

研究報告2023 目次

【企画部】	3
【機械・材料技術部】	5
【電子技術部】	10
【情報・生産技術部】	23
【化学技術部】	28
【川崎技術支援部】	39
【抄録】	48
【研究開発部】 研究概要集へ	

研究報告2023 目次 【企画部】

◆ Web技術を用いたIoTデバイスの画像による目視確認の試み……………	3
水矢 亨（企画部 経営戦略課 新事業戦略グループ）	

Web 技術を用いた IoT デバイスの画像による目視確認の試み

水矢 亨(企画部新事業戦略グループ)

1. はじめに

最近では、デジタル技術の利活用といえば DX が注目を集めているが、DX 白書 2023⁽¹⁾によれば、IoT は DX で利活用されるデータの獲得手段と位置づけられる。また同白書では、IoT はセンサー・無線/有線通信・IoT ゲートウェイ・IoT プラットフォームなど、複数の構成要素からなる複合的技術であり、その技術的な複雑さが IoT 利用の難しさが IoT 導入・運用上の障害として顕在化する可能性を指摘している⁽¹⁾。

KISTEC では、実際に手を動かして複合的技術である IoT の基本的な部分を体感してもらうための実習を重視しながら、IoT 分野の人材育成に継続的に取り組んできた。その一環として、リモートワークの普及などの情勢をふまえ、令和 4 年度には「Web 技術を活用した IoT 実習のオンライン化」に取り組んだところ、「実機の様子を画像により遠隔からも確認したい」というニーズが明らかになった⁽²⁾。

これに対応するため、Web ブラウザから IoT デバイスの画像による動作状況の目視確認を目的として、Web 技術 (WebSocket) を用いて IoT デバイス側から Web ブラウザに画像を伝送する簡易システムの試作を行った。

2. IoT 分野の人材育成での Web 技術の活用

IoT は前述のように複合的技術であり、その習得のためには IoT デバイスの実機を使った実習が有効である。しかし、IoT デバイスを実際に動かしてみるには、そのための (ソフトウェア、配線や通信等の) 環境構築が必要であり、学習者にとって最初のハードルとなっている。

そこで、KISTEC では予め環境設定を済ませた IoT デバイス (Raspberry Pi) を用意し、Web アプリケーションを利用して遠隔から IoT デバイスを利用する形態により、実習のオンライン化 (図 1) に取り組んできた。実習用のツールとして Web アプリケーション (図 2) を用いることで、受講者側 (Web ブラウザ以外の) ソフトウェアのインストール等の作業が発生しないようにしている。

IoT デバイスが Web システムやクラウドとデータ通信するには、IAF (Industrial Automation Forum) の ia-cloud プロジェクト⁽³⁾が指摘する (図 3) ように、REST API (JSON データ利用) や WebSocket といった Web 技術が必要となる。

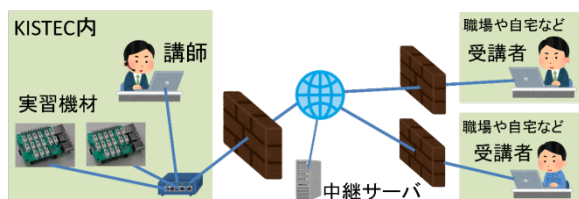


図 1 オンラインでの IoT 実習のイメージ(2)

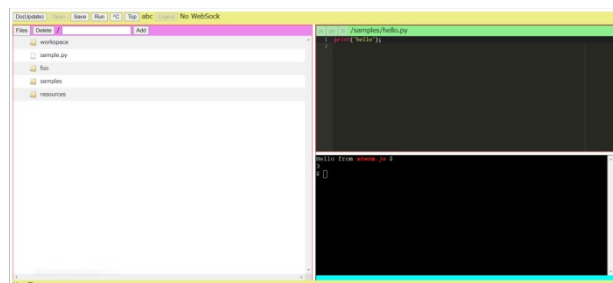


図 2 実習用ツール(Web アプリケーション)の画面(2)

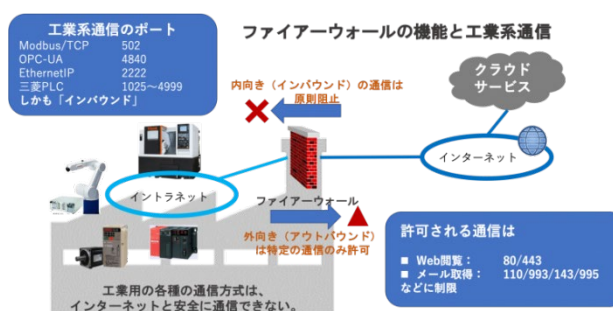


図 3 工業系通信とファイアウォールの関係(3)

WebSocket は FRC 6455 (2011 年)⁽⁴⁾で標準化されており、Web ブラウザとサーバ間での双方向通信を可能とする。

前述の IoT 実習用ツールにおいても、Web ブラウザとサーバの双方向通信が実現できる WebSocket を利用している。WebSocket 通信により、中継サーバを介して受講者が各自に割り当てられたリモートの実機にアクセスし、プログラムの実行や停止などの操作をすることができる。また、プログラムの標準出力など文字情報による確認も可能であったが、LED の点灯など「実機の様子を画像により遠隔からも確認したい」との要望があり、今後の機能追加が求められている。

3. WebSocket による画像伝送の実装と評価

IoT デバイス側から Web ブラウザに画像を伝送する簡易システムの概略を図 4 に示す。Web ブラウザ、中継サーバ、IoT デバイス (Raspberry Pi 4B) が主な構成要素である。また、Raspberry Pi 4B (と USB カメラ) でキャプチャーした画像を、WebSocket 通信で中継サーバを経由して Web ブラウザに送信するのが、本簡易システムの基本機能である。

IoT 実習用ツールへの活用を想定していることもあり、画像は JPEG 形式のバイナリデータを Base64 でアスキー文字からなる文字列に変換したうえで JSON の値に含めて WebSocket で伝送した。

Raspberry Pi 4B (Python は 3.7.3) では、USB 接続した

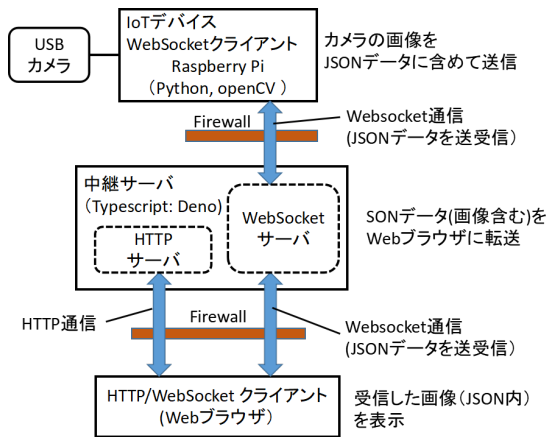


図4 簡易システムの概略

Web カメラの画像キャプチャーに openCV (4.1.0.25)を、WebSocket 通信には websocket-client (1.6.1)を用いた。中継サーバは WebSocket サーバと Web サーバを兼ねており、Web ブラウザに表示する HTML ファイルも送信する。中継サーバには Deno(1.32.3)を利用し、Deno が標準で提供する HTTP と WebSocket の通信機能を用いた。Web アプリケーションの構築には Hono(3.4.3)を用いた。Web ブラウザ側 (Core i5-8265, メモリ 16GB で Windows 10 の PC 上の Chrome)では、Web 標準である WebSocket API を用いた。

簡易システムの評価のため、160×120(QQVGA), 320×240(QVGA), 640×480(VGA)の各サイズの画像を送信間隔 (送信処理間の停止時間) は 100[ms], 200[ms]で 300 回送信を行い、IoT デバイス側で Web ブラウザからの応答を受信するまでの時間を応答時間として計測した。図 5 は、受信した QVGA 画像を Web ブラウザで表示した例である。

遅延時間の計測結果を図 6 及び図 7 に示す。なお図中のエラーバーは標準偏差を示している。送信間隔 100ms の場合は、各サイズで平均応答時間が 100ms を超えており、応答の受信前に次の画像を送信するケースが多いと考えられる。送信間隔が 200ms の場合は、QQVGA と QVGA では平均応答時間が送信間隔の 200ms を下回っており、応答受信後に次の画像を送信しているケースが多いと考えられる。なお、JPEG データを Base64 での変換で得られた文字列は、QQVGA で約 13000 文字、QVGA で約 33000 文字、VGA で約 92000 文字であった。

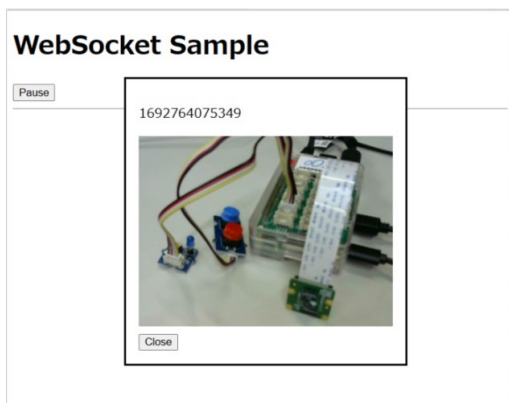


図5 受信した画像(320×240)のブラウザでの表示

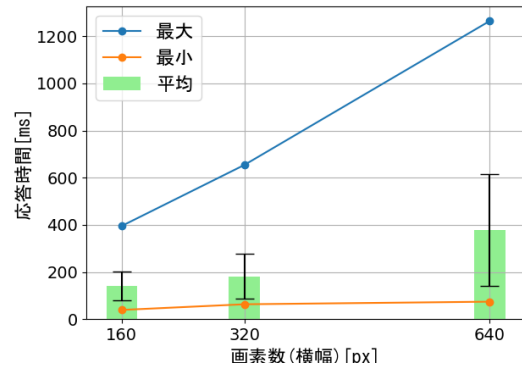


図6 送信間隔 100ms の場合の応答時間

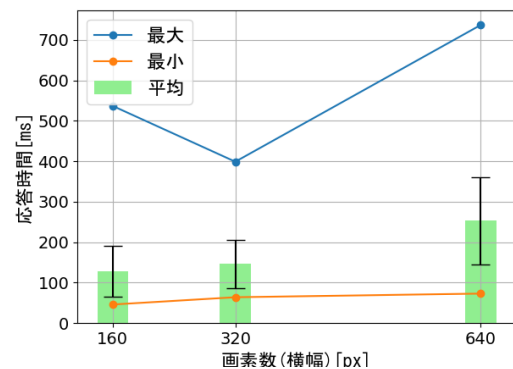


図7 送信間隔 200ms の場合の応答時間

4. 考察及び今後の課題

図 6 及び図 7 に示した結果から、QVGA(320×240)の画像であれば、5FPS 程度の送信が可能であることが分かった。5FPS であれば、LED の 0.5 秒間隔と 1 秒間隔の点滅の違いを認識でき、IoT 実習の用途で利用可能と考えられる。ただし、実際に目視で確認したところ画像の表示には 1 秒程度の遅延が生じており、Web ブラウザでの描画時間も注意する必要がある。また、実用の際には WebSocket と TLS による暗号化と合わせて利用することが想定され、その処理時間も考慮する必要がある。

今後は、IoT 実習用ツールに WebSocket による画像伝送機能を追加する計画である。IoT 実習用ツールに追加実装し、Raspberry Pi と Web ブラウザの組が複数ある場合の画像伝送の評価を行うことは実用上も重要と考えられる。

【謝辞】「Web 技術を活用した IoT 実習のオンライン化の取組み」は公益財団法人 JKA の補助を受けて実施しました。

【参考文献】

1. 情報処理推進機構：DX 白書 2023(2023).
2. 神奈川県立産業技術総合研究所：「Web 技術を活用した IoT 実習のオンライン化の取組み」, オンライン IoT 実習を含む IoT 技術の人材育成フォーラム事業成果報告書 (2023).
3. ia-cloud プロジェクト：ia-cloud の概要
<https://ia-cloud.com/about> (2023.08.18 閲覧)
4. IETF: RFC 6455 “The WebSocket Protocol”(2011).

研究報告2023 目次 【機械・材料技術部】

◆ 燃焼合成Ca- α -SiAlON粉末のホットプレス焼結	6
飯塚 隆将、横内 正洋（機械・材料技術部 材料物性グループ）	
◆ 高い光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料の開発	8
小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）	

燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

-粒径の違いが及ぼす機械的特性への影響-

飯塚 隆将、横内 正洋（機械・材料技術部 材料物性グループ）

1. はじめに

SiAlON セラミックスは窒化ケイ素(Si_3N_4)と並んで高強度、高靱性、耐食性、耐熱衝撃性などから高温構造用材料としてエンジン部品、ガスタービン、ベアリング、切削工具等に一部実用化されている¹⁾。

α -SiAlON は一般式 $\text{M}_x(\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n})(\text{O}_{m+n}\text{N}_{16-n})$ で示され²⁾、固溶出来る金属(M)は Li、Ca、Y、ランタニド金属 (Ce、La を除く) である。金属元素(M)として Y を固溶させた Y- α -SiAlON は特に優れた特性を持つことが知られている。

一般的な SiAlON 製造方法は出発原料に α - Si_3N_4 、AlN、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 を用い、焼結時に Si_3N_4 中の Si と N にそれぞれ Al と O が置換固溶し、Y- α -SiAlON 及び β -SiAlON を合成する方法が知られている。

この方法では反応系が複雑であることから、所望の特性を有する SiAlON を作製するには各原料粉末の添加量を最適化する必要があり、多くの検討がなされている³⁾。また原料粉末として高純度かつ微細な粉末を高温で長時間焼結するため、原料粉末が比較的高価になり、結果として SiAlON 部品普及の妨げになっている。

比較的低コストかつ省エネルギーで SiAlON を製造する方法の一つに燃焼合成法がある⁴⁾。これは出発原料に Si と Al を窒素雰囲気中で直接反応させる手法であり、燃焼反応時に生じる熱の伝播反応を利用するため、常温→合成温度→冷却まで秒単位で反応が進行する。反応温度や窒素分圧などの反応条件を最適化することにより高純度の SiAlON 粉末を得ることが出来る。国内では Y- α -SiAlON、Ca- α -SiAlON、 β -SiAlON が製造されている。

Ca- α -SiAlON に関する報告は反応焼結法によってユーロピウム(Eu)を固溶させた蛍光体としての応用を検討した報告が多く⁵⁾、燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を焼成し機械的特性を調べた報告は少ない。反応焼結 Y- α -SiAlON と同等の機械的特性を有する燃焼合成 Ca- α -SiAlON を製造することが出来ればレアアースである Y を使用しないため、製造コストが下がり、代替材料となり得る。

本研究では燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を焼結助剤なしで焼結するため、ホットプレスでの焼結を検討した。さらに、粒径の異なる 2 種類の燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末を出発原料とし、粒径の違いが及ぼす機械的特性への影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

本実験に用いた Ca- α -SiAlON 粉末は (株)燃焼合成製 CSAN-S005LG、平均粒径 0.85 μm (以下粗粉と称す) と 0.43 μm (以下微粉と称す) である。各々の粉末を 40 g 秤量し、離型剤 (h-BN) で被覆した焼き上がり寸法 50 mm 角のカーボン型に粉末を封入し、ホットプレス (ネムス製 C60-10 \times 10-CC-23 型式) で焼結を行った。焼結条件は 1800 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持し、プレス圧 40 MPa、 N_2 (1 atm) 雰囲気とした。

2.2 機械的特性の評価

得られた焼結体はダイヤモンドホイールを用い、研削加工により焼結体表面層を除去し、アルキメデス法で密度の測定を行った。強度は各条件の試験片 10 本を 4 点曲げ (JIS R1601) によって測定した。硬さと破壊靱性はそれぞれビッカース硬さ (JIS R1610 荷重 9.8 N)、IF 法 (新原の式 荷重 9.8 N) により測定した。

2.3 構成相の同定及び微構造の観察

焼結体組織の観察には電子プローブマイクロアナライザー (EPMA、日本電子製 JXA-iHP200F) で反射電子像の観察を行った。構成相の同定は CuK α 線を用いた X 線回析装置 (XRD、リガク製 Ultima IV) で行った。また α 相から β 相の転移量を計るため、次式によりピーク強度から α 相比率を求めた⁶⁾。

$$a \text{ ratio}(\text{mass}\%) = \frac{I\alpha(102) + I\alpha(210)}{I\alpha(102) + I\alpha(210) + I\beta(101) + I\beta(210)}$$

3 結果と考察

図 1 に燃焼合成 Ca- α -SiAlON 焼結体の XRD 回析パターンを示す。いずれの試料においても Ca- α -SiAlON 及び β -SiAlON 以外のピークは見られなかった。

表 1 にホットプレス焼結体の機械的特性を示す。微粉焼結体密度は粗粉焼結体密度と比較し、わずかに低くなった。図 1 の XRD 結果から求めた α 相比率は微粉焼結体 82 %、粗粉焼結体 92 % を示した。一般的に β -SiAlON の密度⁷⁾ は α -SiAlON の密度⁸⁾ より低い事が知られているため、微粉焼結体は β 相の増加に伴い密度が低下したと考えられる。

ところで右京らは Si_3N_4 - Y_2O_3 -AlN 系において、 Si_3N_4 粉末表面層の酸素が SiO_2 として存在し Y- α -SiAlON 生成量に大きな影響を与えることについて言及している⁹⁾。 Si_3N_4 粉末中の酸素量が多くなると焼結後の Y- α -SiAlON の生成量が減少し逆に β -SiAlON 生成量が増加した結果を得ている。本結果でも同様の焼結挙動を示したと考えられる。すなわち微粉は粗粉より比表面積が大きいため、Ca- α -SiAlON 粉末へ大気中の酸素がより多く吸着したことで、焼結体構成相へ影響を与えたと考えられる。構成相をより詳細に調べるため、焼結体組織を観察した。

表1 ホットプレス焼結体の機械的特性

試料	密度 (g/cm ³)	α相比率 (%)	4点曲げ強度 (MPa)	ビッカース硬さ (GPa)	破壊靱性 (MPa・m ^{1/2})
微粉焼結体	3.16	82	633	18.6	5.9
粗粉焼結体	3.19	92	600	18.4	5.4

図2に焼結体組織の反射電子像を示す。いずれの試料もコントラストの異なる粒子が観察された。反射電子像では原子量の小さな元素が多く含まれる部分は暗く見え、原子量の大きな元素が多く含まれる部分は明るく見える。出発原料に含まれる元素はCa、Si、Al、O、Nであり、最も原子量の大きな元素はCaである。図1のXRD回折パターンと合わせて考慮すると、灰色の等軸粒子はCa-α-SiAlONであり、黒色の等軸及び柱状粒子はβ-SiAlONであると考えられる。

また、焼結体組織の粒子径から粒成長を確認した。粗粉焼結体の等軸粒子は1~1.5 μmほどで、黒色粒子も等軸であった。一方、微粉焼結体の等軸粒子は0.5-1 μmであり、柱状に成長した黒色粒子は数も多かった。これは表1のα相比率と同じ傾向であった。微粉焼結体はα相とβ相が複合化した組織が観察され、柱状粒子による亀裂進展の阻害や引き抜き効果により4点曲げ強度、硬さ、破壊靱性等の特性が粗粉焼結体より優れた要因の1つと考えられる。また微細な粉末は粒子同士の接触点数を多くし、さらに粒子間の空孔を小さくすることで、より焼結を活性化しマイクロポア等の破壊原消失によって特性が向上したと考えられる。

4 まとめ

異なる粒径の燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末をホットプレスで焼結を行った。本方法によりCa-α-SiAlONとβ-SiAlONから構成される複合SiAlON焼結体を作製することができた。焼結体の機械的特性を評価した結果、以下の知見を得ることができた。

燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末は焼結助剤なしで、1800 °C 2時間ホットプレス焼結すると焼結可能であることが分かった。微粉は比表面積が大きいため大気中の酸素がより吸着したことが予想され、焼結体の構成相や微構造に大きな影響を与えたものと考えられる。すなわち等軸で微細なCa-α-SiAlONと針状に成長したβ-SiAlONから成る組織が観察され、構成相の複合化によって亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現し、機械的特性が向上した要因の1つと考えられる。

以上の結果から出発原料である燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末は不純物である酸素により機械的特性に大きな影響を与える可能性がある事が明らかになった。

今後は、まず燃焼合成 Ca-α-SiAlON 粉末の酸素量を定量化し、次に構成相を変化させ微構造や機械的特性への影響を調査する予定である。

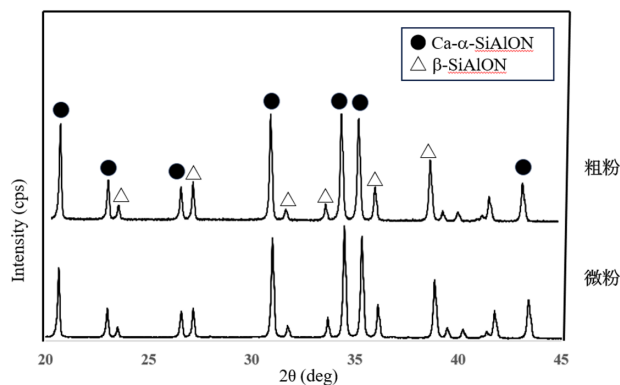


図1 ホットプレス焼結体のX線回折パターン

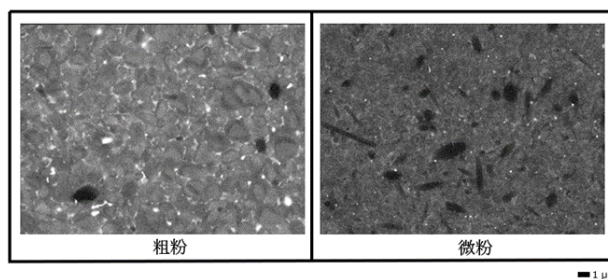


図2 ホットプレス焼結体の反射電子像

【参考文献】

1. M. Mitomo, Y. Tajima : *The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan*, 99 (10) (1991) 1014-1025.
2. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, K. H. Jack : *Nature*, **274** (1978) 880-882.
3. S. Bandyopadhyay, G. Petzow : *Materials Chemistry and Physics*, **61** (1991) 9-13.
4. A. G. Merzhanov : *Ceramics International*, **21** (1995) 371-379.
5. R. J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, Y. Akimune : *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (5) (2002) 1229-1234.
6. K. Yabuta, H. Nishio, K. Uematsu : *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (103) (10) (1995) 1046-1050.
7. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi, H. Suzuki : *Yogyo-Kyokai-Shi* 86 (11) (1978) 526-531.
8. F. Izumi, M. Mitomo, Y. Bando : *Journal of Materials Science* **19** (1984) 3115-3120.
9. Y. Ukyo, A. Suda : *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104** (5) (1996) 371-376.

【外部発表】 口頭発表 1件

高い光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料の開発

小野 洋介(機械・材料技術部ナノ材料グループ)

1. はじめに

COVID-19 感染拡大を受け、「新しい生活様式」が定着し、私たちのウイルス感染予防に対する意識はそれまで以上に高まったと言える。光触媒は、光のエネルギーを利用して有機物を分解する作用を示すため、抗菌、抗ウイルス、消臭を目的とした製品に使われており、ウィズ/アフターコロナ時代に再び注目されている。また、光照射下で表面が超親水性化するため、光触媒は防汚を目的とした製品にも使われている。現在、最も広く用いられている光触媒は、酸化チタンであり、安価かつ安定で、紫外光照射下で強い酸化力を示す。

一方、菌やウイルスに感染しにくい住環境を整えるために、室内の湿度をコントロールできる珪藻土やアロフェンといった調湿材料が建材等に使われている。このような調湿機能は、室内の湿度に応じて空気中の水分を吸脱着する数ナノメートルの微細な細孔に由来している。

KISTECでは、特殊な細孔構造を持つ酸化チタンを合成し、その細孔分布や結晶性を制御することによって、市販品と同等の光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料を得ることに成功した。本研究の成果は、既に論文発表¹⁾しており、ここでは新たな考察を加えて報告する。

2. 実験結果

実験方法については既報の論文¹⁾と同一であるため、略記する。チタンテトライソプロポキシド 1 g に、純水 4 g をスプレーで吹きかけた結果、瞬時に白色の嵩高い凝集体が析出した。ろ過によって固液分離し、固相を純水で洗浄した後、150°Cのホットプレートで乾燥した(以下、150°C試料と呼ぶ)。また、150°C試料を大気中 300~700°Cで1時間焼成した。

走査電子顕微鏡(JEOL JSM-IT200)による代表的な観察像を図1に示す。全ての試料において、レンコンのようにも見える穴の開いた凝集体が観察され、穴の直径は焼成温度に依らず1~10 μmであった。穴の大きさや形態は、代表的な調湿材料である珪藻土に似ているとも言える。拡大観察像からは、穴の壁面がナノ粒子で構成されていることが分かった。これらナノ粒子が作る微細な細孔の大きさと分布を調査するために、窒素ガスを吸着質として比表面積・細孔分布測定装置(マイクロトラック・ベルBELSORP-maxII)で測定した細孔分布の結果を図2に示す。150°C試料では、直径2 nm以下のマイクロ孔領域に2つのピークが見られた他、メソ孔領域においても2 nmから10 nmにかけて細孔の存在が確認された。焼成温度が高くなるにつれ、マイクロ孔とメソ孔のピークは弱くなり、メソ

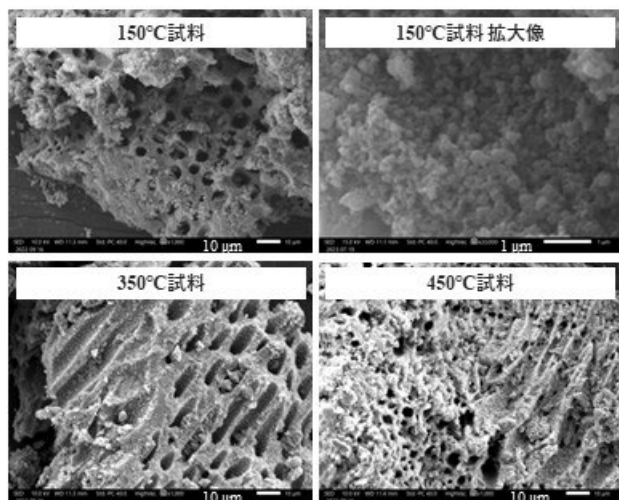


図1 代表的な試料の走査電子顕微鏡像

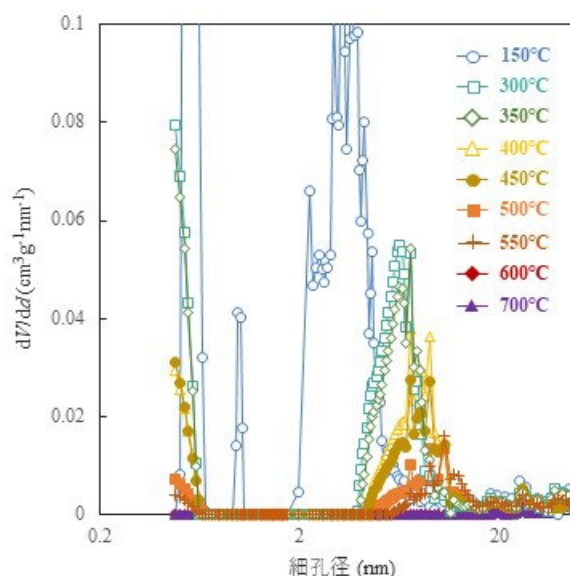


図2 GCMC法による細孔分布測定結果

孔のピーク径は大きくなる方向へシフトした。

光触媒の有機物分解反応は複雑であり未解明な部分も多いが、比表面積、結晶性、結晶相が特に重要な影響因子とされている。図3は、BET比表面積と、X線回折装置(リガクUltimaIV)で測定したアナターゼ型酸化チタンの結晶子径を、焼成温度に対してプロットしたグラフである。比表面積は150℃から300℃にかけて急激に低下し、結晶性は450℃から600℃にかけて大きく向上することが分かった。ここには示していないが、550℃試料のX線回折パターンにおいてルチル型酸化チタンの弱いピークが確認されたことから、500℃と550℃の間に相転移温度が存在することが分かった。当然、600℃、700℃と高温になるにつれ、アナターゼのピークが弱まり、ルチルのピークが強まる傾向が確認された。

光触媒作用の一つである表面超親水性化の作用を、接触角計(協和界面科学Drop Master 300)で評価した結果、700℃試料を除いて紫外光照射2時間後に水接触角5°以下の超親水性化が確認された。これらの試料は光照射前から高い親水性を示し、総じて、市販品に比べ良好な結果が得られた。もう一つの光触媒作用である有機物分解の性能と、調湿性能の評価結果について、それぞれの基準試料との性能比をプロットしたグラフを図4に示す。有機物分解速度については、メチレンブルー水溶液に試料を懸濁させて測定した紫外光照射1時間後の濃度変化を性能値とし、市販の光触媒ナノ粒子を基準試料とした。メチレンブルー水溶液の濃度は、分光光度計(島津SolidSpec-3700i)で測定した。調湿性能については、27℃、90%雰囲気設定した恒温恒湿槽(ヤマト科学IH401)内に設置4時間後の試料の重量変化を性能値とし、市販のアロフェン粉末を基準試料とした。図3の結果とあわせると、比表面積が高い150℃

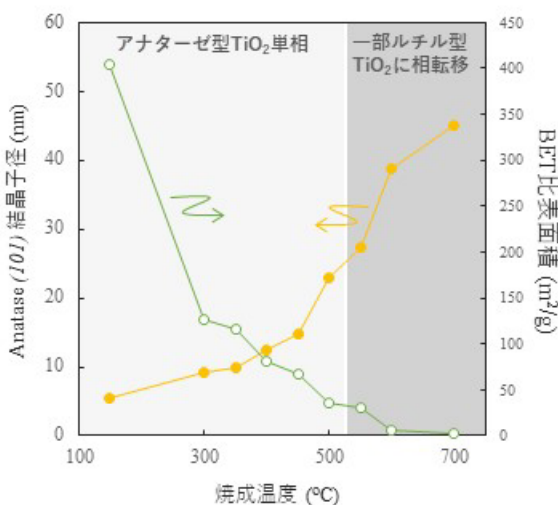


図3 結晶子径、比表面積、結晶相と焼成温度の関係

試料と、高結晶性アナターゼを主とする500℃試料と550℃試料が、有機物分解速度に優れる結果となった。600℃試料と700℃試料は、結晶性の高さでは優位であるが、比表面積が低いことと、ルチルへの相転移が進みアナターゼの含有量が下がったことが原因となり、500℃試料や550℃試料に比べ分解速度が劣ったと考えられる。また、150℃～450℃試料については、市販品と同等以上の調湿性能を示すことが分かった。図2によると、本試料においては、6～9 nmにピークを持つ細孔分布が調湿に適していると考えられる。珪藻土やアロフェン等の調湿材料に似たメソ孔の細孔分布を持つため、これらと同等の調湿性能を示したと考えられる。詳細は既報の論文¹⁾をご参照いただきたいが、実験結果から、“レンコン”のミクロンオーダーの穴によるスピーディーな調湿性能が示唆された。図4に示したように、有機物分解速度を最適化する焼成温度の範囲は、調湿性能を最適化する範囲と異なり、トレードオフのような関係が見られた。両性能ともが市販品を超える試料は得られなかったが、450℃試料は、市販品と同等の両性能をあわせ持つことが分かった。

3. 今後の展開

市販品と同等の光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料で、住みやすい環境をつくり、安全・安心な社会の実現に貢献するよう、本研究成果を企業に技術移転して実用化につなげていく。

【参考文献】

1. Y. Ono, *Ceramics International*, 49(21),33866-33873 (2023).

【外部発表】論文等発表 1件

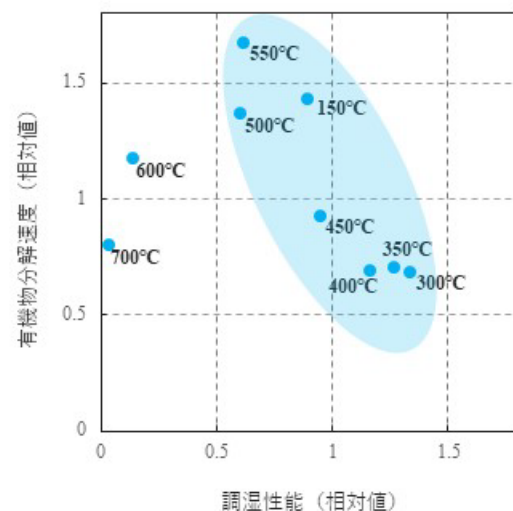


図4 有機物分解速度と調湿性能の評価結果

研究報告2023 目次 【電子技術部】

◆Ni-Wナノ金型を用いたアルミナノインプリントの検討……………	11
安井学, 黒内正仁, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)	
◆電子線リソグラフィによる回折光学素子構造の作製に向けたドーズ量補正の簡易的な方法の検討	13
黒内 正仁, 安井 学, 金子 智 (電子技術部電子材料グループ)	
◆次世代実装技術に向けた応力緩和を目的としたスパッタ法による 耐酸化性Cu-Pd ポーラス型電極の作製と検証……………	15
根本俊介 (電子技術部電子デバイスグループ)	
◆オープンCAEを用いた電気-熱連成解析によるパワー半導体の温度シミュレーション……………	17
八坂 慎一 (電子技術部電子デバイスグループ)	

Ni-W ナノ金型を用いたアルミナノインプリントの検討

安井学, 黒内正仁, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

イメージング, センシング, 発光デバイス, 太陽電池など, 幅広い用途で利用されている局在表面プラズモン共鳴 (Localized surface plasmon resonance : LSPR)¹ を紫外 (概ね 315nm)² から赤外 (概ね 780nm)³ までの光で幅広く活用するには, 透明な基板上にこれらの波長域に対応可能な金属ナノ構造体を形成しなければならない。

300~800nm の波長域に対応できるアルミニウム(Al)⁴ は, 地球上に豊富に存在し, 安価であるという利点があり, その加工には半導体微細加工技術を利用できる。しかし, Al の微細加工として使われる塩素系ドライエッチングでは, Al と塩素が反応して生じる塩化アルミニウムが大気中の水分と反応し, Al パターンを腐食する問題がある。

一方, Al は塑性変形可能であり, ナノサイズのパターンを有する金型を作製することにより, Al のナノインプリントができる可能性がある。しかしながら, 一般的なナノインプリント用金型の材料であるニッケル(Ni)が Al と接している状態で加圧などの外部エネルギーを供給すると Ni と Al が自己伝播発熱反応を起こし, 接合してしまう危険性がある^{5,6}。

そこで, 過去に Al 合金に対し 60 μ m 周期のパターンを形成できたニッケル-タングステン(Ni-W) 金型を用いてインプリントを行った⁷。

さらに, ガラス基板上の Al ナノホール形成に適用することを目指し, Al 薄膜の代りに靱性の高い Al 板に対するナノインプリントを実施した結果について報告する。

2. 方法

ガラスナノインプリントに関するこれまでの報告^{8,9,10} からナノサイズの Ni-W パターンの形成に適した条件として, 表 1 に示す組成の Ni-W 溶液と表 2 に示すめっき条件を利用し, 市販されている Ni 製モスアイ構造 (長手方向の周期 : 480nm, 短手方向の周期 : 280nm) の表面に Ni-W を約 78 μ m 厚の厚みでめっきした。Ni-W めっきの実験状況を図 1 に示す。めっき終了後に, Ni 製モスアイ構造から Ni-W 膜を剥がし, Ni-W ナノ金型とした。

ナノインプリント用 Al 材には, 鏡面研磨した 10mm 角の高純度 Al 板を用い, Al 板の上に Ni-W ナノ金型を載せ, ナノインプリントを行った。その際, 先に報告されている SiC 金型による Al ナノインプリントの最小圧力が室温 (RT) で 117MPa である¹¹ ことを参考に, Al ナノインプリントの圧力を 100MPa に設定し, 1 分間加圧した。Al ナノインプリント後, 電界放大型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により Al ナノホールを観察した。

表 1 Ni-W 溶液の組成

	濃度(mol/L)
クエン酸アンモニウム	0.4
スルファミン酸ニッケル	0.2
タングステン酸ナトリウム	0.2

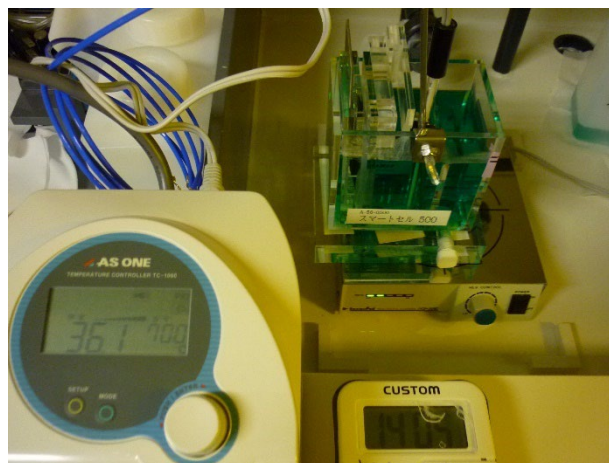


図 1. Ni-W めっきの状況

表 2 めっき条件

浴温	60°C
電流密度	1200 A/m ²
めっき時間	90 分

3. 結果と考察

図 2 に Ni-W ナノ金型の SEM 像を示す。図 2 より Ni-W ナノ周期構造を形成できていることが確認できるが, Ni-W ナノ金型の凸部に欠陥とみられる箇所が散見された。森河ら¹²からは, Ni-W めっきの電流効率は 50~60%であり, 半分近い電荷が水の電気分解に使用され, めっき面に多量の水素が発生すると報告されている。このことから, 今回の欠陥の原因は水素が Ni 製モスアイ構造の凹部に残留したためと考えられる。また, 水素の発生量と電流密度には相関関係がある¹³ と報告されていることから, 初期の Ni-W めっきの電流密度を下げることにより, 水素の発生を抑制し, Ni-W めっきの凸部の欠陥を防止できると考えられる。

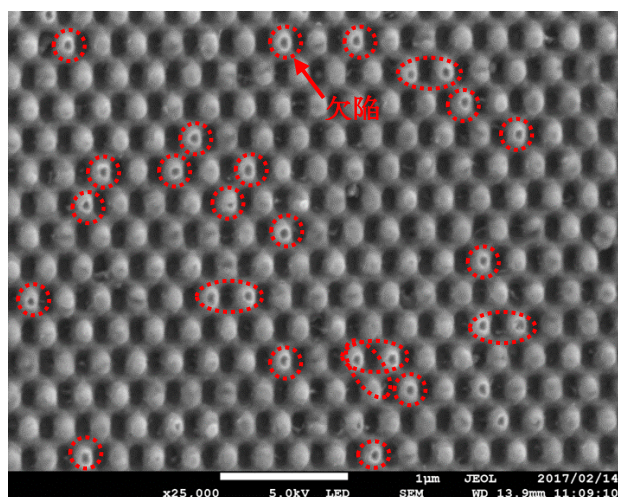


図2. SEM写真(25000倍)

図3にAl表面に形成されたナノホール SEM像を示す。室温下において、100MPaの加圧でAl表面にナノサイズの塑性変形が起こることを確認した。ただし、Al表面のナノホールの大きさが不均一であることから、Ni-Wナノ金型の表面がAl表面に密着しなかったと考えられる。

Al表面に完全な塑性変形を起こさせるには、100MPa以上の高圧を要することになり、単に脆性材料であるガラス上のAl薄膜に100MPa以上の高圧をかけた場合、ガラスが破損する可能性が高いため、その対策が今後の重要な課題である。

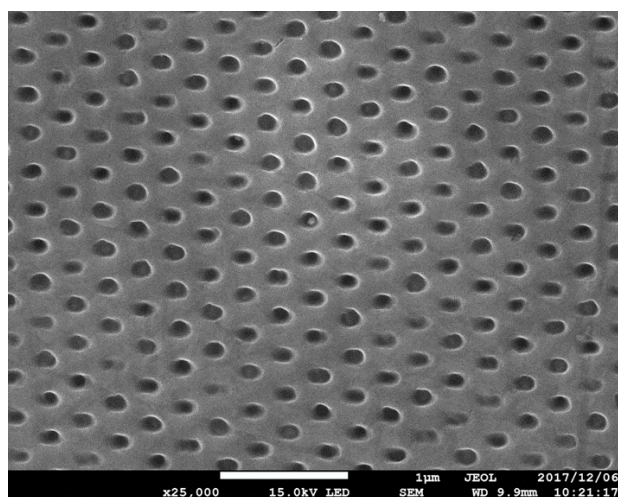


図3. 100MPaでAl表面に形成されたナノホールのSEM写真(25000倍)

更に、図3からは、全体的にNi-Wナノ金型凸部の先端が垂直ではなく、横斜め方向からAlに入り込んでいることが想定される。これは、ナノインプリントの加圧時にAl板かNi-Wナノ金型のいずれかが横にずれたことが原因と考えられる。そのため、ナノインプリント時に金型の横ずれ対策が必要である。

4. まとめ

今回、Al板を対象としたナノインプリントにおいて、Ni-Wナノ金型がAlと接合することなく使用できる可能性を見出した。今後の課題として、100MPa以上の高圧に対するガラスの破損の防止の検討、Ni-Wナノ金型のパターンの欠陥とナノインプリント時の金型の横ずれに対する対策が必要である。

【参考文献】

- 1.K. Shimanoe, S. Endo, T. Matsuyama, K. Wada, K. Okamoto, *Scientific Reports*, 11(1), 5169(2021)
- 2.<https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/uvhp/3-40uv.html>
- 3.<https://www.iwasaki.co.jp/optics/chishiki/ir/12.html>
- 4.S. Yokogawa, S. P. Burgos, H. A. Atwater, *Nano Letter*, 12(8), 4349-4354(2012).
- 5.三宅修吾, 永井明里, 山田海斗, *実験力学*, 19(1), 19-23(2019)
- 6.後藤大輝, 訓谷保広, 前川夏菜, 山本梨乃, 金築俊介, 三宅修吾, 生津資大, *実験力学*, 19(2), 122-126 (2019).
- 7.M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, T. Sano, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda, *Int. J. of Automation Technology*, 9 (6), 674-677 (2015).
- 8.M. Yasui, S. Yasaka, S. Kaneko, M. Kurouchi, H. Ito, M. Arai, *Isplasma2018*, 05P58 (2018).
- 9.安井学, 金子智, 高橋正春, 伊藤寛明, 荒井 政大, 平林康男, 小沢武, 前田龍太郎, *日本機械学会論文集(A 編)*, 79(800)507-511(2013).
- 10.安井学, 金子智, 黒内正仁, 伊藤寛明, 荒井政大, *電気学会論文誌C(電子・情報・システム部門誌)*, 139(5), 644-647(2019).
- 11.S. W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(3), 1145-1149 (1998).
- 12.森河務, 中出卓男, 佐藤幸弘, 横井昌幸, 石田幸平, *表面技術*, 50(12), 1169-1170(1999)
- 13.津留豊, 川本実加, *表面技術*, 55 (1), 56(2004).

【外部発表】 口頭発表 1件, 論文発表 1件

電子線リソグラフィによる回折光学素子構造の作製に 向けたドーズ量補正の簡易的な方法の検討

黒内 正仁, 安井 学, 金子 智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

回折光学素子(DOE: Diffractive Optical Element)は光の回折現象を利用した光学素子であり, 光計測や情報通信分野への応用が期待されている¹⁾。電子線描画はレーザービーム直接描画や光リソグラフィより微細なライン幅のDOEを作成するのに適した方法であるが, 電子線レジストの感度特性や近接効果によりパターン形成の影響を受けると考えられる。近接効果補正(PEC: proximity effect correction)としてドーズ分布シミュレーションソフトウェアを用いる例があるが²⁾, 本報告では, 簡易的な方法でドーズ量を補正する方法について検討すると共に, その補正方法を用いて鋸歯状の断面形状を持つブレード回折格子パターンの試作を行ったので報告する。

2. 実験及び結果

アナログレジストである PMMA 系ポジ型電子線レジスト gL1000 の感度特性を調べるため, シリコンウェハ上に gL1000 を約 500nm の膜厚で塗布した後, 電子線描画装置(ELIONIX 社製, ELS-S50)を用いて加速電圧 50kV にてコントラストカーブ評価用のパターン(矩形 100 μm □)を描画した。描画後は現像液(MIBK:IPA = 1:3)に 1 分間浸漬して, 現像を行った。描画パターン位置での膜厚は光干渉式膜厚測定装置(大日本スクリーン製造社製, ラムダエース VM-8000J)で測定を行った。得られたレジストの感度特性の結果は図 1 に示す結果となり, 指数関数

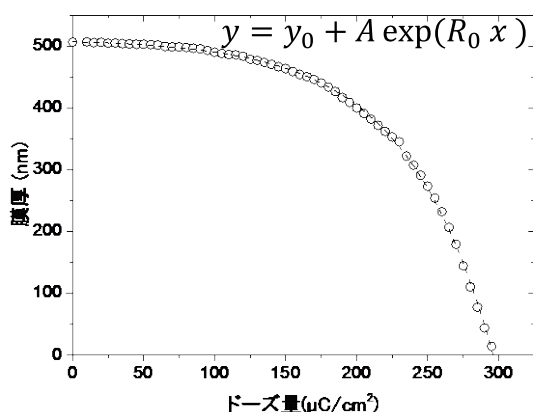


図 1 PMMA 系電子線レジスト gL1000 の
コントラストカーブとフィッティング曲線

を用いた近似曲線でフィッティングが良好に行われることが確認できた。

次に, 図 2 の挿入図に示すようにステップ幅 2 μm とした 8 段階のステップパターンを 20 μm 周期で作成して, 微細形状における感度特性を確認した。ステップ深さは未描画部分の膜厚と描画後の膜厚の差に対応するが, i 番目のステップのドーズ量 D_i は得られたコントラストカーブから等間隔のステップ深さに対応するドーズ量を選択したものを基準パターンとしている。なお, 描画後に得られるステップ深さはパターンの違いから近接効果の影響を受けて変動することが想定されるため, 基準パターンのドーズ量を 1.05~1.2 倍としたパターンも形成して, 得られたパターンのステップ深さ h_i について, AFM で評価した。

基準パターンの各ドーズ量とステップ深さの関係を図 2 に示す。コントラストカーブからの予想値と比べるとステップ深さの実験値は深いステップであるほど差が大きいことが確認される。これは 100 μm の矩形に対して均一に塗りつぶしを行ったコントラストカーブのパターンと部分的にドーズ量を変えて描画した箇所があるステップパターンでは近接効果の量に違いがあるためと考えられ, ドーズ量の補正が必要なが確認できる。

補正方法の検討にあたって, ステップ深さ h_i は図 1 のコントラストカーブに示すようにドーズ量に対して非線形の特徴があるため, 深さ h_i から 100 μm 矩形パターンを描画したときに対応するドーズ量(感光ドーズ量) D_e に近似

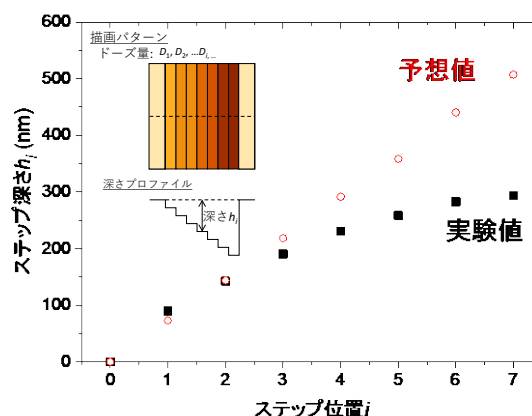


図 2 試作したステップパターンのステップ深さ。
挿入図はステップパターンの概略図

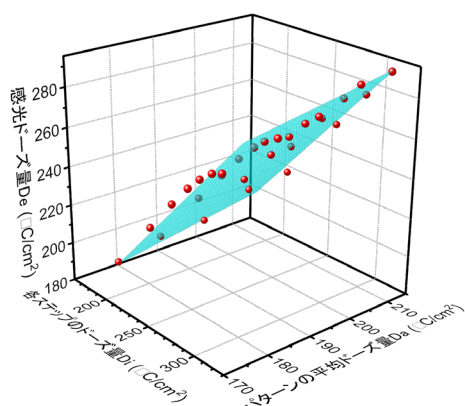


図3 ステップパターン各ステップのドーズ量 D_i

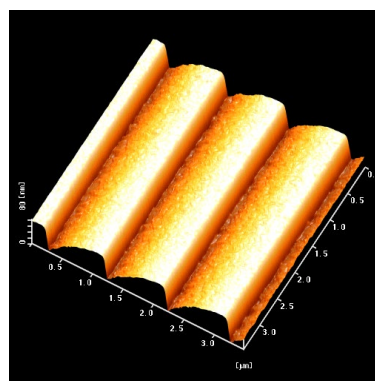
パターン平均ドーズ量 D_a と感光ドーズ量 D_e の関係

関数を用いた換算をして比較をした。また、描画に用いた加速電圧 50kV における後方散乱電子の到達距離は $9.66\mu\text{m}$ であり³⁾、今回作成したステップパターンの周期 $20\mu\text{m}$ にオーダーとして近いことから、近接効果において後方散乱に寄与する成分は、近似的に周期内のドーズ量の平均値 D_a に比例すると仮定して、各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a 、感光ドーズ量 D_e について相関関係を調べた。その結果、図3に示すように D_i 、 D_a 、 D_e は1次平面で近似できることが確認でき、ドーズ量の補正が各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a で簡便に行えることが分かった。

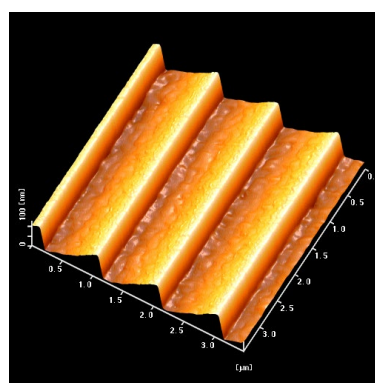
最後に上記の簡易的な補正方法を利用し、 900nm ピッチのブレード回折格子パターンの試作を行った。比較のため、ドーズ量の感度補正なしのパターンと、図1に示す感度補正を適用したパターンも作製した。その結果、レジストの感度補正なしのパターンでは図4(a)に示すように斜面部分に歪が生じ、図1に示すレジストの感度補正を適用したパターンは図4(b)のようになり、傾斜部分の歪は改善されていたが、深い部分で若干の歪が残った。今回検討したステップパターン全体のドーズ量を利用する簡便な補正を適用したパターンは図4(c)のようになり、斜面全体にわたって歪が改善されていることが確認でき、この簡便な補正方法を用いることで、歪が小さいブレード回折格子構造の作製が可能となった。

3. まとめ

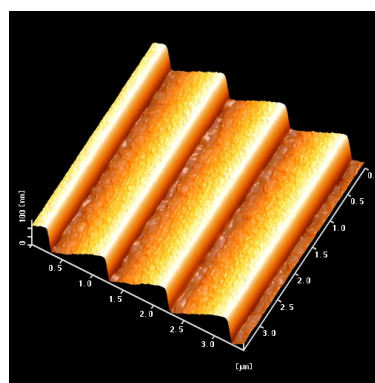
電子線描画による DOE の試作のため、ドーズ量の補正方法について検討を行った。 $20\mu\text{m}$ 周期のステップパターンにおいて、各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a 、感光ドーズ量 D_e について相関関係を調べた結果、1次平面で近似できることが確認でき、ドーズ量の補正が各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a で簡便に行えることが分かった。この簡便な手法を用いてブレード回折格子構造を試作した結果、傾斜部の歪が小さいパターンを形成することができた。



(a)レジスト感度の補正なし



(b)レジスト感度の補正のみ



(c)レジスト感度の補正とドーズ量補正適用

図4 試作したブレード回折格子構造

【参考文献】

1. 小舘 香椎子, 神谷 武志, *折光学素子の数値解析とその応用*, 179-208 (2011).
2. 横山浩, 秋永広幸, *電子線リソグラフィ教本*, 82-83 (2007).
3. T. Takigawa, H. Wada, Y. Ogawa, R. Yoshikawa, I. Mori, T. Abe, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 2981-2985 (1991).

次世代実装技術に向けた応力緩和を目的としたスパッタ法による 耐酸化性 Cu-Pd ポーラス型電極の作製と検証

根本俊介（電子技術部電子デバイスグループ）

1. はじめに

近年、半導体の高性能化に向けて、次世代半導体としてゲート長の微細化による半導体の高密度化に加え 2.5 次元、3 次元積層 LSI デバイスの研究開発が活発に行われている。これら次世代半導体には、Cu を使用したハイブリッド接合が注目されており、次世代実装技術として主流になると思われる。我々も Au と比較して安価な Cu を実装材料として注目しており、Cu に耐腐食性機能を持たせた Cu-Pd 合金の研究開発を進めてきた[1-4]。その過程で湿度の高い日に Cu-Pd スパッタ成膜を実施するとポーラス形状を持つ薄膜が形成できる現象を見出した。ポーラス形状の電極は、通常の電極と比較すると見かけ上のヤング率が低下し、応力集中の緩和が期待できる [5]。そのため、数十-数百 nm のポーラス形状を含む電極は、次世代半導体技術に向けたハイブリッド接合にも適用可能な電極であると考えている。本研究では成膜時の湿度とポーラス形状の量に相関性があると仮定し、ポーラス形状が発生する要因について考察を行ったので、その結果について報告する。

2. 材料および実験方法

A サンプル作製

スパッタ成膜の条件を Table.1 に示す。スパッタ装置は、キャノンアネルバ社製 L-333S-FH を用いて、成膜レートを向上させるため、ステージを静止して実施した。Cu-Pd 同時スパッタの方法は、Cu ターゲット上に 5 個の Pd 試料をエロージョン上に載せている(Fig. 1)。このスパッタ環境下では、1 個の Pd 試料で原子濃度 1%を増減可能である。湿度は、作製日の湿度（横浜地区）とした。Fig. 2 に断面図を示す試料(a), (b)は、Si ウェハ上に Ti:20nm /Cu-Pd:1000 nm / Au:100 nm として成膜を行った。その後、小片化し、セラミックネジに小片化サンプルの成膜面を合わせて入れ締結し、300 °C 24 h 大気環境下で接合を行った。試料(c)については、T:20nm /Cu-Pd:2000 nm / Ti: 100 nm として成膜を行った。その後、300°C 24h のアニールを実施し、接合品と同等の熱履歴を与えた。

B 断面形状観察用試料の作製及び観察

成膜した試料の断面形状観察を実施するため、試料を劈開し、5mm□-10mm□に個片化し、イオンミリング装置（JEOL 社製 IB-19500CP）により断面加工を実施した。その後、SEM-EDS(JEOL 社製 JSM-IT200LA)で観察(SEM)及

び元素分析(EDS)を行った。

Table.1 スパッタ成膜の成膜条件

装置	キャノンアネルバ社製 L-332S-FH
成膜条件	100 W, 0.35 Pa
湿度	(a)45 %, (b)98 %, (c)92 %

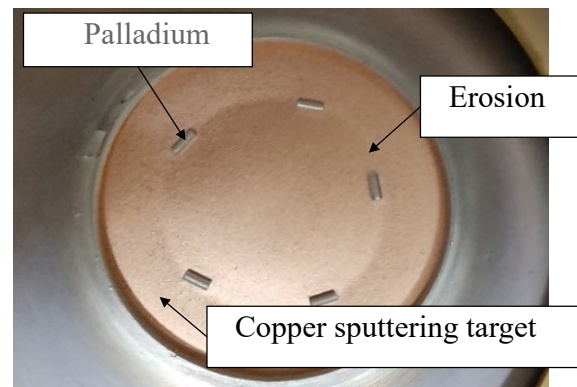


Fig.1 Cu-Pd 同時スパッタ法による Cu-Pd 合金作製

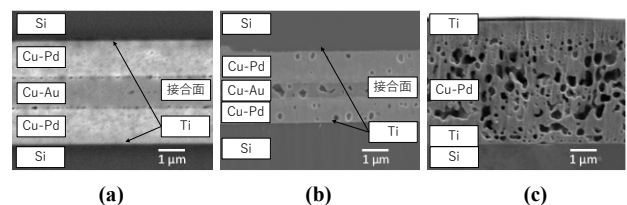


Fig.2 各試料の断面 SEM 観察結果

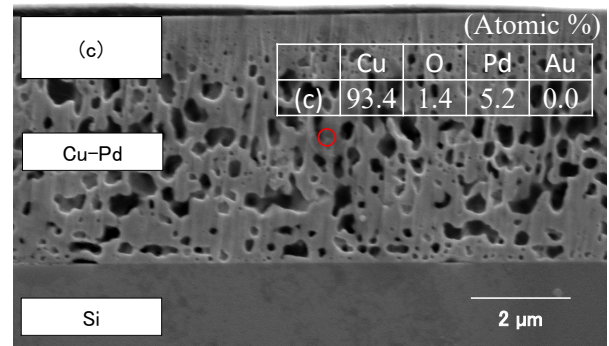


Fig.3 (c)試料の断面 SEM-EDS

3. 実験結果および考察

Fig.2 に(a)~(c)各試料の断面 SEM 観察結果を示す. それぞれの膜厚は, (a)~(c)の想定膜厚 2 μm に対して(a) 3.9 μm, (b)2.64 μm, (c)4.6 μm であった. これは, 通常の成膜ではステージを回転させることで膜厚の均一化を図るが, 本実験では, 成膜レート向上を目的とし, 静止して成膜を実施したため, ターゲットとサンプル設置位置によって成膜レートが異なった結果だと思われる.

ポーラスの評価については, 断面の面積に対するポーラスの面積比をポーラス率とした時, 試料(a)の湿度 45%では発生しなかったが, 湿度 90%以上になるとポーラス形状を形成した.

接合品は, 接合界面に酸化防止用の Au が成膜してある. この Au と Cu-Pd 間では濃度勾配があるため, 拡散速度が上がり, ポーラス形状を形成すると思われたが, 非接合材料においても多数のポーラス形状が形成できていた. これにより, 拡散がポーラス形状の主要因でなく湿度が主要因であると考えている.

また, ポーラス率が一番高い試料(c)について SEM-EDS 評価を実施した. Fig.3 に(c)の断面試料 SEM -EDS の結果を示す. 元素分析の結果から Cu-Pd 膜には O がほとんど存在していないことを示している. これは, 成膜時に水が存在してもプラズマ中で O が発生しなかったことを示唆し, さらにアニール中においても大気中の酸素によって酸化しなかったことを示す.

今回, ポーラス形状の形成メカニズムについて, 次のように考えた.

パラジウムは, 水素吸蔵する金属であり, 約 1000 倍の体積が Fig.4 のように八面体格子間隙に吸蔵されていると考えられている[6]. さらに, 室温から 200°C以上に加熱す

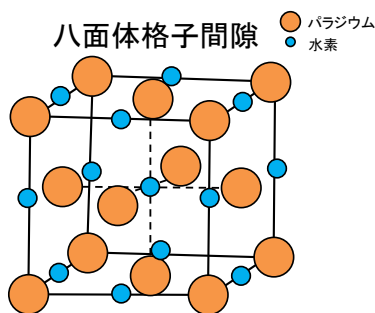


Fig.4 パラジウムの間隙に吸蔵した水素概要図

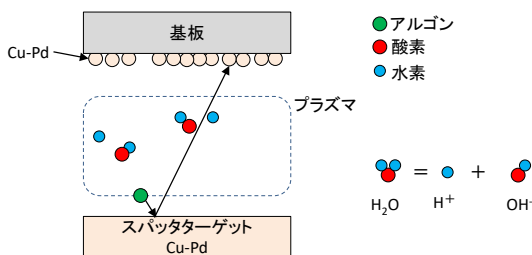


Fig.5 スパッタ時の水の挙動

るとパラジウムから水素が脱離し, ポーラス形状が形成されると推測できる[7].

この原理を利用するとスパッタ成膜時に水を導入することで Ar プラズマと共に装置内にある水(H₂O)は, Fig.5 のように H⁺と OH⁻に分離され, 分離した H はパラジウムにスパッタ成膜を継続しながら吸蔵される. その後, 室温から 200°C以上で加熱すると水素がパラジウムから脱離し, ポーラス形状の薄膜が形成できるものと推測する.

4. 今後の展開

次世代半導体では, Cu を使用したハイブリッド接合が注目されており, 次世代実装技術として主流になると思われる. 我々も Cu に耐腐食性機能を持たせた Cu-Pd 合金の研究開発を進めてきた中, 湿度の高い日に Cu-Pd スパッタ成膜を実施するとポーラス形状をした薄膜が形成できる現象を見出した.

ポーラス形状の電極は, 通常の電極と比較するとヤング率が見かけ上低くでき, 応力集中の緩和が期待できるため, 次世代半導体技術に向けたハイブリッド接合にも有益な電極であると考えている.

本研究では, 成膜時の湿度と接合層構造等の各条件から, ポーラス形状の形成過程を推測したが, 今後, 水蒸気を活用した成膜法などを検証し, 任意の場所にポーラス形状を作製するための技術の確立を目指していきたい.

【参考文献】

1. Shunsuke Nemoto et al., ICEP2019, 56, (2019).
2. 根本俊介 他, MES2021, 231 (2021).
3. 根本俊介 他, MES2022, 129 (2022).
4. 根本俊介 他, 2022 JIEP ワークショップ, 9 (2022).
5. 陣伝形 他, 工業材料, Vol.70 No. 1 27, (2022).
6. 有賀哲也, 表面化学, Vol.27, No. 6 341, (2006).
7. 有賀哲也, 真空, Vol.42, No.12 1048, (1999).

【外部発表】ポスター発表 1 件 特許出願 1 件

オープン CAE を用いた電気-熱連成解析による パワー半導体の温度シミュレーション

八坂 慎一（電子技術部電子デバイスグループ）

1. はじめに

パワー半導体を実装したパワーモジュールの信頼性を考えるとき、有限要素法（FEM）などを用いた数値解析により動作時の様々なストレスを検証することが一般的に行われている。パワー半導体の実装分野でコンピュータ支援エンジニアリング（CAE）を用いて電気の解析を行う場合、半導体のチップ部分の電気特性を再現するために一次もしくは二次の温度特性を持った抵抗率を設定することが多いが（文献1など）、このような単純な抵抗体のモデルでは熱過渡解析で行うような半導体の温度特性を利用したジャンクション温度の計測を、シミュレーションで正確に再現することができない。

オープン CAE はオープンソース CAE ともいい、ソースコードを公開し自由な利用や頒布を促進することを目的とした CAE 用ソフトウェアのことである。ソースコードが公開されているためソースコードのレベルで計算過程や計算結果を検証できること、プログラムの改変も可能であることから解析の自由度が高いこと、低コストで導入できること、などのメリットがある。一方、ソースコードの解析・改変にはプログラミングの知識を必要とすること、商用ソフトウェアと比較するとサポートが弱いこと、オープンソースソフトウェア独特のライセンス条項があり、無条件に利用できるわけではないこと、などのデメリットもある。実装分野では計算結果に対する信頼性を要求される場面が多く、オープン CAE の利用が他の分野より低いのが現状である。

パワーサイクル試験は主にパワー半導体を対象としてデバイスに断続的な通電を繰り返し、半導体のチップに周期的な発熱と冷却を引き起こすことによってデバイスや実装構造の信頼性を確認する試験方法である。半導体のチップ温度つまりデバイスのジャンクション温度が何℃まで上昇したか、あるいは何℃まで冷却されたか、を計測することが重要であるが、パワーサイクル試験時に計測しているジャンクション温度が妥当な値であるかどうかについては CAE を利用したシミュレーションの結果を活用することが有効である。

以前の報告では、SiC ショットキーバリアダイオードを銀ナノ粒子接合材料で銅板に接合したサンプルを用いて、パワーサイクル試験による接合材料の耐久性の評価を行った結果について示した（文献2）。パワーサイクル試験などの評価結果の妥当性を検証するためには、試験中のサンプル内の温度分布や接合材料の応力・ひずみなど

の変化を詳細に分析する必要があるが、これらの物理量を直接計測することは困難であるためシミュレーションによる解析が必須となる。また、パワーサイクル試験では接合材料のダメージ評価において熱過渡解析による構造関数を指標とすることもあるため、シミュレーションを行う場合は熱過渡解析も考慮した電気-熱連成解析を行う必要がある。この部分については過去に、抵抗体の導電率に温度と電流密度の関数を設定したダイオードのモデルを提案し、回路シミュレータを用いた電気-熱連成解析に適用可能であることを示した（文献3）。さらにこのモデルの考え方を三次元に展開して、オープン CAE を用いた電気-熱連成解析によって熱過渡解析のシミュレーションを行い実測値とシミュレーションの結果が一致することを報告した（文献4）。これらの結果から、提案したモデルはパワーデバイスの電気-熱連成解析による熱抵抗測定結果の解析に有効であると判断できるので、次にパワーサイクル試験への適用が考えられる。本研究ではパワーサイクル試験におけるデバイスの温度変化についてオープン CAE によるシミュレーションを行い、実測値との比較を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 シミュレーションモデル

本研究で用いたモデルは文献4と同様に炭化ケイ素（SiC）のショットキーバリアダイオード（SiCSBD Wolfspeed 社 CPW5-1200-Z50B）を使用し、半導体の電気特性として、導電率に温度と電流密度の関数を組み込んだモデルとした。この SiCSBD の断面模式図を図1に示す。最上部がアルミニウムの電極となり、その下にジャンクション部、ドリフト層、SiC ウェハの順になっている。ジャンクション部については本来ショットキー接合部であり、厚さを持たない構造であるが、ジュール熱を発生させるため体積要素とする必要があり、1 μmの厚さを持つ構造とした。表1にモデルの各構造に設定する物性値を示す。ジャンクションの導電率 σ_1 は素子の温度特性に相当するため、次式のように設定する。

$$\sigma_1(j_z, T_1) = \frac{J_z \cdot d_1}{V_0 + V_a \times (T_1 - 273.15)} \quad \dots (1)$$

ここで、 J_z は電流密度の厚さ方向（Z軸方向）の成分でダイオードの順方向を正としている。 T_1 はジャンクションの各要素の温度[K]、 d_1 はジャンクションの厚さ（1 μ

m) である。V₀ と V_a はデバイスの温度特性に相当する。このように導電率を設定することによって、ジャンクションを流れる電流によらずジャンクションの両側に温度 T₁ に応じた電位差が発生する。

次に、ドリフト層の導電率 σ₂ はダイオードの直列抵抗成分に相当するため、次式のように設定する。

$$\sigma_2(T_2) = \frac{d_2}{S_2 \cdot R_s \cdot \{1 + trs1 \cdot (T_2 - T_0) + trs2 \cdot (T_2 - T_0)^2\}} \dots (2)$$

ここで、T₂ はドリフト層の各要素の温度 [K]、d₂ はドリフト層の厚さ (10 μm)、S₂ はドリフト層の面積 (4.9 mm×4.9 mm=24.01 mm²) である。R_s、trs1、trs2、T₀ は直列抵抗成分の SPICE パラメータに相当する。R_s、trs1、trs2 の値については、通電時のシミュレーションを行って加熱電流に対する温度安定後の順方向電圧 (V_D) の値が実測値と合うように設定した。本研究で使用した各パラメータの値を表 2 に示す。

電気-熱連成解析を行うソフトウェアはオープンソース CAE ソフトウェアである Elmer (文献 5) を用いた。Elmer はフィンランドの国営企業 (CSC - IT Center for Science Ltd.) で開発されたソフトウェアであり、幅広い物理モデルに対応していること、それらの物理モデルを連成させた連成解析の機能が充実している、といった特徴がある。本研究で提案するデバイスモデルでは抵抗体の導電率に電流密度の関数を設定しているが、Elmer の電流解析のソルバーでは電流密度の値を使用して導電率を計算することを想定していないため、ソースコードを変更して目的の計算が可能となるようコンパイルを行ったソルバーを使用している。

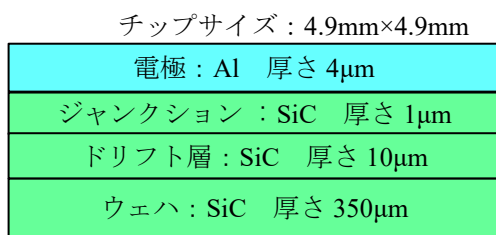


図 1 SiCSBD の断面模式図

表 1 SiCSBD の物性値

構造	熱伝導率 [W/m·K]	比熱 [J/kg·K]	密度 [kg/m ³]	導電率 [S/m]
電極(Al)	238	900	2700	3.4×10 ⁷
Junction	380	714	3200	(1) 式
Drift	380	714	3200	(2) 式
Wafer	380	714	3200	5.0×10 ³

表 2 各パラメータの設定値

パラメータ	設定値
V ₀ [V]	0.830409174
V _a [V/K]	-1.690565×10 ⁻³
R _s [Ω]	0.0065397
trs1 [K ⁻¹]	7.68283×10 ⁻³
trs2 [K ⁻²]	5.79167×10 ⁻⁵
T ₀ [K]	273.15

表 3 実装材料の物性値

構造	熱伝導率 [W/m·K]	比熱 [J/kg·K]	密度 [kg/m ³]	導電率 [S/m]
ゲルシート	6.5	1550	980	1.0×10 ⁻⁹
基板 85Mo-15Cu	108	280	10010	1.89×10 ⁷
Ag sinter	70	350	10500	4.3×10 ⁷
リボン Al	238	900	2700	3.4×10 ⁷
端子 Cu	400	380	8930	4.0×10 ⁷

2.2 シミュレーションと実際の比較

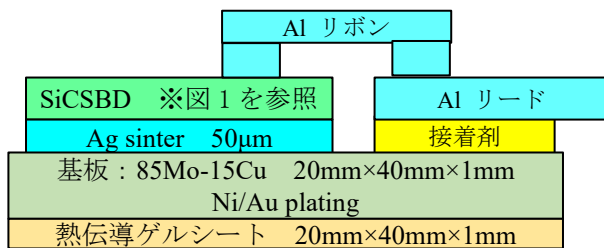
提案するデバイスモデルの妥当性を検証するため、SiCSBD を実装したサンプルを作製し熱過渡解析を行った実測値とシミュレーションの結果から算出した構造関数について比較を行った。試作したサンプルの構造と写真は図 2 のとおりであるが、文献 4 と異なりアルミニウムリボンを用いたワイヤーボンディングを行っている。サンプルの冷却は熱伝導ゲルシートを介してサンプルを水冷ヒートシンクに取り付け、水温 25℃ の冷却水を流して冷却を行った。熱過渡解析の測定条件は、加熱時間 100 秒・冷却時間 100 秒、加熱電流を 25A とした。冷却時には電流を 0 とするのではなく 20 mA の電流を流し、この電流に対する V_f の値を計測してジャンクション温度に換算した。この冷却時の温度プロファイルから JEDEC (JEDEC SOLID STATE TECHNOLOGY ASSOCIATION) の規格に準拠した方法 (文献 6) で構造関数を算出した。

FEM による電気-熱連成解析については物性値として表 1 と表 3 の値を用い、電気境界条件として図 2 (c) のリードの端部 (アノード) に電流を設定し、カソードに 0 V の電位を設定した。温度境界条件としては、電流の流れる構造部にジュール熱による発熱を熱源として設定し、アノード面、カソード面には熱伝達率 3000 W/(m²·K)、熱伝導ゲルシートの下面には熱伝達率 4000 W/(m²·

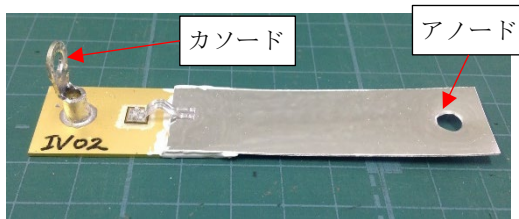
K), 参照温度 298.15 K (25°C) の冷却面を設定した. 熱過渡解析のシミュレーションでは, 実測と同様に加熱電流を 25A として設定し, 加熱時間 100 秒・冷却時間 100 秒とし, 冷却時には電流を 0 とするのではなく 20 mA に設定して, 冷却時のアノード面の電位の平均値を取得した. なお, 得られた温度プロファイルはデータの数が多い構造関数を算出するためには十分ではないため, 補間あるいは外挿を行って構造関数算出用のデータとした.

次に, パワーサイクル試験の試験条件については, ON/OFF 時間を 2sec/18sec とし加熱電流をジャンクション温度の最大値 (T_{jmax}) が 175°C, 200°C, あるいは 225°C となるように制御しながら試験を行った. サンプルの冷却は, 熱抵抗測定と同様に熱伝導ゲルシートを介してサンプルを水冷ヒートシンクに取り付け, 文献 2 のパワーサイクル試験の冷却条件とあわせて水温 65°C の冷却水を流して冷却しながら測定を行った. 試験開始後 100 サイクルまで計測を行い 100 サイクル時の電圧プロファイルをシミュレーションとの比較に用いた.

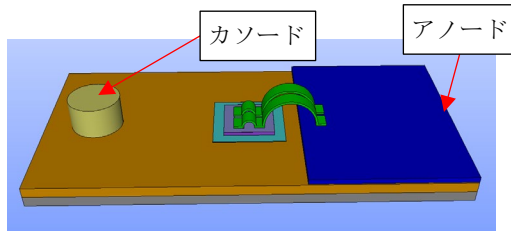
パワーサイクル試験のシミュレーションについては熱過渡解析で使用したモデルをそのまま使用し, 境界条件については熱抵抗測定のシミュレーションと同様に, アノードに電流値を設定しカソードに 0V の電位を設定した. 加熱電流値については T_{jmax} が 175°C, 200°C,



(a) 断面模式図



(b) サンプル写真



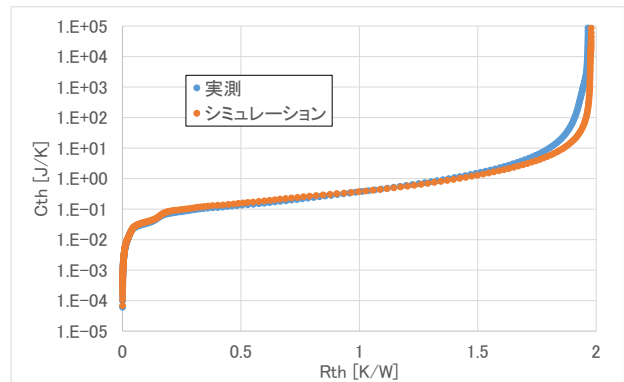
(c) 解析用 3D モデル

図 2 試作サンプルと解析モデル

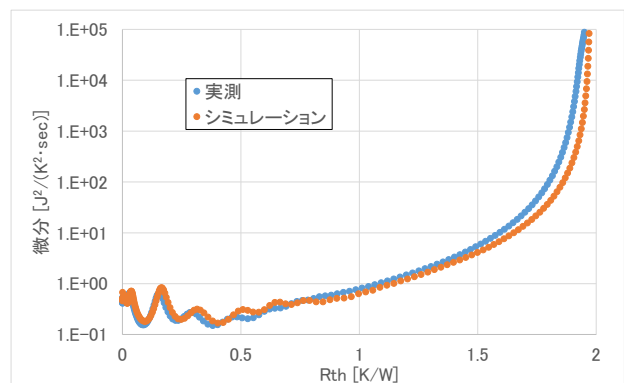
225°C の 3 条件となるように表 4 の値に決めてシミュレーションを行った. この解析モデルでは試作サンプルによる実測と異なり水冷ヒートシンクや冷却水の循環系などは考慮しておらず, 熱伝導ゲルシートの下面に熱伝達率を設定している. そのため温度安定に要する時間が短く 3 サイクルのシミュレーションを行ったところでほとんど温度安定に達していた. そこで解析時には, 3 サイクルのシミュレーションを行い, 3 サイクル目の電圧プロファイルと温度プロファイルを実測との比較に用いた.

3. 実験結果

図 3 に試作サンプルで計測した熱過渡解析による構造関数と, シミュレーションの結果から算出した構造関数の比較を示す. (a) は通常の構造関数を, (b) は微分構造関数を示している. 全般的には, 実測とシミュレーションで通常の構造関数も微分構造関数も一致しているといえる. グラフの右側, つまりデバイスから遠い領域では若干のずれが見られるが, これはシミュレーションでサンプル裏面に熱伝達率を設定しそこから先の水冷ヒートシンクや冷却水およびチラーなどの構造を省略しているのに対して, 実測では水冷ヒートシンクや冷却水およびチラーなどが存在するためその影響が測定結果に表れていると考えられる.

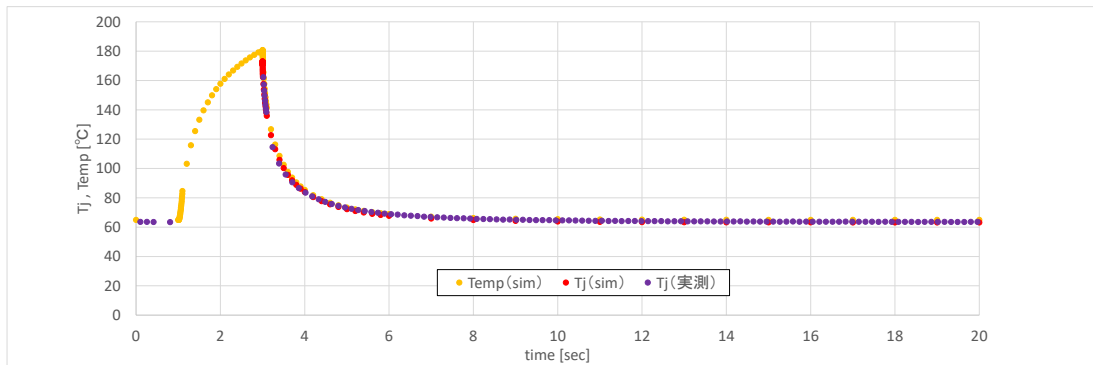


(a) 構造関数

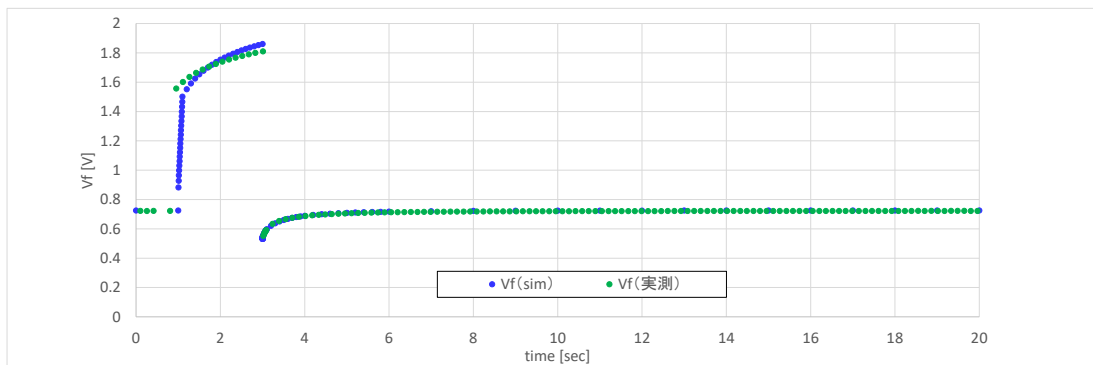


(b) 微分構造関数

図 3 試作サンプルによる実測とシミュレーションによる構造関数の比較

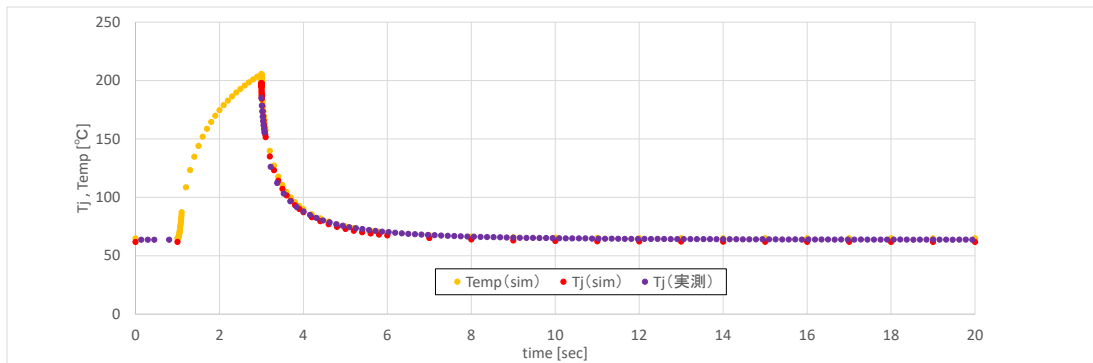


(a) 温度プロファイル

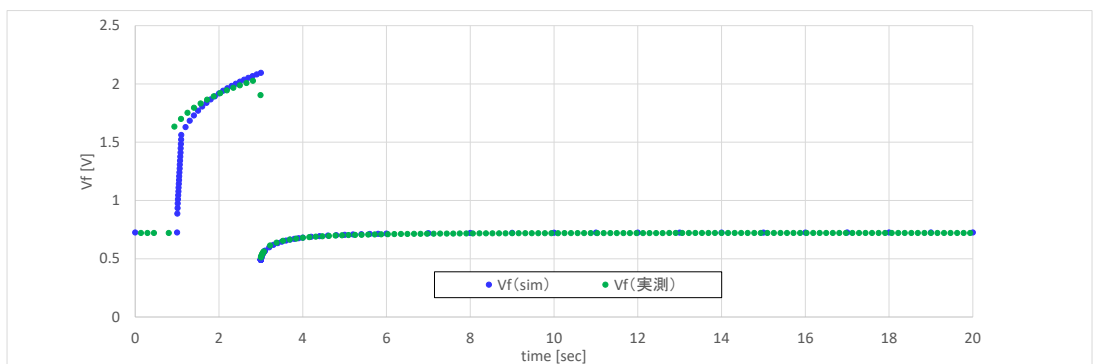


(b) 電圧プロファイル

図4 パワーサイクル試験時の温度プロファイルと電圧プロファイルの比較 (Tjmax 175°C)

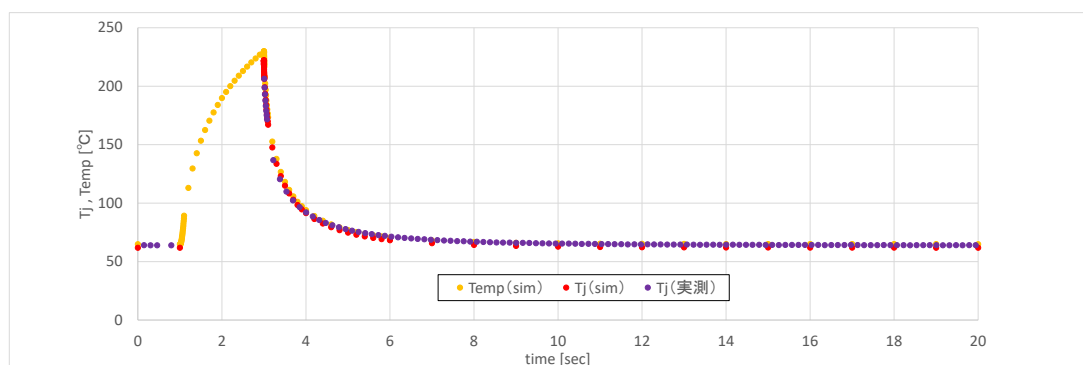


(a) 温度プロファイル

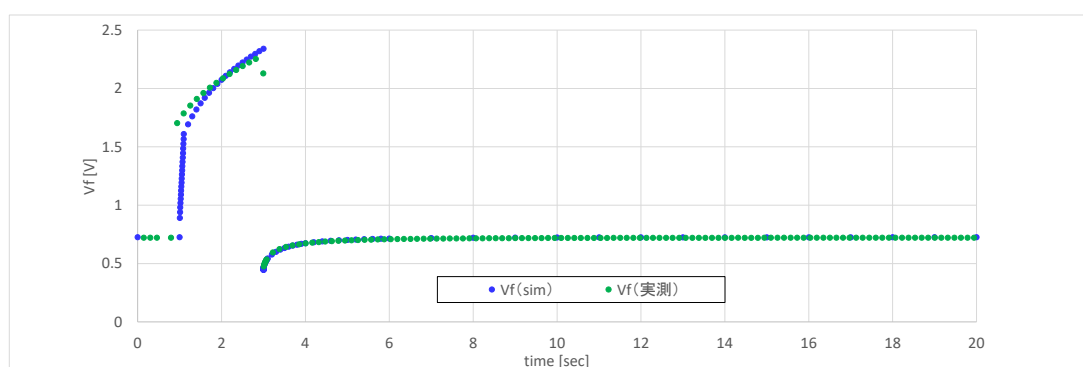


(b) 電圧プロファイル

図5 パワーサイクル試験時の温度プロファイルと電圧プロファイルの比較 (Tjmax 200°C)



(a) 温度プロファイル



(b) 電圧プロファイル

図6 パワーサイクル試験時の温度プロファイルと電圧プロファイルの比較 (Tjmax 225°C)

次に、図4～図6にTjmaxが175°C、200°C、225°Cの3条件を目標としたパワーサイクル試験時の温度プロファイルと電圧プロファイルの比較を示す。図中の温度プロファイルについて、Temp(sim)と表記しているデータはシミュレーションによるデバイスの最高温度を、Tj(sim)についてはシミュレーションによる冷却時の電圧プロファイルからデバイスの温度特性を利用して計算したジャンクション温度を、Tj(実測)については実測した冷却時の電圧プロファイルからデバイスの温度特性を利用して計算したジャンクション温度を示している。3条件ともにデバイスの温度特性を利用して計算したジャンクション温度については実測とシミュレーションによる結果はよく一致しているが、Temp(sim)つまり温度解析の結果から算出したデバイスの最高温度とは一致していない。これはデバイスの温度特性とVfの計測値から計算したTjmaxは、デバイス全体の電氣的に平均化された温度に相当するので、必ずしもデバイスの最高温度とは一致しないことを示している。また、加熱時の電圧プロファイルは一致しておらず加熱電圧についてはシミュレーションでは十分には再現できていない。加熱時の電圧プロファイルを見ると、どの加熱条件においても実測でのVfの立ち上がりはシミュレーションの結果と比較して緩やかになっている。加熱時の電流はほぼ一定値で制御されていると考えてよいので加熱時の電圧はデバイスの温度によって

変化していると推測できる。したがって、加熱時における電圧の実測値とシミュレーションの差は、シミュレーションによるデバイスの温度変化が実際の計測と比較して立ち上がりが速くなっているか、シミュレーションで使ったデバイスの温度特性が実際のもものと異なっている可能性が考えられる。しかしながら、実際の計測では加熱時のジャンクション温度は計測できないため、現状ではこの加熱時の温度変化の差については確認できていない。表2のデバイスの温度特性は実測によるI-V特性の温度変化に基づいているが、この測定はサンプルを恒温槽の中に入れてサンプル全体を一定温度に制御した状態で電気特性を測定している。一方、パワーサイクル試験においては、温度はチップとその周囲において上昇しているためサンプルには温度があまり上昇していない部分が存在する。例えば図2のアルミリードや基板についてはパワーサイクル試験時には温度があまり上昇していないと考えられる。デバイスの温度特性を計測している際にはこのアルミリードや基板についても周囲と同様に加熱されているため、今回のモデルのようにアルミニウムや85Mo-15Cuの抵抗率の温度変化を考慮していないと温度特性にずれが発生する可能性がある。次に、表4に冷却時のVfの計測値から推測した実測のTjmax、シミュレーションによる冷却時のVfの計算値から推測したシミュレーションによるTjmax、シミュレーションの温度解析の結果によるチップの最高温度を示す。Tjmaxについて

てはシミュレーションによる結果と実測値の差は1℃以内であるが、シミュレーションによるチップの最高温度は7℃以上高い値を示している。この結果は冷却時の温度プロファイルから計算した T_{jmax} はデバイス全体の温度分布を考慮した電気特性に基づく V_f の値から算出されているため、チップの平均的な温度を示しており、チップの局所的な最高温度とは異なっていると解釈することができる。実測ではチップの温度分布は計測できていないがこれらの結果から実際にチップの温度分布を計測すると T_{jmax} よりも高くなっている部分が存在する可能性がある。

これらの温度差については、実装材料の耐久性に影響する可能性があるため、パワーモジュールの信頼性を考える上で考慮しておく必要があると思われる。今後はこの温度差や電圧プロファイルの差の原因を調査し、シミュレーションによる解析結果が正しいのか、他の実装材料の温度依存性など別の要因をシミュレーションに反映させる必要があるのか、などを確認する必要がある。

4. まとめと今後の展開

抵抗体に電流密度と温度の関数を組み込んだ導電率を設定することにより、半導体の温度特性を簡易的に再現する FEM モデルを用いて、オープン CAE による電気-熱連成解析を行う手法について検討を行った。SiCSBD を実装した試作サンプルについて、熱過渡解析の実測とシミュレーションによる解析結果との比較を行ったところ、シミュレーションと実測で構造関数が一致し、提案するモデルの妥当性が確認できた。

このモデルを使用してパワーサイクル試験の試験条件にしたがったシミュレーションを行い実測による測定結果と比較を行った。冷却時の温度プロファイルや電圧プロファイルについては、シミュレーションと実測はよく一致したが、加熱時のデバイスの最高温度と冷却時の温度プロファイルから算出したジャンクション温度には差があり、また加熱時の電圧プロファイルについては実測の値はシミュレーションの結果と比較して緩やかになっていることが分かった。

今後は加熱時の電圧プロファイルの差の原因を確認するために、アルミニウムや銅および 85Mo-15Cu などの材料についても抵抗率の温度依存性を考慮したモデルによって解析を行い、その結果に基づいて解析モデルの見直しを行う予定である。

表 4 実測とシミュレーションの比較

試験条件 (目標温度)	175℃	200℃	225℃
実測の加熱電流 [A]	34.7	37.9	40.1
シミュレーションの設定 電流 [A]	34.49722	37.53265	39.84700
実測の T_{jmax} [℃]	174.3	199.9	224.5
シミュレーションによる T_{jmax} [℃]	175.0	200.0	225.0
シミュレーションによる チップの最高温度 [℃]	182.1	207.3	232.3

【参考文献】

1. 森田滉隆, 干強: ” 電気-熱-構造連成解析を用いた車載用パワーモジュールの評価方法の確立”, 第二十四回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 (2014), 2C4-3.
2. 八坂慎一, 田口勇, 篠原俊朗: ” 高温パワーサイクル試験による銀ナノ粒子接合材料の信頼性評価”, 第33回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 (2019), 12B1-02.
3. 八坂慎一, 篠原俊朗: ” 回路シミュレータ (LTspice) による電気-熱連成解析用デバイスモデルの検証”, 第34回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 (2020), 4D2-01.
4. 八坂慎一, 篠原俊朗: ” オープン CAE によるパワー半導体の電気-熱連成解析と熱過渡解析への応用”, 第30回マイクロエレクトロニクスシンポジウム (2020), 1A1-1.
5. <https://www.csc.fi/web/elmer> (参照日: 2023/7/14)
6. JEDEC Standard JESD51-14: ” *Transient Dual Interface Test Method for the Measurement of Thermal Resistance Junction-to-Case of Semiconductor Devices with Heat Flow through a Single Path*”, November 2010

研究報告2023 目次 【情報・生産技術部】

- ◆ 中小製造業における工場のスマート化に向けての一検討…………… 24
 千家 雅之（情報・生産技術部 システム技術グループ）

- ◆ 機械学習を用いた切削加工面粗さの判別…………… 26
 横田 知宏（情報・生産技術部 加工評価グループ）
 奥田 誠（情報・生産技術部 システム技術グループ）

中小製造業における工場のスマート化に向けての一検討

千家 雅之 (情報・生産技術部 システム技術グループ)

1. はじめに

近年デジタル・トランスフォーメーション（以降、DX）の実現に向けて各所で様々な取り組みが行われており、経済産業省や総務省が中心となって取りまとめた文書が公開されている⁽¹⁾⁽²⁾。DX 白書⁽¹⁾によると、中小企業における DX は大企業と比べて進んでおらず予算や IT 人材の確保が課題であると報告されている。

一方、製造業に関しては製造業 DX として進められており、DX の実現方法の一つとして工場のスマート化が関心を集めている。これはセンサーやカメラ等によってデジタル化された製造現場の情報を蓄積・分析・活用するための基盤を整備することである。この工場のスマート化の実現は工場作業員と経営層間の情報共有を促進しデータ駆動型経営を支える重要な取り組みであるが、高速で信頼性が高い情報通信システムの導入は多くの中小工場にとって費用対効果の面から慎重にならざるを得ない。より安価でより単純な製造現場の情報を共有する方法が望まれる。本稿では工場のスマート化の目的を整理した後、中小工場向けにクラウドベースの表計算ソフトを用いる方法を紹介する。

2. スマート化の目的と性能要件の関係

工場のスマート化によって実現したいことは各社各様ではあるが、文献⁽³⁾では多数ある事例を分類・整理してひな型（ユースケース）としてまとめている。そこでは 44 のひな型が紹介されているが、「データの収集」、「データの伝送」、「データの蓄積」、「データの可視化」の 4 つのひな型が基礎になると述べられている。スマート化によって実現したいことが上位にありそれによって基礎となる 4 つのひな型の性能要件が決定される。例えば実現したいことが高精細カメラを用いた外観検査であればそれに見合った性能が 4 つのひな型に求められる。すなわちスマート工場の情報通信システムに求められる性能はスマート化の目的によって変わるため、目的が曖昧であったり目的が複数あったりすると構想段階で性能を絞り込むことは難しい。しかし、構想段階で目的を明確化することも難しいため、スマート工場では情報通信システムを変化していく目的に合わせて能動的に改良していくことが推奨される。

3. 中小工場のスマート化へに向けての一検討

3.1 スマート化の対象とする中小工場

本稿では社内に DX 推進業務に従事できる IT 人材が十分ではなく DX 推進業務を外部委託することも難しい中小製造業の工場を想定する。専門外ではあるが IT に関心がある従業員が外部機関の協力を得ながら DX 推進業務を担当する場合を想定する。

3.2 表計算ソフトを用いる方法

先に述べたように工場内の情報通信システムは継続的に改良するものと捉え、より単純化した仕組みでその構築に着手することも選択肢になる。その考えに従い本稿ではスマート工場に求める性能要件を深く考慮しない。また、中小工場においては、前述した 4 つのひな形の中で特に「データの伝送」及び「データの蓄積」が問題であり、限られたリソースで情報通信システム（通信インフラやデータベースシステム等）を構築・運用するハードルは高く、低コストで実装する方法が望まれる。

本稿では上記方針に沿う方法の一つとしてクラウドベースの表計算ソフトを用いる方法を採用する。この方法によってインターネットに接続できれば使い慣れている表計算ソフトでデータの蓄積と可視化が可能になる。また、データの蓄積をするためのシステムを工場内に持つ必要がないためデータの伝送に必要なネットワークの構成も簡略化される。図 1 にシステムの概要図を示す。シングルボードコンピュータ（以降、SBC）は通信モジュールの搭載もしくはモバイルルータ等の通信端末への接続によってインターネットに接続可能となる。センサーは SBC の基板に直接もしくは拡張ボードを通して接続される。SBC が取得したセンサー値は Web API を通じてクラウドベースの表計算ソフト上のワークシートに書き込まれる。PC から Web アプリケーションの表計算ソフトにアクセスすればデータを表示することができ、ワークブックの共有設定を変更することで取得したセンサー値を社内で共有できるようになる。

3.3 試作したシステム

前節の方法を確認するために、SBC に Raspberry Pi 4 Model B を用いて SBC が取得した光センサーの値をクラウド上で動作する Microsoft Excel Online 上のワークシートに一定間隔で書き込むというシステムを試作した。試作システムに利用した SBC とセンサーを図 2 に示す。インターネットへの接続は試作段階のため有線で行った。

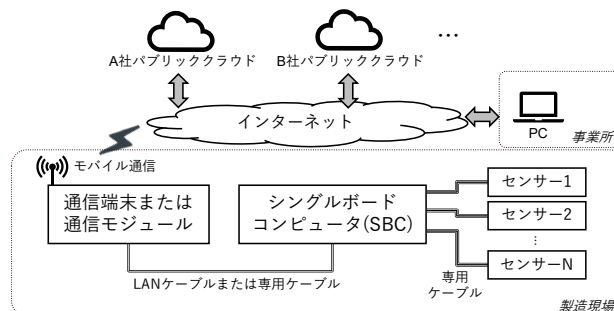


図1 システムの概要図

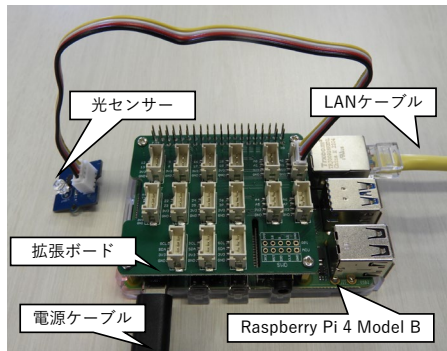


図2 試作システムに用いた SBC とセンサー

データの可視化は PC の Web ブラウザからクラウド上にある目的の Excel ファイルを Excel Online で開くことで実行できる。その様子を図3に示す。図3(a)はデータ蓄積用のワークシートの画面であり、最新のセンサー値を表で確認できる。図3(b)はデータ可視化用のワークシートの画面であり、Excel Online の機能を用いて利用者に分かりやすい形で情報を表示できる。ここでは Excel Online のピボットテーブルとグラフ作成の機能を用いてセンサー値を時系列で表示している。

SBC から Excel Online への接続は Microsoft Graph API を用いた。Microsoft Graph API を利用するために事前準備として、Azure Active Directory にログインして API を利用するアプリケーションの情報を登録し、そしてそのアプリケーションのアクセス許可及びアクセストークンを取得するための設定を行った。Excel ファイル上の Table 1 (図3(a)の表) への書き込みは下記のエンドポイントを通じて行った。

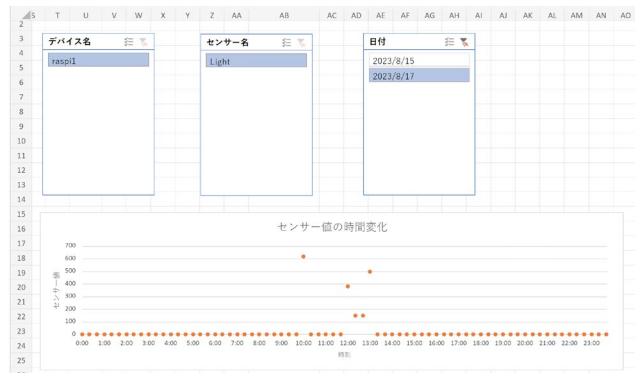
```
https://graph.microsoft.com/v1.0/users/{user-id}/drive/root:/Sample.xlsx:/workbook/tables/Table1/rows/add
```

一定間隔でセンサー値を取得し POST コマンドを用いて上記エンドポイントへ時刻とセンサー値を含むデータレコードを送信する処理を Python 3 で実装した。

応答性能の問題から秒単位のデータの書き込みは難しいが、分単位のデータの書き込みができることを確認できた。

	A	B	C	D	E	F
1	デバイス名	センサー名	日付	時刻	値	
2	raspi1	Light	2023/8/15	17:38:06	617	
3	raspi1	Light	2023/8/15	17:38:18	617	
4	raspi1	Light	2023/8/15	17:38:32	617	
5	raspi1	Light	2023/8/15	17:38:45	617	
6	raspi1	Light	2023/8/15	17:38:57	617	
7	raspi1	Light	2023/8/15	17:39:09	617	
8	raspi1	Light	2023/8/15	17:54:05	617	
9	raspi1	Light	2023/8/15	17:54:17	618	
10	raspi1	Light	2023/8/15	17:54:28	617	
11	raspi1	Light	2023/8/15	17:54:42	617	
12	raspi1	Light	2023/8/15	17:54:54	617	
13	raspi1	Light	2023/8/15	17:55:07	617	
14	raspi1	Light	2023/8/15	17:55:21	617	
15	raspi1	Light	2023/8/15	17:55:32	617	
16	raspi1	Light	2023/8/15	17:55:43	617	
17	raspi1	Light	2023/8/15	17:55:58	615	
18	raspi1	Light	2023/8/15	17:56:09	576	
19	raspi1	Light	2023/8/15	17:56:22	539	
20	raspi1	Light	2023/8/15	17:56:34	546	

(a) データ蓄積用のワークシート



(b) データ可視化用のワークシート

図3 PC のブラウザ上で実行される表計算ソフトの画面

他の実装方法として、Excel Online を使う場合は Azure Logic Apps を経由して Excel ワークシートに書き込む方法や Google Spreadsheet を使う場合は Google Sheets API を利用する方法がある。

4. おわりに

本稿では工場作業員と経営層が情報共有するための基盤をスモールスタートで始めることに焦点を当てクラウドベースの表計算ソフトを用いて情報共有を行う方法を紹介した。懸念事項として、SBC を 4G もしくは 5G 等のモバイル通信網を用いてインターネットに接続する方法を用意する必要があること、大手 IT 企業で提供されているクラウドサービスの利用は基本的に有償 (Microsoft 365 等のサブスクリプションサービスの購入が必要) であること、従量課金制の場合は高頻度のセンサーデータの更新が高コストに繋がる可能性があること、応答性能の問題から秒単位のデータ更新は難しい場合があること、クラウドサービスに接続するためのアクセストークンの取得及び更新の手順が複雑であることが挙げられる。しかしながら、工場側で管理しなければならないソフトウェアやシステムが少なくなるメリットは大きいと考えられる。

本稿で紹介した方法は性能上の制約から適用できる対象は限定されてしまうかもしれないが、中小工場が工場のスマート化を進める上での第一歩になると考えている。

【参考文献】

- (1) 独立行政法人情報処理推進機構 DX 白書有識者委員会：「DX 白書 2023」, <https://www.ipa.go.jp/publish/wp-dx/gmcbt8000000botk-att/000108041.pdf> (参照 2023-08-15)
- (2) 総務省自治行政局：「自治体 DX 推進参考事例集」, https://www.soumu.go.jp/menu_news/s-news/01gyosei07_02000152.html (参照 2023-08-15)
- (3) Lukas Budde, Roman Hänggi, Thomas Friedli and Adrian Rüedy: Smart Factory Navigator, pp.40-55, Springer International Publishing (2023)

機械学習を用いた切削加工面粗さの判別

横田 知宏（情報・生産技術部 加工評価グループ）

奥田 誠（情報・生産技術部 システム技術グループ）

1. はじめに

近年の製造現場では、人手不足、後継者不足などの問題への対応のため、デジタル技術を活用した工程の自動化が進められている。しかしながら、切削加工においてはまだまだ人の経験知が必要な作業が多く、自動化を阻害している。例えば、エンドミル加工において良好な表面性状（加工面粗さ）を得るために、作業者が経験を頼りに加工条件の設定、調整をおこなっている。自動化を進めるためには、工作機械が加工中に自動で加工条件を適切な値に調整することが必要となる。このような自律型工作機械を実現するためには、切削加工で得られる加工面粗さを正確に予測する技術が必要である。そこで我々は加工中のセンサデータから加工面粗さを推定する機械学習モデルの開発を進めている。これまでに、加工面粗さの悪化に大きな影響を及ぼすびり振動の発生を判定可能な機械学習モデルを開発したり。

本研究では、びり振動判定の機械学習モデルを応用し、加工面粗さを特定の閾値で判別する機械学習モデルを作成した。

2. 実験及び結果

スクエアエンドミルによる切削実験をおこない、機械学習に必要なデータを収集した。使用した工作機械は、立形マシニングセンタ V33（牧野フライス製作所製、以下 MC1 と記す）及び 5 軸制御マシニングセンタ VC-X350（ニデックオーケー製、以下 MC2 と記す）である。MC2 での実験環境を図 1 に示す。MC1 でもほぼ同様の環境を構築した。加工中の加速度を測定するために、主軸に加速度センサを設置した。また切削抵抗を測定するために、治具を介して被削材を切削動力計に固定した。直径 10 mm、刃数 2 枚のスクエアエンドミルを用い、ドライで長さ 100 mm の板材（材質 S50C）の側面切削をおこなった。表 1 に示す範囲の中で切削条件の各項目をランダムに選定し、100 通りの組み合わせを設定して 2 台のマシニングセンタで同一条件の実験をおこなった。実験後、表面粗さ測定機 SURFCOM NEX 241 SD2-13（東京精密製）により各条件の被削材の加工面粗さを測定した。算術平均粗さ Ra 及び最大高さ Rz を機械学習の判別データとした。

同一条件で加工した場合の面粗さ Ra について、横軸を MC1、縦軸を MC2 としてプロットした散布図を図 2 に示す。同種のエンドミル、被削材を用いて、同一の切削条件で加工したにも関わらず、加工面粗さが大きく異なっている。これは、工作機械の剛性などの違いが加工面粗さに影

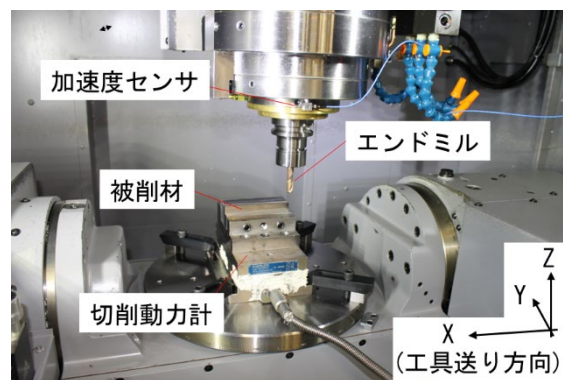


図 1 実験環境（5 軸制御マシニングセンタ）

表 1 切削条件の各項目の設定範囲

項目		設定範囲
切削速度	(m/min)	50～100
一刃当り送り量	(mm/tooth)	0.05～0.15
径方向切込み量	(mm)	0.2～1.0
軸方向切込み量	(mm)	3.0～15.0

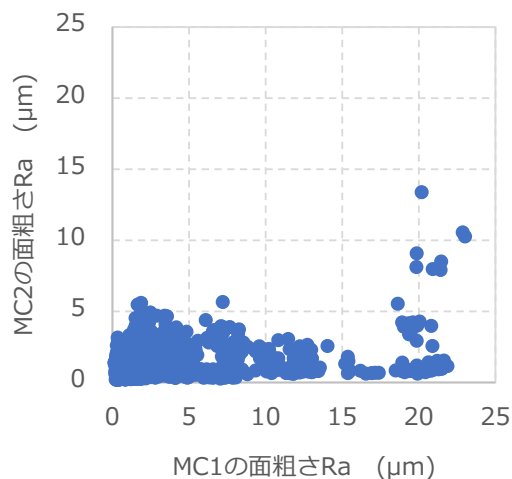


図 2 加工面粗さ Ra の散布図

響することを示している。このことから、異なる工作機械に対して、切削条件のみで加工面粗さを予測することは難しいと考えられる。

本研究では、加工面粗さを特定の閾値で判別する機械学習の分類モデルを作成した。機械学習モデルにはランダムフォレストを用い、加工面粗さ判別の正解率により学習モデルの性能を評価した。正解率とは、予測に用いた全デー

タ件数に対して、加工面粗さを正しく判別した件数の割合である。学習モデルの汎化性能の評価に、全データを条件ごとにランダムに学習データ 8 割、評価データ 2 割で分割してグループ交差検証をおこなった。

機械学習モデルの作成に用いたデータセットは次のとおりである。目的変数は、実験で得られた加工面粗さ Ra 及び Rz を元に 0 または 1 でラベル付けした二値データとした。被削材の切削開始 6 mm の位置から 94 mm までを 4 mm ごとに分割し、その 4 mm 区間ごとに $Ra < 1.6 \mu\text{m}$ かつ $Rz < 6.3 \mu\text{m}$ の場合を 0、その他の場合を 1 にラベル付けた。作成した機械学習モデルでは、目的変数である加工面粗さを 0 または 1 で分類した。説明変数は切削 4 条件（切削速度、一刃当り送り量、径方向切込み量、軸方向切込み量）と、加速度及び切削抵抗のセンサデータから算出した特徴量とした。

センサデータの特徴量の算出方法について述べる。加速度の周波数分析によるパワースペクトル分布を求めると、加工面粗さが大きい区間では 3,000~4,000 Hz のパワースペクトルが大きくなる傾向にあった。3,000~4,000 Hz 以外の周波数領域では加工面粗さによる違いはほとんどなかった。このことから、加工面粗さの判定に 3,000~4,000 Hz のパワースペクトルを用いることが有効であると考えられた。そこで、X、Y、Z 軸方向の加速度データそれぞれについて、3,000~4,000 Hz のパワースペクトルの積分値を特徴量とした。また切削抵抗については、X、Y、Z 軸方向それぞれの 4 mm 区間ごとの最大値を特徴量とした。

ここから、作成した機械学習モデルの評価結果を示す。はじめに切削 4 条件のみを説明変数とした機械学習モデルの正解率を評価した。その結果、正解率は MC1 の場合 79.4%、MC2 の場合 83.3% であり、いずれも十分な値ではなかった。これは、前述した通り加工面粗さに工作機械の剛性や工具ホルダ等の影響が加わっているためである。したがって、機械学習モデルの正解率を向上させるには、工作機械の特性を考慮した説明変数を追加する必要がある。

ランダムフォレストでは各説明変数の重要度を導出することができる。MC1 の場合の各説明変数の重要度を図 3 に示す。径方向切込み量の重要度が他に比べ著しく高かった。この傾向は MC2 の場合でも同様であった。したがって切削 4 条件の中では、加工面粗さには径方向切込み量の影響が大きいことがわかった。

機械学習の正解率を向上させるために、説明変数に加速度特徴量と切削抵抗特徴量を追加した機械学習モデルを作成した。機械学習モデルの正解率を図 4 に示す。切削 4 条件と加速度特徴量を組み合わせた場合に MC1、MC2 いずれも正解率は 90% を超えた。一方、切削 4 条件と切削抵抗特徴量を組み合わせた場合では MC1、MC2 とも 90% を下回った。また、切削 4 条件と加速度特徴量、切削抵抗特徴量をすべて組み合わせた場合の正解率は、切削 4 条件+加速度特徴量の場合と大差なかった。このことから、機械学習モデルに対して切削抵抗特徴量の影響度は小さく、センサデータとしては加速度特徴量の追加のみで高い精度の機械学習モデルを構築できることがわかった。また加速

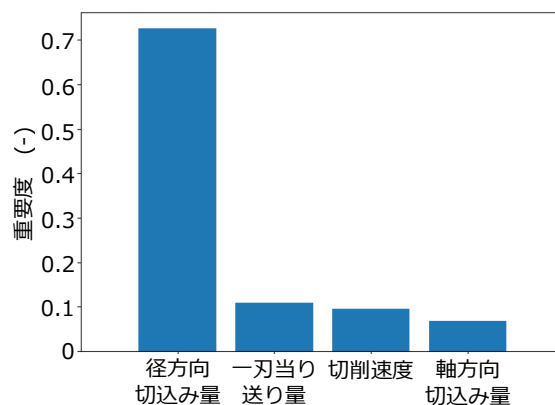


図 3 切削 4 条件を説明変数として作成した機械学習モデルの説明変数の重要度 (MC1 の場合)

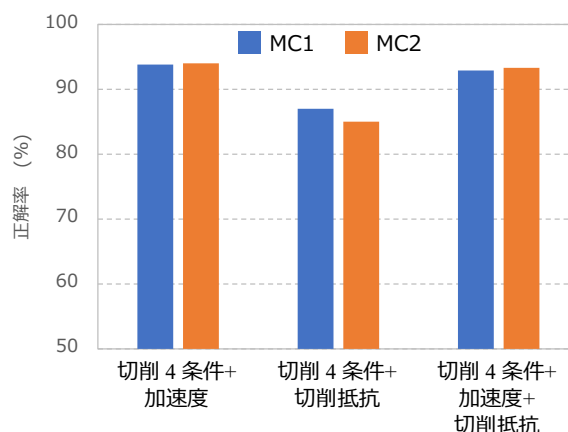


図 4 各種説明変数の組み合わせによる機械学習モデルの正解率

度特徴量の追加により、MC1、MC2 の正解率にほとんど差がなくなった。このことから、異なる工作機械でも主軸の加速度データを説明変数に用いることで、加工面粗さを精度良く推定できることが示唆された。

3. おわりに

本研究では、スクエアエンドミルによる側面切削の実験データから、加工面粗さを特定の閾値で判別する機械学習モデルを作成した。その結果、2 台のマシニングセンタいづれにも高い正解率が得られる機械学習モデルを構築することができた。今後は、工作機械の自律制御への応用を考慮して、機械学習モデルの分類結果から適正な加工条件を出力する手法を開発する。

謝辞

本研究は公益財団法人大澤科学技術振興財団の研究助成金を受けて実施しました。ここに感謝申し上げます。

【参考文献】

- 横田知宏, 奥田誠, 2022 年度砥粒加工学会学術講演会 (ABTEC2022), 345-346(2022)

【外部発表】 口頭発表 1 件

研究報告2023 目次 【化学技術部】

◆ ポリ乳酸の劣化に関する総合的解析	29
村上 小枝子 (化学技術部バイオ技術グループ)	
田中 聡美、加藤 千尋 (化学技術部環境安全グループ)	
津留崎 恭一、武田 理香、羽田 孔明 (化学技術部材料化学グループ)	
高橋 亮 (化学技術部新エネルギーグループ)	
長沼 康弘 (機械・材料技術部解析評価グループ)	
◆ ウェルド及び気泡を有するガラス繊維強化ポリカーボネート射出成形品の破断面	31
荒木 真由美 (化学技術部 環境安全グループ)	
羽田 孔明 (化学技術部 材料化学グループ)	
田中 聡美 (化学技術部 環境安全グループ)	
安田 健 ((地独) 東京都立産業技術研究センター)	
◆ 熱分解GC/MSによるポリアミドの定性分析	34
高橋 亮 (化学技術部新エネルギーグループ)	
◆ 非線形粘弾性指標を用いたゲル化点評価の検討	36
武田 理香、津留崎 恭一 (化学技術部材料化学グループ)	

ポリ乳酸の劣化に関する総合的解析

村上小枝子（化学技術部バイオ技術グループ）

田中聡美、加藤千尋（化学技術部環境安全グループ）

津留崎恭一、武田理香、羽田孔明（化学技術部材料化学グループ）

高橋亮（化学技術部新エネルギーグループ）

長沼康弘（機械・材料技術部解析評価グループ）

1. はじめに

近年、低炭素社会の実現に向けた取り組みとして、バイオプラスチックの積極的な利用が進められている。中でも、ポリ乳酸（PLA）は、生分解性かつバイオマス由来原料から製造可能なため、市場で普及が進んでいるバイオプラスチックの1つである。PLAの用途は、包装材料や農業用フィルム、土木資材など消耗品的な用途で用いられてきたが、近年、ブレンド、アロイ化などで強度や加工性を高めることで自動車部品や電子機器など耐久材への応用も検討されている。

耐久材としての利用にあたっては、一般的なプラスチックと同様に、光・熱・水などの環境因子による劣化を考慮する必要がある。

プラスチックの劣化に関する相談は当所においても数多く寄せられている。プラスチック劣化の原因究明につながる情報を提供するため、多岐にわたる劣化評価・診断法の中から相談内容に応じて適切な手法を選択し、劣化現象を的確かつ迅速に把握することが重要である。そこでわれわれは、状況に応じた適切な解析法選定のための指針を得ることを目的とし、樹脂グレーディング材を対象に、樹脂の機械的特性や加水分解性などの化学的性質の違いを考慮して、劣化の各ステージに応じた評価分析手法を選択する必要性を明らかにしてきた¹⁾。

本研究では、PLAの耐候劣化について分析評価し、劣化現象の特徴について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

PLAは、市販のPLAヘラ（アズワン(株)製）を試験・分析に供した。

2.2 促進耐候性試験

試験には、キセノンウェザーメーターX75LZ（スガ試験機(株)製）を使用した。試験条件は、JIS K 7350-2-1995に準拠し、放射照度 $60 \pm 3 \text{ W/m}^2$ （波長 $300 \sim 400 \text{ nm}$ ）、ブラックパネル温度 63°C 、1サイクル60分間の照射時間中に12分間の水噴射を行った。暴露時間は、100、200、400、600、800時間とした。

2.3 促進耐候性試験を行った試料の評価

表面を削って採取した試料について、示差走査熱量計DSC3100（ブルカー・ジャパン(株)製）を用いて熱特性を、ゲル浸透クロマトグラフHLC 8220GPC（東ソー(株)製）を用いて、分子量及び分子量分布の変化を評価した。化学構造については、フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-4100（日本分光(株)製）により表面数 μm の情報が得られるATR法を用いて赤外吸収スペクトルを測定することで評価した。力学特性については、材料試験機5565型（インストロンリミテッド製）により引張試験を行った。

3. 結果と考察

図1に耐候性試験前後の試料の様子を示す。試験後に試料の白濁が観察された。

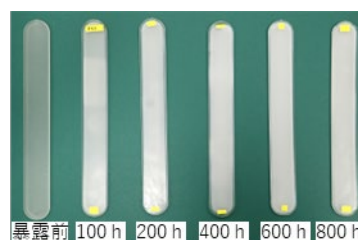


図1. 耐候試験前後の外観観察結果

図2に分子量分布、図3に数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ならびにz平均分子量（Mz）の変化を示す。暴露に伴い、分子量の低下が観測され、PLAが分解していることが確認できた。また、Mw、Mzは、緩やかに低下していくが、Mnについては、100時間から200時間にかけての低下の度合いが大きく、その後は緩やかに低下することがわかった。MnにはMw、Mzに比べて、低分子量成分の増減の影響がより大きく現れる。これより、暴露初期において、低分子量領域の成分への分解がより進行したと考えられる。

図4にDSCの結果の一例として暴露時間800時間のサンプルのDSC曲線を示す。PLAでは昇温により、ガラス転移によるベースラインシフト、続いて冷結晶化による発熱ピーク、融解による吸熱ピークが観測される。また、降温時には、結晶化による発熱ピークがみられる。このうち、冷結晶化のピーク温度に着目し、暴露時間による変化を

調べた。結果を図5に示す。冷結晶化のピーク温度は暴露200時間にかけて低下の度合いが大きく、その後、緩やかに低下した。一般的に、分子量が低いと分子拡散が早いいため、結晶化速度が増加する²⁾。冷結晶化ピーク温度の低下は、暴露により分子量が低下し、結晶化速度が増加し、より低温で結晶化が進行したこと起因すると考えられる。ピーク温度の低下が大きい暴露初期では、分子量測定においても、低分子量領域への分子量分布のシフトが観測されており、DSCと分子量測定が相関する結果となった。

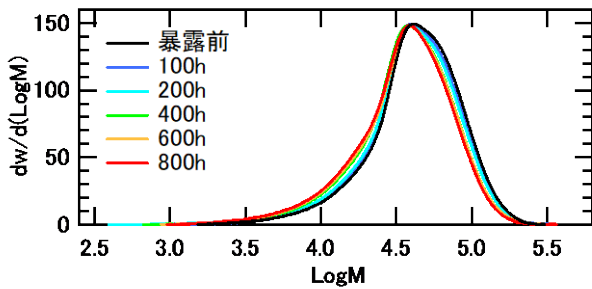


図2. 暴露に伴う分子量分布の変化

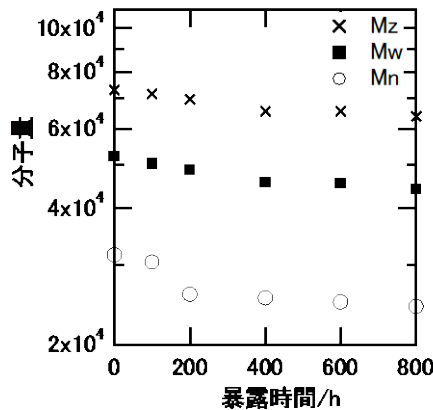


図3. 暴露に伴う平均分子量の変化

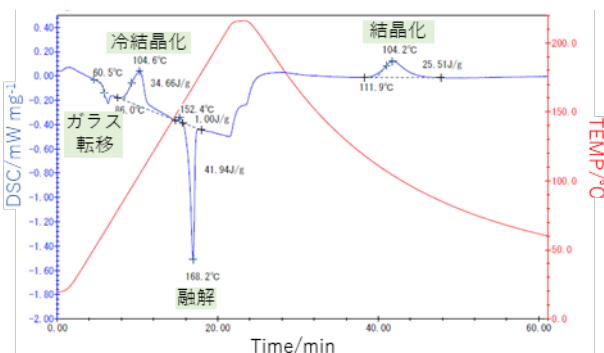


図4. 800時間暴露後の試料のDSC曲線

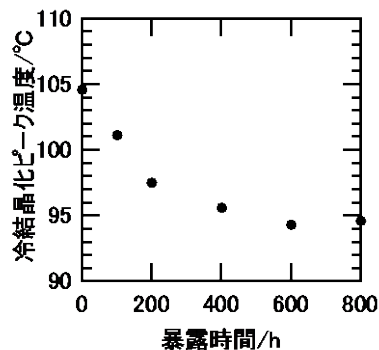


図5. 暴露にともなう冷結晶化ピーク温度の変化

図6に暴露前と暴露800時間後の赤外吸収スペクトルを示す。測定波数領域でスペクトルに顕著な変化は見られなかった。これはPLAの劣化が主に主鎖の切断によるもので、単位構造に変化がないためと考えられる。

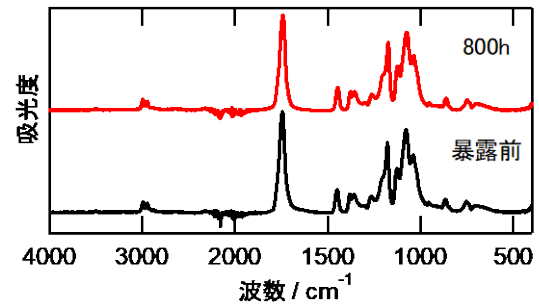


図6. 800時間暴露後の赤外吸収スペクトルの変化

次に、上述の劣化現象が材料の機械特性にどう影響するか検討した。図7に引張試験による引張強度ならびに破断伸びの変化を示す。引張強度ならびに破断伸びとも低下するが、特に200時間までの低下の程度が大きいことが分かった。分子量の低下により、脆化が進み、特に低分子量成分が増える暴露初期で、機械特性の低下が認められたものと推察される。

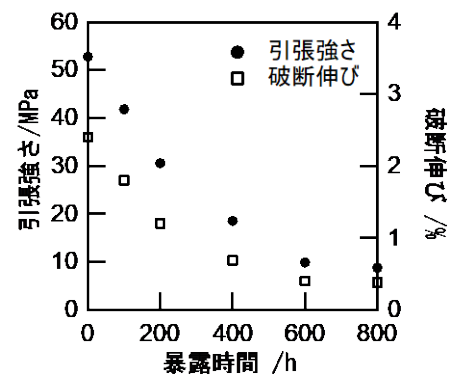


図7. 暴露に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

4. まとめと今後の展開

プラスチックの劣化の総合的な解析を目的として、バイオプラスチック材料であるPLAを対象として、促進耐候性試験を行い、各種分析、評価を行った。表1に今回検討した評価法により観測された劣化現象と劣化を観測できた暴露時間をまとめたものを示す。

本研究結果については、データベース化などにより、技術支援への活用を図っていきたい。

表1. 各評価法で観測されたポリ乳酸の劣化現象

評価項目	観測された事象	劣化を確認できた暴露時間
引張試験	引張強度、破断伸びの低下	100時間
分子量測定	分子量の低下	100時間
熱分析	冷結晶化ピーク温度の低下	100時間
赤外分光測定	なし ※主鎖切断による分解が主たる可能性を示唆	-

【参考文献】

1. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 57 (2021).
2. 山口政之, Polyfile, 48, 20 (2011).

ウェルド及び気泡を有する

ガラス繊維強化ポリカーボネート射出成形品の破断面

荒木 真由美 (化学技術部 環境安全グループ)

羽田 孔明 (化学技術部 材料化学グループ)

田中 聡美 (化学技術部 環境安全グループ)

安田 健 ((地独) 東京都立産業技術研究センター)

1. はじめに

プラスチックの射出成形においては、さまざまな成形不良が生じるが、ウェルドラインや気泡もその一つである。ウェルドラインとは、熔融樹脂合流部に発生する細線模様である。気泡とは、成形品内の空洞である。気泡は、巻き込んだ空気や樹脂由来の揮発分などが成形品内に取り残される場合と、冷却時に、先に固化した表面層に、厚肉部のコア層が引っ張られて空洞が生じる場合がある¹⁾。

上記のような成形不良は、外観を損ねるだけでなく、組織上で不連続な箇所が生じたり、局所的に肉厚の薄い箇所が生じることにより、機械的物性を低下させる。これは、構造材料として用いられることの多い短繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) の射出成形品においては、重大な問題となりうる。

プラスチックの破損は、しばしば、特定の箇所に応力が集中することによって起きる。特定の箇所とは、例えば肉厚が変化する箇所や、ノッチ、ウェルドラインなどが挙げられる。破断面を観察することにより、き裂の起点や破壊過程を、経験的に推察可能な場合がある。

FRTP の射出成形品では、繊維の存在により、通常の破断面の解釈が困難であるが、ウェルドラインのような成形不良が原因となる破壊については、特徴的な破断面を呈することが予想される。また、繊維は樹脂と共に流動すると考えられるため、繊維を観察することにより、樹脂流動の様子を把握できる。

そこで、本研究では、ウェルドラインと気泡を有するダンベル形試験片を射出成形により作製し、引張破壊により得た破断面の観察を行い、成形不良品の破壊について考察したので報告する。

2. 実験

射出成形機には、電動射出成形機(PLASTARSi-100V、射出装置：F200HC、東洋機械金属(株)製)を用いた。試験片規格は、JIS K7113 1号形試験片である。金型については、試験片の中央付近で対向流が合流するように、両端にゲートを設けた。射出成形品の模式図を図1に示す。材料は、ガラス繊維が20%配合されたポリカーボネート(SF5201V、住化ポリカーボネート(株))を用いた。

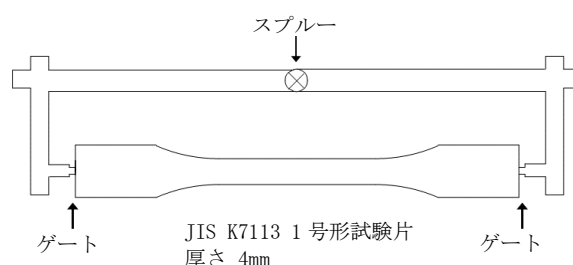


図1 射出成形品の形状

カメラ (リコーイメージング(株)製 PENTAX K-7) を用いて試験片外観の撮影を行った。

引張試験は、5565 型 5kN 容量万能材料試験機(インストロン・ジャパン(株))を用い、引張速度 10 mm/min で実施した。

導電処理として、得られた破断面を金コーティングした後、走査電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM-IT200) を用いて、破断面の詳細な観察を行った。

3. 結果及び考察

写真1に試験片の外観を示す。試験片1に示すように、

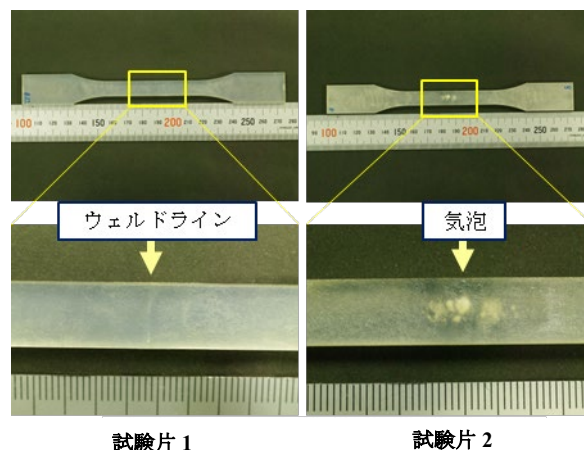


写真1 試験片外観

中央付近にウェルドラインが形成された試験片が得られた。一方で、試験片2に示すように、中央付近に気泡が生じた試験片も見られた。流動先端には、樹脂や添加剤その他の成分由来のガスが集積するため、それらが気泡として残ったと考えられる。

図2に引張試験の結果を示す。いずれの試験片においても、ほとんど塑性変形しないうちに破断し、引張強度は同程度であった。今回の試験片の場合、気泡の有無は強度には影響しなかったと考えられる。

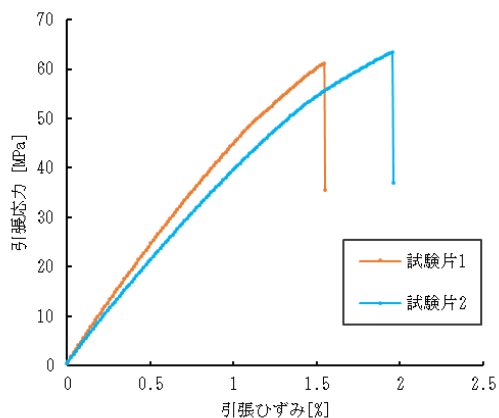
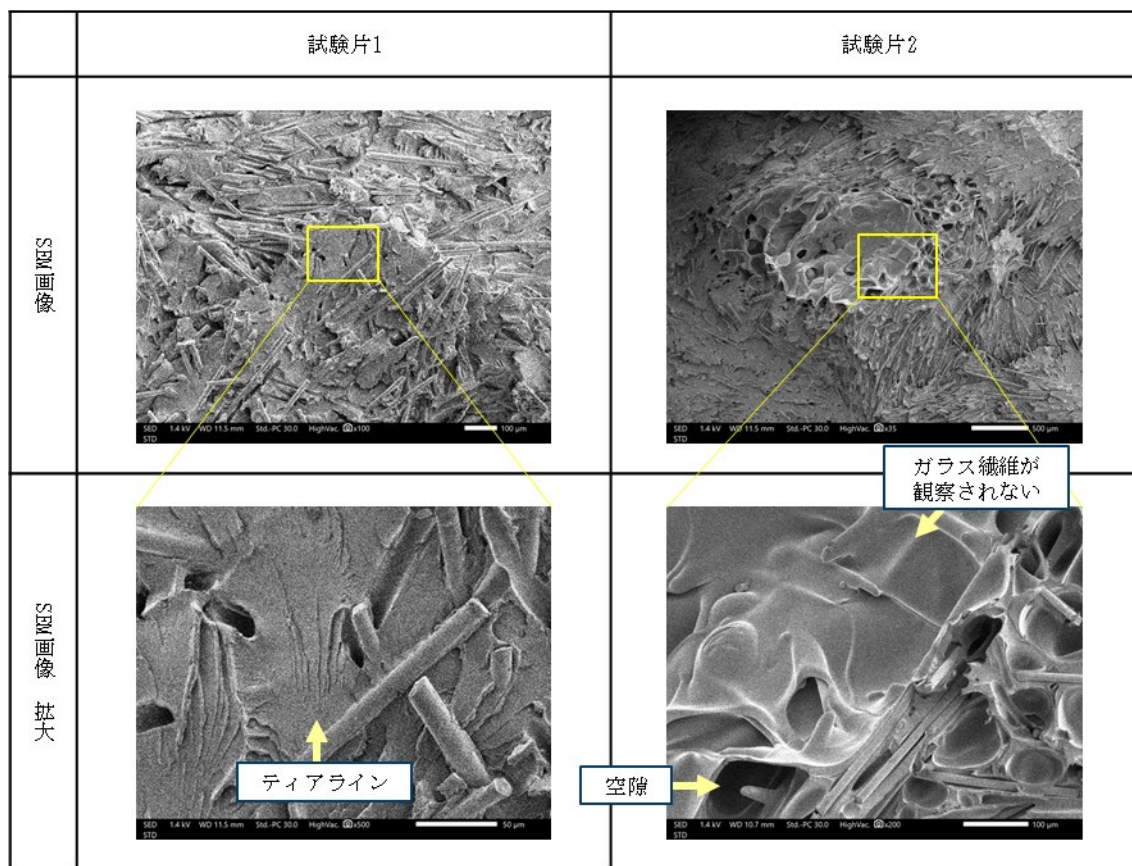


図2 応力-ひずみ曲線

引張試験により得られた破断面を画像1に示す。試験片にウェルドラインが形成されている場合、一般的には、ウェルドラインで破断することが知られており、今回得られた破断面もウェルド面であると考えられる。

試験片1では、破断面に直交するガラス繊維が少なく、破断面に平行なガラス繊維が多く観察された。両方向から流れてきた樹脂が合流してウェルドラインを形成する場合、流動先端においては、コア層の熔融樹脂は流動方向に直交して流れる¹⁾。すなわち、ガラス繊維は、樹脂流動に沿って、ウェルド面に平行に配向したことが示された。一方で、樹脂の破断面に着目すると、ティアラインが観察され、ストレスクラックの破断面に類似していた。このことから、コア層の樹脂は十分混ざり合っていることが示された。両方向からの樹脂が合流する際、コア層の樹脂は混ざり合ったが、ガラス繊維はウェルド面に平行に配向した状態で残ったと推察される。ガラス繊維が一方向に配向すると、配向に直交する方向の力に対して弱くなるため、このウェルド面で破断したと考えられる。

試験片2の破断面においても、破断面に対して平行なガラス繊維が多く見られ、ティアラインが観察された。この結果から、ストレスクラックが生じたことと、ウェルド面で破断したことが推察された。試験片2の破断面においては、さらに、ポリカーボネート樹脂のみでガラス繊維が



画像1 引張破壊により得られたFRTPの破断面の一例

観察されない部分や、ガラス繊維と樹脂の間の空隙が観察された。通常、組織内に欠陥があれば、その欠陥部に応力が集中し、強度低下の要因となる。しかし、今回、試験片1と2の引張強度は同程度であった。この結果から、ウェルド面に平行にガラス繊維が配向していることが両試験片の強度を決定づけており、気泡の存在は試験片2の強度に影響しなかったと推察される。

4.まとめ及び今後の展開

ウェルドライン及び気泡を有するガラス繊維強化ポリカーボネートのダンベル形試験片を射出成形し、引張破壊による破断面を観察した。

いずれの試験片も、ウェルド面で破断したと考えられ、破断面に対して平行なガラス繊維が多く、直交するガラス繊維は少なかった。一方で、ストレスクラックと推察される模様が観察されたことから、コア層の樹脂は十分混ざり合っていることが示された。

さらに、気泡を有する試験片では、樹脂やガラス繊維の間の空隙が観察された。

試験片は、気泡の有無に関わらず同程度の引張強度を示しており、ウェルド面に対して平行にガラス繊維が配向していることが両試験片の強度を決定づけたと考えられる。

これらの情報は、技術支援のための破断面のデータとして蓄積される。今後、成形条件等を検討し、さらに研究を進める。

最後に、材料をご提供頂いた住化ポリカーボネート様様に感謝申し上げます。

【参考文献】

1. 本間精一著、基礎から学ぶ射出成形の不良対策、丸善出版、2011

熱分解 GC/MS によるポリアミドの定性分析

高橋 亮(化学技術部新エネルギーグループ)

1. はじめに

ポリアミド樹脂 (PA) は耐衝撃性や耐摩耗性などの機械的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして各種機械・電機部品等に幅広く用いられており、当所にも PA が用いられている部品等の材質確認に関する相談や依頼が寄せられている。

樹脂材料の材質確認には一般的に赤外分光分析 (FT-IR) が用いられるが、PA はスペクトルが非常に類似しているため、さらに示差走査熱量分析 (DSC) による融点測定を組み合わせることで定性を行っている。しかしながら一部の PA は融点が近接しており、定性を確実にを行うためにはさらなる情報が必要となる。本稿では熱分解 GC/MS により、熱分解法と水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた反応熱分解法¹⁾により PA の定性を試みた結果を報告する。

2. 実験及び結果

熱分解 GC/MS 測定には、キュリーポイント方式のパイロライザー (JHP-5, 日本分析工業) を設置した GC/MS (HP6890/MS5972A, ヒューレット・パッカード (現アジレント)) を用いた。分離カラムは、DB-1MS UI (内径 0.25 mm × 30 m, 膜厚 0.25 μm, アジレント) を用いた。GC オープンは、50°C で 5 分間保持した後、10°C/分 で 300°C まで昇温した後 5 分間保持した。

PA の分析試料として、Scientific Polymer Products 社製 Nylon Polymers Kit の凍結粉砕物を用いた。熱分解法では試料約 0.1 mg をキュリー点 590°C のパイロホイルで包んだ後にパイロライザーにセットし、ヘリウムキャリアガス中 5 秒間高周波誘導加熱を行って熱分解した。

PA をアルカリ性試薬と共存させて加水分解反応を促進し、構成原料まで分解させる反応熱分解法では、ガラス製カプセルを用いる Oguri らの文献²⁾を参考に行った。約 2 mmφ のガラス製キャピラリーを長さ 25 mm 程度に切断し、その片端を熔封してガラス製カプセルを作製した。そのカプセルに試料約 0.1 mg と、25% TMAH メタノール溶液と 15% 水酸化ナトリウム水溶液を 2:1 の比率で混合した溶液 2 μL を入れた後、カプセルの另一端を熔封した。カプセルを 150°C に加熱した電気炉中 30 分間加熱した後に取り出し、メタノールにカプセルを浸漬して洗浄した後にキュリー点 358°C のパイロホイルを巻き付けた。測定直前にカプセルの片端を切断し、パイロライザーにセットしてヘリウムキャリアガス中 10 秒間高周波誘導加熱を行い、GC/MS 分析を行った。

図 1 に ATR 法で測定した各種 PA の FT-IR スペクトルを示

す。いずれの試料とも 2800-2900 cm⁻¹ 付近の C-H 伸縮の吸収に加え、1640 cm⁻¹ 付近のアミド I および 1560 cm⁻¹ 付近のアミド II の強い吸収と、3300 cm⁻¹ 付近の N-H 伸縮の吸収が観測された。試料によりそれぞれの吸収の強度比や小さな吸収の出現位置が異なるなどの差異はあるが、お互いに類似しているため FT-IR スペクトルのみで材種を判別することは容易ではなく、通常は DSC による融点測定が併用される。

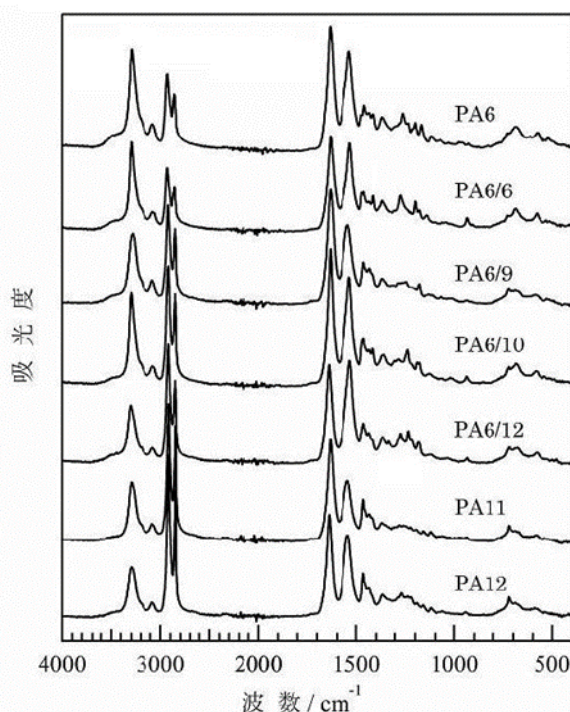


図 1. 各種 PA の FT-IR スペクトル

表 1 に DSC 測定により求めた各試料の融解温度を示す。PA6/6 など特徴的な融点を示すものについては FT-IR スペクトルとの組み合わせで定性が可能と考えられる。一方、220°C 付近に融解ピーク温度を持つ PA6、PA6/10 および PA6/12 については、定性をより確実にを行うためにはさらなる情報が必要である。

図 2 に、融点の近い PA6、PA6/10 および PA6/12 の 590°C における熱分解 GC/MS 分析結果 (トータルイオンクロマトグラム) を示す。PA6 では構成原料である ε-カプロラクタムが選択的に生成し、PA6/10 および PA6/12 では複雑な熱分解生成物が確認された。

表 1. 各種 PA の融解温度

試料名	補外融解開始温度	融解ピーク温度
PA6	206.4 °C	221.9 °C
PA6/6	251.6 °C	262.1 °C
PA6/9	203.1 °C	210.3 °C
PA6/10	212.6 °C	220.4 °C
PA6/12	210.1 °C	216.7 °C
PA11	182.0 °C	190.0 °C
PA12	170.8 °C	178.7 °C

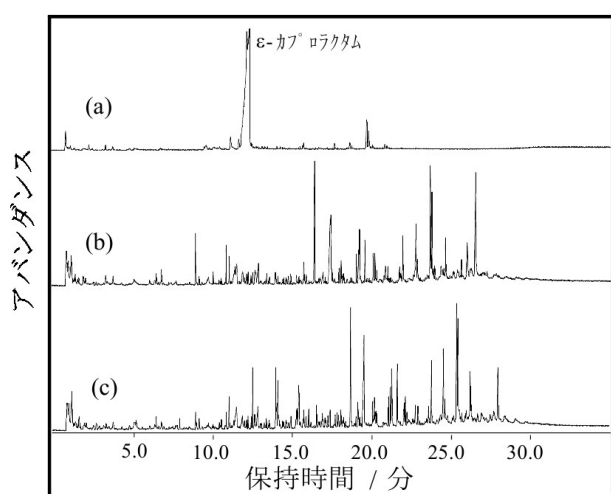


図 2. 各種 PA の熱分解 GC/MS 分析結果 (590°C)
(a) PA6, (b) PA6/10, (c) PA6/12

定性をより確実にを行うためには、PA6 のように構成原料が選択的に生成する分析条件を見出すことが必要である。反応剤として TMAH メタノール溶液を用いる反応熱分解法を検討したが、PA6/10 および PA6/12 については TMAH メタノール溶液を単に接触させて熱分解を行うだけでは PA の加水分解反応が十分には進行せず、構成原料であるジカルボン酸成分とジアミン成分の両方に関する情報を得ることができなかった。

そこで、ガラス製カプセルを用いて密閉系内で TMAH メタノール溶液による PA の加水分解反応を行い、生成した分解物を GC/MS 分析する二段階の反応熱分解法を検討した。様々な条件について検討した結果、1 段階目の加水分解反応を 150°C の電気炉中で 30 分間加熱し、得られた

加水分解生成物を 358°C のパイロヒールで急速加熱して GC/MS 分析を行うことにより、PA の構成原料であるジカルボン酸成分およびジアミン成分に関する情報を得ることができた (図 3)。PA6/12 についてはヘキサメチレンジアミンを確認することはできなかったが、構成原料の 1 つであるドデカン二酸ジメチルを確認することができた。なお PA6 からは複雑な熱分解生成物が得られたが、PA6 については前述の熱分解法により定性が可能である。

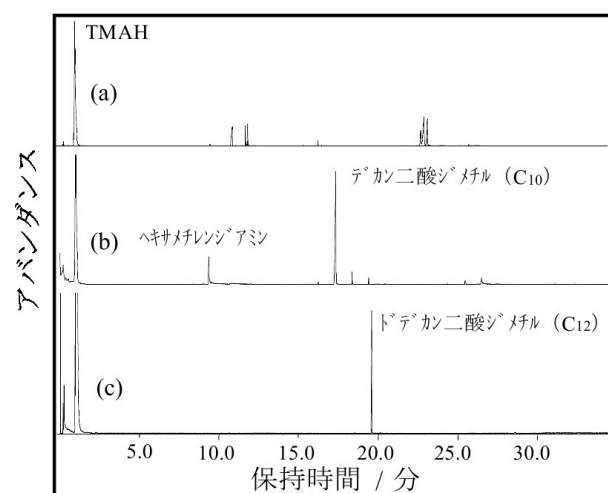


図 3. 各種 PA の二段階反応熱分解 GC/MS 分析結果
(a) PA6, (b) PA6/10, (c) PA6/12

3. 考察及び今後の展開

以上述べたように、PA の定性分析において通常用いられる FT-IR 分析と DSC 測定に加え、さらに熱分解法および二段階の反応熱分解法を用いた熱分解 GC/MS 分析を組み合わせることにより、より確度の高い定性が可能となることがわかった。この手法により、様々な低融点ポリアミドなどのコポリマーの定性についても構成原料に関して有用な情報が得られることが期待される。

【参考文献】

1. J. M. Challinor, *J. Anal. and Appl. Pyrol.* **16**, 323-333 (1989).
2. N. Oguri *et al.*, *J. High Resol. Chromatogr.*, **61**, 597-600 (1993).

【外部発表】口頭発表 1 件

非線形粘弾性指標を用いたゲル化点評価の検討

武田 理香、津留崎 恭一(化学技術部材料化学グループ)

1. はじめに

精密な架橋ポリマー系の設計において、ゾルからゲルに転移する点(以下、ゲル化点)を正確に見積もることは大変重要である。ゲル化点は、線形粘弾性(LVE)指標である貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の交点として簡易的に見積もることができるが、角振動数 ω が変わると交点も変わってしまうという問題がある。Chambon¹⁾は、 G' と G'' は角振動数 ω に対して指数則を示し、その指数 n が一致する点がゲル化点であると定義した。しかしながら、ゲル化点近傍の柔らかい試料に対して微小歪を印加する測定は、応答が小さい、LVE 範囲内においてもなお歪依存がある、など感度の点で非常に難しい。一方で感度を上げるために歪を大きくすると非線形粘弾性(NLVE)が現れ、正しい値が得られないといった困難がある。

我々はこれまで、ソフトマテリアルを対象に歪 γ ・歪速度 $\dot{\gamma}$ ・応力 σ の3次元リサージュ曲線(3D-Lis)の形状を曲率 κ によって数値化することでNLVE特性を評価してきた²⁻⁸⁾。この評価法の利点はLVE、NLVEに係わらず成り立つ指標を用いるため、大きな歪を印加し高感度なデータを得られることである。

これまでの研究により、ソフトマテリアルの絡み合いの度合いによって κ の最小値 κ_{\min} が変化することを見出した。この変化はゲル化点の指標として利用できる可能性がある。本研究では、配合割合を様々に変えたゲルを用い、 κ_{\min} とLVE指標から求めるゲル化点を比較し、新たなゲル化点評価の可能性を提案する。

2. 解析方法

解析方法として、3D-Lisの等時間間隔の3点を局所部分の円弧とみなし、曲率 κ を求める。 κ は曲率半径 ρ の逆数で表される。時刻 $t=0$ で点Oにあるとし、時刻 t での位置ベクトルを \mathbf{r} 、弧長を s とする。 \mathbf{r} において、接線方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_1 とする($\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 = 1$)。 \mathbf{e}_1 は s で微分することで得られる(図1)。

$$\mathbf{e}_1 = \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (1)$$

\mathbf{e}_1 をさらに s で微分した $\mathbf{e}_1' = d\mathbf{e}_1/ds$ と直角方向にある。

$$\frac{d}{ds}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1) = 2 \frac{d\mathbf{e}_1}{ds} \cdot \mathbf{e}_1 = 2\mathbf{e}_1' \cdot \mathbf{e}_1 = 0 \quad (2)$$

\mathbf{e}_1' 方向の単位ベクトルを主法線ベクトル \mathbf{e}_2 とし、 \mathbf{e}_1' の大きさを κ で表す。

$$\mathbf{e}_1' = \kappa \mathbf{e}_2 \equiv \boldsymbol{\kappa} \quad (3)$$

(1)と(3)より、 $\boldsymbol{\kappa}$ は位置ベクトルの二階微分で与えられる。

\mathbf{e}_1 と \mathbf{e}_2 に対する直角方向の単位ベクトル \mathbf{e}_3 とする。この様に設定した $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ をフレネの標識と呼び、フレネ・セレの公式から $\boldsymbol{\kappa}$ を求めることができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1' \\ \mathbf{e}_2' \\ \mathbf{e}_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

規格化した3D-Lisのパラメータ($\gamma, \dot{\gamma}, \sigma$)は以下のように表示できる。

$$\mathbf{r}(t) = (\sin \omega t \quad \cos \omega t \quad \sigma(t)) \quad (5)$$

(1)、(4)より、 $\kappa = |d^2\mathbf{r}/ds^2|$ が得られる。(5)を用いると曲率ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ の時間変化の公式は次式となる。

$$\boldsymbol{\kappa} = \dot{\mathbf{e}}_1 / \dot{s} = \left(-\omega^2 \sin \omega t - \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \cos \omega t \quad -\omega^2 \cos \omega t + \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \sin \omega t \quad \ddot{\sigma} - \frac{\dot{\sigma}^2 \dot{\sigma}}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \right) / (\omega^2 + \dot{\sigma}^2) \quad (6)$$

曲率 κ は次式で与えられる。

$$\kappa = |\boldsymbol{\kappa}| = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\sigma}^2)} = \sqrt{\omega^2 + \left(\frac{d\dot{\sigma}}{ds}\right)^2} \frac{\omega}{\dot{s}^2} \quad (7)$$

(7)はLVE、NLVEに関わらず成り立つ公式である。

LVEの場合、 $\sigma = \sin(\omega t + \delta)$ で表すことができ、 κ は δ だけによる簡単な式となる。

$$\kappa_{\min} = \frac{\sqrt{2}}{(1 + \cos^2(\omega t + \delta))^{3/2}} = \frac{4}{(3 + \cos 2(\omega t + \delta))^{3/2}} \quad (8)$$

このとき、 κ の最大値 κ_{\max} は $\sqrt{2}$ 、最小値 κ_{\min} は0.5となる。図2に(8)の理論値から求めた完全粘性体および完全弾性体の κ の1周期形状を示す。横軸は1周期(0.01Hz)の時間を示し、25s・75sは γ が最大の時刻で弾性を表す部分となる。50sは $\dot{\gamma}$ が最大の時刻で粘性を表す部分となる。このことから、ゾル状態であれば κ の1周期は完全粘性体と同様の形状になると考えられる。

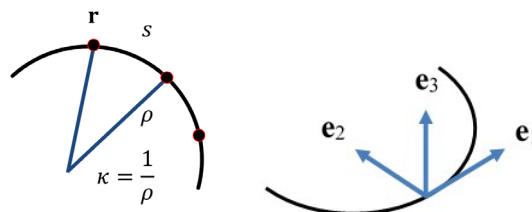


図1 κ の定義

3. 実験方法

試料は、(株)エクシール製 2液混合型ウレタン樹脂（製品名：人肌のゲル アスカ-C0、主剤：ポリオール、硬化剤：イソシアネート）を用い、硬化剤割合（以下CRとする。CR = 硬化剤/(主剤+硬化剤)）を0.42から0.44まで変えて作成した。

粘弾性測定では、8 mm φの平行プレートに試料を挟み、捻じり方向の γ を与え、このときの σ を観測した。 γ が1周する間に応力 σ を等しい時間間隔で1024点測定した。 G' と G'' は、最大歪 γ_0 がLVE範囲内となる10%、 f は0.01~10Hz ($f = \omega/2\pi$) で評価した。 κ は、NLVEがより明確に観測できた γ_0 が500%、振動数 f が0.01 Hzで固定とする。測定環境は室温とした。

4. 結果と考察

まず、各CRにおける G' と G'' の ω 依存性から求めた指数 n をプロットした図3を示す。なお、 G' と G'' の n はそれぞれ $n1$ 、 $n2$ とする。 $n1$ 、 $n2$ が交差する点を CR^* とし、直線近似で求めると $CR^* = 0.426$ となる。

次に、 κ_{min} のCR依存性を図4に示す。CRが CR^* よりも低いとき(①②) κ_{min} は0.48付近の値であるが、 CR^* よりも僅かに高くなると(③④) κ_{min} は急激に低下した。

そこで、 CR^* 近傍における κ の変化を詳細に捉えるため、1周期形状を図5に示す。なお、図4でプロットした▲の下にある番号と図5に示している番号は対応している。横軸は1周期(0.01Hz)の時間である。CRが0.420(①)と0.425(②)における κ の1周期形状(図5上段)は、完全粘性体の理論形状(図2左参照)に近いことから、ゾル状態であると考えられる。CRが0.427(③ 図5左下)になるとピーク位置が固体側へとずれており、粘弾性物質に変化したことが分かる。また、50s付近の波形にショルダーが見られるが、これはゴムなど架橋された材料のNLVE時に見られる振舞いであり、粘弾性体であると判断できる根拠となる。CRが0.429(④)では更にゆがみが増幅(図5右下)し、ピーク部分がシャープになった。従って、 CR^* がゲル化点であると推察される。更にこの結果は、 G' と G'' の ω 依存性から求める従来の研究とも矛盾がない。

5. まとめと今後の展開

我々の考案したNLVE指標 κ を用いて、ゲル化点評価の可能性について検討した。 CR^* を境にして κ の形状が変化していく様子は、液体から架橋構造を持つ弾性体への移り変わりを顕著に捉えていると考えられる。

本手法は、柔らかいゲルに対して大きな歪を与えて適度なトルクが得られる利点がある。このことから、精密なゲル化点評価方法として利用できる。

更に今回の研究で、ゲル化点近傍においては、粘性から弾性に変化していく過程で糸引き(曳糸性)が大きく変化することが分かった。曳糸性は製品を扱う上での欠点とされることから、今後はゲル化点と曳糸性との関係について検討していく予定である。

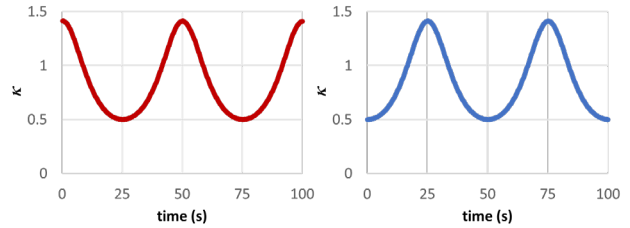


図2 理論値から求めた完全粘性体(左)と完全弾性体(右)の κ の1周期形状

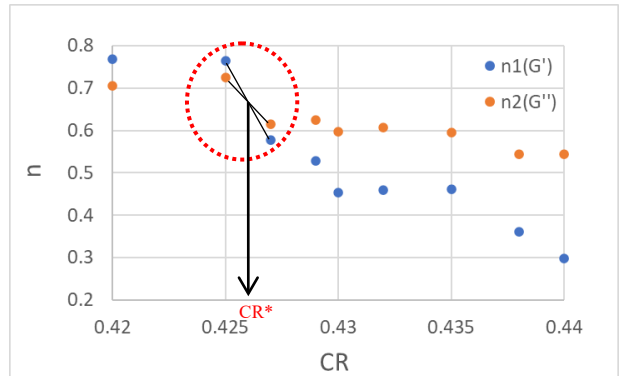


図3 G' 、 G'' の ω 依存性から求めた指数 n ($\gamma_0=10\%$ 、 $f=0.01\sim 10\text{Hz}$)

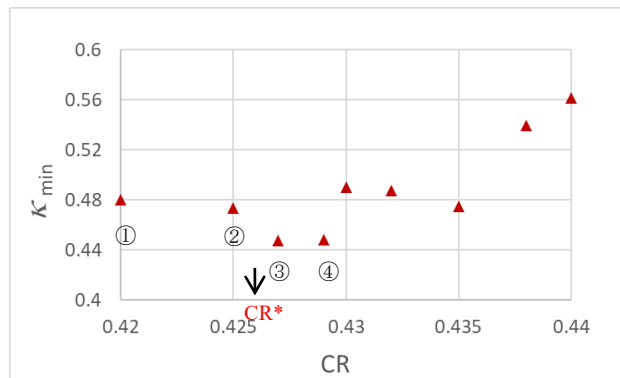


図4 κ_{min} のCR依存性

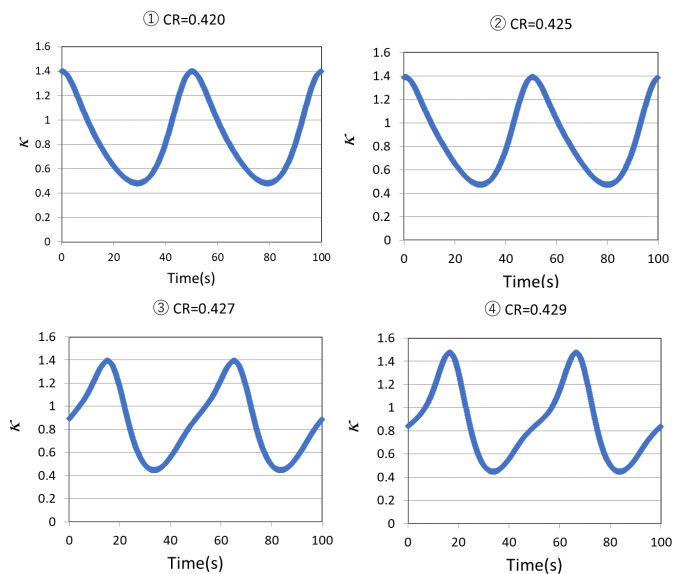


図5 κ の1周期形状

(左上: $CR=0.420$ 、右上: $CR=0.425$ 、左下: $CR=0.427$ 、右下: $CR=0.429$)

【参考文献】

1. F.Chambon and H.H.Winter、*J.Rheology*、31, 683 (1987) .
2. 武田、西村、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.21**, 1 (2015) .
3. 武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.22**, 18 (2016) .
4. 武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告*、**No.23**, 9 (2017) .
5. 武田、柴田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2019.
6. 武田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2020.
7. 津留崎、武田、*高分子学会誌*、Vol.70,No.5,238-239 (2021)
8. 武田、津留崎、*KISTEC研究報告*、2021.

【外部発表】 口頭発表 3 件， 論文等発表 2 件

研究報告2023 目次 【川崎技術支援部】

◆白金ナノスポンジ電極のオゾン生成能評価および 微細構造解析とオゾン生成装置への応用……………	40
落合 剛（川崎技術支援部 材料解析グループ）	
◆有機太陽電池評価のための電流値の安定を自動判別する最大出力追尾（MPPT）法の開発……………	42
斎藤 英純、青木 大輔、戸邊 智之（川崎技術支援部 太陽電池評価グループ） 馬飼野 信一（有機系太陽電池技術研究組合）	
◆高コントラスト包埋剤の開発……………	44
矢矧 束穂（川崎技術支援部 微細構造解析グループ）	
◆ペロブスカイト太陽電池のn型半導体電極に関する ラジカル量・トラップ密度の測定と劣化の関係……………	46
戸邊 智之、斎藤 英純、青木 大輔、瓦家正英 （川崎技術支援部 太陽電池評価グループ）	

白金ナノスポンジ電極のオゾン生成能評価および 微細構造解析とオゾン生成装置への応用

落合 剛（川崎技術支援部 材料解析グループ）

1. はじめに

新型コロナウイルスの感染拡大をうけ、オゾンを用いた感染対策が注目されている。従来のオゾン発生方法として、気相中での UV-C 照射や放電、ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極等を用いた液相中での電気分解によるオゾン水生成などが実用化されている。しかしながら、いずれも大きなエネルギーや高コストな材料を必要とする。本稿では、簡便な手法で、それら従来技術よりも高効率かつ低コストにオゾンを生産できる白金ナノスポンジ電極について、その作製法から、オゾン生成能評価および微細構造解析、オゾン生成装置への応用まで報告する。

2. 実験及び結果

電解液中にチタン板と白金棒を浸漬し、チタン板を陽極、白金棒を陰極として 7.5 V の直流電圧を印加した状態でこすり合わせた (図 1 左上) ¹。両極を離すと、チタン板の白金棒をこすりあわせた部分から、高濃度のオゾンが生じた

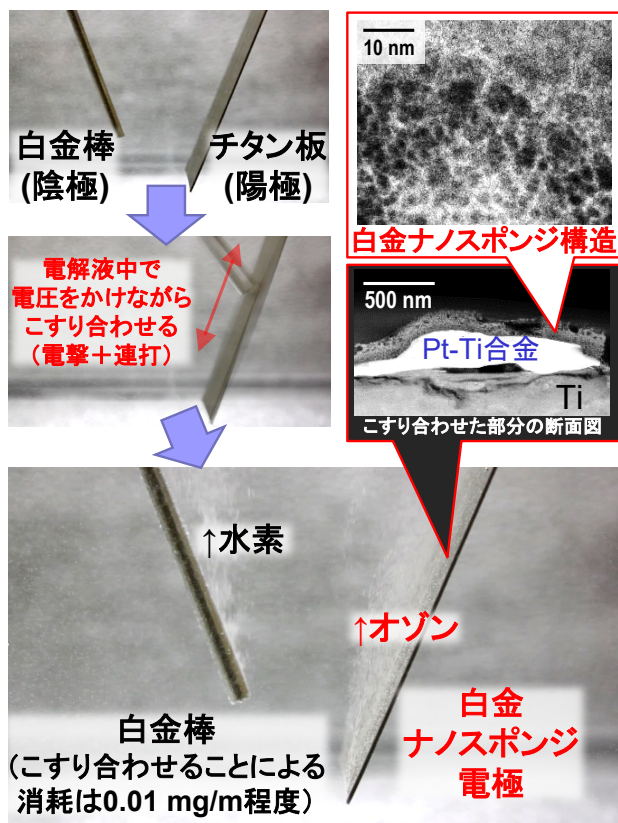


図 1 白金ナノスポンジ電極の作製と微細構造解析

(図 1 下)。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いてこの部分を解析したところ、白金とチタンの合金の表面に、直径数 nm の白金粒子が集まったスポンジ状の構造体が形成されていることを確認した (図 1 右上)。この電極作製法を、「電撃連打法」と命名した。

この白金ナノスポンジ電極のオゾン生成能を、図 2 上に示す小型電解セルで評価した。その結果、従来の BDD 電極の 10 倍以上のオゾン生成効率が得られたが、次第にオゾン生成能は低下していった (図 2 下)。実験後に電極表面の微細構造を再度解析すると、白金ナノスポンジ構造は剥離・消失していた。この白金ナノスポンジ構造の剥離がオゾン生成能の低下の原因と考えられた。

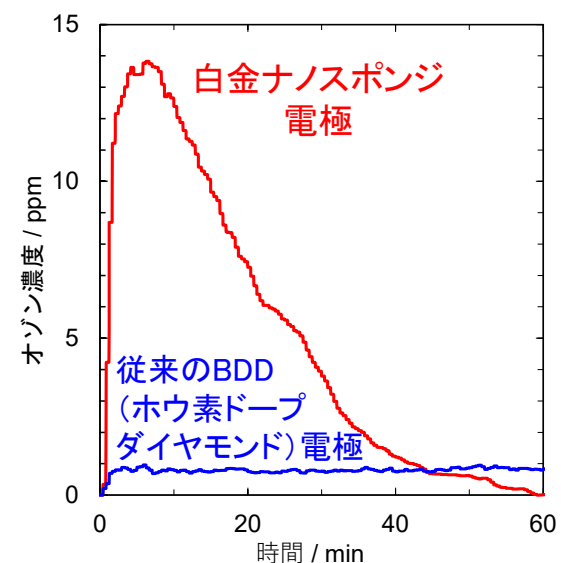
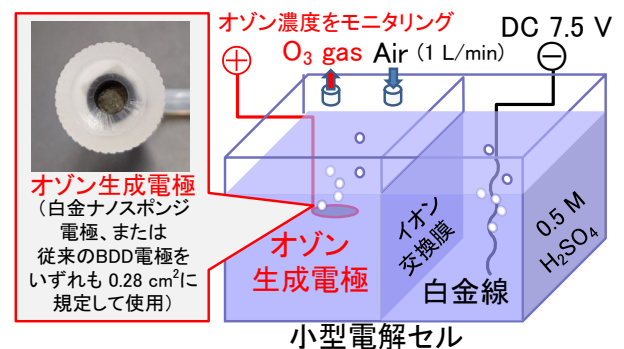


図 2 (上) オゾン生成能評価試験の概略 (下) 白金ナノスポンジ電極と BDD 電極との性能比較

3. 考察及び今後の展開

以上の結果から、白金ナノスポンジ電極の形成とオゾン生成のメカニズムについて、下記のように考察した。

1. ショートのエネルギーによって、白金とチタンが融けあって合金ができる。
2. 電解によって、合金の最表面の白金とチタンが溶解・再析出を起こし、白金ナノスポンジ構造が形成される。
3. 白金ナノスポンジ構造が、水を電解する際に電極触媒としてはたらき、効率よくオゾンを生産する。
4. 溶解・再析出が進むにつれ、白金ナノスポンジ構造が剥離して、オゾンの生成効率が低下する。

新しいオゾン生成法として提案するためには、安定してオゾンを生産させつづける必要がある。しかし、上記4の剥離をおさえ、安定してオゾンを生産させつづけることには、今のところ成功していない。そこで「簡単につくれるのだから、剥離したらまたつくれば良い」と発想を転換し、図3に示すオゾン生成装置を試作した。

この装置は、図2の小型電解セルをベースにした設計である。ドラム状のチタン電極と、棒状の白金電極が、設定電流値を維持するよう「電撃連打」を繰り返し、所定のオゾン濃度（この例では10 ppmに設定）をキープする（図中のQRコードから、JST 新技術説明会の公式YouTubeチャンネル²にアクセスすると、実際に動かしながら説明している講演動画が閲覧可能）。このとき消費電力は約50W程度であり、一般的な電気機器のACアダプタ等で駆動可能といえる。

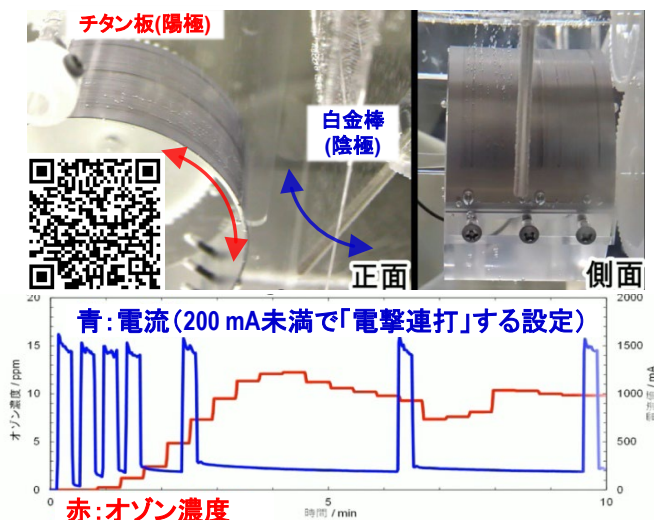


図3 試作オゾン生成装置の外観と駆動データ

昨年末に、この研究の特許が公開された（特開 2022-190270「電極、電極の製造方法、オゾン発生装置」³）。今後は、この特許をベースに、オゾン発生装置を実用化し、さまざまな分野・場面での応用をめざすことが課題となる。具体例としては以下の通りである。

- 新型コロナウイルス感染症をはじめとした各種感染対策・消毒・殺菌
- 空気浄化・脱臭・水処理
- 繊維製品などの漂白

これらの場面で、従来のオゾン発生方法を本研究の方法に置き換えるだけで、コスト削減や省エネルギー化につながる可能性がある。また、本研究の方法は、大面積の電極でも安く簡単につくれるので、従来の方法では困難だった、大量の物質のオゾン処理や、迅速な脱臭・消毒なども可能になると期待できる。

このように川崎技術支援部では、機能材料の性能評価と微細構造評価を組み合わせ、その応用展開も提案できる。関心をお持ちの方は、お気軽にお問い合わせいただければ幸いです。

4. 謝辞

オゾン生成装置は、株式会社エス・イー・イー（旧・盛和环境エンジニアリング株式会社）様に作製していただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

1. M. Hayashi, T. Ochiai, S. Tago, H. Saito, T. Yahagi, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 48, 574-577(2019).
2. 落合剛「白金ナノスポンジ電極の作製とオゾン生成装置への応用」, JST ものづくり技術 ～首都圏テクノレレッジ・フリーウェイ～ 新技術説明会 公式 YouTube チャンネル, 2023/02/13 公開。
https://www.youtube.com/watch?v=A_8HCif3KNU
3. 落合剛, 佐々木萌, 矢矧束穂, 濱田健吾, 「電極、電極の製造方法、オゾン発生装置」特開 2022-190270, 2022/12/26 公開。

【外部発表】 口頭発表 5件

有機太陽電池評価のための電流値の安定を自動判別する 最大出力追尾 (MPPT) 法の開発

齋藤 英純、青木 大輔、戸邊 智之 (川崎技術支援部 太陽電池評価グループ)
馬飼野 信一 (有機系太陽電池技術研究組合)

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は光電変換効率が高く、塗布工程で製作できるため大面積化が容易という特徴があり、次世代太陽電池の有力な候補として期待されている。しかし、有機太陽電池特有の応答遅れが発生するため性能測定の際国際標準である IEC 60904 シリーズだけでは発電特性を正確に求めることはできず、短時間で正確に評価する手法の開発が求められている。このため、最近では本来パワーコンディショナーの制御に使用される最大出力追尾法 (Maximum power point tracking : MPPT method) を発電性能評価に応用する例が増えている。

KISTEC では電流値の安定を自動判別し、ヒステリシスを最小限に抑えるため電圧掃引方向を揃えるアルゴリズムを組み込んだ MPPT 法を新たに開発したので紹介する。

2. 有機太陽電池の発電性能と開発した MPPT 法

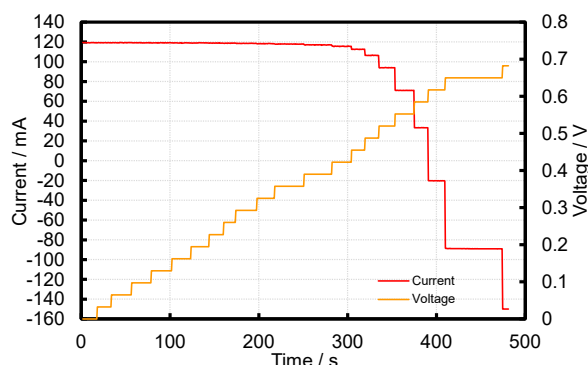
色素増感太陽電池 (DSC) や PSC といった有機太陽電池は I-V 測定時の電圧掃引に対して電流値の追従が遅れる、いわゆるオーバーシュート現象が発生する。

図 1 (a) は結晶シリコン太陽電池の V-t, I-t 線図である。応答が速いため電流値は水平・垂直で構成された階段状のグラフとなるのに対し、(b) に示した PSC の電流値は大きく低下してから戻ってくる挙動を示す。この「行き過ぎてから安定するまでの時間」がヒステリシスとして現れる。電流値を示す線が水平になる時間よりも長い時間を測定遅延時間として設定し、安定後にデータを取り込むようにすれば良いが、各デバイスの構造や組成によって特性が変化するため標準的な待ち時間の決定が容易でない。そこで、電流値の変動が一定の割合を下回った後に次の段階へ移行するアルゴリズムを追加した。

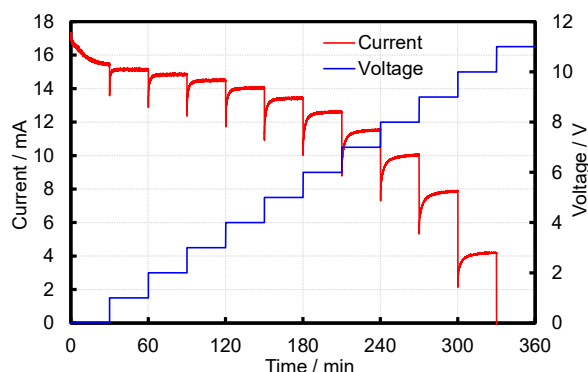
一方、MPPT (Maximum Power Point Tracking : 最大電力追尾) 法は太陽光発電モジュールの制御用として既に実用化されている手法で、電圧を僅か ($\pm \Delta V$) に変化させたときの出力を比較し、高い値を示す電圧へ移行することで常に最大出力点を追尾する方法である。

PSC の中にはヒステリシスが非常に大きいものがあり、遅延時間を大きくした I-V 測定をおこなうと時間が掛かりすぎるため、最大出力値付近のみ掃引する MPPT 法により発電性能を評価することが国内外の研究機関に拡がっている。図 2 に一般的な MPPT プログラムを使用して発振を起こした例を示す。これは、PSC をソーラーシミュ

レータ下で評価した結果であり、遅延時間の設定が不適切なため最大出力を見失って迷走している。



(a) c-Si PV の I-t, V-t 線図



(b) PSC の I-t, V-t 線図

図 1 I-V 測定時の I-t, V-t 関係

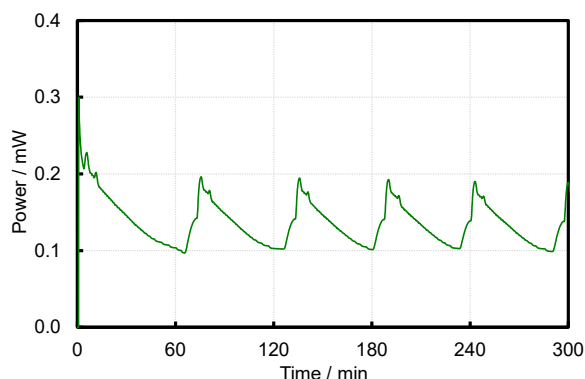


図 2 遅延時間の設定が不適切で発生した発振現象

このような発振を防止し、再現性の高い測定を行うため電流値の安定化を自動判別するアルゴリズムを追加した MPPT 法を開発した。図 3 に発振防止プログラムのフローチャートを示す。

赤い点線で囲まれたルーチン A は、発振防止の第一歩として定常出力を求める手順を表している。電流値の安定を判断して次の段階へ移行するかどうかを決める部分であり、これまで様々な条件で実験を実施して現在は 10 秒あたりの変化率が 0.01%未満という条件を採用している。しかし、このように定常判断を厳しく設定してもヒステリシスの度合いによっては発振を引き起こす場合もある。

そこで、第二段階として電圧を変化させる方向を揃えるアルゴリズムを導入した。青い長破線で囲んだルーチン B である。ヒステリシスを有するデバイスに対して電圧掃引した場合、電圧増加（順掃引方向）の際には電流値が下がり過ぎてから戻る過小評価に、逆に電圧減少（逆掃引方向）の場合は電圧が上がり過ぎてから戻る過大評価を示す。このように過小評価側・過大評価側へと正反対の方向へ掃引することがヒステリシスをより強調させることになるのではないかと考え、掃引方向を揃えるようにしたアルゴリズムがルーチン B である。

図 4 にヒステリシスを有するデバイスの P-V 線図の模式図を示す。赤線は順方向掃引、青線は逆方向掃引、紫色の点線は定常値に達した際の P-V 曲線である。

(a) は通常のアプローチによりトラッキングした場合の図で、現在の値 V_1 （菱形）から $+\Delta V$ 変化させて過小評価から定常値へ向かう状態（赤矢印）と $-\Delta V$ 変化させて過大評価から定常値へ向かう状態（青矢印）を表したものである。(b) はルーチン B を表した図で、 $-\Delta V$ 変化させるために一度 $-2\Delta V$ 掃引し、その後 $+\Delta V$ 変化させた状態である。最終的には $-\Delta V$ だけ変化させるのだが【 $V_1 - 2\Delta V + \Delta V = V_1 - \Delta V$ 】という過程を経ることが特徴である。この場合、両方とも過小評価側から定常値へ向かうので、過大評価を避けられるというメリットもある。このアルゴリズムを追加したことにより測定の安定性が向上し、定常光下であれば数時間に及ぶ測定も可能となった。

3. 今後の展開

現在はソーラーシミュレータによる定常光下で検討しているが、実際の使用環境は日射量が刻一刻と変化する。日射が変化した状態でも安定した測定が可能となるよう適切な遅延時間の設定や新たなアルゴリズムの追加などプログラムを進展させていく予定である。

【参考文献】

1. H Saito, D Aoki, T Tobe, S Magaino, *Electrochemistry*, 88, 218 (2020)

【外部発表】 口頭発表 3 件、論文等発表 2 件

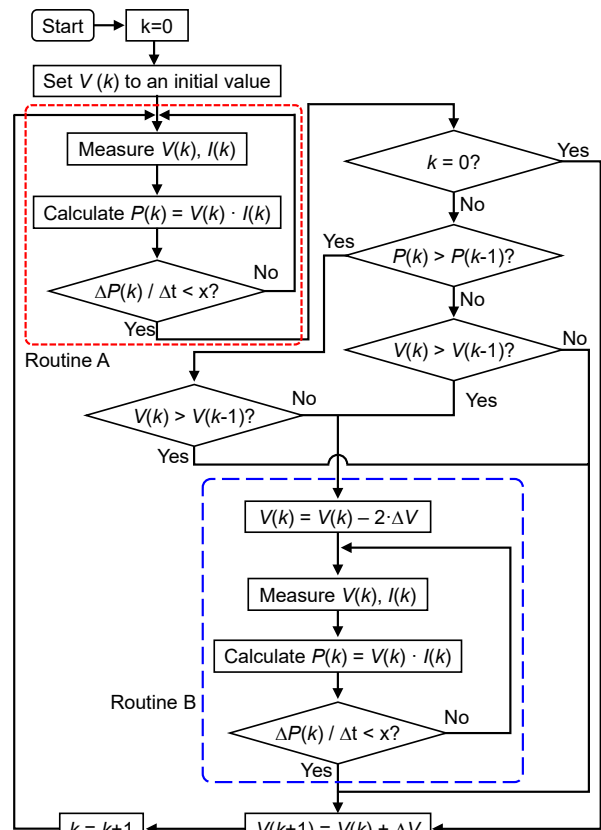
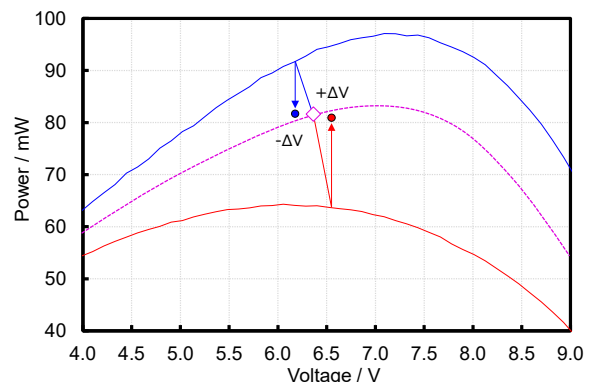
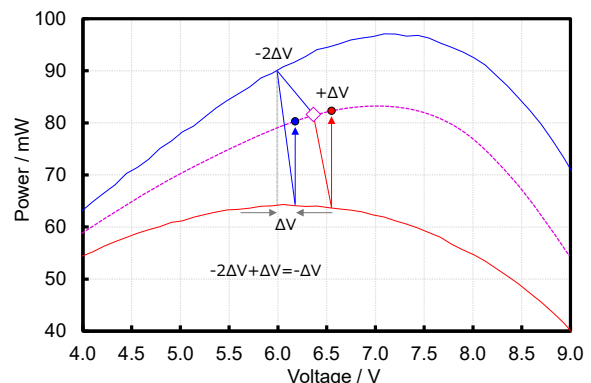


図 3 MPPT 測定法のフローチャート



(a) 通常のアプローチ



(b) 電圧掃引方向を順方向で揃えたアルゴリズム

図 4 ヒステリシスの模式図と電圧掃引方向

高コントラスト包埋剤の開発

矢矧 東穂（川崎技術支援部 微細構造解析グループ）

1. はじめに

顕微鏡による内部構造の観察において試料形態が多孔質、粉体、繊維等の場合は樹脂包埋が一般的に行われている。試料へ樹脂を含浸させた後、樹脂を硬化させることによって、試料の変形を抑えた断面作製を行うことができる。また、電子顕微鏡観察では、得られる像コントラストは試料の原子番号に強く依存している^{1,2)}。そのため、包埋に用いる樹脂と試料自体の原子番号が近い場合、明瞭なコントラストを得ることは原理的に難しい。つまり、先述した試料形態をしたカーボン系の試料や高分子試料、生物試料といった軽元素を主成分とする試料をそのまま樹脂包埋した場合、包埋樹脂と試料の間で明瞭なコントラストが付かず、不鮮明な画像となってしまう。この問題の根本的な要因は、包埋樹脂を構成している主成分がC、H、Oといった軽元素であるという点にある。そこで、試料によってはいくつかの方法によってこれらの問題を回避している。主な方法として、試料が高分子試料や生物試料の場合には、試料の分子構造の特定部位に四酸化ルテニウム、四酸化オスミウム、リンタングステン酸、酢酸ウラニル、鉛等の重金属を付加させることによる電子染色が挙げられる³⁾。電子染色を行うことにより、試料に重金属が沈着するため、試料自体のコントラストが向上し、樹脂包埋を行ったとしても視認性が改善される。また、試料の周囲に酢酸ウラニルやリンタングステン酸等の水溶液を滴下した後に観察を行うネガティブ染色法も挙げられる。ネガティブ染色法ではウイルスや細菌の他にセルロースファイバー等もコントラストを改善して観察することができる⁴⁾。

しかしながら、これらの方法は必ずしも十分ではない。例えば、無機化合物、エンジニアリングプラスチック等では電子染色の効果が小さく、コントラストの向上は期待できない。また、ネガティブ染色法では、対象試料がナノ粒子となり、評価方法も透過電子を用いた方法に限定される。加えてネガティブ染色法では試料を包埋できないため、断面観察には不向きである。そこで、これらの点を顧み、著者は新たな評価手法として高コントラスト包埋剤（特許出願中）を開発した⁵⁾。開発した包埋剤は重金属を含有しているため、試料を構成している元素の原子番号が小さいほどコントラスト差が大きくなり、明瞭な観察が可能となる。また、固化方法としては自然乾燥を主とする物理的手法（自然乾燥法）とアルデヒド類を用いた化学的手法（架橋法）の2通りの選択肢があり、応用方法の幅も広い。つまり、グラファイトのような軽元素を主成分とする材料に対してこの包埋剤を用いるとその微構造を電子顕微鏡観察下において明瞭に可視化することができる。本報では、市

販のグラファイト粒子を例として高コントラスト包埋剤の効果を検証した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 グラファイトの微構造観察

定法⁵⁾に従って調整した高コントラスト包埋剤へ乾燥状態のカーボンペースト粉末（TED PELLA 社、アクアダック）を加えて混合した。その後、自然乾燥法と架橋法により試料を調整した。自然乾燥法では試料はSi ウエハ上で固化させた。比較用には一般的な方法として、同じカーボンペースト粉末をエポキシ樹脂（GATAN 社、G2 Epoxy）へ包埋し、Si ウエハ上で固化させた試料を用意した。

断面観察は次の手順で実施した。自然乾燥法と比較用試料の表面に導電処理としてオスミウムコーター（(株)真空デバイス、HPC-1SW）によりオスミウムをコーティングした。その後、集束イオンビーム装置-走査電子顕微鏡（FIB-SEM；サーモフィッシャーサイエンティフィック社、Scios）により、断面加工と断面観察を行った。加工箇所には予めカーボンデポジションを施した。FIBの加速電圧は30kV、SEMの加速電圧は2kVに設定し、反射電子像を得た。架橋法により作製した試料は数mm角に切り出し、その破片を先述したエポキシ樹脂へ包埋した。その後、試料の端面を機械研磨により露出させ、加速電圧6kVに設定したイオンミリング装置（日本電子(株)、IB-19520CCP）で断面加工と導電処理のためのカーボンスパッタリングを行った。観察はSEM（日本電子(株)、JSM-7800F Prime）により行った。SEMの加速電圧は2kVに設定し、反射電子像を得た。

2.2 高コントラスト包埋剤の内部構造確認

試料を含まない高コントラスト包埋剤を調整しSi ウエハ上で自然乾燥法によって固化させたものを試料とした。その試料に対して次の手順で透過電子顕微鏡（TEM）観察を行った。試料表面に導電処理としてカーボンを蒸着した。その後、2-1と同じFIB-SEMにより厚さ100nm以下のTEM試料を作製し、TEM（サーモフィッシャーサイエンティフィック社、Talos）により観察を行った。加工時のFIBの加速電圧は30kV、最終仕上げ時の加速電圧は2kVに設定した。TEMの加速電圧は200kVに設定した。

3. 結果及び考察

図1は自然乾燥法と比較試料の断面画像である。図1(a)、(b)の結果より、軽元素のグラファイトの暗色と重金属を含む高コントラスト包埋剤の明色との間で大きなコントラスト差が得られ、観察像の視認性が向上し、グ

ラファイト内部の層状構造を詳細に確認することができる。一方、図 1(c), (d)ではグラファイトとエポキシ樹脂との間でコントラスト差はほとんど得られず、微構造は十分に確認されていない。自然乾燥法は簡便な方法であるが、グラファイトの微構造を SEM で評価する上では十分な効果を示すことが明らかとなった。

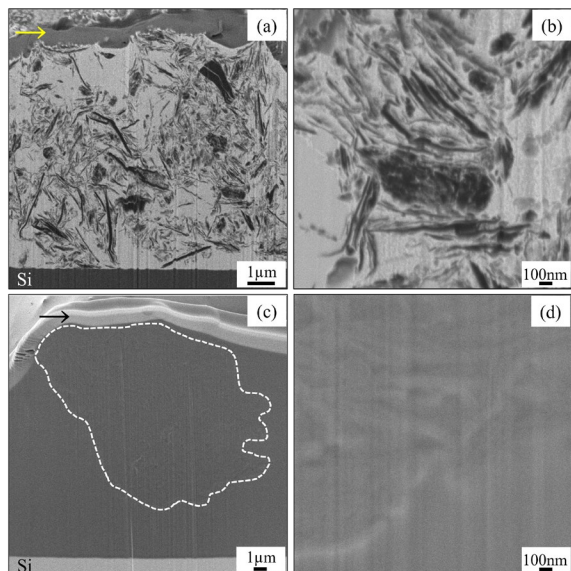


図 1. グラファイトの断面画像。(a), (b) : 自然乾燥法による断面画像。(c), (d) : エポキシ樹脂包埋した試料の断面画像。矢印 : FIB により形成したカーボンデポジション。(c)の白線内にグラファイトの塊が存在している。

図 2 は架橋法による結果である。架橋法では図 2(a)に示すようにペレット状の固化物が得られる。図 2(b)-(d)の結果より、架橋法においても自然乾燥法と同様に軽元素のグラファイトの暗色と重元素を含む包埋剤の明色との間で大きなコントラスト差が得られ、観察像の視認性が向上し、微構造を詳細に確認できる。架橋法ではペレット状の固化物が得られるため、自然乾燥法よりも大型の試料や広範囲の評価への適用が可能となる。

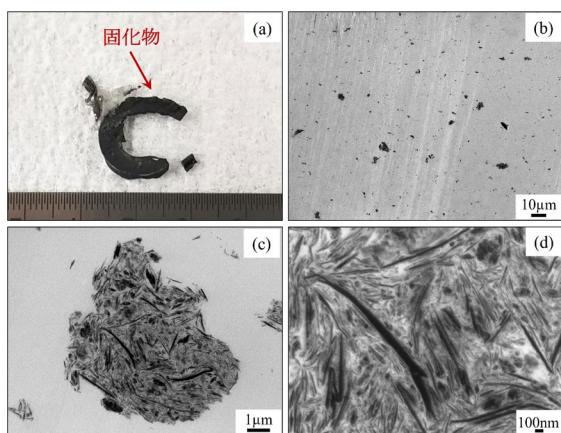


図 2. 架橋法によるグラファイトの断面画像。(a) : 固化物の外観画像。(b) : 固化物内に分散包埋されているグラファイト。(c), (d) : グラファイトの拡大画像。

図 3 は自然乾燥法で得た包埋剤の TEM 像である。図 3(a)

に示す通り、包埋剤内を確認すると 1nm 以下の極めて微細な構造が確認されるが、内部は比較的均質で 1nm 以上の析出物や相分離構造は確認されない。また、図 3(b)の電子線回折の結果からは非晶質パターンが得られた。粗大な析出物や相分離構造が確認されず、さらに非晶質である点は包埋剤としては有利な特徴となる。

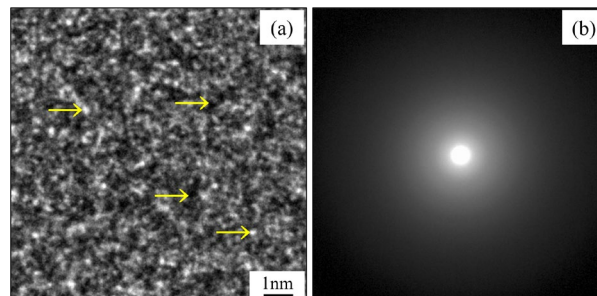


図 3. 高コントラスト包埋剤の内部構造。(a) : TEM 像。(b) : 電子線回折像。矢印 : 包埋剤内部に散見される微細な構造。

4. まとめ及び今後の展開

開発した高コントラスト包埋剤を用いることにより、SEM 観察において、グラファイト粒子を一般的な方法よりも詳細に観察できることが明らかとなった。一般的にグラファイトは数 nm~10nm の層が積層された構造をしている。グラファイトの積層構造はリチウムイオン電池の負極材や固体潤滑剤として用いる際には性能や寿命を左右するパラメーターの一つである。開発した包埋剤はグラファイトの微細な層構造の内部まで含浸されており、一般的な方法よりも各層の形態や厚みの評価を詳細に実施できる。本研究では高コントラスト包埋剤の効果を検証するため、市販のグラファイト粉末を使用した。本技術は他の軽元素を主成分とした材料の微構造評価への応用も期待できる。今後は窒化ホウ素をはじめとしたホウ化物、カーボンコーティング材等への展開、TEM を使った評価法への展開を視野に入れながら新たな材料評価法として普及を進めてゆく。

【参考文献】

1. D. Kaczmarek, *Scanning*, **19**, 310–315 (2006).
2. E. Abe, *Mater. Trans*, **44**, 2035–2041 (2003).
3. M. L. Watson, *The Journal of Biophysical and Biochemical Cytology*, **4**, 475–478 (1958).
4. R. Zuluaga, J.-L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Gañán, *Cellulose*, **14**, 585–592 (2007).
5. T. Yahagi, *Microscopy*, (2023).
<https://doi.org/10.1093/jmicro/dfad020>

【外部発表】 口頭発表 1 件，論文等発表 1 件

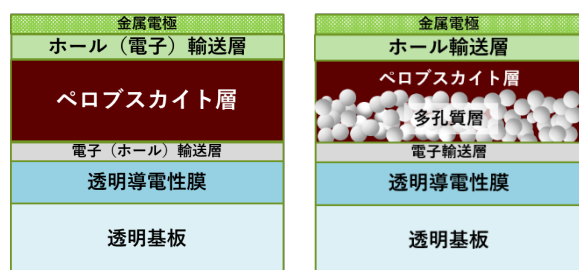
ペロブスカイト太陽電池の n 型半導体電極に関する ラジカル量・トラップ密度の測定と劣化の関係

戸邊 智之、斎藤 英純、青木 大輔、瓦家正英
(川崎技術支援部 太陽電池評価グループ)

1. 緒言

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、真空プロセスが不要で溶液塗布・乾燥による成膜で 20% を超える高い光電変換効率が得られることから、次世代の太陽電池として注目されている。しかし、PSC の n 型半導体層として使用される TiO₂ には、固有の低い電子移動度と紫外線光によるトラップの生成という二つの特徴があり、電荷の蓄積、再結合損失に影響していることが考えられる。これらは、電流-電圧 (I-V 測定)におけるヒステリシスの発生の要因になっている可能性がある。また、TiO₂ には光触媒反応による有機物分解作用があることが知られており、有機物を含む PSC が分解され、劣化の一要因になっていることが考えられる。

ペロブスカイト太陽電池の構造を図 1 に示す。プラナータイプでの電子輸送層には TiO₂ と SnO₂、メソポーラスタイプでは多孔質層には TiO₂ が使用されることから、石英ガラス基板にそれぞれの TiO₂ 層と SnO₂ を作製し、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いたラジカルトラップ法により TiO₂、SnO₂ のラジカル量を測定した。また、TiO₂ 層、SnO₂ の上にペロブスカイト層を作製し、ガラス基板側から光照射したときのペロブスカイト層結晶変化 (劣化状態) を XRD で測定し、ラジカル発生量との関連性を調べた。



(a) プラナータイプ (b) メソポーラスタイプ
図 1. ペロブスカイト太陽電池の構造

2. 実験

2.1 緻密層、多孔質層用材料、ペロブスカイト層材料

- <緻密層用 TiO₂ 溶液> M4304(御国色素製)
(10nm 粒子分散溶液(固形分率:2.0%))
- <緻密層用 SnO₂ 溶液> SnO₂ 水分散溶液(Alfa Aeser 44592 Tin(IV) oxide, 15% in H₂O colloidal dispersion)
- <多孔質層用 TiO₂ 溶液> PST-30NRD(日揮触媒化成

製)/エタノール=2/7(固形分率:2.0%)

<ペロブスカイト層用溶液>

DMF: ジメチルホルムアミド(東京化成工業株)

MAI: ヨウ化メチルアンモニウム(東京化成工業株)

PbI₂: ヨウ化鉛(東京化成工業株)

DMSO: ジメチルスルオキシド(東京化成工業株)

2.2 製膜方法

- ①石英ガラス基板 (25 mm×25 mm) をアセトン、イソプロピルアルコール、超純水で各 10 分間超音波洗浄し、エアブロー乾燥後 UV オゾン処理を 20 分間行なった。
- ②緻密層用材料、多孔質層用材料をスピニングした。緻密層は、160°C60 分、500°C60 分の二水準、多孔質層は 500°C60 分、900°C60 分の二水準で焼成した。
- ③ペロブスカイト層用材料をスピニングし、100°C10 分間乾燥した。

2.3 評価方法

【ラジカル量】

- ①スピントラップ剤 (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)) を脱イオン水に希釈する (30 倍希釈)。
- ②スピントラップ希釈溶液だけの容器と TiO₂ と SnO₂ を製膜した石英ガラス基板を浸漬した容器にソーラーシミュレーター (キセノンランプ) 1 sun (100mW/cm²) を照射し、それぞれ 3 分間隔で 45 分間溶液採取する。
- ③採取した溶液を石英チューブに入れ、ESR 装置 (日本電子製) により、各共鳴ピーク強度比から、各製膜試料の発生ラジカル量を比較した。

【ペロブスカイト層劣化状態】

ペロブスカイト層を作製した基板のペロブスカイト層側の XRD 測定を行なった。コントロール基板として、TiO₂ と SnO₂ を製膜していない石英ガラス基板上にペロブスカイト層を作製し、同様の XRD 測定を行なった。いずれもソーラーシミュレーター (100mW/cm²) 照射を N₂ 雰囲気中 25°C で 15 分間行ない、X 線回折パターンでの (110) 面を示す 2θ=13.5~14.5° のピーク強度比で劣化状態を評価した。

【TiO₂、SnO₂ 状態】

走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本エフイー・アイ製 Scios 製) により、石英ガラス基板上に製膜した TiO₂、SnO₂ の表面状態を観察した。

3. 結果、考察

3.1 ラジカル量評価結果

図2にTiO₂緻密層、SnO₂緻密層の光照射時間によるラジカル発生量変化を示す。TiO₂緻密層の方がSnO₂緻密層よりもラジカル発生量が多いことが判った。また、TiO₂緻密層では160℃焼成よりも500℃焼成の方がラジカル発生量が多くなった。これは、500℃焼成により、溶液中の非晶質成分が結晶化したことが原因と思われる。

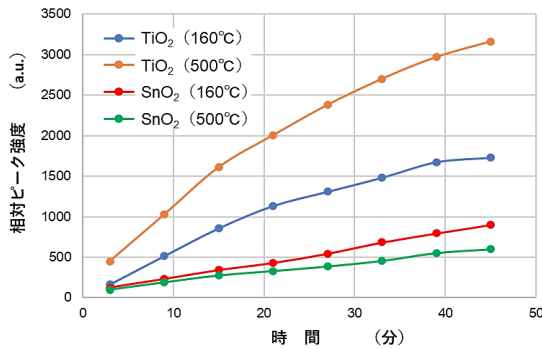


図2. TiO₂緻密層、SnO₂緻密層の光照射時間によるラジカル発生量変化

図3にTiO₂緻密層とTiO₂多孔質層の光照射時間によるラジカル発生量変化を示す。同じ焼成温度(500℃)で緻密層と多孔質層がほぼ同じラジカル発生量であった。これは多孔質層の膜厚が緻密層よりも大きい、多孔質層の粒子サイズが緻密層より大きい、全体の比表面積がほぼ同じになっているためと考えられる。また多孔質層の900℃焼成では、焼結により粒子サイズが大きくなったことで比表面積が小さくなり、ラジカル発生量が少なくなったと思われる。

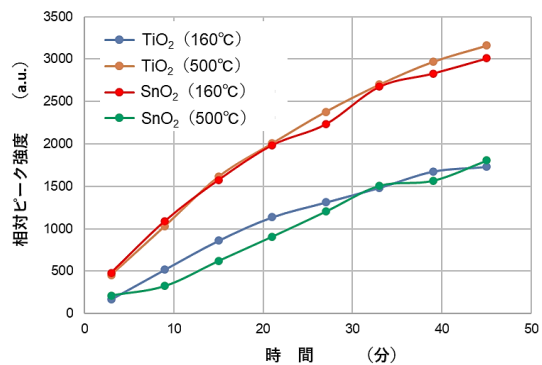


図3. TiO₂緻密層とTiO₂多孔質層の光照射時間によるラジカル発生量変化

3.2 ペロブスカイト層劣化状態評価結果

図5に各緻密層上のペロブスカイト層XRD評価結果を示す。ピーク強度変化が大きな資料ほど、ペロブスカイト層の劣化度が大きいと考えられる。TiO₂緻密層(500℃焼成)とSnO₂緻密層(500℃焼成)で大きな差異は認められないが、TiO₂緻密層において、焼成温度が160℃の方が劣化度が小さい。ESRによるラジカル発生量と相関があっ

た。TiO₂緻密層と多孔質層でのペロブスカイト層XRDピーク強度を図6に示す。明らかに、多孔質層の方が劣化度が小さい。ラジカル発生量との関連性が見られないが、原因の一つとして、多孔質層は緻密層より厚いことから光(紫外線)を多孔質層が吸収することで、その上部のペロブスカイト層の光劣化を抑制している可能性がある。

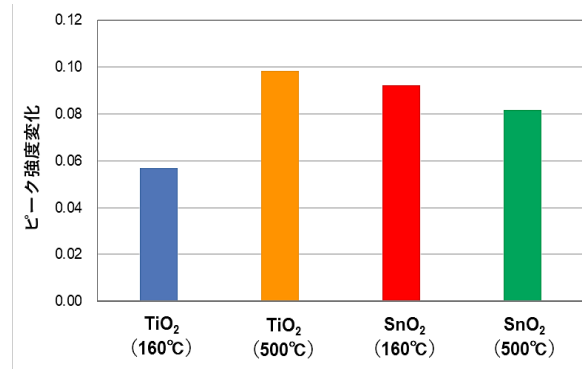


図4. 各緻密層上のペロブスカイト層XRDピーク強度

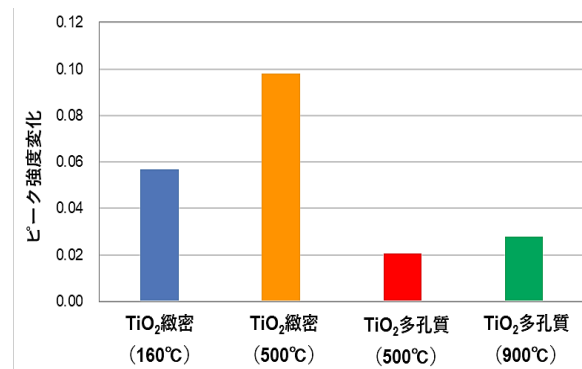


図5. TiO₂緻密層上、TiO₂多孔質層上ペロブスカイト層XRDピーク強度

4. 結言

ペロブスカイト太陽電池において、金属酸化物光半導体として常用されるTiO₂、SnO₂の光照射によるラジカル発生量を評価し、デバイス劣化挙動との関連性を調べたが、明確な関連性は確認できなかった。ただし、TiO₂多孔質層のラジカル発生量は大きいにも関わらず、劣化が小さいことが判り、今後の高耐久性デバイス開発に役立つ情報が得られた。

【謝辞】本研究は、公益財団法人東京応化科学技術振興財団の助成により行ないました。関係各位にお礼申し上げます。

研究報告2023 目次 【抄録】

電子技術部

- ◆ Carbon clusters on substrate surface for graphene growth- theoretical and experimental approach
- ◆ Crystal orientation of epitaxial oxide film on silicon substrate

化学技術部

- ◆ Antibacterial effect on microscale rough surface formed by fine particle bombarding
- ◆ Effects of the dipeptides comprising leucine and lysine on lifespan and age-related stress in *Caenorhabditis elegans*
- ◆ 電解オゾン生成器における溶存オゾン濃度測定方法および共存アニオンによるオゾン生成への影響の検討
- ◆ Synthesis of a gold-inserted iron disilicide and rutile titanium dioxide heterojunction photocatalyst via the vapor–liquid–solid method and its water-splitting reaction
- ◆ Luminescent iron disilicide film growth by metal-organic chemical vapor deposition

川崎技術支援部

- ◆ 光触媒とオゾン処理等を組み合わせた有機物分解と環境浄化への応用
- ◆ A novel embedding composition for the evaluation of the internal structure of carbon materials using electron microscopy Get access Arrow
- ◆ Round-Robin Inter-Comparison of Maximum Power Measurement for Metastable Perovskite Solar Cells

◆ Carbon clusters on substrate surface for graphene growth- theoretical and experimental approach

基板表面でのカーボンクラスターの振る舞い

電子技術部電子材料チーム
金子智
東北大学流体研究所
徳増崇
電子技術部電子材料チーム
安井学
電子技術部電子材料チーム
黒内正仁
化学技術部環境安全チーム
田中聡美
化学技術部環境安全チーム
加藤千尋
ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ
安原重雄
東京工業大学総合理工
松田晃史
東京工業大学総合理工
吉本護
イスタンブール大学
CAN Musa
台湾成功大学
Sumanta Sahoo
台湾成功大
Kripasindhu Sardar
台湾成功大
Jyh - Ming Ting
台湾成功大
吉村昌弘

掲載誌：Scientific Report, Vol.12, pp.15809-1-8 (2022)

グラフェン成長に適した基板選択のため、スーパーセルを用いた分子動力的考察を行った。基板としてシリコン、サファイア、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム(SrTiO)を候補とし、カーボンクラスターを基板表面に置いたスーパーセルでの安定性を分子動力学により評価した。カーボンクラスターは、炭素原子1個、六員環、7六員環とした。その結果、SrTiO 基板上では各クラスターが安定して存在することが分かった。更にパルスレーザー蒸着法による成膜を行い、実験的にも SrTiO 基板上での超平坦なグラフェンの成長に成功した。

◆ Crystal orientation of epitaxial oxide film on silicon substrate

シリコン基板上酸化膜のエピタキシャル膜の結晶方向

電子技術部電子材料チーム
金子智
東北大学流体研究所
徳増崇
電子技術部電子材料チーム
安井学
電子技術部電子材料チーム
黒内正仁
ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ
安原重雄
ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ
遠藤民生
東京工業大学総合理工
東正樹
東京工業大学総合理工
松田晃史
東京工業大学総合理工
吉本護
台湾成功大学
Sumanta Sahoo
台湾成功大
Kripasindhu Sardar
台湾成功大
Jyh - Ming Ting
台湾成功大
吉村昌弘

掲載誌：Applied Surface Science, Vol.586, pp.152776-1-5 (2022)

シリコン基板上でのエピタキシャル膜の結晶成長について、分子動力的考察による吸着エネルギーを用いた評価を行った。酸化物としては酸化マグネシウム(MgO)をシリコン(Si)基板上に、MgO(001)//Si(001) で配置し、面内には MgO(100)//Si(100)と面内で 45 度回転させた MgO(100)//Si(110)との吸着エネルギーの比較をした。その結果、MgO(100)//Si(100)という cubic on cubic 成長が安定であることが分かった。更に実際にレーザー蒸着法を用いて Mg の Si(001)基板上への成膜を行ったところ、X 線回折観察により、cubic on cubic 成長していることが確認された。

◆ Antibacterial effect on microscale rough surface formed by fine particle bombarding

小宮佑介
長竿淳
有原圭三

(株)サーフテクノロジー
西谷伴子
関西大学システム理工学部
増田恭介
三村爽馬
化学技術部バイオ技術グループ
廣川隆彦
評価センターグループ
石黒斉
(株)サーフテクノロジー
熊谷正夫
関西大学システム理工学部
伊藤健

掲載誌：Food Science & Nutrition,
Vol.11,Issue6, pp.2776-2786 (2023)

In this study, we investigated the antioxidant/antiglycation activity of dipeptides and their antiaging effects using *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*). Food-derived dipeptide Leu-Lys (LK) and Lys-Leu (KL) exert antioxidant and antiglycation activity in vitro. Treatment with LK prolonged the mean lifespan and maximum lifespan of *C. elegans* more than that of KL. Intracellular ROS and blue autofluorescence levels (indicator of aging) were suppressed by LK.

掲載誌：AMB Express, Vol.12, No.9 (2022)

微粒子投射処理 (FPB) は通常、圧縮ガスを使用して微粒子を高速で金属表面に衝突させることによって金属表面を改質するために使用される。粒子の直径は数 μm から数十 μm の範囲で、FPB は表面に微細な μm スケールの凹面と凸面を形成する。FPB 処理された表面は食品業界で広く使用されているため、それらの細菌特性を考慮する必要がある。特に、 μm スケールの粗さによる表面積の増加は細菌の増殖に利点をもたらす可能性がある。本研究では、FPB によって形成された μm スケールの粗い表面の抗菌特性を調べた。ステンレス鋼の表面を FPB 処理し、ISO 22196 : 2007 (JIS Z2801) に基づいて FPB 処理面の抗菌効果を評価した。その結果、FPB 処理された表面が大腸菌および黄色ブドウ球菌に対して抗菌活性を持つことが示された。

◆ Effects of the dipeptides comprising leucine and lysine on lifespan and age-related stress in *Caenorhabditis elegans*

日本大学生物資源科学部
横山壺成
化学技術部バイオ技術グループ
瀬戸山央
北里大学獣医学部
莢雅棋
藤田菜々
和気明音

◆ 電解オゾン生成器における溶存オゾン濃度測定方法および共存アニオンによるオゾン生成への影響の検討

化学技術部 環境安全グループ
岩本 卓治
新エネルギーグループ
祖父江 和治

掲載紙：医療・環境オゾン研究, Vol.29,
No.4, pp.151-159(2022)

消毒用途に水道水を電解するオゾン水生成器が利用されている。水道水を電解した水溶液中の溶存オゾン濃度は遊離塩素による妨害がない方法 (アシッドクロムバイオレット K (ACVK) 法) で測定する必要がある。また、水道水の電解でオゾン水を製造する場合、水道水中のアニオンによってオゾン生成が妨害される可能性も考えられる。そこで本研究は水道水に含まれる Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の Na 塩をそれぞれ添加した試料溶液を電解し、アニオンが溶存オゾン生成に及ぼす影響を検討した。その結果、NaCl 添加の場合は、添加量の増加に対してオゾンの生成が減少し、遊離塩素の生成が増加することがわかった。一方、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 では、添加量に関わらず、水道水を電解した時と同程度の溶存オゾン濃度であった。これらのことから特定のアニオンはオゾン生成を抑制する可能性があることがわかった。

◆ Synthesis of a gold-inserted iron disilicide

and rutile titanium dioxide heterojunction photocatalyst via the vapor–liquid–solid method and its water-splitting reaction

板倉賢

化学技術部新エネルギーグループ

秋山賢輔

野島咲子

○川崎技術支援部

伊藤裕子

牛山幹夫

○ナノ材料グループ

奥田徹也

○山梨大学クリーンエネルギー研究センター

入江寛

掲載誌：ACS Omega, Vol. 43, pp. 38744-38751 (2022)

A solid-state Z-scheme system is constructed whereby rutile titania (TiO₂) and beta-iron disilicide (β-FeSi) were combined to act as oxygen (O₂)- and hydrogen (H₂)-evolution photocatalysts, respectively, connected by gold (Au). β-FeSi island grains with diameters in the 0.5–2 μm range were formed on the surface of Au-coated TiO₂ powder by co-sputtering method. On the surface of TiO₂ powder, the Au-Si liquidus phase was obtained via a Au-Si eutectic reaction, which contributed to selectively deposit and crystallize β-FeSi island grains onto Au. After the loading of the H₂-evolution cocatalysts, platinum and chromium oxide, onto β-FeSi, the system obtained catalyzed the evolution of H₂ and O₂ in stoichiometric ratio from pure water under ultraviolet light irradiation. The transfer of photoexcited electrons in the conduction band (CB) of β-FeSi₂ to Pt causes the reduction of protons to H₂, and the photogeneration of holes in the valence band (VB) of TiO₂ causes the oxidation of water to O₂. In addition, the photogenerated holes in the VB of β-FeSi₂ and the photoexcited electrons in the CB of pc-TiO₂ combined with each other in the Au layer, affording the completion of the overall photocatalytic water-splitting.

◆ Luminescent iron disilicide film growth by metal-organic chemical vapor deposition

化学技術部新エネルギーグループ

秋山賢輔

○九州大学総合理工学院

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 62, pp. SI1002-1-5 (2023)

Semiconducting iron disilicide (β-FeSi₂) films were epitaxially grown on the Ag-layer pre-coated Si(111) substrates with an initial β-FeSi₂ layer by the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method. These β-FeSi₂ films had (101)-preferred orientations, and their crystal quality was improved as the growth temperature increased from 893K to 1093K. The photoluminescence (PL) intensity of the (101)-oriented β-FeSi₂ films grown at 973K was larger than those of β-FeSi₂ films at the other deposition temperatures, which indicates the decrease of the density of nonradiative recombination centers in β-FeSi₂. A clear A-band emission originated from β-FeSi₂ was observed for this film up to 285K. This pronounced PL intensity enhancement from β-FeSi₂ is attributed not only to the crystallinity evaluated by XRD measurement but also to the decrease in density of thermal equilibrium Si vacancy in β-FeSi₂.

◆ 光触媒とオゾン処理等を組み合わせた有機物分解と環境浄化への応用

川崎技術支援部材料解析グループ
落合剛

掲載紙：会報光触媒, Vol.68, pp.55-64(2022)

深刻化・多様化する環境汚染に、新型コロナ感染拡大が加わって、光触媒の酸化分解力を応用した環境浄化への期待が高まっている。しかしながら、光触媒は酸化力は強力だが、大量の物質を分解するのは原理的に困難である。しかも、反応は光が照射されている表面でしか進まない。したがって、光触媒を応用した各種製品を開発するにあたって、その性能を適切な方法で評価し、能力の限界を正確に把握しなければならない。求められる浄化能力が光触媒のみでは達成できない場合、他の技術との複合化が必要となってくる。分解対象物や光触媒材料の特性などをふまえ、オゾン処理やプラズマ処理などの複合化が研究されているが、処理条件によって分解メカニズムや分解生成物が大きく変わることもあり、注意が必要であ

る。本講演では、こうした光触媒とオゾン処理等を組み合わせた有機物分解と環境浄化への応用可能性について、いくつかの事例をもとに述べる。

◆ A novel embedding composition for the evaluation of the internal structure of carbon materials using electron microscopy Get access Arrow

Tsukahō Yahagi

Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC)

掲載誌 : Microscopy, dfad020,
<https://doi.org/10.1093/jmicro/dfad020>
 Published: 11 March 2023

The image contrast obtained in electron microscopy depends on the atomic number of the sample. Therefore, obtaining a clear contrast is challenging when samples composed of light elements (carbon materials and polymers) are embedded in the resin. Herein, a newly developed embedding composition exhibiting low viscosity and high electron density is reported, which can be solidified using physical or chemical methods. When used for carbon materials, this embedding composition allows clear microscopic observation with higher contrast compared to conventional resin embedding. Furthermore, details of the observation of samples such as graphite and carbon black using this embedding composition are reported.

◆ Round-Robin Inter-Comparison of Maximum Power Measurement for Metastable Perovskite Solar Cells

Hidenori Saito¹
 Masahiro Yoshita²
 Hiromi Tobita³
 Daisuke Aoki¹
 Tomoyuki Tobe¹
 Haruya Shimura²
 Shinichi Magaino⁴

1 Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC)

2 Renewable Energy Research Center (RENRC), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

3 Japan Electrical Safety & Environmental Technology Laboratories (JET),

4 Research Association for Technology Innovation of Organic Photovoltaics,

掲載誌 : ECS Journal of Solid State Science and Technology, Volume 11, Number 5 (2022)

Perovskite solar cells (PSCs) are expected to be one of the next generation photovoltaics. However, reliable measurements of the power conversion efficiency (PCE) of PSCs are challenging as changes in the electrical properties occur during the conventional I–V curve measurements. In order to solve this problem, several methods to maximize the accuracy have been developed, but consistency between these methods has not been verified. In this paper, a round-robin inter-comparison of the maximum power measurements for metastable perovskite solar cells has been performed among three public laboratories in Japan using several methods. The maximum powers determined by the three laboratories using the conventional I–V curve measurement technique defined in IEC 60904–1 were compared to each other. The relative standard deviation of the maximum power was 4.76%. The maximum power point tracking (MPPT), steady-state (or stabilized) power output (SPO) and dynamic I–V measurements were also performed as the steady-state measurements of the maximum power. An excellent consistency was found to exist between the maximum powers obtained by the MPPT, SPO and dynamic I–V methods. The relative standard deviation of P_{max} determined by the MPPT method at KISTEC and AIST was 1.25%.