

氏 名	野村 聡
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3553号
学位授与の日付	平成12年11月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Development and Application of a Light-Scanning pH-Imaging Microscope Using a Flat Semiconductor pH Sensor (平面型半導体シリコンセンサーを用いた光走査型 pH イメージング顕微鏡の開発とその応用に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 岡崎 敏 教授 小久見 善八 教授 平尾 一之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体シリコンの光電流特性と窒化ケイ素の pH 応答特性を利用した平面型半導体シリコンセンサーを活用して、新規の光走査型 pH イメージング顕微鏡を開発するとともに、同 pH 顕微鏡の分析化学的な応用展開について研究した成果をまとめたもので、全6章から構成されている。

第1章では、序論として本論文の背景について述べ、本研究で開発した pH 顕微鏡の要素技術となる、上記の両特性を利用した平面型 pH センサー (LAPS: Light Addressable Potentiometric Sensor) の原理、および、本センサーを応用した pH イメージング技術 (Scanning-Laser-Beam pH-Imaging Sensor) について述べている。また、序論の終わりに、研究の概要がまとめられている。

第2章では、第1章で述べた要素技術を実用的な pH イメージング顕微鏡へ応用した開発研究の内容について述べている。本 pH 顕微鏡の開発においては、上記要素技術での測定時間分解能の向上を図るために、サンプリング方法の検討を行うと同時に、pH センサーのバックグラウンド信号の影響を受けない画像処理ルーチンについても検討した。また、センサー周辺の構成についても検討し、センサー信号を確実に本体の電気回路へ送ることを可能にした。

第3章では、完成した pH 顕微鏡の性能評価を行った結果について述べている。電気信号値からの評価に基づいて、位置分解能 $100\mu\text{m}$ 、pH 分解能 0.1pH という高い分解能が得られることを明らかにした。電解質を含む寒天薄膜ゲル上に置かれた1個のカチオン交換樹脂粒子のイオン交換反応によって生ずる pH の分布の速やかな変化を明確に可視化できることを示した。さらに、樹脂のイオン交換能などの定量的指標を pH 画像から正確に評価できることを明らかにしている。

第4章以降では、開発した顕微鏡の分析化学的な応用展開を図った成果について述べている。

第4章では、ゲル中において白金電極対による電気分解反応によって形成された pH 分布の可視化に成功した。その結果、酸性領域とアルカリ領域の広がる速さが、測定開始時のゲル pH によって異なることなどを明らかにしている。

第5章では、本顕微鏡による粒子充填層での物質移動の観察結果について述べている。センサー上に数百 μm 径の粒子の充填層を形成し、充填層上部に滴下された酸の拡散、移動によって下部に形成される pH 分布の変化が可視化された。この pH 分布の観察により、種類と粒径の異なる粒子層でのプロトン移動の定量的評価が可能であることを明らかにし、本顕微鏡による粒子充填層中の物質移動評価法を確立した。この粒子充填層は模擬土壌システムと見なすことができ、本手法が、環境浄化や資源回収など土壌中の物質移動を伴うプロセスの実験室レベルでの基礎検討に応用できることを明らかにしている。

第6章では、本顕微鏡を用いた生体試料の表面観察の結果について述べている。平滑な測定面を持つ生体試料と pH センサーの間にゲル薄層を挟み込むことにより、試料表面に付着している酸またはアルカリがゲル中に放出されて形成される pH 分布を可視化し、生体組織の表面状態の変化を動的に観察する方法を考案した。まず、ヒトの歯の断面を観察し、その pH 分布を画像化することに成功し、虫歯治療過程の研究法として、本手法が適用できることを明らかにした。また、希薄な硫酸溶液の一滴を滴下した植物の葉表面を観察し、その pH 分布の経時変化を追跡することにより、植物に対する酸の影響

響, 特に, 酸性雨などの環境影響を評価する手段として, 本顕微鏡が極めて有効であることを明らかにしている。

最後に, 結論として本論文において得られた研究成果について要約するとともに, 本光走査型 pH イメージング顕微鏡の将来的展開についての展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は, 半導体シリコンの光電流特性と窒化ケイ素の pH 応答特性を利用した平面形半導体シリコンセンサーを活用して, 微小領域で形成される pH 分布を可視化するための光走査型 pH イメージング顕微鏡を開発し, その分析化学的な応用展開を図ったものである。得られた主な成果の概要は以下の通りである。

1. 新規の光走査型 pH イメージング顕微鏡を開発した。その際, 測定時間分解能の向上及び S/N 比の向上による pH 感度の向上を図るとともに, 画像処理ルーチンやデータ処理法について詳細な検討を行っている。
2. 開発した pH 顕微鏡の性能評価を行い, 位置分解能 $100\text{ }\mu\text{m}$, pH 分解能 0.1pH という高い分解能が得られることを明らかにしている。さらに, イオン交換反応系を例として, 最適の pH イメージング法について検討し, pH 分布の速やかな変化が明確に可視化でき, イオン交換能などの定量的指標も pH 画像から正確に評価できることを明らかにしている。
3. 本顕微鏡の高い時間分解能や平面型センサーを用いる特長を生かして, 本顕微鏡の応用面を開発, 展開するために, 以下の3つの分野への適用を行った。まず, 電気分解反応によって形成される pH 分布を可視化する方法を考案し, この方法が電解反応時における電極近傍での pH 制御や, 酸とアルカリの拡散現象の研究に応用できることを明らかにしている。
4. 次に, 多孔質中のプロトン移動の観察を行った。数百 μm 径の粒子を充填した層の中を酸溶液が移動する過程を pH 画像として可視化し, このような系中での物質移動評価法を確立した。本手法によって, 環境浄化や資源回収など土壌中の物質移動を伴うプロセスについての実験室レベルでの基礎検討が可能であることを示している。
5. さらに, 生体試料表面の観察への適用を試み, ヒトの歯の表面及び酸液滴を滴下した植物の葉の表面を観察している。前者では, 虫歯検出や虫歯治療過程の研究手法を確立し, 後者では, 植物に対する酸の影響, 特に, 酸性雨などの環境影響を評価する手法を確立した。

以上要するに, 本論文は, 新規に光走査型 pH イメージング顕微鏡を開発するとともに, 本装置を用いる pH 可視化法が電気化学, 土壌化学, 生体研究など種々の分野に新しい研究手法として適用でき, 新たな知見の取得を促すことを明らかにしたものであり, 学術上, 実際上寄与するところが少なくない。よって, 本論文は, 博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また, 平成12年10月18日, 論文内容とそれに関連した試問を行った結果, 合格と認めた。