測定法の一部を紹介させていただきましたが，今後も様々な手法を用いてお客様の期待に応えられる情報の提供を心掛けていきたいと思います。ご愛読のほどよろしくお願いたします。

編集・発行 株式会社住化分析センター 発行日 2001.7.26 2001-（通巻14号）
〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-6-17 TEL06-6202-1807 FAX06-6202-0116
ホームページ <http://www.scas.co.jp> E-mail:webmaster@scas.co.jp

このロゴマークは、工業標準化法に基づく試験事業者認定制度の標準で、千葉事業所は、化学分野・高分子材料の引張実験、曲げ試験、ガスクロマトグラフ分析、原子吸光分析、水分測定区分の認定事業者です。
千葉事業所の認定番号：LJP1-Z90117JP

千葉事業所と愛媛事業所は、ISO / IECガイド25に基づく認定事業所で、環境分野の特定項目の認定を受けております。
千葉事業所の認定番号：JCLA1
愛媛事業所の認定番号：JCLA5

当社事業所はISO-9001の審査登録も受けています。
千葉・筑波事業所：JQA-1105 大阪・岡山事業所：JQA-1814
愛媛事業所：JCQA-0253 大分事業所：JQA-QM3707

はインシュタインの疑問符です。彼があくなき好奇心と探求心こそが、宇宙真理発見の原動力だったのかも知れません。

SCAS Sumika Chemical Analysis Service

東京営業所	TEL 03-3257-7201	大阪事業所	TEL 06-6466-5247
大阪営業所	TEL 06-6202-1000	筑波事業所	TEL 0298-64-4741
千葉営業部・千葉事業所	TEL 0438-64-2281	ファーマ事業部	TEL 06-6466-5246
岡山営業部・岡山事業所	TEL 086-477-8103	科学機器事業部	TEL 06-6202-0016
愛媛営業部・愛媛事業所	TEL 0897-32-3411	環境技術センター	TEL 0438-63-6176
大分営業部・大分事業所	TEL 097-523-1181	バイオ技術センター	TEL 06-6466-5251
SCAS SINGAPORE PTE LTD.	TEL 65-425-4477		

本誌は再生紙を使用しています