

ニューガラスとともに 50 年 その 3. ゴル-ゲル法による材料開発

大阪府立大学名誉教授

南 努

Fifty Years for New Glass Research Part 3 : Sol-Gel Research

Tsutomu Minami

Professor Emeritus, Osaka Prefecture University

8. ゴル-ゲルコーティング膜と実用化

ゴル-ゲル法による材料開発に取り組んだのは、上に述べてきた研究テーマの取り上げ方とかなり異なる。研究室の助手の峠 登さん（前出）がポストドク先を探しているとき、私が Mackenzie 先生に紹介したところすぐに受け入れてくれた。峠さんが Mackenzie 先生のところできり組んできたのが「ゴル-ゲル法」であった。帰国した峠さんと相談して、二人で一緒にやれるテーマとして「ゴル-ゲル法」をやろうということになって、1983年4月から始めた（41歳）。様々な形態をターゲットにすることが可能であったが、われわれは実用化の可能性が高そうに思える「コーティング薄膜」を中心に研究することにした。

特徴的な3つの結果を述べる。まず一つ目は、ガラス基板に微細なパターンを作ることであった。当時プラスチック基板を使った記録や記憶素子が世の中に出てきていたが、保存安定性の向上を目指して、基板をガラスにし、その上にゴル-ゲル法で薄膜をコーティング

し、そこにエンボス法で微細なパターンを形成することによって、オールガラスの素子を得ようというアイデアであった。ゴルにポリエチレングリコールのようなポリマーを添加して、ゲル化を遅らせ、その間に型を押し当て、パターンの形成を行った。実際に得られたパターンを図2に示す^{20,21)}。深さ70nm、ピッチ1.6 μ mのパターンが、直径130mmのディスク全体に形成されていることが分かる。

このテーマは、日本板硝子からもたらされ、修士課程に在籍中の松田厚範さんが取り組んだ。修士修了後、松田さんは同社に勤務し、この研究を続け、研究としては完成したが、実用化には至らなかった。松田さんはその後大阪府立大学を経て、豊橋技術科学大学に移った（現在同大学教授）。

二つ目は、ガラス瓶の着色コーティングである²²⁾。ガラス瓶は遷移金属イオンによって様々な色に着色されているが、リサイクルに当たっては、「分別回収」をする必要がある。ゴル-ゲル法におけるアルコキシドのアルコール溶液に、様々な有機顔料を分散させ、ガラス瓶にコーティングすることによって、様々な色をもつガラス瓶が得られる。こうして得られた着色ガラス瓶は、450 $^{\circ}$ C以上に加熱すると、有機顔料が燃えてなくなるので、無色に戻ることがで

〒589-0023 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1

TEL 072-367-1892

FAX 072-367-1892

E-mail: 912.minami@gmail.com

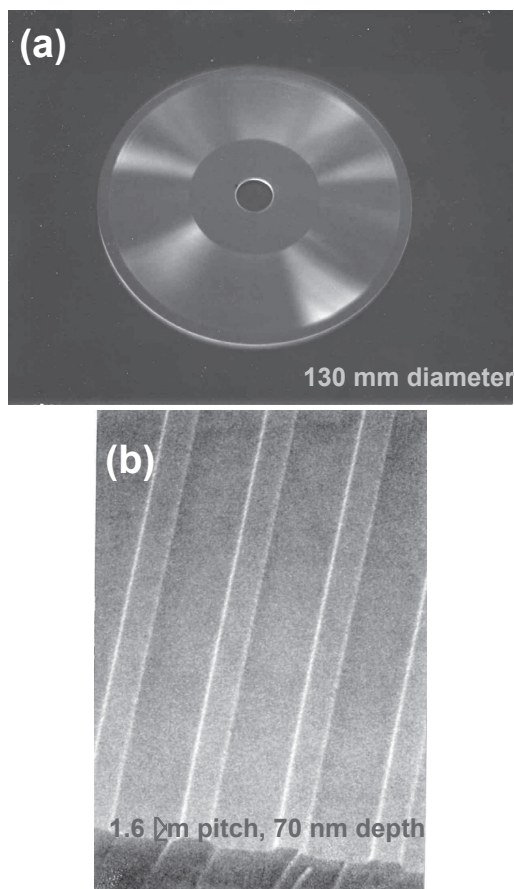


図2 ガラス基板上のゾルーゲル膜にエンボス法で作製した微細パターン
(a)ディスクの全体像、(b)ブリググループ部のSEM像

きる。分別回収の必要がなく、非常に簡便にリサイクルできるという大きな特徴がある。NEDOの援助のもとに、企業を加えて中澄博行教授(大阪府立大学)らと共同研究を行った。出来上がった着色瓶を箱詰めして、トラック輸送で東京一大阪間を往復すると、どれくらいの擦傷が発生するかをテストするほどに完成の域に達していた。しかし、共同研究していた企業が倒産したために、日の目をみる事が出来なかったのは、非常に残念である。ただ、このとき共同研究をした企業の技術者の方々が、どこかでこの経験を生かしたコーティング技術の実

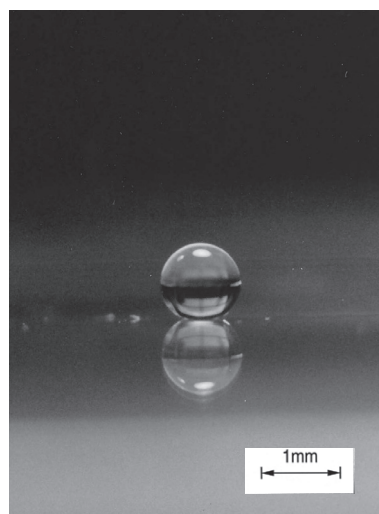


図3 ガラス基板上にゾルーゲル法で作製した超撥水面上の水滴

用化に成功されていることを密かに期待している。

三つ目は実用例である。図3にガラス基板の上に置かれた水滴の写真を示す。水の接触角が 165° になっていて、いわゆる超撥水膜が形成されていることが分かる。ガラス基板の表面に秘密がある。ガラス基板にアルミナをコーティングし、温水に浸漬すると極めて微細な凹凸ができる。その表面に撥水性を付与するために、フルオロアルキルシランをコーティングすることで超撥水性が得られる²³⁾。京都大学の修士を修了し、助手に着任されていた忠永清治さん(現在北海道大学教授)が精力的に取り組まれた努力の結果である。この写真は、New Glass誌(No. 45-47, 1997年)の表紙に採用された。

超撥水を利用した実用は残念ながらもまだ実現していない。しかし、表面の微細な凹凸組織は、事実上可視光をほとんど反射しない、極端な「低反射表面」となる。そのことを利用して、高級一眼レフレンズに適用され、実際に販売されている²⁴⁾。逆光のもとで写真を撮っても、ゴーストやフレアなどが発生しない。そのようなことが評価されて、多くの学会の技術賞も受

賞されている。この低反射膜がコーティングされたレンズを目の前に置いても、光を反射しないので、ほとんど物体を認識できないくらいであり、驚いた経験がある。

9. 日本ゾルーゲル学会の創設

日本ゾルーゲル学会の創設に積極的にかかわったことを簡単に触れる。ゾルーゲルの国際会議に出席したとき、日本から多数の参加者がいるが、専門が随分異なっていることに気づいた。日本に帰れば、それぞれの専門学会に出席することになり、国際会議で知り合っても、あとは縁が薄くなると感じた。そのために、専門の違う「ゾルーゲル関係者」を一堂に集める組織の必要性があると感じた。平野眞一教授（当時名古屋大学教授、後同総長、現名誉教授）と黒田一幸教授（早稲田大学教授、3代目ゾルーゲル学会会長）と相談し、作花済夫先生（京都大学名誉教授）に会長をお願いして、日本ゾルーゲル学会を創設することができた。2003年7月のことである。国際ゾルーゲル学会が創設される少し前になる。現在すでに10年以上経過し、会長も作花先生のあと、野上正行教授（名古屋工業大学）、黒田教授、さらに4人目の幸塚広光教授（関西大学）となり、順調に発展していることを大変嬉しく思っている。2015年9月に京都で国際ゾルーゲル学会が開催されたが、日本ゾルーゲル学会が受け皿となって、大成功を収めた。この学会の設立当初から事務局長（現在副会長兼任）としてご尽力いただいている加藤一実博士（産総研、中部研究センター）にこの場を借りて、深く感謝申し上げます。

10. 研究の量と質

研究者であることは、どれだけの研究論文を書いたかということが一つの評価であると思う。研究者は書いたことがすべてであると言い換えることが出来るかもしれない。そういう意味でどれだけの論文を書いてきたかという

「量」についてまず述べる。

原著論文が491編、総説・解説が87編、著書が45編（分担執筆を含む）。合計をする意味があるか否か疑問ではあるが、これらを加えると623編となる。最近ではITの進歩によって、どの論文がどの程度引用されているかという「被引用度」を簡単に調べることができるようになった。被引用度は「質」を示す一つの指標になるかもしれない。Web of Scienceというデータベースで調べた結果によると、2015年11月末の時点で、上記の論文のうち、387編が調査対象になっており、合計で10,284回引用されている。これらのなかに、100回以上引用された論文が17編ある。

このような論文発表に対して、多くの団体から賞を頂くことができた。「質」を示すもう一つの指標として、ここに記すことを許されたい（共同受賞を除く）。日本セラミックス協会の進歩賞（1975.5）と学術賞（1987.5）、W. H. Zachariasen賞（1984.4）、大阪科学賞（1988.11）、日本化学会学術賞（1994.3）、科学技術庁長官賞（2000.4）、国際ゾルーゲル学会のLife Time Achievement Award（2011.9）、アメリカセラミックス学会のFellow（1991.4）、日本化学会のFellow（2009.3）である。

11. 結びに代えて

今回のテーマは「私の研究ヒストリー」ということなので、厳密さがある程度犠牲になることを了解した上で、文献や図表の数をできるだけ少なくして、読み物風にするように心がけた。一方で、パーソナルなヒストリーとしては、それぞれの研究を発想したり、その研究に着手した「年齢」が大切な意味を持つように感じているので、必要に応じて年齢を書き込んだ。それを見ると、私個人にとって重要な研究に着手したのが、30歳代の後半に集中していることを再認識した。

雑誌「化学」の2013年1月号に、「わが研究人生の軌跡をたどる」という記事²⁶⁾を書く機会

が与えられた。今回の「私の研究ヒストリー」と執筆の趣旨は共通である。そのため、重複を避けるように心がけたが、なお重複があることをお許しいただきたい。

謝辞

公の場で文章を発表するのは、多分これが最後になるように感じられる。そのために少し長い謝辞をお許し願いたい。

「吉凶はあざなえる縄のごとし」という諺がある。不本意で進んだ研究室で卒業研究を始めたが、こういう記事を書く機会が与えられるようになったことを、大変嬉しく思う。ここに書いたような研究業績を挙げることができ、多くの賞をいただくことができたのは、言うまでもなく、私一人で成し得たものではない。大阪府立大学の助手に採用してくださった故田中雅美先生、ポストドクとして受け入れてくださった J. D. Mackenzie 先生にまず厚くお礼を申し上げたい。さらに、どの論文にも研究室のスタッフや学生、院生、学外の共同研究者などが必ず関与しており、そういう人たちの尽力なくしてはどの論文も成り立っていない。そういう関係者の皆さんに、心からお礼を申し上げたい。本文中に何人かの名前を挙げたが、実際のところ、数が多くて一々名前をあげることができないことをお許し下さい。そのなかで、大学関係者には特に長い付き合いでお世話になったので、最後に名前を挙げてお礼に代えたい。惜しみても余りある故峠 登（大阪府立大学の後、近畿大学教授）、辰巳砂昌弘（大阪府立大学教

授）、町田信也（甲南大学教授）、松田厚範（豊橋技術科学大学教授）、小和田善之（兵庫教育大学教授）、忠永清治（北海道大学教授）、林晃敏（大阪府立大学准教授）、片桐清文（広島大学准教授）。この中で、辰巳砂さん以外は、大阪府立大学の卒業生で、私と卒業研究をした人たちである。冒頭の赤崎先生と卒研究生天野先生のコンビのようなノーベル賞の可能性はともかく、私としてはここに挙げた人達をはじめとして、非常に多くの優秀な学生や院生と、研究は勿論のこと、時にはスキーに、海水浴に、ソフトボール等々に、夢中で取り組んできた。私の研究人生にとってかけがえのない思い出であり、宝物である。感謝、感謝また感謝を捧げて筆を擱く。

文献

- 20) A. Matsuda, Y. Matuno, S. Kataoka, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge, T. Minami, *Proc. SPIE*, 1328, 62 (1990).
- 21) A. Matsuda, Y. Matsuno, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2849 (1998).
- 22) H. Nakazumi, H. Hirai, T. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, H. Kanazawa, *Proc. 18th Inter. Cong. Glass*, A 5, 112 (1998).
- 23) K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1040 (1997).
- 24) <http://canon.com/camera-museum/tech/report/200902/200902.html>
- 25) T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 65, 4 (2013).
- 26) 南 努, 化学, 68, 47 (2013).