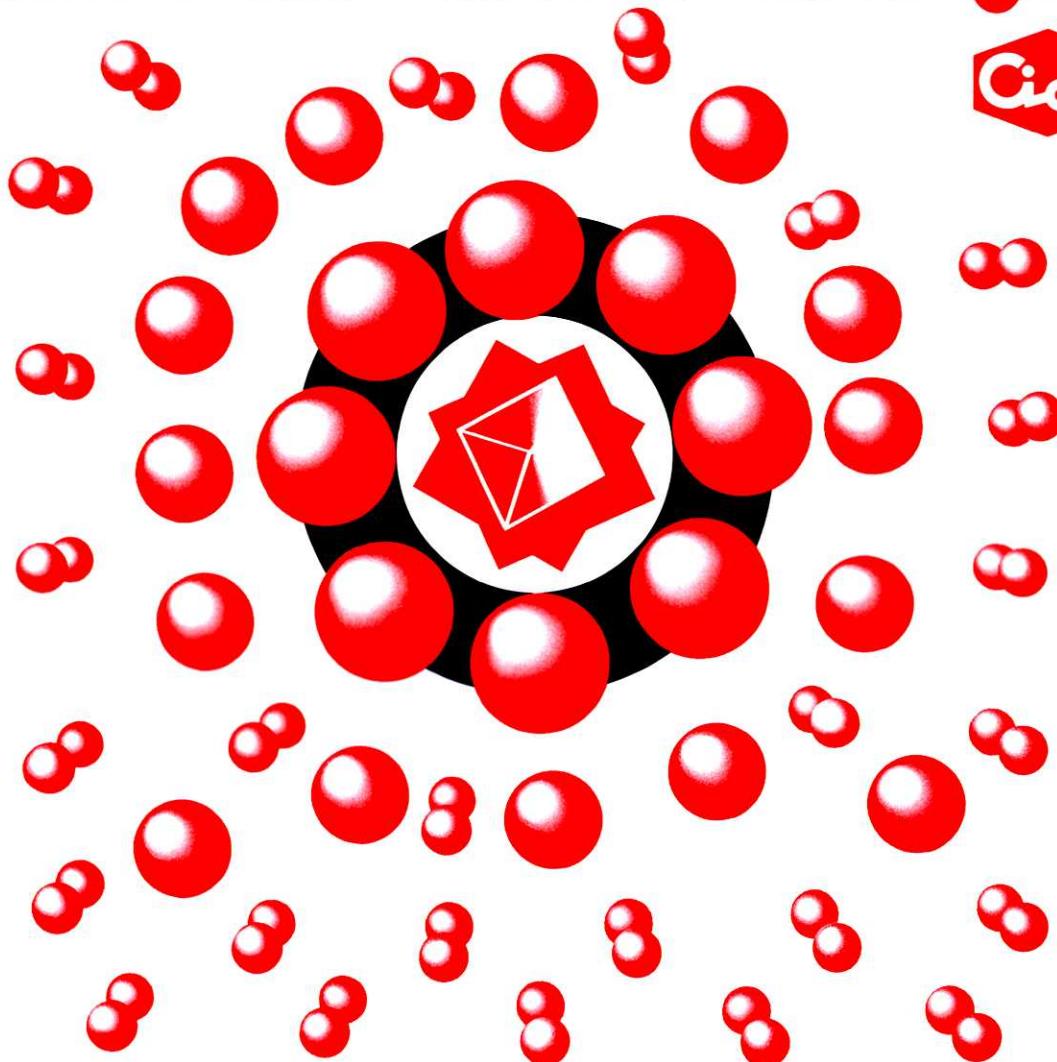


THE

CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446
KANTO CHEMICAL CO., INC.
1998 No.1 (通巻167号)



目 次

新年を迎えて.....	野澤 俊太郎.....	2
ミルクオリゴ糖(乳中少糖)の比較生化学(Ⅲ).....	齋藤 忠夫.....	3
一化学構造的特徴とその利用性(その3)一	浦島 国	
恐竜王国へようこそ(1).....	福田 芳生.....	10
一恐竜は温血だった—		
CMP関連技術とケミカルについて.....	宮崎 正男.....	15
電子材料と電子デバイス; 研究開発とその成果.....	三宅 清司.....	19
我が国におけるレジンモールドトランジスタの開発		



新年を迎えて

代表取締役社長 野澤俊太郎

新年明けましておめでとうございます。

ケミカルタイムズの読者の皆様並びにご執筆の先生方には、さぞよい新春をお迎えになられたこととお喜び申し上げます。

昨年来、我が国の経済は、やや好調を持続していた製造業も悪化し、消費税率引上げ後の個人消費低迷の影響が予想以上に深刻であるなど緩やかに回復してきた景気に先行き懸念が強まっております。日銀の超低利金利政策の維持や政府の経済構造政策を含めての景気対策にも拘わらず、金融システムへの不安感やアジアにおける通貨危機が日本経済をますます不透明にしている状況にあります。

そのような中にあって、弊社は、昨年度の売上高が待望の500億円台に乗り、平成7年度、8年度に引き続き順調な成果を挙げることができました。

これも偏に皆様方の弊社へのご愛顧の賜と厚くお礼を申し上げます。

社員も1300名を数えるに至り、創立以来53年の伝統を踏まえて未来への挑戦と社会への貢献を理念に掲げ、今後の事業の展開に当たる所存であります。因みに、今年度は3ヶ年計画の初年度に当たり、収益性、海外事業、情報化、環境、技術開発など多岐に亘って躍進を期す計画が作成されました。

昨今の化学業界を取巻く環境は、規制緩和に伴って自主管理が取入れられるなど企業における責任が増大しつつあり、これらの社会的な責任を全うするため社内体制の整備も重要な施策の一つであります。弊社では、昨年、全ての工場において全製品を対象としたISO9000シリーズによる認証取得を完了し、今年度は、ISO14001による環境マネジメントシステムの登録を目指しております。その化学関連企業の取得件数は、まだ多くはない中で次世代に引継ぐ地球環境の保全に向か一役を担いたいと存じます。

500億円企業の仲間入りを果たした今、弊社の存在に対する確かな手応えとともに社会的倫理感を以って21世紀への新しい時代の幕開けに臨む決意を新たにいたしております。

皆様方におかれましては、今後ともなお一層のご指導、ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げ、併せてこの1年が光輝に満ちた実り多い年となりますようご祈念いたします。

ミルクオリゴ糖（乳中少糖）の比較生化学（III）

——化学構造的特徴とその利用性（その3）——

東北大学大学院農学研究科・資源生物科学専攻 助教授 農学博士 斎藤忠夫
帯広畜産大学畜産学部・生物資源科学科 助教授 農学博士 浦島匡

1.はじめに

哺乳動物乳における代表的な糖質に、ラクトース（乳糖：Gal β 1-4Glc）という2糖が存在することは、広く知られている。かっては、この糖質がある種の植物体にも存在すると報告されていたが、その後の検討により、この糖質は単にガラクトース転移酵素が存在しているだけでは合成されず、ホエータンパク質である α -ラクトアルブミンの存在が不可欠であることが明らかにされた。過去の報告は、ペーパークロマトグラフィーなどにおける移動度のみのデータによりラクトースを同定していたが、この同定方法だけでは不十分であり誤認していたことが明らかになった。現在では、ラクトースは哺乳動物のミルクにしか存在しないことが確認されたため、「乳糖」という命名は真の意味で正しかったことになる。

これまで著者らは、代表的な哺乳動物乳としてヒトミルク（人乳）のミルクオリゴ糖、そしてウシ初乳のミルクオリゴ糖の特徴を述べてきた。一般に、ミルクオリゴ糖が存在するのは、分娩後1から2週間以内に分泌される「初乳」にのみ含まれ、常乳では存在しないことが知られている。しかしながら、人乳では泌乳期を問わずに、全泌乳期を通してミルクオリゴ糖が存在しており、それぞれの動物種によりそれらの泌乳期間での変動に特徴がある。ヒトミルクオリゴ糖では、既に60種類以上のラクトース以外のオリゴ糖が単離され、構造が明らかになっている。ウシ初乳でも中性および酸性オリゴ糖は合計で15種類以上の構造が明らかになっている。

著者らはかねてより、これらのミルクオリゴ糖が、ミルク中に乳仔の消化管や脳などの多くの器管が未成熟の泌乳初期に限定して合成・分泌されている事実にとくに注目している。したがって、ミルクオリゴ糖は従来から言われている副反応説（本シリーズ「その1」¹⁾参照）により生合成してきた物質ではなく、ミルク中に期間限定で生合成され分泌された合目的性成分と位置づけている。今回は、ヒト¹⁾、ウシ²⁾に統いて最近著者らが検討した、ヒツジおよびウマの初乳に含まれる特徴的なミルク

オリゴ糖について述べ、さらに本稿の目的である比較生化学的な検討を進めることにする。

2. ヒツジ (*Booroola dorset*) 乳におけるミルクオリゴ糖³⁾

ヨーロッパや世界各地の山岳地帯ではヒツジ乳を多く利用しているが、統計的に正確な数値で捉えられる牛乳のデータと比較して、ヒツジ乳の摂取量については数値として不明の点が多い。一説には、全世界的レベルでの乳利用を考えた場合、牛乳に匹敵するヒツジ乳が利用されているのではないかと考えられている。著者らは、ヒツジの一種であるドルセット (*Booroola dorset*) の分娩後10日目の初乳(2.2L)より、透析法で糖質画分を得た。多量に存在するラクトースを結晶化法で除去し、陰イオン交換処理で酸性オリゴ糖を除去し、「中性オリゴ糖」画分を得た。この画分を活性炭クロマトグラフィーに供し、エタノールによりステップワイズ溶出して、主要なオリゴ糖画分を得た。さらに、調製ペーパークロマトグラフィーにより各種オリゴ糖を得ることが出来た。この際得られたペーパークロマトグラムを図1に示した。ここでは、少なくとも5種類のミルクオリゴ糖が認められ、それぞれ移動度の高い順からOM-1からOM-5とした。

移動度が高く低級オリゴ糖（低分子のオリゴ糖）と考えられ、比較的スポットが分離して精製することの出来たOM-1からOM-3の3種のオリゴ糖の分析を始めることにした。まず、還元末端残基の糖質確認と糖質組成分析を行った。糖質組成分析は、メタノリシス後TMS誘導体にし、ガスクロマトグラフィー(GLC)により検討した。また、還元末端残基の検討は、オリゴ糖をNaBH₄で還元して、糖アルコール体にし、同様に糖質組成分析を行なった。これらの結果は、表1に示した。その結果、3種のオリゴ糖の還元末端はいずれもD-グルコースであり、この糖質を1残基とすると、D-ガラクトースを約2残基結合する、3糖であることが判った。したがって、これら3糖の構成糖の配列順序は、

Galactosyl → galactosyl → glucose

(Gal → Gal → Glc)

であることが判明した。次に、これら3種の3糖(OM-1～OM-3)を、箱守法を用いてメチル化し、加水分解・還元・アセチル化という一連の化学反応により、「部分メチル化糖のアルジトールアセテート誘導体」に導き、GLC-質量分析計(GC-MS)によりその構造を検討した(表2)。その結果、これら3糖の構成糖間の結合位置は次のようであった。

OM-1: Gal-(1→3)-Gal-(1→4)-Glc

OM-2: Gal-(1→3)-Gal-(1→4)-Glc

OM-3: Gal-(1→6)-Gal-(1→4)-Glc

次に行うべき検討は、個々のオリゴ糖におけるガラクトース残基の結合配向性(α 型か β 型か?)の決定である。従来は、化学的手法としての「クロム酸酸化法」や酵素的手法としての「逐次エキソグリコシダーゼ消化法」が、この分野の検討には用いられてきた。しかしながら、大量の試料を必要とし、結果を得るのに長時間を要し、しかも破壊分析なので試料は完全に失われてしまうという大きな欠点があった。

著者らは、近年機器の進歩が著しい「核磁気共鳴スペクトル法」(以下NMR)を用いて、結合配向性を検討することにした。当時は、現在のような高分解能のプロトンNMRスペクトラムをとることが出来なかつたので、機種の能力によるシグナルの分解にそれほど差のない¹³C-NMRを行つた。この方法では、従来法に比較して微量の試料で済み、一晩積算すれば結論が出て、しかも非破壊分析なので全く試料の損失が無いという夢の様な分析法に当時の著者らは感じた。さらに、一枚のチャート上に得られる情報量が非常に多いために、この分析で得られる情報は、単に結合配向性のデータのみならず、分子量の確認(炭素シグナルの本数が理論と合うかの検討)や結合位置の確認(結合された炭素シグナルは低磁場側に移動する、低磁場シフト)など、最終的に自分たちの供試試料の推定化学構造の総合的な点検・確認が可能な点である。とくに、特徴的であった2種のオリゴ糖のNMRチャートを対比させて図2に示した。

これらのオリゴ糖から得られたチャート上の各カーポンシグナルの帰属は、ウシ初乳から既に単離していた3'-ガラクトシルラクトース(Gal β 1→3 Gal β 1→4 Glc)および6'-ガラクトシルラクトース(Gal β 1→6 Gal β 1→4 Glc)の2種の3糖と比較して行った。その結果、3糖OM-2のシグナルパターンは、ほぼ完全に3'-ガラクトシルラクトースと一致したために、容易に同定することが出来た。また、同様に3糖OM-3は、6'-ガラクトシルラクトースと

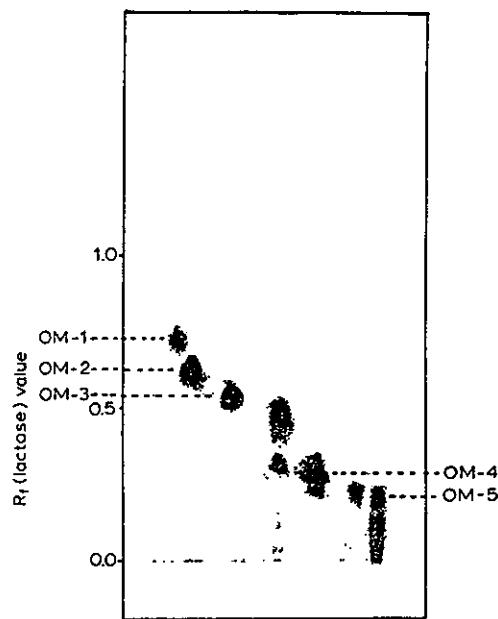


図1. ヒツジ初乳から単離した中性ミルクオリゴ糖のペーパークロマトグラム

ろ 紙: Whatmann 3MM

展開溶媒: ブタノール/ビリジン/水 = 6:4:3 (v/v)

展開方法: 上昇法で5回の多重展開

検出: アルカリ性硝酸銀法

表1. ヒツジ初乳からの中性ミルクオリゴ糖3種の収量、ペーパークロマトグラフィーによる移動度、還元末端糖および糖質組成

オリゴ糖	収量(mg/L)	R _{Lac} 値	還元末端糖	グルコース/ガラクトース比
OM-1	21.4	0.66	グルコース	1.0/1.7
OM-2	30.2	0.61	グルコース	1.0/1.7
OM-3	51.0	0.54	グルコース	1.0/1.7

R_{Lac}値: ラクトースの移動度を1.00とした場合の相対移動度を示す

表2. ヒツジ初乳からの中性ミルクオリゴ糖3種のメチル化分析

GC-MSで同定された部分メチル化糖誘導体	OM-1	OM-2	OM-3
4-O-Acetyl-1,2,3,5,6-penta-O-methylglucitol	1	1	1
1,5-Di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methylgalactitol	1	1	1
1,3,5-Tri-O-acetyl-2,4,6-tri-O-methylgalactitol	1	1	—
1,5,6-Tri-O-acetyl-2,3,4-tri-O-methylgalactitol	—	—	1

シグナルパターンがほぼ完全に一致したために、やはり同定された。しかしながら、OM-1では、とくにアノメリックカーボンシグナル（結合配向性を示すシグナルで、主として90-110 ppmに現れる）のパターンがOM-2とは全く異なっていた。98.46および94.48 ppmの2本のシグナルは、還元末端グルコースの β -および α -アノマーに帰属された。また、105.48 ppmのシグナルは、 β 型結合配向性炭素と同定された。最後の98.11 ppmは、全く予想していなかった α 型の結合配向性をとることが、明らかとなつた。これら3つの試料では、チャート上に観察されたカーボンシグナルの本数は22本であり、還元末端グルコースのC-6のシグナルだけが同一値を与えた（すなわち重なっていた）ので、これらが確かに3糖であ

ることが確認された。3糖のカーボン数は18本であるが、還元末端グルコースが2種のアノマー配向により12本に分離するので、理論的には $18 + 6 = 24$ 本観察されることになる。また詳細は割愛するが、結合位置および結合位置周辺のシグナル情報は、メチル化分析で得られた結果が正しいことを示唆しており、総合的に考えて以下の化学構造式が導かれた。

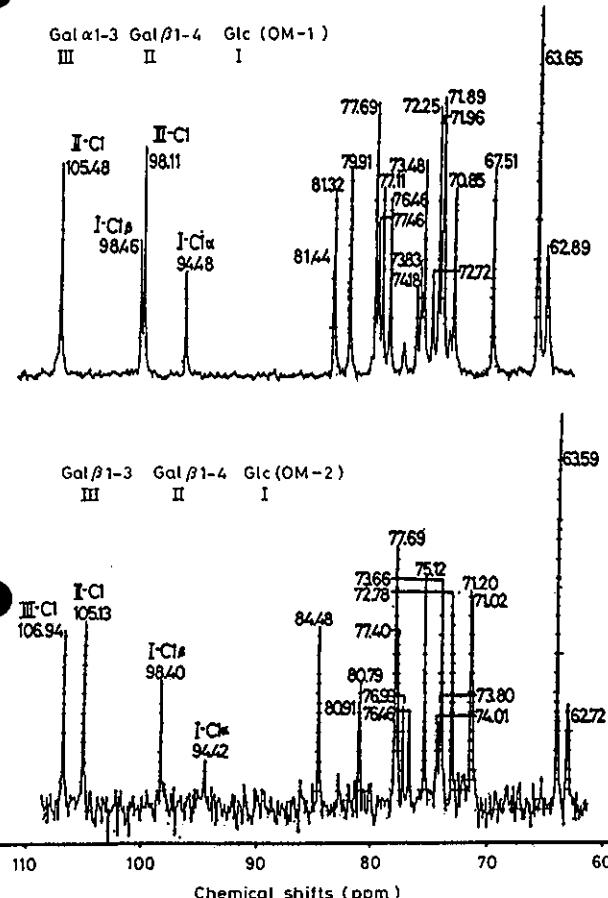
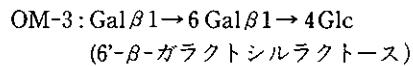
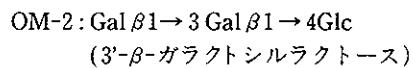
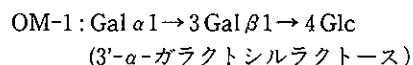


図2. ヒツジ初乳より単離した3糖OM-1およびOM-2
 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル

各スペクトルは、試料を重水に溶解し、25 MHz、室温下で、32,000回積算して測定した。

さらに、3糖OM-1における「 $\text{Gal}\alpha(1 \rightarrow 3)\text{Gal}-$ 」という配列は、哺乳動物の複合糖質の結合糖鎖末端に広く存在している。したがって、このオリゴ糖は、ゴルジ体の膜結合型の糖質転移酵素（ガラクトース転移酵素）により生合成されていると考えて差し支えないであろう。一方、3糖OM-3における「 $\text{Gal}\beta(1 \rightarrow 6)\text{Gal}-$ 」という配列は、哺乳動物の複合糖質の結合糖鎖末端には認められない。また、OM-2やOM-3などの3糖は、ラクトースを基質として細菌やカビ由来の β -ガラクトシダーゼにより人為的な酵素反応により作られている。このことを考えると、少なくとも3糖OM-3は、乳腺細胞内に存在する可溶型の β -ガラクトシダーゼによるラクトースへの転位反応によって生合成されている可能性が十分に考えられた。

3. ウマ (*Thoroughbred*) 乳におけるミルクオリゴ糖^{4,5)}

著者らは、日本でも競争馬として著名なサラブレッド

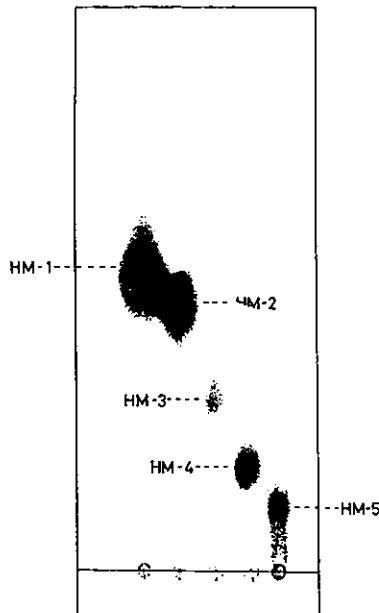


図3. ウマ初乳から単離した中性ミルクオリゴ糖のペーパークロマトグラム

ろ 紙: Whatmann 3MM

展開溶媒: ブタノール/ビリジン/水 = 6:4:3 (v/v)

展開方法: 上昇法で5回の多重展開

検 出: アルカリ性硝酸銀法

の分娩後10時間乳に含まれるミルクオリゴ糖を検討した。競走馬は、家畜としては破格の待遇を受ける動物として知られ、怪我をしても他の経済動物と異なり、直ぐに屠殺される様なことは少ない。日本でも競走馬に関する協会があり、系統的な育種学の側面からは研究が進んでいたが、ミルクそのものの成分研究はほとんど行われていなかった。

ウマ乳は、ヒツジと同様に透析法で回収し、結晶化法でラクトースを除き、陰イオン交換クロマトグラフィーで酸性オリゴ糖を除去してから、活性炭カラムクロマトグラフィーにより分画して、最終的には調製ペーパークロマトグラフィーにより単離精製した。この際に得られたペーパークロマトグラムを、図3に示した。クロマトグラム上には、ヒツジ乳と同様に5つのスポットが観察され、移動度の大きな順にHM-1からHM-5とした。対照としての標準オリゴ糖の移動度から、HM-1, HM-2は3糖、そしてHM-3, HM-4, HM-5は、それぞれ4糖、5糖、6糖と推定された。

これら5種のミルクオリゴ糖の収量、存在比、ペーパークロマトグラム上でのラクトースに対する相対移動度

(R_{Lac}) および還元末端分析結果をまとめて、表3に示した。これらのオリゴ糖は、還元末端は全てD-グルコースからなることが示された。

表3. ウマ初乳から調製ペーパークロマトグラフィーで得た中性ミルクオリゴ糖5種の収量、存在比、ペーパークロマトグラフィーによる移動度、還元末端糖残基

オリゴ糖	収量 (mg/L)	存在比 (w/w %)	R_{Lac} 値	還元末端糖残基
HM-1	7.8	54	0.62	グルコース
HM-2	4.8	33	0.52	グルコース
HM-3	0.3	2	0.28	グルコース
HM-4	1.1	8	0.18	グルコース
HM-5	0.4	3	0.10	グルコース

R_{Lac} 値: ラクトースの移動度を1.00とした場合の相対移動度を示す

まず、糖質組成分析とメチル化分析により、HM-1およびHM-2の配列順序は以下の様に推定された。

HM-1: Gal(1→3)Gal(1→4)Glc

HM-2: Gal(1→6)Gal(1→4)Glc

また、¹³C-NMRによる検討により、この2種のミルクオリゴ糖は、

HM-1: Gal β 1→3Gal β 1→4Glc

(3'- β -ガラクトシルラクトース)

HM-2: Gal β 1→6Gal β 1→4Glc

(6'- β -ガラクトシルラクトース)

と同定された。それぞれ、標品としてのオリゴ糖と、シグナルパターンおよびppm値がほぼ完全に一致したことが同定理由である。これら2種のミルクオリゴ糖は、ウシ初乳中に共存することが報告されている。また、とくに6'- β -ガラクトシルラクトース(HM-2)は、哺乳動物乳に共通して存在している可能性が高く、ヒト、ウシ、ヒツジについてウマでもミルク中に存在することが明らかにされたことになる。

ついで、比較的収量の多かった5糖と推定されるHM-4の解析を行った。まず、主目的としては分子量情報を得、サブ情報として糖配列に関する情報を得るために、質量分析を行った。今回は、二次イオン質量分析(Secondary ion mass spectroscopy: SIMS)を行い、得られたクロマトグラムを図4に示した。この手法は、試料を塗布した試料面にエネルギーの大きな一次イオン流(アルゴン+など)を衝突させて、試料をイオン化して検出するもので、難揮発性の糖質などの分子量測定分析などにとくに適している。クロマトグラム上には、特徴的な分子イオンにプロトンの付いたm/z 870(M+H)およびナ

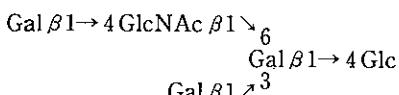
トリウムを結合した m/z 892 ($M+Na$) のピークが検出された。このことは、この 5 糖が 1 分子の N-アセチルヘキソサミンと 4 分子のアルドヘキソースからなることを示していた。すなわち、考えられる分子式は



である。この手法では、フラグメントピークが非常に少ないのが利点であるが、幸いなことに特徴的なフラグメントとして 2 糖の m/z 325 (hexosyl-hexose) および 3 糖の m/z 505, 527 (hexosyl-hexosyl-hexose) が検出された。また、別の部分酸加水分解によりラクトースおよび HM-1 と同じ R_f 値のスポットが検出された追加実験結果により、HM-4 は 3'- β -ガラクトシルラクトース (HM-1) 単位を含む 5 糖であることが強く示唆された。また、メチル化分析の結果を総合すると、HM-4 は次の様な分岐構造を有するオリゴ糖と考えられた。



最終的に、各構成糖における結合配向性の情報、各構成糖間の結合位置に関する情報、およびこれまでの分析で推定された化学構造との整合性などを検討した。その結果、HM-4 は、既に有袋類乳から単離精製され構造報告されていた「ラクト-N-ノボペントオース I」という 5 糖と全く構造が同じであった。この糖質の化学構造は、次の様であった。



しかしながら、この 5 糖は、ヒトのミルクからは検出されていない極めてユニークな糖質である。ヒトミルクオリゴ糖は、現在 10 のグループに分けられて分類されているが、その中の分岐タイプのオリゴ糖には 4 グループがあり、ラクト-N-ヘキサオース、ラクト-N-ネオヘキサオース、ラクト-N-オクタオースおよびラクト-N-ネオオクタオースである（本シリーズの「その 1」図 2¹¹ 参照）。ヒトミルクオリゴ糖に共通しているのは、ラクトースの非還元末端ガラクトースに対する分岐型置換は、全て N-アセチルグルコサミンを介してである。しかしながら、ウマではこのガラクトースの分岐点が、N-アセチルグルコサミンとガラクトースの 2 種である点は、決定的に相違する点であり、特徴でもある。

以上の結果から、未熟児を産し、極めて哺乳類としては系統樹でも距離の相当離れているはずの有袋類とウマ（サラブレッド）乳において、奇しくも同一のミルクオリゴ糖の存在が確認されたことは、進化論的にも比較生物学的にも非常に興味が持たれた。

引き続き、精製されたオリゴ糖の中で収量の低かった

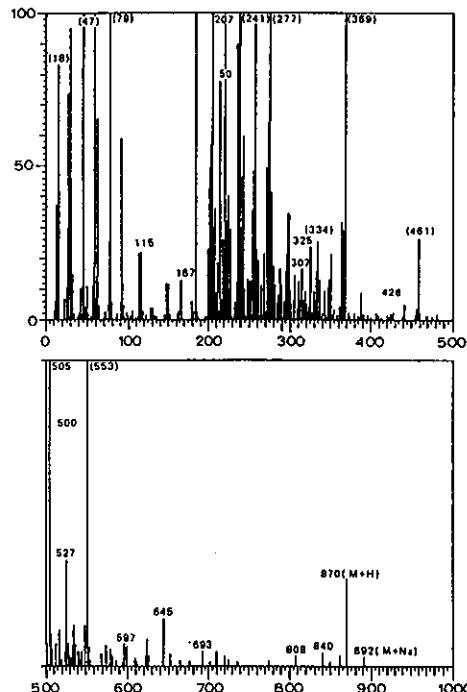
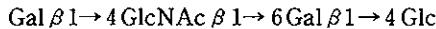
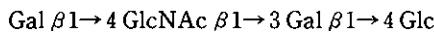


図 4. ウマ初乳から単離した中性 5 糖の二次イオン質量分析

HM-3 および HM-5 の解析を行った。ペーパークロマトグラフィーの R_f 値から 4 糖と推定された HM-4 は、メタノリシスによる糖組成分析の結果、1 分子のグルコース、2 分子のガラクトースおよび 1 分子の N-アセチルグルコサミンから成ることが示された。これをメチル化分析に供すると、1 モルの還元末端 4 位置換グルコース、1 モルの非還元末端ガラクトースならびに 1 モルの 4 位置換 N-アセチルグルコサミンに由来する部分メチル化アルジトールアセテートの他に、0.5 モルずつの 3 位置換ガラクトースおよび 6 位置換ガラクトース由来のアセテートが観察された。これは HM-3 が、2 種類の 4 糖の混合物であることを示していた。

HM-3 を ^{13}C -NMR に供すると、図 5 のような共鳴数の多いパターンが得られたが、これも HM-3 が純粋には精製されていないことを示していた。N-アセチルグルコサミンの N-アセチル基に由来するシグナル (δ 177.57, δ 177.22, δ 25.02, δ 24.85) および 4 位置換ガラクトースまたは N-アセチルグルコサミンの C-4 シグナル (δ 81.60, δ 81.47, δ 81.07, δ 80.86) は、いずれもわずかに 2 種類ずつに分解しており、これは HM-3 が 2 種類の 4 糖の混合物であることを支持していた。図 5 中に示した化学

シフト値は、2種類のオリゴ糖の化学構造を



と仮定すると、すべて無理なく帰属された。このようにNMRによるオリゴ糖の解析は、混合物に対しても可能である。

前者の Gal β 1-4 GlcNAc β 1-3 Gal β 1-4 Glc は、人乳で報告されている「ラクト-N-ネオテトラオース」と同

一であったが、後者の $\text{Gal} \beta 1-4 \text{GlcNAc} \beta 1-6 \text{Gal} \beta 1-4 \text{Glc}$ は人乳には報告されていない。この 4 糖は、P. Chaturvedi と C. B. Sharma によってヤギ乳にも存在すると報告されたが、彼らの構造解析結果には疑いがもたれている。この点は、次回に詳しく述べることにする。したがって、筆者らは今までのところ、同 4 糖はウマ初乳において唯一見出されているものと考えている。

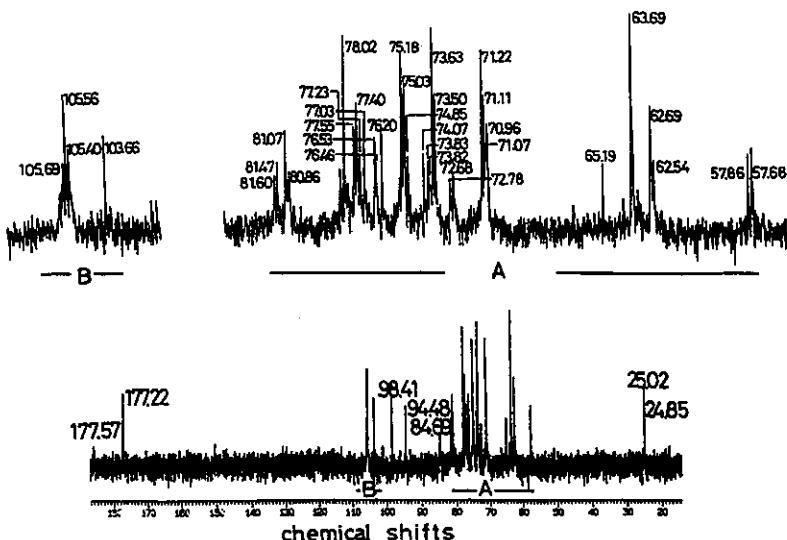
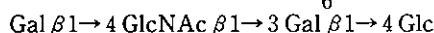
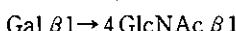


図5. ウマ初乳より単離した4糖HM-3の¹³C-核磁気共鳴スペクトル

スペクトルは、試料を重水に溶解し、100 MHz、室温下で測定した。

さらに、ペーパークロマトグラフィーの R_f 値から 6 糖と推定された HM-5 は、糖質組成分析からグルコース 1 分子、ガラクトース 3 分子、N-アセチルグルコサミン 2 分子から成ることが示された。HM-5 のメチル化分析の結果、1 モルの還元末端グルコース、2 モルの非還元末端ガラクトース、2 モルの 4 位置換 N-アセチルグルコサミンおよび 1 モルの 3、6 位 2 置換ガラクトース由来の部分メチル化アルジトールアセテートが得られ、この 6 糖が Gal-1-4 GlcNAc1-3-[Gal1-4 GlcNAc1-6] Gal1-4 Glc というシーケンスを持つことを示した。これを ^{13}C -NMR に供すると、全シグナルは矛盾なく



という化学構造に帰属することができた。このオリゴ糖

は、人乳にも報告されている「ラクト-N-ネオヘキサオース」と同一である。

このようにウマ初乳において4種類のN-アセチルグルコサミンを含むオリゴ糖の化学構造が見出された。これらの糖鎖の合成には、糖鎖の伸長酵素として知られるN-アセチルグルコサミニルトランスフェラーゼが関わっていることは疑いない。ガラクトース残基にN-アセチルグルコサミンを転移する天然界の酵素は、次のような4タイプに分類されている。すなわち、(1) β 3N-アセチルグルコサミニルトランスフェラーゼ(ラクトースなどの非還元末端ガラクトース残基の3位にN-アセチルグルコサミンを転移する酵素) (2) β 6N-アセチルグルコサミニルトランスフェラーゼa(ラクトースなどの非還元末端の6位にN-アセチルグルコサミンを転移する酵素) (3) β 6N-アセチルグルコサミニルトランスフェラーゼb(Gal

$\beta 1\text{-}3\text{Gal}\beta 1\text{-}4\text{Glc}$ などの非還元末端より2番目のガラクトース残基の6位にN-アセチルグルコサミンを転移する酵素)および(4) $\beta 6\text{N}$ -アセチルグルコサミニルトランスフェラーゼc(N-アセチルラクトサミン単位で置換されたガラクトース残基の6位にN-アセチルグルコサミンを転移する酵素)である。

同定されたミルクオリゴ糖の化学構造から考えて、ウマの泌乳期乳腺には上記のような4タイプの酵素活性のいずれもが発現していることは疑いない。しかしながら、ヒトや後述するタマーフラビーの泌乳期乳腺には、(2), (3)や(1), (2), (4)などの酵素系が発現していないものと考えられ、これが哺乳動物種間のミルクオリゴ糖における不均一性の原因の一つになっているものと推定している。

参考文献

- 齋藤忠夫, 浦島 匠, The Chemical Times, No. 154, 13 (1994).
- 齋藤忠夫, 浦島 匠, The Chemical Times, No. 165, 15 (1997).
- Urashima, T., T. Saito, J. Nishimura and H. Ariga, Biochim. Biophys. Acta, 992, 375 (1989).
- Urashima, T., T. Sakamoto, H. Ariga and T. Saito, Carbohydr. Res., 194, 280 (1989).
- Urashima, T., T. Saito and T. Kimura, Corp. Biochem. Physiol., 100 B, 177 (1971).

Mighty[®] ODSカラム P-18 GP

GLP / GMPにおける分析バリデーションをサポートします。

充填剤バッチ間・カラムロット間偏差を厳しい規格として設定し、高精度の充填を行っています。

バリデーションが必要とされるあらゆる分析工程において、安心してご利用いただけます。

常時3バッチの充填剤をご用意しています。

医薬品などの分析法検討の際、充填剤バッチの異なるカラム3本をあらかじめ試験することができます。

充填剤の物性・溶離特性を証明する「Certificate of Analysis」を添付。

酸性、塩基性、金属配位性化合物などの幅広い試料に対して、抜群のピーク形状と高い再現性をお約束します。

製品に関する資料をご用意しております。下記までお問い合わせ下さい。



関東化学株式会社 試薬事業本部

<< 関東化学インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp> >>

〒103 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3663)7631
〒541 大阪市中央区瓦町2-5-1 06(222)2796
〒812 福岡市博多区山王1-1-32 博多堀池ビル 092(414)9361

恐竜王国へようこそ(1)

— 恐竜は温血だった —

千葉県衛生研究所 医学博士 福田芳生

恐竜温血説の登場

1964年8月中旬のことです。アメリカ北西部のモンタナ州ブリッジャー近郊の荒地に取り付いて、熱心に化石を掘り出している人々がいました。そこは大きな丘の斜面の中腹に当たります。

この化石を掘り出している人々というのは、エール大学のオストロム博士の指揮する古生物学者のグループです。モンタナ州のブリッジャー周辺は、今から約1億2500万年前の白亜紀前期の陸成層が広い範囲にわたって露出し、そこから多数の保存の良好な脊椎動物化石が産出するので、恐竜研究者にしてみれば、そこは“希望の輝く土地”と申せましょう。

オストロム博士は、風化してボロボロと崩れる白亜紀前期の黒っぽい泥岩の中から、長さ13センチにも達する爬虫類の巨大な爪の化石を発見しました。この発見に勇気づけられて、更に掘り進むうちに頭や胴体、細長いしっぽを含む全身骨格が姿を現わしました。

かくして、未知の巨大な爪の持ち主は体長2.5メートル前後、重量80キログラムほどの小型の獣脚類で、体長の半分近くもある長いしっぽを持っていることが分かりました。このしっぽはひどく変った造りになっています。

尾椎骨の一部が後方に向って異常に伸長し、まるで細いワイヤーロープのような感じになります。それが他の突起と複雑に絡み合い、弾力性を欠いた棒を形成していることです。この特別仕立のしっぽは、恐竜が立ち上ったとき、平衡器として機能するものでした。オストロム博士が見つけた巨大な爪は、後脚の第2指に生えていたもので、歩行時には上方にぐっと曲げることができました。

この未知の小型獣脚類は、実は極めて凶暴な肉食性恐竜の一種だったのです。前記の特別なしっぽでバランスを取りながら立ち上がり、後脚の爪を飛び出しナイフのように一閃させて、おとなしい草食性恐竜に襲いかかります(図1)。

この新発見の小型獣脚類は、“恐ろしい爪”を意味するディノニクスと命名されました。そして、ディノニクス

は襲撃に際して、集団で獲物を追跡し、それを倒したに違いないと結論しました。長時間にわたって獲物を追跡したり、身体のバランスを取ったりする行為は、鳥類のような温血でなければ不可能でしょう。かくして、ディノニクスは懸念な冷血の爬虫類から一足飛びに、温血の鳥類なみのエネルギー代謝能力と優れた頭脳を備えた生き物に大変身を遂げます。

オストロム博士は、その研究成果を盛り込んだすばらしいスライドを作製しました。それを持参して、シカゴ大学で開催中の北米古生物学会に赴き、大勢の専門家を前にして熱弁を振りました。これが後に世界中を騒がせることになった、恐竜温血説の発端です。このセンセーショナルな講演は、ディノニクス発見から5年後の、1969年のことになります。

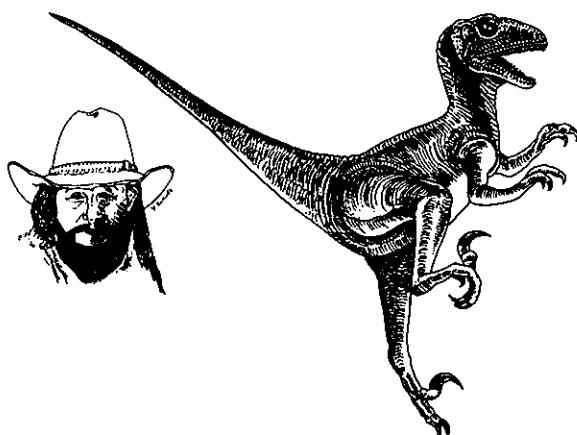


図1. ピンと伸ばした尾で巧みにバランスを取りながら、獲物に襲いかかるディノニクス。左は恐竜温血説を力説して止まないバーカー博士。

熱狂的な温血説の支持者現る

シカゴの学会でのオストロム博士に対する大方の古生物学者の反応は、「ふーん、そんな考えも悪くありません

んな」、「なかなか面白いじゃないか」といった程度でした。それは日本の学会でも似たようなものです。

ところが聴衆のなかに、興奮のあまり顔面を紅潮させて、大きくうなずいた一人の若者がいました。その若者とは、エール大学のピーボデー博物館に勤務する新進気鋭のトルコ系の古生物学者ロバート・バーカー博士です。

バーカー博士はオストロム先生の見解を無条件で全面的に支持し、早速それまでに知られている総べての恐竜が鳥類や哺乳類と同じ真の温血動物であったとする論文を公表しました。その自説を引っさげて、全米各地を異常とも言うべき熱心さで講演して回りました。

それはまあ、オストロム先生の受売りというところも多分にあるのでしょうかが、“自説”を世間に浸透させるには、そのぐらいのエネルギーを必要とします。

それはそれとして、バーカー博士の恐竜温血説の根拠は、草食性恐竜と肉食性恐竜の比率が、現在のアフリカの草原における草食獣と肉食獣の比率に大変近いこと。恐竜の化石骨を切断して顕微鏡で観察すると、温血の鳥類や哺乳類のものと同様、なんら“年輪”を形成しない均一な“網目骨”からなっていることでした。

冷血動物（変温動物）として知られるワニやトカゲの仲間では、周期的な外気温の変化が骨の成長に反映して、木の年輪によく似た縞模様が緻密骨質の部分に形成されます。そのような骨は“層板骨”と呼ばれています。それは、気温の高い季節になると骨の成長が促進するので、幅広のバンドが骨に出現し、逆に気温の低下する冬期には、幅の狭い緻密なバンドができることによっています。

そんな訳で、恐竜に層板骨が認められないのだから、恐竜を冷血動物（変温動物）のカテゴリーに含めるのは、おかしいということになります。そして恐竜の骨組織中を流れる血液の通路となるハバース管の密度（図2）も、

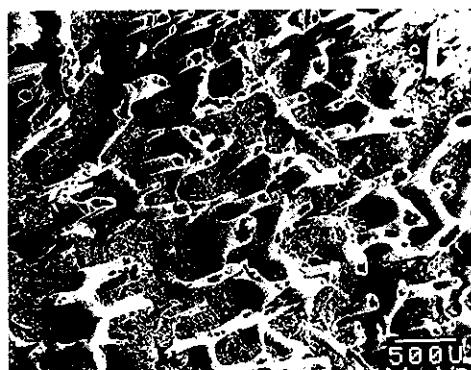


図2. 恐竜の骨組織中の高い密度のハバース管
(Uはミクロンを表す)

哺乳類と同じかあるいはそれ以上である事実は、バーカー博士の主張する恐竜温血説を、一層勢いづけることになりました。

恐竜温血説に対する反論

バーカー博士の恐竜温血説に対して、冷静な学者の間から次第に反対意見が強くなってきました。その1つは、草食性恐竜と肉食性恐竜の比率が、世界各地の恐竜産地で大変バラつきが多いこと。その理由として、バーカー博士の観察した場所は、たまたま洪水で死亡した恐竜の遺骸が、長い時間をかけて濁みにたまつたもので、当時の正しい恐竜群の全体像とはひどくかけ離れていること。

そんな不確実なデータを根拠に、現代のアフリカの草原に生息している草食獣と肉食獣の比率を引き合に出すというのは、非常識極まるというものです。

更に、恐竜の化石骨に見られる“網目骨”は成長初期のもので、成体になると“層板骨”に変わるもののが出て来るなど、恐竜温血説に不利な材料が増え、さしものバーカー博士の主張も、かなり色褪てしまいました。

しかし、当の本人はクリィジー・バーカーという嘲りにも少しも臆することなく、新たな恐竜温血説の根拠を求めて、今も世界中を飛び回っているという話ですから、そのスタミナは正に恐竜なみか、もしかするとそれ以上ということになります。

では、現在の古生物学界での大勢はどのようにになっているのでしょうか。重量が1トン以上ある大形の恐竜は、温血ではあっても真の温血動物ではなく、「慣性恒温動物」であり、小型で活発に動き回るものは鳥類のように真の温血動物であったに違いないということで、一応の決着をみています。慣性恒温動物については、後ほど詳しく説明します。

恐竜の骨細胞の発見

アメリカ大陸で恐竜温血論争が展開され、各地の学会場で激しく火花を散らしている頃、筆者は1冊の薄い論文の別刷りを手に取って、そこに掲載されている不思議な電子顕微鏡写真に見入っていました。

それは、ポーランドの古都クラクフにある医科大学の解剖学者パウリッキー博士が、ゴビ砂漠で発掘されたタルボサウルスの後脚の指骨から、骨細胞を発見したという記事でした。このタルボサウルス（図3）というのは、史上最大最強の肉食性恐竜ティラノサウルスの親類筋に当たります。

パウリッキー博士の論文中の写真はひどく不鮮明で、紡錘形をした骨細胞の輪郭がプロフェショナルの慣れた

目をもって、ようやく識別できるといった代物でした。

その写真を基に、恐竜の持つ骨細胞の特徴を引き出すなどということは、到底無理なことが分かりました。かつて筆者は、国立科学博物館から入手したマダガスカル島産の約8,000万年前の恐竜の化石骨を調べたことがあります。

骨はすっかり風化しているためでしょうか、全体に白っぽくなっていて、いくら電子顕微鏡で観察しても、ハバース管とその周囲を取り巻く土星の輪のような、骨層板と称する骨の基本的な構造の他には、何も認められませんでした。

それからというもの、筆者は恐竜の化石骨の顕微鏡的な観察によって得られる情報とは、せいぜいのところ網目骨が層板骨かといった、大まかな分類に役立つ程度のものだと、思い込んでしまいました。

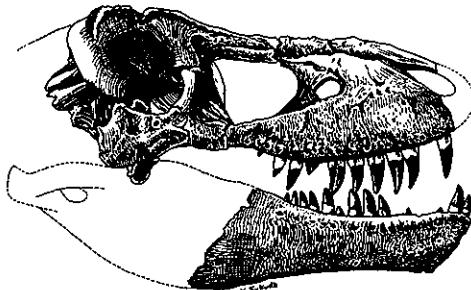


図3. ゴビ砂漠の白亜紀後期の地層より産出したタルボサウルスの頭骨 (A. K. ロジジュストウェンスキイより改写) 頭骨の長さは1.2mほどである。

そんな時のことです。三重県の伊賀盆地にある約200万年前の湖の堆積物中から得たという、ワニの小さな骨盤の破片が、発見者の奥山茂美氏から筆者のもとに研究用の試料として送られて来ました。

まずそれを稀塩酸を満たしたビーカーの中に入れて、表面を軽く腐蝕させました。骨は化石になっているとはいっても、その成分の基本は現在の骨と同じカルシウムとリンから成っていますから、無数の泡を吹き上げながら次第に溶けて行きます。適当なところで稀塩酸から引き上げて、水で酸を流し去ります。

それから、乾燥させて金を蒸着し、電子顕微鏡で観察するのです。どのくらいの腐蝕加減のところで、サンプルを酸から引き上げるかが、研究者の腕の見せどころということになります。

さて、電子顕微鏡でワニの骨盤の破片を観察してみると、骨の表面に細かな突起を伸ばした、紡錘形の骨細胞

が画面に浮び上がって来ました。その日は「遂にやったぞ!! ワニの骨細胞の化石をこの目で捕えたのだ」という喜びで一杯でした。

その時、筆者はワニも爬虫類なら恐竜も爬虫類の一員なのだから、化石の保存状態さえ良好ならば、かならずパウリッキー博士よりも鮮明な恐竜の骨細胞の写真が、撮れるはずだと確信したのです。

この予想が美事に的中して、カナダのアルバータ州から産出したカモノハシ竜アナトサウルス(図4)の下顎骨より、かつて誰も目にしたことのない程すばらしい骨細胞を、検出することに成功しました。

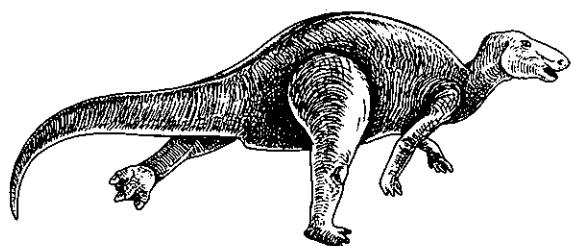


図4. 白亜紀後期(今から約7000万年前)のカモノハシ竜、アナトサウルス、体長10m、重量4トン近くあった。肉食性恐竜ティラノサウルスの良い獲物だった。

恐竜の骨細胞の秘密

私たち人間もそうですが、例えイヌが病気や事故で死亡すると、間もなくタンパク質で構成された皮膚や筋肉、内臓器管は酵素や細菌の働きで分解消失するのに、同じタンパク質を主成分とする骨細胞だけが、どのような理由で少しも原型を損うことなく残ることができたのか、読者の皆さんにはさぞ不思議に思ったのではないか。

それは、骨の内部に骨小腔という特別な小部屋があって、骨細胞が腐って消失した後、そこへ水に溶け出した地層中の鉄分がじわっとしみ込んで、完全な鉄製の骨細胞の鋳型を作ったからなのです。実際、X線分析というハイテク機器を使用して骨細胞の化石を調べてみると、そこに高い濃度で鉄の元素が集まっていることが分かります。

この化石骨の内部で1個の骨細胞の鋳型が完成するまでには、およそ100万年近い時間を必要としますから、自然の匠の織りなす業というのは、なんとも気の遠くなるほど悠長なものではありませんか。

電子顕微鏡の画面に現われて来た恐竜の骨細胞は、ワニと同様、紡錘形をしていて長径30ミクロン、短径10ミ

クロン前後あります(図5)。そして、細胞壁周囲から合計100本以上の細胞突起と呼ばれる細い枝が伸び出しています。その様子は、思わず海底のサンゴの林に迷い込んだのではないかと、錯覚するほどです。

サンゴの林と見えたのは、骨細胞が骨の形成に必要なカルシウムやリン、栄養分を血管(ハバース管)から受け取り(図6)，それを隣りの骨細胞にリレーするための装置なのです。この突起の数は、一体何を意味しているのでしょうか。

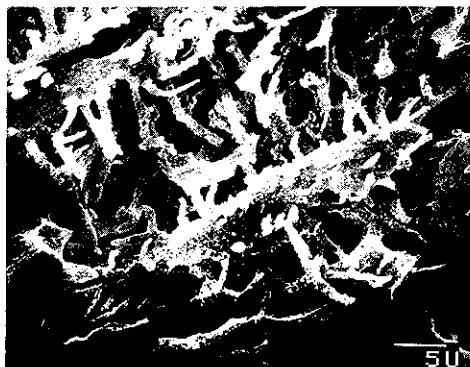


図5. 無数の細胞突起を伸ばすカモノハシ竜、アナトサウルスの骨細胞。そのカルシウムやリンの代謝能力は、鳥類や哺乳類を遙かに上回っていたであろう(図中のUはミクロンを表す)。

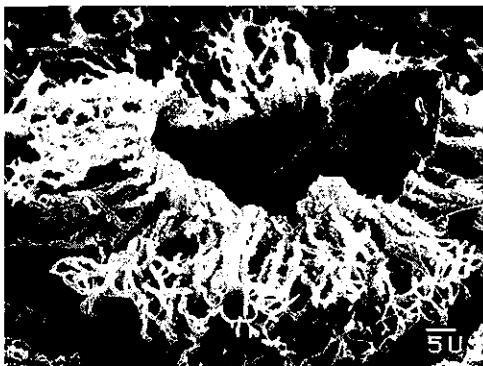


図6. ハバーシアンカナルに向って突起を伸ばし、栄養分、カルシウム、リンを受取る骨細胞群。写真は約200万年前のワニの骨盤を電子顕微鏡で観察することによって捕えることができた(図中のUはミクロンを表す)。

それを石油化学工場出入するパイプラインに置き換えてみると、実によく理解することができます。パイプの数が多ければ多い程、石油化学工場の生産力は高いということになります。この事実は、恐竜の骨細胞の持つカルシウムやリンを合成する能力が、爬虫類にしては桁違いとも言える程、高レベルであったことを私たちに示しています。

それをどう解釈すればよいのでしょうか。その解釈を巡って筆者はいろいろ頭を悩ませたのですが、遂にアメリカの著名な古生物学者コルバート博士の学説を採用すると、実にうまく説明できることが分かりました。

コルバート博士は身体の大きなワニと小さなワニについて、夜間の体温の下がり方を比べてみました。それは川岸の棒杭にしばりつけたワニの肛門に、ズブリと体温計を差し込んで計るという、実に荒っぽいやり方でしたが、結果は身体の大きな個体では、体温の損失が極めて小さいというものでした。

コルバート博士は、それを恐竜に当てはめてみたのです。そこで得た解答とは、恐竜は身体を巨大化させることで、体温の低下を防ぐことに完全に適応した動物であったのです。

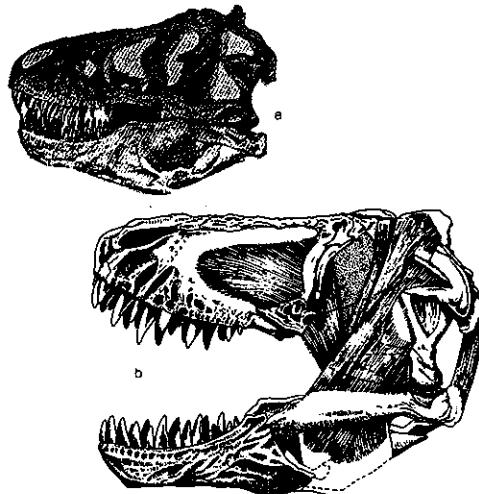


図7. aはティラノサウルス・レックスの頭骨、bは強大な咬筋を復元図で示す。(J. R. ホーナーより改写)

それを分かり易く言えば、大きな風呂桶のお湯とコップのお湯を一晩置いたとき、どちらが先に冷たい水になるかということです。この場合、風呂桶が恐竜に相当することは言うまでもありません。このような体温の維持法を、学問的には「慣性恒温性」と呼びます。

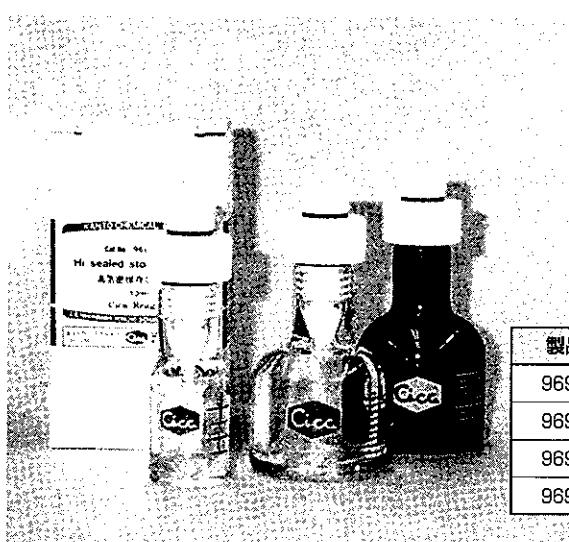
最近、アメリカの有力な科学雑誌サイエンスに掲載された記事に、大変興味を引かれたものがありました。それはノースカロライナ州立大学の地球化学者ウィリアム・シャワーズ博士と古生物学者リース・バリック博士との協同研究によるもので、恐竜の化石骨に含まれる酸素同位体比を調べ、絶滅動物の体温を知るというものです。

ウィリアム博士らは、史上最大最強の肉食性恐竜ティラノサウルス(図7)の完全骨格を研究対象にして、総計54ヶ所の温度を測定したところ、身体の中心部の温度は40°C前後あり、尾や足の末端では中心部に比べて、低めだったことが分かりました。とは言っても、その温度差はせいぜい4°C以内のことです。

このようにしてみると、重量10トン近いティラノサウルスでは、「慣性恒温性」によって大変うまく体温が維持されていたことを示しています。体温が40°C近くまで上昇していれば、血液循環のスピードもかなりアップされたことは間違いないでしょう。そんな訳で、身体の末端でも極端な温度の低下を逸れていたのだと思います。

このように恐竜は、生存のためにかなりの速度で身体を大きくする必要があったのです。それに応えるべく、恐竜はカルシウムやリンの代謝能のば抜け高い哺乳類型の骨細胞を持ち、身体の成長速度に合わせて骨をどんどん大きくして行ったと考えることができます。

高気密保存びん Hi-sealed storage bottle



標準溶液としての信頼性確保のためには十分な管理が必要となり、その第一歩として気密性の高い容器が必要不可欠です。

高気密保存びんは、独自のネジ形状のガラスボトルとテフロン(PTFE)製キャップの組み合わせにより、高蒸気圧の試料でも常温で長期保存が可能です。各接合部は気密性向上とネジの変形防止のためバイトン製Oリングでシールしました。また、キャップにはマイクロシリンジなどで直接試料を採取できるよう採取口を装備し、高気密で知られている二重栓容器よりも開け閉めによる溶媒の揮発を抑えることが可能です。

製品番号	容量	ボトル	標準価格
96940-00	2 ml	茶	¥ 7,500
96940-01	2 ml	透明	¥ 7,000
96940-10	10 ml	茶	¥ 7,500
96940-11	10 ml	透明	¥ 7,000

特注品の製造も常時お受けいたしております。



関東化学株式会社 試薬事業本部

<< 関東化学インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp> >>

〒103 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3667)6471
〒541 大阪市中央区瓦町2-5-1 06(222)2796
〒812 福岡市博多区山王1-1-32 博多城池ビル 092(414)9361

CMP 関連技術とケミカルについて

関東化学株式会社 技術・開発部 宮崎正男

1.はじめに

デザインルールが $0.25\mu\text{m}$ 以下(256 MDRAM相当品以降)の半導体デバイスでは、配線間の隙間を層間絶縁膜(主に SiO_2)によって埋め込むこと及びその表面を平坦化することが重要視される様になってきた。

従来層間絶縁膜の平坦化にはフォトレジストあるいはSOG(スピノン・オン・グラス)を犠牲膜としたetch-back(エッチバック)と呼ばれる手法が使用されてきた。しかし、この方法はローカルな平坦化には有効であるが、大口径化が進むウェハー(例えば $300\text{mm}/12\text{インチウェハー}$)の、全面にわたるグローバルな平坦化は難しい状況となっている。特にロジックデバイスでは5層、メモリーデバイスでは3層の多層配線が必要とされるが、配線層が重なると表面の凹凸が激しくなり、断線、短絡という多層配線プロセスに特有な問題が発生しやすい。

一方、フォトレジストの露光にはより短波長の光源を用いたエキシマーレーザステッパーの導入が必至となっているが、焦点深度の問題から平坦化によりプロセスマージンをできるだけ確保する必要性がある。

これらの問題点の解決方法として、もともとシリコンウェハー加工工程の鏡面研磨に利用されていた化学的機械研磨(Chemical mechanical polishing; CMP)を半導体デバイスの平坦化に応用したIBMの発表は多層配線技術に大きな衝撃をもたらした。以下、CMP技術の概要とCMP技術に関連したケミカルについて述べる。

2. CMP技術の概要

CMP技術のデバイス応用例を図-1¹⁾に示す。ロジックデバイスを中心に層間絶縁膜のCMP技術は既に実用化されている。一方、米国において、ほぼ同時期に発表された埋め込み配線(ダマシン)法も、活発に研究されている。ここで特に強調すべきことは、ダマシン法では層間絶縁膜上に、ドライエッチングで容易に微細加工が可能な溝パターン形成後、配線材料を埋め込み、CMPすることで配線パターンが形成できる点である。この方法に

より従来、微細パターンのエッチングが難しいとされていたAl系配線や今後の配線材料として期待されているCu配線をドライエッチングすることなく微細な配線パターンの形成が可能となる。

CMPのデバイス応用範囲と導入世代

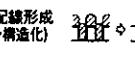
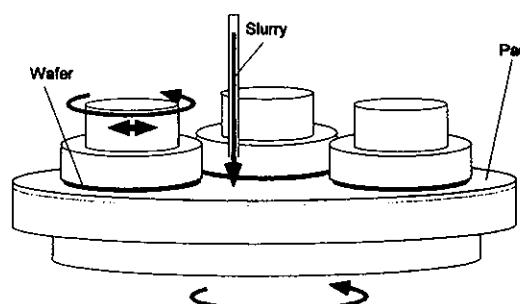
被研磨材	目的	構造図	デバイス導入世代	デバイス名 (導入順位)
絶縁膜 (BPSG, ラズル SiO_2 等)	層間膜平坦化 (配線下、多層)		0.35 (~0.30) μm	① MPU ② DRAM ③ ASIC
金属膜 (W, Al, Cu等)	接続孔平坦化 (ホールレス、スカウト構造化)		0.25 (~0.20) μm	① MPU/ASIC ② DRAM
	埋込み配線形成 (ダマシン構造化)		0.18 (~0.13) μm	① DRAM (Al) ② ASIC (Al) ③ MPU (Cu)

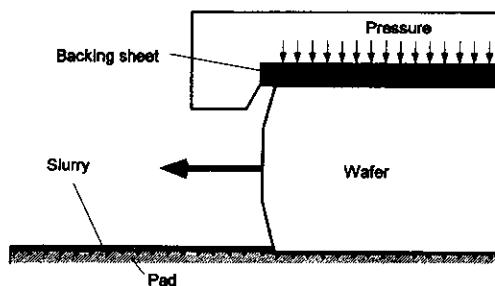
図-1

CMP工程はCMP装置を用いて行われる。CMP装置の概要とウェハー研磨部分の拡大図を図-2、図-3²⁾に示す。



Conventional CMP machine

図-2



Slurry supply of conventional CMP

図-3

CMP 装置は一般にウェハーを吸着させたヘッドと、独立に回転する研磨布を貼り付けたテーブルとからなり、その間に研磨剤（スラリー）が連続的に注入されている。研磨速度はヘッドとパッド間の荷重や相互の回転数、スラリーの濃度や供給速度、スラリーの化学的組成等により決められる。しかし、これらのファクタは従来のエッチャック法や、配線材料のプラズマエッチング等に比べれば決して複雑ではない。

以下、CMP 工程で使用される代表的なケミカルである CMP 用スラリーと後洗净液について述べる。

3. CMP 用スラリー

CMP による平坦化が検討されている代表的なプロセスは前述した様に層間絶縁膜の CMP とメタル（Al, W, Cu）の CMP である。

以下にそれぞれのプロセスに用いられるスラリーの特徴を述べる。

1) 層間絶縁膜 CMP 用スラリー

一般的に層間絶縁膜の CMP では、アルカリベースの液にシリカ砥粒を分散させたスラリーが用いられる。

研磨のメカニズムは、層間絶縁膜がスラリーと触れ、スラリー中のアルカリや水と反応して表面が脆い珪酸塩に変化し、この珪酸塩がシリカ砥粒によって削り取られると説明されている。

主に使用されるシリカ砥粒の種類を表-1に示す。

表-1 シリカ砥粒の種類

主成分砥粒	製造法	原材料	呼称
シリカ (SiO ₂)	火炎酸化	SiCl ₄	ヒュームドシリカ
	イオン交換	NaSiO ₃	コロイダルシリカ

スラリーにはシリカ砥粒の分散・凝集状態を制御する為の pH 調整剤や電解質が添加されるが、SiO₂ の溶解度が pH 10 以上で増大する性質を利用し、スラリーを pH 10~11 としてエッティング作用（化学的作用）を相対的に強くし、研磨する場合が多い。pH 調整剤としては KOH 水溶液を用いるのが一般的である。当初、K⁺イオンによるデバイス汚染や製造ライン汚染が懸念されたが、後述する様に、PVA ブラシによるスクラブ洗浄と希硫酸 (DHF) 洗浄とにより、シリカパーティクルと K⁺イオンが除去できていることが判っている。又、アルカリ金属を含有しないアンモニアベースのスラリーも市販されている。代表的なスラリーを表-2 に示す。

表-2 主な層間絶縁膜 CMP 用スラリーの内容

研磨砥粒	ヒュームドシリカ	ヒュームドシリカ
添加剤	KOH	NH ₄ OH
pH	11付近	10.5付近
1次粒子径 (nm)	約 50	約 50
2次粒子径 (nm)	約 200	約 200
粒子濃度	約 10 wt%	約 10 wt%

2) メタル CMP 用スラリー

ダマシン法等のメタル CMP の開発も活性化している。一般的にメタル CMP 用スラリーは、金属を酸化又はエッティングさせる添加剤とアルミナ等の砥粒からなるものが多い。メタル CMP では、絶縁膜 (SiO₂)との選択比、プラグ (W) の研磨でのディッシング（過剰なエッティング）、ケミカル性とメカニカル性のバランス、CMP 後の洗浄などの面で量産適用にはまだ課題が残されている。

研磨のメカニズムは、スラリー中の酸化剤によって金属表面を酸化し、その酸化層を砥粒によって削り取ると説明されている。

主に使用されるアルミナ砥粒を表-3 に示す。

表-3 アルミナ砥粒の種類

主成分砥粒	製造法	原材料	呼称
アルミナ	粉碎分級	コランダム等	α-アルミナ

スラリーはアルミナと酸化剤を含有したものが一般的だが、酸化剤としては過酸化物、ハロゲン酸塩系化合物、硝酸塩系化合物が用いられる。代表的なスラリーを表-4 に示す。

表-4 主なメタル CMP 用スラリーの内容

研磨砥粒	アルミナ	アルミナ
酸化剤	過酸化水素	硝酸第二鉄
pH 平均粒径 粒子濃度	約3 約200(nm) 約15wt%	酸性 約100(nm) 約5wt%

3) CMP 後洗浄液

研磨直後のウェハーには、スラリーや異物等が付着している為、金属汚染と異物の除去が重要である。研磨後のウェハーは水中保管され、乾燥しないように細心の注意を払って洗浄装置へ運ぶ必要がある。その為、CMP 装置と洗浄装置との統合システムの開発が急速に進められている。

CMP 後の洗浄に用いられる洗浄方法には主に次の3種類が有る。

- ① PVA 等のブラシを用いたスクラップ洗浄
- ② バッチ式のウェット洗浄
- ③ バッチ洗浄 + メガソニック洗浄

その中でもパーティクルの除去率の高さから、スクラップ洗浄が最も広く利用されている。場合によっては、スクラップ洗浄後、更にバッチ式ウェット洗浄される場合が多い。これは、純水によるスクラップ洗浄だけでは除去できなかったスラリーや被研磨材に由来するパーティクル、メタル汚染等を除去するためである。

CMP 後洗浄におけるパーティクル除去を考える上で重要な点はスラリーに含まれる砥粒と PVA ブラシや基板(主に SiO₂)とのゼータ電位の関係である。図-4³⁾に各材料のゼータ電位の pH 依存性を示す。

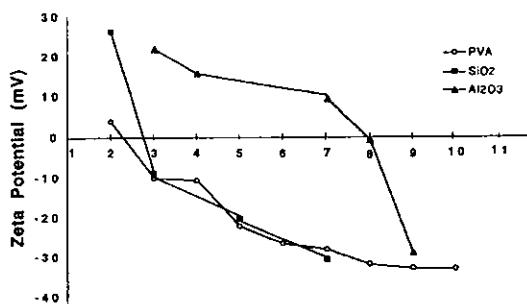


図-4 ゼータ電位の pH 依存性

同符号のゼータ電位を持つもの同志は、反発し合い、付着しないことから、層間絶縁膜、メタル CMP 後のパーティクル除去に使用する洗浄液は、全ての材料のゼー

タ電位がマイナスとなる高 pH 側、すなわち、アルカリ性である必要がある。

層間絶縁膜 CMP ではスラリーのベースがアルカリである為、純水スクラップだけで良好となるが、メタル CMP 後では、スラリーが酸化剤を含む為、後洗浄にはアルカリ洗浄が必要となる。以下、代表的な二つの CMP プロセスにおける後洗浄について述べる。

1) 層間絶縁膜 CMP の後洗浄

パーティクルの除去は前述した様に純水によるスクラップ洗浄でほぼ除去可能である。代表的な例を図-5⁴⁾に示す。

一方、カリウム等のメタル不純物は酸化膜のごく表面にのみ存在するため 0.5 wt% 程度の希ふつ酸洗浄を用いた 15 秒間の洗浄で十分であることが図-6⁵⁾の全反射蛍光 X 線(TXRF) の分析データよりわかる。

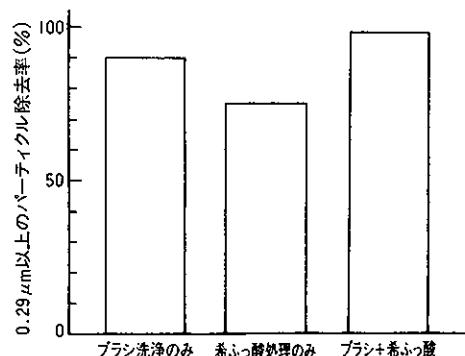


図-5 ブラシスクラップ洗浄結果 (パーティクル)

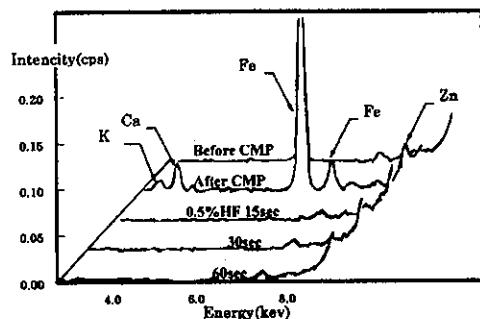


図-6 メタル不純物除去結果 (TXRF 分析)

又、希ふつ酸洗浄はスラリーであるパーティクルの除去にも有効であることが図-5 からも明らかである。

2) メタル CMP の後洗浄

層間絶縁膜の CMP に比べメタル CMP の後洗浄は技

術的に多くの課題を残している。

パーティクルの除去は前述した様にアルカリ性の洗浄液が使用される。代表的な洗浄液は希釈アンモニア水で、水を用いた場合との洗浄効果の比較を表-5に示す。

表-5 メタル CMP 後のパーティクル除去

洗浄方法	パーティクル
希釈アン水 + ブラシ処理	汚染前と同程度
水 + ブラシ処理	0.2 μm以上が1万個以上

メタル汚染は用いるスラリーに含まれる酸化剤の種類により異なる。図-7⁵⁾に示す様に硝酸第二鉄を酸化剤としたスラリーでは希釈アンモニア水洗浄後も鉄の汚染が著しいことがわかる。しかし、硝酸第二鉄を酸化剤としたスラリーは研磨特性が良好なため広くメタル CMP に利用されている。

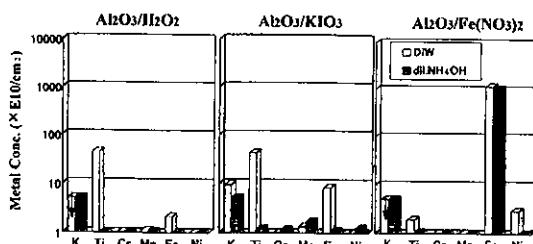


図-7 タングステン CMP 用スラリー汚染ウェハー洗浄後のメタル汚染
(スラリー中の酸化剤の種類の影響)

こうした鉄汚染除去の為、希釈アンモニア水でスクラブ洗浄後、クエン酸水溶液または希硫酸で洗浄する方法が検討されているが、クエン酸水溶液ではその効果は小さく十分ではない。一方、希硫酸処理したときは鉄汚染は認められず検出限界以下となるが、メタルの腐食が発生し、好ましくない。この様な状況の中で最近弊社が開発した CMP 後洗浄液「CMP-M 01」はメタルの腐食の発

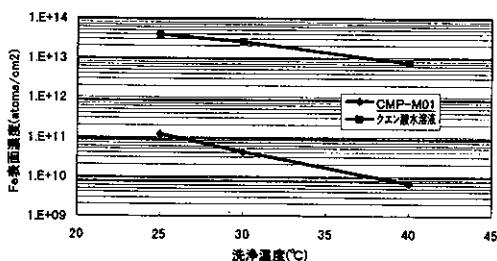


図-8 CMP-M 01 Fe 洗浄能力 (温度依存性)

生が全くなく、メタル CMP 後のウェハー表面の鉄を 1×10^{10} atoms/cm² 以下のレベルまで洗浄が可能である。

おわりに弊社の「CMP-M 01」の特性について御紹介させて頂く。鉄を 2×10^{14} atoms/cm² 汚染したウェハーに対する「CMP-M 01」とクエン酸水溶液との洗浄能力の比較を図-8に示す。クエン酸水溶液は洗浄温度を上げても鉄汚染除去効果は十分ではない。それに対し、「CMP-M 01」では 1×10^{10} atoms/cm² 以下のレベルまで洗浄可能である。次に同様に洗浄効果の時間依存性のデータを図-9に示す。「CMP-M 01」では数分間の浸析で 1×10^{10} atoms/cm² のレベルまで洗浄可能である。

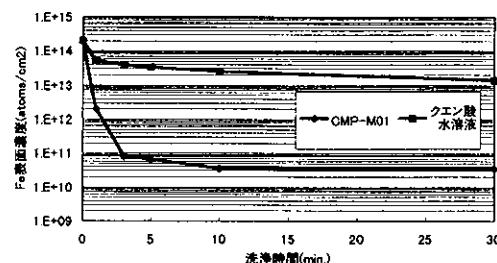


図-9 CMP-M 01 Fe 洗浄能力 (時間依存性)

以上述べてきた様に CMP 技術は今後の半導体製造プロセスに必要不可欠な技術と考えられる。弊社も微力ながら、CMP 工程で使用されるケミカルに貢献したいと考える。

参考文献

- 1) 柴田, 第5回半導体プロセスシンポジウム講演予稿集第2分冊 (1996) pp. 25-45.
- 2) 西山, 他, 第29回ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム (1996) pp. 41-48.
- 3) John de Larios, The 2nd International CMP Symposium (1996) pp. 171.
- 4) 立幅, 電子材料 (1996. 5) pp. 66-69.
- 5) 永徳, ULSI 生産技術緊急レポート No. 4 景産ラインにおける CMP 実用化の実態と今後の計画, (株)サイエンスフォーラム, pp. 131-136.

電子材料と電子デバイス；研究開発とその成果

我が国におけるレジンモールドトランジスタの開発 (I)

- シリコントランジスタ
- プレナー型シリコン半導体デバイス
- トランスファーモールドトランジスタの量産試作

元帝京大学教授 理学博士 三宅 清司

1. まえがき

レジンモールドトランジスタ、ひいては、集積回路のプラスチック封止は、筆者、K. Miyake が世界で初めて量産化研究に着手したのであって、それは、昭和37年、1962年の事である。敢えて、“我が国におけるレジンモールドトランジスタ開発”と副題をしたのは、科学技術の発展の過程で、極めて重要な意義を持つ半導体デバイスのプラスティック封止技術の発端が、明確にされていない事は望ましくはないと考えたからである。

現在、そして、今後、モノリシック、ハイブリッドの如何を問わず、集積回路のさらに大規模の集積化が進む事は、最近の技術動向を見ても明らかである。これら超大規模集積回路の工業生産はモノリシック集積回路チップ、トランジスタチップ、ダイオードチップなどの能動素子、また、抵抗、コンデンサーなどの受動素子を用いるものであって、電子回路はこれらから構成され、それはプラスティックモールドされる事は間違いない。

したがって、本副題を上記の如くしたのは、前回、“我が国における MOS 集積回路の開発”と題し、米国における開発に先立ち MOS 集積回路の開発に着手した経緯について本誌に初めて寄稿した事に極めて深い関係があるからである。少なくとも、筆者、Miyake がトランジスタのプラスティック封止を試みる切掛けとなったのはプレナー型のシリコントランジスタが出現したからであって、レジンモールドトランジスタの言葉を初めて用いたのも 1962 年の事である。

“我が国における MOS 集積回路の開発”の論文で、表に掲げたように、レジンモールドトランジスタの研究打合せを行ったのは昭和37年である。上記論文の表には示したが、その内容については触れなかった。¹⁾ 順序は逆になつたが、半導体デバイスのプラスティック封止の重要性は今後、益々、高くなると推測されるので、あらためて本文を残す事にした。筆者の記憶によると、公式に開

発に着手したのは昭和38年の事であるが、²⁾ 開発の途中で、米国の Fairchild (社) および、General Electric (社) からレジンモールドのトランジスタが発表された。これらのトランジスタは、その後、生産に移行された事もなく終ったと推察している。

これら米国メーカーが試みたトランジスタの樹脂封止の方法は明らかではなかったが、前者はキャスティング、後者はトランスファーモールドではなかったかと思っている。筆者、Miyake は、後で述べるように、当時、レジンの多量生産品がトランスファーモールド法により製造されていたことから、トランジスタの多量生産にも、この方法を採用する事が望ましいと考えた。我が国 Hitachi (社) も、初めはキャスティング法を用いたが、³⁾ やがて、トランスファーモールド法に切換えたようである。この事については別途、触れることにしたい。

2. シリコントランジスタ

現在のモノリシック集積回路に発展したシリコン半導体デバイスに関連し、シリコントランジスタについて述べるとすれば、すくなくとも、微少電力で動作するものに限る必要がある。したがって、電力用の半導体デバイス、例えば、パワートランジスタ、シリコン整流器などは除外する必要がある。現在の個別トランジスタ、あるいは、集積回路であっても、必ずと云つてもよく使用されているものはプレナー型のシリコントランジスタである。その構造は図 1 に示すようなものである。

図に示すように、コレクタ領域は薄い高抵抗のエピタキシャル層 (epitaxial layer) からなっている。この領域がトランジスタのコレクタの役割を果すのであって、その下の低抵抗層は、その基板となるタブ、または、トランジスタケースのステム (stem) とをつなぐ導電路であるにすぎない。しかしながら、この低抵抗層がなければ、モノリシック集積回路の場合、コレクタ電極は、図には示し

てはいないが、コレクタ領域の上のシリコン酸化膜に孔をあけ、その上に取り出すことが出来ず、構造は複雑となり、同時に性能も低下する。この事からすると、予かじめ高低抗エピタキシャル層を作る事は極めて重要な技術と云える。

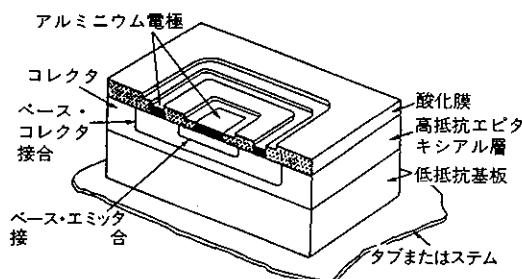


図1. プレナー型シリコントランジスタの断面構造

半導体装置の製造工程は、個別プレナー・トランジスタであっても、モノリシック集積回路であっても、一般に、工程を前半と後半とにわけ、前工程と後工程と呼ぶことが多い。前工程はシリコンウェハーを一枚のまま取りい、酸化、不純物拡散、ウェハー検査の各工程からなる。ウェハー検査を終えた後、ウェハーは細分されチップになり、そのチップはトランジスタのシステムに、あるいは、リードフレームの一つのリードに熔着し取り付けられる。この工程を組立と呼び、これを通常、後工程としている。図2はプレナー型シリコントランジスタの製造工程を示したものである。⁴⁾ すなわち、(a)から(l)が前工程であって、(k)でウェハー状態のままで電気的特性の検査を行ない、(l)でチップに細分化される。(m)から(o)が後工程であって、(o)でトランジスタケースにチップは納められ、(m)に示したシステムの上にチップは取付けられる。次いで、(n)で示すリードワイヤーを接続した後、システム上のチップは金属のキャップが抵抗溶接され、トランジスタは完成する。

集積回路の場合は図に示した(a)から(l)までがICのチップであって、前工程としての製造工程は、個別トランジスタの場合と工程内容は同様であるが、集積回路の構成、使用目的、集積の程度により決まるくり返えしの工程を経て前工程を終る。後工程に相当する(m)から(o)は、集積の程度にもよるが、一般には多連リードフレームにチップとして熔着する。極めて高い集積度のICチップの場合は単独で、極めて多数のリード線を持つフレームに取り付け完成する。いづれにしても、個別トランジスタ、集積回路の如何にかかわらず、プラスティック封止

をするためには、シリコン・プレナー型である事が必要である。

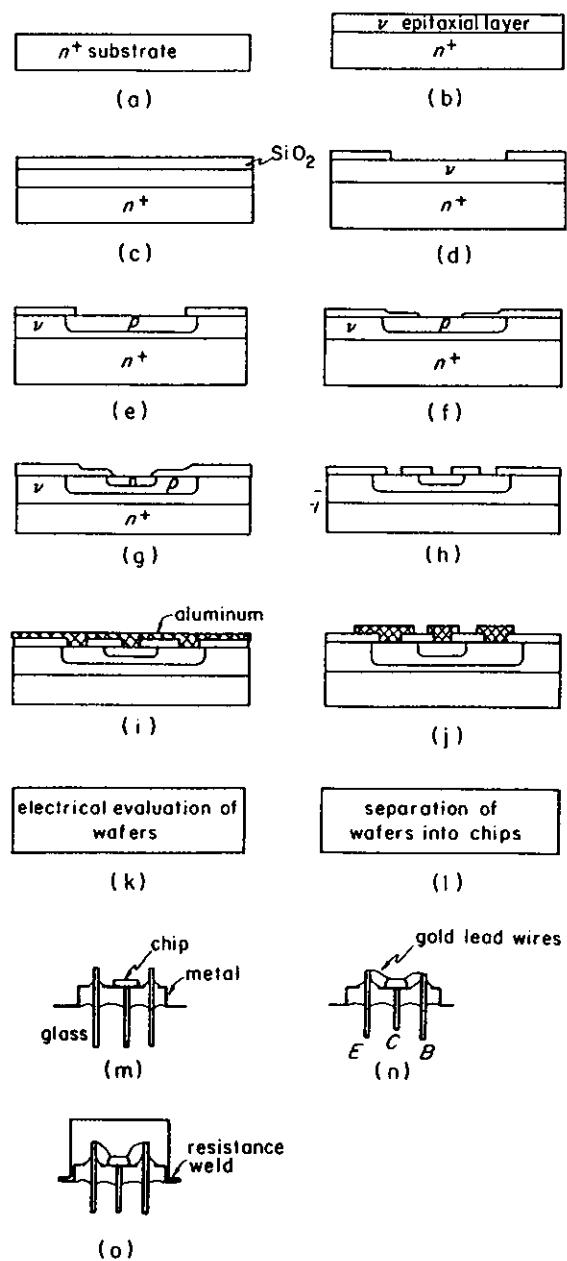


図2. シリコンプレナー型トランジスタの製造工程、(a)から(l)までが前工程、(m)から(o)までが後工程。前工程は一枚のウェハーのままで処理される。

3. プレナー型シリコン半導体デバイス

シリコントランジスタをレジンモールドする方法には幾つかの方法がある。しかし、プレナー型であり、モノリシックな半導体デバイスをモールドする事を設計段階から、つまり連続自動製造(automated production)を設計思想として採用したものは、Miyakeの記憶する限り、1970年以前には無かった。例えば、Hitachi(社)でMiyakeがトランスマーキー・モールド法による連続自動製造に着手した時には、前にも述べたように Fairchild(社)は経営上の理由から MOS型の集積回路の開発は許されていなかった。また、Miyakeの開発途中で、米国の General Electric(社)がレジンモールドのトランジスタを発表した事を記憶しているが、そのトランジスタを X線で透視した結果、三本のリード線が並行しており、多連リードフレーム(Miyakeの発明で、現在の殆どの集積回路に使用)を使用するトランスマーキー・モールドによる連続自動製造の思想は無いものと判断した。表1はレジンモールドトランジスタを開発する事の端緒となった、当時、Miyakeの気付いていた関連する事項を示したものである。

表1. レジンモールドトランジスタ開発の端緒となつた関連事項

i)	樹脂を用いたダイオードが商品化されていた。
ii)	トランスマーキー・モールド法による樹脂製品が多量生産されていた。
iii)	樹脂の膜を気体は透過する事は判っていた。
iv)	プレナー・シリコントランジスタ表面のpn接合は酸化シリコン膜で保護されていることが判っていた。
v)	熱硬化性樹脂を利用すればプレナー・トランジスタチップはモールドできると推測した。
vi)	トランジスタの成形に用いる樹脂は国内、国外の樹脂メーカーから入手できると判断した。

表に掲げた諸項目は、当時筆者が持っていた雑知識に近いものであって、樹脂を用いたダイオード、あるいは、抵抗抗体が既にあったように記憶している。また、トランスマーキー・モールド法により電気、電子部品も多量生産されている事も耳にしていた事もあったと思う。樹脂の膜を気体、例えば、水素が通過する事は良く知られていた事で、分子間距離の長い有機物では水分も透過することも推測された。しかし、Miyakeがトランジスタのレジンモールドを考えたのは、pn接合の表面がシリコン酸化膜で保護されている事が第一の理由であって、水分を透過する事の無い樹脂があると推測したのは、当時としては無理であった。表1に掲げた vi) の項目は満たされず、結果として得られたのが、表2に掲げた半導体チップ腐蝕防止のための撥水性レジンによるアンダーコーティング

である。表2はレジンモールドプレナーサシリコントランジスタ、および、モノリシック集積回路を製造する上で必要不可欠な技術、発明、特許などを示したもので、これら、半導体デバイスのプラスティック封止は、今後、いっそう一般化すると予測されている。

表2. レジンモールドプレナーサシリコントランジスタおよびモノリシック集積回路に不可欠な製造技術

年代	製造技術	発明者または技術者	関連技術または事項
1957	不純物の気相拡散と酸化膜のマスク効果	C. Froch & L. Derik	プレナーおよび表面不活性化技術
1958	プレナー型バイポーラー・シリコントランジスタの発明	J. A. Höerni	プレナートランジスタ技術
1961	バイポーラーモノリシック集積回路の特許	R. N. Noyce	集積回路技術
1962	半導体デバイスの多連リードフレームの着想*	K. Miyake	半導体デバイスの連続自動製造
1962	レジンモールドトランジスタの量産試作開始	K. Miyake	トランスマーキー・モールド法の採用、多連リードフレームの使用
1962	半導体チップ腐蝕防止アンダーコーティングの着想**	K. Miyake	レジンの透水性の発見
1963	トランスマーキー・モールドによるレジンモールドトランジスタの試作	K. Miyake	Hitachi(社)の公式の研究に指定
1965	キャスティングによるレジンモールドトランジスタの量産開始	M. Kuwata et. al	設備投資が少ないと理由で本方法を採用
1968	プラスティック封止集積回路の製作***	A. S. Budnik	Solid State Tech. August/1968, p. 37

* 多連リードフレーム特許；原出願日 昭39年1月6日。

** アンダーコート特許出願；出願日、昭和39年5月4日；実39-34553。

*** モールディング技術を初期のモノリシック集積回路について解説したもので、参考文献は無い。(参考)。

Miyakeがプレナー型シリコントランジスタのレジンモールドを着想したのは1962年頃であるが、当時、我が国半導体メーカーは、トランジスタの開発を米国RCA(社)より導入された技術に全面的に依存していたのであり、その内容は、云うまでもなく、ゲルマニウムトランジスタに関するものであって、シリコンプレナートランジスタに関するものではなかった。さらに、提供された技術は量産技術としては極めて水準の低いもので、ノウハウとして供与されたものは、技術的、あるいは、科学的立場で眺めるとき、その技術者の水準が如何に低いものであるかは明らかであった。その端的なものは製造工程の中での温度指示であって、驚くべき事に、処理温度が温度範囲で示されていて、何の温度を探るべく努力すればよいか判断しかねる事が度々あったのである。以前のべたように、昭和36年当時、マイクロモジュールと云う名

称で、工業生産の立場が全く考慮されていない電子回路の超小型化がRCA(社)で開発の対象とされていた事でも判る。⁵⁾

他方、我が国半導体メーカーは、Hitachi(社)をはじめ、すべてのメーカーの半導体製造開発の事業責任者は、いわゆる、研究者出身であり、また、担当技術者達も研究所出身者達であって、その技術知識は工業生産に関するものが欠けていた。その第一の原因是、真空管工業の知識の乏しい技術者達が、初めて固体の半導体を取扱う事になったからである。真空管、特に、小型受信管の多量製造技術の知識を少しでも持っていたとすれば、多分、トランジスタの開発に対する姿勢は、そのスタートから異なっていたものと推察される。

すなわち、当時のトランジスタの開発に対する基本思想には、やがて、トランジスタが小型真空管に取って替わるものであるとの配慮が欠けていた。その結果、研究開発、あるいは、試作開発において取扱う試料トランジスタの個数は異常に少なものであった。昭和36年頃、多量生産されていたゲルマニウムトランジスタは合金接合型が主体であって、その数は一品種であっても数万個程度はあった。この程度の量産品種のトランジスタの試作を、通常、多くとも數十個程度の試料を用いて行ない、また、そのくり返えしを行なう事で開発、試作と云う作業を実施していたのである。

当時、Hitachi(社)で、試作開発を担当していた、筆者、Miyakeが、上のような研究開発の手法の欠陥に気付いていたのは、Miyake自身が真空管を用いた研究の経験を持ち、多量生産をしている小型受信用真空管工業の実態を知っていたからである。これらの理由から、トランジスタの形態は、金属キャップをステム(stem)に熔着した超小型受信管、つまり、miniature tubeに類似の形態にとらわれることなく、レジンを用い、多量生産に適したトランスマーモールド法によりトランジスタを製造することが望ましいと考えついたのである。⁶⁾

すなわち、当時開発され始めたウェハーの一つの面のみを利用し、pn接合が化学的に不活性なシリコン酸化膜でおおわれたトランジスタチップを用いレジンモールドすることであった。レジンモールドトランジスタを量産する端緒となったのは、プレナー・シリコントランジスタの出現であり、トランスマーモールドの使用、多連リードフレームの発明はトランジスタの連続自動製造思想からの必然的結果である。また、撥水性レジンを用いトランジスタチップを保護する事の必要性は次に述べる量産試作の研究結果として得られたものである事は極めて重要であると云うべきである。

4. トランスマーモールドトランジスタの量産試作

プレナーサシリコントランジスタのレジン封止の開発研究の立案、進行状況、途中結果の把握とその対策など、研究の全般について指導したのは、云うまでもなく、Miyakeである。使用した試作トランジスタチップとリードフレームを用い製作したトランジスタの数は4,000個を超えたと記憶している。その数が多すぎると、周囲の技術者達から注意された事はもちろんの事ではあるが。

さて、この量産試作は全自動連続製造を目的としていたので、個々の担当は次の通りであった。リードフレームの設計、製作、並びに、レジンモールドを種々、試みたのも M.Shimizu であり、この事については次回のべる。トランスマーモールドに用いた金型の設計も Shimizu が担当した。試作トランジスタチップの設計、製作、および、検査などを担当したのは S. Shoji と N. Nagashima であったと記憶している。この量産試作の詳細は Miyake が執筆した研究報告が Hitachi(社)に残されている筈である。

前項で掲げた表2に示したように、レジンモールドトランジスタの全自動連続製造を着想したのは1962年以前であって、具体的に量産試作を始めたのは1962年の事であった。Hitachi(社)の中で、この試作研究が公式に指定されたのは、研究を始めた翌年の1963年、昭和38年の事である。したがって、公式研究に指定された昭和38年の前年に研究打合せを行った記録が残っている事から、レジンモールドトランジスタの研究、ひいては、半導体デバイスの樹脂封止(plastic encapsulation)の量産試作を発足したのは、遅くとも、昭和37年中であると云う事になる。

さて、レジンモールドトランジスタの形態として初めて知った事実はチップ上のアルミニウム電極に生じる腐蝕であった。量産試作したレジンモールドトランジスタは HS 619 なる試作品番号がつけられ、すべての試作データはこの番号がつけられている。写真1は世界で初めて試みられたレジンモールドトランジスタに用いた多連リードフレームであって、連続自動製造に不可欠なリードフレームの上下に小孔があり、これを用いてリードフレームを機械的に移動する。また、写真2は、この方法により製作したレジンモールドトランジスタ HS 619 の外観である。⁷⁾

レジンモールドしたこのトランジスタを最初に試験したのは、もちろん、耐湿性であった。封止に使用した樹脂の耐湿性には自信が無かったからである。その結果は予想通りであった。図3は湿度95%以上で、室温および高温中、1,000時間の放置により発生する HS 619 レジン

モールドトランジスタの不良率を示したものであり、写真3はレジンを透過した水分により発生したトランジスタチップのアルミニウム電極の腐蝕の様子を示したものである。右下の黒い線状のものは、チップの電極と外部をつなぐ導線である。図3から明らかなように、放置した環境の温度、つまり、トランジスタを放置した周囲温度が高いほど不良発生率が高くなる事は明らかである。

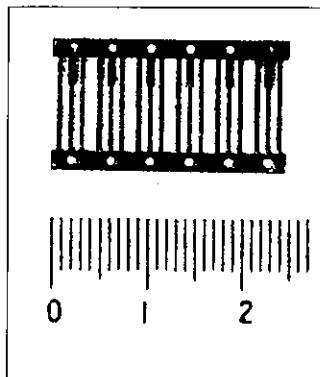


写真1.

世界最初のレジンモールドトランジスタの連続自動製造に使用した多連リードフレームの原形。枠の上下の小孔はリードフレームを機械的に移動するためのもの。三本のリードの中のリード上の黒いチップは量産試作トランジスタHS 619のチップ。

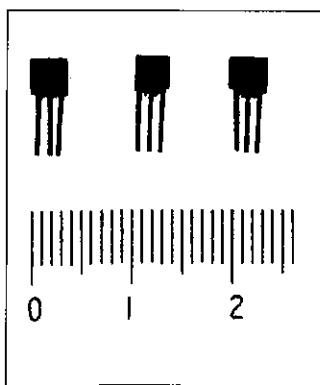


写真2.

連続自動製造に使用した多連リードフレームを用い試作したレジンモールドトランジスタHS 619の外観。レジンでモールドされたトランジスタの大きさは $3 \times 3 \times 2$ mm。トランスマーモールド法を使用。

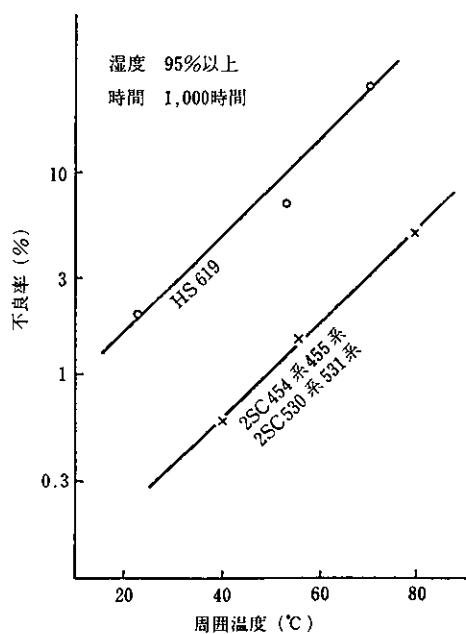


図3. レジンモールドトランジスタHS 619の高温高湿中の放置による不良発生率。

AI電極腐蝕図
(HS-619)

写真3.

レジンを透過した水分により腐蝕したトランジスタチップ上の電極の状況。写真全体の大きさに近い部分がトランジスタチップ。その中の小さな四角な部分がトランジスタの電極。

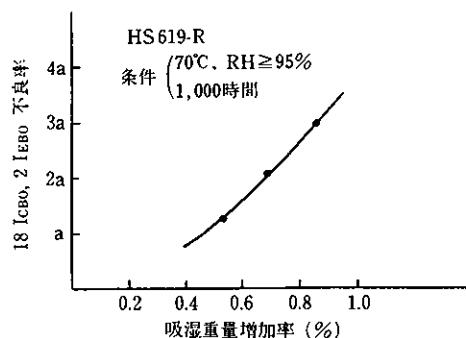


図4. レジンモールドトランジスタHS 619の特性不良率とレジンの吸湿による重量増加の関係。

図4はトランジスタHS 619の特性不良発生率がレジンの吸湿による、重量増加率の増大と共に高くなる事を示したものである。試験条件は周囲温度70°C、相対湿度95%以上、放置時間は1,000時間である。図3、図4、から明らかなように、レジンモールドトランジスタのトランジスタとしての電気的特性、つまり、トランジスタとしての機能は封止に用いた樹脂を透過し、トランジスタチップ表面に達した水分によって著しく害される事が明らかとなった。この事柄は、量産試作を始める前には予測できなかった事である。

さらに、リードフレームを使用し、その結果として、

当然ではあるが、リードである金属、すなわち、金メッキされたリードと、レジンとの接着性が充分であるか否かの疑問も生じた。何にしても、トランジスタチップがプレナートランジスタチップであっても、その表面を水分から護る事が必要である事が判った。表2に示し、前にも述べた事ではあるが、プラスティックモールドトランジスタは、モールド前に、チップを撥水性レジンでアンダーコートする事が不可欠である。モールドに用いたレジンの吸湿性、透水性、その他については稿をあらためることにする。

5. あとがき

トランジスタの封止は、通常、金属ケースに入れ行なっていた昭和37年頃、筆者が考えたレジンモールドトランジスタの量産試作は、当時の人達の意表をつくものであったに違いない。それは、多分、筆者がその頃、別途、担当していたマイクロモジュールを利用し、卓上式電動計算機を卓上式電子計算機にかえる試みを提案したとき彼等が受けたものと同様であったと思う。

そのような彼等が考えたのは、先にも述べたように、トランジスタの開発は数個から数十個の試作をする事であり、自動製造などは、極めて大きな設備投資が必要であり、論外との常識的判断であったように記憶している。

〈編集後記〉

新年明けましておめでとうございます。

編集委員一同、昨年中の本誌へのご厚誼を感謝いたし、今年も倍旧のご愛顧を賜りますようお願い申し上げます。

化学関係業界と学会では、21世紀に向けて化学のイメージアップを図るために“夢・化学21”キャンペーンが5年前から行われております。化学の明るい将来像が描かれつつありますので、その中からいくつかを紹介いたします。

情報・通信：次世代ディスプレー・壁掛けテレビ（化学系素材）、プラスチック光ファイバー（通信資材）

生命科学：バイオテクノロジー、脳科学、医療

交通：電気自動車（燃料電池自動車）、次世代SST（超音速輸送機）、リニアモーターカー（超伝導磁石）

電池：リチウムイオン二次電池（高効率未来型電池）

宇宙開発：国際宇宙ステーション（樹脂フィルム、炭素繊

結果として彼等は設備投資が少なくてすむと称し、レジンモールドトランジスタをキャスティング法で作り始めた。しかし、それもやがて中止し、その理由も不詳のまま、トランジスタモールド法に変更しているのである。³⁾他方、Miyake が始めたトランジスタモールドに用いるプレナートランジスタを除く他のプレナートランジスタの開発は中止したよう思っている。何にしても、当時のトランジスタ開発に対する考え方には、筆者と他の技術者との間に可成りの相違があり、シリコントランジスタに対する評価が、ゲルマニウムトランジスタに比べ高くは無く、また、工業生産についての基本思想にも差異があったように記憶している。その結果が何のように生じたかは、第三者の知るところである。

参考文献

- 1) 三宅清司, Chemical Times, 出版予定.
- 2) 三宅清司, 日立製作所, 研究報告.
- 3) 庄司仙治, 他, 日立評論, Vol. 47, No.8, p. 85, (1965).
- 4) H. E. Talley & D. G. Daugherty, "Physical Principles of Semiconductor Devices, Iowa State Univ. Press, Ames, (1976).
- 5) 三宅清司, Chemical Times, Vol. 155, No. 1, p. 15, (1995).
- 6) 三宅清司, Chemical Times, Vol. 160, No. 2, p. 19, (1996).
- 7) 三宅清司, Chemical Times, Vol. 157, No. 3, p. 2, (1995).

維), 環境保護: 機能分解プラスチック

スポーツ: 競泳用水着(合成繊維技術による水の抵抗の低減), 競技用シューズ(材料工学, バイオメカニズム), レーシングタイヤ, ゴルフボール, クラブ, スキー板, 釣り竿・釣り糸(素材, 加工技術)

生活関連: 撥水繊維(ふつ素樹脂の紡糸化), 包装資材(容器のフィルム化, 廃棄物の減少), ハイテク塗料, 健康・環境・安全を配慮した壁纸

中には、試薬と直接関係がなさそうな分野もありますが、これらの技術を確立する基礎的な段階では、試薬が果たす役割も大きいと確信しております。また、本誌でもこのような化学の明るい未来と繋がる記事を載せていくたいと新春を迎えて夢を膨らませている次第です。

“Chemistry makes our dreams come true.”

末文ながら、皆様方のご健勝とご発展をお祈り申し上げます。

(青井)



〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03) 3279-1751 FAX (03) 3279-5560
編集責任者 青井 克夫 平成10年1月1日 発行