

Readout

HORIBA Technical Reports

No. **30**
FEBRUARY 2005

特集
第1回堀場雅夫賞 50周年記念製品



HORIBA

http://global.horiba.com/support/tech_info/index.html

今号は、堀場雅夫賞の受賞者論文及び審査委員講演抄録という興味深い記事を多数掲載しています。また、多岐にわたるHORIBA50周年記念製品とその開発者を紹介し、HORIBAの技術開発状況を、一覧いただける内容となっています。Readoutが、堀場雅夫賞を契機に、その特徴でもある継続性を旨として、HORIBAの技術にとどまらず、さまざまな分析技術を社会に深く理解していただくために、貢献できればと願うものです。



表紙写真

撮影：松井秀雄氏
(二科会写真部関西支部)
エグジュイユ・デュ・ミディで見た朝日に輝く雄大な山岳風景です。堀場雅夫賞が、分析の未来を担う若手研究者の希望の星となることを願っています。

誌名について

誌名 Readout(リードアウト)には「当社が創造・育成した製品・技術を広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

第1回堀場雅夫賞 50周年記念製品

巻頭言

- 2 堀場雅夫賞創設に思う
石田 耕三

特集論文(第1回堀場雅夫賞受賞者論文)

- 4 電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置の開発
陶 究
- 10 DNAをセンシング素材として用いた細胞内pH測定法の開発
杉本 直己, 大道 達雄
- 16 ISFET-pH電極を用いた海洋の現場計測用pHセンサの開発
下島 公紀

特集講演

- 20 堀場雅夫賞創設にあたって
堀場 雅夫

特集寄稿(第1回堀場雅夫賞審査委員講演)

- 26 固体高分子形燃料電池の現状と課題
小久見 善八
- 32 新しい定義に基づくpH測定 - 国際的に認証されうるpH値とするために -
中村 進
- 36 電気化学的ナノテクノロジーの展開
逢坂 哲彌
- 42 感染症診療と臨床検査
一山 智

特集報告

- 48 堀場雅夫賞の設立及び経過のご報告

特集論文(50周年記念製品)

- 56 車載型エンジン排ガス計測システム OBS-1000シリーズ
木原 信隆
- 62 Common Analyzerのコンセプト確立 MEXA-1170シリーズ
中村 博司
- 66 ラボラトリーオートメーションシステム stars(HERT-7000)
小山 聡
- 70 XGT-5000の開発
駒谷 慎太郎, 大澤 澄人
- 74 レーザ回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 LA-950
東川 喜昭
- 78 pH計 50シリーズ
小林 剛士
- 86 パームトップ型血球カウンタの開発
宮村 和宏
- 88 ヨウ化ナトリウムシンチレータ
今川 恭四郎
- 92 レティクル / マスク異物検査装置 PR-PD3
パターン / 異物 信号弁別方法の詳細
神崎 豊樹
- 96 全自動超薄膜計測システム UT-300シリーズ
片西 章浩
- 100 全自動炭素 / 硫黄分析装置
野口 慎太郎

- 102 特許メモ
104 社外発表リスト
106 HORIBA World-Wide Network

Foreword 卷頭言

堀場雅夫賞創設に思う



石田 耕三

Kozo Ishida

株式会社堀場製作所
取締役副社長
工学博士

2003年のHORIBA創立50周年において、堀場社長は21世紀を切り開くグローバルで新たなコンセプトを持つ中央研究所の設立を目指す宣言を行った。中央研究所の設立という大きな慣性質量を持った対象を動かすことの困難さを感じていた中で、その実現を図るための大きな力が堀場雅夫賞の創設で与えられた。この大きな物体に初速を与えるに十分なエネルギーを得たといえる。

HORIBAは、創立50周年を記念する開発テーマを企画して製品開発を行ってきた。本誌には、堀場雅夫賞の受賞論文と審査委員の講演抄録の他に、50周年記念製品に関する論文を多数掲載している。50周年期間にどのような製品を開発し、それらの開発にどのようなメンバーが活躍したかを記録として残したい、また、広い製品分野にわたるHORIBAの開発状況を一覧できる形で公開したいとの思いからである。

1990年に創刊したReadoutは、「分析計測技術は本来、ユーザすなわち、あらゆる分野の先端研究開発やものづくり現場の人達が、仕事を進める上での基本となるものである。そのため、分析計測装置の生産と販売を生業にしている我々は、持っている基礎技術や応用技術、そして製品に関する情報を積極的に世の中に発信して理解を頂き、その上でご批判やご要望を得たい」との思いから、『ユーザとのかけ橋』を目指したものである。

Readout創刊以来の15年を振り返ってみると、世の中は自然科学の大きな進展、飛躍的な技術進歩があったが、その縁の下には、必ず分析計測技術の発展とその応用解析技術の革新があった。とりわけ、2002年における小柴昌俊博士のニュートリノの観測によるノーベル物理学賞、田中耕一氏とDr. John B. Fennによる質量分析装置のイオン化法、及びDr. Kurt Wüthrichの核磁気共鳴法によるタンパク質解析法に対するノーベル化学賞の受賞は、いずれも先端自然科学の研究や先端技術開発分野での分析計測技術、装置開発の重要性を、政府、大学、各研究機関に認識していただく機会となった。更に、堀場会長の積極的な政府機関への働きかけもあって、この分野に大きな国家予算が当てられることになった。

そして、まさにこのような機を得た時期に分析計測分野で活躍され、嘱望される研究開発者を対象とした堀場雅夫賞が創設されたことには大変意義深いものがある。

「科学技術の進歩にとって欠くべからざる分析計測技術は、その重要性と高度な技術を必要とする割には一般社会ではもちろん、学界でもその存在は大きなものではなかった。そのような分析計測分野での基本を確立し先進的な分析技術を明らかにしようとしている学究の徒に、少しでも勇気を与えることができれば。」と、会長自身はその思いとして述べているように、多くの分析計測技術開発に携わる研究開発者の皆様を、大いに奮い立たせるに十分な賞の創設となったことに、深く敬意と感謝の意を表したい。

昨年10月、「第1回堀場雅夫賞」は、HORIBAの原点であるpHに関連する研究者3名が受賞された。受賞論文は陶 究氏の「電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置の開発」、杉本直己氏の「DNAをセンシング素材として用いた細胞内pH測定法の開発」、下島公紀氏の「ISFET-pH電極を用いた海洋の現場計測用pHセンサの開発」であって、この3氏の研究内容は、改めてpH技術の原点に戻り、その技術の奥深さに触れる機会となった。更には、pH計測技術が最先端研究分野でいかに重要な役割を担っているかを学ぶ貴重な機会となったことを、この分野の開発に携わる技術者はもちろんのこと、多くの皆様が感じられたと思う。

創業60周年にあたる本年、「第2回堀場雅夫賞」は、環境、プロセス計測や自動車排ガス測定装置にも応用されている非分散赤外線吸収分析法や赤外線分光を用いた分析計測技術分野、あるいはその基礎技術研究分野で活躍している研究開発者を対象に予定している。

堀場雅夫賞の主旨が、国境を越え同じ思いで研究、開発に打ち込んでいる研究開発者にも届き、多くの参加者そして受賞者が輩出することを期待すると同時に、この賞を積み重ねることで多くの研究者の輪が広がり、グローバルなHORIBA中央研究所のイメージを膨らませ、その骨格を作ってゆけるものと考えている。そして、その中から世界の発展に役立ち、分析計測技術の革新に繋がる多くの成果が生み出されてくるものと期待している。

第1回 堀場雅夫賞 受賞者論文

電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置の開発

陶 究

超臨界を含む高温高压水反応場は、物質合成・変換・改質の新規反応場として近年積極的に注目を集めている。これまで、我々は高温高压水反応場の溶液環境に関する情報を把握する上で、最も有効なpHの測定手法の開発を進めてきた。特に、電位差測定用電気化学セルについて装置防食・絶縁に加え、厳密な温度・圧力制御、電極の選定・設計、電極サイズ・表面積の決定、参照液と被検液の接触手法・液絡部の開発、圧力シール等について詳細に検討を進めた結果、超臨界域においても、常温常圧と同じ理論を用い、電位差法によるpH測定を可能とする装置を開発したので報告する。

はじめに

超臨界流体とは物質に固有の臨界温度 t_c 、臨界圧力 P_c 以上の温度、圧力の状態にある非凝縮性流体である。超臨界流体は温度、圧力を操作変数とすることにより、密度を気体の領域から液体の領域に至るまで連続的に制御することが可能である。単一溶媒にも関わらず大幅な溶媒特性の変化が期待できることから、超臨界流体は従来の溶媒の概念を打破する新たな溶媒と捉えることができる。

特に超臨界水($P_c=22.1$ MPa, $t_c=374$ °C)は、温度もしくは圧力を操作することで溶媒の極性を大きく制御できる点に特徴がある^[1]。水の誘電率は常温常圧の80程度に対し、臨界点近傍では2から20程度であり、誘電率から見た場合、超臨界水は高温で安定な唯一の有機極性溶媒とみなせる。しかも、温度、圧力の操作により誘電率を変化させることで反応平衡の制御が可能となる。このような超臨界水の持つ反応の制御性は溶媒としての水の汎用性を示すもので、その工学的利用は革新的なプロセス開発に繋がるものと期待される。

近年、このような超臨界水の特性を積極的に利用した難分解性有機化合物の完全酸化(SCWO)^[2]、無触媒有機合成^[3]、廃棄バイオマスからの有用化学原料の回収^[4]、更にはナノサイズ金属酸化物の水熱合成^[5]といった新

規化学プロセスの開発に関する研究が進められている。その実用化には反応場における酸・塩基反応、金属イオンの加水分解反応及び金属酸化物の溶解反応に代表されるイオン反応平衡の理解が重要である。それらの平衡定数データの蓄積には、水素イオン活量を直接評価できる電位差測定手法は極めて重要な測定手法と考える。しかし、従来、臨界点近傍を含む超臨界領域における水の特性の制御性を直視した研究例が僅少であったことから、この領域における電位差測定手法は確立していない。

高温水溶液のpH測定手法としては、銀-塩化銀電極に始まり、白金水素電極、YSZ膜金属酸化物電極といった電位差測定手法に加え、最近ではプローブ分子を用いた*in-situ* UV/Vis分光分析法といったようにそれぞれ数種の報告例がある。本稿では、超臨界領域を含む高温高压水溶液中での電位差測定による水素イオン活量の評価手法として、水素共存という制約があるものの電極反応に関与する成分(H_2 , H^+)及び電極(白金)が熱的に安定であることから高温での測定に適している白金水素電極を用いたpH測定手法に焦点を絞り、著者らの開発した電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置^[6]を中心に紹介する。

既往の高温高压水中での電位差測定

飽和蒸気圧下での電位差法によるpH測定装置は、通常回分式装置(図1)を用い、高压容器内に参照液部と被検液部を設け、テフロン製多孔質膜を液絡として用いている^[7]。しかし、テフロンの耐熱が300℃程度であり、代用可能なセラミックス膜等も開発されていないことから、更に高温域での使用は困難である。この課題を解決すべく提案されたのが、流通式手法^[8]である。従来の手法は、I字型流路を有するセルを用いる^{[9][10]}。セル両端がそれぞれ参照液、被検液の導入部となり、常温で供給された溶液は所定温度まで加熱後、セル中央部で接触し、下部より排出される。参照電極は温度・圧力変動の影響を受けにくいセル入口付近の常温部に、指示電極はセル中央部付近の高温部に設置される。電極は共に白金水素電極を用いる。本手法により、物理的な液絡を必要とせず電位差の測定が可能となった。しかし、溶液が対極周囲へ流入するため、測定電位が変動し正確な測定が困難であった。また、測定電位に、電極間の温度差に起因する熱拡散電位及び電極間距離、流量の関数である流動電位が影響し、その除去のために流量依存性を測定し流量依存性を関数近似し、流量ゼロの値を算出する必要があるため多大な時間を必要とするといった多数の開発課題を残していた。

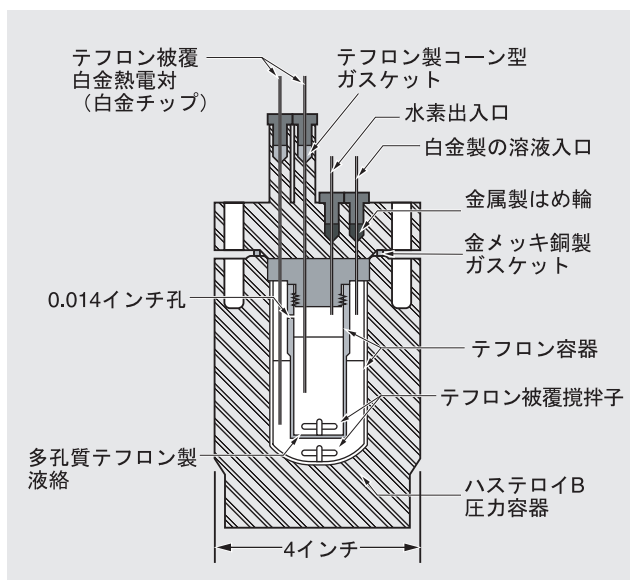


図1 回分式電位差測定装置の概略図

電位差法による超臨界水溶液の高精度なpH測定装置の開発

超臨界水溶液のpH測定装置の開発の上で、装置開発と合わせて、装置の健全性評価の際に不可欠となる各種物性値(解離定数、イオンの電気伝導度・輸率、溶解度、相平衡)の精度が極めて重要となる。超臨界水溶液中において、酸としてはHCl、無関係塩としてはNaClが文献値が最も豊富である。本節では、まず物性値の評価について説明し、その後、開発した装置について紹介する。

物性値の評価

超臨界水溶液系においても、白金水素電極を用いた電位差測定における電位差 E は、ネルンストの式に基づき式(1)で記述できる。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{H^+, test} \gamma_{\pm, test} a_{H_2, ref}}{m_{H^+, ref} \gamma_{\pm, ref} a_{H_2, test}} + \Delta E_{LJ} \quad \dots (1)$$

ただし、上述した既往の流通式装置^{[9][10]}では更に流動電位、熱拡散電位が加算される。なお、 m_{H^+} は水素イオン濃度、 γ_{\pm} は平均イオン活量係数、 a_{H_2} は水素の活量、 E_{LJ} は液間電位を示す。また、添字ref及びtestは参照液及び被検液を表す。ここで、 γ_{\pm} 及び a_{H_2} は、参照液及び被検液中に同濃度の無関係塩添加することで一定とみなせる。また、 E_{LJ} は、ヘンダーソンの式により溶液中のイオン種濃度及び個々のイオンの電気伝導度データにより評価できる。そこで、測定電位の評価には溶質の解離平衡定数及び電気伝導度のデータが不可欠となる。超臨界水中における反応平衡を含むイオンの挙動が、理論的な解析に基づき、温度と水の密度の関数により良好に記述できることを考慮し、最近報告された塩酸(HCl)、塩化ナトリウム(NaCl)等の解離定数及びイオンの電気伝導度データについて、温度と水の密度の関数として整理した^[6]。なお、電気伝導度についてはイオン対についてのデータから各イオンの輸率を用いて個々のイオンの値を算出した。

流通式電位差測定装置の測定精度の改良

従来の装置における課題を解決すべく、作製した装置を図2に示す。装置は高耐食性の Hastelloy C-276 製 (内径4 mm) である。装置内壁の防食、電極 - セル間の絶縁材として、従来の装置ではジルコニア (ZrO₂) チューブが使用されていたが、本ラインは溶液の過熱部としての役割も担っていることを考慮し、効果的に溶液の加熱を行うべく、高耐食性の絶縁材で、熱伝導度も高いアルミナ (Al₂O₃) チューブ (内径2 mm) を使用した。

電極には白金線 (外径0.5 mm) を使い、コイル状に巻いた先端の測定部を白金黒処理し、残りの高温部分は Al₂O₃ チューブ (外径1 mm, 内径0.6 mm) で、低温部分は熱収縮チューブで被覆した。図2(a)中の破線楕円部、電極部の詳細を図2(b)に、また、電極の詳細を図2(c)に示す。なお、本装置の電極の構成は式(2)の通りである。

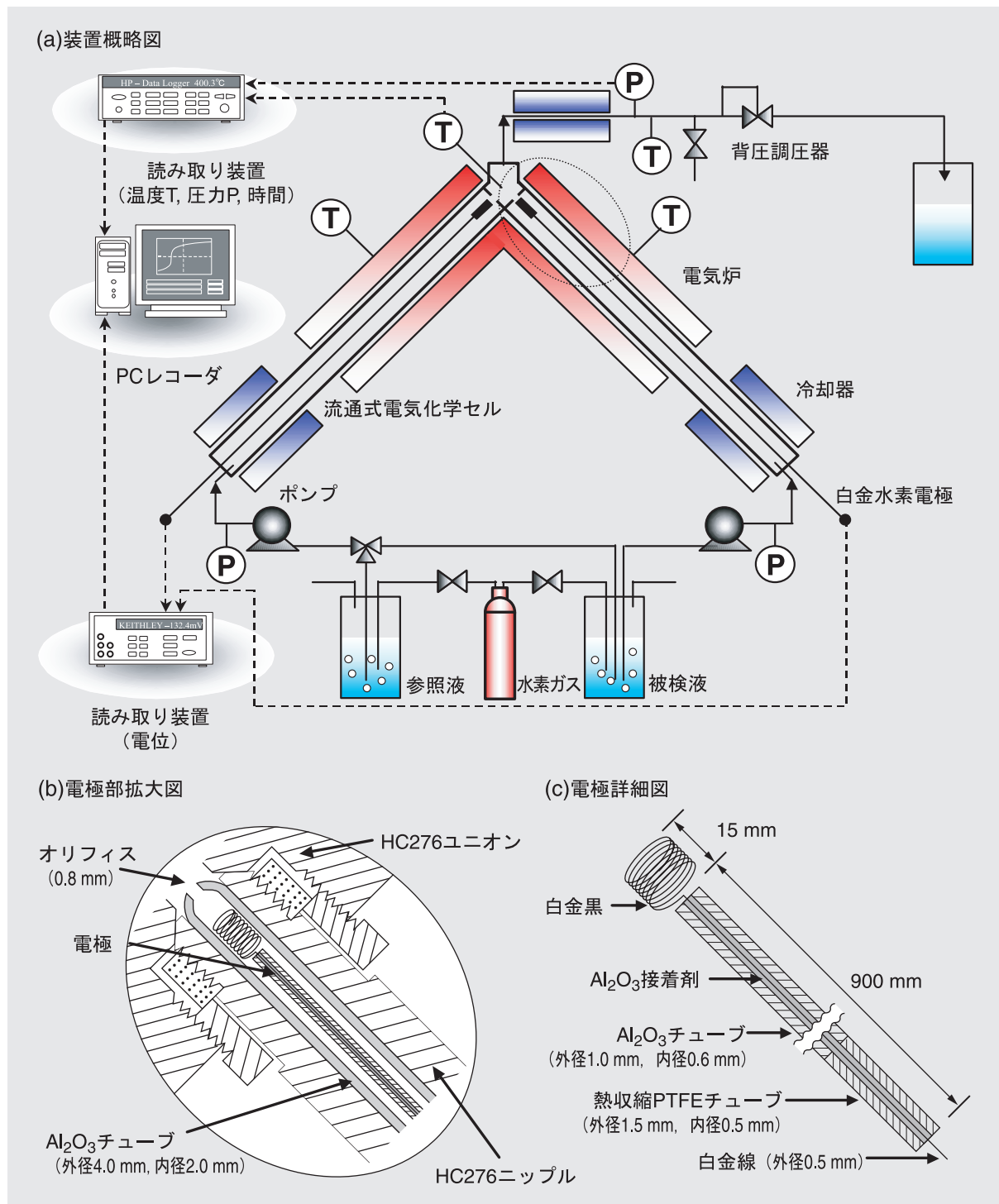
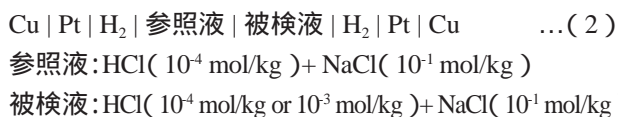


図2 流通式電位差測定装置

実験は、参照液及び被検液をそれぞれHPLCポンプによりそれぞれ同一流量で供給し、セル左右からセル内に導入した。その後、所定温度まで加熱後、セル中央部の電極部を通過させ、この間の電位差を測定した。両溶液は接触後、冷却、減圧後回収した。

実際の実験に先立ち、まず各測定温度において、セル内の温度分布及び電極表面積と平衡電位到達時間の関係を解析し、電極位置及びサイズを決定した。参照電極を指示電極と同様にセル中央部近傍の高温部に設置することで、電極間距離を従来の80 cmから1 cmへと短縮した。これにより、熱拡散電位及び流動電位の除去に成功し、任意の流量での測定が可能となった。

電極間の体積についても従来の 10.1 cm^3 から 0.1 cm^3 へと改良し、溶液の置換速度が向上した。また、溶液の対極周囲への流入により生じる濃度変動を防止するため、セルの形状をT型からY型に変更し、更に孔径0.8 mmのオリフィスを新たに作製し、電極先端部へ設置した。これにより、測定電位の標準偏差を従来の2.3 mVから0.4 mVへと大幅に抑制することに成功した。

以上、今回作製したセルを用いることで、1条件のデータ測定に要する時間を、従来の数十時間から数時間に短縮することに成功した。実際に、HCl + NaCl水溶液系について温度 $19.6 \sim 392.9$ 、圧力 $0.1 \sim 29.8$ MPaの範囲で電位差測定を行った。電位差測定における電位応答の一例を図3に、測定電位差の流量依存性を図4に示す。なお、図4中の実線は文献値より式(1)に基づき評価した電位差を示す。測定電位より算出した被検液中のpHは、平衡定数の文献値、活量係数式、電荷収支、物質収支を用いて算出した値とpH単位で誤差 ± 0.02 以内で一致した。これは高温高圧下での測定精度としては十分な誤差範囲と考えた。

以上、本手法により超臨界水溶液中の正確なpHの直接測定が可能であると考えられる。

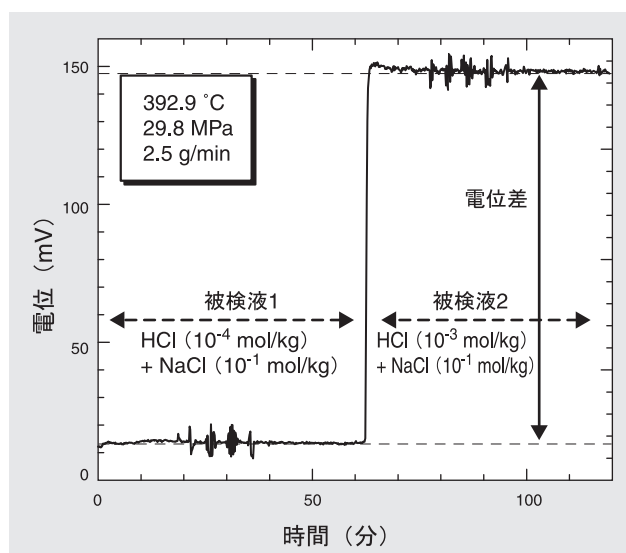


図3 電位差測定結果の一例

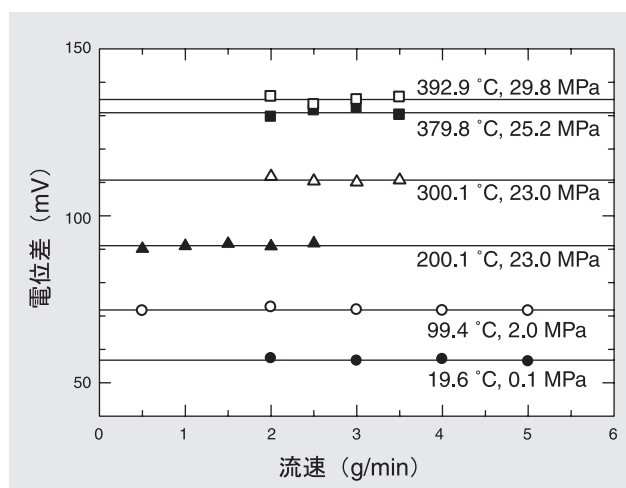


図4 測定電位差の流量依存性

超臨界水中での酢酸及び硫酸水溶液の電位差測定

開発したシステムを用いて、超臨界水中での酢酸 (HAc)¹¹及び硫酸 (H_2SO_4)¹²水溶液の電位差測定を行い、解離定数を決定した。測定において、参照液を $\text{HCl} + \text{NaCl}$ とし被検液を $\text{HAc} + \text{NaCl}$ 及び $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ とした。一例として、決定した酢酸の解離定数の温度・圧力

依存性を図5に示す。決定した解離定数は、亜臨界領域において文献値と良好に一致した。また、超臨界水中においても解離定数を精度良く決定できた。決定した解離定数は、圧力一定下では温度の上昇と共に、温度一定下では圧力の減少と共に低下した。これは水の誘電率の減少に起因している。

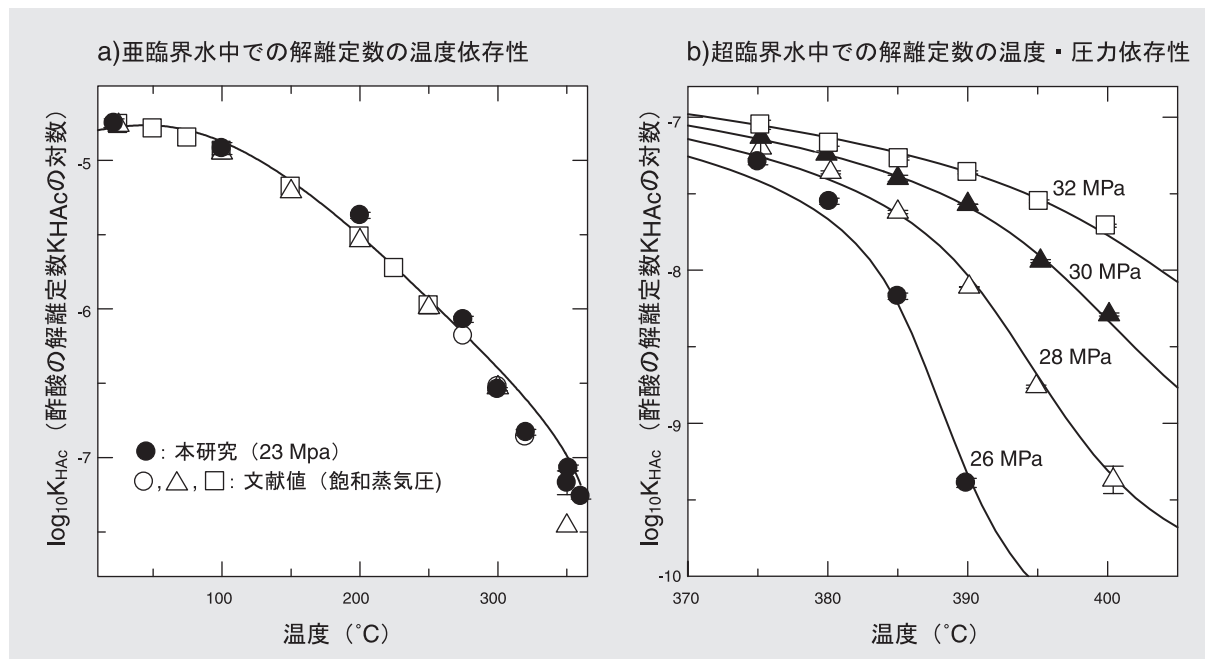


図5 決定した酢酸の解離定数

おわりに

本稿では、白金水素電極を用いた超臨界条件を含む高温高压水溶液の電位差測定法における現状について、我々の成果を中心に紹介した。今後は、水素ガスや無関係塩等の共存という制約を必要としないYSZ膜金属酸化物電極について、超臨界水溶液系での使用を視野に入れた開発や、更に、セルを小型化し電気化学マイクロセルとすることで、更なる測定精度の向上や測定時間の短縮を目的とし、研究を進める予定である。本手法により、超臨界水中での種々の溶液の水素イオン活量を評価し、超臨界水中でのイオン反応平衡データの蓄積が進み、高温高压水中でのイオン反応平衡の把握が加速し、溶液化学の確立が達成されることを期待する。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学大学院環境科学研究科の新井邦夫教授、多元物質科学研究所の阿尻雅文教授、超臨界溶媒工学研究センターのRichard Lee Smith Jr.教授に意義深い討論と助言を受けたことに謝意を表す。また本研究に携わった塚越政行氏、松浦勇希氏、村田研自氏、内田宗宏氏、宇佐見俊彦氏、大内文章氏、南公隆氏と共同研究できたことに感謝する。

参考文献

- [1] K. Arai, T. Adschiri, *Fluid Phase Equilib.*, **158-160**, 673(1999).
- [2] S. F. Rice and R. R. Steeper, *J. Hazardous Mater.*, **59**, 261(1998).
- [3] Y. Ikushima, K. Hatakeda, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908(2000).
- [4] M. Sasaki, H. Hattori, K. Arai, *Cellulose Communications*, **10(5)**, 63(2003).
- [5] K. Sue, K. Kimura, K. Arai, *Mater. Lett.*, **58**, 3229 (2004).
- [6] K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 287(2004).
- [7] D. A. Palmer and D. J. Wesolowski, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **57**, 2929(1993).
- [8] F. H. Sweetson, R. E. Mesmer, C. F. Baes Jr., *J. Phys. E*, 165(1973).
- [9] S. N. Lvov, X. Y. Zhou, and D. D. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, **463**, 146(1999).
- [10] K. Sue, K. Murata, Y. Matsuura, M. Tsukagoshi, T. Adschiri, K. Arai, *Rev. Sci. Instrum.* **72(12)**, 4442 (2001).
- [11] K. Sue, T. Usami, K. Arai, *J. Chem. Eng. Data*, **48(4)**, 1081(2003).
- [12] K. Sue, M. Uchida, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **31**, 295(2004).



陶 究

Kiwamu Sue

東北大学大学院
環境科学研究科
助手
博士(工学)

Feature Article

特集論文

第1回 堀場雅夫賞 受賞者論文

DNAをセンシング素材として用いた 細胞内pH測定法の開発

杉本直己, 大道達雄

本研究では、DNA(デオキシリボ核酸)が形成する二重らせん構造の安定性とpHの関係を検討し、得られた熱力学的データを基に生体には存在しないと考えられていた新規pH感受性のDNA構造を見いだした。更に、新たに見いだしたpH感受性DNAをpHセンシングのための新規素材としてとらえ、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET: fluorescence resonance energy transfer)と組み合わせることで、DNAを検出媒体とした世界でも類のない、細胞内のpHを測定できるpHセンサを開発した。本稿では、核酸を材料として用いたpHセンサの原理及び応用例を紹介する。

はじめに

核酸はナノサイズで正確な分子認識ができるため、核酸をセンサ素材として用いようとする研究が、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーの分野で注目されつつある。センサとして機能する核酸の高次構造は、溶液中の金属イオンやpHなどの環境変化や小分子に敏感であるため、核酸を検出媒体として用いることができれば、環境変化や小分子の高感度センサの開発が可能になると期待されている。しかしながら、核酸が多様な高次構造を形成することから、試行錯誤的に目的の構造を探索しなければならず、研究の進展は容易ではない。核酸の高次構造は、ワトソン-クリック塩基対によって形成される二重鎖以外にも、非ワトソン-クリック塩基対部位(フーグスティーン塩基対など)や多重鎖構造からなっている。もし核酸の高次構造に対する化学的(熱力学的)性質を十分に理解することができれば、核酸をセンサの目的に応じて自由にデザイン(設計)でき、停滞している核酸のセンサの活用の飛躍的な促進を期待できる。

そこで著者らは、核酸のセンサの開発の一例として、核酸の高次構造を熱力学的に解析して、その得られた熱力学的データに基づく、新規のpH感受性DNAの創製とそのDNAによる新規pHセンサの開発を行った。

核酸の高次構造

核酸の高次構造と言えば、ワトソン-クリック塩基対からなる二重鎖構造が思い浮かぶ。しかし、核酸分子はワトソン-クリック塩基対からなる二重鎖以外の非ワトソン-クリック塩基対部位や多重鎖を持ち、それらの構造は核酸の未知の機能と深い関わりを持っている。非ワトソン-クリック塩基対部位は、塩基対を形成していない状態の部位と、ワトソン-クリック塩基対以外の組み合わせで塩基対を形成している部位に分類できる。前者には、バルジ(bulge)、インターナルループ(internal loop)、ターミナルミスマッチ(terminal mismatch)、ヘアピンループ(hairpin loop)、ダングリングエンド(dangling end)などが含まれる(図1)。後者には、ミスマッチ(mismatch)やフーグスティーン塩基対などが含まれる。このような非ワトソン-クリック塩基対部位とワトソン-クリック塩基対が組み合わさり、核酸の高次構造が形成されている。例えばtRNAでは、非ワトソン-クリック塩基対部位として、ダングリングエンド、ミスマッチ、ヘアピンループが存在し、これら非ワトソン-クリック塩基対部位がtRNAの高次構造形成とその安定性を決定している。また、核酸高次構造安定性への寄与以外にも非ワトソン-クリック塩基対部位は(1)タンパク質の認識部位(2)金属イオンの配位部位(3)核酸切断・連結反応の触媒活性部位などに存在

し、機能の観点からも生体内で多くの役割を担っている^{[1][14]}。つまり、バイオテクノロジー分野での核酸分子の材料や検出媒体として利用するには、核酸の高次構造とそれに伴う機能の分子レベルでの解明が重要となってくる。

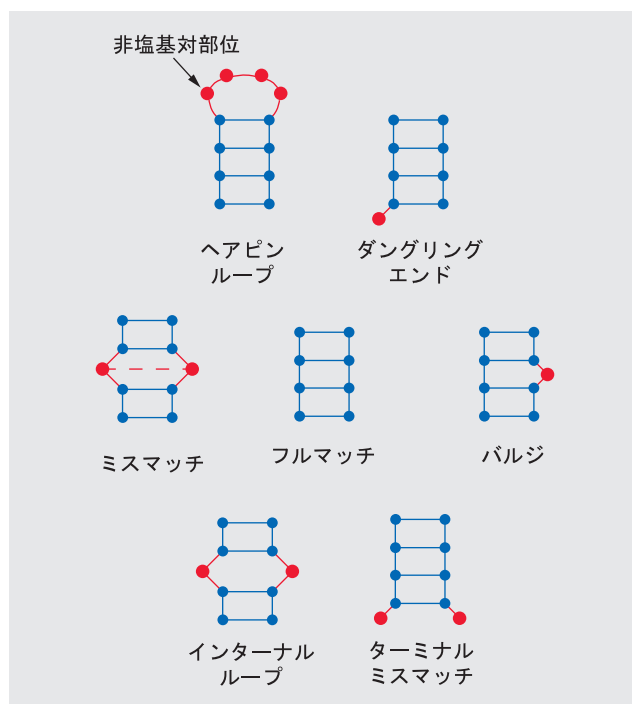


図1 核酸の非ワトソン-クリック塩基対部位や多重鎖構造

pH に対する新規核酸構造遷移の構築

多数の非塩基対部位の中でも、フーグスティーン塩基対から成り立つ多重鎖は、既知の高次構造の理解や予測だけではなく、新規機能を有する核酸分子のデザインに利用できる。例えば、フーグスティーン塩基対により $T \times A \cdot T$ (\times はフーグスティーン塩基対を、 \cdot はワトソン-クリック塩基対を示す)及び $C^+ \times G \cdot C$ 塩基対を形成する平行型三重鎖は、安定な塩基対を形成のため、シトシン塩基の N3 位のプロトン化が必要である(図2)¹⁾。シトシン塩基のプロトン化²⁾の pK_a^{*3} は5.5である。そのため、低pH条件でのみ安定に平行型の三重鎖が形成される。つまり、シトシン塩基のプロトン化を含んだフーグスティーン塩基対を利用することによって、環境因子であるpH変化に依存した新規核酸構造遷移の構築ができると考えられる。

*1: Aはアデニン(Adenine), Tはチミン(Thymine), Gはグアニン(Guanine), Cはシトシン(Cytosine)を示す。

*2: 分子にプロトン(H^+)が付加してイオンになること。

*3: 解離指数(解離定数 K_a の逆数の常用対数)。

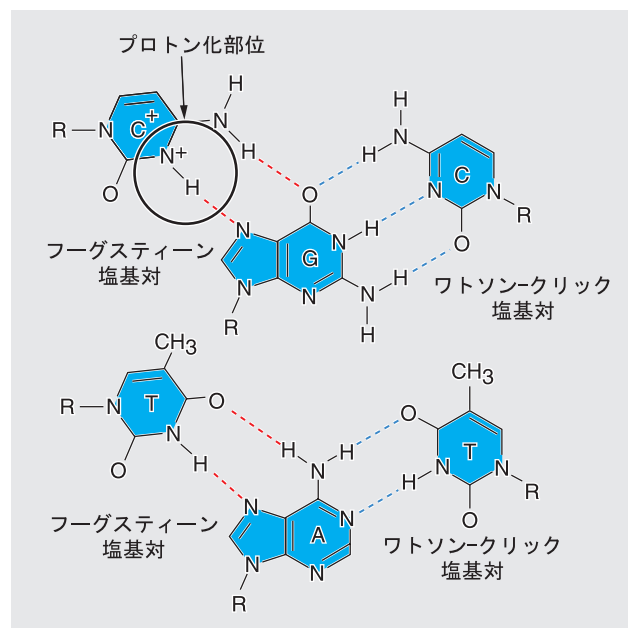


図2 平行型三重鎖におけるフーグスティーン塩基対及びワトソン-クリック塩基対

そこで新規機能を有する核酸分子の開発に向けて、まず、フーグスティーン塩基対から成り立つDNA多重鎖に注目して、フーグスティーン塩基対の詳細な安定性とpHの関係を検討した。その結果、ワトソン-クリック塩基対からなるアンチパラレル型二重鎖の安定性と、フーグスティーン塩基対により三本鎖目が二重鎖に結合する安定性は、pH5.0ではほぼ同程度であることがわかった^[8]。そこで、得られた熱力学的諸量に基づいて、フーグスティーン塩基対からのみ形成されるパラレル型二重鎖 (5'-TCTTTCTCTTCT-3' / 5'-AGAAAGAGAAGA-3')⁴をデザインした。pHによる構造遷移を検討した結果、この2本のDNA鎖はpH7.0ではバルジ塩基⁵を有するアンチパラレル型二重鎖であるがpH5.0では、フーグスティーン塩基対からのみ形成されるパラレル型二重鎖であることを見いだした(図3)。このpH依存性の構造遷移は、pH5.0ではシトシン塩基のプロトン化が起こり、フーグスティーン塩基対のパラレル型二重鎖が形成され、pH7.0では塩基のプロトン化がないため、パラレル型二重鎖が不安定になり、ワトソン-クリック型塩基対によってバルジ塩基を有するアンチパラレル型二重鎖が形成することによるものである。

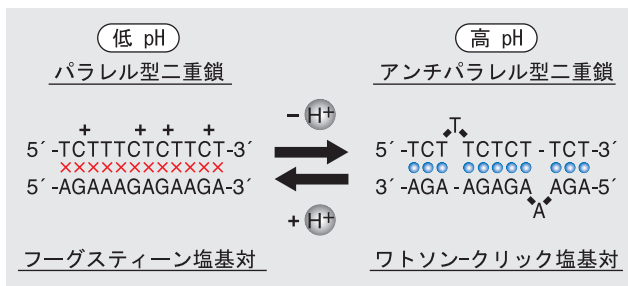


図3 フーグスティーン塩基対のみで形成されるパラレル型二重鎖と、バルジ塩基を持つワトソン-クリック塩基対のアンチパラレル型二重鎖のpHによる構造遷移

*4: 環状の5炭糖とリン酸と塩基が結合したヌクレオチドは、5炭糖の炭素位置の5'と3'の間をリン酸が繋げる形で連なって、ポリヌクレオチド鎖を構成する。ATGC塩基は、いずれも窒素を含む複素環で、この複素環と糖の番号体系がまぎらわしくないように、糖の炭素位置にプライム(')を付ける。ここでの5'と3'は、ポリヌクレオチド鎖の末端位置を示す。なお、ATGC塩基は、プリン(purine 5員環と6員環が結合したもの)とピリミジン(pyrimidine 6員環)の2つの型に分かれる。AG塩基はプリンで、TC塩基はピリミジンである。

*5: 塩基対にならずに二重鎖から突出している塩基。

試験管内で作用するpHセンサの開発

次に、FRET(Fluorescence Resonance Energy Transfer: 蛍光共鳴エネルギー移動)と新たに見いだされたpH変化に依存した核酸構造遷移を組み合わせることで、試験管内のpHを測定できるpHセンサの開発を行った。まず、pH変化によるDNAの構造変化が起こると2つの蛍光分子が近づき、蛍光の色の変化の観測ができるシステム(第一世代)を構築した。FRETとは、蛍光分子間で起こる共鳴によるエネルギー移動であり、エネルギーの供与体(ドナー)受容体(アクセプター)の距離が近づくほどエネルギー移動効率が増し、受容体蛍光強度が強くなる。この蛍光強度は、分子間の距離の6乗に反比例するため、生体分子の高次構造や分子間の相互作用を解析する時に用いられる。pH変化による構造変化が起こると、2つの蛍光分子が近づき、蛍光強度の変化が期待される。

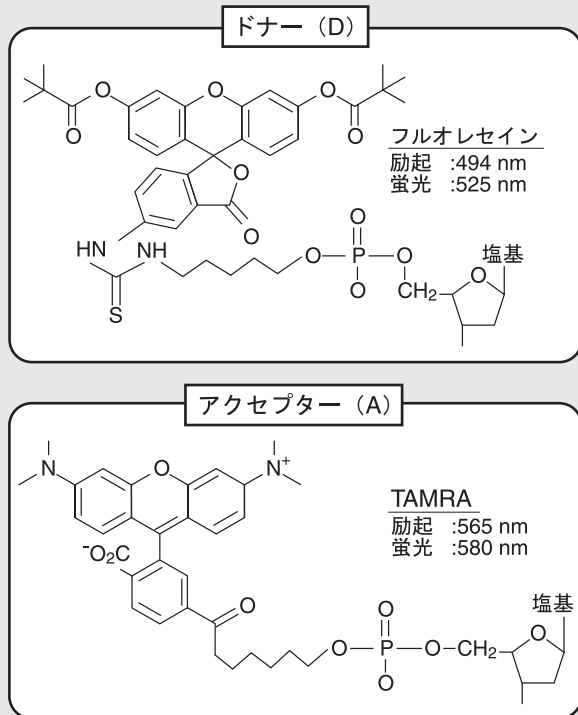
図4のように、1本のDNA鎖の5'末端にドナーとして作用する蛍光分子のフルオレセイン(Fluorescein)を、もう1本のDNA鎖の5'末端にアクセプターとして作用する蛍光分子のTAMRAを付加させると、pH7.0では緑色蛍光を呈し、pH5.0ではオレンジ色の蛍光を呈することが見いだされた。pH感受性DNAを用いなかった場合、オレンジと緑の色調の変化は観測されなかった。この色調の変化は期待したように、pH7.0ではワトソン-クリック型塩基対によってバルジ塩基を有するアンチパラレル型二重鎖が形成されるため、蛍光色素の距離が離れ、ドナーのフルオレセインの緑色蛍光のみが観測されることに由来する。一方、pH5.0ではパラレル型の二重鎖を形成するため、蛍光分子間でのエネルギー移動が起こり、アクセプターのオレンジ色の蛍光が観測されたためと考えられる。このように、DNAを検出媒体とすることで、色の変化としてpHの変化を簡易に識別できるシステムを構築することができた。

細胞内のpHを測定できるpHセンサの開発

次に 核酸をセンサとして利用するターゲットとして 細胞内pHに注目した。細胞内のpH変化は、癌や細胞死と関連するため、それらの診断の指標とすることが出来る。有機化合物が今のところ細胞内pH検出試薬として用いられている例があるが、細胞内への正確なデリバリーができず、細胞内のpHを簡便に測定することは困難である。また、検出に細胞内の酵素反応を利用する有機化合物では、検出が不可逆となり連続測定に不向きである。一方、核酸は細胞内へのデリバリーが有機化合物よりも容易で、外部因子による核酸の高次構造変化は可逆であり、かつ高速反応であるという利点もある。このように、もし核酸を細胞内のpH検出媒体として活用できれば、有機化合物よりも優れたpH測定手法になりえる可能性がある。

細胞内で新規に開発したpHセンサを用いる場合、第一世代のセンサは、2分子のDNAを用いるため、細胞内での反応性及び感度が低下する弱点があった。それゆえ、2本のDNA鎖の3'末端を4つのT塩基で繋いだ、ヘアピン型のセンサを第二世代センサとして構築した(図5 a)。第一世代のセンサ同様に、片方の5'末端にドナーとして作用する蛍光分子のフルオレセインを、残りの5'末端にアクセプターとして作用する蛍光分子のTAMRAを付加させた結果、pH7.0では緑色蛍光を呈し、pH5.0では第一世代よりも強いオレンジ色の蛍光を呈することが見いだされた(図5 b)。第一世代よりも強い色の変化は、分子内でのヘアピン型の平行型二重鎖の構造により、2つの色素間距離が近くなったためと考えられる。

(a) FRETに使用した蛍光色素



(b) pHに依存した2分子間の核酸構造遷移に伴う蛍光変化

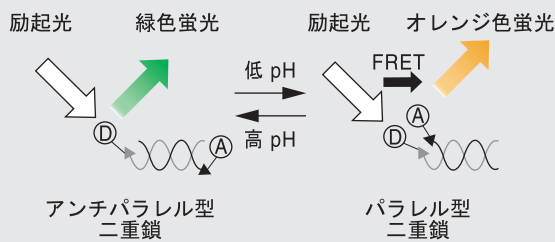
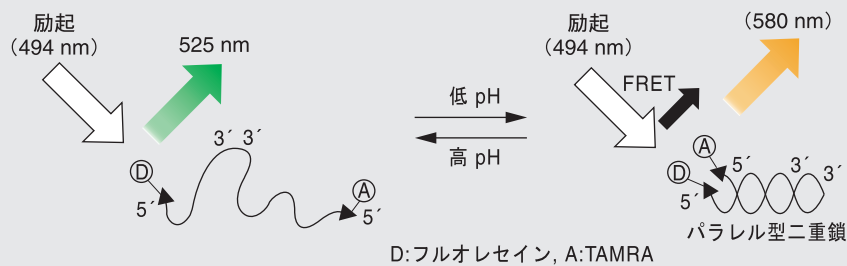


図4 試験管内で作用するpHセンサ

(a) 第二世代のpHセンサにおけるpHに依存した核酸構造遷移に伴う蛍光変化



(b) 各pHにおけるDNA pHセンサの蛍光変化

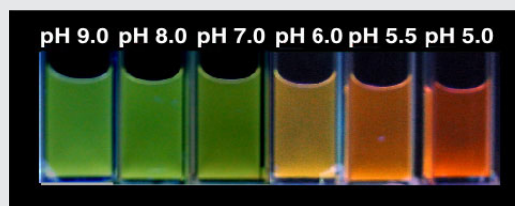


図5 2本のDNA鎖を繋いだ第二世代のpHセンサ

更に、DNA pHセンサを細胞内に導入し、アポトーシスにより起こる細胞内のpHの低下の測定を試みた。その結果、図6のように正常細胞ではpHセンサは緑色蛍光を呈し、アポトーシス誘導ペプチドを添加して人為的に

アポトーシスを起こさせた異常細胞では、オレンジ色の蛍光を呈することが見いだされた。このように新たに開発したpHセンサを用いると試験管内の系だけでなく、細胞内でのpH検出もできることを見いだした。

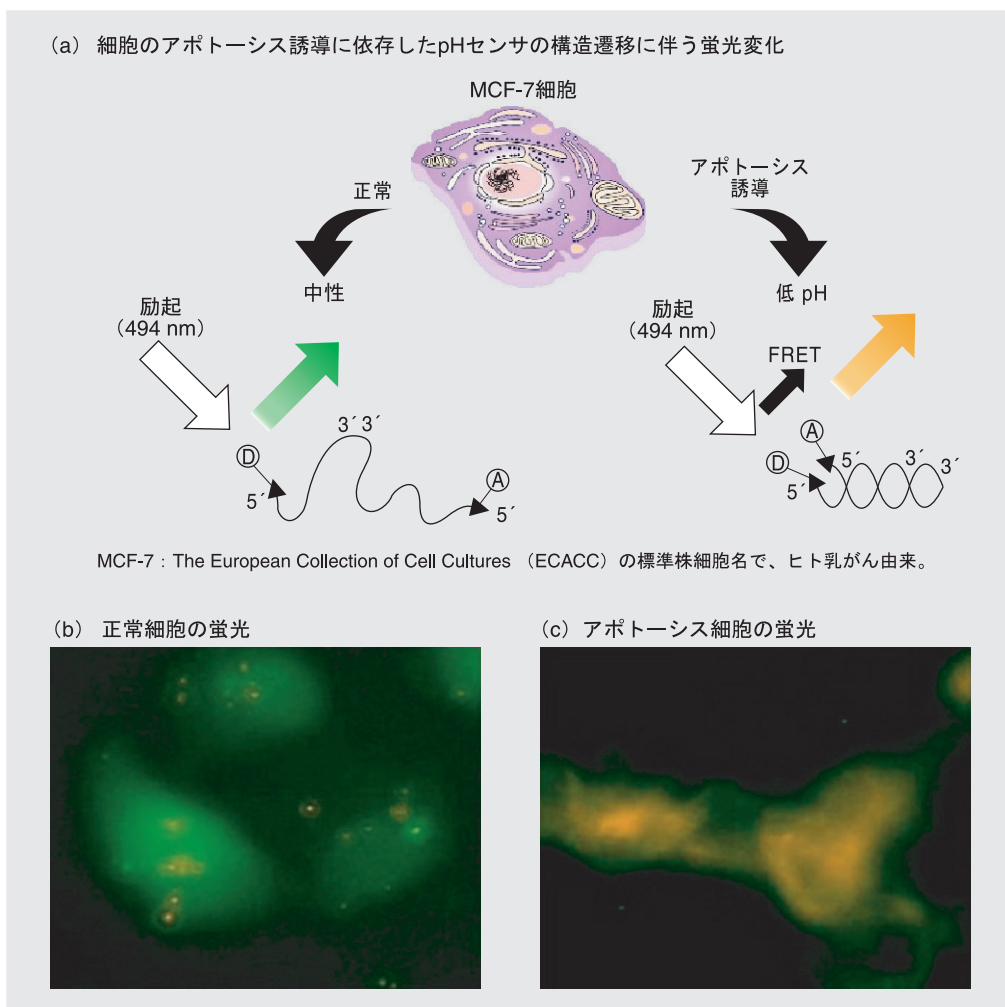


図6 アポトーシスによる細胞内pH低下の測定

おわりに

このように、熱力学的データを基にして設計されたDNAの特異構造を利用して、pH変化を測定できる機能性核酸を開発した。核酸を素材として利用しようとする研究は国内外で始められているが、pHの検出媒体にDNAの構造遷移を活用した例は皆無であり、本pHセンサは非常に独創性の高いpHセンサであると考えられる。また本pHセンサは、視覚的にpHを観察できる点で

現在用いられているバイオセンサよりも優れており、簡便に細胞内のpH測定ができるため、癌の早期診断やアポトーシス検出のための新しい診断システムの開発に発展すると期待される。今後は、pHだけではなく、金属イオン^{[15][16]}やモレキュラー・クラウディング (Molecular Crowding)^{[17][19]}などの環境因子の変化に基づく核酸構造の遷移を詳細に検討することにより、あらゆる環境変化に応答する核酸センサが開発される可能性がある。

参考文献

- [1] S. Nakano, Y. Uotani, K. Uenishi, M. Fujii, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 518-519 (2005)
- [2] S. Nakano, Y. Uotani, S. Nakashima, Y. Anno, M. Fujii, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8086-8087 (2003)
- [3] Y. Okumoto, Y. Tanabe, and N. Sugimoto, *Biochemistry*, **42**, 2158-2165 (2003)
- [4] D. Miyoshi, A. Nakao, and N. Sugimoto, *Nucleic Acids Res.*, **31**, 1156-1163 (2003)
- [5] T. Ohmichi, S. Nakano, D. Miyoshi, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10367-10372 (2002)
- [6] Y. Okumoto, T. Ohmichi, and N. Sugimoto, *Biochemistry*, **41**, 2769-2773 (2002)
- [7] W. Li, P. Wu, T. Ohmichi, and N. Sugimoto, *FEBS Lett.*, **526**, 77-81 (2002)
- [8] N. Sugimoto, P. Wu, H. Hara, and Y. Kawamoto, *Biochemistry*, **40**, 9396-9405 (2001)
- [9] J. Kawakami, H. Kamiya, K. Yasuda, H. Fujiki, H. Kasai, and N. Sugimoto, *Nucleic Acids Res.*, **29**, 3289-3296 (2001)
- [10] D. Miyoshi, A. Nakao, T. Toda, and N. Sugimoto, *FEBS Lett.*, **496**, 128-133 (2001)
- [11] N. Sugimoto, and I. Yasumatsu, *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents*, **1**, 95-112 (2001)
- [12] T. Ohmichi, N. Nakamuta, K. Yasuda, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11286-11294 (2000)
- [13] N. Sugimoto, M. Nakano, and S. Nakano, *Biochemistry*, **39**, 11270-11281 (2000)
- [14] P. Wu, and N. Sugimoto, *Nucleic Acids Res.*, **28**, 4762-4768 (2000)
- [15] W. Li, D. Miyoshi, S. Nakano, and N. Sugimoto, *Biochemistry*, **42**, 11736-11744 (2003)
- [16] D. Miyoshi, A. Nakao, and N. Sugimoto, *Nucleic Acids Res.*, **31**, 1156-1163 (2003)
- [17] D. Miyoshi, A. Nakao, and N. Sugimoto, *Biochemistry*, **41**, 15017-15024 (2002)
- [18] D. Miyoshi, S. Matsumura, S. Nakano, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 165-169 (2004)
- [19] S. Nakano, H. Karimata, T. Ohmichi, J. Kawakami, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14330-14331 (2004)



杉本 直己

Naoki Sugimoto

甲南大学先端生命工学研究所 (FIBER) 所長
甲南大学理工学部機能分子化学科 教授
理学博士



大道 達雄

Tatsuo Ohmichi

株式会社 I.S.T
メディカル・バイオサイエンス事業部
リサーチマネージャー
甲南大学先端生命工学研究所 (FIBER)
特別研究員
理学博士

Feature Article

特集論文

第1回 堀場雅夫賞 受賞者論文

ISFET-pH電極を用いた海洋の現場計測用 pHセンサの開発

下島 公紀

海水のpHは、海水中の物質の物理化学的状態や生物活動を支配する重要な因子である。近年では地球温暖化に関連して、pHセンサによる現場計測が注目されている。pH電極にイオン感応性電界効果型トランジスタを、参照電極に塩素イオン選択性電極を用いたpHセンサは、海洋の表層から深海までの海水のpHを高精度に現場計測できる測定器として期待できる。これらの電極は、共に固体電極のため耐圧性・耐衝撃性があり、高圧下の深海において問題なく使用できる。開発したpHセンサの現場での応答速度は1秒以下、測定精度は ± 0.005 pHである。また、このpHセンサの電極部をガス透過膜で封止することによって、二酸化炭素分圧センサに応用することができる。

はじめに

海水のpHは、海水中に溶存する化学種の熱力学的な平衡状態や、生物活動に伴う生産・呼吸などの過程を反映する重要な海洋学的因子である。海水のpH計測は、1910年にSorensenとPlalitzschによって行われたのが最初とされている。それ以来、海洋観測の基本的な船上分析項目として、ガラス製pH電極による海水のpH計測が続けられてきた。近年、地球温暖化問題に関連して、海洋の二酸化炭素吸収能力の推定が、重要な研究課題の一つとして注目を集めるようになった。

この推定のためには、海水中の炭酸物質(二酸化炭素、遊離炭酸、重炭酸イオン、炭酸イオン)のそれぞれの濃度を正確に知る必要がある。この中で直接計測できるのは二酸化炭素分圧($p\text{CO}_2$)だけであるが、海洋の炭酸系においては、炭酸物質の平衡定数は判っているので、海水中のアルカリ度、全炭酸、 $p\text{CO}_2$ 、pHの4項目のうち、のどれか2つを計測すればそれぞれの濃度を算出できる。このため、多くの観測航海において比較的計測が容易な海水のアルカリ度、全炭酸、pHが船上分析されるようになってきた^[1]。しかし、観測船による採水・船上分析が主体の従来の観測では、測点数や採水層について空間的・時間的な限界があり、海洋の広い範囲で観測を実施することは極めて困難である。

このような背景から、最近では表層から深層までの海洋全体を通した鉛直連続観測や長期間の連続観測を目的として、現場計測用化学センサあるいは現場分析計の開発と現場への適用が期待されている。

ISFETを用いた現場計測用 pHセンサの開発

深海でのpHの現場計測は、今から40年近く前に始められた^[2]。ここでは、ガラス製pH電極の空間にシリコンオイルを充填することによって、装置全体の圧力差を解消する方法が採用されており、この方法は、海洋観測機器メーカーから市販されている現在の深海用ガラス製pH電極に踏襲されている。しかしこのタイプのガラス製pH電極は、海洋の化学過程を正確に計測するには応答時間、測定精度、分解能に関して多くの問題点を残している。電位差法によるpH計測では、ガラス製pH電極の他に半導体素子であるイオン感応性電界効果型トランジスタ(ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor)も利用されている。ISFETは水溶液中の水素イオン濃度を計測する目的で開発されたデバイスであり^{[3][4]}、主に医療分野への応用を目指して開発された^[5]。また、他の電極に比べて高精度で、応答時間や初期安定時間が極めて短い上に、センサ自体を小型化しても電極抵抗の増大はなく安定して計測できるため、電極の極小化が容易であるという特徴を持っている。

筆者は、海洋表層から深海までの海水のpHを高精度に現場計測することを目的として、pH電極にISFETを使った現場計測用pHセンサの開発に着手した。半導体電極であるISFETはそれ自体が固体なので、深海のような高圧下においても特別な工夫をすることなしに使用することができる。最初のステップとして、

比較的に設計が容易であるpH変換回路部がアナログタイプの現場計測用pHセンサ(Ver.1)を試作し、数回の現場計測試験を行った。アナログタイプのpHセンサの現場計測試験の結果をもとに、非常に小型化されたデジタルタイプのpH変換回路部を持つ現場計測用pHセンサ(Ver.2)を開発した(図1)。



図1 ISFETを用いた現場計測用pHセンサ(Ver.2)

Ver.1とVer.2のpHセンサでは、参照電極として、原子力発電などの特定の分野において、高温高水圧環境下のpH計測に利用されている圧力補償型の銀/塩化銀参照電極^[6]を採用し、内部液は飽和塩化ナトリウム溶液とした(図2)。

このpHセンサを用いて海洋のさまざまな場所で現場計測を行った結果、ISFETが海洋の現場計測用pHセンサの電極として非常に有効であることがわかった^[7]。

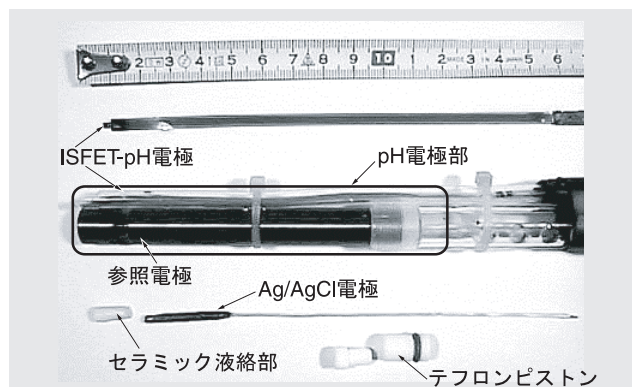


図2 ISFETを用いた現場計測用pHセンサの電極部

参照電極の検討

電極によるpH計測には、参照電極の安定性が重要であることは言うまでもない。しかし、Ver.1とVer.2の現場

計測用pHセンサで採用した銀/塩化銀参照電極では、応答速度や測定精度などに問題があることが明らかになってきた。特に、長期間のpH連続計測を行う場合、参照電極の内部液が変質して基準電位を変化させることが予想される。そこで、現場計測において早い応答速度や高い測定精度を有し、長期間の連続計測が可能な参照電極が必要になってきた。海水は塩素イオンを高濃度に含んだ電解質溶液であり、沿岸域を除けば、海水の塩分はほぼ一定であることから、海水自体を内部液として利用することで、内部液や液絡部の必要がない参照電極について検討した。

最初に、銀線に溶融した塩化銀を付けた参照電極(圧力補償型の銀/塩化銀参照電極の内部電極)についてテストを行った(図3(a))。しかし、海水中の臭素などが銀と難溶性塩を形成し続けるため、平衡がずれて計測値が大きくドリフトすることがわかった。

次に、白金ロッド(約50 cm)の銀メッキ部(約45 cm)を、飽和塩化ナトリウム溶液で満たしたイオン交換チューブで封止してスパイラル状にした参照電極についてテストを行った(図3(b))。この参照電極は、数日程度であればドリフトは小さいが、最終的には銀/塩化銀のみの参照電極と同様に難溶性塩を形成してしまうことがわかった^[8]。

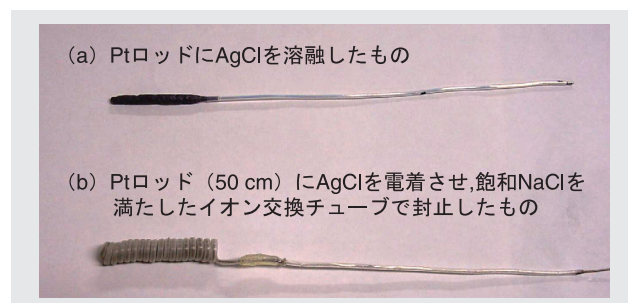


図3 参照電極として検討した銀/塩化銀電極

先に述べたように海水の塩分はほぼ一定であることから、海水の主成分である塩素イオンに感応する固体電極の塩素イオン選択性電極(Cl-ISE)を、現場計測用pHセンサの参照電極として利用することを検討した。Cl-ISEは種々の塩化物をペレット状にしてリード線を引き出したものであり、海水中で参照電極として使用する場合は、その電位が安定しているため高精度なpH現場測定が可能である。また、内部液や液絡部を持たないため、早い応答性や長期間の安定性が期待できる。Cl-ISEと銀/塩化銀参照電極について比較した結果、Cl-ISEは非常に早い応答速度と高い安定性を示し、広い塩分域で電位は安定していた。しかし、塩分が5‰より低くなると参照電極であるCl-ISEの電位が変動するため、外洋域での使用には問題はないが、河口域や汽水域などの低塩分の場所での使用には注意が必要であることがわかった^[8]。

現場計測用pHセンサの改良と応用

CI-ISEを参照電極に採用したことに伴って、pH変換回路部とデータロガー部の電子回路を新たに設計した。pH変換回路部のCPUは、より高分解能なものを採用し、pH変換回路部とデータロガー部が分離できる構造にした。pH変換回路部は、異なったpH電極を使い分けることができるようにISFET用とポテンショメトリ用の2種類を製作した(図4)。

図5は、新しく開発した現場計測用pHセンサ(Ver.3)である。pHセンサの校正は、2種類のSWSスケール標準液(海水のpH測定用の海水ベースの標準溶液⁹⁾)を用いて、現場計測の前後で行った。このpHセンサの現場での応答速度は1秒以下、現場での測定精度は ± 0.005 pHであった。新たに開発したpHセンサを用いて海洋のさまざまな場所で現場計測を行った結果、高い測定精度や早い応答速度、長期間の安定性を実現することができた^[8]。

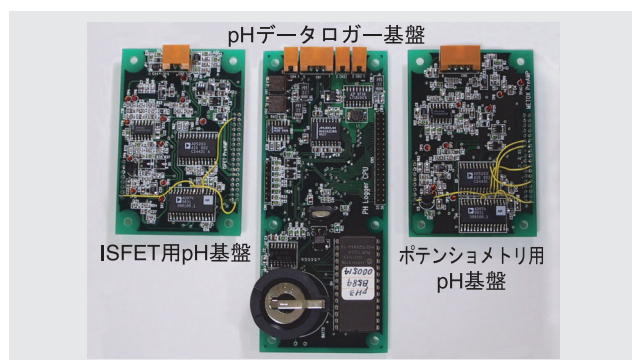


図4 2種類のpH変換回路部とデータロガー部の電子回路基盤



図5 新たに開発した現場計測用pHセンサ(Ver.3)及び電極部

新たに開発したpHセンサを応用して、海水中の $p\text{CO}_2$ の現場計測のための $p\text{CO}_2$ センサを開発し、現場での計測試験を行った。 $p\text{CO}_2$ の測定原理は、pHセンサの電極部を内部液で満たしたガス透過性膜で封止し、膜を透過してくる二酸化炭素を内部液のpH変化として計測するものである。この $p\text{CO}_2$ センサでは、ガス透過性膜として米国DuPont社製のアモルファステフロン膜(Teflon AF™)を使用し、ISFET-pHセンサの電極部をこの膜で封止して内部液を充填する方式とした。海洋での現場計測試験の結果、安定した $p\text{CO}_2$ 現場計測が可能であることがわかった^[10]。

更に、ポテンショメトリ用のpH変換回路部を用いて、金属電極である酸化インジウム固体電極をpH電極として使ったpHセンサについて検討した。海水中のpH現場計測においてISFET-pHセンサと酸化インジウム-pHセンサを比較した結果、応答時間はISFETよりやや劣るものの、現場計測用pHセンサとして十分に機能することがわかった。酸化インジウム電極は、CI-ISEと組み合わせると完全な固体pHセンサとなるので、海底堆積物間隙水中及び海底や陸上のボーリング孔内など、より過酷な条件下でのpH現場計測への応用が期待できる。

現場計測用pHセンサの海洋学的応用

これからの海洋化学においてpHセンサの応用が期待される研究対象としては、海洋の炭素循環過程、炭酸塩堆積物や沈降炭酸塩粒子の溶解速度、海洋表層や海水-堆積物境界における生物活動、海底熱水活動域、地球内部、二酸化炭素海洋隔離の環境影響評価などが挙げられる。

海洋の炭素循環に関する研究には、大きな期待が寄せられている。前述のように、海水のpHと $p\text{CO}_2$ が同時に計測できれば、海水中の炭酸物質の平衡をすべて計算できる。医療の分野においては、pHと $p\text{CO}_2$ を同時に計測するセンサは既に開発されている。これらを海洋学に応用して海洋の広い範囲(水平的にも鉛直的にも)で長期間にわたる観測を行えば、海洋の炭素循環過程の解明は飛躍的に進歩し、ひいては地球環境の変動解明に大きく貢献することが期待される。そのためには、現場での自己補正機能を持たせて高い測定精度を確保することが必要である。更に、海洋の炭素循環過程においては、炭酸塩堆積物や沈降炭酸塩粒子の溶解速度の見積もりも重要である。海水中では炭酸塩の溶解によってpHは高くなるが、実際の海洋ではその変化率は極めて小さいため、高感度で高精度なpHセンサが要求される。また、生物活動は海洋における二酸化炭素の固定に重要な役割を果たしており、高感度なpHセンサによる長期間の連続計測に期待がかかっている。

海底熱水系では、高温・高圧下の海水 - 岩石反応によってさまざまな化学物質が地球内部から海洋へ供給されており、ここでのpH現場計測は、物質の存在状態（溶存・懸濁）を把握し、鉱床の成因や地球規模の物質循環を解明するために重要である^{[11][12]}。また、国際深海掘削計画(ODP)や21世紀の深海掘削計画(OD21)では、海底掘削後の孔内を利用して、地球内部におけるさまざまな化学成分の収支についてセンサによる長期間の現場モニタリングが計画されており、地球内部構造の全体図をより明瞭することや、地震のような災害を引き起こす地球活動をリアルタイムでモニタすることも可能となる。pHセンサが、まさに「地球そのものの医療」に役立つことになる。

二酸化炭素を海洋に隔離する場合、二酸化炭素は酸であるために、非常に高濃度の二酸化炭素を溶解した海水や液体二酸化炭素と直に接触している海水のpHは低下する(最大でpH3程度)。このpH低下に対して海洋生物を含めた海洋環境が受ける影響を正しく評価できるかどうか、二酸化炭素の海洋隔離の成立性を左右するといっても過言ではない。このため、隔離された二酸化炭素が海洋の生態系に及ぼす影響について、その評価手法自体を基礎的に検討する必要がある。更に、海洋において二酸化炭素が溶け込んで低pH化した海水(低pH海水)の拡散する範囲(環境影響範囲)や、低pH化した海水が通常の値にまで回復する期間(環境復元時期)を予測することが、二酸化炭素海洋隔離の影響評価として重要な項目である。現場計測用pHセンサを二酸化炭素投入域周辺に多数展開(係留)すれば、注入二酸化炭素の環境影響範囲や環境復元時期を予測するためのツールとして非常に有効である^[13]。

おわりに

最後に、pHセンサによる現場計測は、医療・臨床・生医学の分野では、そのニーズも高いことから盛んに開発が進められているが、その他の分野においては、医療分野ほど応用が進んでないのが現状であろう。

海洋で使用可能なpHセンサの開発には、海洋化学者のみならず分析化学、合成有機化学、高分子化学、電気化学、電気・機械工学、医療分野の専門家と協力し、常に最新の技術を取り込んで改良を重ねていく姿勢が必要であることを付け加えたい。

参考文献

- [1] M.F. Lamb, C.L. Sabine, R.A. Feely, R. Wanninkhof, R.M. Key, G.C. Johnson, F.J. Millero, K. Lee, T.-H. Peng, A. Kozyr, J.L. Bullister, D. Greeley, R.H. Byrne, D.W. Chipman, A.G. Dickson, C. Goyet, P.R. Guenther, M. Ishii, K.M. Johnson, C.D. Keeling, T. Ono, K. Shitashima, B. Tilbrook, T. Takahashi, D.W.R. Wallace, Y. Watanabe, C. Winn, and C.S. Wong, *Deep-Sea Research II*, **49**, 21-58, (2002).
- [2] A. Disteche, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1084(1962)
- [3] P. Bergveld, *IEEE Trans. BME-17*, 70(1970)
- [4] T. Matsuo, and K. Wiss, *IEEE Trans. BME-21*, 485(1974)
- [5] 軽部征夫, 日本金属学会会報, **29**, 637-642(1990)
- [6] 橘孝二, 服部昭宏, 横井正顕, 小太刀徹, 改良と環境, **40**, 308-314(1991)
- [7] 下島公紀, 許正憲, 地球化学, **32**, 1(1998)
- [8] K. Shitashima, M. Kyo, Y. Koike, H. Henmi, *Proceedings of the 2002 International Symposium on Underwater Technology*, **IEEE/02EX556**, 106-108(2002)
- [9] A. G. Dickson and C. Goyet, In: *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Ver. 2* (eds. A. G. Dickson and C. Goyet), ORNL/CDIAC-74, SOP 6(1994)
- [10] 下島公紀, 小池裕一, 2004年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集, 175(2004)
- [11] 下島公紀, 月刊 海洋/号外, **19**, 68-73(1999)
- [12] T. Gamo, H. Masuda, T. Yamanaka, K. Okamura, J. Ishibashi, E. Nakayama, H. Obata, K. Shitashima, Y. Nishio, H. Hasumoto, M. Watanabe, K. Mitsuzawa, N. Seama, U. Tsunogai, F. Kouzuma and Y. Sano, *Geochem. J.*, **38**, 527-534(2004)
- [13] 下島公紀, *Proceedings of the TECHNO-OCEAN 2000 International Symposium*, Volume **1**, 17-22(2000)



下島 公紀

Kiminori Shitashima

財団法人 電力中央研究所
環境科学研究所 陸・水環境領域
主任研究員
学術博士

堀場雅夫賞創設にあたって

堀場 雅夫

Masao Horiba

堀場雅夫賞名誉審査委員長
株式会社堀場製作所会長
医学博士



“ がらんどろ ”からの出発

本日は第1回の堀場雅夫賞の受賞式にあたり、多くの方にご参加いただき大変感謝いたしております。

実は昨日10月17日は、堀場製作所の前身である堀場無線研究所の誕生した日でした。いまから59年前のことです。59年前の1945年、日本が太平洋戦争に破れて、無条件降伏したのが8月15日。ですから敗戦から2ヶ月2日目に堀場無線研究所が誕生したことになります。

私は当時京都大学の理学部の学生で、理学部の物理の荒勝文策先生の教室にいました。終戦になってすぐに米軍、進駐軍がやって来て、原子核の実験研究が全面禁止され、荒勝研究室にありましたサイクロトロン¹をめちゃくちゃに壊してしましまして、トラックに積んで大阪湾に捨ててしましました。周辺機器も全部持って帰りましたので、教室は、まったくのがらんどろになりました。

なすすべもなく、しばらくの間、皆、呆然としていたのですが、私はどうもしゃくにさわり、何か考えなくてはいかんと。で何をしたかという、核物理で非常に重要なのは計数、要するに、線、線、線を測ることです。これは、1分に1個来るかもわからないし、1秒に数百万回カウントしなければならぬかもわからない。それを正確に測ることが絶対に必要です。

しかも当時は真空管式で、二進法で書かれていました。そうなるに出てきた答えを十進法に変えるのは大変難しいので、二進法から十進法に非常にハイスピードで変える変換器を作ろうと考えていました。その後、平時になれば必ず技術的に必要になる、今で言うコンピュータ、計数器になるということでやり始めたんです。

しかし当時の日本の部品はもう、まったく性能が悪くて、特にコンデンサはリークが多く、時々パンクするということがあり、この装置を作るためにはコンデンサをまず作らないといけないということでその開発から始めたのです。

で開発すると、自分でいうのもおかしいのですが素晴らしいコンデンサができました。なぜ素晴らしいかというと、当時はコンデンサなどは勘で製作されていたのですが、我々は使う薬品から材料から全部分析をして、品質を管理したからです。ただそれだけですが、これによって画期的なコンデンサができました。

そこで松下や日立、三菱電機に持っていきましたら、これは素晴らしい、いくらでも買うと絶賛されました。しかし、コンデンサというものは量産品ですから、製品にするなら相当な量産設備がいる。なので設備の金を出してくれと頼んだんですが、ピター文出さない。「製品は買うけれど、人に貸す金なんか無い。」ということです。

そこで、いろいろ行脚しましたら、やはり当時も、ベンチャーキャピタルというものがあつたんですね。大阪の今里に電機蓄音機のモータを日本で一手に作っている中小企業のおやじさんがいて、私の話を聞いて「こらいける。いくらいるんや。」と言うから、とにかく大きい金額を言おうと、300万円と言った。おやじさん「300万か。」としばらく考えて「よし、わかった。お前に出してやる。」となって、私も喜び勇んで、その金の範囲内において工場を作ろうということで話が進みました。敷地も見つかって設計が終わった頃に、あのいまわしい朝鮮事変が勃発しました。

*1：サイクロトロン(図1)は、磁界に垂直な平面内で、2つの半円形の電極間に高周波電場をかけることで、粒子、陽子、重陽子などの荷電粒子を回転させながら加速する装置。当時、理化学研究所の仁科研究室に2台、大阪大学の菊池研究室、京都大学の荒勝研究室に各1台の計4台あつたが、すべて破壊された。



図1 東京湾に廃棄された理化学研究所のサイクロトロン(2号機)
(独立行政法人 理化学研究所ご提供)

“モノづくりのための道具”それがpHメータ

その朝鮮事変のインフレというのは無茶苦茶でした。3ヶ月の間に非鉄金属が3倍値上がり。到底300万円の金では工場はできません。こりゃもう800万円、900万円かかります。

当時我々は月3千円くらいの生活をしていたので、300万円も900万円もそう変わらないというふうに思って、そのおやじさんのところにまた借りに行きました。そしたら「ばっかもん!300万言うたら、どんだけの金や!」と怒られた。そのおやじさんにしてみたら金の価値もわかってますから、「900万円?馬鹿にするな!」ということですね。それで一刀両断。で、諦めました。

こらあかん、どうしようもない、サラリーマンにでもなろうかと思いましたが、考えてみれば私自身も100万円の借金があつた。結局100万円は返さなくちゃならない。サラリーマンをしていたら、当時5千円の給料では100年かかっても返せない。何かしないとしようがないと考えたのが、コンデンサを作るために開発をしたpHメータだったわけです。

大変申し訳ないんですが、私はずっとpHなんかする気は毛頭なかつたんです。コンデンサを作って、そして計数器を作って、計算機にして、今頃IBMかひょっとしたらマイクロソフトくらいになっていたところでありましたが、それが無惨に破れてしまいました。そんなわけで残念なことに、pHメータ、要するにモノづくり、コンデンサを生産するための道具を販売するところから始まったわけです。

しかし、その今までの苦勞が報いられたのがpHメータです。というのはpHメータの会社を作ったのが昭和28年ですが、これは皮肉にも朝鮮事変が終わった年。その時の日本の政府が何をしたか。みんな腹が空いている、米を増産しろとなって、米を作れと方針を立てた。米を作るには何が
いるか？肥料がある。肥料とは何か？硫酸^{*2}です。硫酸というのは、アンモニアと硫酸をちょうどピッタリと中和させて、初めて真っ白なグラニュー糖のような結晶ができるんです。中和が本当に大切で、酸がちょっと残っていても酸性土壌になりますし、アルカリが残っていても米が枯れてしまう。ちょうどピタッと中和するのがいい。

と、もう日本中の各工場が硫酸を作って一生懸命になった。そこでは絶対にpHコントロールが必要です。それで思いのほかpHメータがどんどん売れ、スタートは順調にいき、借金も返して現在のHORIBAに至りました。そんなことで、堀場のおおもとの堀場無線研究所は、昨日が誕生日だったのです。

*2：速効性の高い肥料として硫酸は戦後の食料増産に重要な役割を果たした。

分銅なくして天秤は使えない

さて、あれから59年経ちました。スタートの時に応援してくれた人はほとんど天国へまいりました。もう、こういう催しには来てくれないわけで、大変残念に思っております。私自身もこういう所に立つと元気良くやっておりますが、故障だらけであります。

故障だらけですが、最近の医学の機器というのは素晴らしい。まず分析技術・診断技術がすごい。私は2ヶ所に大きなガンがございましたが、これも全部、自覚症状なしに見つけてもらって切除して助かりました。医学の力によってここに元気で、皆様の前でお話できるのを大変うれしく存じておるわけです。

そして、また個人的なことで恐縮ですが、今年ちょうど80才になりまして、それも含めて、何か社会にお役に立つことはないかと考えまして、やはり私どものグループ全部が分析計測関係をやっておりますので、その分析・計測の分野でお役に立ちたいと考えました。

分析計測というのは本当に基礎中の基礎です。いろいろな流行の産業あるいは學術の分野がありますが、これらもすべてルーツをたどって行けば、そこには分析・計測の技術があります。これなくしてサイエンスの発展はありえないわけです。

しかし現在、分析分野というものは、産業にせよ、学問分野にせよ、冷や飯を食わされている状態なんです。京大だって分析化学がなくなってしまっている。探してもないくらい、ひどいところに置かれている^{*3}。

これはけしからん、なんとかせよと、昔の文部省や通産省にも話をするのですが、なかなか予算は回らないし、学者の方も「そんなところへ行っても、うだつが上がらないのでは？」と思って、よほど物珍しい人しか来てくれないわけです。

しかし、その物珍しいような、なんとも言えない人が、私は絶対日本を支えているというふうに思っています。

分析というのはスタンダリゼーションです。スタンダードが必要ですね。ちょうどこれは天秤みたいなものでして、天秤だけでは役に立たない。

分銅があるから天秤が役に立つ。分析もこれと全く同じです。pHでもスタンダードのpHがいるわけですし、ガスにしましても何ppm、最近は何ppbとか言っていますが、スタンダードがないからといって勝手に目もりを打つわけにはいきません。

スタンダードをまずやらねば分析は成り立たないということで、私はスタンダードを決めるのは国家の仕事だと、国に提議したんですが、国がこれを全然受け付けない。

私がなぜスタンダードの重要性を強調するかと言えば、昭和33年(1958年)初めてのアメリカ視察での体験があるからです。その時NBS⁴を見に行くと、もうこれはすごいと思いました。あの時に、その局の最初に訪れた部屋が、カドミウム標準電池⁵を作っていました。

この電池の場合は、硫酸カドミウムの溶液の0コンマいくつものものをちょっと酸性に持っていくと4 μ Vがゼロになる、そこが一番いいと細かく正確に調べて作っている。しかも、電池は温度などに左右されますから、徹底的に1000分の1度の恒温層を使って調べていた。

よく、1000分の1度の恒温層が簡単にできるように書いてありますが、本当に1000分の1度の恒温層を作るとなると大変です。要するに、ヒートキャパシティの違う液体を3層作って、だんだんとヒートキャパシティの少ない液体の中に入れて温度コントロールして、やっと1000分の1度の恒温層を作ってそれを0.1度ずつ管理して、その温度特性を確認する必要があります。

彼らは、マイクロボルトのもう1桁下のマイナス7乗のところかどうかこうだとか、それだけのために6人の科学者が担当してやっていたのです。これは、すごいと思いましたね。そのくらい、「標準を作る」ということに対してシビアなことを国家がやっていたわけです。他にも標準ガスを作っているところなんて、この部屋の3倍くらいの大変な装置を備えていたし、いろんな分野の標準をそうして決めていた。そういうことを見ていましたので、スタンダードの重要性を感じていたのです。

*3：今の大学の組織には、分析化学を冠とする学科あるいは講座が減ってきていることを指している。

*4：NBS(National Bureau of Standards)は、連邦政府の機関で、工業技術の標準化を支援。1988年にNIST(National Institute of Standards and Technology、米国標準技術局)に改組。

*5：カドミウム標準電池(図2)は、日本でも1976年まで電圧の国家標準として使用された。



図2 カドミウム標準電池(独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)ご提供)

国とやりあいながら今日を築いてきた

そして、いよいよ日本で昭和40年に入り公害問題が出て、例えばSO₂がいくら、NO_xがいくらとかいろいろどんどん法律化されたわけです。私どもも、当時からガスの分析計もやっていたから、分析計に目もりを打ちました。どうやって目もりを打つかというと、それは我々の方が流量混合法⁶という方式で100%のポンペを持ってきて、それをどんどんどんどんと薄めていって、100ppmとか50ppmとかガスを作って、それで目もりを打ったわけです。

ガス分析計は、同じく京都で島津さんも作っていましたが、東京にも東芝のジョイントベンチャーの東芝ベックマン。皆、ガス分析計を作っていました。

でもここで「スタンダードです。」「どうも島津で測った方が低く出るから向こうの買うといたらええんや。」とか「HORIBAさんのは高く出るから買わない。」とかね。そんな無茶なことないと言ってまた国に行っておかしいやないですか。そんな各メーカーで値の違う分析計作ってそれで何ppm以上出したら、その工場長はクビというんですよ。そんな無茶、あっていいわけがない。国がスタンダードを決めなければいけない。

そう国に言う、「そうは言うけど、なかなか大変やで。」と答えが返ってきたんで、「わかった。もう国には、まかせない。」ということで、島津さんとか、東芝ベックマンとか、みんな集めて、我々のスタンダードガスを作る会社を作ろう!ということにしたんです。「そんなものできますかいな。みんな血で血を洗う戦いをするような会社が、共同で合併会社を作るなんてとんでもない。」と国に言われましたが、「いや、やってみせる。」と、1ヶ月間みんなを説得して、スタンダードテクノロジーという会社を作りました。そこで、標準ガスを作った。そしてそこでみんなの会社に供給をしたんです。それから、どこの会社のも使っても一緒。スタンダード。分銅が一緒なんですから、どんな天秤使っても同じ重さが出て当然なわけです。すると今度は国の方から、国がやらないのはおかしいという声が起こって、機械電子検査検定協会⁷という通産省所管の、大きな協会を作ってそこで検定することになりました。

検定をすと言ったって、スタンダードがありません。そこで「堀場さんすみません。エステックのスタンダードガス発生器を買いたいんですが。」ときた。「そんな民間が作ったもの、国が買ったらカッコ悪いんじゃないですか。」と言いましたが、もう仕方ないので、非常に高く買っていました。でも、敵もさるものであります。私どもの作った標準ガスの発生器で、私どもの機械の検定をします。検定のハンコがなかったら機械が売れません。これは、理屈としておかしいですね。我々の作った機械を納めた先に、私どもの機械を、わざわざ持って出かけて行って、そこでべらぼうな高いお金を取られて検定するんですから。まあ、そうして国と民間が、お互いにやりあいをしながら今日までやってきました。

*6：成分ガスと希釈ガスをそれぞれ正確に流量制御して、均一に混合し標準ガスを発生させる方法で、高精度な流量制御を行うために毛細管を使用し、毛細管の入口と出口の差圧を制御することにより通過するガス流量を制御する。成分用と希釈用の毛細管の特性をそろえれば、大気圧や周囲温度が変動しても成分側と希釈側の流量がほぼ同じ比率で変化するため、流量比への影響が極めて少ない、つまり混合濃度の精確度が非常に高い方法である。

*7：現在の財団法人 日本品質保証機構 (JQA)。

“物珍しい人”が日本を支えている

いろいろ考えても、スタンダリゼーションと分析と計測、これはもうどんな分野であれ欠かせません。ICがいいとかバイオがいいとか、いろいろ言いますが、これらの分野にしても、全部分析計測が基礎です。その大切な分析計測の分野が、うだつがあがらんとはということだと。

最近、ようやく経産省も文科省もこの分野についてバックアップしようということになってきましたが、大学の方はまだ遅れていると思います。ですから、私はどうかこの一番大事だけれど、まだ日の当たっていない所でコツコツコツコツやっている方を応援したい。

今日も発表を聞きましたが、地味ですね。日の当たるところでやっておられない。コツコツコツコツと、本当に労力をかけて情熱をかけて、信念を持ってやっておられる。

こういう研究者が、ここで頑張っているんだということを、できるだけ多くの方々に聞いていただいて、そして研究のためになんとか、少しでも勇気を持っていただけたらと思います。

そうすれば、日本の科学技術もまた大変大きな活力を得るのではないかと、大変おこがましい考えでございますが、そういう意味でこの堀場雅夫賞を作らせていただきました。

中小企業のおやじがやっていることでございますが、どうか皆様、その趣旨をおくみ取りいただいて、今後、後援願えれば大変ありがたいと思います。この賞に対して本当に多くの方々が、いろんな立場でご支援をくださったことに心から感謝を申し上げて、お礼の言葉とします。どうもありがとうございました。

<堀場雅夫賞授賞式(2004年10月18日、京都大学芝蘭会館)での講演より>

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

固体高分子形燃料電池 の現状と課題



小久見 善八

Zempachi Ogumi

京都大学大学院工学研究科

教授

工学博士

電気化学的エネルギー変換デバイスである燃料電池が、高いエネルギー変換効率と環境負荷が低いということで注目を集めている。中でも、固体高分子形燃料電池PEFCは近未来の巨大技術として大きな期待を寄せられているが、それを広く普及させていくためにはいくつかの解決すべき課題が残っている。PEFC技術を概観すると共に、今後解決すべき課題について紹介する。

燃料電池の構成

燃料電池は、化学電池の一種である。化学電池は酸化剤と還元剤の反応を、電気化学的に行わせるものである。この電気化学的に行わせるというのは、電解質中を動くイオンと外部回路を動く電子とを仲立ちとして、酸化剤の還元反応と還元剤の酸化反応を別々に行わせることである。その時に放出されるGibbs自由エネルギー変化 Δ が電気エネルギーに変換され、電子が通る外部回路に負荷を入れて仕事をさせる。バッテリーでは電池内の酸化剤と還元剤を使用するのに対して、燃料電池では、酸化剤に空気中の酸素を還元剤に燃料(普通は水素)を使って、それらを外部から燃料電池デバイスに供給して発電する点が異なる。つまり、酸化剤と還元剤を外部から供給し続ける限り発電し続けることができる。なお、二次電池の充電というのは酸化された還元剤と還元された酸化剤を電池内で電気分解して元に戻すことである。固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図を図1に示す。反応種である気体をうまく供給して反応させる工夫がなされているが、その一つは白金系の触媒を担持した多孔性電極である。そこに気体を導くためのガス拡散層があ

り、拡散層へガスを供給する溝を持ったセパレータがその後ろにくる。このセパレータは酸素と水素が混ざらないように、十分な気密性と強度が要求され、燃料電池の作動条件で化学的に安定であることが必須である。電解質はプロトン導電性があるかつ電子導電性がないことが必要である。更に、この電池の発生電圧はせいぜい1V程度であるので、電源として効率よく機能するように多数の単セルを直列につないで燃料電池スタックとされる。セパレータがそのためのバイポーラ板となる。

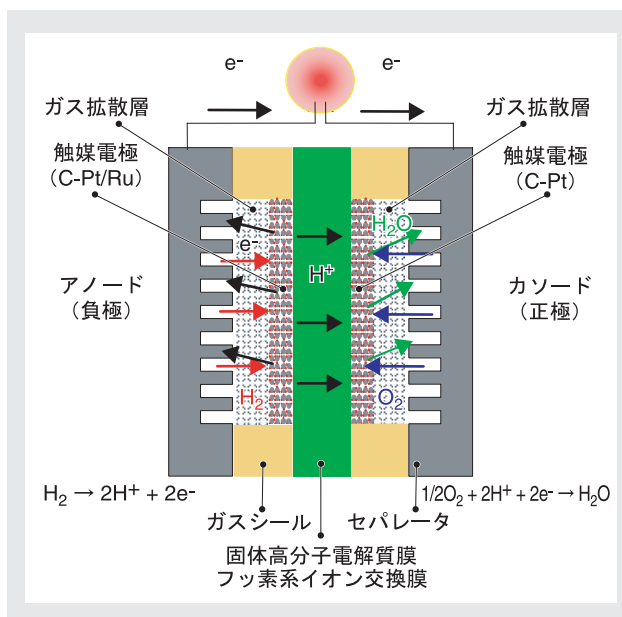


図1 固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図

燃料電池の特徴と種類

燃料電池は酸素と水素を使用することから反応が理想的に進めば生成物は水だけであり、非常にクリーンな発電装置となる。また燃料電池本体には原理的に可動部分がないために静かである。

熱サイクルを使うエンジンと異なり、電気化学的なエネルギー変換では、カルノーの制約^{*1}を受けないため変換効率が高く、理論的には水素の持つエネルギーがGibbsの自由エネルギー基準で100%電力に変換される。一方、燃料電池はスケールメリットがなく、大型化してもメリットが少ない。これは逆にいうと、小型でも高効率を保たれるということになる。この特性のために、燃料電池はエネルギー消費地への設置に適しており、運転時の

効率低下分として発生する熱エネルギーも同時に使用するコージェネレーションとすることができる。従って、燃料電池は電気エネルギーへの変換効率だけでなく、熱の利用を含めた総合的なエネルギー利用率が極めて高くなる。熱を利用せずに電力だけ利用する(自動車なども含まれる)用途では、それほど効率が高いわけではない。

燃料電池は、使用する電解質の種類で分類される。表1に示すように、それぞれ電解質が十分かつ安定にイオン導電性を示す温度で使用される。この作動温度が低い固体高分子形燃料電池(PEFC = Polymer Electrolyte Fuel Cell)が、家庭用や自動車用への広範囲な適用の可能性があり注目されている。

*1: 熱サイクルの最大効率 $\eta = (T_h - T_l) / T_h$
(T_h : 高温熱源の絶対温度, T_l : 低温熱源の絶対温度)

表1 各種燃料電池とその特徴

型式	低温型		高温型	
	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	高分子膜	りん酸	熔融炭酸塩	安定ジルコニア
移動イオン	H ⁺ (含水)	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
作動温度℃	常温～約100	約200	約650	800～1000
発電効率	30～60%	36～45%	45～60%	50～60%
排熱形態	温水	温水, 蒸気	蒸気	蒸気
総合効率(LHV)	70～80%	70～80%	70～80%	70～80%
燃料中CO許容濃度	< 10ppm	< 1%	OK	OK
特徴	低温で起動・動作 瞬時応答(H ₂) 電流密度が高い 家庭用, 電気自動車用可能	排熱を給湯, 冷暖房に 利用できる	排熱を複合発電システム に利用できる 燃料の内部改質が可能	電流密度が高い 排熱を複合発電システム に利用できる 燃料の内部改質が可能

固体高分子形燃料電池(PEFC)

PEFC単セル

図1に示すように、PEFCの電解質にはフッ素系のカチオン交換膜(Nafion膜(デュポン社製)あるいは類似膜)を使う。厚さは20～50μm程度で、燃料側は白金または白金ルテニウムの合金触媒を炭素に担持した電極をこの膜に密着させ、空気側は白金を炭素に担持した電極を密着させる。膜と電極を一体化させたものをMEA(Membrane Electrode Assembly)と呼ぶ。燃料電池に用いられる貴金属触媒のサイズは数ナノメートルであって、比表面積を大きくして使用量の低減が図られている。ガス拡散層とセパレータは化学的安定性の点から炭素が主材料となっている。

PEFCの性能

PEFCが、近年大きな注目を集めている理由の一つはその大きな出力密度である。2 A/cm²以上の電流密度でも0.6 V以上の電圧が可能で、1 W/cm²以上の出力が得られる。これを上手に組み立てると、体積あたりの出力密度が1 kW/L以上になり、現状では2 kW/Lも報告されている。出力密度が1 kW/Lを越えるとガソリンエンジンに十分対抗できることから、環境負荷の低い高効率の駆動源として、自動車用の燃料電池研究開発のブームに至った。大出力化が可能になると、小型化とコストダウンにつながり、自動車用以外にも家庭用などへの用途の拡大が見込まれている。

PEFCの特徴を表2に示す。井戸元で採れる石油を100として、Well to Wheelで(実際に車を動かした時)の各種自動車のエネルギー効率を表3に示す。燃料電池車の場合、石油から水素を作るエネルギー効率58%に、燃料電池の効率50%(現状38%)を掛けて、29%(現状22%)になる。現状のガソリン車のエネルギー効率(14%程度)と比較すると大幅な改善となる。

日本では石油消費の1/4が自動車用であるので、燃料電池自動車が普及すると、大幅なCO₂削減となる。当面のエネルギー効率はハイブリッド車のエネルギー効率よりも低くなっているが、将来の燃料資源の多様化を考えると、自動車用燃料電池の早期普及と更なる高性能化が望まれる。

表2 PEFCの特徴

長所	短所
大出力: 三相界面の制御 薄膜ゲル電解質 ペルフルオロ酸性膜 耐差圧: ポリマーゲル 低温作動: 室温起動 小型化	水管理: イオン伝導機構 性能劣化: 三相界面の変化, 触媒劣化 膜劣化: 安定性, 微量金属, 有機物 触媒材料: 貴金属(酸性膜) セパレータ: 腐食, 薄膜, 微細加工 排熱利用: 熱交換 触媒被毒: CO, 有機物など

表3 自動車の総合エネルギー効率

	燃料効率	車両効率	Well to Wheel
ガソリン車	88	16	14
HEV(Prius)	88	32	28
HEV(New Prius)	88	37	32
FCHV	58	38	22
FCHV 将来	70	60	42

(HEV: ハイブリッド車, FCHV: 燃料電池車(ハイブリッド))

PEFC発電システム

燃料電池発電システムはPEFCスタックだけで成立するのではなく、図2に示すように多くの部分から成り立っている。スタック以外に、水素を作る燃料処理装置や空気を清浄にする装置が必要である。また、温排水を利用すると共に燃料電池の温度を一定に保つために熱交換器が必要であり、発電した電気を貯める場合は蓄電池が必要となる。これらから構成されるシステムが最適に運転されるようにマネジメントする自己診断装置も必要であろう。燃料電池スタックから得られる電気は100V程度の直流であり、インバータが必要である。これらの部分は更に多くの装置・部品で成り立っており、燃料電池技術は非常に裾野の広い技術であり、これらの総合的な発展がその大規模普及には必須である。

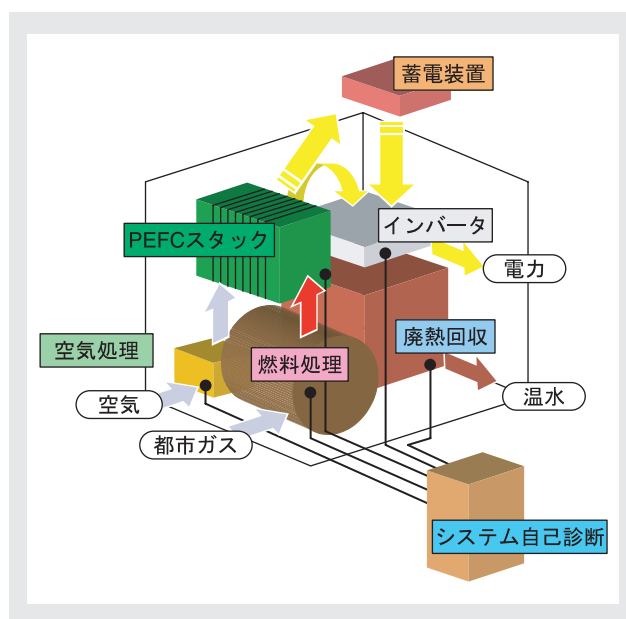


図2 PEFC発電システムの構成

PEFCの特徴

表2に挙げたPEFCの特徴の多くは、その電解質から生じている。薄膜の強酸性ゲル電解質であることから、室温付近で高いイオン導電性を示し差圧にも耐える。また電解質の溶液を得ることができるので、水素と酸素の反応する活性部位をうまく設計でき、大出力が可能となった。一方、その短所もそれに由来している。膜のイオン伝導機構に水が必須であるため、水の制御が必要であり水管理が難しい。膜が強酸性であるために、電極触媒材料や構成材料に高い耐食性が要求され材料に限られる。また、薄膜であるために、微量金属イオンなどの汚染物質に敏感であり、耐熱性と機械的強度が不十分である。更に電解質膜自体の安定性も十分でなく、その劣化が課題となっている。セパレータやガス拡散層は、強酸と酸素及び水素に接触するため、材料の制約がある上に電解質膜の厚さが薄いので高い加工精度が要求される。低温作動であるため、COや有機物などの触媒被毒が大きい。

Nafion

電解質膜のNafionは図3に示すようなミクロ相分離構造をしており、炭化水素系の架橋イオン交換膜とは異なる構造をしている。Nafionは、化学的安定性に優れていて非常に安定な膜であるが、Peroxide(過酸化)には安定性が十分でないと言われている。膨潤しやすいことは欠点であるが、この膨潤しやすい性質を利用して、中級程度のアルコール²で温度を上げてNafionを溶かしたNafion溶液が作られる。この溶液を、触媒を担持した多孔性炭素電極に塗った後、乾かすと図4に示すように電極表面にイオン伝導膜ができ、三相界面が擬三次元的に拡大する。この結果活性表面積が飛躍的に増え、同時に、高価な貴金属触媒の利用率を高めてその添加量の低減に結びつく。

*2: 親水性と疎水性の両方の性質をもつブタノールなどに対し、200%程度も膨潤する。

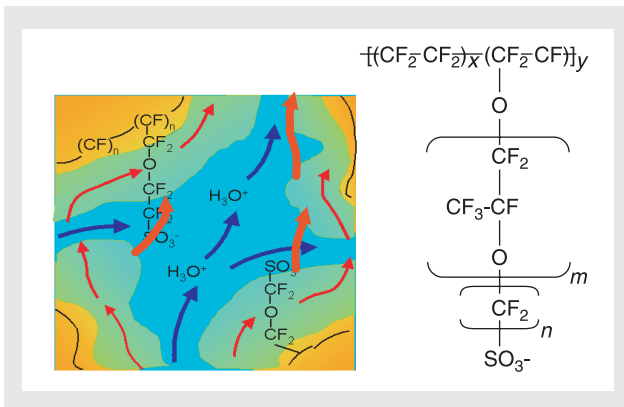


図3 Nafionの構造と物質輸送経路

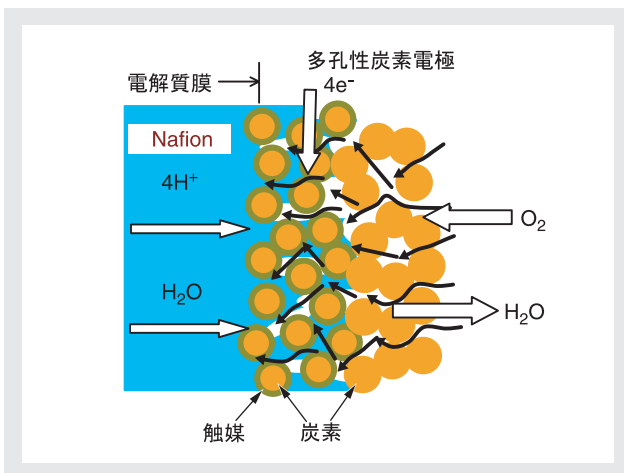


図4 PEFCのガス電極

PEFCの技術課題と研究動向

燃料電池には、非常に長い寿命が要求されている。1kW程度のシステムの家庭への普及のためには5万時間以上(できれば9万時間)の寿命が要求され、自動車用では頻繁な起動・停止を伴う5千時間以上の寿命が求められている。この寿命の要求を満たすことは容易ではなく、未だ解決されていない。定置型システムの開発の中心となっている家電メーカーでも、実働5万時間以上というような家電製品はほとんどなく、全く新しい商品の開発になる。燃料電池の劣化を抑制して実用化に結びつけるためには、副反応を含む燃料電池内の反応の正確な理解、副反応生成物(特にH₂O₂)などと材料の反応の解明、材料特性の詳細な理解、といった地道な研究を続けることが必要である。サイエンスの世界では、克服すべき課題をなおざりにしての進展はない。課題を正確に抽出し、それを克服するブレークスルーを目指して着実に進めなければならない。

寿命に加えて、自動車用では熱管理のために120℃以上の作動が必要である。また、定置形でも、高温作動が良質の排熱(高温の湯)を生み、コージェネ効果を高める。これらの要請を充たすためには、その材料から革新が必要である。また、大規模普及にはコストも桁で低減することが必要である。

電解質膜

Nafionは、40年前に燃料電池のために開発された歴史を持つ優れた電解質膜であるが、安定性、強度、イオン導電性などで十分な特性を示すとは言えない。また、コストの大幅な低減が必要である。ゲル電解質であるのでプロトン導電には自由水が必要であり、たとえ機械的、化学的安定性が達成されても、常圧では90℃程度が原理的に限界である。後述するように、酸素の還元反応では過酸化水素の生成は絶えず考えておかなければならない。過酸化水素の膜材料に与える影響については、その反応経路も含めて、基礎的な知見が不足しており、今後この方面での研究が望まれる。電解質の劣化は燃料電池スタックに対して致命的な影響を与える可能性があるため、その劣化反応は極めて重要である。

Nafionに替わる電解質として、炭化水素の耐熱性ポリマーにイオン交換基を導入した膜が高温作動を可能にするとして開発が注目されている。また、有機・無機コンポジット膜やガラス系電解質なども研究されている。しかしこれまでに大きなブレークスルーは達成されておらず、今後の地道な研究が必要である。これらの開発にあたっては、プロトン導電機構や化学的安定性などを十分に検討しておくことが近道となる。

電極触媒

水素-酸素燃料電池の起電力は1.23 Vであるが、実際の電池での作動電圧はこれより低くなる。これは図5に示すように、アノードとカソードの電荷移動反応に伴う分極と電解質のオーム損が電圧低下の要因となっている。酸素と水素の供給が不十分となる物質輸送律速領域に入ると、著しい電圧低下を招くので、ガス拡散層やMEAの構成は重要である。電圧が低下する分はすべて熱エネルギーに変換される。

一般に酸素の還元反応は遅く、燃料電池の分極の大きな部分を占める。この反応を促進するために空気極の触媒にはPtが用いられる。しかし、Pt触媒を用いても、図6に示すように、酸素が4電子還元を受けて水になる反応は極めて清浄なPtの上だけで進行し、過酸化水素を経由する反応経路が優勢になる(平衡電位は0.682 V)。この経路はカソードの電位が低くなると優勢になる。過酸化水素が生成してもPt微粒子は過酸化水素の分解に対しても高い活性を示すので、過酸化水素濃度が著しく高くなることはないと考えられるが、過酸化水素の沸点が水よりも高いために、低加湿運転では過酸化水素の濃縮が起こる可能性がある。貴金属以外にもCoポルフィリンのような大環状配位子の遷移金属錯体や酸化物プロンズ、窒化物などが研究されているが、酸性下での安定性、活性などの点でハードルが高い。

燃料極にもPt触媒が用いられるが、一酸化炭素で被毒して著しく性能低下を起こす。これに対して、Pt-Ru合金とすることによって劣化が大幅に抑制される。また、劣化した触媒を酸素をブリードすることによって回復させる方法も開発されている。それでも、被毒を抑えるために、CO濃度は10 ppm以下にする必要があるとされる。被毒による性能低下が燃料電池の劣化に及ぼす影響は明確ではない。また、合金触媒からのRuの溶出とRuの資源量も大きな問題である。低温作動であるから、白金以外の触媒にはハードルが高い。酸性下で水素を解離吸着させる電極触媒材料も貴金属以外には難しいのが現状である。

白金のような貴金属触媒は一般に安定であると考えられがちであるが、ナノサイズになると、高温、酸素雰囲気では必ずしも安定ではない。自動車用途などでは触媒白金の溶出も今後の大きな課題となると考えられている。

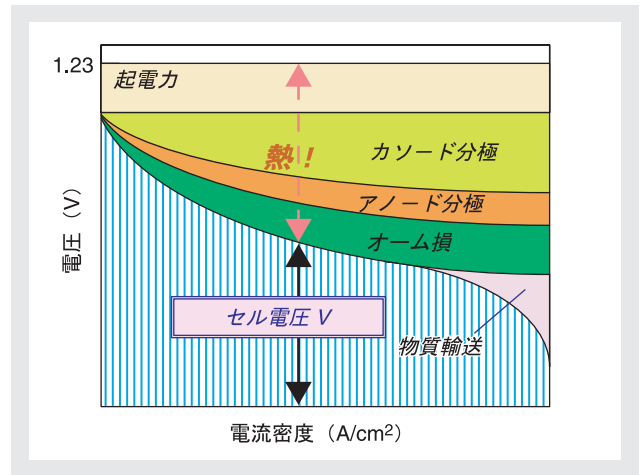


図5 PEMFCのセル電圧と電圧低下の要因

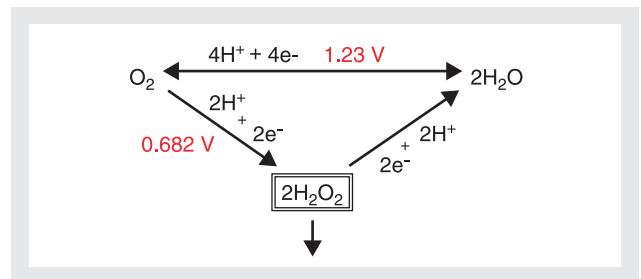
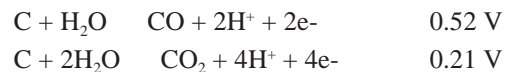


図6 酸素の還元反応

炭素材量

炭素材量は、PEFCのキーマテリアルの一つである。ナノサイズの電極触媒は比表面積の大きい多孔性炭素電極に担持されている。また、電極活性部位へ燃料ガスと酸素を供給し、カソードで生成する水を排出するガス拡散層も炭素不織布や炭素繊維織物で作られている。更に、水素と酸素を分割するセパレータにも炭素材量が用いられている。これは炭素材量が酸化・還元に対して高い安定性を示すからである。しかし、炭素材量は次に示すように酸化される。



これは、カソードは絶えず酸化される雰囲気さらされていることを示しており、実際の燃料電池でこれまで大きな問題とはなっていないのは、その反応速度が遅いからである。また、燃料水素の供給に遅れが生じると炭素が酸化されることも考えなければならない。触媒担体の炭素が酸化されると触媒の脱落を招く。更に、炭素材量が酸化されると表面に親水性のカルボニルやヒドロキシルなどが生成する。電極活性部位への水素と酸素の供給をスムーズに行うために、多孔性電極やガス拡散層はフッ素樹脂を添加するなどして撥水性を付与している。

これが親水性になるとその表面を水が覆ってしまい、ガス供給の遅れを生じて著しい性能低下を招く。多孔性電極やガス拡散層の親水化の抑制はPEFCの劣化抑制のための大きな課題である。

おわりに

自動車用に搭載される燃料電池は70～100 kWの出力を持つ。単セルの電圧を0.7 Vとすると10万アンペア流して70 kWとなる。そのために、水素11 Lと酸素5.5 Lが毎秒反応していることになる。常温付近で、1 m³以下の体積でこの反応を進行させる燃料電池は、通常の化学プラントと比べ、極めて優れたリアクターである。このような技術が広く普及するためには課題が多いのは当然である。社会全体が長期的視点に立って、技術の発展を見守ることが望まれる。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月2日)より抜粋>

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

新しい定義に基づくpH測定

- 国際的に認証されうる
pH値とするために -



中村 進

Susumu Nakamura

独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室 主任研究員
博士(工学)

pHの値を長さや質量と同様に世界的にも同一のものとするには、pHの1次標準を各国間で相互承認する国際的なトレーサビリティ体系が必要である。標準値は国際度量衡委員会を構成する国が責任を負い、そのために各国の測定能力について国際比較が行われている。pHの標準値を決める方法として、国際的に合意している測定法はHarnedセル法である。日本では、産業技術総合研究所計量標準総合センターにおいて、HarnedセルによるpH測定を行っており、その測定値の国際比較から日本でもpH値を供給できる国、つまりpH値のルールを作れる国になったと判断している。

国際的なトレーサビリティ体系

長さや質量は世界中のどこで測定しても同一であるが、pH値は微妙に違っている。現在、国際的な合意を目指して協議しているところであるが、測定可能なpH値の定義が各国で異なり、国際的なpH値のトレーサビリティ体系ができていないためである。トレーサビリティとは、“不確かさがすべて表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家基準又は国際標準である決められた標準に関連付けられる測定結果又は標準の値の性質”と定義されるが、最終的にはその値に対して誰が責任を持つかにかかっている。

物理学系ではSI単位の定義の下に、Primary Standard(1次標準)という国家標準がある。更にその下に必要に応じ

てSecondary standard(2次標準)やWorking standard(作業標準)を設け、国が責任を持ってユーザに提示している。なお、1次標準、2次標準、作業標準の推移についてはトレーサビリティが必要である。

一方、化学系では、SI単位の下に1次標準という国家標準の代わりに標準物質(Reference Material)を用いて、ユーザに提示している。図1に物理学系と化学系のトレーサビリティ体系の違いを示す。

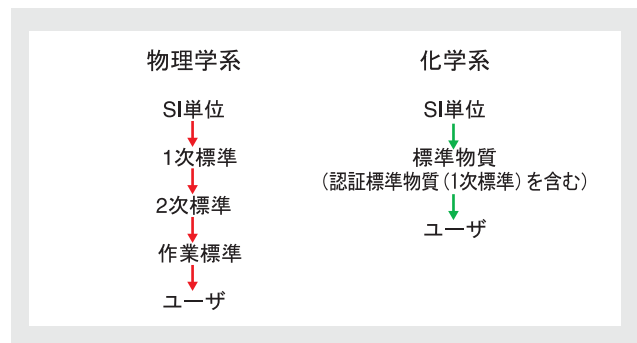


図1 トレーサビリティ体系

この標準物質の定義は、“測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために1つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料または物質”としているが、この適切に確定された証明書の付いた標準物質を認証標準物質という。この認証標準物質(CRM: Certified Reference Material)は、“1つ以上の特性値が、その特性値を表す単位の正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの”と定義されている。では、この信頼水準での不確かさを誰が認証するのが重要である。

*1: "Reference materials, accompanied by a certificate, one or more of whose property values are certified by a procedure which establishes its traceability to an accurate realization of the unit in which the property values are expressed, and for which each certified values is accompanied by an uncertainty level of confidence."

国際標準化機関

前項の認証標準物質の認証を行う可能性のある機関としては、以下の4機関が考えられるが、認証標準物質の値の責任はCIPM(国際度量衡委員会)を構成する国が負うことにしている。

CIPM(International Committee of Metrology: 国際度量衡委員会)

ISO(International Standard Organization: 国際標準化機構)

IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry: 国際純正及び応用化学連合)

OIML(International Organization for Metrology Legal: 国際法定計量機関)

参考までに、～ の各機関に対応する日本国内機関としては、NMIJ/AIST(独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター)、JIS、CS(日本化学会)、JISがそれぞれ対応している。

*2: Comité International des Poids et Mesures.

*3: Organisation Internationale de Metrologie Legale.

CIPM(国際度量衡委員会)の構成

CIPMは、"メートル条約"の下で活動しており、南北アメリカ、欧州、アジアパシフィックの各地域活動を中心に進めている。CIPMは各地域委員会の全体委員会として位置付けられており、CIPMの直接配下には、長さを諮問するCCL⁴、温度を諮問するCCT⁵、化学量標準の確立を諮問するCCQM(物質量諮問委員会)等の委員会が設置されている。

上記の各地域にもCIPM配下と同様の各種諮問委員会が設置され、活動している。

*4: Comité Consultatif des Longueurs.

*5: Comité Consultatif de Thermométrie.

*6: Comité Consultatif pour la Quantité de Matière.

CIPMにおける認証の方法

CIPMでは、SI単位系の定義で各国間のトレーサビリティを結ぶことは困難なものが多いことから、1次標準を各国間で納得しあって承認しあうこととしている。

この各国で相互に承認する形式をGlobal MRA(Global Mutual Recognition Agreement: 国際相互承認協定)と呼ぶ。その形式は文書がまずあって、その後Appendix A, B, Cが付記されている。Appendix Aにはこの標準制定に関わった国立標準研究所のリスト、Appendix Bには各々の標準研究所の能力リスト、Appendix Cには各々の研究所で認証可能な物質リストを記載している。特にAppendix Cには、認証標準物質(CRM)と検査測定能力(CMC⁷)等の関係を以下のように定義している。

すべての認証標準物質(CRM)は、1次標準である。

認証標準物質(CRM)は、検査測定能力(CMC)によって証明される。

CMCはCIPMメンバーの第三者(国)が客観的に比較できるような国際比較(Key Comparison)と同領域の専門家による査察(peer review)によって証明される。

ここで、Key Comparisonとは、未知物質を複数国の研究所で計量しあって比較し合うことであり、peer reviewとは専門家が純粋に測定能力の確認を行うことである。各国の研究所では、Key Comparisonやpeer reviewを通じてCMC能力が高められ、ISO17025⁸の一般的な要求事項(General Requirement)をクリアし認証を受けられる。更にこのようなCMC能力のある研究所が、ISO Guide 34⁹に則ってCRMを1次標準としてユーザに提供することができる。

*7: Calibration and Measurement Capability.

*8: 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項。

*9: 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項。

pH値の測定について

pHの定義式を以下に示す。

$$pH = -\log a_{H^+}$$

a_{H^+} : 水素イオン活量

ここで、pHを水素イオン活量指数と呼ぶ。単元素のイオン活量は、物理的手法や化学的手法では測定できないことから、この定義に従ってpH値を決定することはできない。

そこでIUPACとCIPMでは、pH値は" Harnedセル "を用いた測定方法のみから求められることで合意している。pHの定義式から、Harnedセルを介して、中性リン酸塩やフタル酸塩などの緩衝溶液のpHを測定して標準物質を作ることになる。

米国のNISTやドイツのPTB^{*10}等はHarnedセルを介したpH値を提示している。日本では筆者が1984年に関与したJIS Z8802 pH測定方法があるが、このpHの定義はOIML定義そのまま、Harnedセルを介していない。各国でpH値を合意するためにKey Comparisonを1999年から実施している。現在、2-3/1000 pHの範囲で国際的な議論が進んでいる。

*10: ドイツ連邦物理技術研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)

Harnedセルを介したpH値測定法

実際の測定では、白金-白金黒電極に水素を飽和させ、他方の電極は銀塩化銀電極を使用する。この電極間に緩衝溶液を入れるが、これだけでは銀塩化銀電極が安定しないので、塩化物イオンを追加しその時の起電力を測る。これが、Harnedセルと云われるものである。以下の5つのステップで測定を実施する。

E⁰ (銀塩化銀電極の標準電極電位) の決定

0.01 mol/kgの塩酸濃度を4桁まで正確に求め、その後どの程度の不確かさの中で塩酸濃度が求めたかまで計算した上で、後で説明するDebye-Huckel拡散方程式に従って求めた塩酸の活量係数 γ_{HCl} と起電力から、銀塩化銀電極の標準電極電位 E^0 を求める。

pa (Acidity Function: 酸度関数) の決定

E^0 を求めた後、溶液を塩酸から測定すべき緩衝溶液に替え、最低3種類の塩化物イオン濃度で起電力 E を測定する。これに水素の圧力補正をして、 pa の値が求まる。

塩酸溶液の中で塩化物イオン濃度が0.005 ~ 0.02 mol/kgの範囲内で3点から5点の濃度における pa 値を実験により求める。理論式は次の通りである。

$$pa = -\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})$$

$$= (E - E^0)F / (RT \log_e 10) + \log(m_{Cl^-} / m_0) + 0.5 \log(P_0 / P_{H_2})$$

F : ファラデー定数 R : 気体定数 T : 絶対温度
 a_{H^+} : 水素イオン活量
 γ_{Cl^-} : 塩化物イオン活量係数
 m_0 : 標準質量モル濃度 (1 mol/kg)
 m_{Cl^-} : 塩化物イオンの質量モル濃度
 P_0 : 標準圧力 (101325 Pa)
 P_{H_2} : 水素の圧力

塩化物イオン量をゼロに外挿した時の pa 値 (pa^0) の決定

塩化物イオン濃度が0.005 ~ 0.02 mol/kgの範囲内では pa は直線になるとのCCQMの合意があることから、この値を直線で結び、塩化物イオン濃度がゼロの時の酸度関数 (pa^0) をグラフにより求める(図2)。

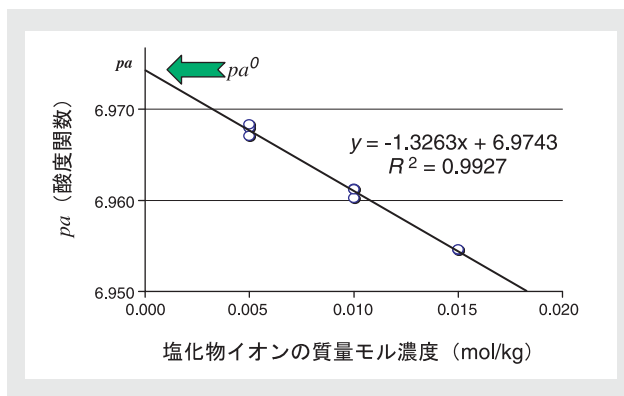


図2 塩化物イオン濃度と pa (塩化物イオン濃度ゼロへの外挿)

塩化物イオンの活量係数

次式 (Bates-Guggenheim convention^{*11}) によって、塩化物イオンの活量係数を求める。

$$\log \gamma_{Cl^-} = -A\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})$$

A : Debye-Huckel 限界勾配 (温度に依存)

I : イオン強度 (イオンのモル濃度を C_i , 電荷数を Z_i とした時 $I = (1/2) \sum C_i Z_i^2$)

*11: Debye-Huckel拡散方程式の係数に、特定の数値(1.5)を代入したものをいう。

pH値の算出

次式によりpH値を求める。

$$pH = pa_{m \rightarrow 0} + \log \gamma_{Cl^-}$$

産業技術総合研究所 (AIST) における Harnedセル実験装置

試作したHarnedセル装置を図3に示す。

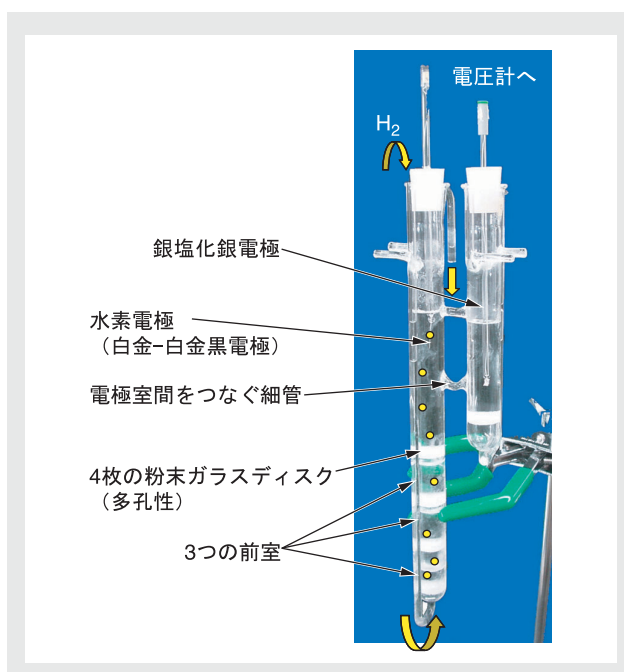


図3 産業技術総合研究所の試作Harnedセル

図3の上部がpH測定機能部分であり、中央部の矢印部分は液間電位差なしで電極室間をつなぐ細管である。pH測定室に水素を送り込む時、水分が飽和状態でないと、この測定室から水がどんどん蒸発し濃度が変化してしまうので、それを防止するため、下部にある3つの前室を通して水分を飽和させて測定室に送り込む。

セルの全容積は40 mLで水素流量は毎分4-10 mLであるが6 mLが最適である。水素の気泡の大きさは小さい方が良く、粉末ガラスディスクを用いて約1 mmにしている。電極が安定するまでに約3時間程度掛かっているが、これは溶液中の水素濃度が一定になる時間と、もう一つは銀塩化銀電極が安定化するのにこの程度の時間がかかるためである。

現在使用している測定システムを、図4に示す。恒温水槽内の温度制御の幅を ± 0.002 Kで実施したが、図4に示すように温度は1点で測定しており、場所による差を考慮して計算上の温度幅は ± 0.005 Kとした。また、恒温水槽に長さ約25 cmの6つの同一Harnedセルを置き同時に6点測定可能にし、小数点以下6桁まで測定可能な電圧計を用いて起電力を測定した。

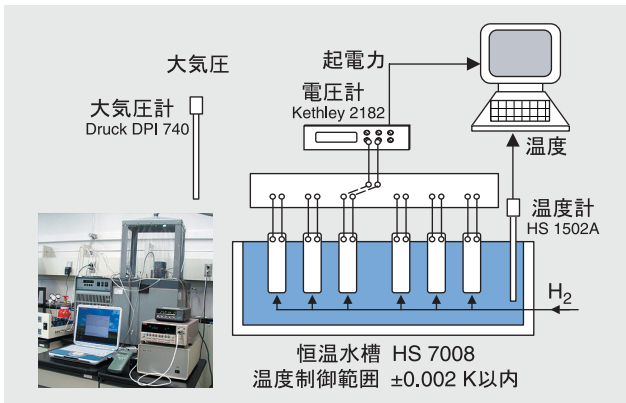


図4 測定システム

産業技術総合研究所(AIST)におけるHarnedセルの実験結果

起電力の測定例

起電力の測定例として、1点5分間隔で測定した値をプロットしたものを図5に示す。値が安定するのに約3時間かかり、その後20時間程度は20 μ V程度で安定状態が続く。

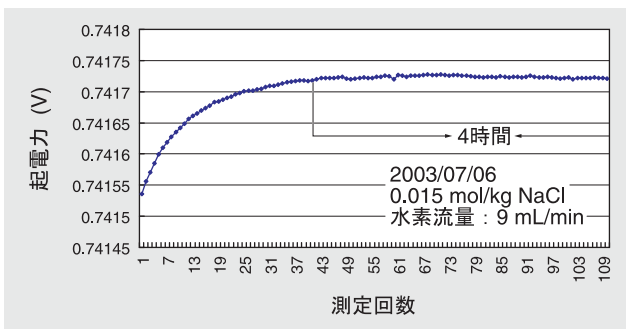


図5 AISTでのHarnedセルの起電力測定例

銀塩化銀電極の標準電極電位

銀塩化銀電極の製作には待ち時間を含めて1ヶ月半ほどかかるが、製作した銀塩化銀電極の標準電極電位は一つずつわずかに異なるため、CCQMでは、銀塩化銀電極の標準電極電位が25 °Cで 222.464 ± 0.1 mVの範囲内になるものを使用して議論することで合意している。AISTでは、できるだけ近い標準電極電位を持つ銀塩化銀電極6個を選んで、6セル同時に測定している。現在行われている値は、 $E^0 = 222.477 \pm 0.027$ mVである。

pH測定値

リン酸塩^{*12}、フタル酸塩^{*13}、シュウ酸塩^{*14}、ホウ酸塩^{*15}の緩衝溶液を、15 °C、25 °C、37 °CでpH測定して、ドイツPTBのデータと比較を行った。ここでは、リン酸塩のデータのみを示す(表1)が、いずれの緩衝溶液のpH値もPTBの値とよく一致しており、不確かさについてもPTBと同程度であることから、日本でもpHの標準を持てるようになったと判断し、現在(2005年2月)Appendix Cに登録申請中である。

*12: 25 °Cの時、pH 6.865。

*13: 25 °Cの時、pH 4.007。

*14: 25 °Cの時、pH 1.681。

*15: 25 °Cの時、pH 9.184。

表1 リン酸塩緩衝溶液のpH測定比較

温度,	pH (NMIJ/AIST)	pH (PTB)	Δ pH
15.000	$6.899_7 \pm 0.002_2$	6.900 ± 0.002	0.000_3
25.000	$6.865_4 \pm 0.002_2$	6.865 ± 0.002	0.000_4
37.000	$6.840_7 \pm 0.002_4$	6.841 ± 0.002	0.000_3

おわりに

pHは水に関する重要なパラメータの一つであり、飲料水や排水に対して各国の厳しい規定や法的規制がある。その厳しい規定レベルをクリアするためには、高い技術レベルが要求される。この分野は世界的な市場を形成するものであり、その規模は非常に大きい。この技術レベルの壁から標準物質を市場に出せる国は少ない。その中で、日本はHarnedセル法を使って独自にpH値の標準を供給できる国、つまりpH値のルールを作れる国になれそうであることを報告する。pH標準の供給は、計量標準供給制度(Japan Calibration Service System: JCSS)のシステムを使って進めていきたいと考えている。アジアパシフィックの国の中では、Harnedセルを使用できない国が多い。そのような国に対し、我々のpH標準をその国の1次標準として提供し、普及させていきたいと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月3日)より抜粋>

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

電気化学的 ナノテクノロジーの展開



逢坂 哲彌

Tetsuya Osaka

早稲田大学理工学部応用化学科
教授
工学博士

電気化学的な方法を用いて、ナノテクノロジー分野の材料、デバイス作製を行ういくつかの研究開発例を示す。特に、電気化学ナノテクノロジーをFET技術と組み合わせたバイオセンサの構築等を紹介する。

研究の背景とモチベーション

電気化学

電気化学というのは、電極という電気の流れる金属と、電極と接する溶液を対象とする場合が主流である。この系では、析出や反応を制御する最も重要なものが電気二重層^{*1}で、このバリアとなる層をどのように制御するかがキーとなる。

水は誘電率が約80と非常に高いため、電極の表面がプラスかマイナス(通常はマイナス)に帯電すると、水分子が配向してきれいな誘電層ができる。これがいわゆる電気二重層であり、反応が起こる時のバリアとなるため、この部分の設計によってほとんどの電極反応は制御されることになる。例えば、プラスの金属イオンが電極の界面に近づくと、イオンはバリア層に入り込めないで、電子がバリア層を跨いで反応することで金属の析出が生じる。これが電気化学的な界面のモデルで、電気化学反応がこのわずかな薄い層によっていかに大きな影響を受けるかがポイントである。

*1: 電気双極子の層のことで、1つの面の片側に正の電荷が、他の側に負の電荷が連続的に分布し、正負の電荷は極めて近接し、両者の面密度が等しいものをいう(岩波理化学辞典より)。

界面の制御

界面の層を制御するための一つの方法として、水の誘電層に割り込んで界面の電荷の状態を変えてしまう特異吸着種というものがある。この特異吸着種はマイナスイオンの場合が多いが、その種類により電極の反応は非常に変わる。その中でおもしろいものに、最近非常に有名になったad-atomという吸着原子がある。ad-atomは、例えばプラスの金属イオンと電子の反応に対し妨害や遅延を起こして、反応の場を制御する。つまり、ad-atomという界面にできた単原子層以下の吸着原子により、反応の様相が大きく変わり、それによっていろいろな現象が発生する。図1にad-atomが存在する時の析出反応の概念図を示す。

このようなad-atomによって界面を制御することにより、通常の電析ではできない薄膜を電極反応で創っていかうというのが、我々の研究室の基本的な考えである。このようにしてアモルファス、高度組成制御、特異構造の材料創製や特殊機能界面による高機能物質創製を模索することが、研究を進めていく上での一番のモチベーションである。

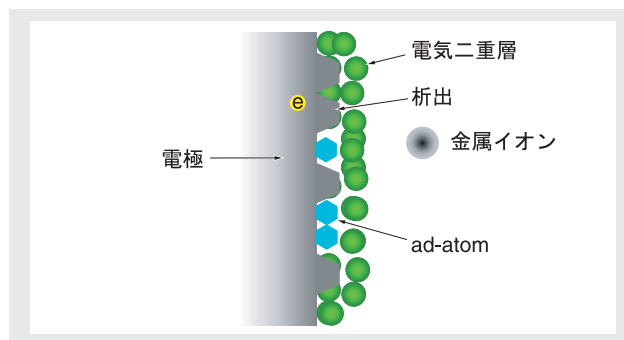


図1 ad-atomと析出反応

ad-atomの影響 - 磁気ディスクの基礎研究 -

ad-atom制御によるこの基本的なアイデアを適用した最初の例は、1981年に当時の電電公社が発表した400 MB 小型磁気ディスクに搭載された8インチのめっきディスク作製である。

めっきディスクの実用化研究は当時企業で数年間研究されていたが、高純度の薬品ときれいな水を使っても、できあがっためっき媒体の保磁力が作る度に大きく変化し、なかなか実用化できないという状況であった。そのため大学に研究依頼があり、メーカーは短期間での問題解決を望んだが、大学というところは基礎的に研究すべきだとの私の先代にあたる当時の吉田教授の考えから、長い期間にわたって基礎的な研究を行うということで共同研究を始めた。この研究で、重金属の単原子層以下の不純物により界面での反応が異なると仮説を立て、ad-atomとして界面を制御し、そのような金属を基礎的に研究した。その結果、めっき溶液中に鉄イオンが100ppm入ると保磁力が3割ほどに減少することに着目するに至った。コバルト合金めっきに使用するコバルトの薬品は、高純度でも10ppmぐらいの不純物が入っている。そこで、めっき薬品溶液中の不純物、特に鉄イオン含有量について薬品からの混入制限を指定して、めっき媒体の保磁力安定化に成功した。また、鉛イオンによってコバルト粒子のサイズが大きく変わり、保磁力が上がるといった現象も当時わかってきた。現在では、溶液系STMを利用するとこのようなad-atomはSTMできれいに読み取れる時代になり、当時いろいろな実験から推察していた事実が証明できる時代になっている。

高機能性パドルセルとフィルタシステム

1979年IBMが薄膜ヘッドを開発した時、パーマロイのめっきでパドルセルシステムというアイデアを出した。これは、微細パターンを作る場合に析出させる部分から1 mmぐらいの距離をきれいに乱流で攪拌するもので、そうすると非常に均一な反応が起こる。電析では水素が同時に発生して、水素イオンが減少するため、界面の微小領域のpH値は時間と共に変化する。pH値が変化するとパーマロイのNiFeでは析出組成が変動するので、激しく攪拌することでpH値の変化を抑え、析出組成を一定に制御するものである。パーマロイでは、特性を出すためには、鉄とニッケルの組成比を0.1%の精度で制御することが必要である。それをパドルセルシステムで実現しているわけである。我々の研究室ではこのシステムをより使いやすくするため、縦形のパドルセルシステムを開発して使っている。

また、今では当然のことであるが、半導体用の高純度の水ができる前の時代に、高純度の水を得るために、テフロン製のフィルタシステムを使用することを提案し実現してきた。当時は、日本ではこのフィルタは入手できなかったもので、海外から入手したのを記憶している。最終的に0.2 μm のテフロン製フィルタシステム(通常2段)を浴外に設置し、クリーンルームに入れて、確実に精度の良いエレクトロニクス用微細パターンを作ることができるようになった。図2に、パドルセルシステムとフィルタシステムの構成例を示す。微細パターンの製膜技術におけるポイントといえるこの2つの技術をもとに、電気化学分野の現在に至る研究を開始したことになる。

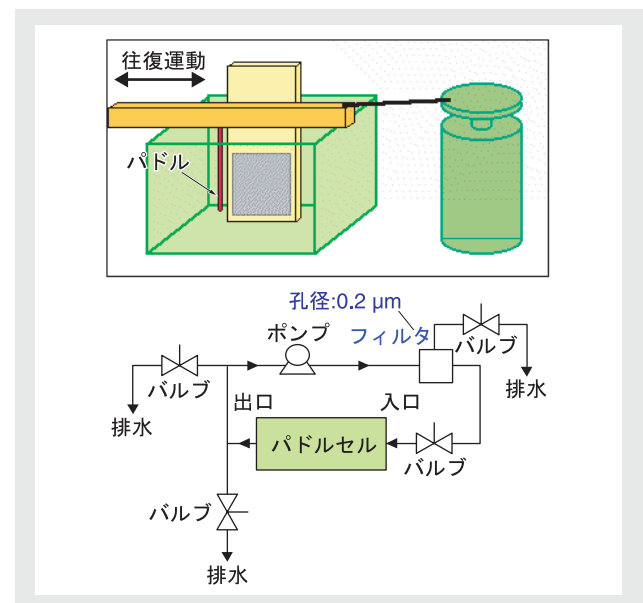


図2 パドルセルとフィルタシステム

電気化学的ナノテクノロジーの適用例

磁気記録デバイスの磁性薄膜

磁気記録の進展

磁気ディスクの記録密度は、1997年ぐらいから100%以上の年率で向上してきたが、2002-3年から30%程度にダウンしている(図3)。ヘッドは読み取りと書き込みに分かれ、読み取りヘッドの方はスパッタで作製される。書き込み用の記録ヘッドコアは、パドルセルシステムを使ってめっきすると、段差部など急激に形状が変化する場所でも膜厚が変わらないという利点があるため、工業化のプロセスではほとんどめっきが用いられている。こ

の分野では、飽和磁束密度(B_s)が高く保磁力の低い材料が必要で、パーマロイ(B_s 1 T (テスラ))の $Ni_{80}Fe_{20}$ 、1.6 Tの $Ni_{45}Fe_{55}$ が使われていたが、2001年から、我々が提案した B_s 2.1 Tの $CoNiFe^{*2}$ に替わった。現在は、更に B_s が高い2.4 Tの $CoFe$ めっき膜を提案しているところである。一方、記録媒体の方は、スパッタによる Co/Pd 多層膜や $FePt$ 系が提案され、その次ぎの媒体ではパターン系^{*3}に移行するといわれている。

*2: $CoNiFe$ のめっきは、早稲田大学工学部の逢坂教授とNECが共同開発したもので、早稲田大学技術移転機構(TLO)の特許収入が2億円に上った。

*3: ナノ構造磁性体で、磁性粒子の結晶軸をそろえて基板上に配列する。

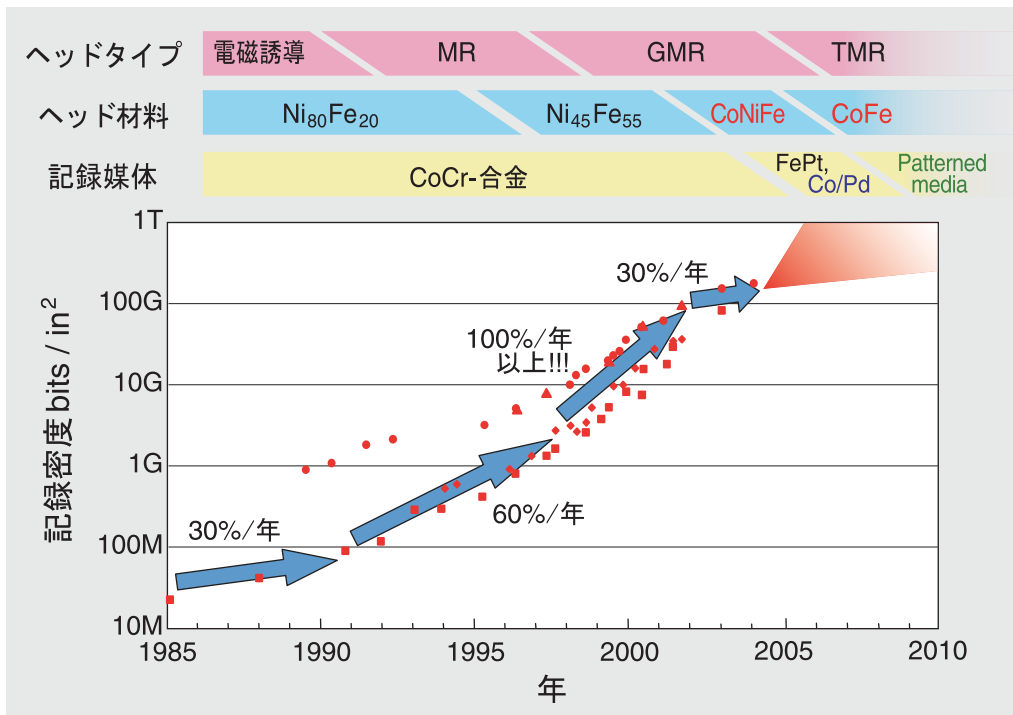


図3 磁気記録の進展

MR (Magneto-Resistance), GMR (Giant Magneto-Resistance), TMR (Tunneling Magnet-Resistance) は、磁界強度により電気抵抗が変化する現象を用いる読み取りヘッドで、書き込み用の電磁誘導タイプ(インダクティブヘッド)と組み合わせて磁気記録ヘッドとなる。

CoNiFe膜

Fe と Ni と Co の三元系で、飽和磁束密度(B_s)が高く保磁力が低い上に、柔軟である膜が追求されてきた。我々が開発した $CoNiFe$ 膜は、 B_s 2.1 Tを達成したが、これは不純物を制御することにより、見出したものである。実は、めっき膜を平らにするために添加剤としてサッカリンを使用するが、これを使うと添加剤から共析する硫黄がめっき膜に0.3%入って、磁気特性が大きく変わってしまった。逆に、このような微量の硫黄分を減らしていくと、 Fe, Ni, Co 三元系で、面心立法と体心立法の境界

面が磁束密度の高い方に移動することを見出した。この境界層では面心立方と体心立方が混在するため、粒子が細くなると仮定し、硫黄が出てくる添加剤を取り除いて、めっきを行ったわけである。すなわち、細かい粒子の膜は軟磁性膜となるからである。幸いなことに $1\mu m$ くらいまでは、添加剤がなくても平らに付き、かつ B_s 2.1 Tの軟磁性膜を得ることに成功した。その結果、従来のパーマロイ膜の2倍以上の高い磁束密度を持つ $CoNiFe$ 膜が実用化され、書き込みヘッドは $10\mu m$ 以下と大幅に小型化した。

超LSI全湿式銅配線プロセス

ダマシン法⁴をIBMが1997年に開発し、配線材料がアルミから銅へ変わった。銅は導電性が良いためピッチを細かくしても抵抗値が上がりにくく、 $0.3\ \mu\text{m}$ ルールでも問題なく動作することから、この技術が主流となってきている。この方法は、 SiO_2 の上にバリア層として窒化チタンあるいは窒化チタンの膜を作り、シード層としてスパッタで銅を付けてから銅メッキをするのが一般的であるが、我々はすべて湿式でこのプロセスを行う方法を提案している。この方法として SiO_2 に、シラノール基とアミノ基を持つ自己組織化単分子膜(SAM(Self-assembled monolayer))を付け、その上に銅に対するバリア層として無電解めっきでニッケルボロン(NiB)を付けて、そのまま銅めっきをする全湿式のプロセスを開発している。そのノウハウは SiO_2 の表面に欠陥のない均一SAMを作ることにある(図4)。SAMをつけてからその表面を PdCl_2 水溶液に浸すとSAMのアミノ基にPdが配位結合し、Pdの単分子膜ができる。Pdは無電解めっきの触媒となり、この上に自動的に無電解NiBを付けることができる。NiBは15 nmの厚さで、銅の拡散を止めるバリア層として働くことができる。

*4: 層間絶縁膜に作った溝に金属を埋め込み、溝外の金属を除去する配線形成方法。

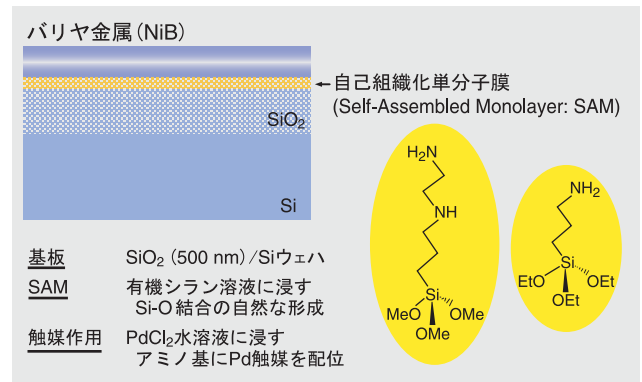


図4 SiO_2 の上にNiBバリア層を作製

マイクロバイオセンサ キラリティーセンサ

QCM(Quartz Crystal Microbalance:水晶振動子マイクロバランス)の上に金(Au(111))を蒸着し、その上にキラリティー⁵を検出できる自己組織化単分子膜を付けて、鏡像異性体(Enantiomer)を検出する方法を研究している。この方法で最初におもしろいデータが出たのはサリドマイド分子である。北大のグループが、ピナフトチオール(BNSH)の(R)体と(S)体の単分子膜をAu(111)に付けて、2次元キラル配列を実現した。これは、図5に示すように、6個の白丸で表示する正三角形の頂点が隣の正三角形に接触する方向で、左回りと右回りに分かれた孔(赤く見える金の下地部分)ができることから、センサになるのではと考えた。これをQCMに付けると(R)体のBNSHには、(R)体のサリドマイドのみ応答し、(S)体は応答しない。逆に(S)体のBNSHには(S)体のサリドマイドは応答するが(R)体は応答なしとなり、全/無の選択性がある。飽和するまでの応答時間が100秒と遅いため、今後の取り組みとしてFETと組み合わせて速くする方法を検討している。

*5: 鏡像異性体を持つことができる性質。

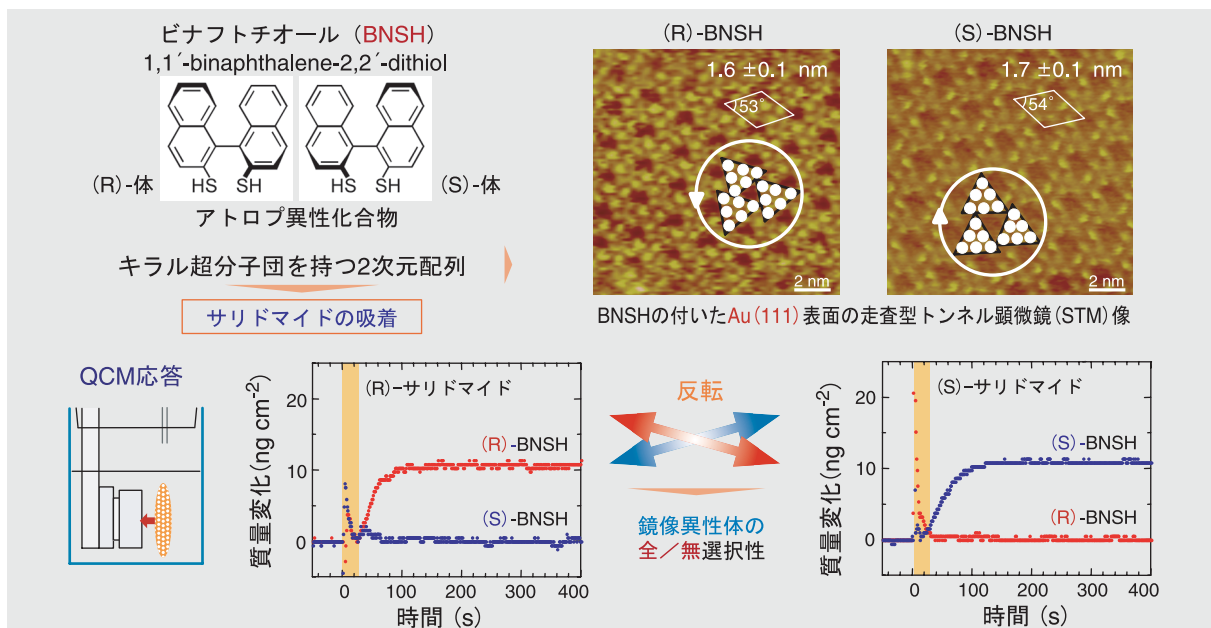


図5 2次元キラル配列を持つ自己組織化単分子膜上への鏡像異性体の選択的吸着

FET適用マイクロバイオセンサ

バイオセンサとFETの組み合わせを自分たちで作るにあたって、ゲートにいろいろなものを固定化したい。特に薄い膜にして感度を上げるためにSAMを使い、更にDNAやタンパク質を固定化したいという方針で臨んだ。FETの設計から始めたが、市販のものより大きくして電流を大きくとる、単分子膜を安定して固定化するプロセスを確立する、アルカリや酸の溶液に強いプロセスとするの3点をポイントとした。

SiO₂の上にメチル基またはCF₂を持った不活性のSAMを形成し、紫外線などで部分的にSAMを除去した後、そこにアミノ基を持った反応性のSAMを付ける。SiO₂の上にSAMを作る時、溶液系で行う方法と蒸気で行う方法があるが、アミノ基があるものは溶液系で、CF₂があるものは蒸気で行う方が安定なSAM膜が得やすい。SiO₂の酸化膜の厚さは20 nmで、800 °Cで熱酸化膜として安定に作る、というプロセスを採用している。図6に2種類のSAMとFETによる集積化バイオセンサの概念図を示す。

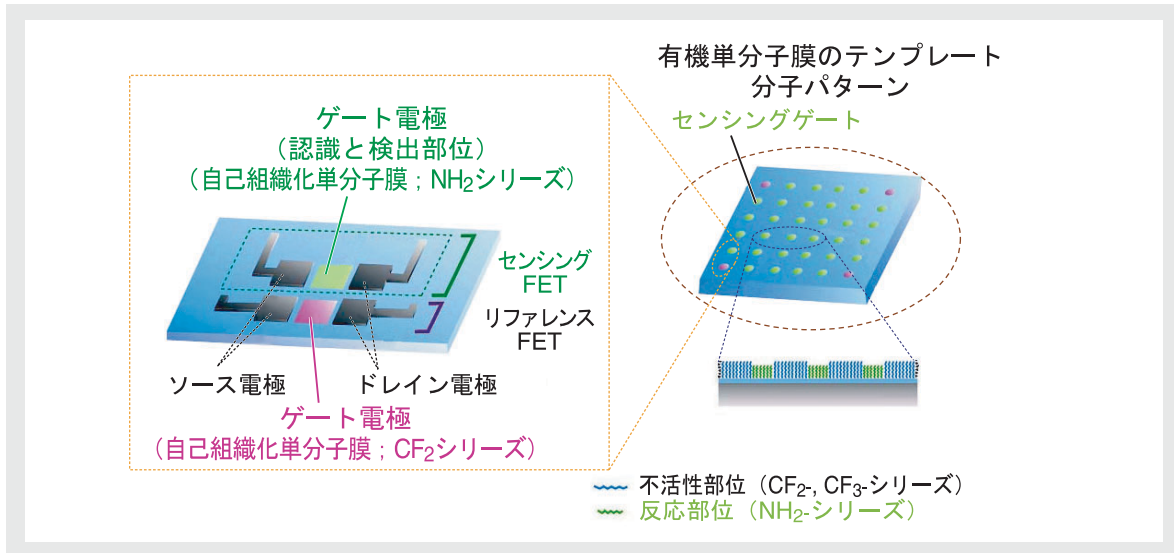


図6 集積化バイオセンサの製作

図7に、pHセンサとして用いた例を示すが、従来の1/1000以下の小型化を実現したものである。

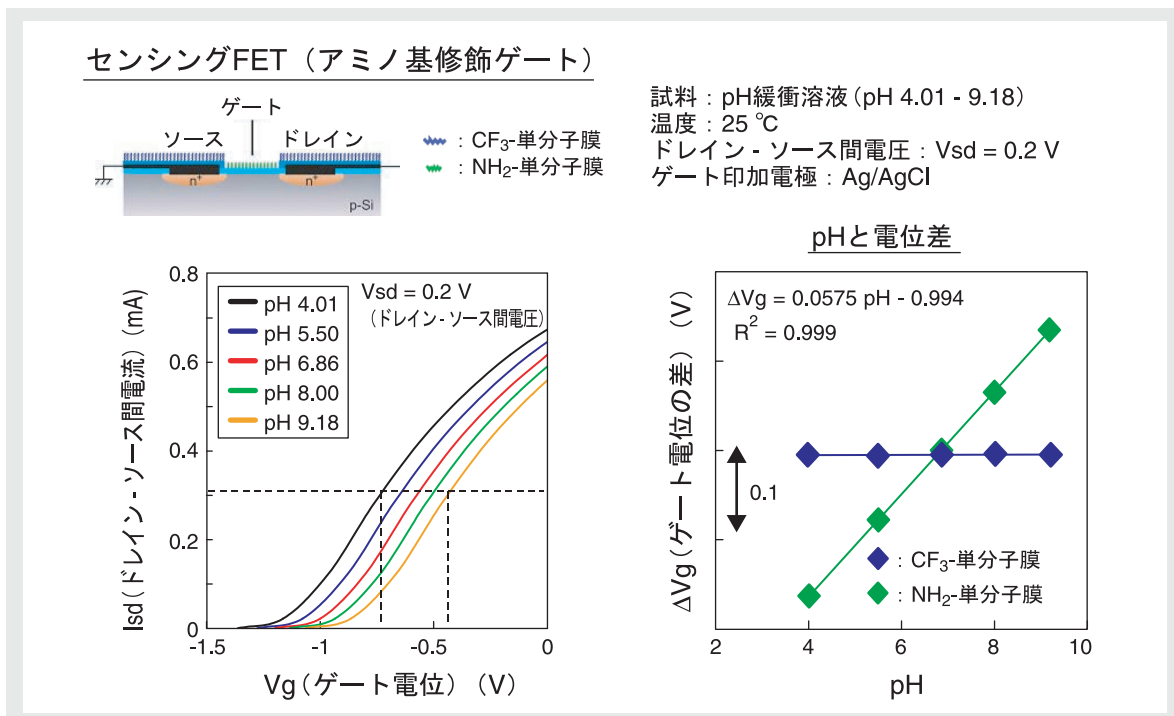


図7 アミノ基の単分子膜を付けたFETの応答特性

おわりに

電気化学とナノテクノロジーを組み合わせることで各種機能を持つ膜を合成し、高機能材料を創製して、世の中で役に立つような材料創製を試みてきた。

これからも社会のニーズを忘れず、そのニーズから基礎的に重要な研究を設定し、自由な発想を常に心掛けながら、基本である原子・分子オーダーの制御から研究を展開していきたいと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月22日)より抜粋>

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

感染症診療と臨床検査



一山 智

Satoshi Ichiyama

京都大学大学院医学研究科
教授
医学博士

分析計の医療分野の応用には、どのような用途への可能性があるのか。本稿では、特に菌血症など重篤な患者の診断補助の可能性が期待できるpH測定の使用について、また感染症診療の最先端診療である検査と感染制御部の実際について述べる。

はじめに

感染症検査は、客観的で技術的なセンシングという意味では、臨床検査の中で最も遅れた分野と言える。臨床の現場における感染症の検査は、生きた細胞が分裂するのを待つ、培地に菌が発育するのを目で見るといった行為が必要であり、検査結果の判断に1日、あるいは菌の種類によっては1ヶ月もかかるというもどかしさがつきものである。

感染症の診断と治療の流れとその目的

我々臨床の現場での感染症の診断と治療は、医師が患者の診察をし、その患者から喀痰や血液などの検体を検査技師が受け取り、その解釈を医師が行って診断・治療する。この際の微生物検査には、次の2つの目的がある。

病気を起こしている微生物の確定

何をすれば治るのかという薬剤の確定

この2つを、速く安く正確に決定することが望まれるが、菌の種類も多種多様であり、薬剤の種類も非常に多いため、速くというのが特に難しい。この微生物の確定方法には、(1)塗沫(顕微鏡で見る)、(2)培養(培地に植える)、(3)抗原を見る、(4)遺伝子を見るという4つがある。このうち、抗原や遺伝子を見る方法は、この30年くらいの技術であり、塗沫、培養は100年の歴史がある。

確かに遺伝子を見る方法は速いが、検査費用も高く、また薬剤感受性検査や感染経路の確認には生きた菌も必要のため、遺伝子だけでは対応できない。結局、微生物の検査には目で見ると、培地に植えて育てるといった過程を省くことはできず、これらの効率化が求められている。

機器開発の目的と臨床的センスのズレ

ここで、実際開発された検査装置の実例を挙げる。例えば、結核菌を見つける装置と院内感染を引き起こすMRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)を見つける装置とがあったとする。では、どちらを開発した方がニーズがある、ひいては良く売れるだろうか？大半の方がMRSAだと思ってしまうかもしれないが、残念ながら、ニーズがあるのは結核菌を見つける装置である。それは、結核菌は検体の中から一匹でも見つければ、すぐに病気と診断できるが、MRSAを引き起こすブドウ球菌はどこにでもいる常在菌であるため、見つかったからといって特定の病気と診断できないというあいまいさがあるからである。更に、結核菌は分裂に大変時間がかかり、培養で結核菌を特定するのに1ヶ月近くかかるという前提もある。また、結核は全世界で毎年300万人が亡くなり、1000万人が発症している。MRSAは病院で次々に感染していく重要な病気と思われがちだが、あくまで先進国の都会の病気であり、全世界市場で見た時には大きなニーズがあるわけではない。これは、臨床検査の現場の課題と一般的な診療イメージとのズレがよくわかる例であり、感染症に関する検査装置を開発する場合には、このような感染症や微生物に対する知識や臨床的なセンスが問われるということを心に留めておく必要がある。

“病気を引き起こした菌”を判断する基準

菌を検出するに際して、その菌が病気を引き起こした“起炎菌”かどうかを判断するには、以下の条件が必要である。

- 本来無菌である材料(血液・髄液など)から菌を検出した(菌は不問)
- 人間の体には存在しない非常在性病原菌(結核・チフスなど)を検出した(材料は不問)

以上の2つが“臨床的センス”ということになるが、実際の現場では、上記の条件のように明確に判断できる例は少なく、常在菌の混入材料から菌を検出し、グラム染色、画像所見などを総合して判断するケースが多い。このあいまいな領域にこそ、速くて安くて正確なセンサ技術が必要ということになる。

血液培養検査の流れ

まず無菌である血液の場合は、図1のような酸素の入っているボトルと入っていないボトルに同一の検体を採取して、液体培地に浸透させて培養する。

微生物には空気を嫌う嫌気性菌と空気を好む好気性菌があるため、まずその分類確認を行う。この時、薬液はpH指示薬を使用する。菌が増殖するとpHは下がり薬液の色が変わるので、その変化を目で見て判断する。図1の場合は、空気のあるボトルの色が緑から黄色に変化しているため、大腸菌やブドウ球菌などに代表される好気性菌が発育しているということがわかる。



図1 血液培養検査(pH感知による菌検出)

この色の変化を確認するための培養まで、通常約1日必要であるが、血液培養が陽性的の場合、その患者は大変な重篤であり早期治療しなければ、1日というタイムラグで患者を失う危険性もある。

この重要な判断を行うセンシングの部分の色に頼るだけでなく、更に適切なセンシング技術があれば、またこのセンシングが数時間で行うことができれば多くの患者の命を救うことが可能となる。

図1の変色したボトルから検体を取り出し、グラム染色した上で顕微鏡で観察を行った時、青く染まっていれば、これを“グラム陽性球菌”と判断することができる(図2)。ここでわかるのはグラム染色で青く染まるということだけであるため、正確な菌名までは確定できず、グラム陽性だけでなくグラム陰性桿菌などもあり、更にカンジダのようにサイズの大きな菌なども考えられる。菌名を決めるためには、目視での菌の大きさや、カタラーゼ反応など多様な操作で判断を行う。そのために菌を培養してコロニーを作る場合もあるので、菌名を決めるために更に1日必要となることを考えると、この部分でもより早い判断が求められる。

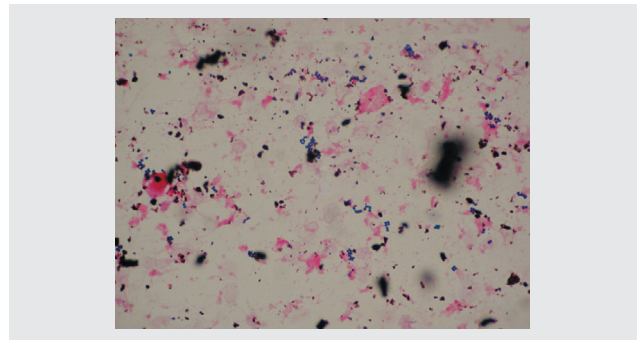


図2 血液培養液のグラム染色(グラム陽性球菌顕微鏡写真)

非常在性の病原菌

次に、本来人間の体には存在していない非常在性病原菌の場合について述べる。チールネルゼン染色では、酸・アルカリ・アルコールに強い抵抗力をもつ抗酸菌が赤色に染まる(図3)。例えば、結核菌はその抗酸菌の一つであるが、抗酸菌があればすぐにPCR(遺伝子検査:ポリメラーゼ連鎖反応)をかけて結核菌かどうか同定することになる。

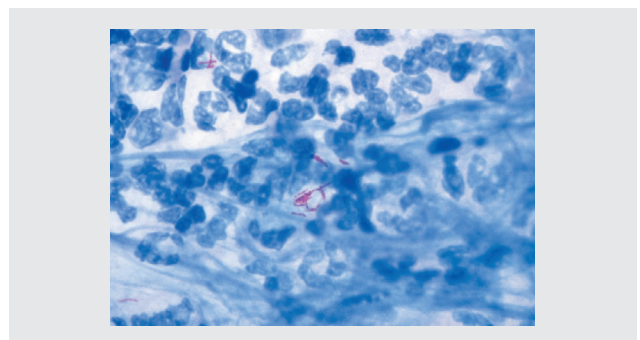


図3 チールネルゼン染色

特に今世界で問題になっているのは、薬剤に対する耐性のある多剤耐性結核菌である。日本の場合、結核の初診の方の0.8%が保有している。少ない比率に見えるかもしれないが、5年前は0.2%だったことを考えると4倍に増えている。エイズ患者の方は特にこの結核菌に感染することが多いが、エイズで多剤耐性結核にかかると、この8割の人が8週で亡くなってしまふ。

今後、日本ではエイズ患者が増えると言われており、この結核菌の発見も重要な項目であるが、この検査方法も培養によるもので数週間を要することには変わりがない。

常在菌の混入材料からの検査

次に確定の難しい常在菌の混入材料からの検査の手順について述べる。

例えば、結核菌なら存在だけで起炎菌が確定する。血液培養でブドウ球菌が出ても確定する。しかし、肺炎で喀痰からブドウ球菌が出ても起炎菌とは確定できない。それは、ブドウ球菌がもともと口中に常にいる常在菌だからである。まず我々は、検体の材料である喀痰を肉眼で評価するが、患者は息が苦しいので唾液を出すこととなる。ある唾液性の検体(図4a)からブドウ球菌が出ても結果として採用はしないが、図4bのような膿性のものから出た菌なら次の検査に進むこととなる。これもまた“目で見る”という原始的判断によるものである。

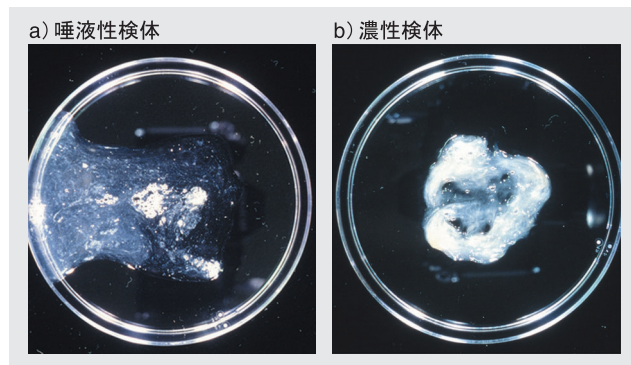


図4 検体の肉眼的観察

次に、検体の良し悪しをグラム染色して顕微鏡で観察する(図5)。図5aの検体は、多くの扁平上皮を含んでいる。扁平上皮は口中にあるものであり、肺に扁平上皮はありえないので、肺炎の場所から採取できていないことを表す。逆に図5bの検体は白血球ばかりであるので、感染症の場所から取れたとわかる。この判断も目で見て行わなければならない。

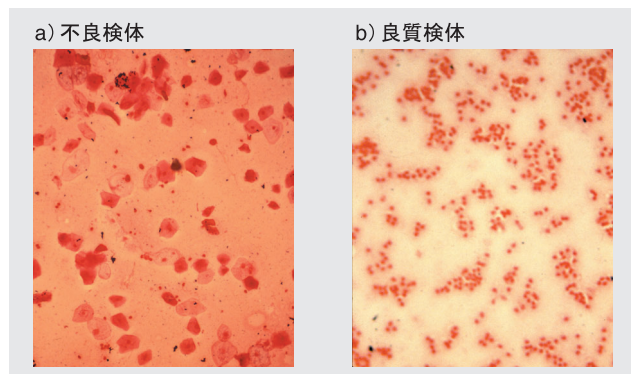


図5 グラム染色(×100)

この2つの検体を拡大すると、不良検体には扁平上皮の回りに多種類の菌が生えているのが(図6)、逆に良質の検体には特定の菌だけが存在しているのがわかる(図7)。良質の検体の場合は白血球の回りにブドウ球菌だけが存在するので、感染症のブドウ球菌だと特定できる。これを培養すると不良検体からはさまざまな菌が発育する(図8)、良質の検体からはこのブドウ球菌しか発育しない(図9)。

我々は実際に、こういう方法で起炎菌を確定するが、これらの作業もすべて目の作業といえる。実際の臨床の検体は、このように喀痰や便や尿などという検体が一番多く、それらをすべて目で見て振り分けていく作業が必要である。

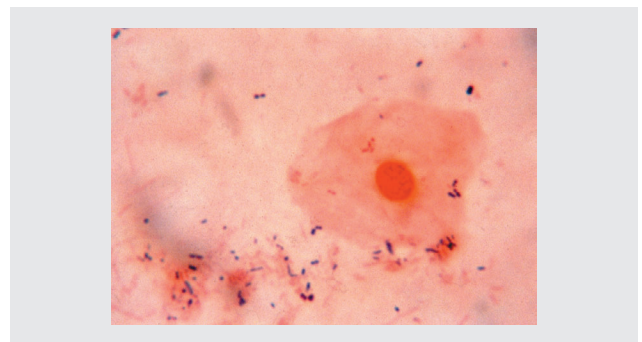


図6 不良検体のグラム染色(×1000)

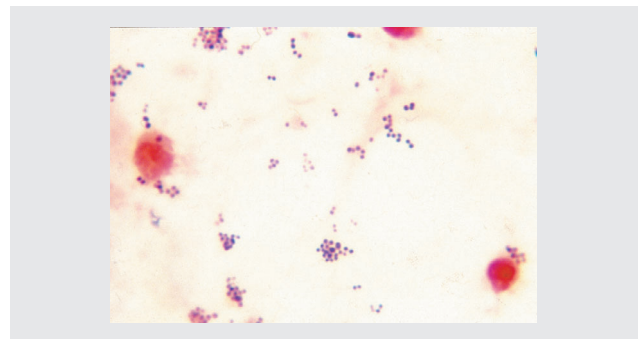


図7 良質検体のグラム染色(×1000)



図8 不良検体の培養結果(常在菌叢)

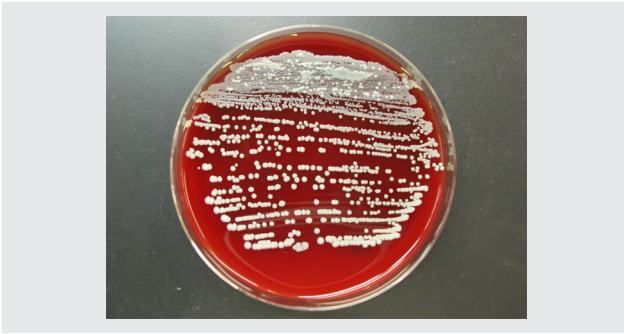


図9 良質検体の培養結果

薬剤の確定と薬剤感受性検査

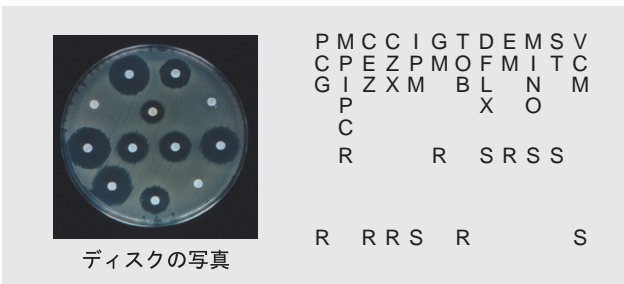
菌名が確定すれば、次にどんな薬を使えば菌の発育を抑えられるか、つまり病気が治るのかという薬を決める検査が必要となる。臨床の現場では、全世界でNCCLS^{*1}の勧告に従って薬剤を検査している。

*1: NCCLSはNational Committee of Clinical Laboratory Standard(米国臨床検査標準委員会)というNationを冠した米国の組織であったが現在では“NCCLS”として国際的な標準化組織に発展している。

抗生物質には非常に多くの種類があるが、その中でも最も信頼性があり最も安全で最も安い抗生物質を、NCCLSが微生物によって検査すべき優先順位をつけてデータとして整理している。我々は、この優先順位に従って薬剤が効くかどうかを見ていく。

図10に、薬剤感受性検査を示す。

この検査方法も、培地に菌を塗り、抗生物質が染み込んだ紙を培地に置いて、発育を抑えている直径を見るという大変原始的な方法である。発育阻止円が大きければS(センシティブ)、発育阻止円のないもの、あるいは小さいものをR(レジスタンス)とNCCLSが定めている。しかし、この定められた直径のミリ数だけでは効果があるかないかのための判断となり、発育を抑えている薬の試験管内での濃度や適用量を確認することはできない。



ディスクの写真

図10 薬剤感受性検査

そこで図11のように、並べられた試験管の底に、あらかじめ乾燥した抗生物質が塗られたものを使用する。ここでは、各縦の1列が濃度の異なる同じ抗生物質で、各列ごとに異なる抗生物質が塗られており、真ん中を1 μg/mLとして上に1,4,8,16下方向には0.5, 0.25, 0.125, 0.06 μg/mLと設定されている。ここに一定量の菌液を植えることで、その菌に対してどの程度の量があれば効果があるのかという最小発育阻止濃度を確認できる。

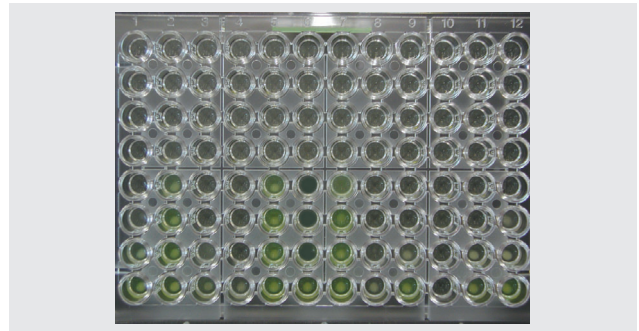


図11 微量液体希釈法による最小発育阻止濃度(MIC)測定

図11は、緑膿菌の場合である。この状態で1日置き、そして翌日1 μg/mLのところまで発育を抑えているなら、この菌に対するこの抗生物質の最小発育阻止濃度は1と報告される。しかしこの方法も、薬液が濁っているかいないかを1日置いて目で判断するという人の目に頼る検査方法となる。緑膿菌の場合、ダブリングタイム(微生物が分裂して2倍の大きさになるまでの時間)は10~20分程度である。その間にpHなど、培地の組成は変わっていると思われる。そしてこれら一連の作業を行って、菌名を決める、薬剤を決める、という2つの目的が達成されるが、菌名を決めるために1日、薬剤を決めるために1日、合計2~3日かかってしまう。これらが短時間に正確に測定・検知されれば、大きな進歩だと考えられる。

京都大学医学部附属病院 感染対策チームの活動

ここでは、現在の医療の現場における感染対策の実際について述べる。

院内感染とは、病院を中心に広がる病気であり、日本はもちろん世界中の病院で大変な問題になっている。そのために薬剤師や医師、看護師、検査技師が一体となって感染対策チーム、感染制御部を独立して作っているというのが世界の医療体制の流れである。そして、日本では遅ればせながらも京都大学医学部附属病院が国内で最初に感染制御部を作っている。おそらく、京都大学というわが国でも最高レベルの環境で感染症の診療を行っているのは我々だけであろう。

図12に、感染対策チーム(ICT)の活動の仕組みを示す。

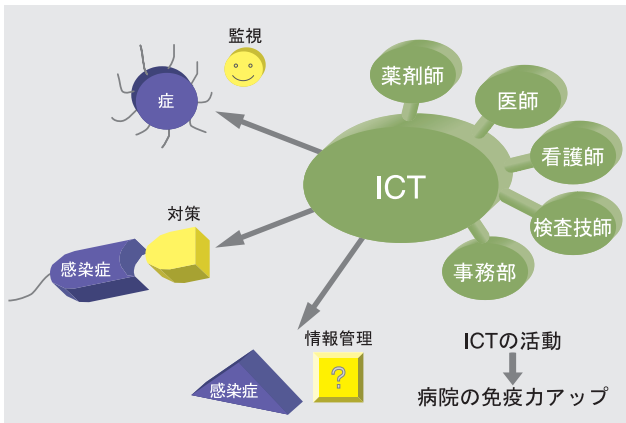


図12 感染対策チームの活動の仕組み

次に、我々感染症対策チームと、わが国のさまざまな感染症治療の間にある大きなギャップと現状について述べる。感染症というものは、外科、内科、小児科などあらゆる診療科で発生するものであるにもかかわらず、どの科にも感染症の専門家はおらず、それぞれの科の先生が、見よう見まねで感染症対策をしているのが現状である。そのため、感染症専門のチームを作ってすべての科を対象に活動することに大きな意味がある。我々感染制御部は専門の棟を持っていないが、外科で術後の傷が膿んだと言っては出かけ、内科で移植後の感染症が出たと言っては出かけて検査を行っている。

実際、わが国ではまだまだ感染症に対する意識が低く、効果的でない治療や患者の予後を左右する誤った判断がなされていることも多い。細菌検査での異常により感染症であるということが予測できるので、検査データが重要となる。

我々感染制御部10人は、毎朝微生物検査の結果データをコンピュータでチェックし、感染症の疑いのあるものに対しては各科の患者の所まで出かけていって対応している。

先日も赤ちゃんがショック状態で仮死状態のところに出向いたが、担当の産婦人科の主治医はおろおろしているばかりであった。実際には、本来無菌材料である血液からキャンピロバクターという非常にめずらしい菌が発見され、治療には我々のような感染症の専門家でなければ対応できない事例であった。

図13は、1年間の我々の活動の結果を一覧にしたものであるが、我々は血液培養検査の結果を非常に重視している。それは血液から菌が出れば感染症が確定するからであり、これが全636件のうち半分近くを占めていた。やはり検査結果から感染症と判断するというのが一番重要で、血液培養検査の他にもさまざまな検査で感染症治療を行っている。

2002.1~2002.12 全636件

■ 検査結果	500 (79%)
血液培養陽性	286
他無菌検体陽性	88
薬剤耐性菌	47
異常高値 (β DC / ET)	32
特別な結果	18
特別な菌	17
抗酸菌	8
抗原検査陽性	4
■ コンサルト	98 (15%)
Dr.より	97
Ns.より	1
■ 薬剤使用状況より	28 (4%)
■ その他	10

図13 ICTの活動の結果

症例の内訳を見てみると、外科系が多く、特に移植外科が単科で最も高い。中でも移植手術後の感染症が非常に多い(図14)。

(629 症例)

年齢	: 中央値	57歳	(0-91)
性別	: 男/女	339/290	
診療科	: 外科系(移植外科除)	258	(41%)
	: 内科系	199	(32%)
	: 移植外科系	122	(19%)
	: 小児科+未熟児センター	54	(8%)
患者背景	: 担癌患者	275	(44%)
	: 術後1ヶ月以内	169	(27%)
	: 移植後(造血器、肝)	131	(21%)
	: CVカテーテル挿入有	237	(38%)

図14 症例の内訳

ちなみに、世界的な症例として肝移植に付随して感染症になる可能性は50%以上と言われている。このように患者の背景が移植をしたとか、癌であったとか、手術を受けたとか、リスクの高い状態で感染症が起きるのであり、多くの場合は、極めて重篤である。致命率も極めて高く、血液培養結果が陽性であれば、世界的な高度先進治療をする医療機関でもその30%は1ヶ月以内に死亡する結果が出ている。いかに早く血液培養が陽性であるかわかり、いかに速く適切な対応をするかということで患者の予後が全く変わってくるということがわかる。では我々が対応した例のうち、どういう病気が多かったかということ、1年で感染症があった471例の中で、手術後に腹膜炎になったというものが96例、体にカテーテルが入っているために感染症になったものが84例、肺炎が75例、皮膚からの感染が36例、尿路感染が30例などがあるが、これらの感染症の中で致命率が高く、しかし努力すれば治る可能性のあるものが、菌血症である。菌が血液に入ってしまった菌血症291例に絞って、

一体菌がどこから入ったのか、その感染経路を分類してみると、最も多いものがカテーテルから血液に菌が感染した例が21%、手術後に腹膜炎を起こすものが14%、皮膚から、つまり傷口が膿んで感染したというものが11%、人工呼吸器からの感染が8%で、これだけで半数を占めるが、実はこれらの共通項が「皮膚を破った」という医療行為に伴うものであることがわかる。加えて、カテーテルは必要ではあるが、菌のついたものなどは即刻抜かなければならない。しかし、実際には患者の容態が変わらないとそのカテーテルに菌がついているかどうかわからない。例えば、このカテーテルに菌が入ったとわかれば光る、あるいは色が変わるなどの機能があれば、引き抜く判断になる。

しかし実際には、カテーテルを入れて熱が出た場合、「カテ熱」と判断され、カテーテルさえ抜けばそれで問題ないと思われるケースも多い。実際には菌が体内に入っており、カテーテルを抜くだけではなく、原因菌に応じた抗菌薬の投与が必要となる。そのような基本的な判断がなされないのも、基本的な検査の重要性が理解されていないためであり、もっと早く菌血症が発見される技術が確立され、適切な薬剤が手早く確認されるようになる必要がある。

やはり薬剤感受性検査に2日も3日もかかっていたのでは、適切な抗菌薬を適切な量投与するという当たり前のことが定着しない。

我々はこれまで述べたように、菌名を決める、効果的な薬剤とその量を検査によって決めるということを行って、感染症に詳しくない各科の先生方に指導・介入を行ってきた。その結果、無駄な薬や診療・検査が減少している。図15に指導・介入の結果を示す。

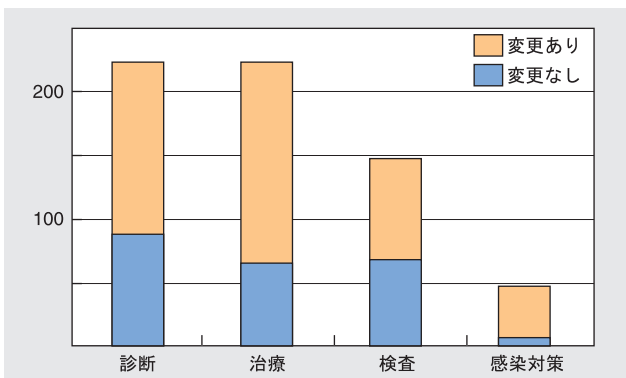


図15 指導・介入の結果

日本の健康保険制度は、どんな診療もやればやっただけすべて支払われるという出来高払いである。しかし、京都大学附属病院では診療費用を定額制に変更した。肺炎と決まれば50万円。後は何をやっても誰も何も払ってくれないので、無駄な検査はすべて赤字になるという仕組みである。従って、意味のある効果の高い検査をして無駄な検査を減らす、その中身が大切になってくる。

図16に示す例から見れば、喉の唾液からの培養検査がどんどん減り、血液培養のような緊急で意味のある検査が増えてきているということがわかる。

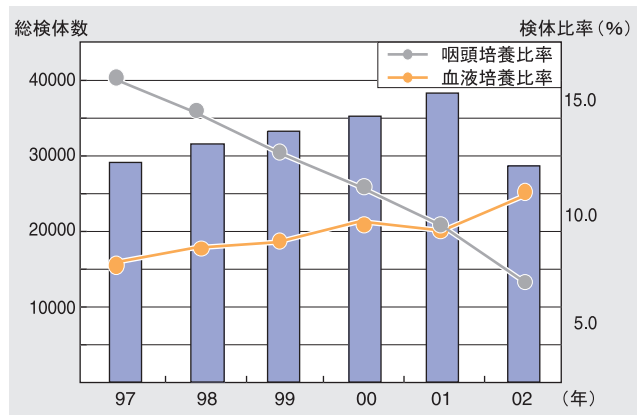


図16 咽頭培養と血液培養の比率変化

実際我々の活動によって致命的な症例の死亡率も大きく減少しており、患者を助けながら、無駄も減らすことができる。こういう活動が評価され、最近では各科の先生からコンサルテーションを求められる例も増えてきている。それは、実際に患者さんの命を救っているという実績を認められた成果だと確信している。

おわりに

医者と技師、そして機器メーカーの技術とで、重篤な患者をいかに早く診断して、低コストで確実に命を救うかが、ということが大切である。これが日本全体の医療の質の向上にもつながると信じている。堀場製作所の高い技術が、我々の「目で見ると」という判断を補助してくれるような形で提供されれば、更に大きな効果があると期待している。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年7月7日)より抜粋>

堀場雅夫賞の設立及び経過のご報告

はじめに

HORIBAは、一昨年迎えた創立50周年を期に、広く国内外の研究者を対象とした研究奨励賞として、創業者の名前を冠した「堀場雅夫賞」を創設した。賞設立の背景、賞の趣旨決定、募集から審査に至る経過、そして授賞式概要などについて報告する。

賞設立の背景

HORIBAは創立50周年を迎え、次なる半世紀に向け、新たなスタートを切った。創業者の現会長堀場雅夫が学生ベンチャーの草分けとして興したHORIBAの歴史は、国産初のガラス電極式pHメータの開発から、今日までその分析対象を液体・気体・固体分野へと拡大しながら、総合分析機器メーカーとしてグローバルに事業を拡大してきた。その発展を支えてきたものの一つに、大学や研究機関との連携があり、加えて、地道に基礎的な研究開発に取り組んできた研究者・技術者の努力も原動力となっている。本賞は、「HORIBAの事業発展を支えてきた学術機関に対する恩返しの意味を込めて、地道に基礎的な研究に従事する研究者・技術者に報いる賞を設立したい」との堀場雅夫の思いから設立され、将来の計測・分析技術を担う画期的な研究に打ち込む、大学・研究機関の研究者・技術者を対象にしたものである。堀場雅夫は賞設立に際して、「科学技術の進歩にとって欠くべからざる分析計測技術であるが、その重要性と高度な技術を必要とする割には一般社会ではもちろん学界でもその存在は大きなものではなかった。そのような分析計測分野での基本を確立し、先進的な分析技術を明らかにしようとしている学究の徒に少しでも勇気を与える事ができれば」と述べている。縁の下の力持ち的な存在である分析計測技術の重要性を世にアピールし、そのような研究に打ち込む研究者・技術者にスポットライトを当てたいという堀場雅夫の思いも、本賞設立の重要な原動力である。

賞の趣旨と募集対象者・募集分野

賞設立の背景をもとに、本賞の趣旨を“画期的な分析計測技術の創生が期待される研究開発に従事する国内外の研究者・技術者を支援し、科学技術における分析計測技術の価値をより一層高める”こととした。

募集対象者は“分析計測分野での基本を究めようとしている学究の徒”であれば、特に年齢制限は定めないものの、募集分野の研究キャリアが比較的短い研究者を重視するという方針を定めた。また、後に述べる審査においても、応募者の将来性、特に、画期的な計測装置の実現可能性に重点を置いた。応募要綱でも「対象分野においてユニークな研究開発に“おもしろおかしく”従事し、将来の分析・計測技術発展の担い手となられる研究者からの応募を期待する」と呼びかけた。

賞の対象分野は、HORIBAならではの独自性を重視して、HORIBAが育んできた分析計測の要素技術を中心に毎年テーマとなる分野を定め、その成果や今後の発展性を世界的にアピールすべき研究開発に焦点を当て、HORIBAが育んできた分析計測の要素技術を中心に募集することで、HORIBAグループ全体が、計測技術についてアカデミックな視点まで掘り下げて考えられる機会になることを期待した。賞設立3年間は、液体を計測するための計測原理として“pH”、気体を計測するための計測原理として“赤外線”、固体を計測するための計測原理として“X線”に関係する技術を順次対象分野に設定した。そして、第1回目は、堀場製作所創業時に堀場雅夫自らが取り組んだ“pH計測”を対象分野とした。

募集対象分野となった“pH計測”をアカデミックな立場で眺めると、その裾野は広く、賞の応募分野として十分なものであると考えられた。その考えは、賞応募書類の趣意書に下記の通り記されている。

pHは溶液物性の最も重要なパラメータであり、かつ、溶液反応という点では、その反応に関与する固体や液体の物性にも影響を及ぼす点で、その計測の重要性は改めて言及するまでもありません。しかし、科学技術の進歩著しい21世紀において、最先端科学の視点からpHの基礎を見直すことは非常に意義のあることと考えます。更にその基礎的な視点に立って、最先端科学の視点からpHという重要なパラメータを見直すことも非常に意義あることと考えられます。この古くて新しいテーマについて、基礎から応用まで、また、計測手法は問わず、ユニークな研究開発に従事され、この分野での分析・計測技術発展の担い手となる方の積極的な応募を期待しております。

なお、応募要綱における具体的な対象技術の表記は、1 pH計測のシーズに関する科学技術(原理・装置開発等)、2 pH計測の応用に関する科学技術、とし、加えて“先端材料・ナノテク・バイオ・ライフサイエンス分野等で必要とされ、かつ、これらの分野の発展に寄与できる溶液中プロトン計測の応用”という追記をした。

褒賞内容

褒賞については、受賞者の研究活動を支援することに重点を置き、本賞の賞状の他に、副賞として受賞時に副賞50万円を、受賞翌年、翌々年にそれぞれ研究助成金として50万円ずつ支払うこととした。副賞の金額は、大型の科学研究費等に比べると足元にも及ばない金額ではあるが、自由な発想を重んじるHORIBAらしく、使用用途を特に限定せず、継続的に支援を行うことを特徴とした。用途を制限しないことで、例えば、受賞者が継続して国際学会に出席して発表できる、あるいは、研究会やシンポジウムを開催するなど、自らの研究成果を世に広めるために活用いただけることを期待した。

審査委員会

審査委員会は、審査委員長に現社長堀場厚、そしてpH計測について原理・応用それぞれの視点から造詣深い社外研究者4名及びHORIBA社内学位保有者2名からなる7名で構成した。副審査委員長の京都大学大学院工学研究科の小久見教授は、創業当時、堀場雅夫がpH測定用のガラス電極開発について指導を受けた岡田辰三教授、西朋太助教授（当時）の研究室を継いでおられ、HORIBAにとってはご縁の深い方に副審査委員長を務めていただけることになった。

応募及び審査

賞の応募開始にあたって、堀場雅夫の思い、賞の趣意書、更に応募要綱を掲載した設立案内を作成し、大学、公的研究機関等へ配布した。併せて、専用ホームページを立ち上げ、オンラインでの応募も可能とした。なお、設立案内の作成にあたり、賞のロゴマークを社内デザイナーの発案により作成した（図1）。

賞の応募は5月上旬から約2ヶ月間行い、国内から16件、海外から1件の応募があった。応募研究は、電気化学的なpH計測技術の枠を越えた計測原理を追及するものから、先端科学の解明にいかんかpH計測を工夫するかという応用研究まで、その内容は多岐にわたるものであった。このような多岐にわたる分野からのpH計測についての応募は、まさに、我々が意図した、pH計測の裾野の広さを示すものであったと思われる。

審査は、応募者の実績に加えて今後の発展の可能性に重点を置き、審査委員による応募書類の査読による1次選考と審査委員全員の出席による審査委員会における協議によって行った。いずれの応募も、応募者の研究に対する真剣な姿勢を感じられるものであり、かつ、ユニークで将来性を感じられる研究であった。その中でも、特に将来性が優れた応募に対して、受賞候補者が絞られ、堀場製作所取締役会にて3名への授賞が決定した。この授賞決定者は、研究に対する真剣な取り組みや将来性への期待が特に評価されたものであるが、加えて、審査書類から読み取れる研究に対する意気込みが大いに評価されたものと思われる。



シンボルマークについて

「コロンブスの卵」・「上昇」をモチーフとした、アカデミックな楕円図形と、本賞創設者・堀場雅夫のイニシアル「MH」とを組み合わせました。分析・計測技術に関わる若手研究者の皆様が、本賞受賞により、一層の活躍をされる様をイメージしています。

図1 ロゴマーク

受賞記念セミナー並びに授賞式

受賞記念セミナー並びに授賞式は、堀場雅夫が堀場無線研究所を創業した10月17日に合わせて、翌日18日に開催された^{*1}。当日のイベントとしては、1. 堀場製作所内での社員向け記念式典、2. 社外研究者を招いての受賞記念セミナー、3. 行政関係者などを招いての授賞式並びにパーティーを開催した。これらのイベントは、受賞者に研究披露の場を提供し、分析計測研究の重要性を社会にアピールすること、HORIBA自らが、計測原理についてアカデミックな視点で考える機会を持つことを重視して、上述の構成で行うことにした。なお、堀場製作所内での記念式典は、HORIBA本社に社員一同が会する朝礼時に、また、セミナーと授賞式並びにパーティーは、京都大学医学部芝蘭会館にて同日午後に行われた。更に、社内式典とセミナーの間には、受賞者のHORIBA社内へのご案内と、社内若手研究者・技術者を交えた情報交換の場を持った。

まず、社内式典では、堀場厚審査委員長からの賞状授与に引き続き、各受賞者の研究内容をわかりやすくアレンジしたダイジェストを社員向けに紹介した。この式典は、賞を設立した当事者であるHORIBA社員が一同に会して受賞者を称えると共に、賞の設立趣旨を理解し、計測原理の研究についてその最先端に触れることのできる、非常に重要な機会であったといえる。

京都大学における受賞記念セミナーは、受賞者の研究内容を披露いただく場として、特にpH計測及びその関連の研究について造詣深い研究者を多方面よりお招きして、受賞者からの受賞研究講演、並びに、ポスターセッションを行った。受賞研究披露を講演とポスターセッションの2本立てで設定したのは、受賞者が1人でも多くの聴講者と言葉を交わし、より深いディスカッションを行えるように配慮したものである。実際、ポスターセッションでは、聴講者の多くが受賞者を取り囲み、予定時間枠を越える活発な議論が行われた。

*1：10月17日が日曜であったため、翌日の18日に開催した。

堀場雅夫賞の設立及び経過のご報告



図2 Harnedセル(本賞審査委員 独立行政法人産業技術総合研究所 中村 進主任研究員の指導による。)

なお、受賞研究講演とポスターセッションの間に、堀場雅夫より記念講演があり、「あらゆる科学を根本から支えるのは分析計測だ。地味ながら熱意を持って研究に取り組んでいる人に光を当てたい」と思いを語った。また、この日を迎えるにあたり、HORIBAのpH計測を担う開発・生産メンバーが中心となり、pH計測の標準器といえるHarnedセル(図2)を試作し、授賞式会場での展示を行った。併せて、今日までのpH計測の歴史を語る資料を当日の配布パンフレットとパネルで紹介し、HORIBAのpH計測技術の高いポテンシャルを示した(図3)。

1950s	1960s	1970s	1980s	1990s	2000s
<p>▶1951</p> <p>N型 (堀場雅夫 製作1号機)</p> <p>H型(普及型)</p> <p>▶1952</p> <p>M型(標準型)</p> <p>K型(工業用)</p> <p>▶1953</p> <p>P型(精密型)</p> <p>▶1957</p> <p>DR-1 pH指示記録計 (電子平衡型)</p> <p>pHメータ生産設計技術 ハイインピーダンス電位測定技術</p> <p>pH連続測定技術</p> <p>ハイインピーダンス 電位・電流増幅技術 標準電池基準精密 電位比較技術</p> <p>メカ機構設計技術 サーボ機構技術</p>	<p>▶1960</p> <p>▶1961</p> <p>▶1964</p> <p>H-5型(簡易型)</p> <p>F-5型(卓上型)</p> <p>▶1965</p> <p>D-5型 (コンパクトタイプ)</p> <p>M-5(卓上型)</p> <p>▶1968</p> <p>pH工業用途拡張システム技術・ 耐腐食材料使用技術</p> <p>トランジスタ化技術</p> <p>全半導体安定化増幅技術</p> <p>ICソリッドステート 増幅技術・小型化技術</p>	<p>▶1970</p> <p>K-100型 (産業用水・用水管理用)</p> <p>▶1972</p> <p>M-7型 (オールソリッドステート)</p> <p>K-200P型 (本質安全防爆形工業用)</p> <p>▶1977</p> <p>F-7AD型 (卓上型)</p> <p>H-7型 (パーソナルタイプ)</p> <p>FET+IC回路技術(E-250)</p> <p>本質安全防爆技術</p> <p>デジタル表示技術</p>	<p>▶1980</p> <p>F-80型 (1/1000 pH)</p> <p>L-7LC型 (1/100 pH高精度)</p> <p>▶1982</p> <p>カスタニシリーズ (卓上型)</p> <p>K-B型(工業用)</p> <p>▶1986</p> <p>GARDY (カードタイプ)</p> <p>α-900シリーズ (工業用コンパクトタイプ)</p> <p>▶1988</p> <p>D-10型 (ハンディタイプ)</p> <p>▶1989</p> <p>F-10型 (卓上型)</p> <p>本体と電極を一体化</p> <p>シート電極製造技術・ マイコン応用・表面実装技術・ ハイブリッドIC化技術</p>	<p>▶1990</p> <p>Twin pH (ステックタイプ)</p> <p>▶1992</p> <p>K-10型(工業用)</p> <p>▶1993</p> <p>Twin pH (ステック防水タイプ)</p> <p>▶1994</p> <p>F-20型 (卓上型)</p> <p>▶1997</p> <p>D-20型 (ハンディ防水タイプ)</p> <p>▶1999</p> <p>光走査型化学顕微鏡 SCHEM-100</p> <p>U-20 (マルチモニタリング センサ)</p> <p>ABS樹脂スマート ケージング技術</p> <p>自己診断機能採用</p> <p>防水構造技術</p> <p>グラフィック表示 コードレス電極技術</p> <p>マルチ測定 堅牢ガラス電極技術</p> <p>pH分布 イメージング 技術</p> <p>水質13項目 多成分同時測定</p>	<p>▶2003</p> <p>D-50型 (ハンディタイプ)</p> <p>F-50型 (卓上型)</p> <p>ISFETセンサ</p> <p>▶2004</p> <p>鉛フリー電極</p> <p>パリテーション機能 PC接続</p> <p>カラー液晶表示 ナビゲーション機能搭載 PC接続</p> <p>半導体pHセンサ技術</p> <p>液体顕微鏡測定装置 Checkbut</p>

図3 pHメータの歴史

授賞式並びに受賞記念パーティーは、上述の社外研究者に加え、行政関係者等を招き開催された。授賞式では、科学技術以外の出席者の方々に、スライドとナレーションにより、受賞者の研究の重要性を紹介した。更に、堀場雅夫から受賞者へのトロフィー授与が行われ、その後、副審査委員長の京都大学小久見教授から審査講評が行われ、授賞式を締めくくった。審査講評では「応募研究のいずれもが、ユニークで応募者の研究に対する真摯な姿勢が感じられた。特に、受賞者の研究は基礎を固めつつ、専門分野の発展に寄与が期待できる点で注目に値するものであった。」と言及され、本賞の趣旨に合致した応募、審査が行われたことの講評をいただいた。図4は、受賞者を囲んでの記念写真である。

授賞式後のパーティーでは、受賞者を囲み、出席者一同、寛いだ雰囲気でのひとときを送った。パーティーの席での受賞者からの挨拶には、今後の研究発展に対する強い思いがこめられ、それに応えて、社外審査委員から、重ねて温かい激励の言葉をいただいた。また、出席者間同士の異業種交流、更には行政関係者と社内外の研究者との交流の場として、大変、有意義な時間を送ることができ、当日の授賞イベントを華やかに締めくくることができた。



図4 受賞者を囲む記念写真

おわりに

堀場雅夫賞設立の背景、趣旨、そして具体的な運営について述べた。応募研究の内容、審査経緯等、当初設定した賞の趣旨を充分反映した運営結果を得ることができたと考えられる。この経験を生かして、次年度の堀場雅夫賞は、HORIBAのコア技術となる計測原理の一つ、赤外線計測を対象分野に設定する予定である。

今回の募集分野“pH計測”では、原理から応用まで視野を広げることで、最先端科学の動向を知り、かつ、その中で計測の重要性を認識することができた。このような経験は、今後HORIBAグループが、技術に基づいた独自性のあるビジネスを行う大きな原動力となるであろう。

< 応募要綱 >

- 【募集対象】 国内外の大学または公的試験研究機関に所属する方。
- 【募集分野】 第1回の今年は「pH計測（基礎から応用まで、計測手法は問いません。）
- 【審査方法】 審査委員会が応募書類に基づき、実績と将来性を審議し、決定します。
- 【発表】 毎年、8月に5名以内の受賞者を決定。
- 【賞の内容】 受賞者には、賞状及び副賞として助成金を支給
(副賞は、受賞時に1件あたり最高で金150万円を支給します。)
- 【表彰式】 2004年10月18日(月)京都大学芝蘭会館(京都市左京区吉田牛の宮11-1)
受賞者による講演やパネルディスカッションを通して、研究内容を広く社会にアピールする予定。
- 【応募期間】 2004年5月10日(月)から7月30日(金)まで
- 【応募方法】 所定の申込書・所定の推薦書、技術資料、当該研究に関する論文、過去10年間の論文リストなどを添えて応募する。
応募書類など詳細は、本賞ホームページに掲載：<http://www.mh-award.org/>
- 【応募・問い合わせ先】
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内 堀場雅夫賞 事務局
TEL 075-313-8121(代)
E-mail: info@mh-award.org
- 【審査委員会】(敬称略、順不同)
名誉審査委員長：堀場 雅夫(堀場製作所 取締役会長)
審査委員長：堀場 厚(堀場製作所 代表取締役社長)
副審査委員長：小久見 善八(京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 教授)
審査委員：一山 智(京都大学大学院医学研究科 臨床病態解析学講座 教授)
逢坂 哲彌(早稲田大学理工学部応用化学科 教授)
中村 進(産業技術総合研究所 計測標準研究部門 主任研究員)

< 受賞者と受賞研究内容 >

東北大学大学院 環境科学研究科 環境科学専攻 助手 陶 究氏
受賞テーマ: 電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置の開発

甲南大学先端生命工学研究所 所長(理工学部機能分子化学科教授) 杉本 直己氏
受賞テーマ: DNAをセンシング素材として用いた細胞内pH測定法の開発

財団法人電力中央研究所 環境科学研究所 主任研究員 下島 公紀氏
受賞テーマ: ISFET-pH電極を用いた海洋の現場計測用pHセンサの開発

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

車載型エンジン排ガス計測システム OBS-1000シリーズ

木原 信隆



【開発に携わったメンバー】

右上

Hans Stix (HORIBA EUROPE GmbH)

後列左から

恩田 義久, 中村 博司, 亦野 利彦, 渡部 功司

前列左から

田村 敦, 木原 信隆, 青木 伸太郎

環境問題の重要性への認識が高まる中、エンジン排ガスによる環境負荷も大きな関心を集めている。エンジン排ガス規制の強化はもちろん、従来の規制対応よりも一歩進んだ研究をという動きも出てきた。実路走行状態における自動車排ガスの実態調査がその一例として挙げられる。HORIBAでは、この分野への応用を目的として、車載型排ガス計測システムOBS-1000シリーズをリリースした。OBS-1000シリーズはガス分析計・流量計・各種センサ類とデータロガーから構成され、実路走行中のCO・CO₂・HC・NOx濃度や空燃比の計測・記録、各成分の排出質量や燃料消費の演算などが可能である。本稿では、このシステムの概要を紹介する。

はじめに

現在、エンジン排ガス計測は、専用設備のある実験室内で行うのが一般的である。条件を統一する必要のある新車認証試験などでは、このような試験設備は欠かせない。その一方、実際の路上走行時の条件を忠実に再現することは、実験室内では非常に困難である。そのため、主要道路周辺でみられるNOxの局所汚染の解析な

ど、実路上での排出状況評価には十分な情報を提供できていないのも事実である。このような事情から、最近、一般道路走行中の車両からの排ガス実態調査が注目を集めている^{[1][5]}。HORIBA 50周年記念製品のひとつであるOBS-1000シリーズは、このような実路走行状態での排ガス評価を目的とした車載型排ガス計測システムである^{[6][10]}。本稿では、そのシステム構成と、実際の走行試験例について紹介する。

システムの概要

システム構成と採取データ

図1、図2に、OBS-1000シリーズのシステム構成と外観図を示す。システムの中核となるのはガス濃度分析計で、CO・CO₂・HC計測には非分散赤外分光(NDIR)法分析計MEXA-1170HNDIRを使用している。また、NO_x・空燃比(A/F)計測には、ジルコニア(ZrO₂)式分析計MEXA-720NO_xを用いる^{[11][13]}。いずれの分析計と組み合わせるかにより、OBS-1100(CO・CO₂・HC測定)・OBS-1200(NO_x・A/F測定)・OBS-1300(全成分測定)のバリエーションが選択可能である。また、各型式とも、ピトー管方式を応用した排ガス流量計を搭載している。これらについては後述する。

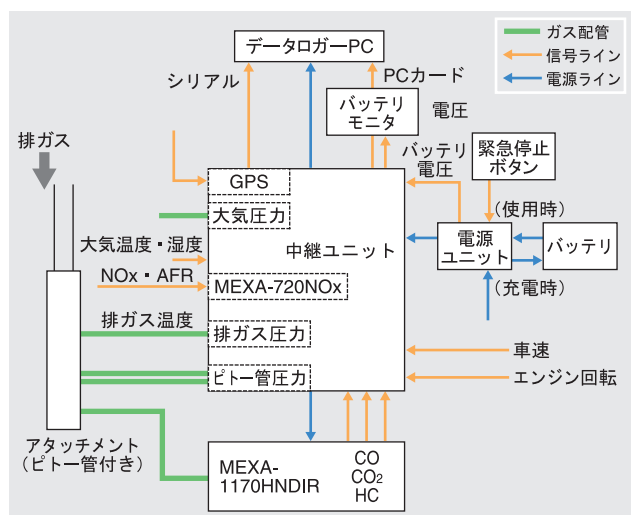


図1 OBS-1000シリーズの構成概念図



図2 システムの主要コンポーネント外観

MEXA-1170HNDIR用のサンプリングポート、MEXA-720NO_xのZrO₂センサ、排ガス流量測定用のピトー管は専用アタッチメントとして一体化され、試験車両の排気管にそのまま取り付けることができる。このアタッチメントには、排ガス圧力測定用ポートと排ガス温度計も設けられている。

この他、システムには、周囲環境モニタ用の大気圧力センサ・大気湿度センサが含まれる。更に、GPS位置情報の受信アンテナも備えており、試験車両の現在位置情報(緯度・経度等)も取得可能となっている。これらの分析計・センサ類からの時系列データは、まず中継ユニットに入力され、そこからノート型パソコンへ送信される。このパソコンにはOBS-1000シリーズ専用のデータロガーソフトウェアがインストールされており、入力データの画面表示・記録を行う。また、車両からの車速・エンジン回転数の信号は、外部入力として中継ユニットに入力され、他項目と同様にパソコンに取り込まれる。

システム全体の電源は、専用に搭載する自動車用バッテリーから供給される。システムをより使いやすいものとするため、バッテリーの残量モニタや商用電源からの充電機能も備えている。

ガス分析計

シリーズに採用しているMEXA-1170HNDIRは、加熱型の分析計で、車載計測用途を前提として新たに開発したものである。各測定成分(CO・CO₂・HC)の検出には、振動に強い焦電型赤外線センサを使用している。MEXA-1170HNDIR用のサンプルはアタッチメントの専用ポートから採取し、除湿装置は介さずに加熱配管で分析計へ直接導く。そのため測定成分ではないH₂O用の検出器も追加されており、サンプル中のH₂Oによる指示影響を補正している。一方、MEXA-720NO_xは、センサ部分を排気管に直接設置する直挿形で、アンプ部分は中継ユニット内に収納されている。このセンサはNO_x及びA/Fを同時に計測する。

ピトー管式流量計

図3に、ピトー管式流量計の模式図を示す。

ピトー管は、通常、風速計として用いられるもので、流れ方向に向けた全圧測定孔と垂直方向の静圧測定孔の差圧からガス流速を求める。本システムでは、管径の決まっているアタッチメント内をガスが流れるため、ピトー管で測定されるガス速度をガス流量に換算することができる。

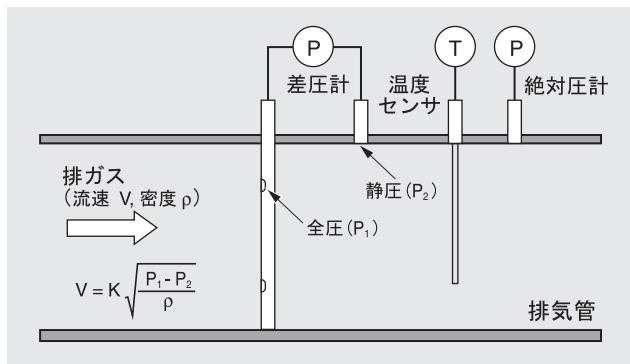


図3 ピトー管式流量計の構成

式(1)に、ピトー管の差圧から流量を算出する方法を示す。

$$Q_{exh}(t) = K \times \sqrt{\frac{P_{exh}(t)}{101.3} \times \frac{293.15}{T_{exh}(t)} \times \frac{\Delta h(t)}{\gamma_{exh}}} \dots\dots\dots(1)$$

- $Q_{exh}(t)$: 排ガス流量(標準状態換算) [m³/min]
- K : 比例係数
- $P_{exh}(t)$: 排ガス圧力 [kPa]
- $T_{exh}(t)$: 排ガス温度 [K]
- $h(t)$: ピトー管の差圧 [kPa]
- γ_{exh} : 標準状態における排ガス密度 [g/m³]

比例係数Kはアタッチメントごとに異なる値で、事前にSAO(Smooth Approach Orifice)流量計との比較により決定されている。式(1)の演算はデータロガー・パソコンで行われ、排ガス流量として表示・記録される。

OBS-1000シリーズの演算機能

OBS-1000シリーズでは、入力データのリアルタイム表示に加え、保存データを用いた以下の演算処理が可能である。

排出質量の算出

各分析計の濃度出力(CO・CO₂・HC・NO_x)は、ピトー管による流量計測値を用いて排出質量に換算できる。式(2)に、単位時間あたりの排出量、また、式(3)に、走行距離あたりの排出量の計算式を示す。なお、本システムではサンプルを除湿しないため、除湿装置での水分濃度変化を考慮した補正計算は行わない。

$$M_x(t) = C_x(t) \times 10^{-6} \times \frac{Q_{exh}(t)}{60} \times \gamma_x \dots\dots\dots(2)$$

$$M_{x_total} = \Sigma M_x(t) \times \frac{1}{L} \dots\dots\dots(3)$$

- $M_x(t)$: 成分xの単位時間あたりの排出質量 [g/s]
- $C_x(t)$: 成分xの排出濃度 [ppm]
- $Q_{exh}(t)$: 排ガス流量(標準状態換算) [m³/min]
- γ_x : 成分xの標準状態における密度 [g/m³]
- M_{x_total} : 成分xの走行距離あたりの排出質量 [g/km]
- L : 車両走行距離 [km]

また、OBS-1000シリーズではHCをNDIR法で測定しているため、その濃度はn-ヘキサン基準(ヘキサン換算濃度、ppmC6単位)で出力される。一方、実験室用機器では水素炎イオン化(FID)法による全炭化水素(THC、ppmC単位)濃度が使用されることが多い。そこで、本システムでは任意に設定できる係数を設け、NDIRによるHC出力をTHC相当の出力に換算できるようにしている。

燃料消費の算出

MEXA-720NO_xで測定したA/F、またはカーボンバランス法で算出するA/Fを用いて、燃料消費率及び燃費の算出が可能である。式(4)、式(5)に、この計算に用いる計算式を示す。

$$Fc(t) = \frac{Q_{exh}(t)}{60} \times \gamma_{exh} \times \frac{1}{(A/F) + 1} \dots\dots\dots(4)$$

$$Fe = \frac{1}{\Sigma Fc(t)} \times \rho \times L \dots\dots\dots(5)$$

- $Fc(t)$: 燃料消費率 [g/s]
- $Q_{exh}(t)$: 排ガス流量(標準状態換算) [m³/min]
- γ_{exh} : 標準状態における排ガス密度 [g/m³]
- A/F : 空燃比
- Fe : 燃費 [km/L]
- ρ : 燃料密度 [g/L]
- L : 車両走行距離 [km]

実路走行試験

次に、車載型計測システムを用いて実際に実路走行を行った例を紹介する。

エコ・ドライブEKIDEN

HORIBAでは、2003年1月から9月にかけて、OBS-1000シリーズによる“エコ・ドライブEKIDEN”を行った。日・米・欧それぞれの試験車両に同じシステムを搭載し、ドライバーを交代しながら連続した実路走行データを採取していくという、創立50周年を記念した試みである（図4）。

図5に、走行経路を示す。



図4 エコ・ドライブEKIDEN最終ゴール（2003年9月29日京都本社にて）

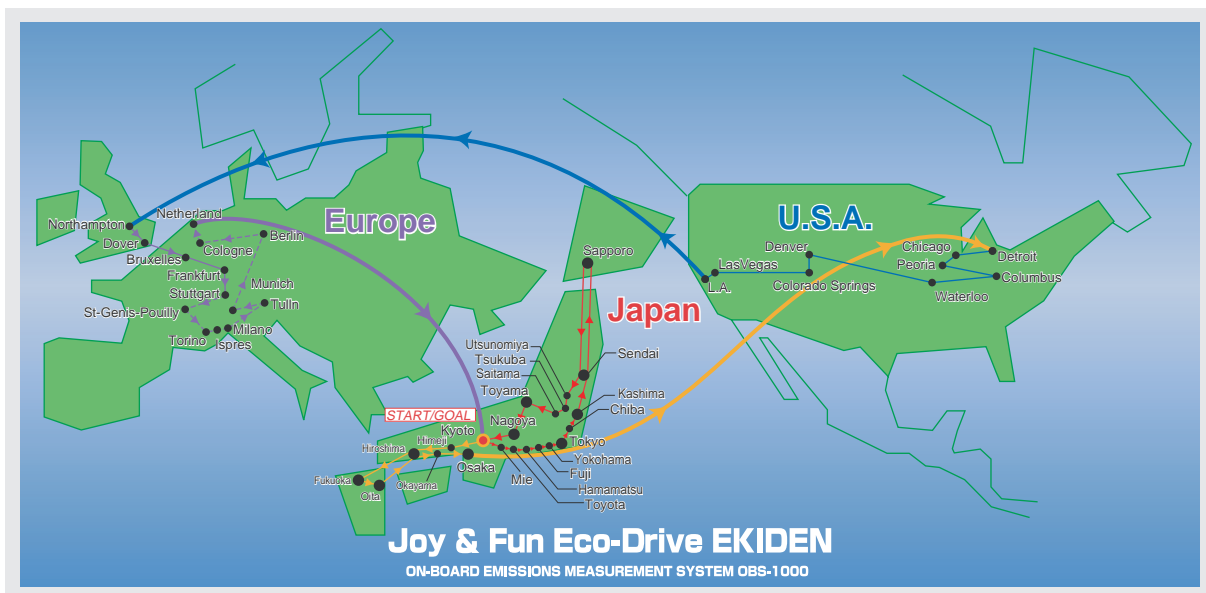


図5 エコ・ドライブ EKIDENの走行経路

コースは、京都本社を起点に九州・四国を含む西日本の走行データを採取した後、米国デトロイト・カリフォルニア間を横断し、更に英国・ノーザンプトンから欧州7カ国をまわる。その後、再び京都から東日本・北海道を走破し、最後に京都へ戻るといったものであった。図6に、各地域で用いた試験車両を示す。

(a) 日本国内 (ハイブリッド・ガソリン車, 1.5 L)



(b) 米国 (ディーゼル車, 4.0 L)



(c) 欧州 (ディーゼル車, 2.0 L)



図6 各地域の試験車両

エコ・ドライブEKIDENでの走行結果例

図7に、エコ・ドライブEKIDENで得られた走行結果(速度・燃費・CO₂排出量)の一例を示す。データを採取したのは、愛媛県佐田岬半島のフェリー乗り場から松山市街の間である。道路状況は、A区間は交通量の少ない山道、B区間は同じく交通量の少ない海岸沿いの平坦路、C区間は交通量・信号の多い市街地、D区間は交通量の多い県道の峠道、E区間は急な峠道である。図7では、速度・燃費・CO₂排出量とも、30秒ごとの平均値(CO₂排出量は積算値)が走行経路に沿ってプロットされている。

各チャート道路状況と合わせて比較すると、まず、B区間では速度・燃費・CO₂排出量とも非常に安定していたことがわかる。これは、この区間が平坦でかつ停車する機会もあまりなく、定常に近い状態で走行できていたことを反映している。次に、C区間で平均速度が落ちているのは、交通量が多い上に信号停車も多かったためである。また、同区間の燃費が非常によく、更にCO₂排出量も少ないのは、このような運転状態では電気駆動が多用されたことを示している。更に、A・D・Eのような山道では各データともばらつきが大きく、道路の勾配の度合いが走行状態やCO₂排出量に影響したことがわかる。

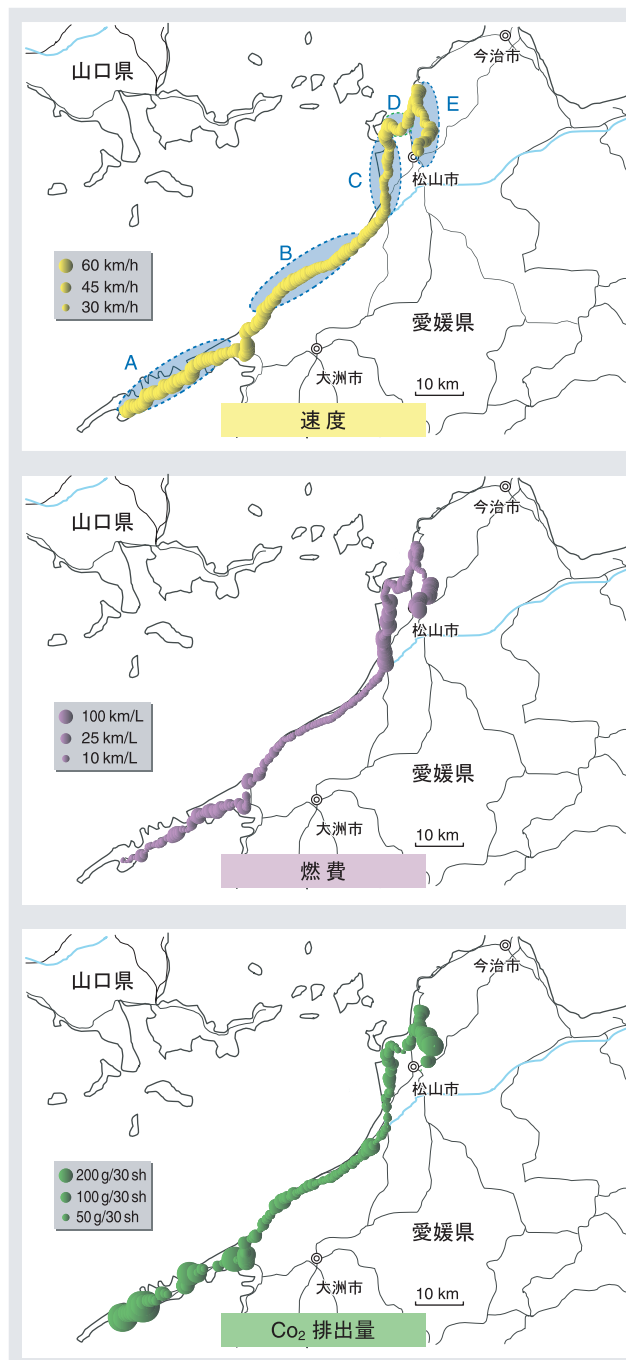


図7 エコ・ドライブEKIDENでの実路走行データ

おわりに

以上本稿では、車載型エンジン排ガス計測システム OBS-1000シリーズを紹介した。OBS-1000シリーズを使用すれば、実走行状態、すなわちリアルワールドでの排ガス計測が可能である。乗用車・トラックなどの実路排ガス試験はもちろん、汎用エンジン、オフロードエンジンの環境負荷の評価など、多くの分野でこのシステムが活用され、エンジン開発や環境保全に有用な情報を提供できることを期待している。またこの製品が起爆剤となり、世界のOn-Board排ガス計測への更なる関心やより実用化レベルでの研究開発用途や規制への適用といったニーズが高まってきている。今後50周年記念製品に相応しく、次期製品開発に向けて従事していきたいと考えている。

最後に、この製品開発に携わったメンバーやサポートしてくれたHAD(アメリカ)、HE(ヨーロッパ)のメンバーに対して深く敬意を表する。

参考文献

- [1] J. J. Jetter, S. Maeshiro, S. Hatcho, R. E. Klebba, Development of an On-Board Analyzer for Use on Advanced Low Emission Vehicles, SAE Technical paper 2000-01-1140(2000)
- [2] N. Kihara, T. Tsukamoto, K. Matsumoto, K. Ishida, M. Kon, T. Murase, Real-time On-board Measurement of Mass Emission of NO_x, Fuel Consumption, Road Load, and Engine Output for Diesel Vehicles, SAE Technical paper 2000-01-1141(2000)
- [3] T. J. Truex, J. Collins, J. J. Jetter, B. Knight, T. Hayashi, N. Kishi, Measurement of Ambient Roadway and Vehicle Exhaust Emission - An Assessment of Instrument Capability and Initial On-Road Test Results with an Advanced Low Emission Vehicle, SAE Technical paper 2000-01-1142(2000)
- [4] 木原ほか, 車載型分析システムによるNO_x排出量のリアルタイム計測, 自動車技術会2000年春季大会学術講演前刷集, No.20005192(2000)
- [5] N. Kihara, T. Tsukamoto, Real-time On-board Measurement of Mass Emission of NO_x, THC and Particulate Matter from Diesel vehicles, COMMEDIA 2001(2001)
- [6] H. Nakamura, N. Kihara, M. Adachi, K. Ishida, Development of a Wet-based NDIR and Its Application to On-board Emission Measurement System, SAE Technical paper 2002-01-0612(2002)
- [7] 中村ほか, 加熱型NDIRを用いた車載型計測装置の開発, 自動車技術会2002年春季大会学術講演前刷集, No.20025258(2002)
- [8] H. Nakamura, N. Kihara, M. Adachi, S. Nakamura, K. Ishida, Development of hydrocarbon analyzer using heated-NDIR method and its application to on-board mass emission measurement system, JSAE Review 24, 127-133(2003)
- [9] 中村博司, 木原信隆, 車載型排ガス計測システム OBS-1000の開発, Readout , 70-75(2003)
- [10] 青木伸太郎, 中村博司, 木原信隆, 足立正之, 車載型エンジン排ガス計測システム, LEMA 473, 19-25 (2003)
- [11] N. Kato, K. Nakagaki, N. Ina, Thick Film ZrO₂ NO_x Sensor, SAE Technical paper 960334(1996)
- [12] N. Kato, Y. Hamada, H. Kurachi, Performance of Thick Film ZrO₂ NO_x Sensor on Diesel and Gasoline Engines, SAE Technical paper 970858(1997)
- [13] N. Kato, H. Kurachi, Y. Hamada, Thick Film ZrO₂ NO_x Sensor for the Measurement of Low NO_x Concentration, SAE Technical paper 980170(1998)

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

Common Analyzerのコンセプト確立 MEXA-1170シリーズ

中村 博司



【開発に携わったメンバー】

後列左から

西本 明弘 , 渡部 功司 , 亦野 利彦 , 田村 敦 , 杉原 剛一

前列左から

中村 博司 , 宮井 優 , 中谷 茂 , 恩田 義久

現在、HORIBAが保有しているエンジン排ガス計測システムを構成する分析計の検出器、構成部品、電気処理技術、通信技術、ソフトウェア技術は、これまでの歴史の中でさまざまな市場要求に応えるために多種多様なものとなっている。これらの技術を共通化することによって、今まで培われてきた開発技術、サービス技術の共有化、開発及びメンテナンス工数の削減、また量的効果による製造部品、サービス部品及び在庫管理のコストダウンを図るために、Common Analyzerのコンセプトを確立した。これを、MEXA-1170シリーズに適用し、MEXA-1170HNDIR、MEXA-1170HCLD、MEXA-1170NX、MEXA-1170SXの開発を行った。Common Analyzerのコンセプトによって、エンジン統括の主力製品のひとつであるMEXA-7000の分析技術、電気処理技術、ソフトウェア技術をMEXA-1170シリーズでも利用することが可能となり、また逆に、MEXA-1170シリーズで新しく開発した分析計をMEXA-7000へ接続することも可能となった。本稿では、このCommon Analyzerのコンセプトについて紹介する。

はじめに

HORIBAのエンジン計測の歴史の中で、これまでさまざまな市場要求に対応した分析システムの開発を行ってきた。図1に、現在の主な分析システムのラインナップを示す。それぞれの製品が、市場でのアプリケーションに応じたコスト、仕様で開発されてきており、これらの分析システムを構成する分析計の検出器、構成部品、

電気処理技術、通信技術、ソフトウェア技術は多種多様なものとなっている。例えば、図1に示した分析システムを構成する分析計は、非分散赤外線分析計(NDIR)で20種類以上、化学発光法分析計(CLD)で20種類以上、水素炎イオン化法分析計(FID)で30種類以上あり、これらの分析計はそれぞれのアプリケーションに応じて開発されてきた。

Common Analyzerのコンセプトとは、これらの分析計の技術を共通化することであり、今まで培われてきた開発

技術 ,サービス技術の共有化 ,開発及びメンテナンス工数の削減 ,また量的効果による製造部品 ,サービス部品及び在庫管理のコストダウンを図ることが可能となる。Common Analyzerの開発は ,図1に示したラインナップにおいて価格 ,仕様共にMiddle range分析システムの大半をターゲットとし ,スタンドアロンタイプの分析計であるMEXA-1170シリーズより着手した。主な部品構成 ,電気処理技術の共通化のコンセプトは ,車載型排ガス計測システム(OBS-1000)の分析部であるMEXA-1170HNDIRで確立し ,通信技術 ,ソフトウェア技術を含めたCommon AnalyzerのコンセプトをMEXA-1170HCLDで確立した^{[1][3]}。次にこれらの共通化のコンセプトを紹介する。

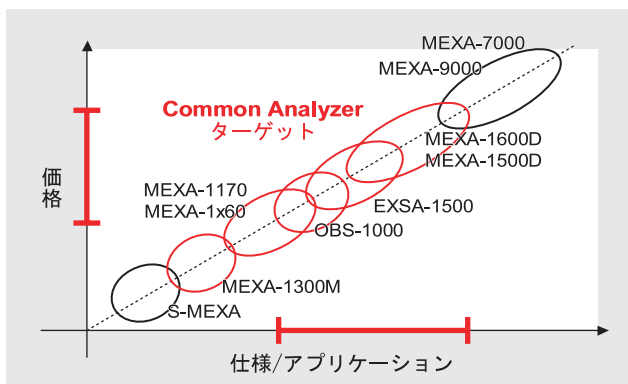


図1 エンジン計測における主な分析システムのラインナップ

電気信号処理技術 ,通信技術の共通化

現在 ,HORIBAの主力製品であり今までの分析技術のノウハウが詰まったMEXA-7000シリーズの分析計の検出器技術 ,電気処理技術 ,ソフトウェア技術を

Common Analyzerに適用するため ,まずは電気信号処理基板のMEXA-7000分析部とのインターフェイス ,また各種処理基板とのインターフェイス ,ユーザとのインターフェイスについて検討した。

MEXA-7000シリーズの分析計の主要な電気信号処理を行っている基板は ,社内独自のバス(AZバス)をインターフェイスとしており ,またMEXA-7000のメインコントロールユニット(MCU)のソフトウェアで濃度信号処理をしているために ,他の分析システムへ流用するのが非常に困難であった。そのため ,Middle range分析システムでは ,アナログ ,パラレル ,GPIBなどのインターフェイスを持つMEXA-9000^{*1}の分析部を改良して組み込むケースが多かった。

Common Analyzerのコンセプトでは ,MEXA-IFC-02基板を新規作成し ,MEXA-7000の分析部の利用を可能とした。この基板は ,MEXA-7000の検出器の信号処理基板 ,温度コントロール基板や各種基板とのインターフェイスを持ち ,ユーザインターフェイスとしてLAN , RS-232C ,アナログ出力を標準で搭載した。またGPIBやパラレルインターフェイス基板の接続も可能となっている。このMEXA-IFC-02基板は ,従来のMEXA-7000のインターフェイス基板の1/2のサイズとし ,19インチケースの分析計内部に搭載することによってCommon Analyzerが ,さまざまなアプリケーションに対応することを可能とした。図2に ,MEXA-1170シリーズの電気ブロック図を示す。

*1: MEXA-7000シリーズに先行して製品化したMEXAのシリーズ。

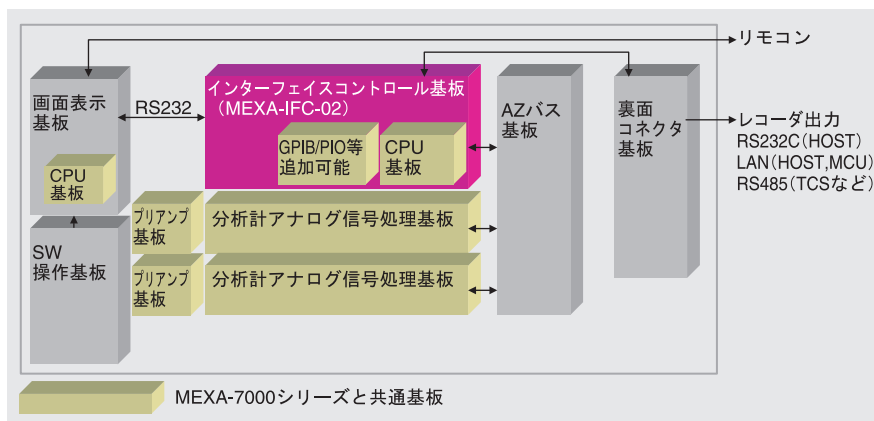


図2 MEXA-1170シリーズ電気ブロック図

ソフトウェアの共通化

MEXA-IFC-02基板は、まずOBS-1000の分析部であるMEXA-1170HNDIRに搭載された。MEXA/CVS-7000用のインターフェイス基板(IFC)とAnalyzer基板のノウハウを流用し、よりコンパクトな車載向けの分析ユニットが作られた。MEXA-1170HNDIR用ソフトウェアとしては、一から設計を行い、専用のソフトウェアが作成された。

その後、ソフトウェア技術の共通化によってCommon Analyzerのコンセプトを確立させるために、ソフト設計にも新しいコンセプトが盛り込まれた。MEXA-7000とのハードウェア的な互換性を最大限に生かし、ソフトウェア的にも互換性を持たせることとなった。一つのハードウェアで、Middle range分析システムとMEXA-7000分析システムの2種類のソフトウェア機能の実現である。

具体的には、ハードウェアスイッチの切り替えにより、MEXA-7000MCUからはMEXA-7000用のIFC及び分析計として認識され、特別な機能制限を設けることなく操作可能とし、MEXA-1170単体計ではそれ自身で完結したユニットとしての機能を実現した。両者からの相互運用を行うにあたっては、ただ単に2つのインターフェイスを持つのみにとどまらず、それぞれのソフトウェアから共通のデータを読み書きすることを可能とした。MEXA-7000MCUで作成した検量線データなどの各種分析計データは、単成分計ソフト側からもそのまま利用でき、またその逆に、単成分計で作成したデータは、MCUソフトからも参照可能となっている。

また、ソフトウェア内部構造においては、MEXA-7000MCUにて採用している演算ロジックを核として移植し、濃度演算、Zero/Span校正、検量線作成等にて、ソフトウェア断面から見た、高い相関性を実現させることが可能となった。

Common Analyzerの実施例

MEXA-1170HCLD

最初にCommon Analyzerのコンセプトを実現させた分析計が、スタンドアロンタイプのNO/NO_x分析計MEXA-1170HCLD(図3)である。NO/NO_x検出器部分や、検出器信号処理基板、温度コントロール基板、機構部品など主要な構成部品はMEXA-7000と同様のものを流用することにより、高い分析精度と信頼性を維持し、コンパクトで低価格な分析計の開発に成功した。この分析計は、単成分計として単独で使用でき、またMEXA-7000と接続することによってMEXA-7000の分析計の一つとして使用することも可能である。



図3 MEXA-1170HCLD外観

MEXA-1170NX

同様のコンセプトを用いて、MEXA-7000シリーズにはなかったアンモニア計MEXA-1170NX(図4)の開発を行った^[4]。アンモニアをNOに酸化することによってCLDで測定するという技術を利用しており、この分析計もMEXA-7000との接続も可能である。このようなMiddle range分析システムにおける新しい計測技術をそのままMEXA-7000にも利用できるのも、Common Analyzerのコンセプトの大きなメリットの一つである。



図4 MEXA-1170NX外観

MEXA-1170SX

現在、排ガス中の硫黄化合物を測定する分析計MEXA-1170SX(図5)の開発を行っている。紫外蛍光法(UVF)を検出原理としており、UVFのNO干渉をO₃添加による方法で低減している。この分析計もCommon Analyzerのコンセプトを用いており、単独あるいはMEXA-7000とのシステムアップが可能である。

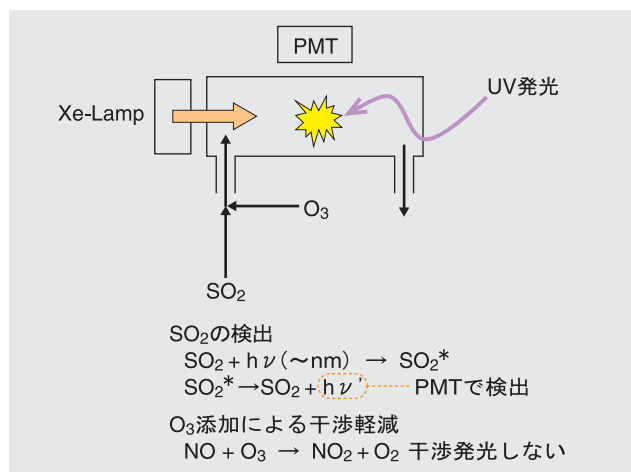


図5 MEXA-1170SX 測定原理

参考文献

- [1] H. Nakamura, N. Kihara, M. Adachi, K. Ishida, Development of a Wet-Based NDIR and Its Application to On-Board Emission Measurement System, SAE Paper 2002-01-0612 (2002).
- [2] H. Nakamura, N. Kihara, M. Adachi, S. Nakamura, K. Ishida, Development of hydrocarbon analyzer using heated-NDIR method and its application to on-board mass emission measurement system, JSAE Review, **24**, 127-133 (2003).
- [3] H. Nakamura, I. Asano, H. Ohashi, M. Adachi, Development of a new UVF Analyzer with O₃ injection for Measurement of Sox and TRS in Vehicle Emission, SAE Fuel and Lubricants Paper 2004-01-1959 (2004).
- [4] S. Nakatani, T. Yoshimura, Y. Mori, N. Kihara, M. Adachi, Y. Goto, H. Suzuki, Development of a Real-time NH₃ Gas Analyzer Utilizing Chemiluminescence Detection for Vehicle Emission Measurement, SAE Power train & Fluid System Conference, 2004-01-2907 (2004).

おわりに

我々開発の立場からすると、Common Analyzerのコンセプトを確立したことにより、今後の新製品開発時の構想設計工数を削減することによる開発工期の短縮化、また日々の業務の中でも今まで多種多様にあった基板部品の生産中止対応工数の削減などのメリットがある。これらの削減した工数を、次の新しい技術、研究開発に投じることができるよう、Common Analyzerのコンセプトを他の分析システムにも適応させていきたい。

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

ラボラトリーオートメーションシステム stars(HERT-7000)

小山 聡



【開発に携わったメンバー】

後列左から

池内 利弘, 小山 聡, 津村 宗郎

前列左から

中田 直孝, 塩見 和広, 佐渡 泰之

近年、自動車業界において新車の開発時間を短縮するため、各種計測装置やコンピュータシステムに対するユーザ要求が非常に高くなっている。HORIBAは、RICARDO社(英国)、Schenck社(独国)とアライアンスを組むことにより、それぞれの会社の強みを生かし、これらのニーズにマッチした、従来製品よりも非常に高いフレキシビリティと最新のロードロードシミュレーション機能(RLS)を持つ新型ラボラトリーオートメーションシステム stars(HERT-7000)を開発した。本稿では、新型ラボラトリーオートメーションシステム stars(HERT-7000)を紹介する。

はじめに

自動車開発を取り巻く環境は、地球環境に対する負荷の低減要求、あるいはそれと相反する要求である更なる高性能化といった厳しいプレッシャーに晒されている。そういった状況の中、熾烈な競争に打ち勝つために、更なる開発のスピードアップが必須となっており、それらをサポートする各種計測装置やコンピュータシステムに対する要求も非常に高くなっている。HORIBAは、従来製品で培ったノウハウと分析計関連機器の強み、アライアンスを組んだ各社の強みを結集し、ソフトウェアの改造を行うことなく、ユーザ要求にフレキシブルに対応可能なシステムの開発に成功した。

stars(HERT-7000)概要

図1にシステムブロック図を示す。starsとは、正確に言うところSRH社が開発したソフトウェアプラットフォームであり、そのソフトウェアを使用した台上エンジンテスト用の新型ラボラトリーオートメーションシステム(コンピュータを使用した自動運転計測システム。以下LAシステム)がstars(HERT-7000)である。本製品のソフトウェアは、RICARDO社、Schenck社とのアライアンスにより設立されたSRH社(英国)で開発された。サポートされる言語は、英語、ドイツ語、日本語で、ソフトウェア的には全く同じ物である。例えば日本国内では日本語で使用し、海外ではシステムを英語表記に切り替えることにより、国内、海外を問わずに同じLAシステムを使用することが可能となっている。

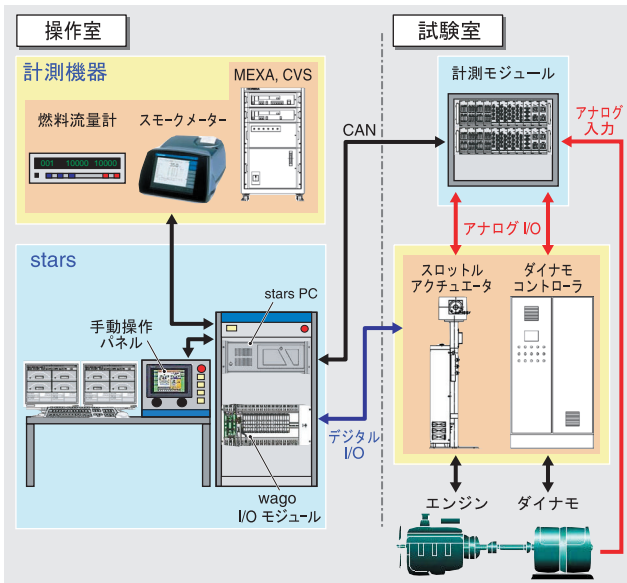


図1 システムブロック図

stars(HERT-7000)の特徴

本製品の大きな特徴は、強力なコンフィグレーション機能と最新のロードロードシミュレーション機能(台上エンジンにおいて車両走行状態をシミュレートする機能。以下RLS)である。

従来のシステムでは、新しい試験をLAシステムに追加する際に、多くの場合ソフトウェアの改造が必要であった。一般的にソフトウェアの改造には、時間がかかりテストセルを長期間止めてしまうため、ユーザの開発スピードを落とす一つの要因となっていた。

stars(HERT-7000)は、従来のLAシステムと比較して非常に強力なコンフィグレーション機能を持っている。本機能により、さまざまな複雑な試験等をソフトウェアの改造なしに作成することができ、ユーザ要求に対して迅速な対応が可能となっている。

更にユーザが本機能を使用することにより、ユーザ自身の手でまったく新しい試験を作成することができる。これは、LAシステムの改造といった遅延なくユーザの望んだタイミングで新しい試験を実施することができることを意味する。

もう一つの大きな特徴は、オプションとしてRICARDO社の技術である最新のRLS機能が用意されていることである。車両が存在しない状態において、エンジン単体で完成車両をシミュレートした試験を行うことで、開発期間の短縮を行うことができる。

次にソフトウェアの代表的な機能を説明する。

ワークフローとスクリプト

ユーザ要求にフレキシブルに対応するために採用された代表的な機能が、ワークフローとスクリプトであ

る。これらの機能を用いて各種設定やオペレーションをソフトウェアの改造を行うことなくカスタマイズすることができる。

ワークフロー

一連の試験手順を視覚的にフロー定義したものがワークフローである。ワークフローは、試験処理の構築や自動化に使用される一種の特殊マクロであり、独自のエディタを用いることにより簡単にユーザが作成することができる。

通常試験手順は、画面表示、条件設定、使用する計測装置の前処理及び後処理、運転パターンの実行、データ解析及び帳票作成などの各種処理から構成される。stars(HERT-7000)では、それぞれの処理が、ワークフローブロックと呼ばれるアイコンという形で用意され、このワークフローブロックの設定を行うことによって実行する処理の詳細を定義することができる。

ワークフローブロックは、ユーザにインターフェイスを提供するブロック、実際に処理を実行するブロック、フロー処理を行うブロックに大別することができ、それらの各ワークフローブロックをつなぎ合わせてワークフロー(試験手順)を作成する。

基本的なワークフローは、シーケンシャルかつ自動的に実行されるようにワークフローブロックを単純に組み合わせることによって構築され、実行時にはこれらのワークフローブロックに定義した処理が順次実行される。

図2は、基本的なワークフロー作成例である。

具体的な用法としては、各種エミッションレギュレーションで定義された試験のような、エンジンの運転のみではなく分析計などの装置の制御を含んだ試験手順を作成することができる。

言い換えると、本機能を使用することにより全く新しいエミッションレギュレーションをユーザの手で、作成することも可能である。

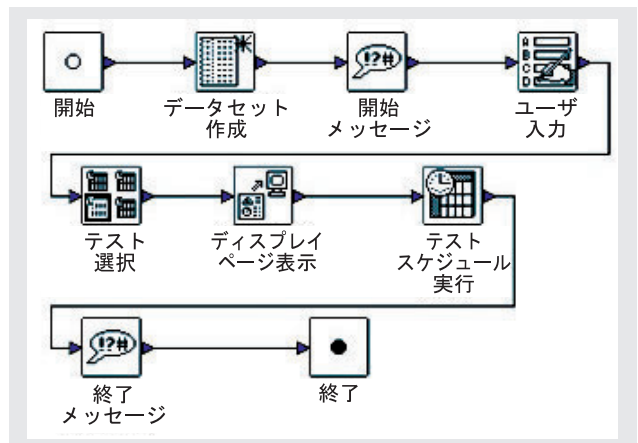


図2 ワークフロー作成例

スクリプト

スクリプトとは、テストスケジュール中に記述可能な stars(HERT-7000)独自の言語を用いて作成されるマクロである。

本機能は stars(HERT-7000)に、更に強力なフレキシビリティを提供し、ワークフローでは実現できない細かな条件分岐制御や複雑な演算を実行することができる。スクリプト言語の文法は、Microsoft™ Visual Basic ライクな汎用的なもので、プログラム言語知識が少しでもあるユーザであれば、比較的容易に作成可能である。図3に、スクリプト編集画面を示す。

スクリプトでは、stars(HERT-7000)が持つ関数(算術関数や後述のデバイスドライバが提供するコマンドなど)や変数(計測データや条件設定データ)を用いて、計測及び制御デバイスをコントロールしたり演算を行ったりすることができる。

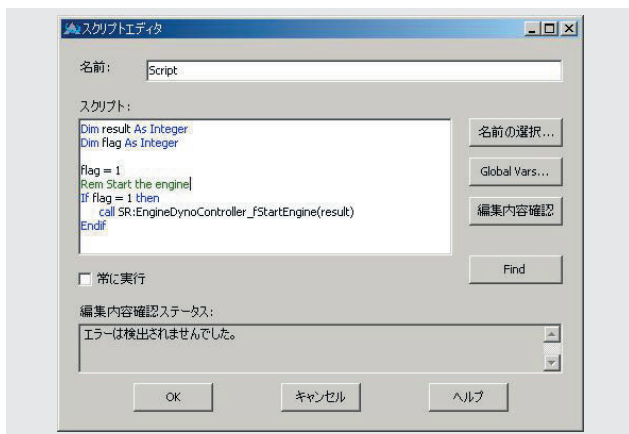


図3 スクリプト編集画面

スクリプトには、起動後、繰り返し常時実行されるものと起動時のみ実行される2種類が用意されている。例えば、ある条件を満たすまで次の処理を待つ場合などは、常時実行のスクリプトを使用することにより簡単に実現することができる。

本機能はユーザに開放されており、自由に記述することが可能である。

stars(HERT-7000)用デバイスドライバ

stars(HERT-7000)用デバイスドライバは、stars(HERT-7000)が各種装置を使用できるようにするための基本的なソフトウェアである。リアルタイム性が必要な部分には、VenturCom社製のWindows™用リアルタイム機能ソフトウェアRTXを採用しており、これにより、Windows™の弱点であるリアルタイム性をカバーしている。

stars(HERT-7000)は、標準としてエンジンダイナモコントローラ及び汎用I/O計測装置、オプションとして排ガス測定装置、排ガス定容量試料採取装置、燃料流量

計、スモークメータなどの多くのデバイスドライバをサポートしている。現在、排ガス測定装置としては、HORIBA製 MEXA-7000シリーズ、MEXA-9000シリーズ、排ガス定容量試料採取装置としてCVS-7000シリーズ、CVS-9000シリーズをサポートしている。

図4に、ドライバの構造を示す。従来のシステムでは、ユーザがシステムで使用する装置のドライバを組み込むといったことはできなかったが、stars(HERT-7000)では、あらかじめサポートしているドライバならば、ドライバの組み込みを簡単にユーザ自身が行うことが可能である。ユーザは、装置のデバイスドライバをハードウェアインベントリ(使用可能機器一覧)からテストスタンド(試験設備情報)に追加することで、その装置を使用可能な状態にすることができる。

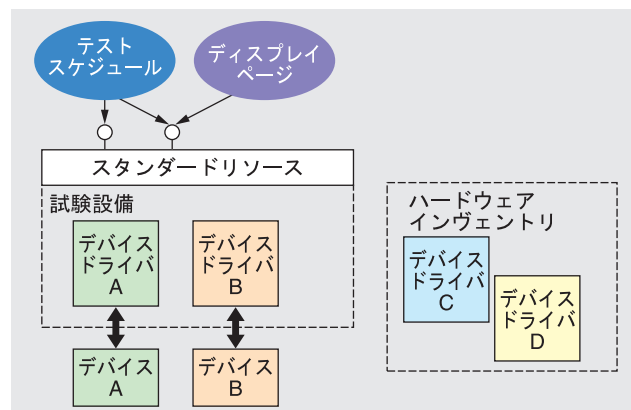


図4 ドライバの構造

デバイスドライバは、装置の制御を行うための関数と装置の状態や計測値を示す変数からなるインターフェイスを備えている。装置の種別ごとにスタンダードリソースと呼ばれるインターフェイスが定義されており、stars(HERT-7000)はこれを介してデバイスドライバにアクセスする。このため、例えば、MEXA-9000シリーズからMEXA-7000シリーズへ装置の機種を変更しても、テストスケジュールなど stars(HERT-7000)上の他の設定はそのまま再利用可能となっている。

ユーザは、ディスプレイページと呼ばれる仮想制御パネルからデバイスドライバにアクセスすることもできる。このディスプレイページに装置制御用のボタンを自由に配置し、その配置したボタンに stars(HERT-7000)上の各装置をリンクさせることにより、ディスプレイ上のボタンから各種装置を操作することも可能となっている。

また、stars(HERT-7000)には、TCP/IPやRS-232Cといったプロトコルを実装した低レベルなドライバも用意されており、ユーザはこれらと前述のスクリプトを使用することで、stars(HERT-7000)が標準でサポートしていない機器とのインターフェイスを柔軟に作成することができる。

ロードロードシミュレーション(RLS)

従来の定常試験を主としたエンジンテストセルにおける試験では、車両搭載状態におけるエンジン挙動、特に過渡挙動については十分な評価が困難であった。それに対して、近年の開発期間短縮による市場ニーズへの即応・開発費の低減、並びにパワートレイン・車両との協調制御による性能・環境適合性の向上という最近の技術動向を踏まえた場合に、台上で車両を模擬するRLS試験の活用が有効である。

HORIBAだけでRLSを開発するためには、多くの時間とコストが必要であったが、SRH社のアライアンスメンバーであるRICARDO社と提携することによって、短期間のうちに、実際にエンジンの過渡性能の台上開発に使用され、実績を積んできたRLSツールであるVCOT (Vehicle Calibration On Testbed)¹⁾²⁾をstarX (HERT-7000)に搭載することができた。

本技術の実車との相関は、以下の条件で確認済である。

- (1) エミッションのシャシダイナモとの相関(図5)
- (2) ドライバビリティ挙動の実車相関(図6)
- (3) エンジン・後処理装置の熱挙動の実車相関

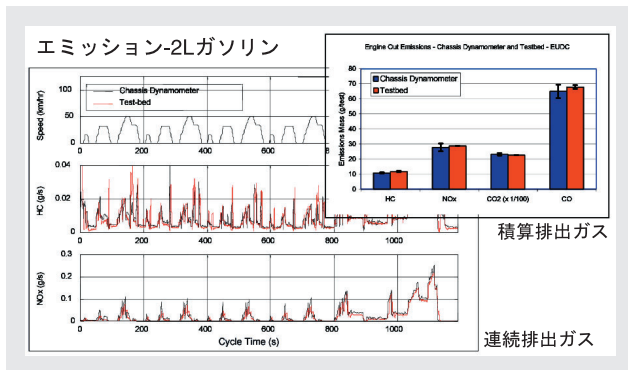


図5 VCOTエミッション相関試験結果

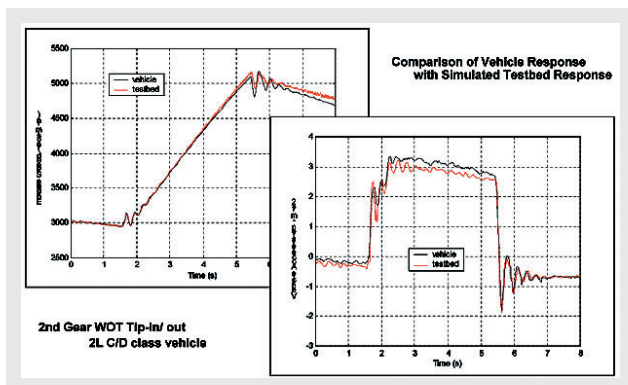


図6 VCOTドライバビリティ相関試験結果

更に、starX (HERT-7000)への統合を行ったことにより、下記のメリットを引き出している。

starX (HERT-7000)と同じOS上で動作するため(リアルタイム処理はRTX上で動作)実信号とシミュレーション

ンモデル内の信号の両者を制御・計測・画面表示のすべてにおいてシームレスにハンドリング可能

エディタ上でRLSのパラメータを基本パラメータと詳細パラメータの2つに大別することにより、ユーザの目的に即した必要最低限のパラメータ設定でRLSが実行可能

starX (HERT-7000)本体の計測機器制御機能との統合も含め、ワークフローとテストスケジュールにより、ユーザが独自試験を容易に作製可能

更に進んで、ユーザが独自にSimulink®で作製した車両・ドライバモデルを、starX (HERT-7000)上で実行可能な形式に変換する設定ファイルをオプションで用意

図7に、RLS中の画面例を示す。

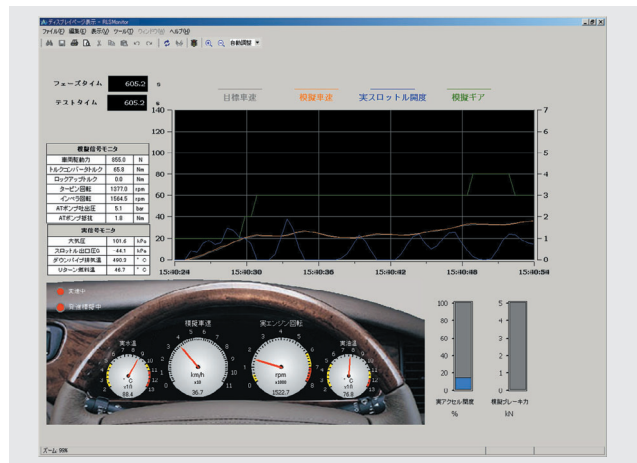


図7 starX (HERT-7000)のRLS中の画面例

おわりに

海外他社との開発においては、コミュニケーションや時差、文化の違いといったさまざまな苦労があったが、本製品を開発する上で、海外他社とのアライアンスは非常に有効に働いた。

今後、ますますグローバル化していく自動車関連業界のお客様に、高機能高付加価値システムである本製品と我々の持っている技術とが世界中のネットワークを通じて貢献していくことを願っている。

参考文献

- [1] R. E. Dorey, J. D. McLaggan, J. M. S. Harris, D. P. Clarke and B. A. C. Gondre, Transient Calibration on the Testbed for Emissions and Driveability, SAE Technical Paper 2001-01-0215 (2001).
- [2] R. E. Dorey, R. H. Thring, D. P. Clarke, P. J. Hopwood, A. J. Marshall and J. D. McLaggan, Vehicle Calibration on the Testbed (VCOT), SAE Technical Paper 2000-01-1144 (2000).

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

XGT-5000の開発

駒谷 慎太郎 , 大澤 澄人



【開発に携わったメンバー】
立っている人の左から
坂東 篤 , 下岡 実 , 駒谷 慎太郎 ,
大賀 潔生 , 石川 純代 , 新井 重俊 ,
横田 佳洋 , 田中 昌樹 , 稲垣 好太 ,
川村 洋平 , 大堀 謙一
座っている人の左から
佐藤 義通 , 西川 智子 , 大澤 澄人 ,
亀谷 亜矢 , 宮坂 真太郎

X線分析顕微鏡XGTシリーズは、非破壊、前処理不要で微小部の元素分析、元素分布分析及び内部構造観察などが簡便に行える装置である。50周年記念製品のXGT-5000では、X線分析顕微鏡のキーデバイスとなるX線導管の開発を進め、従来比20～50倍の高輝度化を実現した。更に、光学像観察システムの改良やソフトウェアの改良などで大幅に操作性を向上させた。生体分析や考古学試料分析などの研究用途から、異物分析や不良解析といった品質管理用途、あるいは、WEEE/RoHS、ELV規制に対応した高感度有害元素分析など、幅広い分野で使用され、その発展に大きく貢献している。

はじめに

近年、科学技術の進歩により電子・電気機器の高機能、高密度化が進んできている。更に、ナノテクノロジーの進展などにより、極めて微細な部分の構造と物性及び異物分析に対する要求が高まっている。従来より、SEM-EDX^{*1}は微小部の分析に広く用いられてきた。この分析法は、非常に空間分解能が高く組成分析や元素分布の分析が可能であるが、試料の導電処理や断面出しなどの前処理が必要で、電子線や真空中に曝されることによる試料ダメージも大きく、簡便に分析が行えないという問題があった。一方、XRF^{*2}は、簡便に元素分析が行えるものの、通常、分析領域がφ5～10mmと大きいため、微小部の分析ができないという問題があった。これらの問題点を解決する装置として、HORIBAは1996年にX線分析顕微鏡

XGT-2000を開発した。更に、2002年には、微細X線ビームの高輝度化を達成し、50周年記念製品として従来の20倍の高感度のXGT-5000(図1)を製品化した。

*1: 走査電子顕微鏡(SEM)にエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を組み合わせた分析装置。

*2: 蛍光X線分析装置。



図1 XGT-5000

装置構成

X線分析顕微鏡XGT-5000は、X線発生器及びX線を絞るX線導管、試料を走査させるステージ、蛍光透過X線検出器、光学像観察ユニット、信号処理ユニット及びパソコンから構成される。

X線管から発生したX線を細く絞って試料に照射し、試料から発生した蛍光X線や試料を透過した透過X線を検出することにより、微小部の元素分析や元素分布分析及び内部構造の分析などを非破壊で行える。装置構成図及び測定概念図を図2、3に示す。

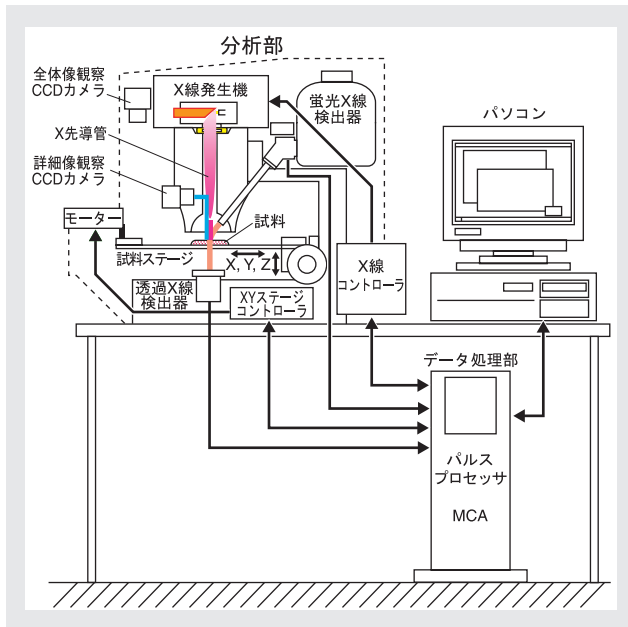


図2 装置構成図

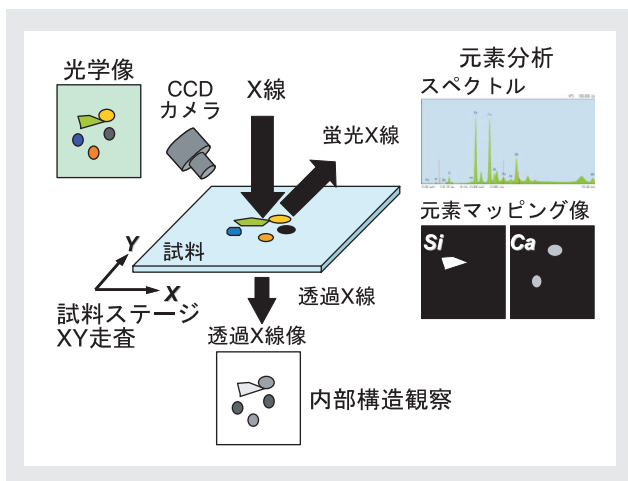


図3 測定概念図

XGT-5000の特徴

X線分析顕微鏡の特徴

X線分析顕微鏡は試料へのダメージが小さく、真空引きや前処理などを必要とせず、簡便に微小部の元素分析、元素分布分析が行える装置である。しかも、試料内部の観察や回折X線測定が可能などのSEM-EDXにはない特徴があるため、生体試料や内部の不良解析及び大型試料中の微小部分分析など新たな可能性が開けている。SEM-EDXとX線分析顕微鏡の比較を表1に示す。

表1 SEM-EDXとX線分析顕微鏡の比較

	SEM-EDX	X線分析顕微鏡
励起	電子	X線
空間分解能	0.1 ~ 1 μm	10 μm
検出元素	Be ~ U	Na ~ U
測定深さ	0.1 ~ 数 μm	~ 数 mm
透過X線	なし	可能
真空試料室	必要	不要
前処理	導電処理 必要	乾燥処理 不要
試料ダメージ	あり	非常に小さい

高輝度微細X線ビームの実現

X線分析顕微鏡の空間分解能や分析感度といった基本性能は、照射するX線ビームの細さやX線強度によって決まる。高輝度微細X線ビームを実現するために、X線集光デバイスとしてX線導管^{1) [4]}を採用した。X線導管とは、極めて滑らかな表面に臨界角以下の低角度でX線を入射し、強度を落とすことなく反射する全反射現象を利用することで、高いX線強度を保ったまま、X線を絞ることのできるデバイスである。

図4に原理を示す。

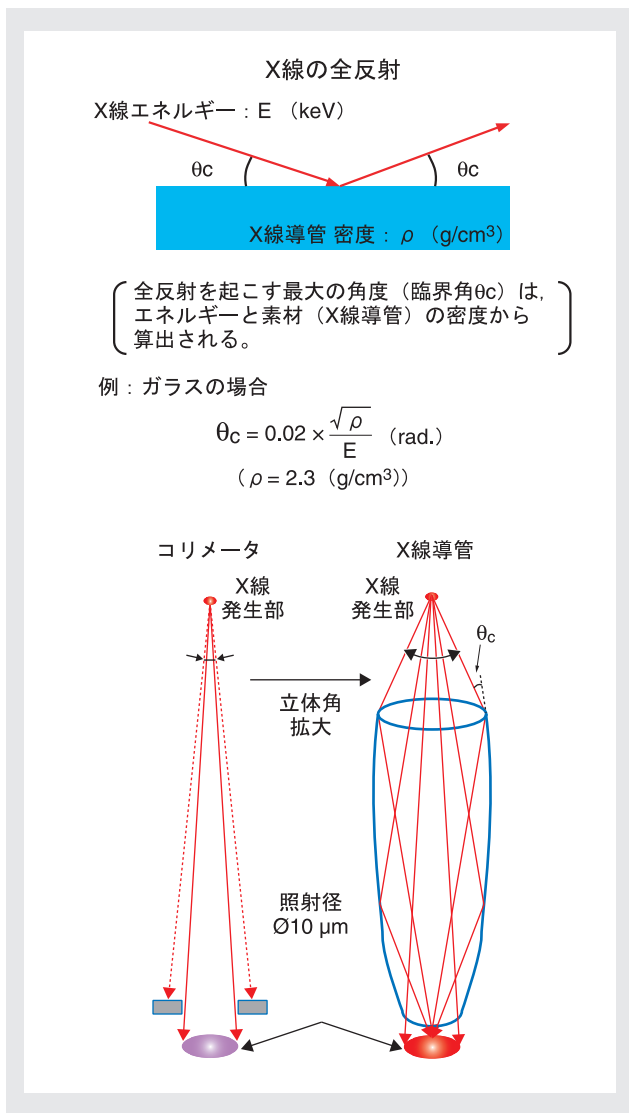


図4 X線導管の原理

X線管とコリメータを用いた装置の場合 X線を遮って微細にすればするほどX線強度が低下するため 実用上の空間分解能は数100 μmが限界であったが XGT-2000ではX線導管を用いることで 空間分解能10 μmを実現した。更に XGT-5000では X線導管の改良や検出器や装置のジオメトリなどを見直し 従来比20倍 コリメータ比で100倍高い強度のX線ビームを実現した(図5)。

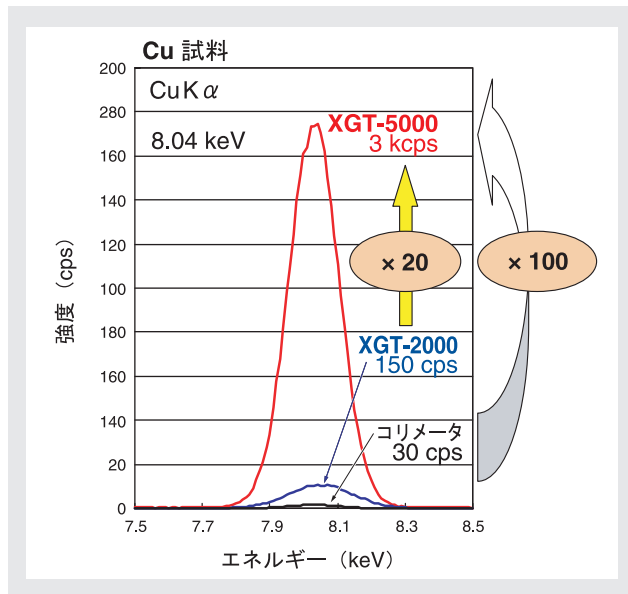


図5 X線強度の向上

位置決め精度と操作性の向上

従来 X線ビームに対して斜め方向から光学像観察を行っていたため 試料の凹凸などの影響でピントがずれると 光学像観察部位と測定部位がずれる問題があった。XGT-5000ではX線と同軸で分析位置の観察が可能な光学系を開発することで 多少ピントがずれても正確に光学像から分析の位置決めができるようになった。また 試料全体を観察するための低倍率のカメラと 精密に位置決めを行うための高倍率のカメラを組み合わせた光学像観察システムを開発した。試料全体像から分析位置を絞り込み詳細像に切り替えて正確な位置決めが行えるため 分析位置決め時間が大幅に短縮し 操作性が向上した(図6)。

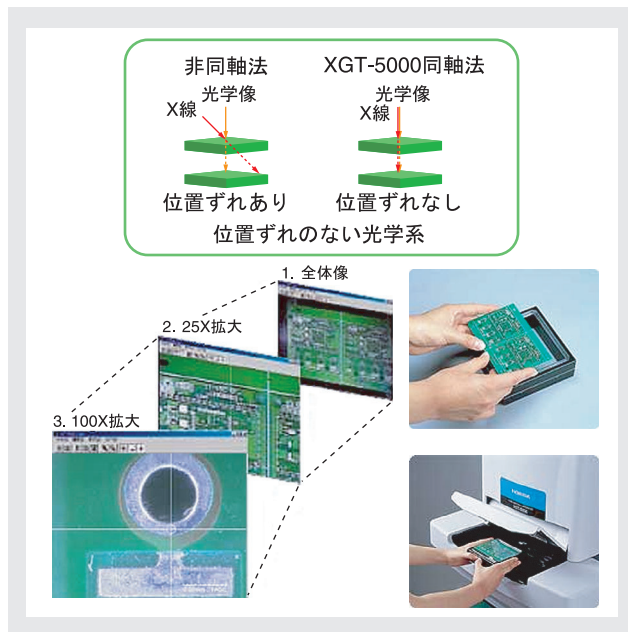


図6 位置決め精度と操作性の向上

X線分析顕微鏡のアプリケーション

X線分析顕微鏡は、生体分析、異物分析、不良品解析、考古学試料分析等の幅広い分野でその発展に大きく貢献している。例えば、生体分析では再石灰化の研究に必要な歯・骨の解析などの異物分析では、食品パッケージ中の異物分析による生産プロセスの改善、不良品解析ではIC内部の配線材料のイオンマイグレーション分析を、配線を露出することなく行うなど、他の分析装置では得られない貴重な情報が得られている。図7に、異物分析例を示す。

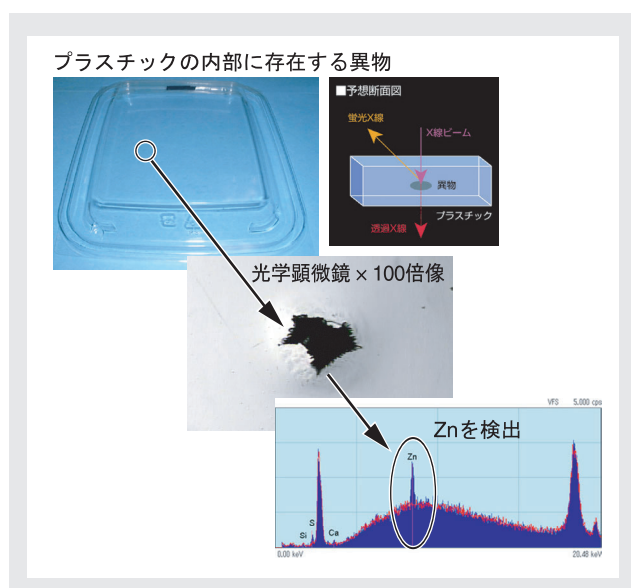


図7 プラスチック中の異物分析

WEEE/RoHS, ELV

近年の環境への意識の高まりを受けて、2003年よりEUでは自動車部品中の有害元素(Cd/Pb/Hg/Cr⁶⁺)の含有を禁止するELV規制が実施されている。更に2006年には、電気製品中の有害元素(Cd/Pb/Hg/Cr⁶⁺/PBB/PBOE)の含有を禁止するWEEE/RoHS規制が行われる。通常、これらの元素はICPなどの発光分析法で分析されるのだが、部品点数が極めて多いため、すべての部品をICPで測定することは現実的ではない。そこで、簡便にかつ短時間でスクリーニングを行える蛍光X線分析装置XGT-1000WR及びXGT-5000WRを開発した。X線分析顕微鏡の技術と有害元素分析に適したX線フィルタを装備することで、スクリーニングに十分な測定感度を得ている。分析時間が大幅に短縮でき、大量の部品の分析を行うのに非常に有効である。また、XGT-5000WRのマッピング機能を使えば、点の分析だけでなく、分布分析ができる。図8に、表面実装プリント基板上の鉛の分布を示す。

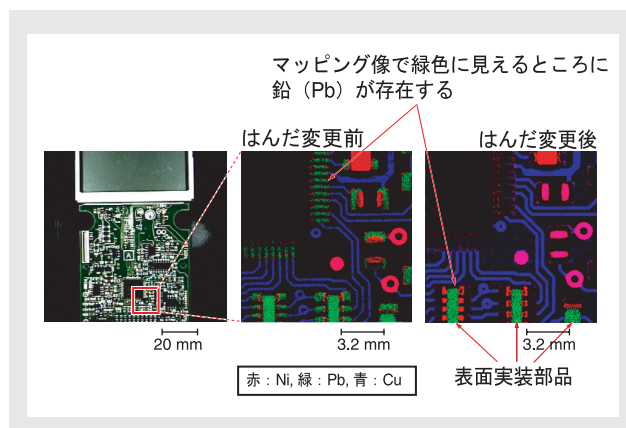


図8 プリント基板上的鉛の分布

おわりに

我々は、今後も更に高輝度・微細X線導管の開発を続けてゆくと共に、微小焦点X線管の開発も行うことで、装置の小型化、ビームの高輝度化、微細化を行い、研究開発や品質管理分野だけでなく、医療診断分野へも応用を図っていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 特許1828290.
- [2] F.H.A. Janssens, F.C.V. Adams, *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000)
- [3] N.Yamamoto, A micro-fluorescent/diffracted X-ray spectrometry with a micro-X-ray beam formed by a fine glass capillary, *Rev.Sci.Instrum.* **67**, 3061- 3074 (1996).
- [4] Daniel D.J.Thiel, Production of intense micrometer-sized x-ray beams with tapered glass mono capillaries, *Rev.Sci.Instrum.* **64**, 2872 - 2878(1993)

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 LA-950

東川 喜昭



【開発メンバー】

後列左から

伊串 達夫 黒住 拓司 山口 哲司 東川 喜昭 ,

中央列左から

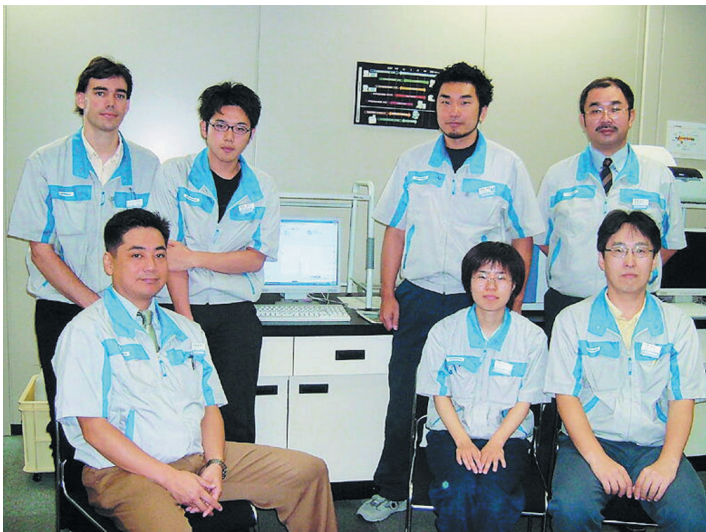
渡部 仁 池田 英幸 梅沢 誠 南井 孝夫 ,

大堀 謙一 中山 かほる

前列左から

松井 紀夫 大西 智行 稲垣 好太 八木 裕樹 ,

石井 勇気 石川 貴大



後列左から

ロイック メルケル 岡田 嘉之 ,

井田 美彦 北村 裕之 ,

前列左から

吉岡誠一郎 中野 由紀 久森 陽介

HORIBAは 粒子による光の散乱現象を測定原理とする粒子径分布測定装置の新機種LA-950を販売開始した。この測定方式は、多くの粉粒体を一度に、短時間、非接触、高精度、高再現性で測定できるものである。本装置は、この原理上の特長を最大限に引き出し、使い易く、汎用性の高い装置とするため、光学系を核に、試料の前処理を行う循環系、及び測定信号処理回路、アクチエータなどの制御回路を一つのユニットに収めている。LA-950は、レーザー回折 / 散乱式の粒子径分布測定装置の最上位機種として7年ぶりのモデルチェンジとなる。今回の開発でこの時間を一気に取り返し、更に今後のニーズを満足してグローバルスタンダードとなる装置とするため、思い切った大幅な改良を行った。

はじめに

粉粒体の研究開発や生産品の品質向上のために 粒子径やその分布を管理することは非常に重要なものとなっている。粉粒体は、食品、医薬品、化学などの最先端技術から生活に密着した製品まで多種多様な分野で使われており、粒子径分布測定は我々の生活にとって必要不可欠と言える。

HORIBAは粒子径分布計測に20年以上の実績を有しており、これまで数々の装置を開発、販売してきた。今回開発したレーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950(図1)は、お客様がストレスを感じることなく、高精度に粒子径測定を行えることを最重要として開発した製品である。

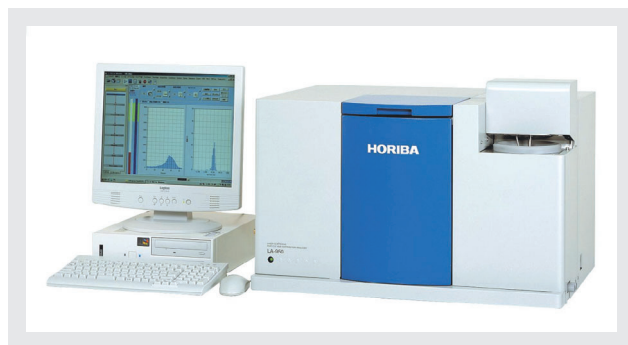


図1 LA-950

改良点とその効果

光学系

装置の性能を最も左右するユニットである“光学系”を、これまでの水平配置から垂直配置に変更した(図2)。この思い切った変更により、試料室として装置中央部を前後に貫く大きな空洞を形成できた。この空洞ができたことにより、セルホルダを簡単に短時間に交換できる“スライドホルダ”機構(図3)を備えたり、また、測定形態に応じたさまざまなセルを設置できるようになった。

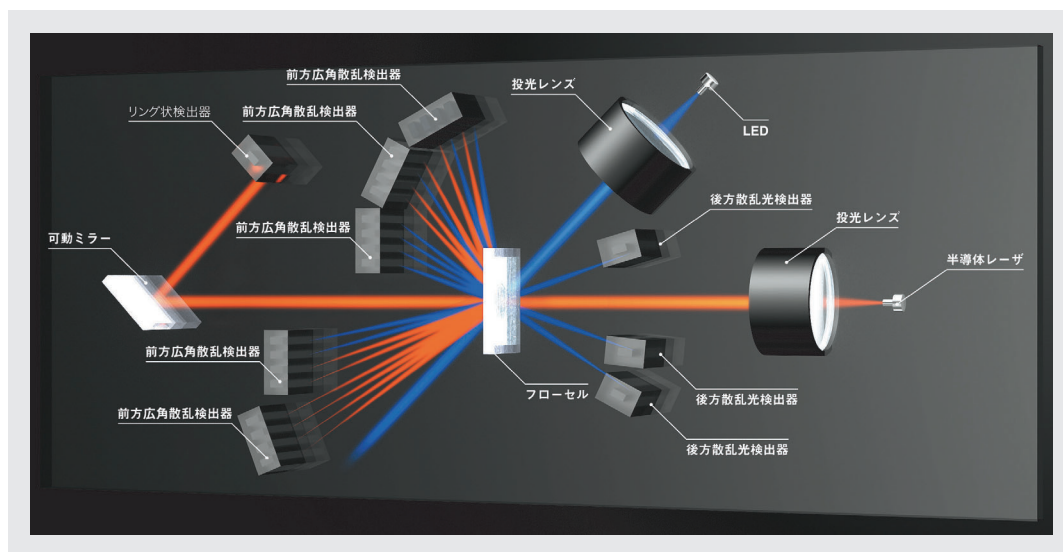


図2 高精度測定を実現したLA-950オリジナル光学系

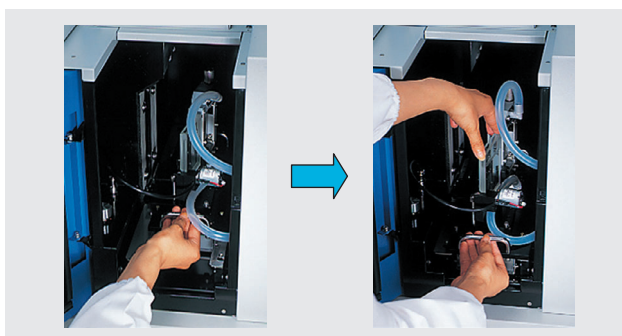


図3 装置中央部に大きく設けた試料室と簡単、短時間でセル交換ができるスライドホルダ機構

本装置では、測定できる粒子の最大径を従来装置の1.5倍となる3 mmとした。このためには、装置内部を横切るレーザ光路を伸ばす必要があったが、装置幅や奥行きが大きくなると装置を設置できる場所が限定される。

これに対して、光学系を途中で折り返す構造とし、装置を高さ方向に伸ばすことで床面積を従来機とほぼ同じに留め、更に前述の試料室を大きく採れるという効果が得られ、試料室内のメンテナンス性が向上した。

しかしこの光学配置の変更は、設計者に大きな負担となり、またこれまででない構造のために強度不足による歪みの心配が発生した。そのリスクをなくすため、3D設計の強みを生かして歪みのシミュレーションを実施。また稼動部である光軸調整機構に関しては4台のユニットで検証を行うなど、慎重に開発を進め信頼のおけるユニットを完成させることができた。

循環系

光学系に試料を送り込む「循環系」は、お客様が直接アクセスすることが多いユニットであるため、測定操作のしやすさに大きく影響する。

今回の開発ではオペレータの負担軽減は重要なテーマで、サンプルの分散媒の注入や測定後に試料液の排出にかかる時間の短縮、サンプル投入口の拡大、投入後の試料偏析の防止、メンテナンス性の向上、3 mm粒子の循環など、多くの改良を実施した(図4)。

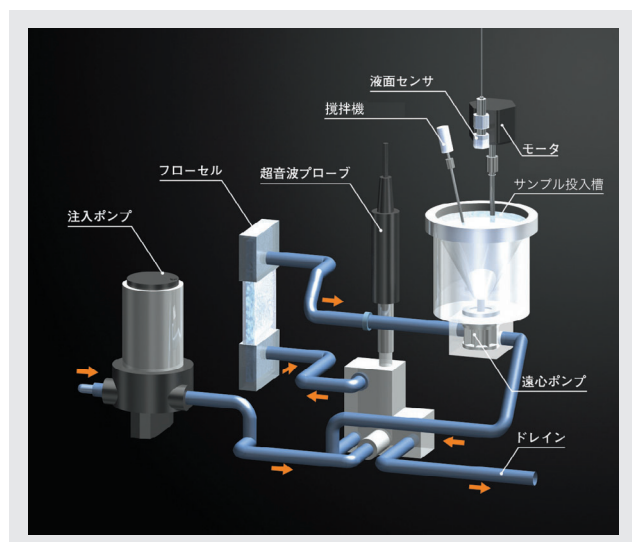


図4 高速オペレーションを再現性良く繰り返す循環系

電気回路

測定再現性の向上、測定時間の短縮、及び瞬間的にしか検出されない少量粒子の検出のためには、散乱光信号をより高速に処理する必要がある。

これらを実現するため、信号処理回路の設計を全面的に見直し、約100個の光信号を高いS/N比で1秒間に4000回もの積算ができる回路を搭載した。

ソフトウェア

パソコン操作は、オペレータが最も頻繁に行う作業である。HORIBAのソフトウェアの新しいプラットフォームをベースにして開発したLA-950のソフトウェアは、操作の不慣れなオペレータが画面に順次表示される案内に従って操作を進めるだけで、測定を実行できる“ナビゲーション機能(図5)”や、任意の操作手順を並べて自動実行できる“自動シーケンス(図6)”など、初心者からパワーユーザまで使いやすくなっている。

この新しいプラットフォームは、これからのHORIBAのソフトウェアのデザインを統一し、またお客様ごとに異なる仕様や新たに発生する仕様の追加に柔軟に対応するものである。

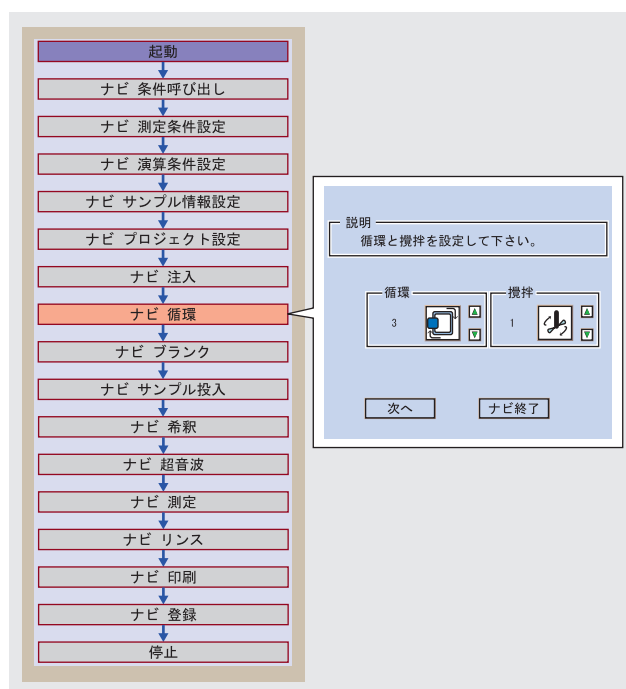


図5 ナビゲーション機能実行中の画面一例

試料前処理条件設定を行う工程では、それに必要なボタンと説明が表示されている。オペレータは画面に表示されているボタンを操作するだけで、次の工程へ進むことができる。



図6 測定シーケンス表示画面

おわりに

LA-950は、HORIBAのこれまでの粒子径計測機器開発の経験やお客様などからのご意見をもとに、すべての要素を見直して開発したものである。

本装置の構想や設計のために国内外の多くの方に参加いただき、また、たくさんのアイデアやご支援をいただいたことに感謝する。

本装置によりお客様の粒子径管理の機会が増え、また高品質な管理が行えることで、ナノテクを始めとする新材料の開発や、お客様の製品の品質向上に貢献できれば幸いである。

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

pH計 50シリーズ

小林 剛士



【開発に携わったメンバー(本体)】

左上

伊東 裕一

後列左から

吉岡 誠一郎、清水 猛、北村 裕之、
森 健、久森 陽介

前列左から

岡田 嘉之、本城 充、樽井 克泰、
小椋 克昭、井田 美彦



【開発に携わったメンバー(電極)】

後列左から

西尾 友志、岩本 恵和、吉岡 伸樹、
武市 伸二、小林 剛士、田中 健一

前列左から

大川 浩美、中西 剛、野村 聡、
田邊 裕貴、上田 康史

50シリーズの製品開発にあたっては、ベーシックなpH計本体での使いやすさ、pH測定で最も重要な部分である電極性能の充実という点にこだわった。卓上型pHメータでは、世界初のカラー画面の採用で見やすい画面に加えて、分析機器という概念にとらわれないキャラクターを表示させ、ナビ機能を搭載することで、pH測定の知識を持たない人にも簡単に使えるpH計になった。また、pH電極では比較電極の改良とガラス電極の強化を行うことで、世界トップの性能を誇るToupH®ガラス電極シリーズをラインナップし、電極寿命の長寿命化に成功した。一方で、ガラスを使用しないIISFET電極の製品化では、従来のpH測定から新しいpH測定の分野に広げることができた。本稿では、本製品の特徴について詳細を示す。

はじめに

本製品は、従来のD-20シリーズ、F-20シリーズのモデルチェンジとして、堀場製作所の50周年を記念して50シリーズと命名して製品化を行った。なお今回の開発にあたっては、pH計本体、電極、洗浄液など多数のラインナップを同時に製品化した。すべてに共通しているのは、お客様の使いやすさにこだわった開発を行った点で、開発前に多数のお客様への訪問などにより製品コンセプトを固めた。販売後、約1年半が経過したが、多くのお客様から好評の声を頂いている。次に各製品の特徴を記載する。

pH計本体

今回の開発にあたっては、現場で使用するD-50シリーズと実験室で使用するF-50シリーズのあわせて14機種を同時に約1年という短期間で製品化することができた。

ハンディpHメータ

ハンディpHメータD-50シリーズは、従来のD-20シリーズをベースに現場でより使用しやすくするために製品化した。図1にD-50シリーズの外観を、表1にD-50シリーズの主な仕様を示す。



図1 D-50シリーズの外観

表1 D-50シリーズの主な仕様

		D-51	D-52	D-53	D-54	D-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00				
	計器再現性	±0.01 pH ±1 digit				
mV(ORP)	測定範囲	-	-	-1999 ~ 1999 mV	-	-
	計器再現性	-	-	±1 mV ±1 digit	-	-
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0				
	計器再現性	±0.1 ±1 digit				
イオン	測定方式	-	-	イオン電極法	-	-
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)	-	-
	計器再現性	-	-	±0.5%F.S. ±1 digit	-	-
導電率	測定方式	-	-	-	交流2電極法	-
	測定範囲	-	-	-	セル定数100 m ⁻¹ : 0.000 mS/m ~ 19.99 S/m	-
		-	-	-	セル定数10 m ⁻¹ : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m	
計器再現性	-	-	-	セル定数1000 m ⁻¹ : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m	±0.5% F.S. ±1 digit	-
溶存酸素	測定方式	-	-	-	-	隔膜式ガルバニ電池法
	測定範囲	-	-	-	-	0.00 mg/L ~ 19.99 mg/L
	計器再現性	-	-	-	-	±0.1 mg/L ±1 digit
使用周囲温度	0 ~ 45					
入力CH	1			2		
電源	DC 3 V(乾電池LR6) オプション: ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz					
消費電力	約0.03 W			約0.06 W		約0.03 W
電池寿命	約200時間			約100時間		約200時間
本体質量(電池含む)	約300 g			約330 g		

D-50シリーズは、コンパクトなボディに防水機能を取り入れるなど多彩な機能があるが、主な製品特徴は次の通りである。

持ちやすさ

従来品は、女性の手で持つには大きすぎて片手では持てなかったため、女性の手でも片手で持てるようにすることを重視し、従来比2/3の薄めのサイズにした。これを実現するために、スイッチ部としてシートスイッチを採用し電極ホルダを製品から外し、持ち運ぶ時は電極をケースに入れて運ぶようにデザインした。

見やすさ

従来のD-20シリーズより約1.5倍のサイズの表示部を採用し、測定値を見やすくした。また、電極の交換時期のめやすとして、校正時の感度にあわせて電極寿命の表示を追加した。

データ整理が簡単にできる (D-52, 53, 54, 55)

従来はPCとの接続には拡張アダプタを必要としていたが、直接PCとRS-232Cでの接続を可能とした。また、本体には300データを保存することができ、最短2秒間隔での自動データメモリが可能である。このデータをPCに接続して、データの取り出し、PCでのレポート作成を可能とした。

卓上pHメータ

卓上pHメータF-50シリーズ (F-52, 53, 54, 55) の製品化にあたり、お客様でpHメータを使用する上で最も困っている点を調査したところ、特に困っている点はないものの、電極での問題やサンプルでの測定に不安を抱えているお客様が大半であった点から、問題発生時の対応方法を重視した製品化を行った。また、問題発生時の対応を積極的に働きかけていくことを目的として、pH計に人格を入れ、博士がpH測定のコツを伝授するという遊び心も取り入れた製品に仕上げた。図2にF-55の外観を、表2にF-50シリーズの主な仕様を示す。



図2 F-55の外観

表2 F-50シリーズの主な仕様

		F-51	F-52	F-53	F-54	F-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00		pH 0.000 ~ 14.000		
	計器再現性	± 0.01 pH ± 1 digit		± 0.001 pH ± 1 digit		
mV(ORP)	測定範囲	-1999 ~ 1999		-1999.9 ~ 1999.9		
	計器再現性	± 1 mV ± 1 digit		± 0.1 mV ± 1 digit		
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0				
	計器再現性	± 0.1 ± 1 digit				
イオン	測定方式	-	-	イオン電極法	-	イオン電極法
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L(mol/L)
	計器再現性	-	-	± 0.5%F.S. ± 1 digit	-	± 0.5%F.S. ± 1 digit
導電率	測定方式	-	-	-	交流2電極法	
	測定範囲	-	-	-	セル定数100 m ⁻¹ : 0.000 mS/m ~ 19.99 S/m	
		-	-	-	セル定数10 m ⁻¹ : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m	
計器再現性	-	-	-	セル定数1000 m ⁻¹ : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m ± 0.5% F.S. ± 1 digit		
入力CH		1		2		
使用周囲温度		0 ~ 45				
電源	DC 6 V(乾電池LR6) [オプション:ACアダプタ]	ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz				
消費電力	約0.024 W	約8.4 W				
電池寿命	約500時間	-				
本体質量(電池含む)	約 1 kg	約1.1 kg				

また F-50シリーズの主な製品特徴は以下の通りである。

カラー画面

今回 pHメータで初めてカラー画面を採用した。また、測定値の表示は、従来のデジタル表示、グラフ表示に加えて、アナログ画面を採用した(図3)。



図3 アナログ画面

10年以上前のpHメータでは、アナログ表示が主流だったため、アナログ表示を望むお客様の声は根強い。このアナログ画面は、自動レンジでの設定などが不要で指示の安定具合を見るのに適しており、多くのお客様からの支持を受けている。

また、カラー画面の色は、お客様の好みで7種類の中から選択して表示することもできる。

ナビ機能

校正時に標準液測定ガイダンス機能に加え、校正終了後校正状態に応じて、キャラクターを表示させる機能を搭載した。校正成功時は、OKと表示を行い(図4)、校正標準液の値、電位、温度を詳細表示し、電極特性の不斉電位と感度まで表示する。また、校正失敗時には、校正不良原因を表示し、Naviキーを押すと不良時の対処方法を表示する(図5)。これにより、万一問題が発生した場合の対処が容易になった。



図4 校正成功時の表示

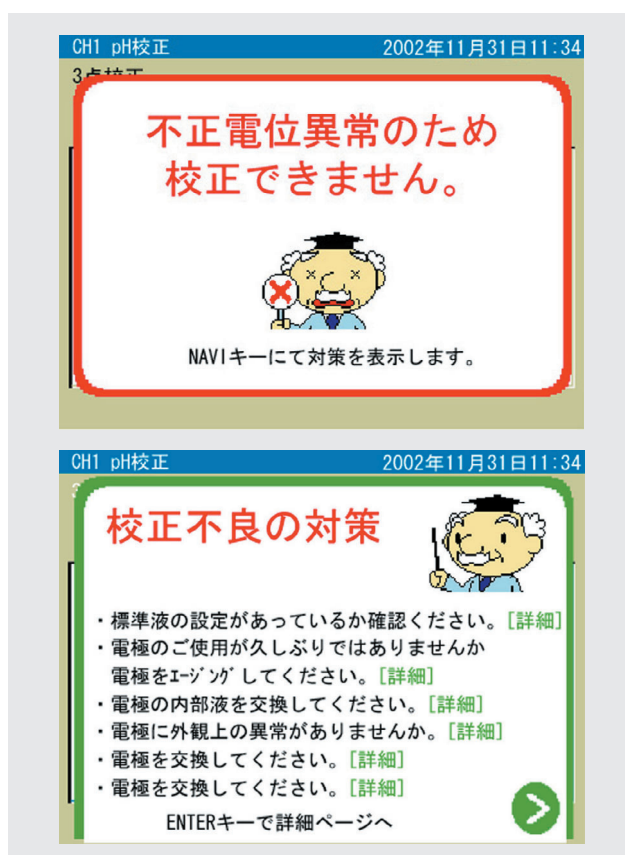


図5 校正失敗時の表示

PCインターフェイス

F-50シリーズ全機種にRS-232CによるPC通信機能が搭載されており、上位機種にはpHメータでは世界で初めてコンパクトフラッシュメモリを搭載し、標準搭載の16MBのメモリで約3,000のデータを保存することができる。コンパクトフラッシュを使用すると、通常pHメータは水回りで使用するため、PCを周囲に持ち込むことができない場合にも、データの移動が容易にできる。更に、最上位機種にはLANネットワークが搭載され、使用中の情報をPCに通信することもできる。

PCソフト

D-50、F-50の両方のシリーズに接続することができるPCソフトは、HORIBAのホームページ上でお客様登録すると無料でダウンロードをすることができる。このソフトを使用すると、pH計内のメモリデータを簡単に取り出すことができる。また、取り出したデータからのレポート作成も容易である。

またF-55用のPCソフトとして、pH計では初めて対応したPart11対応のPCソフトも製品化した。Part11とは、FDA CFR 21 Part11が正式名称で、米国医薬品食品局(FDA)から出されている、電子記録が改ざんされないように信頼できるデータとして扱うための基準で、この基準に対応するために電子データの改ざんなどを防止する機能が搭載されていることを示す。これらの機能で、製薬業界などでの厳しい品質基準にも応えることができるpH計とそのシステムを導入することが可能となった。

pHチェッカ

近年、pH測定においてもバリデーション対応が強く求められるようになってきている。この時、キーとなるのがpHメータの動作確認で、従来小型で高精度なチェッカというものは存在しなかった。今回、50シリーズとあわせて製品化したのがpHチェッカX-51で、pH、温度、イオン、溶存酸素(DO)の模擬出力を搭載している。また、導電率だけの模擬出力を持つ製品としてX-52もある。

F-50シリーズと組み合わせて使用することで、サービス技術のない人でも、簡単にpH計の性能チェックを行うことができる。また、製薬業界で求められる据付時適格性確認(IQ)、稼働性能適格性確認(OQ)、稼働時適格性確認(PQ)対応も確実に行うことができ、幅広い分野で使われ始めている。

F-50シリーズで、pHチェッカを使用して点検する時の画面を図6に示す。

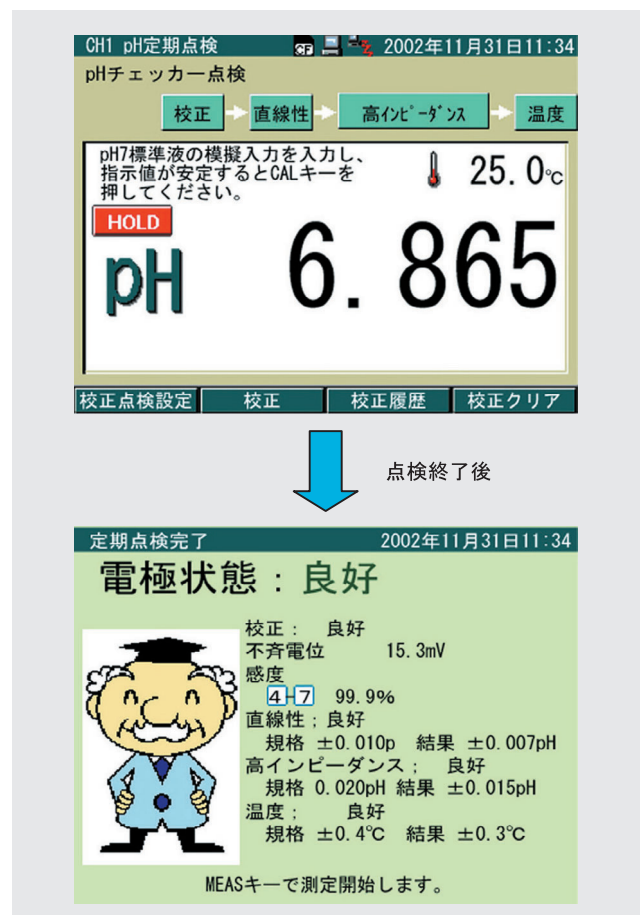


図6 点検時の画面

ガラス電極

電極の開発にあたっては、長年pH計を販売してきた実績を生かし、お客様の声をできる限り取り入れることを目的として開発を行った。調査の結果、複数のpH計を使用した際に異なる測定値が発生し、真値の判断に多数のお客様が悩んでいることがわかった。そこで、この原因をいろいろと調査解析したところ、この大半がpH電極の特に比較電極部の問題であることがわかった。これは、比較電極の内部極には銀塩化銀電極を使用しており、この銀が流出してサンプルと内部液が接する液絡部で詰まることに起因するものである。そこで、今回開発した電極のすべてに銀イオントラップを内蔵し（図7）銀の流出を防ぐことで、指示誤差が発生しないようにすることを実現した。

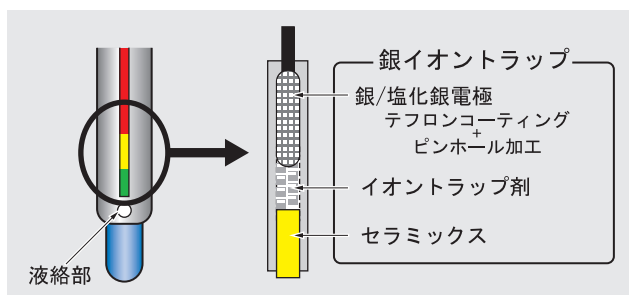


図7 イオントラップ

また、従来のガラス電極は先端部が薄膜のガラスであるために、応答部が割れた時に電極交換を行っていた。今回、ガラスボディの電極の先端部を厚膜にし、側面を応答部にする構造変更を行った。

これにより、ガラス電極の耐久性が上がり、ToupH®（図8）と命名し販売を行った。



図8 pH防水厚膜電極 ToupH®

また、蛋白質や高粘度サンプル向けスリーブ型ToupH®（9677-10D）電極（図9）を製品化した。このスリーブ型比較電極は、比較電極液絡部を洗浄することができるため、蛋白質や高粘度サンプルの測定に適している。



図9 高粘度サンプル用電極 スリーブ型ToupH®

更に、微量測定用の電極として、マイクロToupH®（9669-10D）電極（図10）も製品化を行った。本電極はわずか直径3 mmにガラス応答膜、比較電極、温度電極を内蔵し、わずか0.3 mLのサンプルでの測定も可能とした。



図10 微量サンプル用電極 マイクロToupH®

従来の微小電極は、サンプルの汚染や銀塩化銀の詰まりの影響などで、微量サンプルを正確に測定することは難しかった。今回のマイクロ電極では、ToupH®ガラスの採用で、標準サイズ並みのガラスの性能を維持し、銀イオントラップを内蔵することで比較電極の性能も格段にアップした。また従来の微量電極では、ガラス電極内部の気泡が原因で測定値に異常をきたしていたことがあったが、今回、ガラス電極内部の先端まで糸（接液線）を挿入する形にして、気泡が発生しても導通を保てるようにした。特に、貴重なサンプルを測定していて、サン

ル量を減らしたいと考えている方や、今まで微量サンプルで測定ができなかった方に非常に好評である。今後も、HORIBAの電極技術を生かした製品展開を進めていきたいと考えている。表3に電極の主な仕様を示す。

表3 電極の主な仕様

	防水厚膜ガラス形ToupH電極 9611-10D	プラスチックボディ形電極 9621-10D	高粘度サンプル用ToupH電極 9677-10D	微量サンプル用マイクロ電極 9669-10D
測定温度範囲(°C)	0-80	0-100 (没水測定時:0-50)	0-60	0-60
保存温度範囲(°C)	0-50	0-50	0-50	0-50
pH範囲	0-14	0-14	0-14	0-14
pH応答ガラス	ToupHガラス	低導電率向けガラス	ToupHガラス	ToupHガラス
応答膜形状	8 mmチューブ状	6.4 mm球状	8 mmチューブ状	3 mmチューブ状
比較電極内部液 補充口形状	スライド式	スライド式	スライド式	スライド式
液絡部	セラミックス	セラミックス	可動スリーブ	セラミックス
接液部材質	ガラス・セラミックス	ガラス・シリコンゴム・ セラミックス・ポリサルフォン・ ポリアセタール・ポリイミド・ ポリアミド・PVC	ガラス	ガラス・セラミックス
接液部外径	12 mm	16 mm	12 mm	3 mm
電極長さ (キャップ部を含む)	150 mm	150 mm	150 mm	155 mm
液絡部高さ	18 mm	15 mm	26 mm	10 mm
内極電極	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
銀イオントラップ				
比較電極内部液	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl
最大没水深さ	-	1 m	-	-

ISFET電極

今回、HORIBAで製品化を行ったISFET電極(0030-10D)(図11)は、従来必要であった変換器を電極グリップに挿入し、従来から使用しているpHメータにも接続が可能となった。本電極は先端部が尖った構造であるため、サンプルへの突刺し測定が可能である。また、従来のガラスを電極材質として使用していないため、ガラスを持ち込むことができなかった食品プロセスの現場にも持ち込みが可能となった。

例として、従来食品のpH測定では、食品を粉碎した後、水で抽出して実験室でpH測定を行っていたが、突き刺し測定ができるISFETを現場に持ち込むことで、食品製

造現場でのpH測定が可能となった。

また、土壌のpH測定でも、従来は土壌をサンプリングした抽出液でpH測定を行っていたが、現場で土に直接突刺し測定をすることができるようになり、現場に水を持ち込むことなく多地点での土壌計測が可能となった。



図11 ISFET電極

電極洗浄液

今回、50シリーズを開発する上での隠れたヒット商品が、電極洗浄液(#220)である。従来から、pH電極が劣化した時の洗浄液として、ガラス電極にはガラス表面の汚れを除去する効果から塩酸が有効で、比較電極には内部極の銀の詰まりを除去するためにチオ尿素溶液が効果的であるとされていた。しかし、一般のお客様にて、塩酸やチオ尿素の液を調整することは困難であった。一方、製品化を行う上では洗浄液の寿命を確認する必要があり、洗浄液の寿命試験には多くの評価が必要であった。今回、製品化を行った洗浄液は、製造後6ヶ月を製品寿命とすることで製品化に成功した。隠れた存在ではあるが、ぜひ電極を使用していて校正ができないなど困った状況になった時には、一度この洗浄液で電極を洗浄することをお勧めする。

おわりに

本開発にあたっては、本体16機種(チェッカ含む)、電極4機種、洗浄液と数多くの開発テーマを同時進行で進めて開発した。約1年という短期間での開発で、大変ではあったが、実際に使用したお客様の声は非常に好評であり、開発してよかったという充実感を味わうことができた。今後とも、よりお客様の声を大事にした製品開発を進めていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 小林剛士,北岡直美,西尾友志,使いやすさとプロの測定を約束する水質計測器50シリーズNavi @の開発,Readout,27,66-75(2003)

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

パームトップ型血球カウンタの開発

宮村 和宏



【開発に携わったメンバー】

左から

米澤 依介 ,宮村 和宏 ,上田 康史

近年、診療や看護などの医療現場で臨床検査を行うPOCT(Point of Care Testing)検査が次第に普及の兆しを見せている。HORIBAは、我々の持つMEMS技術を生かし、医用製品の主力である血球カウンタのパームトップ化を目指し、開発を行っている。本稿では、パームトップ型血球カウンタの特徴や開発のポイントについて述べる。

はじめに

診察時に即座に検査を行うPOCT(Point of Care Testing)¹の必要性が高まっている。それに応えるため、医用製品の主力である血球カウンタをパームトップ化すべく開発を行っている。そのためには血球を計数するセンサ部、希釈等を行う前処理部の小型化は必須である。そこでHORIBAの持っているMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)²技術を用い、センシング部のチップ化、前処理部のカートリッジ化を行った。現在、最終試作段階である。

*1：POC推進委員会。

<http://www1.sphere.ne.jp/jidouka/Q&A.htm>

*2：半導体製造技術を応用した超微細加工技術。

製品特徴

この製品の特徴としては今までにない小型血球カウンタであることである。このパームトップ型(手のひらサイズ)の血球カウンタが実現することでオーダーメイド治療や緊急時対応などの新規市場の開拓が可能になると考えられる。図1に小型血球カウンタ試作装置の外観を、図2に実験風景を示す。



図1 小型血球カウンタ試作装置の外観



図2 実験風景

開発のポイント

開発ポイントとしては血球を計測するカウント部の小型化と、サンプリング部とセンサ部のカートリッジ化である。カートリッジはディスポーザブルにすることにより洗浄が不要となり、他の試料からの汚染も排除できる。これらの技術開発の中で最も重大な問題は電気分解によって発生した気泡がノイズとして無視できなくなる点である。従来電極はアパーチャに対して上流側と下流側に形成されており、それぞれの電極から電気分解により気泡が発生する。従来では発生した気泡のほとんどは大気に放出され問題はないが、今回開発したセンサは小型化のため送液流路は密閉されており、電極で発生した気泡がすべてアパーチャを通過してノイズが発生する。そこでMEMS技術を利用してアパーチャ部分を3差路にし、下流側の2流に電極を形成した結果、発生した気泡はアパーチャを通過せず、血球計

測が可能なセンサチップが実現した(特許出願済)^{[1][2]}。現在、センサ部分と希釈等を行うカートリッジ部分の一体化を目指し、樹脂加工技術と機能デザインについて試作・検討を行っている。結果、低コストと高機能が両立したセンサカートリッジの実現を目指している。

おわりに

将来的には測定項目の多項目化の開発を行い、用途に応じたカートリッジに変更することにより現場で即座に検査可能なシステムにしたいと考えている。また、検査に必要な採血に関しても低侵襲(超微量採血、無痛針など)もしくは非侵襲(採血なし、超音波、赤外などで測定)で測定可能な検査装置、採血装置の開発も必須と考えている。

参考文献

- [1] K.Miyamura, Development of Blood Cell Counter for Point of Care Testing (POCT), Readout English Edition 8, 56-61 (2004)
- [2] 宮村和宏, POCTに向けた血球カウンタの開発, Readout 29, 30-35 (2004)

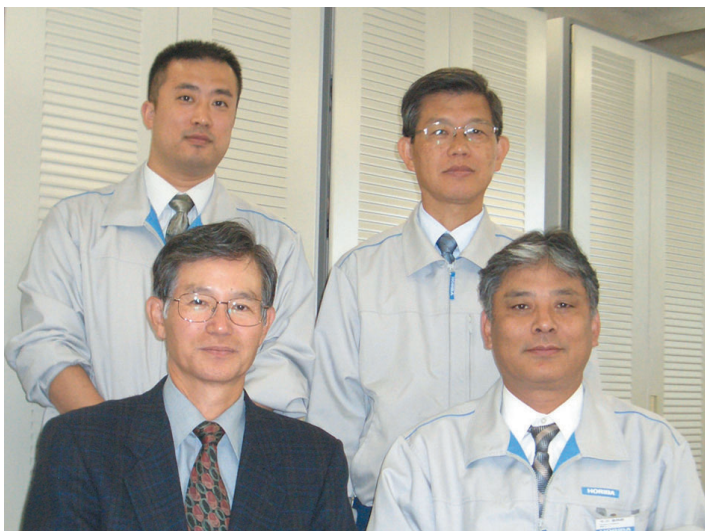
Feature Article

特集論文

50周年記念製品

ヨウ化ナトリウムシンチレータ

今川 恭四郎



【開発に携わったメンバー(国内)】

後列左から

伊藤浩史, 馬場康雄

前列左から

柳田祥男, 今川恭四郎



【開発に携わったメンバー(海外)】

左から

Hiro Chihara(HORIBA Instruments Inc.)

Kyoshiro Imagawa(HORIBA, Ltd.)

Manuel Qiros(HORIBA Instruments Inc.)

Dameian Austin(HORIBA Instruments Inc.)

Ahmed Abulfotuh(HORIBA Instruments Inc.)

Takeshi Yamada(HORIBA Instruments Inc.)

Monica Henson(HORIBA Instruments Inc.)

Steve Bower(HORIBA Instruments Inc.)

HORIBAは、会社設立翌年の1954年には赤外光学結晶の生産を始め、翌1955年からヨウ化ナトリウムを使用した放射線測定用シンチレータの開発を開始した。赤外光学結晶は、主力製品である赤外線ガス分析計の基盤技術としての地歩を占めている。一方、HORIBAの放射線技術の基礎を築いてきた放射線測定用シンチレータについて、今回、世界最大級の大型結晶開発に成功したことを踏まえ、結晶成長、シンチレーション検出器の製作及び応用例としてのガンマプレートを紹介する。

はじめに

1948年、ヨウ化ナトリウム(NaI)の結晶に微量のタリウム(Tl)を添加することで、非常に大きなシンチレーション現象があることが報告された。HORIBAは、NaI(Tl)が発見されて、間もなくNaI(Tl)結晶の製造開発に着手した。1970年代には、ガンマカメラ用NaIプレートの開発を始めた。当初は1インチから3インチ直径のものが、核物理学実験、環境放射線測定あるいはラジオイムノアッセイの検出器として使われ、またガンマカメラ用として、直径5インチ程度のものから、大きさをカバーするためにモザイク型の製品も開発された。大型ガンマカメラが開発されるに及んで、年々結晶の大型化が要求され、近年はNaI(Tl)結晶の大きさとの戦いであった。

NaI(Tl)結晶

ガンマカメラ用としてのNaI(Tl)結晶の開発は、40年前に遡る。直径5インチの結晶から始まり直径30インチを超えるものが現在商業的に用いられており、HORIBAも重量500 kgで直径31インチの結晶の大型結晶の製造に成功し市場に参入している(図1)。ヨウ化ナトリウム結晶を生産するアリゾナ工場を図2に示す。



図1 直径31インチ・重量500 kgのヨウ化ナトリウム結晶



図2 ヨウ化ナトリウム結晶を生産するアリゾナ工場

一方、NaI(Tl)の他CsI(Tl)や最近ではBi₄Ge₃O₁₂などの新しい結晶が用途に応じて開発されているが、NaI(Tl)は今もその優位性を保ち、特に感度の点でNaI(Tl)に勝るものはない。

代表的なシンチレータ結晶の性能を表1に表す。

表1 代表的なシンチレータ結晶の性能

材質名	NaI(Tl)	CsI(Tl)	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂
密度(g/cm ³)	3.67	4.51	7.13
時定数(ns)	230	1000	300
発光波長(nm)	420	565	480
相対光量	100	45	7-10
屈折率	1.85	1.79	2.15

NaI(Tl)結晶の製法

NaI(Tl)結晶は1948年に開発された後、1970年代頃からガンマプレートの開発が活発になり、この30年間はガンマプレートの大型化に伴い、結晶の巨大化の競争であった。NaI(Tl)結晶は、NaClなどの他のアルカリハライドと同様に、引き下げ法ともいわれるBridgman-Stockbarger法で製造される。この方法は、坩堝に充填された粉体原料を高温で融かし、温度の低い冷却部へ徐々に下げることによりゆっくりと固化させる方法である。その原理模式図を図3に、炉の外観を図4に示す。

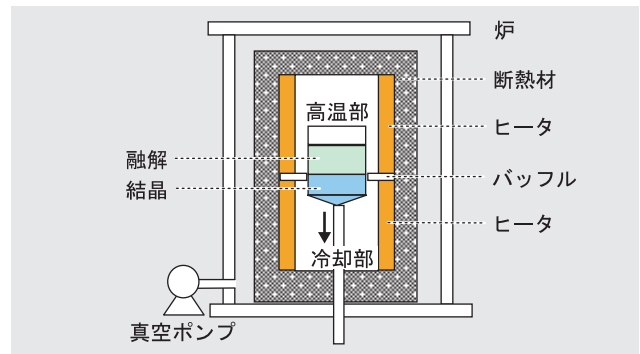


図3 原理模式図



図4 炉の外観図

原料は特別に合成されたシンチレーション用グレードの粉末原料で、特に自然界にある⁴⁰Kなどはそのバックグラウンドと区別するため2 ppm以下にするなど特別の注意を払って製作される。またヨウ化ナトリウムは著しい潮解性を持つため、十分に乾燥した状態で保存する必要がある。

このように準備された原料を慎重に坩堝に充填し、更にシンチレータ現象のアクチベータであるタリウムを微量混合する。次にその坩堝を結晶成長炉に充填し、まず真空乾燥及び脱水処理を行う。このプロセスはヨウ化ナトリウムが潮解性を持っていることから、結晶の光学的品質を決める上で非常に重要なプロセスである。

次に、昇温プロセスで炉を約700℃にし坩堝内の原料を十分に溶解する。その後エレベータで炉の冷却部である下部へゆっくりと下げ、坩堝の先端部から固化させ全体を結晶化させる。このプロセスは最も重要なプロセスで、慎重な温度管理技術が要求され、その期間も最大30日にも及ぶ。

このようにしてできたインゴットは、大きな熱容量(質量にして240 kgから500 kg)にも及ぶため、更に1ヶ月のアニール工程を経て素材として扱われる結晶インゴットとなる。

放射線検出器としての機能

NaI(Tl)結晶はそのシンチレーション性能を高めるため、アクチベータとして約0.1%(モル比)のタリウム(Tl)を添加している。そのメカニズムはNaI結晶に入射したガンマ(γ)線で作成された電子が電離したアクチベータにつかまり、その励起状態の遷移で光が放出される。NaI(Tl)の場合、そのガンマ線の変換効率は約13%程度と言われ、この時の光の波長は420 nmである。

このままでは信号として処理できないため、このシンチレータから発せられた微弱な光を光電子増倍管で集めて放射線に応じたパルス電気信号に変換し、パルスを計数することで放射能強度を測る。図5に代表的なシンチレータと、図6にそのスペクトルデータを示す。



図5 代表的なシンチレータ

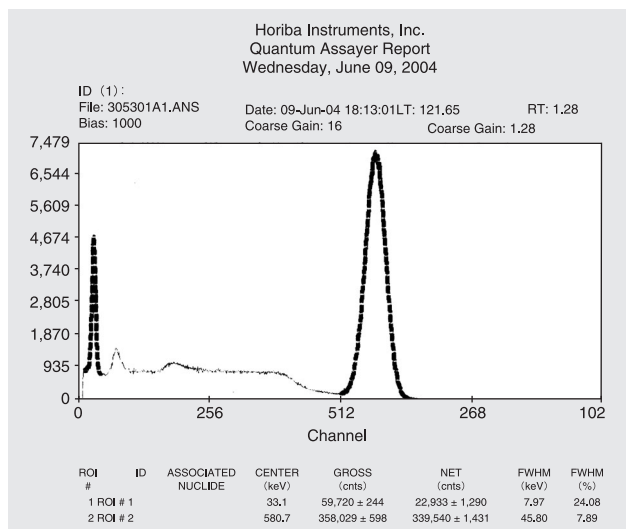


図6 スペクトルデータ

ガンマプレート

ガンマプレートとは、体内に投与された放射性核種またはその化合物が癌細胞等に集合することを利用し、その部位から放射される放射能(γ 線)を検出するものである。この原理を利用したガンマカメラは、1950年代に米国の物理学者アンガーが考案し、アンガーカメラとも呼ばれる。現在は投与した放射性検査薬が特定の臓器や組織に集まり、そこから発する線を検出し画像処理をすることにより異常な部位を見つけるだけでなく、脳の血流や心臓の動きをも検出する動態検査も可能になっている。

ガンマカメラは γ 線を発生させる放射線検査薬、コリメータ、シンチレータ、光電子増倍管及び信号の処理回路から構成される(図7)。

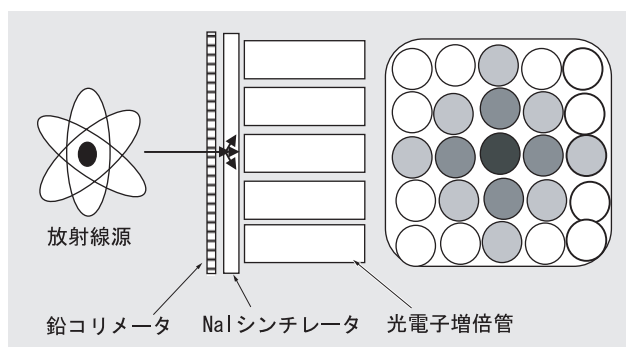


図7 ガンマカメラの構成

信号処理部では、各光電子増倍管からの出力信号の強弱からその発生位置を計算で求めそのデータを基に画像処理し、診断情報を提供する。

ガンマプレートの製作

現在使用されているガンマプレートは、直径220 mmで厚さ8 mmのものから、大きさが500 mm × 600 mmで厚さが9.5 mmあるいは25 mmなどの大きなものが製作されている。ガンマプレートの例を図8に示す。



図8 ガンマプレートの例(480 mm × 550 mm)

ガンマプレートの製作プロセスは、NaIインゴットの切断、形状加工、表面研削、表面研磨などの機械加工の後、NaI結晶プレートをケースに入れるアSEMBル工程を経てガンマプレートに仕上がる。

これらすべての工程は、NaI結晶素材が持っている潮解性のため低湿度あるいは露点 - 30 以下に調湿されたドライルームで行われる(図9)。



図9 調湿されたドライルームでの作業

ガンマプレートの基本性能は、JISや米国NEMA規格できめ細かく決められているが、結晶メーカーから見た性能としてエネルギー分解能で9.5%(^{57}Co にて)以下だけでなく、ガンマカメラのシステムとして要求される面内均一性や空間分解能等も、きめ細かく顧客ニーズに対応している。

おわりに

NaI(Tl)の用途は、ガンマカメラや原子炉の管理を始めとする環境放射能の測定、あるいは放射線を利用した分析計などに利用されている。最近HORIBAは、NaI(Tl)の純度に着目し超低バックグラウンドの原料精製に成功したが、それから作られる超低バックシンチレータは宇宙物理学で非常に有用であることがわかってきた。また、NaI(Tl)シンチレータは、コスト面から小型マルチセグメント化をすることにより、宇宙物理だけでなく工業用CTなどへの利用も検討される機運が出てきている。更に、原子力発電分野で近い将来必ず必要となる廃炉解体技術に関する、超高性能微量放射能測定システムへの応用展開が見込まれている。

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

レティクル/マスク異物検査装置 PR-PD3 パターン/異物 信号弁別方法の詳細

神崎 豊樹



【開発に携わったメンバー】

後列左から

池本 和幸 吉永 秀 神崎 豊樹 中嶋 嘉之

前列左から

廣嶋 幸夫 伊東 俊哉 藤村 大輔

光散乱を利用したレティクル/マスク異物検査装置では、異物からの散乱光(異物光)とパターンからの散乱/回折光(パターン光)を弁別することが最も重要な技術要素である。PDシリーズでは、主として散乱光の偏光特性を利用し弁別を行ってきた。初期の装置では光学系の配置と偏光板によるパターン光の消光を利用し、次のシリーズではパターン光を消光する検出器と異物光を消光する検出器の信号強度比を利用していた。更に最近の機種では、パターン光と異物光の信号形状に着目した信号処理を行っている。最新のPR-PD3では、これまでの弁別方法の長所を網羅する弁別方法を取り、より多くのパターンに対応できる信号処理方法としている。

はじめに

半導体デバイス製造技術や、周辺の検査技術もさまざまに変化し、異物検査装置に要求される性能も大きく変化している。

特に近年では、最先端技術が用いられる技術領域と従来技術が用いられる技術領域の差が大きくなっている。これに伴い、光散乱異物検査装置が対応すべきサンプルの特性も非常に幅広いものとなり、特定の領域だけを対象とした技術では対応できなくなっている。

このような背景にたって、これまでのPDシリーズで培ったパターン/異物弁別技術の長所を集め、多種多様なレティクル/マスクパターンに対応できる信号処理方法を開発し、PR-PD3に搭載した。PR-PD3の外観を図1に示す。

以下、これら弁別方法の仕組みと特徴を従来の弁別方法と共に述べる。



図1 PR-PD3の外観

レティクル/マスク異物検査装置の課題

光散乱式の異物検査装置は、図2に示されているように測定面上を適宜収束させたレーザ光で走査し、この光がサンプル面上の異物を照射する際の散乱光を検出するものである。

異物感度を高くするためには、光源の光量を多くすることや検出系の信号増幅率を高くすることなどが考えられる。しかしながら、サンプル上パターンからも散乱/回折光を生じ、これが妨害要因となる。このため、単純に感度を高くするとパターンからの散乱光による誤検出が多くなり、目的の異物を見つけることができないばかりか、多数の誤検出信号により装置記憶容量が消費され、測定そのものを正常に行うことができなくなる。

すなわち、感度を高くする時には、少なくとも感度を高くした分以上に、パターン光に対する異物光のS/Nを向上させる必要がある。

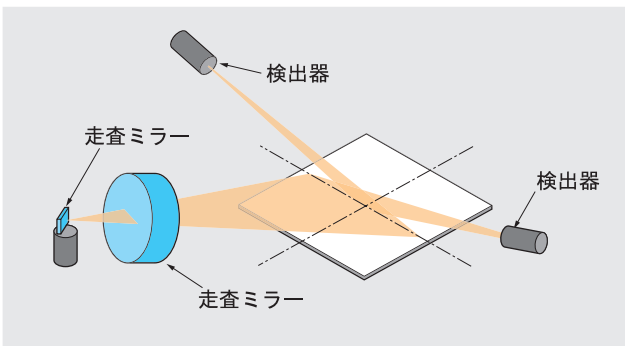


図2 基本となる光学系

従来の信号処理方法の特徴

従来の信号処理方法 偏光差動法

基本構成

異物光のパターン光に対するS/Nを向上させる手段の一つが、ここに述べる偏光差動法である。図3に偏光差動法の検出系構成を示す。

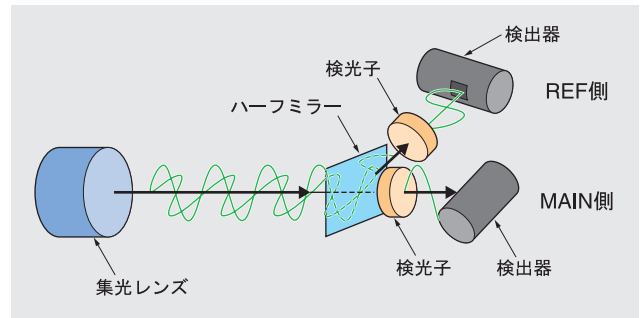


図3 偏光差動検出系

偏光差動法は、パターン光の偏光特性が照射する光の偏光や入射角度、検出器の配置により、ほぼ一定角度の偏光方向を持った直線偏光に近いものになることと、異物光の偏光特性は異物によって多様であることに着目したものである。

図3の光学系で検光子(偏光板)の角度を変えながら信号出力をとると、理想的には図4のような信号状態を確認できる。この場合、検光子の角度によっては、一定強度以上の信号を異物光信号と考えてもよいことがわかる。実際には、図のような特徴を持ちながらも全体の強度が高いパターン光信号があり、一定強度以上の信号を異物光信号とすると誤検出が表れる。

図4に表れる特徴を捉えてパターン光信号が強い場合にも、異物光とパターン光を弁別するのが、偏光差動法の目的である。

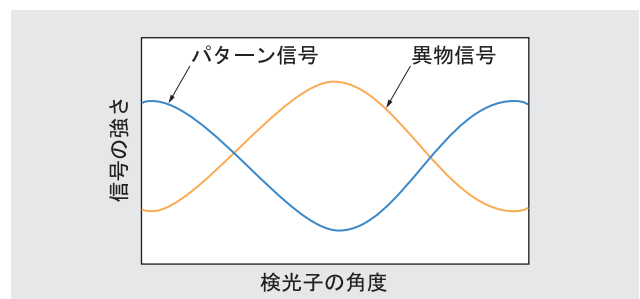


図4 異物/パターン散乱光の偏光特性

図3のようにハーフミラーで2光路に分けた光を、一方はパターン光を消光する角度に検光子を備えた検出器 (MAIN) に、もう一方はパターン光を強く検出する角度に検光子を備えた検出器 (REF) に導く。両者の信号を比較し、MAIN側の信号がより高ければ、これを異物信号として採用し、REF側の信号が高ければ、これをパターン信号として棄却する。これによって、異物光とパターン光を弁別できる。この時、パターン光のREF信号が、MAIN信号を越える程度となるように、REF感度を調整しておく。

偏光差動法の特徴

図5 (a) は、パターン光の偏光特性のREF/MAIN信号比が十分高い場合を表している。パターン信号のREF/MAIN比が1をやや上回るようにREF感度を調整すると、REF側に現れる異物の信号は十分に低く (REF検出器感度を十分低くしているため)、REF/MAIN信号比が1を越えるかどうかによって評価すると、異物信号だけを取り出すことができる (1より小が異物)。一方、REF側があまり高くないパターン信号を消すためには、図5 (b) のように、REF感度を図5 (a) に比べて、高く設定する必要がある。結果として、異物のREF信号が十分低くならず、異物信号を見逃す場合がある。このように、パターン光のREF/MAIN信号比によって、偏光差動の有効性が大きく変化する。

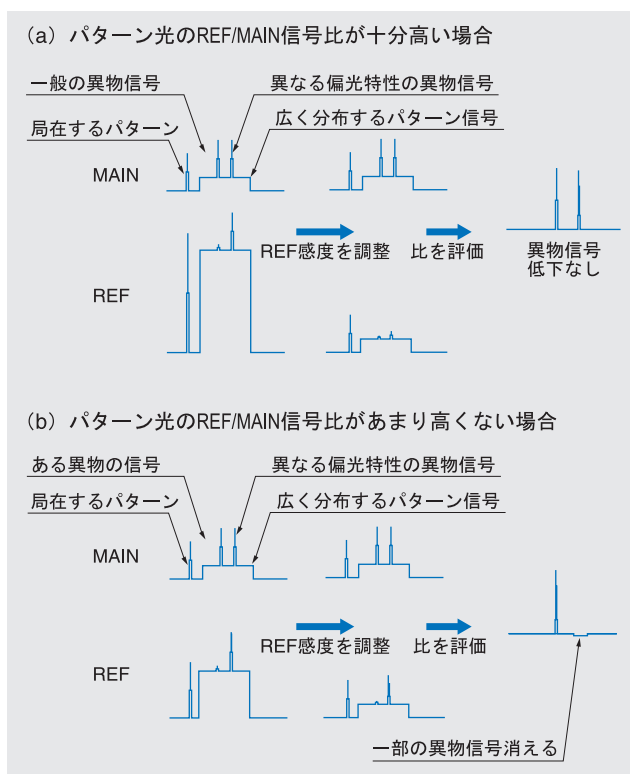


図5 偏光差動法での信号処理過程

従来の信号処理方法 ローパス差

0.35 μm感度機のPR-PD2では、主として微細で密なパターンが広く分布するサンプルを主たるターゲットと考え、これらパターンの信号を低減する方法として以下のような信号処理方法を採用している。図6 (a) は、密なパターンからの信号を表している。横軸に時間、縦軸に信号強度をとる時、パターンからの信号は矩形を基本とした信号形状をなす。逆に、疎に並ぶパターンや異物からの信号は独立して存在し、図6 (b) のように、鋭い信号が表れる。

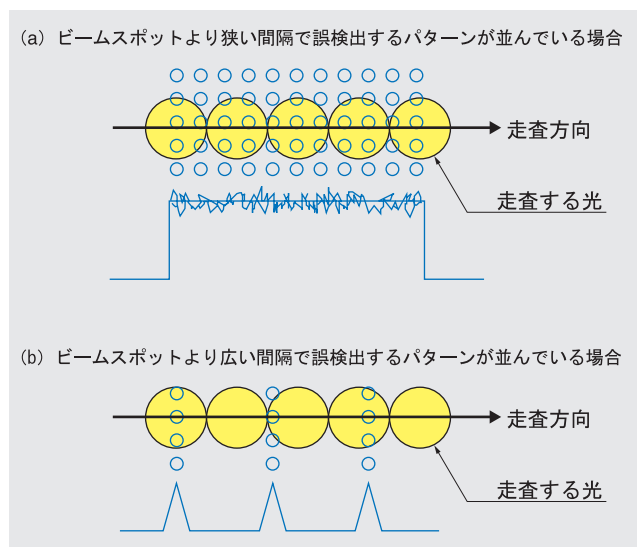


図6 パターンの並びによる信号形状の違い

この特徴を捉え、矩形信号のみを低減しようとするのが以下の信号処理方法である。検出器から出力された信号を2系統に分け、一方はローパスフィルタを通し、もう一方の信号からローパスフィルタを通した信号を差し引く。この時、図7に示したように、矩形部分の信号高さは低減され、異物信号などは低減されない。パターンの分布の状態に信号処理の有効性が強く影響されるが、信号処理の有効性を感覚的に捉えやすいことと、パターン中に存在する異物でも一定の強度があれば、この信号処理方法によって見逃しが発生しにくいことが特徴といえる。

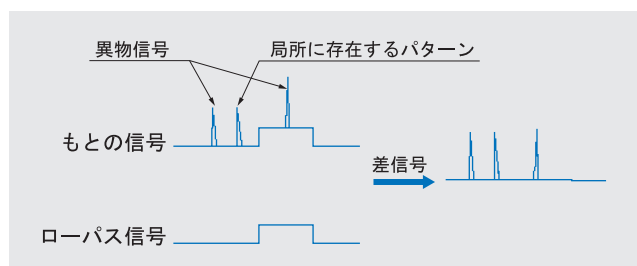


図7 信号形状をもとにした信号処理方法

PR-PD3の信号処理方法

ここまで説明してきた信号処理方法の特徴をパターン形状などとの関連でまとめると 表1のように分類することができる。

表1 パターンの特徴と信号処理の効果

パターン形状や分布			REF/MAIN信号比			
粗細	疎密	分布	1に近いか,1以下		十分大きい	
			ローパス差	偏光差動	ローパス差	偏光差動
細	密	広い	x	x	x	
		局在				
粗	疎	広い	x	x	x	
		局在				

:適切に異物検出可能
x:異物検出に適さない

この表から 2つの信号処理方法は部分的に補い合う関係にあると考えられる。

それぞれの特長を發揮できるようにしながら 2つの信号処理方法をあわせて使用することができれば 表1からわかるように対応できるパターンの範囲が拡大できると考えられる。

加えて 表1のxの部分でもパターン信号低減効果を得るため、偏光差動法の使い方に若干の変更を加え 2つの信号処理方法を合わせたのが、以下に述べる信号処理方法である。

PR-PD3では、偏光差動法をMAIN信号とREF信号の差をとる方法に変更し、偏光差動により得られた差信号に 図7の信号処理を施している。

図8は、図5(b)と同様にREF信号が高くない場合を表している。図8の前段が偏光差動である。ここでは 異物を見逃さないようREF感度を低く押さええており、REFのパターン信号がMAINに比べて低くなっている。従って、パターン信号の低減効果は十分ではない。しかし、局在するパターンも広く分布するパターンもある程度の信号低下効果が得られていることがわかる(従来法ではREF/MAIN比を評価していたため、この状態ではパターン信号に何の効果ももたらさない)。

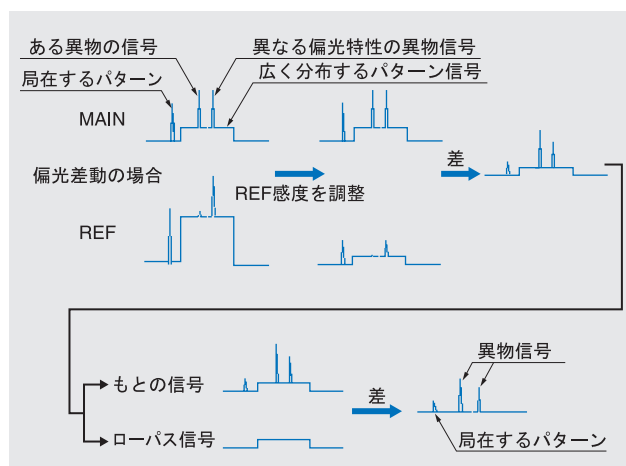


図8 PR-PD3の信号処理方法

更に後段の信号処理を用いることで、広く存在するパターン信号は低減することができる。

このように、差をとる偏光差動法とローパスフィルタを用いた方法を連続させることで、以下の新たな効果を得ることができた。

異物を見逃さない程度のREF感度設定でも、パターン信号の低減効果が得られる。

もとのREF信号が高くない場合でも、パターン信号を十分低減できない場合でも、信号を低下させることができる。前段の偏光差動法により、パターン信号がある程度低減されるため、後段の信号処理の効果が表れやすい(実際の信号処理では信号の立ち上がり部などが低減できなかったが、偏光差動により矩形信号がやや減じられるため、立ち上がり部の影響が少なくなる)。

このように、図(a)のような粗いパターンから図(b)の密なパターンまで、さまざまなパターン構成に対してパターン信号の低減効果を得ることが可能となり、かつ異物の見逃しの可能性も低減することが可能となった。

おわりに

本稿では、信号処理についてのみ述べており、装置の詳細については触れていない。

装置のその他の仕様については、http://www.horiba_semi.comを参照願いたい。

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

全自動超薄膜計測システム UT-300シリーズ

片西 章浩



【開発に携わったメンバー】

後列左から

片西 章浩, 飯田 裕, 鉤 正章,
谷口 平八郎, 澤 弘義, 阿部 将

前列左から

中嶋 嘉之, 萩原 孝志, 和田 等,
濱田 基明, 藤井 史高

半導体デバイスはDRAMを始め目覚ましい技術発展を遂げているが、その技術発展には、新規薄膜材料の開発、薄膜化、多層化が不可欠となっている。また、その生産ラインでは、薄膜の情報を正確に測定することが生産性向上の重要な要素として多くの生産工程の中に薄膜計測の工程が組み込まれている。本稿では、半導体薄膜の膜厚、屈折率、消衰係数などの光学定数を全自動で測定する全自動超薄膜計測システムUT-300について説明する。特に薄膜計測への要求として微小エリア内での正確な測定があげられるが、従来のUT-300の光学系を改良し微小エリアの測定可能なUT-300Hを中心に紹介する。

はじめに

薄膜の膜厚や屈折率などの光学定数などの情報を測定する手段は数多くあるが、その中でも分光エリプソメータは非破壊で薄膜の膜厚や屈折率などの光学定数を正確に算出することができ、多くの薄膜計測技術の中でも特に注目されている。HORIBA Jobin Yvon社が研究・開発用に開発した分光エリプソメータUVISELは、多くのお客様に使用していただき半導体の研究・開発分野で貢献している。また、半導体製造ラインでは、自動もしくは手動でカセットステーションに測定するウエハの入っているカセットを設置し、測定条件などをあらかじめ設定しているレシピを実行するだけでカ

セットからウエハを取り出し、測定しカセットに返却(C to C)する必要がある。更に、測定したデータをお客様のHOSTコンピュータに転送し、データを管理し、生産性の向上を図る必要がある。HORIBAでは、従来より半導体プロセスにおける自動ハンドリングシステムや工場内のデータ通信技術を培ってきた。これらのHORIBAグループの技術を融合し、半導体製造ラインでの薄膜計測のニーズに応えるため全自動超薄膜計測システムUT-300(図1)を開発した。デバイスの生産性を向上するためにはダミーウエハではなく実サンプルを直接測定する必要があり、そのためにはUT-300が微小エリア内で測定できることが強く求められている。



図1 全自動超薄膜計測システムUT-300

分光エリプソメータの原理

分光エリプソメータは光反射による偏光状態の変化を測定する装置である。これは同一光路にある2つの振動成分を使う干渉法より、精度・感度共に優れており、近年、半導体から有機薄膜の評価まで広く利用されている。

エリプソメータはp, s 偏光をサンプルに照射し、光反射による偏光状態の変化から、膜厚や光学定数などを測定する。光の偏光状態は直行する2つの座標軸を伝播する波の重ね合わせから示される。図2に示す通り、エリプソメータの測定では入射光及び反射光の偏光状態をp, s 偏光の座標を用いて表す。入射光は p, s 偏光の座標から45度傾いた直線偏光である。入射光をサンプルに照射するとp, s 偏光のそれぞれの振幅及び位相差が変化し、一般に楕円偏光となる。エリプソメータでは、反射p, s 偏光の位相差及び振幅比を角度で表した (p, s 偏光の位相差), (p, s 偏光の振幅比) の2つの値を測定する。サンプルの構造が理想的な場合には、エリプソメータから得られる (,) の2つの測定値から、サンプルの屈折率nと消衰係数kの2つの値を求めることができる。更に、分光エリプソメータは多波長測定であるため $(d, n, k) = f(\lambda, \theta, \psi)$ の関係になり膜厚d及び光学定数n, kを同時に求めることができる。

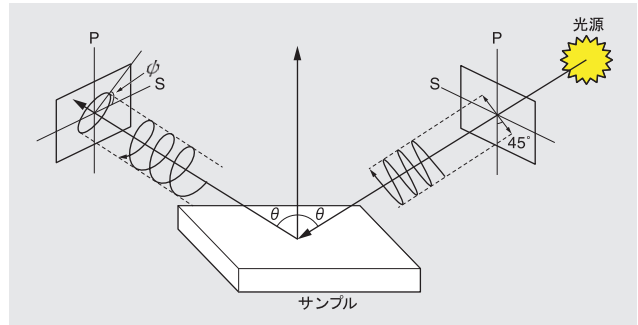


図2 エリプソメータの原理

入射角・立体角の検討

薄膜計測のニーズとして微小エリア内での測定が重要な要素としてあげられるが、分光エリプソメータで精度よく測定結果を得るためには、図2に示す通り入射光をサンプルに照射する角度(以下、入射角)とサンプルに照射する集光ビームの立体角(以下、立体角)が光学的に重要である。一般に分光エリプソメータの測定における入射角はブリュスター角^{*1}に設定される。我々は半導体デバイスの母材であるシリコンウエハのブリュスター角が76.1度であることと、各種サンプルの解析を考慮に入れ入射角を75度と設定した。しかし、75度で光束を入射するとサンプル上では長軸方向ではスポットサイズが約4倍になるため、目標のスポットサイズを得るためにはビームを1/4に絞らなければならない。また、ビームをサンプル上で絞るためには立体角を大きくすることでビームを絞ることが一般的だが、分光エリプソメータの測定においては、先に述べたように入射角も解析の大きな要素であるため、立体角を大きくすると入射角の情報に正確性を欠くため正確に測定することが困難になる。そこで我々は入射角を75度、立体角を1.6度に維持して効率的にサンプル上のスポットを小さくできる光学系を検討した。

*1: 試料表面で光が反射する時、p偏光に対する反射率がゼロになる入射角。

光学設計

スポットをより小さく絞るためには集光ミラーとして放物面鏡を使用することが一般的だが、その放物面鏡の加工精度がスポットサイズに影響することは言うまでもない。我々は機械加工法と研磨法によるミラーの製作を検討したが、研磨法ではミラーの形状精度が機械加工法より悪いため機械加工法で製作したミラーを使用することにした。しかし、機械加工法で製作したミラーはグレーティングのようなツールマークを生じ(図3(a)),その結果図3(b)のように光が回折しサンプル上で複数のスポットが生じた。この影響を極力少なくするため、加工方法や材料などを考慮に入れ慎重にミラーを選定した。

また、偏光状態の変化を測定する分光エリブソメータは、直線偏光をサンプルに照射する必要があるため、集光ミラーとサンプルの間に偏光プリズムを入れなければならない。それが色収差となりビームを絞るための課題となった。偏光プリズムはその構造からレンズ形状にすることができず、色収差を除去することが不可能であるため、色収差を考慮に入れスポットサイズを検討しなければならない。

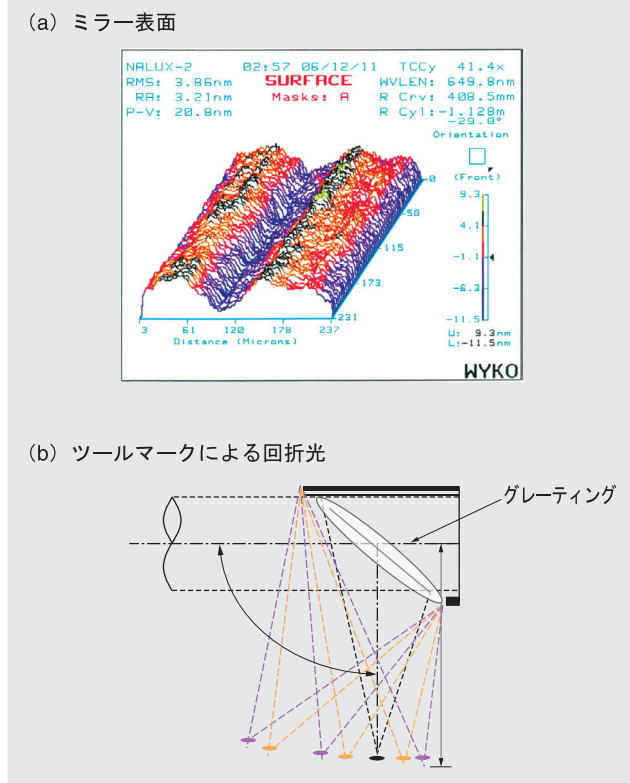


図3 ミラー表面とツールマークによる回折光

多くの課題の中でより効率よくビームを絞るために光学シュミレーション(図4(a))を実施し、効率よくビームを絞る光学配置を検討した。シュミレーション時にスポットダイアグラム(図4(b))及び点像強度分布(図4(c))を合わせて計算し、偏光プリズムがない状態で像サイズが約30 μm になると予想した。これを75度で入射することにより長軸側のサイズが約120 μm となることが予想できる。ツールマークや色収差の影響を考慮に入れても、目標の200 μm \times 400 μm を達成できると考え設計を進めた。

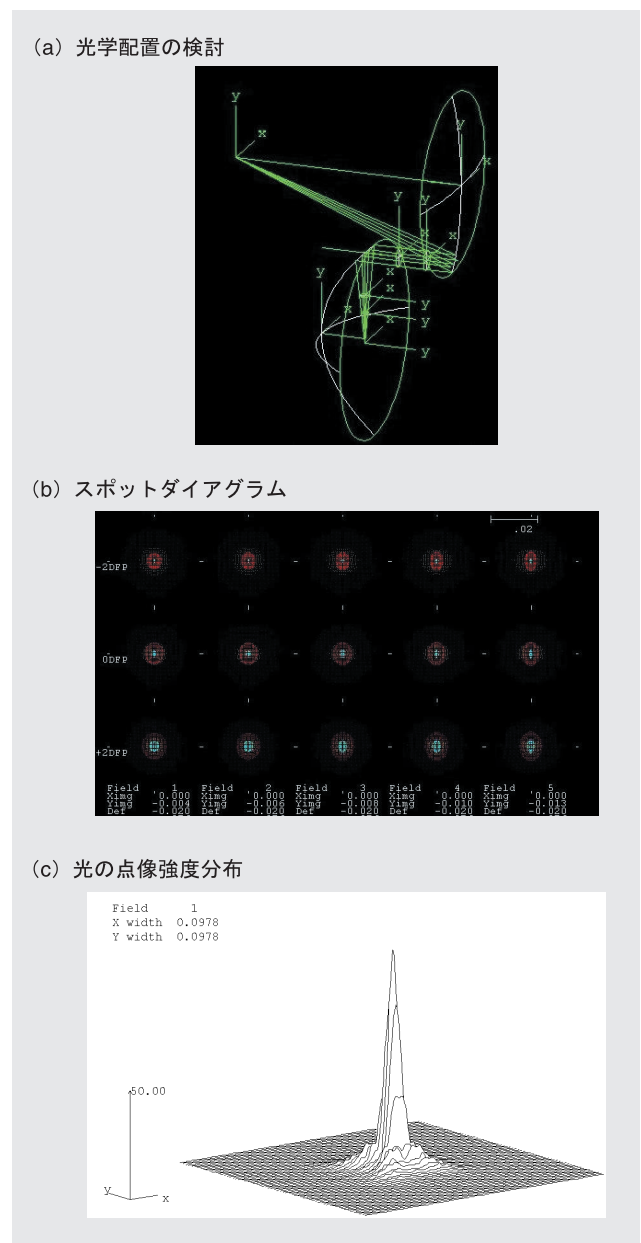


図4 光学シュミレーション

マイクロスポットの評価

光学設計 部品選定が完了し、最後にマイクロスポットの大きさをどのようにして評価をするかが重要である。光は効率よく絞っても完全に絞ることは困難である。また、分光エリプソメータは先に述べたようにサンプルに照射した光の偏光の変化によって光学特性を解析する装置であるため、測定エリア外の材質が偏光の状態に大きく影響を与えるものであれば少しの光量でも測定結果には大きく影響を与える。一般的に光の強度分布は中央部が強く徐々に弱くなり(ガウス分布)、スポット径は光の強さが最大のところの1/e (約13%)までと定義することが多いが、約13%他の材質の情報が混在すると正確に解析することが困難になる。そこで、我々はステップテストという評価方法を用い、より測定結果に近い方法でスポットサイズを評価した。ステップテストとは、2種類の大きく材質の異なる膜が成膜されたサンプルを準備し、微小ステップ送りでステージを移動し分光エリプソメータで測定したスペクトルの変化量を測定する手法で、各波長毎の変化を同時に測定できるため色収差などの波長によるスポットサイズの違いも見ることができる。また、分光エリプソメータで測定したスペクトルにて直接評価するため、解析による影響も含めて評価することが可能である(図5)。ステップテストではスペクトルの平均値の±2%を閾値としてそこから信号が変化するのに要するステージの移動量をスポットサイズとした。我々はステップテストにてスポットサイズ 115 μm × 150 μm(図6)の結果を得ることができ、目標の200 μm × 400 μmのエリア内で精度よく測定できることを確認した。

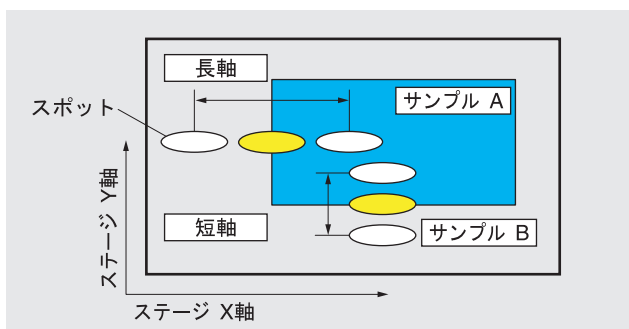


図5 ステップテスト概念図

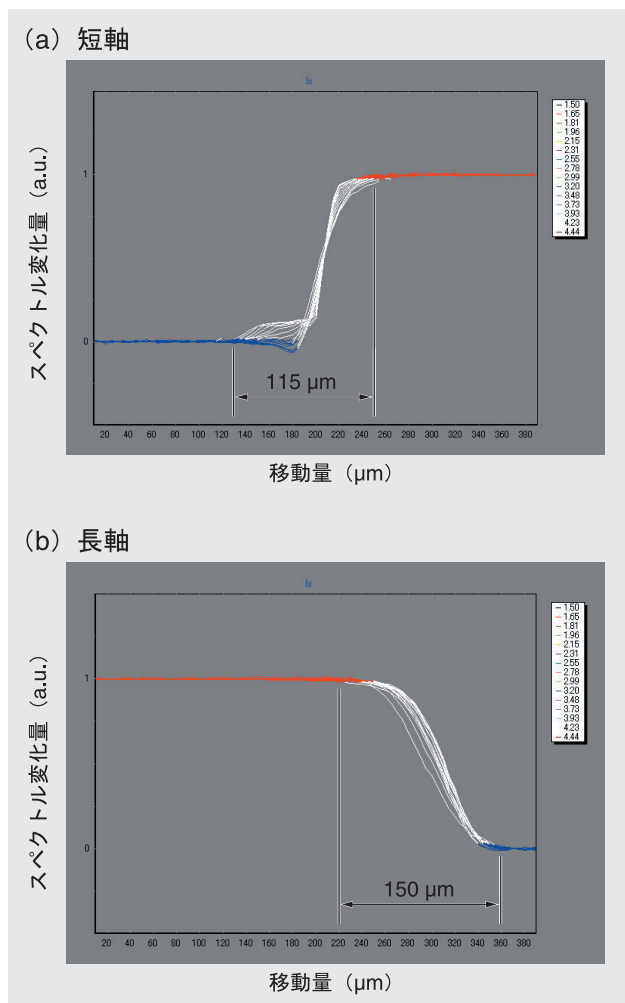


図6 ステップテスト結果

おわりに

今後も半導体デバイスの技術は発展を続け、全自動計測へのニーズは更に拡大すると考えている。測定エリアの微小化が進む中で分光エリプソメータについては、更に微小エリアを測定できるよう検討し、現段階でより微小スポットのデモ機も完成している。あわせて品質、性能の向上に取り組んでいる。また、HORIBAグループの多くの計測技術を駆使し、UT-300で培ってきた全自動化の技術と融合した装置を開発し、お客様のニーズに応えていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 永井, N.BLAYO, 平川他, 全自動超薄膜計測システムUT-300, Readout 21, 17-30(2000)
- [2] 藤原裕之, 分光エリプソメトリ(丸善, 2003)

Feature Article

特集論文

50周年記念製品

全自動炭素 / 硫黄分析装置

野口 慎太郎



【開発に携わったメンバー】

後列左から

永井 孝一、大西 智之、
駒谷 慎太郎、西方 康博

前列左から

野口 慎太郎、平田 泰士、植竹 修

製鉄業を始め多くの素材分野において、炭素 / 硫黄の定量分析は品質を管理する上で非常に重要なものである。そのため、お客様が品質向上を追求されるのに伴って、高精度化への要求が高まっている。更に、省力化という観点から自動化への要求も大きい。自動化への要求はこれまで国内市場が主であったが、近年は欧州や中国においても関心が高まってきている。お客様の品質向上及びコストダウンの追求に寄与するために、高精度と省力化を両立した装置が本稿で紹介する全自動炭素 / 硫黄分析装置である。

はじめに

全自動炭素 / 硫黄分析装置では、高精度化を実現するため計測部として現在の最新機種であるEMIA-Vシリーズを使用した。精度は、20ppm以下という微量濃度域において標準偏差($n-1$) 0.3ppmを実現している。また、お客様の要求精度によっては $n-1$ 2ppmという仕様の装置も選択可能としている。図1に全自動炭素 / 硫黄分析装置EMIA-Vシリーズの外観を示す。



図1 全自動炭素 / 硫黄分析装置EMIA-Vシリーズの外観

全自動炭素 / 硫黄分析装置の特長

自動機は、ルツボ前処理(図2) 試料秤量(図3) 試料ストック(図4) 助燃剤投入(図5) 試料ローダー(図6)の各ユニットとルツボを搬送する搬送機構で構成されている。従来機を使用されているお客様からは、試料搬送ミス防止機構強化と測定時間を短縮することの2点が大きな改良要望点として強く要求されていた。これらの要望の背景には、全自動機は生産ラインと直結していることが多いため、できるだけ短時間に正確な測定結果を提供することが顧客の生産性向上にとって非常に重要であることが挙げられる。そこで、今回の全自動炭素 / 硫黄分析装置の開発においては、貴重な試料を無駄にすることなく、いかに迅速に測定するかを重要なポイントとした。試料の搬送に特に留意した設計を行い、試料の受け渡し箇所は試料の飛び出しやこぼれを防止できる構造とした。迅速測定という観点からは、各機能をユニット化して並列制御が可能な設計とし、複数の試料の並列処理を実現した。これにより、従来は約5分程度であった処理時間が約2分程度に短縮された。更にユニット化したことにより、お客様のさまざまなニーズに柔軟に対応できるものとなった。

本装置のもう一つの特長としてユーザインターフェイスが挙げられる。ソフトウェアは全自動機専用として設計し、画面構成を従来機とは異なるものにした。これは、全自動機のオペレータが必要とする情報が異なると考えたため、各ユニットの状態、試料の処理状況が容易に確認できるようにした。その他、パソコンから各部の動作チェックが簡単にできるなど保守作業に関してもさまざまな工夫を盛り込んだ。

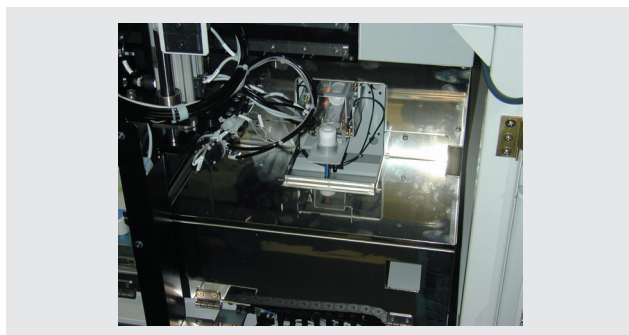


図2 ルツボ空焼きユニット

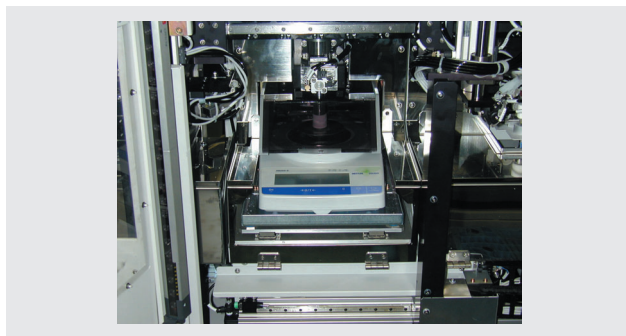


図3 試料秤量ユニット

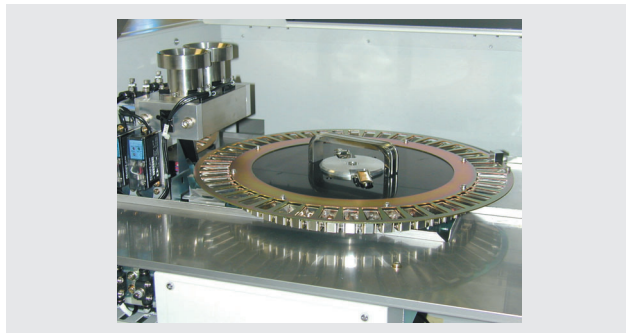


図4 試料ストックユニット

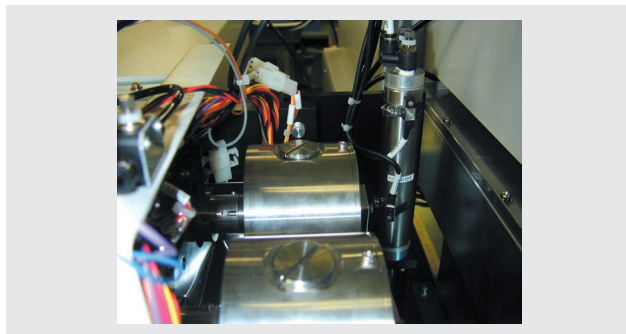


図5 助燃剤投入ユニット

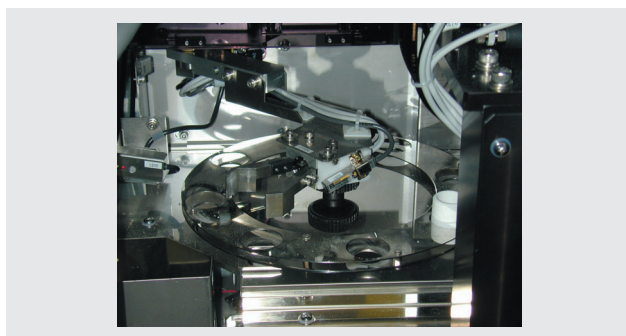


図6 試料ローダーユニット

おわりに

全自動炭素 / 硫黄分析装置はHORIBAの創立50周年記念製品の一つであり、上記のように50年の間に蓄積された重要な技術を継承するだけでなく、新しい工夫を加えた装置となっている。本装置がさまざまな分野からのニーズに応え、お客様の発展に貢献できることを開発担当者一同、心より願っている。

分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法

【登録番号】特許第 3532165 号

【発明者】ナバトバーガバイン ナタリア，
和才 容子

分野・目的

本発明は、分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法に関するものである。エリプソメータとは偏光された光を試料に照射し、光反射による偏光状態の変化(位相差、振幅比)から、光学定数や薄膜の膜厚などを測定するものである。また、分光エリプソメータでは、照射する光の波長を変化させて測定を行うため、解析に光学モデルを必要とするものの測定精度がよい。本発明は、分光エリプソメータを用いて精度よく試料の光学定数や膜厚などを測定するものである。

そして本発明の目的は、試料に対して試料構造(膜厚含む)や複素屈折率等の組み合わせモデル(光学モデル)を設定し、そのシミュレーションスペクトルを算出し、更にシミュレーションスペクトルと測定スペクトルとのフィッティングを行うことにより、薄膜構造、膜厚、複素屈折率を精度よく測定することである。

概要

本発明は、測定対象試料に対して試料構造や複素屈折率等の組み合わせモデルを設定し、そのシミュレーションスペクトルを算出し、シミュレーションスペクトルと測定スペクトルとのフィッティングを行うことにより、薄膜構造、膜厚、複素屈折率を測定、決定する分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法であって、シミュレーションスペクトル算出時に設定された入射角の近傍角でモデルを複数設定し、それらモデルの中から最も測定スペクトルに近いスペクトルが得られるものを測定結果として、薄膜構造、膜厚、複素屈折率を決定することを特徴とする。

効果

分光エリプソメータを用いて測定された基板上の単層膜・多層膜の偏光状態の変化量情報である偏光変化量()は、基板や各層の膜厚、複素屈折率、入射角度などの情報を含んでいる。偏光変化量は、光が通る体積で表すことができる。また、ビーム径が一定の場合、偏光変化量は膜厚、複素屈折率、及び入射角に関わるものを乗じた数式と比例関係になる。従って、入射角の正しさによって、偏光変化量の値も変わる。すなわち、入射角度を正しく求めることにより、偏光変化量の値も正しく求めることが可能となる。測定によって得られた偏光変化量からは、通常モデルを用い、入射角度を既知として各層の膜厚や複素屈折率を求める。しかし極薄膜の場合、偏光変化量が少なくなるため、各層の膜厚や光学定数間の相関関係が強くなる。よって、入射角度をより正確に求めないと各層の膜厚や光学定数を求めることが難しくなる。更に、入射角度はサンプル表面の微妙な形状、あるいはサンプルの設置状態によって多少変動する。この変動分を考慮せず、既知としてある値で固定してしまうと、求められる膜厚や複素屈折率にも違いが生じることになる。

そこで、本発明ではモデルシミュレーション算出の際に、通常プリュースター角(公称入射角、例えばシリコンウエハに対しては75°付近)に設定される測定光入射角を、そのプリュースター角の近傍角(例えば74.8°、75°、75.2°)に入射角を変えて複数のモデルを立て、この中から最も測定スペクトルに近く、最小の χ^2 を与えるものを測定結果として決定するので、サンプルの表面の微妙な形状やサンプルの設置状態に左右されず、精度よい測定結果を得ることができる。

実施形態

図1は、本発明方法で使用するエリプソメータの構成を示す図である。多数の波長成分を含む白色光源であるXeランプ(①)を光源として用い、このXeランプ(①)の発光を、光ファイバ(②)を介して偏光子(③)に導く。偏光子(③)

により偏光された光は、測定対象であるサンプル(④)の表面に特定の入射角(例えば $\theta = 75^\circ$)で入射させられる。サンプル(④)からの反射は、光弾性変調器(PEM⑤)を介して検光子(⑥)に導かれる。検光子(⑥)の出力は光ファイバ(⑦)を介して分光器(⑧)に接続され、更に分光器(⑧)の出力データがデータ取込部(⑨)に取り込まれる。

入射光と反射光の偏光変化量は振幅比 Ψ と位相差 Δ であり、波長(λ)、入射角度(θ)、膜厚、複素屈折率等のパラメータに依存するので、その関係は次のようになる。

$$(d, n, k) = R(\Psi, \Delta, \theta, \lambda) = R(\Psi, \Delta, \theta, \lambda)$$

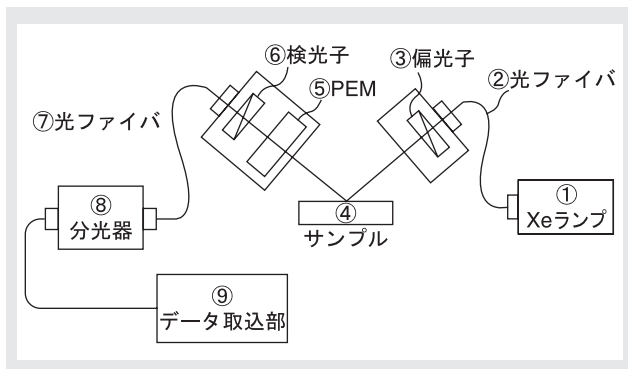


図1 本発明方法で使用するエリプソメータの構成

図2は、分光測定データを示すグラフである。

図3は、本発明による分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法の流れ図である。本発明では、分光測定(ステップ10)の後、取得した分光測定データを $\Psi_E(\lambda)$ と $\Delta_E(\lambda)$ の形で比較データ化する(ステップ20)。そしてサンプルの光学モデルすなわち、基板と各層の光学定数、組成及び各層の膜厚を設定する(ステップ21)。次にステップ21で設定した光学モデルを元にモデルシミュレーションスペクトルを算出し、これを $\Psi_M(\lambda)$ と $\Delta_M(\lambda)$ の形で比較データ化する。この際、特定の入射角(例えば $\theta = 75^\circ$)で設定したモデルのシミュレーションスペクトルを算出しても、サンプルの表面の微妙な形状等により、入射角をわずかに増減した方が良いことが予想される。よってモデルシミュレーションスペクトル算出ステップでは、公称入射角(θ_0)を関数とするシミュレーションスペクトル $\Psi_M(\theta_0, \lambda)$ 、 $\Delta_M(\theta_0, \lambda)$ と更に入射角をその公称入射角度近傍の θ_k を関数とするシミュレーションスペクトル $\Psi_M(\theta_k, \lambda)$ と $\Delta_M(\theta_k, \lambda)$ とを得る(ステップ22)。そして、得られた分光測定比較データとモデル比較データを比較する(ステップ23)。更にステップ23の比較結果を、最小二乗法を用いて評価し(ステップ24)、 $\Psi_E(\lambda)$ 、 $\Delta_E(\lambda)$ と

$\Psi_M(\theta_k, \lambda)$ 、 $\Delta_M(\theta_k, \lambda)$ の違いが最小になるようにパラメータをフィッティングし(ステップ25)、違いが最小になった時のモデルの結果を最終結果として選択する(ステップ26)。

このように本発明の分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法では、以前は困難であった薄膜構造を、モデルを使用し更に入射角をフィッティングすることにより、精度よく正確に測定することができる。

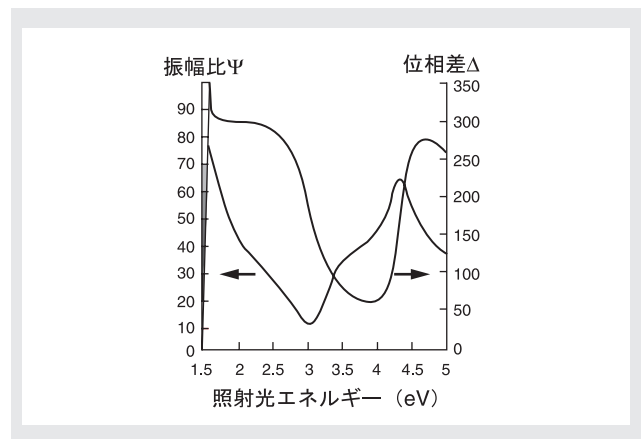


図2 分光測定データ

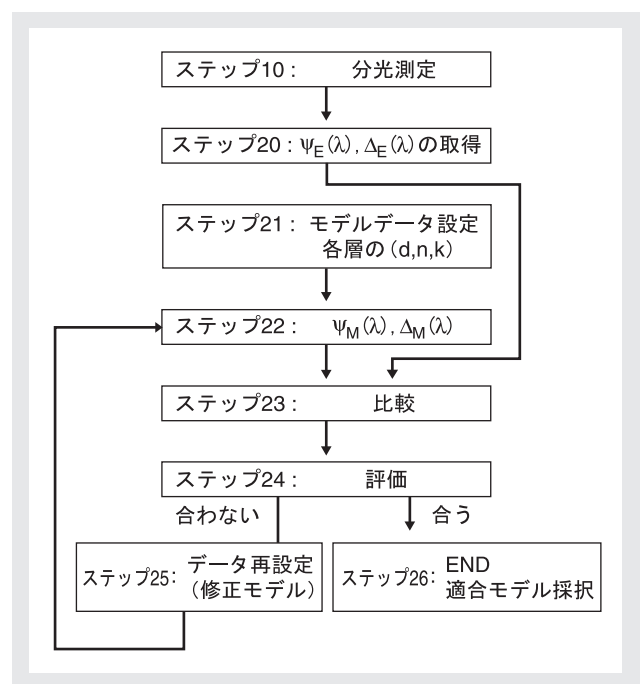


図3 分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法の流れ

社外発表リスト

口頭発表

2004年7月～12月

標題	発表者名 社外発表者 所属 発表機関[開催場所]	発表日
水質測定装置のアプリケーション	小林剛士/李虎 第1回日中環境観測フォーラム(大連良運大酒店)	9/5
シクロアミロースによるカーボンナノチューブ可溶化 ーラマン分光法によるキャラクタリゼーション	中田 靖/池田元英*1/寺田喜信*2/北村進一*1 *1 大阪府立大学 *2 江崎クリコ株式会社 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(東京大学)	7/28
Chemical Information of Aerosol Obtained from Spot Samples on new Type PTFE Ultra-Membrane Filter-Tape Mounted in Automated Beta-Ray	篠原政良/藤原雅彦/斉藤勝美*1/世良耕一郎*2 *1 秋田県環境センター *2 岩手医科大学サイクロトロンセンター EAC' 2004(ヨーロッパエアロゾル学会)(Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary)9/6	
HORIBA Particle Characterization Product Introductions	中山かほる OPC 2004(同志社大学)	8/2
リアルタイムシステム設計	北村裕之 組込みソフトウェア管理者・技術者育成研究会(東実年金会館)	9/14
On-Chip Coulter Counter for Airdust Monitor	宮村和宏*1/吉田佳一*1/北森武彦*2 *1 マイクロ化学プロセス技術研究組合 *2 東京大学大学院 μ-TAS 2004(Malmö Mässan, Sweden)	9/27
BIAS FREE CORRELATOR WITH A REAL TIME SAMPLING TO MEASURE PARTICLESIZE	山口哲司/河原林成行 OPC 2004(同志社大学)	8/4
欧州有害物質規制 ELV/RoHS指令への対応技術	坂東 篤 Product Innovation Fair モノづくり革新展「技術セミナー」(名古屋吹上ホール)	10/8
Modification of the Accuracy on the Particle Size Measurement by Dynamic Light Scattering	梅沢 誠/右近寿一郎/山口哲司 OPC 2004(同志社大学)	8/4
う蝕活動性診断を目的とした小型pHセンサーの開発	北迫勇一*1/村上景子*1/野村 聡/中西 剛/田上順次*1 *1 東京医科歯科大学大学院 第121回日本歯科保存学会秋季学会(長崎ブリックホール)	10/19
Performance of a New Real-time Particulate Analyzing System in Low Mass	福島宏和/日下竹史/浅野一朗/中村成男/足立正之 COMODIA 2004(パシフィコ横浜)	8/5
欧州有害物質規制 ELV/RoHS指令への対応技術	坂東 篤 Product Innovation Fair モノづくり革新展「技術セミナー」(名古屋吹上ホール)	10/8
Decomposition behavior of lignocellulose by supercritical water treatment and its process for their efficient use	江原克信/坂 志朗*1 *1 京都大学大学院 Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion(Victoria Conference Centre, Canada)	9/1
必聴! ラマン分光測定ノウハウ最前線	沼田朋子 2004年分析展新技術説明会(幕張メッセ)	9/1
Development of a Real-time NH ₃ Gas Analyzer Utilizing	中谷 茂/吉村友志/森 雄一/木原信隆/足立正之 Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition (Tampa Marriott Waterside Hotel, U.S.A.)	10/25
必聴! ICP発光法 有害金属の測定前処理ノウハウ	石原聡子 2004年分析展新技術説明会(幕張メッセ)	9/2
ナノ応力顕微鏡による材料評価技術の実用化研究	柿沼 繁 2004実用化開発助成事業成果展示会(インテックス大阪)	10/28
欧州の有害物質使用制限(RoHS)指令等への対応技術	坂東 篤 2004年分析展効率的環境汚染測定・評価技術フォーラム(幕張メッセ)	9/2
分光法を用いたカーボンナノチューブの解析	中田 靖 日本表面科学会実用表面セミナー(大阪大学)	11/5
オフサイクルエミッションの規制動向について	木原信隆 自動車工業会ディーゼル分科会(日本自動車会館)	9/3
X線分析顕微鏡を用いた有害元素分布測定	坂東 篤/内原 博/石川純代/亀谷亜矢/西川智子 第40回X線分析討論会(東京理科大学)	11/6
必聴! ナノ粒子の大きさを評価する最新ノウハウ	中山かほる 2004年分析展新技術説明会(幕張メッセ)	9/3
Pb free solder analysis using an free solder analysis using an analytical X-ray microscope	坂東 篤 2004中国SMT国際会議(上海新国際博覧中心、中国)	11/8
環境モニタリングと分析機器	大久保義一 第1回日中環境観測フォーラム(大連良運大酒店)	9/5
石油関連施設における石油漏洩モニタリングシステムの開発	中田嘉昭 財団法人地球環境産業技術研究機構技術開発新事業成果報告会(ホテルグランヴィア京都)	11/10
パラメータ設計の実際 スタタバルトによる演習	馬場康雄 京都府中小企業総合セミナー(品質工学研究会)	11/11

口頭発表

2004年7月～12月

粒子の大きさを測る世界最高水準機の新登場 中山かほる 国際粉体工業展2004(幕張メッセ)	11/11
必聴! ナノ粒子の大きさを正確に評価する最新ノウハウ 中山かほる 国際粉体工業展2004(幕張メッセ)	11/12
Development of nano-stress microscope 西方健太郎 Recent achievements in nanoscience: an industrial perspective 2004 (京都工芸繊維大学)	11/15
3次元シースフローを用いたオンチップコールコールターカウンター 宮村和宏*1/吉田佳一*1/北岡光夫*1/北森武彦*2 *1 マイクロ化学プロセス技術研究組合 *2 東京大学大学院 第10回化学とマイクロ・ナノシステム研究会(高松シンポルタワー)	11/25
粒子の大きさを測る世界最高水準機の新登場 中山かほる 日本エアロゾル学会(東京工業大学)	11/25
EU有害物質規制の動向と分析技術について 坂東 篤 電気機性能性工会 Insulation 2004 技術セミナー(江戸東京博物館)	11/26
SEMI 事業継続マネジメント解説 永井良典*1/徳田光雄*2 *1 株式会社工場テクノサービス *2 株式会社日立ハイテクノロジーズ セミコンJAPAN併設セミナー(幕張メッセ)	11/30
最近の有害元素分析技術動向 石川純代 国際EHS規制適合セミナー: グリーン調達と化学物質法規制(幕張メッセ)	11/30

ナノ応力顕微鏡による材料評価技術の実用化研究 青山淳一 2004NEDO実用化開発助成事業成果展示会(東京ビッグサイト)	12/1
粒子の大きさを測る世界最高水準機の新登場 中山かほる 全科展in東京2004(東京ビッグサイト)	12/1
新登場! 液体窒素不要の蛍光X線分析装置新登場! 石川純代 全科展in東京2004(東京ビッグサイト)	12/3
総合マネジメントシステムの導入事例 ~企業の社会的責任(CSR)をさらに明確に打ち出す~ 小林正義 環境効率向上フォーラム総合マネジメント研修会(1)(滋賀県工業技術総合センター)	12/8
窒化処理におけるアンモニア濃度連続計測システム 藤原雅彦/水谷 浩 第59回熱処理技術協会講演大会(関西大学)	12/8
NEW鉛フリー(RoHS対応)pHガラス電極 小林剛士 2004年計測展テクニカルセミナー(グランキューブ大阪)	12/9
分光学的手法によるカーボンナノチューブの構造解析 中田 靖 第3回分析センターセミナー(九州大学)	12/13
COD計測装置(UV計)の製品特徴 小林剛士 中日水質自動モニタリング技術セミナー(環宇大酒店、中国)	12/16

文書発表

2004年7月～12月

標題 発表者名 社外発表者 所属 発表手段
Growth, net photosynthesis and leaf nutrient status of Fagus crenata seedlings grown in brown forest soil acidified with H ₂ SO ₄ or HNO ₃ solution 横山政昭/伊豆田猛*1/戸塚 績*2/小池孝良*3/山岡妙子*4/中路達郎*5/米倉哲志*6/船田 良*4 *1 東京農工大学 *2 酸性雨オキシダント研究センター *3 北海道大学 *4 東京農工大学大学院 *5 国立環境研究所地球環境研究センター *6 埼玉県環境科学国際センター Trees(2004)18:P.677-P.685
半導体産業向け事業継続ガイドライン 永井良典* *株式会社工場テクノサービス SEMI刊行「半導体産業向け事業継続ガイドライン」
Development of a Real-time NH ₃ Gas Analyzer Utilizing 中谷 茂/吉村友志/森 雄一/木原信隆/足立正之 SAE 2004-01-2907
Performance of a New Real-time Particulate Analyzing System in Low Mass 福島宏和/日下竹史/浅野 一朗/中村成男/足立正之 COMODIA 2004 B7-3-075
電子顕微鏡もモバイルの時代へ MEMSで親指大の光学系を実現 西條 豊/奥村勝弥*1/三好元介*1/天野 繁*2 *1 東京大学先端科学技術研究センター *2 株式会社アルバック 「日経マイクロデバイス」2004年7月号, P.71-P.78

セラミックスー体型コラムの開発でSEMの小型化、ポータブル化を図る 栗田正吾 「日経マイクロデバイス」2004年8月号, P.154
食品製造の管理における粒子径分布測定装置の重要性 篠崎陽子 「食品と工業」2004年12月号, P.41-P.44
エミッション計測の最前線 河邨 浩 「自動車技術」2004年7月号, P.16-P.21
分析・計測機器専門メーカーで日本初「品質・環境・安全」総合マネジメントシステムを導入 小林正義 「アイソムズ」2004年11月号, P.62-P.66
Non-destructive auto parts analysis 西川智子/Neal Heavey*1/駒谷慎太郎 *1 HORIBA Instruments Incorporated 「Testing Technology International」September, 2004 P.85-P.86
欧州規制・グリーン調達に対する微量成分の分析技術 坂東 篤 「MATERIAL STAGE」2004年7月号, P.78-P.83

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510 Japan

Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312

HORIBA STEC Co.,Ltd.

11-5 Hokodate-cho, Kamitoba, Miinami-ku, Kyoto 601-8116 Japan

Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2331

HORIBA Advanced Techno Co.,Ltd.

31 Miyanonishi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8306 Japan

Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA Techno Service Co.,Ltd.

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin Minami-ku, Kyoto 601-8305 Japan

Phone : (81)75-313-8125 Fax : (81)75-321-5647

HORIBA ITEC.,Ltd.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan

Phone : (81)3-3866-0984 Fax : (81)3-3866-0908

HORIBA Biotechnology Co.,Ltd.

48 Kurumamichi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8315 Japan

Phone : (81)75-692-1786 Fax : (81)75-692-1790

ASEC, Inc.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031 Japan

Phone : (81)3-3861-8343 Fax : (81)3-3861-8344

U.S.A.

HORIBA International Corporation

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614 U.S.A.

Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

HORIBA International Incorporated

Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614 U.S.A.

Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108 U.S.A.

Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525

Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona 85282-1847 U.S.A.

Phone : (1)480-967-2283 Fax : (1)480-967-0281

HORIBA/STEC Incorporation

Sunnyvale Office

1080 E. Duane Ave. Suite A, Sunnyvale, California 94086 U.S.A.

Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, Texas 78754 U.S.A.

Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

New Hampshire Office

315 Derry Road, Suite 13, Hudson, New Hampshire 03051 U.S.A.

Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

Portland Office

10240 SW Nimbus Avenue, Suite L-5, Portland, Oregon 97223 U.S.A.

Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, Nevada 89431 U.S.A.

Phone : (1)603-886-4167 Fax : (1)603-886-4267

HORIBA ABX Inc.

34 Bunsen Drive, Spectrum Irvine, California 92618 U.S.A.

Phone : (1)949-453-05-00 Fax : (1)949-453-06-00

HORIBA Jobin Yvon Inc.

3880 Park Avenue, Edison, New Jersey 08820-3012 U.S.A.

Phone : (1)732-494-86-60 Fax : (1)732-549-51-25

BRAZIL

HORIBA ABX Ltda.

Avenida das Nações Unidas, 21.735 - São Paulo - SP - Brazil - CEP 04795-100 Brazil

Phone : (55)11-55-45-1500 Fax : (55)11-55-45-1570

RUSSIA

HORIBA, Ltd. Moscow Representative Office

Unit# 2105 Molodyozhny Moscow International Hotel Complex 27, Building 1, Dmitrovskoye Road, Moscow, 127550 Russia

Phone : (7)095-782-9038 Fax : (7)095-782-9039

GERMANY

HORIBA Europe GmbH

Hans-Mess-Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany

Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-137385

Leichlingen Facility

Julius-Kronenberg-Strasse 9, D-42799 Leichlingen, Germany

Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-8978-50

Hannover office

Bayernstr. 29, D-30855 Langenhagen, Germany

Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Potsdam office

Neuendorfer Str. 39a, D-14480 Potsdam, Germany

Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74

München office

Putzbrunner Str. 89, D-81739 München, Germany

Phone : (49)89-634970-10 Fax : (49)89-67070-29

Stuttgart office

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany

Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany

Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

HORIBA ABX Germany C/O AXON LAB GmbH

Heinrich-Otto-Str. 1, D-73262 Reichenbach/Stuttgart, Germany

Phone : (49)7153-92260 Fax : (49)7153-922626

HORIBA Jobin Yvon GmbH

München Office

Chiemgaustrasse 148, 81549 München, Germany

Phone : (49)8946-23170 Fax : (49)8946-231798

Bensheim Office

Wiesenstrasse 4, D-64625 Bensheim, Germany

Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

FRANCE

HORIBA France Sarl

75 Rue L. et A. Lumière Technoparc, F-01630 St-Genis-Pouilly, France

Phone : (33)4-50-42-27-63 Fax : (33)4-50-42-07-74

HORIBA ABX S. A.

Parc Euromédecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France

Phone : (33)4-67-14-15-16 Fax : (33)4-67-14-15-17

HORIBA Jobin Yvon International S. A. S

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

HORIBA Jobin Yvon S. A. S

16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

Phone : (33)1-64-54-13-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Thin Films Division

5 avenue Arago, ZI de la Vigne aux Lous, 91380 Chilly Mazarin, France

Phone : (33)1-69-74-88-60 Fax : (33)1-69-74-88-61

Raman Division

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

BIOPEP S.A.

Le Mas des Cavaliers II, 471 Rue Nungesser, 34130 Manguio, France

Phone : (33)4-67-13-21-00 Fax : (33)4-67-13-21-01

BELGIUM

HORIBA ABX S.A. Belgium Branch

Luchthavenlei 7A, 2100, Deurne, Belgium

Phone : (32)3-281-49-08 Fax : (32)3-281-65-04

ITALY

HORIBA France Sarl Italy Branch

Europalace, Corso, Torino 43/45, I-10043 Orbassano, Torino, Italy

Phone : (39)011-904-0601 Fax : (39)011-900-0448

HORIBA ABX S. A. Italy Branch

Via Lucia Gaurico 209/211, 00143 Roma, Italy

Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

HORIBA Jobin Yvon S.r.l.

Via Cesare Pavese 351AB, 20090 Opera, Milano, Italy

Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-60-08-76

SPAIN

HORIBA ABX S.A. Spain Branch

Avenida Caidos de la Division Azul, 16 28016 Madrid, Spain

Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

HORIBA Jobin Yvon S.A.S Spain Branch

C.Francisco Silvela 56 Duplicado 2DIZQ, 28028 Madrid, Spain

Phone : (34)91-724 -6 -57 Fax : (34)91-724-13-73

PORTUGAL

HORIBA ABX S.A. Portugal Branch

Rua Alfredo da Silva, 8-A, 3C, Quinta Grande, Alfragide, 2720-028 Amadora, Portugal

Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax: (35)12-14-72-17-89

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5 A-3430 Tulln, Austria

Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65230

HORIBA ABX S.A. Austria Branch

Zweigniederlassung Osterreich, Dannebergplatz 6/EG, 1030 Wien, Austria

Phone : (43)1-718-78-44-0 Fax : (43)1-718-78-44-22

CZECHO

HORIBA Europe GmbH Czecho Branch

Organizacni Slozka Praha Petrohradská 13 CZ-10100 Praha 10, Czecho Republic

Phone : (420)2717-46480 Fax : (420)2717-47064

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH Sweden Branch

Hertig Carlsväg 55-57, S-15138 Södertälje, Sweden

Phone : (46)8550-80701 Fax : (46)8550-80567

U.K.

HORIBA Instruments Ltd.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, N3 6FL, U.K.

Phone : (44)1604-542500 Fax : (44)1604-542699

HORIBA ABX S.A. U.K. Branch

3 Warren Court, Chicksands, Shefford, Bedfordshire SG17 5QB, England, U.K.

Phone : (44)146-281-44-00 Fax : (44)146-285-10-04

HORIBA Jobin Yvon Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middlesex HA7 1BG, U.K.

Phone : (44)208-204-81-42 Fax : (44)208-204-61-42

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

Sky Park 5, 45 Finnieston Street, Glasgow G3 8JU, U.K.

Phone : (44)141-204-11-84 Fax : (44)141-248-40-14

Kore Technology, Inc.

Cambridgeshire Business Park, Ely Cambs. CB7 4EA., U.K.

Phone : (44)0-1357-653035 Fax : (44)0-1353-653031

POLAND

HORIBA ABX Sp. Zo. o.

U1, Miedzeszynski 598-03 994 Warszawa, Poland

Phone : (48)22-67-32-022 Fax : (48)22-67-32-062

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Puccheon Facility

202-501 Puccheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong, Wonmi-ku, Puccheon, Kyunggido, Korea

Phone : (82)32-621-0100 Fax : (82)32-621-0105

Seoul Office

112-6 Songong-Dong, Choog-ku, Seoul, Korea

Phone : (82)2-753-7911-7912 Fax : (82)2-756-4972

HORIBA STEC Korea Ltd.

110, Suntech-City, 513-15, Sangdaewon, Jungwon-Ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea

Phone : (82)31-777-2277 Fax : (82)31-777-2288

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) PTE. Ltd.

10 Vbi Crescent Lobby B #05-11/12 Vbi Techpark 408564 Singapore

Phone : (65)6745-8300 Fax : (65)6745-8155

CHINA

HORIBA Ltd. Beijing Representative Office

Room 1725, Tower 2, Bright Chang An Building, No.7, Jianguomennei Avenue, Beijing 100005 China

Phone : (86)10-6522-7573 Fax : (86)10-6522-7582

HORIBA Ltd. Shanghai Representative Office

Room 1103, United Plaza, 1468 Nanjing Rd. West, Shanghai, 200040 China

Phone : (86)21-3222-1818 Fax : (86)21-6289-5553

HORIBA Instruments (Shanghai) Co, Ltd.

Building No.1, No.1211 Ye cheng Road, Jia Ding, Industrial District, Shanghai 201821 China

Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

HORIBA Jobin Yvon S.A.S China Branch (Beijing)

Room 758, Floor 7, Office Tower of Beijing New Century Hotel, No.6 Southern Road Capital Gym, Haidian District, Beijing 100044 China

Phone : (86)10-6849-2216 Fax : (86)10-6849-2214

Readout HORIBA Technical Reports February 2005 No.30

発行日 2005年2月28日
発行人 石田 耕三
発行元 株式会社 堀場製作所
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地
http://global.horiba.com/support/tech_info/index.html

レイアウトデザイン・DTP 株式会社 ダイテック
製版・印刷・製本 河北印刷 株式会社

< Readout編集委員会 >

委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 吉良 昭道 三上 慶子

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 知的財産部
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA
Explore the future