

# 研究報告 16 / 2010

## 目 次

### 論 文

連続荷重増加すべり試験を用いた DLC 膜の損傷形態に関する研究 ..... 堀内崇弘, 吉田健太郎, 加納 眞, 熊谷正夫, 鈴木哲也 .....	1	
低環境負荷潤滑剤を用いた DLC 膜の低摩擦特性に関する研究 ..... 吉田健太郎, 堀内崇弘, 加納 眞 .....	5	
微粒子ピーニング処理により鑄造用アルミニウム合金の表面に形成されたナノ複合組織の熱的安定性 ..... 中村紀夫, 高木眞一 .....	10	
モード展開に基づく振動インテンシティ計測法の開発 ..... 小島真路, 藤谷明倫, 山崎 徹, 沼田 臨 .....	13	
フレキシブルプリント基板材料の湿度条件下におけるマイクロ波帯伝送特性について ..... 土屋明久, 菅間秀晃, 櫻井正己, 日高直美, 橋本 修 .....	17	
機能安全ファンクションブロックの状態遷移及びその解析 .....	宮澤以鋼, 長尾達明 .....	21
粒度分布のある付着性粉体の詰まり方に関するスケーリング則 .....	津留崎恭一 .....	26
杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動と葉中分布 ..... 廣川隆彦, 廣井哲也, 青木信義, 荒木真由美, 瀬戸山央, 大澤利幸, 安間智慧子 .....	31	
廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測 (1) .....	清水芳忠, 内田剛史, 新井 充 .....	34
穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の強度性能 .....	中島岳彦, 谷脇 徹 .....	39

### 報 告

高耐久性・超低フリクション摺動のための, 軟質基材へのDLC成膜技術の開発 ..... 加納 眞, 堀内崇弘, 吉田健太郎, 三橋雅彦 .....	44	
大気圧プラズマCVD法で合成した非晶質炭素膜の特性 .....	渡邊敏行, 鈴木哲也 .....	46
スポット溶接部の施工管理 .....	薩田寿隆, 佐野明彦 .....	48
キャスト成長した多結晶シリコン中の窒素の析出 ..... 小野春彦, 加藤千尋, 石塚貴英, 小椋厚志 .....	51	
BGA接合部の品質確認 X線による非破壊検査事例 .....	伊東秀高, 増田信次 .....	53
E P M Aによる化学状態分析に関する研究 .....	本泉 佑, 曾我雅康, 平井清人 .....	57
表面形状測定における測定痕に関する検討 .....	阿部顕一, 大澤 寿 .....	59
一方向熱流定常法による貴金属ダイアタッチ層の熱抵抗評価 ..... 篠原俊朗, 八坂慎一, 伊藤 健 .....	61	
漆上の酸化チタン膜の抗菌性について .....	三橋雅彦, 廣川隆彦 .....	63
赤外線IDシステムのための高電圧受光素子の作製 .... 馬場康壽, 栗原幸男, 小川幸雄, 下川三郎 .....	65	
マルチナノリアクターを用いたグルコース検出のための競合物質除去 .....	伊藤 健 .....	67
マイクロ接合用金属多層膜に関する研究 .....	田口 勇, 八坂慎一, 三橋雅彦, 篠原俊朗 .....	69
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 .....	71
ドメイン成長の格子不整合を俯瞰する極点図の提案 .. 金子 智, 秋山賢輔, 伊藤 健, 安井 学, 小沢 武, 本泉 佑, 曾我雅康, 平林康男 .....	73	
SiC半導体上への鉄シリサイド薄膜の結晶成長 .....	秋山賢輔 .....	75
W含有率を高めたNi-W膜の開発 .....	安井 学, 金子 智, 平林康男 .....	77

複雑系プロトコル直接操作の簡易化 .....	三岩幸夫 .....	79
過酸化水素水を用いたペルヒドロポリシラザン膜の酸化シリコンへの転化に関する検討 .....	田中聡美, 加藤千尋, 長沼康弘 .....	82
PETボトルの残留歪評価 .....	武田理香, 津留崎恭一 .....	84
有機物中のふっ素の定量 .....	高見和清 .....	87
VOC除去用燃焼触媒の評価 .....	松本佳久 .....	88
繊維製品の保温性評価に関する考察 .....	加藤三貴, 尾上正行 .....	90
ジルコニア系セラミックス中の有害成分分析 .....	坂尾昇治 .....	92
抄録集 .....		94

REPORTS OF  
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER  
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)  
No.16 2010

## CONTENTS

### Originals

Evaluation of Failure Mode of DLC Films by the Continuously Increasing Loaded Sliding Test ..... Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO, Masao KUMAGAI and Tetsuya SUZUKI .....	1
Low Friction Properties of DLC Coatings Lubricated with Environmentally-friendly Lubricants ..... Kentaro YOSHIDA, Takahiro HORIUCHI and Makoto KANO .....	5
Thermal Stability of Nano Composite Structure Formed by Fine Particle Bombarding of Aluminum Casting Alloy ..... Norio NAKAMURA and Shin-ichi TAKAGI .....	10
Development of Measuring Method for Structural Intensity using Modal Expansion ..... Masamichi KOJIMA, Akinori FUJIYA, Toru YAMAZAKI, and Nozomu NUMATA .....	13
Evaluation of Transmission Characteristic on Relative Humidity for Flexible Printed Circuit Board in Microwave Band ..... Akihisa TSUCHIYA, Hideaki SUGAMA, Masami SKURAI, Naomi HIDAKA, and Osamu HASHIMOTO .....	17
State Transition and Analysis for Functional Safety Function Blocks ..... Iko MIYAZAWA and Tatsuaki NAGAO .....	21
Scaling Aspects of Adhesive Powders with Particle Size Distribution ..... Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI .....	26
Seasonal Variation of Bioactive Constituents in Tochu ( <i>Eucommia ulmoides</i> ) Leaves and their Distribution in the Leaf ..... Takahiko HIROKAWA, Tetsuya HIROI, Nobuyoshi AOKI, Mayumi ARAKI, Ou SETOYAMA, Toshiyuki OSAWA and Chieko YASUMA .....	31
A Study on Heat Accumulation and Risk Evaluation of Waste Piles (1) ..... Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARI .....	34
Strength Properties of insect damaged log pile in Kanagawa Prefecture ..... Takehiko NAKAJIMA and Tooru TANIWAKI .....	39

### Notes

DLC coating technology for soft substrate to reduce friction ..... Makoto KANO, Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA and Masahiko MITSUHASHI .....	44
Gas Barrier Performance of Amorphous Carbon Films coated by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition ..... Toshiyuki WATANABE and Tetsuya SUZUKI .....	46
Control Method of Spot Welded Joint ..... Toshitaka SATSUTA and Akihiko SANOU .....	48
Precipitation of Nitrogen in Cast-grown Multi-crystalline Silicon ..... Haruhiko ONO, Chihiro KATO, Takahide ISHIZUKA and Atsushi OGURA .....	51
Quality Check of BGA Solder Joint by X-ray Non Destructive Inspection ..... Hidetaka ITO and Shinji MASUDA .....	53

Research on Chemical State Analysis by EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)	Yu MOTOIZUMI, Masayasu SOGA and Kiyohito HIRAI	57
Study of Measurement Marks by Measurement of Surface	Kenichi ABE and Hisashi OSAWA	59
Thermal Resistance of Au Die-Attach Layer measured by Steady State Comparative-Longitudinal Heat Flow Method	Toshiro SHINOHARA, Shin-ichi YASAKA and Takeshi ITO	61
The Antimicrobial Effect of Titanium Oxide Films on Japanese Lacquer	Masahiko MITSUHASHI and Takahiko HIROKAWA	63
Fabrication of High Voltage Output Photo Detector for Infrared ID System	Yasuhisa BABA, Yukio KURIHARA, Yukio OGAWA and Saburo SHIMOKAWA	65
Elimination of Competitive Substances for Glucose Sensing Using Multi Nano-scale Bioreactor	Takeshi ITO	67
Multilayer Metal Films for Micro Bonding	Isamu TAGUCHI, Shinichi YASAKA, Masahiko MITSUHASHI and Toshiro SHINOHARA	69
Examination of a Test Item for Proficiency Testing in Measurement of Earthing Conductor Resistance	Yusuke SHIGA, Masami SAKURAI and Takashi INOUE	71
Coincident Site Lattice Polar Figure of Epitaxial MgO Film Prepared on Si Substrate	Satoru KANEKO, Kensuke AKIYAMA, Takeshi ITO, Manabu YASUI, Takeshi OZAWA, Yu MOTOIZUMI, Masayasu SOGA and Yasuo HIRABAYASHI	73
Crystal Growth of Iron disilicide Thin Films on SiC Substrate	Kensuke AKIYAMA	75
Development of Ni-W increased W Content Rate	Manabu YASUI, Satoru KANEKO and Yasuo HIRABAYASHI	77
The Direct Regulation of the Complex Systems Protocol is made Easy	Yukio MITSUIWA	79
Formation of Silica Glass Coatings using Aqueous Hydrogen Peroxide	Satomi TANAKA, Chihiro KATO and Yasuhiro NAGANUMA	82
Study on Residual Strain in Poly(ethylene terephthalate) Bottles	Rika TAKEDA and Kyoichi TSURUSAKI	84
Quantitative Determination of Fluorine in Organic Compounds	Kazukiyo TAKAMI	87
Evaluation of Catalysts for Decomposition of Volatile Organic Compounds (VOCs)	Yoshihisa MATSUMOTO	88
A Study on Thermal Properties of Textiles	Mitsutaka KATO	90
Determination of Harmful Elements in Zirconia Ceramics	Shoji SAKAO	92
<b>Abstracts</b>		94

# 連続荷重増加すべり試験を用いたDLC膜の損傷形態に関する研究

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  
慶應義塾大学 理工学研究科 鈴木 哲也

DLC膜は、高硬度、低摩擦などの特性をもち、幅広い分野に使用されているが、密着性の良悪や変形に対して損傷し易いといった課題がある。そのため、実部品にDLC膜を適用する前に、膜の密着性評価や損傷解析が必要である。これまでの研究にて、従来の密着評価試験法よりも、実際の摺動部品での使用状況に近い損傷を再現できるDLC膜の密着・耐摩耗性を評価する連続荷重増加すべり試験を開発し、その有効性が見出されている。本研究では、この評価試験法を用いて、異なる膜特性をもつ3種類のDLC膜 (ta-C, a-C:H, a-C) の損傷形態の違いについて評価を行った。その結果、膜硬度や弾性率の違いにより、微細なクラックによる損傷、摩耗による損傷、明確なクラックの拡大・進展による剥離損傷と形態が大きく異なることが明らかになった。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン、DLC、損傷、密着、摩耗

## 1 はじめに

近年、高硬度、低摩擦、優れた耐摩耗性、高い耐食性などの特性をもつダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon: 以下、DLC) 膜は、工具や金型、摺動部品などをはじめ幅広い分野へ適用されており、さらなる広がりを見せている<sup>1-4)</sup>。しかし、DLC膜は基材との密着性に課題をもっている。現状では、実際の部品にDLC膜をコーティングしてトライアル試験を行った際に、膜に剥離や摩耗が生じてしまい、想定していた性能に達しなかったなど、その結果の段階で適用を諦めてしまうことが多くあり、DLC膜の適用拡大への足かせとなっている。これは実用的なDLC膜適用を行うためには、適用する前の段階において、基本的な密着性評価や損傷解析を把握することが必要であるにも関わらず、現状では十分な結果が得られていないことが大きな要因である。

前報<sup>5)</sup>では開発した従来の評価試験法よりも、繰り返しによる摩耗や下地の変形による損傷などを加味したことにより、実際の摺動部品での使用状況に近い損傷を再現できる連続荷重増加すべり試験を開発した。そこで本報では、本試験法を用いて、DLC膜を適用する際の基本となる損傷形態の評価試験を行ったので、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

本試験では、鏡面仕上げした軸受け鋼 (SUJ2, 硬さ

HRC60に調質, Ra 0.01 $\mu$ m以下) を基材として用い、その上に膜特性の異なる3種類のDLC膜 (ta-C, a-C, a-C:H) を成膜して試験サンプルとした。各DLC膜の膜種を表1に、膜特性を表2に示す<sup>6-7)</sup>。

### 2.2 試験方法

本試験で使用した試験方法を示す。ボールオンディスク試験 (回転摺動式) において繰り返し摺動させつつ、連続的に荷重を増加させることで、各DLC膜の密着・耐摩耗性を評価する試験方法 (以下、連続荷重増加すべり試験 (回転摺動式)) を用いた<sup>5)</sup>。(図1参照) 試験条件は、摺動相手にはアルミナ材質の球 (直径1.6mm) を使用し、負荷荷重増加速度10N/min (最大150N)、摺動速度0.15 m/sec、大気中無潤滑条件、にて行った。

## 3 試験結果および考察

各DLC膜を用いた連続荷重増加すべり試験 (回転摺動式) における摩擦係数 $\mu$ の推移とアコースティックエミッション (Acoustic Emission; 以下、AE) 信号の出力の結果と試験時の各摺動面状態の観察結果を示す。

連続荷重増加すべり試験 (回転摺動式) では、3種類のDLC膜のうち、DLC膜(A)のみ異なる挙動を示したため、最大荷重150Nまで負荷した試験結果を示し、他の2種類のDLC膜については、下地が露出して摩擦係数 $\mu$ が急上昇したところまでの試験結果を示す。

また、試験時の各摺動面状態の観察では、試験の途中段階 (①~③) に相当する摺動面状態の観察を行った結果お

よび各DLC膜の損傷状態の進行経過を矢印にて示し、徐々にクラックが発生している状態や、剥離もしくは摩耗が進行している状態を示している。

### 3. 1 試験サンプル DLC膜 (A)

DLC膜(A)における連続荷重増加すべり試験 (回転摺動式) での摩擦係数 $\mu$ とAE信号の推移の結果を図2に、試験の①～③の段階に相当する摺動面状態の観察結果を図3に示す。

試験を開始してすぐに摩擦係数 $\mu$ の上昇および、AE信号の発生がみられ、DLC膜(A)に損傷が生じていることが確認された。(②の段階)しかし、時間が経過していくとともに、上昇していた摩擦係数 $\mu$ が再び低くなってゆき、摩擦係数 $\mu$ が0.1まで低下したところで安定した。安定している状態時の摺動面状態の観察を行ったところ、摺動痕部にDLC膜(A)の干渉色が残っており、摺動面にはまだDLC膜(A)が剥離せずに、残っていた。(③の段階)

この結果から、ta-Cに分類されるDLC膜(A)では、荷重が連続的に増加していった初期段階において、下地の変形に追従できずに膜に損傷破壊が生じたため、摩擦係数 $\mu$ およびAE信号の急激な上昇が起こったと考える。また、この時発生したクラックにより微細なDLC膜片が生じたため損傷破壊が一段落した後では、さらなる下地の変形に対しても追従が可能になり、図3の③で観察された干渉色からも推測したようにDLC膜が残留したと考えられる。この残留している微細なDLC膜片による効果で、その後、摩擦係数 $\mu$ が再度低下して安定したと考えられる。

表1 各DLC膜の膜種

	膜種
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

	DLC膜(A)	DLC膜(B)	DLC膜(C)
硬度 [GPa]	60	13	21
複合弾性率 [GPa]	330	140	170
膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	0.3	1.0	1.0

### 3. 2 試験サンプル DLC膜 (B)

DLC膜(B)における連続荷重増加すべり試験 (回転摺動式) での摩擦係数 $\mu$ とAE信号の推移の結果を図4に、試験の①～③の段階に相当する摺動面状態の観察結果を図5に示す。

摩擦係数 $\mu$ やAE信号は、下地が完全に露出して急激に上昇するまでは、途中で大きく変動することも無く安定した挙動を示した。

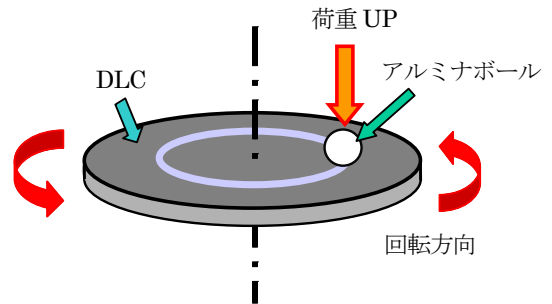


図1 連続荷重増加試験

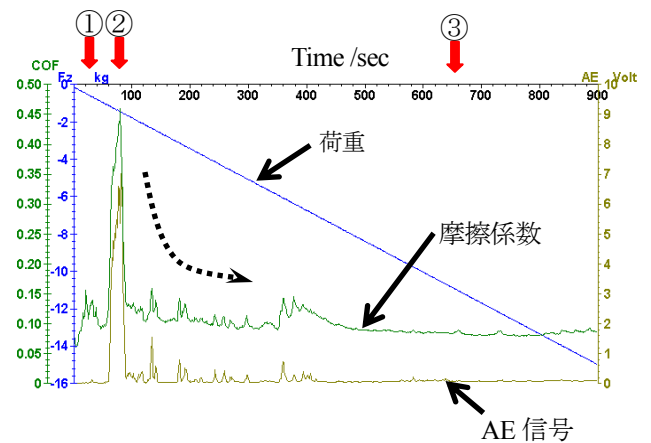


図2 DLC膜 (A) 試験結果

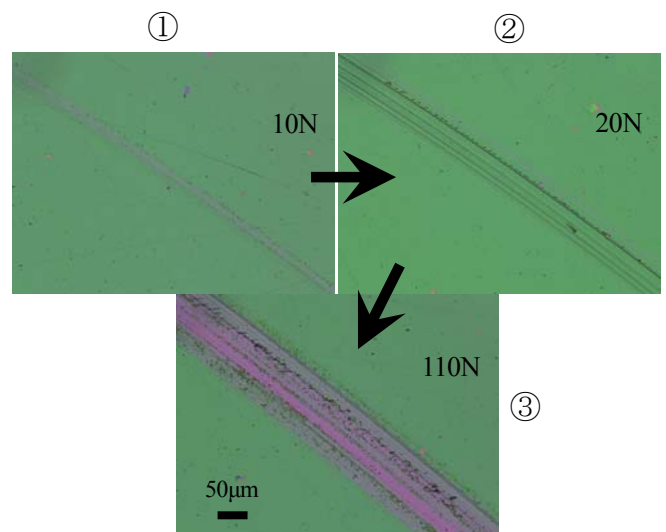


図3 DLC膜 (A) 摺動面観察

①から②の段階にかけて、荷重が増加していくにしたがって、徐々にDLC膜(B)が摩耗して摺動痕の幅が広がっていき、②の段階では、摺動痕の底面部分での損傷の発生後、DLC膜(B)が剥がれて下地が露出し、③の段階では、完全に下地が露出して、摩擦係数 $\mu$ が上昇することが分かった。

この結果より、DLC膜(B)では、端部分でのクラックが発生することもなく完全に摩耗によりDLC膜の損傷が進行していくことが分かった。試験停止時の観察において、摺動痕の脇に摩耗粉が残っていることも、このa-Cに分類されるDLC膜(B)がクラック発生による損傷破壊ではなく、摩耗による損傷であることを示していると考えられる。また、完全に下地が露出してしまったため、この後は摩擦係数 $\mu$ が再度低下することもなく、高い数値のままであった。

### 3.3 試験サンプル DLC膜(C)

DLC膜(C)における連続荷重増加すべり試験(回転摺動式)での摩擦係数 $\mu$ とAE信号の推移の結果を図6に、試験の①~③の段階に相当する摺動面状態の観察結果を図7

に示す。

摩擦係数 $\mu$ やAE信号は、始めの段階では、安定して推移していたが、徐々に増加していき、下地が完全に露出して急激に上昇する挙動を示した。

荷重の増加とともに、まず摺動痕部分に、特に相手球とDLC膜(C)の接触端部分に、明確なクラックが発生する。

(①の段階)その後、②の段階の様に、相手球との接触面全体に大規模なクラックの発生が広がっていき、大きなクラック片が剥離・脱落し、下地の部分的な露出が生じる。この損傷状態が進行していくことで、③の段階において、下地が完全に露出してしまい、摩擦係数 $\mu$ およびAE信号の急激な上昇につながったのではないかと考える。この結果より、a-C:Hに分類されるDLC膜(C)では、明確なクラックが発生し、拡大・進展することで、膜の剥離が生じて損傷が進行していくことが分かった。また、完全に下地が露出してしまったため、DLC膜(B)と同様に、この後は摩擦係数 $\mu$ が再度低下することもなく、高い数値のままで

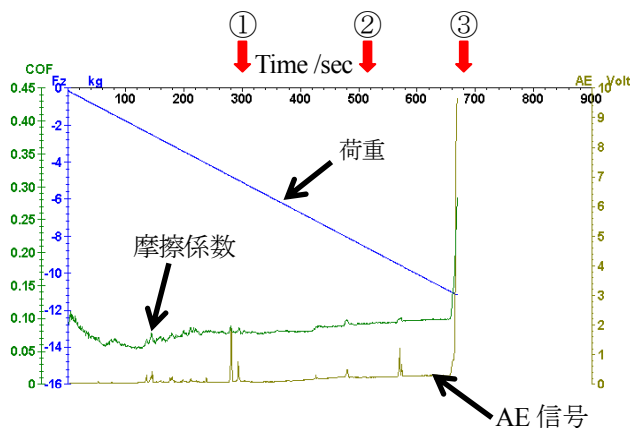


図4 DLC膜(B)試験結果

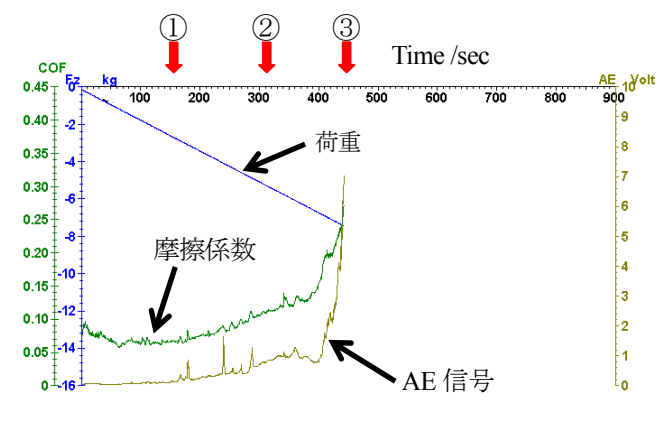


図6 DLC膜(C)試験結果

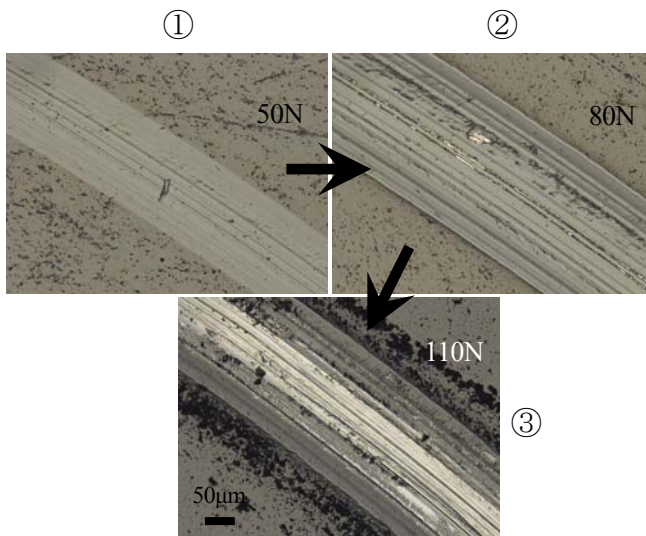


図5 DLC膜(B)摺動面観察

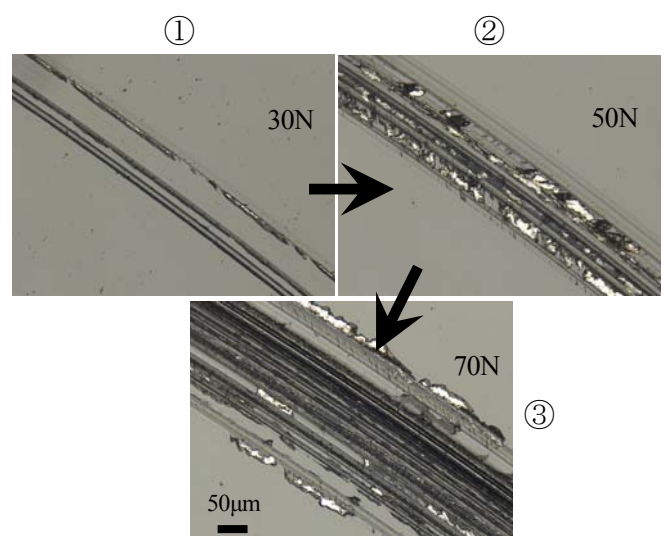


図7 DLC膜(C)摺動面観察

あった。

### 3. 4 試験サンプルの膜損傷形態

今回の損傷評価試験では、より実用的な膜の損傷評価を行うため、各DLC膜の適用時に用いられることが多い標準的な膜厚に成膜した試験サンプルを用いた。

これまでの試験および観察結果より、各DLC膜の損傷形態は、DLC膜(A)では微細なクラックによる損傷、DLC膜(B)では摩耗による損傷、DLC膜(C)では明確なクラックの発生および、拡大・進展による膜の剥離による損傷であった。これは、表2で示した膜の硬度、弾性率に関係していると考えられる。特に、非常に高硬度のDLC膜(A)では、弾性率が非常に高いため、下地の変形に追従しにくくなり、荷重を負荷して直ぐに膜損傷が発生したと推測できる。また逆に、非常に低硬度のDLC膜(B)では、弾性率が低いため、下地の変形にも追従することができ、クラックによる損傷が発生しにくくなる反面、硬度が低いことで、摩耗による膜損傷が進行したと推測できる。

そこで今後は、損傷形態と膜の機械的特性に関するより詳細な検討を行っていくため、膜厚を統一した試験サンプルにて評価する必要があると考えている。

## 4 まとめ

連続荷重増加すべり試験(回転摺動式)を用いて、異なる膜特性を有する3種類のDLC膜の損傷形態および進展過程について観察・評価を行った。その結果、膜硬度や弾性率の違いにより、微細なクラックによる損傷の進行、摩耗による損傷の進行、明確なクラックの拡大・進展による

剥離損傷の進行、と各DLC膜の損傷形態および進展過程の違いについて明らかにした。また、膜の損傷進展と同時に、摩擦係数 $\mu$ およびAE信号の推移の挙動にも違いがあることが分かった。

今後は、さらなる損傷形態の違いに関する解析、観察評価を進めていき、DLC膜の機械的特性や膜構造の違いが損傷状態に与える影響に関して、より詳細な検討を行っていく予定である。

## 文献

- 1) Y. Yasuda, M. Kano, Y. Mabuchi and S. Abou, SAE Paper, 2003-01-1101 (2003).
- 2) J. Ando, T. Saito, N. Sakai, T. Sakai, et al., SAE Paper, 2006-01-0820 (2006).
- 3) T. Hasebe, A. Shimada, T. Suzuki, et al., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 76b A, 86 (2005).
- 4) A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe and T. Suzuki, Thin Solid Films, 494, 84 (2006).
- 5) 堀内崇弘, 吉田健太郎, 加納眞, 熊谷正夫, 鈴木哲也, 神奈川県産業技術センター研究報告, 15, 1 (2009).
- 6) A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61, 20, 14095 (2000).
- 7) 滝川浩史, 表面技術, 58, 10, 572 (2007).

# Evaluation of Failure Mode of DLC Films by the Continuously Increasing Loaded Sliding Test

Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO,  
Masao KUMAGAI and Tetsuya SUZUKI

In this study, the continuously increasing loaded sliding test which could evaluate the adhesion strength and wear resistance of DLC coating under practical sliding condition was performed and three types of DLC coating were evaluated. The substrate disk was made of steel (AISI 52100, about 60 HRC) and polished to a surface roughness of Ra 0.02 $\mu$ m. The ball made of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was secured to prevent it from rotating and was pressed against the toric sliding surface of the rotating DLC coating coated disk.

The friction coefficient and the AE signal for the DLC coatings were simultaneously measured in the continuously increasing loaded sliding test, and the state in the sliding track was observed. As a result, a-C:H coating showed the damage with clear large fragments, a-C coating showed the damage by wear and ta-C coating showed the damage with fine fragments. These results showed clearly different damages according to the different characteristics of the DLC coating.

These experimental results and discussion will be presented in detail.



# 低環境負荷潤滑剤を用いたDLC膜の低摩擦特性に関する研究

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

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るため、DLC の用途拡大が予想される。本報告では、潤滑剤への適用性および低環境負荷性を考慮し、長炭素数で弱酸性のオレイン酸を使用し摩擦特性の評価を行った。比較として同炭素数のオレイルアルコールも用いて酸との違いを考察した。さらにディスクの相手材として円柱型ピンを作製し、より実用性能を模擬できる線接触の形態で試験を行った。その結果、オレイン酸潤滑下においても、テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) は顕著な摩擦低減を示すことがわかった。DLC と潤滑剤のトライボケミカル反応により生じた反応膜と、初期からの最表面での膜と酸の相互的作用によって低摩擦化を発現したと推測される。

キーワード：DLC 膜，潤滑，摩擦，摩耗

## 1 はじめに

金属材料摺動部の摩擦摩耗低減などを目的として、多種多様な表面処理が試みられている。硬質薄膜による表面被覆処理として、Diamond-Like Carbon (DLC) が注目されており、様々な機械部品に適用が進んでいる。また潤滑剤との組合せで、さらに低摩擦化が期待できる<sup>1)~2)</sup>。

我々は、潤滑剤を用いたDLC膜の摩擦において、摩擦係数0.01以下の超潤滑を実現する材料組合せを探ると同時に、低摩擦化に影響する要因についての解明に取り組んでいる。これまでに、植物油、アルコール等の生分解性の高い低環境負荷潤滑剤を用いた摩擦特性評価<sup>3)</sup>や、低炭素数のカルボン酸である乳酸を用いた超低摩擦特性<sup>4)</sup>について報告を行ってきた。

しかし、乳酸はカルボキシル基(COOH基)と水酸基(OH基)双方を有する構造で効果が特定できないこと、強酸であるため工業的利用に課題があることから、潤滑剤への適用性および低環境負荷性を考慮し、長炭素数で弱酸性のオレイン酸を使用し摩擦特性の評価を行った。比較として同炭素数のオレイルアルコールも用いて酸との違いを考察した。さらにディスクの相手材として円柱型ピンを作製し、より実用性能を模擬できる線接触の形態で試験を行った。その結果、オレイン酸潤滑下においても ta-C は顕著な摩擦低減を示した<sup>5)</sup>。本報では、長炭素数潤滑剤を用いたDLC膜種違いによる摩擦特性の差異、表面粗さと摩擦係数の相関性について報告する。

## 2 実験方法

摩擦試験は、往復式ピンオンディスク摩擦試験法により

室温 (23℃) にて、潤滑下の摩擦特性を評価した。摩擦試験の模式図を図1に示す。往復動するDLC被覆SUJ2ディスクに、上部に固定したSUJ2ピン (DLC被膜ありまたはなし) に5Nまたは10Nの荷重をかけ、振幅を10.0mmとして摺動試験を行った。各種DLC膜について、最大すべり速度 (Vmax)=50mm/s の条件で摩擦試験を行った。

SUJ2ピンの固定には、図2に示したような円柱型ピン用治具開発し、より接触面圧の低い領域を模擬できる線接触の形態で試験を行った。従来は球を固定する治具のみであったため、ディスク上のDLCに剥離が起きやすかった。そこで樽型、円柱型と接触面圧を下げ、DLCの剥離を抑制する試みを行ってきた。円柱型ピンを固定する治具は、シャフトにスリットを複数入れることにより、試験中もピンがディスクの動きに追従できるような機構を開発した。これにより試験中でも偏当たりしない均一なディスクとピンの接触を可能にした。

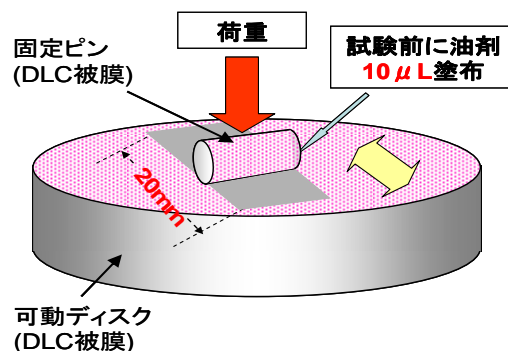


図1 往復式ピンオンディスク摩擦試験模式図

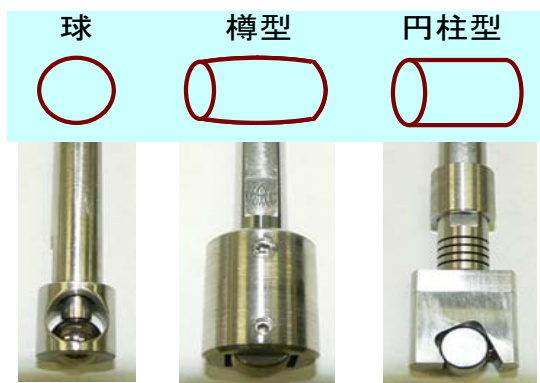


図2 摩擦試験機用治具

表1 DLCコーティングの種類

	ta-C(T)	a-C:H	SUJ2 (Uncoated)
成膜法	PVD (T-FAD)	Plasma CVD	-
膜厚 [μm]	0.3	1.1	-
硬さ [GPa]	61	20	-
表面粗さ(Ra) [nm]	4.5	3.6	3.1

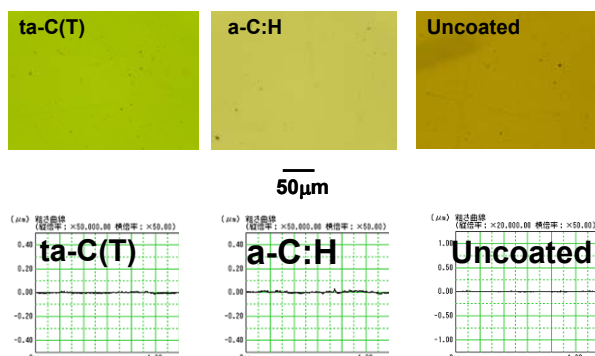


図3 ディスクの表面観察画像と表面プロファイル

表2 潤滑剤の性状

	オレイン酸	オレイルアルコール
示性式	$C_{17}H_{33}COOH$	$C_{17}H_{33}CH_2OH$
純度, %	85-92	85-92
23°C粘度, mPa·s	33	30
pH	約6.0	7.0

DLCは、プラズマCVD法で成膜したa-C:H、T字状 Filtered Arc Deposition(T-FAD)方式イオンプレーティング装置<sup>6)</sup>で製膜したta-C(T)を用いた。DLCコーティングの種類を表1に示す。図3は各ディスクの表面観察画像と、それらの表面形状プロファイルである。ta-C(T)、a-C:H、SUJ2(Uncoated)の3種類は表面の凹凸が少なく平滑なディスクである。なお、試験に使用した潤滑剤の性状を表2に示す。潤滑剤はすべての評価において、0.01mlを試験前に塗布した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 オレイン酸潤滑下の鋼 : DLC の摩擦

DLCコーティングなしのSUJ2ピンを用いて、各DLCディスクとのオレイン酸潤滑下5N荷重の摩擦試験を15分間行った。その摩擦係数経時変化を図4に示す。総じて摩擦係数は開始から5分以内に安定化しており、特にa-C:H、ta-C(T)は早い段階で  $\mu < 0.05$  の低摩擦領域に入っている。試験終了時のta-C(T)の摩擦係数は0.012を示し、a-C:Hに比べて、半分程度の低摩擦係数を示した。

試験後のピンとディスクの摩耗痕観察画像およびそれらに対応した表面形状プロファイルを図5に示す。Uncoatedディスクには多くの摩耗痕が観察されるが、DLCディスクの摩耗痕はそれよりも少なく、表面形状プロファイルからも比較的平滑であることがわかる。一方ピンについては、3種類のサンプルで異なった摩耗の傾向が見られた。ピンの表面粗さはUncoated、a-C:H、ta-C(T)の順に小さくなり、ta-C(T)については、ほとんど摩耗は観察されず、平滑な面であった。

オレイン酸のような高級脂肪酸は、鋼表面で摩擦されることによって起こるトライボケミカル反応によって生成した反応膜により、摩擦を低減することが知られている<sup>7)</sup>。これらの結果から、DLC表面においても、鋼表面同様に、DLCと潤滑剤のトライボケミカル反応が進行しており、その結果生じた反応膜が、大幅に摩擦を低減し、摩耗を抑制していると示唆される。

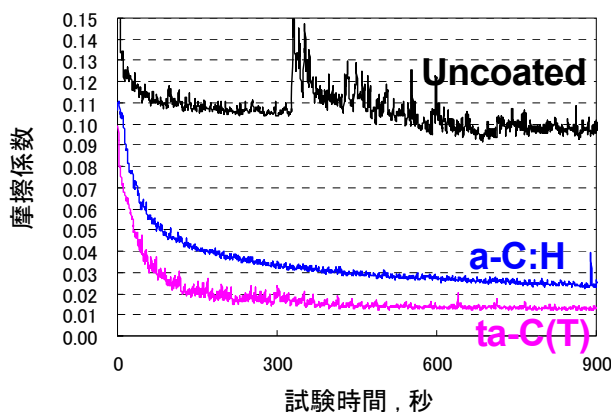


図4 オレイン酸塗布試験の摩擦係数経時変化

#### 3.2 酸・アルコール潤滑下のDLC : DLCの摩擦

DLCをコーティングしたピンおよびディスクを用いたオレイン酸潤滑下5N荷重の摩擦試験を15分間行った。その試験終了前3秒間の摩擦係数平均値を比較した。これを図6に示す。横軸は潤滑剤の種類を表している。オレイン酸では膜種によって、摩擦係数に差があるのに比べ、オレ

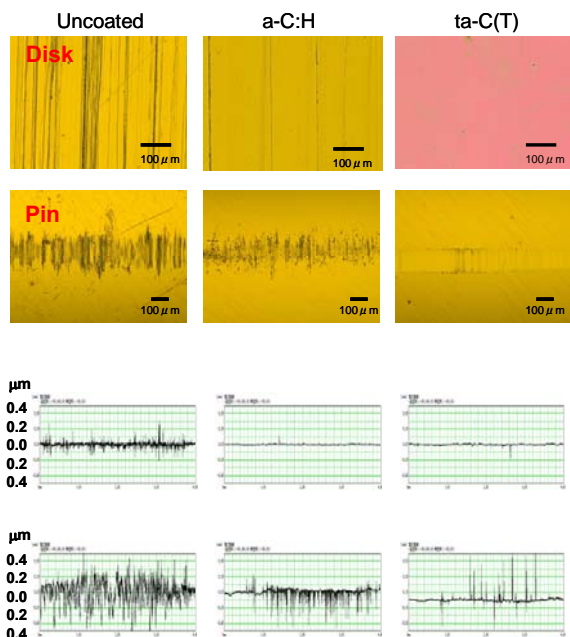


図5 試験後のピンとディスクの摩耗痕観察画像(上) およびそれらに対応した表面形状プロファイル(下)

イルアルコールでは差が小さかった。このことから酸とアルコールのDLC膜に対する摩擦係数の低減効果に違いがあることが示唆される。そしてa-C:Hでは酸・アルコールともに摩擦係数はほぼ同じであったが、ta-C(T)では、オレイン酸の方の摩擦係数が著しく低く、他の組合せと比較しても最も低い摩擦係数を示した。図4に示したように、a-C:Hとta-C(T)の摩擦係数は初期より差があり、また極性の強い酸はアルコールよりも活性で表面への吸着反応がおこりやすいと考えられるため、初期からの最表面での膜と酸の相互的作用によって低摩擦化を発現したと推測される。

ここでオレイン酸を用いた場合のピンへのDLC有無の摩擦係数への影響について比較した。これを図7に示す。ta-C(T)はa-C:Hに比べ、ピンへのコーティング有無に関わらず低摩擦係数が得られた。これは図5に示すような、ta-C(T)の試験後ピンおよびディスクの平滑性による影響が大きいと考えられる。

### 3.3 摩擦係数と表面粗さの相関性

試験後のピンおよびディスクの摩耗部算術平均粗さRaを表面粗さ計にて測定し、それらの合成表面粗さ $[\sigma = \{(ディスクの表面粗さ)^2 + (ピンの表面粗さ)^2\}^{0.5}]$ と試験終了時の摩擦係数との関連性を調べた。その結果、図8に示すようにオレイン酸潤滑下でDLCディスクを用いた試験に関し、同等の表面粗さにおいては、a-C:Hに比べ、ta-C(T)の摩擦係数が低くなる関係性が示された。ただし同等の摩擦係数においては、a-C:Hの方が表面粗さが小さ

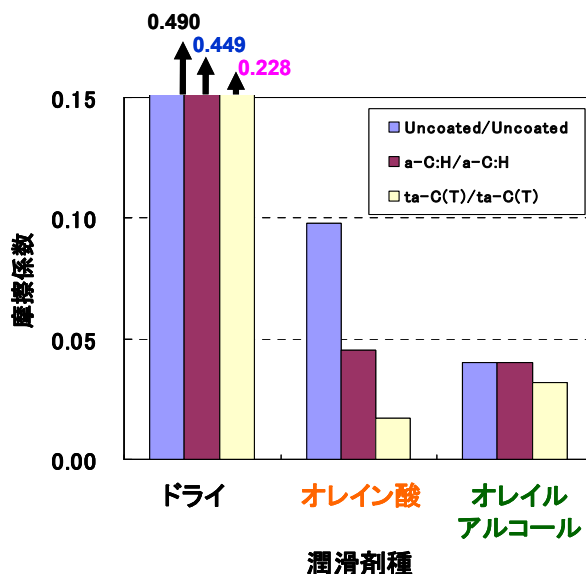


図6 DLC 同士の組合せの試験終了時の摩擦係数平均値

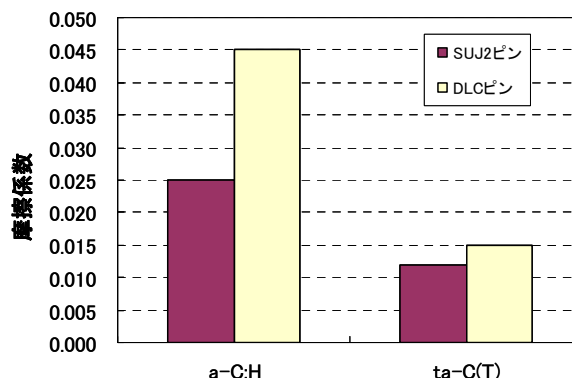


図7 SUJ2 ピンと DLC ピンの摩擦係数比較 (オレイン酸潤滑下)

いことも示されており、膜質によって特性が異なることがわかった。片側のみ DLC がある組合せに比べ、両側に DLC がある組合せでは、a-C:H、ta-C(T)ともに摩擦係数は大きくなっている。このことから摩擦低減に対しては片側だけの皮膜が有効と考えられる。

また図9では、DLC同士の組合せでオレイン酸とオレイルアルコールを用いた場合の摩擦係数と試験後表面粗さとの関係を示した。グラフには5N荷重のほか10N荷重の場合の試験についてもプロットした。これによれば、オレイン酸の場合は、摩擦係数と表面粗さに一定の相関関係が示されたのに対し、オレイルアルコールでは、表面粗さによらずほぼ一定の摩擦係数を示した。このことから、酸・アルコールの違いで摩擦係数と表面粗さに対する関係性が異なること、酸を用いて合成表面粗さの小くなるta-C(T)とオレイン酸の組合せで、低摩擦係数が発現することがわかった。

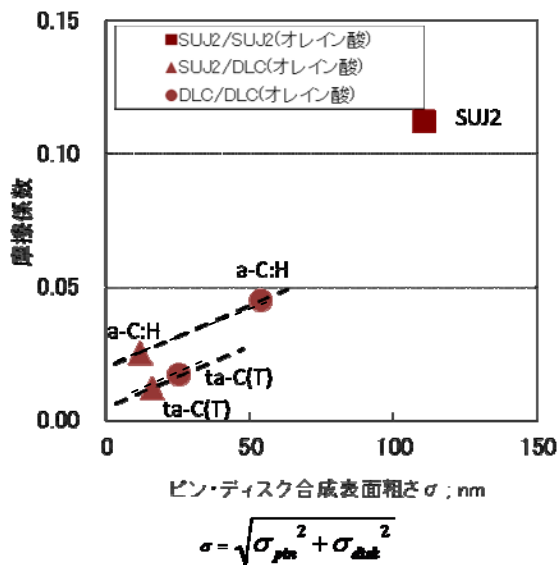


図8 摩擦係数と表面粗さの相関 (a-C:H と ta-C(T)の比較)

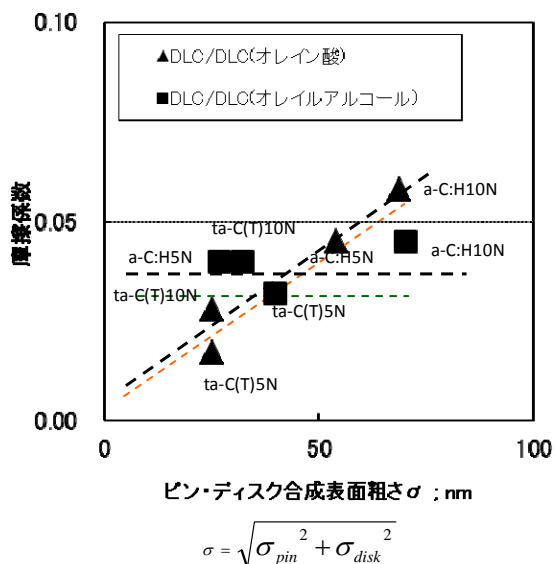
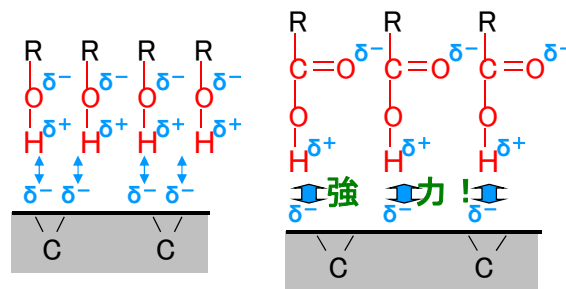
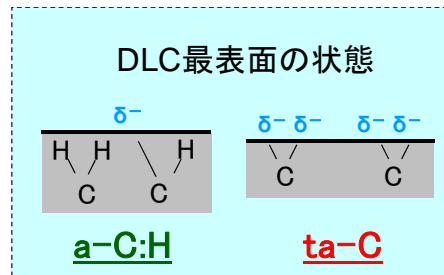


図9 摩擦係数と表面粗さの相関 (酸・アルコールの比較)

### 3. 4 摩擦係数低減のメカニズム

摩擦低減に及ぼす潤滑剤の作用機構について考察する。DLC膜種によって摩擦初期から摩擦係数に差が現れている(図4)ことから、DLC膜最表面の状態が影響していると示唆される。図10にDLC膜の最表面の状態を示す。ta-Cには炭素の未結合手を多く含むと考えられるため、これが潤滑剤との化学吸着でa-C:Hよりも密な反応膜を形成するため初期から摩擦係数が低減するものと考えている。



アルコール

脂肪酸

図10 DLC最表面の状態と摩擦低減に及ぼす潤滑剤の作用機構

また酸・アルコールで摩擦係数と表面粗さの関係性が異なること(図9)について、アルコールは酸よりも活性が弱いため、DLCへの化学吸着量は少なく、摩擦係数はあまり低減しない。しかし図10に示すように、酸は強力に化学吸着すると考えられるため、比較的硬いta-C膜では摩擦係数が低減する。a-C:Hについては比較的軟らかい膜のためピン側の摩耗が進行し<sup>8)</sup>、摩擦係数が増大したものと考えられる。

## 4 まとめ

- 1) オレイン酸を用いた摩擦特性評価で、ta-C(T)との組合せで摩擦係数が約0.01程度となることから、摩擦低減の可能性を見出した。
- 2) 酸・アルコール潤滑下DLCの摩擦において、極性の強い酸はアルコールよりも活性で表面への吸着反応が起きやすいため、初期からの最表面での膜との相互作用により低摩擦化を発現したと推測される。
- 3) 摩擦係数と表面粗さの相関性について、同等の表面粗さでは、a-C:Hに比べ、ta-C(T)の摩擦係数が低くなる関係性が示され、酸・アルコールの違いで関係性が異なることを見出した。
- 4) DLC表面においても、鋼表面同様に、DLCと潤滑剤のトライボケミカル反応が進行しており、その結果生じた反応膜が、大幅に摩擦を低減していると示唆された。

## 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) 吉田健太郎, 堀内崇弘, 加納眞, 熊谷正夫 : 神奈川県産業技術センター研究報告 13 ,42 (2007)
- 4) 吉田健太郎, 堀内崇弘, 加納眞, 熊谷正夫 : 神奈川県産業技術センター研究報告 15 ,5 (2009)
- 5) 吉田健太郎, 堀内崇弘, 加納眞, 熊谷正夫 : トライボロジー会議予稿集, p407 (2007)
- 6) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa and M. Kumagai ; Vacuum, 83, p510 (2009)
- 7) 桜井俊男 ; 新版潤滑の物理化学, 92 (1978)
- 8) Takatoshi Shinyoshi, Yoshio Fuwa, and Yoshinori Ozaki ; J of Fuel.and lubr., 116, 566 (2007)

# Low Friction Properties of DLC Coatings Lubricated with Environmentally-friendly Lubricants

Kentaro YOSHIDA, Takahiro HORIUCHI and Makoto KANO

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), low friction properties of DLC coating with oleic acid lubrication in sliding contact areas were evaluated. As a result, it was found that hydrogen concentration in DLC film, low geometric mean roughness of contact part on DLC disk and pin after sliding tests influenced reducing friction.



# 微粒子ピーニング処理により casting アルミニウム合金の 表面に形成されたナノ複合組織の熱的安定性

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村 紀夫  
高木 眞一

本研究では casting アルミニウム合金 (AC8A-T6) に炭素鋼, 純ニッケルおよび純タングステンを用いた微粒子ピーニングを施し, 形成されたナノ複合組織の 573K における熱的安定性について評価を行った. その結果, 微粒子ピーニング未処理材は $\alpha$ (Al)固溶体の過時効により HV100 から HV70 程度に硬度が低下したが, いずれの投射材を用いた微粒子ピーニング処理材に形成されたナノ複合組織も 100h 保持後に結晶粒の粗大化が起きずに HV250 を超える高い硬さを維持した.

キーワード: casting アルミニウム合金, 微粒子ピーニング, ナノ結晶, 複合組織, 熱的安定性

## 1 はじめに

地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の排出を削減するため, 自動車に代表される輸送機関の軽量化による燃費の向上を目指した研究開発が推進されている. そのため, 鉄鋼材料からアルミニウム合金等の軽金属材料やプラスチックおよびセラミック等への代替が進められている. しかしながら, アルミニウム合金は耐熱性や耐摩耗性等の機械的性質に乏しく, 適用可能な部位が限られており更なる特性の向上が求められている<sup>1)</sup>.

著者らはこれまでに, 展伸材アルミニウム合金に対して直径数十 $\mu\text{m}$ 程度の金属微粒子を投射する微粒子ピーニングを施すと, 表面近傍に複合組織が形成されることを見出した<sup>2)</sup>. アルミニウム合金への微粒子の衝突時に数十 $\mu\text{m}$ ほどの深さにわたり多段, 多方向, 非同期な強加工が生じる. この際, 表面の隆起した部分はさらなる粒子の衝突により折りたたまれるよう押込まれる. これが繰返し起こることで, 結晶粒径が100nm以下に微細化されると同時に, 数十nm~数 $\mu\text{m}$ サイズの投射粒子の一部が複合化し, ナノ複合組織は形成されることが最近明らかとなった. このナノ複合組織は結晶粒微細化強化により超々ジュラルミン (A7075-T6) を超える硬度を示すが, エンジン等の高温で使用する部品に適用した場合, 結晶粒の粗大化による大幅な硬度低下が懸念される. そこで本研究はエンジンピストンへの適用を視野に入れ, casting アルミニウム合金に微粒子ピーニングを施し, 使用環境を想定した温度域でのナノ

複合組織の熱的安定性を明らかにすることを目的とする.

## 2 実験方法

### 2.1 供試材および試験片

供試材は casting アルミニウム合金 AC8A-T6 材 (溶体化処理後人工時効処理) である. AC8A-T6 の化学成分を表 1 に示す. 試験片は 10 $\times$ 10 $\times$ 20mm の角柱とし表面を #2000 まで湿式研磨を施した.

### 2.2 投射微粒子および微粒子ピーニング条件

投射微粒子は炭素鋼 (1.0%C), 純ニッケル, 純タングステンでいずれも粒径は 53 $\mu\text{m}$  以下である. 微粒子ピーニング条件は投射方式を重力式とし, 圧縮空気により投射圧力を 0.8MPa で 15s, 被覆率 200%以上となる様に処理した.

### 2.3 熱的安定性試験

試験片は大気環境下で 573K に加熱し, 1, 3, 5, 10 および 100h が経過した後に炉外に取り出し空冷した. その後, これら試験片のナノ複合組織を断面方向よりマイクロビッカース硬度計 (Akashi MVK-H2-V32) を使用して荷重 0.02N にて評価した.

## 3 結果および考察

図 1 に 573K での保持時間とナノ複合組織のビッカース硬度の関係を示す. ナノ複合組織を有しない未処理材の初期硬さは HV100 であり, 保持時間 1h で急激に硬さの低下が見られた. その後, 保持時間が長くなるにつれ徐々に硬さが低下し 100h 経過で HV70 を下回った. 図 2 に 573K 保

表 1 casting アルミニウム合金 (AC8A-T6) の化学成分 (mass%)

Element	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Al
AC8A	0.8-1.3	11.0-13.0	0.7-1.3	<0.15	<0.8	<0.15	0.8-1.5	<0.20	<0.05	<0.05	<0.10	bal.



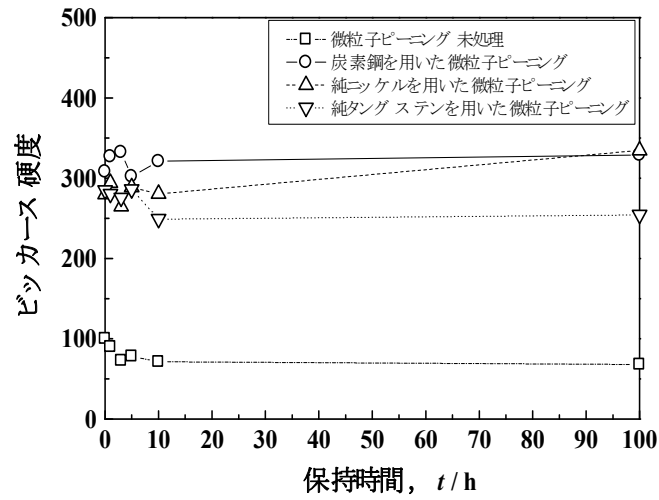


図1 微粒子ピーニング処理により形成したナノ複合組織の573K 各保持時間後の硬さの変化

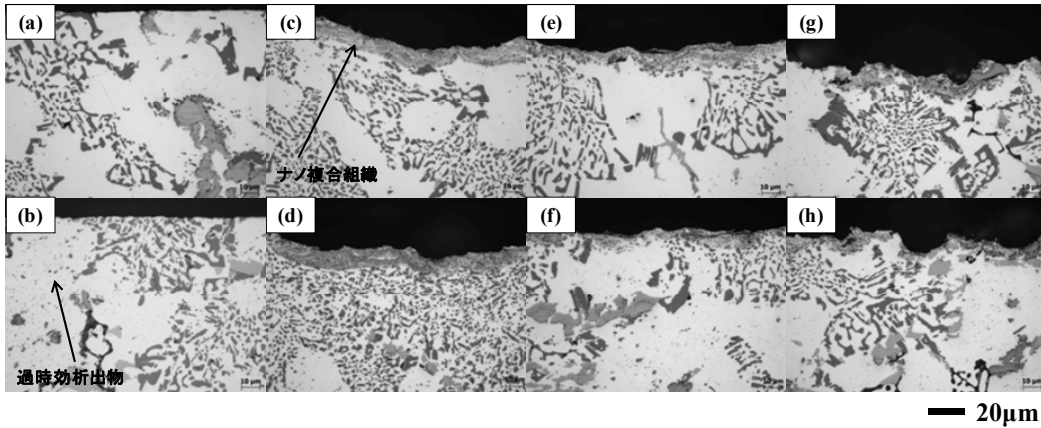


図2 微粒子ピーニングにより形成されたナノ複合組織の573K-100h保持による金属組織の変化 (aとb: 微粒子ピーニング未処理, cとd: 炭素鋼を用いた微粒子ピーニング, eとf: 純ニッケルを用いた微粒子ピーニング, gとh: 純タングステンを用いた微粒子ピーニング 上段: 保持前, 下段 100h 保持後)

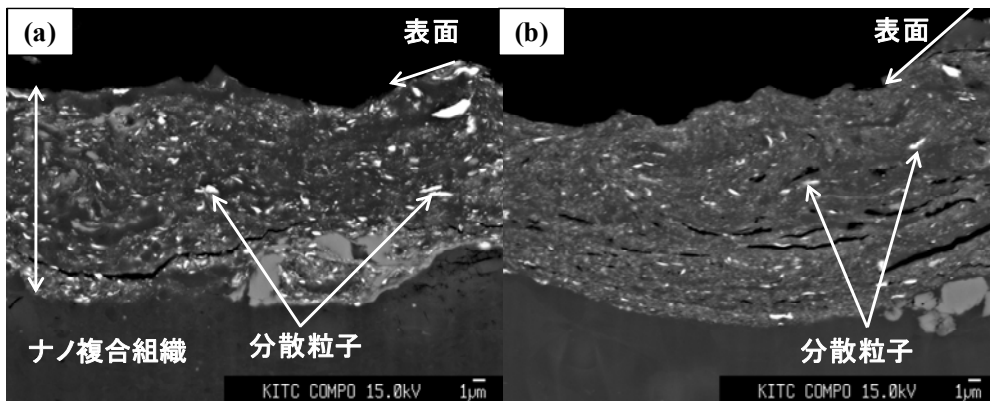


図3 炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理により形成した ナノ複合組織の573K 保持前と 100h 保持後の反射電子像 (a: 保持前, b: 100h 保持後)



保持前と 100h 保持後の試験片の表面近傍の金属組織写真を示す。AC8A-T6 の初期組織 (図 2 (a)) は初晶の $\alpha(\text{Al})$  固溶体, 共晶の $\alpha(\text{Al})$ 固溶体と Si に加えて Al, Cu, Ni および Fe 等からなる複数の金属間化合物により形成されている。AC8A-T6 の強化機構は, T6 処理によって $\alpha(\text{Al})$ 固溶体中に  $\text{CuAl}_2$  や  $\text{Mg}_2\text{Si}$  へ至る準安定中間相が時効析出するためである<sup>3)</sup>。573K で 100h 保持すると,  $\alpha(\text{Al})$ 固溶体内に金属顕微鏡で観察可能な粗大な析出相が観察される (図 2 (b))。このことから, 時効析出した中間相が 573K の過時効により安定相である  $\text{CuAl}_2$  や  $\text{Mg}_2\text{Si}$  へと粗大化し, 強度が低下したものと考えられる。

一方, 図 1 に示すようにナノ複合組織を有する微粒子ピーニング処理材は, いずれも初期硬さが約 HV300 と高強度である。100h 保持後では純タングステンを用いた場合のみ硬さが低下傾向であったが HV250 程度であり未処理材に比べ高硬度を維持している。図 2(d), (f)および(h)に示す 100h 保持後のナノ複合組織は, 図 2(c), (e)および(g)に示す 573K 保持前と比較し, 金属顕微鏡による観察ではほとんど変化していない。

図 3 に炭素鋼粒子を投射した場合に形成されるナノ複合組織の 573K 保持前と 100h 保持後の反射電子像を示す。反射電子像では原子番号が大きい元素ほどコントラストが白く映り, 逆に原子番号の小さい元素は黒く映る像となる。図 3(a)に示す 573K 保持前ではナノ複合組織内部に白く映る微細な分散粒子が観察される。図 3(b)に示す 100h 保持後ではナノ複合組織内部に 573K 保持前と同様に微細な分散粒子が確認された。また, 573K 保持前と 100h 保持後を比較するとナノ複合組織の結晶粒は 100h 保持後も粗大化していない。しかしながら, ナノ複合組織の内部は 100h 保持により分散粒子を除いた領域でコントラストが白く変化しており, 何らかの組織変化が起きていることが示唆さ

れる。さらに透過型電子顕微鏡による詳細な組織解析が必要ではあるが, 微粒子ピーニング未処理材と同様にナノ複合組織内部の $\alpha(\text{Al})$ 固溶体も過時効を起している, あるいは微細な分散粒子がアルミニウムや合金元素と反応することで金属間化合物として析出していると推察している。仮に過時効により $\alpha(\text{Al})$ 固溶体の強度が低下しても未処理材の場合のように HV30 程度の低下であるならばナノ複合組織の硬度低下に与える影響は少ないものと考えられる。また, 金属間化合物が析出した場合でも前述のように準安定中間相で析出しなければ強度の増加に寄与しない。以上のことから前述のようにナノ複合組織には明瞭な結晶粒の粗大化は認められないことから, 結晶粒微細化強化により高い硬さが維持されているものと考えられる。

### 3 結言

鋳造用アルミニウム合金に各種金属微粒子を用いて微粒子ピーニングを施し, 573K における熱的安定性を評価した結果, 以下のことが明らかとなった。

- 1) 微粒子ピーニング処理により形成されるナノ複合組織の硬さは HV300 程度と高強度である。
- 2) ナノ複合組織は 573K-100h 保持後も結晶粒が微細に維持されていることにより, 硬さの大きな低下があまり見られず良好な熱的安定性を示した。

### 文献

- 1) 牛尾英明; 軽金属, 56, 580 (2006) .
- 2) 中村紀夫, 高木眞一; 神奈川県産業技術センター研究報告, 14, 30 (2008)
- 3) 軽金属学会編; “アルミニウムの組織と性質”, 軽金属学会, P.247 (1991)

## Thermal Stability of Nano Composite Structure Formed by Fine Particle Bombarding of Aluminum Casting Alloy

Norio NAKAMURA and Shin-ichi TAKAGI

In this study, we examined thermal stability of nano composite structure formed by Fine Particle bombarding (FPB) in the near surface region of aluminum casting alloy (AC8A-T6) . Vickers hardness of as received AC8A-T6 decreased from HV100 to HV70 after annealing at 573K for 100h. Overaging in the  $\alpha(\text{Al})$  solid solution was considered the reason of the softening. On the other hand, Vickers hardness of the nano composite structure, which exhibited around HV300 initially, still kept high hardness more than HV250 even after annealing at 573K for 100h. Retained high hardness of the nano composite structure was considered to be brought by grain refining strengthen because microstructural observation revealed that almost no grain-coarsening was detected.

# モード展開に基づく振動インテンシティ計測法の開発

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

モード展開に基づく新しい振動インテンシティ計測法について、はりを対象として考察した。本計測法の特徴は、実験モード解析から得られるモード特性を用いて振動インテンシティを求めることである。しかしながら、モード形状誤差や空間微分項を差分で求めることによる誤差が、振動インテンシティの計測精度に与える影響は少なくない。そこで、本研究では、多項式近似を用いてモード形状を補正し、振動インテンシティ計測誤差を低減する計測法を提案し、数値シミュレーションと実験により効果を確認した。

キーワード：振動インテンシティ，モード解析，振動解析，シミュレーション

## 1 まえがき

近年、多くの製品において、静粛性が大きな付加価値となっており、低騒音化が望まれている。しかしながら、振動源での対策は、機械の性能に直接関わるため変更が困難であることが多い。また、音の放射部は、対象となる部位が多岐に渡るため、必ずしも効率的な振動騒音対策に適しているとは言えない。そのため、固体伝搬による機械騒音においては伝搬経路対策、すなわち、振動エネルギーを音響放射効率の低い部分、あるいは、騒音の発生が問題とならない部分へ伝搬させることが、有効な騒音対策手法のひとつとなる。

そこで、著者らは、「単位時間に構造物の単位幅（断面積）当たりを伝わるエネルギー」として定義される振動インテンシティ(Structural Intensity；以下 SI)に着目し、これまでに曲げ SI のモード展開式の導出<sup>(1)</sup>、平板の加振位置の変更による SI 分布の設計例<sup>(2)(3)</sup>、および固有モードとクロスモード関数の関係<sup>(4)</sup>について数値シミュレーションにより検討を重ねてきた。しかしながら、モード展開に基づく SI の計測においては、算出過程に固有モードの微分が含まれるため、固有モード誤差等の影響を受けやすい特徴を有する。そのため、実験から SI を求める際には、計測法の改良が必要となる。

本報では、実験結果を用いて SI を求める手法の第一段階として、一様はりに対し、モード展開に基づく SI の計測法、すなわち、実験モード解析により得たモード特性から SI を評価する手法を提案する。はじめに、SI のモード展開式を導出し、モード展開に基づく SI 計測法を示す。次に、考慮するモードの最高次数および応答計測点数が SI 計測に与える影響について数値シミュレーションを用

いて考察し、計測条件を明確にする。そして、固有モード誤差の影響を低減するために、最小二乗法の多項式近似によって固有モードを補正する手法を提案する。最後に、提案手法の有効性を実験により確認した結果について報告する。

## 2 固有モード計測による SI 計測法

### 2.1 はりの SI のモード展開

正弦波加振時の振幅が  $F$  である加振力が点  $x_F$  に作用する一様はりを考える。SI のモード展開式は次のように行うことができる<sup>(1)</sup>。

$$I = \sum_{m=1}^{N-1} \sum_{n=m+1}^N \beta_{mn} \Phi_{mn} \quad (1)$$

ただし、

$$\alpha_n = \frac{F \phi_n(x_F)}{\omega_n^2 (1 + j \eta_n) - \omega^2} \quad (2)$$

$$\beta_{mn} = \frac{\omega D}{2} (\operatorname{Re}[\alpha_m] \operatorname{Im}[\alpha_n] - \operatorname{Im}[\alpha_m] \operatorname{Re}[\alpha_n]) \quad (3)$$

$$\Phi_{mn} = \Phi_{mn}^{sf} + \Phi_{mn}^{bm} \quad (4)$$

$$\Phi_{mn}^{sf} = \phi_m \frac{d^3 \phi_n}{dx^3} - \frac{d^3 \phi_m}{dx^3} \phi_n \quad (5)$$

$$\Phi_{mn}^{bm} = -\frac{d\phi_m}{dx} \frac{d^2 \phi_n}{dx^2} + \frac{d^2 \phi_m}{dx^2} \frac{d\phi_n}{dx} \quad (6)$$

ここで、 $j$  は虚数単位、 $\alpha_n$ 、 $\beta_{mn}$  は重み係数、 $\omega$  は加振角振動数、 $N$  は考慮するモードの最高次数、 $\omega_n$ 、 $\phi_n(x)$ 、 $\eta_n$  は  $n$  次の固有角振動数、固有モードおよび損失係数、 $D$  は曲げ剛性を表わす。また、 $\phi_n$  は、 $\phi_n(x)$  を略記したものであり、 $\Phi_{mn}$  はクロスモード関数で、せん断力依存成分  $\Phi_{mn}^{sf}$  と曲げモーメント依存成分  $\Phi_{mn}^{bm}$  の和で表わされる。

## 2. 2 モード展開に基づくSI計測法

2.1 節で示したモード展開法を用いて、実験モード解析で得られる固有モード、固有振動数、損失係数から SI を計測する。はじめに、固有モードを有限差分することで式(4)のクロスモード関数を求める。次に、式(3)より重み係数  $\beta_{mn}$  を求める。最後に、クロスモード関数と重み係数の重ね合わせにより式(1)より SI を算出する。

## 3 SI計測における誤差要因

2 章に示したモード展開に基づく SI 計測では、大きく分けて3つの誤差要因が考えられる。

- モデルの応答計測分割数  $M$  に依存する誤差
- 考慮するモードの最高次数  $N$  に依存する式(1)の算出誤差
- 式(5)および(6)の空間微分項算出時に影響を与える固有モード誤差

ここでは、数値シミュレーションを用いて、これらの誤差要因と SI の算出精度の関係について考察する。

### 3. 1 対象はり解析条件

検討に用いるのは、両端単純支持されたアクリル製で矩形断面を有する一様はり（幅 0.025m、板厚 0.01m、

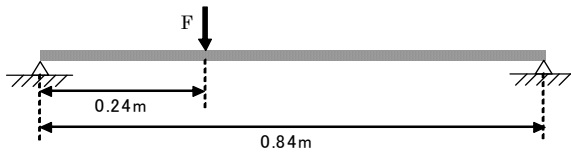


図1 解析に用いた両端単純支持はりモデル

長さ 0.84m、縦弾性係数  $E=5.00 \times 10^9 \text{Pa}$ 、密度  $\rho=1.19 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ）である（図1）。固有モードの左端から 0.24m の点に曲げ方向加振力  $F=1\text{N}$  が作用している場合を考える。ただし、式(5)、(6)における空間微分項は中央差分により求める。また、対象はりの固有角振動数と固有モードは以下によって算出する。

$$\omega_n = \left( \frac{n\pi}{l} \right) \sqrt{\frac{D}{\rho A}} \quad (7)$$

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\rho A l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (8)$$

ここで、 $l, A, \rho$  はそれぞれはりの長さ、断面積、密度を表わす。

### 3. 2 応答計測分割数および

#### 考慮するモードの最高次数の考察

考慮するモードの最高次数  $N$  および応答計測分割数  $M$  と SI の算出精度について考察した。対象はりを計測モード次数  $k=1$  で加振したときの SI ( $M=28, 56, 140$  および  $N=5, 10, 15, 20$ ) の算出結果を図2に示す（実線は厳密解）。考慮するモードの最高次数  $N$  を固定した場合、応答計測分割数  $M$  を増加させても SI の形は大きく変化せず、SI の算出精度は改善しない。一方、考慮するモードの最高次数  $N$  を増加させた場合、SI が厳密解に近づいていくことから、算出精度が向上することが確認できる。ただし、加振位置近傍に関しては、応答計測分割数  $M$  が小さい場合、十分な精度向上は難しい。これは、加振点付近では、SI が急激に変化することに起因している。

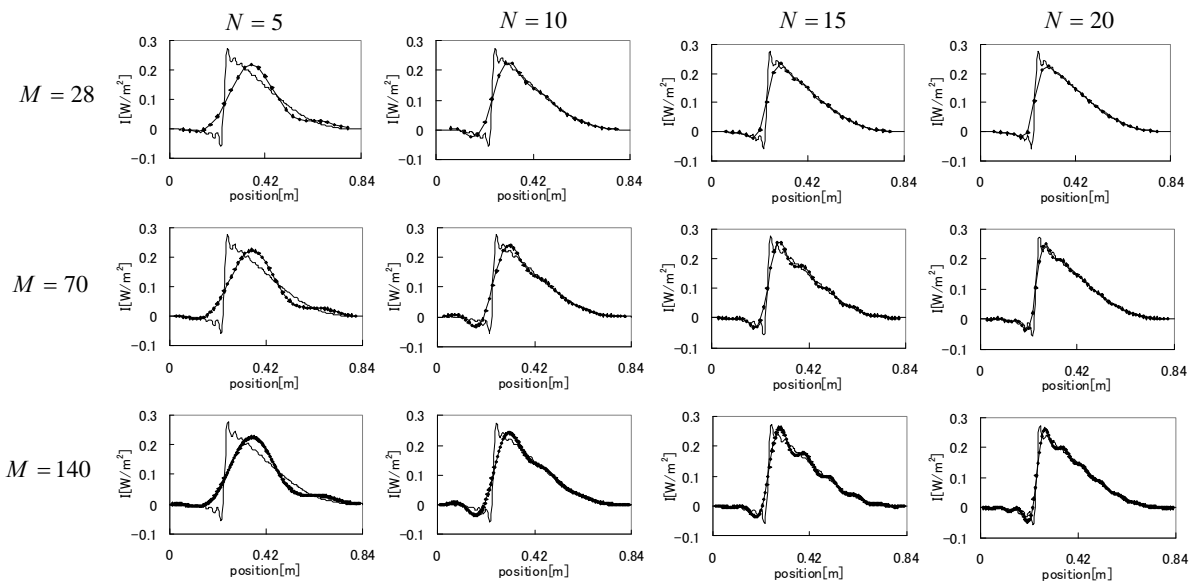


図2 考慮するモードの最高次数( $N$ )および応答計測分割数( $M$ )による SI の変化  
(実線：厳密解 プロット線：提案手法)

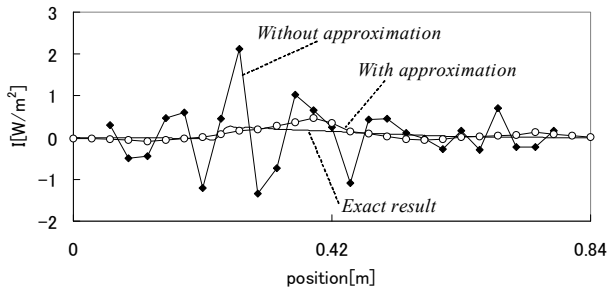


図3 多項式近似の有無によるSIの比較

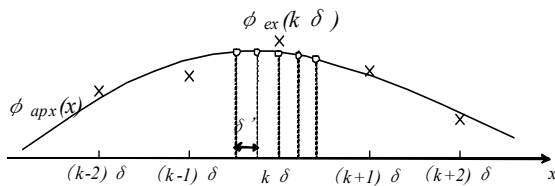


図4 多項式近似の概念図

以上をまとめると、次のことがいえる。

- (a) 系全体に現れる誤差は、考慮するモードの最高次数  $N$  を増加させることで改善される。
- (b) 加振位置近傍に局所的に現れる誤差は、考慮するモードの最高次数  $N$  および応答計測分割数  $M$  の増加により改善される。

### 3.3 固有モード誤差の考察

実験モード解析によって得られる固有モードには、必ず誤差が含まれている。そのため、算出過程に高次の微分項がある影響でSIの計測は困難になると考えられる。そこで、式(7)で求まる固有モードの理論値の大きさに、最大10%のランダム誤差を与えた場合についてSIを算出し厳密解と比較した。考慮するモードの最高次数を  $N=5$ 、応答計測分割数を  $M=28$  とし、計測モード次数が  $k=1$  のときのSI (Without approximation) を図3に示す。SIの流れは把握できず、固有モードに誤差がある場合には、良好な結果を得ることが困難である。SIの算出には、3次までの空間微分項を用いるため、算出点の前後2個ずつ、合計5個のデータが必要となり、この値を有限差分により求めていることが大きな要因であると考えられる。

## 4 多項式近似を用いたSI計測法

実験モード解析によって得られる固有モードには、誤差が含まれているため、計測結果そのままでは、空間微分項の影響で、良好なSIを得ることは難しい。そこで、最小二乗法の多項式近似によって固有モードを補正する手法を検討した。

実験モード解析によって得られた固有モードを最小二乗多項式近似し、さらに、空間微分項を求めるための算出

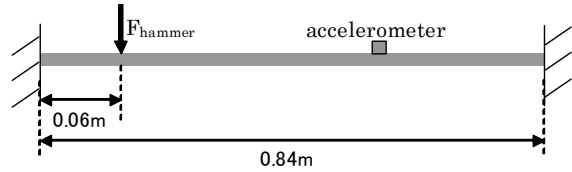


図5 実験モード解析用いた両端固定はりモデル

表1 固有振動数の比較

	experiment	simply supported	fix supported
first degree	29.6	13.2	29.8
second degree	82.2	52.7	82.2
third degree	162.3	118.5	161.1
4th degree	268.4	210.7	266.3
5th degree	402.5	329.2	397.6

点間隔を小さくした上で、SIを算出することを考える。

すなわち、図4に示すように、はじめに実験データ  $\phi_{ex}$  から近似曲線  $\phi_{apx}$  を求める。次に、算出点の近傍で固有モードの近似値を間隔  $\delta$  で5個求める。次いで、得られた近似値を用いて空間微分項を求め、SIを算出する。

近似曲線を求める具体的な方法を次に示す。

- i) 固有モードを半波長ずつに分割する。
- ii) 分割された半波長に含まれるデータを多項式で近似する。

SIの算出には、固有モードの3次導関数を用いることから、近似多項式次数は、4次以上が必要である。また、近似多項式の次数に対し、分割された半波長に含まれる応答計測点数が少ない場合では、近似精度が高すぎるため、固有モードに含まれる誤差が低減されにくいことから、近似多項式の次数は小さいことが望ましい。したがって、本報では、近似多項式次数を4次とする。

本手法を用いて算出した計測モード次数  $k=1$  のときのSI (With approximation) を図3に示す(考慮するモードの最高次数  $N=5$ 、応答計測分割数  $M=28$ )。近似を用いることで、SIの算出精度が向上することを確認した。

## 5 実験による検証

境界条件を両端固定としたアクリル製のはりを対象に、実験モード解析により固有振動特性を抽出し、本手法を適用し、SIを評価する。

### 5.1 モード実験

境界条件を両端固定としたアクリル製のはりを対象とした(図5)。左端から0.06mの位置をインパルスハンマで加振し、応答計測分割数  $M=28$  とする。固有振動数の計測値および両端単純支持と両端固定支持したときの理論値を表1に示す。実験の境界条件は両端固定支持であることを確認した。実験モード解析から得られた1次の固

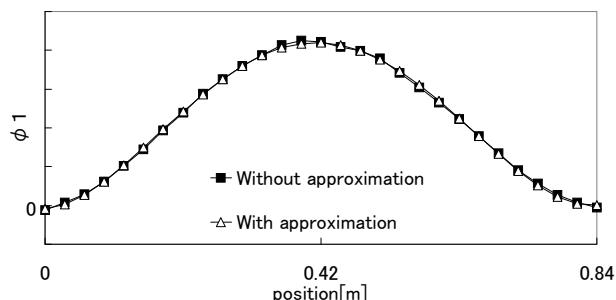


図6 多項式近似による固有モードの補正

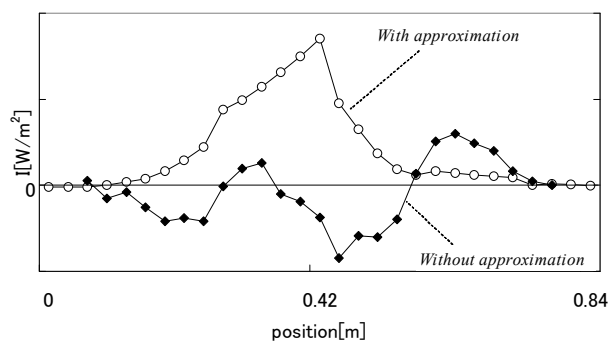


図7 実験モード解析を用いたSI計測

有モードに対して最小二乗法による近似を行った結果を図6に示す。振動の腹の位置近傍において本手法を適用したことによるモード形状の違いが若干あるものの、形状に大きな違いはみられない。それ以外の共振次数においても、モード形状に大きな違いがないことを確認した。

## 5. 2 SI計測

実験モード解析で得られた固有モード、固有振動数に対して、提案手法を適用し、実験による検証を行った。計測モード次数  $k=1$  のときのSIを図7に示す。図6で示したように、固有モードに大きな差は見られないものの、固有モードから算出されるSIは、本手法適用の有無により

大きく異なっている。これは、SIが、固有モードの高次の微分で求められることに起因している。本手法を適用して算出したSIは、図2( $N=5, M=28$ )に近い形状を示すことから、本手法により固有モードの評価誤差の影響を低減可能であることが明らかとなった。

## 6 おわりに

本報では、SIのモード展開に基づく新しいSI計測法について検討し、以下に示す成果を得た。

- 1) 数値シミュレーションにより、モード展開に基づくSI計測法における誤差要因とSI算出精度の関係を定性的に明らかにした。
- 2) 固有モードの評価誤差の影響を低減するため、最小二乗法による多項式近似を用いた補正法を提案した。
- 3) 提案した補正法によって、評価されるSIの精度が向上されることを、数値シミュレーションおよび実験により示した。

今後は、固有モードを補正する手法について、さらに検討を加えるとともに、対象が平板になった場合の本提案手法の適用方法について考察する予定である。

## 文献

- (1) 山崎；日本機械学会論文集C編，73-731，1948(2007)。
- (2) 沼田，山崎ほか；日本機械学会講演論文集，7，101(2008)。
- (3) 岩間，山崎；日本機械学会講演論文集，D&D 2008 CD-ROM 論文集，632(2008)。
- (4) 壺内，山崎；日本機械学会講演論文集，D&D 2007 CD-ROM 論文集，618(2007)。

# Development of a New Measuring Method for Structural Intensity by Using Experimental Modal Analysis

Masamichi KOJIMA, Akinori FUJIYA, Toru YAMAZAKI, Nozomu NUMATA

This paper discusses a new method for structural intensity measurement based on the modal expansion of structural intensity for flexural vibration on beams. The intensity field indicates the magnitude and the direction of vibratory energy flows at any point in a structure. The sensor array which is composed of two or four accelerometers is often used to measure the intensity vector at any point. On the other hand, we had proposed the modal expansion of intensity. The expansion can be used to estimate the intensity field from the modal properties evaluated by the experimental modal analysis. In this paper, we propose a new measurement method for intensity on beam and discuss the detail condition of the method. Then the numerical and experimental demonstrations are carried out to show the usefulness of the proposed method.

# フレキシブルプリント基板材料の湿度条件下における マイクロ波帯伝送特性について

電子技術部 電子システムチーム 土屋 明久  
菅間 秀晃  
櫻井 正己  
日高 直美  
青山学院大学 理工学部 橋本 修

フレキシブルプリント基板(FPC)材料であるポリイミドは高い吸湿率を示し、その複素比誘電率は湿度条件によって変化する。これがマイクロ波帯で使用する伝送線路に及ぼす影響を検討するため、ポリイミド基板を用いて伝送線路を作製し、25°C60%RHの湿度条件下と乾燥条件下の伝送特性を評価した。その結果、マイクロストリップ線路の湿度条件下における透過特性( $S_{21}$ )は乾燥条件下に比べ20GHzにおいて1.3dBの損失を示した。また、差動伝送線路の湿度条件下における差動モードの透過特性( $S_{dd21}$ )は、乾燥条件下に比べ20GHzにおいて約1.0dBの損失を示した。しかし、アイパターン解析により、線路長や信号速度などを考慮すれば湿度の影響によらず高速伝送線路として十分に利用可能であることが確認できた。

キーワード：フレキシブルプリント基板、伝送線路、マイクロ波、複素比誘電率、湿度

## 1 はじめに

近年電子機器の高速化、高機能化に伴い取り扱うデータ量は増え、これに対処するためにPCI-Express、S-ATAなどの高速伝送技術が広く利用されている。この高速伝送技術の利用周波数はマイクロ波帯域に達することから従来のマイクロ波帯域以下の周波数で考慮する必要のなかった表皮効果や誘電損などによる影響がみられ、今後マイクロ波帯を利用するためにはこれらの特性について十分に考慮した設計をすることが必要となる。また、携帯電話などの狭い実装空間を有効に利用する為の技術として利用されているフレキシブルプリント基板(FPC)は今後高周波回路への展開も期待されている<sup>1)</sup>。

このFPC材料として利用されているポリイミドは高い吸湿率を示し、湿度の影響によりマイクロ波帯域において複素比誘電率が変化する<sup>2)</sup>。これまでに我々はポリイミドの湿度条件下における複素比誘電率を測定し、報告している<sup>3)</sup>。この中で評価用の伝送線路に使用したポリイミド基板も測定しており、湿度条件下の複素比誘電率の実部は、乾燥条件下に比べ約5%大きな値を示し、また、湿度条件下の誘電正接は乾燥条件下に比べ10GHzで約3倍大きな値を示すことを報告している。

これがマイクロ波帯で使用する伝送線路に及ぼす影響を検討するため、我々はFPC材料のポリイミドを用いて、プリント基板などで広く利用されているマイクロストリップ線路と高速シリアルデータ伝送で利用されることが多い

差動伝送線路を作製し、湿度条件下における伝送特性を評価した。

## 2 測定

### 2.1 測定試料

図1は湿度条件下における伝送特性の評価をするために作製した2種類の伝送線路の構成について示している。マイクロストリップ線路は特性インピーダンスが50Ωとなるように、差動伝送線路は差動インピーダンスが100Ωとなるように設計しており、また、線路の導体表面部分には導体保護用にカバーレイが付けられている。

### 2.2 測定方法と手順

上記の伝送線路の測定方法として、4ポートベクトルネットワークアナライザ(アジレントテクノロジー製E8363B+SパラメータテストセットN4420B)に基板の伝送特性測定用プローバシステム(カスケードマイクロテック製)を取り付け、それにPLTS(アジレントテクノロジー製物理層テストシステム)を用いて周波数10MHzから20GHzまでのシングルエンド及び差動のSパラメータを測定した。ここで、測定する伝送線路に異なる湿度条件を与える手順について述べる。はじめに、室内に保存してあった測定試料を乾燥した状態とするため、測定試料を120°Cの電気炉に入れて真空状態で24時間加熱し、その後、室温まで冷却し、この条件を条件Aとした。この時に測定試料を電気炉から取り出して室内に放置すると吸湿してしまうため、十分に乾燥させたシリカゲルを入れた容

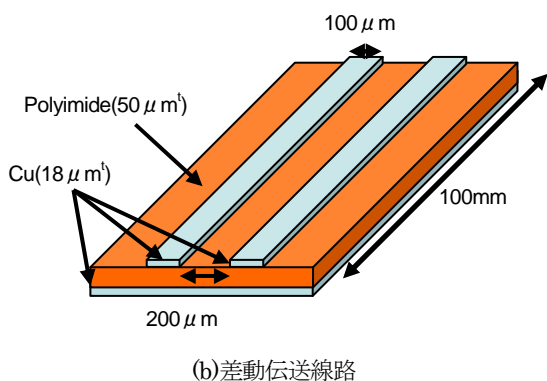
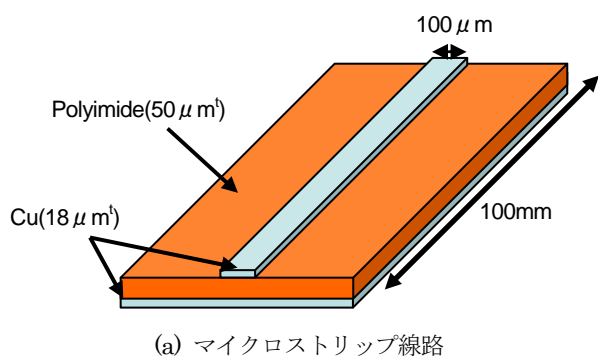
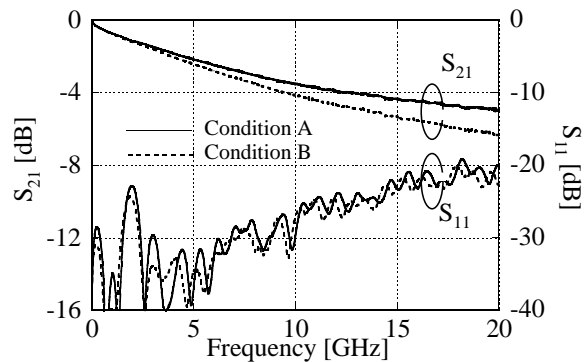


図1 伝送線路の構成

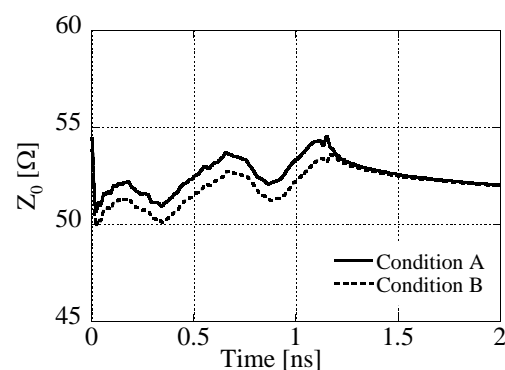
器内に保存した。次に、条件 A から湿度条件を測定試料に与えるために 25°C、60%RH に設定した恒温恒湿槽内で 24 時間放置し、この条件を条件 B とした。これら二つの条件を測定試料に与え、各条件下の伝送特性を評価した。

### 3 測定結果

前節の複素比誘電率の測定結果を踏まえて、図2はマイクロストリップ線路の各湿度条件下での反射( $S_{11}$ )及び透過( $S_{21}$ )特性と特性インピーダンス( $Z_0$ )の測定結果を示している。反射透過特性の測定結果に着目すると、 $S_{11}$  は各条件ともに全ての周波数で-20dB 以下と小さく、条件による差は見られなかった。一方、 $S_{21}$  の条件 A と条件 B の差は 3GHz 以下で見られなかったが、3GHz 以上から見られるようになり、条件 B は条件 A に比べ 10GHz において 0.6dB、20GHz において 1.3dB の損失を示した。この  $S_{21}$  の差は  $S_{11}$  を考慮すると、反射によるのではなく伝送線路上での損失であり、複素比誘電率の変化によるものであると考えられる。さらに、特性インピーダンスの測定結果に着目すると、条件 B の特性インピーダンスは、条件 A に対し、線路上で約 1Ω 小さな値を示した。この特性インピーダンスの減少の原因は複素比誘電率の上昇によって線路の容量成分が増加したことによるものと考えられる。このようにポリイミド基板をマイクロストリップ線路として



(a) 反射透過特性



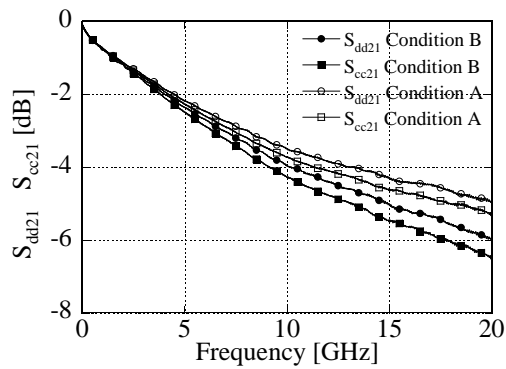
(b) 特性インピーダンス

図2 マイクロストリップ線路の湿度条件下における伝送特性

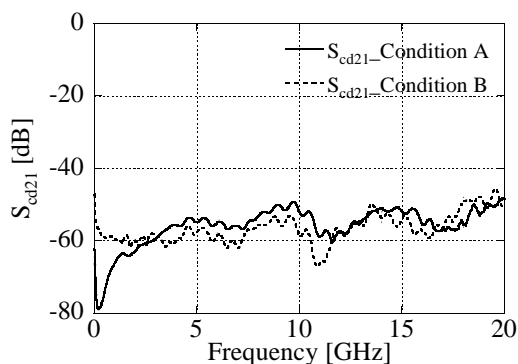
用いた場合の湿度の影響を定量的に確認できた。

次に差動伝送線路の伝送特性について述べる。通常、差動伝送線路の伝送モードには二つのモードがあり、隣接する二つの線路の電圧の位相が同相の場合は同相モード、二つの線路の電圧の位相が逆相の場合は差動モードである。通常、高速伝送線路として利用する場合は差動モードを用いている。この二つのモードの電磁界分布において、差動モードの電界は、隣り合う線路間で相互に結合するため二つの線路間に集中し、同相モードの電界はグラウンドとの間に集中する。このため基板の誘電率の変化によって受ける影響も各モードによって違いを示すと考えられる。

図3は各条件における差動伝送線路の差動モードの透過特性( $S_{dd21}$ )と同相モードの透過特性( $S_{cc21}$ )と差動モードから同相モードへの変換量( $S_{cd21}$ )の測定結果を示している。まず、 $S_{dd21}$  に着目すると、3GHz 以下で各条件による差はみられなかったが、条件 B は条件 A に比べ 10GHz において 0.5dB、20GHz において 1.0dB の損失を示した。ここで、 $S_{cc21}$  と  $S_{dd21}$  を比較すると、条件 A の差異は 20GHz において 0.3dB であったのに対し、条件 B の差異は 0.5dB であった。このことから、湿度の影響によって



(a)各モードの透過特性



(b)差動モードから同相モードへの変換量

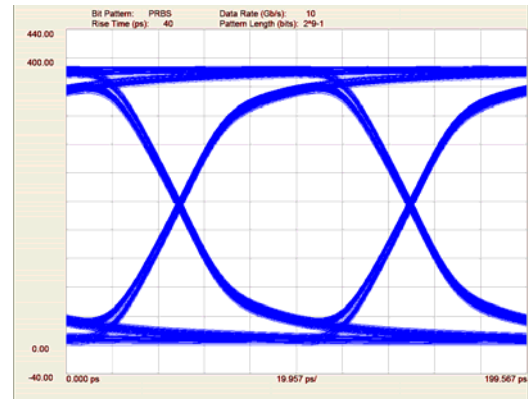
図3 差動伝送線の湿度条件下における伝送特性

各モードとも伝送損失が大きくなり、また、伝送モードによりその影響に差が現われる事が確認できた。次に  $S_{cd21}$  に着目すると、条件 A と条件 B は共に -40dB 以下と小さな値を示しており、また、差異はほとんど見られなかった。この事から、湿度によって差動線路内に線路間の不均一や雑音の原因となる同相モードを生じる事が十分に少ないものと確認できた。

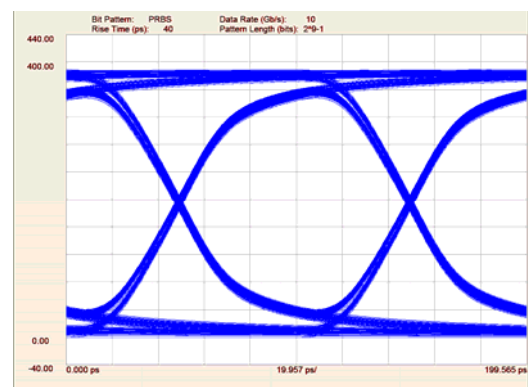
## 4 考察

これらの測定結果より、実際に伝送特性に与える湿度の影響について検討してみる。高速伝送線路として利用する場合、送信側から送った波形が、受信側でどのようになっているのか評価する必要がある。そこで、伝送減衰量や位相差など実際の波形から判断する方法として、測定した S パラメータから計算したアイパターンを解析した。

差動伝送線の差動モードの伝送特性から計算した各条件におけるアイパターンを図4に示す。このアイパターンの伝送する信号の条件は(ビットパターン;PRBS, データレート;10Gbps, 立ち上がり時間;40ps, パターン長;2<sup>9</sup>-1)とした。この条件 A と条件 B のアイパターンを比較すると、両者ともに開口部分が十分であり、各条件の波



(a)条件 A のアイパターン



(b)条件 B のアイパターン

図4 各条件におけるアイパターン

形に差はほとんどみられなかった。このことから今回作成した 100mm の伝送線路は約 10Gbps 程度の信号であれば湿度条件によらずに伝送可能であると考えられる。

以上の考察から、ポリイミドを用いた FPC は湿度による影響を受けるが、線路長や信号速度などを考慮すれば湿度の影響によらず高速伝送線路として十分に利用可能である。

## 5 まとめ

FPC 材料ポリイミドを用いて伝送線路を作製し、湿度条件下における伝送特性を評価した結果、マイクロストリップ線路の湿度条件下における透過特性( $S_{21}$ )は、乾燥条件下に比べ 20GHz において 1.3dB の損失を示した。また、差動伝送線の湿度条件下における差動モードの透過特性( $S_{dd21}$ )は、乾燥条件下に比べ 20GHz において約 1.0dB の損失を示した。これらの測定結果を用いて高速伝送線路として利用した場合について検討し、その影響についてアイパターンを用いて解析した結果、線路長や信号速度などを考慮すれば湿度の影響によらず高速伝送線路として十分に利用可能であることを確認した。

今後は湿度以外の外部環境の影響について、複素比誘電



率及び伝送特性を検討する予定である.

## 文献

- 1) 山田幹也 ; “フレキシブルプリント基板(FPC)の業界動向と将来の展望,” 実装技術ガイドブック 2008, 工業調査会, pp.16-22, (2008).
- 2) K. Fukunaga, S. Kurahashi ; “Influence of water absorption on high frequency characteristics of insulation layers of printed circuit boards,” IEEJ Trans. Electrical and Electronic Engineering, 2, 596, (2007).
- 3) 土屋, 菅間, 櫻井, 日高, 橋本 ; “マイクロ波帯におけるフレキシブルプリント基板材料の湿度条件下における複素誘電率とその伝送特性”, 信学会論文誌 C, J93-C, 189 (2010).

# Evaluation of Transmission Characteristics on Relative Humidity for Flexible Printed Circuit Board in Microwave Band

Akihisa TSUCHIYA Hideaki SUGAMA Masami SAKURAI Naomi HIDAHA  
and Osamu HASHIMOTO

We evaluated transmission characteristics of microstrip line and coupled microstrip line fabricated with Polyimide films in relative humidity and drying condition at the frequency range from 10MHz to 20GHz . As a result, transmission loss of microstrip line in 25°C and 60%RH increased by 1.3dB at 20GHz compared to drying condition. On the other hand, transmission loss of coupled microstrip line in 25°C and 60%RH increased by 1.0dB at 20GHz compared to drying condition . We will discuss influence of relative humidity on transmission loss of microstrip line.

# 機能安全ファンクションブロックの状態遷移及びその解析

電子技術部 生産システムチーム 宮澤以鋼  
長尾達明

生産システム分野における安全関連の規格については既に多く制定されており、筆者らはこれらをサーベイしその結果については既に報告した。今までは、問題点の一つとして、機能安全ファンクションブロックの検証手法が確立されていないことを指摘してきた。本稿では、まず、機能安全ファンクションブロックについて詳細に考察し、並列性を有するハレル状態遷移図を用いて表現することについて提案する。さらに、そのファンクションブロックの状態遷移図の検証手段としてペトリネットへの変換方法を説明し、ペトリネットモデルによるその構造特性を解析することについて論じる。さらに、機能安全ファンクションブロックの一般形を具体例として取り上げ、本手法の正当性を主張する。

キーワード：PLC、機能安全、ファンクションブロック、ハレル状態遷移図、ペトリネット

## 1 はじめに

生産システム分野における安全関連の規格については既に多く制定されており、筆者らはこれらをサーベイし本研究報告の前号にその結果について報告した<sup>1)</sup>。また、安全に関する認証は一般に製品やシステムそのものに対して行われ、制御システムのように内部のソフトウェアがプログラマブル（可変）である場合はその認証が難しくなる傾向にあるとも指摘した<sup>1)</sup>。

プログラマブルロジックコントローラ（PLC: Programmable Logic Controller）使用のシステムの場合は、その制御ソフトウェアが可変であるが、その認証については PLCopen という団体で定めたファンクションブロック（FB: Function Block）を用いることが提唱されている<sup>2)</sup>。既に一部では安全ソフトウェアを提供しそのための自己認証も行われている<sup>3)</sup>。

しかし、前稿では、問題点の一つとして、機能安全 FB の検証手法が確立されていないことを指摘しておいた。本稿では、まず、機能安全 FB について詳細に考察し、並列性を有するハレル状態遷移図（Harel State Chart）を用いた表現について述べる。さらに、その FB の状態遷移図の検証手段としてペトリネット（PN: Petri Net）への変換方法を説明し、PN モデルによるその構造特性を解析することについて論じる。

## 2 機能安全 FB の状態遷移

### 2.1 機能安全 FB の状態遷移の表現

機能安全 FB の具体例については文献を参照されたい<sup>1)2)</sup>。機能安全 FB を作成するためには、図 1 に示すように一般的な FB の状態遷移図が定義されている。この一般的な状

態遷移図はいわゆる一般形であり、実際の機能安全 FB の状態遷移はこれに従って作成する必要がある<sup>4)</sup>。

この状態遷移図は三つの部分に分かれている。上段では FB は作動しておらず、安全な状態にあり、すなわち、安全出力は FALSE（偽）である。中段では FB が作動し安全な状態にあり、安全出力は FALSE である。下段では FB は動作中で通常の状態にあり、安全出力は TRUE（真）である。

また、この状態図の上の破線は、非活性（非作動）状態 FB から活性（作動）状態 FB への遷移を示す。下の破線は、FB の安全状態（安全出力は FALSE）から非安全状態（安全出力は TRUE）への遷移を示す。さらに、同時遷移の場合の優先順位は小さい円に囲まれた数字で表示され、0 が最優先となる。

状態を示す円には、状態の名称と 16 進数の診断コード（DiagCode）が記載され、詳細については文献 2)・3)を参照されたい。また、起動直後は Idle 状態となり、Init 状態を介して実際の動作の状態に遷移していく。非活性（NOT Activate）の入力に対して、その入力だけは優先順位が 0 であるため、いかなる状態からも Idle 状態へと遷移する。また、これはすべての状態に対して設けられる遷移であるため、状態遷移図の表現の簡潔さのために、具体例の非常停止 FB<sup>1)</sup>でも見られたように一般の機能安全 FB においては明示しないこととなっている。同様な理由で出力も明記されておらず、別途各状態における出力を FB の仕様として記述する必要がある。本稿では、状態遷移の構造に着目し、そのモデル化と解析について論じるもののため、これらの詳細については特に触れないこととする。

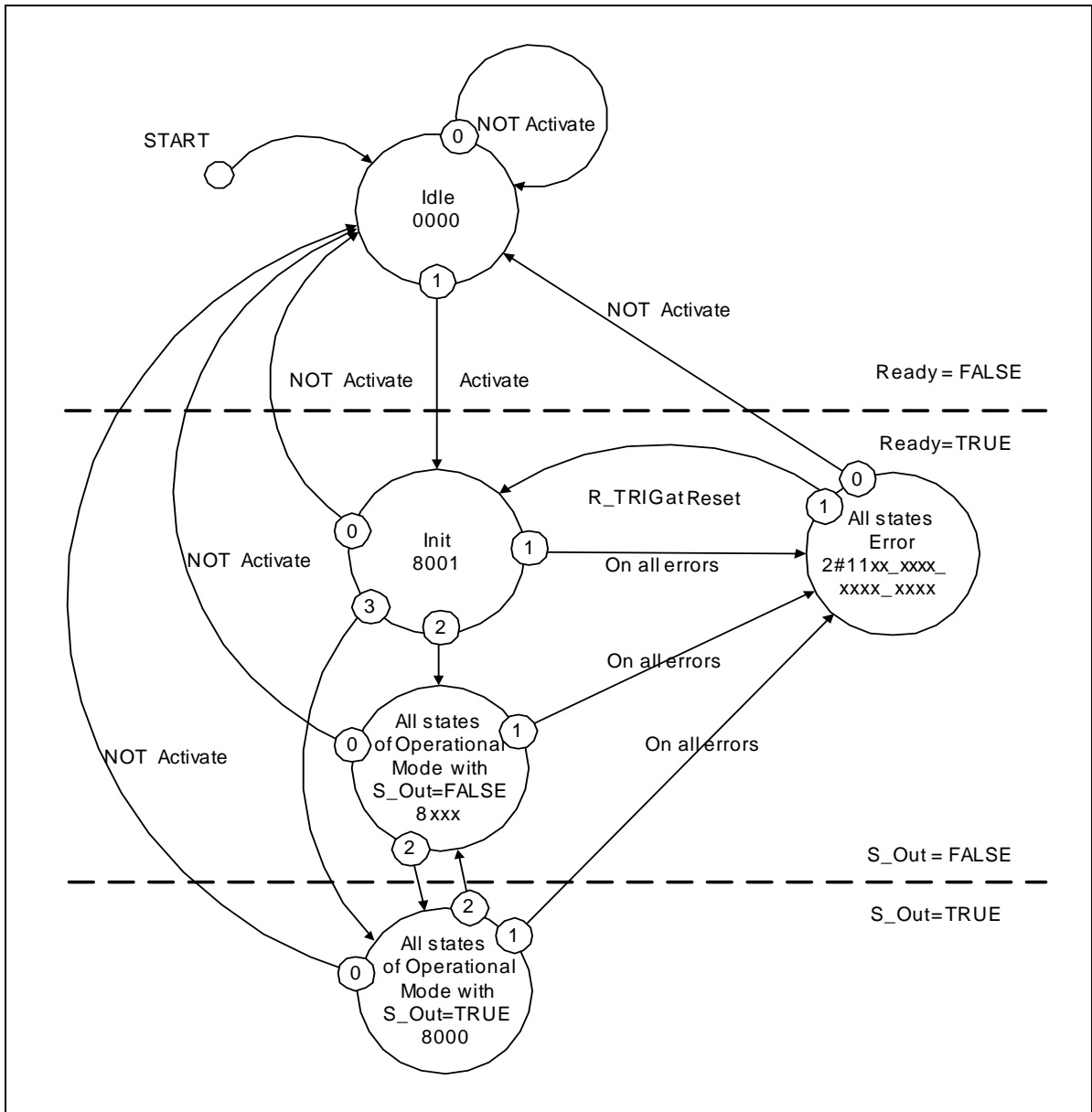


図1 機能安全 FB の状態遷移図の一般形

## 2. 2 機能安全 FB の状態遷移図の特徴

図1は機能安全 FB の状態遷移図の一般形で、PLCopen の仕様書の提供する標準機能安全 FB の挙動はすべてこの状態遷移図に基づいて規定されている<sup>2)</sup>。また、PLCopen の仕様書の指針によれば、ユーザーも実際の機能安全 FB を作成するときはこの状態遷移図に従って FB の挙動を規定するべきとしている。したがって、本稿では、この一般形の状態遷移図を対象として表現のモデル化と解析について述べる。

### 2. 2. 1 状態遷移図の三段構成

ここでは、まず、この状態遷移図の特徴を抽出し、後にその特徴についてモデル化や解析の手法について考える。この一般形の状態遷移図は、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。この特徴的な表現方法は、機能安全 FB の表記を統一し、安全に関する記述を統一するものである。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。

### 2. 2. 2 待機状態と初期状態の区別

次の特徴としては、FB 起動直後の状態として待機 (Idle) 状態、FB が活性化した直後は別の初期 (Init) 状態が定義されたことである。また、NOT Activate という入力は最高の優先順位 0 を持ち、どの状態もこの入力によって Idle 状態に遷移することである。安全の観点から、

いわゆる普通の状態遷移と大きく異なり、どの状態においても、機能安全 FB が正常に動作できなくなったりあるいは動作を中止させる必要があったりするとき、FB の状態を起動直後の待機状態に戻す必要がある。そうでない場合、すなわち、Activate の場合は FB のホームポジションとして Init 状態が定義されており、FB の基本挙動はこの Init 状態から考えればよい。すなわち、FB の基本的な動作を検証するためには、初期状態から出発して行えばよいことになる。

### 2. 2. 3 優先順位の導入

三つ目の特徴としては、優先順位が定義されていることである。一般の状態遷移図は有限オートマトンの図的表現として規定され、有限オートマトンはさらに決定性有限オートマトンと非決定性有限オートマトンに分けられる。決定性有限オートマトンは、各状態においてその考えられるすべての入力に対して次に遷移する状態が一意的に決定できるオートマトンである。非決定性有限オートマトンは次に遷移する状態が一意的に決定できない入力が存在するものである。しかし、一般に非決定性有限オートマトンは決定性有限オートマトンに変換するアルゴリズムが存在していることも知られている。

図1の状態遷移図は非決定性有限オートマトンの表現法を取っているが、決定性を持たせるために遷移条件に優先順位が導入された。このため、一般のステートマシンとして動作させるのに、優先順位を処理するメカニズムを用意する必要がある。

### 2. 2. 4 FB の動作シーケンス

機能安全 FB は三段構成となっているが、動作自体は中段と下段で行われる。動作シーケンスとしては、状態 Init より出発して、状態 All states of Operational Mode with S\_Out=FALSE (States(F)と略す。)に遷移し、States(F)状態で各種入力を待つことになるが、入力などが無い場合は Init より直接状態 All states of Operational Mode with S\_Out= TRUE (States(T)と略す。)に遷移することもできる。正常の場合は、Init あるいは States(F)より状態 States(T)に遷移し、必要な安全出力を行い、その後は States(T)と States(F)との間の往復となる。異常の場合はどの状態からも 0 に次ぐ優先順位 1 で状態 All states Error (States(E)と略す。)に遷移し、エラー処理を行ってから再び Init に戻る。

## 3 ハレル状態遷移図による表現

図1における優先順位 0 の遷移条件による遷移は明らかに冗長な表現となっている。仕様書<sup>2)</sup>ではこの冗長さを避けるために、優先順位 0 の遷移は暗黙の表現とし、実際の状態遷移図には明記しなくてもよいということにして

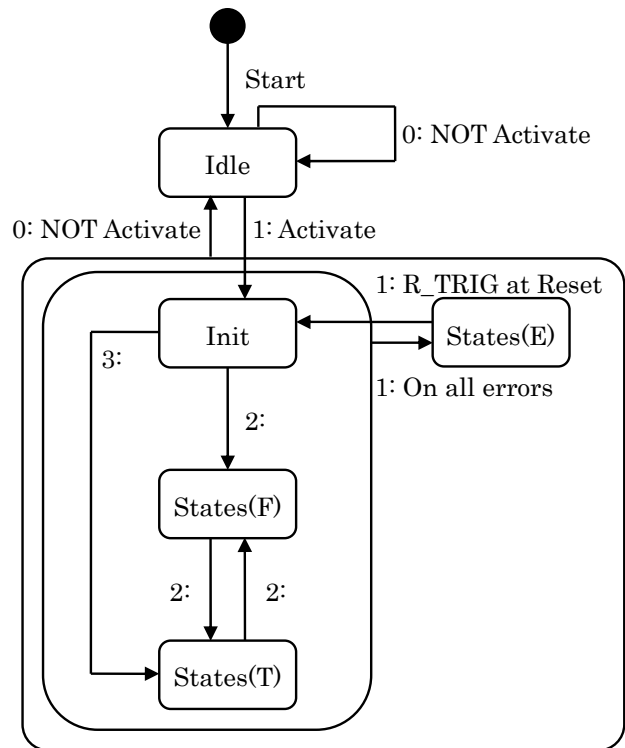


図2 ハレル状態遷移図による表現

ある。しかし、明記されなければ、視覚的に不自然で、さらに常に暗黙にあることを前提にして思考しなければならず、ユーザーにとっては負担になる。これを解決するためには、ハレル状態遷移図<sup>3)</sup>による図2の表現を提案する。

図2においては、塗りつぶされた円は Start を意味し、四角形は状態、矢印の線は状態の遷移を表す。また、遷移条件にある数値は優先順位であり、数値のコロンの後ろには実際の遷移条件が記入される。状態はさらに3つのレベルに分けられており、それぞれがハレルの表現法に従って、遷移条件が成立すれば、四角形に含まれるすべての状態が次の状態へと遷移する。例えば、優先順位 0: NOT Activate が成立すれば、Init, States(F), States(T), States(E)のどの状態が活性になっているかにかかわらず、状態 Idle に遷移することになる。優先順位 1 についても同様なことがいえる。

ハレル状態遷移図のメリットとしては、まず状態遷移の表現が簡潔明瞭になったことである。実際に FB の実装を行う者にとっては、状態をレベル分けにしたことで、FB のアルゴリズムの設計は異なるレベルの状態に対してそれぞれ行えばよいことになる。

また、表現が簡潔明瞭になっただけでなく、実際の FB の検証もこの情報が利用できる。例えば、2.2.4 で述べた動作シーケンスの検証を考えた場合、正常な動作はもっとも下位のレベルの状態、Init, States(F), States(T)において正しい動作シーケンスが存在するかどうかを検証すればよい。さらに、異常な動作まで考えれば、これらを含む

より上位の状態（2番目に大きい四角形）に状態 States(E)を加えてエラー処理の動作シーケンスを検証することになる。

## 4 PNによる解析

### 4.1 PNモデル導入の必要性

ハレル状態遷移図は表現上簡潔になっているが、表現されている対象（この場合はFB）の挙動があくまで有限オートマトンによって決定される。対象の持つ性質、特に構造についてはそれによって導き出されるものではない。一方、状態遷移図を包含する表現法としてはPNモデルがあり、PN理論によれば、状態遷移図の分割やその性質の判別など対象の挙動解析が可能となる<sup>6)</sup>。また、PNモデル自体はシステムのコンカレント性質を表すことが知られているので、ハレル状態遷移図の並列状態を表現し解析することもできる。

### 4.2 PNによるモデル化

まず、PNの表現について簡単に述べる。PNは2種類のノード、状態を表すプレースと遷移条件を表すトランジション、及びこれらのノードを結ぶ遷移を表すアーク（有向枝）から構成される。簡単のために次のように図式化したものを用いる。

PNは、 $PN = (P, T, E)$ として定義される。 $P$ はプレースの有限集合、 $T$ はトランジションの有限集合、 $E$ は $P$ から $T$ へのアークと $T$ から $P$ へのアークの集合である。活性化された状態を表すためには、プレースの中に塗りつぶされた円、●を入れ、これをトークンと呼ぶ。

状態遷移図をPNに変換する場合は、単純に状態をプレース、遷移条件をトランジション、遷移を表す矢印の線を現在の状態を表す前置プレースからトランジション、さらにそのトランジションから次に遷移する状態を表す後置プレースへの2本のアークに置き換えればよい。トークンはトランジションの発火（遷移条件の成立）によって、前置プレースから後置プレースに移動する。

しかし、遷移条件には優先順位が付いているが、PNでいえばトランジションの発火の競合に発火優先権を設定することである。ここでは問題を簡略化するためにPLCの言語表現の一つ、シーケンシャルファンクションチャートに従って、優先順位を直接付与するか、上から下、左から右への優先権の設定方法を用いる。機能安全FBの場合は優先順位が明記されるので、トランジションの発火にそのまま使用することもできる。

### 4.3 PNによるモデル化の例

ここで、簡単のため、図2の最下位レベルにある状態を含んだ部分状態遷移図をPNの表現に変換したものを図3に示し、その解析方法について述べる。

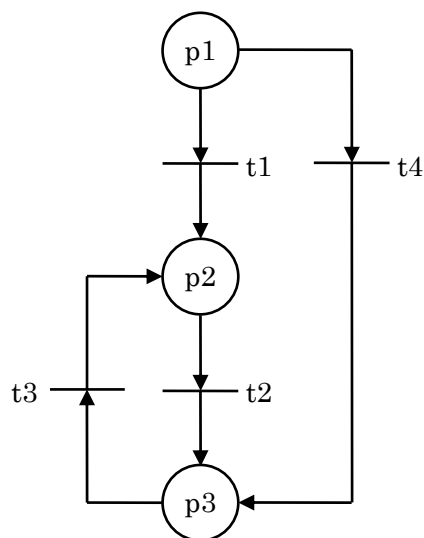


図3 図2の最下位レベルの部分状態遷移図のPN

表記上は便宜のために、プレースとトランジションに番号をつけておいた。具体的な対応関係は、 $p1 = \text{Init}$ ,  $p2 = \text{States(F)}$ ,  $p3 = \text{States(T)}$ であり、さらに、 $t1 = \text{Init}$ から $\text{States(F)}$ への、 $t2 = \text{States(F)}$ から $\text{States(T)}$ への、 $t3 = \text{States(T)}$ から $\text{States(F)}$ への、 $t4 = \text{Init}$ から $\text{States(T)}$ への遷移条件ということになる。 $t1$ と $t4$ は発火競合となっているが、ここで図2の配置と異なり、 $t4$ を $t1$ の右側に配置することによって、 $t1$ に発火優先権を与えている。

### 4.4 PNによる解析の例

ここでは、図3における解析例を示す。解析方法としては、代数的な計算によってPNの構造を解析する手法を用いる<sup>7)</sup>。理論の詳細は省略するが、トランジションインバリエントを算出することによって、構造的な性質を判別する。

まず、プレースとトランジションの関係を行列で表す。プレースからトランジションへの入力は次の行列 $B^-$ となり、入力行列という。次に、トランジションからプレースへの出力は次の行列 $B^+$ となり、出力行列という。

$$B^- = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad B^+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

この二つの行列から次の $B$ という接続行列を得る。接続行列はプレースとトランジションの接続関係を示す。

$$B = B^+ - B^- = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

この行列 $B$ はランクが2であり、二つの構造を持っていることを意味する。 $B$ のトランジションインバリエント $BT=0$ を計算するために具体的にその基本解を求めると、

(0, 1, 1, 0) と (-1, -1, 0, 1) の二つが得られた. 文献 7) によれば, 一つ目の基本解は t2 と t3 がサイクル構造, 二つ目の基本解は t1, t2 対 t4 で並列構造となっていることがわかる.

2.2.4 で考察した正常時の動作シーケンスはこの PN の解析によって得られたことを意味する. すなわち, t2 と t3 のサイクル構造からは, t2 と t3 の発火 (動作) の繰り返しは周期的に (サイクル) になっていること, t1, t2 対 t4 で並列構造からは, p1 (Init) から p3 (States(T)) への遷移ルートは並行して t1, t2 ともう一つの t4 が存在していることがわかる.

## 5 おわりに

本稿では, 機能安全 FB の状態遷移について詳細に考察し, その表現をより簡潔に表すためにハレル状態遷移図の使用を提案した. このため, 実際の機能安全 FB の一般形についてその表現方法を示した. さらに, 状態遷移を解析するためには PN によるモデル化を導入し, 機能安全 FB の一部を実際に PN の表現に変換し, トランジションインバリエントを計算することによってその構造が算出でき, また, この構造は実際の動作シーケンスと合致していることも示した.

ハレル状態遷移図は視覚的に優れているため, 実際の使用者にとってはメリットが大きい. そのため, ハレル状態遷移図は見るためにシステムの外に示す道具として活用できる. 一方, 状態遷移の構造解析は PN が優っているの

で, システムの中で状態遷移の判別に使用できる.

本稿では, 機能安全 FB の一般形について PN 理論の適用可能性を示したので, これからは実際の標準機能安全 FB などについても適用して, さらに, 一般の機能安全 FB についても検討しその有用性を示していきたい.

## 文献

- 1) 宮澤以鋼, 長尾達明; “機能安全ファンクションブロックの検証に関する考察”, 神奈川県産業技術センター研究報告, **15**, 28-32 (2010)
- 2) PLCopen; “Technical Specification Part 1: Concepts and Function Blocks”, TC5 (Safety Software) (2006)
- 3) [http://www.plcopen.org/pages/tc5\\_safety/](http://www.plcopen.org/pages/tc5_safety/)
- 4) PLCopen Japan; “セーフティソフトウェア技術仕様書 第1部: 概念およびファンクションブロック Version1.0”, PLCopen Japan Safety-WG (2010)
- 5) David Harel; “Statecharts: A visual formalism for complex systems”, Science of Computer Programming, North-Holland, **8**, 231-274 (1987)
- 6) 宮澤以鋼, 関口隆; “プレースインバリエントによるペトリネットの分割とネット性質の判別”, 計測自動制御学会論文集, **32-6**, 930-937 (1996)
- 7) 蔡以鋼, 関口隆, 田中春樹, 引地正則, 丸山吉晴; “ペトリネットの構造解析と計数プレースの付加法”, 計測自動制御学会論文集, **29-12**, 1458-1464 (1993)

# State Transition and Analysis for Functional Safety Function Blocks

Iko MIYAZAWA and Tatsuaki NAGAO

A large number of international standards related to safety in the manufacturing system field have been published. The authors have already surveyed them and reported on the results of the survey. Functional safety function blocks of PLCopen spread in the applications of Programmable Logic Controllers. It has been being pointed out that the validation methodology of functional safety function blocks has not been established up to now as one of the problems. In this paper, we consider the functional safety function blocks in detail at first of all, and propose the representation of the state machine of function blocks using Harel state chart. In addition, we discuss the method to translate state machine to Petri net, and analyze the structure characteristics based on the Petri net model. The general form of the function safety function block is taken up as a concrete example, and it insists on the validity of the technique for that.

# 粒度分布のある付着性粉体の詰まり方に関するスケーリング則

化学技術部 材料化学チーム 津留崎 恭一  
横浜国立大学 工学府 松井 俊樹  
横浜国立大学 工学研究院 白崎 良演

近年、粉体を閉じた空間に押し込めたときの詰まり方がジャミング転移の一例として精力的に調べられている。球状の粉体を押し込めていくと、体積分率 $\phi$ がジャミング密度と呼ばれる閾値 $\phi_c$ 以上で平均近接粒子接触数 $Z$ が $\phi$ の増加と共に $Z - Z_c \propto (\phi - \phi_c)^\beta$ というスケーリング関係式に従って増えることが知られている。但し、この結果は単純な粒径分布を与えた系についてであった。一方、ランダムな粒度分布がある粉体系については、これまで研究がなされてこなかった。本研究では、付着性粉体にガウシアン型の粒径分布を与えたときに、分布幅 $\sigma$ を広くすることによって $\phi$ と $Z$ の関係式がどのようになるかをシミュレーションによって調べた。この結果、 $Z - Z_c^* \propto (\kappa\phi - \phi_c^*)^{\beta^*}$ という新しいスケーリング則が成り立つことが分かった。ここで、 $\kappa$ は付着力に依存するスケーリングパラメタであり、付着力がなければ1となる。両者は類似のスケーリング則を示すが、 $\beta^*(\sim 5.3) \gg \beta(\sim 0.5)$ であることから、物理的な意味は全く異なる。本研究で調べるのは、粒度分布がある粉体系のランダムパッキング状態が $\sigma$ を変えることによってどの様になるかである。

キーワード：付着性粉体、粒度分布、詰め方、スケーリング則

## 1 はじめに

粒子を狭い空間にどれだけ詰めることができるかという問題は、様々な分野で長い間議論されてきた。金属、セラミクス、ガラス、プラスチックなど大部分の工業材料は粉体（粉末）を固めて作る。土木工学では、建築物の基礎を作るために土を固める作業（締固め）が重要な研究課題である。また、球状の果実や米などを輸送する際には、できるだけ多くの作物をコンテナに詰め込むことがコスト削減のために重要である。考えるスケールは、 $10^{10} \sim 10^1$  [m]と幅広い。

最も簡略化した問題としては、“閉じた空間に半径が一定の球を詰めたときの最大密度は幾つか”がある。形が変形せずお互いに重ならないという条件（ハードコア条件）の下では、2次元では最密の充填構造が六方格子結晶で体積分率が0.9069となることが、Gaussによって証明された(1831年)。同様に3次元中では、Keplarによる“3次元における同じ粒径の球は74%以上詰め込むことはできない”という予想(1611年)が古くから知られていたものの、最終的な結論が得られたのはつい最近のことである(Hales:1998年)。以降、本論文では2次元の円状の粉体の詰まり方に注視する。

一般的には、球状の粒子を適当に箱の中に詰めていくと、最密充填構造をとることはできない。これは、ある閾密度以上では構造緩和の特徴的時間が指数関数的に増大してしまうためであり、物理的にはジャミング転移として知られ

ている現象である。結晶構造をとらずにランダムな配置をもつ最密な充填構造をランダムパッキングと呼ぶ。

ジャミング転移については、ここ10年程の間に、著しく研究が進んだ。結果のみ簡単に述べると、粉体を圧縮したときの体積分率 $\phi$ と平均近接粒子接触数 $Z$ の関係に以下の簡単なべき乗則（スケーリング関係式）が成り立つことが分かった<sup>1)3)</sup>。

$$Z - Z_c \propto (\phi - \phi_c)^\beta \quad (1)$$

ここで、 $Z_c$ と $\phi_c$ はフィッティングパラメタである。 $Z$ は、注目する粉体粒子に接触している他の粒子の数 $Z_i$  (図1参照)の平均で定義する。

$$Z \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (2)$$

シミュレーション<sup>1)</sup>、実験<sup>2)</sup>および理論<sup>3)</sup>により、2次元の円の場合には、 $Z_c$ と $\phi_c$ の値はおおよそ $Z_c \sim 4$ 、 $\phi_c \sim 0.84$ 、 $\beta \sim 0.5$ と見積もられている。ここで、 $\beta$ はスケーリ

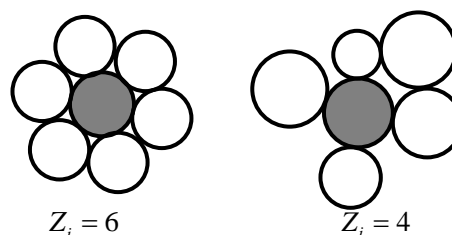


図1  $i$ 番目の粒子（灰色）に接触している粒子数 $Z_i$ 。左は最密状態である六方結晶である。

ング指数と呼ばれ、系の詳細（例えば実験やシミュレーションの方法など）によらない値と考えられている。

これまでの研究は、2種類の粒径をもつ粒子を混ぜるなど、粒度分布の与え方としては比較的単純な場合がほとんどである。ここで、粒度分布を与える主な目的は、単一粒径の粉体のみだと局所的に結晶構造をとる可能性があるため、粒度分布を与えて結晶化を防ぎランダムパッキングをさせるためであった。一方で、現実の粉体はランダムな粒径をもつ粒子が混ざっていると考えられるが、粒度分布に着目して粉体のつまり方を系統的に調べた研究はほとんどない。

我々は、これまでランダムな粒径をもつ付着性粉体を固めた固体（固形粉体）を破壊させたときに、破壊パターンが粒子の粒度分布幅 $\sigma$ を変えるとどの様に変化するかを調べてきた<sup>4,8</sup>。この結果、固形粉体は $\sigma$ が小さい（粒径が均一に近い）ときには直線的な亀裂が発生して破壊するが、 $\sigma$ が大きくなるにつれて亀裂の形が複雑化してきて最終的には小さい亀裂が系全体に発生する、つまり粉砕することが分かった<sup>5,7</sup>。

興味深いことは、亀裂のフラクタル次元 $D$ の $\sigma$ 依存性を調べると、ある特定の $\sigma$ のときから $D$ が急に大きくなることである。我々は、空間中に粉体で占められない隙間の大きさ（自由体積分率）の $\sigma$ 依存性<sup>9</sup>や自己中間相関関数がガラス転移でみられる Kohraush-Williams-Watts 型の緩和を示す<sup>7</sup> ことなどから、亀裂から粉砕への破壊パターン変化がガラス転移と類似した転移現象と関係する可能性を示した<sup>8,9</sup>。

マイクロな立場からみると、亀裂の発生や進展具合は、粉体の詰まり方と強く相関していると考えられる。そこで、本研究では粒度分布のある系で(1)式の様な法則性があるかを調べる。最終的には、ここで得られた知見を破壊パターン変化と関係づけることを目標としている。

## 2 シミュレーション方法

シミュレーションの方法および手順は、文献<sup>5,6</sup>と同様である。まず、ガウス分布に従うランダムな粒径を持つ $N$ 個の粉体粒子を用意する。粒度を表すパラメータとして、標準偏差を平均粒径 $a_0$ で規格化し百分率で表した $\sigma$ を用いる。

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (a_i - a_0)^2}}{a_0} \times 100 \quad (3)$$

$a_i$ は、 $i$ 番目の粒子の半径である。

次に、用意した粉体をお互いに重ならない様に十分に離れた場所に配置し、その後これらを一定の圧力になるまで四方から圧縮する。最後に、構造的な緩みを解消する

ために、底面を固定しながら上面だけを左右に振動させて固形粉体のサンプルを作る。

粉体のシミュレーションでは、粉体同士が接触した時のみ Hertz の弾性理論に基づく強い斥力が働く弾性体モデルや無限大の反発力が生じる剛体球モデルがよく使われる。我々は、これまでの研究で、固形粉体を考えるために以下のような付着性粉体モデルを導入した。

我々の粉体モデルは、接触した後にまだお互いが近づいているときは Hertz の弾性接触理論で反発力を計算し、逆に離れているときにはそれよりも少し弱くなるとする（図1参照）。ここで、 $d_{n,ij}$ は粒子 $i$ と $j$ の重なり量であり、両者の中心間距離を $R_{ij}$ としたとき

$$d_{n,ij} \equiv a_i + a_j - R_{ij} \quad (4)$$

によって計算される。法線方向に働く力 $f_{n,ij}$ は、 $d_{n,ij} > 0$ かつ $i$ と $j$ が接近しているときは常に正つまり斥力となるが、遠ざかるときには $d_{n,ij} < d_0$ で $f_{n,ij} < 0$ すなわち引力となる。 $d_0$ を粒子半径の和で規格化し百分率で表した値を付着力パラメータ $\chi$ とする。

$$\chi = d_0 / (a_i + a_j) \times 100 \quad (5)$$

$\chi$ が大きいほど強い付着力が働き、静止したときの重なり量が大きい。

さらに、詳しい計算方法については、文献<sup>5,6</sup>を参照して欲しい。

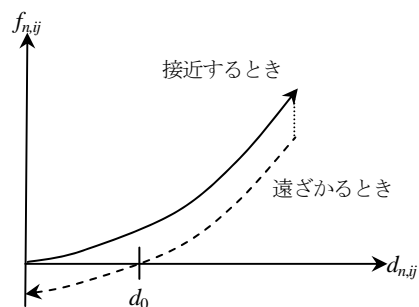


図2 粒子 $i$ と $j$ が接触した時に法線方向に働く力 $f_{n,ij}$ と重なり量 $d_{n,ij}$ の模式図。実線は粒子が接近している時、点線は遠ざかる時の力を表す。

## 3 結果

ここでは、固形粉体中の粉体の詰まり方が粒度分布によってどの様に変化するかを調べる。図3に、体積分率 $\phi$ の粒度分布幅 $\sigma$ 依存性を $\chi$ 毎に示す。 $\sigma=0$ で、 $\phi$ が六方最密充填分率(0.9069)よりも大きくなっているのは、粒子同士の重なりを許しているからである。 $\chi$ が大きいほど、重なり量も大きくなる。



図3より、 $\sigma$ が大きくなるにつれて、 $\phi$ は小さくなる  
ことが分かる。これは、 $\sigma$ が大きくなると粒子間の隙間が  
多くなるために、最密充填構造が崩れるためである。

実は、2種類の異なる粒子を混ぜて粒度分布を作った  
系（バイモーダル）では、 $\phi$ の $\sigma$ 依存性は両者の半径比  $r$   
に依存する。 $r$ が小さいときには、図3と同様に $\phi$ は $\sigma$ の  
単調減少となるが、 $r$ が大きくなると逆に $\phi$ が $\sigma$ の増加関  
数となることが報告されている<sup>9)</sup>。これは、大きい粒子の  
隙間に小さな粒子が入り込むためであり、バイモーダル特  
有の現象と思われる。ガウス分布で粒度分布を与えると、  
少なくとも $\sigma$ が10%以下ではこの様な逆転現象は観測さ  
れていない。

次に、ジャミングの研究でよく調べられている $\phi$ と平均  
近接粒子接触数  $Z$  との関係（(1)式参照）を $\chi$ 毎に図4  
に示す。 $\sigma$ が0つまり粒径が均一の時には、 $Z$ は2次元の  
球を詰めた時の最密充填構造である六方結晶における値6  
（図2の左図）に近い数字となる。 $\sigma$ が大きくなるにつれ  
て、構造は結晶状態から遠ざかるために $Z$ は6から小さ  
くなる（図4において $\phi$ が小さくなる方向）。

図4によると、 $Z$  vs.  $\phi$ の曲線の形は $\chi$ によって大きく  
異なる。さらには、下に凸の関数であるため(1)で与えら  
れる $\alpha$ （; 1/2）とは振る舞いが全く異なることが分かる。  
従って、このままでは(1)の様な簡単なスケーリング則に  
従わないように見える。

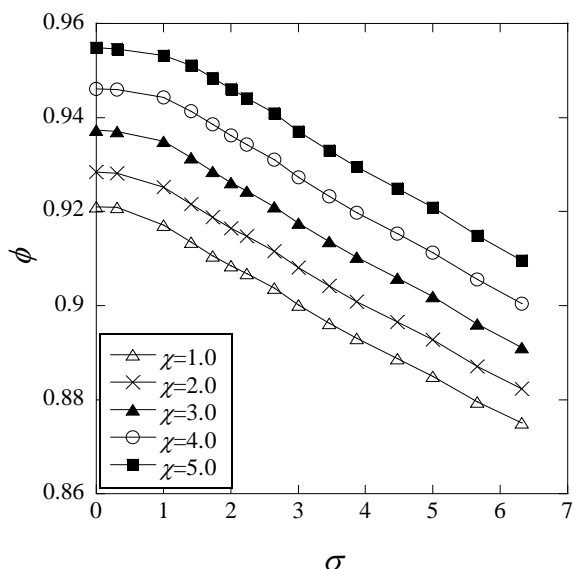


図3 体積分率 $\phi$ の粒度分布幅 $\sigma$ 依存性。

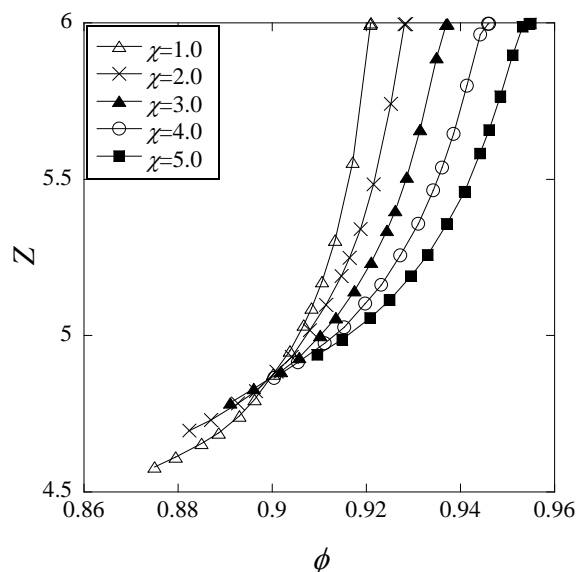


図4 平均接触数  $Z$  の体積分率  $\phi$  依存性。

## 4 考察

図4の $\chi$ 依存性をなくすために、次の $\kappa$ という量を導  
入する。

$$\kappa = \frac{1}{\chi} \frac{V(\chi, \sigma)}{V(0, \sigma)} \quad (6)$$

ここで、 $V(\chi, \sigma)$ は付着力 $\chi$ および粒度分布幅 $\sigma$ における  
系の体積である。 $V(\chi, \sigma)$ は $\chi$ に比例して小さくなるため、  
 $\kappa$ は $\sigma$ のみの関数となる。

我々は、 $Z$ の $\kappa$   $\phi$ 依存性が(1)と類似したスケーリング則  
となることを見いだした（図5）。図5における実線は、  
次の式の最適曲線である。

$$Z - Z_c^* \propto (\kappa\phi - \phi_c^*)^{\beta^*} \quad (7)$$

ここで、 $\beta^*$ 、 $Z_c^*$ 、 $\phi_c^*$ はフィッティングパラメタである。

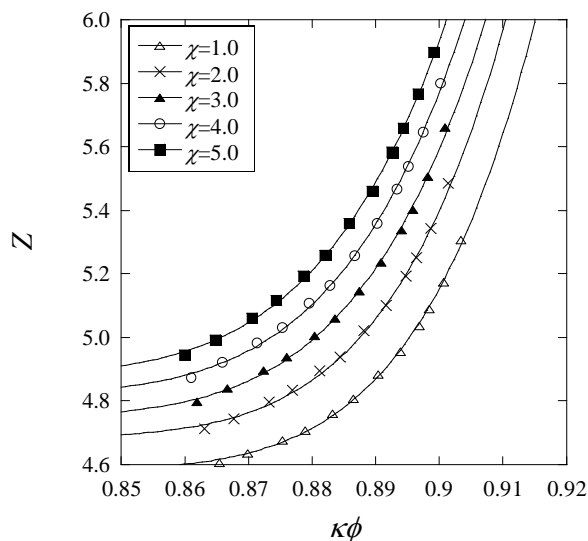


図5 平均近接粒子接触数  $Z$  の  $\kappa$   $\phi$  依存性。図4のよう  
な $\chi$ によるばらつきが無くなっている。

表1 図5の曲線に(7)式をあてはめて最小二乗法でもとめた  $Z_c^*$ ,  $\phi_c^*$ ,  $\beta^*$ の値.  $Z_c$ ,  $\phi_c$ ,  $\beta$ の値は, 実験<sup>2)</sup>によりそれぞれ  $Z_c \sim 4$ ,  $\phi_c \sim 0.84$ ,  $\beta \sim 0.5$  と見積もられている.

$\chi$	$Z_c^*$	$\phi_c^*$	$\beta^*$
1.0	4.58	0.81	5.89
2.0	4.69	0.80	5.87
3.0	4.75	0.80	5.55
4.0	4.82	0.80	5.52
5.0	4.88	0.79	5.51

表1に, 最小二乗法で求めた  $Z_c^*$ ,  $\phi_c^*$ ,  $\beta^*$ の最適値を示す. 表1において,  $Z_c^*$ ,  $\phi_c^*$ は  $Z_c$ ,  $\phi_c$ に近い値であること, 及び  $\beta^*$ と  $\beta$ は全く異なる値ということが興味深い.  $\phi_c^*$ は, ジャミングの臨界密度である  $\phi_c$ と近い値になっている.  $Z_c^*$ は,  $Z_c$ よりも大きい値となっているが, これは粒子同士が重なるのを許しているためである. 実際,  $\chi$ が大きくなるにつれて,  $Z_c^*$ も大きくなる.  $Z_c^*$ を  $\chi=0$ に外挿すると, 誤差範囲でそれほど大きな違いとは言えない.

一方,  $\beta^*$ は  $\beta$ と大きく異なる.  $\beta$ は系の詳細に依らずに一定であると考えられることから, この値が異なるということは両者は別の物理現象を表していることを示している.

実際, (1)式と(7)式では,  $\phi$ を変化させる方法が全く異なっている. 前者は, 粉体が自由に動けなくなるジャミング密度  $\phi_c$ から始めて, 内部圧力  $P$ を上げて  $\phi$ を上げる. 一方, 後者は粒径が均一の最密充填に近い構造から始めて, 粒度分布  $\sigma$ を広げることによって  $\phi$ を下げていく.

上記を模式的に表したのが, 図6である. 図6の上図はジャミング転移直上の粉体に対して外部圧力  $P$ を上げていく状況, 下図は粒径が均一な結晶構造から始めて粒度分布を増やしていく状況を表している. 両者は, 全く異なる物理的な変化であるが,  $\phi$ - $Z$ 平面に射影すると類似したスケーリング則となる(図5の上下図における点線). しかし, 元となる物理的要因が全く異なることから指数の値が違うことは十分にあり得る.

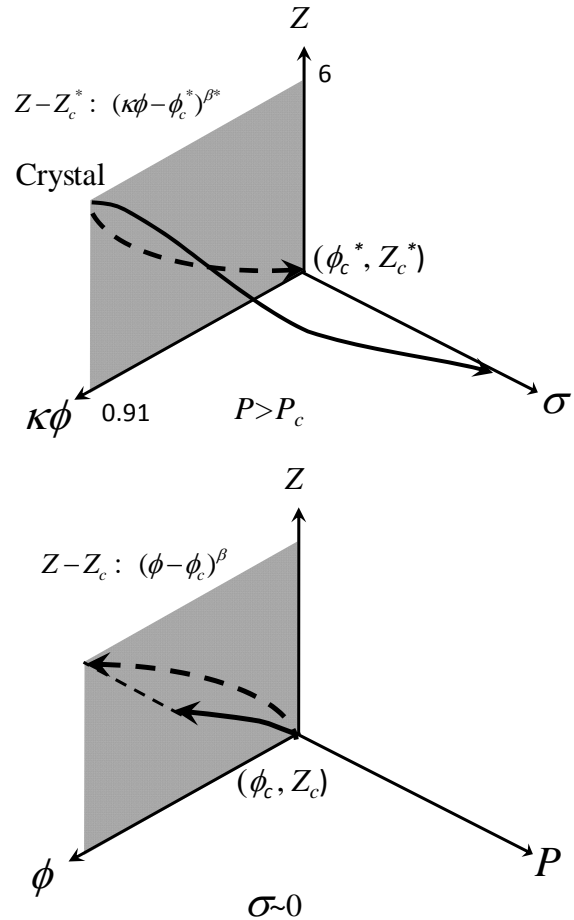


図6 粉体のつまり方に関するスケーリング則を表す模式図. 上図はジャミング点から粉体の圧力  $P$ を高くして密度  $\phi$ が上げていく状況, 下図は最密の結晶構造から粒度分布幅  $\sigma$ を上げて  $\phi$ が下がっていく状況を表している. 両者を  $\phi$ - $Z$ 平面に射影した像(点線で示されている曲線)は, それぞれ(1)式および(7)式で表される類似したスケーリング式となる. 但し,  $\beta^* \gg \beta$ である.

## 5 まとめ

粒度分布のある付着性粉体を詰めたときに, ジャミング転移の研究で知られているスケーリング則と類似の式が成り立つことが分かった. このことは, 固形粉体を破壊したときの亀裂の入り方にも一定の法則性があることを示唆している. 実際, 我々はすでに固形粉体を破壊したときに生じる亀裂のフラクタル次元  $D$ が  $Z-Z_c^*$ を用いてプロットすると  $\chi$ によらずに1本のマスターカーブに乗ることを見出している<sup>8)</sup>. 詳細は, 今後の論文にて報告する.

## 謝辞

本研究は, 文部科学省科学研究補助金(基盤研究C課題番号22540425)の助成をうけて行われた.

## 文献

- 1) C. O'Hern et. al.; Phys. Rev. Lett. , **88**, 075507 (2002).
- 2) T. S. Majmudar et. al.; Phys. Rev. Lett. , **98**, 058001 (2007).
- 3) S. Henkes and B. Chakraborty, Phys. Rev. Lett. **95**, 198002 (2005).
- 4) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 神奈川県産業技術センター研究報告, **12**, 21 (2006).
- 5) 津留崎恭一; “トポロジーデザイン-新しい幾何学からはじめる物質・材料設計”, エヌ・ティー・エス社, P.361 (2009).
- 6) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 神奈川県産業技術センター研究報告, **13**, 20 (2007).
- 7) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 神奈川県産業技術センター研究報告, **14**, 14 (2008).
- 8) K. Tsurusaki, T. Matsui, and R. Shirasaki ; Plasma and Fusion Research., **5**, S2116 (2010).
- 9) T. Okubo and T. Odagaki ; J. Phys.: Condens. Matter, **16**, 6651 (2004).
- 10) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 日本物理学会秋期大会予稿集(2010) 発表番号 24aTF-5.

## Scaling Aspects of Adhesive Powders with Particle Size Distribution

Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI

The packing structure of adhesive powders with random sizes was investigated. Recently, the packing structure of powders with uniform radius or bimodal radii has attracted much attention to understand the nature of the jamming transition. As compaction pressure increases from the jamming point, the mean contact number per particle,  $Z$ , also increases like  $Z - Z_c \propto (\phi - \phi_c)^\beta$  as a powder law function of the volume fraction of the powders,  $\phi$ , where  $\beta$  is almost 1/2 considered to be an universal constant. In this paper, we consider an eccentric problem: How will the closed packing structure of random size particles change if the width of the particle size,  $\sigma$ , increases? The particle sizes are randomly given by the Gaussian distribution. We find that a similar relation  $Z - Z_c^* \propto (\kappa\phi - \phi_c^*)^{\beta^*}$  is also established when  $\sigma$  increases, where  $\kappa$  is a volume expansion ratio due to the particle size distribution. Actually,  $\beta^*$  is much larger than  $\beta$ . This means that our system is completely different with so-called jamming system. We should note that in our system the change of  $\phi$  is caused by increase in  $\sigma$ .

# 杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動と葉中分布

化学技術部 バイオ技術チーム 廣川 隆彦  
青木 信義  
荒木 真由美  
瀬戸山 央  
大澤 利幸  
企画部 研究開発連携室 廣井 哲也  
有限会社碧山園 安間 智慧子

健康茶として利用されている杜仲葉には、ゲニポシド酸やアスペルロシド、クロロゲン酸といった機能性成分が含まれている。本研究では杜仲茶の品質向上を目的として、杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動と葉中分布を明らかにした。その結果、6～8月の期間に収穫した葉が最も豊富に機能性成分を含んでいた。また、機能性成分の葉中分布は偏在しているものもあり、その部位は成分によって異なった。このことから、杜仲葉の収穫は夏季が適していること、また収穫後の杜仲葉の加工方法を改善する必要性のあることが示唆された。

キーワード：杜仲、健康茶、ゲニポシド酸、アスペルロシド、クロロゲン酸

## 1 はじめに

杜仲葉は、イリドイド配糖体であるゲニポシド酸やアスペルロシド、クロロゲン酸を多く含んでいる。それらの成分には血圧降下作用<sup>1)</sup>や血中脂質上昇抑制作用<sup>2)</sup>、抗酸化性<sup>3)</sup>といった機能が認められており、杜仲葉を煎じた杜仲茶は健康茶として普及している。

杜仲葉は、落葉期間を除く6月から12月の間にかけて収穫できる。ゲニポシド酸は収穫時期による量的変動が大きいことが報告されている<sup>4)</sup>が、その他の成分については明らかにされていなかった。杜仲葉の品質管理を行うためには、機能性成分の季節による量的変動を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、高品質な杜仲茶の製造を目的として、杜仲葉に含まれる機能性成分の季節による量的変動を測定し、収穫に適した時期を調べた。あわせて、機能性成分の葉中での偏在分布について調べた。

## 2 実験方法

杜仲葉は、神奈川県愛甲郡愛川町にある有限会社碧山園の杜仲畑4カ所（三増、田代①、田代②、半原）から、6月から12月の間、定期的に採集した。

ゲニポシド酸、アスペルロシド、クロロゲン酸の定量分析にはHPLC分析システム(Waters製)を使用し、カラムはMightysil RP-18 GP(関東化学工業製、4.6 mm I.D. × 150 mm)を使用した。カラム温度を30℃とし、溶離液(メタノール:milli-Q水:酢酸=20:80:1)を流速1.0

ml/min.で流し、UV検出器を用いて240 nmで検出した。

### 2. 1 抽出溶媒の検討

機能性成分の抽出に用いる溶媒の検討を行った。服部らの方法<sup>5)</sup>を参考として、メタノール、エタノール、水、および熱水を抽出溶媒に用い、機能性成分の抽出量を比較して評価した。水はmilli-Q水を用いた。

葉をおよそ5 mm幅に裁断した後、0.5 gを秤量し、抽出溶媒5 mlを加えた。熱水は沸騰浴中で10分間、それ以外は室温で30分間インキュベートした後、デカントして抽出液を回収した。残った杜仲葉に上記の抽出操作をあと2回繰り返して行った。回収した抽出液をmilli-Q水で25 mlに定容した後、溶離液で5倍希釈し、0.45 μmフィルターでろ過したものをHPLC分析試料とした。

### 2. 2 抽出回数の検討

機能性成分の定量分析試料を調製するときの抽出操作の回数の検討を行った。

裁断した葉を0.5 g秤量し、milli-Q水5 mlを加え、沸騰浴中で10分間インキュベートした後、デカントして抽出液を回収した。残った杜仲葉に上記の抽出操作を計4回繰り返して行った。各回の抽出操作で回収した抽出液をそれぞれ溶離液で10倍希釈し、0.45 μmフィルターでろ過したものをHPLC分析試料とした。

### 2. 3 機能性成分量の季節変動

4カ所の畑それぞれで葉採取用の木を選定し、その木から定期的に枝を採取した。採取した枝を実験室に持ち帰り直ちに葉を切り取り、熱水抽出液の調製を行った。

裁断した葉を0.5 g秤量し、milli-Q水5 mlを加え、沸

騰浴中で 10 分間インキュベートした後、デカントして抽出液を回収した。残った杜仲葉に上記の抽出操作をあと 2 回繰り返し行った。回収した抽出液を milli-Q 水で 25 ml に定容した後、溶離液で 5 倍希釈し、0.45 μm フィルターでろ過した。それを HPLC 分析試料として機能性成分の定量分析を行った。

裁断した葉の残りの一部を用いて、105℃乾燥により乾燥重量を測定した。

機能性成分量は葉 1 g (乾燥重量) 当たりとして算出し、季節変動を調べた。

## 2. 4 機能性成分の葉中分布

10 月に半原の畑で採取した葉について、主脈と葉身に切り分け、それぞれについて機能性成分の定量分析を行った。結果は各部位 1 g (乾燥重量) 当たりとして算出した。

# 3 結果と考察

## 3. 1 抽出溶媒の検討

機能性成分の抽出量を比較した結果を図 1 に示す。ゲニボシド酸とアスペルロシドについては、熱水が最も抽出量が多かった。クロロゲン酸については水が最も抽出量が多かったが、水抽出ではアスペルロシドが全く抽出されなかった。

よって、以降の抽出操作には熱水を用いて行うこととした。クロロゲン酸については抽出操作を繰り返し行うことにより回収することとした。

## 3. 2 抽出回数の検討

各回の抽出操作での回収液中の機能性成分量とその積算値を図 2 に示す。3 成分とも、4 回目の抽出操作による抽出物の量が少なく、3 回の抽出操作でほとんどの成分が抽出されたと考えられた。

以降、抽出操作の繰り返し回数は 3 回とした。

## 3. 3 機能性成分量の季節変動

機能性成分の葉中含有量の季節変動を図 3 に示す。ゲニボシド酸は 7 月から 8 月にかけて多く、秋以降は大きく減少した。アスペルロシドとクロロゲン酸は 6 月に最も多かった。アスペルロシドは 7 月以降減少した。クロロゲン酸も 7 月以降減少傾向が見られたが、アスペルロシドほど大きな減少ではなかった。

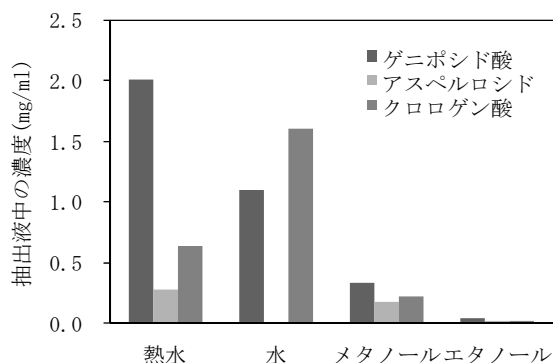


図 1 抽出溶媒の比較

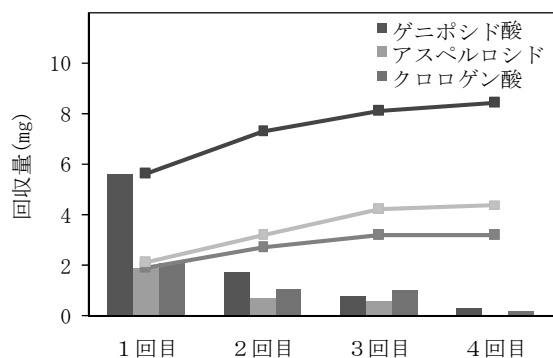


図 2 抽出回数と回収量

(縦棒：各回での回収量, 折れ線：回収量の積算)

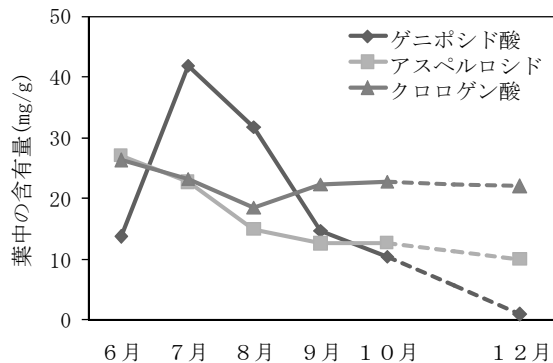


図 3 機能性成分量の季節変動

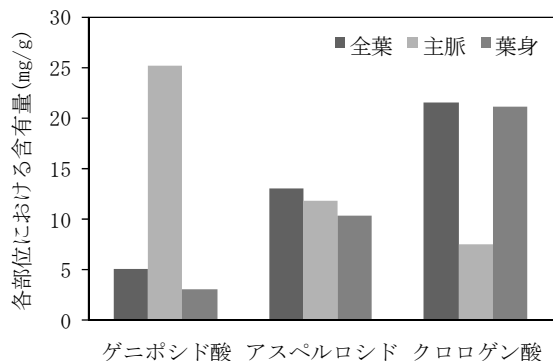


図 4 機能性成分の葉中分布

以上の結果から、6月から8月の間が収穫に適した期間と考えられた。

### 3. 4 機能性成分の葉中分布

葉の各部位での機能性成分の抽出量を比較した結果を図4に示す。ゲニポシド酸は主脈に主に偏在するのに対し、クロロゲン酸は葉身に多く存在した。アスペルロシドは双方にほぼ均一に存在することが分かった。全葉に対する主脈の重量比は、乾燥重量で約10%であった。

収穫した杜仲葉は乾燥工程を経て杜仲茶葉に加工されるが、主脈と葉身では乾燥に適した条件が異なる。乾燥状態がよくなると機能性成分が減少してしまうため、最適な乾燥方法を検討する必要がある。

## 4 まとめ

- 1) 杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動を調べた結果、6月から8月の間が収穫に適した期間と考えられる。
- 2) 機能性成分は葉中で偏在して分布しているものもあり、収穫後の杜仲葉の加工方法を改善する必要があると考えられる。

## 謝辞

アスペルロシド標品を提供して下さった富山大学 服部征雄教授、王志剛氏に感謝いたします。

本研究は、JST 重点地域研究開発推進プログラム（地域ニーズ即応型）「杜仲葉を用いた高機能食品の研究開発」の一環として行った。

## 文献

- 1) Y. Yamaguchi *et al*; International Symposium on *Eucommia ulmoides*, Vol.1, pp.55-62(2007)
- 2) C. Ando *et al*; International Symposium on *Eucommia ulmoides*, Vol.1, pp.63-66(2007)
- 3) Young-Min Lee *et al*; Nutr. Res. Pract., Vol.3(2), pp.156-161(2009)
- 4) 公開特許公報, 特開 2010-041948
- 5) M. Hattori *et al*; J. Trad. Med., Vol.25, pp.112-118(2008)

# Seasonal Variation of Bioactive Constituents in Tochu (*Eucommia ulmoides*) Leaves and Their Distribution in the Leaf

Takahiko HIROKAWA, Tetsuya HIROI, Nobuyoshi AOKI, Mayumi ARAKI,  
Ou SETOYAMA, Toshiyuki OSAWA and Chieko YASUMA

*Eucommia ulmoides* leaves have been used for *E. ulmoides* tea, especially in china, because leaves of *E. ulmoides* contain several kinds of bioactive constituents, such as, geniposidic acid, chlorogenic acid, and asperuloside. In order to improve quality of the *E. ulmoides* tea as a health care product, we investigated seasonal variation of three functional constituents, geniposidic acid, chlorogenic acid, and asperuloside and their distribution in a leaf. It was revealed that the leaves picked during June and August contained the large amount of the functional constituents. It was also found that the constituents are unevenly distributed in a leaf and that the location depended on the kind of the constituents.

# 廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測(1)

化学技術部 環境安全チーム 清水 芳 忠  
内 田 剛 史  
東京大学 環境安全研究センター 新 井 充

堆積された廃棄物は、内部に熱を蓄積する可能性があり、場合によっては大規模な火災事故を引き起こす。類似事故を未然防止するためには発生要因を解明すると共に、他の廃棄物への適応可能な危険性評価手法の確立が重要である。これまでに種々の廃棄物やごみ固形燃料(RDF)などに対し、複数の熱分析機器を利用して発熱要因の解析と蓄熱発火危険性評価を行ってきた。発火に至る酸化反応が促進される温度領域までの低温領域では、金属と水の反応熱や含有される劣化物の低温酸化発熱などに代表される初期発熱が温度上昇を担っており、この初期発熱が廃棄物の発熱・発火危険性に大きな影響を及ぼしていることがこれらの検討によりわかった。しかし、熱分析で用いる試料は実規模に比較するとごく少量(数 mg～数 g)であり、これらの検討結果と実規模スケールとの相関関係を明らかにすることも重要である。そこで、シュレツダダスト(ASR)を例として、熱発火理論を元に廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、計算モデルによる予測結果と熱分析結果を比較することで、スケールの効果の確認や熱分析による危険性評価の妥当性の検討を行った。一定の条件下で測定された物性値と発熱速度を用いたワイヤバスケットサイズの計算予測結果が実験結果と概ね良好な一致を見せた。また、一次元非定常熱伝導方程式を用いた ARC サイズの簡易計算結果は ARC 測定結果と試料内部の温度上昇履歴が良く合致した。

キーワード:シュレツダダスト, 廃棄物火災, 蓄熱, 自然発火, 熱発火理論

## 1 はじめに

種々の熱分析機器を用いた堆積廃棄物の蓄熱発火機構に関する検討から、発火に至る蓄熱要因や初期発熱の危険性に及ぼす影響など有益な情報が得られている。しかし、これらの熱分析による検討結果は、少量の試料(数 mg～数 g)を用いた測定から得られた結果であり、これらの小スケールでの成果と、実規模スケールとの相関関係が十分に明らかであるとは言い難い。これらの相関関係が明らかとなれば、少量試料を用いた廃棄物の発熱・発火危険性評価の妥当性が確認できるとともに、実規模堆積物の蓄熱発火危険性の簡易評価手法の構築に寄与できる。これまでにも、古くから自然発火性物質として知られ発火事故例も多い石炭に関する検討を中心に、スケールアップやシミュレーション手法に関する研究が数多くなされてきた<sup>1,2,3)</sup>。また、最近では、計算プログラムを用いた RDF 貯蔵サイロの発熱シミュレーションに関する研究例<sup>4)</sup>やプラ系廃棄物の発火限界温度と堆積規模の予測<sup>5)</sup>など、廃棄物に関する研究も盛んとなってきている。しかし、これらの研究例は、発火に至る酸化分解反応熱をターゲットとしたものがほとんどであり、水分の影響や初期発熱の効果などに関する検討は行われていない。そこで本研究では、熱発火理論<sup>6,7)</sup>を元に、廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、水分や劣化物の影響を検討した熱分析結果から得られた初期発熱速度を用いることで初期発熱の蓄熱発火危険性への

影響を検討することを目的とする。本稿では、簡易計算モデルを構築し断熱熱量計(ARC)をはじめとする熱分析結果およびワイヤバスケット試験<sup>8)</sup>の測定結果を利用して、計算モデルによる予測結果の妥当性の確認を行った結果を報告する。

## 2 熱発火理論

### 2. 1 熱発火理論

自然発火は、発熱速度が放熱速度を上まわることで堆積物内部の温度が継続的に上昇し、ついには発火するという考えに基づいており、これを熱発火理論という。自然発火が起こるかどうかは、試料内部の反応による発熱量と、周囲への放熱量との熱収支で決定される。すなわち、たとえ発熱量が大きくても、放熱量がそれ以上に大きければ蓄熱せず、逆に、微少な発熱量でも周囲への放熱がない場合には、蓄熱が進行し発火に至る恐れがあると言える。したがって、系の温度上昇は、発熱速度と放熱速度の差により求められるので、自然発火における蓄熱を式で表すと、次のようになる。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = Q_r - Q_c \quad (1)$$

ここで、 $C_p$  は比熱、 $\rho$  は密度、 $T$  は温度、 $t$  は時間、 $Q_r$  は発熱速度、 $Q_c$  は放熱速度である。熱発火理論の代表的なものに Semenov の理論と Frank-Kamenetskii の理論があり<sup>6,7)</sup>、Semenov の理論では反応性物質内の温度分布は一定で、こ

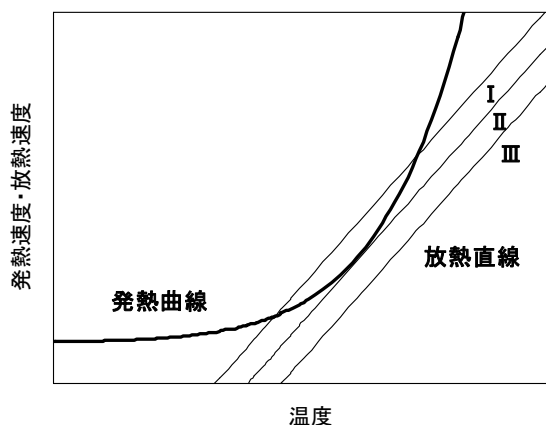


図1 Semenov モデルにおける発熱・放熱速度の関係の物質の反応速度の温度依存は Arrhenius 型、放熱は Newton の冷却則に従うと仮定している。

また、Frank-Kamenetskii の理論では物質内の温度分布を考慮して、物質表面の温度は環境温度に等しいと仮定して放熱は Fourier の放熱理論に従うものとした理論である。何れの場合にも、発熱速度  $Q_r$  は、Arrhenius の理論に従うと仮定し、次式で与えられる。

$$Q_r = C^n (-\Delta H_r) Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 $C$  は濃度、 $(-\Delta H_r)$  は単位質量あたりの反応熱、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $E$  は活性化エネルギー、 $Z$  は前指数因子である。放熱速度  $Q_c$  は Newton 則に従うと仮定し、Semenov の理論では次式で与えられる。

$$Q_c = US(T - T_a) \quad (3)$$

ここで、 $U$  は総括伝熱係数、 $S$  は物質表面積、 $T$  は物質温度、 $T_a$  は環境温度である。

図 1 は、Semenov モデルにおける発熱速度と放熱速度の関係を示したもので、発熱速度を示す発熱速度曲線に対して三種類の放熱速度直線 I、II、III が図示してある。放熱速度が直線 I の場合には、発熱速度曲線と直線 I との交点まで温度上昇するが、ここで発熱速度と放熱速度が同等となり、これ以上の温度上昇はせず発火は起こらない。放熱条件が変わり、直線 III のようになると、どの温度でも放熱速度が発熱速度を上まわることなく、温度上昇を続け、発火に至る。このように発熱速度曲線と放熱速度直線が交点や接点を持つ場合には発火せず、両者の共有点が無い場合には発火する。発火限界は、直線 II のように発熱速度曲線と接する場合である。

### 3 簡易計算モデルによる検討

#### 3.1 試料

野積みされる例も多く全国各地で蓄熱によると考えられる火災が発生しているシュレツダダスト(ASR)を試料として用いた。

ASR の発熱・発火事故では雨天時や降雨後の発熱・発煙が多く発生していることから、初期発熱の検討における水分の影響の確認が重要となると考えられる。本研究では、実際に火災事故が発生した現場から提供された ASR を試料として利用した。試料の成分分析などについては既に報告<sup>9)</sup>済みのためここでは省略する。

#### 3.2 ワイヤバスケット試験における Semenov モデル

本研究では、発熱に関するパラメータを含む発熱速度式は断熱下での ARC 測定から求め、放熱に関するパラメータである熱伝達率や熱伝導率等はワイヤバスケット(非断熱)を利用した測定から算出を行った。また試料の比熱容量についてはプラスチックの比熱容量測定方法(JIS K 7123)に基づいて熱流束型熱量計(C80)を利用して測定を行った。なお、比熱容量は温度依存性をもつが、対象が有機物である場合は広い温度範囲における比熱容量測定を行うことが困難なため、35°C における比熱容量を代表値とした。これらの熱物性を利用してワイヤバスケット試験を想定した計算による予測を行い、実測値との比較から、計算に用いたパラメータの妥当性を確認した。

ワイヤバスケット試験結果の予測計算には、試料内の温度分布を考慮しない Semenov モデルを用いた。ARC から得られた発熱速度が 0 次の Arrhenius 型に従うと仮定すると、ARC の断熱測定下では温度と反応物濃度、発熱速度と反応速度が等価であると仮定でき、Semenov モデルでは式(2)における発熱速度  $Q_r$  は以下のように書き換えることが出来る。

$$Q_r = C_p \cdot \rho \frac{dT}{dt} = C_p \cdot \rho \cdot A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

$Q_r$ : 発熱速度 [W/m<sup>3</sup>],  $C_p$ : 比熱 [J/g·K]

$\rho$ : 密度 [g/m<sup>3</sup>],  $A$ : 頻度因子 [K/sec]

ここで  $Q_r$  は単位体積当たりの発熱速度を表している。

図 2 に示した ASR の ARC 測定結果を  $\Phi$  補正<sup>10)</sup>して得られた発熱速度曲線から、以下の近似直線が得られた。

$$\ln \frac{T}{t} = -\frac{9.67 \times 10^3}{T} + 23.1 \quad (5)$$

また、式(4)より活性化エネルギー  $E$  は 80.3kJ/mol、頻度因子  $A$  は  $1.72 \times 10^6$  K/sec と求めた。ここで、ARC 容器内の密度を  $\rho_{arc}$  [g/m<sup>3</sup>]、ワイヤバスケット容器内の密度を  $\rho_{wb}$  [g/m<sup>3</sup>] と置くと、式(4)より試料温度  $T$  におけるワイヤバスケット内の発熱速度式は以下の通りである。

$$\frac{dQ}{dt} = 4.35 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{8.03 \times 10^4}{RT}\right) \times \frac{\rho_{wb}}{\rho_{arc}} \quad (6)$$

また、バスケットからの放熱速度がニュートンの冷却則に従うと仮定すると式(3)における放熱速度  $Q_c$  は以下のように書き換えることが出来る。



$$Q_c = \frac{hS}{V}(T - T_a) \quad (7)$$

Qc:放熱速度 [W/m<sup>3</sup>], S:表面積 [m<sup>2</sup>]

h:熱伝達率 [J/sec·m<sup>2</sup>·K]

V:体積 [m<sup>3</sup>], Ta:加熱温度 [K]

ここで熱伝達率 h は 0.053mmSUS 製メッシュ網のワイヤバスケット(10cm cube, 1L)に詰めた試料をオープン内に設置し、試料内に任意に設置した熱電対により計測した試料の温度上昇履歴を利用して次式により算出した。

$$q = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} = h(T_2 - T_a) \quad (8)$$

h:熱伝達率 [W/m<sup>2</sup>K], λ:熱伝導率 [W/mK]

L:バスケット壁面から中心までの距離 [m]

任意のオープン温度 Ta における、試料中心温度(T<sub>1</sub>)と試料壁面温度(T<sub>2</sub>)を式(8)に代入し、Ta における熱伝達率を求めた。なお測定中に安定した昇温が行われた 32~87°C の値の平均値(11.3 W/m<sup>2</sup>K)を熱伝達率 h の代表値とした。

また、この際に利用した熱伝導率は、温度コントロール可能なオープン内に設置したワイヤバスケットに試料を詰め、加熱した際の試料表面および試料中心温度を測定し、温度勾配がバスケット壁面から中心までの x 軸のみに存在する一次元非定常熱伝導を仮定した熱伝導方程式から算出した。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (9)$$

ここで、α は熱伝導率と熱容量の比であり、

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p \rho} \quad (10)$$

α:熱拡散率 [m<sup>2</sup>/s], λ:熱伝導率 [W/mK]

C<sub>p</sub>:比熱容量 [J/gK], ρ:密度 [g/m<sup>3</sup>]

熱伝導率の算出に必要な比熱容量 C<sub>p</sub> の測定は、C80 により行った。測定試料はあらかじめ凍結粉碎した ASR を用い、試料量は約 1g とした。比熱容量測定温度範囲は 30~40°C とし、標準物質には純水を用いた。なお、測定により求められた熱伝導率 λ は 0.35W/mK。比熱容量は 1.06J/gK であった。

以上により、試料温度 T におけるワイヤバスケット内の放熱速度式(3)は以下ようになった。

$$\frac{dQ}{dt} = 15 \times \frac{6 \times 0.1^2}{0.1^3} \times (T - T_a) \quad (11)$$

### 3. 3 熱分析による評価の妥当性

図 3 に式(6)および式(11)から求まる発熱速度 Q<sub>r</sub> および放熱速度 Q<sub>c</sub> を試料温度 T[K] に関してプロットし、ワイヤバスケットの発熱と放熱のバランスを示した。また、図 4 には実測した

ASR のワイヤバスケット試験結果を示した。図 3 では、加熱温度 Ta が 150 および、160°C のときには試料温度が数°C 上昇すると放熱速度が発熱速度を上回り、試料温度はそれ以上上昇しないことを示している。また、170°C および 180°C のときには試料温度曲線が放熱直線と交わらないために、試料の放熱速度は発熱速度を上回ることなく発火まで試料の温度上昇が継続することを示している。

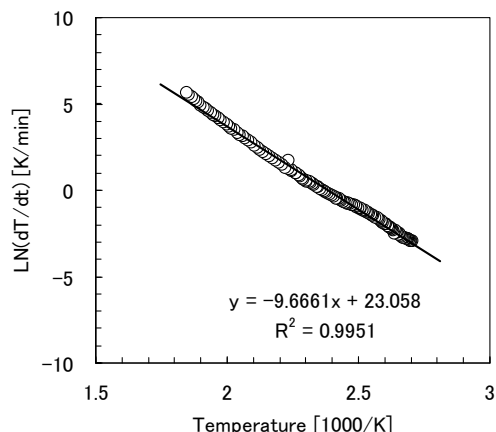


図 2 ARC によるシュレグダストの発熱速度測定

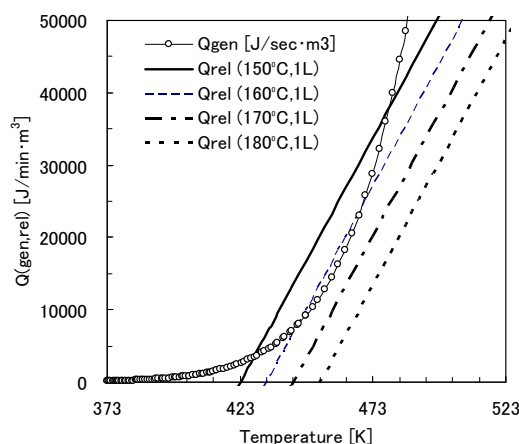


図 3 ASR の発熱速度と放熱速度の関係(計算値)

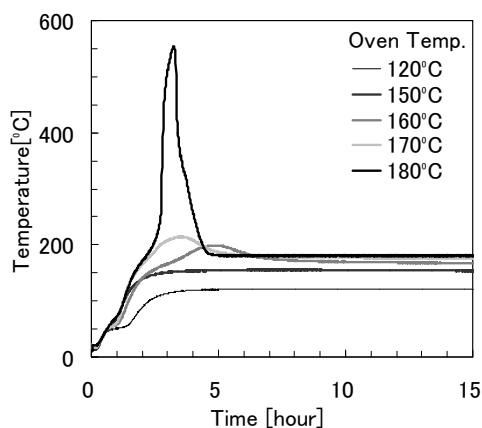


図 4 ASR のワイヤバスケット試験結果(実測値)

これらの結果と図4の実際の測定結果と比較すると、測定値では150°Cの時に約5°Cの温度上昇、160°Cの時は30°C、170°Cの時に43°Cであり、ARC測定結果から求めた温度上昇幅と多少の差異が認められるが、発火限界温度などは十分に予測可能であることがわかった。

### 3. 4 発熱発火危険要因と計算による予測

Semenov モデルによる計算結果と実験結果が概ね良好な一致を示したことから、計算に用いたパラメータが妥当な値であると判断し、これらのパラメータを利用してスケールアップの検討を想定した伝熱計算を行った。試料から外部への放熱が無い断熱系において計算を行い、ARCの測定結果と比較することで、廃棄物の発熱・発火危険性の特徴である初期発熱要因による効果を確認した。

計算モデルの外壁との境界は断熱条件とし、内部の伝熱は、試料容器の中心から一次元 x 軸方向の非定常熱伝導の式を利用して差分化<sup>11,12)</sup>したものを用いた。式(9)において、内部試料の発熱を考慮に入れると基礎式は次式のようになり、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{C_p \rho} \quad (12)$$

ここで $\alpha$ は式(10)に示した熱拡散率である。

整数P, nにより、モデル中の任意の時間を $t=P\Delta t$ 、位置を $x=n\Delta x$ で区切り、 $T_n^P$ を数値解における温度(節点値)として差分化すると以下のようになる。

$$T_n^{P+1} = \Theta_x (T_{n+1}^P + T_{n-1}^P) + (1-2)\Theta_x T_n^P + \Theta_q Q \quad (13)$$

$$\left( \Theta_x = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2}, \Theta_q = \frac{\Delta t}{C_p \rho} \right)$$

また、材料の中心( $n=0$ )及び外壁面( $n=z$ )では境界条件を断熱として、以下の式を得た。

$$\text{線形放熱境界条件: } \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$T_n^{P+1} = 2\Theta_x T_{n+1}^P + (1-2)\Theta_x T_n^P + \Theta_q Q \quad (14)$$

ここで、数値解が発散しないための条件は $\Theta_x < 0.5$ である。なお、ワイヤバスケット試験の計算を想定し、容器外壁面からの線形熱伝達による放熱を考慮すると境界条件は以下のようになる。 $T_a$ はバスケットを加熱するオープン温度である。

$$\text{線形放熱境界条件: } -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) = h(T_a - T) \quad (15)$$

$$T_n^{P+1} = 2\Theta_x T_{n+1}^P + (1-2)\Theta_x T_n^P + 2B\Theta_x (T_a - T_n^P) + \Theta_q Q$$

$$B = \Delta x \frac{h}{\lambda}$$

式(14)において、境界条件を断熱条件とし、ARC容器サイ

ズを想定した計算と、ARC測定結果との比較検討を行った。ARC容器は外形約2.5cmであることから、計算範囲は容器の中心を $x=0\text{m}$ から外壁に相当する $x=0.0125\text{m}$ までとした。

$\Delta x$ は0.0005m、 $n=0\sim 25$ とし、 $n=0$ および $n=25$ では式(14)を、 $n=1\sim 24$ では式(13)を用いた。式(13)および式(14)のQは図2より求めた次式を利用した。

$$\frac{dQ}{dt} = 4.35 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{8.03 \times 10^4}{RT}\right) \quad (16)$$

また、時間刻み $\Delta t$ は0.06secをとり、その時の $\Theta_x$ は0.332である。計算に使用した各パラメータは表1にまとめた。

温度上昇の計算結果および $\Phi$ 補正後のARC測定結果を図5に示した。両者の曲線を比較すると、発熱による温度上昇が顕著となる120°C付近から徐々に温度上昇速度に差異が生じ始め、温度が急激に立ち上がる170°C付近で、約30minの誤差が生じる結果となった。しかし、時間軸方向に30min水平移動させて両曲線を重ね合わせるとその温度上昇曲線はほぼ合致した。したがって、今回の計算モデルにより、試料容器内部の温度上昇の傾向が良く再現できており、時間軸方向の誤差は、発熱速度が小さく温度上昇が少ない範囲における発熱速度近似の差違から生じたものと考えられる。

表1 計算に用いたパラメータ一覧

試料	シュレツダダスト	-
$C_p$	比熱 [W/m <sup>3</sup> ]	1.06
$\rho$	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	238
$\lambda$	熱伝導率 [W/mK]	0.35
$h$	熱伝達率 [W/m <sup>2</sup> K]	11.3
$\alpha$	熱拡散率 [m <sup>2</sup> /s]	$1.38 \times 10^{-6}$
$\Delta t$	単位時間 [sec]	0.06
$\Delta x$	単位長さ [m]	0.0005
$L$	代表長さ [m]	0.0125
$\Theta_x$	-	0.352
$E$	活性化エネルギー [kJ/mol]	80.3
$A$	頻度因子 [K/sec]	$1.72 \times 10^8$

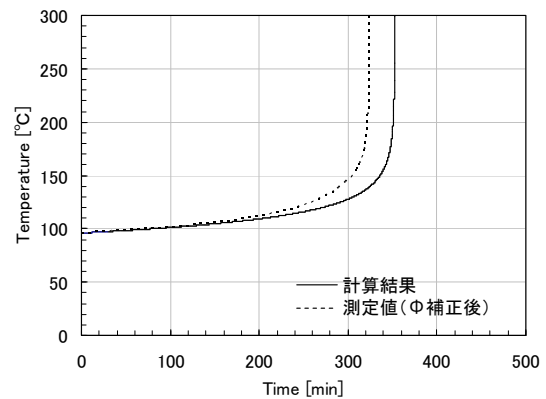


図5 計算による温度上昇曲線とARC測定結果

## 4 まとめ

廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、熱分析結果の妥当性の確認を行った。一定条件下で測定した物性値とARC測定結果から得られる発熱速度を用いて、試料内温度が均一であると仮定した Semenov 理論に基づいた計算による予測を行い、ワイヤバスケット試験結果と比較を行ったところ、温度上昇幅等に多少の差異が見られたが概ね実験結果の傾向を計算により把握できることがわかった。これにより、計算に用いた各物性値が妥当であることを確認した。

次に、一次元非定常熱伝導方程式を用いて ARC サイズの簡易計算モデルを構築し測定結果との比較を行ったところ、発熱反応全体の活性化エネルギーが一定であると仮定できるような反応では、 $\Phi$ 補正を行った ARC 測定結果と計算による試料内部の温度上昇履歴が良く合致し、簡易計算モデルの妥当性が確認できた。

今後は、水分を添加したシュレツダダストの発熱反応のように、発熱反応全体の活性化エネルギーが一定であると仮定が難しい場合における簡易モデルによる計算と妥当性の確認を行い、水分や劣化物の影響を検討した熱分析結果から得られた初期発熱速度を用いることで初期発熱の蓄熱発火危険性への影響を検討する。

## 文献

- 1) C. R. Nelson, ed., Chemistry of Coal Weathering, Amsterdam, Elsevier Science, (1989)
- 2) C. Lohrer, U. Krause, J. Steinbach, Process Safety and Environmental Protection, 83(2), pp.145-150(2005)
- 3) H. Takahashi, E. Obata, T. Takeuchi, T. Tanaka, KONA, 7, pp.89-96(1989)
- 4) 赤坂康文, 椎屋光昭, 藤田昌雄, 安全工学, 47(3), pp.158-166(2008)
- 5) 佐藤丈知, 竹内大樹, 須川修身, 上矢恭子, 第40回安全工学研究発表会講演論文集, pp.219-222(2007)
- 6) 疋田強, 秋田一雄, 改訂燃焼概論, コロナ社(1982)
- 7) 安全工学協会編, 安全工学講座1 火災, 海文堂(1983)
- 8) GHS 関係省庁連絡会議, 改訂初版化学品の分類及び表示に関する世界調和システム(GHS), 化学工業日報社(2006)
- 9) Y. Shimizu, M. Wakakura, M. Arai, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 22, pp.86-90(2009)
- 10) 菊池武史, 安全工学, Vol.40, No.2, pp.100-107(2001)
- 11) 平田哲夫, 田中誠, 石川正昭, 羽田善昭, 例題でわかる電熱工学, 森北出版(2006)
- 12) 化学工学編, 伊藤章, 上江洲一也, Excel で気軽に化学工学, 丸善(2006)

## Study on Heat Accumulation and Risk Evaluation of Waste Piles (1)

Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI

The heat accumulation often occurs in the piles of waste and recycled products in storage such as Refuse Derived Fuel (RDF) and Automobile Shredder Residue (ASR), and causes serious fire accidents. In order to prevent these kinds of the fire accidents, it is important that the investigation of heat generation and accumulation mechanism of stored waste and that the risk evaluation of self-ignition on waste piles. The heat generation and accumulation causes of some waste materials were investigated by calorimetric studies. And it is cleared that the primary temperature rising by some reactions such as fermentation or reaction heat with water is most important factor for the waste piles often make self-ignition. However these calorimetric results were obtained from small sample scale, numerical approach will be necessary to apply these results to actual waste piles. In this study, experimental results from thermal analysis were evaluated with calculation model. The self-ignition behavior that calculated by applying the Semenov model of thermal ignition theory shows good conformity to measured results of wire basket heating tests. And it suggest that the one-dimension unsteady heat conduction analysis with the heat generation rate obtained from adiabatic measurement by ARC is good method for the risk evaluation of self-ignition on waste piles.

# 穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の強度性能

工芸技術所 工芸技術チーム 中 島 岳 彦  
神奈川県自然環境保全センター 谷 脇 徹

神奈川県内で生産されるスギおよびヒノキにスギノアカネトラカミキリの被害が広がっている。この穿孔性害虫による被害で、木材は変色や腐朽などの外観上の品質劣化が発生するため、構造材としての価値が著しく下がってしまう。そこで外観上の問題の少ない土木資材等への利用を促進するために木材を丸太杭に加工し、曲げ強度試験を行った。その結果、すでに材の腐朽が始まっていた1試験体を除いて、被害を受けていない健全材との間に強度の差が見られなかった。

キーワード：スギ，ヒノキ，杭，スギノアカネトラカミキリ，曲げ試験

## 1 はじめに

スギ・ヒノキの穿孔性害虫であるスギノアカネトラカミキリの被害は、材の変色・腐朽などの品質劣化を発生させるもので、本州各地で大きな問題となっている。本県でも被害は拡大傾向にあり、被害木は菌類の侵入により材の腐朽が進行するため、被害林分を放置した場合には材質の劣化が早く進み利用不可能になる等の恐れがある<sup>1,2)</sup>。今後、森林の健全な維持管理により良質材の生産を行うには、被害材の積極的利用と森林の更新が必要とされている。しかし、被害木の腐朽による劣化進行や強度変化等の知見は得られていない。

そこで、本研究では被害木の強度試験を行い、その性能を評価することにより、被害木の土木資材等への利用促進を図ることを目的とする。

## 2 試験方法

### 2.1 試験目的

穿孔性害虫による被害木を用いて10年程度までの野外暴露試験を行い、強度劣化の経年変化を明らかにしていく予定である。本研究ではその初年度分について、素材の特性や初期強度性能について検討した。

### 2.2 供試材料

神奈川県産のスギ及びヒノキの丸太杭（長さ1500mm、直径90mm）を用いた。処理区分は被害材（写真1）、防腐処理材（ACQ系）の2区分とし、1区分につき15本、合計120本を曲げ試験体とした。試験体は事前に重量、寸法、固有振動数などを測定し動的ヤング率を算出した。

### 2.3 FFTアナライザによる動的ヤング率の測定

供試材の木口面をハンマーで叩き、発生した縦振動の周波数をマイクロフォンで收音し、FFTアナライザを用いて固有振動数を測定した。丸太杭の材長、直径、重量から先



写真1 被害を受けた丸太杭

端部の切り欠き部分を無視した見かけの密度を計算し、測定した周波数を用いて次式(1)により動的ヤング率を算出した。

$$E_{fr} = 4 \times L^2 \times f^2 \times \rho \quad (1)$$

$E_{fr}$  : 動的ヤング率 (kN/mm<sup>2</sup>)

$L$  : 供試材の長さ (m)

$f$  : 固有振動数 (kHz)

$\rho$  : 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

### 2.4 曲げ強度試験

丸太杭の曲げ強度試験は、支点間距離1200mm、荷重点間距離200mmの4点荷重方式で、荷重速度を10mm/minに設定し丸太杭が破壊するまで行った。供試材の形状が丸太であることを考慮し、支点に丸太の転がりや、めり込みを防止するための木製の治具を取り付けた。また、めり込みの影響を受けないたわみ量を測定するために、材の中立軸にヨーク(1200mm)を設置し材料中央部でのたわみ量を測定した。最大荷重から曲げ強度を算出し、曲げヤング率は全たわみから算出した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 スギおよびヒノキの健全材の強度性能

害虫による被害のない健全材の曲げ試験を行った。その結果を表1および図1, 2に示す。動的ヤング率と曲げヤング率との関係は非常に相関が高くほぼ同一直線上に変化した。ヒノキとスギの樹種による違いはほとんど意識することなく、固有振動数の測定でスギ・ヒノキ全体を評価できることが示唆された。それに対し曲げ強度はばらつきが見られ、全体としての傾向は見られるものの、各樹種については明確な相関は見られなかった。試験時の含水率が20%~30%程度であり、未だ乾燥途中にあったことも影響していると思われる。事前調査で得られた動的ヤング率が試験直前の測定値よりも低いのは、含水率の低下に伴う重量の減少と材中の伝播速度の上昇によると考えられる。

表1 健全材無処理のヒノキおよびスギの強度性能

樹種	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )	曲げヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	(事前評価) 動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )
ヒノキ	541.8	76.6	11.1	12.2	11.3
スギ	467.0	51.3	7.1	7.7	7.2

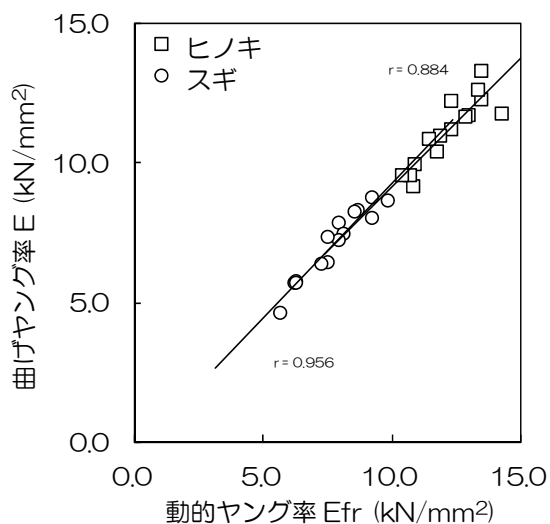


図1 動的ヤング率と曲げヤング率との関係

#### 3.2 アカネトラカミキリによる被害の影響

各樹種での健全材と被害材との選別は、丸太の節部分に侵入跡を確認できたものを被害材とした。このとき被害の程度や変色・腐朽に関して測定は行ったが、これらによる影響については考慮せず、全てを被害材の供試材料とした。曲げ試験の結果を表2および図3, 4に示す。被害は樹種を問わずヤング率には影響を及ぼしておらず、ほぼ健全材と同じ挙動を示した。また健全・被害材のヤング率に関して有意差は見られなかった。穿孔被害による重量の減少分や丸太の木口断面の欠損量は、健全時の様子が分からないため算出することはできないが、丸太全体からすれば微量であったため影響が出なかったと思われる。また丸太杭は製材して間もないため、腐朽は進んでおらず強度低下は起こさなかったと考えられる。しかし、スギの曲げ強度ではわずかながら強度低下の傾向があらわれ、5%水準で有意差(P=0.03)が見られた。ただし図4で大きく外れた値(曲げ強度 約 14kN/mm<sup>2</sup>)を除くと、P=0.051 となり有意な差が無くなる。事前の調査でこの試験体は腐朽面積が887cm<sup>2</sup>に達しており、他の試験体と比較すると突出して大きく、腐朽の程度が進んでいたことが原因であると考えられる。つまり重量測定や動的ヤング率からは腐朽の程度については予測することができなかった。ピロディン深さについては、打ち込む場所を被害のない部分に絞っているため、経年変化については対応できるものと考えている。

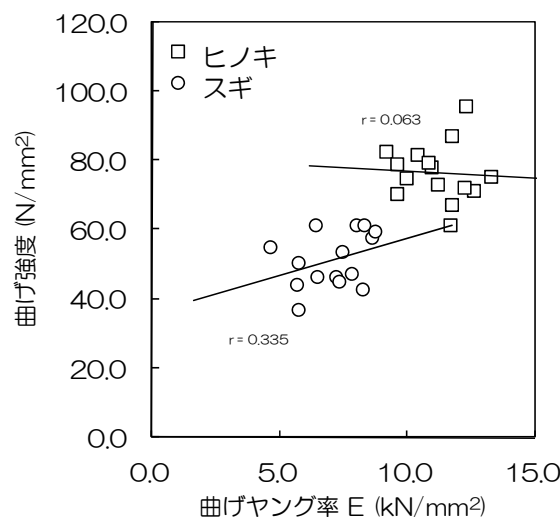


図2 曲げヤング率と曲げ強度との関係

表2 被害材無処理のヒノキおよびスギの強度性能

樹種	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )	曲げヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	(事前評価) 動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )
ヒノキ	567.1	75.5	11.2	12.4	11.6
スギ	595.4	43.7	6.8	7.7	7.6

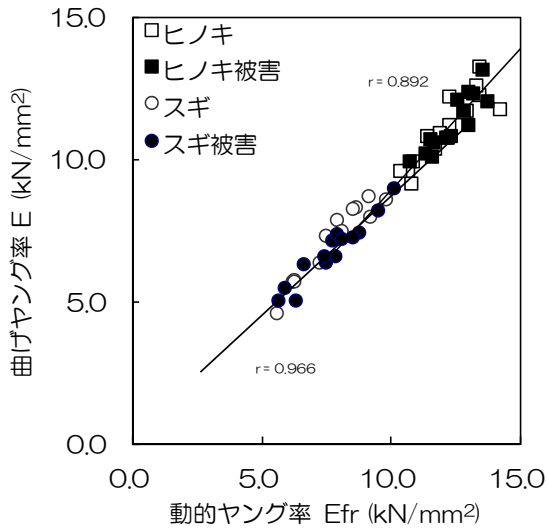


図3 動的ヤング率と曲げヤング率との関係

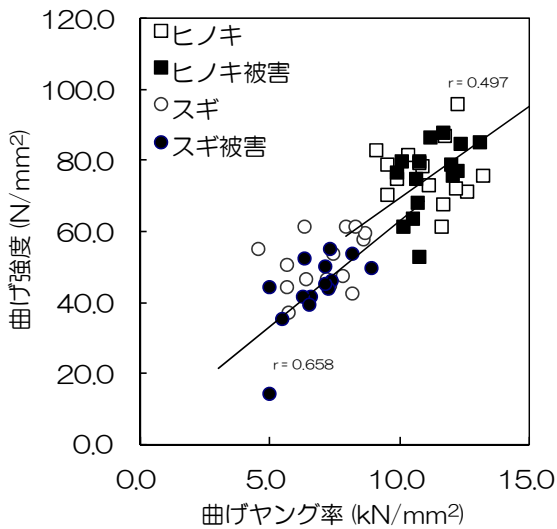


図4 動的ヤング率と曲げヤング率との関係

### 3. 3 ACQ処理による影響

木材は屋外に放置しておくと、昆虫による食害を受けたり腐朽菌による劣化が始まったりする。これらをできるだけ遅らせるために防腐処理が必要になるのであるが、薬剤を木材全体に行きわたらせることはできず、表面からごくわずかな部位にとどまる<sup>3)</sup>。しかし穿孔跡が多く残る場合、そこからの薬剤注入に期待が持てる。

事前調査の後、処理区分に従い防腐と防蟻性能の向上のため、ACQ（銅・アルキルアンモニウム化合物）処理を施した。この処理の影響が健全材および被害材におよぼす影響について検討した。まず健全材について表3および図5、6に示す。ACQ処理がヤング率に及ぼす影響はみられず、高い相関を保っている。曲げ強度に関して若干の平均値の低下が見られるが、ACQ処理が強度低下に及ぼす影響についての有意差は認められなかった。事前調査により処理前の重量は測定しているが、その時点の正確な含水率が不明であるため処理による重量増加分はわからない。

表3 健全材ACQ処理のヒノキおよびスギの強度性能

処理	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )	曲げヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	(事前評価) 動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )
ヒノキ	563.2	73.2	10.8	11.7	11.3
スギ	457.6	47.9	7.2	7.7	7.2

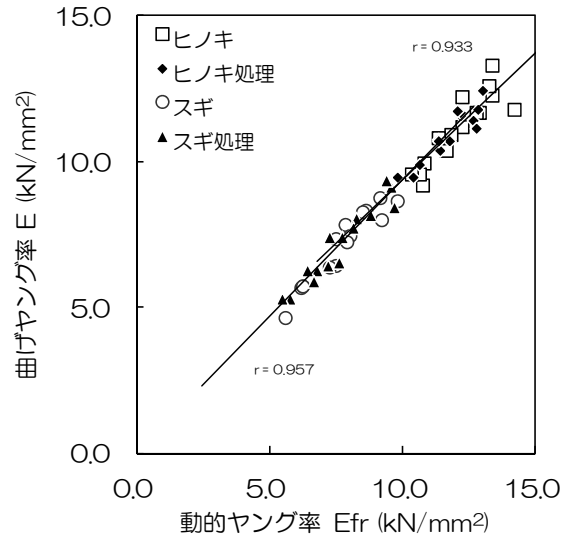


図5 動的ヤング率と曲げヤング率との関係

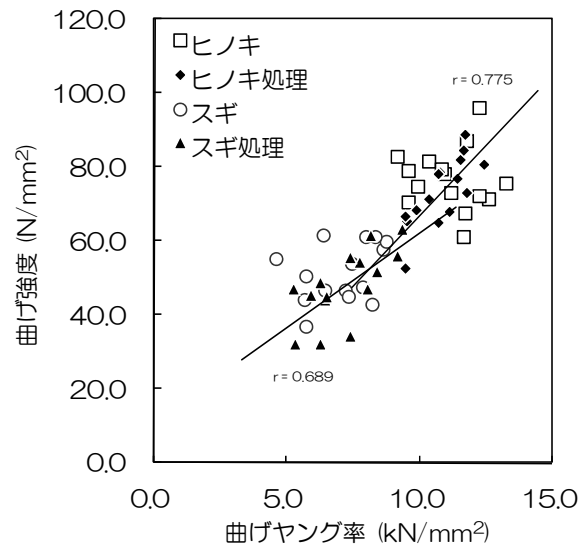


図6 曲げヤング率と曲げ強度との関係

次に被害材にACQ処理を施した材の結果を表4および図7に示す。被害の影響を見るために、健全材にACQ処理したものをプロットしてある。ヤング率については特に目立った変化は無く、被害・ACQ処理材に関する特徴的な挙動は見られなかった。曲げ強度についても健全・ACQ処理材と比べてほとんど変化が無く、処理による強度性能への影響は見られなかった。スギに関しては健全材に比べ密度が高い傾向があった。これは材が搬出された林分によるものなのか、被害によるものなのかまだ分からない。試

験時の丸太杭の含水率は健全材で 20%前後、被害材で 30%前後であり、同じ気乾状態で保存していたが水分の抜けも良くなかった。試験体の含水率から全体の全乾密度を算出しても、被害材の密度の方が高いという傾向が出ているが、ヒノキではほぼ同じ値を示した。

表 4 被害材無処理のヒノキおよびスギの強度性能

処理	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )	曲げヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	(事前評価) 動的ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )
ヒノキ	562.9	70.7	10.6	11.8	11.5
スギ	554.7	44.5	7.4	8.1	7.8

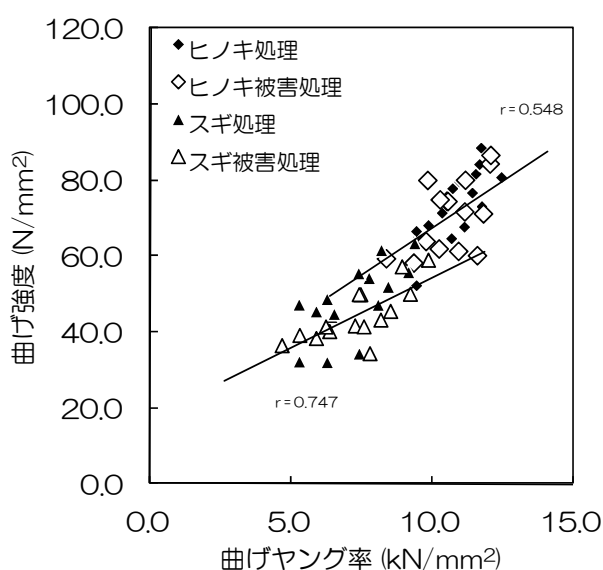


図 7 曲げヤング率と曲げ強度との関係

## 4 まとめ

アカネトラカミキリによる被害を受けた神奈川県産のスギ・ヒノキ丸太杭の強度性能を評価した。耐久性を評価するために、経年劣化による強度性能の変化を今後検討していくが、今回は材料の初期性能について検討した。

その結果、動的ヤング率と曲げヤング率の関係は各樹種で被害の有無や ACQ 処理に関係なくほぼ同じ傾向を示し、固有振動数を基に評価できることが分かった。曲げ強度はスギにおいて被害の影響を受けわずかな低下が見られた。ヒノキにおいては被害の影響はみられず、健全材と同じような傾向を示した。ACQ 処理による強度性能への影響は被害の有無に関わらず見られなかった。

## 謝辞

本研究を行うに当たりご指導いただきました、独立行政法人森林総合研究所の構造利用領域 材料接合研究室 長尾博文室長をはじめ研究室の方々に深く感謝いたします。

## 文献

- 1) 谷脇徹, 笹川裕史, 藤澤示弘, 山根正伸; “神奈川県全域におけるスギノアカネトラカミキリ被害地域の分布実態”, 神奈川県自然環境保全センター報告, 4, 41-45 (2007).
- 2) 屋我嗣良, 河内進策, 今村祐嗣; “保存・耐久性”, 海青社, 83-85 (1997).
- 3) 岡野健, 祖父江信夫編; 木材科学ハンドブック, 朝倉書店, 281-288 (2006).

# Strength Properties of Insect Damaged Log Pile in Kanagawa Prefecture

Takehiko NAKAJIMA and Tooru TANIWAKI

*Anaglyptus subfasciatus* damage has spread in the Japanese cedar and cypress which are produced in Kanagawa. According to the damage caused by this saxicavous noxious insect, quality degradation on appearance, such as discoloration and decay, occurs in wood. The value as building materials will fall remarkably. Then, we processed wood into the log pile, in order to promote the use to engineering-works materials with few problems of appearance and we did the bending strength test. As a result, a strong difference was not seen between the wood of damage and the wood of non-damage without one specimen of decay had already begun.



# 高耐久性・超低フリクション摺動のための軟質 基材への DLC 成膜技術の開発

機械・材料技術部 材料物性チーム 加 納 眞  
堀 内 崇 弘  
吉 田 健 太郎  
電子技術部 電子デバイスチーム 三 橋 雅 彦

環境調和型高性能表面プロジェクトの一つのテーマとして取り組まれている『DLC 成膜技術の開発』の成果概要を紹介する。このテーマは、軟質基材への DLC コーティング技術と、DLC と環境調和型潤滑剤の組合せによる大幅なフリクション低減技術の大きな2つの技術課題からなっている。最初の課題では、アルミ合金基材上へのタングステン微粒子ピーニング表面改質技術の適用により DLC の密着・耐摩耗性が大幅に向上する技術を紹介する。さらには樹脂上にコーティングした DLC 膜特性についても簡単に紹介する。フリクション低減の課題では、DLC と環境調和型潤滑剤との組み合わせにより得られた超低フリクション特性について紹介する。これらの結果から、本開発技術が環境改善技術としての大きなポテンシャルを有することを言及した。

キーワード：DLC，アルミニウム，樹脂，密着性，耐摩耗性，微粒子ピーニング，摩擦

## 1 はじめに

自動車の燃費改善に貢献できる材料技術として、エンジン部品等への DLC 適用が急増している。しかし、これらの適用では鉄系合金基材上へのコーティングに限られていることや潤滑剤に環境負荷の高い潤滑油が使われている現状にある。

そこで都市エリア事業プロジェクト(文部科学省・神奈川県)を通じ、DLC をアルミニウム合金、ポリカーボネート樹脂等の軟質基材にコーティングし、環境にやさしい潤滑剤との組合せで低フリクション化を図ることにより、地球環境改善に貢献できる技術創出を行ってきた。ここでは、得られた技術成果の概要を報告する。

## 2 実験結果

### 2. 1 軟質基材へのDLCコーティング技術

#### 2. 1. 1 アルミ基材へのコーティング技術

最初の成果として、DLC 膜の密着・耐摩耗性を評価できる連続荷重増加すべり試験法の開発があげられる。従来のスクラッチ試験法による密着性評価方法に比べて、実際の摺動部材に適用される DLC 膜の密着・耐摩耗性評価において良好な相関性が得られることを見出した<sup>1)</sup>。

タングステン微粒子を用いたピーニング処理(図1)によりアルミ合金基材上へタングステン分散層を形成させ、ピーニングで生ずる凸部を軽く研磨した後、DLC(プラズマCVD法)コーティングすることにより、均一な DLC 膜が形成(図2右側)された。この方法で形成した DLC 膜を、上記の連続荷重増加すべり試験法により評価した結果、従来の平

滑面基材にコーティングした DLC 膜比べ、2種類のアルミ合金基材で40%以上の大幅な密着・耐摩耗性の向上効果が認められた<sup>2)</sup>(図3)。本技術により DLC をコーティングしたモータサイクルエンジン用のアルミ合金ピストンを用いて、エンジン試験を実施した結果、図4に示すように、未コートピストンに比べて耐スカuffing 摩耗の改善効果が見出された。

#### 2. 1. 2 樹脂基材へのコーティング技術

アークプラズマガンを組み込んだ真空蒸着装置を用いて、黒鉛を原料とする水素フリーDLCを樹脂基板上に形成することを試みた<sup>3)</sup>。ポリカーボネート基材にコーティングした膜の密度をX線反射率測定法で、表面硬さをナノインデントで測定した結果、密度2.6以上、硬さ10GPa以上の値が得られた。このことから、樹脂基板に硬い ta-C 膜が形成されている可能性が示された。今後、樹脂基板上への硬質 DLC 膜の適用技術開発を進めて行く。

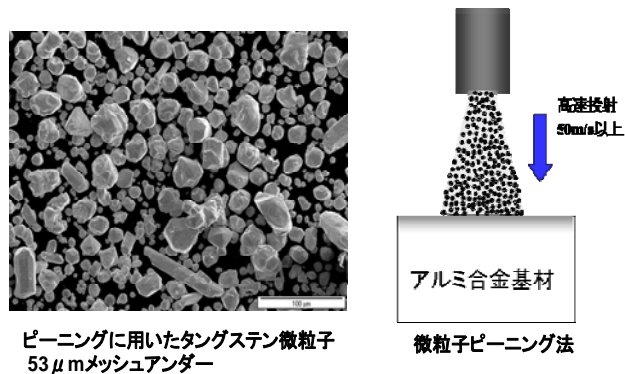
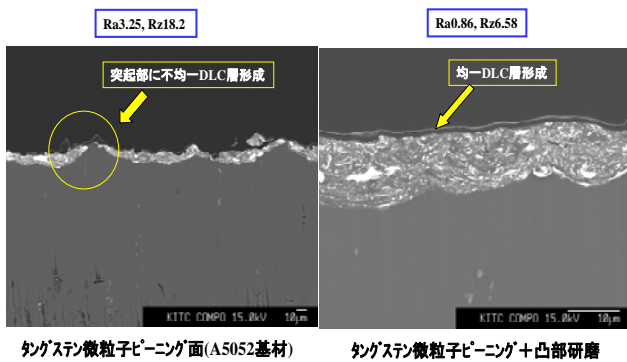


図1 微粒子ピーニングによる表面改質





タングステン微粒子ピーニング面(A5052基材)      タングステン微粒子ピーニング+凸部研磨

図2 DLC膜の形成状況(反射電子組成像)

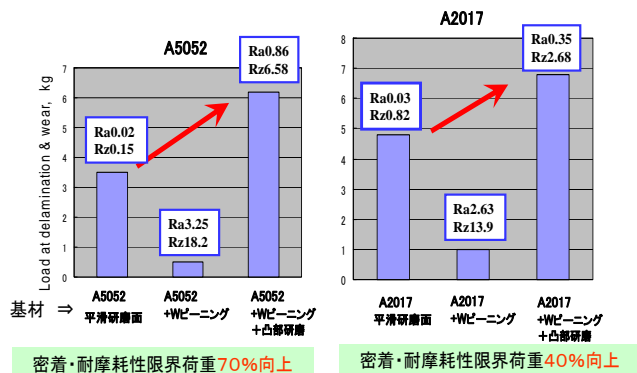


図3 開発試験法による密着・耐摩耗性評価



図4 エンジン試験後の摩耗状況

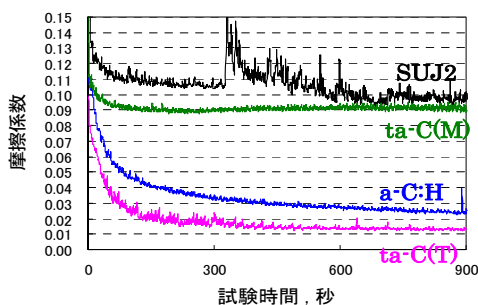


図5 オレイン酸潤滑下の摩擦特性

## 2. 2 環境調和型低フリクション化技術

工業用潤滑油に比べて環境負荷の小さい種々の液体と数種類の DLC との摩擦特性を調査してきた結果、植物油のオリーブオイルやアルコール潤滑下で水素フリーDLC (ta-C)と軸受け鋼(SUJ2)との組み合わせで大幅な摩擦低減が図れることを見出した<sup>4)</sup>。特に、オリーブオイルの主成分であるオレイン酸潤滑下での T 字型フィルタードアーク法で成膜した DLC(ta-C(T))と SUJ2 とのすべり摩擦において、摩擦係数は図5に示すように摩擦係数が0.01程度まで著しく低減することが見出された<sup>4)</sup>。

## 3 おわりに

今後は、本プロジェクトを通じて得られた成果：『軟質基材への DLC コーティング技術』および『環境調和型潤滑剤と DLC の組み合わせによる超低フリクション化技術』を基にした実用化開発を推進して行く。

## 文献

- 1) T.Horiuchi 他；Plasma Surface Engineering, 2008.9
- 2) 日刊工業新聞；2009年1月16日掲載記事
- 3) 三橋雅彦 他；平成 21 年度神奈川県ものづくり技術交流会資料,p133
- 4) 吉田健太郎 他；平成 21 年度神奈川県ものづくり技術交流会資料,p132

# 大気圧プラズマCVD法で合成した非晶質炭素膜の特性

機械・材料技術部 材料物性チーム 渡邊 敏行  
慶應義塾大学大学院 理工学研究科 鈴木 哲也

大気圧プラズマ技術は、親水性向上など表面改質の分野ですでに実用化されており、次のステップとして成膜プロセスの研究が進められている。誘電体バリア放電を原理とする大気圧プラズマ CVD 装置により、PET シート上に合成した非晶質炭素膜は、硬度が低く、耐摩耗性の改善という課題があるものの、酸素透過率の低減に優れた特性を示すことが確認された。

キーワード：大気圧プラズマ、プラズマ CVD、非晶質炭素、薄膜、ポリエチレンテレフタレート、酸素透過率

## 1 はじめに

1988 年に上智大学の岡崎らが論文発表した誘電体バリア放電方式<sup>1),2)</sup>は、大気圧でも低温で、かつ安定した放電を維持することを可能にした。この技術による大気圧プラズマは、すでに樹脂表面の親水性向上などの表面改質の分野で実用化されている。しかし、成膜プロセスの分野については、CVD反応に必要なエネルギーの投入方法、突発的なアークの抑制、電極上の堆積物などの課題があり、いまだ研究段階にある。

当センターでは、誘電体バリア放電が大面積かつ高速処理に適することに着目し、大気圧下での非晶質炭素膜の大面積・高速成膜プロセスについて研究を進めている。

本報告ではこれらの装置および皮膜特性の概要について紹介する。

## 2 実験方法

図1に平行平板型の誘電体バリア式の電極の概略図を示す。対向する金属電極の表面を誘電体で被覆し、電極間距離を0.5mmから1.5mmに設定する。原料ガスとキャリアガスを混合したプロセスガスを電極中央から導入し、電極間に5kVから20kV、30kHzのパルス電圧を印加すると、安定な大気圧プラズマが発生する。

財団法人神奈川科学技術アカデミーの環境調和型機能性表面プロジェクトでは、この電極を用いて平板上に基材を固定し搬送する平板搬送型と、ロール材に対応するロール・ツウ・ロール型の2種類の装置を製作した(図2)。本報ではこのうち平板搬送型の大気圧プラズマ CVD 装置で得られた知見について述べる。

試料作製にあたり、原料ガスにはアセチレン( $C_2H_2$ 、純度99.5%)、キャリアガスには窒素( $N_2$ 、純度99.999%)を使用し、原料ガスをプロセスガスの10%から75%になるようにキャリアガスで希釈した。

基材は厚さ0.02mmないし0.1mmのポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate; 以下PET)のシート材を使用し、図1の下側電極上に設置した。

平板搬送型装置では、450mm×500mmの範囲に成膜が可能であり、基材の搬送速度を2000mm/minとした場合、成膜速度は約 $4\mu\text{m}/\text{min}$ である。真空法でDLCの成膜速度が $1\mu\text{m}/\text{hr}$ 程度であることと比較すると、100倍以上の高速成膜である。

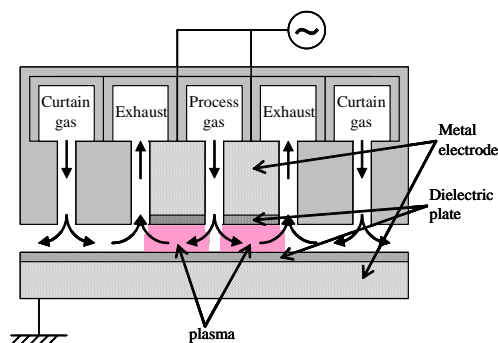


図1 電極の概略図

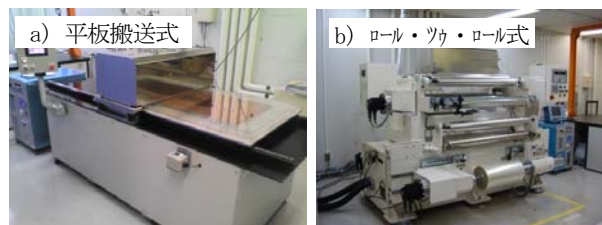


図2 大気圧プラズマ CVD 装置

## 3 実験結果および考察

### 3.1 皮膜の材料特性

図3にPET基材表面と、その上に被覆した非晶質皮膜表面の光学顕微鏡写真を示す。皮膜表面には $0.5\mu\text{m}$ 前後

の微小物が観察されるが、これは気相中で粗大化した粒子が基材上に堆積したものと考えられる。

また PET 樹脂シート上に成膜した非晶質炭素膜の鉛筆硬度は、2H から 3H であり、硬質樹脂と同程度である。図 4 に鉛筆硬度法による引っ掻き痕の近傍表面の光学顕微鏡写真を示す。引っ掻き痕の領域では、基材の塑性変形が優勢であり、皮膜の剥離はわずかである。大気圧プラズマ CVD 法で PET シート上に成膜した非晶質炭素膜は、基材追従性に優れると考えられる。

超硬合金を基材とした場合、ナノインデント法により、大気圧プラズマ CVD 法で成膜した非晶質炭素膜の硬度を測定することができる。室温で成膜した非晶質炭素膜の硬度は、硬質樹脂と同程度の 0.3 GPa から 0.5 GPa である。

### 3. 2 被覆 PET シートの酸素透過率<sup>3)</sup>

本研究に先行して小型の大気圧プラズマ CVD 装置により PET シート上に非晶質炭素膜を成膜し、その酸素透過率を調べた。図 5 に非晶質炭素膜を被覆した PET シートの酸素透過率を示す。原料ガス/プロセスガスの流量比が 75% 以下の範囲では、酸素透過率は、未被覆の PET シートの 1/3 以下の値を示す。特に原料ガス/プロセスガスの流量比が 75% の場合は、未被覆の PET シートの約 1/5 になる。これらのことは、大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜が分子レベルで PET シートよりも緻密である可能性を示している。すなわち、大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜は、飲料水向けペットボトルをはじめ、基材が大きく変形し、かつ低い酸素透過率が要求される長期保存食品や医薬品の包装用途に展開できる可能性があると考えられる。

## むすび

本報では当センターに設置されている大気圧プラズマ CVD 装置および皮膜特性の概要について紹介した。

これまでのところ、主な用途は PET シートの酸素透過率低減に限定されるが、今後はそれ以外の用途の開発にも注力したい。

なお本報で紹介した大気圧プラズマ CVD 装置は、「公共開発試作ラボ」として、来年度から研究開発に利用できるように整備を進めている。

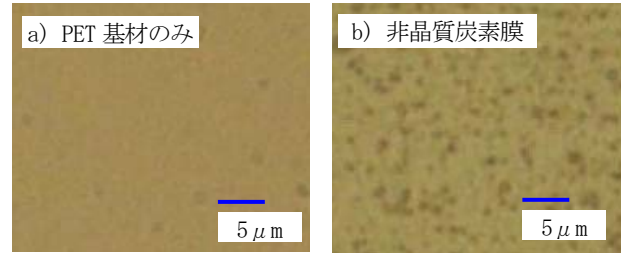


図 3 基材および皮膜の表面形態 (光学顕微鏡)

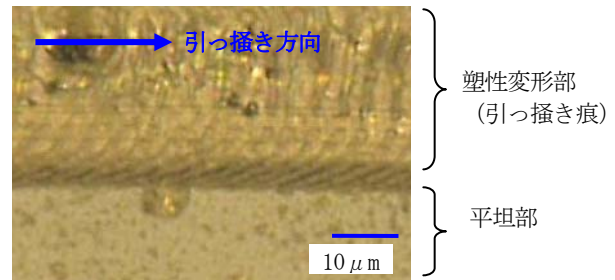


図 4 鉛筆硬度法における引っ掻き痕 (光学顕微鏡)

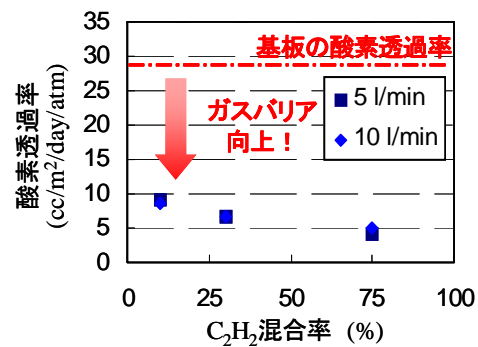


図 5 被覆 PET シートの酸素透過率

## 謝 辞

本研究は、財団法人神奈川科学技術アカデミーの環境調和型機能性表面プロジェクトの支援によるものである。

## 文 献

- 1) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki; J. Phys. D: Appl. Phys., 21, 838 (1988).
- 2) 小駒益弘 監修; “大気圧プラズマの生成制御と応用技術”, サイエンス&テクノロジー, p.7 (2006).
- 3) 児玉英之, 鈴木哲也; 表面技術, 58, 567 (2007).

# スポット溶接部の施工管理

機械・材料技術部 材料加工チーム 薩田 寿隆  
材料物性チーム 佐野 明彦

本報告では JIS 規格を利用したスポット溶接部の施工管理手法を提案する。冷間圧延軟鋼板に対してスポット溶接部の評価試験を実施し、引張せん断強度さとねじり試験によるナゲット径は直線関係にあることを明らかにした。この結果を利用して、事前に引張せん断強度さと現場試験で得られるナゲット径の関係を求め、さらに抜き取り試験等でナゲット径を測定・監視することで、引張せん断強度さを間接的保障できるため、有効な施工管理が行える。

キーワード：スポット溶接，JIS 規格，ナゲット径，引張せん断強度さ，軟鋼板

## 1 はじめに

スポット溶接は、自動車部品及び車体の組立て工程を主に航空機部品、鉄道車両車体の組立て、テレビ・冷蔵庫・エアコンなどの家電製品、流し台・石油ストーブ・消火器などの家庭用品等、多くの産業分野で利用されている。

製造工程での不良率低減によるコストダウン及び製造物責任の観点から、施工管理の一層の強化が求められている。

航空機部品ならびに車両車体を除いた多くの製品・部品の溶接は中小企業において施工されている。適正溶接条件を確立し継手の強度試験を実施している企業も一部には見られるが、多くは溶接機メーカー提示の条件表をもとに溶接条件を決め、ハンマーによる破壊試験において溶接部で破断しなければ合格とする状況で、適正な品質管理が行われているとは言い難い。

JIS ではスポット溶接継手の強度に関する品質規格が定められている。JIS 試験は、溶接機の動作確認のために特定の溶接条件の継手強度の評価のみに利用される場合が多く、系統的な利用はされていない。しかし試験方法を組み合わせることにより、現場での施工管理に有効なデータの蓄積することができる。例えば事前に引張せん断強度さと現場試験で得られるナゲット径の関係を求めておけば、抜き取り試験等でナゲット径を測定し規定値内に入っていることを確認することで、引張せん断強度さを間接的に保障することができる。

本報告では JIS 規格を利用したスポット溶接部の施工管理手法を提案する。始めにスポット溶接継手の強度に関する JIS 規格の概要説明を行う。次に軟鋼板スポット溶接部に対して各種評価試験を実施しその結果を示しながら、現場試験方法で得られるナゲット径で引張せん断強度さを間接

表 1 スポット溶接継手品質に関する JIS 規格

名 称	規格番号	概 要
スポット溶接継手の検査方法	JIS Z 3140	溶接部の等級が規定され、それに応じた外観試験、断面試験、引張せん断試験及び平滑度試験の適用が定められている。
スポット溶接継手の断面試験方法	JIS Z 3139	断面観察によるナゲット径及び溶込みの測定方法が規定されている。
抵抗スポット及びプロジェクション溶接継手のせん断試験に対する試験片寸法および試験方法	JIS Z 3136	板厚に応じた試験片寸法及び試験後得られる溶接径の定義が規定されている。
スポットおよびプロジェクション溶接部の現場試験方法	JIS Z 3144	ねじり試験、たがね試験及びピール試験が規定されている。
抵抗スポット及びプロジェクション溶接継手の十字引張試験に対する試験片寸法および試験方法	JIS Z 3137	試験片寸法及び形状さらに試験用治具が規定されている。
スポット溶接継手の疲れ試験方法	JIS Z 3138	十字形引張疲れ試験用試験片形状・寸法、治具及び試験条件等が規定されている。

的に求められることを示す。

## 2 溶接継手品質に関する JIS 規格

表 1 に溶接継手品質に関する主な JIS 規格を示す。表に示した規格以外に、鉄道車両に関連する JIS 規格 3 件、航空宇宙に関連する JIS 1 件、及び日本溶接協会 (WES) 規格 5 件が国内規格として定められている。

表 1 記載の試験のうち、「スポット溶接継手の検査方法」に規定があるように、通常用いられる試験は、断面試験、引張試験及び現場試験である。

## 3 実験方法

表 2 に実験条件を示す。単相交流式溶接機を用い、板厚 1.2mm の冷間圧延軟鋼板 (SPCC) に対して、電流値、通電時間及び電極加圧力をそれぞれ変化させ合計 48 条件の試験体を作製した。電極材質をクロム銅とし、形状は上下異形状とした。電極チップ内部を 23℃ の水で冷却した。

試験項目は JIS の規定に則り、断面試験 (JIS Z 3139) による溶込み形状の観察及び硬さ試験、ねじり試験 (JIS Z 3144) によるナゲット径の測定、さらに引張試験 (JIS Z 3136) によるせん断強さ測定をそれぞれ実施した。JIS の評価試験項目には硬さ試験の規定は無いが、溶接部の硬さの知見は重要と思われるので実施した。なお、断面試験は全試験条件の半数の 24 条件に対して実施した。

## 4 実験結果

### 4.1 溶込み形状及び硬さ分布

図 1 に代表的な溶接部断面マクロ組織写真を示す。エッチングはナイトル 3% で行った。上部電極がドーム型、下部電極が平面型のため上板のみが凹んでいる。各々の写真中心部で黒くエッチングされている領域が溶融部である。

図 1 a) は溶融部が他と比べ小さい。これは電流値が小さく通電時間も短いこと及び電極加圧力が高いことによる。電極加圧力が高いと電極と試験片及び試験片どうしの接触面積が増え通電域が大きくなり、電流密度が低下し発熱量が減少する<sup>1)</sup>ためである。

表 2 実験条件

溶接機	株向洋技研 MY SPOT-III (交流式)
電極	上 D 形 (ドーム形、呼び径 D : 13mm r : 6.5mm) 下 F 形 (平面形、呼び径 D : 13mm)
試験材料	SPCC 1.2mm <sup>†</sup>
電流値	5.0、5.5、6.0、6.8 kA
通電時間	5、10、15、20 サイクル
電極加圧力	1.25、1.5、1.75 kN

図 1 b) では a) よりも溶融部が厚くなっている。電流値が大きくかつ電極加圧力が小さいためである。電極加圧力が小さい場合 a) とは逆に、板間の接触面積すなわち通電域が狭くなり電流密度の上昇により、発熱量が増えるからである。

図 1 c) は最も溶融部が大きい。特に溶融部の横方向へ広がり大きい。最も電流値が大きくかつ通電時間が長いので、溶融部は表面付近に達すると、水冷電極に熱を奪われ表面付近は溶融することなく、熱伝導により横方向へ広がる<sup>2)</sup>ためである。

さらに c) の溶融部内部を詳細に観察するとリング模様が見られる。通電時間が長く溶融部の幅が大きくなると、通電域の広がりにより発熱量は減少する。通電中にもかかわらず、板表面側は電極へ、板間では母材への熱移動により凝固が開始する。溶融部中心は通電終了後に凝固が始まる。このような凝固開始時間の相違がリング模様として観察される<sup>2)</sup>。

図 2 は、図 1 c) の硬さ分布を測定したものである。硬さ分布の測定位置は断面マクロ写真に合わせて表示している。溶融部ではリング内部の硬さは外部より高くなっている。軟鋼の溶融部は通電終了後、水冷電極による抜熱により急冷されるためマルテンサイト組織になり硬化する<sup>3)</sup>ことが知られている。一方リング外部は通電中に凝固・冷却する

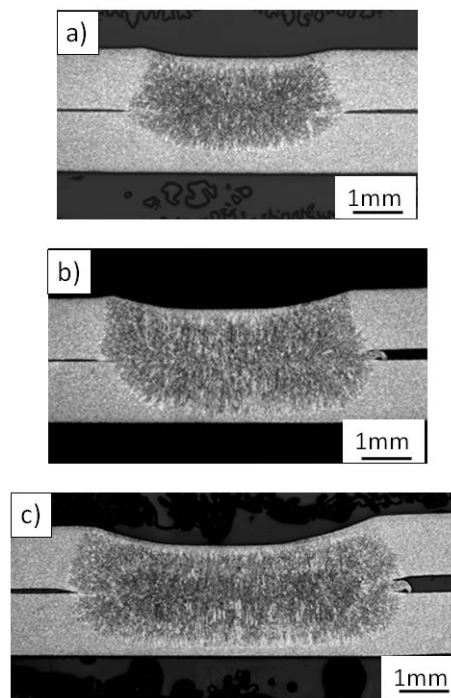


図 1 溶接部断面マクロ組織

- a) 5.0kA, 5 サイクル, 1.75kN
- b) 6.8kA, 5 サイクル, 1.5kN
- c) 6.8kA, 20 サイクル, 1.75kN



ため冷却速度がリング内部より遅く、生成するマルテンサイト量が少なく硬さは低めになったと考えられる。

#### 4. 2 断面試験とねじり試験のナゲット径の比較

図1に示した断面マクロ組織から各条件の溶融部の長さを測定しナゲット径とした。また別途作製した試験片において、JISの現場試験方法に規定されているねじり試験を行い、図3に示すような破断部外観からナゲット径を求めた。互いに直角方向の破断部長さを測定し平均値を求めナゲット径とした。図4に各溶接条件における断面試験とねじり試験によるナゲット径の比較結果を示す。概ね1:1に対応しており、ねじり試験によるナゲット径測定は断面試験の代用となると思われる。

#### 4. 3 引張せん断強さとナゲット径の関係

図5に溶接部の引張せん断強さとねじり試験によるナゲット径の関係を示す。多少のばらつきは見られるものの、引張せん断強さとナゲット径の間には直線関係が認められる。したがって、ねじり試験によるナゲット径を測定することで、間接的に引張せん断強さを求めることができる。

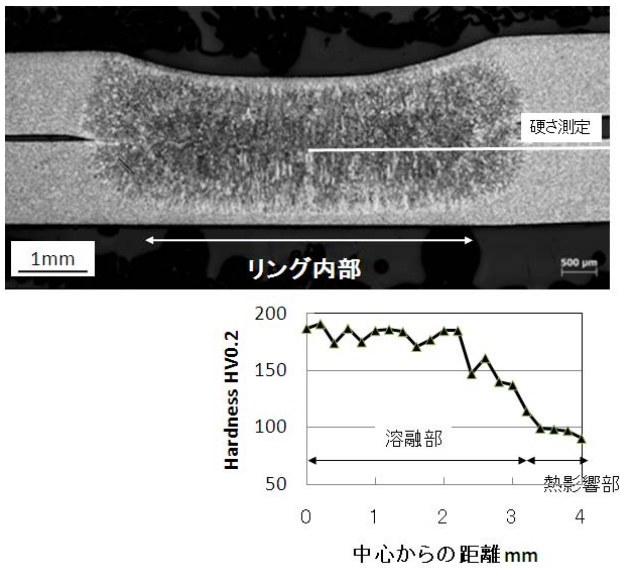


図2 断面硬さ分布 (6.8kA, 20 サイクル, 1.75kN)

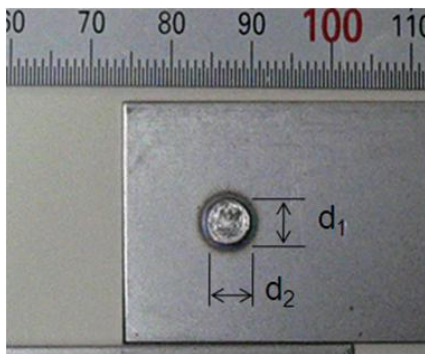


図3 ねじり試験による破断部外観

## 5 まとめ

本報告では、冷間圧延軟鋼板に対して単相交流式溶接機による溶接部のJIS規定の評価試験を実施し、引張せん断強度とねじり試験によるナゲット径は直線関係にあることを明らかにした。

事前に引張せん断強さと現場試験で得られるナゲット径の関係性を求めさらに抜き取り試験等でナゲット径を測定・監視することで、引張せん断強さを間接的に保障できるため、有効な施工管理が行えると思われる。

## 文献

- 1) (社)日本溶接学会編；”溶接・接合便覧”，丸善，P.359(2003).
- 2) (社)日本溶接学会軽構造接合加工研究委員会編；”薄鋼板及びアルミニウム合金板の抵抗スポット溶接”，溶接学会，P.12(2008).
- 3) 及川初彦，村山元，崎山達也，高橋靖雄，石川忠；”新日鉄技報，第385号，36(2006).

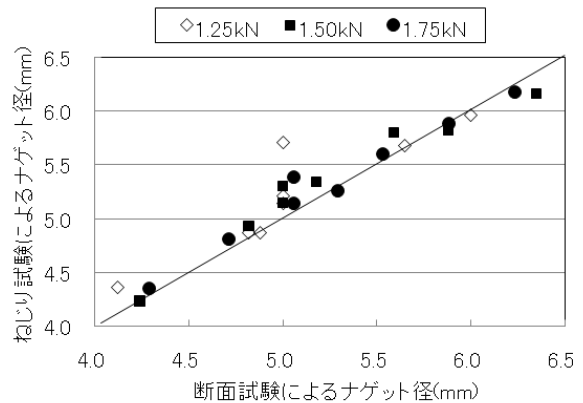


図4 断面試験とねじり試験におけるナゲット径

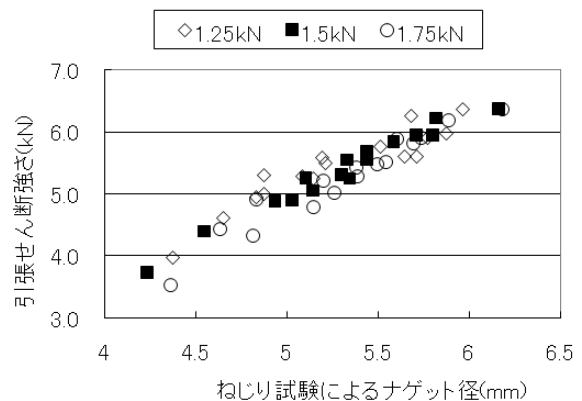


図5 ナゲット径と引張せん断強さの関係

# キャスト成長した多結晶シリコン中の窒素の析出

機械・材料技術部 小野 春彦  
化学技術部 材料化学チーム 加藤 千尋  
明治大学 理工学部 石塚 貴英  
小椋 厚志

太陽電池用多結晶シリコン中の窒素について、その結合状態とミクロな分布の様子をフーリエ変換赤外分光法で調べた。特に、窒素析出物の分布状態を高い空間分解能で検出することに成功した。本手法は今後、多結晶シリコン中の軽元素の挙動と粒界等の結晶欠陥との関係を、ミクロスケールで解明する上で非常に有効な手段となることが期待される。

キーワード：太陽電池，シリコン，多結晶，不純物，窒素，赤外吸収，析出

## 1 はじめに

太陽電池用の多結晶シリコンは一般にキャスト法により作製されるが、炭素、窒素、酸素等の軽元素が多量に混入することが知られている[1]。キャスト法では酸化珪素製のつぼが用いられており、そのままではシリコン凝固後にシリコン結晶とつぼが融着してしまうので、離型材として窒化珪素が使われる。多結晶シリコン中の軽元素のうち、窒素は主にこの離型材から混入し、粒界等の結晶欠陥近傍で析出したり、太陽電池の変換効率に影響を及ぼすことが懸念されている。

多結晶シリコン中の軽元素不純物の濃度は、多いとは言え  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (1~10 ppm) であるため、これらを高感度に検出する手段として、フーリエ変換赤外吸収法 (FTIR) が有力である。FTIR では軽元素の濃度ばかりでなく、化学結合状態に関する知見も得ることができる。

本報告では、多結晶シリコン中の軽元素不純物、特に窒素の結合状態に関し、赤外分光法による分析評価研究事例を紹介する。多結晶では単結晶とは異なり、結晶粒界の存在により窒素が析出しやすくなっているものと推定される。

## 2 実験方法

測定に用いた試料は、キャスト法で成長した多結晶シリコンを、厚さ 0.40 mm または 2.00 mm に両面鏡面仕上げしたウェーハである。軽元素に関連した赤外吸収ピークを、フーリエ変換赤外分光計 (Bruker IFS-113v) により調べた。DTGS 検出器を用い、波数分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 400 回で詳細なスペクトルを得た。

軽元素および析出物のミクロな分布は、顕微赤外分光計 (JASCO IRT-7000) により測定した。16 チャンネル・リニアアレイ MCT 検出器を用いて、 $12.5 \mu\text{m}$  の設定空間分解能

で  $0.2 \times 0.8 \text{ mm}^2$  の領域をマッピングした。

## 3 結果と考察

単結晶シリコン中の窒素は孤立した原子の状態では存在せず、複合欠陥の形で存在することが知られている[2]。図1は、結晶粒径の比較的大きい (数~十数 mm) 多結晶シリコンにおいて得られた窒素関連の赤外吸収スペクトルの一例である。750  $\text{cm}^{-1}$  から 1050  $\text{cm}^{-1}$  にかけて、窒素複合欠陥による吸収ピークが検出された。

図1の 766 と 963  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は、図2(a)に示すNN複合体による振動モードで、また、801, 996, 1026  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は図2(b)に示すNNO複合体によるものである。これらは単結晶で観測されるものと全く同じである。結晶成長の過程で離型材からシリコン融液中に溶け出した窒素原子が、単結晶と同様に複合欠陥の形で多結晶シリコン中に混入していることがわかる。

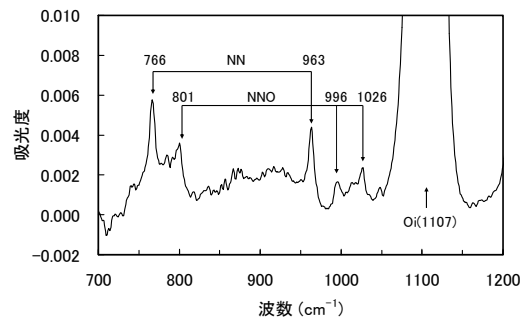


図1 窒素複合欠陥による赤外吸収スペクトル

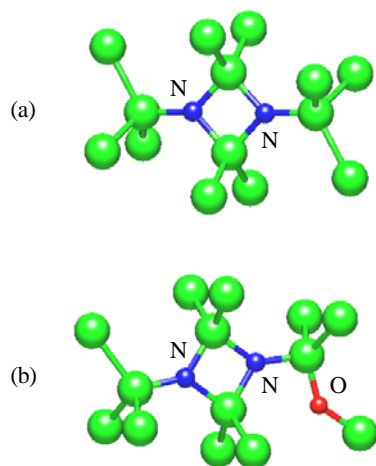


図2 シリコン結晶中の窒素複合欠陥  
(a) NN複合体, (b) NNO複合体

一方、図3は結晶粒径の比較的小さい(1 mm 前後)多結晶シリコンにおいて得られた、図1と同じ波数域の赤外吸収スペクトルである。800 から 950  $\text{cm}^{-1}$ にかけて特徴的な3つのピークを含む吸収バンドが出現している。この吸収バンドは、以下の研究報告との比較から、上述の窒素が析出した結晶性の窒化珪素 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) に起因するものと考えられる。

Komarov et al.[3]と Theodossiu et al.[4]は、シリコンウェーハに窒素をイオン注入した試料を熱処理し、注入直後のアモルファス  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が熱処理後に  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  に結晶化することを報告している。彼らの赤外吸収スペクトルは、明白な3本の強いピークなどからなっていて、我々の観測した図3のスペクトル形状と全く同じである。このスペクトル構造に他の吸収が混ざったようなスペクトルを多くの論文で見ることがあるが、それらとは異なり、我々の試料中にはほとんど混じり気のない状態で  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  が存在すると言える。

図4上は、顕微赤外測定によって得られた窒素析出物のマイクロな分布の様子である。1ピクセルは  $12.5\ \mu\text{m}$  に設定しており、光路の広がりによる分解能の低下を考慮しても、これまでにこのレベルの高空間分解能で FTIR による不純物マッピングを行った報告例はない。図4下は、図3の  $1080\ \text{cm}^{-1}$  に観測される酸素析出物(非晶質  $\text{SiO}_2$ )の分布を上と同じ領域でマッピングしたものである。本手法がミクロスケールでの軽元素の挙動を解明するために非常に有効な手段であることを示している。

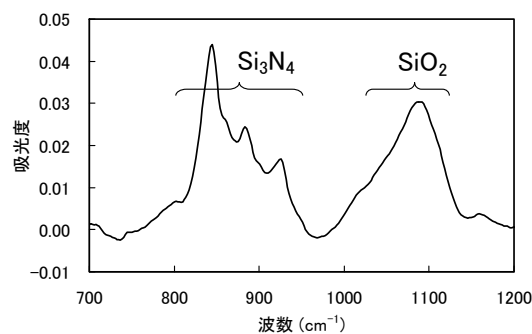


図3 析出物による赤外吸収スペクトル

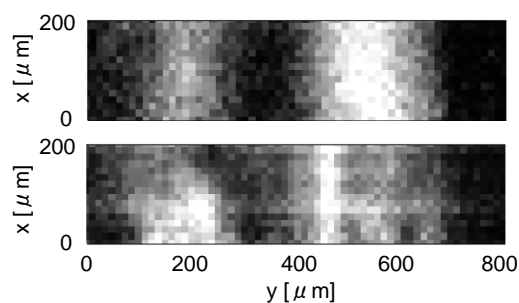


図4 析出物(上:窒素、下:酸素)のマイクロ分布  
白い領域が高密度に対応する

## 4 まとめ

キャスト法により成長した多結晶シリコン中の窒素について、その結合状態とマイクロな分布の様子をフーリエ変換赤外分光法で調べた。結晶粒径の比較的大きい結晶では、単結晶の場合と同様に、窒素はNNまたはNNO複合欠陥として混入しているのに対し、結晶粒径の比較的小さい結晶では、結晶性の窒化珪素 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) の形で析出していた。本研究では特に、析出物の分布状態を高い空間分解能で検出することに成功した。本手法は今後、多結晶シリコン中の軽元素の挙動と粒界等の結晶欠陥との関係を、ミクロスケールで解明する上で非常に有効な手段となることが期待される。

## 文献

- [1] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, and M. Yamaguchi ; Physica B, **376-377**, 236 (2006).
- [2] Q. Sun, K. H. Yao, H. C. Gatos, and J. Lagowski ; J. Appl. Phys. **71**, 3760 (1992).
- [3] F. F. Komarov, I. A. Rogalevich and V. S. Tishkov ; Radiation Effects, **39**, 163 (1978).
- [4] E. Theodossiu, H. Baumann, W. Mats, and A. Mücklich ; phys. stat. sol.(a) **194**, 47 (2002).



# BGA 接合部の品質確認 —X線による非破壊検査事例—

機械・材料技術部 解析評価チーム 伊 東 秀 高  
増 田 信 次

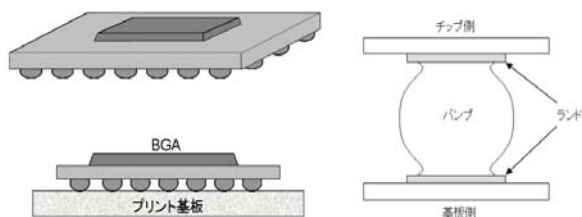
当センターでは X 線による非破壊検査装置をもちいて、電子部品や電子基板、実装基板、機械部品などの解析評価を行っている。X 線による非破壊検査として実装基板が持ち込まれる案件では、BGA(Ball Grid Array)接合部の品質確認が最も多い、本報告では実装基板における BGA 接合部の代表的な接続不良モードである未熔融・過加熱・濡れ不良・ボイド・クラック・アライメント不良・剥離について、X 線透視・X 線斜め CT・BGA マイクロスコープによる観察方法の有効性を比較検討した。

キーワード：X 線透視，X 線斜め CT スキャン，非破壊検査，電子部品，実装基板，BGA，クラック

## 1 はじめに

当センターにおける実装基板関連の非破壊検査の案件のうち最も多いのは BGA 接合部に関するものである。① BGA とは図 1 のように LSI の裏面に接続端子となるバンブがアレイ状に並んで、電子基板と接合された構造である。実装後に状態を外観から観察することは困難で X 線による非破壊検査が必要になる。実装現場における試作段階では、温度プロファイルなどのリフロー条件と関連して変化するバンブ形状を、非破壊な観察で確認しながら調整し決定することが望ましい。しかし、実際には、不具合が起これなければバンブ形状の観察は省略されてしまうのが現状である。その背景には、X 線を用いた非破壊検査に対する時間やコストのほかに、画像を見て判断することが難しいことや、BGA 接合部の評価基準や規格が存在しないこと等が考えられる。

BGA を非破壊で観察できる手法としては、X 線透視、X 線斜め CT スキャン、BGA マイクロスコープがある。本報告では、これらの手法を用いて BGA 接合部の代表的な不良モードである未熔融・過加熱・濡れ不良・ボイド・クラック・アライメント不良・剥離の事例について、解析を行い、それぞれの有効性を比較検討した。また、これら観察方法では困難な場合や発生要因を調査する場合に有効と思われる断面観察、表面分析手法についても示した。



上：BGA チップ 下：基板への実装 右：バンブ拡大図  
図 1 BGA の概略図

## 2 BGA 接合部の観察手法と手順

### ・BGA 接合部の観察手順

X 線透視や CT スキャンも万能ではないので、疑わしい箇所を絞り込んで行く作業は、前段階として必須である。たとえば、一つの動作不良基板があり、BGA チップが 2 つ実装されていたとする。どちらのチップが不良原因かわかっている場合と、わからない場合では、コストや手間が単純に 2 倍違ってくる。実際には、BGA チップには多数のバンブがあるので、疑わしいバンブが電気的な動作試験などで絞り込まれているか否かで不良解析にかかるコストや時間が大幅に違ってくる。一般的には、次のような解析手順が理想的なものになる。まず、電気的なチェックで、該当するチップやその中の、どのバンブが疑わしいかリストアップする。次に、X 線透視観察やマイクロスコープを併用した観察を行い、さらに絞り込んでいく。そのなかで必要であれば CT スキャンを行うという手順であれば、解析にかかる時間やコストが抑えられ、疑わしい箇所により詳しい観察・解析が行えることになる。

### ・BGA マイクロスコープによる観察手法

実装された BGA を図 2 のように外周部の隙間からプリズムやミラーを用いて直接に観察する手法である。外周部にあるバンブであれば直接にバンブ形状や、接合部の状況

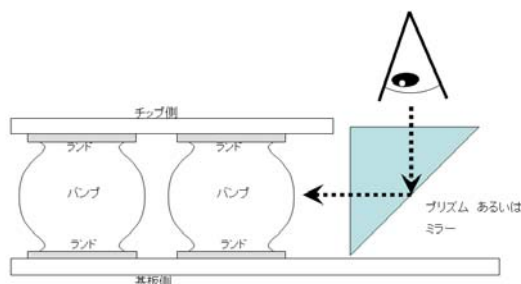


図 2 BGA マイクロスコープによる観察手法

が観察できる。BGA 専用のマイクロ스코プが必要であるが、低いコストで詳細な状況観察が可能である。ただし、外周 1 列より内側のバンブは観察が難しい。

・ X線透視画像による観察手法

X 線透視は BGA 接合部を観察する手法として一般的なものである。当所では 2 段階の観察手順を薦めている。まず、始めに、基板面に対して垂直な方向で観察する。この段階でブリッジやアライメント不良、ポイドの有無などは判別可能な場合が多い。このときあまり倍率を上げずにそれぞれのバンブの透視像をほかのバンブと比較しながら、疑わしいバンブを選択していく。このとき、X 線出力・コントラスト・輝度を調整して、ポイドやペースト部の輪郭がわかりやすい状態で観察を行うとよい<sup>1),2)</sup>、このときの判断基準は次の 3 点である。

- (1) バンブ透視像が円形から変形していないか？
- (2) ほかのバンブと比べて色むらがらないか？
- (3) 一つのバンブ内で色むらがらないか？

この段階の観察で疑わしいものは、次の段階の詳しい観察にうつる。倍率を上げたり、カメラを傾けて観察する。このときに、回転テーブルやトラッキング機能を用いて、多様な角度から観察する。時間のかかる高コストの作業であり、また観察者の熟練度などにも左右されるが、難易度の易しいものから順にあげると未溶融、過加熱、濡れ不良等が観察可能である。クラックについては透視観察で見つけるのは、かなり難しいと思われる。

・ X線斜め CT スキャンによる観察手法

従来の CT スキャンは、電子基板のように平面的なサンプルを非破壊で観察することは不可能であったが、近年開発された X 線斜め CT スキャン装置により BGA 接合部の解析は格段に進歩した。この装置は図 3 のように X 線源・カメラ・測定サンプルを配置して、着目している観察部位を中心にサンプルを水平方向に回転させた透視像をもとに断層画像を得る手法である。一つのバンブに注目して高倍率でスキャンを行えば、クラックなども検出することも期待できる。ただし、高額な装置のためコストは高いので、多数にあるバンブの中で、疑わしいものが選択されていることが望ましい。

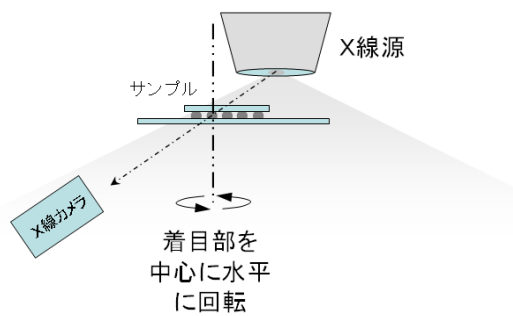


図 3 X 線斜め CT スキャン概略図

そのため、電氣的な動作チェックや、X 線透視観察、BGA マイクロ스코プなどをもちいて、対象とするバンブを事前に絞り込んでおく必要がある。

### 3 代表的な不良モードの解析事例

・ 未溶融

図 4 のようにペーストが融解しておらず、バンブの癒合が不完全な事例であり、X 線透視撮影で十分確認が可能である。図 5 左のように垂直方向からの透視で可能なケースが多いがペースト量により図 5 右のように斜め方向から観察することにより、ペーストのはんだ粒子が確認でき未溶融と判断できる。

・ 過加熱

熱をかけすぎたため、上下のランドにはんだが集中し、図 6 のようにバンブ中心が逆にくびれてしまう。最終的にはオープンになってしまう場合もある。X 線透視撮影で確認が可能であるが、垂直方向からの透視だけでは判断が難しい。熱容量の大きいもの（近接のパターンなど）に引っ張られたり、ムラが生じるのが特徴である。また、斜め方向からの透視を行うと、一番太いはずのバンブ中心部が逆にくびれているように見えるのも特徴である。

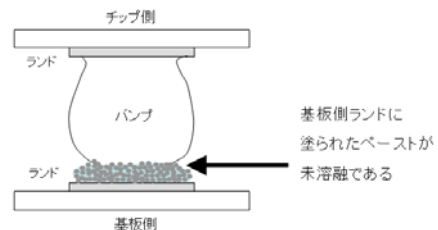


図 4 未溶融 概念図 ペースト内のはんだ粒子が観察可

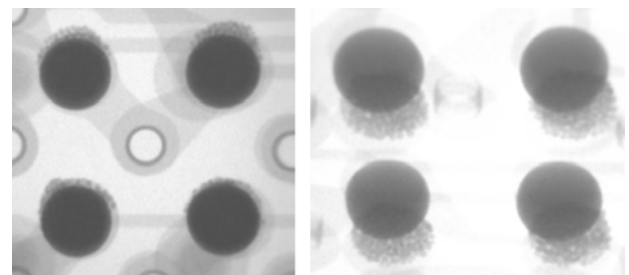


図 5 未溶融 X 線透視画像

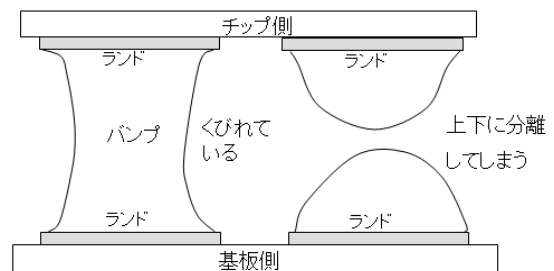
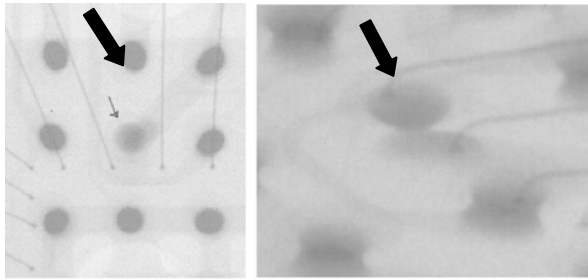
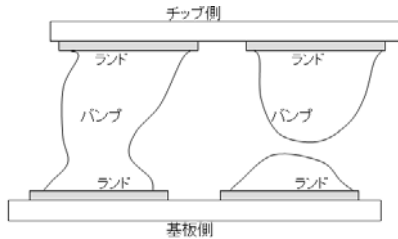


図 6 過加熱 概念図



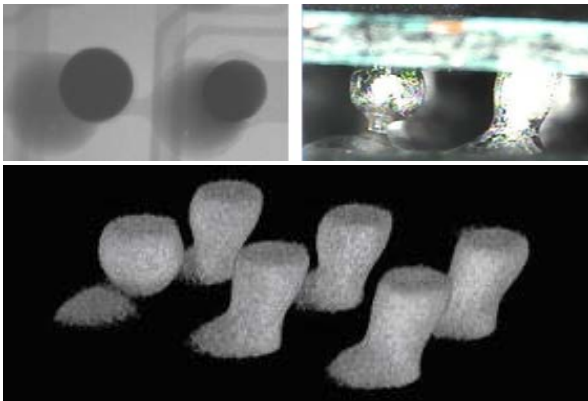
左：正面からの透視画像中央の bumps がぼやけている  
 右：斜めから観察によりくびれや未接合が観察できる

図7 過加熱 X線透視画像



左： bumps 上下のランドが水平方向にずれている  
 右：上下に分離してしまう場合もある

図8 アライメント不良 概念図



上左：透視画像 基板側ランドと bumps が大きくずれている。  
 上右： BGA マイクロスコープ 左の bumps は未接合疑い。  
 下： CT スキャン立体図

図9 アライメント不良

図7左が正面から観察した画像で、矢印先のぼやけて写っている bumps である。斜め方向からの透視画像により未接続となっていることが確認できる。(図7右)

・アライメント不良

図8のようにチップと基板がずれた状態である。図9上左のように、ランド中心と bumps 中心が大きくずれていることから X 線透視撮影で確認が可能であるが、周囲の bumps であれば BGA マイクロスコープ (図9上右) や CT スキャン (図9下) を行うと接続状況が詳しく分かる。

・濡れ不良

図10のように基板側ランドに塗られたペーストとはんだ bumps がはじき合って分離している。X 線透視撮影で確認が可能であるが、垂直方向からの透視では判断が難しい。

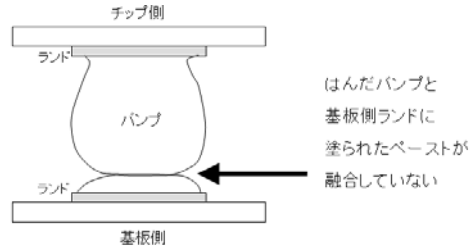
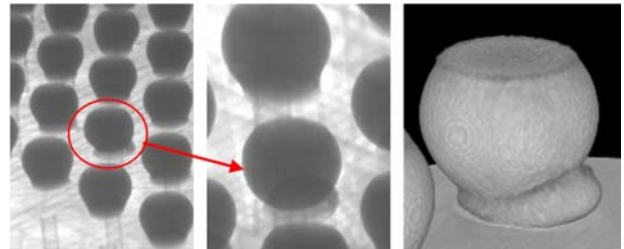
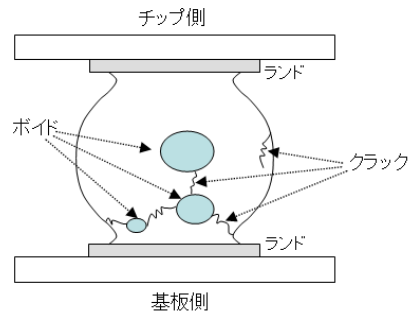


図10 濡れ不良 概念図



左・中：斜め方向の透視画像 右：CT スキャン立体像

図11 濡れ不良観察例



ボイドは bumps 内の空洞部, クラックは割れ目

図12 ボイド・クラック 概念図

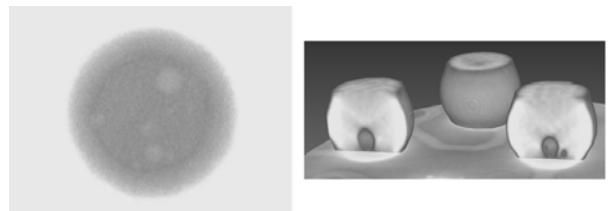


図13 ボイド 透視画像 X線 CT スキャン立体像

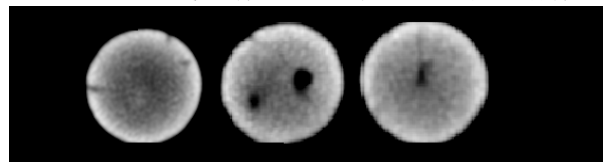


図14 クラックのあるハンダボールの CT 断層図

図11左・中のように斜め方向からの観察で発見できる場合もあるが、観察者の熟練度により判別に大きな差が生じる。CT スキャンを行うと、図11右のように bumps とペーストが濡れ不良を起こしているのが誰にでも一目瞭然である。我々の経験例では、原因を調べるため、さらにサンプルを分解して bumps とペースト部が未融合であることを確認した後に、 bumps 表面を反射電子組織像や EPMA による元素分析で炭素の存在を確認した。有機物の付着が予想されたため、さらに赤外分光分析により、フラックス

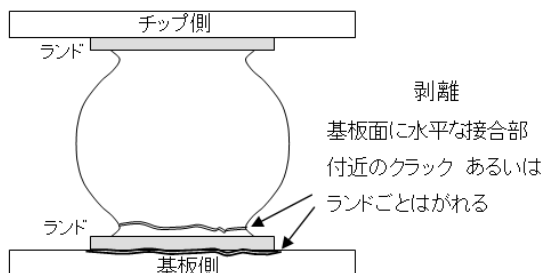


図 15 剥離 概念図

に類似した分光パターンを得た。後にフラックス残渣が原因であることが判明した。<sup>3)</sup>

・ボイド

ボイドは図 12 のようにバンプ内部の空洞部である。ボイドの存在は図 13 左のように X 線透視で十分に観察可能である。しかし、透視観察では、高さ方向の情報が確認できない。バンプの中央付近の高さのものは信頼性にさほど影響しないが、上下接合部付近のボイドは信頼性に大きく影響することが考えられるため、高さ方向も含めた情報の得られる CT スキャンを行うことが理想的である (図 1 3 右)。

・クラック

クラックは図 12 に示すようバンプの割れ目である。繰り返しバンプにかかる熱的・機械的ストレスから発生する。単独でも発生するが、ボイドと関連して発生する場合もある。クラックについては、X 線透視撮影で確認が可能なケースもあるが、観察者のスキルに大きく影響され、様々な方向から、丹念に観察する必要があり、時間と手間もかかる。CT スキャンによる観察ではクラックの入っている方向が垂直に近い場合は検出しやすいが、基板に水平な角度に近いほど検出が難しくなってくる。しかし、対象とするバンプを高倍率で X 線斜め CT スキャンを行い、図 14 のような断層画像を観察することにより、透視観察のみの場合に比べてクラックを発見する確率は大変大きくなった。また、非破壊の観察であるので、電子基板に熱的あるいは機械的ストレスを与えながらの経時的変化を観察することが可能で、接合部の信頼性を調べることもできる。

・剥離

図 15 のようにペーストとランド間の基板面に平行な方向のクラックやランドごと基板から剥がれてしまう場合を我々は剥離と呼んでいる。剥離の現象は X 線斜め CT スキャンでも最も観察が難しい。剥離による隙間が数  $\mu\text{m}$  オーダーと狭いことによる分解能の不足に加え、斜め CT スキャンにとってもっとも苦手な方向のクラックといえる。そのため一般的には断面観察に頼ることになる。しかし、デバイスや基板の“そり”が原因となる場合については、デバイスの角や周辺部を図 16 のように BGA マイクロスコープで観察しながらデバイスもしくは基板に加減して外

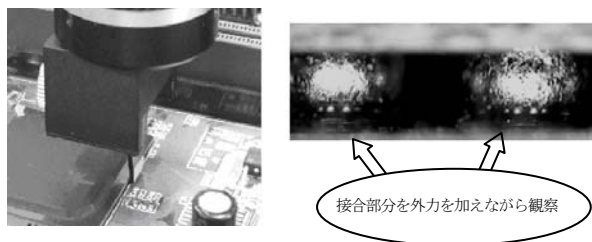


図 16 BGA 観察用マイクロスコープと観察画像

表 1 不良モードと解析手法の有効性

	X線透視	X線CT	BGA スコープ	その他の 試験
未熔融	○	○	△	
過加熱	○	○	△	
アライメント不良	△	○	○	
濡れ不良	△	○	△	○成分分析等
ボイド	△	○		
クラック	△	△	△	△断面観察等
剥離			○	△成分分析等

○有効 △有効の可能性あり

力を繰り返し加えながら動画で観察し、バンプと基板側が独立して動いていることを確認できれば剥離状態と認識できる。最後にこれらの不良モードごとにそれぞれの解析手法の有効性を表 1 にまとめた。

## 4 まとめ

X 線透視撮影や CT スキャン、BGA スコープを用いた解析で対応できる故障パターンの分別を行った。程度にもよるが未熔融、過加熱、アライメント不良、濡れ不良、ボイドについては、ほぼ問題なく解析可能であることが分かった。クラックの検出についてはどの解析手法もある程度は有効の可能性はあるが、確実な手法にまで至っていない。剥離については BGA 実装済み基板に外力を加えて動画で観察する手法により、検出の可能性が大きく向上した。しかし、容易に観察できる方法ではないので、今後の課題として残っている。以上のように、本技術が目標としている「全ての接続不良について故障解析が実施できること」については、ほぼ達成できたものと考えている。

## 文献

- 1) 増田, 小森谷, 伊東; BGA実装部のX線による非破壊検査, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告 11, 32 (2005).
- 2) 伊東, 増田, 小森谷; BGA実装部のX線による品質確認, 神奈川県産業技術センター研究報告 14, 34 (2008).
- 3) 増田, 伊東, 曾我; BGAの接続不良解析事例, 神奈川県産業技術センター研究報告 15, 68 (2009).



# EPMAによる化学結合状態分析に関する研究

機械・材料技術部 解析評価チーム 本 泉 佑  
曾 我 雅 康  
平 井 清 人

EPMA による局所領域の化学結合状態分析を目指し、①化学結合状態分析の基礎となるデータ収集、②薄膜試料の化学結合状態分析を試みた。既知の材料について、得られたスペクトルを比較したところ、化学結合状態により、波形、ピーク位置が異なることを確認した。薄膜試料として酸化鉄皮膜試料の外観不良品を用い、正常部と変色部のスペクトルを比較した結果、ピーク位置が異なっていることを確認でき、識別が可能であることが分かった。また、各々のピーク位置は予想される既知材料のピーク位置に近く、化学結合状態の分析が可能であることを確認できた。

キーワード：EPMA、化学結合状態分析、表面分析、局所領域

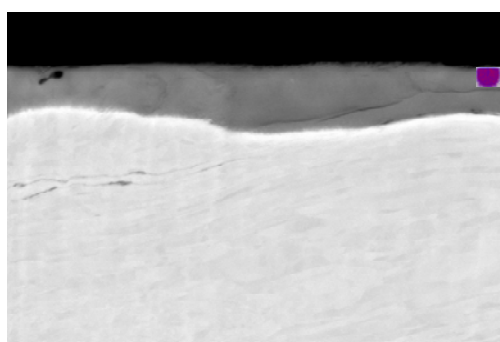
## 1 はじめに

EPMA は、各種材料表面の局所領域の元素分析や元素分布測定が可能であり、電子機器における接点不良や腐食等、微細な部品の故障解析や、異物・付着物の不良解析等に活用されている。また、スペクトルの波形、ピーク位置からは化学結合状態に関する情報を得ることも可能である。しかしながら、XRD や XPS 等、化学結合状態を調べる手法として信頼性が高く、バックデータの豊富な他の分析手法があるために、当所においては、EPMA による化学結合状態分析はあまり行われていなかった。近年、薄膜の特性を利用した製品の普及や、成膜プロセスの高度化が進んでおり、局所領域の化学結合状態分析への要求が想定される。EPMA は、局所領域の分析が可能であり、試料の取扱が容易であること等、XRD や XPS にはない優れた利点があることから、本研究では、EPMA による化学結合状態分析について検討を行った。

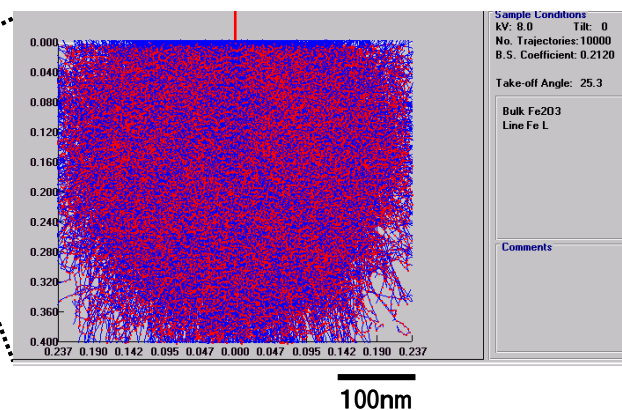
今回は、化学結合状態分析の基礎となるデータ収集を行うとともに、部分的に変色している酸化皮膜処理層を持つ試料を用いて、局所領域の化学結合状態の分析を試みたので報告する。

## 2 実験方法

基礎データ収集のための標準試料として、鉄・酸化鉄試料（純鉄、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）を用いた。EPMA（日本電子（株）JXA-8500F）を使用し、 $\text{Fe-L}\alpha$  1 次線のスペクトルを収集した。鉄・酸化鉄試料から得られた結果を標準スペクトルとし、色むらのある酸化鉄皮膜試料の化学結合状態分析を行った。酸化鉄皮膜試料は、化成処理により作製されたものであり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で構成された不動態酸化皮膜で覆われている。



断面試料の観察写真



酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) におけるX線発生領域 (8 kV)

図1 試料表面に達するX線発生領域のシミュレーション結果

### 3 結果および考察

#### 3. 1 分析条件の決定

分析深さは加速電圧と試料の構成元素により変化する。化学結合状態分析を行ううえでは、なるべく広い分析領域で、かつ対象となる物質以外の情報が含まれないような分析条件にすることが望ましい。そのため、酸化鉄皮膜試料では、クロスセクションポリッシャ（日本電子（株）SM-09010）により断面試料を作製し、酸化膜の膜厚の確認を行った。図1左に示すように、酸化膜の膜厚は、1 $\mu$ m前後であった。

次に、装置に収められている計算ソフト Electron Flight Simulator によるモンテカルロ法により、入射電子によるX線の発生領域を確認した（図1右）。X線発生領域と膜厚との比較から、分析条件を検討した結果、加速電圧 8 kV、照射電流 150nA、ビーム径 30 $\mu$ m に設定することにした。

#### 3. 2 標準試料の測定

図2に各鉄・酸化鉄試料のスペクトルを示す。図2より、各々の試料でピーク位置が異なることが分かる。また、その位置関係は、酸化数が高いほど短波長側にシフトしており、文献<sup>1), 2)</sup>における分析データと一致していることが確認された。

#### 3. 3 酸化鉄皮膜試料の測定

色むらのある酸化鉄皮膜試料を使用して正常な色の部位と異常な部位を測定し、結果を標準スペクトルと比較した（図3）。正常部位では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>にほぼ一致するスペクトルが得られたが、異常部位におけるピーク位置は、正常部で生成されるはずの酸化鉄Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のものとは異なり、赤錆を構成するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と非常に近い。このことから、異常部位では酸化鉄の化学結合状態に違いがある可能性が高いことが分かった。

### 4 まとめ

EPMA による化学結合状態分析に関する報告例は既にあるが、実際の不具合品への応用はあまり多くない。本研究では、EPMA による化学結合状態分析が有効であることを確認することができ、支援業務へ活用することが充分可能であることが分かった。今後は、炭素系薄膜のような、X線発生領域が広がりやすい軽元素で構成された試料で検証する予定である。

### 文献

- 1) 白岩俊夫 他；日本金属学会会報，**11**，805（1972）。
- 2) 正木俊行 他；島津論評，**45**，37（1988）。

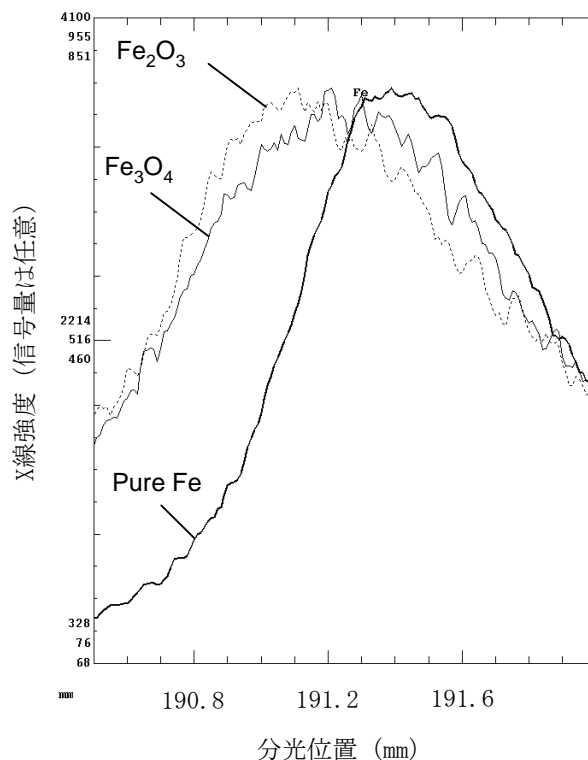


図2 鉄および鉄酸化物のFe-L $\alpha$  スペクトル

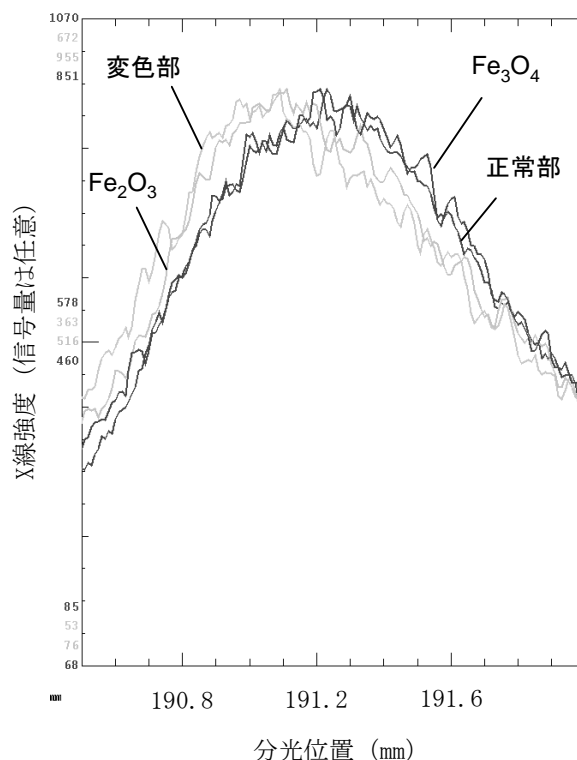


図3 酸化鉄皮膜試料（正常部、変色部）のFe-L $\alpha$  スペクトルおよび標準スペクトル（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）

# 表面形状測定における測定痕に関する検討

機械・材料技術部 機械制御チーム 阿部 顕一  
大澤 寿

接触式の表面形状測定では、測定物表面を硬く尖った触針（接触子）で表面を走査するが、この時、測定物には測定痕が残る。各種の接触子で各種の材質に測定を行い、表面を観察することで、接触子が測定物に与える影響に関して検討する。

キーワード：表面形状測定，接触子，測定痕

## 1 はじめに

表面形状測定機は物体の形状を測定するのみでなく、光沢、摩擦、摺動性、接着性、水気密性などの評価に広く用いられている。しかし、接触式表面形状測定機は硬く尖った接触子で物体（試料）表面を走査することで測定を行うため、試料表面に傷（測定痕）が発生する。

本研究では、一般的な工業材料に対して表面形状測定を行った際、発生する測定痕を比較検討し、試料に対する測定の指針を得ることを目的とした。

## 2 実験方法

種々の試料に対し形状測定を行った後、レーザー顕微鏡（キーエンス VK-8500）を用いて、試料表面の測定痕を非接触で観察した（図 1）。もとの素材の粗さの中から測定痕が見つかりやすいように、平行に一定間隔で測定痕を付けた。

形状測定機は、東京精密製 Surfcom1500 および Surfcom700B を使用した。それぞれの接触子の仕様を表 1 に表す。

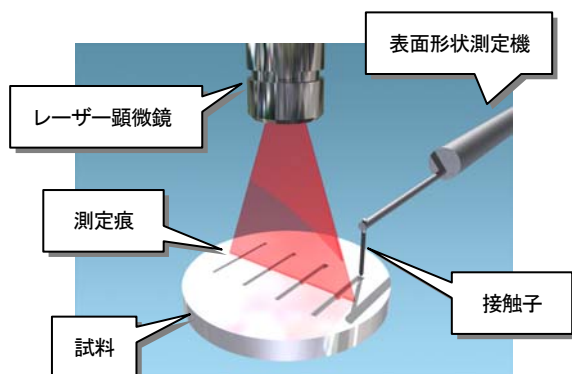


図 1 観察方法

測定痕の発生に、大きく影響を与えると思われる接触子先端の SEM 画像を示す。図 2 が新品、図 3 が 2 年間各種測定業務に使用したものである。形状的な差異は見られず、数十～数百回程度の繰返し測定では、先端形状に変化は起きないと思われる。

最初に、表面粗さが小さい鏡面状態の半導体用シリコンウェハ（表面はプラチナコーティングまたは酸化膜）に測定痕を付け、観察した。次に、測定痕が重視される各種透明体（ガラス、アクリル、ポリカーボネート）について実験を行った。最後に、一般的な材料としてアルミ合金（鏡面加工済みの A5052, A2017）に対して行った。

## 3 実験結果

### 3. 1 シリコンウェハ

接触力 0.75mN ではシリコンウェハ上に測定痕を検出できなかったが、4mN においては測定痕が発生した。測定痕の大きさは、プラチナコーティングで深さ 0.02 $\mu$ m、幅 0.5~1 $\mu$ m、酸化膜で深さ 0.10 $\mu$ m、幅 2 $\mu$ m であった。

表 1 接触子

	Surfcom1500	Surfcom700B
接触力	0.75mN	4mN
先端角	60°	90°
先端R	2 $\mu$ m	←
材質	ダイヤモンド	←

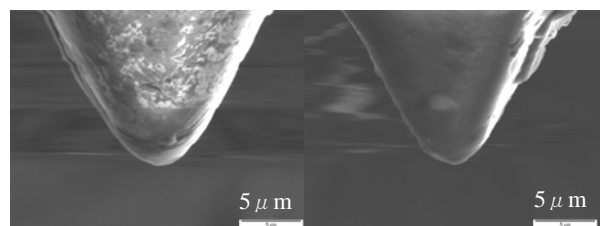


図 2 新品先端

図 3 2年使用先端

図4は、5 $\mu\text{m}$  間隔に測定痕を付けた試料表面を直角方向にレーザー顕微鏡で測定した結果である。粗さ測定は、紙面に対して垂直方向に行っている。

### 3. 2 透明体

図5~7は、接触力0.75mNで、10 $\mu\text{m}$  間隔に測定痕を付けた試料表面を直角方向にレーザー顕微鏡で測定した結果である。

ガラス(図5)やアクリル(図6)では、測定機の分解能からは測定痕が確認できないが、ポリカーボネート(図7)では深さ0.2 $\mu\text{m}$ 、幅約2 $\mu\text{m}$ の測定痕を確認できた。

### 3. 3 アルミ合金

もとの試料表面の粗さが大きいため、1回の測定では、測定痕の位置を確認することも困難であることが予想されたので、同じ箇所を繰り返し測定し、測定回数と測定痕の大きさの関連性を得ようと試みた。測定回数は1回、2回、5回、10回、20回、50回とした。

A5052、A2017共に、50回繰り返し測定した箇所でも、表面ももとの加工面の傷と同等で、測定痕だけの評価は困難だった。図8はA5052のレーザー顕微鏡による光学画像と測定結果である。測定痕は、光学画像では筋状の光線として確認できた。

## 4 おわりに

形状測定機の測定誤差は $\pm 0.02 \sim 0.05 \mu\text{m}$  であるので、試料によっては無視できない大きさの測定痕が発生することが分かった。

アルミ合金の測定においては、1次元的な測定では確認できないが、2次元平面的に観察すると測定痕が認識できてしまう。今後、見た目と関連する評価方法を検討したい。さらに、素材そのものが測定痕以上の粗さをもつ物に対しての評価方法や、同一箇所を複数回測定した際の測定痕について検討を進める予定である。また、素材特性と測定痕との関連性についての検討を進め、今後の表面形状測定に役立たせるための情報を積み上げていきたい。

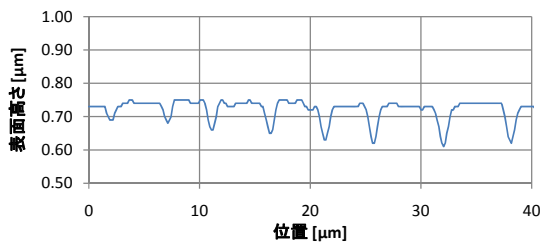


図4 シリコンウェハー(酸化膜) 測定力4mN

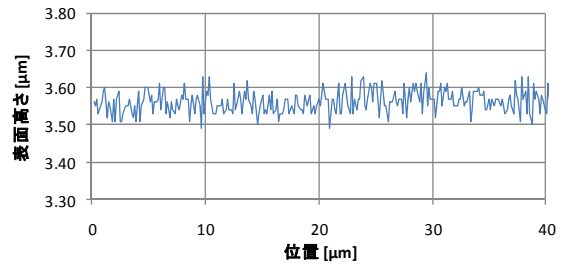


図5 ガラス(硬度 Hv 600)

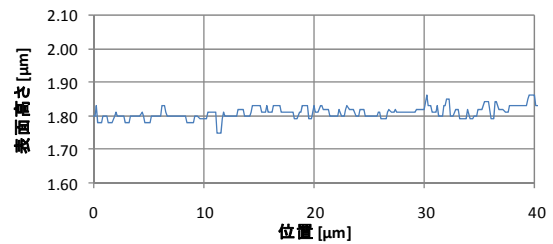


図6 アクリル(硬度 Hv 20)

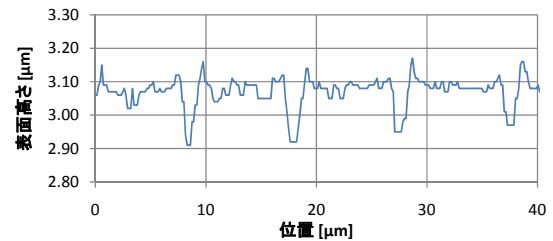


図7 ポリカーボネート(硬度 Hv 13)

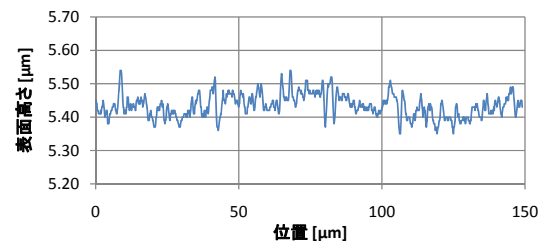
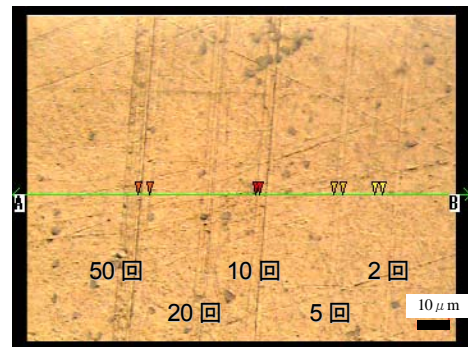


図8 A5052(硬度 Hv 50)



# 一方向熱流定常比較法による貴金属ダイアタッチ層の熱抵抗評価

電子技術部 篠原俊朗  
電子技術部 電子デバイスチーム 八坂慎一  
伊藤 健

カートリッジ方式一方向熱流定常比較法を用いてサブミクロン金粒子スラリーによる実装状態でのダイアタッチ層の熱抵抗測定を行った。その結果ダイアタッチ層内部の熱伝導率はバルク並みの良好な値が得られた。0.182mm という比較的厚いダイアタッチ層においても内部熱抵抗と接触熱抵抗の比が約 4:6 となり更なる熱抵抗低減のためには接触熱抵抗低減が重要であることがわかった。

キーワード：熱抵抗、熱流定常法、熱伝導率、ダイアタッチ、金属微粒子結合

## 1 はじめに

### 1.1 熱抵抗測定の重要性

これからの低炭素社会実現に向けて、系統電力網に接続される電力変換器や自動車の電動化に重要な役割を果たす電力変換器などの低損失化が重要な課題となっており、様々な取組みがなされている。電力変換器を安定して高性能に駆動するための重要な一要素が、電力変換器を構成しているパワーモジュール内部における、パワーデバイスと基板とを接合する厚さ数十 $\mu\text{m}$ のダイアタッチ層の熱抵抗値を安定的に低減させることである。このダイアタッチ層は従来、熱伝導率が約  $50\text{W/m}\cdot\text{K}$  程度の高鉛含有はんだが使用されてきたが、近年鉛フリー化の要請および高温駆動化追求のため、金属微粒子結合を代替手段として使う研究が盛んに行われており、この熱伝導率は  $200\sim 300\text{W/m}\cdot\text{K}$  にも達すると予想されている。このような高熱伝導率のダイアタッチ層においては、材料そのもののバルク熱抵抗に接触界面の熱抵抗を加えた総合的な熱抵抗値が重要となり、さらにダイアタッチ層の不良や劣化がパワーモジュールの破壊に直結するため、この総合的な熱抵抗値を測定できることが極めて重要である。

### 1.2 カートリッジ方式一方向熱流定常比較法

カートリッジ方式一方向熱流定常比較法は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「導電性接着剤実装技術に関する標準化調査事業」において開発された、実装状態を模擬した試験片の熱抵抗測定技術である<sup>1), 2)</sup>。

この方法は、接着剤を基材で挟み込んだ試験片を用意し、その熱抵抗値を一方向熱流定常比較法により測定することにより接着剤の熱抵抗値と接着界面熱抵抗値の合計値を測定する評価手法であり、接着剤層の厚さを変えた複数の試験片を測定することにより、接着剤の熱伝導率と接着界面熱抵抗の両方を測定可能にした熱抵抗評価手法である。本

報告では、従来ダイアタッチ層としての熱抵抗評価が報告されていない貴金属微粒子結合層について本手法を適用した結果について報告する。

## 2 実験

### 2.1 試験片準備

今回の実験においては、高耐熱パワーモジュールの実装状態でのダイアタッチ部熱抵抗測定を念頭に、サブミクロン金粒子を用いたスラリーによる接合層を測定対象とし、表面に金めつきを施した2枚の銅ブロック（JIS C1100-P、 $398\text{W/m}\cdot\text{K}$   $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 5\text{mm}$ ）をこのスラリーで接合したものを試験片とした。接合層の厚さはスペーサを使用することにより3水準設定し、接合後の試験片厚さおよび接合前の上下2枚の銅ブロック厚さの実測値から算出した接合層厚さは、0.182mm, 0.391mm, 0.679mmであった。図1に試験片の一例を示す。

### 2.2 一方向性熱流定常比較法による熱抵抗測定系

本測定系は図2に示すように、熱流を発生させるための加熱部と冷却部そして、試験片に対して一方向に一定の熱流を与えるための、熱伝導率が既知の上部ロッドおよび下部ロッドから構成されている。上下ロッドには温度測定のため、熱流が生じる垂直方向にそれぞれ5本の熱電対が取り付けられており、試験片の上下銅ブロックには水平方向にそれぞれ3本の熱電対が取り付けられている。

本装置の定常状態における上下ロッドの温度分布と試験片の温度および上下ロッドの熱伝導率を用いて全熱抵抗値を算出する。ここで全熱抵抗値とは試験片における接合層と上下の銅ブロックとの接触熱抵抗および接合層のバルク熱抵抗が直列接続された合成熱抵抗値である。

### 2.3 熱抵抗測定結果

図3に接合層の厚さと全熱抵抗値の関係を示す。3つの試験片が同様の接触熱抵抗を持ち接合層内部の熱伝導率が

均一な理想状態ならば、この測定点は直線上にプロットされ、その直線の Y 切片が接触熱抵抗、傾きの逆数が接合層内部の熱伝導率になるはずであるが、実際には図 3 に示すように直線から外れて、熱伝導率は  $153\text{W/m}\cdot\text{K}$  となった。厚さ  $0.679\text{mm}$  の試験片において何らかの理由により接触熱抵抗が大きくなったと仮定して計算から除外し他の 2 点から計算した熱伝導率は  $325\text{W/m}\cdot\text{K}$  となった。厚さ  $0.182\text{mm}$  の試験片における内部熱抵抗は  $0.56 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 、接触熱抵抗は  $0.82 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$  となり、両者の比率は約 4:6 であった。

## 2. 4 考察

本手法により測定されたサブミクロン金粒子スラリーによる接合層の熱導電率はバルク金の熱伝導率とほぼ同等の値であり、本材料・工法による接合層は従来の高鉛含有はんだに比べ非常に小さな熱抵抗を実現できることが分かった。また内部熱抵抗より接触熱抵抗が大きくなる値となっており、接触面の影響が大きいことも分かった。なお、上記結果からも分かるように現状では熱抵抗値の測定不確かさが大きく改善が必要である。温度や試験片寸法の現実的な測定精度や材料物性値の現実的な不確かさを前提とすると試験片両端の温度差をさらに大きくすることが必要であり、加熱部の温度を上げる、ロッド長を短くする、冷却部の温度を下げるなどの対策が有効と思われる。

## 3 まとめ

カートリッジ方式一方向熱流定常比較法によりサブミクロン金粒子スラリーによる実装状態での接合層の熱抵抗測定を行った。この材料・工法を用いると従来の高鉛含有はんだに比べ非常に小さな熱抵抗の接合層を実現できる。接合層の熱抵抗には接触熱抵抗が大きく寄与し更なる熱抵抗低減のためには界面の接触熱抵抗低減が重要であることがわかった。

## 謝辞

本研究におけるカートリッジ方式一方向熱流定常比較法での熱抵抗測定および関連データの提供において、エスベック株式会社の田中氏に多大なるご協力を頂いたことに深く感謝の意を表します。

## 文献

- 1) 平成 20 年度 NEDO 委託事業成果報告、開発成果標準化フォローアップ等標準化調査研究事業「導電性接着剤実装技術に関する標準化調査事業」活動成果報告書、pp.18-19、平成 21 年 3 月
- 2) 平田拓哉、田中浩和、柳浦聡、渡邊聡、大串哲朗；日本機械学会熱工学コンファレンス 2009 講演論文集、

No.09-33、[2009.11.7-8、宇部]



図 1 熱抵抗評価用試験片

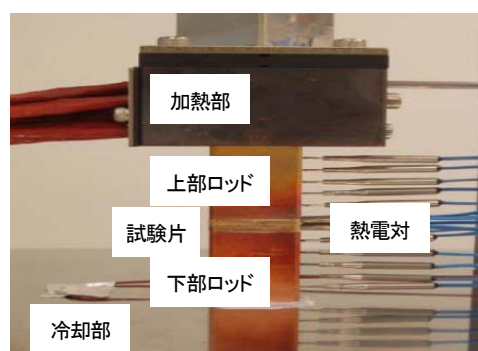


図 2 実装状態熱抵抗測定装置

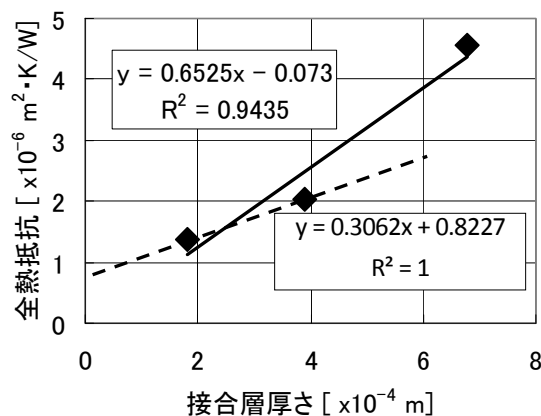


図 3 全熱抵抗の接合層厚さ依存性

# 漆上の酸化チタン膜の抗菌性について

電子技術部 電子デバイスチーム 三橋 雅彦  
化学技術部 バイオ技術チーム 廣川 隆彦

漆の高機能化の可能性を探ることを目的として、光触媒効果が期待される酸化チタン薄膜を漆上に成膜し、その影響、効果を調べた。紫外線照射による耐光性試験からは酸化チタンの影響による著しい劣化等は観察されなかった。さらに光照射フィルム密着法で24時間の抗菌性試験を行った結果、光照射の有無によらず、漆と酸化チタン膜で共に十分な抗菌性を確認した。

キーワード：漆、酸化チタン、薄膜、抗菌性

## 1 はじめに

酸化チタンは紫外線による光触媒効果を示し、酸化還元作用や超親水性などに基づく様々な機能を発揮し注目されている。伝統的な天然樹脂塗料である漆の高機能化、高付加価値化を探ることを目的とし、漆の上にこの酸化チタン薄膜の成膜を試み、漆に対する劣化の影響や抗菌性について評価し、高機能化のための可能性を確認する。

## 2 実験

### 2.1 成膜

酸化チタンは電子線加熱蒸着方式にて成膜した。成膜材料は酸化チタンの2～5mm程度の破砕粒を用い、サンプルとして漆（茶色、黒色）を用い、また、膜厚測定用としてガラス基板にも同時に成膜した。その代表的な成膜条件を表1に示す。膜厚の測定は触針式膜厚計（Sloan社製、Daktak3030ST）にて測定した。

### 2.2 耐光性試験

漆の劣化に及ぼす酸化チタンの影響を確認するために、紫外線（UV）照射による耐光性試験を行った。このUV照射試験はJIS<sup>1)</sup>に準ずる装置（スガ試験機株式会社製、紫外線オートフェードメーター：U48AUH型）で行い、試験条件は照射照度 $500\pm 100\text{W/m}^2$ （ $\lambda=300\sim 700\text{nm}$ ）、ブラックパネル温度：63℃、照射時間は40時間であった。

### 2.3 抗菌性試験

酸化チタンの光触媒効果による抗菌性を評価する目的で、漆と酸化チタン膜/漆（いずれも耐光性は未試験）、及び耐光性試験を行った酸化チタン膜/漆に対し抗菌性試験を行った。この抗菌性試験は光照射フィルム密着法で行い、その試験はJIS<sup>2), 3)</sup>に準拠した表2に示す条件で行った。生菌数測定には大腸菌群用微生物検出培地シート（チッソ製）を用い、試料を滅菌生理食塩水で洗い出した液中の生菌数を測定することで行った。

表1 成膜条件

到達真空度	$5\times 10^{-3}$ Pa
電子線加熱電力	1000 W
成膜時間	27 min
膜厚	450 nm

表2 抗菌性試験条件

試験法：	光照射フィルム密着法
試験菌株：	<i>Escherichia coli</i> JCM1649株
接種菌液濃度：	$2.9\times 10^6$ CFU/ml (CFU：Colony Forming Unit)
被覆フィルム：	ポリチューブ、旭化成製LDPE
試験温度：	20℃
試験時間：	24時間
光源：	ブラックライト、ナショナル製 FL10BL-B 3本
紫外線強度計：	UVX Radiometer、 UVP製センサー UVX-36
紫外線強度：	$0.25\text{mW/cm}^2$

## 3 結果

リファレンスとなる漆を図1に、UV照射を行った漆を図2に示す。また、酸化チタン成膜を行い更にUV照射試験を行った漆の写真を図3に示す。図2、3において試料内部の四角形内側が紫外線の照射された部分であり、その外側が固定治具によりUV未照射の部分である。これらの写真から、成膜した酸化チタン膜は透明で干渉色が見られる。また、酸化チタン膜の有無によらず紫外線劣化が見られるが、酸化チタン膜により漆の劣化が特に進んだとは認められなかった。更に抗菌試験の生菌数測定結果を表3に、抗菌活性値を表4に示す。この抗菌活性値は生菌数比の対数値であり、2.0以上で十分な抗菌力があると評価される。これらの結果から、漆についてはUV照射なし（暗条件）では生菌数が $1.0\times 10^1$ CFUを示す試料もある

が十分な抗菌性を示した。これは漆の持つ殺菌性よると思われる。また、酸化チタンは耐光性試験の有無によらず、十分な抗菌性が認められた。これは酸化チタン膜の光触媒効果による抗菌性としては説明ができない。今回は試験時間を 24 時間と長めとしたこともあり、暗条件でも酸化チタンが抗菌性を示しており、短時間での試験であれば差異が認められた可能性はある。試験条件の検討は今後の課題である。今回の試験により、酸化チタン膜が漆の UV 劣化に与える影響が比較的少ないこと、漆および酸化チタンが光照射によらず十分な抗菌性を示したことが確認できた。

本研究は平成 21 年度「地方の元気再生事業：小田原市からの再委託による研究」の一部として行われた。

## 文献

- 1) JIS B 7751 「紫外線カーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験機」
- 2) JIS R 1702 「ファインセラミックス-光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」
- 3) JIS Z 2801 「抗菌加工製品-抗菌性試験方法・抗菌効果」

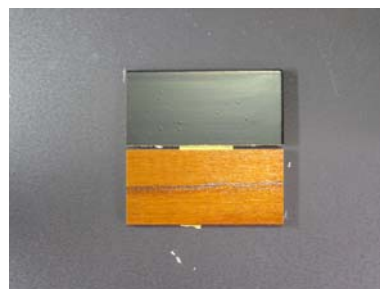


図1 漆(黒, 茶)の写真

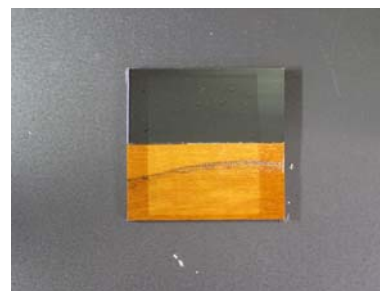


図2 紫外線照射試験後の漆(黒, 茶)の写真

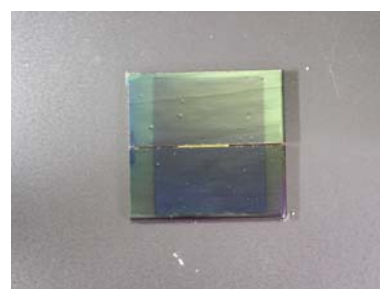


図3 UV照射試験後の酸化チタン膜/漆(黒)の写真

表3 生菌数測定結果

試料名	試験範囲 (mm)	菌液接 種量(μl)	試験区(CFU)					
			明条件			暗条件		
漆 (耐光試験 未処理)	□15X30	100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	1.0 ×10 <sup>1</sup>
TiO <sub>2</sub> 膜/漆 (耐光試験 未処理)	□15X30	100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
TiO <sub>2</sub> 膜/漆 (耐光試験 処理済)	□15X30	100	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
ブランク	□15X30	100	2.3 ×10 <sup>5</sup>	1.8 ×10 <sup>5</sup>	1.4 ×10 <sup>5</sup>	4.2 ×10 <sup>5</sup>	1.7 ×10 <sup>5</sup>	1.0 ×10 <sup>5</sup>

表4 抗菌活性値

試料名	抗菌活性値
漆 (耐光試験 未処理)	4.8
TiO <sub>2</sub> 膜/漆 (耐光試験 未処理)	> 4.8
TiO <sub>2</sub> 膜/漆 (耐光試験 処理済)	> 4.8





ともフルカットした。ここで、ハーフカットの断面写真を図4に示す。

### 3 測定と考察

作製した PD チップにリード線のはんだ付けを行って評価サンプルを作製した。これに図5に示すように 100kΩ の負荷抵抗を接続し、波長 850nm の伝送レート 33kbps に相当する近赤外線パルス信号（幅 30μs）を照射した。これをオシロスコープで観測した結果、図6に示す応答波形が得られた。PD チップの出力電圧は赤外線照射により 3V まで立ち上がった。消灯時の立ち下がりには負荷が大きいため非常に鈍っているが、二進符号化する閾値 1.5V より十分下がり 0V 付近まで達した。このことから、PD チップは伝送レート 33kbps の信号の受け取りが可能である。また、送信側の赤外線照射時間を長くすることで、時間長に比例した電力の伝送も可能である。

今回は 6 セルを直列に接続したが、セル間配線のパタ

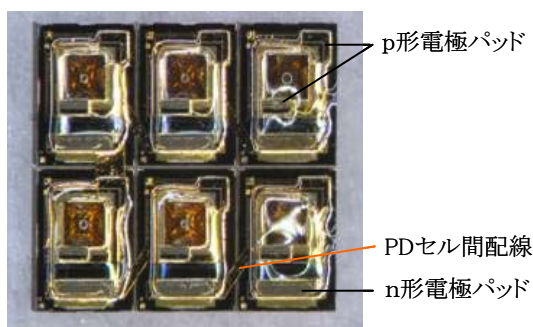
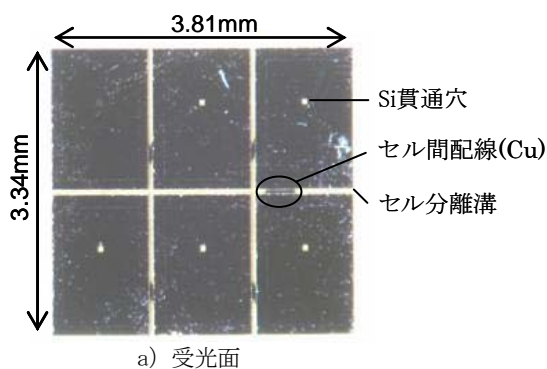


図3 作製した PD チップ写真

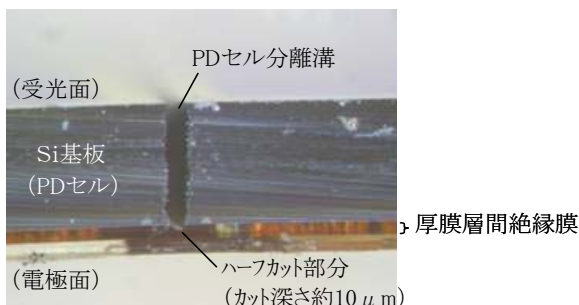


図4 厚膜絶縁層のハーフカット断面

ーンやセル数を変更すれば、直列接続のセル数を増やしてさらに出力電圧を上げることや、並列接続させることで出力電流を増やすこともできる。したがって、赤外線 ID システムの利用形態によって異なる、ID タグ回路の動作電圧・電流に合わせた PD チップも容易に作製可能となる。

### 4 まとめ

赤外線 ID タグの受光素子である単結晶 Si の PD チップにおいて、複数のセルを直列接続して出力を高電圧にする作製工程を改良して、ウェハプロセスによる一貫製造を可能にした。試作した PD チップに赤外線を照射して、電力と信号を受け取れることを確認した。

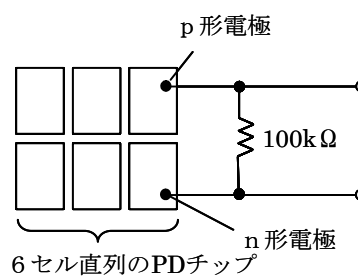


図5 PD チップの測定回路

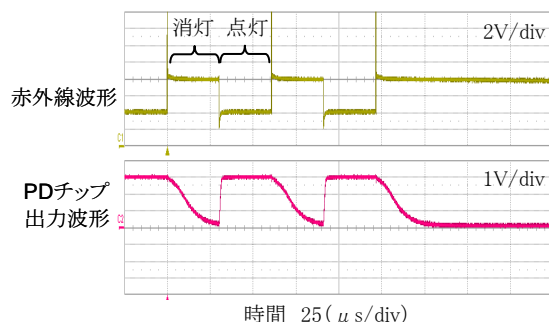


図6 赤外線 (λ=850nm) パルス照射時の PD チップの応答波形

### 文献

- 1) 栗原幸男ほか；“赤外線を利用した ID 技術の検討”，神奈川県産業技術総合研究所研究報告,11,38 (2005)
- 2) 栗原幸男ほか；“赤外線を利用した ID 技術の検討(第2報)”，神奈川県産業技術総合研究所研究報告,12,30 (2005)
- 3) 馬場康壽ほか；“光タグ向け受光素子の開発”，神奈川県ものづくり技術交流会資料,平成19年度,28 (2008)

### 謝辞

本研究は JST 重点地域研究開発推進プログラム「地域ニーズ即応型」の補助金を得て実施したものであり、関係各位に深く感謝する。また、本研究にご協力頂いた(株)オプトテクノの前屋敷芳樹氏に感謝する。

# マルチナノリアクターを用いたグルコース検出のための競合物質除去

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健

化学・生化学分析において小型・簡便・連続測定可能な検出システムのニーズは潜在的に存在している。一般的に、検体には測定対象物以外の成分が多く含まれており、時にはそれらが測定を妨害する。本研究では、妨害物質を酵素反応により取り除き、連続的に処理できるデバイスについて検討を行った。具体例として、検出ターゲットにグルコース、競合物質にアスコルビン酸を例として測定を行ったので報告する。

キーワード：バイオリアクター、ナノスケール、グルコース

## 1 はじめに

微細加工技術の進歩により機械要素部品、センサー、アクチュエーター、電子回路などを小型化、集積化したMEMS (Micro Electro Mechanical Systems)技術が実用化され、化学、生物分野への応用が注目を集めている。MEMS に使われてきた微細加工技術を化学分野に応用することで効率のよい化学反応を行うことが可能となってきた。これは、化学反応は拡散により支配されるため、反応容器が小さくなるに従い反応時間が短縮されると共に廃液量が減少するなど利点が多いためである。化学分析において対象物質を直接的に検出できない場合には、化学反応を用いて測定可能な物質に変換し間接的に検出する手段が日常的に利用されている。特に、生体物質を検出する場合には、酵素が基質に特異的に反応する性質を利用することで特定物質を高い効率で変換し検出することが可能となる。しかしながら、酵素は高価であるため使用量を極力抑えることが必要である。基板に電極をパターンニングし、その電極上に酵素を固定化したバイオセンサー<sup>1, 2)</sup>は使い捨てなどに向いているが、多検体・長時間測定には向いていない。本研究では、多検体を連続的に測定するため、競合物質を2段階の酵素反応により取り除き、さらにターゲット物質を酵素反応により変換・検出するマイクロシステムを考案した。具体的な例として、血液中や尿中の糖濃度を測定する場合、これらの検体に含まれるアスコルビン酸(ビタミンC)が競合物質として知られている。そこで、アスコルビン酸をアスコルビン酸酸化酵素及びペルオキシダーゼを用いて除去し、グルコースをグルコース酸化酵素によりグルコノラクトンと過酸化水素に分解し、生成した過酸化水素を電気化学的に検出する測定系について検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

マルチナノリアクターは、ガラス基板上に感光性樹脂をラミネートし、フォトリソグラフィによりパターンニングした基板を上下に張り合わせて流路中に段差構造を形成する手法を用いた。<sup>3-5)</sup>試作したマルチナノリアクターの模式図を図1に示す。流路幅は400 $\mu\text{m}$ 、段差構造の上流部の深さは125 $\mu\text{m}$ 、下流部は50 $\mu\text{m}$ であり、酵素固定化担体(キトサンビーズ、 $\phi=70\sim 105\mu\text{m}$ )が段差部分でトラップされる構造となっており、カラム体積は約850nLである。酵素の担体への固定化はグルタルアルデヒド固定化法を用いた。使用した酵素はアスコルビン酸酸化酵素(AsOx)、ペルオキシダーゼ(HRP)、及びグルコース酸化酵素(GOD)である。各酵素を固定化した後に、担体を図1に示すように各流路に導入し、ナノバイオリアクターとして利用した。サンプルの測定にはフローインジェクション分析(FIA)法を用いた。また、すべての実験において検体量は1 $\mu\text{L}$ とした。リン酸バッファー(pH=7.0)をキャリアとし、シリンジポンプを用いてデバイスに導入した。流速を3, 5, 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ に変化させ、流速に対する応答特性を評価した。

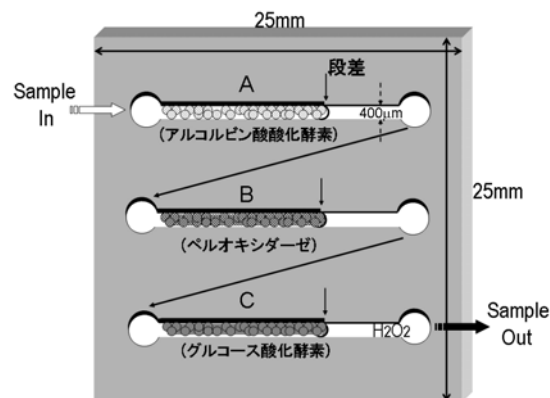


図1 マルチリアクターの概略図

このとき、アスコルビン酸 1mM に対してグルコースを 0.1mM 混合した溶液を利用した。過酸化水素の検出には、ラジアルフローセル (BAS 社製) を用いた。作用極に白金板, 対極にステンレス, 参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。作用極の電位は 0.6V vs. Ag/AgCl とし, アンペロメトリーにより測定した。

### 3 結果と考察

流速 10 $\mu$ L/min においてリアクターを通らずに(Direct)測定された例を図2に示す。ベースラインから酸化ピークの高さをピーク電流(I<sub>p</sub>)とし, ピーク面積を電荷量(Q)と定義した。各リアクターを通過後の流速に対する I<sub>p</sub> 及び Q の応答特性について図3に示す。酵素リアクターを通さない場合を基準(100%)としたとき, 各リアクターを通った後の I<sub>p</sub> 及び Q の基準に対する比率である。I<sub>p</sub>, Q のいずれにおいても, 1 段目のアスコルビン酸化酵素リアクターを通過後に急激な低下が見られ, その後ペルオキシダーゼリアクターを通過するとさらに低下した。この結果は, アスコルビン酸が2つのリアクターを通ることで除去できていることを示している。また, 除去率は流速が遅いほど高い傾向が見られた。一般的に流速が遅いほどリアクターでの滞在時間が増加するため, 基質が酵素反応により減少し, 生成物が増加する。したがって本実験の場合には, 基質であるアスコルビン酸は流速が遅いほど多く除去されたと考えられる。その後, サンプル溶液がグルコース酸化酵素リアクターを通過すると I<sub>p</sub>, Q 共に増加していることから, この増加はグルコースがグルコノラクトンと過酸化水素に変換され, その過酸化水素を検出した結果といえる。一方, 流速が遅くなると検出までの時間が長くなる。そのため, 実用化の際には流速に対する反応効率と検出時間の双方の最適な条件で運用する必要がある。以上の結果から, マルチナノリアクターを用いた競合物質の除去は有効な手段であると言える。

なお, 本研究は科研費若手(B)21710134 の一部として行われた。

### 文献

- 1) Y. Ikariyama et al.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 61, 3525 (1988).
- 2) A. Heller; *J. Phys. Chem.*, 96, 3579 (1992).
- 3) T. Ito et al.; *J. Micromech. Microeng.*, 17, 432 (2007).
- 4) T. Ito et al.; *Anal. Chem.*, 79, 1725 (2007).
- 5) T. Ito et al.; *Talanta*, 77, 1185 (2009).

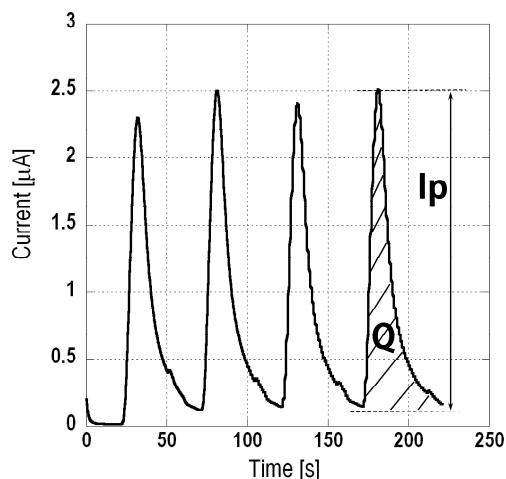


図2 流速 10 $\mu$ L/min, リアクター無しでの測定例

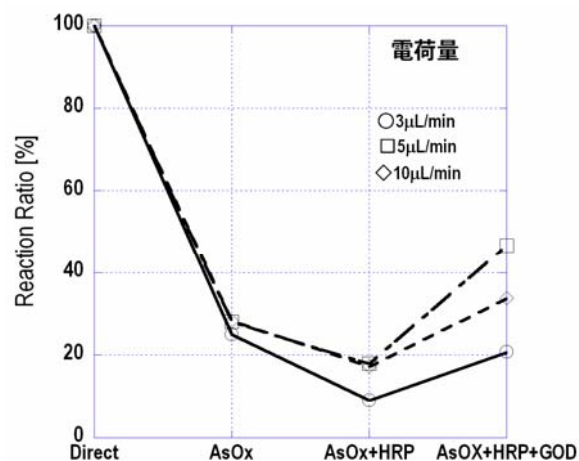
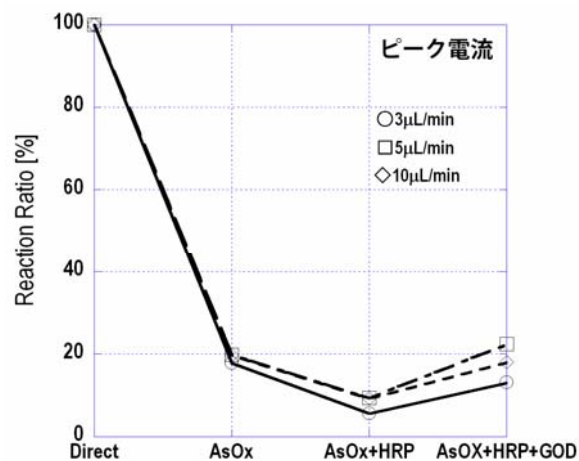


図3 ピーク電流 (上図) と電荷量 (下図) から算出した反応率



# マイクロ接合用金属多層膜に関する研究

電子技術部 電子デバイスチーム 田 口 勇  
八 坂 慎 一  
三 橋 雅 彦  
篠 原 俊 朗

スパッタ法により金属多層膜を作製し、元素の組成分析及び付着力の確認を行った。また、作製した多層膜の高温放置試験を実施し、金属間拡散の様子を把握して各種金属のバリア性の評価を行うことにより、マイクロ接合における高耐熱電極について検討した。

キーワード：マイクロ接合、電極、金属多層膜、高温放置試験、高耐熱

## 1 はじめに

電子機器の微小・高密度化が進んでいる。特に、電気自動車等に搭載するために、SiCを使用したパワーデバイス等の開発が進んでおり、高温環境下での使用や高パワー密度への対応可能性が拡大している。これに伴い、高耐熱性に対応する電極が求められている。

パワーデバイスのマイクロ接合部の電極には、様々な材料・構造のものがあり、例えば、チタン、ニッケル、銀及び金等を使用した金属多層膜等が用いられている。しかし、これらはシリコンデバイスの動作温度を想定した低温環境での使用については問題無いが、300°C程度の高温環境下での信頼性等については、十分に検討されていない状況である。

本研究では、チタン、ニッケル及び銀を使用した金属多層膜を作製し、高温放置時の各金属のバリア性を評価すること等により、高耐熱電極について考察する。

## 2 方法

### 2.1 金属多層膜の作製方法

基板は、380 μm厚のシリコン基板を用いた。その基板の上にチタン、ニッケル及び銀を順に成膜し、実験用サンプル（以下、「Si/Ti/Ni/Ag」という。）を作製した。成膜は、三元 RF マグネトロンスパッタ装置を使用して、スパッタ法により真空中で連続的に行った。このときの成膜条件を表1に示す。

表1 成膜条件

Base Pressure	2.0×10 <sup>-4</sup> Pa	
Substrate Temperature	R. T.	
Sputtering Gas	Ar	
Sputtering Pressure	2.0Pa	
RF Power	150W	
Thickness	Ti	300nm
	Ni	300nm
	Ag	300nm

### 2.2 評価方法

金属多層膜の作製後、10mm角にダイシングを行った。ダイシングは、50 μm幅のダイシングブレードを用いて、純水で冷却し、切削屑の洗い流しを行いながら切断した。このとき、切断速度は1mm/sとした。

次に、引き剥がし試験を行い、膜の付着力について確認した。引き剥がし試験は、作製した膜の上にセロハンテープを粘着し、1cm/s程度の速度で膜と垂直方向へ引き剥がして行った。このとき、膜表面及びセロハンテープ面を観察して膜剥がれの有無を調べた。

また、イオンスパッタを併用したオージェ電子分光分析法（以下、「AES」という。）により、表面の銀層からシリコン層に向かって深さ方向の元素組成の分析を行った。このとき、イオンスパッタのスパッタ速度は、2.5nm/min (SiO<sub>2</sub>換算)とした。

さらに、高温放置試験として、大気雰囲気中に300°Cで100時間サンプルを放置した。高温放置試験が終わったサンプルは、同様に引き剥がし試験を行うことにより、付着力について確認した。また、同様に深さ方向の元素組成の分析を行った。

### 3 結果と考察

#### 3. 1 金属多層膜の作製

金属多層膜の成膜後、ダイシングを行い、引き剥がし試験を行ったところ、膜の剥離は見られなかった。

次に、AES により元素の組成分析を行った結果を図1に示す。この分析により、各金属の多層膜が成膜されたことがわかった。また、チタン層に 15at%程度の酸素が含まれていることがわかった。

#### 3. 2 高温放置試験

高温放置試験後に引き剥がし試験を行ったところ、膜の剥離は見られなかった。これにより、金属膜の密着性については大きな不具合が無いことを確認した。

また、AES により元素の組成分析を行った結果を図2に示す。図1及び図2の結果より、各金属の境界領域において、隣接する元素が同時に検出されるスパッタ時間（以下、「スパッタ時間幅」という。）について、およその値を見積もったところ表2のような結果となった。この結果より、どの金属界面でもスパッタ時間幅の増加が大きく、特に銀とニッケルの界面においては顕著に増加したことがわかった。これは、金属間拡散が主な原因であると考えられる。よって、脆弱な金属間化合物の生成が懸念される。

また、チタン層の酸素について、15at%から 20at%程度と増加し、チタンとニッケルの界面と、ニッケルと銀の界面に 20at%程度の酸素が含まれたことがわかった。これは、接合の機械的・電気的特性に影響を及ぼす可能性がある。

### 4 まとめ

三元 RF マグネトロンスパッタ法により Si/Ti/Ni/Ag の電極チップを作製した。引き剥がし試験により、膜の密着性については大きな不具合が無いことを確認した。また、高温放置試験を行い、AES により元素の組成分析を行ったところ、金属間拡散が見られ、脆弱な金属間化合物の生成が懸念された。また、金属界面に酸素が含まれており、接合の機械的・電気的特性に影響を及ぼす可能性がある。

したがって、金属間拡散と金属界面の酸素の課題を解決できる新たな構造の高耐熱電極を模索する必要があると考えられる。

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」として遂行しているものであり、関係各位に感謝します。

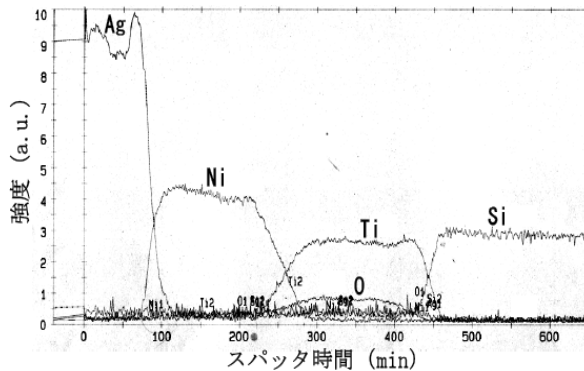


図1 AESによる分析結果（高温放置前）

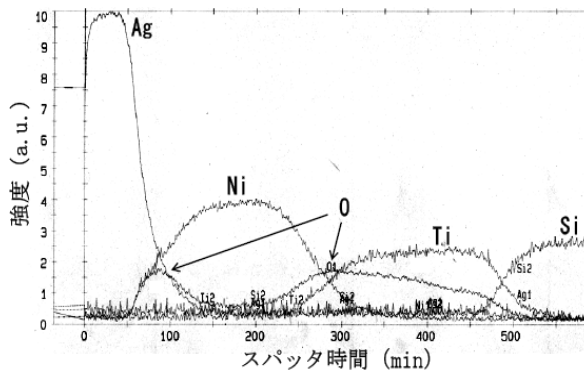


図2 AESによる分析結果（高温放置後）

表2 各金属界面におけるスパッタ時間幅

	高温放置前	高温放置後
Ag/Ni 界面	45min	105min
Ni/Ti 界面	65min	100min
Ti/Si 界面	45min	90min

# 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

本報告では、接地導体抵抗試験の技能試験用試料として、絶縁トランスの評価を行った。試験結果に影響を与える要因を挙げ、要因を考慮した実験を行った。この結果に対して分散分析を行ったところ、いくつかの要因が試験結果に影響を及ぼす可能性があることを確認できた。しかし、技能試験用試料の均質性と安定性を評価する基準である技能評価のための標準偏差 $\hat{\sigma}$ を用いて検討したところ、いずれの要因も技能試験の結果に与える影響が小さいことが確認できた。よって、今回検討を行った絶縁トランスは接地導体抵抗試験の技能試験用試料として利用可能であると考えられる。

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、数種類の実施方法があるが、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回って測定結果を比較し評価する方法がある<sup>1)</sup>。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。

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)を用いて試料の均一性と安定性の2点について検討を行った。

## 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、使用者へ危険な電流が流れないように安全を確保することが重要である。その安全対策の一つとして、危険電流を大地に流す回路(接地導体回路)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がある。本報告では、この規格に基づく試験方法<sup>2)</sup>を採用し、3台の試料(試料1~3)に対して測定を行った。また、この測定方法に関連する不確かさの要因として電源コードの配置と、テストプローブを押し当てる際の圧力の2つが考えられる。これらの影響を調べるため、電源コードの配置はU字型とループ型の2種類、押し当てる圧力については600gと1200gの2種類について測定した。

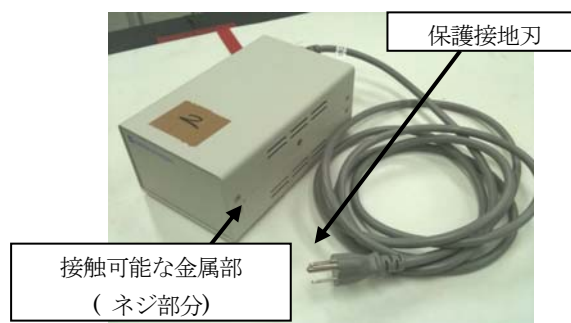


図1 絶縁トランス

さらに、試験日の違いによる影響(日間変動)を確認するため、日を変えて同じ測定を行った。また、長期的な安定性を見るため、2ヶ月後に同様の試験を行った。

## 3 結果と考察

先に挙げた各要因による不確かさを算出するため、試料ごとに分割法による分散分析を行った。表1に試料1についての分散分析結果を示す。この結果に対して有意差検定を行った後に、各要因の標準不確かさを算出する。試料1の分散分析結果に対して有意差検定を行ったところ、押圧力による変動及び交互作用による変動は有意差が見られなかった。有意差が見られなかった要因は、誤差項にプールすることとし、各要因の標準不確かさを算出する。試料2及び3に対しても同じ処理を行い、各試料の標準不確かさを算出した結果を表2に示す。

この結果より、試料1及び3においては試験日の違いによる変動が、試料1及び2においては電源コードの配置による変動に有意差が見られた。

次に、有意差があると判断された各要因が技能試験の結果にどのような影響を与えるかについて検討を行った。通

常、技能試験用試料の均質性と安定性を評価する基準として技能評価のための標準偏差  $\hat{\sigma}$  が用いられている。この  $\hat{\sigma}$  の算出法として、いくつかの方法があるが、本報告では JIS Z8405 の 6.2 規定値を用いる場合を適用した<sup>3)</sup>。

試験規格として採用した JIS T 0601-1 では、接地導体抵抗試験方法の中に、試験電流の変動を $\pm 10\%$ 以内とする規定がある。この規定値より  $\hat{\sigma}$  の値を求めると、

$$\hat{\sigma} = 0.0072 \text{ [}\Omega\text{]} \text{ となる。}$$

通常、 $\hat{\sigma}$  の 0.3 倍より各要因の標準不確かさが小さければ、試験全体への影響が無視できると考えられる。このことから表 2 の各試料の標準不確かさは、全ての要因において  $0.3\hat{\sigma}$  を下回っているため、これらの要因は技能試験の結果に影響を与えないと判断される。

最後に長期安定性を確認するため、2 ヶ月後の実験結果を加えて、これまでと同様な検討を行った。分散分析の結果、有意差が見られなかった項目は誤差項にプールすることとし、各試料の標準不確かさを算出した結果を表 3 に示す。

表 3 の各試料の標準不確かさは、全ての要因において  $0.3\hat{\sigma}$  を下回っている。よって、2 ヶ月程度の期間をあげても技能試験の結果に影響を与えないと判断される。

## 4 まとめ

本報告では、接地導体抵抗試験の技能試験用試料として、絶縁トランスの評価を行った。試験結果に影響を与える要因として、電源コードの配置、テストプローブを押し当てる力、試験日の違いを挙げ、これらの要因を考慮した実験を行った。この結果に対して分散分析を行ったところ、いくつかの要因が試験結果に影響を及ぼす可能性があることと確認できた。しかし、技能試験用試料の均質性と安定性を評価する基準である技能評価のための標準偏差  $\hat{\sigma}$  を用いて検討したところ、いずれの要因も技能試験の結果に与える影響が小さいことが確認できた。よって、今回検討を行った絶縁トランスは接地導体抵抗試験の技能試験用試料として利用可能であると考えられる。

表 1 試料 1 の分散分析結果

要因	平方和	自由度	分散
日間変動	9.850E-5	5	1.970E-5
配置による変動	9.63E-6	1	9.63E-6
押圧力による変動	3.0E-7	1	3.0E-7
交互作用	1.847E-5	16	1.15E-6
繰返し誤差	1.6280E-4	96	1.70E-6
合計	2.8970E-4	119	

表 2 各試料の標準不確かさ

試料	主な要因	標準不確かさ [ $\Omega$ ]
試料 1	日間変動	4.25E-4
	配置による変動	6.88E-4
	繰返し誤差	5.67E-4
試料 2	配置による変動	2.26E-4
	繰返し誤差	5.48 E-4
試料 3	日間変動	3.99E-4
	繰返し誤差	5.78 E-4

表 3 各試料の標準不確かさ  
(2 ヶ月後の測定結果を追加)

試料	主な要因	標準不確かさ [ $\Omega$ ]
試料 1	日間変動	4.95E-4
	配置による変動	2.45 E-4
	繰返し誤差	6.0 E-4
試料 2	日間変動	6.35 E-4
	配置による変動	1.56 E-4
	繰返し誤差	6.03 E-4
試料 3	日間変動	5.82 E-4
	配置による変動	1.04 E-4
	交互作用	1.94 E-4
	繰返し誤差	5.31 E-4

## 文献

- 1) JIS Z 8404-2 測定の不確かさ—第 2 部：測定の不確かさの評価における繰返し測定及び枝分かれ実験の利用の指針
- 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) JIS Z 8405 試験所間比較による技能試験のための統計的方法 付属書 B (規定) 試料の均質性試験及び安定性試験

# ドメイン成長の格子不整合を俯瞰する極点図の提案

(シリコン基板上に成長した MgO 薄膜の大きな格子不整合)

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
		秋山	賢輔
	電子デバイスチーム	伊藤	健
	電子材料チーム	安井	学
		小沢	武
機械・材料技術部	解析評価チーム	本泉	佑
		曾我	雅康
技術支援推進部	開発支援室	平林	康男

単結晶基板上への薄膜作製では、基板と膜の格子定数の違いである格子不整合とドメイン不整合が指標として用いられる。本研究では、組合せの無数にあるドメイン不整合を表で示すのではなく、図として俯瞰できるドメイン整合極点図を提案する。動径をドメインの大きさ、偏角をドメインの向きとして、ドメイン整合性を極座標上にプロットした。

キーワード：エピタキシャル、薄膜、酸化物、レーザ蒸着、酸化マグネシウム、シリコン基板

## 1 はじめに

酸化マグネシウム(MgO)やイットリア安定化ジルコニア(YSZ)等の酸化物のシリコン基板上への製膜が行われている<sup>1)</sup>。Si 基板上に酸化物が成長すれば、半導体技術を用いた小型・高性能なデバイス作製が可能になる。

当センターでも MgO 薄膜においてパルスレーザ蒸着法及び反応性スパッタによるエピタキシャル成長に成功している。しかし、MgO 薄膜が面内で 45 度回転した成長 (図 1 右) ではなく、より格子不整合が高い cubic on cubic と呼ばれる成長を確認している (図 1 左)。

MgO とシリコンでは結晶格子の違いが大きく、格子不整合は 23%にもなる。しかし、複数個の格子による格子群整合性を示す「ドメイン不整合」を考えると、その不整合性は僅か数%になる。一般に、ドメイン整合性を考慮する時、複数個の格子の選び方からテーブルを作成して示すことが多く行われている。本研究では、ドメイン整合性を俯瞰できる表示法として、極座標を応用したドメイン整合極点図を提案する。

## 2 実験方法

レーザ蒸着には YAG レーザの 4 倍波である 266 nm の紫外線を用いた。フラッシュランプの励起周波数は 10 Hz であるが、遅延 Q スイッチを用いて出力レーザの繰り返し周波数は 2 Hz とした<sup>2)</sup>。基板温度は室温から 750°C、ターゲット-基板間距離は 30mm とした。製膜室への酸素流

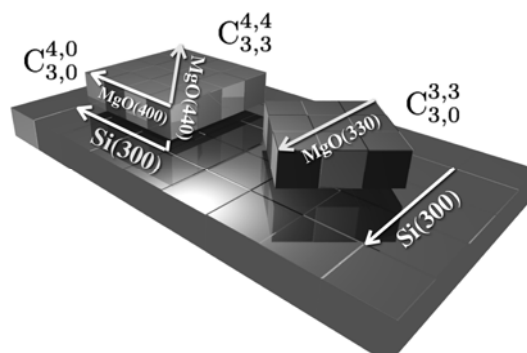


図 1 ドメインの組合せ。(4x4)と(3x3)の組合せである  $C_{3,3}^{4,4}$  と、(4x0)と(3x0)の  $C_{3,0}^{4,0}$  は同じ cubic on cubic と呼ばれる成長である。

量により、製膜雰囲気制御した。製膜後、X 線回折(XRD)により面内での結晶成長方位を含む結晶性の評価を  $\theta$ - $2\theta$  法、 $\phi$  スキャン、極点図、インプレーン測定法などを用いて行った。

## 3 実験結果と考察

シリコン基板上に成長した MgO 薄膜は、X 線回折による  $\theta$ - $2\theta$  法と  $\phi$  スキャンから面内回転のない cubic on cubic 成長が確認された。また、格子定数が収縮していることが分かった。インプレーン測定により、格子定数は面内方向にも収縮しており、格子全体が収縮していることが分かった。図 2 にはシリコン基板上に作製した MgO 薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  スキャンと  $\phi$  スキャンを示した。基板の  $\phi$  スキャン観察

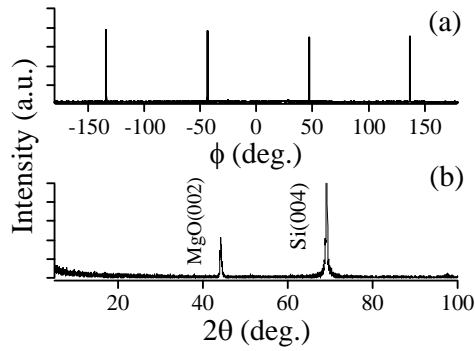


図2 シリコン上 MgO 薄膜の X 線回折プロファイル。(a)  $\phi$  スキャンと (b)  $\theta$ - $2\theta$  測定。

と比較することで、基板垂直方向には Si[001] // MgO[001] であり、基板面内には Si[100] // MgO[100] の関係となる cubic on cubic 成長であることが示された。

複数個の結晶格子から成るドメイン成長の組合せは無数にある。図 1 に示す、MgO 格子 (4x4) と Si 格子 (3x3) の組合せである  $C_{3,3}^{4,4}$  と、(4x0) と (3x0) の  $C_{3,0}^{4,0}$  は cubic on cubic 成長を示して同じ成長である。従来の表現では、これらの組合せを 1 つ 1 つ表に載せていたため、同じ組合せでも表記は別であった。

本研究では、ドメインの組合せを表で示すのではなく、不整合を俯瞰できる「ドメイン整合極点図」を提案する。具体的にはドメインの大きさを動径とし、基板と薄膜のドメイン成長の成す角を偏角として、極座標を用いて全ての組合せを図示する。

格子不整合  $e_0$  は MgO と Si の格子定数をそれぞれ、 $a_{MgO}$  と  $a_{Si}$  として、

$$e_l = 2 \frac{a_{MgO} - a_{Si}}{a_{MgO} + a_{Si}},$$

で示される。ドメイン不整合  $e_d$  は  $m \times n$  個の MgO 格子と  $k \times l$  個の Si 格子を考えると

$$e_d = 2 \frac{\sqrt{m^2 + n^2} a_{MgO} - \sqrt{k^2 + l^2} a_{Si}}{\sqrt{m^2 + n^2} a_{MgO} + \sqrt{k^2 + l^2} a_{Si}},$$

と示される。ドメインは (m,n) と (k, l) の組合せ (Combination) となることから、テーブルで図示されることが多いわけである。我々の提案する「ドメイン整合極点図」では、ドメインの大きさとして動径  $r$  を、また、二つのドメインの成す角である偏角  $\phi$  を

$$r = \frac{\sqrt{k^2 + l^2} a_{Si} + \sqrt{m^2 + n^2} a_{MgO}}{2},$$

$$\phi = \tan^{-1}(n/m) - \tan^{-1}(l/k),$$

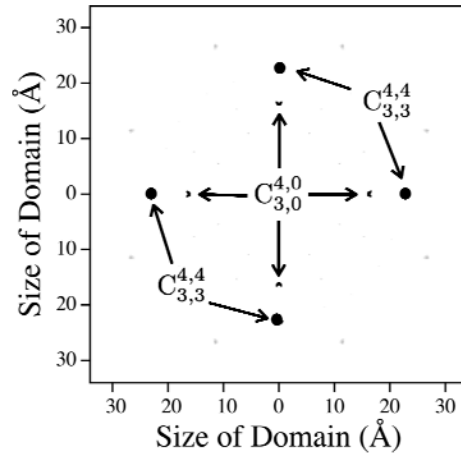


図3 極座標で表示されたドメイン整合極点図。動径がドメインの大きさ、偏角がドメインの方向を示す。

と定義する。図 3 にドメイン整合極点図として、Si 基板上に収縮した格子定数を持つ MgO のドメイン成長を図示した。  $C_{k,l}^{m,n}$  は  $m \times n$  個の MgO と  $k \times l$  個の Si 格子の組合せを意味している。このドメイン整合極点図によりドメイン整合性を俯瞰することが可能である。図に示される組合せで  $C_{3,3}^{4,4}$  と  $C_{3,0}^{4,0}$  は同じドメイン成長を示し、cubic on cubic 成長であるので 4 回対称性を示している。これらの組合せが最強ピークであり、全てのドメイン成長の組合せの中で、cubic on cubic 成長が最も整合性が高いことが分かる。また、収縮していないバルクの MgO とのドメイン整合極点図と比較することで、MgO は収縮した場合に整合性が高い事が確認できた。

## 文献

- [1] 金子他 ; Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L1328 (2006).
- [2] 金子他 ; Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 4870 (2001).

# SiC半導体上への鉄シリサイド薄膜の結晶成長

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔

鉄シリサイド半導体( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)は良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性の理解と LED や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている。これまでシリコン(Si)上でのみ高結晶品質な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜が作製されていたが、Si と炭素 (C) からなる SiC 半導体上に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜がエピタキシャル成長することを紹介する。

キーワード：鉄シリサイド、半導体、薄膜、エピタキシャル成長、シリコン・カーバイド

## 1 はじめに

現行の半導体材料技術は、デバイス機能を優先して展開してきたためにエネルギー・資源を大量消費し、かつ環境負荷型の技術体系となっている。例えば牧田ら<sup>1)</sup>が指摘するように光・電子デバイスやエネルギー変換素子等において多用されている化合物半導体(InP, GaAs, InGaAs, CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, InSnO 等)を構成する元素は、地殻埋蔵量が少なく資源寿命が極めて短いことが指摘されている。さらに半導体産業においても現在多用されている生体への毒性が高いいわゆる生体為害性金属元素 (As, Pb, Hg, Ni, Se, Cd) の使用が厳しく規制されていくことが予測される<sup>2)</sup>。

このような中 As など有毒元素を含まず安全で環境負荷が少なく、地殻に豊富な元素 (Si, Fe, Al, Ca, Mg など) から製造することができる、いわゆる「環境にやさしい半導体=エコ機能性材料」の価値が再認識し始められている<sup>3)</sup>。例えば、熱電素子材料として長い研究の歴史のあるシリサイド半導体が、新たな機能材料として注目されている。

この中で鉄シリサイド半導体( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)は、良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性の理解と LED や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている<sup>4)</sup>。

しかしながら、これまで半導体デバイスに求められる高い結晶品質を有する $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜の作製報告は、Si 基板上に限られている。報告者らはイットリア安定化ジルコニア単結晶やサファイア単結晶基板上へのエピタキシャル成長を報告している<sup>5)</sup>が、その電気伝導特性は高い欠陥密度に影響され、この物質本来の伝導特性が不明であった<sup>6)</sup>。このように Si 基板上でのみ高結晶品質の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜合成が可能という制約がその応用を制限していた。

本報告では Si と炭素 (C) からなるシリコン・カーバイド(SiC)半導体上に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜がエピタキシャル成長することを紹介する。SiC 半導体には六方晶からなる 4H-

SiC、6H-SiC、及び立方晶からなる 3C-SiC 等が同素体として存在する。表 1 に 4H-SiC と 3C-SiC との物性を比較したものを示す。どちらもエネルギーバンド構造は Si と同じ間接遷移型であるが、バンドギャップが 3.26、2.23eV と大きく可視光に対して透明であり、半絶縁化が可能なことが、Si と異なる特筆すべき点である。

4H-SiC 基板はパワーデバイスの普及に伴い、量産化・販売化されているものの、3C-SiC 基板は未だ普及されていない。しかしながら、当センターでは 3C-SiC 薄膜の Si 基板上へのヘテロエピタキシャル成長技術を有する。

表 1. SiC 同素体の物性の比較

	3C-SiC	4H-SiC
<b>結晶構造</b>	立方晶	六方晶
<b>格子定数(Å)</b>	4.36	a: 3.09 c:10.08
<b>バンド構造</b>	間接遷移	間接遷移
<b>バンドギャップ(eV)</b>	2.23	3.26
<b>移動度(cm<sup>2</sup>/(V·s))</b>	~1000	~1000
<b>電気伝導型(p型)</b>	○	○
<b>電気伝導型(n型)</b>	○	○
<b>電気伝導型(半絶縁性)</b>	△	○
<b>比誘電率</b>	9.72	3.09(⊥c) 10.08(//c)
<b>熱伝導率(W/(cm·K))</b>	4.5	4.9

## 2 実験方法

4H-SiC(001)面、Si 基板上に結晶成長させた 3C-SiC(100)、および 3C-SiC(111)面上に、マグネトロンスパッタリング法にて鉄シリサイド半導体薄膜の作製を検討した。Si 基板上への 3C-SiC のエピタキシャル成長は、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)とアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を出発原料とした減圧



CVD 法にて行った。

スパッタリング法での薄膜作製時は  $3 \times 10^{-1}$  Pa のアルゴン (Ar) ガス雰囲気中で行い、基板温度及び堆積速度を  $750^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5 \text{ nm/min}$  として約  $100 \text{ nm}$  の薄膜を製膜した。ターゲットには鉄-シリコン合金ディスクを使用し、上に乗せるシリコンチップの表面積を変えることで組成比を制御した。これらの薄膜について構成相及び結晶構造の評価には X 線回折評価 (XRD) を、組成比の評価には標準サンプルで校正された蛍光 X 線 (XRF) とラザフォード後方散乱分光分析 (RBS) を用いた。

### 3 結果

図 1 に 4H-SiC(001) 面、Si 基板上に結晶成長させた 3C-SiC(100)、および 3C-SiC(111) 面上に作製した薄膜の X 線回折スキャンプロファイル結果を示す。組成比は Fe:Si が 1:2 であることを確認した。いずれの SiC 基板上においても  $\beta\text{-FeSi}_2$  の (100) 面が配向した薄膜の形成が確認された。

これら薄膜の X 線極点評価より面内配向を確認しエピタキシャル成長していることが確認され、3C-SiC(100) 面上には 2 回対称なドメイン構造を有し、4H-SiC(001) 面及び 3C-SiC(111) 面上には 3 回対称なドメイン構造を有するエピタキシャル薄膜形成が明らかとなった。

$\beta\text{-FeSi}_2$  800 面の回折ピークのロッキングカーブ半価幅は 4H-SiC(001) 面上では  $0.151^{\circ}$  であり、3C-SiC(100)、3C-SiC(111) 面上ではそれぞれ  $1.00^{\circ}$ 、 $0.51^{\circ}$  と Si 基板上的エピタキシャル薄膜と同レベルであることが確認された。

### 4 まとめ

本報告は、SiC という Si 以外の半導体上に  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜がエピタキシャル成長することを紹介した。Si よりも大きなバンドギャップを有する半導体上に結晶成長可能となったことは、この  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜を光デバイスとして利用するにあたり、より高効率なデバイス特性を実現するデバイス構造の可能性を示唆する。更にこれまで SiC 上に成長することが知られている GaN 等の III-V 族窒化物半導体とのヘテロ構造の実現の可能性が示唆される。

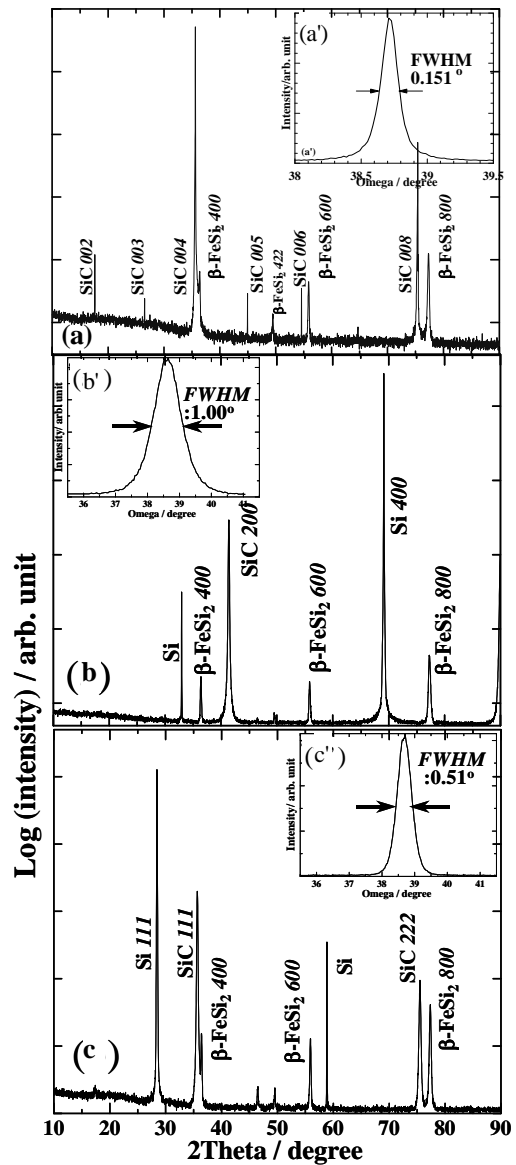


図 1 (a)4H-SiC(001)、(b) 3C-SiC(100)、及び(c) 3C-SiC(111)面上に作製した鉄シリサイド薄膜の X 線回折プロファイル

### 文献

- 1) 牧田雄之助, 田上尚男, 材料科学, **37** (2000) 1.
- 2) 山本玲子, まてりあ, **43** (2004) 639.
- 3) 前田佳均, 寺井慶和, まてりあ, **44** (2005) 471.
- 4) Y. Maeda, *ed.*, Thin Solid Films, **461** (2004).1-226.
- 5) K. Akiyama, S. Kaneko, T. Kimura and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 2496.
- 6) K. Akiyama, T. Kimura, S. Nishiyama, T. Hattori, N. Ohashi and H. Funakubo, Proc. Mat. Res. Soc. Symp. **796** (2004) V2.10.1.

# タングステン(W)含有率を高めたニッケルタングステン(Ni-W)膜の開発

電子技術部 電子材料チーム 安井 学  
金子 智  
技術支援推進部 開発支援室 平林 康男

近年、光学デバイスとして波長以下の微細構造体をガラス面に形成し、光学レンズの性能を向上させることやガラス製マイクロリアクターを用いた有機合成の収率の向上などが検討されている。これらの製造技術として、生産性に優れたガラス熱インプリントが注目され始めている。本報告では、ガラス熱インプリントで必要不可欠な金型材料として、W含有率を高めたNi-W膜を検討した。

キーワード：Ni-Wめっき、結晶性、ガラス、熱インプリント

## 1 はじめに

自動車部品や航空機部材など各種の摺動部には、耐磨耗性を保持させるために、工業用クロムめっきが多く採用されていた。しかし、クロムめっき浴は有害な6価のクロム酸を使用するため、環境への配慮から、クロムめっきに代わる耐磨耗性に優れためっき膜が求められている。このような背景のもと、耐磨耗性、耐熱性、耐薬品性に優れたNi-Wめっき膜が注目されている。一方で、これらの特徴を有するNi-Wめっき膜はガラス熱インプリント金型（ガラス転移温度以上に加熱したガラスに金型を押し付け、金型の形状をガラスに転写する技術）に利用できる可能性がある。

そこで、筆者らはNi-Wめっき膜をガラスインプリント金型材料として提案し、耐久性の面から非晶質めっき膜の熱処理による結晶化の防止を検討している。熱処理によるめっき膜の構造変化にW含有率が与える影響の調査例がある。伊藤ら<sup>1)</sup>によるとW含有率：19.7at%では、600℃の熱処理でめっき膜にNiの結晶成長が起きた。しかし、W含有率：24.4at%の場合ではめっき膜は非晶質を維持した。この点からめっき膜の結晶化抑制にはW含有率が高いことが有効と考えられる。本報告では、以下の2点を報告する。1)Ni-Wめっき膜中のW含有率を高めるめっき条件、2)熱処理によるめっき膜の結晶化の抑制にW含有率を高めることが有効であること。

## 2 実験方法

Ni-W膜のW含有率に関する実験は2種類行なった。一つ目は、めっき液組成とめっき膜組成の関係の調査である。二つ目は、電流密度とめっき膜中のW含有率の関係

の調査である。

めっき液は、Niイオンの供給源となる硫酸ニッケルとWイオンの供給源となるタングステン酸ナトリウム二水和物、クエン酸ナトリウムを混合して作製した。NiイオンとWイオンの金属イオンの合計を0.4Mとした。

めっき温度は60℃に固定した。陰極には0.1dm<sup>2</sup>の円形銅板を用いた。めっきサンプルのW含有率は蛍光X線で測定した。Ni-Wめっき装置の外観写真を図1に示す。

更に、Ni-Wめっき膜を600℃と650℃に設定した真空雰囲気中において10分間熱処理を行い、Ni-W膜の結晶性の変化を評価した。

## 3 実験結果

### 3.1 めっき液組成に対するNi-W膜の組成

モル濃度で50%から90%まで10%刻みでW濃度を調整しためっき浴を製作した。電流密度を1000A/m<sup>2</sup>に固定して、これらのNi-Wめっき液を用いてNi-Wめっきを行なった結果を図2に示す。W濃度に比例してW含有率が線形的に増加したことが分かる。

### 3.2 電流密度に対するNi-W膜の組成

次にめっき浴中のW濃度を90%に固定し、電流密度を900A/m<sup>2</sup>から1500A/m<sup>2</sup>まで100A/m<sup>2</sup>刻みでNi-Wめっきを行った。めっき膜中のW含有率の平均値を図3に示す。電流密度が1200A/m<sup>2</sup>でW含有率の平均値が最大値を示した。

### 3.3 加熱に対するNi-W膜の結晶性の変化

600℃と650℃に設定した真空雰囲気中において10分間熱処理したNi-W膜をX線回折装置で評価した結果を図4に示す。

文献 1)では W 含有率：19.7at%のめっき膜における Ni-W の結晶化ピークが 30~40°付近に観測されているが、W 含有率：26 at%と 29at%の両サンプルでは 30~40°の間に Ni-W の結晶化によるピークはなかった。この結果から、W 含有率が 26at%以上で熱処理によるめっき膜の結晶化を抑制できることを確認できた。

## 4 まとめ

本報告では、以下の3点を明らかにした。

- 1) Ni-W めっき浴中の W 含有率と Ni-W 膜中の W 含有率がほぼ比例関係にある。
- 2) 電流密度によって、Ni-W 膜中の W 含有率が大きく異なる。本実験では、1200A/m<sup>2</sup>で Ni-W 膜中の W 含有率が最大となった。

真空中で熱処理した W 含有率：26 at%と 29at%の両サンプルでは 30~40°の間に Ni-W の結晶化によるピークはなかった。これにより、Ni-W 膜中の W 含有率を 26at%以上にすることで、熱処理によるめっき膜の結晶化を抑制できると考えられる。

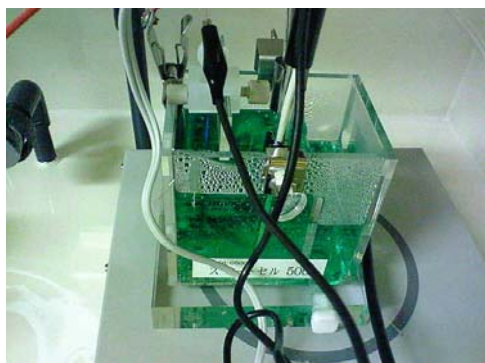


図 1 Ni-W めっき装置の外観写真

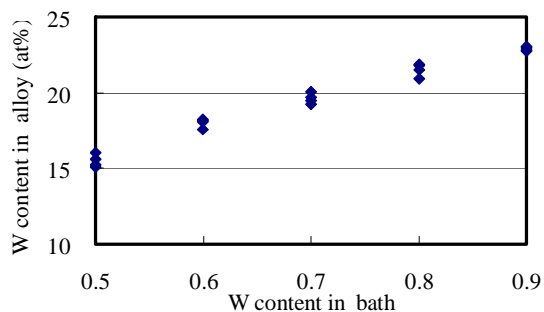


図 2 めっき液中の W の比率とめっき膜中の W 含有率の関係

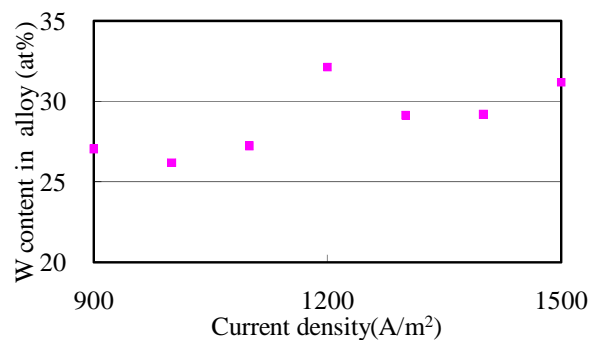


図 3 電流密度と膜中の W 含有率の関係

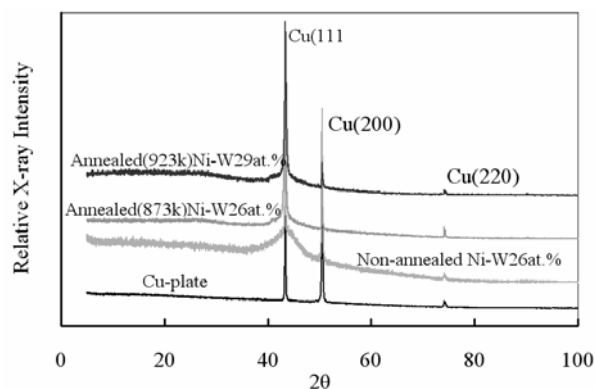


図 4 熱処理した Ni-W 膜の X 線回折結果

## 文献

- 1) 伊藤清他；日本金属学会誌. **65**, 1029 (2001).

# 複雑系プロトコル直接操作の簡易化

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

コンピュータシステムの機能発展により TCP/IP や USB など複雑系プロトコルが標準規格となっている。現状では複雑系プロトコルを簡単に利用するためにすべての処理をブラックボックスの中に押し込めているが、システムの仕様変更と追加やハードウェアのバージョンアップや変更などに柔軟に対応できないという欠点があるため、複雑系プロトコルの直接操作の簡易化に取り組んだ結果について報告する。

キーワード：USB プロトコル，システムコール，デバイスドライバ，ディスクプリタ，トランザクション

## 1 はじめに

ソフトウェア技術者とハードウェア機器との差を埋めるのは基本ソフトウェアのなかでもそれぞれのハードウェア技術者が提供するハードウェアを制御するためのソフトウェアであるデバイスドライバである。コンピュータのハードウェアがハードウェア設計者によって開発されたものだけで構成できた段階までは分業体制で問題がなかった。

コンピュータシステムの機能発展と複雑化に拍車がかかり、ハードウェアとソフトウェアのインターフェースが標準規格化されて発展をするとソフトウェア技術者とハードウェア技術者の双方で膨大な規格の理解とインターフェースに対応した複雑系に対する実装プログラミングの負担が多大なものになり、どこかで複雑系に対応した複雑な実装プログラミングが避けられなくなってきた。

インターフェースの複雑系での具体例は TCP/IP 規格と USB 規格が代表的なものである。特に現在のコンピュータにおけるインターフェースは USB 規格が多く採用され、複雑系である USB 規格に対する対応は避けられなくなっている。本稿では、複雑系プロトコルの直接操作を簡易化し、その結果について報告する。

## 2 現状の方式

現状では、図1～4までに示した複雑系への対応として、ハードウェアにおいては、図5のように複雑系に関するすべての処理をブラックボックスであるデバイスドライバの中に押し込め、アプリケーション層はデバイスドライバを呼び出すという方式である。

この方式ではソフトウェア技術者の負担はないが、ハードウェア設計者にとってはハードウェア制御用ソフトウェアだけでなく、インターフェースに対応した複雑系プロトコルに対応するため、複雑な実装プログラミングが多大な負担を負わなければならない。

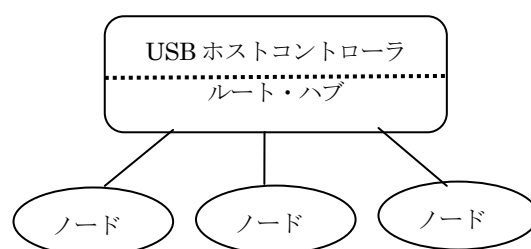


図1 USBにおける各ノードの接続

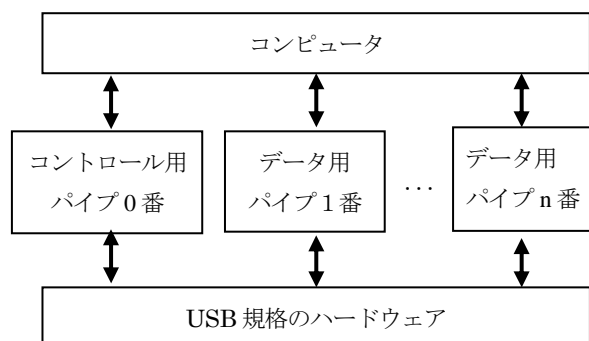


図2 各ノードにおけるデータ転送

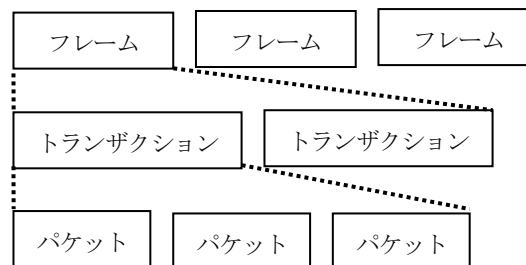


図3 各パイプ内の転送データの階層構造

複雑系に対応したソフトウェアはブラックボックスのなかに固定されてしまっているため、ユーザーやソフトウェア技術者から見て融通がきかずシステムの仕様変更や追加、ハードウェアのバージョンアップや変更などに柔軟に対応できないという欠点がある。

現状でもう 1 つの方式は、ソフトウェア技術者がアプリケーション層でハードウェア制御用ソフトウェアとインターフェースに対応した複雑系プロトコルに対応するための複雑な実装プログラミングを行うことが考えられるが、この方式では単にハードウェア設計者の多大な負担をソフトウェア技術者に転嫁するだけで問題は解決されていない。

そもそもソフトウェア技術者はハードウェアに関する知見を有していないので、ハードウェア制御やそれに伴う複雑系のインターフェースに関するアプリケーション層を開発することは困難である。

いくつかの複雑系プロトコルのなかで必須な USB 規格のデバイスドライバ内では、現状の方式では図 1 のような各ノードに対するアドレス管理、図 2 のような各ノード内におけるコントロール用パイプや汎用の複数のパイプでのデータ転送制御、図 3 のような各パイプ内におけるフレームやトランザクションやパケットの転送、図 4 のような各トランザクション内における各種トランザクションを構成する各パケットのフロー制御、ハードウェア初期化の際に必要な制御処理による各種ディスクリタ内の情報交換など USB 規格に関する複雑系に対応した処理をすべて押し込んでいる。

このような現状では、複雑系プロトコルへの対応は、資源に余裕がある大企業等では対応は可能であるが、中小企業では対応が困難である。大企業等であっても技術進歩の加速によるハードウェアのバージョンアップや変更を強いられる場合は、その都度、多大な人的資源を浪費し企業収益の圧迫に影響する。

このように複雑系プロトコルへの対応は、新製品投入に対するブレーキの大きな要素となり得る。

### 3 提案方式

図 5 におけるアプリケーション層の API は、論理ファイル API であるので、複雑系プロトコルを扱う場合はデバイスドライバで内部を隠蔽することが必須となる。

図 6 の提案方式では API を複雑系プロトコルに特化することで物理層にアクセス可能になり隠蔽は不要となる。

本提案方式の API では各物理ノードに 1 からの番号を固定して割り当て、データ転送の引数にパイプ番号を追加することにより、図 1 のノード指定と図 2 のパイプ指定を上層からのアクセスを簡易化する工夫をした。

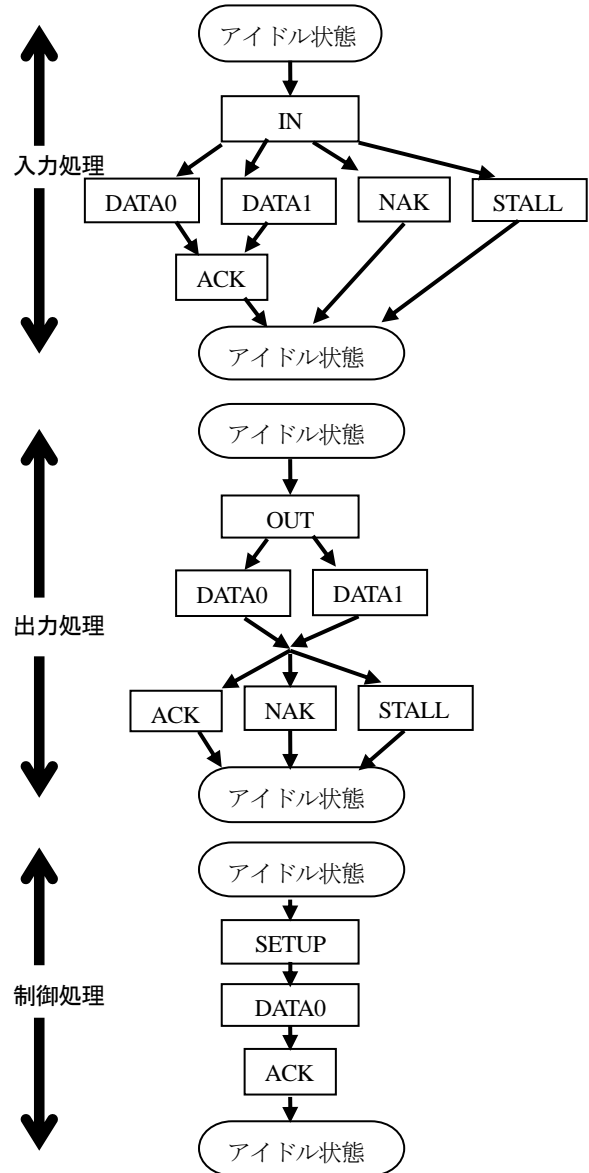


図 4 各トランザクションのフロー

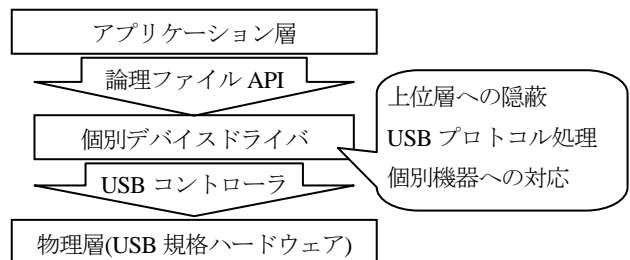


図 5 現状の方式

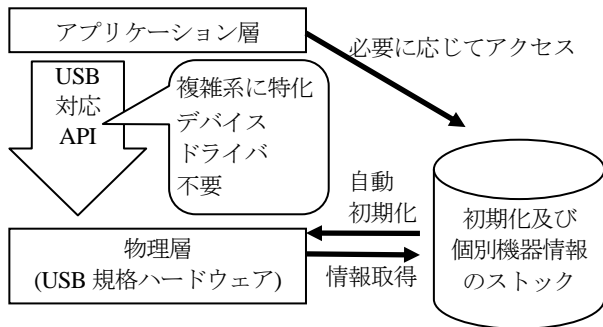


図6 提案方式

現状の方式ではデバイスドライバは個別機器ごとに個別のUSBプロトコルによるハードウェア制御を記述していたが、本提案方式では上位層での要求にかかわらず自動的に初期化を行い、機器の種類に関係なくUSB規格で想定しうるほとんどのディスクプリタを交換して個別機器情報をストックする。

上位層では必要に応じてストックへアクセスをするので、上位層で個別の機器に応じた処理を行うようにする。

USB機器でのデータ転送は機器の種類に関係なく、図4の入力処理と出力処理のトランザクションによるフロー制御のみであるので、入力処理はread、出力処理はwriteに関数として対応づけすることにより、図4のフロー制御処理を上位層から簡易化をする工夫をした。

図4の各トランザクションにおいてNAKパケットやSTALLパケットのフローになった場合は、関数の戻り値を-1にして、処理が成功した場合は戻り値を転送データ数とすることにより、上位層では各トランザクションステータスを取得することができる。

## 4 実証

ルネサス製SH2プロセッサとサイプレス製USBホストコントローラを採用したコンピュータに市販USBキーボードを接続し、提案方式のシステムコールを用いたリスト1のプログラムを実行したところ、キーボードのデータを取得でき、図7のようにUSBパケットの通信も確認ができ、本提案方式における複雑系プロトコル直接操作の簡易化ができることが実証された。

## 5 おわりに

USB規格のような複雑系プロトコルをサポートするには、負担の大きいハードウェア制御やそれに伴う複雑系のインターフェースに関するソフトウェアを開発が必須とされるので、中小企業はUSB規格のような複雑系プロトコルをサポートしたハードウェアの開発をあきらめていたが、本方式の採用により少ない負担で開発できることが検証できたので、今後は中小企業を中心に普及をさせていきたい。

SETUP	DATA0	80 06 00 01 00 00 40 00	ACK
I N	DATA1	12 01 10 01 00 00 00 08	ACK
OUT	DATA1		ACK
SETUP	DATA0	00 05 01 00 00 00 00 00	ACK
I N	DATA1		ACK
SETUP	DATA0	80 06 00 01 00 00 40 00	ACK
I N	DATA1	12 01 10 01 00 00 00 08	ACK
I N	DATA0	D5 05 89 06 01 01 00 01	ACK
I N	DATA1	00 01	ACK
OUT	DATA1		ACK
SETUP	DATA0	80 06 00 02 00 00 80 00	ACK
I N	DATA1	09 02 3B 00 02 01 00 A0	ACK
I N	DATA0	32 09 04 00 00 01 03 01	ACK
I N	DATA1	01 00 09 21 10 01 00 01	ACK
I N	DATA0	22 41 00 07 05 81 03 08	ACK
I N	DATA1	00 0A 09 04 01 00 01 03	ACK
I N	DATA0	01 02 00 09 21 10 01 00	ACK
I N	DATA1	01 22 32 00 07 05 82 03	ACK
I N	DATA0	05 00 0A	ACK
OUT	DATA1		ACK
SETUP	DATA0	00 09 01 00 00 00 00 00	ACK
I N	DATA1		ACK
I N	DATA1	00 00 00 00 00 00 00 00	ACK
I N	DATA0	00 00 62 00 00 00 00 00	ACK
I N	DATA1	00 00 62 00 00 00 00 00	ACK
I N	DATA0	00 00 00 00 00 00 00 00	ACK

図7 USBキーボードのUSBパケット通信結果

```

int main() {
    int fd;
    char buf[8];

    open("usb0", 0);
    fd = open("usb1", 0);
    if(fd == -1) return -1;
    ioctl(fd, (int)buf, USB_INFO);
    for(;;) usb_read(fd, buf, 8, 1);
}

```

図8 提案方式採用のUSB制御プログラム例

# 過酸化水素水を用いたペルヒドロポリシラザン膜の酸化シリコンへの転化に関する検討

化学技術部 材料化学チーム

田中 聡 美

加藤 千尋

機械・材料技術部 解析評価チーム

長沼 康弘

過酸化水素水を用いて、サブミクロンオーダーのペルヒドロポリシラザン膜の酸化シリコンへの転化を試みた。赤外分光法とトライボインデンターを用いて、膜の化学構造と機械的特性を評価した。過酸化水素の酸化反応によりシラノール基や水分子を含む酸化シリコンが形成され、その反応は紫外光を併用することで促進されることを確認した。

キーワード：ペルヒドロポリシラザン、過酸化水素水、紫外光

## 1 はじめに

酸化シリコン膜は、気体バリア性、耐摩耗性、耐蝕性、透明性、電気絶縁性といった種々の特性を金属、ガラス、プラスチックなどの材料の表面に付与することができ、電子機器や機械部品を始め広範囲で使用されている。膜の作成法としてはドライ法とウェット法がある。前者は比較的低温で良質な膜が形成できるが大掛かりな真空装置が必要なため高コストであり、成膜速度も遅いので量産に不向きである。また、プラスチックなどに成膜する場合、基板へのダメージ、密着性の悪さなどの問題が発生する可能性がある。一方、後者は特別な装置を要さず、大面積に一度に必要な膜厚を成膜できるという利点があるものの、緻密な膜を得るためには一般に 500 °C 以上の高温で熱処理を行う必要があり、低温では信頼性の高い膜は得られない。

我々はウェット法を用いた酸化シリコン膜の低温形成を目指し、その実現手段として短波長、高エネルギーである真空紫外光に着目した。これまでに、雰囲気中の酸素が真空紫外光を吸収して発生する励起酸素原子を利用することにより、100 nm 強の膜厚であれば常温で前駆体であるペルヒドロポリシラザン (-SiH<sub>2</sub>NH-) から酸化シリコン膜へほぼ転化可能であることを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。しかし、それ以上の膜厚では真空紫外光のみによる完全転化は困難であった。これは当該手法による酸化反応が励起酸素原子の拡散を利用するため、一旦表面に酸化シリコンが形成されると、酸化シリコンがバリア膜となるため、励起酸素原子が内部へ拡散せず、酸化が進行しないことに起因すると考えられる。

本研究ではサブミクロンオーダーの膜の酸化手段として、過酸化水素水による酸化反応に着目した。ペルヒドロポリシラザン膜を過酸化水素水で処理し、その膜質を検討した。

## 2 実験

ペルヒドロポリシラザンの 20 %キシレン溶液をシリコン基板上にスピコートし、40 °C で乾燥させた。乾燥膜を 30 %過酸化水素水に浸漬させた。併せて、低圧水銀灯を用いて波長 254 nm の紫外光を照射した状態での浸漬を行った。比較として 600 °C で熱処理した膜も作成した。

フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光 FT/IR-4100）、触針式膜厚計（日本真空技術 Dektak-3030ST）、トライボインデンター（ハイジトロン TI 900）により、それぞれ化学構造、膜厚、硬度および弾性率を評価した。

## 3 結果および考察

図1にペルヒドロポリシラザンの乾燥膜、熱処理膜、ならびに過酸化水素水に 30 分間浸漬させた膜の赤外スペクトルを示す。乾燥膜ではペルヒドロポリシラザンが有する N-H, Si-H, Si-N 結合にそれぞれ帰属される 3370 cm<sup>-1</sup>, 2160 cm<sup>-1</sup>, 840 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドが観測される。これらのバンドは熱処理により消失し、Si-O 結合に帰属される 1060 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドが新たに観測され、酸化シリコンが形成されたことが確認できる。一方、過酸化水素水に浸漬させた場合には、熱処理で観測された変化に加え、3400 cm<sup>-1</sup> ならびに 970 cm<sup>-1</sup> 付近にバンドが形成された。3400 cm<sup>-1</sup> の幅広い吸収は水素結合したシラノール基 (Si-OH) の OH 結合 (3660 cm<sup>-1</sup>) と水分子の OH 結合 (3450 cm<sup>-1</sup>) に、970 cm<sup>-1</sup> のバンドはシラノール基の Si-O 結合に帰属される。過酸化水素水の浸漬においてはシラノール基やシラノール基と水素結合した水分子を含む酸化シリコンが形成されることがわかった。

過酸化水素水浸漬によるペルヒドロポリシラザンの転化反応を促進することを目的として、浸漬時に低圧水銀灯を



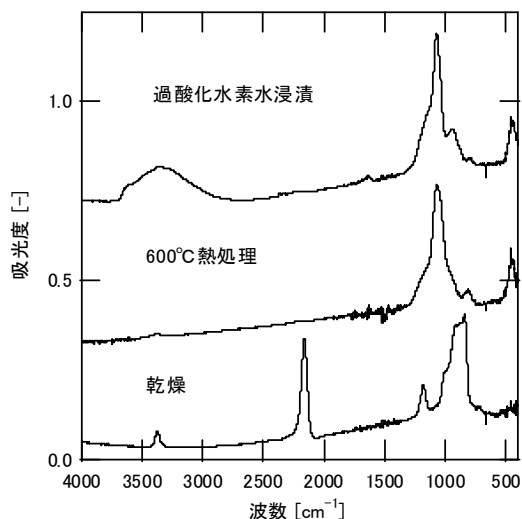


図1 作成した膜の赤外吸収スペクトル

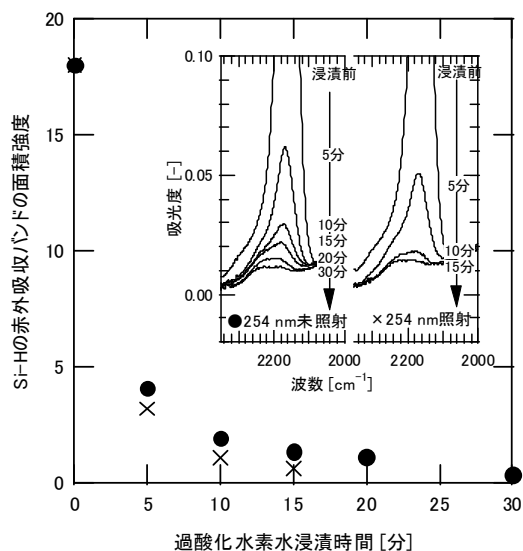


図2 紫外光照射時と未照射時における Si-H 結合の赤外吸収バンド強度 (2160 cm<sup>-1</sup>) の変化

用いて波長 254 nm の紫外光を照射し、その効果を調べた。図2に紫外光照射時と未照射時における未反応の Si-H 結合の赤外吸収バンド強度 (2160 cm<sup>-1</sup>) の変化を示す。これより、過酸化水素水浸漬時に紫外光照射を併用することで、処理時間を短縮することができた。過酸化水素は紫外光により分解して、酸化能力の高いヒドロキシルラジカルを生成するため、酸化が促進されたと考えられる。

作成した膜の硬度ならびに弾性率を、トライインデンターを用いて測定した。一般に当該法による測定では、膜厚の 1/5 程度の押し込み深さで基板の硬度の影響を受け、測定値が変化することが知られている。そのため、押し込み深さが触針式膜厚計で測定した膜厚 400 nm の 1/10 以下になるよう最大荷重を 100 μN に設定した。図2に膜の荷重-変位曲線を、表1に荷重-変位曲線より求めた硬

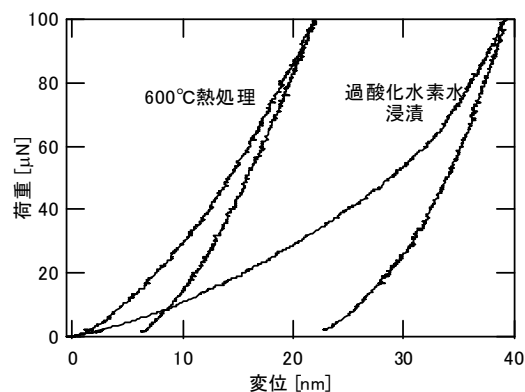


図3 作成した膜の荷重-変位曲線

表1 作成した膜の硬度と弾性率

	(単位: GPa)	
	硬度	弾性率
過酸化水素水浸漬膜	2.7	51
600°C熱処理膜	9.7	78

度と弾性率を示す。過酸化水素水浸漬により得られた膜は熱処理膜と比較すると硬度と弾性率はともに低い値を示した。これは膜がシラノール基や水分子を含有することに起因すると考えられる。一方、ゾルゲル法 (ゲル化時間 36 時間) により作成された酸化シリコン膜の硬度は Chan らにより、シリコン基板 (硬度: 12.2 GPa) 上で約 2.5 GPa, ポリエステル基板 (硬度: 0.29 GPa) 上で約 1.4 GPa と報告されている<sup>2)</sup>。Chan らの測定では膜厚 128 nm に対して押し込み深さが 20 nm であり、硬度が基板の影響をやや受けている可能性があるが、それを考慮に入れても過酸化水素水浸漬膜はゾルゲル法により形成された膜と同等ないしやや高い硬度を有することがわかった。

## 4 まとめ

過酸化水素水を用いて、ペルヒドロポリシラザン膜の転化を試みた。赤外分光法とトライインデンターを用いて、膜の化学構造ならびに機械的特性を評価した。過酸化水素による酸化反応によりシラノール基やシラノール基と水素結合した水分子を含む酸化シリコンが形成され、その反応は紫外光を併用することで促進された。形成された膜の硬度はゾルゲル法により形成された膜の硬度とほぼ同等の値を示した。過酸化水素水による処理は紫外光を併用すれば乾燥時間を加えても 30 分程度で膜を形成できるため、有用な手法であると考えられる。

## 文献

- 1) Y.Naganuma et. al; J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, 599 (2004).
- 2) C.M.Chan et. al; J. Mater. Res. Soc., **15**, 148 (2000).

# PET ボトルの残留歪評価

化学技術部 材料化学チーム 武田 理香  
津留崎 恭一

結晶性高分子である poly(ethylene terephthalate) (PET) の ボトル成形品(PET ボトル)の残留歪と配向度, 結晶化度, およびアニール処理した時の熱収縮の関係について検討した. PET ボトルの部位で, 配向が強いと思われる側面 3 か所の配向度, 結晶化度, 熱収縮率といった物性を測定したところ, 同一のボトル内でもこれらは大きく異なることが分かった. さらに, 残留歪により生じる偏光縞が密なほど結晶化度が高く, また, 熱処理による収縮率は小さくなった. この結果, 偏光縞および結晶化度を測定することによって, 熱による収縮方向と収縮度合いが予測出来ると考えられる.

キーワード: PET, 結晶, 残留歪, 配向, 偏光縞, 熱収縮

## 1 はじめに

プラスチックの残留歪は, 製品の反り, 割れ, 熱収縮などの不良原因となる. 従って, 残留歪を様々な手法で評価することは, 品質向上のために重要である<sup>1)</sup>.

透明なプラスチックは, 一般的には結晶を作らない非結晶性の高分子から出来ており, 代表例としては, アクリルやポリカーボネートが挙げられる. 成形時には, まず高分子を熔融状態にして金型に高速で流す. この際, 高分子は強いせん断を受けることによって流動方向に引き延ばされて配向する. 次の冷却過程において, ここで生じた配向が完全に緩和する前に高分子がガラス転移温度以下に冷やされ, 内部に歪んだアモルファス構造(今後, 非晶部と呼ぶ)が生成される. これがプラスチック内部の残留歪となる. 残留歪は, 光弾性則によって複雑折をもつことから, 偏光した光を通して見ると偏光縞として直接観察することが出来る.

一方, 結晶性高分子では, 冷却の過程で非晶部のほかに結晶部も生成される. ポリエチレンやポリプロピレンでは, 結晶化速度が速く瞬時に大きな結晶を作るため, 光が散乱されて, 白濁したプラスチックとなる. しかしながら, poly(ethylene terephthalate) (PET)は, 結晶化速度が遅いため, 光の波長程度以上の粗大な結晶を生成する前に成形が完了してしまう. このため, 光が結晶部で散乱されずに透明となる. PET では, せん断を受けることによって, 非晶部に前述の残留歪が生じるほかに, 分子の絡み合いがほどけ配向することにより, 結晶の生成が促進される現象(配向結晶化)も同時に起こる. 従って, 残留歪が生じた非晶部と配向結晶部が混在し, 非結晶性プラスチックとは異なる物性を示す可能性がある.

本研究では, 日常よく目にする製品の一例として PET

ボトルを題材として, 結晶性プラスチックの残留歪の簡易的な評価方法を探る.

PET ボトルは, ブロー成形で作られるため, ボトルの部位によって配向方向や配向度合いが異なる. そこで, i)各部位における偏光縞の間隔や方向により分子の配向度合いと配向方向, ii)DSC 測定から結晶部の結晶化度, iii)アニール処理したときの熱収縮率や反り, をそれぞれ測定する. 最後に, 配向度合いと結晶化度および熱収縮率との関係を調べる.

## 2 実験方法

炭酸飲料水 1.5L ペットボトルの側面 3ヶ所を図 1 の通り番号付けする. これらの箇所から 20×20mm 角を切り出し, 試験片とする.

i)各試験片の初期の偏光縞を偏光器(理光研製 ポラリスコープ PS-5)を用いて観察する.

Brewster の法則より, 偏光が主応力  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  をもつ試料を通過した時に生じる位相差  $\delta$  は,

$$\delta = 2\pi t C(\sigma_1 - \sigma_2) / \lambda$$

で与えられる<sup>2)</sup>. ここで,  $t$  は試料の厚み,  $C$  は Brewster 定数,  $\lambda$  は波長である. この式から,  $\delta$  は厚さに比例することが分かる. そこで, 単位長さにおける縞本数を測定し, これを厚さで割った値を配向度合いの指標(縞の混み具合で, 数値が高いほど残留歪による偏光縞数が多い)とする.

$$\text{配向度合い} = \text{偏光縞本数} / (\text{試験片長さ} \times \text{試験片厚さ})$$

ii)各部位の結晶化度  $\alpha$  は, 示差走査熱量分析装置(TA Instruments 製 2920 Modulated DSC)を用いて測定する.  $\alpha$  は, 結晶構造に変化する前にガラス化してしまった分子が冷結晶化するときの発熱量(冷結晶化熱)  $\Delta H_c$  と, 成形によって生成された結晶部と冷結晶部が融解するときの吸熱量(融解熱)  $\Delta H_m$  とを引いた値を, 平衡融解熱

$\Delta Hm^0(140.2J/g^3)$ で割って求める。

$$\alpha [\%] = (\Delta Hm - \Delta Hc) / \Delta Hm^0 \times 100$$

例として、延伸による影響が少ない PET ボトルの飲み口部の DSC 測定結果を図 2 に示す。飲み口部では 123°C 付近から冷結晶化に伴う発熱がみられるが、この発熱の総量(全体の面積)を  $\Delta Hc$  とする。次に 220°C 付近から結晶の融解による吸熱がみられるが、その総量を  $\Delta Hm$  とする。 $\Delta Hm$  と  $\Delta Hc$  の差がボトル成形によって生成した結晶の総融解量であり、これを  $\Delta Hm^0$  で除することにより結晶化度を求める。

iii)恒温槽 130°C で 1 時間のアニール処理を行ったときの寸法変化(縦(L), 横(W), 厚さ(T))を測定する。PET が冷結晶化するときのピーク温度は 130°C 程度で、分子が十分運動出来る温度であり、DSC 測定では冷結晶化が完了する 150°C まで 3 分足らずであることから、上記の条件で寸法変化は十分完了すると考えられる。但し、熱処理を行うと試料は反ってしまうため、四辺の寸法測定が困難である。

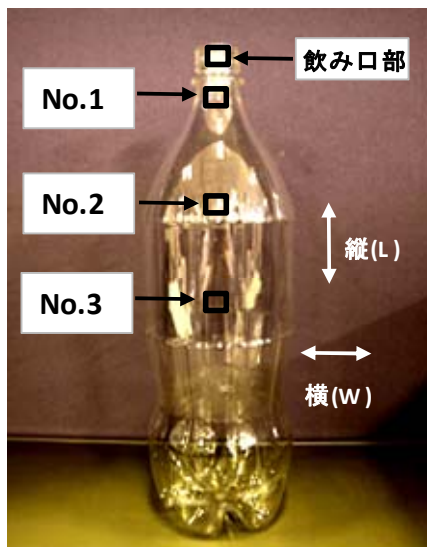


図 1 試料採取位置

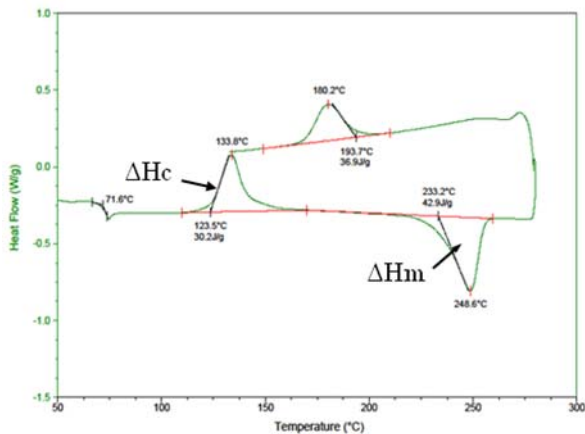


図 2 DSC 測定(飲み口部の結果)

そこで、試験片の裏表両面に縦横 5mm の間隔で印を付け、アニール後の長さを測定する。各箇所の収縮率は、次式で求める。

$$\text{収縮率}[\%] = \text{熱処理後寸法} / \text{処理前寸法} \times 100$$

### 3 結果と考察

各部位の偏光縞を観察したところ、縞の様相に大きな差がみられた。図 3 に、偏光縞写真を示す。No.1 および No.2 は偏光縞間隔が密で、ボトルの横方向に均一に並んでいる。No.3 では、偏光縞間隔は疎で、縞方向が他の試験片と異なりボトルの縦方向である。これは部位ごとに成形時の膨張度(配向度合い)や膨張方向(配向方向)が異なることを意味する。PET ボトルのブロー成形では縦方向に引き伸ばしながら加圧空気を吹き込んで円周方向に膨らませるため、縦方向と円周方向への伸び具合により、同一ボトル内でも配向度合いや配向方向に差が出る。偏光縞はせ断応力が等しい点を結んでできる線であり、分子配向方向は偏光縞に垂直方向である。

表 1 に偏光縞から見た配向度合いと結晶化度および熱収縮率の関係を示す。

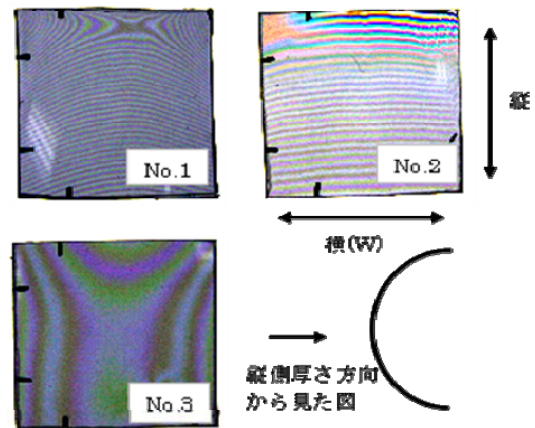


図 3 各試料の偏光縞写真および熱処理による反り方向

表 1 配向度合いと結晶化度および熱収縮率の関係

No.	縞本数/(mm×T)	結晶化度 α (%)	収縮率			反りの強さ
			L (%)	W (%)	T (%)	
1	3.3	36.7	100	88	115.4	弱い ↓ 強い
			96	84		
2	2.9	34.8	98	84	117.9	
			94	84		
3	0.3	33.7	98	82	113.6	
			94	82		

\* 上段: 表面の収縮率  
下段: 裏面の収縮率

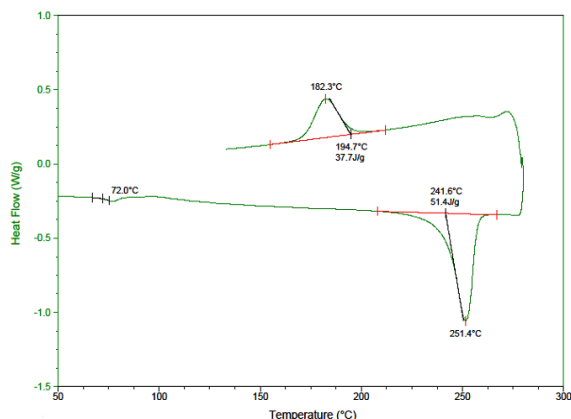


図4 DSC測定 (No. 1の結果)

配向度合いは No.1>No.2>No.3 の順に強い。また、結晶化度は、配向度合いと同様に No.1>No.2>No.3 の順で高い。このことから、配向度合いが強いほど結晶化度が高くなっていることが分かる。DSCの結果(図4)を見ると冷結晶化するときの発熱ピークはないことから、ボトル成形により生成された結晶構造が、融解まで保持されていると考えられる。

融解ピークを見ると図2に比べてシャープになっている。同程度サイズの結晶では融点もほぼ等しいため、色々なサイズの結晶が混在する場合よりもピークがシャープになる。このことから、側面は飲み口部よりも結晶サイズが揃っていることが分かる。

アニール処理による収縮率および反りは、No.3>No.2>No.1 の順で大きく、PETボトルの縦方向より横方向の収縮率が大きい。従って、配向度合いが強いほど収縮率が低くなると言える。

実は、非結晶性プラスチックの場合では、本題材の結晶性プラスチックとは逆に残留歪が大きいほど熱収縮率が高くなる結果が報告されている<sup>1)</sup>。非晶性プラスチックでは、熱処理すると分子配向により延ばされていた分子鎖が収縮して無配向状態に戻ろうとすることから、分子配向の程度が高いほど収縮率が高くなる。

PETにおいても、収縮は主に非晶部に起因する。この理由は、結晶部では熱を加えても冷結晶化をしなければ形が安定であるからである(図5)。結晶化度が30%余りであるということは、他の70%近い部分が非晶であり、一見、非晶性プラスチックと同様に残留歪が大きいほど収縮率が高くなると思われる。

しかし、実際は逆の傾向が観測された。この理由として、延伸がPETに及ぼす影響は、少なくとも熱収縮に関しては、非晶部に残留歪を生じさせるよりも配向結晶を生成する効果の方が大きいためと考えられる。つまり、残留歪が収縮しようとする力よりも配向結晶の硬さの方が強い。従

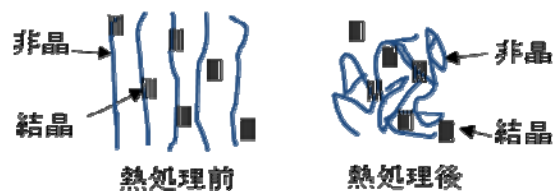


図5 延伸における非晶と結晶の模式図

って、偏光縞が密で配向が強いほど、熱収縮率が低くなる。

一方、収縮方向に関しては、前述の理由で結晶配向方向の収縮よりも、非晶部に影響される配向方向と垂直方向で大きい(図5)。

反りの強さに関しては、裏表の収縮差ほどの試験片も大差がないにも関わらず、No.3>No.2>No.1 の順で強い。反り方向は、偏光縞方向に関係なく全てボトル横方向に巻いている(図3)。反りの強さや方向は、試験片の厚さのばらつきによる影響などもあり、偏光縞方向との関係について、今回のデータからは関連付けることが出来なかった。

## 4 まとめ

結晶性プラスチックの成形トラブル解析法の確立を目的とし、PETボトル成形品の残留歪と配向結晶、熱収縮との関係について評価した。この結果、同一PETボトル内でも部位によって配向方向や配向度合いが大きく異なり、それに伴って熱収縮率や反りの強さに差が見られた。

定性的には、偏光縞が密であるほど結晶化度が高くなり、収縮率は低くなる。今後、定量的な解析を進めることで偏光縞の観察から成形品のアニール後における収縮方向、相対的な収縮度合いが予測出来るように検討を行う。

## 文献

- 1) 竹島 幹夫・船越 宣博；高分子論文集，41，125，(1984)
- 2) 山崎 良一・三浦 基弘；“光弾性実験構造解析”，日刊工業新聞社，(1997)
- 3) 繊維学会編；“繊維便覧 第3版”，丸善，P113 (2004)

# 有機物中のふっ素の定量

化学技術部 環境安全チーム 高見和清

有機物中のふっ素を定量するための燃焼前処理条件を検討した。純水またはアルカリ性吸収液のふっ素回収率は同等だった。石英ガラス製の燃焼フラスコは硬質ガラス製よりふっ素回収率が高く回収率のばらつきが小さかった。

キーワード：ふっ素，有機化合物，PTFE，フラスコ燃焼，イオンクロマトグラフィー，電気伝導度検出器

## 1 はじめに

有機化合物中のハロゲン，硫黄，りんなどを定量するための前処理として酸素フラスコ燃焼法が知られている<sup>1)</sup>。これは酸素を満たしたフラスコ内で試料を燃焼分解し，燃焼ガスをフラスコ内の水に吸収し，測定元素を含む水溶液を得る方法である。

正しい定量結果を得るには，試料の燃焼，目的元素の吸収，観測可能化学種への変換が高効率で行われる必要がある。既知組成の試料を用いて燃焼前処理条件を検討した結果を述べる。

## 2 実験

試料としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のシールテープ(ニチアス No.9082 厚さ 0.1mm)を用いた。はさみで切断して一個の小片とし，ピンセットを用いてメトラー MT5 型マイクロ天秤に直接のせ，1  $\mu$ g の桁まで秤量した。

この試料を使用したのは，安価で，前述のように試料の採取および秤量が容易で，試料とともに燃焼する濾紙にふっ素が含まれずブランク測定が不要なことによる。

500~650  $\mu$ g の小片を濾紙で包み，酸素フラスコ燃焼<sup>1)</sup>を行った。燃焼ガス吸収液として，純水または後述の条件 1 の溶離液 40~55mL を用いた。PTFE 重量および吸収液量は，燃焼ガス吸収後に液中のふっ素濃度が 8~10mg/L となるようにした。

燃焼フラスコは市販品で，容積は 500mL，材質は石英ガラスまたは硬質ガラスである。試料を包む濾紙は，JIS 5A，直径 110mm のものを扇形に八等分し，扇形の直線部の中点を結ぶ線の頂点側を導火線部を残して取り除いたものであり，重量は約 0.1g である。

試料を燃焼させ，フラスコを 2 分間 静置し，1 分間震盪した後，フラスコ内の液を採取してイオンクロマトグラフでふっ化物イオン濃度を測定した。

二種類の条件で測定した。条件 1 は，装置:ダイオネクス DX-100，カラム:ダイオネクス AS4A-SC，カラム温度:室温，溶離液:1.7mM 炭酸水素ナトリウムおよび 1.8mM 炭

酸ナトリウム，流速 1.5mL/分とした。条件 2 は，装置:東ソー IC-2001，カラム:東ソー Super IC-AZ，カラム温度:40°C，溶離液:1.9mM 炭酸水素ナトリウムおよび 3.2mM 炭酸ナトリウム，流速:0.8mL/分とした。検出は両条件とも電気伝導度である。

## 3 結果

燃焼した PTFE 重量，PTFE のふっ素含有率(理論値 75.98%)，吸収液量，吸収液のふっ化物イオン濃度から，燃焼前処理によるふっ素回収率を求めた。

純水を吸収液とし，石英ガラス製フラスコを用いて燃焼前処理を行った場合，条件 1 の測定結果ではふっ素回収率が 50~60%，条件 2 では 98% となった。これは PTFE の燃焼ガスを純水に吸収させると電離度の低いふっ化水素酸(HF)溶液になるためと考えられる。吸収液が純水でもふっ素は定量的に回収されるが，HF が電離して生ずるふっ化物イオンのみが電気伝導度検出されるため，溶離液のアルカリ濃度の高い条件 2 のみ HF がすべて電離してふっ化物イオンとなり正しい結果が得られたと考えられる。このことはふっ化水素酸試薬の希釈液を測定して確認した。

石英ガラス製フラスコを用い，吸収液を溶離液と同組成にすると条件 1 でも正しい結果となった。石英ガラス製フラスコでは回収率 98.7%，標準偏差 0.2%，硬質ガラス製フラスコでは回収率 94.4%，標準偏差 1.5%であった(各 4 回測定)。石英ガラス製フラスコのふっ素回収率が高く回収率のばらつきが小さいことは穂積らの文献<sup>2)</sup>と一致する。

## 文献

- 1) 日本薬局方 第 15 版, p.20 (2003).
- 2) 穂積啓一郎, 秋元直茂; 分析化学, .20, 467 (1971).

# VOC除去用燃焼触媒の評価

化学技術部 環境安全チーム 松本佳久

溶剤、接着剤、化学品原料等に広く利用されている揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compound）の多くは、大気汚染防止法によりその排出量が規制され、様々な VOC 排出削減の取り組みが行われている。本研究では、有機溶剤の処理に適した燃焼法による VOC 処理技術の中で、比較的低温で処理するためサーマル NO<sub>x</sub> の副生が無いなど、今後も多くの使用が見込まれる触媒燃焼技術の性能向上の鍵となる触媒の評価法について検討を行った。VOC としてトルエンを用いた連続燃焼反応を行い、白金担持触媒の性能評価を行った結果、触媒担体の違いによる触媒性能の差を明らかにすることができた。

キーワード：VOC、触媒燃焼、白金、ゼオライト、ガスクロマトグラフ、水素炎イオン化検出器

## 1 はじめに

### 1.1 VOCの排出削減技術について

VOC の多くは、大気中に排出され、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質（SPM）の原因になるといわれており、大気汚染防止法による規制ともあいまって、様々な VOC 排出削減の取り組みが行われている。

製造工程から排出された VOC の処理技術は、回収技術と分解技術に大別され、どちらを適用するかは、排ガス中の VOC 濃度や処理風量等によって選択される。分解技術のほとんどは、燃焼法に分類されるもので、その他として膜分離法、生物処理法、プラズマ脱臭法、オゾン分解法などがある。燃焼法による分解は、直接燃焼、触媒燃焼、蓄熱燃焼に大別され、VOC の排出条件により適用すべき技術が選択される。

### 1.2 触媒燃焼について

触媒燃焼法とは、白金、パラジウム等を担持した触媒を用いて VOC を 200℃～350℃の低温下で酸化分解する方法である。この方法による VOC 除去装置の特徴としては、低温で運転ができること、小型軽量化しやすいこと、爆発危険性が少ないこと、サーマル NO<sub>x</sub> の副生がないこと等があげられる。一方、触媒劣化の程度が把握しにくいなど課題も多く、被毒されにくく寿命の長い新触媒の開発や、耐熱性触媒、低コスト触媒の開発が進められている。最近では白金などの高価な貴金属を使用しない安価な触媒<sup>1,2)</sup>が注目されている。

## 2 実験方法

### 2.1 白金担持触媒

表 1 に示す市販の白金担持アルミナ触媒（以下 0.5wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とする）および白金担持 Y 型ゼオライト触媒（以下 0.5wt%Pt/Y とする）をそれぞれ、反応管に充填

して評価を行った。

### 2.2 VOC酸化分解による触媒評価

図 1 に示した固定床常圧流通式触媒反応装置に触媒約 500mg を充填し、乾燥空気気流中、400℃で 2 時間前処理を行った後、所定反応温度に到達させた後、トルエン（0.88vol%）を同伴ガス（乾燥空気）100mL/min とともに流通させて、連続燃焼反応を行った。

反応器出口ガスは、2つのサンプリングバルブを用いて 10 分間隔でガスクロマトグラフに注入し、それぞれ異なるカラムと水素炎イオン化検出器（FID）を用いてトルエン転化率と二酸化炭素ガス収率の経時変化を調べた。なお、二酸化炭素は、カラム分離後、ニッケル触媒によりメタンに変換してから FID により検出した。

表 1 実験に用いた白金担持触媒

触媒	製造元	形状
0.5wt%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	エヌ・イー・ケムキャット(株)	円柱状成形品(直径 3mm)
0.5wt%Pt/Y	エヌ・イー・ケムキャット(株)	押出成形品(直径 1.4mm)

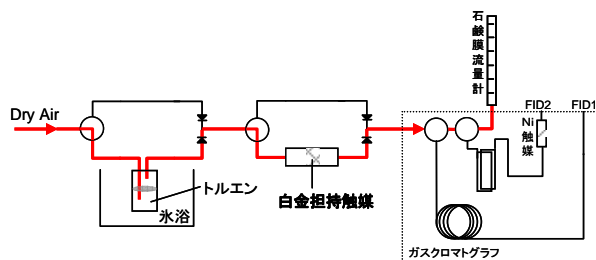


図 1 固定床常圧流通式触媒反応装置

## 3 結果と考察

トルエンの供給を開始した反応初期は、燃焼反応による発熱で触媒層温度が急激に上昇する。その後、定常状態と



なり、一定のトルエン転化率で反応が進行する。両触媒について反応温度とトルエン転化率との関係を調べた結果を図2に示す。200℃～250℃の低温域において、燃焼触媒として一般的な白金担持アルミナ触媒に比べ、白金担持 Y 型ゼオライト触媒がより高いトルエン転化率を示すことがわかった。アルミナに比べてゼオライトが高活性な理由として、ゼオライト表面の酸性質や白金の分散状態などが考えられ、ゼオライト骨格のシリカ/アルミナ比等の最適化により、白金量低減を目指した高性能化が期待できる。

図3に 0.5wt%Pt/Y を触媒に用いて連続反応した時のトルエン転化率と二酸化炭素収率の経時変化を示す。トルエン転化率がほぼ 100%となる 200℃以上では、二酸化炭素収率もほぼ 100%となるが、トルエン転化率が 97%となる 191℃では、二酸化炭素収率は 84%とトルエン転化率を下回ることがわかる。二酸化炭素への選択性は、反応温度が低下し、転化率が低下するほど小さくなる。不完全燃焼で生じる一酸化炭素や、メタン、エタン、プロパン、イソブタン等の低級炭化水素およびベンゼンが発生していないことから、低温反応時にはトルエンの一部が部分酸化化合物へ転化していることが推測できる。

今回実験した VOC 濃度 (トルエン 8,800ppm =

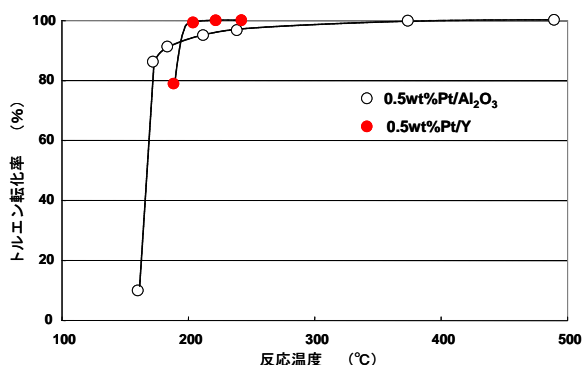


図2 反応温度とトルエン転化率との関係

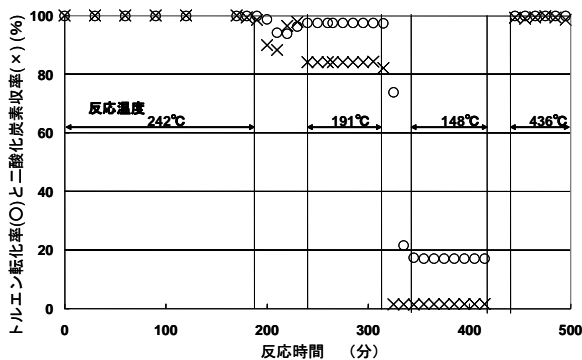


図3 トルエン転化率と二酸化炭素収率の経時変化

61,600ppmC) は、直接燃焼法による高温処理も可能な濃度範囲 (1,000ppm 以上) にあり、実際のVOC処理においては、必ずしも触媒燃焼方式を採用する条件ではない。しかしながら、白金担持ゼオライト触媒を用いた場合、比較的大型の施設に適用される排出基準値<sup>3)</sup> 400ppmC を実現するトルエン転化率 99.4%を約 200℃で達成できるとともに、二酸化炭素と水へと完全燃焼し、無害化できることがわかった。但し、200℃以下の低温においては、有害な一酸化炭素は生じないものの、副反応による部分酸化化合物の生成が予想され、低温での完全燃焼を実現する触媒改良が必要である。

## 4 まとめ

トルエンを用いた連続燃焼反応による触媒評価を行い、触媒担体の違いによる触媒性能の差を明らかにすることができた。この評価手法を、新たな触媒開発や既存VOC処理装置の評価に適用可能である。

実用化されている白金担持アルミナ触媒については、より低温での完全燃焼を実現するため、固体電解質を複合した触媒開発<sup>4)</sup>が行われているが、白金の使用量を低減できるまでには至っていない。また、ゼオライト触媒については、今回用いた 0.5wt%の 1/5 以下である 0.08wt%の白金量でも高い活性が報告<sup>1)2)</sup>されており、さらなる白金使用量の低減や処理困難な塩素含有 VOC<sup>5)</sup>への適用など、高機能燃焼触媒としての活用が期待される。こうした新規触媒開発や、最近注目されている白金フリーの安価な触媒<sup>1)2)</sup>による中小企業向けの小型 VOC 処理装置の普及などにより、VOC 処理用触媒の評価技術は、今後も重要性が増していくことが予想される。

## 文献

- 1) S.Somekawa, L.Yuliaty, A.Ishikawa, K.Takanabe, K.Domen; Chem. Lett., 39, 2627 (2010)
- 2) (地独) 東京都立産業技術研究センター; 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」成果集, P17 (2010)
- 3) 経済産業省, (社) 産業環境管理協会; VOC 排出抑制の手引き (2006)
- 4) 増井敏行, 今中信人; 触媒, 52, 280 (2010)
- 5) 小林 渉, 高光泰之, 中野雅雄; 東ソー研究報告, 49, 77 (2005)



# 繊維製品の保温性評価に関する考察

化学技術部 繊維技術チーム 加藤 三貴  
尾上 正行

衣服のもつ基本的な機能の一つとして「外界からの温度変化から身を守る」という保温性・断熱性がある。そして、その基本的な保温性・断熱性を出来るだけ薄く、軽い布帛を使用しても十分に性能を満足することが要求されている。しかし、あまりに薄い布帛の場合従来の保温性評価方法では、評価することが困難な場合がある。

布帛の表面形状に加工を加えた場合は、接触冷温感による評価が適切であることが確認できた。セラミックスなどを練り込み放射率を改善した布帛の評価では、簡易型の放射率測定装置を開発し、従来の放射率測定装置を同程度の差異を検出できることがわかった。

キーワード：布帛、保温性、接触冷温感、放射率、繊維材料評価、繊維材料試験

## 1 はじめに

衣服のもつ基本的な機能として、外界からの温度変化等を緩和する機能がある。さらに衣服には、その基本的な機能に加えて、薄く目立たないというファッション、デザイン性も要求されてきている。すなわち“薄く目立たない”が“あたたかい衣服”というものが求められている。

保温性は、製造技術の階層では糸を中空にしたり、放射率を向上させるためにセラミックを練り込んだりしている。

(図・1) また、織組織や編組織を工夫することにより、空気による断熱効果を高めるようにしたり、比表面積を上げて液相の汗を素早く肌面から外へ拡散するように工夫することもある。また、起毛することにより、表面を毛羽立たせソフトな接触感および急激な熱伝導を抑えるようにすることもある。

皮膚と布帛の接触による熱伝導性の評価と、糸・素材や表面形状、後加工技術による工夫による放射率向上に関して、その評価装置と評価技術について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 熱伝導性評価

熱の伝わり方は、伝導、対流、放射の3つの形態があり、一般に衣服の場合には、これらが複合的に作用して熱が伝わっている。しかも熱伝導による熱の移動とあたたまった空気が襟口、袖口から換気される強制対流による熱の移動もかなり大きな割合をしめていると考えられている。

まず熱伝導に関する評価方法について検討することにした。用いた評価方法は、JISL1096A法である。

KES-F7 (THERMO LABO II TYPE) により比較的短い時間での熱流束を測定する接触冷温感 (qmax) を測定した。対流による影響を考慮した保温性評価も必要である

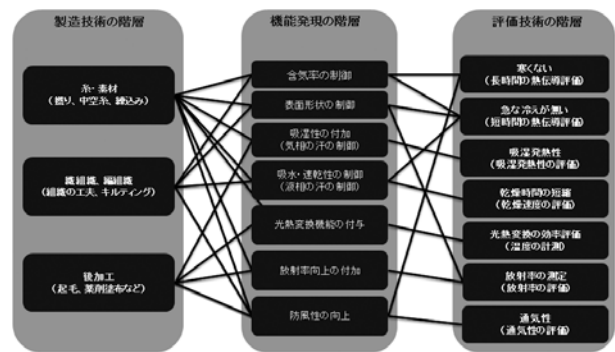


図1 保温性の評価技術の階層について

が、一般に襟口、袖口からの換気効果による熱の移動は、布帛ではなく、アパレル製品の段階で評価するので今回は対象から除外した。しかし、布帛の通気性も防風性の一部を反映していると考え、通気性 (JISL1096 に準拠) も測定した。

### 2.2 放射率測定

放射率測定のため簡易装置<sup>1)</sup>を開発しそれで測定した。測定方法を簡単に説明すると、放射率が既知の黒体塗料を試料の一部に塗布し、放射温度計でその温度を計測をする。次に黒体を塗布していない試料について表面温度を測定し、黒体を塗布した“表面温度”と等しくなる放射率を求めた。

### 2.3 試験試料

試験試料と測定結果は、表・1に示す。

表1 試験試料と測定結果






表面写真					
試料名	スーツ生地 # 1	スーツ生地 # 2	コート生地 # 1	添付白布 絹 (6目付)	ポリエチレンシート
厚さ (mm)	0.370	0.340	1.280	0.070	0.034
通気度 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ )	206.2	120.5	247.3	375.1	測定不可
目付 (g/m <sup>2</sup> )	204.7	182.7	352.1	23.7	32.3
接触冷温感 ( $\text{J}/\text{cm}^2/\text{sec}$ )	0.159	0.171	0.068	0.129	0.137
保温率 (%)	6.33	5.85	29.79	6.30	10.17
熱伝導率 ( $\text{W}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ )	0.00042	0.00044	0.00030	0.00018	0.00016

表2 金属や布帛の放射率測定結果

	Au	Al	C	W	E	Ac
放射率 ( $\epsilon$ )	0.18	0.18	0.93	0.95	0.92	0.82

### 3 結果

#### 3.1 熱伝導性評価の結果

これらの結果より、薄いポリエチレンシートでも、保温性、接触冷温感の測定が可能であることがわかった。しかし、絹やポリエチレンシートなど薄い試料における接触冷温感の測定では、試料台に発泡スチロールを敷いた断熱素材の上で測定したが、異なる材料（ほぼ室温に定温制御した金属板）の時では、異なる結果となっているので、接触冷温感の測定条件には検討の余地が残った。

#### 3.2 放射率測定の結果

放射率測定における試験試料は、低放射率材料として金メッキした金属プレート (Au とする) 及びアルミニウム箔 (Al とする)、JISL0803 の添付白布-絹 (C とする)、添付白布-ウール (W とする)、添付白布-ポリエステル (E とする)、添付白布-アクリル (Ac) を用いて測定方法、測定装置の限界を確認した。

その結果、測定環境が 20°C の場合、試料表面温度 50~60°C 以上 (室温との温度差 30°C 以上) の時、放射率が 0.05 刻みで測定が可能であることが確認できた。

これらの結果より、天然繊維 (綿繊維及びウール繊維) などは、特に放射率向上の加工を施さなくても、放射率が高い材料であることがわかった。また化学繊維 (ポリエステル繊維及びアクリル繊維) においては、アクリル繊維の放射率がやや低く、放射率向上の加工を施すとすれば改良の余地が残っていることがわかった<sup>1)</sup>。

## 4 まとめ

○保温性は主たる熱の伝わり方を考慮し、熱伝導性、対流、放射のいずれの割合が多いかを考慮して試験を行う必要がある。

#### 4.1 熱伝導性評価のまとめ

○保温性 (断熱性) 評価は、JISL1096 の恒温法で評価できるが、接触冷温感 (KES 法) による評価の方が適切なきがある。

○薄く材料の密度が高い場合は、接触冷温感の測定するときの試料台の影響がある。

#### 4.2 放射率測定のまとめ

○放射特性は、天然繊維の場合ある程度高い放射率である場合があるので、放射率向上の加工を施してもあまり向上しない可能性がある。

## 文献

- 1) 平成 18 年度 簡易型常温域遠赤外線放射エネルギー計測に係る調査研究報告書 (社) 日本機械工業連合会 (社) 遠赤外線協会,  
URL:[http://www.jmf.or.jp/japanese/houkokusho/kensaku/pdf/2007/18kodoka\\_02.pdf](http://www.jmf.or.jp/japanese/houkokusho/kensaku/pdf/2007/18kodoka_02.pdf)

# ジルコニア系セラミックス中の有害成分分析

化学技術部 化学評価チーム 坂尾昇治

電気電子機器に使用される複合素材であるジルコニア系セラミックスを選定し、鉛、カドミウム、六価クロム（クロム）の分析を行った。蛍光X線分析法によるスクリーニングにより鉛、クロムの含有が認められた。FP法（ファンダメンタルパラメータ法）による簡易定量はICP発光分光分析法による定量結果とよく一致した。試料は、フッ化水素酸による酸分解後、アルカリ融解を行うことで分解可能であった。クロムの含有が認められたため、6価クロムの溶出試験を行ったところ6価クロムは検出されなかった。

キーワード：鉛、カドミウム、六価クロム、クロム、セラミックス、蛍光X線分析、ICP発光分光分析、吸光光度計

## 1 はじめに

RoHS（Restriction of Hazardous Substances）指令が2006年7月に施行され、製品に含まれる有害物質の把握が求められるようになった。対象となる電気電子機器には、金属、プラスチック、セラミックス、ガラスなど数多くの素材が使われており、試料処理法も素材ごとに異なるため、それぞれにあった試料処理法や分析法を選択する必要がある。本報告では、比較的分解が困難なセラミックスを取り上げ、鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、クロム（Cr）、六価クロム（Cr（VI））の分析法について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

試料は、電子・電気機器で主に絶縁素材として使われるセラミックスとした。ひとつは褐色のセラミックス（ジルコニア系）とし、もう一つは、白色のセラミックス（アルミナ・シリコン・ジルコニア系）とした。

### 2.2 測定

測定は、スクリーニング（簡易分析）、精密分析を行った。

#### 2.2.1 スクリーニング<sup>1)</sup>

測定には、HORIBA製X線顕微鏡XGT-5000WRを使用した。試料は、装置に入る大きさに切りだすほかは、特別な試料処理をせずに測定に供した。鉛、カドミウム等を感度良く測定するため、有害成分分析用の5元素フィルターを使用した。スクリーニングの結果、検出した有害成分は、FP法による定量分析を実施した。

#### 2.2.2 精密分析

##### 2.2.2.1 鉛、カドミウム、クロムの測定

測定には、RIGAKU製ICP発光分光分析装置CIR OS Mark IIを使用した。

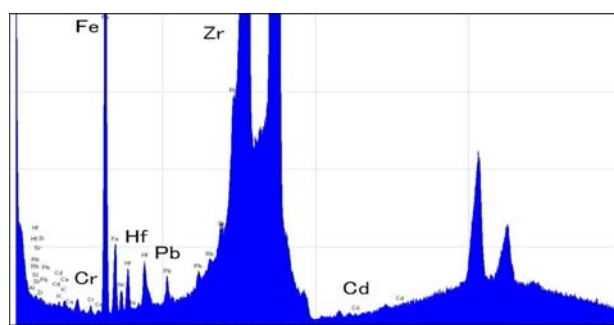


図1 褐色のセラミックスの蛍光X線分析法による測定結果

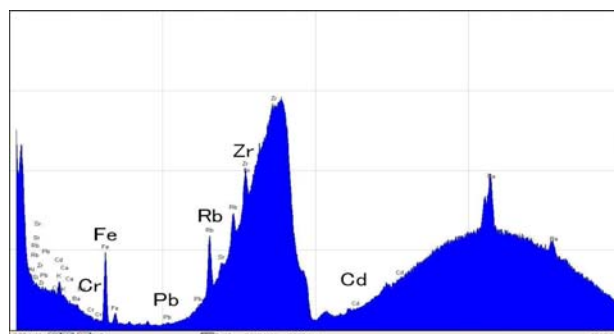


図2 白色のセラミックスの蛍光X線分析法による測定結果

表1 蛍光X線分析法による簡易分析結果(mg/kg)

	鉛		カドミウム		クロム	
	含有量	3σ	含有量	3σ	含有量	3σ
褐色	610.5	90.2	43.8	195.8	105.0	50.2
白色	272.0	712.6	49.7	201.5	10.0	3664.8

試料は、汚染を受けないように、保護した後ハンマーを用いて粉碎、200メッシュの篩を通過したものを測定に供した。

試料処理<sup>2)</sup>は、硝酸、フッ化水素酸、硫酸による酸分解を行い、不溶性残分をアルカリ融解で溶融する方法で行った。

##### 2.2.2.2 六価クロムの分析<sup>1)</sup>

測定には、日立ハイテック製吸光光度計U-1800を使用した。

先に粉碎した試料2.5gをテフロンビーカーに分取し、溶

出液(炭酸ナトリウム・水酸化ナトリウム混合液) 50mlを加え、塩化マグネシウム、緩衝液を加えたのち、ホットスターラー上で加熱・攪拌を行った。溶出液は、温度を90℃～95℃に保ち、3時間緩やかに攪拌して、六価クロムを溶出させた。この溶出液を放冷後、pHを調製し、ジフェニルカルバジド溶液を加え、六価クロムを発色させ540 nmの吸光度を測定し六価クロム量を求めた。並行して、空試験と添加試験(試料に六価クロムを1 mg/kg 添加したもの)を、同様に行い六価クロムの回収率を求めた。

### 3 結果

#### 3.1 スクリーニング

蛍光X線分析装置を用いたスクリーニングの結果を図1、図2に示した。図1の褐色のセラミックスについては、鉛、クロムのピークが認められた。他の成分としてアルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、ニッケル、ジルコニウム、ハフニウムを検出した。また、図2の白色のものについては、鉛、クロム、カドミウムのピークは確認できなかった。他の成分として、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムを検出した。

表1にFP法による簡易定量の結果を示す。褐色のセラミックスの鉛、クロムは、それぞれ610mg/kg、109mg/kgであった。他の元素は、定性でピークが確認できなかったこと、分析値より3σの値が大きいことから、定量値は実際よりも大きな値を示していると考えられ、精密分析等で定量する必要がある。

#### 3.2 精密分析

鉛、カドミウム、クロムの精密分析を行った。酸分解後、不溶性残分をアルカリ融解で処理した。初めからアルカリ融解を行う方法もあるが、アルカリ融剤の使用量が増え、試薬ブランクの影響が大きくなること、また、ケイ素の処理にフッ化水素酸を使うことになるため、フッ化水素酸処理後の残分を再度アルカリ融解することとなり試料処理が煩雑になるため今回は行わなかった。

ICP発光分光分析法では、化学干渉、マトリックスの影響およびアルカリ融剤は試薬ブランクが問題となるため、検量線溶液のマトリックスマッチングを行い、イットリウムによる内標準補正も併用した。

表2に精密分析の結果を示した。褐色の試料では、鉛、クロムを、それぞれ580mg/kg、98mg/kg 検出した。白色の試料は、鉛、カドミウム、クロムとも定量下限以下であった。

#### 3.3 六価クロムの分析

表3に六価クロムの分析結果を示した。空試験の結果は非検出(六価クロム)、また、回収率はそれぞれ96%、97%であり、試料処理や測定は良好であった。

褐色のセラミックスは、スクリーニングや精密分析の結果から、クロムの含有が認められたが、六価クロムでないことが確認された。

## 4 まとめ

ジルコニア系セラミックに含まれる有害成分の分析を行ったところ、蛍光X線分析装置を用いたスクリーニングで有害元素の確認は可能であった。FP法による定量結果は、精密分析による分析結果と良い一致を示すものもあるが、蛍光X線分析法でピークが確認できなかった成分については、実際よりも大きな値を示す場合もあり、注意が必要であった。このことに留意すれば、蛍光X線分析法で有害成分の簡易定量も十分可能であると思われる。

六価クロムについては、蛍光X線分析装置、ICP発光分光分析装置では測定できないため、溶出試験を行う必要がある。アルカリ溶液を用いた溶出試験においては、共存元素の影響などによる溶出液中での六価クロムの挙動が問題となるため、並行して添加試験を行い、回収率を確認する必要がある。

## 文献

- 1) JIS R2013:1998
- 2) IEC62321 Edition 1.0 (2008).

表2 精密分析による定量結果(mg/kg)

	鉛	カドミウム	クロム
褐色	580	2 未満	98
白色	20 未満	2 未満	2 未満

表3 六価クロムの溶出試験結果(mg/kg)

	試料	試料 + 添加 (1mg/kg)	回収率 (%)
褐色	0.06	1.02	96
白色	0.05	1.02	97

## 抄 録

熊 谷 正 夫  
鈴 木 哲 也

慶應義塾大学

Morphological Features of Nanocrystalline Structure Produced by Fine Particle Bombarding in High Carbon Steel with Fine Pearlite and Bainite Structure

掲載誌：Plasma Processes and Polymers, Vol.6, pp.410-416 (2009) .

微細パーライトおよびベイナイト組織を有する高炭素鋼表面に微粒子ピーニング処理によって生成したナノ結晶組織の形態上の特徴

本報告では、3種類のDiamond-like Carbon (以下、DLC) 膜を用いて、従来から用いられているスクラッチ試験、ロックウェル試験の結果と、本研究で考案した連続荷重増加すべり試験による密着・耐摩耗性評価の結果との比較を行った。その結果、スクラッチ試験とロックウェル試験、連続荷重増加すべり試験より得られたDLC膜の評価順位が全て異なることが分かった。また、連続荷重増加すべり試験において、摺動相手球を小さくするとスクラッチ試験の評価順位と同じになることが分かった。これは、スクラッチ試験で生じる損傷要因と同じく、球形を小さくしたことで下地の変形量が大きくなり、追従できなかったDLC膜が損傷・剥離してしまったためと考える。そのため、球径を大きくすることで、従来の評価法に比べ、より摩耗要因が増加し、実際の摺動部品の使用状況に近い膜損傷を再現できる可能性を示した。

機械・材料技術部 材料物性チーム 高 木 眞 一  
機械・材料技術部 熊 谷 正 夫  
(株)不二WPC 下 平 英 二

掲載誌：熱処理, vol.49, pp.105-108 (2009).

微粒子ピーニング処理によって高炭素鋼の表面近傍に生成したナノ結晶組織の特徴を既存の機械構造用鋼と比較して評価した。機械構造用鋼であるSCM420鋼調質材とSCM440鋼調質材に生成したナノ結晶組織は、巨視的に見ると、折り畳まれた層状の変形組織として試料表面に沿って不連続に観察された。一方、上述の機械構造用鋼と同程度の硬さを有し、微細パーライトあるいはベイナイト組織からなる高炭素鋼(Fe-0.85%C鋼)に生成したナノ結晶組織は、表面に沿って連続的に一様な厚さで生成した。押し込み式微小部硬度計を用いて、微視的な荷重-変位線図を測定した結果、高炭素鋼は加工硬化率が高いことが判明した。これはパーライトあるいはベイナイト組織中の硬質相であるセメントライト(Fe<sub>3</sub>C)が変形中の転位の増殖を促進するためと考えられる。このことが微粒子ピーニング処理中の塑性変形の均一性を高める結果、連続的かつ均一なナノ結晶組織が形成されたと推測される。

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

DLC膜の摩擦摩耗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

Evaluation of Adhesion and Wear Resistance of DLC Films Deposited by Various Methods

掲載誌：Plasma Processes and Polymers, Vol.6, pp. S96-S101 (2009) .

様々な成膜プロセスで作製したDLC膜の密着・耐摩耗性の評価

本報告では、潤滑剤に環境負荷の低い3種類の流体(乳酸、酢酸、グリセリン)を用いて、Diamond-Like Carbon (DLC) 被覆材料の摩擦特性を評価し、潤滑剤による低フリクション化に与える影響の要因を調べた。その結果、乳酸が他の2種の流体に比べて低い摩擦係数を示した。特に水素フリーDLC (ta-C) を用いた場合に超低摩

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

擦特性を示した。乳酸で摩擦係数が低減した一つの要因として、相手材である鉄基材上の FeO の酸化被膜の形成、および摺動面において乳酸中のカルボキシル基と水酸基が ta-C の表面に強く吸着したことによるトライボケミカル反応膜の生成が考えられる。

秋山賢輔  
 平林康男  
 電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤健  
 機械・材料技術部 解析評価チーム 本泉佑  
 材料物性チーム 堀内崇弘  
 解析評価チーム 曾我雅康  
 電子技術部 電子材料チーム 安井学  
 機械・材料技術部 材料物性チーム 加納真  
 機械・材料技術部 熊谷正夫  
 東京工業大学 総合理工 舟窪浩  
 吉本護

### Large Constriction of Lattice Constant in Epitaxial Magnesium Oxide Thin Ffilm: Effect of Point Defects on Lattice Constant

掲載誌: Transactions of the Materials Research Society of Japan Vol.34 777 - 780 (2010).

エピタキシャル成長した MgO 薄膜の大きな格子歪み  
 ~格子定数における点欠陥の影響~

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。また、更に厚く積層することで、面内で格子が回転することを確認した。

電子技術部 電子材料チーム 金子智  
 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  
 茨城大学 工学部 永野隆敏  
 東京工業大学 総合理工 舟窪浩  
 吉本護

掲載誌: Journal of Applied Physics, Vol.107, pp.073523. 1-073523.3 (2010).

酸化マグネシウム (MgO) 薄膜をシリコン基板上にエピタキシャル成長したところ、MgO の格子定数が収縮していることを確認した。そこで、第一原理計算により、結晶内の点欠陥による格子定数への影響を調べた。欠陥には様々なタイプがあるが、ショットキー欠陥と呼ばれる対欠陥の時に、格子定数が収縮することが分かった。また、この収縮率は実験値に近いものであった。

### Epitaxial Growth of LaB<sub>6</sub> Thin Films on Ultrasmooth Sapphire Substrate with Epitaxial SrB<sub>6</sub> Buffer Layer

平坦なサファイア基板上に SrB<sub>6</sub> を緩衝膜として成長させた LaB<sub>6</sub> 薄膜

東京工業大学 総合理工 加藤侑志  
 白石尚輝  
 吉本護  
 豊島製作所 土嶺信男  
 小林晋  
 電子技術部 電子材料チーム 金子智

### Multiple Domain Growth of Bismuth Cuprate Superconducting Film

掲載誌: Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol.4 197-201 (2009).

多ドメイン成長したビスマス系酸化物薄膜

電子技術部 電子材料チーム 金子智

表面処理を行った平坦なサファイア基板上に LaB<sub>6</sub> 薄膜

の作製を試みた。サファイア基板には SrB<sub>6</sub> を緩衝膜として用いた。成膜過程は反射高速電子線回折像をその場観察することで、SrB<sub>6</sub>(緩衝膜)と LaB<sub>6</sub>がエピタキシャル成長していることを確認した。更に、X線回折法を用いて、基板との面内エピタキシャル関係を確認した。

荒井 政大  
小寺 力  
井野 友博  
高橋 正春

産業技術総合研究所

掲載誌：日本機械学会論文集(A編), Vol.76, No.1, pp.18-25(2010)

### Iron Disilicide Formation on Au-mediated Si Substrate

#### Si 基板上的 Au-Si 共晶反応による鉄シリサイド合成

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔  
金子 智  
九州大学大学院総合理工学研究科 横溝 和哉  
板倉 賢

掲載誌：Applied Surface Science, Vol.256, pp.1244-1248 (2009).

Au コートした Si(001)基板上的鉄シリサイドの成長機構、及びフォトルミネッセンス発光特性を調べた。X線回折評価、及び電子顕微鏡による微構造評価により基板温度が 380°C以上では Si 基板表面が Au-Si 共晶反応により融解し、その結果数  $\mu\text{m}$  からなる鉄シリサイド粗大結晶が成長することが明らかとなった。800°Cの基板温度で成長した  $\alpha$  鉄シリサイド 004 面の X線回折ピークのロッキングカーブ半価幅は、0.056° と単結晶と同レベルの高い結晶品質を示した。750°Cの基板温度で成長した  $\beta$  鉄シリサイドからはフォトルミネッセンス発光が観察された。Au-Si 共晶反応によって Si 基板表面に液相が存在することで、高い結晶品質を有する鉄シリサイドが形成することが明らかとなった。

本研究では、クリープ試験により 2 種類のバルクのガラスの緩和弾性係数を測定した。そして、測定したガラスの緩和弾性係数を用いて、数値解析を実施した。

数値解析結果をもとに、ガラスマイクロプレス成形実験を実施し、2 種類のガラス材料における成形条件や形状転写性について評価を行った。そして、成形実験の結果と数値解析結果との比較を行った。

その結果、解析結果と成形実験結果の比較により、成形温度と成形高さの関係は、ほぼ類似の傾向を示すことを明らかにした。これにより、バルクのガラス材料から得た緩和弾性係数がガラスマイクロプレス成形解析の有限要素法のデータとして有用であることを示した。

### Assessing Aptitude of Plated Ni-W Film as Mold Materials for Borosilicate Glass

#### 硼珪酸ガラスに対する金型材料としての Ni-W 膜の適性評価

電子技術部 電子材料チーム 安井 学  
金子 智  
平林 康男  
機械・材料技術部 解析評価チーム 本泉 佑  
平井 清人  
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

#### ガラスマイクロプレス成形に関する数値シミュレーション

### Numerical Simulation of Glass Micro Press Forming

電子技術部 電子材料チーム 安井 学  
信州大学 工学部 伊藤 寛明

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics Vol.48 06FH08(2009)

耐熱性や耐薬品性に優れたガラス製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おり、インプリント時に必要な金型作製技術が重要であ



る。筆者らは金型材料として Ni-W めっき膜を提案し、その実証結果を報告してきた。しかし、流体チップに使用する硼珪酸ガラスに対する Ni-W めっき膜の濡れ性は未評価であった。本発表では、硼珪酸ガラスに対する Ni-W めっき膜と比較材料であるガラス状カーボンの接触角を測定し、両金型材料の濡れ性を比較した。また、ガラスの接触した Ni-W めっき膜表面を元素分析することで Ni-W めっき膜と反応したガラス成分について検討した。

オープンネットワークのコンフォーマンステスト及び関連高周波帯電気信号のノイズ試験

#### Conformance Tests of Several Open Networks and Related Noise Tests for Electronic Signals with High Frequency Bands

電子技術部 生産システムチーム 宮澤 以鋼  
長尾 達明  
電子システムチーム 菅間 秀晃

掲載誌：計測と制御, Vol.49, No.3, pp.182-186 (2010)

産業界ではオープン仕様のネットワークが既に普及している。本稿では、日本で仕様が制定された二種類のオープンネットワーク、CC-Link と FL-net について紹介する。CC-Link はフィールド層のネットワークであり、FL-net はコントロール層のネットワークである。他の産業用ネットワークと比べてもっとも特徴的なのは通信にコモンメモリが使用されていることである。本稿では、コモンメモリのメリットを紹介し、当センターで実施しているこの二つのネットワークのコンフォーマンステストについて説明する。一方、産業用ネットワークは、通信ケーブルに多くのメタル回線が占められている。有線ネットワークには一般にノイズ対策が講じられてはいるが、近年の通信の高速化の影響で高周波帯の電磁ノイズが問題となり、顕在化しつつある。本稿では、当センターで行っている、有線ネットワークに関連した電磁ノイズ対策のための試験法及び通信ケーブルの高周波特性評価法についても触れる。

ごみ固形燃料の蓄熱危険性評価に関する研究

#### A Study on the Heat Accumulation Mechanism of Refuse-Derived Fuel

化学技術部 環境安全チーム 清水 芳忠  
特定非営利活動法人 災害情報センター  
若倉 正英  
東京大学 環境安全研究センター 新井 充

掲載誌：廃棄物学会論文誌, vol.19, No.6, pp.382-391 (2008)

2003年三重県 RDF (ごみ固形燃料) 発電所の RDF 貯槽において爆発事故が発生した。類似事故を未然防止するためには発生要因を解明するとともに、他の廃棄物への適応可能な危険性評価手法の確立が重要である。そこで化学物質の熱的危険性評価や化学プロセスの安全設計に利用されている、複数の熱分析機器を用いて RDF の低温領域から発火温度まで、発熱要因の解析と蓄熱発火危険性評価を行った。RDF は水との急速な混合による温度上昇の可能性があり、湿潤した RDF では 80°C 以下の温度域で酸素を消費しながら、ゆっくりとした発熱反応が進行する。この発熱による温度上昇によって酸化速度が上昇し、条件によっては蓄熱が加速されて発火にいたる可能性が示唆された。廃棄物の不均一性を考慮した測定方法や測定条件を選択する必要とともに、化学発光分析装置や熱分析機器などを組み合わせることで有効な蓄熱発火危険性評価が可能となった。

#### Heat Accumulations and Fire Accidents of Waste Piles

堆積廃棄物の蓄熱発火事故に関する研究

化学技術部 環境安全チーム 清水 芳忠  
特定非営利活動法人 災害情報センター  
若倉 正英  
東京大学 環境安全研究センター 新井 充

掲載誌：Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.22, pp.86-90 (2009) .

貯蔵を目的とするか否かにかかわらず、堆積された廃棄物は内部に熱を蓄積する可能性があり、悪条件が重なった場合には大規模な火災事故に発展することも少なくない。野積みされた余剰の廃棄物だけではなく、廃棄物を燃料として再利用する目的で製造されている、ごみ固形燃料 (RDF) や木質系バイオマス燃料の貯蔵時においてもこの様な事故例が報告されている。

そこで、実際に事故の原因物質となった RDF およびカーシュレッダダスト (SD) を用いた、初期発熱の起こる条件や発熱が蓄積する過程、酸化反応の開始温度や促進される条件など、各種熱分析や化学発光測定を利用して検討を行った。これらの検討結果から、廃棄物の蓄熱発火においては低温 (室温から 80°C 付近) での初期発熱が重要であり、RDF と SD どちらの場合においても水分の影響が大きいことが判った。特に SD における Al と水との混合熱は、酸化発熱と並行して進行するため、初期発熱だけでなくその後の蓄熱過程における影響も大きいことが判った。以上のように各種熱分析機器などを組み合わせることで初期発熱から酸化発熱、発火にいたるまでの蓄熱発火危険性評価の可能性が見いだせた。

#### Investigation on the Spontaneous Combustion of Refuse-derived Fuels During Storage Using a Chemiluminescence Technique

ケミルミネッセンスによる RDF の自然発火に関する検討

ユカインダストリーズ株式会社 開発部  
松 永 充 史  
東京理科大学 管財課環境保全室 安 原 昭 夫  
化学技術部 環境安全チーム 清 水 芳 忠  
特定非営利活動法人 災害情報センター  
若 倉 正 英  
カルフォルニア大学 デービス校 柴 本 崇 行

掲載誌: Waste Management & Research, Vol.26,  
pp.539-545, (2008)

発電燃料などに用いられる、ごみ固形燃料 (RDF) は発熱量の大きな物質である。日本では、貯蔵時の蓄熱発火に起因した爆発事故が報告されている。そこで、化学発光測定を利用した蓄熱発火危険性の検討を行った。RDF を

空気中または窒素中にて、120°Cおよび 140°Cで 1 から 4 時間加熱した後、窒素中で冷却したところ、いずれの条件においても化学発光が観測された。また、RDF は窒素気流中でのエイジング処理により、エイジング処理をしていないものと比較して化学発光が減少する傾向が得られる一方で、エイジング処理中に、雰囲気窒素から空気へ切り替えると、顕著な化学発光が検出された。また、セルロースなど、主な RDF 成分の測定でも同様の傾向が得られた。

#### Fabrication and Characterization of a Thin $\mu$ -PEMFC with Microfabricated Grooves on Electroformed Current Collector Plate

微細加工技術を利用した薄型マイクロ燃料電池の作製と特性評価

化学技術部 環境安全チーム 伊 藤 健  
電子技術部 電子材料チーム 金 子 智  
化学技術部 環境安全チーム 国 松 昌 幸

掲載誌: Electrochemical and Solid-State Letters,  
Vol.12(11) B154-B157 (2009)

モバイル機器に搭載するための小型 (マイクロ) 燃料電池では、機器に占める電池体積が制限されているため、電池性能を維持したままどれだけ薄く・小さくできるかが課題となっている。本研究では、微細加工技術を用いて燃料供給溝をサブミリオーダーまで小さくすることで、燃料拡散効率を増加させた。その結果、従来の固体高分子形燃料電池で必要であったガス拡散層を削減することができ、電池本体の厚みを大幅に薄く (0.75mm) することに成功した。溝幅を細かくするほど電池の発電性能は向上し、溝幅が 0.1mm の時には燃料拡散層を有する従来型電池と同等の発電性能を示した。これらの結果は、マイクロ燃料電池の更なる小型化を実現する可能性を示している。