

# 研究報告 No.17 / 2011

## 目次

### 論文

DLC コーテッド工具とアルコール潤滑を組み合わせたアルミニウム合金のセミドライ加工 ..... 横田知宏, 横内正洋, 吉田健太郎, 加納 眞 .....	1
選択溶解法による高活性光触媒の調製 ..... 小野洋介, 良知 健, 奥田徹也, 横内正洋, 上元好仁, 中島 章, 岡田 清 .....	5
異なる成膜方法, 成膜条件で作成された DLC 膜の膜密度と膜硬度, ラマンスペクトルの関係 ..... 堀内崇弘, 吉田健太郎, 加納 眞, 金子 智, 加藤千尋, 熊谷正夫, 鈴木哲也 .....	9
機能安全 FB の解析と PN の並列構造の考察 .....	13
奥田 誠, 長尾達明, 宮澤以鋼 .....	13
廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測 (2) .....	17
清水芳忠, 内田剛史, 新井 充 .....	17
イオン性高分子のダイラタント特性に関する研究 ..... 武田理香, 津留崎恭一, 本田 剛, 若月将吾 .....	22

### 報告

オゾン曝気による EC ベースレジスト剥離剤の再生処理 ..... 奥田徹也, 藤井 寿, 良知 健, 上元好仁, 大坪博文 .....	27
ものづくりを通じた人材育成プログラムの開発 第1報 -レプリカ製作を通じた技術力向上- ..... 横田知宏, 小野洋介, 吉田健太郎, 堀内崇弘, 中村紀夫, 本泉 佑, 藤谷明倫, 良知 健 .....	29
高強度小型ねじのじん性評価のための衝撃試験法と試験装置の開発 .....	31
小島 隆, 阿部頭一 .....	31
シリコン結晶中の置換型炭素の非調和振動と第二高調波吸収 .....	33
小野春彦 .....	33
マクロ組織観察と金属組織観察および X 線 CT の比較による鋳造アルミニウム部品の欠陥評価 ..... 中村紀夫, 増田信次 .....	35
三次元測定機を点検するための各種検査ゲージの比較評価 .....	37
大澤 寿, 阿部頭一 .....	37
両振り4点曲げ疲労試験方法の検討 .....	38
殿塚易行, 斎藤光弘 .....	38
大気圧プラズマ CVD 法により合成した非晶質炭素膜の密着性評価 ..... 渡邊敏行, 平子智章, 鈴木哲也 .....	39
電磁ノイズ抑制シートにおける伝送減衰率の温度特性評価 ..... 菅間秀晃, 土屋明久, 日高直美, 宮本和哉, 辻野真吾, 橋本 修 .....	41
フラスコ燃焼法によるふっ素の定量 .....	43
高見和清 .....	43
プラスチック光学レンズとして使われるシクロオレフィンポリマーの紫外線劣化 ..... 羽田孔明, 田中聡美, 加藤千尋 .....	45
金を積層したシリコン上の鉄シリサイド成長 .....	47
秋山賢輔 .....	47
空気汚染化学物質の試験用ガス調製方法-低濃度ホルムアルデヒド空気の連続発生- ..	49
石丸 章 .....	49
海岸漂着フロートの燃料油化 .....	51
松本佳久, 高橋 亮, 高見和清, 宇野秀敏, 日吉勝則 .....	51
杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動 (2) ..... 瀬戸山央, 廣川隆彦, 青木信義, 荒木真由美, 大澤利幸, 安間智慧子 .....	53

抄録集 .....	55
-----------	----

REPORTS OF  
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER  
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)  
No.17 2011

## CONTENTS

### Originals

Semi-Dry Cutting of Aluminum Alloys by Using DLC Coated Tools and Alcohol Lubrication ..... Tomohiro YOKOTA, Masahiro YOKOUCHI, Kentaro YOSHIDA, and Makoto KANO .....	1
Preparation of Highly Active Photocatalyst by Selective Leaching Method ..... Yosuke ONO, Takeshi RACHI, Tetsuya OKUDA, Masahiro YOKOUCHI, Yoshihito KAMIMOTO, Akira NKAJIMA and Kiyoshi OKADA .....	5
Relationship between Mass Density and Hardness, Raman Spectrum of DLC Films Deposited by Different Coating Methods and Conditions ..... Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO, Satoru KANEKO, Chihiro KATO, Masao KUMAGAI and Tetsuya SUZUKI .....	9
Analysis of Functional Safety FB and Consideration of Parallel Structure in PN ..... Makoto OKUDA, Tatsuaki NAGAO and Iko MIYAZAWA .....	13
A Study on Heat Accumulation and Risk Evaluation of Waste Piles (2) ..... Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARA .....	17
Study on Dilatant Properties of Aqueous Ionic Polymer Solution ..... Rika TAKADE, Kyoichi TSURUSAKI, Gou HONDA and Shogo WAKATSUKI .....	22

### Notes

Recycling of EC-Based Resist Stripping Solutions by Ozone Aeration ..... Tetsuya OKUDA, Hisashi FUJII, Takeshi RACHI, Yoshihito KAMIMOTO and Hirofumi OHTSUBO .....	27
Development of Training Program through Manufacturing (1st Report) Improvement of Technological Skills through Replica Fabrication ..... Tomohiro YOKOTA, Yosuke ONO, Kentaro YOSHIDA, Takahiro HORIUCHI, Norio NAKAMURA, Yu MOTOIZUMI, Tomonori FUJIYA and Takeshi RACHI .....	29
Study on Impact Fracture Test and Test Apparatus for the Evaluation of Toughness of High Strength Small Screws ..... Takashi KOJIMA and Kenichi ABE .....	31
Second Harmonic Absorption Peak due to An harmonic Vibration of Substitutional Carbon in Silicon Crystals ..... Haruhiko ONO .....	33
Evaluation of Defects in Cast Aluminum Parts by Comparison among Macrostructural Observation, Metallographic Observation and X-Rays CT Analysis ..... Norio NAKAMURA and Shinji MASUDA .....	35
Comparative Evaluation of the Various Inspection Gages for Checking a Coordinate Measuring Machine ..... Hisashi OSAWA and Kenichi ABE .....	37
Examination of Reversed 4-Point Bending Fatigue Test Method ..... Yasuyuki TONOZUKA and Mitsuhiro SAITOU .....	38
Adhesion Evaluation used by Pull-Off Test for Amorphous Carbon Coatings Synthesized Atmospheric-Pressure Plasma CVD Coated on PET Film Substrate ..... Toshiyuki WATANABE, Tomoaki HIRAKO and Tetsuya SUZUKI .....	39

Temperature Characteristics of Transmission Attenuation Power Ratio for Electromagnetic Noise Suppression Sheet ..... Hideaki SUGAMA, Akihisa TSUCHIYA, Naomi HIDAKA, Kazuya MIYAMOTO, Shingo TSUJINO and Osamu HASHIMOTO .....	41
Determination of Fluorine by Flask Combustion Method ..... Kazukiyo TAKAMI .....	43
Ultraviolet Degradation of Cycloolefin Polymer Used as a Plastic Optical Lens ..... Yoshiaki HADA, Satomi TANAKA and Chihiro KATO .....	45
Crystal Growth of Iron Die-Silicide on Au-Coated Si Substrates ..... Kensuke AKIYAMA .....	47
Method of Making Testing Gas of Chemical Air Pollutant—Continuous Generating of Low Concentration Formaldehyde in Air— ..... Akira ISHIMARU .....	49
Liquefaction of EPS Float in Beach Litter ..... Yoshihisa MATSUMOTO, Ryo TAKAHASHI, Kazukiyo TAKAMI, Hidetoshi UNO and Katsunori HIYOSHI .....	51
Seasonal Variation of Bioactive Constituents in Tochu ( <i>Eucommia Ulmoides</i> ) Leaves (2) ..... Ou SETOYAMA, Takahiko HIROKAWA, Nobuyoshi AOKI, Mayumi ARAKI, Toshiyuki OSAWA and Chieko YASUMA .....	53
<b>Abstracts</b> .....	55

# DLCコーテッド工具とアルコール潤滑を組み合わせた アルミニウム合金のセミドライ加工

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏  
横内 正洋  
材料物性チーム 吉田 健太郎  
加納 眞

本研究の目的は、油を使わない潤滑剤ミストによるアルミニウム合金の低環境負荷切削加工法の開発である。旋盤加工実験により、DLCコーテッド工具とアルコールミスト潤滑の組み合わせによるアルミニウム合金の切削性能を評価した。その結果、低速切削（速度 50 m/min）において DLCコーテッド工具と IPA ミスト潤滑の組み合わせで切削抵抗が低く、良好な加工面を生成できることを見出した。

キーワード：DLC，セミドライ加工，アルコール，アルミニウム合金

## 1 はじめに

近年、ものづくりにおいて環境対応は重要な課題であり、加工のドライ・セミドライ化が検討されている<sup>1)</sup>。アルミニウム合金は、自動車や航空機産業をはじめ多くの分野で需要が増えている材料であり、このアルミニウム合金の加工分野で環境対応することは非常に大きなCO<sub>2</sub>削減などの効果があるといえる。アルミニウム加工においては、合成エステル油を用いたMQL（Minimum Quantity Lubrication）加工が有効であるという研究成果<sup>2)</sup>も報告されているが、加工現場ではいまだ水溶性切削油剤を大量に使用した加工が主流である。その主な理由としては工具への溶着があり、MQLのような極少量の潤滑下では、特にドリル加工のような速度の遅い領域の加工でこの課題が解決されているとは言い難い。

アルミニウム合金切削時の工具への溶着発生は、切りくずが工具すくい面を通過する際に、摩擦力により切りくずの一部が脱落し、工具すくい面に付着することによる<sup>3)</sup>。従って、溶着を低減させるにはすくい面上の摩擦力を低減させることが有効であると考えられる。最近、アルミニウム合金との親和性が小さく、摩擦係数が低いという点からDiamond-Like Carbon（以下DLC）コーティングが注目され、アルミニウム合金の切削加工に広く利用されるようになってきている<sup>4)</sup>。しかしながら、摩擦係数の低いDLCコーティングについても溶着が発生するという報告<sup>5)</sup>もある。従ってDLCを用いても溶着を抑制できる摩擦係数が得られない場合があると思われ、より低い摩擦係数を得られる潤滑

剤との組み合わせが必要であると考えた。

切削加工において潤滑剤は油（いわゆる切削油剤）を用いることが一般的であるが、DLC膜に対してはアルコールとの組合せにより超低摩擦を発現することが報告されている<sup>5)</sup>。そこで本研究では、油を使わない潤滑剤ミストによるアルミニウム合金の低環境負荷切削加工法の開発を目的として、研究を行った。旋盤加工実験により、DLCコーテッド工具とアルコールミスト潤滑の組み合わせによるアルミニウム合金の切削性能を評価したところ、良好な切削性能を見出したので、以下に詳細を報告する。

## 2 実験方法

実験は汎用旋盤（昌運 ST-5）を用いた外周旋削で行った。実験条件を表1に、実験装置を図1に示す。被削材はアルミニウム鋳造合金AC2Aとした。ミスト潤滑剤として水とイソプロパノール（化学式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH、以下IPA）を用意した。潤滑剤の供給方法は外部給油方式とし、ミスト発生装置（ブルーベックM）で発生させたミストを図1のようにノズルから約100 cc/hの量で工具すくい面に向けて供給した。切削条件は、送り、切込み、切削距離を一定とし、切削速度を高速条件として400 m/min、低速条件として50 m/minの2条件とした。切削工具を切削動力計（キスラー9121）に固定し、加工中の切削抵抗を測定した。

工具は、超硬チップ（K10 TPGN160302）のすくい面と逃げ面にDLCコーティングを成膜したものと、コーティングなしのものを用意した。チップに成膜したDLC（ta-C）膜の特徴を表2に示す。ta-CはT字状フィルタードアーケ

表1 実験条件

工具	ホルダ：CTGPR2020 チップ：TPGN160302 超硬 K10 すくい角：5度 逃げ角：6度 アプローチ角：0度
切削条件	切削速度：50, 400 m/min 送り：0.1 mm/rev 切込み：2 mm 切削距離：16.7 m
被削材	AC2A-T7 (φ140mm×150mm)
潤滑条件	ドライ, 水ミスト (約100 cc/h), IPA ミスト (約100 cc/h)

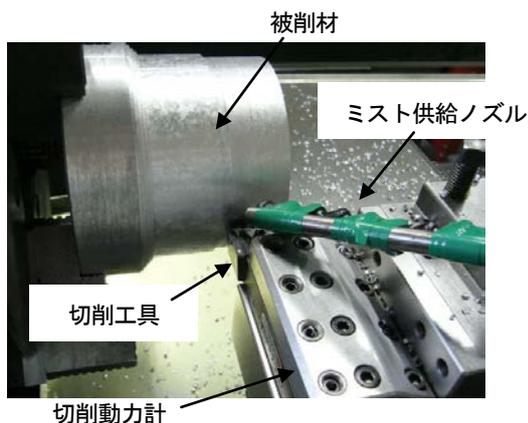


図1 実験装置

蒸着法 (T-FAD法)<sup>6)</sup>により成膜した膜で、水素をほとんど含まずsp<sup>3</sup>成分を多く含むDLC膜である。

### 3 実験結果

#### 3.1 切削抵抗

各工具と潤滑条件における切削抵抗 (主分力) の結果を図2に示す。切削抵抗は、切削距離が2~15 mの間の平均値を求めた。速度400 m/minの場合は、値に工具や潤滑条件による大きな差はなかった。一方、速度50 m/minの場合は、ドライに対してミスト潤滑条件で値が小さくなる傾向があり、特にDLCコーテッド工具と水、IPAミスト潤滑の組み合わせの値が小さくなった。

#### 3.2 溶着高さ

切削後の工具のすくい面に付着するアルミニウム合金の溶着物について評価を行った。例えば超硬工具を用いてドライ下で切削加工を行うと、切削終了後の工具のすくい面には図3 (a)に示すように溶着が発生する。そこで、図3 (b)のように、すくい面を真上に向けた状態で逃げ面側から溶着物の高さを測り、これを「溶着高さ」と定義して各条件の値を比較した。各工具と潤滑条件における溶着高さの結果を図4に示す。

切削速度400 m/minの場合の溶着高さは工具による違いや潤滑条件による違いはほとんどなく、どの場合もおよ

表2 実験で使ったDLC膜の特徴

種類	Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C)
成膜方法	T字状フィルタードーク蒸着法
成膜時の原料	固体カーボン
水素の有無	ほとんど無
ナインデーション硬度	70 GPa
膜厚	0.3 μm
色	干渉色

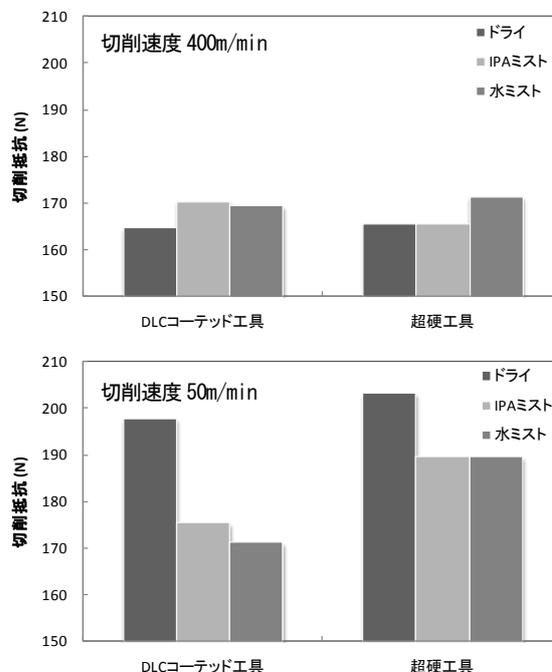


図2 各工具と潤滑条件における切削抵抗

そ100 μm以下の小さい値となった。切削速度50 m/minの場合は、どちらの工具についてもドライの場合に500 μm以上の非常に大きな値になった。これに対し、IPAミストの場合にはどちらの工具もほぼ0、またDLCコーテッド工具で水ミスト潤滑の場合にも比較的小さい値となった。

#### 3.3 切りくず形状

図5に各工具と潤滑条件における切りくずの形状を示す。切削速度400 m/minの場合、どの条件においても形状にほとんど違いはなく、半径1 mm程度の比較的小さいカール形状であった。一方、50 m/minの場合は、切りくず形状に違いがあり、ドライではどちらの工具でも切りくずが伸びた形状であったが、ミスト潤滑条件では超硬工具よりもDLCコーテッド工具のほうがカール半径が小さくなった。

### 4 考察

#### 4.1 高速切削におけるIPA、水ミストの作用

高速切削 (400 m/min) においては、切削抵抗、工具への溶着状態、切りくず形状に工具の種類や潤滑条件の差はほとんどなかった。このことから、この速度条件下ではミスト潤滑の作用がほとんど働かなかったと考える。

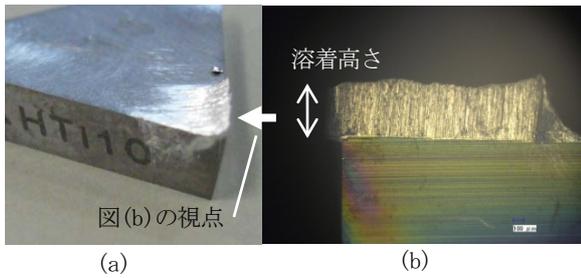


図3 溶着高さの定義

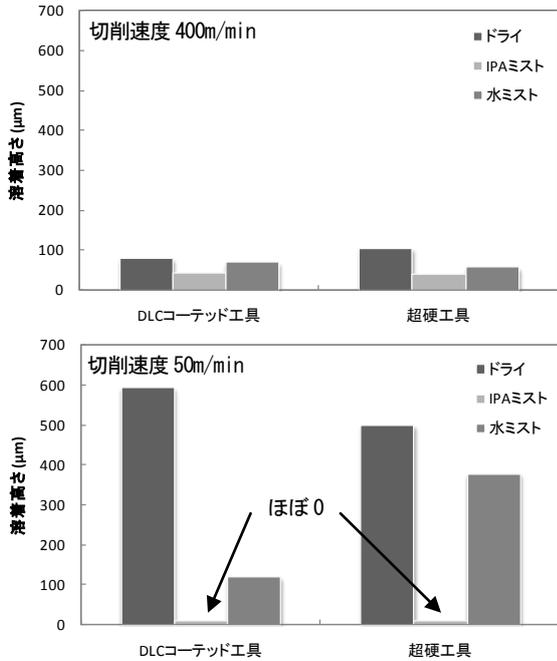


図4 各工具と潤滑条件における溶着高さ

#### 4. 2 低速切削における DLC コーテッド工具とミスト潤滑の組み合わせの効果

図2に示したとおり、低速切削 (50 m/min) においては、DLC コーテッド工具と IPA や水ミスト潤滑との組み合わせで切削抵抗が低くなった。また、このときの切りくずは小さなカール形状となっていた (図5)。図6に各条件での切削速度 50 m/min の加工後の工具すくい面の状態と溶着物の範囲を示す。図6よりすくい面に付着した溶着物の範囲が DLC コーテッド工具とミスト潤滑の組み合わせの場合に小さくなっていることがわかる。

以上から、DLC コーテッド工具とミスト潤滑の組み合わせによる切削メカニズムを図7のように考えた。切りくずは被削材から分離したあと溶着物の上を通過して工具すくい面と接触する。このときすくい面の摩擦抵抗が大きいと切りくずのすくい面側の流出速度が減速され、すくい面と反対側の流出速度に近くなる。そのため、切りくずはそれほどカールせず流出するはずである。しかし、DLC コーテッド工具とミスト潤滑の組合せでは切りくずが小さなカール形状となっていた。従って、工具すくい面の摩擦係数が非常に低い状態になっていたと思われる。カールが小さく

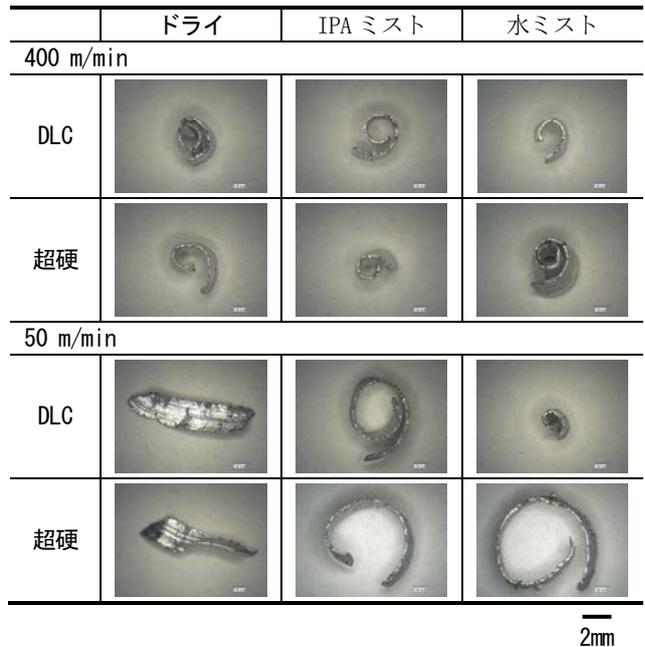


図5 各工具と潤滑条件における切りくずの状態

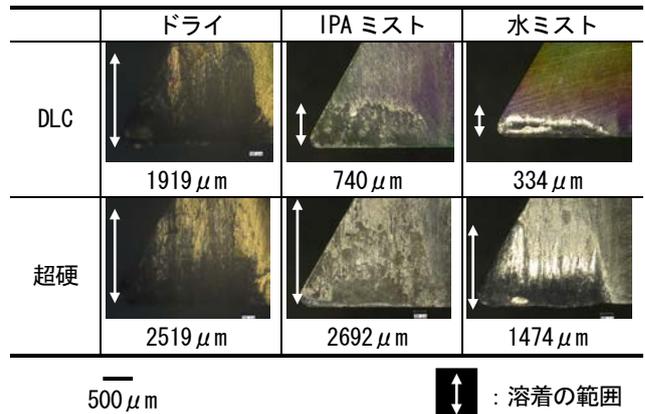


図6 各条件における加工後の工具すくい面の状態と溶着物の範囲 (速度 50 m/min)

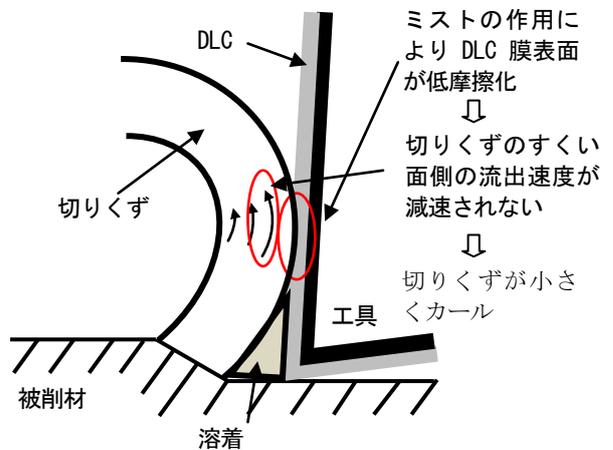


図7 DLC コーテッド工具とミスト潤滑の組み合わせの加工メカニズム

なったことから工具すくい面と切りくずとの接触面積が小さくなり、作用する摩擦力が小さいことと合わせて切削抵抗が小さくなったと考えられる。超硬工具とミスト潤滑の組み合わせの場合には、切りくずはあまりカールせず工具すくい面に残った溶着が大きいことから、上述したすくい面の低摩擦化の作用はDLC膜とIPAや水ミスト潤滑の組み合わせにより発現するといえる。

#### 4. 3 低速切削における IPA ミストの効果

図4に示した通り、速度 50 m/min の IPA ミスト潤滑加工後の溶着高さは、DLC コーテッド工具、超硬工具ともほぼ 0 となっていた。しかし、図6に示したように、工具すくい面を上から見ると、薄く溶着物が付着していることがわかった。従って、工具すくい面へ若干の溶着は発生したものの、それが高さ方向に成長することはなかったと思われる。このことはどちらの工具でも同様に見られ、水ミスト潤滑との組み合わせの場合には見られなかったことから、溶着高さが大きくならなかったのは IPA ミスト潤滑の作用によるものと考えられる。

IPA ミスト潤滑により溶着が低減できることが確認できたので、次に被削材の加工面の状態を比較した。一般に、工具への溶着は加工面性状を悪化させる原因の一つと言われている。従って IPA ミスト潤滑の効果で溶着が低減したことで加工面は良好な状態になっているはずである。図8にミスト潤滑加工後の加工面の状態を示す。図では、DLC コーテッド工具と IPA ミスト潤滑の組み合わせの場合、切削条痕がはっきりしているのに対し、超硬工具で切削した場合や水ミスト潤滑との組み合わせの場合には条痕があまりはっきりとは見られない。すなわち、DLC コーテッド工具と IPA ミスト潤滑の組み合わせで、溶着がより少なく良好な仕上げ面が生成できたことを示している。以上をまとめると、IPA ミスト潤滑により溶着低減の効果があるが、DLC コーテッド工具との組み合わせによりその作用はより強く発揮され、良好な加工面を生成できることがわかった。

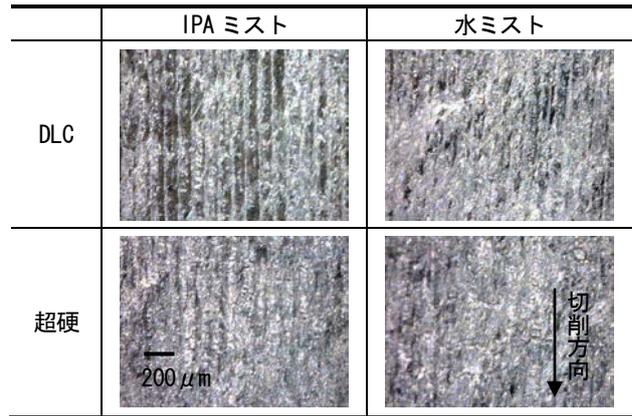


図8 ミスト潤滑加工後の加工面の状態 (速度 50 m/min)

## 5 まとめ

本研究では、アルミニウム合金の低環境負荷切削加工法の開発を目的として、DLC コーテッド工具と水、IPA ミスト潤滑を用いてアルミニウム合金 AC2A の外周旋削実験を行った。その結果、DLC コーテッド工具と IPA ミスト潤滑との組み合わせにより、切削抵抗が低く、良好な加工面を生成できることがわかった。

## 文献

- 1) 松原十三生；精密工学会誌，Vol. 68No. 7，p885 (2002)
- 2) 藤村智志，稲崎一郎，若林利明，須田聡；日本機械学会論文集，73 卷 730 号，p277 (2007)
- 3) 吉村博仁，森脇俊道，柴坂敏郎，沖田淳也，戸田佳和，大前伸夫，中井哲男，木之下博；砥粒加工学会誌，Vol. 51No. 7，p416 (2007)
- 4) 村上良彦；砥粒加工学会誌，Vol. 51No. 11，p639 (2007)
- 5) M. Kano, et al. ; Proceedings of ASIATRIB, p399 October (2006)
- 6) 滝川浩史；表面技術，Vol. 58 No10，p572 (2007)

# Semi-dry Cutting of Aluminum Alloys by Using DLC Coated Tools and Alcohol Lubrication

Tomohiro YOKOTA, Masahiro YOKOUCHI, Kentaro YOSHIDA and Makoto KANO

The cutting performance of aluminum alloys by using DLC coated tools and alcohol mist lubrication was evaluated. The result of the cutting test using the lathe showed that the cutting force was very low level and the excellent smooth surface was acquired by using the DLC coated tool and IPA mist lubrication.

# 選択溶解法による高活性光触媒の調製

機械・材料技術部 材料加工チーム 小野 洋介  
ナノ材料チーム 良知 健  
奥田 徹也  
材料加工チーム 横内 正洋  
企画部 研究開発連携室 上元 好仁  
東京工業大学 理工学研究科 中島 章  
東京工業大学 応用セラミックス研究所 岡田 清

アパタイトとの複合化・熱処理・酸処理から成る、低環境負荷の水系・常圧プロセスで酸化チタンを調製した。アパタイト析出による相転移の抑制効果には、酸化チタン粒子の表面エネルギーの安定化が関わっている可能性が示唆された。電子スピン共鳴法(ESR)で測定した $Ti^{3+}$ 濃度は、調製プロセスに関わらず、熱処理温度に依存した。本調製プロセスで得られたサンプルは、通常の熱処理で得られたサンプルに比べ、高アナターゼ相率・高比表面積・低 $Ti^{3+}$ 濃度の良好なバランスを示すことが明らかになり、メチレンブルー退色試験での反応速度の高さを説明できた。

キーワード：光触媒，酸化チタン，アナターゼ，アパタイト，相転移，メチレンブルー

## 1 はじめに

酸化チタン光触媒は、紫外光照射により図1に示すような有機物分解と、表面超親水性化の作用を示し、防汚外装建材や空気・水処理材などに用いられている。光触媒に紫外光が照射されると電子励起で生じた電子-ホールがそれぞれ酸素や表面吸着水と酸化還元反応し、ラジカル種を生成する。これらのラジカル種が高いエネルギーを持つため、原理上はほとんどの有機物を分解することができると認識されている。

光触媒材料の活性は、一般的に高い方が好ましい。ここでいう高活性とは、有機物分解速度が速いことを表す。例えば、コーティング液に含有させる光触媒粉末が高活性であるほど、あるレベルの分解速度を得るために必要な光触媒材料の量を減らすことができるため、コストを下げたり、液処方の自由度を高めたりすることが可能となる。しかし、光触媒による有機物分解反応は、多くの場合複雑であり、光触媒活性と材料物性の関係は未だ明確化されていない。経験上、高比表面積かつ低欠陥濃度(または、高結晶性)のアナターゼ相の酸化チタンが、紫外光照射下において高活性であるとする報告が多い。

高活性光触媒の調製法としては、ソルボサーマル法<sup>1)</sup>やテンプレート法<sup>2)</sup>などが知られている。ソルボサーマル法では、有機溶媒中で高温・高圧処理することにより、低欠陥濃度の微粒子が得られる。テンプレート法では、界面活

性剤を用いて細孔を形成し、高比表面積化が可能となる。実際、硫酸法や塩素法で製造される市販品に比べ2~4倍の有機物分解速度が報告されている。しかし、これらの調製プロセスはTiアルコキシドや特殊な界面活性剤を原料に用いている等の理由で、原料コストや製造安定性等に難があり、量産化はほとんどできていない。筆者らは、汎用な原料を用いた水系・常圧条件で、高活性な光触媒粉末を調製するプロセスを開発してきた<sup>3)</sup>ので報告する。

## 2 実験方法

サンプルの調製フローを図2に示す。二酸化チタン粉末の市販品(P25, Degussa)0.5gをリン酸二水素アンモニウム水溶液(1.0 mg / 50 ml)に加え、スターラーで攪拌しながら硝酸カルシウム水溶液(3.4mg / 50ml)を滴下した。アンモ

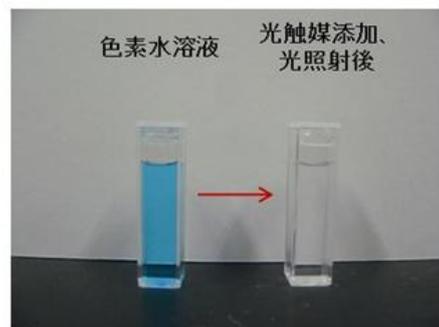


図1 メチレンブルー色素分解の様子

ニア水で分散水溶液の pH を 8.5 に調整し、3 日間室温で攪拌を続けた。濾過によって固液分離した固相を、600-900°C、2 時間保持の条件で、大気中で熱処理した。得られた粉末は 1 N の塩酸で 1 時間酸処理し、遠心分離機を用いて蒸留水で 6 回洗浄した。各工程で得られたサンプルを、それぞれサンプル(a), (b), (c)として図 2 に記載した。

粉末の結晶相はX線回折(XRD, PHILIPS XPert)で同定した。また、Spurrの式<sup>4)</sup>からアナターゼ相の重量比を計算した。

$$F_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R(110)}{I_A(101)}} \quad (1)$$

ここで $F_A$ はアナターゼの重量比、 $I_R(110)$ と $I_A(101)$ はそれぞれ、XRDパターンにおけるルチル(110)とアナターゼ(101)のピークの積分強度である。比表面積は 150°Cの乾燥機に一晩おいたサンプルを用いて、窒素吸着の 1 点法(YUASA CHEMBET3000)により測定した。また、 $Ti^{3+}$ スピン濃度は、ESR (JEOL RE3X)により測定した。測定温度は液体窒素を用いて 103Kに調整した。スピン濃度は、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ をスタンダードに用いてシグナルを 2 重積分して計算した。

光触媒活性の評価として、メチレンブルーの退色試験を行った<sup>5)</sup>。10  $\mu$ Mのメチレンブルー水溶液 50 mlに対し、粉末サンプル 10 mgを添加し、24 時間暗所に置いた。その後、照射強度 1.0 mW/cm<sup>2</sup>の 254 nmの紫外線ランプ照射下におけるメチレンブルーの濃度変化を、紫外可視分光光度計(SHIMADZU UV3100PC)の 664nmの吸光度から求めた。

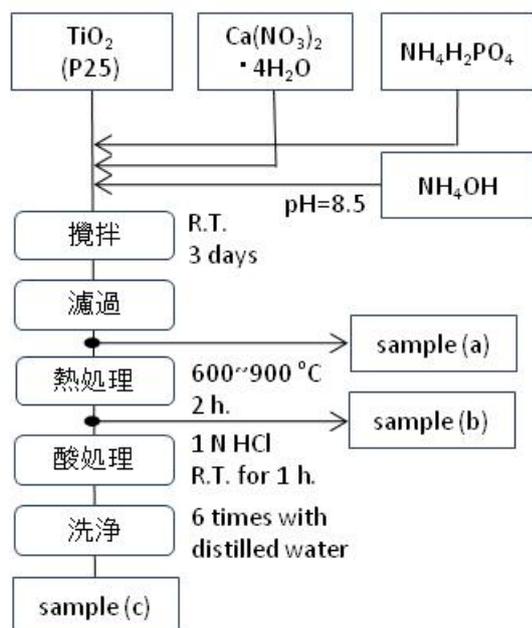


図 2 サンプル調製のフロー

### 3 結果と考察

#### 3. 1 相転移温度と比表面積

熱処理温度を 800°Cとした場合の、原料(P25)およびサンプル(a)-(c)のXRDパターンを図 3 に示す。P25 のXRDパターンには酸化チタンのアナターゼ相とルチル相に帰属されるピークが見られた。Spurrの式<sup>4)</sup>から計算されるアナターゼ相の重量比は、83%であった。また、サンプル(a)では水酸化チタンのアナターゼ相とルチル相に帰属されるピークが見られ、800°Cの熱処理後のサンプル(b)においても水酸化チタンのアナターゼ相は分解せずに残留した。塩酸処理後のサンプル(c)においては、水酸化チタンのアナターゼ相とルチル相のみが見られた。Spurrの式<sup>4)</sup>から計算されるサンプル(c)のアナターゼ相率は、800°Cの熱処理に伴う相転移によって、P25 の83%に比べ73%と低い値であった。

様々な熱処理温度に対して同様の操作を行い、P25 を熱処理のみ行う通常のプロセスと、本調製プロセスを比較した。以降の実験では、サンプル(c)を測定対象とした。図 4 は、Spurrの式<sup>4)</sup>から計算したアナターゼ相率を熱処理温度に対してプロットしたグラフである。本調製プロセスで得られたサンプルは、通常のプロセスで得られたサンプルに比べ、アナターゼからルチルへの相転移温度が 200°C程度高温側へシフトしていることがわかった。次に、アナターゼ相率を比表面積に対してプロットしたグラフを図 5 に示す。本調製プロセスにおいて熱処理なしの条件としたサンプル(図中R.T.と記載)の比表面積に着目すると、P25 と同

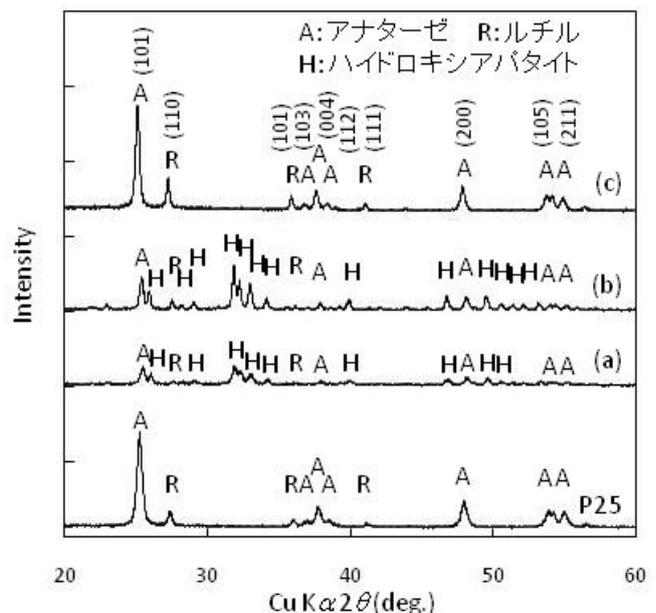


図 3 熱処理温度を 800°Cとした場合の、P25 とサンプル(a)-(c)の XRD パターン



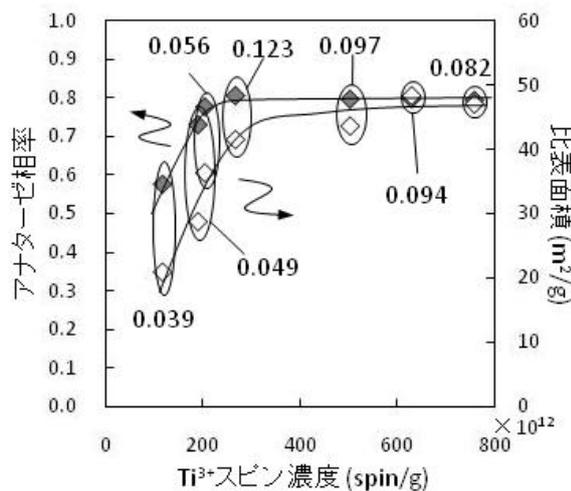


図7 メチレンブルー分解速度と各因子の関係

$s^{-1}$ , さらには  $0.039 s^{-1}$ へと急激に低下した. 今回得られた最高の分解速度定数である  $0.123 s^{-1}$ という値は, 原料P25の分解速度  $0.071 s^{-1}$ に比べ 1.7 倍高い値であった. このような高い分解速度数は, アナターゼ相率と比表面積を高水準に維持したまま, 熱処理し欠陥濃度を低下させた結果, 得られたと考えられる.

## 4 まとめ

選択溶解法を利用した新規な水系・常圧プロセスにより, 市販の光触媒用酸化チタン P25 に比べ 1.7 倍の

分解速度を示す酸化チタンが得られた. この高い光触媒活性は, ハイドロキシアパタイトの析出反応によって成し遂げられた, 高アナターゼ率・高比表面積・低欠陥濃度のバランスで説明することができた. 量産化には, さらなる分解速度の向上が必要と思われる.

## 文献

- 1) H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, and Y. Kera, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3925-3931 (1999).
- 2) J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zhang, and J. Zhao, *Chem. Mater.*, 15, 2280-2286 (2003).
- 3) Y. Ono, T. Rachi, T. Okuda, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, H. Ono, A. Nakajima, and K. Okada; *Ceram Int.*, 37, 1563-1568 (2011).
- 4) R.A. Spurr and H. Myers, *Anal. Chem.*, 29, 760-762 (1957).
- 5) K. Okada, T. Yanagisawa, K. Kameshima, and A. Nakajima, *Mater. Res. Bull.*, 42, 1921-1929 (2007).
- 6) S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, and B. Ohtani, *Res. Chem. Intermed.*, 33, 285-296 (2007)

# Preparation of Highly Active Photocatalyst by Selective Leaching Method

Yosuke ONO, Takeshi RACHI, Tetsuya OKUDA, Masahiro YOKOUCHI,  
Yoshihito KAMIMOTO, Akira NAKAJIMA, and Kiyoshi OKADA

TiO<sub>2</sub> powders prepared by selective leaching of TiO<sub>2</sub>/apatite composites were investigated by XRD, N<sub>2</sub>-BET, and ESR studies. It was suggested that the suppression effects for the phase transformation by apatite-precipitation was due to the stabilization of the surface energy of the TiO<sub>2</sub> particles as well as the avoiding of the direct contact of them. The Ti<sup>3+</sup> densities of the TiO<sub>2</sub> powders prepared by the selective acid leaching method and that by conventional heat treatment were plotted on the same line against the heating temperature, decreasing with increasing heating temperature. The enhanced photocatalytic activity of the obtained TiO<sub>2</sub> sample was attributed to the good balance among high anatase ratios, high specific surface areas, and low Ti<sup>3+</sup> densities.

# 異なる成膜方法，成膜条件で作製された DLC 膜の 膜密度と膜硬度，ラマンスペクトルの関係

機械・材料技術部 材料物性チーム	堀内 崇弘
	吉田 健太郎
機械・材料技術部 副部長	加納 眞
電子技術部 電子材料チーム	金子 智
化学技術部 材料化学チーム	加藤 千尋
株式会社不二 WPC	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、低摩擦係数、化学的安定性などの様々な優れた特性をもち、幅広い分野で使用されているが、成膜方法や成膜条件により膜特性が大きく異なるため、適用する膜の選定が難しいという課題がある。本研究では、現在、DLC 膜の成膜で用いられている、代表的な成膜方法 (Arc 法, SP 法, CVD 法) にて作製した多種類の DLC 膜の膜密度と膜硬度、ラマンスペクトル (G バンドのピークシフト, ID/IG 比) との関連性を評価した。その結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜であるにも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かった。特に、DLC 膜を構成する炭素のネットワーク構造だけでなく、膜中に存在する水素の有無が、膜特性に大きく影響を与えていることが分かった。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, DLC, 膜密度, 膜硬度, Raman

## 1 はじめに

近年、高硬度、低摩擦係数、化学的安定性、高ガスバリア性など様々な優れた特性を持つ炭素系硬質薄膜、いわゆるダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon: 以下, DLC) 膜は、加工用治具や、摺動部材など機械的部品、シール材、髭剃りなどの民生品に幅広く使用され、さらにカテーテル、ステントなどの医療用品への展開が目指されている<sup>1-5)</sup>。

しかし、DLC膜の実用化が広がるとともに適用する際の課題も生じている。現在使用されているDLC膜においては、成膜方法や成膜条件が多く、それにともない膜特性が大きく異なるため、製品に適用する膜の選定が難しいという課題がある<sup>6)</sup>。これはDLC膜が不定形 (アモルファス) 材料であるため膜の構造解析が難しく、膜硬度などの機械的特性と膜構造との間に明確な関連性が分かっていないことに起因している。

そこで本研究では、現在、商業ベースで適用されている代表的な成膜方法で作製された DLC 膜を試験サンプルとし、異なる成膜方法、成膜条件における膜特性の違いについて評価を行った。今回評価したパラメータは、膜密度、膜硬度、ラマンスペクトルの G バンドのピークシフト、ラマンスペクトルの ID/IG 比である。

実験の結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜にも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かったので、その詳細について報告する。

## 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 60HRC, Ra 0.02 $\mu$ m 以下) を共通の基材として各コーティングメーカーに供試し、種々の成膜方法を用いて DLC 膜をコーティングした。試験サンプルに用いた DLC 膜の成膜方

法およびその略称(Arc 法, SP 法, CVD 法)を表 1 に示す. Arc 法, SP 法で作製した DLC 膜は, 膜中に水素がほとんど含有していない膜であるのに対し, CVD 法で作製した DLC 膜は, 膜中に多くの水素を含有した膜である. 本研究で評価した 18 種類の DLC 膜サンプルは, 表 2 に示すとおり, 種々のメーカー, 成膜方法<sup>7-9)</sup>, 成膜プロセスにより作製したものである.

## 2. 2 試験方法

本研究では, DLC 膜の膜密度, 膜硬度, ラマンスペクトルでの G バンドのピークシフト, ID/IG 比について測定・評価を行った. 膜密度は, X線回折装置にてX線全反射法(X-ray Reflectometer)を用いて測定した. 膜硬度は, バーコピッチ圧子を用いた押し込み式硬度計(通称, Nano Indenter)にて測定した. ラマンスペクトルのGバンドのピークシフトと ID/IG 比の評価は, アルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光装置にて行った.

表 1 本研究に用いた成膜方法

略称	成膜方法	原料
Arc	真空アーク法	黒鉛
SP	スパッタ法	黒鉛
CVD	化学的蒸着法 (プラズマ CVD 法)	炭化水素ガス

表 2 本研究で評価した DLC 膜サンプル

Sample No.	メーカー	成膜方法	成膜プロセス
1	A	CVD	
2	B	CVD	その1
3	B	CVD	その2
4	C	CVD	
5	C	Arc	
6	D	SP	その1
7	D	SP	その2
8	E	Arc	その1
9	E	Arc	その2
10	F	CVD	
11	G	Arc	
12	G	CVD	
13	H	CVD	
14	I	CVD	その1
15	I	CVD	その2
16	J	CVD	その1
17	J	CVD	その2
18	K	CVD	

## 3 試験結果および考察

### 3. 1 膜密度と膜硬度の関係

本試験サンプルの膜密度測定と膜硬度測定を行った結果

を図 1 に示す. この結果より, 膜密度が増加すると膜硬度も増加する関係があることが分かった. 気相合成で形成される(Arc 法, SP 法, CVD 法で作製される) DLC 膜においては, イオンの照射効果, ラジカルの反応や水素による終端などの効果を利用できるため, 非常に高密度・高硬度の膜から, 低密度・低硬度の膜まで幅広い特性を実現できることが特徴である.

図 1 の低膜密度の試験サンプルから高膜密度の試験サンプルまで, 1 本の直線を仮定して最小二乗法で近似したところ, 良い相関係数が得られた. すなわち, 異なる成膜方法, 成膜条件で作製した試験サンプルであるにも関わらず, 膜密度と膜硬度には直線的な関係性があることが分かった.

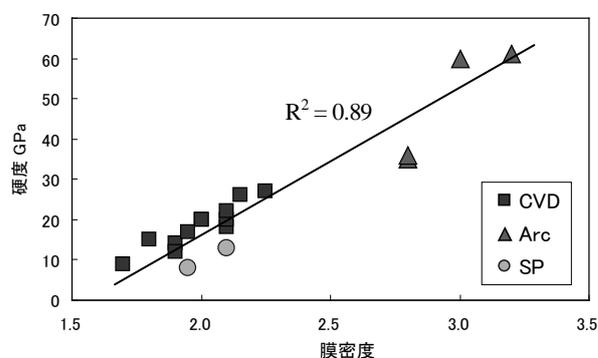


図 1 DLC 膜の膜密度と膜硬度の関係

### 3. 2 膜密度とラマン測定(Gバンドシフト)の関係

異なる成膜方法(Arc法, SP法, CVD法)で作製した DLC 膜の典型的なラマンスペクトルを図 2 に示す. SP法やCVD法で作製したDLC膜は文献等で示される典型的な, Gバンド, Dバンドを有するスペクトル形状<sup>9)</sup>を示したが, Arc法で作製したDLC膜では明瞭なDバンドを有さなかった.

全ての DLC 膜の G バンドのピーク位置と膜密度の関係を図 3 に示す. 全体的に, 膜密度が増加すると G バンドのピーク位置が高波数側にシフトする傾向が見られる. そこで, 低膜密度の試験サンプルから高膜密度の試験サンプルまで, 1 本の直線を仮定して最小二乗法で近似したところ, バラツキは大きいながらも直線的な関係性があることが分かった.

この理由としては, 膜密度が高い試験サンプルでは DLC 膜を構成している炭素(C)ネットワークの結合が強いため, 振動モードがより高波数側にシフトするものと考えられる.

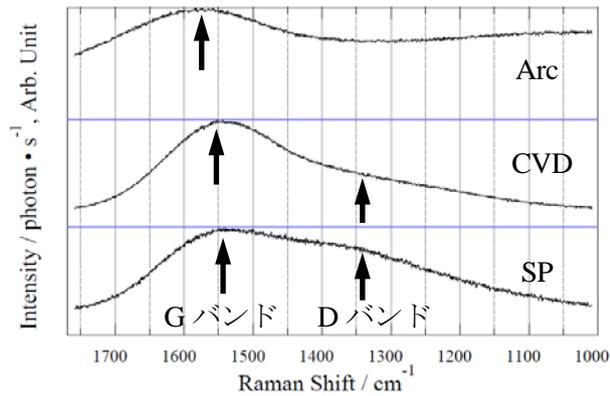


図2 DLC 膜のラマンスペクトル

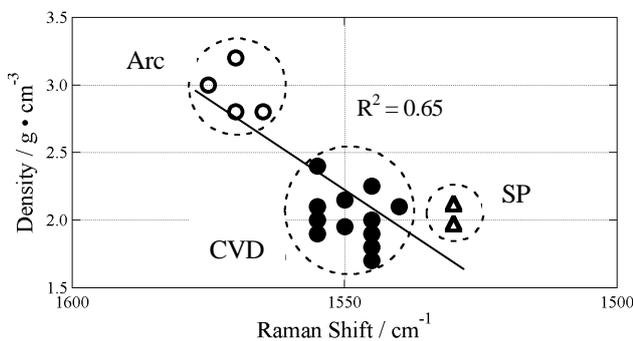


図3 DLC 膜の密度とラマン (G バンド) ピーク位置の関係

### 3. 3 膜密度とラマン測定 (ID/IG 比) の関係

次に、測定した各ラマンスペクトルより算出した D バンドと G バンドの強度比を示した ID/IG 比と膜密度の結果を図 4 に示す。その結果、膜密度が増加すると ID/IG 比は減少する関係があることが分かった。

まず、Arc 法で作製した DLC 膜グループの結果は右下がりの直線的な関係を示し、外挿すると SP 法で作製した DLC 膜グループと同じ 1 本の直線に乗った。一方、CVD 法で作製した DLC 膜グループの結果も同様に右下がりの直線的な関係を示したが、Arc 法と SP 法で作製した DLC 膜グループの直線とは一致しなかった。すなわち、これまでの 3.1) 膜密度と膜硬度の関係や、3.2) 膜密度とラマン測定 (G バンドシフト) の関係とは違い、水素を含有する DLC 膜を作製する成膜方法 (CVD 法) のグループと、水素を含有しない DLC 膜を作製する成膜方法 (Arc 法, SP 法) のグループでは、異なる傾向を示すことが明らかになった。

この理由としては、DLC 膜中の水素の有無によって膜構造に違いが生じたためであると推測できる。しかし、DLC 膜は不定形 (アモルファス) 材料であるため透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線を利用した構造解析が難しく、

水素の有無による膜構造の違いを観察・分析から直接明らかにすることは困難である。そこで今後は、膜硬度やラマンスペクトル以外の膜構造を間接的に説明できる試験結果を積み重ね、その結果から水素含有の有無の違いが機械的特性に与える影響について、より詳細な検討を行っていきたいと考えている。

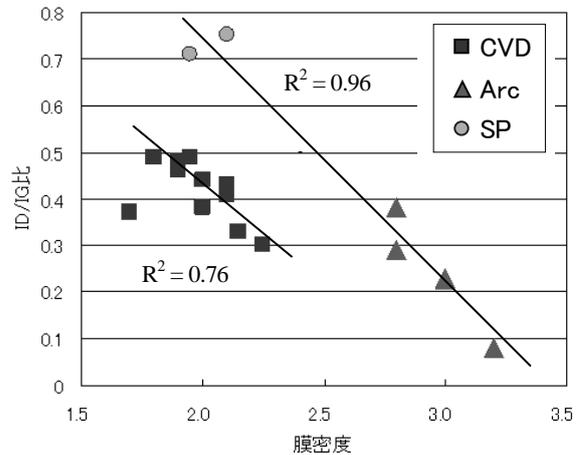


図4 DLC 膜の密度と ID/IG 比の関係

## 4 まとめ

DLC 膜の成膜に使用されている代表的な成膜方法 (Arc 法, SP 法, CVD 法) で作製した多種類の試験サンプルを用いて、DLC 膜の膜密度と膜硬度、ラマンスペクトルの G バンドのピーク位置、ラマンスペクトルの ID/IG 比について評価・解析を行った。

その結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜にも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かった。膜密度と膜硬度、および、膜密度とラマンスペクトルの G バンドのピークシフトの関係は、1 本の直線上に乗るのに対し、膜密度とラマンスペクトルの ID/IG 比の関係は、膜中の水素含有の有無によって異なる 2 本の直線に分かれることが分かった。DLC 膜を構成する炭素のネットワーク構造だけではなく、膜中に存在する水素の有無が、膜特性に大きく影響を与えているものと思われる。

今後は、DLC 膜の水素含有の有無による膜構造の違いが機械的特性に与える影響に関して、より詳細な検討を行っていくために、さらに他の解析、観察評価を進めていき、膜密度との関係性について検討していきたいと考えている。

## 謝辞

本試験を行うにあたり、試験サンプルの作製にご協力頂き

ましたコーティングメーカー様に感謝致します。

また本研究は、財団法人神奈川科学技術アカデミーによる「環境調和型機能性表面プロジェクト」(平成 18 ～ 22 年度) の一環として行われた研究である。

## 参考文献

- 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. PartA, . 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) 大竹尚登, NewDiamond, 26, 1, p9 - 15 (2010).
- 6) S. Kaneko, T. Horiuchi, K. Yoshida, S. Tanaka, C. Kato, M. Kano, M. Kumagai, et al., 2nd ISPlasma, (2010).
- 7) 熊谷泰, NewDiamond, 26, 1, p21 - 25 (2010).
- 8) 滝川浩史, 表面技術, 58, 10, p572 -577 (2007).
- 9) A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61, 20, 14095 (2000).

## Relationship between mass density and hardness, Raman spectrum of DLC films deposited by different coating methods and conditions

Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Satoru KANEKO, Chihiro KATO, Makoto KANO, Masao KUMAGAI and Tetsuya SUZUKI

In this study, the relationship between mass density and hardness, Raman spectrum of DLC films deposited by different coating methods (Arc method, SP method, and CVD method) used in the manufacture process now was evaluated.

As the results, the relationship between the mass density and the hardness showed to have one straight line which the hardness increased as the mass density increased. The relationship which the peak shift of the G band of Raman spectrum decreased as the mass density increased was also shown.

On the other hand, the relationship between the mass density and the ID/IG ratio of Raman spectrum showed to have two different straight lines for the group of the hydrogenated DLC films and hydrogen free DLC films. The ID/IG ratio of Raman spectrum decreased as the mass density increased by the presence of the hydrogen content in the DLC film. It was shown that existing hydrogen or not in DLC film affected on the film properties strongly, as well as network structure of carbon which constituted DLC film.

# 機能安全 FB の解析と PN の並列構造の考察

電子技術部 生産システムチーム 奥田 誠

長尾 達明

技術支援推進部 交流相談支援室 宮澤 以鋼

これまで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が、宮澤・長尾は機能安全ファンクションブロックの一般形についてペトリネット理論の適用が可能であることを示した。本稿では、機能安全ファンクションブロックの1つである非常停止ファンクションブロックを例に挙げ、ペトリネットモデルによる構造特性を解析した結果、並列構造の判定において代数的には並列構造を表すが幾何学的にはありえない解、いわゆる擬似解が存在していることを示し、それらの判別方法と解決手法について考察する。

キーワード：ペトリネット、機能安全、ファンクションブロック、構造解析、並列構造

## 1 はじめに

機能安全ファンクションブロック (FB:Function Block) の状態遷移図を解析し、その妥当性を検証するために、宮澤・長尾はその状態遷移図をペトリネット (PN:Petri Net) へ変換し、PNの構造解析によってその特性を調べる手法を提案した<sup>1)</sup>。筆者らはPNのトランジションインバリエントを得るための連立方程式<sup>2)</sup>について、従来の並列構造の判定において代数的には並列構造を表すが幾何学的にはありえない解、いわゆる擬似解が存在することを示し、その解決手法について考察した<sup>3)</sup>。すべての構造は基本解の線形結合で示されるため、擬似解に対して他の解との線形結合により新たな解を導き出し、構造を再構成する手法を提案した。本稿では、その構造の再構成手法において重要である並列構造の真正解と擬似解の判別方法について提案し、簡単なPNを例に挙げて説明する。

## 2 機能安全 FB の解析例

前述した擬似解を示すための解析例として、機能安全FBの1つである非常停止FBを用いる。非常停止FBの概要については宮澤・長尾がすでに紹介しているため<sup>4)</sup>、ここでは状態遷移図とPNへの変換について述べて解析結果と問題点について論じる。

### 2.1 非常停止 FB の状態遷移図および PN 図

図1は非常停止FBの状態遷移図を示す。図中の小さい

丸内の数字は遷移の優先順位を表すものであり、“0”はReady=FALSE の場合、どの状態でも最高の優先順位でIdle状態に遷移することを意味する。よって検証する必要はなく、またPN図を簡略化するために、解析の際にはIdle状態を除く。図2はそれをPNに変換した図である。また、状態をプレース ( $p_x$ ) に、遷移条件をトランジション ( $t_x$ ) に変換した対応表は、それぞれ表1、表2に示す。

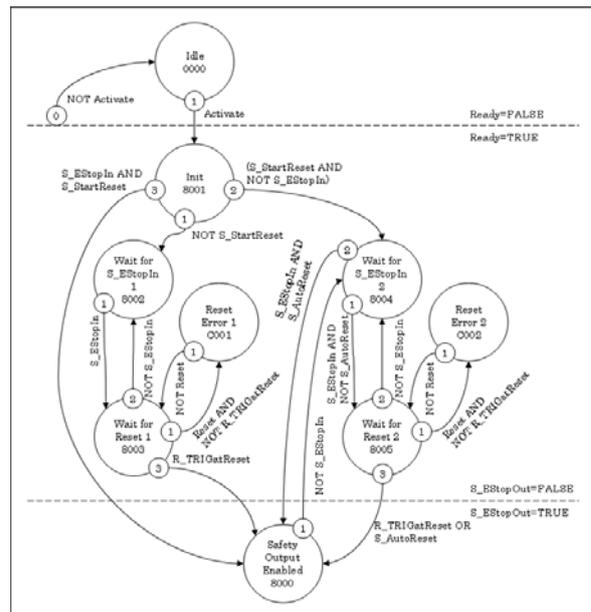


図1 非常停止 FB の状態遷移図

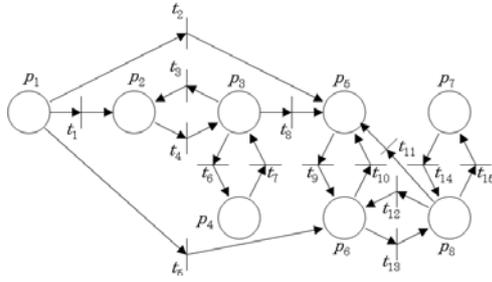


図2 Idle 状態を除く非常停止 FB の PN

表1 状態遷移図と PN の状態の対応表

State Name	$p_x$
Init	$p_1$
Wait for S_EStopIn 1	$p_2$
Wait for Reset 1	$p_3$
Reset Error 1	$p_4$
Safety Output Enabled	$p_5$
Wait for S_EStopIn 2	$p_6$
Reset Error 2	$p_7$
Wait for Reset 2	$p_8$

表2 状態遷移図と PN の遷移条件の対応表

State Name	Transition Condition	$t_x$
Init	NOT S_StartReset	$t_1$
	S_StartReset AND NOT S_EStopIn	$t_5$
	S_EStopIn AND S_StartReset	$t_2$
Wait for S_EStopIn 1	S_EStopIn	$t_4$
Wait for Reset 1	Reset AND NOT R_TRIGatReset	$t_6$
	R_TRIGatReset	$t_8$
Reset Error 1	NOT Reset	$t_7$
Safety Output Enabled	NOT S_EStopIn	$t_9$
Wait for S_EStopIn 2	S_EStopIn AND NOT S_AutoReset	$t_{13}$
	S_EStopIn AND S_AutoReset	$t_{10}$
Reset Error 2	NOT Reset	$t_{14}$
Wait for Reset 2	Reset AND NOT R_TRIGatReset	$t_{15}$
	NOT S_EStopIn	$t_{12}$
	R_TRIGatReset OR S_AutoReset	$t_{11}$

## 2.2 PN による構造解析検証結果

PN による構造解析に必要なトランジションインバリエントについて説明し、それを用いて非常停止 FB を解析し、その検証結果を示す。また、トランジションインバリエントでの解析における問題点を提起する。

### 2.2.1 PN の構造分類とトランジションインバリエント

PN をサイクル構造、並列構造および正規構造に分類する。ただし、並列構造に分類された中には擬似解が存在するが、これについては後述する。

【定義1】<sup>2)</sup> トランジションインバリエント

$$BT_x = 0$$

について  $T_x$  を解くとする。ただし、 $T_x$  は  $n \times 1$  の列ベクトル

である。このとき PN は

- (i) すべての成分が非負整数となる  $T_x$  が存在するときは、サイクル構造
- (ii) 異なる符号の整数成分からなる  $T_x$  が存在するときは、並列構造
- (iii) 0 しかならない成分をもつ  $T_x$  が存在するときは、正規構造をもつ。

### 2.2.2 非常停止 FB の検証

図2 から、その接続行列は

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

である。これについてトランジションインバリエント  $BT_x=0$

を解いたところ、 $T_x$  の基本解

- (0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) ... (1)
- (0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) ... (2)
- (1, -1, -1, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) ... (3)
- (0, 1, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0) ... (4)
- (0, -1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0) ... (5)
- (0, 1, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 1, 0, 0, 0) ... (6)
- (0, -1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 1, 0, 0) ... (7)
- (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 1) ... (8)

が得られた。解(1), (2), (8)はそれぞれ  $t_3, t_4, t_6, t_7$ ,  $t_{14}, t_{15}$  のサイクル構造を、解(4), (5), (7)はそれぞれ  $t_2, t_9$  と  $t_5, t_{10}$  と  $t_2, t_5, t_{11}, t_{13}$  と  $t_2$  の並列構造を表す。解(3), (6)は、定義1からすると並列構造であるが、実際にはそうではないことが図2より明らかである。ここで、並列構造と分類されるが実際には構造的意味を持たない解、いわゆる擬似解が存在することが分かる。

### 2.3 PN の構造解析における問題点

前節で、トランジションインバリエントの解の内、並列構造に分類されるものの中に擬似解が存在することを示した。従来の構造解析の問題点と合わせて3点の問題を以下に示す。

- 1) すべての構造を表現できない基本解

図2より、2つのプレース間におけるサイクル構造だけを見ても  $t_3, t_4$  と  $t_6, t_7$  と  $t_9, t_{10}$  と  $t_{12}, t_{13}$  および  $t_{14}, t_{15}$  の5つのサイクル構造が存在することは明らかであるが、基本解からは  $t_9, t_{10}$  および  $t_{12}, t_{13}$  のサイクル構造について知ることができない。

- 2) 並列構造における擬似解の存在

基本解より、解(3)は定義1から  $t_1, t_8$  と  $t_2, t_3$  の並列構造となるはずであるが、図2より分かるように実際には並列構造ではない。この原因は、トランジション

インバリアントの解 $T_x$ が、異なる符号の解がある場合、負の値に対応したトランジションの入出力アークの方向を反転させるとサイクル構造になる、という解釈ができるためと考えられる。つまり、解(3)を例に示すと、 $t_2$ と $t_3$ が負の値であるため、 $t_2$ と $t_3$ の入出力アークの方向を反転させると、 $t_1 \rightarrow t_3 \rightarrow t_8 \rightarrow t_2 \rightarrow t_1$ といったサイクル構造になり、負の値である $t_2$ と $t_3$ がサイクル構造内で連続していないため、それらの方向を戻した時には並列構造とならない。

3) 容易にすべての構造を導き出せない

1)にて、基本解そのものではすべての構造を表現できないことを述べた。しかし、基本解の線形結合により、新たな構造が導き出せることが知られている<sup>4)</sup>。例えば、解(4)に解(5)を加えると

$$(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0) \dots (9)$$

となり、 $t_9 t_{10}$ のサイクル構造を表す。また、解(6)に解(7)を加えると

$$(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 0) \dots (10)$$

となり、 $t_{12} t_{13}$ のサイクル構造を表す。このように、基本解の線形結合により、基本解そのものでは表現できない構造を導き出すことができる。ただし、線形結合は無限に存在し、また2)より並列構造には擬似解も存在するため、すべての構造を導き出すアルゴリズムが必要となる。

### 3 問題点の解決手法の考察

2.3節2)で挙げた、並列構造の擬似解について、その解決手法の考察を以下に示す。

#### 3.1 擬似解の再構成に関する考察

2.3節2)で指摘した並列構造における擬似解については、当該解と他の解との線形結合によって、新しい並列構造あるいはサイクル構造に変換することができる。その手順を以下に示す。

- 1) 基本解を求める。
- 2) 定義1より基本解の構造を分類する。
- 3) 並列構造の内、擬似解については、当該解の負の値に対応するトランジションが他の解で正の値となっているものを見つけ、この二つの解を足し合わせ、新しいトランジションインバリアントを得て、これにより新しい構造を判定する。
- 4) 3)ができない場合は、 $BT_x = \mathbf{0}$ により、 $-T_x$ も解のため、当該解に-1を乗じて3)と同様な手続きにより判定を行う。
- 5) 3), 4)を繰り返す。

当該解あるいはこれに-1を乗じた解のいずれかは必ず他の解と共通の対応トランジションを持つ。なぜならば、ないとすれば、当該解のトランジションは他のトランジションとPN上で分かれていることになり、当該解に2つ以上のトランジションが含まれていることから、これらを除けば、基本解の組の数が接続行列のランクと一致しなくなる。このように、構造を再構成することで擬似解を排除できる。

#### 3.2 擬似解の判別方法に関する考察

前節に示したように、並列構造の真正解と擬似解を判別する必要がある。そこで、それらの判別方法を以下に示す。

- 1) 異なる符号の解どちらかが1つの場合、真正解
- 2) 異なる符号の解どちらとも2つ以上で、負の値を正にして接続行列Bに乘じた結果
  1. 異なる符号の解1つずつの場合、真正解
  2. 1.以外の解の場合、擬似解

前述したとおり、負の値はPNモデルに対して対応したトランジションの方向を反転させる意味を持つ。サイクル構造から1つのトランジションの方向だけ反転するならば、それが並列構造になることは明らかである。2つ以上のトランジションの方向が反転する場合、それらが連続していれば並列構造であるが、そうでなければ構造的意味を持たない。負の値を正にして接続行列Bに乘じる意味は、トランジションの方向を元に戻して、当該解の該当トランジションを値の回数だけ発火させることである。その結果得られる解は、マーキングにおけるトークンの増減数を表すため、負の値は始点を、正の値は終点を意味する。並列構造であれば始点と終点は1つずつとなるため、異なる符号の解1つずつであれば並列構造である。逆に、それ以外の解であれば始点と終点が1つずつではなくなるため、構造的意味を持たない。

ここで、図3 a, 図3 bの2つPN図を例として考える。図3 a, 図3 bの接続行列 $B_a, B_b$ はそれぞれ

$$B_a = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad B_b = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

となり、 $BT_x = \mathbf{0}$ をそれぞれ解くと基本解

$$T_a = (-1, 1, -1, 1)^T, \quad T_b = (1, -1, -1, 1)^T$$

が得られた。さらに該当トランジションを1回ずつ発火させるために $(1, 1, 1, 1)^T$ を接続行列 $B_a, B_b$ に乘じると

$$(-2, 0, 0, 2)^T \dots (a), \quad (-2, 2, 2, -2)^T \dots (b)$$

がそれぞれ得られる。ここで(a)は異なる符合の解が1つずつであるため、 $p_1$ が始点で $p_4$ が終点の並列構造であることが分かり、 $T_a$ より $t_2 t_4$ と $t_1 t_3$ の並列であることが分かる。これは図3 a から明らかである。

また、(b)より異なる符合の解が1つずつでないため、擬似解であり、構造的意味を持たないことが分かる。これは図3 b から明らかである。

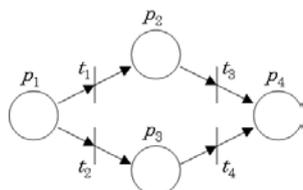


図3 a 真正解の並列構造のPN図

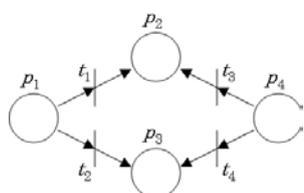


図3 b 擬似解の並列構造のPN図

## 4 おわりに

本稿では、機能安全FBの1つである非常停止FBを例として並列構造の擬似解の存在を示し、PNによる構造解析の問題点について考察した。並列構造の擬似解に関しては、構造の再構成による解決手法を示し、さらに、それにおいて重要である並列構造の真正解と擬似解の判別方法について提案した。

残りの問題点である、「容易にすべての構造を導き出せない」を今後の課題とし、すべての構造を導き出すア

ルゴリズムの開発を目標とする。

### 文献

- 1) 宮澤以鋼, 長尾達明; 神奈川県産業技術センター研究報告, 16, 21 (2010) .
- 2) 丁国駿, 関口隆; 電学論D, 109-3, 175 (1989) .
- 3) 奥田誠, 長尾達明, 宮澤以鋼; 電気学会研究会資料・制御研究会, CT-10, 33 (2010)
- 4) 宮澤以鋼, 長尾達明; 神奈川県産業技術センター研究報告, 15, 28 (2009) .
- 5) 蔡以鋼, 関口隆, 田中春樹, 引地正則, 丸山吉晴; 計測自動制御学会論文集, 29-12, 1458 (1993) .
- 6) J.L.Peterson; “Petri Net Theory and the Modeling of Systems”, Prentice-Hall (1981) .
- 7) PLCopen; “Technical Specification Part 1 :Concepts and Function Blocks”, TC5(Safety Software) (2006) .
- 8) [http://www.plcopen.org/pages/tc5\\_safety/](http://www.plcopen.org/pages/tc5_safety/)
- 9) 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) .
- 10) IEC 61131-6 PreCDV; “IEC 61131-6 : Programmable Controllers - Part 6 : Functional Safety”, International Electrotechnical Commission (2010) .
- 11) 三菱安全シーケンサMELSEC QS series; “QSCPUプログラミングマニュアル (安全FB編)”, 三菱電機株式会社 (2008) .
- 12) 関口隆; ”シーケンス制御工学”, 電気学会, 1章, 2章および5章 (1988) .
- 13) 宮澤以鋼; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 11, 66 (2005) .

## Analysis of Functional Safety FB and Consideration of parallel structure in PN

Makoto OKUDA, Tatsuaki NAGAO and Iko MIYAZAWA.

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. But Miyazawa and Nagao showed the application possibility of the Petri-net theory about general form of the functional safety function block. In this report, we analyzed structure properties of the emergency stop function block which was one of the functional safety function blocks for an example by the Petri-net model. As a result, we showed that so-called spurious solution (which expresses parallel structure algebraically, but is different geometrically) existed in a judgment of the parallel structure. Furthermore, we consider those distinction methods and solution technique.

# 廃棄物の蓄熱発火危険性と危険性予測(2)

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。これまでの検討により、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わかった。しかし、熱分析で用いる試料は実規模と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ためには計算による廃棄物内部温度上昇を予測することも必要となる。そこで当技術センターでは、シュレツダダスト(ASR)を例として、一次元非定常熱伝導方程式を利用した廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、計算モデルによる温度上昇予測の検討を行っている。今年度は水分添加による初期発熱速度への影響を加味した計算について検討を行った。計算予測を行う際には、断熱熱量計 (ARC) 測定等により得られた発熱速度の温度依存性を精度良く近似し、計算モデルへ組み込むことが重要であることがわかった。

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。そこで、熱発火理論<sup>1,2)</sup>を利用した廃棄物の発熱・発火に関する簡易計算モデルを構築し、熱分析結果から得られる水分や劣化物の影響を受けた初期発熱速度を計算に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した。

昨年度は、ワイヤバスケット試験結果と各種試験結果から導出したパラメータの妥当性をSemenovのモデル<sup>1,2)</sup>を用いた計算により検証を行った<sup>3)</sup>。また、一次元非定常熱伝導方程式を利用した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>4)</sup>の測定結果を利用した、外形約 2.5cmのARC容器サイズの計算結果とARC測定結果とが良く一致することを確認した<sup>3)</sup>。

今年度は、簡易計算モデルを用いて初期発熱に及ぼす水分影響の計算モデルへの導入を検討した。

## 2 計算モデル

試料の中心温度をTとして、試料中の温度勾配が試料加熱面から試料中心までの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基礎式は以下の通りである。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha$ は熱伝導率と熱容量の比であり、

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p \rho} \quad (2)$$

$\alpha$ :熱拡散率 [m<sup>2</sup>/s],  $\lambda$ :熱伝導率 [W/mK]

$C_p$ :比熱容量 [J/gK],  $\rho$ :密度 [g/m<sup>3</sup>]

ここで、計算モデルの外壁との境界を断熱条件とし、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>5,6)</sup>したものを利用すると、式(1)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、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{C_p \rho} \quad (3)$$

ここで $\alpha$ は式(2)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。

$$T_n^{P+1} = \Theta_x (T_{n+1}^P + T_{n-1}^P) + (1-2)\Theta_x T_n^P + \Theta_q Q \quad (4)$$

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

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。

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

$$T_n^{P+1} = 2\Theta_x T_{n+1}^P + (1-2)\Theta_x T_n^P + \Theta_q Q \quad (5)$$

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になる。式中の $T_a$ はバスケットを加熱するオーブンの温度である。

$$\text{線形放熱境界条件: } -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) = h(T_a - T) \quad (6)$$

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

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

### 3 簡易計算モデルによる検討

#### 3.1 試料

昨年度と同様に、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ASR中には、Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, Baなどの金属元素が含まれており、特にFeは約8%、Alは約1%含まれていた<sup>7)</sup>。

#### 3.2 ARCによる蓄熱開始温度の測定

ASRの初期発熱に及ぼす水分の影響を確認するためにAlと水を各々10wt.%添加した試料のARCによる蓄熱開始温度を測定し、測定結果から求めた発熱速度曲線を図1に示した。なお、比較のため水分未添加の測定結果も併せて表記した。

水分添加無しの場合、発熱開始から発火に至る直前まで発熱速度の対数は温度の逆数に対し直線的に推移している。一方、水分添加試料の場合、見かけの活性化エネルギーを一定と仮定するような近似は難しくHuff法による $\Phi$ 補正<sup>8)</sup>が困

難である。また、酸化反応が顕著となる温度領域においては揮発した水分が密閉容器内に充満し試料の酸化発熱を阻害し、実際の発熱傾向よりも小さな発熱速度となっていることが予想される。したがって低温度領域において水分により引き起こされる初期発熱が及ぼす蓄熱への影響を計算により評価するためには、これらを十分に考慮し、測定結果を注意深く利用することが重要である。

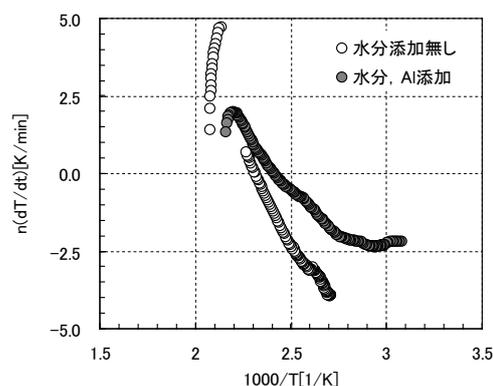


図1 ARC測定によるASRの発熱速度曲線

#### 3.3 計算モデルにおける水分添加の影響

次に、測定で得られた初期発熱に関する水分影響の計算モデルへの導入を試みた。

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 $x=0m$ から外壁に相当する $x=0.0125m$ 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(5)を、 $n=1 \sim 24$ では式(4)を用いた。また、時間刻み $\Delta t$ は0.06secを選択し、その時の $\Theta_x$ は0.352である。計算に使用した各パラメータは表1にまとめた。

昨年度は、これらのパラメータを利用した一次元非定常熱伝導方程式を利用した簡易計算モデルを提案し、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においては、 $\Phi$ 補正<sup>8)</sup>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した<sup>4)</sup>。

図1にあるように見かけの活性化エネルギーが一定であると仮定することは困難であるが、昨年度と同様の計算を行うために、反応次数 $N=0$ を仮定し、見かけの活性化エネルギーが一定であると仮定して $\Phi$ 補正を行った。補正前後の発熱速度曲線を図2に示した。ここではまた、図中の $\Phi$ 補正結果の近似直線から次式の発熱速度式を得た。

$$\frac{dQ}{dt} = 6.22 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{4.92 \times 10^4}{RT}\right) \quad (7)$$

この発熱速度式と表1のパラメータを利用して、式(4)および(5)から伝熱計算を行い、得られた容器中心温度の上昇曲線

を ARC 測定結果から得られた  $\Phi$  補正の温度上昇曲線と共に図 3 に示した。両者を比較すると、概ね同様の傾向を示しているが、開始から 40 分までの間、計算結果による温度上昇曲線の方が測定結果よりも試料温度が低い結果となった。これは図 2 にあるように、低温領域における発熱速度曲線と近似直線との間にある差違がそのまま予測結果に表れた結果であると考えられる。ここでは、大きな影響がない誤差に思われるが、今後スケールアップの検討を行う際には、このような差異が大きな誤差となる可能性も考えられる。また、反応全体の活性化エネルギーを一定とした過程も含んでいる。したがって低温領域における発熱速度に対する水分の発熱を考慮に入れた計算予測をより精度良く行うために、この低温領域における発熱速度曲線の近似精度の向上をさらなる検討が重要である。

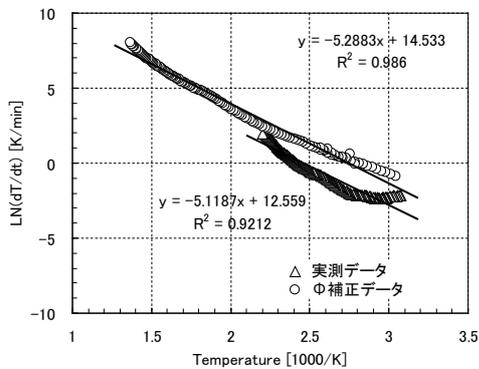


図 2 ARC による発熱速度曲線 (AI および水添加 ASR)

表 1 計算に用いたパラメーター一覧

試料	ASR	-
$C_p$	比熱 [W/m³]	1.06
$\rho$	密度 [kg/m³]	225
$\lambda$	熱伝導率 [W/mK]	0.35
$h$	熱伝達率 [W/m²K]	11.3
$\alpha$	熱拡散率 [m²/s]	$1.47 \times 10^{-6}$
$\Delta t$	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

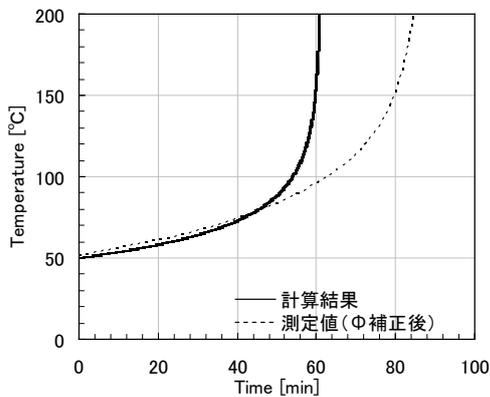


図 3 直線近似による温度上昇曲線

そこで、発熱速度曲線の近似精度を上げるために、次式(8)のような頻度因子が温度依存を持つように改良された修正アレニウス式<sup>9)</sup>を用いて発熱速度の近似を試みた。

$$Qr = C \cdot \rho \cdot AT^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8)$$

図 4 に速度式の近似結果を示した。これにより以下の近似式が得られた。

$$Qr = 4.57 \times 10^{-38} T^{15.09} \exp\left(\frac{1.97 \times 10^3}{T}\right) \quad (9)$$

ここで  $E$  が負の値となったが、近似式としてアレニウス型の式(8)を用いているものの式(9)中の  $E$  や  $A$  の値に物理的な意味を持たない。表 1 に示したパラメータと式(9)を用いて式(4)および(5)から再度計算を行った。計算により得られた容器中心温度の温度上昇曲線と  $\Phi$  補正後の ARC 測定結果を併せて図 5 に示した。  $\Phi$  補正から得られた発熱速度式の近似方法の改善により、図 3 に示した直線近似を用いた計算結果と比較すると、初期発熱による温度上昇が早くなることがわかった。しかし、この計算結果も  $\Phi$  補正を行う際に見かけの活性化エネルギーが一定であるという仮定を含んでいる。

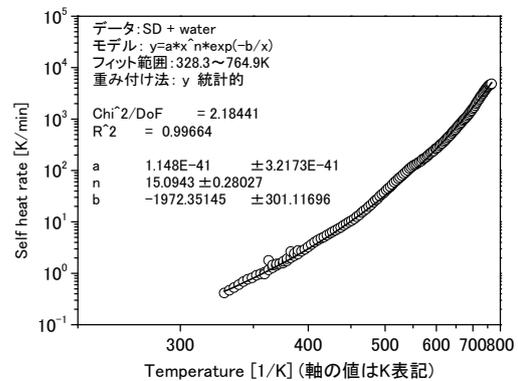


図 4 修正アレニウス式による水分添加 ASR の発熱速度式

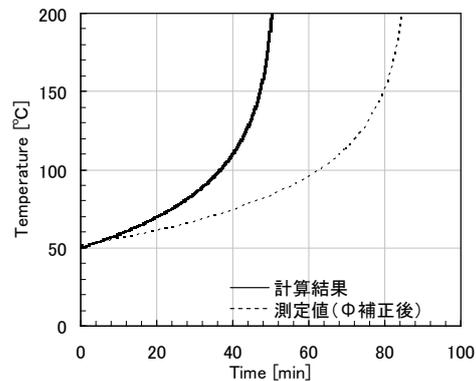


図 5 修正アレニウス近似による温度上昇曲線

そこで図 6 に示したように, ARC 測定において, 発熱速度曲線が変曲する温度 90°C を境として反応前期と反応後期の二つに分けて, 見かけの活性化エネルギーを求め, これらを利用して  $\Phi$  補正を行った. それぞれの  $\Phi$  補正結果から得られた発熱速度に, 式(8)を用いて近似を行い, その結果を図 7 に示した. 得られた曲線は以下の通りである.

反応初期の発熱速度

$$Qr = 7.01 \times 10^{-27} T^{10.23} \exp\left(\frac{2.67 \times 10^3}{T}\right) \quad (10)$$

反応後期の発熱速度

$$Qr = 1.13 \times 10^{-57} T^{21.34} \exp\left(\frac{5.66 \times 10^3}{T}\right) \quad (11)$$

これらの発熱速度式を用いて計算を行い, 得られた反応容器の温度上昇曲線を図 8 にこれまでに行った二種類の近似方法による計算結果と併せて示した. なお, 試料温度が 90°C 以下の場合には式(10)を用いて, 試料温度が 90°C 以上では式(11)を用いて計算を行っている.

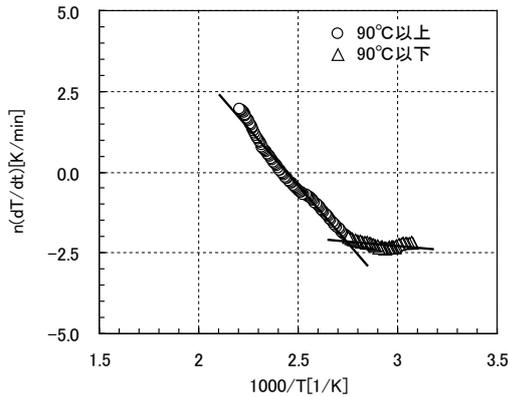


図 6 10%の Al および水を添加した SD の ARC による発熱速度曲線

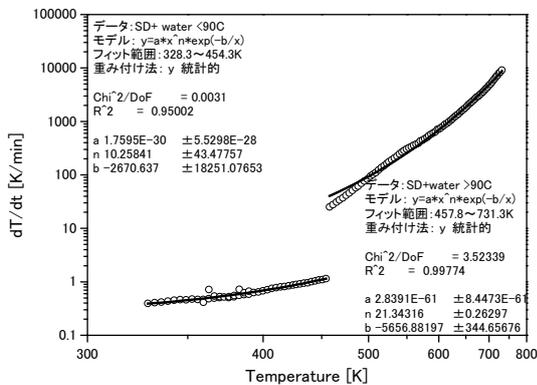


図 7 90°C 前後の  $\Phi$  補正結果から得られた発熱速度曲線

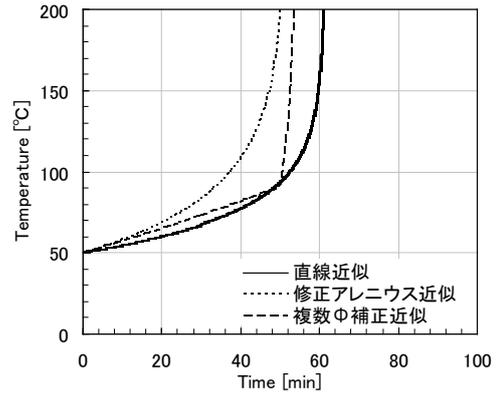


図 8 近似方法による計算結果の比較

見かけの活性化エネルギーを一定と仮定した場合の  $\Phi$  補正を用いて得られた発熱速度を修正アレニウス式により近似した結果と, 今回の近似による結果とを比較すると, 両者の形状は異なるものの, 開始から約 15 分までの反応初期において温度上昇の傾向がほぼ一致した. 開始から 90°C までの発熱即のどの近似という観点では, 式(10)が最も精度が高いと考えられ, これを用いた計算と式(9)による計算結果が同傾向を示したことから,  $\Phi$  補正時に見かけの活性化エネルギーを一定とした仮定を含んでいるものの, 式(8)の修正アレニウス式を用いた計算が初期発熱を精度良く再現していると判断し, 今後の検討は発熱速度の近似に式(8)を利用することとした.

次に, 反応容器の温度上昇の計算による予測結果と ARC 測定の実測値とともに, 反応初期と反応後期から得られる二つの見かけの活性化エネルギーを利用して  $\Phi$  補正した温度上昇曲線を図 9 に併せて示した.

二種類の  $\Phi$  補正結果のうち 90°C 以下の初期発熱速度に着目した補正結果では, 実測値と比べて温度上昇の立ち上がりは早い, その後の温度上昇曲線がなだらかとなり, 発火に至る酸化蓄熱の危険性を十分に把握できていないことが示唆された. また, 90°C 以上の反応に着目した  $\Phi$  補正結果では, 計算による予測結果と比較して低温からの温度上昇が遅く, 水分による影響が十分に把握できていないことがわかる.

したがって, 今回のように  $\Phi$  補正が容易に行えない測定結果に対して, どちらか一方の反応に注目して解析を行うと, 反応全体の発熱速度を把握することが出来ないため, 発熱・発火危険性を見誤る可能性がある.

一方で, 温度曲線の立ち上がりが最も遅い結果 ARC 実測値では, 高温域で容器内に充満した水蒸気による酸化反応の阻害などが考えられ, 初期発熱の効果は実験的に確認できるものの, 発火危険性の把握が十分であるとは言い難い.

今回のような含水系の危険性評価においては, 簡易計算モデルによる予測結果を利用することが ARC 測定結果の解析手法の一つとして有効であると思われる.

以上のように、発熱・発火危険性を十分に把握するためには、可能な限り条件に見合った測定と計算による予測を併用した解析が必要である。なお、計算による予測においては、温度依存性を持った試料の発熱速度を精度良く組み込むことが重要である。

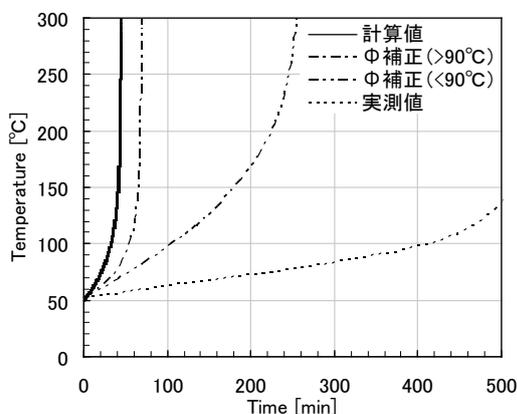


図9 熱伝導計算による温度上昇曲線とARC測定結果の比較

## 4 まとめ

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、水分を添加したASR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計算による温度上昇の予測を行った。活性化エネルギーが一定という仮定に基づいてΦ補正を行っても、修正アレニウス式などにより発熱速度曲線を精度良く近似する

ことで計算予測が可能であることが確認できた。

また計算による発熱予測結果は、Φ補正後のARC測定結果よりも温度上昇が早くなる傾向がみられ、含水系の危険性評価においては、ARC測定のみでは、危険性を見誤る可能性が示唆された。また、計算予測を行う際には、初期発熱速度を含めて、ARC測定より得られた発熱速度の温度依存性を精度良く近似し、計算モデルへ組み込むことが重要である。

## 参考文献

- 1) 疋田強, 秋田一雄, 改訂燃焼概論, コロナ社(1982)
- 2) 安全工学協会編, 安全工学講座1 火災, 海文堂(1983)
- 3) 清水芳忠, 内田剛史, 新井充; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.16, pp.34-38(2010)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) Y. Shimizu, M. Wakakura, M. Arai; Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 22, pp.86-90 (2009)
- 8) 菊池武史; 安全工学, Vol.40, No.2, pp.100-107(2001)
- 9) 新岡崇, 河野通方, 佐藤順一, 燃焼現象の基礎, オーム社(2006)

# Study on Heat Accumulation and Risk Evaluation of Waste Piles (2)

Yoshitada Shimizu, Takashi Uchida and Mitsuru Arai

The heat accumulation often occurs in the piles of waste in storage such as 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 and that the risk evaluation of self-ignition on waste piles. By the calorimetric studies, it is cleared that the primary temperature rising by some reactions is 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, the self-heating behavior with water added samples were evaluated by the one-dimension unsteady heat conduction analysis using the heat generation rate obtained from ARC measurement results. The self-ignition behavior that calculated by the heat generation rate approximated with a modified Arrhenius equation shows better calculate results than with a straight-line approximation. And it suggests that the approximation accuracy of the heat generation rate is most important for the risk evaluation of self-ignition on waste piles using calculation models.

# イオン性高分子のダイラタント特性に関する研究

化学技術部 材料化学チーム 武田 理香

津留崎 恭一

ハイモ株式会社 本多 剛

若月 将吾

せん断を加えることで粘度上昇するシアシックニング或いはダイラタンシー性を示す物質は、低分子の分散系では様々な報告がある。筆者らは、カチオンとアニオンからなるイオン性高分子を混合して水に溶かすと、希薄溶液にもかかわらず著しいダイラタンシー性を示すことを報告した。この系は、せん断を加えると初期には水と同程度の低粘度であるが、時間がある程度経過すると突然、急激な粘度上昇を起こし半ゲル化状態となる。さらに、この半ゲル化状態を静置すると、元の低粘度状態に戻るという可逆性を有する。この系の特徴として、せん断を加えてから粘度上昇を起こすまでに一定の待ち時間 $\tau$ があることが挙げられる。本研究では、動的粘弾性測定によって $\tau$ の性質について詳細に調べた。振動数 $\omega$ を固定 ( $\omega=10$  Hz)し歪 $\gamma$ を変えながら $\tau$ を測定したところ、ある $\omega\gamma$ の値でべき的に発散した。ここでは、発散する $\omega\gamma$ の点を臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ として定義する。 $\dot{\gamma}_c$ は試料を調製してからの放置時間が長くなるにつれて大きくなり、5週間程度でほぼ一定の値 (2100 [1/s]) となった。このことから、この系が完全に平衡状態に達するには、ある程度の時間が必要であることが分かった。

キーワード：ダイラタンシー、イオン性高分子、シアシックニング、粘度上昇、せん断速度

## 1 はじめに

流動体にせん断を加えることで粘度が上昇する現象を、シアシックニングあるいはダイラタンシーと呼ぶ。シアシックニング現象は、単純なレオロジー理論では説明することができず、多くの研究者によって様々なメカニズムが提案されている<sup>1)</sup>。濃厚コロイド分散系（例えば、片栗粉ペースト）の場合、古くはせん断による系の膨潤効果が原因とする理論がレイノルズによって提案されたが<sup>2)</sup>、最近ではジャミング転移と関連付けて説明されている<sup>3)</sup>。また、両末端に会合基を持つテレケリック会合高分子溶液の場合は、高せん断によって架橋点を繋ぐ鎖の伸長効果によりシアシックニングを引き起こすことが知られている<sup>4)</sup>。

筆者らは、カチオンとアニオンからなるイオン性高分子を水に溶かしたときに、この系が強いダイラタンシー性を示すことを報告した<sup>5)-8)</sup>。図1に、バイアル瓶に溶液を入れて振とうしたときの粘度変化を示す。このときの水に対する高分子成分の重量分率は、高々0.1~0.3パーセントであり、絡み合いがほとんど起きない希薄領域である。粘

度でみると、静置状態では水と同程度であるが、振とう後では半ゲル化状態となるまで上昇する。また、一般的なダイラタント流体は外力を除くと直ちに流動化するのに対し、この系は数分間ゲル化状態を保った後に元の低粘度状態に戻る。低粘度に戻った後に、再度、振とうすると再びゲル化する。このような例はこれまで報告がなく、新規なシアシックニングを示す系と考えられる。

図2に、振動数を10 [Hz]、歪量を200 [%]としたときの複素粘度 $\eta^*$ の時間変化を示す。測定を開始してから220秒後から $\eta^*$ が急激に立ち上がり、半ゲル化が起きたことが分かる。粘度上昇を起こすまでに一定の待ち時間があることが、この系の大きな特徴である。ここでは、待ち時間を $\tau$ とする。

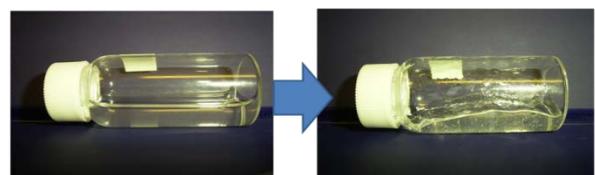


図1 振とうする前（左）と後（右）の粘度変化の様子

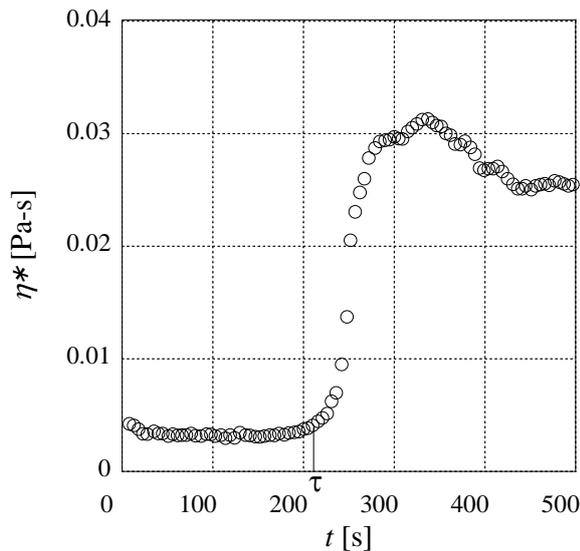


図2 複素粘度 $\eta^*$ の時間変化

本研究では、動的粘弾性測定を用いて、 $\tau$ の物理特性を特徴付けることを試みる。 $\tau$ を調べる理由は、この系がシェアシックニングを起こすメカニズムを探る上で、重要な因子となり得るためである。また、この材料を増粘剤、衝撃吸収材などの工業製品として応用する際には、 $\tau$ が製品性能に直結すると考えられる。

これまでの研究で、せん断速度が十分大きければ、測定開始からすぐに粘度上昇を起こし、逆にせん断速度が十分小さいと今度は測定時間の範囲では粘度上昇を起こさないことが分かっている<sup>7,9</sup>。さらに、文献8では、振動数 $\omega$ と歪量 $\gamma$ を様々に変えて動的粘弾性測定を行うと、 $\tau$ はせん断速度に相当する $\omega\gamma$ のみにほぼ依存し、ある $\omega\gamma$ の点で発散しているようにみえることを報告した。つまり、この系にはシェアシックニングを起こすせん断速度の閾値が存在すると考えられる。

今回の測定では、 $\omega$ を固定して $\gamma$ を変えながら $\tau$ のせん断速度依存性を調べる。この理由は、考えるパラメタを1つに絞ることで、存在するかもしれない僅かな振動数依存性を無くし、より正確にせん断速度の閾値を特定するためである。実は、今回の研究で、試料を調製してから測定するまでの放置時間によって閾値が変化することが分かった。大まかにいえば、放置時間が長くなるにつれて、閾値は大きくなる。これは、溶液中における高分子の分散状態が安定するまで、ある程度の時間を必要とすることを意味する。製品化を考える上で、シェアシックニング性能が安定するまでに必要な時間を知ることは大変重要である。

## 2 実験方法

### 2.1 試料の調製

カチオン性高分子は、カチオンモノマーである2-メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド (MW 207)を常法により水溶液重合して得た。アニオン性高分子は、アクリル酸 (MW 72) 3%とアクリルアミド (MW 71) 97%を常法により水溶液重合して得た。

ここで、カチオン性高分子は全てカチオン性基をもつモノマーが連なっているのに対して、アニオン性高分子はアニオン性基とノニオン性基をもつモノマーがランダムにつながった共重合体となっていることが重要である。図3に、両者の模式図を示す。カチオン性高分子はカチオン性基を表す薄い灰色の丸の連なり、アニオン性高分子はアニオン性基を示す黒丸とノニオン性基のモノマーを表す白丸の共重合体で描かれている。今回合成したカチオン性高分子の分子量は70万から80万程度、アニオン性高分子の分子量は150万程度であり、カチオン性高分子はアニオン性高分子の半分程度の長さとなる。また、組成から計算すると、1分子あたりに含まれるカチオン性高分子のカチオン性基はアニオン性高分子の6倍程度となる。後述するが、両者の鎖長と電荷密度に差をつけていることが、シェアシックニングを起こすメカニズムにとって非常に大切な点であると考えられる。

合成したカチオン性とアニオン性高分子を1:4の割合で水に溶解し、全体として0.1%の水溶液とする。試料は、水溶液を調製してからスターラで800回転/分、10分間攪拌する。測定は、最初に調製してから1週間毎に最大で5週間まで放置した試料について行う。

### 2.2 粘弾性測定

動的粘弾性測定装置を使用して、複素粘度( $\eta^*$ )の時間変化を測定する。装置は、TA Instruments社製ARESを用いる。測定治具は直径40mmのパラレルプレートを使用し、プレート間隔(Gap)は約3mm、測定温度は30°Cとする。本研究では、 $\omega$ は10[Hz]で固定とし、 $\gamma$ を様々に変えて測定を行う。

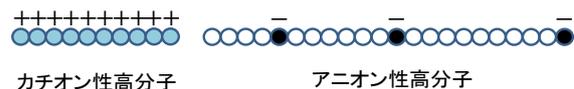


図3 カチオン性高分子とアニオン性高分子の模式図  
カチオン性高分子はカチオン性基を持つモノマーのみであるのに対して、アニオン性高分子はアニオン性基をもつモノマー（黒丸）とノニオン性基（白丸）のモノマーがランダムに結合している。

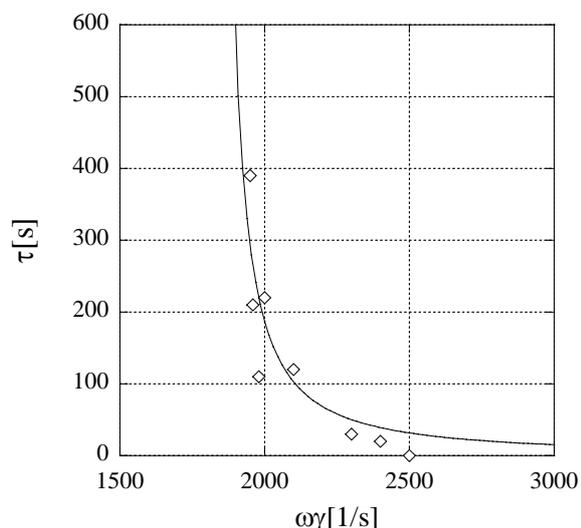


図4 調製後3週間放置した試料の $\tau$ と $\omega\gamma$ との関係  
実線は(1)式でフィットした結果である。

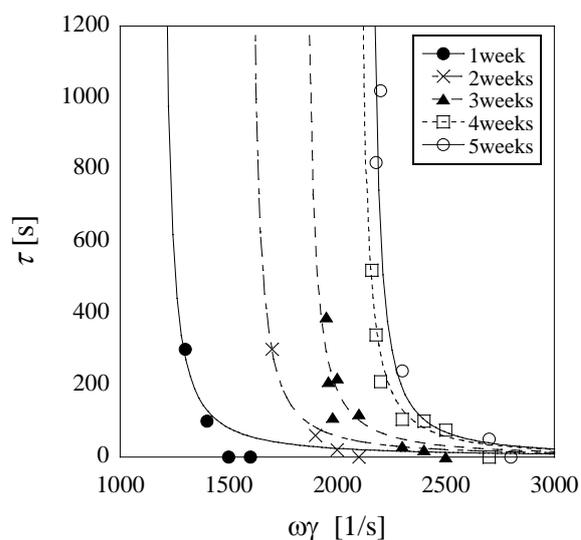


図5 攪拌してからの放置時間依存性

### 3 結果

#### 3.1 歪量依存性

図4に、調製してから3週間後の試料について、 $\gamma$ を様々に変えて測定した時の $\tau$ の変化を示す。横軸は、せん断速度の次元をもつ $\omega\gamma$ をとった。 $\omega\gamma > 2500$ では、測定の開始直後から粘度上昇が始まる( $\tau \sim 0$ )。  $\tau$ は、 $\omega\gamma < 2500$ となると急激に増加し、 $\omega\gamma$ のある点で発散しているように見える。そこで、次式によって $\tau$ をフィットした。

$$\tau = \frac{A}{(\omega\gamma - \dot{\gamma}_c)^\beta} \quad (1)$$

(1)式の定数項 $A$ と指数 $\beta$ は、実験結果と合うようにそれぞれ  $1.5 \times 10^5$ と  $1.4$  に選んだ。しかしながら、これらの値が最適かどうかは実験データの点数が少なくばらつきも大きい分分からない。

$\dot{\gamma}_c$ は、粘度上昇を起こすために必要な最小のせん断速度と考えられ、ここでは臨界せん断速度と呼ぶことにする。

#### 3.2 試料放置時間による依存性

次に、試料の作製後に、放置する時間によって臨界せん断速度がどのように変わるかを調べる。図5に初期試料を調製してから1週間、2週間、3週間、4週間、5週間後における $\tau$ の $\omega\gamma$ 依存性を示す。時間が経つにつれて、 $\dot{\gamma}_c$ の値が大きくなるのが分かる。

表1に、(1)式でフィットした $\dot{\gamma}_c$ の最適値を放置時間毎に示す。 $A$ と $\beta$ は、全て  $1.5 \times 10^5$ と  $1.4$  とした。図6に、 $\dot{\gamma}_c$ を放置時間毎にプロットする。 $\dot{\gamma}_c$ は、約5週間放置するとほぼ一定の値(約  $2100 [1/s]$ )に落ち着くことが分かる。

表1  $\dot{\gamma}_c$ 値の放置時間による変化

[1/s]	1week	2weeks	3weeks	4weeks	5weeks
$\dot{\gamma}_c \times 10^3$	1.17	1.58	1.83	2.08	2.13
	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$

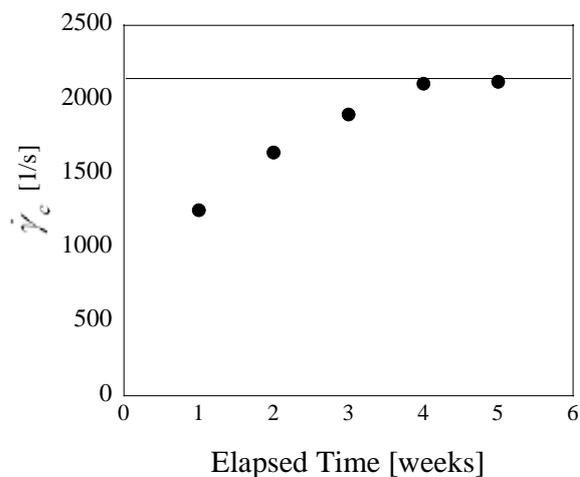


図6 臨界せん断速度の放置時間依存性

## 4 まとめと考察

イオン性高分子混合溶液のダイラタンシー特性を把握する為、動的粘弾性測定を行った。この結果、シェアシックニングを起こすまでの待ち時間 $\tau$ は、せん断速度に相当する $\omega\lambda$ に敏感に依存し、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ 以下では発散する、つまり粘度上昇を起こさないことが分かった。 $\dot{\gamma}_c$ は、試料調製後の放置時間によって変化し、5週間程度経つとほぼ変わらなくなった。

シェアシックニングを起こすメカニズムについて、我々は次のようなことを考えている。水溶液中では、カチオン性高分子は、全てのモノマーがプラスに帯電しているために、自己の静電反発によって剛直な高分子として振る舞うことが期待される。一方、アニオン性高分子はマイナスと中性のモノマーがランダムに繋がっているために、自己反発力は弱く、柔軟なコイル状態に近いと考えられる。

せん断がないときには、電荷密度や溶液中の両高分子の比率から考えて、カチオン性高分子1分子当たり数分子（おそらく電荷的に安定な3から4分子）のアニオン性高分子がコイル状態で会合していると思われる。会合した分子は希薄条件で存在しているために、他の会合分子との絡み合いはほとんどない。従って、水溶液は水に近い低粘度状態となっていると考えられる（図7上図参照）。

せん断を加えると、柔軟なアニオン性高分子は引き延ばされる。一方、カチオン性高分子は剛直で鎖長も短いため、せん断がかかっても変形しない。このため、元の会合状態は壊され、カチオン性高分子1分子に対して1から2分子程度の引き延ばされたアニオン性高分子が会合するようになる。この結果、カチオン性高分子は一種の架橋材のように働き、見かけの鎖長が延長され絡み合いが生じる（図7下左図）あるいは一時的なネットワーク構造が形成される（図7下右図）ことによって、粘度上昇が起こる。

せん断力が無くなると、アニオン性高分子はエントロピー的に安定なコイル状態に戻ろうとする。よって、架橋点は、熱揺らぎによって有限の時間で切れ、イオン性高分子は元の電荷的に安定な会合状態に戻る。

ここで重要なことは、両イオン性高分子の電荷密度と鎖長が異なることである。両者とも全てのモノマーが帯電していると、静電相互作用によって多数の高分子が容易に会合して沈澱してしまうことが実験によって確認されている。逆に、両者とも中性モノマーを含むランダム共重合体とすると、せん断がかかった時の架橋を担う剛直な高分子がないため、ネットワークを形成することが出来ずにシェアシックニングを起こさない。つまり、剛直性を持つ高分

子と柔軟性を持つ高分子の共同現象によって、ダイラタント流体となると考えられる。

以上の推察は、粘度上昇を起こすために必要な待ち時間があることや臨界せん断速度の存在とも整合している。即ち、待ち時間 $\tau$ は会合状態の組み換えを起こすのに必要な時間であり、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ は会合状態を壊すあるいはアニオン性高分子を引き延ばすために必要な最低のせん断速度と解釈することができる。

このことを実験的に確認するには、せん断をかけた状態で光散乱などの測定を行えば良いが、特殊な装置が必要となるため、今後の検討課題である。

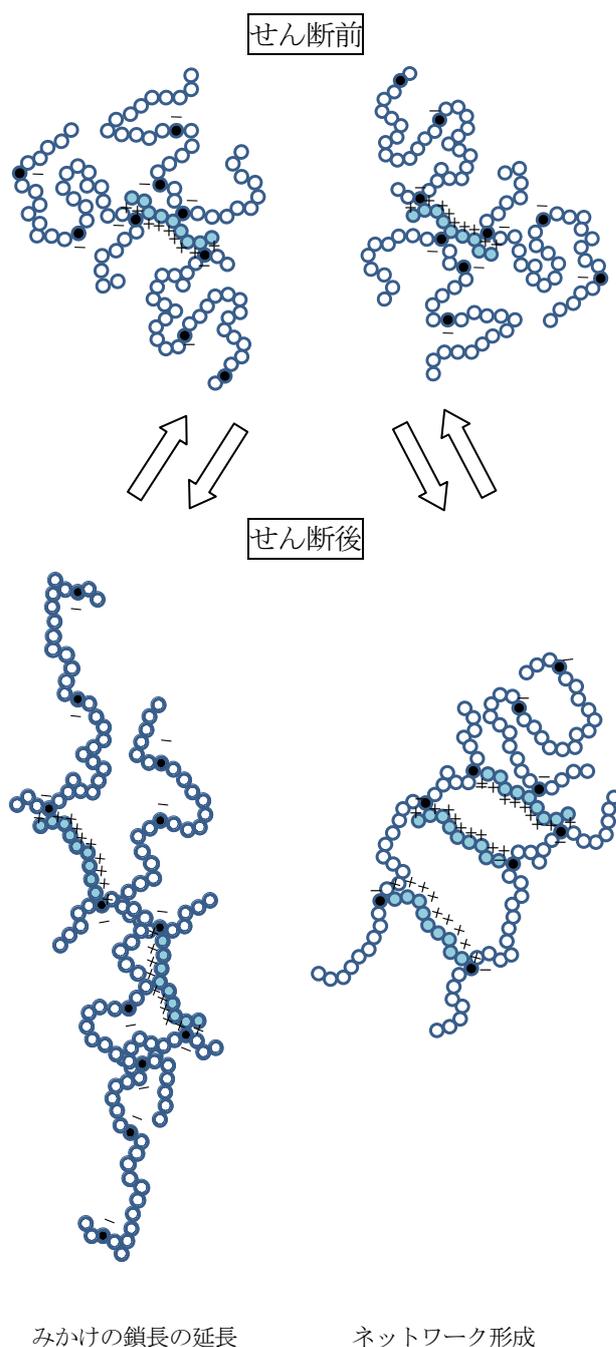


図7 シェアシックニングを起こすメカニズムの予想図

## 文献

- 1) N. J. Wagner and J. F. Brady; *Physics Today*, 62 (10), 27(2009).
- 2) O. Reynolds; *Phil. Mag.*, **20**,469(1885).
- 3) M. E. Cates, M. D. Haw and C. B. Holmes; *J. Phys. : Condens. Matter*, **17**, S2517(2005).
- 4) I.Kaneda, T. Koga and F. Tanaka; *Prog. Coll.Polym. Sci.*, 136, 39 (2009).
- 5) 特開 2010-18660 ダイラタンシー性を誘起する水溶性ブロック状共重合体及びダイラタンシー性組成物.
- 6) 特開 2010-95636 水溶性イオン性高分子混合物からなるダイラタンシー性組成物.
- 7) 本多, 武田; 平成 21 年度ものづくり技術交流会要旨集,98 (2009).
- 8) 津留崎, 本多, 若月; 田中豊一記念シンポジウム要旨集,5 (2010).

## Study on Dilatant Properties of Aqueous Ionic Polymer Solution

Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI, Go HONDA and Shogo WAKATSUKI

Recently, we have reported that dilute solutions of ionic polymer mixtures in water show remarkable viscous increase by shear stress, shear thickening. The mixture consists of anionic and cationic polymers where the ionic group density and the polymer length of the anionic polymers are lower and longer than those of the cationic polymers, respectively. Interestingly, the apparent viscosity of the polymer solution is transient, i.e., while we measure the viscosity at a constant shear rate, it suddenly increases at an induction time  $\tau$ . Moreover, there exists a critical shear rate  $\dot{\gamma}_c$  to induce the shear thickening. In this paper, we precisely investigated  $\tau$  by the viscoelastic measurement under changing the strain  $\gamma$  at a constant frequency  $\omega$  ( $=10$  [Hz]). As a result, we found that  $\tau$  diverges at a specific value of  $\gamma\omega$ ,  $\gamma_c$ . The value of  $\dot{\gamma}_c$  depends on elapsed time from when the sample of the polymer solution was prepared, and is shifted from 1000 [1/s] of an initial sample to 2100 [1/s] of 5 weeks later the sample. This means that the ionic polymers need a long time to reach the most stable state in water.

# オゾン曝気によるECベースレジスト剥離剤の再生処理

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 奥田 徹也  
藤井 寿  
良知 健  
企画部 研究開発連携室 上元 好仁  
野村マイクロ・サイエンス㈱ 大坪 博文

低環境負荷の炭酸エチレン系材料を、フォトレジスト用ノボラック樹脂の剥離剤として使用し、溶解したレジストをオゾンで分解して溶剤のリサイクル性能を検討した。レジストは実用的なオゾン曝気時間で分解し、剥離剤は高いオゾン耐性を示した。主な副生成物は微量の低分子のカルボン酸類で、リサイクルが可能であることが示された。

キーワード：フォトレジスト、ノボラック樹脂、リサイクル、オゾン、炭酸エチレン、NMR

## 1 はじめに

ノボラック樹脂は、代表的なポジ型フォトレジストとして液晶パネル製造などで使用されている。従来は、残ったレジストを剥離除去する際に、モノエタノールアミンやジメチルスルホキシドなどが溶剤として用いられてきた。一方我々は、炭酸エチレン（以下、EC）がレジストの良溶媒で、水とも相溶性が高く、従来の溶剤に比べて低引火性で毒性が低い低環境負荷の材料であることに加えて、オゾンによる酸化分解に対して高い耐性を示すことに着目した。そこで、ECを剥離剤として使用後、オゾンで溶解したレジストを分解してECをリサイクルする可能性について材料化学的な観点から研究してきた<sup>1)</sup>。

その結果、リサイクルが有望であることが判明したが、ECの融点は約36°Cで室温では固体であるために、ハンドリングに難点がある。そこで今回新たに、ECに添加剤を混合することにより、室温で液体のレジスト剥離剤を開発した。本研究では、この新規溶剤がEC単独の溶剤と同様にリサイクル可能な低環境負荷の溶剤として利用できるか、核磁気共鳴(NMR)による化学分析から検討した。

## 2 実験

NMR分析に使用した溶液は4種類で、表1の通りである。ベース溶剤はすべてECで、添加剤およびレジストの有無が異なる。レジスト溶液(③・④)のレジスト濃度は0.5wt%である。

上記の溶液に、オゾン曝気時間として0, 3.5, 11, 22, 33, 44分の、6段階の曝気を行ったものをNMR測定試料とした。試料を重アセトン溶媒で約5倍に希釈して、核磁気共鳴装置JNM-400A(日本電子製)を用いてNMR測定を行

った。共鳴周波数400MHz、測定核種<sup>1</sup>H、測定温度23°Cで、テトラメチルシランを化学シフト基準とした。

表1 NMR測定試料の組成

	ベース溶剤	添加剤	レジスト(wt%)
溶液①	EC	×	0
溶液②	EC	○	0
溶液③	EC	×	0.5
溶液④	EC	○	0.5

## 3 結果および考察

分析の結果、すべての溶液において、ECおよび添加剤のNMRピーク強度は誤差の範囲内で変化がなく、分解量をNMRから定量することはできなかった。すなわち、ECのみならず、添加剤も実用的なオゾン曝気時間では、優れたオゾン耐性を示すことがわかった。

また、ノボラック樹脂のベンゼン環に結合したプロトンのブロードなピークにより、レジストの分解の様子もNMRで同時に追跡することができる。その結果、すべてのレジスト溶液(③・④)で、オゾン曝気時間が22分の段階でレジストのピークが消失した。

しかしながら、微量なオゾン分解物質は生成し、酢酸およびギ酸のピーク強度がオゾン曝気時間とともに増加した。この他にも微量な分解生成物のピークがいくつか観測されたが、酢酸やギ酸に比べれば少量であることから、本報告では省略する。

図1に、オゾン曝気時間に対する酢酸およびギ酸の生成量の関係を示す。酢酸は、ECのみの系(溶液①)では全

く存在していない。すなわち酢酸は、メチル基を持たない EC から生成せず、メチル基を有する添加剤 とレジストから生成する。また、添加剤がある系（溶液②・④）は、ない系（溶液③）に比べて酢酸の生成量が増加傾向にある。一方、ギ酸の生成量は、各試料で大きな差はない。よって、ギ酸は EC とレジストからの生成が主で、添加剤からの生成による寄与は小さいと考えられる。

また、レジストの有無がカルボン酸（酢酸とギ酸）の生成に与える影響としては、まずレジストがない場合（溶液①・②）、オゾン曝気時間にほぼ比例してカルボン酸が増加している。これに対して、レジストがある場合（溶液③・④）、オゾン曝気時間が短い段階ではカルボン酸の生成量はやや小さく、曝気時間の増加に伴い生成が加速する傾向にある。このことは、レジストが高分子であって、低分子カルボン酸まで分解されるまで多段階を経て時間がかかるためと考えられる。また同時に、曝気したオゾンがレ

ジストの分解に消費されるので、EC および添加剤のオゾン分解はやや抑えられるという好ましい傾向を示唆している。

## 4 まとめ

EC と同様に、添加剤も優れたオゾン耐性を示したことから、今回開発した新規のレジスト剥離剤の、オゾンによるリサイクルが可能であることがわかった。新規溶剤中のレジストの分解とオゾン曝気時間との関係も EC 単独の場合と変わらず、副生成物の酢酸の量がやや増加することを除けば、常温で液体であることの長所は大きく、有望であると考えられる。

## 文献

- 1) 藤井, 上元, 太田, 柳 ; 神奈川県産業技術センター研究報告, 14, 1 (2008).

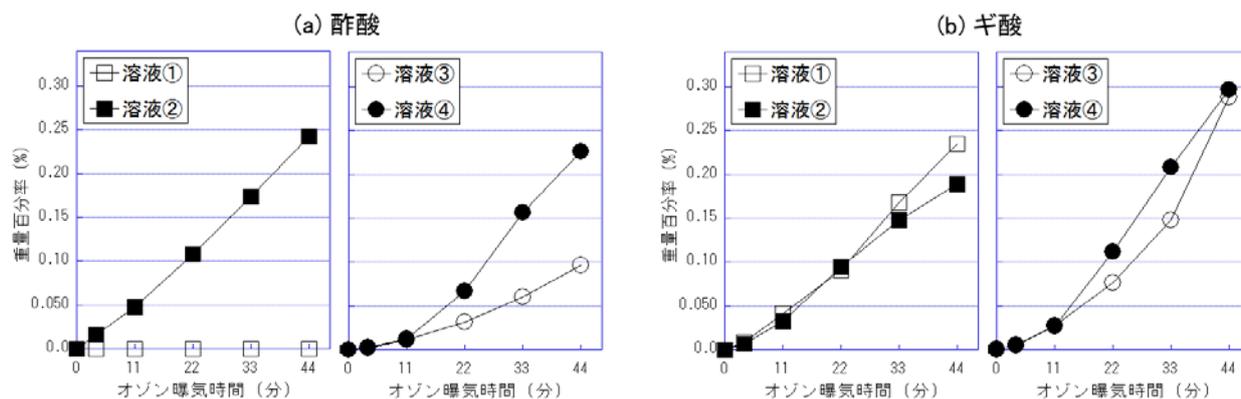


図1 生成したカルボン酸のオゾン曝気時間との関係 (a) 酢酸, (b) ギ酸

# ものづくりを通じた人材育成プログラムの開発 第1報

## ーレプリカ製作を通じた技術力向上ー

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏  
小野 洋介  
材料物性チーム 吉田 健太郎  
堀内 崇弘  
中村 紀夫  
解析評価チーム 本泉 佑  
機械計測チーム 藤谷 明倫  
ナノ材料チーム 良知 健

ものづくりを通して若手研究者の技術習得と業務連携能力の向上を図ることを目的とした人材育成プログラムを開発した。本プログラムは、ラジコン用エンジン部品製作を通じた2年計画の人材育成プログラムから成り、1年目の活動を実施した結果を中間報告する。ものづくりに関係する技術を講習会という形で学びながら、その技術を駆使して部品製作を実践することにより、技術の理解がより深まるとともに、ものづくりの難しさを体感できるプログラムであることを確認した。

キーワード：人材育成，ものづくり，ラジコン用エンジン，コネクティングロッド，ピストン

## 1 はじめに

当センターの使命である県内中小企業の技術支援を遂行する上で、より高い満足度を得るためには、自身の専門分野の知識習得や関連分野との連携体制を構築することが必要である。しかし、専門分野以外の技術分野に触れる機会が少なく、特に実際のものづくりを体験する機会がほとんどないことが課題である。そこで本研究では、ものづくりを通して若手研究者の技術力向上、技術支援のための知識習得および業務連携体制の構築を図ることを狙った人材育成プログラムの開発を行った。育成の対象となる若手職員8名が自らプログラムを立案し、実践することにより、問題点の抽出とその改善を行い、最終的に人材育成プログラムの一提案としてまとめる計画である。

図1に、開発したプログラムの概要を示す。実施期間は平成22～23年度の2年間とした。ものづくりの対象としてラジコン用エンジン部品を選定し、製作を行った。また、知識習得のための講習会を立案し、定期的に開催した。本報では平成22年度に行った講習会とエンジン部品のレプリカ製作について概要を述べる。

## 2 講習会

講習会はものづくりに必要な技術を中心に科目を選定し、

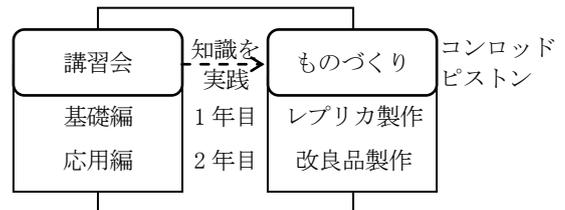


図1 開発した人材育成プログラムの概要

表1 実施した講習会の内容

日程	1時限目	2時限目
4月	エンジン	金属材料
5月	設計製図（CAD）	
6月	形状測定	
7月	切削加工	鋳造
8月	材料力学	硬さ試験
9月	表面観察・分析1	
10月	表面分析2	
11月	組織観察	
12月	X線透過像観察	
1月	トライボ試験	摩耗試験
2月	音響・振動	（レプリカ走行会）
3月	情報交換会	

ものづくりの進捗に合わせて順序を決定した。表1に、実施した講習会の内容を示す。講習会を通して知識や装置の操作方法を習得し、ものづくりに実践した。また、本プログラムの参加者は1回以上講師を行い、自身の専門分野を再勉強する工夫も取り入れた。

## 3 ものづくり

### 3.1 概要

ものづくりの対象部品として、多くの技術要素を持つラジコン用エンジン部品のコンロッドとピストンを選定した。参加者をコンロッドチームとピストンチームに分け、チームごとに進め方や役割分担を決めて実施した。1年目はレプリカを製作し、2年目に製品より性能の優れた改良品を製作することを目標とした。以下に、それぞれの部品のレプリカ製作の内容を述べる。

### 3.2 コンロッドレプリカ製作

コンロッドチームでは、レプリカ製作に詳しいリーダーを主体として各自テーマ毎に分業する方式で進めた。まず、実製品について、EPMA等の元素分析や3次元測定機による精密な形状測定を行い、レプリカの材質と形状を決定した。その後、3D-CADによる図面および加工プログラムを作成し、レプリカの製作を行った(図2参照)。

加工位置の設定や軸受の嵌め込み不良のため、加工が成功したレプリカは10個中5個と歩留まりが低くなった。また、製作したレプリカは、製品と比較して寸法・真円度・表面粗さが多少異なっていた。しかし、重量および機械的特性は同等となっており、加工方法に課題が残るものの、製品に限りなく近いレプリカを製作するという1年目の目標は達成した。また、1年目のレプリカ製作を通して、個々人の技術力の向上、ならびに当センターの設備で充分なものづくりが実現可能であることを確認した。

これら1年目の成果を踏まえ、2年目は、引張強度を維持したままの軽量化(10%減)、軸受部の低摩擦化(摩擦係数0.05以下)を目標として設定し、レプリカ製作での経験や講習会で得た技術を活用して改良品の製作を行う。

### 3.3 ピストンレプリカ製作

ピストンチームは、できるだけ全ての作業に全員参加する方針で製作を行った。はじめに、ピストン製品の精密測定結果から3D-CADを使ってレプリカ製作用の図面を作成した。また、EPMA等による元素分析と組織観察から製品の材質をアルミニウム合金AC9Bと特定し、レプリカの製造方法を鋳造に決定した。

レプリカ製作は、型製作→鋳造→熱処理→仕上げ加工の順で行った。型材料にはカーボンを用い、NCルータで加工した。製作した型を用いて鋳造を行い、その後熱処理を行った。仕上げ加工はマシニングセンタを用いて行った。製作したレプリカと製品を図3に示す。

面粗さと形状の測定結果では、側面の粗さと真円度が製品より劣る結果となり、次年度の改良品製作に向け加工方法の改善が課題として残った。レプリカの金属組織観察を行ったところ、製品に比べて大きな巣が多いなどの違いが



図2 コンロッドレプリカの加工の様子



図3 製作したピストンレプリカと製品



図4 走行会の様子

あったが、概ね製品に近い金属組織となっていた。初めてのものづくりとしてはピストン製品にほぼ近いものができ、1年目の目標はほぼ達成された。

レプリカ製作を通してメンバー全員が初めて体験する鋳造や熱処理を行うことができ、ものづくりの難しさを知る良い機会を持つことができた。2年目は、製品と同等の強度、加工精度を保ちつつ、軽量化(15%減)、低摩擦化(摩擦係数0.035以下)を達成した改良品の製作を行う。

### 3.4 走行会

製作したコンロッドとピストンをラジコンに搭載し、試走を行った。走行会の様子を図4に示す。その結果、無事30分程度の走行を実施することができた。

## 4 おわりに

ラジコン用エンジン部品製作を通じた人材育成プログラムを開発し、1年目のレプリカ製作を実施した。講習会でものづくりに関係する技術を学びながら、その技術を駆使して部品製作を実践することで、技術の理解がより深まることにもものづくりの難しさを体感することができた。今後2年目の改良品製作を実施し、人材育成プログラムとしてまとめる。



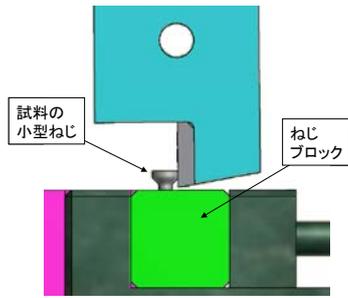


図2 ねじブロックと小型ねじの取り付け状態

試料の小型ねじは専用のねじブロック（図2参照）に取り付けて、下部のバイスに固定する。ハンマを振り下ろして、ねじの頭部を打撃して衝撃破壊する。破壊に使われた吸収エネルギーは、角度読み取り盤で振り上がり角度 $\theta$ を讀んで次式より算出する。

$$U=WR(\cos\theta - \cos 135^\circ) - P_\theta$$

ここで、 $W$ はハンマの重量、 $R$ はハンマの回転中心から重心までの長さ、 $P_\theta$ はハンマの運動に伴う粘性摩擦によって消費されるエネルギーを補正する量である。これらの量は、ハンマに取り付ける調整用の重りの重さによって変化する。 $P_\theta$ は、予め空振りの試験をした結果をJISB7722(1999)で定める補正式に代入して求める。

ねじブロックには雌ねじが加工してあり、試料の小型ねじはそこに一旦締め付けた後に一回転戻して取り付け完了とした。こうすることによって、ねじの首に最も近い谷（1番目の谷）がブロック表面に現れ、試験時には応力集中源として働く。

### 3 実証試験とその結果

本試験では、1番目の谷を応力集中源とすることにしたが、まず、この妥当性を検討した。ねじブロックに試料を取り付ける時の戻し量を一回転及び二回転として、応力集中源をそれぞれ1番目の谷及び2番目の谷とした場合の比較実験を行った。M2.5（合金鋼製）のねじを用いて、それぞれ30本ずつ試験を行った。その結果、それぞれ応力集中源である1番目の谷及び2番目の谷で破壊したが、前者の吸収エネルギー（平均値：2.3J）が後者のそれ（平均値：3.4J）に比べて明らかに小さな値であった。また、破面を微視的に見ると、1番目の谷を応力集中源とした場合の破面はほとんどがディンプルであったのに対し、2番目の谷を応力集中源とした場合は、せん断破壊が50%以上を占めるより延性的な破面であった。小型ねじは引き延ばした線材を使って作るため、頭部から離れた所ではファイバーフロー（鍛流線）が軸方向に揃っており、これと垂直方向の衝撃に対して強じんである。一方、ねじの頭は線材の端部を軸方向に圧縮して作るため、首付近のファイバー

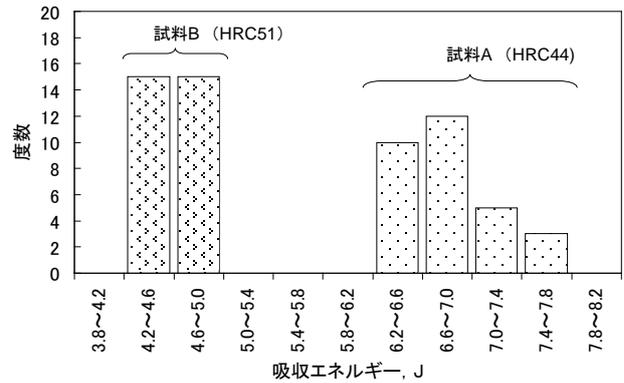
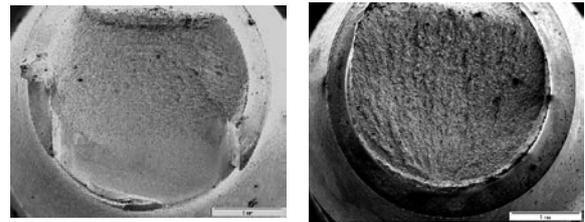


図3 熱処理の異なる2種類のねじ(M4)の衝撃試験の結果



(a)試料Aの破面 (b)試料Bの破面  
図4 衝撃破壊したねじ(M4)のSEM観察の結果

フローは曲がっている。このため、潜在的にもろい領域があり、応力集中源がこれに接近していれば、そこを通る低吸収エネルギーの破壊が起こる（即ち、低じん性となる）と考えられる。ねじのじん性値は弱部で評価すべきであり、即ち、1番目の谷を応力集中源とする方が妥当である。

次に試験機の性能に注目した実験として、熱処理が異なる2種類の合金鋼製のねじ（M4、試料A及びBと称す）をそれぞれ30本ずつ準備して衝撃試験を行った。その結果（図3）、硬い試料B（硬度：HRC51）のじん性が比較的に柔らかい試料A（硬度：HRC44）のじん性より明らかに低いことを示しており、両者の差を明確に判別できることが分かる。また、破面を観察した結果、試料Aは延性破面（図4(a)）であり、試料Bは低じん性特有のぜい性破面（図4(b)）であった。即ち、本試験装置のハンマ速度と谷部の応力集中度は、ねじのじん性が低いときに室温でぜい性破壊を誘起するのに十分な大きさであることが確かめられた。なお、じん性は静的な強度等に比べて構造敏感な特性であり、その値はある程度分布するので（図3）、統計的な数（30本以上）の試験が必要と考える。

### 4 まとめ

小型ねじのじん性を評価するために専用の衝撃試験機を試作し、試験機の性能とこれを用いた衝撃試験法の妥当性を検討した。その結果より、試作した専用衝撃試験機を用い、ねじの首に最も近い谷を応力集中源として衝撃破壊する方法を小型ねじのじん性評価法として提案した。

# シリコン結晶中の置換型炭素の非調和振動と第二高調波吸収

機械・材料技術部 小野 春彦

多結晶シリコン太陽電池の性能向上のためには、軽元素不純物の評価・制御が重要である。多結晶シリコンの赤外吸収スペクトル中に現れる  $1206\text{ cm}^{-1}$  のピークを詳細に調べ、その起因を検討した結果、従来のB-N複合体モデルでは説明できないことがわかった。この吸収ピークは、置換型炭素による局在振動モードの第二高調波吸収であり、格子振動の非調和ポテンシャルが関係している。今後、結晶の熱膨張や応力などの局所的な非対称性の評価技術として応用できる可能性がある。

キーワード：太陽電池，多結晶，シリコン，軽元素不純物，赤外吸収，炭素，格子振動，熱膨張

## 1 はじめに

多結晶シリコン(mc-Si)太陽電池の変換効率向上のためには、結晶中の軽元素を制御することが重要である。これらは、結晶成長途中やセル製造プロセス中に混入し、互いに相互作用してセル性能に影響を及ぼしていることが、最近明らかになってきた。

フーリエ変換赤外分光(FTIR)を用いた赤外吸収法はmc-Si中の軽元素評価技術として有力で、酸素、炭素、窒素、およびそれらの析出物を検出してその挙動を調べるために広く使われている<sup>[1]</sup>。さらにNN-O,C-Oのような複合体なども検出可能である。Yangら<sup>[2]</sup>は、mc-Si中に  $1206\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークを発見し、B-N複合体であるとした。これが真実ならこのピークはBとNの挙動を調べるのに非常に有効である。そこで、本研究では、このピークについて詳細に調べ、その起源を検討した結果、B-N複合体ではなく、置換型炭素による局在振動モードの第二高調波吸収<sup>[3]</sup>であるという結論に至った<sup>[4]</sup>。

本報告では、この第二高調波吸収の出現には、格子振動の非調和ポテンシャルが関わっており、結晶の熱膨張にも関連する重要な意味があることを述べる。

## 2 実験方法

不純物濃度の異なるいろいろな単結晶および多結晶シリコンを準備し、FTIRにより軽元素不純物による赤外吸収スペクトルとともに、 $1206\text{ cm}^{-1}$ ピークを測定した。

用いた結晶は、まず、窒化珪素を離型材に用いた p 型 (B ドープ) および n 型 (P ドープ) のキャスト成長 mc-

Si, 次に、るつぼ (離型材) を用いないアーク溶解 mc-Si, さらに、窒素や炭素の濃度が異なる CZ-Si 単結晶ウエーハなどである。

FTIR測定は、Bruker IFS-113vを用いて室温で行った。DTGS検出器とGe/KBrビームスプリッターを用い、波数分解能は2または  $4\text{ cm}^{-1}$  で測定した。試料は厚さ1.00または2.00 mmの両面鏡面に仕上げ、参照試料として同じ厚さの高純度FZ-Si (またはCZ-Si) を用いた。

## 3 実験結果

図1はn型mc-Siで得られた赤外吸収スペクトルの一例である。置換型炭素Cs ( $605\text{ cm}^{-1}$ ) と格子間酸素Oi ( $1107\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収ピークが顕著である。スペクトルを拡大すると、NNおよびNNOのピーク群 ( $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) と共に  $1206\text{ cm}^{-1}$  ピークが観測される。

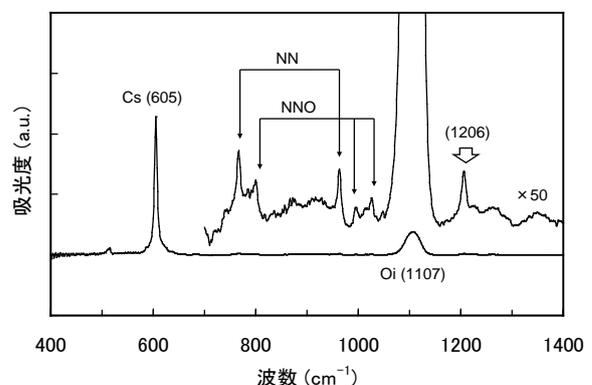


図1 多結晶シリコンの赤外吸収スペクトル

表 I 軽元素(B,C,N,O)の有無と 1206 cm<sup>-1</sup>ピークの出現  
○は不純物として混入, ×は検出限界以下

B	C	N	O	1206-peak	remarks
○	○	○	○	○	p-type mc-Si [2]
×	○	○	○	○	n-type mc-Si
○	○	×	×	○	arc-processed
○	×	○	○	×	p-type CZ-Si
×	×	○	○	×	n-type CZ-Si

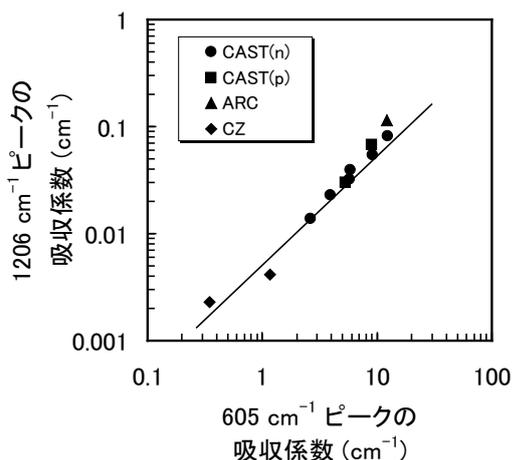


図 2 1206 cm<sup>-1</sup>ピーク強度と、置換型炭素の局在振動モード主ピーク強度との関係

表 I は、種々の結晶について各ピークの有無を調べた結果をまとめたものである。これらの結果から、1206 cm<sup>-1</sup>ピークの出現はCの有無のみと連動しており、

- 1) B がなくても C が多ければ出ること
- 2) N がなくても C が多ければ出ること
- 3) N と B があっても C が少なければ出ないこと

が明らかで、B-N 複合体ではないことが証明される。

さらに、これらの全ての結晶について 605 cm<sup>-1</sup>ピークと 1206 cm<sup>-1</sup>ピークの強度をプロットすると、図 2 に示すように比例関係にあることがわかった。この結果は、1206 cm<sup>-1</sup>ピークが置換型炭素による局在振動モード(605 cm<sup>-1</sup>)の第二高調波吸収であることを決定的にしている。

## 4 考察

### 4. 1 非調和振動による第二高調波吸収

一般に軽元素の赤外吸収は、不純物原子の局在振動によるものである。もっとも単純には調和振動子で近似されるが、実際の結晶では、非調和項を含んでいる。それぞれの結晶の非調和項はたいへん複雑であり、これを正確に理解することは理論的にも、実験的にも困難であるため、通常は調和振動に対する摂動計算を行う<sup>[5]</sup>。

シリコン結晶中の炭素は固溶限界まで置換位置に入り、

Td対称性を持つ。この非対称性の存在故に、605 cm<sup>-1</sup>の局在振動モードは、調和振動からはずれた高次のポテンシャル項を持ち、第二高調波吸収が許容される。

### 4. 2 結晶の熱膨張

一方、種々の結晶物性、たとえば熱膨張係数は原子振動の非調和項によるものであることが知られている。

固体の体積熱膨張係数  $\alpha$  は、圧縮率を  $\kappa$ 、定積比熱を  $C_v$  として、次のように表される。

$$\alpha = \kappa \gamma C_v \quad (1)$$

ただし、

$$\gamma = -\partial \ln(\omega) / \partial \ln(V) \quad (2)$$

$\gamma$  はグリュナイゼン定数で、格子振動の非調和性由来する定数である。もし、格子振動が完全に調和的なら  $\gamma = 0$  で、熱膨張は起こらない。

このように、Si 中の C による第二高調波吸収が出現する理由と、Si 結晶の熱膨張が出現する理由が、どちらも原子振動の非調和項という同じ物理量で結びついている。

以上のことから、今日、LSI や太陽電池を中心とした半導体デバイスの主要材料として、様々な用途に使われている Si 結晶において第二高調波を正確に観測することは、Si 結晶の持つ種々の物性（たとえば熱膨張率）を理論的かつ定量的に説明する上で、極めて重要な意味を持つに違いない。

## 5 まとめ

本報告ではmc-Si中に現れる 1206 cm<sup>-1</sup>ピークの起源が、605 cm<sup>-1</sup>の置換型炭素による局在振動モードの第二高調波吸収であるということを示した。本研究の成果は、正しい評価技術の指針を提示すると共に、この吸収ピークを詳細に調べることで、熱膨張や応力などの局所的な非対称性の評価に応用できる可能性を示唆している。

### 【謝辞】

非調和振動モードに関する理論的助言を頂いた新潟大学の金田寛教授に感謝します。結晶を提供いただいた兵庫県立大学の新船浩二准教授と産技センター技師の良知健博士、測定を手伝ってくれた明治大学の石塚、楠木両君に感謝します。

### 【参考文献】

- [1] H.Ono et al., Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 110202.
- [2] D. Yang et al., Physica B **344** (2004) 1.
- [3] R. C. Newman, Advances in Physics, **18** (1969) 545.
- [4] H. Ono and H. Y-Kaneta, Appl. Phys. Express, **4** (2011) 051401.
- [5] R. J. Elliott et al., Proc. Roy. Soc. Lond. **289** (1965) 1.

# マクロ組織観察と金属組織観察およびX線CTの比較による

## 鋳造アルミニウム部品の欠陥評価

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村 紀夫  
解析評価チーム 増田 信次

本研究では鋳造アルミニウム部品の内部欠陥を評価するため、マクロ組織観察と金属組織観察およびX線CTを比較した。マクロ組織観察は特定の切断面での評価に適しており、数100 $\mu\text{m}$ 程度の欠陥が評価できる。さらに倍率を上げられる金属組織観察は数 $\mu\text{m}$ 以下の欠陥も評価が可能である。一方、当センターで保有するX線CTは10mm厚さの試料の場合0.2~0.3mmの欠陥を検出できる。つまりX線CTの検出限界は厚さに依存し、厚みの2~3%程度の大きさの欠陥を非破壊で評価することが可能である。従って、検出限界以下の小さな欠陥の評価が必要な場合にはX線CTだけでは無く、マクロ組織観察や金属組織観察と合わせて評価することが必要である。

キーワード：鋳造アルミニウム、マクロ組織観察、金属組織観察、X線CT、内部欠陥

## 1 はじめに

鋳造アルミニウム部品には鋳造時に引け巣やガスの巻き込みおよび溶解ガスの発生により導入されたポロシティ等の内部欠陥が存在し、その欠陥の大きさや量により機械的性質が低下するため、品質管理のために内部欠陥を評価することは非常に重要である。当センターでは鋳造アルミニウム部品の内部欠陥を評価する場合には、破壊検査であるマクロ組織観察および金属組織観察と非破壊検査であるX線CT (Computer Tomography) を行っている。マクロ組織観察や金属組織観察では切断や研磨等の前処理が必要である。一方、X線CTの場合は非破壊で検査できるが、装置の構成上により測定物の大きさや重量の制約、ならびにX線透過量の差による検出限界が存在する。このようにどちらの評価方法にも長所と短所があり、評価の際には適正な適用範囲を明確にする必要がある。

そこで本研究では、鋳造アルミニウム部品の内部欠陥の評価において、マクロ組織観察と金属組織観察およびX線CTを比較することで適用範囲を明らかと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

供試材として鋳造アルミニウム合金製のディーゼルエンジン用ピストン (外径 $\phi$ 100) を用いた。合金素材は

AC8A-T6である。このピストンの最も内部欠陥が発生するピンボス部をファインカッターにて30mm角に切り出し試験片とした。また、X線CT装置 (株ユニファイトシステム, XVA-160) の検出限界を明らかとするため、展伸用アルミニウム合金A2024-T4の $\phi$ 10丸棒を用い、半分に切断した後、切断面に $\phi$ 0.2のドリルにより様々な深さに穴加工し、再び切断面を合わせることで体積の異なる穴を人工欠陥として導入した。

### 2.2 マクロ組織、金属組織およびX線CT撮影条件

試験片を湿式研磨およびバフ研磨により鏡面にしたのち、マクロ組織は光学式実体顕微鏡、金属組織は光学式金属顕微鏡にて写真撮影を行った。

X線CT撮影の条件は管電圧40kV、管電流30mAとし、円周方向に1°毎に360°撮影を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 マクロ組織観察と金属組織観察およびX線CTの比較

図1にピンボス部断面のマクロ組織写真を、図2に金属組織写真を示す。全体を撮影したマクロ組織写真からは1mm程度までの欠陥が判別できる。マクロ組織観察では広い視野での欠陥の評価を目的としているため低倍率 (2倍弱) で撮影しているが、最大で150倍程度まで拡大が可能である。用意した試験片をそのまま用いて金属組織観察を

行った。その結果、100倍で撮影した金属組織写真(図2)から100 $\mu\text{m}$ 程度の欠陥が存在することがわかる。金属組織観察では1000倍程度まで拡大できるため、さらに小さな数 $\mu\text{m}$ 程度の欠陥が存在しても観察が可能である。

次にマクロ組織観察した場所と同視野でのX線CT像を図3に示す。X線CT像では全体を撮影したマクロ組織観察(図1)と同寸法の欠陥を評価できることがわかる。X線CTにおいてもさらに倍率を上げることは可能であるが、X線透過量の違いが像として得られるため像を拡大しても分解能が上がらないことに注意が必要である。そのため、拡大した金属組織写真のように小さな欠陥の存在有無を判断できない。このようにX線CT像だけで欠陥の有無を判断する場合には、X線CT装置の検出限界を考慮する必要がある。

### 3.2 X線CTの検出限界

そこで当センターで保有するX線CT装置の検出限界を明らかとするために人工欠陥を導入した試験片のX線CT像を図4に示す。各X線CT像はX-Y-Z方向の断層像であり、ヒストグラムはX線強度分布である。中央に見られる小さな黒点が人工欠陥部である。直径0.2mmの様々な長さの人工欠陥を評価した結果、観察が可能なこの人工欠陥は長さ0.3mmが限界であった。試験片の直径が10mmであることから検出限界は厚さに対して2~3%ということが明らかとなった。従って、数10 $\mu\text{m}$ 以下の欠陥を評価する場合にはマクロ組織観察あるいは金属組織観察を行わないと正確な評価が困難である。内部欠陥が多数存在する鋳造アルミニウム部品の場合にはX線CTで内部欠陥が多く存在する部位を大まかに特定しておき、その断面をマクロ組織観察あるいは金属組織観察をすることで内部欠陥の評価が正しく行えるものと考えられる。

## 4 結言

鋳造用アルミニウム合金における内部欠陥をマクロ組織観察と金属組織観察およびX線CTによる比較を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) マクロ組織観察では数100 $\mu\text{m}$ 程度の欠陥の評価が可能である。
- 2) 金属組織観察では数 $\mu\text{m}$ 程度の欠陥の評価が可能である。
- 3) 今回用いた30mm角程度の試験片の場合にはマクロ組織観察とX線CTでは同程度の評価が可能である。
- 4) 当センターで保有するX線CTでは厚さの2~3%程度の大きさの内部欠陥の評価が可能である。

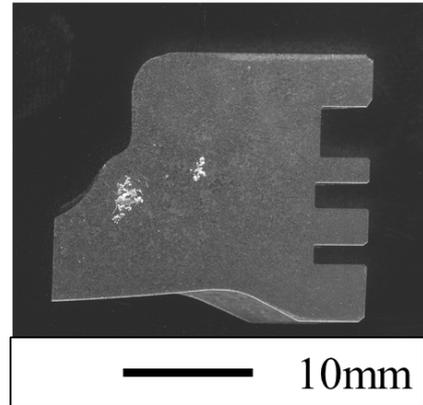


図1 マクロ組織写真

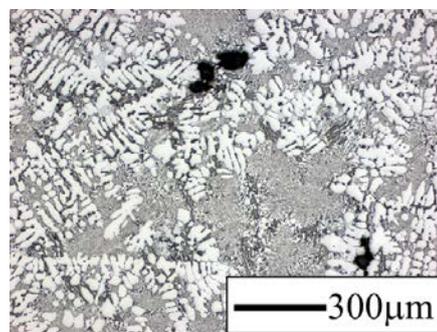


図2 金属組織写真

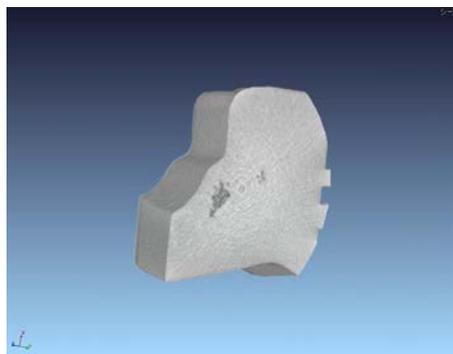


図3 3D-X線CT像

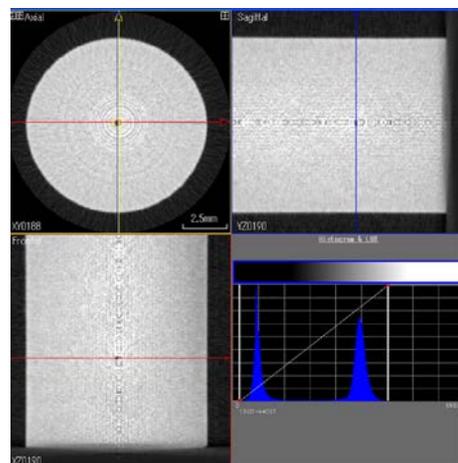


図4  $\phi$ 0.2mm、深さ0.3mmの人工欠陥の断層X線CT像

# 三次元測定機を点検するための各種検査ゲージの比較評価

機械・材料技術部 機械計測チーム 大澤 寿

阿部 顕一

三次元測定機は、多種多様な機械部品の幾何学的寸法評価を高精度に行える反面、校正機関に依頼する定期的な点検・校正が欠かせない。しかしながら点検・校正の費用は高額で常時行えない。そこで、保有する三次元測定機を独自に JIS の検査法で検査し、その結果を各種簡易検査ゲージでの結果と比較し、検査時間と精度を確認した。

キーワード：三次元測定機、点検、検査ゲージ

## 1 はじめに

三次元測定機は幾何学的寸法評価を行うため、測定プローブが測定空間内を自由に移動できるようになっている。測定プローブの位置情報は x, y, z 軸方向に配置されたスケールから測定されるが、各軸のスケールの誤差や直行度、各軸間の直角度、などの誤差要因があり、測定空間内の位置や方向によっては測定値が一定でない場合がある。

三次元測定機で安定した測定結果を得るには、校正機関に依頼する定期的な点検・校正が必要となるが、費用は高額で常時行えない。そのため、測定機が正常であることを独自に確認するための手段として、各種簡易検査ゲージが考案されている。

本件では、三次元測定機を独自に JIS 標準の検査方法 (JIS B7440-2) で精度を確認し、その結果と各種検査ゲージで検査した結果を比較した。それぞれの検査ゲージの特徴に関して報告する。

## 2 三次元測定機の検査測定

最初にステップゲージを用いて JIS 標準検査を行った。検査方法は、ゲージ長さをそれぞれ 7 姿勢 (方向) で測定し検査を行うというものである。この検査方法では、測定値の大きく変化する姿勢を検討することで、誤差要因の特定が容易になる。

簡易検査ゲージとして、クオリティ・マスター、マシン・チェック・ゲージ、簡易検査ゲージ (産総研) を用いて検査を行った。それぞれを図 1 に表す。

## 3 検査に関する比較

各検査ゲージを測定することで得られた知見を表 1 に表す。三種の簡易検査ゲージを測定した結果、どのゲージを

使用しても高精度に空間精度を評価することは困難であることが分かった。しかしながら、JIS 標準検査で空間精度を確認した後、簡易検査ゲージで装置の変化を確認することで高額な保守点検の間隔を長くすることは可能である。



図 1 左より、クオリティ・マスター、マシン・チェック・ゲージ、簡易検査ゲージ (産総研)

表 1 検査に必要な時間の比較 (単位：分)

	校正	段取	検査	特記
JIS 標準検査	△ 60	△ 320	△ 210	7 姿勢で測定することにより、誤差要因の特定が容易。それぞれの姿勢に合わせたプローブ設定をする必要があり、測定点数も多いため、日常点検には不向き。
クオリティ・マスター	○ 30	◎ 15	○ 45	重いことを除けば取扱いは容易。複数のプローブ設定をする必要があり校正に時間がかかる。直進性の検査に適している。
マシン・チェック・ゲージ	◎ 10	○ 20	○ 30	組立式だが軽量のため取扱いが容易。プローブは 1 方向のみ設定。空間を球状に 24 点測定することで、特定方向に対する誤差の確認が容易。
簡易検査ゲージ (産総研)	◎ 10	◎ 10	◎ 15	軽量かつプローブも 1 方向のみで、準備は容易である。構造が華奢なため取扱いが難しい。検査時間は最短で済むが、誤差要因の特定は困難。

# 両振り 4点曲げ疲労試験法の検討

機械・材料技術部 機械構造チーム 殿塚 易行  
材料加工チーム 斉藤 光弘

両振りの4点曲げ疲労試験治具を試作し、それを用いた疲労強度評価の可能性を検討した。ステンレス鋼を用いて疲労試験を実施した結果、荷重点における試験片の摩耗が大きく、ここから疲労破壊する割合が大きかった。固体潤滑剤を使用して同様の試験を実施した結果、荷重点から疲労破壊する割合は大きく減少し、両振り疲労強度の評価が可能であることがわかった。

キーワード：疲労試験，4点曲げ，両振り

## 1 はじめに

4点曲げ疲労試験は簡易な疲労試験方法としてメリットが大きいが、一般に片振り（引張応力の繰り返し）での試験に限られる。このため材質によっては塑性変形が大きくなり、試験不能となることがあった。そこで本研究では、両振り（引張～圧縮応力の繰り返し）が可能な4点曲げ試験治具を試作し、それを用いた疲労試験方法を検討した。

## 2 試験治具

図1のような軸荷重疲労試験機用の両振り4点曲げ試験治具を試作した。試験片寸法は68×20×6mm、支点間距離は内側20mm外側60mmとした。内側支点ピンが接触する荷重点での応力集中を緩和するため、FEM（有限要素法）による構造解析結果に基づき内側支点ピン径をφ20とした。内側の支点ピンと試験片の間には、曲げ変形を拘束しない適度の隙間が必要であり、これを調整するための調整ピンを設けた。

## 3 試験結果

試験片にステンレス鋼(SUS304)を用いて、両振り4点曲げ疲労試験を実施した結果、疲労起点位置の分布は図2のようになり、約半数は荷重点上であった。試験片表面を観察した結果、図3(a)のように荷重点では内側支点ピンとの摩耗による剥離が見られ、これが疲労き裂発生要因となっていた。摩耗を防止するため荷重点に固体潤滑剤を塗布し、同様の試験を実施した結果、荷重点上が疲労起点となる割合は評価上問題ないレベルまで減少し、荷重点での摩耗も図3(b)のように減少した。

## 4 まとめ

両振り4点曲げ疲労試験治具を試作し、ステンレス鋼の疲労試験を実施した結果、荷重点における試験片の摩耗が大きく、ここから疲労破壊する割合が大きかった。固体潤滑剤を使用した結果、荷重点からの疲労破壊する割合は大きく減少し、両振り疲労強度の評価が可能であることがわかった。

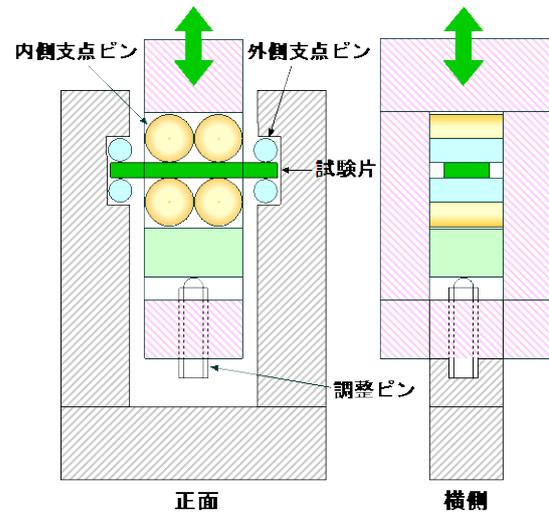


図1 両振り4点曲げ試験治具

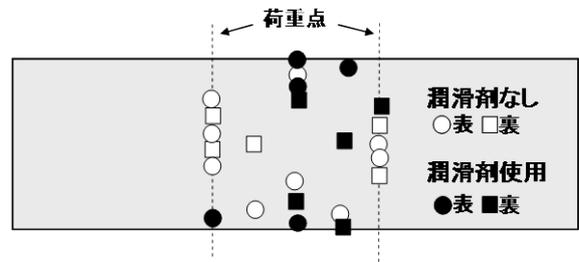
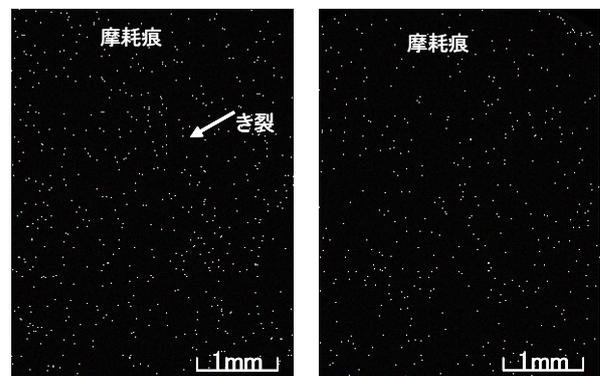


図2 疲労起点位置に及ぼす潤滑剤の効果



(a) 潤滑剤なし

(b) 潤滑剤使用

図3 荷重点における試験片表面の摩耗状態

# 大気圧プラズマCVD法により合成した非晶質炭素膜の密着性評価

機械・材料技術部 材料物性チーム 渡 邊 敏 行  
慶應義塾大学 理工学部共同研究員 平 子 智 章  
慶應義塾大学大学院 理工学研究科 鈴 木 哲 也

環境調和型機能性表面プロジェクトで開発した大気圧プラズマCVD装置は、Polyethylene terephthalate (PET)上に非晶質炭素膜を合成することを可能にした。基材と膜との密着性評価は、産業利用する上で重要なパラメータであるが、樹脂シート基材上の非晶質炭素膜の密着性を定量化した研究は殆どない。そこでJIS K5600-5-7のプルオフ試験を応用し、PETシート基材と大気圧プラズマCVD法で合成した非晶質炭素膜の密着性評価をしたところ、 $1.9 \text{ N/mm}^2$ との結果を得ており、プルオフ試験がPETシート上の非晶質炭素膜の密着性を数値評価する方法として有望である可能性を示した。

キーワード：大気圧プラズマ CVD, 非晶質炭素, 薄膜, Polyethylene terephthalate (PET), 密着性, プルオフ試験

## 1 はじめに

当センターでは、平成18年度から平成22年度まで「環境調和型機能性表面プロジェクト」のもと、大気圧下での非晶質炭素膜の大面积・高速成膜プロセスについて研究に取り組み、今年度もその研究を継続している。

前報<sup>1)</sup>では、環境調和型機能性表面プロジェクトで製作した大気圧プラズマCVD装置により、PETシート上への非晶質炭素膜合成を可能にしたことを報告した。ところで基材と被膜との密着性は、被膜を産業利用する上で重要なパラメータであり、基材と被膜との密着性の評価方法としては、スクラッチ法やクロスカット法などが知られている<sup>2)</sup><sup>3)</sup>。しかしスクラッチ法は試験中に基材の変形が十分に小さいことが必要であり、またテープを使うクロスカット法は作業に熟練を要し、初心者が再現性よく評価することは難しい。さらに樹脂シート基材上の非晶質炭素膜の密着性を定量化した研究は殆どない。

そこで本報告では塗装皮膜の密着性評価方法としてJIS K5600-5-7に規定されているプルオフ試験<sup>4)</sup>を応用し、大気圧プラズマCVD法で合成した非晶質炭素膜とPET基材との密着性を数値評価した結果を紹介する。

## 2 実験方法

### 2-1 試料作製

誘電体バリア放電は、2枚の金属電極の少なくとも一方を誘電体で被覆し、これらの電極に高電圧を印加して放電を発生させる(図1)。今回の試料作製には、この原理をベースに製作した平板搬送型の大気圧プラズマ CVD 装置

を使用した(図2)。

基材は市販されている厚さ  $50 \mu\text{m}$ 、幅  $500\text{mm}$ のPETシートであり、一巻きあたりの長さが  $800\text{m}$ のロールから必要な長さを切り出した。成膜条件は、原料ガスをアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ 、純度 99.5%)、キャリアガスを窒素( $\text{N}_2$ 、純度 99.999%)とし、アセチレンガスが全体の4%になるようにキャリアガスで希釈した。この混合ガスを電極中央部から基材に向かって導入し、電極間距離を  $1.0\text{mm}$ に調整した上で、電極間電圧  $18\text{kV}$ 、周波数  $30\text{kHz}$ のパルス電圧を印加した。

実際に非晶質炭素膜が被覆されたPETシートを図3に示す。非晶質炭素膜の表面には直径が約  $0.5\mu\text{m}$ の微小な突起があった。非晶質炭素膜の硬度は、鉛筆硬度で2Hから3H、ナノインデンテーション硬度で  $0.3 \text{ GPa}$ から  $0.5\text{GPa}$ の値を示した<sup>1)</sup>。また  $180$ 度まで数回曲げてもシートから剥離せず、基材に対する追従性も示した。

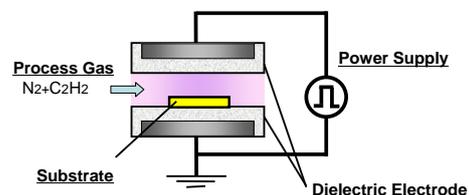


図1 誘電体バリア放電の装置概要



図2 大気圧プラズマ CVD 装置

## 2-2 PET シート上の非晶質炭素膜の密着性評価

前述のとおり、大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆した PET シートを試料として、非晶質炭素膜の密着性を JIS K5600-5-7 のプルオフ試験で評価した。

密着力をF(N)、試験円筒の直径をd(mm)とすると、密着強度 $A_d$ (N/mm<sup>2</sup>)は、次の式で求めることができる。

$$A_d = 4F / \pi d^2$$

なお JIS の規定のよると、必要に応じて剥離した界面とその面積の比率を併記する場合もある。

密着性を評価する試料は、非晶質炭素膜の表面とその裏側のPETシート面にエポキシ系接着剤（引張せん断接着強度 8 N/mm<sup>2</sup>）を塗布し、図4に示すように試験円筒とベースプレート(SUJ2)に密着させて 24 時間自然乾燥させた。その後Elcometer社製アドヒージョンテスター106（最大密着強度：3.5 N/mm<sup>2</sup>、試験円筒φ20mmの場合）を使って、PETシートから非晶質炭素膜を引き剥がす方向に徐々に張力をかけて、剥離が発生した時点の密着強度の値を直読した。



図3 非晶質炭素を被覆した PET シート(幅 450mm×長さ 3m)

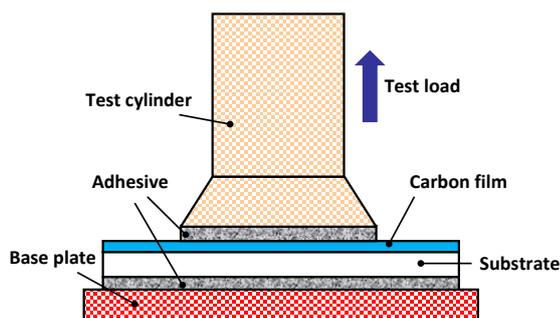


図4 シート上の非晶質炭素の密着性評価の模式図

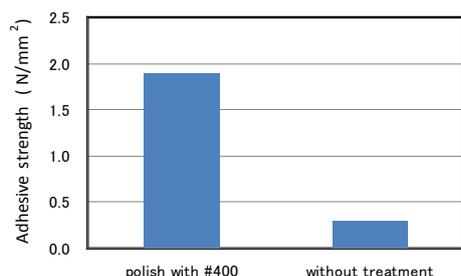


図5 シート上の非晶質炭素の密着性

## 3 実験結果および考察

PETシート上の非晶質炭素膜の密着性をプルオフ試験で評価するにあたり、まず未処理のベースプレート面にPETシートを接着することにした。この条件でもPETシートがベースプレートから剥離することなく、非晶質炭素膜とPETシートの密着性を評価することができた。しかし非晶質炭素膜とPET基材の界面での剥離は試験円筒の全面積の約 23%に留まった。そこで、PETシートをベースプレートに接着する前、下地処理としてベースプレートの表面を#400 エメリー紙で研磨したところ、非晶質炭素膜とPET基材の界面での剥離は、試験円筒の全面積の約 65%に増加し、密着強度も 0.3 N/mm<sup>2</sup>から 1.9 N/mm<sup>2</sup>に増大した(図5)。プルオフ試験による密着性の評価方法は、適切な下地処理を組み合わせることにより、所望する界面で剥離を集中させることができる。つまりPETシート上の非晶質炭素膜の密着性を数値評価する方法として有望と考えられる。

## 4 むすび

本報では、PET シート上に合成した非晶質炭素膜のプルオフ試験の結果を紹介し、プルオフ法が樹脂シート上の非晶質炭素膜の密着性評価に有望であることを示した。

現在、大気圧プラズマ技術を利用する成膜プロセスに注目している国内の企業数社から問い合わせがあり、今後、大気圧プラズマ CVD 法の更なる産業展開が期待される。

なお本報で紹介した平板搬送型の大気圧プラズマ CVD 装置は、「公共開発試作ラボ機能」として、新たな産業育成のための研究開発に利用できるように整備を進めている。

文献

- 1) 渡邊敏行, 鈴木哲也: 神奈川県産業技術センター研究報告, 16, 46(2010)
- 2) JIS H8690 「ドライプロセス窒化チタンコーティングー附属書2:スクラッチ法による密着性試験方法」
- 3) JIS K5600-5-6 「塗料一般試験方法ー第5部:塗膜の機械的性質ー第6節:附着性(クロスカット法)」
- 4) JIS K5600-5-7 「塗料一般試験方法ー第5部:塗膜の機械的性質ー第7節:附着性(プルオフ法)」

# 電磁ノイズ抑制シートにおける伝送減衰率の温度特性評価

電子技術部 電子システムチーム 菅 間 秀 晃  
土 屋 明 久  
電子技術部 日 高 直 美  
青山学院大学大学院 理工学専攻 宮 本 和 哉  
辻 野 真 吾  
橋 本 修

スマートフォンや薄型 TV などでは、高周波の電磁ノイズを抑制する手段としてノイズ抑制シート（以下 NSS）が用いられている。NSS は、周波数 1GHz 以上で高い抑制効果を示すが、IC など発熱するデバイスに装着した場合、ノイズ抑制効果に変化する可能性がある。そこで、NSS におけるノイズ抑制効果評価法の一つである伝送減衰率に着目し、温度特性測定システムを構築して評価した結果、伝送減衰率が 2GHz で約 6dB 変化することがわかった。

キーワード：ノイズ抑制シート，NSS，伝送減衰率，温度特性，評価法，電磁ノイズ

## 1 はじめに

スマートフォンや薄型 TV など省スペース化が要求される電子機器の高周波電磁ノイズを抑制する手段として図 1 に示すようなノイズ抑制シート（以下 NSS）が用いられている。ノイズ抑制シートは、樹脂にフェライトなどの磁性体を混ぜて製造され、軽量で柔軟性があり、わずかな空間でも装着できる。そして、周波数 1GHz 以上で高い抑制効果を示すため、1GHz 超の EMI 測定が強化されたことで、今後利用がさらに増えると予想される。しかしながら、NSS は発熱した IC や LSI などに貼り付けて使用される場合があり、このような高温の条件下におけるノイズ抑制効果についての検討が十分にされていない。

本稿では NSS のノイズ抑制効果を伝送減衰率に着目し、温度特性を評価する手法について報告する。

## 2 実験方法

NSS の伝送減衰率評価用基板の寸法を図 2 に示す<sup>1)</sup>。この基板は国際規格 IEC 62333 に準拠しており、温度制御を行うため、基板下部にアルミ板、ペルチエ素子を取り付けた構成となっている。図 3 に温度制御の回路図を示す。この制御回路では、PI（比例・積分）制御と PWM（パルス幅変調）制御を用いている。ペルチエ素子上部のアルミ板に挿入した熱電対で測定した温度信号を PI 制御して、PWM のパルス幅を変えてペルチエ素子の電力を制御している。グラフィカル・プログラ

ミング言語 LabVIEW（NI 製）と PID 制御ツールキット（NI 製）を用いて、PC 上で温度制御プログラムとベクトル・ネットワーク・アナライザ（VNA: HP8753C）の測定プログラムを作製し、温度特性自動測定システムを構築した。リレーでペルチエ素子の極性を反転させることで、加熱と冷却が行える。このシステムの温度制御範囲は 10°C から 100°C である。

この評価用基板の上部全体に NSS を装荷して、温度変化を開始後、NSS の表面温度が定常状態となったときの  $S$  パラメータ（反射  $S_{11}$ 、透過  $S_{21}$ ）を測定して、温度変化に対するノイズ抑制効果を測定することができ

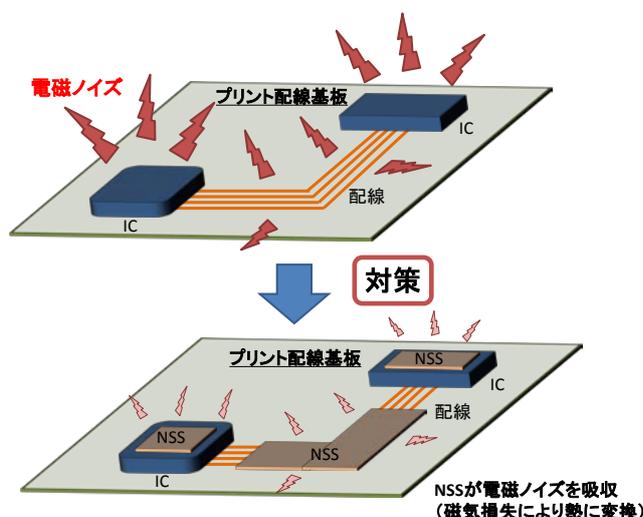


図 1 ノイズ抑制シート（NSS）による電磁ノイズ対策

る。伝送減衰率 $R_{tp}$ は、IEC 62333 で定められている評価方法に従い、下記の式により計算する。

$$R_{tp} = -10 \log \left\{ 10^{\frac{S_{21M}}{10}} / (1 - 10^{\frac{S_{11M}}{10}}) \right\} \text{ [dB]}$$

ここで、 $S_{21M}$ と $S_{11M}$ はそれぞれ、NSSを装荷したときの $S$ パラメータであり、 $S_{21M}$ は評価基板にNSSを乗せる前の $S_{21}$ で規格化している<sup>2)</sup>。

### 3 結果および考察

構築した測定システムにおいて、評価基板の温度変化に対する伝送特性を確認するため、NSSを装荷していない状態でペルチエ素子を20℃から80℃まで加熱し測定を行った。なお、平成23年10月からVCCI協会における放射エミッション規制が6GHzまで拡張されるため、測定周波数は3MHzから6GHzまでとした。図4に示す結果より、20℃から80℃の温度条件下においてNSS評価用基板の反射特性 $S_{11}$ と透過特性 $S_{21}$ は変化していないため、温度変化に対するNSSのノイズ抑制効果を測定する評価基板として妥当であることがわかる。

次に TDK 社製フレキシールド IRL02A (厚さ

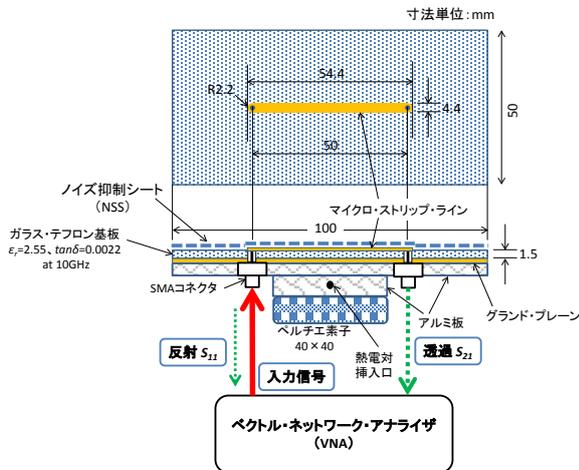


図2 NSS 評価用基板

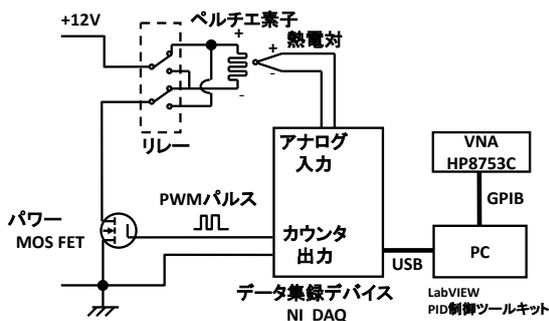


図3 温度制御の回路図

1mm) の温度変化に対するノイズ抑制効果を評価した。図5に示す結果より、温度変化によってNSSの伝送減衰率は、2GHzで最大6dB変化していることを確認した。

### 4 おわりに

温度変化に対するNSSのノイズ抑制効果を評価する測定システムを構築し、市販されているNSSで温度変化に対する伝送減衰率の測定ができることを確認した。

今後、NSSの材料定数(複素透磁率、表面抵抗率など)から、伝送減衰率を電磁界解析で求める手法を検討する。また、電波暗室でNSSの輻射抑制率<sup>2)</sup>を測定し、伝送減衰率との相関性について検討する。

### 文献

- 1) 佐藤利三郎, 上芳夫, 小塚洋司, 古賀隆治; “EMC 電磁環境学ハンドブック”, pp.882-895, 三松出版(2009).
- 2) 平塚信之; “ノイズ抑制用軟磁性材料とその応用”, 三松出版(2008).

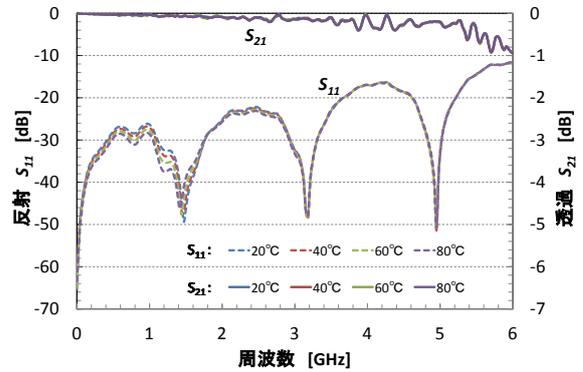


図4 評価用基板の伝送特性 (20~80℃)

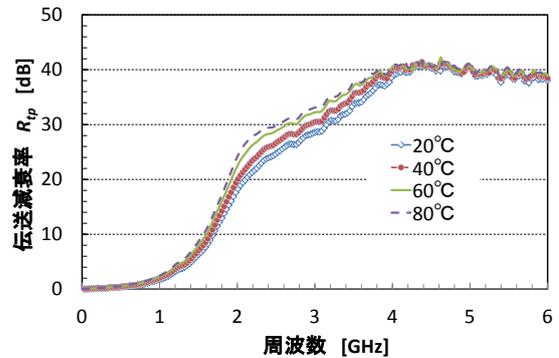


図5 IRL02A の伝送減衰率 (20~80℃)



# フラスコ燃焼法によるふっ素の定量

化学技術部 環境安全チーム 高見和清

酸素フラスコ燃焼法で有機化合物を分解してふっ素を定量した。多くの文献で、ふっ素定量の場合、硬質ガラス製フラスコを用いると回収率が低下するとして石英ガラス製フラスコを推奨しているが、燃焼時のフラスコ壁面の温度上昇を抑えれば、硬質ガラス製フラスコを用いてもふっ素回収率は低下しないことがわかった。

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、硬質ガラス、石英ガラス

## 1 はじめに

有機化合物中の元素定量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、発生ガスをフラスコ内の水に吸収して目的元素の水溶液を得る方法である。密閉系のためハロゲンや硫黄などの揮散しやすい元素にも適用でき、また試料を迅速に処理できる特徴がある。

硬質ガラス製と石英ガラス製の燃焼フラスコが市販されており、通常は硬質ガラス製が用いられるが、ふっ素定量の場合には多くの文献において石英ガラス製が推奨されている<sup>2-6)</sup>。それらの文献では、硬質ガラスに含まれるほう素がふっ素と反応してふっ素回収率を下げるとしている。

しかし硬質ガラス製フラスコを用いてもふっ素回収率は下がらないとする文献<sup>7)</sup>もある。

硬質ガラス製フラスコは石英ガラス製の半分以下の価格であり、より多く保有されていると考えられる。本研究では、硬質ガラス製フラスコがふっ素定量に使用できるかどうか調べるため、硬質ガラス製と石英ガラス製の両方を用いて結果を比較した。

## 2 実験

### 2.1 試料

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、メトラーMT5 型マイクロ天秤で  $1\mu\text{g}$  の桁まで秤量した。

### 2.2 燃焼

容積 500mL の硬質ガラス製または石英ガラス製の燃焼フラスコを用いた。

試料を包む紙は、JIS 5A、直径 110mm の濾紙を扇形に八等分し、半径の中心を結ぶ線より中心側を導火線部を残

して取り除いたものであり、重量は約 0.1g である。

フラスコには約 50mL の吸収液を入れた。後述の溶離液と同じ組成とし、燃焼ガス吸収後のふっ素濃度が約 9mg/L となるように液量を調節した。

500~700  $\mu\text{g}$  の試料を濾紙で包み、フラスコ内を酸素で置換した後に燃焼し、フラスコを約 5 秒間震盪してから吸収液を採取した。

燃焼はフラスコの底面を上にして、図 1 のように静止、または図 2 のように約 45 度傾けた状態で回転しながら行った。

### 2.3 測定

採取した吸収液のふっ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定した。測定条件は、装置:ダイオネクス DX-100、検出:電気伝導度、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。

吸収液中のほう素濃度は ICP 発光分析装置(セイコー電子工業 SPS1200VR)で測定した。

## 3 結果

### 3.1 ふっ素回収率

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、ふっ素回収率を求めた。

表 1 のように、硬質ガラス製フラスコを静止して燃焼するとふっ素回収率が低くなった。しかし、回転しながら燃焼すると、回収率は石英ガラス製と変わらなくなった。

### 3.2 吸収液へのほう素の溶出

試料燃焼後の吸収液のほう素濃度を測定した。表 2 のように、硬質ガラス製フラスコを静止して試料を燃焼すると吸収液のほう素濃度が高くなったが、回転すると 0.1mg/L 以下になった。石英ガラス製フラスコの場合は 0.01mg/L

以下であった。

試料を包まず濾紙のみを燃焼したときの吸収液のほう素濃度を調べた。硬質ガラス製フラスコに吸収液を 50mL 入れ、フラスコを静止して、濾紙のみを燃焼したところ、図 3 のように燃焼のたびにほう素濃度が増加した。しかしこの空燃焼を 4 回行ってもほう素濃度は 0.04mg/L 以下で、試料を包んで燃焼した場合の値を下回っていた。

## 4 考察

フラスコを倒立させ、静止して燃焼すると、炎がフラスコ底面の中央にあたり、その部分の壁面が高温になる。一方、フラスコを回転しながら燃焼すると、炎がフラスコの広い範囲にあたるため、壁面の温度は上がりにくい。

表 1 のように、硬質ガラス製フラスコのふっ素回収率は、静止して燃焼すると低下したが、回転しながら燃焼すれば石英ガラス製と変わらなかった。このことから、硬質ガラス製フラスコの内壁が高温になると、ふっ素の検出を妨害する物質が発生すると考えられる。

文献<sup>3-6)</sup>では妨害物質は硬質ガラスに含まれるほう素とされている。本研究でも、表 2 のように、ふっ素回収率が低下する場合に、ほう素濃度が高くなった。

フラスコを静止して濾紙のみを燃焼しても、図 3 のように、ふっ素回収率が低下するほどのほう素濃度にはならなかった。ほう素の発生には、高温だけでなくふっ素も作用していると考えられる。

## 5 まとめ

酸素フラスコ燃焼法でふっ素の定量を行う場合、硬質ガラス製フラスコを用いるとふっ素回収率が低下することがあるが、燃焼時にフラスコを回転してフラスコ壁面の温度上昇を抑えれば回収率は低下せず、石英ガラス製フラスコを用いた場合と同じになる。

## 文 献

- 1) W. Schöniger; Mikrochim. Acta., **43**, 123 (1955).
- 2) 日本薬局方 第 16 版 (2011).
- 3) R.N.Rogers, S.K.Yasuda; Anal.Chem., **31**, 616 (1959).
- 4) C.A.Johnson, M.A.Leonard; Analyst, **86**, 101 (1961).
- 5) 穂積啓一郎, 秋元直茂; 分析化学, **20**, 467 (1971).
- 6) (社)日本分析化学会編; "役にたつ有機微量元素分析", p.123 (2008).
- 7) 奈良明雄; 分析化学, **15**, 744 (1966).

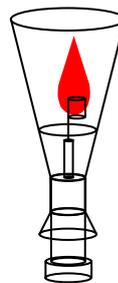


図 1 フラスコを静止して燃焼する場合

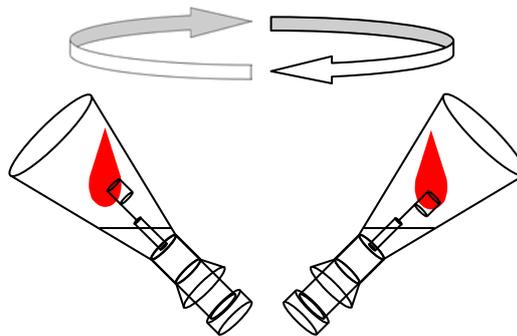


図 2 フラスコを回転しながら燃焼する場合

表 1 ふっ素回収率

フラスコ材質は硬質ガラスまたは石英ガラス  
フラスコを静止または回転させて燃焼

	硬質 静止	硬質 回転	石英 静止
ふっ素回収率×10 <sup>2</sup>	93.7	98.1	98.3
標準偏差×10 <sup>2</sup>	2.7	1.0	1.1
試料数	15	47	15

表 2 燃焼後吸収液のほう素濃度

	硬質 静止	硬質 回転	石英 静止
ほう素 (mg/L)	0.17	0.05	0.004
標準偏差 (mg/L)	0.03	0.02	0.004
試料数	2	7	5

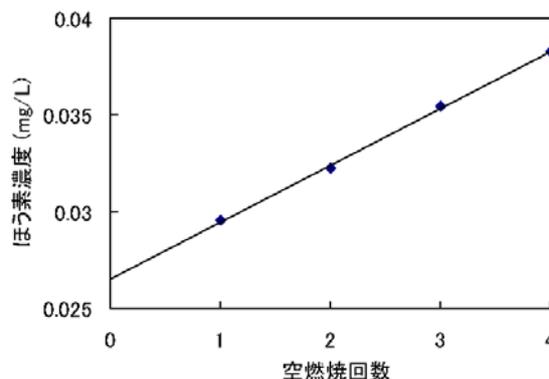


図 3 濾紙のみの燃焼(空燃焼)回数と硬質ガラス製フラスコ中吸収液のほう素濃度

# プラスチック光学レンズとして使われる シクロオレフィンポリマーの紫外線劣化

化学技術部 材料化学チーム 羽田 孔明

田中 聡美

加藤 千尋

光学特性に優れプラスチック光学レンズとして使われる非晶質シクロオレフィンポリマー (COP) の紫外線劣化を評価するために、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の COP フィルムの促進耐候性試験を行った。紫外・可視分光光度計を用いて、COP フィルムの透過率を測定した結果、促進耐候性試験の試験時間の増加にともない、紫外線によって光学特性が劣化することが示された。フーリエ変換赤外分光光度計による赤外吸収スペクトル測定では、促進耐候性試験機のキセノンランプに照射される COP フィルム面が反対側の面と比較して、表面の酸化がより進んでいることがわかった。

キーワード：非晶質シクロオレフィンポリマー、紫外線劣化、促進耐候性試験

## 1 はじめに

非晶質シクロオレフィンポリマー (COP) は、既存の透明プラスチックと比較して高透明性、低比重、低吸水性、高耐熱性、低複屈折等の特徴をもつため、プラスチック光学レンズ、液晶ディスプレイの導光板、光ディスク等の光学用プラスチックとして用いられている。しかし、プラスチック材料であるため、紫外線による光学特性の劣化を避けることができない。

本研究では、COP フィルムの促進耐候性試験を行い、試験時間にともなう光学特性および化学構造の変化について評価を行った。

## 2 実験

キセノンランプを光源とする促進耐候性試験機 (スガ試験機製 WEL-75XS-LHP-B・Ec) を用いて、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の COP フィルム (日本ゼオン製 ZF14-100) の促進耐候性試験を 100, 200, 300 および 400 時間行った。促進耐候性試験はブラックパネル温度 63  $^{\circ}\text{C}$ 、照射照度 390  $\text{W}/\text{m}^2$  で行い、水の噴霧を 60 分間照射中に 12 分間行った。

促進耐候性試験の試験時間にともなう COP の光学特性の変化を評価するため、紫外可視分光光度計 (島津製作所 UV-3100PC) を用いて透過率測定を行った。また、フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光 FT/IR-4100) を用いて、COP の化学構造の変化について評価を行った。

## 3 結果と考察

図 1 に促進耐候性試験の試験時間にともなう COP フィルムの紫外可視領域の透過率変化を示す。促進耐候性試験を行う前のフィルムは 270 nm 付近に吸収ピークが存在するが、これはフィルムに添加された紫外線吸収剤によるものと思われる。試験時間の増加にともなって 400 nm 以下の紫外領域で透過率が大きく減少していることが示された。特に 400 時間の促進耐候性試験を行った COP フィルムの透過率が著しく減少した。また、可視領域においても透過率が一様に減少し、光学特性が劣化していることがわかった。

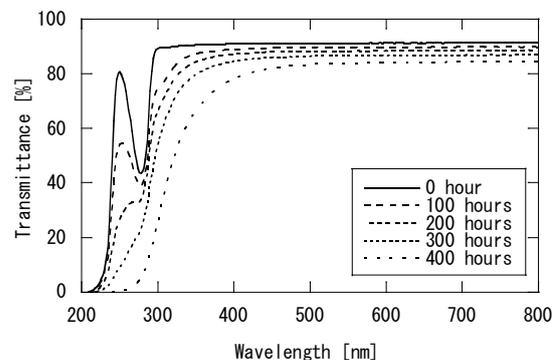


図 1 COP フィルムの透過率変化

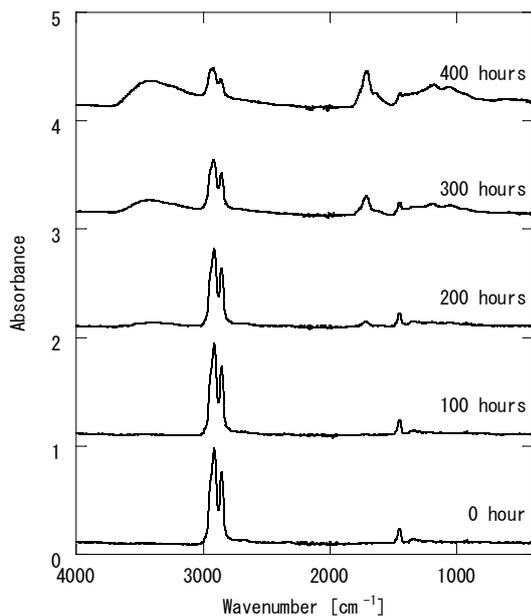


図2 COP フィルム表面の赤外吸収スペクトル

フィルム表面の化学構造の変化を調べるために全反射吸収測定法(ATR)を用いた赤外吸収スペクトルの測定を行った。赤外分光光度計に、ダイヤモンドを用いた1回反射ATR装置(日本分光ATR PRO450-S)を取り付け、測定を行った。この装置でのダイヤモンドプリズムへの赤外光の入射角は $45^\circ$ であり、赤外光のもぐり込み深さは、波数 $1000\text{ cm}^{-1}$ 、試料の屈折率1.4の条件では $1.66\text{ }\mu\text{m}$ である。赤外吸収スペクトル測定は、波数範囲 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、波数分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数27回で行った。促進耐候性試験機のキセノンランプによる照射面を表面、照射面と反対側の面を裏面として測定した。図2にCOPフィルム表面における赤外吸収スペクトルの変化を示す。促進耐候性試験の試験時間が200時間以上になると、COPフィルム表面の $2930\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの減少が観測された。一方、 $1720\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク、 $3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ および $1400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ に大きくブロードな吸収ピークが出現した。 $2930\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークは、メチレンの炭素-水素(C-H)伸縮振動にあたり、COPの基本構造に由来するものである。新たに出現した吸収ピークは、 $1720\text{ cm}^{-1}$ がカルボニル(C=O)結合に起因する吸収ピーク、 $3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ が水酸基(-OH)に起因する吸収ピーク、 $1400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ が炭素-酸素(C-O)結合に起因する吸収ピークであると考えられる。これらの結果からキセノンランプから照射される紫外線によりCOPのC-H結合等が切断され、そこに雰囲気中の酸素が結合することによってCOPの酸化が進んでいくことが考えられる。また、促進耐候性試験における水噴霧の

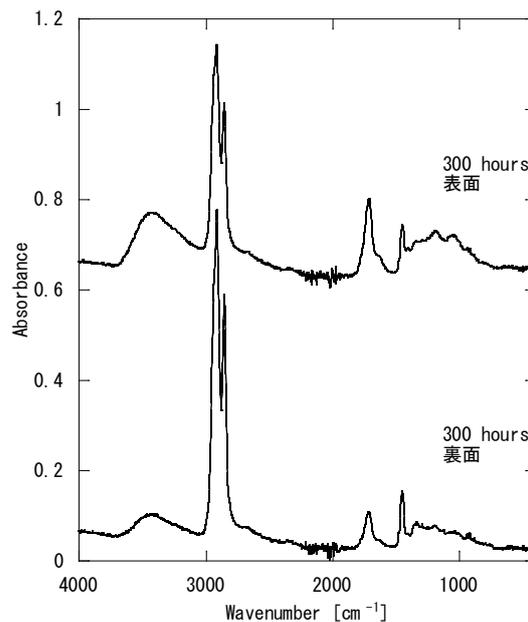


図3 COP フィルム表面および裏面の赤外吸収スペクトル

影響でCOPに水酸基が結合したことが考えられる。

図3に促進耐候性試験の試験時間300時間のCOPフィルムの表面および裏面の赤外吸収スペクトルを示す。促進耐候性試験の同じ試験時間で赤外吸収スペクトルの比較を行うと、COPフィルムの表面と裏面の酸化の進み具合の違いがわかる。COPフィルム裏面の酸化は、表面と比較してカルボニル結合、水酸基の吸収ピークがそれぞれ小さい。促進耐候性試験機のキセノンランプ照射面側の方が強く酸化され、COPフィルムの断面内に酸化状態の分布があることが推測される。

## 4 まとめ

プラスチック光学レンズとして使われるCOPの紫外線劣化を評価するために、COPフィルムを用いて促進耐候性試験を400時間行った。紫外可視分光光度計によりCOPフィルムの透過率を測定したところ、促進耐候性試験の試験時間の増加にともない、 $400\text{ nm}$ 以下の紫外領域で透過率が著しく減少した。赤外吸収スペクトル測定により促進耐候性試験の試験時間が200時間以上になるとCOPフィルムの酸化が進むことが示された。特にキセノンランプにより紫外線が照射される面の酸化が著しいことがわかった。

# 金を積層したシリコン上の鉄シリサイド成長

化学技術部 新エネルギーチーム 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発光ダイオードや受光素子、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。光-電気変換材料としての応用には高結晶品質な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の形成が求められている。今回シリコン(Si)基板上に金(Au)層を導入することにより結晶欠陥密度が低減された $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶が合成されることを紹介する。

キーワード：鉄シリサイド，半導体，金

## 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、砒素(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 $\beta$ -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発光ダイオード(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>。

一方、半導体デバイスへの応用には欠陥密度が低減された高い結晶品質を有する $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶の合成が求められている。

本報告ではSi基板上にAu層を導入することにより単結晶で構成された島状の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶が基板表面に合成され、

そのフォトルミネッセンス発光(PL)特性を調査し欠陥密度が低減された結晶の合成が確認されたことを報告する。

## 2 実験方法

Si(100)基板上に20nmのAuを真空蒸着にて堆積させた後、マグネトロン・スパッタ法及び有機金属気相成長法(MOCVD法)にて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>成長の検討を行った。

MOCVD法ではモノシランと鉄カルボニルを原料に用いて成膜速度を1.6nm/minで約100nmの作製を行った。作成した試料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)を行い、さらにPL特性評価PLを行った。

## 3 結果

図1にAuコートしたSi基板上へMOCVD法にて基板温度を変えて合成し、XRDで構造評価した結果を示す。800°Cでは $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 001, 002, 003, 004面からの回折ピークが確認され、(001)に強配向した $\alpha$ 相の形成が示唆された。この $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>相は状態図で937°C以上の温度で熱的に安定な金属相である。

さらに750°Cから380°Cの温度域では、それらの回折ピークとは別に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 202/220, 404/440, 800面に起因した回折ピークが観察され $\alpha$ 相と半導体相の $\beta$ 相との混合相形成が示唆された。340°Cでは $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>に起因した回折ピークはみられず、 $\beta$ 相のみの形成が確認された。

加熱したSi(100)基板上にFeを供給した固相反応(RDE法)においても、堆積速度に影響するものの約550°C以上で $\alpha$ 相が形成することが報告されている。しかし、その場合には多結晶あるいは(111)優先配向膜が報告

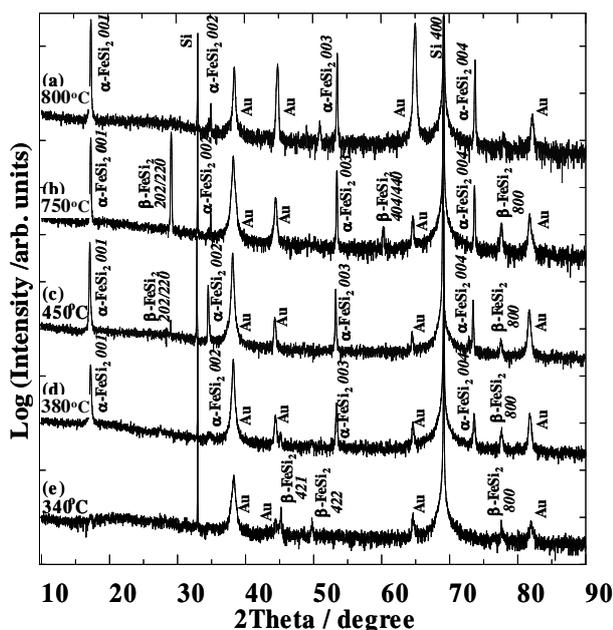


図1 XRD (a) 800°C, (b) 750°C, (c) 450°C, (d) 380°C, and (e) 340°Cの基板温度で作製した20nmのAu層を施したSi(100)上鉄シリサイドのXRD  $\theta$ - $2\theta$ スキャン・プロファイル<sup>5)</sup>

されている。一方、AuコートしたSi基板上では380°Cという低温度にも関わらず、(001)優先配向した $\alpha$ 相のシリサイド形成が確認された。Auコートした場合には、370°C以上ではAu-Si共晶反応によって基板表面にはSi-Au合金の液相が存在することが考えられ、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>の形成に大きく影響を及ぼしていると考えられる。実際、共晶温度以下の340°Cでは $\alpha$ 相の形成は確認されなかった。

電子顕微鏡(SEM)による表面観察の結果、Si基板上に数 $\mu$ mからなる四角あるいはロッド上の島状結晶粒の形成が観察された。透過型電子顕微鏡(TEM)による回折スポット像から個々の島状結晶は単結晶であることが確認された。

図2に基板温度750°Cで堆積させた試料のPLスペクトルのポストアニール時間による変化を示す。ポストアニールは減圧下のAr雰囲気にて900°Cで行った。このポストアニール処理後においても $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の混合相は維持された。表面から直接励起した場合にはフォトルミネッセンス・ピークが観察されなかったものの、基板Si側から励起した場合はポスト・アニール処理を施さずともPLスペクトルが観測され、アニール時間の増加に伴って発光強度の増加が見られた。表面からの励起ではAu膜が存在することが励起光あるいはPL光を遮蔽していると考えられる。発光スペクトル形状はおおまかにA(0.80eV), B(0.87eV), C(0.76eV)のルミネッセンス・バンドから構成される。AバンドのピークエネルギーはHunt<sup>6)</sup>やMartinelli<sup>7)</sup>らが報告する $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の発光ピークと一致し、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のバンド間発光を示唆していると考えられる。Siの欠陥からのいくぶんかの寄与を排除することはできないが、このピー

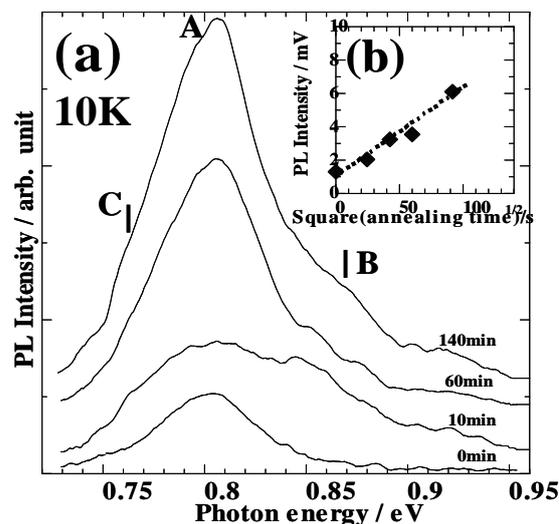


図2 (a) 750°Cで作製したシリサイドのPLスペクトラム。0, 10, 60, および140 minで900°Cにてポスト・アニール処理。(b) ピーク強度のポスト・アニール処理時間の依存性<sup>5)</sup>

クは $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>からの発光が主体であると考えられる。

またAバンドのピーク強度は、図2(b)に示すようにポストアニール時間の平方根に比例し、その発光強度の増大化がアニール中の拡散機構に起因することが示唆された。ポスト・アニール処理を施さずともPLスペクトルが観察された本結果は、Cuで改質されたSi基板上的 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜<sup>8)</sup>と同様に、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶中の点欠陥密度が低減された高品質な結晶であることに起因すると考える。

## 4 まとめ

本報告は、Si基板上にAu層を導入することにより、高い結晶品質を有する $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>結晶の合成を紹介した。今後構成相の制御を実現することで、光-電子変換材料としての実用化が期待される。

## 5 参考文献

- 1) 牧田雄之助, 田上尚男, 材料科学, **37** 1 (2000).
- 2) 山本玲子, までりあ, **43** 639 (2004).
- 3) 前田佳均, 寺井慶和, までりあ, **44** 471 (2005).
- 4) Y. Maeda, ed., Thin Solid Films, **461** 1-226 (2004).
- 5) K. Akiyama, S. Kaneko, K. Yokomizo, M. Itakura, Appl. Surf. Sci., **256** 1244 (2009).
- 6) T.D. Hunt, K.J. Reeson, K.P. Homewood, S.W. Teon, R.M. Gwilliam, B.J. Sealy, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B **84** 168 (1994).
- 7) L. Martinelli, E. Grilli, D.B. Migas, L. Miglio, F. Marabelli, C. Soci, M. Geddo, M.G. Grimaldi, C. Spinella, Phys. Rev. B **66** 085320 (2002).
- 8) K. Akiyama, S. Kaneko, H. Funakubo and M. Itakura, Appl. Phys. Lett. **91** 071903 (2007).

# 空気汚染化学物質の試験用ガス調製方法

## —低濃度ホルムアルデヒド空気の連続発生—

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

ガス吸収ビンを用いた溶液バブリング通気法及び開発したガス透過拡散チューブ方式の通気法による低濃度ホルムアルデヒドの連続発生を検討した。バブリング通気法は発生液濃度に比例相関してホルムアルデヒドが蒸散発生し、安定した設定気中濃度の長時間連続発生が可能であった。一方、拡散チューブ通気法は装着したチューブ仕様や通気流量、経時変化などの影響があり、十分に安定した気中濃度の発生が得られずその課題が明らかになった。

キーワード：ホルムアルデヒド，試験用ガス，連続発生，空気汚染化学物質

## 1 はじめに

化学物質による室内空気汚染，製造環境汚染，材料環境汚染に関する評価，対策，製品の開発が課題となっている。最近では，化学物質の放散，アウトガス試験や低減性試験などの評価試験方法が検討され，規格化等が進んでいる。

低減性については，製品・部材の性状，形態や試験仕様によって吸着・分解性，除去・浄化性，脱臭性，低減材等の性能試験により評価される。これらに用いる暴露用の低濃度試験ガスの調製は，安定・低コスト・容易性において課題があり，この安定した連続発生方法が求められている。

試験用ガスの調製方法には，①ボンベガス希釈法，②試験チャンバーやガス調製用密閉容器内へ化学物質を含む液体を直接注入し蒸発させ一定量の試験用ガスを作る液体蒸散法，③化学物質の固体又は吸蔵固体からの分解や揮散脱離と通気による固体脱離放散法，④化学物質を含む液体を開放型細管（拡散チューブ）に入れてこの管口から蒸散し拡散するガスを通気希釈する拡散チューブ法（パーミエータ方式）などがある。

ここでは，液体蒸散法の1つである溶液バブリング通気法及び化学物質を含む水溶液に浸したガス拡散透過膜のあるチューブに通気する方式の試作開発装置により低濃度ホルムアルデヒド（HCHO）の連続発生方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 バブリング通気法による連続発生試験

バブリング容器にはガラスボールフィルターG1又はG2を取り付けた液量100mlの木下式ガス吸収洗浄ビンを用い，通気と発生空気の採取にはデュアルサンプリング型エアポンプにより吸気，送気を行った。発生試験はバブリング容器に所定濃度のホルムアルデヒド水溶液（濃度：10～2500 mg・l<sup>-1</sup>）を注入してエアポンプで吸引通気し，発生する気中ホルムアルデヒドを水吸収—アセチルアセトン吸光度法により分析測定した。また，この通気流量を50

～167ml・min<sup>-1</sup>で変化し，発生する気中濃度を測定した。

### 2.2 拡散チューブ通気法による連続発生試験

連続発生装置は，写真に示すように，テフロンコック付の連結管と発生液注入筒を取り付けた液容量1Lのガラス製二ッロセパラブル平底容器を用い，容器下側部2ヶ所に通気管口を設けている。この通気管口に三方コック付の導入管をセットして容器内底部に挿入し，この2つの挿入管に拡散チューブを固定してつないである。



写真 拡散チューブ方式連続発生装置の容器部

拡散チューブには内径5mmφのフレキシブルでガス透過性の大きい多孔テフロン膜のチューブ（ポアフロフィルターチューブ/フロン工業製）を用い，このチューブ内側にカットした放散部分（面積約0.6 cm<sup>2</sup>，任意変更可能）のある外形5mmφのテフロンチューブを挿入して放散面積を制御したものである。

この拡散チューブ法による発生実験は，一定温度室内において，発生装置の容器内に約480mlの所定濃度のホルムアルデヒド水溶液を注入し，通気口挿入管から拡散チューブに調湿空気をエアーポンプで吸引通気する方法，又は一定量の空気を拡散チューブに送気しながら，できるだけ差圧が生じないように，大気開放した吸排気の枝管から希釈用の調湿空気を吸引導入する方法で低濃度ホルムアルデヒドの発生を行った。チューブ通気流量は25～167ml・min<sup>-1</sup>で変化し，排気側では167ml・min<sup>-1</sup>の定流量で吸気した。

### 3 結果および考察

#### 3.1 バブリング通気法によるホルムアルデヒドの連続発生

バブリング法による 22°C±1°Cでの連続発生実験の結果、表1に示すようなホルムアルデヒド発生液の広い濃度範囲 (502 mg・l<sup>-1</sup>以下) において、発生気中濃度は直線的な比例関係  $y = 0.00750x + 0.00264$  (x:発生液濃度, y:気中濃度, 相関係数 0.99999 以上) を示し、ほぼ気液平衡と予想されるヘンリーの法則に従った気中濃度で蒸散発生した。この発生濃度は、図1示すように12時間以上継続し、その後も長時間安定した連続発生が可能であった。

発生液の濃度は通気発生後もほぼ一定に保たれ、安定した長時間連続発生ができることが分かった。

溶液バブリング法でのホルムアルデヒドの蒸散現象は、その放散量と発生液の水分蒸発量の関係から、ホルムアルデヒドと水分は、ほぼ同様にその濃度のまま蒸散発生していると考えられた。

そのため、通気流量の増大に伴ってバブリングによる発生液からの微小飛沫の発生とこの蒸散量の増大が予想され、気中濃度がやや高くなる傾向が見られた。

#### 3.2 拡散チューブ通気法によるホルムアルデヒドの連続発生

拡散チューブ方式による 23°C±1°Cでの連続発生実験の結果、図2に示すように、数時間の一定の通気、温度条件では、多少変動があるものの低濃度ホルムアルデヒド空気の調製は可能であった。しかし、事前の発生液注入後の養生時間、通気流量の停止や一時的な変化、通気経過時間によって気中濃度は影響を受け変動していた。

また、図3のような長時間の通気ではホルムアルデヒド気中濃度の低下とともに、発生液の濃度低下も見られた。

この発生方法では、拡散チューブの厚さ、ガス透過性、有効放散面積などのチューブセット仕様の影響が大きく、通気条件の変化とそれに対応した再現・復帰性など、安定した連続発生への装置仕様や放散条件の課題が確認された。

### 4 おわりに

ホルムアルデヒド等の低濃度試験用ガスの調製方法として、バブリング通気方式は、一定の温度での発生を必要

表 1. バブリング通気法によるホルムアルデヒド気中濃度 (通気流量 50-100ml・min<sup>-1</sup>, 温度 22°C)

発生液初期 HCHO 濃度 (mg・l <sup>-1</sup> )	測定数 (n)*	発生 HCHO 気中濃度 (ppm)		発生液通気後 HCHO 濃度(mg・l <sup>-1</sup> )
		平均値	標準偏差	
—	6	19.06	0.21	2,513/6h 通気
502	6	3.77	0.08	500/ 6h 通気
101	7	0.756	0.008	101/15h 通気
20.2	5	0.157	0.004	20.1/15h 通気
10.0	4	0.079	0.0005	10.0/24h 通気

\* : 通気開始 0.5~8.0 時間後の測定

ドが蒸散発生し、低コストで容易に安定した所定気中濃度の長時間連続発生ができることが分かった。

また、拡散チューブ通気方式は、数時間の一定通気条件下で低濃度ホルムアルデヒド空気の調製は可能であるが、長時間の安定した発生には課題があった。そのため、再現可能で長時間安定した連続発生法を確立して装置開発につなげるため、拡散チューブなどの装置部材仕様や発生液、放散条件の改良を進めることとした。

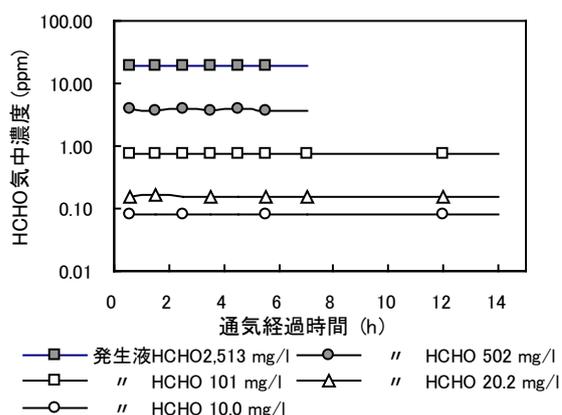


図1 バブリング通気発生による HCHO 気中濃度の変化

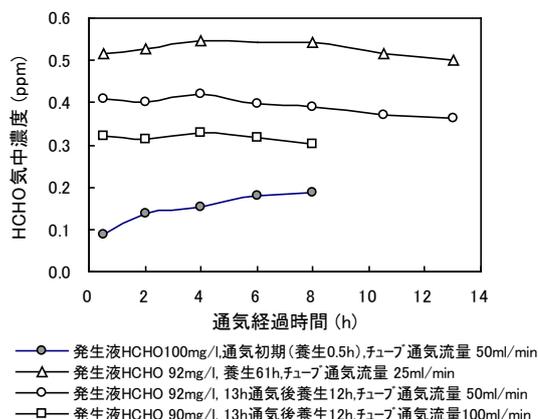


図2 拡散チューブ通気発生による HCHO 気中濃度の変化

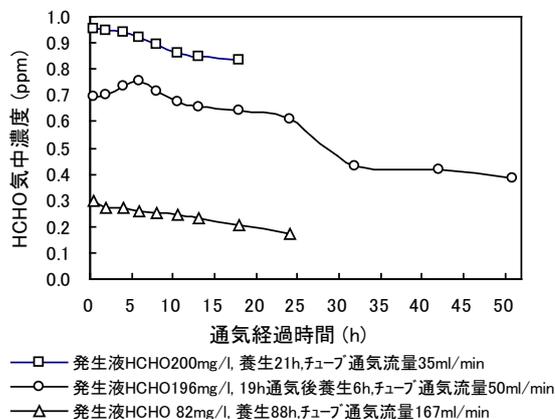


図3 拡散チューブ通気発生による HCHO 気中濃度の経時変化

# 海岸漂着フロートの燃料油化

化学技術部 新エネルギーチーム 松本佳久  
高橋亮  
化学技術部 環境安全チーム 高見和清  
サンライフ株式会社 宇野秀敏  
日吉勝則

著者らは、広く分散し、かつ低密度なため全体に占める輸送コストが大きい廃発泡スチロール（EPS）処理の効率化を図るため、小型油化装置を利用した分散処理技術を提案してきた。既に一部の地域で回収された廃 EPS の小型油化処理装置が商用運転されている。一方、最近海岸に浮遊・漂着する EPS 製のフロートが、海洋関連産業に被害をもたらすとともに、海洋生態系全体の脅威となりつつある。国内においては、日本海側沿岸で問題が深刻化しており、特に人口の少ない離島では、回収したフロートを島外へ輸送して処理している。これを解決するため、各離島での分散処理を可能とする小型油化装置を用いた実証化が進められている。本研究では、分散処理に有効な小型油化装置の技術開発支援の一環として、海洋漂着物特有の性状が油化プロセスに与える影響を明らかにするため、漂着フロートとその熱分解油の性状評価および漂着物特有の塩化ナトリウム（NaCl）混入による影響を調べ、臭素系難燃剤の混入が懸念されることおよび NaCl が熱分解初期生成物組成に影響することを明らかにしたので報告する。

キーワード：漂着フロート、廃発泡スチロール、分散処理、油化、熱分解、熱分解ガスクロマトグラフ

## 1 はじめに

### 1.1 廃プラスチックの分散処理技術について

廃プラスチックは軽く嵩張るため、処理コストに占める輸送費を削減する目的で地域分散型の中小規模処理技術の確立をめざした様々な開発が実施されている。梱包材として利用される EPS は、特定の排出源から一定量の回収が可能なることから、分散処理の適用事例が多く、材料リサイクル原料や燃料として再利用されている。着色や分子量低下などの基本性能の低下が要因で材料リサイクルできるものには制限があること、および分散発電用の燃料用途の期待から、微粉化燃焼装置や油化装置等、中小事業者による様々な小型処理装置の製品化が行われている。

### 1.2 海岸漂着フロートの油化について

日本の沿岸に漂着するゴミ<sup>1)</sup>は、年間約 100 万<sup>3</sup>、このうち7割以上がプラスチック類であり、フロートとして利用されるEPSだけで 40 万<sup>3</sup>を占めるといわれる<sup>2)</sup>。サンライフ株式会社では、社団法人日本海難防止協会の委託を受け、美観への影響が目立ち回収が比較的容易な大型の漂着フロートを対象に、処理能力 10kg/h の小型油化システムを用いた実証研究を進めている<sup>2)</sup>。漂着フロートは海水や雨水等により含水率が高く、エネルギー効率の低下や排水

処理の負荷が課題となっている。また、生成油の油水分離が十分に行えず、貯留油が長時間エマルジョン状態となるためプロセス内燃料としての使用制限がある他、回収油中の水分も約 1000ppm と高く、市中で回収される魚箱等の分解油に比べ油品質が低い。そのため、実証実験では、天日干し乾燥を行うとともに、プロセス排ガスの熱を利用した予備乾燥を行い、フロート含水量を可能な限り低減する対策がとられている。

## 2 実験方法

### 2.1 漂着フロートおよび漂着フロート分解油の評価

漂着フロートおよびその分解油に含有する海水由来塩分を把握するため、蛍光 X 線分析および燃焼+イオンクロマトグラフ（燃焼 IC）分析による含有ハロゲン量（有機+無機）の評価を行った。分解油は、ガスクロマトグラフ質量分析（GCMS）により定性を行った。

### 2.2 NaCl 混入による EPS 分解への影響

海水塩分の混入による油化プロセスへの影響を調べるため、EPS 原料である PS 試薬（IsotacticPS）に塩化ナトリウムを混合した試料を作成し、熱分解 GCMS による初期熱分解生成物の評価を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 漂着フロートおよび漂着フロート分解油の評価

フロート含有ハロゲン量（有機+無機）の評価を行った結果を表1に示す。一部のフロートにおいて、約 0.3wt% を超える臭素が検出された。海中の臭素は極微量であることから、比較的高濃度の臭素が検出されたことになる。分解油中の塩素および臭素はそれぞれ 9.3ppm および 1.7ppm、排水中ではそれぞれ、3~5%および 0.3~0.4%となり、排水の pH は、通常の魚箱で 4.0 前後であるのに対し、1.3（鳩間島）~2.0（佐渡島）と著しく低下した。

図1にフロート分解油 GCMS の結果を示す。多環芳香族やエチルベンゼン（EB）等のスチレンモノマー（SM）以外の副生物が比較的多く生成していることがわかった。

#### 3.2 異物混入による PS 分解への影響

共存する臭素系難燃剤は、分解により腐食性の臭化水素を発生するため、油化プロセスに重大な影響を及ぼすことが知られており、また、PSの解重合過程における臭化水素の関与によりEBなどの副生物が増加することが報告されている<sup>3)</sup>。しかし、多量の塩分が共存した場合のPS分解への影響については報告例がないため、塩化ナトリウムが多量に共存した場合のPS分解への影響を調べた。PS試薬との混合試料を作成し、熱分解GCMSによる比較をおこなった（図2）。図2には、難燃化EPS（XPS）やPP混合試料の分析結果もあわせて示す。熱分解GCMSでは、急速熱分解生成物を直接分析装置に導入するため、図1の

表1 漂着フロート含有ハロゲン量

フロート回収場所	採取部位	臭素(Br-Ka) 塩素(Cl-Ka)		燃焼IC分析	
		2θ=30.0	2θ=92.8	臭素	塩素
		kcps		wt%	
佐渡島	外表面	1.45	7.10	0.006	1.200
	中心部	0.62	2.05		
	外表面	38.22	8.50	0.330	1.100
	中心部	53.91	10.16		
	外表面	62.43	10.21	0.360	2.600
	中心部	60.65	6.53		
	外表面	0.70	4.73		
	中心部	0.62	4.82		
	外表面	1.14	3.56	0.010	1.500
	中心部	3.10	2.95	0.012	0.310
鳩間島	外表面	0.32	3.98	0.003	0.240
	中心部	0.62	7.48		
沖縄港	外表面	0.26	0.73		
	中心部	---	0.37		
参照試料※		136.4	---		

※ガラスビード 臭素 約0.5wt%含有

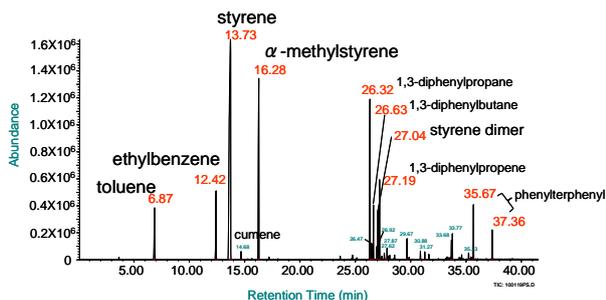


図1 漂着フロート分解油のガスクロマトグラム

小型プロセス生成油の GCMS 結果と異なり、分解初期生成物を反映した比較的単純なクロマトグラムとなった。表2に単量体（SM）を基準にした2，3量体ピークの比率を示した。塩化ナトリウムが共存する場合、臭素系難燃剤の共存する XPS と同様に3量体が大きく低減すると同時に2量体ピーク付近の副成分が増加した。これは、塩化ナトリウムによる何らかの触媒作用を示す結果である。XPS で EB の増大が見られないのは、反応生成物の熱分解反応系内における滞留時間が非常に短いためと考えられる。また、PP 共存によるピーク比率の変化はほとんど無い。

### 4 まとめ

漂着フロートに臭素系難燃剤の混入が示唆された。低濃度なため短期的に油化プロセスに与える影響は小さいものの、長期運転した場合の装置腐食等には注意が必要である。多量の塩化ナトリウムが共存した場合、XPS と同様に PS 熱分解初期生成物に若干の変化がみられた。熱分解プロセスでは、初期生成物が滞留する分解槽内で逐次的に反応するが、滞留時間が非常に短い系においても多量の塩化ナトリウムが共存した場合、逐次的反応が進行することを示す結果が得られた。

### 文献

- 岡野多門, 安本 幹, 安東重樹; 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.21, No.2, 94-105 (2010)
- (社)日本海難防止協会; 平成21年度「漂着ごみ」の油化に関する調査及びモデル地区の設立 報告書 (2010)
- 柄木田大樹, Guido Grause, 亀田知人, 吉岡敏明; 第20回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨集, (2009)

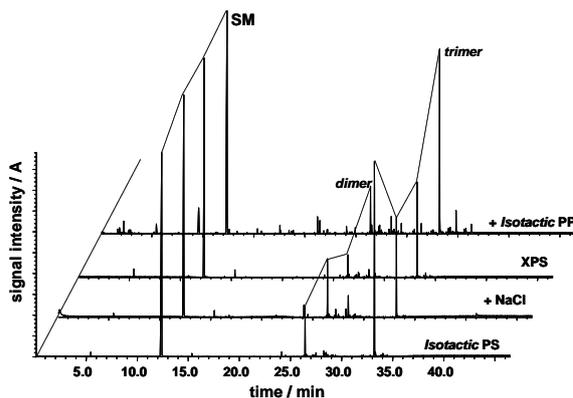


図2 熱分解 GCMS 結果の比較

表2 単量体（SM）を基準にした2，3量体ピーク比率

	TIC ピーク面積比	
	2量体/単量体	3量体/単量体
Isotactic PS	0.07	0.40
Isotactic PS + NaCl※	0.12	0.19
XPS※※	0.05	0.20
Isotactic PS + Isotactic PP※※※	0.07	0.38

※NaCl 80%

※※臭素系難燃剤（ヘキサブROMシクロデカン）混入建材

※※※PP 60wt%

# 杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動（2）

化学技術部 バイオ技術チーム 瀬戸山 央  
廣川 隆彦  
青木 信義  
荒木 真由美  
大澤 利幸  
安間 智慧子  
有限会社碧山園

健康茶として飲用されている杜仲茶には、機能性成分のゲニボシド酸、アスペルロシド、クロロゲン酸が含まれている。本研究では杜仲茶の品質向上を目的とし、実際の収穫方法である2ヶ月ごとに樹木から葉をすべて収穫する方法で収穫した杜仲葉に含まれる機能性成分の量的な季節変動を明らかにした。その結果、6月から8月に収穫した葉は一定量の機能性成分を含有していた。よって、2ヶ月ごとに葉をすべて収穫する方法は適切であることが示された。

キーワード：杜仲、健康茶、ゲニボシド酸、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ボ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。これらの成分は血圧降下作用<sup>1)</sup>や血中脂質上昇抑制作用<sup>2)</sup>、抗酸化作用<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親しまれている。

我々はこれまでの研究で、これら機能性成分の含有量が季節により変動することを明らかにした<sup>4)</sup>。これまでの実験では、一定時期ごとにそれぞれの樹木から一部の葉を採取した。しかしながら、実際の収穫は2ヶ月ごとに樹木からほぼ全ての葉を採取する。すなわち、実際の収穫においては直前の2ヶ月間に生育した葉を収穫するが、これまでの研究では2ヶ月目以後の採取の際も2ヶ月以上生育した葉を採取したため、実際に収穫される葉と成分の季節変動に違いがあることが考えられた。そこで本研究では、採取する畑は1カ所に限定し、実際の収穫方法に合わせた方法で試料を採取し、機能性成分の季節変動の検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 試料の採取

杜仲葉の採取は、神奈川県愛甲郡愛川町三増にある有限会社碧山園の杜仲畑で行った。この畑で栽培されている杜仲の樹木の中から、同程度の樹高のものを6本選択し、1から6までの番号を付与した。葉の採取は2010年6月から11月まで月1回行い、奇数番号の杜仲の樹木からは6, 8, 10月に葉を採取し、偶数番号の杜仲の樹木からは7, 9, 11月に葉を採取した。葉の採取は、各杜仲の樹木から9本ず

つ枝を採取して行った。6月から9月に採取した杜仲は、葉を採取後に収穫作業を行いほぼすべての葉を刈り取った。各樹木について、葉の採取のスケジュールを表1に示す。

表1 採取月と試料番号

採取月	6	7	8	9	10	11
試料 No. 1、3、5	●		●		○	
試料 No. 2、4、6		●		●		○

●：試料採取と収穫、○：試料採取のみ

### 2.2 試料の前処理

葉をおよそ5mm幅に裁断した後、20gを秤量し、あらかじめ熱しておいた超純水300mlを加え、沸騰水浴中で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操作をあと2回繰り返し行った。回収した抽出液は超純水で1Lに定容後、超純水で5倍希釈し、0.45μmフィルターでろ過した。これを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℃乾燥により乾物重量を測定した。

機能性成分含有量は葉1g(乾燥重量)当たりとして算出した。

### 2.3 機能性成分の定量分析

ゲニボシド酸、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、4.6mm I.D.×150

mm) を使用した。カラム温度を 30°C, 溶離液 (メタノール : 超純水 : 酢酸=20:80:1) の流速を 1.0 ml/min とし, UV 検出器を用いて 240 nm で検出した。

### 3 結果と考察

6月から11月までの各機能性成分の月平均含有量の結果を2009年, 2010年で比較したものを図1, 図2および図3に示す。2010年に採取した葉に含まれるゲニポシド酸は6月から8月まで高い含有量であったが, 9月以降減少した。クロロゲン酸およびアスペルロシドは, 9月以降にも大きな減少は見られず, 特にクロロゲン酸は10月に含有量が最大となった。また, 各成分含有量の季節変動は2ヶ月に1度の収穫作業を行わなかった2009年とほぼ同様に推移し, 各月における各成分含有量は, 2009年と同程度あるいはそれ以上であった。このことから杜仲葉の収穫は, 2ヶ月ごとにすべての葉を収穫しても機能性成分の含有量が低下することがないと考えられた。

### 4 まとめ

実際の収穫方法と同様に2ヶ月に1度すべての葉の収穫を行った場合も, 杜仲葉に含まれる機能性成分は6月から8月の間, 一定量含有していた。よって今後も杜仲葉の収穫方法として2ヶ月に1度すべての葉を収穫する方法は適切であると考えられた。

本研究は, JST 重点地域研究開発促進プログラム (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 ; Inter. Symp. Eucommia ulmoides, Vol.1, pp.52-62 (2007)
- 2) C. Ando et al ; Inter. Symp. 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) 廣川隆彦, 青木信義, 荒木真由美, 瀬戸山央, 大澤利幸, 廣井哲也, 安間智慧子, 神奈川県産業技術センター研究報告 No.16 (2010)

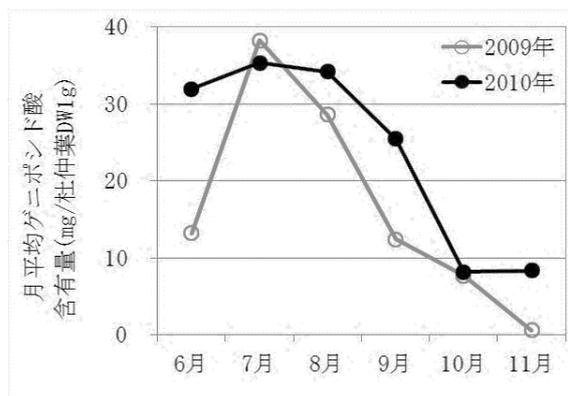


図1 ゲニポシド酸含有量の季節変動

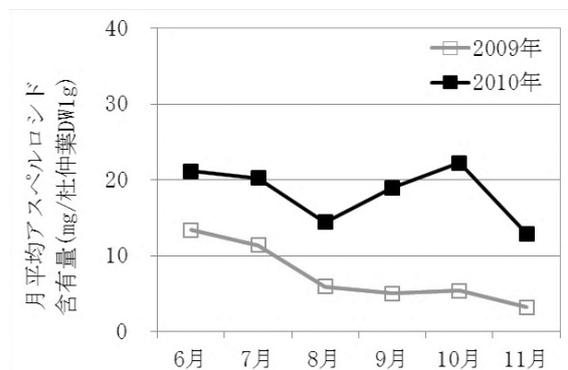


図2 アスペルロシド含有量の季節変動

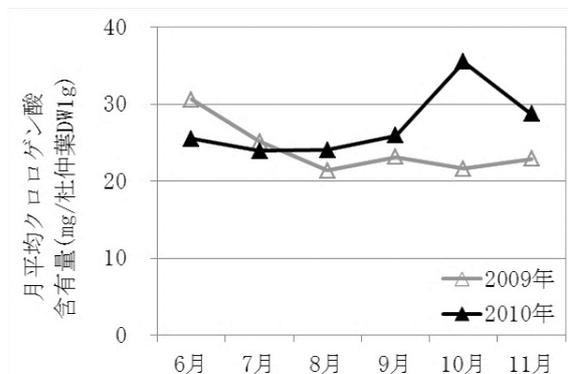


図3 クロロゲン酸含有量の季節変動

## 抄 録

### Near-Surface Nanocomposite Structure on Commercial Purity Aluminum Induced by Fine Particle Bombardment

微粒子ピーニングにより工業用純アルミニウムの表面近傍に形成されたナノ複合組織

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村紀夫  
高木真一

掲載誌：Materials Transactions Vol.52, No.3, pp380-385 (2011)

工業用純アルミニウムに、1.0mass% C の炭素鋼および純ニッケル粒子を用いた微粒子ピーニング処理を施した。アルミニウム結晶粒径が 100nm 以下に微細化し、さらに数十  $\mu\text{m}$  から数 nm の投射粒子が分散したナノ複合組織が、表面近傍に形成された。

このナノ複合組織は超々ジュラルミン (A7075-T6) を超える約 200HV0.005 の硬さを示した。このナノ複合組織の結晶粒径と硬さの関係は、これまでの研究結果を外挿したホール・ペッチの関係と良く一致した。そのため、この高硬度化の主たる要因は結晶粒微細化強化によるものと考えられる。

### Near-Surface Nanocomposite Structure on Commercial Purity Aluminum Induced by Fine Particle Bombardment

微粒子ピーニングにより工業用純アルミニウムの表面近傍に形成されたナノ複合組織

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村紀夫  
高木真一

掲載誌：軽金属, Vol.61, No.4, pp155-159 (2011)

工業用純アルミニウムに、1.0mass% C の炭素鋼および純ニッケル粒子を用いた微粒子ピーニング処理を施した。アルミニウム結晶粒径が 100nm 以下に微細化し、さらに数十  $\mu\text{m}$  から数 nm の投射粒子が分散したナノ複合組織が、表

面近傍に形成された。このナノ複合組織は超々ジュラルミン (A7075-T6) を超える約 200HV0.005 の硬さを示した。このナノ複合組織の結晶粒径と硬さの関係は、ホール・ペッチの関係と良く一致した。そのため、この高硬度化の主たる要因は結晶粒微細化強化によるものと考えられる。

本論文は Materials Transactions Vol.52, No.3, pp380-385 (2011) に掲載された「Near-Surface Nanocomposite Structure on Commercial Purity Aluminum Induced by Fine Particle Bombardment」の和文版である。

### Microscopic Distribution of Light Elements and Their Precipitates in Multicrystalline Silicon for Solar Cells

太陽電池用多結晶シリコン中の軽元素とその析出物の微小領域分布

機械・材料技術部 小野春彦  
明治大学理工学部 石塚貴英  
化学技術部 化学材料チーム 加藤千尋  
兵庫県立大学 新船幸二  
豊田工業大学 大下祥雄  
明治大学 小椋厚志

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.49, pp.110202.1-3 (2010)

太陽電池用の多結晶シリコンには軽元素が不純物として残留しているが、その詳細な挙動は明らかになっていない。本報告では、キャスト法で作製した多結晶シリコン中の炭素、窒素、および酸素の挙動を赤外吸収分光法で調べた。これらの軽元素不純物とその析出物の分布を数十  $\mu\text{m}$  の高い空間分解能で得ることができた。その結果、これらのミクロな分布や原子結合状態は不純物の種類により異なっていることがわかった。すなわち、窒素は結晶性の窒化物 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) として、また酸素はアモルファスの酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ) として、局所的にそれぞれ析出していたのに対し、炭素は孤立した置換型原子として一様に分布していた。特に、窒素と酸素はそれぞれ異なる析出物を形成しており、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  のような化合物を形成していないと考えられる。

## An aqueous synthesis of photocatalyst by selective dissolution of titanium oxide / hydroxyapatite composite

酸化チタン／ハイドロキシアパタイト複合体の選択溶解による光触媒の水溶液合成

機械・材料技術部 材料物性チーム 小野 洋介  
ナノ材料チーム 良知 健  
奥田 徹也  
材料加工チーム 横内 正  
ナノ材料チーム 上元 好仁  
東京工業大学 中島 章  
東京工業大学 応用セラミックス研究所 岡田 清

掲載誌：Ceramics International, vol.37, pp.1563-1568  
(2011)

本研究では、選択溶解法を利用した新規なプロセスによって高活性光触媒を合成した。まず、市販の酸化チタン粉末を水溶液中で分散させながら、pH調整によりハイドロキシアパタイト (HAp) を析出させ、酸化チタン／HAp 複合体を得た。この複合体を熱処理した後、酸処理によって HAp を溶解分離した。X線回折と比表面積の測定の結果、HAp との複合化によって、熱処理工程における、アナターゼからルチルへの相転移および酸化チタン粒子の凝集を抑制できたことがわかった。酸処理後に得られた粉末の光触媒活性は、メチレンブルー色素の退色速度で評価した。その結果、本合成プロセスで得られた粉末は、通常の熱処理法で得られた粉末に比べ、高い分解速度定数を示した。

## Evaluation of DLC coating Damage in the Delamination and Wear Test

密着・耐摩耗性試験における DLC 膜の評価

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  
株式会社 WPC 熊谷 正夫  
慶應義塾大学 鈴木 哲也

掲載誌：Tribology Online, Vol.5, No.3, pp.129-135  
(2010)

薄膜の密着性を評価する方法として、スクラッチ試験や

ロックウェル試験が多く用いられている。しかし、実際の摺動部品においては、薄膜は繰り返し摺動の影響を受けている。そのため、1回の負荷試行のみで評価するスクラッチ試験やロックウェル試験では、実部品との相関性が低いという課題がある。そこで、本研究では、繰り返し摺動を行いつつ、連続的に荷重を増加させて膜の密着性と耐摩耗性を複合的に評価する密着・耐摩耗性試験法を開発した。膜物性の異なる3種類のDLC膜を用いて、スクラッチ試験、ロックウェル試験、密着・耐摩耗性試験を行った。その結果、本密着・耐摩耗性試験結果の優劣の順位は他の手法の結果と異なり、実用の評価に近づいたものと判断される。本試験法では、負荷条件、摺動条件を任意に変更できるので、実部品のDLC膜の損傷状態に合わせて試験条件を適宜修正することによりさらに相関性の高い評価に活用できるものと考えられる。

## Method of Applying DLC Coating on Aluminum Alloys

アルミニウム基材上への DLC 膜適用手法

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  
株式会社 WPC 熊谷 正夫  
慶應義塾大学 鈴木 哲也

掲載誌：Tribology Online, Vol.5, No.3, pp. 136-143  
(2010)

アルミニウム基材上に成膜したDLC膜の密着・耐摩耗性を向上させるための基材表面改質手法として、本研究ではタングステン微粒子を用いたピーニング処理法を適用した。

ピーニング処理後にDLC膜を成膜した試験片と、ピーニング処理後に軽く表面研磨してDLC膜を成膜した試験片、未処理基板にDLC膜を成膜した試験片、を準備し、密着・耐摩耗性について評価試験を行った。

その結果、ピーニング処理を行った後、さらに研磨工程を加えることで、未処理基板上に成膜したDLC膜に比べて密着・耐摩耗性が70%向上することが分かった。

性能向上要因としては、ピーニング処理によって基材の表面硬さが上昇したこと、投射して基材に埋め込まれたタングステン微粒子にDLC膜が強固に結合したことが考えられる。

## Second Harmonic Vibrational Mode of Substitutional Carbon in Cast-Grown Multicrystalline Silicon

キャスト成長した多結晶シリコン中の置換型炭素の第二高調波振動モード

機械・材料技術部 小野 春彦  
新潟大学 金田 寛

掲載誌 : Applied Physics Express, Vol.4,pp.051401.1-3  
(2011)

太陽電池に用いられる多結晶シリコン中の軽元素を分析評価する有力な手法としてフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) があり,最近良く利用されるようになってきた. この手法を用いて,1206  $\text{cm}^{-1}$ に新しい赤外吸収ピークを見出したとの論文が公開された.これは, $\text{Si}_3\text{N}_4$ を離型材としたシリカをつぼを用いてキャスト法で成長した,B添加の多結晶シリコンで検出されたものであり,B-N複合体に起因するものであると結論された.我々は,このピークを詳しく調べ,その起源について再検討を行った.その結果,これは605  $\text{cm}^{-1}$ に局在振動モードの主ピークを持つ置換型炭素の第二高調波であり,B-N複合体ではないと結論する.

## Deliberation of Effect to Glass Imprinting Analysis by Williams-Landel-Ferry Equation

WLF 則がガラスインプリント解析に与える影響の検討

電子技術部 電子材料チーム 安井 学  
金子 智  
企画部 企画調整室 平林 康男  
信州大学 荒井 政大  
伊藤 寛明  
井野 友博  
(独) 産業技術総合研究所 高橋 正春  
前田 龍太郎

掲載誌 : 電気学会論文集 E 部門誌, 第 130 巻, 第 10 号,  
pp.484-488(2010)

ガラスインプリントでは, 温度, 荷重, 時間の順に条件を検討する.しかし, このような試行錯誤的な方法では,

適切なインプリント条件を得ることが困難である.そのため, ガラスインプリントにおける数値解析の存在は極めて重要である.

筆者らは樹脂成型の数値解析に用いられる Williams-Landel-Ferry Equation (WLF 則) をガラスインプリントの数値解析に適用したことを既に報告している.しかし, ガラスが粘弾性特性を示す 883K 以下で, 計算値と実験値との誤差が大きかった.この原因として, 数値解析に用いるガラスの粘弾性特性の基準温度とした 853K 以下で WLF 則の定数を設定したことが適切ではなかったと考えられる.

筆者らは, 853K 以上で WLF 則の定数を設定することで, 計算値と実験値との誤差の改善を目指した.そして, ガラスインプリントの解析精度が向上することを確認した.以上から, 樹脂を対象とした WLF 則がガラスインプリントに適用できることを確認した.

## Numerical Simulation of Glass Imprinting for Molding Temperature Prediction

成型温度予測を目的としたガラスインプリントの数値解析

電子技術部 電子材料チーム 安井 学  
金子 智  
企画部 企画調整室 平林 康男  
信州大学 荒井 政大  
伊藤 寛明  
井野 友博  
(独) 産業技術総合研究所 高橋 正春  
前田 龍太郎

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49,  
06GL11(2010)

ガラスインプリント条件の最適化のために, 多くの研究者が試行錯誤を繰り返している.そのため, ガラスインプリントの数値解析を行うことは有効である.

ガラスインプリント解析ソフト (有限要素法ソフト) ではガラスの粘弾性特性の把握が必要である.そのため, 筆者らはガラス材料を粘弾性体と仮定し, クリープ試験でガラスの粘弾性特性を測定した.測定したガラスの粘弾性特性を Williams-Landel-Ferry Equation (WLF 則) に適用し, 数値解析結果を得た.解析条件は加熱温度を因子とし

て、圧力：3.56MPa、保持時間：10分に固定した。  
同条件でガラスインプリント実験を行った結果、数値解析  
と実験結果による成型温度の誤差は 10℃以内で予測可能  
であった。

### Evaluation of Transmission Characteristic and Complex Permittivity on Relative Humidity for Flexible Printed Circuit Board in Microwave Band

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

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 橋本 修

掲載誌：電子情報通信学会論文誌C, Vol.J93-C, No.6,  
pp.189-194 (2010)

フレキシブルプリント基板として利用されるポリイミド (PI)と液晶ポリマー(LCP)について、マイクロ波帯域の異なる湿度条件下における複素誘電率測定を行った。その結果、25℃、60%RHの条件下におけるPIの複素比誘電率の実部は、乾燥条件下に比べ各周波数において約10%大きな値を示した。また、PIの乾燥条件下における誘電正接は、各周波数において0.003と一定値を示したのに対し、25℃、60%RHの条件下における誘電正接は、乾燥条件下に比べ1GHzにおいて約3倍、10GHzにおいて約6倍にまで達した。一方、LCPの複素比誘電率は、異なる湿度条件によって変化はみられなかった。また、10GHzにおける湿度特性を測定した結果、吸湿率の異なるPIの誘電正接は、湿度条件によって乾燥条件からの変化量に違いを示した。そして、PI基板上に作製したマイクロストリップ線路を想定し、伝送特性に与える湿度の影響について定量的に示すことができた。

### Large lattice misfit on epitaxial thin film - coincidence site lattice expanded on polar coordinates system

エピタキシャル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 安井 学  
機械・材料部 解析評価チーム 曾我 雅康  
電子技術部 電子材料チーム 平林 康男  
東京工業大学 舟窪 浩  
吉本 護

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.49,  
pp.08JE02-1-3 (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。収縮する1つの理由として、薄膜と基板とのドメイン成長をあげた。薄膜と基板のそれぞれの複数の格子による「対応格子」の可視化手法の提案を行った。本論文では更にBi系酸化物のMgO基板上での対応格子を可視化している。

### Correlation of Mass Density on Tribological Parameters in Diamond-Like Carbon Prepared by Variety of Methods

ダイヤモンドライクカーボン薄膜のトライボロジー特性と質量密度の相関

電子技術部 電子材料チーム 金子 智  
機械・材料技術部 材料物性チーム 堀内 崇弘  
吉田 健太郎  
化学技術部 化学評価チーム 田中 聡美  
加藤 千尋  
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  
豊橋技術科学大学 田上 英人  
神谷 雅男  
滝川 浩史

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.50,  
pp.01AF11-1-3 (2011)

当センターにおいて行った地域結集事業におけるダイヤモンドドライカーボン(DLC)の包括評価についての発表である。この事業では共通母材である JIS-SUJ2 基板上に各企業が製膜した DLC 膜を X 線回折,ラマン分光,ナノインデント等を用いて評価した。DLC 膜の硬度は,水素含有量・膜密度と相関があると報告されているが,製膜方法との依存性に関しては調査されていない。本事業では,各企業がそれぞれの製膜法で製膜した DLC を包括的に評価したところ,製膜方法に因らず密度と硬度に相関があることが分かった。

#### Optimizing Coverage of Metal Oxide Nanoparticle Prepared by Pulsed Laser Deposition on Nonenzymatic Glucose Detection

パルス蒸着法を用いたグルコース検出のための酸化金属粒子作製

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
	伊藤 健
	平林 康男
機械・材料技術部 ナノ材料チーム	奥田 徹也
機械・材料技術部 解析評価チーム	本泉 佑
	平井 清
	曾我 雅康
化学技術部 化学評価チーム	長沼 康弘
東京工業大学	吉本 護
慶応大学	鈴木 孝治

掲載誌 : Talanta, Vol.84, pp.579-582 (2011)

酸化ニッケルのナノ粒子を触媒としてカーボン電極に用いることで,グルコース検出を試みた。これまで,スパッター法によるカーボンとニッケルの同時製膜による電極形成の報告はあったが,ナノ粒子分散の制御が難しい。触媒としては最表面のナノ粒子だけが寄与するため,本研究ではレーザー蒸着法を用いてナノ粒子をカーボン電極の表面だけに積層した。この手法では粒子の表面被覆率の制御が可能であり,検出感度の最適化を行った。

#### Effect of CW Laser Annealing on Silicon Surface for Application of Power Device

パワーデバイス応用のためのシリコン基板上へのレーザーアニールによる影響

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
	伊藤 健
	秋山 賢輔
	安井 学
	小沢 武
	平林 康男
化学技術部 化学評価チーム	田中 聡美
	加藤 千尋
フェトン	松野 明
	楡 孝
東京工業大学	舟窪 浩
	吉本 護

掲載誌 : World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol.74, pp.1150-1152 (2011)

パワーデバイスへの応用を考え,レーザーによるシリコン基板の熱処理を行った。照射レーザーには 2 つの波長を用いて,波長によるシリコン基板への侵入長の違いにより,熱処理の深さを制御しようと試み,本発表では,レーザー照射によるシリコン基板の温度上昇について,三次元の有限要素法でシミュレートした。断面での評価により,深さ方向の時間依存温度分布を評価した。

#### Nano Strip Grating Line Self-Organized by High Speed Scanning CW Laser

高速 CW レーザ照射によるナノ周期構造の自己成長

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
	伊藤 健
	秋山 賢輔
	安井 学
	平林 康男
化学技術部 化学評価チーム	田中 聡美
	加藤 千尋
フェトン	松野 明

東京工業大学  
楡 孝  
舟 窪 浩  
吉 本 護

掲載誌 : World Academy of Science, Engineering and  
Technology, Vol.74, pp.1150-1152 (2011)

シリコン基板へのレーザアニール実験中に成長したナノ周期構造についての報告である。レーザ出力に対する周期依存性を原子間力顕微鏡で観察した。また、規則的なナノ周期構造での白色光干渉(構造色)による発色を確認した。本手法は分速 300メートルの高速なスキャンでナノ周期構造を作製できる手法であり、効率の良いナノ構造加工の技術である。

#### Fabrication of Column Chip Made of PMMA for $\mu$ -FIA

マイクロFIAのためのPMMA製カラムチップの作製法とその応用

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健  
電子材料チーム 金子 智  
慶應義塾大学 鈴木 孝治

掲載誌 : Talanta, Vol.85, pp.707-712, (2011)

マイクロ流体デバイスを用いたバイオセンシングシステムは、高価なバイオ材料の使用量を激減できることから様々なデバイスが考案されている。本報告では、マイクロリットル以下の微量な体積を持つカラムをプラスチックで作製できる手法を開発し、一つのチップに4本のカラムを搭載した。それぞれのカラムを直列または並列に接続することで利用者の目的に合った連続酵素反応処理が可能となる。実例としてラクトースを二段階の酵素反応(2個のカラムを直列に接続)を利用して検出したところ、1  $\mu$ Mから1 mMの範囲で直線性の高い検量線が得られた。以上の結果から、高感度、多サンプル測定に適したチップを安価で提供できることを示した。

#### Development of Die Bonding Technique Using Sub-micrometer-sized Metal Particles

サブミクロン金属粒子を用いたダイボンド技術の開発

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健  
田口 勇  
篠原 俊朗  
機械材料技術部 解析評価チーム 曾我 雅康  
本泉 佑  
平井 清人  
田中貴金属工業株式会社 秋山 伸之  
西森 尚  
小柏 俊典

掲載誌 : 第 17 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ  
接合・実装技術」シンポジウム Mate2011 論  
文集, pp.193-196 (2011)

サブミクロンサイズの粒子径を持つ貴金属粒子(金、銀)を含有したダイボンド用ペーストを新たに開発し、接合条件の検討及び高温耐久性について評価を行った。高温耐久性については評価温度を300°Cとし、処理時間は最大で1000時間とした。耐久性評価の前後にシェア強度を測定し、接合強度の変化をモニタリングした。金の場合には、比較的低温(200°C)、低荷重(1MPa)で接合できることがわかった。高温保持後の接合強度は、初期状態よりも増加した。これは、接合層がバルク化したためである。一方、銀の場合には接合温度及び加圧が上昇するにつれて接合強度が増加したが、接合界面の金薄膜と銀粒子層とが反応性が良いためボイドが多く見られた。

#### A Chemiluminescence Study on the Heat Accumulation and Self-ignition of Waste Piles

化学発光測定を利用した廃棄物の発熱・発火危険性評価

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

掲載誌 : マテリアルライフ学会誌, Vol.23, No.1, pp.16-  
20 (2011)

有機物を主体とした廃棄物は破碎や移送中に作業工程による熱を受け酸化発熱する場合がある。貯蔵や滞留、投棄のように大量に堆積された場合には、外部への放熱速度が小さくなり、廃棄物の内部の微少発熱が蓄熱される可能性があり、周辺温度などの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が少なくない。これは野積みされた余剰の廃棄物に限られたことではなく、廃棄物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・保管時においても、同様の事故が多数報告されている。

このような廃棄物の発熱・発火危険性について、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、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に複数の熱分析や化学発光測定の有用性が見いだせた。本報では、特に化学発光測定を利用した評価の可能性について報告した。

#### Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions using Ionic Interaction between Cyclodextrin Derivatives and Chitosan

シクロデキストリンとキトサンのイオン性相互作用を利用した水溶液からのフェノール化合物の除去

化学技術部 バイオ技術チーム 青木信義  
東京工業大学 村井宏明  
株式会社ナノデックス 服部憲治郎

掲載誌：Transactions of the Materials Research Society of Japan, volume 35, No.4, 809-812 (2010)

1分子に複数のカルボキシメチル基を導入したβ-シクロデキストリン誘導体(CM-β-CD)とキトサンがイオン性相互作用することを利用し、ビスフェノールAのようなフェノール類を水溶液中から除去する技術を検討した。CM-β-CDとキトサンからなるイオンコンプレックスは、CM-β-CD分子内の空洞へのビスフェノールAの包接と、CM-β-CDのカルボキシル基とキトサンのアミノ基の間のイオン結合の複合作用によって、ビスフェノールAを水溶液から吸着することができた。吸着したビスフェノールAは、CM-β-CDとキトサンによるイオンコンプレックスを50%エタノールで洗浄することによって回収

され、またイオンコンプレックスは吸着材として再利用できた。本系は、安価で容易に調製できるシクロデキストリン誘導体を利用した、簡便な選択的吸着システムとして期待できる。

#### Epitaxial orientation of β-FeSi<sub>2</sub> on 3C-SiC/Si(111)

3C-SiC/Si(111)基板上にエピタキシャル成長したβ-FeSi<sub>2</sub>

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山賢輔  
電子技術部 電子材料チーム 金子智  
門脇貞子  
企画部 企画調整室 平林康男

掲載誌：Japanese Journal of Applied Physics, Vol.49, pp.08JF06 1-3 (2010)

鉄とシリコンをターゲットに用いた同時スパッタ法にて3C-SiC/Si(111)基板上に(100)配向したβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜がエピタキシャル成長した。750°Cで成長したβ-FeSi<sub>2</sub>(800)面のロッピングカーブ半価幅は0.37°であり、Si(111)基板上のエピタキシャル薄膜のそれと同レベルであった。しかしながら3C-SiC/Si(111)基板上的エピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜は、基板面内に3回対称なドメインから構成されていることが明らかとなった。

β-FeSi<sub>2</sub>からのフォトルミネッセンス発光スペクトルが10Kにて観察され、発光スペクトルは4つの発光バンドから構成されることが明らかとなった。

#### Epitaxial Growth of (100)-oriented β-FeSi<sub>2</sub> Film on 3C-SiC(100) plane

3C-SiC(100)面上にエピタキシャル成長した(100)-β-FeSi<sub>2</sub>薄膜

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山賢輔  
電子技術部 電子材料チーム 金子智  
門脇貞子  
企画部 企画調整室 平林康男  
東京工業大学 舟窪浩

掲載誌 : Journal of Crystal Growth, Vol.316, pp.10-14 (2011)

(100)配向した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>薄膜が鉄とシリコンをターゲットに用いた同時スパッタ法にて 3C-SiC/Si(100)基板上にエピタキシャル成長することが明らかとなった。750°Cで成長した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (800) 面のロッピングカーブ半価幅は 1.8°であった。3 C-SiC (100) 面と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100) 面のエピタキシャル関係はタイプBであった。

ドメイン・エピタキシャルモデルを適用して格子整合歪みを見積もった結果、タイプAの場合よりも小さくなるタイプBのエピタキシャル関係が 3 C-SiC (100) 面と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100) 面に形成されることが示唆された。

Bio-based biodegradable hydrogels prepared by crosslinking of microbial poly( $\gamma$ -glutamic acid) with L-lysine in aqueous solution

微生物産生ポリ ( $\gamma$ -グルタミン酸) を L-リジンによって水溶液中で架橋した生分解性バイオベースヒドロゲル

化学技術部 材料化学チーム	村 上 小枝子
化学技術部 バイオ技術チーム	青 木 信 義
慶應義塾大学	松 村 秀 一

掲載誌 : Polymer Journal, volume 43, No.4, 414-420 (2011)

微生物が発酵生産するポリ ( $\gamma$ -グルタミン酸) (PGA) を、L-リジンによって水溶液中で架橋し、生分解性のバイオベースヒドロゲルを合成した。縮合剤として水溶性カルボジイミド (WSC) あるいは 4- (4, 6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル) -4-メチルモルフォリン塩酸塩 (DMT-MM) を使用し、誘導体化などの前処理が不要なワンポット反応により、25°Cで架橋を行った。WSC の存在下、反応溶媒として、水を使用するよりもジメチルスルホキシドを使用した場合のほうが、より高い収率で PGA ゲルを得ることができた。一方、DMT-MM は WSC よりも、PGA を水中で架橋するために適した縮合剤であり、より高い収率でゲルを得ることができた。L-リジンで架橋した PGA ゲルは、300~2100 g/g の吸水率を示した。

PGA ゲルの収率および吸水率は、反応に使用した L-リジン水溶液の pH, DMT-MM および、架橋剤の添加率によって影響されることがわかった。L-リジンとアミド結合で架橋した PGA ゲルは、 $\alpha$ -CD とエステル結合で架橋した PGA ゲルよりも、37°C, pH9 の緩衝液中での耐加水分解性が高かった。活性汚泥を用いた BOD 法による生分解性試験において、L-リジンで架橋した PGA ゲルの生分解度は 60%に達し、易分解性を示した。本研究で合成した PGA ゲルおよび、DMT-MM を用いた PGA の架橋方法は、機能性を有するバイオベース材料の創製に応用可能であると期待される。

Synthesis and Enzymatic Degradation of Environmentally Benign Poly(carbonate/ester-urethane)s Containing Lactide Oligomer

乳酸オリゴマー含有環境低負荷型ポリ (カーボネート/エステル-ウレタン) の合成と酵素分解

化学技術部 材料化学チーム	村 上 小枝子
化学技術部 バイオ技術チーム	青 木 信 義
慶應義塾大学	松 村 秀 一

掲載誌 : Transactions of the Materials Research Society of Japan, volume 35, No.4, 805-808 (2010)

ポリ (カーボネート-ウレタン) は耐水性が高く、一方、ポリ (エステル-ウレタン) は加水分解性を有することが知られている。本研究では、加水分解性と酵素分解性を制御した材料の創製を目的として、乳酸オリゴマー含有環境低負荷型ポリ (カーボネート/エステル-ウレタン) (PC/LU) の合成と評価を行った。ジオールには、固定化リパーゼを用いた酵素触媒重合により調製したオリゴ (テトラメチレンカーボネート) ジオール (oligo(TeC)diol) 及び両末端水酸基化した乳酸オリゴマー (oligo(LA)diol) を使用した。ヘキサメチレンジイソシアネートを用いて、oligo(TeC)diol と oligo(LA)diol をそれらの仕込み比を変えて重合し、PC/LU を合成した。PC/LU についてアルカリ加水分解性試験を行ったところ、カーボネート成分を含む方が耐加水分解性が高くなった。また、酵素分解性については、oligo(LA)diol の含有率が高い PC/LU の方が、緩衝溶液中でより容易にプロテイナーゼ K によって分解された。一方、アニソール中での

固定化リパーゼによる酵素分解では, oligo(TeC)diol の含有率が高い PC/LU で分解が進行し, 分解生成物として, 環状オリゴマーが生成することがわかった.

### Novel Cap Annealing Process for SiC Crystal using ECR-sputtered Carbon Films and ECR Plasma Ashing

ECR スパッタリング法で作製し, また ECR プラズマで剥離できるカーボン膜を用いた SiC 結晶のための新奇的なキャップアニール技術

電子技術部 電子材料チーム 平 林 康 男  
エム・イー・エス アフティ(株) 廣 野 滋  
田 篤 哲 也  
鳥 井 博 典  
天 澤 敬 生  
千葉工業大学 梅 村 茂  
鎌 田 智 之

掲載誌 : Materials Science Forum, Vols.645-648, pp.725-728 (2010)

炭化珪素(SiC)は, 選択的ドーピングでは専らイオン注入法が用いられている. そのイオン注入後の活性化熱処理では 1500°C以上が必要だが, SiC表面からSi原子や注入原子が脱離したり, 基板のオフ角のためにマクロステップが形成され表面平坦性が劣化してしまう問題があった. ECRスパッタリングによるカーボン(DLC)膜を活性化熱処理時のキャップ層として用いることを検討した. このDLC膜は, ダイヤモンドと同程度の硬度を持つ, 結晶性の膜となっている. アルゴン雰囲気中 1900°C 3 分の熱処理でも, DLC膜の硬度は殆ど変わらず, 耐熱性に優れていた. 4H-SiC基板にアルミニウムイオンを  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  イオン注入して, DLC膜をキャップ層として 1900°C で熱処理したところ, RMS=0.9nm と表面平坦性は優れていた. また, シート抵抗は, 7.8k $\Omega$ / $\square$  と低い値となり, 不純物が充分活性化していることが確認された.

### Optical properties of antireflective subwavelength structures on 4H-SiC for UV photodetectors

紫外線光センサ用 4H-SiC 結晶上に形成した無反射サブ波長構造の光学特性

電子技術部 電子材料チーム 平 林 康 男  
金子 智  
秋 山 賢 輔  
安 井 学  
櫻 沢 啓太郎

掲載誌 : Materials Science Forum, Vols.645-648, pp.1073-1076 (2010)

炭化珪素(SiC)は, 過酷な環境でも耐久性のある紫外線センサとして適している. 特に 4H-SiC はバンドギャップ ( $E_g=3.09\text{eV}$ ) が大きいので, 紫外線領域全般がカバーできる. しかし, 反射率が 20~40% と高く, 効率が上がらない. そこで, 4H-SiC 素子表面に Moth Eye 構造に似せたサブ波長格子(SWS : Subwavelength Surface)構造の形成加工プロセスを確立した後, 紫外域で反射率の低い光センサを作成した. 4H-SiC 基板表面に作製した 140nm 周期の Moth Eye 構造に似せた無反射構造体の分光反射率を評価し, 波長 300nm 付近で反射率 2%程度と最小となっていることを確認した. この無反射構造体を pn 接合型フォトダイオードの表面に作成し, センサとしての分光感度特性を初めて評価したところ, 波長 260nm 以上で感度増大しており, 波長 310nm で 30%以上の増加となっていた. 波長 250nm 以下では, 逆に感度低下を起こしていた. センサ全体としては, 22%の出力増加となっていた.

### Antireflective subwavelength structures on 4H-SiC for UV photodetectors

紫外光検出器のための 4H-SiC 結晶上に形成した無反射サブ波長構造

電子技術部 電子材料チーム 平 林 康 男  
金子 智  
秋 山 賢 輔  
安 井 学  
櫻 沢 啓太郎

掲載誌 : ECS Transactions, Vol.25, No.31, pp.69-73 (2010)

ワイドギャップ半導体材料は、青から紫外線領域の受発光デバイスとしても期待され一部は実用化されている。SiCは屈折率が  $n=2.7\sim 3.5$  と空気に比べて高いため、反射率が20～30%と高くなり、素子に取り込む光量を増やす必要がある。無機系ネガ型電子線(EB)レジストをマスク材としたRIE加工を検討し、4H-SiC基板上に周期140nmのサブ波長格子構造を作製し、光学的評価を行った。カゴ型水素化シルセスキオキサン(HSQ)をシリカ系無機EBレジストとして用いた。140nmピッチにおいてドーズ量によってHSQドット径を25～90nmの間で制御できた。塩素+酸素混合ガスでECRドライエッチングによって、混合率2:1(塩素:酸素)で、エッチング速度は150nm/minで、SiC/HSQの選択比は2.5になった。加工後の反射率は、波長350nmで3%と加工前より1/7以上大幅に小さくなった。また、偏光の入射角依存性は、偏光依存性の少なくブリュースター角のないMoth Eye構造の特徴を示した。