

国研での研究

東京大学名誉教授 北陸先端科学技術大学院大学名誉教授

牧島 亮男

1. 国研での研究

34歳の時、米国から帰国後に東工大の助手に復帰、38歳まで在籍した後に、つくば市にある科学技術庁の無機材質研究所に研究員として転任した。この研究所は無機材料研究所ではなく、材質研究所であり、材質を主に研究して、無機物の本質を研究する処である。新物質を創製したり、超高純度の物質を合成したり、高品質に結晶化した結晶を作製したり、その構造、物性を詳細に調べたりして報告書にまとめる。後に、近くにある金属材料研究所と統合し、現在は文科省の物質・材料研究機構となっている。

国立研究所であり、研究のみに没頭できるが、組織としては、税金から出る研究費が社会に還元される研究成果が望まれる。一方、大学は教育と研究により学生を育成しているので大きく異なる。

2. 無機材質研究所

研究環境は先人のご努力により、当時としては、最先端の機器がそろって充実していた。また装置は共同のものであり、所員は誰でも管理者の了解、指導のもとに使用可能であった。研

究費は充分ではないがそれなりにあり、私は特に振興調整費という大型の予算が当たり、そのプロジェクトの一員であったので恵まれていた。研究体制は、10名程度が所属するグループ制を敷き、5年間に各グループ解散して新しい研究テーマについて再編して人員が入れ替わり、結果を出すという新しいシステムであった。研究テーマは所員が提案し公開・説明をして、希望者でグループを形成する。私は後に東京大学に移籍するまでの間に発足していたシリカガラスグループ、その後アルミノケイ酸塩系ガラス、次に希土類含有系ガラスのグループに所属した。研究成果は新聞発表や論文、国内外の特許化により公開された。グループ制で協力できるところは協力するが、結局は個人一人で研究する。但し、入所当時にはセラミックス研究ブームが起り、幸いなことに複数人の会社からの研究者が私のところに所属してくれた。主に研究方法を教えて、研究者として育て上げるというものであった。レンガを組み立て、ニクロム線を巻き、炭化発熱体を装着してガラス溶融炉や徐冷炉を作製して研究を始めた。

公務員住宅から自転車で周囲の四季の変化を楽しみながらの通勤生活であった。前日仕込んだ試料はどうなったかなど期待を込めた充実した毎日であった。論文、総説、解説、本の出版

等やセラミックスブームであったので成果が取り上げられ、多い時には2、3か月に1度ぐらいの新聞発表、4件の米国特許と20件近い国内特許を出願して、一部は実用化された。それらの主なものを以下に述べる。

3. ゼルゲル法による有機無機ハイブリッド物質の合成評価^{1), 2), 3)}

シリカガラスグループ時の成果である。約45年前にはシリカガラスは極限に近くまで超高純度となり不純物と水分のほほない物質となり、光ファイバーとして実用化され、その生産が拡大していた。シリカガラスの新物質を創製すると、何があるだろうか？ 液体のケイ酸エチルを加水分解、脱水縮合するとシリカに水が含まれるケイ酸塩になる。この反応を利用して有機無機ハイブリッド物質の新物質を創製することに挑戦した。図1は良く知られたソーダシリカガラスの構造模式図である。横線の入った○はナトリウムイオンであるが、シリカ四面体に囲まれているが、囲まれた容積は種々変わるようである。ゼルゲル法でケイ酸エチルを加水分解、脱水縮合する過程で、すなわちゾル化、ゲル化、脱水縮合の際にシリカ四面体に囲まれている空間が徐々に小さくなるのであろう。液体

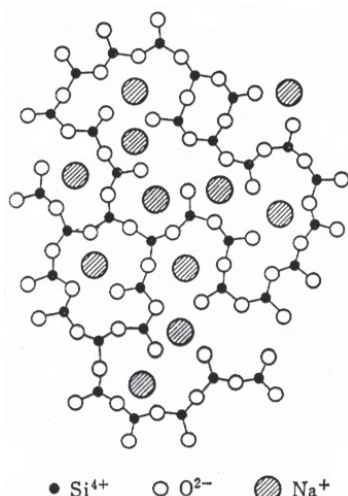


図1 Structure of Sodium Silicate Glass

のケイ酸エチルのアルコール溶液に有機物、特に機能性の色素などの有機物を溶かし込み、徐々に脱水縮合を進めると非晶質ケイ酸塩物質ができないだろうか。この過程を実験で確かめた。ゆっくりこの反応をすすめないと、混合液が分離してしまう。実際に、有機物の種類、その濃度、初期の溶液のpHや温度、脱水縮合の速度などが効いてくる。初めは、固形物の表面に有機物が分離したものがよくできた。しかし、図2のようにSiに結合していなければ混合物となってしまう。真の新規物質と言えないであろう。また、均一でも有機物が微細な分離体となったものもできた。試行錯誤の結果、図3のような均一で色のついた物質ができた。そこで、得られた試料をアルコールに漬けて放置して、着色有機物が溶け出ないかのチェックをした。

近くにある電子技術総合研究所、通称「電総研」のガラスの仲間機能性有機物の研究者(谷主任研究官)を紹介してもらい共同研究を開始した。種々の機能性有機色素を試し、数多くの有機無機複合体の新物質を創製することができた。その性質としては、PHB (Photo Chemical Hole Burning) 現象に注目し、測定もした。ホールが狭くなり、メモリーが多くなることが予想される。実際にPHBが確認され有機色素が

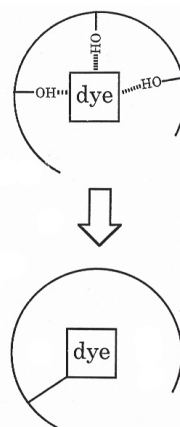


Fig. Model of dye molecule in the gel.

図2 Hybrid Materials of Organic Molecule and Silicious Materials



フォトケミカル
ホールバーニング(PHB)

図3 Hybrids Materials Akio Makisima, Toshiro Tani, "Functional Organic-Inorganic Composite Amorphous Materials and Process for its Production", U.S.P. 4639329 (1987. 1. 27).

図2に示すように化学結合していることが赤外吸収スペクトルで示された^{5,6)}。当時はPHBメモリー材料としては、波長多重記録材としては、極低温で最も記録数の大きいものとして注目されていた。IBMのカリフォルニアのアルメイダ研究所が基本特許を持っている、米国に行き、同研究所の研究者と結果や試料について打ち合わせをした。学術的には関心は持ってくれたが、残念ながら共同研究にまでは発展しなかった。極低温でのホールの発現なのでメモリー材料としては限定的でもある。

電総研は通産省所属であり、無機材研は総理府科学技術庁所属である。折角つくばにある研究所なので相乗効果が期待されていた。国内外の特許出願の際には、異なる省庁の出願で調整に時間がかかったが、事務官同士の努力で幸い時間がかからず出願できた。発足して間もないつくば研究学園都市では初めての例とのことであった。その後、各種新聞で掲載され、その年の国内創製の新物質と新聞で紹介された。

4. 耐アルカリ性アルミノケイ酸塩ガラス²⁾、機械加工性結晶化ガラス³⁾

アルミノケイ酸塩系ガラスグループの時及び振興調整費プロジェクトの成果である。無アルカリアルミノケイ酸塩系ガラスは電気絶縁性、

耐熱性が高く熱膨張が比較的小さく表面が安定しているため種々の方面に使用されている。また、当時はセメントのなかに入れて強度、靱性を向上させるガラスファイバーが注目されていた。セメントの固化の際にはアルカリ性であるので、耐アルカリ性のガラスが必要であった。ZrO₂を含有させると、耐アルカリ性は向上するが、ガラスの均質性やファイバー化の際の高温化などが問題であった。ガラスは弾性率が高いほうが望ましい。そこで高弾性率のガラスの耐アルカリ性やアルカリ溶液に晒した後のガラスの表面状態等を調べた。表面の水和層がより耐アルカリ性であることを確認した^{7, 8, 9)}。

希土類含有アルミノケイ酸塩ガラスの熔融後、流し出す際に種々の結晶が得られ、針状のものもあった。そこでこの結晶が析出した結晶化ガラスを作製し、旋盤で機械加工ができるか調べた。種々の形状に機械加工できることが判明した^{10,11)}。アルミナの種々の形状のものが利用されているが、原料を所望の形状にして焼結する必要がある。その際に収縮率も考慮する必要があった。著者の結晶化ガラスは無アルカリで電気絶縁性が高く、比較的高温にも耐えアルミナ焼結体の代わりにもなる。

5. 高硬度希土類窒化物ガラスの開発

希土類含有系ガラスのグループの時と振興調整費プロジェクトの成果である。高硬度ガラスの開発は常にテーマであったが、窒素の含有量が大きくなると硬度も大きくなることが報告され、窒素含有窒化物ガラスが注目されていた。当時のセラミックスブームで窒化ケイ素焼結体がセラミックスエンジンの部材となり、期待されていた。焼結助剤が必要でY₂O₃などが助剤として検討されていた。焼結粒の間に希土類含有ガラスが形成され熱処理の際に、結晶化ガラス化が推定されていた。そこで窒化ケイ素のグループの三友主任研究官と共同で窒化ケイ素とLa₂O₃を原料として高温高压でガラスの熔融を試みた。窒化ケイ素は高温では分解する傾向が

あるからである。組成の組み合わせ、温度、圧力を制御して LaSiON 系ガラスの創製に成功した。当時のオキシナイトライドガラスでは最大の窒素の含有量で硬度の値も最高であった^{12, 13)}。この結果を発表した時、多くの新聞に掲載されたが、3大新聞の一つには三友氏と高温高压装置とともに顔写真入りで第3面に掲載され。また、各国、例えば米国、イスラエルなどからの問い合わせがあった。

6. ガラスの材料設計のソフトの開発⁴⁾

振興調整費プロジェクトで化学物質の知識ベースに関するものの成果である。前回に述べた、ガラスのヤング率の直接計算式を基本として、各種弾性率、熱膨張係数、等を組み込み、組成を指定すると種々の物性などが算出できるエキスパートシステムを開発した。知識ベースを組み込むので専門家の協力が必要であった。富士通社のつくば市のシステム開発のグループに依頼して開発し、カタログ化されて販売された。

- 1) Akio Makishima, Toshiro Tani, "Functional Organic-Inorganic Composite Amorphous Materials and Process for its Production", U.S.P. 4639329 (1987.1.27).
- 2) Akio Makishima, Tatsuya Nagata, Takajiro Shimohira, "Aluminosilicate Glass Containing Y_2O_3 Concentrate and ZrO_2 ", U.S.P. 4530909 (1985.7.23).
- 3) Akio Makishima and Mitsuaki Asami, "Process for Producing a Machinable Crystallized Glass having Needle-like Crystal Precipitated therein", U.S.P.No.014844 (Feb.13,1987).
- 4) Akio Makishima, "Computer-aided Glass Composition Design Apparatus and Method", U.S.P.,No.5, 424,954 (Jun.13,1995).
- 5) Toshiro Tani, Akio Makishima, Kazuo Arai and Hiroshi Namikawa, "Photochemical Hole-Burning Study of 1,4 Dihydroxan Thraquinone Doped in Amorphous Silica: Prepared by Alcolate Method", J. Appl. Phys. 58, 3559-3565 (1985).
- 6) Akio Makishima and Tetsuro Tani, "Preparation of Amorphous Silicas Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process", J. American Ceram. Soc. 69 (4), C72-74 (1986).
- 7) Akio Makishima and Takajiro Shimohira, "Alkaline Durability of High Elastic Modulus Alumino-silicate Glasses Containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 ", J. Non-Cryst. Solids 38-39, 661-666 (1980).
- 8) Akio Makishima, Tatsuya Nagata, Michiko Kobayashi, and Takajiro Shimohira, "Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare Earth Oxides", J. American Ceram. Soc. 65 (12), C-210 (1982).
- 9) Akio Makishima, Tatsuya Nagata, Masayuki Tsutsumi and Takajiro Shimohira, "Characterization of Insoluble Layers Formed by NaOH Attack on the Surface of a ZrO_2 -Containing Silicate Glass", J. American Ceram. Soc. 66 (8), C139-140 (1983).
- 10) Akio Makishima, Hajime Kubo, Kazuo Kotani, Masayuki Tsutsumi and Mitsuaki Asami, "Formation and Crystallization of Yttrium Aluminosilicate Glasses Containing Zinc Oxide", J. American Ceram. Soc. 69, C294-296 (1986).
- 11) Akio Makishima, Mitsuaki Asami and Yoshiji Ogura, "Machinability and Some Properties of Crystallized Glass Containing Y_2O_3 and CaO ", J. American Ceram. Soc. 72 (6), 1024-26 (1989).
- 12) Akio Makishima, Mamoru Mitomo, Hirokichi Tanaka, Nobuo Ii and Masayuki Tsutsumi, "Preparation of La-Si-O-N Oxynitride Glass of High Nitrogen Content", J. Ceram. Soc. Japan 88 (1980) 701-701.
- 13) Akio Makishima, Mamoru Mitomo, Nobuo Ii and Masayuki Tsutsumi, "Microhardness and Transparency of an La-Si-O-N Oxynitride Glass", J. American Ceram. Soc. 66 (3), C-55 (1983).