

THE KANTO CHEMICAL CO., INC. Cica CHEMICAL TIMES

2010 No.4(通巻218号)

ISSN 0285-2446

フラットパネルディスプレイ概論(2)液晶ディスプレイ : LCD	鵜飼 育弘	2
強い自己組織化性を持つ有機半導体としての液晶性半導体	清水 洋	7
細菌学の特別講義(1)	阿部 章夫	14
生体不安定鉄の生成と毒性の発現機構	西田 雄三	18
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(31)マックス・プランク	原田 馨	22
編集後記		24



フラットパネルディスプレイ概論 (2) 液晶ディスプレイ : LCD

Introduction to Flat Panel Display (FPD)(2) Liquid Crystal Display : LCD

Ukai Display Device Institute 代表 工学博士 鵜飼 育弘
YASUHIRO UKAI Ph.D.
Ukai Display Device Institute

1. はじめに

FPDの中で揺るぎない地位を占めている液晶ディスプレイ(LCD)について、構成部材としての液晶、偏光板について説明する。次に液晶配列と表示モードについて述べLCDの理解を深める。LCDの中でも一番多く用いられている薄膜トランジスタ(TFT)駆動のTFT-LCDの構造と動作原理を概説し、最後に応用分野についても触れる。

2. 液晶とは

通常の固体は、昇温により融点で液体に変化する。しかし、特殊な分子構造を有する物質は、図1に示すように、固体から液体に直接には転移しない。液晶(liquid crystal)と呼ばれる中間状態を経てから、通常の液体に変化する。このような、ある温度範囲で液体と結晶の双方の性質を示す物質を総称して液晶と呼ぶ。

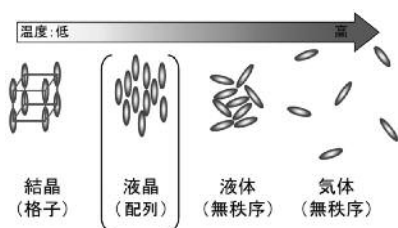


図1 物質の状態

液晶にはネマティック(nematic)、スメクティック(smectic)、コレステリック(cholesteric)等が知られている。ディスプレイには主にネマティック液晶が用いられている。いずれも棒状分子か板状分子の集団からなる。例えば

図2に示す棒状液晶3PBC_{3,4}F₂は44.2℃で固体となり118℃で液体となる。なお、この液晶分子の長軸は~20Å、短軸は5Åである。各タイプの液晶はそれぞれ特有な規則的分子配列を形成し、分子長軸が互いに平行に配列している点が共通している。

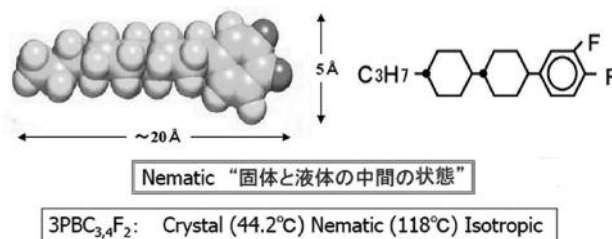


図2 液晶分子と特性

このような特徴的な分子配列のため、液晶が持つ屈折率、誘電率、磁化率、電導度、粘性率など物性値(図3)は、分子長軸に平行な方向と直角な方向(短軸)では相違し、異方性を有す。このような異方性の特徴に加えて、液晶の分子配列は電場、磁場、応力などの外部場の作用で容易に変化するという特徴がある。これは、液晶の弾性率が非常に弱いことに基づいている。誘電率異方性と屈折率異方性を組み合わせた電気光学効果や磁化異方性と屈折率異方性を組み合わせた磁気光学効果などは工学的応用に役立っている。

ネマティック液晶に電界を印加すると、液晶分子配列の遷移とそれに伴う光学的性質の変化が生じる。これは、液晶分子軸方向の誘電率 $\epsilon_{\parallel}$ とこれに直行方向の誘電率 $\epsilon_{\perp}$ が異なるからである。この誘電率異方性 $\Delta\epsilon (= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ は、液晶の持つ各種の電気光学効果ならびに液

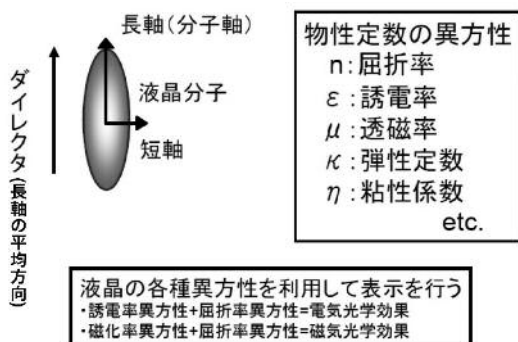


図3 液晶分子の各種異方性

晶素子への多様な応用にとって重要な役割を担っている。図4に示すように、誘電率異方性が正の液晶 ($\Delta\epsilon > 0$) をNp液晶と呼び、負 ($\Delta\epsilon < 0$) の液晶をNn液晶と呼ぶ。

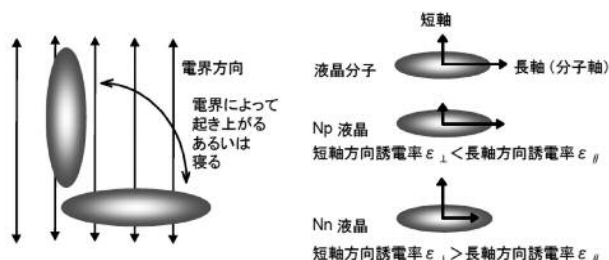


図4 液晶分子の誘電率異方性

3. 偏光と偏光板

光は振動ベクトルが異なるいくつかの成分を含んでいる。偏光 (polarization) とは電場および磁場が特定の方向にのみ振動している光のことである。振動方向が規則的な光波の状態を偏光という。偏光板は図5に示すように、光の進行方向に垂直で、特定の方向に強く振動する光だけを透過し、他の成分は吸収 (遮断) する機能を持っている。

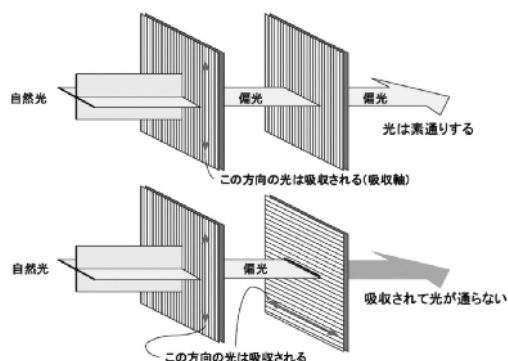


図5 偏光板の機能：光のシャッター

市販されているフィルム状の偏光板は、図6に示したように偏光子と呼ばれるポリビニールアルコール (PVA) による素 (I) を染色し延伸した膜を保護層としてのトリアセチルセルロース (TAC) でサンドイッチしたものである。なお、一般に片側支持フィルムの外側に粘着剤が塗布されたセパレーターフィルムが添付されている。液晶セルにはセパレーターを剥がして直接貼り付けができる。

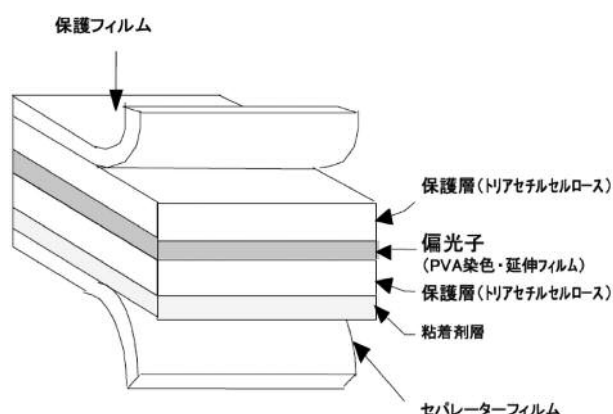


図6 偏光板の構造

4. 分子配列と表示モード

4.1 分子配列

均一で安定な液晶の分子配列はLCDに必須である。というのは、いずれのタイプのLCDデバイスを取って見ても、液晶の特定な初期分子配列を電場の作用で別の分子配列状態に変化させ、この分子配列変化に伴う液晶セルの光学特性の変化を視覚的に変換することにその基礎をおいている。

液晶分子配列の種類は多様であるが、図7に現在実用化されているLCDに用いられている代表的なものを紹介する。

- ①ホモジニアス配向：全ての液晶分子が両方の基板面に対して平行に、かつ同一方向に配列している。Np液晶を用いた場合、両側の基板間に電圧を印加することで、液晶分子は電界方向に平行に再配列する。
- ②ホメオトロピック配向：すべての液晶分子が液晶セルの両方の基板面に対して垂直に配列している。Nn液晶を用いた場合、両側の基板間に電圧を印加することで、液晶分子は電界方向に垂直に再配列する。

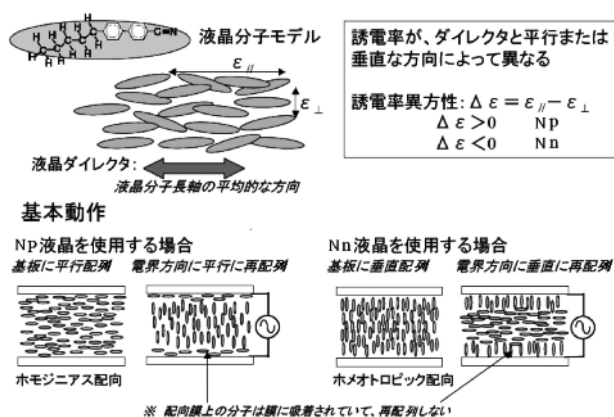


図7 誘電率異方性と液晶分子の再配列

4.2 表示モード

LCDの表示モードを大別すると、図8に示すように透過型 (Transmissive Mode)、反射型 (Reflective Mode)、半透過型 (Transflective Mode) がある。透過型はノートPCや液晶TV用として広く採用されているモードである。このモードは、背面もしくはサイドからの面状もしくは線状のバックライト光をLCDパネルで時間的・空間的に変調し情報を表示するものである。光源には冷陰極蛍光ランプ (Cold Cathode Fluorescent Lamp: CCFL) や白色LEDが用いられている。透過型は後述の反射型に比べ、コントラスト比や輝度、色再現範囲などの表示性能が優れている。これらは、LCDの光透過率の低さと目障りな表面反射を透過型では強力なバックライト・ユニット (BLU) で凌いでおり、暗所および室内での表示の視認性は良好である。ただし、LCD本来の低消費電力の特徴はBLUの使用で半減される。

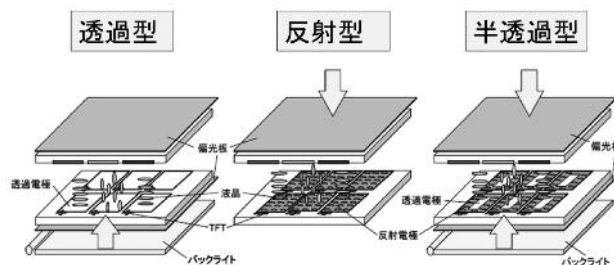


図8 LCDの表示モード

反射型のセル構造を同図に示すが、反射電極としての拡散反射板を液晶層のすぐ背面に配置した構造 (In-Cell構造) で、反射電極と画素電極が一体構造のため、

視差 (parallax) による2重像が生じない。従って高精細化が可能となる。反射型は周囲光を変調することで表示を行う。したがって、周囲光が暗くなるとおのずと輝度は低くなり視認性が悪くなる。これをカバーするのがフロント・ライト・ユニット (FLU) である。光源として白色LEDが用いられている。

最近のモバイル機器用ディスプレイには、いつでも、どこでも綺麗な表示品位が要求され全環境型のディスプレイの実現が高まっている。この要求を実現するための表示モードが半透過型である。セル構造を同図に示したが、1画素は2分割された透過部と反射部から構成されている。透過部と反射部のセル厚が異なるマルチギャップ構造を採用し、各部に対応するカラーフィルタは顔料および膜厚の最適化を図り、透過光および反射光で広色再現性を実現し、高品位の表示が得られる構造のものも市販されている。

5. TFT-LCDの構造と動作原理

FPDの駆動方式については前回 (1) で触れたので、ここでは広く実用化されている薄膜トランジスタ (TFT) 駆動のTFT-LCDについて述べる。

5.1 TFT-LCD

TFT-LCDは、図9に示すようにスキャンラインとデータラインのマトリクス交差部の画素ごとにスイッチングデバイスを組み込んだ構造 (アクティブマトリクス) で駆動する方式であり、必要に応じてキャパシタを付加している。この方式を用いることにより、単純マトリクス方式に比べ、コントラストや応答時間などの表示特性が大幅に向上している。

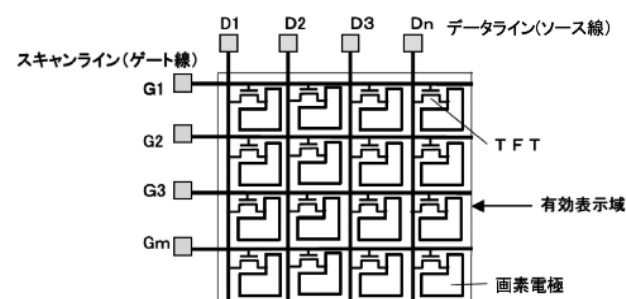


図9 TFT-LCDの基本構成

この方式は、用いるスイッチングデバイスにより薄膜トランジスタTFT (Thin Film Transistor) などを用いる3端子デ

バイス型とMIM(Metal Insulator Metal)などの2端子デバイス型に大別される。なお、現在商品化されているものは3端子デバイス型のみである。

5.2 デバイス構造と駆動方法

図10(a)にTFT-LCDのデバイス構造を示す。TFTアレイが形成された基板と、対向電極として透明電極が形成された基板の間に液晶が注入されている。図には表示していないが、カラーLCDの場合は、対向基板上に赤、緑、青のカラーフィルタが画素電極に対応して設けられている。なお、画素の等価回路を図10(b)に示す。

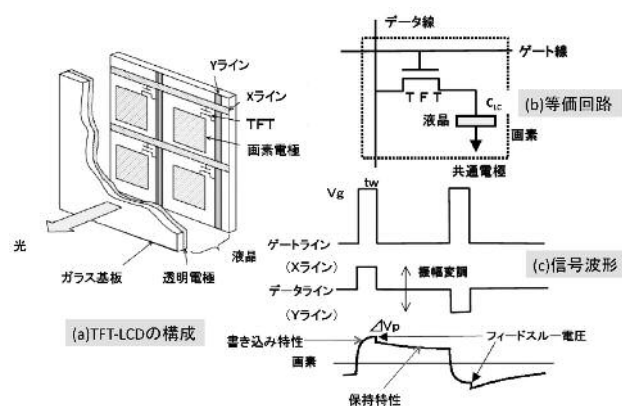


図10 TFT-LCDの構成と駆動方式

5.3 TFTによるアクティブマトリックス駆動

TFT-LCDでは図9に示したように、 m 本のスキャンライン($G_1, G_2, G_3 \dots, G_m$) (ゲート線あるいはYラインともいう)と n 本のデータライン($D_1, D_2, D_3 \dots, D_n$) (ソース線あるいはXラインともいう)からなる $m \times n$ マトリックス配線の交点に、スイッチング素子であるTFTが設けられる。TFTのゲート電極はスキャンラインに、ソース電極はデータラインに接続され、ドレイン電極は画素の透明電極に接続される。スキャンライン群は外部でXドライバICに、データライン群はYドライバICに接続される。

液晶を直流駆動すると液晶内部のわずかな不純物が電荷となり一方に偏って蓄積し、液晶が劣化し、正常な表示ができなくなる。これを防ぐために常に極性を反転させる交流駆動を行なわねばならない。このため、1フレームで1画面を構成し、1フレームは正フィールドと負フィールドで構成される。すなわち、データラインには常に図11のように正および負フィールドにおいて対称なプラスとマイナスの信号を加え交流信号が印加される。

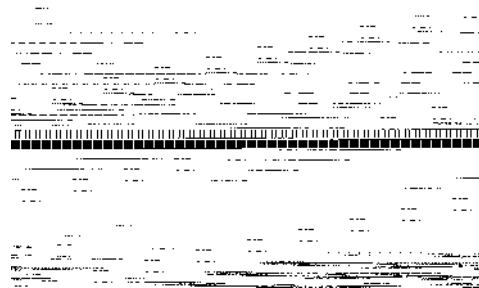


図11 TFT-LCDの駆動波形

各ゲートラインは表示のスクランに対応し、まず G_1 に接続されたTFT列をオンさせる。このとき表示のレベルに対応した電圧がデータライン D_1 から D_n に送られ、オンしている G_1 列のTFTを介し各画素の液晶に一斉に伝えられる。このように、 G_2 列、 G_3 列と順次書き込まれ、1フィールド時間内にすべての画素に表示信号が書き込まれる。TFTを介して画素に書き込まれた信号は、基本的にはTFTのオフ時には電流が流れないため、次に書き込まれるときまで、画素に電荷の形で保持される。これにより、各画素には図10(c)に示すように1フレームで2回、プラスとマイナスの信号が書き込まれることになる。

画素電極波形は、(a)書き込み特性、(b)フィールドスルー特性、(c)保持特性に依存して変化する(図10(c)参照)。書き込み特性は、TFTのオン電流、画素容量、書き込み時間、信号電圧に依存する。 t_w 時間後にゲートがオフした瞬間、画素電極電位 V_p はフィールドスルー電圧 ΔV_p (突き抜け電圧ともいう)分だけ低くなる。その後の保持特性は、TFTのオフ電流、画素容量、保持時間、液晶抵抗を通してのリーク電流などに依存する。

フィールドスルー現象は、TFTのゲート・ソース間の寄生容量 C_{gs} が原因であり、ゲートパルスがオンの時に液晶容量 C_{LC} 、蓄積容量 C_s 、 C_{gs} に充電された電荷が、ゲートパルスがオフになった瞬間に各々の容量に再分配されることに起因する。このフィールドスルー電圧 ΔV_p は、

$$\Delta V_p = \frac{V_g C_{gs}}{C_{gs} + C_{LC} + C_s}$$

で表される。寄生容量 C_{gs} はTFTの構造に依存するパラメータであり、容易に変えることはできない。したがって、設計的には、蓄積容量である C_s を大きくすることで ΔV_p の低減をはかることになる。TFTのデバイス構造面からの C_{gs} 低減策としては、ゲートとソース電極パターンを自己整合

させることによりマスクアライメントに起因するパターン精度の低下を防ぐか、短チャネル化を図ってTFT自体を小さくすることなどが行われている。

5.4 Si系トランジスタの特徴比較

現在実用化されているアクティブマトリクス駆動用のSi系トランジスタには、アモルファス・シリコン(a-Si)、低温ポリシリコン(Low Temperature poly-Si: LTPS)、高温ポリシリコン(High Temperature poly-Si: HTPS)、単結晶シリコン(Single crystal-Si: c-Si)が用いられている。各種基板上に形成されたトランジスタの特徴を表1に示す。ディスプレイ用として比較するために、移動度、デバイス構造(n-ch、p-ch、CMOS)、基板の種類と透明性、基板サイズ、プロセス温度、マスク枚数を挙げた。移動度についてみると、a-Si TFTが $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下であるのに対してLTPS-TFTおよびHTPS-TFTは1桁から2桁以上の移動度を有し、開発レベルではc-SiTFT並みの移動度を有するLTPS-TFTも報告されている。作製に必要な基板温度は、a-Siが一番低く、表の右側になるほど高温プロセスを必要とする。無アルカリガラス基板が使えるプロセス温度(600°C)を境にして、低温プロセスによる多結晶Si TFTをLTPS-TFT、高温プロセスによるものをHTPS-TFTと呼んでいる。基板サイズは、HTPSおよびc-Si用の直径300mmの基板からa-Si用の第10世代無アルカリガラス($\sim 3\text{m}$ 角)の超大型基板が用いられる。Siウエハは不透明のため、LCDへの応用を考えると反射型による表示しか実現できないが、ガラス基板および石英基板は透明なので透過型も実現できる。プロセスに必要なマスク枚数は、a-Si TFTの3–5枚からc-Siの30–40枚と表の右側になるほど多くのマスクを必要とする。プロセスコストは、基板の種類、マスク枚数に左右されるため、表で右側の方が高くなる。

表1 Si系デバイスの比較

5.5 TFT-LCDの種類と応用分野

(1) a-Si TFT-LCD

1986年に3型LCD-TVが商品化されたのが最初である。その後ノートブックPC、デスクトップモニター用、大型LCD-TVと応用分野が広がるとともに表示品位も向上し、今やCRTの地位を奪う状態まで市場が成長した。応用分野も民生用に留まらず、航空機のcockpitやナビゲーションなどの車載用にも広く採用されている。

(2) LTPS TFT-LCD

LTPS TFT-LCDはa-Si TFT-LCDと比較して、微細なCMOS回路を大型基板上に形成できる。したがって、応用分野はこの特長を活かした中小型の携帯機器用ディスプレイが主である。ビデオカムコーダ(VCR)、デジタルスチルカメラ(DSC)、ミュージックプレーヤー(MP)、携帯電話、ノートPCなどである。

(3) HTPS TFT-LCD

a-Si TFT-LCDおよびLTPS TFT-LCDが、ディスプレイを直接目で見える(直視型ディスプレイ)のに対し、HTPS TFT-LCDはパネルと光学系の組み合わせで、パネル上の画像を投影して見る投影型(プロジェクションタイプ)のディスプレイである。応用分野としては、データプロジェクタおよびプロジェクションTVがある。

(4) LCOS (Liquid Crystal on Silicon)

LCOSとは、Siウエハと対向する透明基板の間に液晶を挟みこむ構造である。Siウエハ側には液晶駆動回路と画素電極を設け、透明基板と液晶層を通過した光は、画素電極において反射される。透過型液晶デバイスでは、画素電極の周囲に信号線等の回路が作られているため開口率が低下するが、反射型液晶デバイスでは、画素電極下に回路が作られているため高い開口率を実現できる。例えば、HD対応のデバイスでは、画素ピッチ $7\mu\text{m}$ 、画素間スペース $0.35\mu\text{m}$ 、開口率90%以上のものが実用化されている。

6. おわりに

LCDとしての基礎的なことについて述べたが、現在実用化されている広視野角技術や広色再現技術などに関しては紙面の都合で触れられなかった。これらの技術に関しては、第6回および第7回の部品・材料技術の中で取り上げる予定である。

強い自己組織化性を持つ有機半導体としての液晶性半導体

Liquid Crystalline Semiconductors as an Organic Semiconductor with Strong Self-Assembling Nature

(独)産業技術総合研究所(関西センター)ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ機能合成グループ 清水 洋

YO SHIMIZU

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Center
Research Institute for Ubiquitous Energy Devices
Synthetic Nano-Function Materials Group

1. はじめに

有機半導体を用いた電子デバイスの研究開発は、EL(電界発光)デバイスがTVとして家電量販店に登場し、今後急速に展開するものと予測される。大気中における酸化劣化や湿度、温度による問題があり、その実用材料としての信頼性が疑問視され長く「基礎研究」であった分野が、世の中に貢献する実用材料として、デバイスの軽量化やフレキシブル化、プリンテッドエレクトロニクスへの展開と、その研究開発は益々加速の傾向にある。その中心となっている研究課題の一つが有機半導体であり、特にプリンテッドエレクトロニクスへの対応では、インク剤として溶液からの薄膜形成が可能な半導体として期待が大きい。

本稿で紹介する「液晶性有機半導体」は、大量生産でき安価な、そしてフレキシブルなデバイスを実現するための、新たな薄膜形成の湿式プロセスとして注目されている。即ち、「塗る」や「吹きかける」における新たな研究課

題である「半導体の溶液化」と「溶媒蒸発に伴う高品位な薄膜形成」という有機半導体の開発では、有機溶媒に可溶で、高品位な薄膜の自己組織化性という省エネルギープロセスを経る点で、液晶の持つ特徴が発揮されと考えられる。

本稿では、強い自己組織化性を有する液晶の特徴をふまえて、液晶性有機半導体について研究の現状を簡単に紹介する。

2. 液晶性化合物の特徴¹⁾

液晶とはある特定の条件下、熱力学的安定相として液晶相を示す物質或は状態の総称である。通常、熱相転移の中で現れる液晶相(サーモトロピック液晶)と、溶媒中で溶媒分子も取り込んで液晶相を形成する濃度相転移型のリオトロピック液晶の2つに区別して説明される。前者の場合、液晶相は温度的には結

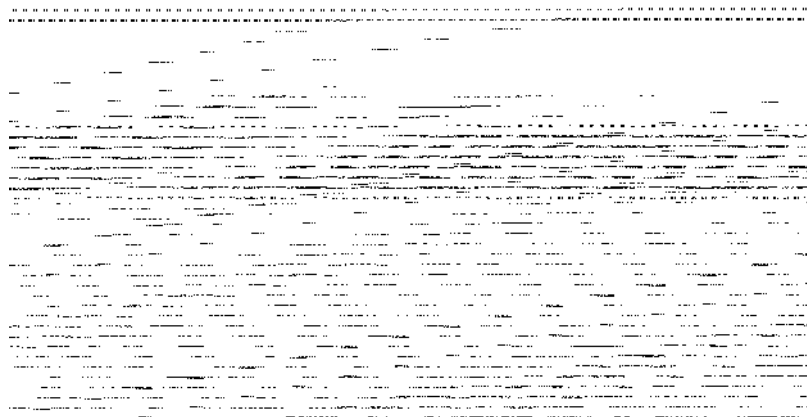


図1 熱相転移に伴う液晶相形成

晶固体と通常の液体の間に現れる(図1)。液晶分子は総じてその形状が異方的であり、その典型が一次元的な棒状(calamitic)及び2次元的な円盤状(discotic)分子である。液晶ディスプレイに用いられているのはこのうちの棒状液晶で、室温付近を中心にネマチック相という液晶状態を取る材料が用いられている。液晶相では分子は、結晶固体のようにじっとしていない。結晶固体中では、分子は大きく動くことはなく、これがマクロな物性としての硬さとなっている。一方液晶状態では、分子は回転や並進などの動きを持っているが、分子形状の異方性からある方位を持って配向する。この分子間の束縛力、即ち分子間相互作用は粘性や流動性に反映される。また、分子は配向秩序を有しているため、その物性は異方的である。通常、液体と言っているのは、このような分子の配向の秩序が長距離の秩序としては崩壊した状態、即ち弱い分子間相互作用の下、でたために分子が寄り合い集合体を形成している状態であり、その結果流動性を示し、かつその物性は等方的なものとなる。本稿では、液晶の持つ特徴をサーモトロピック液晶に代表させた形で紹介する。

棒状分子の場合、最も単純な配向秩序は棒状分子の長軸がおおむね一方向に配向するネマチック(nematic)相であり、通常、その低温領域にスメクチック(smectic)相が現れる。層状構造を持つことがスメクチック相の特徴であり、後述するが、有機半導体としての液晶で電荷は分子間をホップして進むことから、スメクチック相は2次元に広がった電荷移動パスを持つことを意味する。一方、円盤状分子の場合は分子が積層して形成するカラム構造の形成に特徴がある。カラム構造を有する液晶相をカラムナール液晶相と言い、電荷の移動はカラム軸方向に沿って起こることから電荷移動パスとしては1元的である(図2)。

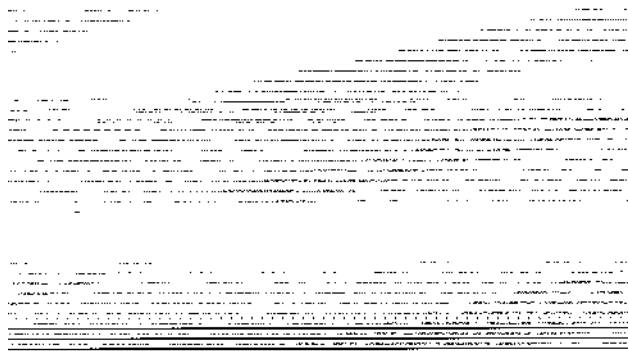


図2 液晶性分子の異方的分子形状と分子配向

このような液晶性分子は、典型的には図3に示すような化学構造をとる。即ち、分子中心には π 電子共役系からなる芳香環のような剛性の高い部分(コアと呼ぶ)があり、棒状分子の場合はその両末端、あるいは一方に、また円盤状分子の場合はその周囲に6本ないしは8本のアルキル鎖などの屈曲性に富む長鎖が配されている。

一般的に π 電子共役系が拡大すると、有機溶媒への溶解度が大きく低下することは良く知られた事実である。液晶性分子では、コア部に結合する屈曲性部(代表的にはアルキル基)による有機溶媒への溶解度のみならず、親水性鎖の導入により水への溶解度も向上させることが可能であり、インク化が可能な性質を備える。更に液晶の最も魅力的な性質の一つは、基板上であるいは基板間で自発的に配向し、一様な配向を持つモノドメイン膜の形成が容易なことである。有機薄膜トランジスタや有機太陽電池などの有機薄膜デバイスでは、電極間を有機半導体薄膜がたなく構造となるので膜中の分子の配向の均一性は基本的に重要である。液晶状態では基板界面の工夫や電場や磁場、光等の外部場により分子の配向方位の制御が比較的容易に行える。従って、「塗って、乾かして、できた膜は均一に配向した高品位なもの」というプロセスを実現する点で薄膜材料として大きな魅力を持っており、それはこれから述べる最近の研究状況にも反映されている。

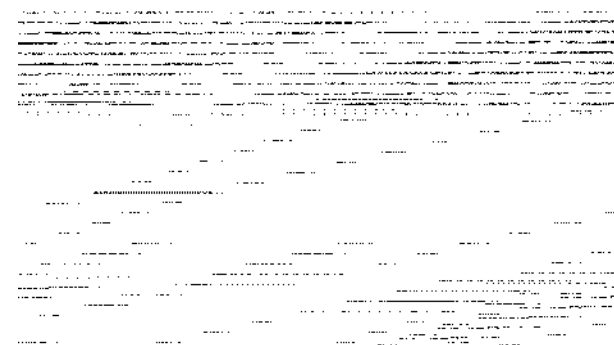


図3 液晶性有機半導体の代表的な化合物系

3. 有機半導体としての液晶

3.1 液晶性有機半導体研究の歴史的背景

このような機能性インクの元となる特徴を有する液晶性化合物は、通常分子の主骨格として π 電子共役系を持つことから有機半導体としてのポテンシャルも持つことが期

待される。

1960年から70年代にかけての光伝導性研究²⁾に続き、1980年代初頭には、液晶を有機半導体として捉えたキャリア移動度に関する報告がある。しかしながらその移動度は、イオン伝導の特徴を持ち $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と魅力的なものではなかった^{3,4)}。即ち当時は、液晶相におけるキャリア輸送の実態はイオンのものと結論された。その後、ポルフィリンをコアとする液晶などで光起電力⁵⁾や光伝導性⁶⁾が報告されているが、本格的な液晶性半導体の研究の起爆剤となったのは、1994年ドイツのHaarerらによるディスコチック(円盤状)液晶の高次配向カラムナール相におけるアモルファスシリコン並みの高速キャリア移動度 ($10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の発見である⁷⁾。その後、棒状液晶についても東工大の半那らにより慎重な研究が行われ、スメクチック相の高次配向秩序相では明らかに電子的過程による電荷輸送が見られ、かつその移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達することが報告された⁸⁾。現状では、棒状系、円盤状系を問わず、またポリマー系でも $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高速キャリア輸送を示す材料がいくつか見いだされている(図3)。

3.2 電荷輸送機構と液晶性半導体の分子設計論

液晶性有機半導体は液晶状態の持つ揺らぎのため、その半導体特性は結晶性半導体のようなバンド理論に則した特性とは異なるものと考えられ、基本的に非秩序性(disorder)を含むその電荷の輸送過程は分子間の電荷ホッピングに基づいているとされる⁹⁾(図4)。

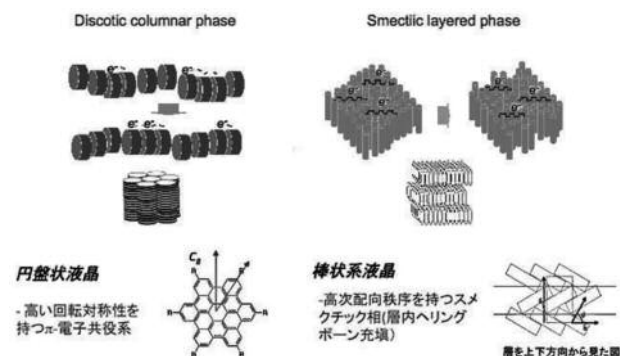


図4 カラムナール相及びスメクチック相における電荷移動と分子設計概念

即ち、その素過程は分子間の電子移動であり、その速度はMarcus理論に基づき、次の式によって記述される¹⁰⁾。

$$k = (4p^2/h) t^2 (4plk_B T)^{-0.5} \exp(-1/4k_B T)$$

l: reorganization energy, t: transfer integral

この式からキャリア移動度を向上させるために重要なパラメータは、再配向エネルギーl(reorganization energy)と移動積分t(transfer integral)の2つである。特に、後者は2乗で効くことから影響は大きい。前者は、電荷が載る前の中性の状態と電荷が載った後の状態の分子のエネルギー差に相当するパラメータである。後者は、電荷ホップする2つの分子間におけるそれぞれの分子の最高非占軌道(HOMO)間及び最低空軌道(LUMO)間の相互作用の強さを表している。例えば、トリフェニレンをコアに持つディスコチック液晶では積層カラム構造において、積層2分子の積層軸周りの回転に基づく相対配置や積層方向及びその垂直方向での位置的ずれによる移動積分の変化が検討され、静的描像ではあるが液晶状態で起こりうる状況が報告されている¹¹⁾。しかしながら液晶の場合は、分子は、時々刻々その位置及び局所的方位が変化している動的な状況にあり、電荷のホッピング時間(ピコ秒程度)に加え、電荷が次々ホップしてゆく程度の相関長の状況を考慮することとなる(図4)。即ち、分子揺動の制御という新たな項目が、液晶性半導体の高速電荷輸送化には加わってくる。最近のシミュレーション研究ではこのような動的要素を取り入れる工夫も始まっており、動的状況を加えることにより予想されるキャリア移動度は2桁上昇することが指摘されている¹²⁾。従って、高速キャリア移動を目指す研究の現状はディスコチック液晶では、分子中心に配されるコアのπ電子共役系の拡大とその高い回転対称性の構築である。棒状液晶系では、スメクチック層状構造における電荷輸送パスの2次元性の中で層状構造におけるπ電子共役系平面のヘリングボーン充填の実現という高次配向構造の構築となる。

このように液晶性有機半導体はキャリア移動度としては、その運動性からみてバンド理論が適用可能な単結晶には及びそうにない。実際の薄膜デバイスでは有機化合物の場合、単結晶は成長させる困難さと固体の力学上のもろさという点で、多結晶薄膜や液晶等自己組織化性薄膜などに比べてフレキシブルデバイス用途としては信頼性の点で懐疑的な考えがある。一方、液晶系、或は高分子系ではフレキシブル化への対応に優位性を示しうることが期待される。最近、液晶性半導体を用いたFET(電界効

果トランジスタ)において、大きなたわみに対するキャリア移動度の低下が固体系よりも小さいという結果が報告され興味深い¹³⁾。しかし、自己組織化性の利点は、分子の運動性と化学構造に帰することができるので、自己組織化性とキャリア移動度の高速化は相反する事象と言える。即ち、自己組織化性を失わないで、どこまでキャリア移動度を高速化可能なかが問われることとなる。

キャリア移動度の高速化には、液晶配向秩序の高次化が不可欠である。コラムナー相では配向秩序の低下、即ち分子の運動性の増大がキャリア移動度の低下となる¹⁴⁾。また、棒状液晶系ではスメクチックA相やネマチック相等の低配向秩序相の低いキャリア移動度¹⁵⁾、スメクチック相の層内配向秩序の高次化に伴うキャリア移動度の向上といった大まかな相関が見られる。しかし、高速のキャリア移動度を示す液晶性半導体は、高配向秩序・高粘性という配向制御にとっては不利な状況に陥る可能性も否めない。

4. 材料研究と薄膜デバイスへの応用

4.1 棒状液晶系

棒状液晶系は先述のようにスメクチック相の特徴である層状構造、特に層内の高い分子配向秩序を持つスメクチックE相¹⁶⁾、B相¹⁷⁾について詳細な報告がある。図5のようにスメクチック相では研究の歴史的経緯によって本来の液晶相というより、高次の配向秩序を有する3次元格子を持つ高粘性な層状構造相をスメクチック液晶の一形態として扱ってきた。しかし、本来の液晶は分子重心の位置秩序を持たないとされているので、厳密には図5の下半分はスメクチック液晶ではない。それらの相は3次元秩序を有しつつも粘性を伴うという意味で、結晶固体とは異なる動的結晶状態として柔粘性(plastic)相と位置づける。自己組織化の観点からこの動的状態は重要で、我々は液晶等の動的秩序性分子集合体としてそれらを包括するメソフェーズ(中間相: mesophase)へと概念拡張することにより、新たな自己組織化性有機半導体の研究の方向性を提案した¹⁸⁾。即ち、高速キャリア移動度を示す液晶性有機半導体の分子設計手法が、微弱な分子の運動性を伴う、言い換えれば結晶固体様の自己組織化性と高い電荷輸送能を持つ新たな有機半導体、更には結晶性の良い新たな有

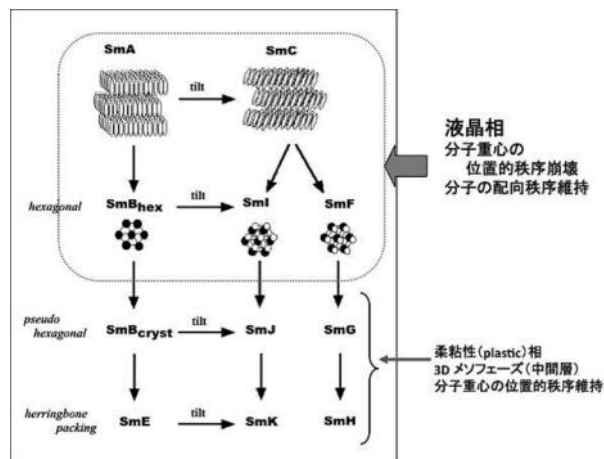


図5 スメクチック相における液晶相と柔粘性(plastic)相

機半導体の開発につながることへの期待がある。

例えば、我々と関東化学株式会社の共同の研究成果であるナフタレン環にチオフェン環を2つ結合させた8TNAT8(図6)では、スメクチック相の高配向秩序相の形成を目指した経験的分子設計手法によって単純な相転移と高次配向秩序を持つメソフェーズの形成を実現した。そのキャリア移動度は、ポリドメイン試料に対するものであるものの3次元格子(triclinic)を持つスメクチック様のメソフェーズ及び結晶相についてそれぞれ 10^{-2} 及び $0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、ドリフト移動度としての高速性を見いだしている¹⁹⁾。棒状液晶系では、チオフェン環を含む系で高速キャリア移動度を達成しているものが他にも報告されており、これらは薄膜トランジスタとしても有意な性能を発揮する²⁰⁾。

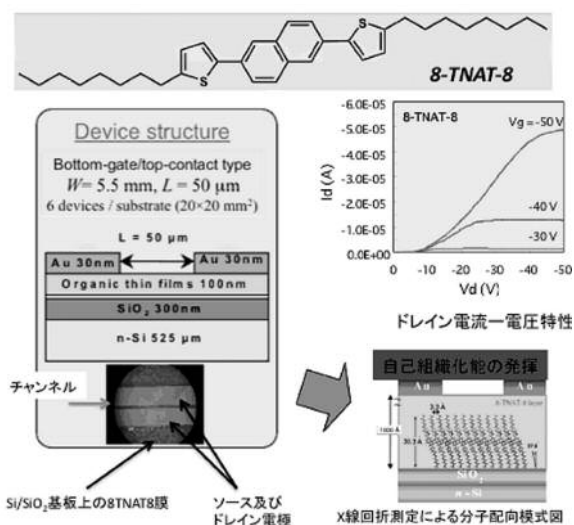


図6 8TNAT8を活性層に用いたtop-contact/bottom-gate型薄膜トランジスタの特性

ここで重要なことはスメクチック相様の層状構造を有するメソフェーズ、或いは結晶相は、高次配向秩序を持つスメクチック相について我々が経験的に持っている定性的分子設計手法の適用が可能と思われることである。現に、液晶系を意識しないで研究されてきた長鎖を有する有機半導体においても比較的良好な結晶膜を得ることができ、その結果 $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー、或はそれ以上の高速キャリア移動度を薄膜トランジスタとして観測している例が多く報告されている^{21,22)}。

4.2 円盤状液晶系

円盤状液晶の電荷輸送では、カラム軸方向に一次元的電荷移動容易軸を持ち、高速のキャリア移動度を示しう構造を持つ。しかしながらこの電荷移動の一軸性は、一方で薄膜半導体としての取り扱いをより困難にしている面が否めない。カラム軸横方向への分子配向のずれは、導電線の断線と同様の状況を生むこととなる。後述するように、このことがバルクのキャリア移動度が高速であっても、薄膜トランジスタとしての性能はそれより1桁ないしは2桁下がる傾向に関係していると考えられる。

例えば、ヘキサベンゾコロネン液晶(図7)は、移動積分を大きくするために π 電子共役系の拡大を分子面内回転の対称性を高く取るという考え方で具現化したものである。そのキャリア移動度は、バルクではPR-TRMC法で $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの高位にあることが報告されている²³⁾。しかし、薄膜ではTOF法で $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー²⁴⁾のドリフト移動度を計測しているにすぎない。この違いは計測手法の原理的な問題を背負っており、局所空間における電荷の移動か、電極間の膜全体のモルフォロジーを反映した電荷の移動かという問題に起因すると考えられている。この化合物系では、巨大な π 電子共役系故に液晶相であっても極めて粘性の高い状態となり分子配向の均一性確保の妨げの一要因と考えられる。これは一般的にカラムナ相における配向制御をかなり難しいものにしており、摩擦転写法による配向高分子上での配向制御²⁵⁾、zone-cast法²⁶⁾や磁場中での配向制御²⁷⁾、偏光赤外光による波長選択的振動モード励起法²⁸⁾等興味深い手法が検討されてきた。しかしながら、これらの手法により形成された薄膜のトランジスタ特性については、いずれも $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーを超える移動度は報告されていない現状がある。

円盤状液晶には、ヘキサベンゾコロネンの他フタロシア

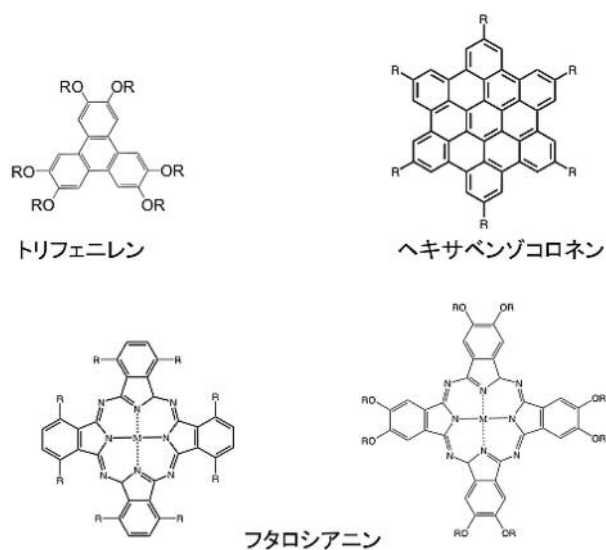


図7 代表的な円盤状液晶をベースとした有機半導体

ニンやトリフェニレン等の π 電子系についてのキャリア移動度の報告はあるものの、トランジスタに関する報告は少ない^{29,30)}。一方で円盤状液晶は、有機薄膜太陽電池用半導体としての魅力も強く、例えばヘキサベンゾコロネン液晶とペリレンジイミド液晶の単純なバルクヘテロ型デバイスで、34%以上の外部量子収率が報告されている³¹⁾。また、最近我々は、高速キャリア移動度を示すフタロシアニン液晶を用いたバルクヘテロ型デバイスで、70%を越える外部量子収率と3%を越える変換効率を見いだしている³²⁾。

4.3 ポリマー系

ポリマー系半導体の場合は、 π 電子系主鎖共役型と π 電子系を側鎖に持つ2つのタイプがある。キャリア移動度の高速性から、実質的に前者が研究の主流となっている。最近ではそれらのオリゴマーの研究も進んでいる^{33,34)}。例えば、ポリマーの薄膜モルフォロジーが電気伝導性に対して顕著な影響を与えることは、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT:図8)等多くの研究により示されている³⁵⁾。P3HTは250℃付近から高温側で液晶状態を取り、熱アニールが良好な物性を引き出すことは良く知られた事実である³⁶⁾。また一部のフルオレン系ポリマーも、同様に長鎖アルキルを持つものでは液晶性が発現する³⁷⁾。ポリマー系における最近のトピックスは、McCullochらによるチエノチオフェン構造を主鎖に持つ液晶性高分子半導体(図8)である。溶媒への可溶性もさることながら、塗布膜としての良好な成膜性が生み出

す薄膜トランジスタとしての性能は $10^{-1}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーでほぼ $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に近い。ポリマー系の問題としてよく指摘されるモルフォロジー制御の欠点をかなり克服し、塗布型材料として実用的価値が高いと推測される³⁸⁾。



図8 ポリマー系液晶性半導体の例

5. 最後に

強い自己組織化性を有する液晶性有機半導体材料と、トランジスタ研究の現状を簡単に紹介した。有機半導体を用いた各種薄膜デバイスの研究開発は今後もさらに発展してゆくと考えられ、特にプリントエレクトロニクスに対応する塗布型有機半導体としての研究開発は、今後益々進展すると考えられる。ここで強調しておきたいことは液晶性半導体は、結晶相で半導体膜として使用する場合であっても良好な結晶膜を得ることができる可能性が高いということである³⁸⁾。更に液晶性半導体では、固体系半導体ではキャリア移動に大きな障害となるドメイン粒界の影響を受けにくい³⁹⁾。これは、液晶相における配向ドメイン境界の分子配向の連続的変化が関係していると考えられる(図9)。本分野の詳細は、最近のいくつかの総説からも知ることができる^{18,40-45)}。今後開発されて行くであろう実用的な自己組織化性有機半導体は、多かれ少なかれ液晶性に関係したものになると考えられる。同時に現在の色素、顔料系分子への化学修飾による液晶性の導入が、新たな有機半導体を生み出す可能性にも期待感がある。

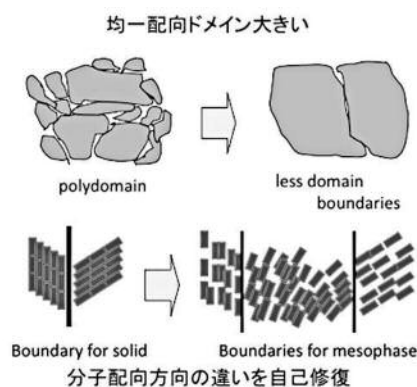


図9 液晶におけるドメイン粒界の自己修復性のイメージ

引用文献

- 1) 液晶便覧、液晶便覧編集委員会編、丸善、2000。
- 2) S. Kusabayashi and M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 395 (1969).
- 3) K. Okamoto, S. Nakajima, A. Itaya and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3545 (1983).
- 4) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3830 (1983).
- 5) B. A. Gregg, M. A. Fox and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1586 (1990).
- 6) Y. Shimizu, A. Ishikawa, S. Kusabayashi, M. Miya and A. Nagata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **656** (1993).
- 7) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994).
- 8) M. Funahashi and J. Hanna, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184 (1997).
- 9) *Physics of Organic Semiconductors*, W. Brütting Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- 10) V. Balzani, A. Juris, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, **96**, 759 (1996).
- 11) J. Cornil, V. Lemaire, J.-P. Calbert and J. -L. Brédas, *Adv. Mater.*, **14**, 726 (2002).
- 12) Y. Olivier, L. Muccioli, V. Lemaire, T. H. Geerts, C. Zannoni and J. Cornil, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14102 (2009).
- 13) F. Zhang, M. Funahashi and N. Tamaoki, *Org. Electron.*, **11**, 363 (2010).
- 14) J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **8**, 815 (1996).
- 15) M. Funahashi and N. Tamaoki, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1193 (2006).

- 16) M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733 (1998).
- 17) M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki and J. Hanna, *Chem. Phys. Chem.*, **9**, 1465 (2008).
- 18) Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama and D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4223 (2007).
- 19) K. Oikawa, H. Monobe, K. Nakayama, T. Kimoto, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu and M. Yokoyama, *Adv. Mater.*, **19**, 1864 (2007).
- 20) M. Funahashi, F. Zhang and N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **19**, 353 (2007).
- 21) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabata and T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732 (2007).
- 22) H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. Li, W. J. Marshall and G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2406(2005).
- 23) A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 1469 (1999).
- 24) M. Kastler, F. Laquai, K. Müllen and G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252103 (2006).
- 25) A.M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Sirringhaus and R. H. Friend, *Adv. Matter.*, **15**, 495 (2003).
- 26) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
- 27) I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Z. Tomovic, J. Wu, K. Müllen and J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16233 (2005).
- 28) H. Monobe, K. Kiyohara, N. Terasawa, M. Heya, K. Awazu and Y. Shimizu, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 919(2003).
- 29) H. Iino, J. Hanna, R. J. Bushby, B. Movaghar, B. J. Whitaker, M. J. Cook, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 132102 (2005).
- 30) A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Hasebe, R. Naito and K. Ohta, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9224 (1997).
- 31) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend and J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
- 32) M.Ozaki, Y.Miyake, K.Okada, N.Yamasaki, T.Hori, A.Fujii and Y.Shimizu, ICSM2010, Kyoto, Japan, July 9, 2010.
- 33) K. L. Woon, M. P. Aldred, P. Vlachos, G. H. Mehl, T. Stirner, S. M. Kelly and M. O'Neil, *Chem. Matter.*, **18**, 2311 (2006).
- 34) L. -Y. Chen, T. -H. Ke, C. -C. Wu, T. -C. Chao, K. -T. Wong, C. -C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163509 (2007).
- 35) B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch, M. Heeney, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 243512 (2007).
- 36) Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 142102 (2005).
- 37) M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang and I. McCulloch, *Macromolecules*, **37**, 5250 (2004).
- 38) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhan, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, *Nature Mat.*, **5**, 328 (2006).
- 39) H. Iino and J. Hanna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L867 (2006).
- 40) H. Maeda, M. Funahashi and J. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 183 (2000).
- 41) M. Funahashi, *Polym. J.*, **41**, 459 (2009).
- 42) S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1902 (2007).
- 43) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4832 (2007).
- 44) M. Funahashi, *Polymer J.*, **41**, 459 (2009).
- 45) W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1179(2009).

細菌学の特別講義 (1)

Special lecture of bacteriology (1)

北里大学 大学院感染制御科学府 細菌感染制御学研究室 教授 **阿部章夫**

AKIO ABE Ph.D

Laboratory of Bacterial Infection, Graduate School of Infection Control Sciences, Kitasato University

1. プロローグ

1980年代半ばの学生の大半がそうであったように、就職は活動して内定を得るものではなく、所属研究室の指導教官の推薦に依存しているところが大きかった。学生時代に所属していた研究室の指導教官は大村智先生で、当時、北里研究所の副所長を兼任されていた。私は、大村先生の推薦で北里研究所を受けることになった。面接試験の会場で理事から、「現在、興味のあることは何ですか」との質問があり、研究のことについて一気にまくしたてたが、彼が聞きたかったのは趣味とか時事問題とかそういった事項についてであった。それでも何とか面接試験にパスして、日本の細菌学発祥の地、北里研究所で修士卒の研究者として働くことになった。

北里研究所はワクチンも製造しており、最初に与えられたテーマは、酵母を宿主とする発現ベクターの開発であった。細胞内で自己複製が可能な環状のDNAは、プラスミドと呼ばれており、そのなかでも外来タンパク質の産生に特化したものは発現ベクターと定義されている。私の研究テーマをもう少し詳しく説明すると、酵母内でB型肝炎ウイルスの表面抗原の産生を可能とする発現ベクターの開発であった。当時、B型肝炎ワクチンの製造は、肝炎に感染した患者血漿からウイルスの表面抗原を精製して製造していた。大量調製が困難であることと、バイオハザードの問題から、多くの企業が肝炎ワクチン製造の新たな基盤技術の確立にしのぎを削っていた。酵母は高等真核細胞と多くの点で共通しており、宿主細胞内で修飾を受けるウイルス表面抗原などの大量精製に適していた。

発現ベクターは外来遺伝子を効率よく発現させるため

に、プロモーターと呼ばれるRNAポリメラーゼの結合領域に改良を加えたり、mRNAの安定性を保つような工夫がなされている。私は、mRNAの安定性に影響を及ぼす3'末端生成の仕組みについて、興味を持つようになった。高等真核生物や酵母では、長い前駆体RNAが合成されたあとに3'末端側の特異的な部位で切断され、切断部位にポリAが付加されることでmRNAの3'末端が生成される。私は、酵母において前駆体RNAの切断とその後にかかるポリA付加に必要な配列は26塩基内に存在することを見だし、EMBO Journalという雑誌に投稿した¹⁾。これら一連の研究で博士号を取得したが、研究者人生が順風満帆であったのなら、本稿「細菌学の特別講義」はなかったと思う。

少々前書きが長くなったが、ここ十数年の間に細菌学におけるパラダイムシフトが起きたことは、事実である。パラダイムシフトの中心にあったのは、Ⅲ型分泌装置とそれによって宿主に移行するエフェクターの発見である²⁾。この特殊な分泌装置の発見は、研究領域にも大きな影響を与えながら病原因子論の根幹を塗りかえていった。赤痢菌やサルモネラの宿主細胞への侵入機構は長らく不明であったが、ここ十数年のエフェクター研究の進展により解明された³⁾。私の研究もこのようなパラダイムシフトの波にのまれながら、なんとか波間を漂っているのが現状である。これから解説していく「細菌学の特別講義」では、細菌学の歴史について論ずるつもりはない。ここ十数年の間に起きた病原因子論の大きな移り変わりのなかで、細菌学者は何を掴むことができたのかを、いくつかの連載にわけて紡いでいきたいと思います。たまたま私は、細菌学のパラダイムシフトがおきる直前にこの領域に足を踏み

入れ、留学時代には分子細胞生物学的な手法で感染現象を解明していくアプローチの重要性を痛感した。極めて個人的な視点から細菌学の領域で何が起きたのかを、少し時間を遡って時系列的に述べていきたいと思う。

2. 1980年代後半：研究のスタート地点でつまずく

酵母におけるmRNA 3'末端生成の機構に関する論文でなんとか学位を取得し¹⁾、また、酵母の発現ベクターについては特許取得までこぎ着け、まさにこれから研究が開花しようとする時期であった。しかしながら、真核細胞における転写制御の研究で、これから独立してやっていけるのかという不安も隠しきれなかった。当時、オランダのハーグで酵母の国際学会が開催され、これまでの研究内容をプレゼンする機会に恵まれた。私にとって初めての国際学会であり、会場で著名な研究者と出会うことができて、何もかも新鮮であった。

そのなかでも私は、強烈なオーラを放っていたKevin Struhl博士(現Harvard Medical Schoolの教授で、今なお転写制御の領域を牽引している)のプレゼンテーションで雷に打たれたようなショックを受け、そのときかなりはっきりと「私はこの領域で生き残れない」と確信した。彼のように転写制御の研究を自分なりの視点で切り開いていくことができるのか自問自答し、それは無理だと判断して、暗澹たる気持ちで国際学会を後にしたことを覚えている。転写制御研究が未来に繋がっていないのならば、日本の細菌学の源流である北里研究所で、細菌について一から学びなおすのも良いのではないかと思い、30歳を目の前にして研究領域を大きく転替した。細菌ならゲノムサイズも小さいし何とかなるだろうという楽天的な気持ちだった。結局のところ、競合が激しい転写制御の世界から逃れたかったことも大きな理由であったと思う。

3. 1990年代初頭：転写制御における個人的限界から病原因子そのものへ

挫折感を抱きながら北里研究所の細菌研究室に入室し、まっさらの状態では病原細菌の研究を開始することになった。当時の指導者は檀原宏文先生で、細菌を題材にした初めての研究テーマは、サルモネラのプラスミド性病原遺伝子における転写制御の解析であった。酵母で行ってきた研究領域に近いところから細菌の病原性発揮

のメカニズムを解析しようというのが当時の私の考えであった。真核生物では一本のmRNAにコードされる遺伝子は一般的に一つであるが、細菌では一本のmRNAに複数の遺伝子が連座している場合が多く、ポリシストロニックなRNAを構成している(図1)。

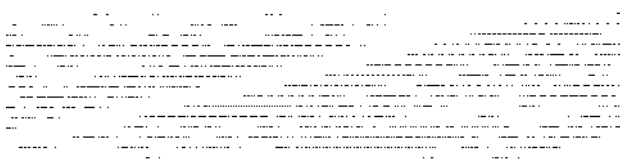


図1 真核生物と原核生物におけるmRNA構造の違い
真核生物のmRNAは5'末端にキャップ構造を形成し、3'末端には50-200塩基のアデニン(A)ヌクレオチドが付加されたpoly-A tailを形成する。また、mRNA上のタンパク質翻訳領域はopen reading frame (ORF)と呼ばれ、開始コドンから終始コドンまでの連続したコドンで1つのタンパク質をコードしている。真核生物のmRNAの多くは1つのORFで構成されるが(モノシストロニック性のmRNA)、原核生物のmRNAは2つ以上のORFをコードしている場合が多い(ポリシストロニック性のmRNA)。原核生物はキャップ構造をもたないが、30塩基ほどの短いpoly-A tailをもつことが明らかになっている。

また、細菌のmRNAは酵母のそれに比べて非常に不安定であり、RNA研究は時間との勝負であった。このような違いから解析に手間取ったが、細菌学会の関東支部総会でプラスミド上に存在するSpvRと呼ばれる正の調節因子について発表する機会を得た。しかしながら、私の研究内容はなかなか受け入れてもらえなかったのである。その学会ではSpvRが自身のプロモーター領域に作用し、自己の転写活性をあげるという作業仮説を提唱したが、最初に発表した時点ではSpvRの抑制機構については不明であった⁴⁾。当然、学会の重鎮から反論があり、「正の調節因子であるSpvRが自身のプロモーターに作用したら、転写が止まらなくなる。だから君の研究は論理的におかしい」というものであった。反応は予想できたが、いざ学会の重鎮にこのような発言をされると私の行っている研究が間違っているのではないかという空気が流れ、新しく入った学会はひどく居心地が悪かった。そもそも論理的に考えて生命現象が理解できるのなら、研究という領域はひどくつまらないものになっているであろう。

転写はDNA上のプロモーターと呼ばれる領域に、RNAポリメラーゼが結合することで開始され、mRNAを合成していく(図2)。プロモーター領域にはRNAポリメラーゼの他に、転写の活性化を促進、あるいは抑制するタンパク質が結合することで、タンパク質の合成を転写レベルで調

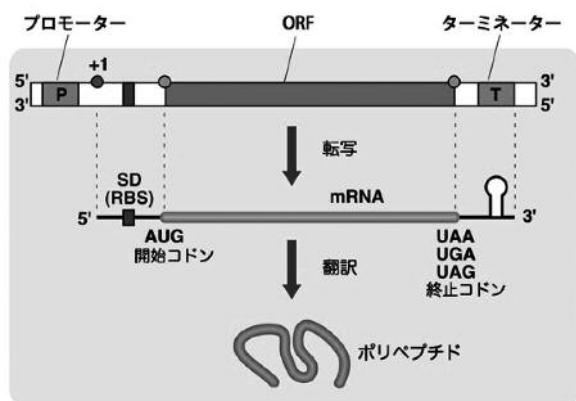


図2 原核生物(真正細菌)の転写・翻訳機構

真正細菌の転写・翻訳機構は、大腸菌で詳細に解析されている。転写の開始部位はORF上流に位置するプロモーターによって決定され、-35ボックス(転写開始点より35塩基対上流)と-10ボックス(転写開始点より10塩基対上流)から構成される。これらのプロモーター配列をRNAポリメラーゼが認識することで、mRNAが合成される。転写開始点は+1と総称され、ORFの開始コドンよりも上流に位置している。RNAポリメラーゼはORF下流に存在するターミネーター領域で転写が終結するが、この領域ではmRNAの塩基同士によるステム・ループと呼ばれる構造を形成することでmRNA-DNA-RNAポリメラーゼの3量体が壊れて、転写が終結する。転写されたmRNAには、開始コドン上流にシャイン・ダルガノ(Shine-Dalgarno, SD)配列が存在している。この配列はmRNA上にリボソームのエントリーを促進し、リボソームを開始コドンに配置することでタンパク質が合成される。

節している。論理的に破綻しているようにも見える SpvR の転写はどのように調節されているのであろうか? SpvR は下流に存在しているポリシストロニックな *spvABCD* RNA (*spvA*, *spvB*, *spvC*, *spvD* 遺伝子が一つの mRNA 上にコードされている) の転写を正に調節している。実は最上流に位置する SpvA は負の調節因子であり、正の調節因子である SpvR は SpvA によって負のフィードバックを受けることで、過剰な転写が進行しないように調節されていたのである⁵⁾。こうして SpvR 制御における謎は自分自身で解くことができたが、転写調節の研究をいくらやっても感染現象には辿り着けないのではという思いが、次第に強くなっていった。今でこそトランスクリプトーム解析が花盛りで、細菌の病原性解析に大きく貢献しているが、当時の私は放射性物質で標識されたプローブを使用しての mRNA 解析に辟易していたのである。ラジオアイソトープ施設のなかにいたのでは、細菌の病原性解析にせまれない。そこから出て行く必要があると思うようになった。

4. 1995年-1999年：カナダ留学

転写制御の研究で学んだことは、病原細菌は常に病原因子を産生しているのではなく、ある決められたタイミングで、複数の病原因子を同調して産生することである。例

えば、ヒトに感染する病原細菌の多くは、ヒト体温に近い 37度で病原因子を産生し、それ以下でもそれ以上でも産生しない。一方、ウサギに感染するある種の病原細菌は、ウサギの体温に近い 40度付近で病原因子を産生し、ヒトの体温付近ではまったく産生しない。

このように病原因子発現の温度域は、細菌の宿主特異性を解く一つの答えにもなっている。転写制御の研究では、グローバルな病原因子の振る舞いを学ぶことができたが、感染の最前線にある現象を具体的に理解しなかった。すなわち、病原因子と相互作用する宿主側因子を同定することで、感染現象を宿主側因子を含めて明らかにしたかったのである。当時、日本においてもそのような研究は行われていたが、研究者層と言えほどの発展を見せていなかった。それならば海外のトップレベルの研究機関に赴き、研究のノウハウを一から学んだほうが手っ取り早いのではないかと思い留学を決意した。

そこで、病原因子と宿主側因子の相互作用解析を精力的にこなしていた2人の研究者に的を絞って留学計画を立てた。一人は Jorge Galán 博士(現 Yale 大学教授)で、もう一人は Brett Finlay 博士であった。両博士は、今では細菌学の権威となっており、私の研究者評価は間違っていなかったことになる。妻も一緒に連れて行くことを考え、最終的には治安の良いカナダを選択し、ブリティッシュ・コロンビア大学の Finlay 博士のラボに焦点を絞った。Finlay 博士はスタンフォード大学の Stanley Falkow 博士のもとで学位を取得後、生まれ故郷のカナダに戻り、バンクーバーに研究拠点を構えたばかりであった。彼は私より2つ年上で、引退間際の大御所のお世話になるよりは、身近なメンターであり続けるような人物のほうが自分にとってふさわしいと考えた。北里研究所の先輩からは「指導者としては若すぎる」という批判を頂いていたが、自分の直感を信じることにした。そこで Finlay 博士に手紙を送り(当時、E-mail は限られた機関でしか稼働していなかった)、じっと待つことにした。ようやく Finlay 博士から返事があって、米国微生物学会で会おうという短い内容が添えられていた。微生物学会で彼からインタビューを受けるものだと思います、緊張の連続で学会開催地であるラスベガスに乗り込んだが、力強く握手された後に OK と言われ、数十秒ぐらいで彼は立ち去ってしまった。私は上原記念生命科学財団のフェローシップを獲得していたこともあり、彼としては私の能力が今ひとつでも失うものはあまりなかったのであろう。彼

の唐突な感じは私を不安にさせたが、もうカナダに行くしかないと勝手に決め込んでいた。1995年4月16日に妻と私はバンクーバー国際空港に降り立ち、そこでタクシーを捕まえて、ブリティッシュ・コロンビア大学のドミトリーに一時的に身を寄せた。それから1999年3月19日までの約4年間はカナダで過ごすことになった。

5. 転写制御から *in vivo* の研究へ

日本で行っていたサルモネラの研究を発展させるべく、Finlay博士のもとで研究生活がスタートしようとしていた。少なくとも当初の予定ではそうであった。しかしながら、数人のポストドクが既にサルモネラ研究を行っており、サルモネラよりも腸管病原性大腸菌 (*enteropathogenic Escherichia coli*、以下EPECと略す)の研究を行って欲しいと、Finlay博士から提案があった。EPECは腸管出血性大腸菌 (*enterohemorrhagic E. coli*、以下EHECと略す)と共通したメカニズムで下痢を発症する。EHECは約10菌数で経口感染するので、多くの研究者は病原性の低いEPECを用いてEHECの下痢発症機構を解明しようとしていた。

現在ではEPEC、EHECともにIII型分泌装置によって宿主に移行するエフェクターの機能によって下痢を発症することが明らかになっているが⁶⁾、1995年当時、下痢発症機構は謎に包まれていた。EPEC/EHECの下痢発症機構を研究するためには、*in vivo*感染実験の確立が必須であるが、EPEC/EHECはマウスなどの齧歯類に下痢を惹起しないことが既に報告されていた。このような状況で、なんとか動物実験で下痢を起こすようなシステムを立ち上げて欲しいというのが彼の希望であった。それまで私は動物実験の経験がほとんどなく、また、このプロジェクトを開始したら相互作用解析の研究から遠のくことを意味していた。経験もなく無茶なプロジェクトであったと思う。それでも私は日本人としての美徳から、彼のオファーを断ることができずに「はい」と返事をしてしまった。彼は「はい、という意味は日本語でYesなのか?」と聞き返してきた。留学初日で、サルモネラ研究をより深く展開するという思いは、EPECというまったく別な研究材料になってしまい、相互作用解析は*in vivo*感染実験系の確立というテーマにすりかわってしまった。それでも、ある程度実績を出したら、自分の思った領域に研究を展開していけば良いとい

う楽観的な気持ちからカナダ留学はスタートした。日本で血清型O157 EHECによる大規模な食中毒が起きたのは、それから1年後のことであった。

細菌学の特別講義 (2)へ続く

参考文献

- 1) A. Abe, Y. Hiraoka, and T. Fukasawa. Signal sequence for generation of mRNA 3' end in the *Saccharomyces cerevisiae* GAL7 gene. *EMBO J.* **9**:3691-7.(1990)
- 2) C. J. Hueck, Type III protein secretion systems in bacterial pathogens of animals and plants. *Microbiol Mol Biol Rev.* **62**:379-433.(1998)
- 3) A. P. Bhavsar, J. A. Guttman, and B. B. Finlay. Manipulation of host-cell pathways by bacterial pathogens. *Nature.* **449**:827-34.(2007)
- 4) A. Abe, H. Matsui, H. Danbara, K. Tanaka, H. Takahashi, and K. Kawahara. Regulation of *spvR* gene expression of *Salmonella* virulence plasmid pKDSC50 in *Salmonella choleraesuis* serovar Choleraesuis. *Mol Microbiol.* **12**:779-87.(1994)
- 5) A. Abe, and K. Kawahara. Transcriptional regulation and promoter sequence of the *spvR* gene of virulence plasmid pKDSC50 in *Salmonella choleraesuis* serovar Choleraesuis. *FEMS Microbiol Lett.* **129**:225-30.(1995)
- 6) M. A. Croxen, and B. B. Finlay. Molecular mechanisms of *Escherichia coli* pathogenicity. *Nat Rev Microbiol.* **8**:26-38.(2010)

生体不安定鉄の生成と毒性の発現機構

Formation and Toxicity of Labile Plasma Iron

金沢医科大学総合医学研究所 客員教授 西田 雄三

YUZO NISHIDA

Visiting Professor of Kanazawa Medical University

1. 慢性腎臓病 (CKD) と生体不安定鉄

近年、慢性腎臓病(CKD)という新しい病気概念が指摘され、世界中で注目されている¹⁾。慢性腎臓病では、ステージ4の段階にはいと透析導入となる。透析治療は、週3回は必要であり、しかも1回の透析に要する時間は4時間にもなり、患者のクオリティオブライフ(QOL)を損なうとともに、労働の機会を損失させている。そのため、ステージ3の段階で治療を行い、透析導入、心血管疾患合併を防ぐことができれば、1.2兆円超と言われている日本の多大な透析医療費の削減につながる。

この慢性腎臓病の発症因子については、いろいろ想定されている。その中でも一番危険視されているのは、生体内にある余剰鉄イオンであると考えられている。この余剰鉄イオンは、しばしば生体不安定鉄(labile plasma iron)ともNTBI(non-transferrin-bound iron)とも呼ばれている^{2,4)}。慢性腎臓病や各種生活習慣病の予防・治療法として、生体不安定鉄を除去する治療法が有望視されているが、そのためには生体不安定鉄の実態を明らかにする必要がある。

2. アボトランスフェリンと鉄キレートとの相互作用

われわれは、いくつかの鉄キレートによる腎毒性・ガン発生の発現機構を、これまでに提起してきたが^{5,6)}、実際の生体不安定鉄の生成機構・構造に関しては、いまでも解明されていない。生体不安定鉄は、しばしばいろいろな臓器の表面に沈着という形で現れる。例えば、無セルロプラスミン血症患者の脳・肝臓・脾臓・心臓に鉄イオンの沈着

がみられ、それに相応して多彩な神経症状・網膜変性・糖尿病を発症するようになる⁷⁾。同様な鉄沈着は、鉄過剰症患者にも多く見られる²⁾。臓器に沈着しているのは、主として水酸化鉄(Ⅲ)であり、これは水には溶けないので、これ自身は毒性を示すことはない。しかし、この水酸化鉄(Ⅲ)は、いろいろなアミノ酸・ペプチド化合物と反応して溶解し、それが毒性を示す可能性が高い。

通常、血漿中の鉄イオンは、トランスフェリンと結合していて毒性はない。しかし、トランスフェリンとは結合せずに、毒性を示す鉄イオンが体内に確実に存在すると推測される^{2,4)}。その生体不安定鉄の生成機構を明らかにし、その除去法を早く確立することが「慢性腎臓病や各種生活習慣病の予防・治療法」への近道となる。スキーム1に示したように、フェリチンから出た2価の鉄イオンは、セルロプラスミン(血中の主なフェロオキシダーゼ)で酸化されトランスフェリンへ移行する。われわれは、フェリチンから出てきた鉄イオンはペプチドを含むキレートであると考えているが、現状ではこの時のキレート構造に関して何ら情報はない。この鉄(Ⅱ)キレートがセルロプラスミンで酸化され、鉄(Ⅲ)キレートとなって、トランスフェリンにとり込まれるといわれているが、鉄(Ⅲ)イオンがトランスフェリンへ移行する過程も全く解っていない。



スキーム1

そこでわれわれはまず、いろいろな鉄(Ⅲ)キレートとアポトランスフェリンとの相互作用を検討し、鉄(Ⅲ)イオンの取り込み過程を明らかにすることを目的に研究を始めた。鉄(Ⅲ)イオンがアポトランスフェリンへ移行したかは、ESR スペクトル法⁸⁾に加えてキャピラリー電気泳動法(CE)も利用した⁵⁾。後者の方法では、鉄イオンの取り込みと同時に、CEにおけるピークの強度の増大が観測される。これは、鉄イオンの取り込みに伴うタンパク質のコンフォーメーション変化に由来すると指摘している⁹⁾。これらの手法を用いた結果から^{5,6)}、アポトランスフェリンは鉄キレートをきちんと識別していることが明らかになった。たとえば、 $H_3(hida)$ や $H(HPTP)$ のキレート剤(表1)は、鉄(Ⅲ)イオンと反応して二核構造のキレート(図1)を形成するが、後者の鉄キレートの鉄(Ⅲ)イオンのみが、トランスフェリンへ移行する^{5,6)}。

表1 キレート剤の構造

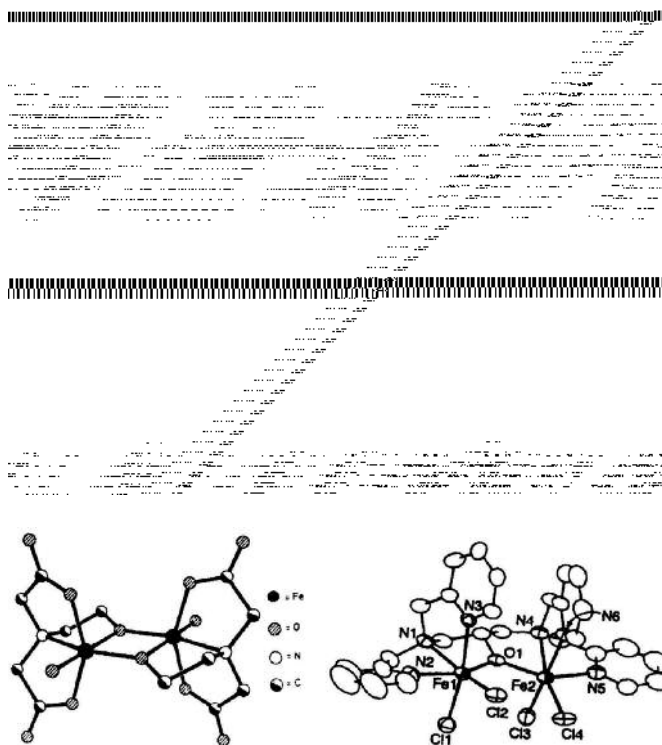
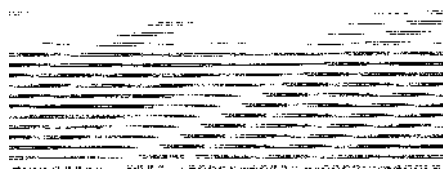


図1 左: $Fe_2(hida)_2(H_2O)_2$ の結晶構造と、右: $Fe_2(HPTP)Cl_4$ の結晶構造⁶⁾

二核 $Fe_2(hida)_2$ キレートの鉄イオンは、その立体的条件のため、2個の鉄イオンが同時にタンパク質表面とは相互作用できないが、 $Fe_2(HPTP)Cl_4$ 錯体では、水溶液中で4個の塩化物イオンが解離するので、2個の鉄(Ⅲ)イオンは同時にタンパク質表面と結合できる点異なる(スキーム2)。



スキーム2

この事実と、多くの錯体に関する結果をもとにすると、二核錯体における2個の鉄(Ⅲ)イオンが同時に相互作用できることが、アポトランスフェリンへの移行に必須な条件であることが解った^{5,6)}。二核 $Fe_2(hida)_2$ や単核 $Fe(edta)$ キレートに似た構造も持つ鉄キレートが($edta$:表1)は、トランスフェリンには移行しないので、この種の鉄キレートは血漿中に存在できることが明らかになった。ただし、これらの鉄キレートには毒性がない⁸⁾。

3. タンパク質表面での金属キレートとの結合

スキーム2で、金属キレート中の金属イオンのタンパク質表面での相互作用の重要性を示した。この相互作用とは金属イオンがタンパク質表面のアミノ酸残基の主として酸素原子と結合することを意味するが、実際にこれを確認しておく必要がある。われわれは、いろいろなタンパク質と金属錯体(バナドセンジクロライドなど)との反応をESRスペクトルで調べた。バナドセンジクロライドは、シクロペンタジエニルアニオンを含むバナジウム(Ⅳ)錯体である。この錯体は、不対電子を1個持っているのでESRスペクトルの測定対象になる。これと同じ構造をもつ、チタノセンジクロライド(対応するチタン(Ⅳ)錯体)は、アポトランスフェリンと反応して、チタン(Ⅳ)イオンがトランスフェリンに移動する。この特性を用いて鉄イオンが過剰になるのを食い止めてガン発生を防ごうとする制ガン剤としての可能性が注目されている化合物である¹⁰⁾。

ウレアーゼにバナドセンジクロライドを加えた溶液のESRスペクトル(室温、水溶液)では、16本のシグナルが観測できるが、この事実はバナジウム(Ⅳ)イオンが、タンパク質表面と結合していることを明らかに示している¹¹⁾。同じ実験をアポトランスフェリンで行うと、最初16本のESRシグナルが観測されるが、時間とともに8本になる(図2)¹¹⁾。これは表面に結合したバナジウム(Ⅳ)イオンは酸化されて、ESRで検出されなくなるが、トランスフェリンに取り込まれたバナジウム

(IV)イオンは酸化されないで、8本のESR シグナルがずっと残ることになる。これらの事実から二核バナジウム(IV) 錯体を利用した制ガン剤の開発を行っている¹¹⁾。



図2 アポトランスフェリンとバナドセンジクロライドとの混合溶液のESRスペクトル¹¹⁾(X-band、室温)
(A)混合直後、(B)混合後60分(↓印の8本は消失し、*印の8本はずっと残る。)

これをマンガン(III)キレートで行うと、興味深い。Mn(dpea)Cl₂錯体はマンガン(II)イオンを含む錯体で無色である(dpea:表1)。この水溶液は時間とともに徐々にマンガン(III)キレートが酸化されて薄い褐色になるが、ESRシグナルは観測できない。この溶液にアポトランスフェリンを加えるとESRスペクトルは一変し、オキソ架橋二核Mn(III)/Mn(IV)錯体に特有な16本のシグナルが観測される。これは、アポトランスフェリンとマンガン(III)イオンがアポトランスフェリン表面で相互作用・結合していることを示しており、その結果マンガンイオンの酸化反応を経て、マンガンイオンがトランスフェリンに取り込まれていくのである^{12,13)}。

4. 水酸化鉄(III)沈着の形成機構

さきは無セルプラスミン血症患者および鉄過剰症患者のいろいろな臓器に水酸化鉄(III)イオンの沈着が観察されると述べたが、その過程を再現できるのであろうか。水酸化鉄(III)の沈殿は、たとえば塩化第二鉄(III)の水溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えれば得ることが

できる。しかし、この過程は生体内ではありえない。現在、生体内での水酸化鉄(III)の生成モデルとしては、次の2例が知られている。

イミノ二酢酸のオキソ架橋二核鉄(III)錯体⁸⁾、Fe₂O(ida)₄の水溶液を35℃以上に温めると、水酸化鉄(III)の沈殿が生じてくる(ida:表1)。通常鉄(III)イオンはキレートを生成すれば安定化すると思われがちであるが、そうではない。これは、この構造でのFe-O-Fe骨格の弱さが原因で錯体が壊れて沈殿になるのである¹⁴⁾。これに反してFe₂O(ida)₂錯体は同じオキソ架橋二核錯体であるが、ずっと安定で、沈殿は生じない。ヘモジデリン(鉄過剰症患者に多く見られる)から水酸化鉄沈着が生じることは解っている^{15,16)}。そのときの水酸化鉄沈着生成は、水溶性のFe₂O(ida)₄錯体から水酸化鉄(III)の沈殿が生成するのと同じ機構で進行している可能性が高い。同様に無セルプラスミン血症患者の鉄沈着もこの機構で生じていると考えられる。

もうひとつの例は、亜鉛イオンの効果である。たとえば、Fe₂O(edda)₂のオキソ架橋二核錯体⁵⁾の溶液を通常の方法で調製する(edda:表1)。この溶液はそのままでは安定で、これにアミロイド(1-40)やアルブミンを加えてもなんの変化も見られない。これに塩化亜鉛の水溶液を加えると、タンパク質の沈殿ができると同時に水酸化鉄(III)の沈殿が生じる¹⁷⁾。この沈殿生成の機構は今でも不明であるが、アミロイド斑には、鉄イオンと亜鉛イオンが多く含まれていることから¹⁸⁾、アミロイド斑形成モデル反応としても興味深い。

5. 生体不安定鉄の形成とその除去法

イミノ二酢酸のオキソ架橋二核鉄(III)錯体Fe₂O(ida)₂は、高い腎毒性を示す^{4,5)}。このタイプの錯体は、生体内では容易に形成される可能性がある。水酸化鉄(III)は、いろいろなアミノ酸・ペプチドと反応してキレートを生成して溶解する。また、ヘモジデリンからも同様な鉄キレートが遊離する可能性が高い。このような鉄キレートは、血漿中のpHが7.3程度であることを考えれば、その多くはオキソ架橋二核種Fe-O-Fe(または、それ以上の多核種)として存在すると考えられる。実際、オキソ架橋二核錯体Fe₂O(epy)₂Cl₂は、単核錯体Fe(epy)Cl₃(黄色結晶)をメタノール水溶液に溶かすだけで褐色の結晶として得られる¹⁹⁾

(epv: 表1)。

このようなオキシ架橋二核鉄(Ⅲ)種は、そのままアポトランスフェリンと反応して鉄イオンがトランスフェリンに移行する場合もあるが、この種の錯体が過酸化水素や還元系酵素と反応すると、高い毒性を発揮することになる^{5,6)}。これが、生体不安定鉄による鉄毒性発現の本質であり、この種の鉄キレート鉄イオンを定期的に除くことが必要になろう。

現在、この生体不安定鉄を除去する治療法として、(1)瀉血療法、(2)鉄制限食法、(3)鉄キレート剤による薬物療法、などがある。瀉血療法は、患者のQOLの改善にはよいが、貧血や低たんぱく血症などの副作用があり、貧血の無い患者に対してのみ適用可能である。鉄制限食法は、栄養のアンバランスなどの副作用があり、一部の肝疾患のみ適用可能である。鉄キレート剤による薬物療法の効果は顕著であり、輸血後鉄過剰症の患者に対して主に利用されている。しかし、軽度の鉄過剰または鉄代謝異常による一部臓器での鉄関連障害では、オーバークレートによる副作用の頻度が高いと言われている。ごく最近、海外で製造された経口投与できる除鉄剤が日本でも承認されて使用されているが、この除鉄剤の腎毒性も懸念されている⁶⁾。

われわれは、これまでの除鉄用キレート剤を見直し、毒性がなく、かつ、生体不安定鉄のみを捕捉できる除鉄剤を開発した²⁰⁾。この除鉄剤の特徴は、(1)ペプチドよりなる鉄キレート鉄(Ⅲ)イオンを完全に捉えることができる、(2)トランスフェリンの鉄イオンとは相互作用しない、(3)除鉄剤と鉄イオンで生成した鉄(Ⅲ)キレートには毒性がないこと、である。現在、更に無毒化を進めた新規除鉄用キレート剤の合成にも成功している。

アルツハイマー病・パーキンソン氏病・プリオン病などへの生体不安定鉄イオンの関与が指摘されていることもあり^{6,9,18,21)}、今後、われわれが開発した高度に無毒化された新規生体不安定鉄除去剤が、慢性腎臓病などの各種生活習慣病や神経性疾患の予防・治療に大きく貢献できると期待している。

引用文献

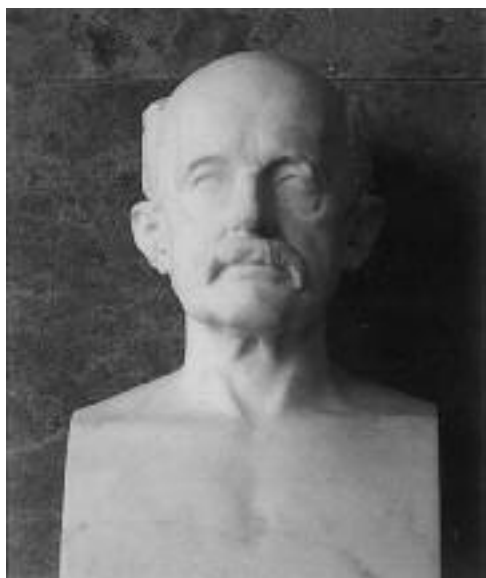
- 1) 日本慢性腎臓病対策協議会: CKDについて, <http://j-ckdi.jp/ckd/index.html> (2010/8/12)
- 2) 岡田茂, 「鉄と人体の科学」 悠飛社 (2005)
- 3) B. Dresow, D. Peterson, R. Fischer & P. Nielsen, *Biometals*, **21**, 273-276 (2008)
- 4) D. Lane, J. R. & A. Lawen, *J. Biol. Chem.* **283**, 12701-12708 (2008)
- 5) Y. Nishida, Y. Ito & T. Satoh, *Z. Naturforsch.* **62C**, 608-612 (2007)
- 6) Y. Nishida, *TCI Mail*, **141**, 2-15 (2009)
- 7) K. Yoshida, K. Kaneko, H. Miyajima, T. Tokuda, A. Nakamura, M. Kato & S. Ikeda, *J. Neurol. Sci.* **175**, 91-95 (2000)
- 8) R. Mizuno, T. Kawabata, Y. Sutoh, Y. Nishida & S. Okada, *Biometals*, **19**, 675-683 (2006)
- 9) Y. Nishida, *TCI Mail*, **135**, 2-11 (2007)
- 10) A.D. Tinoco, E. V. Eames, & A. M. Valentine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **130**, 2262-2270 (2008)
- 11) Y. Nishida, A. Niinuma & K. Abe, *Inorg. Chem. Communications*, **12**, 198-200 (2009)
- 12) Y. Nishida, *The Chemical Times*, **208**, 15-21 (2008)
- 13) K. Abe, Y. Chiba & Y. Nishida, *Z. Naturforsch.* **63c**, 154-156 (2008)
- 14) Y. Sutoh, Y. Okawamukai, S. Nishino & Y. Nishida, *Z. Naturforsch.* **61c**, 149-154 (2006)
- 15) P. M. Harrison, P. Arosio, *Biochim. Biophys. Acta*, **1275**, 161 (1996)
- 16) N. D. Chasteen, P. M. Harrison, *J. Struct. Biology*, **126**, 182 (1999)
- 17) Y. Okawamukai, Y. Sutoh & Y. Nishida, *Synth. React. Inorg. Metal-org. Nano-Metal Chem.* **36**, 373-375 (2006)
- 18) A. I. Bush, *Trends Neuroscience*, **26**, 273-214 (2003)
- 19) S. Ito, T. Okuno, H. Itoh, S. Ohba, H. Matsushima, T. Tokii & Y. Nishida, *Z. Naturforsch.* **52b**, 719-727 (1997)
- 20) 西田雄三、高後裕、佐々木勝則、生田克哉、特願2008-243095 (2008)
- 21) A. Gaest, R. C. Hider, *Brit. J. Pharm.* **146**, 1041-1059 (2005)

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(31) マックス・プランク

Scientists and Engineers in German Stamps (31). Max Planck

筑波大学名誉教授 原田 馨
KAORU HARADA

Professor Emeritus, University of Tsukuba.



ミュンヘンのドイツ博物館に展示されているプランクの胸像。

マックス・プランク

マックス・プランク (Max Karl Ernst Ludwig Planck, 1858-1947)、ドイツの理論物理学者。

プランクは、現代科学の最大の成果の一つとされる量子論の創始者である。ドイツ北部のキール (Kiel) に生まれ、父は法学教授であった。9歳の時、一家は南ドイツのミュンヘンに移る。ミュンヘン大学に入学するが、ベルリン大学に移り、物理学をキルヒホッフ、ヘルムホルツに学び、その天賦を発揮する。ミュンヘン大学助教授、キール大学教授、ベルリン大学助教授を経て、31才でベルリン大学教授となる。1900年に量子物理学の概念を提出し、19世紀末から始まった新しい物理学の勃興に大きな役割を果たした。1918年に量子論による物理学進歩への貢献によりノーベル物理学賞を受賞。1930年から1937年の間、カイザー・ヴィルヘルム研究所総裁となり黄金時代のベルリンで活躍した。しかし、ナチス政権下で協力を拒否し続けたために、個人的には極めて不遇であった。第一次大戦で長男カルルを亡くし、次男のエルヴィンはヒトラー暗殺計画に加わったため処刑された。またベルリン郊外にあったプランクの住居はベルリン大空襲で焼失し、80歳を超えたプランクには過酷な日々であった。

プランクの初期の研究は、キルヒホッフの影響もあって熱力学に関するものであった。それと同時に熱放射に興味を持ち、黒体から放射されるエネルギー (黒体放射) に関する理論的研究を行い、物質を構成する振動子から放出されるエネルギーの値が連続的な値をとらず、ある値の整数倍の値 (量子) をとるという新しい法則 (プランクの法則) を明らかにした。

$$\epsilon = h\nu$$

(ϵ : 量子エネルギー、 h : プランクの定数、 ν : 振動数)

この19世紀末の発見が量子力学へと発展し、また20世紀の新しい物理学となり、物理学は原子核、素粒子物理学へと発展した。プランクはアインシュタインの特殊相対性理論の研究を早くから高く評価し、ベルリン大学への招聘に尽力した。ベルリンで二人の碩学は理論物理学と音楽(プランクは若い頃ピアニストを志した)により親交を深めた。

カイザー・ヴィルヘルム研究所は戦後プランクの業績を記念してマックス・プランク研究所と改名され、ドイツにおける科学研究の中心的機関となった。生誕の地キールにあるマックス・プランク研究所の施設の中庭にはプランクの立像が建っている。

晩年はゲッチンゲンで過ごし、89年の生涯を終えた。ゲッチンゲン市営墓地にあるプランクの墓石には上部に MAX PLANCK とのみ刻まれている。しかし花を植えた鉢のある地面近くの部分にプランクの定数の値($h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ W} \cdot \text{s}^2$)がさりげなく刻まれている。これは大科学者でなくてはできないことである。

※本稿に掲載の写真は、著者の撮影によるものである。



古い物理学研究所の入口上部には、ギリシア神話のアポロの頭像が飾られている。

ベルリン、ダーレムの二十世紀初めに建てられた古い物理学研究所の入口上部の壁に、マックス・プランク研究所と新しい名称も刻まれている。



ウンター・デン・リンデン大通りのフンボルト大学本部の壁に掲げられているプランクの記念板。



生誕の地キールにあるマックス・プランク研究所中庭のプランクの立像。



ゲッチンゲン市営墓地にあるプランクの墓。

ドイツの切手に現れた科学者、技術者達 (31) マックス・プランク



マックス・プランク生誕100年記念切手 (肖像)、1958年、DDR発行。



マックス・プランク生誕100年記念切手 (プランクの定数)、1958年、DDR発行。



1952～53年にベルリンで発行された偉人切手10種の中の一枚。



マックス・プランク研究所設立50周年記念切手。1998年、ドイツ発行。

表紙写真

キヌガサソウ(衣笠草) ユリ科 ツクバネソウ属

本州中部以北の亜高山帯周辺に見られるキヌガサソウの名前の由来は、その径が70cm程にもなり、驚くほど大きく放射状に広げた葉の様子を、古の時代、高貴な人にさしかけた絹の長柄の傘、衣笠に見立ててこの名前が付けられたそうです。これは2010年夏、北アルプス鏡平付近での撮影ですが、他の多くの高山植物類と比べ、とにかく大きく、このように10株程の群落でも周囲を圧倒する豪華さです。花のあと緑の液果が一つ実りやがてこれが黒紫に変わり甘くなるそうですが、時期になったらその甘味を感じてみたいものです。(写真・文 北原音作)

編集後記

毎年10月17日から10月23日までの1週間は、医薬品と薬剤師の役割に関する正しい認識を広く浸透させ、保健衛生の維持向上をはかるための「薬と健康の週間」とされています。

お薬の神様を祭る東京・日本橋本町の薬祖神社の祭礼の開催日に当たることから10月17日が、「薬と健康の週間」の初日とされています。なお、今年は17日が日曜日にあたるため薬祖神祭は、金曜日の15日が祭礼の日とされています。

本誌では、鵜飼先生の「フラットパネルディスプレイ概論(2)」、清水先生の「強い自己組織化性を持つ有機半導体としての液晶性半導体」、阿部先生の「細菌学の特別講義(1)」、西田先生の「生体不安定鉄の生成と毒性の発現機構」ならびに原田先生の「切手(31)マックス・プランク」を掲載させていただきました。

記録的な酷暑を乗り越え、読書の秋も深まっています。本誌をご愛読いただければ幸いです。



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 原田 義美 平成22年10月1日 発行