

研究報告 2025 目次

【機械・材料技術部】	2
【電子技術部】	7
【情報・生産技術部】	16
【化学技術部】	25
【川崎技術支援部】	40
【抄録】	47

研究報告 2025 目次【機械・材料技術部】

【ノート】

- ◆糖アルコール潤滑下 DLC 膜の低摩擦特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
吉田 健太郎（機械・材料技術部 材料物性グループ）
本泉 佑，長沼 康弘（機械・材料技術部 解析評価グループ）
加納 眞（東京科学大学）
- ◆遮熱・濃色・防汚の 3 要素を併せ持つ新材料の開発・・・・・・・・・・・・ 5
小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

糖アルコール潤滑下 DLC 膜の低摩擦特性

吉田 健太郎（機械・材料技術部 材料物性グループ）

本泉 佑（機械・材料技術部 解析評価グループ）

長沼 康弘（機械・材料技術部 解析評価グループ）

加納 眞（東京科学大学）

1. はじめに

DLC（Diamond like carbon）膜は、すでにバルブリフター、ピストンリング等の輸送機器関連動弁系部品へ適用が進み、近年では弾性流体潤滑（以下 EHL）下における顕著な低摩擦特性も報告されている。他方、環境調和の側面からエンジン油等に汎用されている鉱物油の代替として、生分解性の高いアルコール系水溶液を潤滑剤とした研究も進んでいる。しかしながらこれらを複合的に使用する際に、組合せは多種多様となるが現状では選定基準がなく、またアルコールが薄膜に与える影響もよく理解されていない。そこで本稿では、各種 DLC 膜と糖アルコールを用いたブロックオンリング摩擦試験を実施し、DLC 膜種の違いによる摩擦特性および摩耗状況の関係について明らかにしたので報告する。

2. 実験及び結果

摩擦試験は、図 1 に示すようなブロックオンリング試験モジュールを用いて実施した。ブロック試験片を潤滑剤に浸した回転する円筒側面に押し付け、線接触状態の摺動における摩擦係数を計測する。

試験片は外径 $\Phi 34.99$ mm、表面粗さ $Ra 0.2 \mu m$ である SUJ2 製リングと $6.33 \times 16.6 \times 9.65$ mm、表面粗さ $Ra \leq 0.01 \mu m$ である SUJ2 製ブロックを用いた。ブロックの摺動部には未コート仕様の、真空フィルタードアーク蒸着法により成膜した $Ra=0.016 \mu m$ である水素フリー DLC（以下、ta-C と略す）、プラズマ CVD 法により成膜した $Ra=0.010 \mu m$ である水素含有 DLC（以下、a-C:H と略す）の 3 種類を用いて未コートのリングと摺動させた。

潤滑剤にはキシリトール水溶液と純水を使用し、キシリトール水溶液の濃度は飽和濃度の 60 wt% とした。また液温は $25^\circ C$ 、ブロックの押し付け荷重は 32 N（ヘルツ接触面圧：100 MPa）とし、リングの回転数を変化させることにより、滑り速度を最小 0.04 m/s から最大 9.2 m/s まで、段階的に変化させて摩擦係数を測定した。各滑り速度における保持時間は 30 s とした。

キシリトール水溶液および純水中の「SUJ2 同士」の摩擦評価結果を図 2 に示す。本試験は速度が上昇するため、潤滑状態は図中左側の境界潤滑から混合潤滑を経て、EHL、流体潤滑へと移行する。キシリトール水溶液では純水と比

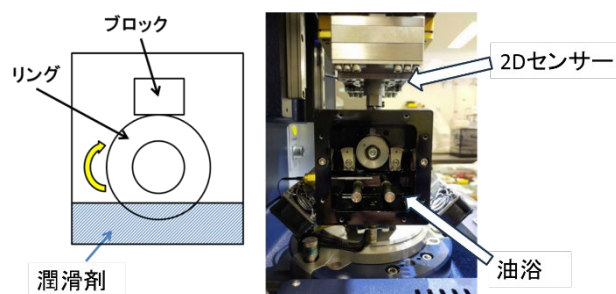


図 1 ブロックオンリング摩擦試験装置

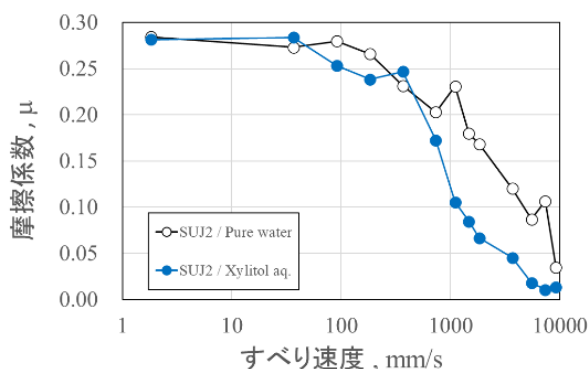


図 2 「SUJ2 同士」のすべり速度と摩擦係数

べて境界潤滑、混合潤滑、EHL と考えられる領域で摩擦係数が小さいことが確認できる。特に EHL においてキシリトール水溶液は最小で 0.0109 という低い摩擦係数を示した。

キシリトール水溶液中の DLC 膜種違い「SUJ2:DLC 膜」による摩擦評価結果を図 3 に示す。「SUJ2 同士」の結果は図 2 と同じである。境界潤滑から混合潤滑域とみられる 1000 mm/s 以下の領域では、未コートの SUJ2 材に対して a-C:H の摩擦係数は半分以下に小さくなり、さらに ta-C では a-C:H に比べて摩擦が低減していることが確認された。一方で混合潤滑から EHL 域とみられる 1000 mm/s 以上の領域では、a-C:H は未コートの場合とほぼ同等の摩擦係数を示し、a-C:H での摩擦低減効果は確認されなかった。ta-C では滑り速度 7.3 m/s 時に最も小さい摩擦係数 0.011 が得られ、3.7 m/s 時には未コートに比べて 62% の摩擦低減

効果が認められた。流体潤滑域に近づくにつれて未コートでも ta-C と同様の摩擦係数を示したが、キシリトール水溶液潤滑下では SUJ2 と a-C:H に比べて、本試験の速度範囲においては ta-C の摩擦低減効果が大きいことが確認できた。

試験後のブロック表面摺動痕観察画像を図 4 に示す。ブロックに接触したリングの回転方向は、図 4 各画像の右側から左側となる。摺動痕は画像の縦方向に細長く形成され、摩耗が進行するほど幅は大きくなる。純水およびキシリトール水溶液中の SUJ2 同士の摩擦試験後の観察画像からは、キシリトール水溶液で使ったブロックの摩耗が小さいことが確認できた。またキシリトール水溶液中の DLC 膜種違いによる摩擦試験後の観察画像からは、SUJ2 に比べて a-C:H と ta-C の摩耗痕は不明瞭になり、摩耗幅が小さくなっていることが確認できた。

3. 考察及び今後の展望

一定荷重下で速度を上昇させる潤滑下のブロックオンリング試験において、キシリトール水溶液と純水を用いて「SUJ2 同士」および「SUJ2：DLC 膜」とのトライボロジー特性を評価した結果、以下の知見を得た。

SUJ2 同士の摩擦試験において、境界潤滑、混合潤滑、EHL と考えられる領域で純水に比べてキシリトール水溶液の摩擦係数が小さくなっており、摩耗も抑制されていることが確認された。

キシリトール水溶液潤滑下の a-C:H 膜および ta-C 膜では、未コート鋼に比べて摩耗幅が小さく摩耗が抑制されていた。一方境界潤滑、混合潤滑と考えられる領域での DLC 膜の摩擦係数は小さいが、EHL 域では ta-C 膜に摩擦低減効果があることが確認された。

今後の展望として、他の糖アルコールによる評価を実施すると共に、化学的な表面状態が摩擦摩耗に与える影響についても確認する計画である。

【参考文献】

- 1.K.Bobzin, et al, *Lubrication science*, 30, 285-299(2018)
- 2.内海慶春他, トライボロジー会議 2020 秋 別府予稿集, 231-232(2020)
- 3.八木渉他, トライボロジー会議 2021 秋 松江予稿集, 470-471(2021)
- 4.福田将也他, トライボロジー会議 2024 春 東京予稿集, 202-203(2024)

【外部発表】 口頭発表 1 件

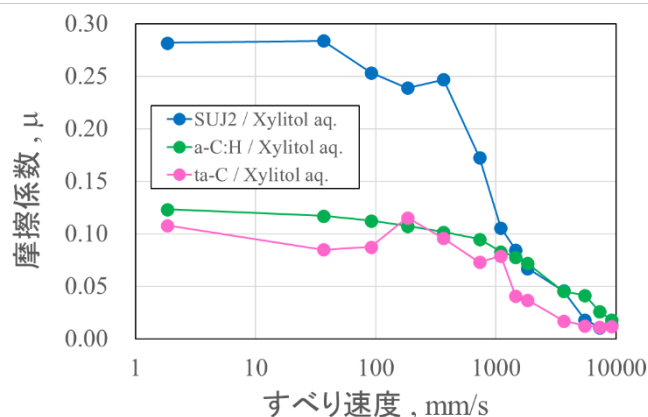


図 3 キシリトール水潤滑下「SUJ2：DLC 膜」のすべり速度と摩擦係数

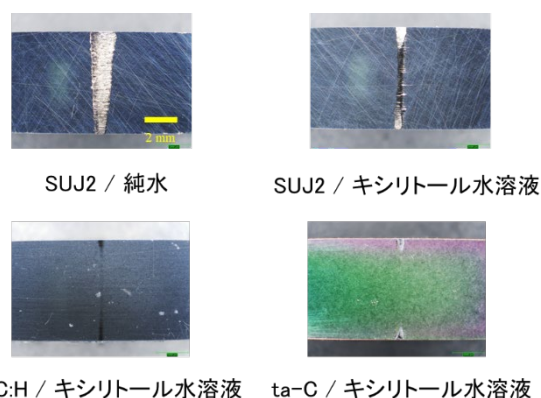


図 4 試験後のブロック表面しゅう動痕

遮熱・濃色・防汚の3要素を併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

「地球温暖化の時代は終わり、地球沸騰化の時代が訪れた」と国連事務総長が発言するなど、地球温暖化への対策は急務である。加えて、東日本大震災後の節電意識の高まりが後押しして遮熱（日射反射）塗料の市場が成長している。特に、国内の屋根塗装では濃い色が好まれ、濃色の遮熱塗料に需要がある。

一方、少子高齢化に伴う労働力不足等が影響し、清掃メンテナンスの間隔を長期化できる防汚塗料の市場も成長している。代表的な防汚材料である酸化チタン光触媒は、太陽光のエネルギーを利用して、有機物を分解する機能と表面が親水性化して雨とともに汚れを洗い流す機能を持つ。セルフクリーニング機能とも呼ばれ、光触媒の防汚塗装は大手ハウスメーカーにも広く採用されている。

このような社会問題とニーズの高まりを受け、KISTECでは、遮熱、濃色、防汚の3要素全てをそれぞれの市販品レベルで満たす新材料の開発を目指した。成功すれば、室内が温まりにくく、国内の屋根塗装に需要の高い濃色で、汚れにくい塗装が可能になる。本稿では、バンド構造から着想した開発コンセプトとともに実験結果を報告する。

2. 開発コンセプト

ヒトは視細胞の働きによって、可視光の波長の違いを色として見分けている。全ての波長の可視光を物体が強く反射すると白く、吸収すると黒く、特定の波長の光を選択的に吸収・反射すると波長に応じた色に見える。虫眼鏡で太陽光を集めて紙を焦がす理科の実験から分かるように、黒色は光で温まりやすい。つまり、原理上、濃色と遮熱（日射反射）の両立は困難であり、市販の濃色遮熱塗料の多くでは、可視光を吸収し近赤外光を反射する材料設計がなされている。言い換えると、波長が隣り合う可視域と近赤外域を境に光吸収から光反射に転じる材料が理想とされる。

その中で、本研究では酸化チタンに着目した。酸化チタンは屈折率が高い、安定性が高い、コストが低い等の理由で、白色顔料として広く使われている。本研究で比較用に作製した白色の酸化チタン粉末の拡散反射スペクトルを図1に示す。400 nm前後の波長を境に、反射率が10%付近から95%へ大きく転じることが分かる。O 2p軌道とTi 3d軌道を主とするバンドギャップのエネルギー計算から、酸化チタンが約400 nm以下の波長の光を吸収することで一般的に説明されている。このバンドにおける電子励起が光触媒作用の起因である酸化チタンは、紫外域の光しか利用できない。そのため、バンドギャップを狭めた可視光応答型光触媒が開発され、広く知られている。

これらの背景を受け、本研究では、酸化チタンのバンドギャップを狭めて反射スペクトルの吸収端を長波長側へ大きくシフトさせ、そこを境に光吸収から光反射に大きく転じる材料を得ることを着想した。酸化チタンをベースとするため光触媒作用による防汚効果も期待でき、遮熱・濃色・防汚の3要素を併せ持つ新材料の開発を目指した。

3. 実験方法

チタンテトライソプロポキシド (TTIP) 0.6 mL をガラス瓶に入れ、室温の水に漬けて冷やしながら 30 wt%の過酸化水素水 1.0 mL を添加した。2 時間後に再び過酸化水素水 1.0 mL を添加し、1 日後に濾過で固液分離して固相を純水で洗浄した。乾燥後に乳鉢で粉碎して得た粉末をサンプル 1 とした。そして、サンプル 1 の作製工程を 2 回繰り返して得られた粉末をサンプル 2 とした。また、過酸化水素水の添加回数を計 3 回として得た粉末をサンプル 3 とした。比較サンプルとして、TTIP に純水を添加して白色粉末を得た。これら粉末試料の X 線回折パターンを X 線回折装置（リガク Ultima IV）で測定し、300~2500 nm の光の拡散反射率（正反射率を含む）を分光光度計（島津 SolidSpec-3700i）で測定した。

次に、粉末試料 30 mg にエタノール 2 g と純水 0.5 g を入れ、バインダーとしてオルトケイ酸テトラエチル 20 μ L を添加した。1 mol/L の塩酸 20 μ L を添加した後、スライドガラス上にスポイトで滴下してすぐにコーター用のステンレスバー（No. 44）で膜厚を調整し、ホットプレート上 120℃で加熱して成膜試料を得た。これを用いて、紫外光照射（365 nm, 0.4 mW/cm²）に伴う水接触角の変化を接触角計（協和界面科学 Drop Master 300）で測定した。

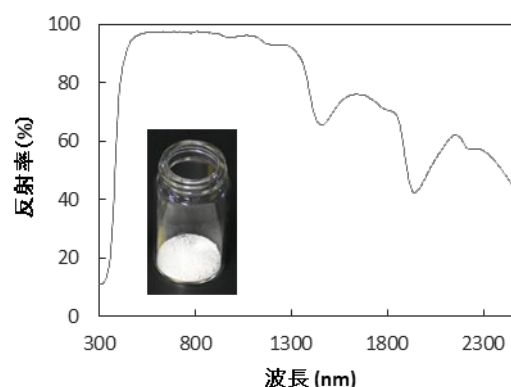


図1 比較用に作製した酸化チタン粉末の反射スペクトル
(1450 nm と 1940 nm の強い吸収ピークは水による)



図2 本研究で作製した粉末試料の外観写真

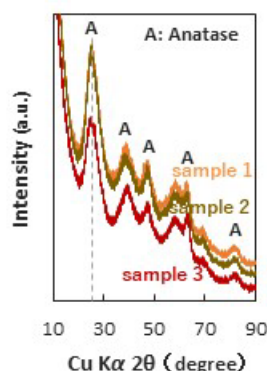


図3 粉末X線回折パターン

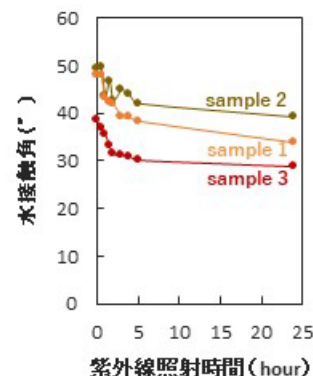


図4 UV照射下の水接触角変化

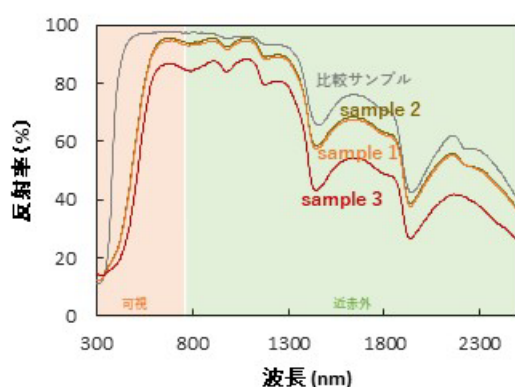


図5 粉末試料の拡散反射スペクトル

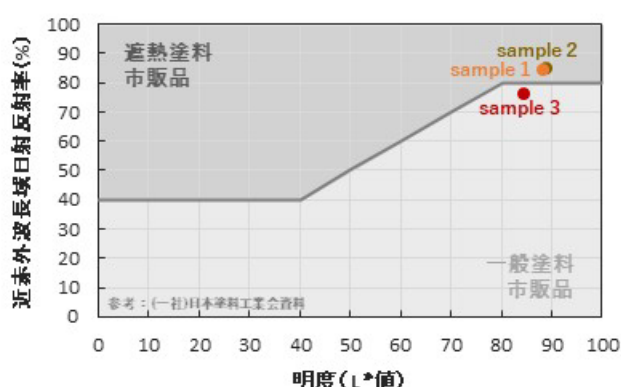


図6 市販品の明度 vs 近赤外波長域日射反射率バランスとの比較

4. 実験結果と考察

作製した粉末試料の外観写真を図2に示す。水を添加して作製した比較サンプルは普遍的な酸化チタン粉末と同様に白色であったが、過酸化水素水を添加して作製したサンプル1～3は黄色であり、サンプル3は最も濃い黄色に見えた。1度の試料作製工程における過酸化水素水の添加回数が、色に大きく影響する結果となった。各試料のX線回折パターンを図3に示す。いずれもアナターゼ相に帰属されるピークが確認されたが、ピークがかなりブロードであり、サンプル3のピーク強度は特に弱かった。また、最強線のピーク位置(図中の点線)はほぼ一致しており、(101)面間隔の違いは確認されなかった。

水接触角の測定結果を図4に示す。紫外線照射前(0h.)の水接触角は、サンプル1と2が約50°であり、サンプル3が約40°であった。3試料とも紫外線照射に伴い水接触角が低下したが、超親水性化する市販の酸化チタン光触媒に比べると低下の度合いは不十分と言える。X線回折パターンの結果(図3)から、アナターゼ相の結晶性が低いため、光触媒作用が不十分であったと考えられる。また、水酸化物等の非晶質成分を含有しているためにアナターゼ相の含有率が低い可能性も考えられ、サンプル3の初期親水性が他より高かった結果と矛盾しない。すなわち、焼成等により結晶性やアナターゼ相率を高めれば、光誘起親水性化の機能が改善されると期待できる。

粉末試料の拡散反射スペクトルの測定結果を図5に示す。本研究のコンセプト通り、白色の比較試料に比べサンプル1～3の吸収端は長波長側へシフトしたことが分かる。サンプル3の吸収端が最も長波長側に位置しており、目視で最も濃い色に見えた結果と一致した。一方、吸収端のシフトに伴い近赤外域の反射率が相応に低下したことから、近赤外域の高反射率(遮熱性能)と可視域の低反射率(濃色)の両立は完全には叶わなかった。親水性に関する考察と同様に、低結晶性と非晶質成分の存在が近赤外線反射率の低さに影響したと思われる。これらの反射スペクトルから明度(L*値)と近赤外波長域日射反射率を算出し、市販品と比較した結果を図6に示す。サンプル1～3いずれも明度が80以上と高く、サンプル3の日射反射率(遮熱性能) vs 明度(濃色)のバランスは一般塗料市販品の領域に位置した。一方、サンプル1と2のプロット点は遮熱塗料市販品の領域に位置することが分かった。

5. まとめ

遮熱、濃色、防汚の3要素全てをそれぞれの市販品レベルで満たす新材料は得られなかったが、遮熱 vs 濃色のバランスが遮熱塗料市販品と同等であり、これに光誘起親水性化の機能が付加された粉末が得られた。今後、焼成工程を加えるなどして当初の目標を達成できる見込みも十分ある。技術移転先となる企業を募集中である。

研究報告 2025 目次【電子技術部】

【ノート】

- ◆メチル型ポリシルセスキオキサンを用いたナノインプリントの提案・・・・・・・・・・ 8
安井 学, 塩尻 大士, 黒内 正仁, 金子 智 (電子技術部 電子材料グループ)
- ◆電子線描画を用いた回折光学素子用三次元構造の試作・・・・・・・・・・ 10
黒内 正仁, 安井 学, 塩尻 大士, 金子 智 (電子技術部 電子材料グループ)
- ◆レーザー転写技術による 10 μm 厚 Si チップのハンドリング・・・・・・・・・・ 12
根本 俊介 (電子技術部 電子デバイスグループ)
- ◆次世代半導体に向けた有機インターポーザ開発用 TEG の開発・・・・・・・・・・ 14
根本 俊介 (電子技術部 電子デバイスグループ)
林 瑛瑛 (東京都市大学 現：(国研) 産業技術総合研究所)

メチル型ポリシルセスキオキサンを用いた ナノインプリントの提案

安井 学, 塩尻大士, 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

近年, マルチスペクトルイメージングにおいて分光性能の向上, 化学センシングでは蛍光反応の高感度化, 太陽電池では発電効率を著しく向上させる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が注目されている. LSPR を起こさせるには, 数百 nm オーダーの金属ナノ周期構造が必要となり, 紫外から赤外までの広範囲の光に対応できるアルミナノ周期構造が幅広く研究されている.

一般的なアルミナノ周期構造の作製は, 塩素系ガスに耐性を持つアモルファス酸化シリコン (a-SiO_2) をエッチングマスクとして, 図 1 のような工程が必要とされる. この a-SiO_2 のパターンニングには, (1) a-SiO_2 の成膜, (2) リソグラフィによるエッチングマスク作製, (3) a-SiO_2 のドライエッチングの 3 ステップが必要とされ, 工程の多さがマスク形状の転写誤差を引き起こす問題がある.

一方, シロキサン結合の終端に水素を付けた水素シルセスキオキサン (HSQ) を用いた室温ナノインプリントは, 図 2 のようなパターン形成と架橋の 2 工程で構成されている. ただし, HSQ は加水分解を受けやすく, 化学的に不安定な材料である.

そこで我々は, 化学的に安定な有機-無機ハイブリッド材料として, シロキサン結合により耐熱性, 硬度などの無機特性を有し, 有機官能基により様々な有機特性を有するメチル型ポリシルセスキオキサン (Me-PSQ) を用いることとした. 本報告では, 高沸点溶媒に溶解した Me-PSQ を用いた室温ナノインプリントによるパターンの転写性と Me-PSQ の有機官能基の分解とシロキサン化で重要な架橋法について検討した結果²⁾を紹介する.

2. 実験方法

2.1 金型の作製

ナノインプリントに必要な金型を作製するため, まず, HSQ 製原盤を以下の方法で作製した. HSQ には, 広く使用されている FOX15 (ダウコーニング社製) を用い, シリコン基板上に FOX15 を 4000rpm で 30 秒間スピンコートした後, 90℃で 2 分間ベーキングした. FOX15 に対する電子線描画には ELS-S50 システム (ELIONIX INC.) を用い, 電子線描画条件として, 電流値: 1 nA, 1 mm 角の描画領域で 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ のドーズ量とし, 描画パターンは 800nm 周期のライン状パターンである. 描画後, 2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液で 30 分間現像し, 超純水で 1 分間リンスした.

次に, コンタクトレンズにも使用されているポリジメチルシロキサン (PDMS) に, HSQ 原盤上の 800 nm 周期のライン状パターンを転写し, PDMS 金型を作製した. 具体的方法として, 紫外線硬化型 PDMS である KER-4690AB (信越化学工業) のベース樹脂と硬化剤を混合し, 真空チャンバー内で気泡を除去, その後, HSQ 製原盤に脱気した PDMS を流し込み, アライナー (MA-20, 株式会社ミカサ) を用いて, 波長 350nm の紫外線で 3150m J/cm² を照射し, PDMS を架橋させた. 架橋後, HSQ 製原盤から PDMS を剥離し, PDMS 金型を得ている.

2.2 ナノインプリント

ナノインプリント材料には, 高沸点溶媒のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (DGMEA) に溶解した Me-PSQ (SR-13H (小西化学工業 (株))) を用いた. スピンコートでシリコン基板上に SR-13H 溶液を塗布し, その上に PDMS 金型を載せ, 圧力: 1 MPa を 10 分間加えて, ナノインプリントを実施した. そして, PDMS のガス透過性を利用し, DGMEA を揮発させ, PDMS 金型をシリコン基板から剥がすことにより, シリコン基板上に 800 nm 周期のライン状 PSQ パターンを形成した.

2.3 Me-PSQ の架橋

作製した PSQ パターンを架橋させる方法について検討するため, 200℃で 10 分の熱処理の場合と電子線照射量を変化させた場合について, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った.

3. 結果と考察

HSQ 原盤から PSQ パターンへの転写イメージを図 3 に示す. 800nm 周期のパターンでは, HSQ 原盤の線幅である 397nm が, PSQ パターンでは 313 nm に狭まっていた (79%に減少). この線幅減少分は金型である PDMS の線幅増加分となり, PDMS の線幅は 487nm と考えられる. 今回 PSQ の溶媒として用いた DGMEA は酢酸エチルの一種であり, 酢酸エチルは PDMS を 1.2 倍に膨潤させる³⁾との報告がある. 今回の実験における PDMS の膨潤率も約 1.2 であることから, HSQ と PSQ の線幅の誤差は, DGMEA による PDMS の膨潤に起因すると考えられる. そのため, 今後, PDMS の膨潤率が小さい高沸点溶媒を選択する必要がある.

次に, PSQ パターンに対する 200℃の熱処理の有無と電子線照射量変化の結果 (図 4) を示す. 240kGy 以下の照

射量で熱処理を行うと PSQ に柔軟性を与える官能基が残っているため、パターンは流動を起こした。一方で、600kGy 以上の照射量ではパターンに十分な架橋が起こり、熱処理を加えても形状を維持できた。この結果から、電子線照射により PSQ に十分な架橋反応を起こさせるには、一定量の電子線照射が必要であることを確認できた。

また、未照射 PSQ パターンの線幅：313nm に対し、電子線照射した PSQ パターンの線幅は 317nm となり、明確な収縮は見られなかった。

4. まとめ

本報告では、PSQ の電子線架橋により、PSQ パターンの形状が維持でき、耐熱性が向上したことを確認した。今後、PDMS の膨潤率が小さい高沸点溶媒を検討すると

ともに紫外から赤外光に対応するために、PSQ パターンの周期を 800nm から 200nm まで微細化すること。塩素系ガスを用いたドライエッチングマスクに使用することを目指し、塩素系ガスに対する PSQ パターンの耐性を確認する必要がある。

【参考文献】

- 1) 中松健一郎, 松井信二, 表面技術, **59**, 648 (2008).
- 2) M. Yasui et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **63**, 10SP04 (2024).
- 3) Y. Kang et al, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 29**, 06FC03 (2011).
- 4) J. N. Lee et al, *Anal. Chem.*, **75**, 6544(2003).

【外部発表】 口頭発表 2 件, 論文発表 1 件

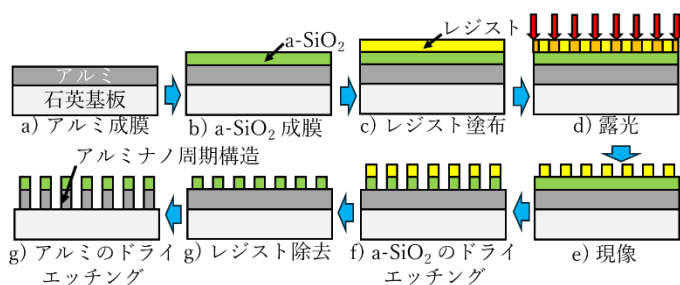


図1 一般的な a-SiO₂ マスクを用いたアルミナノ周期構造の作製工程図

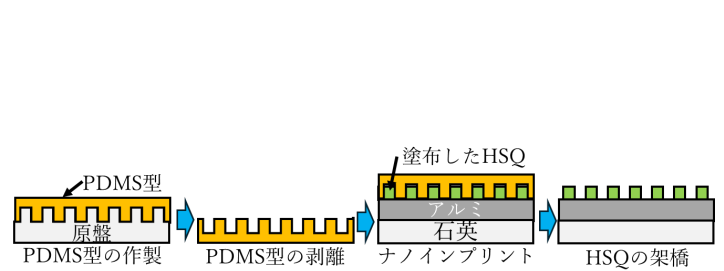


図2 PDMS 金型を介した HSQ 原盤から HSQ に対するパターン転写の概要図

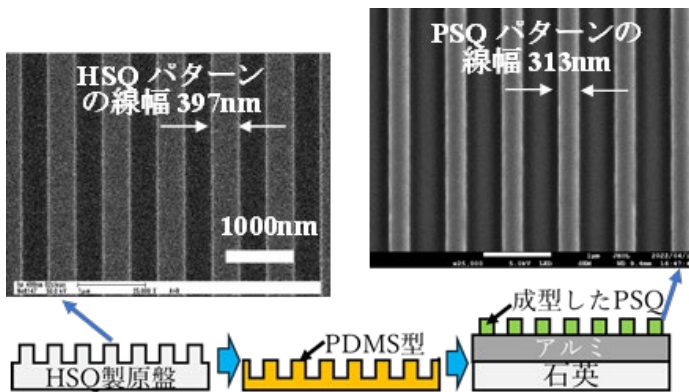


図3 電子線照射した PSQ の熱処理による形状変化の結果

	未照射	240kGy	600kGy	2400K Gy
未加熱				
200°C 熱処理				
	崩れた PSQ パターン		形状を維持した PSQ パターン	

図4 PSQ パターンに対する熱処理と電子線照射の結果

電子線描画を用いた回折光学素子用三次元構造の試作

黒内正仁, 安井学, 塩尻大士, 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, 画像処理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も微細な DOE の作製が可能な方法である。これまで Si 基板や SiO₂ ガラス基板上に図 1(a)に示す二次元的な形状をもつブレード回折格子構造の作製を報告してきた²⁻³⁾。今回, 図 1(b)に示すようなドーズ量分布により三次元的な形状をもつブレード回折格子構造の試作を行ったので報告する。

2. 実験及び結果

まず, 電子線レジストのコントラストカーブを調べるために, 電子線描画によって表 1 に示す条件でドーズ量を変えた矩形 100 μm 角のパターンを作製し, 膜厚を光干涉膜厚計(大日本スクリーン製造製, ラムダエース VM-8000J)で評価した。図 2 に PMMA 系電子線レジスト gL1000 に対する感度特性を示す。ドーズ量の増加に対して膜厚はなだらかに減少し, 指数関数近似でフィッティング可能な特性が得られた。

次に, ドーズ量と図 3(a), (b)に示す 2 μm 幅の段差の深さ(ステップ深さ) h_i を調べるため, 電子線描画により段差パターンの作製を行い, 深さを AFM (セイコー電子工業社製, SPA-300 / SPI-3800)にて評価した。ドーズ量と得られたステップ深さ h_i の関係からこれまでと同様に, 図 3 に示すステップのドーズ量 D_i , パターンの平均ドーズ量 D_a , 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(堆積ドーズ量) D_e の関係を調べた。図 4 にステップのドーズ量 D_i , パターンの平均ドーズ量 D_a , 堆積ドーズ量 D_e の関係を示す。得られた結果に対し一次平面による近似を行い, 三次元的な形状をもつブレード

表 1 電子線描画の条件

項目	条件
基板	3 インチ Si ウェハ
電子線レジスト	ファインマテリアルシステム製 gL1000
レジスト膜厚	500 nm
加速電圧	50kV
ビーム電流	500pA
現像液	Kayaku Advanced Materials 製 MIBK/IPA 1:3

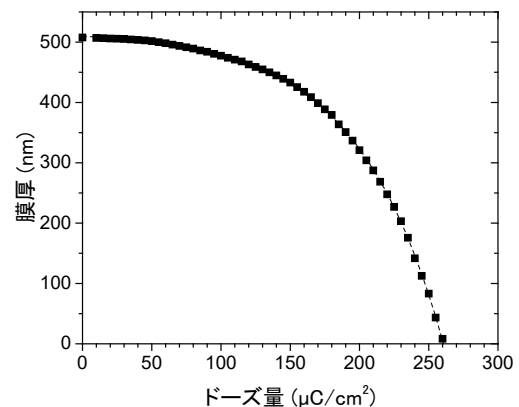


図 2 PMMA 系電子線レジスト gL1000 のコントラストカーブとフィッティング曲線

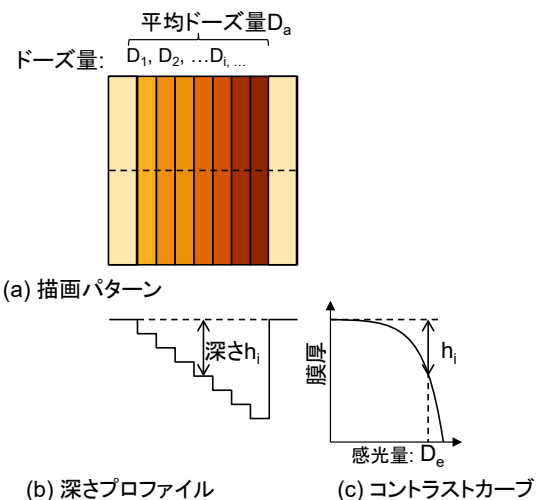
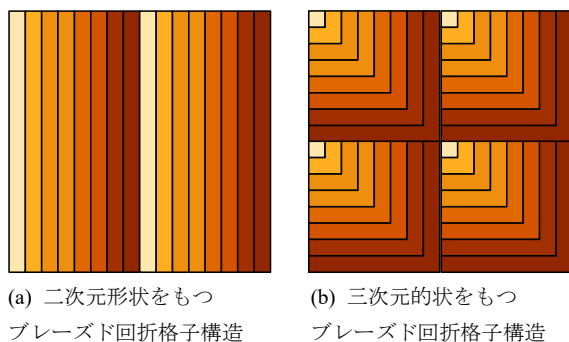


図 3 電子線描画のドーズ量補正の評価項目



(a) 二次元形状をもつ
ブレード回折格子構造
(b) 三次元的状をもつ
ブレード回折格子構造

図 1 二次元および三次元形状をもつブレード回折格子の概略図

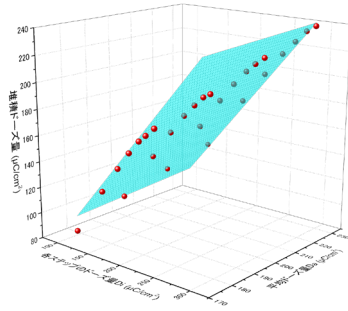


図4 ステップパターンの各ステップのドーズ量 D_1 、パターンの平均ドーズ量 D_a と堆積ドーズ量 D_s の関係

ド回折格子構造を作成するためのドーズ量補正値を求めた。

最後に、求めたドーズ量の補正値を用いて、三次元的な形状をもつブレード回折格子構造の描画を行った。なお、比較のためレジストの感度補正なしの場合とレジストの感度特性(図2)のみを考慮して補正した場合についても三次元的な形状をもつブレード回折格子構造の描画を行った。

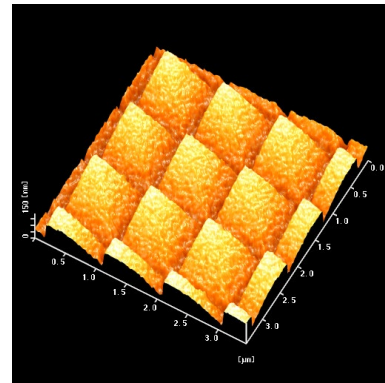
図5に試作した三次元的な形状をもつブレード回折格子構造のAFM像を示す。その結果、レジストの感度補正なしのパターンでは図5(a)に示すように斜面部分に歪が生じた。レジストの感度補正のみを適用したパターンは図5(b)のようになり、傾斜部分の歪は改善されていたが、深い部分で若干の歪が残った。今回検討したステップパターン全体のドーズ量を利用する簡便な補正を適用したパターンは図5(c)のようになり、斜面全体にわたって歪が改善されていることが確認できた。傾斜部の断面プロファイルは図6に示すが同様の傾向があることが確認できる。このように、一次平面で近似する簡便な補正方法を用いることで、Si基板上に歪が小さい三次元的な形状をもつブレード回折格子構造を作製できることが確認できた。

3. まとめ

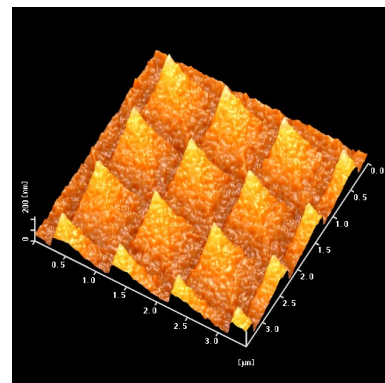
電子線描画によるDOEの試作のため、三次元的な形状をもつブレード回折格子構造の作製を行った。その結果、簡易的な補正方法を用いて傾斜部の歪が小さいブレードパターンを形成することができていることが確認できた。

【参考文献】

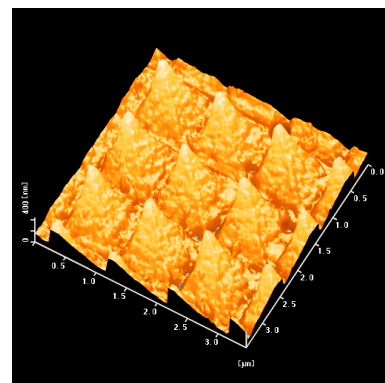
1. 小舘 香椎子, 神谷 武志, 折光学素子の数値解析とその応用, 179-208 (2011)
2. 黒内 正仁, 安井 学, 金子 智, KISTEC 研究報告 2023, 13 (2023)
3. 黒内 正仁, 安井 学, 金子 智, KISTEC 研究報告 2024, 14 (2024)



(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5 試作した三次元ブレード回折格子構造

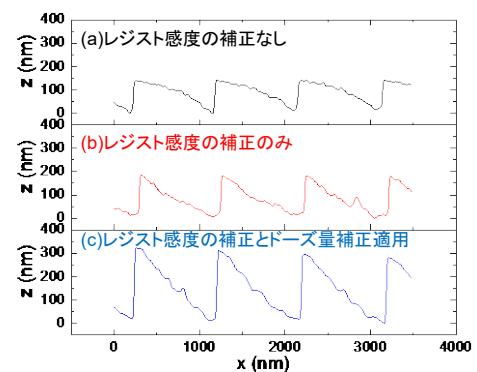


図6 試作した三次元ブレード回折格子構造の断面プロファイル

レーザー転写技術による 10 μ m 厚 Si チップのハンドリング

根本 俊介（電子技術部 電子デバイスグループ）

1. はじめに

昨今、ディープラーニングと AI の爆発的な需要に応えるため、半導体デバイスの高性能化と同時に消費電力の改善が求められている。これらを実現するため、電源線を短くでき、IR ドロップを抑制し、電力効率化と電力損失の減少が期待できる Back-Side Power Delivery Network (BSPDN) や配線長を短くし寄生容量を減らすことで、低消費電力を実現できるメモリ積層技術など研究開発が進められ、量産工程において薄型チップを実装およびハンドリング技術が求められている¹⁾²⁾。

これらの高度なプロセスで、ハンドリングおよび実装を実現する技術の一つとして、図 1 に示す UV レーザーを吸収しアブレーションする接着剤をガラス基板に備えることで極薄チップまたはウェハを剥離可能な Laser lift off (LLO) 法がある。

先端半導体では極薄ハンドリング技術が必要であり、次世代半導体の 10 μ m レベルの極薄ウェハやチップのハンドリングのプロセス開発が急務である。極薄のチップをハンドリングするためには、テープからテープへの転写、テープから基板への転写、基板から基板への転写がある。特に硬い基板から硬い基板への転写は基板を曲げることができず難易度が高い。

本研究では、極薄 Si チップのハンドリングプロセスとそれらを可能とする LLO 法を利用したレーザー転写技術について報告する。

Concept Image

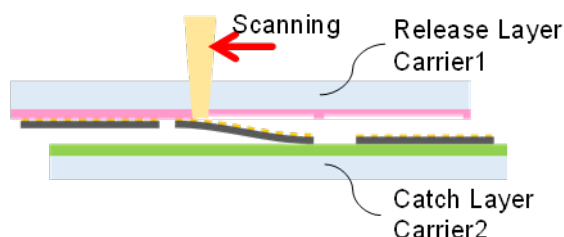


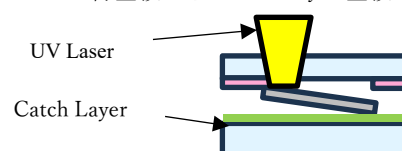
図 1 レーザー転写技術の原理

2. 実験方法

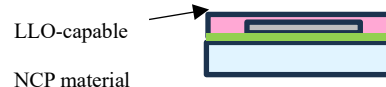
極薄ウェハのハンドリング

極薄のチップは、機械的強度が脆弱であり、Stealth Dicing (SD) プロセスや Plasma dicing (PD) プロセスを使用して抗折強度を高めている。本プロセスでは、安価なプロセス開発を実施するため、Blade Dicing (BD) を用いたダ

1. LLO 材基板から Catch Layer 基板への転写



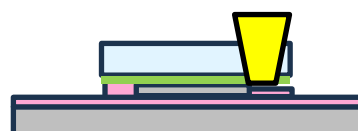
2. NCP 材の塗布



3. フリップチップ接合



4. LLO による NCP 部の剥離



5. Catch Layer ガラス基板の剥離



図 2 レーザー転写によるチップからウェハへの転写

イシングバックグラインドプロセスで極薄チップを作製した。

加工するサンプルは、8 インチの Si ウェハであり、ダイシングブレード: 粒径#3500 を用いて 7×7mm のサイズにチップ加工を行った後、バックグラインドで 10 μ m 厚に薄化した。

Dicing Before Grinding (DBG) を実施したチップの一部を切り出して、テープから LLO 材付きの基板転写を行った。

チップの配線側にある既存の DBG テープを新しいテープに、テープマウンター(テクノビジョン社製 FM-224)を使用して、DBG テープ上の DBG 加工済みのサンプルをリソテック社製(Adwill D-181)のテープに張り合わせを行った。これにより配線パターンの無い Si 面に新しいテ

ープが張り合わせられる。

その後、DBG テープに UV 照射し、DBG テープを剥離した。

極薄 Si チップをハンドリングするために、接着力のある LLO 材料を使用し、ガラス基板へスピンコートし 400-500 nm 厚の膜をつけた。

このガラス基板とチップを真空貼付装置（NEC プラットフォームズ社製 VTL-100）で張り合わせし、テープ側から UV 照射すると転写が完了する。

図 2 にレーザー転写技術によるチップ to ウェハの過程を示す。図 2 のレーザー転写装置で、LLO 材にレーザーを照射し Catch Layer を付けたガラス基板上に転写を行った(図 3)。転写後は、LLO 材の残渣が残るため、アセトン浸漬 1 min×2、IPA 浸漬 1 min×2 を行いエアブロー後、アッシング装置（東京応化工業社製 OPM-EM600）で 400 W 53 Pa 10 min でクリーニングを行った。次に、LLO 可能な Non Conductive Paste(NCP)材をガラス基板およびチップに塗布しベーク 50℃ 5 min で実施し、フリップチップ接合装置で実装(200℃ 100N)を行った。その後、LLO 材部については、レーザー照射しガラス基板と LLO-NCP 材の剥離を行った後ガラス基板の剥離を実施し、極薄チップの転写からハンドリングから実装まで実施した(図 4)。

3. 実験結果及び考察

極薄ウェハのハンドリングでは、#3500 のダイシングによる切り出し面の端部ではチップ内に亀裂がサンプルに入っているため、応力が亀裂に集中しやすい。ダイシングブレードの粒径は 3-4 μm であるため、研削による、断面粗さが亀裂に影響することを懸念していたが、テープ to テープへの移載やレーザー転写時、フリップチップ及び NCP 材による封止を実施したが、亀裂進展が発生しなかった。これは、研磨後の断面粗さが十分小さく亀裂として反応がなかったこと。各プロセスにおいて、受け側の接着層で受けることによって、衝撃や応力を吸収ができ、チップ内への亀裂進展を押さえられたためと考える。

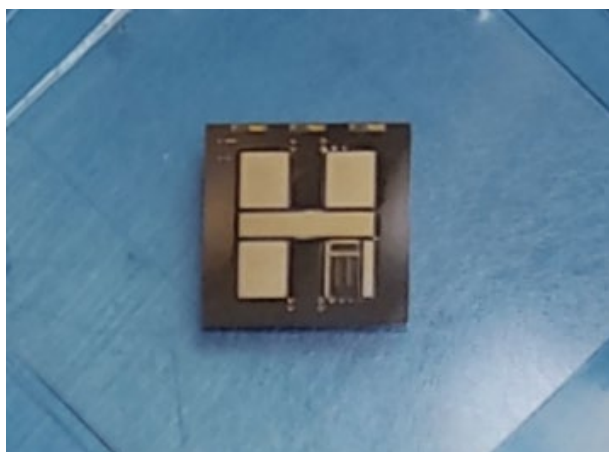
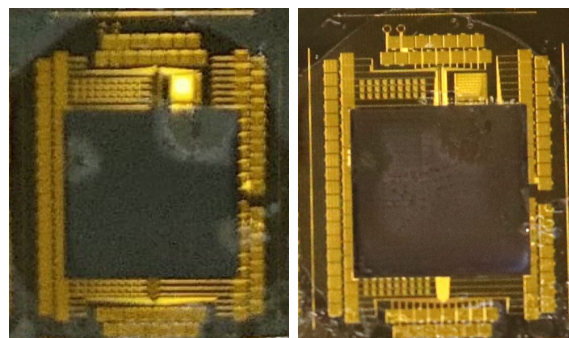


図 3 LLO 材基板から CATCH LAYER 基板への転写



(a)剥離前 (b)剥離後
図 4 LLO 法によるガラス基板の剥離前後サンプル

4. 今後の展開

本研究では、電力効率化と電力損失の減少が期待できる Back-Side Power Delivery Network (BSPDN) やメモリなどの配線長を短くし、寄生容量を減らすことで低消費電力を実現する極薄ウェハのハンドリング技術について報告を行った。テープ to テープ、テープ to ガラスへの転写のみではなく、ガラス to ガラスへの実装およびハンドリング技術を実現した。今後は、これら実装およびハンドリング技術をより簡易に取り扱うプロセス開発を実施していく予定である。

【参考文献】

1. Divya Prasad et al., 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), pp.446-449, (2019)
2. Norio Chujo et al., 2023 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (VLSI Technology and Circuits), pp. 1-2, (2023)

【謝辞】

この研究は次世代電子実装システム技術研究会の研究開発プロジェクトによって行われ、第 39 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会で発表内容をまとめたものになります。本研究開発に携わったメンバーに感謝いたします。

詳細については以下の予稿をご確認下さい。

第 39 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会

題目：次世代半導体に向けたレーザー転写技術による
極薄 Si チップのハンドリング

著者：根本俊介¹、岡田達弥²、藤重遥²、新井義之²、
瀬川繁昌³、林瑛瑛⁴、青柳昌宏⁵

所属：神奈川県立産業技術総合研究所¹、
東レエンジニアリング(株)²、ソマール(株)³、
産業技術総合研究所⁴、熊本大学⁵

電子実装システム技術研究会

<https://www.kistec.jp/nepstech/>

次世代半導体に向けた 有機インターポーザ開発用 TEG の開発

根本 俊介（電子技術部 電子デバイスグループ）

林 瑛瑛（東京都市大学 理工学部）*

1. はじめに

これまで、ムーアの法則に沿った微細化が行われている半導体分野において、設計コストの増大からデバイスを縦方向に積層実装し、デバイスの信頼性担保と高性能化を可能とする 3 次元積層実装や 2.5 次元積層実装の研究開発が行われている。

また、現在の CPU 等の動作周波数は主に 5-6 GHz で使用されており、半導体企業から高周波化（10 GHz）によるさらなる高性能化が求められている。そのため、高周波化に対応する低誘電率、低誘電正接の有機材料が注目されており、CPU-メモリ間を繋ぐインターポーザへの適用が望まれている¹⁾。

現在、日本には多数の材料メーカーや装置メーカーが存在している。しかし、これらの企業が半導体製造プロセスの評価を行う際に必要となる TEG（Test Element Group）の調達は容易ではない。特に、迅速な評価や試験を行うためには、すぐに利用可能な簡易 TEG の存在が重要である。そのため、誰もが手軽に活用できる TEG の研究開発が強く求められている。

そこで、これらの目的を達成するために、本研究では、次世代半導体向けの有機インターポーザ開発用 TEG に対応したフォトマスクを東京都市大学と共同で設計した。

本研究開発を通じて、電気特性評価用パターンを提供することで、材料メーカー、装置メーカー、関連企業の技術力向上および製品開発に貢献するものである。

2. 実験及び結果

実施内容

- ・既存のフォトマスクを利用した配線形成プロセス検討
- ・スパッタ法による配線形成プロセスの確認
- ・電磁界シミュレーションによるクロストークの解析
- ・伝送路とクロストーク評価用フォトマスク作製（2024 年度中は、設計まで）

成果

① 実験の成果

有機インターポーザの作製のために、既存のフォトマスクを利用することによって配線形成のプロセス検討を実施した。既存のフォトマスクの配線パターンは 15 μm 幅

となっており、このパターンによるフォトリソグラフィが可能であれば新規開発するフォトマスクにおいても配線パターン形成が可能と考えられる。なお、RDL

（Redistribution Layer）材料には、感光性のネガ型レジストを用いている。

はじめに、シリコンウェハにスピコートを実施し 3 μm 厚にレジスト塗布を行った。その後、レジストの溶剤を揮発させるためプリベークを実施し、i 線露光機を用いて露光後、現像を実施した。図 1 がフォトリソグラフィ後のサンプルである。この結果、15 μm 幅の配線パターンがネガ型レジストを用いて形成可能であることを確認した。

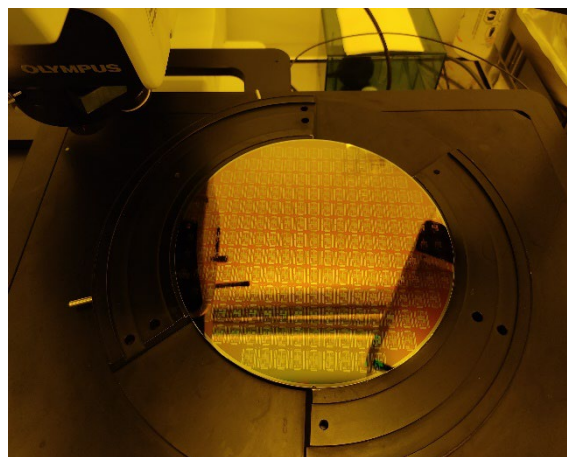


図 1 ネガ型レジストによる RDL 配線作製プロセス確認

次に、配線パターンを形成したウェハ上にスパッタ法を実施し、レジストの有無で成膜状況がどのようになるか確認を行った。図 2 は、Ti:20 nm/Au500 nm スパッタを行ったサンプルである。リフトオフを行うと図 3(a)の通り微細配線は 3 μm レベルまで形成ができることが分かった。また、15 μm 幅の配線を図 3(b)に示す。デージーチェーンの電極や配線による確認を行い、正常に配線が形成されていることを確認した。

上記の通り、1 層目となる Si に対する配線形成は、実施できることが分かった。しかし、図 2 拡大図に示す通り、レジスト上の Ti/Au については、浮きが発生しており、密着性が悪いことが分かった。この原因として、スパッタ法では、Si ウェハ上に熱がかかるため、樹脂の線膨張と金属の線膨張差を吸収できなかったものと考え

る。これは、スパッタ法のみによる2層目以降の配線形成が非常に難しくなることを意味する。

そのため、RDL材料の選定においては、めっき法に対応可能で線膨張係数が配線材料と近いものが良いと考えられる。工法開発における、めっきシード層形成用のスパッタ法による時間と電力の最適化、めっきによる配線形成については2025年度以降に実施することとした。

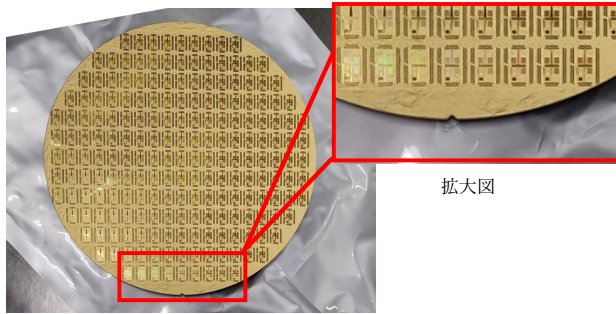
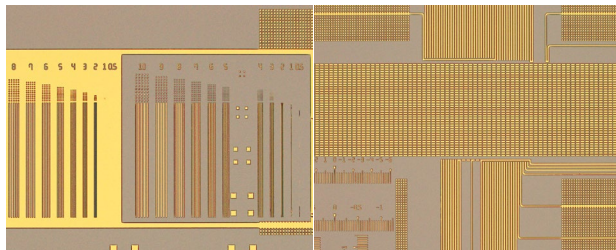


図2 Au スパッタ後の配線パターン



(a)ライン&スペース

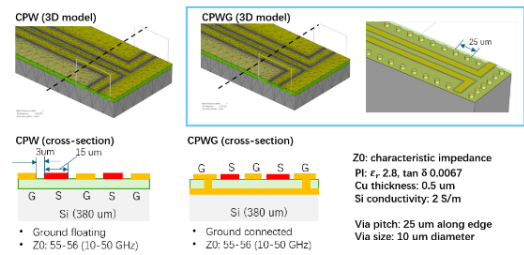
(b)配線パターン

図3 リフトオフ後のライン&スペースと配線パターン

一方、東京都市大学において、有機インターポーザ開発用 TEG の開発のため電磁界シミュレーションによるクロストークの解析を Ansys HFSS を使用して実施した。図4に電磁界シミュレーションの設計値と結果を示すが、配線幅 15 μm 、配線長 1 mm とシノイズの影響を最大にするため、実際の配線形成で最小線幅であった 3 μm ピッチでの CPW(コプレーナ線路)と CPWG (グランド付きコプレーナ線路)の比較を行った。その結果、周波数 10GHz までの範囲では、CPW では NEXT(近端クロストーク)と FEXT(遠端クロストーク)ともに -20dB を超え、CPWG では NEXT と FEXT とともに -20dB を越えないことがわかった。この結果により、一般的な CPWG を使用すれば 20 μm から 55 μm ピッチ、クロストーク 20 dB 以下 (10 GHz まで) が実現できることが分かった。

電磁界シミュレーションによる結果から、伝送路とクロストーク評価用のフォトマスクを設計(作製は2025年度)した(図4および図5)。設計(作製)したフォトマスクにおいては 15 μm 幅(長さ 1 mm)等の伝送路とともに、半導体メーカーから得た情報をもとに、より微細な 6 μm 幅、5 μm 幅、2 μm 幅、1 μm 幅の配線パターンも準備した。今後作成を予定している TEG については、配線作製プロセスの見直しとともに、2025 年度に評価を実施していきたい。

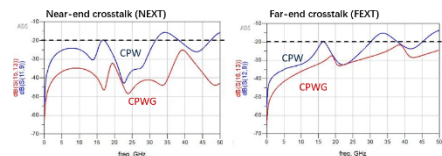
Coupling for Coplanar Waveguide (CPW) Configuration



(a) コプレーナ線路の設計

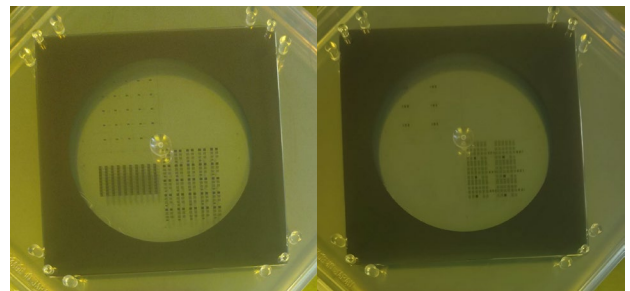
3. 考察及び今後の展開

Simulation Results



(b) コプレーナ線路の CPW と CPWG の解析結果

図4 コプレーナ線路の電磁界シミュレーション



(a) 伝送路評価用

(b) クロストーク評価用

図5 作製したフォトマスク

本研究開発を通してフォトマスクの設計までは完了することができた。今後、このフォトマスクを使用し、企業の技術力向上および、製品開発に貢献していく予定である。

【参考文献】

1. Gang Duan et al., 2021 IEEE 71st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 1-7(2021)

【謝辞】

本研究は公益財団法人 JKA の 2024 年度機械振興補助事業「公設工業試験研究所等が主体的に取組む共同研究」の補助を受けて実施しました。

【*現所属】

(国研) 産業技術総合研究所

研究報告 2025 目次【情報・生産技術部】

【ノート】

- ◆機械学習を用いた加工面粗さ判別と適正加工条件の導出・・・・・・・・・・ 17
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）
- ◆レーザ粉体肉盛溶接のインプロセスモニタリングによる品質評価（第1報）・・・・ 19
奥田 誠（情報・生産技術部 システム技術グループ）
福山 遼（情報・生産技術部 加工評価グループ）
- ◆生成 AI による 3D CAD モデル生成の提案・・・・・・・・・・ 21
奥田 誠（情報・生産技術部 システム技術グループ）
- ◆中小企業での生成 AI の活用に向けた基礎的検討・・・・・・・・・・ 23
ーローカル環境上で動作する AI チャットボットの試作ー
千家 雅之（情報・生産技術部 システム技術グループ）

機械学習を用いた加工面粗さ判別と適正加工条件の導出

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

マシニングセンタなどの NC 工作機械を用いて切削加工を行う際、主軸回転速度、送り速度などの加工条件をあらかじめ決めてプログラムを作成し、加工を開始する。このとき、プログラムの指令値を変更しない限り、自動運転中に加工条件が変更されることはない。しかしながら、同一条件で加工していても何らかの要因で加工状態が変化し、加工面粗さが悪化することがある。このような場合、現状では作業者が経験を頼りに機械のオーバーライドを操作して加工条件を変更しているが、作業者が機械から離れられず作業効率が落ちることや、作業者にある程度の経験が必要なことなどの問題がある。そこで、工作機械が適正な加工条件を加工中に自動で調整できれば、生産性向上と高精度・高品位化を両立させることが可能となる。

加工中に加工条件を適正な値に調整するには、加工状態をモニタリングし、取得したデータから加工面粗さを判別する必要がある。加工面粗さが不良と判定された場合、適正な加工条件を導出し、機械にフィードバックする。このような自動化技術の実現に向けて、これまでにマシニングセンタによるエンドミル切削において、切削条件と主軸加速度のモニタリングデータを用いて加工面粗さを判別する機械学習モデルを作成したり。

本報では、機械学習モデルを基に適正加工条件を導出する手法を考案し、その妥当性を確認したので報告する。

2. 加工面粗さ判別の確信度表示システム

これまでに作成した加工中の加速度データを基に加工面粗さを判別する機械学習モデルを用いて、加工面粗さ判別の確信度をコンター図で表示するシステムを構築した。システムの表示例を図 1 に示す。表示システムは、上部のスライドバーで半径方向切込みと軸方向切込みを任意の値に設定でき、そのときの主軸回転速度と送り速度の組み合わせで加工面粗さ判別の確信度がいくつになるかをカラーマップで表示したものである。今回作成した機械学習モデルは、 $Ra < 1.6 \mu m$ かつ $Rz < 6.3 \mu m$ の場合をラベル 0、その他の場合をラベル 1 とし、0 か 1 に分類するモデルとなっている。表示システムの確信度は 1 に近いほど加工面粗さをラベル 1 に判別する確率が高く、0 に近いほど加工面粗さをラベル 0 に判別する確率が高いことを示している。すなわち、グラフの赤に近い色で塗りつぶされた領域の切削条件を選択すると加工面粗さが大きくなり、青に近い色で塗りつぶされた領域の切削条件を選択すると加工面粗さが小さくなる確率が高くなる。

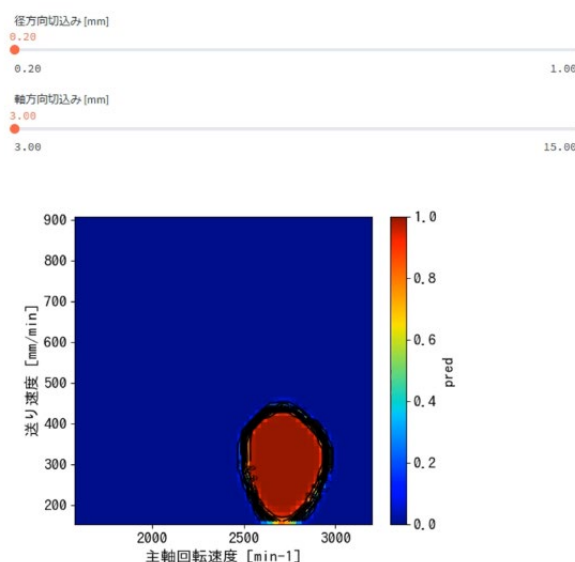


図 1 加工面粗さ判別確信度表示システム

この表示システムを活用した適正加工条件の導出方法について述べる。まず加工前に加工面粗さが良好となる主軸回転速度と送り速度の組合せを表示システムにより選定する。半径方向および軸方向切込み量を決めると、このシステムでカラーマップが作成される。ここから、濃い青で表示された領域の条件を選定すればよい。加工を開始すると工作機械から加速度のモニタリングデータを取得することができる。ここで、加速度データを説明変数に加えて別途構築した機械学習モデルを用いて、加工面粗さの判別を常時行う。その結果、加工面粗さが良好の判定であれば現状の加工条件を維持することになるが、不良と判定された場合は主軸回転速度と送り速度を変更する。条件変更する際には、図 1 に例示した表示システムを活用する。加工条件を変更する際に、主軸回転速度と送り速度を急激に大きく変更すると、加工面の悪化や最悪の場合工具折損、工作物の損傷などを招く恐れがある。そのため、コンター図の青の領域の中で、小さな変更を加えていくことになる。

3. 実験及び結果

切削実験により加工面粗さ判別確信度表示システムの有効性を検証した。実験環境を図 2 に示す。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) である。加工中の加速度を測定するために、主軸に加速度

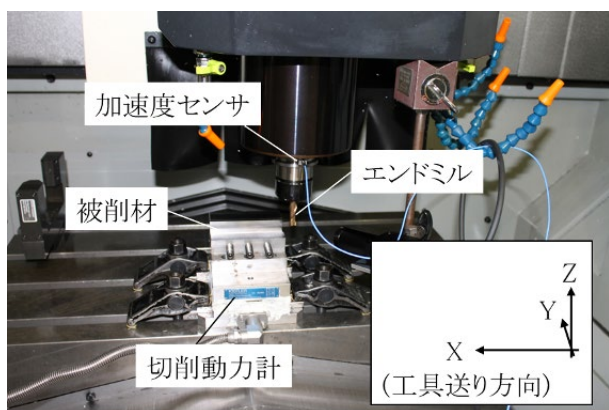


図2 エンドミル切削実験の実験環境

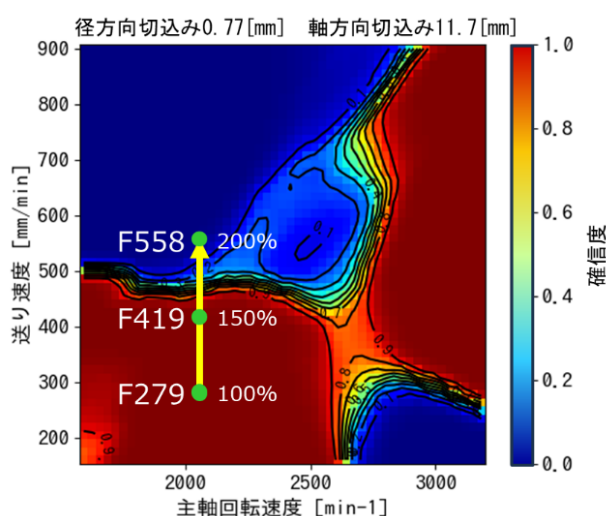


図3 半径方向切込み0.77mm、軸方向切込み11.7mmの場合の加工面粗さ判別確信度表示

センサを設置した。また治具を介して被削材を切削動力計に固定したが、本実験では切削抵抗のデータは使用していない。直径10mm、刃数2枚のスクエアエンドミルを用いて、ドライで長さ100mmの板材（材質S50C、硬さ195HBW）の側面切削を行った。

半径方向切込み0.77mm、軸方向切込み11.7mmとした場合、加工面粗さ判別確信度表示は図3に示すとおりとなった。ここで、図の主軸回転速度2053 min⁻¹、送り速度279 mm/minの条件から切削実験の加工を開始し、加工中に送り速度を419 mm/min、558 mm/minと2段階で変更した。今回はマシニングセンタのオーバーライドを手動で変えて送り速度を変更した。この送り速度の変更は、図3中の黄色い矢印に相当する。

図4に、加工後の被削材の加工面プロファイルを示す。送り速度の一段階目（279 mm/min）および二段階目（419 mm/min）では加工面粗さが比較的大きくなったのに対し、三段階目（558 mm/min）では加工面粗さが小さくなっていることがわかる。したがって、加工面粗さ判別確信度表示

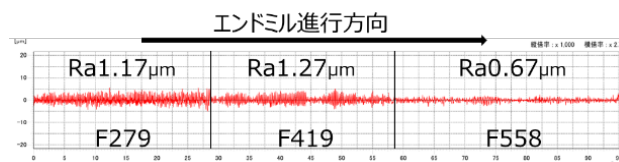


図4 加工面プロファイル

システムの赤から青の領域に変化したことと一致した。今回は1条件のみの検証結果であるため今後さらに検証を進める必要があるが、加工面粗さ判別確信度表示システムにしたがって加工条件設定および条件変更を行うことで、良好な加工面を得られることが示唆された。

4. おわりに

機械学習による加工面粗さ判別の確信度をコンター図で表示するシステムを構築し、切削実験によりその有効性を確認した。

今後は、考案した適正加工条件の導出手法の妥当性を検証し、モニタリングデータを基に工作機械が自律的に加工条件を変更するフィードバック制御手法を開発する。

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, 機械学習を用いた切削加工面粗さの判別, *KISTEC 研究報告* 2023, 26-27(2023)

【外部発表】口頭発表 1件

レーザ粉体肉盛溶接のインプロセスモニタリングによる品質評価（第1報）

奥田 誠（情報・生産技術部 システム技術グループ）
福山 遼（情報・生産技術部 加工評価グループ）

1. はじめに

近年、レーザ粉体肉盛溶接（LMD）は産業界での利用が増加している。LMD はレーザで粉末を溶融・凝固させ、必要な部位に機能性材料を付加することが可能である。しかし、加工結果の品質に影響を与える様々な加工因子が存在するため、安定的に品質の良い加工を行うことは困難である。そこで、品質を管理するために断面観察のような破壊検査が有効であるが、検査したものを製品として扱えなくなるため全数検査は実施できない。そこで、加工中にモニタリングを行うインプロセスモニタリングが求められている。これは、加工結果に影響を与えるデータを加工しながら即座に解析することで、非破壊で全数検査の品質管理が可能となる。

これまで、レーザ重ね溶接を対象として、加工中の発光強度から品質の良否判定を行い、不良の場合はその原因の推定を行うシステムを開発してきた¹⁾²⁾。

本報では、LMD を対象として、加工結果に影響を与えるセンシングを行い、モニタリングデータから品質の良否判定を行うシステムを開発中であるため、その途中経過を報告する。

2. LMD とレーザ重ね溶接の違い

これまでレーザ重ね溶接を対象として、発光強度の特徴量を用いて良否判定を行った。しかし、LMD は、レーザ重ね溶接のキーホール型とは加工現象が異なる熱伝導型であり、これらの特徴の違いを表 1 と図 1 に示す。発光強度への影響が、キーホール型と比較すると熱伝導型は金属蒸発が少ないため低くなる。このことから、発光強度の特徴量のみでは品質の良否判定は難しいと推測されるため、他のデータをモニタリングすることを検討し、溶融池の画像を用いることとした。

表 1 熱伝導型とキーホール型の比較

比較項目	熱伝導型 (LMD)	キーホール型 (レーザ重ね溶接)
パワー密度	低い $10^4 \sim 10^5 \text{ W/cm}^2$ 程度	高い 10^6 W/cm^2 程度
熱吸収 メカニズム	表面加熱 (放射・伝導)	内部加熱(蒸発・キーホール吸収)
キーホール形成	なし	あり
溶込形状	浅く広い	深く狭い
スパッタ・欠陥 リスク	低い	高い(気孔、ブローホールの原因)
溶接安定性	高い	不安定になりやすい
典型的な用途	薄板溶接、精密部品、 LMD など	厚板溶接、バッテリーモジュール等
発光強度への影響	低い(金属蒸発が少ないため)	高い(金属蒸発による強い発光)

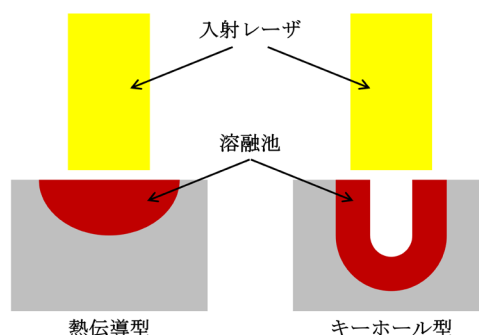


図 1 熱伝導型とキーホール型の断面イメージ

3. 溶融池撮影システムの構築

撮影用カメラの性能は、加工現象の速さを考慮して高FPS である表 2 に示す製品を選定した。本所での実験では LMD の加工速度は最大で 30mm/s 程度であるため、300fps で撮影できたとすれば、加工距離 0.1mm 毎に撮影が可能であるため、十分な分解能で撮影が可能である。図 2 に示した LMD 装置の LMD 加工ヘッド部分に図 3 のような治具を取り付けて設置することを想定している。

表 2 選定したカメラの仕様

項目	内容
型番	STC-MCS43U3V
有効画素数	最大 720(H) x 540(V)
フレームレート	最大 527.1 fps
露光時間	1 μs ~ 16.777 s
ゲイン	0 ~ 19.2 dB
インターフェース	USB3.0 Super speed

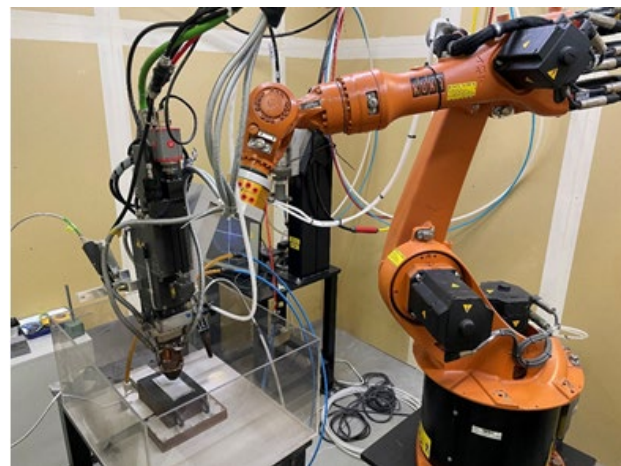


図 2 LMD 装置

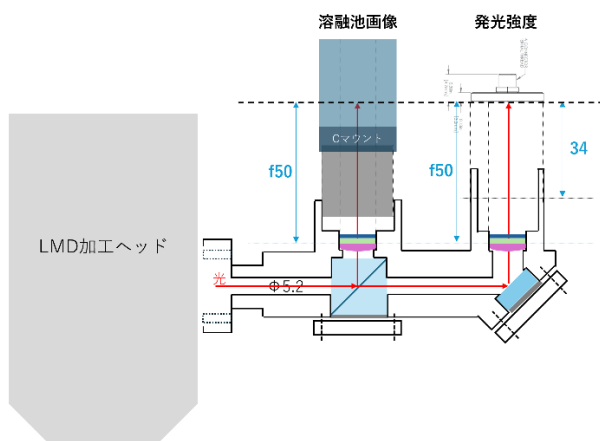
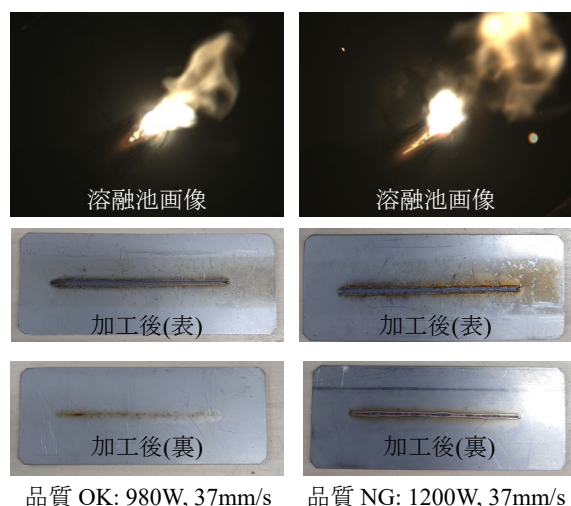


図 3 カメラ取り付け治具の設計図の例

4. レーザ重ね溶接での実験結果と考察

レーザ溶接ヘッドに対してカメラを設置し、キーホールが下板の裏面まで貫通していないか否かで判定した品質 OK と NG の加工条件にて実験を行った。溶融池の撮影画像の一部分と、加工品の表裏の写真を図 4 に示す。出力が 980W で加工速度が 37mm/s では品質 OK となり、裏面まで貫通していないことが図 4 から明らかである。一方、出力が 1200W では品質 NG となり、加工後の裏面を貫通していることが分かる。

これらの加工時の溶融池画像を比べてみると、品質 OK と NG となる実験条件で違いがあることが分かる。まずは溶融池の長さの違いが見られる。品質 OK と比較して品質 NG の方が長い尾をひく溶融池を形成している。これは、品質 NG の方が、入熱量が大きくなるため、熱がこもりやすいからと考えられる。また、煙（ブルーム）の発生状況が異なる。画像からは少し読み取りにくいですが、品質 NG の方が大きく、また上の方へ上がりやすい傾向があった。さらに、発光度合は品質 OK の方が強いように見える。これは、品質 NG では下板を貫通しており下からも光が漏れるが、品質 OK では非貫通であることで溶融池に光が集中するためと考えられる。



品質 OK: 980W, 37mm/s 品質 NG: 1200W, 37mm/s

図 4 レーザ重ね溶接での溶融池と加工後の画像

5. おわりに

LMD に対して依頼試験や受託研究につながる溶融池の観察システムを開発中であり、そのために最大 527.1fps で画像を撮影可能なカメラを採用した。その画像から特徴量を抽出し、発光強度の解析結果と組み合わせることで、レーザ加工における品質の良否判定の精度向上を目的として取り組んでいる。

今回は試験的にレーザ溶接ヘッドにカメラを設置してレーザ重ね溶接の実験を行い、溶融池の発光具合や大きさおよびブルームの発生状況を画像から読み取れることを確認した。これによって、LMD での溶融池画像を撮影する見込みが立つことを確認できた。

今後 LMD 加工ヘッドに取り付ける治具を開発してカメラを設置し、溶融池の撮影画像から品質 OK/NG の違いを特徴量として抽出し、良否判定の精度向上に取り組む。

【参考文献】

1. 森清和, 石川毅, 薩田寿隆, 奥田誠, 福山遼, 中村紀夫:機械学習によるレーザ溶接モニタリング技術, レーザ加工学会誌, 28(2), 99-105 (2021)
2. 福山遼, 奥田誠:KISTEC 研究報告 2024, 機械学習を用いたレーザ溶接における溶け込み深さの予測とブローホール検出モデルの構築, 31-33(2024)

生成 AI による 3D CAD モデル生成の提案

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

近年の技術革新により、人工知能（AI）は多くの分野で重要な役割を果たしている。特に、生成 AI 技術の進歩は目覚ましく、様々な用途で活用されるようになってきている。その一例として、3D CAD モデルの生成における生成 AI の利用がある。従来、3D CAD モデルの作成は専門的な知識とスキルを必要とし、手間と時間がかかる作業であった。しかし、生成 AI を活用することで、効率よく高品質な 3D モデルを作成することが可能となった。

無償の Web サービス「Text-to-CAD¹⁾」では、テキストを入力するだけで 3D CAD モデルを生成できるという特長を持つ。ユーザーは簡単なテキストを入力することで、3D モデルを自動的に生成することができる。一方、代表的な生成 AI である ChatGPT を活用する方法も挙げられる。ChatGPT を用いて、2D の図面から 3D CAD モデルを作成するライブラリ「cadquery」と組み合わせることで、3D CAD モデルを作成する取組が実施されている²⁾。ただし、これらの手法のみでは複雑な 3D CAD モデルを意図した形状で生成できないという問題があった。

本報では、生成 AI を用いた 3D CAD モデル生成において、複雑な形状の 3D CAD モデルに対応可能な具体的な事例を紹介し、その手法や生成 AI の利用上の注意点について報告する。

2. 生成 AI による 3D CAD モデル生成の手順

生成 AI を活用した 3D CAD モデル生成の具体的な手順を図 1 に示し、詳細を説明する。

- A) 外形や寸法の設計： まず、作成したいモデルの外形や寸法を設計する。ここでは、複雑な治具などの具体的なニーズに基づいて設計を行う。
- B) 単純な形状へ分割： 複雑な外形の場合、単純な形状となるように分割を行う。
- C) 形状の文章化： 設計した外形や寸法を単純な形状へ分解し、それらを表現する文章を考案する。例えば、「直径 10mm の円柱」といった具体的な形状を文章化する。
- D) 単純な形状モデル生成： Text-to-CAD を用いて、上記の文章から単純な形状モデルを生成する。
- E) モデルの編集： 生成 AI を活用して開発した 3D CAD モデル編集アプリを用いて、単純な形状モデルを結合したり、型抜き加工を行ったりして、複雑なモデルへ変換する。
- F) 反復編集： 繰り返し編集を行うことで、最終的なモデルを完成させる。

この手順を通じて、効率的に複雑な 3D CAD モデルを生成することが可能となる。

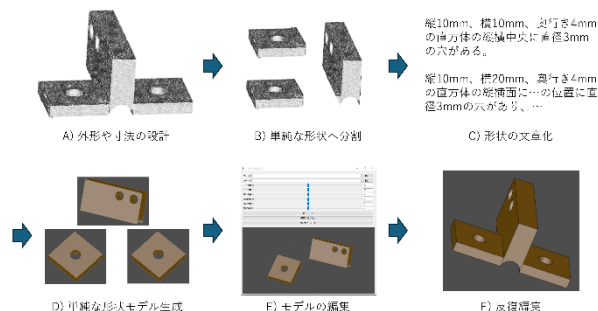


図 1 生成 AI による 3D CAD モデル生成の手順

3. Text-to-CAD の特徴

Text-to-CAD は、テキスト入力で 3D CAD モデルを生成する無償の Web サービスである。具体的な利用方法としては、ユーザーが幾何学的な形状をテキストで入力すると、それに基づいた形状が自動的に生成される。例えば、「長さ 50mm、幅 20mm、高さ 10mm の長方形のブロック」という簡単な記述を入力するだけで、対応する 3D モデルが生成される。

Text-to-CAD の利点は、基本的な形状生成や穴あけなどの操作を簡単に行える点にある。さらに、生成されたモデルは多様なフォーマットで出力でき、幅広い用途に利用可能である。これにより、迅速にプロトタイプを作成したり、試作を行ったりすることができる。

ただし、あらかじめ学習されている複雑な形状、例えば「ボルト」や「歯車」などは生成可能であるが、複雑な形状をテキストで表現することは難しいため、現状では単純な形状のみ生成可能となる。また、「トラ」や「宇宙」などの漠然とした概念的なテキスト入力では、正確なモデルが生成されない。

4. 3D CAD モデル編集アプリの開発

手順 E)、F) で利用する 3D CAD モデル編集アプリは、生成 AI である GitHub Copilot を活用して開発した。このアプリは、3D CAD モデルの保存フォーマットの 1 つである STEP ファイルに対して、結合、単純型抜き、重なり抽出の機能を提供する。

Text-to-CAD で生成した STEP ファイルを 2 つ選択することで、モデルビューワー上に 2 つのモデルを表示させ、一方のモデルに対して、XYZ の各軸の平行移動と回転を、数値入力もしくはスライドバーで調整する。2 つのモデルの位置調整ができれば、結合、単純型抜き、重なり抽出のいずれかのボタンを押すことで、編集されたモデルを保存することができる。これを繰り返して編集を何度も行うことで、必要とする 3D CAD モデルを生成していく。

アプリ開発では、プログラミングの作業は一切行わずに

実施した。最初は全ての機能を有する指示をせずに、STEP ファイルを入力してモデルビューアーに表示させる GPU プログラムを出力させた。生成 AI から出力されたプログラムは、エラーが発生したため、そのエラー内容を生成 AI にフィードバックすることを数回繰り返すことで、GUI プログラムが起動するに至った。その後、機能的な追加の指示を順次していくことで、最終的に約 30 回の生成 AI とのやりとりで目的の機能を有したアプリを開発することができた。

ただし、機能を追加する上で、毎回期待する機能が加えられるわけではなかった。時には、新しく機能を追加する指示をしたことで、これまで使えていた機能がなくなったこともあった。その場合、機能がなくなったことを伝えることで解決した。また、生成 AI と何度やりとりしても機能が改善されないこともあった。その際は、具体的にプログラムコードのどの部分が怪しいかを指摘することで改善したため、プログラミングの知識がない場合は対応が難しいと想定されることもあった。

5. 生成 AI によるソースコード利用上の注意

生成 AI を用いたプログラミングには、多くの利点がある一方で、いくつかの注意点も存在する。以下の点に留意することが重要である。

- A) エラー対策： 生成 AI は有用なコードを生成するが、エラーが含まれることがある。エラー内容をしっかりと確認し、適切な修正を行うことが必要である。人間のレビューにより、コードの精度と信頼性を向上させることができる。
- B) コードの精度： 生成されたコードは、すべての要件を完璧に満たすとは限らない。特に、複雑なモデルや仕様が求められる場合には、手動での修正や調整が必要となる。必要に応じて細部の最適化を行うことで、高品質な成果物を得ることができる。
- C) サービス利用規約の遵守： 無償サービスやライブラリの利用にあたっては、利用規約を遵守することが重要である。特に、商用利用やライセンスに関する規約を確認し、その条件に従うことが求められる。不適切な利用は法的な問題を引き起こす可能性があるため、注意が必要である。
- D) 著作権侵害のリスク： 生成されたコードが、既存の著作物や他のソースコードと類似している場合、著作権侵害のリスクがある。生成されたコードを商用利用する際は、第三者の著作権を侵害していないかを慎重に確認する必要がある。許可なく他者の著作物を使用することは、著作権法違反となり、法的な責任を追及される可能性がある。そのため、商用利用を計画している場合は、法務部門と連携して適切な確認を行うことが重要である。
- E) ライセンス規約違反のリスク： 生成されたコードが、一部のオープンソースソフトウェアのライセンスに従わない場合、ライセンス違反のリスクがある。例えば、GPL (GNU General Public License) などの強

制的オープンソースライセンスでは、生成された派生コードを公開する義務がある場合があり、これを無視するとライセンス違反となる。商用利用において、リスクを最小限にするためには、生成 AI の出力を使用する前に、利用するソフトウェアのライセンス条件を十分に理解し、遵守することが求められる。

- F) セキュリティ対策: 機密情報の漏洩リスクを最小限に抑えるためには、学習データのオフ設定や社内専用の安全な開発環境 (オンプレミスやセキュアクラウド) を利用することが推奨される。また、必ず人間によるコードレビューを経て、静的解析ツールやセキュリティスキャンで脆弱性がないか検査し、リリース前に品質保証プロセスに組み込むことが重要である。これにより、セキュリティの脆弱性を低減し、システム全体の安全性を確保することができる。

6. おわりに

生成 AI による 3D CAD モデル生成を例示した。生成 AI 技術を駆使することで、効率的かつ迅速に 3D CAD モデルを作成することが可能となり、製造業など様々な分野での応用が期待される。生成 AI は、プロトタイプの迅速な生成や試作、モデルの修正・編集など、幅広い用途で利用できる。また、生成 AI の進化に伴い、さらに高度なモデル生成や複雑な設計が可能になることが予想される。今後も生成 AI 技術の進化とともに、さらなる可能性が広がることを期待している。

一方で、生成 AI が出力した内容は、間違いが含まれたり著作物だったりすることがあるため、生成 AI が出力した内容は適宜有識者に確認するなどして、利用者は不利益を被らないように、または著作権侵害などを起こさないように気を付けなければならない。

生成 AI 技術の発展により、生産性の向上や新しいビジネスチャンスの創出が期待されており、多くの業界での変革が進んでいくことが想定されるため、本報がその一助となることを期待する。

【参考文献】

1. Text-to-CAD Web サイト, <https://zoo.dev/text-to-cad>, (2025)
2. 株式会社ファースト・オートメーション, GPT-4o を使って 2D の図面から 3D の CAD モデルを作る, <https://zenn.dev/firstautomation/articles/dc3690eb364e48>, (2024/05/19)

中小企業での生成 AI の活用に向けた基礎的検討

ー ローカル環境上で動作する AI チャットボットの試作 ー

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、生成 AI の進化は日進月歩であり、それに伴って業務での活用が急速に広まっている。日本企業においても、情報検索、文章作成、文章要約、プログラミングなどの領域で活用されていることが報告されている⁽¹⁾。生成 AI の利用は、大規模な計算資源が必要なことから、大手 IT ベンダーが用意する生成 AI サービスにアクセスして利用する形態が主であり、このようなサービスは社外へのデータ送信を伴うため、情報セキュリティの観点から導入に慎重な企業も少なくない。そのため、ローカル環境で動作する生成 AI にも多くの関心が集まっており、限られた計算資源の中で性能を向上させるための研究開発が活発に進められている。特に、文章生成等の高度な言語タスクの処理を可能にするモデルである大規模言語モデル（LLM; Large Language Model）は積極的に更新されており、ローカル環境でも実用的な性能になりつつある。しかし、日本語向けのローカル環境で動作する LLM（以降、ローカル LLM）においては、LLM 関連のソフトウェアが英語圏を中心に開発されているということもあり、その性能とそれを用いて構築する LLM アプリケーションの実用性との関係については、今なお十分に解明されているとは言いがたい側面もある。

本稿では、中小企業におけるローカル LLM の実用可能性について考察するために、一例として社内文書に対する質問応答を行う AI チャットボットをローカル環境で構築して評価する。以降では、限られた計算資源で実装する手法を紹介した後、試作したチャットボットのシステム構成とその評価について述べ、最後に総括する。

2. 限られた計算資源で実装する手法

2.1 低ビット量子化

LLM は、大量のテキストデータをもとに事前学習された生成モデルであり、文章生成では、学習した文章の中から前後の文脈を反映した適切な表現を予測し、文章を出力する。人間のような自然な会話をするためには、LLM の規模（パラメータ数）が重要であり、規模が大きいほど人間に近い会話が可能になるが、それに応じた計算資源が必要となる。特にメモリ量が重要で、パラメータ数に応じたメモリ量が必要になる。市販の GPU で LLM を動作させるためには、性能とのトレードオフになるが、パラメータの量子化の精度を、16bit から 8bit や 4bit のように下げることによって、メモリ（VRAM）量を抑えることができる。

2.2 RAG (Retrieval-Augmented Generation)

LLM はある時点のデータをもとに構築されるため、最新

の知識を反映しているとは限らない。新たな知識を反映させる再学習やファインチューニングは、膨大な計算資源を必要とするため、ローカル LLM の動作環境では不十分であることが多い。

RAG は、LLM の能力を拡張するためのアプローチであり、外部データベースから関連情報を取得して回答を補強する技術である。これによって、特定の業務や専門領域に適した情報を柔軟に取り込むことが可能となる。

RAG の基本構成を図 1 に示す。ユーザからの質問文 [query] は検索器 (Retriever) に渡され、それを基にナレッジベース (Knowledge base) を検索する。取得した関連情報 [contexts] は LLM に渡され、回答 [response] が得られる。ナレッジベースは、対象ファイルを読み込み、情報の抽出・解析・変換 (Extraction, Parsing)、検索精度を向上させるための文章分割 (Chunking)、チャンクをベクトル化して検索可能にするための埋め込み (Embedding)、検索を最適化するためのインデックス化 (Indexing) といった複数の処理を経て構築されるデータベースであり、ベクトルデータベースを中心に、適切なデータ管理システムが利用される。

3. AI チャットボットシステムの試作

3.1 システム構成

試作したシステムでは、図 1 を基本とするローカル LLM と RAG による構成を採用した。表 1 にハードウェア及び

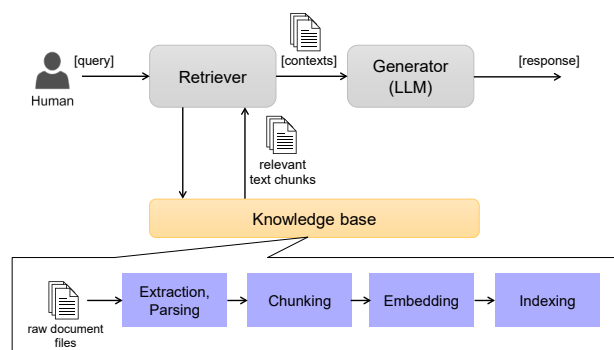


図 1 RAG の基本構成とナレッジベースの構築方法

表 1 ハードウェア及びソフトウェアの構成

ハードウェア	CPU	Intel Core i9-10980XE
	RAM	256GB
	GPU	NVIDIA RTX6000 Ada (48GB) ×2
	OS	Ubuntu 22.04 LTS
ソフトウェア	推論エンジン	Ollama 0.5.1
	フレームワーク	LlamaIndex 0.12.15
	ベクトル DB	Qdrant 1.14.2
	PDF Parser	PyMuPDF4LLM 0.0.18

ソフトウェア構成を示す。LLMは8bit量子化した tokyotech-llm/Llama-3.3-Swallow-70B-v0.4 と Embedding モデルに cl-nagoya/ruri-v3-310m を用いた。

3.2 ナレッジベースの構築

ナレッジベースの構築手順は図1の通りである。本節ではAIチャットボット等のLLMアプリケーションを作成するフレームワークである LlamaIndex を使用して構築したナレッジベースについて詳述する。

ナレッジベースに取り込む文書は、当所が公開している規定（社内規定等）のPDF文書とし、その中から5件を選択した。これらのPDF文書を表1のPDF Parserを用いてMarkdown形式のテキストデータに変換し、さらに自作の整形プログラムを介して、章や節のタイトルをMarkdown表記の見出しにする等の修正を加えた。Chunking は、Markdown表記に応じたChunkingを可能にするLlamaIndexのモジュール（MarkdownNodeParser）を使用した。これに合わせてRetrieverには文書構造に応じた検索を可能にするモジュール（RecursiveRetriever）を用いた。これによって文書構造に着目した検索が可能となった。

4. 評価

4.1 評価方法

人手で50問の質問とその答え（基準回答）を用意し、RAGの性能評価を、人手と自動評価ツール Ragas⁽²⁾を用いて行った。

人手による評価方法は、基準回答[ground_truth]とAIの回答[response]を比較して、意味的に一致しているかを判断する方法とした。評価基準は表2の通りである。

Ragasによる評価では、人が入力する質問文[query]、基準回答[ground_truth]、検索によって取得された関連情報[contexts]、及びAIによって生成された回答[response]を基に、一部では評価用LLMによる判断を介して評価値が

表2 人手による評価の評価基準

評価基準	5：完全に一致している
	4：ほぼ一致している
	3：少し誤りはあるが概ね一致している
	2：一部に明確な誤りがある
	1：大部分で明確な誤りがある

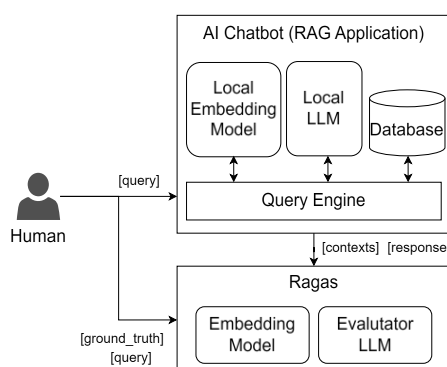


図2 Ragasによる評価

表3 評価結果

人手	平均スコア	4.42
	評価4と5の割合	0.84
Ragas	Context Recall	0.95
	Faithfulness	0.92
	Factual correctness (precision)	0.55
	Semantic similarity	0.95

算出される（図2）。本稿では、Context recall（関連情報が基準回答にどれだけ関連しているかを測る指標）、Faithfulness（AIの回答が関連情報を正しく反映しているかを測る指標）、Factual correctness（AIの回答が基準回答と矛盾していないかを測る指標）、及び Semantic similarity（AIの回答と基準回答の意味的な類似度を測る指標）を算出した。評価用LLMと評価用Embeddingモデルには、Azure OpenAI サービスで提供されている ChatGPT-4o, text-embedding-ada-002 をそれぞれ使用した。

4.2 評価結果

表3に人手による評価結果と Ragas v.0.2.15 を用いた自動評価の結果を示す。人手評価では、スコア4および5を正答とみなした場合の正答率は84%であった。残りの16%には、LLMが[contexts]から適切な回答を生成できなかったケースや、ハルシネーションにより文脈と乖離した回答が含まれていた。Ragasによる評価では、Factual correctness が0.55であり、4割以上の回答に矛盾があるという判定であった。自動評価ツールと人手評価の間には差があることが報告されており⁽³⁾、両者を単純に比較することは難しいが、表3から、Context Recall, Faithfulness, Semantic similarity は0.9以上と1.0に近いことから、AIの回答は正解に近いが基準回答との間に過不足があると推察できる。

5. おわりに

本稿ではローカル環境で動作するAIチャットボットを試作した。5件の条文スタイルの社内文書をMarkdown形式のテキストに変換し、その文書構造に応じてチャンク分割を行い、ベクトルデータベースに格納した。このような手順を経て、人手評価で約8割の正解であった。約2割に誤りが含まれる可能性があることから、現状では正確性が求められるユースケースには適用が難しいと考えられる。今後は、適用可能なユースケースを広げるために、正答率を向上させるための最新の手法の実装に取り組む予定である。

【参考文献】

- (1) 総務省：「国内外における最新の情報通信技術の研究開発及びデジタル活用の動向に関する調査研究の請負 成果報告書」, (2024年3月)
- (2) Ragas, <https://github.com/explosionai/ragas>
- (3) Dongyu Ru, et al. “RAGChecker: A fine-grained framework for diagnosing retrieval-augmented generation,” NeurIPS 2024 (2024)

研究報告 2025 目次【化学技術部】

【論文】

- ◆人工海水中における酸素濃淡電池腐食に関する研究・・・26
祖父江 和治（化学技術部 新エネルギーグループ）

【ノート】

- ◆非線形粘弾性による食感評価法の検討・・・30
武田 理香, 津留崎 恭一（化学技術部 材料化学グループ）
- ◆プラスチック材料の引張試験における状態調節の影響・・・32
羽田 孔明（化学技術部 材料化学グループ）
- ◆海洋生分解性プラスチックの劣化に関する総合的解析・・・34
村上 小枝子（化学技術部 環境安全・バイオグループ）
田中 聡美, 加藤 千尋（化学技術部 化学評価グループ）
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）
- ◆促進耐候性試験による ABS 板の性状及び破断面の変化・・・37
荒木 真由美（化学技術部 環境安全・バイオグループ）
武田 理香, 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 化学評価グループ）

人工海水中における酸素濃淡電池腐食に関する研究

祖父江和治（化学技術部 新エネルギーグループ）

1. はじめに

酸素濃淡電池腐食（別名 通気差腐食）とは、鋼に発生する場合を例にとると、溶存酸素（DO）の濃度差が存在する水中に一体とみなせる鋼が浸っていた際、DO 濃度が低い水に接した部分の鋼の腐食が促進される現象を言う¹⁾。その際、DO 濃度が高い水に接した部分の鋼は防食傾向となる。酸素が少ないと腐食傾向、酸素が多いと防食傾向となるため、直感とは逆の現象が発生しているとも言える。水中において DO 濃度差が生じる実例としては、金属上の水滴の中心部と周辺部（図 1）、水深の深い部分と浅い部分、錆こぶの下と周辺の自由表面部、すきま部と周辺の自由表面部、水流の流速差が生じた金属機器などが挙げられる。鋼の場合、酸素濃淡電池腐食の発生メカニズムは明らかになりつつある^{2)~5)}。また環境側の要因としては、pH 緩衝性の低い中性環境中において生じやすいと言われている⁹⁾。一方、流速差を原因とする銅や銅合金の酸素濃淡電池腐食の挙動としては、鋼の場合とは異なり、DO 濃度が高い水に接した部分の腐食が促進されると言われている⁶⁾。その他の実用的な金属素材における酸素濃淡電池腐食の挙動については明確になっていない部分もある。そこで本研究では、静止系かつ海水環境下における各種金属材料の酸素濃淡電池腐食挙動について検討した。

2. 実験方法

試験片には $\phi 8\text{mm}$ 、長さ 100 mm 以上の鉄（Fe > 99.5wt%）、銅（C1100）、黄銅（C3604）の丸棒を用いた。側面を #320 の耐水研磨紙で研磨したのち、純水およびエタノールで洗浄後、丸棒先端の高さ 20mm の側面のみを暴露面として残し、他はふっ素樹脂テープで絶縁被覆した。

試験溶液には簡易的な人工海水を用いた。すなわち ASTM D1141-98 に規定される人工海水の調整法を参考とし、その調整の際に用いられる 10 種類以上の試薬の中から、濃度（ g L^{-1} ）の高い 4 試薬のみを用いて簡易な人工海水を作製した。具体的には、NaCl を 24.53g、 MgCl_2 六水和物を 11.1g、 Na_2SO_4 を 4.09g、 CaCl_2 二水和物を 1.53g はかりとり、純水に溶解させて 1L にメスアップして実験に供した。表 1 にその人工海水の成分を示す。

図 2 に、実験に用いたガス雰囲気差浸せき試験セルの概念図を示す。また図 3 にその実物（北斗電工製、HX-108）の外観を示す。このセルは濾紙（イオン・液は通過できる）を用いて酸素ガス雰囲気・窒素ガス雰囲気を分離させることができ、水の流れの無い静止状態における酸素濃淡電池腐食を実験室的に再現できる。実験の前準備として、まず試験片を装着せずに人工海水中にガス供給用のボールフィルターを沈め、酸素室・窒素室を 5A の濾紙で分離した。

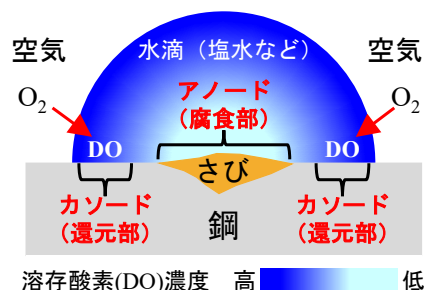


図 1 鋼に生じる酸素濃淡電池腐食の概念図

表 1 人工海水中の各イオンの濃度 / g L^{-1}

Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}
11	19.5	1.3	2.8	0.42

※NaCl相当濃度 27.9 g L^{-1} 、他の塩類を約 7.1 g L^{-1} 含む

その際、中央に $\phi 11\text{mm}$ の穴を設けた PTFE 製絶縁板 2 枚で濾紙を挟んで重ねることにより濾紙の有効な通過直径を 11mm に制限した。次に酸素・窒素ガスを 30sccm の流量で十分な時間通気し、人工海水中の DO 濃度に差を設けた。そして、各ガスを流した状態を継続しながらボールフィルターを気相部に引き上げたのち、試験片 2 個一対を酸素室・窒素室にそれぞれ室温で浸せきし、実験を開始した。浸せきから 100s 後に、図 2 および図 3 のように試験片同士を無抵抗電流計（北斗電工製、HM-104）を介してリード線で短絡した。この際、窒素室側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けると、図 2 の矢印の方向に正の腐食電流が流れるため、その値を無抵抗電流計で検出することができる。また試験セル内には Ag/AgCl 参照電極が 2 本挿入されている。これらを用いて 2 個の試験片の電極電位を、浸せき開始直後から浸せき終了まで測定した。浸せきの時間は、鉄は比較的腐食が速いため 2h と短めに、銅と黄銅の場合は 6h とした。別途比較のために、図 2 の濾紙を、穴の無い PTFE 製の絶縁遮蔽板に置き換えて酸素室・窒素室を独立させて、鉄、銅、黄銅それぞれ一対を人工海水に浸せきする試験（単独浸せき試験）も行った。その際には、原理的に酸素濃淡電池腐食は起こらず、腐食電流も測定できないため、電流の測定は行わなかった。全ての浸せき試験終了後に、人工海水中に含まれる試験片由来の金属イオン濃度を ICP 発光分光装置（AMETEK 製、SPECTRO ARCOS）で分析した。

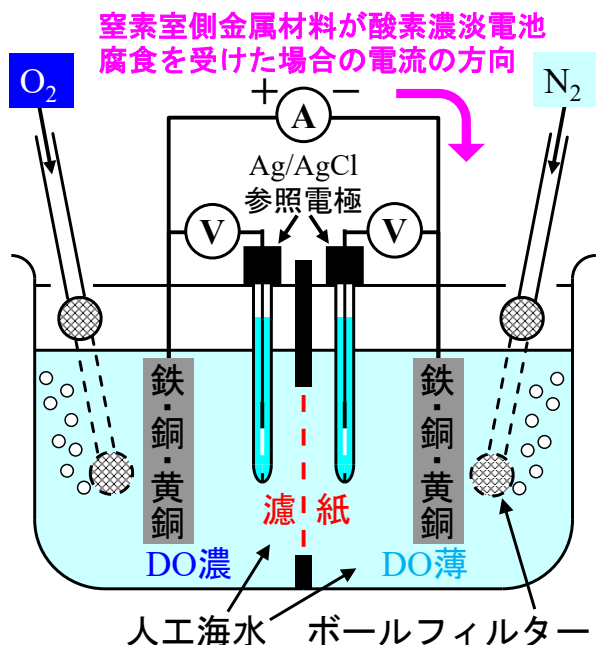


図 2 ガス雰囲気気差浸せき試験セルの概念図

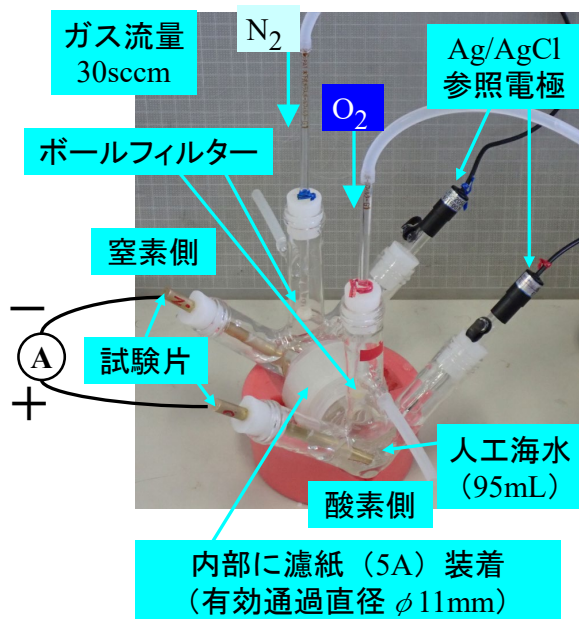


図 3 ガス雰囲気気差浸せき試験セルの外観

3. 実験結果および考察

図 4 にガス雰囲気気差浸せき試験における酸素濃淡電池による腐食電流および電極電位の推移を示す。右軸の腐食電流に着目すると、いずれの金属材料においても窒素側において、常に正の腐食電流が検出されたことから、窒素室側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けていたことが分かった。厳密に言えば、窒素室側から正の電流が検出されただけでは、必ずしも酸素室側よりも窒素室側の金属材料の腐食が優位に進んでいたとは言えないが、この点については後述する。図 5 に、図 4 の 0~10min 間の電極電位の推移を拡大したものを示す。いずれの金属材料においても、

短絡されるまでの 0~100s (1min 40s) の間は、酸素側の方が電極電位が貴であった。これは酸素側で DO の還元反応が起こっていることが理由であると言える。短絡後は酸素側が窒素側よりごく僅かに電極電位が貴であったが、ほぼ同じ値となった。短絡後の両者の電位差は、理論的には酸素側および窒素側の 2 電極の間の人工海水の溶液抵抗 R と腐食電流 I の積による IR ドロップに対応すると考えられる。短絡後の 100s~10min の電極電位に着目すると、いずれの金属材料においても短絡前の酸素側と窒素側の電極電位の間の値を推移していた。図 6 に単独浸せき試験における電極電位の推移を示す。図 4 に示した短絡後の酸素側と窒素側の電極電位は、それぞれプロットがほぼ重なって見えるが、これらと図 6 を比較すると、図 4 のほぼ重なったプロットは、図 6 の窒素側の電極電位よりも、酸素側の電極電位に近い値を推移しており、とくに銅と黄銅の場合にその傾向が顕著であった。すなわち図 6 の窒素側の電極電位は、図 4 において短絡により比較的大きく貴に（酸化方向に）シフトされ、これにより正の値の酸素濃淡電池腐食電流が検出されたものと考えられる。

表 2 に、ガス雰囲気気差浸せき試験後および単独浸せき試験後の人工海水中の金属イオン濃度を示す。鉄、銅の場合はそれぞれ主成分の Fe イオンと Cu イオンのみ、黄銅の場合は主要二成分の Cu イオンと Zn イオンの濃度が示されている。溶出した金属イオンが腐食生成物を形成し、それが沈殿したり試験片上に堆積した場合は、ICP 発行分光分析の対象外となるため、表 2 中の濃度の値に反映されない。そのため、金属イオン濃度とその金属の全腐食量は必ずしも対応しない。しかし一般に、金属イオン溶出が起これなければ腐食生成物も生じないため、金属イオン溶出量とその金属の全腐食量には一定の相関があると考えられる。それをふまえてガス雰囲気気差浸せき試験後の各金属イオン濃度に着目すると、鉄と黄銅の場合は、窒素側の方が各金属イオン濃度が著しく高かった。また銅の場合は、著しい差は無かったものの、窒素側の方が Cu イオンの濃度が優位に高かった。これらの結果から、程度の差こそあるものの、窒素側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けていたことが分かった。表 2 において単独浸せき試験結果に着目すると、酸素側の各金属イオン濃度が窒素側よりも高かった。この場合は原理的に酸素濃淡電池腐食は発生しないため、酸素側では、単純に DO の存在により、優位に腐食が進んだものと言える。

表 2 浸せき試験後の人工海水中の金属イオン濃度

試験片対	金属イオン濃度 / mg L ⁻¹					試験時間
	測定イオン	ガス雰囲気差浸せき試験		単独浸せき試験		
		酸素側	窒素側	酸素側	窒素側	
鉄	Fe	0.3	8.7	8.8	0.5	2h
銅	Cu	3.8	4.9	4.0	0.8	6h
黄銅	Cu	<0.1	1.5	0.2	<0.1	6h
	Zn	<0.1	1.2	0.2	0.1	

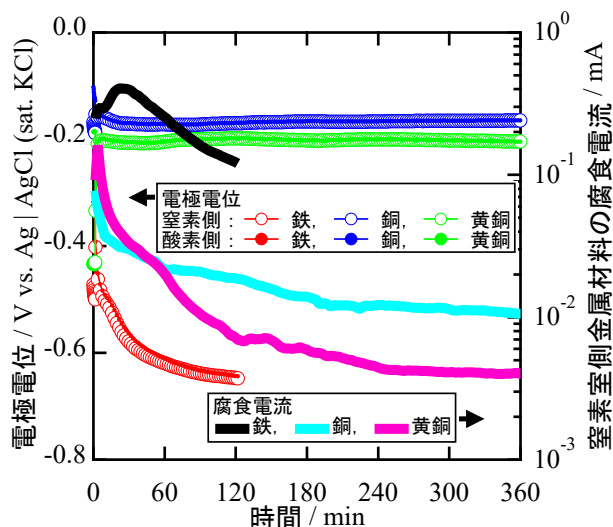


図4 ガス雰囲気差浸せき試験における酸素濃淡電池
腐食電流および電極電位の推移

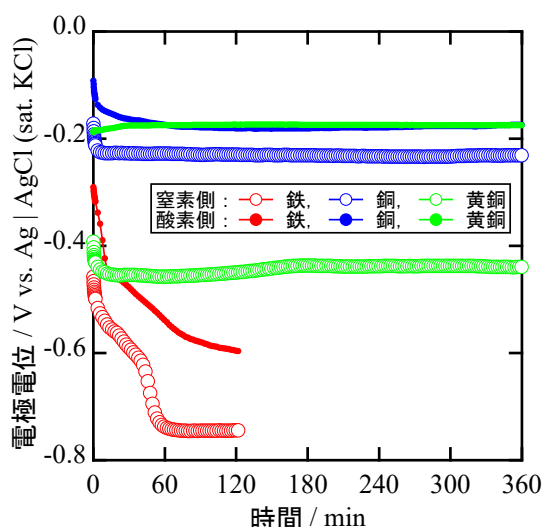


図6 単独浸せき試験における電極電位の推移

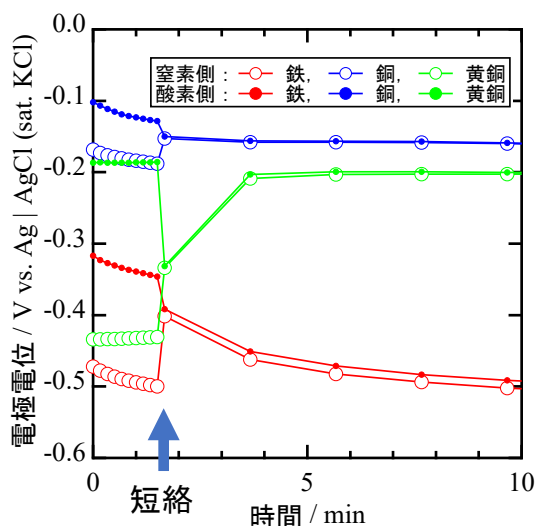


図5 ガス雰囲気差浸せき試験における
電極電位の推移（開始後10min間）

4. 静止系における酸素濃淡電池腐食の機構

図7は、宮坂らによる流速差腐食機構の説明図を参考にし、本研究向けに静止系の酸素濃淡電池腐食を説明するために作成した図である^{3),4)}。その際、水中のDO濃度の高低を流速差ではなく、水流の無い静止系を想定して酸素側・室素側と表現した。横軸の単位については、便宜上、酸素側と室素側の金属の面積を同一と見なして電流密度の絶対値で示した。また、酸素側と室素側を接続する導体の抵抗および溶液抵抗は無視して作図した。図7中には酸素側・室素側それぞれについて、内部アノード分極曲線・内部カソード分極曲線が描かれているが、簡単のため一部を除いて直線で示した。

図7(a)は酸素側と室素側で内部アノード分極曲線が同じで、内部カソード分極曲線が異なるモデルである。酸素側の内部カソード分極曲線(O_2C)の電流密度の絶対値が、

室素側のそれ(N_2C)よりも大きくなるように描くことにより、DO濃度の高低の違いを表している。このモデルにおいて酸素側と室素側の各内部曲線を組み合わせることは、本実験の酸素側と室素側の試験片をリード線で短絡することに対応する。その場合に系が達する電極電位 E^* においては、酸素側・室素側の内部アノード電流密度の合計の絶対値と、酸素側・室素側の内部カソード電流密度の合計の絶対値が等しくなる（換言すれば、全ての内部アノード電流密度の合計を正に、全ての内部カソード電流密度の合計を負とした場合の、正負の合計が0になる）。この法則に基づいて求められた電極電位 E^* における酸素側と室素側の内部アノード電流密度、すなわち $|i_{A,O_2}|$ と $|i_{A,N_2}|$ を絶対値で比較すると、図7(a)においては両者が等しくなり、このモデルでは「室素側の金属の腐食速度の方が大きくなる」という酸素濃淡電池腐食の挙動を説明できない。これは高橋による主張を改めて説明したものである⁷⁾。

図7(b)は、高橋によるもう一つの主張を説明したものである⁷⁾。短絡直後が図7(a)の状態であったとしても、酸素側においてDOの還元反応が進んで、徐々にOH⁻が濃縮されて金属表面が不働態化すると、これに対応する内部アノード分極曲線(O_2A)へと変化するというものである。電極電位 E^* において $|i_{A,O_2}|$ と $|i_{A,N_2}|$ を比較すると、 $|i_{A,N_2}|$ の方が大きくなり、室素側が酸素濃淡電池腐食を受けることが説明できる。図7(c)は、室素側におけるpH低下が酸素濃淡電池腐食に及ぼす影響を説明したものである^{5),8)}。室素側で溶出した金属イオンが水と反応し、酸化物や水酸化物などの腐食生成物を生成すると、同時に生じた水素イオンによりpHが低下する。そうすると酸性化により金属が活性溶解しやすくなる。その状況を図7(c)において、室素側の内部アノード分極曲線(N_2A)を大きく傾斜させることにより反映させた。その結果、電極電位 E^* において $|i_{A,N_2}|$ の方が $|i_{A,O_2}|$ よりもかなり大きくなり、室素側の酸素濃淡電池腐食を説明できた。なお、不働態化およびpH低下の影響については、必ずしもどちらか一方に限られる

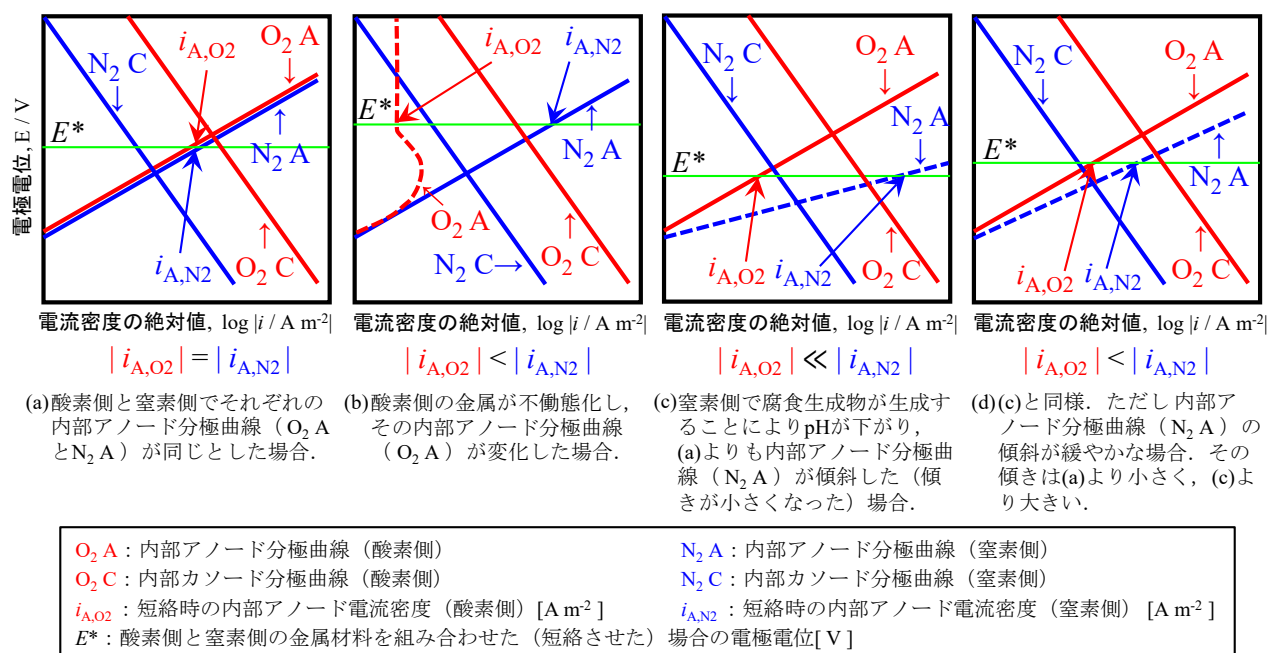


図 7 酸素濃淡電池腐食の機構を説明するための分極曲線図

ことはなく、両方の影響によって酸素濃淡電池腐食が進む場合も有ると考えられる。また図 7(d)においては、同じく pH 低下の影響を説明するにあたって、窒素側の内部アノード分極曲線 ($N_2 A$) の傾斜を、図 7(c)よりも緩やかにした場合を示した。その結果、電極電位 E^* において $|i_{A,N_2}|$ の方が $|i_{A,O_2}|$ より大きいものの、図 7(c)ほどは差が大きくない状況を説明することができた。この考えを本実験の結果と対応させると、窒素側の方が優先して腐食していた鉄や黄銅が図 7(c)に、窒素側の方が腐食していたものの大きな差がなかった銅が図 7(d)に対応すると考えることもできる。さらに一般に鉄はアルカリ不働態化しやすい金属であるため、本実験の鉄の場合は、図 7(b)の不働態化と図 7(c)の pH 低下の両方の影響を受けていた可能性が考えられる。

なお木下らによれば、流速差を原因とする銅や銅合金の酸素濃淡電池腐食の挙動としては、DO 濃度が高い高流速側の水に接した部分の腐食が促進されると報告されているが⁹、これに対しては、高流速側の銅の内部アノード反応が助長されるという機構が提案されており、それが主原因であると報告されている^{3),4)}。本研究で行われた銅や銅合金の実験は静止系で行われており、その機構は流れの有る系とは異なるため、結果や考察において矛盾しないと考えられる。

5. まとめ

本研究では、静止系の人工海水中において、各種金属材料の酸素濃淡電池腐食の挙動について実験室的に検討した。その結果、鉄の場合は流動系における先行研究例と同様に、DO 濃度が低い水の側の鉄の腐食が促進されることが確認され、その機構についても従来の説で説明できることが分かった。一方、銅・銅合金の場合も、DO 濃度が

低い水の側の銅・銅合金の腐食が促進されることが確認された。その結果は、流動系における先行研究例と傾向が異なっていたが、静止系と流動系では異なる機構で説明ができるため矛盾はしないと考えられる。また銅の場合は、DO 濃度の高低による腐食量に、それほど大きな差が認められなかった。その結果は、pH 低下による内部アノード分極曲線の傾斜の程度により説明できることが分かった。

【参考文献】

- 岡本剛, 永山政一, 防食技術, 37, 633-636(1988)
- 宮坂松甫, エバラ時報, No.137, 1-7(1987)
- 宮坂松甫, エバラ時報, No.221, 32-41(2008)
- 宮坂松甫, 材料と環境, 67, 127-131(2018)
- 増子昇, 高橋正雄, 改訂 電気化学—問題とその解き方—, アグネ, 116-119(1994)
- 木下和夫, 宮坂松甫, 北嶋宣光, 腐食防食協会 '84 春季学術講演大会講演予稿集, A-309, 111-114(1984)
- 高橋正雄, 電気化学, 37, 162-163(1969)
- 石川達雄, 防食技術, 27, 139-148(1978)

非線形粘弾性による食感評価法の検討

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

近年、嗜好の多様化や介護食としての需要が高まり、様々な食感の食品開発が行われている。更に 3D プリントによるフードプリント技術が向上し、噛み心地やのど越しなどヒトによる官能評価と材料強度との関係について盛んに研究がされている。一方で、官能評価は個人によるばらつきがあり、加えて官能評価と物性値が一致しないことがしばしば問題となっている。

噛み心地やのど越しといった食感を模擬した物性試験法として動的粘弾性測定 (DMA) が広く用いられている。しかしながら、食品に対して正弦的に大きな変形を加える動作で生じる非線形粘弾性 (NLVE) 特性を考慮することが不可欠であるにもかかわらず、従来の研究では微小変形を前提とした線形粘弾性 (LVE) の物性値で評価してきた。そしてこのことが、官能評価と物性値の間に乖離が生じる大きな要因と考えられる。

そこで本研究では、我々が考案した NLVE 領域での評価法 (NLVE 指標 κ) を用い、大変形を与えたときのグミの挙動を解析し、ヒトが感じる食感を定量化することを試みた。

2. 解析方法

正弦波歪、歪速度、応力 (ϵ , $\dot{\epsilon}$, σ) の 3 次元リサージュ曲線 (図 1 参照) の形状を、微分幾何学の知見を用いて考察した。規格化した粘弾性測定点 $r=(\epsilon(t), \dot{\epsilon}(t), \sigma(t))=(\sin\omega t, \cos\omega t, \alpha(t))$ の軌跡の曲率 κ は次式で定義される¹⁻³⁾。

$$\kappa = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \left(\frac{\omega}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2} \right)^2} \quad (1)$$

(ω : 角周波数)

ここで、 σ の上にあるドットは時間微分を意味する。(1) は、NLVE の有無に関わらず成り立つ。

3. 実験方法

試料は、噛み心地の異なる 3 種類の市販グミと、ペクチン量を変えて作成した 3 種類の自作グミとした。これらの試料を $7 \times 7 \times 4$ mm に切断し、測定を行った。表 1、表 2 に各種グミの組成及び弾性率を示す。

DMA (TA インストルメント社製 RSA-G2) による NLVE 測定は、治具上部に 3 点曲げ用圧子、下部に 15 mm ϕ の平行プレートを用い、試料に縦方向の ϵ を与えて σ を観測した。 ϵ が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 1024 点測定した。最大歪 (ϵ_0) は 50 %、振動

数は 1 Hz、測定環境は全て室温とした。

4. 結果

図 2 に市販グミについて NLVE 指標 κ の 1 周期変化を示す。横軸である時刻について、0 s から 0.25 s は歪が圧縮方向にかかり始め、最大に到達するまでの時間である。さらに 0.25 s から 0.50 s は治具が元の位置に戻るまでの時間、0.50 s から 1.0 s は引張方向に治具を引き上げ元の位置に戻る時間となる。この一連の正弦波運動は、ヒトの歯が食べ物に触れてから噛みしめ、下顎を下げて歯から食べ物を剥がし、咀嚼を続ける動作に相当する。

表 1 市販グミの組成及び弾性率

	グミ A	グミ B	グミ C
タンパク質(%)	6	11	10
添加物	ペクチン		アラビアガム
E'	72kPa	129kPa	185kPa
E''	40kPa	37kPa	108kPa
tan δ	0.55	0.29	0.58

(タンパク質(%), 添加物は製品パッケージに記載された値を記載)

表 2 自作グミの組成及び弾性率

	ペクチン 0%	ペクチン 1%	ペクチン 5%
ゼラチン(%)	10	10	10
ペクチン(%)	0	1	5
E'	23kPa	22kPa	26kPa
E''	0.6kPa	2.0kPa	2.9kPa
tan δ	0.03	0.09	0.11

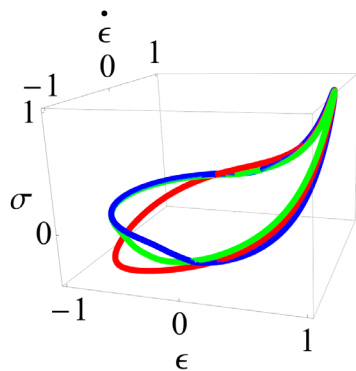
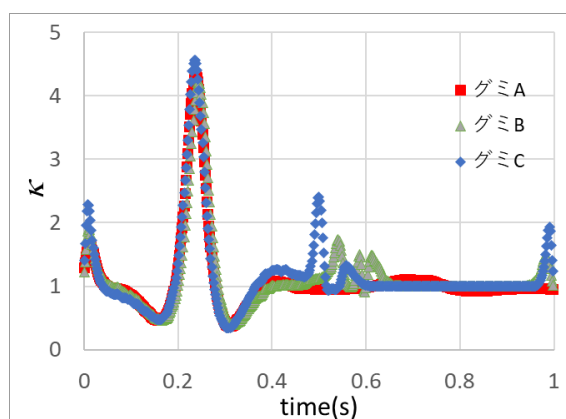
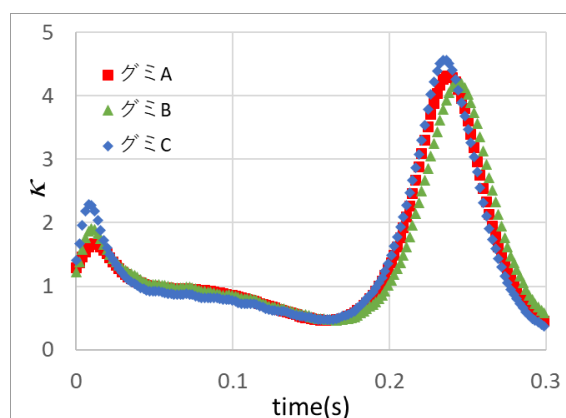
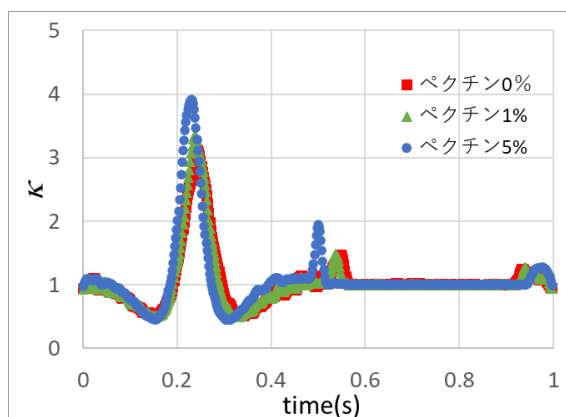


図 1 3次元リサージュ曲線 (赤: グミ A, 緑: グミ B, 青: グミ C)

図2 市販グミにおける κ の1周期変化図3 市販グミにおける κ の1周期変化 (0-0.3 s に拡大)図4 ペクチン配合自作グミにおける κ の1周期変化

咀嚼に相当する動きの中で κ に様々なピークがみられる。時間ごとの動きを詳細にみるため、図2を0 s から0.3 s までに拡大したグラフを図3に示す。測定開始直後の κ のピーク高さはLVEで得られた弾性率 (E') の順で高くなっている。これは噛み始めたときに感じる硬さの違いを表していると考えられる。0.25 s 付近にみられるピーク時間は試料によってズレがある。 $\tan\delta$ が大きいグミ C は0.22 s あたりでピークを迎え、 $\tan\delta$ が小さいグミ B は最も遅い。このことから、粘弾性特性の違いを反映していると考えられる。ピーク高さについては単純に E' の順に並んではない。0.25 s 付近にみられるピークは大きく変形させたときの挙動であることから、硬さや

エネルギー吸収以外にも複雑で多様な要因があると思われるが、今回の結果からは明らかではない。

治具が元の位置から引き上げ方向に変わる0.5 s 以降のピーク時間にもズレがみられる(図2)。グミ C は治具が引張方向に引き上げ始める直後の0.5 s にピークが見られ、グミ B は少し引きあがったときにピークをとった。一方でグミ A ではピークがみられなかった。このときグミ B とグミ C は、治具に付着した状態から途中で離れたが、グミ A は離れずに付着したままであった。このことからピーク位置によって付着度合いが判断できると考えられる。また、治具に付着したグミが少しずつ剥がれていく場合はピークが複数現れる。

ペクチン配合量を変えた自作グミの結果を図4に示す。自作グミでも同様に、測定開始直後の κ のピーク高さは E' の順となった。0.25 s 付近にみられるピーク時間も $\tan\delta$ の大きい順に早く、ピーク高さは E' 順と一致した。自作グミではゼラチンとペクチンのみの単純な組成であるため E' 順になったとも考えられるが、ピーク高さについては今後の検討課題である。0.5 s 以降では、ペクチン5%グミは直ぐにピークが現れ、次いでペクチン1%、ペクチン0%の順であった。また、ピーク数も1つであった。測定前に試食したところ、ペクチン配合量が多い程硬くポロポロと崩れて付着性がないような食感であった。これらの結果は、実際の食感と一致した。

5. まとめと今後の展開

我々の考案したNLVE指標 κ によって簡便に食感評価ができるかを検討した。

噛み心地の異なるグミを対象にこれまでに開発した非線形粘弾性指標 κ を用いて食感と数値化したデータとの関係を探った。ヒトが噛み始めるときに感じる硬さの違いや、噛みしめたときに感じる粘弾性の感触の違い、歯に付着する様子を κ の周期変化によって捉えることが出来た。さらに、増粘剤(ペクチン)により食感を変えたグミを作成し、配合量による変化を κ で読み取ることが出来ることを確認した。ペクチン量を変えると硬さや粘着性が変化することをヒトに感覚と近い結果として得ることが出来た。

NLVEを用いることで、食品の持つ本来の複雑な動的挙動を新たな指標として捉えることが可能となる。この手法は、食品開発における高品質化や消費者満足度向上に貢献する可能性が高い。また、他のソフトマテリアル分野への波及効果も期待できる。

今後簡便に解析可能なアプリを作成し、さらに様々な食材のNLVEデータベースを構築することで、食品の食感評価へと繋げる。

【参考文献】

1. 武田, 津留崎, KISTEC 研究報告, 67 (2020).
2. 武田, 鈴木, 津留崎, KISTEC 研究報告, 51 (2021).
3. 武田, 津留崎, KISTEC 研究報告, 36 (2023).

【外部発表】口頭発表 2件

プラスチック材料の引張試験における状態調節の影響

羽田 孔明（化学技術部 材料化学グループ）

1. はじめに

親水性のプラスチック材料は、吸水率によって力学的特性が変化することが知られている。特にアミド結合をもつポリアミドはその特性が顕著に現れる。プラスチック製品は様々な湿度環境下で使用されるため、吸水率が力学的特性に与える影響を評価することは製品設計を行う上で重要である。

そのためプラスチックの試験方法を規定する JIS では恒温恒湿環境下で一定の時間、状態調節を行うことを推奨している。一方で、状態調節時間はプラスチックの引張試験を規定する JIS K 7161 では 16 時間以上、試験室の標準雰囲気規定する JIS K 7100 では 88 時間以上と異なっており、その根拠は示されていない。さらに、吸湿量が平衡状態に達する時間はプラスチックの試料の厚さや材料の種類によって異なるはずだが、JIS ではこのような記載はない。

そこで、本稿ではプラスチック材料の引張試験において、恒温恒湿環境による状態調節時間が力学的特性に及ぼす影響について報告する。

2. 実験方法

吸水率及び力学的特性を評価する試験片として、射出成形により作製したポリアミド 6（PA6）のダンベル形試験片（図 1、厚さ 4 mm）を準備した。試験片は成形直後から吸水が起こると考えられるので、室温環境下（23℃）のオートドライデシケーター（庫内湿度 20%以下）で乾燥処理を行った。

図 2 に乾燥処理にともなう試験片の質量変化を示す。試験片の質量は 2 日後に最小値を示し、1 週間後以降はほとんど変化しない状態になり、初期の試験片は十分に乾燥できたと判断した。

乾燥処理を施した試験片について、温度 20℃、湿度 65%に制御された恒温恒湿室を用いて、状態調節を行った。状態調節を行った試料について、試験片の質量と力学的特性を測定した。力学的特性の評価は材料試験機（インストロン 5565 型）を使用して、状態調節を行った 1 条件につき 3 試験片の引張試験を行い、引張強さ、引張破壊ひずみ及び引張弾性率を測定した。引張試験の試験条件は試験速度 50 mm/min、つかみ具間距離 115 mm とした。



図 1 ダンベル形試験片

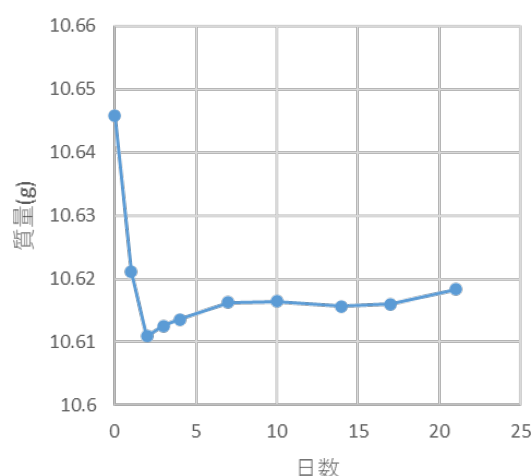


図 2 試験片質量の乾燥処理日数変化

3. 結果と考察

図 3 に試験片吸水率の状態調節日数変化を示す。吸水率は試験片の質量変化率を百分率で算出した。状態調節時間の増加にともない吸水率が増加した。吸水率は状態調節開始から 1 週間後に 0.5%を超え、その後も増加傾向は継続し、4 週間後に 1%以上に増加した。

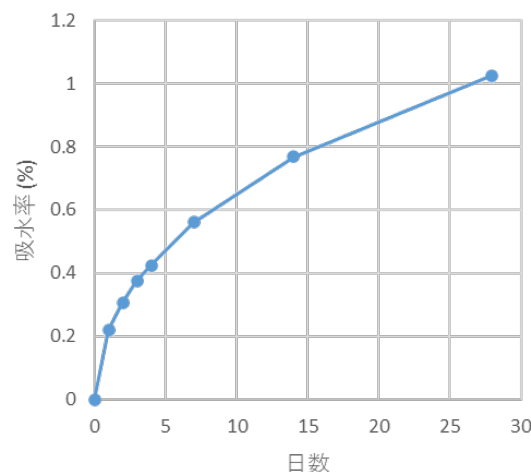


図 3 試験片吸水率の状態調節日数変化

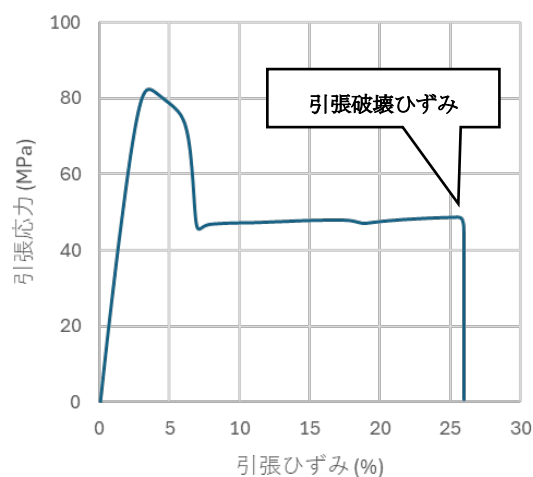


図4 乾燥状態の試験片の応力-ひずみ曲線

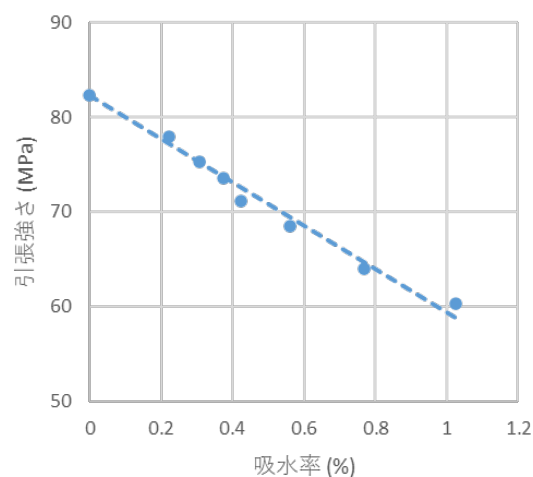


図5 吸水率に対する引張強さ

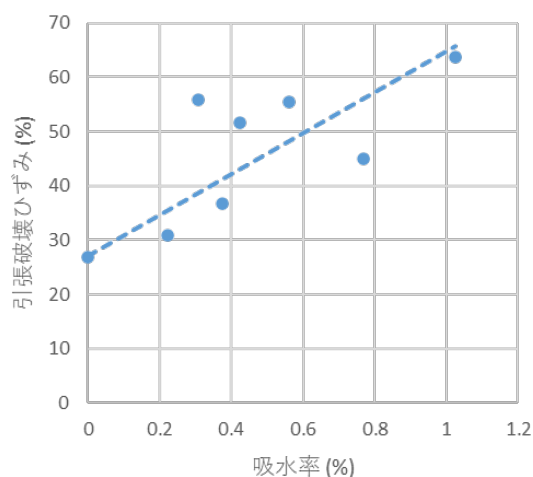


図6 吸水率に対する引張破壊ひずみ

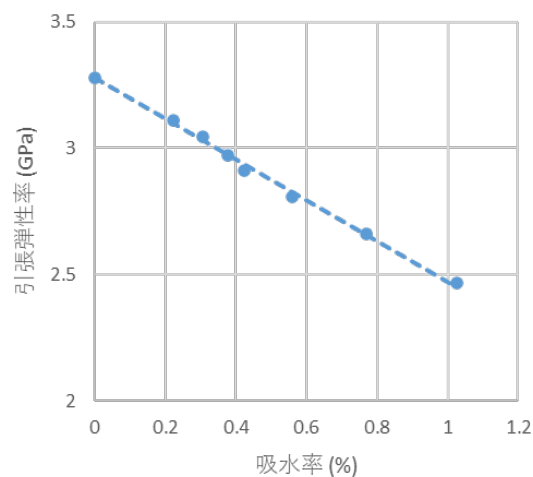


図7 吸水率に対する引張弾性率

乾燥状態にした試験片の引張試験で得られた応力-ひずみ曲線を図4に示す。乾燥状態の試験片の力学的特性は引張強さ 82.3 MPa, 引張弾性率 3.28 GPa だった。

図5に吸水率に対する引張強さの変化を示す。吸水率の増加にともない引張強さが直線的に減少する傾向が示された。状態調節開始から1週間後の引張強さは 68.4 MPa で、乾燥状態の試験片と比較して約 17% 減少した。

図6に吸水率に対する引張破壊ひずみの変化を示す。吸水率の増加にともない引張破壊ひずみが増加しているように見えるが、吸水率 0.3% 以上では誤差範囲で明瞭な傾向は示されなかった。

図7に吸水率に対する引張弾性率の変化を示す。引張強さと同様に、吸水率の増加にともない引張弾性率が減少する傾向が示された。状態調節開始から1週間後の引張弾性率は 2.81 GPa で、乾燥状態の試験片と比較して約 14% 減少した。

乾燥状態にした PA6 のダンベル形試験片を恒温恒湿室 (20℃, 65%) で状態調節を行った場合は、JIS K 7100

で推奨される状態調節時間 (88 時間) を超えても吸水率が増加し、引張強さが減少する傾向が示された。これは PA6 が吸水しやすい材料で、試験片の厚さが 4 mm であることから、吸水率が平衡状態に達するには、それ以上の長い時間が必要であることを示している。

4. まとめと今後の展開

射出成形で作製した PA6 のダンベル形試験片を乾燥状態にした後、恒温恒湿環境で状態調節を行い、状態調節時間にともなう試験片の吸水率及び力学的特性の変化を評価した。吸水率が平衡状態にある試験片の力学的特性を評価する場合は、試験規格で推奨される状態調節時間より長い時間を必要とすることが分かった。つまり、正確な物性試験をする上では、JIS に規定された状態調節時間にとらわれずに、一定の温湿度下で試験片の質量を測定して経時変化がほとんど見られないことを確認する必要がある。今後の技術支援ではここで得られた知見を情報提供したい。

海洋生分解性プラスチックの劣化に関する総合的解析

村上小枝子（化学技術部 環境安全・バイオグループ）

田中聡美，加藤千尋（化学技術部 化学評価グループ）

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。

工業化されたバイオプラスチックとしては，生分解性を有し，かつバイオマス由来原料から製造可能なことから普及が進むポリ乳酸（PLA）や，微生物により植物油脂から発酵生産可能なポリ-3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヘキサノエート（PHBH）などがある。PLAは，包装材料や農業用フィルムなどの消耗品用途に加え，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。また，PHBHは，海洋生分解性を有することから，マイクロプラスチック対策の1つとして，今後さらに利用がすすむことが期待されている。

一方でその普及にあたり，バイオプラスチックにおいても，通常の使用期間には一般的なプラスチックと同様に，一定の耐久性が求められ，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と考えられる。

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，樹脂グレージング材¹⁾，またPLA²⁾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。

本研究では，海洋生分解性プラスチック，PHBH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

PHBHは，（株）カネカから提供されたGreen Planet®（PHBH）フィルム，（厚さ100 μm）をそのまま用いた。引張試験にはJIS K 6251 引張2号形ダンベル試験片，それ以外の測定には幅70 mm，長さ150 mmの短冊試験片を

作成し，使用した。

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300～400nm），ブラックパネル温度63℃，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

各試料について，示差走査熱量計DSC3100（ブルカージヤパン（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。

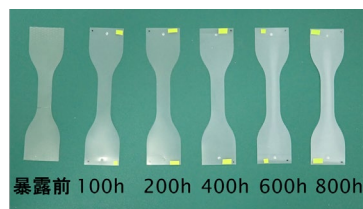


図1. 耐候試験前後の外観観察結果

図2に分子量分布，図3に数平均分子量（Mn），ならびに重量平均分子量（Mw）の変化を示す。暴露に伴い，分子量の低下が観測され，PHBHが分解していることが確認できた。また，Mwは，緩やかに低下していくが，Mnについては，暴露開始から200時間にかけての低下の度合いがやや大きく，その後は緩やかに低下することがわかった。Mn

には Mw 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。このことから、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。PHBH では昇温により、0℃付近にガラス転移によるベースラインシフト、続いて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、降温時の結晶化開始温度に着目し、暴露時間による変化を調べた。

結果を図 5 に示す。結晶化開始温度は 200 から 800 時間にかけてほぼ一定の割合で低下した。一般的に、分子量が低いと分子拡散が早いため、結晶化速度が増加する³⁾。結晶化開始温度の低下は、暴露によって低分子量成分が増加し、より低温側から結晶化が始まるようになったことに起因すると考えられる。結晶化開始温度の低下と同様に、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。

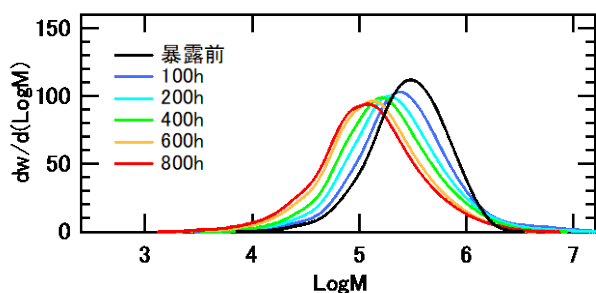


図 2. 暴露に伴う分子量分布の変化

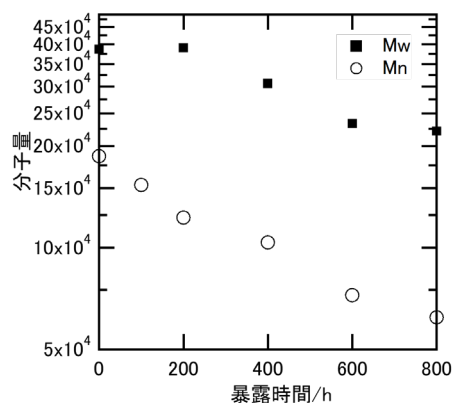


図 3. 暴露に伴う平均分子量の変化

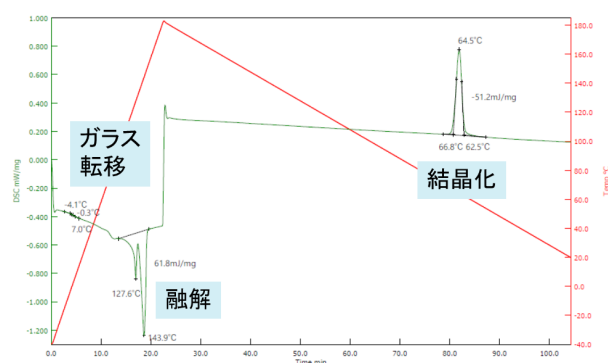


図 4. 800 時間暴露後の試料の DSC 曲線

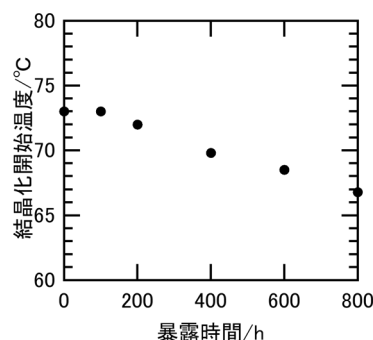


図 5. 暴露に伴う結晶化開始温度の変化

図 6-1 に暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化を示す。測定波数領域でスペクトルに顕著な違いは見られなかった。これは PHBH 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 6-1 (a) には、1720 cm^{-1} 付近のカルボニルバンドの拡大図を示した。PHBH は、1720 cm^{-1} 付近に結晶質由来、また、1740 cm^{-1} 付近に非晶質由来の吸収を持つことが報告されている⁴⁾。そこで、各スペクトルの 1740 cm^{-1} の非晶質由来ピークに対する 1720 cm^{-1} の結晶質由来ピークの強度比をとり、図 6-2 に暴露時間経過によるピーク強度比の変化を示した。暴露時間経過に伴い、強度比の増加が認められ、暴露の影響による結晶化の進行を示唆するものと考えられる。

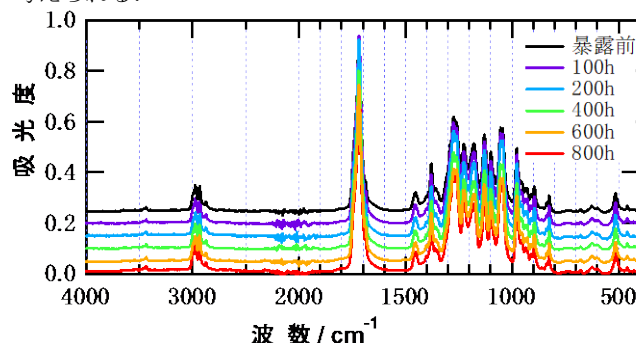


図 6-1. 暴露に伴う赤外吸収スペクトルの変化

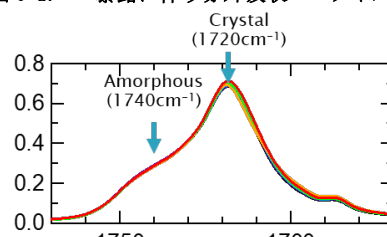


図 6-1 (a). 1720 cm^{-1} 付近の拡大図

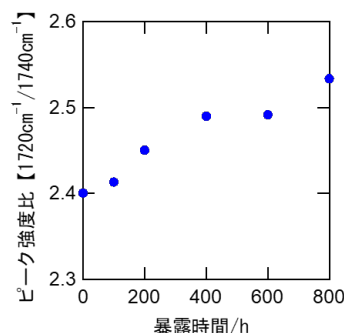


図 6-2. ピーク強度比 [1720 cm^{-1} / 1740 cm^{-1}]

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。引張強度については、ほぼ変化がみられなかった。破断伸びは、暴露に伴いわずかに低下したが、特に 100 時間までの初期と 600 から 800 h で低下の程度がやや大きいことが分かった。赤外吸収スペクトルの図 6-2 におけるピーク強度比の変化と類似しており、結晶化によりもろくなっている影響が示唆された。

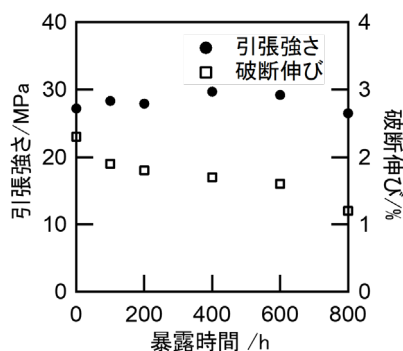


図 7. 暴露に伴う引張強度ならびに破断伸びの変化

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、海洋生分解性プラスチックである PHBH 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 PHBH 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	破断伸びの低下	100 時間
分子量測定	分子量 (Mn) の低下	100 時間
熱分析	結晶化開始温度の低下	200 時間
赤外分光測定	非晶由来ピークに対する結晶由来ピークの増加	200 時間

【参考文献】

1. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 57 (2021).
2. 村上他, KISTEC Annual Research Report, 29 (2023).
3. 山口政之, Polyfile, 48, 20 (2011).
4. H.Sato et al., Macromolecules, 37, 7203 (2004).

促進耐候性試験による ABS 板の性状及び破断面の変化

荒木 真由美（化学技術部 環境安全・バイオグループ）

武田 理香、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 化学評価グループ）

1. はじめに

プラスチックは、軽量性・成型性等の優位性から広く用いられているが、劣化に起因する破損トラブルもしばしば報告されている。アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）もその一つで、耐衝撃性や加工性に優れているが、屋外で劣化しやすい。

破断面の形状観察から破損に至る経緯を推察する破断面解析は、トラブル対策手段として期待されているが、劣化試料についての報告は少ない。

屋外使用に伴う劣化の起こしにくさを「耐候性」といい、耐候性を評価するには、太陽光・温度・湿度といった屋外環境を人工的に再現して劣化を促進させる、促進耐候性試験が活用されている。本研究では、促進耐候性試験により劣化させた ABS 試験片の機械的・化学的特性を評価するとともに、破断面を観察することにより、劣化から破損に至るメカニズムを検討した。

2. 実験

市販の ABS 押出成型板から、切削加工により JIS K7139 に記載されている多目的試験片タイプ A2 を作製した。

促進耐候性試験は、キセノンウェザーメーター X75LZ（スガ試験機㈱製）を使用した。図 1 に示すように、試験片のつかみ部に穴を開け、ワイヤーを通して固定した。光源はキセノンアーク光源ランプ、放射照度は 60W/m^2 （300～400nm）、ブラックパネル温度は 63°C 、水噴霧条件は 120 分間暴露中に 18 分間噴霧した。暴露時間は 50, 100, 200, 300, 500 時間とし、 $n=10$ で実施した。



図 1 試験片を固定した状態

各暴露時間終了後の試験片の機械的強度については、5565 型 5kN 容量万能材料試験機（インストロンリミテッド製）を用い、引張速度 10 mm/min で引張試験を実施した。促進耐候性試験を行っていない試験片を対照とした。試験片表面の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）を用い、表

面数 μm の情報が得られる ATR 法により試験片表面及び裏面の赤外吸収スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 ATR-IR

各暴露時間終了後の、試験片表面の ATR-IR スペクトル全体を図 2 に、 1716cm^{-1} 及び 966cm^{-1} 付近の拡大を図 3、図 4 に示す。

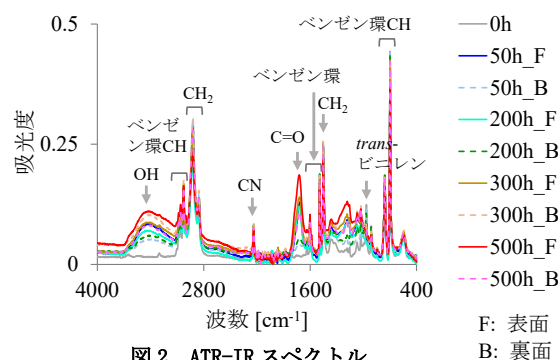


図 2 ATR-IR スペクトル

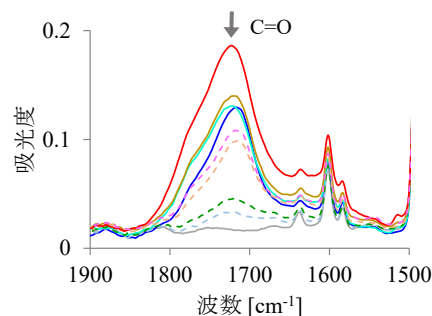


図 3 1716cm^{-1} 付近の ATR-IR スペクトル

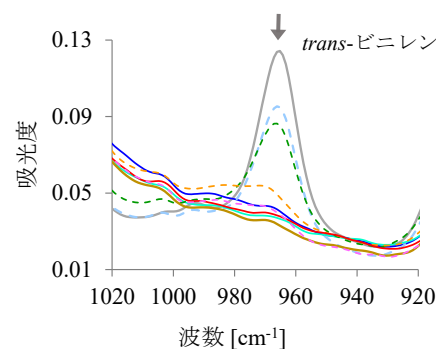


図 4 966cm^{-1} 付近の ATR-IR スペクトル

図 2, 3 に示すように、暴露により 3400cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動、 1716cm^{-1} にカルボニル C=O 伸縮振動の吸収が現れ、暴露時間とともにピーク強度は増加した。また、図 2, 4 に示すように、ブタジエンゴムの *trans*-ビニレン基に由来する 966cm^{-1} の C=CH 面外変角振動の吸収¹はピーク強度が減少し、暴露 300 時間でほぼ消失した。ブタジエンゴムの炭素-炭素二重結合は酸化され、酸化物や水酸化物が生成したと考えられる。表面 (F) と裏面 (B) のスペクトルを比較すると、表面でピーク強度の変化が大きいことから、主に光により酸化反応が進行したことが分かった。

2237cm^{-1} のアクリロニトリル由来のニトリル伸縮振動と 700cm^{-1} のスチレン由来のベンゼン環 CH 面外変角振動による吸収については、暴露による顕著な変化が見られなかった。

3.2 機械的特性

図 5 に各暴露時間終了後の代表的な応力-ひずみ曲線を示す。暴露によりネッキングがほとんどみられなくなり、脆性的な破壊挙動を示した。図 6 に引張強さ、図 7 に引張破壊ひずみを示す。

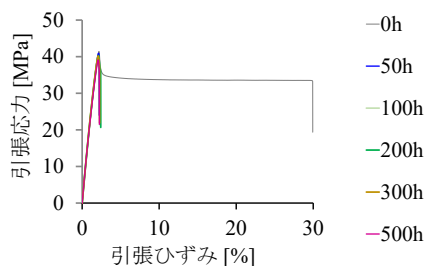


図 5 促進耐候性試験後の応力-ひずみ曲線

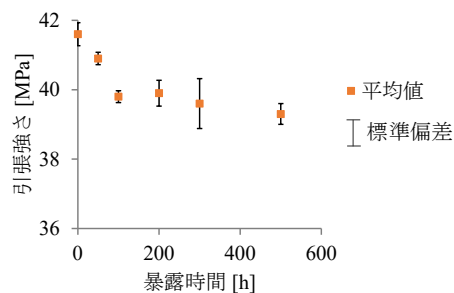


図 6 促進耐候性試験後の引張強さ

引張強さは暴露 100 時間までに数%減じ、その後漸減した。一方、引張破壊ひずみは、暴露により急激に値が低下し、暴露 50 時間で 9 割減となった。この理由として、グラフト共重合体である ABS は、アクリロニトリル・スチレン樹脂中にポリブタジエン等のゴム成分が島のように点在する海島構造をとっていることが挙げられる。IR の結果から、暴露後にはブタジエンゴムが酸化により消失したことが確認されており、このことが、延性の急激な低下を引き起こしたと考えられる。一方、アクリロニトリル並びにスチレンについては、暴露後も IR のピーク強度は変化しておらず、化学構造が変化していな

いと推察される。これより強度が維持されたと考えられる。

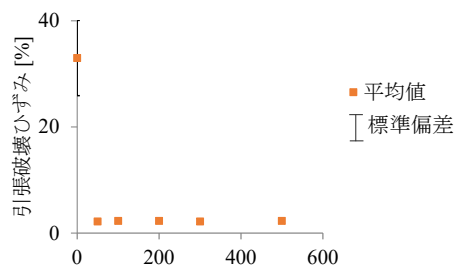


図 7 促進耐候性試験後の引張破壊ひずみ

3.3 破断面

引張試験後の破断面観察画像を抜粋して図 8 に示す。試験前は角に段差模様が観察され、起点と推察された。角付近は伸びて変形していた。50 時間暴露試験片では模様が直線的になり、角の塑性変形は見られなくなった。500 時間暴露試験片では起点が不明瞭になった。500 時間暴露試験片の破断面を拡大すると、表層は内部と色が異なっており、変色していることが確認された。暴露によりポリブタジエンが消失すると、延性が低下し、脆性的な破断面になったと考えられる。以上の結果から、酸化劣化が ABS の延性に大きく影響し、破断面の形状を変化させることが分かった。

暴露時間	破断面全体の観察画像	左図枠内の拡大画像
0h		
50h		
500h		

図 8 引張試験後の破断面

4. まとめ及び今後の展開

ABS 樹脂のダンベル試験片に対し、キセノンアーク光 $60\text{W}/\text{m}^2$, 63°C , 水噴霧ありの条件で耐候性試験を行った

ところ、50 時間暴露品から引張破壊ひずみの低下が見られ、脆性的な破断面を呈した。ATR-IR では、カルボニルやヒドロキシ基の増大及びポリブタジエン由来の炭素-炭素二重結合の消失が認められた。酸化劣化が延性に大きく影響し、破断面の形状が変化することが分かった。

本研究で得られた知見については、他の材料にも適用できるか検証したうえで、技術支援に活用していきたい。

【参考文献】

1. Saviello D, Pouyet E, Toniolo L, Cotte M, Nevin A. Anal Chim Acta. 16; 843:59-72 (2014)

研究報告 2025 目次 【川崎技術支援部】

【ノート】

- ◆簡便・迅速な光触媒性能評価法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
濱田 健吾, 落合 剛 (川崎技術支援部 光機能評価グループ)
西野 実沙 (川崎技術支援部 材料解析グループ)
南 大地 (機械・材料部 材料物性グループ)
- ◆Pt/Ti 電極のオゾン生成能と表面構造の関係・・・・・・・・・・・・43
西野 実沙 (川崎技術支援部 材料解析グループ)
濱田 健吾, 落合 剛 (川崎技術支援部 光機能評価グループ)
- ◆ペロブスカイト太陽電池の温度係数調査・・・・・・・・・・・・45
戸邊 智之 (川崎技術支援部 光機能評価グループ)

簡便・迅速な光触媒性能評価法の開発

濱田 健吾, 落合 剛 (川崎技術支援部 光機能評価グループ)

西野 実沙 (川崎技術支援部 材料解析グループ)

南 大地 (機械・材料部 材料物性グループ)

1. はじめに

二酸化チタン (TiO_2) は、1972 年の本多・藤嶋効果の発見以来、環境浄化材料として広く用いられてきた。 TiO_2 の超親水性と酸化分解力により、セルフクリーニング機能を有した外壁やタイルの製造が可能となり、その強力な酸化分解力は空気清浄機にも応用されている。近年、室内環境の深刻化・多様化に伴い、空気浄化技術には高い性能が求められている。しかし、性能評価には、複雑なガス分解試験と高価な分析機器、長時間の測定が必要となり、製品開発の大きな障壁となっている。

レサズリン (Rz) インクを用いた評価法は、指示薬の色相変化を測定することで光触媒のセルフクリーニング性能を評価する手法である。この手法は、ISO21066 として国際標準化されており、メチレンブルーなどの従来の有機色素と比較して、測定時間が短く、酸素の影響を受けにくいという利点がある。しかし、従来の Rz インク試験は主に薄膜や低性能な光触媒試料の評価に限定され、高性能な試料の評価には適用が困難であった。

一方、光触媒分解プロセスの多くが OH ラジカル作用によって進行することから、光触媒表面で生成される OH ラジカル量の測定は、性能評価として合理的な手法といえる。テレフタル酸二ナトリウムを用いた蛍光プローブ法²⁾は、OH ラジカルとテレフタル酸から生成した 2-ヒドロキシテレフタル酸の蛍光強度を測定する手法である。これは、他の OH ラジカル測定法に比べて、高価な分析機器が不要、多様な形状の試料に適用可能、簡便な操作で試験が可能などの特徴がある。

本研究では、高性能な光触媒試料の空気浄化性能を評価するための簡便かつ迅速な代替評価法として、pH を調整した Rz インク試験と蛍光プローブ法による OH ラジカル測定の有効性を検証した。具体的には、異なる性能の TiO_2 薄膜を作製し、標準的な評価であるアセトアルデヒド分解試験と両試験の測定結果の相関性を確認した。

2. 実験及び結果

本研究では、スピンコート条件と TiO_2 スラリー濃度を制御することで、異なる性能の TiO_2 薄膜を作製した。基板として 25 mm×25 mm に切断したスライドガラスを使用した。光触媒分散液 (TKD-701, テイカ(株)) を原液 (T1), 2 倍希釈 (T2), 5 倍希釈 (T5), 10 倍希釈 (T10) の 4 種類の濃度に調製した。スピンコートは二段階で行い、第一段階を 500 rpm・5 秒、第二段階を 1000, 2000, 4000 rpm のいずれかで 10 秒実施した。これにより、1000 rpm-T1,

2000 rpm-T1, 4000 rpm-T1, 4000 rpm-T2, 4000 rpm-T5, 4000 rpm-T10 の 6 種類の TiO_2 薄膜を作製した。成膜後、室温で乾燥させ、前処理として UV を照射した (12 時間, 1.0 mW/cm^2)。作製した試料は、FIB-SEM を用いた断面観察、X 線回折 (XRD) に加えて、以下の 3 つの手法で光触媒性能を評価した。

アセトアルデヒド分解試験：0.5 L 反応器内に試料を設置し、UV 照射下 (1.0 mW/cm^2) におけるアセトアルデヒドガス濃度の変化を測定した (初期濃度 100 ppm)。

Rz インク試験：ヒドロキシエチルセルロース、グリセロール、ポリソルベート 20 を含む水溶液に Rz を溶解しインクを調製した。高性能試料の評価のため、インクに NaOH 水溶液を添加して pH を 12.7 に調整した。このインクを光触媒試料にスピンコート (1500 rpm, 10 秒) し、UV 照射下 (1.0 mW/cm^2) で塗膜の色相変化を測定した。

蛍光プローブ法：テレフタル酸二ナトリウム (NaTA) 水溶液 (5 mM, 20 mL) に光触媒試料を浸漬し、UV を 1 時間照射した (1.0 mW/cm^2)。生成した 2-ヒドロキシテレフタル酸の蛍光強度を測定し、OH ラジカル濃度を推定した。

2.2 結果

断面観察の結果、 TiO_2 の膜厚はスピンコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に伴って増加した。全ての試料で内部に空隙が観察され、多孔質な TiO_2 薄膜が形成されていることが確認された。XRD により、作製した薄膜はアナターゼ型 TiO_2 の純相であることが判明した (図 1)。

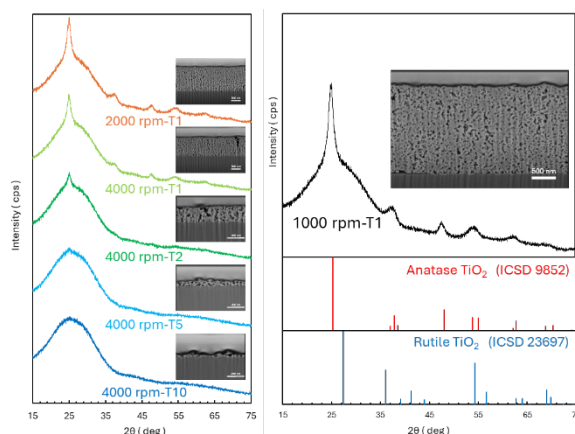


図 1 作製した試料の断面画像と XRD パターン

アセトアルデヒドの分解速度は、スピコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に伴って向上した。膜厚が最も厚い 1000 rpm-T1 試料は 60 分後に初期濃度の約 90% を分解したのに対し、最も薄い 4000 rpm-T10 試料は約 15% の分解にとどまった。擬一次反応速度定数は膜厚および XRD のピーク強度と強い正の相関を示した (図 2)。

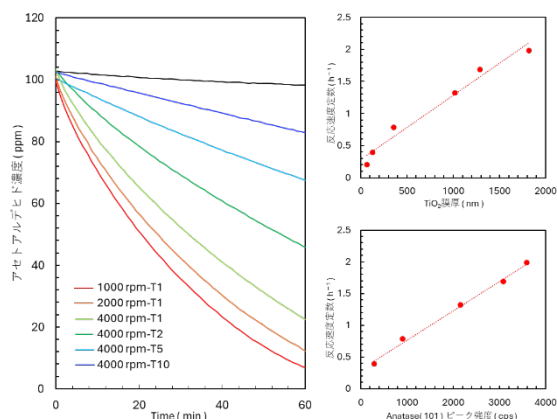


図 2 アセトアルデヒド分解性能試験

標準的な Rz インクを高性能試料に適用した場合、インクは塗布の途中で青から無色へと急速に変化し、定量的な評価が困難であった。そこで、pH を調整したところ、pH12.7 以降で塗膜は青色を維持することが判明した (図 3)。pH を調整した Rz インクを用いて 6 種類の試料を評価した結果、色相変化の速度は膜厚に依存し、アセトアルデヒド分解速度と強い相関 ($R^2=0.91$) を示した (図 4)。

蛍光プローブ法による OH ラジカル測定の結果、蛍光強度はスピコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に

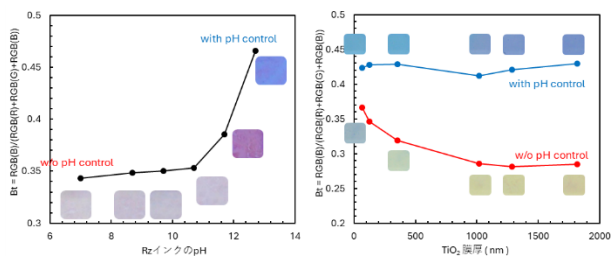


図 3 Rz インクの pH の色相への影響

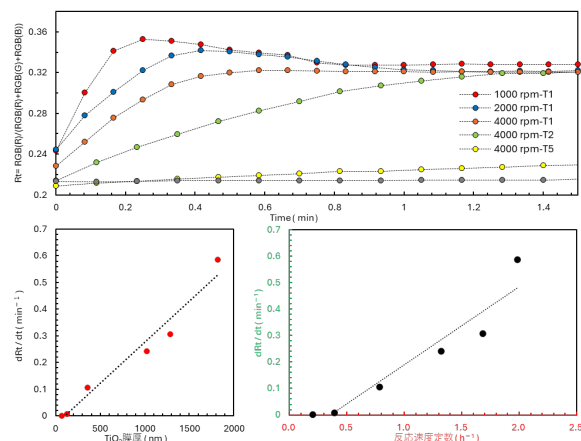


図 4 Rz インク性能試験

伴って増加した。算出した OH ラジカル濃度はアセトアルデヒド分解速度定数と強い相関 ($R^2=0.98$) を示した (図 5)。

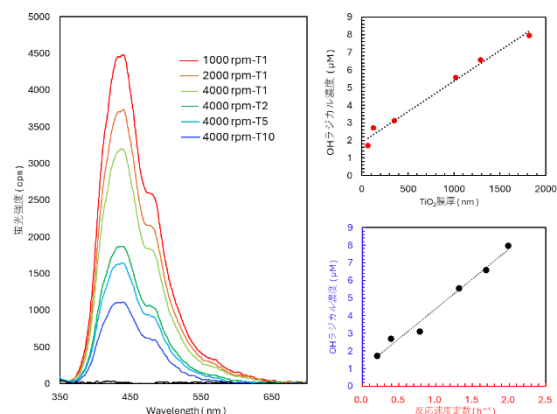


図 5 蛍光プローブ法による OH ラジカル測定

3. 考察及び今後の展開

作製した TiO₂ 薄膜の多孔質構造は、表面積の増加、反応物の拡散促進、光散乱・吸収を向上させ、試料の高性能化に寄与し、結果として TiO₂ 膜厚の違いにより、異なる性能の光触媒試料が作製されたと考えられる。

図 2~5 より、pH を調整した Rz インク試験と蛍光プローブ法によるラジカル測定は、光触媒空気浄化性能の簡便かつ迅速な代替評価法として有効であると考えられる。pH を 12.7 に調整した Rz インクは、還元電位の変化により反応速度を制御し、高性能試料における定量的な評価を可能にした。ただし、1000 rpm-T1 では、青→ピンク→無色への連続的な色相変化が観測されており、これはレゾルフィンを経由したジヒドロレゾルフィンへの二段階の還元反応を示唆している^{1,3)}。そのため、極めて高性能な試料では、色相変化の初期勾配に二段階目の還元反応が含まれる可能性があり、Rz インク試験の相関係数 ($R^2=0.91$) が OH ラジカル測定 ($R^2=0.98$) より低くなった可能性がある。アセトアルデヒド分解速度と OH ラジカル生成量の強い相関は、OH ラジカルが分解反応の主要活性種として機能することを示唆している。ただし、試験において、粉体試料では光散乱の影響を考慮する必要があり、遠心分離や校正用溶液による補正などの対策が推奨される。

今後の展望として、これら評価手法の広範化のために、他の光触媒材料・形状など、異なる評価条件下での有効性を検証する必要がある。特に、可視光応答型光触媒や複合材料系への適用化の検討が課題として挙げられる。本研究の成果は、光触媒の製品開発におけるスクリーニングや品質管理に貢献し、環境浄化技術の発展に寄与することが期待される。

【参考文献】

- 1.A. Mills, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2849–2864 (2015).
- 2.K. Hamada, et al. *Catalysts*, 10, 1265 (2020).
- 3.K. Hamada, et al. *Catalysts*, 15, 288 (2025).

【外部発表】口頭発表 2 件，論文発表 1 件

Pt/Ti 電極のオゾン生成能と表面構造の関係

西野 実沙（川崎技術支援部 材料解析グループ）

濱田 健吾，落合 剛（川崎技術支援部 光機能評価グループ）

1. はじめに

白金や金などの貴金属の粒子サイズを小さくしていくと、表面特性が変化し、触媒として高い活性を有することが知られている。そのため、貴金属ナノ構造体は、燃料電池・医薬品や機能材料などの化学品合成の触媒・エネルギー変換・汚染物質の除去・カーボンニュートラルのための機能性材料などへの応用をめざし、研究開発が行われている。中でも、白金族貴金属触媒は、電解オゾン発生、二酸化炭素の接触水素化、自動車排ガスの浄化触媒、燃料電池の電極触媒など、幅広い応用ができる。しかし、貴金属ナノ構造体の作製には、環境負荷が大きいなどの課題があるため、低コストで簡便に貴金属ナノ構造体を作製する手法が求められている。弊所では、電撃連打法と呼ばれる手法を用いることで、簡便に Pt ナノ構造を形成することに成功している^[1]。また、電撃連打法で作製した電極を用いて水を電解することで、高効率にオゾンを生成することに成功している。しかし、電極の構造と性能にどのような関係があるかなどのメカニズムがわかっておらず、電撃連打法をその他の貴金属へ応用することが難しいという課題がある。そのため、本報では、形成した Pt ナノ構造の表面形態や化学結合状態を調査し、電極構造と電極性能を関連付けることを目指した。

2. 実験方法

図 1 に電撃連打法の概略図を示す。まず、陽極酸化により Ti 板表面に酸化皮膜を形成させる。酸化皮膜を形成し

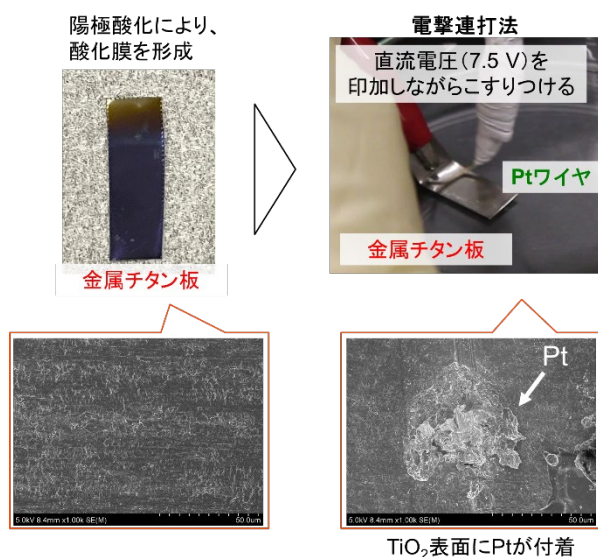


図 1 電撃連打法の概略図

た Ti 板に電圧を印加しながら Pt 棒をこすり合わせると、Ti 板表面に Pt が付着し、オゾン生成電極として使用できるようになる。本報では、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、電極の表面構造を調査し、電極触媒の性能である生成したオゾン濃度と電極の表面構造との関係性を明らかにした。さらに、X 線光電子分光法（XPS）を用いて、電極表面の化学結合状態を調査し、多角的にオゾン生成のメカニズムについて考察した。

3. オゾン濃度測定結果

図 2 に測定したオゾン濃度を示す。電撃連打法で作製した電極では 20 ppm 以上のオゾンが生成していた。一方で、40 分電解後では、オゾンがほぼ生成しておらず、電極の耐久性は低くなっていた。生成したオゾン濃度と電極構造を関連付けるため、電解前の電極と、オゾンが高濃度で生成している状態である電解時間が 5 分の電極、オゾンが生成しなくなるまで 40 分間電解を続けた電極の表面構造を調査した。

4. 電極表面・断面構造

図 3 に電解による電極表面の構造変化を示す。電解前は Ti 板表面に Pt が付着していることが確認されたが、40 分電解した後の電極表面では、Pt が確認されなかった。これより、電解によって、Pt が電解液中に溶解することでオゾンが生成しなくなったと考えられる^[2]。また、電解前は平坦だった Pt 表面が 5 分間の電解によって三次元の Pt ナノ構造に変化していることが確認された。電解により生成した三次元のナノ構造により、反応に寄与する物質や電子の移動が促進されることでオゾンが高効率に生成したと考

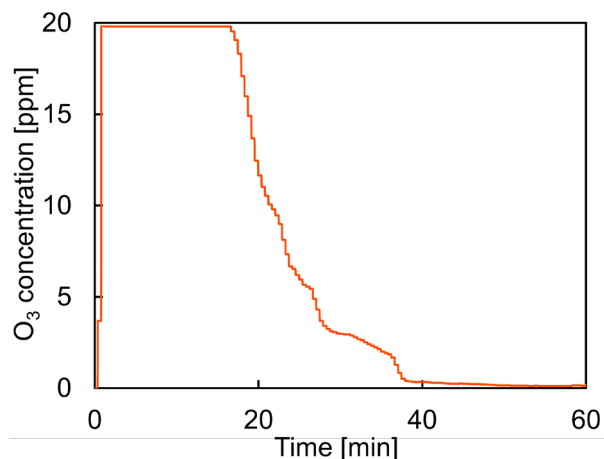


図 2 オゾン濃度測定結果

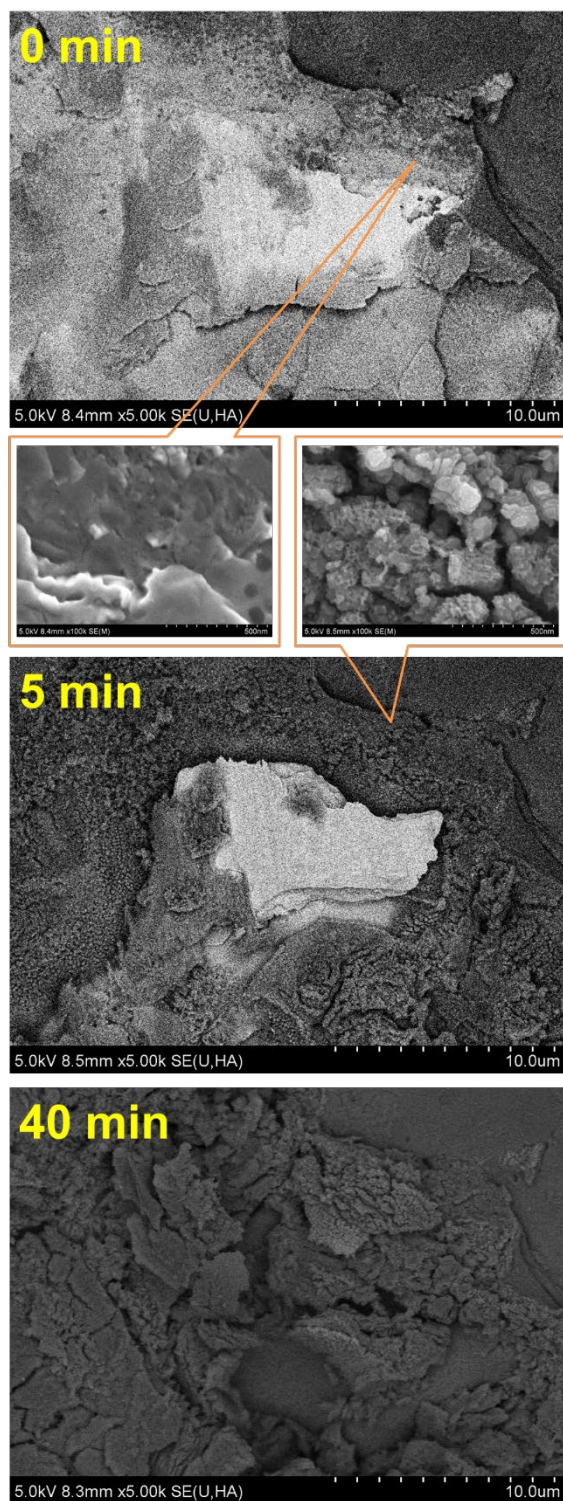


図 3 電解前後の電極表面構造

えられる^[3]。電解によって生成するオゾン濃度と電極表面の構造と調査することで、電極性能と構造を関連付けることができた。さらに、XPSを用いて、電極表面の化学結合状態を調査した。電撃連打法により、電極表面に付着したPtの部分を選定した。その結果を図4に示す。Ptをすり付ける前の陽極酸化膜を形成しただけのTi板と比較して、電撃連打法で作製した電極のTiのピークは高エネルギー側にシフトしていることがわかった。同様に、Ptのピークは低エネルギー側にシフトしており、TiからPtへ電子が

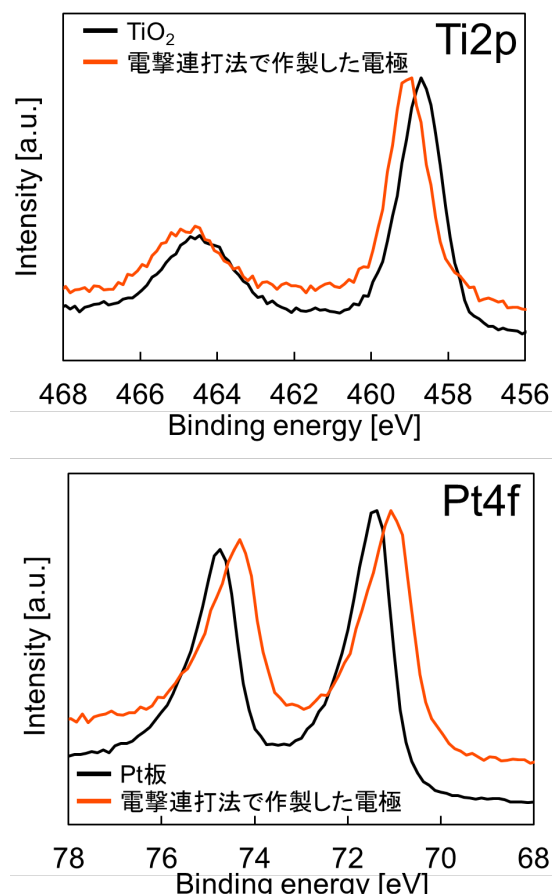


図 4 電極表面の化学結合状態

移動したことが示唆された。これより、異なる原子間での電子の相互作用があるために、オゾン生成効率が高くなったと考えられる^[3]。電極の構造だけではなく、化学結合状態からもオゾン生成に有用と考えられる状態を解明することができ、電極性能と電極の状態を関連付けることに成功した。

5. まとめ

電極表面の構造の変化と化学結合状態を解析した結果、Ptの三次元的ナノ構造やPt-Ti間の電子相互作用が高性能な電極触媒において重要な役割を果たしていることがわかり、それらの特性と電極性能との関係性を明確にすることができた。

【参考文献】

1. M. Hayashi, T. Ochiai, S. Tago, H. Saito, T. Yahagi, and A. Fujishima, *Chemistry Letters*, 48 (6), 574–577 (2019).
2. S. Mitsuhashi, Y. Koizumi, S. Uzuka, and K. I. Ota, *Electrochimica Acta*, 54, 455–460 (2008).
3. L. Huang, M. Wei, R. Qi, C. L. Dong, D. Dang, C. C. Yang, C. Xia, C. Chen, S. Zaman, F. M. Li, B. You, and B. Y. Xia, *Nature Communications*, 13, 6703 (2022).

【外部発表】口頭発表 2件

ペロブスカイト太陽電池の温度係数調査

戸邊 智之（川崎技術支援部 光機能評価グループ）

1. はじめに

次世代太陽電池として注目を集めているペロブスカイト太陽電池は2012年に光電変換効率が10%を超えて以降研究開発が活発化し、近年においては26%を超える報告も出てきている¹⁻³。さらに、大面積化およびモジュール化に向けた研究開発も進展しており実用化が目前に迫っている。

太陽電池の温度係数は、セルやモジュールの温度上昇に対して出力がどの程度変化するかを示す指標である。実使用環境下では太陽電池の温度が60℃程度まで上昇することが知られており、その際に太陽電池の各パラメーター（短絡電流： I_{sc} 、開放電圧： V_{oc} 、最大電力： P_{max} など）がどのように変化するかを調査することは、太陽光発電システムの設計や出力予測において非常に重要である^{4,5}。

本研究では、 $CS_{0.15}FA_{0.85}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ のペロブスカイト太陽電池単セルを用い温度係数を測定した⁶。

2. 実験方法

図1に本実験に使用したペロブスカイト太陽電池 $CS_{0.15}FA_{0.85}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ の単セル外観と、測定システムを示す。

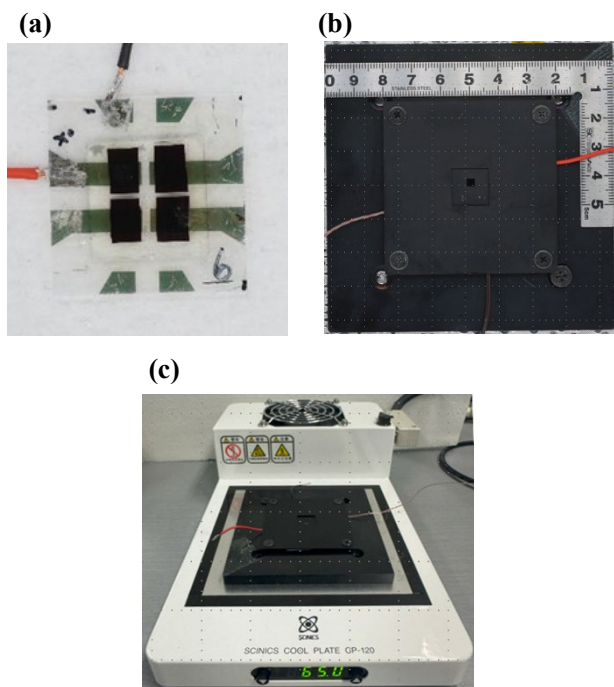


図1 ペロブスカイト太陽電池外観写真と測定システム。(a) ペロブスカイト太陽電池サンプル、(b) フォトマスクを取り付けたサンプル、(c) ペルチェ素子に設置した測定システム。

ペロブスカイト太陽電池はフォトマスクを装着した後サンプルホルダーに設置し、裏面にT型熱電対を固定し温度をモニタリングした。温度変化には、ペルチェ素子およびホットプレートを用い15℃～125℃まで温度を変化させ測定を行った。光照射にはソーラーシミュレータを用い疑似太陽光を照射し、温度ごとの性能を電流密度-電圧(J-V)測定によって評価した。

3. 結果および考察

図2に15℃～125℃まで温度変化させたときのJ-V特性および、各温度における太陽電池特性を示す。

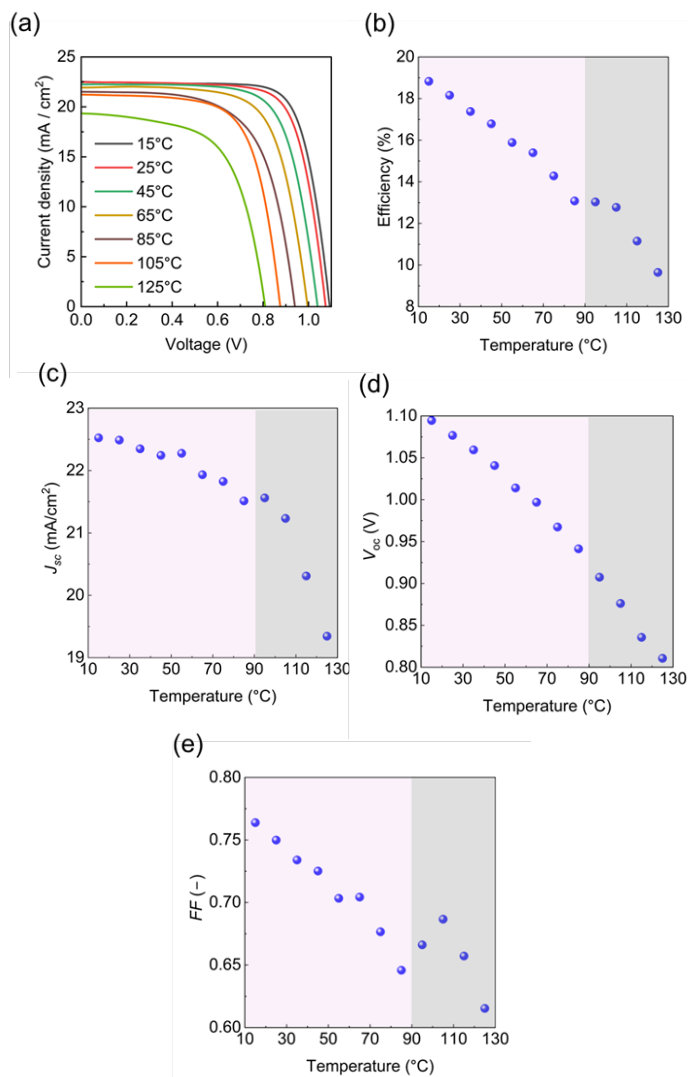


図2 15℃～125℃まで温度変化させたときのJ-V特性および各温度における太陽電池特性。(a)J-V特性のReverse、(b)変換効率、(c)短絡電流密度、(d)開放電圧、(e)フィルファクター。

各温度における太陽電池特性は 85 °C まで連続的に変化していることが確認された。85 °C までの温度係数を計算した結果、電流温度係数は $-0.06\% / ^\circ\text{C}$ 、電圧温度係数は $-0.02\% / ^\circ\text{C}$ 、出力温度係数は $-0.44\% / ^\circ\text{C}$ であった。

一方、95°C 以上では不連続に性能が変化する現象が確認された。著者らの研究において、この領域ではキャリア（電子と正孔）の再結合割合を表す理想係数が 2 を超えていることが判明した⁴。このことから、この現象は新しい p-n 接合界面の生成を示唆しており、これが性能低下の原因であると考えられる。

広く普及している結晶シリコン太陽電池の電流温度係数は $0.15\% / ^\circ\text{C}$ 、電圧温度係数は $-0.41\% / ^\circ\text{C}$ 、出力温度係数は $-0.48\% / ^\circ\text{C}$ 程度と報告されている⁷。今回測定したペロブスカイト太陽電池の出力温度係数は結晶シリコン太陽電池と同程度ある一方、電流温度係数が負の値を示していることが分かった。一般的に結晶シリコン太陽電池の電流温度係数は正であるため、ペロブスカイト太陽電池の出力低下要因は主に、温度上昇に伴う電流の低下であることが明らかとなった。

4. 今後の展開

今後は照度ごとの温度係数を算出することで、出力予想の精度向上を目指していく予定である。

弊所ではキセノン・ハロゲン 2 光源型ソーラーシミュレータを保有しており、通常キセノン 1 光源型ソーラーシミュレータより太陽光に近いスペクトルで光照射することが可能である。さらに恒温槽内に光照射できる機構を有しているため実使用環境下に近い測定が可能である。本装置を使用していくことでペロブスカイト太陽電池のみならず様々な太陽電池の製品開発支援を行ってきたい。

【参考文献】

- 1.M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science*, 338, 643 (2012).
- 2.H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry- Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2, 591 (2012).
- 3.National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Best Research Cell Efficiency Chart”
https://www.nrel.gov/pv/cell_efficiency.html
- 4.M. Babics, M. De Bastiani, E. Ugur, L. Xu, H. Bristow, F. Toniolo, W. Raja, A. S. Subbiah, J. Liu, L. V. Torres Merino, E. Aydin, S. Sarwade, T. G. Allen, A. Razzaq, N. Wehbe, M. F. Salvador, S. De Wolf, *Cell Rep. Phys. Sci.* 4, 101280. (2023).
- 5.M. Jošt, B. Lipovšek, B. Glažar, A. Al-Ashouri, K. Brecl, G. Matič, A. Magomedov, V. Getautis, M. Topič, S. Albrecht, *Adv. Energy Mater.* 10, 2000454 (2020).
- 6.T. Tobe, N. Shibayama, Y. Nakamura, M. Ikegami, H. Kanda, T. Miyasaka, *Chem. Asian J.* 19, 5 (2024).

7.A. Virtuani, D. Pavanello, G. Friesen, *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 4248. (2010).

【外部発表】 論文発表 1 件

研究報告 2025 目次【抄録】

機械・材料技術部

- ◆Physicochemical and Structural Properties of Silica Films Prepared from Perhydropolysilazane Using Vacuum Ultraviolet Irradiation

電子技術部

- ◆Material and Antibacterial Properties of Spinel-Structure Ca-Doped ZnCo_2O_4 Thin Films
- ◆Surface Patterning of Wide-Gap Semiconducting $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Thin Films by Area Selective Crystallization via Room-Temperature Excimer Laser Annealing and Low Toxic Wet-Etching Processes
- ◆Room Temperature Nanoimprint Aided by Electron Beam Irradiation for Polysilsesquioxane

化学技術部

- ◆Chromia Photodeposition on a Gold-Inserted Iron Disilicide and Rutile Titanium Dioxide Heterojunction Photocatalyst and Its Water-Splitting Reaction

川崎技術支援部

- ◆Synergistic Effects of Photocatalysis, Ozone Treatment, and Metal Catalysts on the Decomposition of Acetaldehyde
- ◆Commercialization Aspects for TiO_2 -Based Indoor Air Purification
- ◆Investigation of the Temperature Coefficients of Perovskite Solar Cells for Application in High-Temperature Environments
- ◆Modified Resazurin Ink Testing and the Fluorescence Probe Method for Simple and Rapid Photocatalytic Performance Evaluation

◆ Physicochemical and Structural properties of Silica Films Prepared from Perhydropolysilazane Using Vacuum Ultraviolet Irradiation

Yu-Zhan Su
Ruei-Sung Yu
電子材料グループ
金子 智

機械・材料技術部 解析評価グループ
長沼 康弘
化学技術部 化学評価グループ
加藤 千尋
機械・材料技術部 解析評価グループ
渡邊 敏行
電子技術部 電子材料グループ
金子 智
化学技術部 化学評価グループ
田中 聡美

掲載紙: Thin Solid Films, Vol. 802, 140453, 11pages, (2024). DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140453

Silica films were prepared by irradiating perhydropolysilazane (PHPS) with vacuum ultraviolet (VUV) light under a controlled atmosphere. The quality of the resulting films and the mechanisms behind their photochemical conversion were investigated. The results revealed that silica forms on the top surface, while either silica or silicon oxynitride forms within the film, depending on the oxygen concentration. PHPS was converted to silica from both the surface and substrate sides. Silica formation occurred even far from the irradiation source. These findings demonstrate that the formation involves two processes: bond cleavage induced by VUV photons and oxidation due to oxygen diffusion from the surface. Spectroscopic and structural measurements indicated that the properties of the prepared film were comparable to those of a film prepared through heat treatment at 500 °C. Additionally, the VUV-assisted formation process suppressed film shrinkage during the conversion of PHPS to silica.

◆ Material and Antibacterial Properties of Spinel-Structure Ca-Doped ZnCo_2O_4 Thin Films

China Medical University, Taiwan
Kao-Pin Hwang
Asia University, Taiwan
Hung-Chih Lin

掲載誌: ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 13, 044003 (2024).

コバルト(Co)をカルシウム(Ca)で置換した Ca ドーピング $\text{Zn}(\text{Co},\text{Ca})_2\text{O}_4$ 酸化物薄膜をゾルゲル法により水晶基板上に成膜し、抗菌性について報告している。Ca をドーピングすると酸化物薄膜の粒径が縮小し、表面微細構造が平坦化され、薄膜の青色および紫外線吸収能力が低下し、 $\text{Zn}(\text{Co},\text{Ca})_2\text{O}_4$ の吸収特性が減少することが分かった。

今回、ドーピングを最大 20%まで試みたが、導電性とキャリア濃度が増加する 7%が最適値であった。その結果、紫外線照射下および光源のない環境下において、この膜は大腸菌に対して光源の有無に関わらず高い耐性を示した。

◆ Surface Patterning of Wide-Gap Semiconducting $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Thin Films by Area Selective Crystallization via Room-Temperature Excimer Laser Annealing and Low Toxic Wet-Etching Processes

電子技術部電子材料グループ
塩尻 大士
金子 智
東京工業大学 物質理工学院 材料系
甲斐 稜也
松田 晃史
吉本 護

掲載紙: (Open Access) Applied Physics Express 18(1) 015501 (2025) (DOI: 10.35848/1882-0786/ada247)

従来、金属酸化物パワー半導体材料である β 相酸化ガリウム ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) の表面微細加工には高反応性の酸 (フッ酸・硫酸等) やプラズマガスが必要とされてきた。本研究では、非晶質 Ga_2O_3 薄膜への位置選択的な深紫外レーザー照射による結晶化と酸溶液エッチングプロセスからなる、室温・低毒性の β 相酸化ガリウム薄膜の表面パターンニング

グ法を開発した。本技術により、毒性試薬を用いた作業や浄化設備を必要としないウルトラワイドギャップ（禁制帯幅 $> 4 \text{ eV}$ ）半導体に特化した環境低負荷な新規微細加工法が実現可能となった。

◆Room Temperature Nanoimprint Aided by Electron Beam Irradiation for Polysilsesquioxane,

電子材料グループ

安井 学
西 義武
黒内 正仁
金子 智
三橋 雅彦

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 63, 10SP04 (2024).

近年、無機ナノ周期構造の応用研究が活発になっている。本研究では、無機ナノ周期構造の形成技術として、高沸点溶媒に溶解したポリシルセスキオキサン(PSQ)を用いた室温ナノインプリントを提案した。PSQは加水分解に安定な有機-無機ハイブリッド材料として知られており、高電子線照射により架橋したPSQナノパターンは 200°C の加熱下でも形状を維持していた。また、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による分析の結果、シロキサン結合(Si-O-Si結合)がPSQの骨格を構成していることが確認できた。さらに、電子線照射により架橋したPSQのSi-O-Si結合のピーク波数は 1115cm^{-1} から 1135cm^{-1} へと高波数側にシフトしていた。この結果は、電子線照射したPSQの物性が石英に近づいていることを示唆し、ドライエッチングに不可欠なハードマスクへ応用できる可能性を示している。

◆Chromia Photodeposition on a Gold-Inserted Iron Disilicide and Rutile Titanium Dioxide Heterojunction Photocatalyst and Its Water-splitting Reaction

化学技術部 新エネルギーグループ

秋山 賢輔
機械・材料技術部 ナノ材料グループ
奥田 徹也
機械・材料技術部 解析評価グループ
長沼 康弘

川崎技術支援部 材料解析グループ

伊藤 裕子
牛山 幹夫
山梨大学クリーンエネルギー研究センター
入江 寛

掲載紙：ACS Applied Energy Materials, Vol. 8, No. 9, pp. 6016–6024 (2025)

A solid-state Z-scheme system is constructed using a sputtering method in which rutile titania (TiO_2) and beta-iron disilicide ($\beta\text{-FeSi}_2$), which act as oxygen- and hydrogen-evolution photocatalysts, respectively, are combined with gold (Au), which acts as a solid electron mediator ($\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$). Platinum (Pt) is selectively deposited onto $\beta\text{-FeSi}_2$ using the photoexcitation of only $\beta\text{-FeSi}_2$ to prepare Pt-loaded $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, followed by selective loading of chromium oxide (CrO_x) onto Pt. In this study, we attempted that CrO_x was photodeposited onto both TiO_2 and Pt on $\beta\text{-FeSi}_2$ by the photoexcitation of both TiO_2 and $\beta\text{-FeSi}_2$ to prepare Pt/ $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CrO}_x$. We confirmed that CrO_x was precipitated on the surface of not only the $\beta\text{-FeSi}_2$ grain but also TiO_2 around the $\beta\text{-FeSi}_2$ grain in Pt/ $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CrO}_x$. The Pt/ $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CrO}_x$ with 2 wt% CrO_x photocatalyst greatly enhanced the overall water-splitting activity (more than 10 times) compared with $\text{CrO}_x/\text{Pt}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$ with 0.4 wt% CrO_x .

◆Synergistic Effects of Photocatalysis, Ozone Treatment, and Metal Catalysts on the Decomposition of Acetaldehyde

川崎技術支援部 光機能評価グループ

落合 剛
川崎技術支援部 光機能評価グループ
濱田 健吾
富士工業株式会社
奥井 岐文

掲載紙：Catalysts, Vol. 15, No. 2 pp. 141 (2025)

This study explores the synergistic interactions between photocatalysis, ozone treatment, and metal catalysts in the decomposition of acetaldehyde, a representative volatile organic compound (VOC). The study addresses the growing need for efficient air purification

technologies by integrating advanced oxidation processes. Metal catalysts, particularly manganese oxide-based materials, were combined with photocatalysis and ozonation to investigate their impact on acetaldehyde removal efficiency. Experimental results revealed that the treatment integrating these methods significantly outperformed conventional single-process treatments. Metal catalysts facilitated the initial oxidation of acetaldehyde, while photocatalysis accelerated subsequent stages, including the mineralisation of intermediates. Ozone contributed additional reactive oxidative species, further enhancing decomposition rates. These findings provide valuable insights into the design of efficient VOC removal systems, demonstrating that integrating metal catalysts with photocatalytic and ozonation processes offers a promising strategy for improving air purification technologies. This approach has potential applications in environmental remediation and indoor air quality management.

◆Commercialization Aspects for TiO₂-Based Indoor Air Purification

河南大学化学与分子科学学院
Chinnadurai Ayappan
河南大学能源科学与技术学院
Shree Kesavan Kannan
川崎技術支援部 光機能評価グループ
落合 剛
東北師範大学物理学院
張 昕彤
河南大学化学与分子科学学院
邢 瑞敏
刘 山虎
東京理科大学スペースシステム
創造研究センター
藤嶋 昭

掲載紙 : Trends in Chemistry, Vol. 7,
No. 3 pp. 134 (2025)

TiO₂-based photocatalytic oxidation (PCO) has great potential and prospects for the elimination of indoor air pollutants under ambient conditions without complex reactions. Various novel photocatalytic structures have been extensively developed on the laboratory scale. However, future commercial applications of this

technology are limited due to complicated indoor air pollutants, photocatalytic reactors, and environmental complexity. This review mainly summarizes the practical issues of TiO₂-based indoor air purification, with special emphasis on photon utilization, deactivation-resistance and regeneration, photocatalyst immobilization, upgraded reactor configuration, and PCO hybridized with other techniques. Finally, future perspectives of TiO₂-based air purification are proposed to demonstrate the innovative commercialization direction. This review endeavors to provide more reference value for the commercialization of TiO₂-based multifunctional reactors for indoor air purification.

◆ Investigation of the Temperature Coefficients of Perovskite Solar Cells for Application in High-Temperature Environments

Kawasaki Technical Support Department
Photofunctional Materials
Evaluation Group
Toin University of Yokohama
Tomoyuki Tobe
Toin University of Yokohama
Tsutomu Miyasaka
Masashi Ikegami
Naoyuki Shibayama
Japan Synchrotron Radiation
Research Institute
Yuiga Nakamura
Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne
Hiroyuki Kanda

掲載紙 : Chem Asian Journal, Vol. 19,
No. 19, (2024)

Perovskite solar cells are actively investigated for their potential as highly efficient and cost-effective photovoltaic devices. However, a significant challenge in their practical application is enhancing their durability. Particularly, these cells are expected to be subjected to heating by sunlight in real-world operating environments. Therefore, high-temperature durability and device operation under such conditions are critical. Our study aims to improve the durability of perovskite solar cells for practical applications by examining their

temperature coefficients at elevated temperatures using MA-free compositions. We assessed these coefficients and investigated their correlation with the ideality factor, revealing that carrier recombination markedly affects the temperature behavior of these cells. Our methodology involves simple J-V measurements to evaluate device degradation at high temperatures, paving the way for further research to enhance device performance in such environments.

modified-pH Rz ink enabled facile analysis by ensuring controlled reactivity. Both the modified Rz ink method, which enables quantitative evaluation within five minutes even for high-performance materials, and the fluorescence probe method are suitable as reliable screening tools for photocatalytic air purification materials. These simplified evaluation methods will aid in developing more efficient photocatalysts and advancing environmental purification technologies.

◆Modified Resazurin Ink Testing and the Fluorescence Probe Method for Simple and Rapid Photocatalytic Performance Evaluation

川崎技術支援部 光機能評価グループ
濱田 健吾
川崎技術支援部 材料解析グループ
西野 実沙
機械・材料技術部 材料物性グループ
南 大地
川崎技術支援部 光機能評価グループ
落合 剛

掲載紙 : Catalysts, Vol.15, No.3,
pp. 288 (2025)

Evaluating the air purification performance of photocatalytic materials typically requires complex gas decomposition tests involving expensive analytical equipment and lengthy testing periods. In this study, photocatalytic performance evaluation methods involving resazurin (Rz) ink and fluorescence probe techniques were investigated as alternatives to conventional gas decomposition tests. TiO₂ films with varying performance levels were fabricated by controlling TiO₂ slurry concentration and the amount of photocatalyst deposited through spin coating. Photocatalytic performances of the synthesised films were then evaluated using the acetaldehyde decomposition method, Rz ink test, and fluorescence probe method for measuring OH radical generation. The acetaldehyde decomposition rate constants showed high correlation with both the Rz colour change rate in modified-pH ink ($R^2 = 0.91$) and the OH radical concentration ($R^2 = 0.98$). Conventional Rz ink testing for high-performance materials showed rapid colour changes, indicating its limited applicability. Our