

研究報告 No.18 / 2012

目 次

論 文

太陽電池用多結晶シリコン中の軽元素複合体の分布	小野春彦、楠木宏毅、小椋厚志	1
微粒子ピーニングにより表面近傍にナノ複合組織を付与したアルミニウム合金の疲労特性	中村紀夫、高木眞一、殿塚易行	5
シーケンス制御プログラムのための標準フォーマットに関する考察	水矢 亨	9
イオン性高分子のダイラタント特性に関する研究(2)	武田理香、津留崎恭一、本多 剛	14

報 告

大気圧プラズマCVD法で作製した非晶質炭素膜による酸素透過率低減	渡邊敏行、畔柳智栄子、平子智章、鈴木哲也	21
穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の経年変化(第2報)	中島岳彦、谷脇 徹	23
選択溶解法で調製した酸化チタンの光触媒活性についての速度論的研究	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	26
ものづくりを通じた人材育成プログラムの開発 第2報 -改良品製作を通じた技術力強化-	良知 健、本泉 佑、吉田健太郎、堀内崇弘、中村紀夫、横田知宏、小野洋介、藤谷明倫	28
4点曲げ疲労試験法の特徴-軸荷重試験との比較-	殿塚易行、斉藤光弘	30
依頼試験事務処理システムの設計と試作	曾我雅康	31
真空紫外光励起酸素種を用いた湿式法によるSiO _x 薄膜の低温形成	長沼康弘、田中聡美、加藤千尋、平林康男	34
デジタルフィルタによる時間-周波数分析を用いた振動解析に関する基礎的検討	伊東圭昌、山崎 徹	36
三次元測定機のプローブ長さによる測定誤差の推定	大澤 寿、阿部頭一	38
水素フリーDLC(Diamond-Like Carbon)薄膜における内部応力と硬度、密度の相関	三橋雅彦、金子 智、堀内崇弘、加納 眞	39
三次元櫛形電極の作製と電気化学測定への応用	伊藤 健、青木信義、金子 智	41
実装用電極におけるTa/Ag多層膜に関する研究	田口 勇、八坂慎一、三橋雅彦、篠原俊朗、曾我雅康	43
マイクロ波センサを利用した災害救助用探査装置の開発	井上 崇、菅間秀晃、日高直美、高橋昭雄、後藤眞二、辛島祐一郎、秋山祐子	45
医用電気機器の漏れ電流測定における不確かさの検討	志賀裕介、井上 崇	47
CWレーザを用いたナノ周期構造の作製 (CWレーザ高速スキャン法による表面加工法の提案)	金子 智、安井 学、伊藤 健、田中聡美、加藤千尋、秋山賢輔、斉藤光弘、平林康男、松野 明、楡 孝、吉本 護	49
ガラスを対象とした熱インプリントの数値解析	安井 学、金子 智、小沢 武、平林康男、荒井政大、高橋正春、前田龍太郎	51
ペトリネットによる構造解析を用いた非常停止FBの検証	奥田 誠、長尾達明、宮澤以鋼	53
架橋ポリエチレンの熱劣化に関する検討	田中聡美、加藤千尋、熊谷賢一、村上小枝子、青木信義、曾我雅康、栗原隆史、高橋俊裕、土肥謙次、本間宏也、岡本達希	55
液体クロマトグラフィー質量分析を利用した緑茶飲料の分析	青木信義、瀬戸山央、廣川隆彦、荒木真由美、岩本卓治、青木陽介	57
有機溶剤の酸化危険性評価法の検討	内田剛史、清水芳忠	59
堆積廃棄物の自然発火における酸化劣化物の影響	清水芳忠、内田剛史、新井 充	61
鉄シリサイド半導体薄膜の電気伝導特性に及ぼす微細構造の影響	秋山賢輔	63
ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(3)	国松昌幸	65

資 料

RoHS 指令に関する有害元素分析の事例紹介 坂尾昇治 69

抄録集 71

REPORTS OF
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)
No.18 2012

CONTENTS

Originals

Distribution of Light Element Complexes in Multicrystalline Silicon for Photovoltaic Cells Haruhiko ONO, Hiroki KUSUNOKI and Atsushi OGURA	1
Fatigue Property of Aluminum Alloy Equipped with Nanocomposite Structure near Surface Region Formed by Fine Particle Bombarding Norio NAKAMURA, Shin-ichi TAGKAGI and Yasuyuki TONOZUKA	5
A Study on Standardized Format of Program Source Code for Sequential Control Toru MIZUYA	9
Study on Dilatant Properties of Aqueous Ionic Polymer Solution (2) Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI and Gou HONDA	14

Notes

Amorphous Carbon Films Deposited by Atmospheric-Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition for Reduction of Oxygen Transmission Ratio Toshiyuki WATANABE, Chieko KUROYANAGI, Tomoaki HIRAKO and Tetsuya SUZUKI	21
Deterioration Curve of Insect Damaged Log Pile in Kanagawa Prefecture Takehiko NAKAJIMA and Toru TANIWAKI	23
Kinetics Study for Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Prepared by Selective Leaching Method Yosuke ONO, Takeshi RACHI, Tetsuya OKUDA, Masahiro YOKOUCHI, Yoshihito KAMIMOTO, Akira NAKAJIMA and Kiyoshi OKADA	26
Development of Training Program through Manufacturing (2nd Report) - Enhancement of Technological Skills through Improved Product Fabrication - Takeshi RACHI, Yu MOTOIZUMI, Kentaro YOSHIDA, Takahiro HORIUCHI, Norio NAKAMURA, Tomohiro YOKOTA, Yosuke ONO and Akinori FUJIYA	28
Character of 4-Point Bending Fatigue Test Method - The Comparison with Axial Loading Fatigue Test Method - Yasuyuki TONOZUKA and Mitsuhiro SAITO	30
Data Modeling and Prototyping of Testing Data Processing System Masayasu SOGA	31
Low-Temperature Synthesis of SiO _x Thin Films by Wet Process using VUV Light-Excited Oxygen Species Yasuhiro NAGANUMA, Satomi TANAKA, Chihiro KATO and Yasuo HIRABAYASHI	34
Vibration Analysis Based on Time-Frequency Analysis with Digital Filter Yoshiaki ITOH and Toru YAMAZAKI	36
Presumption of Measurement Error due to Probe Extension of Coordinate Measuring Machine Hisashi OSAWA and Ken-ichi ABE	38
Residual Stress of Hydrogen-Free DLC (Diamond-Like Carbon) Thin Films Masahiko MITSUHASHI, Satoru KANEKO, Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, and Makoto KANO	39
Easy Fabrication of 3D-IDA Electrode for Electroanalysis Takeshi ITO, Nobuyoshi AOKI and Satoru KANEKO	41
Ta/Ag Electrodes for Electronic Packaging Isamu TAGUCHI, Shinichi YASAKA, Masahiko MITSUHASHI and Toshiro SHINOHARA	43
Development of the Exploration Equipment for Disaster Relief using Microwave Sensor Takashi INOUE, Hideaki SUGAMA, Naomi HIDAKA, Akio TAKAHASHI, Shinji GOTOH, Yuichiro KARASHIMA and Yuko AKIYAMA	45

Examination of the Uncertainty in Measurement of Leakage Current about Medical Electrical Equipment	Yusuke SHIGA and Takashi INOUE	47
Fabrication of Nanostructure on Trace of Silicon Substrate Irradiated by Scanning CW laser	Satoru KANEKO, Takeshi ITO, Kensuke AKIYAMA, Manabu YASUI, Satomi TANAKA, Chihiro KATO, Yasuo HIRABAYASHI, Mamoru YOSHIMOTO, Akira MATSUNO and Takashi NIRE	49
Numerical Simulation of Glass Imprinting using Finite Element Method	Manabu YASUI, Satoru KANEKO, Takeshi OZAWA, Yasuo HIRABAYASHI, Masahiro ARAI, Masaharu TAKAHASHI and Ryutaro MAEDA	51
Validation of emergency stop function block using the structure analysis by the Petri-net	Makoto OKUDA, Tatsuaki NAGAO and Iko MIYAZAWA	53
Thermal Degradation of Cross-linked Polyethylene	Satomi TANAKA, Chihiro KATO, Ken-ichi KUMAGAI, Saeko MURAKAMI, Nobuyoshi AOKI, Masayasu SOGA, Takashi KURIHARA, Toshihiro TAKAHASHI, Kenji DOHI, Hiroya HOMMA and Tatsuki OKAMOTO	55
Analysis of Green Tea Drinks using Liquid Chromatograph-Mass Spectrometry	Nobuyoshi AOKI, Ou SETOYAMA, Takahiko Hirokawa, Mayumi ARAKI, Takuji IWAMOTO and Yosuke AOKI	57
Study on Hazard Evaluation of Oxidation Reaction of Organic Solvents	Takashi UCHIDA and Yoshitada SHIMIZU	59
Effect of Oxidation Substances on the Self-ignition of Waste Piles	Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA and Mitsuru ARAI	61
Effect of Microstructure on Electrical Properties of β -FeSi ₂ Thin Film	Kensuke AKIYAMA	63
Measurement of Gas Permeability in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells (3)	Masayuki KUNIMATSU	65

Technical Reports

Harmful Elemental Analysis of RoHS Directive	Shoji SAKAO	69
---	-------------------	----

Abstracts		71
------------------------	--	----

太陽電池用多結晶シリコン中の軽元素複合体の分布

機械・材料技術部 小野春彦
明治大学理工学部 楠木宏毅
小椋厚志

キャスト法で作製した太陽電池用多結晶 Si 中に混入している窒素の形態と分布を、フーリエ変換赤外分光法を用いて調べた。シリカ坩堝に塗布してある窒化珪素離型材から Si 中に混入した窒素は、複合体 (NN, NNO) として存在しており、NN はインゴット上部で高濃度であるのに対し、NNO は下部で高濃度であった。また、NN と NNO は互いに相補的な分布をしていることがわかった。これは、結晶成長中に NN が格子間酸素と結合して、NNO が形成されることを示している。

キーワード：太陽電池，結晶，シリコン，軽元素，窒素，不純物，赤外吸収

1 はじめに

現在商業ベースで主流となっている結晶シリコン系太陽電池では、キャスト法で作製した多結晶シリコン(mc-Si)が多く用いられている。キャスト法ではシリカ製の坩堝が使われるが、離型材として窒化珪素が坩堝内壁に塗布されており、離型材から Si 結晶中に窒素が混入する。Si 中の窒素の固溶限は高くないので、混入した窒素は比較的低濃度でも析出し、結晶の品質を低め、太陽電池の変換効率に影響を及ぼすことが懸念されている^{1,2)}。

しかしながら、窒素は置換型炭素(Cs)や格子間酸素(Oi)に比べ、低濃度で Si 中に存在するため、その挙動や分布は必ずしも明らかになっていない。Si 結晶中の窒素濃度は、析出しない場合多くても 10^{15} cm^{-3} (0.1 ppm) のレベルである。このような極微量の不純物元素を高感度に検出する手段として、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) が有力である^{3,4)}。FTIR では軽元素の濃度ばかりでなく、化学結合状態に関する知見も得ることができる。

本研究では、単結晶 Si 中で複合体 (NN, NNO) として存在している窒素に着目し、mc-Si インゴットを垂直に切った試料について FTIR を用いてそれぞれの分布を調べた。その結果、シリカ坩堝に塗布してある窒化珪素離型材から混入した窒素は、mc-Si 中でも NN と NNO の複合体として存在していることがわかった。また、NN と NNO は互いに相補的な分布をしており、結晶成長中に NN の一部が Oi と結合して NNO が形成されることが示された⁵⁾。

2 実験方法

本研究で用いた試料は、一方向性凝固のキャスト法により作製した直径 150 mm、高さ 100mm の多結晶シリコンである。インゴットの中心部から縦切りウエーハを切り出し、厚さが 2.00 mm になるように試料両面を鏡面研磨して、平滑で清浄な表面を有する試料を用意した。図 1 は、縦切り結晶における結晶粒の様子を示す写真である。

フーリエ変換赤外分光装置 (Bruker 社製 IFS-113v) により、赤外吸収スペクトルを測定し、軽元素 (酸素、炭素、および窒素) に関連した吸収ピークを検出した。光源は Globar ランプ、検出器は DTGS、ビームスプリッタは Ge/KBr を用い、図 1 のウエーハの左半分を直径 8 mm

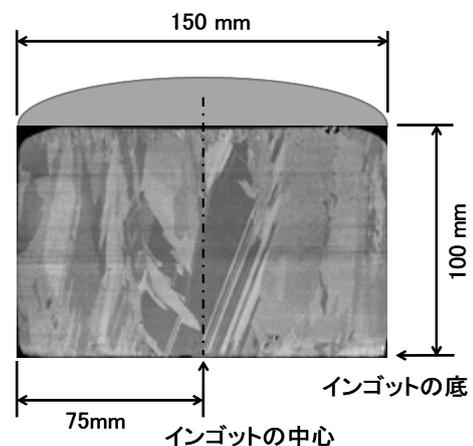


図 1 キャスト法で成長したシリコンインゴット

のアーチャーを使って、縦横に 10 mm 間隔で測定した。分解能を 2 cm^{-1} 、スキャン回数を 400 回に設定した。参照試料には、測定試料と同じ厚さ 2.00 mm に両面鏡面加工した FZ-Si を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 多結晶シリコン中の軽元素による赤外吸収

図 2 は、測定で得られた赤外吸収スペクトルの一例である。605 cm^{-1} に置換型炭素(Cs), また 1107 cm^{-1} に格子間酸素(Oi)による強い吸収ピークが観測される。これらの濃度は JEIDA の標準濃度測定法^{6,7)}に基づいて算出することができる。本研究で用いた mc-Si 結晶中の Cs と Oi は、共に $3\sim 5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ (10ppm レベル) である。LSI グレードの CZ-Si 単結晶と比較すると、キャスト法で成長した結晶中の Oi 濃度はやや低めの数値を示す。これは、坩堝内壁に塗布されている離型材により、坩堝から Si 融液への酸素の拡散が抑制されているためである。一方、炭素は結晶成長炉内の外壁やヒーターから大量に混入 (LSI グレードの 100 倍) する。高度に管理された LSI グレードの結晶成長装置に比べ、コスト低減により雰囲気制御されないソーラーグレードならではの特徴である。

750 cm^{-1} から 1050 cm^{-1} にかけての波数領域を 50 倍に拡大すると、図 2 のような窒素複合体 (NN, NNO) による吸収ピークが検出された。これらは単結晶で観測されるものと全く同じである。結晶成長の過程で離型材から Si 融液中に溶け出した窒素原子が、単結晶の場合と同様な複合体の形で mc-Si 中に混入していることがわかる。ピーク強度から窒素濃度を推定すると、Si 結晶中の固溶限界に近い 10^{15} cm^{-3} (0.1 ppm) レベルである。

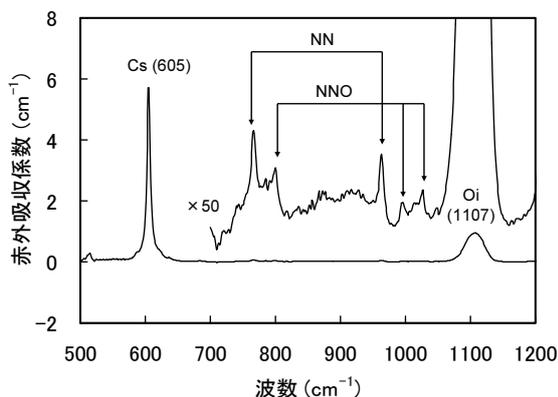


図 2 FTIR スペクトル (NN, NNO, C, O)

3.2 窒素と酸素の複合体 (NN, NNO)

窒素は Si 結晶中で単独の原子として存在せず、主に NN や NNO のような複合体として存在する。NN は Abe ら⁸⁾ と Stein ら⁹⁾ によってそれぞれ独立に発見された。

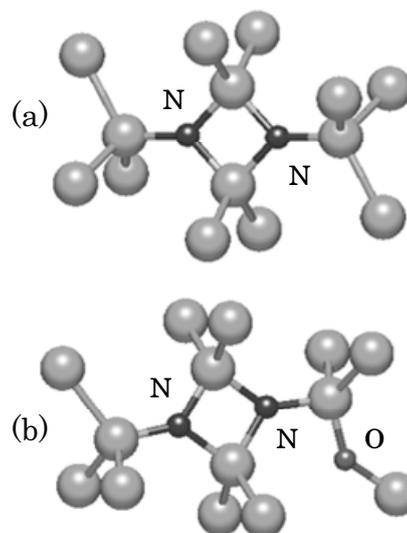


図 3 シリコン結晶中の軽元素複合体
(a) NN 複合体, (b) NNO 複合体

彼らは窒素の同位体 ^{14}N と ^{15}N を単結晶 FZ-Si にドーピングして赤外吸収スペクトルを測定し、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ によるピーク分裂を確認することで、複合体中に二個の窒素が含まれていることを示した。

更に Stein ら⁹⁾ は単結晶 FZ-Si 中に窒素と酸素をドーピングすることによって、また Wagner ら¹⁰⁾ は単結晶 CZ-Si に窒素をドーピングすることによって NNO を発見している。この時点ではそれぞれの構造は明確ではなかったが、Jones ら¹¹⁾ が第一原理計算により、それぞれの構造を図 3 のように決定した。NN は 766 cm^{-1} と 963 cm^{-1} に二個の振動モードを持ち、NNO は 801, 996, 1026 cm^{-1} に三個の振動モードを持つ。これらが図 2 の赤外吸収スペクトルで観測されたものである。

3.3 NN と NNO の結晶内分布

NN と NNO のピーク強度を図 1 の縦切りウェーハの各位置で測定し、ウェーハ面内の分布を比較した。NN を代表して 963 cm^{-1} のピークを、また NNO を代表して 996 cm^{-1} のピークを図 4(a)(b) に示した。この図はウェーハ左半分の分布を示しており、右端がインゴットの中心である。なお、同じ NN, NNO 同士の他の振動モードによるピークについても、下記の分布の特徴はほぼ一致した。

NN と NNO の分布には共通点もあるが、それぞれ特徴的な分布をしていることがわかる。まず NN のピーク強度は結晶上部で比較的大きくなっているのに対し、NNO は下部のほうでピーク強度が大きい傾向を示している。

二つの分布で共通しているのは、最上部で NN と NNO 共にピーク強度が小さくなっていることである。最上部のスペクトルは他の領域とは異なり、個別のピークではなく 750~1000 cm^{-1} にブロードな吸収バンドが観測された。

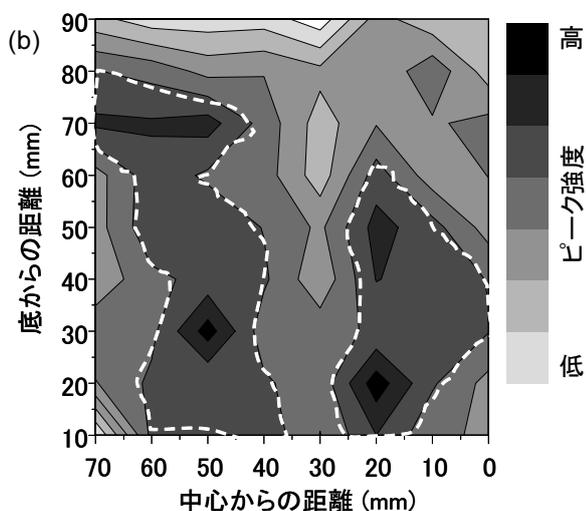
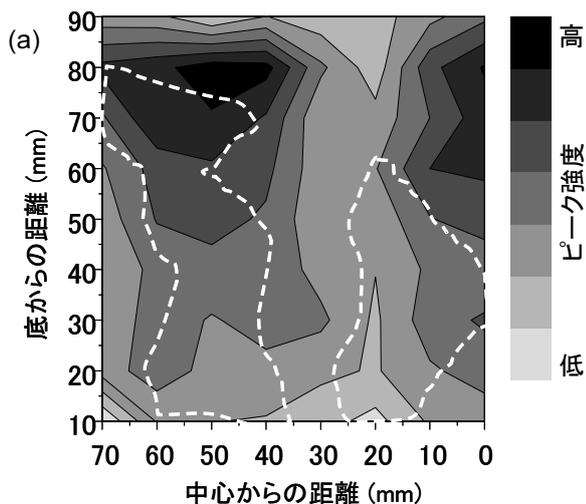


図4 NN(a)とNNO(b)の結晶内分布

これは結晶上部では窒素が NN や NNO のような複合体ではなく、析出物として存在していることを示している。

次に、局所的な分布に着目する。図4(b)のNNOの分布で、比較的ピーク強度が大きい領域を点線で示した。この領域を図4(a)のNNの分布に重ねて比較すると、NNOの強度の大きい領域がNNでは比較的小さくなっていることがわかる。つまり、二つの分布は局所的に相補的な関係になっていることがわかる。

3. 4 NNとNNOの相補的關係

Qi ら¹²⁾は窒素を含んだ CZ-Si を 100 °C から 1100 °C までの温度範囲で熱処理したときの NN と NNO の濃度変化を調べている。彼らによると NN と NNO の濃度は、400~600 °C で NN が減少し NNO が増加しているのに対し、600~800 °C では NN が増加し NNO が減少している。このように NN と NNO の濃度変化が相対的な動きをすることから彼らは、NN が Oi と結合することによって

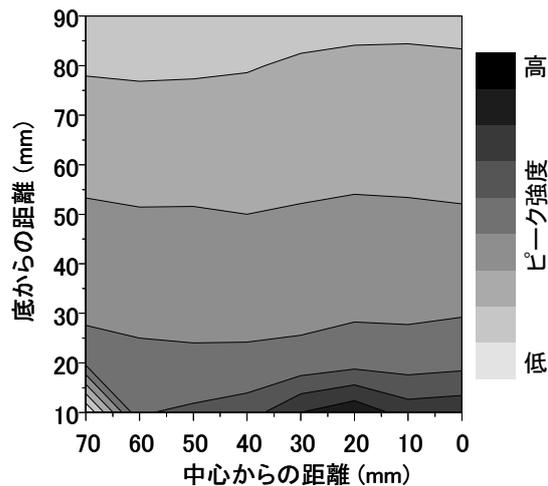


図5 格子間酸素(Oi)の結晶内分布

NNO が増加し、逆に NNO から Oi が脱離することによって NN が増加すると考えた。以上の Qi らによる熱処理における NN と NNO の相補的な挙動は、本研究の NN と NNO のピーク強度分布の相補的な関係の結果と矛盾していない。すなわち、結晶内のある領域で NN と Oi が結合し NNO が形成される反応が起こったため、NN と NNO の分布が相補的になったと考えられる。

ここで、図4において NN は結晶上部で高濃度であるのに対し、NNO は下部で高濃度であることに注意する。NNO は NN と Oi が結合しているの、NNO の分布は Oi の分布と関係があると思われる。図5は Oi のピーク強度分布で、この試料の Oi 濃度は下部へ行くほど単調に高くなっている。すなわち、結晶下部では優先的に NN が高濃度の Oi と結合するため、NN が減少して NNO が増加しているものと理解される。

しかしながら、NN と NNO の濃度分布が単調でないことに注目すべきである。図5に示すように Oi 濃度は、下部へ向かって単調に増加するのに対し、坩堝の中心からの距離に対してはあまり変化がない。一方、NN と NNO の分布は坩堝の中心からの距離に対しても変化が現れている。Matsuo ら¹³⁾や Reimann ら¹⁴⁾は、坩堝の回転速度や外部とのガスのやり取りなど結晶成長条件によって、炭素、酸素、窒素などの軽元素不純物の濃度や分布が強く影響を受けることを報告している。彼らは、単純な元素濃度のみの議論に留まっているが、これらの元素が NN や NNO のような複合体を形成すれば、その濃度分布もまた、結晶成長条件によって大きく異なってくるのが予想される。

結晶成長過程において、過剰の窒素は Si₃N₄ のような窒素析出物となって出現する。これら析出物の形成機構を理解するためには、窒素原子の総量だけで議論するのではな

く、複合体である NN と NNO とに分けてそれらの挙動を考えていくことが重要である。

4 まとめ

本研究では、キャスト法で成長した太陽電池用多結晶シリコン中に存在する NN と NNO の窒素複合体に着目し、FTIR を使用してそれぞれの二次元分布を調べた。その結果、NN は上部で比較的高濃度であるのに対し、NNO は下部で高濃度であった。また NN と NNO の濃度分布は、局所的にも相補的な関係になっていた。これは結晶成長中に NN が O_i と結合して NNO を形成することを示している。しかしながら、NN と NNO の分布は複雑で、 O_i や Cs の分布と同様に結晶成長条件に強く依存する可能性がある。結晶の品質や太陽電池の効率に影響を及ぼす軽元素析出物の形成機構を理解するためには、引き続き軽元素複合体についての研究が重要である。

本研究で用いた結晶は、兵庫県立大学の新船幸二准教授らによって作製されたものをご提供いただきました。ここに深く感謝いたします。

文献

- 1) C. Reiman, M. Trempa, T. Jung, J. Friedrich, and G. Müller: *J. Cryst. Growth* 312, 878 (2010).
- 2) H. Ono, T. Ishizuka, C. Kato, K. Arafune, Y. Ohshita, and A. Ogura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 110202 (2010).
- 3) H. Ono: *Appl. Phys. Express* 1, 025001 (2008).
- 4) H. Ono and H. Y-Kaneta: *Appl. Phys. Express* 4, 051401 (2011).
- 5) H. Kusunoki, T. Ishizuka, A. Ogura, and H. Ono: *Appl. Phys. Express* 4, 115601 (2011).
- 6) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法」00-基-15, JEIDA-61-2000, 2000年8月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 7) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法」98-基-19, JEIDA-56-1998, 1998年3月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 8) T. Abe, H. Harada, N. Ozawa, and K. Adomi: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 59, 537 (1986).
- 9) H. J. Stein: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 59, 523 (1986).
- 10) P. Wagner, R. Oeder, and W. Zulehner: *Appl. Phys. A* 46, 73 (1988).
- 11) R. Jones, C. Ewels, J. Goss, P. Deak, S. Öberg, and F. B. Rasmussen: *Semicond. Sci. Technol.* 9, 2145 (1994).
- 12) M. W. Qi, S. S. Tan, B. Zhu, P. X. Cai, W. F. Gu, X. M. Xu, T. S. Shi, D. L. Que, and L. B. Li: *J. Appl. Phys.* 69, 3775 (1991).
- 13) H. Matsuo, R. B. Ganesh, A. Nakano, L. Liu, K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, and K. Kakimoto: *J. Cryst. Growth* 311, 1123 (2009).
- 14) C. Reimann, M. Trempa, J. Friedrich, and G. Müller: *J. Cryst. Growth* 312, 1510 (2010).

Distribution of Light Element Complexes in Multicrystalline Silicon for Photovoltaic Cells

Haruhiko ONO, Hiroki KUSUNOKI and Atsushi OGURA

We investigated the bonding structure and distribution of nitrogen incorporated in multicrystalline silicon grown by the cast method and used in photovoltaic cells, by Fourier transform infrared spectroscopy. The nitrogen from the Si_3N_4 coating of the SiO_2 crucible exists as NN or NNO complexes in silicon. We found that the NN peak intensity was higher at the upper part of the silicon ingot, while the NNO peak intensity was higher at the lower part. There was a complementary relationship between the distribution of NN and that of NNO; this implied that NNO complexes were formed by NN complexes that had combined with interstitial oxygen during crystal growth.

微粒子ピーニングにより表面近傍にナノ複合組織を付与したアルミニウム合金の疲労特性

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村紀夫
高木眞一
機械構造チーム 殿塚易行

本研究では展伸用アルミニウム合金（A2024-T4）に炭素鋼、純ニッケルを用いた微粒子ピーニングを施し、表面近傍にナノ複合組織を付与したアルミニウム合金の疲労特性について評価を行った。その結果、ナノ複合組織を有するアルミニウム合金の疲労強度は微粒子ピーニング未処理材に比べ40%以上向上した。この疲労強度の向上は表面近傍の高硬度と圧縮残留応力の相乗効果によることが明らかとなった。

キーワード：展伸用アルミニウム合金、微粒子ピーニング、ナノ複合組織、疲労特性

1 はじめに

アルミニウム合金は鉄鋼に比べ比重が1/3と軽量で比強度が高いことから鉄鋼材料の代替材料として注目されている。しかしながら、アルミニウム合金は耐熱性や疲労強度等の機械的性質に乏しく、適用可能な部位が限られており更なる特性の向上が求められている¹⁾。

著者らはこれまでに、展伸用アルミニウム合金に対して直径数十 μm 程度の金属微粒子を投射する微粒子ピーニングを施すと、表面近傍に母相の結晶粒径が100nm以下に微細化されると同時に、大きさが数十nm～数 μm の投射粒子の一部が母相中に分散したナノ複合組織が形成されることを明らかとしている²⁾。このナノ複合組織は結晶粒微細化強化により超々ジュラルミンを超える硬度を示すが、疲労強度におよぼす影響は明らかとなっていない。そこで本研究は、展伸用アルミニウム合金に微粒子ピーニングを施し、表面近傍にナノ複合組織を形成させたアルミニウム合金の疲労特性を評価することでナノ複合組織がおよぼす疲労特性への影響を明らかにすることを目的とする。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材は展伸用アルミニウム合金 A2024-T4 材（溶体化処理後自然時効処理）である。A2024-T4 の化学成分を表1に示す。疲労試験片は図1に示す形状とし、中央の平行部を#2000の研磨紙で乾式研磨した。

2.2 投射微粒子および微粒子ピーニング条件

投射微粒子は炭素鋼（1.0%C）、純ニッケルでいずれも粒径は53 μm 以下である。微粒子ピーニングには重力式のエアープラストショットピーニング装置を用いた。投射圧力は0.4MPa、被覆率200%以上である。

2.3 疲労試験

疲労試験は油圧サーボ型疲労試験機(Instron 8502)を用いて実施した。正弦波形の単軸引張圧縮応力を繰り返し付与してS-N線図を得た。応力比 $R=-1$ 、周波数は16～24Hzである。繰り返し数が 10^6 回を超えて破断しなかったものについては適宜、試験を中止した。

2.4 ナノ複合組織および破面観察

ナノ複合組織の断面ならびに疲労破面の観察には走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6510LV)を用いた。

2.5 硬さおよび残留応力測定

表面から深さ方向への硬さ分布は、マイクロビッカース硬度計(Akashi MVK-H2-V32)を使用して荷重0.5Nにて評価した。残留応力はX線応力測定装置(Rigaku PSPC-MSF/3M)によって測定した。

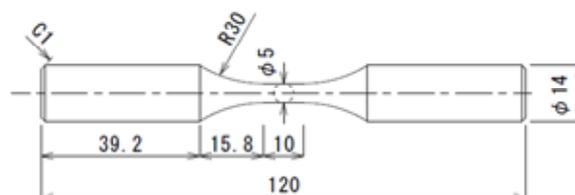


図1 疲労試験片形状

表 1 A2024 の化学成分 (mass%)

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr+Ti	Al
A2024	0.50	0.50	3.8~4.9	0.30~0.9	1.2~1.8	0.10	0.25	0.15	0.20	bal.

3 結果

3.1 形成されるナノ複合組織の硬さと残留応力分布

図 2 に形成されたナノ複合組織を断面方向から観察した反射電子像を示す。表面近傍の白いコントラストで観察される領域がナノ複合組織である。微粒子衝突時に多方向、多段、非同期な強加工が起こることにより、ナノ複合組織が形成されるとともにその下層には塑性変形を受けた加工硬化領域が形成される²⁾。炭素鋼および純ニッケルどちらの粒子を用いた場合でもナノ複合組織の厚さはおよそ 5 μm 程度である。次にこのナノ複合組織が形成した試験片の硬さと残留応力の深さ方向の分布を図 3 に示す。ナノ複合組織は炭素鋼を用いた場合で約 250HV、純ニッケルを用いた場合で約 220HV の硬さであり、加工硬化領域はいずれも約 50 μm 深さまでおおよんでいる。圧縮残留応力はナノ複合組織よりも内部で大きく、炭素鋼を用いた場合で約 390MPa、純ニッケルを用いた場合は約 340MPa である。深さ方向では約 80 μm 深さまで圧縮残留応力が付与されている。

3.2 疲労試験と破面観察

図 4 に疲労試験結果である S-N 線図を示す。いずれの応力振幅においても未処理材に比べ疲労強度は向上した。アルミニウム合金では疲労限を示さないため通常は 10⁷ 回を疲労限とする。試験結果を外挿し、10⁷ 回と比較すると未処理材は 210MPa 程度であるのに対し、微粒子ピーニングを施した場合には 300MPa 以上と 40% 以上疲労強度が向上した。

図 5 に未処理材の応力振幅 300MPa と炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材の応力振幅 380MPa の疲労破面を示す。未処理材および微粒子ピーニング処理材ともに表面から内部に向かって傾斜した破面が観察される。この破面には図 5(b) と (d) に示すようにストライエーションが観察され、それ以外の部分ではディンプルが観察された。図 6 にき裂の起点部の拡大 SEM 像を示す。未処理材は表面の加工傷を起点としている (図 6(a))。一方、炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材は表面直下が起点のように観察される (図 6(b))。未処理材については一般に表面起点の初期き裂に観察される結晶状ファセットが観察された³⁾が、微粒子ピーニング処理材についてはこのような結晶状ファセットが観察されなかった。純ニッケルを用いた場合にも炭素鋼を用いた場合と

同様の破面形態であった。図 7 に図 6(b) に示したき裂の起点近傍の断面写真を示す。図 6(b) のき裂の起点と思われる領域は、図 7 において表面からおおよそ 50 μm 程度のところにある、付加応力方向に対して垂直な破面に相当する。この破面の両側には、ほぼ 45 度に傾斜した破面が認められる。

4 考察

4.1 疲労き裂の発生におよぼすナノ複合組織の硬さと圧縮残留応力の影響

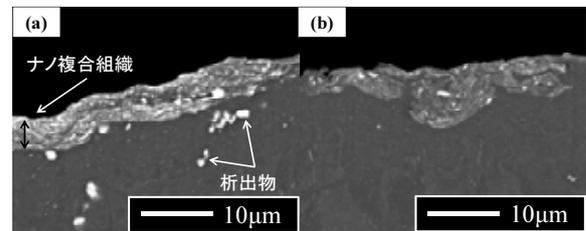


図 2 ナノ複合組織の断面の反射電子像

- (a): 炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材
- (b): 純ニッケルを用いた微粒子ピーニング処理材

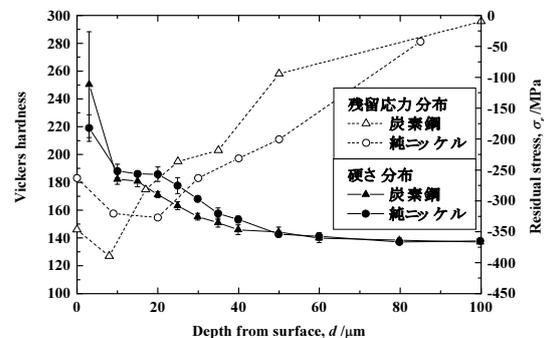


図 3 微粒子ピーニング処理材の硬さと残留応力の分布

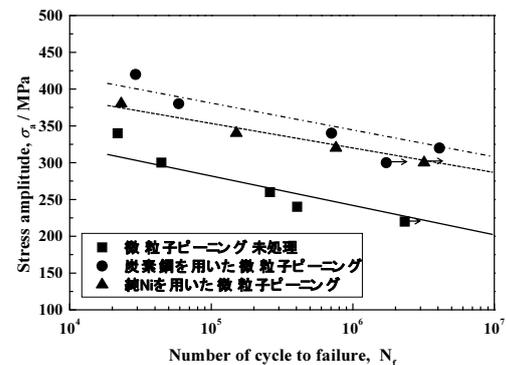


図 4 未処理材と微粒子ピーニング処理材の S-N 線図

前述の破面観察から微粒子ピーニング処理材では、表面近傍に結晶状ファセットが観察されないこと、図3に示したように加工硬化領域は50 μm 深さまでおよんでいること、ならびに10~20 μm 深さで圧縮残留応力が最大であることから、き裂の起点は加工硬化領域の直下であると推察される。しかし、き裂の起点が内部に移ることがナノ複合組織によるものか、圧縮残留応力によるものかは明らかではない。そこで表面近傍のナノ複合組織の影響を評価するため応力振幅350MPaで1000回応力を付加した試験片を用意し、図3と同様に硬さと残留応力の深さ方向の分布を評価した結果を図8に示す。応力を付加した場合、圧縮残留応力は早期に緩和される傾向にあるが、完全には緩和されていない。また、硬さの分布は内部で大きな変化は見られず、表面は若干軟化しているが依然高い硬度を示しており、ナノ複合組織が表面き裂の発生を抑制し、圧縮残留応力による効果と相まってき裂の起点を内部に変化させているものと推察される。

4.2 微粒子ピーニング処理したアルミニウム合金の疲労破壊過程

以上の結果から、微粒子ピーニング処理したアルミニウム合金の疲労破壊過程を推察すると図8に模式的に示すように考えられる。まず圧縮残留応力が徐々に緩和され表面近傍への引張応力が大きくなるがナノ複合組織が高硬度であるため加工硬化領域直下の疲労の起点になりやすい粗大な金属間化合物や欠陥などが疲労起点になると考えられる(Stage I)。表面近傍の硬さは内部より高いため、疲労起点からき裂は内部に進展する(Stage II)。ある領域までは付加応力方向に垂直にき裂は進展するが、その後、最大せん断方向である45度方向にき裂が進展する。最大せん断方向のき裂にもストライエーションが観察されることから急速な破断には至っていない(ここではStage II'と呼ぶ)。この最大せん断方向のき裂が進行し、最終的には引張応力に耐え切れずディンプル破面である引張破壊が起こって破断に至るものと考えられる。つまり圧縮残留応力により表面近傍にかかる引張応力が小さくなることによる疲労強度の向上だけでなく、表面のナノ複合組織による表面き裂の発生や表面へのき裂の進展を抑制することによる相乗効果により疲労強度が大幅に向上したものと考えられる。

5 結言

展伸用アルミニウム合金に各種金属微粒子を用いて微粒子ピーニングを施し、疲労特性を評価した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 微粒子ピーニング処理により形成される厚さ5 μm

のナノ複合組織の硬さは200HV程度と高硬度であり、加工硬化領域は約50 μm 深さ、圧縮残留応力が付与される領域は約80 μm 深さである。

- 2) 未処理材に比べ微粒子ピーニング処理材の疲労強度は40%以上向上する。
- 3) 加工硬化領域直下を起点にき裂が内部に進展することから疲労強度が大幅に向上した。

文献

- 1) 牛尾英明; 軽金属 56, 580 (2006).
- 2) 中村紀夫, 高木眞一; Mater. Trans. 52, 380 (2011).
- 3) 小林俊郎; “アルミニウム合金の強度”, 内田老鶴圃, P.130 (2001).

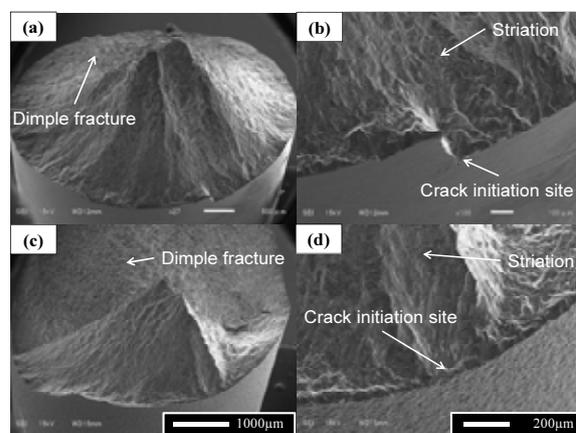


図5 疲労試験後の破面のSEM像

(a:未処理材-応力振幅300MPa b:aの拡大像
c:炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材-応力振幅380MPa d:cの拡大像)

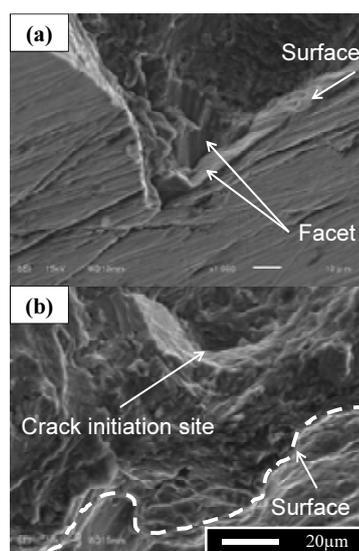


図6 疲労起点近傍の拡大SEM像

(a:未処理材-応力振幅300MPa b:炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材-応力振幅380MPa)

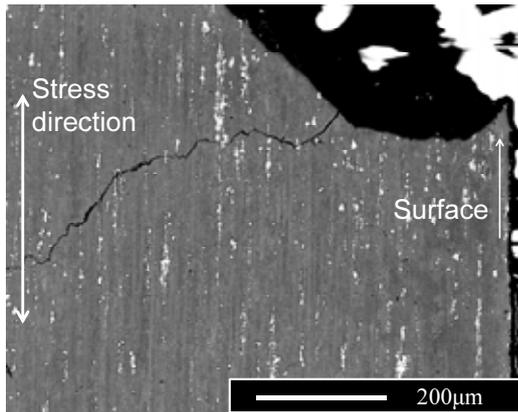


図7 炭素鋼を用いた微粒子ピーニング処理材の応力振幅 380MPa で破断した疲労起点近傍の断面方向からの反射電子像

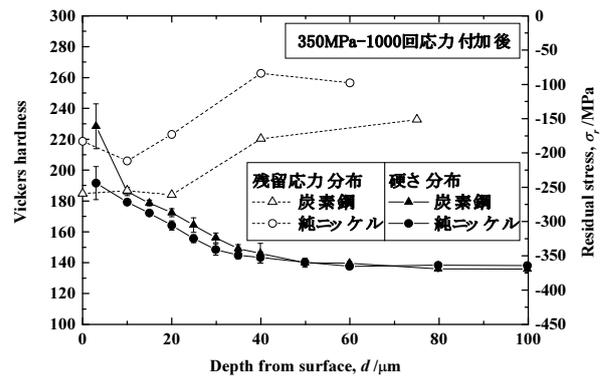


図8 応力振幅 350MPa-1000 回付与後の硬さと残留応力の分布

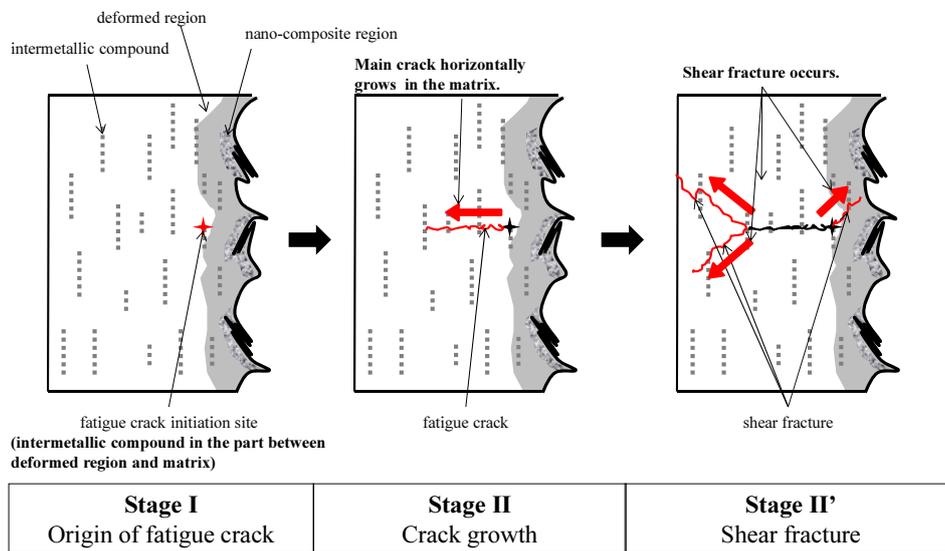


図9 微粒子ピーニング処理したアルミニウム合金の疲労破壊の模式図

Fatigue Property of Aluminum Alloy equipped with Nanocomposite Structure near Surface Region formed by Fine Particle Bombarding

Norio NAKAMURA, Shin-ichi TAKAGI and Yasuyuki TONOZUKA

In this study, we examined fatigue property of aluminum alloy (A2024-T4) equipped with nanocomposite structure formed by Fine Particle Bombarding using carbon steel or pure nickel. As the result, fatigue strength of the aluminum alloy equipped with nanocomposite structure improved more than 40 percent compared with untreated the aluminum alloy. It was revealed that improvement in the fatigue strength was brought by synergetic effect which is high hardness and compressive residual stress of near surface.

シーケンス制御プログラムのための 標準フォーマットに関する考察

電子技術部 生産システムチーム 水 矢 亨

シーケンス制御の分野では、国際規格 IEC 61131-3 の普及に伴って、ソフトウェアの部品化や再利用が促進され、ソフトウェアの開発・保守の効率が向上することが期待されている。しかし、IEC 61131-3 では、ソフトウェアのモジュール化がサポートされているにすぎない。実際にソフトウェア部品が再利用されるためには、モジュール化が言語レベルでサポートされるだけでなく、ソフトウェアの互換性にも目を向ける必要がある。その互換性確保の基盤となるのが、ソースプログラムの共通フォーマットである。本稿では、共通フォーマットについて考察する。具体的には、既存フォーマットである PLCopen XML を例に、その特性・課題について検討する。

キーワード：シーケンス制御，IEC 61131-3，グラフィック言語，XML，部品化，互換性

1 はじめに

制御システムの開発・構築において、ソフトウェア開発の占める割合が大きくなってきている。そのため、ソフトウェアの開発や保守の効率向上は重要な課題となっている。シーケンス制御分野でも、PLC(Programmable Logic Controller)で制御プログラムを実行・処理するのが一般的であり、そのソフトウェアの開発・保守の効率化等は重要である¹⁾。

ソフトウェアの開発・保守の効率を向上するには、構造化設計を行ってソフトウェアを部品化し、その再利用を進めることが有効である。シーケンス制御の分野でも、ソフトウェアの部品化に対応したプログラミング言語を規定する国際規格 IEC 61131-3²⁾ の初版が 1993 年に制定されたことで、同規格が普及するのに伴って、ソフトウェアの部品化や再利用が促進されることが期待された。しかし、その制定から 20 年近くが経過した今日でも、日本国内では、シーケンス制御分野ではソフトウェアの部品化や再利用が進んでいないのが現状である。その原因として、日本国内では、ラダー図が多用されていることもあり、ソフトウェアのモジュール化が行われないケースが多いと指摘されている¹⁾。

しかし、ソフトウェアの部品化や再利用が本格化するには、ソフトウェア部品が異なるシステム間で再利用できる必要があり、必然的に、バイナリあるいはソースコードレベルでの互換性が求められることになる。現状では、IEC 61131-3 にソフトウェアの互換性を確保するた

めの規定がないため、開発ツール毎に独自の方法でソースプログラムのシリアライズ/デシリアライズが行われている。

実際にソースコードレベルでの互換性を確保するには、ソースプログラムをシリアライズするための共通フォーマットの存在が不可欠である。本稿では、IEC 61131-3 準拠のソースプログラムの共通フォーマットについて考察を行う。XML を利用した共通フォーマットとして既に提案されている PLCopen XML を例にとり、具体的な内容についても検討する。

2 シーケンス制御の プログラミング言語

2. 1 国際規格 IEC 61131-3

PLC 用のプログラミング言語については、国際規格 IEC 61131-3²⁾ で規定されている。同規格は、FBD(ファンクションブロック・ダイアグラム)、LD(ラダー図)、IL(命令リスト)、ST(構造化テキスト)の 4 言語や、共通要素(実行制御単位)として SFC(シーケンシャル・ファンクション・チャート)について定めており、PLC 用プログラミング言語を統一しようとするものではない。実際のところ、IEC 61131-3 では図 1 に示すように、特定のプログラミング言語に依存しない形でプログラミングモデルとそれを構成する共通要素が定義されており、個別のプログラミング言語はそれらを実際にコーディングするためのものと位置付けられている。そのため、IEC 61131-3 で定義される言語間では、共通要素やプログラミングモデルが共有され、相互利

用や異種言語の混在したプログラムを作成することが可能となっている。

ただし、IEC 61131-3 では、規格への適合について、完全な適合だけでなく部分的な適合も認められており、その適合内容をシステムに添付される資料等で宣言することになっている。そのため、一言で IEC 61131-3 準拠といってもその適合内容を確認する必要があることは、注意すべき点である。

なお IEC 61131-3 は、初版が 1993 年に発行され、第 2 版が 2003 年に発行されている。現在は、第 3 版に向けた改訂作業が行われている³⁾。

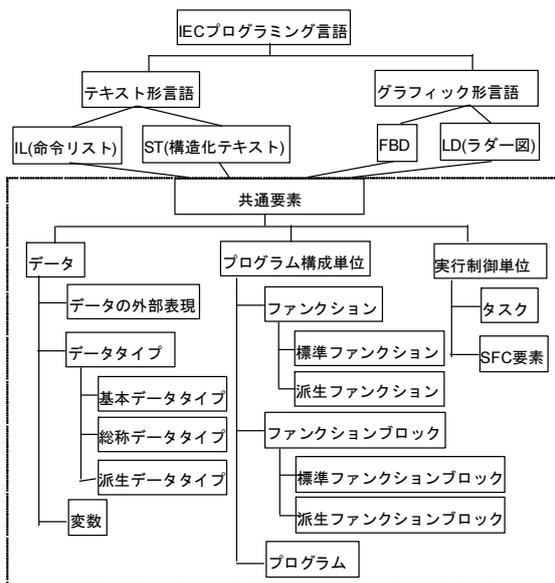


図1 IEC 61131-3 の言語構成⁴⁾

2. 2 IEC 61131-3 におけるソフトウェアの部品化

先に述べたとおり、IEC 61131-3 では特定のプログラミング言語に依存しない形でプログラミングモデルとそれを構成する共通要素が定義されており、ソフトウェアの部品化をサポートする部分もその中で定められている。

IEC 61131-3 では、変数をハードウェアのアドレスから分離した形で定義・利用することができるようになっている。これは、グローバル変数だけでなく、局所的なスコープをもつ変数を利用可能とするもので、モジュール化をサポートする前提となるものである。そして、変数を使って、ユーザ定義のファンクションやファンクションブロックを作ることによって、ソフトウェアのモジュール化がサポートされる。以上により、IEC 61131-3 に従って、構造化設計やソフトウェア部品化を活用することができるようになっている。

さて、ここでソフトウェアの部品化による効果につい

て改めて考えてみたい。一般的に次のような効果が期待されると考えられる。

- 1) 構造化設計の成果を活用できる
- 2) 不具合発生の際に、原因を特定しやすい
- 3) 修正が必要な場合に、修正箇所を限定しやすい
- 4) 他のプログラムで部品として再利用する

上の 1) では、ソフトウェア開発にあたって、その効率向上が期待されている。2) と 3) では、ソフトウェアの保守性の向上が期待されている。これら 1) ~ 3) は、モジュール化による効果であり、そのメリットは特定のシステムだけを対象としても得られるものである。

これに対して、4) はソフトウェア部品が異なるシステムで利用されることが前提であり、ここに、ソフトウェアの互換性の問題が必然的に関係してくる。ソフトウェア部品を異なるシステムで再利用しようとするならば、必ず何らかの互換性（バイナリレベル/ソースコードレベル）が必要だからである。

後述するように、IEC 61131-3 では、プログラム言語を規定する一方で、ソースプログラムをどのような形で保存あるいはツール間で交換するかについての規定は設けていない。そのため、IEC 61131-3 準拠というだけでは、「部品化しても再利用できない」という結果に陥りかねない。

2. 3 IEC 61131-3 における再利用性

PLC のソフトウェアの再利用性については、IEC 61131-3 の普及団体である PLCopen による認証において、関連する取組み⁵⁾がある。そこでは、図 2 に示すように、規格への適合性をレベルによって、Base Level(BL), Conformity Level(CL), Reusability Level(RL)に区分している。BL は、IEC 61131-3 準拠といえる最低限の条件を要求するものである。IEC 61131-3 準拠の範囲が宣言内容と一致しているのが CL である。この CL が設けられているのは、IEC 61131-3 では部分的な規格適合を認めているためである(2.1 節参照)。CL では必ずしも再利用性が確保される訳ではない点は注意が必要である。これに対し、再利用性が確保されるのは、異なるプログラム開発ツール間でのインポート/エクスポート可能なことが保証される RL である。現在、事実上 ST のみが RL 認証の対象となっており、LD などのグラフィック言語に対して再利用性を確認する環境すらないのが現状である。

実際に、グラフィック言語を RL の対象とするには、異なるプログラミングツール間で、グラフィック言語で記述されたソースプログラムをインポート/エクスポートできることが要求される。そのため、IEC 61131-3 に従って記述されたソースプログラムに対して、統一された共通フォーマットが存在することが前提となる。

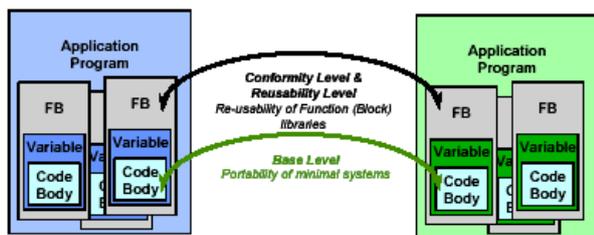


図2 PLCopen による互換性のレベル

3 ソースコードのフォーマットの共通化

IEC 61131-3 で定められているプログラミング言語のうち、IL と ST はテキスト言語であり、FBD と LD はグラフィック言語である。PLC のプログラムに対する共通フォーマットは、主としてグラフィック言語で記述されたソースプログラムの互換性を確保するためのものである。そこで、本章ではグラフィック言語に限定して議論を進めることにする。

3.1 グラフィック言語における問題点

グラフィック言語によるソースプログラムは、接点やコイルなどの言語要素に対し、要素間の結線によってそれらの相互関係が表現する一種のネットワークを構成する。図3は、LD のプログラムの例である。

IEC 61131-3 では、グラフィック言語で記述されたソースプログラムがどのように表示されるべきかについては、仕様を定めている。それに従ってプログラムを表示するには、次のような情報が必要になる。

- 1) 表示用の座標系に関する情報、
- 2) 言語要素の配置情報（位置や大きさ）
- 3) 結線の情報（始点と終点、及びルーティング）

しかしながら、IEC 61131-3 では、どの情報がソースコードに記述されるのかという点も含め、ソースコードのフォーマットについては何ら規定されず、開発ツール独自のシリアライズ/デシリアライズに委ねられている。これが、グラフィック言語によるプログラムのソースコードレベルでの互換性が確保されていない主な原因であり、ソフトウェアの再利用における大きな障害となっている。

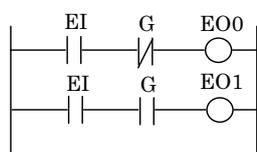


図3 ラダー図の例

3.2 XML を用いたシリアライズ

IEC 61131-3 に対応するプログラミングツールは、グラフィック言語によるソースプログラムの内容を表示する必要がある。通常、そのための（シンボルの位置や結線などの）オブジェクトモデルを有している。そうしたオブジェクトモデルをどのようにシリアライズ/デシリアライズするかが、共通フォーマットを決めることになる。

一般に、オブジェクトのシリアライズ（直列化）は、オブジェクトデータの通信での交換やファイルへの保存のために行われ、バイト列、XML または JSON などを経ることが多い。IEC 61131-3 のソースプログラムであれば、実行コードにコンパイルされる以外にも、ドキュメント作成用のデータ、あるいは、HMI での表示作成用のデータなどとしても活用できることが望まれる。こうした、必要に応じて一部のデータだけを利用したいというニーズにも応えるには、XML を介したシリアライズを採用し、共通フォーマットは XML によるべきである。

なお、共通フォーマットとして XML を利用するにあたっては、

- 1) 適切なスキーマによるフォーマットの定義
- 2) 妥当性検証
- 3) XPath 等で指定したデータの取得
- 4) XML を利用する他の規格との相互利用
- 5) データバインディングの利用または API の提供

といった点を考慮しながらフォーマットを定める必要がある。このうち、3)の条件はXMLを利用している時点で満たされると考えてよい。また、1)で適切なスキーマが選択されていれば、2)と4)の条件も同時に満たされる可能性が高い。よって、実際には1)と5)の条件を十分に検討することが重要となる。特に1)では、スキーマの形式・内容の両面から検討することが必要である。

3.3 XMLによるフォーマット例：PLCopen XML

先に述べたように、PLCopen は、PLC のプログラムの IEC 61131-3 への適合性認証において BL, CL, RL といったレベルを設けている。そして、特に RL で必要となるため、ソースプログラムの共通フォーマットとして、PLCopen XML⁶⁾を策定している。2005年4月に最初の正式版である Version 1.0 がリリースされ、2009年5月にリリースされた Version 2.01 が最新版である。日本国内では PLCopen Japan により、PLCopen XML の有効性などを検証するための活動が継続して行われている^{3),7)}。

PLCopen XML は、その名前のとおり XML による共通フォーマットであり、階層化されたデータ構造となっている。例えば、PLCopen XML における LD のボディの部分は、図4に示すような構造で定義される。なお、

PLCopen XML では、共通フォーマットの構造は XML Schema によって明確に定義されており、スキーマによる妥当性検証を行うことができる。

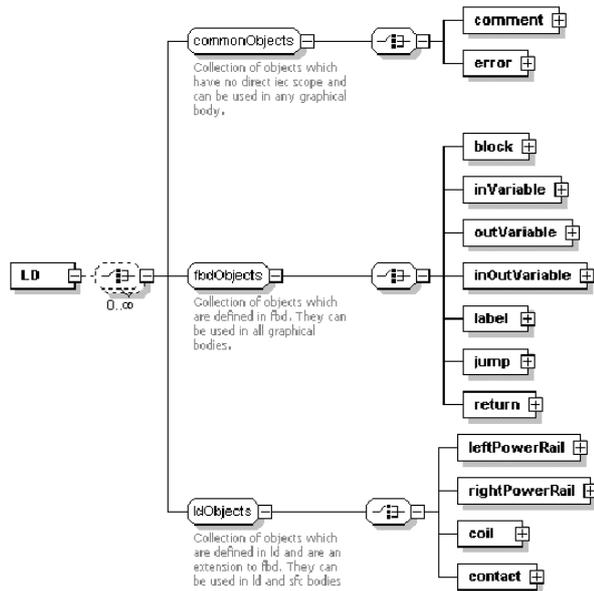


図4 PLCopen XML におけるLDのボディの定義⁽⁷⁾

3. 4 PLCopen XML の課題とその対応方法

本節では、3.2 節で述べたXMLによる共通フォーマットに求められる条件について、PLCopen XML を例にとって具体的に検討する。

PLCopen XMLはXML Schemaを用いて定義されており、3.2 節 1)におけるスキーマの形式面については問題がなく、3.2 節 2)と 4)の条件は満足されている。実際に、OPC-UAやAutomation MLといった他規格との相互利用も進められている^{8), 9)}。

一方、3.2 節 1)におけるスキーマの内容面については問題がある。具体的には、匿名のデータ型定義の多用、データ型の重複定義である。XML Schema では匿名のデータ型定義を許しているが、PLCopen XMLでは、これを多用しているために、階層の深いスキーマとなり、可読性の低下も招いている。また、まったく同一のデータ型が重複定義されている点も、可読性の低下の原因にもなり、改善されるべきである。

実際に、PLCopen XML (Ver. 2.01)のスキーマの内部を解析したところ、複合型定義(<complexType>タグで表現される)121 箇所のうち、104 箇所が匿名で定義されており、また、22 箇所の定義内容は他の部分と重複するものであった。そこで、この解析後に、匿名のデータ型定義を名前付きのデータ型定義に修正し、同時に重複定義を避ける修正をしたところ、スキーマファイルの内容が1756 行から1398 行へと大幅に削減された。なお、この修正は、スキーマでの定義の表現を変更するだけで、スキーマによる定義内容自

体は変更を受けない。これは、インスタンスであるXML文書に影響を与えることのない範囲でも、スキーマの改善をすることが可能であることを意味している。

次に、3.2 節 5)について検討する。データバインディングとは、XMLデータの定義(スキーマ等)から、そのXMLデータを処理するクラスライブラリを生成するツールであり、Eclipse Modeling Framework(EMF)¹⁰⁾などが知られている。これを利用すれば、共通フォーマットの読書きを行うソフトウェアを開発する負担が大幅に軽減される。そのため、データバインディングが使えるかどうかは実用上大きな意味をもつことになる。データバインディングで生成されたライブラリの機能が不足している場合、もしくは、データバインディングが使用できない場合には、そのフォーマットに従うデータを扱うためのAPI(Application Programming Interface)が別の形で提供される必要がある。

図5に、先に作成したPLCopen XML(Ver. 2.01)の修正スキーマ1 に対して、EMFで生成したクラスライブラリの一部を示す。この図から、LDのボディに対応するクラスが、図4に示されているLDのボディを構成する各要素(commentやcontactなど)を個別に取得するインターフェースを備えていることが分かる。しかし、図4の階層構造をみると、LDのボディからはcommonObjects、fbdObjects及びldObjectsを取得するシンプルなインターフェースを備えていればよい(contact等の個別の要素が必要であれば、ldObjectsの中から取得する)ことが分かる。

図5のような結果が得られている原因は、PLCopen XML (Ver. 2.01)では、の個別の要素(例えばcontact)の定義の中に、その要素がどの分類に属しているか(contactの例ではldObjects)が明示されていないためである。すなわち、クラス間の継承関係が指定されていないということになる。そこで、LDで使用可能な各要素について、commonObject、fbdObject又はldObject(ここでは複数形のsは削除した)のサブクラスであることを追記したスキーマを作成(以下、修正スキーマ2 とよぶ)し、改めて、そのスキーマからEMFでクラスライブラリを生成した。その結果を図6に示す。この図では、今回の修正の効果により、LDのボディのインターフェースが図4に忠実な形になっていることが分かる。

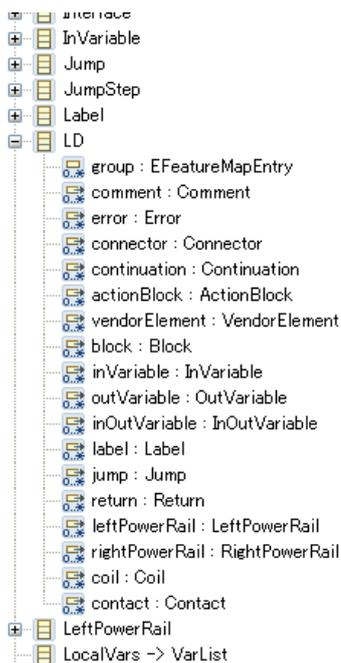


図5 修正スキーマ1から生成したライブラリの一部

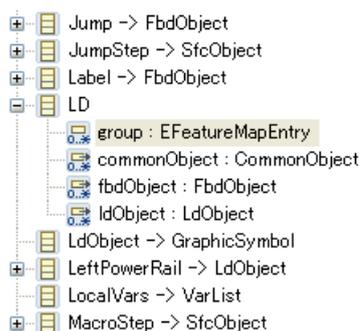


図6 修正スキーマ2から生成したライブラリの一部

4 おわりに

本稿では、IEC 61131-3 準拠のソースプログラムの共通フォーマットについて考察した。ソースプログラムのシリアライズという面で、XMLの利用が適している。またXMLの利用に際しては、適切なスキーマによる定義が必要である。さらに、実用的な観点からは、データバインディングに向く定義内容にするべきである。

これらについて、XMLを利用した既存の共通フォーマットである PLCopen XML を例に、具体的にその課題を明らかにすることができた。

文献

- 1) 日本電機工業会；PLCアプリケーションの開発効率化指針（2009）
- 2) International Electrotechnical Commission：IEC 61131-3 (Ed. 2.0); “Programmable controllers – Part 3: Programming languages”(2003).
- 3) 関口 隆, 宮澤以鋼；計測技術, 1-4, 507 (2010).
- 4) 関口 隆 他;「シーケンス制御工学」, 電気学会 (1988).
- 5) http://www.plcopen.org/pages/tc3_certification/
- 6) PLCopen: “XML Formats for IEC 61131-3”, Technical Paper, Version 2.01 – Official Release, PLCopen Technical Committee TC6 (2009).
- 7) 宮澤 以鋼・垂石 肇：「PLCにおけるXMLとインタオペラビリティ」, システム・情報部門学術講演会 2004 講演論文集, pp.229-234, 計測自動制御学会(2004)
- 8) PLCopen and OPC Foundation；OPC UA Information Model for IEC 61131-3 – Release 1.00(2010).
- 9) <http://www.AutomationML.org/>
- 10) <http://www.eclipse.org/modeling/emf/>

A Study on Standardized Format of Program Source Code for Sequential Control

Toru MIZUYA

After the release of IEC 61131-3, it has been expected that more software is developed based on structured design and more software components become reusable. Although reusability of software components can not be independent of its compatibility, IEC 61131-3 merely provides programming languages supporting user-defined module. Therefore it is required for a standardized format of source program to be available. In this paper, it is shown that XML-based formats are suitable from the point of view of serialization/de-serialization of source program.

イオン性高分子のダイラタント特性に関する研究(2)

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

近年、本多らは、カチオン基のみからなるホモポリカチオン (PC) とアニオン基とノニオン基がランダムにつながったランダム共重合ポリアニオン (PA) を混合して水に溶かした溶液 (ポリイオンコンプレックス: PIC_H) が、ポリイオン濃度が非常に希薄であるにもかかわらず剪断を加えると急激に粘度が上昇して半ゲル化する現象を見つけた。レオロジーでは、剪断によって粘度が上昇することをダイラタンシーとよぶ。前回の研究では、この現象を動的粘弾性によって特徴付け、半ゲル化を起こすメカニズムには剪断速度の下限値 (閾値) があることを報告した。今回の研究では、より実用的な観点から、中和や透析による PIC_H のダイラタンシー特性への影響について調べた。PIC_H は何も添加していない状態で酸性になっているが (pH≒3.7)、アルカリ性の水酸化ナトリウム水溶液中で中和してもほとんど pH は変わらなかった。また、試料を透析すると、傾けると糸を引くような粘度が高い状態となった。以上のことから、PA 中のアニオン性を示すカルボキシル基は、常に電離して PC のカチオン基とイオン結合しているものと水中で弱酸として振る舞うものの 2 種類があり、これらが共存して PIC_H が一種の緩衝溶液となっていると考えられる。一方で、PC のカチオン基は強塩基であることから、水中でほぼ全てが電離していると思われる。PIC_H のイオンバランスが著しくカチオンよりも偏った結果、ポリイオン同士の会合力が剪断力と同程度に弱くなり、このことがダイラタンシーを引き起こすには重要であると考えている。

キーワード: ダイラタンシー, ポリイオンコンプレックス, 粘度上昇, 中和特性, 透析効果

1 はじめに

ポリカチオン (以下、PC) とポリアニオン (PA) を水に溶かした系をポリイオンコンプレックス (PIC) と呼ぶ。最近、本多らは、カチオン基のみからなる PC とアニオン基とノニオン基がランダムに結合した PA からなる PIC (以後、IPC_H と呼ぶことにする) が、剪断によって半ゲル化する現象を見つけた^{1,2)}。流動体に剪断を加えることで粘度が上昇する現象を、一般にダイラタンシー (あるいはシェアシッキング) と呼ぶ。

我々は、ポリイオン同士の絡み合いが起きない 0.1 wt% という低濃度であっても IPC_H は著しいダイラタンシー性を示すことを報告した^{3,4)}。これまで、様々な PC と PA の組み合わせによる PIC の研究がある^{5,6)}が、このような性質を示す報告例は無い。シェアシッキングを示す水溶性材料はあまり無く、応用面から非常に興味深い。

PC と PA を水に同時に溶かす時、お互いの電氣的相互

作用が強すぎると容易に凝集して沈殿してしまう。このため、水中で安定に存在させるには両方もしくは片方の高分子が両親媒性となっていることが重要である⁵⁾。両親媒性の高分子あるいは低分子は、一般にある一定濃度以上で水の中で内側に疎水基、外側に親水基をもつミセルを自発的に形成する。ここ 10 年来、分子構造や電荷密度などの僅かな違いによってナノスケールでミセルの構造が変化することが分かってきており、熱心に研究が進められている⁶⁾。この理由は、ナノミセルは応用面から大変重要であるためである。例えば、片岡らによるプロジェクト研究では、ナノミセルを用いたドラッグデリバリーや早期癌診断システムの構築を目指している⁷⁾。

ナノミセルを作る PIC の場合、両親媒性ポリイオンは疎水部と親水部を連結したブロック型共重合体を使うことが多い。一方、本多らによって見つけられた IPC_H は、PA にランダム共重合体を用いている点が大きく異なる。ランダム共重合体による IPC_H が、水中でどのような会合状態を

つくるのかは自明ではない。

前回、剪断をかけてから粘度上昇を起こすまでに一定の待ち時間 τ があり、 τ は剪断速度が大きくなると短くなることを報告した(図1)。当該技術の応用を考える上で、 τ が製品の性能に直結すると考えられることから、動的粘弾性測定によって τ の性質について詳細に調べた⁴⁾。 τ を様々な振動数 ω と歪 γ で測定し、剪断速度の次元を持つ $\omega\gamma$ でプロットすると、一本の曲線(マスターカーブ)上に乗り、 $\omega\gamma$ がある値に近づくとベキ的に発散することが分かった(図2)。つまり、粘度上昇を起こす剪断速度には下限値 $\dot{\gamma}_c$ があると考えられる。 $\dot{\gamma}_c$ を調べることでIPC_Hの特性を推し量ることができるが、試料を作製してから $\dot{\gamma}_c$ が一定値に落ち着くまで5週間程度もかかることを報告した⁴⁾。

今回の研究では、中和と透析によるIPC_Hのレオロジー特性への影響を調べる。これは、当該技術を実用化する際には塗料や薬剤など他の物質を混入することが想定されるためである。実は、無調整のIPC_Hは酸性となっており、製品へ展開するためにはpH調整が必要となる場合があると考えられる。また、透析によって残留モノマーの除去などを行う可能性もある。これらの工程によって、ダイラント特性がどの様な影響を受けるかを調べることは重要である。

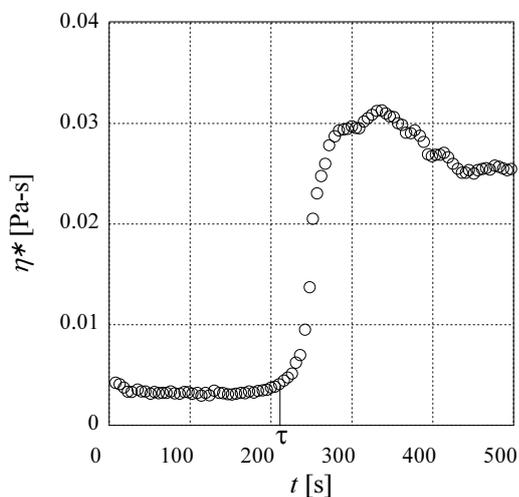


図1 IPC_Hの複素粘度の時間変化⁴⁾

剪断をかけてからしばらくは低粘度状態であるが、ある時突然粘度が上昇する。粘度が上昇する時の時間を τ と定義する。

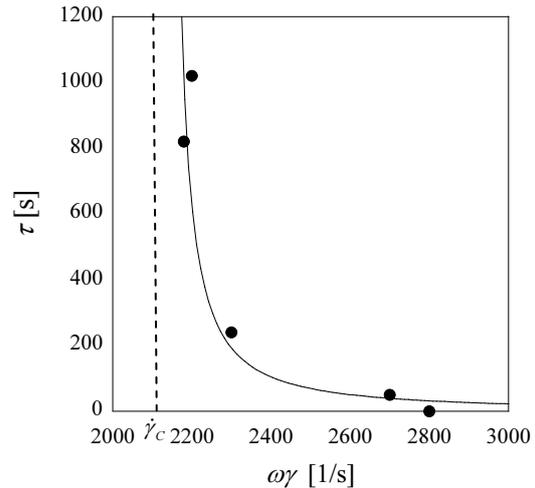


図2 τ の $\omega\gamma$ 依存性⁴⁾

τ は、 $\omega\gamma$ が $\dot{\gamma}_c$ に近づくとつれて発散するよう見える。

2 実験方法

2.1 試料調製

PCはカチオンモノマーである2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドを重合したホモポリマー、PAはアニオンモノマーであるアクリル酸3%とノニオンモノマーであるアクリルアミド97%のランダムコポリマーである。合成したPCとPAの分子量(MW)は、70万と140万であった。それぞれの化学構造を図3に示す。IPC_Hは、PCとPAを適当な方法で1:4の割合で水に溶かして得た。

PAがランダム共重合体となっている点と組成から計算してPAがPCに対して鎖長が6倍、鎖1本あたりに含まれるイオン性基の数が1/6、本数が2倍と著しくバランスを欠いていることがIPC_Hの大きな特徴である。後述するが、このことがシェアシッキングを起こすメカニズムにとって非常に重要であると考えている。図4にこの状況を模式的に表した図を示す。

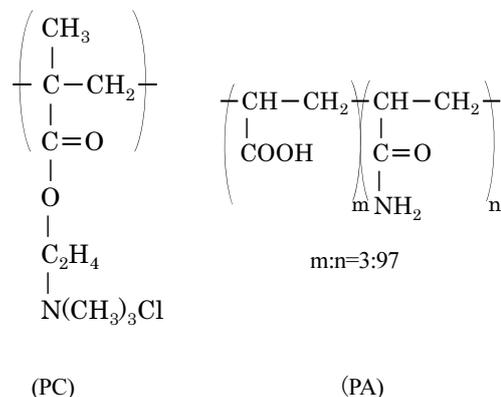


図3 PCとPAの化学構造式

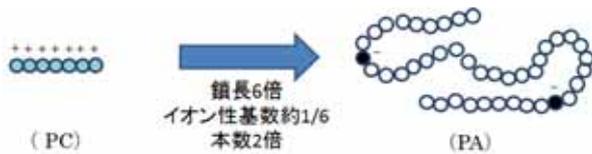


図4 PC と PA の模式図

2. 2 pH 測定

pH 測定は、pH メーター(東亜ディーケーケー(株)製 HM-60V)を用いて、試料をスターラーで攪拌しながら行った。

2. 3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置を使用して、複素粘度 η^* 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 40 mm の平行プレートを使用し、プレート間隔(Gap)は約 3 mm、測定温度は 30℃とする。

3 結果

3. 1 pH 依存性

試料調製後 4 週間経過した IPC_H 試料の pH を測定したところ 3.7 となり、酸性になっていることが分かった。そこで、水酸化ナトリウム(NaOH)で中和していったときの pH を調べた(表 1)。PA に含まれる全カルボキシル基の数に対して水酸化イオンの割合が 0%、50%、100%までは、予想に反してほとんど pH 値が変わらなかった。このことから、IPC_H が緩衝溶液となっている可能性が示唆される。この理由については、次章で考察する。さらに、pH が 6 付近になるまで過剰に加えた溶液を作製した。この時、NaOH を加えた量は計量していなかったため正確には分からないが、IPC_H の全カルボキシル基数に対して 3 倍程度(表 1 の 300%に相当)は加えていると思われる。

図 5 に NaOH の添加量を変えたときの複素粘度の時間変化を示す。測定条件は、振動数 ω を 10Hz、歪 γ を 230%とした。添加量が 100%までは、粘度上昇の様子に変化が見られず、IPC_H はアルカリの添加に対してはかなりの耐性があると言える。

過剰に加えた場合には、測定時間範囲内(3000[s])では粘度上昇が起きなかったが、これは溶液中に大量に存在する対イオン(Na+)によってイオン結合が切られたためと考えられる。

表 1 NaOH を添加したときの pH 値

添加量	pH 値
0%	3.7
50%	3.8
100%	3.9
過剰	6.2

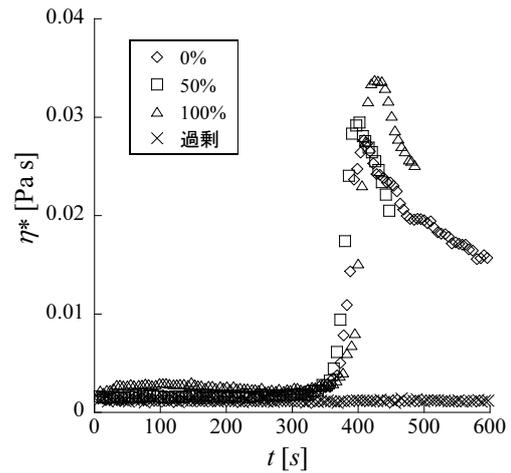


図 5 NaOH で中和していった試料の複素粘度の時間依存性
ダイラタンシー性能は、中和量にほとんど影響しないことが分かる。

3. 2 透析

次に、透析による影響を調べた。0.1%濃度の試料 200ml を透析膜(Spectrum Laboratories 製 MWCO:1000)に入れ、約 2L の超純水で透析した。透析日数は 3 日間とした。1日 2~3 回程度外液を交換し、最終的に外液の電導度は 1.3mS/m となった。

透析後の試料は、外観的にも変化していた。透析前の試料は剪断を加えないとほとんど水と変わらない粘度であったが、透析後は傾けると糸を引き、見た目からも粘度の高い状態へと変化していた。

試料調製後 4 週間経過したサンプルについて、透析前と透析後の複素粘度の時間変化を図 6 に示す。測定は、 $\omega=10$ Hz、 $\gamma=150\%$ の条件で行った。

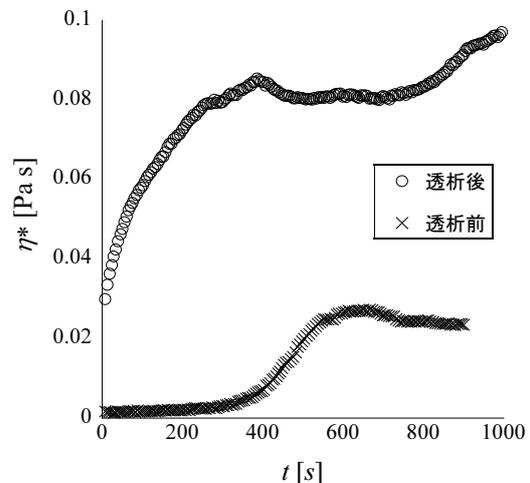
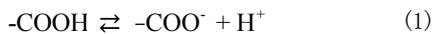


図 6 透析によるダイラタンシー性能への影響
透析によって初期粘度が上がる他、粘度が緩慢に上がり続ける傾向が見られた。

まず、剪断をかけた初期であっても粘度がかなり高くなっており、前述の見た目と一致している。また、時間が経つと、透析前の試料は待ち時間の後に急激に粘度が上昇するが、透析後では粘度は緩慢に上昇し、測定時間内で粘度が上がり続けていた。このことから、透析によって初期状態の PC と PA のイオン結合点が増えたと推察される。

4 考察

ここでは、3章の実験結果について考察をする。PA 中のアニオン性を示すカルボキシル基は、水中で単独で存在すると弱酸であり、次の平衡を保つことがよく知られている。



両辺の濃度比は、酸解離定数 (K_a) によって決まる。

$$K_a = \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[-\text{COOH}]} \quad (2)$$

PA が単独で存在する場合には、全てのカルボキシル基は(1)式の平衡を保っている。しかし、電離したカルボキシル基 ($-\text{COO}^-$) が一度 PC 中のカチオン基とイオン結合すると容易には逆過程である $-\text{COOH}$ には戻れず、この結果、水中に H^+ が供給されて酸性になったと考えることができる。図7にこのときの様子を示す。

系の中には、イオン結合して $-\text{COOH}$ に戻れない $-\text{COO}^-$ とカルボキシル基の一時的な電離で生じる $-\text{COO}^-$ が存在することになる。これは、水に酢酸 (CH_3COOH) と酢酸ナトリウム (CH_3COONa) を溶かした状況と似ている。 CH_3COOH と CH_3COONa が共存すると、アルカリを加えても pH が変わりにくい緩衝溶液となることはよく知られている。表1の結果は、 IPC_H が緩衝溶液となっていることを強く示唆している。

アルカリを添加すると H^+ が減ることから、(1)式の平衡が右にずれて $-\text{COO}^-$ が増え、一見、粘度が上がるように思われる。しかしながら、図5の測定結果はそうならない。

この原因について、現在、我々は次のように考えている。NaOH を加えると $-\text{COO}^-$ は増えるが、一方で対イオンとなる Na^+ も増える。対イオンは、溶液中でクーロン力を遮蔽してイオン結合を弱める様に働くため、 $-\text{COO}^-$ が増える効果を相殺して粘度の変化があまりなかったと考えることができる。

また、透析を行うと、イオン結合をするときに生じる塩酸 (HCl) が取り除かれるため、(1)式の平衡は右に行く。NaOH の添加と異なるのは、このとき対イオンが増えないため、イオン結合点が増えたと推察される。

実際に、透析膜の外の溶液は酸性になっており、この仮定を支持している。

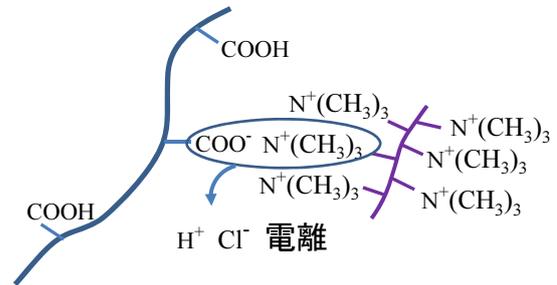


図7 PA と PC のイオン結合の様子

イオン結合を生じると、HCl が排出され酸性になると考えられる。

5 まとめ

本研究では、 IPC_H に NaOH の添加や透析によってイオン濃度を変えたときに、ダイラタンシー性がどの様に影響を受けるかについて調べた。意外にも、 IPC_H は NaOH による中和に対しては強く、相当量を加えない限り、ダイラタンシー性に影響しないことが分かった。透析については初期粘度を上げる効果があるが、ダイラタンシー性は失われない。但し、剪断に対しては緩慢に粘度が上昇する傾向があった。

前回の報告^{4,5)}で、我々は、シェアシックニングを起こすメカニズムを以下のように推察した。PA はランダム共重合体であるため電荷密度が離散的になっており、PC と会合する力は弱い。これに、剪断が加わると容易に会合状態が壊されて、ある一定の待ち時間 t の後に PC と PA の組み替えを生じて、何か大きな構造 (但し、現時点ではどのような構造かは分からない) が形成されることによって粘度が上昇する。

今回の pH 依存性および透析の結果は、上記の予想を裏付ける。PA は、全セグメント数に対して 3%しかアニオン性を示すカルボキシル基が無い上に、無調整の試料ではイオン結合に関与していないカルボキシル基が相当数残っていることが示唆されていることを考えると、静置状態での負の帯電量はやはりかなり少ないと思われる。一方、PC に含まれるトリメチルアンモニウム基は、塩基性が高く水中ではほぼ全てが電離していると考えられる。さらに PC 1本のトリメチルアンモニウム基数は、PA のカルボキシル基数に対し 6 倍もある。このことから、静置状態の IPC_H では PC を核として PA 数分子 (重量比からは PC 1分子当たりに PA が 2 分子) がくっついたり離れたりを繰

り返しながら、弱く結合していることが想像できる。

IPC_Hでは、安定状態のPAとPCの会合力、剪断などの外力、組み替えて生じた巨視的構造を壊す熱揺らぎの3つの力が上手く同じオーダーとなって、ダイラタンシーが観測できたと考えている。一方で、従来のIPCに関する多くの研究では、PAとPCの相互作用を強くしてコアシェル型のような強固なミセル構造をつくることに注視していた。この様なミセル構造は水中で安定に存在し、剪断力程度の外力では壊れないと考えられる。

PAとPCの会合がどのような状態にあるのか（果たしてミセルといえるかどうかも含めて）調べるのは、ダイラタンシーメカニズムを知る上では非常に重要である。この点に関しては、現在、外部の研究機関と連携して検討を進めている段階である⁸⁾。

文献

- 1) 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。
- 2) 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。
- 3) 津留崎, 本多, 若月; 田中豊一記念シンポジウム 2010 要旨集,5 (2010).
- 4) 武田, 津留崎, 本多, 若月; 神奈川県産業技術センター 研究報告, No. 17,22(2011).
- 5) A. Harada, K. Kataoka; *Macromolecules* 31, 288(1998).
- 6) 遊佐真一; 光散乱ジャーナル LS アドバンス, 大塚電子(株), 10, 9 (2011)及びその参考文献。
- 7) 最先端研究開発支援(FIRST)プログラム「ナノバイオテクノロジーが先導する診断・治療イノベーション」2010-中心研究者 片岡一則。
- 8) 津留崎, 武田, 本多, 成田, 萩田; 田中豊一記念シンポジウム 2012 要旨集,115 (2012).

Study on Dilatant Properties of Aqueous Ionic Polymer Solution (2)

Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI and Go HONDA

Recently, Honda et al. have found a remarkable phenomenon that dilute solutions of polyion mixtures (polyion complex: PIC) consisting of homo-polycations (PC) and random-copolyanions (PA) becomes like a soft gel by shake, although the polyion density is extremely low (about 0.05 wt %), that is, the initial viscosity is almost the same with that of water. We refer to the PIC solution as PIC_H. Rheologically, such the materials are categorized as dilatant or shear thickening fluids. In previous paper, we characterized this phenomenon by the viscoelastic measurement and showed that there exists a minimum shear rate to cause the dilatant phenomena. In this paper, we investigate neutralization and dialysis effects for the dilatant properties of PIC_H from the practical point of view. We found that the pure PIC_H solution is naturally acidic (pH ≈ 3.7) and behaves like a buffer solution for adding strong base, NaOH. Concerning dialysis, the dilatant property is enhanced. As these results, we suggest that there are two types of the anionic groups in PA: one is always dissociated and connected with a part of the cationic groups in PC, and the other is temporarily dissociated and behaves as a weak acid in water. On the other hand, almost all cationic groups in PC will be dissociated. We consider that this electrolytical imbalance weakens the electric interaction between PC and PA and the weak aggregation of the polyions is very important for the dilatant mechanism of the PIC_H solution.

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜による酸素透過率低減

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

大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に被覆し、その酸素透過率を評価した。その結果、アセチレン濃度が既報の 1/2 以下であっても 5 回積層することにより、被覆フィルムの酸素透過率を低減できることを見出した。

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

1 はじめに

真空下で作製された非晶質炭素膜には酸素の透過を低減させる機能があることが知られており、すでにポリエチレンテレフタレート (PET) 製飲料用容器の酸素バリア膜として実用化されている¹⁾²⁾。しかし真空プロセスを使うため、コスト面から適用分野が限られ、特に大面積部材の高機能化をめざす産業分野では、真空を使わないプロセスへの期待が高い。

一方、大気圧下で作製した非晶質炭素膜に関する研究では、原料のアセチレン濃度が 10 - 75 vol. % の条件で酸素透過率が低減した報告例³⁾がある。しかし産業応用においては製造現場の安全が最優先であり、反応室全体のアセチレン濃度が 2.5 vol.%未満であることが望ましい⁴⁾。

当センターでは、平成 18 年度から平成 22 年度までの「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 装置を使い、大気圧下での非晶質炭素膜の大面積・高速成膜プロセスについて研究を進めてきた。

今回、アセチレン低濃度条件で 5 回積層被覆することによって作製した非晶質炭素膜においても、高濃度条件で作製した場合と同様に、酸素透過率を低減できる可能性が見出されたので、その概要を報告する。

2 実験方法

2.1 非晶質炭素膜の作製

0.05 mm 厚の PET フィルムを基材として使用し、非晶質炭素膜を作製した。図 1 に示す誘電体バリア放電を原理とする大気圧プラズマ CVD 装置を用いて、表 1 に示す条件で単層膜および 5 回積層膜を基材に被覆した。

2.2 酸素透過率の評価

GTR テック社製の差圧式ガス透過率測定装置 GTR-OEM-2 を用いて被覆 PET フィルムの酸素透過率を測定した⁵⁾。非晶質炭素膜による酸素透過率の低減は、未処理 PET フィルムの酸素透過率との比 $OTR(a-C) / OTR(PET)$ を用いて評価した。ただし $OTR(PET)$ は未処理 PET フィルムの酸素透過率、 $OTR(a-C)$ は非晶質炭素膜を被覆した PET フィルムの酸素透過率を示す。

また、非晶質炭素膜の組成および炭素 1s の結合状態を X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) により調べた。

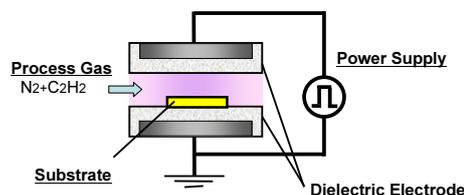


図 1 誘電体バリア放電式の大気圧プラズマ CVD 装置概要。

表 1 成膜条件

Amount of gas flow	
Acetylene (2Nup)	2 L/min
Nitrogen (5N)	12 -50 L/min
Discharge Voltage	18 kV
Frequency	30 kHz
Distance between electrodes	1.0 mm

3 実験結果および考察

図2に非晶質炭素膜を被覆した大面積PETフィルムの外観を示す。幅450mm、長さ3000mmの基材に対して一様に被覆することができた。

図3に、未処理PETフィルムの酸素透過率に対する非晶質炭素膜を被覆したPETフィルムの酸素透過率の比 $OTR(a-C) / OTR(PET)$ を示す。アセチレン濃度が4 vol.% および14 vol.% の条件で非晶質炭素膜を被覆したPETフィルムは、いずれも未処理のPETフィルムに対して酸素透過率が約15%低減した。さらにアセチレン濃度4 vol.% の5回積層膜の場合、未処理フィルムに対して酸素透過率が99%以上低減され、 $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 以下となった。児玉と鈴木³⁾は、アセチレン濃度10–75 vol.% で成膜した非晶質炭素膜を被覆したPETフィルムの酸素透過率が、未処理PETフィルムに対して70–80%低減したことを報告している(図3)。本研究の5回積層膜による酸素透過率の低減が、これらをはるかに超えるものであることは注目に値する。ただし、この条件で作製した非晶質炭素膜の酸素透過率は経時変化があり、再現性にも、まだ課題がある。

アセチレン濃度4 vol.% で作製した非晶質炭素膜のXPS分析による組成は、水素を除き、炭素79%、酸素5%、窒素16%であった。図4にXPSの炭素1sスペクトルを示す。5回積層膜の炭素1sスペクトルは、単層膜のスペクトルと比較して、非晶質炭素膜中のCOに帰属するピーク強度が増加し、PET基材のカルボキシル基COO-に帰属するピーク強度が減少した。

これらのことから大気圧プラズマCVD法を用いてPETフィルムの酸素透過率を低減させるには、基材表面を非晶質炭素膜で十分に被覆することが有効であると考えられる。

4 むすび

アセチレン低濃度条件の非晶質炭素膜を積層することによって、高濃度条件の場合と同様に、被覆PETフィルムの酸素透過率を低減できる可能性が示された。この手法を用いることにより、大気圧プラズマCVD法の製造工程での安全性が向上し、大面積基材等へのさらなる産業応用が期待される。今後、非晶質炭素膜の耐久性の向上、およびその酸素透過率の再現性向上を目指していく。

文献

- 1) 永嶋一史, 嶋 英明; 特許 2788412 (1998).
- 2) 白倉昌; 表面技術; 52, 853 (2001).

- 3) 児玉英之, 鈴木哲也; 表面技術, 58, 567 (2007).
- 4) 岩谷瓦斯(株), 製品安全データシート「溶解アセチレン」(2007).
- 5) JIS K7126-1「プラスチックフィルムおよびシート—ガス透過度試験法—第1部: 差圧法」, (2006).

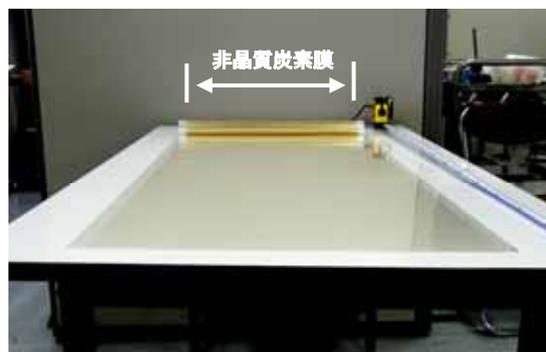


図2 非晶質炭素膜を被覆したPETフィルム。

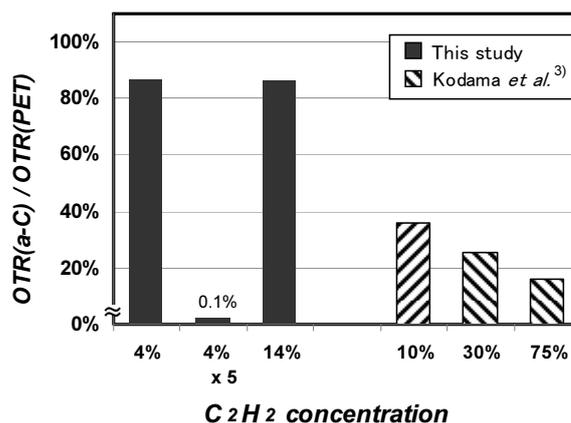


図3 非晶質炭素膜を被覆したことによる酸素透過率の低減比

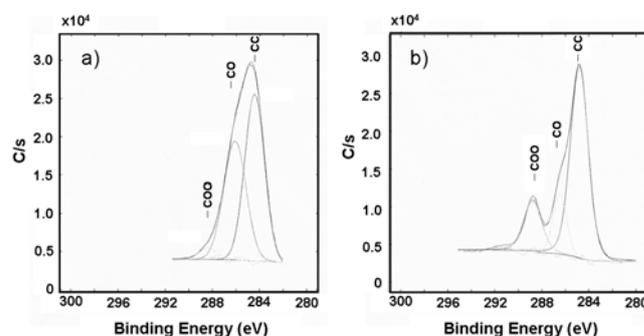


図4 非晶質炭素膜の炭素1sスペクトル:
a) 5回積層膜, b) 単層膜。

穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の経年変化（第2報）

機械・材料技術部 材料加工チーム

中島 岳彦

神奈川県自然環境保全センター 研究企画部 研究連携課

谷 脇 徹

神奈川県産スギ・ヒノキの穿孔性害虫による被害丸太杭の曲げ強度性について、屋外暴露による経年変化を3年間観察してきた。その結果、3年目から強度性能に大きな変化が現れることが分かった。強度性能に与える影響は、害虫被害に起因する材質劣化よりもACQ処理による防腐効果が大きく、屋外で使用する場合にはヒノキ材であっても防腐処理が不可欠であることが分かった。

キーワード：スギ、ヒノキ、スギノアカネトラカミキリ、曲げ試験、経年変化

1 はじめに

スギノアカネトラカミキリによるスギ・ヒノキへの被害が広がっている。被害木には孔道や変色の跡が残り、美的外観を著しく損なってしまう。このような材料を住宅等へ使用する構造用材料にするには不向きである。また被害木を山林に取り残したままにすれば、被害が拡大しさらに広範囲の木材の価値を下げってしまう^{1,2)}。本研究では被害木の強度・耐久性試験を行い、性能を評価することで土木資材等への利用促進を図ることを目的としている。

前回の報告³⁾では被害丸太の初期強度性能について測定し、健全な丸太と差がないことなどを示した。防腐目的であるACQ（銅・アルキルアンモニウム化合物）処理による強度への影響もみられなかった。害虫被害による丸太の強度への影響は激害（被害面積50%以上）を除いては、使用開始直後においてはほとんどないと言える。

しかし被害部分の経年変化がどれほど強度性能に影響を与えているかは未だ明らかにされていない。H18年度に試験材の初期性能を測定した後、1年及び3年間屋外暴露した丸太杭の強度性能試験を行った。これら試験体の経年変化について報告する。

2 試験方法

2.1 供試材料

神奈川県産のスギ及びヒノキの丸太杭（長さ1500mm、直径90mm）を用いた。条件は害虫被害の有無、防腐処理の有無の2条件とし、1条件につき15本、合計120本を1つの暴露試験用の単位とした。試験全体では0, 1, 3, 5,

10年用の合計600本を山中の斜面に杭の長さ方向の半分まで埋設した。0年目は埋設（屋外暴露）せずに試験を行い、初期性能を明らかにした。1年および3年目の試験体はそれぞれ所定の暴露期間を経過したのち、抜き出してから半年以上風通しのよい室内において気乾状態で放置し、重量が一定になるまで乾燥させた。抜き出した直後に重量等の測定を行い、さらに曲げ試験直前にも重量等の測定を行っている。5, 10年目の試験体は所定の暴露期間が経過したのち、順次試験していく。

2.2 曲げ試験

丸太杭の曲げ強度試験は、支点間距離1200mm、荷重点間距離200mmの4点荷重方式で、荷重速度を10mm/minに設定し丸太杭が破壊するまで行った。

2.3 ピロディン深さ試験

ピロディンは金属製のピンを、ばねの力で木材に打ち込むことでその材料の硬さ（腐朽の具合）を測る測定器である。丸太杭の地際部および上端部において円周上に3ヶ所ずつピロディンを打ち込み、深さを測定した。測定場所に節や食害部位がある場合はそれらを避けて測定した。

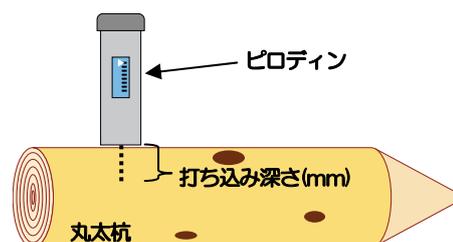


図1 ピロディンの打ち込み深さの測定法

3 結果と考察

3.1 強度性能の経年変化

図2および図3にそれぞれ埋設年数（暴露期間）と曲げ強度、曲げヤング率の関係について示す。初年度と1年目を比較したときに、1年目の方が高い値を示しているものが多い。初年度は山林から伐採直後で生材状態であったことから、強度が実際の値よりも小さくなっていったと考えられる。含水率30%以上であったことを考慮すれば、実際には初年度と1年目はほとんど差が無いと考えられる。しかし、ヒノキの無処理材だけは1年目で明らかに曲げ強度が低下しており、劣化が進んだと考えられる。この時のヤング率の低下がそれほど大きくないことから、乾燥による材料の割れなどに起因しているのではないかと思われた。3年目になると曲げ強度およびヤング率において、ACQ処理をしたものが無処理材よりも値を上回った。ACQ処理によ

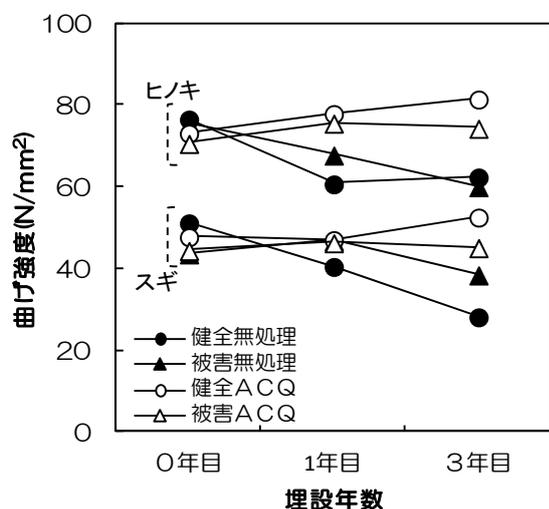


図2 埋設年数の増加にともなう曲げ強度の低下

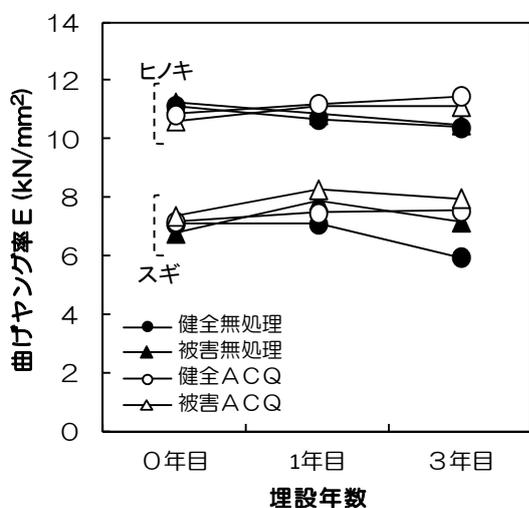


図3 埋設年数にともなう曲げヤング率の低下

って腐朽が進まずに強度を保っていること示している。曲げ強度においては健全でACQ処理されたものが、スギ・ヒノキともに一番高い値を示したが、無処理の場合はスギでは健全材が最低値であるため、この結果からは被害の影響が必ずしも強度に影響を与えているとは言えない。害虫による被害を受けると孔道ができるために、断面積の減少から強度が低下したり、そこから菌が入って腐朽しやすくなったりすることが予想されたが、3年目までの結果からは断定できなかった。少なくとも屋外暴露による強度低下への影響は、被害の有無よりも防腐処理の有無の方が、より大きいことが分かった。

3.2 防腐処理（ACQ処理）の影響

3年目に関して経年変化は、曲げ強度に大きな影響が見られた。ヤング率にも低下傾向が見られるが、それほど大きな減少には至っていない。ヒノキに注目した場合、ヤング率については3年目におけるACQ処理の有無による差はほとんど見られないが、曲げ強度においては無処理材で明らかに低下している。曲げヤング率と曲げ強度には相関関係にあるため、曲げ強度の低下は屋外暴露による材質の変化であると考えられた。その変化を示すような試験体について代表的なグラフを図4に示す。3年目ヒノキ健全材のACQ処理の有無による影響を示しているが、無処理材はACQ処理材の半分程度しかたわんでいない。大きな変形に耐えられなくなっており、その結果最大曲げ荷重が低下したと思われた。写真1はヒノキ健全ACQのものであるが、曲げの引張り側で十分な変形が起き、裂けたような形で破壊が起こっている。次に写真2のヒノキ健全無処理であるが、引張り側での破壊は裂ける量も少なく狭い範囲で割れが起こっている。これは表面付近の材質が経年変化により劣化してもろくなっていることを示している。紫外線による劣化は同条件であることを考えれば、ACQ処理によって腐朽の進行具合に差が出たことになる。

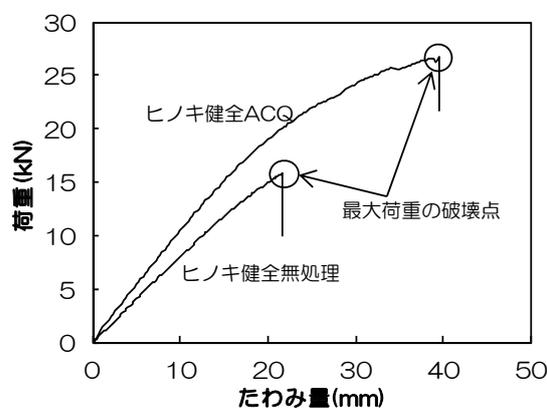


図4 無処理材とACQ処理材の破壊荷重の違い



写真1 大きくたわんで破壊 (ヒノキ健全ACQ)



写真2 あまりたわまずに破壊した場合 (ヒノキ健全無処理)

3.3 ピロディン深さの評価

ピロディンの打ち込み深さについて測定を行った。木材の場合、含水率の違いによって硬さに差が出てしまうため⁴⁾、初年度時のピロディン深さの値は他の年度の値と単純には比較できなかった。したがってここでは1年度および3年度ものについて評価した。

スギ健全無処理は経年変化による曲げ強度の低下が大きいが、ピロディン深さにおいても、地際部で値が大きくなっている(図5)。地際部は適度な水分と酸素があり腐朽に適した環境であるため、上端部よりも腐朽が進んでいる。ピロディン深さにおいてもACQ処理による効果は大き

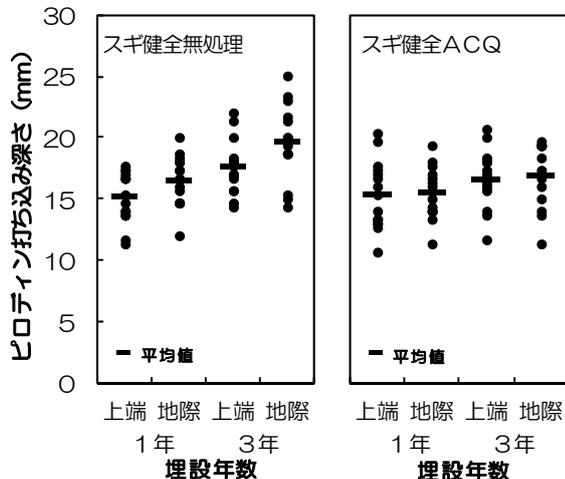


図5 ACQ処理によるピロディン深さへの影響

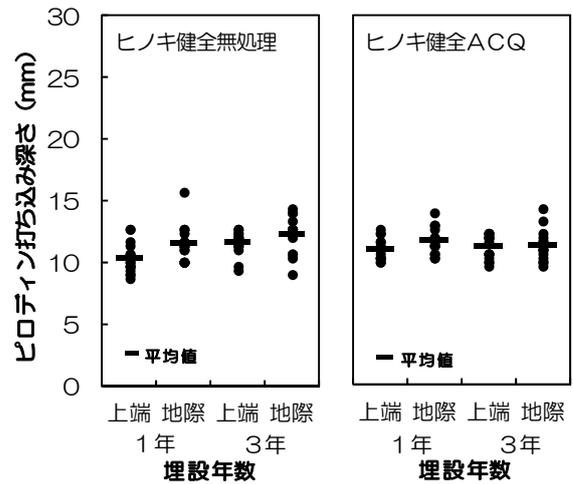


図6 ヒノキ健全材のピロディン深さ

く、ACQ処理されたものは無処理に比べ地際部でのピロディン深さの値が抑えられている。スギ被害材についてここでは触れないが、健全材と同じような傾向がみられた。

ヒノキでは全体的に値は低く、腐朽があまり進んでいないことが分かる(図6)。地際部の値は上端部よりわずかに大きい程度であり、条件の悪い地際部で腐朽がそれほど進んでいないことが示された。密度低下もほとんどなく、ピロディン深さの値もほとんど変化がないが、曲げ強度が大きく減少している。丸太杭表面の材質変化が要因だと思われるが、今後の検討課題としたい。

4 まとめ

神奈川県産スギ・ヒノキの被害丸太杭の経年変化について検討した結果、無処理材では3年目から被害の有無共に強度は大きく低下する傾向が見られた。一方、穿孔性害虫による影響よりも防腐処理による効果が大きく、強度低下はほとんど認められなかった。このことにより屋外での使用を考えるには防腐処理が不可欠であることが分かった。

文献

- 1) 谷脇徹, 笹川裕史, 藤澤示弘, 山根正伸; “神奈川県全域におけるスギノアカネトラカミキリ被害地域の分布実態”, 神奈川県自然環境保全センター報告, No.4, 41-45(2007)
- 2) 屋我嗣良, 河内進策, 今村祐嗣; “保存・耐久性”, 海青社, P. 83-85(1997)
- 3) 中島岳彦, 谷脇徹; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.16, 39(2010)
- 4) 津島俊治; 九州森林研究, No.55, 192-195 (2002)

選択溶解法で調製した酸化チタンの光触媒活性についての速度論的研究

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 章清
 岡田 清

酸化チタン/CaHPO₄ 複合体を酸処理して得られた粉末を用いて、光触媒活性についての速度論的解析を行った。まず、アナターゼ：ルチル比が一定のまま、広い範囲の比表面積(5~23 m²/g)と Ti³⁺濃度(90~480×10¹² spin/g)の値を有する粉末試料を調製した。これらの試料の光触媒活性を、反応速度式から導出し、粉末の比表面積値と Ti³⁺濃度の影響を表す関係式として求めた。導出した式から算出した光触媒活性の計算値は、メチレンブルーの分解速度から求めた実測値と良く一致した。本研究で導出した式を用いることにより、光触媒活性に対する比表面積と Ti³⁺濃度の影響を視覚化することができ、高活性光触媒の設計指針とすることができる。

キーワード：光触媒，活性，酸化チタン，メチレンブルー，数値解析，選択溶解法

1 はじめに

光触媒は有機物分解や表面超親水性化の作用を示す触媒であり、アナターゼ相の二酸化チタンが代表材料である。二酸化チタン光触媒は、防汚を目的とした外装材や浄化を目的としたフィルター等に利用されている。高活性化の方針としては、電子-ホール再結合中心となる欠陥を少なくし、比表面積とアナターゼ相率を高くすると良いと言われている。実際、高比表面積かつ低欠陥濃度(高結晶性)のアナターゼ相が高い光触媒活性を示すことが多いが、これら活性と影響因子との関係は経験則であり、その関係は明らかにされていない。比表面積、欠陥濃度、相転移は互いに関連し、ある調製条件に対して同時に値が変化してしまうことが、活性との関連づけを困難にしていると思われる。

本研究では、選択溶解法によって相転移を抑制した酸化チタン粉末^{1),2)}を用いて光触媒活性(メチレンブルー分解速度)に対する速度論的解析を行い、活性に対する比表面積と欠陥濃度の影響を明確化した³⁾。

2 酸化チタン粉末の調製と評価

アモルファス酸化チタン粉末を 800℃で 2 時間大気中で熱処理した粉末(T800 サンプルと呼ぶ)を出発原料として

用いた。Ti 原料分散下で CaHPO₄ を析出させて複合体を調製し、800-900℃で熱処理した後、酸処理によって CaHPO₄ を選択的に溶解して粉末を調製した³⁾(AL サンプルと呼ぶ)。AL サンプルを X 線回折法で分析した結果、アナターゼ相とルチル相のピークのみが確認され、900℃以下の熱処理条件ではアナターゼ/ルチル比はほぼ一定であった。本調製プロセスを用いることによって、通常の熱処理では得られない、相転移を抑制しながら様々な比表面積と Ti³⁺濃度を示す粉末(図 1)を得た。

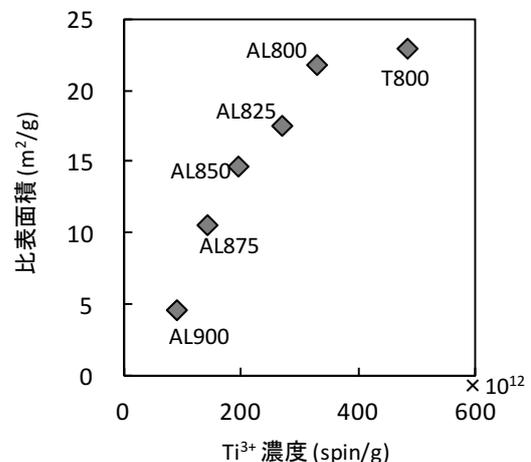


図 1 調製した粉末の比表面積と Ti³⁺濃度

3 光触媒活性の速度論的解析

本研究では、分解反応において OH ラジカルが支配的であるとされるメチレンブルー(MB)色素水溶液の分解速度⁴⁾から光触媒活性を評価した。本研究の目的とする関係式は、まず MB 分解速度を、反応速度定数を用いた式で表し、さらに比表面積と MB 吸着量との関係を実験的に求めることによって導出した。分解反応律速であると反応速度式の導出が容易となるため、分解反応律速となる実験条件でメチレンブルー分解速度の評価を行った。分解反応律速に加え、紫外線ランプの照射強度では、電子-ホール⁵⁾の再結合速度が 1 次反応で表せる⁵⁾という既往の研究から、光触媒による分解反応の素反応式を解いて、MB 分解速度を反応速度定数と表面濃度を用いた式で表した。さらに、図 2 に示すように、MB 吸着量と比表面積とが比例関係にあった結果から、MB 分解速度を、比表面積と Ti^{3+} 濃度を用いた関係式で表した³⁾。

$$R_{MB} = \frac{I\phi c_4 S^2}{c_3 d + c_4 S^2} \left[1 - \frac{c_5 S e^{-(c_3 d + c_4 S^2)t} (c_3 d + c_4 S^2) e^{-c_6 S t}}{c_6 S - (c_3 d + c_4 S^2)} \right]$$

ここで、 I は光子束、 ϕ は酸化チタンの励起効率、 S は比表面積、 d は Ti^{3+} 濃度、 t は紫外光照射時間、 c は定数を、それぞれ表す。図 3 は、導出した式に試料の比表面積と Ti^{3+} 濃度を代入して算出した光触媒活性の計算値と、実測値を比較した図である。比表面積値が小さくルチル化がみられた AL900 サンプルを除くと、計算値と実測値は、相関係数が 0.89 であり、良く一致した。この式を用いて、図 4 に示すように、光触媒活性の等値線を比表面積と Ti^{3+} 濃度のグラフ上に描いた。図 4 の数値の範囲内では、光触媒活性の大きさは比表面積に大きく依存し、特に Ti^{3+} 濃度の低い領域でその影響が大きいことが分かった。

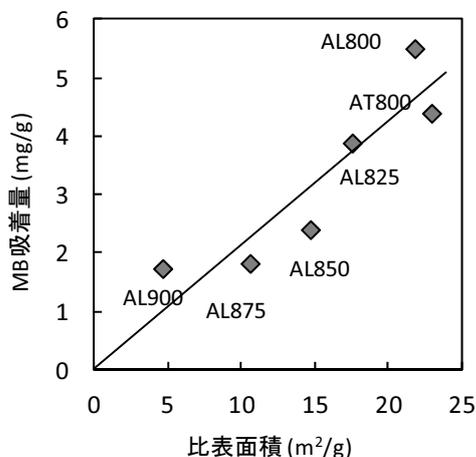


図 2 MB 吸着量と比表面積の関係

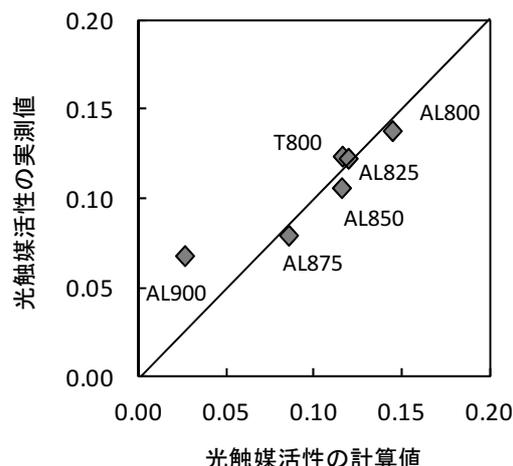


図 3 光触媒活性の計算値と実測値の比較

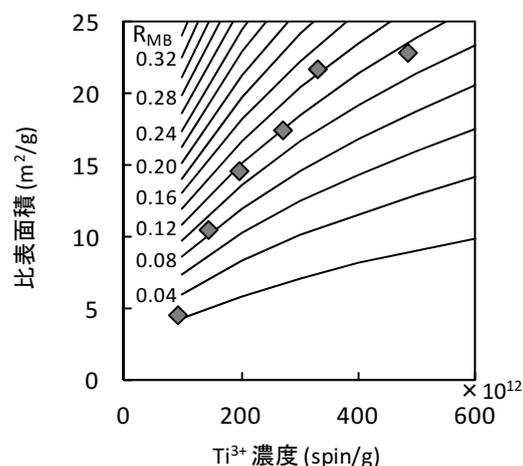


図 4 式から計算した光触媒活性の等値線

4 結言

メチレンブルー分解試験の速度論的解析を通して、比表面積と Ti^{3+} 濃度を用いた関係式で光触媒活性(MB 分解速度)を表した。導出した式から算出した値は実測値と良く一致した。この式は、高活性光触媒を設計する際の指針となる。

文献

- 1) Y. Ono, et al., Ceram. Int. 37, 1563-1568 (2011).
- 2) Y. Ono, et al., IOP Conf. Ser; Mater. Sci. Eng. 18, 032017 (2011).
- 3) Y. Ono, et al., J. Phys. Chem. Sol. 73, 343-349 (2012).
- 4) A. Houas, et al., Appl. Catal. B; Environ. 31, 145-157 (2001).
- 5) G. Rothenberger, et al., J. Am. Chem. Soc. 107, 8054-8059 (1985).

ものづくりを通じた人材育成プログラムの開発 第2報

－改良品製作を通じた技術力強化－

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 良知 健
 解析評価チーム 本 泉 佑
 材料物性チーム 吉田 健太郎
 堀 内 崇弘
 中 村 紀 夫
 材料加工チーム 横 田 知 宏
 小 野 洋 介
 機械計測チーム 藤 谷 明 倫

ものづくりを通して若手研究者の技術力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、本報では、2年目の活動を実施した結果を報告する。1年目のレプリカ製作に対して、2年目は、既製品より性能の優れた改良品の製作を目標とし、講習会とものづくりに取り組んだ。その結果、目標を満足する改良品を製作することができた。最終的に、2年間の実施内容をまとめ、知識と実践を交えた人材育成プログラムとして完成させた。

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

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および業務連携体制の構築を図ることを目的とし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た。

図1に、プログラム開発のために行った取り組みの概要を示す。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て定期的に開催し、習得した知識をものづくりで実践した。1年目には、ラジコン用エンジン部品のレプリカ品を製作し、既製品とほぼ同等のものを完成させた¹⁾。しかし、講習会ではセンター既存の技術分野に限定しない知識の習

得、ものづくりでは目標値の明確化が課題として挙げられた。そこで2年目には、講習会で新たに輪講形式を取り入れ、ものづくりで数値目標を設定した。本報では、2年目に行った講習会とエンジン部品の改良品製作について概要を述べる。

2 講習会

講習会は1年目に実施した講習科目を補う科目を中心に設定し、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。1年目同様、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を取り入れた。また2年目では、センター既存の技術分野以外の知識も習得するため、「表面処理①」および「切削加工」を、プログラム参加者が分担して勉強し、講師を行う輪講形式で実施した。

表1 実施した講習会の内容

日程	1時限目	2時限目
4月	放電加工	セラミックス
5月	構造解析 (CAE)	
6月	表面処理① (ウエットプロセス) ※	
7月	切削加工 ※	
9月	表面処理② (ドライプロセス)	
11月	表面処理③ (熱処理プロセス)	
12月	ラマン分光・赤外分光	
1月	ICP発光・原子吸光	

※輪講形式で実施

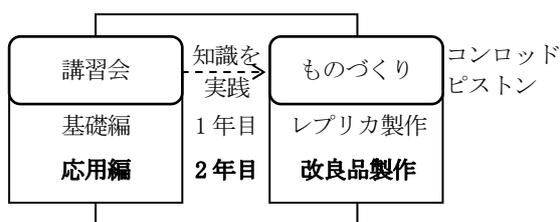


図1 プログラム開発のために行った取り組みの概要



図2 製作した改良コンロッド



図3 製作した改良ピストン

3 ものづくり

ラジコン用エンジン部品のコンロッドとピストンを対象に、2年目は既製品より性能の優れた改良品を製作することを目標とものづくりを実施した。チーム編成は、1年目と同様の体制を継続した。以下に、それぞれの部品の改良品製作の内容を述べる。

3.1 コンロッド改良品製作

コンロッドチームは改良品の目標値として、既製品と比較して機械的特性（引張強度・摩擦係数）を同等以上に維持しつつ、10%以上軽量化することとした。

1年目に製作したレプリカ品の引張試験後の破断面の面積計測とCAEの解析結果を基に、改良品の形状の設計をした。また、各種材料の摩擦試験結果とCAEの解析結果から、レプリカ品と同じリン青銅を軸受にしたコンロッドの他、ピストン側の軸受をポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂に変更したコンロッドを製作することとした。その後、3D-CAD図面からCAMにより加工プログラムを作成し、改良品を製作した（図2参照）。しかしながら、レプリカ品に比べて形状が複雑であり、加工位置のズレや軸受の割れが生じた。そのため、加工方法および加工プログラムの変更を行い、再度製作したところ、コンロッドの重量は既製品に比べ、14%程度軽量（両側共にリン青銅軸受の場合）であったが、16%程度軽量であった第一回試作品に比べ設計値に近い寸法・体積であった。引張強度、摩擦係数とも目標値を上回り、この改良品をエンジンに組み込んだの走行テストも成功した。以上のように、既製品に比べ10%以上軽量で同等以上の機械的特性をもつ改良品を製作するという2年目の目標を達成した。

3.2 ピストン改良品製作

ピストンチームは、改良品を製作するにあたり、「既製品と同等の強度、加工精度を保ちつつ、軽量化（重量15%減）、低摩擦化（摩擦係数20%減）を達成する」ことを目標とした。

軽量化かつ既製品と同等の強度維持のため、使用素材の選定とピストン形状の改良を行った。まず、物性値等の調査から、改良品の素材にはアルミニウム合金A4032を選定した。次に、3D-CADを使って改良品の形状を設計し、CAE

解析による安全率の算出を行った。既製品の安全率以上になるまでCADモデルの修正とCAE解析を繰り返し、軽量化と強度を満たす形状を決定した。

摩擦係数低減のため、表面粗さを変えた試験片の摩擦係数を評価したところ、表面粗さにより摩擦係数が変化することを見出した。これにより、最適な表面粗さにすることで摩擦係数低減の目途を得ることができた。

加工精度維持のため、マシニングセンタで加工する際の切削順序の見直しを行った。製作した改良品を図3に示す。

改良品の重量については、3D-CADに基づく形状変更により製品比で17%の削減に成功した。また、改良品側面の表面粗さの最適化により、目標とした摩擦係数の20%減が達成できた。真円度を測定したところ、既製品と同程度の加工精度が確認でき、圧縮試験により、改良品の強度は既製品より高いことも確認した。以上のように、改良ピストンは目標を全て達成することができた。

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、2年目の講習会と改良品製作を実施した。その結果、目標を満足する改良品を製作することができた。

2年間の活動を総括すると、以下のようになった。

(1) 講習会では、ものづくりに関連した科目を抽出することで理解をより深められ、講義形式と輪講形式を実施することで幅広い分野の知識を習得することができた。

(2) ものづくりでは、複数の技術要素を持つラジコン部品を選定したことで、幅広く技術を習得するきっかけとなった。また、チームで実施したため、個々の連携を強化できた。さらに、改良品製作の数値目標を設定したことで、目標達成のための取組みを明確化できた。

以上の成果を基に、2年間の実施内容をまとめ、知識と実践を交えた人材育成プログラムとして完成させた。

文献

- 1) 横田, 小野, 吉田, 堀内, 中村, 本泉, 藤谷, 良知; 神奈川県産業技術センター研究報告, No. 17, 29 (2011).

4点曲げ疲労試験法の特徴 -軸荷重試験との比較-

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

素材や表面処理材の疲労試験方法は軸荷重（引張圧縮など）が代表的である。これに対し4点曲げ疲労試験法は試験片形状が単純で試験片の作製が容易であることから、簡易な試験方法として注目し、活用してきた。この4点曲げ疲労試験法の特徴や軸荷重に対する位置づけを知るため、同一材料を用いて軸荷重と疲労強度特性を比較した。

キーワード：疲労試験，4点曲げ

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、これまでその実用性について検討してきた¹⁾。従来から疲労強度データが蓄積されている軸荷重との違いや効果を確認するため、両試験法による疲労強度特性を比較した。

2 試験方法

機械構造用炭素鋼材 S50C の焼きならし材 (N) および調質材 (H) の 2 種を用いて、4点曲げと軸荷重（引張）疲労試験を図1の試験片を用いて実施した。どちらも応力比 R=0（片振り）、試験周波数 f=20Hz とした。また静的強度特性を知るため、4点曲げ試験と引張試験も実施した。

3 試験結果

疲労試験の結果、図2のように4点曲げの疲労強度は、両材とも繰返し数が 10^5 回以上の全域において、軸荷重より 30%程度高めに出了。疲労限度 (2×10^6 回時間強度) で両材の比を比較した結果、焼きならし材 (N) に対する調質材 (H) の疲労限度は、軸荷重では約 128%であったのに対し、4点曲げでは約 135%と若干大きめとなった。なお、4点曲げの応力は、はりの曲げモーメントから計算した試験片表面の最大引張応力である。次に静的強度特性を図3に示す。引張に対し4点曲げの降伏点は明瞭ではなく、4点曲げの 0.2%耐力は両材とも軸荷重より 50%近く高い結果となった。さらに試験を継続すると4点曲げは曲げ変形が大きくなり、最大荷重（引張強さ）は測定できなかった。

4 まとめ

4点曲げと軸荷重による疲労試験方法を2種類の材料を用いて比較した結果、4点曲げの方が両材とも30%程度高い結果となった。これは静的強度特性の違いが反映されたものと考えられる。今回の結果から、4点曲げ疲労試験では軸荷重データと直接比較はできないが、相対比較としては有効であることを確認した。

文献

- 1) 殿塚易行；第55回日本学術会議材料工学連合講演会(2011)



図1 4点曲げ試験片と軸荷重試験片

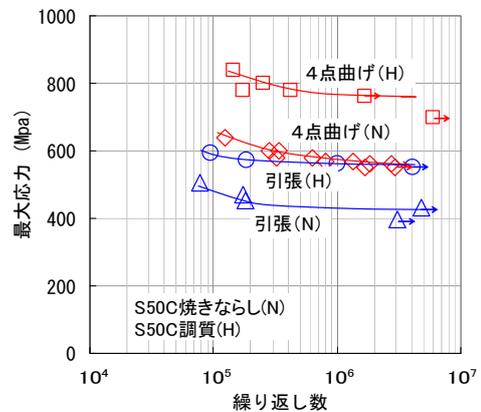


図2 試験法の違いによる疲労強度特性

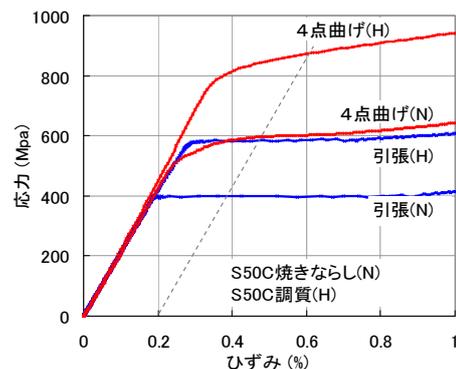


図3 試験法の違いによる静的強度特性

依頼試験事務処理システムの設計と試作

機械・材料技術部 解析評価チーム 曾 我 雅 康

産業技術センターの依頼試験事務処理を電子化するシステムを設計・試作した。初めに、当センターの業務を分析し、管理すべきデータ（属性）の集まり（エンティティ）を抽出した後、データベースの設計を行い、オープンソースソフトウェアを利用してデータベースを実装した。

キーワード：依頼試験，業務分析，データモデリング，データベース，業務改善

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うえで、顧客のより高い満足度を得るためには、対応する職員の有限なリソースをいかに多く技術的な業務に振り向けられるかということが重要である。本報告は、依頼試験業務を取り上げて業務分析を行い、職員の直接的な技術支援以外へのコストをいかに多く減らせるかという観点で、事務処理を電子化するシステムを設計・試作したので、それについて概要を述べる。

2 システム構築のための環境整備

事務処理システムの構築にあたり、システム設計のための環境を整備した。

2.1 所内規程の管理システムの整備

依頼試験業務は、図1に示すように「神奈川県産業技術センター手数料及び使用料徴収条例」を最上位規定とした産技センターの業務で、条例に記載された「試験，研究，加工，成績書の複本の交付等」を、上位の規定に矛盾しないように具体的な手順（所内規程）を決め、それに従い実施運用されている。そのため依頼試験業務の分析を行い、運用時に疑義が生じたときに容易に手順を確認できるようにするためには、根拠となる所内規程の適切な版が、必要なときに必要となる場所で使用可能な状態にあること、文書が読みやすく、容易に識別可能な状態であり、根拠となっている条例や法律などの上位規程を容易に表示できることが必要となる。しかし、従来から行われている表計算ソフト

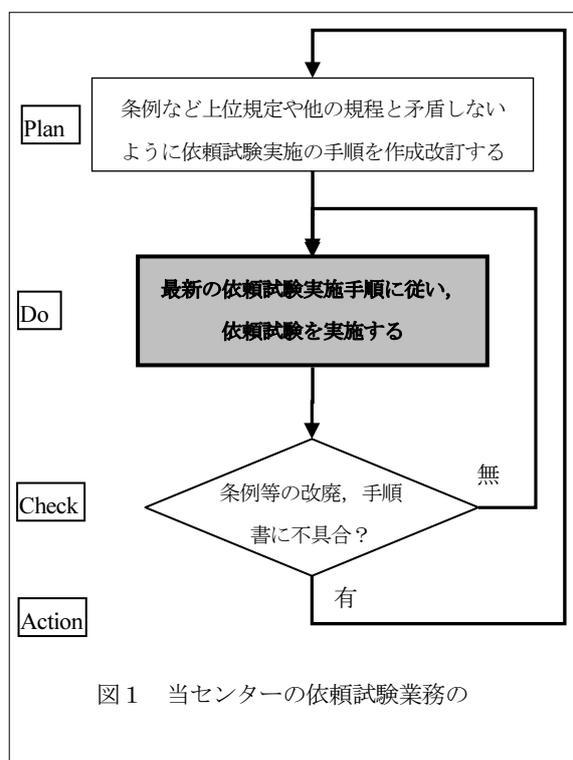


図1 当センターの依頼試験業務の

を使い、共有フォルダに保管したワープロファイルを管理する方法は、表示に適切なソフトがインストールされている必要があります。このような目的の使用には十分ではない。そこで国や県が法律や条例の公開に使用し、実績があるWebサーバ上で動作し、Webブラウザ経由でアクセス可能なホームページ方式を使って、規程類を管理するシステムを構築した。システムは、オープンソースソフトウェア（OSS）のOS CentOS上にOSSのWebサーバApacheを用いて実装した。OSSを用いることにより、有料ソフトを購入するコストを抑制することができた。

2. 2 バージョン管理システムと不具合管理システムの整備

本システムの構築では、Word や Excel で書かれた仕様書やプログラムのソースコードなどの関係するファイルを修正したり、削除したあとで不具合が発生した場合でも、すぐに必要な状態に戻したり、削除したファイルを復活させる必要がある。そのためにファイルを1つの場所にまとめて保存し、内容とあわせてファイルの変更内容（差分）を管理する OSS のバージョン管理システム Subversion を導入した。

事務処理システムの開発時や運用時に何らかの不具合が生じた場合、速やかかつ確実に修正を施し、同様の不具合の再発を防ぐため、発見日時や発見者、修正担当者、修正方法などの情報を残し、簡単に検索できるように履歴管理する必要がある。そこで、OSS のバグ管理システム Redmine を用いて、Web ブラウザ経由でアクセスできる不具合管理システムを構築した。

このシステムで扱えるバグは、プログラムに限らないため、所内規程管理システム内の規程類の不備について適用すれば、新旧対照表が自動的に作成でき、事務処理のコストをさらに縮小出来る。

3 システムの設計と実装

3. 1 依頼試験実施業務の分析とデータベースの設計

依頼試験実施業務に従事している職員に業務の手順や進行方法についてのヒアリングを行うとともに、「分析、試験等依頼書」などの業務実施に付随して作成する書類のデータ構造を分析した。図2に、規程類の分析とヒアリングにより作成した依頼試験「実施」業務に関わる詳細作業のフローを示す。図2は、図1の太線で囲まれた Do 部分にあたり、二重線で囲まれた作業は、直接的な技術支援業務ではなく、この部分に費やされる職員のコストを減らすことが本システムの目的である。

技術相談から続けて依頼試験を実施する場合、相談者と試験依頼者は同一であり、担当者も同一である場合が多く、依頼対象の品名や数量、依頼の理由なども相談時に入手可能である。また、顧客の県コードや市区町村コード、業種コード、従業員数などは、最初の利用時に顧客データとして保存しておくことで、顧客名を選択するだけで、依頼書に自動入力可能である。このように共通データをマスター化して参照利用し、新たに入力したデータを極力使い回すことにより、依頼書作成は効率化できることが考えられる。

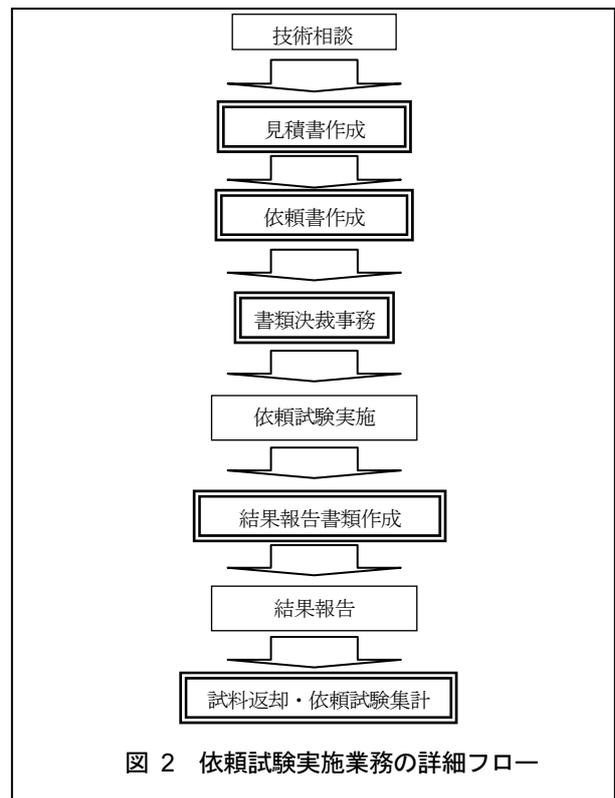


図 2 依頼試験実施業務の詳細フロー

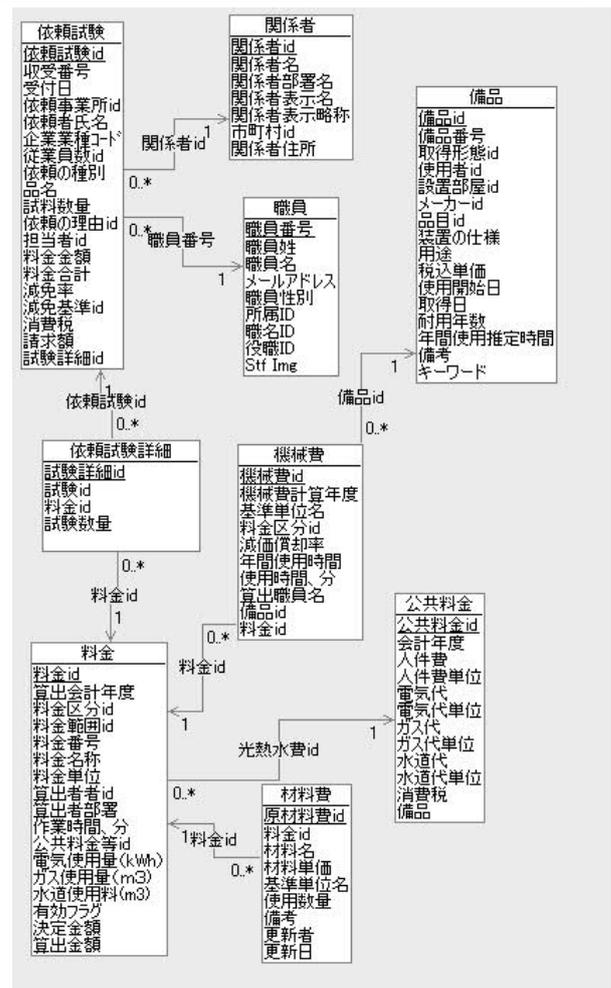


図 3 抽出し正規化したエンティティの一部 E-R 図

このような業務の効率化をシステムティックにすすめていくため、この業務において管理すべきデータ（属性）の集まり（エンティティ）の抽出を行い、重複する属性を取り出して集約し、新たなエンティティとして抽出し、エンティティ同士の関係性を解析し、この業務のデータ構造を明らかにすることが必要である。構築した所内規程管理システムを使って、所内の業務に関するエンティティを抽出したところ、100個近くのエンティティが抽出できた。

抽出したエンティティの繰り返し項目及び導出属性を除去し、関数従属性の整理、推移関数従属性の除去などを行い、第3正規形まで正規化した。依頼試験実施業務におけるエンティティの一部とそれぞれの関係性（リレーション）を表示した図（E-R 図）を図3に示す。

抽出したエンティティは、四角で表され、最上段がエンティティの名称、二段目以降が属性を示しており、アンダーラインの付いた属性がそのエンティティのデータを一意に識別するキー属性を示している。また、エンティティから伸びる矢印は、参照—被参照の関係を表しており、依頼試験から、職員へ職員番号をキーとして参照し、関係者へは関係者 id を通して参照している事を表している。関係者は、試験依頼者を拡張したエンティティで、当所に関係するあらゆる組織、個人を示している。また、依頼試験は、依頼試験詳細、料金、機械費を通じて備品と関係している。従って、逆に関係をたどっていけば、備品ごとの依頼試験への貢献金額が計算可能である。

作成した E-R 図を元に、それぞれの属性について、データ型、入力必須や重複禁止などのデータに対する制約、を追加し、OSS のデータベース管理システム PostgreSQL に実装した。

3. 2 依頼試験事務処理システムの実装と試用

作成したデータベースへのデータの入出力アプリケーションを作成した。試験依頼書、振込依頼書、見積書、請求書などの定型の帳票出力が必要な所ではクライアントソフトとして MSAccess を採用し、ODBC 経由で PostgreSQL に接続し、VBA を使ってアプリケーションを作成した。作成した依頼試験事務処理システムのメインメニューを図4に、帳票印刷メニューを図5に示す。

作成したアプリケーションは、希望する職員に配布し、業務に使用してもらった。その結果、電話相談で、試験項目と数量まで決定できた依頼試験には、図5の中の成績書以外のすべての書類がワンクリックで作成できた。これらについて所内の確認処理を終了させておけば、来所した試験依頼者から、サインをもらうだけで事務手続きが終了し、見積書、請求書、収入証紙代金振込申込書を一括して直ちに渡すことが出来るようになった。

また、アプリケーションの運用には、不具合管理システムを使い、バグの発見や機能追加の希望などがあつた場合はこれにより報告してもらうこととした。不具合管理システムを使うことにより、バグの修正、機能の追加などの処理に対し、可能な限り素早く対応出来るようになった。



図4 作成したシステムのメインメニュー

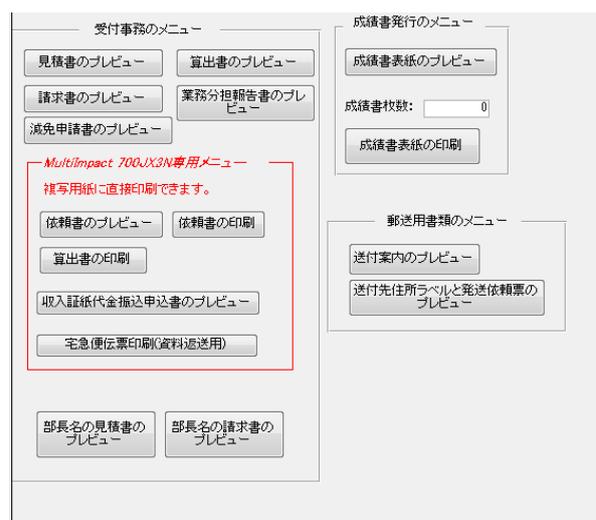


図5 作成したシステムの帳票印刷メニュー

4 まとめ

依頼試験事務処理システムの設計と試作を行うための環境を整備し、業務の分析を行い、データベースを設計実装し、それに入出力をするアプリケーションを作成した。

その結果、最も条件が整った場合、職員の一回の技術相談入力が必要な書類の作成が終了し、試験依頼者はサインするだけで事務処理が終了するようなシステムを構築できた。

今後は、より多くの職員が使用できるように Web アプリケーションとして作り直すとともに、依頼試験実績が自動的に挿入される備品修理伝票生成システムを作成し、さらなる事務処理コストの低減を図ってきたい。

真空紫外光励起酸素種を用いた湿式法による SiO_x 薄膜の低温形成

機械・材料技術部 解析評価チーム
化学技術部 材料化学チーム

長 沼 康 弘
田 中 聡 美
加 藤 千 尋
平 林 康 男

企画部 企画調整室

セラミック前駆体ペルヒドロポリシラザン (PHPS) のコーティング膜へ真空紫外 (VUV) 光を照射することにより、酸化シリコン (SiO_x) 膜の低温形成を試みた。照射雰囲気を変えたときの膜質の違いを検討した結果、酸素を VUV 光励起して生成した活性酸素種による酸化が、PHPS における水素や窒素の脱離、および酸素の取り込みによる SiO_x への転化に有効であることがわかった。

キーワード：酸化シリコン，ペルヒドロポリシラザン，真空紫外光，活性酸素種，湿式法

1 はじめに

酸化シリコン (SiO_x) 膜は、耐摩耗性、耐蝕性、絶縁性、ガスバリア性、透明性といった優れた特性をもつことから、様々な用途への応用が期待される。SiO_x 膜の形成においては、素子の微細化や軽量プラスチック基板の使用にともない、成膜プロセス温度の低温化が求められている。成膜には一般的に、比較的低温形成が可能な乾式法が用いられる。しかし、高価な真空装置、原料ガスが必要であるとともに、複雑な工程管理を要する。一方、湿式法は安価な装置を用いて簡便に成膜できる利点があるものの、緻密な膜を得るためには高温での熱処理が必要となり、基板が耐熱性の高い材質に限られてしまうという問題がある。

セラミック前駆体として (-SiH₂NH-) を基本ユニットとするペルヒドロポリシラザン (PHPS) は、酸素や水と反応し、500°C 程度の熱処理を行うことで SiO_x へ転化する物質である^{1), 2)}。近年、PHPS を真空紫外 (VUV) 光、および酸素を VUV 光励起して生成した励起酸素原子 (O(4D)) やオゾン (O₃) 等の活性酸素種と反応させることで、成膜プロセス温度の低温化が試みられている^{3), 5)}。VUV 光や活性酸素種が膜に与える効果を調べるために、本研究では、PHPS の湿式コーティング膜に VUV 光照射を行い、照射時の酸素濃度を変えたときの膜質の違いについて検討した。

2 実験

PHPS のキシレン溶液 (濃度 5%) を Si ウエハ (100) 上に回転数 1500 rpm で 2 分間スピコートした。その後 40°C で 10 分間乾燥させ、Xe₂ エキシマランプ (約 30 mW/cm²) を用いて波長 172 nm の VUV 光を 1 時間照射した。ランプ窓と試料との間の距離は 20 mm とし、照射雰囲気を窒素、乾燥空気、両者の混合気体フロー (流速 1 L/min)、あるいは大気中として照射時の酸素濃度 (Co) を変化させた。また、大気中において 500°C で 1 時間熱処理した膜も作製した。

得られた膜の化学状態を FT-IR (日本分光 FT/MIR-4100) により評価した。表面硬さを鉛筆硬度試験器 (コーテック, Wolff-Wilborn Tester) を用いて調べた。断面構造を TEM (日本電子 JEM-2000FX2) により観察した。

3 結果と考察

図 1 に PHPS のスピコート膜について、40°C で乾燥後、500°C で熱処理後、および Co の条件を変えて VUV 光を照射した後に得られた FT-IR スペクトルを示す。乾燥膜では 3370, 2160, 840 cm⁻¹ 付近にそれぞれ、N-H, Si-H, Si-N に帰属される吸収バンドが観測された。500°C での熱処理により、これらのバンドは消失し、新たに Si-O に帰属される 1060 cm⁻¹ 付近の吸収バンドが観測

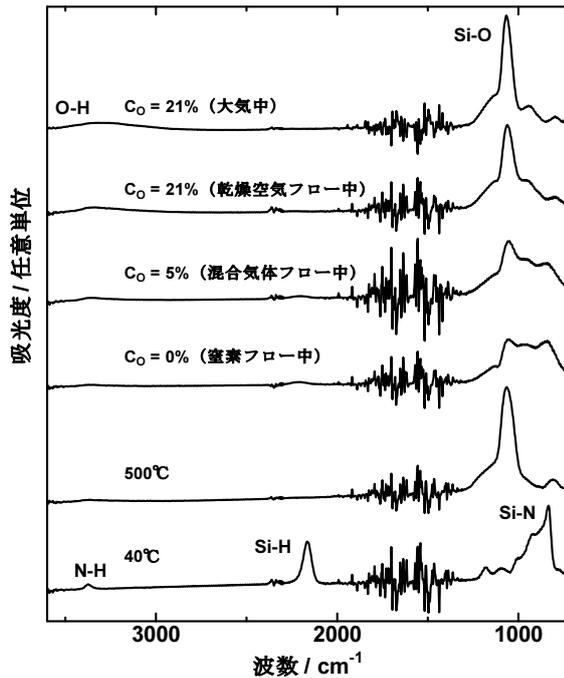


図1 FI-IR スペクトル

され、膜が SiO_x に転化することがわかる。VUV 光を照射した後の膜では、スペクトル形状が照射条件によって明らかに異なった。VUV 光は窒素分子に吸収されないため、 $\text{C}_0 = 0\%$ (窒素フロー中) の条件では、薄膜表面に届く VUV 光の効果を利用している。波長 172 nm の VUV 光は、7.2 eV のエネルギーをもち、照射により PHPS 中の化学結合を切断できる。しかし、図 1 より $\text{C}_0 = 0\%$ の条件では、膜の SiO_x への転化は見られるものの、 Si-N も多く残存していることがわかる。これは、 $\text{C}_0 = 5\%$ (混合気体フロー中) の条件においても同様であった。それに対して $\text{C}_0 = 21\%$ (乾燥空気フロー中) の条件では、500°C の熱処理時と同様のスペクトルが得られた。VUV 光は酸素分子に吸収されるため、照射距離 20 mm、 $\text{C}_0 = 21\%$ の条件では、光強度は膜表面において、照射光の 1% 未満になる³⁾。つまり、PHPS の SiO_x への転化においては VUV 光による化学結合の切断よりも、VUV 光励起活性酸素種による酸化が有効であると考えられる。 $\text{C}_0 = 21\%$ (大気中) の条件では、よりシャープな形状をもつ Si-O バンドが観測され、転化の進んでいることが示唆された。しかし、大気中水分の影響によるものと思われる O-H バンドの強度が乾燥空気フロー中と比較して若干強く観測された。

乾燥膜は、表面をナイフ等で軽く引っ掻くと簡単に傷がつき、鉛筆硬度は 6B 以下であった。しかし、VUV 光を照射した場合は、上記いずれの条件で形成しても膜は傷がつきにくく、6H を超える硬度を有していた。つまり、 $\text{C}_0 = 0\%$ や 5% の条件で照射後の、膜中に Si-N が残存している膜でも、表面は硬い SiO_x 膜の形成されていること

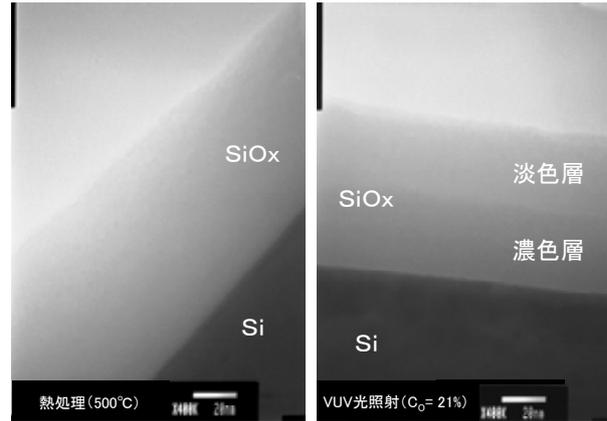


図2 TEM 像

が推測された。VUV 光による化学結合の切断を利用した場合は、膜の表面において SiO_x への転化が進み、転化した膜がガスバリア層として障壁となり、それより深い層では膜からの窒素等の脱離、および膜中への酸素の取り込みが妨げられ、転化が進みにくいものと思われる³⁾。

図 2 に 500°C で熱処理後、および $\text{C}_0 = 21\%$ (乾燥空気フロー中) で VUV 光照射後に得られた膜の断面 TEM 像を示す。照射後の SiO_x 膜は、コントラストの異なる 2 つの層が観察された。熱処理後の膜については、このようなコントラスト差は観測されなかった。コントラスト差が生じた要因として、形成した SiO_x 膜の密度や構造の違いに起因することが考えられる。本形成法では、薄膜表面近傍で生成した活性酸素種が、表面から内部へ拡散して膜を酸化する。そのため、膜の表面と内部とでは、その効果が異なっている可能性がある。

4 まとめ

PHPS 溶液を Si ウエハ上にスピンコートした膜について、VUV 光を照射することにより、 SiO_x 膜の低温形成を試み、その膜質を調べた。その結果、大気酸素濃度下で照射後の膜における FT-IR スペクトルは、500°C での熱処理後のものと同等であった。これより、VUV 光励起酸素種による酸化が PHPS の SiO_x への転化に有効であると考えられた。形成した膜は 6H を超える鉛筆硬度を有していた。

文献

- 1) 松尾ら; コンバーテック, 4, 25 (1995).
- 2) K. Kamiya *et al.*; Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., 26, 23 (2001).
- 3) Y. Naganuma *et al.*; J. Ceram. Soc. Jpn., 112, 599 (2004).
- 4) L. Prager *et al.*; Chem. Eur. J., 13, 8522 (2007).
- 5) C.-M. Chen *et al.*; Microelec. Eng., 87, 1927 (2010).

デジタルフィルタによる時間一周波数分析を用いた振動解析に関する基礎的検討

機械・材料技術部 機械制御チーム 伊 東 圭 昌
神奈川大学 工学部 山 崎 徹

本報告では、狭帯域デジタルフィルタ処理を基本とする時間一周波数分析手法を用いた振動解析に関する研究概要を報告する。すなわち、デジタルフィルタを用いた時間一周波数分析による解析手法の概略を示し、機械システムを想定した代表的な振動現象について時間一周波数分析手法を適用する。そして、本手法で解析することができる振動現象の産業応用への展開について記す。

キーワード：過渡応答，時間一周波数分析，デジタルフィルタ，信号処理，モデリング

1 はじめに

機械システムに発生する振動は、設置場所、設置方法や接続機器などにより、大きく変化することがある。機械の振動を計測することは、振動現象あるいは振動原因の究明だけでなく、日常的な機械運転における状態監視、異常診断、予防・事後保全の観点からも重要な手がかりを与える。

定常振動あるいは緩やかに周波数が変化する現象の解析には、よく知られているように、高速フーリエ変換 (FFT; Fast Fourier Transform) が用いられる。一方、突発的あるいは時々刻々と変化する過渡現象の解析は、いくつかの手法が提案されているものの、普遍的な手法は確立されていない。

本報告では、定常振動だけでなく過渡現象にも適用することができるデジタルフィルタによる時間一周波数分析手法を用いた振動解析を紹介するとともに、その機械振動への応用可能性について報告する。

2 時間一周波数分析手法の概略

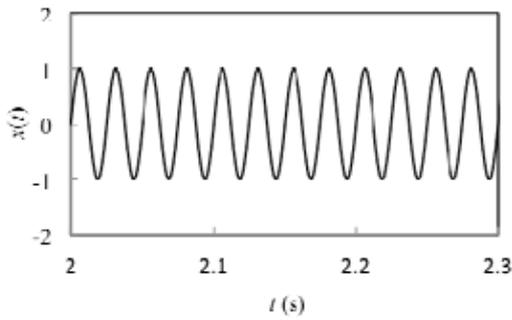
著者らが用いた手法は、帯域 (バンドパス) フィルタの通過域を狭帯域とし、複数の帯域フィルタを並列的に用いることで、解析対象とする周波数領域全体にわたる時間と周波数に対する信号変化を捉えるものである。したがって、信号変化の挙動は、それぞれの周波数帯域にのみあられることとなる。このことは、高調波成分に解析結果が影響を及ぼす FFT とは解析手法において本質的に異なる。

さらに本手法で用いた個々の帯域フィルタによる信号処理は既存のデジタルフィルタ処理と同等であり、全体のフィルタ演算処理の特徴として、発生する事象とフィルタ処理後の事象との間に時間差を生じさせない非因果的のゼロ位相フィルタを用いている。フィルタシステムの詳細に関しては、参考文献 (1) に記す。

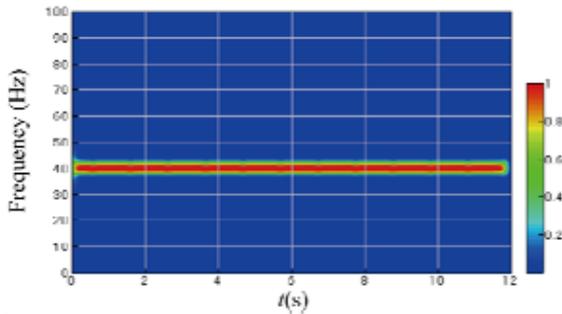
3 時間一周波数分析結果

図 1 に、代表的な例として、 $x(t) = \sin(2\pi f_p t)$ ($f_p = 40\text{Hz}$) で記述される一定の周波数で調和振動する正弦波入力の場合の時間一周波数分析結果を示す。図 1(a)は、時間波形であり、図 1(b)は時間波形に対する時間一周波数分析結果を示す。ここで、横軸は時刻 t 、縦軸は帯域フィルタの中心周波数であり、各周波数帯域の振幅を段階的の色調であらわす。時間一周波数分析結果と FFT 結果とは一致する。すなわち、図 1(b)の結果は、ある時刻において極大の振幅をとる周波数帯域が実際の周波数に対応するものと解釈することができる。

図 2 に、過渡応答の代表的な例として、時間とともに周波数が変化する掃引正弦波入力に対する時間一周波数分析結果を示す。図 2(a)に、時刻 t に対する周波数の変化の様子を示す。周波数は、10Hz から 60Hz まで直線的に変化させた。そのときの掃引正弦波の時間波形を図 2(b)に示す。図 2(c)に示す時間一周波数分析結果より、周波数は時間の経過とともに図 2(a)と同様に直線的に増加していることが

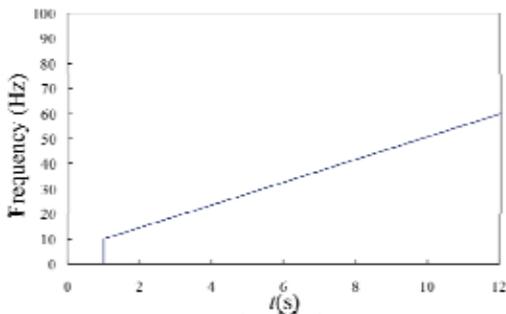


(a) 信号入力の時時間波形

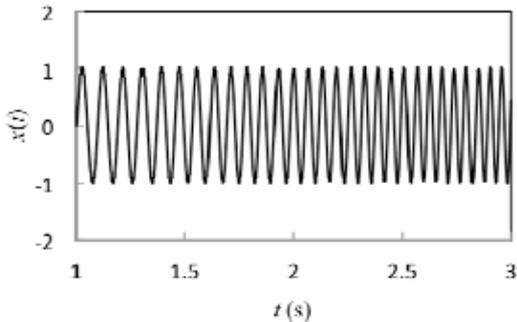


(b) 時間一周波数分析結果

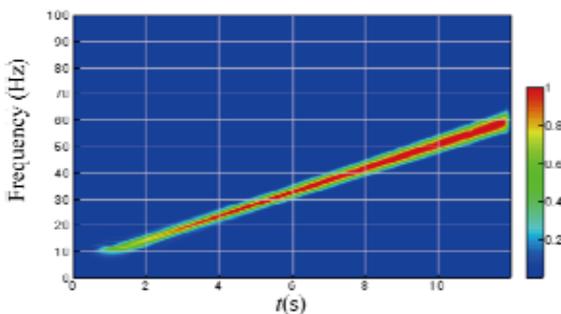
図1 正弦波入力に対する時間一周波数分析結果



(a) 周波数の時間変化の様子



(b) 掃引正弦波の時時間波形



(c) 時間一周波数分析結果

図2 掃引正弦波に対する時間一周波数分析結果

わかる。また、各周波数帯域の振幅は、ほぼ一定である。ここで示す掃引正弦波波形は、FFT では分析結果から現象の特徴を説明することができない一例であり、このような時々刻々と変化する振動現象の観察には、時間一周波数分析手法が有効である。同様に、線形振動で様々な検討を行い、本手法の有効性を確認した⁽¹⁾。

4 実計測への応用

デジタルフィルタによる時間一周波数分析手法は、フィルタ処理を施すことにより、FFT では解析が困難である振動発生タイミング、周波数、および振幅変化などの過渡現象への適用を考慮に入れている。解析結果は時間軸と周波数軸に対する振幅（軸）として、三次元的に表現されるため振動現象の視覚的な理解も得やすい。一例として、振動解析の手順として、時間一周波数分析手法により過渡状態から定常状態に至るまでの現象を明らかにする際には有効な手法となりうる。事実、すでに、本手法は、自動車固定計測点を通過する際に生じるドップラ効果の把握⁽²⁾、自動車ドアの閉時に生じるドアミラーの異音分析⁽³⁾などでも活用されている。

機械システムに生じる過渡現象は、回転機械の共振点通過現象、衝撃・衝突現象などに代表される機械振動にとどまらず、摩擦接触に起因するブレーキパッドの鳴き、非破壊検査における出力信号の評価、音響機器あるいは楽器の評価などがある。このような時々刻々と変化する周波数成分の挙動を、時間一周波数分析手法では捉えることができるため、固有振動、減衰特性あるいは周波数応答に振幅依存性のある非線形性を含む機械システムの振動現象の解明、状態監視、さらには振動トラブルの対策へと役立てられるものとする。

参考文献

- (1) 山口・伊東・山崎, 三次元周波数分析を用いた振動モデル化の基礎的検討, 日本機械学会 Dynamics & Design シンポジウム CD-ROM 論文集, No.11-2, 402 (2011).
- (2) 山口・菅原・山崎, デジタルフィルタに基づく過渡応答周波数分析, 日本機械学会第20回環境工学シンポジウム CD-ROM 論文集, No.10-15, 101 (2010).
- (3) 小林・樋口・岩井・年光・菅原(誠)・菅原(沙)・山崎・黒田, 自動車ドア閉め時のドアミラー異音に関する研究, 日本機械学会第21回環境工学シンポジウム CD-ROM 論文集, No.11-8, 112 (2011).

三次元測定機のプローブ長さによる測定誤差の推定

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（CMM）は、機械部品の幾何学的寸法評価を高精度に行える装置である。しかし、測定対象物によってはプローブを延長する必要があるが、振動やプローブのたわみ等により測定誤差が増大し高精度測定が困難になる。そこで、プローブを 100mm～600mm に延長し、リングゲージ内径を測定して、測定方法やシャフト材質および校正方法の違いが測定結果におよぼす影響を確認したところ、最適な組み合わせを選択することにより誤差の低減が可能であることが示唆された。

キーワード：三次元測定機，CMM，プローブ，シャフト，エクステンション

1 はじめに

CMM は、タッチセンサー先端のプローブ球を測定対象物に接触させた時の座標値をコンピュータに取り込み、寸法や形状を高精度に評価できる装置であるが、プローブ球の真球度やシャフトの材質および長さ（図 1）、さらにプローブ校正などが測定精度に大きく影響する。そこで本研究では、シャフトの材質と長さによって変化する誤差量を調査し、誤差の低減化と誤差量を推定するための指針を得た。

2 実験方法

シャフト直径は 2 種類（ $\phi 11$ と $\phi 20$ ）を使用し、測定方法はポイント測定（32 点）とスキャニング測定で実施した。最初にシャフト材質と長さによる違いを把握するため、カーボンファイバー（C）、ステンレス（S）、アルミ（A）、チタン（T）で、長さを 100mm ピッチ毎に延長して比較測定を実施し、形状誤差の大きさを比較した。



図1 プローブ延長測定

つぎに、装置の動的補正機能やフィルタ機能を使用し、形状誤差が $1\mu\text{m}$ 以下で測定可能なシャフト長さを調べた。

3 実験結果

測定方法では、ポイント測定に比べてスキャニング測定の形状誤差が小さかった。用意した各構成でのスキャニング測定の結果を図 2 に示す。シャフト材質では、 $\phi 11$ は S、 $\phi 20$ は C でそれぞれ良い結果を示した。

ポイント測定ではすべての材質で、シャフト長さが $\phi 11$ で 200mm、 $\phi 20$ で 300mm を超えると 45 度方向の形状誤差が $1\mu\text{m}$ を超える形状誤差が発生することが確認できた。これは、通常のプローブ校正では補正することが出来ないのでシャフト延長時には注意が必要である。シャフトを延長した円測定は、スキャニング測定で動的補正と形状フィルタを使用することにより $\phi 11$ は SU で長さ 400mm、 $\phi 20$ は CF で長さ 600mm まで、形状誤差 $1\mu\text{m}$ 程度の測定が可能であることがわかった。

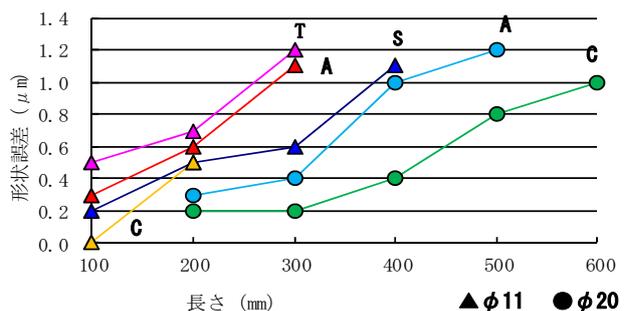


図2 シャフト材質と長さによる形状誤差比較

水素フリーDLC(Diamond-Like Carbon)薄膜における内部応力と硬度、密度の相関

電子技術部 電子デバイスチーム 三 橋 雅 彦
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
機械・材料技術部 加 納 眞

DLC 薄膜に関して、その影響が懸念される水素の影響を除き、より明快な議論をするためにスパッタ法、アークプラズマ法を用いて水素フリーDLC 薄膜を作製し、その応力と硬度、密度との関連性について示した。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、薄膜、応力、硬度、密度

1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜は炭素原子の sp^2 , sp^3 結合を含む非晶質炭素膜である。表面平坦性や硬度、低い摩擦係数やガスバリア特性など多くの優れた特性を有しているためハードコーティング分野を中心に応用され、更なる発展が期待されている。その一方、硬度や密度などの膜自体の基本的な事柄に関しては評価方法も含めてまだ不明な点がある。特に応力に関しては金属材料を基材とする硬質膜としての適用が主流だったためか、その報告は比較的少ない。例えば森川らによる報告¹⁾によれば、バイアス電圧の増加にともない膜の内部応力が減少し、また、三木らの報告²⁾によれば、バイアスパルス電圧の増加にともないDLC膜の硬度の低下が報告されている。これらは物理的解釈が難しい報告例であり、それぞれ窒素や水素混入を要因としているが明確な議論はされていない。この様に複数の要因が影響しているが、より明快な議論をするために、その影響が懸念される水素を含有しない水素フリーDLC 薄膜を作製し、その応力と硬度、密度との関連について検討した。

2 実験

2.1 成膜

水素フリーDLC 薄膜の作製としてはアークプラズマ (APG)、マグネトロンスパッタ (SP) をそれぞれ蒸発源とする方法で行った。アークプラズマ源はターゲットとして円柱状のカーボン (サイズ $\phi 10 \times 20$) を使用し、これをカソード電極としてパルスのアーク放電を発生させ、瞬時に

プラズマ化することにより蒸発粒子がイオン化され基板に成膜される。このアークプラズマ源は固体材料から直接イオン化成膜が可能であり、そのイオン化率は高いと言われている方法である。スパッタ源は $\phi 2$ インチのカーボンターゲットとしたマグネトロンスパッタである。この2タイプの蒸着源にサドルフィールド型ラジカル源 (FAB) を付加した。このラジカル源により、Ar の高エネルギー中性粒子が蒸着基板に照射される。DLC 薄膜の膜厚測定は触針式膜厚計 (Sloan 社製, Daktak3030ST) にて測定した。成膜方法とその代表的な成膜条件を表1に示す。

表1 DLC 薄膜の成膜条件 (APG の S はアーク放電数)

Ar圧力	APG	SP	FAB	成膜時間	膜厚
2.5 Pa	—	620V, 300mA	—	60 min	320nm
2.5 Pa	—	600V, 300mA	0.5kV, 14mA	60 min	120nm
0.6 Pa	100V 2,000S	—	—	17 min	175nm
0.07Pa	100V 2,000S	—	2kV, 14mA	17 min	175nm

2.2 評価

DLC 薄膜は非晶質であるために X 線による残留応力測定が出来ず、基板の反りから DLC 薄膜の残留応力を求めた。反りの測定には触針式表面形状測定機である小坂研究所の ET-4000AK を用いた。薄膜の応力は Stoney の式より以下に表される。

$$\sigma_f = E_s t_s^2 (1/R_{post} - 1/R_{pre}) / [6(1 - \nu_s) t_f]$$

ここで、 E_s 、 t_s 、 ν_s はそれぞれ基板のヤング率、厚さ、ポアソン比であり、 t_f は DLC 薄膜の膜厚、 R_{pre} と R_{post} はそれぞれ成膜前と成膜後の基板の反りの曲率半径を表す。

DLC 薄膜の膜密度は X 線の全反射時の臨界角を計測することにより求められる。また、DLC 薄膜の硬度は先端形状が正三角錐（バーコピッチ型）のダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、圧子にかかる加重と圧子下の射影面積から極低加重の押し込み試験を高精度に行うこと（Nano Indentation）により求められる。これらの結果から水素フリーDLC 薄膜の応力、硬度、密度に関して検討した。

3 結果

今回、成膜した炭素系薄膜はラマン分光の測定結果からいずれも DLC 薄膜であることが確認できている。得られた DLC 薄膜の膜応力測定結果を表 2 に示す。また、得られた膜応力と硬さ、密度の相関を図 1、図 2 にそれぞれ示す。

スパッタ法での DLC 薄膜は 0.3GPa 程度の圧縮応力であるのに対し、APG 法では 6.4GPa と非常に大きい。これは APG 法では蒸着粒子のイオン化率やエネルギーが大きいと言われていることを裏付けている。三木らの報告²⁾によれば PBIID 法での応力は 1GPa 以下であり、しかもパルスバイアスを -20kV 印加した場合、応力は減少している。このことに対して三木らは DLC 薄膜中の水素の混入による影響を示唆している。和住らの報告³⁾では DC バイアス -150V でのスパッタ法で成膜した DLC 膜は硬度 15.5GPa、応力 1.3GPa であり、成膜したスパッタ法ではバイアス無しであることを考慮すれば妥当な結果である。

グラファイトとダイヤモンドの密度はそれぞれ 2.25、3.52 であるが、本研究においてスパッタ法で作製した DLC 薄膜の密度はグラファイトよりも低い値となっている。赤理らの報告⁴⁾によれば DC バイアス -200V までのスパッタ膜では膜硬度は約 20~80GPa と高い値を示し、膜密度は 2.0~2.7g/cm³ である。一方、本結果では膜硬度は約 12~40GPa、1.8~2.8g/cm³ であった。これらの数値の差異については成膜方法も異なっていることや密度をはじめとした各データの測定精度など、詳細な検討が必要と考えられる。いずれにせよ、これらの結果から膜応力、密度、硬度が共に強い相関をもつことを示している。この相関は成膜過程が炭素原子やイオンが物理的作用を受けていることをなどからも定性的には解釈できる。

本研究は平成 18~22 年度に行われた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」の一環として行われた研究である。

文献

- 1) 森河, 三尾, 仁平 東京都産業技術研究所研究報告 第 4 号, 23 (2001) .
- 2) 三木, 足立, 西村, 杉原, 堀野 奈良県工業技術センター研究報告 No. 31, 10 (2005).
- 3) 和住, 淵上, 上松, 古賀, 田中 石川島播磨技報 Vol. 44, 332 (2004-9)
- 4) 赤理, 岩村 神戸製鋼技報 Vol. 50, 58 (2000).

表 2 各種 PVD 法で成膜した DLC 薄膜の応力結果

	膜応力 (GPa)		
	最大値	最小値	平均値
SP	0.336	-0.585	-0.303
APG	-4.97	-7.76	-6.39
APG+FAB	-3.52	-4.99	-4.41

図 1 DLC 薄膜の膜応力と膜硬度の相関

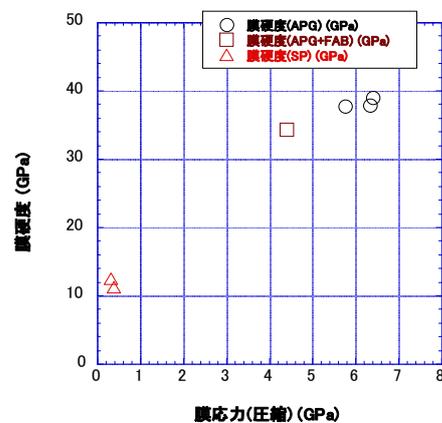
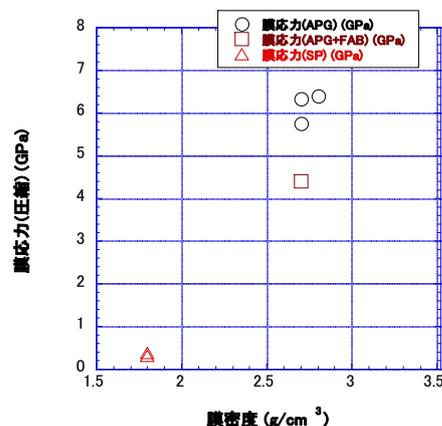


図 2 DLC 薄膜の膜密度と膜応力の相関



三次元櫛形電極の作製と電気化学測定への応用

電子技術部 電子デバイスチーム 伊 藤 健
化学技術部 バイオ技術チーム 青 木 信 義
電子技術部 電子材料チーム 金 子 智

櫛形電極は電気化学測定において、物質の酸化還元を繰り返し生じさせる（レドックスサイクル）ことで高感度な検出を行える手法として知られている。電極を三次元化することで電極表面積を増加させることが可能になり、生体材料の塗布領域が増加するなど様々なメリットが生まれる。今回、比較的簡便な手法で櫛形電極構造を三次元化する手法について検討したので報告する。

キーワード：微細加工，ナノ粒子，電気化学

1 はじめに

半導体作製に利用されてきた微細加工技術は、ナノメートルからマイクロメートルという非常に小さい加工を得意とし、様々な工業製品へ応用されてきた。近年は、微細パターンが複雑化し、三次元構造を持つようになり、機械要素部品、センサー、アクチュエーター、電子回路などを小型・集積化した MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術へと展開している。本報告は、微細加工技術の化学分野への応用例である。

櫛形電極(Interdigitated array electrode; IDA)は、微小な櫛歯型電極を 2 つ用意し、それらを対向させて使用する。片方の電極で物質の酸化を行い、もう一方の電極で還元を起こすことで生じる物質の酸化還元（レドックス）サイクルを利用することで検出感度を向上させることが可能である。¹⁾³⁾ 高感度化を促進するためには、電極の幅と電極間ギャップを狭くする必要がある。リソグラフィ技術を利用することでマイクロメートル以下の電極幅を持つデバイスを加工することが可能であるが、バイオセンサーへの応用を考えると電極への表面修飾が必要となる。その場合には、極小な電極へのコーティングは困難となる。そこで、本研究では将来的に電極への生体材料のコーティングを目指し、櫛形電極を三次元化して電極表面積を増加させる手法について取り組んだ。

2 実験方法

三次元櫛形電極の作製法を図 1 に示すと共に以下に記す。
①ガラス基板上に真空蒸着法により Au/Cr 膜を順次製膜する。
②感光性樹脂を塗布後、紫外線露光機を用いて電極パターンを転写し、ウエットエッチングにより必要以外の Au, Cr 膜を除去する。
③厚膜の感光性樹脂をラミネートする。
④紫外線露光により電極パターン上に開口部を形成するためのパターンを転写し、現像する。
⑤開口部に金ナノ粒子を含有したペーストを埋め込み、加熱によりペースト中の有機溶媒を蒸発させナノ粒子の融着を促進する。
⑥レジストを除去した後、表面をクリーニングする。

作製した電極は、電極幅及び対向する電極とのギャップ

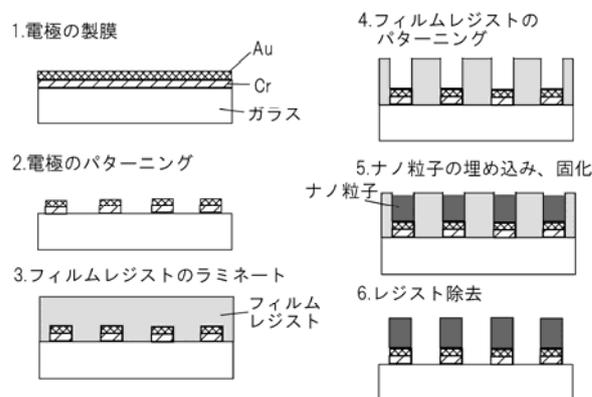


図 1 三次元櫛形電極の作製工程

を 30 μm 、電極長さを 800 μm 、10 ペアとした。このチップに対して、溶液に触れる部分のみを露出させるため（露出長さ 300 μm ）、電極部に感光性樹脂をコーティング後、紫外線露光によりパターンを転写し、現像により電気化学評価用パターンを得た。電極形状の評価にはキーエンス社製の超深度形状測定顕微鏡（VK-8510）を利用した。電気化学評価は、プレート電極評価セル（BAS 社製）を利用し、0.5M Na_2SO_4 溶液中に 10mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を溶解した測定液を利用した。チップをセルにセットし、測定液を滴下した後、チップ上の電極をポテンシオスタット（Solartron SI-1287）に接続した。この時、参照極には銀/塩化銀電極を、対極には白金電極を利用した。

3 結果と考察

ペースト塗布回数 4 回における超深度形状測定顕微鏡による観察結果を図 2 に示す。得られた形状は、端部がレジストの枠に沿って高くなり中央部が低くなることわかった。端部の厚みはペースト塗布回数にほとんど依存せず約 25 μm であったが、電極中央部の高さは図 2 に示すように塗布回数に対して線形的に増加することがわかった。また、電極幅は最初に電極をパターンニングした時とほぼ同じであり、寸法精度が高いことが確認された。電極表面を原子間力顕微鏡にて観察したところ、ペーストに含有されている粒子径を反映した粒が確認され、5 μm 角のエリアでの高低差は 350 nm と非常に大きく、電極表面積を増加させることが可能であった。

実験方法の工程②で準備した薄膜電極（厚み約 200 nm）を二次元電極と定義し、三次元化した電極と電気化学測定の結果を比較した。フェリシアン化カリウムをレドクス活性のある物質として選定し、サイクリックボルタメトリーによる測定を行った。このとき楕円電極のうち一方（ジェネレーター：W1）を掃引し（0~0.6 V vs. Ag/AgCl, 掃引速度 10 mV/s）、他方（コレクター：W2）は 0V vs. Ag/AgCl に固定した。得られたサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。二次元電極の場合には、定常電流値が理論的に解析できることが広く知られている。¹⁾ 定常電流値の実測値は 1.65 μA であり、理論値のそれ（1.72 μA ）と同等であった。三次元電極の定常電流値は、5.38 μA と二次元電極と比べて 3 倍以上となった。これは電極表面積の増加に起因するものと考えられる。一方、コレクター電極での補足率は、二次元及び三次元電極でそれぞれ 66 %、58 % となった。三次元電極の補足率が低下した理由として三次元電極の表面が凹凸に富んでいるためサンプル作製時に付着したレジストが取りきれないことによる電

極汚れが一因であると考えられる。

以上本研究では、三次元楕円電極の簡便な作製手法を提案し、得られた電極が二次元電極よりも電流値を増加させることが可能であることを確認した。

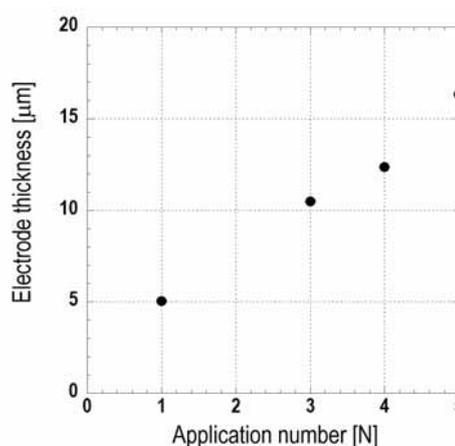
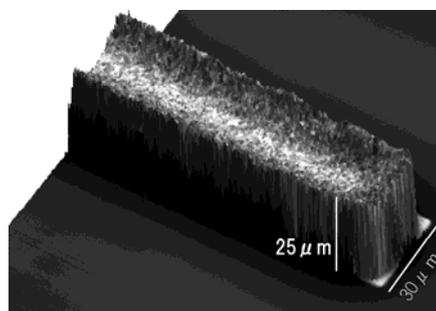


図 2 作製した三次元電極の鳥瞰図（上図）とペーストの塗り回数と電極厚みの関係（下図）

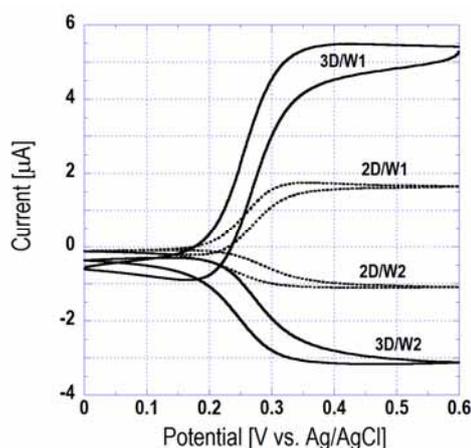


図 3 二次元及び三次元楕円電極を用いた際のサイクリックボルタモグラム（10mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0.5M Na_2SO_4 ）

文献

- 1) K. Aoki et al., *J. Electroanal. Chem.*, 256, 269 (1988).
- 2) O. Niwa et al., *J. Electroanal. Chem.*, 267, 291 (1989).
- 3) O. Niwa et al., *Anal. Chem.*, 62, 447 (1990).

実装用電極における Ta/Ag 多層膜に関する研究

電子技術部 電子デバイスチーム 田口 勇
八坂 慎一
三橋 雅彦
電子技術部 篠原 俊朗
機械・材料技術部 解析評価チーム 曾我 雅康

スパッタ法により Si 基板上に Ta/Ag 多層膜を成膜し、300℃の大気雰囲気中における高温放置試験を行い、その前後の相互拡散及び酸素混入の様子並びに表面状態等について評価した。これにより、当該多層膜をパワーデバイスの裏面電極等における実装用電極として使用した際の信頼性について検討した。

キーワード：パワーデバイス，実装，電極，多層膜，信頼性

1 はじめに

SiCを用いたパワーデバイスの開発が進んでおり、電気自動車の高温度環境等への対応可能性が拡大している。これに伴い、パワーデバイスの裏面電極等における実装用電極について、Si デバイスの動作温度(150℃以下)を超える高い耐熱性が求められている。特に、300℃において信頼性の高い実装用電極としてTi/Pt/Au多層膜等が提案されている¹⁾が、Pt等の高価な材料を使用しているため低コスト化が課題である。

本研究では、銀ナノ粒子ペーストによる接合等に向けて最表面にAg層を用いた多層膜を対象とした。また、バリア層については、融点が3017℃と高く、電気抵抗率が $25.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (300℃)とPtと同程度であることなどから、Taを選択して低コスト化を図った。そして、Ta/Ag多層膜を成膜し、その耐熱性評価を行い、当該多層膜を使用した実装用電極の信頼性について検討した。

2 実験

2.1 試料作製

380 μm 厚のSi基板上にTa及びAgを順に成膜し、実験用試料(以下、「Si/Ta/Ag」という.)を作製した。

成膜は、RFマグネトロンスパッタ法により真空中で連続的に行った。このときの成膜条件を表1に示す。

表1 成膜条件

Base Pressure	$2.0 \times 10^{-4} Pa$	
Substrate Temperature	R. T.	
Sputtering Gas	Ar	
Sputtering Pressure	1.2 Pa	
RF Power	75 W	
Thickness	Ta	50 nm
	Ag	200 nm

2.2 評価

Si/Ta/Agについて、ダイシングを行い試料表面を観察して膜剥がれの有無を調べることにより、膜の密着性について確認した。ダイシングは、50 μm 幅のブレードを用いて、純水で冷却し切削屑を洗い流しながら行った。このとき、切断速度は1mm/sとした。

次に、試料を300℃の大気中に30時間放置した。

また、イオンスパッタを併用したオージェ電子分光分析法(以下、「AES」という.)により、Ag層からSi層に向かって深さ方向の元素組成分析を行い、2次電子像(以下、「SEM像」という.)の観察を行った。このとき、スパッタ速度は2.5nm/min(SiO₂換算)とした。

3 結果と考察

Si/Ta/Agの作製後、ダイシングを行ったところ膜の剥離は見られなかった。これにより、当該多層膜の密着性について大きな不具合が無いことを確認した。

図1に高温放置前後のAESによる元素組成分析を行った結果を示す。これより、高温放置後にAgがSiの近傍まで拡散しており、30時間を超える長時間の高温放置時にはAgとSiが直接接触すると考えられる。さらに、AgとSiの密着力が弱いことが報告されている²⁾ことから、当該多層膜の密着性及び機械的強度が低下する可能性があると考えられる。また、高温放置前に高濃度の酸素混入は見られないが、高温放置後には最大40at%程度の酸素が混入しており、機械・電気特性が劣化した可能性がある。ここで、350℃以上の大気中において酸素がAg層を透過して下地層に混入することが報告されている³⁾ことから、300℃で実施した本実験においても同様の現象が起こったと考えられる。

次に、図2に高温放置後のAg表面のSEM像観察を行った結果を示す。これより、高温放置前には無かった0.5-2μm程度の大きさの粒状構造が見られた。ここで、Ta膜の結晶構造について、300℃以上で大気暴露がある場合にはα相とβ相の混合相に変化することが報告されている⁴⁾ことなどから、本実験においても結晶構造が変化し、Agの拡散及び酸素混入等が均一ではなくなり粒状構造が出現する一因となった可能性がある。これについては、高温放置時の各層の結晶構造と相互拡散等の関係に関する研究により確認する必要がある。

4 結論

Si/Ta/Agを300℃の大気雰囲気中に放置した場合、Ta層においてAgの拡散及び高濃度の酸素混入等が見られ、機械・電気特性が劣化する可能性がある。したがって、本研究におけるTa/Ag多層膜を使用した実装用電極は、300℃で大気暴露が発生した場合には、機械的・電氣的信頼性が著しく低下することが懸念される。今後は、融点が3422℃と高く、電気抵抗率が $12.4 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (300℃)とPtやTaより低いことなどから、Wをバリア層に選択して低コスト化を図り、W/Ag多層膜を使用した実装用電極の信頼性について検討する。

文献

- 1) T. Ito et al. ; Microelectronics Reliability, 52, 199-205 (2012)
- 2) 京セラ株式会社; 薄膜結晶質 Si 太陽電池, 特開 2002-261302 (2002)
- 3) 珍田 聡 他; 表面技術, 45, 78-81 (1994)
- 4) 茶畑 嘉仁 他; 第 40 回応用物理学会北海道支部学術講演会, A-25 (2004)

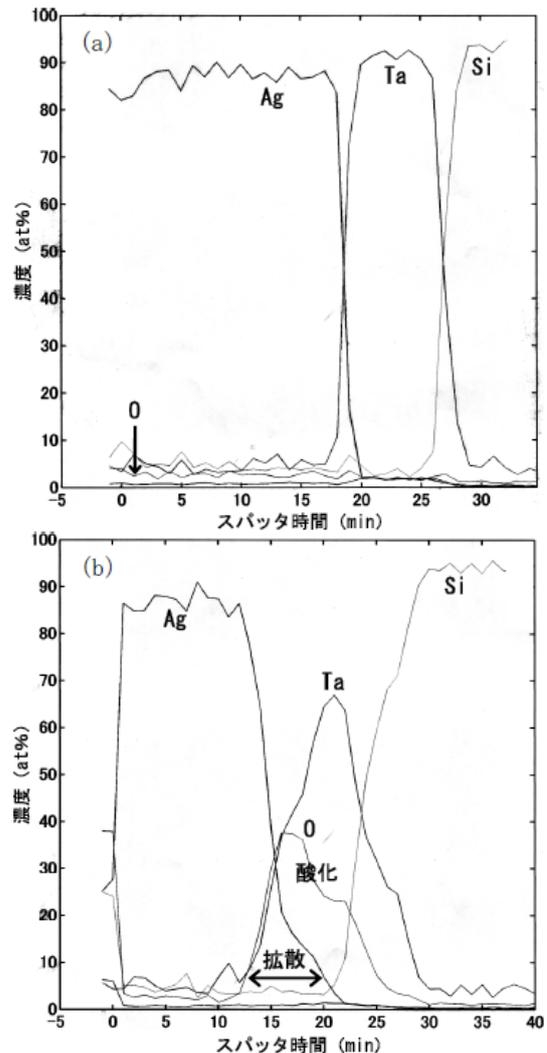


図1 AES分析結果；(a)高温放置前(b)高温放置後

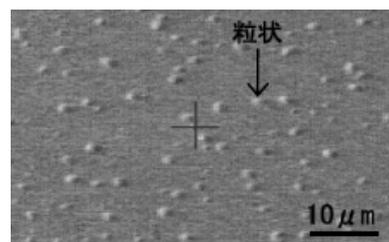


図2 Ag表面のSEM像（高温放置後）

マイクロ波センサを利用した災害救助用探査装置の開発

電子技術部 電子システムチーム

(株)タウ技研

新菱工業 (株)

井菅 上
日高 間
後藤 高
辛島 橋
秋 山
秀直 眞
祐 祐
崇晃 美
雄二 雄
郎子 子

大規模地震などの災害現場では、様々な探査装置を使い分けているが、運搬の煩雑さや各種装置を効率よく使い分けることが難しいため、災害救助に従事する多くの隊員から、複数の機能をもつ探査装置の開発が求められている。そこで、本開発では、現場からの要求に合わせ、狭い領域しか探査できなかった画像・音声探査機と、より広い領域を探査できる電磁波探査機を融合した新たな災害救助用探査装置の開発を行った。

キーワード：レスキュー，防災，探査装置，画像，レーダー，マイクロ波，センサ，音声

1 はじめに

大規模地震などの災害現場では、様々な探査装置をその特性に応じて使い分けているが、運搬が煩雑になることや混乱した災害現場でそれぞれの機能を効率よく使い分けることが難しいため、災害救助に従事する多くの隊員から、複数の機能をもつ探査装置の開発が求められている。

従来の画像・音声探査機は、探査範囲がカメラで見える範囲又は要救助者の発する音声が聞き取れる範囲に限られるが、確実に探査できるため需要は高く普及も進んでいる。

一方、電磁波探査機は、呼吸による微小な動きを感知することが可能なため、要救助者が瀕死の状態でも発見することができ、より広い領域を探査できる。しかし、装置が複雑で大型化し高価格となるため、東京消防庁のハイパーレスキューなど一部の部隊に配備されるのみであった。

また、従来の探査装置は、災害現場でリアルタイムに探査することを目的としていたため、記録再生機能などを搭載していなかった。しかし、混乱した現場では、要救助者をカメラで捕らえても見過ごされてしまう可能性も考えられるため、記録再生・解析機能も要求されている。

そこで、本開発では、上記のような現場からの要求に合わせ、狭い領域しか探査できなかった画像・音声探査機と、より広い領域を探査できる電磁波探査機を融合した新たな災害救助用探査装置の開発を行うこととした。開発に当たっては、装置を小型・高機能化するとともに、画像の記録再生・解析機能、電磁波による探査・解析機能の強化を実現し、探査効率を高めることを目指した。

2 研究開発の概要及び成果

本開発では、画像・音声による生存者確認用センサ、および呼吸の有無を探査するマイクロ波ドップラーセンサを内蔵した融合型センサヘッド部と、画像解析や信号処理機能を内蔵した本体部の開発を実施した。

まず、瓦礫内部に挿入するセンサヘッド部を従来の画像・音声探査機サイズに納めるため、従来の電磁波探査機より波長の短い 10GHz 帯のマイクロ波を利用し、実装が容易で、カメラ等他のセンサ類の実装を妨げないような構造の新たなマイクロ波ドップラーセンサモジュールを開発した。

次に、開発したモジュールを利用し、円筒状の金属ケース内に、マイクロ波ドップラーセンサ、送受信アンテナ基板、マイク、スピーカ、前面および側面用カメラ、照明用 LED、電子基板を内蔵するセンサヘッドの設計を行った。一般的に、このような金属ケース内にアンテナ基板を設置する場合、レドーム、金属ケース、内装部品 (LED、マイク等) の影響により、アンテナ特性が基板単体での設計値 (指向性、リターン・ロス、送受信アンテナ間クロストーク) から劣化する。そのため、金属ケース内におけるアンテナ基板位置を最適化する必要があり、電磁界シミュレーションによる最適化を実施した (図 1)。

その後、結果を反映した試作品を用いて、電波暗室を利用した測定により、性能の確認を行った。また、電磁界シミュレーションによる最適化と同時に、従来の画像・音声探査機並みの堅牢さと小型化を実現するため、構造設計を実施した。さらに、画像の記録再生・解析機能の付加と電

磁波による探査・解析機能の強化をめざし、最新の信号処理技術を取り入れた手法の検討を実施した。

これらの研究開発の結果、ほぼ目標通りとなる直径48mm×長さ128mmの円筒内部にマイクロ波ドップラーセンサと画像・音声による生存者確認用センサを融合したセンサヘッドを開発し、新たな災害救助用探査装置の試作機を作製した(図2および3)。

本試作機の表示画面には、上部に探査画像、下部にレーダー波形が表示され(図4)、画像及びレーダーデータの記録・再生機能を備えると共に、一度の充電で4時間の連続運転が可能である。また、電波出力0.01W以下、ARIB-STD-T73 準拠の特定小電力機器として無線局免許なしに使用可能となっている(表1)。

実際の探査性能については、実証実験により、距離3mでの呼吸検知が確認され、初期目標としていた検知距離3m以上の達成が確認できた。

最後に、完成した試作機による性能確認試験(振動、熱サイクル、耐静電気、ヘッド部圧縮・せん断試験)を行い、問題のないことを確認した。

3 おわりに

本開発では、経済産業省 H22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業の支援を受け、現場からの要求に合致した新たな災害救助用探査装置(ボアカメラレーダー)を開発した。今後、さらなる改良を進め、早期の商品化を目指していきたい。

表1 試作機諸元

本体	
寸法	360×500×200(縦、横、高さ)mm
質量	11.7kg
電源	12VDC Ni-MH バッテリー
モニター	Panasonic CF 19 10.4インチTFTカラー
信号処理基板	アナログおよびデジタル専用基板内蔵(デジタル未実装)
センサ	
ドップラーレーダー	10GHz帯 ドップラ センサ ARIB STD-T73 準拠
カメラ	上面および側面 1/4インチCCD NTSC出力
マイク	エレクトレットコンデンサマイク
スピーカ	40×20mm楕円形スピーカ
伸縮竿	
材質	非導電性ガラスファイバー
長さ	収納時1060mm 伸長時 3600mm
質量	センサ部込 2.3kg
付属品	
ヘッドセット	
専用充電器	AC100V仕様 充電時間約3時間
ソフトウェア	専用ソフトウェア

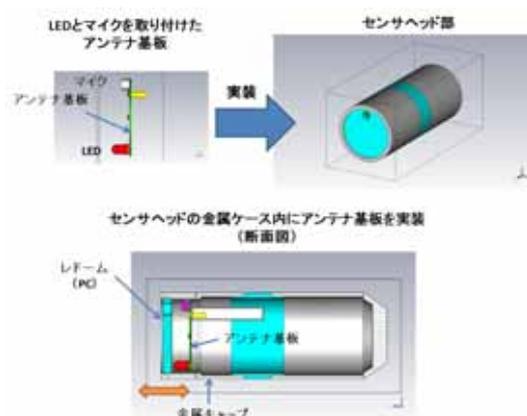


図1 電磁界シミュレーションによる最適化



図2 試作機全体写真



図3 開発したセンサヘッド



図4 操作画面

医用電気機器の漏れ電流測定における不確かさの検討

電子技術部 電子システムチーム 志賀 裕介
井上 崇

医用電気機器の漏れ電流測定において信頼性の高いデータの提供を行うために、JNLA の登録区分の拡大を目指して、医用電気機器の漏れ電流測定の不確かさについて検討を行った。供試機器としてクラスⅡ及び内部電源機器のBF形装着部を持つ電子血圧計を用意し、患者漏れ電流Ⅰ及び患者漏れ電流Ⅲについて不確かさの検討を行った。この結果、患者漏れ電流Ⅲにおいて、周囲環境の温湿度による影響及び外部機器からの故障電圧の印加による影響が大きいことが確認できた。

キーワード：医用電気機器，JIS T0601-1，漏れ電流，患者漏れ電流，不確かさ

1 目的

試験所の試験能力に関する一般要求事項を規定した国際規格として ISO/IEC17025 がある。この国際規格の要求事項に適合しているか及び日本工業規格(JIS)の試験を実施する能力があるかどうか審査を行い試験事業者を登録する制度として試験事業者登録制度(JNLA)がある。この規格の認定を受けた試験所が発行する証明書類には、JIS に基づく試験が出来るとして JNLA 認定マークを記載できる。さらに相互承認協定(MRA)を保有することで、国際的に通用する証明書としての信頼性を高めることができる。この規格では、技術的要求事項において「5.4.6.2 試験所は、測定の不確かさを推定する手順をもち、適用すること」が求められているので、不確かさを算出する必要がある。

現状、当センターでは情報技術機器の安全性規格である JIS C6950-1 のタッチカレント及び保護導体電流について区分取得している。更なる JNLA の登録区分の拡大を目指して、医用電気機器の漏れ電流測定における測定の不確かさの検討を行った。

2 測定方法

医用電気機器の安全規格である JIS T0601-1 の連続漏れ電流及び患者測定電流には試験項目が複数ある。

接地漏れ電流，外装漏れ電流，患者漏れ電流Ⅰ，患者漏れ電流Ⅱ，患者漏れ電流Ⅲ、患者測定電流である。

今回は患者漏れ電流について不確かさの検討を行う

ために、供試機器はクラスⅡ及び内部電源機器のBF形装着部を持つ電子血圧計を5台用意した。しかし、患者漏れ電流Ⅱ及び患者測定電流に関しては今回用意した供試機器では試験対象ではないため除外した。よって本報告では装着部から患者を通して大地に流れる患者漏れ電流Ⅰ(図1)及び他の機器の故障電圧が患者と装着部を通して大地に流れる患者漏れ電流Ⅲ(図2)について不確かさの検討を行う。また接地漏れ電流に関しては「接地漏れ電流測定における不確かさの推定」として2006年に報告されている¹⁾。

漏れ電流の測定には人体を模擬した測定用器具(以下、MD)を患者の代りとして該当箇所に挿入して測定を行う。MDは図3に示す通り、シャント抵抗と周波数フィルタから構成されており、漏れ電流を電圧に変換して計測を行う。規格では、電源に接続する極性など図1及び図2内のスイッチ(S)を切り替えて、漏れ電流の大きい方を測定値として採用する。

3 不確かさの要因

測定の不確かさとは真の値は分からないという前提であり、測定の不確かさは測定結果の疑わしさを数値で表したものである。不確かさの要因となる個々のばらつきを求め合成することにより、全体的なばらつきである測定の不確かさが算出される。

一般的な不確かさの要因として計測器、周囲の環境、サンプリング、経時変化、測定者の技能等が挙げられる。本研究では恒温恒湿槽を用いて23℃、60%Rhの標準状

態から周囲温度は±5℃、相対湿度は±15%Rh 変化させる周囲温度の影響と、患者漏れ電流Ⅲにおいては外部から加わる故障電圧110Vを基準に±10V変化させた故障電圧の影響の2つの不確かさの要因の影響について調べた。

4 結果

患者漏れ電流Ⅰの温湿度の影響は全ての温湿度条件下及び JIS T0601-1 の試験条件にて測定した。その結果、全ての条件下で $0.01\mu\text{A}$ 以下であったため、温湿度の影響はないと考えられる。

次に患者漏れ電流Ⅲの試験結果について、最大変化量から一様分布として標準不確かさを求めた。その結果をそれぞれ表1及び表2に示す。この結果より温湿度及び故障電圧による影響が大きいことが分かった。実際、当センターで試験を行う場合は温湿度一定の環境下で測定を行うが、温湿度管理に注意が必要である。また、患者漏れ電流Ⅲの場合、接地漏れ電流で使用しているバジェットシートに追加する不確かさ要因として故障電圧の影響が必要であることを確認できた。

文献

- 1) 井上崇, 櫻井正巳, 菅間秀晃, 日高直美, 神奈川県産業技術センター研究報告 No.12(2006)

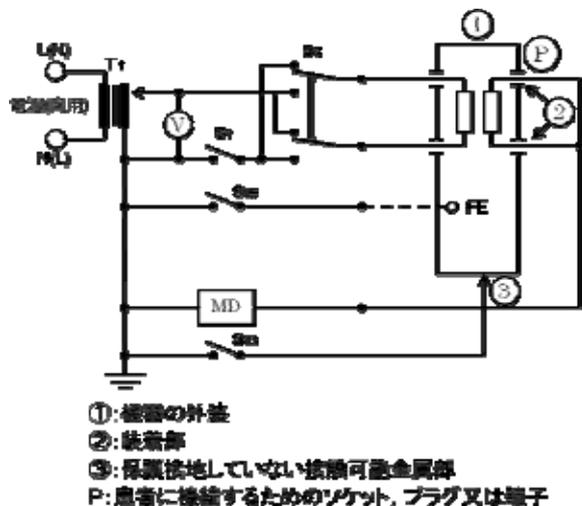


図1 患者漏れ電流Ⅰの測定回路

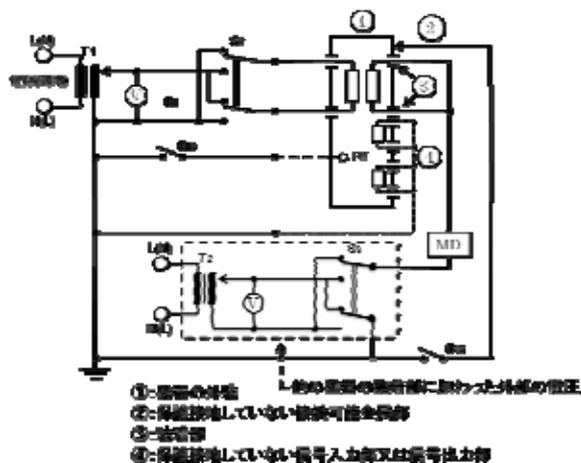


図2 患者漏れ電流Ⅲの測定回路

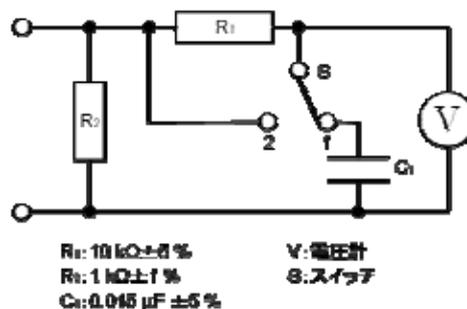


図3 測定用器具(MD)

表1. 温湿度の影響による標準不確かさ

供試機器 No	平均値[μA]	標準不確かさ[μA]
1	2.649	0.509
2	2.817	0.442
3	2.682	0.468
4	2.439	0.163
5	2.635	0.164
全体	2.644	0.506

表2. 故障電圧を変化させた場合の標準不確かさ

供試機器 No	平均値[μA]	標準不確かさ[μA]
1	2.213	0.235
2	2.111	0.336
3	2.159	0.308
4	2.107	0.241
5	2.149	0.236
全体	2.148	0.315

CW レーザを用いたナノ周期構造の作製

(CW レーザ高速スキャン法による表面加工法の提案)

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
		安井	学
	電子デバイスチーム	伊藤	健
化学技術部	解析評価チーム	田中	聡
		加藤	千尋
	新エネルギーチーム	秋山	賢輔
機械・材料技術部	材料加工チーム	斉藤	光弘
企画部	企画調整室	平林	康男
フェトン(株)		松野	明孝
		榆本	孝護
東京工業大学院	総合理工学研究科	吉本	

表面ナノ加工技術として、二つのレーザを被加工物に高速照射する「CW レーザ高速スキャン法」を紹介する。著者らはパワーデバイス用レーザアニール装置の開発を行っていたが、レーザ照射条件の最適化の検討中にターゲット材料表面にナノ周期構造が自己成長することを発見した。本報告では、レーザ照射条件によるナノ構造への影響と、有限要素法を用いたレーザ照射による材料の温度分布を三次元で検討したので報告する。

キーワード：レーザアニール、ナノ周期構造、レーザ加工、シリコン、自己成長、構造色、撥水性

1 はじめに

パワーデバイスである Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT) と呼ばれるスイッチング素子はシリコン基板表面に素子形成を施すが、電極のための裏面のアニール工程が必要になる。しかし、高温でのアニールでは基板の“おもて面”に形成したスイッチング素子が熱的ダメージを受けてしまう[1]。そこで、高速なレーザ照射によるアニールでは、ターゲット材料の最表面のみ高温になり、素子形成された“おもて面”までは熱伝導がないことから、我々はレーザ照射によるアニール手法を提案し、装置開発を行っていた。

アニール後の表面抵抗を評価していたところ、レーザの照射方向に依存し、表面抵抗が異方性を示す時があった。抵抗値に異邦性を示すターゲットの表面観察を行ったところ、粒状の突起物が成長していることが確認された。異邦性のない抵抗率を得るための照射条件の最適化の過程で、600nm 程度の周期を持つナノ構造が自己成長することが分かった。本報告では、CW レーザ高速スキャン法を用いたナノ周期構造の成長について検討する。

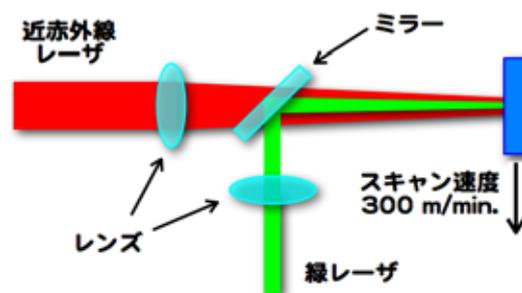


図 1 CW レーザ高速スキャン法
近赤外線と可視光の2つのCWレーザを同軸にして材料表面へ高速で照射する。

2 実験方法

再結晶化のためのアニール装置開発であることから、試料としては単結晶シリコン基板の表面をイオン注入によってアモルファス(非結晶)化した基板を用いた。このアモルファス化シリコン基板にレーザを用いたアニール処理を施して再結晶化を試みた。レーザアニールには波長 532nm の緑レーザと 797nm の近赤外線レーザを図 1 に示すよう

に同軸に入射させた。スキャンスピード 300 m/min に設定し、また、可視光レーザの照射エネルギーは $24 \sim 36 \text{ J/cm}^2$ と可変させた。補助光の近赤外レーザの照射エネルギーは 32 J/cm^2 と一定にした。レーザアニール後、四探針法により表面抵抗率を評価した。また、有限要素法を用いたシミュレーションにより、レーザ照射による材料の時間依存温度変化について三次元での検討を行った。

3 実験結果と考察

レーザアニール後の抵抗率変化を測定したところ、レーザスキャンに垂直・平行の方向に対して、抵抗率が異方性を示すことが分かった。そこで、緑色レーザの出力を変化させた時のナノ構造物の大きさの変化を評価した。図2に示すように、緑色レーザ出力に依存して二つのレーザの波長に対応する 532 から 797 nm の間でナノ構造周期が変化していることが分かる。図3にはレーザ出力が 32 J/cm^2 の時の電子顕微鏡像を示している。

本手法では CW レーザを用いているので、熱的過程を経てナノ構造が成長していると考えられる。そこで、有限要素法を用いて、レーザ照射による材料の時間依存熱的分布を三次元で考察した。シミュレーションにはフリーソースの FREE Finite Element Method in 3 Dimensions (FreeFEM 3D) を Intel Xeon 2.8 GHz 上でコンパイルして用いた。シミュレーションの結果では、ナノ構造が成長している領域は材料の熔融時間に $6 \mu\text{s}$ 程度のしきい値があることが示された。

レーザ照射により材料の融点を超えていけば、その結晶性に変化が現れる。その材料表面での結晶性の変化を評価するため、レーザ光をミクロン単位に絞った顕微ラマンによる測定を行った。その結果、ナノ構造の成長領域より広い範囲で再結晶化していることが確認できた。このことは、レーザ照射により熔融した領域の一部にナノ構造が成長することを示しており、ナノ構造の成長には、熔融時間の必要条件があることが示唆された。

4 おわりに

汎用性のある CW レーザを用いた表面加工技術として、CW レーザ高速スキャン法によるシリコン表面へのナノ周期構造作製について報告した。現在、紫外線を用いたレーザ照射により、短周期構造の作製を試みている。紫外線は幅広い材料での吸収が期待できるため、ガラス等の透明材料への応用も期待できる。

蓮の葉の超撥水性は表面の微細構造がもたらす「かたち」機能の一つである。ナノ周期構造による「かたち」機能として、白色光による構造色[4]や材料表面での撥水性の変化も観察している。

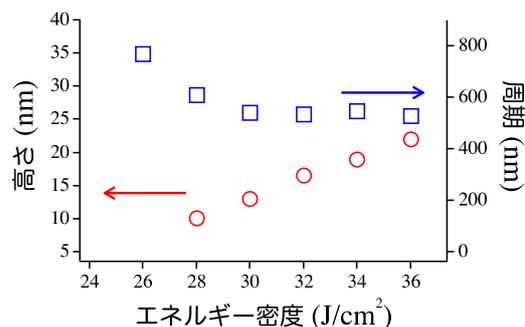


図2 ナノ構造のサイズ
緑色レーザのエネルギー密度に依存してナノ構造の周期と高さが変化する。周期の変化は、用いた2つのレーザの波長である 550 から 800nm で変化している。

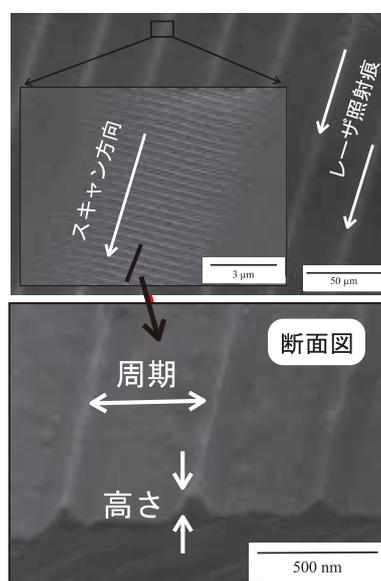


図3 ナノ構造の電子顕微鏡像
レーザ照射痕からは周期構造が観察された。断面図からはナノ構造の周期と高さの評価を行った。

文献

- 1) 松野明, 伊藤健, 金子智, 楡孝; 「パワー半導体向けレーザアニール技術の開発」, レーザ加工学会誌, Vol.14, 10 (2007)
- 2) J. P. Biersack and L. Hagmark : 「SRIM - the stopping and range of ions in matter」, Nucl. Instr. and Meth, vol.174, 257 (1980).
- 3) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler : 「SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter」, 860 Aviation Parkway; Suite 300; Morrisville, NC, 27560 USA: Lulu Press Co. (2008)
- 4) 日刊工業新聞 一面 (平成 23 年 4 月 27 日)

ガラスを対象とした熱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
小沢 武
平林 康男
荒井 政大
高橋 正春
前田 龍太郎

企画部 企画調整室

信州大学 工学部

(独) 産業技術総合研究所

近年、ガラスレンズ表面に可視光の波長以下の微細構造体を形成した光学レンズや有機合成の収率を著しく向上できるガラス製マイクロリアクターが注目されている。これらの付加価値が高い製品を安価に製造する方法として、塑性加工の一種である熱インプリントが注目を集めている。しかし、ガラスの材質や金型の形状によって熱インプリントの条件は大きく変化するため、数値解析により適切な条件を把握する必要がある。本報告では、数値解析で求めた条件をもとに、熱インプリント実験を行った。そして、解析結果と実験結果の誤差は小さく、解析結果が実験の参考になることを確認した。

キーワード：熱インプリント、数値解析、ガラス

1 はじめに

微細構造体を形成した光学ガラスレンズや有機合成の収率の向上に有効なガラス製マイクロリアクターなどの低コスト微細加工技術としてガラスを対象とした熱インプリントが注目されている。この技術はガラス転移温度以上に加熱した材料に金型を押し付け、金型の形状を材料に転写する技術である。

しかし、熱インプリントの条件は、ガラスの材質や金型の形状などによって、大きく変化するため、諸条件が変わるたびに実作業で条件を求める必要があり、大変な労力を要する。そこで、効率的に条件を得るには、熱インプリントの数値解析が有効である^{1)~3)}。筆者らは、熱インプリント解析にも対応した有限要素法解析ソフトである Mems-ONE を用い、数値解析を行った。その解析結果をもとに、ガラスを対象とした熱インプリント実験を行い、実験条件に対する数値解析の有効性を検討した。

2 数値解析と熱インプリント実験

金型材料に、ガラスとの離型性、耐熱性、切削性に優れたガラス状カーボン (GC) を選択した。そして、ダイシング加工により、深さ $11.5\mu\text{m}$ 、ピッチ $20\mu\text{m}$ の溝形状を持つ金型を製作した。この金型の SEM 写真を図 1 に示す。

GC 製金型の形状から設計した数値解析モデルを図 2 に示す。金型とガラスの両側面は水平方向に移動しない固定境界条件とした。また、ガラスの底部は法線方向に移動しない固定境界条件とした。なお、Mems-ONE の熱イン

プリント解析は、奥行きが単位長さで一定であると仮定している。以上の前提の下、金型上面に 3.56MPa の圧力を加えた。温度は $853, 873, 883, 893, 903, 913\text{K}$ である。

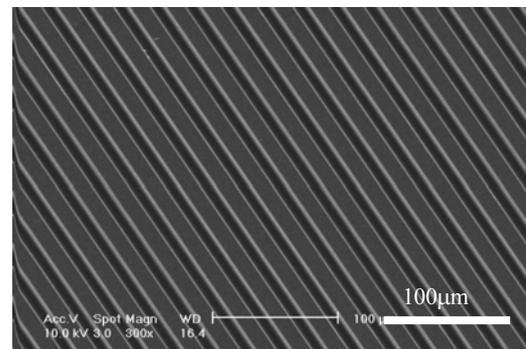


図 1 GC 製金型の SEM 写真

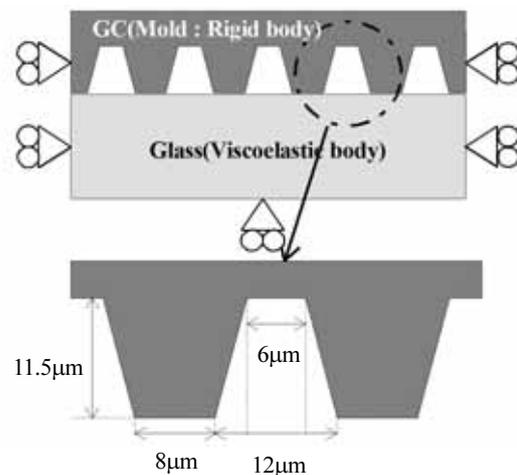


図 2 数値解析モデル

GC 製金型の大きさは 30mm 角，厚み：4mm である。また，ガラス基板の大きさは 15mm 角，厚み：1.1mm である。実験に使用したガラスの特性を表 1 に示す。

表 1 ガラスの特性

ガラス転移温度 (K)	830
密度(g/cm ³)	2.51
ヤング率(GPa)	72.9

熱インプリント装置の仕様は，最大荷重：10kN，到達圧力：0.07Pa，最高加熱温度：1400℃である。GC の酸化防止のために，熱インプリントは真空中で行なった。熱インプリントのプロセスを図 3 に示す。

熱インプリントの条件は，温度，圧力，時間の 3 点である。ガラスが十分に変形する時間を確保するために圧力の保持時間を 600 秒に，圧力を 3.56MPa に設定した。温度は 853，873，883，893，903，913K である。

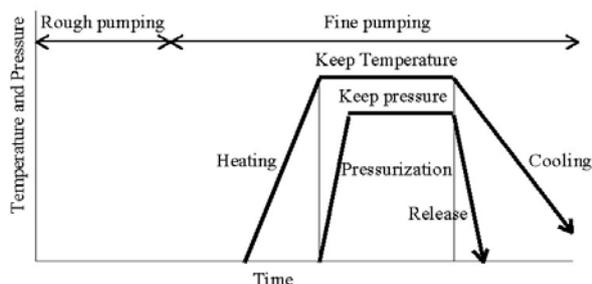


図3 熱インプリントのプロセス

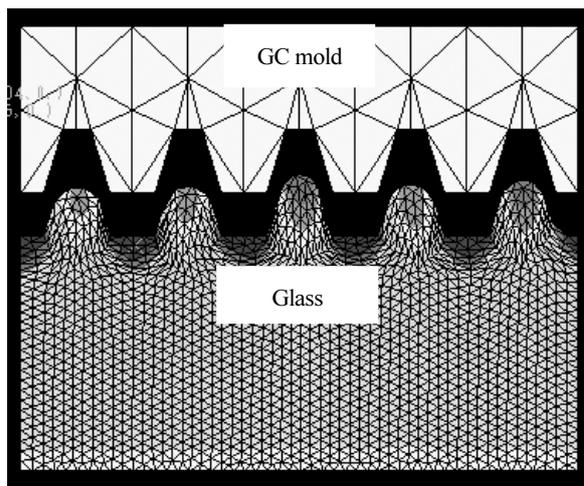


図4 解析結果の一例(913K)

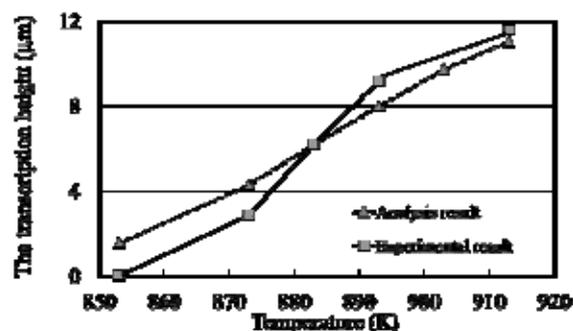


図5 解析結果と実験結果

3 解析結果と実験結果の比較

Mems-ONE を用いて熱インプリントの数値解析を行った。熱インプリントしたガラスの高低差を押し出し量と定義した。解析結果の一例(温度：913K)を図 4 に示す。高低差については中央部の凸を対象とする。他の凸に比べて，中央部の凸が高い理由として，ガラスを水平方向・法線方向ともに固定境界条件としたため，圧力を受けたガラスが中央部に集まるように変形したことが考えられる。

解析結果と実験結果を図 5 に示す。883K では解析結果と実験結果がほぼ一致した。また，その他の温度においても，温度が上昇するにつれて，解析結果と実験結果ともに押し出し量が増加する傾向を示した。上記の 2 点から，ガラスを対象とした熱インプリントの実験条件の検討に対して，有限要素法を用いた数値解析結果が指標となることを確認した。

なお，実験時のガラスと金型の配置や温度測定方法の改善，解析モデルの改善等により，実験結果と解析結果の差をさらに小さくできると考えられる。

4 まとめ

ガラスを対象とした熱インプリントの実験条件の検討に対して，有限要素法を用いた数値解析結果が指標となることを確認した。

文献

- 1) 伊藤寛明, 荒井政大, 小寺力, 井野友博, 安井学, 高橋正春: ガラスマイクロプレス成形に関する数値シミュレーション, 日本機械学会論文集(A編), Vol.76, 18-25(2010).
- 2) M. Yasui, M. Arai, H. ITO, T. Ino, M. Takahashi, S. Kaneko, Y. Hirabayashi, R. Maeda: "The Numerical Simulation of Glass Imprinting for Molding Temperature Prediction", 2009 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, P.684-685, (2009).
- 3) 安井学, 荒井政大, 高橋正春, 伊藤 寛明, 井野友博, 金子智, 平林康男, 前田龍太郎: WLF則がWLFガラスインプリント解析に与える影響の検討, 電気学会論文集E部誌, 第130巻, 第10号, P.484-488(2010).

ペトリネットによる構造解析を用いた非常停止 FB の検証

電子技術部 生産システムチーム 奥 田 誠
 長 尾 達 明
 企画部 研究開発連携室 宮 澤 以 鋼

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。また、筆者らはペトリネットによる構造解析の問題点を指摘し、その解決手法を提案し、すべての構造を導き出すアルゴリズムを構成した。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について、ペトリネットモデルにより構造特性を解析し、得られた結果より検証を行う。

キーワード：ペトリネット，構造解析，機能安全，ファンクションブロック，非常停止

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¹⁾。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²⁾について、従来の並列構造の判定³⁾において代数的には並列構造を表すが構造的意味をもたない解、いわゆる擬似解が存在することを示した⁴⁾。また、擬似解が求められてしまう問題に対して解決手法を考察し、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⁵⁾。さらに、その判別方法を用いて、すべての構造を導き出すアルゴリズムを構成した⁶⁾。本稿では、機能安全FBの1つである非常停止FBにおいて、そのアルゴリズムを適用して、すべての構造を導き出した結果について検証を行う。

2 非常停止 FB の PN への変換

機能安全FBの1つである非常停止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⁷⁾、ここでは状態遷移図を変換したPNについて述べる。

PN図の簡略化のため状態遷移図のIdle状態を除いてPNに変換した図を図1に示す。状態をプレース (p_x) に、遷移条件をトランジション (t_x) に変換した対応表を、それぞれ表1、表2に示す。

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
	NOT S_EStopIn	t_3
	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}

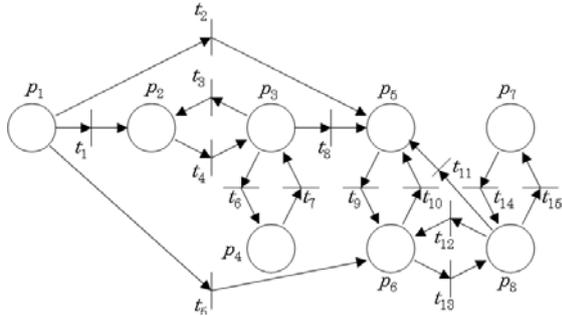


図1 Idle 状態を除く非常停止 FB の PN

3 非常停止 FB の構造解析結果

筆者らは、すべての構造を導くためのアルゴリズムについてすでに説明している⁶⁾、ここではアルゴリズムを適用した結果についてのみ示す。

図1から、その接続行列は

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

である。これについてトランジションインバリエント $BT_x = 0$ を解き、文献6)のすべての構造を導き出すアルゴリズムを適用すると、 T_x の解

- (Q Q 1 1 Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q 0) ... (1)
- (Q Q Q Q Q 1 1 Q Q Q Q Q Q Q Q 0) ... (2)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q 1 1) ... (3)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q 1 1 Q Q Q Q 0) ... (4)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q 1 Q 1 Q 1 Q 0) ... (5)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q 1 1 Q 0) ... (6)
- (1 -1 Q 1 Q Q Q 1 Q Q Q Q Q 0) ... (7)
- (Q -1 Q Q 1 Q Q Q Q 1 Q Q Q Q 0) ... (8)
- (Q -1 Q Q 1 Q Q Q Q Q 1 Q 1 Q 0) ... (9)
- (1 Q Q 1 -1 Q Q 1 Q Q -1 Q -1 Q 0) .. (10)
- (1 Q Q 1 -1 Q Q 1 Q -1 Q Q Q Q 0) .. (11)
- (1 Q Q 1 -1 Q Q 1 1 Q Q Q Q Q 0) .. (12)
- (Q 1 Q Q -1 Q Q Q 1 Q Q Q Q Q 0) .. (13)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q Q 1 -1 Q -1 Q 0) .. (14)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q Q 1 -1 1 Q Q 0) .. (15)
- (Q Q Q Q Q Q Q Q 1 Q 1 -1 Q Q 0) .. (16)

が得られた。

4 非常停止 FB の検証

前章で得られた構造を用いて、非常停止 FB の検証を行う。非常停止 FB に適応する安全規格の中で、制御機器をリセットしただけで再起動指令が実行されないこ

と、という要求事項がある⁸⁾。これは、起動指令の有無を Safety Output Enabled 状態であるかどうかで判断できるため、リセットのみで p_5 から p_5 に遷移するサイクル構造がないことを示せば良い。前節の解のうち、解(4)は t_9 と t_{10} のサイクル構造、解(5)は t_9 と t_{13} と t_{11} のサイクル構造で、ともに p_5 を通るサイクル構造であるが、 t_9 で S_EStopIn を解除し、 t_{10} もしくは t_{13} で S_EStopIn を設定するため、リセットのみで遷移することはない。したがって、非常停止 FB は前述した要求事項を満たしていると言える。同様に、他の要求事項や安全規格についても検証が行え、非常停止 FB 全体の検証が可能である。

5 おわりに

本稿では、機能安全FBの1つである非常停止FBについて、ペトリネットに変換して構造解析した結果を用いて、検証を行った。非常停止FBには適応する安全規格がいくつかあり、その内の1つの要求事項に対して満たしていることを示した。これにより、ペトリネットによる構造解析における、非常停止FBの検証の有用性を示すことができた。

今後の課題として、非常停止FBに適応する他の要求事項や安全規格に対しても同様に検証を行う。

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) 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) .
- 4) 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-10-008, 33 (2010) .
- 5) 奥田誠, 長尾達明, 宮澤以鋼; 神奈川県産業技術センター研究報告書, 17, 13 (2011) .
- 6) 奥田誠, 長尾達明, 水矢亨, 宮澤以鋼; 電気学会研究会資料・制御研究会, CT-12-020, 11 (2012) .
- 7) 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) .
- 8) 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) .

架橋ポリエチレンの熱劣化に関する検討

化学技術部

材料化学チーム

田中聡美
加藤千尋
熊谷賢一
村上小枝子
青木信義
曾我雅康
栗原隆史
高橋俊裕
土肥謙次
本間宏也
岡本達希

バイオ技術チーム

機械材料技術部 解析評価チーム

一般財団法人電力中央研究所

絶縁ケーブルとして広く用いられている架橋ポリエチレン (XLPE) の熱劣化に伴う化学構造ならびに結晶状態の変化を赤外分光分析ならびに X 線回折を用いて調べた。顕微赤外分光法を用いたイメージング測定からシート内部の酸化状態の分布を観測できた。酸化反応や、それに伴う低分子量化により、XLPE の結晶化度が低下することがわかった。

キーワード：架橋ポリエチレン，熱劣化，赤外分光分析，X線回折

1 はじめに

ポリエチレン分子鎖を架橋することで3次元の網状構造を形成させた架橋ポリエチレン (XLPE ; Cross-linked polyethylene) は、ポリエチレンが有する優れた電気的特性を保持しながら、耐熱性、耐クリープ性、耐薬品性も向上させた材料である。XLPE の応用は、電線やケーブルの被覆、配管材料など多岐にわたる。その中でも、電力用ケーブルの被覆材料としての応用を考えた場合、熱による劣化がケーブルの電気的特性や機械的特性などに影響を与えることになるが、現状では XLPE の熱劣化の進展メカニズムは十分解明されているとはいえない。

そこで本研究では、XLPE を熱劣化させ、劣化に伴う構造変化を赤外分光分析、ならびに X 線回折を用いて検討した。

2 実験

厚さ 1 mm の XLPE シート (ダウケミカル日本社提供；酸化防止剤を含む) を、表面にフッ素樹脂加工を施した金属板上に配置した状態で、180 °C の恒温槽内に保持した。所定の時間保持した後、XLPE シートを金属板と一緒に取り出し、室温にて冷却し、分析試料とした。

加熱に伴う試料の化学構造の経時変化をフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) (日本分光 IRT-7000) を用いて調べ

た。また、材料の機械的性質、密度、熱的性質に影響する結晶状態について、X 線回折装置 (パナリティカル X'Pert PRO MPD) により評価した。

3 結果および考察

図 1 に表面から数 μm の情報が得られるダイヤモンド ATR 法を用いて測定したシートの上面および下面の赤外スペクトルを示す。シート上面では 43.75 時間以降、メチレン $-(\text{CH}_2)_n-$ の振動に由来する 2920 cm^{-1} と 2850 cm^{-1} のバンド (伸縮振動)、 1460 cm^{-1} のバンド (はさみ振動)、 720 cm^{-1} のバンド (横揺れ振動； $n \geq 4$) の強度の減少、ならびに 1730 cm^{-1} 、 $1400 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ に新たなバンドの生成が観測された。新たに生成したバンドは前者が $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、後者が $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動に由来するものと考えられる。これよりシート上面では大気中の酸素の挿入により、主鎖あるいは $\text{C}-\text{H}$ 結合が切断され、酸化反応が進行したと考えられる。図 2 に推測される酸化反応の一例を示す。なお、一定時間経過後に酸化反応が進行したのは、試料上面の酸化防止剤が消費されて濃度が減少し、樹脂自体の酸化反応が開始したことに起因すると考えられる。一方、シート下面については 1730 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動のバンドが僅かに観測されるのみであった。シート下面は金属と接しているため、表面への酸素の供給はほとんどなく酸化反応は進まなかったものと考えられる。

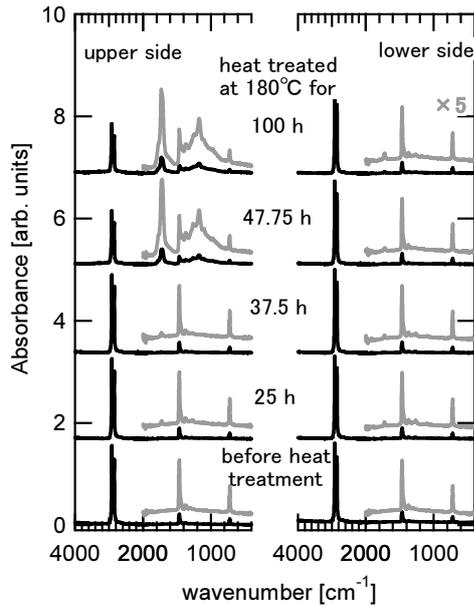


図1 熱処理に伴う XLPE シート上面 (空気側接触面), 下面 (金属側接触面) の赤外スペクトルの変化

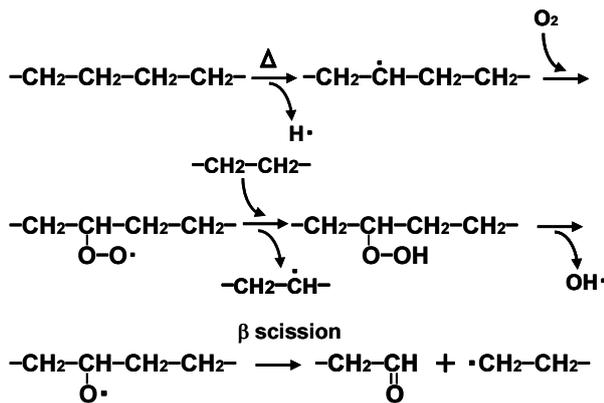


図2 酸化反応の一例

上面と下面で酸化の度合いに違いが見られた熱処理時間 47.75 時間と 100 時間のシートについて、内部の酸化状態を調べるため、顕微 FTIR を用いて透過法による断面方向のマッピング測定を行った。試料としては、シートを断面方向に切断し、2枚の KBr ディスクに挟み、加圧成型したものを用いた。加圧成型後、シートの断面は約2倍に押し潰された。酸化度の指標として 720 cm^{-1} の $-(\text{CH}_2)_n$ -横揺れ振動バンドに対する 1730 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動バンドの面積強度比を用いた深さ方向の酸化状態のプロファイルを図3に示す。43.75 時間後では、試料上面から 30%程度の深さまで酸化し、100 時間後には、試料下面まで酸化反応が進行していることがわかった。

図4に熱処理時間の経過に伴う試料上面および下面の X 線回折パターンの変化を示す。 $2\theta=21.4^\circ$ と 23.5° のピークは XLPE の結晶質ピーク、 $2\theta=19.5^\circ$ のブロードなバンドは XLPE の非晶質ハローに相当する。試料上面では 43.75 時間後から結晶質ピーク強度が急激に減少し、また

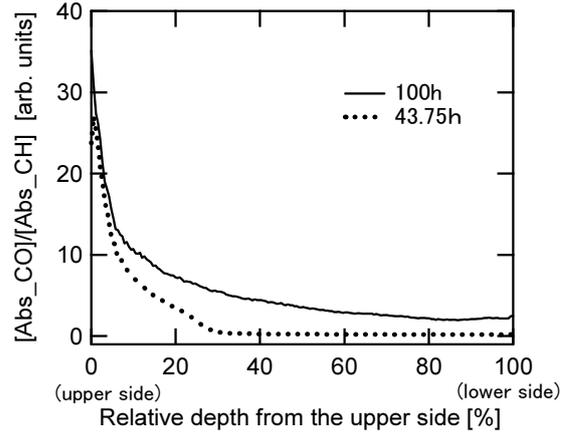


図3 顕微赤外イメージングにより求めた XLPE シート断面の酸化状態の分布

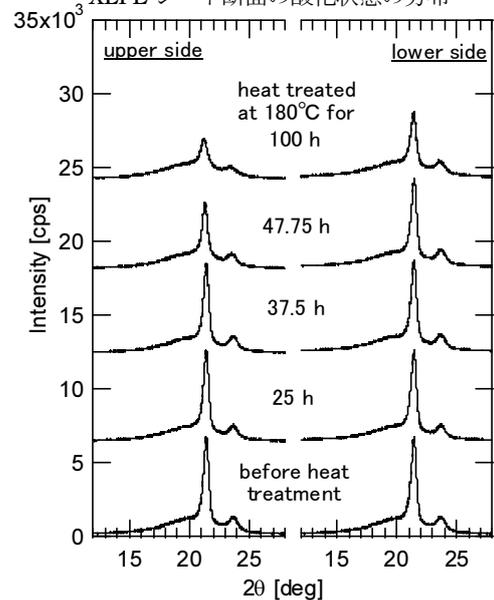


図4 熱処理に伴う XLPE シート上面, 下面の X 線回折パターンの変化

下面についても 100 時間後で結晶質ピークの減衰が観測された。X 線回折より得られた XLPE の結晶状態の変化は酸化挙動と連動するものであった。すなわち、熱処理 43.75 時間ではシート上面から 30%程度の深さまで酸化が進行しているが、それ以降は酸化していないため、上面でのみ非晶化が観測された。しかし、熱処理 100 時間になるとシート下面まで酸化反応が進行し、上面・下面ともに非晶化が観測される結果となった。

4 まとめ

XLPE シートの熱劣化に伴う構造変化を検討した。熱処理により空気に接触する面から XLPE の酸化が進行し、酸素を含む官能基の導入や分子鎖の切断が起こることで XLPE の非晶質化が進行することがわかった。

文献

栗原他；電気学会論文誌 A, 131, 560 (2011)

液体クロマトグラフ-質量分析を利用した緑茶飲料の分析

化学技術部 バイオ技術チーム

青木信義

瀬戸山央

廣川隆彦

荒木真由美

環境安全チーム

岩本卓治

新エネルギーチーム

青木陽介

液体クロマトグラフ-質量分析 (LC-MS) は、液体クロマトグラフの高速化や質量分析装置の高精度化とともに近年、目覚ましい発展を遂げており、化学分析の強力なツールとして欠かすことのできないものとなっている。産業技術センターでも、LC-MS を導入し、食品の成分分析などに活用していく予定である。本稿では、食品分析に対する応用例として、市販のお茶飲料を分析した結果を報告する。

キーワード：液体クロマトグラフ、質量分析、緑茶、成分分析、多変量解析、カテキン

1 はじめに

液体クロマトグラフ-質量分析 (LC-MS) は、液体クロマトグラフ装置と質量分析装置から構成されており、近年、これらの装置の高性能化に従って飛躍的に発展してきた。産業技術センターでは、食品中の成分分析など、多くの成分を含む溶液の分析を目的として 2011 年度に本装置を導入した。本報告では、この装置を利用した分析の一例として市販の緑茶飲料の分析例を報告する。

緑茶飲料は、冷やしたまま飲用する習慣が定着し、ソフトドリンクとして定番商品となっているだけでなく、緑茶に含まれるカテキン類等のポリフェノール類が抗酸化作用や抗肥満作用等の健康維持に有効であるとの報告¹⁾から、これらの成分を増強する等の様々な工夫や加工がなされた多種多様な商品が市販されている。本稿では、様々な市販の緑茶を試料として、その成分の分析に LC-MS 装置がどのように活用できるか検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

分析には、市販の緑茶飲料 10 種を $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した後、分析に供した。

2.2 分析

装置として、UPLC 装置を備えた Xevo G2-TOF (日本ウォーターズ社) を使用した。検出器は、フォトダイオードアレイ検出器と飛行時間型質量分析装置を使用した。液体クロマトグラフによる分離には、カラムとして ACQUITY UPLC HSS T3 (内径 2.1 mm, 長さ 100 mm, 日本ウォーターズ社) を使用し、0.1%のギ酸を含む 5%テトラヒドロフラン水溶液 (A 液) とアセトニトリル (B 液) によるグラジエント条件下 (移動相、0.4 mL/分) で分析を行った。質量分析は、質量範囲 100-1000 m/z, 測定モードは ESI ネガティブモード、キャピラリ電圧 2.6 kV で測定した。

3 結果と考察

3.1 緑茶の成分の分析

分析の結果、どの試料についても緑茶の成分として知られるカテキン類とアスコルビン酸が検出された。トータルイオンクロマトグラムを例を図 1 に示した。各ピークは、測定結果を元に標品の測定結果などを参考にして同定した。主なピークの同定結果を表 1 にまとめた。飛行時間型質量分析装置により、測定された質量数 (m/z) と同定された物質の分子量は高い精度で一致し、その差は、最大でも $7 \times 10^{-4} \text{AU}$ であった。今回の液体クロマトグラフの条件では、主なカテキン類 8 種類を 5 分以内に分離検出することが出来た。検出されたカテキン類は、天然に存在するもの

4 種（表 1 中の No.3, 5, 6, 8）と、それらが茶葉や飲料の加工、殺菌等の工程中に熱異性化して生成²⁾する異性体 4 種（表 1 中の No.2, 4, 7, 9）であった。これらの異性体は、異性化前の物質と分子量が等しいが、異性体の分離・検出も良好であった。

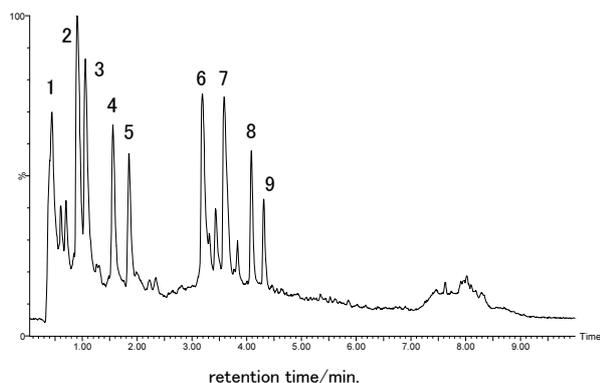


図 1 緑茶飲料の TIC クロマトグラム
各ピークのアサイメントは表 1 に示した。

表 1 検出されたアスコルビン酸及びカテキン類

Peak No.	rt. (min.)	m/z	assignment	Formula	m/z (calcd.)
1	0.44	175.0240	(+)-Ascorbate	C ₆ H ₇ O ₆	175.0243
2	0.90	305.0659	(-)-gallocatechin	C ₁₅ H ₁₃ O ₇	305.0661
3	1.05	305.0663	(-)-epigallocatechin	C ₁₅ H ₁₃ O ₇	305.0661
4	1.56	289.0711	(-)-Catechin	C ₁₅ H ₁₃ O ₆	289.0712
5	1.85	289.0717	(-)-epicatechin	C ₁₅ H ₁₃ O ₆	289.0712
6	3.19	457.0764	(-)-epigallocatechin gallate	C ₂₂ H ₁₇ O ₁₁	457.0771
7	3.59	457.0767	(-)-gallocatechin gallate	C ₂₂ H ₁₇ O ₁₁	457.0771
8	4.09	441.0819	(-)-epicatechin gallate	C ₂₂ H ₁₇ O ₁₀	441.0822
9	4.32	441.0819	(-)-catechin gallate	C ₂₂ H ₁₇ O ₁₀	441.0822

Peak No.は図 1 に示したものの、保持時間 (rt.) は 1 例として試料 A を 4 回測定した平均値を示した。

3. 2 多変量解析

分析に供した緑茶飲料は、味や、カテキン類の総量や成分構成の違いなど、それぞれ特徴の異なる製品である。成分分析の視点からこのような製品の違いを把握する手段として、近年、多変量解析の手法が広く用いられるようになってきた。今回の分析では、各試料を 4 回ずつ測定した結果を主成分分析の手法で解析を試み、結果を図 2 に示した。図 2 において、同じアルファベットは同じメーカーの製品であることを示している。例えば、E1, E2, 及び E3 は同一メーカーの特徴付けの異なる製品であるが、図 2 では、これらの 3 つの製品の成分の特徴も異なっていることがわかる。

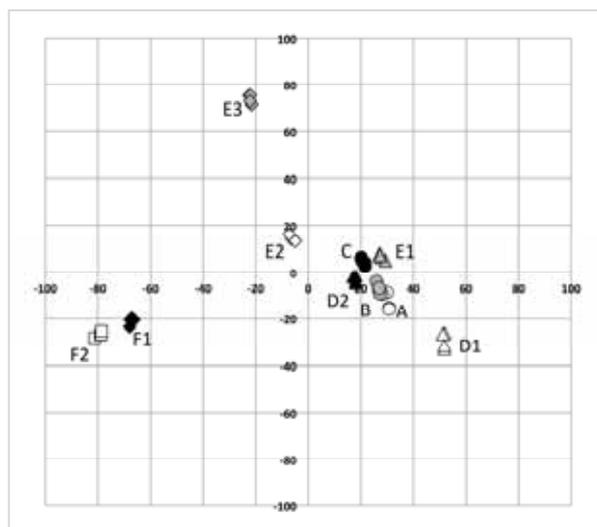


図 2 各種緑茶飲料の PCA 分析の結果

F1 と F2 はカテキン量の含有量が他の製品と比べて多いこと、また、E3 はカテキン類の構成が他の製品と異なっていることがそれぞれ製品に表示されている。これら 3 つの製品の分析結果は、図 2 においても特異な位置にプロットされ、成分の分析結果としても特徴的な製品であることが明らかとなった。

4 まとめ

今回試みた分析では、各試料に含まれる成分の分子量を 0.01 m/z 以下の誤差で測定することができた。また、主要成分の分析時間は 5 分以内と短時間で終了した。多変量解析によって、各試料の特徴を可視化することができた。

本分析は、食品や二次電池電解質等の多くの成分を含む試料について、加工時や劣化による成分の変化等を把握する為に有効な手段であると思われるので、産技センターとしても今後の企業支援に活用していきたい。

文献

- 1) 村松敬一郎, 小國伊太郎, 伊勢村謙, 杉山公男, 山本(前田)万里編, 茶の機能, 学会出版センター(2002)
- 2) 小林千種, 中里光男, 山嶋裕季子, 川合由華, 立石恭也, 安田和男, 東京衛研年報, 49 巻, 135-143 (1998)

有機溶剤の酸化危険性評価法の検討

化学技術部 環境安全チーム 内田 剛史
清水 芳忠

有機溶剤は化学品製造工程において使用量が最も多いことから、環境やコストの観点から廃液量の削減のため再利用することが検討されている。再利用には蒸留などによる精製が必要であるが、一部の有機溶媒では空気中での取り扱いによって過酸化物が生成する危険性があることから、加熱操作をとまなう蒸留工程では発火や爆発の危険性がある。そこで、有機溶媒の酸化危険性を評価するために酸素加圧容器内での酸化反応の加速試験と熱分析を組み合わせた手法を構築し、テトラヒドロフランを試料として本手法の有用性を評価した。

キーワード：有機溶剤，酸化反応，危険性評価，発火，爆発

1 はじめに

化学品合成において用いられる有機溶媒は、使用する薬品の中で使用量が最も多い。そのため、廃液処理に対する環境対策やコスト削減のため、合成反応などで使用した溶媒を回収し、再利用する検討が行われている。使用済み溶剤を再生するには蒸留による分離回収が一般的であるが、加熱操作であることから、処理溶剤の熱的安定性を事前に評価することが事故防止のためには重要である。特に溶媒が酸化していた場合には、生成した過酸化物が加熱中に爆発するなどの危険性がある。

酸化危険性の評価としては、油脂や潤滑油などでの加圧型の示差走査熱量計による酸化誘導時間の測定や、常圧型の示差走査熱量計によるポリエチレン管の熱安定性が実施されているが、固体や高沸点物質を対象とした測定法である。しかし、有機溶媒は沸点が比較的低いため、既存の手法では測定が困難である。この問題を解決するために有機溶媒の酸化危険性評価として酸素加圧下での加速試験を実施し、この有用性を検討した。試料として溶媒として広く利用され、酸化による過酸化物の生成危険性が知られているテトラヒドロフラン(THF)を用い、酸化物生成速度を検討した。

2 測定方法

2.1 試料

試料として沸点が 64℃と低沸点で、有機溶媒として広

く利用されている THF を用いた。THF は酸化して過酸化物を生成することが知られており、酸化防止剤を添加しているものもある。本研究では酸化防止剤を不含の THF と、酸化防止剤として BHT を添加した試料を用いた。

2.2 測定方法

有機溶媒の酸化危険性を評価するために加速試験を行い、過酸化物の生成危険性を検討した。断熱反応装置で使用する約 10ml の密閉型試料容器に試料を 2ml 添加し、容器内を酸素で 2MPa まで加圧した。これを恒温槽内で等温保持し、定期的に試料を採取して反応物の発熱量や過酸化物濃度を測定した。さらに密閉型試料容器には図 1 のように圧力計をつけ、圧力減少量から酸素吸収量を測定した。

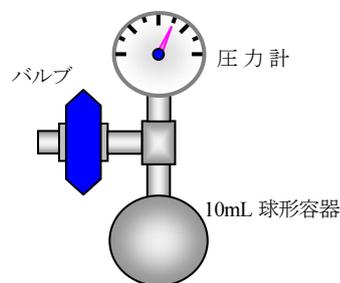


図 1 加速試験用密閉容器

発熱量の測定装置には化学物質の熱的危険性評価装置である示差走査熱量計(DSC)を用い、発熱挙動の測定を行った。ステンレス製に物質を採り、DSC で室温から昇温速度 10K/min で加熱し、このときの発熱挙動を観測した。

3 結果および考察

3.1 THF の過酸化生成評価

酸素 2MPa 加圧下で 40°C に保持した THF を定期的に採取し、DSC により測定した発熱挙動を図 2 に示す。日数の経過とともに安定剤を添加していない THF は、酸化反応により生成する過酸化合物に起因した発熱ピークが認められ、日数の経過ごとに増大していくことが示された。発熱量は最大で 2000J/g にまで達した。この発熱量は消防法の第 5 類危険物である一般的な有機過酸化物の発熱量に比べても 1.5 倍程度大きく、爆発危険性が大きいことが確認された。一方で、この過酸化合物生成を抑制する酸化防止剤 BHT の効果は保持温度が 40°C のときには十分な効果を示しており、過酸化合物生成にともなう発熱ピークは認められず約二ヶ月以上安定していることが確認された。

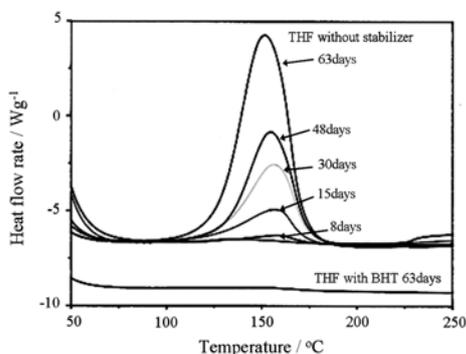


図 2 THF 過酸化物の発熱ピークの経時変化

3.2 本手法による過酸化生成危険性評価の有効性

加速試験により酸化反応を促進させた試料を DSC により評価する手法の有効性を検討するために、加速試験で用いる容器材質の影響と、熱分析による発熱量と滴定法による過酸化合物濃度、加速試験における酸素吸収量の相関性について検討した。さらに加速試験の試料容器としてステンレス、ハステロイ、チタン容器を用いて材質の影響も検討した。図 3 に示すように DSC の発熱量は試料容器によって増加速度が異なる。

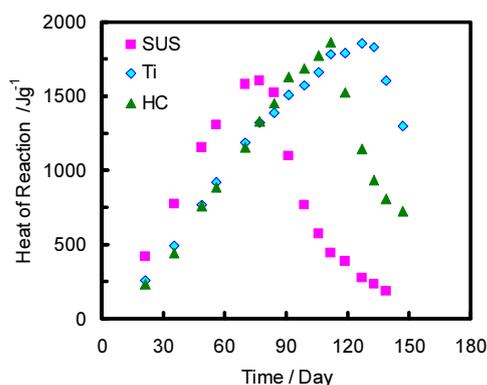


図 3 容器材質による発熱量への影響 (40°C)

ステンレスは他の容器に比べて発熱量の増加が早く、過酸化合物生成速度が大きい、過酸化合物の分解による熱量の減少速度も大きいことから酸化反応に対して触媒作用を示すことが明らかとなった。このときの酸素吸収量と DSC による発熱量の関係は図 4 のように、THF 過酸化物の生成量が増加している範囲においては試料容器によらず同じ酸素吸収量であった。このことは容器材質によらず同一の酸化反応が進行し、生成速度は金属材料の触媒効果によって異なることを示している。

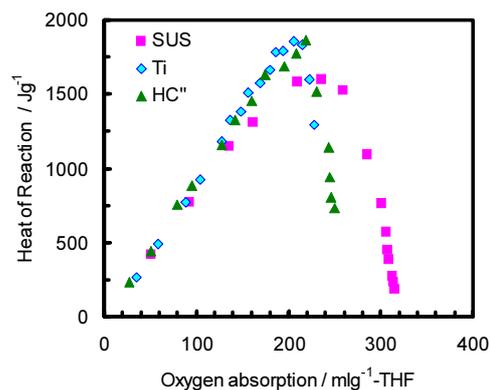


図 4 加速試験による発熱量と酸素吸収量の関係 (40°C)

生成した過酸化合物濃度と発熱量の関係においては、図 5 に示すように滴定法による THF の過酸化合物濃度と発熱量の関係は発熱量が増加している範囲では相関性が高いことが明らかとなった。THF 過酸化合物の分解が始まると相関性は失われるが、酸化反応の初期過程においては過酸化物の生成量と熱分析による結果は一致していることから、加速試験と熱分析を組み合わせることによって、有機溶剤の酸化危険性を評価することが示された。

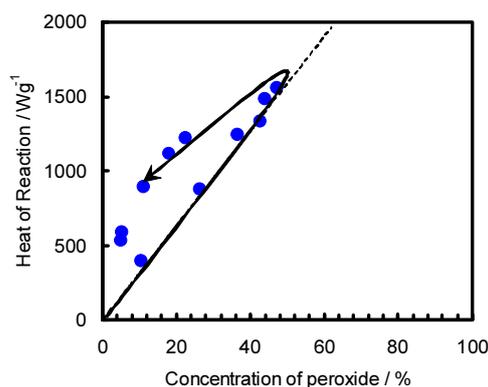


図 5 THF の発熱量と過酸化合物濃度の関係 (60°C)

4 まとめ

以上のことから酸素加圧による加速試験と熱分析と組み合わせることにより、有機溶剤の過酸化合物生成の危険性を容易に評価できることが明らかとなった。

堆積廃棄物の自然発火における酸化劣化物の影響

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

ごみ固形燃料 (RDF) をはじめとする廃棄物を燃料として再利用する目的で製造された廃棄物利用燃料は、貯蔵時にしばしば内部で発熱が蓄積し、最悪の場合には自然発火による火災・爆発事故につながる。このような堆積物火災を防止する目的で、各種熱分析や化学発光測定を用いて廃棄物の発熱・蓄熱機構解を行った。これまでの検討で、RDF に関しては RDF 成分中のポリマー等の酸化により過酸化物が蓄積しており、この過酸化物が自動酸化反応の開始剤となり低温における酸化反応を引き起こしていることが示唆された。そこで、本研究では RDF 成分を代表する物質や、RDF を模擬したモデル RDF (SRDF) を用いて、蓄熱発火機構の検討をより詳細に行った。劣化度合いの異なる SRDF を用いた検討により、過酸化物蓄積量が増大するにしたがって、RDF の蓄熱発火危険性も増大することが明らかとなった。

キーワード：RDF, ケミルミネッセンス, 過酸化物, 蓄熱, 自然発火

1 はじめに

近年、廃棄物処理・リサイクル技術の安全化が大きな課題となっている。特に、搬送・貯蔵時の想定外の発熱に起因する蓄熱発火事故は火災が長期化する傾向があり、蓄熱発火機構の解明や事故予防対策が課題となっている。しかし、廃棄物は多くの化学物質が混在しているために、蓄熱発火危険性を評価することは容易ではない。産業技術センターでは、固形可燃物の蓄熱発火事故の本質的な事故防止技術を開発するために、個々の廃棄物に関して事故に至るメカニズムの解明を行うと共に、標準的な危険性評価手法の検討を行ってきた。これまでの研究成果から、RDF の初期発熱要因が明らかとなった。また、RDF 成分のプラスチック等の酸化劣化物が RDF 中に蓄積し、自動酸化開始温度の低下を引き起こし、蓄熱による自然発火の危険性に大きく寄与する事も明らかとなった。しかし、これらによる危険性の変動は定量化できておらず、危険性把握手法も確立できていない。そこで、本研究では RDF の構成成分から代表的な物質を選択して模擬的な RDF (SRDF) を作成し、RDF 中に蓄積している酸化劣化物が自然発火危険性に与える影響を検討する。

2 方法

RDF を構成する成分を代表する物質としてセルロース、PP、植物性食用油を選択し、これらを混合して模擬 RDF (SRDF) を作成し、試料として用いた。なお、劣化度合いの異なる PP を混合し、SRDF の劣化度を調整した。用いた劣化 PP は、開放状態のシャーレ上に置いた PP を恒温槽内

で 80°C に等温保持し、保持期間を変化させることにより PP の劣化度合いを変化させた。作成した SRDF のそれぞれの構成成分と成分比率を表 1 にまとめた。

表 1 SRDF 構成成分比

試料名	PPの劣化 期間[day]	PP 混合割合[%]	セルロース 混合割合[%]	油 混合割合[%]
SRDF-a	0	21	68	11
SRDF-b	0	29	62	10
SRDF-c	5	21	68	11
SRDF-d	7	21	68	11
SRDF-e	15	21	68	11
SRDF-f	0	20	80	0

自然発火温度測定にはリガク社製高圧示差熱天秤 (高圧 TG/DTA)、蓄熱開始温度の測定にはコロンビアサイエンティフィック社製断熱熱量計 (ARC) を使用した。また、化学発光の測定には東北電子産業社製ケミルミネッセンスアナライザ (CLA) を使用した。

自然発火温度の測定では、SRDF 約 10mg を円筒形アルミニウムセルに量り採り、高圧 TG/DTA 内の試料室内の天秤皿に静置、酸素 1MPa (ゲージ圧) まで加圧した後、昇温プログラムにより室温から 500°C まで、昇温速度 20K/min で昇温した。DTA が急激に立ち上がる温度を発火温度とした。

ARC のステップ昇温測定を用いて断熱状態での発火に至る蓄熱の開始温度の評価を行った。試料量は約 3g とし、雰囲気は酸素 1MPa (ゲージ圧) として、5°C のステップ昇温を行った。ARC のステップ昇温測定では、0.02K/min 以上の発熱が検知された場合に、試料と試料外部が同じ温度になる様にヒータを制御して擬似断熱状態での測定が行える。この発熱検知時の温度 (T_{ARC}) を危険性の指標とした。

化学発光測定は窒素気流中 (100ml/min) で 30°C から 160°C まで 2K/min で昇温時の発光強度を測定した。試料量は約 0.5g とし、発光をカウントする際のゲート時間は 1sec とした。なお、化学発光強度が過酸化濃度と正の相関関係が成り立つことは別の測定により確認されているため^{1),2)}、この測定により得られる発光強度最大値 (I_{max}) を試料中の過酸化蓄積量すなわち試料の劣化度合いの指標とした。

3 結果

まず、劣化度合いの異なる SRDF について、高圧 TG/DTA により発火温度の測定を行った。測定回数は 3 回とし、それぞれ最小値と最大値および平均値を図 1 に示した。試料の大半はセルロース成分であり、劣化により蓄積する過酸化物は少量であるにもかかわらず、劣化していない SRDF-a および SRDF-b の発火温度に比べ、SRDF-c, SRDF-d, SRDF-e の発火温度は低下する傾向が得られた。また、劣化 PP より作成した SRDF に関しての比較では、発火温度に目立った差異はなく、劣化度合いの違いによる発火温度の傾向を判断するまでには至らなかった。

次に、劣化度合いの異なる SRDF について T_{ARC} の測定を行った。測定結果を図 2 に示す。劣化していない PP より作られた SRDF-a の T_{ARC} が 121°C であったのに対し、試料中最長の 15 日間劣化させた PP を含む SRDF-e の T_{ARC} は 91°C であり、劣化が進むほど T_{ARC} が低下する傾向が得られた。

そこで、試料の劣化度合いと危険性の関係を明らかにするために、SRDF それぞれの T_{ARC} と I_{max} を関係をプロットした。図 3 に示すように、両者の間により相関関係が得られた。これは、RDF 構成成分の劣化により蓄積した過酸化物により蓄熱開始温度が低下し、蓄積している過酸化物の量が増加するほど蓄熱開始温度が低下することを示している。

以上の検討により、試料中に蓄積した過酸化物量を化学発光測定により評価することで危険性の予測が可能であることが示唆された。

4 まとめ

性状や形状の異なる雑多な化学物質の混合物である廃棄物の蓄熱発火機構を、より詳細に理解するために、RDF を想定した劣化 PP とセルロース、植物性食用油を選定し、これらを任意の配合比で混合した試料を模擬 RDF として、物質の酸化と劣化による発熱・発火危険性への影響を中心に、発熱・発火危険性の評価を行った。

劣化物である過酸化物の混入により、自然発火温度が低下することが確認できた。また、過酸化蓄積量が増加するにつれ、発火にいたる蓄熱開始温度が低下した。また、化学発光測定による危険性予測の可能性が示唆された。

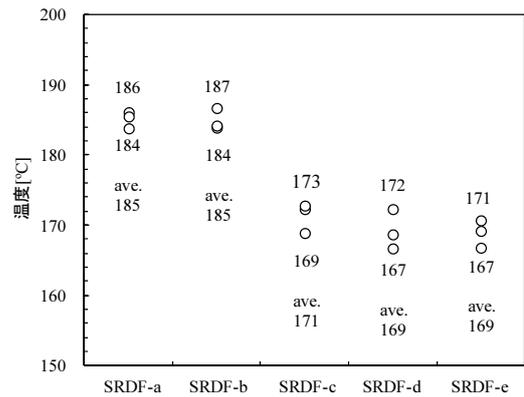


図 1 SRDF の発火温度測定結果

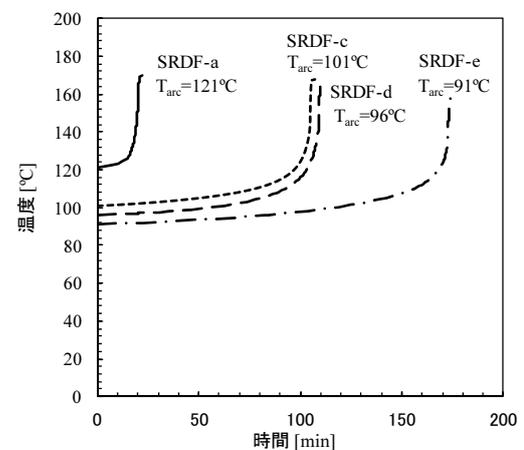


図 2 SRDF の ARC 測定結果

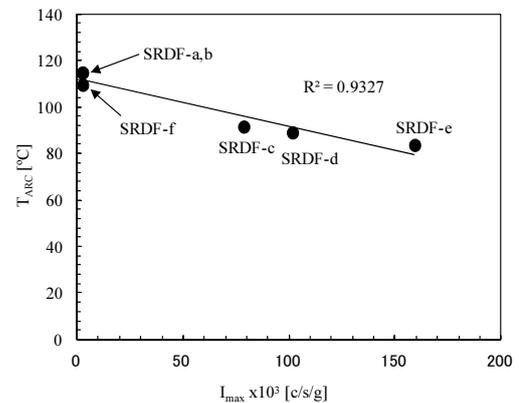


図 3 SRDF における T_{ARC} と I_{max} の関係

文献

- 1) E.Richaud et al., "Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene", Polymer Testing, 25, 829-838(2006)
- 2) Teruaki Takaoka, Mitsuru Arai, Yoshitada Shimizu, Masahide Wakakura ; Proc. of the Asia Pacific Symposium on Safety, P.977-981(2005)

鉄シリサイド半導体薄膜の電気伝導特性に及ぼす微細構造の影響

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(β -FeSi₂)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素子や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている。この半導体薄膜の作製についてシリコン(Si)基板上ではこれまで多くの報告がなされているが、これ以外の基板上での作製報告は少なく、その電気伝導特性の評価については半導体基板からの影響が指摘され続けてきた。本報告は、半絶縁性のシリコン・カーバイド(4H-SiC)基板上でエピタキシャル β -FeSi₂薄膜合成が実現されたことを踏まえて、その電気伝導特性への微細構造の影響を調べた結果を紹介する。

キーワード：鉄シリサイド、電気伝導特性、微細構造

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¹⁾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, CuInSe₂, Bi₂Te₃, 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²⁾。

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³⁾。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 β -FeSi₂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⁴⁾。

これまでに報告者等は、絶縁性の酸化物基板上に作製した β -FeSi₂薄膜の結晶構造を制御しその電気伝導特性について報告⁵⁾しているが、膜/基板ヘテロ界面の電気伝導特

性への影響が問題となっていた。そこで半絶縁性のシリコン・カーバイド(4H-SiC)基板を用いてエピタキシャル β -FeSi₂薄膜の微細構造を制御しその電気伝導特性を調べた。4H-SiCは六法晶の結晶構造を有し、近年パワーデバイスへの応用に量産化が進んだ化合物半導体である。

2 実験方法

高周波印加(RF)マグネトロン・スパッタ法にて4H-SiC基板上に β -FeSi₂初期核形成を行った後に、有機金属気相成長法(MOCVD法)にて結晶成長を行った。RFマグネトロン・スパッタ法ではアルゴン・ガス雰囲気下で加熱した基板にFeとSiを1:2の原子比で、膜厚堆積速度を2.6nm/minで供給した。その際、基板温度、及び堆積量を変化させることによって β -FeSi₂初期核の大きさ及び核密度を変化させた。

MOCVD法ではモノシラン(SiH₄)ガス、及び鉄ペンタカルボニル(Fe(CO)₅)化合物をそれぞれSi、及びFeの出発原料に用いた。Fe(CO)₅はステンレス製ベッセル容器に封入し、水素(H₂)をキャリアガスとして気相供給させた。薄膜作製温度は750°C、成膜速度を1nm/minにおいて膜厚が約250nmの結晶成長を行った。詳細はこれまでに最適化を行い報告した作製条件^{6),7)}にて行った。

作製膜の結晶構造評価、及び微細構造観察にはX線回折法、及び走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。電気伝導特性評価にはvan der Pauw法による電気抵抗率測定、及びホール効果測定を行った。ホール素子は1.5mm角の

試料にインジウム(In)電極を用いて作製した。

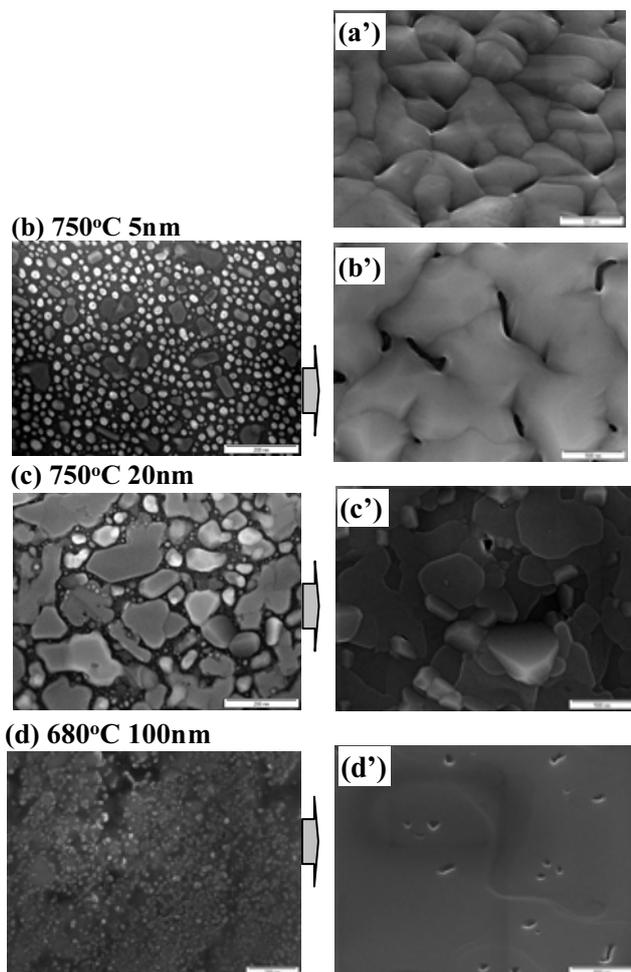
3 結果

X線回折法を用いた構造評価により、RFマグネトロン・スパッタ法での初期核作製、及びその後のMOCVD法での成長後においても(100)単一配向した β -FeSi₂薄膜のエピタキシャル膜の形成、及び結晶成長が確認された。X線極点評価により、いずれのエピタキシャル薄膜も面内に3回対称なドメインを有するマルチドメイン構造であった。

図1にスパッタ法での作製条件を変化させて粒径、及び密度の異なる β -FeSi₂初期核の微細構造((b), (c), (d))を示す。

更に(b), (c), (d)の初期核にMOCVD法で成長させた β -FeSi₂薄膜の表面微細構造((b'), (c'), (d'))を示す。比較として、MOCVD法で4H-SiC基板上に直接合成した β -FeSi₂薄膜の微細構造(a')を示す。

MOCVD法で結晶成長させた薄膜は数百nmの微細粒で構成されるが(a'), スパッタ法にて微細で密度の高い初期核上の薄膜では数十 μ mからなる粗大結晶粒で構成され(d'), 初期核によって結晶粒成長が促進されることが明らかとなった。



ホール効果測定によりいずれの作製試料においてもp型伝導を示し、伝導キャリアはホールであった。電気抵抗率は $1.4 \sim 3.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ と試料間に有意な差が見られないものの、そのホール移動度は(a'), (b'), (c')試料では $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であったのに対し、(d')では $8.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と大きく、既報のバルク単結晶での値と同レベルであった。

この結果よりエピタキシャル薄膜を構成するドメインの粒径が大きくなることによって、粒界での伝導キャリアの散乱効果が小さくなりホール移動度が向上したことを示唆された。

このように、薄膜内の微細構造が電気伝導特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

4 まとめ

本報告はスパッタ法とMOCVD法を用いて β -FeSi₂エピタキシャル薄膜の微細構造を制御し、電気伝導特性が向上することを紹介した。今後光学特性の制御を実現させることで、光-電子変換材料としての実用化が期待される。

文献

- 1) 牧田雄之助, 田上尚男, 材料科学, 37, 1 (2000).
- 2) 山本玲子, まてりあ, 43, 639 (2004).
- 3) 前田佳均, 寺井慶和, まてりあ, 44, 471 (2005).
- 4) Y. Maeda, ed., Thin Solid Films, 461, 1-226 (2004).
- 5) K. Akiyama, T. Kimura, S. Nishiyama, T. Hattori, N. Ohashi and H. Funakubo, Materials Research Society Symposium Proceedings, 796, V2.10.1 (2004).
- 6) K. Akiyama, S. Ohya and H. Funakubo, Thin Solid Films, 461, 40 (2004).
- 7) K. Akiyama, S. Ohya, S. Konuma, K. Numata and H. Funakubo, J. Cryst. Growth, 237, 1951 (2002).

図1 β -FeSi₂薄膜のSEM像

(b), (c), (d) : RFマグネトロン・スパッタ法にて作製した β -FeSi₂初期核
 {(b)750°Cで5nm堆積, (c)750°Cで20nm堆積, (d)680°Cで100nm堆積}.

(a'), (b'), (c'), (d') : それぞれの初期核にMOCVD法で250nm成長させた後の β -FeSi₂薄膜。
 {(a')は4H-SiC基板に直接成長した β -FeSi₂薄膜}

ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(3)

化学技術部 新エネルギーチーム 国松昌幸

固体高分子形燃料電池において、空気極の酸素が電解質膜を透過して燃料極に達し、過酸化水素が生成されて電解質膜を分解するという劣化機構が明らかになっており、電解質膜のガス透過率測定が重要になっている。これまでに代表的な電解質膜であるNafion[®]212膜の水素および酸素の透過率測定を行った。そこで、次に水蒸気の透過量を測定して温度および加湿条件の依存性を調べた。その結果、膜の環境温度の影響はなく、加湿温度すなわち水蒸気圧に依存してNafion[®]212膜の水蒸気透過量が変化することが分かった。

キーワード： 固体高分子形燃料電池，ガス透過度，水蒸気

1 はじめに

家庭用の燃料電池が普及段階に差し掛かり、自動車用・モバイル用の燃料電池についても実用化を目指した開発が進められている。燃料電池の本格普及のためには更なるコストの低減が必要であるが、耐久性の確保も課題として残されている。燃料電池の劣化要因のひとつにH₂およびO₂が電解質膜を透過(クロスリーク)してH₂O₂が生成され、電解質膜を分解することで耐久性が低下する問題がある。

本研究では、これまでに報告したNafion[®]212膜の水素透過量¹⁾、酸素透過量²⁾に続き、燃料電池作動環境のセル温度および加湿温度によって、Nafion[®]212膜の水蒸気透過量がどのように変化するかを調べた。

2 酸素透過量の測定方法

酸素透過量の測定には、図1に示す等圧式のガス透過率測定装置(GTRテック製、GTR-10XFKS)を用いた。膜の環境温度は30℃～90℃、加湿はバブラーの温度を調節することにより10℃～90℃の範囲として測定を行った。Nafion[®]212膜を透過した水蒸気はキャリアとなるN₂とともにガスクロマトグラフへ送られ、水分濃度を測定することによって水蒸気透過量を算出した。

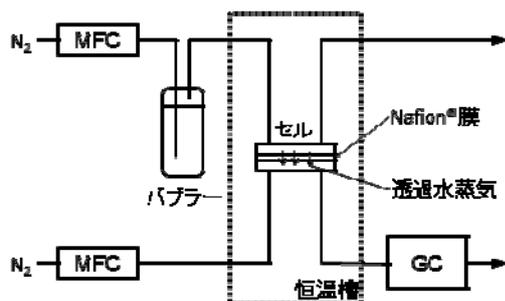


図1 ガス透過率測定装置の模式図

3 測定結果

図2にセル温度および加湿温度を変化させたときのNafion[®]212膜の水蒸気透過量を測定した結果を示す。まず、Nafion[®]212膜の水蒸気透過量は、セル温度には全く影響されず、加湿温度つまり水蒸気分圧のみに依存している。このことから、水素透過¹⁾および酸素透過²⁾が溶解拡散による気体透過現象であったことに対し、水蒸気透過は毛管流れに類する気体透過現象であると考えられる。また、Nafion[®]212膜の水蒸気透過量は、加湿温度の上昇にもなって増加し、水素透過量の約50倍、酸素透過量の約100倍と極めて大きい値を示すことが分かった。この極めて高い水蒸気透過量により、Nafion[®]膜が高いイオン伝導率を示すことにつながっていると考えられ、今後イオン伝導率との相関を調べる必要性が認められる。

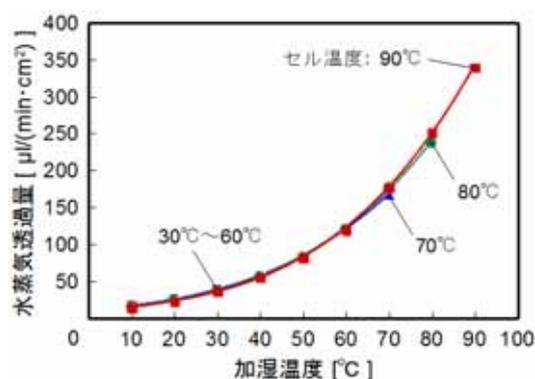


図2 Nafion[®]212膜の水蒸気透過量

文献

- 1) 国松昌幸；神奈川県産業技術センター研究報告，14，36 (2008)
- 2) 国松昌幸；神奈川県産業技術センター研究報告，15，64 (2009)

RoHS指令に関する有害元素分析の事例紹介

(めっき製品の六価クロム分析)

化学技術部 化学評価チーム 坂尾昇治

RoHS指令で規制された六価クロムの評価について、金属製品(めっき製品)を対象とした分析法を紹介した。試料は、3cm×5cmの板を用いた。RoHS指令の閾値1,000ppmは、均質材料の考え方によって大きく異なり、めっきと素材全体を均質材料ととらえた場合、六価のクロメート皮膜の製品でも、閾値以下と評価されることがある。このため、製品の評価は、表面積あたりの溶出量で行うことが望ましいと判断される。

キーワード RoHS, クロム, 六価クロム

1 はじめに

RoHS指令により、電気電子機器に使用される部品に含まれる六価クロム分析へ要望が高まってきた。当センターでも、六価クロムの定量分析を行っており、問い合わせも多い。はじめは、六価クロムの含有量の定量分析が多かったが、最近では、クロメート皮膜が三価か、六価かの確認を求められるケースも増えてきた。

また、RoHS指令の六価クロムの閾値は1,000ppmであるが、めっき製品の六価クロム分析法^{1)~3)}では、表面積あたりの溶出量で評価されているため、濃度と表面積あたりの溶出量の関係や、実際に試料を分析する上での問題点についても紹介する。

2 分析法

2.1 六価クロムの定量分析法

めっき製品を対象とした六価クロムの定量分析法は、JIS等国内外の規格で定められている。表1に、めっき製品の六価クロム分析法の代表的なものを示した。

表1 めっき製品の六価クロム分析法

分析法(規格)	溶出液	溶出液量(mL)	表面積(cm ²)	溶出温度(°C)	溶出時間(min)
JIS H8625	水	50	100	100	5
EN15205	水	50	50	100	10
IEC62321	水	50	50	100	10

各法とも、溶出液に試料を浸漬し、溶出した六価クロムをジフェニルカルバジドで発色させ、吸光度計あるいは分光光度計で吸光度(ABS)を測定し、単位面積あたりの六価クロム溶出量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求めている。

最近では、特に指定がない場合RoHS指令に関する六価クロム分析はIEC62321を用いることが多い。

3 分析事例

3.1 めっき皮膜の違いによる溶出量

金属板(3.0cm×5.0cm t:0.2cm, 重量約11g)に亜鉛メッキをしたのち、クロメート処理を行った。クロメート処理は3種類(有色クロメート(六価)、黒色クロメート(六価)、三価クロメート(三価))について、JISH8625とIEC62321に準じた溶出試験を行った。図1に試料写真を示した。

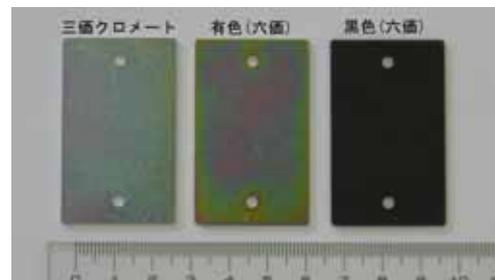


図1 試料写真(左から、三価クロメート、有色クロメート、黒色クロメート)

試料の加温は、ブロックヒーター(アルミ製)を設置したホットプレートで行った。100mlのトルビーカーに、イオン交換蒸留水50mlと沸ぶつを防ぐため沸騰石をいれ加温した。試料は、溶出液が沸騰したのち、ビーカーに直接触れないようテフロンでコーティングした針金で水中に浮かせた形で投入し、再沸騰から一定時間後に取り出した。溶出液を放冷後、50mlのメスフラスコにいれ、ジフェニルカルバジド溶液を加え10分間たってから、吸光度を測定した。(表2)

表2 表面処理の違いによる六価クロム溶出量

試料		溶出量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
		試験法	
		JIS H8626	IEC62322
三価クロメート	(三価)	0.01 未満	0.01 未満
有色クロメート	(六価)	3.5	6.8
黒クロメート	(六価)	2.7	5.2

有色（六価）、黒色（六価）の六価クロムのクロメート皮膜の場合、溶出量は多く、溶出時間が増えると溶出量も増えた。

三価クロメート、黒色（三価）の三価クロムのクロメート皮膜の場合、溶出量は少なく、溶出時間が増えると溶出量もわずかな増加が認められた。また、三価クロムのクロメート皮膜でもわずかながら六価クロムの溶出が認められる。これは防錆効果を得るために添加されたコバルトが三価クロムと反応するためだと考えられる。⁴⁾

3. 2 六価クロム分析の問題点

3.2.1 溶出条件

六価クロムの溶出量を測定する上で問題となるものは溶出条件（溶出温度、溶出時間）である。

溶出温度は沸騰となっているが、これは気圧により温度が変わる。図2に示したように、溶出温度によって、溶出量が変わるため、沸騰時の温度が異なると、溶出量が異なる可能性がある。

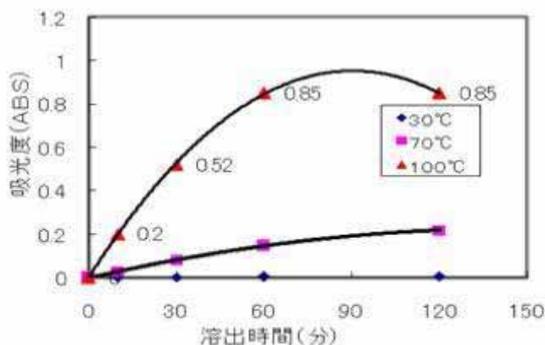


図2 溶出条件による六価クロムの溶出量

また、溶出時間は、沸騰してから、5分あるいは10分とされている。JIS H8625は、純水に試料を投入後、加熱し沸騰してから5分後試料を取り出し、試験溶液としている。六価クロムは、沸騰後に溶出を始めるわけではなく、加熱中も溶出している。このため、沸騰までの加熱時間が溶出量に影響する。この加熱時間は、試料の大きさ、比熱（材質）、熱源の能力によって異なるため、再現性に影響する。EN15205、IEC62321は沸騰後、試料を投入し、再沸騰から10分後に試料を取り出すとなっている。この場合も再沸騰までの時間が一定でないと再現性に影響が有るが、JIS H8625より影響は少ないと考えられる。

3.2.2 分析結果の単位（RoHS指令の閾値との関係）

RoHS指令で定められた六価クロムの閾値は1,000ppmであるが、溶出試験法^{1)~3)}で求められる結果は、単位面積当たりの溶出量である。試料全体を一つの均質物質と考えた場合、単位面積当たりの溶出量×試料の表面積/試料重量が、試料に含有する六価クロム量となる。しかし、これは試料の比重、形状によって大きく異なる。たとえば、図1に示した有色クロメート（六価）の場合、六価クロムの含有量は、

単位面積あたりの溶出量(μg/cm²)×表面積(cm²)/重量(g)となり、値を代入すると

$$31(\text{ppm}) = 6.8 (\mu\text{g}/\text{cm}^2) \times 50(\text{cm}^2) / 11(\text{g})$$

となり、閾値以下となる。このため、試料重量が、大きいと六価クロメート皮膜でも閾値以下となる。

均質材料をクロメート皮膜とし、皮膜重量を0.1(g)と仮定し先ほどの式に代入すると、六価クロムの含有量は
 $3,400(\text{ppm}) = 6.8 (\mu\text{g}/\text{cm}^2) \times 50(\text{cm}^2) / 0.1(\text{g})$ となり、閾値を超える。

4 まとめ

めっき製品のJIS、IECによる試験は、六価クロメート皮膜、三価クロメート皮膜の判別には、有効であった。溶出試験の結果を、製品全体を均質物質として、濃度(ppm)を求めると、六価クロメート皮膜の製品でも、RoHS指令の閾値(1000ppm)以下になる場合があり、閾値を評価する場合は、なにを均質物質とするかを確認しておくことが必要である。また、クロメート皮膜あるいはクロメート皮膜と亜鉛メッキを均質物質とした場合は、三価クロメート皮膜でも閾値を超える場合もある。RoHS指令の閾値は、均質材料の決め方によって大きく異なるため、分析値あるいは閾値以下であると書かれていても分析方法や、均質材料をどのようにしたかを確認しておくことが重要である。

一方、単位面積当たりの溶出量で評価する場合は、六価クロメート皮膜、三価クロメート皮膜の判断は、容易に行える。単位面積あたりの溶出量から濃度(ppm)への換算は可能だが、均質材料の問題は残る。

六価クロメート皮膜、三価クロメート皮膜の判断だけであれば、単位面積当たりの溶出量を確認したほうがよい。また試験方法は表1のどの方法でも大きな違いはないが、国際的に決められた規格であるIEC62321が推奨される。

文献

- 1) JIS H8625 電気亜鉛メッキ及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜(2003)
- 2) EN15205 Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers -Qualitative analysis, (2006)
- 3) IEC62321 Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), (2008)
- 4) 伊藤, 第34回信頼性・保全性シンポジウム発表報文集, P.95-100 (2004)

抄 録

Friction Properties of Various DLC Coatings under Organic Acid Lubrication

膜種の異なる DLC の有機酸潤滑下における摩擦特性

機械・材料技術部 材料物性チーム 吉田 健太郎
加納 眞

掲載誌：トライボロジスト, Vol.57, No.6 (2012)

潤滑下 DLC 膜の摩擦特性評価において、潤滑剤のオレイン酸が膜種の異なる DLC の摩擦特性にどのような影響を及ぼすのかを調べた。DLC は、水素含有 DLC (a-C:H)、アーク法で成膜した水素フリー DLC (ta-C(M))、フィルタードアーク法で成膜した水素フリー DLC (ta-C(T))、計 3 種類を選定した。その結果、摩擦係数はどの DLC においても摩擦初期の 0.1 程度から 0.05 以下に低減した。a-C:H と ta-C(M) が 0.05 を示したのに対し、ta-C(T) では約 0.01 を示した。摩擦試験の前後で、合成表面粗さが増加するにも関わらず摩擦係数は大幅に低減もしくは低い値を維持することがわかった。ta-C(T) ビンしゅう動面の FT-IR 分析より、わずかに C-H 結合由来の振動ピークが観察されたことから、オレイン酸に由来する物質のピン表面への吸着の可能性が示唆された。

Kinetics study for photodegradation of methylene blue dye by titanium dioxide powder prepared by selective leaching method

選択溶解法で調製した酸化チタン粉末によるメチレンブルー色素の光分解についての速度論的研究

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 清
岡田

掲載誌：Journal of Physics and Chemistry of Solids,

光触媒反応の素反応式を用いて、酸化チタン粉末によるメチレンブルー分解反応について速度論的に解析した。高結晶性のアナターゼ粉末を得るために、CaHPO₄ の析出・熱処理・酸処理の 3 工程を経て粉末を調製した。得られた粉末は、ルチル相への相転移をほとんど起こすことなく(アナターゼ相率 0.86-0.91)、広い範囲の比表面積(5-23 m²/g)と Ti³⁺欠陥濃度(90-480×10¹² spin/g)を示した。

分解速度が紫外光照射強度に比例する分解反応律速領域について、メチレンブルー吸着量が比表面積に比例した結果を基に、メチレンブルー分解速度を比表面積と Ti³⁺濃度の関係式で表した。導出した式は実験値と良く一致し、この式を用いて光触媒活性に対する比表面積と Ti³⁺濃度の影響の度合いを明らかにした。

Relationship between Photocatalytic Activity and Ti³⁺ Defects in Acid-Leached Titanium Dioxide / Hydroxyapatite Composite酸処理した二酸化チタン/ハイドロキシアパタイト複合体における光触媒活性と Ti³⁺欠陥の関係

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 清
岡田

掲載誌：IOP Conference series: Materials Science and Engineering, Vol.18, 032017 (2011)

電子スピン共鳴法を用いて、光触媒活性と Ti³⁺欠陥の関係を調査した。ハイドロキシアパタイトの析出、熱処理、酸処理の 3 工程を経て調製した酸化チタン試料の Ti³⁺濃度は、熱処理温度が高いほど低くなる傾向がみられた。例えば、700℃の熱処理条件で得られた試料は、原料粉末に比べ約半分の Ti³⁺濃度を示し、さらに X 線回折パターンによるとアナターゼ相からルチル相への相転移がみられなかった。光触媒活性の大きさはメチレンブルー退色試験における濃度変化から見積もった。熱処理に伴う相転移と比表面積低下をほとんど起こすことなく、Ti³⁺濃度を低減さ

せた酸化チタン粉末が、高い光触媒活性を示した。

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
電子技術部 電子材料チーム 金子 智
化学技術部 新エネルギーチーム 国松 昌幸
企画部 企画調整室 平林 康男
慶應義塾大学 理工学部 応用化学科 鈴木 孝治

Thermal Stability of Back Side Metallization Multilayer for Power Device Application

掲載誌：International Journal of Electrochemistry,
DOI:10.463281 (2011)

パワーデバイスに向けた金属積層膜の耐熱性評価

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
田口 勇
三橋 雅彦
篠原 俊朗
機械材料技術部 解析評価チーム 曾我 雅康
田中貴金属工業株式会社 小柏 俊典
西森 尚
秋山 伸之

電気化学検出器用の電極を高感度化する取り組みとして極薄白金層をガラス繊維状カーボン (GC) 電極上にパルスレーザー堆積法 (PLD) を利用して形成した。電極構造を詳細に調査し、過酸化水素の検出に利用した。その結果、製膜時間が長くなるにつれて連続膜になっていく過程が観察され、製膜時間 90 秒では不連続な状態であった。硫酸中でのサイクリックボルタモグラム (CV) は、製膜時間が上昇するにつれて水素吸脱着波が増加することが確認された。1mM の過酸化水素を含有した溶液の CV から、製膜時間 90 秒で酸化電流値が最大となった。その値は、バルク電極よりも大きいため、白金量が少なくとも高感度な計測が可能になることを示唆している。

掲載誌：Microelectronics Reliability, 52, 199-205
(2012)

パワーデバイス裏面側で想定される金属多層膜の高温耐久性について検討を行った。今後パワーデバイスの主流となる SiC の動作温度を想定し、評価温度を 300°C に設定し、融点が比較的高い Ti, Ru, Pt, Ta, W に対する評価を行った。また、耐熱性接合材料としてサブミクロン金粒子を含有したペーストを開発し、高温放置後の接合特性について評価した。膜の耐熱性評価結果から Ti/Au 以外は各元素構成は変化しないが、Ti/Ru/Au, W/Au, Ta/Au においては表面形態が若干変化した。一方、Ti/Pt/Au では表面形態に変化が見られず、耐熱性があることが示された。この膜構成に対して金ペーストを接合材として利用したところ、300°C にて 1000 時間放置した後も 40MPa の接合強度を得ることができた。

Effect of post annealing on MgO thin film prepared on silicon(001) substrate in high oxygen pressure and high substrate temperature by pulsed laser deposition

パルスレーザー堆積法を用いたシリコン基板上 MgO の熱処理の影響

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
安井 学
小沢 武
化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔
電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
機械・材料技術部 解析評価チーム 曾我 雅康
本泉 佑
東京工業大学総合理工 吉本 護

Electrochemical Response of Platinum Ultrathin Layer Formed by Pulsed Laser Deposition

掲載誌：IOP Materials Science and Engineering 18
022018-1-4 (2011)

パルスレーザー堆積法を用いて形成した極薄白金層の電気化学特性

酸化マグネシウム (MgO) 薄膜をシリコン基板上にレーザー蒸着法により堆積した。シリコン基板上を原子間力顕微鏡

により観察したところ、MgO は様々な方向にサイコロ状に成長していた。成長した MgO の結晶方向を揃えるため、製膜後の熱処理を行った。X 線回折を用いて熱処理前後の結晶評価を行ったところ、熱処理後では結晶の向きが揃ったエピタキシャル成長をしていることがわかった。

Epitaxial Indium Tin Oxide film Deposited on Sapphire Substrate by Solid-Source ECR Plasma

固体ソース ECR 法によるサファイア基板上への ITO 薄膜の作製

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
化学技術部 新エネルギーチーム	秋山 賢輔
名城大工学部	岩屋 素顕
MES アフティ	鳥居 博典
	天沢 敬生
東京工業大学総合理工	吉本 護

掲載誌：Jpn. J. Appl. Phys. 51 01AC02 (4 pages)
(2012)

ECR プラズマによるスズドープ(錫添加)酸化インジウム(ITO)薄膜をサファイア基板上に製膜した。製膜条件の最適化により、サファイア基板上に結晶性の揃ったエピタキシャル膜の成長が可能になった。しかし、サファイア基板の6回対称性を反映せず、ITO 薄膜は12回対称性を示した。そこで、実際のLEDなどへの応用も考え、サファイア基板上に窒化ガリウム(GaN)の緩衝膜を作製し、GaN 薄膜上へのITO製膜を試みたところ、サファイア基板を反映した6回対称性を示す成長を確認できた。

Crystal Structure of Oxide Films Examined by X-ray Diffraction

X 線回折による酸化物薄膜の結晶構造評価

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
---------------	------

掲載誌：Oxide Thin Film Technology - Growth and

Applications (89 - 123) (2011)

X 線回折を用いた酸化物薄膜の評価についての解説である。θ-2θ法、ロックンガートンといった一般的な測定を始めとして、逆格子マッピングや極点図、反射率測定による評価例を数多く紹介した。反射率測定については非結晶であるダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)の密度測定や金属電極の不具合の評価なども紹介した。また、逆格子マッピングの応用例として、超構造を輪切りに測定することで3次元計測を行った。

ONE PHOTO:

Structural color on nanostructure fabricated by high speed scanning CW laser

一枚の写真：レーザーによる高速表面ナノ加工を利用した「かたちによる着色」

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
東京工業大学総合理工	吉本 護

掲載誌：O plus E 2011年7月号

二つのレーザー光を、ターゲット材料上に高速でスキャンすることにより作製されたナノ構造の報告である。可視光である緑色レーザーと近赤外線レーザーを同時に照射することで、ターゲット材料上に500から800nm程度の周期を持つナノ構造が自己成長することが分かった。そして、周期的なナノ構造からは構造色により、青から赤の発色が確認された。この「かたちによる着色」を主にカラー写真を用いて紹介している。

Periodic nanostructure selforganized by high speed scanning CW lasers

CW レーザーの高速スキャン照射による微細ナノ構造の自己成長

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
東京工業大学総合理工	吉本 護

表面ナノ加工技術として、被加工物に二つのレーザーを高速照射する「CW レーザー高速スキャン法」を紹介した。これはパワーデバイス用アニール装置として開発を進めていた際に、照射条件を制御することでターゲット材料表面にナノ周期構造が自己成長することが分かった。本報告では、レーザーパワー等の照射条件によるナノ構造成長への影響を報告した。また、有限要素法を用いて、レーザー照射によるターゲット材料の温度分布についても考察した。

掲載誌： Material Research Society. Symposium Proceedings, Vol. 1396, pp.85-90 (2012)

明瞭なフォトルミネッセンス(PL)・スペクトルが Au コートした Si 基板上に合成した β -FeSi₂ 半導体結晶から観察され、この結晶が Cu コートした Si 基板上のそれと同レベルの高い結晶品質を有することが明らかとなった。さらに PL スペクトルの温度依存性より Au コート Si 基板上 β -FeSi₂ 半導体結晶中の非輻射再結合中心密度が Cu コート Si 基板上 β -FeSi₂ 中のそれよりも低減されていることが明らかとなった。走査型透過電子顕微鏡 (STEM-EDX) 評価より、Cu は β -FeSi₂ 結晶中およびヘテロ界面で検出されたのに対し、Au は β -FeSi₂ 結晶中で検出されず、このことが低い非輻射再結合中心密度を反映すると考える。

Metal-organic chemical vapor deposition of β -FeSi₂ seed crystals formed on Si substrates

Si 基板上 β -FeSi₂ 種結晶からの有機金属気相成長

化学技術部	新エネルギーチーム	秋山 賢 輔
筑波大学大学院		鈴野 光 史
		阿久津 慶一
		川上 秀 明
		末 益 崇

Photoluminescence properties of β -FeSi₂ on Cu- or Au-coated Si

Cu 及び Au コートされた Si 上 β -FeSi₂ のフォトルミネッセンス特性

掲載誌： Thin Solid Films, 519, pp.8473-8476 (2011)

分子ビームエピタキシー(MBE)法で Si 基板上に作製した β -FeSi₂ 結晶を核として化学気相成長法にて β -FeSi₂ 薄膜を作製し、その結晶性、表面モフォロジー、光応答特性を評価した。 β -FeSi₂ 薄膜の表面は原子レベルで平坦であり、原子ステップ、及びテラスが観察された。また作製膜はおよそ 200nm の結晶ドメインで構成されていることが明らかとなった。200K 以下の温度において $>0.95\text{eV}$ の赤外領域から光応答が確認され、その外部量子効率 は 100K において最大となり、印加電圧 2.0V で 25%であった。

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
企画部	企画調整室	平林 康 男
九州大学大学院		横溝 和 哉
		板倉 賢

掲載誌： ICNOP Proceedings, Vol.74, pp.90-92 (2011)

β -FeSi₂ 半導体からの 1.55 μm 帯域のフォトルミネッセンス(PL)発光は、この材料がシリコン上へのオプトエレクトロニクスデバイス化に適用との期待を集め、これまで数多く報告されてきた。さらにその高い光吸収係数は、この半導体材料が光電変換材料として有望であることを示唆する。我々は Cu 及び Au コートされた Si 上に合成された β -FeSi₂ 半導体において、非輻射再結合中心密度が低減され、明瞭な PL スペクトルが観察されたことを報告する。この作製方法は高結晶品質を有する結晶合成に有効である。

1.54 μm luminescence of β -FeSi₂ grown on Au-coated Si substrates

Au コート Si 基板上 β -FeSi₂ からの 1.54 μm ルミネッセンス

化学技術部	新エネルギーチーム	秋山 賢 輔
東京工業大学大学院		舟 窪 浩

Photoluminescence properties of β -FeSi₂ grains on Si with coating Au layer

Au コート Si 基板上 β -FeSi₂ 結晶粒のフォトルミネッセンス特性

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
企画部 企画調整室 平林 康 男
九州大学大学院 横溝 和 哉
板倉 賢

掲載誌 : IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.18, pp.082015 1-4 (2011)

金を 90nm コートした Si(001)基板上への β -FeSi₂ 半導体の結晶成長,及びそのフォトルミネッセンス(PL)特性を評価した.X 線回折評価,及び走査電子顕微鏡観察から数 μ m から数十 μ m の粗大な島状の β -FeSi₂ 結晶粒が Si 表面上への形成が確認された.更に Si 基板側からの励起レーザーの照射によって β -FeSi₂ 粒の明瞭な PL スペクトルが観察された.その PL スペクトルの温度消光特性から,非輻射再結合中心への活性化エネルギーは大きく,ポスト・アニーリング処理をせずに高結晶品質な β -FeSi₂ が合成されていることが明らかとなった.

Antireflection coatings with FeSi₂ layer: Application to spectrally selective infrared emitter

FeSi₂ 層による反射防止膜 : 波長選択赤外線エミッターへの応用

京都大学大学院 兼子 泰 幸
京都大学大学院 鈴木 基 史
春次 良 彦
中 嶋 薫
木村 健 二
化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢 輔
京都大学大学院 牧野 俊 郎
若林 英 信

掲載誌 : Physics Procedia, Vol.11, pp.71-74 (2011)

FeSi₂ 薄膜をコートしたステンレス鋼(SUS304)基板の使用により,光熱起電に用いる高効率な波長選択型赤外線エミッターの開発に至った.波長選択型赤外線エミッターへの応用のため,高い屈折率(~5)を有する誘電体層の反射防止コーティングを提案し,実際にステンレス鋼のような金属にコートすることで赤外領域において有効であることを確認した.この反射防止コーティング層は,研磨した SUS304 基板上に FeSi₂ 薄膜をスパッタ法で堆積して作製し,その反射率は赤外領域で 10%以下であることが確認され,700K の大気中でも安定であった.このように,FeSi₂ 反射防止コーティング層を備えた金属が,光熱起電システムでの赤外線エミッターに有用であることが確認された.

Application of Frequency Sweep Eddy Current Method to Hardness Evaluation of Heat Treated Electroless Nickel Alloy Deposits

周波数掃引渦電流法による熱処理した無電解ニッケル合金メッキ層の硬さの評価

技術支援推進部 交流相談支援室 小島 隆
機械・材料技術部 機械構造チーム 佐野 明 彦
株式会社不二製作所 石橋 正 三

掲載誌 : 非破壊検査, Vol.60, No.9, pp.546-547 (2011)

無電解ニッケル合金メッキ (Ni-P) の熱処理による硬さの上昇は Ni₃P の析出によるものであり,これは同時に抵抗率を大きく減少させる.本研究では,この抵抗率変化を著者らが先に提案した新規渦電流法により検出し,それによって熱処理後の硬さを非破壊評価する方法を検討した.鋼板を無電解 Ni-P メッキ (P 濃度 : 10%) したものを試料とした.その熱処理の前後でメッキ表面にプローブコイルを置いてインピーダンスの周波数特性を測定し,その結果から $f\Delta\theta$ 線図 (周波数 vs.位相角変化) の極値 $\Delta\theta$ を求めた.実験の結果,極値 $\Delta\theta$ を指標に,所定の熱処理で最高硬さに到達したことの判別が可能であることが分かった.しかし,熱処理で中間的な硬さとなった試料について,その硬さを定量評価することはできなかった.メッキの抵抗率の変化に比べると小さいがその透磁率,基材 (鋼板) の抵抗率と透磁率も同時に変化する.解析結果と照らして,その一因はこれらの影響と考えられることを考察した.