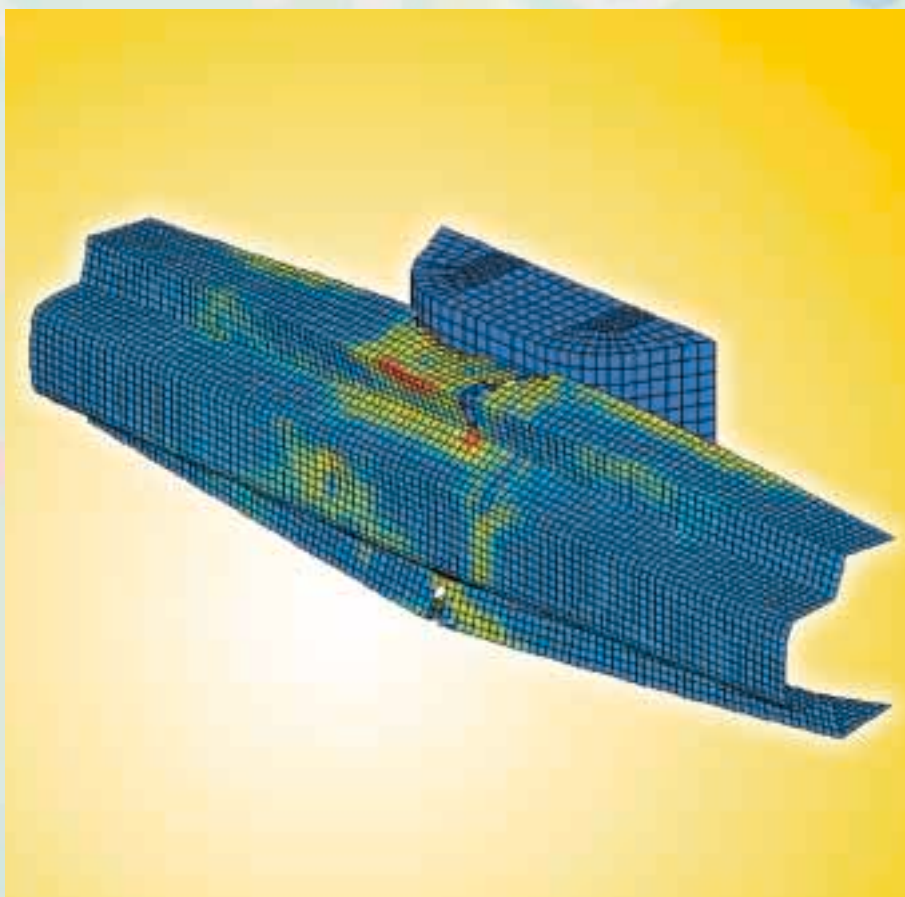


住友化学

2000-I 技術誌

特集

電子・情報関連



プラスチック成形品の衝撃解析(コンピュータ・シミュレーション)



住友化学

目次

2000-I

随 想

日本企業のグローバル化と異文化コミュニケーション

住友化学工業株式会社 副社長 小林 昭生 2

総説・解説

特集 電子・情報関連

次世代レジストの開発 (ArF、EBレジスト)	4
MOCVD法による化合物半導体エピタキシャル成長	10
次世代デバイス用機能性薬品の開発	20
LCD用偏光フィルムの高機能化と新しい展開	29
液晶表示素子用カラーフィルターの高性能化	37
アドバンストアルミナ“ スミコランダム® ”の用途開発	45
耐熱導電ポリマーアロイの開発 ―半導体包装用途を中心に―	50
ソフトコピーの色再現	55
印刷の色校正におけるカラーマネージメントの現状と課題	63
ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置	73
情報社会におけるセキュリティの重要性とその確保について	83

一 般

有機合成実験自動化システムの開発と活用	93
ケーキろ過操作における各種パラメータ間の普遍的相関関係	105

トピックス

千葉工場 TPEプラントの増強	110
医薬事業の戦略的・効率的な運営について	110

工場・研究所紹介

生命工学研究所	111
---------------	-----

製品紹介

スミペックス SA	112
スミセラー®	112
「Sumilizer® GM」／「Sumilizer® GS」	113
根剛力®	113

外部表彰受賞紹介

有馬啓記念 バイオインダストリー協会賞	114
植物化学調節学会奨励賞	114
望月喜多司記念奨励賞	114
1999年度 安全工学論文賞	114

外部発表紹介

.....	115
-------	-----

住友化学 抄録

■次世代レジストの開発 (ArF、EBレジスト)

上谷 保則 4 ~ 9

次世代のレジストとしては、ArFエキシマレーザー(波長193nm)を光源とする露光機に対応するArFレジストが用いられる。また、電子線(EB)を光源とする電子線描画装置に対応するEBレジストも微細な加工が可能でありマスク製造等に用いられる。いずれも感度的な要求から、化学増幅型の反応機構を利用したものであり、従来のi線レジストとは大幅に設計概念が異なる。当社のArF及びEBレジストの設計概念と性能について紹介する。

■MOCVD法による化合物半導体エピタキシャル成長

秦 雅彦, 福原 昇, 笹島 裕一, 善甫 康成 10 ~ 19

GaAsを始めとする化合物半導体は情報通信分野で多種多様なデバイスに用いられている。GaAsはSiに比べ、電子移動度と絶縁特性といった物理特性に優れ、特に無線通信システムにおいてはこのことがデバイスの雑音特性や電力効率の改善を可能としている。ここでは、それらの利点をより一層引き出すための化合物半導体ヘテロ接合デバイスに用いられるエピタキシャル基板について、エピタキシャル層を構成する多層薄膜構造の設計技術を紹介する。

■次世代デバイス用機能性薬品の開発

高島 正之, 一木 直樹 20 ~ 28

次世代デバイスの製造に対応した機能性薬品を紹介する。今後のデバイスには多くの金属材料が採用されてくるため、従来のRCA洗浄(過酸化水素水+酸又はアルカリ)では腐食の問題から対応が難しいとされている。そこで腐食抑制効果を持った新しい洗浄液、及びレジスト剥離剤を開発したので報告する。

■LCD用偏光フィルムの高機能化と新しい展開

染谷 保行, 蔵田 信行, 東 浩二, 本多 卓, 清水 朗子, 林 成年, 波岡 誠, 松元 浩二, 水口 圭一, 栢根 豊 29 ~ 36

近年、ノートPCだけでなく液晶モニター、液晶テレビ、携帯機器などの新しい用途への展開によって、液晶表示装置の市場は拡大を続けている。我々は、偏光フィルムの技術を核として、様々な液晶表示装置への応用に向け、新しい光学部材を開発してきた。本稿では、偏光フィルムの新しい機能についての動向や最近の開発状況について述べる。

■液晶表示素子用カラーフィルターの高性能化

藤田 勉, 藤井 幸男, 穂積 滋郎, 佐藤 行一 37 ~ 44

液晶表示素子(LCD)の市場規模は、情報技術社会を迎えますます成長するものと期待されている。本稿では、このLCDの性能を支配する主要部品であるカラーフィルターについて、ノートPC・モニター・TVなどの用途で要求される高画質化、大画面化に対応する技術として、高透過率・高色純度を目指す色特性の改良、広視野角化対応のIPS方式に適用可能な樹脂ブラックマトリックス、さらに高性能セルギャップ制御方式である柱状スペーサーの各開発状況を紹介する。

■アドバンストアルミナ“スミコランダム®”の用途開発

内田 義男, 黒飛 義樹, 渡辺 尚, 田中 紳一郎 45 ~ 49

スミコランダム®は均一な形状を有し、分散性、充填性に優れ、また粒径を0.3µmから20µmまで制御できる。これら特長を生かすことにより、焼結体用途では、緻密なボアフリー焼結体が得られ、高耐食性半導体製造治具用に適している。また、フィラー用途では粒度分布を設計し充填率を増大、熱伝導度を向上でき、放熱性が必要な半導体関連部材のフィラーへの検討が進んでいる。

本稿では、スミコランダム®の半導体関係の用途における優れた特性についてまとめた。

■耐熱導電ポリマーアロイの開発 一半導体包装用途を中心に

藤井 文志, 石川 孝 50 ~ 54

耐熱導電ポリマーアロイであるアステム®は、PPE系アロイの高耐熱性を活かし、導電性カーボンブラックを練り込むことにより導電性を付与した高機能材として耐熱ICTレイに使用されている。

アステム®高衝撃グレードは、スチレングラフトEPDMを使用

することで従来の耐熱ICTレイ材料にはない高い耐衝撃性を発現し、耐熱ICTレイの耐久性を高めることができた。

■ソフトコピーの色再現

中塚 木代春 55 ~ 62

写真や印刷などのハードコピーに対し、ディスプレイ上で表示される一時的な画像をソフトコピーと呼ぶ。コンピュータネットワークの普及により、マルチメディア上での画像の取り扱いが一般化してきた。これにともない、色再現に関して新たな問題が提起され、盛んに研究されている。ここでは、当社の事業と関係の深い固体撮像素子とソフトコピーとに関連する色再現の問題を測色の側面から説明する。

■印刷の色校正におけるカラーマネージメントの現状と課題

組地 正夫, 鈴木 豊美子 63 ~ 72

デバイス間の色伝達的手段としてColorSyncとICC Profileを用いたカラーマネージメントが注目されている。この応用として、印刷物の色をシミュレートするDDCPがあるが、十分な色再現が得られていない。

本稿ではカラーマネージメントについての問題点を取り上げ、ICC Profileの精度に影響するデバイスの安定性を調査し、印刷適正を考慮したICC Profile作成用カラーチャートの配色設計方法などについて研究した。

■ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置

溝川 憲一, 中西 隆一, 菱池 通隆 73 ~ 82

住友精化(株)の半導体向け排ガス処理装置は、処理対象ガスに応じた吸収液を採用し且つ気液接触性能が非常に優れたロータリーアトマイザーを搭載していることにより、半導体製造工程から排出される毒性の極めて高いガスを許容濃度以下にまで処理し、更に排ガスに同伴する粉体の影響を受けにくくした装置である。最近、排ガス処理装置までの接続配管で同伴粉体による閉塞等のトラブルが頻発しているが、これに対処する配管システムを構築したので合わせて報告する。

■情報社会におけるセキュリティの重要性とその確保について

雪浦 和雄 83 ~ 92

情報社会におけるセキュリティの持つ重要性和セキュリティに対する脅威を解説する。過去の社内外の事例を挙げ、セキュリティに対する侵害が身近に起こっていることを紹介する。セキュリティ対策として、最初に行うべきことは企業のセキュリティポリシーの策定である。その定めるべき内容について高いレベルと低いレベルを例示しながら項目別に解説する。最後にセキュリティの国際標準である、セキュリティ評価認証制度ISO15408について紹介する。

■有機合成実験自動化システムの開発と活用

岡本 秀穂, 岩田 篤和 93 ~ 104

有機合成実験の自動化を実現するための自動化システムの設計コンセプト(汎用性/柔軟性と統合性)を説明した。このコンセプトに基づいて設計した2系列のシステム、すなわちパソコン制御システム(小型DCS機能付き)とロボット合成システムの開発と、それぞれの活用事例について説明した。今後の課題として、反応条件最適化アルゴリズムの構築や、コンビナトリアルケミストリーのシステム動向、マイクロリアクタの技術動向の調査も自動化関連技術として必要なことを紹介した。

■ケーキ層過操作における各種パラメータ間の普遍的相関関係

遠藤 禎行, 金星 直彦 105 ~ 109

固液分離におけるフィルター上ケーキ層の透過率について理論と実験の両面から検討した。特に、ケーキ層を構成する粒子の粒径分布の広がりや粒子形状係数の効果について研究した。実験では、単分散球形粒子や種々の多分散非球形粒子を含む6種類の粉体を用いて水の透過試験を行った。粒径分布の広がりや粒子形状係数の影響を考慮した理論に基づいて各種パラメータを用いてすべての実験データを整理した結果、ケーキ層空隙率が0.3から0.7の範囲において実験結果が良く相関できた。同時にこの結果から、よく知られているKozeny-Carmanの式が粒径分布の広い不整形粒子からなるケーキ層の流体透過に適用できないことを示された。ここで提案した相関によって、粒径分布の広い不整形粒子からなる粉体層の流体透過を定量的に予測することが可能になった。この相関は固液分離を行うろ過器の設計に有益である。

日本企業のグローバル化と異文化コミュニケーション

住友化学工業株式会社
副社長

小林 昭生

Akio KOBAYASHI



最近日本企業のグローバル化がよく人口に膾炙されるが、グローバル化とは果たして何を意味し、国際化とどう違うのであろうか。

多くの経営学者は“企業の国際化”とは“国と国が相互に独立を認めながら外交を通じて交際してゆく間柄に近く、かつて日本企業が現地の代理店を起用して、世界各国に輸出を展開した型態がほぼこれに該当する”という。これに対し、グローバル化とは、“現地の代理店を使って世界各国に輸出するのではなく、世界の各市場で企業活動（販売のみならず生産・研究活動も）を自ら行い（現地化）、且本社の経営思想や方針も世界に通じるルールにのっとった様式になること”を意味するという。

自然科学の用語と違い、果たしてどれほど厳密な定義かは疑問だが、最近言われている日本企業のグローバル化が大体後者のような意味合いであることは肯ける。

ところで、日本の化学品の市場は、農業・肥料の対象市場である農業が典型であるように、成熟化及至縮小しつつある市場が多い。従って、事業の維持・成長を追求し続けるならば、勢い市場を海外に求めざるを得ない。日本企業がこぞって輸出に力を入れたのは、その必然の結果であった。しかし、日本経済の規模が大きくなり、その輸出金額があまりに大きくなると、輸入側に回った世界の諸国は、これに耐えられず、輸

出摩擦を経て、日本の商習慣や業界秩序そのものを攻撃する構造協議となり、更に、急速且つ人為的為替レートの調整となった。この結果、日本企業の輸出の採算は急速に悪化した。海外勢はそれだけでは飽き足らず、日本的経済・経営の運営方式や護送船団方式の行政指導も殆ど力づくで崩壊に追い込もうとしている。

かくして日本企業は、研究・開発・製造を日本で行い、主として日本市場で利益を挙げ、操業率をあげるために輸出するという旧来の方式は縦続不可能になり、比較生産費の安い発展途上国や大需要市場に、製造を始めとする企業活動の多くを移し現地化せざるを得なくなった。

しかし、日本企業の多くは、海外に進出するに際して、技術のみならず日本的経営方式や経営思想も無意識のうちにその保持ち込むことが多いようである。この点について注目すべき調査結果がある。

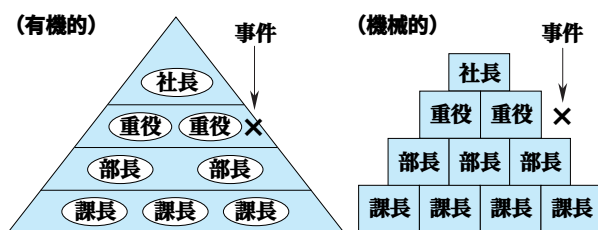
スタンフォード大学のモンゴメリー教授等が、日本から海外に進出した企業1,148社について行った調査によると、海外子会社に日本人の派遣員が多いほど業績が悪いとのことである。モンゴメリー教授は「日本の本社はその経営方式を現地に正確に移転しようと努めて、派遣社員の数を増やすのであろうが、日本の企業文化と現地のそれとは大きく異なるため、逆効果になっているのだろう」と推論している（日経新聞1999年1月18日夕刊）。また、青山学院大学の林教授が行った調査では、日本企業の海外子会社で、日本的経営にこだわる日本人幹部が、いかに現地人従業員に不人気かが克明に描かれている。（林吉郎著：異文化インターフェイス経営、40頁）

日本の企業がグローバル化を迫られている時、善意でこの様な失敗をおかす日本企業が多いことは、国富の大きな損失であり、日本企業のイメージ低下につながり由々しきことと思われる。こうした過ちを防ぐためには日本文化・日本的経営と外国文化特に欧米文化・欧米的経営の違いにつき明確な認識を持つこと



が先ず肝要であろう。両者の差を細かく挙げればきりが無いが、林教授は中でも特に重要な違いとして①特殊な日本企業の組織原理②日本の高コンテキスト・コミュニケーション③日本のアナログ知覚と欧米的デジタル知覚を挙げて居られる。

①の日本企業の(有機的)組織原理では、ピラミッドの様な組織の中に、職務内容を厳密に定義されない社長、重役、部長、課長等がヒエラルキーを作るため誰の職責にも属さない領域(斜線部)が残るが、そこで事件が起これば、関係のありそうな皆で処理するメリットもある。これに対し欧米の(機械的)組織原理では、明確に定義された夫々のJOBが積木を積むようにして組織が作られるため、誰の職責にも属さない領域は組織内には存在せず、責任は明確であるが、誰の職責にも属さない所で事件が起これば、誰も対処しないか、責任を取らない弊害もある。



従ってどちらの組織原理が良いとは一概には言えないが、両者が基本的に違うということははっきり認識しておく必要がある。

②の日本の高コンテキスト・コミュニケーションとは、日本人は単一民族で同一文化を共有しているため、コンテキスト(意味環境・脈絡)を濃密に共有し、それ程正確に物を言わなくても相手の言わんとすることが分かってしまうという状況である。これが米国のようにコケージャン、ヒスパニック、東洋系人種等、宗教・習慣・文化的背景が全く異なる人種が入り混じる社会では、意味環境を共有する度合が低く、言葉で言い尽くすことが必須となる。

③の日本のアナログ知覚とは、日本人は全体を直感

的に捉えイエスでもノーでもない、曖昧な表現をすることが多いが、欧米人は何事も分析的に考え、イエス、ノーを明言することが多いという差を意味する。

①の日本的組織原理は、日本でも自己の職責が明確に定義されることを好む若い世代が殖えているので、時間が経つにつれ欧米型に接近していくであろう。当社でも米国のコンサルタント Hay System 社の指導による職務分析により、徐々に欧米型に移行しようとしている。この日本的組織原理は、これを日本だけで維持している限り、余り大きな問題にはならないが、うっかり海外子会社にその尽持ち込むと、大きな摩擦と混乱を生むことになる。しかし、より大きな問題を起こす可能性があるのは②の日本の高コンテキスト環境と③のアナログ思考であろう。日本の高コンテキスト環境に慣れ育った日本人は、外国人に対して言葉での表現が不足したり、日本のアナログ思考に従い、外国人に意見を明確に言わない傾向は、海外子会社との間で大きな摩擦を起こすことがある。筆者の観察でも、日本の本社から海外子会社に出る指示が言葉足らずで、海外子会社から何の為にこんな仕事をさせられるのか分からないと不平を聞かされたことが度々ある。又、本社がアナログ的にノーともイエスともはっきり言わないため、本社の人は決断力が無いとか、逃げを打っている様な誤解を与えた事例も目撃している。こうした不満や誤解が余り頻発すると日本の本社と海外子会社の関係はぎくしゃくしたものになる。

日本の本社の人も、海外子会社の人も、全く善意でありながら、誤解を招き両者の関係が悪化するのには誠に残念なことである。日本文化・日本の経営の特殊性や特徴を、欧米等の他文化との対比でよく理解し、日本本社からの指令は、相手の文化、相手の思考形式で理解しやすい表現方式で出すように心がければ、海外子会社の人とのコミュニケーションが円滑になり、誤解も減り、日本企業のグローバル化は大きく前進するのではなかろうか。

次世代レジストの開発 (ArF、EB レジスト)

住友化学工業(株) 精密化学品研究所
上 谷 保 則

Development of Next Generation Resist (ArF, EB Resist)

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Yasunori UETANI

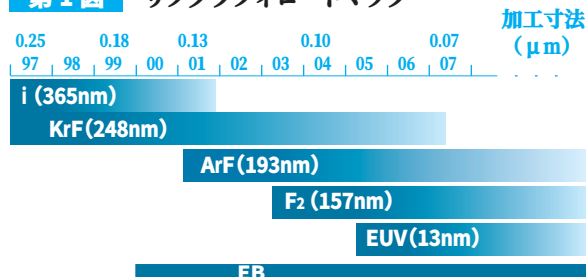
Photoresist is the key material for manufacturing LSI (Large Scale Integrated circuit). Because minimum manufacturing dimension of LSI is decided by photoresist resolution. Photoresist resolution mainly depends on exposure wavelength. In the next generation lithography, ArF excimer laser (193nm) will be used for exposure light source. We adopted alicyclic methacrylate resin for 193nm light transmittance and dry-etching resistance. Chemically amplified resist system was used to achieve high sensitivity. We also discuss about development of EB (Electron Beam) resist. Our EB resist is the modification of PVP (Poly-Vinyl Phenol) based KrF resist. Our ArF and EB resist has excellent resolution and profile.

はじめに

レジストは、LSI (大規模集積回路) の製造に用いられる感光性樹脂である。LSI の加工寸法の微細化は年々進んでおり、現在は最小加工寸法は $0.18\ \mu\text{m}$ から $0.15\ \mu\text{m}$ へと推移している。レジストはエッチングのマスクに用いられるため、レジストはLSIの微細化のキーマテリアルとなる。レジストの解像度は、レジスト自体のコントラストと露光機の結像する光学像のコントラストで決まる。光学像のコントラストを上げるには露光機の光源の波長を短くすることが有効である。そのために、年々露光波長の短波長化が進んでいる。第1図は露光機の光源の波長に着目したリソグラフィのロードマップである。現在は水銀ランプのi線 (365nm) からKrFエキシマレーザー (248nm) へと光源の転換が進んでいるところである。2001年からはArFエキシマレーザー (193nm) を光源とした露光機による最小加工寸法 $0.13\ \mu\text{m}$ のLSIの大量生産が開始される予定である。それに伴い、現在ArFエキシマレーザー露光用のレジストの開発が活発となっている。ArFの次の世代の光源としては、F2エキシマレーザー (157nm) や、EUV (Extra Ultra Violet) 光 (13nm) が候補に上がっている。レジストの露光手段としてこのように光 (Photon) を用いるのは、一括して大面積を露光することが可能であり、

スループットが稼げるために大量生産に適しているからである。また一方で露光手段として電子線 (Electron Beam EB) を用いる場合がある。電子線露光は電子線の加速電圧が高い場合は、光を用いた露光に比べ格段に高解像度が得られることが特徴である。その反面、露光面積が非常に小さいのでスループットは悪い。そのために露光機のマスクの製造や最先端デバイスの試作など、解像度は必要だが処理枚数の少ない部門で用いられている。以下、当社におけるArFエキシマレーザー露光用レジスト、およびEB露光用レジストの開発状況について、報告を行う。

第1図 リソグラフィロードマップ



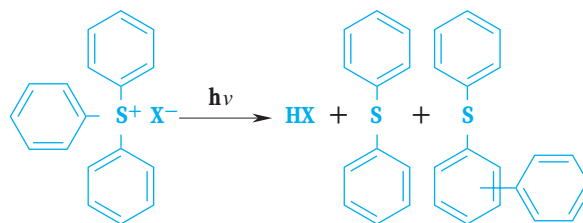
化学増幅型レジストの反応機構

i線露光用レジストの世代までは、ベース樹脂にノボラック樹脂、感光剤にジアゾナフトキノンスルホン

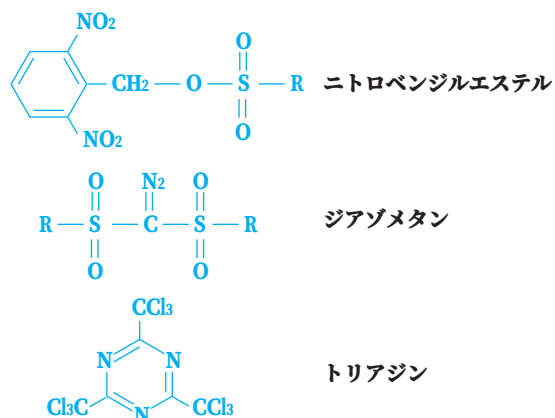
酸エステルを用いたポジ型レジストが主として用いられてきた。しかし、KrF エキシマレーザーの照度は低いために、KrF エキシマレーザー露光用レジストからは感度の早い化学増幅型のレジストが用いられている。まずポジ型とネガ型の化学増幅型レジストの反応機構を示す。まず露光によって光酸発生剤 (Photo Acid Generator PAG) が光分解して酸を発生する (第2図)。光酸発生剤としては第2図のオニウム塩の他に、ニトロベンジルエステル、ジアゾメタン、トリアジンなどが知られている (第3図)。その後の露光後バーク (Post Exposure Bake PEB) の加熱によって、第3図のようにポジ型においてはアルカリ可溶樹脂のアルカリ可溶基を保護している酸不安定保護基が酸を触媒に脱保護反応を起こし、樹脂の極性が変化することによってアルカリ不溶からアルカリ可溶へととなりアルカリ液現像後にポジ型パターンを得る。アルカリ可溶基としてはフェノール性水酸基、カルボキシ基、酸不安定保護基としてはtert-ブチル、ter-ブトキシカルボニル (t-Boc)、テトラヒドロピラニル基などが用いられる。ネガ型においては、露光後バークの加熱によってアルカリ可溶性樹脂と架橋剤が酸を触媒にして架橋反応を起こし、アルカリ可溶からアルカリ不溶へと変化しアルカリ液現像後にネガ型パターンを得る。架橋剤としては、ヘキサメトキシシメチルメラミン、テトラメトキシグリコユリル (TMGU) などが用いられる。いずれの場合も、酸を

触媒にして反応が進むので、従来のレジストにくらべて極めて高感度のレジストとなる。このようなレジストは化学増幅型レジストと呼ばれている。EB 露光用レジストにおいても、スループットの問題から高感度な化学増幅型レジストが用いられはじめている。

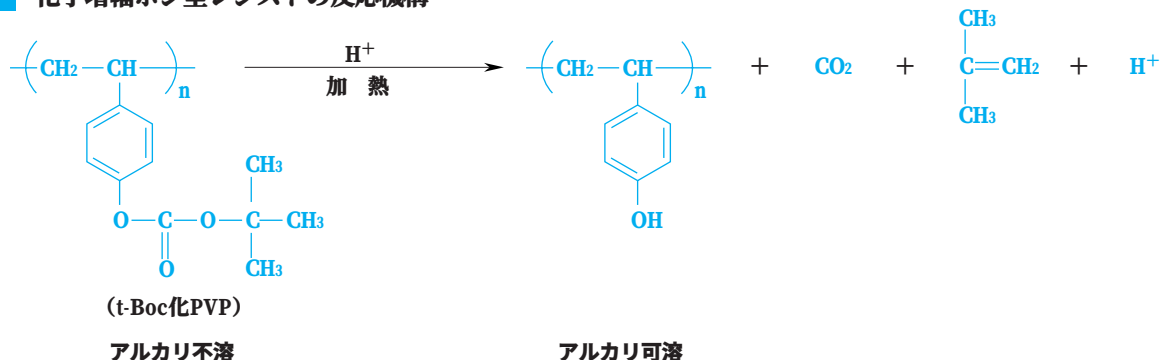
第2図 酸発生剤の感光分解反応



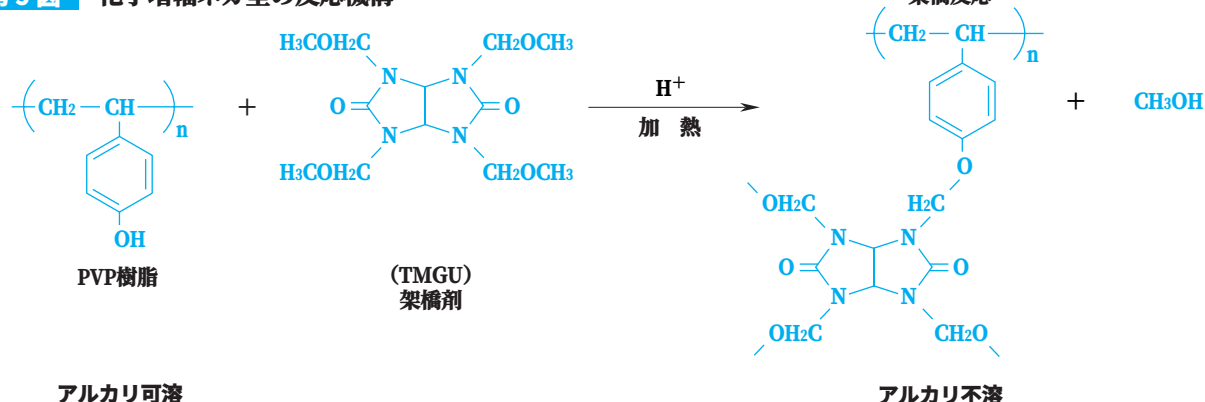
第3図 酸発生剤の例



第4図 化学増幅ポジ型レジストの反応機構



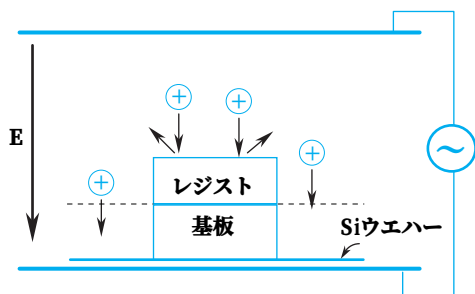
第5図 化学増幅ネガ型の反応機構



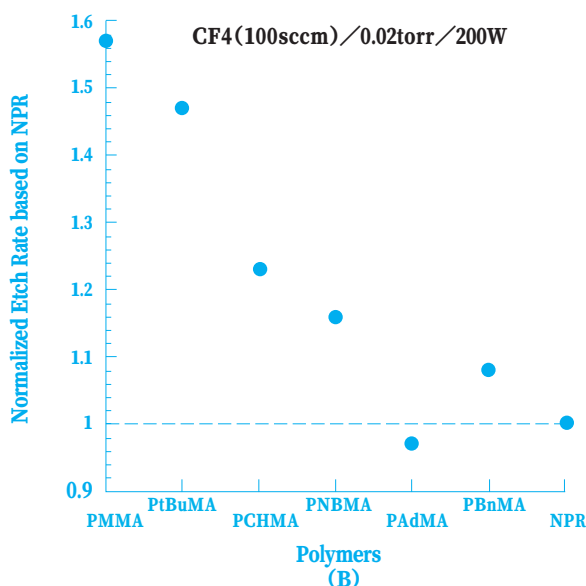
ArF レジスト用樹脂の設計方針

はじめにArFレジストの開発について述べる。KrFレジストにおいては、アルカリ可溶樹脂としてもっぱらポリビニルフェノール (PVP) 樹脂が用いられてきた。PVP 樹脂はKrFエキシマレーザーの波長(248nm)において透過率が高く、芳香環を有するためにドライエッチング耐性が良いためである。第6図はドライエッチングの模式図である。電界により加速されたイオンによるダメージに対して持ちこたえるために、芳香環のように剛直で炭素密度の高い構造が有効である。しかしながらPVP樹脂は、芳香環による光吸収のためにArFエキシマレーザーの波長(193nm)においては透過率が極めて低く、ArFレジスト用樹脂には使用することができない。ArFエキシマレーザーの波長における透過率とドライエッチング耐性を両立するためには、芳香環の代わりに脂環式環を用いることが有効であることが報告されている。第7図は各種置換基をエステル化したメタクリル酸の樹脂で、ドライエッチング耐性を測定した報告の例

第6図 ドライエッチングの模式図

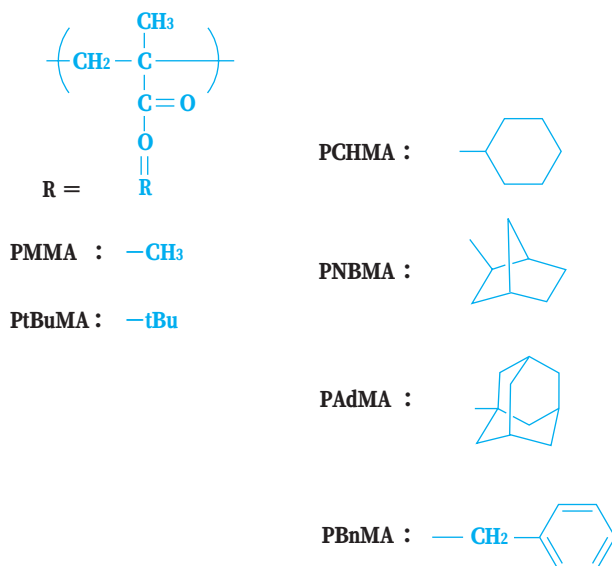


第7図 置換基とドライエッチング耐性の関係

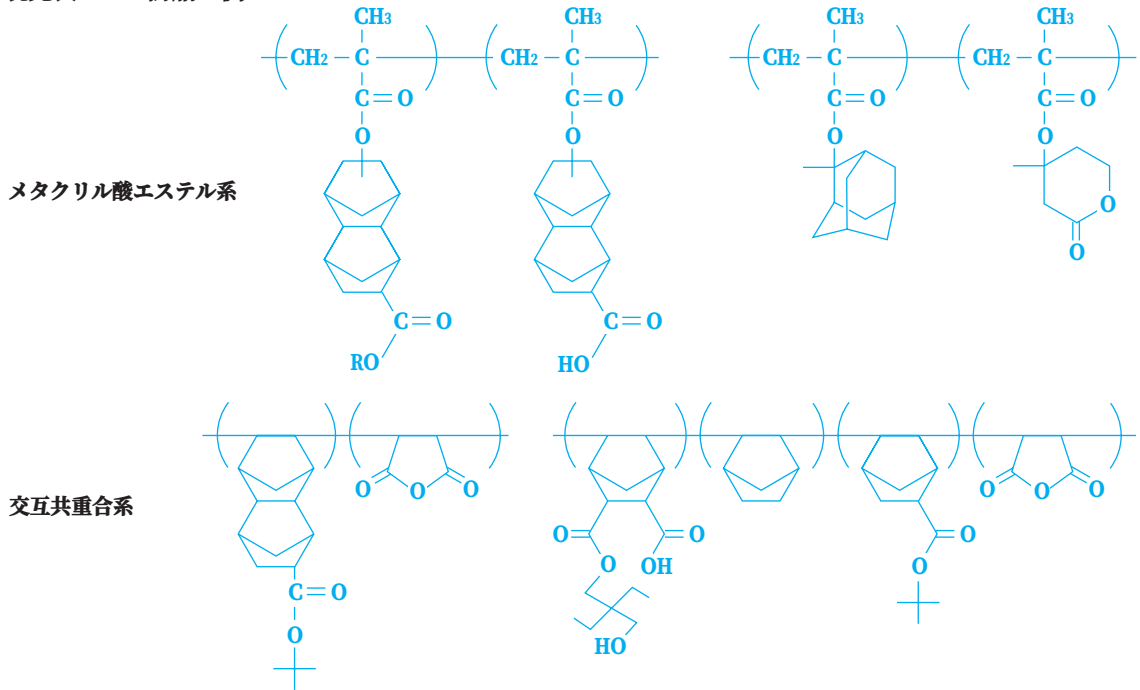


Proc. SPIE Vol.1672 70P 1992より

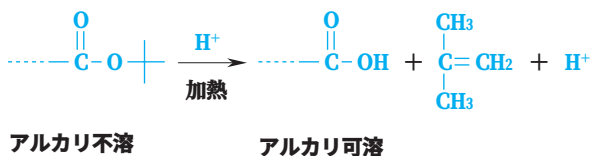
である。縦軸がエッチング速度を表し、小さいほどドライエッチング耐性が良い。置換基が剛直な多環の脂環式基である場合、ドライエッチング耐性が良いことが示されている。脂環式環を有する樹脂がポジ型レジスト用樹脂として作用するには、アルカリ可溶基を持っている必要があり、通常はカルボキシル基がアルカリ可溶基として用いられる。このように、ArFポジ型レジスト用樹脂としては、脂環式環を有しカルボキシル基等のアルカリ可溶基を持ち、そのアルカリ可溶基の一部または全部が酸不安定保護基で保護されているものを用いる。但し脂環式環は有機性が高いために、無機基板への接着性が劣る。接着性を上げるためには、極性の高い置換基を導入することが有効である。第8図に、以上のような諸項目を満たすArFポジ型レジスト用樹脂として提案されている例を示す。大きく分けて、脂環式環をエステル部に用いたメタクリル酸エステルの樹脂と、脂環式環としてノルボルネンなどのシクロオレフィンを用い、無水マレイン酸との交互共重合樹脂としたものに2分される。いずれの樹脂もアルカリ可溶基としてはカルボキシル基を用い、酸不安定保護基、接着性のための極性基を持っている。これらは比較的簡単なラジカル重合で樹脂の重合が可能であることも特徴である。その他、金属触媒を用いたポリシクロオレフィン系の樹脂も提案されているが、触媒に用いた金属を取り除くことが難しいのでレジスト用には不適合とされている。第9図は、保護基がtert-ブチル基である場合の、露光部での酸触媒脱保護反応のスキームである。脱保護反応でカルボン酸を生じ、アルカリ不溶からアルカリ可溶へと極性変化することによってポジ型レジストパターンを得る。



第 8 図 既発表のArF樹脂の例



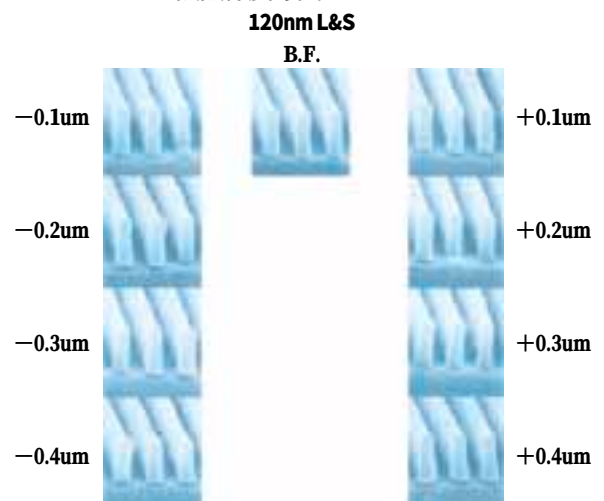
第 9 図 脱保護反応のスキーム



スミレジスト PAR シリーズ

当社においては、1996 年より ArF レジストの開発を開始した。各種の既発表の ArF 用レジスト樹脂を追試した結果、メタクリル酸エステルの共重合樹脂で良好な性能を示すものを見いだした。この樹脂系での最適化及び酸発生剤のスクリーニングを行い、これら材料のフォーミュレーション配合組成の最適化を行うことにより、ポジ型 ArF レジストであるスミレジスト PAR-101 を他社に先駆けて 1997 年に上市した。PAR-101 は当時としては卓越した解像度を有していたために、各露光機メーカーの標準レジストとして採用され、ArF レジスト第一世代のデファクトスタンダードの地位を確立した。その後、更に LSI メーカーでの量産に対応すべく更なる高性能化に向けて、樹脂系や酸発生剤の改良、フォーミュレーション配合組成の最適化を行い、PAR-700、710 などの高性能グレードの開発に至っている。第 10 図の写真は、ArF プロトタイプ露光機による露光で得られた、当社最新 ArF ポジ型レジストグレード PAR-710 のラインアンドスペースパターンの断面写真である。0.12 μm の線幅を矩形の良好なプロファイルで、広い焦点深度で解像している。このようにスミレジスト PAR-710 は加工寸

第 10 図 ArF プロトタイプ露光機を用いた PAR-710 の焦点深度写真



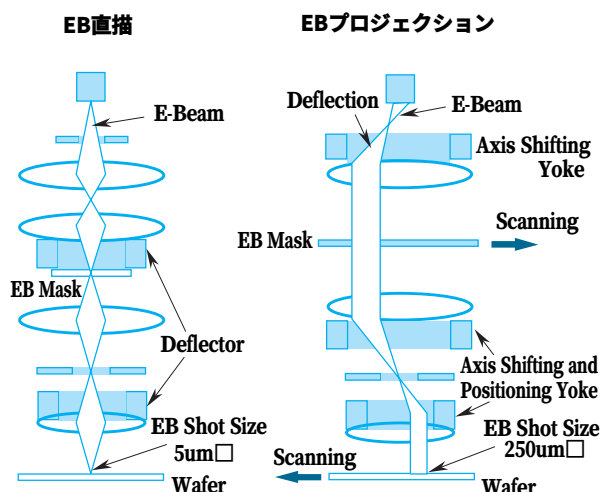
Exposure : Canon AS-1 NA=0.60

法 0.13 μm の LSI デバイスの製造に充分な解像度を有している。今後量産時には、さらに高いレンズ性能の露光機が出てくる予定であり、レジストの改良も伴えば加工寸法 0.10 μm 以下の解像度が得られ、LSI の世代としては 2 世代 (4~6 年間) は、ArF レジストが主流として用いられるものと予想されている。それに向けて更に高性能なレジストの開発を精力的に進めているところである。

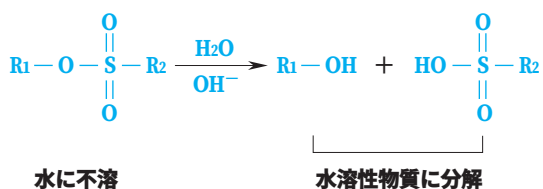
EB レジスト (スミレジスト NEB シリーズ)

次に EB レジストの開発について述べる。現在用いられている EB 露光装置は直描型と呼ばれるもので、

第 11 図 EB露光機の形式



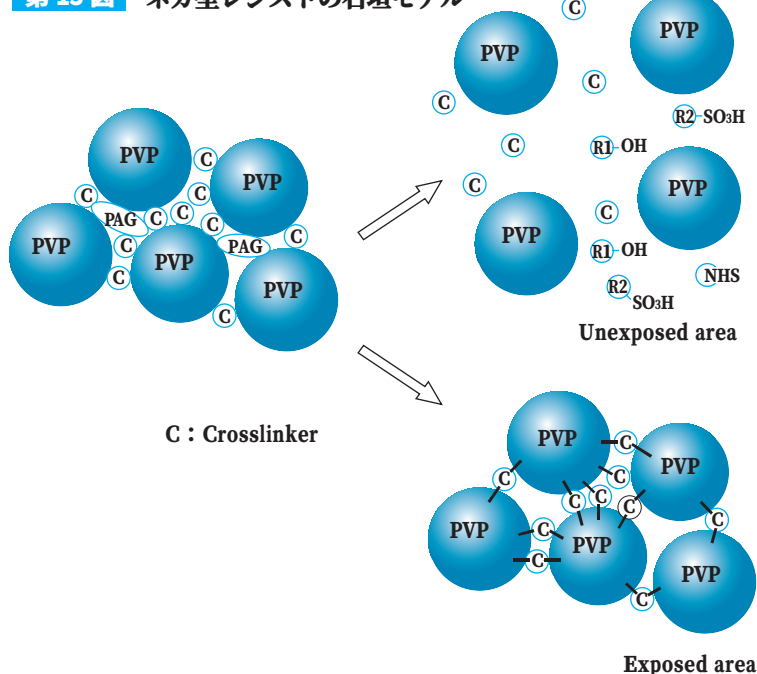
第 12 図 酸発生剤の現像液による加水分解反応



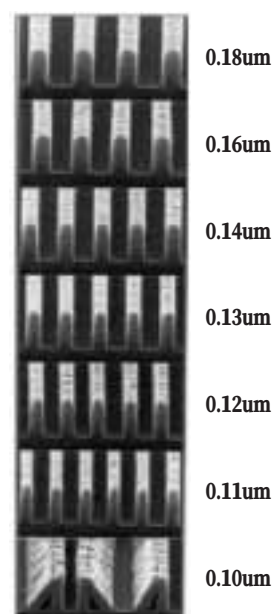
電子レンズによって細く絞られた電子ビーム (EB) で一筆書きを行うものである (第 11 図左)。電子ビームが当たったところにレジストパターンができるほうが好ましいことから、主にネガ型レジストが使われる。当社においては、PVP 樹脂を用いた KrF エキシマレーザー用ネガ型レジストをベースに EB レジスト

の開発を進めてきた。当社における EB レジストの特徴は酸発生剤にある。電子線で感光して酸を発生するだけではなく、第 12 図に示されるスキームのようにアルカリ現像液との接触で加水分解を起こし、疎水性物質から水溶性物質へと極性変化する構造のため、極めて高い現像コントラストを得ることができる。この様子は模式的に第 13 図で示されるような石垣モデルで表される。石垣モデルではネガ型レジストを高分子量のバインダー樹脂の間に低分子量の架橋剤と PAG が詰められた石垣構造で表す。未露光部で架橋反応が起こっていない場所では現像液の浸透が起こり、PAG は加水分解によって水溶性物質へ分解し、容易に現像液に溶解してさらにはバインダー樹脂の PVP を溶解させる溶解促進反応が起きるとするものである。第 14 図は、最新 EB 露光装置で露光し得られた当社製 EB ネガ型レジストの NEB-22 の断面写真である。0.10 μm の線幅を解像している。KrF 露光用ネガ型レジストにおいても当社製レジストはその高い解像性で定評があったが、EB 露光においても当社 EB ネガ型レジストは従来の EB レジストより格段に高い解像度を示し、EB 露光機メーカーで標準レジストとして採用されるとともに、各マスクメーカーで採用されている。最近 EB 露光装置は露光面積を大きくしてスループットを上げる目的で、EB プロジェクション露光という方式の研究開発が進んでいる (第 11 図右)。EB プロジェクション露光は早期に完成されれば従来の光を用いた露光装置に置き換わって使用される可能性を秘めている。その場合は、従来の直描型 EB 露光装置の場合よりも格段に大きな EB レジスト市場が期待できる。

第 13 図 ネガ型レジストの石垣モデル



第 14 図 最新EB露光装置を用いた NEB-22の解像度写真



おわりに

当社のArFレジスト、EBレジストは、現在他社レジストメーカーにくらべて解像度面で優位な位置にある。今後は、解像度面での優位性を保つために研究開発を急ぐとともに、品質安定性、安定供給などの商品化、工業化検討も進める予定である。

引用文献

- 1) イメージング用有機材料 有機エレクトロニクス材料研究会編, 1997, ぶんしん出版
- 2) H. Ito : Proc. SPIE, Vol.3678, 2 (1999)
- 3) Y. Kaimoto, K. Nozaki, S. Takechi, N. Abe :

Proc. SPIE, Vol.1672, 66 (1992)

- 4) Y. Uetani, H.Moriuma, Y. Hirai, Y. Takata, A.Yamada : Proc. SPIE, Vol.3678, 503 (1999)

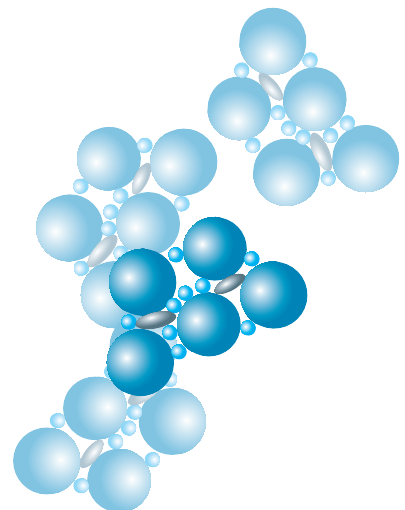
PROFILE



上谷 保則

Yasunori UETANI

住友化学工業株式会社
精密化学品研究所 電子材グループ



MOCVD 法による化合物半導体エピタキシャル成長

住友化学工業(株) 筑波研究所

秦 雅 彦
 福 原 昇
 笹 島 裕 一
 善 甫 康 成

The Epitaxial Growth of Compound Semiconductors Using MOCVD

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Masahiko HATA

Noboru FUKUHARA

Yuichi SASAJIMA

Yasunari ZEMPO

GaAs based compound semiconductors have been applied to a variety of electronic devices in the field of telecommunication. It is because GaAs is superior to Si in terms of physical properties such as electron mobility and resistivity, which are important to improve system noise and power efficiency of devices in the wireless communication system. In order to obtain the device performance advantages, in particular, hetero-epitaxy is a key technology right now. In our work, epitaxial layers consisting of several AlGaAs and InGaAs are grown on GaAs substrate by Metal-organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). In the growth of the wafer structure, a lot of ideas have been found and surely improved the device performance. A review on the design technology for hetero-junction field effect transistors in our group will be presented in this paper.

はじめに

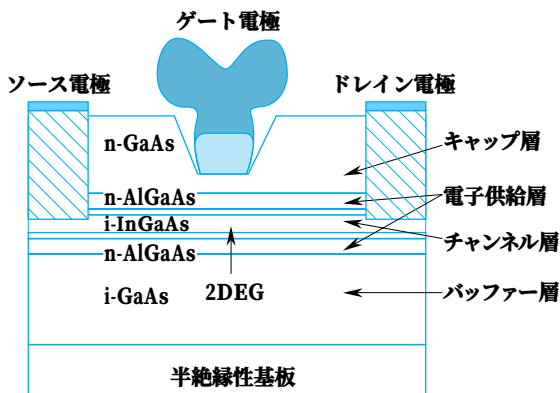
急速に発展しつつある情報・通信分野においてその基本素材となる半導体としてはシリコン (Si) が広く用いられている。一方、当該分野において必要とされる各種の半導体デバイスの中で GaAs を始めとする化合物半導体の使用量も急速に増加している。半導体としての基本特性に優れる化合物半導体を適所に用いることでシステム全体の性能を大幅に改善できるからである。例えば衛星放送受信アンテナの小型化は雑音特性に優れる GaAs 系低雑音アンプの開発の結果である。また携帯電話市場はここ数年格段の成長を示しているが、携帯端末の全消費電力の 60 % 以上を消費するパワーアンプの、効率に優れる GaAs 製への置き換えは携帯端末のバッテリー充電の煩わしさの低減に大きく寄与している。

高速電子デバイス材料としての GaAs は、電子移動度、絶縁特性など重要物性において基本的に Si に比べ優れている。GaAs の場合、さらに AlGaAs、InGaAs 等の類縁材料を組み合わせてさらに優れた特性を引き出すことができる。今日ではそういっ

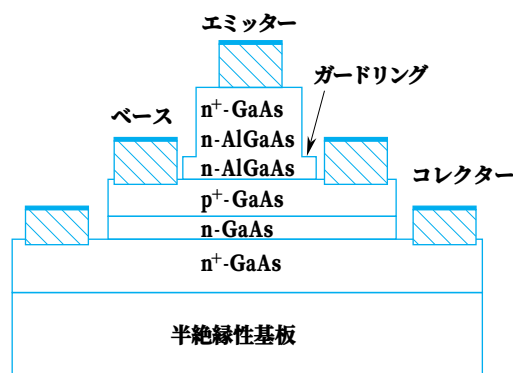
た多種の材料層を単結晶性を維持しつつデバイス設計に応じて精密に重ね合わせたいわゆるヘテロエピタキシャル基板 (以下、エピ基板と略称する) が、化合物半導体の主流となりつつある。第 1 図 (a) に例示するヘテロ接合電界効果トランジスタ、あるいはヘテロ接合バイポーラトランジスタ (第 1 図 (b)) はその代表的な例である。これらの結晶はデバイス側の要求に応じ、必要なトランジスタ特性を得られるように、またデバイス加工プロセスを加味しつつ設計される。加工プロセスがいったん決定されれば製造されるトランジスタの性能は使用するエピ基板の出来に依存するため、エピ基板の製造にあたってはその結晶層の設計と結晶制御・評価には格段の技術が要求される。デバイスメーカーからのこうした要求に応えるためには、(1) 精密な結晶成長と評価技術、(2) デバイス動作の理解に基づく結晶構造の設計技術、及び (3) それらの技術を製品として実現するための化合物半導体生産技術、の高度なインテグレーションが必要である。

MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition : 有機金属熱分解法) 法は、1969 年に米国 Rockwell 社の H. M. Manasevit らにより発表さ

第1図 (a) ヘテロ接合電界効果トランジスター



(b) ヘテロ接合バイポーラトランジスター



れた¹⁾。その後、薄膜制御性・生産性に優れたエピタキシャル成長法として精力的に開発が進められ、現在では真空蒸着法の一つであるMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法と並んで化合物半導体エピ基板の中心的な製造技術と位置づけられている。当社はボーキサイトから回収される高純度ガリウムメタルに端を発し、その後、トリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリメチルインジウムを始めとするMOCVD用高純度有機金属類の供給を通じて古くから我が国の化合物半導体ビジネスに大きく寄与してきた。MOCVDプロセスについても早くから研究を開始しており昨年度は世界最大級のMOCVD法エピ基板製造設備を完成し、稼動を始めたところである。

MOCVD法の基本原理と、それによって生産されるGaAsを始めとする各種半導体結晶の不純物問題については既に報告を行っている^{2,3)}が、我々の手がけているエピ基板の材料や応用対象は多種多様に広がっている。その際のエピ設計と実際の製造に当たっての結晶制御・評価技術も多様にわたっているが、ここでは代表的なエピ基板としてヘテロ接合型電界効果トランジスタを取り上げ、特に重要な極薄膜の制御・評価技術と、その設計に係わる計算機技術について紹介する。

ヘテロ接合型電界効果トランジスタ用エピタキシャル成長技術

電界効果トランジスタ(FET)はその名のごとく、2端子(ソース及びドレイン)間を流れる電子流を、その中間に設置されたゲート電極に印加される電界の効果により制御する3端子デバイスであり、Si、GaAsを問わず各種増幅機やスイッチング素子として今日広く用いられているトランジスタである。GaAsは電子速度に優れることや基板抵抗が高いことによる優れた絶縁特性・低誘電損失特性により特に高周波分野で広く使用されているが、前項で述べたようにヘテロエピ

タキシャル基板を用いることによりその特性は一層改善される。第1図(a)に示した構造はその一例であり、シュードモルフィック型高電子移動度トランジスタ(Pseudomorphic High Electron Mobility Transistor: p-HEMT)とも呼称されるヘテロ接合型FETの一種である。ソース電極から注入された電子は各層を縦方向に貫通して電子親和力の大きいInGaAs層に入り、ドレイン方向に形成された電界に沿ってInGaAs層内を流れる。電流密度は電子密度と電子速度の積で決定される。ヘテロ接合FETにおいては、InGaAs層を流れる原子の密度及び速度は、InGaAs層の両側(上下)に配されたn型AlGaAs層に添加されたドナー不純物濃度とその分布及びゲートに印加された電界、等により決まる。ヘテロ接合FETの場合、一般的なFETに比較し、次のような要因により優れたデバイス特性が得られる；1)高電界での電子速度の大きなInGaAs層を電子が流れること、2)電子の大きな散乱要因となるドナー不純物がn型AlGaAs層のみに添加されていて実際に走行するInGaAs層とは空間的に分離されていること、3)さらにゲート電極と電子走行層の間にはエネルギーギャップの大きなAlGaAs層が存在しており、FET特性低下の原因となるゲート電極から電子走行層へのリーク電流が流れにくく、高電界での動作ができる。このようなヘテロ構造FETの製造に当たっては、そのような特性を最大限に引き出すため、特に以下のような点が技術的に重要である；1)基板との間に挿入されるバッファー層の制御、2)電子が走行する歪みInGaAs量子井戸層の形成と結晶性の制御、3)InGaAs層前後のn型AlGaAs層を始めとする極薄膜結晶層の設計と制御。1)及び2)は半導体の基本部分として重要な結晶品質と深く関わっており、興味ある課題を多く含んでいるが、ここではデバイス特性と直結する要素技術である3)を中心に最近の進展とトピックスについて詳しく述べたい。

極薄膜結晶の設計と制御

1. 結晶成長における薄膜制御

多層エピタキシャル基板においては、単層では得られないデバイス特性を引き出すべく多層構造の最適化を図る必要があるが、一方ではエピタキシャル成長技術の相当に発達した現在においても結晶の純度・膜厚・組成・不純物ドーピング濃度といった要素の制御技術は必ずしも十分とはいえない。従ってその時々エピタキシャル基板開発時点での技術レベルを勘案しながら設計をすすめる必要があると共に、デバイスメーカーからの要求に対して結晶成長側が出来るだけ高い水準で応えるために、上記のような結晶要素を極力高い水準で制御できるだけの結晶成長技術を培う必要がある。

例えば、今日用いられている代表的なヘテロ接合 FET の一種である、p-HEMT においてはしきい値電圧 (V_{th}) の制御は重要なデバイスパラメータのひとつであり、結晶構造とは次式で関係付けられる；

$$V_{th} = \phi - \Delta E_c - qNd^2 / 2 \epsilon \epsilon_0$$

V_{th} : しきい値電圧 (V)

ϕ : ゲート電極部の表面エネルギー障壁高さ (eV)

ΔE_c : AlGaAs と InGaAs における伝導帯下端のエネルギー差 (eV)

q : 電荷素量 (C)

N : 電子供給層ドナー濃度

d : 電子供給層膜厚

$\epsilon \epsilon_0$: 誘電率

p-HEMT における V_{th} の要求精度はその用途やデバイス設計により異なるが、デバイス加工時の加工精度も込みで標準偏差にして 20mV ~ 50mV 程度の精度が要求される。上記の V_{th} 関連パラメータ中 ΔE_c 、 ϕ は結晶組成によって決定される。上の式から逆算すると V_{th} 決定に関与する層では膜厚・濃度・組成共に 1 ~ 2.5 % 程度の精度で製造する必要がある。因みに膜厚を例にとると一般に p-HEMT における電子供給層側の膜厚合計値は 30 ~ 50nm 程度なので、絶対値で言うとおよそ 0.3 ~ 1.2nm 程度、すなわち 1 ~ 4 原子層程度の精度が要求されることになる。実際には p-HEMT の層構造は各種特性調整や加工上の理由により最小で 1.5nm、典型的には 5 ~ 10nm 程度の層を積層して形成することが多いため、各層について上記精度 (0.3 ~ 1.2nm 程度) を実現する必要がある。

さて MOCVD 法においては結晶の成長は、基板上における原料ガスの不可逆的な熱分解反応により進行する。原料ガス種類・混合比にもよるが、およそ 550 °C 付近以下では結晶成長は基板表面における原料ガスの分解速度により律速されるが、それより高温側では分解反応は十分に速くなり、結晶成長は基板上の気

相における原料分子の拡散供給律速となる。この領域では、通常は有機金属の分解残渣である残留炭素の除去及び結晶のストイキオメトリ制御の観点から As、P 等の V 族原料は大過剰に供給されることから結晶成長は事実上 III 族側有機金属の供給律速となり、基板からの熱効果により気相中での異常分解反応が生じはじめる 750 °C 付近までの広い温度範囲で温度依存性の小さい安定した結晶成長が可能となる。また混合結晶においても各成分結晶の加成性が成立する。従ってこの領域においては III 族有機金属原料の供給量と供給時間を精密に制御することにより膜厚及び組成の精密な制御が可能となる。

III 族有機金属原料は通常、金属容器に納められた液体原料にキャリアガスを通し、その随伴ガスの形で反応炉へ供給される。原料蒸気圧を決定する容器温度及びキャリアガス流量を精密に制御することで III 族原料の供給量は決定される。今日の MOCVD 炉における原料供給ガスラインは、反応炉に直結する主ラインと反応炉をバイパスして直接排ガスラインに接続するベントラインを有し、有機金属ガスを含む、各種原料ガス・不純物ガスを成長結晶層に依拠して主ラインとベントラインに切り替えるいわゆる“ベント&ラン”方式を用い、そこで原料の供給時間を制御することで最終的に膜厚・濃度・組成が決定される。膜厚・組成の制御はこのように III 族供給量及び供給時間による比例制御が可能であり、MOCVD 法における結晶制御はまずはこの原則に基づいて行われる。

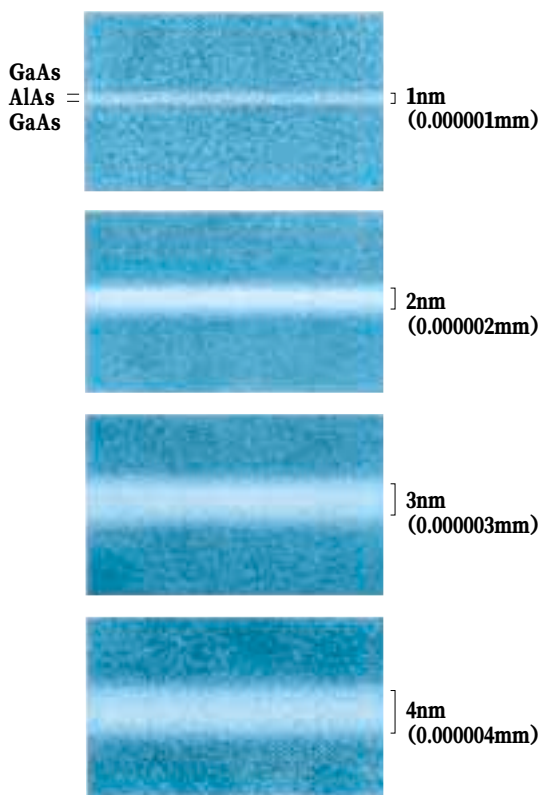
第 2 図は実際に量産型の反応炉で作製された GaAs 層の中に各種の厚さの AlAs 薄膜層を埋め込んだ極薄膜構造の透過電子顕微鏡 (TEM) による観察例である。この場合、AlAs の膜厚は原料トリメチルアルミニウムの供給時間のみを変えて制御しているが、ほぼ意図された通りの薄膜が実際に形成されていることがわかる。

しかしながら数 ~ 数十 nm 程度の極薄膜になると必ずしも膜厚・組成・濃度は比例則には従わないことが多い。それらの原因については下記のような各種要因が関与しているものと思われる；

- (1) ベント&ラン操作時のガス流変動に伴う圧力変動による過渡的な供給量変動
- (2) わずかなバックグラウンドガス (酸素・水分など) による原料の消費
- (3) 反応炉・ガス配管が有限の体積・表面積を持つことによるガス置換への影響
- (4) 結晶表面における原子種毎の気相-固層間分配係数の違いによる偏析効果

これらの要因は反応炉の設計によって異なる他、反応炉のコンディション、調整状態、反応条件等に依存しており、多層エピタキシャル基板の製造に関し

第2図 GaAs 結晶中に作製した AlAs 薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 像

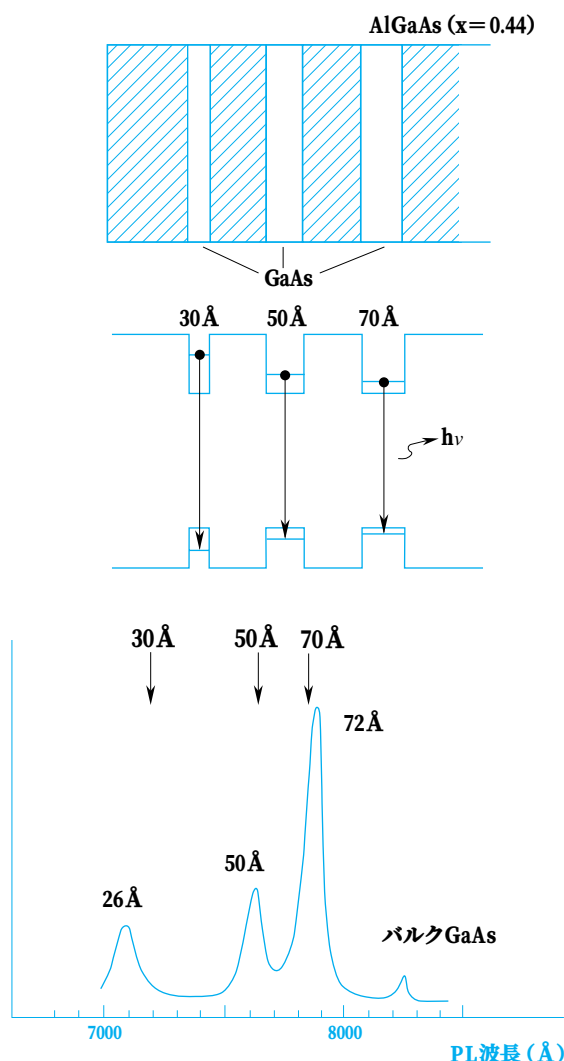


て高度のノウハウと技術が要求される部分であり、実際の制御に際しては上記のようなTEM観察の他、次項で述べる各種評価技術を駆使し、目標構造を作り込んでいくことになる。

2. 薄膜多層結晶の評価

薄膜多層結晶の評価技術としては第2図に示したようなTEM観察が代表的な例であるが、現実の製品レベルにおいては検査法として高いスループットが要求される、あるいはTEM観察でコントラストが十分にとれない組成の近い結晶層の積層構造が製品では多用されている、といった制約条件がある。これらの要求を満たす手法のひとつとしては、薄膜構造では量子効果が顕著になることを利用したフォトルミネセンス (PL) 法による評価技術が知られている。第3図は AlGaAs 層中に埋め込まれた GaAs の薄膜の PL スペクトルの例である。GaAs 層は AlGaAs 層の間にあってはいわゆる量子井戸層を形成するが、GaAs 層厚さの減少と共に量子効果によりバンド間発光エネルギーは増大する。このような量子準位は膜厚の関数として正確な理論計算が可能のため、理論値と比較することで実際に出来ている膜厚を決定することができる。p-HEMT の場合、最も重要な動作層である InGaAs チャネル層がこのような層に該当し、PL スペクトルを解析することにより、膜厚・組成の他、チャネル電子

第3図 AlGaAs 結晶中に作製した GaAs 量子井戸層のフォトルミネッセンススペクトル

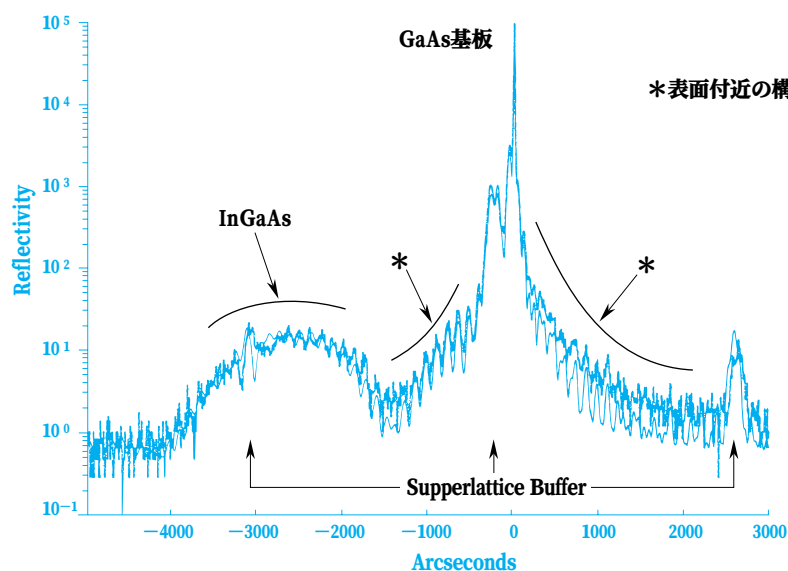


濃度についてもある程度の評価が可能である。

さらに近年、より直接的な薄膜解析法としてX線を利用した評価技術が利用されるようになってきている。X線回折法による組成と膜厚の解析は既に90年代後半には実用的に広く用いられてきた。特にGaAsとInGaAsのように格子定数の大きく異なる層を含むp-HEMTにおいては、第4図のような測定スペクトルを解析することで膜厚・組成の正確な決定が可能となっており広く実用化されている。

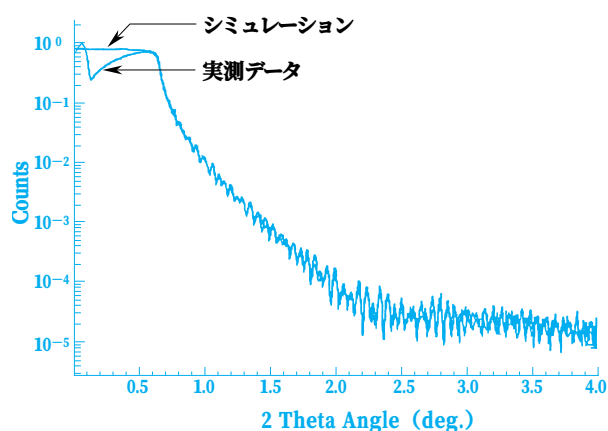
一方同じくX線を用いた反射率測定技術が最近実用化しつつある。X線回折法の弱点のひとつはGaAsとAlGaAsのような格子定数が近い系の場合、特に薄膜・多層になると識別が困難になることであるが、反射法においては格子定数ではなく屈折率差に基づく結晶層界面での反射を利用しており、従来は複雑すぎて解析困難であった第5図のような実測データが解析ソフト開発の進展により実用精度での適用が可能になりつつある。

第4図 ヘテロ接合FET (p-HEMT) のX線回折スペクトル



n ⁺ GaAs	> 5E18cm ⁻³	1000Å
i-AlGaAs (x=0.24)		325Å
δ doped	3E12cm ⁻²	
i-AlGaAs (x=0.24)		40Å
i-InGaAs (y=0.20)		130Å
i-AlGaAs (x=0.24)		40Å
δ doped	1E12cm ⁻²	
i-AlGaAs (x=0.24)		200Å
Buffer		
i-GaAs		5000Å
GaAsS. I. Sub.		

第5図 ヘテロ接合FET (p-HEMT) のX線反射率測定データ



3. 結晶の設計と計算機技術の利用⁷⁾

これまで述べてきたようなヘテロ接合FET用途を始めとする多層エピタキシャル基板の設計においては、最も重視すべきは目標デバイス特性を実現することであることは言うまでもない。またバッファ層やInGaAsチャネル層における結晶性の制御、あるいはデバイスメーカーにおける加工プロセス上の要請(例: 電極形成用低抵抗結晶層、エッチング工程におけるエッチング停止層、の導入等)も十分に考慮する必要がある。結晶設計とデバイス特性との相関を得るためには結晶メーカーとデバイスメーカーとの密接な作業が必要なのは勿論であるが、一方で作業の効率化と設計・製作精度の向上のために理論的なアプローチによる支援が必須である。幸い半導体においては以前から各種デバイスシミュレーション技術が発達しており、その使用法によっては非常に高い精度で現実の結晶層構造とそれを用いたデバイス特性との一致を見ることができる。ここでは比較的簡単な例

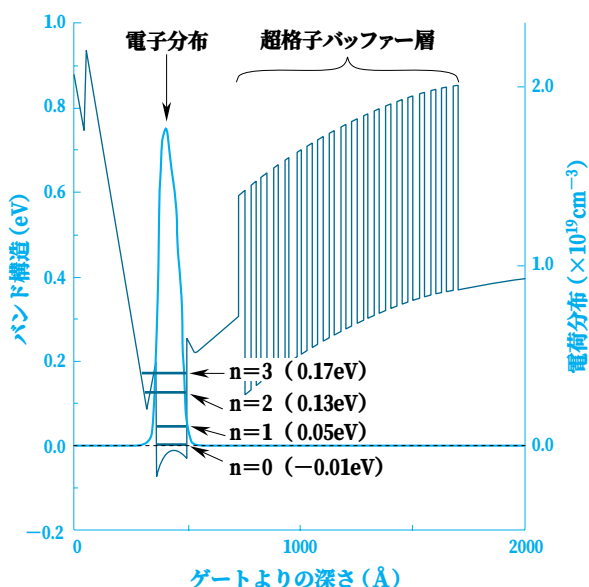
として当社開発の計算ツールによるヘテロ構造FETにおける重要な特性値であるしきい値電圧(V_{th})とヘテロ構造との相関への適用例と、同じ計算技術を利用して実証された非常にユニークなドーピング技術について述べる。

(1) 量子井戸構造におけるエネルギー準位及びポテンシャル計算とヘテロ接合型電界効果トランジスタ動作への応用

ヘテロ接合FETにおいてはその動作を担う電流値は、InGaAsチャネル内を流れる電子により決定し、その電流密度は、チャネル付近のイオン化不純物の分布、ゲート電界、膜厚分布、等々によって決まる電子密度とその速度で決まることは既に述べた。エピタキシャル基板においては層構造・不純物は平坦に一樣に分布している。またゲート電界は本来ゲート電極周辺で3次元的な分布を有しているが、通常GaAs系で用いられている0.5~1μm程度のゲート長デバイスにおいては電流の流れを制御するゲート直下の狭い領域においてはエピ層同様に平坦に分布しているとみなすことができる。またこの程度のゲート長デバイスでは電子速度はほぼ一定と見なすことができ、電流値は電子密度に比例すると考えられる。従ってゲート部に相当するエピ層部分の断面において1次元のポテンシャル計算を行うことにより得られるチャネル電子密度と、ゲートが実際に制御している表面電位との相関を見ることで、実際のFETにおけるチャネル電流とゲート電位との相関を推測することが可能である。

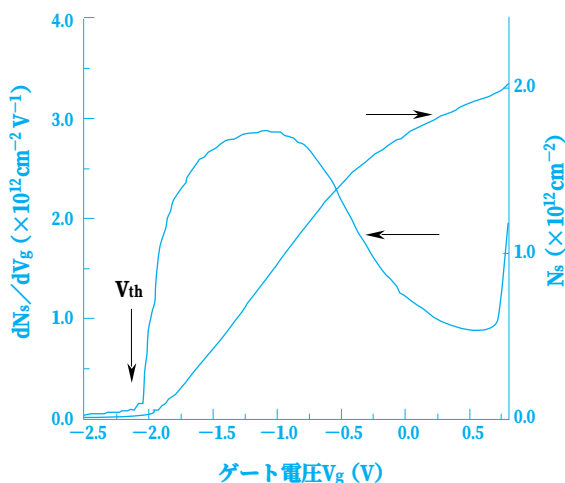
第6図はそうにして実際にPoissonの式と波動方程式をセルフコンシステントに解いて得られたヘテロ接合FET用エピの断面における伝導帯側エネルギー

第6図 ヘテロ接合FET構造におけるエネルギーバンド状態と電子分布の計算例



ギーバンド図と電子分布の計算例である。GaAs系半導体の表面においては高密度の表面準位が生成し、そのため結晶の表面電位は伝導帯下端からほぼ0.8eV付近に固定されるが、そのような電界分布を仮定した計算例では予想通り大部分の電子がInGaAsチャンネル層内に閉じ込められていることがわかる。次に表面電位を動かして同様な計算を行うと電位の増減に応じてInGaAsチャンネル電子も増減する。第7図はこうして算出した電子密度の積分値(N_s)を表面電位に対してプロットしたものである。表面電位がゼロ付近に近づくときInGaAsチャンネル電子密度は飽和する。さて、 N_s がゼロとなる時の表面電位を V_{th} と定義することができ、実験的には計算に用いた構造を実作してダイオードを作製し、容量電圧測定を行った時に得ら

第7図 N_s (InGaAsチャンネル内におけるシート電子濃度)の表面電位依存性の計算例



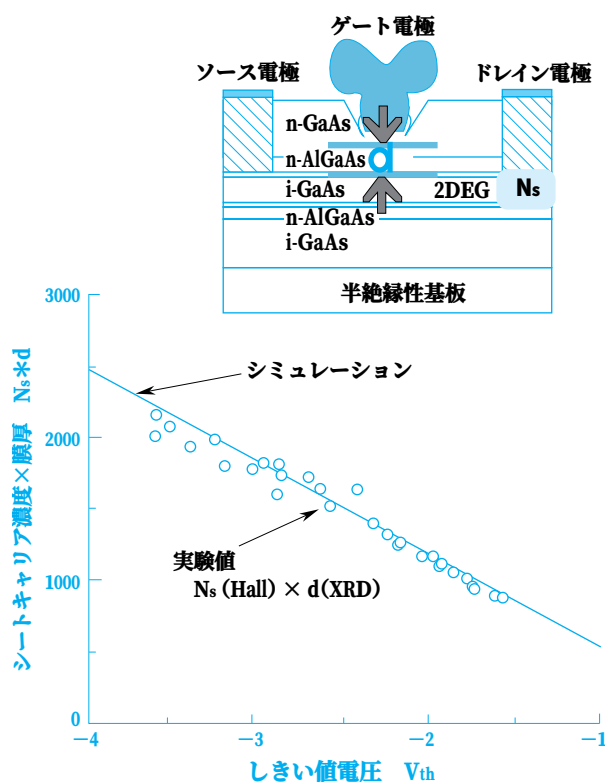
れる V_{th} と対比させることができる。また表面電位が0.8Vの時の N_s もHall測定により実験的に計測可能な値である。これらの実験可能な計測値とここで用いた理論計算値を比べることにより、計算値の信頼性を評価することができる。詳細な説明は省略するが、こうしたヘテロ接合構造においてはInGaAsチャンネルに存在する電子密度(N_s)とチャンネルから表面までの距離(d)、及びしきい値電圧(V_{th})との間に一般的に次のような直線関係がある；

$$N_s \cdot d \propto V_{th}$$

第8図は結晶膜厚・濃度を少しずつ変化させた時に得られる N_s 、 d 、 V_{th} 値の計算値と、実際にそのような結晶を試作して得られた計測値(d についてはX線回折により計測)とをプロットしたデータであるが、両者は非常に良い一致を示し、理論値と、各種実測データが相互にコンシステントであることを示している。

さて第7図の特性はFETにおけるゲート電位によるチャンネル電流の変調に相当することは容易に理解できる。従って V_{th} 、ゼロゲートバイアスでの飽和電流値(I_{dss})、最大電流値(I_{max})等を各計算値に対応させることができる。また同じく第7図に記載の N_s 値のゲート電位による一次微分値(dN_s/dV)はFETにおけるゲート容量(C_{gs})ないしトランスコンダクタンス(g_m)に関連付けることができる。実際のデバイスに

第8図 ヘテロ接合FETにおける N_s 、ゲート層膜厚としきい値(V_{th})との相関(実験データと計算データとの比較例)



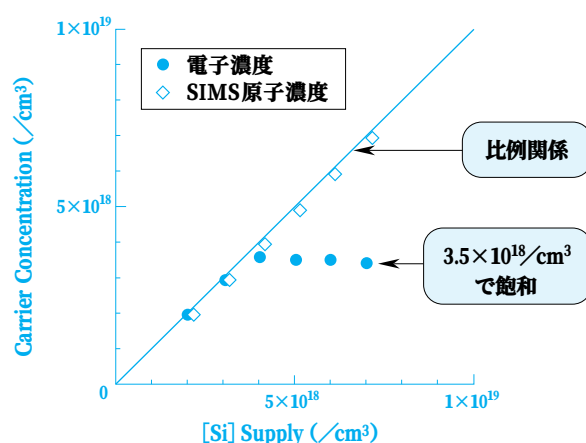
においては各種寄生抵抗・容量成分が存在することや電子速度項が加わること等により計算特性との完全な定量的一致は困難であるが、設計値の修正・改良を行う上では経験的なパラメータを加味することでエビ設計を大幅に簡略化・高精度化することが可能である。またエビ結晶パラメータの中で薄膜における不純物濃度は直接計測の困難な物性であるが、このような理論計算式を利用することで、実際に計測可能な数値(膜厚、しきい値電圧、等)から逆に試料中における有効不純物濃度を決定することが可能となる。

ここまで示してきたような定量的な解析可能な計算技術によるメリットのひとつは、上記不純物濃度に例示されるような実験的には検証困難なケースの取り扱いである。次にそのような具体例として高濃度不純物ドーピングに対する適用例を紹介する⁴⁾。

(2) ヘテロ接合効果を利用した超高濃度ドーピング技術の開発

第7図で示したようにヘテロ接合FETにおけるチャネル電子密度(N_s)は、ある値で飽和する。ヘテロ接合系における最大チャネル電子密度はチャネルに近接するn型AlGaAs層におけるドナー濃度と、InGaAsチャネル層とn型AlGaAs層との伝導帯端のエネルギー差で決まる。すなわちドナー濃度が高い程、またチャネルIn組成が高く、AlGaAs層Al組成が高いほど N_s 値は増大する。しかしIn組成は結晶歪みの増大により、またAl組成はDXセンターと呼ばれる欠陥効果のため有効組成はIn、Al共に20%程度が実用上の上限となっている。 N_s の増加はFETの高出力化あるいは同じ電流密度であればデバイスの小型化に直結するため、その増加要求は大きい。上記のように結晶組成上は少なくともGaAsとその関連混晶を用いる限り限界に近づいている。したがって N_s を増加

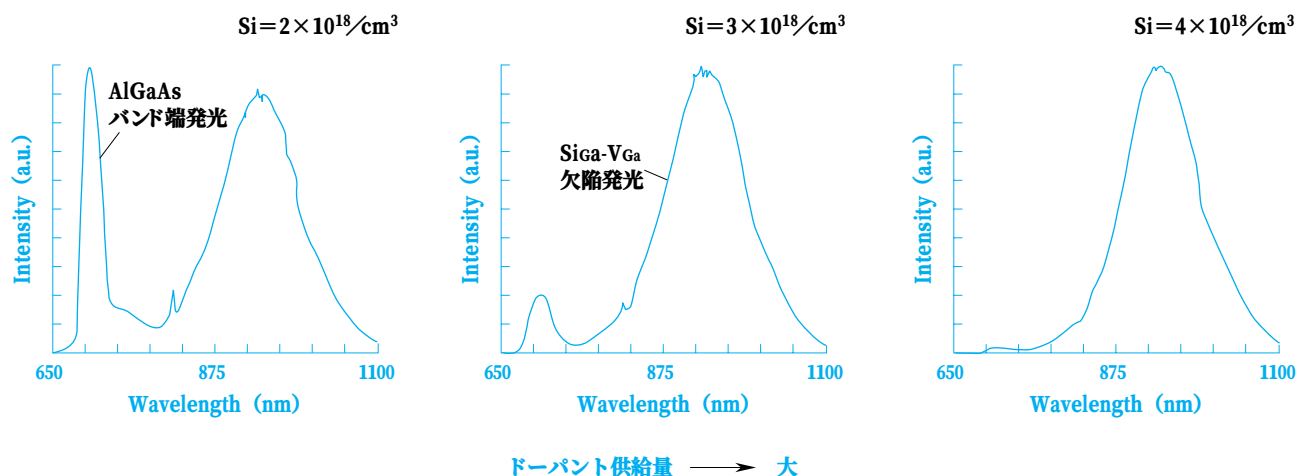
第9図 Si ドープ n^+ AlGaAs 厚膜結晶における電子濃度飽和現象



させる残る手段としてはドーピング濃度の増加が考えられる。

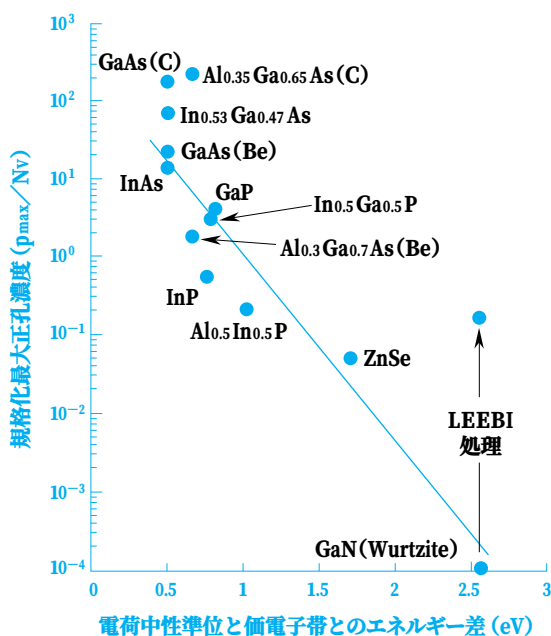
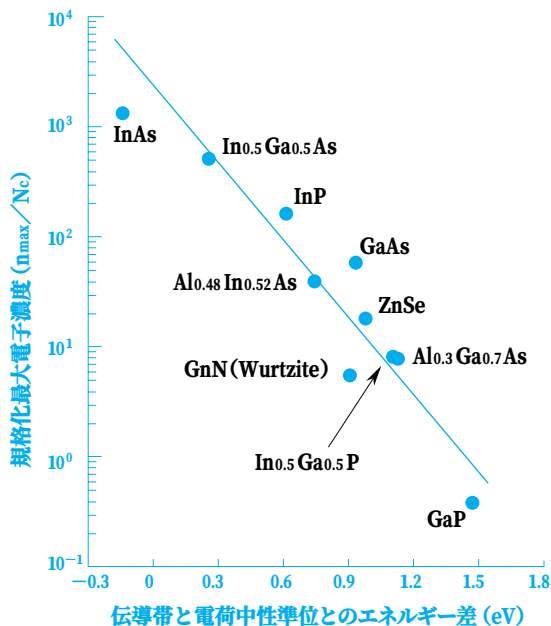
さてドーピング濃度にしても無限に上がる訳ではない。ドーピング濃度の上限は一般的には母体結晶における添加不純物の固溶限界で決まると考えられるが、実際にはそれよりはるかに低いレベルで飽和することが大半である。第9図は実際にAlGaAs層にSiを添加していった時のSi原子及び電子濃度変化であるが、AlGaAsの場合、Si原子濃度は添加量に比例して増加する一方電子濃度はおよそ $3.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 付近で飽和している。この時のフォトルミネッセンススペクトルを調べるとSiドープ量の増大と共にバンド端発光強度が顕著に減少し、替わって低エネルギー領域における欠陥発光強度の著しい増大が見とめられる(第10図)。この場合の欠陥バンドの起源については現在のところGa空孔ないしGa空孔とSiドナーとのアクセプター性の複合欠陥との見方が有力である⁵⁾。GaAsにおいてもSiの飽和濃度はやや高いもののやは

第10図 Si ドープ n^+ AlGaAs 厚膜結晶における結晶欠陥の増大 (Si ドープ量の増大に伴うPLスペクトルの変化)



り $5 \sim 6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 付近で飽和し同様の欠陥発光の増大が観測されており、これらの場合いずれもアクセプター性欠陥の増加による補償効果が電子濃度飽和の直接の原因と考えられている。飽和のメカニズムは必ずしも解明されているわけではないがこのような濃度飽和現象は各種半導体で観測されており、東工大の徳光は、報告された飽和濃度と当該半導体の物性を詳しく調べ、第 11 図のようなきわめて興味ある相関を見出している⁶⁾。すなわち半導体においては禁制帯中央付近に電荷中性準位と呼ばれるその半導体固有の準位が存在するが、それらの n 型半導体における電荷中性準位と伝導帯下端とのエネルギー差と飽和電子濃

第 11 図 各種半導体における最大キャリア濃度と電荷中性準位と伝導帯（価電子帯）エネルギー差との相関 (Tokumitsu⁶⁾による)



度 (p 型半導体の場合は電荷中性準位価電子上端とのエネルギー差と飽和正孔濃度) との間には直線関係が存在しており、そのエネルギー差の大きな物質ほど低い電子濃度で飽和が生じることが示されている。またこれらの結晶ではドーピング濃度が飽和濃度を超えた場合、様々な欠陥の発生が報告されている。飽和濃度に関しては厳密には結晶製造条件や製造法にも依存しているが、一般に熱平衡に近いとされる条件あるいは手法においては概ね第 11 図のような相関に載っているようである。このような関係が成立する詳しいメカニズムについては現在なお議論のあるところであるが、概略は次のように考えることができる。すなわち、完全な無添加半導体においては結晶の Fermi 準位は禁制帯中央付近に位置するが、ドーピング濃度の増大と共に Fermi 準位は上昇する。ある程度以上 Fermi エネルギーが上昇すると結晶系が不安定化し、欠陥を誘発し結果的に Fermi 準位の上昇が抑制されると考えられる。禁制帯幅の大きな半導体の場合、伝導帯下端と電荷中性準位とのエネルギー差がもともと大きいためドーピングによる Fermi 準位の上昇は大きく、逆に禁制帯幅の小さな結晶ではドーピングによる、電荷中性準位からの Fermi 準位の乖離は小さいと予想される。実際にワイドギャップ半導体になる程、高濃度ドーピングが困難になることは一般に知られており、ドーピング濃度の限界については不安定化要素である電子エネルギー (Fermi エネルギー) と安定化要素である結晶の結合エネルギーとのバランスにおいて考えることが重要であると考えられる。

さて n^+ AlGaAs 層の場合、上記メカニズムに従えば、Si ドープ量の増大により Fermi 準位が上昇した結果、過剰電子と結晶格子との相互作用により Ga 空孔を含むアクセプター性複合欠陥が生成し、その補償効果により電子濃度を飽和させていると考えられる。第 11 図の相関式からは Al 組成が 0.2 前後の AlGaAs の飽和濃度はおよそ $3.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と予測されるが、これは我々の実験値ともよく一致している。このようなメカニズムによればドーピング濃度飽和は少なくとも熱平衡的には不可避であり、材料により一義的に決まってしまうことになる。そこで過去、そのような材料限界を打破するため、非熱平衡下での結晶成長が試みられてきた。実際に非平衡性が高いと考えられる MBE 法を用いた低温での成長により、通常は困難な GaAs の高濃度成長あるいは p 型 ZnSe の成長、等が実現されている。

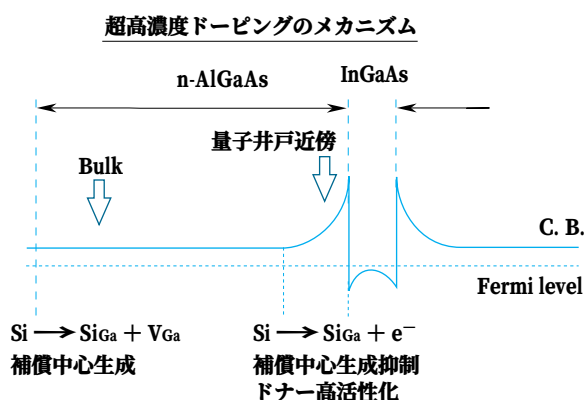
さて以上はある材料の単体としての物性の話であるが、ヘテロ接合系では事情は変わってくる。すなわち第 1 図 (a) に例示したヘテロ接合 FET 構造では、 n^+ AlGaAs 層において Si ドナーがドープされているが生成した電子は隣接する InGaAs 層の電子親和力が大

きいためにいわゆる変調ドーピング効果が生じ、InGaAs 側に移動する。このことは高濃度のドーピングにもかかわらず AlGaAs 側では Fermi 準位は上昇しないことを意味している (第 12 図)。一方電子濃度の上昇する InGaAs 側は元々エネルギーギャップが小さいため、Fermi 準位の位置は充分低い。従って通常の厚膜 AlGaAs で生じたような Fermi 準位上昇による濃度飽和はこのようなヘテロ接合系では生じないと予想される。

このことを実証するため、実際に高濃度ドーピング AlGaAs 層を含むヘテロ接合結晶を作製し、それらの結晶における N_s と V_{th} を計測し、それらを作製構造に基づいて計算した理論値との比較を行った。計算には前章で説明したのと同様の計算ソフトを用い、AlGaAs 飽和濃度以下 ($\leq 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) で実験値と同様の計算値が得られることを確認している。第 13 図は計算及び実験に用いたヘテロ接合構造の断面図である。

実験及び計算結果を第 14 図に示す。図から明ら

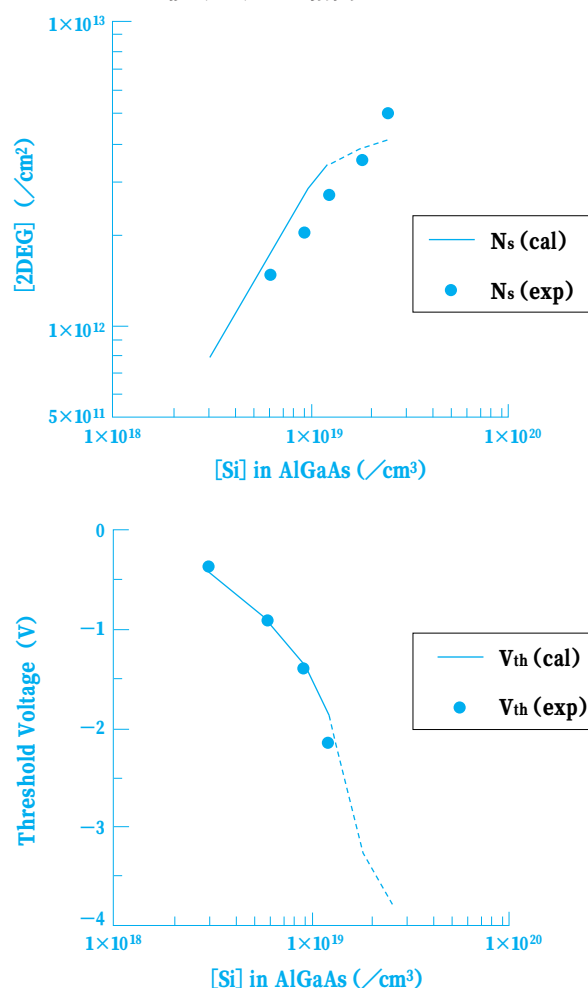
第 12 図 ヘテロ接合近傍における Fermi 準位の変化



第 13 図 選択ドーピング構造を用いた高濃度ドーピング現象の検証用ヘテロ接合結晶構造

Undoped GaAs	5nm	
Undoped AlGaAs (Al=20%)	15nm	
Si-Doped AlGaAs (Al=20%)	5nm	
Undoped InGaAs (In=20%)	12nm	Undoped AlGaAs (Al=20%) 2nm
Si-Doped AlGaAs (Al=20%) : $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$	5nm	
Undoped AlGaAs (Al=20%) (バッファ層)	500nm	
半絶縁性 GaAs 基板		

第 14 図 ヘテロ接合結晶における Si ドーピング量と InGaAs 層内のシート電子濃度及びしきい値 (V_{th}) との相関



かなように計測された N_s 及び V_{th} は、通常の厚膜 n^+ AlGaAs での飽和濃度 (約 $3.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) を超えてもほぼ理論値に沿っておよそ $2.7 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の Si ドーピング量まで伸び続ける。このことは、ヘテロ接合効果により実際に濃度飽和現象が抑制され、厚膜での熱平衡的な濃度飽和値の一桁近く高いドーピングが可能であることを実証している。このことは直接的にはヘテロ接合 FET における電子濃度は従来考えられていたよりもはるかに広範囲で制御できることを示しているが、その他にも高濃度を要する半導体設計の上で貴重な指針を与えるものである。すなわち電子移動が生じうる局所領域ではヘテロ接合 (さらには必ずしもヘテロ接合ではなくても Fermi 準位の異なる層との接合でもよい) の利用により材料固有のドーピング限界を超えた制御が可能なのと考えられる。

以上、紹介してきた 1 次元での計算事例は、熱平衡状態での計算であり、それが部分的には可能な FET 用エピタキシャル基板設計あるいはヘテロ接合系におけるドーピング技術への適用の一例であるが、熱平衡状態にない実際のデバイス動作解析にあたっては、

電子・正孔といったキャリアの速度・拡散・再結合を含む動的な取り扱いが必要なのはいうまでもない。FETにおける実際の電流挙動やオン抵抗といった重要パラメータの他、キャリアの再結合を含むヘテロバイポーラトランジスタや発光デバイスの動作解析には2次元・3次元的なシミュレータの利用が不可避であるが、これらの技術動向と実際のエピ設計への適用状況についてはまた次の機会に譲りたい。

おわりに

現代の半導体の中心であり、ある意味ではモノカルチャーとも言えるSiテクノロジーに対し、化合物半導体の特徴はその多様性にある。周期律表を見るとSiを囲むII、III、V、VI族元素の組み合わせの数だけ化合物半導体が存在する。元々の種類が多い上にさらにその混晶化、多層ヘテロ構造化により殆ど無数の組み合わせがあると見てよい。機能も多彩である。しかしその中で工業技術として成立しているのはGa(InAl)As、Ga(As)Pであり、最近、ようやくInGaAlP、Ga(InAl)Nが一部分野で加わってきたに過ぎない。多様多彩なだけにその制御には手間暇と時間がかかる。特にP系、N系といったワイドギャップ材料では電子用、光用共に有望な分野が広がっている一方で、本稿でも一部紹介したように不純物制

御技術における困難さが増し、また結晶の成長条件もより一層厳しくなるなど材料制御面でのバリアもまた高くなっている。本稿で紹介したような計算設計を適用するのに必要な物性パラメータすら十分に揃っていないのが実情である。しかしながら機能を追求していくと最終的には材料の基本特性とそれを最大限に引き出す組み合わせ設計技術に帰結する。半導体産業に寄与するための材料メーカーとしての正に腕の見せ所であろう。

引用文献

- 1) H. M. Manasevit : Appl. Phys. Lett., **12**, 156 (1968)
- 2) 秦, 福原, 松田, 前田 : 住友化学誌, **1994-I**, 34 (1994)
- 3) 前田 : 表面, **24** (2), 89 (1986)
- 4) Y. Sasajima, M. Hata : Appl. Phys. Lett., **75**, 2596 (1999)
- 5) R. C. Newman : Semicond. Sci. Technol., **9**, 1749 (1994)
- 6) E. Tokumitsu : Jpn. J Appl. Phys. Part 2, **29**, L698 (1990)
- 7) 後藤, 石飛, 遠藤, 中園, 善浦, 吉田 : 住友化学誌, **1994-II**, 50 (1994)

PROFILE



秦 雅彦
Masahiko HATA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
グループマネージャー



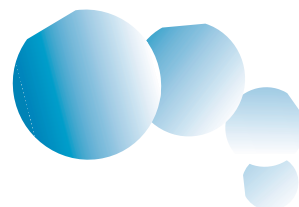
笹島 裕一
Yuichi SASAJIMA
住友化学工業株式会社
筑波研究所



福原 昇
Noboru FUKUHARA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主席研究員



善南 康成
Yasunari ZEMPO
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主席研究員, 理学博士



次世代デバイス用機能性薬品の開発

住友化学工業(株) 精密化学品研究所
高 島 正 之
一 木 直 樹

Advanced Cleaning Chemicals for Next Generation Semiconductor Device

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Masayuki TAKASHIMA
Naoki ICHIKI

RCA cleaning is widely used to remove contaminants such as particles and metal impurities on a wafer in semiconductor manufacturing. This cleaning is, however, said not to be suitable enough for semiconductor devices of next generation. The great reason is an application of new materials such as Cu, W, and Low-k film, most of which are corroded by the cleaning solution.

In this paper, we describe the problems on RCA cleaning from a viewpoint of material corrosion in the application of it to advanced semiconductor devices. Finally, in order to solve this problems, we propose our new type of cleaning chemicals with low corrosion.

はじめに

“Only the Paranoid Survive (Intel 元 CEO Andrew S. Grove 氏のことばより)”と言われる半導体デバイスの世界は、今大きな転換期を迎えている。これまで技術革新の先導役と言われてきた DRAM はその主役の座を降り、MPU や DSP に代表されるロジックデバイス、あるいはメモリーとロジックを1つのチップの中に作り込むシステム LSI が脚光を浴びている。現在国内の半導体デバイスメーカーは、従来の DRAM 中心の生産から、これらロジック・システム LSI 中心の生産に大きく軸足を移しつつある。

しかも従来の微細化のトレンドはロジック系デバイスにおいても踏襲され、さらには、より高性能なデバイス実現のために、新しい材料、新しいプロセスが次々に導入されつつある。1970 年代初期に登場した LSI で使用された薄膜材料は、Si、SiO₂、Al だけであり、元素まで掘り下げてみても Si、O、B、P、Al の 5 種類から成り立つ極めて単純なものであった。それが今日では、Si₃N₄、W、Ti、ポリシロキサンやポリイミド系の樹脂が導入され、今後は配線用に Cu や Ta、電極用には Pt、Ru、配線間の絶縁膜には多孔質薄膜(低誘電率膜、又は Low-k 膜)等が使用さ

第1表 次世代デバイスのデザインルールと材料¹⁾

デザインルール(μm)	0.35	0.25	0.18	0.13	0.10
ゲート絶縁膜	SiO ₂		SiON		Si ₃ N ₄ , Ta ₂ O ₅
ゲート電極	WSix / Poly-Si				W / Poly-Si
キャパシター	ONO		Ta ₂ O ₅		BST
キャパシター電極	Doped Poly-Si				Pt, RuO ₂
サリサイド	Ti				Co
配線材料	Al				Cu
層間絶縁膜	SiO ₂ , BPSG, SOG etc				Low-K

れようとしている¹⁾(第1表)。

当社はこれまで、こうした材料のエッチング用、及び基板表面の洗浄用として、高純度電子薬品をビジネス展開してきた。これら電子薬品の特徴は、薬品中の不純物を極限まで除去した文字通り高純度な薬品であり、薬品の精製技術、装置や容器の高純度化技術、超微量分析技術等が結集して初めて可能になる製品である。

半導体デバイスメーカーでは、プロセスで発生する各種の汚染物に対し、これらの薬品を組合わせた洗浄液を使用しているが、最も有名な組合わせは1970年にRCA社が開発したRCA洗浄法である。第2表にRCA洗浄液の組成と除去対象物を示す。組成を見てわかる通り、本洗浄法は過酸化水素水をベースに、

第2表 RCA 洗浄液の組成と除去対象汚染物

洗浄液	液組成	除去対象汚染物
SPM 洗浄	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	有機物、金属不純物
APM 洗浄	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	微粒子、有機物
HPM 洗浄	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	金属不純物
DHF 洗浄	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$	酸化膜、金属不純物

アンモニア水や硫酸、塩酸等を混合することにより、微粒子や金属不純物を除去している。薄膜のエッチング方法がウェットからドライに、不純物導入法が熱拡散からイオン注入に、平坦化法がエッチバックからCMP (Chemical Mechanical Polishing 化学的機械研磨)へと、デバイスの製造プロセスが時代と共に進化していくなか、洗浄方法だけはこのRCA法が採用され続けていることは、いかにこの方法が優れたものであるかを物語っている。

しかしながら、30年近く利用されてきたRCA洗浄法も、最近その性能の限界が指摘されてきている。

本稿では、まず従来のRCA洗浄では今後導入が予想される材料やプロセスに対応できない可能性があることを実験データに基づいて述べ、それらに対して当グループが開発した新しい洗浄液(機能性洗浄液)とレジスト剥離液について紹介する。

RCA 洗浄の限界

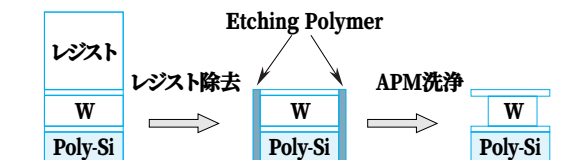
1. 新材料への対応

RCA洗浄の中でもアンモニア水と過酸化水素水と水とを混合して用いるAPM洗浄(別名SC1洗浄)は、ウエハー表面の微粒子を除去するための洗浄として広く利用されている。

APM洗浄によって粒子が除去される機構については広く検討されているが、現在では下記のように説明されている²⁾。

すなわち、アンモニア水で基板のSiウエハー表面を薄くエッチングすることにより、付着している粒子を基板から剥離させる。アルカリ性水溶液中では、ほとんどの物質の表面電位(ゼータ電位)は負に帯電するため、一度剥がれた粒子と基板との間には反発力が発生して再付着することがない。しかし、アンモニア水単独では基板表面のエッチングが激し過ぎるために、過酸化水素水を加えて表面を薄く酸化させることで過度のエッチングを防止している。

しかしながら、第1表に示される今後導入が予想される材料の中には、アンモニア水や過酸化水素水に対し、十分な耐性を示さない材料が含まれている。以下にその例を2つ示す。

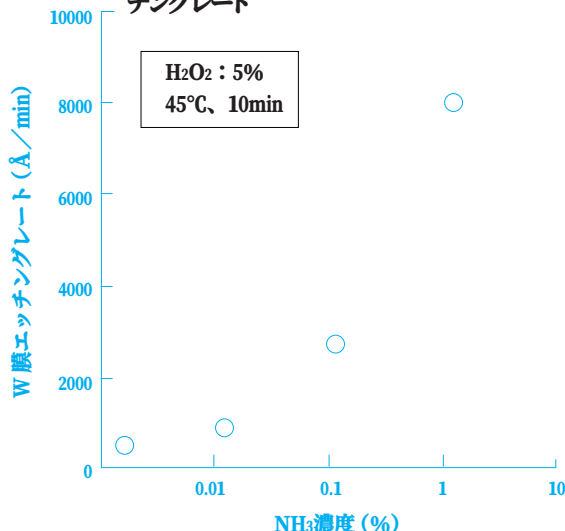
第1図 ゲート電極構造・材料の推移**第2図** ゲート電極形成方法とその問題点

(1) ゲート電極まわりの洗浄

第1図に、今後採用が予想されるゲート電極の構造、及び材料の推移を示す³⁾。これまで電極の材料には、高温での安定性や薬品に対する耐性に優れたPoly-Siが長く使用されてきた。現在はゲート電極の抵抗を下げるため、Poly-Si上部に金属シリサイド膜を張り付けたポリサイド構造が用いられている。今後のデバイスにはさらなる低抵抗化を目的に、金属を張り付けたポリメタル電極が用いられようとしている。使用される材料としては、熱安定性に優れたWやWNxが有力である。

ゲート電極の形成工程においては、電極のパターニングを行い、レジストを除去した後、電極側面にはEtching Polymerと呼ばれるものが残留する。従来このような残留物はAPM洗浄により除去していた(第2図)。しかしながら、電極材料をWとしたメタルゲート電極の場合、APM洗浄を行うと、W部分でサイドエッチングが発生する問題がある。

第3図には、W膜のAPM洗浄におけるエッチングレートを示す。

第3図 APM 洗浄液中のアンモニア濃度とW膜エッチングレート

W膜はAPM洗浄液により非常に激しくエッチングされることがわかる。アンモニア濃度約1%は、一般的なAPM洗浄液の組成(アンモニア水：過酸化水素水：水=1：4：20、容量比)であるが、この濃度では、短時間で膜がエッチングされてしまい、全く制御することはできない。

第4図には5%の過酸化水素水に浸漬した場合のW膜表面の変化を示す。

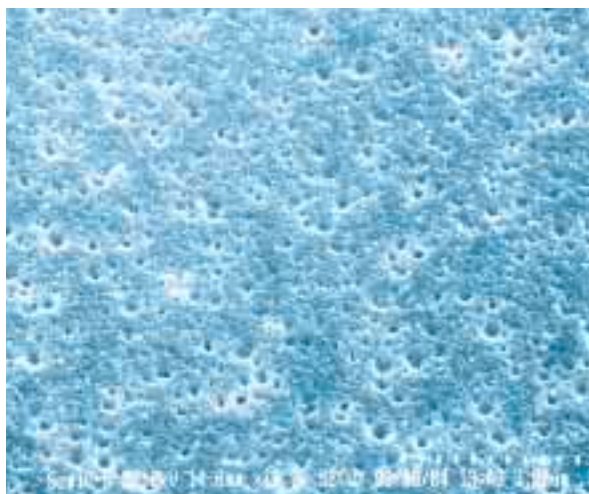
W膜表面には穿孔状の腐食が見られ、かつエッチングされていることがわかった。表面分析の結果、W膜の表面は酸化されていることが確認されている。酸化Wはアルカリ性溶液には非常にエッチングされやすいことが知られている。つまり、過酸化水素はPoly-Siにとっては表面を保護するものとして作用したが、Wにとってはエッチングを促進させるものとして作用していることから、APM洗浄液は洗浄ではなくエッチング液として働いていることがわかる。

第4図 5%過酸化水素水浸漬後のW膜表面SEM観察

未処理膜



5%過酸化水素水 45℃、10分 浸漬



これらの結果より、Wをメタルゲートに用いた場合、APM洗浄液を用いて、パターン側面に残留するEtching Polymerを除去することは困難である。

(2) Cu-CMPプロセスにおける洗浄

配線材料にはこれまで、加工性に富むAlが使用されてきたが、近年のデバイスの高速化に対応するために、より低抵抗の材料が求められている。

Cuは最も有力な材料であるが、ドライエッチングによる加工性が乏しく、腐食されやすい材料であるため、その実現はまだ先のことであると言われてきた。

しかしながら、近年CMPによる平坦化プロセスが導入され、その応用として、Cu配線のダマシンプロセス、あるいはデュアルダマシンプロセスが開発されたことから、実用化は近いものとなっている。

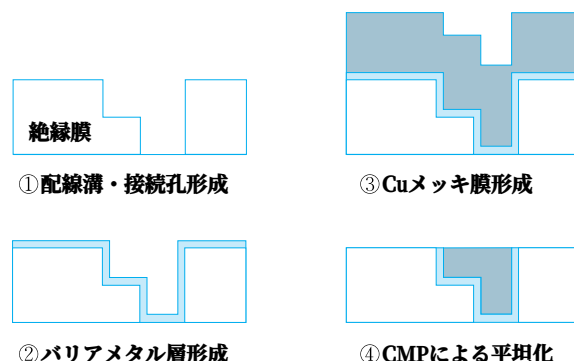
CMPとは、デバイスを製造する際に発生する凹凸を、薬品を添加した特殊な研磨剤(スラリー)により研磨し、平坦化させる方法である。当初は絶縁膜の凹凸を平坦化させるために導入されたプロセスであるが、現在は金属膜の配線形成用として実用化の検討がなされている。

第5図に、このCMP技術を用いてCu配線を形成するデュアルダマシンプロセスの概略図を示す。まず①CMPにより平坦化した絶縁膜に配線溝、及び接続孔を形成する。②バリアメタル層(通常はTa)を薄く成膜した後、③全面にCuを成膜する。(バリアメタル層は、Cuの絶縁膜中への拡散を防止する役割がある。)その後④CMPによる平坦化を行い、溝以外の部分のCu及びTaを除去して配線を形成する。

従って、CMP処理を行った後のウエハー表面には、スラリー中の砥粒や研磨屑が大量に付着している。この大量の付着物を除去しなければ次の工程に進むことはできない。しかしここでの問題点は、洗浄液によるCuの腐食である。

前述したように、ウエハー上の粒子状汚染物の洗浄にはAPM洗浄が使用されてきていたが、Cuはアンモニア水と容易に水溶性の錯体を形成し、溶出さ

第5図 CMP技術を用いたCuデュアルダマシンプロセス



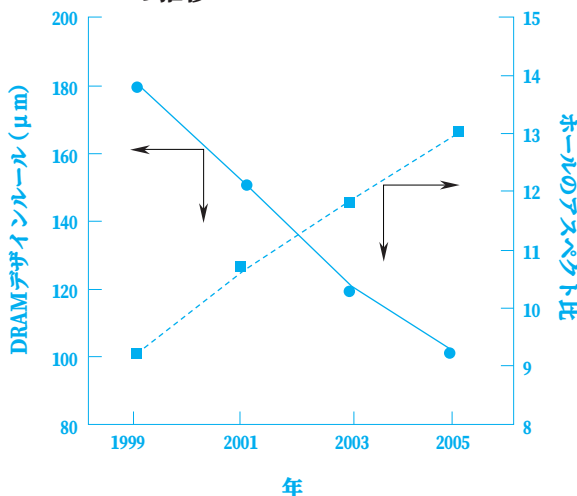
れてしまう。また、過酸化水素水はCuと接触すると容易に分解する。従ってCuを成膜したウエハーをAPM洗浄した場合、Cuのエッチングと過酸化水素の分解が起こり、洗浄液としての役割を果たせない。

2. 微細化への対応

RCA洗浄が限界と言われるもう一つの理由は、微細化への対応である。

第6図に、今後のデバイスのデザインルールと、コンタクトホールのアスペクト比の推移を示す⁴⁾。微細化が進行するに伴い、ホールのアスペクト比は急激に大きくなるのがわかる。すなわち、コンタクトホール形状は、今後更に小さく深いものになっていくので、ホール内の不純物をRCA洗浄で除去できるのかといった問題がある。

第6図 デザインルールとホールのアスペクト比の推移⁴⁾



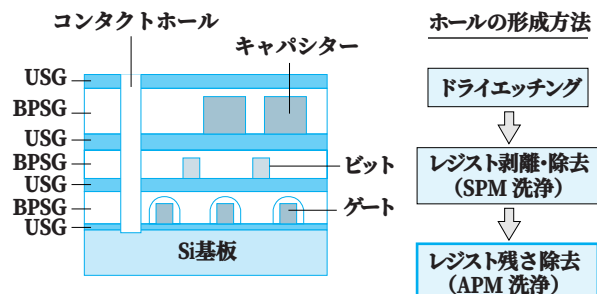
(1) 微細コンタクトホール内の洗浄

第7図に、メモリーデバイス(DRAM)のゲート電極周辺の断面構造の例を示す。

集積度の向上に伴って、ゲート電極の上層にビット配線やキャパシターを積層するといった多層構造になっていく。多層構造とすることで、同一面積の中に各素子を詰め込むことが可能となるため、構造の多層化は今後ますます増加すると思われる。こうした構造でデバイスを製造するには、各層間での良好な絶縁性と平坦性が必要である。ゲート電極周辺の絶縁平坦化には、熱処理によってリフロー平坦化するBPSG膜(BやPのような不純物を含むSiO₂膜)と、BやPが拡散しないように防御するための、不純物を含まないSiO₂膜(USG膜)の積層膜が信頼性の理由で広く採用されている。

形成された多層構造の素子及び絶縁膜間を上下に貫いた接続プラグを形成する工程においては、同じ

第7図 メモリーデバイスの断面構造例と洗浄プロセス

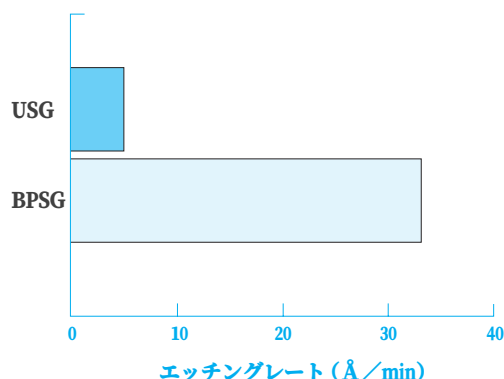


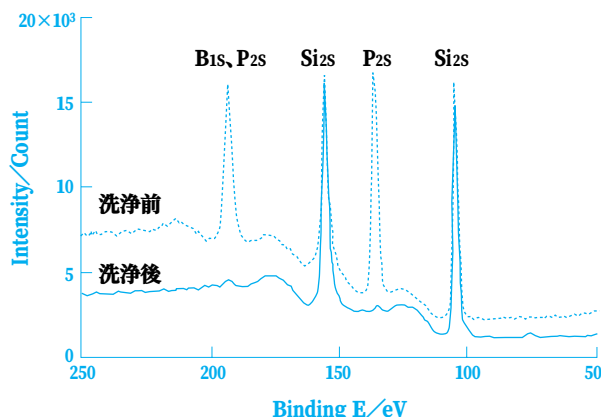
く第7図で示したように、プラグ用コンタクトホールをドライエッチングで加工し、酸素プラズマと硫酸・過酸化水素水混合液 (SPM洗浄液) にてレジストを除去する。しかし、ホール最表面やホール内部には洗浄除去しきれないドライエッチング堆積物が残留するため、さらにAPM洗浄をする必要がある。

しかしながら、ホール口径が微細化し、かつBPSG膜とUSG膜の積層数が増加すると、これまでは許容された現象が問題となることがわかってきた。

第8図にBPSG膜とUSG膜を積層したホールパターンウエハーを、APM洗浄した場合の断面SEM写真を示す。洗浄後のホール側面には数百Åの凹凸が発生している。これはBPSG膜のAPM洗浄液に対

第8図 APM洗浄後のホール断面観察結果とエッチングレート



第9図 XPSによるAPM洗浄後のBPSG膜表面

するエッチングレートが、USG膜に比べ数倍～十倍程早いことに起因している(第8図の下図)。

この現象は従来から観察されてはいたが、これまでホール径が大きかったため、問題とはならなかった。また、なぜBPSG膜とUSG膜でエッチングレートに差が生じるのかといった理由についても、あまり検討はされていなかった。第9図に、BPSG膜をAPM洗浄した前後の表面をXPSにより分析した結果を示す。APM洗浄によってBPSG膜最表面のBとPが抜けていることがわかる。このため、BPSG膜最表面は多孔質な構造になっており、そのことにより膜内部への液の浸透性が向上し、エッチングが促進されるのではないかと考えている。

BPSG膜とUSG膜間の凹みは、ホール径によらず一定であるため、ホール内の体積に占める凹み部分の体積は、径が小さくなるにしたがって大きくなる。ホール形成後はCVDにより金属膜を埋め込むので、側面に凹み部分があると完全に金属が埋め込まれないという問題が生じる。

機能性洗浄液の提案

以上述べてきたように、今後のデバイスの微細化や高速化のために導入が予想される新しい材料に対し、従来のRCA洗浄は十分に対応できなくなることが考えられる。そこで、当研究グループでは下記のようなコンセプトに則り、新しい機能を持たせた洗浄液の開発に取り組んできた。

<機能性洗浄液の開発コンセプト>

- ・ユーザーニーズに直結した洗浄液を開発すること。
- ・従来の洗浄液と同等以上の洗浄性能を有すること。
- ・洗浄対象となる材料に対して腐食等のダメージを与えないこと。
- ・廃液処理が容易で、環境に優しいこと。

上記コンセプトに従い、現在各デバイスメーカーにサンプルワークし、また一部採用されている機能性洗浄液を第3表に示す。本稿ではこれらの中からReps-203S、Reps-211C、及び銅配線用に開発を行っているレジスト剥離剤であるReps-SSCについて以下に紹介する。

第3表 Repsシリーズのグレード名一覧

グレード名	腐食抑制対象物	洗浄の適用例
Reps-203S/302S	Si、Poly-Si、a-Si	Wメタルゲート 微細コンタクトホール
Reps-110W/210W	W	Wメタルゲート W-CMP後洗浄
Reps-301B	BPSG	微細コンタクトホール
Reps-211C/310C	Cu	Cu-CMP後洗浄
Reps-X01C	Cu	Cu酸化抑制剤
Reps-SSC	Cu	Cu用レジスト剥離剤

1. Reps-203S

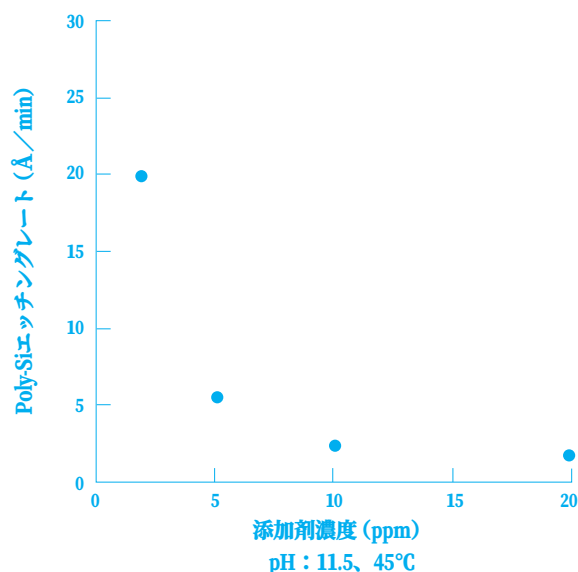
(1) 基本性能

Reps-203Sはシリコンの腐食を抑制したアルカリ洗浄液である。

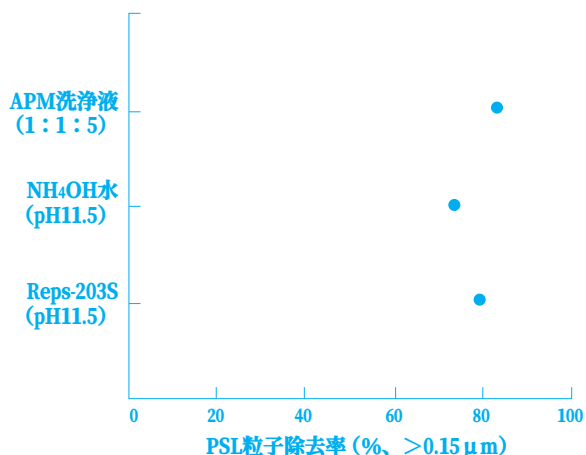
前述の通り、ウエハー上の異物除去にはAPM洗浄液のようなアルカリ性洗浄液が有効であるが、下地のシリコンがエッチングされてしまうため、従来は過酸化水素を加えてそれを防止していた。

これに対しReps-203Sでは、アルカリ性洗浄液に特殊な添加剤を加えることで、過度のエッチングを防止している。

第10図にアルカリ性洗浄液に対する添加剤の濃度とPoly-Siのエッチングレートとの関係を示す。本洗浄

第10図 添加剤濃度とPoly-Siエッチングレート

第11図 Reps-203Sの粒子除去性能



液中の添加剤は10ppm程度の低濃度でPoly-Siのエッチングを抑制していることがわかる。

第11図に、Reps-203Sによる粒子除去性能を示す。

汚染粒子として、0.23 μmの標準ポリスチレン粒子(PSL)を用い、洗浄前後のウェハー上の粒子数を

測定してその除去率を求めた。その結果、Reps-203Sで洗浄した場合も、従来のAPM洗浄液で洗浄した場合も、粒子の除去率はほぼ同等であることが確認された。

第12図に、a-SiをReps-203Sで処理を行った場合の表面荒れ状態をAFMにより測定した結果を示す。アルカリ性洗浄液であるにも関わらず、洗浄前後で表面状態に変化は見られなかった。

第13図に、Reps-203Sによるレジスト残さ除去性を示す。サンプルとしてホールを形成した後、酸素プラズマアッシングによりレジスト除去を行ったものを使用した。洗浄前に存在していたレジスト残さが、Reps-203Sで洗浄すると除去されることがわかる。

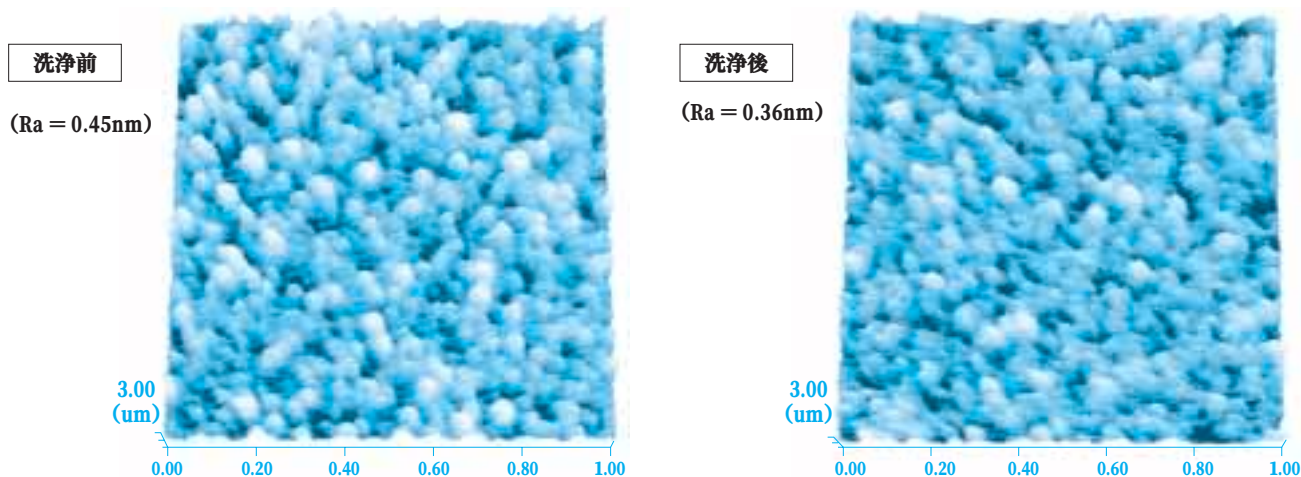
Reps-203Sを用いた洗浄の応用例として、前述のWゲート電極まわりの洗浄、及び微細コンタクトホール内の洗浄があげられる。

(2) 適用例

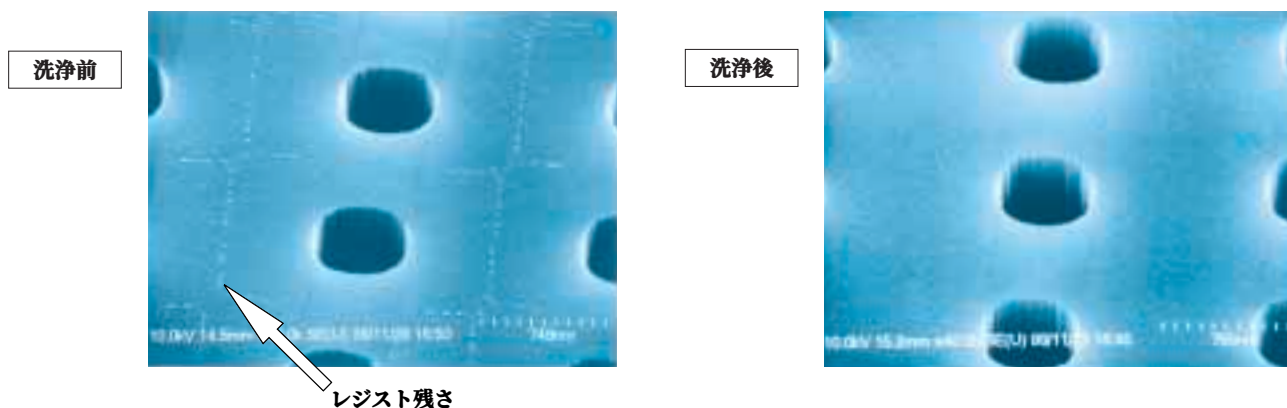
① Wゲート電極まわりの洗浄

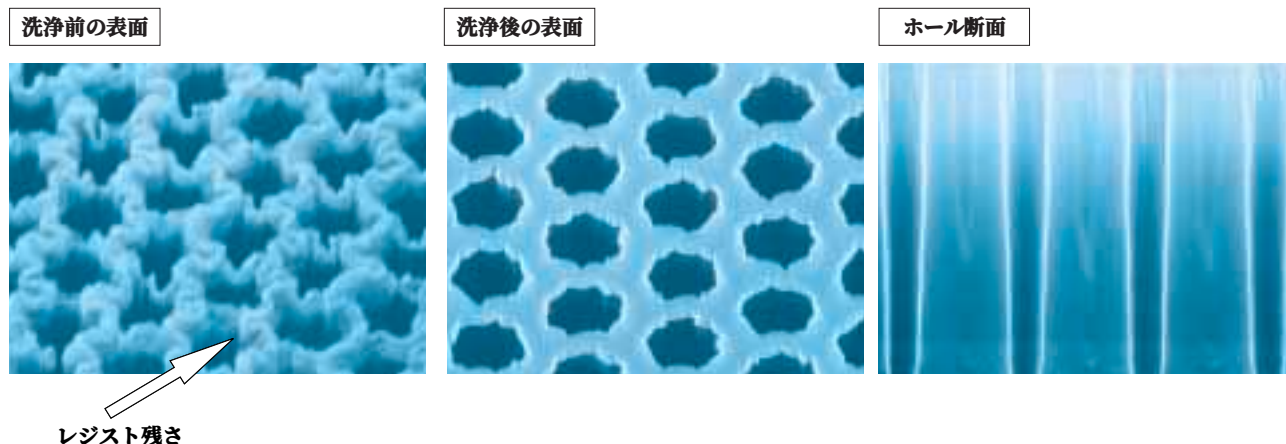
前述したように、WはAPM洗浄液のような酸化性

第12図 Reps-203Sで洗浄する前後のa-Si膜表面



第13図 Reps-203Sによるレジスト残さ除去性



第14図 Reps-203Sによるコンタクトホール洗浄**第15図** Reps-211CのCu腐食抑制

のアルカリ性水溶液中では激しいエッチングが生じる。しかしながら、過酸化水素のような酸化剤を含まないアルカリ性水溶液中では、極めて堅牢である。一方、Wの下層にあるPoly-Siや下地のSi基板は、アルカリ性水溶液により容易にエッチングされる。Reps-203Sを用いることで、両者ともエッチングを抑制することができ、エッチングポリマーのような残さを除去することができると考えられる。

また、Wはゲート電極だけではなく、多層配線構造における上層配線と下層配線とを接続するプラグとしてもよく使用されている。プラグ形成における洗浄、あるいはその後各種成膜処理を行った後の洗浄等にも利用が考えられる。

② コンタクトホール内の洗浄

Reps-203Sはレジスト残さの除去性も優れているところから、前述のコンタクトホール内の洗浄への応用が考えられる。

第14図に、レジスト残さが付着したコンタクトホールを、Reps-203Sで洗浄した後の表面SEM観察結果を示す。ホール周辺に無数に付着していたレジスト残さは完全に除去されており、ホール内側面の凹凸も発生していない。

2. Reps-211C

(1) 基本性能

Reps-211Cは、Cuの腐食を抑制したアルカリ性洗浄液である。この洗浄液はCu-CMP後の後洗浄を目的に開発されたものである。

Cuの腐食防止剤としてはこれまで、ベンゾトリアゾール(BTA)が広く使われてきた。しかしながらこのBTAは水に対する溶解性に乏しく、また、芳香族系の化合物であることから、廃液処理が困難である。

このBTAと同等のCu腐食抑制効果を示す新たな化合物の探索から、BTAと同等の防食効果を持ち、かつ水に対する溶解性に富んだ脂肪族系の化合物を見いだした。

第15図に、アンモニア水溶液にこの化合物を添加した場合のCu腐食抑制効果を示す。シリコンウエハー上にCuを成膜したサンプルを、pH11のアンモニア水溶液に浸漬した場合、Cuは容易にアンモニア水に溶解、エッチングされるため、浸漬後の表面は非常に荒れた状態になる(第15図左)。それに対し、同じアンモニア水ベースであるReps-211Cの場合、同じpHにおいてもほとんどCuが溶解、エッチングされることはない(第15図右)。

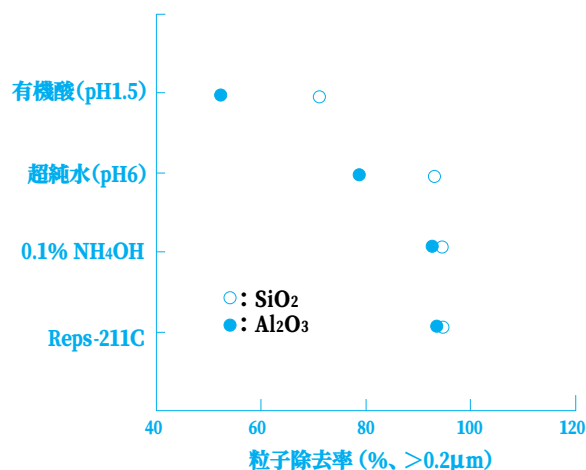
(2) 適用例

① Cu-CMP 後洗浄液

第16図に、ブラシ洗浄機を用いて行った粒子除去性の評価結果を示す。CMP スラリー中の砥粒としては、様々なものが提案されているが、ここでは最も一般的なSiO₂とAl₂O₃の結果を示す。

SiO₂又はAl₂O₃を分散させた超純水中に酸化膜付きウエハーを浸漬させることで粒子汚染させたサンプルを用い、第16図に記載の洗浄液で洗浄性能の比較を行った。

第16図 Reps-211Cによる粒子除去性能



SiO₂粒子の場合は、有機酸系洗浄液以外の洗浄液では、どれもほぼ同等の除去性を示したが、アルミナ粒子の場合は、有機酸や超純水ではその除去性が低下していることがわかる。SiやSiO₂の中性溶液中での表面ゼータ電位は一般的には負に帯電しているのに対し、Al₂O₃は正に帯電していると言われており、このことが、Al₂O₃粒子の除去性が低い理由である。しかしながら、アルカリ性溶液中では、Al₂O₃も負に帯電するために、pH11付近のアンモニア水、及びReps-211Cでの除去性はSiO₂同様良好である。Cu-CMP用スラリーは現在開発段階にあるが、スラリー中の砥粒は主にAl₂O₃が使用されている。アンモニア水単独ではCuに対するダメージがあるため、防食効果に優れたReps-211Cが、Cu-CMP後の粒子除去には適した洗浄液と考えている。

Reps-203S、及び211Cについては現在、数社の大手デバイスメーカー、及び装置メーカーにサンプルワークを行い、評価を受けている段階である。

新しいレジスト剥離剤の提案

ウエハー表面の洗浄液としては、これまで述べてきたように、今後導入される新しい材料に対して有効

な新しい機能性洗浄液が必要とされつつある。一方、レジスト除去用の剥離剤についても事情は同様である。そこで当グループで取り組んでいるレジスト剥離剤について紹介する。

1. レジスト剥離剤の問題点

レジスト剥離剤の種類は、機能別に分けて2つ、液組成別に分けて2つの種類がある。機能別では、ドライエッチング後のレジストをそのまま剥離・溶解させるバルクレジスト剥離剤と、レジストをO₂プラズマ等でアッシングした後の残さを除去するレジスト残さ剥離剤である。特に最近では、後者の需要が伸びている。

一方、組成別では、アルカノールアミンのような水溶性アミンを主成分とする有機系レジスト剥離剤と、水を主成分にして有機アルカリやフッ素系化合物を混合した水系レジスト剥離剤に分けられる。近年の環境問題への対応という観点からは後者への関心は高いが、一般的に前者の方が性能は優れている。

レジスト剥離剤の主な用途は、配線形成時に用いられたレジストの除去である。従ってレジスト剥離剤に要求される性能としては、レジストの剥離性能が良好で、配線材料や、配線間の層間絶縁膜にダメージを与えることがあってはならない。前述したように、配線材料は今後AlからCuに移行し、層間絶縁膜はSiO₂系材料からより低誘電率の材料(SiO₂膜中にHを含ませたHSQ膜や有機樹脂膜、多孔質膜等)が採用される動きにあるが、従来のAl用レジスト剥離剤ではエッチングやダメージが大きいため対応できない。

2. Reps-SSCの紹介

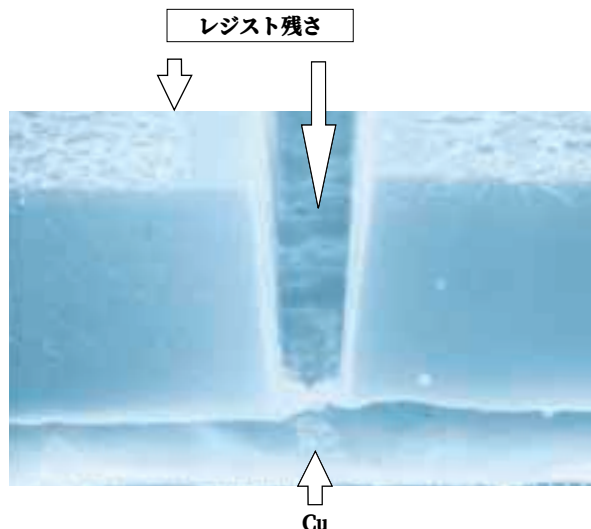
(1) 基本性能

Reps-SSCはCuプロセス用途に対応できる新しいレジスト剥離剤である。

Reps-SSCは有機アミン系化合物を主成分とし、バルクレジスト及びレジスト残さを同時に剥離・除去することが可能で、Cuに対してエッチングやダメージが小さいことが特徴である。特にCuに対するダメージを抑制する添加剤として、オリジナルな化合物を

第4表 Reps-SSCの各材料に対するエッチングレート
(単位: Å/min)

	温度(°C)	Cu	TaN	FSG膜	TEOS膜	Al
Reps-SSC	70	1	<0.1	<0.1	0.2	10
他社剥離剤	70	13	<0.1	<0.1	0.2	5.6

第17図 Reps-SSCによるレジスト残さ除去性能評価結果

選択している。第4表に各種材料に対する Reps-SSC のエッチングレートの測定結果を示す。70℃の高温でもCuに対しては良好なエッチング抑制効果を示している。有機アミンを主成分とするレジスト剥離剤の場合、剥離処理後のウェハーをそのまま超純水でリンスすると、ウェハーに同伴されて超純水中に混入するアミン成分によって水が弱アルカリとなり、リンス工程においてもCuがエッチングされることがある。そのため、通常はIPA等による中間リンスを必要とする場合が多いが、Reps-SSCでは防食剤による被覆効果により、溶剤による中間リンスを省略し、直に超純水リンスを行うことができる。

(2) 適用例

第17図にレジスト残さの除去性評価を行った結果を示す。剥離処理前の残さ物は除去され、露出しているCuに対してダメージ等は発生していない。

おわりに

以上、次世代半導体デバイスに対応できる洗浄液として、「腐食抑制」をポイントにした機能性洗浄液、剥離剤について紹介した。今後の展開として、これまでに開発してきた洗浄液のさらなる性能向上に努めていきたい。

引用文献

- 1) 松下晋司：月間 Semiconductor World, 10, 70 (1999)
- 2) 高島 正之, 讃良 憲一：住友化学, 1996-I, 61(1996)
- 3) 岩井洋, 大見俊一郎：応用物, 69, 1, 4 (2000)
- 4) Semiconductor Industry Association : "The National Technology Roadmap for Semiconductors", 1999 edition

PROFILE



高島 正之
Masayuki TAKASIMA
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
半導体プロセス材料グループ
主任研究員



一木 直樹
Naoki ICHIKI
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
半導体プロセス材料グループ

LCD用偏光フィルムの高機能化と新しい展開

住友化学工業(株) 基礎化学品研究所
 染 谷 保 行
 蔵 田 信 行
 東 多 浩 二
 本 水 朗 卓
 清 林 成 子
 波 岡 誠 年
 松 元 浩 二
 水 口 圭 一
 精密化学品研究所
 栢 根 豊

High Functionization of Polarizing Films for LCD and Their New Applications

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Basic Chemicals Research Laboratory
 Yasuyuki SOMETANI
 Nobuyuki KURATA
 Kohji HIGASHI
 Masaru HONDA
 Akiko SHIMIZU
 Narutoshi HAYASHI
 Makoto NAMIOKA
 Kohji MATSUMOTO
 Kei-ichi MINAKUCHI
 Fine Chemicals Research Laboratory
 Yutaka KAYANE

In recent years, the market of Liquid Crystal Display has been expanded because of the emergence of new applications such as LCD-monitors, LCD-TV, PHS, cellular in addition to the displays for the notebook-type computers. We have been developing new optical materials used for various applications of LCD, putting sheet polarizer technologies as a core science. This paper describes the trends of these fields and the recent developments on sheet polarizers regarding new functions.

はじめに

近年の情報化社会のディスプレイとして、液晶表示装置 (LCD) を初めとするプラズマ・ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイ (FPD) が大きな市場を形成するようになった。

これらのFPDの中でもLCDは、薄型省スペース、軽量、低消費電力などの特徴により、ノートPC以外にも液晶モニター、TV、携帯電話、民生機器などの市場開拓を行うことで、1997年には1兆円の市場規模となり、2002年には2兆円を越えると予想されている (第1図)。これに伴い偏光フィルムの需要も急

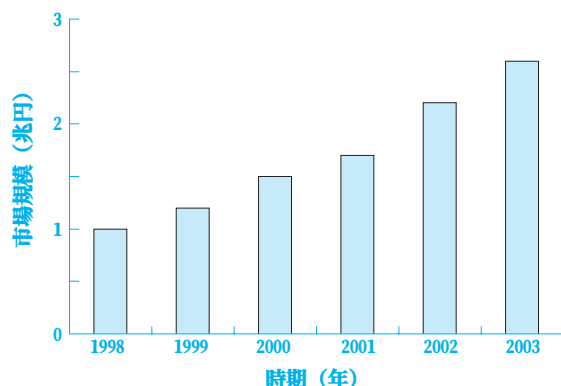
激に増加すると予想されている (第2図)。

これらのLCDの新しい市場の開拓は、LCDや関連部材の生産性の向上による低価格化だけではなく、LCDがCRTと比較して劣ると言われていた視野角特性、応答速度、色再現性などの特性を大きく改良し、高機能化したことに依るところが大きい。

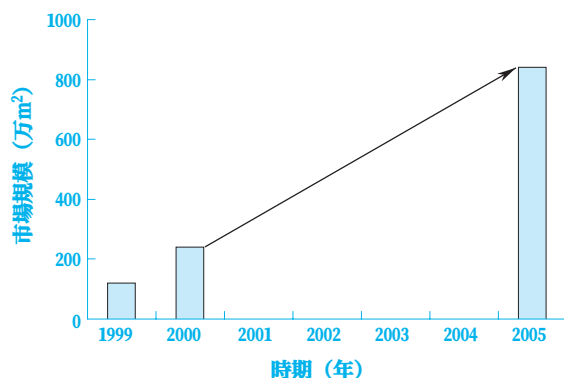
住友化学は、LCD関連部材として1988年より位相差フィルム、1990年より偏光フィルムを商品化しているが、LCDの特性改良、高機能化を実現するために、これまで多くの改良を行ってきた。

今回は、LCD用偏光フィルムの最近の高機能化および高機能化によって開拓した新たな応用分野について述べる。

第1図 LCDの世界市場規模



第2図 偏光フィルムの世界市場規模



偏光フィルムの高機能化

1. 基本特性の改良

① 概要

偏光フィルムは、あらゆる方向に振動している光（自然光）から一定方向にのみ振動する光（直線偏光）を取り出す光学フィルタであり、液晶セルの上下面に配置して用いられ、その品質がLCDの表示品位を左右するといっても過言ではない。

LCDに用いられる偏光フィルムは、偏光特性を発現する偏光子と呼ばれるフィルムの両面に保護フィルム（トリアセチルセルロース（TAC）フィルム）を貼り合せた構造が一般的で、偏光子は一軸に延伸されたポリビニルアルコール（PVA）フィルムに二色性色素を吸着配向させたものが使用される。二色性色素は細長い分子形状をしており、分子長軸方向に振動する光は吸収し、これと直交する方向の可視光は透過する性質（二色性）を有する。この二色性色素をPVAフィルムの延伸方向に吸着配向させて、一方向に均一に配向させることで二色性＝偏光性能を発現させている。

二色性色素としてはポリヨウ素と二色性有機染料が一般的であり、各々ヨウ素系偏光フィルム、染料系偏光フィルムと呼ばれている。

偏光フィルムの基本特性は、光学特性（透過率、偏光度、色相）、耐久性などで示され、延伸加工技術、

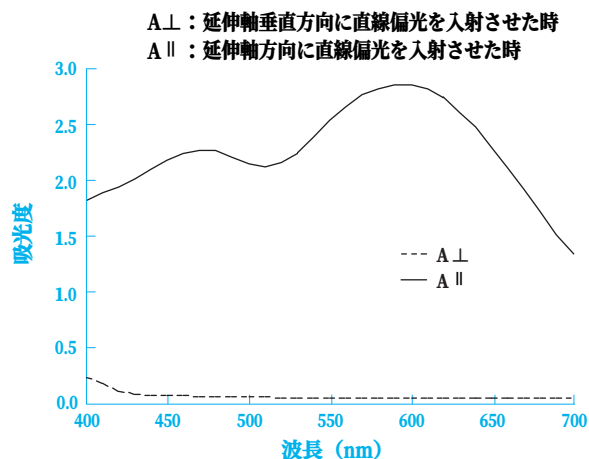
染色技術、染料合成技術、高分子合成技術などの基本技術開発が鍵となる。我々は、これらの技術を武器にLCDの主流となっているTFT用途の偏光フィルムを中心にSTN用途、車載用途、液晶プロジェクター用途など幅広い偏光フィルムグレードを開発してきた。

② ヨウ素系偏光フィルム

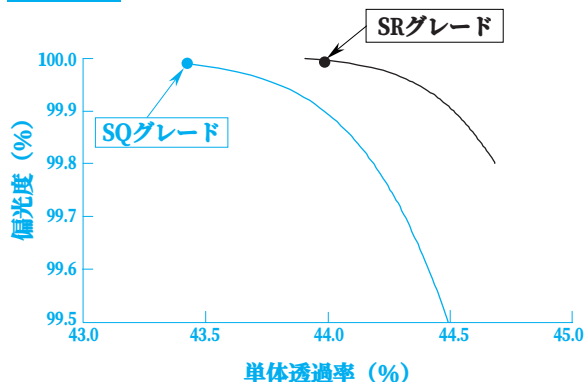
ヨウ素分子はPVA分子と錯体を形成し、ヨウ素がいくつか連なったポリヨウ素を生成する。配向PVAフィルム中におけるヨウ素－PVA錯体（ポリヨウ素）は可視光領域で高い二色性を示す（第3図）ため、ヨウ素系偏光フィルムは偏光性能が非常に高く、高い光学特性が要求されるTFT-LCD用途に多く用いられている。

配向PVAフィルム中におけるヨウ素－PVA錯体の構造、生成過程は、ヨウ素系偏光フィルムの高機能化において重要であり、これらを詳細に解析して新たな加工技術を導入することで、業界で最も高性能なヨウ素系偏光フィルム「スミカラン® SRグレード」の製品化に成功した。SRグレードの偏光性能を第4図に示すが、従来の当社の基本グレードであったSQグレードと比較して高性能化が図られており、ユーザーからも高い評価を得ている。また、一般にヨウ素系偏光フィルムは、ヨウ素－PVA錯体が加熱・加湿に弱いために耐久性能が余り高くないが、SRグレード

第3図 ヨウ素－PVA錯体の偏光吸収スペクトル



第4図 ヨウ素系偏光板の偏光性能



第1表 ヨウ素系偏光板の耐久性

耐熱性能：80℃・Dry／500hrs 後

	ΔPy	ΔTy	ΔE^*
SRグレード	-0.1	0.2	0.6
SQグレード	-0.1	0.2	1.5

耐湿熱性：60℃・90%RH／500hrs 後

	ΔPy	ΔTy	ΔE^*
SRグレード	-0.1	0.5	0.8
SQグレード	-0.2	1.6	1.2

 ΔPy ：偏光度の初期からの変化 ΔTy ：透過率の初期からの変化 ΔE^* ：色相の初期からの変化

では耐湿熱性の改良も図られている（第1表）。

③ 染料系偏光フィルム

染料系偏光フィルムは、ヨウ素系偏光フィルムと比べて偏光性能は劣るものの耐久性が非常に高く、高耐久性能が要求される車載用LCD等に多く用いられている。

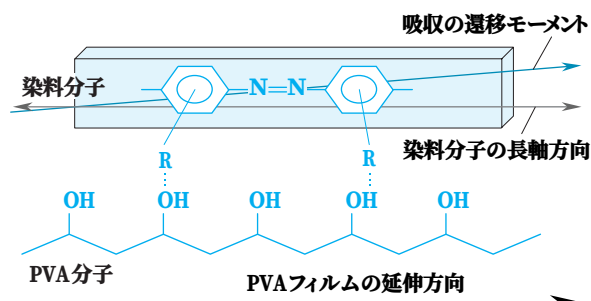
染料系偏光フィルムは、配向PVA分子鎖に沿って二色性染料を吸着配向させたものであり、この二色性染料の配向度を高くすることで高性能化を達成できる。この二色性染料分子を高配向化させるには次の3つのポイントが重要である（第5図）。

- i) 染料分子の吸収の遷移モーメントと染料分子の長軸方向を一致させる。
- ii) 染料分子をPVA分子鎖に平行に吸着配向させる。
- iii) PVA分子鎖をフィルム延伸方向に高度に配向させる。

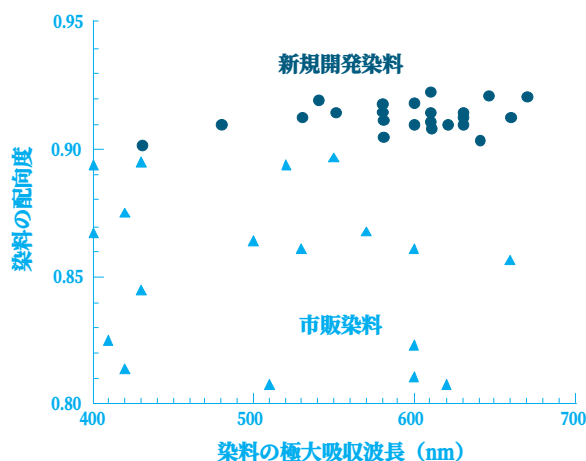
iとiiは二色性染料の分子設計、即ち分子の形状は細く、長く、より平面的な構造となるような基本骨格を選択し、PVA分子との相互作用を考慮して置換基の種類と位置を最適化することによって達成できる。iiとiiiはPVA分子鎖の配向技術に大きく依存し、延伸技術の開発がキーポイントとなる。

二色性染料は精密研と共同開発を行っており、数百種類の新規染料を合成・評価して構造の最適化を行

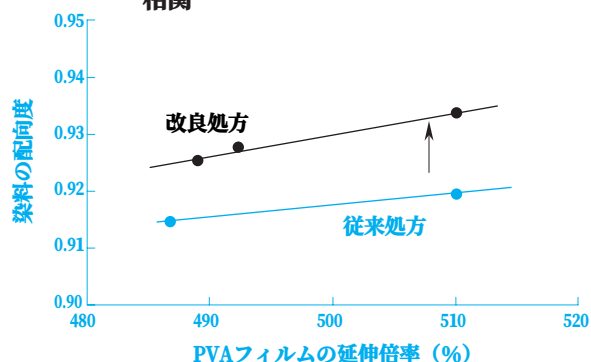
第5図 PVA分子鎖に吸着した染料分子の模式図



うことで、非常に高い二色性の染料を開発することができた（第6図）。また、PVA分子鎖の配向技術も改良し（第7図）、これまで不可能と考えられていた非常に高性能な染料系偏光フィルムを世界で初めて開発することができた。

第6図 新規二色性染料の配向度と λ_{max} の相関

第7図 PVAフィルムの延伸倍率と染料配向度の相関



2. 防眩（アンチグレア；AG）処理

LCD表面に映り込む蛍光灯等の外光は視認性を大きく損なう。このため偏光フィルムの表面には微細な凹凸を形成させる防眩（AG）処理が広く行われている。

表面に凹凸を形成する手段としてはエンボスロールを用いるエンボスタイプ、微細なフィラーを用いるフィラータイプに大別される。現在、シリカゲルなどのフィラーを混合したハードコート剤を塗工、硬化させたTACフィルムがAG偏光フィルムの原料として最も広く使用されている（第8図）。

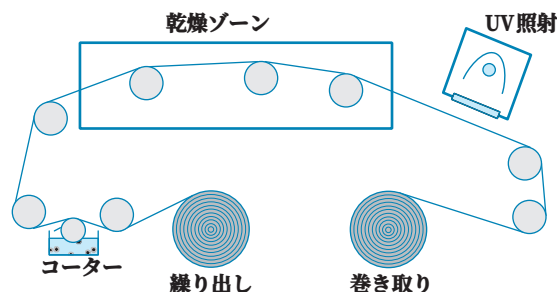
① 基本的な光学特性

AGコートには、

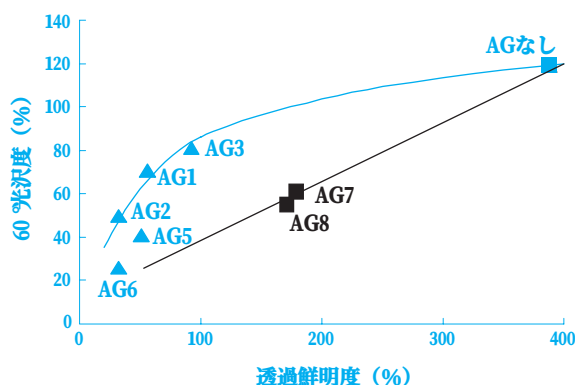
- i) 防眩性が十分なこと（低光沢度）
- ii) 透過像がボケないこと（高透過鮮明度）

が要求されるが、一般には透過鮮明度の上昇とともに防眩性は低下する傾向にある（第9図）。

第8図 AG-TACの製造プロセス



第9図 AGコート防眩処理の光学特性



② 高精細 AG

近年の表示の高精細化に伴い、AG加工にも高精細感が要求されており、フィラーの種類を最適化することにより防眩性と高精細感を両立したAG7を開発した。

③ ギラツキ低減 AG

更に従来のTFT-LCDの画素サイズは100 μ m以上が主流であったが、近年低温ポリシリコンプロセス等の開発により画素サイズはより微細化、高精細化する傾向にある。これに伴い表示の“ギラツキ”が新たな問題として浮上するようになってきている。

我々はこの課題に対して、表面形状を更に見直しギラツキを低減させたAG8を開発した。

3. AR（アンチレフレクション）、LR（ローリフレクション）

LCDの用途がOA用等の屋内用途中心から屋外用途のLCDモニター付きビデオカメラや携帯情報端末等に広がるにつれ、視認性を向上させるために外光の反射を抑える表面処理が求められるようになった。特に、今後大幅な発展が期待される反射型LCDにおいては、バックライトなしでも外光を有効に利用して表示を行うためにLCD表面での不必要な反射を避ける反射防止技術が不可欠なものとなっている。

ARは表面に無機誘電体の多層膜を形成して干渉により光学的に外光の反射を低減するものであり、眼鏡レンズやフラットCRT等にも多用されている技術

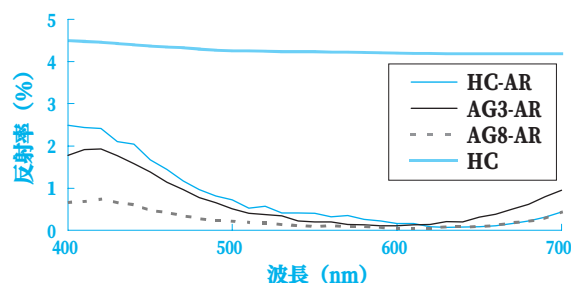
である。

偏光フィルム表面にAR処理を施すことにより、約4%ある外光反射を約0.3%まで低減することができる。第10図に当社のAR処理偏光フィルムの反射特性を示す。この方法は反射防止性能が非常に優れており、視認性を大幅に向上させる効果をもつ反面、コスト的にはかなり高価となる。

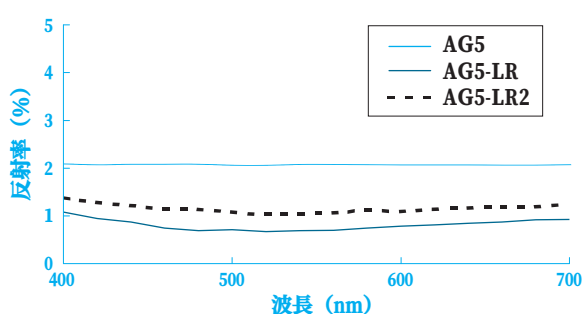
一方、LRはARより反射防止機能は多少劣るものの、より低コストで外光反射を低減する方法である。偏光フィルム表面にLR処理を施した場合、約4%ある外光反射は0.7~1%程度まで低減される（第11図）。

従来、ARやLRは多層膜を構成する各層に対して高い膜厚精度が要求されるために主として蒸着やスパッタ等の真空成膜法で製膜されてきたが、反射防止処理の需要の大幅な伸びとコストダウンの要求、加えて成膜法技術の進歩に伴い、より生産性に優れた湿式コーティング法によるものも開発されるようになってきている。

第10図 AR処理偏光フィルムの反射防止特性



第11図 LR処理偏光フィルムの反射防止特性



また、ARやLRでは指紋などの油分や汚れが付着すると反射防止機能が損なわれるのみではなく、付着部分と周りとの反射率の差が大きくなり汚れが非常に目立つようになる。このため、ARやLR表面には汚れの付着防止と拭き取り性の向上のために防汚処理が施されることが多い。防汚性は表面エネルギーの大小により評価され、水接触角の値が大きいほど優れた防汚効果を発揮する。当社の開発した防汚処理の性能を第2表に示す。

第2表 防汚処理性能（AR面への処理）

	防汚処理品	未処理
接触角	112°	40°
指紋拭取性	◎	×
指紋付着性	△	×
マジックインキハジキ性	○	×
鉛筆硬度	2H	2H以上
スチールウール硬度	傷なし	傷なし
反射率（550nm）	0.2%	0.2%

*スチールウール試験：#0000スチールウールで250g/cm²加重下

10往復後の表面状態

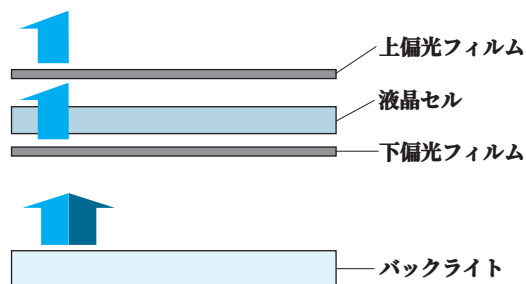
4. 輝度向上フィルム

LCDはCRTのような自発光型ではないため、何らかの照明装置が必要であり、例えばノートPCや液晶モニターでは、バックライトと称される照明装置を背面に備えている。バックライトから放出された光は、LCD背面側に設置された下偏光フィルムにより、まず特定振動方向の偏光光のみが抽出される。

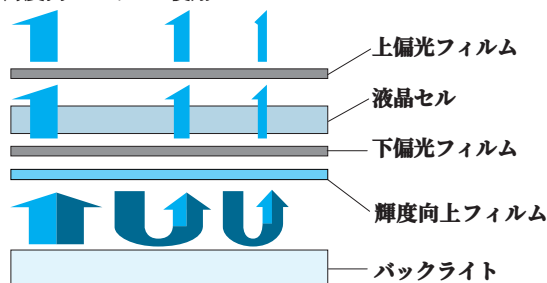
LCDをより明るくするためには、あるいは低消費電力なものとするためには、光の利用効率をいかにして上げるかということが重要である。前述したように、バックライトから放出される光がそのまま下偏光フィルムを透過すると、不要な振動方向の偏光光は偏光フィルムにより吸収されてしまい、実に半分以上のエネルギーが無駄になってしまう。そこで、不要な振動方向の偏光光が吸収される前に、反射してバックライト側に戻し、偏光状態を白紙の状態にしてから再び下偏光フィルムに放出させるというアイディ

第12図 輝度向上フィルムによる輝度向上効果

a) 輝度向上フィルム未使用



b) 輝度向上フィルム使用



第3表 輝度向上フィルムによる正面輝度向上効果

	DBEF/偏光フィルム	
	分離使用	貼合使用
輝度向上率（倍）	1.55	1.60

アが生まれた。こうすることで、本来なら吸収されたであろう光の半分が利用可能なものとなるし、この1回目のリサイクルで再び生じる不要な振動方向の偏光光も再び反射され2回目のリサイクルに回されるため、理想的な状態であれば、ほとんど全てのバックライト放出光を利用可能な偏光光へと変換できる。すなわち、従来と同一の消費電力であるにもかかわらず、画面を2倍の明るさにすることができる（第12図）。

輝度向上フィルムを有効に活用するためには、光のリサイクルを有効に機能させることが重要であり、そのためには、例えば界面反射による光のロスを防ぐことが有効である。当社では、輝度向上フィルムとして視角依存性の少ない3M社のDBEFと当社偏光フィルムの貼合一体品を上市している。第3表に示すように、貼合一体品とすることで、輝度向上フィルムはさらに効果的なものとなる。

新しい用途展開

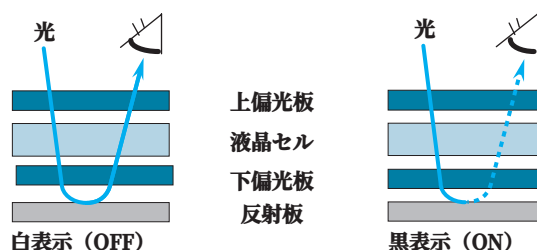
1. 反射型LCD用偏光フィルム

第13図に示すように反射型LCDでは白表示の場合、LCDに入射した光は、偏光フィルムを4回通過した後目にに入る。従って、偏光フィルムを透過軸が平行になるように重ねたときの色相がLCDの白表示の色相に大きな影響を与える。

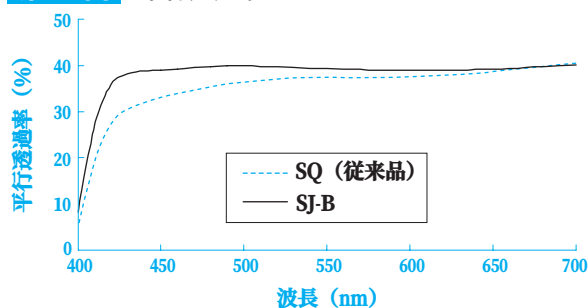
通常のヨウ素系偏光フィルムは短波長側に吸収があるため、若干黄色っぽく着色しており、フィルムを平行に重ねると着色はさらに顕著になり、反射モードの白表示の様に光が複数回透過する場合は、短波長側に少しの吸収があっても無視できない大きさとなる。

我々は、短波長側の吸収の原因を解明し、偏光子中のヨウ素-PVA錯体の構造を最適化することにより、従来品よりも短波長側の吸収が少なく平行色相がより

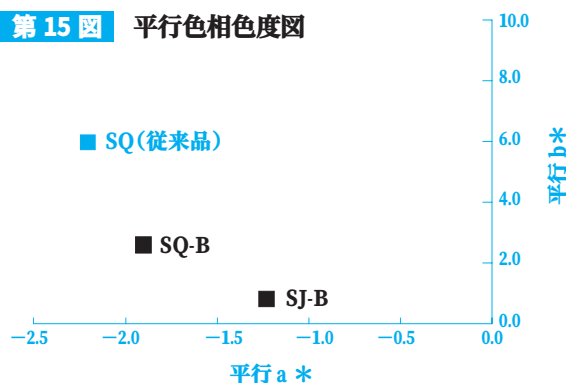
第13図 反射型LCDの表示原理



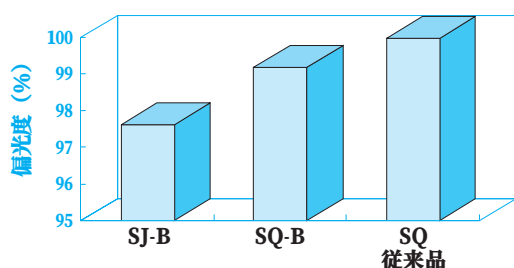
第14図 平行透過率スペクトル



第15図 平行色相色度図



第16図 ホワイト偏光フィルムの偏光度



ニュートラルになる技術を開発した。この方法で作成した偏光フィルムの平行透過率スペクトルは従来品と比較すると短波長側の吸収が少なく全波長領域でほぼ透過率が等しくなっている(第14図)。このため偏光フィルムを平行に重ねたときの色相がニュートラルグレーに近いものとなる(第15図)。この技術を用いてユーザーの要求に基づき、色相をより重視したSJ-Bグレードと偏光度(コントラスト)を重視したSQ-Bグレードの2種類のホワイト偏光フィルムを開発した(第16図)。

2. 液晶プロジェクター用偏光フィルム

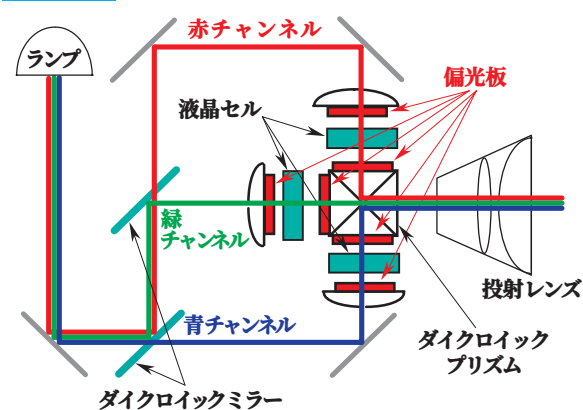
① 液晶プロジェクター

液晶プロジェクターは、プレゼンテーションツールとして急速に広まっているデータ・プロジェクターや、デジタル放送時代を迎えて広まりつつある対角40インチ以上の大画面プロジェクションテレビなどの直視型のLCDで対応できない大画面に対応した表示装置で

あり、近年急速に開発、商品化が進み市場は拡大を続けている。

液晶プロジェクターは、液晶パネルを1枚使用する単板方式と、液晶パネルを3枚使用する3板方式がある。第17図に現在主流である3板方式液晶プロジェクターの概略図を示す。光源はメタルハライドランプ、高圧水銀ランプなどの高輝度ランプが使用され、光源からの光をダイクロイックミラーで赤、緑、青(R、G、B)三原色に分離し、3枚の液晶パネルで各色ごとの画像を形成した後、ダイクロイックプリズムなどでR、G、Bの画像を合成してフルカラーの映像を投射する仕組みになっている。

第17図 3板方式液晶プロジェクターの構造



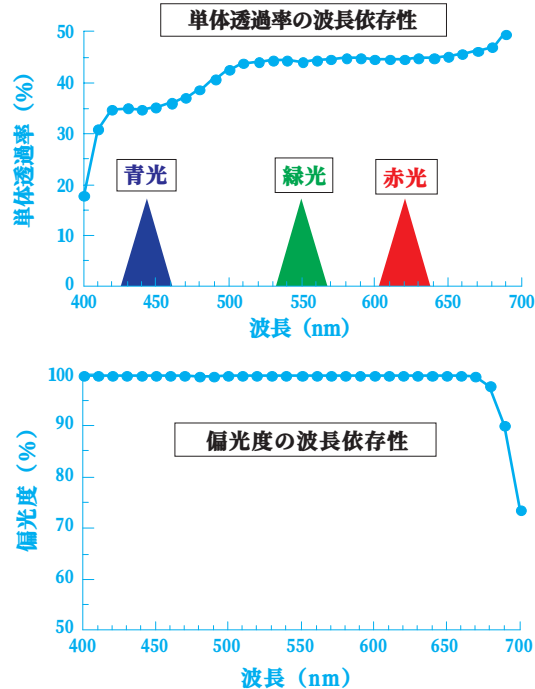
② 液晶プロジェクター用偏光フィルム

液晶プロジェクターでは、偏光フィルムが高輝度ランプから照射される非常に強い光を吸収して、それ自体が高温となるため、液晶セルの配向緩和を防ぐ目的で液晶セルと偏光フィルムは離して配置され、偏光フィルムは平凸レンズやダイクロイック・プリズムに貼合して使用される。

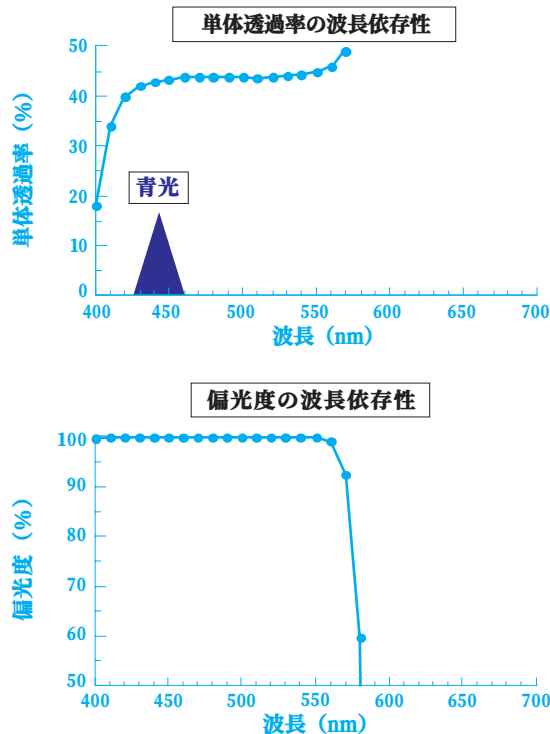
このように液晶プロジェクター用の偏光フィルムは、強い光と熱に晒されるため、光及び熱に対する非常に高い耐久性が求められる。一方、高輝度化も重要な要素であり、より高透過の偏光フィルムが求められている。当社が開発した高性能かつ高耐久性染料系偏光フィルムSWグレードは波長500nm～650nmにおける単体透過率と偏光度が高く緑、赤チャンネル用として最適の特性を備えている(第18図)。

しかしながら、SWグレードは450nm付近の透過率が低く、青チャンネル用偏光フィルムとしては十分な特性を有していないため、新たに青チャンネル専用の高性能偏光フィルムの開発を行った。この際、青色光は光エネルギーが高く、光による偏光フィルムの劣化が著しいため、耐光性を上げる検討も同時に行った。即ち、様々な染料の耐光性と構造との相関を調べ、二色性と耐光性の高い染料を見出すとともに

第18図 SWグレードの分光スペクトル



第19図 SC-Oグレードの分光スペクトル



に、堅牢性の高い染色処方も同時に開発することで高耐光性かつ高性能な青チャンネル専用偏光フィルムSC-Oグレードを開発することができた(第19図)。

3. 円偏光板の応用

円偏光板は、古くから反射防止フィルターとしてCRT等のVDTフィルター等に使用されている。

最近、等方性のタッチパネルが開発されたことに

より、タッチパネルに円偏光板が使用され始めた。

① 従来のタッチパネル

抵抗膜式タッチパネルは透明導電膜を形成した2枚のフィルム(主にPET)またはガラスを向かい合わせにした構造をしており、上下の電極の接触による電位変化を測定することで位置を認識するものである。

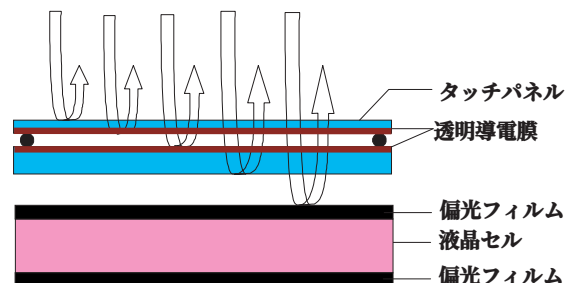
この方式のタッチパネルは安価なことから最も広く使用されているが、多層構造で界面が多く、透明導電膜の反射率も高いことから、総反射が約20%と大きく視認性に課題があった。(第20図)

② 円偏光仕様タッチパネル

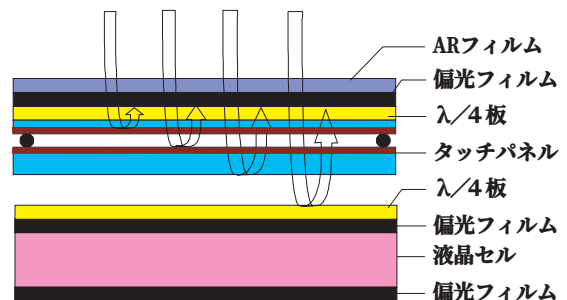
PETに代えて等方性の部材で構成されたタッチパネルでは、円偏光板による反射防止が可能になる。表面にAR処理することにより、その総反射率は0.5%程度にまで低減することができる。

円偏光仕様タッチパネルは、円偏光板の偏光フィ

第20図 従来のタッチパネル



第21図 円偏光仕様タッチパネル



第22図 AR付き円偏光仕様タッチパネルの視認性



ルムの吸収軸とLCDの上偏光フィルムの吸収軸を一致するように配置し、さらにLCD表面またはタッチパネル裏面に円偏光板の $\lambda/4$ 板の位相差を相殺するための $\lambda/4$ 板を配置した構成となっている(第21図)。これにより、LCDの表示画面は円偏光板の影響を受けなくなるため、着色したり暗くなることなく表示を行うことができる。

また、最表面のARフィルムとして耐擦傷性に優れたものを貼り合わせることで、ペン入力にも対応することができる。

第22図は、AR処理された円偏光仕様のタッチパネルを搭載したLCD(左側)と従来のタッチパネルを搭載したLCD(右側)に蛍光灯を写りこませたものである。外光の反射が小さく視認性が良いため、円偏光仕様のタッチパネルは現在カムコーダー、カーナビ、ノートPCなどに採用されている。

おわりに

LCDなどのFPD業界は、その市場を拡大するために、生産性の向上による低価格化や新規市場の開拓が精力的に進められている。特に今後は、5大市場と言われるノートPC、液晶モニター、携帯電話、モバイル機器、液晶TV分野での開発競争が激しくなると予想される。これに伴い偏光フィルムなどの光学フィルムに要求される特性も変化し、高度化すると考えられるため、部材を供給する側としては、常に市場動向を踏まえた開発を心がけなければならない。

我々は、表面加工を含めた偏光フィルムの基礎技術開発に軸を置きながら各市場が要求する特性を備えた部材を開発し、コストパフォーマンスに優れた製品をタイムリーに提案することを通じて、LCD市場の要求に応じて行く所存である。

PROFILE



染谷 保行

Yasuyuki SOMETANI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員, グループマネージャー



林 成年

Narutoshi HAYASHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



蔵田 信行

Nobuyuki KURATA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



波岡 誠

Makoto NAMIOKA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



東 浩二

Kohji HIGASHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



松元 浩二

Kohji MATSUMOTO

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所



本多 卓

Masaru HONDA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



水口 圭一

Kei-ichi MINAKUCHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所



清水 朗子

Akiko SHIMIZU

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



栢根 豊

Yutaka KAYANE

住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主席研究員

液晶表示素子用カラーフィルターの高性能化

新エスティーアイ テクノロジー(株)
 藤 田 勉
 藤 井 幸 男
 住友化学工業(株) 精密化学品研究所
 穂 積 滋 郎
 筑波研究所
 佐 藤 行 一

High-performance Color-Filters for Liquid Crystal Displays

New STI Technology, Inc.
 Tsutomu FUJITA
 Yukio FUJII
 Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Fine Chemicals Research Laboratory
 Shigeo HOZUMI
 Tsukuba Research Laboratory
 Kouichi SATOU

For the coming society of information technology, it is expected that the market volume of the liquid crystal display (LCD) will be increasing more and more hereafter. The color filter is one of the most important parts for color LCD's. We have been working on the technology development of high performance, high function and cost reduction as a color filter maker.

In this paper, regarding the technology of high image performance and large size panel for note PC's, monitors and TV's, we will describe the improvement of color characteristic for high transmittance and high color purity, the development of the resin black matrix for IPS system (one of the wide viewing angle technology) and the pillar type spacer which enables panel makers to control the precise cell gap.

はじめに

近年、インターネットに代表されるマルチメディア・パーソナル社会の進展に伴って、液晶表示素子(LCD)の普及には目を見張るものがある。また、これからはデジタルネットワーク時代の到来が予想され、そこでは映像や文字の膨大な情報を取扱うことになる。このような社会を支える技術として、LCDは今後ますます成長が期待されるキーデバイスと位置付けられる。市場規模としては、2000年度に2兆円、成長率を20%/年と仮定すると、2003年には4兆円を突破するとの強気の予想も出されている¹⁾。

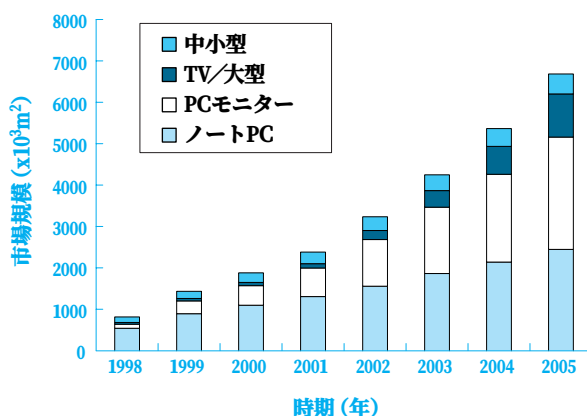
このような市場を支えるのは、「ノートPC」、「PCモニター」、「テレビなどの大型」、「モバイル・携帯電話などの中小型」であり、第1図に示す様な成長が予想され、なかでも「PCモニター」、「テレビジョン」などの大型ディスプレイ用のアクティブマトリックス型(TFTに代表される)LCDの伸びが期待される²⁾。

これらの市場規模予想を現実のものにするために

は、第1表に示すとおりLCDパネルの視認性の向上に代表されるより一層の特性向上、低コスト化が求められている。

これをカラーフィルターの高性能化という観点で見ると、まず色特性に関しては視感透過率向上と

第1図 TFT液晶パネル市場予測(表示面積)



第1表 LCDの技術ニーズとカラーフィルターの対応技術

LCDの技術ニーズ	対 策	カラーフィルターの対応技術
高画質化	透過率・色再現性の向上	カラーレジストの高性能化技術
大画面化	広視野角化	IPS、VA技術対応材料
	高コントラスト化	柱状スペーサー技術
	セルギャップ制御	
	振動対策	
低消費電力化	透過率の向上	高透過レジストの開発
	開口率の向上	BM細線化、BMレス
薄型・軽量化	薄板ガラス基板の採用	基板撓み防止
低コスト化	直接材料費の低減	カラーレジスト使用量の削減
	歩留と生産性の向上	スループットの改善 クリーン化技術

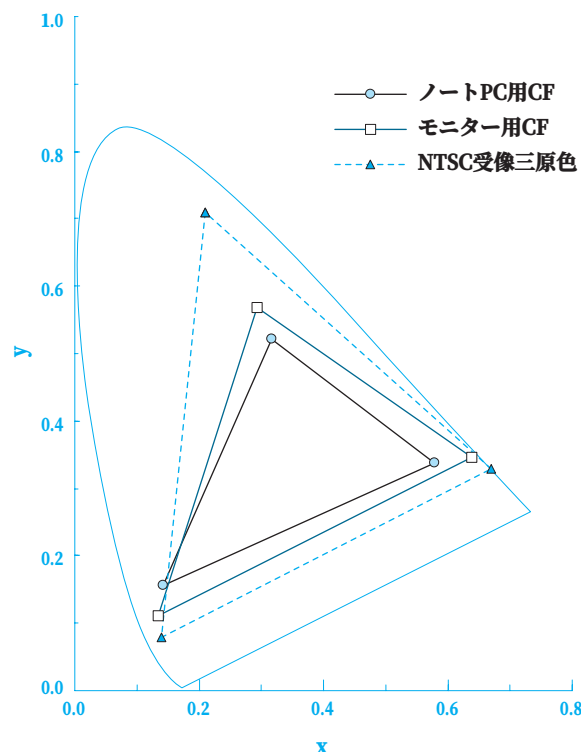
色再現範囲の拡大である。すなわち、ノートPC用途では、消費電力を小さくするため、視感透過率の大きい、明るいカラーフィルターが望まれる。また、モニターおよびテレビジョンなどのAV用途には、固定電源で使うことが多いため、明るさはバックライトの輝度を増すことによって達成し、その分、色再現範囲が広いことが望まれる。カラーフィルターの透過率と色再現範囲には、同一材料系で製造するかぎり相反する関係がある。したがって、この両特性を同時に向上させるためには、より高性能の材料とその使用プロセスの開発が必要である。

また、モニター、AV用途では、より広い視野角が要求される。広視野角技術としては、分割配向による方法、補償フィルムによる方法、横電界駆動法(IPS)の適用、垂直配向(VA)と分割配向の適用などがある。後2者の技術では、カラーフィルターに絶縁性のブラックマトリックスや、形状制御された構造物を必要とする。スペーサー周辺部での光漏れをなくしてコントラストをより向上させ、また、大画面でも生産性の高い方法として、柱状スペーサー付カラーフィルターが求められている。

本報告では、これら材料と関係の深い、「カラーフィルターの色特性の改良」、「樹脂ブラックマトリックスの実用化」、「柱状スペーサー付カラーフィルターの開発」について述べる。

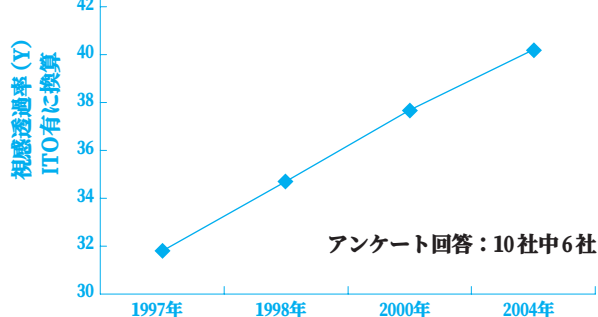
色特性の改良

現在、製品化している代表的なカラーフィルターで表現できる色の範囲を、第2図に示す。色再現性すなわち色域の広さは、第2図のCIE(国際照明委員会)1931xy色度図³⁾上の三角形の面積で表す。色再現性は、カラーテレビジョンの方式のひとつであるNTSC(National Television System Committee)の色特性が目安とされ、通常、NTSC受像三原色の

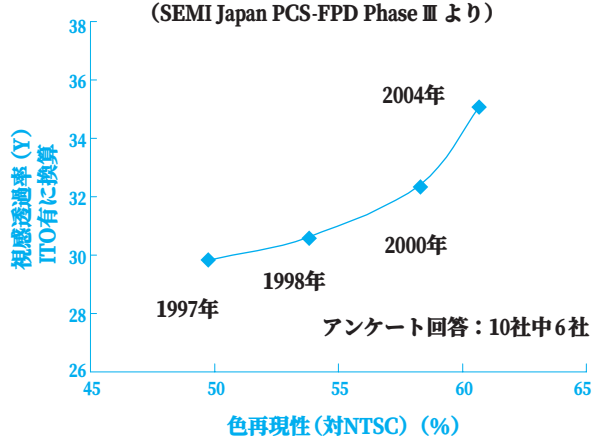
第2図 カラーフィルターの色再現域の例

三角形の面積を100%として、これに対する面積比で表す。また、LCDの明るさに対応する透過率を表現するには、RGB各副画素の視感透過率(Y値)を平均した値が用いられる。

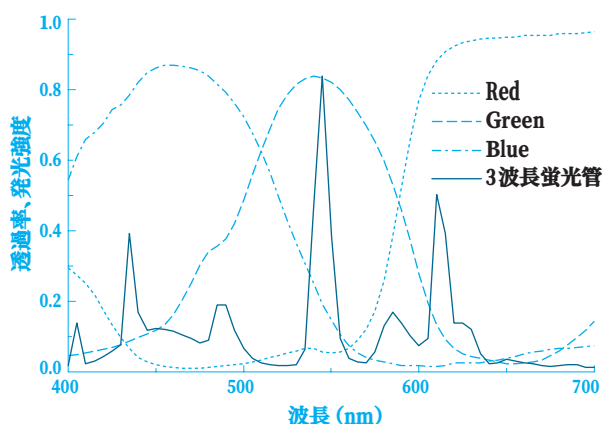
前章でも述べたように、明るさを優先するノートPC向けのカラーLCDでは、表現できる色の範囲は若干狭い。今、色再現範囲を40%と仮定した場合の視感透過率に関するLCDメーカーの要求を第3図に示す⁴⁾。年々、より明るくして欲しいという要求が強くており、Y値40超がターゲットと読み取れるが理論的な限界に近い値と考えられる。また、第4図は、色純度を優先するモニター用カラーLCDに関する色再現範囲と視感透過率に関するLCDメーカーの要求値で⁴⁾、まず色再現範囲が60%超と比較的広い

第3図 ノートPC用カラーフィルターの視感透過率への要求 (SEMI Japan PCS-FFD Phase III より)

第4図 モニター用カラーフィルターの色特性への要求
(SEMI Japan PCS-FPD Phase III より)



第5図 カラーフィルターの分光透過率と3波長蛍光管のスペクトルの例



色設計とし、さらに透過率を上げたいという要望が読み取れる。

上記の要求に対する解決策として、例えば色再現範囲を広げたいときには、カラーレジストの厚みを増して色を濃くするとよいが、当然透過率が落ちる。したがって本質的には、カラーレジスト、特に顔料とその分散性の改良が必要である。第5図にカラーフィルターのR、G、B膜の分光透過率の1例を示す。色特性を決めるのは、R、G、B膜の分光透過率だけでなく、光源の影響も大きい。光源のバックライトには、3波長冷陰極管が用いられているが、その発光スペクトルの1例をあわせて第5図に示す。

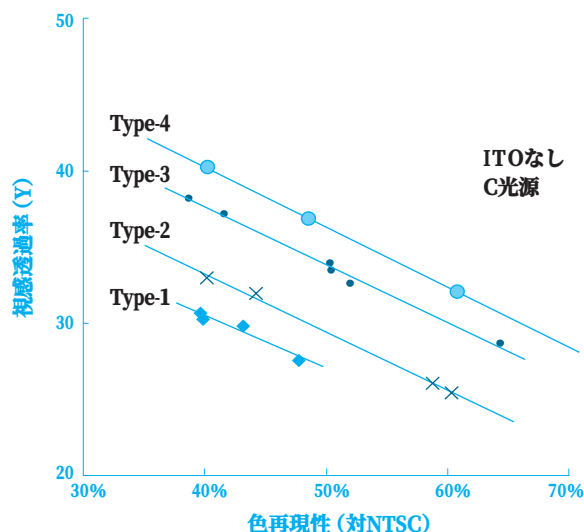
まず、基本となる顔料化合物の選定、配合では次の条件を満たすことが重要である。

色再現性と透過率は、

- (1) R、G、B膜の分光透過率のピークの位置と等色関数³⁾およびバックライトの輝線とのマッチング、
- (2) R、G、B膜の分光透過率のピークの高さと広がり、で決まる。

分光透過率のピークの位置は所望の色相と光源の

第6図 カラーフィルターの色特性の進展

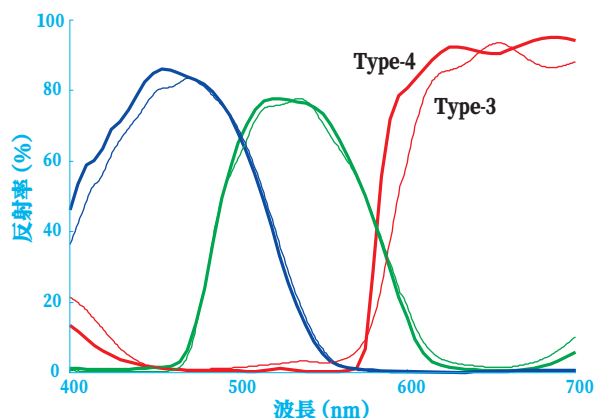


スペクトルより定められる。各色相で理想的な分光透過率は、立ち上がりシャープな矩形であるが、現実の顔料ではこのようなものはない。したがって、この理想になるべく近い特性を探すことになる。

つぎに顔料の粒子径について述べる。粒子径が大きいと、表面反射や散乱の影響で分光透過率のシャープな立ち上がりを得にくい。粒子径を小さくしていくと、極限は単分子の大きさになり、染料系のものに相当する。顔料粒子は概ね0.01～0.1μmの範囲にある。顔料の粒子径が小さくなると、同一の鮮明度でも透過率が大きくなり、明るくなる³⁾。

以上が、色特性向上に関する概論的な話であるが、実際の改良の様子を第6図に示す。図中の番号は、ここ5年ぐらゐの流れを古い順から番号をふったものである。Type-1からType-2へは、主に顔料の微粒化で対応した。Type-3は特に緑に新規顔料を採用することにより視感透過率の増大を図った。Type-4はさらに顔料のスペクトル特性を考慮することにより、広い色再現範囲と視感透過率を実現し、約1年前からすでに製品を上市させていただいている。第7図に本

第7図 超高透過タイプのスペクトル特性



超高透過タイプのスペクトル特性を示す。

このように、最近では、微粒化分散技術に、顔料の選定をあわせて、たとえば、色再現範囲 40 %では、Y 値は 40 を超えるようになり、透明導電膜(ITO : Indium Tin Oxide)の有無による補正は必要であるが、第3図に示された2000年の要求値38を満たしている。また、モニター用途の要求を満たしているレジスト系およびその使用プロセスの開発も完了している。なお、第6図の計測はC光源で行われており、実際のバックライトで計測すると、さらに若干よい数字が得られることを付記しておく。

またカラーレジストの実用化を考えた場合、以上に述べたような色特性の改良以外にも、カラーフィルターの製造面ではプロセス適性が広く生産性に優れること、LCDパネルの信頼性の面ではイオンによる液晶汚染性が無い材料選択・プロセス条件設定などに十分配慮する必要があるが、これらの課題についてもクリアーできている。

樹脂ブラックマトリックスの開発

ブラックマトリックス(BM)の機能は次の点に要約される。

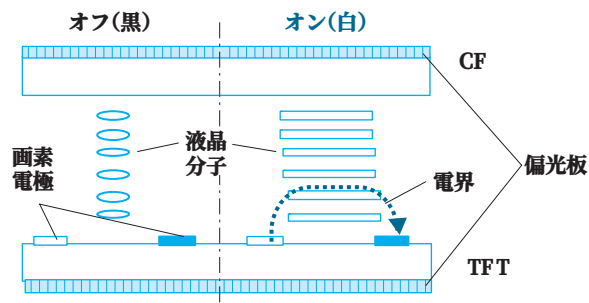
- 1) 画素(開口部)以外の部分でのバックライトの光を遮り、表示コントラストを向上する。
- 2) 隣接するRGB副画素の混色を防止し、色純度の低下を防ぐ。
- 3) 光電流によるTFTの動作不全を防止する。
- 4) 表示面への背景光の写りこみによるコントラスト低下を防ぐ。

この目的のためにBMへは、高い遮光率、低反射率、ファインパターン性が要求される⁵⁾。

この要求に耐えられるBM材料として、通常、遮光性のよい金属が用いられる。金属の中でも、遮光性が大きく、膜厚も0.1 μ m程度と薄くでき、耐薬品性、耐光性があり、パターン形成工程でシャープな断面が得られる金属クロムがよく用いられる。しかし、金属クロムは約60%と反射率が高く、使用者の後方にある照明などの写りこみが大きい。この改良のために、酸化クロムとの2層構造にし、低反射化する方法が採用されている。この結果、ガラス表面での反射を含めて、約14%以下になり、さらに屈折率の異なる層を多層構造にする、ないし、傾斜的に屈折率を変えていくことにより、約8%以下の低反射率も得られ、BM部での写りこみは気にならないようになっている⁵⁾。

このように、表面層の低反射という観点に対しては、多層金属クロムBMはその要求をほぼ満たしている。しかし、多層構造による干渉現象のために、

第8図 IPS方式動作原理



反射特性は全波長で平坦ではなく、若干赤ないし青っぽい色調となる。また、将来的に環境問題の恐れが懸念されるために非クロム系材料が注目されている。さらに冒頭で述べた様に、LCDのモニター・テレビジョン等の大画面用途に対して、広視野角化技術が必須となり、その中でも現在主流の技術の一つである横電界駆動方式(IPS : In Plane Switching)に対しては、カラーフィルター側に絶縁性が要求される⁶⁾。その理由は、第8図に示すIPSの動作原理より、液晶分子を水平方向に駆動するための横電界を歪ませないためである。このような要求を満たし、かつ、可視光全範囲にわたり低反射性を確保できるものとして、高絶縁性樹脂BMシステムを開発した。

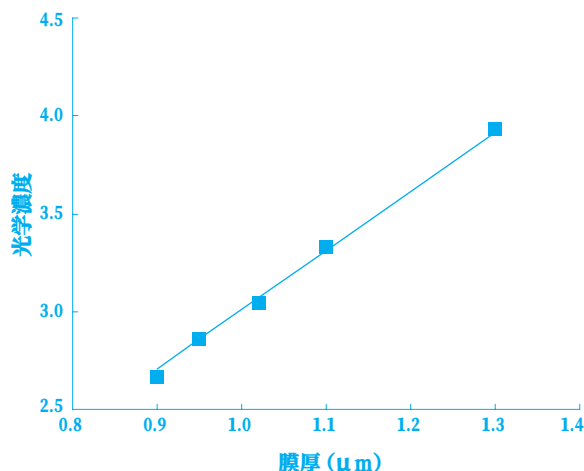
第2表に開発した樹脂BMの特性を示す。ブラック樹脂レジストの成分としては、基本的にはRGB顔料レジストと同じ構成である。ただし、顔料が黒で光の吸収率が大きいため、光反応性を高感度化した配合設計としている。顔料は遮光性がありかつ低反射ということで、カーボンブラックを用い、高絶縁性とするために表面を樹脂でグラフト架橋してある。この、絶縁化された黒色色材とバインダ成分のアクリル樹脂とそのモノマー、光開始剤などが溶剤の中に分散されている。

第2表 樹脂ブラックマトリックスの材料特性

項目	特性値
ベース樹脂	感光性アクリル樹脂
顔料	絶縁性カーボンブラック
光学濃度(OD値)	$\geq 3.0/\mu\text{m}$
BM膜厚	$1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$
反射率	$< 8\%$ (ガラスの反射含む)
体積抵抗値	$10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

プロセスは、RGB顔料レジストと基本的に同じフォトリソグラフィ法であるが、顔料が黒であるため、露光条件の設定は重要である。また、顔料のコンテンツが多いため、現像条件は残さ、欠けなどの点で厳しく

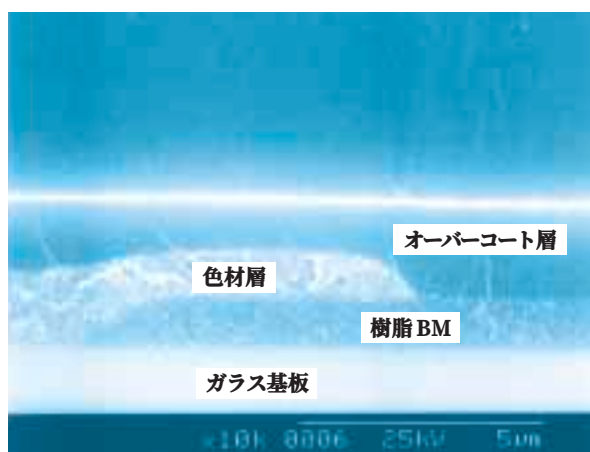
第9図 光学濃度の膜厚依存性



管理する必要がある。第9図に今回開発したBMの膜厚と光学濃度の関係を示すが、約1μmの厚さで十分な光学濃度（通常3.0以上）を達成している。

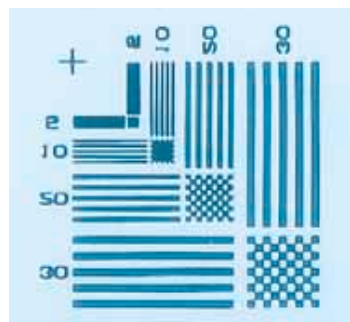
ところが、カラーフィルターへ適用する際に、その厚みのために、樹脂BMと重なったRGB画素端部に段差ができる。このため、IPS方式のようなカラーフィルターとTFTアレイ基板間のギャップ（液晶層厚み）精度が要求される高品質LCDにおいては、段差を低減し平坦化を図るために、厚みが1μm程度のオーバーコート層の形成が必要とされる。RGB形成後約1μmの段差があったものが、第10図に示す様にオーバーコート層形成後では約0.2μmの平坦性を得ている。

第10図 樹脂BMシステムの平坦性

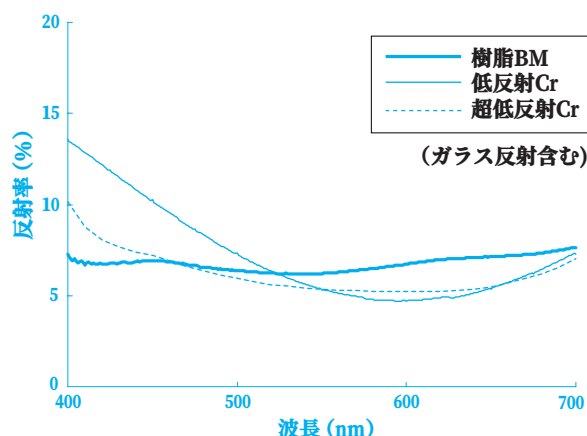


LCDの高精細化対応に関連して、ファインパターン性（解像度）は、第11図に示す様に約10μmまで可能である。また、反射率についても第12図に示すように、ガラスを含んで8%以下である。純粹のカーボンブラックでは、色が若干赤色側にシフトすること

第11図 樹脂BMの解像度



第12図 樹脂ブラックマトリックスの反射率



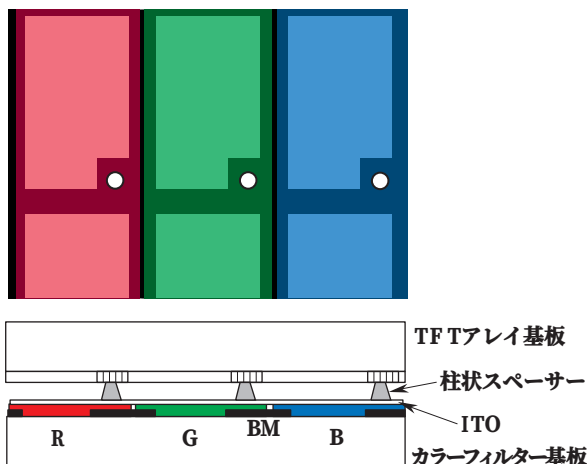
が多い。このため、ユーザーによっては、青色の顔料を混ぜて、色度調整することもある。

以上の通り、IPS方式にも対応可能な高性能樹脂BMシステムの実用化技術の確立を完了し、販売を開始した。

柱状スペーサーの開発

現在、液晶層の厚みを規定するのに、一般的にはポリスチレン系などの樹脂またはシリカの直径5μm程度の球状スペーサービーズが用いられている⁷⁾。スペーサー散布工程では、スペーサーの分布密度はマクロには管理しているものの、付着する位置は規定できない。したがって、画素の中にもスペーサーが存在し、そのためスペーサーの周りにできる液晶の配向異常領域から光が漏れることにより、コントラストが悪くなる⁸⁾。また、前章でも出てきたIPS方式のLCDなどでは、より高精度のギャップ制御が要求されている。さらに、大型のLCDでは振動によりスペーサーが移動し、配向膜にダメージを与え画像品質が落ちることがある。これらの欠点を解消する技術として、スペーサー付きカラーフィルターに対するユーザーニーズに応えるべく、第13図に示すように、カラーフィ

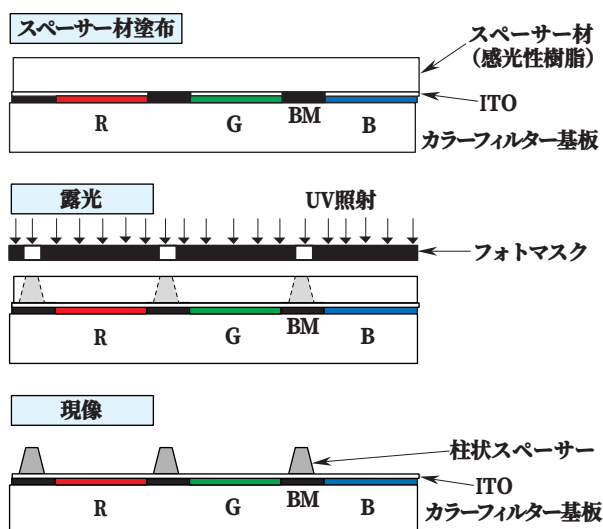
第13図 柱状スペーサー付カラーフィルターの概念図



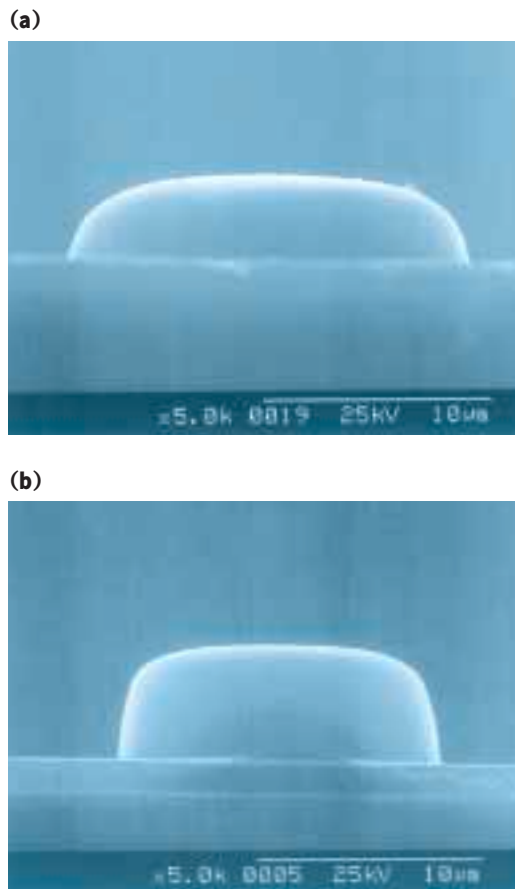
ルターの遮光部であるBM領域に高精度の柱抄スペーサーを形成する技術を開発した。

第13図のスペーサーの形成法には、RGB膜を重ねる方法もあるが、我々はスペーサー設計の自由度の広い、専用のスペーサー用材料で形成する方法を採用した。材料系としては、ネガ型感光性アクリル系樹脂であるが、多官能アクリルモノマーとアルカリ可溶性バインダー、光反応開始剤、溶剤で構成され、フォトリソグラフィ性を持たしている。形成プロセスとしては、第14図に示すようにITO膜形成後、スピコートなどでスペーサー材を塗布し、プレバーク、露光を行った後、アルカリ溶液で現像し、ポストバーク処理する。この結果、第15図(a)に示すような、側面に傾きのある柱状構造物ができあがる。この形状とBM領域上に形成されていることにより、画素部の液晶の配向性には特に問題が生じないようなラビングを可能にしていると推定される。なお、

第14図 柱状スペーサー形成プロセス



第15図 柱状スペーサーの断面形状

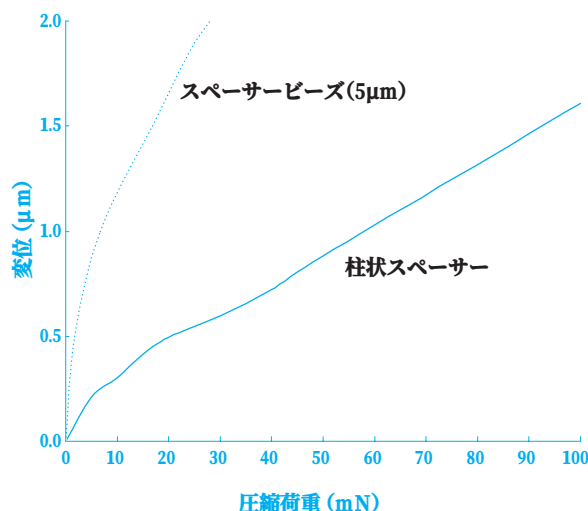


スペーサー材の樹脂配合設計によりシャープな柱形状も可能である(第15図(b))。

また、スペーサーは液晶に直接接触するため、表示不良の原因となるようなイオン性物質が溶出しないことが要求されるが、今回開発した柱状スペーサーは問題ないレベルであることを確認している。

スペーサーの形成密度、配置、横断面形状はフォトマスクの設計で、高さについてはスペーサー材の塗布膜厚により概ね任意に設定できるが、これらはLCDパネルの設計により決められる。形状の精度については、例えば、高さ4～6 μm で幅15～20 μm の柱状スペーサーの場合に、高さのばらつきは3 σ で $\pm 3\%$ 程度である。通常のスペーサービーズの直径のばらつきは $\pm 3 \sim \pm 15\%$ であり⁹⁾、これに比べても十分な精度が得られている。また、線幅精度についても $\pm 2.5\mu\text{m}$ 以下となっている。さらに、本柱状スペーサーの機械特性を第16図に示すが、数mN以下の低荷重で変形量の傾きが大きいのは、上面が凸形状になっており、低荷重での接触面積が小さいためである。この特性により、実際にLCDパネルを組む際には、高いスペーサーはより変形し、高さばらつきはさらに小さくなるため、結果的に高いセルギャップ精度が得られる。どの位の幅のスペーサーをどの程度

第16図 柱状スペーサーの圧縮挙動



の分布で形成するかは、設計条件によるが、第16図に示すとおりスペーサービーズに比べて1個あたりの変形が小さいことから明らかなように、分布密度はスペーサービーズより約1桁小さくてもよさそうである。

柱状スペーサー付カラーフィルターを用いると、より均一なセルギャップが形成でき、狭セルギャップにも対応できる。かつBMの領域に特定の形成できるため、スペーサー部での光漏れがない。さらに、LCDメーカーのセル工程でのスペーサー散布の工程が不要であり、生産性の向上に寄与する。したがって、今後、大画面、動画対応の高速応答性、高ギャップ精度、高コントラストの高機能LCDには多用され、例えば、IPS方式では樹脂BMを採用し、柱状スペーサー付のカラーフィルターが主流となるのではないかと考えている。

おわりに

LCDの市場規模は、近い将来CRTを超えと言われていている。これを実現するためには、低コスト化を目指す技術、高機能化・高性能化を目指す技術が必須であり¹⁰⁾、われわれカラーフィルターメーカーが果たす役割は大きいと考えている。

本報告では、LCDの高機能化・高性能化技術のうち今後の成長市場であるノートPC、モニター、テレビジョンなどに要求される高画質化、大画面化に対応する技術として、「色特性の改良」、「高絶縁性樹脂BMシステム」、「柱状スペーサー」の開発状況について述べた。これらの中で、カラーフィルターの品質を左右するもっとも重要な「色特性の改良」は、透過率の向上と言うことで低消費電力化にも寄与する技術である。「柱状スペーサー」は、LCDパネルの薄型・軽量化にも有効で、かつ、パネル組み工程での生産

性向上に寄与できる技術であり、そのような面でも今後主流になると予想される。また、スペーサー形成技術の応用により、形状コントロールされた突起物の形成が可能である。したがって、液晶分子を形状配向させるときの突起物としての展開も可能であると考えている。

本報告では触れなかったが、「低コスト化」に対してもカラーフィルターメーカーとして取組んでいる。例えば、コストに占める割合の大きいカラーレジストの使用量削減に対して、レジスト材料の特性改良を行うことにより、省液塗布法の戦力化を達成するなどの取り組みを行っている。また、歩留・生産性の向上に対しても、タクト改善、クリーン化技術などのレベルアップに取り組み、トップレベルの生産技術を目指している。「薄型・軽量化」に関しては、ガラス基板の厚みが、現行の主流である0.7mmから0.6～0.5mmへ近い将来移行する動きに対応すべく準備を整えている。

今後とも、LCDの更なる進展に向けて新技術の開発、諸課題の解決などをタイムリーに実施すべく、親会社関連部門の協力も得ながら、期待に応えていきたい。最後に、これらの改良、開発はカラーフィルターメーカー単独でできるものでなく、材料メーカーとの協力のもとではじめて達成できるものである。この場を借りて御協力頂いた材料メーカーおよび日々御指導頂いているLCDメーカー各位に謝意を表す。

引用文献

- 1) 日経マイクロデバイス編：フラットパネル・ディスプレイ 2000, p52, 日経BP (1999)
- 2) 高多 清作：高多・液晶レポート 2000, 日経BP (1999)
- 3) JIS Z8701
- 4) 「Production Cost Saving (PCS) Forum-FPD Phase III 報告書」, 第4章, SEMI ジャパン (1999)
- 5) 郡 浩武, 他：住友化学誌, 1998-II, p11 (1998)
- 6) H. Asuma et. al. : Proc. of 4th IDW, p167 (1997)
- 7) SEMIスタンダードFPDテクノロジー部会編 (山崎照彦, 他監修)：カラーTFT液晶ディスプレイ, p206, 共立出版 (1996)
- 8) Y. Utsumi et. al. : Proc. of 6th IDW, p289 (1999)
- 9) 櫻井 俊男：月刊ディスプレイ, Vol.4, No.3, p21 (1998)
- 10) 日経マイクロデバイス編：フラットパネル・ディスプレイ 1998, p200, 日経BP (1997)

PROFILE



藤田 勉

Tsutomu FUJITA

新エスティーアイ テクノロジー 株式会社
技術開発部長



穂積 滋郎

Shigeo HOZUMI

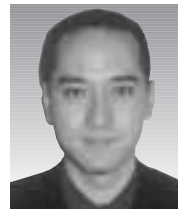
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主任研究員



藤井 幸男

Yukio FUJII

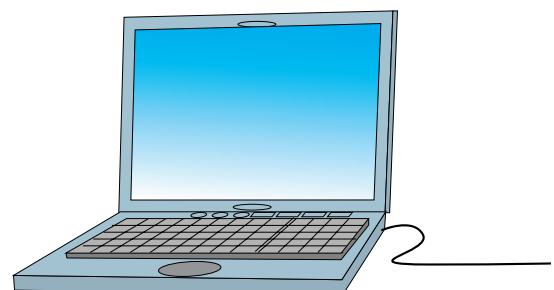
新エスティーアイ テクノロジー 株式会社
技術開発部
主席技師



佐藤 行一

Kouichi SATOU

住友化学工業株式会社
筑波研究所



アドバンストアルミナ “スミコランダム®”の用途開発

住友化学工業(株) 筑波研究所
内 田 義 男
黒 飛 義 樹
愛媛工場
渡 辺 尚
知的財産部
田 中 紳一郎

Applications Development of Advanced Alumina “Sumicorundum®”

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Tsukuba Research Laboratory
Yoshio UCHIDA
Yoshiki KUROTOBI
Ehime Works Hisashi WATANABE
Intellectual Property Dept.
Shinichiro TANAKA

“Sumicorundum®” has a homogenous shape, superior dispersibility and packing properties. Particle size is able to be controlled from 0.3 μm to 20 μm . These advantages lead “Sumicorundum®” to promising material for sintering and filler applications.

Pore free sinterd body is obtained by using “Sumicorundum®”. It has high corrosion resistivity and is suitable to semiconductor manufacturing parts.

Packing ratio to matrix increases by controlling particle size distribution. Therefore thermal conductivity of matrix improved dramatically. Study on application to parts in semiconductor which needs high thermal conductivity is proceeding intensively.

In this paper we summarize the excellent properties of “Sumicorundum®” for applications in relation to semiconductor field.

はじめに

アルミナは優れた物理的、化学的性質を持ち耐熱、耐食さらには耐磨耗材料等に幅広く使用されている。工業的にはボーキサイトを出発原料とするバイヤー法により全世界で約34百万トンのアルミニウム精練用原料と約3百万トンの非精練用粉末が製造されている。

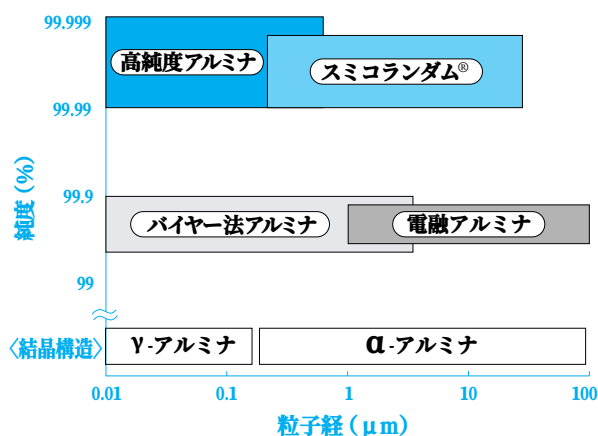
また、高圧ナトリウムランプ用透光管や高強度セラミックス工具等高品質焼結体、磁気テープの研磨用フィラー、金属、半導体およびプラスチックの精密研磨用には微粒でかつ均一な粒子径を有するアルミナ粉末のニーズが強く、アルミニウムアルコキシドの加水分解法、ミョウバン等の熱分解法により製造されている。

α -アルミナ粉末の開発は微粒化、高純度化に向かってきたが、粒子一個の大きさや形状を均一に制御する技術は十分ではなかった。また、 α -アルミナ粉末にはさらに高度な機能が求められており、粉末

として理想とされる単分散粉末の開発が進められている。

われわれはこの理想の単分散の α -アルミナ粉末合成を目指し、新しい合成技術 In situ Chemical Vapour Deposition 法を開発した¹⁾。この合成法の

第1図 スミコランダム®の位置づけ



第1表 Advanced Alumina “Sumicorundum®”

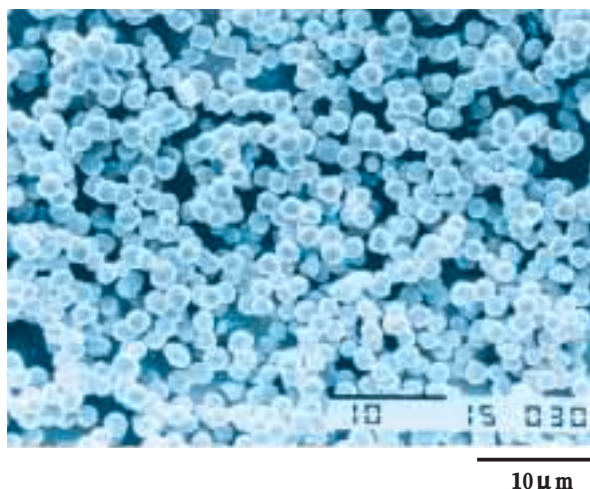
grade	AA-03	AA-04	AA-05	AA-07	AA-2	AA-5	AA-10	AA-18
crystal phase	α	α	α	α	α	α	α	α
particle diameter (SEM) (μm)	0.3	0.4	0.5	0.7	2	5	10	18
mean particle size (X-ray sedimentation) (μm)	0.3–0.4	0.3–0.5	0.4–0.6	0.6–0.9	1.8–2.4	4.5–5.5	8.5–11.5	15–22
loose bulk density (g/cm^3)	0.5–0.8	0.5–0.8	0.5–0.8	0.5–0.8	0.8–1.0	0.8–1.0	1.0–1.6	1.0–1.6
tapped bulk density (g/cm^3)	0.8–1.2	0.8–1.2	0.8–1.2	0.8–1.2	1.1–1.5	1.4–1.9	1.8–2.2	1.8–2.3
BET specific surface area (m^2/g)	4.5–5.5	3.4–4.4	2.8–3.3	1.7–2.7	0.8–1.1	0.2–0.6	0.2–0.6	0.1–0.6
weight loss 110 °C (wt %)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.15	< 0.1	< 0.1	< 0.05
impurity Si (ppm)	≤ 15				≤ 20	≤ 100	≤ 150	≤ 150
Na (ppm)	≤ 10				≤ 15	≤ 15	≤ 15	≤ 15
Mg (ppm)	≤ 10				≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Cu (ppm)	≤ 10				≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Fe (ppm)	≤ 15				≤ 15	≤ 20	≤ 20	≤ 20

特長は、単結晶の粒子が得られる、従って粒子径、形状の制御が可能となることである。ここでは、この合成技術により製造した α -アルミナ粉末「スミコランダム®」の採用が期待される半導体関連分野の新しい用途について説明する。

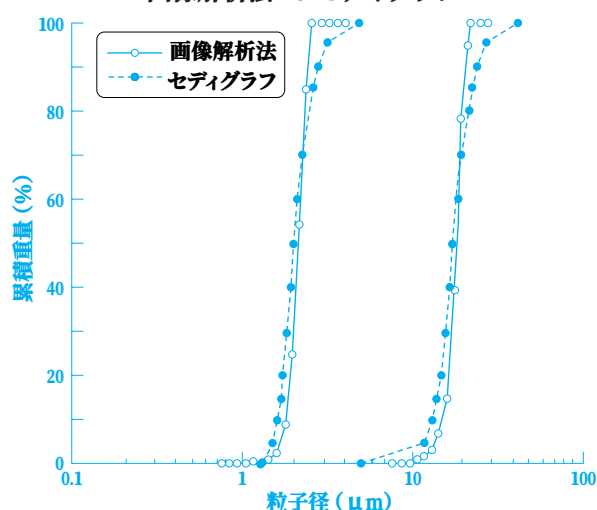
スミコランダム®の特長

スミコランダム®の粉末としての特長は、サブミクロンから十数 μm に精密に制御された粒子径、均一な形状、良好な分散性を有することである。まず、粒子径は第1図や第1表に示したように0.3 μm から18 μm と幅広く制御することができる。その形状は第2図に示した様に、粒子が単結晶であることから多面体を有した均一な形状を有している。第3図には画像解析による1次粒子径測定結果とX線透過沈降法(セディグラフ)による凝集粒子径の測定結果を示した。両者は良く一致しており、凝集のない単分散の粉末であることがわかる。このため、スミコラン

第2図 スミコランダム® AA-2のSEM写真



第3図 スミコランダム®の粒子径分布比較
画像解析法 vs セディグラフ



ダム®はユーザーでのボールミル等の粉碎メディアを用いた分散処理が不要で、例えば超音波分散処理等により容易に分散することができる。従って、ユーザーでの製造工程の簡略化が可能となり、また工程での異物混入がなく高純度を維持した製品を製造することができる。

セラミックス用途への展開

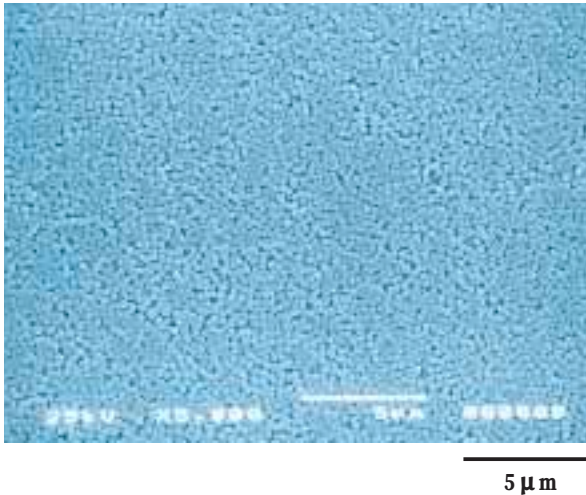
セラミックス用途では、最近の半導体業界の活況および製造技術の進歩により半導体製造治具関係の用途が増大している。特に、CVD、ドライエッチング、熱処理、および腐食性溶液を用いる工程などに用いられる部材への用途拡大が進んでいる。

これらの工程では、部材の腐食によりパーティクルが発生するため、高耐食性を有する材料が必要とされており、アルミナセラミックスが大量に使用されている。しかし、例えば配線の線幅が狭くなることによ

り、プラズマエッチング処理の条件がより厳しいものになっており、さらに耐食性を向上させたアルミナセラミックスの開発が期待されている。この腐食が起きる原因としては、セラミックス中の気孔および不純物によるガラス層が考えられている²⁾。

セラミックスの気孔の原因は原料粉末中の粗大粒子、成形工程での不均一な充填である。スミコランダム®ではセラミックス用原料としては主にAA-03、04

第4図 AA-04を用いた成形体表面の写真

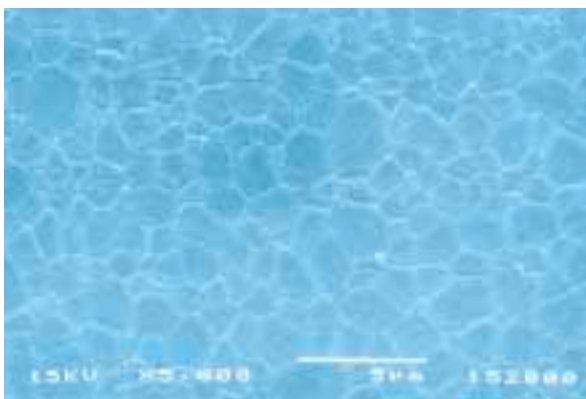


第5図 AA-04を用いた焼結体の組織写真



研磨した焼結体表面の顕微鏡写真

200 μm



焼結体の微構造

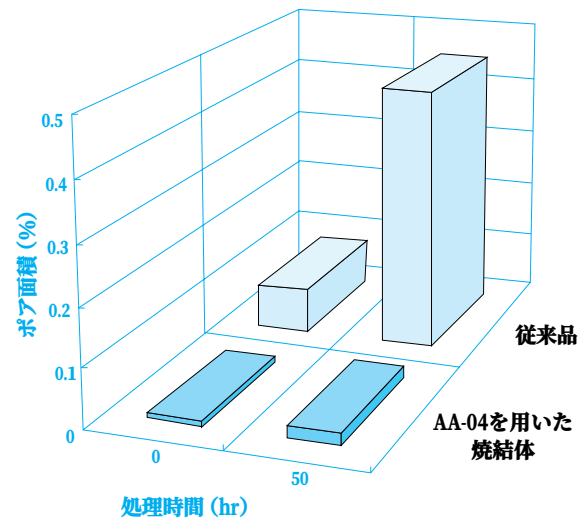
5 μm

が用いられている。例えばAA-04の5 μm以上の粗大粒子の含有量は5～10ppmと従来品の約500ppmの約1/100である。また、形状が均一なことから第4図に示す様に均一に充填した成形体を作製することができる。従って、得られるセラミックスには気孔はほとんど存在しない(第5図)。

不純物については、スミコランダム®は分散性に優れるため、粉碎メディアを用いた粉碎処理が不要であることから、工程での汚染がなく高純度を維持したセラミックスを作製することが可能である。

第6図に熱硝酸中での耐食性評価結果を示す。スミコランダム®を用いたセラミックスは従来品に比べ気孔が少なくまた純度が高いことから優れた耐食性を有している。

第6図 熱硝酸中での耐食性



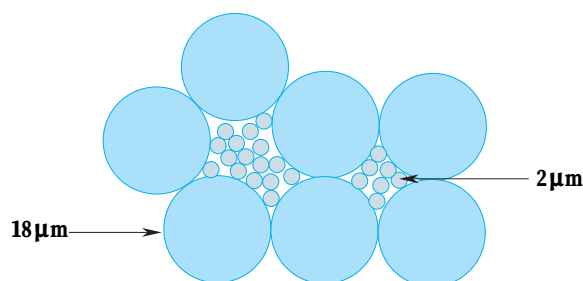
最近、通常焼結助剤として用いるMgOが耐食性を劣化させる原因になると考えられており、MgO無添加での緻密なアルミナセラミックスの開発が要望されている。MgOは不純物または凝集粒子による異常粒成長を抑制する効果があり、従来のアルミナ粉末には必要な焼結助剤であるが、スミコランダム®の場合、不純物、凝集粒子が少ないため、MgO無添加でも第5図に示すように気孔のない緻密なセラミックスを得ることができる。

このような気孔が少なく高純度で高耐食性を有するスミコランダム®を用いたセラミックスは、半導体製造治具用として高い評価を得ている。

フィラー用途への展開

電子部品は、製品の小型化、高速化により発熱量が増大、その対策として放熱性を上げるため基板、封止材、接着剤等の熱伝導度向上に関する研究が

第7図 粒度分布制御による充填率の向上

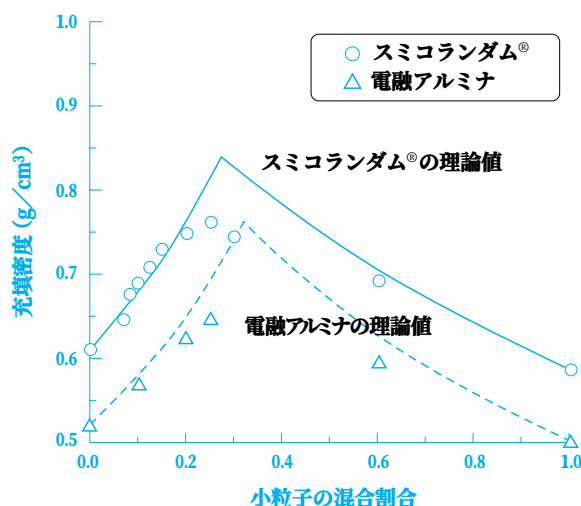


盛んに行われている。その方法として基板等の原料である樹脂、ガラスにアルミナをフィラーとして添加することによって、熱伝導度を向上させる検討がされている。また熱伝導度はフィラーの充填量に依存するため第7図に示すように、粒度分布を制御し大きな粒子の間に小さい粒子を充填し充填率を上げる方法が知られている。

スミコランダム®は0.3～18 μmに粒径を制御することができ、これらを混合することにより粒度分布を設計することができる。また均一な形状であり分散性に優れ粗大粒子を含まないため充填が容易である。また、破砕面がないため、充填時の装置材料の磨耗が少ない。

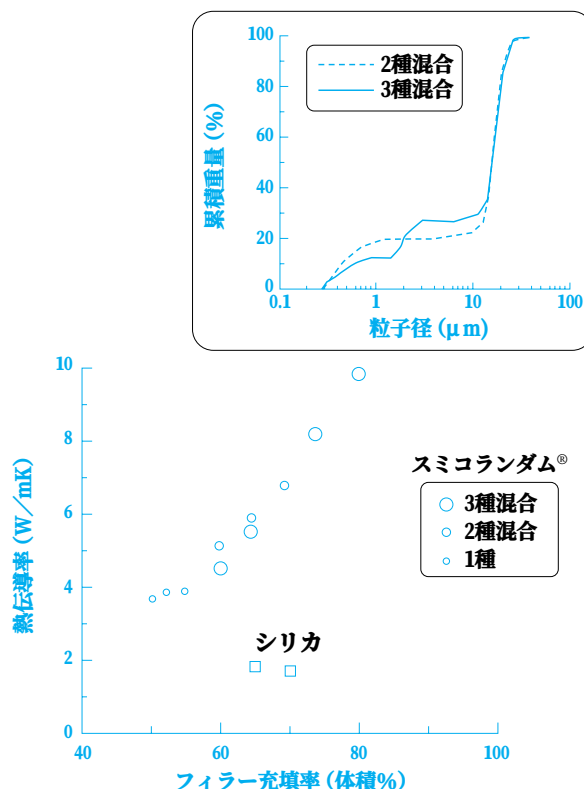
第8図に粉碎により粒径を制御した電融アルミナとの充填性を比較した結果を示した。スミコランダム®は良好な充填性を有しており、電融アルミナに比べ10%以上高充填することができる。

第8図 大粒子/小粒子混合による高密度充填



第9図には2種類および3種類のスミコランダム®を混合、粒度分布を設計した例を示す。この粒度分布設計によりスミコランダム®はシリコン樹脂に65体積%充填することにより熱伝導度を3W/mKに、またエポキシ樹脂に80体積%充填することにより、熱

第9図 アルミナ充填によるエポキシ樹脂の高熱伝導化



伝導度を10W/mKまで上げることが可能である。

このようにスミコランダム®は均一粒径を有し、優れた樹脂等への充填、分散特性を持ち、粒子径制御された粉末を組み合わせ任意の粒径分布を設計することができる特長を有しており、耐熱性と熱伝導度が必要な電子部材への適用検討が進んでいる。

おわりに

In situ Chemical Vapour Deposition 法により製造したスミコランダム®は、無機粉末の理想である単分散粒子に近いα-アルミナ粉末であり、期待されていた特性がユーザーからも認められつつある。特に半導体関連分野は次世代の中心産業となると考えられているIT技術の重要な分野であり、高い成長率が期待できる。アルミナ以外への本合成技術の展開を含め、ユーザーのニーズを的確につかみ無機材料事業の一つの柱となるよう開発、商品化を進めていきたい。

引用文献

- 1) Y. Uchida, et.al. : *Science, Technology and Applications of Colloidal Suspensions*, 159 (1995)
- 2) 光岡ら：2000年日本セラミックス学会年会講演予稿集

PROFILE



内田 義男
Yoshio UCHIDA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員



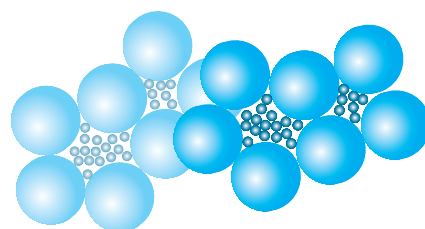
渡辺 尚
Hisashi WATANABE
住友化学工業株式会社
愛媛工場
スタッフ



黒飛 義樹
Yoshiki KUROTOBI
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主席研究員



田中 紳一郎
Shinichiro TANAKA
住友化学工業株式会社
知的財産部
主席部員



耐熱導電ポリマーアロイの開発 —半導体包装用途を中心に—

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
藤 井 丈 志
石 川 学

Development of the Heat-resistant and Electrical-conductive Polymer Alloy

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Takeshi FUJII
Manabu ISHIKAWA

The features of the heat-resistant and electrical-conductive polymer alloy ASTEM™ are described. ASTEM™ has high heat-resistance and good processability ascribed to polyphenylene ether (PPE) polymer alloy and shows the excellent electrical-conductive feature.

Among the various kinds of impact modifiers investigated, we found that the styrene grafted EPDM showed excellent performances both with the impact strength and the heat resistance. Eventually the superior grade of ASTEM™ having the good heat resistance and remarkably high toughness has been developed for the IC tray use.

はじめに

近年、半導体集積回路(IC)は数多くの電気製品に使用され、その用途もますます広範囲に及び使用量も増え続けている。

そのため、一般にICと呼ばれているICパッケージ(第1図)を大量に輸送する必要があり包装材の役割も重要になっている。

耐熱導電ポリマーアロイの用途としては、大量生産されるICの乾燥と輸送に使用される耐熱ICトレイ向けの用途が多い。

ICトレイ用材料では、導電性付与のために一般にカーボンブラックやカーボンファイバーを練り込むと耐衝撃性が低下する。特に、耐熱ICトレイは輸送時に破損しやすく耐久性が低いことが指摘されていた。

半導体製造メーカーでは、トレイの耐久性向上により、輸送時のトレイ破損により発生するコストを削減できる他、トレイを回収して再使用(リユース)できるメリットがあることから、高衝撃グレード製耐熱ICトレイへの切替が進んでいる。

IC包装材について

IC包装材は、ICを製造工場から電気回路基板組立工場まで輸送するために用いられる。

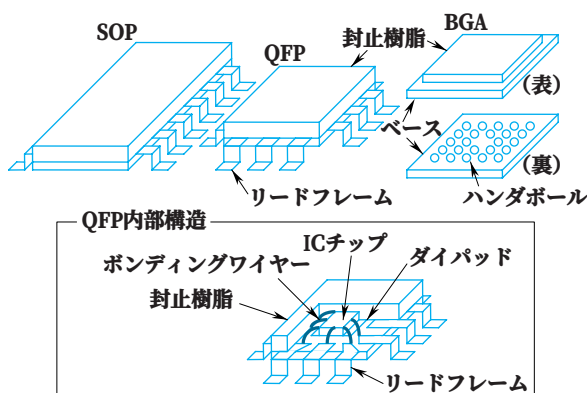
ICの輸送や取り扱いの際には、ESD(Electro-Static Discharge)¹⁾とよばれる静電気によるICチップ内の集積回路の破壊と、リードフレームが曲がるリード変形の2種類の不良現象が発生する場合がある。

このICの不良は、電気回路基板や電気製品に組み込まれた後で不良が発見されるため、IC一個の不良が製品の不良につながるなど問題が大きい。

ICの外観にまったく変化のないESD、外観にわずかな変化しかないリード変形が生産ラインに与える影響は大きく、IC包装材には輸送時にこれら不良現象の発生を防止する機能も求められている。

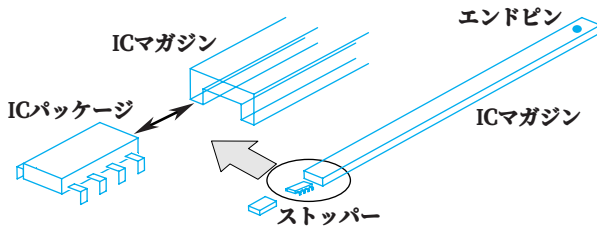
第1図

ICパッケージの構造と種類

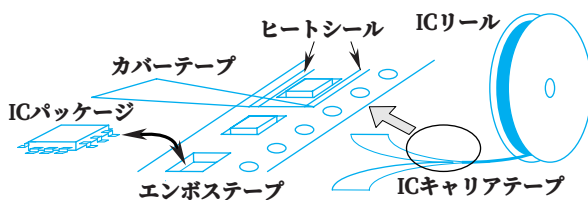


第2図 ICパッケージ運搬容器

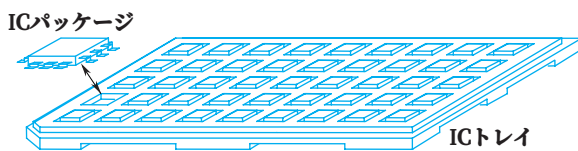
ICマガジンによるICパッケージの収納



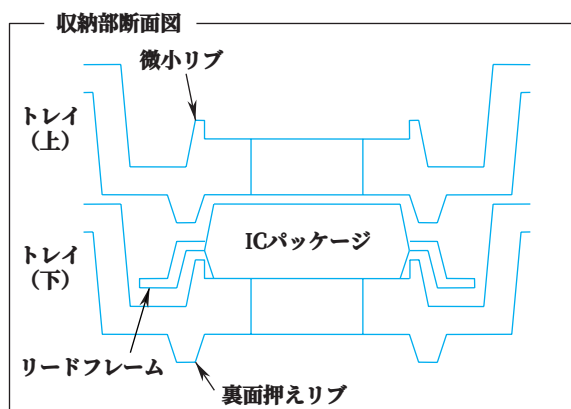
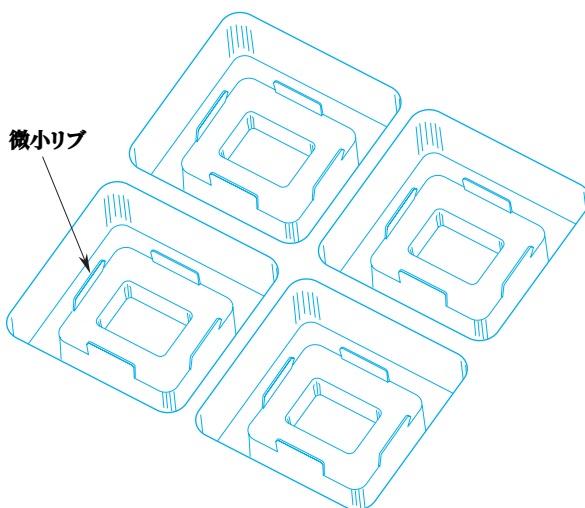
ICキャリアテープによるICパッケージの収納



ICトレイによるICパッケージの収納



第3図 ICパッケージ収納部の構造



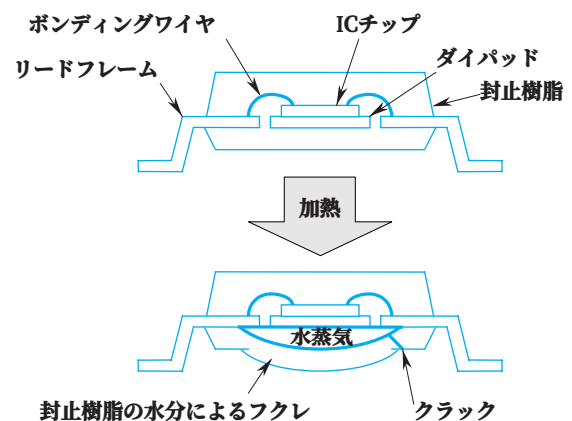
代表的なIC包装材である運搬容器を第2図に示す。

ICマガジン、ICキャリアテープは、主にESDやリード変形が起り難いタイプのICに使われている。近年、ICキャリアテープは小型のQuad Flat Package (QFP) や Boll Grid Array (BGA)での使用量が急増している。

ICトレイは第3図に示す様に、リードフレームの収納部への接触が起り難く、ESDとリード変形が発生し難い特性がある。この特性により、高集積度でESDが発生しやすいICや、リード変形を起こしやすい極細リードフレームのICに使われている。特に生産量の多いQFPとBGAの高集積度タイプに使われている。

この他にICの不良としては、表面実装での封止樹脂のクラックがある。

ICの電気回路への接続は、電気回路基板上に接続するICなどの部品を載せた状態で溶融ハンダを溶かし、電気回路基板の端子と各部品とを一度にハンダ付けする表面実装が大量生産の主流になっている。しかし、表面実装では溶融ハンダ浴中でICが加熱され高温となるため、封止材の水分がICチップやダイパッドとの間で気化膨張し第4図の様なクラックを生じる場合がある²⁾。このクラックから水分などが侵入することにより、ICが腐食するなどして正常に動作しなくなることがある。

第4図 封止材の加熱クラック²⁾

表面実装時のクラック防止のためには、予めベーク処理と呼ばれる乾燥工程でICを加熱乾燥し封止樹脂の水分量を低下させておく必要がある。

従来の乾燥工程では専用治具を用いてICを乾燥していたため、治具の数量により処理能力が制限されていたが、乾燥工程でも使用できる耐熱ICトレイは、出荷量に応じた乾燥処理を行うことができ大量生産に適している。

このため、耐熱ICトレイは、大量生産される表面実装用ICの運搬容器として大量に使われIC包装材の主流となっている。

今回、この耐熱ICトレイ用材料として開発を行ったポリマーアロイ材料(アステム®)について述べる。

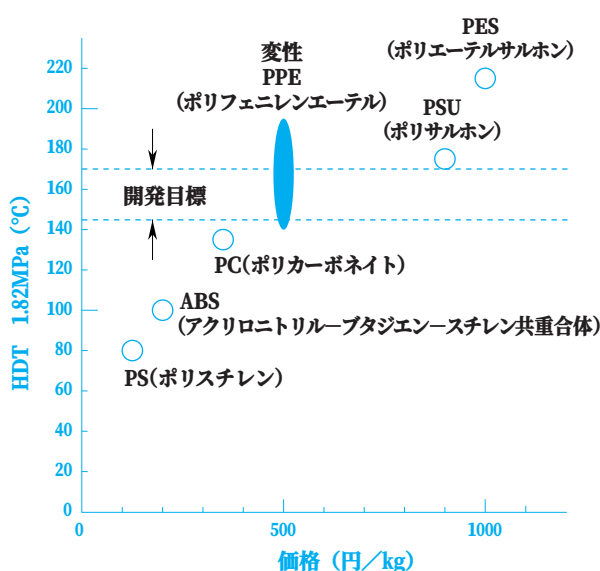
耐熱ICトレイに求められる特性

- ① 導電性：静電気によるICの破壊を防ぐための導電性があること。要求特性により以下の2種が使い分けられる。
 (A)表面固有抵抗が $10^{11} \sim 10^5 \Omega/\text{sq}$ の帯電防止領域
 (B)表面固有抵抗が $10^5 \Omega/\text{sq}$ 以下の導電領域
- ② 寸法安定性：ICを微妙なトレイの形状によって保持するため、熱や経時によりトレイの寸法や反りが変化しない。
- ③ 耐熱性：ICを乾燥する温度(125℃、135℃、150℃、180℃)で寸法変化がないこと。
- ④ 耐衝撃性：トレイを落下したとき破損しないこと。

耐熱導電ポリマーアロイ(アステム®)の開発

ベース樹脂は、高度な寸法安定性と耐熱性が求められることから、非晶性で耐熱性が高くさらに経済性も加味して検討し、第5図に示すポリフェニレンエーテル(PPE)を選択した。

第5図 非晶性樹脂の耐熱性と価格

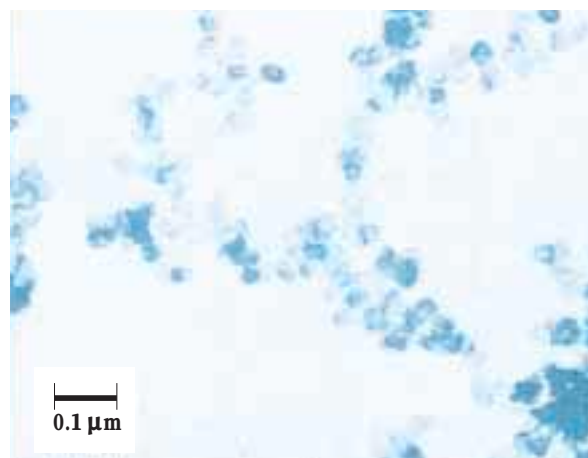


① 導電性

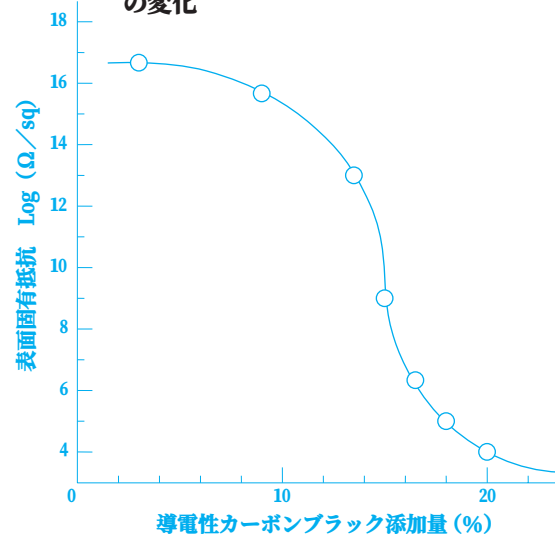
導電性を付与するには、導電性カーボンブラック(CB)を樹脂中に分散することによって得られる。

CBは一般に第6図の様なストラクチャーを持つ、このストラクチャーを樹脂中に形成することで第7図の様に導電性を付与することができる。ただし、CBを多く添加し過ぎると導電性は安定するが、ストラク

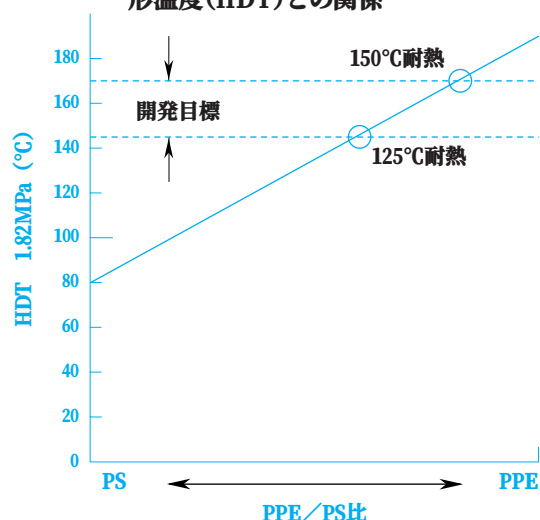
第6図 導電性カーボンブラックのストラクチャー



第7図 導電性カーボンブラック添加による導電性の変化



第8図 PPE/PS系ポリマーアロイの組成と熱変形温度(HDT)との関係



チャーによる構造粘性で射出成形時の流動性が低下したり、樹脂にとって異物が増加するため衝撃強度が低下する。

② 耐熱性と寸法安定性

一般にPPEはPSの添加により、第8図に示す様に任意に耐熱性を制御できる。

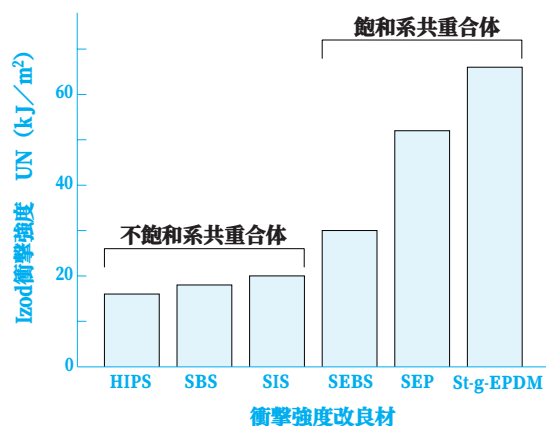
我々は、実用試験結果から、使用温度に対して約20℃高い耐熱性を付与することで、乾燥工程での繰り返し使用で高い寸法安定性を示すことを見出した。さらに、アスペクト比の高い無機フィラーを添加することで、耐熱性や寸法安定性を向上させることができた。

③ 耐衝撃性

前述の様に、一般にポリマーアロイ材料にCBや無機フィラーの添加により、樹脂の耐衝撃性が低下する。そこで、耐衝撃性を改良するため、種々の衝撃強度改良材について検討した。

衝撃強度改良材には、乾燥工程での繰り返し使用に耐える耐熱性だけでなく、混練や射出成形時の300℃を越す加工温度に耐える耐熱性が要求される。耐熱性に優れた衝撃強度改良材については、第9図に示す様な各種共重合体を検討し、スチレングラフトEPDM (St-g-EPDM)が、衝撃強度の改良効果が高いことを見出した。

第9図 各種衝撃強度改良材とアイゾット衝撃強度



HIPS：耐衝撃性ポリスチレン

SBS：スチレンーブタジエンースチレン共重合体

SIS：スチレンーイソブレンースチレン共重合体

SEBS：水添スチレンーブタジエンースチレン共重合体

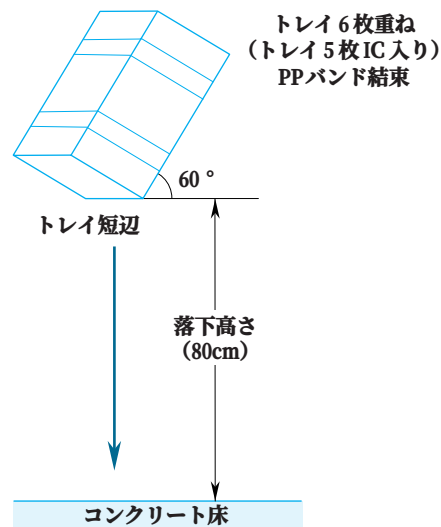
SEP：水添スチレンーイソブレン共重合体ゴム

St-g-EPDM：スチレンーグラフトーエチレンープロピレンージエン共重合体

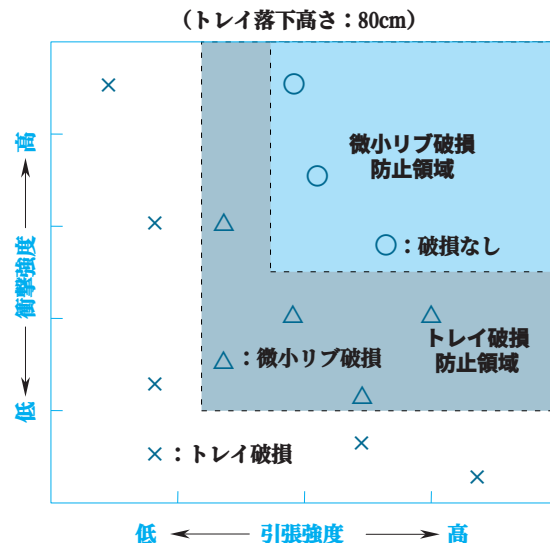
当初、材料開発は、導電性、耐熱性、寸法安定性、等を主要物性として、これに実用レベルの耐衝撃性のあるグレードを開発したが、さらに輸送時のトレイおよび微小リブの耐久性向上のニーズが強く、耐衝撃性に重点を置いた高衝撃グレードの開発に着手した。

第10図に示すトレイ落下テストを行った結果、破

第10図 トレイ落下テスト



第11図 トレイ落下テストと材料物性



損防止には第11図に示す様に衝撃強度だけでなく引張り強度も関連していることがわかった。また、剛性の低下により落下時のトレイのたわみが大きくなり、重ねたトレイの間が大きく開きICパッケージが収納部から飛出すことがわかった。そこで、衝撃強度改良材として、前述の様に効果の大きいSt-g-EPDMを種々検討した結果、EPDM含有量の多いSt-g-EPDMが衝撃強度と引張り強度や剛性のバランスが良く、寸法安定性に優れ、無機フィラー添加量を減らすことができるため、耐衝撃性を効果的に改良することがわかった。

このSt-g-EPDMの製造と材料処方最適化、流動性改良剤の添加などにより、実用性と高い耐久性を合わせ持つ耐熱ICトレイを得ることができる高衝撃グレードを開発するに至った。

おわりに

導電性と耐衝撃性という相反する性質を、耐熱性に優れた衝撃強度改良材と材料特性の最適化により両立させることで、耐熱導電ポリマーアロイ(アステム®)に高衝撃グレードと言う新たな特徴のあるグレードをラインアップした。

また、開発過程においては、設計や成形の際に流動解析や変形解析などCAEの力を有効に活用し、効率の良い開発を行うことができた。

新グレードの開発においては、ICトレイの形での実用性能評価が重要であり、成形メーカーおよび半

導体製造メーカーの協力により実用化にこぎつけることができた。

今後も本材料開発で培った技術と開発体制を活かし、新たなユーザーニーズに則した特徴あるグレードの開発に取り組みたい。

引用文献

- 1) 村崎 憲雄 監修, 二澤 正行 著: 静電気対策マニュアル, オーム社 (1989)
- 2) 北村 和平, 村上 元: 工業技術, 第37巻, 第14号 23 (1989)

PROFILE



藤井 丈志
Takeshi FUJII

住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
グループマネージャー
主席研究員



石川 学
Manabu ISHIKAWA

住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員

ソフトコピーの色再現

住友化学工業(株) 精密化学品研究所
中 塚 木代春

Color Reproduction in Soft Copy

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Fine Chemicals Research Laboratory
Kiyoharu NAKATSUKA

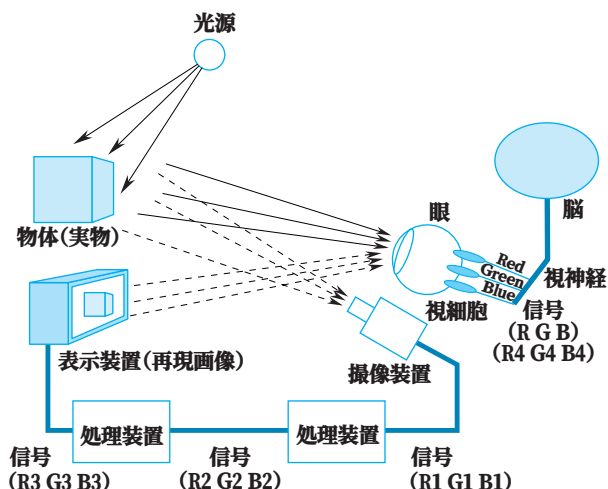
Permanent images on photographs and printings are called hard copy, on the other hand temporary images on displays are called soft copy. According to the recent wide use of computer networks, manipulation of images in multi media becomes widespread. Then new subjects on color reproduction are raised, and are being extensively studied. In this article, the color reproduction concerned with solid state imaging device and soft copy is described at the colorimetric point of view.

はじめに

ソフトコピーとは耳慣れない言葉かもしれないが、写真や印刷などのハードコピーに対する用語であり、ディスプレイ上で固定されない一時的な画像のことである。また、画素ごとに被写体と色合わせして画像を形成することを色再現 (color reproduction) と呼んでいる。インターネットなどコンピュータ・ネットワークの普及により、マルチメディアでの画像の取り扱いが一般化し、色再現に関しても従来の入力と出力とが一体となったシステムとは異なり、新たな問題

が出ている。以下にソフトコピーの色再現に関して、測色的な側面から説明する。なお、本稿は日本色彩学会誌に同じタイトルで発表したものを、当社の状況に合わせて全面的に書き換えたものである。当社には液晶ディスプレイ (LCD) 用の光学フィルム、顔料分散レジスト及びカラーフィルタ、EL (electro luminescence)、撮像素子用カラーレジストなどがあり、ソフトコピーには関連が深い。当社の事業と関連があり且つ文献などでは見られない事項をなるべく多く取り入れるようにした。ただし理解を容易にするため、一部厳密さに欠ける記述があることをご了承願いたい。

第1図 実物と再現画像と眼から脳への信号



色感覚、色の知覚

第1図に示すように、光源(照明光)⇒物体(反射または透過光)⇒眼の網膜上の視細胞(神経伝達信号)⇒視神経(神経伝達信号)⇒脳、の経路をたどって色が知覚される。色を弁別できる視細胞には、赤、緑、青に感度を持つ3種類のものがある。神経伝達信号が網膜から脳に伝わる間に変換されて4種類の信号になることが知られているが、網膜の段階では3原色 (three primaries) である。これが色の3原色説 (trichromatic theory) の生理的な裏付けである。CRT ディスプレイなどほとんどの表示装置は発光体であり、第1図で光源と物体とが一体になったものと考えることができる。

色の測定、表示

今、3種の色の光がありそれぞれ[R]、[G]、[B]で表すことにする。この光をそれぞれ $R1$ 、 $G1$ 、 $B1$ の強さ(量)で混合(白色スクリーンの上で重ねあわせるか、または直接網膜上で重ねあわせる)してできた光の色を[C1]で表すことにする。そして、上記の光の混合の操作を、

$$[C1] = R1[R] + G1[G] + B1[B] \quad (1)$$

と書くことにする。光の強さを変えて、それぞれ $R2$ 、 $G2$ 、 $B2$ としたときは、

$$[C2] = R2[R] + G2[G] + B2[B] \quad (2)$$

と表される。また、[R]と[G]とを $R1$ 、 $G1$ の量で混合した光の色が[C1]に[B]を $B1$ の強さで混合した色と同じであったとすると、

$$[C1] + B1[B] = R1[R] + G1[G] \quad (3)$$

と表される。これを変形して、

$$[C1] = R1[R] + G1[G] - B1[B] \quad (4)$$

と表記することにする。このようにして光の混合(加法混色 = additive color mixing)を表記する式を、等色式(color equation)という。この等色式で線型変換(一次変換)が許される(物理的意味を失わない)というのがGrassmanの法則であり、3原色説を数学的に定式化したものである。Grassmanの法則によれば、

$$\begin{aligned} a[C1] &= a(R1[R] + G1[G] + B1[B]) \\ &= aR1[R] + aG1[G] + aB1[B] \end{aligned} \quad (5)$$

$$[M] = [C1] + [C2]$$

$$= (R1+R2)[R] + (G1+G2)[G] + (B1+B2)[B] \quad (6)$$

などの等色式が成立する。等色式を用いると、全ての色が、[R]、[G]、[B]を単位ベクトルとする3次元ベクトル空間の1点として表せることになる。この

ベクトル空間を色空間(color space)という。ここで、[R]、[G]、[B]の各混合量 R 、 G 、 B を三刺激値(tristimulus values)という。単位ベクトル[R]、[G]、[B]つまり3原色を規定すれば、全ての色が3刺激値で表示できることになる。座標変換により、ある3原色での三刺激値を別の3原色の三刺激値に変換することも可能である。また、実在しない3原色に対応する三刺激値も、座標変換により求めることが可能である。この座標変換は線形変換だから一般に、

$$\begin{bmatrix} R2 \\ G2 \\ B2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a1 & b1 & c1 \\ a2 & b2 & c2 \\ a3 & b3 & c3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R1 \\ G1 \\ B1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

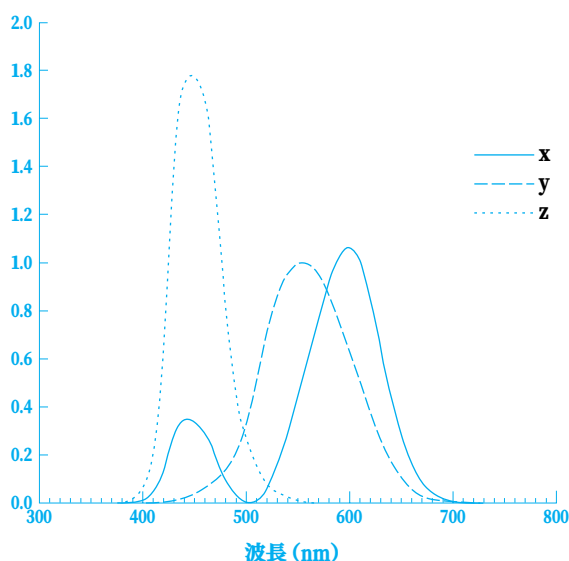
により表される。 $R1$ 、 $G1$ 、 $B1$ が元の三刺激値、 $R2$ 、 $G2$ 、 $B2$ が変換後の三刺激値である。

国際照明委員会(CIE = Commission International de l'Eclairage)では、心理物理的方法(psychophysical method)による測定データを基に種々の制限を加えた上で基準の3原色を決め、可視光の波長域における単色光(monochromatic light)の三刺激値を決めた。この単色光の三刺激値と波長との関係を等色関数(color matching functions)という。CIEの基準の3原色を[X]、[Y]、[Z]、三刺激値を X 、 Y 、 Z 、等色関数を $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ と表記することになっている。全ての光は単色光の集まりであるから、光の分光組成を測定すれば、等色関数によりこの光の三刺激値を計算することができる。CIEの等色関数を第2図に示す。ところで、この[X]、[Y]、[Z]は実在しない色(虚の色 = imaginary color)が選んである。[X]、[Z]は明るさゼロの色にしてある。すると全ての色の明るさは三刺激値の Y のみによって表示できることになる。次に色度(chromaticity) x 、 y 、 z を

$$\begin{aligned} x &= X / (X + Y + Z) \\ y &= Y / (X + Y + Z) \\ z &= Z / (X + Y + Z) \end{aligned} \quad (8)$$

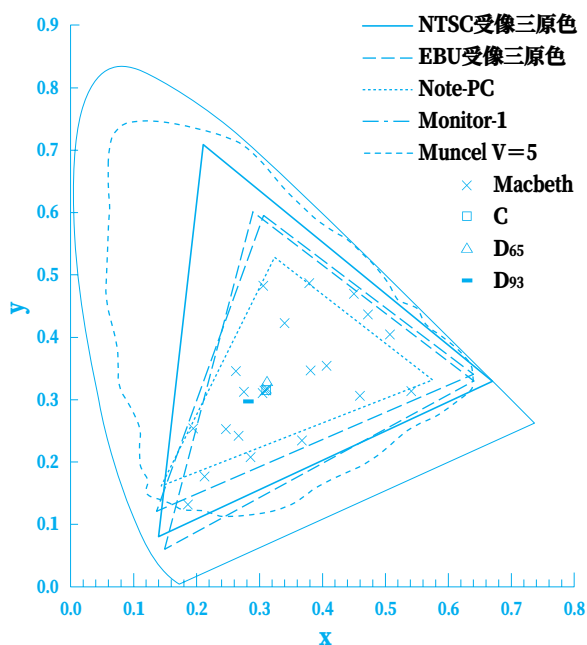
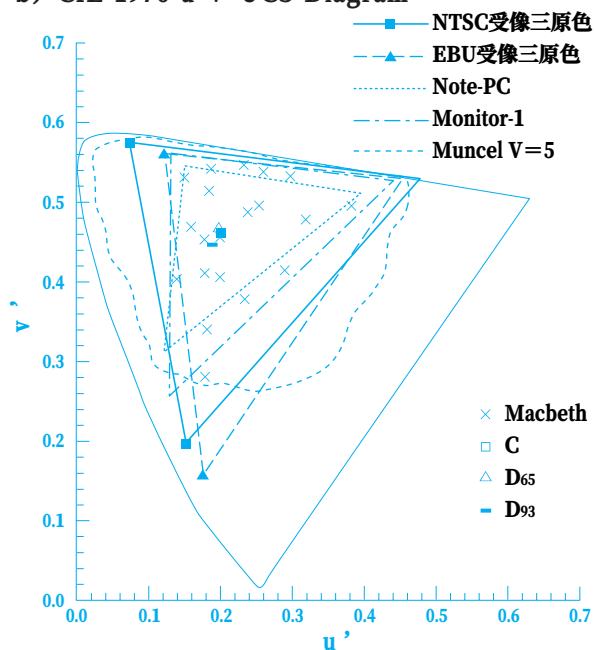
と定義すると、 $z = 1 - x - y$ が成立するから、 x 、 y 、 Y によって色を表示することもできる。こうすると x 、 y によって、明るさ(brightness)は別にして(三刺激値の大きさを無視して)、色を2次元で表示できるようになる。 x - y 平面をCIE x - y 色度図(chromaticity diagram)という。第3図aにCIE x - y 色度図を示す。この図で、馬蹄形の線は単色光の軌跡であり、spectrum locusという。この軌跡で右端が可視光の長波長端で赤色、最上部の爪先に当たる部分が可視光の波長の中心付近の緑色、左下が短波長端の青色に対応している。青と赤とを結ぶ直線部分は単色光ではなく、青色光と赤色光とを混合してできる色である。実在の色は全てこの馬蹄形の中に入る。白色、灰色、黒色(これらは明るさが異なるだけ)などの無彩色

第2図 CIE 1931 Color Matching Functions



第3図

a) CIE 1931 Chromaticity Diagram

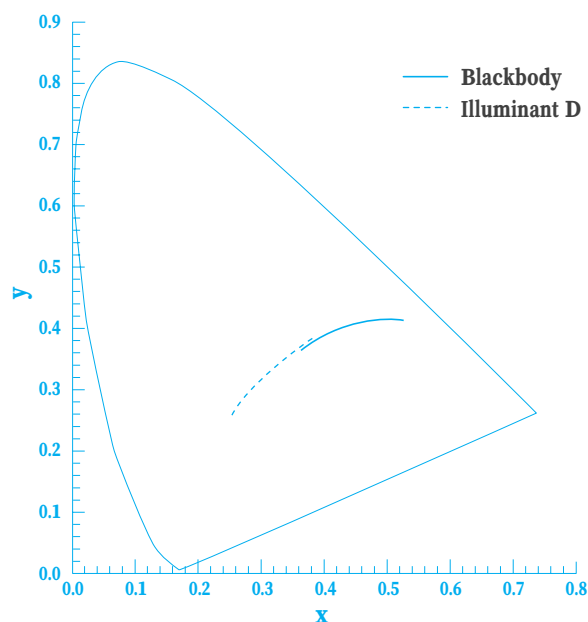
b) CIE 1976 $u'v'$ UCS Diagram

(neutral color)は、馬蹄形の中央付近のC及びD₆₅で示されるあたりにある。

非発光の物体はこれを照明する光源によって色が変わる。したがって、物体の色(物体色=object color)を規定するには照明する光源の規定が必要である。CIEでは測色用の標準の光(Illuminant)を決めている。自然日光として、標準の光C(タングステンランプに色フィルタをかけて実現する)、と標準の光D₆₅(日光の実測値を基にスペクトルを決定、現実の人工光源はなく、計算にのみ利用できる)がある。タングステンランプの印加電圧をゼロから徐々に上げ

て行くと、発光色は赤、黄、白と順次青白くなって行く。この発光色の変化は、タングステンフィラメントの温度上昇によるものである。温度と放射光のスペクトルとの関係は、プランクの法則(Planck's law of radiation)により計算できる。プランクの法則は光を全く反射しない黒体(blackbody)について成立し、この放射を黒体放射(blackbody radiation)という。黒体放射の色は第4図に示す軌跡を描く。黒体放射は種々のランプまたは白色(完全白色面からの反射光は照明光と同じ)の基準とされる。黒体放射の色はその時の黒体の温度で表すことができ、この温度を絶対温度で表したものを色温度(color temperature)という。種々の光源は一般に黒体ではないから、その発光色は黒体放射の色とは少し異なる。しかし、便宜的に最も近い色の黒体の温度で光源の色を表示することがある。これを相関色温度(correlated color temperature)という。自然光も朝夕、正午頃、晴天、曇天と条件により異なる。CIEでは実測値に基づき、種々の相関色温度の自然光のスペクトルを定めた。CIE Illuminant Dという。上記D₆₅は、相関色温度6,500 KのIlluminant Dであり、昼光の代表である。第4図にはCIE Illuminant Dの軌跡も示した。

第4図 黒体放射及び標準の光Dの軌跡



＜カラーテレビジョン＞

現在のカラーテレビジョンは白黒テレビとの互換性を考慮して開発された。すなわち、カラーテレビの放送を従来の白黒テレビでも見られるようにする必要があった。この時、上記CIEの x , y , Y による色の表示方法が大いに役立った。映像信号を x , y , Y にして放送し、白黒テレビでは Y 信号のみを表示するよう

にするわけである。カラーテレビでは、Y信号による白黒画像の上にx、y信号によって彩色することになる。これは塗り絵のような感じである。実際にはx、y信号を多少変換するとともに情報量を減らして(圧縮して)送信している。

ディスプレイの三原色

ディスプレイの三原色がバラバラでは色再現が困難になるから、カラーテレビジョン・システムではCRTの三原色を規定している。CRTの三原色は、日本や米国ではNTSC(National Television Standards Committee)で決めたものである。欧州ではEBU(European Broadcasting Union)の規格がある。その他にコンピュータのディスプレイも含め、SMPTE-C、SMPTE-204M、ITU.BT-601(旧CCIR)、ITU.BT-709、Kodak Photo YCC(これもディスプレイの規格)、HP-MS sRGBなど多数の規格がある。第3図aにNTSC及びEBUの三原色を比較して示す。LCDについても、カラーテレビジョン用途であればNTSCやEBUの規格に合わせるべきであるが、図に示すように大きくずれている。

x-y色度図上でディスプレイの三原色が作る三角形の内部の色のみがこのディスプレイで表示できる色の範囲である。この表示可能範囲をディスプレイの色再現範囲または色再現域(color gamut)という。第3図aを見るとCRTの色再現域はかなり狭く、再現できない色が多数あることがわかる。特にEBU規格のディスプレイの色再現域が狭く、NTSCの約70%である。紙に絵の具を塗って作ったマンセル色票(Munsell Book of Color)の明度(Value)5のものをプロットすると、第3図aに示すようにかなりの部分が色再現域からはみ出してしまう。しかしながら、自然の物体の色は一般にもっと狭い範囲に分布していて、実用上差し支えないとされている。第3図aにMacbethとして示したものは、色再現の評価用に広く用いられるGretagMacbeth Color Checker Chartのプロットである。このチャートは自然の物体の色をまんべんなく集め、分光反射率までかなり正確に再現したものとの評価を得ている。このチャートが何とか全部収まる程度であるから、実用上差し支えないと考えることができそうである。LCDの色再現域は更に狭く、特にノートパソコン用のLCDではGretagMacbeth Color Checker Chartもはみ出す部分が多い。LCDの色再現域が狭いのは、LCDセルの構造上の問題、偏光板やカラーフィルタの透過率、バックライト用蛍光体など種々の原因が重なっているためである。さらに、ノートパソコンでは電池の節約の必要上、カラーフィルタの色を淡くして明るさを稼

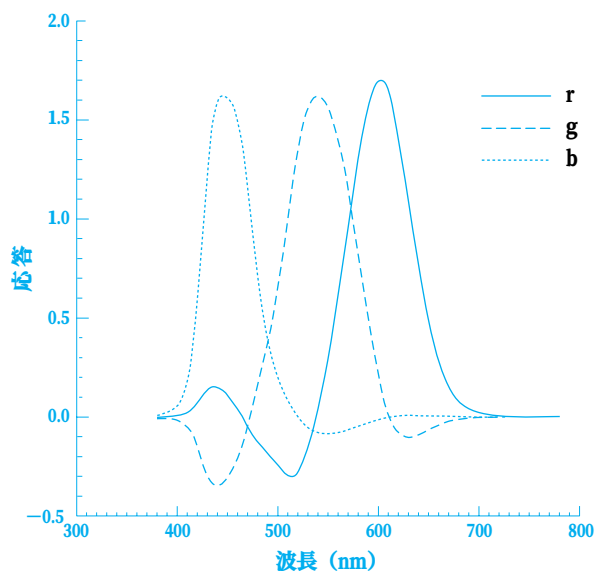
ぐため、色再現域が大きく犠牲になっている。

ここで、第3図bについて説明する。CIE x-y色度図は、2つの色光を混合した色の色度が元の光の色度点を結ぶ直線上に並び、色再現域も三角形で表せるなど利点は多いが、視覚的な等歩度性がない。色度図上で等距離にある二つの色を見たとき、色度図の場所により同程度の色の差には見えないのである。つまり、色度図の場所により縮尺が異なっているといえることができる。等歩度性を向上するため、CIE XYZ空間の座標変換が提案されている。等歩度性を向上した色空間は、均等色空間(UCS = uniform color space)と呼ばれる。これらは一般には非線型の変換でありGrassmanの法則が成立しないが、CIE 1976 u-v色度図はx-y色度図と同様に2つの色光を混合した色が直線上に並ぶ。したがって、色再現域も三角形で表せる。第3図bは第3図aをCIE 1976 u-v色度図に直したものである。これで見るとCRTの色再現域は赤-黄-青の部分が狭いといえる。またNTSCに対してEBUの色再現域の広さは約90%であり、実質的に同等である。EBUの色再現域はNTSCに対して、緑の部分を多少削って青の部分を広げている。本来、色再現域はCIE 1976 u-v色度図などのUCS上で検討すべきであるが、特にLCDの分野ではx-y色度図を用いるのが一般化している。

撮像装置の等色感度

先にCIEの3原色[X]、[Y]、[Z]に対応して等色関数 $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ が決められたと説明した。光源を出て物体で反射または透過して眼に入射する光の分光分布を測定すれば、等色関数 $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ を用いてこの光の三刺激値X、Y、Zを求めることができる。この三刺激値は眼に入射する光と同じ色を作るために必要な3原色[X]、[Y]、[Z]の混合量であった。ディスプレイ上でこの同じ色を表示するには、X、Y、Zをディスプレイの3原色[R]、[G]、[B]に対応する三刺激値R、G、Bに変換する必要がある。または、CIEの等色関数 $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ を[R]、[G]、[B]に対応する等色関数 $r(\lambda)$ 、 $g(\lambda)$ 、 $b(\lambda)$ に変換して、撮像装置の分光感度(spectral sensitivity)をこれに合わせる必要がある。この分光感度を等色感度(color matching sensitivity)という。この変換は式(7)によってなされる。第5図に、NTSCの3原色に対応する撮像装置の等色感度を示す。この等色感度には負の部分がある。これは色再現域に入らない色が存在するためである。たとえば[C]を波長620nmの単色光とするとGの値が負であるから、等色式では $[C] = R[R] - |G|[G] + B[B]$ つまり $[C] + |G|[G] = R[R] + B[B]$ という意味である。

第5図 NTSC受像三原色対応の等色感度

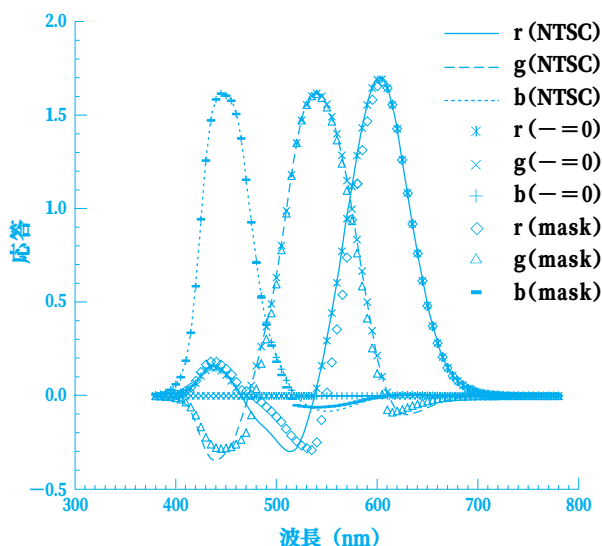


撮像系で負の感度を実現することは可能だが、ディスプレイ上では負の値は表示できない。そこでこの負の部分の取り扱い方が問題となり、(1)負の部分がゼロになるよう修正する、(2)等色感度はそのままにして出力信号(表示装置の駆動信号)の負の値をゼロに置き換えるなどの方法が取られる。等色感度の負の部分は、負の部分がゼロになるよう修正した分光感度 $r(\lambda)$ 、 $g(\lambda)$ 、 $b(\lambda)$ の撮像装置の出力信号を用いて、

$$\begin{aligned} r'(\lambda) &= r(\lambda) - m_1 g(\lambda) - n_1 b(\lambda) \\ g'(\lambda) &= g(\lambda) - m_2 r(\lambda) - n_2 b(\lambda) \\ b'(\lambda) &= b(\lambda) - m_3 r(\lambda) - n_3 g(\lambda) \end{aligned} \quad (9)$$

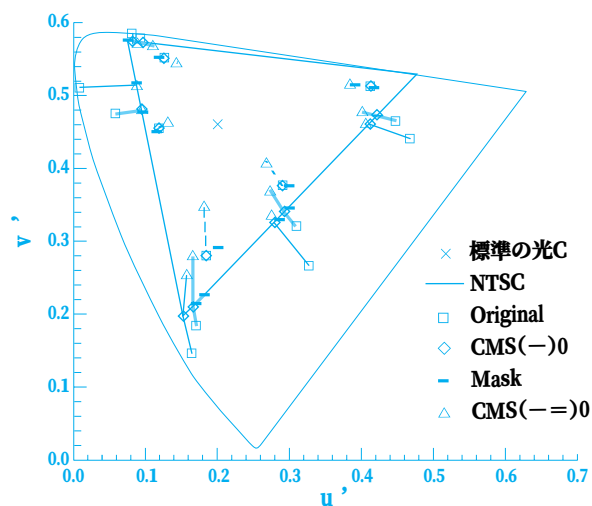
で近似的に作り出せる。完全には一致しないので、負の部分の面積が等しくなるように調節するのが一般的である。第6図に例を示す。この方法は、写真や印刷の分野では古くから、red、green、blueの各色

第6図 NTSC受像三原色対応の等色感度の実現



分解ネガを適当な濃度で作成して重ねることにより行われていた。マスキングと呼ばれている。現在では(9)式による電氣的信号処理の方が一般的である。図から、マスキングを行うと分光感度の正の部分も変化してしまうことがわかる。

それでは色再現域の外側の色はどうなるのであろうか。これは第7図に示すように、撮像装置の分光感度によって異なる。図で、□は元の色、◇は等色感度をそのままにして出力信号の負の値のみをゼロに置き換えた時の表示色(上記(2)の方法)であり、色再現域の外側の色は全て色再現域を表す三角形の辺上に集まる。色再現域内の色は正しく表示される。—はマスキングで作出した信号で負の値のみをゼロに置き換えた時の表示色であり、上記◇とは少しずれるが色再現域外の色は三角形の辺上に集まる。また、色再現域内の色は少しずれるがほぼ正しく表示される。△は等色感度の負の部分ゼロに置き換えたときの表示色(上記(1)の方法)であり、表示色は全体に無彩色寄りにずれてくすんだ色になり、どの色も正確な色再現はできなくなる。このように撮像装置の分光感度は色再現に大きく影響するので、この調整方法について種々検討されており、上記以外にもいろいろな方法がある。

第7図 CIE u^*v^* UCS Diagram 撮像素子の分光感度と再現色

デバイス・インディペンデント・カラー

撮像装置の最適分光感度は等色感度であるが、これはディスプレイの3原色に応じて変える必要がある。特にLCDの3原色はCRTのものとは大きく違っており、またメーカーや品種によっても異なるから、各々のディスプレイの3原色に応じて撮像装置の分光感度を調整していたのでは、マルチメディア上での色彩画像

の取り扱いが困難になる。幸いにも Grassman の法則により、ある特定の3原色に対応する三刺激値を他の3原色に対応する値に変換することが可能であるから、撮像装置の分光感度（すなわち想定しているディスプレイの3原色）さえ明確であれば、個々のディスプレイの三刺激値（すなわち表示用の色信号）が求められる。CIE の X 、 Y 、 Z などとは明確に規定された三刺激値であるから、マルチメディア上で共通に利用できる。このように個々のディスプレイ（デバイス）に依存しない色情報をデバイス・インディペンデント・カラー (device independent color) と呼んでいる。また上記の三刺激値の変換など、マルチメディア上で色情報の処理をカラーマネージメント (color management) と呼ぶ。ところが上記等色感度の項で説明したように、理想的な感度を実現することは困難である。また感度の負の部分はどう扱うかも一定ではないから、デバイス・インディペンデント・カラーの実現には問題が多く残されている。

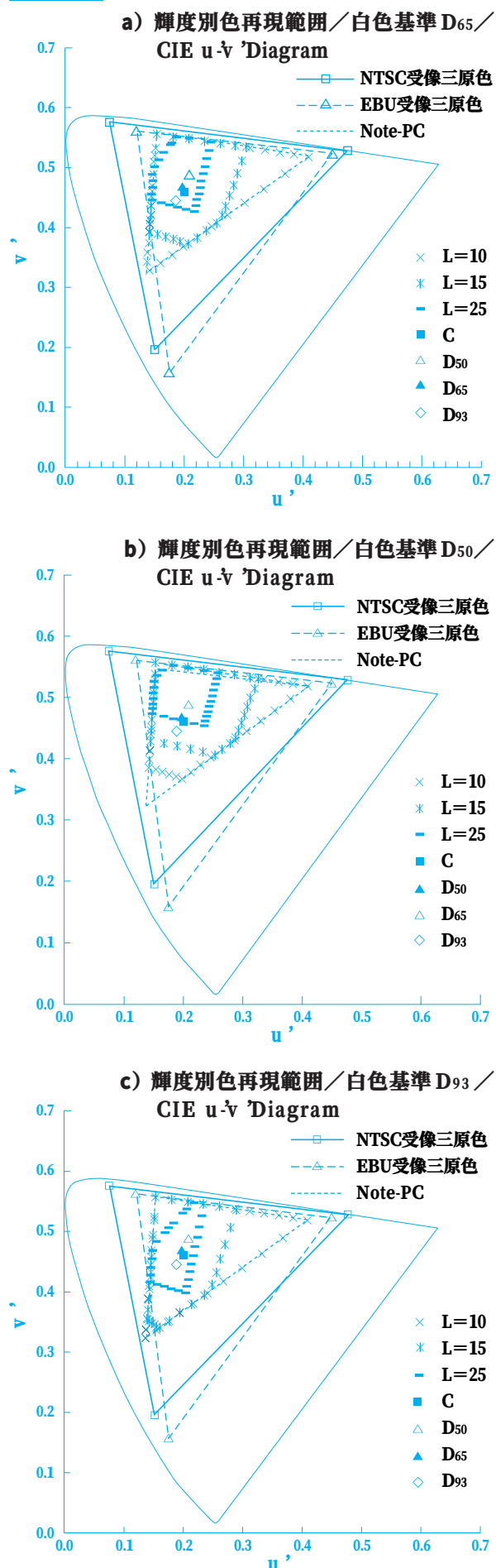
最高輝度と色再現範囲

色の明るさ（輝度 = luminance）により色再現範囲が異なる。第8図 a～c には一定輝度での色再現範囲を、 $L = 10, 15, 25$ （相対値）の輝度レベルで示した。輝度の高い色の再現範囲が急激に狭くなることが知られる。CRT も LCD も同様である。この色再現範囲と輝度との関係は、ディスプレイの最高輝度を変えると変化する。最高輝度が高いほど、高輝度色の再現範囲が広がる。限界は、三原色の色度点で決まる三角形の範囲（色再現域）である。したがって高輝度色の再現範囲を広げるためには、ディスプレイの最高輝度を高める努力が必要になるが、消費電力や耐久性の点から制限される。

基準白色と色再現範囲

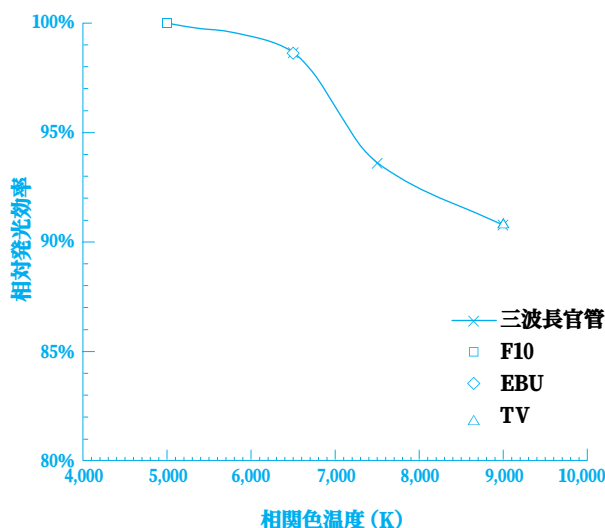
三原色のうち最も輝度が低いのは blue である。したがって、blue の輝度を高めると高輝度色の再現範囲が広がる。CRT の白色の基準は、NTSC は標準の光 C 、EBU では標準の光 D_{65} と決められている。しかしながら、blue の輝度を高めると白色点は高温色度側に移動するため、家庭用テレビ受像機では白色の相関色温度が約 9,300 K になっている。第8図 a～c にノートパソコン用 LCD の白色の相関色温度を 5,000、6,500、9,300 K と変えたときの色再現範囲の変化を示した。相関色温度が高くなるに従い、高輝度色の再現範囲が広がっている。テレビを店頭でデモすると、相関色温度の高いものが先に売れるとのことである。ところが LCD は相関色温度が低めで、

第8図



一般に5,000～6,500 Kのものが多い。これはバックライト用冷陰極蛍光管に使用されるblueの蛍光体の発光効率が悪く、輝度を上げるためblueの蛍光体量を増やすと消費電力が増加するからである。電池駆動を前提としないモニタ用のLCDでは、CRTと同様に白色の相関色温度を高く設定する傾向にある。第9図にバックライト用冷陰極蛍光管の相関色温度と発光効率の例を示しておく。

第9図 バックライトの相関色温度と発光効率の例



色再現の目標

上記では特に言及しなかったが、色再現をどこまで正確に実現するかという問題がある。Hunt¹⁾はこの問題を提起して、下記の分類を行った。

- 分光色再現: spectral color reproduction
- 測色色再現: colorimetric color reproduction
- 正確な色再現: exact color reproduction
- 等価な色再現: equivalent color reproduction
- 対応する色再現: corresponding color reproduction
- 好ましい色再現: preferred color reproduction

この分類は写真を念頭に置いたもので、必ずしもソフトコピーに当てはまるわけではないが簡単に説明する。分光色再現、測色色再現、正確な色再現は被写体と再現画像との測光または測色値の一致を目標とするものである。したがって、物理的な検討によって色再現性の向上を図ることができる。とはいいながら、上記のように等色感度の近似誤差や負の感度を実現する方法など未解決の課題が残されている。次に等価な色再現と対応する色再現とは、いずれも色の見え(color appearance)の一致を目標とするものであり、心理的要素が強くなる。「色の見え」を単純に均等色空間の座標値(三刺激値とは言わない)で表すことにしても、多くのディスプレイがそうで

あるように発光体の均等色空間は充分には定式化されていないので、アプローチが困難である。最後の好ましい色再現は、なじみ深い被写体を好ましい色に再現することを目指すものである。ほとんど完全に心理実験によるアプローチである。好ましい肌色の研究が各所で行われたが、必ずしも確定できていない。今のところ、測色的色再現、正確な色再現を目標に物理的なアプローチを行い、最終的には心理的方法により好ましい色再現を追求するというのが一般的であると思われる。なお、分光色再現に関連してmultispectral imagingの研究が盛んになってきている。

すこし話がそれるが、「好ましく再現される色」の研究もなされた。テレビ写りの良い化粧品はどんな色か? 結婚式の記念写真で、茶色に写らない礼服の黒をどうするか? というようなことであり、礼服用にタキシードブラックという染料まで市販されたことがある。

色のモード

繊維、プラスチック、インキや塗料などの着色工業においては、厳密な色合わせを日常大量に行っている。これら着色工業においてはCCM(コンピュータカラーマッチング、Computer Color Matching、Computer Colorant Formulation)が広く用いられている。CCMによると、検知限界(JND、Just Noticeable Difference)に近い $\Delta E_{ab}^* = 0.2$ (説明は省略)程度の厳密な色合わせも可能である。しかし、測色的には正確に色が合っているにも関わらず、色見本と同じ色に見えない場合がある。たとえば紗など隙間が多く透けて見える編織物の色を、紙に絵の具を塗った色見本で指定されたときなどにこの問題が生ずることが多い。物体の色は、質感、透明感、大きさなどその物体の種々の属性または様相の影響を受けて知覚される。様相が大きく異なる場合には、測色的には同一の色をならべても同じ色には見えないことがある。

色は、測色における基準である開口色の他に、光源色(JIS Z8105では物体色と区別している)や物体色(この中には、フィルムカラー、容積色、透明平面色、鏡映色、光沢、不透明表面色(JISでは単に表面色)などがあげられる)に分類されることがある。この分類を色のモードという。色再現の場合、被写体とソフトコピー(ディスプレイ)とは色のモードが大きく異なるのが一般的である。また、加法混色(一般に発光的)が主体のソフトコピーと、減法混色(非発光)のハードコピーとの比較に関しても同様に色のモードに関する困難がつきまとうことになる。

おわりに

かなり偏った内容になってしまったが、当社に関連深い事項を取り上げて色再現の問題を考えてみた。残された課題が多いことが改めて認識された。なお、色再現に関してガンマの問題は重要だが、ここでは「ガンマはギリシャ語だからわからない(It may be Gamma to you, but it's Greek to me¹³⁾)」という論文を紹介するにとどめておく。

引用文献

- 1) R. W. G. Hunt : Objectives in colour reproduction, J. Phot. Sci., **18**, pp.205 – 215 (1970)
- 2) 金子 隆芳著 : 「色の科学」, 朝倉書店 (1995)
- 3) テレビジョン学会編 : 「測色と色彩心理」, 日本放送出版協会 (1970)
- 4) 納谷 嘉信著 : 「産業色彩学」, 朝倉書店 (1980)
- 5) 池田 光男著 : 「視覚の心理物理学」, 森北出版株式会社 (1975)
- 6) 池田 光男著 : 「眼は何を見ているか」, 平凡社 (1988)
- 7) 大田 登著 : 「色彩工学」, 東京電気大学出版局

(1993)

- 8) 大田 登著 : 「色再現工学の基礎」, コロナ社 (1997)
- 9) 日本色彩学会編 : 「色彩科学ハンドブック」第2版, 東京大学出版会 (1998)
- 10) Terry Benzschawel : “Colorimetry of Displays”, SID Seminar, 8. 1 – 43 (1987)
- 11) Peter A. Keller : “Electronic Display Measurement”, John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- 12) CIE TC8 : “Image Technology”,
<http://www.colour.org/>
- 13) <http://www.parc.xerox.com/red/members/stone/vrml-cfwg/gamma/default.html>

PROFILE



中塚 木代春

Kiyoharu NAKATSUKA

住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
リサーチフェロー

印刷の色校正におけるカラー マネージメントの現状と課題

サカティンクス(株) 研究開発本部

組 地 正 夫

鈴 木 豊美子

The Study of Color Management System for Color Proof

SAKATA INX CORP.

Graphic Art Laboratory

Masao KUMIJI

Tomiko SUZUKI

In the way of transformation of digital color information from in-put devices to out-put ones, Color Management System by using ColorSync® and ICC Profile has now attracted a considerable attention. However, this management is applied to a few system of Direct Digital Color Proofer (DDCP), which simulate the color of printings, with undesirable color reproduction.

This paper describes the design of color chart for ICC Profile which is based on the investigation of the stability of out-put devices as the result of taking up the problem in Color Management System.

はじめに

印刷・製版とは、人間の視感的錯覚を実に上手く利用した技術である。写真原稿（ポジフィルム）は濃度レンジが0.0～4.0に対し、オフセット印刷では0.0～2.0以下であるので、濃度を1/2に圧縮しなければならない。それを原稿のように自然な階調で再現するために「人間の眼は暗部の識別は敏感でない」特性を利用してハイライトから中間部にかけて濃度圧縮を行い（調子カーブ）印刷適性に合った色分解を行う。

実工程は、スキャナーオペレーターが写真原稿をみて、印刷に最適になるようにスキャナーの色分解条件の設定を行い写真原稿を写真データとして取り込む。取り込まれたデータはMacintoshなどで編集加工し、イメージセッターと呼ばれる装置からフィルム出力を行う（このときC版、M版、Y版、K版と分版出力される）。出力されたフィルムを文字や写真など間違いがないかチェックし、問題がなければフィルムから印刷用版を作成しインキを塗布して色校正（見本）紙を作成する。印刷現場では、この色見本紙と同等になるように印刷機を調整しながら印刷を行う。

しかしながら、近年の急速なデジタル化、DTP化により、Macintoshからの編集加工したデジタルデータをプレートセッターと呼ばれるレーザー描画装置（Computer to Plate 以下CTPと略）により直接印刷

用版が出力可能などまでできている。従来のようなフィルムがないため、印刷前の事前チェックが不可能であり、出力した印刷用版で行うには「材料費」や「生産性の向上」といったCTPのメリットを生かせない。一方、印刷現場からは色見本紙をどうするか等の問題がある。また、入力データも写真原稿（CMYK）以外にデジタルカメラ（RGB）など幅が広がり、出力においても印刷機以外に、電子写真方式のデジタル印刷機（Xeikon）など多様化してきている。

このような環境において前述したデータの事前チェックや色見本紙の作成のために、格段に進歩したインクジェット方式のプリンターやデジタルカラー校正機（DDCP）が利用されつつあるが、色材や紙、出力方式の違いでどうしても印刷物とは色が異なってしまう。そのためカラーマネージメント技術の重要性が増し、入力から出力までの入出力デバイスに依存しない色伝達の確立が業界として必要急務となっている。その一つの手段としてICCプロファイルが利用されているが、実用可能な精度のものを作成するには感性でICCプロファイルを補正する必要がある。この方法は、時間、コスト、個人差など問題点があり、サカティンクスは定量的手段で簡単に実用的なICCプロファイルの作成手段の研究を行っている。

カラーマネージメントの概念は一般に理解されてきているが実際の運用面からの実例報告は極めて少ない。本稿では、カラーマネージメントの実践としてデバ

第1図 デバイス依存色と計測値の違い



イスの安定性、ICC プロファイルの問題点、今後の課題について報告する。

色の表現法

色を数値表現するためには、大きく分けて次のような表記法がある。

- 制御値 (CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Black)
・ RGB (Red, Green, Blue) など)
- 計測値 (CIE XYZ・CIE L*a*b* など)

制御値である RGB は、スキャナのセンサーが感じ取った電気信号であったり、モニターやプリンターに送る電気信号を数値化したものである。CMYK はプリンターに送る電気信号の大きさや、印刷するときの網点面積率であったりする。これら RGB や CMYK はデバイス依存色と言われ、表示機器が変われば同じ制御値であっても、異なる色になるのがほとんどである (第1図)。

これに対して、計測値は、分光光度計で計測されたもので、測定条件と観察条件が同一で計測値が同じであれば、同じ色として扱うことが出来る。計測された分光反射率は CIE (国際照明委員会) が定める係数を用いて、CIE XYZ という三刺激値で表されたり、具体的な色と対応させるために、CIE Yxy 座標系 (第2図) や、人間の知覚にあわせた CIE L*a*b* 座標系 (第3図) に変換されて表される。

座標系 (第3図) に変換されて表される。

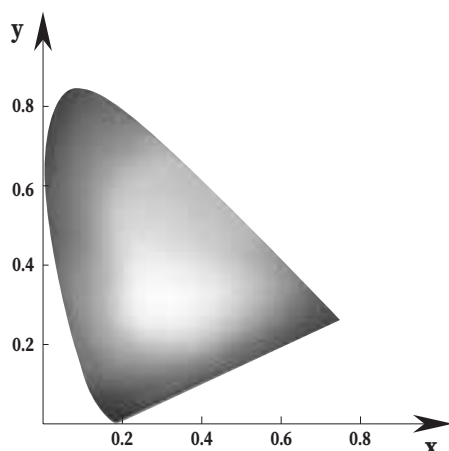
また、色と色の差を表すのに、色差 ΔE という表現を用いる。これは CIE L*a*b* 座標上での距離で、値が小さいほど感じる色の差が小さくなる。人間の目では、一般人は $\Delta E = 3 \sim 6$ 、製版経験者で $\Delta E = 2 \sim 4$ の付近で色の差を感じる。ただし色の明るさや彩度によって同じ ΔE 値でも色の差の感じ方は異なるので注意が必要である。

カラーマネージメントと ICC Profile

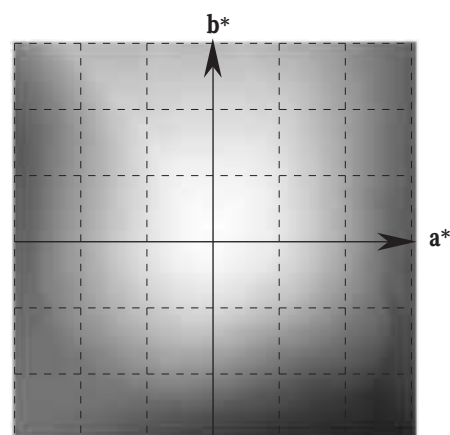
各種入出力・表示デバイスのデジタル化に伴い、異なるデバイス間の色情報のやりとりが必要になった。そこで、OS メーカーやデバイスメーカーなどで国際色彩連合 (International Color Consortium : ICC) を結成し、デバイスの色情報などを記述したデータファイルのフォーマットを規定した。これに準拠したデータファイルが ICC Profile と呼ばれる。ICC Profile は色の共通言語として CIE XYZ や CIE L*a*b* を使い、デバイス依存色である RGB や CMYK との相関関係を記述している。

Apple 社の ColorSync® など、ICC Profile に対応した CMM (Color Management Module : 色変換エンジン) は、この ICC Profile から必要な

第2図 CIE Yxy 座標系



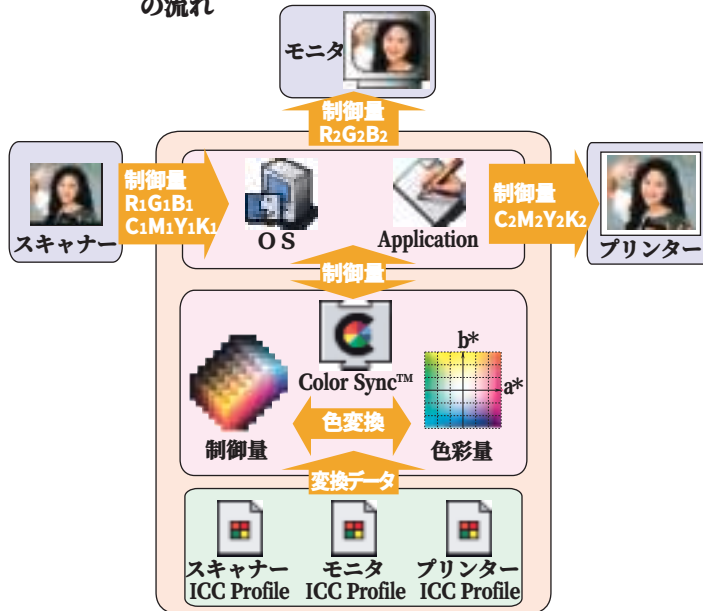
第3図 CIE L*a*b*座標系



変換情報を取得し、Application や OS からの要請に応じて RGB から CIE XYZ へ、又は CIE $L^*a^*b^*$ から CMYK へ変換することにより、異なるデバイス間でも同じような色が入出力されるようにしている（第4図）。

しかし実際のところ、これらの色変換の精度は十分では無く、ICC Profile の精度が問題にあげられている。

第4図 Color Management System の色データの流れ



第5図 ICC Profile の基本構造

ヘッダー	ヘッダ記述
	拡張用空き領域
タグテーブル	タグカウント
	タグ構造体宣言
	タグ構造体宣言
	⋮
	⋮
	タグ構造体宣言
タグインデックス	要素データ
	⋮
	⋮
	要素データ
	要素データ

第2表 ICC Profile の Tag Table 記述内容

オフセット()	内 容
0 - 3 (128 - 131)	タグの個数
4 - 7 (132 - 135)	タグ識別子
7 - 11 (136 - 139)	データ開始のオフセット値
12 - 15 (140 - 143)	タグデータ要素内のデータサイズ
⋮	⋮
⋮	⋮
⋮	⋮
n - n+3	タグ識別子
n+4 - n+7	データ開始のオフセット値
n+8 - n+11	タグデータ要素内のデータサイズ

ICC Profile の構造

ICC Profile には、デバイスの基本属性情報と、デバイス制御値と計測値の関係を表すパラメータや Color Look-up Table (以下 CLUT) が決められた手順で記述されている。（第5図、第1表、第2表、第3表）

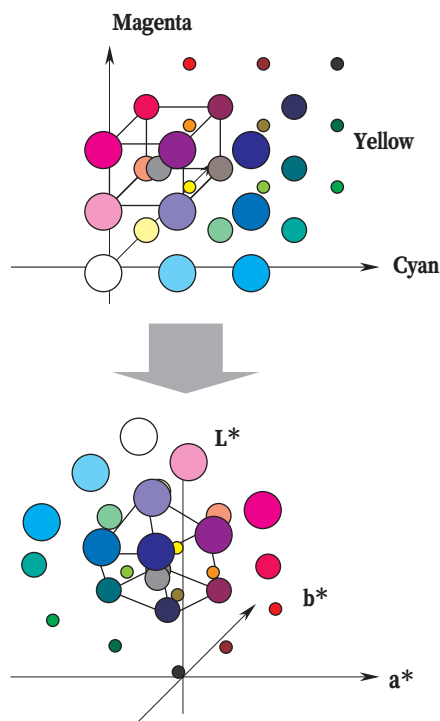
第1表 ICC Profile の Header 記述内容

オフセット	内容
0 - 3	プロファイルサイズ
4 - 7	CMMタイプ
8 - 11	バージョン番号
12 - 15	プロファイル/デバイスクラス
16 - 19	色空間識別子
20 - 23	プロファイル接続空間
24 - 35	最初にプロファイルが作成された日付
36 - 39	acsp (0x61637370L) プロファイル識別子
40 - 43	プロファイルの基準プラットフォーム
44 - 47	CMM用のオプションを示すフラグ
48 - 51	目的とするデバイスを製造しているメーカー
52 - 55	目的とするデバイスのデバイスモデル
56 - 63	メディアタイプのような特定のデバイスの独自デバイス属性
64 - 67	レンダリング手法
68 - 79	プロファイル接続空間の光源のXYZ 値
80 - 83	プロファイル作成者同定情報
84 - 127	将来拡張用44 バイト

第3表 ICC Profile の Tag Index 記述内容例

Tag	Tag name	Tag Type	内容
cpri	copy right	text	著作権情報
DevD	device description	text	チャートのCMYK 値
CIED	CIE description	text	チャートの測定値
Pmtr	Pmtr	text	作成パラメーター
wtpt	white point	XYZ	白色点CIE XYZ 値
kTRC	gray transfer	curv	グレイ線形変換カーブ
A2B0	AtoB0	LUT16	CMYK → $L^*a^*b^*$ 変換CLUT (視覚的圧縮)
A2B1	AtoB1	LUT16	CMYK → $L^*a^*b^*$ 変換CLUT (色度座標圧縮)
A2B2	AtoB2	LUT16	CMYK → $L^*a^*b^*$ 変換CLUT (彩度保持圧縮)
B2A0	BtoA0	LUT16	$L^*a^*b^*$ → CMYK 変換CLUT (視覚的圧縮)
B2A1	BtoA1	LUT16	$L^*a^*b^*$ → CMYK 変換CLUT (色度座標圧縮)
B2A2	BtoA2	LUT16	$L^*a^*b^*$ → CMYK 変換CLUT (彩度保持圧縮)
gamt	Gamut	LUT16	デバイスの色域をあらわす LUT
desc	description	desc	プロファイルのアプリケーションでの表示名

第6図 CMYK → L*a*b* CLUT 変換の模式図



たとえば、CIE XYZ に対し線形的な特性を持つ RGB モニタなどの Profile は、RGB の光源色の XYZ 値と、各色の階調特性のデータが格納されている。

CMYK プリンターなどの Profile は、CMYK 各色の階調特性と CMYK の組み合わせに対する L*a*b* を記述した CLUT など構成されている（第6図）。CMYK と L*a*b* との関係は非線形であるので変換精度を良くするため、CLUT には1テーブル約6000色～数万単位の色の組み合わせのデータが格納されている。このテーブルは1種類ではなく、第3表のように3種の決められた色域圧縮法（Color rendering）に従ったカラーテーブルが各3種ずつあり、さらに、CMYK → L*a*b* 変換用テーブルと L*a*b* → CMYK 変換用テーブル2種、計6種類のテーブルと、そのデバイスの色域を表すテーブルが1つの ICC Profile に格納されている。

ICC Profile の問題点

ICC Profile の構造を理解した上で、測定値と ICC Profile を用いた色変換値などを比較し分析をした結果、サカタインクスとして、色変換精度に影響する要素を大きく分けて次の3つと結論づけた。

- CMYK → L*a*b* 変換用テーブルの精度
- L*a*b* → CMYK 変換用テーブルの精度
- CMM の内部補正方法

本稿では、CMYK → L*a*b* 変換テーブルについて、以下の3項目の実験結果を報告する。

1. 出力デバイスの安定性（測定値の信頼性）
2. CMYK → L*a*b* 変換テーブルを作成するカラーチャートの配色
3. CMYK → L*a*b* 変換テーブルを作成するアルゴリズム

1. 出力デバイスの安定性

カラーマネージメントを行うために、一番大切なのは入出力デバイスの安定性である。多くのカラーマネージメントにおける色変換誤差はこの入出力デバイスの安定性の影響も含んでいる。

2. 以降で CMYK → L*a*b* 変換誤差を求めるために、実験に用いる出力デバイスは可能な限り安定しているものが望ましい。そのため、出力デバイスの安定性を次の3つに分類し、実験を行った。

- (1) 面内変動（面内の色むら）
- (2) 繰り返し精度（複数枚出力したときの色変動量）
- (3) キャリブレーションの効果（媒体ロット変動と個体差の吸収）

ここでは、ICC Profile を作成するための測定値の信頼性を確認するために、(1)、(2)における出力デバイスとして、枚葉オフセット印刷機、平台校正機、DDCP (Digital Direct Color Proofer)、昇華型熱転写プリンターを用い、測定器は ISO 13655 に準拠している GretagMachbeth® 社の Spectrolino®（濃度フィルター：DIN）を使用し実験を行った。

また参考として、(3)については昇華型熱転写プリンターを用い実験を行った。

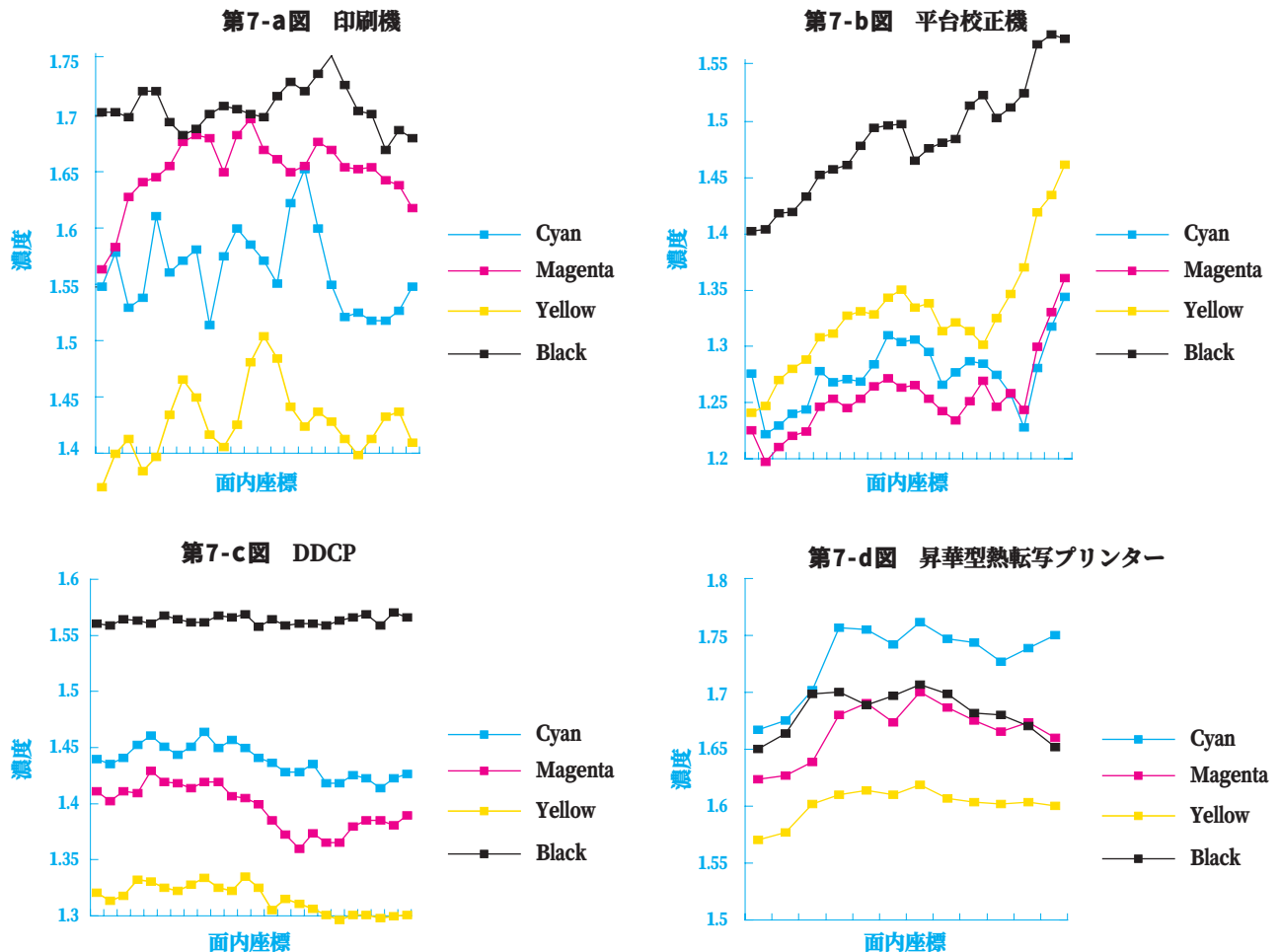
(1) 面内変動

面内変動とは、同一紙面における濃度むらなどをいう。印刷物の Profile はこの面内変動を考慮に入れずに Profile を作成していることが多い。面内に色むらがあるとその測定データは不確かなものになり、その ICC Profile は面内変動の誤差を含んだものになる。

第7図は、出力サンプルに CMYK 各色のベタ（網点面積率100%）のカラーパッチを等間隔に並べ、その座標ごとの濃度をプロットしたもの、第4表は濃度の標準偏差をとったものである。

消費するインキ量に対してインキ供給機構の調節が必要な印刷機や平台校正機は、標準偏差が0.025～0.050ある。これらは、面内の各座標において、一方のインキ濃度が上がると他方のインキ濃度が下がるといった具合に、各インキの濃度変動の関連は無いことがわかった。昇華型熱転写プリンターの標準偏差は0.020～0.040の間で、各インキとも、加熱ヘッドの両端部分は熱が外部に逃げるため濃度が下がり、中央部分は熱がたまり濃度が上がる傾向があることがわかった。それに対しレーザー露光 DDCP は標準偏差

第7図 各種デバイスの面内濃度分布



第4表 各種デバイス面内濃度の偏差値

面内濃度偏差	印刷物	平台校正機	DDCP	昇華型熱転写
cyan	0.037	0.039	0.018	0.034
magenta	0.025	0.037	0.020	0.025
yellow	0.030	0.050	0.015	0.017
black	0.020	0.051	0.010	0.028

が0.010～0.020と非常に小さい値を示している。

以上のことから面内変動はDDCPが一番小さく安定性がよいことがわかった。

(2) 繰り返し精度

繰り返し精度は、複数枚出力した時の色変動をいう。ICC Profileを作成したときの出力状態に対し、大きく変化することがあれば出力物の色が変わってしまい、色変換は全く意味のないものになってしまう。従って色校正出力機(カラープルーファ)となるカラープリンターの安定性が要求されるが、現状のところ、使用者側がプリンターの繰り返し精度を把握していたり、安定出力させるための管理を行っているところは少ない。

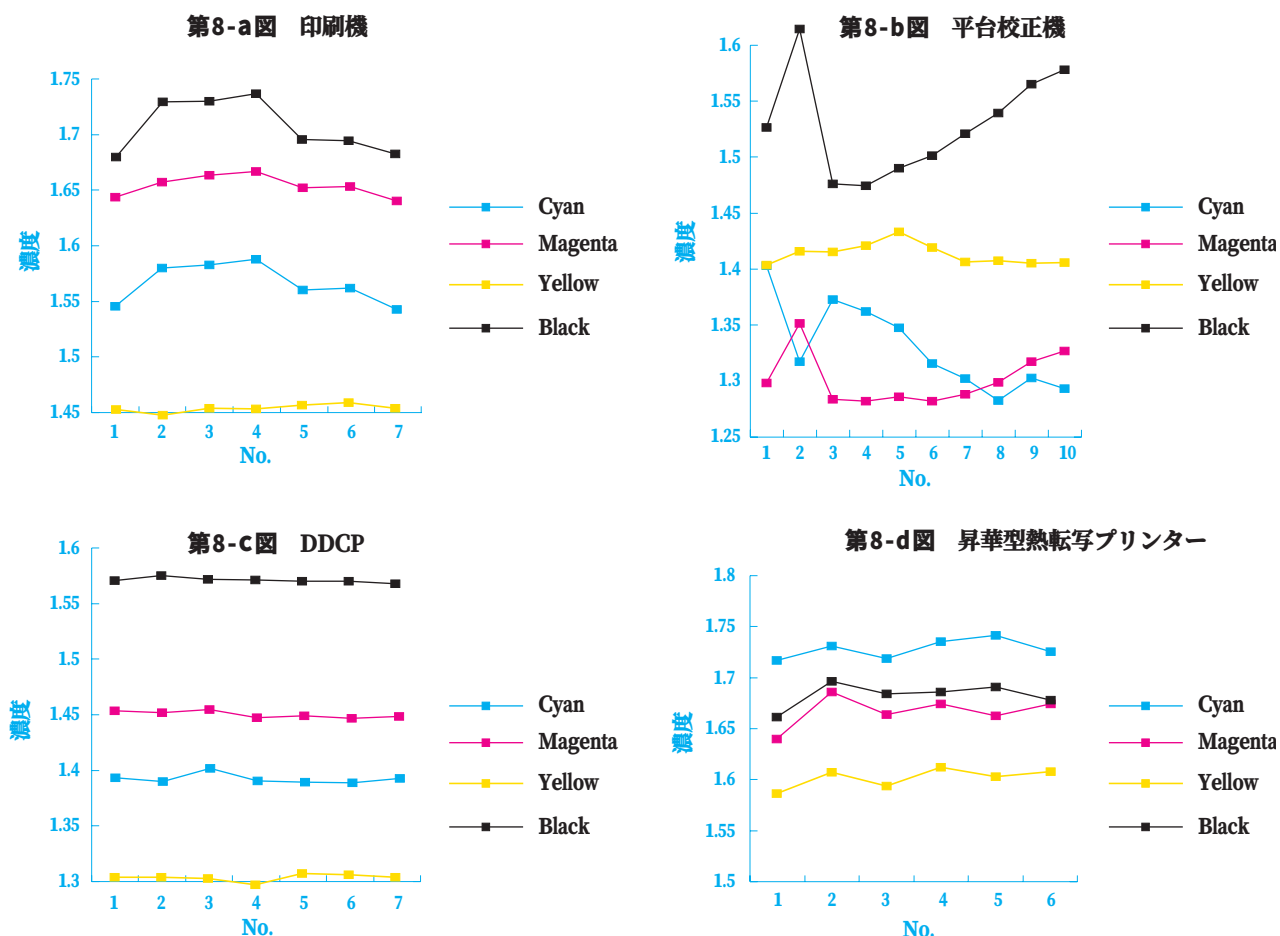
第8図は、(1)の出力サンプルの面内平均濃度を出力枚数ごとにプロットしたものであり、第5表はその標準偏差をとったものである。

印刷物は標準偏差が0.004～0.024と比較的安定していることがわかる。それに対し平台校正機は標準偏差が0.010～0.050と濃度の変化が大きい。この二つの違いは、印刷物は十分にインキを供給できる状態になってから高速で大量に刷り出すのに対し、平台校正機は必要部数に応じてインキを供給し小部数印刷するという方式の違いから出てくる。DDCPや昇華型熱転写プリンターは標準偏差が0.010～0.035とかなり安定して出力できるが、色材に染料を用いているものは特に気温や湿度の影響を受け色が変わりやすいので、使用環境の管理が必要である。

(3) キャリブレーションの効果(媒体ロット変動と個体差の吸収)

カラープリンターの媒体(色材)を補充・交換したとき、あるいは同型プリンター間で個体差があり色のふれが大きい場合は、ICC Profileを作成し直さなくてはならない。ここでは、昇華型熱転写プリンターが持っているキャリブレーション機能について実験した。

第8図 各種デバイスの繰り返し出力濃度



第5表 各種デバイスの繰り返し出力濃度の偏差値

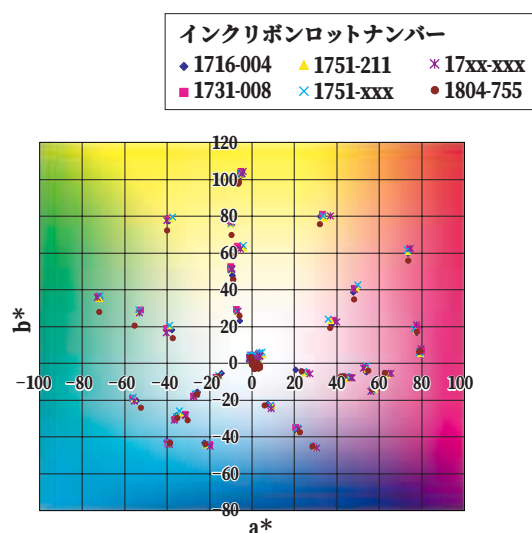
繰返濃度偏差	印刷物	平台校正機	DDCP	昇華型熱転写
cyan	0.018	0.040	0.011	0.010
magenta	0.010	0.024	0.007	0.013
yellow	0.004	0.009	0.007	0.011
black	0.024	0.046	0.007	0.014

最初に媒体のロット変動について報告する。

第9図はCIE $L^*a^*b^*$ 座標上に各ロットナンバーのインクリボンで出力した代表色の測定値をプロットしたもの、第6表は平均色差を表したものである。インクリボンのロットナンバーが大きく変わると、2次色がずれることがわかった。

次に、これらの濃度階調特性を見ると、第10-a図ではA機とB機のYの階調がずれていることが分かる。これにキャリブレーションを行なうと第10-b図のように階調のずれ及びベータ濃度値が補正されていることがグラフから読み取れ、キャリブレーション機能が効果的であることがわかった。また同時に、このキャリブレーションの効果は個体差の補正にも有効であることが確認できた。

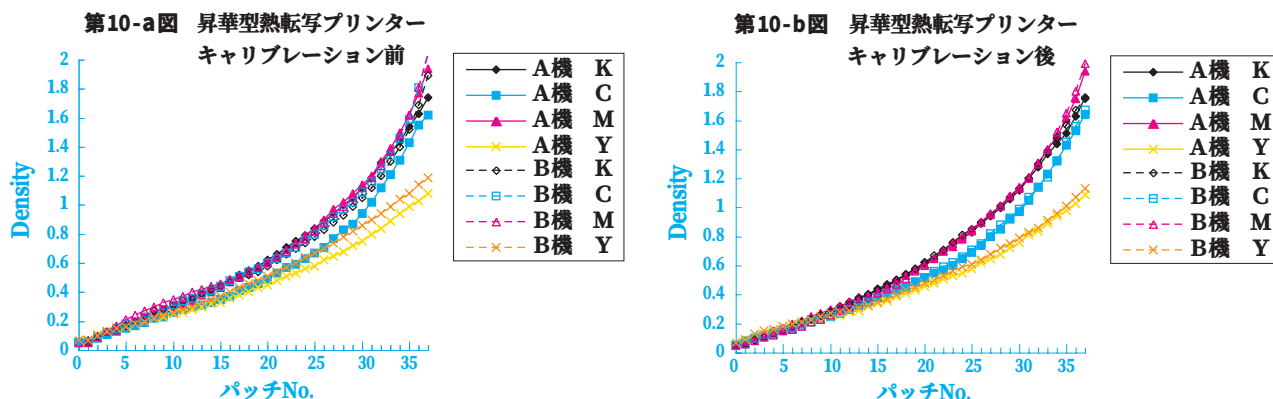
以上の結果から、一般に一番多く使用されている

第9図 昇華型熱転写プリンターの代表色のCIE $L^*a^*b^*$ 分布

第6表 ロットナンバー1716-004との平均色差

インクリボン ロットナンバー	1731-008	1751-211	1751-xxx	17xx-xxx	1804-755
最大色差	6.523	5.397	5.602	8.087	7.843
最小色差	0.450	0.394	0.656	0.846	0.827
平均色差	2.274	2.070	2.449	3.806	2.798

第10図 昇華型熱転写プリンターのキャリブレーション効果



平台校正機が、面内変動・繰り返し精度ともに、一番安定性が悪いことがいえる。色にもよるが、ベタ濃度が0.05変化するとその色は $\Delta E = 2 \sim 3$ 程度変化することがわかった。通常の印刷物は、面内のベタ濃度のふれを0.05以内に抑えるようコントロールされていることを考慮すると、色差値では $\Delta E = 2 \sim 3$ (最大4~6)の誤差を含んでいる。この値は目視で、製版経験者が色の違いを認識する程度に値する。

これに対しDDCPはキャリブレーション機能もっており、かつ、面内変動、繰り返し精度ともに、非常に良好な安定性を持っていることが本実験よりわかった。

これ以降のICC Profileの変換精度の確認出力デバイスとして、DDCPを用いることにした。

2. カラーチャートの配色

CMYK $\rightarrow$ L*a*b*のICC Profile中のCLUTの色数は6000~数万色である。実運用上、この色数のカラーチャートを測定するのは現実的ではない。そこで、各社のICC Profile作成ソフトは、だいたい100~1500色程度の色数のカラーチャートを用いて、補間を行い1万色前後のCLUTを作成している。

現在、市場で用いられている代表的なICC Profile作成用カラーチャートは約400色前後で構成されているが、K版が入るシャドウ部の再現があまり良くできていない。原因として、カラーチャートのK版を含んだ色が少ないということがあげられている。

そのため、カラーチャートの色数や配色がICC Profileの精度に対する影響度を調べた。

方法

- ① CMYKの組み合わせ6561色(9⁴色：C,M,Y,K各色0~100%、12.5%間隔の組み合わせ)のカラーチャートを出力し、測定を行った。

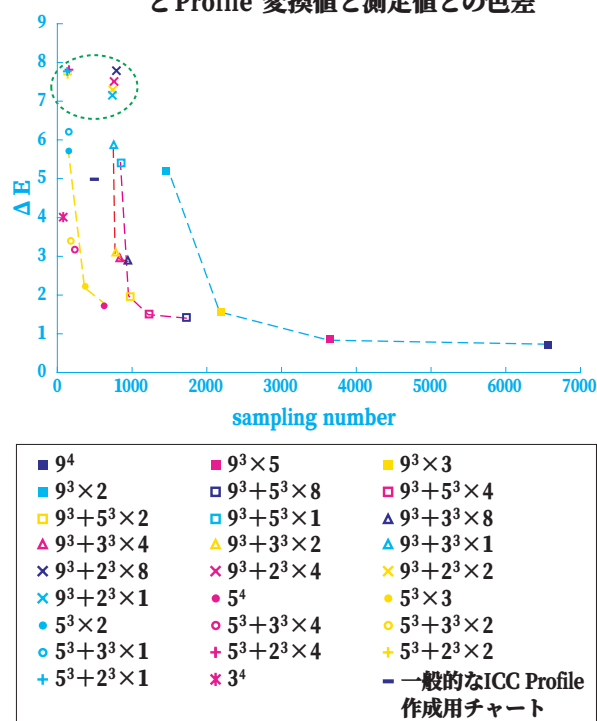
なお測定器はGretagMacbeth社のSpectrolino/Scan®を使用した。

- ② ①の色の組み合わせから任意の色の組み合わせを取り出し、その情報をもとにICC Profileを作成した。ICC Profile作成ソフトは、GretagMacbeth ProfileMaker®を用いた。
- ③ ②で作成したICC ProfileでCMYK 6561色(9⁴色)をL*a*b*に変換し、測定値と比較を行い平均色差を算出した。

結果

第11図は横軸にカラーチャートの色数、縦軸に測定値とProfile変換値との平均色差をプロットしたものである。点線はCMYの組み合わせの色数は同じで、Kの組み合わせ数を変えたものを結んだものである。色変換精度は、カラーチャートの色数が多いほど良く、CMYKの色の組み合わせが少ないほど誤

第11図 ICC Profile 作成用カラーチャートの色数とProfile変換値と測定値との色差



差が大きくなるという、色数にほぼ反比例した関係になることがわかった。

また、点線の囲みは任意のKの値に対し、C,M,Yについて各色2点(0, 100%)しかとらなかったものであり、平均色差が $\Delta E > 7$ と精度が悪い。このことより、C,M,Y,K各色3点(0, 50, 100%)以上の色数で組み合わせないと、精度が極端に落ちることもわかった。

本実験に用いたカラーチャート(第11図 一般的なICC Profile作成用チャート)の変換誤差は $\Delta E = 5.06$ であるが、K = 100%の部分の色数がC, M, Y各色2点(0, 100%)の組み合わせのため、K版を含むシャドウ部の精度が悪くなった原因と推測した。

この結果を基に、サカタインクスとして本来の目的である、定量的手法で精度の良いICC Profileを作成するために、カラーチャートの設計から行った。

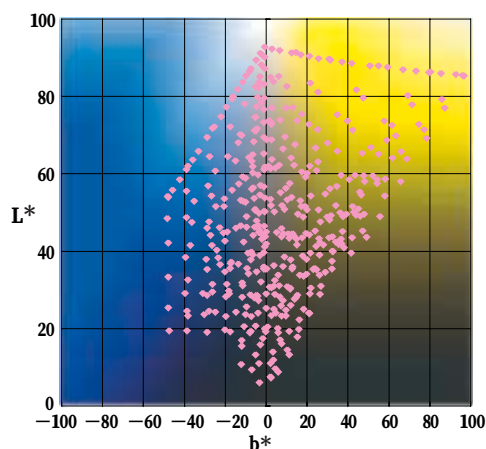
第11図のグラフからカラーチャートの色数が6561色でなくとも、それに近い変換精度を持つICC Profileを作成できることがわかった。さらに6561色の配色では、印刷上ほとんど使用することのない、K = 100%とCMY色の組み合わせが多数存在する。これらのことをふまえ、カラーチャートの設計条件を次のように定めた。

- 特徴点(C,M,Y,K各色の0, 50, 100%の組み合わせ)は必ず使う。
- カラーチャートの測定値が $L^*a^*b^*$ 空間で均一に分布するようにCMYKの組み合わせを決定する。
- 測定値と色変換結果の平均色差は $\Delta E < 2$ を保つようにする。

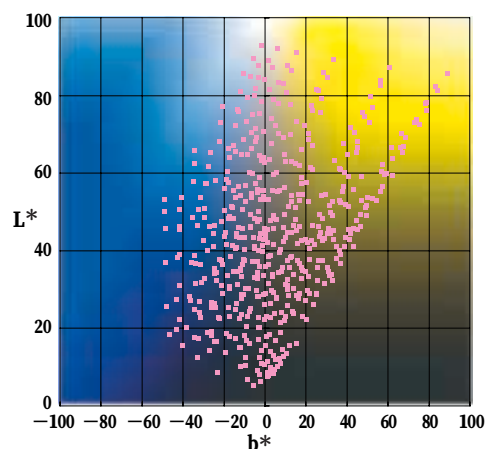
その結果、上記条件を満足する色の組み合わせは525色となった。第12-a図は一般的なICC Profile作成用カラーチャートの $L^*a^*b^*$ 空間分布図、第12-b図は上記条件を満たす525色の $L^*a^*b^*$ 空間分布図である。

第12図 ICC Profile作成用チャートの $L^*a^*b^*$ 分布(オフセット印刷)

第12-a図 一般的なICC Profile作成チャートの $L^*a^*b^*$ 分布



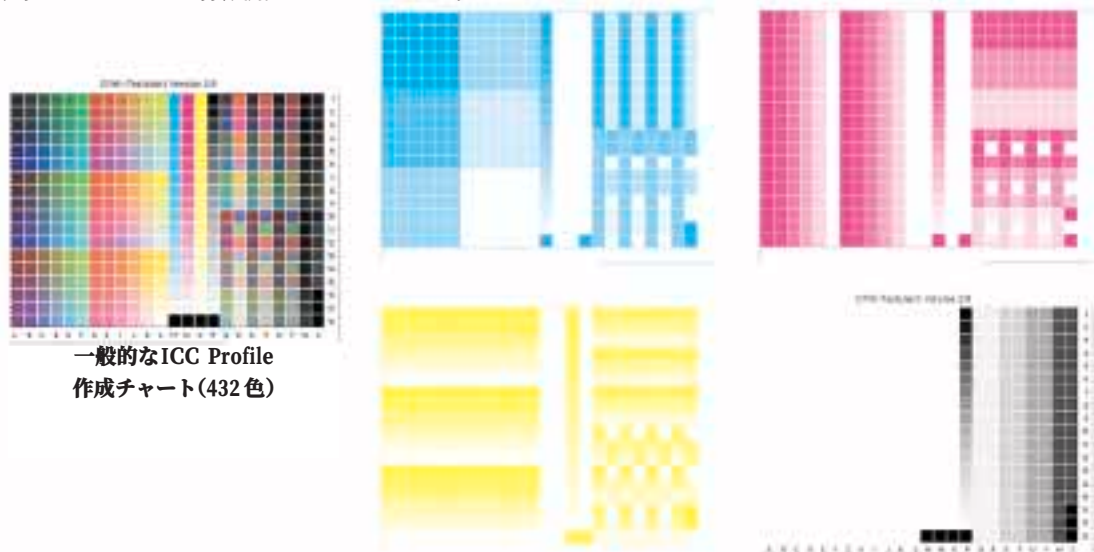
第12-b図 525色のカラーパッチの $L^*a^*b^*$ 分布



次に、525色のカラーパッチを印刷適性を考慮して配置、設計した。

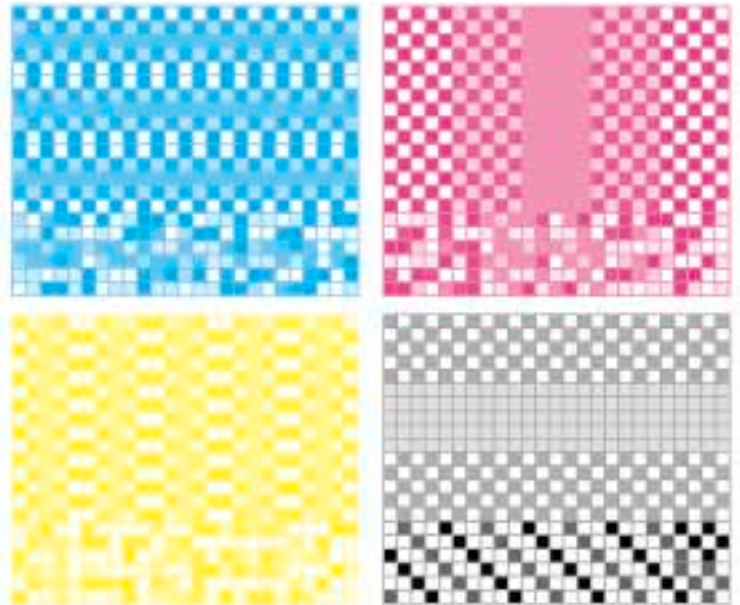
一般的なICC Profile作成用カラーチャートをCMYK分版で見ると、第13図のように色の分布が偏っているのがわかる。例えば、C版を見ると色の濃い所はイン

第13図 一般的なICC Profile作成用カラーチャートの配色



一般的なICC Profile
作成チャート(432色)

第14図 SAKATA INX …ICC Profile 作成用カラーチャートの配色

SAKATA INX …
Profile 作成チャート (525色)

キが多く消費され、色の薄い所はインキはあまり消費されないということがおこる。このような場合、印刷機のインキ供給機構の関係で、印刷紙面上、面内の濃度むら（面内変動）が大きくなり、ICC Profileの誤差の要因となるのがわかった。

そこでカラーチャートの各行、各列のインキ消費が偏り無くほぼ均一になるように、525色を第14図のように配置した。

第7表はこのカラーチャートを用いて作成したICC Profileの変換値と測定値との平均色差である。平均色差値が $\Delta E < 2$ の条件を満たすことが出来た。

ICC Profile作成のための測定時間を短くすることは重要であり、6561色と同等な精度のカラーチャートを525色で実現することが出来た。また、印刷適正を考慮したインク分布になるように配置したことにより、印刷テストの結果、インキ調整が簡単に印刷しやすいとの評も得ている。

第7表 Profile 変換値と測定値の色差

測定値－計算値	一般的なICC Profile 作成用チャート (432色)	94色 (6561色) チャート	SAKATA INX… 作成525色 チャート
平均色差 ΔE	5.06	1.07	1.52

第1式 Neugebauer の式

$$\begin{pmatrix} L^* \\ a^* \\ b^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_L^*[0, 0, 0, 0] & A_L^*[1, 0, 0, 0] & \cdots A_L^*[1, 1, 0, 0] & \cdots A_L^*[0, 1, 1, 1] & A_L^*[1, 1, 1, 1] \\ A_a^*[0, 0, 0, 0] & A_a^*[1, 0, 0, 0] & \cdots A_a^*[1, 1, 0, 0] & \cdots A_a^*[0, 1, 1, 1] & A_a^*[1, 1, 1, 1] \\ A_b^*[0, 0, 0, 0] & A_b^*[1, 0, 0, 0] & \cdots A_b^*[1, 1, 0, 0] & \cdots A_b^*[0, 1, 1, 1] & A_b^*[1, 1, 1, 1] \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} (1-C)(1-M)(1-Y)(1-K) \\ C(1-M)(1-Y)(1-K) \\ \vdots \\ CM(1-Y)(1-K) \\ \vdots \\ (1-C)MYK \\ CMYK \end{pmatrix}$$

3. CMYK→L*a*b* 変換テーブルを作成するアルゴリズム

ICC Profileを作成するためには、525色のカラーチャートの測定値から、6000色～1万色ものCLUTを作成しなくてはならない。

このカラーテーブルの作成方法としてNeugebauerの式（第1式）の係数を最小二乗法で求める方法を用いた。この方法は、係数の行列を変換することで逆変換式を簡単に作成できる利便性がある。

一般的に、第1式のままでは光学的な理論式のため、紙による光の散乱が考慮されておらず、精度が満足に得られないことが知られている。また、印刷の階調特性は、ドットゲイン（網点の太り）や網点の飛びや潰れがあるので、三次曲線的な特性を持っている。そこで、この式を印刷の階調特性を再現できるように3次式に拡張した。

第8表は525色のカラーチャートの測定値を用いて、第1式の拡張式の係数を求め、6561色の計測値と計算値の平均色差をとった値である。本アルゴリズムの場合、物理法則をふまえた理論式の係数を最小二乗法で求めるため、必ずしも測定値そのものが再現されるわけではなく、ある程度の誤差は存在している。平均色差が若干大きくなったのもこのためで

第8表 525色のカラーチャートを用いたCMYK
→L*a*b*変換の精度

測定値－計算値	SAKATA INX・・・アルゴリズム
平均色差ΔE	1.73

ある。しかし、平均色差 $\Delta E = 1.73$ は実用上満足できる値だと判断している。

また、イレギュラーな測定値（カラーパッチ中の白抜け等による測定誤差）が存在しても、補間値は期待値から大きく外れることはなく、CLUTも自然なL*a*b*値が算出される。

以上のことから、出力デバイスの安定性を考慮に入れると、実用上十分な精度が得られる手法であると判断した。

まとめ

サカタインクスとしては、定量的な手段によって実用的なICC Profileの作成手段の確立を目指している。その中で、印刷物やDDCP、各種プリンターの安定性の把握は非常に重要な事項である。今回は、それら出力デバイスの安定性の把握から本研究をスタートした。その結果、印刷物では $\Delta E = 4 \sim 6$ の変動があることが分かり、そのため、色見本紙の印刷物に対する色の近似性の許容範囲は $\Delta E < 4$ 以内が望ましいとの結論を得た。

今回は、ICC Profile作成に用いるカラーチャートの設計の見直しから行い、525色で印刷適性を考慮したカラーチャートを設計した。また、CMYKからL*a*b*への変換を行なうCLUTを作成するアルゴリズムを研究し、実用上十分な精度のものを確立することが出来た。

今後の課題

サカタインクスとして、L*a*b*→CMYK変換用テーブルの作成において、①L*a*b*→CMYK変換テーブル作成アルゴリズムの研究、②色域圧縮方法の研究、③K版生成方法の研究、④CMMの補間方法における正規化処理等を研究し、測色のみでよりよいICC Profileを作成するアルゴリズムを確立する。

引用文献

- 1) International Color Consortium (ICC) : Specification ICC Profile Format, 1996/11, 1998/09, 1999/04
<http://www.color.org/>
- 2) 凸版印刷株式会社 訳：ICC プロファイルフォーマット仕様書ver3.3, 1996/11
- 3) Dawn Wallner ICC.1:2000-1 : Building ICC Profiles - the Mechanics and Engineering
<http://www.color.org/>

PROFILE



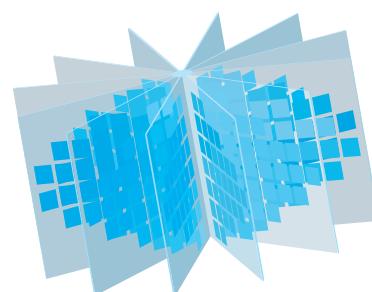
組地 正夫
Masao KUMIJI

サカタインクス株式会社
研究開発本部
印刷製版技術研究所
マネージャー



鈴木 豊美子
Tomiko SUZUKI

サカタインクス株式会社
研究開発本部
印刷製版技術研究所



ロータリーアトマイザー式排ガス 処理装置

住友精化(株) ガス・エンジニアリング事業部

溝 川 憲 一

中 西 隆 一

菱 池 通 隆

Rotary-Atomizer Type Exhaust Gas Processing Equipment

Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.
Gas Engineering Div.

Kenichi MIZOKAWA

Takakazu NAKANISHI

Michitaka HISHIUE

The rotary-atomizer type exhaust emission processing equipment of SUMITOMO SEIKA CO., LTD. is the wet type exhaust gas processing equipment including a rotary atomizer which has a significant gas-liquid contact efficiency. This is high performance type gas-liquid contact equipment in which the micro and uniform bubbles generated by the high speed rotating rotary atomizer in the absorbing solution, and causes the high level gas-liquid contact efficiency to absorb and remove the harmful gas. The exhaust gas from a semiconductor manufacturing machine has harmful gas. The rotary atomizer type exhaust gas processing equipment continuously removes the harmful gas to a level which is lower than the Threshold Limit Value. Recently, because the exhaust gas from the semiconductor manufacturing process are increasing and diversified, the pipeline to the exhaust gas processing equipment frequently produces problems such as blockage. This blockage problem in pipelines is sometimes the main-cause of reduction in the productivity of semiconductors, and therefore a pipeline system dealing with this problem has also been constructed.

住友精化(株)の半導体用ガス関連機器事業

住友精化(株)は半導体用ガスの製造・販売を行っている。半導体用ガスにはアルシン AsH_3 やホスフィン PH_3 等毒性の非常に高いガスがあり、これらを取り扱う上で安全対策は欠かせない。住友精化(株)がこれら毒性の高い半導体用ガスを製造することにより培われた安全対策技術を商品化したものとして、ロータリーアトマイザー式半導体用ガス処理装置や、半導体用ガス漏洩検知警報装置がある。又、不純物の混入を極限まで防止し、毒性の高いガスを安全で安定に半導体製造装置に供給する半導体用ガス供給システムの設計・製作も行っている。

半導体用ガス

半導体用ガス即ち半導体デバイスの製造に使用されるガスの種類は非常に多い。系内の空気遮断用ガスや機能性ガスの希釈用ガスとして N_2 、 He 、 Ar 、 H_2 が使われ、これらは殆ど毒性はない。

一方、CVD (Chemical Vapor Deposition) 工程やCVD 炉内のクリーニング、各種膜や金属配線等のエッチング工程に用いられる機能性ガスには毒性の高いものが多い。又、これら工程において副生されるガスにも毒性の高いものが多い。

半導体産業では、 CF_4 、 C_2F_6 等に CHF_3 や NF_3 、 SF_6 を加え PFC (Perfluoro compounds) と総称されるガスも多用される。PFC は地球温室効果ガスとして知られ、1997 年の地球温暖化防止京都会議 (COP3) で排出削減対象となったガスである。

第1表に半導体用ガスを用途別に分類した。第2表に半導体用ガスの物性を示した¹⁾。

排ガス処理装置

第2表に示したように半導体用ガスは非常に毒性が高いことから、半導体デバイスの製造工程の排ガス中に含まれる有害ガスは大気に放出する前に除害処理しなければならない。半導体用ガスの殆どは高圧ガス保安法の適用を受け、同法に除害すべきことが

規定されている（一般高圧ガス保安規則第55条第1項第21号）。

排ガス中に含まれる有害ガスを処理する方法について第3表に示す。

半導体産業の損益がサイクル軌道を描き、収益の悪化の度に半導体の製造コストが厳しく検討されてきた。半導体製造工程の排ガス処理六法についてもコスト面から見直しが進められた。従来、殆どのエッチング工程では乾式の吸着式排ガス処理装置が使用されていたが、総コスト比較の観点から、維持管理費が廉価でありかつ処理能力の高いロータリーアトマ

第1表 半導体用ガスの用途別分類

工 程	対象物	機能性ガス
CVD		SiH ₄ 、B ₂ H ₆ 、PH ₃
CVD炉内の クリーニング	(プラズマ)	HCl、Cl ₂ 、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈ 、NF ₃
	(ノンプラズマ)	ClF ₃
各種膜や金属 配線等の エッチング	Si	HCl、HBr、Cl ₂ 、CHF ₃
	SiO ₂	CF ₄ 、CHF ₃ 、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈ 、CO
	Si ₃ N ₄	HCl、SF ₆ 、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈
	Al	BCl ₃ 、Cl ₂ 、CF ₄ 、CHF ₃
	Mo	CF ₄ 、SF ₆
	W	CF ₄ 、SF ₆
	Ti	BCl ₃ 、Cl ₂

第2表 半導体用ガスの物性¹⁾

物 質 名	化学式	分子量	外 観	臭 気	沸 点	水との反応性／溶解度	性 質	許容濃度 ppm(注)	湿式処理 適用性
シラン	SiH ₄	32.1	無色 透明 気体	希薄時無臭 濃い不快臭	-111.9	反応しない 純水には不溶	可燃性 毒性 自然発火性	5	△
四フッ化ケイ素	SiF ₄	104.1	無色の気体	刺激臭	-75 941mmHg	激しく反応して HFを生成	腐食性 毒性	[HF]	○
ジクロロシラン	SiH ₂ Cl ₂	101.0	無色の気体 液体は白色	刺激臭	8.2	加水分解反応して HClを生成	可燃性 毒性 腐食性	[HCl]	○
アルシン	AsH ₃	77.9	無色 透明 気体	不快臭 ニンニク臭	-62.1	溶解 20ml/100ml aq at 20°C	可燃性 毒性	0.05	△
ホスフィン	PH ₃	34.0	無色の気体	不快臭 ニンニク臭	-87.0	溶解 20ml/100ml aq at 24°C	可燃性 毒性 自然発火性	0.3	△
ジボラン	B ₂ H ₆	27.7	無色の気体	不快臭 ビタミン臭	-92.5	加水分解反応して H ₂ を生成	可燃性 毒性 自然発火性	0.1	○
三塩化ホウ素	BCl ₃	117.2	無色の気体	刺激臭	12.5	加水分解反応して HClを生成	不燃性 毒性 腐食性	[HCl]	○
三臭化ホウ素	BBr ₃	250.5	無色の気体	刺激臭	91.8	加水分解反応して HBrを生成	不燃性 毒性 腐食性	1	○
六フッ化 タングステン	WF ₆	297.8	無色の気体 黄色の液体	刺激臭	17.5	加水分解反応して HFを生成	不燃性 毒性 腐食性	[HF]	○
フッ素	F ₂	38.0	淡黄色気体	刺激臭	-188.1	激しく反応して HFを生成	支燃性 毒性 腐食性	1	○
塩素	Cl ₂	70.9	黄緑色気体	刺激臭	-34.6	溶解 0.3g/100ml aq at 20°C	支燃性 毒性 腐食性	0.5	○
三フッ化塩素	ClF ₃	92.5	無色の気体 淡黄色液体	刺激臭	11.8	激しく反応して HFを生成	支燃性 毒性 腐食性	0.1	○
フッ化水素	HF	20.1	無色の気体	刺激臭	19.5	任意に溶解	腐食性 毒性	3	○
塩化水素	HCl	36.5	無色の気体	刺激臭	-84.9	溶解 82g/100ml aq at 0 °C	腐食性 毒性	5	○
臭化水素	HBr	80.9	無色の気体	刺激臭	-86.9	溶解 193g/100ml aq at 25°C	腐食性 毒性	3	○
アンモニア	NH ₃	17.0	無色の気体	刺激臭	-33.4	溶解 53g/100g aq at 20°C	可燃性 毒性 腐食性	25	○
四フッ化メタン	CF ₄	88.0	無色の気体	無臭	-128.0	溶解 0.0015 wt% at 25°C	不燃性		×
六フッ化エタン	C ₂ F ₆	138.0	無色の気体	無臭	-78.7	僅かに溶解する	不燃性		×
三フッ化窒素	NF ₃	71.0	無色の気体	無臭	-129.1	僅かに溶解する 1.4*10 ⁻⁵ mol/mol aq	支燃性 毒性	10	×
六フッ化硫黄	SF ₆	146.1	無色の気体	無臭	-56.6 (昇華)	溶解 0.54ml/100g aq	不燃性	1000	×

(注) 許容濃度は定められていないが、[]内のガスと同等の毒性として対処すべきもの

第3表 有害ガスの処理方法

分 類	対象ガス	用途	除害能力	流量	濃度	スペース	ランニングコスト
湿 式 法	CVD用ガス、無機ハロゲン系ガス	①エッチング側近 ②工場集合スクラバー	許容濃度以下 許容濃度以下	小 大	中 低	中～大 大	小～中 小～中
乾 式 法	物理吸着法	CVD用ガス、無機ハロゲン系ガス	①各プロセス側近	許容濃度以下	小	低中	小～中
	化学吸着法	CVD用ガス、無機ハロゲン系ガス	②緊急除害	許容濃度以下	大	低中	中～大
	熱分解法	CVD用ガス、PFC		許容濃度以下	中～大	中～高	中～大
	ヒーター加熱法	CVD用ガス、PFC		許容濃度以下	中～大	中～高	中～大
	触媒分解法	PFC		新しい、長期実績はこれから			直火使用
	プラズマ法	PFC		新しい、長期実績はこれから			直火なし

イザー式排ガス処理装置が注目されてきた。本報ではロータリーアトマイザー式排ガス処理装置について記述する。吸着法や燃焼法については各種報告書があるのでそれらを参照されたい^{2,3)}。

ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置

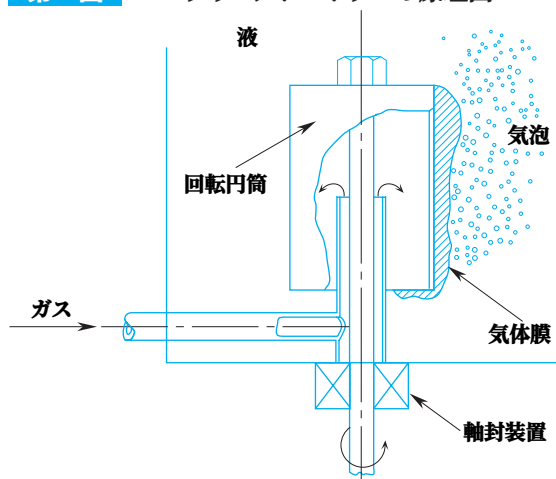
1. ロータリーアトマイザー

ロータリーアトマイザーは、1964年頃当時東北大学教授の堀省一郎博士が亜硫酸塩の空気酸化反応用として考案された高性能気液接触装置である。弊社はこの装置の実施権を得て、ロータリーアトマイザーを組み込んだ排ガス処理装置を半導体製造装置の排ガス処理用として商品化し、半導体工場に多数納入している。

2. ロータリーアトマイザーの原理及び構造

第1図に代表的なロータリーアトマイザーの原理図を示す。液中でカップ状の回転体（ローター）を高速で回転させ、そのカップ内にガスを送り込み、カップ下端からガスを溢流させる。溢流したガスと液体との比重差に基づく遠心効果によってローター表面にガス膜層を形成する。このガス膜層とローターの廻りの液との間には相対速度差があり、この間の摩擦によりガス膜層は引きちぎられ微細な気泡となり液中に分散する。

第1図 ロータリーアトマイザーの原理図



3. ロータリーアトマイザーの特性^{4,5)}

ロータリーアトマイザーは、汎用的な気液接触装置である多孔板に比べ、

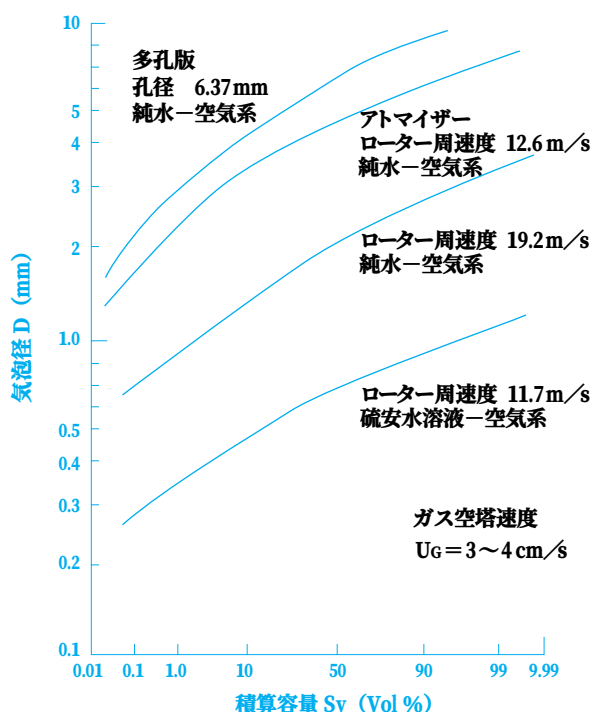
- (ア) 気泡が微細である、
- (イ) ガスホールドアップが大きく、気液接触時間が長い、
- (ウ) 物質移動度たる容積係数が大きい、等の特徴がある。

以下に、各項の特性と実例を説明する。

(1) 気泡径

ロータリーアトマイザーにより生成する気泡は非常に微細で均一であり、気液の接触面積が格段に大きい。ロータリーアトマイザーと多孔板の気泡径分布を第2図に示す。ロータリーアトマイザー（ローター周速度＝11.7 m/s）の気泡径は、第2図よりガス空塔速度 $U_G = 3 \sim 4$ cm/s の時、0.7 mmφであり、多孔板の気泡6.5 mmφに対し約10分の1であった。

第2図 気泡径分布図



(2) ホールドアップ

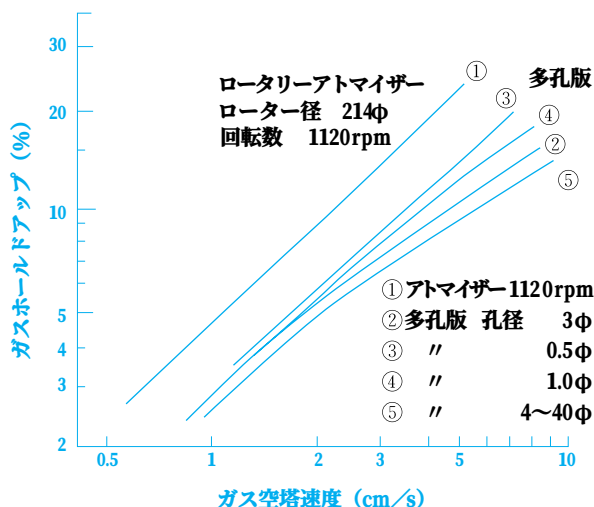
ロータリーアトマイザーにより生成する気泡が非常に微細で均一であることにより、気泡の上昇速度が遅くなり、よって気液接触時間が増大する。ロータリーアトマイザーと多孔板のガスホールドアップを第3図に示す。第3図よりガス空塔速度 $U_G = 1.45$ cm/s の時、ロータリーアトマイザーのガスホールドアップが7%に対し、多孔板（0.5～40 mmφ）では4%であり、ロータリーアトマイザーの方が75%高かった。

液性因子の影響も認められ、この例として硫酸ナトリウムを添加した時のホールドアップを第4図に示す。

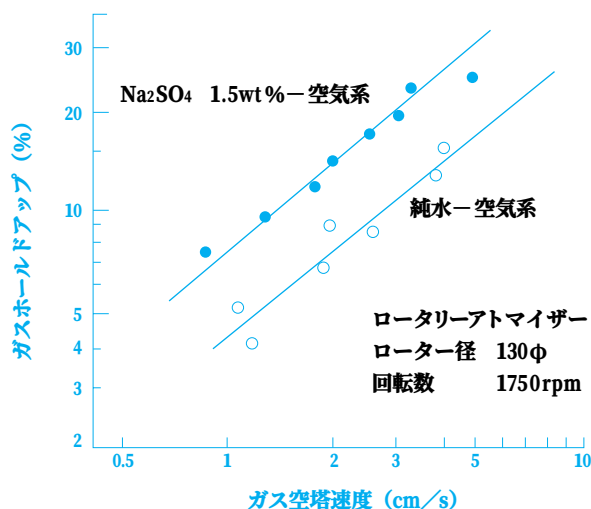
(3) 容量係数

ローターの高速回転による気液の激しい流動は、気中及び液中の拡散速度を速め、これによりガスは気液界面から液本体中への拡散が速められる。気泡分散相における物質移動抵抗は主として液側にある

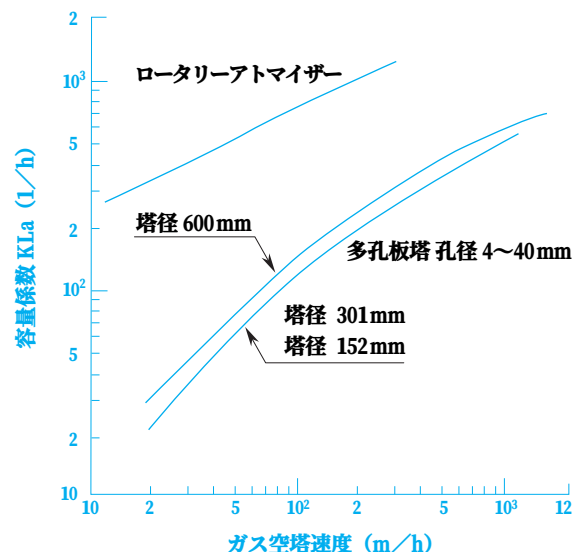
第3図 ガスホールドアップ



第4図 ガスホールドアップ



第5図 液側容量係数のロータリーアトマイザーと多孔板の比較

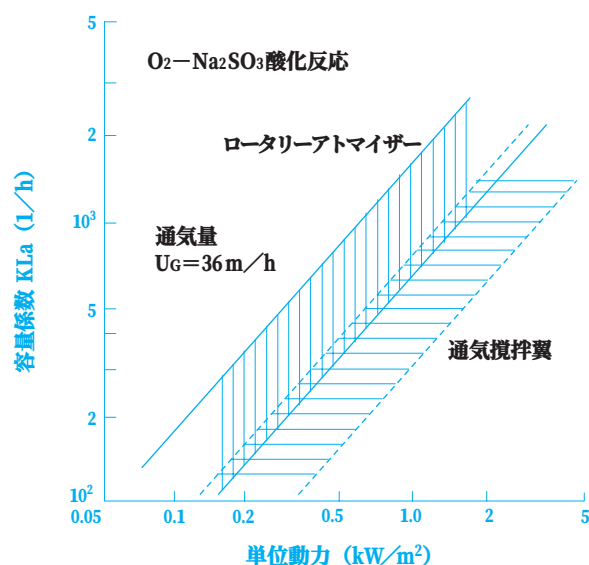


として液側容量係数又は液側物質移動係数 K_La が実測されている。容量係数に関するロータリーアトマイザーと多孔板の比較結果を第5図に示す。

$O_2-Na_2SO_3$ 酸化反応における液側物質移動係数 K_La は、ガス空塔速度 $U_G = 1.45 \text{ cm/s}$ の時、ロータリーアトマイザーが $1,500 \text{ 1/h}$ に対し、多孔板 ($0.5 \sim 40 \text{ mmφ}$) では 400 1/h であり、ロータリーアトマイザーの方が約3.7倍大きい値となった。

又、所要動力と容量係数の相関について、ロータリーアトマイザーと一般の通気攪拌翼との比較結果を第6図に示す。

第6図 所要動力と容量係数の相関



4. ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置

半導体製造工程の排ガスは反応性の小さいガスも多く、且つ粉塵等も同時に排出される。本排ガス処理装置はロータリーアトマイザーの非常に優れた気液接触の特性を持ち、更に粉塵による目詰まり等の弊害も受けない耐久性があり、また、コストが小さい等数々の利点を有する排ガス処理装置である。

ロータリーアトマイザーによる吸収データ及びその応用

前章に示す様に、気液接触装置として基本特性の優れたロータリーアトマイザーを半導体製造工程の排ガス処理装置に採用することにより、他の吸収装置では見られない高い吸収効率を得られる。有害ガスの湿式法による除害反応式を第4表に示す。また、処理対象ガスと吸収液及び吸収効率の関係を第5表に、各種ロータリーアトマイザーの概略仕様を第6表に示す。以下に各種ガスの吸収処理の実例を示す。

第 4 表 湿式法による反応式

$10\text{AsH}_3 + 16\text{KMnO}_4$	$\longrightarrow$	$5\text{K}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 + 9\text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	(1)
$4\text{AsH}_3 + 6\text{KMnO}_4$	$\longrightarrow$	$3\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 + 2\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{KOH} + \text{etc}$	(2)
$\text{AsH}_3 + 2\text{KMnO}_4$	$\longrightarrow$	$\text{K}_2\text{HAsO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(3)
$3\text{PH}_3 + 4\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{H}_2$	(4)
$\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$	(5)
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2$	(6)
$\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{NaBO}_2 + 6\text{H}_2$	(7)
$3\text{SiF}_4 + 4\text{NaOH} + (\text{x}-2) \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$	(8)
$\text{SiF}_4 + 4\text{NaOH} + (\text{x}-2) \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$	(9)
$3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$	(10)
$\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HCl}$	(11)
$\text{BCl}_3 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$1/2 \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl}$	(12)
$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	(13)
反応が不十分な場合、溶解度の低い無水ホウ酸 B_2O_3 が生成：式 (12)			
$\text{Cl}_2 + \text{NaOH}$	$\longrightarrow$	$\text{NaCl} + \text{NaOCl}$	(14)
$\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$	$\longrightarrow$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$	(15)
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCl} + \text{HOCl}$	(16)
$2\text{Cl}_2 + 2\text{CaCO}_3$	$\longrightarrow$	$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CO}_2 \uparrow$	(17)
$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$	(18)
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{SiO}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2$	(19)

第 5 表 処理対象ガスと吸収液

ガス種	吸収液				吸収効率 %
	水	NaOH	H_2SO_4	KMnO_4	
AsH_3				○	>99.99
PH_3				○	>99.99
SiH_4		○			90
SiF_4		○			99
B_2H_6	○	○			99.9
BCl_3	○	○			>99.9
Cl_2	○	○			>99.9
HCl	○				>99.9
HBr	○				>99.9
NH_3	○		○		>99.9

第 6 表 各種ロータリーアトマイザー仕様

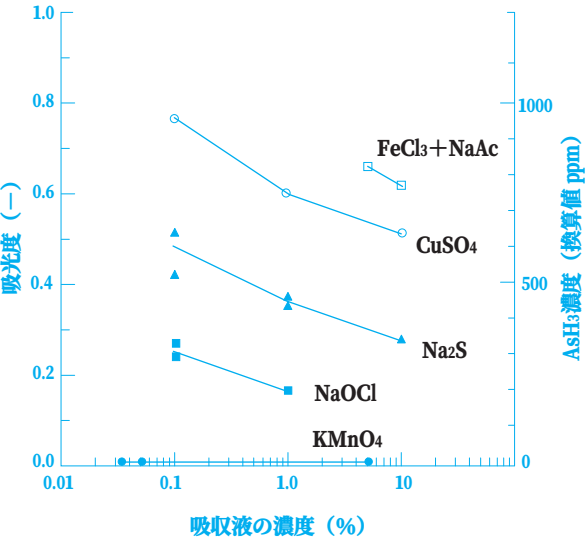
型 式	実験機	実装置			
	TOPCA-L-1	RSC-B-1~500	RA-1.5	RA-3	RA-6
ガス導入方式	押込み型	押込み型	自吸型	←	←
ローター形状	カップ型	カップ型	インペラ型	←	←
ローターサイズ mmφ	40	65~400	72	90	120
回転数 rpm	2000~3000	600~2400	1700	←	←
処理ガス量 Nm^3/H	0.12~0.60	1.0~500	1.5	3.0	6.0
吸収槽容量 ℓ	3	20~5000	20	45	90

1. アルシン (AsH_3)／ホスフィン (PH_3)

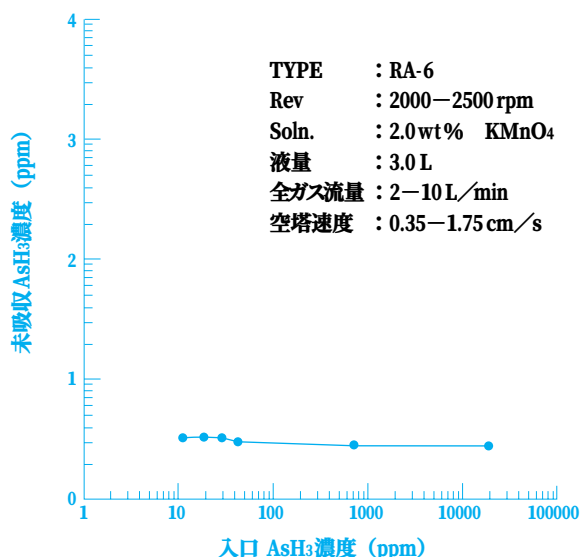
AsH_3 はシリコン半導体の 5 価のドーピング材ヒ素の原料としてかなり古くから使用されている。その毒性が極めて強いため、吸収処理法について多く検討されてきた。その主要な処理法は酸化反応によるもので

あり、その代表的な酸化剤は FeCl_3 や KMnO_4 である。シンターグラス付きガス洗浄瓶を用いた実験結果を第 7 図に示す。第 4 表に反応式を示しているが、実験結果より式(1)～(3)の反応が複合的に起こっていると推定される。

第 7 図 各種吸収剤による AsH_3 の吸収効率



この酸化剤を使った多孔板や充填塔の湿式排ガス処理装置では吸収効率は不十分であるが、気液接触効率の優れたロータリーアトマイザーを使うことにより、実用化ベースの吸収処理が可能となった。ロータリーアトマイザーによる AsH_3 の吸収実験結果を

第8図 AsH₃吸収効率

第8図に示す。入口濃度が2%までのAsH₃に対し出口濃度はいずれも0.5 ppm以下になっている。更に処理風量10 Nm³/hのロータリーアトマイザーを用いた実験では入口濃度が1,000 ppmまでの場合出口濃度は許容濃度である0.05 ppm以下であることが確認された。

PH₃については、KMnO₄水夜液を用いるとAsH₃以上の効率で吸収除去できる。PH₃の許容濃度が0.3 ppmであり、この濃度以下に吸収除去する場合、AsH₃の処理可能風量に対し約1.5倍の風量まで処理可能である。

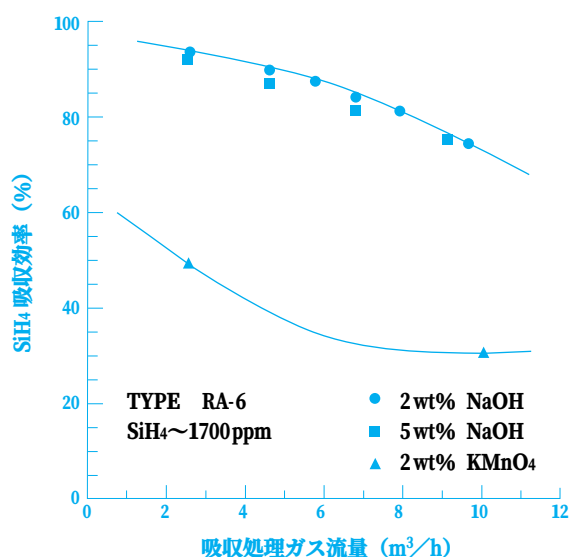
ロータリーアトマイザーはAsH₃やPH₃の排ガス処理装置としての納入実績を持つ。しかし、これら酸化剤の取り扱いが半導体工場に不向きであることから、最近では殆ど使用されなくなった。(専ら化学吸着式が使用されている)

2. シラン (SiH₄)

SiH₄の吸収実験結果を第9図に示す。当初使用ガス量の少ない頃に湿式排ガス処理装置としてロータリーアトマイザーが使用されたが、使用ガス量が増加するに伴い、現在では大量のSiH₄除去に対応できるヒーター加熱法や燃焼分解法の排ガス処理装置が使用されている。

3. ジボラン (B₂H₆)

B₂H₆とH₂Oは容易に反応する。この反応を利用してB₂H₆の濃度分析を行う事がよく知られている。しかし、充填塔などの液分散型の気液接触装置では許容濃度(0.1 ppm)以下まで除去することは困難である。ロータリーアトマイザーを用いた実験で、入口濃度が1,000 ppm以下の場合、出口ガス中のB₂H₆濃

第9図 SiH₄の吸収効率

度が0.1 ppm以下まで吸収処理できることを確認している。

4. 四フッ化ケイ素 (SiF₄)

SiF₄は、ポリシリコンのエッチング工程の排ガス中に含まれている。SiF₄はH₂OやNaOH水溶液と速やかに反応する。NaOH水溶液を吸収液としロータリーアトマイザーを用いた吸収実験では99%以上の吸収効率とが得られた。更に、排ガス中のSiF₄及びSiF₄の分解生成物であるHFは0.3 ppm以下であった。(HFの許容濃度：3 ppm)

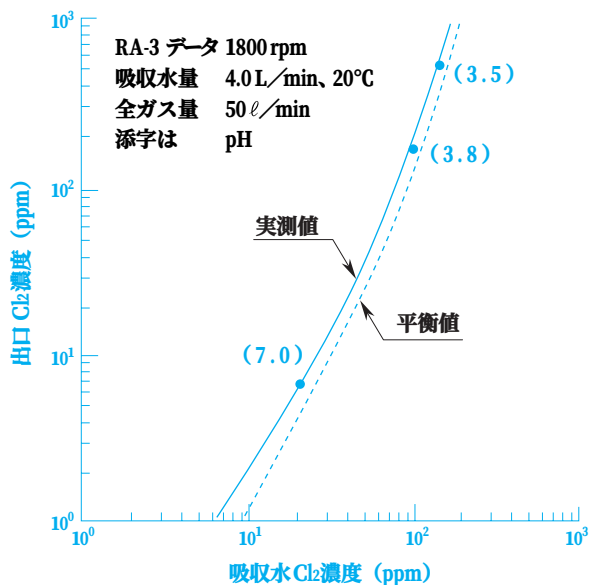
5. 三塩化ホウ素 (BCl₃)

BCl₃はH₂Oと容易に反応しHClとH₃BO₃を生成する。一般的な気泡塔や充填塔では加水分解反応が不充分であるが、ロータリーアトマイザーでは殆ど加水分解反応が進行する。清水を吸収液とした吸収実験では入口濃度2.5%で、出口ガス中のBCl₃濃度が0.5 ppm以下であることを確認している。

6. 塩素 (Cl₂)

Cl₂は通常NaOH水溶液で吸収処理される。吸収速度は速く、一般的な充填塔で吸収は可能である。しかし、半導体製造工場ではデバイスへの影響を懸念して、ナトリウム等のアルカリ金属化合物の使用を避ける場合がある。その際は吸収液として半導体工場で使用されていて供給可能なNH₃水溶液を使用する。第10図には清水によるCl₂の吸収特性を示す。吸引されたCl₂はローターにより高分散され、ほぼ気液平衡値まで達している。また、第11図には吸収液pHと出口ガス中のCl₂濃度との関係を示す。

アルカリ性水溶液の使用が困難な場合は水を使用

第10図 Cl₂の吸収性

することになるが、この場合は一般的な充填塔では Cl₂ は殆ど吸収除去できないため、ロータリーアトマイザーと粒状 CaCO₃ を充填剤とした湿式充填塔を組み合わせた排ガス処理装置により、水による Cl₂ の処理が可能となった。

7. その他のガス

H₂O あるいはアルカリ性水溶液等の吸収液による処理が容易な HCl や HBr、NH₃ はロータリーアトマイザーでの吸収効率が確認されており、納入実績も多い。更に、今後需要が見込まれる ClF₃ や F₂ 等非常に危険なガスに対しても吸収効率やハンドリングに関するデータを収集している。

ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置の改良

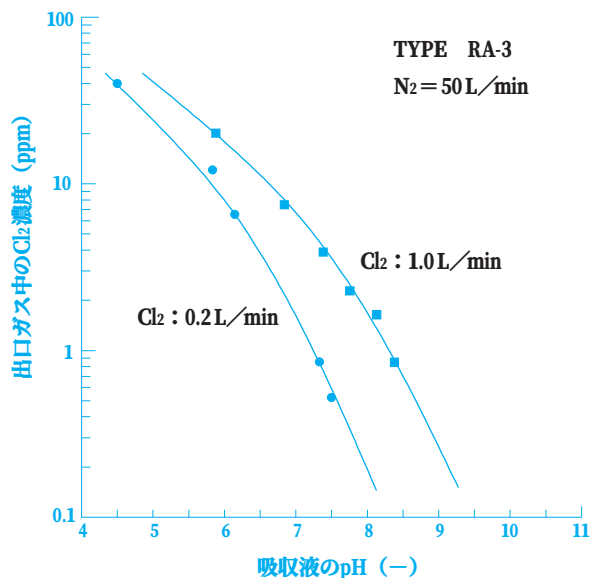
1. ロータリーアトマイザーのローター形状の改良

SiF₄ や BCl₃ の吸収反応において溶解度の低い固形物が生成し、配管やローターの気液界面に析出しこれによりガス流路が閉塞し、排ガス処理装置の長期稼働が出来ないトラブルが発生した。

種々検討の結果、ローター形状等の改良により閉塞トラブルを解消することができ、排ガス処理装置の長期安定稼働が可能となった。^{6,7)}

(1) BCl₃ 吸収処理の場合

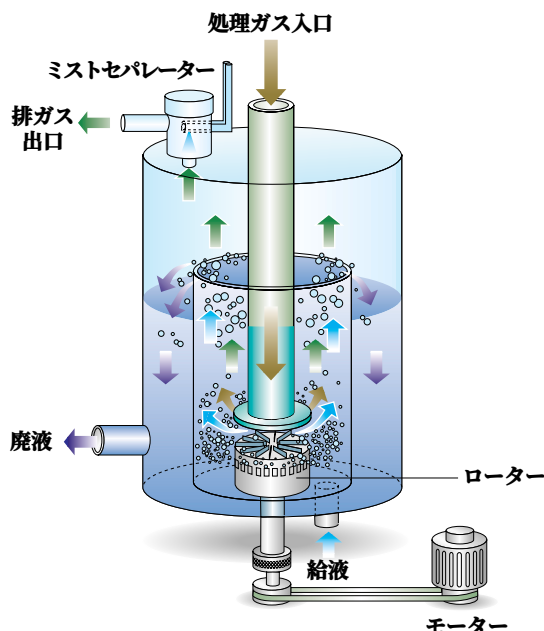
BCl₃ は水と容易に反応し HCl と H₃BO₃ を生成する。一般的な気泡塔や充填塔では加水分解反応が不充分であるため、ガス吹込みノズル付近で固形物の無水ホウ酸 (B₂O₃) が生成・析出しノズル部に閉塞をきたす。カップ型ローターを使ったロータリーアトマイザーに

第11図 吸収液 pH と出口 Cl₂ 濃度の関係

よる吸収実験においても BCl₃ 濃度が高い場合、長時間稼働においてカップ内の気液混合が不充分である事やガス流量の脈動によりカップ内に固形物の付着が観察された。

そこで、カップ型ローターからインペラーを付加した新型ローターの採用により閉塞問題を解決した。新型ローターによるガス吸収機構は第12図の原理図に示す。回転インペラーにより吸引されたガスは、高速回転しているローターにより引きちぎられ均一な微細気泡となり吸収液中に高分散する。こうしてガス吹込み部から激しい気液混合が形成され、BCl₃ は第4表の反応式(11)に従い溶解度の高いオルトホウ酸

第12図 改良型ロータリーアトマイザーの原理

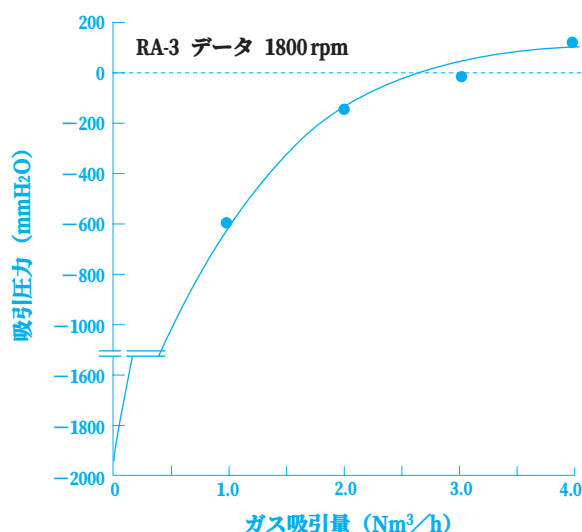


(H_3BO_3)まで速やかに加水分解され吸収水中に完全溶解する。この結果、ガス吹込み部の閉塞といったトラブルが解消された。

また新型ローターの利点として、カップ型ローターアトマイザーでは液深による圧力損失をカバーするためにガス入口部にブロアーを設置しガスを押込んでいたが、新型ローターではローター部が負圧となり吸引能力を持つためブロアーが不要となり排ガス処理装置のコンパクト化が可能となった。インペラー型ローターの吸引特性を第13図に示す。

当該の改良されたローターアトマイザーを用いた水による吸収実験でも、入口ガス中の BCl_3 濃度2.5%に対し出口ガス中の BCl_3 濃度が0.5ppm以下であることを確認している。

第13図 ガス吸引特性



(2) SiF_4 の場合

SiF_4 は H_2O や NaOH 水溶液と速やかに反応するが、反応生成物として極めて溶解度の低い Na_2SiF_6 や SiO_2 等を作り、これらが配管やローターの気液界面に析出することによる閉塞が問題となった。 NaOH 水溶液を吸収液としローターアトマイザーを用いた吸収実験では、カップ型ローター内部に Na_2SiF_6 や SiO_2 等の結晶が析出し閉塞に至った。

(1)項に示した改良装置を使用することにより、3,000ppmまでの SiF_4 を99%以上の効率で、閉塞することなく連続処理が可能となった。

2. 排ガス処理装置までの配管内閉塞防止対策システム

アルミニウム合金等メタル配線等のエッチング工程からは AlCl_3 等が排出される。蒸気圧の低い AlCl_3 等はエッチング装置から排ガス処理装置までの配管に析出する。最近、この機能性ガスの使用量が増えてき

ており、配管へのこれら固形物の付着が多くなり閉塞トラブルもきたすことがあり、重大な問題となっている。

これを解決する方法として、

(ア)配管を析出物質の固化温度以上に加熱する、

(イ)析出する物質の排ガス中における分圧を下げる、により配管内の析出を防止する対策システムを確立し実用化した。⁸⁾ この対策を施したローターアトマイザー式排ガス処理装置の納入も増加している。

第14図にエッチング排ガス中の AlCl_3 の配管閉塞防止対策例を示す。各エッチング装置には真空ポンプが設置されていて、排ガス処理装置との間は配管で結ばれている。この配管に AlCl_3 の固形物が析出する。そこで、エッチング装置の真空ポンプから排ガス処理装置までの配管を 120°C に加熱する。又は、排ガス処理装置直前に真空ポンプを設置し、ここまでの配管を 80°C に加熱し、この下流を 120°C に加熱する。これらの方法により AlCl_3 の配管内での析出がほぼ完全に防止できる。

半導体排ガス処理装置の今後の展開

1. 半導体排ガス処理装置の今後の展開

半導体製造工程から排出されるガス成分については現在の所あまり解明されていない。従って、排ガス処理装置としては半導体製造に使用されるガスから排出されるガス成分や組成を類推し有害成分の処理を行っている。半導体デバイスの高集積化や超微細化の技術革新、製造の効率化の観点からも半導体製造装置内の反応機構の解明が熱心に進められており、この一環として排出されるガスの分析も徐々に行われてきている。弊社は、このような知見に基づき、より効率的な排ガス処理装置とすべく鋭意改良、開発を進めている。

又、地球温暖化やオゾン層破壊の防止対策面からフロン系ガスに対しても今後排出管理・規制が強化されていく。この様な環境の変化に対応するために弊社としても既存技術の改良と化学処理技術を駆使し、新種のガスに対応する処理技術の構築とその商品開発に取り組んでいる。具体的には CF_4 、 C_2F_6 、 SF_6 、 CO 等のガスを対象とした分解処理装置の開発を進めている。

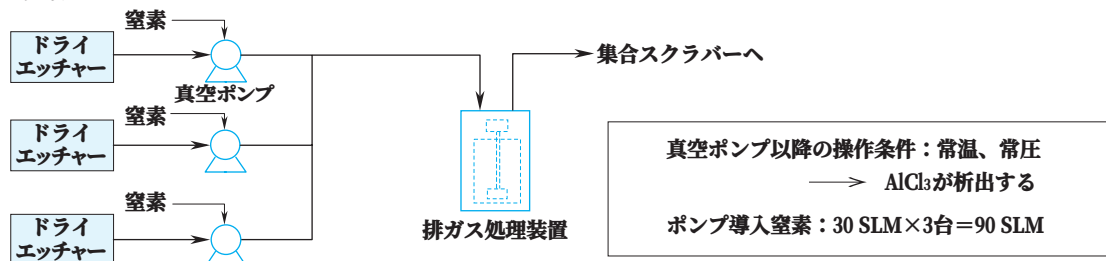
2. 半導体製造工程の排ガス処理装置のコンセプト

排ガス処理装置を開発するに当たってのコンセプトは次の3点である。

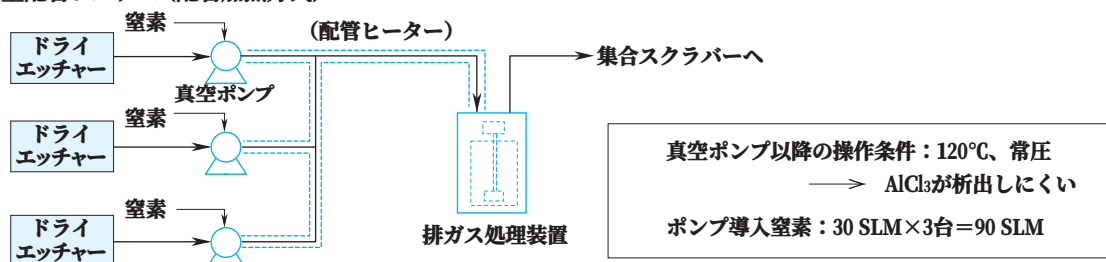
- ① 排ガス処理装置の長期安定稼働により、半導体製造装置の連続運転を可能とし半導体の生産性を向上させること、

第14図 排ガス処理装置までの配管内閉塞防止対策システム

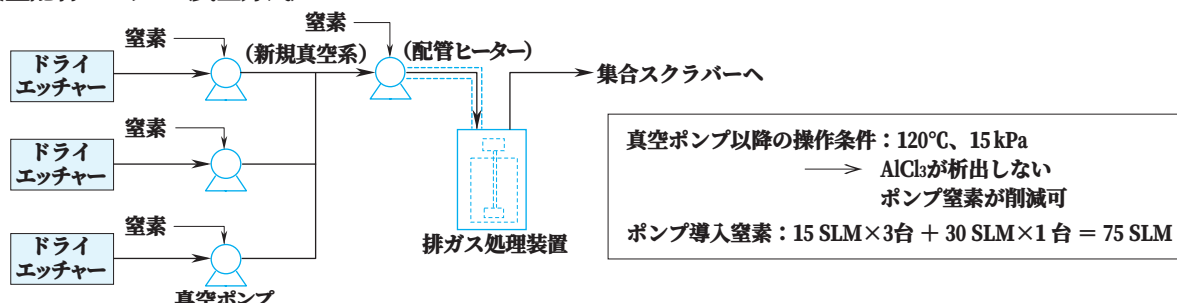
1) 従来の配管システム



2) 改良型配管システム (配管加熱方式)



3) 改良型配管システム (真空方式)



② 安全重視のシステム化への対応、

③ 排ガス処理装置のイニシャルコストとランニングコストの低減、

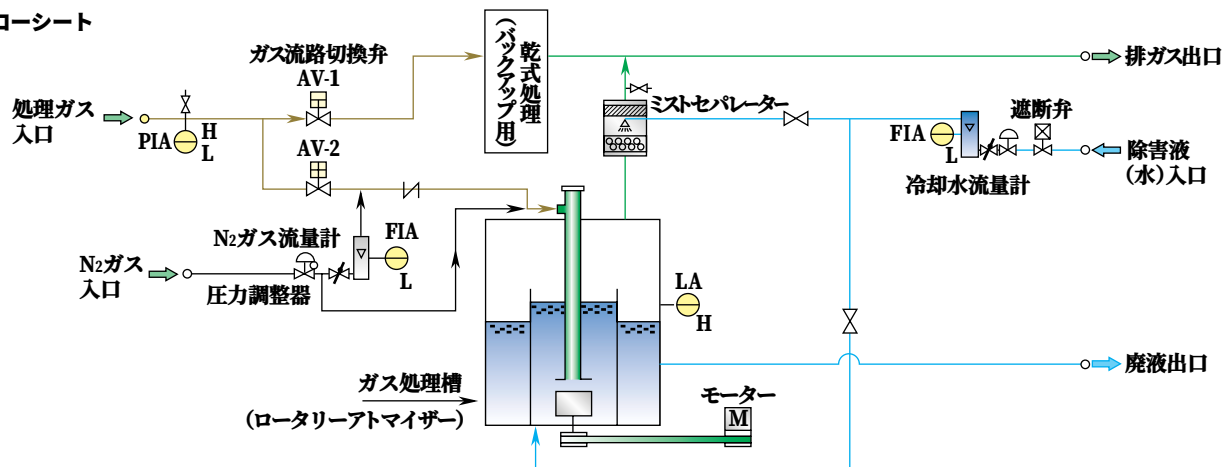
であり、これらのコンセプトを満足した装置を開発しユーザーの要望に対応できることを常に念頭においている。

引用文献

- 1) 原田満: 半導体製造用ガス材料の安全対策, Semi-con NEWS, p.28 (1990)
- 2) ULSI生産技術緊急レポート編集委員会: ULSI生産技術緊急レポート濃度: No.3, 半導体特殊材料

第15図 ロータリーアトマイザー式排ガス処理装置の系統図

フローシート



ガスの除害対策の実態と今後の処理方式, (株)サイ
エンスフォーラム (1996)

3) 兵庫県高圧ガス協会編集: 特殊材料ガス保安教育
テキスト, p.70 (1996)

4) 日本産業技術(株): TOPCA-L-1 技術資料

5) 高橋 直之, 川岡 孝義: ケミカルエンジニアリング,
Vol.30, No.6, p.49 (1985)

6) 特許1473552 (特開昭 61-35832)

7) 特許1195153 (特開昭 56-133018)

8) 実用新案 2574816 号

PROFILE



溝川 憲一
Kenichi MIZOKAWA

住友精化株式会社
ガス・エンジニアリング事業部
部長



菱池 通隆
Michitaka HISHIIKE

住友精化株式会社
ガス・エンジニアリング事業部
部長付



中西 隆一
Takakazu NAKANISHI

住友精化株式会社
ガス・エンジニアリング事業部
主幹



情報社会におけるセキュリティの重要性とその確保について

住友化学システムサービス(株)
雪 浦 和 雄

The Importance of Security and Security Policy in Information Society

Sumitomo Chemical Systems Service Co., LTD.
Kazuo Yukiura

I explain the importance of security in information society and what types of security threats. I present recent examples of actual security breaches both inside and outside the company. The first security measure that should be undertaken is to establish a security policy for the enterprise. Each item of security policy is explained, providing high-level and low-level examples. Finally I explain ISO 15408, an international security certification criterion.

はじめに

情報社会におけるセキュリティの持つ重要性とセキュリティに対する脅威を解説する。過去の社内外の事例を挙げ、セキュリティに対する侵害が身近に起こっていることを紹介する。セキュリティ対策として、最初に行うべきことは企業のセキュリティポリシーの策定である。その定めるべき内容について高いレベルと低いレベルを例示しながら項目別に解説する。最後にセキュリティの国際標準である、セキュリティ評価認証制度 ISO15408 について紹介する。

セキュリティとは

1. セキュリティの重要性

情報は企業にとってもっとも貴重な資産であり、研究報告、設計図面、営業情報等各種の重要な情報を社外および社内への漏洩から保護し、維持する必要がある。また顧客情報は企業の貴重な資産である一方、顧客のプライバシーでもある。顧客のプライバシー情報の漏洩は企業のイメージダウンを招き、信頼を失墜させてしまう。電子商取引（EC）への参加権を得るためには、自社がセキュア（安全）なネットワークを持つことが不可欠の要件となっている。企業がインターネットを通して直接個人消費者に販売を行う形態 B to C の場合には、悪意のある利用者は、他人への成りすましや取引事実の否定等の手段によって企業に損害を与えることができる。またサイバーテロによって企業情報システムが麻痺する、あるいは企業情報

が破壊される危険もある。

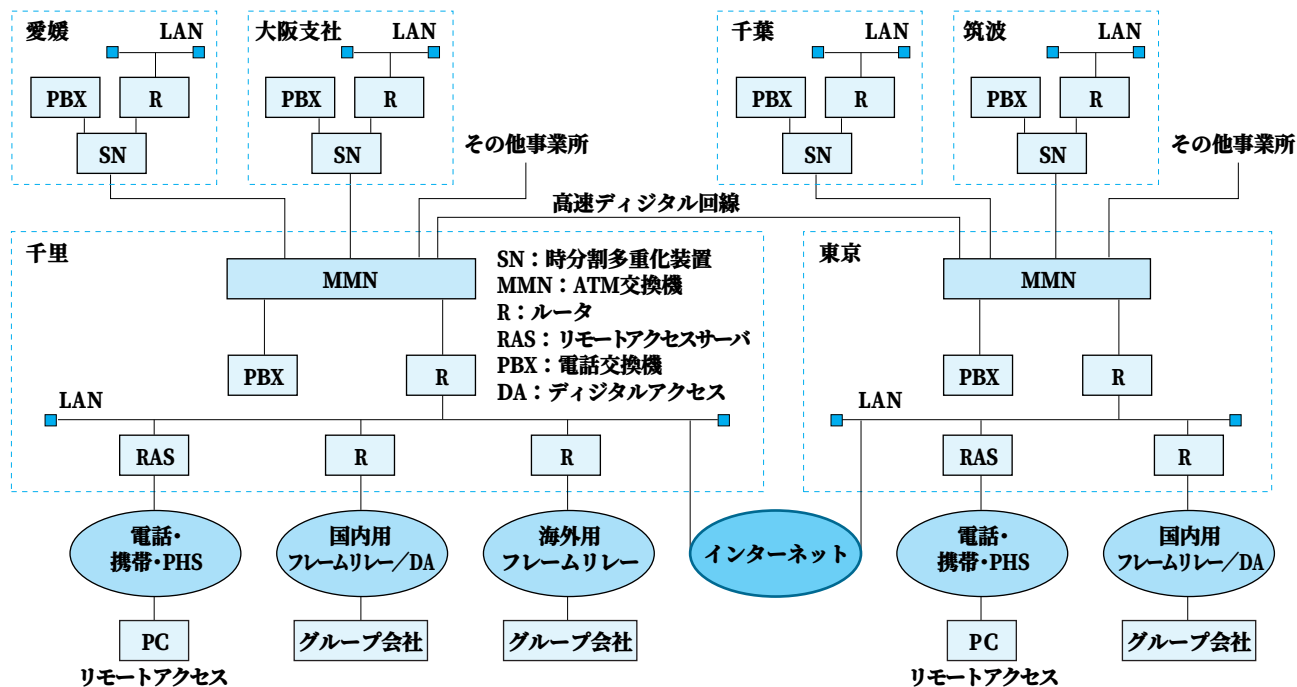
セキュリティ対策とは単に情報の漏洩や破壊の防止のみでなく、障害による情報喪失を含め、企業活動のリスク管理そのものである。

2. ネットワークの現状と今後の発展

ネットワークセキュリティが問題になる背景として、企業内ネットワークの拡大、グループ会社間によるネットワークの共有化の進展、他企業との接続発生といったことがあげられる。住友化学においては1992年に大阪本社にインターネットメールサーバを置き、研究所で使用されていた一部のUNIXとパソコンを利用してインターネットメール、ニュースの利用を開始した。その後クライアント・サーバ方式と呼ばれる分散処理型のコンピュータシステムの登場とともにネットワークが拡大していった。特定の部門の人が利用していた電子メールはPCの全社的な導入により急速に普及し、全社員が利用できるようになっており、その利用回数は毎年確実に増加している。

現在の住友化学グループのネットワーク（SCNET）を第1図に示すが、国内の住友化学の全事業所13箇所、グループ会社44社、海外は北米、ヨーロッパ、アジア（シンガポール）等7箇所が専用線あるいはフレームリレー回線で接続されている。国内ではネットワークへの接続（アクセス）は携帯端末（モバイル）利用により、電話、携帯電話、PHS、ISDN（64Kbps）を用いて全ての地域から可能になっている。海外には電話、携帯電話を利用したリモートアクセス可能な設備が3箇所用意されている。

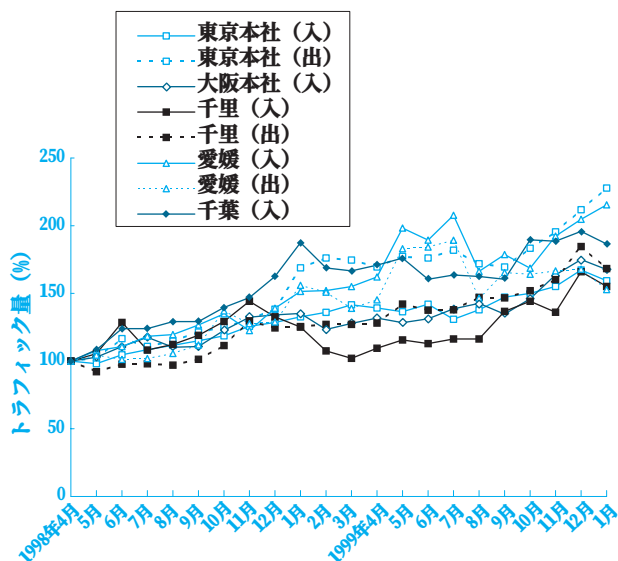
第1図 住友化学グループのネットワークの(SCNET)概要図



3. 利用形態の多様化と通信量の急激な伸び

事業所間の通信のデータ量をみて見ると、第2図にあるように着実に増加している。事業所間の通信量は増加が激しい個所では3年間で3倍になっている。またインターネット用の回線速度は1992年スタート時はモデム回線を使用し回線速度約30kbpsであったが、現在は1500kbpsに拡大されている。インターネットの利用者数はこの数年急速に増加している。世界のインターネットの利用者は過去3年間で3倍以上に増え1億人を超えそうな勢いである。このようにネットワーク、インターネットの重要性は益々高まっている。

第2図 1998年度－1999年度ネットワークトラフィックの遷移



セキュリティと脅威

1. 脅威の分類¹⁾

ネットワーク化した社会における情報のセキュリティに対する脅威を現象面で大きく分類すると次のようになる。

（1）暴露

不正にデータの内容が露見すること。許可をされていない利用者がデータ・ファイルにアクセスしたり、データの保管媒体を持ち出すことにより発生する。

（2）破壊

不正にデータを削除されたり、使用不可能な状態にされること。許可されていない利用者がデータファイルを削除したり、データ転送中の中継システム上でデータを削除することによりデータ破壊は発生する。コンピュータウイルスの侵入等によりデータを格納している媒体（ハードディスク等）が破壊されたり、システムのハードウェアに障害が起きてデータが破壊されたりもする。

（3）過負荷（オーバートラフィック）

不正にデータの処理を妨害され、許容レスポンス範囲内で処理ができなくなること。処理対象としては無関係な不要データを大量に入力されると発生する。インターネット利用におけるメール爆弾という手法では、不要なメールが大量に送りつけられて、それを受け取ったメールサーバの正常な処理が妨げられる。

(4) 拒否

データを処理した事実や、処理したデータの結果を後から拒否されること。データ処理の事実を記録するログデータの収集を妨害されたり、ログデータの内容を改ざん・破壊されたりすると発生する。たとえばインターネットの通信販売の契約書や発注書、企業間のEDI（電子データ交換）の受発注などを扱う場合に、ログデータが消されると、発注の事実を否定されてしまう。

(5) ユーザ認証に関する脅威：成り済まし

許可されていないユーザが許可されたユーザに成り済みます。たとえば、本人に成り済まし、他人が不当に業務アプリケーションを実行する。通常は成り済ましを防止するために、ユーザを識別して認証する仕組みを設けて対処する。しかしこの仕組みを設けても次のような脅威がある。

- ・識別／認証情報を盗む。例としてはパスワードを盗む、あるいは盗み見る。
- ・識別／認証情報を類推する。生年月日等からパスワードを類推する、あるいは辞書を用いて、ありそうなパスワードを類推する。
- ・暗号化された識別・認証情報を盗み、そのデータをシステムに再送して、許可者に成り済みます。

2. 具体的な過去の事例

以下に脅威の実例を住友化学グループ内の設備の現状、課題を一部交えながら紹介する。

(1) インターネットからの侵入によるホームページの改ざん

今年1月末の日本のニュースで大きく取り上げられた科学技術庁他のWWWサーバのホームページ改ざん事件は多くの人の注目を集めた。その理由は中央官庁のシステムのセキュリティ対策は万全と多くの国民

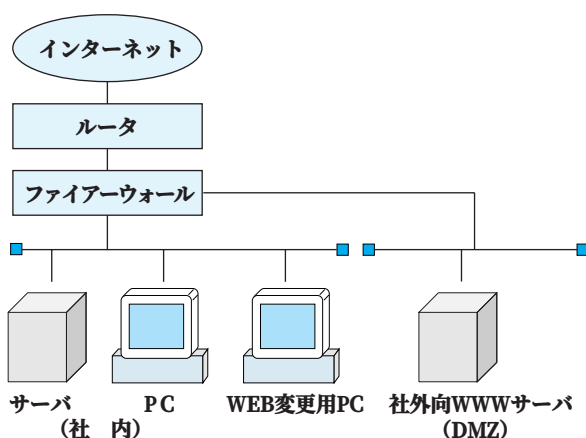
が思っていたにもかかわらず、WWWサーバが同時に複数改ざんの被害に遭ったということであろう。不正アクセスの手段は前述した手法でパスワードを取得し、改ざんしたと推定されている。通常はWWWサーバは第3図のようにファイアーウォールと呼ばれる装置で外部および社内内部から隔離されて置かれ、それぞれからの不正アクセスを防御している。外部からWWWサーバのホームページを変更出来ないように、社内内部からの変更は特定のPCからかつ特定の管理者以外ではできないようにアクセス制限をかけている。

官庁のホームページがハッカーにより改ざんされた原因はファイアーウォールがなかったケースと、ファイアーウォールは設置していたが、ホームページを社外から更新するためのファイアーウォール上のパスワードが解読されたケースの2つがあると言われている。

(2) コンピュータウイルスによる被害

EXCEL.Laroux と呼ばれるマクロウイルスが1997年2月に住友化学のSCNET上のパソコンに侵入し第1表のような被害を与えた。この時点はウイルス対策ソフトが全PCに導入されていたが、ウイルスの検出が実質できず、発見、駆除ともに多くの時間と労力を要した。過去4年間の住友化学におけるウイルスの検出状況を第4図にまとめた。ウイルス対策ソフトをインターネットの入り口と全PCに導入した結果、第4図からわかるようにウイルスの検出件数は確実に増えているが、その後の被害は1件のみである。これはウイルス対策ソフトを導入した効果であり、かつウイルス対策ソフトの品質が上がってきたためと推定される。

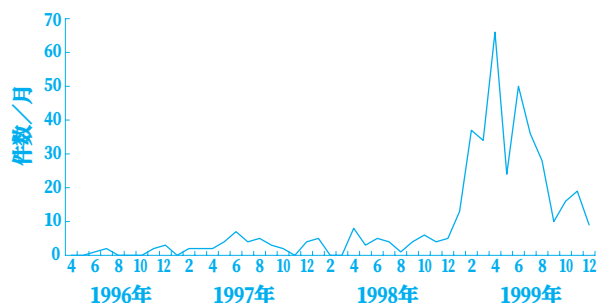
第3図 ファイアーウォール



第1表 EXCEL.Larouxによる被害状況

発見	1997年2月25日
ウイルス名	EXCEL.Laroux
被害状況	感染PC 64台
発生事業所	東京、大阪両本社を含む10事業所
発見と駆除	ウイルスバスター95で発見、手作業による駆除

第4図 住友化学ウイルス検出件数



(3) インターネットの過負荷

あるPCがインターネット経由で動画像であるMPEGファイルをダウンロードしたために、住友化学向けのインターネット回線が2時間半にわたってほぼ100%利用の状態になった。メールや他のWWW参照と競合しながら、ダウンロードが進んだので致命的な影響はなかった。現状の対策は運用規制(利用者の自粛)であるが、将来的にはダウンロード容量の自動的な制限が必要と思われる。インターネットメールの容量制限はすでに実施している。

住友化学のセキュリティ対策状況

1. 外部コンサルティングによる診断

1999年に(株)NTTデータに住友化学のセキュリティ診断を依頼した。多くの指摘事項を受け、可能なものは対策を実施した。本来定めておくべき事柄が抜けていたり、社内では当たり前と思っていることが、問題であると指摘されるなど、非常に有益な指摘が多く、対応すべきことが多かった。一例を挙げると緊急事態発生時の対策プラン(contingency plan)が作られていないとか、容易にパスワードクラックされるパスワードの存在の指摘があった。

セキュリティポリシーの制定と住友化学及びグループ会社の現状

1. セキュリティポリシーの制定の必要性^{2,3,4)}

企業においては、セキュリティポリシーを制定し、機密情報を含む企業の資産をどのように管理、保護、流通させるかを規定した規則、その実施方法を定める必要がある。何をどのような脅威から守り、そのために何をすべきかについて明文化する必要がある。

このように定めたセキュリティポリシーに基づき、具体的なセキュリティ対策、詳細な運用規則を決定していくことになる。企業のタイプによりセキュリティポリシーは大幅に変わる。金が沢山かかっても企業の情報を守らなければならない組織(例:金融業)と金はあまりかけたくないが、外国を含め外界から情報取得を容易に行いたい、外界とのコミュニケーションを積極的に行いたい組織(大学、研究機関)とではそのポリシーは大きく異なる。インターネットとつながりかどうか、他企業とつながりかどうか、自社のグループ企業とつながりかどうかその企業の性格により変わってくる。セキュリティポリシーは企業のトップの意志を反映した形で組織内の合意を得て決定され、確実に守られる必要がある。

以下セキュリティポリシーの主要な項目について各項目の意味とサンプルを紹介する。その中で、高い

セキュリティレベルを維持するためのポリシーと低いセキュリティレベルを維持するためポリシーの例を説明する。

2. 認証⁵⁾

アクセス制限をかけたいシステムに対しては、アクセスする場合に、ユーザIDとパスワードによって利用権を確認する(認証を行う)。厳しい基準で運用する例を挙げると次のようになる。パスワードは6文字以上とし、辞書に載っている単語は使用しない。英語、数字、記号を混ぜる。パスワードを5回続けて入力ミスをしたらそのユーザIDは使用停止にする。15分間以上やり取りのないセッション(会話モードでの接続)を無効にし、再度認証を要求する。前回のログオン日時を表示し、他人が使用していないことを確認できるようにする。一定期間使用していないユーザIDは廃止する。パスワードは設定変更後一定期間が過ぎた場合、必ず変更を求め、変更しないとログオンできなくする。実際には上記内容を全て実施するとパスワード忘れる人が続出、あるいは人目につくパスワードのメモが発生する等の問題があり、まず利用者のセキュリティ意識を向上させる必要がある。システムの重要度を考慮し、実施内容を決定する。住友化学内スターオフィスの利用の場合では、一部しか実施されていない。

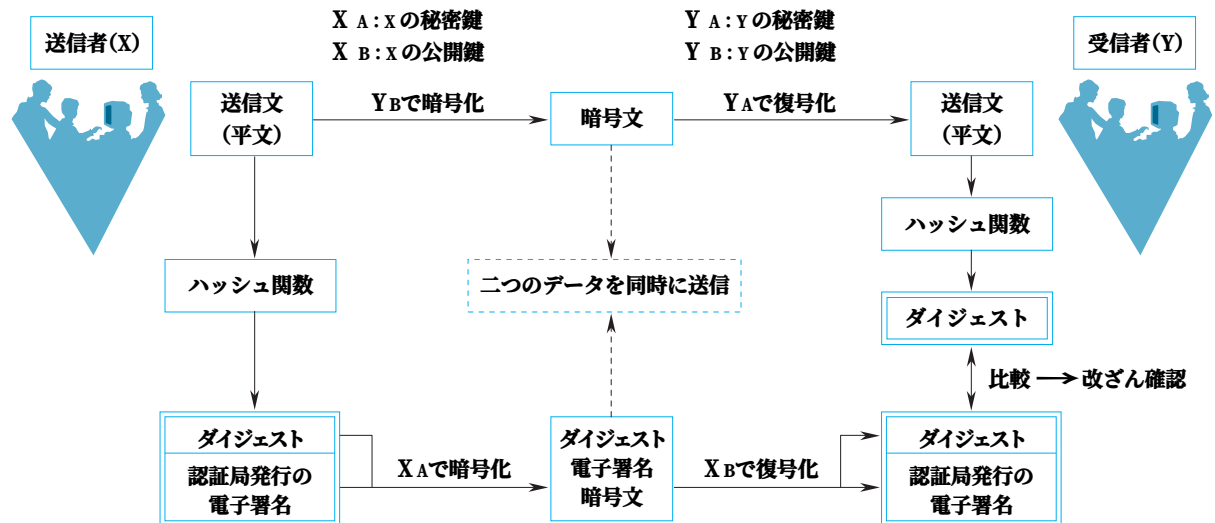
電子商取引などでより高いセキュリティの認証が必要な場合には、電子署名を採用する。

第5図に電子署名の仕組みを紹介する。電子署名を利用する場合には証明書の発行が必要になる。現在すでに商用化されており、信用のある商用機関から証明書が発行されている。電子署名の証明書は通常パソコンに埋め込まれて使用するので、パソコンが盗まれて使用されるのを防ぐために、前段で説明したパスワードを使用している。最近はデジタル証明書を収容したスマートカードと呼ばれるICカードまたはハードウェアトークンが使用され始めており、今後の普及が予想されている。

(1) 電子署名の紹介⁶⁾

メッセージの出所と送信者の身元の両方を確認するためにデジタル署名として知られる認証(オーセンティケーション)ツールを使う方法がある。第5図に示すように、デジタル署名はハッシング(データを短いものに変換すること)アルゴリズムを用いて送信文からダイジェスト文(短いメッセージ)を作り、それを後で説明する公開鍵暗号化システムを用いて送る。具体的にはダイジェスト文を送り手の秘密鍵で暗号化する。これと送信文(平文)を一緒に送る。受信者は送信者の公開鍵で暗号化されたダイジェスト文を復号

第5図 電子署名と証明書の発行



化して、それを受信したメッセージから同じハッシングアルゴリズムを用いて再作成したダイジェスト文と比較する。一致していれば、送り手が本人であることおよび送られた文書に改ざんが無いことがわかる。

送り手の公開鍵をどのようにして入手するかは2つの方法があり、1つは信用ある商業ベースの認証サーバ(ベリサイン社、サーパトラスト社等)を利用する方法であり、もうひとつは企業が自身で認証サーバを立ち上げる方法である。

3. ソフトウェアの導入

ソフトウェア導入に伴い発生する脅威としてはウイルス、JavaやActiveXの会話形プログラムの実行、ソフトウェアライセンス無しでのプログラム不正使用等があり、それぞれに対してセキュリティ制御をかける必要がある。

(1) ウィルス対策(予防、検出、駆除)

高いレベルのセキュリティでは、下記の対策を実施する。インターネットからのウィルスを防ぐためにウイルスチェックプログラムをインターネットの入り口に置きウイルスの侵入を防ぎ、すべてのサーバ、パソコンにウイルスを検出するソフトを載せる。個人の判断によるソフトウェアの導入を一切認めず、セキュリティ管理者のみが導入を認証したソフトウェアのみ、該当パソコンへの導入を許すようにしている。ウィルスの検出ソフトを毎日実行することを義務付けている。住友化学においてはほぼ高いレベルの実施がなされているが、サーバの多くはまだウイルスチェックソフトはインストールされていない。現在導入中のExchangeサーバにはインストールされている。インターネット入り口のウイルスソフトの検索エンジン、パターンファ

イルはインターネットから自動的にインストールされており、パソコンの検索エンジン、パターンファイルも各事業所のインストール用サーバを更新することによりユーザが意識することなく自動的に更新されている。

(2) 会話型プログラムのセキュリティ対策

Javaと呼ばれるサンマイクロソフトが開発した言語を使用してプログラムを作成すると、インターネットからそのプログラムをダウンロードし、それをパソコン上で実行することができる。Javaはセキュリティを十分考慮して作った言語なので、通常はそのPCのディスク等を破壊することはない。しかしセキュリティホールと呼ばれるJavaのバグがあり、悪意のある人がそれを利用してプログラムを作ることによりPCのディスクを破壊することもできる。セキュリティホールは逐次対策され埋められているので危険は小さくなりつつある。マイクロソフトが開発したActiveXはJavaと同様な機能を持っているが、PCとダウンロードするサーバ間で信頼関係を結ぶとディスクへのアクセスを含めPC上であらゆる操作が可能である。高いセキュリティを要求する企業ではファイアウォールですべてのJava、ActiveXをブロックするかもしれない。次にセキュリティが高いレベルではファイアウォールは信頼できるサーバからのみダウンロードを許す。

(3) ソフトウェアのライセンス管理

セキュリティの高いレベルでは、システム管理者の承認の無い商用ソフトのインターネット経由でのインストールは一切認めない。会社内のコンピュータ上で使用する全てのソフトウェアはライセンス管理、契約管理を行い、システム管理者がインストールする。セ

セキュリティの低いレベルでは、ユーザが承認手続きを取り、ライセンスを取得し、ユーザ自身でインストールする。住友化学の現状は規定としてはシステム管理者が承認を与えたプログラムを、システム側で購入しインストールを許可している。従ってセキュリティレベルは中間のレベルになる。

4. 暗号化

インターネット上で交換しようとする情報のセキュリティを考慮すると、送信時に暗号化し、到着時に復号化する方法がもっとも効果的である。しかし暗号化に関しては、暗号化を許可しない国もあり、運用面ではデリケートな難しい問題を含んでいる。たとえば米国は自国内ではセキュリティが高い（暗号が解読される危険性が極めて低い）トリプルDESと呼ばれるキー長が112ビットの暗号化の使用を認めているが、海外への輸出はキー長がずっと短い40ビットしか認めていない。しかし40ビット長では時間をかければ比較的容易に復号化されることが実証されており、絶対に安全とは言えない。一方解読に要するコストを考えると、40ビットでも実用上ある程度は安全であるという判断もできる。フランス、中国は暗号化そのものを認めていない。今後の方向は、社会のニーズが強いこと、よりセキュリティの高い米国製以外の暗号化製品が登場しており、それらは輸出されている等の背景があり、特定の国への輸出を除き、輸出解禁が間近と思われる。国別の法的規制にバラツキがあるので実際の運用では慎重な調査が必要である。

重要なデータ（特にconfidential data）は最低キー長56ビットから75ビット以上で暗号化すべきであるといわれている。また暗号化で使用するキーの厳正な管理が重要である。

（1）リモートアクセス

電話（正確には通常の電話、携帯電話、PHS、ISDN）を利用したダイヤルインによるリモートアクセスとインターネットを利用したリモートアクセスがある。

高いセキュリティを要求する場合は、企業秘密の情報を送る場合は電話経由であろうがインターネットであろうが暗号化が必要である。住友化学の場合は現状はRAS/DSS、国内専用にはNNCSを使用しているが、共に本文は暗号化されていない。

（2）Virtual Private Networks VPN

VPNは情報漏洩に関して信頼性の低いインターネットを用いて、信頼性の高いネットワークと信頼性の高いネットワークとの接続を可能にする方式で

ある。ファイアーウォールの技術がVPNを実現している。VPNで使用される全てのネットワーク接続はネットワーク管理者の承認が必要であり、暗号化キーのメンテナンス方法も運用に入る前に決めておく必要がある。住化においてはVPNのテストは完了しており、現在導入に向けて準備中である。世界のどこであろうが、インターネットのある地域ならVPNは利用可能であり、住化のネットワークへアクセス可能である。ミッションクリティカルな（必ず即時に到着・処理する必要がある）業務の用途にはVPNを用いてはいけな。高いセキュリティを要求する場合には、VPNが止まった場合の代替のネットワークを用意しておく必要がある。

（3）共通鍵暗号化方式と公開鍵暗号化方式の紹介

今後利用される暗号化方式を紹介する。暗号化方式のひとつに共通鍵暗号方式がある。平文(P)を共通鍵(K)を用いてアルゴリズム(E1)により暗号化する。暗号化された文を(A)とすると

$$A = E1(K, P)$$

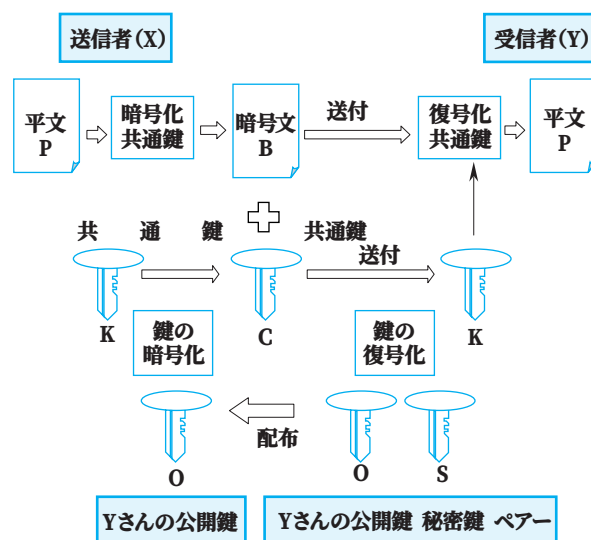
となる。暗号を復号するために同じ共通鍵(K)を用いて暗号化された文(A)をアルゴリズム(E2)を用いて復号化する。

$$P = E2(K, A)$$

この方式は対称的鍵システムとも呼ばれる。

これに対して公開鍵暗号化方式は公開鍵と秘密鍵とを使用するシステムである。公開鍵、秘密鍵はそれぞれ全ユーザに1つずつ与えられる。公開鍵は公然と知られ公表されている。秘密鍵は各ユーザが秘密にしておかなければならない。もっとも良く知られている共通鍵と公開鍵を用いた暗号化方式にRSAアルゴリズムがある。第6図参照。送り手はまず先に紹介した共通

第6図 共通鍵と公開鍵の組み合わせによる暗号化



鍵アルゴリズムを使って自分の平文を共通鍵(K)を用いて暗号化する(メッセージB)。次に受け取り者の公開鍵(O)を使って共通鍵(K)を暗号化する(メッセージC)。送り手はメッセージBとメッセージCを受け取り者へ送る。受け取り者は公開鍵システムの自分の秘密鍵(S)を使ってメッセージCを解読する。解読された文は共通鍵(K)である。受け取り者以外の秘密鍵では解読できない。受け取り者は共通鍵(K)を用いて共通鍵アルゴリズムによりメッセージBを解読し、平文を得ることができる。最初に共通鍵アルゴリズムを用いて、暗号化している理由は、共通鍵暗号化システムの暗号化スピードが公開鍵暗号化システムのスピードに比べ一万倍速いためである。共通鍵(K)を公開鍵で暗号化することにより、公開鍵暗号化システムのメリットを活かしながら、秘密鍵暗号化アルゴリズムのスピードを確保できるというハイブリッド方式である。公開鍵暗号化システムのメリットは鍵の数がユーザ数($N \times 2$ 個分/人 = $2N$) 個ですむという点にある。共通鍵暗号化システムでは、秘密鍵の数が交信するユーザの組み合わせ分($N \times (N - 1) / 2$) 個必要ということになり、鍵の管理が個人の大きな負担になり、大規模な利用者の組織では使用できない。

5. システムのアーキテクチャー

システムのアーキテクチャーに対するセキュリティポリシーとして次のような事項がある。

(1) リモートアクセス

セキュリティの高いシステムでは1タイムパスワード(伝送路上を流れるパスワードが毎回異なる方式)を採用しないといけない。電話によるネットワークへの接続はネットワーク管理者と情報セキュリティ管理者の承認が必要。セキュリティの低いシステムではパスワードを定期的に変えることを義務づけ、電話によるネットワーク接続はネットワーク管理者の承認が必要。住友化学が採用しているRAS/DSSは1タイムパスワードを採用している。

(2) 社内のデータベースへの外部からのアクセス

セキュリティの高いシステムでは、外部からの社内のデータベースへのアクセスは禁止。

どうしても外部からのアクセスが必要な場合は、外部向けにファイアーウォールの外にデータベースサーバを設置する。セキュリティの低いシステムでは、外部からの社内のデータベースへのアクセスはファイアーウォール上のプロキシ(アクセスの代理人)を介してのみ許す。プロキシはネットワーク管理者が設定する。住友化学の場合は現在は社外からのアクセス

はアクセスサーバを限定し、内部の特定サーバのみアクセス可能にしている。

(3) 複数のファイアーウォールの設置

セキュリティの高いシステムでは複数のファイアーウォールは同一のもので構成されるべきであり、管理も1人のファイアーウォール管理者によってなされなければならないと言われている。Confidentialを含む重要なデータベースはファイアーウォールで外部からのアクセスを禁止すべきである。住友化学のSCNETの場合は住友化学と4社のグループ会社がインターネットのアクセスポイントを持っている点もあり、同一機種、1人の管理者は今後の課題である。

6. インシデントへの対応

コンピュータ、ネットワークへのインシデント(事故、緊急事態)への対応について。

(1) 侵入の検出

侵入検出の支援機能は2つある。ひとつは現状の弱点をセキュリティ管理者に教えることにより、他のセキュリティシステムの導入等を促す機能である。もうひとつは障害に対する対応を始めるタイミング、トリガーを与える機能である。

(2) 侵入検出の方法

侵入検出の方法としては大きくわけて2つある。ひとつはユーザからの苦情、問題点の指摘を待つ方法、もうひとつは監査用のログの監視する方法がある。ファイルシステムが不正に変更されていないことをモニターするツールも有効である。またファイアーウォール、ウイルスチェックソフト等は攻撃あるいはウイルスの侵入を受けたことを検知した時にネットワーク管理者へメールが行く仕組みになっている。またネットワークトラフィックのリアルタイムモニターでネットワークトラフィックの異常を検出する方法もある。セキュリティの高いシステムでは、全てのホストコンピュータ、サーバにロギング機能を実装する必要がある。ファイアーウォール、ウイルスチェックソフト、リモートアクセスサーバに上記の警報機能も装備する必要がある。全ての重要なサーバにはタイプの異なる侵入検知システムを2種類搭載する。

(3) インシデントへの対応

障害、緊急事態発生時の対応について文書で明確に整理しておく必要がある。その文書に従い冷静に事故に対応する。文書には下記のような点を記載しておく必要がある。

事故への対応行動を決定する人は誰か、いつ法的

な対応を取るか、侵入を直ちに止めるのか、あるいは当面侵入を許しながら、攻撃方法の詳細解明に努めるのか。

7. ネットワーク等の管理

技術的な問題とは別に管理面で下記の重要な項目がある。

(1) ネットワーク管理者への権限付与

ネットワーク管理者の選任は十分な調査を行い、適任者を選ぶ必要がある。特に新規採用者にいきなりネットワーク管理者の権限を全て与えるのではなく、その人の仕事振りを見ながら徐々に権限を広げて行く必要がある。

(2) 適切な利用

インターネットあるいはWWWの適切な利用についてポリシーを定める必要がある。セキュリティの高いシステムでは、認められたユーザのみがインターネットへの任意のアクセスを認められる。一般ユーザは別のアクセスサーバを経由し、限定されたインターネットサーバしかアクセスできない。セキュリティの低いシステムではインターネットの有用性を会社が高く評価しており、その活用を薦めている。その場合の制約は、私用にインターネットを利用してはいけない。家庭に置いた会社のPCからインターネットの利用も許すが、社内の重要情報を社外へ送ることは禁止。

住友化学は社外のWWWの利用に関しては、セキュリティの設定は低いほうである。

(3) プライバシーの保護

個人が利用しているメール、ホームページの監視等は会社の情報保護の為にのみに限定し、それ以外の目的では、これらの情報を監視することはしない。

8. リテラシーとセキュリティ教育

利用者に対するセキュリティ教育はきわめて重要であり、また効果が高い。例を挙げれば、パスワードを定期的に変える(現実にはそれ以前の問題として、最初にシステム側で用意したパスワードを変えていない人もかなりいる)、パスワードをPC等の傍にメモしない、パスワードを他人に教えない。ウイルスに汚染する可能性がある家族が使用するパソコンからは会社のネットワークへアクセスしない。不要な大容量のファイルを添付したメールを多数の人に送らない。ログオンしたまま長時間席を外さない、席を外す場合は、必ずログアウトする。現在住友化学へ導入中のExchangeの場合、ネットワークログオン(住化ドメ

インにログオン)していれば、他人がクライアントソフトであるoutlookを起動することでそのPCの持ち主のメールを読んでしまう危険があるので利用者への教育を徹底している。

セキュリティに関する国際標準の動き

1. ISO15408 (セキュリティ評価認証制度) の紹介

個々の情報処理製品(データベース、ファイアーウォール、ICカード等)や情報処理システム(インターネットバンキング、認証サービスなど)のセキュリティ完備状況を評価し、認証するための国際標準が1999年6月にISO15408で定められた。ISO15408⁷⁾の基本的な考え方は「製品やシステムの開発・製造・運用にかかわった資材を検査することによって、大丈夫であることを確認する」というものである。

検査の対象となるのは、プログラム設計書、プログラムソースコード、オブジェクトコード、テスト文書、マニュアル、開発者・業務者への教育・業務規約など通常の開発や運用で作成するものである。これらに加えてセキュリティ固有の生産物であるセキュリティ基本設計書と脆弱性分析書も含まれる。

2. 国際標準化の目的

セキュリティについての最低の要件を定め、ここまでは全員が対策をしようという国際的な申し合わせである。

- ① どこまで企業秘密を管理すれば秘密として管理したことになるか
- ② どこまでプライバシー情報を管理すれば社会的な責任を果たしていることになるか

ということについて、国際的な標準が定められた。

3. ISO15408の仕組み

ISO15408は大きく分けて「機能要件」と「保証要件」とに分かれる。機能要件はシステムが有するセキュリティについての機能のこと。保証要件はシステムの品質に関する要件である。セキュリティ評価基準に適合しているときは「認証」が行われ、「証明書」が発行される。

4. ISO15408の特徴

- ① セキュリティ対策はセキュリティの脅威に対し有効な手段を提供するものを採用すべきであることを明確にした。むやみにセキュリティを高くすることを要求せず、必要なセキュリティ対策の実施を要求した。システム設計の段階で、セキュリティの脅威の分析と最適な対策のためのアプローチ方法を規定している。そのために「セキュリティ基

本設計書」の中でセキュリティの脅威の分析とその対策の策定、その十分性の検証を行う。以降のシステム開発はすべてこの規定内容に従う。

- ② システムの利用環境に応じて、自由にセキュリティレベルを設定できる。

具体的には7つのレベルから最適なレベルを選択できる。これを保証レベル (AEL : Assurance Evaluation Level) と呼んでいる。

- ③ 実施されているセキュリティ対策の内容の透明性を高めている。セキュリティに関する言葉の定義を行い、セキュリティ対策の推奨モデルをこの共通の言葉で規定することにより、設計者も利用者もセキュリティ対策に関して共通の理解を得ることができる。

5. ISO15408 のビジネスへの影響

今後は、ISO15408 の制定により、システムの構築や運用において、国際的な規模で種々の影響が出てくることが予想される。システムの利用者に対して、当該システムが安全であることを証明する方法として、利用者側からこの基準に基づく評価・認証を取得していることが要求されるようになる。国際標準であるから、この認証を取れば、海外でもセキュリティでもセキュリティの基準に適合していることが認められることになる。製品を輸出する場合のみ必要になるのではなく、今後企業間ネットワークを構築していく上で、自社が使用している製品・システムがISO15408に適合していることが、相互接続を認められる条件になる。ネットワーク接続できないことは企業間の取引ができなくなることを意味し、経営上の大きな問題となる。

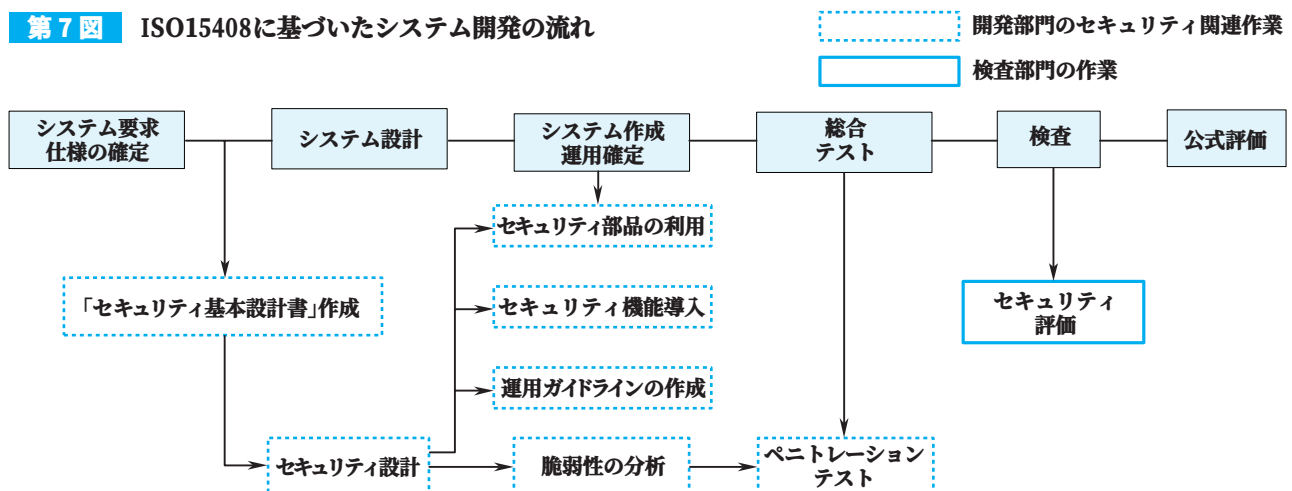
6. ISO15408 基づいたシステム開発の流れ

第7図にISO15408に基づいたシステム開発の流れを示す。

住化グループにおける情報セキュリティ確保に向けての今後の課題

住友化学はセキュリティポリシーを既に定めており、今後はグループ会社のセキュリティポリシー設定を支援する必要がある。住化グループ会社各社はネットワーク及び各種サーバを共有することにより、経済性、利便性において大きなメリットを享受している。反面セキュリティ面では、セキュリティの低い方に全体のセキュリティレベルは引き下げられる危険があり、一定のセキュリティレベルを全体で確保する必要がある。セキュリティ対策は始まったばかりと言っても良い段階であり、より高いレベルのセキュリティの確保にむけてこれから為すべき課題は多い。本文は社外からの脅威を中心に述べたが、米国ではネットワーク犯罪の6割から8割は会社内部者の犯行といわれており、社内向けセキュリティ対策の実施を今後強化する必要がある。事業所間のアクセス制御やメールアドレスの永久保存等はその対策の一例である。認証に関してはECへの対応を含め、世の中の標準に合わせた認証システムの導入を検討している。またイントラネット等複数サーバへアクセスを一度のログオンで可能にするシングルサインオンの導入により、ユーザの利便性を確保しながらセキュリティレベルを上げる方法も今後の検討課題の1つである。現在導入中のERP、Exchangeが要求するネットワーク能力を保証するために、ネットワークトラフィックの測定と予測を行い、適切なネットワークの増強を図る予定である。安定した運用を行うためにセキュリティガイドライン、各種の運用基準の整備に努めている。技術の進歩が激しいので、外部の技術力を活用しながら、セキュリティホールへの対策、監査ツールの導入、そして定期的な監査の実施を行い、ネットワーク、サーバ、PC、セキュリティ管理者及び利用者を対象にしてシステム全体のセキュリティの向上を図っている。

第7図 ISO15408に基づいたシステム開発の流れ



引用文献

- 1) 日新電機株式会社情報通信開発事業部：ネットワークセキュリティ脅威とその対策－
- 2) Arthur E. Hutt, Seymour Bosworth, Douglas B. Hoyt：コンピュータセキュリティハンドブック (1995)
- 3) Internet Security Policy：A TECHNICAL GUIDE：National Institute of Standard and Technology Gaithersburg, MD 20899-0001 November 14, 1999
- 4) C. C. Wood：Information Security policies Made Easy Version7 (1999)
- 5) 株式会社インターネットイニシアティブ 歌代和正：インターネット上での安全性の確保 (1999)
- 6) 富士通株式会社 大塚 英夫：EC(電子取引)の現状と展望 (1999)
- 7) セキュリティ評価基準の活用とセキュリティポリシー作成マニュアル (社団法人日本情報システムユーザ協会) (1999)

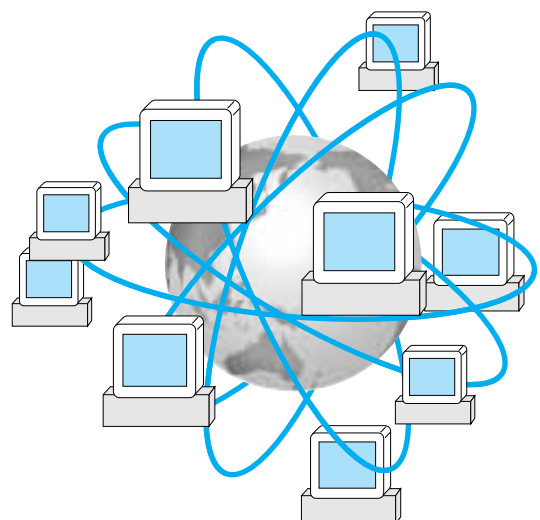
PROFILE



雪浦 和雄

Kazuo YUKIURA

住友化学システムサービス株式会社
システムセンター
次長, 技術士(情報処理部門)



有機合成実験自動化システムの開発と活用

住友化学工業(株) 有機合成研究所

岡 本 秀 穂
岩 田 篤 和

Developments and their Applications of Automated Systems for Organic Synthesis

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Organic Synthesis Research Laboratory

Hideho OKAMOTO

Atukazu IWATA

Versatile automated systems for organic synthesis have been developed in order to increase the efficiency of chemical experiments and reduce the amount of the chemists' work involved therein. The design concepts required for our systems are "flexible" and "integrated" independent of the developer's tastes. "Flexible" means the use of commercially available softwares and hardwares. "Integrated" means that (1) synthesis and analysis zones are linked in the system, and (2) obtained data should be commonly applied to from laboratory to pilot plant, or even commercial production. Our two types of automated systems based on the same design concept are explained. One is a PC (personal computer)-controlled system with DCS (distributed control system) functions, which manipulates 50 to 100 inputs and outputs in both analog and digital quantities. The software of FIX/DMACSTM was used for its SCADA (supervisory control and data acquisition) system. Another system is a robotic workstation for optimization of reaction conditions, which can perform 16 different reactions simultaneously. The range of reaction temperature is from -30 to 160 °C. Typical reactions executed by our robotic system range from oximation, N-t-Butoxycarbonylation, alkylation, and cyanation to Grignard reactions. The related topics including the algorithm of reaction optimization, combinatorial chemistry, and microreactors are also discussed.

1. はじめに —合成実験自動化の目的—

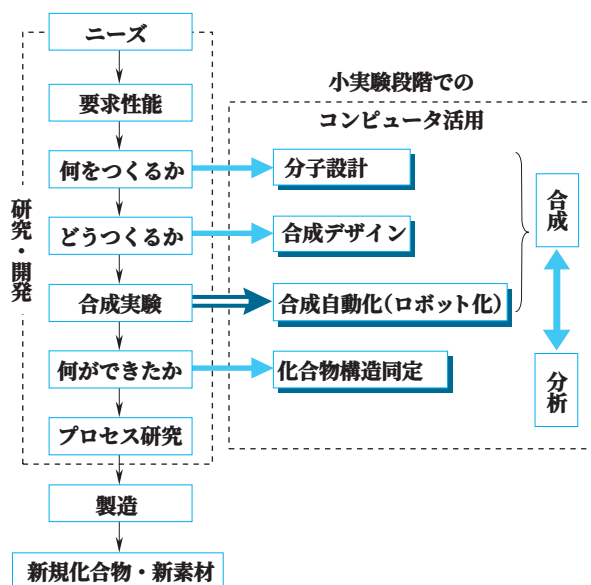
電気・電子産業、自動車産業、情報産業などに代表される現代の革新技術は、コンピュータや自動化・ロボット化の発達に負うところが大きい。しかし有機合成化学の分野では、極端な表現をすれば、19世紀後半の人造染料の時代の研究開発手法と基本的には変化していない。これは第1図に示した100年以上も前の化学実験装置の一例からも納得されよう。1世紀以上、「混ぜてモノを分け取る」操作が合成実験の基本であり、近年、後述(5-2)するコンビナトリアル・ケミストリーの出現まで、この研究手法には進展がなかったと言える。最近、情報、コンピュータ、ロボットを活用した新しい有機合成の研究手法が開発されている。これらの関係を第2図に示した¹⁾。額に汗して重ねる人手実験とコツや勘に依存してきたこれまでの有機合成化学から脱却して、来るべき21世紀ではできるだけ人手を削減して合成の自動化をはかり、化

合物ライブラリーや反応ライブラリーの構築をはかっていくことも求められている。

第2図で示したように、有機合成研究では、まず要求性能(機能)に応じて、どのような化合物をター

第1図 19世紀後半の有機合成実験装置
(ロンドン科学博物館の展示物より)



第2図 有機合成の研究・開発の流れとコンピュータ活用

ゲット「標的」を選ぶか(何をつくるか)というテーマ設定がなされる。次いでこの合成ルートを実現するために、新規反応や新規触媒の開発を行い、検証実験と最適化実験を経て、製法の基礎ができあがる。ここまでの小実験スケールの段階である。

この過程で、化合物の同定という分析工程がある。

この工程の自動化は、GC、LC、NMRなどで汎用的に行われており、本稿からは割愛する。

今日では、化学工場のコンピュータ制御はFA (Factory Automation) 化技術として多大な進歩をしている。特に石油化学プラントは無人に近い状態での運転が日常化している。しかし、実験対象や実験条件が日々、変化する合成実験室での自動化は極めて遅れていた(この領域は、第2図では二重線で示した)。近年、精密制御合成、反応条件検討、サンプル合成などの自動化の動きも活発になっている。

合成実験を自動化する目的としては、(1)省力化、(2)労働力の代替、(3)標準化、(4)実験精度と再現性の向上から(5)研究者の単純労働から解放による創造的知的活動時間の創出などいくつか挙げられ、これらは相互に関係している。

これらの目的により、合成自動化システムの形態は異なっているが、およそ第1表に示したように(a)反応条件(温度、圧力、流量など)の制御、(b)少量サンプルの合成、(c)反応条件の最適化、(d)反応試剤スクリーニング、(e)微小合成反応の5つに分類することができる^{2,3)}。これらの目的に対して、これまでに報告されている主な自動化システムも併せて第1表に示した。

分類(a)に属するシステムは、温度、圧力、流量な

第1表 合成実験自動化システム

目 的	反応規模	内 容	企業・大学のシステム例	ロボット有無
(a) 反応条件の制御	1~2ℓ	温度、流量等の制御 熱収支の精密速度 反応パラメータの解析	相互薬工(ARS)、旭製作(NOVARA-1) Mettler (Contalab, RC-1, LabMax) H・E・L(Auto-Lab) など	無
(b) 少量サンプル合成	100~200mℓ	合成/後処理/精製 (カラム分取)の自動化	武田薬品	無
(c) 反応条件の最適化	1~30mℓ	仕込/合成/後処理 分析の自動化	元 Carnegie Mellon 大、現NCSU [Lindsey] Rhône-Poulenc Bristol-Myers Squibb, SCITEC、 住友化学(ChemArm ; AOS-16) Chemspeed (ASW2000)	有
(d) 反応試剤スクリーニング		コンビナトリアルケミストリー/HTS 技術に基づいた合成自動化	Advanced ChemTech (ACT-496) Argonaut Tech (Nautilus) Bohdan (RAM)、Tecan (CombiTec)、 モリテックス (L-COS) など多数開発中	
(e) 微小合成反応	1mℓ (10mm×20mm)	気相水添反応(担持触媒面積が大) 触媒反応(流量・温度)の制御 反応基質/生成物が熱的に不安定な反応 (除熱有利; ビタミンの前駆体の工業的製法) 超小型液体合成システム(合成・分離・分析)	Chemnitz Zwischen Tech. Univ./ Res. Cent. Karlsruhe [FZK] MIT/DuPont [BASF, Merck, DuPont, Hoechst]/ IMM	—
	(数mm程度) 10 ⁻⁴ mℓ 10 ⁻⁹ mℓ	ワンチップ化学実験装置 マイクロスケールの集積化学実験室(ICL)	マイクロマシンセンター[通産省委託] オリンパス/オムロンなど Orchid Biocomputer Inc. 東大[澤田・北森] 神奈川科学技術アカデミー [KAST]	

() : 商品名

どの制御といったいわば狭義のLA (Laboratory Automation) の範疇であり、各種の市販の自動化装置がある。最近では、パーソナルコンピュータの著しい発達によって、GUI (Graphic User Interface) に優れたパソコン計装用の汎用 (オープン) 制御ソフトが、後述するようにLAやFAに活用されてきていることが特筆できる。

分類(b)に属する武田薬品は、自動合成システムを系統的に開発している^{4,5,6)}。これらの特徴としては、産業用ロボットを使用せずに、反応・後処理・分析・精製・単離の各工程をモジュール (ユニット) 化して、これらをコンピュータでプロセス制御していることにある。

分類(c)に属する合成ロボットを用いた自動合成システムには、米国の元カーネギーメロン大学 (現ノースカロライナ州立大学NCSU) のLindsey教授^{7,8)}や元パデュー大学 (現アメリカ国立科学技術研究所NIST) のKramer⁹⁾、フランスのRhône-Poulenc社¹⁰⁾、住友化学^{11,12,13)}などの報告がある。第3図にロボットを用いた自動合成/分析システムの形態別分類を示した。当社では、将来のシステムの拡張性の容易さという点で、タイプ1を採用している。

さらに、最近では第1表の(d)に示したコンビナトリアルケミストリー (Combinatorial Chemistry)、あるいはHTS (High-Throughput Screening) 技術を基に、有機合成領域への展開をはかってきているシステムが活発に開発されてきている。

また極く近年、反応容積が μl オーダーのマイクロ

リアクション・テクノロジーの研究開発が活発化してきている^{2,3,14,20,21)}。これも広義のLAの範疇に属するシステムとみなせる。

本稿では、われわれが現在、主に開発している分類の(a) [→3節]と(c) [→4節]に属するシステムについて解説する。

2. 自動合成システムの設計コンセプト

昭和50年初頭に当社が開発したLUM-1 (Labo-Use Microcomputer) システムや全社マイコン研究会の活動時期から勘定しても、当社での自動化の取り組みは、もう20年以上になる。LAという言葉も今では、かなり手垢がつくくらい浸透している。しかし現場での合成実験自動化に関して、研究開発スピードが飛躍的に向上したという実感がないのが実状である。

実験の自動化を行って、研究開発の迅速化・効率化をはかるべきだという声は、いつも正論として叫ばれている。誰もそのこと自体に反対はしない。しかしながら作業の標準化、省力化、自動化という言葉が研究実態に即しているのだろうか。われわれは、実験の自動化という研究組織に共通な業務における意見交換のプラットフォームを全社向けに開設している。

全社共通の研究開発ホットラインIでは、(1)合成実験自動化の開発の考え方、(2)開発システムの活用方法、(3)内外の自動化情報の交換、(4)今後の新システムに対する取り組みの意見交換を当面考えている (世話役は生命工学研究所、生産技術センター、筑波研究所、農業化学品研究所、有機合成研究所)。IIでは、制御ソフトFIX/DMAXTMとPLCを用いた汎用的な自動化システムである当グループ開発の高機標準制御システムに関して、全社的に活用されるようにするための意見交換の場を設定している (世話役は、生産技術センター、大分工場・工務部、有機合成研究所)。

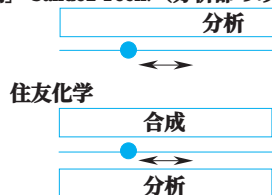
一般に、研究開発した技術は、組織に蓄積して次世代の後継者に引き継がないと、それまでの研究投資 (ヒト、モノ、カネの経営資源) が無駄になってしまう (後述の6節参照)。それを避けるには、特定の研究場所、特定の研究段階だけにしか役に立たないものよりも、なるべく組織全体に役立つ資産として自動化システムを開発しなければならない。

こう考えると、自動合成システム設計の考え方 (コンセプト) として、開発者の好みに依存しないシステム (ともすれば開発者は自己の好みに固執しがちなことを自戒している) にして、(1)汎用性・柔軟性と (2)統合性を最優先にした設計が必要である。従来はシステム開発者への依存度が高かったため、開発担当者が変わるたびに、システムが変更する可能性があった。しかし、一般に化学実験室では多様な化合物を

第3図 ロボット(●)を用いた自動合成システム^{12,13)}

タイプ1. (1ゾーン/1ロボット; 直線型)

〔例〕 Sandoz Tech. (分析部のみ)



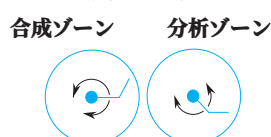
タイプ2. (1ゾーン/1ロボット; 円形型)

〔例〕 1) Bristol-Myers Squibb
2) Carnegie Mellon大学 (96年まで)



タイプ3. (2ゾーン/2ロボット)

〔例〕 1) Rhône-Poulenc
2) Purdue大学 (90年まで)



扱い、研究テーマも時々刻々と変遷し、企業においては研究組織も変化するので、今日の最適設計は明日の最適システムではない。そのため、自動化システム自身がその環境にあって学習・成長し、遺伝子を残し、なるべく長期に継続して、組織への技術蓄積ができるシステムでなければ、自動合成システムを設計・開発するメリットはあまりない。

まず、上記(1)のシステムの汎用性と柔軟性を確保するためには、自動化システムが汎用のハードウェアとソフトウェアをもち、それらが汎用インターフェースで結合されていることが必要である。

次に、(2)のシステムの統合性は、

- (i) 合成ゾーンと分析ゾーンを結合したシステムで、
- (ii) 実験室から、ベンチ／パイロットを経て工場スケールの全過程で共通のデータ・マネジメント・システムを使用すること、

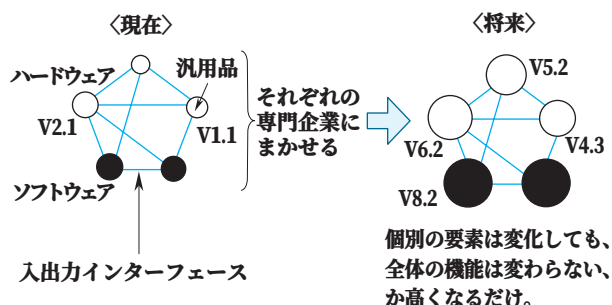
によって保証される。

この統合システムの利点(効果)として、次の3点が考えられる。

- (a) 将来、個別の汎用モジュールを、より性能の高いモジュールに置き換えるだけで、容易にシステム全体の機能を高めたり、拡大することができる。システム機能の多様性は、構成モジュールの組み合わせの多様性で保証される。
- (b) 研究組織に成功、失敗を含めた技術蓄積ができる。
- (c) ベンチまたはパイロットスケールの一部テストが省略可能で、早期に生産にかかれる。逆に、同じソフトウェアを使用するので、作業者の技術・経験の蓄積が容易で、工場での反応上のトラブルを実験室で迅速に解明できる可能性がある。

第4図に自動合成の統合システム設計のひとつの考え方を示した。

第4図 合成自動化システムの概念設計コンセプト



【仮定】 有機合成反応としての入出力関係は、今後も数十年間、変化しない。

【利点】 (1) システムの柔軟性、汎用性
(2) 技術の組織への蓄積

(A) システムは、反応機能(過程)ごとに分割したハードウェアとソフトウェアのモジュールから構成する。各モジュールは、さらに汎用のサブ・モジュールから構成された階層構造システムで、いわば入れ子構造になっている。

第4図で、ハードウェアのモジュールを白丸[○]で、ソフトウェアのモジュールを黒丸[●]でそれぞれ示した。図中、Vで示したものは、そのモジュールのバージョン(版)の例である。

(B) 各モジュールは、できる限り汎用インターフェースをもった汎用品で構成する。

なお各モジュールは、その基本性能さえもっておれば、高性能を有する必要はない。ひとつのモジュールがとびぬけて性能が良くても、システム全体のバランスがとれていないと、その性能を発揮することができないからである。

筆者のひとり、30年来、材料を中心として、「信頼性の低い要素(→安価な部品)から、信頼性が高いシステムを構築する」工学設計(Engineering Design)をめざしてきており^{15,16)}、本自動化システム設計もこの考えに基づいている。

(C) システム機能の柔軟性は、各モジュールの結合の多様性に起因させる、という3点が考えられる。

このシステム設計のコンセプトが成立するには、「有機合成の反応形態(反応容器の中身ではない)、および各サブシステム(モジュール)間の入出力関係[つまり研究開発の考え方]は、今後も数十年、大きくは変化しない」という仮定が必要である。冒頭述べた有機合成の歴史を考慮すると、大勢では、まずこの仮定は当分、成立すると考えている。

われわれは、上記のシステム設計コンセプトに基づいて、汎用性と柔軟性に富み、合成実験者が使いやすい(ユーザ・フレンドリーな)自動化システムの開発／活用をめざしてきて、現在、当初計画の半分を達成している。

【1型機システム】: ロボットを用いた反応条件最適化のための自動合成システム [→4節]

(→反応条件が決まれば少量 [500ml 程度] のサンプル合成ができる)

【標準制御システム(旧称2型システムの展開版)】: 小型DCSシステム [→3節]

【3型機システム】: 実験条件の最適化アルゴリズム搭載型システム

【4型機システム】: マイクロリアクションテクノロジーを模した革新型

【共通基盤技術開発】:

- ・ 研究所内の実験装置のLAN環境整備
- ・ 自動化の基盤/要素技術のデータベース構築

3. パソコン制御システム (小型 DCS 機能)

これは上記の有機合成研究所での標準制御システムに関するシステムである。本システムの開発当初の96年には、パソコンのOSがWindows3.1からWindows95へと移行した。またファイン製造プロセスでの最大の課題は大量生産技術から少量多品種生産への切り替え技術への対応が迫られていた。プロセス制御システムに関しても、システム機能のうち制御機能と情報処理機能を分離配置して、それぞれを各階層に適合したLANに相互接続した階層型分散制御するシステム(DCS: Distributed Control System)¹⁷⁾が、システムの集中から分散へ、計装メーカー依存からの脱却という点で再注目されるようになってきていた。

またシーケンス制御と制御アルゴリズムを併せもつプログラマブルメモリを有する電子制御装置PLC(Programmable Logic Controller)も各社で開発、機能強化されて、その国際標準化(デファクト・スタンダード)も進んできた。このためユーザ側にとってみれば、従来のように計装メーカーに個別注文して装置を入手するのではなく、オープン化¹⁸⁾された要素技術を組み合わせて、自分用にカスタマイズされたシステムを、より安価に構築することが容易な時代になってきている。

3-1. システム設計

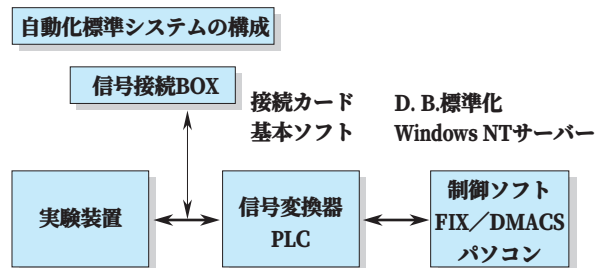
研究テーマごとに合成反応装置が異なるのは当然であるが、化学工学上の単位操作としてはそれほど多くなく、制御系を単位操作毎に標準化しておけば、研究者の多様なニーズにも迅速に答えられ、また次世代への技術伝承も容易になる。われわれはこの考えに基づいて、自社で扱えるコンパクトなDCS機能を持った制御システムを開発することから始めた。コスト的にはPLCとパソコン制御ソフトの組み合わせが現実的と考え、扱う機種を選択した。シーケンサ(PLC)の選択基準は世界標準OPC技術(OPC協議会: OLE(Object Linking and Embedding) for Process Controlマイクロソフト社主導)を前提として、当社の使用実績があるオムロン社製200Hシリーズを採用した。また監視制御およびデータ取得のためのSCADA(Supervisory Control and Data Acquisition)システムにはHMI(Human Machine Interface)の歌い文句を付けたソフトが数社の有力メーカーでしのぎを削っていたが、汎用パソコン上でプロセス制御を実施するため、制御機能と通信機能が最も信頼がおけるアメリカIntellution社(日本代理店: 東横化学)製のFIX/DMACSTMを採用することにした。比較検討した類似のシステムには、InTouchTM

(Wonderware社: 日本代理店は住金制御エンジニアリング)、CamileTM(Dow/Camile Product)などがある。

開発にあたって、所内の合成研究者の意見をヒヤリングし、前節2の設計コンセプトに基づいてシステム開発を優先し、活用時に実験者の具体的な要請に個別に対応して共同開発していくことにした。

制御点数としては、当初の開発モデル装置(2型機システム)は少し大型の100ループ程度(アナログ入力AI: 16点、アナログ出力AO: 16点、デジタル入力DI: 32点、デジタル出力DO: 32点)である。この大型開発システムを元に50ループ程度のコンパクトな標準システム(AI: 8点、AO: 8点、DI: 16点、DO: 16点)に仕上げることにしたのが、現在の標準制御システムで、基本構成を第5図に示す。

第5図 標準制御システムの基本構成



3つの構成要素は標準化され互換性を確保している。故に 総ての構成要素は再利用可能で稼働率を上げることができる

システム開発にあたっては、次の諸点に留意した。すなわち、

1. (ユーザフレンドリー) 利用者がシステムを意識しなくても使用できること。
パソコンの1画面操作だけで利用でき、できれば取扱説明書が不要なこと。
2. (標準化) 実験装置と制御装置が自由に組替え可能な構成とし、装置、システムの別用途への再利用可能を前提とした設計であること。
3. (統合化) 制御プログラムはプラントでの利用を優先した設計とし、次いで小実験の要請に応える方法を採用すること。
4. (低コスト化) システムの開発費は、同種のオーダー特注品の1/2以下(開発ソフト費用の大幅削減)、開発期間は1/4程度(見積、折衝作業などの削減)に設定した。

3-2. 開発システム例

最初の開発モデル装置(2型機システム)を第6図(a)(b)(c)に示した。

本システムは、当社の農業ジクロシメットS-2900の溶媒リサイクル検討用に用いた。バッチ反応プロセスをイメージして、反応釜を1ユニットとする操作プロ

第6図 2型機システム

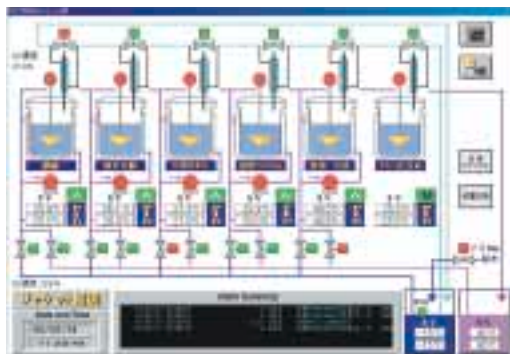
(a) 全景図



(b) 反応槽、制御画面例 (S-2900 加水分解工程)

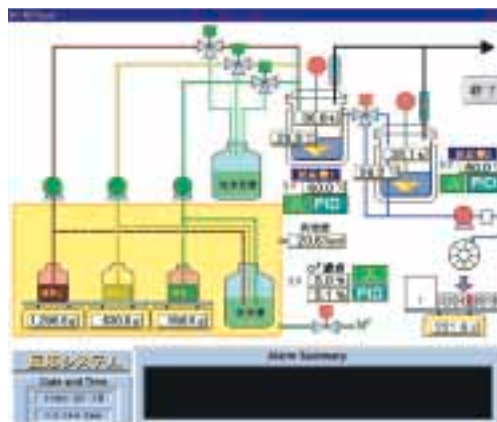


(c) ユーティリティー管理画面 (6 フラスコ)



グラムを開発した。温度時間管理、フラスコ間の液輸送の溶媒による自動洗浄、ポンプと天秤による自動仕込み機能などを構築した。これと併行して各研究室からの要請があった不斉合成反応工程と自動サンプリング (第7図参照) と4槽連続式のジアゾ化工程 (第8図参照) におけるpH制御、水素添加 (パッチ) 反応 [微圧制御] (第9図参照) や複数液同時注入反応装置を開発し、活用されている。またシステム全体の状況を簡単に把握する手段としてPLC接続確認画面 (第10図参照) を設けており、ロードされたシステムプログラムと、研究者が組み上げた装置との整合性を1画面で確認ができる設計を組み入れており、本システムのミソになっている。

第7図 標準制御例1(連続反応+サンプリング管理画面)



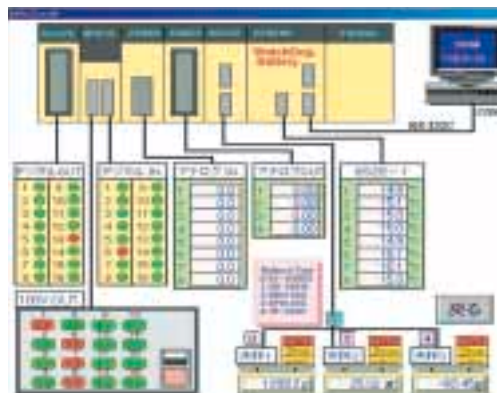
第8図 標準制御例2(4槽連続式反応+pH制御画面)



第9図 標準制御例3(水素添加反応制御画面)



第10図 システム検証用 (PLC接続確認画面)



3-3. システムの活用

これまでに、合成研究者の要請を受けて約30種類（晶析反応、水素添加反応、多液同時併注入反応、6連式簡易反応器滴下機能、汎用バッチ反応、減圧精留の自動留分分取機能、終夜無人運転装置用安全管理ボックスなど）の小実験装置システムのプログラム化を完成させた。

標準化をはかった制御システム（ハード）は30台に達し、常時10台は当所内の共用実験室に、残り20台は各研究室に設置している。現在、常時10台が活用されている（稼働率50%）。利用研究者側からのメリットの評価は、遠隔監視、省力化効果に集中している。われわれが、ある仮定に基づいて試算した省力化メリット（合成自動化装置により置換できた研究者の固定費換算）は3,000万円/年（10台）を計上している。一応、本数値を確認して所期の計画が達成され、活用段階に入ったものと判断している。

この標準制御システムの活用における役割分担は、合成研究者が既存装置を用いて実験装置を構築し、制御部分にわれわれが開発した標準システムを追加している。将来も含め、社内の合成反応実験の自動化技術が共有でき、組織に技術蓄積ができることがわれわれの願いである。

本制御システムは、小実験段階よりむしろ、工業化段階を意識した制御内容を盛り込んでいる。小実験での開発システムの検証はできているので、制御点数さえ合致すれば、中実験規模や工場規模への転用も可能である（2節のシステムの設計コンセプト参照）。PLCとパソコン制御ソフト（SCADA）の採用だけで、最新のDCSフル機能に相当する機能が利用できるメリットは大きい。さらにSAP/R3などのような上位情報管理、統合システムへの情報伝達を行う場合には、従来のDCSシステム+PI（パイ/プラント・インフォメーション・システム：アメリカOSI Software社の商品名）の組み合わせと比較して、本標準制御システムで選択したオープン化システムを採用する方が、問題の解決が迅速で、より安価で、容易に利用できると考えている。

4. ロボット合成システム

4-1. システム内容

2節で述べた考えにたって設計した合成自動化ロボットシステムの住友化学の例^{11,12,13)}を第11図に示す。

同図(c)の上半分は合成ゾーン、下半分は主に分析ゾーンになっている。反応時間に比べてロボットの移動時間が極めて短いので、各サブユニット（機器）は空間的に自由に配置できる。中央を移動する6軸

第11図 住友化学の自動合成システム

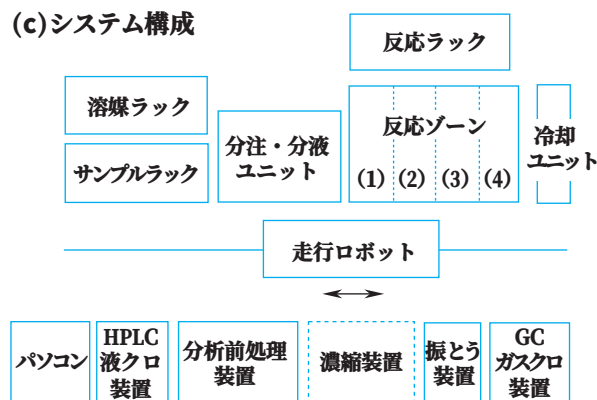
(a) 全景図



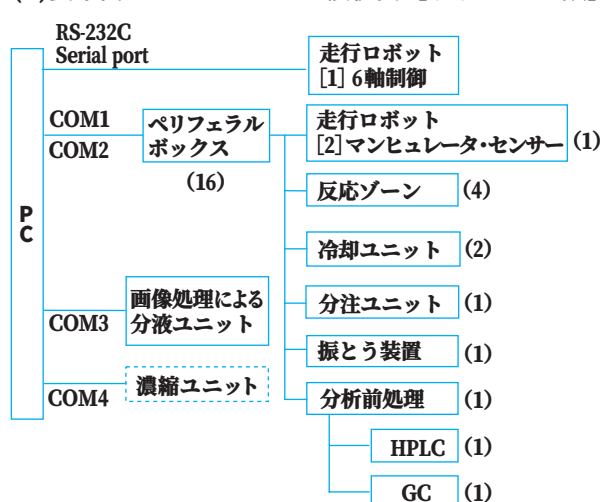
(b) 反応部



(c) システム構成



(d) 要素間のインターフェース接続図 [(): ポート数]



制御の走行ロボットは、反応容器をそれぞれの反応場に移送させ、注液することが主な仕事である。共同開発先でもロボットを製造していたが、2節の設計コンセプトに基づいて、汎用の走行ロボットとしてカナダのCRS社品を採用した。

第2表 自動合成ロボットワークステーション(1型機)の仕様

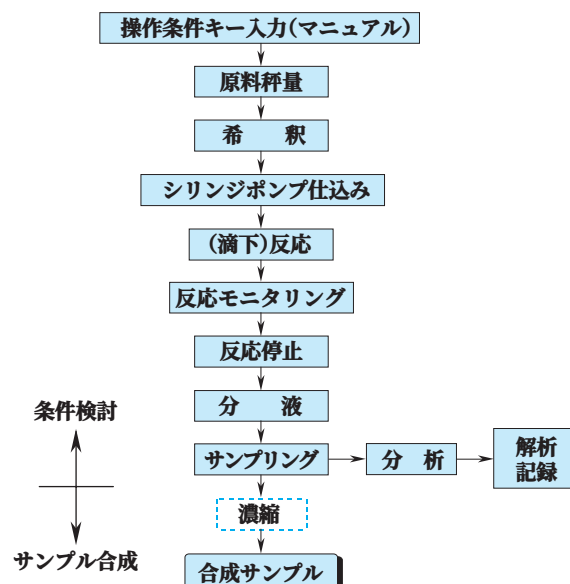
目 標	1) 反応条件の最適化実験数の拡大 2) 少量サンプルの合成
反 応	相 : 液相均一 液量 : 20~30mℓ 温度 : -30~160℃(4槽独立) 圧力 : 常圧(N ₂ シール可) 点数 : 同時に4本/槽×4槽=16点
ハードウェア	可変速マグネチックミキサ/界面検出装置/デジタルシリンジポンプ
後処理	反応停止剤注入、分液抽出、濃縮(実施中)
分 析	前処理(希釈、IS添加) HPLC、GC自動注入
インターフェース	RS-232C
ソフトウェア	Windowsソフト(Visual BASIC)

このシステムの現在の仕様は第2表のとおりである¹³⁾。16個の合成反応と分析が同時に行える。また最適化された同一条件で反応させると、約500mℓのサンプル量を得ることができる。反応管については、開発当初、凝ったリアクタを設計したが、2節で述べた設計コンセプトにしたがって、市販のサンプル(スクリュ)管を採用した。1本100円程度の安物であるが、本システムの反応には充分耐えている。反応後、分液する場合には、たとえば油層と水層の界面を検出する必要がある。本システムでは、電気伝導度を測定する電気的な方法と、屈折率の差を利用して界面の画像処理を行う光学的な方法の2種類を採用している。気液界面(表面)と液液界面を同時に、正確に検出するには後者の方法が優れている。

現在、本システムができない機能は、(1)粉体、粒体などの固体[現在、粉体仕込み装置はシステム内に組み入れてなく、独立した装置]やゲル、粘性の大きな液体などの自動仕込み(これらはあらかじめ溶解せればよい)、(2)高圧反応[強化ポリプロピレン製容器が存在するので技術的には可能]、(3)水素添加反応[安全管理上の問題]、(5)分析機器のデータ結果を基に、システム自身が次の反応条件を自動的に設定して、実験の自動化を行うこと(後述の5-1参照)などであり、これらは次期の課題である。

研究者は、第12図に示したように、コンピュータ画面上で単に反応条件をキー入力するだけで、反応終結まで自動的に進行できる。

第13図は、プロセスフローチャートへの入力画面例である。合成研究者は簡単に試薬、溶媒の種類や、反応条件を入力したり、また変更することができる。もちろんこの画面(16枚ある)で各反応の現在の状態を遠隔モニタすることも可能である。システム自身がある程度の物性データベースをもっているの、試薬の注入量は重量、体積、モル濃度のいずれでも構わな

第12図 合成ロボット単位操作**第13図** プロセスフローチャートの入力/モニタ画面例

いし、試薬の沸点以上の反応温度にキー入力設定時に間違っても、該システムは反応実行を拒否することができる。

本システムは、シングルスステップの反応条件の最適化に有効であるばかりか、濃縮後の合成サンプルを、次の反応の出発化合物にさせることによって、マルチステップの反応にも適用が、今後可能である。

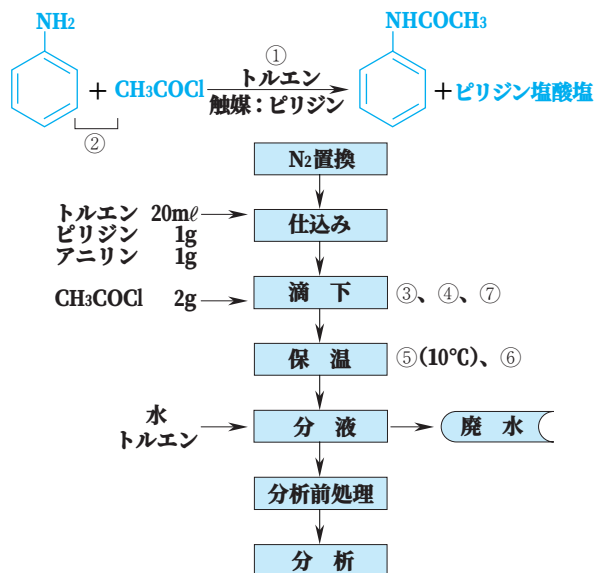
ただし一般に、すべての過程を自動化することが研究の効率化につながるとは限らない。場合によっては、自動化のステップに手動を介在させた方が迅速に研究・開発ができる場合もありうる。

4-2. 合成自動化ロボットシステムの利点

たとえば、アニリンとアセチルクロライドが反応してアセトアニリドができるアミド化反応を考えてみよう(第14図)。

この反応の最適条件を見つけようとした場合、図

第14図 ロボット合成実験は何ができるか？



・反応の最適化のために検討すべき項目：7項目

- ①溶媒種 ②モル比 ③滴下温度 ④滴下時間
⑤反応温度 ⑥反応時間 ⑦滴下順序

・各項目ごとに3条件ずつすべて実験すると、その回数は $3^7=2187$ 回

の○印で示したように、少なくとも(1)溶媒種、(2)モル比、(3)滴下温度、(4)滴下時間、(5)反応温度、(6)反応時間、(7)滴下順序のような反応パラメータを変化させなければならない。いま、各パラメータ値を3水準(たとえば温度が高い、中位、低い)だけとしたとしても、 $3^7=2187$ 回の実験回数の組み合わせがある。実験条件の最適化プログラムを用いると、その実験回数はかなり低減できる。それにしても、かなり労力と精度を要し、かつ退屈な多くの実験を研究者が行うよりも、ロボットにさせる方が、有効であることは論をまたない。このように「研究者とロボットの棲み分け」が必要である(後述の6節参照)。

4-3. 合成反応への適用例

本システムは、16反応を同時に独立に行わせることができるので、終夜無人運転を行わなくても年間3000

実験以上は容易に可能である。しかしこのような研究手法が合成研究者に信頼され根付くのに時間を要すること、反応条件の最適化の業務が定常的にはないことなどの理由で、開発以来の活用実績は1600バッチ強にとどまっており、満足な数字とは言い難い。

反応別には、第15図に掲げたようにBOC化、シアノ化、グリニャール反応(窒素雰囲気制御ができるので、水分量100ppm位であれば正常反応は可能である)などが適用実績例として挙げられる。

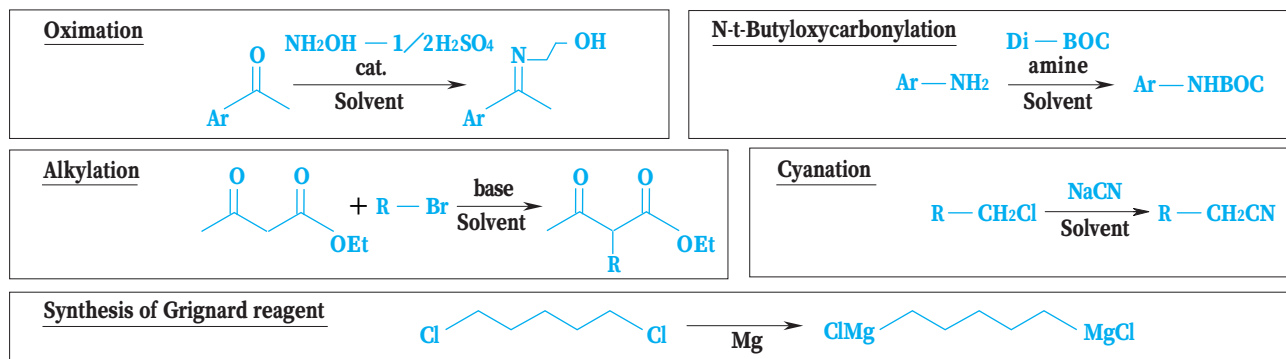
5. 今後の展開

1節の第1表や、2節の終わりに述べたこの他の自動合成システムに対する展開の考え方について、簡単に触れておく。

5-1. 反応条件最適化アルゴリズムの構築

4-2でも述べたように有機合成における反応パラメータの数は多い。これらをどのように組み合わせれば、たとえば反応収率を最大にできるかという問題に日常茶飯事として研究者は出会う。通常、1つのパラメータ以外を固定して、そのパラメータの変化に対する目的関数(ここでは反応収率)の最大化をはかる。以下、順次、反応パラメータを取り替え、そのパラメータでの目的関数の最大値を探索する。このように得られた個々の最適反応パラメータ値を合わせても、最終的な目的関数の最大値は得られない。目的関数に対する反応パラメータ間の交互作用(化学反応における前工程までの履歴)が存在するからである。実験計画法については各種の手法が提案されている。たとえばSimplex法では、目的関数に対する既知のデータから次の最適条件のデータセットを1組しか提案してこない。これでは第1表に示したような多数反応を同時に行うことができる自動化システムでは、もったいない。アメリカのノースカロライナ州立大学のLindsey教授は、Multidirectional Searchというアルゴリズムを自動合成に適用し、毎回、次の最適実

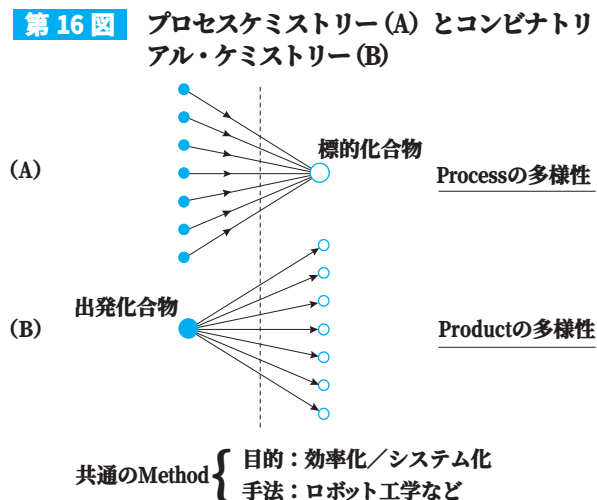
第15図 ロボット合成システムの適用反応例



験での反応パラメータの組み合わせ候補を多数、提案できるようになっている¹⁹⁾。今後、ハードウェアの進展に伴った有効なソフトウェアの開発が望まれている。

5-2. コンビナトリアル・ケミストリーとプロセスケミストリー

これは1節の第1表(d)に関する技術である。本稿では、研究開発の目的をプロセスケミストリーのための技術開発に重点をおいている。コンビナトリアル・ケミストリーと通常の有機合成技術の方法論上の差はどこにあるのだろうか。前者は固相法と液相法のいずれでも、多様な合成化合物から目的の化合物を「選ぶ」のに対して、後者は「分ける(分離する)」ことを主眼にしている。この両者の関係を概念的に示したのが第16図である^{3,12)}。



プロセス・ケミストリーでは、まず初めにターゲット(標的)化合物が定まっている。この化合物を得るためには、どのようにつくればよいかが課題である。このためには研究者の知識、経験や勘のほか、合成デザインのためのコンピュータ・ソフトウェアを援用して、いくつかのプロセス・ルート案が提案される。このなかから技術的に容易で、いかに安く、早く、安全につくれるかを総合勘案して最適なプロセスが決定される。

一方、コンビナトリアル・ケミストリーでは、いろいろな手法が提案されているが、それらはすべてひとつの出発(骨格)化合物をもとに、他の化合物と反応させて異なる置換基を導入するなどして、化合物群(ライブラリー)を構築している。ここではプロダクトが多様である。またこの化合物群と別の化合物群の組み合わせ反応(combinatorial synthesis)によって、さらに多数のライブラリーを構築できる。この中から要求機能にあった化合物の活性をスクリーニング評価(アッセイ, assay)して、たとえば医薬品の場合

では、そのもとになるリード化合物を短時間で見いだしうるのである。コンビナトリアル合成は、適当な評価手法が確立されれば、医薬品のほか農業、先端材料、触媒、香料、高分子構造などにも展開できる技術でもある。

第16図からもわかるように、プロセス・ケミストリーにおける自動化とコンビナトリアル・ケミストリーは、その研究・開発方向が逆である。しかし両者は自動化やロボット化したシステムを活用しており、研究・開発の効率化・迅速化をはかる点では共通した手法をもっていると言える。

5-3. マイクロリアクタ

反応容量が μl スケール程度のマイクロリアクタ(microreactor)が最近、研究開発されてきている^{2,3,20,21)}。果してマイクロリアクタは化学工業に役立ち得るのか、今後、どのようなことが期待されるのかについて、プロセスケミストリーのための合成自動化システムを構築する立場から述べる。本稿1節の第1表の分類(e)の属する技術である。

マイクロリアクタで強調したい期待効果は、次の2点である。

- (1) マイクロリアクタの反応場は確かに微小ではあるが、拡散混合に基づく反応時間は反応容器の代表的な長さの2乗に比例するので(長さを1/10にすれば、反応時間は1/100に減少する)、リアクタ内の流通量としては、医薬・化粧品などのファインケミカル分野で要求される連続生産量を、充分確保できる(年間6万トンの生産も可能である³⁾)。
- (2) 標的化合物に対するコンピュータによる合成経路設計と、マイクロリアクタによる合成可能性の検証という統合システムは、特に液相有機合成反応にとって、革新的な合成支援ツールになる可能性がある^{2,3)}。

しかし現在のマイクロリアクション技術では、仕込み、保温(加熱冷却)、分離(分液)は可能であるが、濾過、晶析、乾燥、蒸留といった単位操作や、スラリー系の反応や、塩の析出反応についても解決すべき実証的な課題は多い。足に下駄をあわせるのではなく、下駄に足をあわせるように、マイクロリアクタに最適な反応系をはやく見出すことが、今後の有機合成研究の鍵となろう。

6. おわりに

—技術の組織への蓄積と次世代への継承—

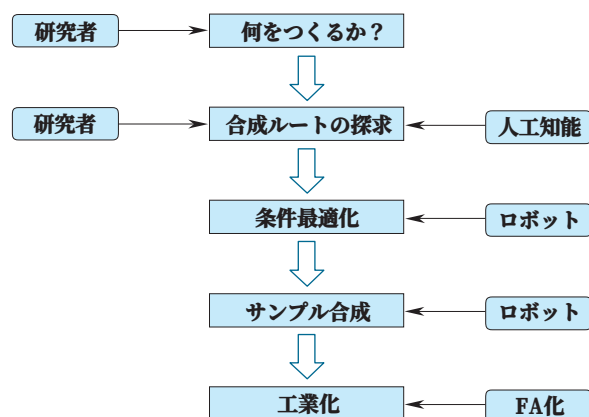
本稿で述べた有機合成実験のプロセスケミストリーにおける自動化は、古くて新しい課題である。自動

化システムの要求仕様の項目としては、反応の処理件数の増大、反応容量のほかに、バッチ系か連続系か、多機能か単機能か、汎用性と柔軟性、ユーザーフレンドリー性（有機合成研究者が使いやすいこと）、コンパクトネス、低価格などがある。これらのどの機能要素を重視するかによって、いろいろなシステム内容が設計できる。ひとつのシステムで全部の仕様を満足することは不可能に近い。また実験自動化システムにも、単一容器の反応制御から、反応系のプロセス制御システムや、ロボットによる自動合成ワークステーションなど多岐にわたっている。その強み、弱みをよく理解して、目的に応じて使い分け、ロボット化を含む自動化システム自体を棲み分けさせることが肝要である。

そもそも何のために合成実験の自動化を導入する必要があるのだろうか。研究者の人減らしのためでも、危険な作業を代替させるためのいずれでもない。実験自動化により、短絡的に即・研究の効率化につながるとは考えられない。研究開発全体としてみれば自動合成システムは効率化には寄与しうが、少数の探索実験の段階では、もちろん熟練実験の方が早く効率的である。

第17図に、研究者とロボットの棲み分けを示した。研究者は、観察が必要な探索実験や、複雑や特殊な実験を行って高度な知的活動をする。一方、自動化システムは、簡単でしかも数が多い探索実験、多数の反応条件の最適化実験、少量のサンプル合成、長時間の実験監視や制御作業には威力を発揮できる。知的ではない単純作業を、文句も言わずに、ひたすらこつこつ勤勉に、正確に、昼夜わかつた疲労せずに実験してくれる自動化システムは、研究者の助手として有効である。研究者はうまくシステムを活用して、より創造的な知的作業に注力していく時代にきている。研究者とロボットを含む自動化システムを棲み分けさせ、使い分けることが必要である。

第17図 研究者とロボットの棲み分け

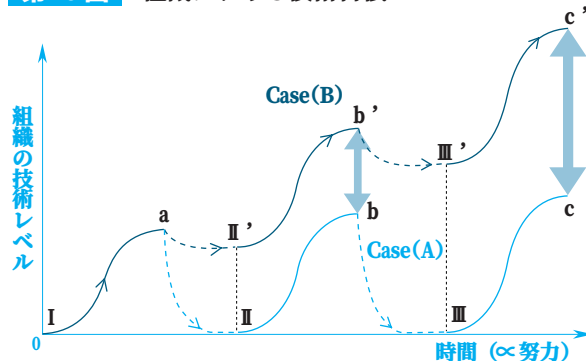


今後、自動合成機能を、第2図に示したようにコンピュータを活用した対象化合物の情報調査・解析、分子設計、合成ルート設計、自動構造決定の機能などと有機的に結合させることによってはじめて、有機合成における研究・開発全体の効率と速度を向上させることができると期待される。

しかし、このような表面的なお題目だけでは実際の自動化の推進ができにくいのも事実である。その障壁の要素として、①システム開発上の技術的な問題（ユーザーフレンドリーでなく使いにくいとか、コンパクト性に欠けるなど）、②有機合成研究に起因する問題（有機合成研究者固有の気質〔機械には使われたくないという生来の嫌悪感が人によってはある〕）、③研究組織・社会に起因する問題（大学と企業、日本と欧米では研究組織の構成要員の状況が異なる）などが考えられ、今後、これらを要因解析して対策を検討することが必要である。

さらにもうひとつ重要な課題は、本稿で述べたような基盤技術の蓄積と次世代への継承である。第18図(A)に示したように、ヒト、モノ、カネの貴重な経営資源を投じて、その努力に対して技術レベルは正比例しない、いわゆる成長曲線を描く。研究レベルがaに達した時、研究テーマが中止になったり、担当研究者が異動すると、その技術レベルが急激にIIに低下する。数年後、また類似の研究が立ち上がる。今度は、少しは学習効果があり、技術飽和点bに達する立ち上がり時間もはやく、そのレベルも前のa点よりは高い。しかしまた前回と同様な事態が発生すると、組織の技術レベルはまた急激に低下する。合成自動化テーマはわかりやすいので、過去、何回か類似の歴史を辿ってきた。経営環境や社会環境によって研究テーマが影響を受けることは必然ではあるが、われわれは、できればa→IIやb→IIIのように急激な技術レベルの低下をきたすことなく、環境により一時的な技術レベルの低下があっても、a→II'やb'→III'のような技術伝承をしていかなければならない。このためには、たとえば駅伝競走のたすきのような、属人

第18図 組織における技術蓄積



第19図 ケルンの大聖堂



的でない客観的なモノ（設計思想、開発ドキュメント、失敗のデータ・ベース化など）を次世代に引き継いで、当社の技術伝承を行っていきたいと考えている。ケース(A)の組織に第18図のb-b' c-cの格差の積み重ねが、ボディブローのように時間とともに効いてくるのは必至である。

第19図は、有名なドイツのケルン大聖堂である。この聖堂は、当時の選帝侯の大司教コンラッドが1248年に起工し、設計図どおりにできあがったのは1880年といわれている。実に632年間、約21世代の人たちが営々と築きあげてきたのである。われわれは、これほどの長期間を視野に入れることは不可能であるが、せめて1世代間位は、われわれが顔もまだ知らない世代へ合成自動化システムの設計思想を伝えていきたいという気概で研究開発を行っている。

本合成自動化システムの開発にあたり、3節のシステムに関しては(株)北浜製作所と、4節のシステムに関しては(株)モリテックスと、それぞれ共同開発を行った。また3節のシステムに関しては当グループの榎千秋、4節のシステムに関しては、戸島秀人(現・住化テクノサービス)、出内浩史(現・大分研究室)の諸氏の協力を得た。記して感謝する次第である。

引用文献

- 1) 銅金 巖, 岡本 秀穂, 高島 哲彦: 研究開発マネジメント, **54**, 276 (1996)
- 2) 岡本 秀穂: 化学工学, **63** (1), 27 (1999)
- 3) 岡本 秀穂: 有機合成化学協会誌, **57** (9), 805 (1999)
- 4) T. Sugawara et al.: J. Autom. Chem., **16**, 33 (1994)
- 5) 菅原 徹: ファルマシア, **31**, 1159 (1995); バイオサイエンスとバイオインダストリー, **54**, 276 (1996)
- 6) T. Sugawara, and D. G. Cork: Lab. Robot. Automat., **8**, 195 (1996)
- 7) J. S. Lindsey et al.: New J. Chem., **15**, 153 (1991)
- 8) J. S. Lindsey, L. A. Corkan: D. Erb: Rev. Sci. Instrum., **59** (6), 940 (1988)
- 9) G. W. Kramer et al.: Adv. Lab. Auto. Robot., **3**, 361 (1986)
- 10) P. Metivier et al.: Chemmetr. Intell. Lab. Syst., **17**, 137 (1992)
- 11) 住友化学, モリテックス(岡本 秀穂ほか): 特開平10-132828
- 12) 銅金 巖, 岡本 秀穂: “自動合成システムのプロセスケミストリーへの応用”: 「コンビナトリアル・ケミストリー」(化学同人, 1997) 所収 III章
- 13) H. Okamoto, K. Deuchi: Lab. Robot. Automat., **12**, 2 (2000)
- 14) 吉田 潤一, 岡本 秀穂: ファインケミカル, **28** (18), 14 (1999)
- 15) 岡本 秀穂: 応用物理, **42**, 313 (1973)
- 16) 岡本 秀穂: 応用物理, **64** (8), 817 (1995)
- 17) 新 誠一: 実用産業情報, **19**, 321 (2000)
- 18) 新 誠一: オートメーション, **42** (1), 10 (1997)
- 19) H. Du, S. Jindal, J. S. Lindsey: Chemmetr. Intell. Lab. Syst., **48**, 235 (1999)
- 20) W. Ehrfeld Ed.: “Microreaction Technology”, Springer, Berlin (1998)
- 21) 近畿化学協会編, 「マイクロリアクター技術の現状と展望」, 住化技術情報センター (1999)

PROFILE



岡本 秀穂
Hideho OKAMOTO

住友化学工業株式会社
有機合成研究所, 研究グループ(開発)
グループマネージャー, 主席研究員
工学博士



岩田 篤和
Atukazu IWATA

住友化学工業株式会社
有機合成研究所, 研究グループ(開発)
主任研究員

ケーキろ過操作における 各種パラメータ間の 普遍的相関関係

住友化学工業(株) 生産技術センター

遠 藤 禎 行
金 星 直 彦

A General Correlation Curve for Dust Cake Filtration in Solid-Liquid Separation

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Process and Production Technology Center

Yoshiyuki ENDO

Tadahiko KINBOSHI

The permeability of dust cakes on a filter in solid-liquid separation was studied theoretically and experimentally. The study investigated in particular the effects of particle polydispersity and shape factor on the permeability. In the experimental study, water permeability tests were carried out on six different types of powders including monodisperse spheres and various polydisperse non-spherical particles. Using the parameters derived from a theory that took into account the effects of the particle polydispersity and particle shape, all the collected data were found to correlate well with the dust cake porosity ranging from 0.3 to 0.7. The results suggest that the well-known Kozeny-Carman equation is not applicable to fluid permeation through particle layers having wide powder size distributions or irregular shape. With the proposed correlation, the permeation resistance of liquid across powder layers consisting of non-spherical and polydisperse particles can be quantified. The correlation is useful for the design of filtration devices for colloidal suspensions.

はじめに

固液分離装置の設計において、粉体層の透過抵抗を求めることは重要である。その際、透過抵抗は一般に透過試験と呼ばれる方法によって求められる。この透過試験の基本原理は充填塔などの設計（圧力損失の算出）にも使われている。そのため充填層の透過率に関する研究は多数報告されている¹⁻⁹⁾。それらの研究は興味深いものが多い一方で、広い粒径分布をもった非球形粒子からなる充填層に対しては毛管現象や流動面で誤差の多い仮定の上に成り立っており、普遍性に欠ける。

粒径分布が広い粉体の場合には、その平均粒子径を代表値として用いて透過率の計算をしても実際の結果と一致しないことがある。Gupte⁶⁾やMacDonab⁷⁾らは、Kozeny-Carmanの式やErgunの式が粒径分布が広い粒子層の場合に適用できないことを示している。それは、粒子サイズの異なる各粒径ごとの透過抵抗の平均値が、平均粒子径を用いて算出される透過抵抗値とかならずしも一致しないことに依る。ところが、従来の研究では非球形の多分散粒子（分布の広い粒子群）からなる種々の粒子層に対して、Kozeny-Carman

の式が用いられている。本質的にKozeny-Carmanの式に基づいた透過試験からでは粒子形状と多分散性（粒径分布の広さ）を分離して求めることができない。すなわち、この式からは比表面積（＝粒子群の単位体積当りの全粒子の表面積）しか得られない。この比表面積は粒子形状と多分散性とからなっているが、この式のみではこれら2つの因子を分けることができないのである。

実際の粉体を扱う限りは、この多分散性と粒子形状とを把握しておくことは透過抵抗を見積る上で重要である。にもかかわらず、従来はそれがわからないままに、実験を行ってきた。従来の研究では、それら2つの効果を独立して理論的に考えることがなされていなかったのである。

本報では、上記の問題を克服するために、粒子形状と多分散性の両方の効果を考慮した理論式を示し、粉体層を通過する液体の透過抵抗について実験的に検討した結果について述べる。

理論

ここで示す理論式の導出は個々の粒子の流体抵抗力の総和から透過抵抗力が得られるという古典的な手法

に基づいている¹⁰⁻¹²⁾。導出に際して次の4つの仮定をおく。

1) 粒径分布は次の対数正規分布で与えられるとする。

$$f(\ln d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln d_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right]$$

2) フィルター上に形成された粒子充填層（ケーキ層）の構造は均一、すなわち、粒子はランダムに充填されているとする。

3) 空隙率関数 $v(\varepsilon)$ は空隙率 ε のみの関数であるとする。この $v(\varepsilon)$ は、粒子層内にある隣接する粒子同士の距離の効果を考慮するためのもので、 ε が減少するほど透過する流体の見かけの粘度が増加することを補正する関数である¹³⁾。この $v(\varepsilon)$ については、多くの実験式が報告されているが^{8,14,15)}、理論的に導出されたものはない。

4) 本研究では、すべて粒子基準の Reynolds 数が 10 以下のところで実験を行っているため、粒子充填層内の粒子まわりの流れは Stokes 域であるとする。なお、高 Reynolds 数域の理論については文献 10) に示されている。

粒子充填層（ケーキ層）の圧力損失は充填層を構成する各粒子の流体抵抗力の総和である。これは次の基礎式で与えられる。

$$\Delta P_{cus} A = F_c u_i A H \quad (1)$$

ここで、 ΔP_c はケーキ層の圧力損失、 F_c はケーキ層単位体積内にある各粒子の流体抵抗力の総和、 u_s はケーキ層を流れる流体の空筒速度、 u_i は粒子回りの実際の流速で、 $u_s = u_i \varepsilon$ なる関係がある。 ε は粒子層の空隙率、 A はろ過面積、 H はケーキ層の高さである。

Stokes 域では、ケーキ層内にある 1 個の粒子に作用する流体抵抗力は次式で与えられる。

$$F_i = 3\pi\mu d_v u_i K \quad (2)$$

ここで、 μ は流体の粘度、 d_v は粒子の等体積球相当径、 K は動力学的形状係数である。 K は着目粒子の流体抵抗力を等体積球相当径を直径とする球の流体抵抗力で割り算した値として定義される形状係数である^{16,17)}。(2)式を用いて、 F_c は次のように表わせる。

$$\begin{aligned} F_c &= \int_{-\infty}^{\infty} F_i v(\varepsilon) n_t f(\ln d_v) d(\ln d_v) \\ &= 3\pi\mu u_i v(\varepsilon) K n_t d_{vg} \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 n_t はケーキ層単位体積内に存在する粒子の総数、 d_{vg} は d_v の幾何平均径、 σ_g は幾何標準偏差である。

n_t と空隙率 ε の関係は、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\pi}{6} d_v^3 n_t f(\ln d_v) d(\ln d_v) \\ &= 1 - \frac{\pi}{6} n_t \exp\left(3 \ln d_{vg} + \frac{9}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \end{aligned} \quad (4)$$

として与えられるので、(3)(4)式を(1)式に代入して、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_c R}{\mu_{us} H} &= \frac{18 v(\varepsilon) (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2} \\ \left(R \equiv \frac{d_{vg}^2 \exp(4 \ln^2 \sigma_g)}{K} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

この式は両辺とも無次元であることに注目したい。もし、粒子が球形で単分散（粒径がほとんど同じで粒径が揃っていること、このとき $\sigma_g = 1$ ）ならば、この式は次式となる。

$$\frac{\Delta P_c d_p^2}{\mu_{us} H} = \frac{18 v(\varepsilon) (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2} \quad (6)$$

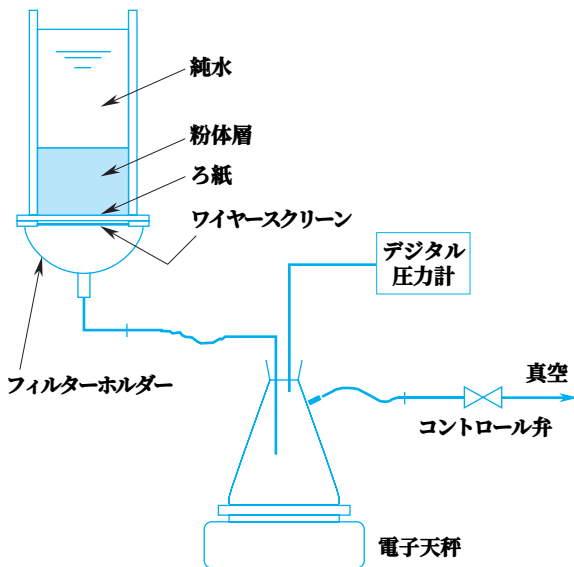
さらに、空隙率関数が $v(\varepsilon) = 10(1 - \varepsilon)/\varepsilon$ ならば、(6)式は Kozeny-Carman の式となる。(5)式には、幾何標準偏差 σ_g と動力学的形状係数 K の2つの重要な因子が含まれている。 $\sigma_g (> 1)$ が大きくなる（分布が広がる）と $\exp(4 \ln^2 \sigma_g)$ の値は急激に増加する。たとえば $\sigma_g = 1, 2, 3$ に対してそれぞれ $\exp(4 \ln^2 \sigma_g) = 1.0, 6.8, 125$ となる。 σ_g が大きな多分散粒子の場合にこの効果は無視できない。次に、動力学的形状係数 K であるが、球形粒子ならば $K = 1$ であるが、非球形になると 1 より大きな値をとる。後述の実験で利用したタルク粒子の場合には $K = 2.04$ にもなる¹⁶⁾。このような場合に K の効果は無視できない。

実験方法

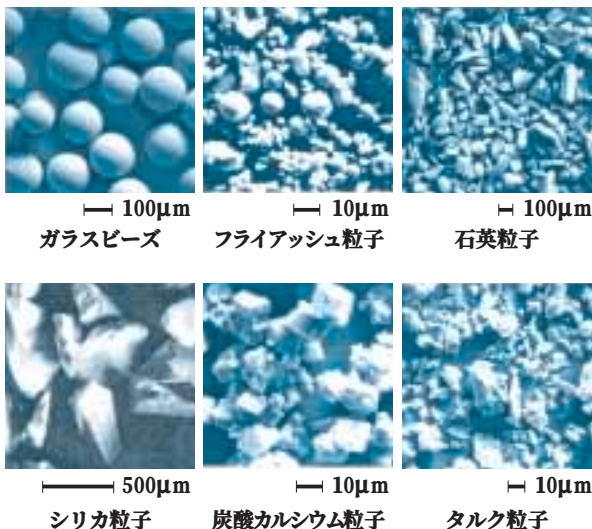
はじめに、粉体を約 200 cm³ の純水（水温は 290 - 295 K）中に懸濁させ、粒子懸濁液を調製した。この懸濁液を第 1 図に示したフィルターホルダーに供給した。フィルターホルダーにはあらかじめろ紙（東洋ろ紙 Type 2、有効ろ過面積 17.72 cm²、内径 47.5 mm）がセットしてある。真空吸引によって、懸濁液の水をフラスコ内に吸引し、ケーキ層を形成させた。

ケーキ層形成後にケーキ層表面の平面度を維持したまま、約 500 cm³ の純水をゆっくりフィルターホルダーに注いだ。真空ラインのバルブを開けて、透過試験を開始した。ケーキ層を透過した純水の質量を電子天秤にて計量し、同時にデジタル圧力計（オカノワックス製 VP-76A）にて、ケーキ層の圧力損失を計測した。水の流量と圧力損失が定常に達したときの両値を記録した。このような実験の前と後とで、ケーキ層の高さをチェックしたが、その差は 3 % 以内であったので、その影響は無視した。

第1図 実験装置



第2図 実験で使った粒子のSEM写真



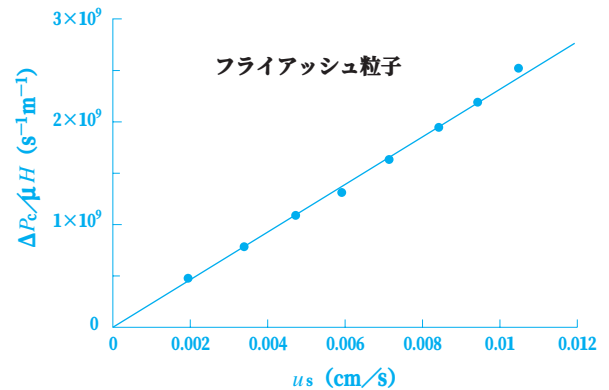
実験結果と考察

第2図に実験で使った6種類の粒子のSEM写真を示す。ガラスビーズは球形で単分散の粒子である。フライアッシュは球形であるが多分散の粒子である。石英とシリカ粒子はともに多分散で角のある形状をしている。炭酸カルシウムは立方体に近い形状で、タルク粒子はフレーク状である。第1表にこれら粒子

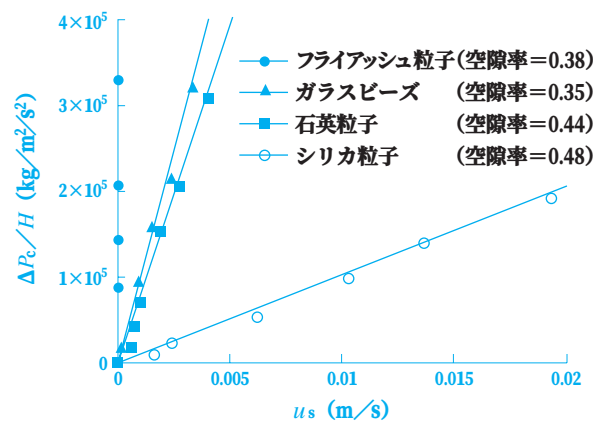
第1表 実験で使った粒子の物性

粒子名		ガラスビーズ	フライアッシュ	石英	シリカ	炭酸カルシウム	タルク
個数基準幾何平均径	NMD (μm)	138	2.0	82	480	7.0	2.5
幾何標準偏差	σ_g (—)	1.15	2.40	1.84	1.29	1.64	2.14
動力学的形状係数	K (—)	1.0	1.0	1.36	1.57	1.1	2.04
粒子密度	ρ_p (kg/m ³)	2400	2150	2450	2650	2710	2750

第3図 実験結果の一例(フライアッシュ粒子)



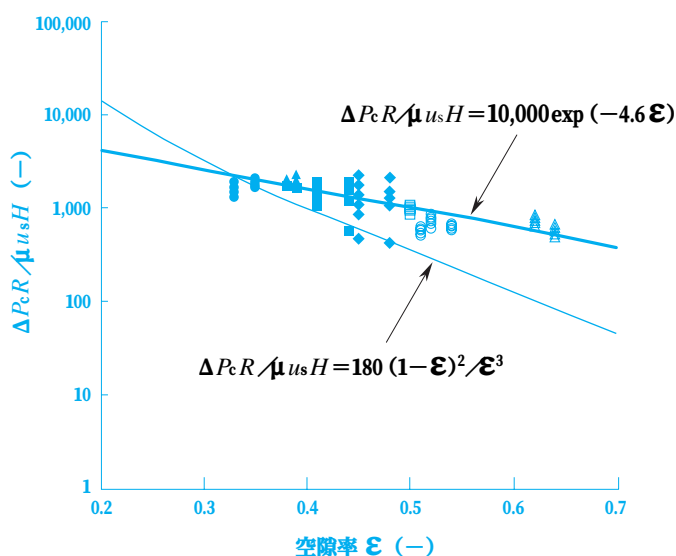
第4図 各種粉体の測定結果例



の物性を示す。粒径分布(幾何平均径NMDと幾何標準偏差 σ_g)はMalvern製のMastersizer S (Type MAM5005)によって計測した。この装置の粒径測定原理は、レーザー回折法と光散乱法の組合せに基づいている。第1表に示した動力学的形状係数は文献16)から引用した。ただし、炭酸カルシウム粒子は立方体($K=1.08^{17)}$)に非常に近いので $K=1.1$ とした。

第3図に測定結果の一例(フライアッシュ粒子)を示す。横軸の流速の増加に比例してケーキ層の圧力損失 ΔP_c (縦軸に相当)が増加することがわかる。 ΔP_c はろ紙の圧力損失を除いたケーキ層のみの圧力損失である。第4図に4種類の粒子の測定結果を比較して示す。ケーキ層の空隙率が0.4前後のものを選んでプロットしているが、粒子の種類によって直線の傾き

第5図 無次元相関関係で表した実験結果



●	ガラスビーズ	($H=100\text{mm}$, $\epsilon=0.35$)
●	ガラスビーズ	($H=50\text{mm}$, $\epsilon=0.33$)
●	ガラスビーズ	($H=20\text{mm}$, $\epsilon=0.33$)
▲	フライアッシュ粒子	($H=20\text{mm}$, $\epsilon_v=0.38$)
▲	フライアッシュ粒子	($H=10\text{mm}$, $\epsilon_v=0.39$)
■	石英粒子	($H=100\text{mm}$, $\epsilon=0.44$)
■	石英粒子	($H=50\text{mm}$, $\epsilon=0.41$)
◆	シリカ粒子	($H=100\text{mm}$, $\epsilon=0.48$)
◆	シリカ粒子	($H=50\text{mm}$, $\epsilon=0.45$)
○	炭酸カルシウム粒子	($H=30\text{mm}$, $\epsilon=0.54$)
○	炭酸カルシウム粒子	($H=20\text{mm}$, $\epsilon=0.50$)
○	炭酸カルシウム粒子	($H=15\text{mm}$, $\epsilon=0.51$)
○	炭酸カルシウム粒子	($H=10\text{mm}$, $\epsilon=0.52$)
△	タルク粒子	($H=20\text{mm}$, $\epsilon=0.62$)
△	タルク粒子	($H=10\text{mm}$, $\epsilon=0.64$)
—	計算線	
—	計算線	

が異なることがわかる。このような比例関係はすべての粒子に対して見られるが、直線の傾きは、粒子充填層の物性（粒径分布、粒子形状、空隙率など）に依存して異なる。このような物性の異なるものに対して、普遍性を調べるために、第5図に全粒子の全実験データをプロットした。この図は無次元項で表わされた(5)式に基づいており、図の縦軸は(5)式の左辺を、横軸はケーキ層の空隙率である。図中の細い実線は、(5)式で $v(\epsilon)=10(1-\epsilon)/\epsilon$ を仮定した計算線である。空隙率が約0.4以下で、実測値はほぼこの計算線に一致している。図中の太い実線は全実測値にフィットするように引いた計算線である。第5図のような相関は、先の実験方法のところで述べた小さなフィルターホルダー（内径47.5mmの円筒形）を用いた簡単な透過試験から得られる。この相関関係は、固液分離する場合のろ過器の計設やろ過操作条件の決定に役立つ。

第5図の相関は、非球形でかつ多分散粒子からなるケーキ層の透過抵抗が(5)式で定量的に評価できることを示す結果である。粒子の形状や粒径分布の多分散性を考慮した(5)式は、従来から用いられているKozeny-Carmanの式に代わるべきものである。

おわりに

フィルター上のケーキ層の液透過率に及ぼす粒子形状と粒径分布広がりについて理論と実験の両面から検討した。粒子形状と粒径分布の広がりの効果については、球形単分散粒子および非球形多分散粒子を含む6種類の粉体を用いて水を透過する実験から検証できた。すなわち、広い粒径分布や不整形粒子を用いた実験をも含めて実験結果は理論解析結果によ

って非常によく相関できた。ここで示した相関関係は、従来から用いられているKozeny-Carmanの式が狭い粒径分布を有しかつ形状の明確に定まった粒子に対してのみにしか適用できないという問題を解決したものである。通常用いられる粉体は、非球形で粒径分布が広いものがほとんどで、ここで示した相関はそれらに対して適用でき、ケーキ層の透過率の定量的予測を可能にした。ここで示した方法は、ろ過器の設計やろ過の操作条件を決定する上での有力な手法となる。

使用記号

A	ろ過面積 (m^2)
d_p	粒子径 (m)
d_{pg}	幾何平均径 (m)
d_v	等体積球相当径 (m)
d_{vg}	d_v の幾何平均径 (m)
$f(\ln d_p)$	粒径分布関数(確立密度関数) (—)
F_c	粉体層単位体積内に存在する各粒子に働く流体抵抗力の総和 (N)
F_1	一個の粒子に作用する流体抵抗力 (N)
H	ケーキ層の高さ (m)
n_t	粉体層単位体積内に存在する粒子総数 (m^{-3})
u_s	空塔速度 (ms^{-1})
u_i	粉体層内を流れる流体の実速度 (ms^{-1})
$v(\epsilon)$	空隙率関数 (—)
R	(5)式で定義した関数
ΔP_c	ケーキ層の圧力損失 (Pa)
ϵ	空隙率 (—)
K	動力学的形状係数 (—)
μ	流体の粘度 (Pa s)
ρ_p	粒子密度 (kg m^{-3})
σ_g	幾何標準偏差 (—)

引用文献

- 1) J. Kozeny : *Royal Academy of Science*, Vienna, Proc. Class I **136**, 271 (1927)
- 2) P. C. Carman : *Trans. Int. Chem. Eng.*, London **15**, 150 (1937)
- 3) P. C. Carman : *J. Soc. Chem. Ind.*, **57**, 225 (1938)
- 4) R. L. Blaine : *ASTM Bull.*, No.123, 51 (1943)
- 5) B. H. Kaye : *Powder Technol.*, **1**, 11 (1967)
- 6) A. R. Gupte, Dr.-Ing. Ph.D. dissertation, University of Karlsruhe, Germany (1970)
- 7) I. F. Macdonald, M. S. El-Sayed, K. Mow and F. A. L. Dullien : *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **18**, 199 (1970)
- 8) F. A. L. Dullien : *Porous Media-Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press, New York, p.157 (1979)
- 9) K. Shinohara : *Handbook of Powder Science and Technology 2nd ed*, M. E. Fayed and L. Otten ed., Chapman & Hall, New York, p.116 (1997)
- 10) Y. Endo, D.-R. Chen and D. Y. H. Pui : *Powder Technol.*, **98**, 241 (1998)
- 11) Y. Endo, D.-R. Chen and D. Y. H. Pui : *Filtration and Separation*, March, 191 (1998)
- 12) J. Bear : *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, New York, p.167 (1972)
- 13) T. G. M. van de Ven : *Colloidal Hydrodynamics*. Academic Press, London, p.222 (1989)
- 14) O. Molerus, M. H. Pahl and H. Rumpf : *Chemie. Ing. Tech.*, **43**, 376 (1971)
- 15) H. Rumpf and A. R. Gupte : *Chemie. Ing. Tech.*, **43**, 367 (1971)
- 16) C. N. Davies : *Particle-Fluid Interaction, J. Aerosol Sci.*, **10**, 477 (1979)
- 17) W. C. Hinds : *Aerosol Technology*, Wiley, New York, p.48 (1984)

PROFILE



遠藤 禎行

Yoshiyuki ENDO

住友化学工業株式会社
生産技術センター
大阪プロセスグループ
主席研究員



金星 直彦

Tadahiko KINBOSHI

住友化学工業株式会社
生産技術センター
大阪プロセスグループ
主任研究員

千葉工場 TPE プラントの増強

熱可塑性エラストマー（TPE）について、需要拡大に応じるため、1999年夏、プラントを増強いたしました。

熱可塑性エラストマーは、樹脂とゴムの両方の性質を併せ持つ特長から、自動車のエアバッグカバーや内装材料をはじめ、塩化ビニル樹脂（PVC）の代替材料としても注目されており、今後も、需要の増加が期待されています。



エアバッグカバーに使用されている TPE

医薬事業の戦略的・効率的な運営について

医薬事業の戦略的かつ効率的な運営を図るため、1999年8月、医薬事業の総合調節機能を果たす「医薬事業室」を新設いたしました。

また、研究開発について、より一層の効率化を図るため、8月に、医薬品の初期安全性研究等を、さらに10月には、医薬品の開発化合物の工業的合成法の開発研究等を、それぞれ住友製薬(株)から住友化学工業(株)に移管いたしました。

住友化学工業(株)と住友製薬(株)は、今後とも、それぞれの強みを生かした連携を一層強め、住友化学グループとしての医薬品事業をさらに発展させていく考えです。



医薬品の研究開発

工場・研究所紹介

世界に誇る

“バイオテクノロジーの開発”

生命工学研究so

〒665-8555 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号

TEL (0797)-74-2000

FAX (0797)-74-2127

地区名

従業員数

宝 塚

約50名

人類は今、人口の爆発的な増加にともなう食糧不足、高齢化社会における医療問題、地球環境の悪化など、数多くの課題に直面しています。これらの課題を解決し、人類に明るい未来をもたらす技術として、バイオテクノロジーに大きな期待が寄せられています。

住友化学ではバイオテクノロジー分野における研究効率向上のため、1981年に社内の関連部門を統合し、バイオテクノロジー研究センターとして生命工学研究組織が発足しました。その後、1984年には生命工学研究soとして独立の組織となり、人員・設備とも拡充されました。

「新規バイオ製品の開発」

生命工学研究soは、農業化学品研究so、生物環境科学研究所の一部とともに、住友化学のライフサイエンス関連研究地区である宝塚にあります。そのなかで、バイオテクノロジーを農業分野および医薬・医療分野における新規バイオ製品開発に生かすべく、研究開発を推進しています。

農業分野では、従来から植物関連研究に取り組んでおり、組織培養技術を利用したニンニクの優良種苗生産については既に三沢工場内にある(株)エム・ジー・エスにおいて実用化しています。現在は、新品種の育成に有用な新規遺伝子の探索と、その遺伝子

を導入した植物の作出を目指しています。また、砂漠等の強光下でも生育する植物の育種研究を行っています。

医薬・医療バイオ研究においては、肥満などの生活習慣病の発病メカニズムを明らかにすることにより、そのメカニズムを利用した治療薬や診断薬の探索研究を行っています。

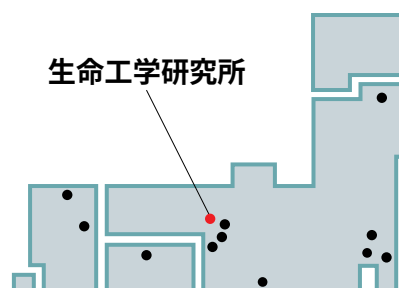
これらの研究開発においては、農業化学品研究soや住友製薬との共同研究など、社内のみならず関連グループとも深い連携を保ちながら進めているところです。さらに、海外ベンチャー企業の活用や国内外大学との共同研究など社外研究機関とも幅広く提携を行っています。

「21世紀に向けて」

バイオテクノロジーは、1970年代以降急速に進展した技術であり、現在も次々に新しい技術が開発されています。生命工学研究soにおいても、従来からの遺伝子組換え技術、組織培養技術、プロテインエンジニアリング等に加えて、ハイスループット・スクリーニング・システム、ゲノム解析やプロテオミクス解析などの構造解析技術、バイオインフォマティクスなど最新のバイオテクノロジーを駆使し、今後さらに新しい技術も取り入れて研究を進めていくことにより、よりスピーディーな新製品開発を目指して挑戦し続けているところです。



ハイスループット・スクリーニング・システム全景



生命工学研究so

サニタリー用アクリル樹脂板

スミペックス SA

スミペックス SA は、当社が販売しておりますメタクリル樹脂板（スミペックス）の新しいグレードです。精密な樹脂設計技術と長期実用試験をベースにつくられた本グレードは、サニタリー用途（浴槽、洗面台など）に適した以下の特長を有しています。

特 長

- 高い真空成形特性（伸び率、肉厚保持性）
- 高い耐熱水性
- さまざまなカラーバリエーション

本製品を真空成形したのち、FRP にて補強することで、アクリル浴槽（写真参照）や洗面台が製造でき、すでに国内外のユーザーにご好評を得ています。

コンタクト先：メタアクリル事業部 アクリルシート部
〒104-8260 東京都中央区新川 2-27-1
TEL 03-5543-5493 FAX 03-5543-5918



発泡美人：スミセラー[®]

スミセラー[®]

スミセラーは緻密な表面層と微小独立泡からなる発泡倍率 2～6 倍のポリプロピレン製シートです。

スミセラーは特に二次加工性に優れ、物流、看板・標識、畳等幅広い分野で使用されています。

スミセラー製の通函は耐水性に優れ水洗が可能で衛生的なこと、リユースが可能なことから食品・医薬分野で紙段ボールに変わる素材として期待されています。

また不織布を貼合したスミセラーは軽量、熱成形が可能なことより自動車分野でコスト低減、省エネの観点から高い評価を得ています。

特 長

- 軽量かつ高剛性
- 安全かつ衛生的
- 均一微小セル径でソフトな表面感触
- 優れた表面平滑性で印刷性に優れる
- リデュース、リサイクル、リユースの 3R に優れ、環境適応商品に最適



通函



トランクマット(成形)

コンタクト先：住化プラステック(株) 産業資材部
TEL 03-5543-5436
FAX 03-5543-5935

カーボンラジカルキャッチャー

押出試験 - SBS 樹脂 -



Control



GM(0.3%)



Control



GM(0.3%)

「Sumilizer® GM」/「Sumilizer® GS」

Sumilizer® GM/Sumilizer® GSは、ポリマー中に発生する活性ラジカルを直接捕捉する機能を有し、SBSやSBRといったブタジエン系熱可塑性樹脂に用いられる加工安定剤です。さらに最近では、このユニークな機能を生かして、新規用途へ適用できるものと期待しています。

期待新規用途

- ダイマー、トリマーの捕捉 PS
- 分子量低下抑制 PS、PE
- 重合停止 PVC
- ゲル化防止 EPDM

コンタクト先：化成品事業部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5641

FAX 03-5543-5916

生育促進と病害軽減に貢献！

効 果
(キュウリ、播種後20日目)



無処理区

根剛力区

根剛力®

根剛力は、PGPF（植物生育促進菌類）の一種フォーマ菌を食品工業汚泥堆肥に加え、好気発酵させた特殊肥料です。育苗土や圃場に散布・混合することにより、トマト、ナス、キュウリ等に対して生育促進効果や病害に罹りにくくする効果を発揮します。

コンタクト先：農材事業部 肥料部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5781

FAX 03-5543-5924

外部表彰受賞紹介

◆有馬啓記念 バイオインダストリー協会賞

生命工学研究所 主席研究員
(現職:日本バイオインダストリー協会)

藪崎 義康

生物環境科学研究所 主席研究員

金子 秀雄

業績 「ヒト肝チトクロームP450を発現する組換え体酵母の薬物への応用」



Yoshiyasu YABUSAKI



Hideo KANEKO

医薬品開発の効率化および農業、一般化学物質のリスクアセスメントの向上のためにヒトでの化学物質の薬物代謝を予測することは非常に有用である。そこで、薬物代謝で最も重要な役割を果たす酸化酵素であるヒト肝臓中チトクロームP450の11分子種のそれぞれを酵母内で発現させることに成功した。現在、これら酵母内発現P450は自社内での活用のみならず、住化分析センターより市販され広く利用されている。

◆植物化学調節学会奨励賞



Toshiya MURANAKA

生命工学研究所 主任研究員
村中 俊哉

業績
「植物の糖・脂質代謝制御に関わるプロ
テインキナーゼに関する研究」

植物の糖・脂質代謝に関与する酵素群が、転写・翻訳・翻訳後にどのような制御を受けるか未だ不明な点が多い。タバコからプロテインキナーゼNPK5のcDNAをクローニングし、生化学、分子生物学、構造生物学的手法を用い、NPK5の糖・脂質代謝における機能を明らかにした。本キナーゼが関与するシグナルトランスダクションを人為的に制御することにより、将来、作物の糖質・脂質を改変できる可能性がある。

◆望月喜多司記念奨励賞



Yoshihide MATOBA

生物環境科学研究所 主任研究員
的場 好英

業績
「家庭用殺虫剤のリスクアセスメント
モデルの開発」

家庭用殺虫剤の使用人や居住者の安全性を評価するため、散布後の気中や床などでの殺虫剤の濃度を予測する新たな手法を構築し、モデルとして開発した。予測値は実測値とよく合致しており、モデルの信頼性は高い。さらに、家庭内での居住者の接触や吸入による曝露量を気中濃度と床残留量から予測する手法を考案し、化合物の持つ毒性値と比較することで、大人や幼児のリスクアセスメントを可能にした。

◆1999年度 安全工学論文賞



Eisaburo MIYATA

生産技術センター
宮田 栄三郎

業績
「芳香族化合物のスルホン化反応の
熱的危険性解析」

トルエンおよびベンゼンの硫酸によるスルホン化反応を対象として、液-液2相系反応の攪拌停止による危険性について研究を行った。この系では、攪拌停止状態から急激に攪拌を再開させた時に大きな発熱を生じるため、発熱速度を定量的に評価する事が重要である。

研究の結果、反応が完結する濃度条件下では発熱速度は硫酸濃度に依存せず、むしろ攪拌速度や液体の物性変化に伴う攪拌効率の変化に大きく依存することを明らかとした。また、液滴の分散度合いを表すウエーバー数(We)を基に攪拌再開後の最大発熱速度の予測手法を構築した。

主な投稿論文・口頭発表

(1999年7月～1999年12月)

高分子材料

CO₂-Induced Stereocomplex Formation of Stereoregular Poly(methyl methacrylates) Blends and Microcellular Foams

水本 智裕 (基礎化学品研究所)

Macromolecules 99 Polymer in the new millennium (イギリス), 1999年9月5日～9日

Novel TPO Compound for Powder Slush Molding of Auto Interior Skins

杉本 博之 (石油化学品研究所)

SPE Automotive TPO Global Conference (アメリカ), 1999年9月20日～22日

ポリエチレン薄膜の延伸破壊機構の検討 -TEMによる破壊のその場観察

笠原 達也, 山口 登 (石油化学品研究所)

第48回高分子討論会 (新潟大学), 1999年10月6日～8日

スーパーオレフィンポリマーの性能と固体構造

下條 盛康, 大川 健一, 貞利 甫, 松田 雅敏*, 野村 孝夫* (石油化学品研究所, *トヨタ自動車(株))

第48回高分子討論会 (新潟大学), 1999年10月6日～8日

メタアクリル樹脂の真空成形過程のコンピューターシミュレーション

小倉 公司, 谷藤 眞一郎*, 高橋 雅興** (基礎化学品研究所, *(株)プラメディアリサーチ, **京都工芸繊維大学)

プラスチック成形加工学会 第7回秋季大会 (名古屋), 1999年10月13日～14日

PP/PP 同種異形態複合材料の基礎的研究

北山 威夫, 福井 辰郎*, 石倉 健太郎**, 岩本 正治**, 濱田 泰似** (樹脂開発センター, *京都工芸繊維大学, **京都工芸繊維大学)

プラスチック成形加工学会 第7回秋季大会 (名古屋), 1999年10月13日～14日

発泡成形プロセスにおける樹脂粘度およびCO₂濃度

のオンライン測定

永田 武史*, 大嶋 正裕*, 谷垣 昌敬*, 野殿 光紀, 黒田 竜磨 (樹脂開発センター, *京都大学工学部) プラスチック成形加工学会 第7回秋季大会 (名古屋), 1999年10月13日～14日

Control of Crystallization Process of Novel TPO with New Elastomer

穂積 英威, 常法寺 博文, 西山 忠明, 今井 昭夫 (石油化学品研究所)

7th SPSJ International Polymer Conference (IPC99) (横浜), 1999年10月26日～29日

Polypropylene Foam Sheet "Sumiceller®"

坂本 昭宣 (樹脂開発センター)

6TH Japan International SAMPE Symposium (東京), 1999年10月26日～29日

PMMA ステレオコンプレックス

水本 智裕 (基礎化学品研究所)

高分子学会中国・四国支部高分子講座 (愛媛大学), 1999年12月3日

無機・金属材料

水酸化アルミニウムと環境対策

溝江 利之 (基礎化学品研究所)

第48回ニューフロンティア材料部会例会 (大阪), 1999年7月27日

MgO 超強塩基性の発現機構に関する量子化学計算

石田 雅也, 後口 隆*¹, 井上 朋也*², 入澤 潤*³, 角本 輝充*⁴, 高橋 由幸*⁵, 田辺 信央*⁶, 藤田 俊雄*⁷, 山下 修*⁸, 横井 泰治*⁹, 中山 明*¹⁰, 宮本 明*¹¹ (筑波研究所, *¹宇部興産(株), *²旭化成工業(株), *³旭硝子(株), *⁴大阪瓦斯(株), *⁵(株)日本触媒, *⁶三井化学(株), *⁷昭和電工(株), *⁸花王(株), *⁹東京ガス(株), *¹⁰(社)新化学発展協会, *¹¹東北大学工学部) 第84回触媒討論会 (秋田大学), 1999年9月29日～10月2日

新しいαアルミナ担体と同担持銀触媒によるエチレン酸化反応

内田 義男, 小野 浩幸*, 菖蒲 明己* (筑波研究所, *室蘭工業大学)

第84回触媒討論会(秋田大学), 1999年9月29日－10月2日

Rheological Properties and Pressure Filtration of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Suspensions

平田 好洋*, 吉富 晶彦*, 早田 和宣*, 東 誠*, 三枝 邦夫 (筑波研究所, *鹿児島大学)

米国セラミックス学会環太平洋支部会議(アメリカ), 10月27日－29日

高機能性水酸化アルミニウムの展開 －人造大理石～ダイオキシン対策－

溝江 利之 (基礎化学品研究所)

平成11年度基礎化学講習会(愛媛大学), 1999年11月12日

精密化学関連製品

Annual Review 1998 染料

安部田 貞治 (精密化学品研究所)

染色工業, 47 (8), 15－29 (1999)

第5回アジア繊維会議の概要 (染色加工関係)

安部田 貞治 (精密化学品研究所)

染色工業, 47 (11), 16－18 (1999)

酸化防止剤と光安定剤の基礎

児島 史利 (精密化学品研究所)

高分子学会 高分子の崩壊と安定化研究会(大阪科学技術センター), 1999年7月1日

楕形ポリマーポリオールの変電防止効果とその機構について

井山 浩暢 (精密化学品研究所)

高分子学会 1999年高分子の崩壊と安定化研究討論会(工学院大学), 1999年12月10日

農業化学関連製品

Production of High Quality Seed Bulb of Garlic

長久保 有之, 高市 みゆき, 大江田 憲治, 大塩 裕陸

(生命工学研究所)

Plant Biotechnology, 16 (3), 207－212 (1999)

第28回農業のFAO規格に関するインフォーマルミーティング

古田 リツ子, 中島 彩子* (生物環境科学研究所, *日産化学(株))

日本農業学会誌, 24 (3), 351－352 (1999)

RHL41 ジンクフィンガータンパク遺伝子の導入による強光ストレス耐性の向上

飯田 朝子, 菊地 博美, 渡辺 英二郎, 大江田 憲治 (生命工学研究所)

The 10th International Conference on Arabidopsis Research (オーストラリア), 1999年7月4日

ヒトプロゲステロンレセプターに対するインビトロ影響評価法 －ピレスロイド剤を中心とした各種化学物質の検討Ⅱ－

住田 佳代, 斎藤 幸一, 磯部 直彦, 金子 秀雄, 中塚 巖 (生物環境科学研究所)

第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌), 1999年7月21日

Isolation and Characterization of Omega3-desaturase Gene from Green Algae *Chlorella* sp.

村中 俊哉, 山口 典子, 西出 哲也, 村上 仁一* (生命工学研究所, *技術・経営企画室)

第16回国際植物科学会議(アメリカ), 1999年8月1日－7日

新規BT剤エスマルクDFの殺虫活性

諫山 真二, 小川 正臣, 笠松 紀美 (農業化学品研究所)

日本応用動物昆虫学会中国支部・日本昆虫学会中国支部合同例会(神戸大学), 1999年10月15日

殺虫性ピリジルーピリドン系化合物の合成と化学的反応性

坂本 典保, 石渡 多賀男*¹, 栗田 靖之*², 柳 和則*³, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所, *¹生活環境事業部, *²筑波研究所, *³生命工学研究所)

第15回農業デザイン研究会(神奈川), 1999年11月4日－5日

超微粒ドライミスト製剤「ミラクンGX」を利用した ゴキブリ防除結果

川口 忍*¹, 川田 均, 宮地 宏幸*², 渡辺 護*³ (生活
環境事業部, *¹住化ライフテック(株), *²液化炭酸(株),
*³富山県衛生研究所)

第11回日本環境動物昆虫学会年次大会(奈良女子
大学), 1999年11月5日-6日

イミプロトリン水性エアゾール

田中 康順, 西部 勲, 松永 忠功, 石渡 多賀男* (農
業化学品研究所, *生活環境事業部)

第11回日本環境動物昆虫学会年次大会(奈良女子
大学), 1999年11月5日-6日

d-d-T-シフェノトリンの殺虫活性

松永 忠功 (農業化学品研究所)

第11回日本環境動物昆虫学会年次大会(奈良女子
大学), 1999年11月5日-6日

光ストレス誘導型ジंकフィンガータンパク質遺伝子 の導入による強光耐性の付与

飯田 朝子, 菊池 博美, 鳥飼 聡美, 大江田 憲治 (生
命工学研究所)

第17回バイオテクノロジー シンポジウム(東京), 1999
年11月12日

半 導 体 関 連 製 品

Growth of n⁺GaAs and AlGaAs with High Carrier Concentration Using Heterojunction with InGaAs

高田 朋幸, 笹島 裕一, 秦 雅彦, 善甫 康成, 福原
昇, 前田 尚良 (筑波研究所)

1999 41st Electronic Materials Conference (アメ
リカ), 1999年6月30日-7月2日

BPSG膜エッチング抑制洗浄液の検討

高島 正之, 青木 秀充* (精密化学品研究所, *日本電
機(株))

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

Wマスクを用いたELO GaNのTEMによる評価

本多 祥晃, 家近 泰, 前田 尚良 (筑波研究所)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

減圧MOVPE法によるW埋込み構造の作製

灰野 正敏*, 山口 元男*, 水谷 広光*, 西山 克哉*,
元垣内 敦司*, 三宅 秀人*, 平松 和政*, 澤木 宣彦
**, 家近 泰, 前田 尚良 (筑波研究所, *三重大学,
**名古屋大学)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

MOVPE-GaN選択成長によるタングステン埋め込み 構造の作製

南部 信吾*, 川口 靖利*, 澤木 宣彦*, 元垣内 敦司
, 三宅 秀人, 平松 和政**, 家近 泰, 前田
尚良 (筑波研究所, *名古屋大学, **三重大学)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

選択横方向成長によるW埋め込み構造と評価

平松 和政*, 南部 信吾**, 川口 靖利**, 澤木 宣彦
**, 灰野 正敏*, 山口 元男*, 元垣内 敦司*, 三宅
秀人*, 家近 泰, 前田 尚良 (筑波研究所, *三重大
学, **名古屋大学)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides

平松 和政*, 西山 克哉*, 元垣内 敦司*, 三宅 秀人*,
家近 泰, 前田 尚良 (筑波研究所, *三重大学)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

タングステンをマスクに用いた高品質ELO GaNの評価

元垣内 敦司*, 大西 勝*, 三宅 秀人*, 平松 和政*,
曾根 弘樹**, 川口 靖利**, 澤木 宣彦**, 家近 泰,
前田 尚良 (筑波研究所, *三重大学, **名古屋大学)

第60回応用物理学会学術講演会(甲南大学), 1999
年9月1日-4日

Investigation of Growth Process of GaN

Film on Sapphire by Molecular Dynamics Method

小野津 嵩之*, 三浦 隆治*, 高見 誠一*, 久保 百司*, 宮本 明*, 家近 泰, 前田 尚良 (筑波研究所, *東北大学)

表面科学会第3回国際シンポジウム (早稲田大学), 1999年11月29日 - 12月1日

光学・表示関連製品

Method to Measure Retardation of Biaxial Compensation Film for LCD Application

清水 朗子, A. Lien *¹, 師岡 光雄*², 三好 由起*², C. Cai *³ (基礎化学品研究所, *¹IBM, *²日本IBM (株), *³Polytechnic University)

Euro Display 99(The 19th IDRC) (ドイツ), 1999年9月6日

分子間相互作用を用いた配向シミュレーション

石飛 昌光 (筑波研究所)

1999年日本液晶学会討論会 (富山大学), 1999年9月29日 - 10月1日

高屈折率異方性を示すフェニルアセチレン液晶性化合物～骨格へのメチル置換基導入による特性への影響～

関根 千津, 藤沢 幸一, 紺矢 直人*, 南井 生好* (筑波研究所, *有機合成研究所)

1999年日本液晶学会討論会 (富山大学), 1999年9月29日 - 10月1日

Monte Carlo Simulation of Liquid Crystal Using Extended Inter-Molecular Potential

石飛 昌光 (筑波研究所)

The 5th International Conference on Computational Physics (石川), 1999年10月11日 - 13日

中間調解析によるフィルムシート欠陥検出手法

廣瀬 修 (生産技術センター)

精密工学会外観検査の自動化ワークショップ (工学院大学), 1999年11月4日 - 5日

人体と非導電物質及び人体と導電物質の識別が可能なセンサの開発

梅崎 重夫*, 鷺崎 一郎 (生産技術センター, *労働省産業安全研究所)

日本機械学会 (第8回交通・物流部門大会) (川崎), 1999年12月8日 - 10日

医薬・医療関連製品

コンビナトリアル・ライブラリーのHigh Throughput解析システム

岡本 昌彦 (生物環境科学研究所)

化学と工業, 52 (9), 1177 - 1178 (1999)

Identification of NRF2, a Member of the NF-E2 Family of Transcription Factors, as a Substrate for Caspase-3 (-like) Proteases

大坪 嗣輝, 鎌田 真司*, 三上 寿幸, 村上 裕子, 辻本 賀英* (生命工学研究所, *大阪大学)

Cell Death and Differentiation, 9 (6), 865 - 872 (1999)

In vivo and in vitro pharmacokinetics and metabolism studies of 26, 26, 26, 27, 27, 27-F₆-1, 25(OH)₂ vitamin D₃ (Falcacitriol) in rat : Induction of vitamin D₃-24-hydroxylase (CYP24) responsible for 23S-hydroxylation in target tissues and the drop in serum levels

小室 勢津子, 佐藤 雅之, 金丸 博, 金子 秀雄, 中塚 巖, 吉武 彬 (生物環境科学研究所)

XENOBITICA, 29 (6), 603 - 613 (1999)

環境ビジネス関連製品

微細藻類による二酸化炭素の固定と有効利用

村上 仁一*, 村中 俊哉 (生命工学研究所, *技術・経営企画室)

日本生物工学会東日本支部生物工学フォーラム (神奈川), 1999年8月26日

連続培養による硝化活性の高密度集積

中村 洋介, 高野 光太郎* (生産技術センター, *生物環境科学研究所)

日本生物工学会大会 (関西大学), 1999年9月16日 - 18日

**「焼却炉対策及び有機系塩化物を含む廃棄物対策」
使用者の立場で**

小森 廣志 (生物環境科学研究所)
第9回放射線主任者研究会 (大阪科学技術センター),
1999年9月17日

**水酸化アルミニウムの環境負荷低減効果 – ノンハロ
難燃剤～ダイオキシン対策フィルム–**

新葉 智, 溝江 利之 (基礎化学品研究所)
第7回フィラーシンポジウム (神戸), 1999年11月25日
– 26日

化 学 工 学

化学プラントのオンライン腐食モニタリング

石丸 裕, 矢野 昌也, 末次 秀彦 (生産技術センター)
プラントエンジニア, 31, 17 – 21 (1999)

化学プラントにおける高分子材料の信頼性

中田 幹俊 (生産技術センター)
高分子, 48 (574), 855 (1999)

**Dust Cake Loading on Air Filters – Effects
of Particle Polydispersity and Shape Factor –**

遠藤 禎行, Da-Ren Chen *, David Y. H. Pui * (生産
技術センター, * Univ. Minnesota)
First Asia Aerosol Conference (名古屋), 1999年7月
27日 – 29日

有機材料の化学プラントでの使用実績と損傷事例

中田 幹俊 (生産技術センター)
日本材料学会腐食防食部門委員会第212回例会 (大
阪), 1999年9月17日

化学プラントにおける腐食問題とその対応

藤田 和夫 (生産技術センター)
腐食防食協会 第6回材料と環境講習会 (倉敷), 1999
年10月15日

粉粒体の帯電性評価装置の開発とその性能評価

金星 直彦, 岡橋 良徳, 綿野 哲*, 黒岡 達男* (生産
技術センター, *大阪府立大学工学部)
粉体工学会 1999年度秋期研究発表会 (中央大学),
1999年11月24日

有 機 合 成

マイクロリアクタは有機合成に役立つのか

岡本 秀穂 (有機合成研究所)
有機合成化学協会誌, 57 (9), 805 – 812 (1999)

マイクロリアクタを有機合成に, そしてコンビケムへ
吉田 潤一*, 岡本 秀穂 (有機合成研究所, *京都大学)
ファインケミカル, 28 (18), 14 – 21 (1999)

マイクロリアクタに何を期待するか

岡本 秀穂 (有機合成研究所)
化学工学, 63, (1), 27 – 30 (1999)

**Stereoselective Hydrogenation of 4-*t*-Butyl-
phenol to *cis*-4-*t*-Butylcyclohexanol**

関口 将人 (基礎化学品研究所)
*5th International Symposium on Heterogeneous
Catalysis and Fine Chemicals* (フランス), 1999年
8月30日 – 9月3日

**還元剤としてNaBH₄を用いる高効率オキサザボロリ
ジン不斉還元反応の開発**

紺矢 直人 (有機合成研究所)
日本化学会第77秋季年会 (北海道大学), 1999年9月
23日

**Kinetic Investigation of the Isobutane Partial
Oxidation over Heteropoly Acid Catalyst**

G. P. Schindler, 宇井 利明, 永井 功一 (基礎化学
品研究所)
第84回触媒討論会 (秋田大学), 1999年9月29日 –
10月2日

高 分 子 合 成

Computation of Phenoxy Radical Coupling

窪田 雅明, 東村 秀之, 志賀 昭信*, 宇山 浩**, 小林
四郎** (筑波研究所, *技術・経営企画室, **京都大学)
*International Symposium on Ionic Polymerization
(IP 99)* (京都国際会議場), 1999年7月22日

**“Radical-Controlled” Oxidative Polymeriza-
tion of Phenols**

東村 秀之, 藤澤 清史*¹, 諸岡 良彦*², 窪田 雅明, 志賀 昭信*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴ (筑波研究所, *¹¹ 東京工業大学, *² 福井工業大学, *³ 技術・経営企画室, *⁴ 京都大学)

IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP 99) (京都国際会館), 1999年7月19日－23日

Computer Simulation of Living Cation Polymerization of Styrene using ab initio Molecular Orbital Calculation

本木 隆夫*, 石田 雅也, 志賀 昭信*, 澤本 光男** (筑波研究所, *技術・経営企画室, **京都大学)

International Symposium on Ionic Polymerization (IP 99) (京都国際会館), 1999年7月19日－23日

フェノキシラジカルのカップリング反応機構

窪田 雅明, 東村 秀之, 志賀 昭信*¹, 藤澤 清史*², 宇山 浩*³, 小林 四郎*³ (筑波研究所, *¹ 技術・経営企画室, *² 東京工業大学, *³ 京都大学)

日本化学会第77回秋季年会 (北海道大学), 1999年9月23日

2,5-ジメチルフェノールの“Radical-Controlled”酸化重合

滑川 崇平, 東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹, 藤澤 清史*², 諸岡 良彦*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴ (筑波研究所, *¹ 技術・経営企画室, *² 東京工業大学, *³ 福井工業大学, *⁴ 京都大学)

日本化学会第77回秋季年会 (北海道大学), 1999年9月23日－26日

フェノール類の“Radical-Controlled”酸化重合

東村 秀之, 藤澤 清史*¹, 諸岡 良彦*², 滑川 崇平, 窪田 雅明, 志賀 昭信*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴ (筑波研究所, *¹ 東京工業大学, *² 福井工業大学, *³ 技術・経営企画室, *⁴ 京都大学)

第48回高分子討論会 (新潟大学), 1999年10月6日－8日

酵素モデル錯体による2,5-ジメチルフェノールの酸化重合

滑川 崇平, 東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹,

藤澤 清史*², 諸岡 良彦*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴ (筑波研究所, *¹ 技術・経営企画室, *² 東京工業大学, *³ 福井工業大学, *⁴ 京都大学)

第48回高分子討論会 (新潟大学), 1999年10月6日－8日

分析物性関連

Quantitative TOF-SIMS Analysis of Functional Groups on Polymer Surfaces

築嶋 裕之, 濱松 浩, 田中 浩三 (筑波研究所)

12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics (ベルギー), 1999年9月5日－10日

工業材料と表面分析技術

田中 浩三 (筑波研究所)

日本分析化学会第3回機能構造と分析化学シンポジウム (東北大学), 1999年10月29－30日

コンピュータ利用・情報関連

1H-NMRのための部分構造の表記方法－HYPER Code－

増井 秀行 (有機合成研究所)

日本化学会誌 (化学と工業化学), 1999 (12), 819－826 (1999)

Intramolecular Proton Transfer Process of Compatible Solute in Aqueous Solution

末信 克浩, 長岡 正隆*, 山邊 時雄** (有機合成研究所, *名古屋大学, **京都大学)

3rd International Conference on Low Temperature Chemistry (名古屋大学), 1999年7月28日

特許異議申立のための資料検索－数値限定特許をつぶすための検索手法の提案－

谷井 久美子 (有機合成研究所)

第36回情報科学技術研究集会 (東京), 1999年10月14日

有機合成設計システムAIPHOSにおける戦略部位の優先順位付け手法の開発

田中 章夫, 船津 公人* (有機合成研究所, *豊橋技術
科学大学)
第22回情報化学討論会(米沢), 1999年11月10日

特許および文献に着目した医薬品の有望性評価の試み
ー CAおよびDPCI・SCIファイルの活用ー
岡 紀子 (有機合成研究所)
日本知的財産協会 検索技術相互交換会(大阪), 1999
年12月3日

生物環境安全性評価

Exfoliated Cells in the Urine Reflect Transient
and Sustained Elevation of Cell Proliferation
in Rat α 2u-Globulin Nephropathy
宇和川 賢, 中山 厚美, 奥野 泰由, 川崎 一 (生物環
境科学研究所)
Journal of Toxicologic Pathology, 12 (2), 59-64
(1999)

植物エストロゲンとその核内レセプター
金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
油化学会誌, 48 (10), 1049-1055 (1999)

新薬開発におけるマーマセットの活用 ー行動障害モデ
ルの作出と行動解析, 実験手技の開発ー
福岡 俊文 (生物環境科学研究所)
アニテックス, 11 (6), 315-322 (1999)

A Quantitative Structure-Activity Relationship
Study of the Skin Irritation Potential of Phenols
林 まき子, 中村 洋介, 東 清史, 加藤 日路士, 岸田
文雄, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
Toxicology in Vitro, 13, 915-922 (1999)

Cyclophosphamide 投与雄ラットの精子運動性に
関する自動解析装置 (HTM-IVOS) を用いた検討
樋口 敏浩, 中岡 政直, 川村 聡, 関 高樹, 甲田 彰
(生物環境科学研究所)
第4回 Testis Workshop 精子形成・精巣毒性研究会
(東京), 1999年7月1日

戻し電顕法

井淵 康史 (生物環境科学研究所)
医学・生物学電子顕微鏡技術学会(京都), 1999年7月
14日

ウサギ胎児骨格検査における軟X線テレビ検査装置の
有用性
岸本 憲幸, 川村 聡, 甲田 彰 (生物環境科学研究所)
第39回日本先天異常学会(鹿児島), 1999年7月14日

ラット胎児の体重および死亡に及ぼす子宮内位置の
影響 ー子宮角の左右別解析ー
稲若 邦文, 中岡 政直, 橋本 知春, 成田 亜矢子,
川村 聡 (生物環境科学研究所)
第39回日本先天異常学会(鹿児島), 1999年7月14日

ラット胎児の体重および死亡に及ぼす子宮内位置の
影響 ー生存胎児数別および着床数別解析ー
中岡 政直, 稲若 邦文, 橋本 知春, 成田 亜矢子,
川村 聡 (生物環境科学研究所)
第39回日本先天異常学会(鹿児島), 1999年7月14日

6-Aminonicotinamide により誘発される奇形とその
発現臨界期の検討
堀江 宣行, 川村 聡, 甲田 彰 (生物環境科学研究所)
第39回日本先天異常学会(鹿児島), 1999年7月14日

酸無水物のモルモットにおける皮膚感作性試験(I)
ー Maleic Anhydride の皮膚感作性原因構造の検討ー
中村 洋介, 檜垣 環, 林 まき子, 加藤 日路士, 岸田
文雄, 磯部 直彦, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌),
1999年7月21日

酸無水物のモルモットにおける皮膚感作性試験(II)
ー酸無水物の皮膚感作性ポテンシャルとCLOGPの
関係ー
檜垣 環, 中村 洋介, 林 まき子, 加藤 日路士, 岸田
文雄, 磯部 直彦, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌), 1999
年7月21日

SD系ラットの胚・胎児死亡ならびに胎児体重に及ぼす
子宮内の着床位置による影響

稲若 邦文, 中岡 政直, 橋本 知春, 成田 亜矢子,
川村 聡 (生物環境科学研究所)

第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌), 1999
年7月21日

**エストロゲン様作用物質のスクリーニングのための
卵巣摘出ラット子宮アッセイ法における基礎的検討:
重量測定法の検討**

角南 整, 山田 智也, 須方 督夫, 奥野 泰由, 松尾
昌季* (生物環境科学研究所, *本社研究主幹)
第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌),
1999年7月21日

**ヒトエストロゲンレセプター α に対するインビトロ影
響評価法 –ピレスロイド剤を中心とした各種化学物
質の検討I–**

斎藤 幸一, 富ヶ原 祥隆, 磯部 直彦, 金子 秀雄,
中塚 巖, 西原 力* (生物環境科学研究所, *大阪大学)
第26回日本トキシコロジー学会学術年会(札幌),
1999年7月21日

**てんかんモデルラットNERにおける強直間代発作原
因遺伝子のマッピング**

山添 裕之, 毎原 敏郎*, 野田 篤, 北田 一博*, 芹川
忠夫* (生物環境科学研究所, *京都大学)
SMXA研究会(愛知県), 1999年8月5日

内分泌かく乱作用の種差の解明と試験法

金子 秀雄 (生物環境科学研究所)
環境ホルモンセミナー(東京), 1999年8月27日

**リスク評価システムchemPHESA21における環境
動態・間接曝露評価の考え方**

吉田 喜久雄*¹, 齋藤 昇二, 高月 峰夫*², 下貞 孟*³,
花井 荘輔*³, 西原 力*⁴ (生物環境科学研究所,
*¹(株)三菱化学安全科学研究所, *²(財)化学品検査協
会, *³(社)日本化学工業協会, *⁴大阪大学)
環境科学会(豊橋), 1999年11月10日

内分泌攪乱現象と化学物質

松尾 昌季 (本社研究主幹)
日本学術会議植物防疫研連主催シンポジウム(東京),

1999年11月12日

**代謝活性化エストロゲン様化合物検出のための *in
vitro* アッセイ法の開発(2) –酵素誘導の影響–**

住田 佳代, 大江 師久, 斎藤 幸一, 磯部 直彦, 金子
秀雄, 中塚 巖 (生物環境科学研究所)
日本内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)学会 (神戸
国際会議場), 1999年12月9日

**性成熟雄ラットを用いた5日間投与 Hershberger
アッセイの検討**

山田 智也, 角南 整, 薮下 晴津子, 須方 督夫, 宮田
かおり, 国松 武史, 紙田 祐介, 奥野 泰由, 関 高樹
(生物環境科学研究所)
日本内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)学会 (神戸
国際会議場), 1999年12月9日

化学物質のヒトアンドロゲンレセプターへの影響

斎藤 幸一, 住田 佳代, 大江師 久, 磯部 直彦, 金子
秀雄, 中塚 巖 (生物環境科学研究所)
日本内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)学会 (神戸
国際会議場), 1999年12月9日

**内分泌攪乱作用が疑われている化学物質のS-rR系メ
ダカ性転換試験**

萩野 哲, 籠島 通夫, 芦田 昭二 (生物環境科学研究所)
日本内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)学会 (神戸
国際会議場), 1999年12月9日

Sex-reversal Assay for Screening of Endocrine
Disrupting Chemicals Using Medaka (S-rR
strain)

萩野 哲, 籠島 通夫, 芦田 昭二 (生物環境科学研究所)
SETAC (Society of Environmental Toxicology and
Chemistry) (アメリカ), 1999年11月14日
国際会議場), 1999年12月9日

安全工学

フィジカルリスク評価システムについて

菊池 武史 (生産技術センター)
第32回安全工学研究発表会(北九州), 1999年11月
25 – 26日

ご愛読者アンケート

ご愛読ありがとうございます。今後の企画・編集資料といたしますので
ご意見、住所・部署等変更あるいはご不要の場合がございましたら、
お送りくださいますよう、お願いいたします。

お名前

ご住所

お電話

1. 本号をお読みになって、関心、興味、参考になった記事をご記入下さい。

2. 記事の構成・内容等についてお聞かせ下さい。

	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総 説									
トピックス									
工場・研究所紹介									
製 品 紹 介									
外部表彰・受賞									
外部発表紹介									

3. 本号についてのご感想等なんでもご記入ください。

4. 今後の企画、掲載記事について、ご興味・関心のある分野や、ご要望をご記入下さい。

ご協力ありがとうございました。

FAXにて下記までご返送下さい。

ご送付先 **FAX 06-6220-3494**
住友化学誌発行 事務局
(住友化学工業株式会社 技術・経営企画室)



偏光フィルムの光学性能評価装置

住友化学 2000-I 発刊にあたって

住友化学2000-Iをお届けいたします。

本誌は住友化学グループが常々お世話いただいている方々へ、最近の新製品、新技術を紹介申し上げ、より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものであります。

本号からは、さらに興味をもって読んでいただけるよう、総説・解説に特集を取り入れていくこととし、今回は「電子・情報関連」を特集しました。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご批判賜わりたく、今後ともよろしくご指導下さるよう、お願いいたします。

2000年5月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2000-I

発行 平成12年5月31日 印刷 平成12年5月30日

発行所 住友化学工業株式会社・編集兼発行人 高橋 正俊

住友化学

住友化学工業株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5271 Fax:(03)5543-5908

Telex:222-4751 SUMIKA J

〒541-8550 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone:(06)6220-3396 Fax:(06)6220-3497

URL <http://www.sumitomo-chem.co.jp>

