

研究開発を支える分析技術

鈴木 祐二
岡田 忠司
中西 泰夫

“Analysis” Supports Research and Development

Yuji SUZUKI
Tadashi OKADA
Yasuwo NAKANISHI

Contribution of “analysis” in industry is support research and development of both existing and future products. Facing the third technology innovation today, however, it is necessary to predict new technology fields and prepare for the coming changes would require more sophisticated analytical techniques.

In this article, the Authors survey the history of analysis technology of Toyo Soda, classifying the whole into two categories molecular level and congregated state for convenience. They also summarize the recent topics of each analytical field and forecast briefly the future trends.

1. はじめに

当社の分析技術の変遷を、主力事業所である南陽工場の歴史を踏まえて概説する。

工場の検査部門から分析室が分離し、研究部に合流したのが昭和37年である。当初はアンモニアの商業運転に伴うガスの組成分析法の確立に取り組んだ。

昭和30年代後半から40年代にかけての時期は、当社にとってリン酸あるいはオキシクロリネーションに代表されるように自社技術の開発期であったといえよう。オキシクロリネーション流による塩化ビニールの製品プロセスの開発においては、発光分析計やガスクロマトグラフイ等による触媒組成の分析、触媒活性や選択率の測定方法の確立などが主要な分析研究課程であった。

分析を、分子レベルの分析と集合体レベルの分析とに分けて考えるならば、この時代は専ら分子レベルの分析と言えよう。

昭和45年代に入ると、ポリエチレン、ゴムをはじめ高分子事業への進出が本格的に行なわれた。この時期は、分子レベルの分析に加えて集合体の分析技術が要求され、発展した時期であった。また分析機器の進歩がめざましく、NMR、電子顕微鏡、無機質量分析などが導入された時期でもあった。

ポリエチレンやクロロプレングムのキャラクタリゼーション、添加剤の分析などが新たに加わった研究課題であったが、とりわけ NNR などを用いたクロロプレングムの組成や結合様式の解析などが特筆されよう。これによってシス、トランスの割合、1-2, 1-4結合の割合などの解析ができるようになった。また電子顕微鏡による高分子物質のモルロジーの解析技術が発展し、新しい高分子の研究開発が促進された。塩ビ系グラフト共重合体の相構造の解析などがその好例である。

高分子以外の分野では分子レベルの分析技術の進歩が著しかった。アクリル酸の製造プロセスの開発では、触媒組成、モノマー組成等の分析法が検討され、GC-MS が力を発揮した。トヨクリーンの開発では、競合品中の添加剤の分析とか組成分析法が検討され、水銀法食塩電解プロセスにおける超微量水銀の定量法が研究されたのはこの時期である。

昭和50年代に入ると、ガスクロマトグラフィーの自動化が着手された。ペースト塩ビや CSM などが企業化され、40年代に引続いて、ポリマーの組成分析、構造解析等の手法が確立された。ペースト塩ビでは、添加剤の構造解析が NMR、GC-MS 等により行なわれるようになり、また CSM では塩素のシーケンス分布とか原料中の微量不純物の定量法などが確立された。

昭和50年代に本格的な研究開発が行なわれたものの多くがこの特集号に取り上げられている。この時代の分析技術は、分子レベルのそれと集合体のそれとが共に重視され、しかも分子レベルの分析は超微量成分の分析のように、よりマイクロな精度と技術とが要求されてきたといえよう。また集合体の分析としては、表面、境界面の分析はもとより、材料の機能が発現される機構の解明まで要求されきている。更にこの時期では、分析機器がマイコンと連動して高度に発達し、このような要求に応えられるようになってきた。

第三次技術革新を迎えた昭和年代は、今後急速に展開するであろう技術を予測し、その分野の研究開発をリードすべく、必要とされる分析技術の分野とその内容を先がけて充実しかつ高めておく必要がある。そして、依頼に応える分析から、物性測定や解析の立場からの示唆や提案ができるような分析へ、との認識を持ち研究開発を支えていかねばならない。

2. 分子レベルの分析

分子を取り扱う場合、構成元素の検討は必須である。換言すれば、物質の構成元素を定性、定量することにより分子としての知見が得られる可能性があることとなる。

例えば、クロロプレン-2, 3-ジクロロブタジエン共重合体において C, H, Cl の元素分析により容易に共重合組成が得られる。この意味において分子レベルの分析は元素分析と密な関係があり、分子レベルの分析を述べる前に元素分析について述べるべきであろう。

最近、機能性製品では、極微量の不純物が製品の性能に影響を与えるため、分析機器には高度の定量性が要求されている。ZrO₂, Si₃N₄等のセラミックスやレジストには ppm~ppb の定量感度が必要であり、原子吸光、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP), イオンクロマトグラフィーが使用されている。

これらの微量元素分析の中で分析室として特筆されることは、世の中のニーズにマッチして陰イオン分析装置が分析室で検討され、科学計測事業部と共にハード面の改良を重ね、無脈動定流量ポンプ、高感度電気伝導度検出器、高分解能カラム、高精度カラム恒温槽を備えたノンサプレッサシステム HLC-601 装置が上市されたことである¹⁾。またソフト的にもシリカベースイオン交換ゲル (TSK-GEL IC-Anion-SW) を用いて種々の無機イオン及び有機酸の分離特性が研究された。

Fig. 1 に各種の溶離液での陰イオンの分離挙動を示す。これらの分析は、陰イオン種が $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~ $100\text{ng}/\text{ml}$ の感度で迅速に同時分析でき、6~8種のイオン種を15~20

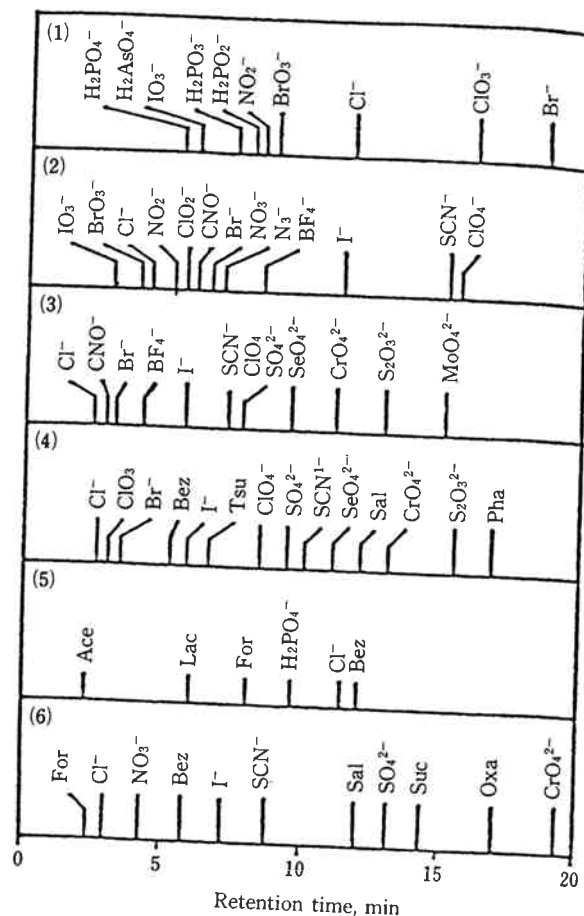


Fig. 1 Elution behaviors of anions with various eluents

Column: TSK gel IC-Anion-SW 5cm×0.46 cm LD₄; Flow rate: 1.2ml/min except (1) at 2.0ml/min; Injection volum: 100 μl ; Abbreviations: Bez=Benzoic acid, Sal: Salicylic acid, Pha=Phthalic acid, Ace=Acetic acid, Lac=Lactic acid, For=Formic acid, Suc=Succinic acid, Oxa=Oxalic acid, Tsu=*p*-Toluenesulfonic acid; Eluent: (1) 1mM tartaric acid (pH 3.2), (2) 10mM potassium benzoate (pH 6.6), (3) 4 mM potassium phthalate (pH 6.5), (4) 0.5 mM ammonium citrate (pH 6.5), (5) 1 mM phthalic acid (pH 4.0), (6) 10 mM phosphate buffer (pH 6.6)

分間程度で分析できるメリットがある²⁾。このイオンクロマトグラフィーは、河川、湖沼、工場排水、大気汚染物質等の環境試料分析、あるいは食品分析、また尿や血液などの生体試料分析等に広く応用されつつある。

一方、微量分析の分野においてフローインジェクション分析 (FIA) のテクニックが導入されてきた。イオン交換ゲル (TSK-GEL IEX-210) を分離カラムとして、FIA の技術を活かし、塩水中の微量カルシウムとマグネシウムの分析が行なわれ、Fig. 2 に示すような Ca-アナライザーとして装置化され、IM法食塩塩解プロセスに取り入れられた。FIA の技術も汎用性が高いため今後

とも多方面に利用されるであろう。

一方、有機化合物の元素分析に目を向けると、C, H, N, Oは主要構成元素として重要であり、基本的情報として必要である。しかし今日の有機分析では、分子オーダーでの微量分析法も進歩し、定量にはガスクロマトグラフィー (GC), 液体クロマトグラフィー (HLC) が用いられ、定性には質量分析計 (MS) が多用されている。高分子材料の中には添加剤、特に界面活性剤が多く含まれており、その微量分析に GC-MS が有力な手段となっている。一方 HLC も微量の成分分析に適しており、カラム充填剤、溶離液、またはサンプル濃度、pH、温度等により分離が異なり、これをうまく選択することにより非常に迅速簡便な分析が可能となる。



Fig. 2 Ca-analyzer (CA-01)

新甘味剤である 2-L-アスパルチルフェニル-L-アラニンメチルエステル (L-L-APM) 中には光学異性体 L-D-APM 及び不純物として、アスパラギン酸誘導体やフェニルアラニン誘導体が共存する。Fig. 3 は HLC 装置として当社製 HLC-803 D, カラム充填剤には TSK-GEL・SCX, 溶離液には 0.2M クエン酸緩衝液 (pH 5.6) を使用し、アセトニトリルを 50ml/l の割合で添加、流速 1ml/min, 圧力 75kg/cm² で通液し、検出器に紫外可視分光器 (当社製 UV-8 Model II) を用いて不純物混合モデル試料を測定した例である。約 25 分の時間帯で L-L-APM, L-D-APM, そしてフェニルアラニンが分離された。光学異性体の分離には、従来反応型液体クロマトグラフィーの一つであるアミノ酸分析計が用いられており、複雑な反応過程を経て、しかも分離検出の所要時間が 3 時間も要することに比べれば、遙かに分

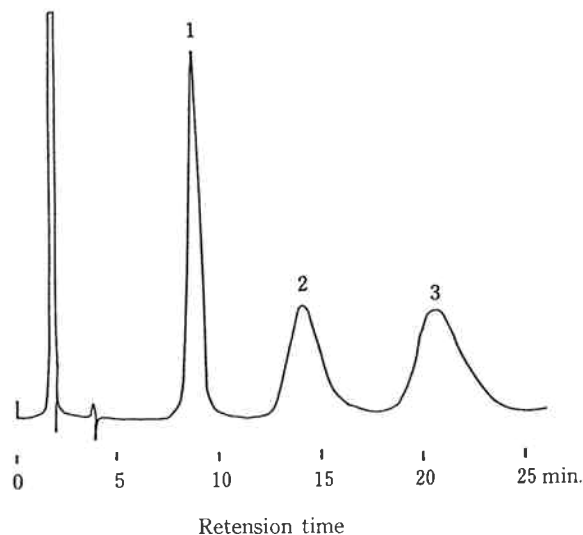


Fig. 3 Elution profile of L-L-APM containing L-D-APM and L-phenylalanine.
1, L-phenylalanine; 2, L-L-APM; 3, L-D-APM

析時間が短縮されたことがわかる。

当社では、無機・有機分析以外に高分子分野があり、ポリ塩化ビニール、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニール (プロピオン酸ビニール) のような樹脂部門とクロロピレン、クロルスルホン化ポリエチレン等のゴム部門とがある。これまでの分子レベルの高分子分析では、一次構造として NMR, IR が利用されてきた。

高分子は、コンフィギュレーション、コンホメーションにより物性が異なるため必然的に重合過程での立体規則性、異常構造、シーケンスの知見が必要となる。

Fig. 4 に塩化ビニール-プロピオン酸ラジカル共重合体 (VC-VP) の ¹³C-NMR (a) 及びこれを用いて解析したメチレン Diad 連鎖分布とランダムベルヌーイ型共重合体の理論 Diad 連鎖分布 (b) を示す。この結果からラジカル重合で得られた塩化ビニール-プロピオン酸共重合体は理論的ランダム共重合体であることがわかる。また、クロルスルホン化ポリエチレンのゴム物性においてポリエチレン鎖中の塩素の分布は非常に重要になる。 $-CCl_2-$, $-CHCl-$, $-CH_2-$, $-CH(SO_2Cl)-$ の分布、あるいは下部に示すような炭素 5 ヶの連鎖分布についての知見が ¹³C-NMR により得られた。

- A : $-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-$
- B : $-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
- C : $-\cdots-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
- D : $-CHCl-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-$
- E : $-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CHCl-$
 $-CHCl-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-$
- F : $-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-$

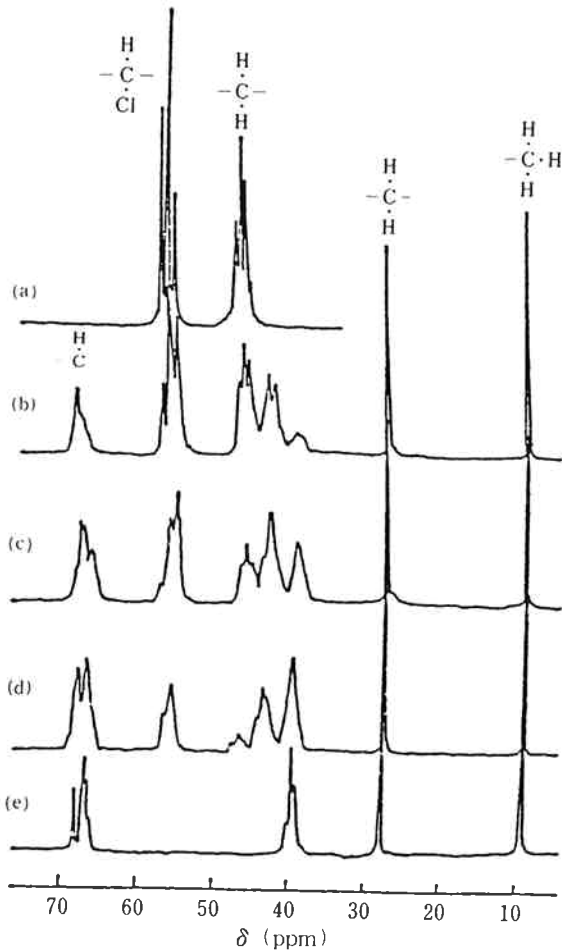


Fig. 4 (a) ^{13}C -NMR spectra of PVC in cyclohexanone at 80°C (a), VC-VP copolymers(b-d) and PVP (e) in C_6D_6 at 50°C . (b) : VC/VP=40; (c) : VC/VP=1.0; (d) : VC/VP=0.4

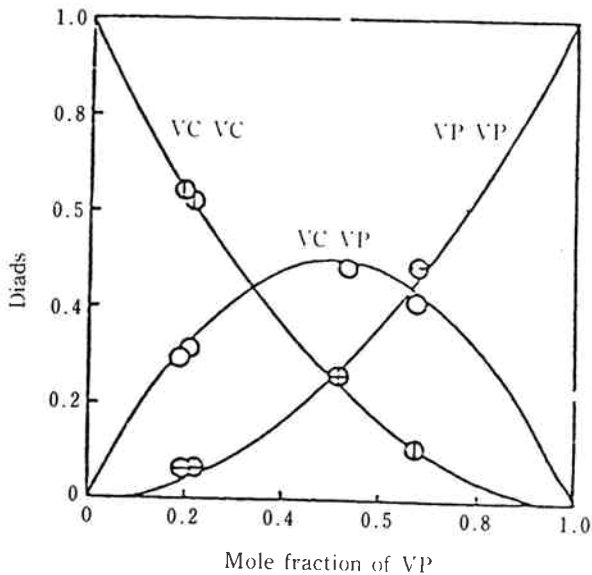


Fig. 4 (b) Mole fraction of Diads vs. mole fraction of VP in VC-VP copolymers. Solid lines : calcd from the random copolymerization theory

-CHCl-CHCl-CH₂-CHCl-CHCl-
 G...-CHCl-CHCl-CH₂-CHCl-CH₂-
 H : -CH₂-CHCl-CH₂-CHCl-CH₂-
 これらのシーケンスでポリエチレンと類似の (C) が特に反応条件によって敏感に変化し、反応条件設定にフィードバックされた。

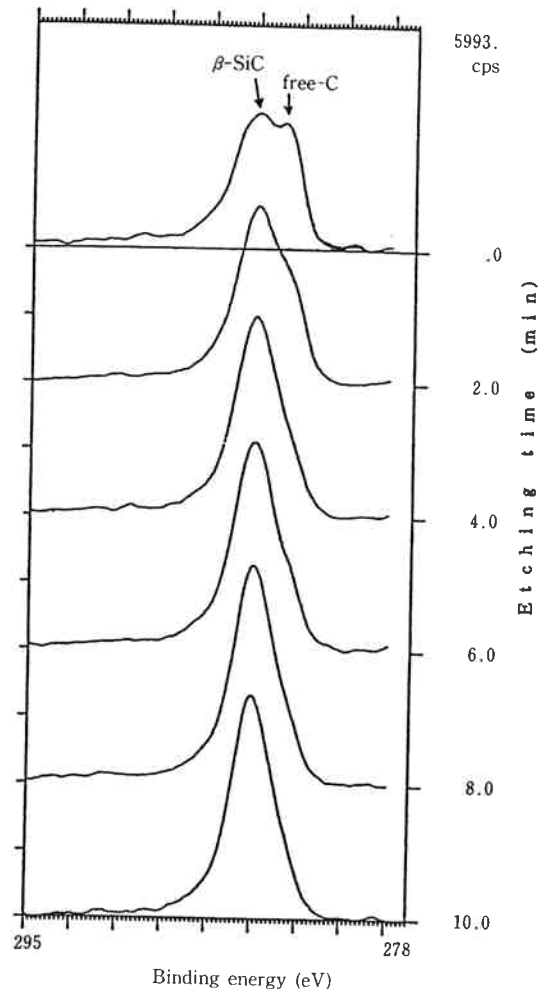


Fig. 5 ESCA spectrum of β -SiC. Sample surface was etched with Ar ion(25mA, 2kV emmission)for every two min.

天然に存在する物質を固定、液体、気体と分類した場合、圧倒的に固定状態が多いにもかかわらず、分析的には固体は液体、気体に変化させた状態即ち破壊状態で分析されるのが一般である。しかしながら現代のフェインや機能商品と称されるものの分析は、非破壊分析でのみ真の情報が得られるものが多く、このために表面分析や局所分析という新しい分析分野が登場してきた。

最近、蒸着、スパッタリング等による表面処理技術が発達し、極表面分析手段も進歩してきた。

X線光電子分光 (ESCA)は、観察面積径が数mm、分析深さ 50\AA の極表面を観察するのに適しており、また深さ分析 (Depth-Profiling) もでき、三次元の元素分析

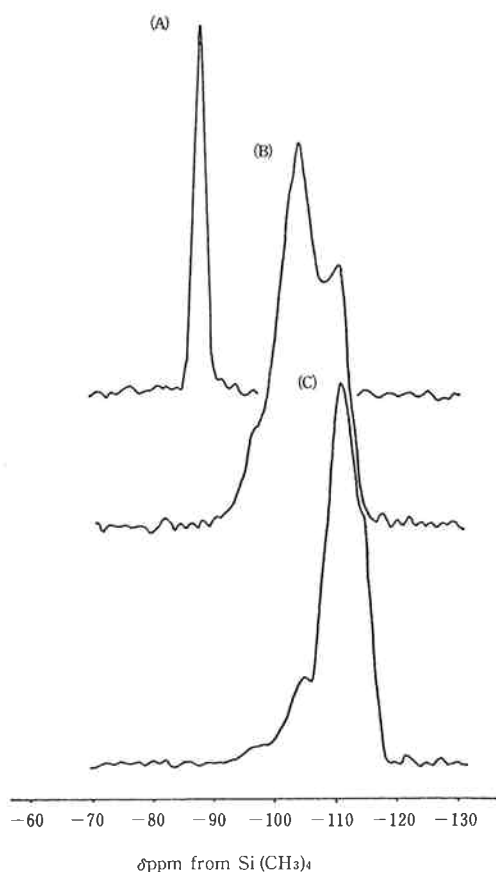


Fig. 6 ^{29}Si (53.6MHz)MAS NMR spectra of :
 (A) Na-A zeolite (Si/Al=1)
 (B) Na-Mordenite (Si/Al=5.2)
 (C) H-ZSM-5 (Si/Al=13.7)

ができることを特徴としている。

Fig. 5 に β -SiC を Ar エッチングした後 ESCA 分析をし、炭素の Cls 軌道から放出された光電子スペクトルを示す。

最表面 (Omin スパッタリング) には生成物の SiC 以外に free Carbon が存在するが、内部にいくにつれて free Carbon は減少し 8min スパッタリングしたところでは free Carbon は検出されず SiC のみになっていることがわかる。

分子レベルの分析で最も重要なのは原子間の結合状態についてであり、溶液分析ではこれまで NMR, IR が主にその役目を果たしてきた。最近固体 NMR の装置が化学研究所分析研究室に設置され、C, Si, Al 等の核に注目した測定が行なわれるようになった。

Fig. 6 に日本電子社製 GX-270 NMR 装置で測定した結晶構造の異なる A 型、モルデナイト、ZAM-5 ゼオライトの ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示す。 $\delta = -88, -96, -105, 110\text{ppm}$ 付近のピークは、 SiO_4 のまわりの Al の結合原子数が 4, 2, 1, 0 ケ存在することを意味している。各スペクトルから明らかなようにゼオラ

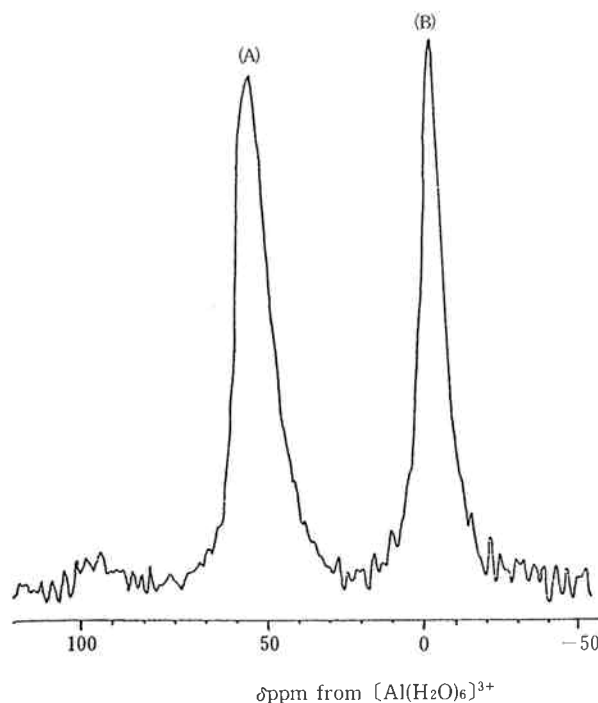


Fig. 7 ^{27}Al (70.29MHz) MAS NMR spectrum for H-Y zeolite containing octahedrally coordinated $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ions.
 (A) framework(tetrahedral)
 (B) non-framework(octahedral)

イトの種類、Si/Al 比によって SiO_4 のまわりの結合状態が異なることがわかる。また、Fig. 7 に Na-Y 型ゼオライトを NH_4 -Y 型を経由して H-Y 型にしたときの ^{27}Al -NMR スペクトルを示す。 $\delta = 0, 55\text{ppm}$ のピークは、それぞれ Y 型ゼオライト結晶格子外の Al と結晶格子内の Al とに帰属される。このように ^{27}Al -NMR では実際に結合に預かっている Al の含量を決定できることが特徴である。

分子レベルの分析について、最近のいくつかの話題を紹介した。今後は更にミクロの分子元素レベルが要求されるようになる。それは装置の高度化となるが、それには解析能力のレベル向上が伴わなければならない。

3. 集合体レベルの分析

材料のキャラクタリゼーションは、分析機器の進歩とともに、より本性に、より本質に迫ろうと努力している。それは、あらゆる物質が、それを構成している原子の種類、量およびそれらの空間的構造により定まっているからである。

分析そのものが困難であった時代では組成分析が主であったが、新しい材料、機能を持たせた材料の開発研究は、より多くの情報を要求するようになった。特に、構成元素の 2 次元的、3 次元的な分布に関する情報、共存微量成分とその分布に関する情報、ミクロ構造、マクロ構

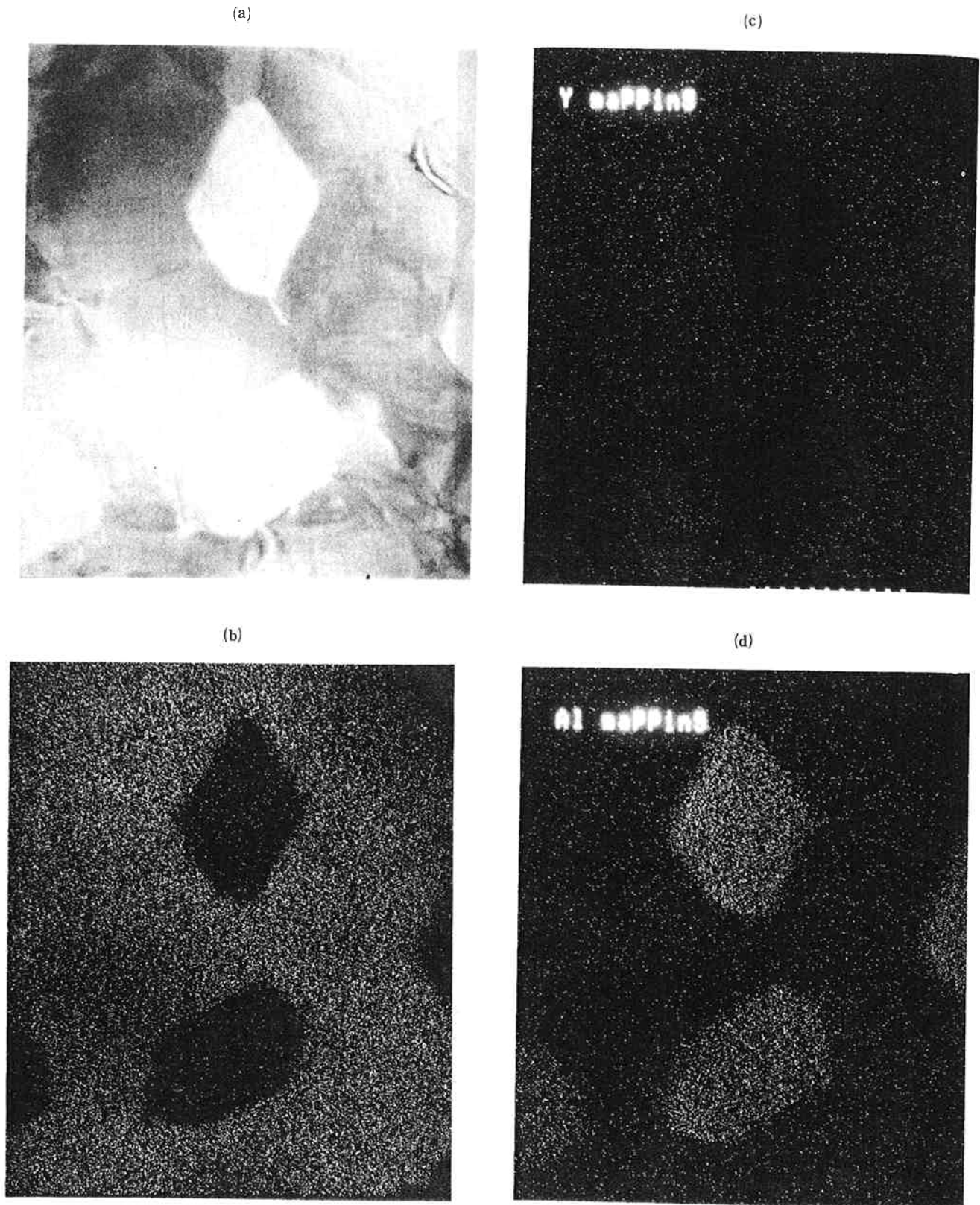


Fig. 8 (a) Scanning transmission electron micrograph of Al_2O_3 added Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics
(b)~(d) EDS image(50000 \times)

造や集合状態に関する情報、表面や界面に関する情報が求められる。集合体の分析は、これらの情報を総合解析するものといえる。なかでも、最近のマイクロ領域の分析

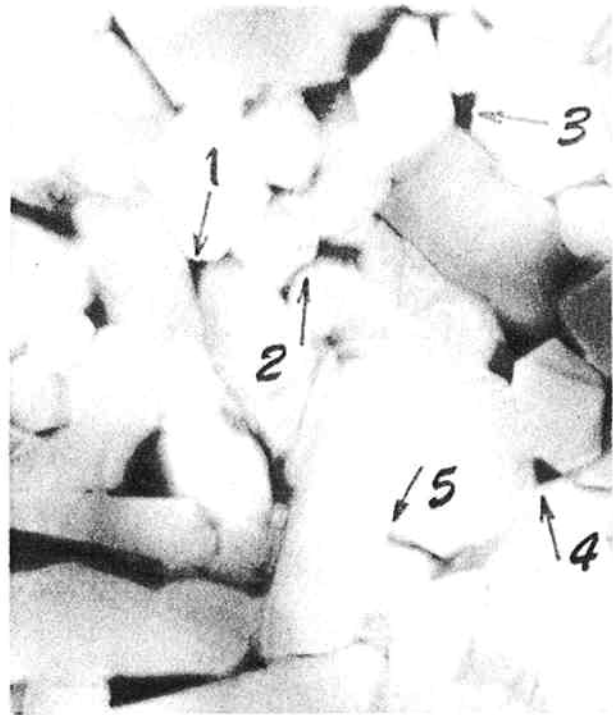
機器の進歩は目覚ましいものがあり、研究開発に多くの新しい情報を提供している。それらのいくつかを紹介する。

〔1〕 透過電子顕微鏡 (TEM) の応用

最近の TEM の進歩が材料開発に最大のインパクトを与えたのは、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) ではないだろうか。STEM は従来の TEM に電子走査機能を入れ、さらに、電子線照射により試料から発生する特性 X 線を波高分析するエネルギー分散型の X 線分析機能 (EDS) が付加されている。従って、微小に絞った電子線による局所領域の回折、元素分析が可能となった。特に、セラミックス材料の開発においては、そのマイクロ組織解析が材料特性の解明に果たす役割は大きく、STEM による観察が多く行なわれている⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

Fig. 8 は STEM によるイットリウム部分安定化ジルコニア ($Y_2O_3-ZrO_2$) に Al_2O_3 を添加し焼結した、超高強度ジルコニア系セラミックスの Y と Al の挙動を観察したものである。(a) のコントラストの白い粒子が Al_2O_3 で、 Y_2O_3 は Al_2O_3 に分布せず ZrO_2 に均一に分散していることが (b)~(d) の EDS による Zr, Y, Al のマッピングからわかる。このことは Fig. 9 の粒子毎の EDS スペクトルからも明らかである。また、耐熱高

(a)



(b)

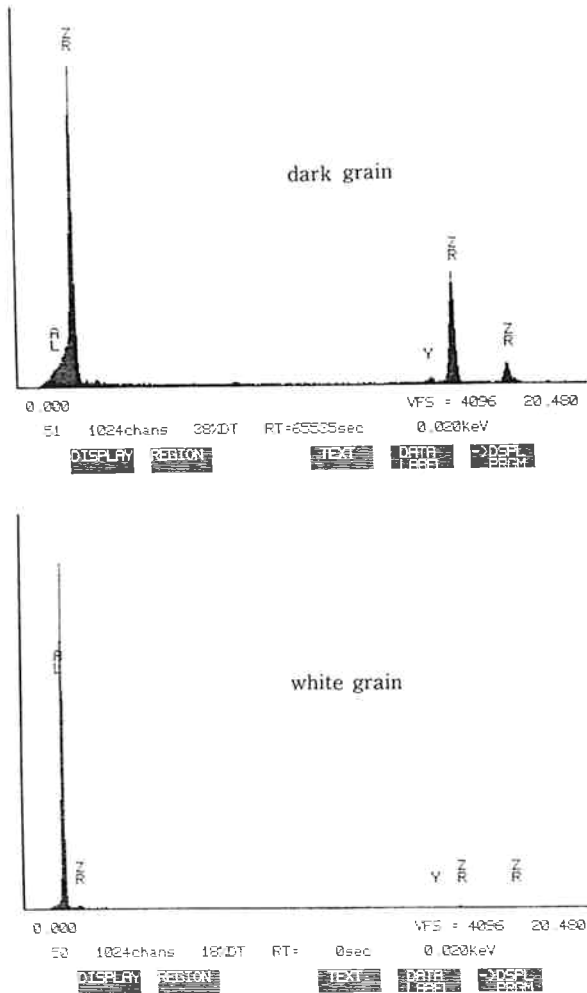


Fig. 9 EDS microanalysis of grain

強度を特徴とする窒化けい素 (Si_3N_4) がある。 Si_3N_4 を焼結する時は、焼結助剤として AlN , Y_2O_3 などを添加する。その結果、サイアロンと呼ばれる Si-Al-O-N 系の化合物になり、高温強度に特徴を持つ耐熱セラミックスの焼結体ができる。Fig.10 は、その粒界組成の確認

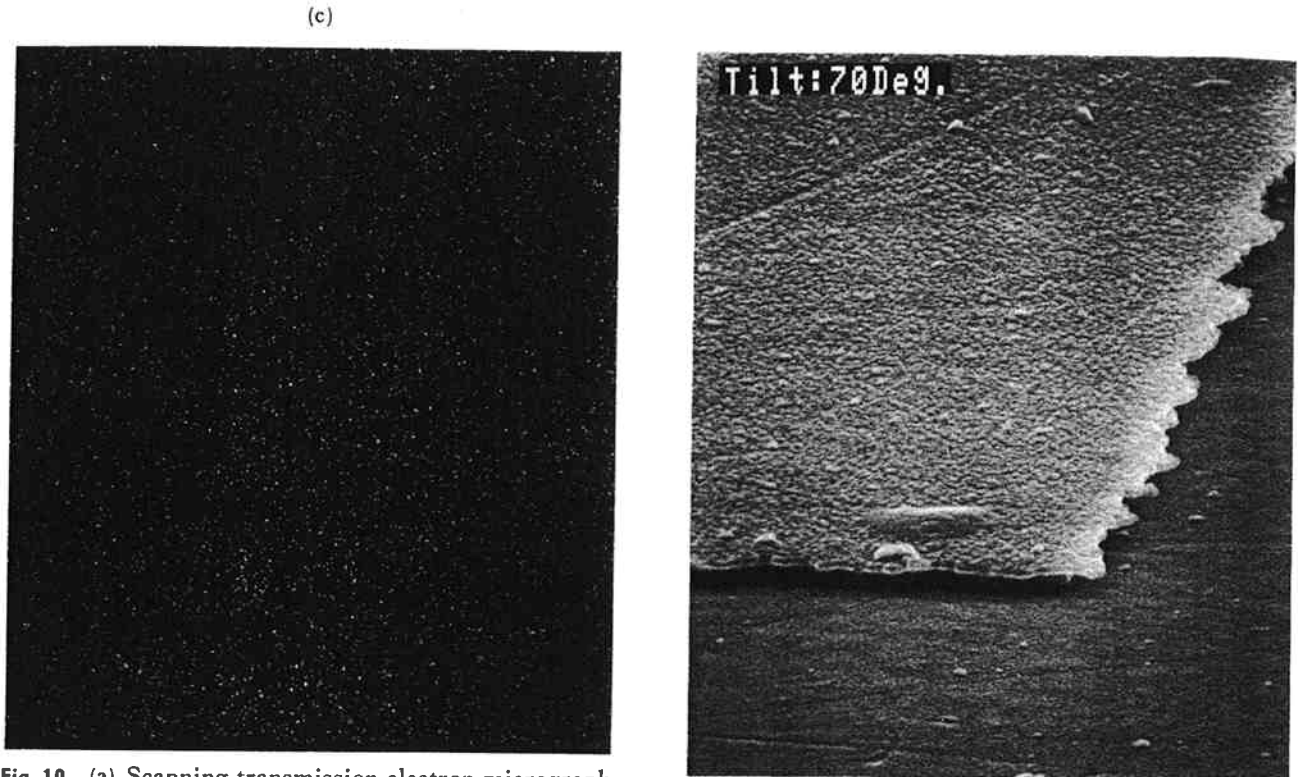


Fig. 10 (a) Scanning transmission electron micrograph of Si_3N_4 (30000 \times) (b) EDS image of Y, (c) EDS image of Al

のために STEM で観察したもので、(b)においてYが粒界に偏析していることがわかる。

このように TEM は、これまで光学顕微鏡的な組織観察に限られていたが、走査機能、EDS などの分析機能を付加することにより、微小領域の構造、元素分析が可能となり、今後増々重要な情報として利用頻度が多くなり、より高度な解析情報が求められると予想する。

〔2〕 走査電子顕微鏡 (SEM) の応用

機能性材料の開発において、その集合体の特性を解析するため、高分解能により忠実に材料表面の微細構造の観察が求められている。材料の内部構造が TEM によるとすると、その表面の微細構造の解析には SEM による観察が有効な手段である。

IC や LSI の製造に用いるフォトマスクは石英ガラス基板上に IC や LSI の微細な回路パターンを描く材料で、レジストを塗布したシリコンウェハーにこの回路パターンを焼き付ける際のネガにあたるものである。特に最近では超 LSI 用として回路パターンも超微細になり、フォトマスクの金属薄膜の構造、エッチング特性が要求される。Fig. 11 は Cr フォトマスクの薄膜のエッチング後のエッジ状態の SEM 写真である。Cr 層が二重構造であることがわかる。これらの Cr 層は3.3で紹介する表面分析により、上層部が CrO_x 、下層部が Cr である。 Cr_x 層は柱状構造をしており、また、下部の Cr 層の方

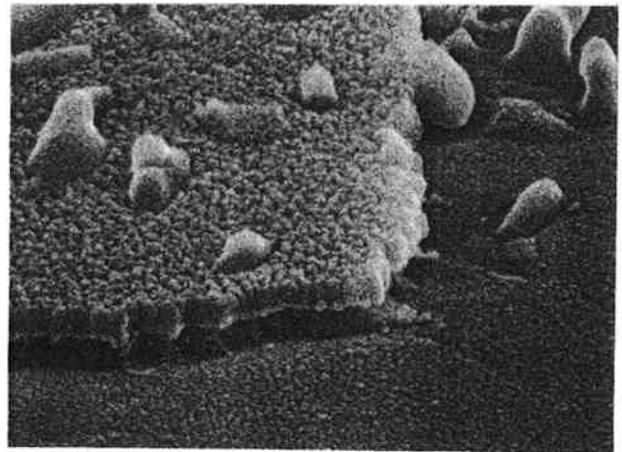


Fig. 11 Scanning electron micrographs of etched Cr photomask (a: 50000 \times , b: 100000 \times)

がエッチングされやすいことを示している。

一方、レジストそのものの性能評価も SEM でもって解像性を評価する。Fig. 12 は 1.0μ のレジストパターンの SEM 写真である。

Fig. 13 は、セルローズ中空糸膜 (限外ろ過膜) の断

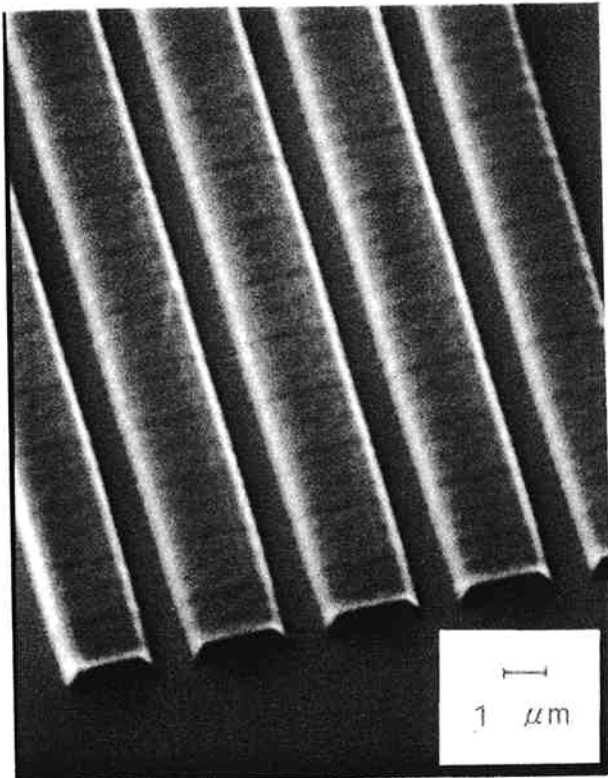


Fig. 12 Scanning electron micrograph of etched pattern of CMS resist.(5000×)

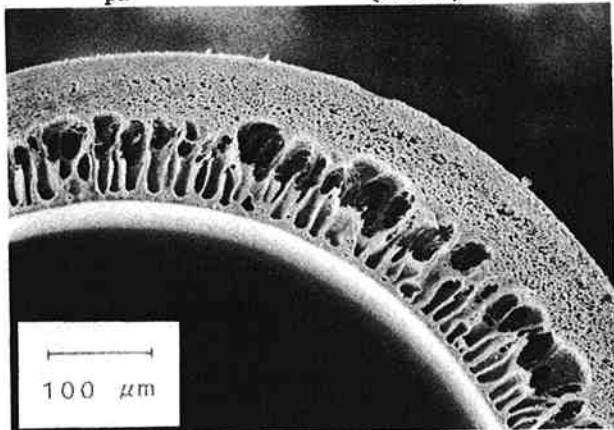


Fig. 13 Scanning electron micrograph of ultrafiltration(200×)

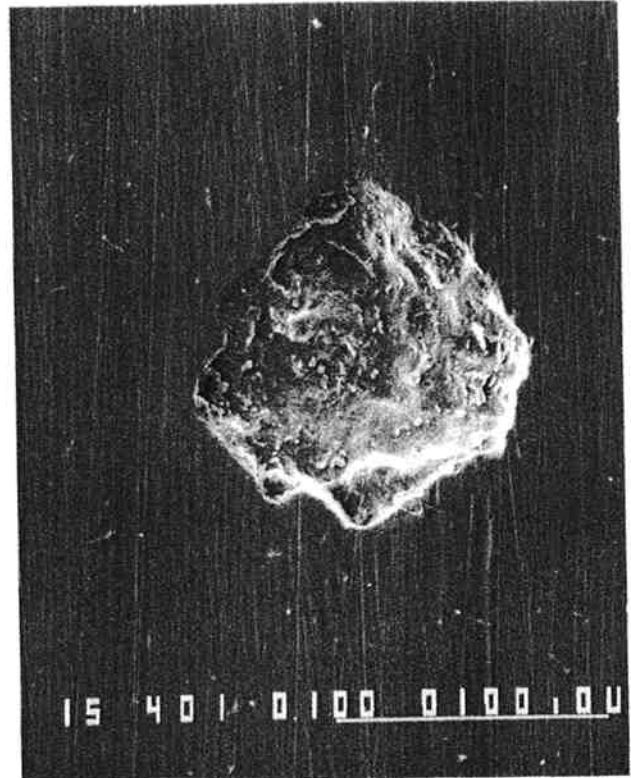
面 SEM 写真である。限界ろ過膜の特徴の一つに異方性構造がある。SEM 写真は、その特徴をよく示している。即ち、最外部の表面に薄膜の緻密な層（活性層）があり、その下部がスポンジのような多孔層からできている。この限界ろ過膜をシステム化し、高分子量物質を液相で分離するのに利用し、シャープな分離特性を持つことから、血しょうアルブミンの分離に有効な膜として評価を受けているものである。

SEM は、研究開発全般に利用され、特に新材料生物工学の研究においては、電子材料、生物のように電子線によるダメージを与えないで、より高分解能による材料表面に忠実な情報を求められる。

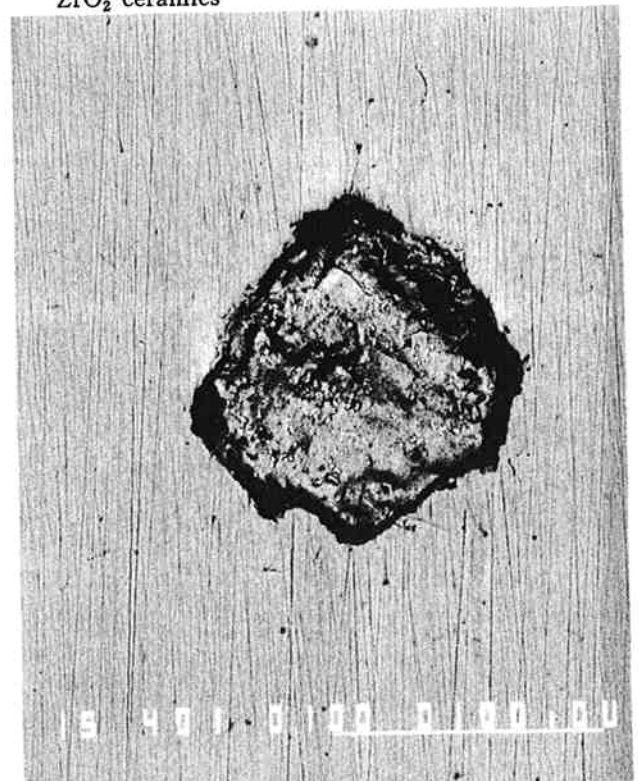
〔3〕 局所分析

集合体の状態分析の中でマイクロな領域の組成、構成を調べる手段として局所分析装置が活躍している。

Fig. 14 は $Y_2O_3-ZrO_2$ 系セラミックスの異物の解析例である。セラミックス材料はぜい性材料であり、塑性変型が起こりにくいので材料内部の欠陥あるいは、表面



(a) Secondary electron image of impurity in $Y_2O_3-ZrO_2$ ceramics



(b) Backscattered electron image