

超音波による化学物質の分解と超音波反応器の開発	安田 啓司	2
高速フォトクロミズムを示す新規ヘキサアリアルビスイミダゾール	阿部 二郎 木本 篤志	8
新しい金めっき技術	岩井 良太 千田 一敬	13
新・私の古生物誌(5) -絶滅した巨大地上性ナメケモノの進化と古生態(その1)-	福田 芳生	18
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(25) ヴィルヘルム・コンラッド・レントゲン	原田 馨	22
編集後記		24



超音波による化学物質の分解と超音波反応器の開発

Decomposition of Chemical Compounds by Ultrasound and Development of Sonochemical Reactor

名古屋大学大学院工学研究科 准教授 安田 啓司
KEIJI YASUDA (Associate Professor)

Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. はじめに

超音波とは人間の耳で聞き取れる音よりも高い周波数を持つ音波のことであり、通常20 kHz以上をさす。超音波は、医学的診断、洗浄機などのさまざまな分野で使われている。

超音波によって化学反応を引き起こすことが、はじめて報告されたのは1927年のことである。しかし、超音波の化学作用(ソノケミストリー)に関する研究は、その後、あまり注目されなかった。1980年代に入り、安価で信頼性の高い超音波発生器が広く入手できるようになり、ソノケミストリーは再び脚光を浴びようになり、超音波によって引き起こされる多くの化学反応が見つげられた。近年は、ソノケミストリーの総括的な研究と実用への探索が進められている。日本ではソノケミストリー学会を中心として研究報告がなされており、化学工学会でも超音波を利用した化学工業への応用分野としてソノプロセス分科会が活動している。

ソノケミストリーで用いられる超音波周波数は、多くが20 kHz~1 MHzであり、分子の振動に比べるとかなり低い。従って、分子が超音波エネルギーを直接吸収し化学反応を起こすわけではなく、ソノケミストリーはキャビテーションによって起こる。図1に超音波キャビテーションの模式図を示す。溶液中を超音波が伝播するときに高圧域と低圧域が発生し、溶媒分子の分子間力を上回るほど低圧状態になったときに、キャビティ(空洞)が形成される。キャビティは、図のように膨張と収縮の繰り返しの後に圧壊する。その圧壊に際しては、数千度・数百~千気圧・数百m/sという高温・高圧・高速流動の極限状態が、数百マ

イクロメートルの領域にマイクロ秒の寿命で生ずる。この高温・高圧そのものが化学反応の駆動力と考えられている。

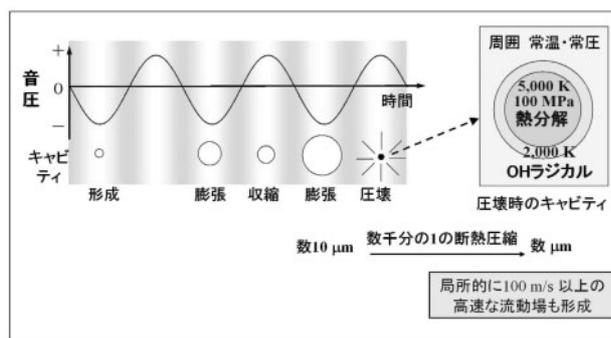


図1 超音波キャビテーションの模式図

超音波キャビテーションは、表面張力が大きく、蒸気圧が高く、粘性が低い液体ほど生成しやすいので¹⁾、物質の分解には溶媒として一般的に有機溶媒よりも水が用いられる。図2に超音波化学反応の特徴を示す。キャビティ内では、水分子、溶存気体分子、揮発性化合物が存在し、これらが高温・高圧のもとで熱分解する。熱分解により、水分子はOHラジカルとHラジカルに分解する。また、揮発性化合物はCO₂、H₂Oなどの低分子に分解する。キャビティ近傍では蒸気圧の比較的低い有機化合物などが水の熱分解から発生したOHラジカルにより酸化分解する。また、水中の高分子の場合は、キャビティの圧壊に伴う高速流動や超音波の伝播に伴う局所的なずり応力によっても分解する。超音波による物質の分解速度は一般的に蒸気圧が高くかつ疎水性の物質のほうが高い。

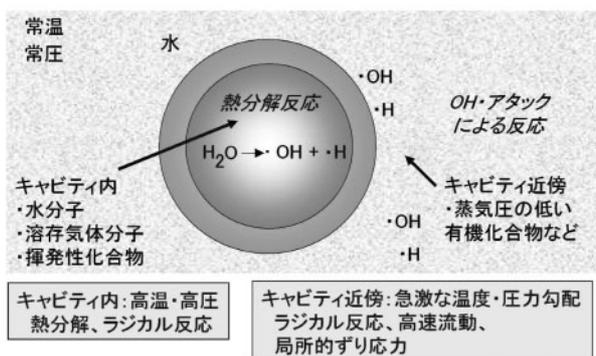


図2 超音波化学反応の特徴

超音波による水中の有機物質分解の利点は、「装置・操作が簡便である」、「有害な副生成物をほとんど生成しない」、「環境負荷が小さい」ことであり、排水中の難分解性有害有機物質を対象とした可搬式でコンパクトな分解無害化装置として実用化が期待されている。

本稿では、まず、超音波を利用する物質分解に関する近年の論文に基づき、有機物質の分解、高分子の低分子化・可溶化、微生物の殺菌処理について紹介する。

将来、排水中の難分解性有機化合物を分解無害化する超音波排水処理装置を実用化するためには、反応速度の増加が不可欠である。反応速度を増加させる方法は、超音波反応器の最適化と、他の促進酸化法との併用による相乗効果(シナジー効果)を発現させる方法に分けられる。本稿の後半では、それぞれの超音波反応器についての研究例について紹介する。

2. 有機物質の分解

分解対象の有機物質は排水中の有害物質が多く、それらは芳香族化合物、ハロゲン系炭化水素、除草剤、殺虫剤、染料、界面活性剤、硫黄化合物に分類^{2,3)}される。表1に超音波で分解できる有機物質の例を示す。有機物質の分解機構について、ハロゲン系炭化水素のような蒸気圧が高くかつ疎水性の物質は、キャビティ内の高温により熱分解する。また、クロロフェノールのような蒸気圧が低くかつ親水性の物質は、キャビティ内における水分子の熱分解によって生じたヒドロキシラジカルによって分解する。分解速度は、一般的に蒸気圧が高くかつ疎水性の物質のほうが高い。その他の化学物質は、高温とヒドロキシラジカルの両方の寄与で分解する。

表1 超音波で分解できる有機物質の例

物質類	化合物名
芳香族化合物	フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、ベンゼン、クロロベンゼン、フミン酸、アントラセン など
ハロゲン系炭化水素	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリフルオロトリクロロエタン など
除草剤	アトラジン、アラクロール、クロルプロファミン など
殺虫剤	ペンタクロロフェノール、ペンタクロロパラチオン など
染料	リアクティブブルー、アシッドオレンジ、ローダミンB など
界面活性剤	ポリオキシエチレンアルキルエステル など
硫黄化合物	二硫化炭素、アチルスルフィド など

3. 高分子の低分子化・可溶化

高分子を含む溶液に超音波を照射すると、高分子の低分子化が起こる。低分子化する高分子として、ポリスチレン⁴⁾、ポリメチルメタクリレート⁵⁾、プルラン⁶⁾、ポリエチレンオキシド⁷⁾などが報告されている。高分子鎖の切断挙動は、超音波周波数、温度、溶媒の粘度、蒸気圧などに依存するが、長時間照射した後に最終的に到達する高分子の分子量は、実験条件によらず数千程度に収束する傾向がある。高分子の低分子化は、分子鎖の中央の切断により生じることが多い^{7,8)}。分解機構について、奥山ら⁹⁾は、超音波によって生成したキャビティの収縮時に生ずるキャビティ近傍の溶媒と高分子鎖との移動速度差によると考えている。藤田ら¹⁰⁾は、水溶性高分子の切断には、キャビテーションに起因するヒドロキシラジカルも関与することを示している。

また、超音波によりバイオマスを可溶化・低分子化することも可能である。図3に水中の焼酎製造時の蒸留残渣に20 kHzホーン型装置で超音波照射した場合における溶解性炭水化物濃度、CODの経時変化を示す。超音波照射時間とともに溶解性炭水化物濃度、CODは共に増加することから、蒸留残渣が水中に可溶化・低分子化していることがわかる。焼酎製造時の蒸留残渣に60分間超音波照射した後、水素発生菌で発酵させたところ、未処理の場合と比べて約10倍の水素発生量が得られた。

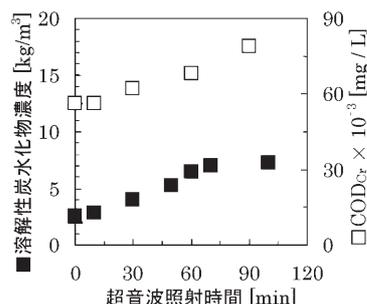


図3 水中の焼酎残渣における溶解性炭水化物濃度、CODの経時変化

4. 微生物の殺菌処理

超音波によって殺菌できる微生物として、クリプトスポリジウム、リステリア菌、サルモネラ菌、大腸菌、黄色ブドウ球菌、枯草菌、緑膿菌などが報告¹¹⁻¹³⁾されている。殺菌は細胞壁などの破壊によるが、その機構にはヒドロキシラジカルによる酸化作用、キャビティの圧壊時の衝撃波による機械的な作用、両方の作用の3種類がある¹⁴⁾。大腸菌のような薄い細胞壁をもつ微生物は酸化作用、クリプトスポリジウムのような厚いオーシスト壁をもつ微生物は機械的な作用が支配的である。超音波による殺菌の利点は「低温度で殺菌できる」、「殺菌時間を短くすることができる」であることから、熱によるダメージが問題となる食品の加工プロセスへの応用^{12,15)}が注目されている。実用化のために、加圧処理、熱処理との複合処理¹²⁾も検討されている。

また、生物的排水処理過程で発生する余剰汚泥の処理^{16,17)}も検討されている。図4に示すように、余剰汚泥に超音波を照射するとまず汚泥凝集フロックが分散化し、その後菌体外物質(好気性微生物が分泌する高分子など)が分離し、最終的に菌体の細胞壁が破壊される。この場合は、化学的作用よりも機械的作用の方が大きいので主にホーン型の装置が用いられる。活性汚泥法において超音波処理後の余剰汚泥を曝気槽に返送した場合、余剰汚泥の発生量が80%以上削減できるとの報告¹⁶⁾もある。超音波法の利点は、「装置構造が単純であり、初期投資コストが低減できる」、「汚泥を化学的にはほとんど変化させないため、臭気の発生量が少ない」、「交換部品が少ないなど、維持管理性に優れる」、「前段で濃縮することによって、処理効率を高めることができる」ことである。処理効率を高めるために、アルカリ処理との併用¹⁸⁾も検討されており、実用化されている。

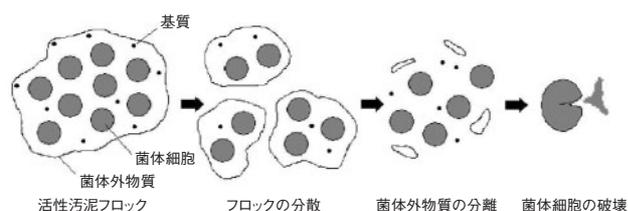


図4 超音波処理による余剰汚泥分解のメカニズム

5. 超音波反応器の最適化

排水中の難分解性有機化合物を分解することを目的として、超音波反応を行うためには、超音波照射装置、周波数、照射方法を選ばなければならない。超音波照射装置には、図5に示すように振動子が平板(振動板)に付いている定在波型(洗浄器型)と円筒状のホーンに付いているホーン型(ホモジナイザ型)がある。ホーン型は振動振幅が大きいので機械的作用は強いが、超音波反応場がホーン先端に限られるため超音波の化学的作用は定在波型の方が強い。超音波周波数について、これまでの研究は既存の超音波洗浄器やホモジナイザを用いていることから、20kHz付近の周波数を用いた研究報告が多い。

照射方法は、試料を入れた容器に直接ホーン型装置に入れて超音波を照射する直接照射と、試料を入れた容器を定在波型装置に入れ、容器底部から水を媒体として超音波を照射する間接照射がある。直接照射は超音波エネルギーが直接試料に伝わるため、間接照射に比べて反応効率が高い。間接照射を用いる場合は、超音波の反射を少なくするために容器の底部をできるだけ薄くし、再現性ある実験のために容器を毎実験ごと同じ位置に設置することが必要である。

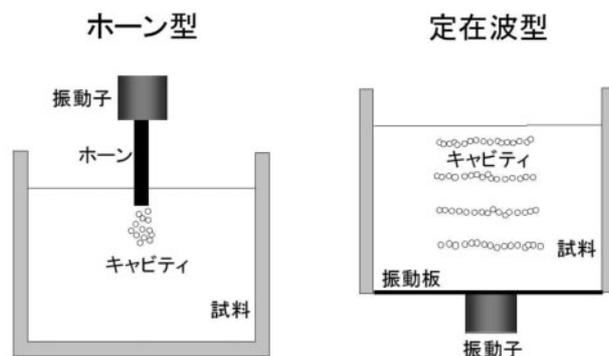


図5 代表的な超音波照射装置

超音波化学反応の定量には、超音波照射により0.1mol/Lよう化カリウム(KI)水溶液から生じる I_3^- イオンの量が用いられる。また、試料に投入された超音波強度は、超音波照射直後の液体の温度上昇速度から試料体積を乗じて求められる熱量とする場合が多い。香田ら¹⁹⁾は、超音波反応器の性能評価の指標として、超音波エネルギー

ギー当たりのI₃⁻イオンの生成量を超音波化学反応効率と定義している。さらに、超音波化学反応効率の周波数依存性を検討し、図6のように200~600 kHzの領域で最大となることを示している。近年は、著者を含む多くの研究者が200~600kHzの周波数を用いた超音波反応器の大型化を検討している²⁰⁻²²⁾。

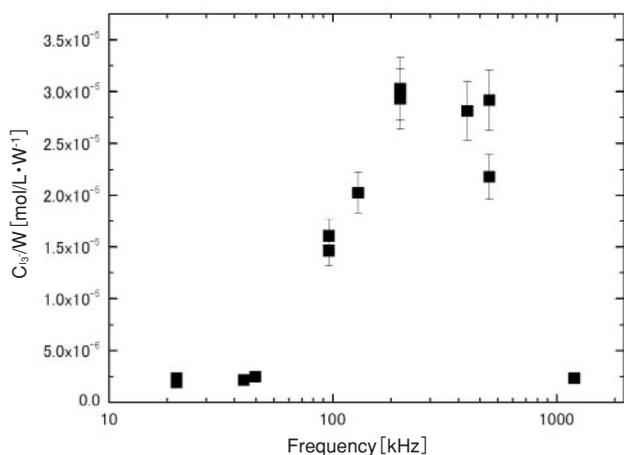


図6 超音波化学反応性能の周波数依存性

反応器に複数の振動子を設置した場合、超音波照射領域である超音波場を空間的に重ね合わせるにより、反応速度が増大すること^{23,24)}が報告されている。著者ら²⁴⁾は、超音波場を重ね合わせた場合における周波数の影響を明らかにするために、底面と側面に振動子を設置した直方体の反応器を製作し、テレフタル酸水溶液を試料として176~635 kHzにおける周波数依存性を検討した。図7の左図に(同時照射の反応量/単独照射の反応量の和)に及ぼす周波数の影響を示す。すべての周波数条件において同時照射の方が、単独照射の反応量の和よりも反応量が高い。特に、同程度の周波数の場合、その度合いが大きい。図7の右図には超音波化学反応によるルミノール水溶液の発光写真を示す。発光は反応場を表す。写真から同時照射の場合は、超音波場が重なっている部分では強く発光し、単独照射では発光していない部分も発光する。これは、超音波の干渉によりキャビティを発生する領域が増大したためと考えられるが詳細は明らかになっていない。また、パルス型波形の超音波を照射することにより、連続照射よりも消費エネルギーが低くなるとの報告²⁵⁾や、振動子から反射面までの距離には最適値があり、その値は超音波周波数に依存するとの報告もある²⁶⁾。

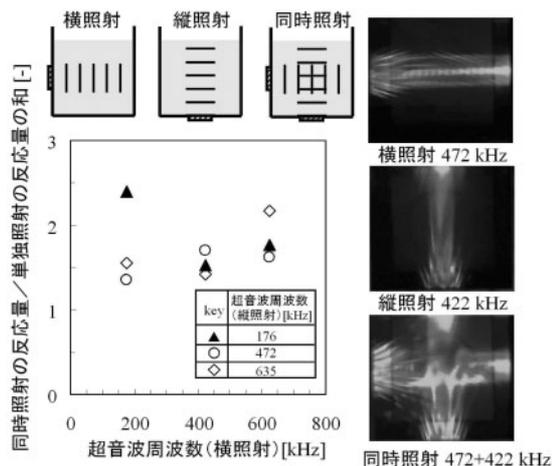


図7 超音波場の重ね合わせによる超音波反応の促進

著者らは、22.8 kHzの超音波洗浄機の上部に容器を固定して、ポルフィリン水溶液を攪拌混合しながら実験を行った²⁷⁾。図8の左図に30分間超音波照射した後のポルフィリンの分解率に及ぼす攪拌速度の影響を示す。攪拌速度が増大するほど、反応量が増大した。図8の右図にはルミノール水溶液の発光写真を示す。攪拌速度を高くすると、攪拌機の近傍から反応場が強くなる。図7の右図と比較して、発光縞の間隔が長いのは波長が長いためである。このメカニズムについては、液混合促進による超音波反応場への未分解物質の供給(物質移動の促進)、キャビテーション核の供給、凝集キャビティの分散などが考えられている。混合による反応促進の効果は、試料濃度が低いほど大きい。さらに著者はこの原理を応用して、500 kHzのエアリフト式ソリアクターを作成し、その性能を評価した²⁰⁾。

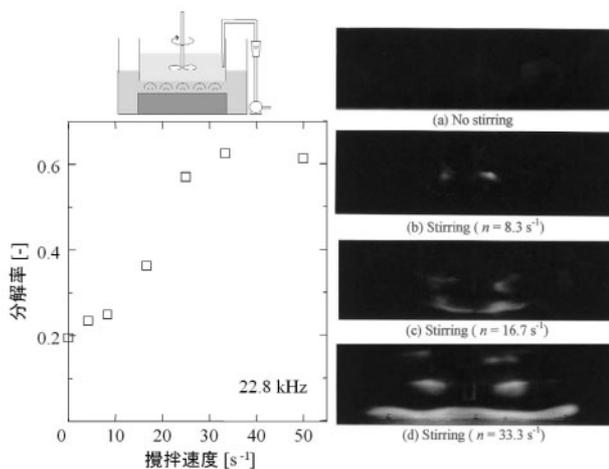


図8 液混合による超音波反応の促進

6. 他の促進酸化法との併用

超音波キャビテーションによる物質分解は、1つの促進酸化法としてとらえることも可能である。他の促進酸化法であるオゾン、紫外線、光触媒、Fenton、 H_2O_2 法などとの併用も盛んに検討されており、相乗効果が得られたという結果も報告されている²⁸⁻³¹⁾。

オゾンと超音波照射を併用した場合、水中のフェノール類、染料の分解性能が向上すると報告されている³²⁻³⁴⁾。これは、オゾン気泡がキャビテーションバブルによって熱分解され、その結果、ヒドロキシルラジカルなどのラジカルの生成が促進されるためと説明されている³³⁾。

紫外線と超音波の併用については、Shirgaonkar *et al.*³⁵⁾が2,4,6-トリクロロフェノール水溶液の分解について研究し、分解速度は液温度に依存すると報告した。また、Naffrechoux *et al.*³⁶⁾はフェノール水溶液の分解について研究し、超音波周波数が高くなるほど分解速度は高くなると報告した。

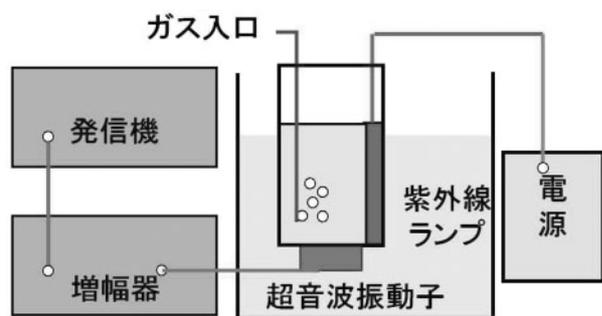


図9 超音波と紫外線の併用装置図

著者ら³⁷⁾は、図9のような円筒型容器の底面に周波数500 kHzの超音波振動子、側面に波長260 nmの紫外線ランプを設置した反応器を用いて、パラクロロフェノール水溶液を試料として実験を行った。パラクロロフェノールは蒸気圧が低く親水性であるため、主にOHラジカルにより分解する。超音波、紫外線、併用のいずれの場合も、濃度の経時変化は1次反応モデル(擬1次反応)に従ったので、見かけの分解速度定数を算出した。図10の左図に超音波、紫外線それぞれを単独に照射した場合およびそれらを併用した場合における、見かけの分解速度定数 k_{US} 、 k_{UV} 、 k_{US+UV} に及ぼす初期濃度の影響を示す。いずれの場合においても初期濃度が増加するにつれて見かけの分

解速度定数は小さくなる。これは反応がOHラジカルの供給に支配されているためと思われる。図10の右図に初期濃度に対する $[k_{US+UV} - (k_{US} + k_{UV})] / k_{US+UV}$ のプロットを示す。この値がプラスであることは相乗効果を有することを示す。初期濃度が高くなるにつれて相乗効果の割合は大きくなる。

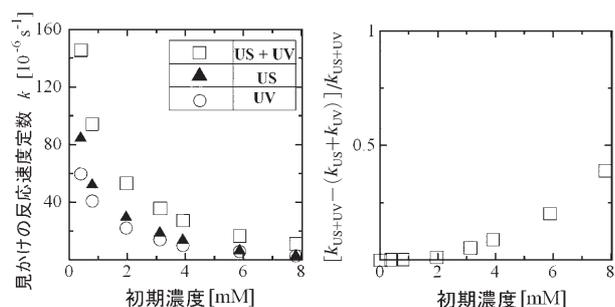


図10 超音波と紫外線の併用による反応の促進

本実験装置で超音波照射時の過酸化水素の濃度を測定したところ、過酸化水素濃度は、超音波単独の場合に比べて超音波と紫外線を併用した場合の方が小さかった。これらのことから、超音波と紫外線の併用による相乗効果のメカニズムは以下のように考えられる。超音波単独の場合は、パラクロロフェノールと反応しなかったOHラジカル同士が再結合して、過酸化水素が生成する。超音波と紫外線を併用した場合は、再結合した過酸化水素が紫外線により再度OHラジカルに分解し、そのOHラジカルがパラクロロフェノールを分解すると考えられる。

7. おわりに

超音波による有機物質・高分子・微生物の分解、分解促進のための超音波反応器の最適化、および他の促進酸化法との併用について概説した。分解の機構は対象物によって異なるので、対象物に合わせた超音波の照射条件を選択することが重要である。また、超音波による分解をさまざまな分野で実用化するには、超音波反応器のさらなる高効率化が必要である。今後は、「操作が安全・簡単」、「装置が単純」、「環境負荷が小さい」といった超音波による分解の特徴に基づき、用途開発と装置開発が一体となった研究開発が望まれる。

引用文献

- 1) 超音波便覧編集委員会編:超音波便覧, pp.303, 丸善 (1999)
- 2) Adewuyi, Y. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681 (2001)
- 3) Vajnhandl, S. *et al.*: *Dyes Pigm.*, **65**, 89 (2005)
- 4) Mostafa, M. A. K. *et al.*: *J. Polym. Sci.*, **33**, 311 (1958)
- 5) Basedow, A. M. *et al.*: “Ultrasonic Degradation of Polymers in Solution”, *Advances in Polymer Science*, vol.22, p.83, Springer-Verlag (1977)
- 6) 太田和子ら: 高分子論文集, **41**, 739 (1984)
- 7) Sivalingam, G. *et al.*: *AIChE J.*, **50**, 2258 (2004)
- 8) Koda, S. *et al.*: *Polymer*, **35**, 30 (1994)
- 9) Okuyama, M. *et al.*: *J. Appl. Poly. Sci.*, **7**, 591 (1963)
- 10) 藤田光恵ら: 第13回ソノケミストリー討論会講演要旨集, p.142 (2004)
- 11) Sherba, G. *et al.*: *Appl. Environ. Microbio.*, **57**, 2079 (1991)
- 12) Piyasena, P. *et al.*: *Inter. J. Food Microbio.*, **87**, 207 (2003)
- 13) Oyame, I. *et al.*: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7294 (2005)
- 14) 実吉純一ら: “超音波技術便覧新訂版” p.844, 日刊工業新聞社 (1974)
- 15) Mason, T. J. *et al.*: *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, S253 (1996)
- 16) 西本将明ら: 超音波テクノ, **15**, 44(2003)
- 17) 見手倉幸雄ら: 水処理技術, **43**, 259 (2002)
- 18) 小林信彦: 超音波テクノ, **14**, 124(2002)
- 19) Koda, S. *et al.* : *Ultrason. Sonochem.*, **10** (3), 149-156 (2003)
- 20) 安田啓司ら: 化学工学論文集, **27**, 449 (2001)
- 21) Asakura, Y. *et al.*: *J. Chem. Eng. Jpn*, **38**, 1008 (2005)
- 22) Asakura, Y. *et al.*: *Chem. Eng. J.*, **135**, 339 (2008)
- 23) Feng, R. *et al.* : *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 231 (2002)
- 24) Yasuda, K. *et al.* : *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 699 (2007)
- 25) Mitome, H. *et al.* : *Ultrasonics*, **40**, 683 (2002)
- 26) Asakura, Y. *et al.* : *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 244 (2008)
- 27) Yasuda, K. *et al.* : *J. Chem. Eng. Jpn*, **32**, 347-349 (1999)
- 28) Adewuyi, Y. G.: *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 3409 (2005)
- 29) Adewuyi, Y. G.: *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 8557 (2005)
- 30) Gogate, P. R. *et al.*: *AIChE J.*, **50**, 1051 (2004)
- 31) Gogate, P. R. *et al.*: *Advance Environ. Res.*, **8**, 553 (2004)
- 32) Hart, E. J. and A. Henglein : *J. Phys. Chem.*, **90**, 3061 (1986)
- 33) Weavers, L. K. and M. R. Hoffmann : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2727 (1998)
- 34) Ince, N. H. and G. Tezcanli : *Dyes Pigm.*, **49**, 145 (2001)
- 35) Shirgaonkar, I. Z. and A. B. Pandit : *Ultrason. Sonochem.*, **5**, 53 (1998)
- 36) Naffrechoux, E. *et al.* : *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 255 (2000)
- 37) Rong, L. *et al.* : *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 1045 (2003)

表紙写真

クルマユリ(車百合)

ユリ科 ユリ属

クルマユリは、低地や高原～ハイマツが残る少し前程の標高の草地に生え、背丈は30cm～1m。周囲の草むらから首を出し大きく反り返った花びら(花被片)の鮮やかなオレンジ色は非常によく目立ちます。花の直径は8cm前後でこの写真は花が一輪だけですが、まれに8～10個程も付けているモノに出会う事もあり、それは見事なものです。花被片に斑点のないものをフナシクルマユリと言い、富士山や上越地域に多く見られるそうです。
車百合の名前は、茎からの葉の出かたが木製の車輪あるいは、玩具の風車をイメージさせるようなところから由来します。(写真・文 北原音作)

高速フotokロミズムを示す新規ヘキサアリアルビスイミダゾール

Novel fast photochromic molecules based on hexaarylbisimidazoles

青山学院大学理工学部 准教授 阿部 二郎
JIRO ABE (Associate Professor)

助教 木本 篤志
ATSUSHI KIMOTO (Assistant Professor)

School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

1. はじめに

近年、物質の光学特性、電気特性、磁気特性、形状などを光によって可逆的に制御する研究が活発に進められている¹⁻⁸⁾。光によって物質の色が可逆的に変化する現象は、フotokロミズムとして知られているが^{9,10)}、自然界ではフotokロミック分子は様々な機能の発現を調節する光スイッチとして重要な役割を担っている。例えば、視覚を司っている光受容色素タンパク質であるロドプシン中のレチナルを代表として、フotokロミック分子を巧みに利用しているが、人類も様々な用途を模索してきた。しかし、このような可逆的なスイッチとして展開する際には、フotokロミズム反応の高速化が要求されている。

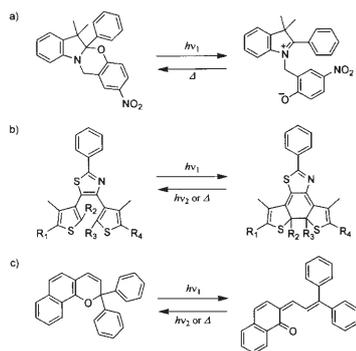


図1 高速フotokロミズムを示す分子：
a) オキサジン誘導体 b) 4,5-ジチエニルチアゾール誘導体 c) ナフトピラン誘導体

高速な熱消色反応を示すフotokロミック分子は、今までにも数多くの化合物が報告されている(図1)。最近では、室温アセトニトリル溶液中の発色体の半減期が22ナノ秒という超高速消色反応を示すオキサジン誘導体が報告されているが¹¹⁾、これ程までに発色体の寿命が短い場合、光定常状態において発色体は、十分に蓄積されずその発色

を目視で確認することは困難である。また、河合らは20℃のメタノール溶液中の発色体の半減期が、5.4秒の4,5-ジチエニルチアゾールを報告している¹²⁾。

このような高速フotokロミック反応を示す化合物はフotokロミックレンズに応用され、実際に調光サングラスとして製品化されている。代表的なものとして、米国を代表するガラスメーカーであるPPG Industries社と世界最大の眼鏡レンズメーカーEssilor International社(仏)の合弁会社であるTransitions Optical社が上市したTransitionsプラスチックレンズが有名である。ここで使われているフotokロミック分子の多くはナフトピラン誘導体であり¹³⁾、発色状態から完全に無色に戻るまでには室温で数分程度の時間を要し、注意書きには次のような記載がなされていることが多い。「濃くなった状態から淡く戻るまで時間がかかります。バイクや車の場合、トンネル内や屋内の駐車場などの暗い場所や、夕暮れ時の運転には不適合であり、場合によっては大変危険です。装着環境(気温・天候・紫外線量)の条件の違いによって、濃度変化および色調変化が異なります。」すなわち、現在製品として販売されている一部のフotokロミックレンズは、発色状態から消色するまでに時間を要し、急に暗い環境に移動した場合には視界が悪くなり危険であるという致命的ともいえる欠点を抱えている。さらに、発色濃度や消色速度が気温の影響を強く受けることも問題である。冬の外気温と真夏の猛暑日では30℃程度の温度差があるが、一般に低温下では消色速度が遅くなることで光定常状態の発色濃度が高くなり、一方高温下では逆に低い発色濃度しか得られない。従って、市販されている一部のフotokロミックレンズは、白銀のゲレンデでは発色濃度は高いものの、木陰に入ってもなかなか消色せず、逆に35℃を越す真夏の猛暑日には、消色速度は速いものの、所詮は淡くしか発色しない。すなわち、発色濃度を

高くすること、消色速度を速くすることは互いにトレード・オフの関係になっており、両者をともに満足する高速フォトクロミック分子を作り出すことは困難であると考えられてきた。

2. ヘキサアリールビスイミダゾール

ヘキサアリールビスイミダゾール (HABI) は1960年に、お茶の水女子大学の林太郎、前田候子らが化学発光の研究中に偶然発見した純国産のラジカル解離型フォトクロミック化合物であり、特異な光発色機能は、当時、世界的に注目され多くの研究が行われた¹⁴⁾。淡黄色のHABIは溶液・結晶のいずれの状態においても紫外光照射により、二つのイミダゾール環を結ぶC-N結合が均等解裂し、発色体である赤紫色のトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) を生成するフォトクロミズムを示す(図2)。TPIRからHABIへの戻り(ラジカル再結合)反応は熱反応であり、光照射により促進されることはないの、ジアリールエテンのように光照射により元に戻るP型ではなく、熱的に元に戻る典型的なT型フォトクロミック分子といえる。紫外光照射により生成したTPIRはフリーラジカルとして媒体中に散逸してしまうが、低温凍結溶液、結晶、あるいは高分子中に希釈されたHABIに紫外光照射すると、空間的に無秩序に配向した三重項状態のESRスペクトルを示すことから、ラジカルの拡散が抑制された反応場では、ラジカル対を形成することが知られている。低温下でHABIの結晶に紫外光を照射することで生成するラジカル対の分子構造は単結晶X線構造解析によって明らかにされている^{15,16)}。

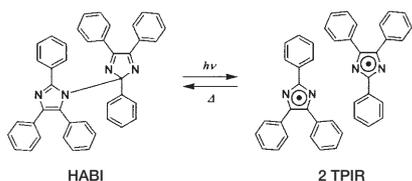


図2 HABIのフォトクロミズム

また、フェムト秒過渡吸収分光測定から、HABIは他のフォトクロミック化合物では類を見ない超高速発色反応を示し、光励起後80フェムト秒の時定数で発色体を生成することが明らかにされている¹⁷⁾。このような超高速光反応は、消色体の励起状態が結合解離反応に特有な活性化エネルギー障壁の存在しない単調減少型ポテンシャルエネルギー曲面で特徴付けられることを示唆しており、2 Kという極低温下の凍結溶液や結晶状態でも発色反応を示す。すなわち、温度環境の影響を全く受けない光応答分子システムの信

号入力ユニットとして、機能させることができる。また、TPIRの二量化反応の活性化エネルギーをさらに小さくできれば、ラジカル再結合過程である消色反応も高速化され、光照射時にのみ発色し、光照射を停止すると速やかに消色する「高速フォトクロミック分子」の創製が可能となる。本稿では、我々が、実用的なフォトクロミック分子の開発を目指して取り組んできた研究戦略について、概略を紹介する。

3. 第一世代高速発消色HABI

我々は発色体であるTPIRの散逸を抑制し、高速フォトクロミズムを実現することを目的として、図3に示す新規HABI誘導体**1** (1,8-bisTPI-naphthalene)を開発した¹⁸⁾。**1**は紫外光照射により、無色から緑色に発色するフォトクロミズムを示す。単結晶X線構造解析によって得られた分子構造を図4に示す。従来のHABI誘導体と同様に、二つのイミダゾール環の間にはC-N結合 (1.494 Å) が形成されている。このラジカル散逸抑制型HABIでは、二つのTPIRがナフタレンの1位と8位に架橋されることで、TPIRの媒体中への散逸を抑制し、ラジカル再結合反応の迅速化と繰り返し特性の向上を図っている。HABIから生成するTPIRは、散逸ラジカルとして媒体中に拡散し、半減期がラジカル濃度に依存する二次反応でラジカル二量化反応が進行するのに対して、**1**の発色体である**1R** (1,8-bisTPIR-naphthalene)のラジカル二量化反応は一次反応に従う。図5aには253 Kで紫外光照射後に生成する**1R**の時間分解吸収スペクトルを示す。従来のラジカル散逸型HABIと比較して、消色反応速度は大幅に増大し、室温ベンゼン溶液における着色体の半減期を730ミリ秒に短縮することができた。また、ベンゼン中の消色反応の速度論的考察から、活性化エンタルピー ΔH^\ddagger と活性化エントロピー $-\Delta S^\ddagger$ は、それぞれ44.5 kJ \cdot mol⁻¹、-96.2 J \cdot K⁻¹ \cdot mol⁻¹と求められた¹⁹⁾。

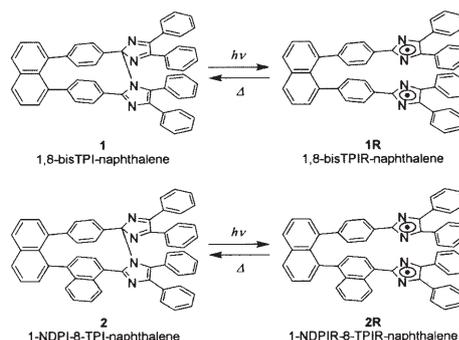


図3 ナフタレンをリンカーとした第一世代高速発消色HABI

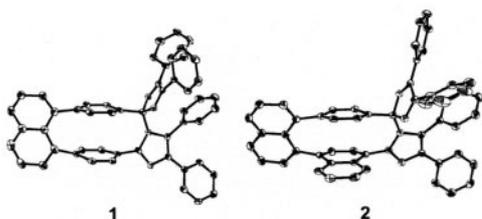


図4 単結晶X線構造解析によって得られた1と2の分子構造

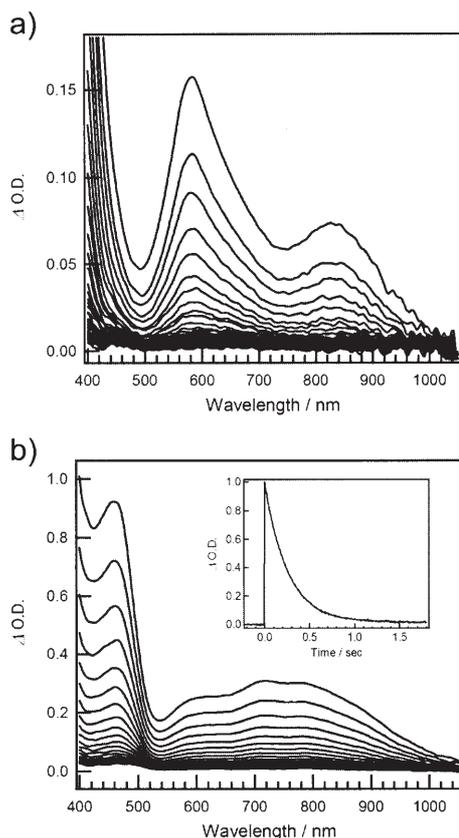


図5 365 nmの紫外光照射後、トルエン中における過渡吸収スペクトル変化：a) 1(濃度： 1.1×10^{-4} M、温度：253 K、測定間隔：5秒)、b) 2(濃度： 1.2×10^{-4} M、温度：253 K、測定間隔：3秒)

一方、ナフタレンの1位と8位が、それぞれ異なる芳香環である化合物は、異なる電子状態を有する2種類のTPPIRからなるイミダゾールヘテロ二量体の生成を意味する²⁰⁾。従来のラジカル散逸型HABIでは、イミダゾールヘテロ二量体の光解離反応によって結合の組み換えが起こり、ホモ二量体との混合物になってしまうが²¹⁾、図3、4に示すHABI誘導体**2**(1-NDPI-8-TPI-naphthalene)ではフォトクロミック反応を繰り返してもヘテロ二量体が維持されることになる。さらに、それぞれのラジカルが異なる波長領域の光を吸収するヘテロ二量体を構築することで、発色体の吸収帯をコントロールして様々な色の発色状態を実現することが可能となる。図5bに紫外光照射後の時間分解吸収スペクトルを示す。400 nmから1000 nmに及ぶ幅広い吸収

帯を有するが、530 nm付近の吸光度が若干小さいために、この領域の光の透過性が高くなり発色状態は緑色に見える。また、図5b内に、室温ベンゼン溶液のナノ秒過渡吸収分光測定(励起光波長:355 nm)によって得られた発色体の吸光度減衰過程を示す。**2R**(1-NDPIR-8-TPPIR-naphthalene)の消色反応速度は、**1R**と比較して大幅に増大し、室温トルエン溶液および室温ベンゼン溶液における着色体の半減期は、それぞれ260ミリ秒、179ミリ秒に短縮された。これは、**1R**と比較して、**2R**の構造的な自由度が小さいことに起因していると考えている。**2R**ベンゼン溶液の消色反応の ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、それぞれ $50.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-63.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と求められた。**1R**と比較して ΔS^\ddagger は約66%に減少しており、これが活性化自由エネルギー $\Delta G^\ddagger (= \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ の減少を招いていることがわかった。実際、**1R**の室温での消色反応の ΔG^\ddagger が $73.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるのに対して、**2R**では $69.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。すなわち、**1R**の方が小さな ΔH^\ddagger を有しているにも関わらず、エントロピー項を考慮した ΔG^\ddagger では**2R**の方が小さな値になり、消色反応速度が増大していることがわかった。このように、ラジカル散逸抑制型HABIの消色反応はエントロピー項の影響を強く受けるという点においても興味深い反応系である。**2**の溶液にUV-LEDの365 nmの紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを観測することができる²²⁻²⁴⁾。その理由としては、高速フォトクロミック分子に要求される理想的な光反応量子収率と消色反応速度が実現されていることがあげられる。**2**の励起状態は前期解離型ポテンシャルで特徴付けられることより、ほぼ**1**に近い光反応量子収率を有するものと考えられる。さらに、発色体の半減期が数百ミリ秒という適度な速さであるために、光定常状態では適量の発色体が生成して鮮やかに発色することに加えて、光を遮ると瞬時に消色する理想的な高速フォトクロミズムを示す。このように、高い発色濃度と高速な消色反応速度を併せ持つ高速フォトクロミック分子はこれまでに類を見ず、これまでのT型フォトクロミック分子の概念を覆すものである。

4. 第二世代高速発消色HABI

フォトクロミック材料を実時間ホログラフィのような光学素子へ応用するためには熱消色反応が数百ミリ秒以内に完了することが好ましく、ラジカル散逸抑制型HABIの熱消色

反応のさらなる高速化が望まれる。また、高速化だけではなく実用に供するためには、高分子マトリックス中などの薄膜状態において、可逆的かつ繰り返し耐久性を有することが要求される。そこで我々は、ラジカル散逸抑制型HABIの熱消色反応速度の高速化を目指し、TPIRの散逸を抑制する新たなリンカー部位として、[2.2]パラシクロファン骨格を採用した新規ラジカル散逸抑制型HABI **3** (*pseudogem-bisDPI*[2.2]PC)を設計、合成し、そのフォトクロミック特性の検討を行った(図6)²⁵⁾。単結晶X線構造解析によって得られた分子構造を図7に示す。従来のHABI誘導体と同様に、二つのイミダゾール環の間にはC-N結合(1.488 Å)が形成されている。**3**はベンゼン溶液中、紫外光を照射すると、無色から青色へと可逆的に変化するフォトクロミズムを示した。図8aに紫外光照射後の時間分解吸収スペクトルを示す。500 nmから1000 nmに及ぶ幅広い吸収帯を有し、発色状態は青色に見える。第一世代高速発消色HABIと同様に、**3R** (*pseudogem-bisDPIR*[2.2]PC)の熱消色反応は迅速に進行するため、フォトクロミズムを目視で確認すると、光が照射されている部分でのみ着色する様子を観察することができた。**3**のベンゼン溶液を用いてナノ秒過渡吸収分光測定を行った結果、熱消色反応は1次反応であり、298 Kにおける着色体の半減期は、33ミリ秒と非常に高速であることが明らかになった(図8b)。さらに詳細なフォトクロミック特性の検討を行うため、Eyringプロットより活性化パラメータを求めた結果、**3R**ベンゼン溶液の消色反応の ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、それぞれ59.8 kJ \cdot mol⁻¹、-19.1 J \cdot K⁻¹ \cdot mol⁻¹と求められた。得られた活性化パラメータを第一世代ラジカル散逸抑制型HABIと比較すると、活性化エントロピーの絶対値の大幅な減少が確認された。これはTPIRの散逸を抑制するリンカー部位を[2.2]パラシクロファン骨格としたことで、TPIRの散逸がより強く抑制され、ラジカル解離-再結合の過程における分子の構造変化が、減少したためであると言える。

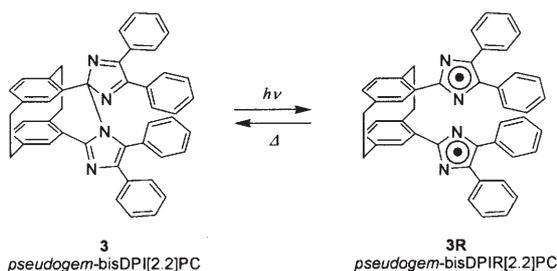


図6 シクロファンをリンカーとした第二世代高速発消色HABI



図7 単結晶X線構造解析によって得られた**3**の分子構造

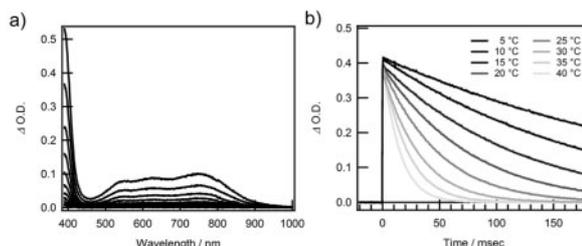


図8 **3**のa) 365 nmの紫外光照射後、トルエン中における過渡吸収スペクトル変化(濃度: 2.1×10^{-4} M、温度: 298 K、測定間隔: 20ミリ秒)、b) 各温度における400 nmの吸光度減衰過程(濃度: 1.5×10^{-4} M)

フォトクロミック化合物を機能性材料へ応用することを目指した場合、フォトクロミズムが固体状態においても発現され、かつ高い繰り返し耐久性を有していることが望ましい。**3**を高分子マトリックス中に分散させたフィルムを作製し、紫外光を照射したところ、溶液状態と同じように可逆的に無色から青色へ着色するフォトクロミズムを示した。ナノ秒過渡吸収分光測定の結果、ホスト高分子の種類に関わらず、熱消色反応は1秒程度で収束することが明らかとなった。中でもポリメタクリル酸メチル(PMMA)をホスト高分子とした場合では、高い繰り返し耐久性を示し、パルスレーザー(パルス幅:5 nsec、出力:4 mJ/pulse)を1万ショット照射した後においても、発色体の吸光度の顕著な減少は確認できなかった(図9)。また、**3**は室温において安定なアモルファス状態を形成し、かつ溶液状態と同様にフォトクロミズムを示した。アモルファス膜では、HABIを高分子中に分散させた場合と比較して、単位体積あたりのHABIの比率が圧倒的に高い。このため、アモルファス膜ではフォトクロミズムに伴う物性変化のコントラストを高めることが可能であり、ホログラフィ等への応用を目指した場合、HABIアモルファス膜は非常に有効な手法である。これらの結果から、**3**は調光材料や実時間ホログラフィへの応用が十分に期待できる実用的フォトクロミック化合物であると言える。そして、2009年4月にこの化合物は、『高速発消色フォトクロミック材料』として、関東化学株式会社より発売されるので(*pseudogem-bisDPI*[2.2]PC)、実際に手にとってみて新たな機能開拓をして頂きたい。

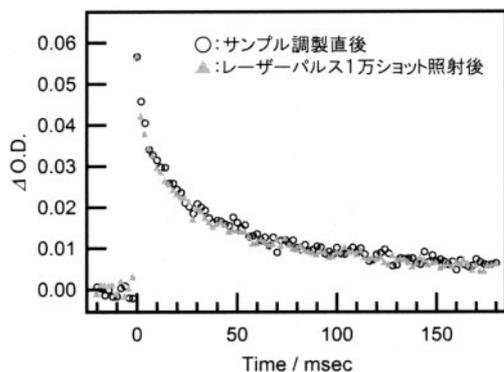


図9 3をPMMAにドーブした薄膜のレーザーパルス照射前後の400 nmの吸光度減衰

5. 終わりに

我々は、ラジカル解離型フォトクロミズムを示すHABIにラジカル散逸抑制機能を組み込んだ新世代HABIを開発し、従来のラジカル散逸型では不可能だった高速消色反応を実現することに初めて成功した。HABIは、日本で最初に合成開発されたフォトクロミック分子であるにも関わらず、残念ながらその長所が国内では見過ごされ、他国（主に米国）にて高感度光ラジカル重合開始剤として実用化された経緯がある。中でもデュポン社のDyluxは、HABIの光ラジカル発生機能に注目し、改良研究を重ねた末、ついには製品化に成功したもので、デュポン社の光重合開始剤の基礎となったことは有名な話である。HABIのフォトクロミズムが発見されて以来、様々な改良研究が行われてきたものの、ラジカルの拡散を抑えた分子が開発されることはなかった。今回開発に成功したラジカル散逸抑制型HABIは、これまでのHABIの歴史を大きく塗り替えるものである。製品化という応用展開に関して他国に先を越された日本発のフォトクロミック分子に、半世紀の時を超えて再び新たな息吹が吹き込まれ、フォトクロミズムの色変化を有効に活用することに成功したといえる。今後は、発色体の安定性や高分子マトリクス中のフォトクロミック特性、色調のバリエーションなどに関して、検討を重ねていかなければならないが、フォトクロミックレンズやスマートウィンドウに代表される色調変化を利用した光機能性分子として実用材料に供されることを願っている。

本研究は、文部科学省科学研究費特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」により行われたものであり、助成に深く感謝致します。

引用文献

- 1) T. Kawai, Y. Nakashima, M. Irie, *Adv. Mater.*, **17**, 309 (2005).
- 2) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature (London)*, **420**, 759 (2002).
- 3) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195 (2000).
- 4) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature (London)*, **425**, 145 (2003).
- 5) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).
- 6) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature (London)*, **446**, 778 (2007).
- 7) B. L. Feringa, *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2001).
- 8) A. Fernandez-Acebes, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.*, **10**, 1519 (1998).
- 9) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum Press: New York, (1999).
- 10) H. Duerr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam, (2003).
- 11) M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo, *Org. Lett.*, **7**, 1109 (2005).
- 12) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Kawai, *Chem. Mater.*, **19**, 3479 (2007).
- 13) S. Jockusch, N. J. Turro, F. R. Blackburn, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9236 (2002).
- 14) T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960).
- 15) M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8106 (1999).
- 16) J. Abe, T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M. M. Matsushita, T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 580 (2001).
- 17) Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 228 (2007).
- 18) F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 857 (2007).
- 19) S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6098 (2008).
- 20) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105 (2008).
- 21) A. Kimoto, S. Niitsu, F. Iwahori, J. Abe, *New J. Chem.*, *in press*.
- 22) Supporting information of Ref. 20.
- 23) *Nature (London)*, **454**, 4 (2008).
- 24) *C&EN*, **86**, 24 (2008).
- 25) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, *in press*.

新しい金めっき技術

Recent Technologies about Gold Plating

関東化学株式会社 中央研究所 岩井 良太
Ryota Iwai

千田 一敬
Kazutaka Senda

Central Research Laboratory, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

金は、高い延展性、耐食性を有するだけでなく、銀、銅に次ぐ高い電気導電率を持つなど、優れた物理的・機械的性質を備えていることから、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てきた。また、めっきは、均一な表面処理を大量に行うのに適していることから、金めっき技術は、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。

筆者らも、早くから金めっき技術の有用性に注目し、電子工業分野のほか、種々の用途に向けて金めっき液の開発に取り組んできており、その一部については本誌でも紹介している^{1,2)}。

金めっきは、図1に示すように、方法または材料の視点から、「電解」、「無電解」あるいは「軟質」、「硬質」等の分類がなされ、良好な耐摩耗性が要求されるコネクタ、小型リレー、プリント配線板などの高信頼性接点材料には硬質金皮膜が広く使用されている。

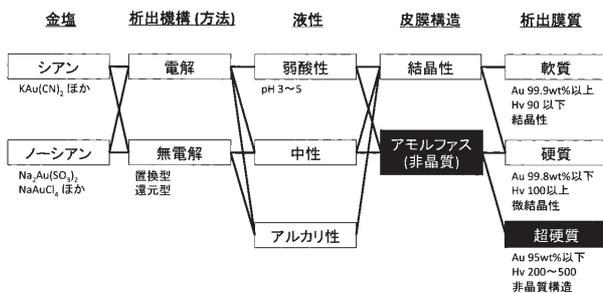


図1 金めっきの分類

ここでは、めっきによる硬質金皮膜形成のための3つのアプローチについて紹介する。また、多機能かつ高性能

な小型電子機器の普及に伴う実装の技術要求の高度化に 대응するものとして検討を行ったφ10μm(マイクロメートル)以下の金マイクロバンプ形成に関する研究内容についてもピックスとして紹介する。

2. 硬質金めっき

硬質金皮膜が得られるめっき液としては、コバルト、ニッケルなどの添加剤を含んだシアン系電解めっき液が知られている。しかし、電解めっきは、リード線を必要とするため、独立したパターンにはめっきできず、配線の微細化や高密度化への対応が困難である。これに対して、無電解金めっきは、リード線を必要としないため、微細な独立回路など、高精度な加工に対応できることから、筆者らは「無電解硬質金めっき」の開発を行ってきた。

シアン系めっき液は、毒性や保管上の問題、廃棄による環境への影響に関する問題のみならず、めっき素材の物性によっては、金属との強い錯体形成作用に起因する素材への攻撃性が問題となりやすい^{3,4)}。そこで、筆者らは毒性、攻撃性を解消し、含シアンと比べて遜色のない高硬度膜が得られる「ノーシアン金合金めっき」の開発にも取り組んだ⁵⁾。

最近では、電子部品の小型化の要求に伴い、電気接点の大きさも微小化しつつある。硬質金めっき膜の高い硬度は20~30nm(ナノメートル)の微細な金の結晶が大量に結合することによって得られるが、従来の結晶性の金めっき膜では、微細な接点の金めっき膜を構成する結晶粒の全数の減少により硬度の低下が起こり得る。この問題を解決できるものとして、アモルファス(非晶質)構造に着目し、筆者らは高性能皮膜の追及として、電解法による「アモルファ

ス合金めっき」についても検討してきた。以下に詳細を示す。尚、将来的には、無電解、ノーシアン、アモルファスめっきの複合化を目標に研究に励んでいる。

2.1 無電解硬質金めっき

これまで、「軟質金」の分野では無電解化事例があるのに対し^{6~10}、「硬質金」では報告例は見あたらない。これは、「軟質金」は純度ほぼ100%の純金であり、無電解化において制御すべき基礎反応は一つなのに対し、「硬質金」は硬化剤成分として微量の不純物を必要とするため、無電解化にあたっては金と硬化剤成分の複数の析出反応を同時に制御しなければならず、この実現が困難だからである^{2, 11, 12}。また、含シアン無電解軟質金めっきは、高アルカリ性のものが多く、素材への攻撃性から使用できないことが多かった。そこで、酸性～中性領域で使用可能な「無電解硬質金めっき浴」について検討し、アスコルビン酸といくつかの促進剤の併用により自己触媒的な成膜が可能であることがわかった⁵。

代表的な組成を表1に、この浴より得た皮膜の性質を表2に示す。ヌープ硬度(Hk)は130~150で、硬質金膜としてはやや低めであるものの、高精度な加工に対応できるなどのこれまででない「無電解」ならではの特性が新たに得られた。

表1 無電解硬質金めっき浴

KAu(CN) ₂	
KCN	
L-Ascorbic acid	
Ligand	
Accelerator	
etc.	
pH	4.5
Bath temp.	70 °C

表2 無電解硬質金めっき膜 物性

		Electroless
Deposition Rate	μ m/hr.	0.15
Color		Semi Blight Yellow
XRD		Crystal
EDXRF	Au (wt%)	100
Hardness	Hk	130~150
Resistivity	μ Ω · cm	~10

めっき時間経過による析出膜厚の推移を図2に示す。この浴では、金素地上で、時間に対しほぼ直線的に膜厚

が増加しており、これは自己触媒反応による析出が進んでいることを示している。この浴で得られる皮膜そのものに目新しさはないが、「無電解」という特性は、回路設計段階での自由度を向上させ、既存品への応用というよりは、新しい電子部品の作製に貢献できる。

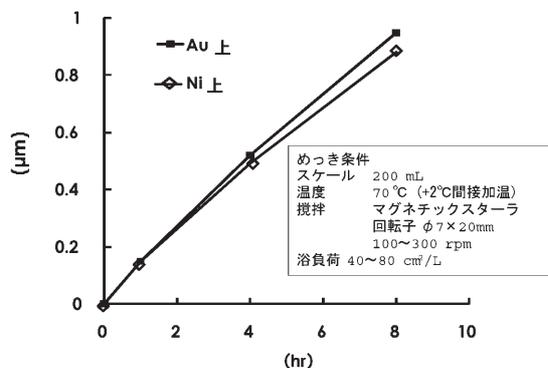


図2 無電解硬質金めっきの析出速度、等速性

2.2 ノーシアン硬質金合金めっき

ノーシアンにするために、含シアン電解硬質金めっき液に使用されているKAu(CN)₂をNa₃Au(SO₃)₂に置き換えることを考えたが、錯安定度と亜硫酸の反応性の関係から、金は錯体として液中に安定に存在し難くなるため容易ではなかった。検討を重ねた結果、亜硫酸、チオ硫酸、チオシアン酸といった錯化剤を添加して安定化させることが重要な要素であることがわかった。また、表3の析出電位(酸化還元電位)より明らかのように、金はKAu(CN)₂よりも他の金錯体からの方が析出しやすく、硬化剤成分の析出量を改めて制御する必要があった⁵。そこで、ニッケルの錯化剤についても検討し、くえん酸、こはく酸、りんご酸、グリシン、エチレンジアミン四酢酸といった錯化剤の種類と濃度によりニッケルの析出量は変化し、その析出量は錯体の安定度と相関する事が明らかとなった⁵。

表3 各種金錯体の錯安定度Kと酸化還元電位Eの推定値

Half Reaction	log K	E (V vs SHE)
2H ⁺ +2e⇌H ₂ (pH11)		-0.66
Au(CN) ₂ ⁻ +e⇌Au+2CN ⁻	38.3	-0.60*
2H ⁺ +2e⇌H ₂ (pH8)		-0.47
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₂ ⁵⁻ +e⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻ +2SO ₃ ²⁻	30.8	-0.16
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₃ ³⁻ +e⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻ +SO ₃ ²⁻	27.1	0.06
Au(SO ₃) ₂ ³⁻ +e⇌Au+2SO ₃ ²⁻	26.8	0.08
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ +e⇌Au+2S ₂ O ₃ ²⁻	26.1	0.12
AuSO ₃ ⁻ +e⇌Au+SO ₃ ²⁻	12.3	0.94
AuS ₂ O ₃ ⁻ +e⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻	10.4	1.05
Au ⁺ +e⇌Au		1.695*

*印は、下記参照先の文献値を記載した。その他の酸化還元電位Eは下記参照文献から引用した標準酸化還元電位、錯安定度定数KおよびNernstの式より換算した(温度25 °C、未定の活量は全て1として換算した)。

参照 LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY 13th EDITION
Journal of The Electrochemical Society, 153(3) C157-C163 (2006)

ノーシアン硬質合金めっき(以下、C.F.)の皮膜は、温度と電流密度を制御することにより、既存の含シアン硬質合金めっきと同等の結晶性、硬度、比抵抗を示した。代表的な組成を表4に、この浴を用いて得た皮膜の物性を表5に示す。また、電流効率(C.C.E.)は大幅に向上した。これは、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ の析出電位が水素発生電位に近く、金析出時に水素発生をともない電流効率が低下するのに対し、亜硫酸やチオ硫酸との錯体では、水素発生電位よりも貴であるため、水素発生をともなわずに金合金膜を形成できるからである。

表4 ノーシアン硬質合金めっき(C.F.)浴

	$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ aq
	K_2SO_3
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Ligand
	etc.
pH	8
Bath temp.	30 °C
Current Density	5 mA/cm ²
Counter Electrode	Ti/Pt

表5 ノーシアン硬質合金めっき膜の物性

		C.F.	Ex. Hard Gold [※]
Current Density	mA/cm ²	5	—
C.C.E.	%	90~	20~60
Color		Semi Blight~Blight Yellow	Blight Yellow
XRD		Crystal	Crystal
EDXRF	Au/Ni (wt)	98.5/1.5	99~100/1~0
Hardness	Hk	200~260	130~240
Resistivity	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	10~30	≒20

C.C.E. =Current Cathode Efficiency
 XRD =X-Ray Diffraction
 EDXRF =Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
 Hk =Hardness Knoop (断面測定、5gf 30sec.印加)

※参照 1)最新表面処理技術便覧、(株)産業技術サービスセンター発行。
 2) Plating and surface finishing,1976,No.1,35-40

一方、亜硫酸-チオ硫酸混合電解金めっきでは、含シアン組成浴と比べて析出膜に硫黄が混入しやすい¹³⁾。しかし、塩水中での腐食電位を調べた結果、図3¹⁴⁾より明らかのように、C.F.浴から得た皮膜は純度99.99%の純金と同等の良好な耐食性を示し、一般環境における耐食性は問題ないと考えられる。このように、C.F.浴は、シアンを含まないにもかかわらず、既存の硬質金に類似した物性の金合金を得ることができる「新しいめっき液」であると位置付けられる。既存の含シアン金合金めっき液と比べると過酷な使用条件での安定性にはやや劣るところもあるが、含シアンでのめっきが難しい基板に対しては効果を発揮する。また、人体に対する毒性の面では、含シアンよりもC.F.

浴の方が低く、環境的な意味での作業性は向上する。さらに、先に述べた電流効率の高さから、昨今におけるエネルギー問題の解消に貢献できる可能性を含んでいる。

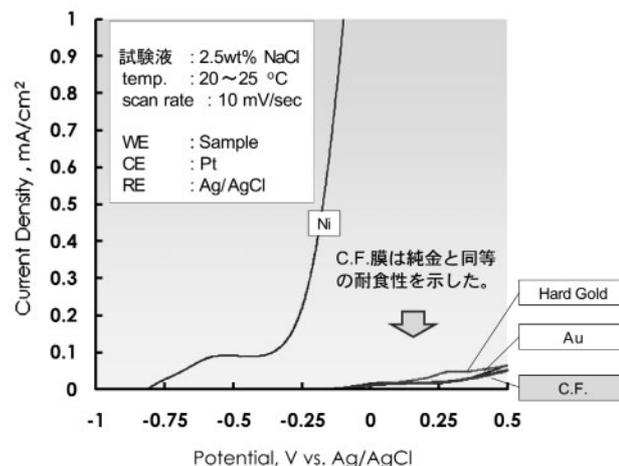
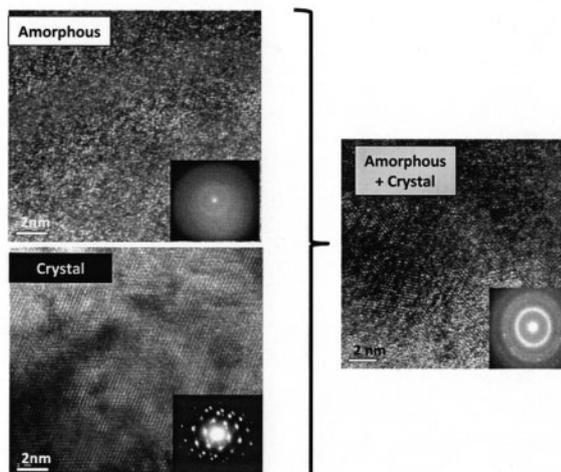


図3 ノーシアン硬質合金めっき膜の耐食性

2.3 アモルファス金合金めっき

筆者らは早稲田大学と共同で研究を重ね、めっきにより析出する金合金としては初めての非晶質化事例として、アモルファス金合金を電解めっきで成膜するに至った^{2,15~21)}。図4に透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果、図5にX線回折(XRD)による測定結果を示す。結晶質の硬質金が規則的な結晶配列(図4左下)であるのに対し、アモルファス金合金(図4左上)が、不規則なアモルファス特有の構造であることを示している。



左上:アモルファス金合金、左下:結晶性硬質合金、
 右:アモルファス+結晶質 混在

図4 TEMによる観察結果

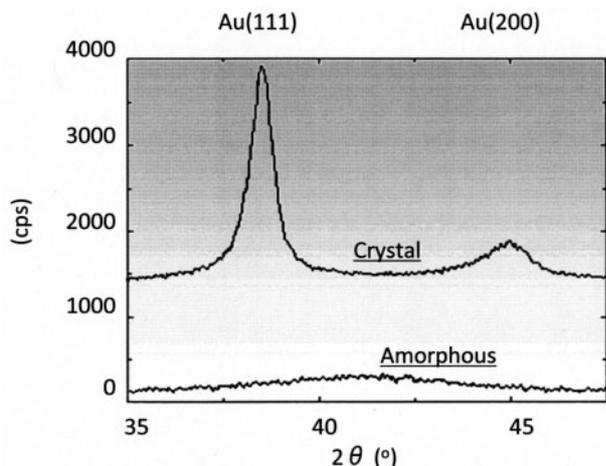


図5 XRDによる測定結果(上:結晶性硬質金合金、下:アモルファス金合金)

アモルファス金合金めっきと従来の硬質金との相違点の一つに「薄膜化限界」がある。図6に示すように、結晶性の硬質金による被覆では結晶粒径に依存する数十nm(1ナノメートル=10⁻⁹メートル)の薄膜化限界があるのに対し、アモルファス金合金では、理論上、原子径を基準に、数百pm(1ピコメートル=10⁻¹²メートル)までの薄膜化が可能となる。また、表6に示すように、ヌープ硬度も350~500と著しく高く、これまでの硬質金にはない特性を示している。従って、新規材料として、高信頼性能が求められる宇宙、航空機器からUSBコネクタのような民生品まで、様々な応用が期待できる。

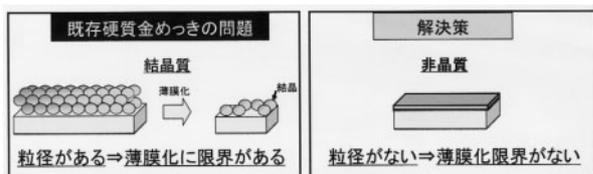


図6 既存硬質金の問題、解決策

表6 電解めっきにより作製したアモルファス金合金の性質

	開発品 非晶質AuNi合金膜	既存硬質金
結晶性(XRD)	Amorphous	Crystal
Au: Ni(or Co) 重量比	60~80:40~20	99以上:1以下
ヌープ硬度 Hk	350~500	150~200
接触抵抗	2~20 mΩ	約2 mΩ

当初のアモルファス金合金²⁾は、アモルファス構造を有する既存二元系合金(例えば、ニッケル-タングステン系)の

一部を金原子で置き換えるとの考えに基づき検討を進め、金、ニッケル、タングステン、3つの金属元素系として得られたが、その後金塩、ニッケル塩及び錯化剤の割合や電流密度などの条件の最適化により金、ニッケルの2元素系でも実現している。現在は、めっき対象に応じて、より適性な電気抵抗及び硬度を有する金合金膜が得られるよう、アモルファス化だけでなく結晶性の制御に比重を置いた研究を進めており、これらが混在した金合金膜の作製にも成功している(図4左)²²⁾。

3. 無電解めっきによる金マイクロバンプ形成

バンプとは、Flip-Chip方式の接続で用いられる金属製の端子で、回路板とチップ、あるいはチップとチップを電気的に接続する役割を持っている^{23,24)}。ここで言うチップとは、IC、LSIといった集積回路であり、電気製品中において様々な機能を担うパーツである。たとえば、携帯電話には通話のほかに、メール、カメラ、テレビといった機能があり、これらはチップにより制御される。多機能かつ高機能な小型電子機器の普及にともない、多数のチップを高密度に組み込む技術が必要になっており、その一つはそれらをいかにデバイスに組み込むかという実装技術である。

筆者らは一般的なWire Bonding方式と比べて高密度化に有利なFlip-Chip方式、さらに、これを応用した高密度実装技術に着目した(図7、図8)^{23~26)}。また、これまでののはんだによる溶融接続では、バンプサイズの微細化により、溶融時の広がりやウイスカーの問題で、接続信頼性に不具合が発生しやすくなる。そこで、軟質金バンプによる固相接続に着目し、独立行政法人産業技術総合研究所と共同でφ10μm以下の金マイクロバンプ形成に取り組んだ²⁷⁾。

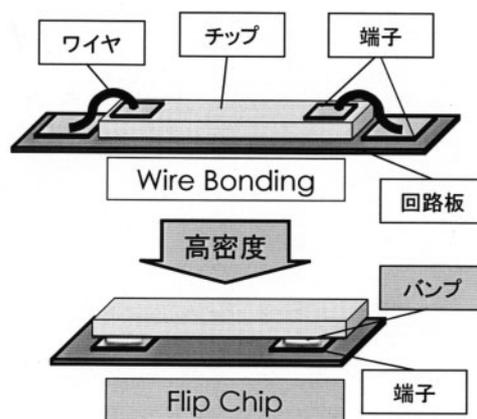


図7 “Wire Bonding”と“Flip Chip”

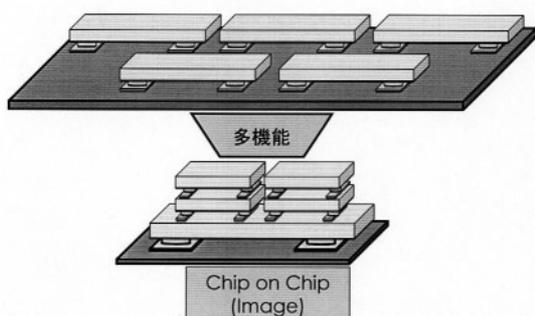
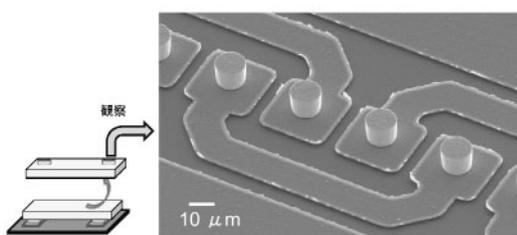


図8 マイクロバンプによる高密度実装 (イメージ)

現在のバンプは電解めっきにより形成されることが多いが、リード線を必要とするのに加え、電流密度分布のばらつきにより析出したバンプの高さが変動しやすいため、微小なパーツの設計には障害となる^{28,29)}。

一方、無電解めっきは、溶液系内の還元剤を電子供給源とするため、リード線が不要で、しかも均一な析出が容易である。既存のバンプ径は、小さくとも20~50 μmで、あるのに対し、径5~10 μmの、これまでに事例のないほど微細なバンプを目標として検討を行った。

検討初期にはバンプ形成速度が小さく、電解めっきと比べて10倍程度の処理時間を要したが、現在はこれを大幅に短縮しており、実用可能なレベルに達しつつある。作製事例を図9に示すが、バンプとしての特性、物性については独立行政法人産業技術総合研究所の発表を参照いただきたい^{27,29)}。



独立行政法人産業技術総合研究所作製、観察 (第18回 マイクロエレクトロニクスシンポジウム発表データ²⁷⁾より抜粋)

図9 配線上の微細な金バンプ

4. まとめ

今回は、筆者らが開発した「無電解硬質金めっき」、 「ノーシアン硬質金めっき」、「アモルファス金めっき」 及び「無電解めっきによる金マイクロバンプ形成」について紹介した。それぞれの新規性を表7にまとめた。

表7 各種金めっきの新規性

題目	新規事項	
アモルファス金合金めっき	膜の構造	アモルファス(非晶質構造の)金合金
ノーシアン硬質金合金めっき	液の組成	「非シアン」硬質金合金めっき液 = 毒性、攻撃性の低い硬質金めっき液
無電解硬質金めっき	成膜方法	「無電解」硬質金めっき液 (これまでの硬質金は電解のみ)
無電解めっきによる金マイクロバンプ形成	微細構造物形成方法	マイクロバンプを無電解金めっきで形成

尚、本報は、平成20年9月に行われた社団法人表面技術協会主催の展示会Surtech2008のポスターセッションで「産業部門Surtech賞」を受賞した内容を中心にまとめた。

引用文献

- 1) M.Kato: *The Chemical Times*, **189**,10(2003)
- 2) K.Senda, M.Kato: *The Chemical Times*, **205**,7(2007)
- 3) 浅富士夫: 表面技術 **46**(9), 815 (1995)
- 4) 渡辺秀人: 表面技術, **58**(2), 92 (2007)
- 5) 岩井良太, 千田一敬, 徳久智明, 加藤勝: 表面技術協会第118回講演大会講演要旨集1A-24, 24 (2008)
- 6) 西山浩二, 渡辺秀人, 表面技術, **48**(4), 393 (1997)
- 7) Y.Okinaka: *Plating*, **57**, 914 (1970)
- 8) R.Sard, Y.Okinaka, J.R.Rushton: *Plating*, **58**, 893 (1971)
- 9) 加藤勝, 新倉恵子, 星野重孝, 大野涼: 表面技術, **42**(7), 729 (1991)
- 10) 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**(12), 1298 (1998)
- 11) 沖中裕: 金属表面技術, **32**(10), 500 (1981)
- 12) Y.Okinaka, M.Hoshino: *Gold Bulletin*, **31**(1), 3 (1998)
- 13) T.Osaka, M.Kato, J.Sato, K.Yoshizawa, T.Homma, Y.Okinaka, O.Yoshioka: *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (10), C659 (2001)
- 14) T.Osaka, T.Yokoshima: *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **39**(1), 121 (2004)
- 15) 増本健: 金属表面技術, **32**(12), 649 (1981)
- 16) 井上明久, 増本健: 表面技術, **40**(3), 361 (1989)
- 17) 増本健 “アモルファス金属の基礎” オーム社 (1982)
- 18) N.Togasaki, Y.Okinaka, T.Homma and T.Osaka: *Electrochim. Acta*, **51**, 884, (2005)
- 19) M.Kato, K.Senda, Y.Musha, J.Sasano, Y.Okinaka, T.Osaka: *Electrochim. Acta*, **53**, 11 (2007)

※21ページへ続く

新・私の古生物誌(5)

New Series of My Paleontological Notes(5)

—絶滅した巨大地上性ナマケモノの進化と古生態(その1)—

—Evolutional and Paleoecology of Extinct Giant Ground Sloth—

医学博士 福田 芳生
M.Dr. YOSHIO FUKUDA

1. はじめに

今から数万年前の更新世末期には、今日のアフリカゾウに匹敵するほどの巨大な、地上生活を送るナマケモノがいました。メガテリウム(和名オオナマケモノ)がそれで、何と体長6メートルを超えるものも珍しくありませんでした。

以前、筆者はスペインの首都マドリッドにある国立自然史博物館を訪れた際、南米アルゼンチンの草原地帯から掘り出されたというメガテリウム(巨獣といったところか)の全身骨格を見て、「こりゃあ、恐竜と比べても少しも見劣りしないわい」と思いました。

この骨格標本は今から200年ほど以前、フランスの偉大な博物学者キュビエ男爵が研究し、復元したとされています。今回は、このメガテリウムなどの地上性の巨大貧歯類について、まず貧歯類の定義、その進化や絶滅の原因を述べることにします。

2. 貧歯類は2大グループからなる

現生の貧歯類は、2つのグループに大別することができます(図1)。それは被甲類と有毛類です。被甲類はアル

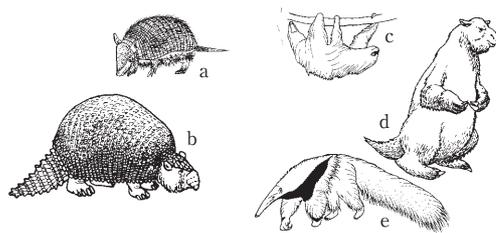


図1 貧歯類の動物たち。a~bは被甲類。aはアルマジロ、bは絶滅種の巨大アルマジロ(グリップトン)。c~eは有毛類。cは樹上性のナマケモノ、dは絶滅した地上性のオオナマケモノ(メガテリウム)、eはオオアリクイ(T.G. ガウデンによる)。

マジロのように硬い甲羅を被った仲間です。一方の有毛類とは、ナマケモノやアリクイのように甲羅を持たず、体表を長い毛で覆われたグループを指します。

この貧歯類の2大グループは、本邦各地の動物園で飼育されていますから、何かの機会にご覧になって下さい。

3. 歯があるのに貧歯類と呼ばれる訳

さて、貧歯類という学術用語は、ラテン語のエデンタテス(Edentates)の直訳です。現在、南米に分布するアリクイには全く歯がありません。それは約5千万年前に登場したユーロタマンドウア(ヨーロッパのコアリクイ)と同様です。

同じ貧歯類でも、ナマケモノやアルマジロの仲間には立派な歯があります(図2)。それなのに何故、このグループを貧歯類と呼ぶのでしょうか。簡単に言ってしまうと、貧歯類の代表に歯無しのアリクイを立てたので、歯の有無にかかわらず、解剖学的な共通点があれば皆貧歯類に入れたことが原因です。

メガテリウムの歯は、その頂上部(歯冠)がアルファベットのVの字型に深く窪んでいます(図2のb)。太い棒杭状の歯は顎骨に埋没している部分を含めて、長さ20センチメートル近くあります。驚いたことに、白く輝くエナメル質が全くありません。それは歯を持つ貧歯類一般に見られる特徴です。摩擦しても歯の成長が早いので、すぐに磨り減った分を補ってしまいます。そんな時、エナメル質の無いことが、鈣物質の補給の為に余計なエネルギーを使わないので、かえって歯の成長に有利なのかもしれません。

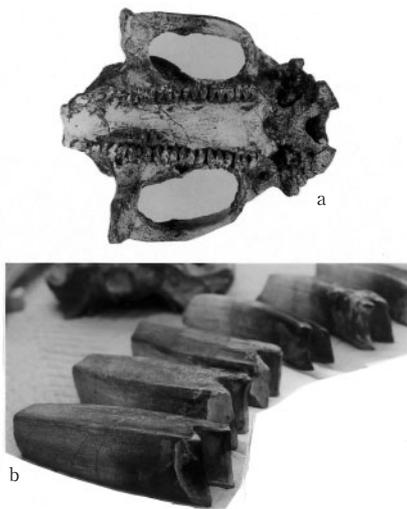


図2 貧歯類の立派な歯、aは巨大アルマジロ(グリプトドン)の頭骨口蓋側。中央に2つの歯列が見える。写真左側が前方に当たる。bはオオナマケモノ(メガテリウム)の棒杭状の歯。歯は下顎のもので、長さはそれぞれ20センチメートルほど。写真手前の歯冠にV字型の深い溝がある(aはE.R.クレイトンによる)。

4. 異節類という呼称が主流だ

貧歯類を指して異節類(ラテン語でゼナルスラXenarthra)と呼ぶことがあります。多くの哺乳類では、腰椎骨の横突起が水平に伸び出しています(図3)。その様子は飛行機の翼にそっくりです。

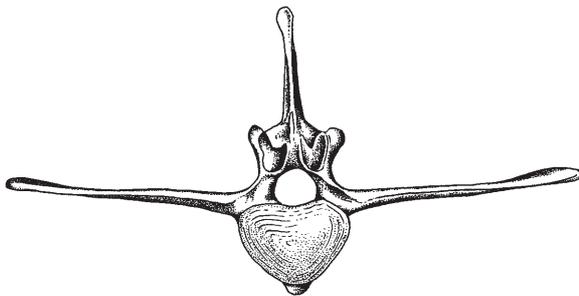


図3 馬の腰椎(第2番目に当たる)。図は後方より見たもので、中央の横突起がまるで飛行機の翼のように、左右に伸び出している。多くの哺乳類の腰椎は通常、このような形をしている。

ところが貧歯類では、横突起がコブ状になったり、王冠の突起のように上方を向いています(図4)。

そんな特異な椎骨の形から、異節類という言葉が誕生しました。図5の写真は2001年6月にドイツのイエナで開催された第6回国際脊椎動物形態学会の際に撮影されたもので、背景の黒板に大きくアルファベットのXの文字が印されています。

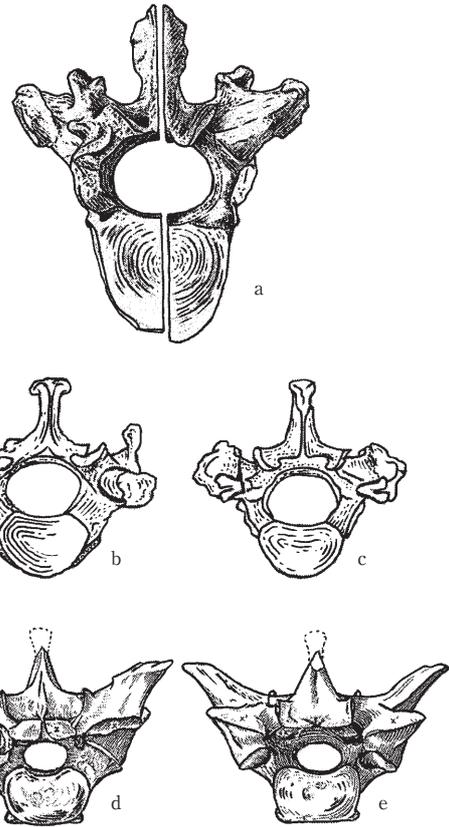


図4 貧歯類の特異な形の腰椎骨。aは地上性ナマケモノ(ミロドン)のもの。図の左が椎骨前方、右は後方に当たる。b~cはアリクイのもので、bは椎骨前方、cは後方より見たもの。d~eは絶滅したアルマジロ(パンパテリウム)のもの、体長2メートル近くあった。dは椎骨前方、eは後方より見たもの。元来、水平になるべき横突起が上方に伸び出すなど、独特な形をしている。そんなことから、異節類(ゼナルスラ)という用語が誕生した(H.G.マクドナルドによる)。



図5 第6回国際脊椎動物形態学会での記念写真。胸の前で腕をX字型に組んでいるのは、異節類(ゼナルスラ)のエキスパートたち(R.A.ファリーナほかによる)。

両手を胸の前でX字型に組んでいる人々は、ゼナルスラの頭文字Xに因んで、その道の専門家であることを示しています。なかなか美人さんが多いと思いませんか。世界的に見ると、異節類ゼナルスラという呼称が勢いを増しつつあります。かつて貧歯類という呼称が存在したと、動物学の教科書に小さく記される日が来るのではないのでしょうか。

この異節類は椎骨の形ばかりか、頸椎の数も異なってい

ます。哺乳類の頸椎の数は7個と決まっています。無論アルマジロ、アリクイ、絶滅した地上性ナマケモノでも、頸椎の数は7個です。しかし、現生の樹上生活を営むナマケモノでは、その数にかなりのばらつきがあります。

まず、ミツユビナマケモノの頸椎は8個から9個、フタツユビナマケモノでは6個です。これは融合したり、増加したことによっています。このように頸椎の数が一定しないのは、樹上性ナマケモノが未だ進化の途上にあるからだと言われています。

余談ですが、獣医科大学の解剖学の教授が、学生に向かって「君、ブタの頸椎の数はいくつだね」と質問します。すると学生は「ハイ、7個です」と答えます。教授は「うん、正解だね、ところで首の長いキリンではいくつかな」と問いかけます。学生は「先生、14個でしょう」とさも自信ありげに言います。教授は一瞬ニヤリとして「キリンだって頸椎は7個だよ、頸骨が細長く伸びているので、数が増したように見えるんだな」で、学生は見事に落第です。

骨盤の形も変化に富んでいて、アルマジロの仲間では幅の狭い縦長です。一方、地上性ナマケモノでは、ゾウの耳のように左右に広がっています(図6)。分厚い甲羅を持



図6 北米ロスアンゼルス近郊のランチョ・ラ・ブレア(油の池)より掘り出された約1万年前のオオナマケモノの骨格。ゾウの耳のような形をした骨盤が異様だ(A.J.サットクリフによる)。

つアルマジロでは、肋骨が途中で他と融合するものがあります。四肢の骨は太くて頑丈です。頭脳はあまり発達しているとは言えません。のろまでエネルギーの代謝効率が悪く、体温も低めです。それ故、アルマジロやナマケモノの類は出現当初とあまり姿を変えること無く、現在まで生き続けて来られたのかもしれない。

5. 最古の貧齒類はアルマジロの仲間

皆さん、アルマジロとナマケモノどちらが先に地球上に出現したと思いますか。実はアルマジロの方が大先輩で、ブラジルのリオデジャネイロの対岸にあるイタボライ盆地の今から約5千6百万年前の暁新世後期の地層より、1998年にベルグキュビスト博士らのグループによって、分離した甲羅の一部、独特の形をした上腕骨・尺骨などが発見されています。甲羅は長さ幅ともに10ミリメートル未満の小さなもので、表面の小孔の数も現生種に比べると、かなり少なめです(図7)。このアルマジロはリオステゴテリウム・ヤネイと命名されています。全長15センチメートル前後の小型種です。

ベルグキュウビスト博士は、このアルマジロが地中に潜んでいたと考えています。最古のアルマジロ、リオステゴテリウムの先祖、すなわち貧齒類のルーツは何かという問題ですが、食虫類と呼ばれる原始的な哺乳類が候補に挙げられています。

恐らく今から8千万年前の白亜紀後期に、食虫類の仲間から枝分かれしたとする説が有力です。食虫類は現在も生きていて、体長5センチメートル未満のトガリネズミがその代表です。

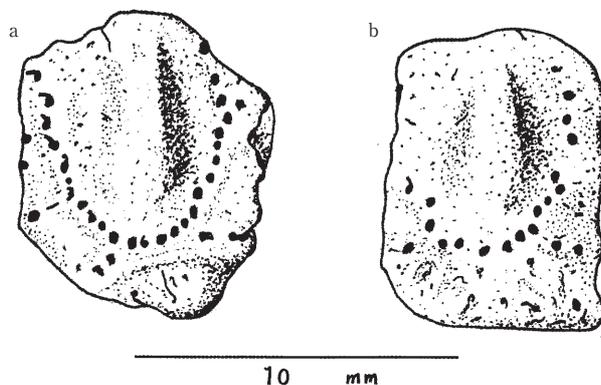


図7 最古の貧齒類 リオステゴテリウム・ヤネイの甲羅の一部。これはブラジルのイタボライ盆地にある約5千6百万年前の地層より産出した(L.P.ベルグキュビストほかによる)。

6. アリクイは始新世に登場した

ドイツの商業都市フランクフルトから50キロメートルほど南下すると、ダルムシュタットに着きます。その近郊にメッセルという名前の小さな町があります。このメッセルは含油頁岩の産地として有名です。そこから多産するきめ細かな黒褐色の頁岩を乾溜すると、石油を分離することができます。

もう半世紀以上も昔のことになりますが、筆者が在学したさる公立高校の生徒が「うちのお婆さんの話だと、第二次大戦中ドイツでコンクリートから石油を採っていたんだって」と、得意そうに言うではありませんか。驚いた小生は、「何だって一度硬化したコンクリートから石油を採るのかな、第一石油成分なんて全く無いじゃないか」と反論しました。正解は前記の含油頁岩です。

このメッセルの含油頁岩層中には、今から約5千万年前の動物の遺骸が、ほとんど完全な姿で保存されています。哺乳動物では全身を覆っていた細かな毛、胃内容物までそっくり残っているのですから。

当時、メッセル一帯は大きな湖で占められていました。そこに大規模な土砂崩れが発生し、周辺の森に生息していた動物を巻き込んで湖に流入しました。やがて、湖を埋めた土砂は長い年月を経てすっかり固結しました。そして、地下深くから石油がじわりと染み出して来ました。かくして含油頁岩の完成です。

今から30年ほど前にそこから、現生のアリクイとほとんど変わらぬ骨格が発見されました(図8)。全長90センチメートル程(しっぽがその数値の1/2を占める)で、前肢に大形の鋭い爪を備え、細長い頭骨には全く歯が見あたらず、ど

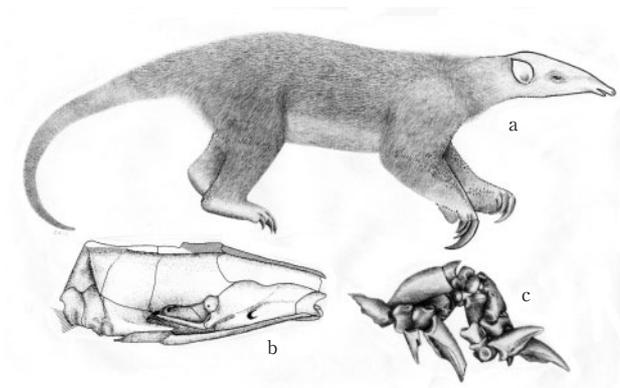


図8 メッセルの含油頁岩層より産出した約5千万年前のヨーロッパのコアリクイ(ユーロタマンドウア・ジョレシイ)。aは復元図、全長90センチメートルほどある。bは頭骨側面。全く歯が無い。恐らく筋肉質の長い舌で、シロアリを舐め採ったのであろう。cは鋭い前肢の爪(G.ストルヒによる)。

れを取ってもアリクイそのものです。

そして胃内にはシロアリや植物片が認められました。それは朽木を鋭い爪で崩し、シロアリを筋肉質の長い舌で舐め採っている時、木屑も一緒に口内に入ったことを示しています。長い舌の表面は、ベタベタした粘液で覆われていたはずですから。現生のオオアリクイは一日に3万匹ものアリを呑み込むと言われています。

メッセルの化石骨格はドイツの古生物学者ストルヒ博士によって、1981年にユーロタマンドウア(ヨーロッパのコアリクイ)と命名されました。現生のコアリクイは樹上生活者ですが、ユーロタマンドウアは専ら地表で活躍しました。

※以下 -絶滅した巨大地上性ナマケモノの進化と古生態(その2)- へ続く。

※17ページより続く(新しい金めっき技術)。

- 20) M.Kato, K.Senda, Y.Musha, J.Sasano, Y.Okinaka, T.Osaka: Extended Abstract of EPTM2005 International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials, **190** (2005)
- 21) 山近紀行, 武捨裕太, 笹野順司, 千田一敬, 加藤勝, 沖中裕, 逢坂哲彌: 表面技術協会第116回講演大会要旨集, 19B-9, 101 (2007)
- 22) 表面技術協会 第119回講演大会発表予定 17C-23 (2009.3.16~18)
- 23) 上田弘孝: エレクトロニクス実装技術, **23**(12), 34 (2007)
- 24) 渡辺雄介: エレクトロニクス実装技術, **16**(2), 46 (2000)
- 25) 白川信次, 向山光一郎: エレクトロニクス実装技術, **16**(2), 32 (2000)
- 26) 西巻公路: エレクトロニクス実装技術, **23**(12), 58 (2007)
- 27) 野村健太郎, 横島時彦, 山地泰弘, 菊池克弥, 中川博, 越地耕二, 青柳昌宏, 岩井良太, 加藤勝: 第18回 マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 1B1-4, 51 (2008)
- 28) 森俊, 鶴島邦明, エレクトロニクス実装技術, **23**(12), 48 (2007)
- 29) 横島時彦, 山地泰弘, 大里啓孝, 田村祐一郎, 菊池克弥, 中川博, 青柳昌宏: 第21回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, 14C-06, 69(2007)

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(25) ヴィルヘルム・コンラッド・レントゲン

Scientists and Engineers in German Stamps (25). Wilhelm Conrad Rontgen

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



若きレントゲン。



レムシャイド・レンネップにあるレントゲンの生家。

ヴィルヘルム・コンラッド・レントゲン

ヴィルヘルム・コンラッド・レントゲン (Wilhelm Conrad Röntgen, 1845-1923)、ドイツの物理学者。シュトラスブルク、ギーセン、ヴュルツブルク、ミュンヘンの大学教授を歴任。

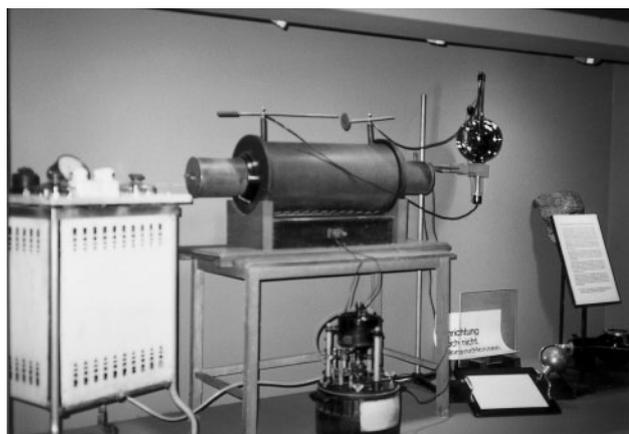
物理学は、19世紀の終りから20世紀のはじめにかけて革命を経験した。その物理学革命は、J. J. トムソン (Joseph John Thomson, 1856-1940) による電子の発見 (1897年) および W. C. レントゲンによるX線の発見 (1895年) により始まった。革命前の物理学は古典物理学と呼ばれ、革命後の物理学は新物理学と呼ばれる。ニュートン力学、従来の熱学、音響学、光学は古典物理学に属することになった。

X線の発見者 W. C. レントゲンは、ライン地方の都市レンネップ (Remscheid-Lennep) の織物工場主の子として生まれた。3歳の時一家はオランダに移住し、初等教育はユトレヒトで受けた。ユトレヒトの工業高校卒業後、大学に入りたいと考えたがギムナジウムの卒業証書を持っていないために、ドイツの大学にもオランダの大学にも入学することが出来ず、ギムナジウムの卒業資格を必要としないチューリッヒのポリテクニウム (後の工科大学) に入学し機械工学を専攻した。卒業の翌年、物理学者 A. クント (August A. E. E. Kundt, 1839-1894) の助手となり、1870年クント教授と共にヴュルツブルク大学に移った。しかしギムナジウムの卒業証書を持っていないレントゲンは、古典語の素養がないことを理由にヴュルツブルク大学の私講師になることができず、クント教授の援助によりストラスブルク大学で私講師となり教える資格を得た。その後、ギーセン大学を経て1888年、私講師になることを拒まれたヴュルツブルク大学の物理学教授として招かれた。学歴問題で苦しんだレントゲンのヴュルツブルク大学への着任は、大きな喜びであったに違いない。

ヴェルツブルク大学では、陰極線の研究のために種々の真空放電管(ガイスラー管など)を用いた放電実験中に、同じ部屋にあったシアン化白金バリウムの結晶が蛍光を発していることに気づいた。明敏な実験家であったレントゲンは、これは新しい現象であると直感し、この新しい発光現象の正体を明らかにするために、ベッドを研究室に持ち込み7週間にわたる徹底的な研究を開始した。そして、この未知の線によって多くの物質が蛍光を発することを発見し、X線と名付けた。



レムシャイド・レンネップにあるレントゲン博物館。レントゲンおよびX線に関する多くの資料が展示されている。



レントゲン博物館のX線発生用の反応コイル。



レントゲン博物館の種々のX線発生用の放電管。

このX線の発見は偶然だと云う人がいるが、新しい発見は多かれ少なかれ偶然と幸運が伴うものである。その幸運を掴むものが、新しい発見をするのである。X線の発見は単に医学において重要な発見であるのみならず、科学研究一般においても不可欠なものとなっている。レントゲンはX線の発見により、1901年第一回ノーベル物理学賞を受賞した。

晩年レントゲンは、経済問題で苦しんだ。第一次大戦後のドイツにおける猛烈なインフレのために通貨はほとんど意味をなさず、年老いたレントゲンはこの動乱の世を生き抜くことができなかった。家族の墓地をミュンヘンに求めることができず、前任地のギーゼンまで出向いて墓地を確保した。もしレントゲンがX線について特許をとっていれば、晩年にこのような金銭的苦しみを受けることはなかったであろう。レントゲンの家族の墓は、ギーゼンの旧墓地にある。

※本稿に掲載の写真は、著者の撮影によるものである。



レントゲン博物館のレントゲン愛用の机と椅子。



ギーゼン市の旧墓地 (Alter Friedhof) にあるレントゲンの家族の墓。



ヴュルツブルク駅近くのレントゲン・リング通りにあるX線発見の金属製記念碑。



ヴュルツブルク大学のレントゲン・リング通りに面した旧物理学教室外壁に、「この建物でレントゲンは、1895年に彼の名で呼ばれる放射線を発見した」と大きく刻まれている。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(25) ヴィルヘルム・コンラッド・レントゲン



X線発見100年記念切手、1995年ドイツ発行。



第一回ノーベル物理学賞受賞50年記念切手、1951年西ドイツ発行。



ヴュルツブルク大学が主催して行われたX線発見100年を記念する展示会(1995年2月14日～11月19日まで)の案内書。



同展示会のカタログの表紙。記述内容は豊富であり、写真も多い、総頁数211頁、ヴュルツブルク大学発行。



同展示会に展示されていたレントゲンが受賞したメダル・勲章類の一部(上段中央は、ノーベル賞メダル)。

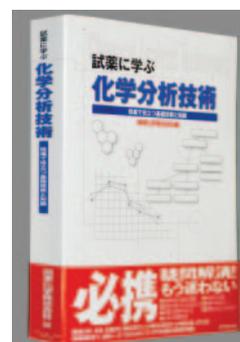
編集後記

卯月、4月、春、東京では、最低気温が0℃未満となる冬日のない暖かった今年の冬も終わり。ずいぶん早い菜種梅雨も一段落して、やっと春らしい周期的で穏やかな天気の変化に落ち着いてきました。

新入生・新入社員となられた方々も多くいらっしゃると思います。なかなか先の読めない状況の中で新たなスタートを切られる若い人たちを、心から応援したくなる季節でもあります。

本誌194号から掲載しております「化学分析における基礎技術の重要性」シリーズが、ご好評を頂いております。掲載したシリーズをもとに、より実践的な問題点、その解決方法および蓄積した基礎データをできる限り掲載した書籍「試薬に学ぶ 化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識」が、ダイヤモンド社より出版されました。新しく化学分析に携わられる皆様への一助となれば幸いです。

今回表紙写真の言葉は7ページに掲載しました。



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 築島 功 平成21年4月1日 発行