

投稿論文要旨 2002年10月1日～2003年9月30日

有機EL向け平坦ITO膜形成用ターゲットの開発

内海健太郎、伊藤謙一、寺岡秀樹

東ソー研究・技術報告、46、11 - 15 (2002)

スパッタリング法を用いて作製された結晶ITO膜の表面には、スパイク状突起が形成される。このスパイク状突起は、有機ELディスプレイにおけるダークスポット不良の原因と考えられ、その低減が望まれている。今回、粉末調整工程および焼成工程の制御により、ITO薄膜上に形成されるスパイク状突起を低減可能なターゲット (ITO - SL) を開発した。本ターゲットを従来のターゲットに置き換えることにより、プロセスおよび装置を変更すること無く、また他の薄膜特性 (電気特性、光学特性) を大きく変化させること無く、スパイク状突起の低減が可能となる。

Effects of Low - Oxygen - Content Metalorganic Precursors on AllnAs and High Mobility Transistor Structure with the Thick AllnAs Buffer Layer

田中剛、徳留功一*、宮本恭幸*

Japan Journal of Applied Physics, 42(8B) part 2 (2003)

東ソー・ファインケム製のEGMA (Electron Grade Metal Alkyls) 材料の成膜評価を行った。EGMA材料の高純度を示すために、AllnAsとHEMT構造を成長した。SIMSで測定したAllnAs膜中の酸素濃度は $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ と世界最低値であった。また、基板表面からの不純物を低減するためにAllnAsバッファ層を $2.5 \mu\text{m}$ 挿入した、AllnAs / InP / AllnAs HEMT構造では、材料の高純度を示す移動度: μ が、300Kで $5500 \text{cm}^2 / \text{Vsec}$ 、77Kで $110000 \text{cm}^2 / \text{Vsec}$ 、同様なバッファ層を導入したAllnAs / GaInAs HEMT構造で、300Kで $12000 \text{cm}^2 / \text{Vsec}$ 、77Kで $92000 \text{cm}^2 / \text{Vsec}$ で共に世界最高値であり、EGMA材料の高純度を証明した。

Ruthenium Film with High Nuclear Density Deposited by MOCVD Using a Novel Liquid Precursor

T. Shibutami, K. Kawano, N. Oshima, S. Yokoyama*, H. Funakubo*

Electrochemical and Solid - State Letters, 6(9), C117 - C119 (2003)

新規CVD材料である (2,4 - ジメチルペンタジエニル)

(エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム: Ru (DMPD) (EtCP) を原料として用い、MOCVD法による金属Ru薄膜の形成検討を実施した。SiO₂ / Si基板上、成膜温度260 ~ 500 の成膜条件において、成膜特性及び得られた膜の物理特性を既知材料のRu(EtCp)₂との比較により評価した結果、新規CVD材料を原料として用いると、すべての温度域で安定して金属Ru膜の形成が可能であり、Ru初期核の発生頻度が高く、生成した核のグレインサイズが小さい特徴を有していた。さらに、既存材料と比較して、インキュベーションタイムといわれる基板上に金属Ruが成膜されない時間がきわめて短く、事実上ほとんど観察されないという特徴を有していた。

Mass - Production System of Nearly Monodisperse Diameter Gel Particles Using Droplets Formation in a Microchannel

A. Kawai, T. Futami, H. Kiriya, K. Katayama, K. Nishizawa

Micro Total Analysis Systems 2002, 1, 368 - 370 (2002)

パイレックスガラス上に作製した基本Y字微小流路構造体のデザインを変更したものにおいて、各導入口に有機相 (酢酸ブチル) 及びポリビニルアルコール3%水溶液の送液速度による液滴化現象及び粒径分散を観察した。その結果、流速、流路幅、Y字交差角度のパラメータを制御することで、粒子径が単分散に近い液滴生成が可能であることを確認した。Y字公差角度44°流路幅140 μm 深さ50 μm の微小流路を円形基板上に100本配置し、更に3枚をパイルアップして試作機を作製し、均一な液滴生成が可能であることを確認し、各送液速度3ml / min (1本当り10 $\mu\text{l} / \text{min}$) において全ての流路において液滴が均一且つ安定して生成されることを確認し、Y字微小流路内での連続送液による液滴生成現象をゲルパーティクル製品群への適用及び大量生産が可能であることを示した。

微小流路における相分離能向上の研究

大川朋裕、及川智之、片山晃治、西澤恵一郎

第7回化学とマイクロ・ナノシステム研究会予稿集、52 (2003)

マイクロリアクターは、その微小空間内における短い分子拡散距離や大きな比界面積の硬化により、速やか

な混合効果等、化学合成における有効性が示されている。また微小空間内の流体は安定的に層流状態を形成するため、相分離による分離操作、抽出、反応時間の精密制御等の可能性も示唆されている。しかしながら例えば2入力2出力の微小流路出口での完全な2液の相分離は極めて難しい技術であることが我々の基礎検討により明らかになった。そこで我々は流路内に相分離に有効な微細構造を形成することにより、相分離能を飛躍的に向上させた。

マイクロ流体技術を適用した均一分散粒子製造装置

西澤恵一郎、福田三壽

化学装置、9、79 - 83 (2003)

マイクロ流路技術及び安定送液技術を中核技術として開発してきた分級不要ゲル製造装置に関し、その(1)開発背景(2)重要技術とそのブレークスルー(3)開発のポイント(4)マイクロリアクタの可能性/今後の展開について概要報告。

東ソーマイクロリアクターの開発のポイントとして下記の技術要素開発に注力。

(1) 安価なリアクター/着脱性の確保

(2) 積層化技術と安定送液技術

(2) マイクロリアクター現有設備との融合

上記技術の実証として分級不要ゲル製造プロセスへの適用を検討し、その可能性を示した。本検討における知見としてマイクロリアクターの実用化に向け重要と思われる技術要素として下記項目である。

(1) 数千~数万流路の高精度形成とその品質管理(2)安定送液技術(3)装置コストの低減(4)現実的なシステムコンセプト

結核菌測定試薬の開発

益田昇佳、土屋滋夫、伊澤祐一、徳永巧、近藤雅英、堀江隆一、保川清、石黒敬彦

東ソー研究報告、46、3 - 9 (2002)

われわれは、近年、均一測定を可能とする「INAFプローブ」と一定温度のRNA増幅法である「TRC反応」の2つの技術を要素技術とする「TRC法」を開発した。今回、われわれはTRC法を用いて、結核菌を特異的に検出する試薬を開発した。この試薬の標的遺伝子は、結核菌群特異的蛋白質抗原であるProtein antigen b (*pab*) のmRNAである。反応液からの520nmの蛍光のリアルタイムモニタリングには、われわれが作製した専用の蛍光検出器を用いた。反応液の蛍光強度は、サンプル中の標準*Pab* RNAの初期コピー数に依存し、一定の蛍光強度比(反応液の蛍光強度/反応開始時の

蛍光強度)に達するまでの時間を測定することで、未知試料中の*Pab* mRNAの初期コピー数の定量が可能であった。また、本試薬は、結核菌に感染した患者の喀痰を特異的に検出し、非結核性抗酸菌アビウムやイントラセラーに感染した患者の喀痰は検出しなかった。さらに、われわれはTRC法を用いることにより、BCGを抗結核剤存在下で培養する24時間で、薬剤非存在下のときと比べて*Pab* mRNA発現量が著しく減少することを見出した。この結果は、TRC法は生菌検出に有効であり結核患者の治療効果のモニタリングに有効であることだけでなく、迅速な結核菌薬剤感受性試験への応用の可能性を示すものである。

書き換え型DVD用新規保護層材料

稲生俊雄、向後雅則、内田雅人、飯草仁志

東ソー研究報告、46、17 - 23 (2002)

デジタル放送が開始され、コンピュータ用途だけでなくビデオ用途においても書き換え型DVDに対する大容量化、高転送レート化の需要が益々高くなっており、使用される記録層の高速結晶化が必要不可欠となっている。

今回、保護層に高速結晶化機能を付加する事によって界面層無しの単純な構造において高転送レートを実現する事を目的として保護層材料の探索研究を行なった。

記録層と保護層との漏れ性が悪いほど結晶核生成が容易となり高速結晶化が実現するという作業仮説を立案し探索を行なった結果、 Ta_2O_5 系保護層が高速結晶化特性を有する事を見出し、また、TEM観察から記録層の高密度結晶核生成現象を確認し、作業仮説を直接的に立証した。

さらに、ユーザーに対し本開発保護層を使用した試作ディスク、及び、スパッタリングターゲットを提出し良好な評価結果を得た。

Fusion Protein of Interleukin-6 and Interleukin-6 Receptor without Polypeptide Linker

K. Yasukawa, S. Tsuchiya, T. Ekida, H. Iida, T. Ide, D. Miki, H. Yagame, K. Murayama, T. Ishiguro

Journal of Bioscience and Bioengineering, 96 (1), 38 - 46 (2003)

われわれはメタノール資化性酵母ピキアパストリスを用いて、インターロイキン-6 (IL-6) とインターロイキン-6レセプター (IL-6R) から成る新規な組換え融合蛋白質FP6を調製した。この蛋白質は、細胞表面に存在しシグナル伝達を担う糖蛋白質であるgp130

を刺激し、造血領域の治療薬としての可能性が示された。一般に、2つの蛋白質を遺伝子工学的に融合させる場合は、2つの蛋白質が本来の立体構造をとれるように、リンカーが必要であると考えられている。ただし、このリンカーは、抗原性を低下させるためには除去することが望ましい。われわれは、IL-6RのC末端をIL-6のN末端にリンカーを用いず直接結合させることにより、gp130への結合性を損なうことなく、IL-6の刺激を伝えることを見出した。そして、精製されたFP6は、インピトロでは造血前駆細胞に対し各種のコロニー形成を、インピボでは血小板増加をそれぞれ誘導した。さらに精製されたFP6は分子量や活性が同じであるが、等電点が異なる4つの成分に分離された。この等電点の違いは、糖鎖の不均一性による。分子量だけでなく等電点においても均一なFP6が得られたことは、臨床応用を目的としたより詳細な解析に有効である。

オレフィン・マレイミド共重合体

土井亨、春成武

光学用透明樹脂(2001)

情報産業の急成長に伴い、光学レンズ、光ファイバー、液晶ディスプレイなど多くの用途において、無機ガラスのプラスチック化が進められている。しかしながら、既存のプラスチックでは多様化する市場ニーズに十分対応できない。オレフィン・マレイミド共重合体は、複屈折が小さい、屈折率の波長依存性が小さいなど光学特性に優れた熱可塑性プラスチックである。また、良好な耐熱性、高い剛性などユニークな特性を有している。本材料の特徴を、既存のアクリル樹脂、ポリカーボネートなどと比較し紹介した。

LDPEの加工履歴とレオロジー特性

山口政之

東ソー研究・技術報告、46、25-31(2002)

LDPEのレオロジー特性は、過去に受けた加工履歴によって異なる。溶融張力や一軸伸長粘度のひずみ硬化などの溶融弾性は、加工履歴によって低下する。加工履歴の大きさは、せん断応力の大きさ、加工時間の積に比例する。また、本現象は分子鎖の配向によって長鎖分岐の関与したからみ合い相互作用が低下するために生じる。ただし、ロール混練機では、分子配向の緩和が生じやすいために溶融弾性の低下は生じにくい。

AC剤不要押出ラミネートグレード

幸田真吾、出口聖、雪岡聡

東ソー研究・技術報告、46、33-36(2002)

押出ラミネート成形法は、食品や医薬品、トイレタリー製品等の包装材料を製造する代表的な方法である。同成形法では、PETやポリアミド基材に対し、アンカーコート剤(AC剤)と呼ばれる溶剤型接着促進剤が用いられていたが、溶剤排出や作業性などの問題があり、本工程の簡略化が望まれていた。

そこで、当社は、以下のような特性を示すAC剤不要ラミネートグレードを開発した。

LDPEと同様に、通常の押出ラミネート成形機に用いて成形ができる。

300m/分以上の成形速度においても十分な接着性を発現する。

PETのみならず、ポリアミド(PA)基材に対しても高い接着強度が得られる。

押出ラミネート加工装置への表面処理設備を不要とすることが可能である。

ラミネート成形後、常温保管においても十分な接着性を発現することができ、フィルム熱処理工程を不要とすることが可能である。

排水性舗装用石油樹脂ペトコール150ASの技術と特徴

服部晃幸、山川浩

東ソー研究・技術報告、46、37-40(2002)

排水性舗装は、大きな骨材(砂利等)を点接着し、空隙率を20%前後に高めた新しい舗装である。雨天時に雨水が舗装中を流れるため排水性に優れ、ハイドロプレーニング現象の抑制に有効である他、タイヤとの摩擦音が路面に吸収されるため騒音防止にも効果がある。

排水性舗装には骨材の変化に追従する柔軟性と轍掘れを抑制する耐熱変形性が要求されるため、熱可塑性エラストマー(SBS)と芳香族系石油樹脂とで改質された特殊なモルフォロジーを有する改質アスファルトが用いられる。

排水性舗装向けに開発した石油樹脂の新規グレード「ペトコール150AS」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する。

Synthesis of AB and ABA Type Block Copolymers of Vinyl Chloride Using Iniferter Technique

Y. Oki, Y. Okamoto*

Polymer Journal, 34(10), 736-741(2002)

特定の開始剤存在下塩化ビニルを光重合し、得られる反応性ポリマーを用いることにより、塩化ビニルのP

ロック共重合体が初めて合成が可能となった。ベンジル(N,N-ジエチルジチオカルバメート)(BDC)及びp-キシリレンビス(N,N-ジエチルジチオカルバメート)(XDC)を開始剤として用い、塩化ビニルの重合を1,2-ジクロロエタン中光照射下30にて行った。NMR分析より、BDCからは1官能性、XDCからは2官能性の反応性ポリ塩化ビニルがそれぞれ得られた。次に、これら反応性ポリ塩化ビニルとスチレンとの共重合をシクロヘキサノン中光照射下30で行ったところ、1官能性ポリマーからはABタイプ(ポリスチレン-ポリ塩化ビニル)、2官能性ポリマーからはABAタイプ(ポリスチレン-ポリ塩化ビニル-ポリスチレン)のブロック共重合体がそれぞれ得られた。これら共重合反応は、重合時間とともに分子量が増大するリビング重合性を示した。また、酢酸ビニルと1官能性ポリ塩化ビニルとの光共重合をスチレンと同様に行ったところ、酢酸ビニルにおいてもABタイプ(ポリ塩化ビニル-ポリ酢酸ビニル)のブロック共重合体が得られた。

Relation Between Molecular Structure and Flow Instability for Ethylene/Olefin Copolymers
M. Yamaguchi, H. Miyata, V. Tan*, C. G. Gogos*
Polymer 43(19), 5249 - 5255 (2002)

溶融粘度が等しく、 α -オレフィン共重合量の異なる種々のエチレン/ α -オレフィン共重合体を用いて、押出成形加工における不安定流動を検討した。実験の結果、 α -オレフィンが高級であり、かつ、その共重合量が多いほど、不安定流動を生じる臨界応力は低下することが判明した。さらに、臨界応力の大きさはゴム状平衡弾性率と対応することが明らかになった。粘度が等しい場合、平衡弾性率が低い物質は緩和時間が短くなる。その結果、押出成形時に固定的な挙動を示し不安定流動が生じると考えられる。

Quantitative Assessment of Strain Hardening of Low-Density Polyethylene Melts by the Molecular Stress Function Model
M. Yamaguchi, M. H. Wagner*, M. Takahashi*
J. Rheology 43(3), 779 - 793 (2003)

LDPEにおける一軸伸長粘度の成長曲線をMSF(molecular stress function)モデルを用いて計算し、実験データとの比較を行った。計算値は実験値と良好に一致し、MSFモデルにより分岐高分子の非線形レオロジーが記述できることを確認した。さらに、

本モデルに用いられる非線形性を示すパラメーターは、長鎖分岐の頻度を示すことが示唆された。

Effect of "Topotactic" Reduction Product of Molybdenum Disulfide on Catalytic Activity of Metallocene Catalyst for Olefin Polymerization
S. Yamada, A. Yano, M. Sato, T. Itoh*

J. Mol. Catal. A, Chem. 200, 239 - 249 (2003)

二次元層状ホスト化合物である二硫化モリブデン(MoS_2)のトポタクティック還元反応($x\text{Li}^+ + \text{Xe}^- + [\text{MoS}_2] \rightarrow [\text{Li}^+ \cdot \text{[MoS}_2\text{]}]^-$)により、 MoS_2 層間()に Li^+ をインターカレートし、更にイオン交換することによって、 MoS_2 ジメチルアニリニウム塩($[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+ \cdot \text{[MoS}_2\text{]}]^-$; $x = 0.09 - 0.23$)を合成した。メタロセン/有機アルミニウム触媒系エチレン重合において、本ジメチルアニリニウム塩の添加効果を検討した結果、メタロセン当たりの触媒活性は、本ジメチルアニリニウム塩の添加によって増加し、メタロセン触媒の活性化剤として有効に作用することを確認した。また、触媒活性は、ジメチルアニリニウム塩の仕込量および $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ 含量(x)の増大に伴って著しく改善され、 MoS_2 層間の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ の内、エッジ部分の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ だけがメタロセンの活性化に寄与していることが示唆された。本触媒系で得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体は、狭い分子量分布と均一なコモノマー組成を持ち、メタロセン触媒で得られる重合体の典型的な構造を持つことも確認された。

Phenylacetate Synthesis by Oxyacetoxylation of Benzene on Pd-Catalyst

T. Asakawa, Y. Mori, T. Doi, S. Tokumaru, T. Miyake*

Studies in surface science and catalysis, 145, 539 - 540 (2003)

二次元パラジウム合金を触媒に用い、ベンゼンの酸化アセトキシル化によるフェニルアセテートの合成を液相反応系で検討した。第二金属の検討から、アンチモン、ビスマスおよびテルルがパラジウム触媒の活性を向上させた。アンチモンまたはビスマスを用いたパラジウム合金触媒は触媒活性の低下が認められ、パラジウムの溶出が原因と推測された。しかし、テルルと合金化したパラジウム触媒はパラジウムの溶出が極めて少なく、触媒活性の低下を抑制できた。また、担体の影響を検討し、ジルコニアがパラジウム-テルル合金の安定化に効果を示すことが判り、パラジウム-テルル/ジルコニアはベンゼンの酸化アセトキシル化に有

効な触媒であることを明らかにした。

Rheological Properties of LDPE Processed by Conventional Processing Machines

M. Yamaguchi, D. B. Todd*, C. G. Gogos*

Advances in Polymer Technology, 22, 179 - 187 (2003)

加工履歴がLDPEのレオロジー特性および加工特性に及ぼす影響を検討した。インターナルミキサーや二軸押出機で加工することにより溶融弾性は大きく低下することが判明。また、二軸押出機のスクリュウ構成も重要であり、ニーディングブロックではフルフライトスクリュウよりも溶融弾性が低下しにくいことが明らかになった。溶融弾性の強さは長鎖分岐のからみ合い相互作用によって決定する。ニーディングブロックでは、流動方向が激しく変化するため分子配向が阻害され、その結果、からみ合い相互作用が低下しにくくなる。

Hydrophobicity Gradient Columns for the Separation of Trypsin Inhibitor by Hydrophobic Interaction Chromatography at Low Salt Concentration

Y. Kato, S. Nakatani, K. Nakamura, T. Kitamura, H. Moriyama, M. Hasegawa, H. Sasaki

J. Chromatogr. A, 986(1), 83 - 88 (2003)

HICはタンパク質の分離、精製に用いられる液体クロマトグラフィーの主なモードの一つであるが、実用上の最大の欠点は高濃度の塩(1.5 - 2.0M 硫酸など)を使用する事である。この点の改善策として疎水性を適度に調節した充填剤を用いて硫酸濃度0.3 - 0.5Mから0へのグラジエントで分離する方法について先に報告したが、不純物を多く含む試料の場合には分離に時間がかかるという難点があった。そこで、疎水性の異なる充填剤をつめた複数のカラムを接続した“疎水性グラジエントカラム”を使って分離時間の短縮を検討したところ、疎水性が大幅に異なる不純物を含む試料でも適当な時間内に分離できた。“疎水性グラジエントカラム”を用いれば分離時間が短縮でき、HICによるタンパク質の精製コストが低減できる。

展望：腐食防食技術に関し近年思うこと

榊孝

材料と環境、51、531 (2002)

腐食による事故が発生すると、それによる損失は膨大な額に及ぶ。また社会的信用を失うことにもなること

から、化学装置の保安、管理はプラントの安全確保の上で極めて重要である。本稿ではこれまでの筆者のささやかな体験から、最近思う装置材料評価技術者への課題について述べた。

Asymmetric Catalysis with Self - Organized Chiral Lanthanum Complex ; Complexes : Practical and Highly Enantioselective Epoxidation of α, β - Unsaturated Ketones

稲永淳二*, 香川巧

Chirality, 15, 83 - 88 (2003)

ランタノイドイソプロポシドを用いた不斉エポキシ化反応についての総説を稲永先生との共著で投稿。トリフェニルフォスフィンオキサイド添加系での高光学選択性の達成結果、触媒の安定性検討及びその改良、不斉増幅、反応メカニズム考察について記述。

有機金属反応を利用したファインケミカルズの開発

江口久雄、西山正一、石川真一

ファインケミカル、32 (2), 5 - 10 (2003)

急速に進歩している有機金属化学を利用することにより、ハロゲン原料から広範囲の機能性化合物が合成可能となる。著者らの研究グループは、ハロゲン - 有機金属反応に関する研究に取組み、特徴ある反応技術(グリニヤール - ビニル化反応、ヘック - カルボニル化反応、ヘック - アミノ化反応)を開発した。更に、この反応技術を用いて、レジスト用モノマー製品群や有機EL材料などの商品化に成功した。本稿では、著書らの研究概要を解説した。

Characteristics of MOR - Framework Zeolites Synthesized in Fluoride - Containing Media and Related Ordered Distribution of Al Atoms in the Framework

M. Kato*, K. Itabashi, A. Matsumoto*, K. Tsutsumi*

The Journal of Physical Chemistry B, 107, 1788 - 1797 (2003)

フッ素イオン添加法によりSi / Al比 = 5 - 10のモルデナイト型ゼオライトを合成し、キャラクタリゼーションを行った。結晶構造はアルカリ添加法モルデナイトと本質的に同じであるが、結晶成長方向と結晶形状、ベンゼン吸着特性、耐熱性などに大きな差異が観測された。²⁹Si - MAS NMR測定では、骨格内のAl原子分布にも差があることが分かった。Loewenstein則と2Al / 5 - ring回避則を適用し、CCM法により骨格内Al分布を詳細に解析した結果、Al原子は12員環を構成す

る細孔面にのみ存在することが分かった。従来法モルデナイトとの物性の違いはこのAl原子分布の違いにより説明できる。

Direct Hydrothermal Synthesis and Stabilization of High - Silica Mordenite (Si : Al = 25) Using Tetraethylammonium and Fluoride Ions

H. Sasaki*, Y. Oumi*, K. Itabashi, B. Lu*, T. Teranishi*, T. Sano*

Journal of Material Chemistry, 13, 1173 - 1179(2003)
構造規定剤としてのTEAOHとNaFを添加した系からのハイシリカモルデナイトの直接合成の検討を行い、最適条件下では最大Si / Al比 = 26.5の結晶の合成を可能にすることができた。NaFを添加しない系では最大Si / Al比 = 18であり、世界最高レベルの直接合成結晶である。これらの結晶の耐熱性はSi / Al比の増大と共に向上した。しかしながら、NaFが残存すると耐熱性が著しく損なわれることが明らかとなった。表面SiOHとNaFの反応によりNaOHが生成するためと推定される。

低粘度ペースト塩ビ壁紙グレードの開発

吉田信一、松本洋二

東ソー研究・技術報告、46、41 - 44 (2002)

壁紙製造におけるTVOC化及び製造コスト削減に対応するためにペースト塩ビレジジンに求められる品質は、低粘度ゾルを与えかつ発泡特性に優れることである。これら要求に応えるべくペースト塩ビの基本粒子径及び粒子径分布を厳密に制御することにより、粘度特性と発泡特性を両立したグレードを開発した。本稿では、その特徴について既存グレードと対抗グレードのデータとともに説明し、物性面での優位性と今後の市場展開の可能性について述べた。

Effects of Heat Treatment on Absorption Bands in OH - Free and OH - Containing Fused Quartz

N. Kuzuu*, H. Horikoshi, T. Nishimura* and Y. Kokubo*

Journal of Applied Physics, 93, 9062 - 9071 (2003)

天然の水晶粉を溶融して製造する溶融石英ガラスには、約5.1eVにピークを持つB2帯と呼ばれる吸収帯があり、熱処理により除去される事が知られている。B2帯には、B2、B2 と呼ばれる少なくとも2種類のものがある。溶融石英ガラスのB2帯の性質を調べたので結果について報告する。天然の石英粉を原料とした電気溶融(試料1; OH ~ 3ppm)および酸水素火

炎溶融(試料2; OH ~ 160ppm)をサンプルとして用いた。これらのサンプルを大気中1150、5h熱処理しその前後の蛍光および吸収スペクトルを測定した。いずれのサンプルとも熱処理前は、B2帯に特有なスペクトルが観察された。熱処理後、試料1のスペクトルは変化が見られなかったが、試料2では、スペクトル強度が大きく変化し、B2帯に特有な蛍光および吸収ピークがほとんど観察されなくなった。熱処理により、試料2でのみB2吸収帯の構造回復が起こった理由は、OH基濃度の違いによると考えられる。熱処理時のB2吸収帯の減少量とOH基濃度の減少量とは比例関係にある事が分かった。B2帯の構造として、Si : が考えられており、OH基による構造回復の反応モデルを提案した。

高電圧酸化物正極

岡田昌樹

電子とイオンの機能化学シリーズ、3、147 - 158
2003年5月26日

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化を達成することができる5V級の酸化物正極材料について解説した。具体的には、リチウムマンガスピネル(LiMn₂O₄)のマンガン(Mn)の一部を他の遷移金属で置換した材料(LiMn_{2-x}Me_xO₄, Me: 遷移金属)について、これまでの研究のレビューを行ない、さらに5Vの高電位を発現するメカニズムについて考察した。LiMn_{2-x}Me_xO₄材料の中でも、5Vのみで作動させることが可能で、高電圧酸化物正極としてもっとも有望なLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄に関しては、充放電時(=Niの酸化・還元)にJahn - Tellerイオン種であるNi³⁺が生成することによって結晶構造が3段階に変化し、これにより充放電プロファイルが変化することを報告した。

マンガン系正極材料

岡田昌樹、野口英行*、芳尾真幸*

エレクトロニクス材料・技術シリーズ 二次電池材料
この10年と今後、47 - 67

リチウムイオン電池用マンガン系正極材料に関して、過去10年間の研究開発動向に関して解説した。具体的には、リチウムマンガスピネル材料の結晶構造および組成と電池容量の関係、リチウムマンガスピネルの酸素量論性が電池性能に与える影響および5V級材料について、これまでの検討結果を中心に解説した。また、リチウムマンガスピネル材料が普及するために解決する必要のある最大の課題である高温安定性について、劣化のメカニズムとそれを制御する取組みに

ついて紹介した。さらに、最近の材料開発動向や実用機器（例えば、携帯機器、電動自転車、電動バイク、電力貯蔵用途）への適用例についてもレビューした。

Highly Enantioselective Homogeneous Catalysis of Chiral Rare Earth Phosphates in the Hetero-Diels - Alder Reaction

H. Furuno*, T. Kanbara, Y. Tanaka*, T. Hanamoto*, T. Kagawa, J. Inanaga*

Tetrahedron Letters, 44, 6129 - 6132 (2003)

希土類錯体をキラルルイス酸触媒とした、カルボニル化合物とダニシェフスキージエンとの不斉ヘテロディールスアルダー反応について、置換基の効果による影響（選択性逆転または向上）、触媒調整方法による影響（選択性向上）、新規基質としてケトン類の適用、および触媒の再利用の検討をおこなった。従来の無置換ピナフト - ルリン酸希土類錯体に対し、6位に高い置換基を導入させると、選択性が逆転するという興味深い結果が得られた。またピナフチル基のB環が飽和した触媒にすると、選択性が大きく向上し、触媒調整法変更により最高で99%eeを示すことが分かった。また従来型の触媒も、基質をケトエステルにすると、99%eeの選択性を示すことが明らかとなった。更に触媒再利用の検討を行ったところ、若干選択性の低下が見られるものの、触媒活性は保持される事が分かり、触媒再利用の可能性を見出した。

Effect of Chromatographic Conditions on Resolution in High - Performance Ion - Exchange Chromatography of Proteins on Nonporous Support

Y. Kato, K. Nakamura, T. Kitamura, T. Tsuda, M. Hasegawa and H. Sasaki

J. Chromatogr. A, 1009, 141 - 145 (2003)

直径2.5 μm の非多孔性充填剤を用いたタンパク質のイオン交換クロマトグラフィーにおいて流速、塩濃度勾配、カラム長の分離能への影響を調べた。その結果、高分離能が得られる条件が二つあることがわかった。一つは短いカラムを用いて塩濃度勾配を大きくし高流速での分離であり、短い分離時間で高分離能が得られ、高速分析に適している。もう一つは長いカラムを用い塩濃度勾配を小さくして低流速での分離であり、分離に長時間を要するが非常に高い分離能が得られ、プロテオーム分析など超高分離能分析に適している。

Characterization of *P* - Aminobenzamide - Based

Sorbent and its Use for High - Performance Affinity Chromatography

K. Nakamura, T. Suzuki, M. Hasegawa, Y. Kato, H. Sasaki, and K. Inoue*

J. Chromatogr. A, 1009, 133 - 139 (2003)

ポアサイズの異なる Toyopearl に *p* - aminobenzamide を固定化し、得られたゲルの基本的性質およびトリプシン様セリンプロテアーゼの精製について検討した。*p* - aminobenzamide の Toyopearl への固定化は還元アミノ化法により実施した。*p* - aminobenzamide の固定化量およびトリプシンの吸着量は Toyopearl のポアサイズにより異なり、特にトリプシンの吸着量は最大で 40mg / ml 以上となった。この充填剤は非常に安定であり、各種トリプシン様セリンプロテアーゼの精製に有効であった。

ゼオライトの世界20年を振り返って

板橋慶治

ゼオライト, 20 (3), 89 - 96 (2003)

この20年間、新しいゼオライトの合成研究は世界的に非常に活発であり、特にハイシリカ、大孔径ゼオライトの合成研究が進んでいる。新たに合成されたゼオライト種は約100種類にものぼり、新しい合成法も種々提案されている。応用面においては、材料の進歩と機能の進化、および膜分離などの新しい用途開発が進んでいる。約20年間のゼオライトの研究と技術およびゼオライト製品の進歩と変遷を個人的経験を交えて概説した。

Peptide Separation by Hydrophilic - Interaction Chromatography ; A review

T. Yoshida

Journal of Biochemical and Biophysical Methods (2003)

極性固定相と非極性移動相とを組み合わせた最近のペプチド分離について、レビューにまとめた。現在、この手法は親水性相互作用クロマトグラフィーと称されている。このレビューでは、TSKgel Amide - 80カラムと水 - アセトニトリル系移動相を用いる親水性相互作用クロマトグラフィー条件下の極性溶質の保持機構・クロマトグラフィック挙動について研究した報告を行った。更に、親水性相互作用クロマトグラフィーを用いるペプチド分野の幾つかの応用例も紹介した。

Separation of Peptide by Hydrophilic Interaction Chromatography Using TSKgel Amide - 80

T. J. Highley*, T. Yoshida

LC GC, June 2003

TSKgel Amide - 80カラムと水 - アセトニトリル系移動相を用いる親水性相互作用クロマトグラフィーによるペプチド分離法を開発した。この方法は逆相法で取り扱い困難な極性の高いペプチドを有利に取り扱える。この手法について、特に、基礎的考察、回収率、再現性を重点に論述した。

順相液体クロマトグラフィーによるペプチド分離法の開発

吉田達成、笠原泉司

東ソー研究・技術報告、46、59 - 60 (2002)

逆相法で取り扱い困難な極性の高いペプチドを有利に取り扱える順相液体クロマトグラフィーによるペプチド分離法を開発した。この手法の選択性の違いを重点に論述し、最後にコンカナバリンAの消化物の逆相及び順相を組み合わせた2次元HPLCによる完全分離の例を紹介した。

Stability of Various Phases Produced on Surface of Sodium Bicarbonate

国吉実、村上次雄、溝田忠人*

資源と素材、118 (12)、756 - 759、2002

重炭酸ナトリウムは不安定な化合物であり、その表面には種々の重曹関連化合物が形成されていると考えられる。重曹表面の安定性および分解機構を把握する為、重曹を各温度、各湿度下に暴露し、その雰囲気における重曹表面の組成および相の経時変化を測定した。その結果、日本の通常の気候における雰囲気では重曹表面の安定化合物はセスキ炭酸ソーダであることが判った。又、炭酸ソーダ純系の相図(文献値)と重曹表面組成の相図を比較する事により、炭酸ソーダの状態変化が重曹表面相の変化に大きく影響していることが示唆された。

不透明石英ガラス・OP - 3HD

江頭英孝、加茂賢治*、高橋克文*

東ソー研究・技術報告、46、45 - 48 (2002)

昨今の12インチシリコンウェハの登場に伴い、装置の大型化や要求物性の高度化が進む中、今回、改良グレードOP - 3HDを開発し、上市した。改良グレードOP - 3HDは、密度を高め、気泡径を小さくすることにより、従来グレード・OP - 3の熱線遮断性を維持して、機械強度の大幅向上、表面粗さの大幅改善に成功した。そして、このことより、高い断熱性と優れたシ

ール性、そして易加工性を実現した。また、素材は、直径550mm で長さ1,000mmまで均質に安定して製造できており、現在急速に伸びている12インチシリコンウェハ処理用の大型治具類へも十分対応できる体制にある。

フッ素化剤 N - フルオロピリジニウム塩 (F - PLUS™) の特徴と応用

河田恒佐、温井和則、荒井昭治

東ソー研究・技術報告、46、53 - 57 (2002)

N - フルオロピリジニウム塩は、ピリジン骨格上にN - F結合を有するカチオン部分と、対塩のアニオン部分とから成る親電子型フッ素化剤である。N - フルオロピリジニウム塩型フッ素化剤のフッ素化力は、ピリジン骨格上のN⁺位の電子密度に依存しており、置換基の種類を変えるとフッ素化力が大きく変化する。従って、フッ素化したい基質の位置や場所に応じて、最適な組み合わせからなるフッ素化剤を選択することが可能となり、これが、本フッ素化剤の際立った特徴のひとつとなっている。本フッ素化剤を用いるフッ素化反応では、基質の性質に合わせて、最適なフッ素化剤を選択すれば、各種エノール誘導体、芳香族、カルバニオン類、エナミン類、スルフィド類、オレフィン類など、幅広い化合物に対して位置選択的なフッ素化を高収率で行うことができる。

Analysis Method for Lipoprotein by High - Performance Liquid Chromatography with Sulfopropyl - Ligand Column and Magnesium Ion - Containing Eluents

Y. Hirowatari, H. Kurosawa*, H. Yoshida*, K. Doumitu*, N. Tada*

Analytical Biochemistry, 308, 336 - 342, (2002)

スルフォプロピル基を有した陽イオン交換カラムとマグネシウムイオンを含んだ溶離液を用いて、新しいリポ蛋白分析法を見出した。検出はコレステロール酵素試薬を用いたポストカラム法で行った。本分析法では、溶離液中のマグネシウムイオン濃度を順に高濃度にする事により、HDL、LDL、VLDLを分離することが可能であった。本分析法は、非常に簡便な1つの血清中のポリ蛋白分析法である。

陽イオン交換クロマトグラフィーによるリポ蛋白の分析

黒澤秀雄*、廣渡祐史、堂満憲一*、吉田博*、多田紀夫*

日本臨床検査自動化学会誌、27(6)、703 - 709 (2002)

我々は、スルフォプロピル基を有した陽イオン交換カラムとマグネシウムイオンを含んだ溶離液を用いた新しいリポ蛋白分析法を見出した。この論文では、本分析法とアクリルアミド電気泳動法との比較を行った。アクリルアミド電気泳動法において、動脈硬化性疾患患者で高頻度で確認されるMIDBANDが出現する検体では、本分析法でVLDL中コレステロールが優位に高値であることが確認された。

Measurement of Cholesterol Levels of the Major Serum Lipoprotein Classes by Anion - Exchange High - Performance Liquid Chromatography with Perchlorate Ion - Containing Eluent

Y. Hirowatari, H. Yoshida*, H. Kurosawa*, K. Doumitu*, N. Tada*

Journal of Lipid Research, 44, 1404 - 1412 (2003)

ジエチルアミノエチル基を有した陰イオン交換カラムと過塩素酸イオンを含んだ溶離液を用いて、新しいリポ蛋白分析法を見出した。検出はコレステロール酵素試薬を用いたポストカラム法で行った。本分析法では、過塩素酸イオン濃度のステップ溶出により、HDL、LDL、IDL、VLDL、カイロマイクロンの5種類のリポ蛋白の分離が可能であった。本法と超遠心分離法との相関係数は、0.84 ~ 0.93と良好な成績であった。また、レムナント様リポ蛋白コレステロールとの比較を行ったところ、本分析法におけるVLDL中コレステロール値とカイロマイクロン中コレステロール値と優位な正相関を示した。本分析法は高脂血症患者検体の解析を行う有用な1つの手法である。

Intercalation Activating Fluorescence DNA Probe and its Application to Homogeneous Quantification of a Target Sequence by Isothermal Sequence Amplification in a Closed Vessel

T. Ishiguro, J. Saitoh, R. Horie, T. Hayashi, T. Ishizuka, S. Tsuchiya, K. Yasukawa, T. Kido*, Y. Nakaguchi*, M. Nishibuchi*, K. Ueda*

Analytical Biochemistry, 314, 77 - 86 (2003)

われわれは、標的配列と相補結合することにより蛍光が増加する発蛍光プローブ存在下、一定温度のRNA増幅法を行うことによる、均一な増幅検出法を新たに開発した。この方法では、プライマー結合領域を標的RNAの二次構造フリー領域とすることで、熱変性を

行うことなく標的RNAを特異的に増幅させることが可能である。この方法を用いてメチシリン耐性黄色ブドウ球菌の*mecA* mRNAを測定すると、初期コピー数に依存した蛍光プロファイルが得られ、初期コピー数10コピーから 10^7 コピーを10分以内に検出するとともに、一定の蛍光強度比に達する時間から初期コピー数の定量が可能であることが示された。各種腸炎ピブリオ菌株の耐熱性溶血毒素遺伝子*tdh*のmRNA発現量をこの方法で定量すると、耐熱性溶血毒素蛋白質の発現量と相関した。また、抗結核薬存在下で*Mycobacterium bovis* BCGを培養して経時的に*Pab*遺伝子(結核菌群特異的蛋白質Protein antigen bの遺伝子)のmRNA発現量をこの方法で定量すると、培養開始1日で顕著に低下し、短時間での結核菌薬剤感受性試験の可能性が示唆された。

TRC反応によるRNAの増幅とリアルタイム検出
保川清

医学のあゆみ、206、479 - 483 (2003)

遺伝子検査は高感度な検査として今日普及している。遺伝子検査が高感度である理由は、通常微量にしか存在しない標的DNAあるいはRNAを増幅させるからである。遺伝子検査が今後さらに普及していくためには、迅速性(例えば30分で結果がでる)や簡便性(例えば1本のチューブ内で増幅と検出を同時に行う)が重要である。ここで、RNAを標的とする遺伝子検査は、DNAを標的とする遺伝子検査にはない特長をもつが、その反面、迅速性や簡便性において技術的に遅れている。筆者らのグループが最近開発したTRC法は、簡便で迅速高感度な新しいRNA検査法である。TRC法は、標的核酸と相補結合を形成することによって蛍光が増加する発蛍光プローブ(INAFプローブ: intercalation activating fluorescence probe)存在下、一定温度でRNAを増幅する転写・逆転写協奏反応を行う方法であり、標的RNAの増幅および検出を1本のチューブ内で迅速に行うことを可能にした。

研究課題(1) 内分泌攪乱化学物質の分析法に関する研究

白石寛明*、彼谷邦光*、高木博夫*、J. Edmonds*、磯部友彦*、近藤卓哉*、丸尾直子

国立環境研究所特別研究報告(SR - 47 - 2002)、3 - 25 (2002)

イオントラップ質量分析法、負イオン化学イオン化法(NCI)、液体クロマトグラフ質量分析法(LC - MS)、免疫化学的測定法(ELISA)の技術を構築し、超微量

分析が必要なエストロゲン類の測定法を開発した。機器分析法とELISA法の相関性が低濃度域で確認され、環境モニタリングへの有用性が示された。また、前処理方法についても検討を行った。

研究課題(2) 内分泌攪乱化学物質の評価法に関する研究

白石不二雄*、白石寛明*、鎌迫典久*、西川智浩*、小宇田智子*、小塩正朗*、西川淳一*、橋本伸哉*、丸尾直子、深沢均*、渡辺雅之*

国立環境研究所特別研究報告 (SR - 47 - 2002) 25 - 50 (2002)

環境ホルモン評価法の検討を行い、簡便な酵母two hybrid法によるアゴニスト活性とアンタゴニスト活性を評価するシステムを構築した。SPEED '98に掲載された化学物質も含めて、約300物質のスクリーニングを実施し、約30% (88物質) にエストロゲン・アゴニスト活性を見出した。バイオマーカーをして利用される卵黄たんぱく質前駆体であるメダカピテロゲニンの遺伝子配列の決定、モノクローナル抗体の取得を実施し、これを用いたサンドイッチELISA系の自動測定系が確立された。

研究課題(3) 内分泌攪乱化学物質の分析法に関する研究

白石寛明*、白石不二雄*、高木博夫*、磯部友彦*、丸尾直子、笹井春雄*、小口文子*、細井要一*、深沢均*、渡辺雅之*、中島智子*、高橋悟*

国立環境研究所特別研究報告 (SR - 47 - 2002) 50 - 58 (2002)

東京湾や霞ヶ浦の水質調査に、本研究で構築された種々の測定系を適用した。東京湾の海水や霞ヶ浦湖水のエストロゲン活性は、魚類を雌化するレベルにはないことが明らかとなった。測定された女性ホルモンやアルキルフェノールなどの濃度も低い、バイオアッセイと機器分析値、ELISA測定値はよい一致を示した。また、環境水中のエストロゲン活性の多くの部分はエストラジオールとエステロンで占められていることが判明した。

高吸着容量型イオン交換カラムTSK - GEL BioAssistシリーズの開発

村中和昭、津田輝彦、森山弘之

東ソー研究・技術報告、46、49 - 52

目的：液体クロマトグラフィー (LC) は核酸、タンパク質などの分離、精製手法として広く用いられてい

る。近年、プロテオミクスの伸展に伴い、タンパク質の精製手段としてその役割はさらに重要になってきている。LCに用いられるカラム充填剤性能としては、さらなる高分離能、ハイスループット、高回収率が求められている。我々は、高分離能、ハイスループットを達成するためのカラム性能である、高吸着容量、高保持力を有するカラムの開発を行った。カラム充填剤表面の官能基構造に着目し検討をおこなった結果、両性能を満足しうる充填剤を開発した。また当社従来品の特徴である高回収率についてもこれを維持することが可能であった。開発した充填剤カラムは、充填剤基材特性を最適化した後、2001年7月TSK - GEL BioAssistシリーズとして上市した。本報告では、BioAssistカラムの技術要素である充填材表面構造の紹介と本カラムの基本特性及び従来品との比較を行った結果を報告する。