

THE

KANTO CHEMICAL CO., INC.



CHEMICAL TIMES

2003 No.3 (通巻189号)

ISSN 0285-2446

環境分析用底質標準物質の開発	高津 章子	2
フッ素樹脂の半導体用レジスト材料への応用	高 明天 鳥海 実	6
下地触媒型無電解金めっき	加藤 勝	10
薬毒物の迅速分析キット	横山 明彦 栗原 誠	17
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(3)ニコラウス・コペルニクス	原田 馨	22
編集後記		24



環境分析用底質標準物質の開発

Sediment Certified Reference Materials for Environmental Analysis

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 無機分析科 環境標準研究室 高津 章子
AKIKO TAKATSU

*National Metrology Institute of Japan,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*

1. はじめに

環境分野で分析される試料は、大気、水、土壌、植物、動物試料など種類が多く、多くの場合複雑な組成を持っている。分析対象とする物質も、重金属のような元素をはじめ、有機金属、種々の有機汚染物質など今や非常に多岐にわたる上、近年の内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン）問題に代表されるように、より低濃度の測定が必要とされている。このように日に日に難しい分析が要求される環境分析において、得られた結果すなわち分析値の信頼性の評価が従来にも増して重要である。また、分析値の国際的な相互承認の流れの中、試験所認定制度などにおいて、試験結果の共通化が求められている。このような中で標準物質の果たす役割はますます大きくなりつつある。

環境分析用組成標準物質は、環境分析で用いられる試料に類似したマトリックス中の成分濃度を認証した標準物質であり、分析法のバリデーションや精度管理に用いられる。通常環境分析で扱う試料は、土壌、底質など複雑なマトリックスを有しており、マトリックス効果や妨害など分析上の問題が生ずる場合が多々ある。また、分析機器で測定するためには、その前段階として分解・抽出といった試料処理が必要である場合が多く、この前処理段階の操作の良し悪しが、結果に大きく影響することがしばしば起こる。組成標準物質を用いることは、このような前処理を含めた分析方法の評価に直接的かつ有効な手段である。また、環境分析では、より簡便に高感度に分析を行うといった観点からの極微量分析法に対するアプローチも多々見られ、このような新しい分析法の開発においても、標準物質は分析法の評価や従来までの分析法によるデータとの

互換性の確保という観点から、非常に有効なものである。

産業技術総合研究所（産総研）では、設立と同時に計量標準総合センター（NMIJ；以下NMIJと略す）を発足させ、環境分析用組成標準物質の開発にも取り組むことになった。ここでは、産総研において最近開発した底質標準物質を中心に、環境分析用組成標準物質開発の取り組みについて紹介する。

2. 標準物質

標準物質に関しては、ISO/REMCO（国際標準化機構標準物質委員会）が、ガイド類を策定しており、それらを翻訳したものがJIS Qシリーズとして制定されている。標準物質（RM）の定義として、JIS Q 0030:1997（ISO Guide 30:1992）「標準物質に関連して用いられる用語および定義」によれば、「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」とある。また、認証標準物質（CRM）は、「認証書の付いた標準物質で、一つ以上の特性値がその特性を表す単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの」とされている。

標準物質の満たすべき要件としては、以下のような項目があげられる。

- ・ 認証値が確定し、その不確かさが明示されている。
- ・ 認証方法が明示されている。
- ・ 均質である。
- ・ 使用目的が明示されている。

- ・品質の変化が少ない(安定)。
- ・有効期限が明示されている。
- ・使用する際の注意事項が示されている。

環境分析で用いられる標準物質の中には、キャリブレーション用の標準ガス、標準液や純度を保証した試薬といったものから、岩石や金属、生体・環境試料といったマトリックス中の物質の濃度を保証したものまで、また、形態もガス、溶液、固体と様々なものが含まれる。

これら標準物質の使用目的は大きく次の2つに分けることができる。

- (1) 分析・計測機器の校正
- (2) 分析・計測方法の評価

このうち(1)は分析機器や計測器が与える信号を濃度に変換することが目的であり、こうした用途に用いられる標準物質として、計量法トレーサビリティ制度に基づいて供給される標準ガス、標準液(金属標準液、非金属イオン標準液、pH標準液、有機標準液)がある。また、(2)の目的には、実際の分析試料と化学組成の似た「組成標準物質」を用いることが有効である。従って、「組成標準物質」には同じ分析対象に対して種々のマトリックスや濃度レベルのものがある。

3. 標準物質をめぐる国際動向

メートル条約に基づく計量標準分野の新たな国際動向として、加盟国の間で「国家計量標準と国家計量標準研究所の発行する校正証明書の相互承認取り決め」(グローバルMRA(Mutual Recognition Arrangement))により、各国の国家計量標準の同等性を確認しあい、各計量機関が発行する校正証明書を相互に受け入れることを目指した活動が展開されている。このためには、主要な物質量の国際比較を実施して参加機関の技術能力と測定結果の同等性を確認すること、およびその機関において品質システムが整備されていることが求められる。さらに、これらの結果は、国際度量衡局(BIPM)の国際データベース(KCDB:Key Comparison Database)として登録し、公開することにより国際的な活用をはかることが進められている。

化学分野に関しては、1993年に国際度量衡委員会/物質質量諮問委員会(CIPM/CCQM)が創設され、CCQMの活動の一環として数多くの各国標準研究所間の各種マトリックス中微量物質の測定値について国際比較が

行われ、国際整合化の取り組みがなされている。また、標準物質についても国際相互承認を行い、物質質量における計量標準と同様にデータベースとして登録され、公開されている。ここでは、各国の標準研究所(又は標準研究所によって指名された機関)が自身の技術能力について国際比較により測定能力(標準物質の値付け能力)およびその結果の同等性を示し、その能力によって値付けされた標準物質の内容(認証値)を登録し、相互承認する。NMIJは、日本における国家標準研究所という立場から、これらの活動に積極的に参加すると共に、国際相互承認されうる標準物質の開発・供給を目指している。

4. NMIJ環境組成標準物質の開発の流れと値付け方法

環境組成標準物質の開発の流れを図1に示した。NMIJ認証標準物質の開発にあたっては、これらの工程のうち、原料採取および調製作業は主に協力機関に外注する形で行っており、均質性試験から認証(さらには頒布)までをNMIJの中で一貫して行っている。このうち、技術的な部分(均質性試験から特性値の算出まで)は主に産総研計測標準研究部門が担当しており、最終的な認証は所外の委員を含むNMIJ認証委員会で行っている。

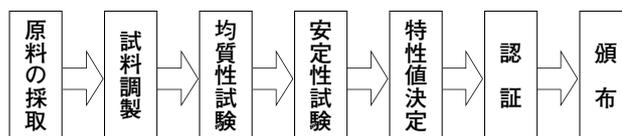


図1 環境組成標準物質の開発の流れ

組成標準物質の調製方法としては、大きく分けると天然試料を原料に作製する場合と、模擬試料を作製する場合、または天然試料に添加した形で調製するものが考えられる。模擬試料および添加試料は、濃度をコントロールすることができるという点では有効であり、天然試料は目的成分濃度が低く、安定性に問題がある場合には必要な調製法である。しかし、添加したものは、天然試料とは存在形態などが異なることも考えられ、実際の試料と分析化学的挙動が異なる可能性があるという問題がある。そこでNMIJでは、できるだけ天然試料をそのままに調製することになっている。

自然の試料から調製する環境組成標準物質には調製値といったものはないため、分析値をもとに認証値を決定していく必要がある。分析対象がきちんと定義でき、「真

の値]が存在するものについては、実際の現場で分析される方法がどのようなものであれ、できるだけ原理的に正確な方法で、可能な限りトレーサビリティの確保されたアプローチが可能であるはずである。この「原理的に正確な方法」として、定義されているのが一次標準測定法と呼ばれる方法であり、いくつかの方法があげられているが、これらのうち組成標準物質の値付けに利用可能なのが、同位体希釈質量分析法 (IDMS) である。この方法は、NMIJにおける組成標準物質開発の取り組みにおいても値付けの中心的手法と位置付けている。また、グローバル MRAにおける相互承認に対応するため、可能な限り後述の国際比較でその国際整合性を確認することとしている。

さらに、値の信頼性といった観点からは、複数の方法を用いることが必要と考えられる。なぜならば、一次標準測定法といえども、分解、抽出といった試料前処理段階の不完全さや、汚染などの問題があるため、特にマトリックス中微量成分の分析においては、完全という保証はないからである。従って、認証に当たっては、複数の方法での測定を用いることを基本にしている。すなわち、認証値を決定する方法としては、以下の3つのいずれかを用いることにしている。

- (1) NMIJによる複数(条件)の一次標準測定法によるもの。
- (2) NMIJによる一次標準測定法を基本とし、NMIJでの精確さが確認された他の方法を確認方法として用いたもの。
- (3) 複数の精確さが確認された方法(NMIJでの測定を必ず含む)によるもの。

5. 海底質標準物質 NMIJ CRM 7301-aおよびNMIJ CRM 7302-a

現在までに2種類の海底質標準物質の開発を終了した。これらの概要を次に紹介する。これらはいずれも60g入りの形で産総研計量標準総合センターより頒布(有料)を行っている。(写真1)



写真1 NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)

5.1 「NMIJ CRM 7301-a 海底質(ブチルスズ分析用)」の開発

本標準物質は、九州北部地方の湾内にて採取した底泥(底質)を、風乾し、粉碎後、 $104\mu\text{m}$ のふるいを通したものを混合した後、褐色ガラス瓶に詰めたものである。認証した項目はトリブチルスズ、ジブチルスズ、モノブチルスズの3種類のブチルスズ含有量であり、本標準物質の認証値とその不確かさを表1に示した。

表1 「NMIJ CRM 7301-a 海底質(ブチルスズ分析用)」認証値と不確かさ

	認証値 (mg/kg as Sn)
トリ n-ブチルスズ	0.044 ± 0.004
ジ n-ブチルスズ	0.056 ± 0.006
モノ n-ブチルスズ	0.058 ± 0.013

本標準物質の開発においては、Sn-118濃縮同位体を用いてSn-118濃縮ブチルスズ化合物を合成し¹⁾、それを用いてガスクロマトグラフィー/誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法²⁾およびガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)³⁾を用いる2つのIDMSを開発した。IDMSといえども特に微量成分の分析においては、偏りが生ずる可能性は否定できないため、2つの方法で測定を行い、それらの重み付け平均値を認証値とした。この方法により、標準物質としては比較的low濃度の、現在の日本の環境レベルに近い濃度レベルのブチルスズ分析用底質標準物質を開発することができた。このようなアプローチでの認証標準物質は、世界的に見てもあまり例がないものである。

なお、本標準物質は滅菌処理を行っておらず、また、冷凍庫での保管を行う必要がある。

5.2 「NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)」の開発

本標準物質は、5.1と同様に九州北部地方の湾内にて採取した底泥(底質)を、風乾し、粉碎後、 $104\mu\text{m}$ のふるいを通したものを混合した後、褐色ガラス瓶に詰め、滅菌のためガンマ線照射を行ったものである。アンチモン(Sb)、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、銅(Cu)、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、銀(Ag)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)の11元素の含有量を認証した。11元素の認証値は、同位体希釈ICP質量分析法^{4,5)}を軸にICP発光分析法、原子吸光分析法、ICP質量分析法(検量線法)のうちから複数の測定方法を用いて値付けを行った。同位体希釈質量分析法の適用ができないAs,Coについては、3種類以上の異なる測定方法を用いた。本標準物質の認証値とその不確かさを表2に示した。

表2 「NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)」認証値と不確かさ

元素	認証値 (mg/kg)
Sb	1.22 ± 0.05
As	22.1 ± 1.4
Cd	1.32 ± 0.04
Co	12.4 ± 1.5
Cu	57.8 ± 2.3
Pb	82.7 ± 3.8
Mo	1.98 ± 0.24
Ni	25.8 ± 1.2
Ag	0.49 ± 0.02
Sn	18.5 ± 0.8
Zn	401 ± 16

6. 標準物質の国際整合化

上述の国際相互承認の枠組み(グローバル MRA)に関連して、現在までに数多くの国際比較が行われている。環境分野に関連したマトリックス中微量成分測定の世界比較の動きも活発であり、開発した標準物質NMIJ CRM 7302-aに関連した国際比較としては、2000年にCCQM-K13「底質中Pb,Cd」が基幹比較として行われている^{6,7)}。また、NMIJ CRM 7301-aに関連しては、2001年に底質中トリブチルスズについての国際比較が、基幹比較の前段のパイロットスタディ(CCQM-P18)という形で行われ⁸⁾、現在、それに続いて基幹比較が行われつつある。国際比較(基幹比較)の結果は、CIPM-MRAのAppendix Bというデータベースに登録されることになっており、CCQM-K13の結果も、国際度量衡局(BIPM)のホームページ(<http://www.bipm.org/>)のkey comparison database(KCDB)に機関名を含めて登録され、閲覧可能である。

また、NMIJでは、JIS Q 0034:2001(ISO Guide 34:2000)に基づいた品質システムを確立し、外国標準研究所の研究者の技術レビューを受けるなど、開発した標準物質の国際相互承認へ向けて準備が進んでいる。現在のところ、標準物質の国際相互承認と実際の環境分析がどのように結びつくかは不明であるが、分析結果の国際的な同等性を確保する一歩になると考えられる。

7. おわりに

環境分析では、現在のその場所での汚染状況の把握のみならず、時間や空間を超えて、環境の状況を把握することは今後ますます必要となるであろう。分析データを今後とも生かしていくためには、分析結果の互換性や信頼性が確保されていることが必要である。標準物質はもちろんそのとき

どきの分析法のバリデーションに欠かせないものであるが、より広く分析値の整合化にも役立てることができるよう、時代にマッチした標準物質の開発を行っていきたく考えている。

NMIJ環境組成標準物質の開発は、最初の一步を踏み出したところである。組成標準物質は分析の現場で使っていただければじめて価値があるといえるものであり、機会があれば、みなさまの分析値の信頼性向上のために役立てていただければ幸いである。

文献

- 1) 渡邊、稲垣、高津、青柳、岡本、加藤、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.9 (2001).
- 2) 稲垣、渡邊、高津、青柳、岡本、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.9 (2001).
- 3) 青柳、稲垣、渡邊、高津、岡本、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.250 (2001).
- 4) K.Inagaki, A.Takatsu, A.Uchiumi, A.Nakama, K.Okamoto, *J.Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1370-1374 (2001).
- 5) K.Inagaki, A.Takatsu, A.Uchiumi, A.Nakama, K.Okamoto, *Anal. Sci.*, Vol. **17** suppl., i991-i994 (2001).
- 6) I.Papadakis, P.D.P. Taylor, Y.Aregbe, *Metrologia*, **39**, *Tech.Suppl.*, 08004 (2002).
- 7) 稲垣、高津、仲間、内海、岡本、分析化学 **50**, 829-835 (2001).
- 8) R.Sturgeon, R.Wahlen, *Metrologia*, **39**, *Tech.Suppl.*, 08003 (2002).

参考文献 標準物質に関連するJIS規格など

標準物質に関しては、ISO/REMCO(国際標準化機構標準物質委員会)が、ガイド類を策定しており、それらを翻訳したものがJISQシリーズとして制定されている。

- ・JIS Q0030:1997(ISO Guide 30:1992) 標準物質に関連して用いられる用語及び定義
- ・JIS Q0031:1997(ISO Guide 31:1981) 標準物質の認証書の内容
- ・JIS Q0032:1998(ISO Guide 32:1997) 化学分析における校正及び標準物質の使い方
- ・JIS Q0033:1997(ISO Guide 33:1989) 認証標準物質の使い方
- ・JIS Q0034:2001(ISO Guide 34:2000) 標準物質生産者の能力に関する一般的要求事項
- ・JIS Q0035:1997(ISO Guide 35:1989) 標準物質の認証—一般的及び統計学的原則

付記

上記NMIJ/AIST CRMのお申し込み、お問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター
計量標準管理部 標準供給保証室

〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1

電話:0298-61-4346、ファックス:0298-61-4018

フッ素樹脂の半導体用レジスト材料への応用

Fluoropolymer Application to Semiconductor Resist Materials

ダイキン工業株式会社 化学事業部基礎研究部 高 明天
KOH MEITEN
鳥海 実
MINORU TORIUMI

Fundamental Research Dept., Chemical Div., Daikin Industries, Ltd.

1. はじめに

フッ素原子はハロゲン原子中最も小さい原子であるため、特異な性質をもつ。最外殻電子をみると、同じハロゲン族の塩素原子では3s, 3p, さらに3dの空軌道を持っているのに対し、フッ素原子では2s, 2p軌道にある。そのため、フッ素の結合電子は核との相互作用が特に大きくなるので、分極が小さく、電気陰性度はあらゆる原子中で最も高くなる。このような特質をもつフッ素原子が炭素原子と結合した場合には、C-F結合の結合エネルギーが大きくなることから耐熱性、耐酸化性、耐薬品性に優れ、また、分極率が低くなるために屈折率、誘電率、表面自由エネルギーが低くなることが予想される。

このような、フッ素原子やC-F結合由来の機能特性を生かして、含フッ素樹脂は機能性樹脂として様々な用途に応用・展開されている¹⁻³⁾。一例を挙げると、撥水・撥油性を生かした撥剤用途、耐候性を生かした塗料用途、耐酸化性を生かした燃料電池用高分子固体電解質用途、屈折率の低さを生かした光ファイバー用途などがある。

最近、フッ素樹脂の新たな応用展開として、半導体用レジスト材料としての応用が脚光を浴びている。本論文では、この流れについて報告する。

2. 半導体用リソグラフィーの進展

まず、半導体用リソグラフィーについて簡単に概説する。基板を微細に加工する重要な手法として、フォトリソグラフィーという手法がある。フォトリソグラフィーは古くから印刷製版やプリント配線基板の作成に用いられている

技術であるが、半導体に用いられるLSIの作成にもこの手法が用いられている。図1に典型的なLSIフォトリソグラフィー工程を示す。

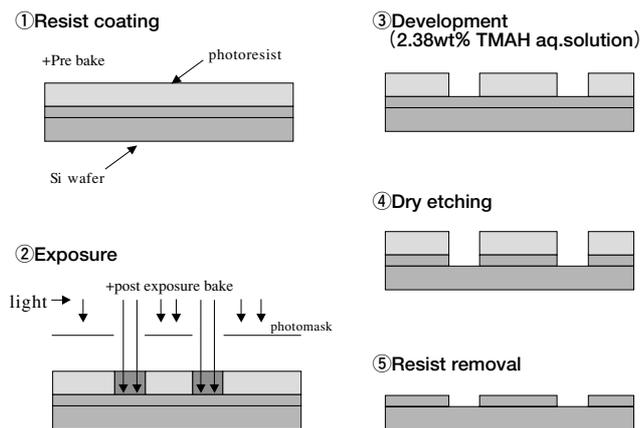


図1 LSIフォトリソグラフィー工程

図1に示すように、シリコン基板上にレジスト膜を塗布、マスクを通して露光して現像すると、現像後に未露光部分が基板上に残る。このレジストパターンを保護膜として、ウェーハー上のレジスト膜に覆われていない部分をプラズマエッチングにより除去すると、ウェーハー上に回路パターンが形成される。用済みとなったレジスト膜は剥離液、または酸素プラズマにより除去される。図1のように、露光部が溶け、未露光部が溶けないという動作をするレジストをポジ型、その逆をネガ型というが、一般的にLSIリソグラフィーではポジ型がよく使われる。

近年、コンピューターの高性能化が急激にすすんでいるが、これはLSIの集積密度の向上に支えられており、この集積密度の向上を支えているのが、より微細な回路を

描きうるリソグラフィー技術の進展である。理論的には、解像度は次の解像度式により決定される。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA$$

(R：解像度、 k_1 ：定数、 λ ：露光波長、NA：レンズの開口数)

この理論式から、より微細なパターンを描く、即ち、より解像度をあげるには、露光波長をより短波長化することが有効となることがわかる。事実、微細化に伴い、露光波長は短波長化してきている。図2に、最小加工線幅の推移を示す。

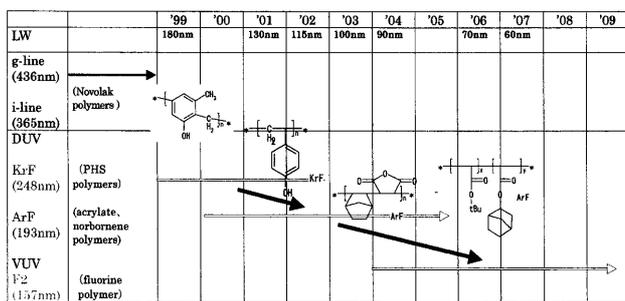


図2 最小加工線幅の推移

図2に示したように、線幅の微細化に伴い、露光波長はg線(436nm)、i線(365nm)からKrFレーザー(248nm)、ArFレーザー(193nm)へと短波長化しており、ArFレーザー光まで実用化されている。線幅65nm以下のパターンに対応する次世代リソグラフィーとして、F₂レーザー光を用いたフォトリソグラフィーが有力視されている。

図2に、各々のリソグラフィーで用いられているレジストベースポリマーを示す。図2に示すように、各々の露光波長に対して異なるベースポリマーが用いられている。g線、i線用レジストではノボラック樹脂が、KrFレジストではポリパラヒドロキシスチレンが、ArFレジストではアクリル系、また、ポリノルボルネン系樹脂が用いられている。このように露光波長によりベースポリマーが変化するのは、露光波長に対してベースポリマーが透明でなくてはならないためである。

3. フッ素樹脂を用いたレジスト用ベースポリマーの開発

次世代リソグラフィーとして有力視されているF₂レーザーフォトリソグラフィーであるが、その実用化に向け、日本のSelete、アメリカのSEMATECH、ヨーロッパのIMECなどで精力的に研究がなされている。レーザー、露光光学系、レチクル、ペリクルなどの各部材において、実用化

の目処がたちつつある。レジストにおいても、確実な進展がみられる。

F₂レーザー用レジスト材料としてベースポリマーに要求される3大特性は、①透明性(F₂レーザーの発振波長である、157nmにおける吸光係数1.0 μm^{-1} 以下)、②標準現像液(2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)への溶解性、③耐ドライエッチング性(ArFレジストと同等以上)、である。以下、この3点に関して現在の状況と当社の取り組みを紹介する。

3.1 透明性

これまで研究されてきた炭化水素系ポリマーを用いたレジストポリマーでは、157nm波長光に対する吸光係数が6~9 μm^{-1} と、F₂レーザー光に対する透明性を満たすことができない。透明性が低い材料を用いる場合、レジストの塗布膜厚を薄くせざるをえず、実用的な単層レジストとしては用いることができない。MITのKunzらの研究によれば、F₂レーザーに対して透明性を満たすことの出来る材料は、フッ素系ポリマーおよびシロキサン系ポリマーであるとされる⁴⁾。図3に、XPSで測定したC_{2p}電子の吸収端と結合エネルギーとの関係を示す。

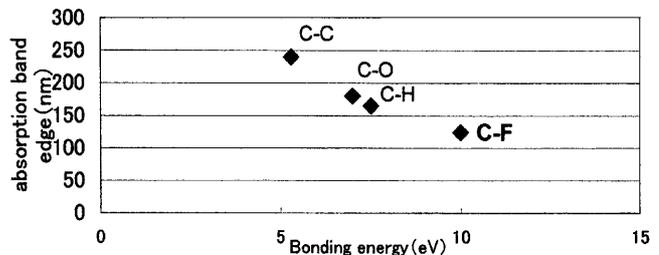


図3 C_{2p}電子の吸収端と結合エネルギーとの関係

有機ポリマーの157nm波長光に対する吸収は、主にC_{2p}電子の電子遷移による。C_{2p}電子の遷移エネルギーは、炭素の結合エネルギーに比例し増大する。C-F結合は結合エネルギーが高いため、遷移エネルギーが高くなる。その結果、157nm波長光に対する吸収が小さくなる。よって、透明性の観点からF₂レーザー用レジストベースポリマーとして、フッ素樹脂が有望となる。シロキサン系樹脂は、露光時に分解したシリコン含有物がレンズを汚染して結像特性を劣化させ、また、アッシングより除去できないため好ましくない。

これまでに開発されてきたベースポリマーの例を図4に示す⁵⁻⁹⁾。

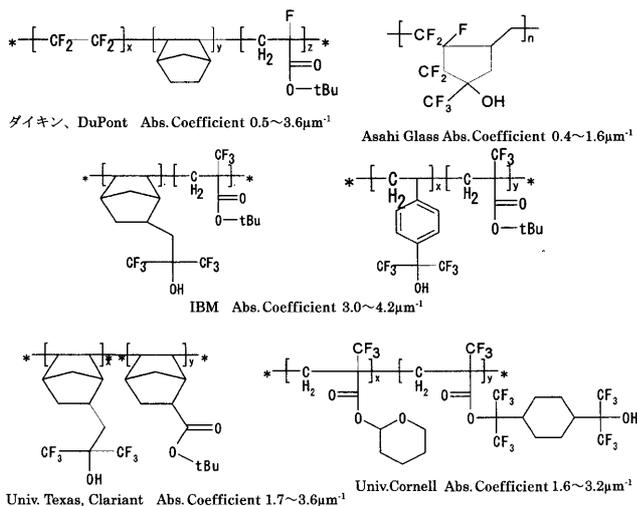


図4 ベースポリマーの例

これらは2つの種類に分けることができる。一方は従来のKrFやArFレジストの骨格にフッ素原子を導入し透明性を増したポリマーであり、一方は新規骨格を用いたポリマーである。KrF、ArFレジストを改良したベースポリマーとしては、ポリスチレンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマー、メタクリルのCH₃をCF₃に置換したトリフルオロメタクリレートやノルボルネンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーおよびこれらのモノマーの共重合体が挙げられる。これらのポリマーに共通する欠点は透明性が不足することである。例えば、ポリパラヒドロキシスチレンでは吸光係数が6.5μm⁻¹であるのに対し、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーは3.6μm⁻¹になるなど、フッ素含有基導入以前より透明性は向上するものの、要求事項である1.0μm⁻¹以下にははるかに及ばない。

新規骨格としては、ダイキン、DuPontのベースポリマーであるTFEとノルボルネンの共重合体、旭硝子の単環ポリマーといった、主鎖にフッ素原子が含まれるポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、吸光係数が1.0μm⁻¹以下と透明性が高いことを特徴としている。

ポリマーデザインを行うにあたっての透明性の予測に関しては、分子軌道法を用いた計算によるもの^{10,11})とDammelらの報告した経験的な算出方法⁹⁾がある。分子軌道法を用いた計算では、モノマーレベルでの透明性は定性的に予測可能であることが報告されている。一方、経験的な算出方法では、ポリノルボルネン系に関してある程度定量的な予測が可能であることが報告されている。当社では、Dammelらの手法に改良を加えた算出

方法を考案し、ポリマーデザインに応用し、定量的な予測が可能であることを見出している。その結果から、KrF、ArFレジストを改良した形の主鎖にフッ素を含まないポリマーでは、透明性はモノマーユニットの透明性の相加平均にしかならないのに対し、TFE/ノルボルネン系共重合体のような主鎖にフッ素を含んだポリマーでは、透明性はモノマーユニットの透明性の相加平均以下になることが示唆され、主鎖にフッ素を含んだ新規骨格ポリマーが透明性に関して優位であることを裏付けている。

3.2 溶解性

現像液に対する溶解性に関しては、①未保護のベースポリマーの溶解速度、②溶解挙動、と大きくわけて2つのファクターがある。①に関しては、早いほうが好ましい。例えば、KrFレジストに用いられるポリパラヒドロキシスチレンでは約800nm/secの溶解速度をもつ。ヒドロキシル基をアルカリ可溶性基として用いる場合、ヒドロキシル基の酸性度を制御する必要がある。フッ素をヒドロキシル基の近くに導入すると酸性度が上がり、溶解しやすくなる。例えば、スチレンにヒドロキシトリフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは溶解しないが、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは約600nm/secの速度で溶解することが報告されている¹²⁾。また、ポリノルボルネンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは、380~520nm/secの溶解速度が報告されている¹²⁾。可溶性基としてヒドロキシル基より酸性度の強いカルボキシル基を用いた場合、溶解速度は飛躍的に増大する。ただし、溶解速度だけでなく、②の溶解挙動を考慮せねばならない。フォーミュレーションなどを工夫し現像中の膨潤を抑える必要がある。

当社では、ヒドロキシル基含有ノルボルネン誘導体を種々合成し、TFEと共重合してそのポリマーの溶解挙動を調べた。ノルボルネン誘導体中のフッ素含有率を高くすることにより酸性度が上がり、溶解速度の向上に成功した。また、図5に示すように、MOPACから算出したヒドロキシル基の解離エネルギーと酸性度が比例することを見出し、分子設計に生かすことができた。ただし、溶解速度はヒドロキシル基の酸性度のみで一意に決定するものではなく、表面自由エネルギー、疎水性基の存在、などの影響をうけるとされる。様々な工夫により、現在は500~1000nm/sec程度の溶解速度をもつポリマーの合成に成功している。

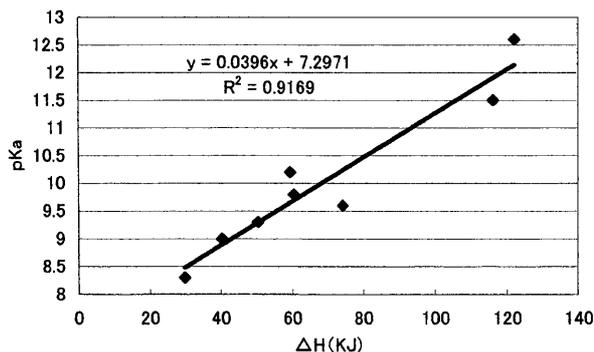


図5 種々の水酸基含有ノルボルネンモノマーのKaと解離エネルギー(計算値)との関係

3.3 耐ドライエッチング性

耐ドライエッチング性に関しては、従来より、芳香環、複環の導入が有効とされてきた^{13, 14}。F₂レジストでも、ドライエッチング性の向上が要求されている。透明性の観点からは芳香環や複環の大幅な導入は好ましくないため、従来と異なる耐ドライエッチング性向上手法が必要となる。

一方、フッ素が耐ドライエッチング性にどのような効果を及ぼすのかは明確にはわかっていない。松下の岸村らは、主に側鎖にフッ素を含有したポリマーを中心に検討し、フッ素の含有が耐ドライエッチング性を低下させるという結論を導いた¹⁵。当社の検討では、主鎖にフッ素を含む場合、主鎖にフッ素を含まない場合に比べて耐ドライエッチング性はむしろ向上するという結果を得ている¹⁶。当社が検討しているTFE/ノルボルネン系共重合体の中には、KrFレジストと同等な耐ドライエッチング性をもつものもある。このように、主鎖へのフッ素の導入は、透明性だけでなく、新たな耐エッチング性向上手段という観点からも興味深いものである。

図6に当社で合成したベースポリマーを用いたパターンを示す。1/1のラインアンドスペースで65nm程度まできれいなパターンが得られている。

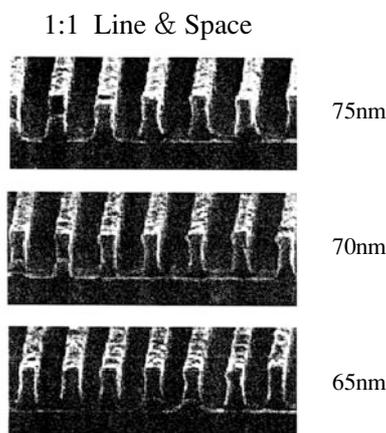


図6 ベースポリマーを用いたパターン

4. 最後に

以上、F₂レーザー用レジスト材料に関して一般動向と当社の試みを中心に概説してきたが、当初は困難とされたF₂レーザー用レジスト材料開発も、実用可能な段階に近づきつつある。露光装置の開発も進んできており、F₂レジストを用いてリソグラフィプロセスを本格的に評価・開発できるようになってきた。このプロセス開発においては、ベースポリマーの更なる改善、レジストの構成成分である光酸発生剤や溶解抑制剤などの最適化が必要になるとと思われる。次世代リソグラフィの最有力候補として、F₂リソグラフィの研究は今後さらに本格的にされるであろう。

参考文献

- 1) J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, Wiley and Sons (1997).
- 2) G. Hougham et. al., *Fluoropolymers 1,2*, Kluwer academic/plenum publishers (1999).
- 3) 山辺ら、フッ素材料の開発、シー・エム・シー (1997).
- 4) R. R. Kunz et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3678**, 13 (1999).
- 5) M. K. Crawford et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3999**, 357 (2000).
- 6) H. Ito et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 583 (2001) and references therein.
- 7) H. V. Tran et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 669 (2001) and references therein.
- 8) Young. C. Bae et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 613 (2001) and references therein.
- 9) R. Dammel et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 603 (2001).
- 10) N. Matsuzawa et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **4345**, 396 (2001).
- 11) M. Toriumi et. al., *J. Vac. Sci. Technol. B***18**, 3328 (2000).
- 12) H. Gokan et. al., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 143 (1983).
- 13) R. R. Kunz et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **2724**, 365 (1996).
- 14) T. Ohfujii et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3333**, 595 (1998).
- 15) 岸村ら、応用物理講演会要旨集 Vol. **48**, 737 (2001).
- 16) M. Koh et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **4960**, 487 (2002).

下地触媒型無電解金めっき

Substrate-Catalyzed Electroless Gold Plating

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

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

1. はじめに

金は全ての金属のなかで最も延展性に優れ、大気中、水中、高温中でも酸化されない化学的に極めて安定な金属である。また、銀、銅に次ぐ高い電気伝導率をもち、樹脂封止したときのストレスに耐えうるなど、他の金属にない優れた物理的・機械的性質を備えている。このような特性から、金は電子工業分野において配線材料、接点材料として着目され、金めっき技術が接続端子等の最終表面処理法として広く実用化されてきた。近年、移動体通信や携帯電子機器が急速に普及し、心臓部にあたる「半導体デバイスの微細化技術」が進むとともに、「高密度実装技術」の開発が盛んに行われ、接続信頼性確保のため金めっき技術が益々重要度を増してきている。特に、実装分野において、デバイス、パッケージの内・外部接続端子部のめっき処理は、配線の微細化、複雑化などにもない、従来の電気めっきでは対応困難なものが増え、精密な加工精度に対応できる無電解金めっきへの要求が高まっている。本稿では、電子工業分野で実用化されている無電解金めっきの特長や問題について概説し、新しい無電解めっき技術である下地触媒型無電解金めっきについて詳述する。

2. 金めっきの分類と反応機構

2.1 金めっきの分類^{1,2)}

金めっきは使用する金塩、反応機構、析出膜質等々、様々な観点から分類することができる。その分類系統図を図1に示す。金めっき浴はそれぞれ、膜質、液性、操作条件などを考慮し、使用目的に応じて適宜選択される。

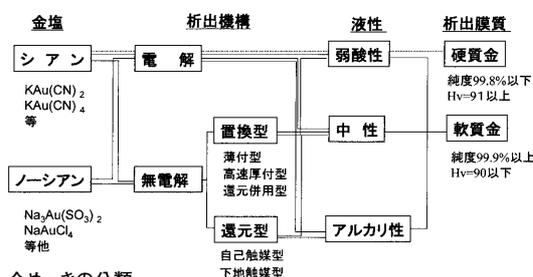


図1 金めっきの分類

使用金塩により液性(pH)、温度等の操作条件、安定性等の特性が決まってくる。そのため、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 等のシアン化合物を用いたシアン系か、 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 等を金源とするノーシアン系かという区別は大きな意味を持つ。シアン系浴は酸性、中性、アルカリ性、電解、無電解、硬質金、軟質金全てに対応している。一方、ノーシアン系浴は、液性は中性、アルカリ性、析出機構は電解、無電解が報告されているが、析出可能な膜は軟質金のみである。

2.2 無電解金めっき

現在、電子工業分野で実用化されている無電解金めっき法は、析出反応メカニズムから置換型と自己触媒型の2種に分類される。2種の浴は要求される膜厚や物性によって使い分けられている。

●置換型無電解金めっき

置換めっきは、下地金属(通常Ni)と金イオンのイオン化傾向の差を利用した析出システムである。置換金めっき浴は後述する自己触媒浴に比較して浴組成は比較的単純であり、浴安定性に優れ、管理が容易、金析出コストが安い等の特長を有する。反面、下地金属(Ni)が金で被覆された時点で反応が停止するため、析出膜厚は薄くな

り(通常は最大 $0.2\mu\text{m}$ 程度)、かつ下地の溶解に起因するピンホールが多く存在する。さらに、溶出した下地金属イオン(通常ニッケルイオン)により浴が汚染される^{3,4)}等の問題点がある。一般的に置換金めっき膜はボンディングには不向きで、主に薄付け金としてはんだ接続のためのNi下地の保護膜や厚付け金めっきの前めっきとして使用される。最近では、置換型でありながら厚付けが可能な高速厚付け置換金めっき^{5,6)}や、置換及び還元が同時に起こるめっき浴^{7,8)}等が報告されている。しかし、これらの浴についての詳細な反応機構等は明らかにされていない。

●自己触媒型無電解金めっき

自己触媒型無電解金めっきは析出金属(金)上で酸化触媒活性を有する還元剤の反応を利用して金を析出させるシステムである。自己触媒型無電解金めっき浴としては1970年に沖中らにより報告されたテトラヒドロほう酸カリウム(KBH_4)もしくはDMAB:ジメチルアミンボラン($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)を還元剤とし、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ を金塩として用いたシアン系浴が最も有名である^{9,10)}。本系浴は優れた物性の析出物が得られるが、安定剤等を含まない組成であったためニッケルなどの汚染物質に非常に敏感であった。しかし、現在までにこの浴をベースに多くの改良がなされ、実用浴が提案され用いられている¹¹⁾。シアン系浴の根本的な問題として、シアン自体の基板素材を浸食する性質に加え、強アルカリ性、高温での操作性から、アルカリに弱いポリイミド基板やポジ型レジスト付ウエハー等には応用が困難という点がある。

1986年以降シアン系浴の問題点を解決する目的で、シアン化合物を全く用いないノーシアン系自己触媒型浴の開発が試みられ、日立製作所グループのチオ硫酸金塩の特許¹²⁾を皮切りに、多くの浴が報告されてきている¹³⁾。ノーシアン系浴のほとんどは亜硫酸またはチオ硫酸を錯化剤とした系であり、報告例として、亜硫酸単独浴^{14,15)}、チオ硫酸単独浴¹⁶⁾、更に亜硫酸-チオ硫酸を混合した系で還元剤としてチオ尿素^{17,18)}、アスコルビン酸¹⁹⁻²¹⁾などを用いた浴が報告されている。亜硫酸又はチオ硫酸系の浴は比較的安定性が高いことが特徴であり、いくつかの浴は商品化され、プリント配線板等のめっきに実用化されている^{13,22)}。亜硫酸、チオ硫酸系以外では、チオリンゴ酸、エタンチオールなどを錯化剤としたノーシアン浴が報告されているが、商品化、実用化されて

いるかは明らかではない。

自己触媒型無電解金めっきは、実用面では浴の安定性に問題がある。通常無電解金めっきプロセスでは、下地ニッケルに対して $0.1\mu\text{m}$ 以下の置換金めっきを施し密着性を確保してから、自己触媒型めっきにより金を厚付けするといった2段階プロセスを行う。このようなプロセスの煩雑さも自己触媒型無電解金めっき浴の問題点といえる。また、めっき浴が汚染物質に非常に敏感という報告もある²³⁾。しかし、このような問題点を抱えつつも、微細プロセスの表面処理技術として、従来の電解金めっきでは対応できない部品や実装分野に、自己触媒型無電解めっきが実用化されるようになってきている^{18,22)}。

3. 下地触媒型無電解金めっき

1991年、Iacovangeloらにより新規な無電解金めっきシステムとして下地触媒型無電解金めっきが紹介された²⁴⁾。下地触媒型めっきは還元剤を用いた化学還元型のめっきであるが、被めっき素地金属(Ni)が触媒活性を持ち、析出金属(Au)自体は触媒活性を持たない還元剤を用いるという特異なシステムである。このシステムからの析出膜は従来の置換金に比較すると緻密で著しく細孔が少ない。また、自己触媒型めっき浴のように、浴中にめっき金属が分解析出する事はなく、良好な浴安定性を有する。

逢坂らはこのシアン系下地触媒浴について、詳細な検討を行い、めっき反応及び良好な析出膜を得るためには、素地ニッケルの酸化膜除去、りん含量などの活性制御が極めて重要である事を見出した²⁵⁾。下地触媒めっきの析出膜は、薄膜でも著しく細孔が少ないことから、高信頼性接続のための金めっき方法として期待できる。下地触媒金めっきシステムは現在シアン系浴が報告されているのみである。シアン系下地触媒浴は従来のシアン系自己触媒型浴と同様、シアン自体の浸食性に加え、強アルカリ性、高温での操作が必要という実用上の問題点を有している。

下地触媒型めっきをノーシアン系で実現できれば、金薄膜化によるコストの低減、厚付け時の置換金めっきの省略など、実用プロセスとして様々な利点が期待できる。著者らは、ノーシアン系自己触媒型浴を基本として、下地触媒型無電解金めっきシステムの開発を試みた。その結果、亜硫酸-チオ硫酸混合塩を錯化剤とした系で、亜硫酸が還元剤となり下地触媒反応が進み、安定な無電解金めっき浴

として働くことを見出した^{26,27)}。さらに、この系にヒドロキシルアミンを還元剤として加えることで下地触媒と自己触媒の複合浴として働くことを見出した²⁸⁾。以下にIacovangeloらのシアン系浴とさらに著者らが開発したノーシアン系浴それぞれの下地触媒型無電解金めっき浴について詳述する。

3.1 シアン系下地触媒型無電解金めっき

●浴組成と析出機構

表1にIacovangeloらにより報告されたヒドラジンを還元剤としたシアン系下地触媒型無電解金めっき浴の基本浴組成及びめっき条件 (Bath A) を示す²⁴⁾。本浴の析出機構を模式的に図2に示す。本システムはヒドラジンの酸化反応に対する触媒活性がニッケルと金では異なることを利用している。a) ニッケル表面でヒドラジンが酸化し(還元剤として機能する)、金の核発生と核成長が進行する、b) 金上でヒドラジンは酸化しない(金上で還元剤として働かない) = ニッケル表面が完全に金で覆われた時点で金析出が停止する、というものである。

Iacovangeloらは、ヒドラジン濃度と金析出量およびニッケル溶解量の関係を調べている。ヒドラジン無添加の場合は、金の実析出膜厚と浴中のニッケル溶解量から計算される析出膜厚は比較的近い値となり、金はニッケルと置換析出している。ヒドラジン添加条件では、KCN濃度により差はあるものの、溶解したニッケル量から算出した金析出膜厚(置換反応による)は、実際に測

表1 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴の浴組成

Bath A	
K ₂ CO ₃	0.75 mol/l
KOH	0.87 mol/l
KCN	0.01 mol/l
KAu(CN) ₂	0.017 mol/l
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0.50 mol/l
pH	≒ 13
Temp.	80°C

C.D. Iacovangelo *et al.*, 1991²⁴⁾

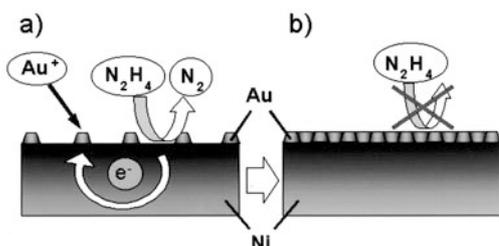


図2 下地触媒型無電解金めっき(A浴)の反応モデル
a) ニッケル表面でのみN₂H₄が還元剤となり金の核発生と核成長が進行
b) ニッケル表面が完全に金で覆われた時点で金析出が停止

定した金膜厚よりも少ない。すなわち置換だけで金析出が起こっているのではなく、金析出が下地触媒反応によっても進行していることが示唆されている。

●下地膜組成、前処理の影響

Iacovangeloらは、下地ニッケルとして、CVDによるNi膜や無電解NiB膜を用いている。しかし、工業的により広く用いられている無電解NiP膜での検討は行っていない。逢坂らは高りんタイプの無電解NiP (P:15.4wt.%)膜を下地として無電解NiB膜との比較を行い、以下に示す知見を得ている。NiB (B:5.4wt.%) 素地上においては特別な前処理を行わず通常の水洗のみで均一で密着性のよい金めっき膜を得ることができたが、高りんタイプのNiPでは不均一で密着性の悪い金めっき膜となった。更に、析出膜の違いの原因を調べるために、金の初期析出状態を電顕(SEM)にて観察した(図3)。図3よりNiB下地では金の核発生が緻密なために、連続膜を作りやすいと考えられるが、NiP下地では、初期のAu核の発生密度がまばらであり、結晶成長が優先され、連続膜になりにくいことが確認できる。このような初期のAu核発生密度の違いはヒドラジンの酸化反応に対する下地の触

表2 金析出外観に及ぼす素地NiP膜のP含量及び前処理の影響

P Content [wt.%]	金表面状態		
	前処理無	HCl ¹⁾	FS ²⁾
15.4(high)	×	×	×
10.5(middle)	×	×	×
4.7(low)	×	×	○

(T.Osaka *et al.*, 2000²⁵⁾)

○ : 密着性、均一性良
× : 密着性、均一性不良
* 1 10vol.%, 30 秒
* 2 0.1M NH₄F + 0.1M NH₂SO₃Na, 15 秒, 70°C

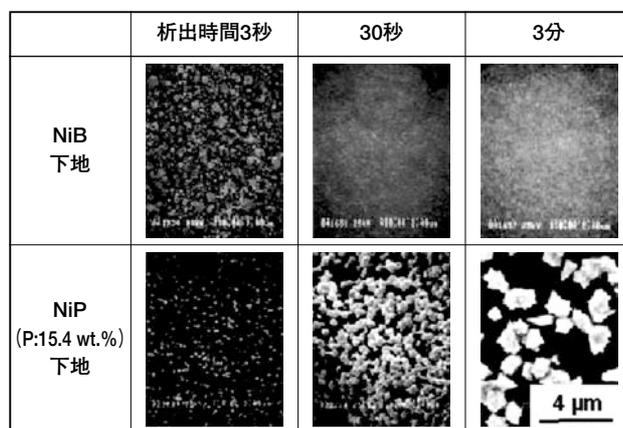


図3 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴(Bath A)からの金析出初期形態(SEM写真)

媒活性度の差によるものであり、NiBとNiP下地膜の表面状態の差がこの違いを与えているとしている。

また、逢坂らはNiP膜中のりん含有量や前処理法を適切に選択することにより、均一な金膜を成膜することができるかどうかを検討した。りん含量の異なる3種(15.4,10.5,4.7wt.%)のNiPめっき膜を用い、前処理なし(水洗のみ)、ふっ化アンモニウムとスルファミン酸ナトリウムの混合液処理(FS処理)、10%塩酸処理の3種の前処理を施し、金めっきを行った。

その結果、表2に示すように、低りんタイプNiP膜にFS処理を行った場合のみ均一で密着性の良い析出膜が得られ、そのほかの条件ではいずれも良好な析出は得られなかった²⁵⁾。更に低りんNiP(P:4.7wt.%)素地を用い、前処理なしとFS処理を行った時の金析出膜についてオージェ電子分光分析(AES)による組成分析を行った。図4にその結果を示す。

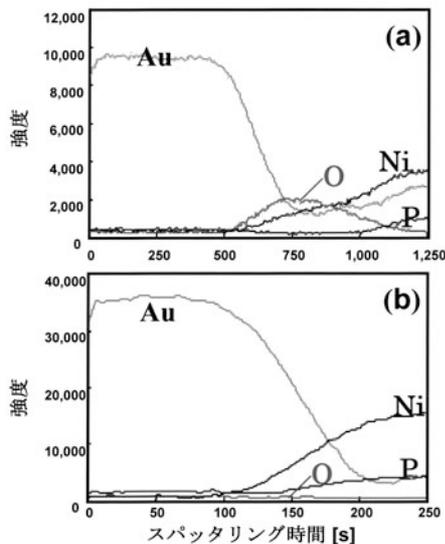


図4 NiP(P:4.7wt.%)下地上金析出膜のAES深さ方向分析(Bath A)²⁵⁾
a) 前処理無 b) FS処理

前処理なしの膜(a)では金とニッケルとの間にニッケルの自然酸化に由来すると考えられる酸化膜の存在が認められる。一方、FS処理の膜(b)では酸素がほとんど認められない。このことからFS処理によりニッケルの自然酸化膜が除去され、その結果NiP下地上に密着性のよい均一な金皮膜が得られていることが明らかである。さらに、下地NiP表面の自然酸化膜は、NiPめっき後の水洗過程において形成することが確認された。NiPめっき後の洗浄溶液として溶存酸素の少ない窒素脱気水やヒドランなどの還元剤溶液を用いると、FS処理などの特別な前

処理を施さなくとも、密着性の良い均一な金めっき皮膜を得ることができることを報告している。

●めっき膜厚の制御と有孔度

IacovangeloらはNiB素地を用いて、錯化剤であるKCN濃度を変化させると、金の析出膜厚を制御できることを報告している²⁴⁾。逢坂らは低りんタイプのNiP(P:4.7wt.%)素地を用い、KCN濃度と析出膜厚の関係を調べた。その結果を図5に示す。NiP(P:4.7wt.%)素地でもKCN濃度によって金の析出膜厚の制御が可能であることを見出した。KCN濃度が高くなるに従い、最大析出膜厚が増大した。また、30分及び60分のめっき析出膜について、定電流電解法²⁹⁾により評価した有孔度測定結果を図5に示した。図中暗色又は黒色に見える部分は、電解により孔を通して金表面に溶出してきたニッケルがジメチルグリオキシムにより赤く呈色した部分であり、金膜上に孔が存在している部分である。析出膜の有孔度は置換金と比較して著しく低いこと、また、厚膜となる高シアン濃度の方が有孔度が高いことが分かった。

KCN濃度による金めっき膜厚の制御機構および有孔度の違いを調べるため、金析出状態の電顕(SEM)観察を行った結果を図6に示す。KCN濃度が高い方がNiP

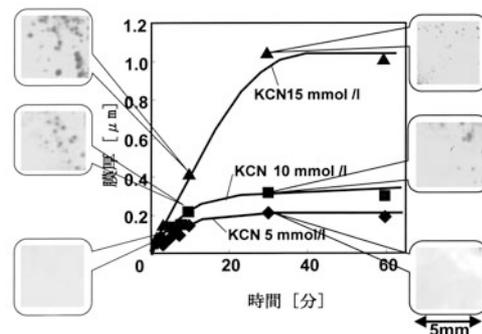


図5 金析出膜厚及び膜有孔度に及ぼすシアン濃度の影響(Bath A)²⁵⁾
(有孔度は定電流電解法²⁷⁾により評価)

	析出時間5秒	10秒	60秒
KCN 0.005 mol / l			
KCN 0.015 mol / l			

図6 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴(Bath A)からの金析出初期形態に及ぼすシアン濃度の影響(SEM写真)²⁵⁾

(P:4.7wt.%) 下地上での初期のAu核発生密度がまばらであり、核発生よりも結晶成長が優先されることが分かる。そのために、KCN濃度が高い場合はめっき膜に孔が多く存在するようになる。この孔の存在により下地NiPが金で完全に覆われないために、**図5**に示すように、KCN濃度が15mmol/Lの場合には下地触媒反応による金析出が30分程度まで進行する。一方、低KCN濃度(5mmol/L)の場合は、早期に微細結晶によって下地が覆われてしまうので、約10分以降は膜厚の成長は認められない。さらにKCN濃度が高いときにめっき膜の有孔度が高く、KCN濃度が低いときには有孔度が低くなる原因も、このような結晶成長過程の相違によるものであると考えられる。

3.2 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき

●浴組成と析出機構

著者らが開発したノーシアン系下地触媒型無電解金めっき浴の組成及び操作条件を表3(Bath B)に示す²⁶⁾。自己触媒型金めっき浴として用いられているチオ硫酸-亜硫酸塩混合溶液を基本浴として、ニッケル上でのみ還元剤として作用する化合物の探索を行った。その結果、特に還元剤を添加しない基本浴で、ニッケル上で金の析出が認められた。この現象はKruklikら^{30, 31)}により報告されているが、本系は自己触媒型浴として作用すると述べている。著者らは、この系について詳細な検討を行った結果、ニッケル上で金析出が起こるが、金上では全く金の析出は認められなかった。そこで、浴中の溶解ニッケル量から置換反応による金析出量を計算した結果(**図7**)、置換浴ではほぼ計算値と実測値が等しいのに対して、基本浴(Bath B)では、ニッケル溶解量から計算した値よりも多量の金の析出が確認された。従って、この浴では下地触媒型無電解金めっき反応が主として進行し、一部下地ニッケルの置換反応も進行していることが分かる。さらに、本浴からのニッケル上への金の析出には亜硫酸の存在が不可欠である。そのことは局部反応の分極曲線を測定することから明らかとなった。S₂O₃²⁻単独、SO₃²⁻単独では金析出が生じるための電位の交差がなく、S₂O₃²⁻とSO₃²⁻混合の場合のみ金イオンの還元反応と酸化反応の電位が交差し、無電解めっき混成電位が成立し、金析出が可能であった。従って、亜硫酸が還元剤として機能し、チオ硫酸は金と錯体をつくり、金析出電位を混成電位まで移動する役割を果たしていることが明らかとなっている。

表3 ノーシアン下地触媒型無電解金めっき浴の浴組成及び浴条件²⁶⁾

Bath B	
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	0.01 mol/l
Na ₂ SO ₃	0.32 mol/l
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0.08 mol/l
Na ₂ HPO ₄	0.32 mol/l
pH	9 (NaOH)
Temp.	60°C

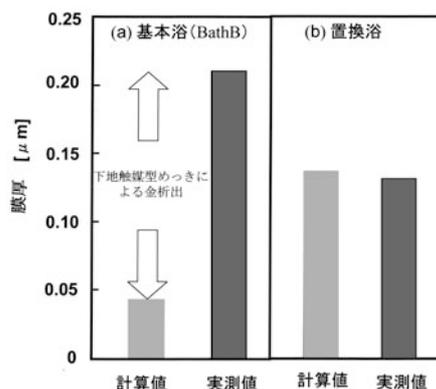


図7 基本浴(Bath B)及び置換型金めっき浴の金析出膜厚実測値および溶解ニッケルイオンから算出した金膜厚計算値の比較

●下地膜組成、前処理の影響

シアン系下地触媒型無電解金めっきでは、下地ニッケル膜組成および前処理条件が金めっき皮膜の膜特性に大きく影響する。そこで基本浴(Bath B)の特性を調べるため、下地の組成と前処理を同時に変化させて検討を行った。

下地として無電解NiB(B:5.4wt.%)膜、高りん(P:15.4wt.%)および低りん(P:4.7wt.%)タイプNiP膜の3種類を用い、前処理としてFS処理、塩酸処理及び亜硫酸ナトリウム溶液処理を施し、金めっきを行った。その結果、シアン系の場合と同様、高りんタイプNiPでは前処理法のいかに関わらず不均一な析出膜となった。低りんタイプNiPではいずれの前処理でも均一で密着性のよい良好な金めっき皮膜が得られた。

一方、シアン系の場合とは異なり、NiB上での析出膜の均一性は低りんタイプNiP上に比べて著しく悪い結果となった。しかし、浴中のチオ硫酸濃度を低下させた場合や、シアンイオンを含む溶液で前処理することで、析出性が改善される傾向も認められた。無電解NiB素地上で均一な析出膜が得られない点に関して結論は出ていないが、チオ硫酸がNiB表面に何らかの作用をしてSに由来する吸着層を形成(これはシアンイオンにより除去可能)され、金の析出を妨げているのではないかと考えている。

●NiP上の金めっき膜厚の制御と有孔度

基本浴 (Bath B) のチオ硫酸濃度を变化させた場合のめっき析出挙動を図8に示す。シアン系下地触媒型浴において、錯化剤KCNの濃度により最大析出膜厚を制御できることを図6に示したが、同様にチオ硫酸の濃度によって金めっき膜厚の制御が可能であった。さらに、膜の有孔度を調べた結果、シアン系と同様にチオ硫酸濃度が高く、めっき膜厚が厚いものほど有孔度が高いという結果が得られた。

これらの結果は図9に示す初期の金析出状態により説明ができ、チオ硫酸濃度の高いものほど下地NiP上での初期のAu核発生密度がまばらであり、核発生よりも結晶成長が優先されるために、析出膜に多くの孔が残存すると考えられる。

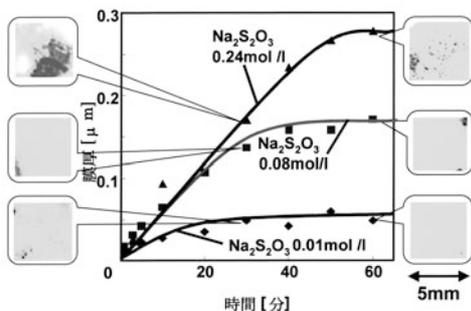


図8 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき (Bath B) からの金析出膜厚及び有孔度に及ぼすチオ硫酸濃度の影響

	析出時間5秒	30秒	3分
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.01 mol/l			
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.24 mol/l			

図9 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき浴 (Bath B) からの金析出初期形態に及ぼすチオ硫酸濃度の影響 (SEM写真)

3.3 ヒドロキシルアミンを用いたノーシアン系下地触媒及び自己触媒混合型金めっき

●浴のpHと析出機構

前節でチオ硫酸-亜硫酸混合塩浴では亜硫酸が還元剤となり、下地触媒型無電解金めっきが進むことを示した。この基本浴に自己触媒性も付加することができれば、実用上の利点大きい。種々の還元剤について添加効果を検討した結果、ヒドロキシルアミンが金析出に有効であることを見出した。基本浴 (Bath B) に0.1mol NH₂OH·

HClを添加した浴をヒドロキシルアミン浴 (Bath C) とした。ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) では、NiP素地上で均一な析出が可能ばかりでなく、基本浴 (Bath B) では前処理のいかんにかかわらず析出が困難であったNiB素地上でも、均一な金析出が可能であった。

浴のpHを7とした条件では、図10(a)に示すように、金上ではほとんど金析出は認められず、NiB上でのみ初期10分に金析出が起こり、その後析出は停止した。このことより浴pH7ではヒドロキシルアミンは金及びニッケル下地上で還元剤として機能せず、下地ニッケルと金の置換反応と亜硫酸を還元剤とした下地触媒反応のみが進むことが確認された。

一方、浴のpH9では図10(b)に示すように、金上でも時間経過にともない直線的に膜厚が増加し、ヒドロキシルアミンを還元剤とした自己触媒反応が進むことが明らかとなった。一方、NiB上では最初の金析出速度が速くなっており、そののち金上での析出速度に一致する。このことはめっき初期NiB下地が露出している時はNiB上の下地触媒反応と析出した金上での自己触媒反応が合わせて起こり、下地NiBが全て金に覆われると、金上での自己触媒反応のみが進むことを示している。

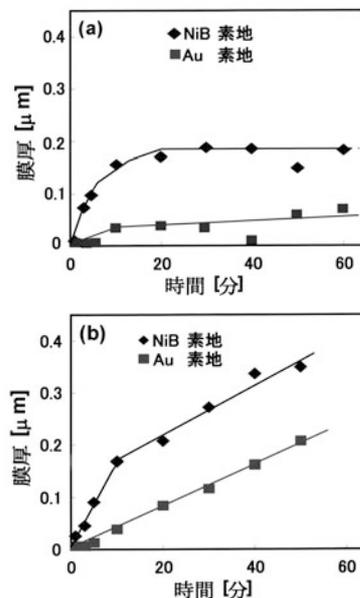


図10 ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) からの金析出膜厚の時間変化 (a) pH7, (b) pH9

●浴のpHと有孔度

ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) はpHにより析出機構が異なるため、析出膜特性も大きく異なる。浴のpH条件を7及び9としたときの析出断面を調べた結果を図11に示す。pH7では、図11(a)に示すように金/ニッケル界面

にニッケルと金の置換反応が起こった時のニッケル溶解によると考えられる溝が多数認められる。一方、pH9 (図11(b))では置換反応がほとんど起こらないことから、金/ニッケル界面ではこのような溝は認められず、ニッケル(NiB)上に下地触媒反応により金が析出していることが確認できる。また、有孔度については置換反応の比率が高いpH7からの析出膜は多数の細孔が存在するが、pH9では自己触媒反応による膜成長がともに起こるため細孔がほとんどない良好な析出膜が得られている。但し、ヒドロキシルアミン浴(Bath C)、pH9条件では有孔度は低下しているが、同時に密着性の低下も認められる。これは置換反応がほとんど起こらない事に起因している可能性も考えられる。従って、有孔度及び密着性ともに良好な金めっき皮膜を得るためには、置換反応、下地触媒反応、自己触媒反応が適当な比率を持つて起こる浴組成と操作条件を設定することが必要である。

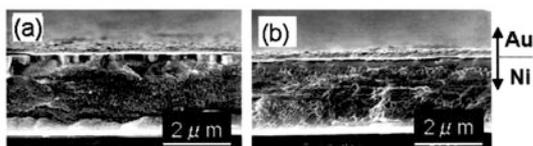


図11 ヒドロキシルアミン浴(Bath C)からNiB素地上の金析出物の断面SEM写真 (a)pH7, (b)pH9

4. まとめ

今回新しいめっき法として紹介した下地触媒型無電解金めっきは、自己触媒型と同じ化学還元型めっきであるが金属の触媒活性の差を利用した特異的なめっき方法である。その長を生かし実用面では、従来の置換型および自己触媒型プロセスの問題点を解決できるシステムとして期待できる。シアン系、ノーシアン系いずれの場合も、錯化剤濃度により最高到達膜厚の制御が可能で、薄膜でも有孔度の低い析出物が得られる。また、ノーシアン系では、第二還元剤の併用により下地触媒及び自己触媒混合型のめっきも可能であり、厚付けも可能である。今後の実用化のためには、浴組成の最適化、下地Niと前処理条件の設定、はんだ接続性やボンディング性能など実用物性の評価等の検討が必要である。

電子部品の高密度化、微細化が進み、素材への適応性からノーシアン系自己触媒型無電解金めっきが実用技術として定着してきている。さらなるファインパターン化、環境問題への対応等から、ますますノーシアン浴への要

求は増加するものと考えられ、早期の下地触媒型浴の実用化が期待される。さらに亜硫酸-チオ硫酸系に代わる新しい安定な金錯体の開発なども期待される。

参考文献

- 1) 貴金属の科学 応用編, 田中清一郎監修 田中貴金属工業(株)発行, pp225-247 (1985)
- 2) 最新表面処理技術便覧, 産業技術サービスセンター編 pp337-341 (1989)
- 3) 西山浩二, 渡辺秀人, 表面技術, **48**,393 (1997)
- 4) 村瀬利弘, 表面技術, **40**,800 (1989)
- 5) 中沢昌夫, 若林新一, 特開平5-287541 (1993)
- 6) 大塚邦顕, 鳥養栄一, 川岸重光, 奥野和義, 特開平5-295558 (1993)
- 7) 磯野雅司, 長谷川清, 高橋昭男, 特開平9-143749 (1997)
- 8) 杉山初次, 木名瀬隆, 特開平4-371583 (1992)
- 9) Y.Okinaka, *Plating*, **57**, 914 (1970)
- 10) Y.Okinaka, C.Wolowodiuk, *Plating*, **58** 1080 (1971)
- 11) M.Schlesinger and M.Paunovic,; *Modern Electroplating*, Fourth Edition,705 (John Wiley & Sons, Inc., 2000)
- 12) 牛尾二郎, 宮沢 修, 横野 中, 宮沢 明, 特開昭62-86171 (1987)
- 13) 井上隆史, 表面技術, **52**,410 (2001)
- 14) 進藤義朗, 本間英夫, 第84回表面技術講演大会要旨集,163 (1991)
- 15) Y.Sato, T.Osawa, K.Kaieda, and K.Kobayakawa, *Plating Surf.Finishi*, **81** (9),74 (1994)
- 16) A.Sullivan, and P.A.Kohl, *J.Electrochemical Soc.*, **142**, 2250 (1995)
- 17) T.Inoue, S.Ando, H.Okudaira, J.Ushio, A.Tomizawa, H.Takehara, T.Shimazaki, H.Yamamoto, and H.Yokono, *Proc.45th IEEE electronic Components Technology Conf.*,1059 (1995)
- 18) 井上隆史, 安藤節夫, 牛尾二郎, 奥平弘明, 竹原裕子, 太田敏彦, 山本 弘, 横野 中, 表面技術, **49**,1298(1998)
- 19) 加藤 勝, 新倉恵子, 星野重孝, 大野涼, 表面技術, **42**, 729 (1991)
- 20) M.Kato, Y.Yazawa and Y.Okinaka, *Proceedings of the AESF Technical Conference, 'SUR/FIN'95*, 805 (1995)
- 21) H.Honma, A.Hasegawa, S.Hotta, and K.Hagiwara, *Plating Surf. Finish.*, **82** (4), 89 (1995)
- 22) N.Hattori, K.Iwamatsu, K.Naito, K.Okuno, Y.Yazawa, K.Kuroiwa, M.Kato, *Proceedings of the 2001 ICEP*, 166 (2001)
- 23) Y.Okinaka, R.Sard, C.Wolowodiuk, W.H.Craft, T.F.Retajczyk, *J.Electrochem.Soc.*, **121**,56 (1974)
- 24) C.D.Iacovangelo and K.P.Zarnoch, *J.Electrochem. Soc.*, **138**, 983 (1991)
- 25) T.Osaka, T.Misato, J.Sato, H.Akiya, T.Homma, M.Kato, Y.Okinaka and O.Yoshioka, *J.Electrochem. Soc.*, **147**, 1059 (2000)
- 26) M.Kato, J.Sato, H.Otani, T.Homma, Y.Okinaka, T.Osaka, and O.Yoshioka, *J.Electrochem.Soc.* **149** (3) C164 (2002)
- 27) J.Sato, M.Kato, H.Otani, T.Homma, Y.Okinaka, T.Osaka, and O.Yoshioka, *J.Electrochem.Soc.* **149** (3), C168 (2002)
- 28) 佐藤 潤, 加藤 勝, 吉澤賢一, 本間敬之, 沖中 裕, 吉岡 修, 逢坂哲彌, 第101回表面技術講演大会要旨集246 (2000)
- 29) F.V.Bedetti and R.V.Chiarenzelli, *Plating*, **53**,305 (1966)
- 30) G.A.Krulik and N.V.Mandich, US Pat. 5,232,492 (1992).
- 31) G.A.Krulik, N.V.Mandich, and R.Singh, US Pat.5,318, 621 (1994).

薬毒物の迅速分析キット

Rapid determination kits for toxic chemicals

関東化学株式会社 技術・開発本部 伊勢原研究所 生化学研究室 横山 明彦

AKIHIKO YOKOYAMA

Biochemical Department Isehara Research Laboratory Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.

関東化学株式会社 技術・開発本部 伊勢原研究所 所長 農学博士 栗原 誠

MAKOTO KURIHARA, Ph.D.

General Manager of Isehara Research Laboratory Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

われわれの身の回りには医薬品、農薬、洗剤など様々なかたちで数多くの化学物質が存在している。これらの化学物質は薬剤として個々に役割を担っており、われわれは日々その恩恵を受けているわけであるが、一步その使い方を誤ると中毒事故や環境汚染などを引き起こす。

薬毒物の検査は通常、緊急性が要求される。薬毒物の分析にあたっては、一般に高速液体クロマトグラフ、原子吸光分析装置、蛍光X線分析装置、ガスクロマトグラフ質量分析装置などの大型で高性能な分析機器が必要になるため¹⁻³⁾、救命救急センターや衛生研究所などではこれらの装置を完備し、薬毒物が絡んだ事件や事故に即応できる体制をとっている。しかしながら、こういった検査体制がとれる施設はごく限られており、殊に緊急検査を必要とする現場サイドにおいて薬毒物を分析、同定することは依然として難しいというのが現状である。このような背景から、薬毒物の簡易、迅速分析法を求める声が高まっており、これに応えるべく分析試薬キットが開発されている。本稿ではそれらの中、弊社が取り扱っている分析キットに絞って製品の概要を報告する。

2. 有機りん系農薬

有機りん系農薬は殺虫剤として広く利用されており、ごく身近に存在する毒物の一つである。農薬にはこの他にカーバメート系、酸アミド系などがあるが、農薬中毒事例は有機りん系農薬に起因するものが最も多く報告されている⁴⁾。

〈製品紹介〉

製品名：有機りん系農薬検出キット(試験研究用試薬)

製品概要：呈色試薬、抽出試薬、反应用試験管から成るキットで、10検体測定用である。検体を添加してから判定までにかかる時間は、加熱に沸騰浴を用いた場合30分、電子レンジを用いた場合は5分程度である。本キットは、尿中の有機りん系農薬を検出することも可能である。検出下限は農薬の種類によって異なるが、最も鋭敏に反応するもので1 μ g/mLである(表1)。一方、カーバメート系、酸アミド系、尿素系農薬に対しては1,000 μ g/mLでも反応性を示さない(表1)。なお、本キットはブロムワレリル尿素(鎮静、催眠作用を有する薬剤)に対しても反応性を示す。検出下限は50 μ g/mLである。

本キットは広島大学大学院医歯薬学総合研究科法医学研究室で見出された方法⁵⁾に基づき共同開発したものである。

表1 ヒト正常尿に添加した各種農薬の検出

農薬	判定(濃度: μ g/mL)	農薬	判定(濃度: μ g/mL)
有機りん系		有機りん系	
ジクロルボス	+ (1)	トリクロルホン	+ (10)
ジメトエート	+ (1)	バミドチオン	+ (10)
フェニトロチオン	+ (1)	ブタミホス	+ (50)
アセフェート	+ (10)	ペンスリド	+ (100)
シアノホス	+ (10)	イプロベンホス	+ (1,000)
ダイアジノン	+ (10)	イソフェンホス	+ (1,000)
ジクロフェンチオン	+ (10)	カーバメート系	
EPN	+ (10)	ベノミル	- (1,000)
エチオン	+ (10)	BPMC	- (1,000)
エトプロホス	+ (10)	カルバリル	- (1,000)
イソキサチオン	+ (10)	メソミル	- (1,000)
マラチオン	+ (10)	プロボキスル	- (1,000)
メチダチオン	+ (10)	チオジカルブ	- (1,000)
フェントエート	+ (10)	XMC	- (1,000)
ホサロン	+ (10)	酸アミド系	
ホスメット	+ (10)	プロパニル	- (1,000)
ピリミホス・メチル	+ (10)	尿素系	
ピリダフェンチオン	+ (10)	ダイムロン	- (1,000)
テトラクロルピホス	+ (10)		

使用方法：反应用試験管に検体1mLを採り、100℃で20分間または電子レンジで約30秒間(出力500Wの場合)加熱する。放冷後、呈色試薬2滴、抽出試薬1mLを順次添加、混和する。静置して上層の色を観察し、上層が赤色に呈色した時、陽性と判定する。

3. アセトアミノフェン

アセトアミノフェン(N-Acetyl-*p*-aminophenol)は解熱鎮痛薬として総合感冒薬などに配合されている常用薬である。アセトアミノフェンの多量摂取は代謝過程で生成する物質が原因となって重篤な肝障害を引き起こすことが知られている^{6,7)}。

〈製品紹介〉

製品名：アセトアミノフェン検出キット(試験研究用試薬)

製品概要：試薬A、試薬B、陽性コントロールから成るキットで、10検体測定用である。試薬を添加してから判定までにかかる時間はおよそ15分。検出下限は検体が血清または血漿の場合10 μ g/mL、尿の場合は20 μ g/mLである。また、反応液の波長600nmにおける吸光度を測定することによって定量も可能である(図1)。

本キットは広島大学大学院医歯薬学総合研究科法医学研究室で見出された方法⁸⁾に基づき共同開発したものである。

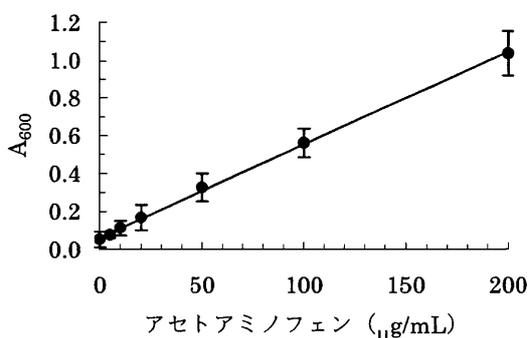


図1 ヒト血清中のアセトアミノフェンの測定 (n=3,error bar:2SD)

使用方法：検体50 μ Lに試薬Aを10滴加え攪拌したのち、3,000rpmで2分間遠心分離する。得られた上清を100℃で10分間加熱、放冷後、試薬Bを10滴加えて混和する。反応液が青色に呈色した時、陽性と判定する。

4. 覚醒剤(メタンフェタミン、アンフェタミン)

メタンフェタミンとアンフェタミンはいずれも中枢興奮作用(覚醒感、気分の高揚、疲労感の減少など)を有する薬剤で⁹⁾、覚醒剤としてその取扱いは法律で厳しく規制されている。これらの検査試薬は主に犯罪捜査関連で必要とされている。

〈製品紹介〉

製品名：AccuSign™ MET

(メタンフェタミン検出用、試験研究用試薬、Princeton BioMeditech社製)

AccuSign™ AMP

(アンフェタミン検出用、試験研究用試薬、Princeton BioMeditech社製)

製品概要：いずれの製品も、試験プレートとスポイトのペアで1セットになっており、35検体測定用である。イムノクロマトグラフィー法が採用されており、検体を添加してから判定までにかかる時間は3~10分である。検出下限はメタンフェタミン、アンフェタミン共に1 μ g/mLである。

使用方法(メタンフェタミン、アンフェタミン共通)：

試験プレートに尿を3滴滴下し、3~10分の間にコントロール/テストウィンドウに現れる赤紫色の着色ラインを確認する。コントロール部分に赤紫色のラインがあり、テスト部分に赤紫色のラインが現れない時、陽性と判定する。

5. 青酸化合物

青酸化合物は銀メッキ、銅メッキ、鋼の casting、写真工業・金属製品加工などに大量に用いられているが、その水溶液は強い毒性を示す¹⁰⁾。青酸カリの致死量は成人で200~300mgとされている¹⁰⁾。

〈製品紹介〉

製品名：メルコクアント® シアンイオンテスト(試験研究用試薬、MERCK社製)

製品概要：試験紙、試薬1、試薬2、反応容器、薬さじ、カラースケールから成るキットで、100検体測定用である。試薬の添加から判定までにかかる時間は約5分。検出下限は1 μ g/mLであり、1~30 μ g/mLの範囲でおよその濃度を測定することもできる。

使用方法：反応容器に検体5mLを採る。pH9以上の時は25%硫酸を用いてpH6~7に調整する。試薬1を1さじ加えて溶解後、試薬2を5滴加える。試験紙を30秒間浸したのち、カラースケールにより比色判定する。

6. ひ素化合物

ひ素化合物は農薬、殺鼠剤、殺蟻剤、防腐剤などに使われており、有機りん系農薬、アセトアミノフェンと同様にごく身近に存在している毒性物質であるが、その毒性は青酸カリ(シアン化カリウム)に匹敵する。亜ひ酸(三酸化二ひ素)の致死量は成人で200mgくらいといわれている。

〈製品紹介〉

製品名：メルコ quant® ひ素イオンテスト(試験研究用試薬、MERCK社製)

製品概要：試験紙、試薬1、試薬2、反応容器、注射器、薬さじ、カラースケールから成るキットで、100検体測定用である。試薬の添加から判定までにかかる時間はおよそ35分。検出下限は0.1 μ g/mLであり、0.1~3 μ g/mLの範囲で大まかな定量も可能である。

使用方法：試験紙を反応容器の蓋に差し込む。反応容器に検体5mLを採り、そこに試薬1を1さじ加えて混和後、試薬2を10滴加える。直ちに反応容器に蓋をし、30分間放置する。試験紙を取り出して蒸留水で洗浄したのち、カラースケールにより比色判定する。

7. アジ化ナトリウム

アジ化ナトリウムは防腐剤として生化学系の研究室で汎用される薬品であったが、近年これを用いた悪質な事件が続き、その名が一躍有名になった。アジ化ナトリウムは1999年に毒物に指定されている。

〈製品紹介〉

製品名：アジ化ナトリウム簡易検出キット(試験研究用試薬)¹¹⁾

製品概要：試薬A、試薬B、アルカリ試薬、リトマス試験紙、反応用試験管、スポイト、ピンセットから成るキットで、10検体測定用である。検体を添加して

から判定までにかかる時間はおよそ5分である。本キットは清涼飲料水などの検査に適用可能であり、検出下限はおよそ10 μ g/mLである。但し、検体に着色や濁りが強いと判定し難くなるため、感度は下がる傾向がある(表2)。

本キットは警視庁科学捜査研究所で見出された方法¹¹⁾に基づき共同開発したものである。

表2 各種飲料物中のアジ化ナトリウムの検出

検体	検出下限 (μ g/mL)
乳酸菌飲料	10
高アスコルビン酸含有炭酸飲料	10
白ワイン	10
赤ワイン	50
ウーロン茶	50
炭酸飲料(コーラ)	50
ビール	50
野菜ジュース	50
果汁入り清涼飲料	50
コーヒー	100
牛乳	100
豆乳飲料	500

使用方法：試験管に検体1mLを採り、アルカリ試薬を2、3滴加え混和する。試薬Aを5滴加えて混和後、試薬Bを1粒加えて振とうし、反応液を観察する。泡が発生した時、アジ化ナトリウム含有と判定する。

8. おわりに

薬毒物の分析キット7製品について概要を述べた。いずれのキットも短時間で試験結果を出せるように設計されており、速いものでは5分程度、時間を要するものでも40分程度で判定することができる。また、判定は目視で行い、特別な機器を必要としないことから、現場分析に適用できるものになっている。厳密な同定、定量は専用の分析機器を用いる必要があるが、これらのキットはスクリーニング検査用として非常に有用と考えられる。なお、有機りん系農薬検出キット¹²⁾、アセトアミノフェン検出キット¹³⁾については中毒患者の診断用として利用できる可能性が指摘されている。各製品の詳細については当社試薬事業本部にお問合せ頂けると幸いです。

最後に、有機りん系農薬とアセトアミノフェンの各検出キットは広島大学大学院医歯薬学総合研究科法医学研究室内の屋敷幹雄助教授、奈女良昭博士と共同で、また、アジ化ナトリウム検出キットは警視庁の服藤恵三博士^{ハラフジ}のご指導により製品化したものである。各先生方に深く謝意を表します。

引用文献

- 1) 吉田武美. 中毒起因物質の分析法. 臨床化学 2002 ; **31** : 96-105.
- 2) 鈴木 修, 屋敷幹雄 編. 薬毒物分析実践ハンドブック クロマトグラフィーを中心として. 2002 じほう.
- 3) 遠藤容子, 黒木由美子, 吉岡敏治, 杉本 侃. 地方衛生研究所における分析活動の現状. 中毒研究 2001 ; **14** : 363-7.
- 4) 黒木由美子, 遠藤容子, 吉岡敏治, 杉本 侃. 日本の急性中毒の現況と最近の傾向. 臨床化学 2002 ; **31** : 87-95.
- 5) 広島大学医学部法医学講座 編. 薬毒物の簡易検査法 呈色反応を中心として 2001 じほう.
- 6) Ellenhorn MJ, Schonwald S, Ordog G, Wasserberger J. eds. *ELLENHORN'S MEDICAL TOXICOLOGY*, 2nd ed. 1997 Williams &Wilkins.
- 7) Rumack BH, Matthew H. Acetaminophen poisoning and toxicity. *Pediatrics* 1975 ; **55** : 871-6.
- 8) 八十島 誠, 奈女良 昭, 屋敷幹雄, 今村 徹, 郷田文吾, 岩崎泰昌, 大谷美奈子, 小島亨. 血清中アセトアミノフェンの簡易定量法. 救急医学 2000 ; **24** : 1-4.
- 9) 粕谷 豊, 加藤 仁, 重信弘毅 編. 薬理学 1994 南江堂.
- 10) 内藤裕史. 中毒百科 改訂第2版 2001 南江堂.
- 11) 服藤恵三, 大下敏隆, 志々田恵子, 星野真紀. 検体中のアジ化ナトリウムの有無を判定する方法及びそれに用いられるテストキット. 特許第3341046号.
- 12) Namera A, Utsumi Y, Yashiki M. Direct colorimetric method for determination of organophosphates in human urine. *Clinica Chimica Acta* 2000 ; **291** : 9-18.
- 13) 横山明彦, 奈女良 昭, 屋敷幹雄, 栗原 誠. アセトアミノフェンの迅速検査キットの開発. 中毒研究 in press.

●分析キット一覧



ホルムアルデヒドの 簡便迅速な検出ができる!



『シックハウス症候群』の原因物質のひとつとされる『ホルムアルデヒド』は建築材料、壁紙、塗装材料、家庭用品などに広く使用されており、室内空気中への放散が最も懸念されています。厚生労働省ではホルムアルデヒドの室内濃度指針値(30分平均値で0.1mg/m³以下、約80ppb)を提示、

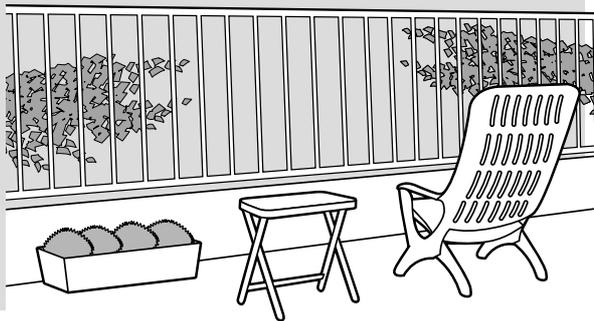
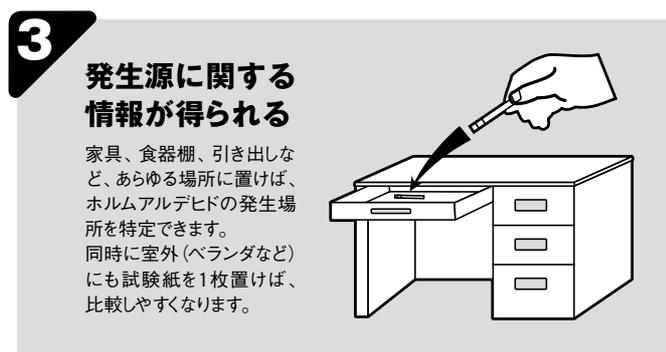
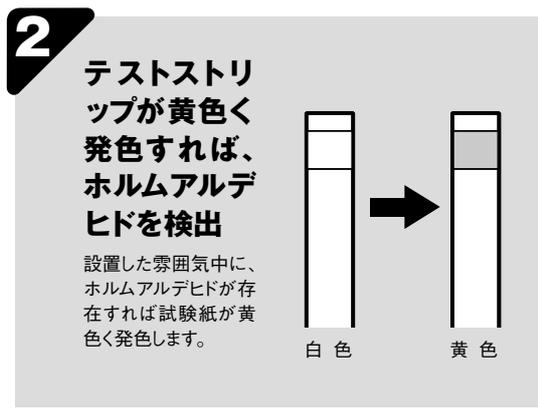
国土交通省では建築基準法が改正されるなど、官民を含め多方面から低減のための対策が進められつつあります。

ホルムアルデヒドの測定には多くの測定方法が知られていますが、室内空気を採取するためのサンプリングが煩雑であること、専用の測定機器を必要とするなど、多くの時間やコスト、さらには専門的知識が必要でした。

『ホルムアルデヒドテストストリップ』は、特別な測定機器を用いることなく、室内に一定時間放置するだけで、簡便に検出できる試験紙タイプの製品です。室内の様々な場所に置けば、その発生源に関する情報を得ることも出来ます。

ホルムアルデヒドの簡便迅速な検出法として是非ご利用下さい。

測定方法



製品番号	製品名	規格	包装
●製品レンジ 特許出願済	16382-97	ホルムアルデヒド テストストリップ	室内環境測定用 10枚入
	16382-96	ホルムアルデヒド テストストリップ	室内環境測定用 35枚入

本試験は、慶応義塾大学理工学部鈴木孝治教授の研究グループ、ならびに財団法人神奈川科学技術アカデミー、科学技術振興事業団による「神奈川県地域結集型共同研究事業」の研究成果をもとに、弊社で設計・製造されたものです。



関東化学株式会社 試薬事業本部

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

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

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達 (3) ニコラウス・コペルニクス

Scientists and Engineers in German Stamps (3). Nicolaus Copernicus

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



ニコラウス・コペルニクス
(Nicolaus Copernicus, 1473-1543)

ニコラウス・コペルニクス

ニコラウス・コペルニクス (Nicolaus Copernicus, 1473-1543、聖職者、医者、天文学者)はプロシアのトルン (Thorn) に生まれた。クラカウ (Krakau) で神学、医学、数学、天文学を学び、長くイタリアに留学し新しい思想の洗礼を受けた。ボローニャ (Bologna) で法律を、ローマ (Roma) で数学と天文学を、パドヴァ (Padova) で医学を学び、1503年フェラーラ (Ferrara) で教会法の学位を授与された。司教であった伯父の計らいにより1497年以降聖堂参事会員となり、聖務を務めると共に伯父の待医となったが1512年以降は天文学の研究に没頭した。

1900年前のプトレマイオス (Ptolemaios Klaudios, 活動期127-151) の天文学は地球中心 (geocentric) の宇宙体系として著書アル・マゲストにまとめられており、日食、月食などの天文現象を予測でき、また外側惑星 (火星、木星、土星) の天空での運行における順行、留、逆行は導円及び周転円を用いることにより説明することができた。コペルニクスは地球中心説から太陽中心 (heliocentric) 説へと思考の基本の転換 (コペルニクスの転換) を行ったが、これは宇宙における最も素晴らしい被造物である太陽が他のすべての星々に光を送るためには、太陽が宇宙の中心に位置しなければならないとするヘルメスの神秘思想を彼が持っていたからである。天体観測を理論と合致させるためには更に周転円をつけ加えねばならず、宇宙体系はますます複雑になった。観測値と一致しない理由の一つは、古代ギリシア思想に基づき天界の運動はすべて神聖な等速円運動であると信じて疑わなかったからである。

惑星運動の本質を知らなくては天空における惑星の位置を正確に知ることはできない。1252年に作成されたアルフォンソ10世 (Alfonso X, 1221-1284) の星表、次のレギオモンタヌス (Regiomontanus, 1436-1476) の星表は、何れも現実の観測値と合致しなくなっていた。当時プトレマイオスの宇宙体系が極めて複雑になり困っていたことは、アルフォンソ10世の次の言葉から知ることができる。即ち王は「若し神が私に天地創造について意見を求められたならば、私は神にもっと簡単な宇宙の創造を進言するだろう。」と言ったと云う。一方プトレマイオスが地球中心説を奉じるにはそれなりの理由があった。それは後述の通りであった。

1. プトレマイオスは1900年前に、すでに地球中心説と太陽中心説の両体系は座標転換により、等価であることを知っていた。
2. 若し太陽が宇宙の中心であれば、地球は自転しながら公転しなければならない。自転していれば地球表面に強い東風が吹いていなければならない。
3. 同様に地球が自転しているならば真上に投げた石はその人より西に落下する筈である。
4. 若し地球が空間を移動しているならば、ある恒星についての年周視差が測定できる筈である。しかし現実には年周視差を見出すことはできない。

以上1~4の理由により、地球中心のプトレマイオスの宇宙体系は正しいと考えた。云うまでもなく2、3は物理学的に誤りであり、また4の年周視差が測定できないのは対象とする恒星があまりに遠い距離にあるので観測できないからである。年周視差が検出できるためには、19世紀はじめ(1838)の優秀な測定装置とベッセル(Friedrich Wilhelm Bessel, 1784-1846)の出現を待たねばならなかった。

このように地球中心の宇宙体系は、一見合理的な基盤の上に立っているように見えた。またこのような考えはキリスト教の教義である「不動の大地」の考えとも一致し、当時地球中心の宇宙体系はカトリックのみならずプロテスタント側からも支持されていた。

一方太陽中心説には古代ギリシアのアリスタルコス(Aristarchus, BC 310-230頃)の説があり、ニコラウス・クザヌス(Nicolaus Cusanus, 1401-1464)の説もある。若し太陽が中心にあり、地球が自転しながら太陽の周りを公転しているとすれば、周転円が1個不必要になり、プトレマイオスの宇宙体系より簡単になる。ここに太陽中心の新しい宇宙体系を持って登場したのがニコラウス・コペルニクスであった。

コペルニクスの太陽中心説を述べた手書きの“要約”は、ヨーロッパの学者の間で回覧され好評を得た。コペルニクスは弟子の数学者レティクス(Rheticus, 1514-1576)の勧めにより出版を決意したが、その理由にはローマ法皇庁からの出版の誘いがあったからである。この書物「天球の回転について」は1543年に出版されたが、その時コペルニクスは死の床にあったと云われている。

当時ローマからのコペルニクスに対する圧力は未だなかったが、しかし当時反宗教改革運動は急激に盛り上がりつつあり、1542年には宗教裁判所が設置され、1559年には禁書目録が作られ、コペルニクスの著書「天球の回転について」もこの目録に加えられた。

コペルニクスの宇宙体系は未だ不完全であつた。その惑星軌道は古代ギリシア以来の等速円運動であり、宇宙の一番外側にある恒星天は多くの恒星が透明な円球に埋め込まれていると考えた。即ちコペルニクスの宇宙は未だ“閉じた有限宇宙”であつた。太陽中心で楕円軌道を運動する新天文学がケプラー(Johannes Kepler, 1571-1630)により生み出されると共にニコラス・クザヌス、更にジョルダノ・ブルノー(Giordano Bruno, 1548-1600)の無限宇宙の概念が発展しなければならなかった。

※本稿に掲載の写真は全て著者の撮影したものである。



ケプラーの生れた町ヴァイル・デル・シュタット(Weil der Stadt)のマルクト・プラッツにN.コペルニクスの立像がある。コペルニクス像は新たな宇宙像を頭に描きながらはるか天空を見上げている。



コペルニクスの左脚はプトレマイオスの天文学“アル・マゲスト”をふみつけている。これはコペルニクスが古代ギリシアの天文学を否定したと云うことである。

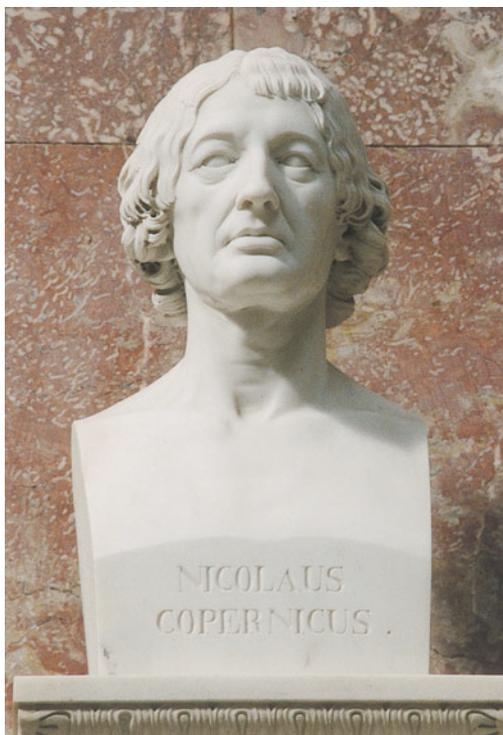


コペルニクスは新しい宇宙像を誇らしげに掲げている。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(3) ニコラウス・コペルニクス



天文学者コペルニクスの誕生500年を記念して、1973年東ドイツ政府から発行された記念切手。右に彼の宇宙体系を掲げ、左手には葉草であるスズランを持っている。これは彼が医者であることを意味する。コペルニクスの綴りがCではじまる。



レーゲンスブルク近くのドナウ河畔に建つドイツ戦士の魂が帰るべき霊廟ヴァルハラ (Walhalla) に安置された N.コペルニクスの頭像。ヴァルハラに像があると云うことはコペルニクスはドイツ人により彼はドイツ人であると認められていることになる。私は以前コペルニクスはドイツ人か、ポーランド人かと言う論争に出くわしたことがあった。コペルニクスの綴りがCではじまる。



同じくコペルニクス誕生500年を記念して1973年西ドイツ政府から発行された記念切手。切手には彼の新しい宇宙像が描かれている。コペルニクスの綴りがKではじまる。

表紙写真

ハクサイチゲ(キンポウゲ科)

白山一華(一花)とも書きます。白い花の高山植物の代表格であり、どこの高山でもこの群生は見られます。高さ15~40センチほどの茎に、5個ほどの花をつけ花径は3~4センチ。一方同じ仲間黄色のミヤマキンポウゲは、シナノキンバイと共に黄の花の代表で、この3つを覚えるだけでも、高山植物の見方が変わります。(写真・文 北原)

編集後記

今、梅雨の真っ只中ですが、いよいよ夏本番を迎えます。私たちは「冬に体力(体重?ではありません)を蓄え、春にはそれを生かし徐々に活動をはじめ、蒸し暑い夏を乗りきるために、持っている体力を思い切って燃焼させ健康の維持を図り、秋にはまた体力の増進を始める」という四季に調和させた生活を送っています。その体力は日常の運動・食事・休養等で増進されます。例えば、忙しい毎日の中で、通勤時の早

歩きや階段の活用による運動、規則正しい3回の食事や、それら3回の食事は栄養のバランスを心がけて30種類以上の食品の摂取等が挙げられます。また、これから各地域で夏の夜空を彩る「火花大会」が開催され、時には顔を空高く見上げて、色・音・形を競演させた瞬間的な光芸術に堪能することも休養の一つと言えるでしょう。今年もまた一寸変わった夏に挑戦してはいかがでしょうか。(三城記)



関東化学株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03) 3279-1751 FAX (03) 3279-5560
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>
編集責任者 三城 侑三 平成15年7月1日 発行