

研究報告 No.15 / 2009

目 次

論 文

DLC膜の密着・耐摩耗性評価における試験条件の影響 堀内崇弘、吉田健太郎、加納 眞、熊谷正夫	1
DLCコーティングの摩擦特性に及ぼすトライボケミカル反応膜の影響 吉田健太郎、堀内崇弘、加納 眞、熊谷正夫	5
燃焼合成した β -SiAlON粉末のホットプレス焼結 ー焼結助剤がおよぼす機械的性質への影響ー 横内正洋、小野洋介、清水幸喜	9
電子ビームを利用した熱間工具鋼の表面改質	13
赤外吸収分光法による多結晶シリコン中の酸素および炭素濃度の定量測定 小野春彦、石塚貴英、小椋厚志	19
輸送工程におけるイチゴ積荷の振動特性 小島真路、藤谷明倫、伊東圭昌、打田 宏、今野 哲、佐藤清康	24
機能安全ファンクションブロックの検証に関する考察	28

報 告

窒化処理鋼表面の構造解析	高木眞一、佐野明彦、中村紀夫	34
木工芸品における3次元CAD利用の一例	齊藤光弘	36
木工用工具へのDLCコーティングの適用	横田知宏、堀内崇弘	37
ガス中蒸発法によるナノ粒子作製における添加元素の効果	上元好仁、奥田徹也、良知 健	39
微粒子ショットピーニング処理した鋼材表面の非破壊評価への周波数掃引渦電流法の適用 ー実証試験の結果ー	小島 隆、星川 潔、佐野明彦	41
4点曲げによる簡易的な疲労強度評価法	殿塚易行	43
銅表面酸化膜の簡易計測	川口明廣、本泉 佑、平井清人、高橋裕和、高濱彰吾	45
実験SEAを用いた医療機器の低騒音化	藤谷明倫、小島真路、山崎 徹、黒田勝彦	47
パワーエレクトロニクス実装に向けた高耐熱接合技術の研究 篠原俊朗、三橋雅彦、八坂慎一、伊藤 健、田口 勇、伊東秀高、 増田信次、本泉 佑	49	
鉛フリーはんだ接合における熱伝導解析 三橋雅彦、八坂慎一、伊東秀高、増田信次、篠原俊朗	51	
銀ナノ粒子を用いた接合の高温下シェア強度の評価	八坂慎一、篠原俊朗、田口 勇	53
接地導体抵抗試験における技能試験用試料の検討	志賀裕介、櫻井正己、井上 崇	54
FDTD法を用いたSiCサブ波長周期構造の分光反射シミュレーション手法の検討 櫻沢啓太郎、平林康男	56	
真空紫外エキシマランプを用いたポリエチレンの表面改質 田中聡美、熊谷賢一、加藤千尋、長沼康弘、曾我雅康	58	
空气中微量ヨウ素の捕集法とICP発光分光分析	石丸 章	60
溶剤抽出による発泡ポリスチレンからの臭素系難燃剤除去 高橋 亮、田宮瑠璃子、村上和雄、猪野栄一	62	
ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(2)	国松昌幸	64
漆技法による加飾表現効果に関する研究	林 保美	65

資 料

BGAの接続不良解析事例	増田信次、伊東秀高、曾我雅康	68
--------------------	----------------------	----

抄録集	70
-----------	----

DLC膜の密着・耐摩耗性評価における試験条件の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム 堀 内 崇 弘
吉 田 健太郎
加 納 眞
熊 谷 正 夫

高硬度、低摩擦など優れた特性を持つ DLC 膜は幅広い産業分野に適用されているが、密着性に課題があり、これが更なる適用分野拡大を妨げている大きな要因の1つになっている。DLC 膜の密着性評価法としてロックウェル試験やスクラッチ試験が広く使用されているが、これらは1回の負荷による損傷形成試験のため、繰り返し摺動する実部品の密着性を評価した損傷結果とは相関性が低いという問題がある。そこで本研究では、新たな評価手法として、連続的に荷重を増加しつつ繰り返し摺動させる試験法を提案し、DLC 膜の損傷状態の評価を行った。その結果、実際の使用状況に近い損傷状態を再現できる検証結果が得られ、本評価手法の有効性が確認された。詳細について報告する。

キーワード：DLC 膜，密着性，耐摩耗性，摩擦，評価法

1 はじめに

近年、環境問題の顕在化に伴い、自動車を始めとした種々の産業において省エネ対応が進められており、今後さらなる技術改善、技術開発が求められている。そのニーズに応えるため、基材の表面に数ミクロン程度の硬質な被膜を形成するハードコーティング技術が開発されており、その中でも大きな注目を集めている被膜に、高硬度・低摩擦など優れた特性をもっているダイヤモンドライクカーボン（Diamond-like Carbon：以下、DLC）膜がある。一概に DLC 膜といっても、様々な成膜方法により成膜された膜があり、それぞれに異なる膜特性を有しているため、自動車部品や工具、金型、機械摺動部品、電子機器、生体部品などをはじめとした幅広い分野へ適用されている。¹⁻³⁾

しかし、DLC 膜は基材変形への追従性や密着性に関する課題や、様々な特性を持った DLC 膜がどのアプリケーションに最適な膜なのか、を選定することが非常に難しくなっている等の課題がある。そのため現状では、性能評価方法として実機試験を行っていることが多く、開発時間や開発コストが負担になり、さらなる適用分野拡大への足かせとなってしまっている。

被膜の密着性を評価する手法として、従来から用いられてきた試験法には、ロックウェル硬度試験法（以下、ロックウェル試験）を利用した方法や、被膜をダイヤモンド圧子の先端で引っかくスクラッチ試験法がある。

これらの方法は、圧子を押し込むか、押し込みながら引っかくことにより、被膜と基材に塑性変形を加えることで被膜に破壊を生じさせ、その損傷状態から密着性を評価す

る方法である。

しかし、ロックウェル試験やスクラッチ試験は、1回のみの負荷により被膜と基材に変形を生じさせる損傷形成試験であるため、実際に何回も繰り返し摺動を行う部位における性能評価結果との相関性を得ることは難しい。

そこで、本研究では、実際の摺動状況に近い評価法として、連続的に荷重を増加させつつ繰り返し摺動させる試験法を用いて、異なる成膜法で作製した3種類の DLC 膜の密着・耐摩耗性の評価を行ったので、その結果について報告する。

2 試験方法

2.1 試験サンプル

試験片基板には、表面を鏡面仕上げした SUJ2（基材硬度 HRC60）を用いた。その上に膜特性の異なる3種類の DLC 膜を成膜した。（図1参照）⁴⁾ 試験を行った各 DLC 膜の膜構造を表1に示す。DLC 膜 (A) は、T 形フィルター⁵⁾にて成膜を行い、水素を含有しない sp³ 構造を主体とするテトラヘドラル-アモルファスカーボン（以下、ta-C）膜である。DLC 膜 (B) は、スパッタ法にて成膜を行い、水素を含有しない sp² 構造を主体とするアモルファスカーボン（以下、a-C）膜である。DLC 膜 (C) は、プラズマ CVD 法にて成膜を行い、水素を含有しているアモルファスカーボン（以下、a-C:H）膜である。

各 DLC 膜の物性を表2に示す。この際、硬度・弾性率は、ナノインデントを用いて測定した。⁶⁻⁷⁾

DLC 膜 (A) は、ダイヤモンドに近い構造を持っているため、硬度が非常に高く、反対に、DLC 膜 (B) は、グラフ

タイトに近い構造を持っているため、硬度はかなり低い。

2. 2 密着・耐摩耗性試験

今回用いた試験法は、ボールオンディスク試験において、連続的に荷重を増加させつつ繰り返し摺動させ、DLC 膜の密着性と耐摩耗性の評価を同時に行う方法である。(以下、密着・耐摩耗性試験とする。)(図2参考)

本試験法は、ロックウェル試験やスクラッチ試験の様に1回のみの負荷試験ではなく、複数回の摺動性を組み入れつつ、加速試験的な要素も持たせた評価手法として新たに提案したものである。

DLC 膜に対する相手球材にはアルミナ球を使用した。理由としては、鋼球では摺動中に接触部が大きく摩耗してしまうため、継続的な面圧の低下による設定面圧との乖離を防ぐとともに、摩耗粉の発生および凝着の発生による試験条件の変動が大きくなるのを防ぐためである。

試験条件には2種類の球形を用いた。形状の大きい球には直径 1/6inch の球を用いて、荷重負荷速度 10N/min, 最大荷重 100N, 摺動速度 0.15m/sec, 大気中無潤滑条件にて行った。形状の小さい球には直径 1/16inch の球を用いて、荷重負荷速度 5N/min, 最大荷重 150N, 摺動速度 0.15m/sec, 大気中無潤滑条件にて行った。

また、本試験では、DLC 膜の損傷状態を把握するために摩擦係数の測定と同時に Acoustic Emission (以下、AE) 信号の検出も行った。

3 結果及び考察

3. 1 密着・耐摩耗性試験 (高面圧) の結果

小さい球を用いて密着・耐摩耗性試験 (以下、密着・耐摩耗性試験 (高面圧)) を行った際の摩擦係数 μ と AE 信号の結果、および摺動部分の状態を観察した結果について、図3に示す。

異なる3種類のDLC膜を評価した結果、本条件における密着・耐摩耗性試験 (高面圧) での密着・耐摩耗特性は、DLC 膜 (B) が一番良く、次に DLC 膜 (C)、一番悪いのが DLC 膜 (A) であった。

各膜の損傷形態は、DLC 膜 (A) では、非常に膜が硬いため試験開始後直ぐの負荷荷重がかかった際に膜に損傷が生じた。DLC 膜 (B) では、図 3(b) の写真に見られるように摩耗により損傷が生じた。DLC 膜 (C) では、摺動痕跡の膜の損傷の仕方からも分かるように、亀裂の進展による剥離で DLC 膜に損傷が発生した。

これらの結果、高面圧下での膜の損傷モードは、摩耗による膜損傷よりも膜の変形による膜損傷の方が大きく影響し、特に膜が硬いほど損傷が早い傾向となる、と考えられる。

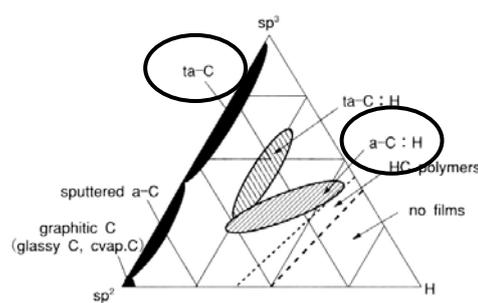


表 1 各 DLC 膜の膜構造

サンプル名	膜構造
DLC 膜(A)	ta-C (水素フリー テトラヘドラルアモルファスカーボン)
DLC 膜(B)	a-C (水素フリー アモルファスカーボン)
DLC 膜(C)	a-C:H (水素含有 アモルファスカーボン)

表 2 各 DLC 膜の膜特性

サンプル名	硬度 [GPa]	弾性率 [GPa]	膜厚 [μm]
DLC 膜(A)	60	330	約 0.3
DLC 膜(B)	13	140	約 1.0
DLC 膜(C)	21	170	約 1.0

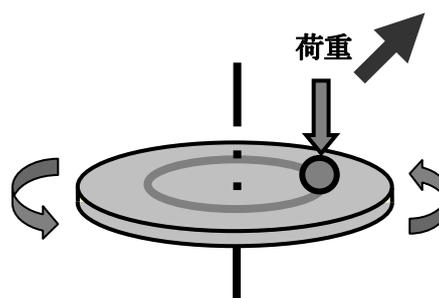


図 2 密着・耐摩耗性試験概要図

3. 2 密着・耐摩耗性試験 (低面圧) の結果

次に、大きい球を用いて密着・耐摩耗性試験 (以下、密着・耐摩耗性試験 (低面圧)) を行った際の摩擦係数 μ と AE 信号の結果と、摺動部分の状態を観察した結果について、図4に示す。

異なる3種類のDLC膜を評価した結果、本条件における密着・耐摩耗性試験 (低面圧) での密着・耐摩耗特性は、DLC 膜 (C) が一番良く、次に DLC 膜 (B)、一番悪いのが DLC 膜 (A) であった。

各膜の損傷形態は、DLC 膜 (A) では、高面圧時と同様に、試験開始後直ぐの負荷荷重がかかった際に膜に損傷が生じた。DLC 膜 (B) では、摩擦により損傷が生じ、それに加えて膜の一部で剥離が発生した。DLC 膜 (C) では、摩擦や亀裂の進展に伴う剥離による膜の損傷はほとんど見られず、摩擦係数 μ および AE 信号ともに大きく変化することもなく、本試験条件の最終負荷荷重に到った。

これらの結果、より低面圧下での膜の損傷モードは、膜の変形による膜損傷よりも摩擦による膜損傷の方が大きく影響し、特に膜が軟らかいほど損傷が早い傾向となる、と考えられる。ただし面圧によっては、非常に硬い膜の場合において、膜の変形による損傷が生じることも確認された。

3. 3 従来から用いられてきた評価試験法との比較

表 3 に、今回行った各評価試験結果および別途行ったスクラッチ試験結果の序列を示す。

これらの結果、従来から評価試験法として用いられている 1 回のみ押し込みもしくは、引っかきによる塑性変形を伴う破壊試験であるロックウェル試験やスクラッチ試験の結果とは違い、密着・耐摩耗性試験では異なる序列の結果が得られた。これは DLC 膜の損傷モードの支配的な要因が、圧子球の形状変化などの試験条件による負荷条件に大きく影響していることを示していると考えられる。

DLC 膜の損傷モードには、「塑性変形による要因」と「繰り返しによる要因」が大きく 2 つあると考える。「塑性変形による要因」としては、下地への追従性などの膜特性に依存する性質、「繰り返しによる要因」としては、摩擦特性などの膜特性に依存する性質、と考えている。

つまり、(球形状が小さい) より高負荷条件の場合には、「塑性変形による要因」が強くなり、その評価の代表的な評価手法である、スクラッチ試験の傾向に近くなると考える。具体的には、亀裂進展による損傷が大きい DLC 膜 (C) の方が、摩擦損傷が大きい DLC 膜 (B) よりも性能維持時間が短かった。(図 3 参照)

また、(球形状が大きい) より低負荷条件の場合には、「繰り返しによる要因」が強くなったためスクラッチ試験の結果と異なった、と考える。具体的には、膜硬度が低く摩擦損傷が大きい DLC 膜 (B) の方が、膜硬度が高く摩擦損傷が小さい DLC 膜 (C) よりも性能維持時間が短かった。(図 4 参照)

以上の結果より、DLC 膜で損傷が発生するのは従来「塑性変形による要因」が大きく考えられているが、「繰り返しによる要因」も重要であることが明らかになった。また同時に、今回行った密着・耐摩耗性試験は、複数回摺動する部位に DLC 膜を適用した際の評価手法として、実際の摺動条件で発生する損傷モードに近い状態を再現できる有効な試験法であると考えられる。

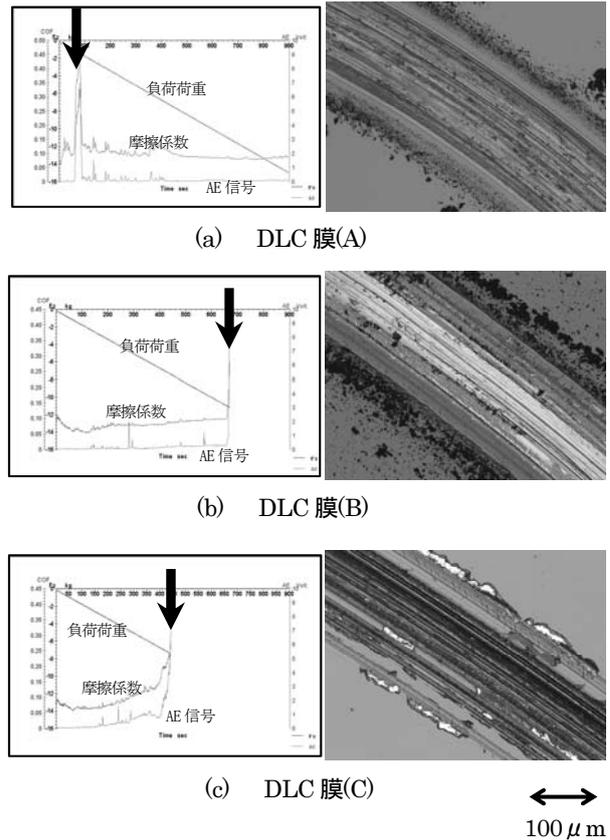


図 3 密着・耐摩耗性試験 (高面圧) 結果

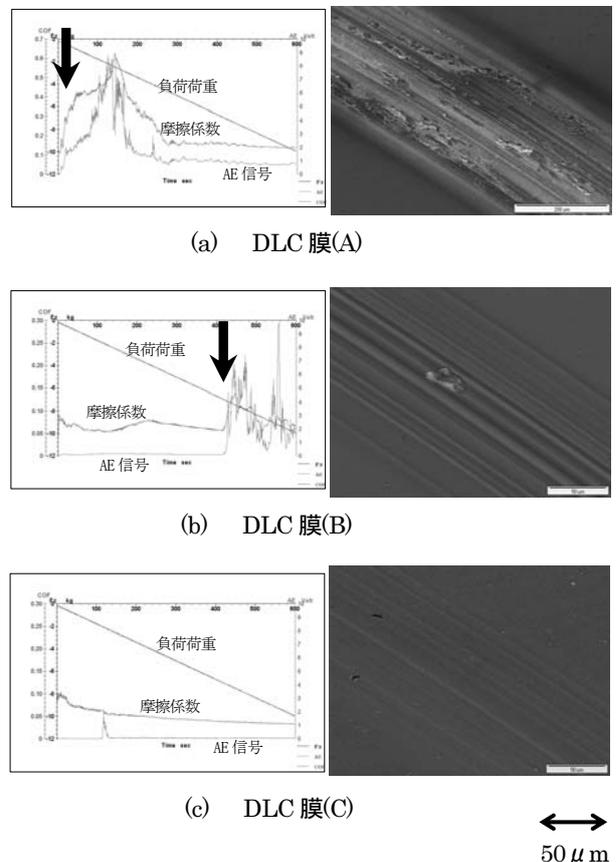


図 4 密着・耐摩耗性試験 (低面圧) 結果

4 まとめ

異なる膜特性を有する DLC 膜および異なる試験条件にて、今回新たに提案した密着・耐摩耗性試験を行った所、以下の結果が得られた。

(1) 密着・耐摩耗性試験において、膜損傷の主要因は、高面圧条件では膜の変形に伴う亀裂や剥離などの要因、低面圧条件では膜の摩耗による要因、であることが分かった。

(2) 密着・耐摩耗性試験では、摺動条件をコントロールすることで、より実際の損傷に近い状態を再現できる可能性があり、有効な評価手法であることが分かった。

表 3 各評価試験の結果

サンプル名	密着・耐摩耗性試験		スクラッチ試験
	(高面圧)	(低面圧)	
DLC 膜(A)	Poor	Poor	Poor
DLC 膜(B)	Good	Fair	Good
DLC 膜(C)	Fair	Good	Fair

謝 辞

本研究は、文部科学省・神奈川県「環境調和型機能性表面」プロジェクトの支援で行われたものである。

文 献

- 1) M. Kano ; *New Diam. Front Carbon Technol*, 16, 201 (2006).
- 2) J. Ando, et al. ; *SAE Paper*, 01, 0820 (2006).
- 3) A. Shirakuma, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe and T. Suzuki ; *Thin Solid Films*, 494, 84 (2006).
- 4) A. C. Ferrari and J. Robertson ; *Physical Review*, B61, 14095 (2000).
- 5) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano and T. Sakakibara ; *Surface and Coatings Technology*, 163, 368 (2003).
- 6) G. M. Pharr ; *Material Sci. Eng., A*, 253, 151 (1998).
- 7) W. C. Oliver and G. M. Pharr ; *Journal of Material Research*, 7, 1564 (1992).

Effect of examination condition on adhesion and wear resistance method of DLC films

Takahiro Horiuchi, Kentaro Yoshida, Makoto Kano and Masao Kumagai

Diamond-like carbon (DLC) coatings are currently being used in a wide variety of industrial fields because of their outstanding properties such as high hardness and low friction, among others. DLC coatings have various characteristics depending on the coating deposition method used. However, they have a problem regarding adhesion with the base material, which is a major factor hindering their expanded application in other fields. The adhesion of DLC coatings is generally evaluated in Rockwell indentation tests and scratch tests. These test methods induce damage in the specimen with the application of a single load. Accordingly, there is a problem of low correlation between such test results and evaluations of the adhesion of coatings on actual components that undergo repeated sliding cycles.

With the aim of resolving that problem, this study evaluated the damage condition of three types of DLC coatings having different physical properties using newly devised cyclic sliding test methods involving the application of a continuously increasing load. The evaluation results obtained with these new methods differed from the results of Rockwell tests and scratch tests. These new test methods are better able to reproduce the damage done to DLC coatings in actual sliding cycles. This paper describes the test procedures and the evaluation results obtained.

DLCコーティングの摩擦特性に及ぼす トライボケミカル反応膜の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム 吉田 健太郎
堀内 崇弘
加納 眞
熊谷 正夫

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、無潤滑下でも低摩擦特性を発現するが、潤滑下での使用により、さらなる低摩擦化が期待でき、DLC の用途拡大が予想される。本報告では、潤滑下における各種 DLC 膜の摩擦特性を、環境適合性流体 (有機酸およびアルコール) を用いて評価し、摩擦低減に有効な材料組合せを見つけると同時に、低摩擦化に影響する要因について検討することを目的とした。その結果、テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) と乳酸の組合せで最も低い摩擦係数を示した。これは DLC の構造に影響される潤滑剤の DLC 表面への吸着状態だけでなく、乳酸の影響で相手材鋼に生成する FeO を含む酸化被膜の状態が摩擦特性に影響することを示唆している。

キーワード: DLC 膜, 潤滑, 摩擦, 摩耗

1 はじめに

近年、摺動部の摩耗や摩擦係数の低減などを目的とした硬質薄膜による表面被覆処理として、Diamond-Like Carbon (DLC) が注目されている。これは高い硬度をもち、無潤滑でも低摩擦性を発現するため、様々な機械部品に適用が進んでいる。潤滑下においても、DLC 膜を併用することで、それらの相互作用による反応膜の形成が良好な摩擦特性を発現するため¹⁾²⁾、自動車部品、切削工具などの分野で実用化されている。また潤滑剤については、環境面における今後の更なる含有物質規制の厳格化も予想され、DLC と潤滑剤の最適な組合せを検討に際しては、低環境負荷のものを選択していく必要がある。

本研究では、潤滑下 DLC 膜の摩擦において、摩擦係数 0.01 以下の超潤滑を実現し、低摩擦化に影響する要因について検討することを目的とした。従来、数々の超潤滑報告例がある³⁾⁶⁾が、これらは膜質、高温下、置換ガス存在下、水中、真空下など特殊環境下である場合が多いため、実用面においては、常温常圧下でも超潤滑を発現させることが必要であると考えている。

そこで本研究では常温常圧で、潤滑剤・DLC 膜質の組合せを検討し、低摩擦化に影響する因子を評価した。潤滑剤には低環境負荷の有機酸およびアルコールを用いた。

2 実験方法

摩擦試験は、トライボメーター (CSM 社製) を用いて、ピンオンディスク摩擦試験法 (図 1) によって行った。上部に SUJ2 製ピンを固定し、下部に回転可能な SUJ2 製ディ

スク (表面は Ra0.03 μm 以下の鏡面ラッピング加工した後、DLC をコーティング) を接触させることによるすべり摩擦試験である。R75.3 のクラウニングを有したピンを用いることで、偏当たりの無い均一な接触状態とすることができる。試験条件を表 1 に示す。

回転ディスクには、膜質の違いによる摩擦特性の違いを評価するために、プラズマ CVD 法により DLC を成膜したディスク (以下、a-C:H) と、アークイオンプレーティング法の一つである、T 型フィルタードアークデポジション

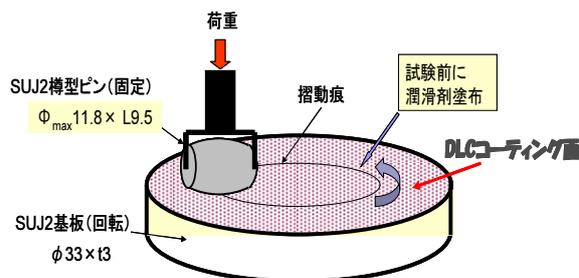


図 1 ピンオンディスク試験模式図

表 1 ピンオンディスク試験条件

潤滑剤量, μL	200
すべり速度, mm/s	50
荷重, N	5
接触面圧, MPa	360
試験時間, min	30
測定周波数, Hz	10
温度, $^{\circ}\text{C}$	23
湿度, %RH	62~75

法(T-FAD 法)⁷⁾により成膜したディスク (以下, ta-C) の 2 種類の DLC コーティングディスク, およびリファレンスとして被膜なしのディスク (以下, No coat) を用いた。各 DLC の膜厚と硬さは, a-C:H が 1.1 μm, 20Gpa, ta-C が 0.3 μm, 61Gpa であった。

潤滑剤試料の有機酸としては, 乳酸および酢酸を選択し, 摩擦試験時に添加した。酸との比較としてアルコールのグリセリンも使用した。供試潤滑剤の性状を表 2 に示した。

また試験後のディスクおよびピンの摩擦部表面状態の評価に関してX線光電子分光 (XPS) 分析 (アルバック・ファイ MODEL-5500) を行い, 鉄・酸素・炭素の結合状態を分析した。

3 実験結果と考察

3.1 乳酸による摩擦係数低減

膜種の異なるディスクを用いた場合の乳酸塗布による摩擦試験の摩擦係数経時変化を図 2 に, 試験後のピンとディスクの外観を図 3 に示す。試験後のピンはいずれも乳酸による白色の酸化膜が観察され, ディスクでは No coat も同様に白色の酸化膜が観察されるが, a-C:H および ta-C には見られない。試験後の No coat のディスク表面粗さは, 2 種類の DLC に比べ粗いため, 摩擦係数の経時変化に幅があり上下動が激しいが, 乳酸の表面吸着と相互の酸化被膜の影響により, 試験終了時の摩擦係数が低くなった(0.07)と考えられる。

一方, a-C:H および ta-C は表面が平滑なままであるので, 経時変化も滑らかであるが, 特に ta-C の摩擦係数が著しく低く, 試験終了時の摩擦係数で 0.01 を実現した。これは ta-C に官能基が吸着しやすい性能を考慮する⁶⁾と, 摺動により露出した新生面に吸着する乳酸由来成分が摩擦係数の大幅低減に寄与したと推測される。

3.2 異なる潤滑剤の摩擦への影響

乳酸を用いた場合に摩擦係数が著しく低かった, PVD(T-FAD)法で製膜した ta-C を用いて, 各種供試潤滑剤との摩擦試験を行った。摩擦係数経時変化を図 4 に, 試験後のピンとディスクの様子を図 5 に示す。乳酸と比較して, 酢酸やグリセリンはより高い摩擦係数を示した。

試験後のピンとディスクの観察画像において, 乳酸の場合, ピンには白色の酸化膜が観察されたが, 酢酸では茶色の酸化膜が存在し摩擦粉が検出された。またこの場合はディスクにも摩擦痕が観察された。ピンから発生した摩擦粉が, 潤滑状態を悪化させたためと推測される。今回は, 強酸を用いたために, 相手材鋼への酸化の影響が大きかった。今後はより中性に近い有機酸 (オレイン酸, ステアリン酸等) を用いて, 酸化の影響を抑制した試験を行う予定である。

表 2 供試潤滑剤試料およびそれらの性状

	乳酸 (DL-lactic acid)	酢酸 (Acetic acid)	グリセリン (Glycerol)
示性式	C ₂ H ₄ (OH)(COOH)	CH ₃ COOH	C ₃ H ₅ (OH) ₃
pH	<1.0	<1.0	7
純度, %	90.5	>99	>99
粘度, mPa·s	57	1	1003

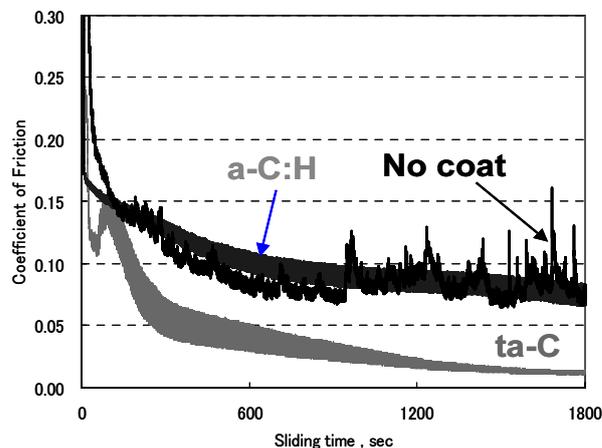


図 2 乳酸塗布膜別摩擦係数経時変化

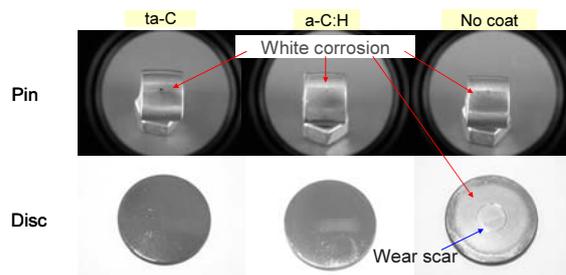


図 3 試験後のピンとディスク

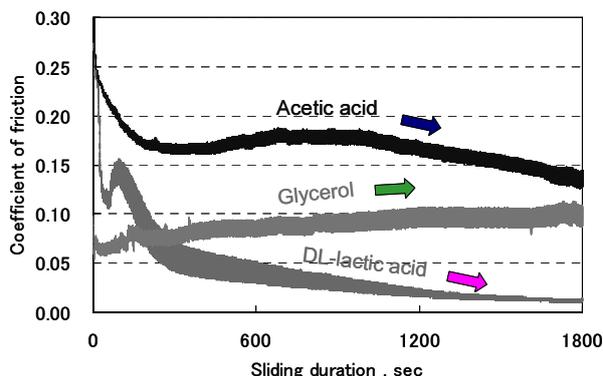


図 4 ta-C の潤滑剤別摩擦係数経時変化

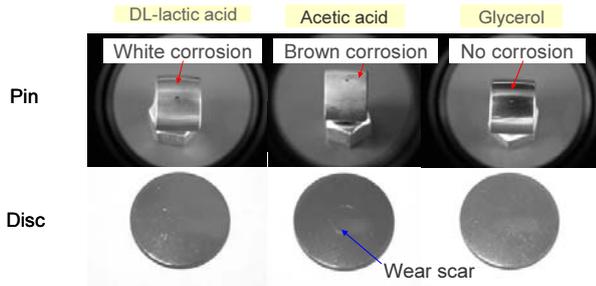


図5 試験後のピンとディスク

3.3 ta-C と相手材鋼表面の XPS 分析

摩擦試験後の ta-C ディスクおよびピンの摩耗部表面状態を XPS で分析した。未摺動部と摺動部の変化を炭素・酸素の簡易定量により評価した。元素定量結果を図6に示す。

ta-C の組成は、ほとんどが炭素であるが、未摺動部の定量結果には、酸素や窒素が検出されている。アルゴン(Ar)にて表面を微量スパッタリングした場合に、100%炭素が検出されることから、大気中の常温常圧下では、ta-C には空気や水が表面に吸着していることがわかる。未摺動部と摺動部の元素定量結果の比較において、酸素や窒素の組成が若干減少するものの、大きく変化しないことから、摺動部の表面は空気や水の若干の脱離が起きると推測されるが、酸素を含む乳酸由来成分の吸着については、本分析手法または条件においては、評価できていない。潤滑剤の構成元素が、炭素、水素、酸素のみから成るため、潤滑剤由来の同定が困難であり、また摺動時に形成される低せん断の薄い潤滑膜(トライボ膜)が試験後の溶剤洗浄で消失することも考えられるため、試験後の試料処理方法も含めた分析手法の検討も今後の課題である。

また相手材鋼 SUJ2 ピンについては、乳酸と酢酸を用いた場合で、SUJ2 ピン側の酸化状態の違いを解析するために、XPS にて鉄と酸素の結合状態を分析した。グラフを図7に示す。結果から、乳酸側は酢酸に比べ、 Fe_2O_3 が少なく、かつ FeO 成分が多いことがわかる。このことから、乳酸のピン側は、 Fe_2O_3 よりも酸化の程度が低い FeO の酸化被膜(白色腐食層)を有する状態となっていることが明らかとなった。このように、摺動面に形成された薄い白色の酸化膜もしくは乳酸由来の反応被膜の状態の違いが、ピンと基材の直接接触を緩和し、摩擦摩耗低減に効果を及ぼしたことが考えられ、ピン側の状態が摩擦係数に影響することがわかった。

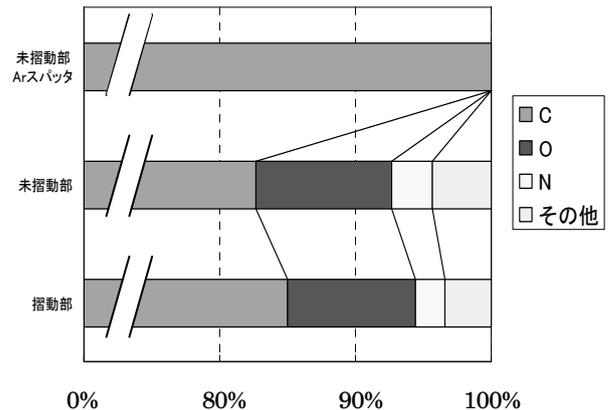


図6 乳酸潤滑下 ta-C ディスク表面の元素定量結果

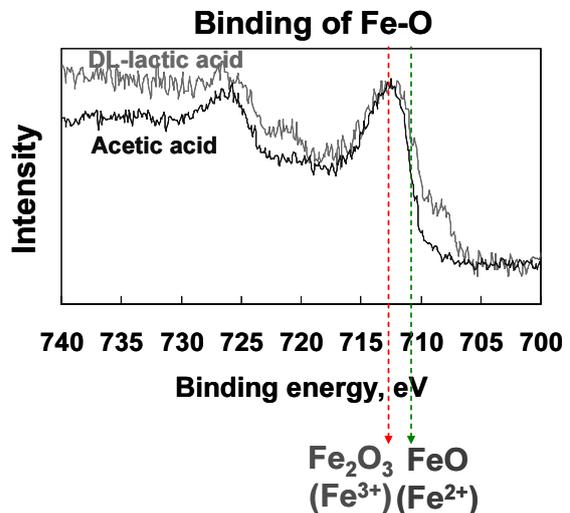


図7 XPS 分析による鉄-酸素の結合状態

4 まとめ

- 1) 常温での乳酸塗布摩擦試験において、SUJ2 および a-C:H に比べ ta-C の摩擦係数が相対的に低く、試験終了時の摩擦係数で 0.01 を実現した。
- 2) 乳酸で摩擦係数が低減された要因として、摺動面に形成される薄い反応被膜(乳酸由来成分)の吸着、およびピン側に FeO の酸化被膜(白色腐食層)が生成したことが考えられ、ピン側の状態が摩擦係数に影響することがわかった。
- 3) DLC 表面の分析では試験前後の特徴的な変化が得られていない。潤滑剤吸着が起こる試験条件、および検出可能な分析手法の検討が、今後の課題である。

謝辞

なお本研究は、文部科学省・神奈川県「環境調和型機能性表面」プロジェクトの支援で行われたものである。

文 献

- 1) Ohana, T., Wu, X., Nakamura, T. and Tanaka, A. ; *Diam. Relat. Mater.*, 16, 1336(2007).
- 2) Podgornik, B. and Vizintin, J. ; *Surf. Coat. Tech.*, 200, 1982(2005).
- 3) Erdemir, A. and Eryilmaz, O. ; “Superlubricity”, Elsevier Inc., P.253(2007).
- 4) Fontaine, J. and Donnet, C. ; “Superlubricity”, Elsevier Inc., P.273(2007).
- 5) Ronkainen, H. ; “Tribological properties of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon coatings”, VTT Pub., P.434(2001).
- 6) De Barros Bouchet, M.I. and Kano, M. ; “Superlubricity”, Elsevier Inc., P.407(2007).
- 7) Hirofumi T., Nobuhide M., Shinji M. and Tateki S. ; *Thin Soli. Film.*, 457, 143(2004).

Effect of a Tribochemical Reacted Film on Friction and Wear Properties of DLC Coatings

Kentaro Yoshida, Takahiro Horiuchi, Makoto Kano and Masao Kumagai

Diamond-like carbon (DLC) coating provides low friction properties without lubricants and, with lubricants, should provide super low friction. In this study, to find the possibility of environment-friendly material combination that can provide super low friction (with a coefficient of friction lower than 0.01), friction and wear properties of DLC coating with lubrication in sliding contact areas were evaluated. Friction and wear properties of the steel pin on DLC coated disk with lubrication were evaluated by using environment-friendly fluids (organic acid or alcohol) as lubricants. In the sliding test of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) lubricated with DL(mixture of dextrorotatory and levorotatory molecules)-lactic acid, the super low friction coefficient, 0.01 was obtained at the end of test, and was much lower than that of uncoated disk and a-C:H disk. And the coefficient of friction using DL-lactic acid was lower than that of acetic acid or glycerol. Then, the oxidation film (white layer) of FeO on pin was formed under DL-lactic acid lubrication at the sliding surface of pin. This showed that the condition of steel pin also influenced the coefficient of friction. The main reason of reducing friction was thought that carboxyl and hydroxyl groups in DL-lactic acid connected strongly with dangling bonds on the surface of ta-C.

燃焼合成した β -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

－ 焼結助剤がおよぼす機械的性質への影響－

機械・材料技術部 材料加工チーム 横内 正 洋
機械・材料技術部 材料物性チーム 小野 洋 介
(株) イスマンジェイ 清水 幸 喜

燃焼合成した β -SiAlON 粉末を用いてホットプレス法による焼結を試みた。焼結助剤として Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 を添加しホットプレス焼結体の機械的性質（室温での4点曲げ強度、ビッカース硬さ、破壊靱性）への影響を調べた。いずれの焼結助剤を用いた場合でもホットプレス後の焼結体密度は、ほぼ理論密度に達していた。曲げ強度は Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が最も高くなり 700MPa を示した。ビッカース硬さは ZrO_2 を 2.5wt% 添加したときが最も高くなり 15.8GPa を示した。破壊靱性は MgO および Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が最も高くなり $3.8MPa \cdot m^{1/2}$ を示した。以上のことから、 Y_2O_3 を焼結助剤に用いることで機械的性質の優れた SiAlON 焼結体をホットプレス焼結できることが明らかになった。

キーワード：SiAlON, 燃焼合成, セラミックス, ホットプレス, 焼結, 焼結助剤

1 はじめに

サイアロン(SiAlON)セラミックスは、窒化珪素(Si_3N_4)と並んで、耐熱強度、硬さ、破壊靱性に優れているため構造用材料として注目されている。その用途としては、高温用のセラミックガスタービン、エンジン材料、高温ベアリング等の耐熱材料や、切削工具、摺動部品等の耐摩耗材料が知られている^{1),2)}。

β -SiAlON($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, $z=0\sim4.2$)は β - Si_3N_4 に Al と O が置換固溶した構造を有している。一般的な β -SiAlON の製造法としては、原料に Si_3N_4 粉末と Al_2O_3 粉末、AlN 粉末などを用い焼結時に Si_3N_4 中に Al と O を固溶させる方法が知られている^{3)~8)}。この方法では、原料粉末として比較的高価な高純度かつ微細な粉末が必要なため、結果として焼結体のコストも高くなる。このため、応用部品は高い製造コストでも十分に採算が合う特殊な用途に限られている。SiAlON の優れた機械的性質を最大限に利用するためには原料コストを低減させる必要がある。

低コストで SiAlON を作製する方法の1つに燃焼合成法^{9)~11)}がある。これは、窒素雰囲気中のチャンバ内で金属 Si と Al を直接反応させる手法で、反応時の反応熱を利用して SiAlON 粉末を合成するものである。反応温度や窒素分圧などの反応条件を最適化することで高純度の SiAlON 粉末を得ることができ、主原料の Si と Al の純度は 98%程度で十分であるためコスト低減に極めて有効である。しかしながら、燃焼合成法で作製した SiAlON 粉末の焼結およびその評価に関する

報告はあまり見られない。比較的安価な燃焼合成 SiAlON 粉末を出発原料とした焼結体の特性を調べ、焼結方法を確立することが求められている。

表1 燃焼合成 β -SiAlON 粉末の諸特性

Phase	Chemical Composition (wt%)				Average particle size (μm)
	Si	Al	O	N	
Si_5AlON_7	46.9	10.3	7.1	33.0	0.54

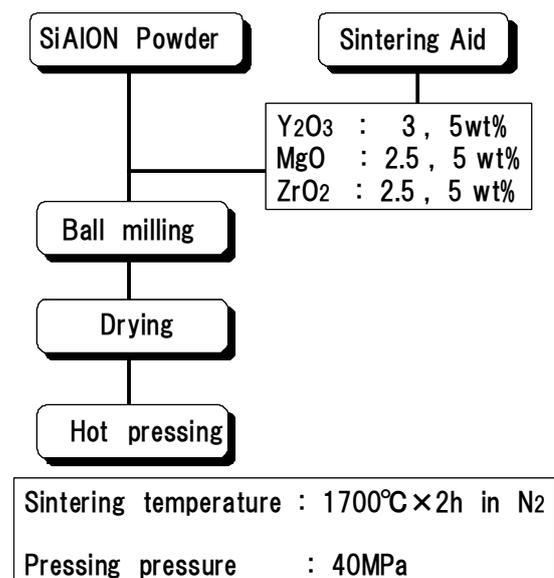


図1 ホットプレス焼結手順

そこで、本研究では燃焼合成法で作製した β -SiAlON 粉末をホットプレス法で焼結するための諸条件を求めることをねらいとした。ホットプレス法は緻密な焼結体を得るための方策として極めて確実かつ簡易な方法であり、焼結体の評価を短期間で行うには有効である。焼結助剤を Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 とし、それぞれの機械的性質へ与える影響について調べることで、最適な焼結助剤の選定を行うことを目的とした。

2 実験方法

2.1 燃焼合成 SiAlON 粉末のホットプレス焼結

本実験に用いた燃焼合成 β -SiAlON 粉末は (株) イスマンジェイ製のメラミックス(S1-NF)で $Z=1$ の Si_5AlON_7 である。表 1 に元素分析結果と平均粒径を示す。焼結助剤には日本イットリウム (株) 製の Y_2O_3 (平均粒径 $1.6\mu m$)、和光純薬工業 (株) 製の MgO (平均粒径 $0.2\mu m$)、第一稀元素化学工業 (株) 製の ZrO_2 (平均粒径 $0.5\mu m$) を用いた。

図 1 に燃焼合成 β -SiAlON 粉末のホットプレス焼結手順を示す。燃焼合成 β -SiAlON 粉末に対し、焼結助剤の Y_2O_3 は 3wt% および 5wt% 添加し、 MgO と ZrO_2 は

2.5wt% および 5wt% 添加した。SiAlON 粉末と焼結助剤との混合はナイロン製のポットと鉄芯入りナイロンボールを用いた湿式のボールミルで 12h 混合した。分散媒にはプロパノールを用いた。ボールミル混合処理終了後、直ちに乾燥させてホットプレス焼結用粉末を得た。次に焼結用粉末を離型剤 (h-BN) を塗布したカーボンダイスに封入し、 $50\times 50\times 6mm$ の形状にホットプレス焼結した。ホットプレス条件は 0.1MPa の窒素雰囲気中で $1700^\circ C\times 2h$ 、圧力 40MPa である。この条件は予備実験結果から、十分に緻密化が進む条件を選定している。

2.2 機械的性質の評価

得られた焼結体は JIS R1601 に規定されている曲げ試験片形状に加工し、室温での 4 点曲げ試験を行った。硬さは JIS R1610 のビッカース硬さ試験法で加重を 98.07N で行った。破壊靱性は JIS R1607 の IF 法によって評価した。密度はアルキメデス法によって測定した。

2.3 構成相の同定および微構造の観察

$CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折によって構成相の同定を行った。微構造の観察には SEM を用いた。

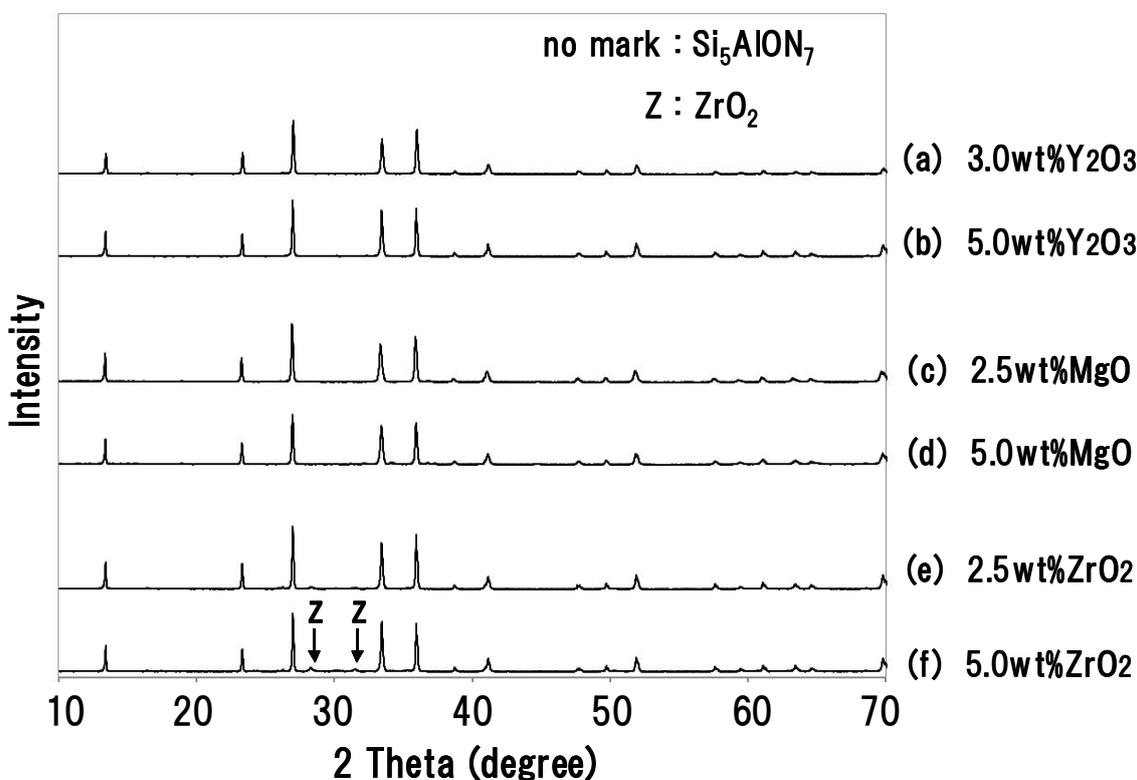


図 2 ホットプレス焼結体の X 線回折パターン

表2 ホットプレス焼結体の機械的性質

Sintering Aid	Density (g/cm ³)	Relative Density(%)	Bending Strength* (MPa)	Vickers Hardness (GPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})
3wt% Y ₂ O ₃	3.18	99.93	590 (n=9)	14.7	3.6
5wt% Y ₂ O ₃	3.20	99.90	700 (n=11)	14.1	3.8
2.5wt% MgO	3.14	99.35	570 (n=8)	15.2	3.2
5wt% MgO	3.15	99.35	420 (n=9)	15.1	3.8
2.5wt% ZrO ₂	3.19	100.00	490 (n=10)	15.8	3.0
5wt% ZrO ₂	3.22	100.00	420 (n=8)	15.7	3.1

※ 4-point Bending Strength at Room Temperature

3 実験結果

図2に異なる焼結助剤を用いたホットプレス焼結体のX線回折パターンを示す。Y₂O₃ および MgO を添加した試料はβ-SiAlON 以外のピークは見られなかった。ZrO₂ を5wt%添加した試料にはβ-SiAlON の他に ZrO₂ のピークをごくわずかに確認できた。

表2にホットプレス焼結体の機械的性質を示す。

密度はいずれの助剤を用いた試料に関しても相対密度で99.3%以上を示しており、ほぼ理論密度まで到達していた。助剤の種類や添加量によって若干の違いが見られ、助剤添加量を増やすと密度が高くなった。

曲げ強度は Y₂O₃ を5wt%添加したときが最大を示し700MPaを示した。また、Y₂O₃ を助剤に用いた試料では添加量の増加に伴い曲げ強度の向上が見られたが、MgO と ZrO₂ を助剤に用いた試料では添加量の増加に伴い曲げ強度は低下した。

ビッカース硬さは ZrO₂ を2.5wt%添加したときが最大となり15.8GPaを示した。助剤の種類にかかわらず、助剤添加量の増加にともない硬さがごくわずかに低下する傾向が見られた。

破壊靱性は MgO および Y₂O₃ を5wt%添加した試料が3.8MPa·m^{1/2}を示した。助剤添加量の増加にともない破壊靱性値が高くなる傾向を示した。特に MgO を添加した試料では約18%向上した。

図3に焼結体破面のSEM観察像を示す。Y₂O₃ を助剤に用いた試料では他の試料に比べ破面の凹凸が大きく、結晶粒界および結晶粒内で破壊が生じている様子を観察できる。また、結晶粒径も他の助剤を添加した試料に比べ小さく1~3μm程度である。これに対し MgO および ZrO₂ を助剤に用いた試料では破面の凹凸は小さく、主に粒内破壊

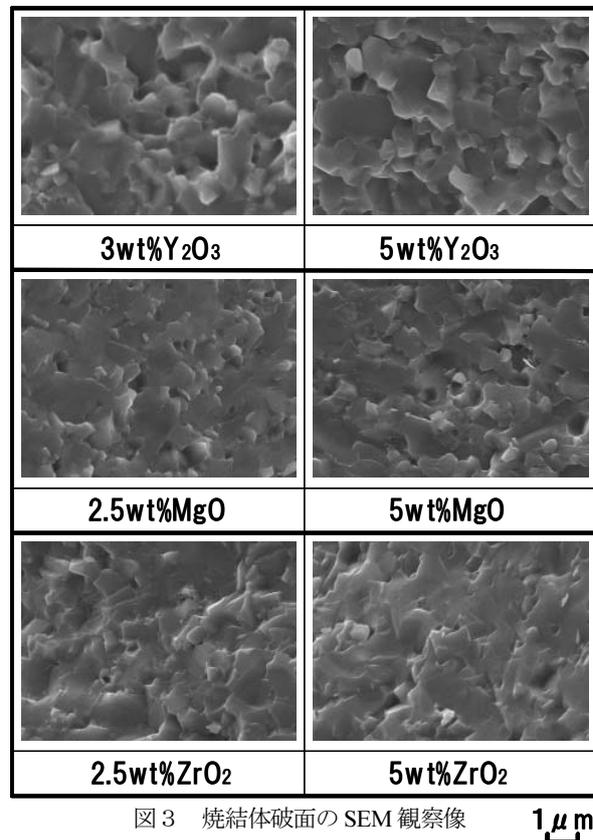


図3 焼結体破面のSEM観察像

1 μm

が生じている様子が観察できる。以上のことから Y₂O₃ を5wt%添加した試料の曲げ強度が最大を示したのは、結晶粒の大きさが小さく、破壊形態が粒内だけでなく粒界にも及んだためであると考えられる。

4 まとめ

燃焼合成法で作製したβ-SiAlON粉末をホットプレス法で焼結するための諸条件を求め、焼結助剤を Y₂O₃、MgO、ZrO₂ とし、それぞれの機械的性質へ与

える影響について調べた。

今回の実験ではホットプレス焼結によって、焼結助剤の種類に関係なくすべての試料がほぼ理論密度まで到達していた。曲げ強度は Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が 700MPa を示し、ビッカース硬さは ZrO_2 を 2.5wt% 添加したときが 15.8GPa を示した。破壊靱性は MgO および Y_2O_3 を 5wt% 添加した試料が $3.8MPa \cdot m^{1/2}$ を示した。以上の結果から、 Y_2O_3 を焼結助剤に 5wt% 添加することで曲げ強度および破壊靱性が高い値を示したことから、ホットプレス法での焼結助剤として Y_2O_3 が有効であることが明らかになった。

今回の実験では焼結助剤の選定をねらいとしているため、十分に緻密化するホットプレス焼結を行った。今後の課題としては、焼結プロセスの低コスト化および量産化に極めて有効な常圧焼結での試みを行う必要がある。

文 献

- 1) 岡野弘 ; セラミックス, 18 [1] 33-37(1983).
- 2) 三友護, 多嶋容 ; 日本セラミックス協会学術論文誌,

- 99 [10] 1014-25(1991).
- 3) K.H.Jack ; *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-58(1976).
- 4) H.C.Yeh, W.A.Sanders, and J.L.F.Luttner ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [2] 189-93(1977).
- 5) M.Kuwabara, M.Benn, and F.L.Riley ; *J. Mater. Sci.*, 15 1407-16(1980).
- 6) M.N.Rahaman, F.L.Riley, and R.J.Brook ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [11-12] 648-53(1980).
- 7) M.H.Lewis, B.D.Powell, P.Drew, R.J.Lumby, B.North, and A.J.Taylor ; *J. Mater. Sci.*, 12, 61-74(1981).
- 8) S-L.Hwang, I-W.Chen ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [1] 165-171(1994).
- 9) J.Zeng, Y.Miyamoto, and O.Yamada ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [12] 3700-02(1990).
- 10) J.Lis, S.Majorowski, J.A.Puszynski, and V.Hlavacek ; *Ceram. Bull.*, 70 [10] 1658-64(1991).
- 11) J.Piekarczyk, J.Lis, and J.Bialoskorski ; *Key Engineering Materials*, 89-91, 541-45(1994).

Hot Pressing of Combustion Synthesized β - SiAlON Powders — Effect of Sintering Aid on the Mechanical Properties —

Masahiro YOKOUCHI, Yousuke ONO, and Kouki SHIMIZU

The combustion-synthesized of β -SiAlON powders were sintered by hot press. The effect of sintering aid (Y_2O_3 , MgO, ZrO_2) on the mechanical properties (4-point bending strength at room temperature, Vickers hardness, fracture toughness) has been studied in detail. Any sintered bodies which were added such as sintering aides, were fully densified by hot pressing. The sintered body added 5wt% Y_2O_3 had a 4-point bending strength of 700MPa. The sintered body added 2.5wt% ZrO_2 had a Vickers hardness of 15.8GPa. The sintered bodies added 5wt% MgO and 5wt% Y_2O_3 had a fracture toughness of $3.8MPa \cdot m^{1/2}$. The results of these mechanical properties suggest that the most effective additive was Y_2O_3 for using hot pressing method.

電子ビームを利用した熱間工具鋼の表面改質

機械・材料技術部 材料加工チーム 薩田 寿 隆

本論文では、電子ビームを用いた表面改質について報告する。ダイカスト等に用いられている熱間工具鋼SKD61に対して、電子ビームによる表面溶融とその後の焼戻しを組み合わせ、溶融層の金属組織、硬さ、残留応力及び熱疲労特性について調べた。電子ビーム照射による溶融層は微細なセル状組織で、硬さは500~600HV、残留オーステナイトが約30%存在する。焼戻しにより、硬さは低下し、残留応力及びオーステナイト量は減少する。熱疲労試験により、Fe主体の外層酸化膜とFe及びCrからなる内層酸化膜が形成される。酸化膜のはく離及び割れが熱疲労特性を低下させる。電子ビーム照射後600℃での焼戻しは長期間で良好な熱疲労特性が得られる。

キーワード：電子ビーム、表面改質、熱間工具鋼、熱疲労特性

1 はじめに

従来高出力の電子ビームは、電子銃からの電子流を集束し、金属材料の深溶け込み溶接に用いられてきた¹⁾。近年この電子ビームは、金属材料の表面を溶融させ平滑化を図る研究に適用され始めている。表面のみを溶融させるために、出力を低下させて断続的に照射点を移動する方法²⁾、及び電子流の集束を弱めエネルギー密度を下げ比較的広い範囲を溶融させる方法³⁾の二種類の手法が用いられている。

本研究は、電子ビームによる表面溶融を金型材の表面改質に適用することを目的とする。上記の照射点を断続的に移動させる方法では、深さ変動の少ない溶融部が形成できるものの、後続の照射による入熱で既存の溶融・凝固金属が熱影響を受け、金属組織が不均一になる。集束を弱めビームを照射する方法は、照射領域が広いためエネルギー密度分布が生じ、これに対応し溶融部の深さが変動するおそれがある。しかし、熱影響による組織変化は避けられ均一組織が得られることが期待できる。このため後者の方法を採用する。対象鋼種はダイカスト等に用いられている汎用熱間工具鋼SKD61である。電子ビーム照射後焼戻しを施し、溶融層の特性並び熱疲労特性を調べた。

2 実験方法

電子ビーム照射装置は、(株)ソディック製PIKA FINISHを用いた。電子流の集束を弱め、短いパルスにより広く浅い領域を溶融することができる。具体的には、ビームを走査することなく直径およそ60mmの溶融層が得られる。

電子ビーム照射とその後の焼戻しを組み合わせ、溶融層の特性を調べた。表1に電子ビーム照射条件と焼戻し条件を示す。試験片は焼入れ・焼戻しを施し硬さを45HRCに調整したSKD61である。予備実験によりおよそ5μmの深さの溶融層が均一に得られる条件を求め、照射条件とした。

焼戻し温度による溶融層の金属組織、硬さ、残留応力及びオーステナイト量、さらに熱疲労特性について調べた。

熱疲労試験機は、試験面全面を加熱したブロックに押しつけ、所定の時間保持後水冷を行う形式⁴⁾を用いた。試験片形状は直径58mm・厚み20mmの円盤状である。加熱・冷却時の試験面の到達温度はそれぞれ、570℃及び100℃である。加熱・冷却は1,000及び10,000サイクル行った。試験後、試験片の断面において、中心から20mmの幅に発生したヒートクラックの深さと発生数を調べ、焼戻し温度が熱疲労特性に及ぼす影響を調べた。

3 実験結果と考察

3.1 溶融層の組織観察

図1に電子ビームを照射した試験片の断面光学顕微鏡組織写真を示す。エッチングはナイトル3%で行った。最表面にはエッチングされにくい白層が形成されている。この白層は溶融層でおよそ5μmの厚みで均一に形成されている。図2は溶融層を拡大撮影した走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。写真の下端は溶融部と母材との境界、上端は表面を示す。母材から表面に向けて、微細セル状組織が様々な方向へ成長している。また表面1μm弱の深さでは、セル境界が明瞭でなくなる。

表1 電子ビーム照射条件と焼戻し条件

電子ビーム照射	雰囲気 : Ar 0.05Pa エネルギー密度 : 6.0J/cm ² 1回の照射時間 : 2~4μs 照射周期 : 0.2Hz 照射回数 : 20回
焼戻し	480, 520, 560, 600℃×4h

図3に溶融層付近断面の電子線マイクロアナライザ(EPMA)による面分析結果を示す。Vのマッピングにおいて顕著に観察されるが、母材中に炭化物として分布している合金元素は溶融層中ではほぼ均一に分散して観察される。表面に向けてグラフ表示して詳細に観察すると、表面付近ではCとVの濃度は上昇し、逆にCr濃度はわずかに低下していることが分かる。この領域は、約1 μm の深さで、図2に見られるセル境界が明瞭でない場所に対応している。

電子ビーム照射時に炭化物は分解し合金元素は溶液中に溶解する。溶融層は、深さは試験片厚みに比べ十分薄いため、電子ビーム照射直後急冷される。冷却速度が速いため、固溶しきれなかった元素が最終凝固位置である最表層に濃化したと考えられる。なお、X線回折により溶融層の同定を行ったが、マルテンサイトのピークとごく小さいオーステナイトのピークが認められるのみで、炭化物のピークは認められなかった。

以上のように、溶融層は二層の微細組織から構成されている。

3. 2 焼戻しによる溶融層特性の変化

図4に、表面に対して約5°の角度で斜めに研磨し、研磨面の硬さを測定した結果を示す。各位置三点ずつ測定し平均値を示す。図中○印で表記した電子ビーム照射したまま(図中ではEBのみと表記)のもの硬さは、表面付近は母材以上に硬度が上がり、内部に行くに従い低下し最低値を取ったのち上昇し母材硬度になっている。

SKD61を急冷凝固すると、冷却過程で初晶オーステナイトからマルテンサイトが生成することが明らかにされている⁵⁾。溶融層は冷却過程で焼入れが起こり供試材として焼戻しされた母材以上に硬度が上がっていると考えられる。表面付近では硬度が上昇している。図3のCとVの増加から、表面付近は合金元素の濃化に伴う固溶強化が起きていると思われる。

溶融層直下より深さ20 μm 程度の深さまで硬さが変化する領域は電子ビームの入熱による熱影響層である。ここで見られる軟化域は焼入れを施した金型鋼の溶接には必ず認められるもので、著者がSKD61の肉盛溶接について行った研究⁶⁾によれば、およそ800°C前後に昇温された領域である。今回行った600°C以下の焼戻温度では硬度回復は起こらないことが理解できる。

焼戻温度が520°Cまでは、溶融層の硬度は電子ビームを照射したままと変わらないが、560°C以上になるとほぼ母材と同程度の硬さまで低下する。

供試材の焼戻温度と同等な600°Cでは、繰り返しの焼戻しにより母材自体の硬度低下が起こっている。

次に残留応力及び残留オーステナイトについて述べる。

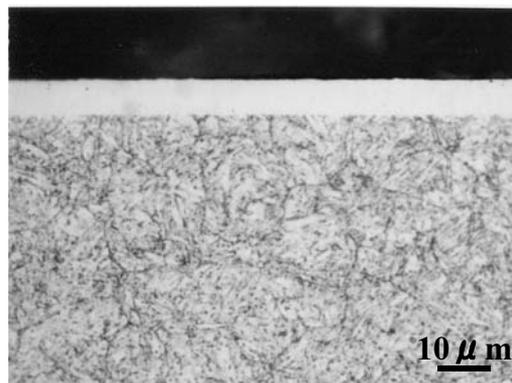


図1 電子ビーム照射面の断面光学顕微鏡組織

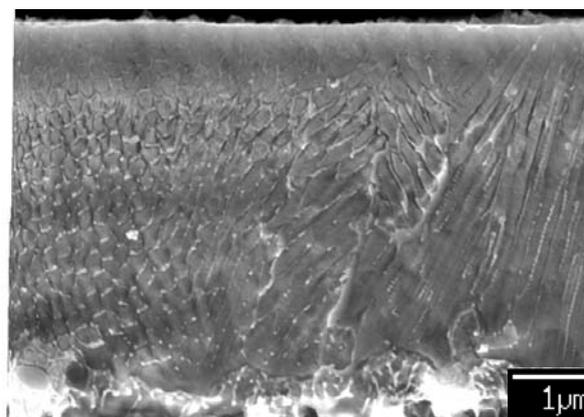


図2 電子ビーム溶融層のSEM像

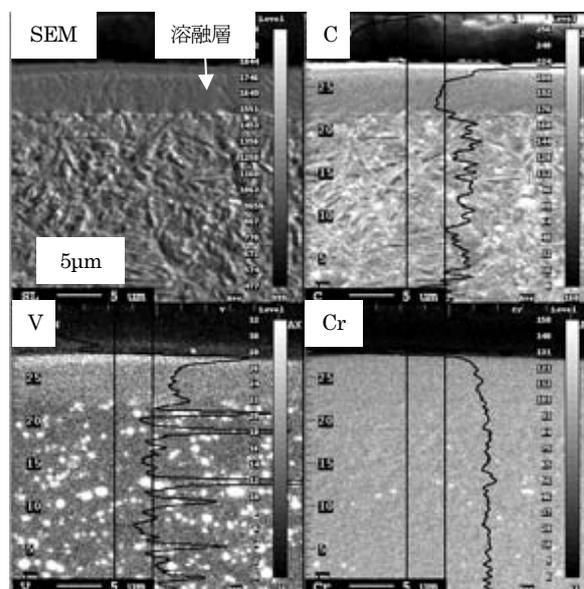


図3 電子ビーム照射面の元素分布

図5に残留応力及び残留オーステナイト量の焼戻しによる変化を示す。

電子ビーム照射したままでは約900MPaの引張応力が生じている。表層のごく一部のみ溶融するため、凝固後冷

却時の収縮が妨げられ引張応力が生じると考えられる。焼戻温度の上昇とともに徐々に応力値は低下し、焼戻温度600℃では100MPaまで低下している。

残留オーステナイトは電子ビーム照射したままでは約30%存在する。熔融層中には母材の炭化物が分解し元素が溶解するため、母材のマトリックスより合金元素量が増加する。したがってMs点は低下し、オーステナイトが残留すると思われる。焼戻温度の上昇に伴い徐々に残留オーステナイト量は減少し600℃では3%まで低下する。

3.3 熱疲労特性

図6に1,000サイクルの熱疲労試験後のヒートクラック分布を示す。

SKD61 素材は、10 μ m以下のクラック数は多くかつ最大クラック深さが55 μ mと、最も熱疲労特性に劣る。電子ビーム照射したままのものは最大クラック深さが10 μ mで数も少なく、熱疲労特性は良好である。

焼戻の影響について述べる。480℃、520℃、600℃での焼戻しを行ったものは電子ビーム照射のままのものより全体にクラック数が増え、かつ最大ヒートクラックが深くなっている。しかし560℃で焼戻した場合は、クラック発生数は少なく最大クラック深さは10 μ m以下と、最も優れた熱疲労特性を示している。

図7に10,000サイクルの熱疲労試験後のヒートクラック分布を示す。1,000サイクルの結果を10倍した以上の深いクラックが生じるとともに、浅いクラックも多数発生している。20 μ m以下の浅いクラック数の計測は省略した。

SKD61 素材は50 μ m以下の浅いクラックが多数発生しているとともに、2mm以上の深いクラックも生じている。1,000サイクルでは良好な熱疲労特性を示した電子ビーム照射したままのものと及びそれを560℃で焼戻した試験片はいずれも、10,000サイクルでは2mm前後の深いクラックが発生している。一方、1,000サイクルで良好ではない熱疲労特性を示した焼戻温度では、逆に10,000サイクルでは良好な熱疲労特性を示した。特に、480℃と600℃で焼戻したものは、最大クラック深さは1mm以下であった。

3.4 熱疲労現象の観察

3.4.1 残留応力変化

図8に熱疲労試験前後での残留応力の変化を示す。SKD61 素材は、熱疲労試験により研削による圧縮応力が減少し、10,000サイクルでは引張応力に転じている。これは実際のダイカスト金型で観察されている応力変化⁷⁾の傾向と一致している。一方、電子ビーム照射した場合はいずれも、試験前は引張応力が生じ、試験後は圧縮応力へと転じている。その値は200MPa前後で、焼戻温度及びサ

イクル数による有為差は見られず、熱疲労特性との関係は明らかではない。なお、残留オーステナイト量は試験面表面に生成した酸化物の影響で正確な値が測定できなかった。

3.4.2 硬さ変化

図9には1,000サイクルの熱疲労試験後の斜め研磨による硬さ分布を示す。深さ0の位置は、熱疲労試験において生じた表面の酸化膜と母材との境界である。概ね試験前の表面から3 μ mの深さに相当する。いずれの試験片においても、表面付近から内部にかけて徐々に硬度が低下し、50 μ mの深さでは供試材硬さより低くなっている。この硬度低下は熱疲労試験時の加熱による母材の軟化と考えら

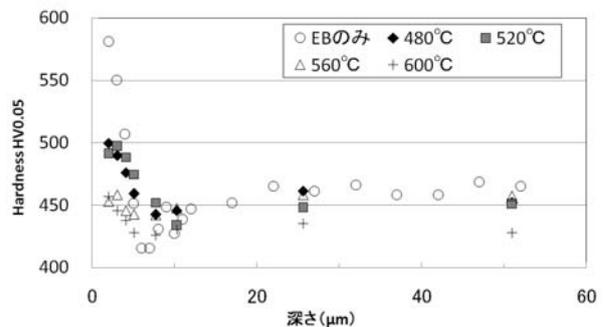


図4 焼戻しによる硬さ分布の変化

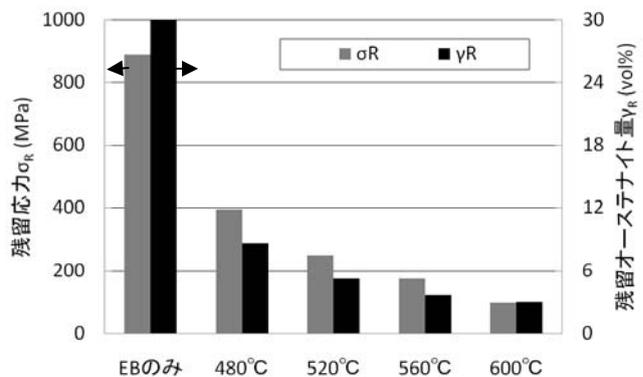


図5 焼戻しによる残留応力とオーステナイト量の変化

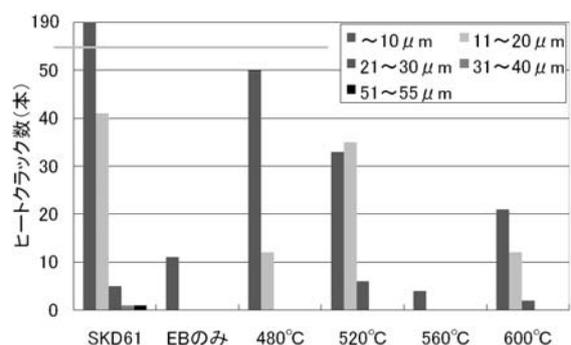


図6 ヒートクラック分布 (1,000 サイクル)

れる。表面付近の硬度上昇は熱疲労試験時の熱応力による加工硬化によると推察される。試験片により硬さが異なる理由は、図5に示したように、試験前の応力値及び残留オーステナイト量が異なるために、試験中に負荷される熱応力値の差により加工硬化度が異なるためと考えられる。

図10に10,000サイクルの熱疲労試験後の斜め研磨による硬さ分布を示す。深さ0の位置は、熱疲労試験において生じた表面酸化膜と母材との境界であるが、10,000サイクルでは酸化膜は大きくはく離しているため、試験前の表面との正確な位置関係は不明である。0点はおそらく電子ビームによる熱影響部よりさらに母材側だと推定される。

サイクル数の増加に伴い軟化が進行し、図9に示した1,000サイクルより硬さは低くなっている。硬さ分布の傾向は表面から5 μm 付近までのわずかに硬さが低下することが認められる。また、最大クラック深さが浅かった480 $^{\circ}\text{C}$ と600 $^{\circ}\text{C}$ で焼戻した試験片の表面近傍の硬さは、他の条件のものより硬度が大きい。

3. 4. 3 熱疲労面の観察

熱疲労試験片の断面をEPMAにて観察した。試料作製には、酸化膜のはく離を防ぐために、イオンビームで表面の一部を除去した。

図11に1,000サイクル試験後のSKD61素材の分析結果を示す。表面の酸化膜と母材内部に進展した酸化物が確認できる。後者は一般にヒートクラックと認識されている。酸化膜は二層である。表面側にFe主体の外層酸化膜が、母材側にFe及びCrからなる内層酸化膜が確認できる。X線回折により、酸化膜は Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及び $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ と同定される。

Feは570 $^{\circ}\text{C}$ 以下の酸化では、表面に Fe_2O_3 が内部に Fe_3O_4 が生成することが知られている⁸⁾。またCrを含む鋼は、鋼種によらず水蒸気酸化において、表面に Fe_3O_4 、内部に $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ の二層酸化膜が形成されることが知られている⁸⁾。図11の元素分布及びX線回折の結果から、外層酸化膜に Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 が内層酸化膜に $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ が生じていると推測される。このように本熱疲労試験では、高温酸化と水蒸気酸化が共に起こっていると考えられる。試験片を加熱ブロックに押しつけている際に酸化が、水冷初期に試験片により冷却水が気化した水蒸気による水蒸気酸化が生じていると思われる。

図11の反射電子組成像(COMPO像)において、酸化膜内の割れを起点として内部にヒートクラックが成長していることが観察される。図6で示した深いヒートクラックが生じる電子ビーム照射後480 $^{\circ}\text{C}$ 、520 $^{\circ}\text{C}$ 及び600 $^{\circ}\text{C}$ で焼戻しを行った試験片も同様に、ヒートクラックの起点となる酸化膜内に割れが認められた。

図12に電子ビーム照射のみの試験片の熱疲労試験断面

の面分析結果を示す。表面の酸化膜のみが観察され、内部へ進展するヒートクラックは見られない。酸化膜はSKD61素材と同様に外層、内層酸化膜からなる。内層酸化膜のCrは均一に分散している。Cr濃化層の厚みは約3 μm と図3の溶融層厚みより薄くなっているが、これは熱疲労試験時に拡散したためと思われる。図11と比較すると、内層酸化膜中のO濃度は低くなっている。酸化膜は、元素が拡散しにくい微細組織で残留オーステナイトを有する溶融層に形成されるため、内層酸化膜中のO濃度が低くなると思われる。深いヒートクラックを生じなかった560 $^{\circ}\text{C}$ で焼戻したのも同様な元素分布を示した。

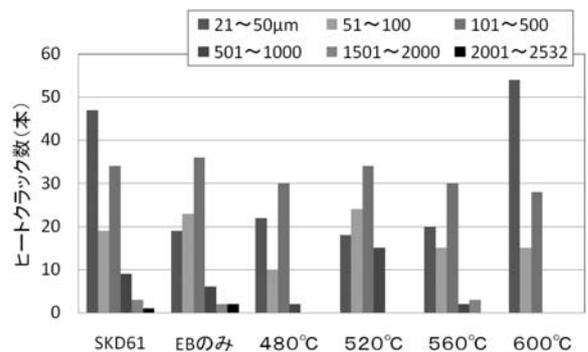


図7 ヒートクラック分布 (10,000 サイクル)

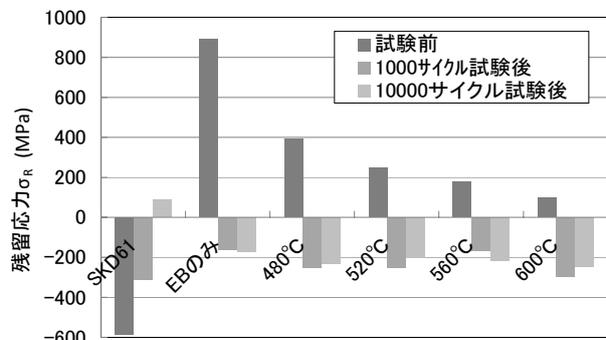


図8 熱疲労試験前後での残留応力変化

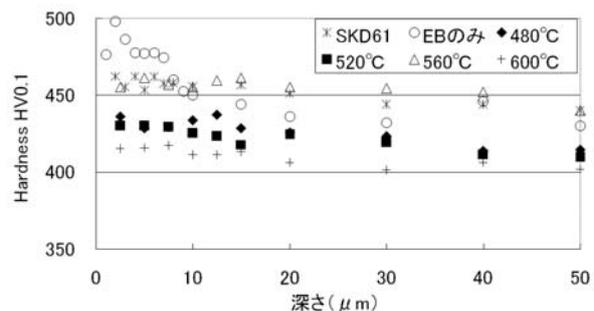


図9 熱疲労試験(1,000 サイクル) 後の硬さ分布

図13に10,000サイクル熱疲労試験後の断面の反射電子組成像を示す。図(a)に見られるように、電子ビームを照射したままの試験片は、外層酸化膜は大きくはく離し酸化膜全体の厚みは薄くなっている。また母材内部へ深く深いヒートクラックが発生している。起点となる表面の酸化膜には縦方向に割れが見られる。さらに酸化膜の下には、酸化物が網目状に細く分散する酸素拡散層が観察される。EPMAにより、酸素拡散層の周囲にはCrが取り囲むように分散していることを確認している。

一方、図(b)に見られるように、良好な熱疲労特性を示した600°Cで焼戻しを行った試験片は外層酸化膜には空孔が生じ、その内部には冷却水に含まれるCaから生じたCaCO₃が観察される。しかし外層酸化層は部分的にはく離するのみで大きなはく離は生じていない。ヒートクラック起点の酸化膜中に小さい割れが観察されるのみである。また、酸素拡散層の厚みは電子ビーム照射したままのものより浅い。

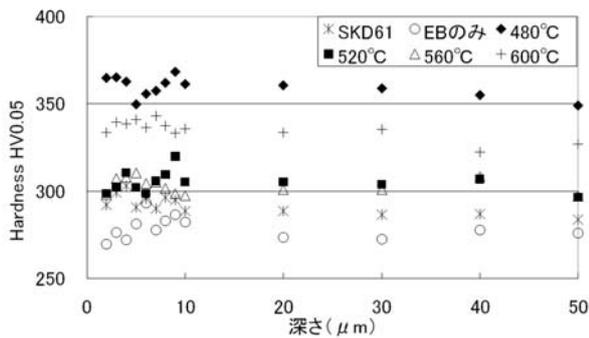


図10 熱疲労試験(10,000サイクル)後の硬さ分布

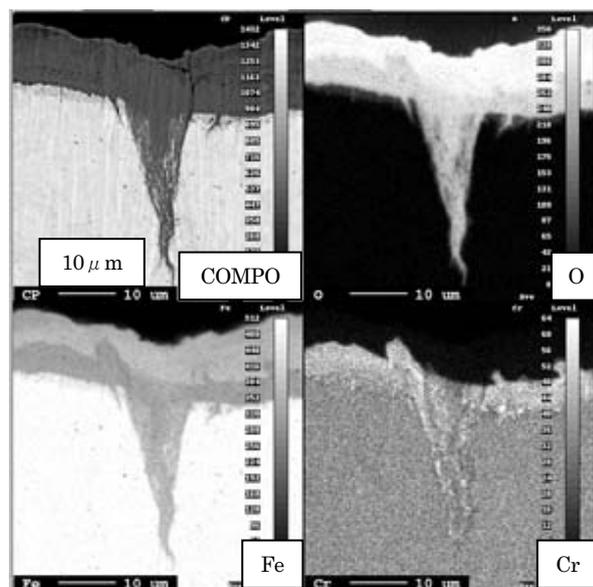


図11 熱疲労試験面の元素分布 (SKD61, 1,000サイクル)

酸素拡散層の厚みを計測すると、SKD61 素材：13 μm、電子ビーム照射したのみ：15 μm、また焼戻した試験片は順に 480°C：8 μm、520°C：12 μm、560°C：12 μm、600°C：6 μm であった。酸素拡散層が浅い 480°Cと600°Cで焼戻したものは、図10に示すように他と比べ硬度は高く、さらに図7に示したように深いヒートクラックは発生していない。

3.5 熱疲労への影響因子

以上の観察から熱疲労特性を低下させる因子としては次のことが挙げられる。

①酸化膜中の縦割れ

図11のCOMPO像及び図13に観察されるように、ヒートクラックの起点の酸化膜中にはいずれも縦割れが発生している。割れを通りOが母材内部に侵入し酸化を促進するため、ヒートクラックが成長すると考えられる。

②酸化膜のはく離

図13に観察されるように、母材内部に酸素拡散層が形

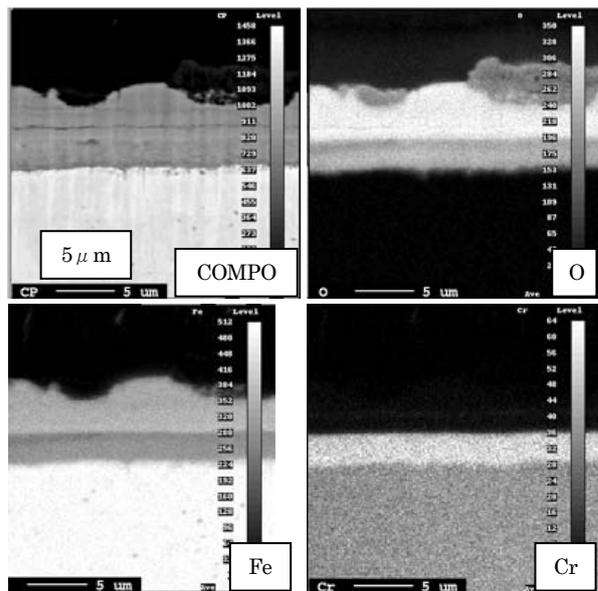
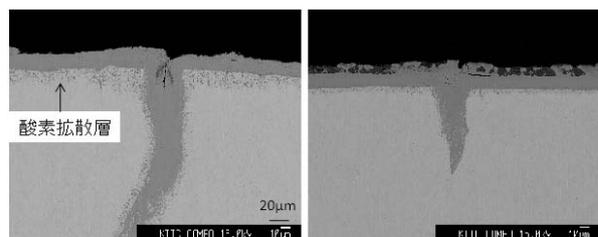


図12 熱疲労試験面の元素分布 (電子ビーム照射のみ 1,000サイクル)



(a)電子ビーム照射のみ (b)EB後600°C焼戻し

図13 熱疲労試験面の反射電子組成像 (10,000サイクル)

成される。はく離が生じると表面から母材へのOの拡散が促進される。母材内では炭化物として存在していたCrがOの進入を阻止しようと、炭化物から分解して酸化膜下部に選択拡散する。炭化物を失った母材は図10に見られるように軟化し熱疲労特性は低下する。

焼戻温度との関連は一定でないが、1,000サイクル及び10,000サイクルともに電子ビーム照射したものは熱疲労特性に優れているとの結果が得られている。焼戻しにより組織は変化するが、電子ビーム照射により一旦形成された微細組織は損傷が生じにくい酸化膜の形成に寄与すると思われる。今後の詳細な検討が望まれる。

4 まとめ

焼入れ・焼戻した熱間工具鋼SKD61に対して、電子ビームによる表面改質を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1)電子ビーム照射したままの溶融層は微細なセル状組織で硬さは500~600HVである。30%程度の残留オーステナイトを有し、表面には800MPaの引張り残留応力が生じている。

(2)溶融層の硬さは480、520℃の焼戻しでは変化しないが、560℃以上の温度での焼戻しにより、母材硬さまで低下する。また焼戻温度の上昇に伴い、残留応力及びオーステナイト量は減少する。

(3)熱疲労試験においては、Feが主体の外層酸化膜とFe及びCrからなる内層酸化膜が形成される。

(4)10,000サイクルでは1,000サイクルと逆の熱疲労特性の傾向を示した。電子ビーム照射した後600℃で焼戻したものは、10,000サイクルでは良好な熱疲労特性を示した。

(5)表面酸化膜のはく離及び割れが熱疲労特性を低下させる。

文 献

- 1) 荒田吉明, 西口公之; “溶接法の基礎”, 産報出版, P.63(1996).
- 2) 型技術協会 型寿命向上研究委員会編; “金型高品質化のための表面改質”, 日刊工業新聞社, P.294(2009).
- 3) 同上, P.306.
- 4) 日原政彦; “ダイカスト用金型の寿命対策”, 日刊工業新聞社, P.19(2003).
- 5) 橋本匡史, 寺崎秀紀, 小溝裕一; 溶接学会論文集, 25-4, 575(2007).
- 6) 薩田寿隆; 熱処理, 48-4, 257(2008).
- 7) 日本熱処理協会編著; “入門・金属材料の組織と性質”, 大河出版, P.251(2004).
- 8) 田中良平; 熱処理, 48-4, 246(2008).

Surface Modification of Hot-Work Tool Steel by Electron Beam Remelting

Toshitaka SATSUTA

Application of electron beam remelting for surface modification has been described in the study. Hot-work tool steel JIS SKD61, which has been commonly used for the die casting, is irradiated by electron beam followed by tempering. Characteristics such as microstructure, hardness, residual stress, and heat checking have been investigated. Remelted surface has cellular structure. About 30% austenite is retained in the remelted layer, whose hardness is between 500 and 600HV. Hardness and also both residual stress and retained austenite are reduced by the followed tempering. After heat checking test, two types of oxide layers are formed. The outer layer is composed of Fe and the inner layer is of both Fe and Cr. Break away of oxide layer causes the reduction of heat checking resistance. Electron beam irradiation with the followed tempering at 600℃ provides good heat checking resistance for long term.

赤外吸収分光法による多結晶シリコン中の 酸素および炭素濃度の定量測定

機械・材料技術部 小野春彦
明治大学理工学部 石塚貴英
小椋厚志

フーリエ変換赤外分光法を用いて、太陽電池用多結晶シリコン中の格子間酸素および置換型炭素を定量測定する技術を検討した。単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、単結晶とは異なる多結晶特有の問題を明らかにした。多重反射の効果は不純物濃度が低いほど、また試料が薄いほど強く、このため多結晶測定のように薄い試料を用いる場合には、炭素においても酸素と同様に、多重反射の補正をする必要があることがわかった。

キーワード：太陽電池、シリコン、多結晶、軽元素、酸素、炭素、濃度、赤外吸収

1 はじめに

石油燃料の枯渇や地球環境問題への懸念から、無尽蔵の太陽エネルギーを利用した太陽光発電（太陽電池）への期待が高まっている。なかでも、多結晶シリコンを主流としたシリコン系太陽電池が世界の生産量の実に 82%（2008 年度）を占めている¹⁾。家庭用電力供給のための分散電源として、住宅用の多結晶シリコン太陽電池の需要は今後も一層拡大するものと予想されるが、一般家庭への普及にはさらなるコスト低減が必要である。

実際、材料・装置・プロセスの簡素化によるコスト低減への努力がなされているが、このような技術の簡素化は、ともすれば結晶欠陥²⁾や不純物³⁾の混入をもたらし、変換効率を落としてしまう^{4,5)}。すなわち、コストと変換効率の両立が課題であり、多結晶シリコン中の結晶欠陥や不純物の理解・制御を目的とした基礎研究の積み上げが重要である。シリコン結晶中の結晶欠陥や不純物については、古くから研究が行われてきた。しかし、ULSI グレードの単結晶シリコン基板が早い時期に無転位化・高純度化されたために、それらの挙動は必ずしも明らかになってはいない。

我々は、多結晶シリコン中の軽元素に着目している。太陽電池用多結晶シリコンは主にキャスト法により作られるが、低コスト化プロセスにより、酸素、炭素、窒素などの軽元素が大量に混入する^{6,10)}。これらの挙動を明らかにするためには、その濃度を定量測定することが重要である。

本研究報告は、フーリエ変換赤外分光法（FTIR：Fourier Transform Infrared Spectroscopy）を用いた軽元素濃度定量法に関する。特に、格子間酸素および置換型炭素について、単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、多結晶シリコンの測定に適用する際の、単結晶とは異なる多結晶特有の問題を明らかにした。

2 実験方法

JEIDA 標準測定法を検証するために、格子間酸素測定用 JEIDA 標準試料を用いた。これらは、酸素濃度が大きい方から H [10×10^{17} atoms/cm³], M [8.9×10^{17} atoms/cm³], L [6.2×10^{17} atoms/cm³] の 3 種類の CZ-Si 結晶と、参照用の FZ-Si 結晶で、厚さはいずれも 2.00 mm である。

実試料の例として、市販の単結晶 Si 基板、ならびに Si インゴットから切り出した単結晶試料の測定を行った。

測定は、フーリエ変換赤外分光装置（Bruker IFS-113v）を用い、分解能 2 または 4 cm⁻¹ で測定した。ビームスプリッターは Ge/KBr、検出器は DTGS（比較のため MCT）、光源はグローバーランプを用いた。積算回数は 400 回を基本とした。

測定の手順ならびに取得したデータの解析は、JEIDA の資料^{11,12)}を参考にした。

3 結果および考察

3. 1 JEIDA 標準測定法

Si 結晶中の格子間酸素および置換型炭素による赤外吸収は、それぞれ 1107 cm⁻¹ と 605 cm⁻¹ に顕著なピークとして検出される。JEIDA（(社)日本電子工業振興協会）はラウンドロビン測定により、LSI 用単結晶シリコン基板中の酸素、および炭素濃度の測定法を標準化した^{11,12)}。ここには、シリコン結晶中の格子間酸素原子および置換型炭素原子の濃度を赤外吸収法によって決定する際の標準測定法、ならびに吸収係数と各原子濃度との間の換算係数が規定されている。表 1 に測定条件の一部を示す。

以下に、多重反射を考慮した JEIDA 標準酸素濃度測定法の概要を記載する。図 1 は FTIR により測定した酸素ピーク（1107 cm⁻¹）付近の透過率差スペクトルである。まず、

透過率のスペクトルにおいて 1040, 1160 cm⁻¹ を直線で結びベースラインとする。次に、吸収ピークの最低透過率をピーク値 (Tp) とし、そのピーク値と同じ波数のベースライン上の透過率をベース値 (Tb) とし、これら 2 つの値を用い以下の方法で酸素濃度を求める。

通常、赤外吸収から不純物等の濃度を求める場合には、Lambert-Beer の法則 (1) 式が用いられる。すなわち、透過率 T から吸収係数 α を求めてこれに換算係数をかけることにより、厚さ x cm の試料中の不純物濃度を求める。

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln T \quad \dots\dots\dots (1)$$

しかし、シリコン中の酸素濃度を求める場合、多重反射の効果を無視することができない。JEIDA 標準測定では、多重反射を考慮した (2) 式を用いて、透過率 T から吸収係数 α を求めることが規定されている。

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{(R^2 - e^{2\alpha x}) + \sqrt{(R^2 - e^{2\alpha x})^2 + 4R^2 T^2 e^{2\alpha x}}}{2R^2 T} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、R は反射率 (400~2000 cm⁻¹ で、Si の反射率は 0.300)、α_L はシリコン格子振動による吸収係数 (1107 cm⁻¹ 付近で、α_L=0.85 cm⁻¹) である。

JEIDA に従えば、まず (2) 式により、透過率のピーク値 Tp からピーク吸収係数 α_p を、透過率のベース値 Tb からベース吸収係数 α_b をそれぞれ求める。次に、格子間酸素の吸収係数を α_o=α_p-α_b とし、これに換算係数 K を掛け次式から格子間酸素濃度の実測値を求める。

$$[O_i] (\text{atoms/cm}^3) = K \times \alpha_o \quad \dots\dots\dots (3)$$

換算係数 K は格子間酸素の場合、JEIDA のラウンドロビン測定により、3.14×10¹⁷ cm⁻² と定められた (IOC-88 と呼ばれる)¹¹⁾。ただし、この換算係数の値は多重反射を考慮した補正を行った場合のみ有効であることに注意すべきである。炭素の場合は多重反射の補正をする必要はない (この点については後述する) ので、(2) 式の代わりに (1) 式を用いればよい。置換型炭素の換算係数は 8.2×10¹⁶ cm⁻² である¹²⁾。

3. 2 JEIDA 標準試料の測定

次に、上述の標準測定法に従い、JEIDA から配布された格子間酸素標準試料を測定した結果について述べる。特に DTGS 検出器で多重反射を考慮した場合と、しない場合とについて、各標準試料の酸素濃度表示値と比較した (表 2)。なお、MCT 検出器の結果については後述する。

多重反射の補正を行った測定値は、各試料の表示値とかなり良い精度で一致することがわかる。これに対し、多重反射の効果を補正しない場合、いずれの試料においても、

表 1 標準測定法の条件 (抜粋)^{11,12)}

	格子間酸素	置換型炭素
測定試料厚	0.4 ~ 4 mm (推奨 2 mm)	2 mm
多重反射	考慮する	考慮しない
測定分解能	4 cm ⁻¹	2 cm ⁻¹
換算係数	3.14 E17	8.2 E16

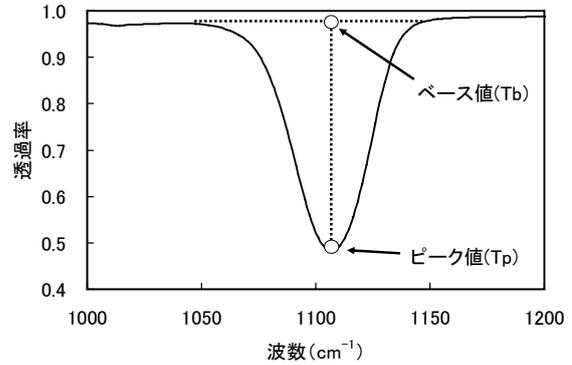


図 1 JEIDA 規格による酸素濃度標準測定法

表 2 JEIDA 標準試料の酸素濃度測定値 (単位は 1E17 atoms/cm³)

試料	表示値	補正後	補正無し	MCT
L	6.2	6.3	6.9	7.0
M	8.9	8.7	9.3	9.5
H	10	10.4	11.1	11.5

表示値より酸素濃度が大きな値となっている。これは、多重反射によって入射光が結晶内部を往復することにより実効的な試料厚さが大きくなり、酸素濃度を過大評価してしまうことによるものである。

3. 3 多結晶ならではの測定上の問題点

JEIDA 規格の標準測定法により、厚さ 2 mm の標準試料を用いれば、信頼性の高い測定結果が得られることがわかった。しかし、多結晶シリコンの場合、単結晶との違いは結晶粒の存在である。つまり、多結晶の評価においては、粒径数~数十 μm の結晶粒構造に対応した不純物のミクロな分布を調べたい。そのために、①薄い試料で測定したい、②顕微赤外法を用いたい、という要求がある。

まず、①について検討を行った。赤外吸収の透過測定では、試料の厚さ方向の情報が積分されるので、JEIDA 標準測定で規定されているような 2 mm 厚の試料では、2mm より小さな結晶粒との対応が不可能となる。このため、できるだけ薄い試料で測定を行うことになる。このことが定量測定上どのように影響するのかを調べた。さらに、②についてもこれまで検討されてこなかった新たな問題点を指摘する。

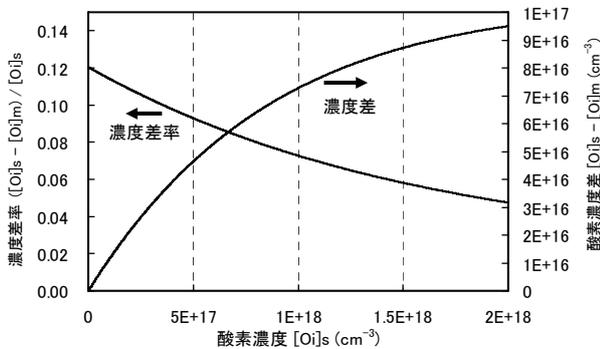
3. 3. 1 酸素濃度定量値への影響

試料の厚さや不純物濃度によって多重反射の効果がどのように現れるのかを明らかにするため、(1)式と(2)式を用いて、多重反射考慮の有無により算出される測定値の酸素濃度依存性、および試料厚依存性を計算した。ただし、簡単のため、ベース吸収係数 α_b をゼロと仮定し、換算係数は多重反射考慮の有無に関わらず 3.14×10^{17} とした。

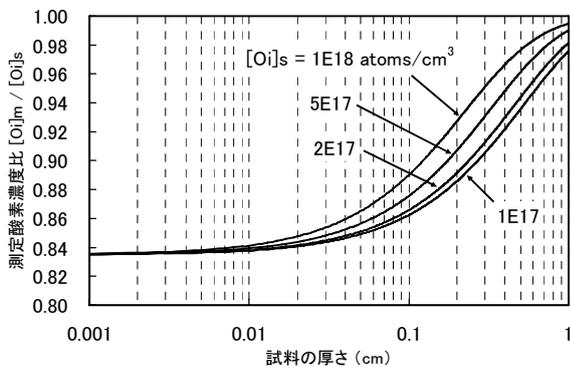
図2(a)は、厚さがJEIDA標準試料と同じ2mmの場合について計算した結果である。多重反射を考慮して補正した格子間酸素濃度を $[O]_m$ 、補正を行わない濃度を $[O]_s$ とする。図の縦軸右に濃度差 $([O]_s - [O]_m)$ を、また縦軸左に濃度差率 $([O]_s - [O]_m)/[O]_s$ をとり、 $[O]_s$ に対する依存性を示した。格子間酸素濃度が高くなるほど、多重反射考慮の有無による濃度差が大きくなるが、濃度差率は小さくなっていくことがわかる。たとえば、濃度が 1×10^{18} atoms/cm³のとき、濃度差は 7×10^{16} atoms/cm³ほどあり、濃度比では7%の差があることがわかった。

次に、格子間酸素濃度を一定とした場合の試料厚依存性を調べた。図2(b)は、多重反射を考慮しないときの酸素濃度を1, 2, 5, 10×10^{17} atom/cm³にそれぞれ固定し、(2)式より多重反射を考慮した透過率を求め、試料の厚さを変えて酸素濃度を計算したものである。

試料厚が数mmの場合、多重反射の効果は酸素濃度に



(a)



(b)

図2 多重反射考慮の効果(格子間酸素)
(a)酸素濃度依存性, (b)試料厚依存性

強く依存するが、1mmより薄い試料では酸素濃度にほとんど依らなくなる。このとき、多重反射を考慮した実測値は、しない場合より15~16%も小さい値となることがわかる。すなわち、JEIDAで規定された2mm厚よりもさらに薄い試料を用いて格子間酸素濃度の定量測定を行う場合には、多重反射の補正が不可欠である。

3. 3. 2 炭素濃度定量値への影響

JEIDAでは、酸素の測定時には多重反射を考慮した補正をすることになっているが、炭素では多重反射の補正を必要はない。この理由を明らかにするために、上と同様に置換型炭素濃度の場合についても計算した。

酸素の場合、 1107 cm^{-1} あたりでのシリコン格子振動による吸収係数 α_L は、 0.85 cm^{-1} である¹⁾。シリコンの格子振動による吸収係数は波数により異なるので、炭素の場合には、置換型炭素の波数域 605 cm^{-1} での吸収係数 α_L を用いる必要がある。

図3はFZ-Si結晶のシリコン格子振動による吸収スペクトルである。酸素を含まないので、 1107 cm^{-1} あたりの吸収は格子振動のみの成分である。置換型炭素の吸収ピークがある 605 cm^{-1} には、非常に強い格子振動のピークが現れており、この位置の吸収強度は、 1107 cm^{-1} 付近の吸収強度の約10倍に達する。すなわち、炭素測定の場合の 605 cm^{-1} では、 α_L は約 8.5 cm^{-1} であると見積もられる。

上で見積もった炭素ピーク付近の格子振動による吸収係数 α_L を用いて、酸素の場合と同様に、厚さ2mmの場合について多重反射の有無による濃度差を比較した結果が図4(a)である。ただし、多重反射を考慮して補正した置換型炭素濃度を $[C]_m$ 、補正を行わない濃度を $[C]_s$ とする。炭素の場合も同様に、濃度が高くなるに従い濃度差は大きく、濃度差率は小さくなっている。しかし、たとえば濃度が 1×10^{18} atoms/cm³で比べると、濃度差は約 1.2×10^{15} atoms/cm³で、濃度比では0.001程に過ぎない。このような理由から、炭素測定においては、 α_L が大きいため多重反射による効果が無視できるので、JEIDAの炭素濃度標

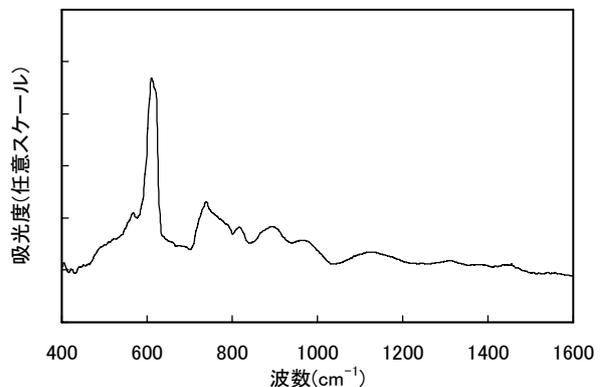


図3 Siの格子振動による吸光度スペクトル

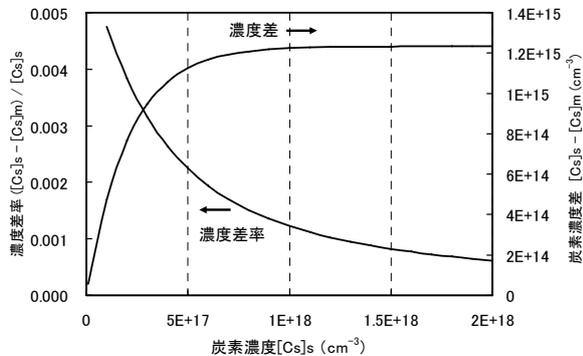
準測定法では、多重反射を考慮しない単純な吸収係数の式を用いた Lambert-Beer の法則が適用されている。逆にいえば、酸素測定では α_L が小さいために、多重反射の考慮が必要となる。

酸素の場合と同様に、試料厚依存性を計算した結果が図 4 (b) である。JEIDA 規格で指定されている厚さ 2 mm においては、炭素濃度の大小に関わらず多重反射の効果はほとんど無いが、1 mm 以下の試料では多重反射の効果が強く出てくることに注意したい。実際多結晶シリコンの測定で中心となる 0.2 ~ 0.5 mm くらいの厚さの試料では、特に濃度依存性も強い。このことは、同じ厚さの試料に対してさえ、一定の換算係数を設定することができないことを意味する。すなわち、置換型炭素の測定においても、厚さの薄い試料を用いる場合には、吸収ピーク強度を濃度に変換する際、多重反射を考慮した計算を行うことが必須であるといえる。

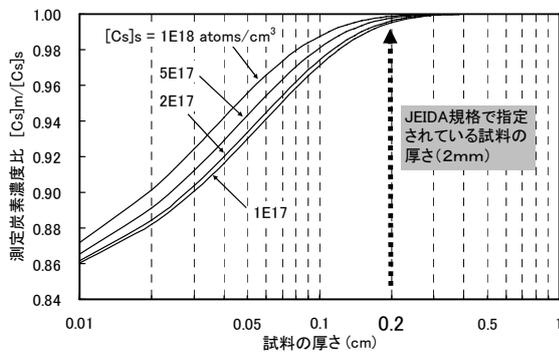
3. 3. 3 多重反射による干渉

JEIDA に規定されるよりも薄い試料を用いた場合、多重反射によるもう一つの効果として、スペクトルに干渉縞が現れ、高い分解能での測定ができなくなるという問題が出てくる。

JEIDA の規定では、格子間酸素のピーク半値幅は約 32cm^{-1} であるため、分解能は 4cm^{-1} でよい。通常、分解能 4cm^{-1}



(a)



(b)

図 4 多重反射考慮の効果(置換型炭素)
(a) 炭素濃度依存性, (b) 試料厚依存性

で 1107cm^{-1} の格子間酸素ピークを干渉なしで測定するには、厚さ 2 mm はもちろんのこと、厚さ 0.5 mm 程度のいわゆるシリコン単結晶基板でも問題ない。しかし、置換型炭素の場合、 605cm^{-1} ピークの半値幅は約 6cm^{-1} なので、JEIDA は 2 mm 厚の試料で分解能 2cm^{-1} での測定を推奨する。したがって、これよりも薄い試料で置換型炭素ピークを測定する場合には、干渉を避けるため測定分解能を落とさねばならず、注意が必要である。

3. 3. 4 顕微赤外法の注意点

JETDA 規定は酸素炭素とも、動作が安定した TGS 系の検出器 (400cm^{-1} 以上) を用いることになっている。顕微赤外では、信号が弱いために高感度の MCT 検出器が用いられるが、MCT 特有の非線形性に注意すべきであり、定量測定には向かない。MCT の有効波数範囲は通常 700cm^{-1} 以上で、 605cm^{-1} にある置換型炭素のピークは範囲外である。低波数対応型の MCT 検出器もあるが、非線形性は同様に問題である。

前出の表 2 は、同じ測定条件下で JEIDA 標準酸素濃度試料 L, M, H を、DTGS と MCT とで測定 (顕微ではない通常の透過測定) した結果を比較したものである。MCT では、表示値及び DTGS に対し酸素濃度が 10% ほど高めに出了。これは MCT 検出器の線形性が良くないので、定量性が良くないことを表している。使用する検出器によりそれぞれ特徴があるので注意を要する。

顕微のもう一つの問題は、カセグレン対物鏡による光路問題である。JEIDA では平行な (に近い) 垂直入射光を前提としているが、顕微では、かなり急峻な角度で試料に入射する。顕微赤外は、試料表面の異物等に集光して分析することを想定しているため、本測定例のような試料内部の定量評価の場合には注意を要する。装置メーカーによる光路設計の差があるので一概にはいえないが、定量性に少なからず影響しそうである。

4 まとめ

フーリエ変換赤外分光法を用いて、太陽電池用多結晶シリコン中の格子間酸素および置換型炭素を定量測定する技術を検討した。特に、単結晶シリコンで確立している JEIDA 標準測定法を検証し、多結晶の測定を行う際に単結晶の場合とは異なる特有の問題を明らかにした。

軽元素不純物濃度を測定する際、「JEIDA 標準測定法により」と断った上で、ピーク強度にそれぞれの換算係数をかけて、これを結晶中の不純物濃度としている報告を散見する。酸素濃度については、多重反射を考慮した補正をすること¹¹⁾、また、炭素濃度については厚さ 2 mm であることが JEIDA 標準法の条件である¹²⁾。

JEIDA 標準測定法によれば、格子間酸素については多

重反射の効果を考慮するが、置換型炭素の場合は無視できる。しかしながら、多重反射の効果は不純物濃度が低いほど、また試料が薄いほど強く、このため多結晶測定のように薄い試料を用いる場合には、炭素においても酸素と同様に、多重反射の補正が不可欠であることがわかった。この補正を行わないと軽元素不純物濃度を過大評価してしまう。さらに、顕微赤外法を用いる場合、MCT 検出器やカセグレン対物鏡が定量値に影響するので、注意が必要である。

文 献

- 1) 山鹿功雄, (独)日本学術振興会結晶加工と評価技術第145委員会第118回研究会資料, p.5 (2009, 福岡)
- 2) K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi; *Physica B*, 376-377, 236 (2006).
- 3) K. Arafune, E. Ohishi, H. Sai, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 6153 (2006).
- 4) N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, I. Yonenaga, and K. Nakajima; *Appl. Phys. Express*, 1, 075001 (2008).
- 5) 小島拓人, 福田晃司, 大下祥雄, 山口真史, (独)日本学術振興会第175委員会第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集, p.49, (2009, 新潟)
- 6) J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1178 (2004).
- 7) J. Lu, G. Rozgonyi, A. Schonecker, A. Gutjahr, and Z. Liu; *J. Appl. Phys.*, 97, 033509 (2005).
- 8) P. Kulshreshtha, M. Wagener, M. Reed, O. Sulima, R. Jonczyk, and G. Rozgonyi; 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, (NREL Workshop, 2007, Vail, Colorado USA) p.209.
- 9) J. Lu, M. Wagener, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *J. Appl. Phys.*, 94, 140 (2003).
- 10) J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand, and R. Jonczyk; *J. Cryst. Growth*, 269, 599 (2004).
- 11) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法」00-基-15, JEIDA-61-2000, 2000年8月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 12) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法」98-基-19, JEIDA-56-1998, 1998年3月発行, (社)日本電子工業振興協会

Determination of the Oxygen and Carbon Concentration in Polycrystalline Silicon by Infrared Absorption Spectroscopy

Haruhiko ONO, Takahide ISHIZUKA, and Atsushi OGURA

We studied the quantitative determination method of interstitial oxygen and substitutional carbon concentration in polycrystalline silicon for solar cells. The standard method by JEIDA was carefully examined, so that the problems for polycrystalline instead of single crystal are clarified. Multiple reflections affect the concentration measured for samples that have less impurity concentration and with thickness thinner than the JEIDA proposal. Therefore, the correction due to multiple reflections should be considered even if for carbon as well as oxygen, when the thin samples are used for the measurements.

輸送工程におけるイチゴ積荷の振動特性

機械・材料技術部 機械計測チーム 小 島 真 路
藤 谷 明 倫
商工労働部 工業振興課 伊 東 圭 昌
全国農業協同組合連合会 打 田 宏
今 野 哲 康
佐 藤 清 康

輸送工程の振動によるイチゴの傷みを低減するためのパッケージング方法・輸送方法を確立することを目的として、実験モード解析や理論解析により積荷の固有振動数および固有モードについて考察した。また、圧縮試験により箱の持つバネ特性解析を行った。その結果、箱がハードバネ特性を持つことと、その特性を解析モデルに反映することで理論値が実験値に近くなることが明らかとなった。

キーワード： 振動解析，イチゴ，輸送，モード解析

1 まえがき

農業分野では、収穫してから市場に送り出す輸送工程における農作物の傷みに伴う不良が無視できない状況にある。特に、イチゴは、表面が非常にもろいため、輸送ロスによる経済損失が大きい。また、一般にトラックのサスペンションは、満載時に近い状態で最大限の性能を発揮するように設計されている。イチゴは、密度が小さいため、輸送時に満積載とはならず、必ずしも良い条件で輸送が行われているとは言えず、積荷の解析が輸送工程の振動に伴うイチゴの傷みの改善・対策につながる。

本研究では、積み重ねられたイチゴの箱を対象として、まず、実験モード解析によって、固有振動数および固有モードを明らかにし、積荷の振動特性を実験的に求めることで、数値解析のためのモデル作成の手がかりを得た。次に、イチゴ輸送時の積荷のモデル化を鉛直方向および水平方向で行い、支配方程式を導出して振動特性について理論的に考察した。また、箱のバネ特性を調べるために圧縮試験を行い、バネの非線形性を明らかにした。得られた結果から、バネの非線形性を考慮した数値解析を行い、モデルに関する考察を行った。

2 実験モード解析

イチゴの輸送工程では、通常、4パック入りの箱をPPバンドで5箱ずつ結束梱包し、それを5段つまり25箱積み重ねた状態でトラックに積み込んでいる。トラック輸送時の積荷の固有振動数および固有モードを明らかにするため、振動試験機上に、1個折（結束された5箱）を5段積み重ね、実験モード解析を行った。実験の様子を図1に

示す。加振方向は、

- 箱の短手方向 (X 方向)
- 箱の長手方向 (Y 方向)
- 鉛直方向 (Z 方向)

の3方向である。加速度センサは箱の短手方向側面中央に取り付けた。5箱ごとに結束されるなど構造がやや複雑ではあるものの、箱の短手方向では、2～5次の固有モード、箱の長手方向では、1～4次の固有モード、鉛直方向では、1、2次の固有モードが確認された。解析結果の一例として、箱の長手方向の1～3次および鉛直方向の1、2次の固有モードを図2、3に示す。



図1 振動試験機による積荷の実験モード解析

各振動方向での固有振動数および固有振動数の比，すなわち

$$f_i/f_1 \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (1)$$

を表 1 に示す。箱の長手方向(Y)と鉛直方向(Z)で固有振動数の比に差が見られることから，振動方向により異なる特性を有することが考えられる。

3 理論的考察

3.1 線形解析

輸送工程におけるトラックの振動特性²⁾および実験モード解析の結果を考慮し，図 4 に示すように，鉛直方向および水平方向の積荷のモデル化を行った。

鉛直方向のモデルにおいて， m はイチゴと箱の重さ， k は箱のバネ定数とする。また， n 箱目の釣り合いの位置からの変位を x_n とすると，運動方程式は，次式で表される。

$$m\ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1) - kx_1 \quad (n=1) \quad (2)$$

$$m\ddot{x}_n = k(x_{n+1} - x_n) - k(x_n - x_{n-1}) \quad (1 < n < N) \quad (3)$$

$$m\ddot{x}_N = -k(x_N - x_{N-1}) \quad (n=N) \quad (4)$$

一方，水平方向のモデルにおいても， m ， k ， x_n をそれぞれイチゴと箱の重さ，横向きのバネ定数， n 箱目の水平方向の変位とすると，鉛直方向と同様な運動方程式(2)～(4)が導かれる³⁾。したがって，この 2 つのモデルの運動は，同一の運動方程式によって記述される。式(2)～(4)を解くと，

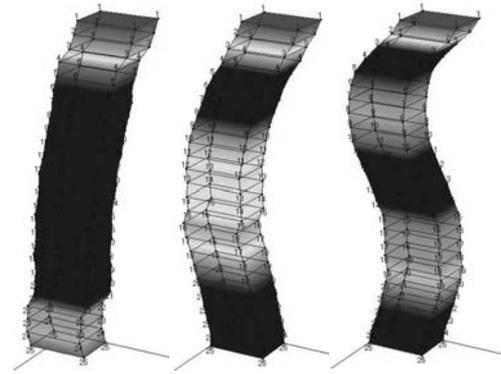
$$f_i = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{(2i-1)\pi}{2(2N+1)} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (5)$$

となり，固有振動数が求まる。本研究では，式(1)に示す 1 次を基準とした固有振動数の比を振動特性の評価量と考えることとする。

箱の数 N を変化させたときの固有振動数の変化の様子を図 5 に示す。横軸は箱数 N であり，縦軸は 1 次を基準とした固有振動数の比である。図 5 に示すように，固有振動数の比は，箱数の増加とともに，一定の値に収束することがわかる。しかしながら，2 次の固有振動数の比は， $f_2/f_1 \cong 3$ であり，線形のバネ特性では，鉛直方向の実験モード解析結果が得られにくいことが明らかとなった。

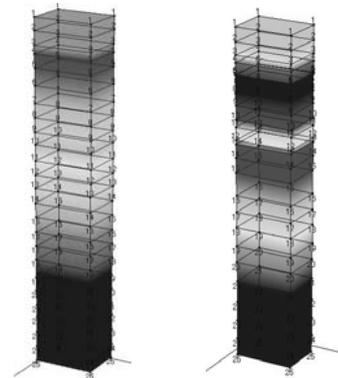
3.2 非線形解析

実験モード解析と線形解析で鉛直方向加振時の 2 次の固有振動数の比が異なっていたことから，ここでは，鉛直方向のモデルについて検討する。



(a) 1次モード (b) 2次モード (c) 3次モード

図 2 長手方向の固有モード

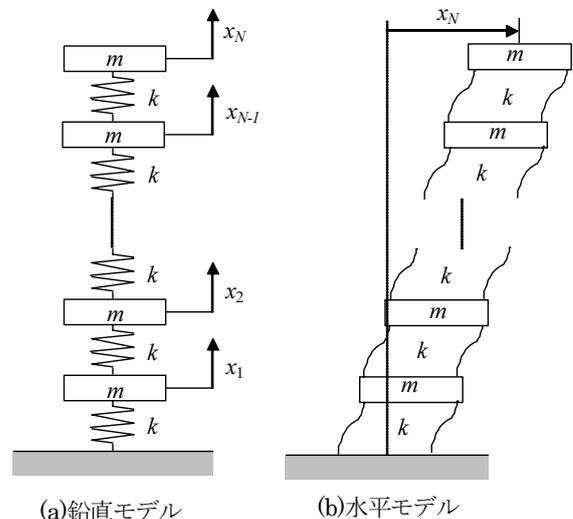


(a) 1次モード (b) 2次モード

図 3 鉛直方向の固有モード

表 1 各振動方向の固有振動数および固有振動数比の比較

加振方向	固有振動数(Hz)			固有振動数比	
	f_1	f_2	f_3	f_2/f_1	f_3/f_1
X	—	4.5	13.0	—	—
Y	3.3	9.8	25.0	3.0	7.6
Z	9.0	19.0	—	2.1	—



(a)鉛直モデル

(b)水平モデル

図 4 単純化された積荷モデル

(1) 箱のバネ特性

鉛直方向のモデルにおいて、われわれは、バネ定数を一定とした。しかしながら、多数の箱を重ねた場合、箱にかかる荷重は、上部と下部では大きな差があり、これによって、バネの特性が変化することが考えられる。そこで、箱のバネ特性を明らかにするため、箱の圧縮試験を行った。また、個折に対しても圧縮試験を行った。圧縮試験の様子を図6に、結果を図7に示す。箱のバネ特性は、箱のたわみの増加とともにバネ定数が増すハードバネとなることが明らかとなった。バネ特性の近似曲線は、最小二乗法を用いて同定した。

$$P = 9.9 \times 10^5 x + 8.0 \times 10^{13} x^3 \quad (6)$$

$$P = 2.7 \times 10^5 x + 0.12 \times 10^{13} x^3 \quad (7)$$

式(6),(7)の関係から、イチゴと箱の重量を考慮して箱の段数とバネ定数との関係を求めた(図8,9)。横軸は、下を1段目としたときの箱(個折)の段数、縦軸はバネ定数を示す。

(2) バネ定数を変更したモデルの有限要素解析

前節で求めたバネ定数をモデルに代入し、5箱を結束しない場合と結束した場合について有限要素法によるモード解析を行った。結束しない場合は、箱が25箱積み重なったモデルとし、結束した場合は、1個折を5段積み重ねたモデルとした。

図10に、線形バネ特性を用いた数値解析、ハードバネ特性を用いた有限要素解析(結束あり、なし)、実験モード解析の4通りについて、2次の固有振動数の比を示す。5箱を結束しない場合に比べ結束した場合では、2次の固有振動数比がより実験モード解析結果に近づく方向に変化したことから、バネの非線形性や箱の結束を考慮することによって、モデルが改善されることが明らかとなった。

4 おわりに

本研究では、輸送工程におけるイチゴの積荷の振動特性について、実験モード解析および数値解析により検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 振動試験機を用いた実験モード解析を行うことによって、輸送工程における積荷の固有振動数および固有モードを明らかにした。
- (2) イチゴの積荷は単純化された要素モデルを用いることによって、鉛直方向および水平方向の振動を同一の運動方程式で記述できる。
- (3) イチゴの積荷の固有振動数の比は、段数の増加とともに大きくなり、一定の値に収束する。
- (4) 箱はハードバネの特性を持つ。

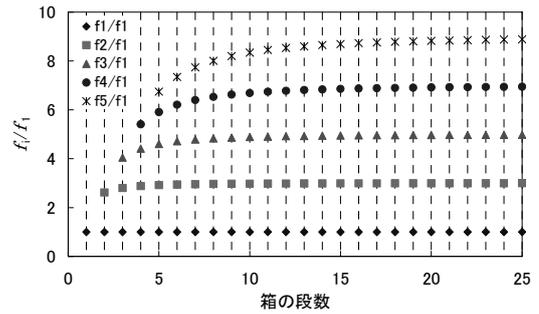


図5 箱の段数と固有振動数比の関係



図6 箱の圧縮試験

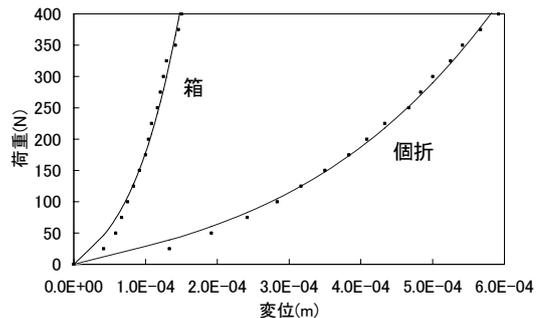


図7 箱および個折のバネ特性

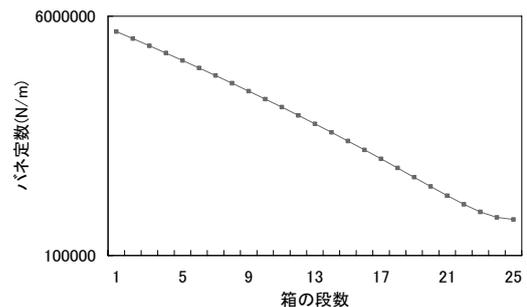


図8 箱の段数とバネ定数の関係

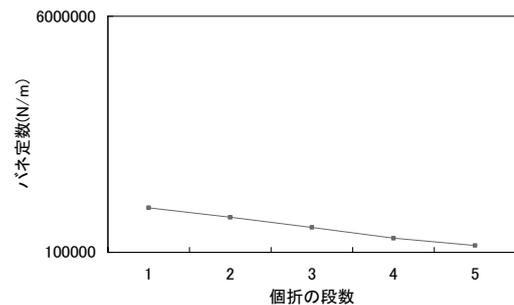


図9 個折の段数とバネ定数の関係

(5) 単純化された要素モデルにおいて、ハードバネ特性を考慮することによって、固有振動数の比が実験値に近い値を示す傾向にある。

(6) 箱の結束を考慮しないモデルに比べ、箱の結束を考慮したモデルで実験値に近い値を示す。

今後は、箱からイチゴそのものへの伝達特性の解析などが課題となる。

文 献

- 1) Uchida,H.,et.al. ; Presented at 2008 JSAE Annual Congress,302-20085025.
- 2) Itoh,Y.,et.al. ; Presented at 2007 JSAE Annual Congress,352-20075039.
- 3) William T.Thomson ; Theory of Vibration with Applications,3rd ed., Prentice-Hall International (1988).

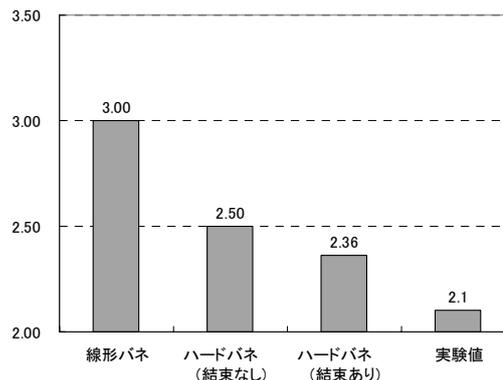


図 10 固有振動数比の比較

Examination of Freight Vibration in Post Harvest Handling of Strawberries.

Masamichi KOJIMA, Akinori FUJIYA, Yoshiaki ITOH
Hiroshi UCHIDA, Satoshi KONNO and Kiyoyasu SATO

Post harvest handling of agricultural products plays an important role in modern agricultural production. Most losses of agricultural products occur during transport since these products are subject to serious physical damage from vibration. The final goal of our study is to develop the packaging and container method of agricultural products without generating any transport losses. In this study, we investigate the influence of the truck bed vibration on strawberry packages using theoretical analysis with the essential model and experimental modal analysis.

機能安全ファンクションブロックの検証に関する考察

電子技術部 生産システムチーム 宮澤 以鋼
長尾 達明

生産システムは、機械装置と電気電子制御システムを含むため、機械類の ISO (International Organization for Standardization) 及び電気類の IEC (International Electrotechnical Commission) の両方の規格が適用対象となる。制御システムのようにソフトウェアそのものがプログラマブル (可変) である場合はそのシステム全体を含めた認証が課題である。その解決の一つの方法として認証されたファンクションブロック (FB: Function Block) の使用が提唱されている。本稿では、まず、安全関連の国際規格についてサーベイし、制御装置を持つシステムに焦点を当て、ソフトウェアは FB を使用するものとしたときに、その FB の問題点について述べる。さらに、これらの問題点を解決するために行う FB の検証について考察する。

キーワード: PLC, FS-PLC, 機能安全, 機械安全, ファンクションブロック

1 はじめに

安全・安心は、現在の社会活動のあらゆる分野で要求されずすべての行動の重要な判断基準となっており、安全である生活環境の追求によって安心を得たいという人間本能の現れでもある。産業活動においても例外ではなく、既に多くの国際規格が制定されている。安全の要求事項は、最終製品だけでなく、製品の全安全ライフサイクルにおいて規定されている。さらに、その製品を製造する生産システムも含めて全体が安全規格の規定対象となる。

一方、生産システムは、機械装置と電気電子制御システムを含むため、機械類の ISO (International Organization for Standardization) 及び電気類の IEC (International Electrotechnical Commission) の両方の規格が適用対象となる。また、近年の国際規格の適用範囲が広範に及ぶことも一つの特徴で、ほとんどすべての製造装置や生産システムが何らかの形で安全規格の適用対象となることが明白である。

さらに、安全に関する認証は一般に製品やシステムに対して行われ、制御システムのようにソフトウェアそのものがプログラマブル (可変) である場合はその認証が難しくなる傾向にある。可変なソフトウェアを持つシステムをいかに既存の安全規格に準拠させるかは一つの大きな課題でもある。その解決の一つの方法として認証されたファンクションブロック (FB: Function Block) の使用が提唱されている。

本稿では、まず、安全関連の国際規格についてサーベイし、制御装置を持つシステムに焦点を当て、ソフトウェアは FB を使用するものとしたときに、その FB の問題点について述べる。さらに、これらの問題点を解決するため

に行う FB の検証について考察する。

2 安全関連規格

国際規格からは、安全に対する考え方も時代によって変化していることが窺える。特に近年においては、本質安全を追求することよりも、機能安全 (Functional Safety) が重要視されるようになってきており、その結果として、国際規格 IEC 61508 と日本工業規格 JIS が整備されてきた¹⁾²⁾。

IEC 61508 は機能安全に関する包括的な国際規格で、各分野や個別製品に関してはさらにその分野あるいは製品に限定した安全規格が作成されつつある。PLC (Programmable Logic Controller) の分野においても、現在、IEC 61131-6 の制定作業が進められている³⁾。IEC 61131-6 は安全 PLC のハードウェアに対する要求事項が中心となっている。

PLC は制御装置であり、中身はコンピュータそのものである。したがって、システム全体として安全認証を行うときはハードウェアだけでは不十分で、ソフトウェアに対しても何らかの判断基準が必要になってきている。このため、PLC のベンダーとユーザーの団体が、FB (Function Block) を中心に安全 PLC で使用される安全ソフトウェアの規格化を図ってきた⁴⁾。

PLC は機械装置にも多く使用されている関係で、電気だけでなく、機械分野の安全規格の制約も受ける。電気関連分野における IEC 61508 に対して、ISO 13849-1 (JIS B 9705-1 対応) は主に制御システムの安全関連部に関する機械安全 (Machinery Safety) の規格となっている⁵⁾⁶⁾。

機能安全はすべての電気関連機器を想定しており、機械安全は PLC を含めた機械装置が対象である。さらに、IEC 61508 の分野別規格として、機械類における機能安

全の規格 IEC 62061 (JIS B 9961 対応)⁷⁻⁸⁾、及びプロセス制御における機能安全の規格 IEC 61151 (JIS C 0511 対応)⁹⁻¹⁰⁾が制定されている。

3 機能安全 FB

3.1 機能安全 FB 使用の提唱

上述安全関連の規格は、ハードウェア及びソフトウェア両方について関連規則を定めており、一般に安全関連の認証についてもこれらの規格の中でそれぞれの規則が設けられている。しかし、ハードウェアは一般に不変であるのに対して、特に PLC などが使用されているシステムにおいてはソフトウェアがプログラマブル (可変) である。システムが認証された後にソフトウェアが変更された場合の扱いについては諸説があり、規範となるものはまだない。

PLC においては、ソフトウェアの変更は日常茶飯事であるため、この問題は顕著となる。さらに、IEC 61131-6 は FS-PLC (Functional Safety PLC, 機能安全 PLC) について定めており、既に規格作成ワーキンググループは、この規格についてはハードウェアを対象とし、ソフトウェアについては PLC のプログラミング言語である国際規格 IEC 61131-3 の使用を求めただけである³⁾。

PLC を使用する計測制御システムの安全に関する認証を円滑に行わせるためには、PLC のベンダーやユーザーの団体である PLCopen は IEC 61131-3 に基づく機能安全 FB を定め使用することを提唱している⁴⁾。機能安全 FB は異常停止など全部で 20 個の基本 FB を定義し、ベンダーが実装し、ユーザーが使用することを想定している。日本国内の実績としては、既に三菱電機 (株) が自社の安全 PLC にこの機能安全 FB を使用することを決めており、現時点では、そのうちの 14 個がマニュアル化され使用可能となっている¹¹⁾。

3.2 機能安全 FB の例

機能安全 FB の概要については、既に本研究報告 NO.11 で紹介した¹²⁾。ここでは、機能安全 FB の例を示しながら次節でその検証における問題点について述べる。PLCopen では、20 個の機能安全 FB が定義されたが、一例として「非常停止 (Emergency Stop)」を示す。

3.2.1 非常停止 FB への適用安全規格

機能安全 FB 定義の特徴としては、その FB 作成に際して、適用可能な安全規格を明確にし、それぞれの規格の要求事項が満たされるよう機能安全 FB を設計することである。表 1 は非常停止 FB の適用安全規格とその規格内で定められた要求事項である。

表 1 非常停止 FB の適用安全規格

Standards	Requirements
EN 418:1992	3. Definitions 4.1.12 ... Resetting the control device shall not by itself cause a restart command. .
EN 954-1:1996	5.4 Manual reset
ISO 12100-2:2003	4.11.4: Restart following power failure/spontaneous restart
EN 16204-1, 1997	9.2.2. Stop Functions

3.2.2 非常停止 FB のインターフェイス

図 1 は非常停止 FB の図的表現及びその入出力変数を示す。機能安全 FB 名は従来の FB 名に接頭語「SF」を付けることにより明確に区別する。FB の外側はデータ型を示し、内側は変数名を示す。詳細については文献 4) を参照されたい。

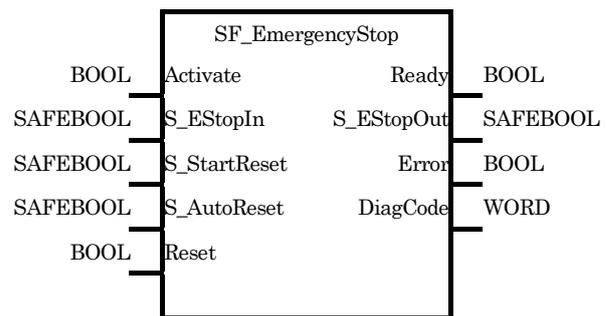


図 1 非常停止 FB の表現

3.2.3 非常停止 FB の記述及び状態遷移

機能安全 FB の動きはすべて状態遷移図を用いて定義される。図 2 は非常停止 FB の状態遷移図を示す。すべての機能安全 FB の状態遷移図は三つのレベルに分けられる。図 2 の上段の部分は機能安全 FB が非活性の状態を示し、もっとも安全な状態である。図中の小さい丸は遷移の優先順位を表すものであり、丸の 0 は Ready=FALSE の場合、どんな状態も最高の優先順位で状態 Idle に遷移することを意味する。

図の中段の部分は、Ready=TRUE、かつ、S_EStopOut=FALSE であるときの状態遷移であり、安全状態である。下段の部分は、S_EStopOut=TRUE であるときの状態で、普通動作の状態であり、すなわち非常停止信号の出力が TRUE である状態を表している。これらの状態遷移のタイミングチャートも別途示されているが、図 3 はその一例である。

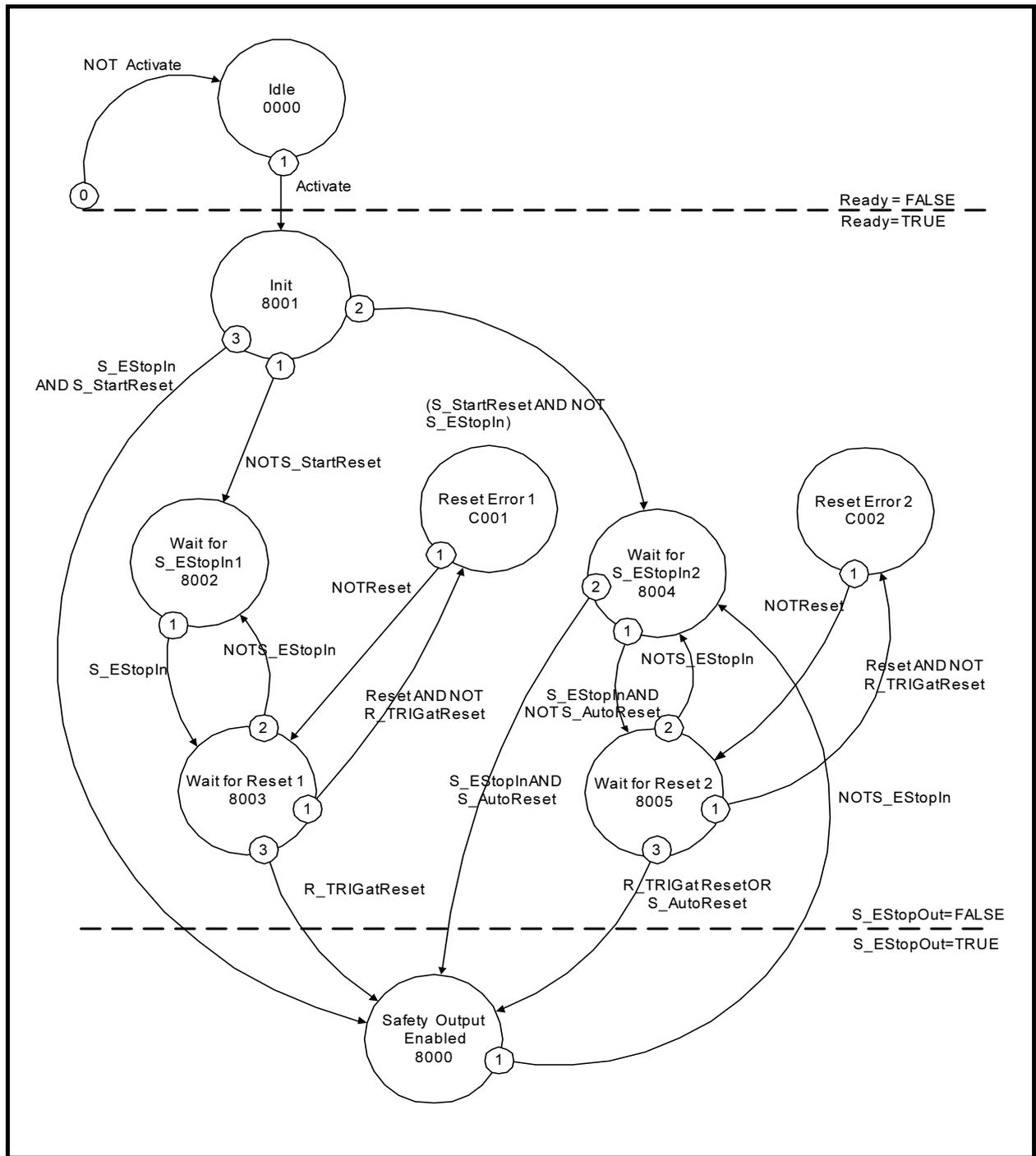


図2 非常停止FBの状態遷移図

つまり、機能安全FBは、FBが動作していない非活性の部分、動作しているが、まだ安全出力がFALSEである部分、さらに、安全出力が実際にTRUEになった部分の三つに分けられ、安全関連の動作記述も必ずこの三つに分けて明示することが求められている。

この三つの部分に分けて記述する方法は、機能安全FBの表記を統一し、安全に関する記述も統一するものであり、さらに、この形での統一は機能安全FBの検証も容易にしたものである。

4 機能安全FB検証の考察

機能安全FBは日本を含め、既に安全PLCにおいて使用されるようになりつつある¹¹⁾。しかし、PLCopenは多くのPLCベンダーやユーザーの団体であるため、この技術仕様書の作成も含めて多くの利害関係を考慮せざるを得ず、常に修正も加えられている。したがって、ここでは、まず、機能安全FBの問題点についてまとめ、さらにその検証方法について考察する。

ここで問題となりそうなのは、図2の上段の優先順位0の遷移が一般の状態遷移ではなく、並列性を有するハレルの状態遷移図(Harel State Chart)における遷移である。これについては既にハレルの状態遷移図を一般の状態遷移図に変換する手法を筆者らが開発した。これからはこの手法を実際に適用して検証する必要がある。

機能安全FBが機能するかどうかは数理モデルによる検証を指摘したが、その数理モデルとしてはペトリネットモデルが有力で、可達性、有界性、状態保持などについて理論的な解明が期待される。

4 おわりに

本稿では、ソフトウェアがプログラマブルであるシステム、特にPLCを使用する生産システムの機能安全について述べた。機能安全関連の規格をサーベイしたと同時に、ソフトウェアについてはPLCopenの機能安全FBを活用する方法を紹介した。機能安全FBの仕様と特徴を説明し、その検証の必要性を述べ、さらに検証に関する考察を通して、これからの課題を明確にした。これらの課題については、有用性を考慮しながら取り組んでいく予定であり、さらに検証システムを構築し実際の適用可能性も含めて検討したい。

文献

- 1) IEC 61508; "Functional safety of electrical/electronic/programmable electronic safety-related systems", all Parts, International Electrotechnical Commission.
- 2) JIS C 0508; "電気・電子・プログラマブル電子安全関連系の機能安全", 全パート, 日本規格協会.
- 3) IEC/65B/712/CD; "IEC 61131-6: Programmable Controllers - Part 6: Functional safety", International Electrotechnical Commission (2009)
- 4) PLCopen; "Technical Specification Part 1: Concepts and Function Blocks", TC5 (Safety Software) (2006)
- 5) ISO 13849-1; "Safety of machinery - Safety-related parts of control systems - Part 1 : General principles for design", International Organization for Standardization (1999)
- 6) JIS B 9705-1; "機械類の安全性—制御システムの安全関連部—第1部：設計のための一般原則", 日本規格協会 (2000)
- 7) IEC 62061; "Safety of machinery - Functional safety of safety-related electrical, electronic and programmable electronic control systems", International Electrotechnical Commission (2004)
- 8) JIS B 9961; "機械類の安全性—安全関連の電気・電子・プログラマブル電子制御システムの機能安全", 日本規格協会 (2008)
- 9) IEC 61511; "Functional safety-Safety instrumented systems for the process industry sector", all Parts, International Electrotechnical Commission.
- 10) JIS C 0511; "機能安全—プロセス産業分野の安全計装システム", 全パート, 日本規格協会.
- 11) 三菱安全シーケンサ MELSEC QS series; "QSCPUプログラミングマニュアル (安全FB編)", 三菱電機株式会社 (2008)
- 12) 宮澤以鋼; "シーケンス制御ソフトウェアにおけるセーフティの考え方", 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 11, 66-68 (2005)

Considerations for Verification of Safety Function Blocks

Iko MIYAZAWA and Tatsuaki NAGAO

Manufacturing systems are contained in the scopes of ISO (International Organization for Standardization) and IEC (International Electrotechnical Commission), because they have mechanism and electric, electronically controlled systems. In the case that software is programmable used in a controlled system, the certification of safety including the entire system must be a problem. The use of function blocks (FBs: Function Blocks) certificated as standard ones is advocated. In this paper, first of all, we survey the safety related international standards. Next, taking the focus on the systems with controlled equipment, we point out the problems when using FBs in the software of systems. Finally, we consider the verification of safety FBs to solve such problems.

窒化処理鋼表面の構造解析

機械・材料技術部 材料物性チーム 高木 眞一
佐野 明彦
中村 紀夫

プラズマ窒化処理した SPCC, SCM435, SKD11 の各鋼種について、表面近傍の微細構造解析を試みた。表面化合物層は、炭素鋼である SPCC 鋼において立方晶の γ' 相 (Fe_4N) が主体であり、合金鋼である SCM435 鋼, SKD11 鋼では表層側から六方晶の ϵ 相 (Fe_{23}N) と γ' 相の二相構造になっていると推測された。表面化合物層よりも内側の母相では、SPCC 鋼は粗大な針状 γ' 相を生成して硬さの上昇はほとんど認められないが、SCM435, SKD11 鋼では拡散した窒素と Cr, Mo, V など合金元素との微細な窒化物の生成によると推測される著しい硬化が認められた。

キーワード：プラズマ窒化, 拡散, 析出強化,

1 はじめに

神奈川県内には少なくとも9社以上の窒化処理を取り扱う熱処理会社が存在し、全国的にも希少な窒化処理技術の集積地となっている。当センターではこれらの企業の技術支援を目的として、熱処理技術フォーラムを運営している。本稿では本フォーラムにおいて報告した窒化処理鋼表面の構造解析結果について報告する。

表面には、厚さが $6\mu\text{m}$ 程度の表面化合物層が観察される。SKD11 鋼にも表面化合物層が観察されるが厚さは $2\text{--}3\mu\text{m}$ 程度と薄い。SPCC 鋼のフェライト母相には針状の析出物が観察される。EPMA による半定量分析の結果、この針状析出物は γ' 相 (Fe_4N) であることが示唆された。一方、SCM435 鋼では窒化処理による明瞭な母相の組織変化は認められなかった。SKD11 鋼は母相の組織に明瞭な変化は認められないが、表面近傍に存在していた M_7C_3 型粗大炭化物

2 実験方法

表1に供試材の化学組成を示す。プラズマ窒化処理は、日本電子工業(株)の協力により実施した。表2に各鋼種の窒化処理条件を示す。窒化処理したサンプルは、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)、X線回折装置を用いて、組織の観察と構造解析を実施した。

3 結果

3.1 表面近傍のミクロ組織

図1に窒化処理した各供試材の表面近傍におけるSEMによる断面組織観察結果を示す。SPCC 鋼と SCM435 鋼の

表1 供試材の化学組成

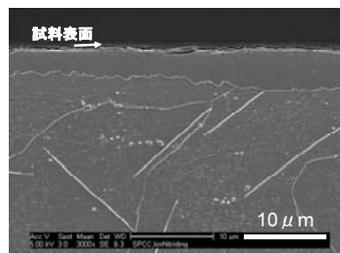
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	他
SPCC	0.044	0.03	0.19	0.011	0.012	—	—	—
SCM435	0.36	0.21	0.75	0.018	0.015	0.05	1.13	Ni:0.17
SKD11	1.4 -1.6	<0.4	<0.6	<0.03	<0.03	11.0 -13.0	0.8 -1.2	V:0.2-0.5

※SKD11 鋼は JIS 規定範囲

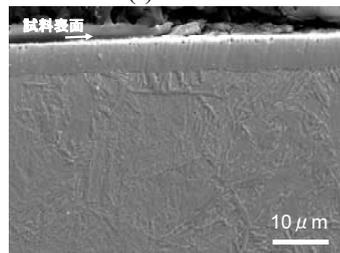
(mass%)

表2 プラズマ窒化処理条件

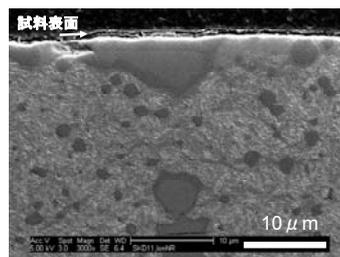
	圧力 (Pa)	$\text{N}_2:\text{H}_2$ 比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (hr)
SPCC	180	7:3	590	3
SCM435	260	7:3	540	4
SKD11	200	7:3	480	4



(a) SPCC



(b) SCM435



(c) SKD11

図1 窒化処理した各鋼種の断面組織

の周辺部が窒化処理によって変色しており、EPMAによる元素分布測定の結果、炭化物周辺部の炭素が減少して代わりに窒素が濃化していることが判明した。窒化処理によって炭化物が窒化物へと変化しつつあると推測される。

3. 2 X線回折プロファイル

図2に各供試材の窒化処理表面について計測したX線回折プロファイルを示す。表面化合物層の厚さが数 μm 程度あること、フェライト母相のピークが極めて微弱であることから、いずれの供試材の回折ピークもほぼ表面化合物層からの情報で構成されていると判断される。Fe-N系には六方晶の ϵ 相($\text{Fe}_2\text{}_3\text{N}$)と立方晶の γ' 相(Fe_4N)の二種類の窒化物が存在し回折ピークは互いに近接しているものが多い。2 $\theta=47^\circ$ 付近に観察される γ' 相の回折ピークと2 $\theta=38^\circ, 44^\circ, 58^\circ$ および 77° 付近に存在する ϵ 相の回折ピークとが互いに近接していないので、これらの回折ピークから表面化合物層の構成を推測できる。SPCC鋼では γ' 相の回折ピークが明瞭に観察されるが、 ϵ 相の回折ピークはほとんど認められない。したがって、表面化合物層は γ' 相が主体であると推測される。SCM435鋼、SKD11鋼のように合金元素の含有量が多い鋼種になるほど、 γ' 相の回折ピーク強度は減少し、これに替って ϵ 相の回折ピーク強度が相対的に増加していることから、 γ' 相と ϵ 相との二相構造に変化していると推測される。図3にEPMAの線分析により測定した表面からの窒素分布プロファイルを示す。表面化合物層では表面から内部に向かって窒素濃度が減少していることから、表面から順に ϵ 相、 γ' 相の層状構造を有していると推測している。

3. 3 硬さ分布

図4に各供試材の表面からの硬さ分布を示す。SPCC鋼は表面化合物層の最表面で約HV450程度の硬さを示すものの、表面化合物直下ですでに窒化処理前の母相と同等の硬さにまで軟化している。つまり、窒化処理によって母相は全く硬化していない。この原因は、拡散した窒素が母相にはほとんど固溶せず、硬化に寄与しない粗大な針状窒化物となって析出したためと考えられる。なお、EPMAによる組成分析の結果、この針状窒化物は γ' 相であると推測された。

合金鋼であるSCM435鋼とSKD11鋼は表面化合物層の硬さがSPCC材と比較して著しく高くなり、SKD11鋼ではHV1400程度にまで硬化している。表面化合物層の硬さは化合物の種類(γ' 相、 ϵ 相)や化合物層中の化学組成に依存すると推測される。合金鋼において ϵ 相が形成されることが硬化の一因と推測されるが、この点についてはさらに詳細な調査が必要である。合金鋼では母相の硬さも著しく増加している。図3のEPMAによる線分析結果によれば、SPCC鋼では拡散した窒素が母相に固溶している様子は認

められず、粗大な針状の γ' 相に対応して高い窒素濃度を示すのみであるが、SCM435鋼やSKD11鋼のような合金鋼では、表面近傍の母相に窒素が濃化しており、これが図4の硬さ分布と良い相関を有していることがわかる。母相の硬化は拡散した窒素がCr, Mo, Vなどの合金元素と微細な窒化物を形成することによる析出強化であると考えている。

4 まとめ

表面化合物層は、炭素鋼であるSPCC鋼において γ' 相(Fe_4N)が主体であり、合金鋼であるSCM435鋼、SKD11鋼では表層側から ϵ 相($\text{Fe}_2\text{}_3\text{N}$)と γ' 相の二相構造になっていると推測された。表面化合物層よりも内側の母相では、SPCC鋼は粗大な針状 γ' 相を生成して硬さの上昇はほとんど認められないが、SCM435、SKD11鋼では拡散した窒素とCr, Mo, Vなど合金元素との微細な窒化物の生成によると推測される著しい硬化が認められた。

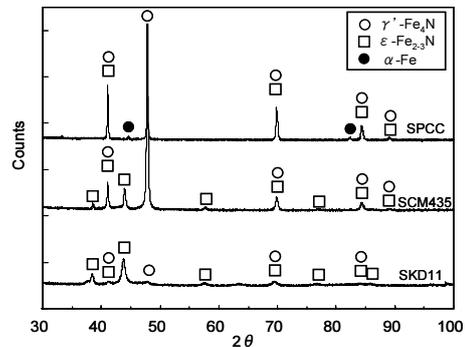


図2 窒化処理した各供試材のX線回折プロファイル

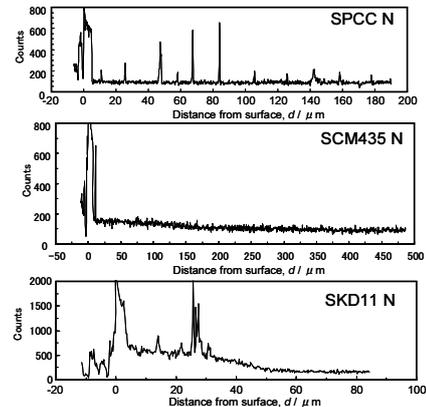


図3 各供試材の表面からの窒素分布

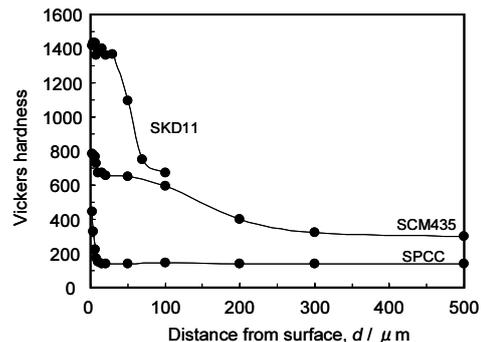


図4 窒化処理した各供試材の表面からの硬さ分布

木工芸品における3次元CAD利用の一例

機械・材料技術部 材料加工チーム 斉藤光弘

寄木で作成した種板から直接、ろくろなどで形状を削り出す寄木細工の「無垢（ムク）作り」に対し、3次元CADの機能を利用して、切削面の意匠確認のための加工シミュレーションを行った例を報告する。

キーワード：CAD/CAM, NC, 寄木細工

1 はじめに

寄木細工の「無垢（ムク）作り」は、ベースとなる種板（寄木板）の模様と削り出し曲面の違いによって生じる、断面の様々な幾何学模様の立体的な美しさが特徴であり、厚みのある種板をそのまま加工するため、比較的高価な製品が多い。しかし、削り出し形状の違いによって微妙に異なってくる断面模様を加工前に予測するのは困難であり、イメージと異なる作品が完成してしまう可能性がある。今回は3次元CADの図形演算機能を利用することで、加工前における、無垢作り寄木細工のデザイン検討を実現した。

2 概要

3次元CADの図形演算機能の一つである「干渉チェック」機能を利用し、矢羽根模様の種板（図1左下）から、図1右上の回転体形状を削り出した。削り出しの基となる種板は断面が矢羽根模様の単なる直方体に見えるが、実際の寄木と同様に、8色の異なる材質（部品）の組み合わせで構成されている（図2）。この種板と削り出したい形状を3次元CADで作成して重ね合わせ、重なり合う部分のみを別形状として取り出す（図3）。種板は、模様の寸法が分かっているならば3次元CADで比較的容易に作成できるので、一度、矢羽根などの種板を作れば、それを様々な削り出し形状に利用することが可能となる。色の違い毎に材質（部品）を割り当てているので、木（色）を変更した場合の意匠の確認も容易となる。

3 まとめ

無垢作りの断面模様（意匠）を確認するため、3次元CADで擬似的な加工を行った。無垢作りでは実際に削らないと模様の確認が出来なかったが、種板の寄木模様と削り出し形状が分かれば、3次元CADを利用することで、比較的簡単にデザイン（加工面の模様）の確認が可能となる。

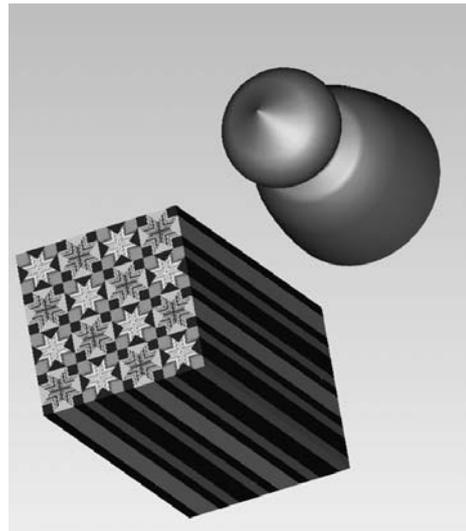


図1 種板となる寄木と削り出し形状

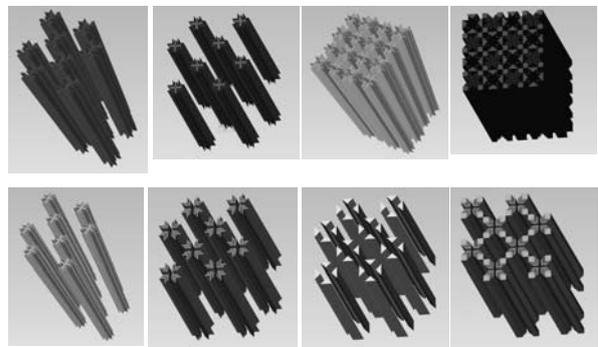


図2 種板（矢羽根模様）の構成

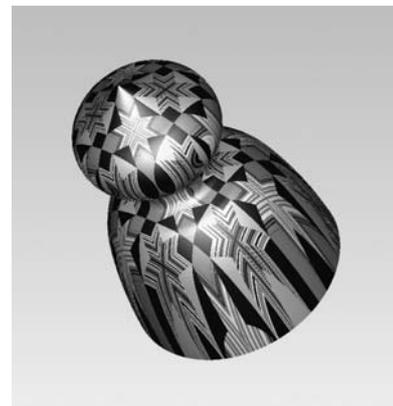


図3 完成品

木工用工具への DLC コーティングの適用

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏
材料物性チーム 堀内 崇弘

本研究では、木材加工では実績の少ない DLC コーティングなどを木工用工具へ施し、工具寿命や加工品質の評価を行った。その結果、水素フリーDLC コーティングについて、市販のコーティング工具よりも安定した加工面品質を得られる可能性があることが分かった。

キーワード：木材加工，DLC，コーティング，NC ルータ

1 はじめに

木材加工において、工具の長寿命化と加工品質の向上は重要な課題である。そのために、従来から工具へのコーティングにより切削性向上や長寿命化を狙った研究がなされてきた。従来研究で用いられたコーティングは数 μm 程度の比較的厚膜が多い。これに対し、本研究では DLC などの $1\mu\text{m}$ 前後の薄膜に注目した。DLC コーティングは金属加工においては工具の長寿命化などの目的のためにすでに実用化されている技術であるが、木工用工具への適用例は少なく、木材切削での有効性については十分な検討がなされていない。そこで本研究では、木工用工具に DLC などの硬質薄膜をコーティングすることによる、切削加工面品質の向上や工具寿命の延長を目的とした。

表1 加工条件

工具	兼房製替刃式ストレートビット 直径 20mm 一枚刃
加工条件	切削速度：1130m/min 一刃送り量：0.11mm/刃 回転数：18000rpm 送り速度：2000mm/min 径方向切込み量：5mm 軸方向切込み量：5mm 下向き切削
加工距離	～34km (～180分)
加工方向	材料の繊維方向

表2 被削材とコーティング条件

	被削材	コーティング
実験1	ブナ	・なし ・CrN (市販) ・水素フリーDLC ・水素含有 DLC ・AlCr 系多層膜 ・Cr 系多層膜
実験2	ミズナラ	・なし ・CrN (市販) ・水素フリーDLC

2 実験方法

実験は、NC ルータ (平安コーポレーション製 RE-231P-1008) を用い、種々のコーティングを施した工具で木材の加工を行った後、工具の摩耗量や被削材の加工面の評価を行った。加工条件を表1に、被削材とコーティング条件を表2に示す。

市販のコーティング工具はすくい面側に厚さ約 $7\mu\text{m}$ のCrN膜がついており、成膜後刃先の研磨によりシャープエッジを成形していた。その他のコーティングはすくい面、逃げ面の両側に $1\mu\text{m}$ 前後の薄膜を施した。

3 結果および考察

3.1 実験1 ブナの加工実験結果

ブナを用いて各コーティング工具による加工実験を行った。図1にブナを34km切削加工した後の工具先端の平均摩耗量を示す。ほとんどのコーティング工具で、コーティングなしの場合に対して摩耗量が減少した。中でも特に摩耗量が少なかったのは市販のCrNコーティングであるが、CrNだけは他のコーティング工具(なしも含む)と違う摩耗形態を示した。図2にブナ34km切削後の水素フリーDLCコーティング工具とCrNコーティング工具の刃先形状を測定した結果を示す。水素フリーDLCを含むCrN以外の工具は加工に使った刃先全体が平均的にきれいに摩耗したのに対し、CrNは平均的には摩耗量は少ないものの、チップングのように大きく摩耗した箇所が多数見られた。これは図3に示すようにCrNコーティング層に多数見られるドロップレットが影響し、刃先の場所によって大きく摩耗したところがあったと考える。

次に加工後の各コーティング工具のすくい面側の組織分析を行い、コーティングの剥離状況を調べた。その結果、水素含有DLCは工具先端から $100\mu\text{m}$ 程度まで、AlCr系とCr系は先端50から $80\mu\text{m}$ の間でコーティングの剥離が見られた。これに対し、水素フリーDLCとCrNは工

具先端までコーティングの剥離はなかった。CrN は膜の厚さにより剥離が抑制されていると考えられる。一方薄膜にもかかわらず剥離がなかった水素フリーDLC は木材切削に対する有効性が伺える。そこで、実験 2 ではコーティングを CrN と水素フリーDLC に絞り、ブナよりも被削性の悪いミズナラを用いて長距離切削後の工具摩耗と加工面品質の比較を行った。

3. 2 実験 2 ミズナラの加工実験結果

本実験では、距離 34km まで加工した実験 (1 回目) と半分の 17km まで加工した実験 (2 回目) を行った。1 回目の実験でコーティングなしについては 28km 加工後ぐらいから加工面にむしれが発生し工具が寿命に達したが、CrN と水素フリーDLC については 34km 加工後まで加工面にむしれなどは発生しなかった。

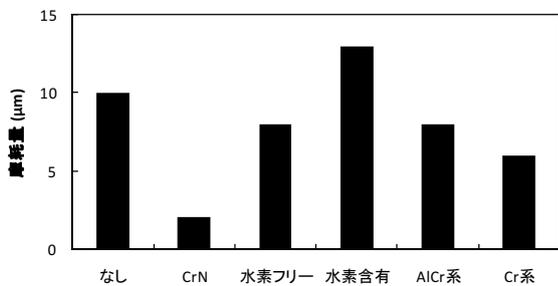


図1 プナ 34km 切削後の工具摩耗量

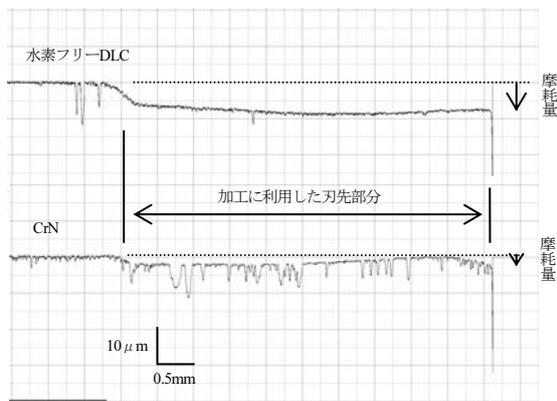


図2 プナ 34km 切削後の工具刃先形状

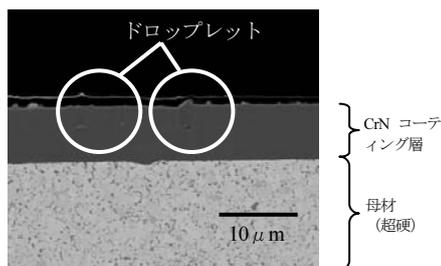


図3 CrN コーティング工具の断面の反射電子像

図 4 に 34km 切削後の各工具先端の平均摩耗量を示す。CrN, 水素フリーDLC ともコーティングなしに対し摩耗量が減少した。特に摩耗量が少なかったのが CrN であるのは実験 1 の結果と同様であり、摩耗形態も実験 1 同様チッピングのような大きく摩耗している個所が見られた。

図 5 に距離 34km までの加工面粗さの変化を示す。コーティングなし 1 回目の 28km 以降はむしれの発生により Ra の測定が困難なためその手前までのデータを示している。加工面粗さは、水素フリーDLC についてはコーティングなしに対し低い水準で変化しており、1 回目, 2 回目とも同様の傾向を示した。一方, CrN は 1 回目は加工面粗さが小さくなったが, 2 回目の実験ではコーティングなしと同程度の加工面粗さとなった。このことから、市販の CrN コーティングは加工面品質が安定しない可能性があるといえる。これは、CrN はドロップレットが多く存在し膜の品質が安定しないことに寄与すると考えられる。

4 まとめ

木材加工の分野においては実績の少ない DLC コーティングの効果について、NC ルータを用いた加工実験により検証した。その結果、水素フリーDLC コーティングは耐摩耗性については市販の CrN コーティングに対する優位性はなかったが、ドロップレットの多い CrN コーティングに比べ膜の品質が安定しているため、安定した加工面品質を得られる可能性があることが分かった。

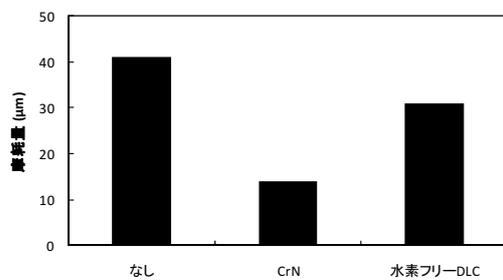


図4 ミズナラ 34km 切削後の工具摩耗

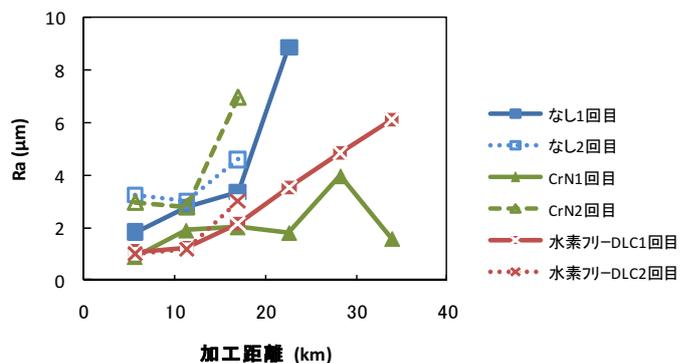


図5 ミズナラ切削時の加工面粗さの変化

ガス中蒸発法によるナノ粒子作製における添加元素の効果

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 上 元 好 仁
奥 田 徹 也
良 知 健

アーク放電加熱を用いたガス中蒸発法による金属ナノ粒子作製において、ニッケル単体のナノ粒子よりもニッケル／スズ合金ナノ粒子において粒度分布が小さくなる傾向が認められた。TEM 像の画像処理から求めた Heywood 径の平均は、ニッケルで 23.9nm、ニッケル／スズ合金で 13.6nm であり、メジアン粒径は共に 10～15nm の範囲にあるものの、合金化によって平均粒径で約 43%、標準偏差で約 51%減少する結果が得られた。

キーワード：ガス中蒸発法、アーク放電加熱、ナノ粒子、ニッケル、スズ、Heywood 径

1 はじめに

ガス中蒸発法は不活性ガス中で金属を加熱・蒸発させ、蒸発した金属原子が不活性ガスと衝突・急冷されることでナノ粒子を作製する手法である。

ガス中蒸発法では原料金属の加熱方法として様々な手法を用いることが可能であるが、アーク放電加熱法¹⁾を用いた場合、負極に用いるタングステンよりも高融点金属のナノ粒子を作製することはできないものの、2000℃近い融点の金属のナノ粒子を作製することが可能であることや、雰囲気ガスがプラズマ化するため、窒素やアンモニアが含まれれば窒化物を、水素が含まれれば水素化物のナノ粒子も作製することができる等、反応プロセスを伴うナノ粒子も作製できる利点がある。しかし、アーク放電加熱での最大の問題点は、生成されるナノ粒子の粒径分布が極めて大きくなる点である。この原因は、アークプラズマに大きな温度分布が生じていること、アークプラズマの温度分布に従って熔融金属も不均一な温度分布を示すこと、この温度分布によって熔融金属の蒸発速度が場所によって大きく異なることで、凝集核生成確率や粒成長速度に差が生じるためである。この現象は単体の金属ナノ粒子のみならず、多くの合金ナノ粒子でも認められている。しかし、ニッケル／スズ合金の場合、ニッケル単体に比べてナノ粒子の粒度分布が小さくなる傾向が観測されたので、その詳細について報告する。

2 実験方法

2.1 ナノ粒子作製条件

ナノ粒子作製には真空冶金(株)製超微粒子作製装置 PJ930-KK を用いた。負極には 2wt%の酸化ランタンを含むタングステン電極を用い、蒸発原料としては高純度化学製ニッケル粉末(99%up, #100)およびスズ粉末(99.9%,

#100)を用いた。合金系ナノ粒子はニッケルとスズの重量比で 90.0:10.0 に調整した粉末をメノウ鉢内で 20min 以上混合して用いた。雰囲気ガスには 6N(99.9999%)の高純度ヘリウムガスを用いた。作製時の圧力は $1.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 、ヘリウムガス流量は 50 /min である。アーク放電の印加電圧・電流はそれぞれ 20V・50A とした。生成したナノ粒子は水冷されたチャンパー内の内壁に付着するため、作製終了後、チャンパー内壁から掻き取って回収した。

2.2 ナノ粒子評価方法

作製したナノ粒子は SEM/EDS (日本電子 JSM-6320F) による組成分析 および TEM(日本電子 JEM-2000FX2)により評価した。粒径分布測定に関しては、ニッケルが強磁性体であること、生成時の急冷に伴う残留磁化による凝集によって、通常の粒度分布測定では過大に粒径を評価する恐れがあることから、TEM 像を基に画像処理を行い、粒度分布、平均粒径および標準偏差を求めた。なお、粒径は粒子の平面上への投影面積と同一面積を有する円として近似する Heywood 径を用いた。

3 結果および考察

3.1 SEM/EDS 分析結果

実験で得られたニッケル／スズ合金ナノ粒子の SEM/EDS 分析を行った。ベースライン補正および ZAF 補正後に求めたニッケルとスズの重量比は 88 : 12 となり、ほぼ仕込み重量比に近い合金組成であることが判明した。

3.2 TEM による粒径評価結果

図1にニッケルおよびニッケル／スズ合金ナノ粒子の代表的な TEM 像を示す。いずれの写真も粒子の形状はほぼ球形であり、Heywood 径による近似が妥当であることを示している。ニッケル単体では、粒径が 10nm 以下の粒子も存在するものの、20～30nm の粒子が多く認められる。一方、ニッケル／スズの合金の場合は、粒径 10nm 前後の

粒子が最多を占め、50nm を越える粗大粒はほとんど認められないことが分かる。

この TEM 像を基に、画像処理によって粒径を定量化し、平均粒径および標準偏差を求めた。その結果を表 1 に、ヒストグラムを図 2 に示す。評価に用いた粒子数はニッケルで 318 個、ニッケル/スズ合金で 500 個である。表 1 の結果から、ニッケル単体の平均粒径は 23.9nm、標準偏差は 14.7、ニッケル/スズ合金では平均粒径 13.6nm、標準偏差は 7.2 であり、合金化した粒子の方が平均粒径、粒径分布共に小さくなる傾向を示した。

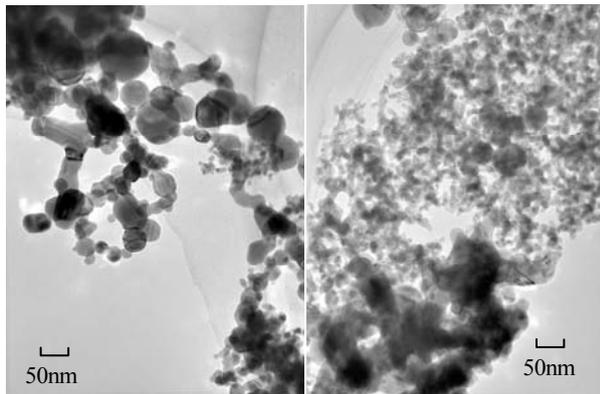


図 1 ニッケル(左)およびニッケル/スズ合金ナノ粒子(右)の TEM 像

表 1 ニッケルおよびニッケル/スズナノ粒子の粒度分布評価結果と合金化による粒径・粒度分布の減少率

	平均粒径 (nm)	最小粒径 (nm)	最大粒径 (nm)	標準偏差
Ni (318 個)	23.9	5.6	96.1	14.7
Ni/Sn (500 個)	13.6	5.1	59.5	7.2
合金化 減少率 (%)	43.1	9.1	38.1	51.0

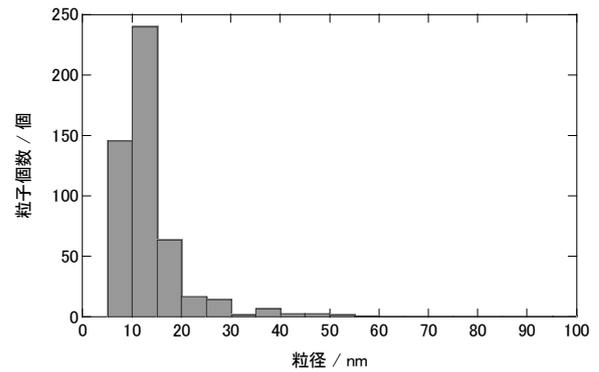
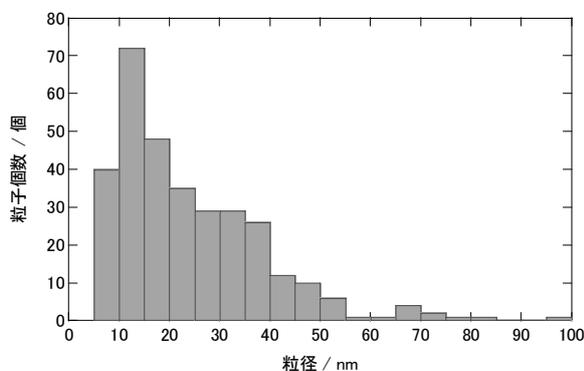


図 2 ニッケル(上)およびニッケル/スズ合金ナノ粒子(下)のヒストグラム

この結果の妥当性を判断するため Welch の t 検定による評価を行ったところ、有意確率: $p < 0.01$ となり、有意水準 1% で平均値に有意差がある結果となった。

このような現象が生じる要因としてニッケルの磁気的な影響も想定されるが、ニッケルのキュリー点は 358°C でスズの 10wt% の添加でも磁気変態温度は数°C 程度の低下に留まること、ナノ粒子形成温度をバルクの融点と同じと仮定すると 1455~1400°C であることから、ナノ粒子形成時におけるニッケルの磁気的影響は無視できると考えられる。また TEM 像は示さないが、ニッケル/シリコン等の比較的融点の近い合金ナノ粒子では、単体の金属ナノ粒子と同様大きな粒度分布を示すことから、融点に大きな差のある金属の組み合わせで粒度分布の広がり抑制されている可能性も考えられるが、現状では合金化によって粒度分布の広がり抑制できる理由については未だ不明である。

4 まとめ

ヘリウムガス中でアーク放電加熱で作製したニッケル/スズ合金ナノ粒子では、ニッケル単体の場合よりも平均粒径で約 43%、半値幅で約 51% 低減する結果が得られた。

文献

- 1) Zhiqiang Wei, Tiandong Xia, Lifeng Bai, Jun Wang, Zhiguo Wu and Pengxun Yan; *Mater. Lett.*, **60**, 766, (2006)

微粒子ショットピーニング処理した鋼材表面の非破壊評価への 周波数掃引渦電流法の適用 — 実証試験の結果 —

機械・材料技術部 機械構造チーム 小 島 隆
 解析評価チーム 星 川 潔
 材料物性チーム 佐 野 明 彦

微粒子ショットピーニング処理した7種類の鋼材について周波数掃引渦電流法を実施し、残留圧縮応力が発生した表面層の深さを非破壊評価するのに有効な基礎データ ($f-\Delta\theta$ 線図) が得られるか否かを調べた。その結果、 $f-\Delta\theta$ 線図の特徴は鋼材の熱処理によって大きく変化するが、いずれの場合も表面層の深さに対応した明確な極値を有しており、本方法が鋼種とその熱処理の広い範囲にわたって適用可能であることが確認できた。

キーワード：ショットピーニング，鋼材，残留圧縮応力，非破壊評価，渦電流

1 はじめに

微粒子ショットピーニングは、従来のショットピーニングに比べて被加工物表面の浅い領域（～数十 μm ）に非常に大きな残留圧縮応力を導入できる。このため、被加工物の機械強度特性を大きく改善することが期待されるが、同時に、所定の残留圧縮応力を付与できたかどうかの検査がきわめて重要となっている。そこで、著者らは、鋼材表面に設置したコイルのインピーダンスの周波数応答特性を利用して、残留応力が発生した表面層の深さを非破壊評価する方法（周波数掃引渦電流法と称する）を研究してきた¹⁾。本方法が有効であるか否かは、ショットピーニングがもたらす強加工に伴って材料の透磁率と抵抗率が如何に変化するかによるが、これを検討するためのデータや物性に関する知見は十分でない。よって、現段階では、鋼種ごとに実証的に調べなければならない。

本報では、本方法を微粒子ショットピーニング処理した数種類の鋼材の表面に応用した一連の実証試験の結果を述べ、さらに、その適用性が鋼種と鋼材の熱処理によって如何に変化するかを考察する。

2 周波数掃引渦電流法の原理

ショットピーニングによる残留圧縮応力は表面層の塑性変形（加工）に起因する。一方、鋼材が塑性変形すると、その電磁気特性（透磁率及び抵抗率）も変化する。本方法では、鋼材表面にコイルを配置し、この電磁気特性の変化がコイルのインピーダンスの周波数特性にもたらす変化を調べ、間接的に残留圧縮応力の分布する表面層の深さを評価する。具体的には、次式で定義する複素インピーダンスの偏角変化 $\Delta\theta$ の周波数特性 ($f-\Delta\theta$ 線図) を測定する。

$$\Delta\theta = \theta_{shot} - \theta_{non-shot} \quad \dots (1)$$

ここで、 $\theta_{non-shot}$ 、 θ_{shot} は、それぞれショットピーニング処理前後の複素インピーダンスの偏角である。 $f-\Delta\theta$ 線図は極点を持ち、その位置をはじめ、曲線の特徴は表面層の電磁気特性と深さによって著しく変化する。鋼材を深さ b の表面層を持つ二層の半無限体にモデル化（図1）して解析した結果から、以下の特徴が分かっている¹⁾。

$f-\Delta\theta$ 線図の形は、母材の値で規格化した表面層の透磁率 μ_1/μ_2 と抵抗率 ρ_1/ρ_2 の積 C が1に対して大きいか、小さいかで特徴が大きく分かれる（図2）。すなわち、

$$C = (\mu_1/\mu_2) \cdot (\rho_1/\rho_2) > 1 \quad \dots (2)$$

が成り立つとき、上に凸となる。一方、

$$C = (\mu_1/\mu_2) \cdot (\rho_1/\rho_2) < 1 \quad \dots (3)$$

の場合は下に凸となる。そして、 C が1に近づくと著しく小さくなり、 $C=1$ 、 $\mu_1=\mu_2$ 且つ $\rho_1=\rho_2$ であれば極値は完全に消失し、 $f-\Delta\theta$ 線図はベースライン ($\Delta\theta=0$) と一致する。表面層の深さ b が変化すると、 $f-\Delta\theta$ 線図の極値 θ_p とその周波数 f_p が顕著に変化する。例えば、(2)式が成り立つ場合は、 b の変化によって、 $f-\Delta\theta$ 線図は包絡線が上に凸の曲線群となる（図3）。

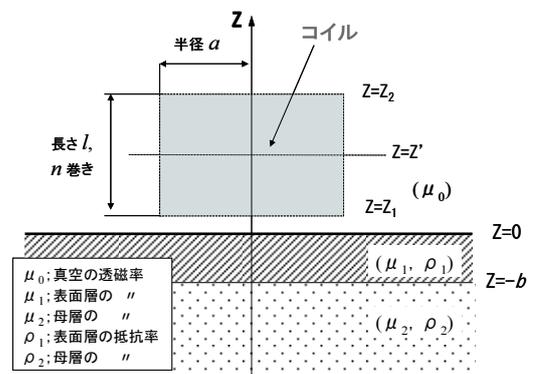


図1 解析モデル

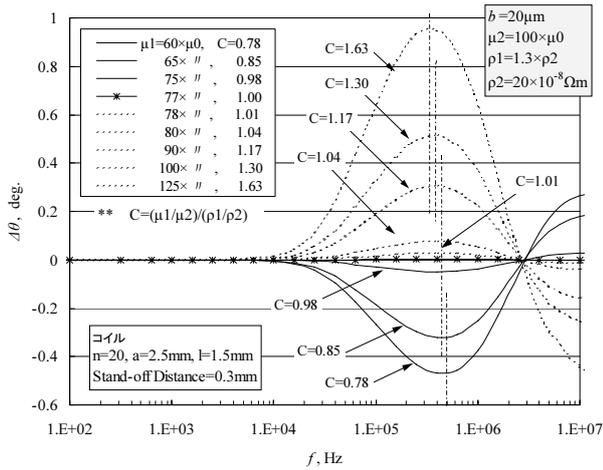


図2 $f-\Delta\theta$ 線図に及ぼす電磁気特性の影響

すなわち、積 C が 1 から十分離れた値となる材料であれば、予め b が異なる一連の試料について θ_p 又は f_p を測定し b との関係を調べることが可能であり、それを校正曲線として検査対象試料の b の非破壊評価が可能となる。

3 実証試験の結果と考察

7 種類の鋼材（鋼種と熱処理は、図 4 中に示す）について噴射強度を変えた微粒子ショットピーニングを実施し、残留圧縮応力の発生状況が異なる試料をそれぞれ数種類準備した。これらについて $f-\Delta\theta$ 線図を測定し（用いた測定装置とコイルの詳細は前報¹⁾を参照）、後に X 線を用いて測定した残留圧縮応力発生深さ b との関係を調べた。

その結果、いずれの鋼材でも b の変化に対応した曲線群が得られることを確認できた。また、曲線群は、試料の熱処理に対応して **A**~**D** の 4 グループに大別されることが分かった（図 4）。これについては以下のように理解できる。

熱処理によってショット前の試料の欠陥（転位、空孔等）密度は **D**~**A** の順に大きい。抵抗率はこの欠陥密度や熱処理組織に関係なく、加工（ショット）によって増加し $\rho_1/\rho_2 > 1$ であると考えられるが、透磁率の変化はこれらの影響で著しく異なることが知られており²⁾、曲線群のグループ分けはこれを反映していると考えられる。即ち、加工前の欠陥密度が低い場合では、加工により透磁率が大きく減少するので $\mu_1/\mu_2 \ll 1$ であり、曲線群 **A** は大きく下に凸となる。また、その減少量は欠陥の

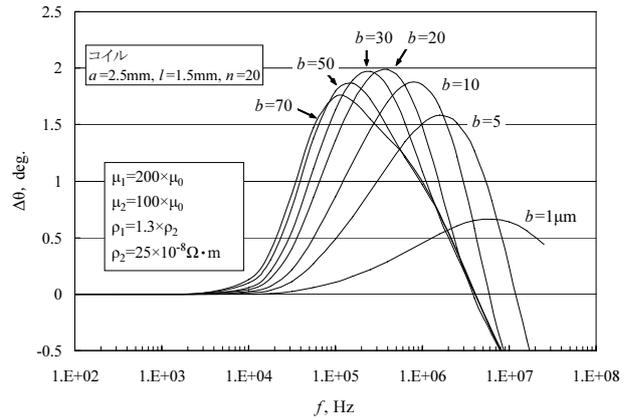


図3 表面層の深さが $f-\Delta\theta$ 線図に及ぼす影響（(2)式が成り立つ場合）

増加で急激に小さくなるので、**B** では下に凸であるがそのピークは著しく低下する。一方、**C**、**D** では残留オーステナイトが加工によりマルテンサイト変態するので $\mu_1/\mu_2 > 1$ であり曲線群は上に凸となるが、残留オーステナイト含有率（図 4 中参照）の違いで、更に **C** と **D** に分けられると考えられる。

4 まとめ

$f-\Delta\theta$ 線図の特徴は鋼種とその熱処理によって大きく変化するが、いずれの場合も明確な極値を持ち、本方法の有効性が鋼種と熱処理の広い範囲で確認できた。

文献

- 1) 小島 隆, 星川 潔; 神奈川県産業技術センター研究報告, **12**, 6 (2006)
- 2) Jiles D.C.; J. Phys. D: Appl Phys., **21** 1196(1988)

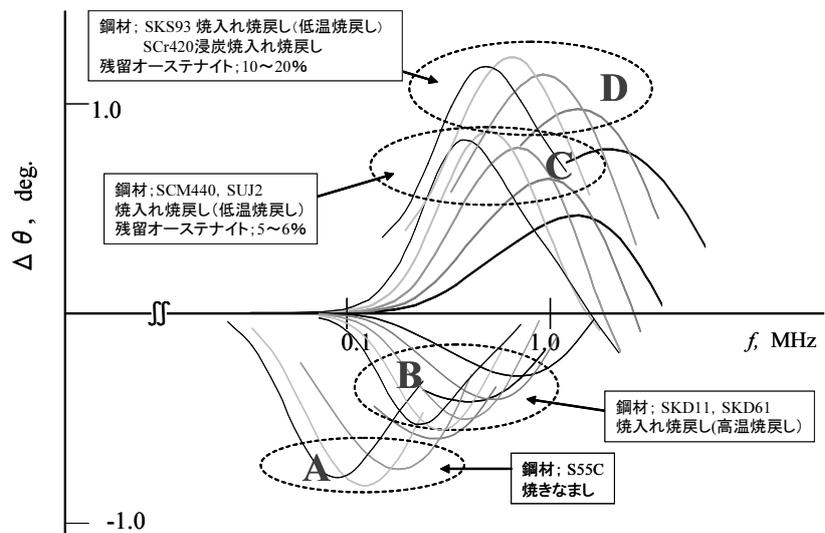


図4 各種鋼材の実証試験で得られた $f-\Delta\theta$ 線図の概略（模式図）

4点曲げによる簡易的な疲労強度評価法

機械・材料技術部 機械構造チーム 殿塚 易行

素材や表面処理材の疲労強度特性を簡便に評価するため、試験片の入手性や製作コストを重視した4点曲げ疲労試験方法に注目し、その適用性について検討してきた。ここでは、本方法の長所と適用時の注意事項等について解説し、当センターにおける実施例を紹介する。

キーワード：疲労試験，4点曲げ，表面処理，ショットピーニング

1 はじめに

近年、表面処理技術関連の研究開発が盛んに行われており、それに伴って疲労強度評価のニーズも高まっている。しかし、疲労試験は、試験自体はもとより試験片の製作にも相当のコストと時間を要する。一方、4点曲げ疲労試験方法はいくつかの短所があり、汎用の試験法とはなっていないが、試験片の製作コストを大幅に低減できる可能性がある。そこで当センターでは、素材や表面処理した材料への4点曲げ疲労試験の適用性について独自に検討し、実施してきた。本稿では、これまでにわかった本方法の特徴および注意事項について解説し、当センターにおける実施例を紹介する。

2 試験方法

4点曲げとは図1のように外側と内側2点ずつの支点で試験片に曲げモーメントを負荷するもので、平板（プレート状）試験片を用い、一般的な軸荷重（引張圧縮）型の疲労試験機に4点曲げ治具を取り付けて実施される。評価面である引張側面の試験片中央部（内側支点間）では、最大引張応力が材料力学的に均一となり、試験荷重の関数で表すことができる。参考までに、試験中の評価面における応力振幅を赤外線カメラにより計測した結果を図2に示す。なお、当センターではこれまで、試験片寸法 68×20×6mm、支点間距離は内側 20mm 外側 60mm としたものを標準として実施している。（図3）

3 試験の特徴

3.1 容易な試験片製作

試験片形状は単純な平板のため、材質や寸法を指定して安価に入手可能である。また、製品から切り出す場合も、数多くのサンプルを得ることができる。疲労強度は試験片の表面状態に敏感なため、通常、表面は研磨仕上げを要するが、この平板試験片では、一般的な回転型研磨装置で容

易に研磨可能である。この表面仕上げや、試験の目的によって必要となる表面処理（熱処理、ショットピーニング、その他の加工）を実施する場合は基本的に片面だけでよく、全周を均等に処理しなければならない丸棒型試験片（図3）と比較して試験片製作のコストが大幅に削減できる。

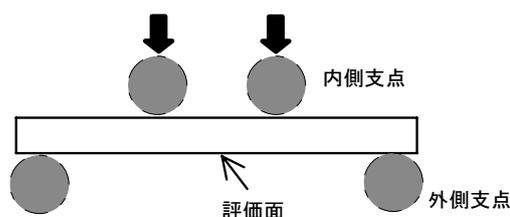


図1 4点曲げ試験方法

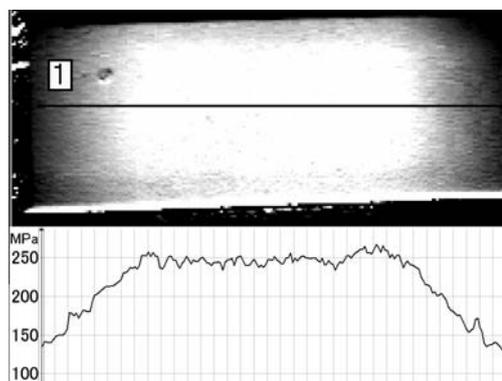


図2 赤外線カメラによる評価面の応力振幅分布



図3 上：丸棒型試験片 下：平板試験片

3. 2 試験の高速化

軸荷重（引張圧縮）の疲労試験では、試験片の内部発熱による試験片温度の上昇や、さらに熱変形が起こることもあり、試験周波数を低く抑えなければならない場合がある。これに対して、本試験方法では応力振幅の大きい部分の体積が小さく、試験片の温度上昇が少ない。S50C を用いて試験周波数の影響を 48Hz まで調べた結果、この範囲では試験片の温度上昇は見られず、試験結果にも特に差異は認められなかった。疲労試験では試験周波数により試験期間および費用が大きく左右されるため、高速化のメリットは大きい。

4 試験における留意事項

4. 1 塑性変形の影響

疲労強度に対して降伏点が低い材料（例えば軟鋼）では、疲労試験初期を中心に塑性変形が進行することが多い。この場合、加工硬化や変形による影響のため正確な評価ができなくなる。さらに塑性変形の進行が大きい材料（例えばステンレス鋼）では試験不能となる。

4. 2 表面処理による変形

表面焼き入れやショットピーニング等の強い残留応力が発生するような表面処理を片面のみ行くと、反り返るように変形する場合があります、その場合は両面を処理する必要があります。

4. 3 エッジの処理

高強度の材質では、試験片はエッジから疲労き裂が発生しやすく、この場合、本来の疲労強度より低めの値となる可能性がある。エッジからの疲労破壊を防止するため、バリ取り、R加工などエッジの処理には注意を要する。

4. 4 試験片厚さの影響

厚さ方向に応力勾配を生ずる曲げ試験では、試験片厚さの影響が懸念される。機械構造用鋼 S50C を用いて、厚さを 4mm～8mm の間で変化させた場合の疲労強度を比較した結果、この範囲では疲労強度の差異は特に認められなかった。

4. 5 試験装置系の周波数特性と試験荷重の安定性

試験荷重と周波数条件によっては、荷重振幅が安定せずにはふらつくことがある。当センターの試験装置の場合、応力振幅と荷重振幅の不安定度（変動幅を荷重振幅の設定値で割ったもの、単位%）との関係は、鋼材の場合図 4 のようになる。これは、4 点曲げ治具を含んだ試験装置系の剛性固有の問題と考えられる。このような系で応力振幅を正確に一定に保った試験を実施するためには、応力振幅に応じて現れる不安定な周波数領域を避けて試験しなければならない。

5 本方法を用いた試験事例

5. 1 アルミニウム合金における微粒子ピーニングの影響

アルミニウム展伸材 A2017 に 2 種類の微粒子ショットピーニングを処理し、疲労強度特性を比較した結果、疲労強度は最大 20% 程度向上することがわかった。ショットピーニングの工程で、平板試験片では作業性の点で有利であった。

5. 2 軸受鋼の熱処理の効果

軸受鋼に各種熱処理を実施したものについて疲労強度特性を比較した。表面処理の組み合わせを変えた多数の試験片に対する相対比較を目的としていたため、本方法に適しており、比較的 low コスト、短期間で一定の評価が可能であった。

5. 3 球状黒鉛鑄鉄の仕上げ面粗さの影響¹⁾

強度の異なる 4 種類の球状黒鉛鑄鉄を用いて、フライス切削により仕上面粗さを変えた場合の疲労強度を比較した結果、仕上面粗さと疲労限度の関係は図 5 のようになり、粗さが小さい範囲では、その疲労限度への影響が少ないことがわかった。表面付近の微小な鑄造欠陥が疲労起点となる球状黒鉛鑄鉄では、エッジから疲労破壊するケースがほとんどなく、本方法に適した材料の一つであるといえる。

6 まとめ

4 点曲げによる疲労強度評価法は試験片の準備が簡単で、高速な試験が可能である等、簡便で低コストな疲労強度評価を可能とするが、適用の範囲や注意点もあるので、利用する場合は特徴をよく理解する必要がある。また、他の試験方法（軸荷重、回転曲げ、平面曲げ）の疲労強度データとの相関関係が明確でない等の問題を解決するため、今後、さらなるデータの蓄積が期待される。

文献

- 1) 殿塚易行；球状黒鉛鑄鉄の疲労強度に及ぼす切削面の影響、日本材料学会第 57 期学術講演会 514(2008)

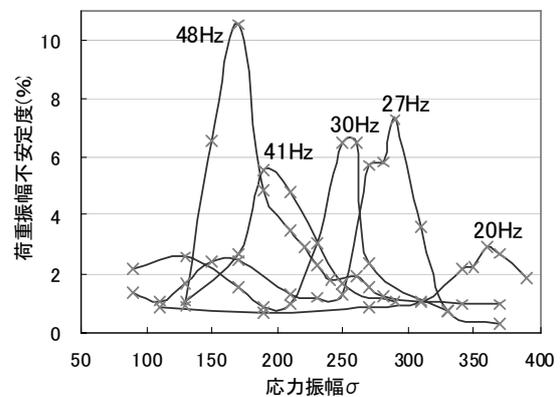


図 4 応力振幅に対する試験荷重不安定度 (S50C)

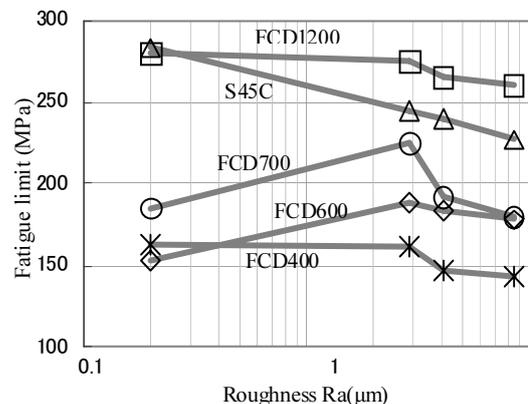


図 5 仕上面粗さの異なる球状黒鉛鑄鉄の疲労限度

銅表面酸化膜の簡易計測

機械・材料技術部 材料物性チーム 川 口 明 廣
解析評価チーム 本 泉 佑
平 井 清 人
(株)日本油剤研究所 高 橋 裕 和
高 濱 彰 吾

銅酸化膜の電気伝導率を測定し、赤外線吸収スペクトルの解析を行って、EPMA 観察結果との関係を調べた。酸化膜の黒色外観の程度は電気伝導率特性に対応していた。EPMA 観察により酸化膜は緻密でなく、内部に空隙があった。得られた酸化膜の酸素量と表面電気伝導率との相関性が認められた。また、酸素量と赤外線吸収率との相関性は高かった。電気伝導率は赤外線吸収率ほどではないが、銅表面の酸化状態を簡易計測できる。

キーワード：銅，酸化膜，電気伝導率，赤外線吸収，EPMA

1 はじめに

銅は空气中で酸化膜を生じると外観を損なうだけでなく、酸化物が介在して製品特性に問題を生じる事が知られている。表面に酸化膜があると電気接点の接触不良原因となることが多い。在庫品の保管状態が悪く、保管期間が増すことで酸化膜が厚くなり、電気接触不良によるトラブルを発生することも多い。

著者らは電気伝導率計を用いて簡易に金属表面の酸化膜を判別する方法を提案^{1,2)}している。これを用いて簡易に表面の酸化状態を計測できるのではないかと考えた。

ところで、酸化が進んで銅表面の黒色化が増すと、赤外線を吸収しやすくなる。ごく薄い銅酸化膜の厚さに限れば、酸化が進むほど表面の赤外線吸収率は増す。赤外分光法を利用した銅酸化膜の解析は古くから行われており^{3, 4)}、酸化第一銅から酸化第二銅が形成されるなど表面の酸化過程が解析されている。

一方、電子線マイクロアナライザ（以下、EPMA）を用い、表面に電子線を照射することで表面に存在する元素の種類が判別できる。また、酸化膜の厚さが数ミクロン以下であれば、電子線を照射して得られる特性X線強度から酸素濃度を求めることで酸化の程度を知ることが可能である。電気伝導率と酸素濃度との相関性が高ければ、電気伝導率計を用いることで、酸化状態をその場で簡易計測できる利点がある。さらに、赤外吸収特性との相関性が高ければ真空下にすることなく赤外分光から酸化の程度が判別できる。

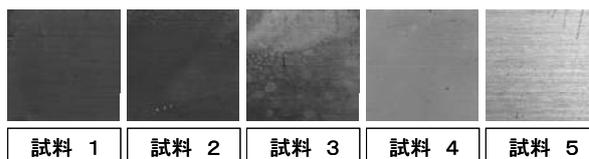
そこで、銅を加熱加工した酸化膜の電気伝導率を測定する。次に、赤外線吸収特性と銅酸化膜のEPMAによる酸素量との関係について調べる。これにより、表面酸化膜の

酸素量は電気伝導率や赤外分光分析を用いて計測できるのか明らかにする。

2 方法および結果

2. 1 酸化膜の作製と電気伝導率特性

試験片は 10×10×2mm の銅板を用いた。大気中で約 800℃に加熱した後、濃度を変えた還元性溶液にそれぞれ浸すことで酸化の程度を段階的に変えて試料とした。加熱後、還元処理したところ、図1に示すように黒色の外観を呈する試料から光沢のあるものまで得られた。



(試料 1 は還元液無添加である)

図1 加熱後の銅試料外観

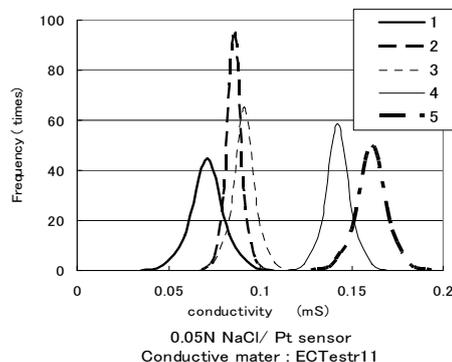


図2 各種表面酸化膜の電気伝導率

表面電気伝導率を測定するため、直径 1mm の 2 つの白金線断面中心を 2.5mm の間隔で設けた一対の白金部が溶液を介して試料に 25 μm の距離で近づくことのできる検出素子を用意した²⁾。

検出素子先端部に 0.05M NaCl 溶液を 30 μl 程度付着させた後、測定しようとする表面に検出部先端を押しつけて白金線と金属間の電気伝導率を電気伝導率計ラコムテスター EC Testr 11 (交流パルス 9.35kHz, P-P 70mV as 1 k ohm) を用いて測定した。

加熱形成した酸化膜について電気伝導率を測定し、平均値、および、標準偏差を求めた。測定値のばらつきは正規分布すると仮定し、図 1 の各試料について測定を 6 回繰り返したときの正規分布曲線を図 2 に示した。試料外観が黒色になる試料ほど電気伝導率は小さくなったが、試料 2 と 3 の測定値ばらつきは類似していた。

2. 2 赤外線吸収特性

赤外分光光度計装置 (以下、FTIR) 日本分光 (株) 製 FTIR-4100 を使用し、図 1 に示す試料を測定した。測定条件は検出器 TGS, 積算回数 100 回, 分解能 2 cm^{-1} で行い、反射吸収法で特定波数域のピーク面積 (Abs $\cdot \text{cm}^{-1}$) を求めた。

酸化銅の吸収は 600 cm^{-1} 付近を中心としたブロードのピークであるため、波数域 700 cm^{-1} から 450 cm^{-1} の範囲を積分してピーク面積とした。試料外観の黒色が増すほどピーク面積は大きくなった。

この傾向は電気伝導率の傾向に逆対応している。赤外反射率と電気伝導率の決定係数 R^2 の値は 0.97 であり、相関性が認められた。

2. 3 EPMA 観察と表面特性

EPMA 観察には日本電子 (株) 製 JXA-8500F を使用した。測定条件は加速電圧 15kV, 照射電流 $1 \times 10^{-7}\text{A}$, ビーム径 30 μm に設定した。得られた炭素、酸素と銅の特性 X 線強度から、ZAF 法を利用した簡易定量法により各々の濃度を求めた。

酸化膜の厚さは、日本電子 (株) 製クロスセクションポリリッシャ SM-09010 を使用して作製した断面試料の観察により求めた。その結果、いずれの酸化膜もポーラスであり、空隙率は試料ごとに異なっていた。また、試料 1 から 3 については、銅素材の上に酸化膜が形成されていたが、試料 4, 5 については銅素材の上に形成された酸化膜のさらに上部に還元状態の銅が形成されていることがわかった。

試料間で酸化膜の空隙率や層構造が異なるものの、酸化膜の厚さはいずれも 2 μm 以下で、EPMA における分析深さよりも浅いことから、濃度の相対的な比較は可能であると考えられる。

図 3 に示すように、酸化膜電気伝導率と EPMA で求め

た酸素量との相関性 ($R^2=0.95$) が認められた。

一方、FTIR でのピーク面積と酸素量との関係は図 4 に示したように高い相関性 ($R^2=0.99$) が認められた。

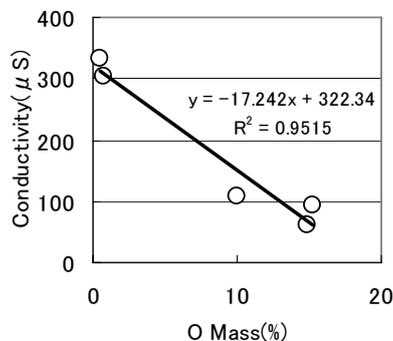


図 3 電気伝導率と酸素量の関係

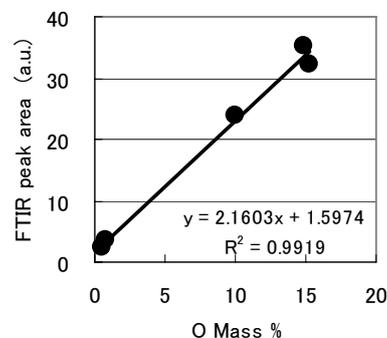


図 4 FTIR ピーク面積と酸素量の関係

3 まとめ

銅酸化膜の黒色外観の程度はほぼ表面電気伝導率に対応していた。EPMA で求めた酸化膜の厚さはいずれも 2 μm 以下で酸化膜内部に空隙があった。得られた酸化膜の酸素量と表面電気伝導率との相関性が認められた。また、酸素量と赤外線吸収率との相関性は高かった。電気伝導率は赤外線吸収率ほどではないが、銅表面の酸化状態を簡易計測できる。

文献

- 1) 川口 他, 2007.3 (社) 表面技術協会 第 115 回講演大会講演要旨集, P.251.
- 2) 川口, 西谷, 2008.9 (社) 表面技術協会 第 118 回講演大会講演要旨集, P.261.
- 3) G. W. Poling; *J. Electrochem. Soc., Solid State Science*, 116, 958 (1969).
- 4) J. M. Machefert *et. al.*; *Surf. Interface Anal.*, 17, 137 (1991).

実験 SEA を用いた医療機器の低騒音化

機械・材料技術部 機械計測チーム 藤谷明倫
小島真路
神奈川大学 工学部 山崎徹彦
黒田勝彦

本研究で対象とする医療機器は、使用者の傍で使用されることが多く、低騒音化が求められている。この医療機器に対して統計的エネルギー解析法（SEA）をベースとした固体音低減プロセスを適用し、機器の低騒音化を図った。実験により SEA モデルを構築し、振動騒音源の同定を行ったうえで、摂動法を用いた変更すべき損失率の抽出を行った。その結果をもとに構造変更を行い、騒音低減を実現した。

キーワード：統計的エネルギー解析法，騒音制御，医療機器

1 はじめに

医療機器の中には使用者の傍で使用されるものも多く、低騒音化が求められている。

中高周波域の固体音解析には SEA（統計的エネルギー解析法）が有効な手法とされる。これまでに SEA をベースとした機械製品の固体音低減プロセスが提案され、レーザプリンタの低騒音化実現への有効性が確認されている¹⁾。

本研究では、低騒音化が求められている医療機器を対象として、SEA をベースとした固体音低減プロセスを適用し、機器の騒音低減を実現したので報告する。

2 対象医療機器の騒音特性

対象とする医療機器は、内部にコンプレッサが設置されており、これが主要な騒音源となっている。本対象の騒音特性を確認するために、半無響室内で床面に本対象を設置した状態で、機器表面中心部から 1m の位置に設置したマイクロホンにより音圧レベルを計測した。なお、SEA の適用時には外装カバーを取り外した状態で検討するため、外装カバーの有無それぞれの音圧計測を行った。計測結果を図 1 に示す。外装カバーを取り外した状態では 1000Hz と 1250Hz バンドで大きな値を示している。一方、外装カバーを取り付けた状態では 800Hz バンドにおける音圧レベルが最も大きくなっており、外装カバーによって 1000Hz バンド以上の音圧レベルは大きく低減されていることが分かる。実際に機器を使用する際は外装カバーを取り付けていること、またその時の音圧レベルのピークが 800Hz バンドにあることから、本研究では 800Hz バンドの低騒音化を目標とした。

3 SEA による固体音低減プロセス

SEA は対象とする振動音響系を要素の集合体とし、要素間のエネルギー平衡に注目する手法である。SEA の基礎式は $P = LE$ で表わされる。ここで P は外部入力パワーベクトル、 L は損失率マトリックス、 E は要素エネルギーベクトルである。

本固体音低減プロセスは、はじめに SEA モデルを構築し、実験時の入力パワーの同定を行う。これらの結果をもとに、摂動法を用いてそれぞれの損失率に対する要素エネルギー感度を求め、変更すべき損失率を抽出し、構造変更案を検討する。

3.1 SEA モデルの構築

SEA モデルの構築は、対象機械を要素に分割し、損失率の評価を行うことである。本対象の SEA 要素分割を図 2 に示す。要素は主要部品の 6 要素とし、外装カバーを取り外した状態で検討を行った。要素 1 の内部にはコンプレッサが収納されている。

本研究では、実験により SEA モデルを構築した。打撃ハンマによる加振実験データに、隣接要素のみに注目する近似的パワー注入法を用いて損失率を評価した。打撃点を

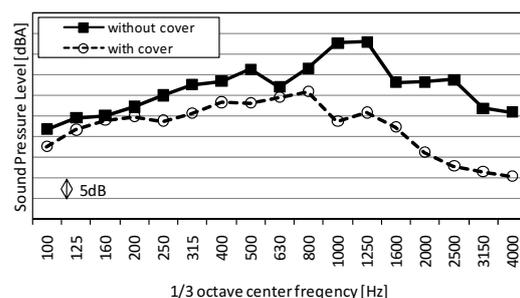


図 1 対象機の音圧レベル

一要素あたり2点選び、打撃点ごとの打撃力スペクトルと打撃点近傍の加速度応答スペクトルから打撃による入力パワーを求めた。また、同時に応答点を一要素あたり4点選び、加速度応答スペクトルから各要素の振動エネルギーを求めた。計測した入力パワーと振動エネルギーから損失率を評価しSEAモデルを構築した。

構築したSEAモデルを用いて予測した各要素の振動エネルギーは、加振実験で実測した各要素の振動エネルギーとほぼ一致しており、有効なモデルだと判断できる。

3.2 稼働時の入力パワーの同定

本対象の稼働状態の各要素の振動エネルギーをSEAモデル構築時と同じ応答点で計測した。この振動エネルギーと構築した実験SEAモデルを用いて、各要素への外部からの入力パワーを同定した。結果は630Hzおよび1250Hzバンドで要素1に大きな入力確認できた。要素1内部にはコンプレッサが設置されており、コンプレッサの振動は500Hz~1250Hzバンドの範囲に分布していることから本結果の妥当性が確認できる。

3.3 変更すべき損失率の抽出

次に、構築した実験SEAモデル及び同定した入力パワーをもとに、変更すべき損失率を抽出するために、摂動法を用いてそれぞれの損失率に対する要素エネルギー感度を求めた。さらに、この要素エネルギー感度に音圧評価点（機器表面中心部から1m）への換算係数を乗じ、音圧評価点での音圧の二乗音圧（音圧のパワースペクトル）感度を求めた。換算係数は、打撃ハンマで各要素を加振したときの音響評価点で計測した二乗音圧値、およびそのときの入力パワーをもとに構築した実験SEAモデルを用いて算出した振動エネルギーの値から算出した。

800Hzバンドにおける二乗音圧感度を図3に示す。損失率マトリックスは、各要素の内部損失率（ILF）および各要素間の結合損失率（CLF）を成分とする。感度が高いILFは要素1及び4であり、これらのILFを大きくすれば音圧評価点の音圧レベルを下げられることが分かる。また、CLFに関しては要素1から4への感度が高い。したがって、1から4へのCLFの増大が音圧レベルの低減に効果があると予想される。一般的には、ILFの増大には制振材等の付加、CLFの増減にはヤング率、板厚、結合長さの変更などが考えられる。

3.4 騒音低減対策とその効果検証

前節で抽出された対策すべき損失率のうち、要素1から4へのCLFを低減させるため、要素1と4の接触面積を減らし結合長さを短くする対策を講じた。

外装カバーを取り外した状態で音圧を計測し対策前の数値と比較したところ、対象とした800Hzバンドでの音圧レベルの低減が確認できた。また、外装カバーを取り付け

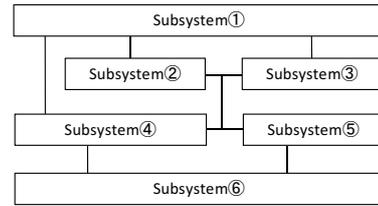
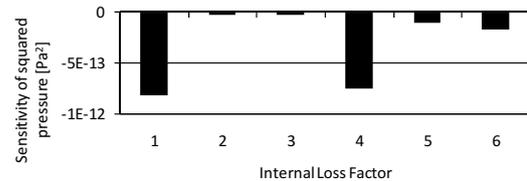
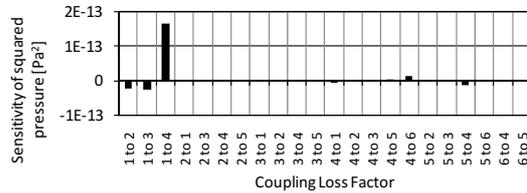


図2 SEA要素分割



(a) 内部損失率 (ILF) (800Hzバンド)



(b) 結合損失率 (CLF) (800Hzバンド)

図3 各損失率に対する二乗平均音圧感度

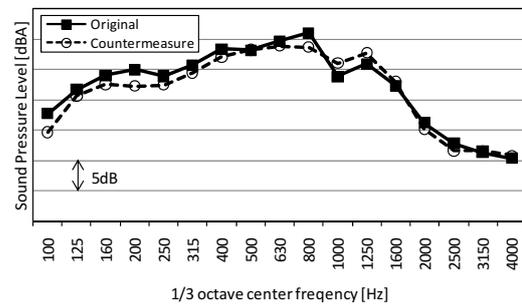


図4 対策前後の音圧レベルの比較

た状態での測定結果を図4に示す。ここでも800Hzバンドにおける音圧レベルの低減が確認できる。なお、1000Hz及び1250Hzバンドでは音圧レベルが増加しているが、カバーへの吸音材等の利用によって低減可能である。

4 まとめ

本研究ではSEAによる固体音低減プロセスを用いて、対象とする医療機器の実験SEAモデルの構築、入力パワーの同定、変更すべき損失率の抽出を行った。これより機器の構造変更を行い、機器使用状態での音圧レベルのピーク値である800Hzバンドにおける音圧レベルの低減を実現した。

文献

- 1) 山崎徹 他；日本機械学会論文集(C編), 73, 446 (2007) .

パワーエレクトロニクス実装に向けた高耐熱接合技術の研究

電子技術部	篠原俊朗
電子技術部 電子デバイスチーム	三橋雅彦
	八坂慎一
	伊藤健勇
	田口高次
機械・材料技術部 解析評価チーム	伊東秀高
	増田信次
	本泉佑

温室効果ガス排出量削減を目指して自動車の電動化が急進展しており、そのキー部品の一つである電力変換器の高パワー密度化を可能にする技術としてパワーデバイス接合技術の高耐熱化に取り組んでいる。本報告では本研究の背景と取り組みおよび金属ナノ粒子を用いたチップ接合の実験結果を述べ、高耐熱接合の可能性を示す。

キーワード：パワーエレクトロニクス，実装技術，金属ナノ粒子，高耐熱，接合技術

1 背景

1.1 温室効果ガス排出量削減の要請

北極圏における海氷面積の大規模な消失や南太平洋での海面上昇による高潮被害に代表される地球温暖化現象の抑制は喫緊の課題として世界各国で本格的な取り組みが始まっており、その重要な課題として二酸化炭素など温室効果ガス排出量の削減がある。

現在輸送用機器ではその動力源として化石燃料を用いた内燃機関が多く用いられており、油田での原油汲み上げから車両走行までのすべての工程を考慮して二酸化炭素排出量を計算したある試算¹⁾によると、ガソリンエンジン自動車では1km走行すると193グラム、ディーゼルエンジン自動車では146グラムの二酸化炭素を排出している。一方、電気モーターによる駆動を併用したガソリンハイブリッド自動車では123グラム、電気自動車ではわずか49グラムに減少させることができる。このことから温室効果ガス排出量削減の為に電気自動車の研究開発が盛んに行われ本格的な市場投入も始まっている。

1.2 パワーエレクトロニクス技術の革新

電気自動車を駆動する重要な部品にインバータやコンバータなど電力変換器がありその性能を表す指標のひとつとしてパワー密度が使われる。パワー密度とはその電力変換器が扱うパワーをその体積で割った値であり、その変遷をグラフ化すると、数十年前の各種電源から始まり最近のエアコン用インバータやハイブリッド自動車用インバータに至るまで過去30年間で100~200倍のペースで上昇し続けている^{2) 3)}。ハイブリッド自動車や電気自動車など搭載

スペースの限られた自動車においては安全性向上や居住性向上、さらには小型化・軽量化による更なる二酸化炭素排出量削減のため、今後ますますパワー密度向上が進められていくのは間違いなく、10年毎に1桁のパワー密度向上が必要ともいわれている^{2) 3)}。電力変換器の小型化、高効率化のためにその使用温度上限を高めて出力パワー密度を高める研究が行われており、パワーデバイス実装への高耐熱化期待が高まっている^{3) 4)}。

この研究はこのような背景のもと、図1のパワーデバイス実装構造を想定して行っているパワーデバイス接合の高耐熱化に関するものであり、特に金および銀のナノ粒子による接合工法の研究およびその接合強度、電気抵抗、熱抵抗など諸特性について初期特性および長期信頼性の観点から高耐熱接合技術およびその評価技術の確立を目指している。以下に実験結果の一部を示す。

2 実験

2.1 金属ナノ粒子の特徴

本研究で用いた金属ナノ粒子はコアとなる大きさ数nmから数百nmの粒状微小金属の周囲を有機シェルと呼ぶ有機物で被覆したものである。コアはそのサイズ効果により表面活性が極めて高く室温でも容易にコア同士が融着する性質を持っているが有機シェルによりコア同士の接触が妨げられることにより粒子形状を保っている(図2-a)。これを加熱すると有機シェルが離脱してコア同士が接触するようになり(図2-b)、その状態が持続するとその材料の融点以下で融着し融着後はその金属本来の融点まで熔融しない特徴をもつ(図2-c)。この特徴により金属ナ

ノ粒子は低温での接合が可能であり接合後は高融点となるため高耐熱のチップ接合材料として有望である⁵⁾。

2. 2 実験方法

基板として最表面に銀めっきが施されたアルミ電極付きセラミック基板を用い、チップには接合面に銀スパッタ膜が形成された 2mm 角のシリコンチップを用いて、銀ナノ粒子ペーストにより、1MPa 加圧、300°C 2 分間加熱の条件で接合実験を行った。加圧・加熱は、ハイソル(株)製フリップチップボンダ MODEL6000 により行っている。接合強度評価のために Dage 社製ボンドテスター Series4000 を使用してダイシェア試験を行った。試験は接合強度の温度依存性を評価するために室温、150°C、200°C、250°C、300°C の各条件下で行った。なお、耐熱性を比較するために従来技術のリファレンスとして Pb/7.5Sn/1.5Ag (熔融温度：固相線 278°C 液相線 290°C) の高温はんだでも同様の接合強度評価実験を行った。

2. 3 実験結果

銀ナノ粒子ペーストおよび高温はんだによるチップ接合シェア強度の試料温度依存性を図3に示す。両者とも試料温度が高くなるにつれてシェア強度は下がっているが、高温はんだ接合が温度上昇につれて急激に強度が低下し、200°Cにおいて室温の半分以下、250°Cにおいて室温の 1/5 以下となるのに対して銀ナノ粒子接合は 300°Cにおいても室温強度の半分程度に下がるのみであり、銀ナノ粒子接合の高耐熱接合としての可能性を示すことが出来た。

3 まとめ

パワーデバイス実装技術の高耐熱化を目指した研究の紹介と実験結果の一部を示し、金属ナノ粒子接合による高耐熱接合実現への可能性を明らかにした。

なお、本研究の一部は(財)神奈川科学技術アカデミーの「次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト」として遂行しているものであり、本プロジェクトの関係各位および共同研究機関である田中貴金属工業(株)、DOWA エレクトロニクス(株)の関係各位に感謝します。



図1 パワーデバイス実装構造の断面模式図

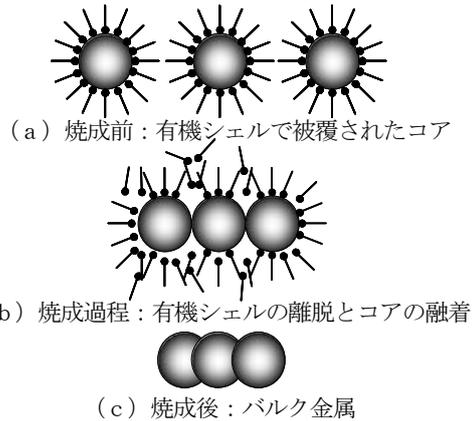


図2 金属ナノ粒子の接合模式図

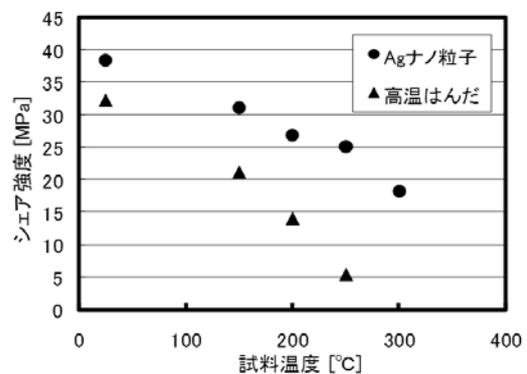


図3 銀ナノ粒子接合と高温はんだ接合の強度比較

文 献

- 1) 財団法人日本自動車研究所；「JHFC 総合効率検討結果 報告書」, P.112 (2006) .
- 2) 大橋弘通；電学誌, **122**, 168 (2002) .
- 3) 財団法人新機能素子研究開発協会；EV サロン報告書 (FED-184), P.5 (2000) .
- 4) 山際正憲, 篠原正典, 于強, 藤田雅人, 村上善則；Proceedings of 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics (Mate2008), P135, (2008) .
- 5) 山口拓人, 井出英一, 廣瀬明夫, 小林紘二郎, 山際正憲, 村上善則；第 15 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, P.237 (2005) .

鉛フリーはんだ接合における熱伝導解析

電子技術部 電子デバイスチーム 三 橋 雅 彦
八 坂 慎 一
機械・材料技術部 解析評価チーム 伊 東 秀 高
増 田 信 次
電子技術部 篠 原 俊 朗

高耐熱、高電流密度に対応できる実装技術を目指し、その要素技術となる鉛フリーはんだ接合部の熱伝導解析を行い、ボイドと表面温度との関連について調べた。

キーワード：熱伝導解析、接合、はんだ、鉛フリー、シュミレーション、ボイド

1 はじめに

電気自動車をはじめとして、制御性が高く高効率な電気エネルギーの利用が高まっており、電子機器のより高温環境下での使用やハイパワーでの使用が求められている。一方、素子自身の微細化も進み、ますますパワー密度が増大している。これらのことを背景として高耐熱性、高電流密度に対応する実装技術が求められる。その要素技術として接合部のメタル形成技術を開発するためには熱的な解析が重要となる。以上の観点から、今回、シリコンチップの鉛フリーはんだ接合部のボイドの影響を熱伝導解析し、実際の接合におけるボイドの発生状況を確認した。

2 実験

2.1 シュミレーション

シュミレーションには熱流体解析ソフト「PHOENICS」、熱弾塑性解析ソフト「MemsONE」を用いた。高温用素子の実装モデルとして PHOENICS では図1の解析モデルとし、チップと高温はんだを 25°C、Al1 層以下を 150°Cの加熱保持とし、この加熱保持をストップしてからの冷却の様子を 0.1msec 単位で非定常計算した。T1：0.5mm²のボイド中心部のチップ表面温度、T2：ボイド中心から約4mm離れたチップ中心部の表面温度として図2に解析結果を示す。熱平衡時(1秒後)は T1=149.3°C、T2=149.0°C、熱時定数は T1：7.3msec、T2：6.7msec、ボイドによる温度変化ΔTの最大値は 6.3°C(2msec)であった。メッシュサイズ等の条件が異なるが MemsONE でも同程度の結果を得た。

また、実際のサンプルに模し、図1のヒートシンクを60°Cで4秒間保持しチップ(厚さ 0.2mm)上の温度分布がない状態から、チップ上のヒータを 2kW、2msec で加熱した条件において、ボイドサイズ(0.5~4.0mm²)による

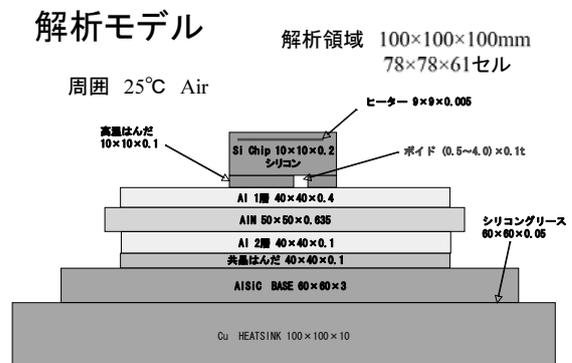


図1 解析モデル

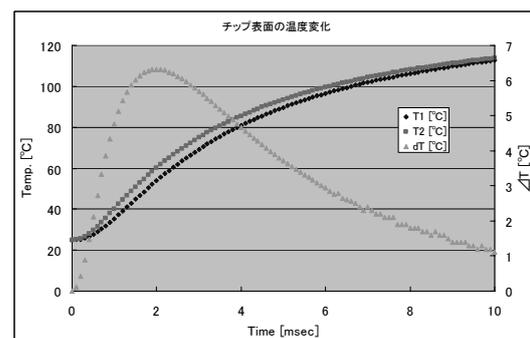


図2 ボイドとチップの表面温度とその差

表面温度の影響を解析した結果を図3に示す。この結果から、ボイドサイズが大きい程、温度差も大きいことを示している。さらに、ボイドサイズが大きければ定常状態でも温度差が観察可能であり、2mm²のサイズにおいてヒータ出力 200W ではΔTは 10°C程度であった。また、チップ厚さが薄い程、温度差が大きくなることも確認した。

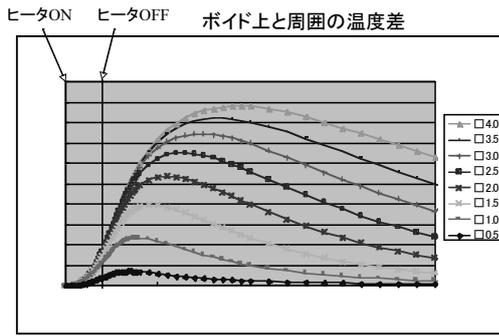


図3 ボイドサイズによる表面温度差

2. 2 鉛フリーはんだ接合

接合用チップとして厚さ 0.2mm、サイズ 10.5mm × 17.5mmのシリコンを使用し、接合面に Cr : 20~30nm / Ni : 1.5 μm を積層蒸着した。接合する実装基板は厚さ 1mmのアルミナ基板上に 0.3mm厚の Cu 板を貼り、その表面処理として Ni : 5 μm、Au : 0.1 μm をめっきしたものである。鉛フリーはんだとしては市販の Sn-Ag-Cu はんだを厚さ 150 μm のメタルマスクを用いて塗布した。はんだ接合のためのリフロープロファイルは図4の通りである。

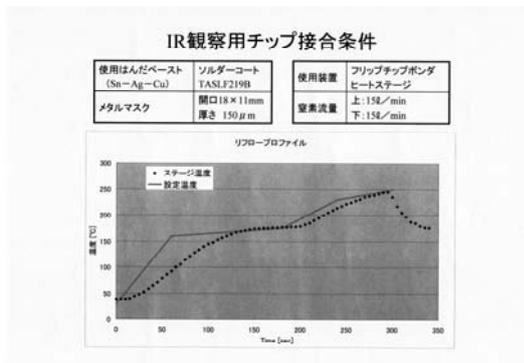


図4 鉛フリーはんだの接合条件

このはんだの接合部を X 線 CT 装置により観察したところ、写真 1 の様に非常に大きなボイドが観察された。(黒い部分がチップに成膜した Cr/Ni 膜にはんだが濡れ、接合したところ、中の白い島状部がボイド)、このボイドは写真 2 で示す X 線 CT の断面像から鉛フリーはんだ接合部に存在することが確認された。

この大きなボイドはチップ面積が大きく平坦であるためにリフロー時に蒸気となったはんだの揮発成分が残留したことが原因と考え、真空雰囲気中でリフローを行った。この真空リフロー時の様子を in-site でモニターしたところ、溶解したはんだ部からガスが抜ける様子が観察された。この接合チップの X 線透過像を写真 3 に示す。この写真から小さなボイドはあるが大きなボイドは見られず、真空雰囲気の効果を確認できた。

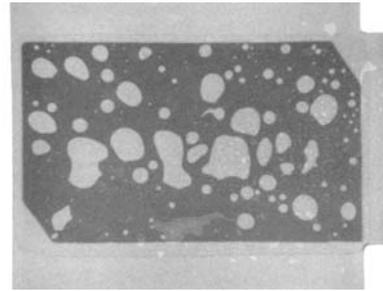


写真1 チップ接合部の X 線透過像

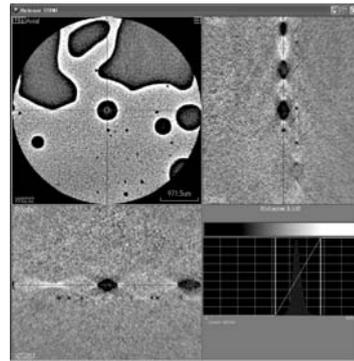


写真2 チップ接合部の X 線 CT 像 (断面像)

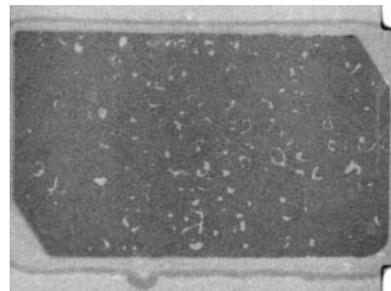


写真3 真空中で接合したチップの X 線透過像

3 まとめ

本研究でははんだ接合におけるボイドの熱的な影響を解析し、ボイドサイズが表面温度に与える影響、熱時定数との関連等を調べた。また、実際に鉛フリーはんだ接合を行ったところ、多数のボイドが発生したが真空中での接合を行うことにより、ボイド発生抑制に効果があることを確認した。

課題としては実際の表面温度や熱分布を測定しシミュレーションへフィードバックを行うこと、はんだ接合におけるボイド発生抑制の更なる低減である。

銀ナノ粒子を用いた接合の高温下シエラ強度の評価

電子技術部 電子デバイスチーム 八坂 慎一
篠原 俊朗
田口 勇

銀ナノ粒子の低温焼結性を利用した接合技術を用いてシリコンチップをパワーデバイス実装用のアルミ窒化アルミ基板に接合し、ヒートステージ上でのダイシエラ試験を行って、高温下での接合強度を評価した。

キーワード：銀ナノ粒子、接合、低温焼結、鉛フリー、シエラテスト、強度試験、ダイボンディング

1 はじめに

高耐熱接合材料に必要とされる特性として、高温での接合強度の確保という要素があるが、これまで高温下での接合強度を評価した報告は少ない。そこで我々は、パワーモジュールを想定した接合構造を作製し、高温下でのシエラ強度の評価をおこなった。

2 実験方法

接合材は、DOWA エレクトロニクス株式会社製の銀ナノ粒子ペーストを用いた。接合基板としては、パワーデバイス実装用のアルミニウム-窒化アルミニウム基板にNi/Agめっきを施した基板を用いた。チップには2mm角のシリコンチップにTi/Ni/Agを成膜したものを用いた。ダイシエラ試験はボンドテスター（Dage シリーズ 4000）を用いて、室温および、ヒートステージ上で、150℃～300℃の加熱条件下でシエラ強度を測定した。比較として高温はんだ（Pb/7.5Sn/1.5Ag）により接合した試料についても同様の強度試験を行った。

3 結果と考察

図1に銀ナノ粒子を用いた接合の、各試験温度における接合強度を、図2に破壊モード（銀ナノ粒子のみ）を示す。高温はんだについては融点（固相温度 278℃、液相温度 290℃）を超えるため 300℃のデータはない。図1の点線は純アルミニウム（1100-O）の0.2%耐力の文献値である。室温では銀ナノ粒子と高温はんだの強度の差は小さいが、温度が上昇するにしたがって高温はんだの強度は急速に低下している。銀ナノ粒子を用いた接合においても試験温度の上昇にしたがって強度が低下し、破壊モードも変化しているが、その強度はアルミニウムの0.2%耐力との関連性が見られることから、高温での接合材内部の破壊モードは基板のアルミニウムの塑性変形に起因すると考えられる。

以上のことから銀ナノ粒子を用いた接合は、接合強度に

関する限りでは高温はんだの代替材料として有望であることがわかった。また、このような高耐熱接合材料の耐熱性を評価するためには、高温ダイシエラ試験が不可欠であると考えられる。

なお、本研究の一部は(財)神奈川科学技術アカデミーの「次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト」の一部として遂行しているものであり、共同研究機関であるDOWA エレクトロニクス(株)の関係各位に感謝します。

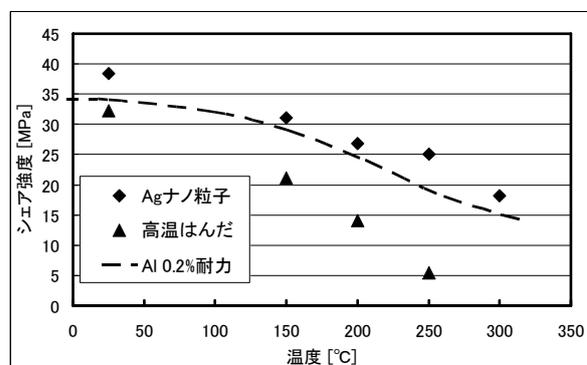


図1 高温ダイシエラ試験（接合強度）

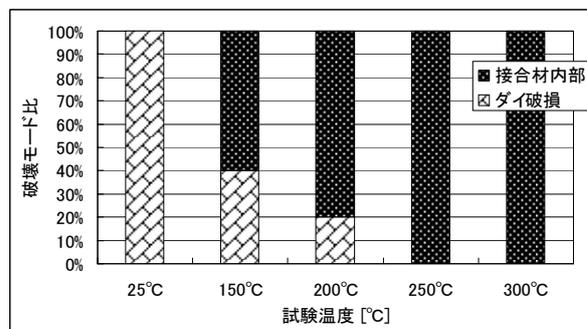


図2 高温ダイシエラ試験（破壊モード）

接地導体抵抗試験における技能試験用試料の検討

電子技術部 電子システムチーム 志賀 裕介
櫻井 正己
井上 崇

試験所が実施した試験結果に対する信頼性を評価、実証する方法の一つに技能試験がある。本報告では、試験方法として接地導体抵抗試験を取り上げ、絶縁トランスを技能試験用試料として利用するための評価を行った。その結果、複数の試料を配布し結果を比較するのは、試料間の不確かさが大きいと困難であることが分かった。また、長期安定性については、試料により安定しない場合があるが、事前に試料を選別することにより、短期間（1ヶ月程度）で試料を回付する技能試験に利用できることが確認できた。

キーワード：不確かさ、技能試験、試験所間比較、接地導体抵抗試験

1 はじめに

試験所が実施した試験結果に対する信頼性を評価、実証する方法の一つとして技能試験がある。技能試験には、数種類の試験方法があるが、その中に測定比較スキームと呼ばれる、一つ又は複数の試験用試料を参加試験所間で持ちまわって測定結果を比較し評価する方法がある。このスキームでは、試料自体に起因する不確かさの小さい試験用試料が必要であり、特に多数の試験所が参加した場合、実施期間が長期に渡ることから安定性の確保が望まれる。ただし、実施期間が長期に渡る場合には、途中で試験所の能力評価をすることが困難という短所がある。

本報告では現状、国内で技能試験が行われていない接地導体抵抗試験に利用可能な技能試験用試料として、漏れ電流試験の技能試験にも使用可能な絶縁トランス（図1）に対し、

- ① 試料の均一性
- ② 試料の長期安定性

の2点について検討を行った。



図1 実験に使用した絶縁トランス

2 実験方法

電気を使用する機器では、機器が故障した場合等でも、使用者に電流が流れることの無いように安全を確保することが重要である。その方法として、絶縁が破壊された場合でも、人体への感電を防止するため、故障電流を大地に流す回路（接地導体回路）があり、この回路のインピーダンスは、十分に低いことが要求されている。

特に、病院などの医療機関で利用される医用電気機器の分野では、より高い安全性が必要とされ、その安全規格としてJIS T 0601-1:1999がある。そこで、本報告では、この規格に基づく試験方法（下記参照）を採用し、以下の測定を行った。

- ① 均一性および安定性の評価を行うため、5台の試料に対して測定を1日1回、合計4日間行う。
- ② 次に長期安定性を評価するため、1ヵ月後に①と同様の測定を行う。

また、この試験方法に関連する不確かさの要因の一つとして電源コードの配置が考えられ、その影響を調べるため、①の実験では、U字型とW字型に配置する2種類について比較した。

（試験方法）

電源プラグの保護接地刃と絶縁不良時に故障電流の流れる恐れのある部分として、接触可能な金属部であるネジに導電性の金属テープを挟み、その間に25A（50Hz）の電流を5秒間流す。その時の電圧降下により接地導体抵抗を算出し、その5回の平均を測定結果とする。

3 結果と考察

3.1 試験用試料間及び短期間変動について

試験用試料間及び短期間変動（4日間の日間変動）と電

源コードの配置による各要因について分散分析を行った(表1)。この結果、試料間の変動に有意差が認められ、日間変動及び配置には、有意差が認められなかったので誤差項にプールすることとした。

その結果を表2に示し、各要因の不確かさを計算する。

なお、簡単のため、交互効果については無視した。

- ・試験用試料間の不確かさ(U_s)

$$U_s = \sigma_s = \sqrt{(0.0001826 - 0.00000186) / 10} = 0.0043 \Omega$$

- ・繰返しの不確かさ(U_{rep})

$$\sigma_e = \sqrt{0.00000186} = 0.0014 \Omega$$

この繰返しの不確かさ 0.0014Ω に対して、試験用試料間の変動の不確かさが 0.0043Ω と大きいので、今回の試料を複数台用いて、技能試験の短期化を図るのは困難である。

3. 2 長期安定性について

長期安定性を評価するため、短期間変動で行った実験を1ヶ月後に再度行った。通常、多元配置による実験計画は要因に対してランダム化することが前提とされているが、日・時間に関しては完全にランダム化することが不可能である。このような場合は不完備型実験となる。不完備型実験のときの分散分析法には枝分かれ法があり、要因が対応のない変数の場合に用いられる手法である。表3に枝分かれ実験の分散分析方法を示す。この枝分かれ法による分散分析の結果、日間変動に関しては5台中4台に有意差が見られなかった。また、月間変動に関して5台中3台は有意差が見られなかった。有意差が見られなかった各要因に対しては繰返し誤差にプールし、各要因の不確かさを算出した結果を表4に示す。

これらの結果から、試料によって長期安定性が不安定な場合もあるが、事前に試料を選別することにより、実際の技能試験に利用できる可能性がある。

4 まとめ

漏れ電流の技能試験にも使用可能な絶縁トランスを接地導体抵抗試験の技能試験用試料として利用することについて検討を行った。その結果、複数の試料を配布するのは試料間の変動の不確かさが大きいので困難であることが分かった。また、長期安定性については試料によっては安定しない場合があるが、事前に試料を選別することにより、1ヶ月程度の短期間で試料を回付する技能試験に利用できることが確認できた。

文献

- 1) “JIS ハンドブック 57 品質管理”，日本規格協会，pp.474-501，(2008)
- 2) JIS T 0601-1:1999 医用電気機器—第1部：安全に

関する一般的要求事項，pp.27-28

- 3) 今井 秀孝；“ISO/IEC17025 に対応した適合性評価と計量のトレーサビリティ”，日本規格協会，pp.120-190，(2007)

表1 試験用試料間及び短期間変動の分散分析表

	平方和	自由度	平均平方和	分散比	5%有意
日間	0.000006	3	0.0000019	1.04	2.91
試料間	0.000731	4	0.0001826	97.7	2.68
配置	0.000001	1	0.0000012	0.62	4.16
誤差	0.000058	31	0.0000019		
合計	0.000795	39			

表2 プール後の分散分析表

	平方和	自由度	平均平方和	期待値
試料間	0.00073	4	0.000183	$\alpha_e^2 + 10\sigma_s^2$
誤差	0.00006	35	0.0000019	α_e^2
合計	0.00079	39		

表3 枝分かれ実験の分散分析表

要因	平方和 SS	自由度	平均平方和 MS	期待値
月間	SS_A	$a-1$	MS_A	$\sigma^2 + c\sigma_B^2 + bc\sigma_A^2$
日間(月内)	$SS_{B(A)}$	$a(b-1)$	$MS_{B(A)}$	$\sigma^2 + c\sigma_B^2$
誤差	$SS_{C(AB)}$	$ab(c-1)$	$MS_{C(AB)}$	σ^2
計	SS_T	$abc-1$	MS_T	

枝分かれ実験の変動の計算式

$$SS_A = \sum_i \sum_j \sum_k (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$SS_{B(A)} = \sum_i \sum_j \sum_k (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$SS_{C(AB)} = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2$$

$$SS_T = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x})^2$$

表4 各試料の長期安定性の不確かさ

試料番号	月間変動	日間変動(月内)	繰返し
1	—	—	0.00109 Ω
2	—	—	0.00071 Ω
3	—	—	0.00131 Ω
4	0.00210 Ω	0.00353 Ω	0.00187 Ω
5	0.00284 Ω	—	0.00074 Ω

FDTD法を用いたSiCサブ波長周期構造の分光反射シミュレーション手法の検討

電子技術部 電子材料チーム 櫻 沢 啓 太 郎
平 林 康 男

高効率回折素子や偏光分離・波長選択フィルター等様々な素子への応用が期待されているサブ波長周期構造（SWS）として、我々はすでに紫外領域まで特性をもつ無反射周期構造の作製条件を確立しているが、詳細な設計指針は未確立である。今回我々は、SiC表面に作製したSWSの分光反射のシミュレーション解析をFDTD（時間領域差分）法により行い実測値と比較した。その結果、波長依存の反射特性が再現でき、半導体SWS設計のための評価手法としてFDTD法が有効であることが確認できた。

キーワード：サブ波長周期構造，反射防止膜，無反射周期構造，FDTD，反射率

1 はじめに

光の波長以下の構造を持つサブ波長周期構造（SWS）は、その表面構造による屈折率分布や偏光特性を利用し、無反射周期構造、偏光分離フィルター、波長選択フィルター、高効率回折素子等への応用が期待されている。ガラス等誘電体のSWSにおいては、特定の波長帯域で特性を得るための設計条件も確立されている¹⁾。

半導体では可視光領域において屈折率・消衰係数の急峻な変化があるため、屈折率一定の場合のSWS設計指針は単純には適用できない。また、複雑な構造の場合にも指針が不明確である。我々はすでに紫外領域まで特性をもつ無反射周期構造の作製条件を確立している²⁾が、応用に最適な構造を効率的に作製するためには、設計段階の指針として構造特性の評価技術が必要である。

そのための手法として、我々は時間領域差分（FDTD）法を検討しているが、半導体微細構造の設計評価に適用するためには、差分セルサイズや境界条件の選択方法を始めたノウハウの蓄積が必要である。

本研究では、4H-SiC表面に作製したSWSの分光反射率のシミュレーション解析をFDTD法を用いて試みた。実測値を指標とし再現性を調べることで、SWS特性評価手法としてのFDTD法の有効性と実際の適用方法を検討した。

2 方法

2.1 原理

本研究で用いるFDTD法は、マクスウェル方程式

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \sigma \mathbf{E} + \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1)$$

を時間・空間ともに差分化したものであり、電磁界解析等を目的としてよく用いられている手法である。

反射率は、単位面積当りの入射エネルギーに対する単位面積当りの反射エネルギーの比として計算される。屈折率

n 、消衰係数 k の吸収性媒質平面における反射率は解析解が求まり、垂直入射においては入射媒質の屈折率を n_0 として

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + k^2}{(n + n_0)^2 + k^2} \quad (2)$$

となる。ここで $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 、 $\epsilon_2 = 2nk$ である。式(1)との対応は $\epsilon_1 = \epsilon$ 、 $\epsilon_2 = \sigma / \omega$ となる。ただし ϵ_0 は真空の誘電率、 ω は周波数である。

2.2 方法

まず解析的な式で反射率が求まる4H-SiC平面での反射をFDTD法でも解析し、比較結果から適切な差分セルサイズ

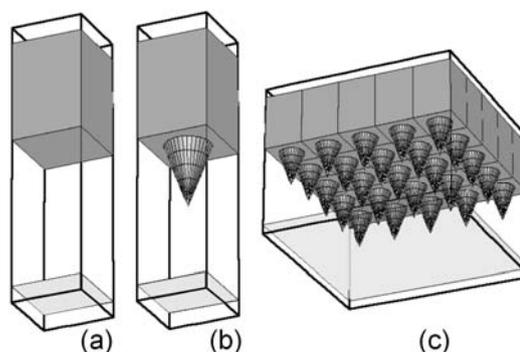


図1 解析領域の配置

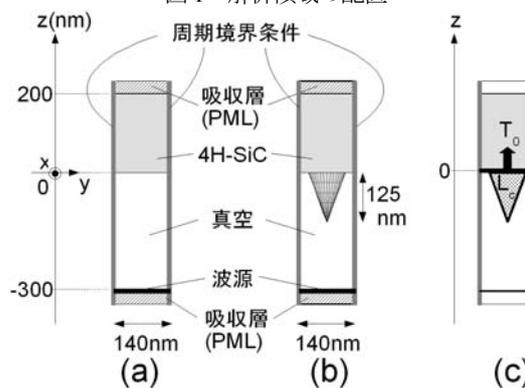


図2 解析領域の構成

を確認した。次に SWS について FDTD 法で解析を行った。

FDTD 解析用ソフトウェアとして (株) 科学技術研究所の keyFDTD を用いた。4H-SiC の誘電率 ϵ_1 , ϵ_2 は文献³⁾の値を用いた。空気の誘電率は今回、真空の誘電率との差が無視できると考えられるため、真空の誘電率を用いた。

FDTD 解析においては計算機能力の制約があるため、簡単化できる垂直入射 (入射角 0°) の場合を解析した。入射光は正弦波の単色平面波光とした。解析領域の形状と配置を、図 1(a)(b)および図 2(a)(b)に示す。解析領域を $140\text{nm} \times 140\text{nm} \times 500\text{nm}$ とした。空間差分セルは立方体型とし、各辺 5nm (時間差分 $4.8 \times 10^{-18}\text{s}$) と 2nm (同 $1.9 \times 10^{-18}\text{s}$) の 2 種類について解析した。

SWS のモデルは作製した構造を再現するよう、周期 140nm 、構造は円錐で高さ 125nm 、底面直径 90nm とした。入射波の進行方向を z 軸方向とし、境界壁は z 方向について吸収精度の高い完全吸収層 (PML) 16 層、入射波が x - y 面に垂直という対称性から x , y 方向には周期境界条件を用いた。この境界条件は図 1(c)に例示した状況を解析していることに相当する。

本研究での反射率の計算について以下に述べる。解析波の 1 周期間において、入射エネルギー I に対する $z=0$ 面での透過エネルギーの比を T_0 、入射エネルギーに対する円錐部での損失エネルギーの比を L_c 、すなわち、

$$T_0 = \frac{1}{I} \int_0^T dt \int_{z=0 \text{ surface}} dx dy S_z \quad (3)$$

$$L_c = \frac{1}{I} \int_0^T dt \int_{\text{cone}} dV \frac{1}{2} \sigma E^2$$

とする (図 2(c))。ただし、 S_z は z 方向のポインティングベクトルである。このとき反射率 R は、

$$R = 1 - (T_0 + L_c) \quad (4)$$

となる。以上のように T_0 と L_c を計算することで R を求める。

以上について解析ソフトウェアにおいて、あらかじめ 10 周期分時間を経過させ定常状態とした後、1 周期間に渡り積算することで時間積分を計算し、値をデータ出力した。その後、出力データを図 2(c)の領域について集計することで空間積分を計算し、最終的に式(4)を計算した。

3 結果および考察

3.1 平面反射における解析解との比較

解析的な式から求めた反射率 (解析解) と FDTD 法による空間差分 5nm の場合と 2nm の場合の反射率を図 3 に示す。空間差分 5nm では波長の短い領域の反射率を再現できないが、 2nm では解析解とほぼ一致する。

FDTD 解析においては波長を短くするほど空間差分も小さくする必要があり、一般には解析波長の 10 分の 1 以下が必要といわれているが、4H-SiC の反射率における波長 200nm 程度の解析では、空間差分 2nm 程度の差分サイズが必要となると考えられる。

3.2 SWS についての結果

図 4 に、SWS の反射率について分光測定装置による測定結果と FDTD 解析結果を示す。分光測定装置の仕様から実測値については入射角 20° が最小角となっており、測定に

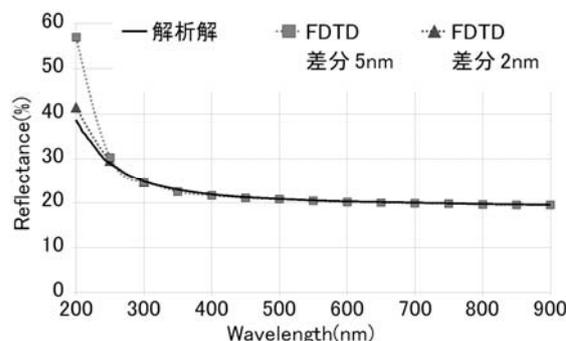


図 3 平面反射における解析解との比較

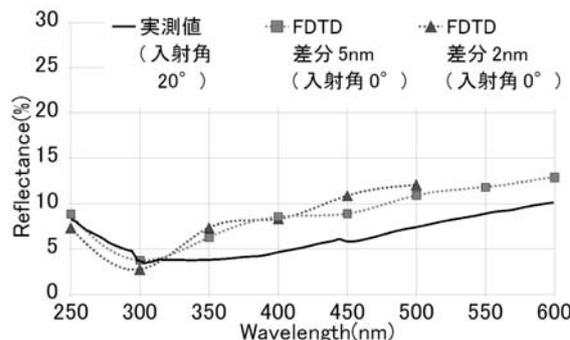


図 4 SWS 反射における実測値との比較

より得られた s , p 偏光の反射率 R_s , R_p を用いて自然光反射率 $R = (R_s + R_p)/2$ を示している。一方、FDTD 解析では入射角 0° の結果であるが、一般に 0° 付近では反射率の角度変化は小さく、 20° でも差は大きくないと考えられるため、傾向を比較することが可能である。

FDTD 解析により、入射波長 300nm 付近で反射率が最小となる傾向を再現できた。差分セルサイズ 5nm , 2nm の場合とも傾向は一致しており、差分セルの大きさによらない傾向と考えられる。ただし反射率の実測値では $350 \sim 400\text{nm}$ の領域においては FDTD 解析より低い値となっており、結果に差がある。原因として入射角の差や微妙な形状の違い、差分セルサイズ不足等が考えられるが、詳細は今後の課題である。

4 おわりに

本研究では FDTD 法による 4H-SiC 上 SWS の反射シミュレーション解析を行い、波長依存の反射率特性がよく再現でき、半導体の SWS においても光反射・透過特性の評価手法として FDTD 法が有効であることが確認できた。

謝 辞

本研究で用いた分光測定装置による測定結果は、地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 海老澤瑞枝氏のご協力によるものであり、感謝を申し上げます。

文 献

- 1) 豊田宏; 光技術コンタクト, **42**, 133 (2004).
- 2) 平林康男 他; 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 第 1 分冊, 481 (2009).
- 3) S. Zollner et. al.; J. Appl. Phys., **85**, 8353 (1999).

真空紫外エキシマランプを用いたポリエチレンの表面改質

化学技術部 材料化学チーム

田中 聡 美

熊谷 賢 一

加藤 千 尋

機械・材料技術部 解析評価チーム

長沼 康 弘

曾我 雅 康

キセノンエキシマランプを用いて波長 172 nm の真空紫外光をポリエチレンシートに照射し、表面の改質を試みた。水接触角測定、赤外分光法、X 線光電子分光法を用いて、表面の物理化学的变化を評価した。真空紫外光による分子内結合の切断ならびに、照射雰囲気中の酸素が真空紫外光を吸収して生成する励起酸素原子による酸化反応により、表面を親水化できた。親水化の度合いは、照射雰囲気と照射時間に依存することがわかった。

キーワード：ポリエチレン、表面改質、キセノンエキシマ真空紫外ランプ

1 はじめに

高分子のバルク体としての性質を保持しつつ、表面に濡れ性、接着性、耐摩耗性、生態適合性など様々な機能を付与する表面改質技術は、産業的に重要な要素技術である。その改質手段としては、プラズマ処理、イオンビーム処理、紫外線照射処理、化学処理など様々な処理法が提案されている。

このような中、紫外光よりさらに波長の短い真空紫外光を用いた表面改質技術が着目されている。1980 年代後半に、誘電体バリア放電を利用した強力な真空紫外光源であるキセノンエキシマランプが開発された。この光源で得られる波長 172 nm の光は、7.2 eV という高いエネルギーを持ち、様々な分子内結合を効率よく光解離できる。このため、ランプは液晶表示パネルに使われるガラス基板の精密光洗浄などに実用化されているのを始め、様々な応用展開が図られている。

本研究では、汎用樹脂であるが、印刷性・接着性が低いポリエチレンに、真空紫外光を照射した際の、表面の物理・化学的变化について検討を行った。

2 実験

ポリエチレンフィルムに、窒素あるいは乾燥空気雰囲気下でキセノンエキシマランプ (172nm ; クォークシステムズ製 QEX-230SX) を照射した。接触角計 (エルマ光学 G1) , フーリエ変換赤外分光光度計 (SHIMADZU FTIR8200) ならびに X 線光電子分光(XPS)分析装置 (アルバック・ファイ PHI-5500) を用い、真空紫外光照射に伴う表面の変化を観測した。

3 結果および考察

図 1 に窒素雰囲気下ならびに乾燥空気下における真空紫外光照射に伴う接触角の変化を示す。乾燥空気下では照射接触角は緩やかに減少するが、照射時間が 100 s を超えると飽和したのに対し、窒素雰囲気下では照射時間とともに接触角が徐々に減少するのが観測された。光照射時の酸素分圧により表面改質の仕方が異なることがわかった。

膜表面の化学構造変化を調べるため、表面数 μm の情報が得られる ATR 法を用いて赤外スペクトルを測定した。図 2 に真空紫外光照射前、窒素雰囲気下照射 960 s 後、酸素雰囲気下照射 960 s 後の結果を示す。真空紫外光照射により、 $2930\sim 2847\text{ cm}^{-1}$ のバンド、 1462 cm^{-1} のバンド、 $730\sim 719\text{ cm}^{-1}$ のバンド強度の減少が観測された。さらに乾燥空気中では 1710 cm^{-1} 、 1176 cm^{-1} 、 966 cm^{-1} に、窒素中では 1710 cm^{-1} 、 966 cm^{-1} に新たなバンドの形成が観測された。強度の減少が観測された $2930\sim 2847\text{ cm}^{-1}$ 、 1462 cm^{-1} 、

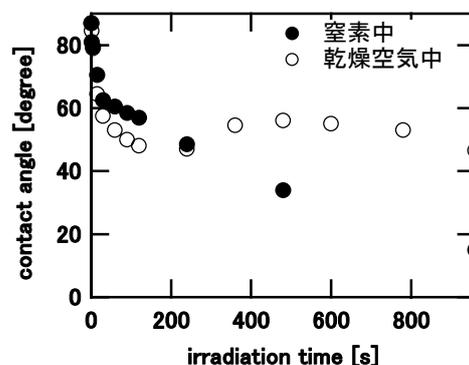


図 1 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの接触角の変化

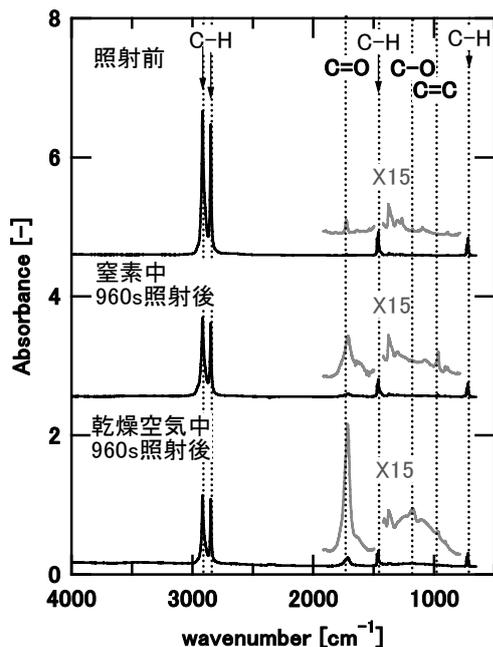


図2 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの赤外スペクトルの変化

ならびに $730\sim 719\text{ cm}^{-1}$ のバンドはそれぞれ、メチレンの C-H 伸縮振動、はさみ振動、横ゆれ振動にあたる。また、新たに生成されたバンドは C=O 伸縮振動 (1710 cm^{-1})、C-O 伸縮 (1176 cm^{-1})、トランス C=C の C-H 面外変角振動 (966 cm^{-1}) にあたると考えられる。これより乾燥空気中では C-H 結合の切断に伴い、C=C 結合が生成し、同時に、真空紫外光によって生成する活性酸素の挿入により C-O、C=O あるいは COO が生成することがわかった。また、窒素中においても C=C 結合の生成以外に C=O の生成が確認された。C=O 結合の生成原因としては、照射チャンパー中に僅かに存在する酸素による酸化、フィルム中に含まれる酸素による酸化、照射後大気暴露した際の大気中の酸素、あるいは水蒸気による酸化などが挙げられる¹²⁾。

またバンド強度から窒素中では C=C 構造が多く形成され、乾燥空気中では C-O、C=O、COO といった酸素を含む構造が多く形成されていた。窒素中では真空紫外光の光の効果により、結合の切断が効率よく進み、ラジカルが生成され、続いて起こる不均化反応によって C=C 構造が生成されたと考えられる。一方、乾燥空気中では、酸素が真空紫外光を吸収して生成した原子状酸素などにより、酸化反応が顕著に起こったと考えられる。

極表面層の変化を知るため、XPS により、フィルムの化学組成の変化を調べた。図 3 に真空紫外光照射による XPS C1s スペクトルの変化を示す。真空紫外光照射により、C-C、C-H に由来する 285.0 eV のバンド強度が減少し、新

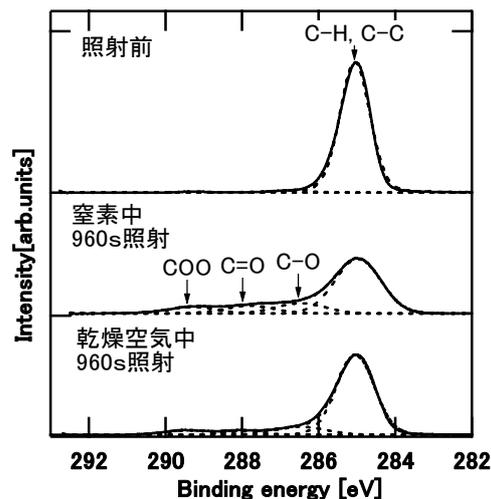


図3 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの C1sXPS スペクトルの変化

たに C-O(286.5 eV)、C=O (287.9 eV)、COO (289.3 eV) が形成された。また、乾燥空気中より窒素中の方が酸素を含む構造が多く形成されていた。

赤外スペクトルと XPS スペクトルの測定から、表面数 μm レベルの酸化は乾燥空気中で照射した方がすすんでいることがわかった。それに対し、表面数 nm レベルでは窒素中で照射した場合の方が酸化されていることが明らかとなった。これは窒素中照射の方が試料表面における光強度が強いため、極表面で形成されるラジカル量が多く、僅かに存在する酸素種と効率的に反応が進んだものと考えられる。一方、乾燥空気中で照射した場合、極表面におけるラジカル量が少ないため、原子状酸素やオゾンは拡散し、試料内部まで酸化したと考えられる。

4 まとめ

波長 172 nm の真空紫外光を用いたポリエチレンシート表面の改質について接触角測定、赤外分光測定、X 線光電子分光測定から検討した。真空紫外光照射により結合の解裂と不均化反応による新たな結合の生成、系中の酸素が真空紫外光を吸収することによって生じた原子状酸素の挿入などにより、表面の濡れ性が変化することを確認した。真空紫外エキシマランプを用いた表面処理は、基板に損傷を与えないマイルドな条件、かつ低コストで改質が可能で、有効な技術と考えられる。

文献

- 1) H.Yasuda et. al; J. Polym. Sci. Polym. Chem., **15**, 991 (1977).
- 2) L.J.Gerenser, J. Adhesion; Sci. Tech. , **1**, 303 (1987).

空气中微量ヨウ素の捕集法と ICP 発光分光分析

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

空气中の微量ヨウ素を分析するため、この捕集法とICP発光分析によるヨウ素分析法を検討した。ヨウ素の高感度な発光波長の測定で妨害するリンの影響を最小とするため、ヨウ素捕集用の固体捕集剤を試作開発し、この溶出回収法と併せてICP発光分析による分析法を確立した。また、この方法の実態測定への利用を行った。

キーワード：微量ヨウ素，空気汚染，ICP 発光分析，固体捕集，溶出

1 はじめに

製造環境中や病院内などの汚染物質の1つである微量ヨウ素の捕集と分析法を検討した。実態調査において、ヨウ素の捕集に溶液吸収法を用い、イオンクロマトグラフ法やICP発光分析法で定量する場合、感度、定量妨害、操作の煩雑さなど課題があった。そこで $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ レベルの微量ヨウ素を捕集するため、金被覆の固体捕集剤等を試作し、この捕集ヨウ素の溶出回収とICP発光分析法を検討した。

2 実験方法

2.1 ICP 発光分析の測定条件

試験溶液として、ヨウ素のICP発光強度の水酸化ナトリウム濃度による影響、還元剤添加及び共存物質・イオン等による影響を調べた。分析装置には(株)リガク製CIROS Mark IIを使用し、ヨウ素の測定波長は、主に紫外領域の178.276nmと183.038nmを用いた。

2.2 固体捕集剤の作製

捕集管は排気側にガラスフィルターを取り付けた円筒形のミニカラム管(図1、セパコールミニPP、内径9mmφ、全長約80mm)を使用した。これに捕集剤を充填して採気側に約15mgの石英ウール(ファイン仕様)をつめた。

試作した固体捕集剤は、①Au捕集剤：両面に金をスパッタ被覆したシリカ系ウエハの破碎細粒(t:0.1mm,0.25-1.5mm mesh, 金被覆量:6mg·g⁻¹)、②添着Au捕集剤：Au被覆細粒(同上)に0.5%ヒドラジン・1%エチレングリコール・0.04mol·L⁻¹水酸化ナトリウム水溶液(Hyd·EG·NaOH添着液)を重量比2:1で添加し50°Cで乾燥後、常温放置した細粒、③添着シリカ系捕集剤：シリカ系ウエハの破碎細粒(0.25-1.5mm mesh)または石英ウールに添着液を同様に添加し、

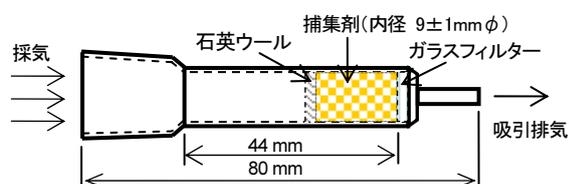


図1 捕集剤を充填した捕集管

乾燥したもの、石英ウールには添着液を重量比1:5で添加した。

2.3 捕集剤からのヨウ素の溶出回収実験

Au捕集剤などについて、希硝酸、NaOH水溶液を用い、加温、溶出時間、Hydの添加、45kHzの超音波処理など、捕集ヨウ素の溶出条件を検討した。

2.4 試作固体捕集剤の通気調整空气中ヨウ素の捕集実験

微量ヨウ素を含む調整空気は、分子状ヨウ素ガスの連続発生装置(未発表)を用い、この発生ガスを清浄空気です約100~2,000倍に希釈し、室温21°C、通気量12~17L·min⁻¹として調製した。これらの空气中のヨウ素濃度は、ガス洗浄ビンで溶液捕集し、ICP発光分析法により分析した。

捕集実験は、ヨウ素ガス発生-希釈混合後の調整空気を通気管を一部分岐させ、これに捕集剤を充填した捕集管を取り付け一定時間定流量で吸引しヨウ素を捕集した。この捕集ヨウ素を溶出するとともに、破過し通過するヨウ素を吸収液で回収し、ヨウ素を分析して捕集率を求めた。

3 結果および考察

3.1 ICP 発光分析における試験溶液と共存物質の影響

ヨウ素濃度1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ で、試験溶液に水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、図2に示すように、その濃度上昇によりヨウ素の発光強度は低下した。しかし、水希釈液や硝酸溶液中に比べると発光強度比は高く安定した値を示した。

一方、希硝酸溶液では、Hyd添加でも測定30分内の時間経過において不安定な発光強度の上昇が見られた。

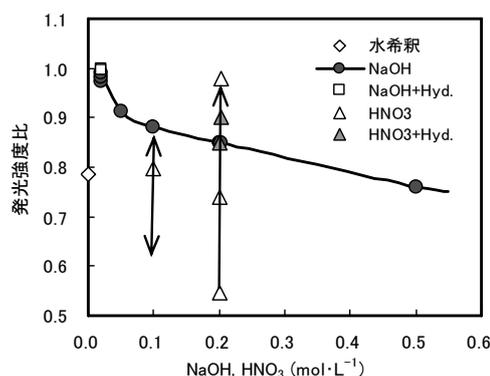


図2 試験溶液の濃度等による発光強度への影響

以後、安定した発光強度が得られ、また後述するヨウ素の溶出条件にも関連して、溶出・試験溶液や吸収液に0.08%Hyd添加0.02 mol・L⁻¹NaOH溶液を用いることとした。

次に、表1に共存物質の影響をその発光強度比で示す。

ヨウ素濃度 1.0 μg・mL⁻¹における塩化物イオンや少量の臭化物イオン、酢酸などの共存はほとんど影響がなかった。

アルカリ性で沈殿を生じヨウ素の共沈影響が考えられる金属イオン、あるいはHyd添加による還元反応が予想される銅イオンの共存はやや低い発光強度比を示した。

また、リンの共存ではヨウ素の最大発光波長 178.276nmの長波長側に大きな分光干渉を示すリンの発光ピーク(178.287nm)が存在するため、この波長測定ではリンの発光波長 177.495nm でリン濃度を求めこの干渉ピークによる影響を除く共存元素補正法、または発光波長 183.038nmを用いてヨウ素濃度を求めることが必要であった。

ケイ素や硫黄の共存も分光干渉があり、波長選択やバックグラウンド補正が必要であった。また、還元剤のシュウ酸添加では発光強度比がやや低くなり、チオ硫酸ナトリウムでは硫黄の分光干渉があり、定量性は不十分であった。

3. 2 捕集剤からのヨウ素の溶出・回収

全ての捕集剤において、希NaOH溶液及びそのHyd添加溶液により捕集ヨウ素を溶出できた。Au捕集剤1gの場合、0.02 mol・L⁻¹NaOH溶液で50-60℃加温、3.5時間の2回溶出、1回目8ml、洗浄を兼ねた2回目4-5ml、この間2分間2回の超音波処理により、捕集ヨウ素をほぼ完全に溶出できることがわかった。水や希硝酸による溶出法は、添着シリカ系捕集剤では溶出可能であるが、Au捕集剤では加温した0.2 mol・L⁻¹硝酸でもほとんど溶出できなかった。

3. 3 固体捕集剤のヨウ素捕集結果

実態での捕集仕様を想定し、主に捕集剤 1.0 g、採取流量 0.50 L・min⁻¹の条件で一定時間捕集した。その捕集結果を表2、表3、表4に示す。全ての捕集剤で60分採気の場合、通気ヨウ素 0.12mg・m⁻³の低濃度では高い捕集率を示した。この時のヨウ素捕集量は3.6μgである。中濃度ではAu捕集剤や添着シリカ系細粒捕集剤の捕集率は低下し破過が見られた。これは、捕集剤原料のAu被覆材の品質、粒度、あるいは添着処理条件の違いによると考えられた。

Hyd・EG・NaOH添着Au捕集剤は、中濃度の180分の採気あるいは採取流量1.0 L・min⁻¹の60分採気においても98%以上の捕集率を示し、0.50 L・min⁻¹通気では全てのヨウ素濃度域で97.8%以上の捕集率があった。

添着石英ウールは、その形態・容積、添着面積などが異なり、高い捕集率を示し添着効果は明らかであった。

なお、捕集管に充填した石英ウールやシリカ系細粒への吸着はほとんどなかった。

4 おわりに

微量ヨウ素の濃縮捕集法として固体捕集剤を試作開発し、ICP発光分析によるヨウ素の分析法を確立した。

汚染実態調査では、本実験の低濃度ヨウ素調製空気の10~100分の1以下のヨウ素濃度域であり、4~10倍量を通気採取している。そのため、リンなどの妨害元素の影響を最小にできるAu捕集剤を用い、必要に応じてAu捕集剤の2連使用や添着捕集剤あるいは溶液吸収法を利用できる。

現在、このパッシブ捕集法への利用や捕集剤仕様の改良を進めており、さらに低濃度分析への応用も示唆された。

表1 共存物質による発光強度への影響 (I:1.0 μg・mL⁻¹,測定波長:178.276nm, 0.02 mol・L⁻¹NaOHaq)

共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比	共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比	共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比
Cl (NaCl)	606	0.980	Ca	100	0.980	Ni, Zn	100	0.984
Br (NaBr)	20	0.986	Mg	100	0.988	Cr(VI)	20	1.004
	200	0.985	Al	100	0.960	酢酸	0.02mol・L ⁻¹	0.983
P (KH ₂ PO ₄)	0.4	1.27	Fe(III)	100	0.986	シュウ酸	0.01mol・L ⁻¹	0.948
	2.0	2.32	Cu(II)	100	0.713	アスコルビン酸	0.028mol・L ⁻¹	1.036

表2 Au捕集剤のヨウ素捕集率 (流量:0.50L・min⁻¹)

I濃度 (mg・m ⁻³)	捕集剤 (g)	通気量 (L)	捕集率(%)
1.9	1.0	30	51
	2.0	30	85
1.2	2.0	30	98.7
0.54	1.0	30	93
0.12	1.0	30	97.9

表3 添着Au捕集剤のヨウ素捕集率 (捕集剤1.0g,流量:0.50L・min⁻¹)

I濃度 (mg・m ⁻³)	通気量 (L)	捕集率(%)
1.2	30	98.9, 98.6, 99.2
	30	98.9, 99.3
0.54	60*1	99.4
	30	99.0
0.31	90	98.3
	30	98.8
0.12	80	97.8
	30	72 *2
1.3	60	68 *2

*1: 流量1.0 L・min⁻¹

*2: Hyd添加なし添着Au捕集剤

表4 添着シリカ系捕集剤のヨウ素捕集率 (流量:0.50L・min⁻¹)

捕集剤 (g)	I濃度 (mg・m ⁻³)	通気量 (L)	捕集率 (%)
添着石英ウール0.11g	1.2	35	98.7
添着シリカ系細粒1.0g	1.3	35	40
	1.2	30	65
	0.12	30	97.1

溶剤抽出による発泡ポリスチレンからの臭素系難燃剤除去

化学技術部 環境安全チーム 高橋 亮
東京家政大学 家政学部 田宮 瑠璃子
株式会社オブティ 村上 和雄
猪野 栄一

臭素系難燃剤を含有する発泡ポリスチレンについて、溶剤抽出法による樹脂と難燃剤の分離・回収を試みた。メタノールとアセトンの混合溶剤を用いると樹脂がゲル状になり溶剤との分離操作が容易になり、メタノール：アセトン=1：2の混合溶剤では樹脂中の臭素系難燃剤を99%除去できることがわかった。

キーワード：臭素系難燃剤，除去，溶剤抽出，発泡ポリスチレン

1 はじめに

電気・電子機器や建材など難燃性を要求される用途に用いられるプラスチックには難燃剤が添加されている。しかし臭素系難燃剤を含む廃プラスチックは、加熱すると難燃剤が分解して臭化水素酸が発生して処理装置を劣化させるうえ、焼却時には環境汚染につながる物質の発生も懸念されるなど、適正処理技術の開発が求められている。

これまでに、難燃化プラスチックから臭素系難燃剤を除去・回収する技術として、プロピレングリコール等のグリコール系溶剤による溶剤抽出法¹⁾や、リモネン系溶剤を用いた樹脂溶解・デカンテーション法²⁾などが開発されている。しかし、いずれも用いる溶剤の沸点が高く、樹脂と難燃剤を分離することは可能であっても溶剤留去時に難燃剤が分解し、溶剤と難燃剤の分離が困難であった。

そこで本研究では、低沸点かつ安価な溶剤を用いて臭素系難燃剤を含有する難燃化プラスチックから樹脂と難燃剤を分離・回収する技術を開発することを目的とした。本研究では、建材などに利用されている難燃化発泡ポリスチレン(XPS)を用いて、抽出に用いる溶剤や抽出時間などの分離条件について検討した。

2 実験

実験はガラス製容器を用いて回分式で行った。攪拌翼、冷却管、および温度計を取り付けたセパラブルフラスコに溶剤300 mlと、2 cm角に切断したXPS 3.0 gを仕込み、80℃で所定時間加熱・攪拌して難燃剤を抽出した。なお実験に用いたXPSの臭素含有率は1.9%、発泡倍率は約30倍であった。所定時間経過後、フラスコごと冷却してから内容物を取り出し、ろ過により樹脂と抽出液を分離した。樹脂については乾燥後粉碎処理し、抽出液については溶剤の減圧留去処理を行って蒸発乾燥物を得た。本研究で

は難燃剤含有量の指標として臭素量を用いて評価を行った。樹脂と蒸発乾燥物それぞれについて酸素フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフ法により臭素の定量分析を行い、抽出前後の樹脂中の臭素含有量の変化率から難燃剤除去率を、蒸発乾燥物として回収された臭素量から臭素回収率をそれぞれ算出した。

3 結果と考察

種々の溶剤を用いてXPSから臭素系難燃剤の溶剤抽出を行った。図1に80℃で15分間抽出を行った後の樹脂中の臭素濃度から算出した難燃剤除去率を示す。メタノールのみを用いた場合では、淡青色のXPSの表面が白く変色したのみで形状は変わらず、難燃剤の除去率は24%であった。アセトンのみを用いた場合では、難燃剤除去率は96%であったが、樹脂がアセトンに溶解して樹脂と溶剤の濾別が困難となった。それに対して、メタノールとアセトンの混合溶剤を用いた場合は、樹脂がゲル状になり溶剤との分離が容易であった。また難燃剤除去率も高く、混合時の体積比がメタノール：アセトン=1：2の混合溶剤を用いた場合では難燃剤除去率は99%であった。

続いて抽出時間の影響について知見を得るため、メタノールとアセトンの混合溶剤を用いて抽出時間が難燃剤除去率および臭素回収率に及ぼす影響を調べ、結果を図2に示した。用いた溶剤の組成について比較すると、メタノール：アセトン=1：2の混合溶剤を用いた方がいずれの条件においても難燃剤除去率が高く、発泡ポリスチレンからの難燃剤の抽出溶剤としてより適していることがわかった。抽出時間の影響については、抽出時間5分では難燃剤の除去率および回収率が低下したが、抽出時間を15分以上では変化は見られなかった。この結果から、難燃剤を分離・回収するためには15分間の抽出操作で十分であることがわかった。

以上述べてきたように、XPS から難燃剤を抽出するためにはメタノール：アセトン=1：2 の混合溶剤を用いると難燃剤を 100%近く分離・回収できることがわかった。しかし溶剤の有効利用のためには、抽出に用いた溶剤を回収して再使用することが不可欠である。そこで、回収した溶剤による難燃剤抽出を試みた。メタノール：アセトン=1：2 の混合溶剤を用いて XPS から難燃剤を抽出した後に、減圧留去により溶剤と難燃剤を分離した。回収した溶剤の組成をガスクロマトグラフにより確認したところ、メタノール 47%、アセトン 53%であった。仕込み比に比べてアセトン濃度が低くなったのは、アセトンがゲル化した樹脂に取り込まれたこと、またアセトンはメタノールよりも沸点が低いので溶剤の減圧留去時に回収しきれなかったことなどが原因として考えられる。その回収溶剤を用いて新たな XPS から難燃剤の抽出操作を行った結果、難燃剤除去率は 92%、臭素の回収率は 88%であった。以上のように、回収溶剤を用いても約 90%の効率で難燃剤を分離・回収できることが確認された。

4 まとめ

種々の溶剤による XPS からの難燃剤の抽出・除去を検討した。メタノール：アセトン=1：2 の混合溶剤を用いると、温度 80℃、抽出時間 15 分の条件で樹脂中から難燃剤は 99%除去され、ほぼ同量を抽出物として回収できることがわかった。また、溶剤の循環使用について検討を行った結果、回収溶剤を用いても約 90%の効率で難燃剤を分離・回収できることが確認された。

文献

- 1) 中島啓造, 鈴木正明, 大西 宏, 川上哲司, 上野貴由, 寺田貴彦; 特開 2002-37914
- 2) 野口 勉, 宮下真由美, 亀井美幸; 特開 2000-334738

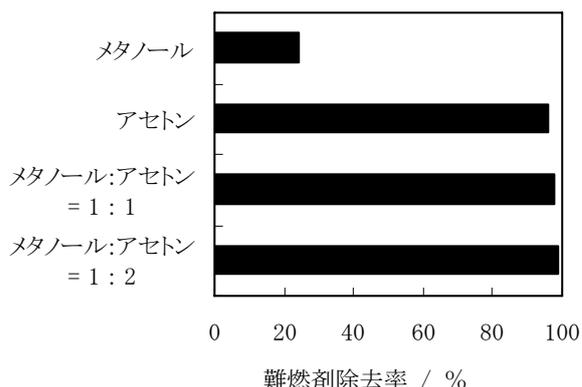


図1 種々の溶剤による XPS からの難燃剤抽出結果

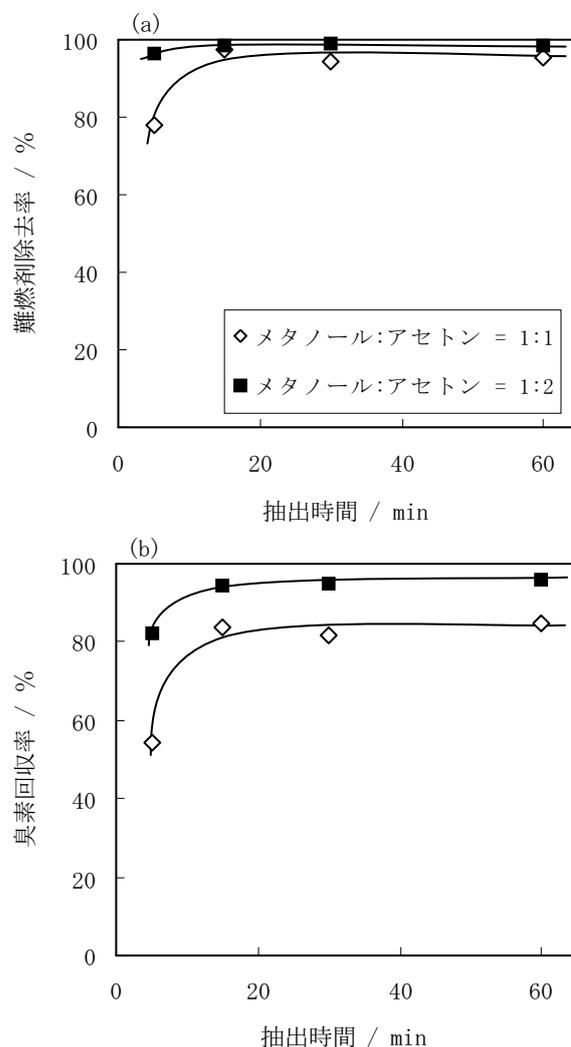


図2 メタノール・アセトン混合溶剤による XPS からの難燃剤抽出時間の影響

ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(2)

化学技術部 環境安全チーム 国松昌幸

固体高分子形燃料電池において、空気極の酸素が電解質膜を透過して燃料極に達し、過酸化水素が生成されて電解質膜を分解するという劣化機構が明らかになっている。そこで、代表的な電解質膜であるNafion[®]212膜の酸素透過量を測定して温度および加湿条件の依存性を調べた。その結果、膜の環境温度の影響は小さく、加湿の温度条件に依存してNafion[®]212膜の酸素透過量が増加することが分かった。

キーワード： 固体高分子形燃料電池, ガス透過度, 酸素

1 はじめに

家庭用の燃料電池の実用化が始まっており、自動車用・モバイル用の燃料電池についても実用化を目指した開発が進められている。自動車やモバイル用途では、燃料電池の起動・停止や負荷変動が頻繁であるため、家庭用途に比べて燃料電池の耐久性確保が困難となっている。燃料電池の劣化要因のひとつにH₂およびO₂が電解質膜を透過(クロスリーク)してH₂O₂が生成され、電解質膜を分解することで耐久性が低下する問題がある。

本研究では、前回報告のNafion[®]212膜の水素透過量¹⁾に続き、酸素透過量がセル温度および加湿温度の燃料電池作動環境によってどのように変化するかを調べた。

2 酸素透過量の測定方法

酸素透過量の測定には、図1に示す等圧式のガス透過率測定装置(GTRテック製, GTR-10XFKS)を用いた。膜の環境温度は25℃~90℃, 加湿はバブラーの温度を調節することにより10℃~90℃の範囲として測定を行った。Nafion[®]212膜を透過したO₂はキャリアとなるN₂とともにガスクロマトグラフへ送られ、酸素濃度を測定することによって酸素透過量を算出した。

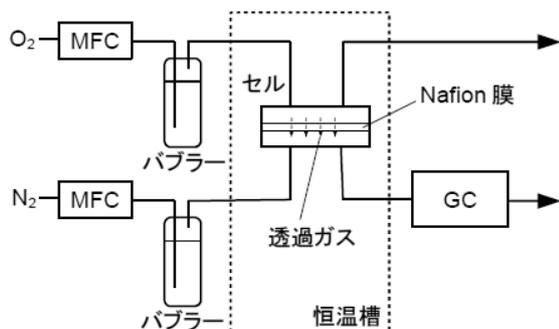


図1 ガス透過率測定装置の模式図

3 測定結果

図2にセル温度および加湿温度を変化させたときのNafion[®]212膜の酸素透過量を測定した結果を示す。まず、Nafion[®]212膜の酸素透過量は、水素の透過量¹⁾の約1/2~1/3程度となっている。酸素透過量は温度の影響が思いのほか小さく、90℃における高加湿条件を除いて、加湿温度の上昇に対し概ね比例して増加している。これは、水素の透過がNafion[®]膜高分子鎖の熱運動に伴う分子間隙を通して水素分子が移動する活性拡散流れによる気体透過現象が支配的であった¹⁾のに対し、酸素の透過は吸湿した高分子への酸素の溶解が支配的であると考えられる。また、加湿温度が露点に近づくと酸素透過量が増加する傾向にあり、水素の場合と同様に、Nafion[®]膜が含水することによって飽和付近で膜の分子構造が変化することが影響していると考えられる。

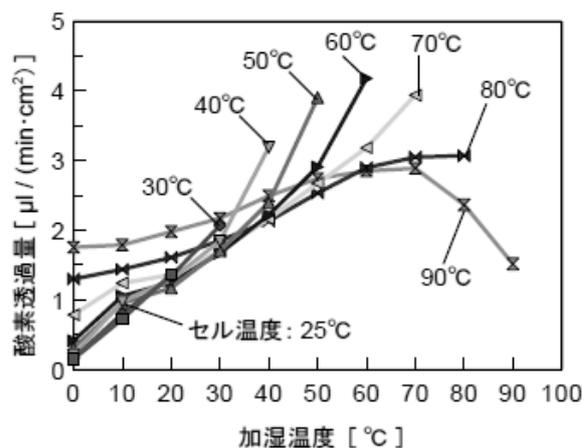


図2 Nafion[®]212膜の酸素透過量

文献

- 1) 国松昌幸; 神奈川県産業技術センター研究報告, 14, 36 (2008).

漆技法による加飾表現効果に関する研究

工芸技術所 工芸技術チーム 林 保 美

漆塗り技法の変わり塗り等を使い、2次元的な漆塗装見本板の作成を行った。さらに3次元的な見本品の検討を行い、椀形状の見本品を作成した。これにより平面や立体面に加飾を行うときの技術的ノウハウの蓄積を行うとともに県内漆器製品への加飾表現の幅を広げる指針となる視覚資料ができた。この資料の作成・利用法、製品への応用例について報告する。

キーワード：漆、漆器、レーザー加工、視覚資料、変わり塗り、加飾技法、伝統工芸

1 はじめに

神奈川には、鎌倉彫（鎌倉市）・小田原漆器（小田原市）・芝山漆器（横浜市）と3つの漆器産地がある。このうち小田原漆器はケヤキ材などが持つ自然の木目の美しさを生かす摺漆仕上げや木地呂塗りを中心に製品を作ってきたが、安い類似品が出回り、厳しい状況にある。そこで古くからある変わり塗りなどの技法調査を基に、小田原漆器の製品幅を広げる指針となる視覚資料（手板見本）の作成を行った。さらに平面から立体面へ発展させる時の技術面での考え方を段階的に助言できるように製品に近い形状の視覚資料（見本品）の検討・作成を行った。



写真2 レーザー加工機による模様付け

2 視覚資料の作成

2.1 2次元的（手板見本）な視覚資料

漆の加飾技法・変わり塗り技法には、①彫る（今回は漆塗膜面をレーザー彫刻機で彫る）②蒔く（漆を塗った面に貝粉・乾漆粉・金属粉を蒔く）③叩く（タンポ状にした材質の違うもので漆を叩いて塗る）④貼る（布・金属箔等を貼る）などの基本的な方法がある。さらにこれらの方法を複合的に使い高度化したものがある。技術的には、非常に簡単な技法から何年もの修行が必要なものまで幅広く存在する。手板作成にはシナ合板（15cm×8cm×0.6cm）を黒



写真3 叩き技法による模様付け



写真1 レーザー彫刻機



写真4 レーザー加工機による加飾（見本品）



写真5 叩き技法による加飾（見本品）

漆仕上げしたものを用いた。写真2は、レーザー加工機による模様付け（ミツウロコ（小田原北条氏の家紋）の例）である。左側から右へレーザー光線のあてる量を変化させ、金粉で処理を行った。レーザー光線の量に応じて金粉の付く量が、模様の濃淡変化で分る。写真3は叩き技法による朱漆（右側台形部分）での模様付けである。

2. 2 3次元的（見本品）な視覚資料

2次元的な視覚資料をさらに製品に近いイメージにするために3次元的な見本品の作成を行った。写真4に示すように見本品は椀形状（ケヤキ製（φ12cm×H70cm））とし、手板見本同様に黒漆で仕上げ用いた。写真4はレーザー加工機によりミツウロコを彫り処理を行った。写真5は叩き技法により朱漆で加飾を行った。この様に手板から見本品に発展させることにより製品化のイメージがより理解できるようになると考える。

3 視覚資料から漆器製品への展開

見本板は、平面（2次元）への加飾であるが、実物の塗り見本なので写真ではわかり難い反射光の効果が実感できる。たとえば写真6の手板は、凹凸面に細かい貝粉が蒔いてあり七色の輝きが実物では実感できるが、写真ではその効果の判断は、難しい。作成した手板は、技法を分かりやすくするために、一つの技法で行った物、さらに技法を組み合わせたものへと発展させた。見本板を基本に考え、使用する彩漆の色を変えたり、模様付けのパターンを変化させたりすれば同じ加飾方法であっても色々な製品への応用が考えられる。また、同じ技法の物でも平面（手板）から立体的な見本品にした時の技術的な変化を示唆すれば、曲面への加飾を用い製品化する時にどのような工夫が必要

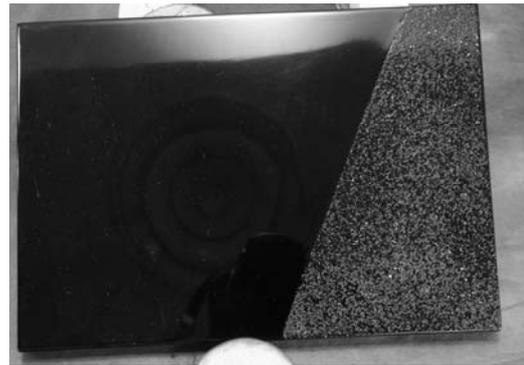


写真6 凹凸面に青貝粉を蒔いた手板



写真7 叩き模様のボールペン

か、具体的に、製品への応用幅が広がるとともに、個性的な製品開発にも有効と考える。写真7は小田原地域のろくろ挽きで作られている木製のボールペン木地（写真奥）で、従来ウレタン塗装仕上げの製品として流通しているものを漆で仕上げ、叩き技法を用いて製品化（写真手前）されたものである。

4 まとめ

伝統的な産業である漆器業界は、どこも経営が厳しい状況であり、製品開発のために色々な試みを行っている。漆の加飾技法・変り塗り技法には、たくさんのパターンや方法がある。根来塗りのように技法が幅広く知られ現在に伝えられているものや輪島の蒔絵のように非常に高い技術力を駆使したものなど数多くある。このようなものから新しいヒントを得て、現代にも通用する製品の開発を検討していく必要がある。今回作成した手板見本は箱物などの平面で構成された製品に対する加飾の助言、そして立体的な見本品は曲面で構成された挽物製品に対する加飾の助言が可能になると考える。

BGA の接続不良解析事例

機械・材料技術部 解析評価チーム 増田 信次
伊東 秀高
曾我 雅康

当センターではX線による非破壊検査装置をもちいて、電子部品や電子基板、実装基板、機械部品などの解析評価を行っている。本資料では実装基板の詳細を非破壊で観察できる「X線斜めCTスキャン装置」を用いた BGA (Ball Grid Array) 接合部の接続不良解析事例を中心にその他の解析手法も踏まえて紹介する。

キーワード：X線斜めCT，非破壊検査，電子部品，電子基板，BGA，断層撮影，クラック，実装

1 はじめに

BGAとは図1のようにICの裏面に接続端子となるハンダボール（ハンパ）が並んでいるもので、電子基板に実装した後はその接続状態を外観的に観察することが困難なものである。しかし、近年になり従来ではCTスキャンが不可能であった電子基板のような板状のものも観察可能な「X線斜めCTスキャン装置」(図2)が登場し、BGAの解析評価は格段に進歩した。図3はスキャンの動作を模式した図である。本資料ではこの「X線斜めCTスキャン装置」を用いたBGAの接続不良解析事例を中心に紹介する。



メーカー名 (株)エイトシステム
型名 XVA-160
管電圧 : 20~160KV
管電流 : 0~0.2mA
焦点寸法 : 標準:1μm~
高精細:0.4μm~
断層機能 : 3次元斜めCT
CTスキャナ

図2 X線斜めCTスキャン装置

2 接続不良解析事例

・アライメント不良

図4はBGAのCT立体図である。この立体図からハンダボールとペースト部の位置がずれるアライメント不良が発生していることが分かる。図中左側はハンダボールとペーストが融合していないことが画像からもわかるが、実際に電気的にも導通が無い状態であることを確認したものである。また、図中右側は電気的には問題無いが、形状が悪く信頼性が著しく低下したものである。

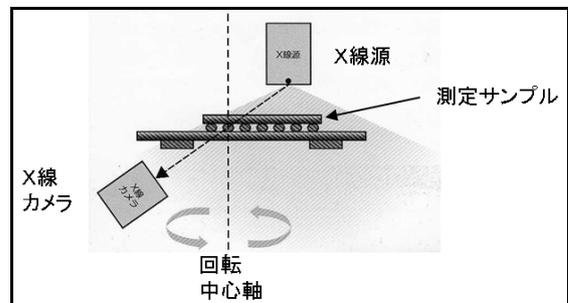


図3 X線斜めCTスキャン動作模式図

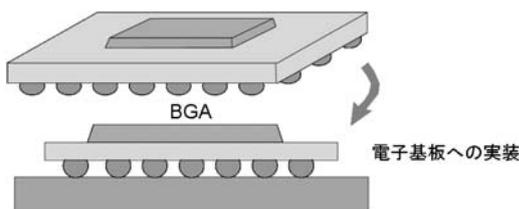


図1 BGAの概略図

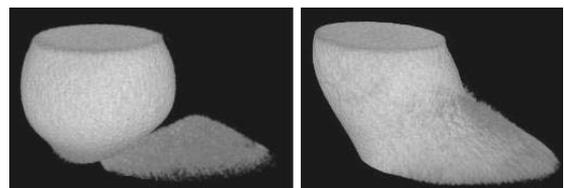


図4 アライメント不良 CT 立体図

・異物による濡れ不良

図5のCT立体図と断層図を見ると矢印の部分でハンダボールとペーストは接しているが濡れ不良をおこしていることがわかる。(未融合である。)

次に何故このような濡れ不良をおこしているか調べるためにこの端子を図6のように実際に取り外し、表面分析を実施したところハンダボール側表面上の広範囲に有機物の存在を確認した。(図7参照) 以上のことからこのBGAはハンダボールに付着した異物(有機物)により濡れ不良が発生し、接続不良をおこしたものと判断した。

・ボイドとクラック

ハンダ接合部には熱による膨張・収縮や物理的な振動による応力集中が起因して、クラック(亀裂)が生じる可能性がある。一般的にはボイドの多い部分ほど応力集中が発生しやすくクラックも生じやすいとされている。図8に比較的に大きなボイドのあるハンダボールのCT立体図、図9にクラックのあるハンダボールのCT断層図を示す。

・剥離

ペーストとランド間の剥離やランドごと基板から剥がれてしまう剥離の現象はCTスキャンでは観察が困難である。剥離による隙間が数十 μm もあれば判別が可能な場合もあるが、その隙間は数 μm オーダーの場合が多く、CTでは分解能が不足し、十分な観察結果が得られないことが多い。従って正確な情報を得るためには断面観察を行うことが一般的である。しかし、剥離の場合は現象に幾つの特徴を持つことが多い。それはICを上方から軽く押してやると正常に動作することが多いことと、また剥離は基板やICの“そり”が原因でICの角や辺の周辺部から発生することが多いことである。したがって軽く押してやると正常に動作するICの周辺部を図10のような特殊なマイクロスコプで観察すると剥離の状態が観察できる場合がある。また、このマイクロスコプでの観察における重要なポイントはICもしくは基板を「上方から繰り返し押しながら動画で観察する」と状態が分かり易いことがあげられる。

3 まとめ

数年前までは実装後の品質確認の困難さが目立ったBGAであるが、近年は技術の進歩に伴い、様々な不良解析が行えるようになった。今回は実装基板の詳細を非破壊で観察できる「X線斜めCTスキャン装置」を用いたBGA接合部の接続不良解析事例を中心に紹介した。しかし、この装置を用いれば全てのBGA接合部の不良解析が可能なのではなく、前述の剥離のように他の手法に頼らざるを得ない場合もある。今後もBGAの品質確認が容易にかつ確実にできるような更なる技術開発が求められるであろう。

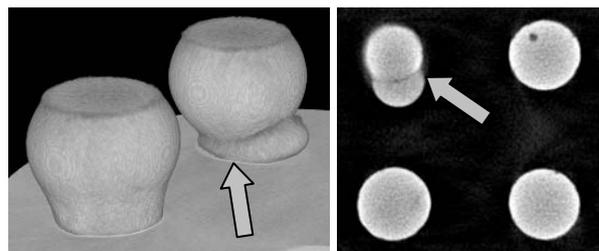


図5 濡れ不良CT立体図と断層図

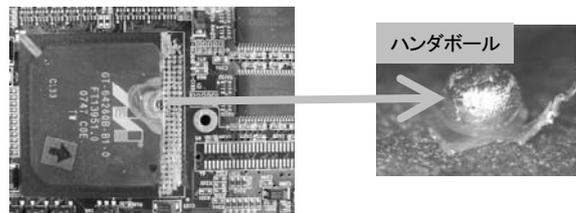


図6 取り外したハンダボール

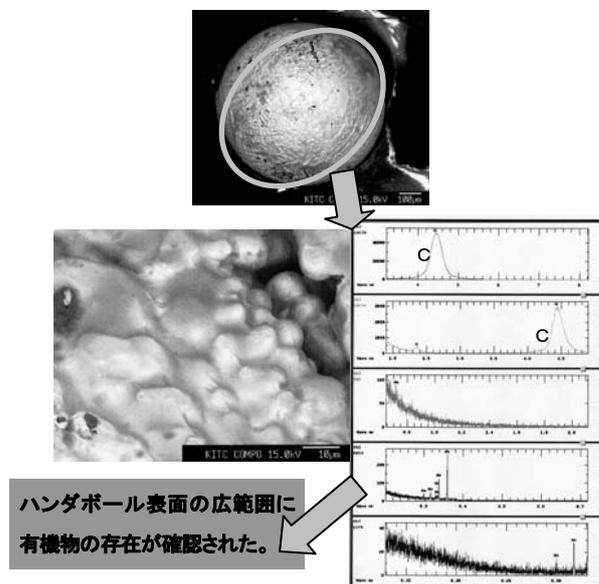


図7 ハンダボールに付着した有機物



図8 ボイドのあるハンダボールのCT立体図

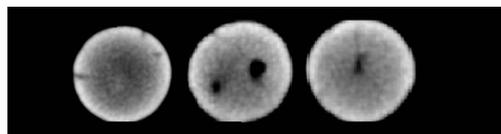


図9 クラックのあるハンダボールのCT断層図

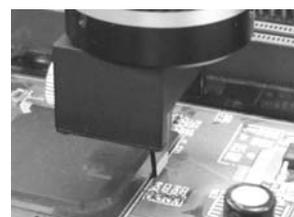


図10 BGA観察用マイクロスコプ

抄 録

Characteristics of Repaired Weld of Hot-Work Tool Steel SKD61

熱間工具鋼 SKD61 の補修溶接部の特性

機械・材料技術部 材料加工チーム 薩 田 寿 隆

掲載誌：熱処理, Vol.48, No.4, pp.257-264 (2008)

熱間金型鋼SKD61について、肉盛補修溶接時に施す予熱・後熱および焼戻しを組み合わせた4通りの熱処理が溶接部特性に及ぼす影響を調べた。マクロ的に見ると、予熱を行わない場合、後続パスにより既存パスは熱影響を受け、溶接金属の組織および硬さは変化する。一方予熱により、溶接金属の組織および硬さはほぼ一定である。溶接金属のミクロ組織は溶接ままでは、樹枝状晶の焼入れマルテンサイトおよび樹枝状晶間隙の残留オーステナイトである。残留オーステナイトは焼戻しにより焼入れマルテンサイト及び炭化物に変化する。熱処理の組み合わせにより溶接部の衝撃値および熱疲労特性は変化する。熱処理を行わないものが衝撃値は最も高く、予熱・後熱及び焼戻しを行ったものが最も衝撃値は低い。溶接部の熱疲労特性は、母材熱影響部に生じる最軟化域が最も劣る。溶接金属の熱疲労特性は、焼戻しのみを行った場合が最も良好である。

Hetero-epitaxial Growth of 3C-SiC with Smooth Surface on Si(001) using Acetylene Gas

Si(001)基板上へのアセチレンガスを用いた表面が平坦な3C-SiCのヘテロエピタキシャル成長

電子技術部 電子材料チーム 平 林 康 男
秋 山 賢 輔
金 子 智

掲載誌：Materials Science Forum, Vol.600-603, pp.247-250 (2009)

立法晶炭化珪素(3C-SiC)は、次世代の高温半導体及びマイクロマシン材料として期待されるが、シリコン基板上へのヘテロエピタキシャル成長では、表面が平坦で高品質

な薄膜が作製困難という理由から、実用化が進んでいない。我々は、緩衝層である炭化層が緻密で平坦になるように、原料の炭化水素として、シリコン基板と低温で反応を開始するアセチレンを用いて、圧力と昇温速度に対する炭化層の結晶性を検討した。その結果、炭化層が緻密で平坦になるには、ある閾値が存在することを見出した。この炭化層は、双晶を含まない単結晶で、表面荒さが0.2nmと平坦であった。また、数時間経っても厚さに変化はなく緻密な膜であることが判明した。この炭化層の上に、減圧CVD法を用いて厚さ8μmの3C-SiC膜を成長させたところ、表面荒さ0.4nm、異常成長の密度が10³/cm²と低く、(200)X線ロックアップカーブも648秒と良好であった。

High Temperature Characteristics for UV Responsivity of 3C-SiC pn Photodiode

3C-SiC pn フォトダイオードの高温での紫外応答特性

電子技術部 電子材料チーム 平 林 康 男
秋 山 賢 輔
金 子 智

掲載誌：Materials Science Forum, Vol.615-617, pp.881-884 (2009)

立法晶炭化珪素(3C-SiC)は、高温半導体材料及びマイクロマシン材料として期待されているが、シリコン基板上へのヘテロエピタキシャル成長では、表面が平坦で高品質な薄膜が作製困難なため、実用化が進んでいない。六方晶系の紫外線フォトダイオードに関しては、高温特性の報告があるが、立方晶に関しては皆無である。我々は3C-SiCの高品質作製法を考案し、pn接合型フォトダイオードを作製可能にした。本報告では、初めて400℃までの分光感度特性を評価した。200℃では、室温での感度プロファイルとの差は僅かである。300℃と400℃では、ピークがレッドシフトし感度も低下した。この結果を一次元拡散モデルによって、定性的な説明を試みた。吸収係数、キャリア濃度、移動度の温度変化だけではなく、ライフタイムの増減も考慮することによって、定性的に感度プロファイルの温度特性を説明することができた。

In-Plane Rotated Crystal Structure in Continuous Growth of Bismuth Cuprate Superconducting Film

ビスマス系酸化物における面内配向の膜厚依存性

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
電子技術部 電子材料チーム 平林 康男
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 吉本 護

掲載誌：Solid State Phenomena vol.139 pp53-58
(2008)

エピタキシャル成長において、格子整合により結晶の面内配向が影響される。本研究では薄膜の膜厚による面内配向依存性について、主に X 線回折手法を用いて評価した。通常の X 線回折(θ - 2θ 法, ロッキングカーブ)に加え、膜の面内での結晶特性を評価するインプレーン測定を行った。膜厚の増加に伴う格子定数の変化により、面内配向が回転していることが確認された。この回転は薄膜ドメインと基板との「対応格子」を考えることで説明できることを示した。

Supercell structure on continuous growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ film

厚膜におけるビスマス系酸化物の超構造

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
電子技術部 電子材料チーム 金子 智
電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
電子技術部 電子材料チーム 平林 康男
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 吉本 護

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47,
pp.5602-5604 (2008)

ビスマス系酸化物 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$) には基本格子よりも長周期な超構造が存在する。その超構造は内部応力との

相関が指摘されている。多層膜構造を用いた薄膜(10nm程度)での応力による超構造の変化を既に報告しているが(Phys.Rev.B 74 (2006)054503), 本報告では厚膜(100nm以上)の作製を行い、超構造の膜厚依存性について評価した。多層膜での強い歪みによる超構造に比べ、厚膜では歪みの緩和による超構造の変化が確認された。

The Study of the Imprint Mold Materials Suited for $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ based Glass

$\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスに適したインプリント金型材料の研究

電子技術部 電子材料チーム 安井 学
金子 智
平林 康男
(株)エリオニクス 小俣 有紀子
信州大学工学部 杉本 公一
(独)産業技術総合研究所 高橋 正春
前田 龍太郎

掲載誌：電気学会論文集 E 部門誌, 第 128 巻, 第 11 号,
PP.431~434 (2008).

本研究では $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスに対する Ni-W めっき膜及び GC (ガラス状カーボン) の金型としての適性を評価することを目的とし、接触角試験とガラス-金型の境界付近の断面を評価した。その結果、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスに対する接触角では Ni-W めっき膜より GC の方が大きかった。しかし、GC と $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスの間には La と GC の反応生成物と考えられる中間層が形成された。一方、Ni-W めっき膜と $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスとの接触角は GC より低かったが、境界で反応生成物が生じなかった。そのため、La を添加剤に使用する光学ガラスに対する金型材料には Ni-W めっき膜が適していると考えられる。

Fabrication of Glassy Carbon Molds Using Hydrogen Silsesquioxane Patterned by Electron Beam Lithography as O₂ Dry Etching Mask

電子線描画した HSQ を酸素ドライエッチングマスクとして用いた GC 金型の試作

電子技術部 電子材料チーム	安井 学
(株)エリオニクス	金子 智
	平林 康男
信州大学工学部	杉山 嘉也
(独)産業技術総合研究所	上柿 順一
	杉本 公一
	高橋 正春
	前田 龍太郎

掲載誌： Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, No.6, PP. 5167~5170, (2008).

微小光学素子やマイクロ流体素子の安価な生産技術としてガラスインプリント技術が注目されている。本論文では、ガラスインプリント技術に必要な金型材料として注目されているガラス状カーボン(GC)の加工法を提案した。具体的には、電子線描画が可能な水素化シルセスキオキサン(HSQ)をエッチングマスクとして GC を酸素プラズマで削った。その結果、ピッチ 800nm のサブミクロンパターンが形成できた。更に、この金型を用いてパイレックスガラスにガラスインプリントを行なったことで、提案した GC の加工法が有効であることを示した。

Micro Lens Imprinted on Pyrex Glass by Using Amorphous Ni-P Alloy Mold

アモルファス Ni-P 合金型を用いたパイレックス上への、マイクロレンズ成型

電子技術部 電子材料チーム	安井 学
(株)エリオニクス	土田 智之
	上柿 順一
佐和鍍金工業(株)	北谷 武
兵庫県立工業技術センター	山下 満
(独)産業技術総合研究所	高橋 正春

掲載誌： Microelectronic Engineering, Vol. 85, PP.873-876, (2008).

我々は、Ni 系合金のインコネル 600 基板に無電解めっき法によってアモルファス Ni-P 合金層を形成し、FIB エッチングによってパターンを加工し、パイレックスガラスインプリント用のモールドを開発した。Ni-P めっき層とインコネル基板の線膨張係数がほぼ同じであることから、今までの Si 基板をベースとしたモールドよりも耐熱性が向上した。このモールドを用いた熱インプリントによって、パイレックスガラス製の曲率半径 12 μ m と 20 μ m のマイクロレンズの試作に成功した。

Glass Nanoimprinting Molds Using Plated Ni-W Alloy

Ni-W 合金めっき膜を用いたガラスナノインプリント用金型

電子技術部 電子材料チーム	安井 学
	金子 智
	平林 康男
信州大学工学部	杉本 公一
(独)産業技術総合研究所	高橋 正春
	前田 龍太郎

掲載誌：表面技術 第 59 巻, 第 10 号, PP.667~670 (2008).

微小光学素子やマイクロ流体素子の安価な生産技術としてガラスインプリント技術が注目されている。本解説では、ガラスインプリント技術に必要な金型材料として Ni-W めっき膜を提案した。そして、Ni-W めっき膜に FIB でピッチ 800nm のナノパターンと 20 μ m 角のマイクロパターンを加工してガラスインプリント用金型を試作した。この金型を用いてガラスインプリントを行なうことで、Ni-W めっき膜が金型材料に使用可能な事を示した。また、ガラスインプリントにおいて圧力よりも温度の影響が大きいことを示した。

Preliminary Study of a Micro Beads Based Histamine Detection for Food Analysis Using Thermostable Recombinant Histamine Oxidase from *Arthrobacter crystallopoietes* KAIT-B-007

KAIT-B-007 株由来の耐熱性ヒスタミン酸化酵素を利用した食品中のヒスタミン検出

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
化学技術部 バイオ技術チーム 廣井 哲也
荒木 真由美
環境安全チーム 天谷 努
副部長 大澤 利幸
神奈川工科大学 応用バイオ科学科 山村 晃
松本 邦男

掲載誌：Talanta, Vol.77, pp.1185-1190 (2009)

サブマイクロリットルという極微量のバイオリアクターと電気化学検出器を一体化したマイクロバイオセンシングシステムを開発した。食品中のヒスタミンを高速に検出するために、熱安定性の高いヒスタミン酸化酵素を大腸菌組み換え技術により精製して利用した。フローインジェクション分析 (FIA) と組み合わせることで、1 分以内の検出が可能であった。ヒスタミン濃度 1 μ M から 1mM の 3桁の範囲で直線性の高い検量線を得た。公定法である HPLC と本手法を実サンプルを用いて測定したところ、よく一致した。

Epitaxial Growth of Fe₃Si Thin Films on Si Substrate with MgO Buffer Layer

MgO バッファ層を導入した Si 基板上への Fe₃Si 薄膜のエピタキシャル成長

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
門脇 貞子
平林 康男
金子 智

掲載誌：Transactions of Materials Research Society of Japan, vol.34, No.1, pp.63-65 (2009)

マグネトロン・スパッタ法にて Si(100)上に MgO エピタキシャル薄膜をバッファ層として作製し、この上に(100)配向した Fe₃Si 強磁性薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。X 線回折法による極点評価より MgO 格子と Fe₃Si 格子とのエピタキシャル関係は以下であることが明らかとなった。

Fe₃Si(100) // MgO(100) 及び Fe₃Si[011] // MgO[001]
この Fe₃Si エピタキシャル薄膜の保磁力は 600e, 飽和磁化は 750emu/cm³であった。

Deposition of undoped indium oxide thin films on stripe-patterned substrates by spray CVD

スプレーCVD 法によるストライプ・パターン基板上への ITO 薄膜作製

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
東京工芸大学 工学部 近藤 剛史
遠田 浩之
関 良之
王 美涵
内田 孝幸
澤田 豊
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩

掲載誌：Journal of Crystal Growth, vol.311 pp.642-646 (2009).

ノンドープの酸化インジウム薄膜を Si 基板上のライン&スペース・パターンにスプレーCVD 法にて堆積させることを試みた。出発原料には、エタノール溶媒に溶かした塩化第二インジウムを用いた。ライン&スペース・パターン上への被覆率は製膜温度の低下に伴って向上し、253℃では 0.18 μ m 幅の溝中へ良好な被覆が確認された。電気抵抗率の温度依存性は ITO 薄膜と異なる変化を示したが、基板温度による被覆性の変化は ITO 薄膜と同様な傾向を示した。

これより酸化インジウム薄膜のストライプ・パターン上への析出機構は、ITO 薄膜の場合と同様であると推測される。

Fabrication and characterization of conductive oxide polycrystalline BaPbO₃ films

多結晶 BaPbO₃ 薄膜作製と伝導特性評価

電子技術部 電子材料チーム	秋山賢輔
東京理科大学 理工学部	永沼博
	島宏美
	山田佳代子
	飯島高志
	岡村総一郎
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	舟窪浩

掲載誌：Journal of Electroceramics, vol.22, No.1-3, pp.78-81 (2009).

導電性酸化物の BaPbO₃ 薄膜をゾル・ゲル法で SiO₂/Si 基板、及び MgO(100)基板上に作製した。焼成プロセスは、673-1073K にて大気あるいは酸素ガス雰囲気にて行った。BaPbO₃ 相の形成は焼成温度、及び雰囲気に大きく依存し、酸素ガスのフローが BaPbO₃ 相形成に効果的であった。SiO₂/Si 基板上では 773K で BaPbO₃ 相形成が確認され、MgO 基板上では 823K 以上で BaPbO₃ 相形成が確認された。電気抵抗率は 873-923K で焼成した薄膜において約 10 μΩcm とバルク材と同レベルであった。

Step coverage study of indium-tin-oxide thin films by spray CVD on non-flat substrates at different temperatures

スプレーCVD 法による非平坦基板への ITO 薄膜の被覆性検討

電子技術部 電子材料チーム	秋山賢輔
東京工芸大学 工学部	近藤剛史
	澤田豊
	関良之
	王美涵
	内田孝幸
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	木口賢紀
	舟窪浩

掲載紙：Thin Solid Films, vol.516, pp.5864-5867 (2008).

スズドープ酸化インジウム(ITO)薄膜を Si 基板上的ライン&スペース・パターンに堆積させることをスプレーCVD法にて検討した。300-350℃の堆積温度で50回スプレーした後のITO薄膜は、ライン&スペース及び深さが1 μmのパターン上に良好な表面被覆性を示した。スプレー回数増加に伴い、ライン&スペース・パターンへの被覆性は低下した。この原因はITO膜の堆積によって開口部が狭小化し溝部への原料供給が困難となったためと考える。溝幅が0.18 μm以下の場合にはITO膜の堆積は不十分であった。

一方、堆積温度の低下によってITOの堆積速度が低下した場合には、良好な被覆性が確認された。

Tin oxide thin films deposited by spray CVD using ethanol solution of tin (II) chloride

エタノール溶媒中の塩化スズを出発材料としたスプレーCVD法による酸化スズ薄膜作製

電子技術部 電子材料チーム	秋山賢輔
東京工芸大学 工学部	近藤剛史
	王美涵
	内田孝幸
	澤田豊
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	舟窪浩

掲載誌：Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol.33, No.4, pp.1363-1366 (2008).

スズドープ・酸化インジウム(ITO)薄膜はフラット・パネルや太陽電池等に幅広く用いられている。著者らはこれまでにエタノール溶媒による塩化第IIスズと塩化インジウムを出発材料に用いたスプレーCVD法にて低抵抗のITO薄膜合成を報告してきた。今回資源埋蔵量や環境面に問題があるこの材料の代替候補と期待される酸化スズ(SnO₂)薄膜を同様の作製プロセスにて合成することに成功した。作製膜の抵抗率は225℃で作製した場合に6.2x10⁻³Ωcmと最も低くなり、作製温度の増加とともに増大化した。

Applications of topology in material science

位相幾何学の物質・材料研究への応用可能性

化学技術部 化学材料チーム 津留崎 恭一
お茶の水女子大学 出口 哲生

掲載誌：トポロジーデザインング 新しい幾何学から
はじめる物質・材料設計, NTS 社, pp.141-151
(2009)

最近、注目されているトポロジー的に特異な構造を持つ分子（トポロジカル分子）の研究状況や今後の展望を解説した。合成や分離技術の進歩によって、様々な形状のトポロジカル分子が得られるようになった。トポロジカル分子は、線状高分子にはない物性がある。例えば、環状ポリスチレンは形状記憶を持つことや架橋点が動くゲルでは筋肉に近い応力歪関係を示すことが報告されている。一方、理論的には環状高分子間に働くトポロジー的な相互作用が調べられており、希薄な環状ポリスチレン溶液における第2ビリアル係数を説明することができる。しかしながら、トポロジカル分子の機能とトポロジーとの関係はまだ分からないことが多く、今後の研究が望まれている。

An application of linking probability to polymer systems: rubber elasticity

絡み合い確率の高分子系への応用：ゴム弾性

化学技術部 化学材料チーム 津留崎 恭一

掲載誌：物性研究, Vol. 92-1, pp. 115-118 (2009)

ゴムの弾性を表す Mooney-Rivlin 式は、線形項(C_1 項)と非線形項(C_2 項)から成っている。ゴムは、ネットワークのトポロジー構造が架橋によって固定されているという特徴がある。本論文では、 C_2 項がネットワークのトポロジーが変形の過程で変わらないという条件から自然と導かれ、さらに2本の環状鎖が絡み目をつくる確率(絡み目確率)の関数として表せることを示した。シミュレーションによって求めた絡み目確率をもちいて C_2 項を計算したところ、分子量依存性と排除体積依存性が少なくとも定性的

には理論値と実験値が良く一致した。実際のゴムは、全ての鎖が完全に架橋されていない不完全ネットワークであるため、定量的な議論をすることは難しいが、本質的な部分は本理論で説明できると考えている。

Fractal analysis of crack pattern of powder material

固形粉体の粒度分布と破壊パターンのフラクタル解析

化学技術部 化学材料チーム 津留崎 恭一

掲載誌：トポロジーデザインング 新しい幾何学から
はじめる物質・材料設計, NTS 社, pp.361-367
(2009)

粉体を固めた固形粉体が、粉体の粒度分布幅 σ や付着力 χ の違いによって、どの様に破壊パターンが変化するかを DEMシミュレーションによって調べた。シミュレーションの手順は、初めに2次元の箱に付着性粉体を詰めた後に一定圧力で押し固めて固形粉体のサンプルを作る。次に、せん断力によってこれを破壊し、生じた亀裂のフラクタル次元 D を調べる。 χ を一定にして σ を 0 (粒径が均一) から大きくしていくと、 D は σ がある σ の値 (σ_g) までは一定値 (約 1.2) をとり、 σ_g から急激に増加して最終的に 2 となった。これは、破壊のパターンが σ_g を境にして亀裂から粉砕へと変化することを意味している。さらに、粉体粒子の自由体積分率と σ の関係から、この変化がガラス転移と類似の性質をもつことが分かった。

Linking probabilities of off-lattice self-avoiding polygons and the effects of excluded volume

自己排除環状ランダムウォークの絡み合い確率と排除体積効果

化学技術部 化学材料チーム 津留崎 恭一
お茶の水女子大学 平山 尚美
お茶の水女子大学 出口 哲生

掲載誌 : J. Phys. A: Math. Theor., Vol.42 pp.105001-105018 (2009).

2つの環状ランダムウォークを一定の重心間距離 R においたとき、これらがトポロジ的に絡み合っ絡み目をつくる確率を絡み目確率とよぶ。絡み目確率 P_L は、 R の他に環状鎖の鎖長 N 、排除体積 a の関数である。本論文では、 R, N, a の3変数を変えたときに P_L がどのように振る舞うかを高精度シミュレーションによって調べた。この結果、 P_L が満たすスケール関数が求まり、排除体積効果の詳細な解析が可能となった。面白いことに、ある a の値の時には、 P_L の N 依存性がなくなり一種の臨界状態の様になることが分かった。これは、ランダムウォークがつくる絡み目に対するスケール則と深く関わっていることが強く示唆され、興味深い結果である。今後は、求めた P_L を用いて環状高分子の異常第2ビリアル係数の計算やゴム弾性に応用する予定である。