

THE

KANTO CHEMICAL CO., INC.



CHEMICAL TIMES

2004 No.3 (通巻193号)

ISSN 0285-2446

飲料水分析の自動化とITについて	松前 英一 小林 厚文 山下 征洋	2
金属エッチング液	加藤 勝	10
有機基準物質の製造に関する検討	河野 浩幸 小野 晃	17
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(7)パラケルスス	原田 馨	22
編集後記		24



飲料水分析の自動化とITについて

Automation of Drinking Water Analysis and Information Technology

社団法人 東京都食品衛生協会 東京食品技術研究所 主任研究員

松前 英一*

EIICHI MATSUMAE

小林 厚文

ATSUFUMI KOBAYASHI

山下 征洋

YUKIHIRO YAMASHITA

*Tokyo Food Sanitation Association Food Research Laboratory *Senior Researcher*

1. はじめに

わが国の水道水の普及率は96.7%(2001年水道統計調査より)に達した。水道水利用者の水質に対する関心も高く、供給事業者は水質に厳しい管理をしてきた。平成16年4月には10年ぶりに水道法水質基準も改正され、基準項目がこれまでの46項目から50項目に拡大された。また内容的にも全面的な見直しが行われ、管理の強化が図られた。

本稿では、今回の水道法水質基準改正および当研究所における飲料水分析の自動化とITについて紹介する。

2. 水道水質汚染に関する話題

この10年間の水道水質に関する話題を以下に列挙するが、今回の水質基準の改正ではこれらの対策も反映されている。

①重金属による汚染

- ・井戸水源にヒ素の混入。
- ・鉛給水管、水道用資機材等から溶出する鉛の基準値の引き下げ。

②微生物、原生動物等による汚染

- ・クリプトスポリジウムなど耐塩素性の微生物による汚染、レジオネラ属菌、O157等による中毒。

③内分泌かく乱化学物質、ダイオキシン類による汚染

- ・いわゆる環境ホルモンといわれた物質やPCBs、ダイオキシン類等による環境汚染。

④消毒副生成物質による汚染

- ・消毒によるトリハロメタン、ハロゲン化酢酸、臭素酸、塩化シアン等の副成。

⑤農薬類による汚染

- ・ゴルフ場農薬の水源汚染。

⑥臭気物質による汚染

- ・藻やカビによって産生される化学物質による異臭。

3. 水質基準改正の概要

今回の水道法の水質基準改正では、世界保健機関(WHO)の飲料水水質ガイドラインの10年ぶりの改訂と国内の状況を踏まえ、50項目にも及ぶ検査内容が採択されている。また、水質を全国画一的に管理することは困難であるため、特定地域に起因する検査項目と、全国共通の検査項目がある。このため、新法では検査項目の省略や検査頻度に条件が付け加えられた。水質検査機関においては、基準値の1/10までを正確に測定し、依頼者は過去3年間分の検査データの履歴より、検査頻度や省略の可否判定を行わねばならない。水質検査依頼者は、検査のデータ管理を管理会社等に委託している場合が多いが、検査機関においても登録制、民間参入も進み、より厳しい競争が考えられるため、サービスの一環として依頼者(管理会社を含む)への情報提供は重要な施策になっている。しかし多くの顧客情報を管理判定し、適切な検査項目で成績書を作成するには、検査の履歴、結果の評価、検査案内等の管理ができるシステム構築が不可欠になる。

4. 水質基準改正の内容

水質基準50項目の基準値および検査方法は、表-1の通りである。

表-1 新水質基準の基準値および検査方法

No.	項 目	基 準 値	検 査 方 法
1	一 般 細 菌	100個/mL以下	標準寒天培地法
2	大 腸 菌	検出されないこと	特定酵素基質培地法
3	カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 2, 3, 4
4	水銀及びその化合物	水銀の量に関して0.0005mg/L以下	還元気化-原子吸光光度法
5	セレンおよびその化合物	セレンの量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 4, 5, 6
6	鉛及びその化合物	鉛の量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 3, 4
7	ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 4, 5, 6
8	六価クロム化合物	六価クロムの量に関して0.05mg/L以下	注) 1, 2, 3, 4
9	シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して0.01mg/L以下	注) 7
10	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10mg/L以下	注) 12
11	フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して0.8mg/L以下	注) 12
12	ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して1.0mg/L以下	注) 3, 4
13	四塩化炭素	0.002mg/L以下	注) 8, 9
14	1,4-ジオキサン	0.05mg/L以下	注) 14
15	1,1-ジクロロエチレン	0.02mg/L以下	注) 8, 9
16	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下	注) 8, 9
17	ジクロロメタン	0.02mg/L以下	注) 8, 9
18	テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下	注) 8, 9
19	トリクロロエチレン	0.03mg/L以下	注) 8, 9
20	ベンゼン	0.01mg/L以下	注) 8, 9
21	クロロ酢酸	0.02mg/L以下	溶媒抽出 - GC - MS法
22	クロロホルム	0.06mg/L以下	注) 8, 9
23	ジクロロ酢酸	0.04mg/L以下	溶媒抽出 - GC - MS法
24	ジプロモクロロメタン	0.1mg/L以下	注) 8, 9
25	臭素酸	0.01mg/L以下	注) 7
26	総トリハロメタン	0.1mg/L以下	
27	トリクロロ酢酸	0.2mg/L以下	溶媒抽出 - GC - MS法

No.	項 目	基 準 値	検 査 方 法
28	プロモジクロロメタン	0.03mg/L以下	注)8,9
29	プロモホルム	0.09mg/L以下	注)8,9
30	ホルムアルデヒド	0.08mg/L以下	注)10
31	亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して1.0mg/L以下	注)1,2,3,4
32	アルミニウム	アルミニウムの量に関して0.2mg/L以下	注)1,3,4
33	鉄及びその化合物	鉄の量に関して0.3mg/L以下	注)1,2,3
34	銅及びその化合物	銅の量に関して1.0mg/L以下	注)1,2,3,4
35	ナトリウム	ナトリウムの量に関して200mg/L以下	注)1,2,3,11
36	マンガン	マンガンの量に関して0.05mg/L以下	注)1,2,3,4
37	塩化物イオン	200mg/L以下	注)12,滴定法
38	カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300mg/L以下	注)2,3,11,滴定法
39	蒸発残留物	500mg/L以下	重量法
40	陰イオン界面活性剤	0.2mg/L以下	注)13
41	*ジェオスミン	0.00001mg/L以下	注)8,9,14
42	*2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下	注)8,9,14
43	非イオン界面活性剤	0.02mg/L以下	固相抽出-吸光度法
44	フェノール類	フェノールの量に換算して0.005mg/L以下	注)15
45	*有機物(TOCの量)	5mg/L以下	TOC
46	pH値	5.8以上8.6以下	ガラス電極法
47	味	異常でないこと	官能法
48	臭 気	異常でないこと	官能法
49	色 度	5度以下	比色法、透過光測定法
50	濁 度	2度以下	比濁法、注)16,17,18,19,20

- 注) 1. フレームレス-原子吸光度法 8. バージトラップ-GC-MS法 15. 固相抽出-誘導体化-GC-MS法
2. フレーム-原子吸光度法 9. ヘッドスペース-GC-MS法 16. 透過光測定法
3. ICP法 10. 溶媒抽出-誘導体化-GC-MS法 17. 積分球式光電光度法
4. ICP-MS法 11. イオンクロマトグラフ法(陽イオン) 18. 光度法
5. 水素化物発生-原子吸光度法 12. イオンクロマトグラフ法(陰イオン) 19. 散乱光測定法
6. 水素化物発生-ICP法 13. 固相抽出-高速液体クロマトグラフ法 20. 透過散乱法
7. イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法 14. 固相抽出-GC-MS法

* 有機物については、平成17年3月31日まで有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)10mg/L以下を適用し、ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールの基準値は、既設水道については平成19年3月31日まで0.00002mg/Lとする。

検査項目は、従来の46項目に比べ4項目増加しているが、内容的には9項目削除、13項目追加で、検査方法に至っては大幅に改訂された。検査方法や検査機関の登録要件を見ると、機器分析が大半を占め、重量分析や容量分析等の手分析はわずかで自動化を促している。また機器分析の前処理方法も高度な濃縮、分離法が採用され、目的の規制物質を的確に定量できる方法になった。飲料水は、浄水処理等が施されているため、前処理操作なしでは目的物質が検出されない場合があるが、固相抽出等の前処理で選択的濃縮を行うことで分析機器の感度を補うことができる。また多量の有機溶剤を使用する抽出法も減少し、金属の測定法では、使用できる機器の種類が増え、それらを使い分けることで測定範囲も広がった。

検査機関の登録要件には、保有する分析機器の設備要件(各1台以上)、設置場所(室)、検査員の人数(5名以上)等が定められている。依頼検査では、受付検査件数と処理速度によりこれらの条件は流動的になるが、最低限度の設備投資、最小の人員、最短検査時間で、正確に成績書を出すため、前処理の自動化、分析機器の効率的な稼働と適切なメンテナンスの実施、スタンドアロン分析機器の連動、連結制御、生データの集中管理、検査データの精度管理(品質保証)など、効率化の工夫がされている。

分析の精度を確保するには、性能、耐久性、操作性、拡張性等にすぐれた機器の選択を行い、操作に習熟し、高品質な標準試薬での校正が必要である。分野は違うが、臨床検査等では自動化迅速分析システムが確立され、ラボラトリーオートメーション(LA)やオフィスオートメーション(OA)の連結が理想的に導入されているが、水質検査についても総合的なオートメーション化が今後の課題となろう。

5. 水質検査の流れ

当研究所では、図-1の流れで水質検査を実施している。

6. 水質検査のLaboratory Automation(LA)化

水質検査のLAの試みとして、前処理、分析、データ処理収集の自動化および実験室と事務処理室との

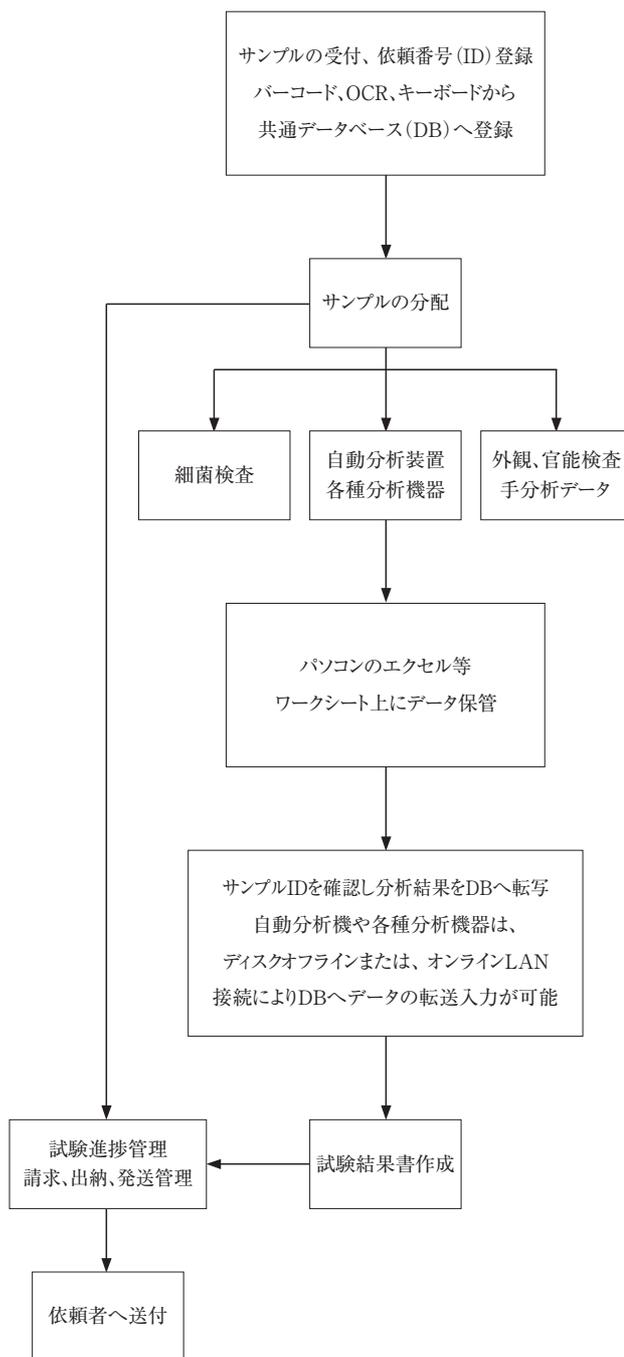


図-1 東京食品技術研究所における水質検査の流れ

ネットワーク接続を行った。図-1の水質検査の流れは、当研究所のシステムの一部として運用されているが、各部門ごとにサーバーをもち、状況に応じたデータ管理が行われ、それぞれ使用しているソフトが異なり、分散処理の状況であった。これは検査室においても同様で、各種分析機器のメーカーが異なることから、機器操作、データ処理のソフトが違うため、生データの共通性がなくネットワーク上での閲覧ができな

いという状況にあったが、プラットホームのエクセル等、表計算ソフトで扱えるファイル形式に変換してデータの共有化を行い、どの端末からも閲覧可能とした。同様に当研究所全体の統合化を行うには、各部門間のDB連結用プラットホームソフトが構築できれば、一元管理可能と考える。実験データや進捗に関する情報をデータベース化し、試験検査を効率化したのがLIMS (Laboratory Information Management System) である。LA化はLIMSへと発展して行く過程に含まれる。

6.1 水質検査の自動化を目的とした機器

- ①自動固相抽出装置、前処理ロボット等(分析の前処理)
- ②自動分析装置(pH、色度、濁度、有機物等4項目自動計測制御測定装置、FIA等)
- ③オートサンプラー
- ④データ処理装置・ワークステーション(分析の後処理、イントラネット、インターネットへの接続)

6.2 自動分析の条件

- ①自動化導入前に設置スペース、処理能力、省力化、コストの検討。
- ②自動分析に掛ける試料については、同一多数検体処理が原則。
- ③分析項目によるブロック分け。クロマトグラフ分析系(GC、LC、IC) 金属関係(ICP、原子吸光) 比色分析等、同系列処理分析ソフトの一本化。
- ④機器の連結や連動。Flow Injection Analyzer (FIA) の活用、オートサンプラーの共有化、シーケンサーによる複数台分析機器の連結制御。
- ⑤分析機器に接続されたデータ処理装置(PC) の実験室内LAN接続イントラネットの活用。
- ⑥分析装置から出力される信号およびデータの通信転送方式の統一化(アナログ 0~1000mV、デジタル出力、RS-232C、GP-IB、LAN、USB等が使用されている)。
- ⑦分析作業(機器に掛ける試料の前処理)の効率化、機器操作やデータ管理の標準化。
- ⑧故障、メンテナンス時のシステムからの分離およびスタンドアロン駆動、手動による運転の継続。

6.3 PCの接続とデータの管理

自動分析の目的は、省力化およびコストの削減である。高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析装置をブロックに分けて設置すれば、1台のPCで異メーカー機器間のデータ収集ができる。また一部機能もPCから制御可能で、ネットワーク上からリモートアクセス、リモートコントロール等の集中管理体制がとれる。機器増設時には、ライセンスの購入とLANの接続をするだけでネットワークに組み入れることができる。

分析者は、試料の前処理、機器本体の操作や簡単な部品交換等については、従来通り行わねばならないが、装置ごとの操作やメーカー固有のソフトの操作を覚える負担や労力が軽減される。問題は、継続的に使用している機器でソフトの更新による操作法の変更があったり、出力データ形式がテキスト形式(*.TXT)、CSV形式(*.CSV)、Analytical Instrument Association (AIA)形式、(*.CDF) エクセル形式(*.XLS)等、メーカー独自のファイル形式が多種多様存在することである。これにより、データベースへ直接ファイルをカットアンドペーストすることになり、手間がかかる。また歴代のオペレーティングシステム(OS)の混在(DOSやWINDOWS)等により、LAN接続環境に適応しない機器もあり、オフラインとオンラインの機器が共存することになる。LAN上でファイルの自動収集ができない限り、中継は人の手と記憶にたよりプラットホームのワークシートに集められ、DBへカットアンドペーストで転送処理される。分析データの保存場所は、ソフトにより指定されたりユーザー指定であったりするので、一覧ワークシートにデータを転記するルールを遵守しなければならない。日付(いつ)、操作者名(だれが)、データ(何を)、ファイル名、ファイル形式、どここのディレクトリーからどこへ移動したか(どこへ)等を転記し、履歴として保管する。PC上で目的のファイルを探すのはなかなか困難であるが、ファイル検索機能を活用すると便利である。各ファイルの紙ベース保管、電子ファイルでの保管バックアップ、PC上でのログの保管も不可欠である。

6.4 自動分析装置の実例

写真-1は水質4項目自動分析装置で、右からデータ処理装置、中央が96検体用オートサンプラー、左側が分析装置である。分析装置の上部には色濁度計、pHメー

ター、滴定装置を制御するシーケンサーが組み込まれている。分析機器のシグナルは、RS-232Cの通信方式にてPCに送られる。

写真-2はリレー・ロジックによる自動化シーケンス制御の様子で、温度センサー、タイマー等が組み込まれマイコンチップにより制御される。

6.5 連結作動と制御

自動分析計のオートサンプラーは、TOC計およびイオンクロマトグラフ2台のサンプラーとして共用可能である。分析サイクルタイムは、一番分析時間の長いものに依存する。検査可能な項目はpH、色度、濁度、有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)、有機物(TOCの量)、フッ素、塩化物イオン、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、硫酸イオン、ナトリウム、カリウム、アンモニア、マグネシウム、カルシウムおよび硬度で、最大16項目の分析情報を得ることが可能となる。分析対象試料によって装置の連断を行い、プール水分析モード、飲料適否分析モードで動作することにより分析の効率化を図っている。通常プール水分析中にイオンクロマトグラフ分析を切り離し、溶離液の調製と標準液による校正を手動で行う。自動分析計オートサンプラーに試料をセットすると同時に鉄、その他の金属のサンプリングも行い、金属類はICP測定に掛けられる。

写真-3は、自動分析計オートサンプラーと背面に設置されたイオンクロマトグラフ分析計で、自動分析機オートサンプラーよりサンプリングスタート信号とバルブ切り替え信号を自動的に出し2台のイオンクロマトグラフへ交互に分析を行わせる。

分析データは、LAN接続されたクロマトワークステーションに取り込まれる。

7. ITと情報管理システム

試験品受付時から日々発生する多量な情報また実験室から出る大量のデータ等の情報は、依頼番号(ID)の元に収集され、DB上にシーケンシャルファイルとして保管される。DBはネットワークからアクセスし、検査データの入力状況や試験品の受注情報の確認、問い合わせ時の検索等に役立つ。収集されたデータ情報は、DBで保管され成績書発行だけではなく、統計処理システムに掛けるデータ、GLP、品



写真-1

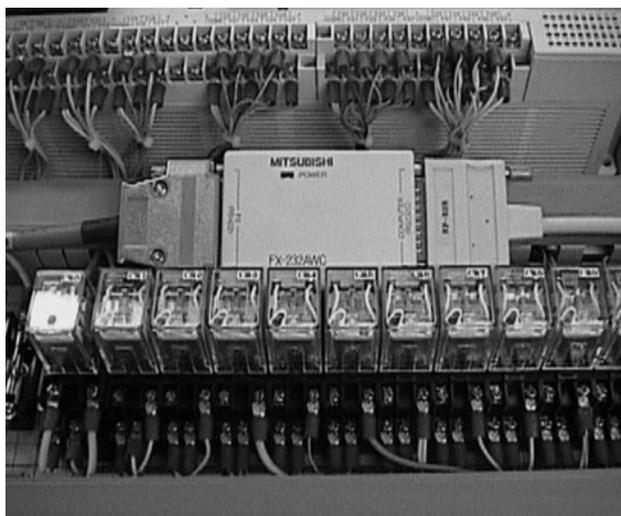


写真-2

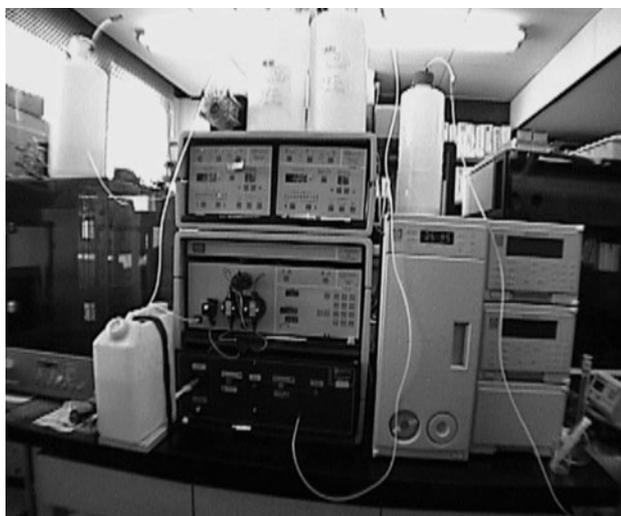


写真-3

質管理、品質保証やISOに活用できる。イントラネット／インターネット接続によるメールサービスやホームページ閲覧機能により個人情報のセキュリティーが確立できれば、効率のよいデータ情報サービスを可能になる。

今後ITを軸にしたデータベースマネジメントシステム(DBMS)の確立を目指したい。

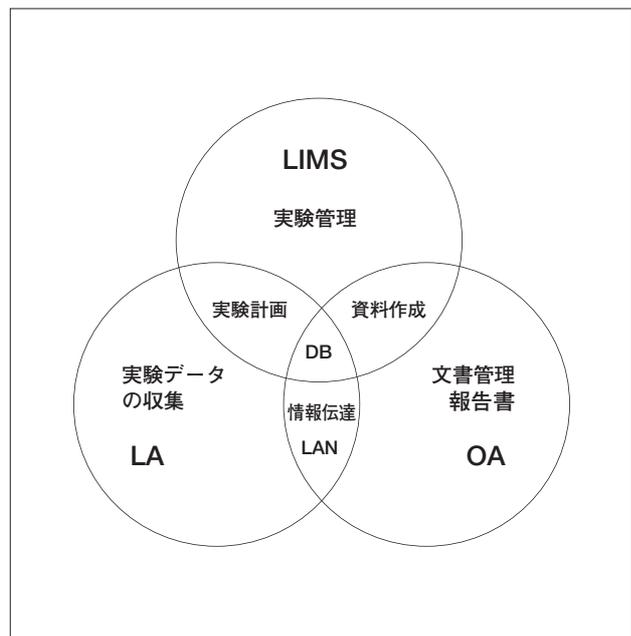


図-2 試験や実験におけるコンピュータの役割

年後にはOSの進歩で誰もがこの環境の設定が可能となったため、当初考案したUNIXサーバーで稼働するORACLE等の、リレーショナルデータベースマネジメントシステム(RDBMS)を使用しなくても、ダウンサイジングのPCと市販アプリケーションソフトやシステムを使用し、小回りのきく当研究所独自のデータベースシステムが運用できるようになった。今後インターネットを活用した成績書のメール送信機能や閲覧サービス等の運用においては、セキュリティー、(ウイルス、ハッカー等の対策)を慎重に行い、イントラネット上のデータや成績書等の電子決済、電子署名、電子ファイルの保管を円滑に行えるようにシステムを構築して行きたい。

参考文献

- 1) 環境と計量, VOL. 29, N. 9, 2002
- 2) トラ技コンピュータ 計測制御とプログラミング 1 1990
- 3) 島津 CLASS Agent マニュアル
- 4) ダイオネックス クロメリオン マニュアル
- 5) FDA-21CFR Part 11

8. おわりに

水質検査を行いながら検査の自動化を考え試行錯誤することで、十余年の年月が過ぎてしまった。検査機器もGCからGC-MS、原子吸光光度計やICPからICP-MS、HPLCからLC-MSへ、主流は質量分析計へと移行してきた。これは、これらの機器が低濃度の物質を高感度で同定し定量することができるためである。ECD付きGCが公定法からなくなりつつあるのも、廃棄に伴う事故や環境への配慮からであろう。また分析装置のほとんどがPCより操作できるようになり、OSがWINDOWS 95以降のPCではネットワーク環境が自由に構築できるようになって、オンラインによるファイルの移動が可能となった。以前外注ソフトで無線LANによるネットワーク環境を構築し、データの共有化および成績書作成できるシステムの見積もりしたところ、数千万円であつた。しかし数

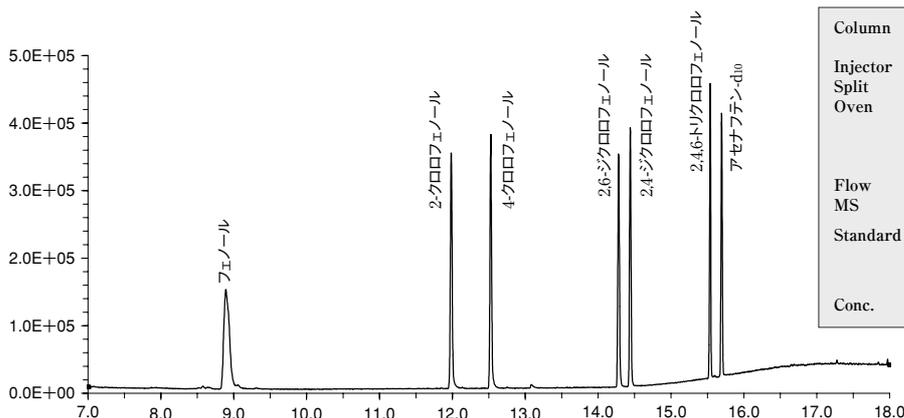
水質試験用試薬

Reagents for Water Analysis



KANTO Reagents

新水道水質基準(平成16年4月施行)に対応!



Column ENV-5MS
 0.25mmID × 30m × 0.25um
 Injector 250°C
 Split Splitless
 Oven 50°C (2min)
 → 5°C/min → 80°C
 → 10°C/min → 140°C
 → 30°C/min → 290°C
 Flow 1.3ml/min
 MS Full Scan
 Standard Phenol (Cat. No. 32670-96)
 Chloro Phenol (Cat. No. 08194-96)
 Acenaphthene-d10 (Cat. No. 01891-96)
 Conc. 10ppm

新水質基準13項目を追加した各種標準液を完備!

金属類分析用試薬

ほう素、アルミニウム、
 カドミウム、水銀、セレン、鉛、
 ヒ素、クロム、亜鉛、

IC用試薬

臭素酸、硝酸態窒素、
 亜硝酸態窒素、フッ素、
 塩化物イオン、カルシウム
 マグネシウム、ナトリウム

かび臭物質

2-メチルイソボルネオール
 ジェオスミン

揮発性有機化合物

1,4-ジオキサン、
 1,1-ジクロロエチレン、
 cis-1,2-ジクロロエチレン、
 ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、
 トリクロロエチレン、ベンゼン、
 クロロホルム、ジブromクロロメタン、
 ブロモジクロロメタン、ブロモホルム

消毒副生成物

クロロ酢酸
 ジクロロ酢酸
 トリクロロ酢酸
 ホルムアルデヒド

フェノール類

フェノール
 2-クロロフェノール
 4-クロロフェノール
 2,4-ジクロロフェノール
 2,6-ジクロロフェノール
 2,4,6-トリクロロフェノール

有機化合物 他

全有機炭素
 非イオン界面活性剤
 陰イオン界面活性剤

色度・濁度・pH

色度標準液
 濁度標準液 (ポリスチレン)
 pH標準液

微生物用培地

大腸菌
 一般細菌

詳しくは、弊社営業所もしくは販売店までパンフレットをご請求ください。



関東化学株式会社 試薬事業本部

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3663)7631
 〒541-0048 大阪府中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796
 〒812-0007 福岡市博多区東比恵2-22-3 092(414)9361

≪ <http://www.kanto.co.jp> E-mail; reag-info@gms.kanto.co.jp ≫

金属エッチング液

Etching Solution for Metal

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第五研究室 室長 工学博士 加藤 勝
MASARU KATO, Ph.D.

Group Manager Central Research Laboratory
Technology & Development Division Kanto Chemical Co.,INC

1. 序

現在の半導体産業、電子機器の製造は、フォトファブリケーション技術がなければ成り立たないと言っても過言ではない。フォトファブリケーションとは写真の現像技術を用いて、被加工物(ウェハ、基板等)に画像(回路)を描き、化学的、物理的または他の方法で加工して、回路を形成する技術である。このフォトファブリケーションにおいて、特定のガスもしくは溶液により、金、銀、アルミニウムなどの金属材料やITO等の金属酸化物を浸食除去して加工する技術が、エッチングなどである。エッチングにはガス、プラズマ、各種ビームなどによるドライエッチングと溶液を用いるウェットエッチングがある。ドライエッチングは微細加工に対応できるのが最大の特長であるが、反面、真

空や特定の雰囲気を保つ必要があり、そのため製造設備は高額になる。また、加工面積にも制限があるため量産性に問題がある。一方、ウェットエッチングは微細化の点でドライエッチングに劣るが、特殊な装置を必要とせず、量産性、コストの点で優れた方法である。現在それぞれの特長を生かして、半導体デバイスやFPD(フラットパネルディスプレイ)の製造工程に利用されているが、汎用性に優れたウェットエッチング液の高機能化に対する要望は多く、様々な改良が加えられている。ここでは、ウェットエッチングの基本的な反応メカニズムと、最近需要が伸びている金エッチング液について紹介する。

2. ウェットエッチングの反応メカニズム

金属のウェットエッチングは金属を酸化溶解させる強制的な腐食現象である。但し、単に金属を溶解除去すればよいというものではなく、溶解後の寸法精度や表面状態などが重要であり、いわば条件を厳しく制御された腐食現象である。ウェットエッチングは腐食現象の熱力学や速度論により反応の可能性やエッチング速度が説明される。以下に腐食反応のメカニズムについて簡単に示す。

●水溶液中の腐食反応機構熱力学および速度論^{1)~4)}

腐食反応は熱力学的に金属溶解(もしくは酸化物生成)のアノード反応と、酸化剤のカソード反応、それぞれの単一電極反応が組み合わせられ、電流の過不足無く同時に進行する複合電極反応として説明できる。腐食反応の電流電位曲線を模式的に図1に示す。

金属の腐食反応は金属が水和イオンとして溶解するア

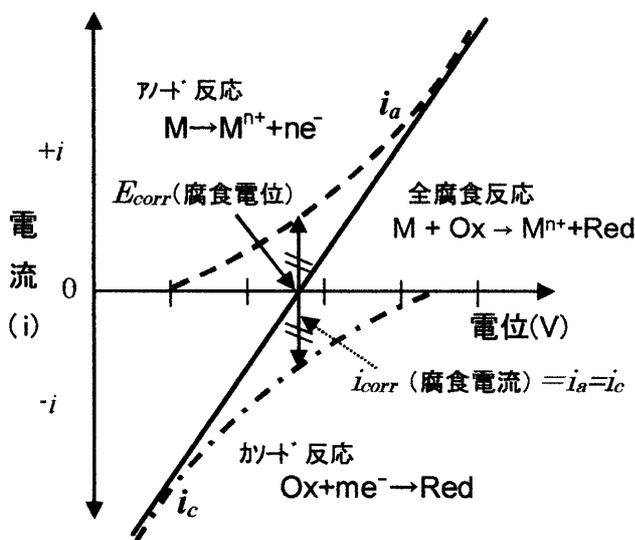


図1 腐食反応の電流電位曲線モデル図

ノード酸化反応である(式(1)、図1破線)。この反応が進行するためには環境中の酸化剤Oxのカソード還元反応が同時に生じる必要がある(式(2)、図1一点破線)。腐食反応が進むかどうかは、それぞれの単一電極反応の酸化還元電位から計算される電位差即ち ΔG :標準自由エネルギーの値から判断できる。アノード反応の標準酸化還元電位のほうがカソード反応の標準酸化還元電位より卑($a < b$)であれば、腐食反応は進行する。図1中実線で示した電流電位曲線が全体の腐食反応である。

〈金属の腐食反応〉

金属Mのアノード酸化反応



酸化剤Oxのカソード還元反応



更に、腐食反応の速度は電流電位曲線(図1)から推測することができる。腐食反応はアノード反応とカソード反応の組み合わせで生じるので、両者の速度の等しい条件が腐食反応速度を与える。アノード反応とカソード反応の速度、すなわち電流密度をそれぞれ、 i_a および i_c で表すと、式(3)が自然腐食条件における腐食電流密度 i_{corr} である。このとき、外部的に電流が取り出されるわけではない。また、このときの電極電位を腐食電位 E_{corr} と呼ぶ。

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (3)$$

水溶液中の鉄の腐食を例に具体的な反応を示す。式(4)に示す鉄の酸化溶解反応の標準酸化還元電位は $E_0 = -0.44 \text{ V vs NHE}$ であり、この反応と同時に進行するカソード反応として、酸性溶液中では式(5)に示す水素イオンの還元反応 $E_0 = 0$ (水素発生型腐食)、中性以上の条件では式(6)に示す溶存酸素の還元反応 $E_0 = 0.40$ (酸素還元型)などがある。中性溶液では溶解とともに鉄イオンの酸化や OH^- イオンと鉄イオンとの沈殿皮膜生成反応などが起こり反応は複雑である。特に、溶存酸素の還元反応は、大気、河川、海水中の腐食反応を支配するカソード反応として重要である。

〈鉄の腐食例〉

金属酸化アノード反応

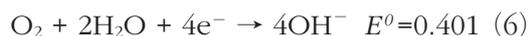


水溶液のカソード反応

酸性(水素の還元反応)



中性以上(溶存酸素の還元反応)



腐食反応や防食法を熱力学的平衡条件から考える場合は、標準電極電位とNernstの式から計算される熱力学的に安定な化学種を電極電位とpH条件の領域毎に示した電位-pH線図(Pourbaix-Diagram)が重要である。

腐食や防食で取り扱う金属は主に鉄系、加えて銅、亜鉛、アルミなどいずれもそれほど酸化還元電位が貴ではない金属であることから、水素または溶存酸素の還元反応式(5)または(6)と組み合わせられると腐食が進む。一方、防食手法として金属上に薄い酸化膜を生成させて環境側へのバリア層をつくる方法がとられ、また、合金化することでも金属の耐食性は変化する。これに対して電子工業分野においてウェットエッチング加工が必要となる金属は、アルミニウム、モリブデンなど比較的酸化還元電位が卑な金属に加え、金、銀、パラジウム、白金などの貴金属が対象となる。

貴金属は電位-pH線図を書いた場合、貴金属の溶解化学種の安定領域は、pH全域わたって水素発生電位より貴であることから、酸化性物質を含まない水溶液中では自発的な腐食(酸化)は起こさない。そのため、これら貴金属のエッチング(酸化溶解)には、より貴な電位で還元する強力な酸化剤を用いる、溶解を容易にする錯形成しやすい配位子を組み合わせるなどの対策が必要である。貴金属の反応例として金に関係する酸化還元反応およびその標準酸化還元電位を表1に示す⁵⁾。金の標準酸化還元電位はすべての金属のなかで最も貴であり、最も酸化しにくい、配位子としてCN、SCN、ハロゲンなどが存在すれば卑な電位においても酸化することがわかる。エッチング反応を考える場合の参考として、酸化剤として利用できそうな化学種の酸化還元反応を、金に関係する反応と同時に表1に示す。これらの反応式

から電位-pH線図を作成し、酸化溶解(エッチング)の可能性を考察できる。

前述の腐食反応の平衡論、速度論に基づいてエッチング液を考えることができる。但し、エッチングの場合は、このほかに様々な条件を満足する必要がある。即ち、数100~数1000 Åオーダーの寸法精度に対応したエッチング速度の制御、サイドエッチング(エッチングの際に基板面に垂直な方向だけでなく、平面方向(側壁面)にもエッチングが進行する現象)やアンダーカット(マスクの下に回り込んだ腐食現象)の低減、処理後の残留部分の表面モロロジーやエッチング残渣のなどである。図2に示すようにエッチングの深さ方向の進行量に対する横方向(=サイドエッチングまたはアンダーカット)へのエッチング進行量の比率をエッチングファクターと呼ぶが⁶⁾、加工精度の向上のためにはこのエッチングファクターの大きいエッチング液が望まれている。エッチングファクターは下地金属、レジスト、エッチング方法などの影響を受けるため、より複雑な反応が関与する。更に、実用性を考慮した場合は金属の回収、廃液のリサイクル処理や環境対策も考慮しなければならない。このように実用的なエッチング液の開発においては、基本的な腐食反応の他に様々な反応を考慮し、最適な組成および使用方法が決められている。次項にエッチング液の具体的な例として金エッチング液について紹介する。

3. 金エッチング液

電子工業分野での金エッチングは微細加工が目的である。例えば、半導体ウェハへの金バンプ電極形成においては、電気めつきとフォトファブ리케이션により金を厚付けした後、ウェハ全面に施しためつき通電用のスパッタリング金シード層薄膜をエッチング液で除去することで、バンプ電極を形成する。このようなバンプ形成で用いられる微細加工用のエッチング液のみならず、単純に金を溶解可能な液を広義に金エッチング液とすると、めつき不良品の修復や完全な金の回収除去を目的とした剥離液までがその範疇に入り、剥離液としては水酸化アルカリとシアン化アルカリ、塩酸などを用いて強制的に溶解させる電解型が多い。一方微細加工を目的とした浸漬型のエッチング液としては「シアン系」、「王水系」、「よう素系」がある。

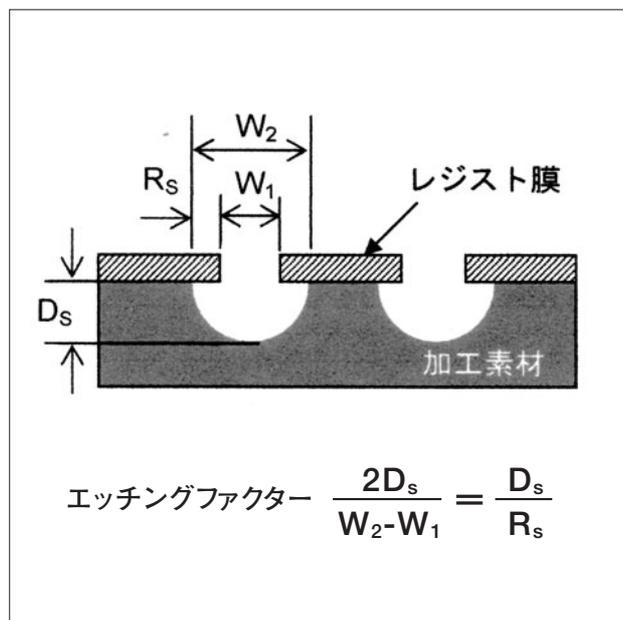


図2 エッチングファクターの説明

これらの液を含めて現在知られている『金エッチング液』を表2に示した。それぞれの特徴を以下に示す。

「シアン系」エッチング液は、金とシアンイオンが極めて安定な錯体を形成するため、適切な酸化剤が共存する条件で容易に金をエッチングすることができる。剥離目的では浸漬型、電解型を問わず、溶液が強アルカリ性で、毒物であるシアンを用いるという扱いにくさが問題である。そのため、金の剥離液として使用されるが電子部品のエッチング微細加工にはあまり用いられない。

王水は金、白金等の貴金属を溶解できる強力な酸化力をもつ混酸として良く知られており、実用面でも半導体基板のエッチング加工に使用されている。しかし、液自体が不安定で取り扱いにくいという問題点がある。

「よう素系」はよう素とよう化物からなり、液性が中性で扱い易く、成分濃度によるエッチング速度の制御も容易であることから、半導体基板における金薄膜の微細加工用エッチング液として多用されてきた。よう素系では微細パターンの精密加工に対応できるよう低級アルコールや脂肪族カルボン酸等の有機溶剤や各種添加剤を用いる事で濡れ性や均一性の向上が計られてきた。筆者の研究室においても、よう素系をベースに高解像度金エッチング液の開発を行い、有機添加剤を用いた新しいエッチング液(製品名『AURUM』シリーズ)を開発した。

表1 金およびエッチングに利用可能性のある化学種の反応および標準酸化還元電位⁵⁾

Auの酸化還元反応	E ⁰ ,V	酸化剤として可能性のある反応	E ⁰ ,V
$Au^+ + e^- = Au$	+1.69	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2.01
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.49	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1.77
$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Au + 3H_2O$	+1.45	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O +$	+1.51
$Au^{3+} + 2e^- = Au^+$	+1.29	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$AuCl_2^- + e^- = Au + 2Cl^-$	+1.13	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- = N_2O + 3H_2O$	+1.29
$AuCl_4^- + 3e^- = Au + 4Cl^-$	+1.00	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+1.00
$AuCl_4^- + 2e^- = AuCl_2^- + 2Cl^-$	+0.96	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0.96
$AuBr_4^- + 2e^- = AuBr_2^- + 2Br^-$	+0.96	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0.94
$AuBr_4^- + 3e^- = Au + 4Br^-$	+0.87	$ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$AuBr_4^- + 2e^- = AuBr_2^- + 2Br^-$	+0.82	$2HNO_2 + H^+ + 4e^- = H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0.86
$Au(SCN)_2^- + e^- = Au + 2SCN^-$	+0.69	$HNO_2 + 7H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O$	+0.86
$Au(SCN)_4^- + 3e^- = Au + 4SCN^-$	+0.65	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_4 + 2H_2O$	+0.80
$Au(SCN)_4^- + 2e^- = Au(SCN)_2^- + 2SCN^-$	+0.65	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_6O_2$	+0.70
$AuO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Au + 4OH^-$	+0.50	$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-$	+0.62
$AuI + e^- = Au + I^-$	+0.50	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	+0.54
$Au(CN)_2^- + e^- = Au + 2CN^-$	+0.60	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	+0.53

表2 金の剥離液、エッチング液

	No.	組成物	使用条件	備考	文献
シアン系	1	32g/L NaCN, 65ml/L 過酸化水素水	加熱浸漬		7),10)
	2	5~30g/L NaCN, 30~70g/L 酸化剤	40~80℃、浸漬	Ni上の金剥離	8)
	3	90g/L NaCN, 15g/L NaOH	電解6V	銅素地上の電解剥離	7),9)
	4	50g/L K ₃ Fe(CN) ₆ , 20g/L KCN 10g/L Na ₂ CO ₃ , KH ₂ PO ₄ (pH9調整用)	電解,40-50℃、2-6V	電解剥離液	9)
王水・酸系	5	66mL 32%塩酸 + 34mL 65%硝酸	数秒~数分	マクロ腐食用	10),11)
	6	60mL 32%塩酸 + 20mL 65%硝酸	数秒~数分	ミクロ腐食用	12)
	7	5% 塩酸	陽極電解	電解剥離液	7)
	8	32% 塩酸	電解5V、1~2分	電解腐食	11)
	9	32%塩酸100mL、酸化クロム(VI) 1~5g	数秒~数分	ミクロ腐食用	11)
よう素系	10	よう素+よう化アルカリ(又はアンモニウム)	室温	微細加工用	12)
	11	よう素+よう化アルカリ+有機溶媒	室温	〃	12),13),14)
	12	ハロゲン単体+ハロゲン化塩+有機溶媒	加温(30~80℃)	貴金属回収用	15),16),17)

表3に添加剤を含まないよう素系エッチング液(弊社従来品)と『AURUM』の特性を示す。バンプ形成におけるシード層のエッチングを考えた場合、添加剤の有無にかかわらず実用上エッチング速度は1000 Å/min前後で用いられ、実基板の処理時間は数秒から長くとも1分以内である。微細パターンのエッチングが可能かどうかの目安となる接触角に着目すると、添加剤なしでは60°以上で純水より若干低い程度であるが、添加剤を用いることで接触角は20~40°まで下がる。但し、有機溶剤などの添加による解像度の改良は1970年代から行われており、目新しい手法ではない^{12~14)}。これまで用いられていた低級アルコール等の溶剤系では、揮発による組成変化によるエッチング速度の変化が大きいという問題があったが、『AURUM』では、添加剤の選択により組成変化およびエッチング性

能変化がほとんどない組成を実現した。更に、図3に示すようにエッチング後の表面状態が従来品では多孔性の粗い表面となるが、『AURUM』では平滑な表面状態とすることができた。その他、『AURUM』は、金の最大溶解能が大きい、消防法上危険物ではないなど、実使用上有効な特長を備えている。『AURUM』は従来よう素系エッチング液と比較して、エッチングに関与する基本成分は同じだが、添加剤の選択によりエッチング特性が大きく変化したエッチング液である。

4. よう素系金エッチング液の溶解反応

最後に、よう素系エッチング液の反応について示す。よう素系エッチング液は古くから用いられているにもかか

表3 よう素系エッチング液の比較 従来型(添加剤なし)と『AURUM』の特性の比較

	従来型エッチング液(弊社製品)	『AURUM-300系』
基本組成	I ₂ + KI (又はNH ₄ I)	I ₂ + KI(又はNH ₄ I) + 有機添加剤
接触角(ベアSi上)	66~70°	29~37°
エッチング速度	1300 Å/min(30℃)	1000 Å/min(30°)
表面状態	粗	平滑(良好)
組成安定性	徐々に変化	安定

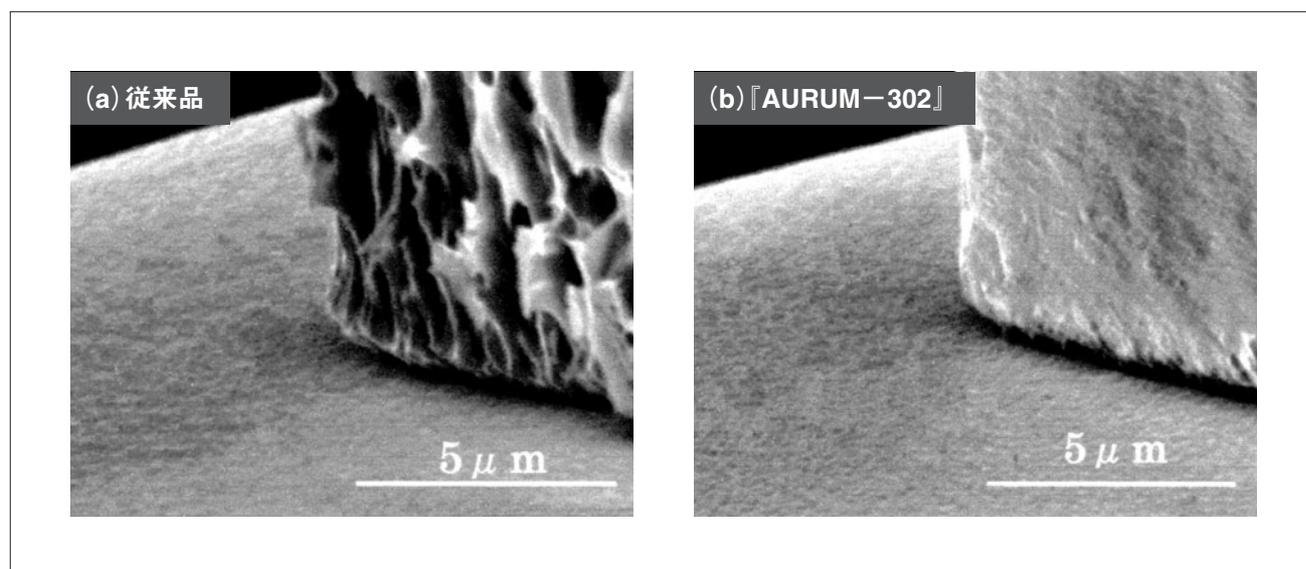
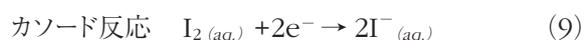
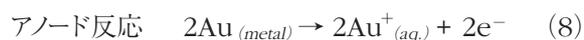
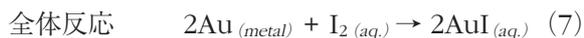


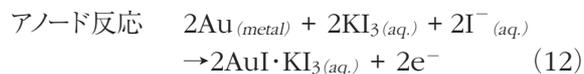
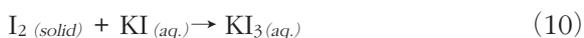
図3 エッチング後のAuバンプ外観 (a)従来品 (b)『AURUM』

ならず、反応の詳細についてはあまり報告されていない。反応報告例のいくつかを以下に紹介する。

LeibovtztらはKI+I₂系を例にとりて以下のような反応機構を提案している¹⁸⁾。この系の活性成分は酸化剤I₂であり、金は単純に式(7)のように酸化溶解する。また、部分反応として式(8)のアノード酸化反応と式(9)のカソード還元反応が同時に進行していると考えている。



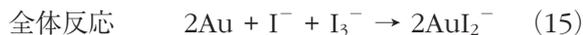
しかし、I₂とAuIはどちらも水に不溶であるから、KI溶液中では式(10)および(11)に示す反応により溶解していると考え、錯形成を含めたアノード反応、カソード反応は下式(12)および(13)のように示される。



反応式(12)および(13)をまとめた全反応式は(14)のように示され、実際にはAuI₄⁻の形態で溶解している可能性が考えられる。



一方、DavisとTrain¹⁹⁾、QiとHiskey²⁰⁾はよう素とよう化物中の金の溶解反応において、よう素が酸化剤、よう化物が錯化剤として働き、式(15)に従いAuI₂⁻錯体として溶解することを報告している。X.Wang²¹⁾らは、ほう酸とKIの溶液中での金電極を用いたアノード電解実験でAuI₂⁻の錯安定度定数を調べた結果3.4×10¹⁸であった。また、式(15)の溶解反応は式(16)~(18)の部分反応により進むとしている。



水溶液系のよう素-よう化物系水溶液中での知見ではないが、中道らはハロゲン単体-ハロゲン化4級アンモニウム塩、有機溶媒系での貴金属の溶解について報告している。溶解物を元素分析および可視吸収スペクトル分析から解析を行った結果、溶解物は下に示すようなポリハロゲン貴金属錯イオンと4級アンモニウムイオンもしくはアルカリ金属イオンからなるイオン対であることを報告している。この生成物の構造からみて、貴金属の溶解は、まず貴金属がハロゲン単体により貴金属ハロゲン化物に変換され、次に、これがハロゲン化塩と反応してイオン対になるという2段階の過程を経ると考察している。



(M : 貴金属、X : ハロゲン、
A⁺ : 四級アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン)

著者の研究室においても、よう素系金エッチング液のエッチング速度は添加よう素(I₂)濃度により直線的に変化することを確認しており、金溶解の活性種はI₃⁻と考えているが、金の溶解限界量を調べるとAuI₂⁻、AuI₄⁻どちらの錯体の形態をとっても添加I₂量との量論関係が明確に一致しない。よう素-よう化物系液による金エッチングの反応機構については詳しい検討を進めており、また別の機会に紹介できればと考えている。

5. まとめ

現在の半導体産業、電子機器の製造においてエッチングは必要不可欠な技術であり、特にウェットエッチングは量産性やコストの点にも優れた技術である。また、微細化への対応力はドライエッチングに劣るが、接続端子やバンプ形成など数μm~数100μmオーダーの加工には十分な方法である。このウェットエッチングは水溶液中で

の金属の溶解反応であるから、腐食における熱力学的平衡や反応速度を基本に考えることができる。これらを基本に、解像度、表面状態、濡れ性、均一性、サイドエッチング等々の因子を考慮した上でエッチング液を設計しなければならない。今回例示した金以外の金属においても、添加剤や反応種を検討することで、解像度や選択性の向上が可能であり、従来にない特性を有したエッチング液の開発が期待される。

参考文献

- 電気学会通信教育会編, 電気化学改訂版, pp208-215 (1976)
- 電気化学会編, 第5版電気化学便覧(丸善④), 423(2000)
- 腐食防食協会編, 材料環境学入門(丸善④), 247(1993)
- 大野諒, 春山志郎, 日本金属学会会報, **20**(12), 979(1981)
- John.A.Dean, *Langer's Handbook of Chemistry*
- 豊永 実, 表面技術, **49**, 1038(1998)
- 榎本英彦, 表面技術, **48** (5), 489(1997)
- 岩沢裕之, 表面技術, **48** (5), 507(1997)
- 青江徹博, 表面技術, **48** (5), 501(1997)
- 加藤凡典, 表面技術, **49**, 1031(1998)
- Gunter Prtzwow著, 内田裕久, 内田晴久訳, 『組織学とエッチングマニュアル』日刊工業新聞社発行, p83(1997)
- 堂田喜久雄, 笹野晃, 公開特許公報 特開昭48-25639 (1973)
- 古池進, 松田俊夫, 公開特許公報 特開昭58-16074(1983)
- 齊藤範之, 三好勝, 公開特許公報 特開2003-109949(2003)
- 中尾幸道, 梶山亨二, 山内愛造, 日本産業技術振興協会技術資料, 200, 44(1990)
- Y.Nakao, J.Chem.Research(S),1991,228(1991)
- 中尾 幸道, 公開特許公報 特開平6-340932(1994)
- Leibovtz et al., USpat5221421(1993)
- A.Davis and T.Tran,Hydrometallurgy, **26**,163(1991)
- P.H.Qi and J.B.Hiskey, Hydrometallurgy, **27**,47(1991)
- X.Wang,N.Issaev,J.G.Osteryoung, Electrochem.Proc.**96-6**, 308(1996)

金エッチング液 Au Etchant

AURUM series

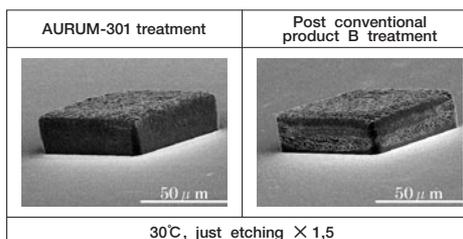
金はバンプ用材料や配線材料として広く使用されています。当社のAURUM seriesは、優れた加工形状を実現したよう素系の金薄膜エッチング液です。

特徴

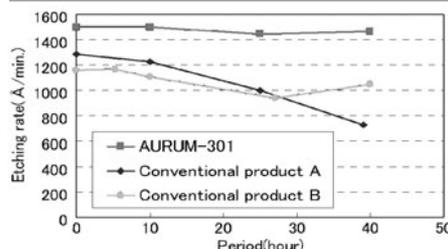
- エッチング残渣が少なく、高精細なパターニングが可能です。
- エッチング後のバンプ表面モロロジーが良好です。
- 液ライフが長く、コストリダクションに優れています。
- PRTR法規制対象外の薬品です。

性能

エッチング後のバンプ表面腐食性評価結果



開放放置時のエッチングレート



関東化学株式会社 電子材料事業本部

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 マルサンビル1F
TEL: 03(3667)6811 FAX: 03(3667)0440

有機基準物質の製造に関する検討

Investigation Concerning Production of Organic Reference Materials.

関東化学株式会社 草加工場 生産技術部 河野 浩幸

HIROYUKI KONO

小野 晃

AKIRA ONO

Production Technique Dept., Soka Factory, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

環境汚染が社会へ及ぼす影響についての話題が日常化し、環境問題への関心の高まりを背景に、環境汚染対象物質の種類も増加の一途を辿っている。また規制値がより低濃度化しているなどの状況から、それらを正確に測定するための機器分析では、基準物質の重要性がますます高くなってきている^{1), 2)}。

機器分析の質を高めるには、測定機器の分析精度の向上や自動化など、ハード面での充実が重要であることは言うまでもない。しかし、日常使用されている多くの測定機器は、対象物質の絶対量を直接測定しているのではなく、電流値や電圧値として得られる値を測定物質ごとに校正して濃度を求めている。したがって、それらを校正するための基準となる標準物質が必要となり、その充実も極めて重要である。

1990年代後半になると、商業取引のグローバルな拡大に伴い、各国間での標準物質の基準を統一する必要性が高まってきた。わが国においても知的基盤整備計画の一環として、標準物質を急速に整備する方針が当時の通商産業省工業技術院知的基盤課により設定され、物質工学工業技術研究所（現在の独立行政法人・産業技術総合研究所）及び、製品評価センター（現在の独立行政法人・製品評価技術基盤機構）が中心となってその開発が実施されてきた。また社団法人日本化学工業協会などを通じて、それらの基準となる高純度の基準物質の製造が民間企業へ委託された。

当社でもこの6年間（1998～2003年）に表1の有機基準物質について製造委託を受け、全ての物質の製造を完了した。本稿ではこれら37物質の内、モノクロロベンゼン及び1,2-ジクロロベンゼンを例に検討した内容を報告する。

表1 高純度有機基準物質委託製造品リスト

第Ⅰ期品目		第Ⅱ期品目		第Ⅲ期品目	
1 エタノール	11 <i>o</i> -キシレン	1 <i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	1 1,2-ジクロロベンゼン		
2 ベンゼン	12 <i>m</i> -キシレン	2 プロモホルム	2 1,3-ジクロロベンゼン		
3 トルエン	13 <i>p</i> -キシレン	3 ジブロモクロロメタン	3 1,2,4-トリクロロベンゼン		
4 1,2-ジクロロエタン	14 1,1-ジクロロエチレン	4 ブロモジクロロメタン	4 1,2,4-トリメチルベンゼン		
5 ジクロロメタン	15 <i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	5 1,2-ジクロロプロパン	5 1,3,5-トリメチルベンゼン		
6 四塩化炭素	16 1,1,2-トリクロロエタン	6 アクリロニトリル	6 4-エチルトルエン		
7 クロロホルム	17 <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	7 モノクロロベンゼン	7 塩化ベンジル		
8 テトラクロロエチレン	18 <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	8 1,1-ジクロロエタン	8 スチレン		
9 トリクロロエチレン	19 エチルベンゼン	9 1,1,2,2-テトラクロロエタン			
10 1,1,1-トリクロロエタン		10 1,4-ジクロロベンゼン			

2. 有機基準物質の開発に関する概要

有機化合物は、同一の化学組成であっても異なる構造の異性体が多数存在することや、無機化合物に比べて容易に酸化や分解などの化学変化を起こすなどの理由から高純度物質の製造は容易ではない。今回、委託された有機基準物質のほとんどは、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound: VOC) に相当し、揮発性を有することから、本稿で報告する2物質のように、基本的には図1の検討・製造フローに示す方法により有機基準物質の製造を行った。但し、分解し易い物質については安定剤の調査、検討を行い、その添加について個別に対応した。

尚、高純度化工程において各基準物質は、不純物として総有機物含量0.1%程度を目標として検討を進めた。

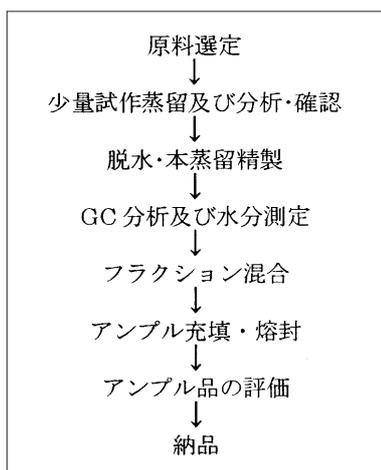


図1 有機基準物質の検討・製造フロー

3. 製造方法及び分析結果

モノクロロベンゼン及び1,2-ジクロロベンゼンの2物質について、その製造方法及び分析結果を以下に述べる。

3.1 モノクロロベンゼン

[原料選定]

関東化学(株)製 鹿特級 500mL(Lot No.308F1575)の純度及び水分を分析した結果、純度99.986%、水分34ppmであることから、これを原料として選定した。

尚、純度はGC(FID、カラム:HP-1)で測定し、水分は平沼産業(株)製AQ-7(カールフィッシャー電量滴定方式)で測定を行った。

[少量試作蒸留]

2L精密蒸留装置(柴田科学(株)製HO-1000-T型:オーダーショウ式(棚段数30)真空外套蒸留塔)を用い、水分の増加を防ぐために全てアルゴンガス気流下で原料モノクロロベンゼンの蒸留(10個のフラクションに分取)を行った。各フラクションのGC純度は99.835~99.999%、水分は9~30ppmであり、脱水後に本蒸留を実施すれば、純度99.9%以上で、水分10ppm程度の高純度品が得られると判断した。

[本蒸留]

アルゴンガス気流下でモレキュラーシーブ4A(カラム法落下式)を用いて脱水した原料モノクロロベンゼン(水分4ppm)17Lを、図2の写真に示した精密蒸留装置(柴田科学(株)製OD-20特型:オーダーショウ式(棚段数50)真空外套蒸留塔)に仕込み、蒸留を行った。1.5L×9個の蒸留フラクションを2L共栓付ナスフラスコに分取し、最終的に使用するフラクションを混合するまでの間テフロンテープで厳重にシールして保管した。



図2 20L精密蒸留装置

上記9個の蒸留フラクション及び蒸留残について、GC純度、水分(蒸留残は除く)を測定した。原料及びフラクションNo.7(F-7)のクロマトグラムを図3、4に示す。図に示したように、原料では主成分ピークの後に3本の不純

物ピークが認められたが、精製後のF-7では主成分ピークのみ認められ、良好な精製効果が確認された。

F-6～F-8の3フラクションでは、GC純度が100.000%、水分が5.6～6.9ppmであり、この3フラクション(計4.5L)を基準物質として使用することについて、関係機関へ確認を取り了解を得た。尚、F-1～F-9の水分は5.1～8.5ppmと安定していた。

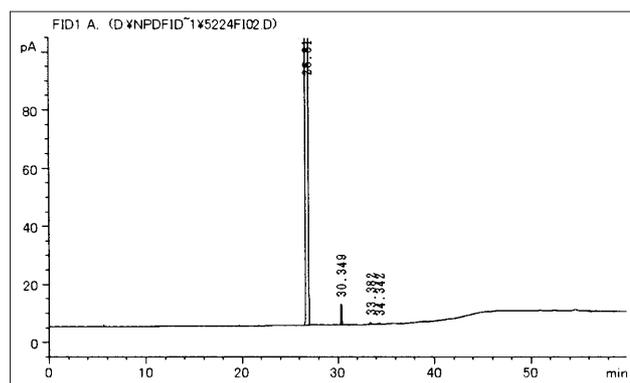


図3 モノクロロベンゼン原料のクロマトグラム

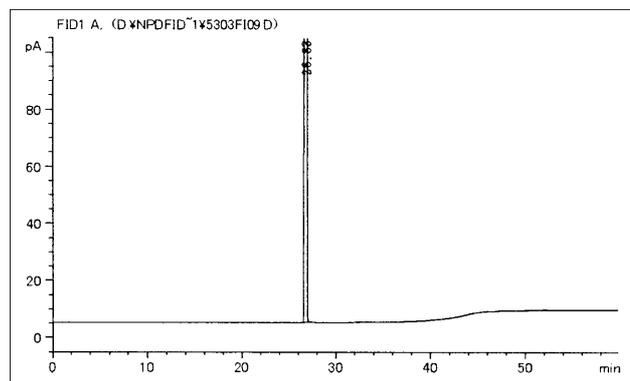


図4 モノクロロベンゼン精製品 (No.7) のクロマトグラム

[アンプル充填・熔封]

アンプルは、呼び容量20mLの硼珪酸ガラス製アンプル(日本硝子産業(株)製)を予め純水で洗浄後、105℃で1時間乾燥したものを使用した。

2L共栓付ナスフラスコに分取したNo.6～8の3フラクションを、予めアルゴンガスで置換した5L栓付フラスコに吸湿しないようアルゴンガスにより圧送、混合して充填品を調製し、15mLずつを充填した。充填前後にアルゴンガスでアンプル内を十分に置換した後、素早くバーナーにて熔封した。アンプル充填順に通し番号を付け、記録した。尚、充填はガラス製の分注器を使用し、配管等の部品は全てテフロンを使用した。

[アンプル間差の確認]

(GC純度)

アンプル熔封順の約50本毎にGC純度を測定した。その結果、濃度が10ppmを越す不純物は認められず、主成分の純度は99.999%～100.000%であることから、アンプル間差はほとんどないと判断した。

(水分)

グローブボックス内にAQ-7水分計を入れ、十分にアルゴンガスで置換した後、アンプル熔封順の50本毎に水分を測定した。試料の採取は5mLのシリンジを用いて5mLを正確に計量し、モノクロロベンゼンの密度から質量換算し水分濃度を算出した。結果を表2に示す。

水分濃度は、14.2～15.6ppmと低く、安定した値であった。

表2 モノクロロベンゼンのアンプル間差(水分:ppm)

アンプル 1	アンプル 60	アンプル 113	アンプル 167	アンプル 228	アンプル 258
14.2	14.3	14.9	15.6	14.8	14.7

[試薬試験項目及び金属不純物の分析]

試薬試験項目はアンプル熔封残液を用い、代表的な6項目を分析した。分析結果を表3に示す。密度、屈折率は文献値とほぼ同じ値であり、酸、アルカリとも1ppm以下であることから、蒸留、アンプル熔封等の工程において分解や汚染は起こらなかったものと判断できる。

表3 モノクロロベンゼンの分析結果(試薬試験項目)

分析項目	分析結果
エタノール溶状	澄明
密度	1.106g/mL
屈折率 n_D^{20}	1.5243
酸(HClとして)	1ppm以下
アルカリ(NaOHとして)	1ppm以下
遊離塩素	試験適合

また、金属不純物の分析は、アンプル熔封品3本を用いICP-MSにより行った。Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Znの21元素について分析した結果、どれも1ppb以下であり、金属不純物による汚染は認められなかった。

3.2 1,2-ジクロロベンゼン

[原料選定]

関東化学(株)製 鹿特級 500mL(Lot No.409F1353)の純度及び水分を分析した結果、純度99.749%、水分27ppmであることから、これを原料として選定した。

尚、純度はGC(FID、カラム:DB-WAX)で測定した。

[少量試作蒸留]

原料1,2-ジクロロベンゼンをモレキュラーシーブ4Aで脱水した後、モノクロロベンゼンと同様に2L精密蒸留装置を用いて蒸留(10個のフラクションに分取)を行った。各フラクションを分析した結果、純度は98.676~99.985%、水分は6~11ppmであり、純度99.9%以上、水分10ppm程度の高純度品が得られると判断した。

尚、脱水~蒸留の操作は水分の増加を防ぐために全てアルゴンガス気流下で実施した。

[本蒸留-1、2及びアンプル充填・熔封]

1,2-ジクロロベンゼンは沸点が179~180℃と高く、構造及び材質の面で精製には2L精密蒸留装置の方が適していることから、蒸留フラスコを5Lに変更した図5に示した装置を使用して本蒸留を2バッチ行った。



図5 2L精密蒸留装置

少量試作蒸留と同様にアルゴンガス気流下でモレキュラーシーブ4Aを用いて脱水した原料1,2-ジクロロベンゼン(水分3.9ppm)4.6Lを5L精密蒸留装置に仕込み、蒸留を行った。450mL×9個の蒸留フラクションを500mL共栓付ナスフラスコに分取し、フラクション混合までの間

テフロンテープで厳重にシールして保管した。同様の操作を更に1バッチ行った。

上記2バッチのそれぞれ9個の蒸留フラクション及び蒸留残について、GC純度、水分(蒸留残は除く)の測定を行った。原料及び本蒸留-2のフラクションNo.8(F-18)のクロマトグラムを図6、7に示す。図に示したように、原料では主成分ピークの前後に多数の不純物ピークが認められた。しかし、精製後のF-18では不純物ピークは著しく減少し、主成分ピークのGC純度は99.993%と良好な精製効果が確認された。

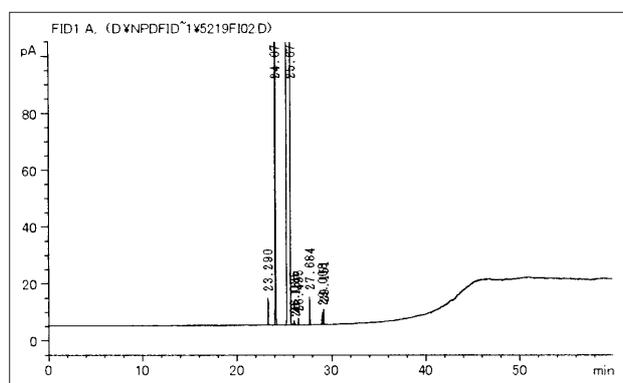


図6 1,2-ジクロロベンゼン原料のクロマトグラム

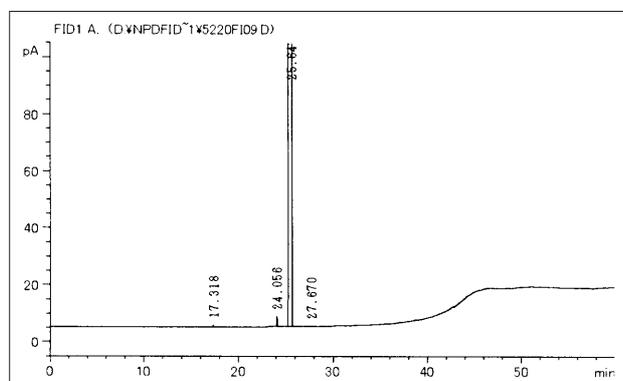


図7 1,2ジクロロベンゼン精製品 (No.18) のクロマトグラム

尚、2バッチとも同様の傾向を示し、主成分のGC純度はフラクションNo.1からNo.9まで徐々に高くなる傾向が認められた。保持時間が主成分より前の不純物のピークはNo.1からNo.9まで徐々に小さくなったが、主成分ピークの後の成分は、蒸留残として残っていた。また、水分は各フラクションとも5~7ppmのほぼ同様の値であった。

各フラクションの分析結果より、主成分のGC純度が高く、不純物のピークが小さいフラクションとして、本蒸留-1では、GC純度99.979~99.997%、水分4.7~4.9ppm

のフラクションNo.7~9を選択した。

また、同様に本蒸留-2ではGC純度99.980~99.998%、水分5.0~5.2ppmのフラクションNo.17~19を選択し、これら6フラクション計2.7Lを基準物質として使用することについて関係機関へ確認を取り了解を得た。

3.1と同様の操作で2バッチの計6フラクションを混合した後、15mLずつアンプル充填・熔封を行い、アンプル充填順に通し番号を付け、記録した。

[アンプル間差の確認]

3.1と同様の方法でアンプル熔封順の約50本毎にGC純度と水分の測定を行った。水分の分析結果を表4に示す。

表4 1,2-ジクロロベンゼンのアンプル間差(水分:ppm)

アンプル3	アンプル29	アンプル51	アンプル75	アンプル95	アンプル117	アンプル137
7.4	7.1	6.8	6.3	6.5	6.9	7.2

GCの分析結果では、濃度が10ppmを越す不純物は変動係数(CV値)0.3%以下であり、アンプル間差はほとんどないと判断した。また、3.1と同様にアンプル熔封順の約50本毎に水分を測定した結果、6.3~7.4ppmと低く、安定した値であった。

[試薬試験項目及び金属不純物の分析]

試薬試験項目はアンプル熔封残液を用い、代表的な4項目を分析した。分析結果を表5に示す。密度は文献値とほぼ同じ値であり、酸1ppm以下、不揮発物0.001%以下であることから、工程において分解などはほとんど起こらなかったものと判断できる。

また、金属不純物の分析は、アンプル熔封品3本を用い、ICP-MSにより3.1と同様に21元素について分析した結果、何れも1ppb以下であり、金属不純物による汚染は認められなかった。

表5 1,2-ジクロロベンゼンの分析結果(試薬試験項目)

分析項目	分析結果
密度	1.310g/mL
エタノール溶状	澄明
酸(HClとして)	1ppm以下
不揮発物	0.001%以下

4. まとめ

本稿では、基準物質の製造検討に関する報告の第1報として基本的には前述の「図1 有機基準物質の検討・製造フロー」に沿って製造を行った2物質を例に検討内容の概略を説明した。しかし、物質毎に物性も夫々異なり、各工程において多くの検討を必要とした。

例えば、GCの分析条件については、最終的に国家標準として供給される物質であることから、関係機関と密に連絡を取るなどして設定を行なった。また、原料についてはできる限り純度が高く、GC分析上主成分ピークと近接する不純物が少ないものを選定したが、少量試作蒸留の結果が思わしくない場合には、改めて他の原料の調査も実施した。

アンプル熔封では、基本的な操作条件に加えて、個々の物性に合わせて更に条件を絞り込む必要があるため、毎回所定の本数を試作品として熔封し、状態を確認後、熔封作業を行なった。

以上のように、「有機基準物質の製造」という技術は、各工程に関する多くの検討の積み重ねにより築き上げられたものであり、現在当社の重要な固有技術力の一つになっている。先にも述べたように、本報では安定剤を加えたりせず、ほぼ基本プロセスに沿って製造した物質を例に説明したが、今後また機会があれば本誌上にて安定剤の添加等に関して検討した例についても紹介したいと考えている。

5. 謝辞

本件の検討を進めるに際しては、原料選定、GC測定条件選定、最終使用フラクションの選定等において、有機基準物質の製造依頼をいただいた独立行政法人・産業技術総合研究所及び、独立行政法人・製品評価技術基盤機構の関係者の皆様にご指導並びにご協力いただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 井原俊英, *THE CHEMICAL TIMES*, No.181,3 (2001)
- 2) 上野博子, *THE CHEMICAL TIMES*, No.187,1 (2003)

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達 (7) パラケルスス

Scientists and Engineers in German Stamps (7). Paracelsus

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



パラケルススの切手。西ドイツ発行。1947年。

パラケルスス

パラケルスス(Paracelsus Philippus Aureolus, 本名 Theophrastus Bombastus von Hohenheim, 1493-1541)は、スイスのアインジーデルンで生まれたルネッサンス期の特異な医者、思想家であり、また化学者(錬金術者)であった。彼の家系はシュワーベン地方の貴族の家柄であり、彼の本名のあとに von Hohenheim と称するのは彼の一族がホーエンハイムに領地を持っていたことを意味する。現在ドイツのシュトゥットガルトに接するホーエンハイムの町にはパラケルススの名を冠したパラケルスス通り(Paracelsus Strasse)があり、パラケルスス・ギムナジウム(Paracelsus Gymnasium)と称する高等学校があった。パラケルススとホーエンハイムの町が歴史的にどのように関わっているかよく分からないが、ルネッサンス末期の特異な学者パラケルススの存在はホーエンハイムの人々にとって町の誇りであるに違いない。

パラケルススは幼少の頃から優れた教育を受け、16歳の時にバーゼル大学で医学と物理学を学んだ。彼はここで古い医学の伝統的理論及び実践的方法、すなわちアリストテレス、ガレノス流の医学における欠点を認めると共に、新しい錬金術(化学)を創始した。古代から中世に伝承された錬金術は基本的にはアリストテレスの原質説に基づくものであり、万物は土、水、空気、火の4原質の結合により生成していると考えられた。しかしパラケルススはこれに反し、生物を含む万物は水銀、イオウ及び塩から成ることを主張し、新しい錬金術的物質観を唱えた。それまでの錬金術の目的は、第一に高価な金属である金を得ること、第二に不老不死の薬を得ることであったが、パラケルススは錬金術の目的は患者の病気を癒す薬を創成することであると主張した。

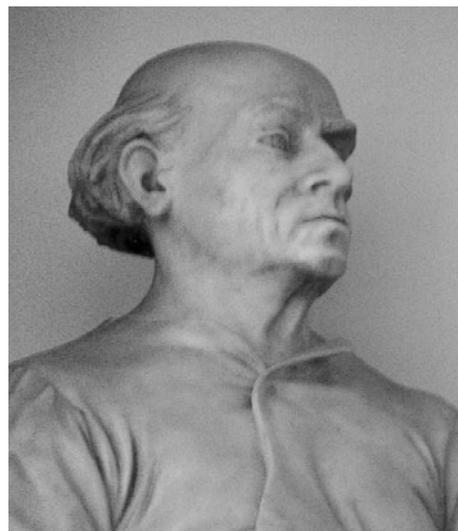
16世紀には無機の強酸が発見されたので、種々の塩類を入手することが可能になった時代であり、パラケルススはこれらの塩類を作ると共に、

医薬としての効果を患者に試みた。このようにして患者を病気から回復させるための医化学 (Iatrochemie) がパラケルススにより創始された。彼は医者であると共に化学者であった故に、彼の医化学の理論に基づく三原質論により独創的な試みを遂行することができた。金属としては水銀、銅、鉛、砒素、アンチモン、酸化鉄などを服用薬として利用し、種々のチンキ類も創った。彼のイアトロヘミーにより作られた薬品には、現在から見れば毒性の強いものが含まれているが、パラケルススの医薬品には、今までにない治療効果を示すものもあった。梅毒に対する水銀製剤がそれであった。パラケルススの理論は古い錬金術を否定し、医薬の製造こそが錬金術の本命であると主張したが、パラケルススの医化学は未だ中世の物質観の延長上にあり、新しい化学が出現するためには17~18世紀を待たねばならなかった。すなわち彼の医化学には、未だ魔術的、神秘的な概念によりその理論が形成されていた。自然界はパラケルススの三原質よりなると考えるので、生体も宇宙もまた三原質論の研究の対象となる。彼は生命現象は物質的变化に基づくものであるが、しかし内臓の各々の働きは太陽及び惑星が関与していると考えたが、ここには未だ占星術的宇宙観が存在している。

一般に受け入れられていたローマの医学者ガレノス及び、アヴィケンナ(イブン・スィナー)の医学体系に対するパラケルスス個人の挑戦はすさまじいものであり、これらの古典的医学の著作を人々の前で焼いたと云われる。若い時代に10年にわたりヨーロッパを遍歴した後に、彼はバーゼル大学に職を得たが、彼の古典的医学(アラビア医学)を攻撃した故に、職を放棄しなければならなくなり再びヨーロッパへの遍歴の旅に出ることになった。遍歴中のパラケルススは自分の説を教えると共に多くの新知識を吸収した。苦しい旅行中のパラケルススは病人を癒すことを仕事としたが、その際の彼の人物は、良心と愛に満ちたものであり、本質的に彼はキリスト教的ヒューマニストであった。このような旅の間にも論文を著述し、その著作の合計は364であると云う。パラケルススの著作は全12巻の全集にまとめられている。パラケルススを読解するには中世キリスト教世界の精神史、自然哲学を基本とする知識が必要である。

私は思いがけなく北ドイツのブレーメン市内でパラケルススの記念碑に遭遇したことがあった。彼はこのような北ドイツまで遍歴の旅を続けたのである。最後にザルツブルクに長く留まったのは町の司教に厚遇されたからである。ザルツブルクのセバスチャン教会(Sebastian Kirche)の礼拝堂内に立派な墓があり、彼の滞在した家の記念板と共に白い大理石の座像がザルツブルクの市内にある。

※本稿に掲載の写真は、全て著者の撮影によるものである。



ベルリンの製薬会社「シェーリング」の文書館・歴史博物館にパラケルススの肖像があった。

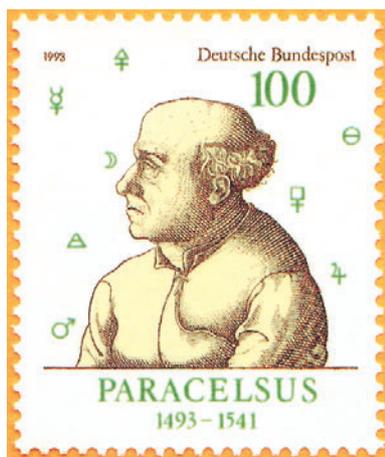


北ドイツの都市ブレーメンの市内を歩いていた時、偶然パラケルススの記念碑を発見した。パラケルススは放浪の途中ブレーメンに立ち寄ったのである。

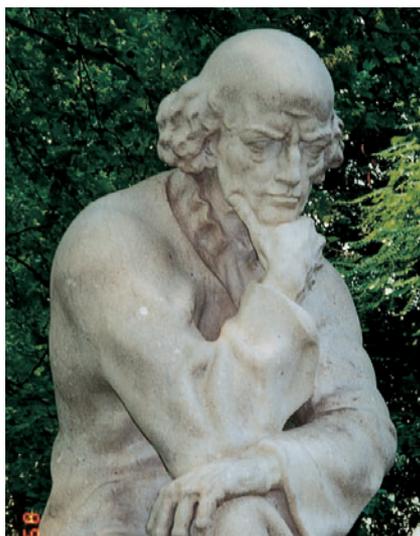


ザルツブルクのLinger-gasseのSebastian Kirche内にパラケルススの墓がある。高さは3m近い大きなもので、花束が献じられていた。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(7) パラケルスス



パラケルスス誕生500年を記念する切手。
統合ドイツ発行、1995年。



ザルツブルクのパラケルスス温泉療養所の近くの公園に大きなパラケルススの白い大理石の座像がある。



画家Gabriel Metsu (1629-1667)によるパラケルススの肖像画(パリ・ルーブル美術館)(部分)。



ザルツブルクの市内に彼の肖像を画いた記念板がある。彼はここに1528-1541年の間居住していた。記念板が高い所に掲げられているので発見は容易でない。



画家David Scott (1806-1849)による「教師としてのパラケルスス」と題する絵(エジンバラ・スコットランド国立美術館)(部分)

表紙写真

アオノツガザクラ(ツツジ科)

花の色が桜のような淡いピンクで、針葉樹の樺に似た葉をしていることからツガザクラと名付けられたこの仲間の中で、これは花の色が黄緑色がかった白であることから、アオノツガザクラと呼ばれます。背丈は20cmにも満たないものですが、これも立派な樹木だそうです。時折この群落を見かけることがあり、毛足の長い絨毯に釣鐘状の花が付いたような雰囲気は見事なものです。

撮影地：立山・大日岳 (写真・文 北原)

編集後記

春先には初夏の様相を交え、また梅雨入りしたこの頃も夏本番かと思う暑い日が続きます。青葉の季節から冷えたビールと冷酒がうまいと感じるのは、読者諸氏もご同感ではないでしょうか。

本誌を読み易くするとの意図から、版をA4へと拡大し、文字を大きくしてから早や7号目。と同時に表紙を折々の高山植物で飾ろうと決め、読者諸氏には毎号を爽やかな気持ちで楽しくお読み頂ければと願っている次第です。

実のところ、編集委員に山と写真の愛好家があり、撮り貯めたファイルから逐次出品する手はずを組ん

だ、というも密かな理由の一つです。自称写真マニアとあって、本誌表紙のフレームに見事に収まった可憐な花々を次々投入。委員一同から感謝と安心の念を頂いております。

ところが題材の選定にあたりなかなか苦労も多い…と言う。その理由は、縦長や横長で撮り取めた草花も、本誌の四角なフレームに切り取れば、姿や風情が損われる、いつも締切日が近づくとも撮りなおしたい心境だ、とのこと。表紙を飾る花にも色々工夫を凝らし、皆様にお届けしたいと願って止みません。(古藤記)



関東化学株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03) 3279-1751 FAX (03) 3279-5560
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>
編集責任者 古藤 薫 平成16年7月1日 発行