ISSN:2188-0360

CODEN: KGSKF7

# 研究報告

No. 23/2017

### 論文

ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測 平滑性の向上を目指した Ni・W めっき膜 非線形粘弾性解析を用いた紫外線防止フィルムの保護効果の評価

### ノート

インクジェット3Dプリンター造形物の造形精度と強度の報告 シルバーカーへの薄型ロッカーボギー機構の適用と可能性評価 デザインにおけるアクセシビリティの調査報告 アルミニウム合金のスポット溶接に関する中小企業支援事例 DLC 被覆工具によるアルミニウム鋳物 AC2A の切削 窒化鋼材の疲労強度特性における表面化合物層の役割 市販油剤を用いた潤滑下における DLC 膜の摩擦摩耗特性 CuO ナノ粒子の担持による高日射反射率塗料用顔料の暗色化 NiFe 合金における磁歪特性の測定 超音波映像観察による半導体デバイスの不良解析 電子線リソグラフィによるハーフピッチ 40nm のラインアンドスペースパターンの作製 粘度光学同時観察装置(レオオプティクスシステム)の開発 炭素材料の主成分元素分析法の検討 有機材料含有金属塗料の溶出六価クロム分析法の検討 LC-MS/MS を用いた食品成分分析について 鉄シリサイド/ 炭化シリコン半導体複合微粒子の創生と光触媒反応による水素生成

### 抄録集

# 研究報告 No.23/2017

# 目 次

-^	
論	$\overline{\mathbf{v}}$
6HH	х

ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測	
•••••• 竹内茉利子,内田剛史,新井充	1
平滑性の向上を目指した Ni-W めっき膜 ・・・・・・・・・・・・・・ 安井学, 黒内正仁, 金子智	5
非線形粘弾性解析を用いた紫外線防止フィルムの保護効果の評価	
••••• 武田理香,本多佑己,津留崎恭一	9
ノート	
インクジェット3Dプリンター造形物の造形精度と強度の報告 ····· 阿部顕一	
シルバーカーへの薄型ロッカーボギー機構の適用と可能性評価 ・・・・・・・・・・・ 斉藤光弘	
デザインにおけるアクセシビリティの調査報告 ・・・・・・・・・・・ 佐々知栄子, 宮澤以鋼	
アルミニウム合金のスポット溶接に関する中小企業支援事例 ・・・・・・・・・ 薩田寿隆	
DLC 被覆工具によるアルミニウム鋳物 AC2A の切削 ・・・・・・・・・ 横田知宏, 横内正洋	
窒化鋼材の疲労強度特性における表面化合物層の役割 ・・・・・・・・・・ 髙木眞一, 殿塚易行, 中村紀夫	27
市販油剤を用いた潤滑下における DLC 膜の摩擦摩耗特性	
••••• 吉田健太郎,長沼康弘,本泉佑	30
CuO ナノ粒子の担持による高日射反射率塗料用顔料の暗色化	
•••••• 良知健,藤井寿,高橋亮,小沼誠司	
NiFe 合金における磁歪特性の測定 ・・・・・・ 馬場康壽	35
超音波映像観察による半導体デバイスの不良解析 ・・・・・・・・・・・・ 田口勇, 八坂慎一	37
電子線リソグラフィによるハーフピッチ 40nm のラインアンドスペースパターンの作製	
••••• 黒内正仁,安井学,金子智	39
粘度光学同時観察装置(レオオプティクスシステム)の開発	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	••••• 41
炭素材料の主成分元素分析法の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・ 城田はまな	44
有機材料含有金属塗料の溶出六価クロム分析法の検討 ・・・・・・・・・・ 城田はまな, 坂尾昇治	46
LC-MS/MS を用いた食品成分分析について ・・・・・・・・・・ 瀬戸山央,橋本知子	• • • • • 48
鉄シリサイド/ 炭化シリコン半導体複合微粒子の創生と光触媒反応による水素生成	
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 秋山賢輔,松本佳久,高橋亮	51
小 经 隹	

# REPORTS OF

# Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology No.23 2017

# **CONTENTS**

Research Reports	
Prediction Method for Degradation of Plastics using Accumulated Hydroperoxides Estimation by	
Chemiluminescence	
Yoshitada SHIMIZU, Saori ISHIMI, Mariko TAKEUCHI, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI	• • • • • • •
Ni-W Plating Technology for Improvement of Planarization	
	• • • • • • • • •
Novel Evaluation Method on Practical Ability of UV Protection Films by using Non-Linear Viscoelastic Analysis	
	••••••
Notes	
Report on Accuracy and Strength of Models Manufactured by Material Jetting AM····· Kenichi ABE	•••••13
Application and Feasibility Evaluation of Thin Rocker Bogie Mechanism for Silver Car····· Mitsuhiro SAITO	•••••1
Survey on the Accessibility in Design Field	
	•••••1
Technical Support Cases for Small and Medium-Sized Enterprises -Spot Welding for Aluminum Alloy	
Toshitaka SATSUTA	••••2
Machining of Aluminum Alloy AC2A with Diamond-like Carbon Coated Tools	
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Role of Surface Compound Layer in Fatigue Strength of Nitride Steels	
Shinichi TAKAGI and Yasuyuki TONOZUKA	••••2
Friction and Wear Properties of DLC Coatings Lubricated with Commercial Oils	
Kentaro YOSHIDA, Yasuhiro NAGANUMA and Yu MOTOIZUMI	••••30
Darkening of High Reflective Pigment by Supported CuO Nanoparticles	2
Takeshi RACHI, Hisashi FUJII, Ryo TAKAHASHI and Seiji KONUMA	•••••3.
Measurement of Magnetostrictive Properties in NiFe Alloy  Yasuhisa BABA	
Scanning Acoustic Tomography for Failure Analysis of a Typical Semiconductor Device	3.
Isamu TAGUCHI and Shinichi YASAKA	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Formation of Half-pitch 40nm Line and Space Patterns by Electron Beam Lithography	3
Masahito KUROUCHI, Manabu YASUI and Satoru KANEKO	39
Investigation on Rheo-Optics System	
Kyoichi TSURUSAKI, Daich SHINOHARA,	
Ken SUEMATSU, Rika TAKEDA and Chihiro KATO	••••4
Determination of Light Elements in Carbon Materials	4
Determination of Hexavalent Chromium in a Composite Material by Colorimetric Methods	
	• • • • • 40
Food Analysis Using LC-MS/MS · · · · · Ou SETOYAMA and Tomoko HASHIMOTO	• • • • • 48
Synthesis and Photocatalytic Properties of β-Iron Disilicide/ SiC Composite	
Kensuke AKIYAMA, Ryo TAKAHASHI and Yoshihisa MATSUMOTO	••••5

**Abstracts** ......53

# 論 文

# ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測

企画情報連携部 経営戦略課 清 水 芳 忠東京大学 環境安全研究センター 石 見 沙 織化学技術部 環境安全グループ 竹 内 茉利子化学技術部 環境安全グループ 内 田 剛 史東京大学 環境安全研究センター 新 井 充

様々な場面で利用され、その需要が年々増加している樹脂材料は、屋外環境での利用における劣化が避けられない.特に熱や太陽光の影響を受けやすく酸化により劣化されやすい.その評価には、耐候性試験機を利用した促進劣化試験が行われているが、製品の機能性に有意差が出るまで劣化させる必要があり評価に時間がかかるという問題点を抱えている.そこで、当所では、初期酸化を高感度に検出可能な化学発光測定装置を用いて、短時間の促進劣化試験片から長期の劣化状態を予測する手法の検討を行っている.本研究では、樹脂の熱劣化を対象として、試料には、あらかじめ劣化調整を行ったポリプロピレン(PP)を選択し、酸化劣化により試料中に蓄積する過酸化物の蓄積速度を用いた劣化予測手法の検討と、酸化誘導時間(OIT)による劣化予測手法との比較検討を行った.本手法により、130-150 ℃における過酸化物蓄積速度から 60℃における劣化の進行度合いを予測したところ、OIT による評価と比較して精度が向上することがわかった.

キーワード:化学発光,ケミルミネッセンス,ポリプロピレン,過酸化物,劣化予測,酸化誘導時間,酸化劣化,熱劣化

### 1 はじめに

近年、様々な場面で利用されている樹脂材料は、使用環 境における温度や紫外線等の影響を受けやすく容易に劣化 が進行する. その際, 環境中の酸素との接触が避けられな いため、製品の安全性や信頼性、寿命という観点から、製 品の抗酸化性や寿命評価が樹脂材料の重要な課題となって いる. 抗酸化性評価や劣化による寿命評価については、促 進劣化を利用した耐候性試験が利用される場合が多いが、 製品の機能特性に有意差が出るまで劣化させる必要がある ため、評価試験が長期間にわたる場合も少なくない<sup>1)</sup>. 促 進劣化を利用したこれらの試験・評価は検討数に比例して 評価期間が長期化するため、より正確で迅速な評価方法の 開発が求められている. そのため, 劣化による機能低下の 前段階として現れる材料中の構造変化を赤外線吸収スペク トル (IR) 測定等により計測し、早期に劣化を検出し、そ の後の寿命を予測する手法も利用されている<sup>2)</sup>.しかし、 樹脂材料の需要が拡大するなか、これまで以上に高い抗酸 化性材料の開発が要求されており、樹脂の耐久性の上昇に 比して促進劣化時間も長期化するため、さらなる劣化評価 期間の短縮が望まれている. この劣化評価期間の短縮には, 精度の高い劣化予測手法が必要となる. そこで本研究では、 初期劣化を高感度に検出可能な化学発光測定 <sup>3,4)</sup>を利用し、 樹脂の劣化により蓄積する過酸化物量を劣化度の指標とし、 その過酸化物蓄積速度を用いた劣化予測手法の検討を行った。また、劣化予測手法として従来から利用されている OIT による評価との比較を行った。

### 2 目的

寿命推定等の劣化評価には、耐候性試験機等を用いて、製品が利用される環境よりも過酷な条件で試料の劣化を促進させ(促進劣化)、製品の寿命、すなわちその試料の機能性が低下する時間を評価することにより実環境での寿命を推定する手法が用いられている。しかし、樹脂材料の抗酸化性向上に比して、この寿命評価における評価期間が長期化しており、さらなる評価期間の短縮が求められている。そこで、機能性が低下する期間まで促進劣化を行わず、その前段階である初期の酸化劣化から機能低下を引き起こす促進劣化期間を予測することで促進劣化期間を短縮する手法の提案を目指し、劣化予測手法の検討を行った。本研究では、評価対象物と劣化条件を絞り、樹脂の初期劣化により蓄積した微量な過酸化物を高感度に検出し評価することで、その後の劣化傾向を予測する簡易的な手法の確立を目的とした。具体的には、実際に熱劣化させた PP を試料と

して、化学発光測定による PP 中に蓄積した過酸化物量の評価を利用した樹脂の劣化予測手法の検討を行った。また、従来から簡易的な劣化予測手法として利用されている OIT を指標とした劣化予測手法を化学発光法により行い、両者の予測手法の比較を行った。

# 3 実験装置及び試料

### 3. 1 装置

化学発光測定には、主に東北電子産業株式会社製 CLD-100FC (測定波長域 300-650 nm) を使用し、試料調整には、 島津社製恒温槽 STAC-P50M を使用した.

### 3.2 試料

本研究に使用した樹脂は、三井化学株式会社より提供を受けた添加剤未添加の PP 粉末であり、平均分子量 (GPC 法、PS 換算値) は、Mn=8.4×104、Mw/Mn 比=4.5 であった。

# 4 0IT による劣化予測

### 4. 1 実験方法

OIT 測定は従来から熱分析機器を用いて行われている評価方法であるが  $^{5,6)}$ , 本研究においては化学発光測定装置を利用して OIT 測定を行った.化学発光測定装置による OIT 測定は,窒素気流中(150 mL/min)で試料を所定の温度まで昇温したのち,空気気流(150 mL/min)に切り替えて,この時点を開始点として測定を行った.測定温度は,130,140,150  $^{\circ}$ とし,予測する温度は  $^{\circ}$ 60  $^{\circ}$ 2とした.なお,通常の OIT 測定では,発光強度曲線の傾きが最大となる点から引いた接線とベースラインの交点を OIT として用いるが  $^{\circ}$ 7,本研究では,過酸化物蓄積量による評価との比較のため,化学発光強度が最大となる時点を OIT として評価を行った.また,酸化雰囲気は酸素ではなく空気を用いた.

### 4. 2 結果

130 ℃における OIT の測定結果の解析例として図 1 に示した. 図 1 中に示したように、通常は発光強度曲線の傾きが最大となる点から引いた接線とベースラインの交点を OIT とすることが多いが、本研究では、発光強度曲線が最大となる時間を OIT  $_{peak}$  と定義した. 140, 150 ℃の測定結果は図 2 に併せて示した。それぞれの測定温度における OIT  $_{peak}$  の対数を温度の逆数に対してプロット  $^{7}$  した結果を図 3 に示した。近似直線から 60 ℃の時の OIT  $_{peak}$  を予測すると約 7 日という結果となった。60 ℃における OIT の実測値は、25 日であり、予測結果と大きく異なる結果となった。別途行った 100, 110, 120, 140, 160 ℃の OIT 結果より、同様に 90℃の OIT を予測した場合には予測値 17.6 時間、実測値 17.7 時間であった。OIT による劣化予

測は、予測に使用する点数の増加や測定温度近傍の OIT を予測する場合には精度よく予測ができるものの、条件によっては精度が保証できず、その適用範囲には十分注意が必要であることがわかった。

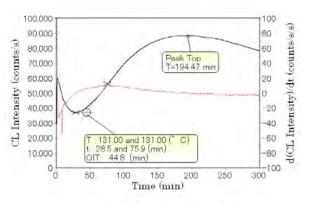


図 1 OIT 測定結果 (130 °C) と解析例

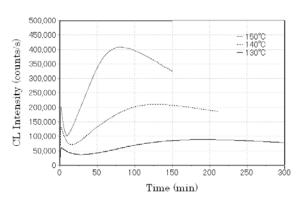


図 2 OIT 測定結果 (130-150 ℃)

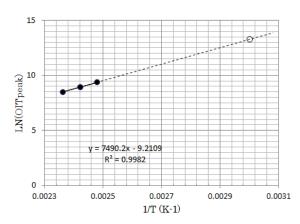


図3OITの対数と温度の逆数の関係

# 5 過酸化物蓄積量による劣化予測

### 5. 1 実験方法

予め熱劣化させた調整試料について、劣化樹脂中に蓄積した過酸化物量を、化学発光測定装置により測定を行った。測定条件は、窒素流通下(150 mL/min)の昇温測定(30-150  $^{\circ}$ C)とした。試料容器は少量試料用の  $^{\circ}$ 20 mm  $^{\circ}$ のものを利用し、試料量は約  $^{\circ}$ 50 mg とした。劣化試料の

調整は恒温槽を使用し、劣化温度は130、140、150 ℃とした。各劣化温度において、熱劣化時間の違いにより、劣化度の異なる劣化試料を複数点用意した。なお、劣化 PPにおける過酸化物蓄積量の評価において、示差走査熱量計(DSC)を用いた加熱時の過酸化物分解熱量と、化学発光測定装置を用いた加熱時の過酸化物分解による化学発光量との間に、相関関係があることは確認済みである 80. また、化学発光装置内で熱劣化試料と恒温槽内で熱劣化させた試料において、劣化時間が同じであれば劣化度が同じであることも確認済みである 90.

### 5.2 結果

各設定温度における過酸化物蓄積量の変化を図4に示した。劣化試料の過酸化物蓄積量のうち、劣化時間30分以下の初期の値と過酸化物蓄積量最大となり、減少傾向になる値(白抜きプロット)を除いた部分を過酸化物蓄積量による劣化度の評価可能範囲として、この範囲内のプロットを用いて求めた近似直線の傾きを各温度の過酸化物蓄積速度とした。この温度における過酸化物蓄積速度の逆数を温度の逆数に対してプロットしたものを図5に示した。この近似直線より、60°における蓄積速度を予測すると、蓄積速度は0.58 counts/mg/sec であった。

ここで、劣化による過酸化物蓄積量の最大値が温度に 寄らず一定であると仮定すると、図4における各温度の最 大蓄積量の平均値である 8.1x10<sup>5</sup> counts/mg に到達する時間 は約16日と予測できた(図6).60℃における過酸化物 蓄積量の実測値は図6中にプロットで示したように、17 日(24660分)~21日(30240分)の間で最大値をとり、 予測値と実測値の差は大きくなかった. OIT による予測手 法と比較して, 過酸化物蓄積量による予測手法は, 劣化期 間の予測に関して大幅に精度が向上することが示された. しかし、図6にあるように、過酸化物の最大蓄積量の実測 値については、仮定で用いた最大値の約3倍の値であった. これは、劣化時における過酸化物の最大蓄積量は温度に依 らず同等であると仮定して予測を行ったためであり、この 仮定が誤っていたことを示している. また、蓄積速度につ いても, 実測値は 1.1 counts/mg/sec であり, 予測値の倍程 度の値を示した. 蓄積速度は、簡易的に過酸化物の生成速 度と分解速度の差で表すことができるが、それぞれ温度依 存をもった反応速度であり、また、生成する過酸化物の種 類や分解温度等、考慮すべき様々なパラメータが考えられ る. 今回の簡易予測では、到達最大蓄積量を仮定して予測 を行ったため、蓄積速度や最大蓄積量を精度良く予測する ことが出来なかった. 今後, 過酸化物の生成・分解速度を 考慮に入れた劣化予測手法の検討を行えば、過酸化物最大 蓄積量や蓄積速度の予測精度向上が行えると考えている.

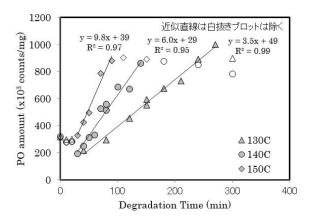


図4 各温度における過酸化物蓄積量の変化

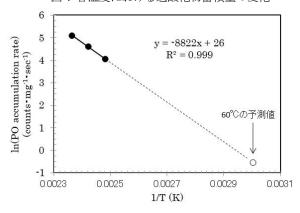


図5OITの対数と温度の逆数の関係

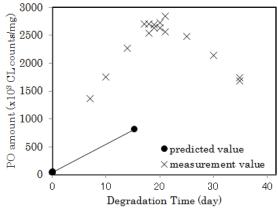


図6 劣化予測値と実測値の比較

# 6 まとめ

本研究では、化学発光測定装置を用いて樹脂の初期酸化から、その後の劣化傾向を予測する簡易的な手法の確立を目指し、化学発光測定による PP 中に蓄積した過酸化物量の評価を利用した樹脂の劣化予測手法の検討、およびOIT による予測手法との比較を行ったところ、以下のことがわかった。

(1) OIT による劣化予測は、予測に用いる測定点数や 予測温度範囲を限って使用する場合には、迅速な予測手法 として利用することが可能であるが、条件によっては予測 値と実測値の間に大きな開きが生じる可能性がある.

(2) 130~150℃の劣化進行度合いから60℃の劣化度合いを予測するという本研究の温度条件では、迅速な劣化予測手法として従来から利用されているOITを用いた予測よりも過酸化物蓄積量評価による予測手法の方が精度の高い予測が行えた。

以上により、本研究で検討した過酸化物蓄積量の評価による劣化予測手法は、熱劣化による劣化期間の予測という観点で、ある程度の精度を持った予測が可能であることがわかった。なお、OITによる予測手法は適用範囲に留意する必要がある。

過酸化物蓄積速度等の予測を含め、予測精度を向上するためには、さらなる検討が必要であるが、劣化期間の簡易予測という観点では、今回の予測精度でも十分であると考えた。そこで、耐光性試験機による促進劣化の予測法の確立を行うために、今後は紫外線による光劣化の影響の検討と、劣化による過酸化物生成・分解速度を考慮に入れた精度の向上を検討する予定である。

# 文献

- 大石不二夫; "高分子材料の耐久性", 工業調査会, p.115 (1993).
- 大沢善次郎; "高分子の劣化・長寿命化ハンドブック",
   丸善, p.176 (2011).
- 3) 大沢善次郎; "ケミルミネッセンス", 丸善, p.48 (2003).
- 4) 佐藤恵美子,河野雅弘;マテリアルライフ学会誌, 19[4], P.155 (2007).
- 5) JISC 3660-4-2:2011.
- 6) ASTM D3895-14:2014.
- 7) 中谷久之;マテリアルライフ学会誌,19[4], P.163 (2007).
- 8) 清水芳忠,内田剛史,新井充;マテリアルライフ学会 誌,23[1], P.16(2011).
- 9) 清水芳忠, 石見沙織, 内田剛史, 新井充; マテリアル ライフ学会誌, 29[1], P.6 (2017).

# Prediction Method for Thermal Degradation of Plastics using Accumulated Hydroperoxides Estimation by Chemiluminescence

Yoshitada SHIMIZU, Saori ISHIMI, Mariko Takeuchi, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI

The degradation of plastic materials is unavoidable especially by thermal and/or UV factors in use. In general, the weather resistance test by a fade meter is used to estimate the degradation period but the estimated term have been longer according to development of high durable plastics. The purpose of this study is to establish the prediction method for plastics for the contribution to the decreasing the term of those estimations for plastics.

In this study, chemiluminescence which can detect the initial oxidation of the samples with high sensitivity was applied for estimating the degradation degree of the samples, and polypropylene without oxidation inhibitor which degraded by oxidation in a thermostatic oven was used as the sample. The accumulate rates of peroxides amount on these samples caused by degradation were estimated by chemiluminescence measurements under a nitrogen atmosphere.

The degradation prediction of the samples at 60°C was calculated by these rates at 130-150°C. This prediction value by this method showed good agreement with the actual measurement result, compared with the prediction method by oxidation induction time.

# 平滑性の向上を目指した Ni-W めっき膜

電子技術部 電子材料グループ 安 井 学 黒 内 正 仁 金 子 智

Ni-W めっき膜は耐食性や耐熱性、硬さに優れている反面、表面にこぶ状の異常析出が生じ易く、めっき膜に求められる平滑性が得られない。そこで、我々は金属イオン濃度の総和を増やすことにより、平坦な Ni-W めっき膜を形成する技術を開発した。しかし、同時に金属イオン濃度の総和の増加が Ni-W めっき膜の耐食性に必要な W 含有率を下げることも明らかになった。Ni-W めっき膜の耐食性を維持するため、Ni-W めっき膜の W 含有率を維持する必要がある。金属イオン濃度の総和を増やすことなく、W の析出に必要な水素を発生させつつ、陰極表面から吸着水素ガスをすぐに取り除くことを提案する。

キーワード: Ni-W めっき膜, 金属イオン濃度, 平坦性, W 含有率, 水素

### 1 はじめに

RoHS 指令により耐食性めっきの代表例である 6 価クロムめっきの使用が難しくなり、その代替え材料として検討されている Ni-W めっき膜 <sup>1)</sup> (Ni-W 膜) は、耐食性に加えて、耐熱性や硬さに優れている. しかし、Ni-W 膜ではこぶ状にめっき膜が成長し易く、めっき膜に求められる平滑性が得られない. そこで、本稿では Ni-W めっき液組成を変化させて、Ni-W 膜の平滑化を検討し、その結果について報告する.

# 2 実験方法

表 1 に示す割合にて、Ni-W めっき液としてスルファミン酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸ナトリウムを純水に溶解させた。Ni-W めっき液全体の金属イオン濃度の総和は、従来から研究されている 0.4M<sup>1,2)</sup>から 1.0M までである。

スルファミン酸ニッケルから得られる Ni イオンとタングステン酸ナトリウムから得られる W イオンを合せた金属濃度は同じ割合とした. クエン酸アンモニウムは Ni イオンと W イオンに金属錯体を形成させるために使用する.また, 陽極において, 有機錯化剤であるクエン酸アンモニ

ウムの分解を抑制する添加剤として、ギ酸ナトリウムを使用する $^{3}$ .

陽極板には SUS304 を、陰極板には Cu 板(山本鍍金試験器、ミニテストピース)を用いた。陽極板の面積は  $70 \mathrm{cm}^2$ 、陰極板の面積は  $10 \mathrm{cm}^2$  であった。陽極と陰極の距離は  $2 \mathrm{cm}$  に固定した。スルファミン酸ニッケルの分解を抑制するため、めっき浴の温度は  $60 ^{\circ}$  に設定した。Ni-Wの厚膜形成には、高電流密度が必要であり、焼けが生じない電流密度である  $1200 \mathrm{A/m}^2$  と  $1500 \mathrm{A/m}^2$  を用いた。Ni-Wめっきの電流効率を評価するために、浴電圧を測定した。めっき時間は  $5 ^{\circ}$  分間であった。

Ni-W 膜中の W 含有率は耐食性に影響を与えるため,エネルギー分散型蛍光 X線分析装置(XGT-5000WR、㈱堀場製作所製)を用いて Ni-W 膜の W 含有率を測定した.また,電子顕微鏡(XL-30Sirion, 日本エフイー・アイ㈱製)を用いて表面観察を行った.そして,触針式段差計(Vecco Dektak-3030ST, Kosaka ET4000AKR)を用いて、Ni-W 膜の表面形状と表面粗さ(Ra)を測定した. Ra の測定ヵ所は 4ヵ所であった. 触針の先端径は 2μm であった. 更に X 線回折(XRD; Philips X'Pert-PRO)を用いて、Ni-W 膜の結晶性を評価した.

主 1	各 N	1: 11/	W ~	き流の	ベロビ
77	1 17 1	11- VV	(X) Y)	~ 11V U	$J\pi H \Pi X$

試験片名	試験片1	試験片2	試験片3	試験片4	試験片5
金属イオン濃度の総和(M)	0.40	0.50	0.60	0.70	1.0
スルファミン酸ニッケル (M)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.50
タングステン酸ナトリウム (M)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.50
クエン酸アンモニウム (M)	0.20	0.50	0.60	0.70	1.0
ギ酸ナトリウム (M)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.50

# 3 結果と考察

# 3. 1 金属イオン濃度の総和が Ni-W 膜の表面形状と組成に与える影響

図 1 にめっき液中の金属イオン濃度の総和に合わせた Ni-W 膜の W 含有率の変化を示す. めっき液中の金属イオン濃度の総和の増加に伴い, Ni-W 膜の W 含有率は減少し, 0.7M 以上では W 含有率は12at%まで減少した.

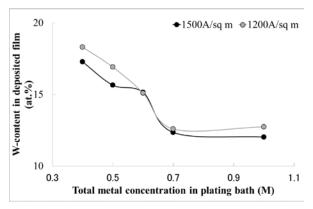


図 1 金属イオン濃度の総和と Ni-W 膜の W 含有率との 関係 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

一方,図2にNi-W めっき液の金属イオン濃度の総和とNi-W 膜の厚み,浴電圧の関係を示す.めっき時間は5分である.Ni-W 膜の厚みは,1200A/m²では2.6 $\mu$ m から2.9 $\mu$ m,1500A/m²では3.3 $\mu$ m から3.7 $\mu$ m であった.最小二乗法により,Ni-W 膜の厚みを直線近似した結果,両電流密度において,Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和の増加に合わせてNi-W 膜の厚みが増加した.

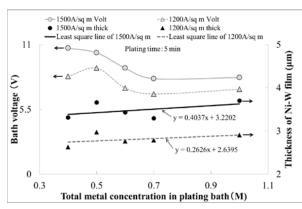


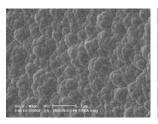
図2 Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和と Ni-W 膜の厚み, 浴電圧の関係 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

具体的には, 0.4M で得た Ni-W 膜の厚みに比べて, 1.0 M で得た Ni-W 膜の厚みは約 10%増加した. Ni-W 膜の厚みの増加は電流効率の改善を示すことから, Ni-W めっき

液の金属イオン濃度の総和の増加は電流効率を改善すると考えられる。そして、電流効率の改善は水素ガス発生を阻害する<sup>4</sup>ことから、Ni-W めっき液の金属イオン濃度の総和の増加は水素ガス発生を阻害すると考えられる。また、めっき液中の金属イオン濃度の総和の増加に伴って、浴電圧が減少したことから、電流効率の改善によって水の電気分解に使用できる電気エネルギーは減少すると考えられる。

W はニッケルと水素と共析するという仮説 4.5)に基づいて、電流効率の改善が水素発生を抑制し、水素発生の減少が Ni-W 膜内の W 含有率を低下させたと筆者らは考えた. Ni-W 膜中の W 含有率を維持するために、めっき液中の金属イオン濃度の総和を下げる必要がある.

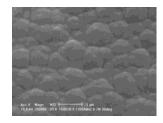
1200 A/cm²の電流蜜度で金属イオン濃度の総和の異なる めっき液から析出させた Ni-W 膜の SEM 写真を図 3 に示 す. 金属イオン濃度の総和が増加するに従い Ni-W 膜の表 面が粗い表面から滑らかな表面に変化した.

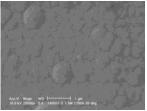


The second state of the second second

金属イオン濃度: 0.4M

金属イオン濃度: 0.6M





金属イオン濃度: 0.7M 金属イオン濃度: 1.0M 図 3 金属イオン濃度の総和の異なるめっき液から析出させた Ni-W 膜の SEM 写真 (JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

SEM 写真を定量的に評価するため、金属イオン濃度の総和に対する表面粗さ (Ra) の変化を図 4 に示す. 金属イオン濃度の総和の増加が Ni-W 膜を平坦化した. また、電流密度の増加によって Ra は大きくなった. Ni-W 膜の Ra の発生メカニズムを次のように考えている. めっきを阻害された陰極表面に水素ガスが吸着し、電流集中効果により、容易に陰極表面のめっき部分は凸形状を形成する. 更に、水素が脱離した部分がめっきされる. このような水素ガスの吸着・脱離、めっきが繰り返されることにより、粗いめっき面が形成される. そのため、水素発生を抑制する金属イオン濃度の総和の増加は平坦なめっき面の形成に効果がある.

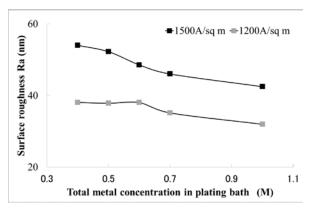


図4 金属イオン濃度の総和に対する Ra の変化(JJAP,56,01AB04(2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

以上のように、金属イオン濃度の総和の増加は面粗さを 改善させた反面、水素ガス発生を減らすため、水素ガス発生と共に析出する W<sup>6)</sup>の含有率を低下させた。平坦でかつ W 含有率を維持した Ni-W 膜を得るために、十分な量の 水素ガスを発生させながら、すぐに陰極表面から水素ガス を取り除く必要がある。具体的には、金属イオン濃度の総 和を増やすことなく、水素発生を維持しつつ、揺動機構の ような機械的動作を用いて陰極表面からすぐに水素ガスを 除去する手法が考えられる。

### 3. 2 Ni-W膜の結晶構造

金属イオン濃度の総和が異なる各めっき液から得た Ni-W 膜の X 線回折パターンを図 5 に示す. ICDD のデータベースから 43.3 度と 50.4 度と付近のピークは Cu(111) と Cu(200)に該当する. 43.5 度付近のプロードなピークに現れたスペクトルは Ni(111)と推定される. バルク材の Ni(111)に比べて、Ni-W 膜の Ni(111)は低角側に現れた. Ni-W 膜の W 含有率が増加することにより、Ni(111)のピークが 43.52 度から 43.48 度に移動した. 先行研究 <sup>7)</sup>では、W 原子が fcc-Ni 結晶に溶け込んだ置換型固溶体であることを報告している. fcc-Ni(111)のピークに加えて、ブロードなピークを示すこのめっき膜は fcc-Ni-W 置換型固溶体とアモルファスの中間に介在する結晶構造を持つと考えられる.

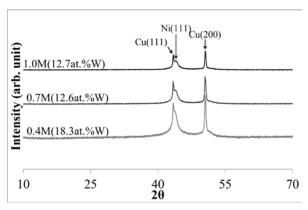


図 5 金属イオン濃度の総和が異なる各めっき液から得た Ni-W 膜の X 線回折パターン (JJAP,56,01AB04 (2017) Copyright 2017 The Japan Society of Applied Physics)

### 4 まとめ

金属イオン濃度の総和の増加に伴い電流効率が改善し、Ni-W 膜表面を平坦にできた.しかし、Ni-W 膜中の W 含有率が低下した.耐食性を維持するために、Ni-W 膜の W 含有率を維持する必要がある.金属イオン濃度の総和を増やすことなく、W の析出に必要な水素を発生させつつ、陰極表面から吸着水素ガスをすぐに取り除くことを提案する.

# 文献

- 森河務,中出卓男,佐藤幸弘,横井昌幸,石田幸平, 表面技術,50,1169 (1999).
- 早田慎一朗,大上悟,中野博昭,高橋武寛;鉄と鋼, 100,1391 (2014).
- 3) 特願平 10-37505.
- 4) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有, 表面技術, 63, 222 (2012).
- 5) 小見崇, 高木博之, 表面技術, 40, 1432 (1989).
- 6) 秋山徹也,福島久哲,東敬,鉄と鋼,72,91 (1986).
- 7) 伊藤清, 王峰, 渡辺徹, 日本金属学会誌, 65, 1023 (2001).

# Ni-W plating technology for improvement of planarization

### Manabu YASUI, Masahito KUROUCHI, Satoru KANEKO

We confirmed that increasing the total metal concentration is effective for the planarization of Ni-W films. At the same time, the W content in Ni-W films decreased. We investigated the relationship between the planarization of Ni-W films and the W content in Ni-W films, and confirmed that increasing the total metal concentration is effective for the inhibition of hydrogen generation. We pointed to the inhibition of hydrogen gas generation as a cause of the planarization of Ni-W films, and the reduction in the hydrogen generation amount necessary for the deposition of W as a cause of the reduction in the W content in N-W films. In order to obtain a flat plating film with a high W content, it is necessary to generate an adequate amount of hydrogen on the surface of the cathode and to remove hydrogen gas from the cathode surface immediately.

# 非線形粘弾性解析を用いた紫外線防止フィルムの保護効果の評価

化学技術部 材料化学グループ 武 田 理 香 横浜国立大学大学院工学府 本 多 佑 己 化学技術部 材料化学グループ 津留崎 恭 一

本研究では、筆者らが提案した 3 次元リサージュ曲線の湾曲度から計算される新しい非線形粘弾性 (NLVE) 指標を用いて、紫外線防止フィルムの保護効果を評価した。3 次元リサージュ曲線とは、動的粘弾性測定による測定点 (歪火、歪速度火、応力の) を1周期分つなぎ合わせた閉曲線を指し、NLVE 指標は、ゴム材料の非線形度合いを3 次元リサージュ曲線の外角の総和 $\Theta$ によって定量化したものである。天然ゴムを紫外線防止フィルムで保護した場合、フィルムの種類によって、劣化後の天然ゴムの非線形度合いに違いが見られるかを NLVE 劣化指標  $\Delta \Theta_{\text{sum}}$  (各最大歪火のにおける紫外線照射前後の $\Theta$ の差の積算値) によって比較した。紫外線防止効果の実性能が異なる 2 種類のフィルムで比較したところ、実性能の高いフィルムでは  $\Delta \Theta_{\text{sum}}$  が小さいことが分かった。このことから、 $\Delta \Theta_{\text{sum}}$  はフィルムの実性能に直結した指標となり得ることが示唆された。

キーワード: 非線形粘弾性, 3 次元リサージュ曲線, 紫外線防止フィルム, 天然ゴム, 保護効果

# 1 はじめに

### 1. 1 研究目的

紫外線は高分子材料を劣化させ、強度低下や退色などを引き起こす。このため、製品に用いられる高分子材料には、紫外線防止材を添加するなどの対策が講じられている「)。また、紫外線は、人体に対して皮膚や目などの健康にも悪影響を与えることから、家庭でも紫外線防止フィルム(以下フィルム)を窓に貼るなどの簡便な紫外線保護対策が施されている。市販のフィルムは、紫外線カット率についての表示があるものの、実際の製品や人体に対して性能低下を抑える効果がどの程度あるかは不明である。消費者がフィルムを選択する点からも、実性能に則した紫外線保護効果の評価方法が必要となる。

本研究では、紫外線に比較的弱いとされる天然ゴムを基材として、フィルムによる天然ゴムの保護効果を非線形粘弾性 (NLVE) の観点から評価した. これまでの研究で、筆者らが提案している NLVE 指標 (1.2参照) は、ゴム材料の劣化評価に有効であることが分かっている <sup>2)</sup>. そこで本研究では、紫外線防止効果が異なる2種のフィルムで天然ゴムを保護した場合とフィルム無しの3条件で耐光劣化させ、これらの NLVE 指標を比較することで紫外線保護効果を評価した.

### 1. 2 NLVE 指標

NLVE 指標は,動的粘弾性測定で得られる 3 次元リサージュ曲線の湾曲度を定量化したものである <sup>2,3)</sup>. 図 1 に市販の天然ゴムシートに対して得られた 3 次元リサージュ曲

線を示す。3 次元リサージュ曲線は,正弦波歪 $\gamma$ を与えた時の応答応力 $\sigma$ の関係に歪速度 $\phi$ を加えて3次元座標にプロットして描く.低歪領域の線形粘弾性(LVE)では $\gamma$ に対し $\sigma$ も位相がずれた正弦波として現れ,3次元リサージュ曲線は平面上の楕円となる(図1左).一方,高歪領域の NLVE になると $\sigma$ が正弦波とならず,3次元空間で湾曲した形状となる(図1右).

NLVE 指標を計算するために、まず 3 次元リサージュ曲線を等時間間隔で分割した多角形で近似する. 具体的には、3 次元リサージュ曲線は、粘弾性測定開始時刻 t=0 から 1 周期後の時刻  $t=1/f_0$  ( $f_0$ は振動数)まで N 等分し、各時間における点 ( $\chi$ ,  $\xi$ ,  $\sigma$ )を繋ぎ合わせた集合 (N 角形)とする. 今回の測定では、N=128とする.

次に, i 番目の時刻  $t_i=(i-1)/(N f_0)$ の測定点を  $\mathbf{x}_i=(\gamma_i, \not P_i, \sigma_i)$  とし, 外角 $\theta_i$  (図 2) を求める.  $\theta_i$  は, 方位ベクトル $\mathbf{d}_i$  を

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \tag{1}$$

で定め、 $\mathbf{d}_i \ge \mathbf{d}_{i-1}$  のなす角度によって得られる.

$$d_i = |\mathbf{d}_i| \tag{2}$$

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1}}{|\mathbf{d}_{i-1}|} \cdot \frac{\mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_i|}$$
(3)

ここで、最後の点は周期境界条件  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_{N+1}$  を満たすものとする。

$$\Theta = \sum_{i=1}^{N} \theta i \tag{4}$$

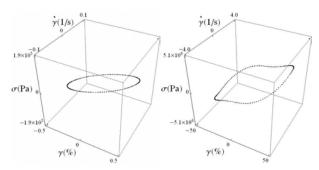


図1 天然ゴムの3次元リサージュ曲線

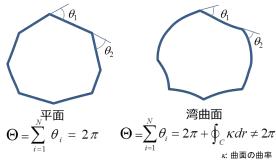


図2 Θと3次元リサージュ曲線の湾曲度の関係

 $\Theta$ と 3 次元リサージュ曲線の湾曲度の関係を図 2 に示す. Gauss-Bonnet の定理から、 $\Theta$ はリサージュ曲線が全て平面上にあれば一定値( $=2\pi$ )であるが、湾曲すると曲率の分だけ  $2\pi$ より増加する. このことから、 $\Theta$ は 3 次元リサージュ曲線の曲がりを最も良く表す NLVE 指標となる.

# 2 実験方法

### 2. 1 試料

ゴム材料は、一般に市販されている天然ゴムシート (タイガースポリマーTAKM5007) を用い、幅 10 mm, 長さ20 mm, 厚さ1.5 mmの短冊形状を使用する.

紫外線防止フィルムは, 市販されている A 社製 (厚さ 120 μm: Film A) および B 社製 (厚さ 100 μm: Film B) の 2 種類を用いる.

### 2. 2 粘弾性測定方法

測定は、動的粘弾性測定装置(TA Instruments ARES-G2)を使用する。測定方法は、短冊形に切った天然ゴムに捻じり方向の $\gamma$ を与え、このときの $\sigma$ を観測する。振動数 $f_0$ は1 Hz で固定とし、最大歪 $\gamma_0$ を 0.5 %から 50 %まで変化させる。各 $\gamma_0$ において、歪 $\gamma$ が 1 周する間に応力 $\sigma$ を等しい時間間隔で 128 点測定する。測定環境は室温とする。

### 2. 3 促進耐光性試験方法

促進耐光性試験はキセノンフェードメーター (スガ試験 機 FAL-25X-HC-B・EC) を用いる. 試験条件は光照射が 2.5kW キセノンアーク光源で放射照度 48 W/m<sup>2</sup> (300 nm~400 nm), アウターフィルターで 275 nm 以下の光をカッ

ト,設定温度はブラックパネル温度計 63 ℃とする. なお,水の噴霧は行わない.

A 社製フィルム,B 社製フィルムで保護した天然ゴムと 保護しない天然ゴムの 3 種類について,促進耐光性試験を 400 時間行う.

# 3 結果と考察

図 3 にフィルム保護の有無における耐光性試験前後の $\Theta$ の $\gamma_0$ 依存性を示す.フィルム保護の有無に関わらず,試験前と比較して $\Theta$ は増加しているが,フィルムで保護した場合の方が未保護よりも変化は少ない.このことから,劣化を完全に防ぐことは出来ないが,フィルムによる紫外線保護効果はあると言える.

フィルムの種類ごとの保護効果を定量化するため、各 $\gamma_0$ における耐光性試験後の $\Theta^{$ 試験後と耐光性試験前の $\Theta^{$ 試験前の</sub>差を積算した NLVE 劣化指標  $\Delta\Theta_{\text{sum}}$ を計算する.

$$\Delta\Theta_{\text{sum}} = \sum_{\mathbf{y}} \left( \Theta(\gamma_0)^{\text{jti} - \Theta(\gamma_0)^{\text{jti} - \Theta(\gamma_0)}} \right) \tag{5}$$

表 1 に 2 種のフィルム保護と未保護における $\Delta\Theta_{sum}$ を示す。  $\Delta\Theta_{sum}$ は,B 社製,A 社製,未保護の順で小さい結果となった。  $\Delta\Theta_{sum}$  を紫外線劣化の一つの指標と考えると,B社製フィルムの方がA社製フィルムよりも保護効果が高いと言える。

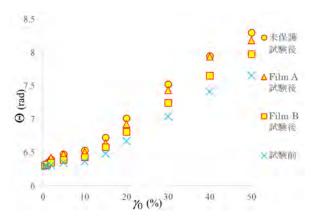


図3 耐光性試験前後のΘのγο依存性

表 1 フィルム保護の有無における $\Delta \Theta_{ ext{sum}}$ 

	$\Delta\Theta_{\rm sum}$ (rad)
未保護	2.7
A 社製フィルム保護	2.3
B社製フィルム保護	1.2

B 社製フィルムのΔΘ<sub>sum</sub> の変化が小さくなった理由について考察する.この一因として、耐光性試験による天然ゴムの劣化のみならず、フィルム自身の紫外線防止機能の低下が挙げられる.図4に耐光性試験前後のフィルムの透過率測定結果を示す.透過率測定には、紫外可視分光光度計(日立 U-3410)を使用した.

B 社製フィルムは、耐光性試験後も 380 nm 以下の透過率がほぼ 0 %であり、試験前と変わらなかった. 一方、A 社製フィルムでは、耐光性試験後には 380 nm 以下の透過率が増加した.

380 nm 以下の紫外領域の光は、天然ゴムの基本骨格であるイソプレンの化学構造(図 5)に大きな影響を与えることが知られている <sup>4</sup>. 表 2 に図 5 中の①,②,③の位置の C-H 結合の解離エネルギー<sup>5</sup>と、解離エネルギーに相当する光エネルギーの波長を示す。特に、天然ゴムの光劣化では二重結合に隣接したα位の炭素に結合した水素(図 5 中の①の位置)が最も解離し易いとされている <sup>6</sup>. この結合の解離エネルギーは 323 kJ/mol であり、これに相当する光の波長は 370 nm となる.

促進耐光性試験で使用しているキセノン光源は,太陽 光に近似した放射照度分布を持ち,実際,370 nm の波長 の光を含んでいる.太陽エネルギーの波長分布 <sup>7</sup>について は,図4に示した.

以上のことから、A 社製フィルムは、耐光性試験によってフィルム自体の劣化が起きることで、天然ゴムに対する保護効果が低減したと考えられる.一方、B 社製フィルムは、紫外線照射後も 380 nm 以下の光の遮蔽効果が低下しなかったため、紫外線保護効果が保持されたと言える.

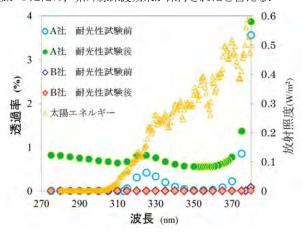


図4 フィルムの透過率と太陽光の放射照度

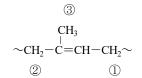


図5 単位イソプレンの化学構造

表2 C-H 結合の解離エネルギー5)と光の波長

	解離エネルギー	波長
	kJ/mol	nm
1	323	370
2	336	355
3	352	339

# 5 まとめ

3 次元リサージュ曲線の形状変化に着目した NLVE 指標  $\Theta$ を,紫外線防止フィルムで保護した天然ゴムに対する効果の評価へ応用した.2 種類のフィルムで保護した天然ゴムと,保護しない天然ゴムを耐光劣化させ,耐光劣化前後の各 $\gamma_0$ における $\Theta$ の差を積算した NLVE 劣化指標  $\Delta$   $\Theta$ <sub>sum</sub>により,フィルムの保護効果を比較した.

耐光劣化による天然ゴムの非線形性変化を表す $\Delta\Theta_{sum}$ が、フィルムで保護することによって抑えられることから、紫外線に対する保護効果が確認できた。また、フィルムの種類によって異なる保護効果の度合いも明確に示すことが出来た。

以上のことから、 $\Delta \Theta_{sum}$  は製品性能に直結した評価法として有効な指標になり得ることが示唆された.

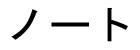
# 文献

- 実用プラスチック辞典編集委員会 "実用プラスチック辞典", 産業調査会, P.807(1997).
- 武田理香, 西村真哉, 津留崎恭一; 神奈川県産業技 術センター研究報告, No.22, 1(2016).
- 武田理香, 西村真哉, 津留崎恭一; 神奈川県産業技 術センター研究報告, No.21,1(2015).
- 4) 山下晋三;日本ゴム協会誌, Vol.42, 661(1969).
- 5) 加藤真市, 増尾富士雄; 化学の領域, 12, 31(1958).
- 編集委員会 監修 "入門講座 やさしいゴムの化学 第7講" 日本ゴム協会誌, Vol. 77, 109(2004).
- "Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5"
   The National Renewable Energy Laboratory(NREL), http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/

# Novel Evaluation Method on Practical Ability of UV Protection Films

# by using Non-Linear Viscoelastic Analysis Rika TAKEDA, Yuki HONDA and Kyoichi TSURUSAKI

The non-linear viscoelasticity (NLVE) of rubbers is strongly affected by degradation due to UV radiation. This paper provides that an index of NLVE proposed by our previous studies can quantify the degree of degradation. As an application, we show that the practical ability of UV protection films can be evaluated by the NLVE index. By comparing the natural rubbers covered with the films A and B after the lightfastness test, we find that the film B is superior to the film A in terms of endurance of the UV protection ability. This is consistent with a result that the light transmittance of the film A in the region of 300-380 nm increases by degradation.



# インクジェット 3D プリンター造形物の 造形精度と強度の報告

事業化支援部 デザイン・設計グループ 阿 部 顕 一

3D プリンターの活用範囲を広げるために、神奈川県立産業技術総合研究所に導入された 2 種類の 3D プリンター に関して、同一形状の試験片を複数の造形方向で造形し、造形精度および強度を調査した。3D プリンターを利用する際の参考資料となる機械的物性について報告する.

キーワード: AM, 3D プリンター,造形精度,造形強度

### 1 はじめに

3D プリンターによる造形の主な目的が形状確認であるのは、3D プリンターによる造形物が、一般的な材料とは異なる物性を有するためである。今後、3D プリンターの活用範囲を広げるためにも、当研究所に設置された3D プリンターの造形物の機械的物性を報告する.

名称	3D Systems	KEYENCE
	Projet 5500X	AGILISTA 3100
方式	材料噴射式	材料噴射式
	(インクジェット式)	(インクジェット式)
造形サイズ	518 x 381 x 295 mm	297 x 210 x 200 mm
解像度	750 x 750 dpi x 13 μm(Z)	635 x 400 dpi x15 μm(Z)
サポート	熱溶解性	水溶性
その他	2種類材料混合	半透明材料

表1 主な仕様

2 3D プリンター

本稿では、2 台の業務用 3D プリンターについて調査を行った。2 台とも、インクジェット式で、基本原理は同じである。さらに、2 台とも、サポート材の除去は、熱や水で溶解でき、複雑形状や微細形状の造形を得意とする。3D プリンターの主な仕様を表1に、外観を図1、2に示す。

### 3 造形物の性能評価

### 3.1 評価方法

今回,機械製品に求められる性能のうち,寸法・形状精度と引張強度について調査を行った.

寸法・形状評価では、一定間隔に丸穴を配列した試験片 (図 3) を造形し、丸穴の位置、直径、真円度をそれぞれ 測定し、比較検討する.

引張強度では、JIS K 7161-2 に準拠した引張試験片(図4)を造形し、引張試験することで、弾性率、限界応力を測定し、比較検討する.

### 3.2 試験片の造形

造形に当たっては、3D プリンターによる造形物は、物性に方向性を有することが知られているが、方向性による影響を評価するため、図5 のように6 方向に配列して造形した。積層断面数は、A > B > C となる。A' 、B' 、C'



図 1 Projet 5550X



図2 AGILISTA 3100

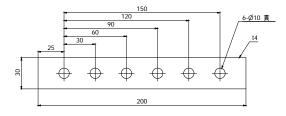


図3 寸法・形状評価試験片

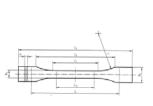


図4 引張試験片

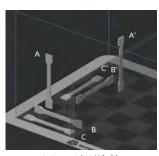


図 5 造形姿勢

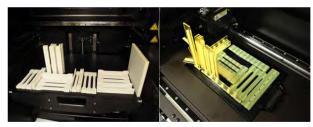


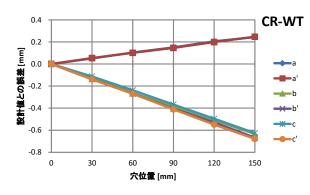
図 6 Projet 造形物

図7 AGILISTA 造形物



図 8 三次元測定機

図9 材料試験機



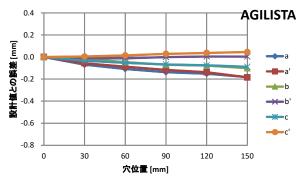
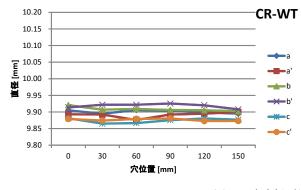
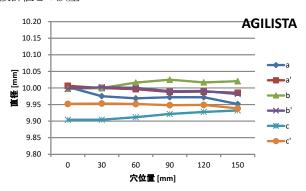


図10 穴位置の設計値との誤差





は水平面において90°回転したものである.

# 4 試験結果

### 4.1 寸法•形状精度

造形した試験片(図 6, 7)の寸法及び形状を,三次元 測定機 ZEISS UPMC850(図 8)と材料試験機インストロ ン 5565(図 9)を用いて評価した.

寸法精度を評価するために、各穴位置を設計値と比較した(図 10). Projet の材料(CR-WT)では、各穴位置は、設計値と比較して、A姿勢のように垂直方向に配置した場合は、150 mmで約0.2 mm、距離に比例した伸びが見られた. B、C姿勢のように水平方向に配置した場合は、約0.6 mm、距離に比例して縮小していた. AGILISTAでは、

逆に、A 姿勢では 0.2 mm 縮小した。B, C 姿勢では、ほぼ設計値であった。穴直径(図 11)は、Projet では、設計値より 0.1 mm 小さく造形された。AGILISTA では、C 姿勢では、やや小さく造形されたが、A, B 姿勢では、ほぼ設計値であった。

次に、形状精度の評価のため、各穴の真円度を評価した(図 12). C 姿勢のように、穴を水平に配置した場合、ほぼ真円の結果が得られた. しかし、A、B 姿勢のように、縦方向に配置すると、縦直径に比べ横直径が短い、縦楕円になる結果が得られた.

### 4.2 引張強度

材料試験機を用いて,各試料に引張試験を実施した.

図 13 に姿勢の違いによる引張強さの一部結果を示す. 結果から、3D プリンター造形物特有の方向性が現れた. 姿勢毎の結果を図 14 にまとめた. 引張強さは A 姿勢が約 20 MPa に対し、B、C 姿勢は約 50 MPa となった. また、 引張弾性率は姿勢に係わらず、ほぼ一定であったが、 Projet に関しては、造形スキャン方向に造形した方が、弾 性率が低い傾向が見られた. AGILISTA に関しては、A 方 向の方が低い傾向が見られた.

# 5 おわりに

3D プリンターが登場した当初は、精度や物性の問題から専ら形状検討用試作に使われていたが、将来は製品製造に利用されることが想定されている。現状では、機械部品として使用するには、精度・物性とも、通常の加工機や一般材料に比べ見劣りし、既存の加工方法からの置き換えは現実的ではない。だが、3D プリンターの特徴を生かした、3D プリンターだからこそできる利用分野を探索し活用できれば、ものづくりの効果は高い。そのためにも、今後も各種の調査や実験、造形事例を積み上げ、ものづくり支援技術の向上を図っていく。

# 文献

1) 阿部顕一 他; "3 Dプリンタを用いた製造支援技術に関する研究", 神奈川県産業技術センター 研究報告, 19(2013).

2) 阿部顕一 他; "3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究(第2報)", 神奈川県産業技術センター研究報告, 20(2014).

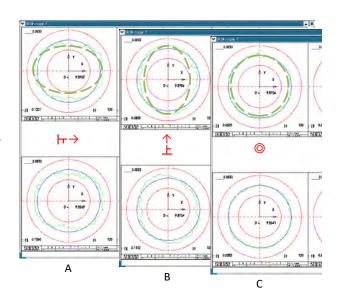


図12 真円度 (Projet)

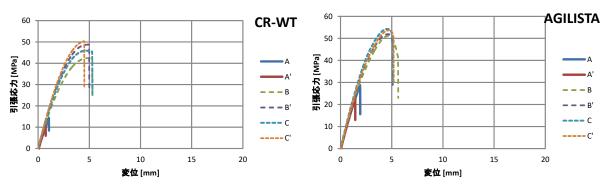


図 13 引張試験結果

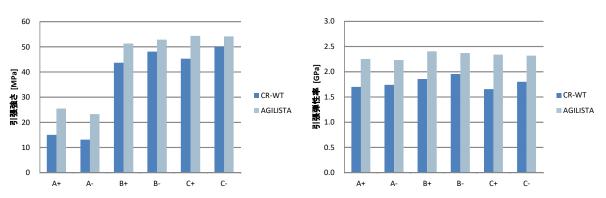


図 14 引張強さ・引張弾性率

# シルバーカーへの薄型ロッカーボギー機構の適用と可能性評価

事業化支援部 デザイン・設計グループ 斉 藤 光 弘

ロッカーリンク,ボギーリンク,自由関節からなるロッカーボギー機構は、自由関節の作用により全ての車輪が接地するため、通常の 4 輪や 6 輪の車両と比較して段差や傾斜における走行安定性に優れている。しかし、シルバーカーなど、福祉車両への利用では、重心の高さや横方向のサイズが問題となる。そこで本研究では、乗り心地と使い勝手に優れたシルバーカー実現のために開発した、平面型ロッカーボギー機構の構造的な可能性を評価した。

キーワード:ロッカーボギー,オムニホイール,シルバーカー

### 1 はじめに

ロッカーボギー機構(図1)をシルバーカーや車椅子な どの福祉車両へ利用する場合,乗り心地及び乗降性などの 使い勝手に優れたサイズを両立するためには、設計の際に 高さ方向のサイズを小さく(薄く)する必要がある. そこ で 株式会社トーキンオール では、ロッカーボギー機構を 横向きに配置した平面型ロッカーボギー機構を開発した. しかし、この機構を取り入れた試作機(図2)は強度に問 題があり、走行テストにおいて、フレームの変形を生じて いた. また段差や傾斜地での走破性と, 重心と自由関節 (軸受け) の取付位置・各リンク (フレーム) の形状およ び長さとの関係の解析も行っていない. しかし企業に構造 計算や構造評価の技術が不足しているので, 「平成 28 年 度 技術開発可能性評価支援事業」を利用し、ロッカーリ ンク, ボギーリンク, 自由関節及びオムニホイール (図 3) を有する前後車輪からなる平面型ロッカーボギー機構 の. 構造的な可能性を評価した.

### 2 評価の方法

試作機では、荷重の大きさと重心の位置によって、モーターとタイヤ付きフロントフレームの両輪が内側方向へ倒れ、変形する傾向が見られた。そこで、構造上どの部分が強度的に問題なのかを可視化するため、フレームの強度シミュレーションを実施した。使用したのは ANSYS DesignSpace16.2(構造解析システム)である。このシステムは 3 次元 CAD のソリッドデータを読み込み、拘束や荷重等の条件を付加することで、応力や変形、安全率等のシミュレーションを行うことができる。

# 3 結果および考察

株式会社トーキンオールより提供された試作機の3次元 CAD データは部品数が多く、そのままではシミュレーションの精度や時間に問題が生じる可能性が大きかったので、強度に寄与しない部品を省略したモデルを作成した(部品数83、部品同士の接触面135).

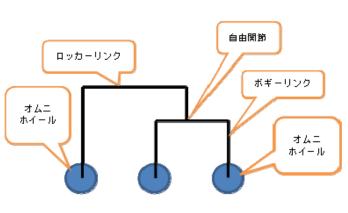


図1 ロッカーボギー機構

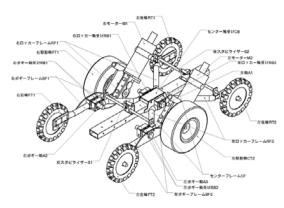


図2 試作したシルバーカー

材質は、フレームの丸パイプ及び角パイプ部分は STK400、 それ以外は解析システムのデフォルトの材料となっている 構造用鋼とした. この状態での自重は 36.648 kg であった.



図3 オムニホイール

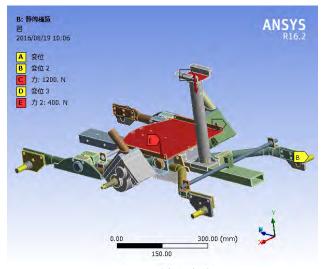


図4 構造解析条件

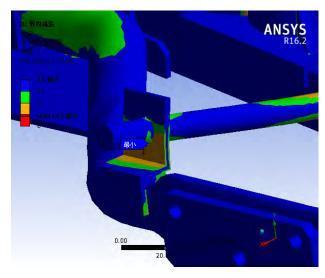


図 5 構造解析結果(相当応力)

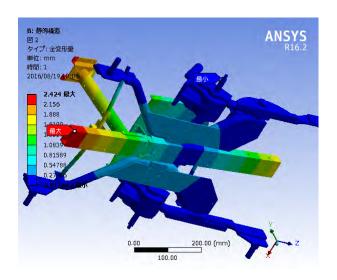


図 6 構造解析結果(全変形量)

また、部品同士の接触について、ボルト結合及び溶接部分は、面同士が接合して動かない「ボンド接触」とし、軸受けなど、固定されていない部分は、面同士の接触状態は変化しないが、面方向への滑りは許される、「分離しない接触」とした。なお、FEM(有限要素法)のメッシュ数は49527である。解析条件は、拘束を前輪の車軸を上下及び前後に変位 0、駆動輪及び後輪の車軸を上下に変位 0とし、座席部分に下方向に1200 N(約120 kg)、バッテリー積載部分に下方向に400 N(約40 kg)の荷重を加えた(図4)。

以上の条件で解析を行ったところ、相当応力の最大値は 308.1 MPa, 安全率の最小値は 0.81143 で、最も弱い部分は、フロントフレームを繋いでいるシャフトの根元部分であった(図 5). また、変位の最大値は 2.424 mm であった(図 6).

# 4 おわりに

これまで構造的評価を行っていなかった平面型ロッカーボギー機構の強度シミュレーションを実施し、構造全体の、強度上で問題となっている部分を割り出すことが出来た. 今後も必要に応じて、センター、リア、フロントの各フレーム及びユニット部の捻れ強度等のシミュレーションを行っていく.

# 文献

1) 笠井慎平;慶應義塾大学理工学部機械工学科 創造演習 3班 ロッカーボギー機構における最適形状の研究, (2014).

# デザインにおけるアクセシビリティの調査

事業化支援部 デザイン・設計グループ 佐 々 知栄子 担当部長 宮 澤 以 鋼

日本では高齢化が進行し、高齢者や障害者の割合も増加していくと予測されている。このような人口構成に伴う社会構造の変化に備えて、製品・施設・サービスなどはより多くの人が共に利用しやすい形で製造・提供することが求められている。このような要求に応えるために、技術による機能面での改良だけでなく、デザインによる形や色など外観面での改善や提案も要望されている。さらに、製品・施設・サービスそのものが、国内外では、使いやすい観点での標準化も進んでいる。人間中心のデザインが重要視され、そのデザインに対して、使いやすさや使い勝手としてのユーザビリティと、機能などへのアクセスしやすさや理解しやすさとしてのアクセシビリティの向上が要求されている。人間中心になったデザインの歴史的背景を追うと共に、情報通信技術の進歩により暮らしの中では必要不可欠となった Web も含め、デザイン手法の変遷や現在の標準化の動向について調査し報告する。

キーワード:デザイン,工業デザイン,アクセシビリティ,ユーザビリティ

### 1 はじめに

昨今, 我が国の高齢化 1) に伴い, 障害者, 特に高齢障 害者 2) の割合も増加し続け、大きな社会変化をもたらし 続けている、このような社会構造の変化において、高齢者、 障害者、健常者にかかわりなく、製品・施設・サービスを より多くの人が共に利用しやすい形で製造・提供すること が求められており、世界の流れとなっている。このため、 製品・施設・サービスなどに対しては、技術による機能面 での改良だけでなく、デザインによる形や色など外観面で の改善や提案も要望されており、また、デザインによる問 題解決が場合によってはより有効である. さらに、製品・ 施設・サービスそのものが、国内外では、使いやすい観点 での標準化も進んでいる. すなわち, 人間中心のデザイン が重要視され、そのデザインに対して、使いやすさや使い 勝手としてのユーザビリティと、機能などへのアクセスし やすさや理解しやすさとしてのアクセシビリティの向上が 要求されている.

一方, 高齢化の進行と同時に, 情報通信技術が急速に 進歩し, 誰もがアクセスしやすい Web は, 暮らしの中で 必要不可欠なものになりつつある. Web へのアクセスは 一般に情報通信機器を介して行うため, 機器のデザインの ほかに, コンテンツとしての Web も重要なデザインの対 象となる. このため, Web のアクセシビリティやユーザ ビリティに関する規格や法律の整備は国内外で進んでいる. 現在, 日本および海外の標準化は, サービスや製品を使う 「人間」を中心に考え, その要求や体験を踏まえたものづ くりやデザインプロセスに重点が置かれている. 本稿では、 デザインの歴史的背景を追うと共に、デザイン手法の変遷 や現在の標準化の動向について調査し報告する.

# 2 工業デザインのはじまり3)

イギリスにおける18世紀半ばから19世紀半ばごろまでの近代の工業生産方式を確立した産業革命によって、規格化し、作業を単純化することで労働時間の削減を減らすと共に、生産効率を高めた大量生産ができるようになった。しかし、その当時の工場の多くは製品をデザインするノウハウを確立していなかったため、過去の様々な美術工芸品の様式をでたらめに引用したようなチープなデザインや粗悪品が氾濫した状況であった。1851年にこの状況を打開し、人間的な技と心を重視した古き良き時代の職人により、提唱された品質の高い工芸品に回帰しようというイギリスのアーツ・アンド・クラフツ運動が近代デザインのはじまりとされ、これは、後にフランスのアールヌーボーにも影響を与えた。過酷な状態での長時間労働を改善することと、製品を規格化し、より多くより短時間で生産することの2点が工業デザインのはじまりのきっかけとして挙げられる.

# 3 工業デザインと近年のすう勢

1890年代以降、大量生産により同一の仕様の製品が大量に生産され、消費者の個別への対応は難しくなった。そうした背景から高齢者、障害者といった利用の前提に考えられた様々なデザイン方法論が生まれた。以下にその方法論について紹介する。

### 3. 1 人間工学. エルゴノミクス<sup>4)</sup>

人間工学は、エルゴノミクス (Ergonomics) やヒューマンファクター (Human Factors) とも呼ばれている. 人間工学は、働きやすい職場や生活しやすい環境を実現し、安全で使いやすい道具や機械をつくることに役立つ実践的な科学技術である. 二つの潮流があり、ひとつは、アメリカ合衆国で1911年にウィンスロップ・タルボットによって造語された "human engineering" の流れ、もうひとつは、19世紀中頃のポーランドの学者ヴォイチェフ・ヤストシェンボフスキの造語になる "ergonomics" の流れであり、著書が1997年に復刻されたのを機に広く知られることとなった.

### 3. 2 ノーマライゼーション (Normalization)<sup>5)</sup>

ノーマライゼーションの概念は、1959 年にデンマークのバンク・ミケルセンが知的ハンディキャップ者も可能な限り普通の生活を創造するということを法制化したことが最初と言われている。「障害のある人たちに、障害のない人たちと同じ生活条件を作り出すこと。障害のある人を健常者と同じノーマルにすることではなく、人々が普通に生活している条件が障害者に対しノーマルであるようにすること。自分が障害者になったときにしてほしいことをすること。」と述べている。

### 3. 3 バリアフリー (Barrier Free)<sup>5,6)</sup>

1974年に国際連合が国際連合障害者生活環境専門家会議 (Barrier Free Design) という報告書を出したことにより, バリアフリーは, 障害のある人が社会生活をしていく上で障壁 (バリア) となるものを除去するという意味で, もともとは建築用語として使用されていたが, 現在では, 障害のある人だけでなく,全ての人の社会参加を困難にしている物理的,社会的,制度的,心理的な全ての障壁の除去という意味で用いられている.背景には,ノーマライゼーションの理念を基本としている.

### 3. 4 ユニバーサルデザイン (Universal Design) 7)

ユニバーサルデザインは、1985年に米国の建築家であり、工業デザイナーでもあったロナルド・メイスによるものである. 「できるだけ多くの人が利用可能であるようなデザインにすること」が基本コンセプトである. デザインの対象を障害者に限定していない点が、一般に言われる「バリアフリー」と区別される.

### 3. 5 デザイン・フォー・オール (Design For All) <sup>8)</sup>

1993 年にデザインと障害者のための欧州研究所 (European Institute for Design and Disability) という名前で アイルランドのダブリンに設立された. 誰にとってもより

良い社会を実現するために、Design for Allを通じて生活の質を高めることを示した。Design for Allは、すべての人が社会のあらゆる側面に参加する機会を平等に取れるようにすることを目的としている。

### 3.6 人間中心設計プロセス9)

人間中心設計プロセスは、モノや技術中心ではなく、常にユーザーのことを中心に考えて、人の要求に合わせたモノ作りをするためのプロセスを体系化したものである. ISO (国際標準化機構) 発行の「ISO13407人間中心設計プロセス」は、"ISO13407: 1999 Human-centered design (HCD) processes for interactive systems"とされ、製品のユーザビリティ改善について規定したプロセス規格として制定された. ISO13407は、2010年に ISO 9241-210 へと改訂された.

### 3. 7 共用品 (アクセシブルデザイン) 10)

1998年日本政府は、「共用品」を、国際的に広げるべき 事業と位置付け、ISO 内にある消費者政策委員会 (COPOLCO) 総会において、規格を作る際の指針 (Guide) の作成を提案した。共用品は、高齢者や障害者のある人を 含む、より多くの人々に使える製品等をいう。ISOやJIS (日本工業規格)などの国内外の標準化分野においては急 速に進展してきている。

# 4 アクセシビリティについて

近年,情報通信技術の進歩により新たな社会基盤となったWebは,障害者や高齢者でも気軽にアクセスすることができる手段でもあり,アクセシビリティの確保が重要である.人間中心のデザインが重要視され,近年では,そのデザインに対して,使いやすさや使い勝手としてのユーザビリティと,機能などへのアクセスしやすさや理解しやすさとしてのアクセシビリティの向上が要求されている.さらに,直感的に使えることが要求されるアフォーダンスデザインや,視覚的表現のデザインに意味を持たせ,ユーザーが見てその意味にしたがって使用できるデザインセマンティックスの研究も進んでいる<sup>11,12)</sup>.

### 4. 1 アクセシビリティの定義

アクセシビリティとは、機器やサービスなどの使いやすさを表す度合いのことである。JISとしての「高齢者・障害者等配慮設計指針―情報通信における機器、ソフトウェア及びサービス―第1部:共通指針」(JIS X 8341-1:2010)では、アクセシビリティを「様々な能力をもつ最も幅広い層の人々に対する製品、サービス、環境又は施設(のインタラクティブシステム)のユーザビリティ」と定

義している. ユーザビリティは、 JIS X 8341-1:2010では、「ある製品が、指定された利用者によって、指定された利用の状況下で、指定された目的を達成するために用いられる場合の、有効さ、効率及び利用者の満足度の度合い」と定義している. 「ISO/IECガイド71」とは、2001年11月にISO と IEC (国際電気標準会議)が共同で発行した国際的な指針であり、高齢者・障害者のニーズに配慮するための規格を作成する際の基本指針となるものである. 日本国内においては、2003年6月、ISO/IECガイド71を基に「高齢者及び障害のある人々のニーズに対応した規格作成配慮指針 (JIS Z 8071:2003)」がJIS化されている<sup>13)</sup>.

JIS X 8341-1では、アクセシビリティをユーザビリティの一部として定義されているが、筆者らは次の2点において大きく異なると考える。まず、ユーザビリティは主に製品、アクセシビリティは、製品のみならず、サービスや環境まで含めた点では大きな違いがある。また、ユーザビリティは、「指定された利用者によって、指定された利用の状況下で、指定された目的を達成するために用いられる場合」としているため、指定によりその「ユーザー」となる対象が明確で、利用方法や環境が事前に想定される場合における「使用しやすさ」である。一方、アクセシビリティは、製品・施設・サービスという広範囲の環境において、利用する対象との間にインタラクティブな相互作用が存在し、ある種の協調作業が求められ、概念としては機能などへのアクセスしやすさや理解しやすさに力点が置かれる。

### 4. 2 実現するためのデザイン手法

アクセシビリティを実現するためのデザイン手法としては、近年、提唱されたアフォーダンスデザインやデザインセマンティックスがあると考える。人間が道具を使い始めてから、「自然」という環境との間に常にインタラクティブな関係にあり、その相互作用の結果として新たな道具が創出され、既存の道具が改善されてきた歴史があり、これが今のアフォーダンスデザインにつながっている。また、デザインはその時代の人間の理解に基づいて行われるため、記号、文字、言語さらに音声なども含めて利用できる手段によって、それぞれの文脈において意味を形成し提示することでデザインが美観だけでなく意味も持つものとなり、これがデザインセマンティックスの表しているものである。

# 5 おわりに

ノーマライゼーションの概念から、バリアフリー、ユニバーサルデザイン、アクセシビリティ、人間中心設計等のデザインの方法論は、ユーザーにとって使いやすい製品を開発するのに必要なガイドラインが策定されてきたことがわかった。今後、デザインは、サービスや製品を使用する

様々なユーザーを中心とした考えで、使いやすい製品を開発することが重要になってきている。ユーザーの本質的な要求は何であるかを探り、それに応える価値を提案することが必要である。

これらの調査で得られた知見を,アクセシビリティを 実現するためのデザインに生かしながら,デザインにおけ るユーザビリティとアクセシビリティの向上に取り組んで いく.

# 文献

- 内閣府; "高齢化の状況", 平成29年版高齢社白書, pp.2-6, (2017).
- 内閣府; "障害者の状況", 平成29年版障害者白書, pp.192-198, (2017).
- 3) ニコラス・ペヴスナー著, 白石博三訳; "モダン・デザインの展開 モリスからグロピウスまで", (1957).
- 4) 日本人間工学会ホームページ; "人間工学とは", https://www.ergonomics.jp/outline.html/, (accessed 2017-12-01).
- 5) 狩野徹; "バリアフリーデザインから生活デザインへ の流れ", 海外社会保障研究 No133, pp.60-68, (2000).
- 6) 内閣府ホームページ; "バリアフリーとは", 平成12年 版障害者白書, http://www8.cao.go.jp/shougai/whitepaper/gaikyou-h12/1-1.html, (accessed 2017-12-01).
- 7) 相良二郎; "ユニバーサルデザインがもたらすもの", Panasonic Technical Journal, Vol.59, No.1, (2013).
- 8) EIDO DESIGN FOR ALL EUROPEホームページ, http://dfaeurope.eu/,(accessed 2017-12-01).
- 9) 水本徹, 倉持淳子, 森亮太; "人間中心設計プロセス 実践と阻害要因 一企業調査 (2012年) 一", 日本感 性工学会論文誌, Vol.13, No.1 (特集号), pp.145-153, (2014).
- 10) 倉片憲治, 佐川賢; "特集②:人間工学国際規格 (ISO) とその最新動向(6) ーアクセシブルデザイン関連規格と日本の貢献一",人間工学,50巻6号, pp.319-325,(2014).
- 11) Michael Luchs and K. Scott Swan; "Perspective: The Emergence of Product Design as a Field of Marketing Inquiry", J PROD INNOV MANAG, 28, pp.327–345, (2011).
- 12) Hsiao-chen You and Kuohsiang Chen; "Applications of affordance and semantics in product design", Elsevier, Design Studies, 28, pp.23-38, (2007).
- 13) 野口武悟; "「合理的配慮」の基盤としての情報のアクセシビリティ 障害のある人にもない人にも情報を届けるために", 情報管理, 58巻4号, pp.2-6, (2015).

# アルミニウム合金のスポット溶接に関する中小企業支援事例

事業化支援部 試作加工グループ 薩田寿隆

アルミニウム合金のスポット溶接における溶接部の断面金属組織、強度評価および溶接部の変色に関する支援事例を紹介する。

キーワード:アルミニウム合金、スポット溶接、電極、ブローホール、引張試験

### 1 はじめに

アルミニウム合金は、耐食性、成形性、溶接性に優れ、軽量化の観点から鉄道車輌、自動車、建材、電子機器の筐体やブラケット等幅広く工業製品に使用されている. なかでも薄板を対象とする板金加工による組み立て加工では、溶接にスポット溶接が使用される. アルミニウム合金は、熱伝導率は高くかつ固有抵抗は小さいため、一般的に普及している単相交流式の溶接機では電流値が不足するため溶接が困難である. また材料表面には緻密で薄い酸化皮膜が自然形成されているため、溶接を行うにはこれを除去するための前処理が必要となる場合もある.

このようにアルミニウム合金のスポット溶接には、専用の溶接機および前処理に関するノウハウが必要であるが、 そのような情報は衆知となっておらず、不具合事例が散見される.本稿では、アルミニウム合金板のスポット溶接に関し当所で行った支援事例を通じ、中小企業の抱えている課題や対策を紹介する.

# 2 事例

### 2. 1 溶接部断面のブローホールとクラック

取引先からスポット溶接部の溶込み写真を求められた中小企業からの依頼試験に関する事例を紹介する.

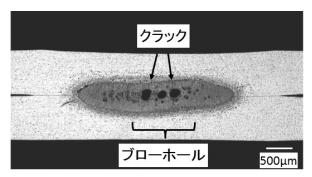


図1 アルミニウム合金 (A5052) 板のスポット溶接 部断面の金属組織

図1に溶接部の断面金属組織写真を示す.写真において 板間の黒く腐食されている領域が溶融部いわゆるナゲット である。この内部において大きなブローホール及びそこか ら進展したクラックが観察される.公表されているデータ として豊富な SPCC などの鋼板のナゲットにはこのような ブローホール等の欠陥はあまり見られないため,取引先か ら改善の要求が出るのではと相談者は困惑していた.

そこでまずブローホールが生じる原因について説明した. 材料は A5052 (Al-Mg 系) であり、成分として蒸気圧が高い Mg が含まれているため溶融時に蒸発し気泡ができやすい. この気泡が残留し、ブローホールとなる. 使用した溶接機は直流インバーター式の汎用溶接機であった. 加圧シリンダの応答が遅く、電極の動きが凝固収縮に追随できず気泡をつぶすことができなかったためブローホールが残留したと推測した. 材料に含まれる元素と汎用の溶接機の組み合わせがブローホールの生成に起因したと考えられる旨を説明した.

次に対策について提案した. 凝固収縮に電極の移動が 追随できれば、ブローホールやクラックの発生を抑制可能 であると思われる. そのためには、凝固後の冷却速度を遅 くする方法と電極移動の応答性が高い溶接機の使用の2つ の方法が知られている 1) . 前者の方法として、溶接機に 2段通電機能があれば、溶接後に再度通電することで板間 を発熱させ冷却速度を遅くすることが可能であると考えら れる. 溶接機の機能確認を行うよう助言した. 後者の方法 としては、加圧力が可変である溶接機を用い凝固時に加圧 力を高くすることで、鍛圧効果により気泡をつぶしブロー ホールを低減することが有効であることが知られている. 近年電極の駆動をサーボアクチュエーターにて行う抵抗溶 接機が普及し始めている. この駆動方法は応答性が高く加 圧力を多段に変化させることが可能である. 定置型でサー ボ駆動のスポット溶接機の使用を検討したらどうかとの提 案を行った.

### 2. 2 溶接部強度評価

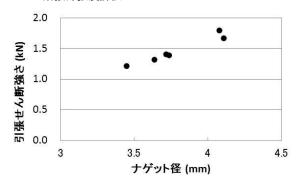


図2 引張せん断強さとナゲット径の関係

取引先拡大を目的に、アルミニウム合金のスポット溶接 継手の強度評価試験の相談を受けた. 想定される製品はア ルミニウム合金製の筐体である. 板材を成形し, 必要な場 所をスポット溶接で接合し筐体が作製される. ナゲット径 は部材の幅に対し過大に設計されることがあり、部材端面 付近までの大きなナゲット径を求められることもある. こ のような過大なナゲットをスポット溶接によりアルミニウ ム合金で形成することは困難である. 先に述べたようにア ルミニウム合金のスポット溶接では、電流値が高くなるた め、溶融部が板表面付近まで成長しやすい. ナゲット径に 対し部材の幅が狭いと温度がさらに上昇し、表散りが発生 するばかりか場合によっては板端部の一部が溶融し飛散す る現象すなわち爆飛が起こることもある. これを防止する ため現場では電流を下げて溶接するため、ナゲット径は小 さくなる. 接合箇所を増やすなどして強度低下を防止して いるが、取引先から受け入れられないこともある。そこで 新規取引先にデータをもとに設計に反映してもらうように、 あらかじめ想定されるナゲット径に対する強度データを取 得したいとのことであった.

スポット溶接部の強度評価は、試験片作製が容易な引張せん断試験により主に行われている. しかし L 字に曲げられた部材のスポット溶接部もあり、これを模した L 字引張試験も併せて実施した.

図 2 は引張せん断試験結果を示す. ナゲット径の増加 に伴い引張せん断強さは上昇している. 図 3 は L 字引張

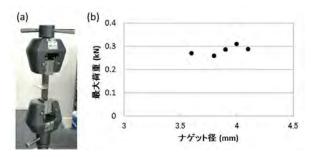


図3 L字引張試験 (a)試験状況 (b)最大荷重とナ ゲット径の関係

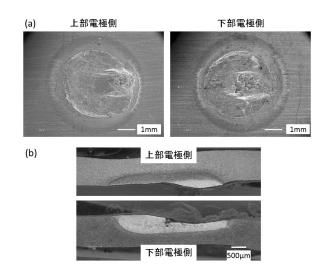


図4 引張せん断試験後のナゲットの(a) 破断面 SEM 像 (b) 断面光学顕微鏡写真

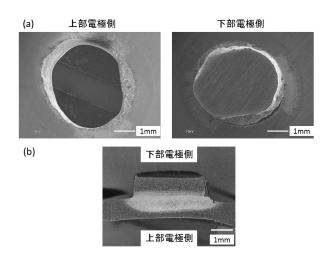


図 5 L 字引張試験後のナゲットの(a) 破断面 SEM 像 (b) 断面光学顕微鏡写真

試験の(a)試験状況と(b)結果を示す. 最大荷重は引張せん 断試験における値の 16~25%と低い値を示した. またナ ゲット径に対し最大荷重はほとんど変化しないことが確認 された.

図 4 に引張せん断試験後の破断面の写真を示す.ナゲット内での界面破断が生じている.図 5 に L 字引張試験 破断面の写真を示す.引張せん断試験の結果と異なり、母材におけるプラグ破断形態となっている.

このように試験方法すなわち負荷される荷重の方向により強度および破断形態は異なることが明らかになった. 得られたデータをもとに打ち合わせを行い、技術的なベースが高いことが評価され受注獲得につながったとのことであった.

### 2. 3 電極の管理

アルミニウム合金 A5052 板材を板金成形しスポット溶接により筐体とし化成処理を行ったところ,一部の溶接個所で変色が生じ取引先からクレームを受けた案件について原因と対策に関する相談を受けた。表面に生じた変色部を図6に示す。

アルミニウム合金は、固有抵抗が低いため通電時の発熱量が小さく、さらに熱伝導率が高いため、接合したい板間の温度が上がりにくく、スポット溶接性が低い材料として知られている。電流値を高くし発熱量を増やすことで溶接を行っているが、固有抵抗が同様に低いクロム銅製電極も発熱し先端部の温度は上昇する。また熱伝導度は高いため、溶接中心部から電極先端部の温度差は小さく、溶接時はほぼアルミニウム合金の融点まで溶接部の温度は上昇することが知られている<sup>2)</sup>. これらの理由から、アルミニウム合金のスポット溶接では電極先端の溶着が起こりやすい、既知の知見から判断して、変色部は板の表面に電極成分が残留したことが原因と推測された。そこでこの領域の元素分析を行った。図7に電子線マイクロアナライザによる元素同定の結果を示す。変色部には電極材成分の Cu お

電極の溶着を防止する手段として、板と接触する電極面の平滑化が考えられる。表面を平滑化し凹凸を抑えることで、通電時の接触抵抗を下げ電極先端の温度上昇を抑えることができる。そこでまず電極のドレッシング実施の有無を確認した。数回溶接したらドレッシングを行うという高い頻度で実施しているとのことであった。作業状況を確認するため、現場を視察した。上部電極を降下し板の上に置いた研磨紙を挟み、研磨紙を回転することで、電極の成形を行っていた。この手法は、多くの中小企業のスポット

よび Cr が認められ、想定したとおり電極の付着が生じて

いた. 異材として付着した電極成分が、化成処理時の化学

反応において変色したと考えられる.



図 6 化成処理後のアルミニウム合金板表面に生じた変色部

溶接の現場で行われているものである.この作業では研磨 紙の砥粒が成形した電極表面に刺さるため、成形後の清掃 が必要となる.清掃方法を確認したところ、作業用の手袋 で拭っているとのことであった.手袋は油や切粉等が付着 しており清浄な状態ではなかった.そこで清浄な不織布に 有機溶剤を染み込ませた清掃方法を提案した.この方法に 変更するとともに研磨紙の種類を変更したところ、電極の 溶着は激減したようで、化成処理後のクレームはほぼ解消 された.

### 3 おわりに

アルミニウム合金のスポット溶接における中小企業の支援事例を紹介した.スポット溶接の作業そのものは簡便であるが、一定以上の品質を維持した溶接部を安定に形成するには、接合のメカニズムや材料特性に関する知識が不可欠である.その一方で、ここ十年来大学において溶接の研究室は減少し、スポット溶接に関する知識を得る機会が減っている.このような状況から当所では、スポット溶接に関する技術講演会・見学会、セミオーダーの実習を行っている.また企業にて現地指導や溶接機の電流値・加圧力測定等の支援も実施している.支援対象は県内外および企業規模に関わらず広く門戸を開いている.スポット溶接に関する課題があれば、気軽にご連絡をいただければと思う.

# 文献

- 松山欽一,高橋靖雄,長谷川和芳; "抵抗溶接の基礎 と実際",産報出版,(2011), P.379.
- 2) 同上, P.372.

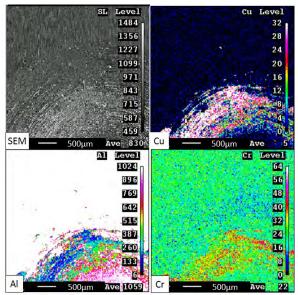


図 7 電子線マイクロアナライザによる黒色部周囲 の元素同定

# DLC 被覆工具によるアルミニウム鋳物 AC2A の切削

事業化支援部 試作加工グループ 横 田 知 宏 機械・材料技術部 材料評価グループ 横 内 正 洋

アルミニウム鋳物 AC2A のエンドミル切削実験を実施して工具への凝着有無を調査し、工具に被覆した DLC 膜の有効性を検証した。ドライ切削では刃先から DLC 膜が剥離し、すくい面に凝着が生じた。水溶性切削油剤を供給したウェット切削では光沢のある切りくずが排出され、工具への凝着が大幅に減少したが、刃先の一部から DLC 膜の剥離が認められた。

キーワード: Diamond-like Carbon, アルミニウム鋳物, 切削, 凝着

### 1 はじめに

アルミニウム合金の切削では工具への凝着が生じやす く問題となる. このアルミニウム合金切削時の凝着に対し, DLC 膜の有効性を示した多くの報告がある. 筆者らもこ れまでに、アルミニウム合金展伸材の断続切削において、 水素フリーDLC(ta-C)膜を被覆した工具の使用により、 ドライでも凝着が抑制されることを明らかにした<sup>1)</sup>. 一方, アルミニウム鋳物のドライ切削では、DLC 被覆工具でも 凝着が生じ、DLC 膜の効果が発揮されなかった<sup>2)</sup>、工具 表面を観察したところ、工具すくい面から DLC 膜が剥離 しており、母材の超硬が剥き出しとなったところが凝着の 起点となった可能性が考えられた. 既往の研究では、Si 含有量が 16 %程度を超えるアルミニウム鋳物で、硬質な 初晶 Si 粒子により工具が著しく摩耗することが明らかに されている<sup>3)</sup>. しかしながら, 筆者らが実験に用いたアル ミニウム鋳物は Si 含有量が 6 %程度の AC2A であり、初 晶 Si 粒子はほとんど無く、DLC 膜を剥離させるメカニズ ムが明らかではなかった.

ここまでは切削現象を単純モデル化した 2 次元切削で実験を行ったため、エンドミル切削においても同様の現象が生じるかは確認できていなかった。そこで本報では、アルミニウム鋳物 AC2A のエンドミル切削実験を実施して工具への凝着有無を調査し、工具に被覆した DLC 膜の有効性を検証した。

# 2 実験方法

### 2. 1 エンドミル切削実験

直径 6 mm, 2 枚刃のスクエアエンドミルを用いて溝切削を行った. エンドミルには後述する DLC を被覆した. 切削条件は, 切削速度 150 m/min (回転速度 7,950 min<sup>-1</sup>), 送り量 0.05 mm/tooth (送り速度 795 mm/min), 軸方向切

込み量1 mm, 切削距離約300 mm である. ドライ及び水溶性切削油剤を供給するウェットで切削を行った.

### 2. 2 被削材

実験に用いた被削材は、アルミニウム鋳物 AC2A-T7 である。被削材の化学成分を表1に、組織写真を図1に示す。組織のうち、針状に分布する黒い粒子が共晶 Si であり、薄いグレーのものが Al,Fe,Mn 系の金属間化合物、白い板状の粒子が Al,Cu 系の金属間化合物である。図2にはそれぞれの粒子の硬さを示したが、基材の Al に比べ、Si や各金属間化合物とも非常に硬いことが分かる。

### 2. 3 DLC膜

工具に被覆した DLC 膜はフィルタードアーク蒸着法による水素フリーDLC(ta-C)である。膜厚は約 $0.3~\mu m$ , ナノインデンテーション硬度は約70~GPaである。

表 1 AC2A の化学成分 (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
5.7	0.48	3.9	0.48	0.15	0.03	0.34	Val.

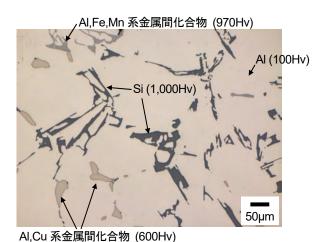


図 1 被削材 AC2A-T7 の光学顕微鏡組織写真

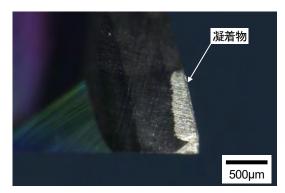


図2 ドライ切削後のエンドミルすくい面

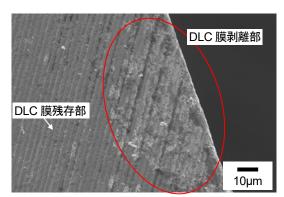


図3 凝着物除去後のエンドミルすくい面 SEM 像 (ドライ切削後)

# 3 実験結果

### 3. 1 ドライ切削結果

ドライでの溝切削後のエンドミルすくい面のマイクロスコープ観察像を図2に示す. 刃先の切削に関与した領域全体にアルミニウム合金が凝着していることが分かる. エンドミルを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して凝着物を除去し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) ですくい面を観察した. 図3に SEM 像を示す. 刃先近傍の DLC 膜が剥離していることが分かる. したがって, DLC 膜が剥離し工具母材である超硬が剥き出しになったところが凝着の起点になったと考えられ, 過去の研究で実施した2次元切削とエンドミル切削では同様の現象が起きていたと言える.

### 3. 2 ウェット切削結果

ウェットでの溝切削後のエンドミルすくい面のマイクロスコープ像を図4に、SEM像を図5に示す。図4から、刃先へのアルミニウム合金の凝着量はドライ切削に比べて非常に少ないことが分かる。しかしながら図5より、ドライ切削時より少ないもののDLC膜が剥離している箇所があることが分かった。すなわち、切削油剤供給によりアルミニウム合金の凝着は抑制されるが、DLC膜の剥離を完全に抑制することはできていないと言える。このことから、

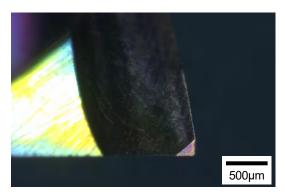


図4 ウェット切削後の工具すくい面

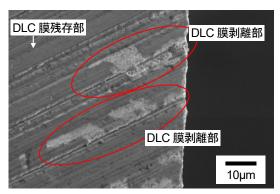
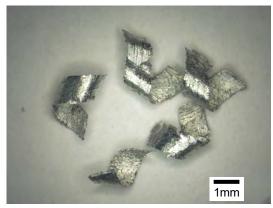


図5 ウェット切削後のエンドミルすくい面 SEM 像

ウェット切削時の凝着量が減少した理由は、刃先に残存している DLC 膜の効果もあるが、切削油剤の潤滑作用による工具すくい面の低摩擦化の効果が大きいと考えられる.

図 6 に、ドライ切削時、及びウェット切削時の切りく ずを示す. ウェット切削時のほうが切りくずは小さくカー ルしていることが分かる。また、ドライ切削時の切りくず 表面は荒れているが、ウェット切削時の切りくず表面には 光沢が認められた. この違いは工具すくい面への凝着発生 の違いによるものであり、ウェット切削では切削中ほとん ど凝着が生じなかったと言える. 図7に切りくずの断面組 織写真を示す. (a), (b)それぞれ上部に示したものが切り くずの全体像であり、下部に示したものが赤い四角で囲っ た部分の拡大像である. ドライ切削及びウェット切削いず れにおいても、切りくず内部の粒子の分布状況は類似して いる. 切りくず内部に分布する粒子は Si 及び金属間化合 物であるが、その大きさは被削材中に分散していたとき (図1)より細かくなり、特定の範囲に集中していること が分かる. 粒子は切削時に砕かれて小さな形状となったと 考えられる、これらの硬質な粒子により DLC 膜の剥離が 生じた可能性があると考えられるが、本研究の範囲でその メカニズムを明らかにすることは困難であるため、今後の 課題としたい.



(a) ドライ切削



(b) ウェット切削 図 6 ドライ切削及びウェット切削時の切りくず

# 4 まとめ

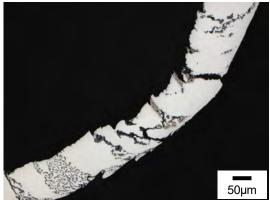
アルミニウム鋳物 AC2A のエンドミル切削実験を実施して工具への凝着有無を調査し、工具に被覆した DLC 膜の有効性を検証した。その結果、以下の結論を得た.

- 1) ドライ切削では刃先から DLC 膜が剥離し、すくい面 に凝着が生じた. そのため、DLC 膜の凝着抑制効果 はほとんど発揮されなかった.
- 2) 水溶性切削油剤を供給したウェット切削では凝着が大幅に減少したが、刃先の一部から DLC 膜が剥離した. したがって、ウェット切削時に凝着が減少したのは切削油剤の効果が大きいと考えられた.

# 文献

- 1) T. Yokota et al.; Precision Engineering, 38, P.365 (2014).
- 2) 横田知宏, 澤武一, 横内正洋; 精密工学会誌, 81, 6, P.604 (2015).
- 3) 財満鎮雄, ほか;軽金属, 33, 3 P.123 (1983).





(a) ドライ切削





(b) ウェット切削 図7 切りくずの断面組織

# 窒化鋼材の疲労強度特性における表面化合物層の役割

機械・材料技術部 材料物性グループ 髙 木 眞 一機械・材料技術部 材料評価グループ 殿 塚 易 行

合金鋼や炭素鋼の窒化材を供試材として疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響を評価した。SCM435 鋼の場合は表面化合物層が $\varepsilon$  (Fe<sub>2-3</sub>N) 相主体の場合に比べて $\gamma$ ' (Fe<sub>4</sub>N) 相を主体とする場合に格段に高い疲労強度を示すことを確認した。また,化合物層を機械的に除去してしまうとその場合が最も優れた疲労強度特性を示した。一方,S45C 鋼や S10C 鋼では,表面化合物層を有する方が除去した場合よりも高い疲労強度を示した。これらの実験結果から窒化鋼材の疲労強度特性は表面化合物層と窒素拡散層との強度バランスを考慮することにより系統的に理解できると考えられる。窒素拡散層の硬化が顕著な合金鋼では表面化合物層の破壊が疲労強度を支配するが,窒素拡散層の硬化が少ない炭素鋼では相対的に強度の高い表面化合物層が疲労強度を向上させる役割を担っている。

キーワード: 合金鋼, 炭素鋼, 窒化, 窒化ポテンシャル

### 1. はじめに

最近になって窒化処理が再び注目されている. その理由は機械部品等の寸法精度向上のニーズにより, 浸炭焼入れなどのマルテンサイト変態を伴う硬化処理と比較して変形が格段に小さいという特長が再評価されていることに加えて, 欧州を中心に開発された窒化ポテンシャル制御技術によって, 表面に生成する化合物層の結晶構造や厚さの制御が可能になったことである. 従来, 表面化合物層は耐摩耗性や耐食性の向上に有効ではあっても, 疲労強度の向上には有効でないと考えられてきた.しかし, 窒化ポテンシャル制御によってこうした既成概念が覆る結果 1-3)が報告されるようになり, 窒化処理は一種の"機能性コーティング"として再評価され始めている.

著者らはこれまでに、種々の窒化鋼材の疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響について調査してきた.本稿では、疲労強度に及ぼす表面化合物層の結晶構造、あるいは化合物層の有無の影響について報告し、表面化合物層の役割について考察する.

# 2. 実験方法

供試材は合金鋼である SCM435 鋼(調質材),炭素鋼である S45C 鋼(調質材)および S10C 鋼(焼準材)の丸棒である.これらの丸棒から,側面の円周上に  $60^{\circ}V$  型ノッチを有する切欠疲労試験片(応力集中係数 2.54)を加工し窒化処理に供した.窒化処理は水素センサーによる窒化ポテンシャル( $K_N$ )制御機能を備えたピット型ガス(軟)窒化炉を用いて実施し,窒化化合物層の表面側で  $\gamma$ '相( $Fe_4N$ )あるいは  $\varepsilon$  相( $Fe_{2-3}N$ )が主相になるようにそれぞれ調整した.窒化処理温度と時間はそ

れぞれ 570 °Cおよび 5 hr である.窒化後の  $N_2$  ガス雰囲気での冷却速度は,金属レトルトをピット内に格納したままの炉冷と,引上げてファン空冷する方法の二種類を実施した.また,比較材として窒化処理後に化合物層を機械的に除去した試験片も準備した.

軸疲労試験は油圧サーボ型の疲労試験機を用いて室 温にて応力比R=-1で実施した.周波数は20Hzである.

# 3. 実験結果

### 3. 1 表面化合物層の制御

図 1 に一例として窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理を施した SCM435 鋼の表面化合物層を EBSD 法により相構成解析した結果を示す.  $K_N$  値を低く制御すると図 1 (a), (b)のように表面側に $\gamma$ '相が生成する.窒化処理後の冷却速度の遅い図 1(a)の方が $\gamma$ '相の体積率が高くなっているが、これは炉内を窒素ガスに置換した冷却過程において試料表面から窒素が抜けるためである. いずれも母相との界面近傍には $\varepsilon$  相が存在している. これは界面近傍に炭素が濃化するために炭素固溶量の大きい $\varepsilon$  相が生成するためである. 図 1(c)は、 $K_N$  値を高めに設定した場合で若干の $\gamma$ '相を含有するもののほぼ $\varepsilon$  相単相である. その他の炭素鋼についても同様に $K_N$  値の制御によって化合物層を制御した. なお、以下では表面に $\gamma$ '相が多く生成した窒化材を $\gamma$ '相主体材、化合物層が $\varepsilon$  相単相の場合を $\varepsilon$  相主体材と称する.

### 3.2 表面からの硬さ分布

図2に窒化処理した各供試材の窒素拡散層の硬さ分布をマイクロビッカース硬さ測定機で計測した結果を示す. SCM 435 鋼は合金元素であるクロムが表面から拡散した窒素と結合し微細窒化物を形成するために,表面近傍で顕著な硬化が起きる. これに対して S45C 鋼や

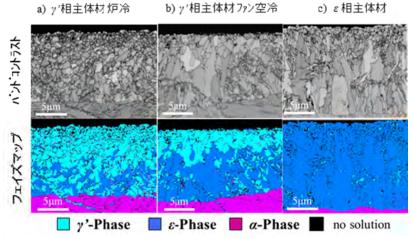


図1 SCM435 窒化材に生成した表面化合物層の EBSD による解析結果

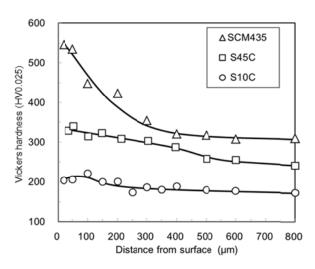


図2 窒素拡散層の硬さ分布

S10C 鋼はフェライト母相中に比較的粗大な針状の鉄窒化物 ( $Fe_4N$ )を析出するが、これらは硬さの増加にほとんど寄与しないために、固溶窒素によるわずかな硬度上昇が起こるのみである. なお、同一鋼種での硬さ分布は、窒化処理時の $K_N$  値によらずほぼ同様であった.

### 3. 3 疲労試験結果

図3に合金鋼である SCM435 鋼の疲労試験で得られた S-N 線図を示す.縦軸の応力振幅値は応力集中係数を乗じない公称応力で示してある.化合物層を有する窒化材の S-N 線図はいずれも折れ線状の形状を示し,応力振幅が特定の値を下回ると破断までの繰返し数は  $10^4$  回台から  $10^6$  回台以上へと格段に向上する.そのため S-N 線図の形状は折れ線状となり,結果としてこの折れ曲がりを示す応力振幅値が高い値であるほど疲労限度が高くなる.  $\varepsilon$  相主体材と比較して, $\gamma$  相主体材は折れ曲がりを示す応力振幅値が格段に高く,高い疲労限度を示している.また,化合物層を除去した試験片は元の化合物層の相構成に関わらず同水準の疲労強度を示し,疲労限度は $\gamma$  相主体材と同水準で,低サイクル側の疲労強度は

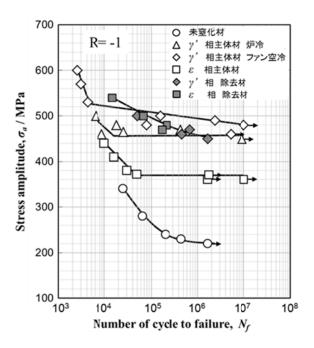


図3 SCM435 鋼窒化材の S-N 線図

向上している. 図4に、炭素鋼である S45C 鋼および S10C 鋼の S-N 線図を示す. SCM435 鋼とは対照的に化合物層を有する方が化合物層を除去した場合よりもむしろ高い疲労強度を示している. また、化合物層を有する場合でも S10C 鋼および S45C 鋼の  $\gamma$ '相主体材のように折れ線状の S-N 線図を示さず、化合物層を除去した場合と同様に応力振幅の低下に伴って徐々に破断までの繰返し数が増加する形状の S-N 線図を示す場合もある. このように、合金鋼と炭素鋼では疲労強度に及ぼす化合物層の影響は全く異なる.

# 4. 考察

上述のような疲労強度に及ぼす表面化合物層の効果 の違いは、化合物層と窒素拡散層の強度バランスに依存 するものと推測している.このことを模式的に示したの

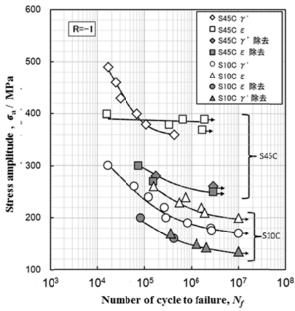


図 4 S45C 鋼および S10C 鋼窒化材の S-N 線図 が図5である.図の横軸は表面からの距離,縦軸は化合 物層のき裂の発生に対する抵抗力あるいは窒素拡散層 の表面からの硬さ(強度)分布を示している. SCM435 鋼のように合金室化物の析出によって窒素拡散層が顕 著に硬化する鋼材では、母相の潜在的な疲労強度が高い 水準にあり, 相対的に破壊強度の低い化合物層が先に破 断することによってき裂が生成し進展を開始するため に,疲労強度は化合物層の破壊強度に支配される(ケー ス1). 対照的に、炭素鋼のように拡散層があまり硬化 しない鋼材の場合には,母相の疲労強度よりも化合物層 の破壊強度の方が相対的に高いと推測される.このため, 化合物層が表面からのき裂の生成を抑制して, その鋼材 が本来有する疲労強度よりも高い強度を発現するもの と推測している (ケース 2). 過去にも炭素鋼において 窒素拡散層の硬さと比較して著しく高い疲労強度を示 す報告 <sup>4)</sup>や化合物層を除去することによって疲労強度 が低下するという報告5)がある. 逆に窒素拡散層が著し く硬化する窒化用鋼では, 化合物層の除去によって疲労

これまでに窒化鋼の表面化合物層の役割について系統的に整理して報告した事例がないが、過去の報告例も上述のように表面化合物層と窒素拡散層との強度バランスという観点で捉え直せば系統的な理解が可能であろうと考えている。表面化合物層の強度は単純に構成相によって決まるものではなく、その厚さや結晶粒径、化学組成、残留応力、ポーラス構造の含有割合など種々の因子によって変化するものと考えられるが、これらの因子の影響について全く報告例がない。また、化合層と窒素拡散層の界面近傍における疲労損傷による微細構造変化についても不明である。より系統的かつ定量的な理

強度が向上するという報告 6もある.

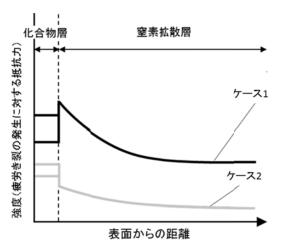


図5 疲労強度に及ぼす表面化合物層の役割(模式図)

解のためにはこれらの知見が重要である.

## 5. まとめ

強度水準の異なる種々の窒化鋼材の疲労強度特性と破壊機構を調査した結果,窒化鋼材の疲労強度特性は表面化合物層と窒素拡散層との強度バランスを考慮することにより系統的に理解できると考えられる.窒素拡散層の硬化が顕著な窒化鋼では表面化合物層の破壊が疲労強度を支配するが,硬化が少ない窒化鋼材では表面化合物層が疲労強度を向上させる役割を担っている.

## 謝辞

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理の実施に協力を頂いた(株)オーネックス技術研究所の伊藤 経教 氏に感謝します.

## 文 献

- Kobayashi, S. Maeda, H. Imataka, Y. Gyotoku, M. Yusa, Y. Shimizu, M. Kanayama: Trans. Soc. of Automotive Engineers of Jpn., 45(2014), 1153.
- Y. Hiraoka, A. Ishida, O. Umezawa: J. Jpn. Soc. Heat Treat., 57(2017), 64.
- 3) 高木眞一, 殿塚易行, 星川 潔, 伊藤経教:「機械構造用鋼表面硬化部材の疲労損傷」シンポジウムテキスト, 日本鉄鋼協会編, (2016), 3.
- 4) 兼城英夫,下地義光,真壁朝敏,真喜志隆,片桐一宗:日本機械学会論文集(A編),vol.65(1999),pp808.
- E. Takeuchi, S. Fujiki: J. Jpn. Soc. Heat Treat., 20(1980), 233.
- 6) 礒川憲二,渡辺俊幸,加藤哲男:日本金属学会第81回講演大会前刷集,(1977),237.

## 市販油剤を用いた潤滑下における DLC 膜の摩擦摩耗特性

機械・材料技術部 材料物性グループ 吉 田 健太郎 解析評価グループ 長 沼 康 弘 本 泉 佑

潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性に影響を及ぼす因子を明らかにするために、切削油潤滑下における DLC 膜の回転式ピンオンディスク摩擦摩耗試験、摩耗痕観察および摩擦部の表面分析を実施した。アミン類を主成分とする切削油剤を用いた場合の摩擦係数は、エステル類の場合に比べて低く、摩擦係数が高い DLC 膜と潤滑油の組合せでは、損傷が大きくなる傾向が示された。表面分析の結果、摩擦特性に関連付けられる明確な化学吸着物を検出するには至らなかった。化学吸着物が少なく、その効果が小さいことを考慮すると、本報告において実施した組合せにおいては、潤滑下の摩擦時に発生する水素結合やファンデルワールス力による物理吸着により摩擦係数の低減が起きていると考えられる。

キーワード: DLC, 摩擦, 摩耗, 潤滑, EPMA, XPS, 切削油, 物理吸着, 化学吸着, 水素結合

## 1 はじめに

摩擦摩耗特性に優れたダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) 膜は、潤滑剤との組合せにより顕著な低摩擦を示す <sup>1-3</sup>. また膜種や使用する潤滑剤によってしゅう動面にトライボ化学反応膜が生成し、その影響で摩擦摩耗特性が異なることが知られている <sup>4</sup> <sup>6</sup>. 潤滑剤に関する因子として、潤滑剤を構成する基油および添加剤中の化学結合、極性基、含有成分、含有割合等があるが、DLC 膜の摩擦摩耗特性に対するこれらの効果について体系化された知見はない. 本研究では、潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性に影響を及ぼす因子を明らかにし、DLC 膜用潤滑剤の設計指針を得ることを最終目的としている. その初期段階として実施した、市販油剤の切削油が摩擦係数及び摩耗量へ及ぼす影響の評価結果について報告する.

## 2 実験方法

### 2. 1 試験片

基材には、SUJ2 軸受鋼(焼入れ、HRC60)のディスク ( $\Phi$ 33 mm × t 3 mm) およびピン ( $\Phi$ 9 mm × L 9 mm) を使用した。 すべてのディスクとピンにラッピング研磨 を施し、ディスクおよびピンの二乗平均平方根粗さ(Rq) をそれぞれ約 3 nm、約 12 nm の鏡面状に仕上げた.

ディスクおよびピンの DLC 膜は, プラズマ化学蒸着 (Plasma Chemical Vapor Deposition: PCVD) 法で成膜した a-C:H (水素含有量約 20 at%, 膜厚 1.0 μm) および T 字型 フィルタードアーク (T-shaped Filtered Arc

Deposition : T-FAD)法で成膜した ta-C(膜厚  $0.3~\mu m$ )を用いた.

#### 2. 2 摩擦試験

a-C:H 同土, ta-C 同士の組合せで,回転式ピンオンディスク摩擦試験を行った.摩擦試験方法の模式図を図 1に,試験条件を表 1に示す.DLCを成膜したディスクおよびピンは,すべり摩擦試験の前に 2-プロパノールに浸漬させ,5分間超音波洗浄を行った後,送風乾燥させた.潤滑剤には,主成分がエステル(R-COO-R)類である「エマルション型」水溶性切削油(以下「E型」と表記)および主成分がアミン(-NH<sub>2</sub>)類である「ソリュブル型」水溶性切削油(以下「S型」と表記)を実使用環境と同様に純水で 10 倍に希釈したものを用いた.試験開始前には、摩擦面にこれらの潤滑剤を 0.01 ml 滴下した.

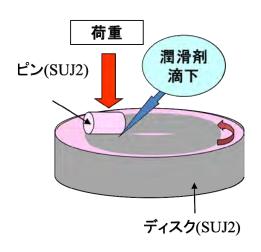


図1回転式ピンオンディスク摩擦試験の概略図

表 1 摩擦試験条件

潤滑剤供給方法	試験前滴下
潤滑剤量	10 μL
速度	50 mm/s
荷重	5 N
面圧	67 MPa
時間	3600 s
温度	23 ℃

#### 2. 3 表面分析

摩擦試験後ディスク表面に生成するトライボ化学反応 膜に伴う吸着成分を調べるために、試験後ディスク表面 の電子線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)分析および X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)分析を行い、摩擦面の 元素分布および元素構成比を評価した. XPS 分析の光 電子取り出し角度は45°(分析深さ約5.1 nm)とした.

## 3 実験結果と考察

#### 3. 1 摩擦摩耗特性

各切削油潤滑下の摩擦係数経時変化を, 「E型」につ いては図2に、「S型」については図3にそれぞれ示す. 各試験の名称を「DLC 膜 潤滑剤型」の組合せで、それ ぞれ「ta-C E」,「a-C:H E」,「ta-C S」, 「a-C:H S」と 定義した. 600 秒付近における摩擦係数の急激な減少は, 水が消失したことによる. したがってこの点までは実使 用環境下である「水+油」の摩擦係数を、それ以後は 「油のみ」の摩擦係数を示している. 3600 秒後の摩擦 係数は、「DLC 膜 切削油型」の組合せで命名した「ta-C E」,「a-C:H E」,「ta-C S」,「a-C:H S」, 各試験に ついて、それぞれ 0.07, 0.05, 0.02, 0.03 を示し、主成分が アミン類の切削油剤において, 低い摩擦係数を示した. 「E型」については a-C:H の方が、「S型」については ta-C の方が低い摩擦係数を示した、実使用環境下である 「水+油」の領域において a-C:H と ta-C を比較すると, 「E型」は a-C:H の方が摩擦係数の変動幅が小さく, 「S型」は ta-C の方が 20%程度低い摩擦係数であった. 次に光学顕微鏡で観察したしゅう動部摩耗損傷の様子を, ディスクについては図4に、ピンについては図5にそれ ぞれ示す. ta-C は膜厚が 0.3μm と薄いため, 若干の膜 厚差でも光の干渉色により色みが異なっている. ディス クについてはすべり方向に損傷が観察されるが、摩擦係 数が大きい ta-C E は比較的摩耗損傷が多い. ピンしゅ う動部についてはta-Cは変色が確認され、a-C:Hも若干 の変色が確認された. 膜厚の減少が考えられるが, 膜は 残存していることがわかった.

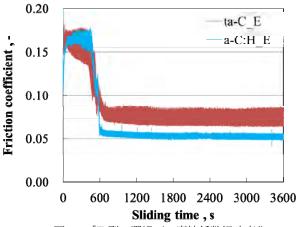


図2 「E型」潤滑下の摩擦係数経時変化

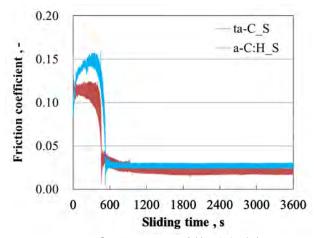


図3 「S型」潤滑下の摩擦係数経時変化

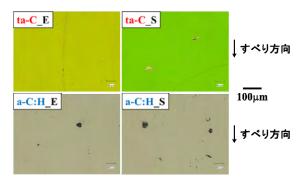


図4 ディスクしゅう動部摩耗損傷の様子

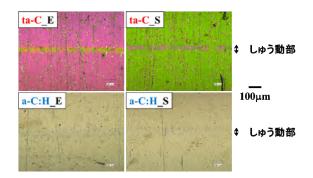
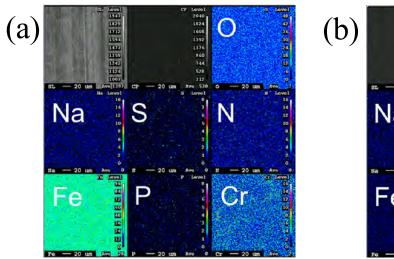


図5 ピンしゅう動部摩耗損傷の様子



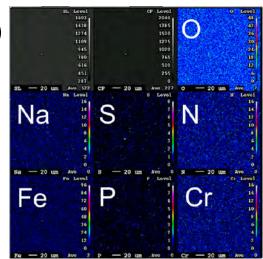


図 6 EPMA 分析によるディスクしゅう動部元素マッピング (a) ta-C S(b) a-C:H S

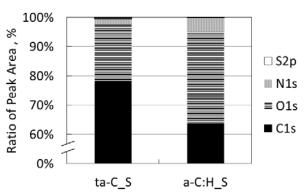


図7 XPS 分析結果より算出したディスクしゅう動 部の構成元素比率

#### 3. 2 元素分布および結合状態の摩擦特性への影響

次に摩擦後の摩擦面への吸着成分を調べるために、主成分がアミン類である「S型」水溶性切削油を用いた試験後のディスク表面について EPMA 分析および XPS 分析を行った。 EPMA 分析によるディスクしゅう動部元素マッピングの結果を図 6 に、XPS 分析結果より算出したディスクしゅう動部の構成元素比率を図7に示す.

EPMA 分析の結果からは、N、S をはじめとして、含有が想定される吸着特性の高い元素は検出できなかった. そこで EPMA 分析に比べて浅い深さの情報を得ることができる XPS 分析を試み、その結果からは、双方の膜ともに Cls、Ols、Nls、S2p の各ピークが観察された. しかしながら Cls ピークにおける炭素-酸素結合由来のピークシフトは観察されず、また主成分であるアミン類に由来する窒素の含有比率は最大でも 5 at%と、分子と表面との間に化学結合を生じる化学吸着が十分に起きているとは言えないことがわかった. 硫黄についても ta-C膜で 2 at%程度検出されており、a-C:H 膜に比べて高かったが、摩擦特性と関連づけることは難しいと考えられ

る. 反応被膜が生成する化学吸着については、ta-C をオレイン酸で潤滑した際に起きることはすでに確認されている 5が、今回の組合せでは化学吸着の効果が小さい. これを考慮すると、潤滑下の摩擦時に発生する水素結合やファンデルワールス力による物理吸着により摩擦係数の低減が起きる可能性が考えられる. 物理吸着は可逆的な吸着であり、化学吸着に比べて結合力は弱く、摩擦後に消失してしまう. エステル類に比べてアルコール類やアミン類は、-O-H 結合や-N-H 結合を有するため、水素結合を形成しやすく、物理吸着能力が高いと考えられる. 大気中の DLC 膜表面には、溶剤での洗浄や水分の吸着により-O-H 結合が形成されており、物理吸着能力の高い潤滑剤では低摩擦係数が得られると想定される.

## 4 まとめ

2 種類の DLC 膜について,主成分の異なる 2 種類の 切削油剤を用いて,潤滑下の摩擦摩耗試験を行った.そ の結果,アミン類を主成分とする切削油剤の摩擦係数が 低く,高い摩擦係数の組合せほど損傷が大きくなる傾向 が示された. DLC 膜種と切削油の組合せ,水の有無に よって摩擦特性が異なることが明らかになった.

## 文献

- S. Okuda *et al.*; JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, 1(2007).
- 2) C. Matta et al.; Phys. Rev., 78, 8, 085436(2008).
- 3) M. Kalin & R. Simic; Appl. Surf. Sci., 271, 317(2013).
- 4) 吉田ほか; トライボロジスト, 57, 6,426(2012).
- 5) 吉田ほか; トライボロジスト, 58, 10, 773(2013).
- 6) 吉田ほか;神奈川県産業技術センター研究報告, 21, 13(2015).

## CuO ナノ粒子の担持による高日射反射率塗料用顔料の暗色化

機械・材料技術部 ナノ材料グループ 良 知 健

藤井寿

化学技術部 新エネルギーグループ 高 橋 亮

川崎技術支援部 微細構造解析グループ 小 沼 誠 司

高日射反射率塗料用顔料の暗色化を目的とし、ボールミル処理により白色粒子と暗色粒子の複合化を試みた、その結果、白色の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面に暗色の CuO ナノ粒子が担持した試料が得られた。作製した複合化試料は、担持のない同組成の試料よりも暗色で近赤外反射率が高く、CuO ナノ粒子の担持が高日射反射率塗料用顔料の暗色化に有効であることが示された。

キーワード:高日射反射率塗料,暗色化,ナノ粒子,担持

## 1 はじめに

高日射反射率塗料は、同色の一般塗料と比べて近赤外 反射率が高い塗料である。そのため、住宅の屋根などに施 工すると日射に含まれる近赤外線を反射し、屋根の温度上 昇を抑えることができる。ここで一般に、近赤外反射率が 高い塗料は明色の塗料になりやすく、逆に暗色の塗料は近 赤外反射率が低くなりやすい。これに対し日本では暗色の 屋根の住宅が多く、暗色の塗料が好まれる。そのため暗色 と近赤外高反射という相反する性質の両立が、高日射反射 率塗料の大きな課題となっている。これまで様々な暗色系 高日射反射率塗料が各社から提案されているが<sup>1)</sup>、現状よ りも更に暗色で、高い近赤外反射率を示す顔料が求められ ている。

我々はこれまで、高い近赤外反射率を示す白色粒子と、 暗色粒子を組み合わせることで、暗色でありながら近赤外 反射率の高い顔料の開発に取り組んできた. そして前報で は、白色ナノ粒子の表面を暗色ナノ粒子が被覆した顔料をガス中蒸発法により作製した結果について報告した<sup>3</sup>. ガス中蒸発法により作製した試料は、白色粒子と暗色粒子を単純に混合した試料と比べて暗色になるという結果が得られたが、一方で白色粒子のナノ粒子化により、近赤外領域の反射率の低下を招くという課題も明らかになった. そこで本研究ではボールミル処理により、白色粒子をナノ粒子化することなく、その表面に CuO ナノ粒子を担持した顔料の作製を試みた.

## 2 実験方法

白色粒子の  $Al_2O_3$  (粒径: 2-3  $\mu$ m) と暗色ナノ粒子の CuO (粒径: 50nm 以下)を混合し、遊星ボールミル(フリッチュ、P-5)を用いて複合化処理を行った。  $Al_2O_3$  と CuO の混合比は重量比で 80: 20 とし、ジルコニア製容器に  $\phi1$  mm のジルコニアボールとともに入れ、回転数 300 rpm で処理した。 なお、処理時間は 0, 30, 60, 120, 240 分と

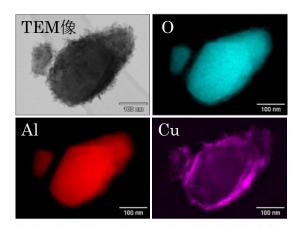


図 1 240 分処理試料の TEM-EDX 元素マッピング

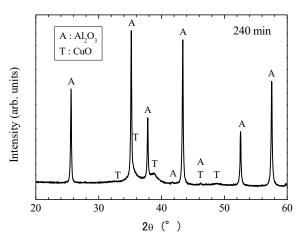


図 2 240 分処理試料の XRD スペクトル

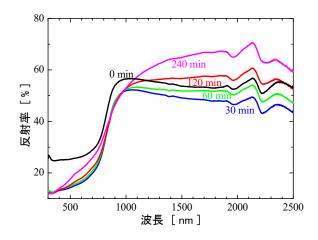


図3 担持試料の各処理時間における拡散反射 スペクトル

した.

試料の粒子形態は透過電子顕微鏡-エネルギー分散型 X線分析装置(TEM-EDX) [トプコン, EM-002BF]で, 結晶相は X線回折装置(XRD) [PHILIPS, X' Pert Pro]で, それぞれ評価した. また, 試料を粉末試料ホルダに封入し, 紫外可視分光光度計[島津製作所, UV-3100PC]により拡散反射スペクトルを測定した.

## 3 実験結果及び考察

240 分処理試料の TEM-EDX による TEM 像ならびに元素マッピングを図 1 に示す. 左上の TEM 像から、サブミクロン粒子の表面にナノ粒子の担持が確認できる. 元素マッピングでは、サブミクロン粒子から Al および O が、ナノ粒子から Cu および O が検出されている. また、図 2 に示す XRD スペクトルから、結晶相は  $Al_2O_3$  と CuO であることがわかる. 以上から、ボールミル処理により作製した試料は、 $Al_2O_3$  サブミクロン粒子の表面に CuO ナノ粒子が担持した形態をとっていると考えられる.

各処理時間における拡散反射スペクトルを図3に示す. 処理が進むにつれて、大きく2つの変化が確認できる. ひとつ目の変化は、30分以降の試料で主に可視領域で反射率が大幅に減少しており、暗色化が図られていることである. これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面に CuO が担持したことで、新たな吸収が生じたためと推察している. ボールミル処理によるふたつ目の変化は、0分から30分で近赤外反射率が一度は減少するものの、30分から240分にかけて処理時間

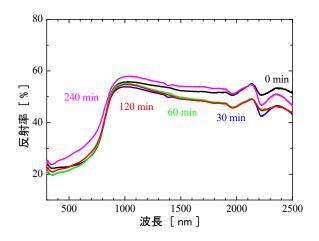


図4 担持が見られない試料の各処理時間における拡散反射スペクトル

とともに近赤外反射率が徐々に増加していることである。 この 30 分以降の近赤外反射率増加の原因としては,CuO の微粒化や,CuO の  $Al_2O_3$ 表面への担持厚さが薄くなることなどにより,CuO の近赤外透過率が増加した可能性が考えられる。

比較として、 $Al_2O_3$ と CuO を個別に所定の時間ボールミル処理した後にめのう乳鉢で混合した試料の拡散反射スペクトルを図 4 に示す.こちらの試料では CuO ナノ粒子の担持が見られず,ボールミル処理時間を変化させても処理前の拡散反射スペクトルから変化が見られない.したがって,暗色化ならびに近赤外反射率の増大は,担持試料に特有のものであり,白色粒子への暗色ナノ粒子の担持が,暗色と近赤外高反射の両立に有効であることが明らかになった.

## 4 まとめ

白色粒子の表面に暗色ナノ粒子が担持した顔料の作製をボールミル処理により試みた. その結果, 近赤外反射率を低下させることなく, より暗色な顔料を得ることができた.

## 文献

- 1) 特開 2009-286862, 特開 2006-249411.
- 良知健,藤井寿;神奈川県産業技術センター研究報告, No.22,37 (2016) .

## NiFe 合金における磁歪特性の測定

電子技術部 電子デバイスグループ 馬 場 康 壽

電機工業分野など多くの分野で利用されている磁性材料は、磁化されると僅かに伸び縮みする磁歪現象が起こる。磁性材料を最適に活用するためにはこの歪量を把握する必要がある。本研究では NiFe 合金における磁歪測定結果について報告する.

キーワード: 磁歪測定, 磁歪特性, NiFe 合金

## 1 はじめに

軟磁性材料はモータ、発電機や電磁弁などの鉄心や磁気 回路を構成する材料として広く使用されている。これらの 機器や部品は省電力化、高性能化および軽量・小型化が求 められている。日本においてモータの電力消費量が電力 10 社の年間販売電力量と自家発電の合計に占める割合は 55 %程度であるため、地球温暖化防止の観点からも高効 率化による省電力化が強く求められている<sup>1)</sup>.これを解決 するための手段として、用途に最適な軟磁性材料の選定や 高性能な軟磁性材料の新開発および磁場解析による機器内 部の磁気回路の最適化などが挙げられる。そのためには使 用する軟磁性材料の磁気特性を把握しておく必要がある。

これまで筆者は、この軟磁性材料の磁気特性を測定する方法の一つであるリング状試料を用いた積分方式直流 B-H 測定方法において、一次コイルと二次コイルおよび絶縁用のテープを試料に手巻きした時の応力が、磁気特性の測定結果に大きく影響することを報告してきた<sup>2),3)</sup>. 応力によるこの影響の受け易さについては材料特有の磁歪定数によって判断することができ、磁歪定数の大きな材料は、実際に製品に組み込んだ時に受ける応力によって磁気特性が変化しやすい材料である. したがって、機器の高効率化などを実現するためには、使用する磁性材料の磁歪特性を把握しておくことが重要である. そこで、本報告では当研究所の技術支援項目に磁歪測定を加えることを目的に、先ずはNiFe 合金の磁歪特性の測定を試みた結果について述べる.

## 2 実験方法

測定試料には正の磁歪材料である NiFe (45.2:54.8 mass%) 合金を用いて、サイズは長さ 200 mm、幅 10 mm、厚み 1 mm とした。この試料は放電ワイヤー加工により母材から切り出した後、加工歪を取るために  $1110\sim1130$   $\mathbb C$ で水素雰囲気による 3 時間以上の磁気焼鈍が施されている。測定には図 1 に示す磁歪測定装置 MST-150CL(理研電子

(株)) を用いた. この装置はソレノイドコイルで試料を励磁した時の伸縮量をレーザー測長する方式である.

## 3 測定結果

ソレノイドコイルで発生させる最大磁界強度を $\pm 15$  kA/m で掃引した時の磁歪曲線を図 2 に示す.縦軸の磁歪  $\lambda$  は歪量 $\Delta L$  を試料長 L で割った値である.磁界強度が弱い時は歪量が非常に小さく,磁界強度が約 1 kA/m より強くなると歪量が急激に増加し,10 kA/m 付近からこの増加傾向が非常に小さくなった.掃引磁界強度を変化させて測定した時の最大磁歪を図 3 に示す.磁界強度 15 kA/m の時に磁歪はまだ飽和に達しておらず,測定値は多少ばらつきがあり  $24\sim26\times10^6$  であった.ここで,NiFe (45:55 %)の飽和磁歪  $\lambda$  の値が  $\lambda$  の であることからこの値は妥当と思われる  $\lambda$ 

## 4 まとめ

正の磁歪材料である NiFe 合金の磁歪特性を測定した. 磁歪が飽和に達するまでの磁界強度を試料に印加できなかったが, 測定磁界強度が最大の時 (15 kA/m) に一般に知られている飽和磁歪値に近い値が得られた. このことから,



図1 磁歪測定装置

測定値に多少ばらつきがあるものの、磁性材料に磁界強度を印加した時の磁歪を概ね測定できることが確認できた.

今後は他の磁性材料についても磁歪特性を評価して、材料固有の特性の有無について調べる.

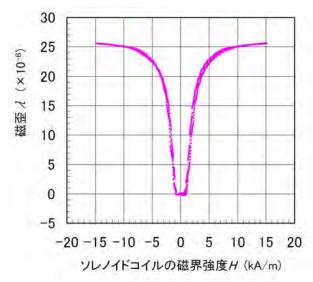


図2 最大磁界強度 15 kA/m で掃引した時の磁歪特性

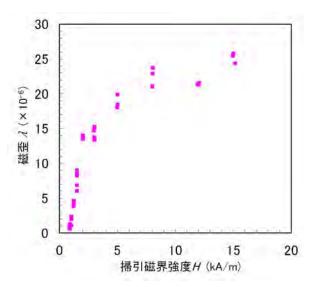


図3磁歪と印加磁界強度の関係

## 文献

- 1) "平成 21 年度省エネルギー設備導入促進指導事業報告書", 財団法人エネルギー総合工学研究所, P. 28 (平成 22 年 3 月), http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving\_and\_new/saving/general/more/pdf/h21\_houkokusho.pdf, (参照 2017-12-01).
- 2) 馬場康壽;神奈川県産業技術センター研究報告,20,57 (2014).
- 3) 馬場康壽;神奈川県産業技術センター研究報告,22,51 (2016).

4) 小沼稔;"磁性材料", 工学図書, P. 132 (1996).

## 超音波映像観察による半導体デバイスの不良解析

電子技術部 電子デバイスグループ 田 口 勇 八 坂 慎 一

高耐熱・高電流密度に対応可能な半導体デバイスを実現し普及・展開を図るために、不良解析に関する技術の高度化が不可欠である。特に、故障に至るまでの劣化状況について詳細に把握することが求められている。本研究では、典型的な半導体デバイスについてパワーサイクル試験を行い、超音波映像観察により評価した。その結果、当該デバイスの接合層において剥離や空隙が発生した後、チップ部における割れへと発展することがわかった。

キーワード: 半導体デバイス, 故障, 超音波, 解析

## 1 はじめに

電気自動車等における半導体デバイスについて、高耐熱・高電流密度に対応可能であるなど高品質・高耐久性が求められている。そのため、軽微な劣化状況など品質を詳細に把握し、故障原因を明らかにすることを目的とした不良解析が不可欠である。しかし、特に、耐久性評価試験の際の劣化状況について、超音波映像観察により詳細に把握できるか十分わかっていない。これを明らかにするため、本研究では、典型的な半導体デバイスを対象としてパワーサイクル試験を行い、超音波映像装置(Scanning Acoustic Tomography: SAT)を使用した評価を行った。

## 2 実験

市販の樹脂封止型ショットキーバリアダイオードを水冷方式の外部冷却器(ヒートシンク)の上に市販の熱伝導シートにより機械的に接続した(図1). 次に、30 秒毎に断続的に通電(1 分/サイクル)することによるパワーサイクル試験を行った。このとき,順方向電流の大きさは、定格電流(30 A)以下とするとともに、初期 1 サイクルにおいて,接合部温度の最大値( $T_{jmax}$ )が 150 ℃となるように制御した。なお、 $T_{jmax}$  については、あらかじめサンプルの順方向電圧(順方向電流 20 mA)の温度依存性を測定しておき、この温度特性を用いて推定することとした。また、接合部温度の最小値( $T_{jmin}$ )については、初期 1 サイクルにおいて 25 ℃となるように冷却水の温度を制御した。また、当該試験中に  $T_{jmin}$  が 30 ℃を超えた場合には自動した。また、当該試験中に  $T_{jmin}$  が 30 ℃を超えた場合には自動

停止することとした. そして、劣化したとみられる典型的なサンプルについて、中心周波数100 MHzで理論分解能25.9 μm (水平方向)の水浸探触子を用いた超音波映像観察を行った. このとき、試料の金属側から超音波を入射し、発生した超音波エコーを測定するとともに、その2次元分布を画像化 (SAT像)した. なお、観察領域は、接合層(界面を含む)とチップ部(界面を含む)とした.

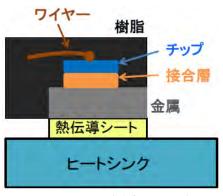


図1 パワーサイクル試験時の断面構造図

## 3 結果と考察

図2に、 $T_{jmax}$ と $T_{jmin}$ の履歴を示す。これより、約1万サイクル経過後から、 $T_{jmax}$ が不安定化し始め徐々に大きく進展したことから、劣化した可能性が高いことがわかった。さらに、約2万サイクル経過後には、 $T_{jmin}$ が異常値を示しており、故障が発生したとみられることがわかった。ここで、1万サイクル経過時と2万サイクル経過時におけるSAT像を図3に示す。これより、1万サイクル経過時と2万サイクル経過時では、接合層において

剥離や空隙が同等の規模で存在することが把握できた。また、2万サイクル経過時では、チップ部において割れ(クラック)が発生したことが把握できた。これは、十字状にチップが大きく破損したものとみられ、1万サイクル経過時には存在しなかったものであることなどから、接合層からチップ部へと深さ方向に欠陥範囲が拡大したことがわかった。これにより、約1万サイクル経過時の熱特性の不安定化が、約2万サイクル経過時の故障に大きく影響したことが推測できた。

## 4 結論

パワーサイクル試験を実施し劣化した樹脂封止型ショットキーバリアダイオードについて、超音波映像観察により、接合層 (剥離や空隙) からチップ部 (割れ) へと深さ方向に欠陥範囲が拡大し劣化が進行したことがわかった。今後は、1万サイクル経過以前の初期における接合層の劣化の様子や原因、対策などについても研究していく。また、超音波映像観察については、測定対象物の構造や材料の影響等を考慮した上で、深さ方向の測定限界を明示する必要があるが、十分明らかではないため詳細な調査が必要である。

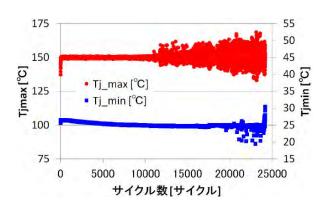
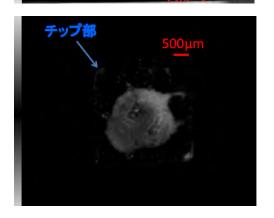


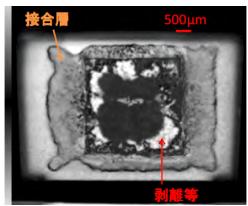
図2 T<sub>imax</sub>とT<sub>imin</sub>の履歴

接合用 500 μm

(a)

(b)





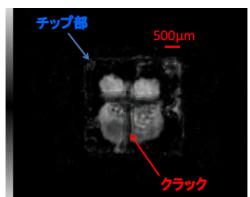


図3 接合層とチップ部のSAT像;

(a)1万サイクル, (b)2万サイクル

# 電子線リソグラフィによるハーフピッチ **40nm** の ラインアンドスペースパターンの作製

電子技術部 電子材料チーム 黒 内 正 仁 安 井 学 金 子 智

電子線リソグラフィによってポジ型電子線レジストである gL2000 (Gluon Lab 社製)を約 160 nm の膜厚で塗布した 試料に対して、ラインアンドスペースパターンの描画条件を調べた. この膜厚において、ハーフピッチ 40 nm が今回の実験で形成できる大きさの限界であった. ハーフピッチ 40 nm のパターンに関して、開口部幅がハーフピッチ の値と同等になるドーズ量条件を電子線描画領域と間隔の比率を揃えたときと電子線描画領域を 30 nm, 間隔を 50 nm としたときについて確認した.

キーワード:電子線リソグラフィ、ラインアンドスペースパターン、近接効果補正

## 1 はじめに

電子線リソグラフィは半導体素子を作製する上で重要な 微細パターン形成方法であり,フォトマスクやナノインプリントの原盤の作製に応用されている他,数十,数百 nm レベルのサイズを必要とする素子の試作などに用いられている <sup>1)</sup>.電子線リソグラフィでは微細なパターンを形成するときに,近接効果 <sup>2)</sup>の影響によって,描画した図形と実際に形成される構造体の間でサイズの差が生じやすく,描画条件の予想が難しいという課題があり,その効果はパターンサイズを数十 nm レベルまで小さくすると顕著に現れる.

前回の報告 <sup>3)</sup>ではハーフピッチ 100 nm のラインアンドスペースパターンの試作例について調べたが, 今回は微細化に向けてハーフピッチ 100 nm 以下のパターンについて調べたので報告する.

## 2 実験方法

3 インチシリコン基板上にポジ型の電子線レジスト (GluonLab 社, gL2000)を当研究所で一般的に用いている 膜厚である約 160 nm で塗布した試料に電子線描画装置(エリオニクス社製, ELS-S50)でハーフピッチ 30 nm と 40 nm のラインアンドスペースパターンを描画した. ポジ型の電子線レジストでは電子線を描画して感光した領域が現像処理の際に溶解して開口部が形成されるため, 開口部が電子線の散乱などにより広がる可能性がある. そこで, 描画パターンには描画領域に対応する線の幅 L とその間隔 S についてその比が 1:1 とした他に, 形成されるパターンの開

口部の幅が過大にならないように L を減らす調整をした. 電子線リソグラフィの描画時の加速電圧は 50~kV であり, ビーム電流は 20~pA とした. ドーズ量は約 116~  $198~\mu$ C/cm² の範囲で設定した. 描画後に試料を o-キシレンに 2~分間,次にイソプロピルアルコールに 1~分間浸漬した後に窒素ブローで薬液を除去することで現像処理を行った. 作製した試料は電子線描画装置に搭載されている走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 観察機能を用いて、パターンを観察した.

## 3 結果

ハーフピッチ 30 nm のパターンについては L を調整したパターンを含めて様々なドーズ量においてパターンを観察したが、正常なパターンを得ることができなかった. そのため、今回の膜厚の電子線レジストで形成できる大きさの限界はハーフピッチ 40 nm 近傍と考えられる.

ハーフピッチ 40 nm のラインアンドスペースパターンについて、L:S の比率を 1:1 としたパターンに対しての様々なドーズ量における SEM 像を図 1 に示す. 露光不足と露光過多(パターン倒れ等)がみられる領域の間で図 1(c)と(d)においてパターンが良好に形成されていることが確認された. 図 1(e)と(f)で見られるパターン倒れは露光過多でレジストパターンが細くなり、現像処理時の表面張力 4)に耐えられなくなったために生じたと思われる.

同様の検討を L:S の比率を変えたパターンについて行った結果の概略は図 2 に示す結果となった. L を小さくするにつれて、パターンを良好に形成できる範囲の幅は広くなった. 露光不足によって残渣が発生した領域とパターンが

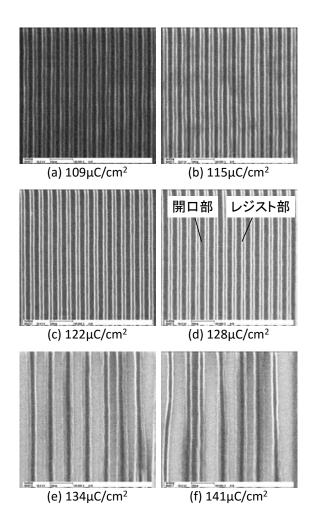


図 1 ハーフピッチ 40 nm のラインアンドスペースパターンの様々なドーズ量における SEM 像

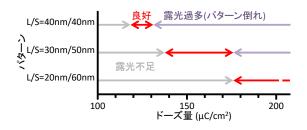


図 2 作製したハーフピッチ 40 nm ラインアンドスペースパターンの形成結果の概略

良好に形成された領域との境界は L を小さくするにつれて高ドーズ側にシフトしている様子がみられ,これは近接効果の影響と思われる.

次に、パターンが良好に形成された条件について、パターンの開口部の幅とドーズ量の関係を調べた結果を図3に示す。開口部幅がハーフピッチの値と同等になるドーズ量条件は L/S=40~nm/40~nm のときは  $122~\mu C/cm^2$  となることが分かった。

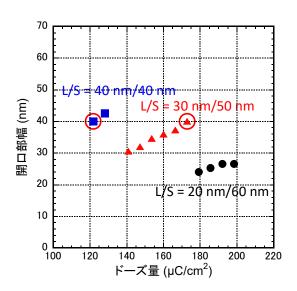


図 3 ハーフピッチ 40 nm のラインアンドスペースパターンのドーズ量と開口部幅の関係

今回は膜厚 160 nm の電子線レジストにおける限界解像 度に近いハーフピッチ 40 nm のラインアンドスペースパ ターンを検討したが、これよりもサイズが小さいパターン を形成するためには、現像処理時の表面張力によるパター ン倒れを抑制するためにレジスト膜厚を減らすなどの工夫 が必要と思われる.

## 4 まとめ

電子線描画装置を用いて膜厚 160 nm の電子線レジスト に対して限界解像度に近いハーフピッチ 40 nm のライン アンドスペースパターンの試作を行った. その結果, L:S の比率を 1:1 としたパターンと L を小さくしたパターンに おいて, 開口部幅がハーフピッチと同等となる描画条件が 得られた.

## 文献

- 1) 応用物理学会編/徳山巍編著,"超微細加工技術", オーム社, P. 79.
- 2) 応用物理学会編/徳山巍編著,"超微細加工技術", 才一 ム社, P. 120.
- 3) 黒内他,神奈川県産業技術センター研究報告,22,55 (2016).
- 4) 応用物理学会編/徳山巍編著,"超微細加工技術", オーム社, P. 68.

## 粘度光学同時観察装置(レオオプティクスシステム)の開発

化学技術部 材料化学グループ 津留崎 恭 一

武田理香

加藤千尋

健

横浜国立大学大学院工学府 物理情報工学専攻 末 松

篠原大也

白崎良演

動的粘弾性測定装置に光学観察部を組み込んだレオオプティクス (RO) システムを構築した. 本報告では、RO システムを用いて、ダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス水溶液 (DiPIC) の剪断流動下におけるネットワーク形成過程及び静置下におけるネットワーク崩壊過程の観察と高粘度状態からの戻り時間を求めた結果を示す.

キーワード:レオオプティクス、ダイラタンシー性ポリイオンコンプレックス、戻り時間

## 1 はじめに

粘度測定と光学観察を同時に行うレオオプティクスシステム(以下 RO システム)は、時間あるいは温度によって構造が変化する試料のモルフォロジーと粘度を結びつける有用な測定方法として近年、様々な研究が行われるようになってきた <sup>1-3</sup>.

本報告では、動的粘弾性装置に光学観察部を組み込んだ RO システムを用いた研究例を紹介する. 我々は、ダイラタンシー特性を有するポリイオンコンプレックス水溶液 (以下 DiPIC) について、ゲル化のメカニズムの探求と応用を目指した研究開発を進めている <sup>47</sup>. ポリイオンコンプレックス (PIC) とは、ポリカチオン (PC) とポリアニオン (PA) を溶かした溶液の総称である. DiPIC は、振ると過渡的にゲル化し(図1左から右)、ゲル状態をしばらく静置すると元の低粘度状態に戻る新しい機能を持ったPIC である(図1右から左).

DiPIC の応用を考える上では、ゲル状態を静置したときに低粘度状態に戻る時間(以下、戻り時間 $\tau_r$ )が重要である。例えば、 $\tau_r$ が大きければ液ダレの少ない塗料、小さければ速度センサーなどの応用が想定できる。従って、 $\tau_r$ を正確に知ることは大変重要な研究課題である。

DiPIC が起こす過渡的ゲル化のメカニズムは、以下の様に考えている。まず、静置状態の PC と PA は、数分子が集まった数~数十 nm 程度の弱い会合状態にある。但し、DiPIC に使われている PC と PA の結合は、通常の PIC のものに比べて非常に弱い。これに、剪断流を与えると会合が分離され、PC と PA の組み換えが起き、その後にネットワークが過渡的に形成される。但し、DiPIC の架橋点は

一般の物理架橋ゲルに比べると脆弱で,剪断流を停止してから一定の時間後に熱揺らぎで崩壊する.ネットワークから切り離された PC と PA は、最終的に静置状態で安定な元の会合状態へと戻っていく.

以上の推察の中で、 $\tau_r$  は剪断停止してからネットワークが崩壊する時間に該当する。ここで、粘度測定によって  $\tau_r$  を知るには原理的な困難が存在することに注意する。 粘度 $\eta$ は、平行な 2 枚の板の片側を動かして剪断流を与えた時、固定側の板が受ける応力 $\sigma$ を剪断速度 $\dot{\gamma}$  で除した値で求められる(図 2)。この定義に従えば、力学的な粘度測定をする限り、静置状態は実現することが出来ない。

そこで、RO システムを使い、光学的なモルフォロジー 観察から $\tau_r$  を推察する. ゲル化後の粘度の大きさから、 ネットワークの大きさは光の波長程度以上と想定される.

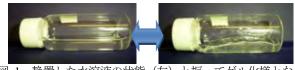


図 1 静置した水溶液の状態(左)と振ってゲル化様となった状態(右).右のゲル化状態はしばらく静置すると左の低粘度状態に戻る.

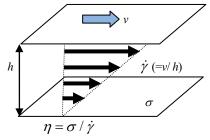


図 2 剪断流を与えた時の粘度 $\eta$ の定義. 距離 h 離れた 2 枚の上面を速度vで動かしたとき、 $\eta$ は下面が受ける応力  $\sigma$ を剪断速度 $\dot{\gamma}(=v/h)$ で除して求める.

## 2 実験方法

動的粘弾性測定装置 (TA Instruments 社製 ARES-G2) に光学測定部を組み込むことで RO システムを作成した. 図 3 に RO システムの外観を示す. 冶具は, SUS 製平行板とガラス製クエットの 2 種類を用意した. 図 3 で設置しているものは平行板のものである.

平行板冶具による測定概念図を図4に示す. DiPICを入れた平行板の隙間に He-Ne レーザ (波長 632.8 nm) を透過させ、画像を CCD カメラで撮影する. 図4にゲル化前における DiPIC のスナップショットを差し込んである. スナップショットにある上下の強い光は冶具からの反射光であり、中央部には構造も見られないことが分かる.

## 3 結果

#### 3. 1 剪断流動下におけるゲル化過程の観察

事前準備として、剪断流動化におけるゲル化過程を観察した。静置状態から一定の剪断流を与え、粘度測定と同時に動画の撮影を開始した。ここでは、できる限り理想に近い剪断流を与えるため、治具には SUS 製平行板を用いた。剪断速度は、ある程度の時間をかけてゆっくりゲル化させるために、ゲル化を起こす最低の剪断速度(臨界剪断速度 約  $600~{\rm s}^{-1}$ )よりも少し高い値( $\dot{\gamma}=630~{\rm s}^{-1}$ )に設定した。

剪断を開始した時刻 t を 0 とし、 $\eta$ の時間変化と t=40,55,80 s のスナップショットを図 5 に示す。図 5 の各スナップショットに現れている上下の強い光は、冶具からの反射によるものである。剪断開始からしばらくすると小さな靄の様な構造が発生し、40 s までは $\eta$ の上昇に伴ってそれが大きくなる様子が観察された。 $\eta$ が最大となる 55 s では靄が系全体に広がり、定常粘度となる 80 s 以降ではこれが均一化した。このことから、この靄は剪断流によって誘起されたネットワーク構造に起因すると判断できる。

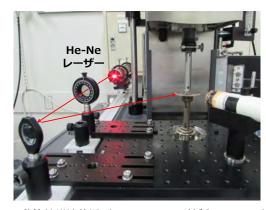


図3 動的粘弾性装置(TA Instruments 社製 ARES-G2)に 光学測定部を取り付けて作成した RO システムの外観写真. ここでは平行板冶具を取り付けている.

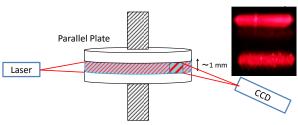


図 4 平行板冶具を用いた光学観察. 差し込み写真はゲル 化前 DiPIC のスナップショットである. 上下に見られる 強い光は、平行板からの反射による.

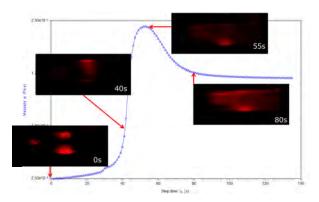


図 5 一定剪断流  $(\dot{\gamma}=630~s^1)$  を与えた時の粘度 $\eta$ とモルフォロジーの時間変化.  $\eta$ が上昇を始めるにつれて靄の様な構造が大きくなり、 $\eta$ が最大になる 55 s 以降では構造が系全体に広がっている様子が確認できた.

#### 3. 2 静置下におけるゲル状態からの戻り時間

図 5 の結果から粘度と光の散乱量は相関すると仮定し、ゲル状態の戻り時間 $\tau_r$ を光の散乱量の半減時間によって見積もることにする。測定精度を高めるため、冶具はクエットを用いる。 クエットのカップ部は自作したガラス製で内径が 34.7 mm、ボブ部は Ti 製で直径は 31.4 mm である.

観測は、ボブの底面とカップの上面の間に隙間を 4.5 mm 程度空けた隙間で行った(図 6). ここは、ボブが回転したときに均一剪断流にはならない. しかしながら、 $\tau_{\rm r}$  はゲル状態を静置すればよいので、剪断の均一性は大きな問題とはならない. この為、観察場所として大きな面積が取れるクエットの隙間部を選択した.



図 6  $\tau_r$  を測定する際に用いたクエット. 上部は Ti 製ボブ, 自作したガラス製の透明カップである.  $\tau_r$  は、ボブとカップの隙間部のレーザ光の散乱量で求めた.

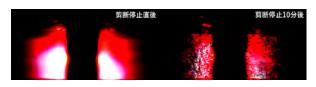


図 7 剪断停止直後と 10 分後における散乱パターンの変化. DiPIC は、分子量 330 万の PA と分子量 49 万の PC を重量比 1:4 で混合し、ポリイオンの重量濃度が 0.2 wt.%となるように調整した.中央部の黒い部分は、レーザ光のカメラへの直接入力を避けるために設置した棒の影である.散乱強度 I は、スナップショットを画像解析して求めた.

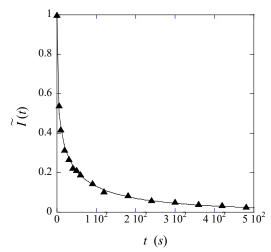


図 8 一定剪断流  $(\dot{\gamma}=1000\ s^1)$  を与えた後に剪断を停止してからの規格化した散乱強度  $\tilde{I}(t)$  の時間変化.

図7に剪断流停止直後と10分後のスナップショットを示す. 実際の動画では、剪断停止直後にみられる系全体に広がった靄が徐々に消失していく様子が観察できる.

図7の様なスナップショットを集め、画像解析によって散乱光の強度 I を計算した。解析を容易にするために、初期の散乱強度の値 I (t=0)と十分時間が経ったときの値 I<sub>∞</sub>によって規格化した散乱強度  $\tilde{I}$ (t) を定義する.

$$\tilde{I}(t) = \frac{I(t) - I_{\infty}}{I(0) - I_{\infty}} \tag{1}$$

図 8 に $\tilde{I}(t)$ の時間変化を示す。 $\tilde{I}(t)$ に拡張型指数関数(2)を当てはめ、 $\tau_r$ を求めた。

$$\tilde{I}(t) = \exp\left[-\left(t / \tau_r\right)^{\beta}\right] \tag{2}$$

最小二乗法によって、今回の測定結果からは $\tau_r$ =15.5 s と  $\beta$ =0.38 の値が得られた.

## 4 まとめ

本報告では、動的粘弾性測定装置に光学観察を組み込んだ RO システムについて紹介した. RO システムの応用例として、接着剤や塗料等の硬化過程の観察がある. 硬化するまでの時間を正確に知ることができれば、接着不良の未然防止や製造工程の最適化による生産コストの削減に直結する. RO システムは、学術のみならず企業のものづくり現場においても有効な測定手法である.

## 謝辞

本システムは、科学研究費 基盤研究 C (15K05258) の 助成を受け開発を行った.

## 文献

- 1) 小野木重治;日本レオロジー学会誌,147,14 (1986).
- 2) C. -h. Liu and D. J. Pine; Phys. Rev. Lett., 1185, 77, (1996).
- 3) A. J. Hu *et al.*; J. Rheol., 2121, 42, (1998) .
- 4) 武田理香ほか;神奈川県産業技術センター研究報告,17,22,(2011).
- 5) 武田理香ほか;神奈川県産業技術センター研究報告, 18,14,(2012).
- 6) 武田理香ほか;神奈川県産業技術センター研究報告,20,11,(2014).
- 7) 津留崎恭一ほか; "せん断下粘度の変化パターンが可変である水溶液組成物", 特願 2014-98233 (2014).

## 炭素材料の主成分元素分析法の検討

化学技術部 化学評価グループ 城 田 はまな

機能性炭素材料であるカーボンナノチューブ・黒鉛試料に含まれる主成分元素の定量について、分析事例を報告する.炭素材料の主成分である炭素成分は、蛍光 X 線分析などの他分析法では、測定対象外もしくは感度が悪いために的確な分析ができない.CHN 元素分析は、有機物試料については高感度・高精度な分析法であるが、炭素材料等の燃焼しにくい試料については測定が難しい.市販炭素材料について、CHN 元素分析での条件検討を試みた.

キーワード:カーボンナノチューブ,黒鉛,CHN 元素分析,定量分析

## 1 はじめに

炭素材料は、活性炭・黒鉛等の従来材料だけでなく、ナノ素材(ナノチューブやナノダイヤ)等の構造的機能性材料まで、幅広く注目を集めている.機能性炭素材料を開発・利用する場合や品質を制御する際には、含有元素の濃度を精確に把握することが大変重要である.

軽元素である炭素成分は、蛍光 X 線分析・ICP 発光分光分析などの分析法では測定対象外であったり、感度が大変悪く精確性に欠けるため、的確な分析が難しい.一方、CHN 元素分析装置(以下 CHN 装置とする)は、炭素等の軽元素成分について、微量から主成分まで幅広い含有量範囲において、精度よく測定可能である.

今回, CHN 装置の分析事例として, 市販炭素材料を用いた. 炭素材料は, 一般的な有機物に比べて燃焼しにくいと考えられるが, CHN 装置での分析が可能であるかどうかを検討することとした.

## 2 実験

#### 2. 1 分析試料

今回,分析試料として市販品の炭素材料 2 点を用いた. 1 点は SouthWest Nano Technologies 製の高純度多層カーボンナノチューブ(以下 CNT とする)試料である.金属触媒を用いて作製しているため,微量の金属不純物(鉄等)を含有している 1. もう 1 点は高純度黒鉛試料である. 2 点とも黒色の粉末試料である.

#### 2. 2 分析装置·試薬

CHN 装置の仕様を表 1 に示す. CHN 装置は, 有機物試料中の炭素・水素・窒素成分を精度よく測定する装置である. 高温の電気炉での燃焼法であり, ガス化した成分(二

表 1 CHN 装置の仕様・通常の測定条件

装品	置	JM-11, ジェイ・サイエンス・ラボ製
分村	<b>斤方法</b>	燃焼管式-自己積分型差動熱伝導度法
試料	斗量	2 mg
試料	斗ボート	セラミックス製
電	<b></b>	試料炉 1000℃,燃焼炉 800℃,還元炉 600℃
ガン	ス	ヘリウム・酸素
検	出器	熱伝導検出器 3 個

酸化炭素等)を熱伝導検出器 (TCD) で各々検出する. 炭素等の軽元素成分について, 微量から主成分まで幅広い 含有量範囲において, 精度よく測定可能である. また少量 の試料 (有機物試料であれば 2mg 程度) を短時間 (通常 条件で1測定8分) で測定可能である.

CHN 装置に使用する試薬については、CHN 装置の純正品を用いた. 標準試料は、キシダ化学製のアントラセン (構造式  $C_{14}H_{10}$ )・アンチピリン (構造式  $C_{11}H_{12}N_2O$ ) を用いた.

#### 2. 3 実験方法

炭素材料 2 点について, CHN 装置を用いて, 炭素成分等の分析を行った. 黒鉛試料については, 燃焼条件の検討を加えた.

## 3 結果及び考察

#### 3. 1 CNT 試料の CHN 元素分析

CNT 試料について、CHN 分析装置にて通常の有機物の分析条件での分析を行った. 試料量は約 2.0 mg とした. 炭素成分と極微量の水素成分が検出され、窒素成分は検出されなかった. 分析結果を表 2 に示す. また、測定後の試料ボートに黒い塊が残った. これは、CNT 試料に含有する金属成分等であると推測される.

#### 3. 2 黒鉛試料の炭素成分分析

市販の高純度黒鉛粉末試料について, CHN 装置により 炭素成分の分析を行った. 試料量は約 1.4 mg とした. 黒 鉛試料は燃焼しにくいと想定されるため, 分析条件の検討 を加えた.

まず予備分析として、通常の有機物測定条件で分析したところ、測定結果が大きくばらついた。また燃焼後の試料ボートに黒い粉末が目視で観察され、燃焼前後での試料ボートの重量変化分からも残渣があると推測された。このため、燃焼が不十分であったと考え、試料ボートを繰り返し測定することとした。2回目の測定でも炭素成分が検出され、目視でも残渣を確認した。さらに繰り返し、3回目の測定では黒い残渣が確認できなくなり、検出した炭素量もわずかであった。それ以上繰り返しても炭素成分は検出されなかった。

炭素成分の分析結果は表3のとおりである.3回分の測定値を足した合計値はばらついたままとなっており、また、想定値よりも低かったため、今回の分析条件は最適ではないと推測された.黒鉛試料を1回で燃焼させるために、分析条件の検討(燃焼温度を上げる、燃焼時間を長くする等)が必要であると考えられる.

そこで分析条件を変更し、燃焼温度を 1050℃として分析を行った.分析結果は表4のとおりである. ばらつきも少なく、予備分析よりも高値となった. また、目視では残渣が確認できなかった. 今回の黒鉛試料では、CHN 装置

表 2 CNT 分析結果 単位:%(質量分率)

口	試料量	C測定値	H 測定値
捨て分析	2.007 mg	97.182	0.123
1	1.962 mg	97.098	0.097
2	1.937 mg	97.476	0.085
	平均值	97.3	0.09

表3 黒鉛のC分析結果 (燃焼温度 1000°C) 単位・% (質量分率)

			<del>4-</del> 1.	ユ・/0 (貝	
П	試料量	1回目	2回目	3回目	合計
1	1.010 mg	90.097	1.691	0.700	92.488
2	1.475 mg	88.415	2.255	0.846	91.516
3	1.433 mg	86.775	2.973	0	89.748
<b>平均値</b> (2,3 のみ)					90.6

表 4 黒鉛の C 分析結果 (燃焼温度 1050℃)

単位:%(質量分率)

口	試料量	C 測定値
1	1.428 mg	98.770
2	1.449 mg	98.730
3	1.467 mg	98.772
	平均値	98.8

にて燃焼温度を上げて測定することで、炭素成分の分析が 可能であることが確認された.

## 4 むすび

市販の炭素材料として、CNT・黒鉛試料を CHN 元素分析した事例を紹介した。

CNT 試料は、通常の有機物測定条件にて測定可能であることを確認した。主成分である炭素成分と微量の水素成分が検出された。試料ボートに微量に残った黒い粒は、CNT 試料に含有する金属等の成分であることが推測された。

黒鉛試料については、通常の測定条件では燃焼が不十分となった. 燃焼温度を 1050℃に上げて測定すると、燃焼後の残渣が残らず、ばらつきの少ない炭素分析値が得られた. 今回の黒鉛試料は CHN 装置にて分析可能であることが確認された.

本報告で用いた CHN 装置による元素分析法は、他分析 法で測定することが難しい炭素などの軽元素成分について、 短時間で少量試料を精確に分析することができる.

CHN 装置の分析対象は一般的な有機物とされているが、本事例のように、炭素材料も分析可能である。加えて、炭素材料を表面に担持した金属・無機材料についても、表面の炭素量であれば、分析可能であることが多い。例えば、電池材料等の高機能材料の新規開発・品質管理として、様々な試料について炭素量分析の依頼が当所に寄せられている。少量の試料で高精度な分析を要求されることが多く、依頼内容(金属・無機材料等の種類・炭素担持量など)によって、炭素・硫黄分析装置と CHN 装置とを使い分けながら分析を行っている。

#### 文献

1) 城田はまな;神奈川県産業技術センター研究報告, No. 20, 84~85, (2014).

## 謝辞

CHN 元素分析装置は、公益財団法人 JKA の平成 28 年度 RING!RING!プロジェクト機械工業振興補助事業による補助を受けて導入したものである.

## 有機材料含有金属塗料の溶出六価クロム分析法の検討

化学技術部 化学評価グループ 城 田 はまな 坂 尾 昇 治

RoHS/ELV 指令関連の六価クロム分析について、金属塗料を対象とした分析事例を報告する。有機材料を含有する金属塗料をガラス板に塗布した試料について、沸騰水により溶出試験を行い、ジフェニルカルバジド吸光光度法で六価クロム溶出量を測定した。また、塗布したガラス板から剥がした塗料試料をアルカリ溶液により溶出試験を行い、六価クロム溶出量を測定した。 両方法とも、僅かながら六価クロムの溶出が確認された。

キーワード: 六価クロム, 溶出試験, ジフェニルカルバジド吸光光度法, 定量分析

## 1 はじめに

RoHS/ELV 指令が発効されてから 10 年以上経過し、有害物質(鉛・カドミウムなど)の使用が大幅に制限され、また有害物質の分析についても日常的に行われるようになってきた. しかし、新規材料の開発や製造現場での品質管理を行う際に、実際に有害物質が検出されるケースもあるが、分析が困難なため、他機関からの紹介も含め、当所への新規相談が後を絶たない.

六価クロムの分析・評価においては、次のような難点がある. RoHS/ELV 指令で規制されている有害物質の中で、他の金属元素は価数にかかわらず規制されているが、クロムについては、六価のクロムだけが対象となる. クロムを含有する試料については、蛍光 X 線分析法などのスクリーニング分析がなく、精密分析を行わなければならない.

また、六価クロムの精密分析は溶出試験で行うが、溶出 条件(溶出液の種類・温度・溶出液量や試料の表面積・形 状など)によって結果が大きく左右されることが知られて いる.分析方法の規格はあるが、試料ごとに最適な条件を 検討することが必要となる場合がある.

このように六価クロム分析には多くの課題があるが、当 所では可能な範囲で新たな相談・依頼分析に対応している。 今回は、有機材料・クロム成分を含有した塗料の六価クロ ム分析事例を紹介する.

## 2 実験

#### 2. 1 分析試料

黒体塗料を試料とした. 有機材料およびクロム成分を含有している. 詳細な含有成分は記載がなかった.

#### 2. 2 分析装置・試薬

吸光光度計は、日立ハイテクノロジーズ製の U-1800 型を用いた.

分析用試薬は、和光純薬の電子工業用りん酸を除き、関東化学の特級品を用いた。クロム標準液は、関東化学製1000 mg/L 標準溶液を代用した。六価クロム用としてクロム酸カリウム・硝酸溶液(製品番号 08037-2B)、三価クロム用としては硝酸クロム・硝酸溶液(同上 08037-3B)を用いた。分析に用いた水は、アドバンテック東洋製純水製造装置 RFD342HA で精製した。

#### 2. 3 実験方法

黒体塗料を試料とした. 沸騰水溶出試験およびアルカリ溶液溶出試験により溶出液を作製した. 六価クロムの定量については、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いた.

沸騰水溶出一吸光光度法については、分析法の国際規格 IEC 62321-7-1:2015 (旧名称 IEC62321:2008 Annex B) を 参考にした. 本規格は、金属試料の防食被膜に含まれる六 価クロムの確認試験である.

アルカリ溶液溶出試験 - 吸光光度法については, IEC62321: 2008 Annex C を参考にした. 本規格は既に IEC 62321-7-2:2017 に改訂されており, 試験方法が大きく変更 されている.

## 3 結果及び考察

## 3. 1 沸騰水溶出ージフェニルカルバジド吸光光度法による塗料中六価クロム分析

スプレー缶で提供された塗料をガラス板 (約  $5.2 \text{ cm} \times$  約 7.6 cm, 約 9.50 g) 片面に塗布し,風乾した.乾燥後の試料量(ガラス板除く)は 0.24 g から 0.51 g であった.塗布した厚みが一定ではなく,試料量のばらつきは大きかった.

作製したガラス板を溶出試験に用いた.溶出方法は次のとおりである.ガラスビーカーに純水 50ml 程度を入れ、時計皿をのせ、ホットプレート上で加熱した.沸騰状態を目視で確認し、ガラス板を入れ、再度、沸騰してから 10分間経過したのち、ガラス板を取り出し、放冷した.

つづいて発色・定量操作を行った. 溶出液をガラス全量フラスコ (容量 50 ml) に注ぎ, りん酸溶液, ジフェニルカルバジド溶液を順に添加し, 定容した. 発色後, 分光光度計にて波長 540 nm の吸光度を測定した. 対照液は純水とした. 六価クロム量の計算については, 六価クロム溶液により検量線(ブランクを合わせて計7点)を作成して用いた. 検量線の最高濃度は 1 mg/l とし, その吸光度(ABS) は 0.820 であった.

分析結果は表1のとおりである. わずかであるが,紫色の発色が確認され,六価クロムが検出された. 併行分析 (N=4) でのばらつきは大きかった.

## 3. 2 アルカリ溶液溶出ージフェニルカルバジド吸光光度法による塗料中六価クロム分析

塗料試料について、アルカリ溶液による溶出試験を行い、 六価クロム量の定量を行った.分析方法は主に IEC 62321:2008 ANNEX C規格に従った.本規格は、高分子 材料や電子機器部品に含まれる六価クロムを定量する方法 が定められた規格である.

今回は、スプレー缶に入った塗料を用いた. ガラス板に塗布し、風乾後、へらを用いて剥がし、再度、風乾した. プラスチックビーカーに試料 0.50 g を秤量した. 併行分析 (N=3) で行った. 空試験 (試料を入れないで、同操作を実施) も行った. あわせて、三価クロム・六価クロムを各々10 mg 相当分加え、添加回収試験を行った.

水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウム混合溶液 50 ml を入 れ、ホットプレートで90℃以上に加熱し、撹拌しながら 溶出した. 3 時間経過後, 放冷した. 溶出液をろ過し, ろ 液を希硝酸で pH7.5 程度に調整し、ポリメスフラスコに て 100 ml に定容した. 5 ml 分取し、発色前吸光度として測 定した. 対照液は純水とした. 発色前の吸光度はごく微量 であることを確認した. その後, 残りの試料溶液を希硫酸 で pH2 に調整し、ジフェニルカルバジド等の試薬を添加 し, 再度 100ml に定容した. 発色した溶液の吸光度を測 定した. 結果は表2のとおりである. ばらつきは大きいが, 平均 14 mg/kg の六価クロムが検出された. 空試験では, ほぼ検出されなかった. 添加回収試験では、六価クロムで は 83 %となった. ANNEX C 規格で認められている回収 率 (80 %~120 %) の範囲内であった. 三価クロムでは 7.5 %となったが、試料や溶出試験時のばらつきも大きい ため、有意差があるかどうかは確認できなかった.

## 4 むすび

市販品である有機材料含有の塗料を試料として、六価クロム溶出試験を行った事例を紹介した。純水やアルカリ溶液による溶出試験において、僅かではあるが呈色が確認された。溶出液や溶出条件に課題が残り、分析結果もばらついたものとなった。

溶出試験による六価クロム分析には多くの課題があるが、 当所では可能な範囲で新たな相談・依頼分析に対応している. 市販品を分析する場合、試料の形状や数量などの制約 があることも多いが、分析可能な範囲で対応している.

今回検討した規格は既に改訂されているため、今後、改 訂された規格での分析についても検討し、相談・依頼分析 に対応する予定である.

試料番号	0	1	2	3	4	平均 (N=4)
塗料試料量	-	0.51 g	0.50 g	0.40 g	0.24 g	0.41 g
吸光度 (ABS)	0.003	0.027	0.026	0.026	0.020	0.025
六価クロム量	0.10 μg	1.52 μg	1.46 µg	1.46 µg	1.09 mg	1.4 mg
重量当たり濃度	-	2.98 mg/kg	2.92 mg/kg	3.65 mg/kg	3.18 mg/kg	3.2 mg/kg
表面積当たり濃度	-	0.0384 μg/cm <sup>2</sup>	0.0369 μg/cm <sup>2</sup>	0.0369 μg/cm <sup>2</sup>	$0.0275 \ \mu g/cm^2$	$0.035 \; \mu g/cm^2$

表1 塗料の沸騰水溶出試験による六価クロム分析

表2 塗料のアルカリ溶液溶出試験による六価クロム分析

X 2 2/10/// / / / / / / / / / / / / / / / / /							
試料番号	0	1	2	3	平均 (N=3)	4 (三価クロ ム添加)	5 (六価クロ ム添加)
試料量	-	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g
発色前吸光度 (ABS)	0.000	0.001	-0.002	-0.001	0.000	-0.006	0.002
発色後吸光度 (ABS)	0.001	0.057	0.056	0.050	0.055	0.060	0.119
六価クロム量		7.35 μg	7.22 μg	6.44 μg	7.0 μg	7.73 µg	15.34 μg
重量当たり濃度		14.7 mg/kg	14.4 mg/kg	12.8 mg/kg	14 mg/kg	15.4 mg/kg	30.6 mg/kg

## LC-MS/MS を用いた食品成分分析について

化学技術部 バイオ技術グループ 瀬戸山 央 橋 本 知 子

高速液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC-MS/MS) は液体に溶けた成分に対して多成分を迅速, 効率よく測定できる有用な装置である. 本稿では神奈川県立産業技術総合研究所に導入されている超高速液体クロマトグラフータンデム四重極型質量分析装置を用いた食品栄養成分の分析について報告する.

キーワード: LC-MS/MS, 食品, アミノ酸, ビタミン

## 1 はじめに

超高速液体クロマトグラフータンデム四重極型質量分析装置 (UPLC-MS/MS) は液体クロマトグラフ装置と質量分析装置から構成されており、近年、食品添加物や食品残留農薬などの分析についても広く用いられるようになっている <sup>1)</sup>. MS/MS は、四重極型(Q1)、コリジョンセル(Q2)、四重極型(Q3)から構成されており Q1 でプリカーサーイオンを、Q3 では Q2 でプリカーサーイオンより生成したプロダクト (フラグメント) イオンを選択的に通過させることで、夾雑物の多い試料から目的成分のみを選択的に測定することが可能となる <sup>2)</sup>.

食品中には、アミノ酸、ビタミン、糖類、脂質、その他機能性成分など数多くの成分が含まれており、LC のみでは目的成分の分離、測定ができない場合が多い。一方でMS/MS を用いることで食品に含まれる多成分の中から目的成分を選択的に測定することが可能になる<sup>2)</sup>。本稿では、当所における UPLC-MS/MS を用いた食品栄養成分の分析について報告する。

## 2 実験方法

#### 2. 1 装置

UPLC-MS/MS は Waters 社製の ACQUITY UPLC H-Class および Xevo TOD を用いた.

#### 2. 2 遊離アミノ酸分析

アミノ酸標準液として和光純薬製のタイプ H を使用し 0.1N HCl で適宜希釈した後, AccQ・Tag Ultra derivatization kit (Waters 社製) を用いて 誘導体化を行った. カラムは AccQ-Tag ultra C18 (内径 2.1 mm,長さ 100 mm,Waters 社製) を用い,表 1 および表 2 に示す分析条件で測定を行った.

#### 2. 3 水溶性ビタミン分析

水溶性ビタミンとして 11 種類のビタミン類を使用し, ギ酸アンモニウム 0.1%ギ酸水溶液で適宜希釈した. カラ ムは ACQUITY UPLC HSS T3 (内径 2.1 mm,長さ 100 mm,Waters 社製) を用い,表 3 および表 4 に示す分析条件 で測定を行った.

表 1 遊離アミノ酸の LC-MS 分析条件

LC条件       カラム温度     50°C       注入量     1.0µL	
注入量 1.0µL	
流速 0.70mL/min	
移動相 A: AccQ·Tag Ultra EluentA(10倍希彩	只液)
B: アセトニトリル	
$0min (99.9:0.1) \rightarrow 0.54min (99.9:0.1)$	
グラジエント → 5.74min (90.99.1) → 7.74min (78.8:21.2	.)
条件 → 8.04min (40.4:59.6) → 8.05min (10.0:90.	.0)
→ 8.64min (10.0:90.0) $\rightarrow$ 8.73min (99.9:0.1	)
→ 9.50min (99.9:0.1)	
MS条件	
イオン化法 ESI-Positive	
キャピラリー電圧 1.0kV	

表 2 遊離アミノ酸の MS/MS 分析条件

No.	化合物名	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Cone Voltage	Collision Energy
				(V)	(eV)
1	Histidine	326.0	156.0	20	15
2	Serine	276.0	171.0	30	25
3	Arginine	345.0	175.0	30	20
4	Glycine	246.0	171.0	30	20
5	Aspartic acid	304.0	171.0	30	25
6	Glutamic acid	318.0	171.0	30	25
7	Threonine	290.0	171.0	30	25
8	Alanine	260.0	171.0	30	20
9	Proline	286.0	171.0	30	25
10	Cysteine	581.0	171.0	40	40
11	Lysine	487.0	171.0	35	30
12	Tyrosine	352.0	171.0	35	30
13	Methionine	320.0	171.0	30	25
14	Valine	288.0	171.0	30	20
15	Isoleucine	302.0	171.0	30	20
16	Leucine	302.0	171.0	30	20
17	Phenylalanine	336.0	171.0	30	25

表3 水溶性ビタミンの LC-MS 分析条件

LC条件	
カラム温度	40°C
注入量	5.0μL
流速	0.45mL/min
移動相	A:10mM ギ酸アンモニウム0.1%ギ酸水溶液
	B:10mM ギ酸アンモニウム0.1%ギ酸含メタノール
	0min (99 : 1) → 3.00min (99 : 1)
ガニ バー・・1 夕月	→ 3.01min (95 : 5) → 5.10min (80 : 20)
クフンエント条件	⇒ 3.01min (95 : 5) ⇒ 5.10min (80 : 20) ⇒ 7.10min (2 : 98) ⇒ 9.00min (2 : 98) ⇒ 0.10min (2 : 98)
	$\rightarrow$ 9.10min (99 : 1) $\rightarrow$ 17.5min (99 : 1)
MS条件	
イオン化法	ESI-Positive
キャピラリー電圧	1.0kV

表 4 水溶性ビタミンの MS/MS 分析条件

No.	化合物名	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Cone Voltage (V)	Collision Energy (eV)
1 A	Ascorbic acid	177.0	141.0	24	7
2 T	Thiamine (B1)	265.1	122.1	24	17
3 Nicotinic acid (B3)		123.9	80.0	40	20
4 F	yridoxal (B6)	168.1	150.1	27	15
5 P	yridoxine (B6)	170.1	152.1	28	14
6 N	6 Nicotinamide (B3)		80.0	40	20
7 (	Ca Pantothenate (B5)	220.1	90.1	30	15
8 0	Cyanocobalamin (B12)	678.3	147.1	45	40
9 F	Folic acid (B9)	442.2	295.1	23	17
10 E	Biotin (B7)	245.1	227.1	35	13
11 F	Riboflavin (B2)	377.1	243.1	50	25

## 3 結果

#### 3. 1 遊離アミノ酸分析

遊離アミノ酸分析の結果として得られたマスクロマトグラム (各遊離アミノ酸 250  $\mu$ M) を図 1 に示す。遊離アミノ酸 18 種類のピークは分析時間 10 分以内にすべて検出された。また,分析した中でグルタミン酸,グリシンの検量線を図 2 に示す。いずれも 25~250  $\mu$ M の濃度範囲で良好な検量線の直線性が得られた。その他の遊離アミノ酸についても  $R^2$ が 0.99 以上の良好な検量線が得られた(データは示さず)。

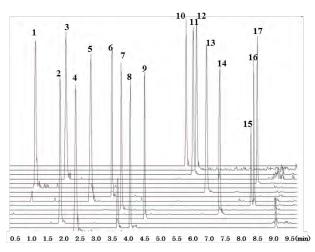
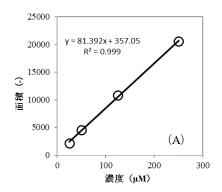


図1 遊離アミノ酸のマスクロマトグラム



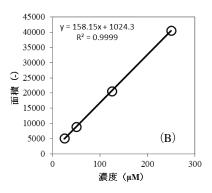


図 2 グルタミン酸 (A), グリシン (B) の検量線

#### 3. 2 水溶性ビタミン分析

水溶性ビタミン分析の結果として得られたマスクロマトグラムを図 3-1, 3-2 に示す.分析時間 9 分以内に水溶性ビタミン 11 種類のピークが検出された.また,分析した中で B5, B6 Pyridoxine の検量線を図 4 に示す.いずれも  $0.005\sim0.1$  ppm の濃度範囲で良好な検量線の直線性が得られた.その他の水溶性ビタミンについても  $R^2$  が 0.98 以上の良好な検量線が得られた(データは示さず).

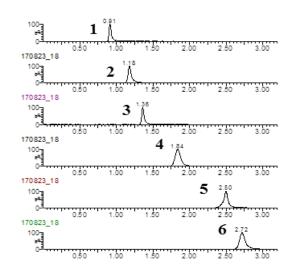


図 3-1 水溶性ビタミンのマスクロマトグラム

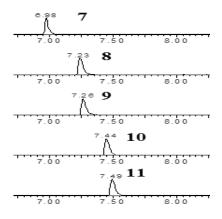
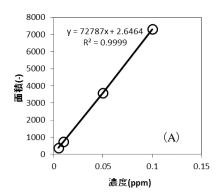


図3-2 水溶性ビタミンのマスクロマトグラム



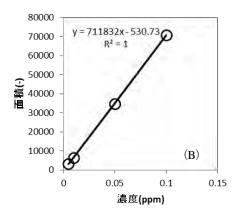


図4 B5 (A), B6 Pyridoxine (B) の検量線

## 3 まとめ

従来の HPLC では分析時間が長く,前処理が複雑であった遊離アミノ酸および水溶性ビタミンの分析について, UPLC-MS/MS の使用で簡便かつ短時間に一斉分析を可能にすることができた. 今後, UPLC-MS/MS を用いることでより効率的な食品栄養成分分析の支援が可能となる.

## 文献

- 岩永千歳, 森田晃祥, 山根一城; 鳥取県環境衛生研究所報, 40, 6-13 (2008).
- 2) 亀山眞由美; "食品機能性の科学", (株)産業技術サービスセンター,901-910 (2008).

## 鉄シリサイド/炭化シリコン半導体複合微粒子の創生と 光触媒反応による水素生成

化学技術部 新エネルギーグループ 秋 山 賢 輔 高 橋 亮

企画情報連携部 連携広報課

松

本

佳

久

鉄シリサイド半導体のもつ化学ポテンシャルにおいて、その伝導帯の対水素標準電極電位が水からの水素発生電位よりも負電位側に位置していることに着目した。本報告では、炭化シリコン粉末の表面に鉄シリサイド半導体のナノ結晶粒を分散させた複合粒子構造を作製し、その光触媒効果による水の半分解反応からの水素生成を報告する。

キーワード:鉄シリサイド,半導体複合粒子,光触媒,水素生成

## 1 はじめに

鉄(Fe)とシリコン(Si)からなるシリサイド半導体の鉄シリサイド( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)は、0.8eV のエネルギーバンドギャップを有し、1.3 $\mu$ m 以下の光に対する光吸収係数が  $10^5$ cm<sup>-1</sup> 以上と大きいことからこれまで光電変換材料としての応用が検討されてきた.

我々は、β-FeSi<sub>2</sub>のもつ化学ポテンシャルにおいて、その伝導帯の対水素標準電極電位が約-0.7eVと水からの水素発生電位よりも負電位側に位置していることから、光触媒作用での水素発生への可能性に着目した。本発表では炭化シリコン(SiC)を担体として、その表面にβ-FeSi<sub>2</sub>ナノ結晶粒を合成した複合粒子の作製を検討し、その光触媒効果による水素発生を報告する。

## 2 実験方法

#### 2. 1 SiC 粉末表面への複合粒子構造

前処理として平均の粒子径が 45 nm の 3 C-SiC 粉末をセミコクリーン 23(フルウチ化学),及びバッファド弗酸で洗浄,純水でリンスした.その後,塩化金酸 4 水和物  $(\text{HAuCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O})$  溶液中に浸漬し超音波法にて仕込み量4.7 wt%の金 (Au) を表面に担持させた.

この Au/3C-SiC 粉末表面にモノシラン(SiH<sub>4</sub>)及び鉄カルボニル化合物[Fe(CO)<sub>5</sub>]を出発原料に用いた有機金属化学気層成長(MOCVD)法にて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶の合成を行った。装置の概略図を図 1 に示す。作製条件はこれまでの報告 1 と同一であるが,合成温度 750°Cにて約 80nm 相当の堆積量の合成を行った.

#### 2. 2 光触媒効果による水素生成評価

作製した粉末試料 20mg を 12wt%メタノール水溶液 10ml と共にパイレックス製の反応セルに封入し,室温にて撹拌させながら Ar ガス雰囲気で LED による可視光 (420-650mm) 照射を行った.

この反応セルを内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスクロマトグラフィー分析により発生水素の定量評価を行った.

## 3 実験結果

図 2 に示すように MOCVD 法にて作製した試料の X 線 回折法による  $\theta 2\theta$ スキャン・プロファイルから, 3C-SiC と共に担持した Au, 及び MOCVD 合成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の

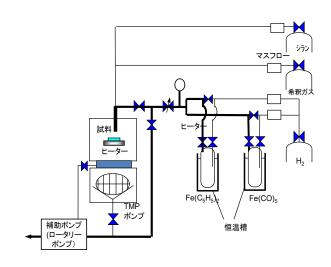


図1 MOCVD 装置の概略図

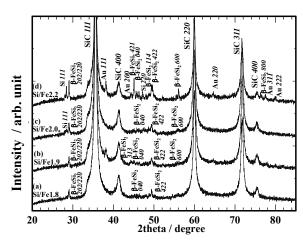


図2 MOCVD 法にて異なるガス組成で、炭化シリコン粉末表面に合成した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>粒子の X 線回折プロファイル<sup>2)</sup>.

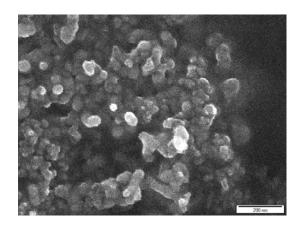


図3 MOCVD 法で炭化シリコン粉末表面に合成した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>粒子の表面 SEM 像  $^{2)}$ .

202/220 面及び 422 面からの回折ピークが観察され、3C-SiC 粒子表面への $\beta$ -FeSi $_2$  合成が確認された  $^2$ ).

図 3 に示すように、SEM 観察から SiC 表面に  $30\sim60$ nm の粒径をもつ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>粒子の形成が確認された  $^2$ ).

図 4 に示すように、反応セルを内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスクロマトグラフ分析から、水素に起因したピークが観察され光照射による水素の生成が確認された<sup>2)</sup>.

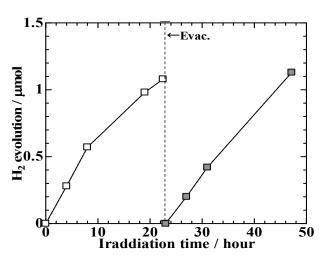


図 4 酸化犠牲試薬であるメタノール(12wt%) 水溶液に  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/3C-SiC 半導体複合粒子の粉末 20mg を投入し LED 光(420-650m)の照射時間に対する光触媒効果による水分解からの発生水素量の変化.

## 文献

- 1) K. Akiyama, S. Ohya and H. Funakubo, "Preparation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin film by metal organic chemical vapor deposition from iron-carbonyl and mono-silane", Thin Solid Films 461, 40 (2004).
- K. Akiyama, Y. Motoizumi, T. Okuda, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, "Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/SiC Composite Powder", MRS Adv. 2, 471 (2017).

# 抄 録 集

#### 抄 録

Robot Development Project with Human- and Eco-friendly Smart Materials

人、環境に優しい機微なロボット開発プロジェクト

企画情報連携部 連携広報課 伊東 圭昌 神奈川大学 工学部 山崎 徹 林 憲玉 兼一

竹村

掲載誌: ROBOMECH Journal, 2016 3:21 (2016), Springer Open

ロボット技術に対する社会ニーズが急速に高まっている. 本論文では、神奈川大学工学部内で、互いに専門を異とす る研究者同士が立ち上げた「人および環境に機微な材料を 活用したロボット開発プロジェクト」の設立から経過、さ らには成果の普及について報告した. 個々の研究成果とし ての新規性だけでなく、相乗効果の有効性を示した.

Highly Active Aggregate Photocatalyst with Hierarchically Porous Structures Synthesized by Using a Hydroxyapatite Template

ハイドロキシアパタイトをテンプレートに用いて合成した 階層的な孔構造を有する高活性光触媒凝集体

研究開発部 橋渡し研究課 小野 洋介

掲載誌: Materials Research Bulletin, Vol.83, pp.340-344 (2016)

ハイドロキシアパタイトをテンプレートに用いて、直径 1~5μmのマクロ孔が内部貫通する構造を有する酸化チ タン光触媒ナノ粒子の凝集体を合成した. ハイドロキシア パタイトが混在した状態で焼成したことにより、酸化チタ ンの準安定相であるアナターゼ相からルチル相への相転移 を抑制する効果も確認された. つまり, 合成した酸化チタ ン凝集体は、内部貫通するマクロ孔を有するだけでなく、 相転移を抑制しながら結晶化したナノ粒子から構成される ことが分かった. メチレンブルー色素を用いた光触媒性能 の評価において、得られた凝集体は、光触媒用途で最も広 く用いられている市販品(ST-01)と比較して3倍の 光触媒活性を示すことが分かった.

生活支援ロボットの実用化や普及に向けた神奈川県の取組 Measures of Kanagawa Prefecture for Practical Application and Dissemination of Life Support Robots

神奈川県産業労働局産業部 産業振興課 品川 浩太郎 荒井 麻美花 研究開発部 橋渡し研究課 小野 洋介

掲載誌:行政&情報システム, 2017 年 2 月号, pp.44-50 (2017)

神奈川県では、「ロボット革命」宣言の前年にあたる2 013年2月に「さがみロボット産業特区」が国から地域 活性化総合特区の指定を受けたことからも分かるように、 いち早くロボット産業の活性化に取り組んできた. 本稿で は、重点プロジェクト、実証実験支援事業、オープンイノ ベーション等、生活支援ロボットの実用化や普及に向けた 神奈川県の取組を紹介する. オープンイノベーションにつ いては、箱根山大涌谷周辺の火山活動活発化に対応するた めに緊急開発した火山活動対応ロボット (ドローン, 地上 走行車、地すべり警報システム)をプロジェクトの例とし て挙げ、大涌谷現地での活用成果を紹介する.

DLC 膜の摩擦特性に及ぼす潤滑剤と前処理洗浄剤の影響 Effect of Lubricants and Organic Solvent for Pre-Treatment before Sliding on Friction Properties of DLC Coatings

機械・材料技術部 材料物性グループ 吉田健太郎

掲載誌: MECHANICAL SURFACE TECH 2016.12, pp.38-40(2016)

DLC(Diamond-Like Carbon)膜とオレイン酸潤滑を組み合 わせることにより低摩擦特性を発現すること、また有機溶 剤を用いた DLC 膜の前処理洗浄(脱脂洗浄)において, 洗浄剤の種類により摩擦特性が大きく変化する現象につい て解説した. オレイン酸潤滑下で低摩擦係数を示した DLC 膜と洗浄溶剤の組合せにおいては、摩擦面最表層の 含酸素結合の割合が増加することが XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析によって明らかとなった. 含酸素結合が表層に多く形成されたことは、DLC 膜とオ レイン酸とのトライボ化学反応が促進されたことを意味し ており、これが低摩擦化の要因となったと考えられる. 本 稿の結果は、潤滑下 DLC 膜の摩擦において、膜種、潤滑 剤そして前処理洗浄剤の選択が重要であることを示してお り、製品へ適用する際には、より綿密なシステム設計が求 められる.

Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction オレイン酸潤滑下 DLC 膜の超低摩擦特性を発現するグラ フェン酸化物形成の証明

リヨン工科大学 M.I. デバロブシェ J. M. マルタン パリ・サクレー大学 J. アヴィラ Kano Consulting Office 加納

機械・材料技術部 材料物性グループ 吉田健太郎 東北大学 鶴田 S. バイ

> 樋口 祐次 尾澤 伸樹 久保 百司

眞

武

パリ・サクレー大学 M.C. アセンシオ

掲載誌: Nature Scientific Reports 7, 46394(2017)

本論文は、著者らが共同で創出した、しゅう動部位の摩 擦を著しく低減できる超潤滑現象とそのメカニズムについ て述べたものである. 炭素からなるダイヤモンドライクカ ーボン被膜をオリーブオイルの主成分であるオレイン酸潤 滑下でしゅう動させることにより、摩擦係数 0.01 以下の 超低摩擦現象が発現した. 高分解能光電子分光分析と軟 X 線吸収分光分析を用いて、摩擦面を分析した結果、数 nm 以下の厚さで部分的に酸化されたグラフェン層が形成され ることを見出した. オレイン酸潤滑によってトライボ化学 反応が誘発し、sp2 構造を有する炭素骨格と酸素で構成さ れるグラフェン構造を生成した. 地球環境にやさしい材料 を用いて、自動車をはじめとする種々の産業機械のしゅう 動部品の摩擦を顕著に低減できる技術であり、今後の省工 ネルギー技術への貢献が期待される.

Graphetic Growth on Pencil Drawn Paper Irradiated by Femtosecond Laser

鉛筆で塗りつぶした紙へのフェムト秒レーザー照射による 炭素系材料成長

電子技術部 電子材料グループ	金子	智
	安井	学
企画情報連携部 経営戦略グループ	清水	芳忠
機械・材料技術部 ナノ材料グループ	良知	健
解析評価グループ	本泉	佑
化学技術部	加藤	千尋
化学技術部 材料化学グループ	田中	聡美
東京工業大学	松田	晃史
	吉本	護
さがみはら表面技術研究所	遠藤	民生

掲載誌: Nanoscience and Nanotechnology Letters Vol. 8, 1-4 (2016)

炭素系膜の新規作製法として、10B の鉛筆で塗りつぶし た紙へのフェムト秒レーザー照射を提案した. グラファイ トの単層から成るグラフェンの作成には、触媒を用いた化 学気相法等による薄膜形成が盛んに行われている. また, グラファイトをテープで物理的に剥がす手法も用いられて いるが、大量生産などには向かない. 本論文では鉛筆で紙 を塗りつぶした部分へのフェムト秒レーザー照射による、 グラフェン作成を提案している.

Layer-by-Layer Growth of Graphene on Insulator in CO2 -Oxidizing Environment

二酸化炭素雰囲気での絶縁基板上へのグラフェンの直接成 長

電子技術部 電子材料グループ 金子 智 伊藤 健 化学技術部 加藤 千尋 田中 聡美 化学技術部 材料化学グループ ジャパン・アドバンスド・ケミストリー 安原 重雄 東京工業大学 松田 晃史 吉本 護

掲載誌: ACS Omega Vol. 2, pp 1523-1528 (2016)

二酸化炭素雰囲気中でカーボン膜をレーザー蒸着法により製膜した.酸素雰囲気中の製膜でもグラファイトの存在は示されたが、酸化反応が強いために膜成長の制御が困難であった.二酸化炭素ガスが真空中では弱い酸化雰囲気になることを利用した手法であり、グラファイトの1層分であるグラフェン膜の作製に成功した.二酸化炭素を用いる手法は、通常は必須とされる触媒も不要とするものでもある.

Formation of highly planarized Ni-W electrodeposits for glass imprinting mold

ガラスインプリント金型を目的として優れた平坦性を示す Ni-W 電析膜の形成

電子技術部 電子材料グループ 安井 学

金子 智

黒内 正仁

 神奈川県庁
 小沢 武

 近畿大学工学部
 伊藤 寛明

名古屋大学大学院工学研究科 荒井 政大

掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, 01AB04 (2017)

ガラスインプリント用金型材料には、平坦性が要求される.本研究では、金型材料に提案している Ni-W 膜に対して、表面粗さの改善に金属イオン濃度の上昇が有効であるが、W 含有率が減少する結果を得た.この結果は、添加剤を用いた Ni-W 膜の平坦性に関する先行研究と同じ傾向であった.また、水素の発生を抑えることで、表面粗さが抑制される事例が多いことから、表面粗さの改善と W 含有率の低下に水素が関与する可能性が考えられる.

Relationship between directional patterns and the electrode structure of the log-periodic dipole antenna arrays for sensitive optical electric field sensors

LPDA 型光電界センサの電極構造と指向性の関係

神奈川県庁日髙 直美電子技術部電磁環境グループ菅間 秀晃土屋 明久株式会社ノイズ研究所石田 武志青山学院大学理工学研究科橋本 修

掲載誌: Microwave and Optical Technology Letters, Vol.58, Issue 9, pp.2124-2129 (2016)

樹脂ケースを考慮した詳細なシミュレーションモデルを用いて、改良した LPDA 型光電界センサの電磁界解析を行った結果、正面方向の感度特性は実測値と良く一致したが、水平偏波の指向性パターンについては不十分であった、水平偏波の指向性パターンおよび各アンテナ素子の周波数応答を詳細に観察したところ、アンテナ電極が形成するマイクロギャップの影響であることがわかった。

受信アンテナの一次元走査によるノイズ抑制シートの輻射 抑制率の簡易測定法

Simplified Measuring Method of Radiation Suppression Ratio for Noise Suppression Sheet by Using Linear Scanning Receiving Antenna

青山学院大学理工学研究科新井忍電子技術部電磁環境グループ土屋明久青山学院大学理工学研究科須賀良介電子技術部電磁環境グループ菅間秀晃青山学院大学理工学研究科橋本修

掲載誌:電子情報通信学会論文誌(B), Vol.J99-B, No.8, pp.633-635 (2016)

ノイズ抑制シートによる輻射抑制率の一次元電磁界測定を用いた簡易測定法を提案する。提案する測定法は電波暗室が不要であり、その設置空間は 1 m³ 程度と小型である。そして、提案手法の測定値は国際規格に準拠した手法の測定値に比べ 1.5dB 以内で一致し、その有効性を確認した.

Preparation of Ca-Si Films on (001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates by an RF Magnetron Sputtering Method and Their Electrical Properties RF マグ ネトロンスパ ック法を用いた(001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上への Ca-Si 膜作製とその電気特性

非輻射再結合中心密度が低減され、PL 発光強度が増大化することが明らかとなった.

東京工業大学大学院 総合理工学研究科 上原 睦夫 化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔 上智大学 理工学部 内田 寛 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 清水 荘雄 松嶋 正明 木村 好里

Composition dependences of crystal structure and electrical properties of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films grown on Si and SrTiO<sub>3</sub> substrates

Si, 及び SrTiO3 基板上に成長したエピタキシャル Pb(Zr,Ti)O3 膜の結晶構造, 及び電気特性の組成依存性

掲載誌: Journal of Electronic Materials, Vol.45 pp. 3121-3126 (2016)

舟窪

浩

東京工業大学大学院 総合理工学研究科 岡本 庄司 化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 岡本 聡 横山信太郎

舟窪

浩

環境低負荷で地球上に豊富に存在するカルシウム(Ca)元素を導入した Ca-Mg-Si 系の熱電材料の熱電特性に関して調査を行った. 不純物の影響を受けない Ca-Si 薄膜を作製して電気伝導特性,及び熱電特性を調査した結果,室温での各相の電気伝導特性(電気伝導度の組成比依存性)はバルク材の値と一致した. 高温では,金属的な伝導特性を示す CaSi₂, CaSi 相はバルクの値同レベルであり,不純物の影響が小さかった. 半導体的な伝導特性を示す Ca₅Si₃ 相はバルクの値と異なり,90 μVK-1 at 400°C と既往報告値より高い熱電特性を示した.

掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55 pp. 10TA08 1-5 (2016)

Epitaxial Growth and Photoluminescence Properties of β-FeSi<sub>2</sub> Grains Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction Au-Si 共晶反応による液相を用いた鉄シリサイド粒子のエピタキシャル成長とフォトルミネッセンス特性

膜厚 2μm の Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 膜を異なる熱膨張係数を有する Si および SrTiO<sub>3</sub> 基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法にてエピタキシャル成長させ、Zr/(Zr+Ti)比による誘電 特性、強誘電特性、及び圧電特性変化を調査した。いずれの基板上の薄膜においても、Zr/(Zr+Ti)比の増大化に伴い構成相が菱面体から正方晶へと相変化した。飽和分極値は、SrTiO3 基板上の薄膜にて Zr/(Zr+Ti)比が約 0.5 で最小となるのに対して、Si 基板上の薄膜では Zr/(Zr+Ti)比への依存性が観察されなかった。電界誘起歪値は、Si 及び SrTiO3 基板上の膜にて 100kV/cm、Zr/(Zr+Ti)比が約 0.5 の際に最大値 0.5%、及び 0.1%が確認された。

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩 Metal-organic chemical vapor deposition growth of  $\beta$ -FeSi $_2$ /Si composite powder via vapor-liquid-solid method and its photocatalytic properties

掲載誌: Proceedings of International Society for Optics and Photonics, Vol.9768, pp. 97681Q1-97681Q7 (2016).

VLS 法を用いた鉄シリサイド/シリコン複合微粒子の MOCVD 合成と光触媒特性

有機金属気相成長(MOCVD)法で合成した $\beta$ -FeSi $_2$  において,金(Au)をドーピングすることで PL 発光の温度消光特性が改善され 240K まで発光が観察されることを報告する. Au を用いて Si 基板表面の改質を行うことによって合成された $\beta$ -FeSi $_2$  薄膜の結晶内部,および Si とのヘテロ界面の

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔 機械・材料技術部 解析評価グループ 本泉 祐 松本 佳久 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩 山梨大学 クリーンエネルギーセンター 入江 寛 掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55 pp. 06HC02-1-4 (2016)

数百 nm 径の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半導体粒子を有金属気相成長 (MOCVD) 法で Si 粉末表面に合成した。Si 粉末の表面 に予め金 (Au) 層をコートすることで Au-Si 共晶反応による融液相によって, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半導体ナノ粒子が形成した。この結晶成長機構によって, $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 半導体内の結晶欠陥が著しく減少することが,フォトルミネッセンス発光の増大化から確認された。この $\beta$ -FeSi $_2$ /Si 半導体複合粒子を 16wt%ホルムアルデヒド水溶液(10ml, pH4)中で可視光照射することで,光触媒効果による水素生成が確認された。

## Published by

## KANAGAWA INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 705-1, Shimoimaizumi, Ebina,

Kanagawa 243-0435, JAPAN

## 研究報告 No.23 / 2017

平成30年3月1日発行

発 行 地方独立行政法人

神奈川県立産業技術総合研究所

〒243-0435 海老名市下今泉705-1

TEL (046) 236-1500

FAX (046) 236-1526

URL https://www.kanagawa-iri.jp/