

投稿論文要旨 2004年10月1日～2005年9月30日

書き換え型DVD用新規保護層材料の開発

稲生俊雄

真空、47 (10)、761-766 (2004)

DVDビデオレコーダーが各社から発売され、コンピュータ用途を含め書き換え型DVD (4.7GB) の市場が急速に立ち上がりつつある。高画質なデジタル放送も開始され、大容量・高転送レートの書き換え型DVDの需要が益々高くなっている。ハイビジョンテレビの録画には約20GBの記録容量、～36Mbpsの転送レートが必要と言われており、青色レーザー (波長: ～405nm) 対応の書き換え型DVDの研究開発が進み、製品化も始まっている。一般に、書き換え型DVDで使用されている相変化記録では、書き込み時 (アモルファス化) よりも消去時 (結晶化) に時間がかかるため、高転送レート化には記録層の高速結晶化が必要不可欠となる。高速結晶化に対して界面層形成や共晶系記録層で対応しているが、薄膜構造の複雑さ、オーバーライトサイクル耐久性の点で改善が望まれている。今回、市場拡大が期待される書き換え型DVDに着目し、高速転送の要求から保護層に高速結晶化機能を付加することによって単純な積層構造で高転送レートが実現できる保護層材料の研究を行なった。この結果、 Ta_2O_5 が高転送速度に最適な保護層材料であることを見出し、 Ta_2O_5 系保護層の開発を行なうに至った。

透明導電膜の基板材料とターゲット材料 - ターゲット材料

内海健太郎

最新透明導電膜動向 - 材料設計と製造技術・応用展開 - (2005)

LCD (Liquid Crystal Display) を中心としたFPD (Flat Panel Display) 用透明導電膜の製造ラインにおけるキーワードは、大面積均一成膜である。このキーワードを実現させるため、透明導電膜の形成にはITOターゲットを用いたスパッタリング法が採用されている。本書では、ITOを例にあげ、ターゲットに要求される性能、ターゲット形状と仕様効率の関係、ターゲットの製造方法、ITO薄膜特性についてまとめた。

透明電極 (ITO) の最新動向

内海健太郎

カラーフィルタ最新技術動向 - 構成材料・製造・評価・海外動向 - (2005)

ITO (Indium Tin Oxide) 薄膜は、LCD (Liquid Crystal Display) を中心としたFPD (Flat Panel Display) や太陽電池、タッチパネルなど多くのアプリケーションで使用されている。使用されるアプリケーションによりITO薄膜に要求される性能 (特性) は異なるが、カラーフィルター上の共通電極として使用されるITOに要求される性能は特に厳しい。それは、低抵抗かつ高透過率な膜をパーティクルによる汚染の無い状態で樹脂 (カラーフィルター材料) 上に形成しなければならぬからである。本書では、上記カラーフィルターで特に重要視される光学特性と成膜時のパーティクル低減策についてまとめた。

Phase Separation and Hydrothermal Degradation of 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 Ceramics.

I. Yamashita, K. Tsukuma

Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 (8) 530-533 (2005)

3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 セラミックスにおける相分離と水熱劣化をX線回折法により研究した。焼結体の結晶構造は高温で著しく変化し、焼結温度の上昇と共に高Y濃度および低Y濃度領域に相分離することをリートベルト解析により明らかにした。またそれらの領域はいずれも正方晶として解析でき、高Y濃度領域についても $c/a = 1$ の正方晶として解析できることを明らかにした。水熱劣化により生じる単斜晶相の量は劣化時間の増加と共に増加するが、低Y濃度領域の量は減少する。正方晶から単斜晶への相転移の経時変化を、Johnson-Mehl-Avrami式を用いて解析した結果、水熱劣化による転移可能な単斜相の量は、低Y濃度領域の量とよく一致することがわかった。これらの定量的な解析は、水熱条件下では低Y領域が選択的に単斜晶へ相転移し、高Y領域は相転移しないことを明確に示す結果である。3Y-TZPセラミックスにおける水熱条件下での転移可能な量は、低Y濃度領域の量に依存する。相分離に起因する低Y濃度領域の形成が焼結体における水熱劣化の要因と考えられる。

Structural, Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive In_2O_3 - SnO_2 Films

Y. Sato*, R. Tokumaru*, E. Nishimura*, P. K. Song*, Y. Shigesato*, K. Utsumi, H. Iigusa

Journal of Vacuum Science Technology, A23(4) 1167

(2005)

SnO₂量を0~100%まで変化させた高密度In₂O₃-SnO₂系焼結体ターゲットを用いて、無加熱基板上に作製した透明導電膜に対して熱処理(大気中、Ar雰囲気中、還元雰囲気中)を行った。その結果、薄膜が結晶化するとともに、抵抗率が200~300 μ cmまで低下した。しかし、焼成雰囲気の違いによる電気特性の大きな変化は観察されなかった。また、仕事関数は、キャリア密度に対し反比例する傾向を示した。これは、キャリア密度に対応したフェルミレベルのシフトより解釈できることが明らかとなった。

Inフリー透明導電膜の実用化の可能性

内海健太郎、飯草仁志

㈱テクノタイムズ社「月刊ディスプレイ」10月号

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SnO₂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、透過率は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。

プラズマ耐食性ガラスの開発

新井一喜、橋本眞吉、高畑努

東ソー研究・技術報告、48、9-14 (2004)

半導体デバイスやLCDパネルの製造には、フッ素系プラズマあるいは塩素系プラズマを利用したドライエッチングが多用されているが、装置部品に用いられる石英ガラスの損耗や発塵が問題となっている。プラズマによる石英ガラスの腐食機構にはハロゲン系ラジカルによる化学的作用と高エネルギー粒子照射による物理的作用の両方が関与しており、安定なハロゲン化物被膜を形成する耐蝕性元素を単に添加するだけでは明瞭な耐性向上効果は得られなかった。これは異種元素ドーブによるガラス中の網目構造の分断、言い換えればガラス構造の脆弱化によるものと考え、電荷補償によるガラス構造の安定化を目指した。適切な二種の耐蝕元素(希土類:網目修飾元素+Al:網目構成元素)を同時添加することで極めて高い耐久性が達成され、²⁷Al-NMRによるガラス構造の解析では、狙い通りの『四面体網目構造修復』を支持する証左も得られた。

今回、開発したガラス素材は代表的なプラズマ耐性材であるアルミナセラミックスに匹敵する高い耐久性を有するのみならず、その被エッチング面は極めて平滑でありセラミックス材料では得られない低発塵性をも期待できる画期的な材料である。現在、半導体製造やFPD製造の分野での応用を目指しマーケティング活動を展開中である。

A Novel Iridium Presursor for MOCVD

河野和久、大島憲昭、高森真由美、多田賢一*、山川哲*、亘理総一*、藤沢浩訓*、清水勝*、丹生博彦*

東ソー研究・技術報告、48、3-8 (2004)

新規イリジウム錯体としてIr(EtCp)CHD)を合成し、MOCVD材料として好適な物性を示す事がわかった。具体的には高い蒸気圧、良好な気化特性、適度な分解温度を示した。従来材料であるIr(EtCp)COD)を参照材料として成膜特性を比較し、Ir(EtCp)CHD)を用いることによって、短いインキュベーションタイムで密な膜を成膜できる事を明らかにした。

構造ゲノム科学の進展とその応用

柿谷均

技術士 平成17年3月号、12-15 (2005)

ヒトゲノムの解読が終了し、現在「ポストゲノム」と呼ばれる研究開発が世界中で進展している。本稿ではゲノム解析とタンパク質の立体構造をベースとした構造ゲノム科学に関して、その現状と将来展望を解説した。また構造ゲノム科学の応用として注目されているゲノム創薬について紹介し、その具体例として肥満に関連する受容体(ヒト 3アドレナリン受容体)の分子構造に関して筆者が行った計算化学的なアプローチを報告した。

新規HPLC法により分離定量された各リポ蛋白中コレステロール値とmidband、RLP-コレステロールとの関連性

黒澤秀夫*、堂満憲一*、小林正之*、廣渡祐史、吉田博*、多田紀夫*

臨床病理、52(9) 737-741 (2004)

我々の構築した陰イオン交換クロマトグラフィーをリポ蛋白分析法とアクリルアミド電気泳動におけるmidbandの出現、RLP-コレステロール値との比較を行った。Midbandの検出される患者検体において、我々の測定法により得られたHDLコレステロール値は有意に低く、IDLコレステロール値とVLDLコレステロール値が有意に高いことが確認された。また、RLP-

コレステロール値と比較したところ、我々の測定法におけるVLDLコレステロール値とカイロマイクロンコレステロール値が良好な正相関を示した。

血漿中セロトニン測定

廣渡祐史、原克子*、高橋伯夫*

検査と技術、33(2)、152-153(2005)

セロトニンは血小板中の濃染顆粒に多く含まれる。我々は、血漿中のセロトニンを測定するための採血管の抗凝固剤の条件を検討した。そして、安定的に測定出来る条件を決定し、冠動脈疾患患者の検体を測定した。冠動脈疾患患者の血漿中セロトニン値は健康人に比べ有意に高いことを確認した。

Implications of Decreased Serum Adiponectin for Type IIb Hyperlipidaemia and Increased Cholesterol Levels of Very-low-density Lipoprotein in Type II Diabetic Patients

Yoshida H, Hirowatari Y, Kurosawa H, Tada N

Clinical Science (109, 297-302, 2005)

本研究では、型糖尿病患者に関して、我々の開発したHPLC法を用いてリポ蛋白5分画中のコレステロール値(HDL, LDL, IDL, VLDL, chylomicron)を測定した。合わせて、アディポネクチンを測定し、それらの結果を検討した。型糖尿病患者の中で、タイプ b および の高脂血症を呈した患者においては、有為にHDLコレステロールが低値であり、LDL、VLDLおよびchylomicronコレステロールが高値であった。また、これらコレステロール値とアディポネクチンとの関連性を検討した結果、VLDLコレステロールのみが高い関連性を示した。VLDLコレステロール値は、高脂血症を呈した糖尿病患者の病態解析を行うのに有用なマーカーとなる可能性がある。

Rapid Detection of tdh and trh mRNAs of Vibrio Parahaemolyticus by the Transcription Reverse Transcription Concerted Reactor(TRC) Method

N. Masuda, K. Yasukawa, Y. Isawa, R. Horie, J. Saitoh, T. Hayashi, T. Ishiguro, Y. Nakaguchi*, M. Nishibuchi*
Journal of Bioscience and Bioengineering, 98(4), 236-243 (2004)

病原性腸炎ビブリオ菌が発現する耐熱性溶血毒遺伝子のmRNAを標的としたtdh mRNA検出試薬およびtrh mRNA検出試薬を開発した。tdh mRNA検出試薬を用いて 10^2 コピーのtdh標準RNAを、trh mRNA検出試薬を用いて 10^2 コピーのtrh1およびtrh2標準RNAを、そ

れぞれ反応時間25分以内に検出した。また、一定の蛍光強度比に達するまでの時間(検出時間)は、初期コピー数($10^3 \sim 10^7$ コピー)に依存したため、未知試料中のtdhおよびtrh mRNAを定量できることが示された。対数増殖期の腸炎ビブリオ菌培養液から核酸を抽出し測定したところ、両試薬とも100菌相当の腸炎ビブリオ菌を検出できた。両試薬を用いて、腸炎ビブリオ菌およびそれ以外に属する菌を測定したところ、両試薬ともコロニーハイブリダイゼーション法で求めたtdh, trh1, trh2の各遺伝子の有無と一致した。

Isothermal RNA Sequence Amplification Method for Rapid Antituberculous Drug Susceptibility Testing of Mycobacterium Tuberculosis

S.Takakura*, S.Tsuchiya, N.Fujihara*, T.Kudo*, Y.linuma*, S.Mitarai*, S.Ichiyama*, K.Yasukawa*, T.Ishiguro

Journal of Clinical Microbiology, 43(5), 2489-2491 (2005)

結核菌群に特異的な遺伝子としてPabが知られている。我々は、Pab mRNAを定量するTRC試薬を開発し、結核菌の薬剤感受性試験における迅速判定を試みた。耐性株を含む結核症患者分離株をMGITで培養し、陽性から2日目後に各抗結核薬入りの培地に添加して培養した。48時間後に培養液1 mLから核酸を抽出し、上記のTRC試薬で測定してPab mRNA量を求め、コントロール(薬剤なしの培地使用)に対して10%以下を感受性、10%を上回るものを耐性と判定した。患者分離株15株をサンプルとし、rifampin, isoniazid, ethambutolおよびstreptomycin感受性を小川卵培地とBACTEC MGIT 960で求め、TRC Pab mRNA測定による判定結果と比較したところ、判定の一致率は、それぞれ、rifampinに対しては100%と87%、isoniazidに対しては93%と100%、ethambutolに対しては60%と53%、及び、streptomycinに対しては80%と80%であった。

Novel Azaferrocenyliminonickel Catalysts for Olefin Polymerization

渡辺真人

Macromolecular Rapid Communication, 26, 34-39 (2005)

従来、Ni及びPdの後周期遷移金属錯体を重合触媒に用いる場合、高分子量のポリマーを得るには2, 6-2置換アニリノ基を有するジイミン構造が触媒には必須であった。しかし、2, 6-2置換アニリンは種類

が限られているという問題があった。一方、本研究ではバルキーなアザフェロセンと1置換アニリノ基を有するイミノ基を結合させたアザフェロセニルイミンNi錯体がポリエチレンを与えることを見出した。メチルアルミノキサンを助触媒とし、エチレン1~4MPa下で重合を行った。N-アリール基の2位置換基が大きくなる程生成するポリマーの分子量も増大することがわかった。活性はイソプロピル基の場合に最大となり、7.0Kg/Ni・mmol,hの活性が得られた(エチレン圧; 1MPa)。また分子量はトリメチルシリル基の場合に最大となり、 M_w が40万となった(エチレン圧; 1MPa)。生成したポリエチレンはDuPontのジイミンNi錯体と比較し、分子量分布が4でより広く、さらにメチル分岐数も最大63で2倍近く増大し、よりゴムに近い性状となった。

広視野角位相差フィルム用高分子材料の開発

豊増信之、猪飼陽二郎、春成武、土井亨、山川浩
東ソー研究・技術報告、48、23-29(2004)

液晶ディスプレイ(LCD)の広視野角化に有効なフィルム用材料として負の複屈折性を示す光学材料「OPN」を開発した。OPNの基本骨格には透明性と耐熱性を有するN-置換マレイミド共重合体を選定した。N-置換マレイミド共重合体はマレイミド基のN-置換基を変えることで光学特性を変化させることができる。本報告では、マレイミド基のN-置換基を操作して、負の複屈折性を示すように分子鎖軸に直交する方向に分極を有する種々のOPNを合成した。得られたOPNを溶液キャスト法によりフィルム化し、延伸した上で、位相差フィルムとして特性を評価した。OPNの複屈折値はN-置換マレイミド共重合体の構造に依存して変化するために広い範囲で制御でき、また、延伸加工により位相差フィルムとして有効な3次元的な複屈折値を制御できることを確認した。負の複屈折性を有するOPNから試作した位相差フィルムは位相差量の視野角依存性が小さく、LCDを広視野角化できる光学補償フィルムとなり、偏光板からの光漏れ防止にも有効であることが分かった。

(アザ)フェロセニル(ジ)イミン Nickel(II)

触媒を用いるエチレン/極性モノマー共重合
渡辺真人、岡田隆志

東ソー研究・技術報告、48、15-22(2004)

錯体触媒を用いるエチレン/極性モノマー共重合では、極性基による中心金属の被毒を防止することが鍵となる。耐被毒性向上のため、中心金属を後周期遷移

金属であるニッケルあるいはパラジウムとしさらにフェロセニルイミンを配位させニッケルを電子リッチ状態とした錯体開発を行った。1,2-フェロセニルジイミンNi(II)錯体/MAOを用いたエチレン/アクリル酸メチル共重合で、エチレンとアクリル酸メチルの連鎖が生成していることを確認した。活性向上を目的に、配位環境を7員環から5員環キレート構造とした2-アザフェロセニルイミンNi(II)錯体を合成した。ハロゲン化アルキルアルミニウムを助触媒としたところ、共重合活性が1.0Kg/Ni,mmolへ増加した。アクリレートモノマー含量は1.7重量%であった。イミン上のアニリノ基にメトキシ基を導入すると、アクリレートモノマー含量は2.1重量%へ上がり、電子供与性置換基により共重合性が向上することがわかった。

A Mechanistic Study on the Caking Process of Sodium Bicarbonate during Storage and Transport

国吉 実

東ソー研究・技術報告、48、31-35(2004)

固結とは、粉粒体が相互に密着して固化する現象である。本研究では、重曹固結の抜本的な対策技術を確立する為に、そのメカニズムの解明を行った。粉体の固結状態の強度を評価する方法として、回転円筒による衝撃で、固結物の粉化速度を測定するリフター付きパンチングメタル円筒回転法を開発した。そして、この方法を用いて重曹粉体の固結支配因子として充填密度の影響が大きいことを明らかにした。次に重曹表面の微量の化学変化と生成物を測定する方法として、水分気化式カルフィッシュ法を開発し、付着水分、炭酸ソーダ1水塩、セスキ炭酸ソーダの結晶水それぞれを分別定量する技術を確立した。そして、この2つの技術を用い、重曹表面の化学変化と固結強度との関係を検討した。その結果、重曹の固結は重曹表面に存在する微量の無水炭酸ソーダが重曹と複塩を形成する際の粒子間架橋であることが明らかとなった。又、温度-湿度と重曹表面物質の状態図を作成し、この相図から高湿度ではセスキ炭酸ソーダが、低湿度では、ウェグシャイダー塩が生成して固結に至ることが判った。

陽イオン分析用サブレッサーゲルの特性とその応用

佐藤真治、植田幹夫、三苫恵民

東ソー研究・技術報告、48、43-46(2004)

当社では、2001年よりイオンクロマトグラフIC-2001の発売を開始し、関連製品の拡充を進めている。今回、陽イオン分析におけるサブレッサー法対応のため、専

用サプレッサーゲルTSKsuppress IC-Cを開発した。本製品は、強塩基性イオン交換樹脂スラリーであり、サプレッサーバルブ内で溶離液と混合されることで、溶離液のバックランド伝導度およびノイズレベルを低減し、陽イオン類の高感度分析を可能とする。本開発品を使用した場合、ノンサプレッサー条件時と比較し、無機陽イオンの検出限界値は1/10~1/20となり高感度化されることを確認した。本製品の上市により、陰・陽イオンの両分析モードにおいてサプレッサー法に対応した分析が可能となった。

陰イオン分析カラムTSKgel SuperIC-AZの開発

多田芳光、津田輝彦、三苦恵民

東ソー研究・技術報告、48、37-41(2004)

陰イオン分析用カラムTSKgel SuperIC-AZを新規に開発した。ベースゲルには、膨潤収縮性が小さく、機械的強度に優れた4 μ mの親水性多孔質ポリマー微粒子を用いている。イオン交換基は、第4級アンモニウム基とし、ゲル交換方式のサプレッサー型ICシステムIC-2001専用に使用することを前提に交換容量の最適化を行った。本カラムの特徴は、標準陰イオン7種の溶出バランスが良好で、分析時間約15分。SO₄²⁻の理論段数が10,000段以上と高理論段数であるため高感度。フッ化物イオンがベースライン分離するため、微量濃度の測定精度が良好。塩化物イオンと亜硝酸イオンの分離が良好であるため、低濃度の亜硝酸イオンの測定に適する。有機酸・ハロゲン酸の分離が良好であるため、水道水の分析に適する。有機溶媒として、アセトニトリル、メタノールが100%使用可能であるため、分離の調節や洗浄が可能などである。本報告では、基本特性として、検出感度、検量線、有機溶媒交換性などを報告し、標準試料として、陰イオン7種、有機酸・酸化ハロゲン酸、疎水性イオンなどの測定例を紹介する。また、応用測定例としては、水道水、高濃度Cl⁻中の微量NO₂⁻-Nの分離、雨水の分析結果について紹介する。今回開発した陰イオン分析用カラムTSKgel SuperIC-AZは、今後、各種実際試料への応用測定例を増やすことで、幅広い分野への適用が期待される。

親水性化合物の測定に適したODSカラムの保持挙動

山崎浩行、伊藤誠治、三苦恵民

CHROMATOGRAPHY, 26(2), 63-66(2005)

シリカゲル表面にオクタデシル基(ODS)を導入した逆相充てん剤は、医薬品や極性基を有するそれらの代謝物の測定に広く使用されている。ODS表面濃度

の異なる2種類の充てん剤を用いて疎水性の異なる種々の低分子化合物の溶出挙動について検討を行った。疎水性の高い、中性化合物は、ODS表面濃度の高い充てん剤(ODS-100Z)で強い保持を示した。一方、親水性の高い化合物では、ODS表面濃度の高い充てん剤に比べ、表面濃度の低い充てん剤(ODS-100V)が強い保持力を示した。これは、ODS導入量を低くしたことにより、充てん剤表面の表面部位と親水性化合物の相互作用が強くなり、保持力が増加したと考えられる。また、これらの充てん剤は、イオンの相互作用により塩基性化合物のピーク形状に影響を与える残存シラノール基のエンドキャップ効率に優れている。これらODS表面濃度の異なる2種類のODSカラムを用いることにより、種々の化合物の測定が可能である。

食品添加用高純度磷酸製造法の開発

大塚肇、原哲也、佐藤元昭

Phosphorus Letter, 2(52), 36-39(2005)

本技術は、溶媒抽出を主工程とする精製法によって、湿式粗磷酸から高純度磷酸を高い収率で製造する方法である。磷酸鉱石に硫酸を加えて磷酸を製造する湿式法は、省エネルギー方式ではあるが、製品純度が劣り、主として肥料に使われていた。当社では、溶媒抽出を主とする磷酸精製技術の基礎研究を経て、工業化した。基礎研究段階において、磷酸抽出のための有機溶媒としてブタノールが適していることを見出した。しかし、この溶媒による粗磷酸の向流多段抽出が進行するにつれて分配係数は低下し、更に磷酸塩の析出も避けられず、抽出限界値は50~80%に止まる事に対して、溶媒相中に塩素イオンを共存させて磷酸塩を遊離磷酸に変えながら抽出する反応抽出技術を開発し、抽出率を98%に高めることを可能にした。次に、粗磷酸中の約30種に及ぶ不純物の抽出工程での分配挙動を解析し、アルカリ及びアルカリ土類金属イオンは容易に分離できるが、その他の分離しにくい金属イオンの除去に対しては、別の金属イオンの添加ならびに錯体形成による分配係数の変化などを利用する精製方法を開発した。また、抽出操作に加えて、有機物の除去技術などの一連の技術開発によって、湿式粗磷酸から食品添加物用高純度磷酸を高い収率で、しかも省エネルギーで製造する事を可能にした。

イムノアフィニティークロマトグラフィーに関する研究(吸着体の調整法とその応用)

中村孝司、加藤芳男、長谷川正積

東ソー研究・技術報告、48、47-53 (2004)

抗体を用いるイムノアフィニティークロマトグラフィーは、タンパク質の精製手段として非常に有効であり、この方法により多くのタンパク質が精製されている。しかしながら、活性化型担体に抗体を固定化し、免疫吸着体を調製する時、抗原に対する結合量が少ないといった問題がおこる。この問題は固定化される抗体の配向性が悪いためである。本研究では、この問題を解決すべく、トレシル活性化5PWおよびタンパク質の固定化反応に有効な高イオン強度のリン酸緩衝液を用い、抗体固定化条件を種々検討した。本稿では、抗体固定化条件の最適化方法、得られた免疫吸着体によるタンパク質の分析・精製法および最近の応用例について報告する。

Direct Synthesis of High-Silica Mordenite Using Seed Crystals

B. Lu*, T. Tsuda*, Y. Oumi*, K. Itabashi, T. Sano*

Microporous and Mesoporous Materials, **76**, 1-7 (2004)

TEAOHとNaFを添加するハイシリカモルデナイトの合成において、NaFを添加して合成した種結晶は結晶欠陥が少ないためアルカリ溶液への溶解度が小さく、種結晶として使用した場合の添加効果が小さい。一方、NaF無添加で合成した結晶はアルカリ溶液に溶解し易く、種結晶としての添加効果が大きい。種結晶無添加系で得られる結晶のSi/Al比は最大20であるのに対して、Si/Al=15のNaF無添加法種結晶を添加すると、Si/Al=30のモルデナイトが容易に得られる。

エチレンジアミン、プロピレンジアミン

吉村浩幸

触媒活用大辞典

エチレンジアミン(EDA)の工業的製造法として、エチレンジクロライド(EDC)にアンモニア(NH₃)水を反応させるEDC法と、モノエタノールアミン(MEA)とNH₃を金属触媒存在下に反応させるMEA法について概括した。プロピレンジアミン(PDA)の工業的製造法として、NH₃をアクリロニトリル(AN)によりシアノエチル化し、次いで得られるニトリルを接触還元するAN法と、1,3-プロパンジオール(PDO)とNH₃を金属触媒存在下にアミノ化反応させるPDO法について概括した。

Preparation and Characterization of Polyamine-functionalized Mesoporous Silica

H.Yoshitake*, E.Koiso*, T.Tatsumi*, H.Horie,

H.Yoshimura

Chemistry Letters, **33**(7), 872-873, 2004

ポリアミンを担持したメソポーラスシリカ(MCM-41、SBA-15)を合成、さらに、これに鉄カチオンを付加したのについて、重金属アニオン吸着の性能評価を実施した。比表面積から細孔径を、元素分析(CHN)、²⁹Si-NMR、¹³C-NMR、および赤外線スペクトルにより、アミンの結合状況を決定した。MCM-41ではアミン種によらずシリカ担体に2官能基が反応した。一方、SBA-15ではEDAは担体に1官能基が反応、TETA以上では2官能基が反応、DETAでは1官能基反応物と2官能基反応物が共存する形をとった。鉄イオン付加後の砒素(HAsO₄⁻)吸着に関し、MCM-41ではアミン鎖の増加に伴い増加、一方、SBA-15ではアミン鎖の増加に伴い吸着量は減少した。

Stability of Pd() Ion in Side Pockets of Mordenite under Hydrothermal Conditions

A. Satsuma*, Y. Sahashi*, J. Shibata*, K. Nishi*, S. Satokawa*, K. Itabashi, S. Komai*, H. Yoshida*, T. Hattori*

Microporous and Mesoporous Materials, **81**, 135-138 (2005)

Si/Al=7.6~8.5のモルデナイト型ゼオライトにイオン交換したPd²⁺イオンの水熱条件下における安定性を、UV~可視光領域の光吸収法により検討した。12員環から成るメインチャンネル内に存在するPd²⁺イオンは水熱条件下で容易に酸化されるのに対して、8員環から成るサイドポケット内のPd²⁺イオンは酸化されることが分かった。このPd²⁺イオンの安定性の違いから、フッ素イオンを添加して合成したモルデナイト内の陽イオンサイトは、サイドポケット内に濃縮されていることが明らかとなった。

Effect of Ammonium Salts on Hydrothermal Synthesis of High-Silica Mordenite

B. Lu*, Y. Oumi*, K. Itabashi, T. Sano*

Microporous and Mesoporous Materials, **81**, 365-374 (2005)

TEAOHを用いるハイシリカモルデナイトの合成において、アンモニウム塩の添加効果を検討した。NH₄NO₃はMFI型ゼオライトや石英の生成を抑制し、ハイシリカモルデナイトの結晶化を促進する。また、NH₄NO₃添加により結晶化したものは、添加しないで結晶化したものと比較して構造欠陥が少ないことがIRや²⁹Si MAS NMRにより確認された。構造欠陥が少な

い結晶は N_2 吸着量が大きいことも確認できた。種結晶とNaFおよび NH_4NO_3 を組合せて添加した方法では、最大Si/Al比=34の結晶合成が可能であり、この値は不純物を含まないモルデナイトとして世界最高値である。

Crystal Structure of Layered Li-Ni-Mn-O Compounds
Y. Fujii, N. Suzuki, H. Miura, T. Shoji, and N. Nakayama*

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 30(2), 461-464 (2005)

層状岩塩型構造を有する2つのLi-Ni-Mn-O系化合物、 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ (O3構造)と $Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (T2構造)の結晶構造、電気化学特性の比較検討を行った。電子線回折測定から、両化合物の回折パターンからは、 $[3 \times 3]_{R30^\circ}$ 型規則配列を示すExtra spotが確認された。また、その強度は、 $Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の方が強く、面内規則配列は化学組成に大きく影響されるものと考えられた。さらに、 $Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ ではLi層内でのLi/空格子による周期的組成変調が観察された。両化合物の結晶構造解析結果、開回路電圧の一致などから、両化合物の結晶構造、電子構造の類似性が示唆された。

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 4^68^4 と $4^26^28^2$ 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。

ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性

鈴木紳正、榊 孝

東ソー研究・技術報告、48、55-58 (2004)

焼却飛灰中の鉛などの重金属のキレート化処理に適用されるジチオカルバミン酸系薬剤には、東ソーが開発

したピペラジン系と他社のジエチルアミン系の2タイプがある。本稿では、これらの重金属処理能力/薬剤・成分化合物の安定性/鉛キレート錯体の安定性の比較について論じる。処理能力評価のテーブルテスト、分解ガス検知量試験および熱分解試験の結果から、ピペラジン系薬剤が総合的に優れていることを見出し、ジチオカルバミン酸塩が鉛キレート錯体を生じる際に安定化されることを裏付ける知見を得た。

アルミノシリケートゼオライト

中野雅雄, 小川宏, 吉田智

多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム発行 (2005)

アルミノシリケートゼオライトの種類と製法・特性について概説した。まず、ゼオライトの定義を述べ、構造・組成などによるゼオライトの各種分類方法について記した。次に、ゼオライトの一般的な合成法・修飾法・成形法について述べ、主なゼオライト (A型, フォージャサイト, ZSM-5, モルデナイト, 型など) の合成条件を具体的に示した。さらに、ゼオライトの吸着特性として、分子ふるい特性, 吸着ポテンシャル差によるガス分離特性, 水分吸着特性, 疎水性ゼオライトの吸着特性, 金属修飾ゼオライトの吸着特性, 吸着作用による温熱・冷熱発生特性について、それぞれの応用例を交えながら記した。

粒状体

平野茂

多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム発行 (2005)

ゼオライト粒状体の種類と製法・特性について概説した。まず、ゼオライト粒状体の種類と製造方法を述べた。製造方法については吸着特性および強度特性の改善方法について説明した。次に、ゼオライト粒状体の吸着プロセスへの適用について述べ、圧力損失および動的吸着特性について説明した。

Characterization of Local Structures in Flexible Polyurethane Foams by Solid-State NMR and FT-IR Spectroscopy

岡秀行

API 2005 (Polyurethanes Conference 2005)

固体NMR法 (1H 広幅NMR及び 1H スピン拡散NMR等)と顕微FT-IR (ATR法)を用いて、軟質ウレタンフォームのポリウレタン構造を解析した。これらの手法によって、フォームを構成するハード (ウレタン及

びソフトセグメント（ポリオ - ル）の定量的な状態解析が可能になった。さらに、軟質ウレタンフォームの劣化機構の解明と触媒の影響を検討するため、湿熱劣化試験前後のミクロ構造の差異、及び触媒の異なる試料の物性の差異について解析を行った。

クロロスルホン化ポリエチレン

谷本典之

最新高分子分析ハンドブック

「最新高分子分析ハンドブック」刊行にあたり、高分子分析研究懇談会より共同執筆を依頼された。材料の紹介および一般的な分析方法について執筆。

Analysis of transparent conductive film by nano-scale SIMS

中村 和人

ALC 05 (Atomic Level Characterizations)

東京研究所にて開発されている薄膜材料において、成膜した薄膜中の微量元素の挙動に関する知見はあまり得られていない。例として、透明導電膜であるZAO薄膜では成膜条件によるAlの偏析があると推測されており、性能との相関も疑われているが、これまではナノメートルオーダーのAl濃度分布があるという証拠は得られていない。このような試料の分析が可能な手法として、東京大学尾張研究室及び東京理科大学二瓶研究室において開発されたナノビームSIMSが挙げられる。この手法はナノメートルオーダーの空間分解能を持ち、微量元素が測定可能な新しい手法として注目されている。この装置に特徴的な“shave-off 深さ方法分析法”をZAO薄膜へ適用し、薄膜中のAlの偏析を確認するとともに電気特性などの性能や他の物性との相関を調査する。