

投稿論文要旨 2005年10月1日～2006年9月30日

Synthesis of New Heteroaromatic Polymers Constituted of Alkyl- and Amino-1,3,5-triazine Units and Their Chemical and Electron-transporting Properties

佐藤優、田中剛、山本隆一*、渡辺昭太郎*、福元博基*

Macromol. Rapid Commun., 27, 317-320 (2006)

アルキル置換およびアミノ-1,3,5-トリアジンとチオフェンとの交互共重合体を初めて合成した。特に、アミノ-1,3,5-トリアジンとチオフェンとの共重合体は有機溶媒に可溶で、その薄膜は透明、波長510～596nmに量子効率27～44%の蛍光を示した。また、この薄膜のTOF法による電子移動度は $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ とポリマーとしては比較的速いことがわかった。これらの物性から、本共重合体は電子写真、太陽電池、有機ELデバイス等への応用が期待される。

ITO代替材料としてのZnO:Al膜の開発

内海健太郎、飯草仁志

(株)Chinese Information 「光電科技」(台湾)(2005)

ITOは、透明導電膜の代表として長く使用されてきたが、使用量の増加、原料の高騰から、省Inあるいは脱In透明導電膜の開発が望まれている。省Inの可能性としてITO中の SnO_2 量の増加の可能性について、また脱Inの現状としてZAO薄膜の特性についてまとめた。省Inは、特性を優先すると省Inにつながらない(In使用量の低減が困難)という問題点がある。脱In材料候補のZAOは、抵抗率はITOに及ばないもの透過率は同等からそれ以上である。酸やアルカリ溶液に弱いという問題点は、薬液に改良により克服された。FPDでの採用に向け、開発中である。

Seed Layer Free Conformal Ruthenium Film Deposition on Hole Substrates By MOCVD Using Ru(DMPD)(EtCp)

河野和久、渋谷見哲夫、大島憲昭、永井篤史*、舟窪浩*

Electrochem. Solid-State Lett., 9(7), C107-C109 (2006)

MOCVD用Ru材料として東ソーの開発した(2,4-dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl)ruthenium[Ru(DMPD)(EtCp)]を用いてホール基板上に260～400℃で金属Ruを成膜し、その微細構造、

段差被覆性、結晶性および抵抗値について検討した。アスペクトレシオ1.7の $\text{SiO}_2/\text{TiAlN}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ホール基板上に、成膜温度300℃以下において抵抗値 $30 \Omega/\text{cm}$ 以下の均一な膜を成膜することができた。さらに条件を検討することにより最終的に更に高アスペクトレシオ6.4の SiO_2/Si ホール基板上に段差被覆性97%の均一な薄膜をRu(DMPD)(EtCp)を用いることで達成した。

ジルコニアセラミックスにおける結晶構造と水熱劣化現象との相関

山下 勲、津久間孝次、東條壮男*、川路均*、阿竹徹*

平成17年度 先端大型研究施設戦略活用プログラム成果報告書 SPring-8戦略活用プログラム、2005B、1-2 (2005)

高輝度放射光を用いた精密構造解析により2 mol%、3 mol%、4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ セラミックス(2Y、3Y、4Y)の相分離構造を研究した。3Y、4Yのリートベルト解析の結果、平衡状態図に従った立方晶+正方晶モデルではプロファイルは再現できず、立方晶もテトラゴナリティ(c/a)が1に近い正方晶とした正方晶2相モデルによって解析できた。正方晶2相モデルを用いて解析した結果、3Y、4Yについては、Y濃度の低い正方晶(t1相)と高い正方晶(t2相)が共存しており、3Yと4Yの主な構造的な差異は、t1相とt2相の分率であることがわかった。いずれの組成においても焼結温度の上昇と共に正方晶のY濃度が変化する様子が観測された。2Yにおいては、焼結温度の上昇に伴ってY濃度は若干低下し、3Y、4Yでは、焼結温度の上昇と共にt1相のY濃度は低下、t2相のY濃度は上昇する傾向が観測された。それぞれの焼結体について水熱劣化試験を実施したところ、水熱劣化によって生じる単斜晶の量は、相分離によって生じた低Y濃度t1相の量とほぼ一致した。

A Novel MO Precursor for Metal Tantalum and Tantalum Nitride Film

K. Sekimoto, N. Oshima, T. Furukawa, T. Yamakawa*, K. Tada*

Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 914, 0914-F09-03 (2006)

半導体デバイスのCu配線において、バリア膜/密着層として使われているTaN/Ta積層膜を形成するための材料として、 $\text{Ta}(\text{EtCp})_2(\text{CO})_2$ [カルボニルビス

(エチルシクロペンタジエニル)ヒドリドタンタル]を合成した。この化合物は融点が15 で室温において紫色の液体である。酸化特性をTG、熱分解特性をDSCにより測定した結果、130 付近より酸化し、232 で88%重量減少した。また、240 付近から熱分解がみられた。これらの結果よりこの化合物はMOCVD材料として適した酸化・分解特性を持つことが確認された。この化合物を原料としたTa含有膜の形成を検討した結果、熱分解による成膜では膜中に炭素が残りやすかったが、ECRプラズマを使用することにより膜中炭素は低減された。

ITO代替透明導電膜の実用化の可能性

内海健太郎、飯草仁志

(社)日本ファインセラミックス協会「Fine Ceramics Report」、24(3) 80 - 83、(2006)

ITOは、透明導電膜の代表として長く使用されてきたが、使用量の増加、原料の高騰から、脱In透明導電膜の開発が望まれている。脱In材料の有力候補と考えられるAl添加ZnO(ZAO)薄膜の特性についてまとめた。ZAOは、抵抗率はITOに及ばないもの透過率は同等からそれ以上である。酸やアルカリ溶液に弱いという問題点は、薬液に改良により克服された。FPDでの採用に向け、開発中である。

ZAO (Al添加ZnO) 薄膜の特性

内海健太郎、飯草仁志

東ソー研究・技術報告、49巻、45-48 (2005)

ITOは、透明導電膜の代表として長く使用されてきたが、使用量の増加、原料の高騰から、脱In透明導電膜の開発が望まれている。脱In材料の有力候補と考えられるAl添加ZnO(ZAO)薄膜の特性についてまとめた。現在多くの生産ラインで採用されているdcスパッタリング法による薄膜の低抵抗化を検討し、抵抗率の成膜温度依存性、膜厚依存性を示した。ZAOは、抵抗率はITOに及ばないもの透過率は同等からそれ以上である。酸やアルカリ溶液に弱いという問題点は、薬液の改良により克服した。

酵素トルエンモノオキシゲナーゼを利用した選択的酸化反応技術の開発

飯田寛、丸山高廣、小林秀峰、柿谷均

東ソー研究・技術報告、49巻、3-13 (2005)

酵素は位置選択的、エナンチオ選択的な酸化反応を温和な条件で行なう優れた触媒機能を持っている。我々はトルエンモノオキシゲナーゼ(T2MO)をモデル系

として選択し、この酵素遺伝子を組み込んだ大腸菌を複製して芳香族化合物の水酸化と短鎖オレフィンのエポキシ化反応を行い、その特性を解析した。また酵素のエナンチオ選択性は反応温度を低下させることで上昇することを見出した。エナンチオ選択性をさらに向上させるために種々の環境微生物を調べた結果、*J. brevis*には強い酸化活性とT2MOを上回るエナンチオ選択性のあることが明らかになった。

Good Conformability of Ruthenium Dioxide Films Prepared on Substrates with Capacitor Holes by MOCVD and Film Modification by Annealing

河野和久、小菅博明、大島憲昭、舟窪浩*

Electrochemical Solid-State Letters, 9(11) C175-177 (2006)

(2,4-Dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl) rutheniumをRu原料として、酸化ルテニウム薄膜をアスペクトレシオ3.5のSiO₂/SiN/Siホール基板上にMOCVD法で成膜した。成膜温度200 においてステップカバレッジ86%でコンフォーマルな薄膜が成膜され、さらにN₂フロー中、500 、600 でポストアニールを行うことにより、コンフォーマビリティを損なうことなく、フィルムの結晶性、抵抗値を改善することが出来た。

Fabrication of Ir-Based Electrodes by Metal Organic Chemical Vapor Deposition Using Liquid Ir Precursors

藤沢浩訓*、河野和久、古川泰志、大島憲昭、岩本直也*、亘理総一*、清水勝*

Japanese Journal of Applied Physics, 45(9B) 7354-7359 (2006)

不揮発性メモリ(FeRAM)としてチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)やピスマス系酸化物が盛んに検討されているが、これらの電極としてはIrがもっとも有望視されている。一方、メモリの高集積化を進めていくためにキャパシタの立体化が不可欠であり、その為には段差被覆性、量産性に優れたMOCVD法の確立が重要である。Ir系薄膜のMOCVD材料として従来材料であるIr(EtCp)COD) 東ソーの開発したIr(EtCp)CHD) についてこれまで検討を続けてきたが、IrO₂の形成が困難なこと、成長初期の核密度が低く薄膜化が困難なこと、十分な段差被覆性が得られないことなどが問題であった。本研究では東ソーの開発した新規Ir材料Ir(EtCp)C₂H₄)₂を用いた成膜を行い、Ir(EtCp)COD)Ir(EtCp)CHD) との比較検討からIrO₂成膜が

容易であること、初期核発生密度が高いことから平坦な膜が形成可能であることを明らかとし、従来材料と用いた場合よりも良好な膜質のIr系電極が得られることを明らかにした。

ノロウイルスRNA検出試薬 TRCRtest Noro1, TRCRtest Noro2 の開発

益田昇佳、齋藤寿一、林 俊典

東ソー研究・技術報告、49、39-44 (2005)

TRC法はRNA増幅とリアルタイム蛍光検出を一本のチューブ内で同時に実施でき、臨床現場で実用性の高い迅速・簡便な遺伝子検査法である。一方、ノロウイルスは急性胃腸炎の原因ウイルスであり、主に食品や水を媒介して経口感染するだけでなく、感染者の糞便などを媒介するヒト・ヒト感染が社会問題となっている。ノロウイルスは多様な遺伝子型を有するが、大きく二種類の遺伝子グループに分類される。我々は、TRC法を原理とし、二つの遺伝子グループにほぼ特異的な二種類のノロウイルスRNA検出試薬を開発した。食中毒患者糞便252検体を用いた評価試験を実施し、ポリメラーゼ領域を標的とするRT-PCR法(2種類)およびキャプシド領域を標的とするRT-PCR法(2種類)と比較評価した。TRC試薬の陽性率は計4種類のRT-PCR法と同等以上であり、全体の判定一致率も90%であった。さらに、集団発生事例ごとの検出率も同等であった。本試薬は1時間以内、核酸抽出を含めても2時間以内に結果を得ることができる。RT-PCR法の場合、核酸抽出工程を含めると実質的に2日間を要することから、TRC法を原理とする本試薬は、ノロウイルス感染の拡大防止に早期対応可能な迅速・簡便な検査法であると言える。

Rapid Detection of Mycobacterium Tuberculosis in Respiratory Samples by Transcription-Reverse Transcription Concerted Reaction with an Automated System

S. Takakura*, S. Tsuchiya, Y. Isawa, K. Yasukawa*, T. Hayashi, M. Tomita*, K. Suzuki*, T. Hasegawa*, T. Tagami*, A. Kurashima*, S. Ichiyama

Journal of Clinical Microbiology, 43(11), 5435-5439 (2005)

TRC法は1ステップでRNAを増幅しつつリアルタイムに蛍光検出でき、迅速・簡便を特徴とする新規の核酸増幅検査法である。TRC法を原理とし、結核菌の16SrRNAを標的とした結核菌rRNA検出試薬を開発した。培養BCG菌の希釈系列を用いた検出限界試験で

は、結核菌陰性の喀痰100 μ Lあたり1菌のBCG菌を検出することができた。また、特異性試験では、結核菌陰性の喀痰100 μ L中 1×10^6 菌のM.aviumやM.kansasiiが含まれていても陰性と判定することができた。結核が疑われる患者から得られた喀痰201検体を対象とした臨床評価では、72検体の培養陽性検体のうち52検体で陽性(感度72.2%)、129検体すべての培養陰性検体で陰性(特異度100%)であった。一報、比較対照としたPCR法を原理とするCOBAS AMPLICORでは、72検体の培養陽性検体のうち58検体で陽性(感度80.6%)、129検体すべての培養陰性検体で陰性(特異度100%)であった。なお、両試薬の判定一致率は95%(191/201検体)であった。TRC法を原理とする本試薬は核酸抽出を含めても1時間で検出でき、感度・特異度ともに良好であり、結核の迅速診断に有用である。

RNA測定の日常化 TRC法を用いた簡易・迅速化

齋藤寿一、益田昇佳、大仲 悟、林 俊典

生物試料分析、28(5)、392-399(2005)

TRC法は1ステップのRNA増幅・リアルタイム蛍光検出法であり、臨床現場で実用性の高い簡易・迅速な遺伝子検査法である。その特徴を利用した応用例としてノロウイルスRNA検出試薬とCEA mRNA測定試薬を紹介する。ノロウイルスは、主に食品や水を媒介して経口感染するだけでなく、感染者の糞便などを媒介するヒト・ヒト感染が社会問題となっている。食中毒患者糞便検体を用いた評価試験の結果、従来法であるRT-PCR法と判定一致率は90%であり、集団発生事例ごとの検出率も同等であった。RT-PCR法の場合、核酸抽出工程を含めると実質的に2日間を要するが、本法では2時間以内に結果を得ることができ、感染の拡大防止に早期対応可能な迅速・簡便な検査法であることが示された。CEA mRNAは消化器癌の腹膜転移やリンパ行性転移を診断するための癌マーカーとして利用される。胃癌手術時の腹腔洗浄液の測定では、腹膜転移の認められた症例や細胞診にて陽性と判定された症例のすべてを陽性と判定できた。さらに、腹膜転移の認められなかった症例で陽性例と陰性例の予後を比較したところ、有意に陽性例の予後が悪く、本試薬の有用性が明らかとなった。また、リンパ節を検体とした測定でも検体の前処理を含めて約60分で結果を得ることができ、外科手術中に結果を得ることが可能となった。

Platelet Release of Beta-Thromboglobulin and

Platelet Factor 4 and Serotonin in Plasma Samples
Ohkawa R*, Hirowatari Y, Nakamura K*, Ohkubo S*,
Ikeda H*, Okada M*, Tozuka M*, Nakamura K*,
Yatomi Y*.

Clin Biochem., 38(11), 1023-6 (2005)

血小板から放出される物質である トロンボグロブリン、血小板第4因子、セロトニンの評価をin vitroで行った。トロンボグロブリン、血小板第4因子はセロトニンに比べ、血小板から容易に放出された。これらのことから、セロトニンはin vivoの血小板の活性化を評価する良好な検査マーカーになる可能性がある。

Characteristics of Lipoprotein Peak X Eluted from a Column with the Eluent of High-Magnesium Ion Concentration in Lipoprotein Analysis using the Cation-Exchange Chromatography

Y. Hirowatari, H. Yoshida*, Y. Ogura, H. Yanai*,
H. Kurosawa*, N. Tada*

Am J Bichem Biotechnol. 1(3), 153-159 (2005)

マグネシウムイオンを含んだ溶離液を用いた陽イオン交換クロマトグラフィーにおいて、血清中リポ蛋白を分離するとHDL、LDL、VLDLの順に溶出するが、高濃度のマグネシウムイオンにより溶出する最後のリポ蛋白画分 (peak x) の詳細は明らかとされていなかった。我々は、このpeak xを分取して性質を解析した。その結果は、peak xの主体となるリポ蛋白はカイロマイクロンレムナントとVLDLレムナントであることを示唆するものであった。

抗体精製用クロマトグラフィー充填剤の開発

三苫恵民、崎間恵美、橋本佳巳、森山弘之

化学工業 Vol.57, No.5, 43-48 (2006)

今日、バイオ医薬品の工業レベルでの精製において分取クロマトグラフィーは重要な手法の一つとなっており、その分取用クロマトグラフィー充填剤は精製プロセスの不可欠な構成材料である。TOYOPEARL[®]は親水性のビニルポリマーを基材とした半硬質多孔性球状のクロマトグラフィー担体で、その優れた耐圧性(通液特性)と化学的安定性により、ラボスケールからプラントスケールの大量精製まで適用が可能であり、バイオ医薬品、食品精製等様々な分野で広く利用されている。我々は抗体の中間精製用にターゲットを絞り、細孔径最適化技術と新規リガンドの採用により、優れた分離選択性と高い吸着容量の両立を達成した新規疎水クロマトグラフィー担体を開発した。本稿では、このTOYOPEARL[®] PPG-600Mを中心に開発の概要と

基本的性質、特長について述べ、また同じベースゲルにButyl基を導入することで吸着量を更に上げた「TOYOPEARL[®] Butyl-600M」についても紹介する。

新規アラミド系熱可塑性エラストマーの構造と物性

森勝朗、宮田寛、下里伸治、近藤聡、山川浩

東ソー研究・技術報告、49、15-20 (2005)

均一鎖長のアラミド単位をハードセグメント、ポリカプロラクトン(PCL)をソフトセグメントとする新規なアラミドブロック共重合体の耐熱性、及び力学的性質を評価し、市販TPEと比較した。アラミドブロック共重合体は、広い温度領域において貯蔵弾性率が一定であるため高い軟化温度を示す。更に、TPUに匹敵する50MPaを超える高い強度、及び150における優れた長期耐熱性を有する材料であることが分かった。また、高次構造の解析から、アラミドブロック共重合体は、アラミド単位の分子長に相当する均一な厚みのアラミド結晶相、及びPCL相からなる2相構造を有しており、アラミド含有量の増加に伴い結晶厚みが増大し、高融点化することを明らかにした。

粘着剤用石油樹脂の特性

服部晃幸

東ソー研究・技術報告、49、69-72 (2005)

SIS系ホットメルト型粘着剤の粘着性能に大きく作用する石油樹脂(粘着付与樹脂)について、その技術的なポイントと製品としての特徴を紹介した。低環境負荷で高生産性の特長から近年、粘着テープ用途などで比率を伸ばしているSIS系ホットメルト型粘着剤は、熱可塑性エラストマーであるSIS(スチレン-イソブレン-スチレン・ブロック共重合体)に、粘着付与樹脂、軟化剤、老化防止剤などを高温で溶融混練りして製造される。ベースポリマーであるSISは、ポリイソブレン(PI)相とポリスチレン(PS)相が相溶することなく独立したマイクロ相分離構造を形成している。そのためSIS系ホットメルト型粘着剤の設計では、両相への相溶性を考慮した粘着付与樹脂や軟化剤の選択が鍵となる。脂肪族/芳香族共重合系石油樹脂ペトロタック[®]R 90HMは、溶解度パラメータ(SP値)がイソブレンにほぼ一致し、PI相への高い相溶性に特徴があり、タック性を向上させた粘着剤が調製できる。一方、芳香族系石油樹脂ペトコール[®]R 120はSP値がスチレンに類似し、ペトロタック[®]R 90HMとは反対にPS相への高い相溶性に特徴があり、配合により保持力が増大する。

金属接着用押出ラミネートPEの開発

幸田真吾、雪岡聡

東ソー研究・技術報告、49、73-76 (2005)

押出ラミネート成形では、アルミニウム箔などの基材に対し優れた接着性を示す材料として、エチレン・アクリル酸共重合体(EAA)などの分子内にカルボキシル基あるいは酸無水物基を有するエチレン系共重合体が知られている。しかしながら、このような材料は熱分解により生成する酸による押出機内の腐食、ゲル化しやすいことなどの問題があり、使用が限定されている。そこで我々は、押出ラミネート成形において金属との接着面となるポリエチレン表面を効果的に変性することにより接着性を向上させる方法を開発した。本材料には、PEの機械物性と押出ラミネート成形性に影響を及ぼす粘弾性を維持したまま、高い接着性を発現することができるという特長がある。この本報では、本材料の持つ優れた接着性と機械物性、さらに押出ラミネート製品の性質について紹介した。

ノーアンカー押出ラミネート用PE樹脂

幸田真吾

コンバーテック、10、64-68 (2005)

揮発性有機化合物(VOC)の排出規制が強化され、ポリエチレン(PE)の押出ラミネートにおいても、基材表面に塗布されるアンカーコート剤(AC剤)に含まれる有機溶剤がその対象となった。このような状況から、当社が開発したノーアンカー押出ラミネート用PEが注目されている。本稿では、当社が開発したノーアンカー押出ラミネート用PE樹脂について、使用方法、基材に対する接着性などの性能、用途例、応用例について紹介した。

ポリフェニレンサルファイド

山縣 邦彦、高野 健

プラスチック、Vol.57、No.1、90-94 (2006)

ポリフェニレンスルフィド樹脂の特徴、最近の需要動向、技術動向について紹介した。PPSは優れた耐熱性、機械的特性、寸法安定性を有しており、樹脂自体が難燃性を有し、自動車分野、電気・電子分野等で幅広い用途に使用されている。PPSの世界需要は順調に増加しており、今後も地域格差はあるものの、自動車分野を中心に10%前後の成長が予測される。PPS各メーカーでは各種用途での新しいニーズに対応すべく、従来に無い特徴を持ったコンパウンド開発が行われている。本誌では東ソーが近年開発してきた射出成形用グレードである接着性改良グレード、低反り・耐ヒート

サイクルグレード、高寸法精度グレード、高熱伝導グレードを例に挙げ、材料開発の動向、市場での技術動向についてまとめた。

Sintering Kinetics at Constant Rates of Heating: Effect of Al₂O₃ on the Initial Sintering Stage of Fine Zirconia Powder

松井光二、大道信勝、大貝理治、榎本尚也*、北條純一*

J.Am.Ceram.Soc., 88(12), 3346-3352 (2005)

5mass% Y₂O₃を含むジルコニア微粉末の焼結性は、初期焼結過程に及ぼすAl₂O₃効果を解明するために調べた。定速昇温(CRH)の条件で成形体試料の収縮を測定すると、微量Al₂O₃を含む試料は、温度上昇とともに緻密化速度が増大することが分かった。この緻密化速度に焼結速度式を適用し、初期焼結での拡散の活性化エネルギーを求めた。その結果、Al₂O₃含有試料の活性化エネルギーは、Al₂O₃を含まない試料よりも低い値となった。CRHデータに適用できる、本著者らが誘導した新しい解析式を用いて、初期焼結の拡散機構を求めた。Al₂O₃が存在すると、拡散機構は粒界拡散から体積拡散に変化することが分かった。それゆえ、Al₂O₃の焼結促進効果は、初期焼結過程での体積拡散の活性化エネルギー低下によって説明される。

Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal

松井光二、大道信勝、大貝理治、吉田英弘*、幾原雄一*

J.Ceram.Soc.Japan, 114(3), 230-237 (2006)

Y₂O₃安定化正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)の微構造は、立方晶生成と粒成長過程に及ぼすY³⁺の役割を明らかにするために調べた。Y-TZPの立方晶は、1300より現れ始め、焼結温度の上昇とともに増大した。走査型透過型電子顕微鏡とナノプローブX線エネルギー分散型分光法(EDS)の測定から、1300まではY-TZPの粒子内部でのY³⁺分布はほぼ均一であり、1500ではY³⁺濃度の高い立方晶領域が粒子内部に形成されることが分かった。高分解能透過型電子顕微鏡とナノプローブEDSの測定では、Y-TZPの粒界にはアモルファス相は存在せず、Y³⁺が10nmの幅で偏析していることが確認された。このY³⁺の偏析ピークは1300で明瞭に現れ、焼結温度の上昇とともに増大した。これらの結果から、立方晶領域はY³⁺の偏析している粒界から形成され始めることが分かった。Y-TZP

の立方晶生成メカニズムは、本著者らが提案している粒界偏析誘起相変態モデルで、粒成長挙動は粒界に偏析している Y^{3+} の溶質ドラッグ効果で説明された。

構造材料への応用 ジルコニア・セラミックス

松井光二、窪田吉孝*

希土類の機能と応用 第9章、1、294-301 (2006)

希土類酸化物のイットリア (Y_2O_3) は、カルシア (CaO) やマグネシア (MgO) とならびジルコニア・セラミックスの代表的な安定化剤としてよく知られている。しかし、 Y_2O_3 は高価なため、旧来のジルコニア・セラミックスの中では性能が重視されている比較的付加価値の高いジルコニア酸素センサの安定化剤の用途に主に使用されてきた。しかしながら、大凡25年前に Y_2O_3 を安定化剤として湿式法で合成されたジルコニア粉末を原料に用いて開発された高強度・高靱性ジルコニア・ファインセラミックス (Y_2O_3 安定化正方晶ジルコニア焼結体) が、全てのセラミックスの中で最高の強度・靱性を有することが世の中に広く認識されるや“構造材料として使用可能なセラミックス”として、一躍ファインセラミックスの代表選手として注目されるようになった。

Effect of Alumina-Doping on Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation in

Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal

松井光二、大道信勝、大貝理治、吉田英弘*、幾原雄一*

J. Mater. Res., 21(9) 2278 - 2289 (2006)

1100 1650 で焼結させた Al_2O_3 ドープ Y_2O_3 安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP) の微構造変化は、立方晶生成と粒成長過程に及ぼす Al_2O_3 ドープ効果を明らかにするために調べた。Y-TZPの焼結速度は、 Al_2O_3 ドープによって著しく増大した。更に、1500 より高い温度では、 Al_2O_3 をドープしていないY-TZPに比べて粒成長は著しく進行し、立体晶率は増大していくことが分かった。高分解能透過型電子顕微鏡とナノプローブX線エネルギー分散型分光法の測定から、 Al_2O_3 ドープY-TZPの粒界面にはアモルファス相は存在せず、 Y^{3+} と Al^{3+} がそれぞれ 10、6nmの幅で粒界に偏析していることが確認された。 Al^{3+} の粒界偏析ピークは、1100 で確認され、焼結温度の上昇とともに増大していくことが分かった。 Al_2O_3 ドープY-TZPの立方晶生成と粒成長挙動は、粒界に偏析している Al^{3+} を考慮することによって合理的に説明される。

Sintering Kinetics at Constant Rates of Heating : Effect of Alumina on the Initial Sintering Stage of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia Powder

松井光二、田中賢治*、榎本尚也*、北條純一*

J. Ceram. Soc. Jpn., 114(9) 763 - 768 (2006)

8mol% Y_2O_3 安定化立方晶ジルコニア (Y-CSZ) 粉末について、初期焼結過程でのアルミナ添加効果を調べた。Y-CSZ成形体の収縮挙動は、定速昇温 (CRH) の条件で測定した。0.25mass% Al_2O_3 を含有する成形体は、温度上昇に伴って緻密化速度が増加した。緻密化曲線の解析により、初期焼結の拡散の活性化エネルギーを求めると、 Al_2O_3 含有成形体の活性化エネルギーは、 Al_2O_3 無添加品よりも減少することが分かった。本著者らが誘導したCRHデータに適用できる新しい解析方法で初期焼結過程での拡散機構を求めると、 Al_2O_3 添加により拡散機構が粒界拡散から体積拡散に変化することが明らかになった。それゆえ、 Al_2O_3 添加の効果は、初期焼結過程での体積拡散の活性化エネルギーが減少するために緻密化速度が増大したと説明される。

Microstructure and Surface Segregation of 3 mol% Y_2O_3 doped ZrO_2 particle

井誠一郎*、吉田英弘*、松井光二、大道信勝、幾原雄一*

J. Am. Ceram. Soc., 89(9) 2952 - 2955 (2006)

透過型電子顕微鏡を用いて、3mol% Y_2O_3 ドープジルコニア・ナノ粉末の微構造を観察した。粒子内部の Y^{3+} 分布は、ナノプローブX線エネルギー分散型分光法によって測定した。正方晶単相粒子と正方晶・単斜晶混相粒子が観察され、EDS解析では、正方晶粒子の表面に Y^{3+} が偏析していることが分かった。正方晶単斜晶変態の由来は、粉碎操作での外部応力に起因していると考察された。

陽イオン分析カラムTSKgel SuperIC-CRの特長とその応用

佐藤真治、津田輝彦、多田芳光

東ソー研究・技術報告、Vol.49、49-55、(2005)

ナトリウムイオンとアンモニウムイオンの分離に対し、高い選択性を有するTSKgel SuperIC-CRカラムの開発を完了した。本カラムの各種分離特性 (溶離液組成等分析条件の影響、陽イオンの検出感度、定量性、夾雑イオンの影響など) を報告すると共に、アンモニウムイオンを含む環境試料の分析例について紹介する。

生体高分子脱塩用カラムTSKge I BioAssist DSの特性とその応用

村中和昭、荒木康祐、山中麻帆、三苦恵民

東ソー研究・技術報告、Vol.49、57-59、(2005)

イオン交換などで分離された蛋白質溶液に含まれる塩をゲルろ過により蛋白質から分離する脱塩用カラムの開発を完了した。本カラムの特性と応用例について紹介する。

逆相分析カラムTSKgel ODS-100V, ODS-100Zの特性とその応用

山崎浩行、小熊司、三苦恵民

東ソー研究・技術報告、Vol.49、61-67、(2005)

塩基性及び酸性化合物に対するイオンの相互作用を極小に抑えた新規逆相充填剤ODS-100V及びODS-100Zの開発を完了した。競合品との比較を含め本カラムの特性とその応用例について紹介する。

Catalytic Vapor-Phase Oxidation of 2,2,2-Trifluoroethanol

H. Mimura, A. Watanabe, K. Kawada

Journal of Fluorine Chemistry, 127, 519-523 (2006)

バナジウム担持触媒を用いた2,2,2-トリフルオロエタノールの気相酸化反応によるトリフルオロアセトアルデヒドの合成を検討した。担体の違い及び助触媒の添加による反応結果への大きな影響が観察された。ZrO₂担持触媒、Al₂O₃担持触媒を用いた場合に高い触媒活性、高い選択性が得られた。助触媒としては、MoO₃、SnO₂がそれぞれ選択性、触媒活性への効果を示した。連続反応による触媒寿命の試験の結果、Al₂O₃担持触媒は、数十時間で顕著に活性、選択性が低下したのに対し、ZrO₂担持触媒は、2000時間性能変化が認められなかった。

Polyamine-Functionalized Mesoporous Silicas: Preparation, Structural Analysis and Oxyanion Adsorption

吉武英昭*, 小磯恵美*, 堀江治之, 吉村浩幸

Microporous and Mesoporous Materials, 85, 183-194 (2005)

メソポーラスシリカ上の3-クロロプロピル基とエチレンアミン(EA)類を反応させる新しいアミン官能基導入法によりEAを反応させた。メソポーラスシリカとしてMCM-41、SBA-15を用い、細孔径と反応させるEA鎖の結合量(官能基導入量)の関係を明らかにした。次に、EA修飾メソポーラスシリカの重金属吸

着能について評価した。MCM-41とSBA-15ではEAのシリカ担体への吸着形態が異なり、またヒ素(HAsO₄²⁻)吸着量も担体、およびEA鎖長に大きく依存した。さらに、メソポーラス構造の重金属吸着における役割についても考察した。

ゼオライトを複合した高活性VOC燃焼触媒

小林渉、高光泰之、中野雅雄

東ソー研究・技術報告、49、77-81 (2005)

ゼオライトの触媒機能に着目し、VOC排ガスの処理について検討した。ゼオライトを複合した触媒は従来のPt/Al₂O₃触媒よりも少ないPt量で高いVOC浄化性能を示すことを見出した。この触媒は、これまでは困難とされていた塩素化VOCへの適応も可能であり、またトルエンの代替溶剤として使用が拡大しているIPAや酢酸エチルについても非常に高い浄化性能を有している。本触媒を用いた排ガス浄化システムが、自社のプロセスに設置され稼動中である。

光学活性ポリマレイミドの合成と光学異性体分離剤としての応用

柳瀬学、河畑光時、宮田卓也、香川巧

東ソー研究・技術報告、49、29-37 (2005)

N-置換光学活性ポリマレイミドは、光学異性体分離剤としての機能をもつことが知られている。本研究では、新規光学異性体分離剤の開発を目指し、側鎖に不斉点を有する各種N-置換ポリマレイミドの合成及び分離能の検討を行った。優れた分離能をもつポリマーについては、各種合成条件検討、及び光学異性体分離能の詳細調査を行った。分離化合物数、分離性能[分離係数()及び分離度(R_s)]が非常に優れる、PMBMI;(S,S)-ポリ[(S)-N-1-フェニルエチル-1-マレイミド]、PCHEMI;(S,S)-ポリ[(S)-N-1-シクロヘキシルエチル-1-マレイミド]、PBCPMI{(N-[(1S,2S)-2-ベンジルオキシシクロペンチル]マレイミド)の3種を、分離剤として用いた。これら3種のポリマーについて、各種重合条件の最適化を行い、重合温度、触媒量を決定した。ポリマーの晶析条件検討では、重合後にはPMBMI;70%、PCHEMI;55%、PBCPMI;65%であった高分子量成分比率が、晶析後ではPMBMI,PBCPMI;90%、PCHEMI;70%に向上する晶析法を確立した。また分離能の詳細評価の結果、当社ポリマレイミドは分離可能化合物における分離係数()が高く、特にカルボン酸類、エステル類、及びアミド類等のキラル中間体として有用な含カルボニル化合物類に対して、高い分離性能を発現した。

電解二酸化マンガン (EMD) の構造水に関する研究 未次和正、関谷和夫、庄司孝之

東ソー研究・技術報告、49、21-27 (2005)

電解二酸化マンガン (EMD) の電気化学活性は、多量の構造水により発現されると言われている。本報告では、未だ明らかではないEMD中の構造水と結晶構造との関係を明らかにするために、様々な電解条件でEMDを準備し、それらの構造水を熱分析法で、結晶構造をX線回折法で測定した。X線回折法による解析の結果、EMDのXRD(CuK α)パターンで $2\theta = 67^\circ$ に現れる回折線は(002)ではなく、(061)と指数付けする方が極めて妥当であった。(061)を用いた方法に従うと、EMDのJahn-Teller distortion factorは、熱分析法によって求めた構造水量と極めて良い相関を示した。これは、構造不整(例えばmicrotwin)によって引き起こされる格子歪が、構造水によって増加したものと解釈された。

RMA-3: Synthesis and Structure of a Novel Rb-Aluminosilicate Zeolite

T. Ikeda*, K. Itabashi

Chemical Communication, 2753-2755 (2005)

構造指向剤を用いないRb-アルミノシリケートゲルを攪拌下で水熱処理することにより、Si/Al=3.5-3.9の範囲の新規構造ゼオライトを合成した。XRD Rietveld解析により、 $0.49 \times 0.37 \text{ nm}$, $0.34 \times 0.38 \text{ nm}$ の8員環二次元細孔を有し、骨格は $4^6 8^4$ と $4^2 6^2 8^2$ から成る構成単位から形成されることを明らかにした。骨格内のRb $^+$ イオンサイトとSBUの位置関係から、Rb $^+$ イオンは単純な陽イオンとしてのみでなく、構造指向剤としても機能していると推定される。細孔径はA型ゼオライトと類似であり大きなRb $^+$ イオンを有しているため、液体窒素温度ではN $_2$ 分子をほとんど吸着しないが、骨格構造は1000 Åまで安定である。

Synthesis and Structural Characterization of LiNi $_{1/2-x}$ Mg $_x$ Mn $_{1/2}$ O $_2$ and LiNi $_{1/3-x}$ Mg $_x$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$

Y. Fujii, N. Suzuki, H. Miura, T. Shouji, N. Nakayama*

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 31, 279-282 (2006)

Liイオン二次電池の正極材料として、LiCoO $_2$ が実用化されて久しい。しかしながら、Co元素は、価格、毒性、安全性の面で問題がある。近年、LiNi $_{1/2}$ Mn $_{1/2}$ O $_2$ 、LiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ など省Co材料の研究開発が活発である。前記化合物については、超格子材料の可能性が議論されているが、その真偽は明らかではない。遷移

金属(Ni, Co, Mn)の原子散乱因子が近いことが、粉末X線回折での構造決定を妨げている。本報告では、Niを原子散乱因子が大きく異なるMgで置換することにより、その構造評価を行った。LiNi $_{1/2}$ Mn $_{1/2}$ O $_2$ におけるMg固溶限界は10モル%である一方、LiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ に対するMg置換は全律固溶となった。また、XRD、SAEDを用いて構造評価を行ったところ、ともにc-面内に $[3 \times 3]R30^\circ$ 型規則配列が確認された。一方で、そのc-軸方向の積層秩序は乱れており、グラファイトにみられるようなターボスタティックな構造と考えられた。

Effect of Chromatographic Conditions on Resolution on in High Performance Ion-Exchange Chromatography of Proteins()

加藤芳男

Journal of chromatography A, 1009(1-2), 141-145 (2003)

粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ の非多孔性アニオン交換クロマトグラフィによりタンパク質を分離する際、高分離が得られる条件を調査した。分離能に及ぼすグラジエント時間、流速、カラム長さの影響を広範囲な条件で調べた。その結果、高分離を得るために二種の異なった条件が存在することが判明した。一つは短いカラム長、高流速、短いグラジエント時間の条件で、分離時間は5~30分、さらには1~2分の分離も可能であった。もう一つは、高性能IECではあまり用いられないが、長いカラム長、低流速、長いグラジエント時間の条件であり、分離に数時間要するが、高分離能を達成可能であった。

触媒と発泡剤

吉村浩幸、米谷博行、木曾浩之、玉野豊

最新ポリウレタン材料と応用技術、82-95 (2005)

ポリウレタン(PU)の製造においては、主原料であるポリオール、イソシアネートの他に、触媒、整泡剤、発泡剤、難燃剤、鎖延長剤、架橋剤、安定剤等の副資材が、種々の用途と要求物性に応じて使われている。近年、環境問題の高まりから、主原料に加えてこれら副資材についても様々な改良が行なわれている。ポリウレタン触媒は、ポリウレタンフォーム製造において、硬化(発泡)速度だけでなく、フォームの流動性、発泡時のセルの安定性、フォーム物性等に大きな影響を与える。このため、触媒の選択及びその使用量は極めて重要である。特に、自動車、家具、建材の分野では、有機揮発性物質(VOC)の削減、塩素含有フルオロカーボン(CFC-11、HCFC-141b)の全廃等の大きな技術

的課題があり、触媒に求められるニーズは多様化してきている。本稿では、最近の技術動向を紹介しながら、ポリウレタン触媒の特性と選定のポイント及び発泡剤の技術動向について解説した。

各種材料の耐食性 その他の金属材料 クロム

榊 孝

腐食・防食ハンドブックCD-ROM第2版(2005)

金属クロムは、平衡論的には非常に活性な金属であるが、実用上は優れた耐食性を示す。これは表面に生成される酸化皮膜が緻密で、強い不動態皮膜となるからである。この性質を利用して、金属クロムは各種ステンレス鋼やニッケル基合金への添加元素として幅広く使用されている。ここでは、純クロムの各種酸やアルカリ水溶液環境下における耐食性、高温の各種ガス環境下における耐食性、その耐食性に及ぼすクロム純度の影響を示した。また、各種クロム基合金の耐食性と其の用途展望についても概説した。

Characterization of Local Structures in Flexible Polyurethane Foams by Solid-state NMR and FTIR spectroscopy

H. Oka, Y. Tokunaga, T. Masuda, H. Kiso, H. Yoshimura

Journal of Cellular Plastics, 42(4), 307-323 (2006)

軟質ウレタンフォームをモデルに、固体NMRおよび顕微IRを用いてフォームを構成するハードセグメント(HS)及びソフトセグメント(SS)を定量的に解析した。この基礎データをもとに、ウレタンフォームの湿熱変形劣化メカニズムとアミン触媒のフォームに対する影響を明らかにした。ウレタンフォームの湿熱変形試験(HACS)による劣化は、SSのポリエーテルポリオールの変性ではなく、HSに水素結合したウレタン結合の選択的な加水分解反応によって引き起こされる。アミン触媒は、その分子構造により、生成するHSサイズに影響し、樹脂化触媒は、大きいHSを、泡化触媒は、小さいHSを生成する。通常のアミン触媒は、HACSを極端に悪化させないが、反応型アミン触媒は、ウレタン樹脂中に残り、水素結合したウレタン結合を加水分解にさせ、HACS試験結果を大きく悪化させる。

プラスチック材料中の配合剤の分析

高取永一、香川信之

日本ゴム協会誌、79、330-334(2006)

プラスチックは熱や光に曝されると強度低下、変色

が起こる。そのため、一般的に耐光安定剤などが配合される。汎用材料であるポリプロピレンも耐光安定剤が無しには実用化されなかったと言われている。配合剤はベレタイズや成形加工の際に添加される。したがって、製品中の濃度を知ることが、品質管理や材料設計の際に必要な。また、安全上、使用制限される配合剤の有無を確認することも求められる。本稿ではプラスチックに使用される有機系配合剤の分析法について公表された技術情報の内容を概観した後、汎用プラスチックであるポリオレフィンや塩ビでの工業的分析の例を示した。