

CODEN: KGSKF7 研究報告 No. 19/2013

### 論文

DLC 膜しゅう動面に形成されるトライボ反応膜の表面分析 窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性 混合焼成による高日射反射率額料の暗色化 シリコン基板上のアルミニウム薄膜における反射光を用いた到達温度の測定 サファイア基板上にエピタキシャル成長した導電性透明膜の作製 Ni-W 電鋳金型を用いた硼珪酸ガラスへの熱インプリント技術に関する研究 鉄シリサイド薄膜における格子定数の温度依存性 生分解性吸水性高分子による繊維材料の加工 魚粉・カニ殻粉の発熱発火危険性について

# 報告

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の表面形態 微粒子ピーニングと加工熱処理を組み合わせたアルミニウム合金の表面改質 ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸素透過度測定におけるセル温度の制御 チタン合金に対する低環境負荷切削加工の検討 アナターゼの相転移に対するアロフェン添加の抑制効果 シリコン加工屑再利用における表面酸素の影響 4 点曲げ疲労試験方法における試験片形状の影響 EPMA を用いた印刷用紙の分析 3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究 デジタルフィルタによる時間-周波数分析を用いた過渡振動解析技術 巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響 実装用電極における Ti/W/Ag 積層膜に関する研究 シミュレーションによる電磁波シールド効果の有効性評価 多変量解析による最適化コイルを用いた昇圧コンバータの開発 コイルの最適化による絶縁型降圧コンバータの開発 PWM 制御による擬似正弦波出力型インバータの開発 ドメイン特化言語関連ツールの動向について シーケンス制御システムのペトリネットによる構造解析に関する研究 化成処理によるマグネシウム合金の耐食性向上に関する検討 PET ボトルの引張試験 鋳鉄品における硫黄の定量分析 処理条件の異なるオカラ亜臨界水処理物の機能性評価 既製服へのデザイン付与に関する研究 炭素固体酸触媒の調製とセルロース加水分解活性の評価 共焦点顕微鏡を用いた黒鉛複合電極の in-situ 観察

### 資料

シリコン系薄膜作製の研究 銅電解重量法の応用

#### 抄録集

神奈川県産業技術センター

# 研究報告 No.19/2013

目 次

# 論 文

DLC 膜しゅう動面に形成されるトライボ反応膜の表面分析 ······	·····	〒田健太郎,	加納 眞	$\cdots 1$
窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性 ・・・・・・・・・ 高木眞一,	中村紀夫,	佐野明彦,	殿塚易行	
混合焼成による高日射反射率顔料の暗色化 ・・・・・・・・・・・・	良知 健,	藤井 寿,	奥田徹也	10
シリコン基板上のアルミニウム薄膜における反射光を用いた到達温度の	の測定			
三橋雅彦,	田口 勇,	小田代健,	神崎礼子	$\cdots 13$
サファイア基板上にエピタキシャル成長した導電性透明膜の作製~ECF	{プラズマス	パッタ法を	用いて~	
••••••• 金子 智,安井 学,鳥居博典,天沢敬生,	曽我雅康,	松田晃史,	吉本 護	18
Ni-W 電鋳金型を用いた硼珪酸ガラスへの熱インプリント技術に関する	5研究			
	安井 学,	金子 智,	小沢 武	·····20
鉄シリサイド薄膜における格子定数の温度依存性 ・・・・・	•••••	• • • • • • • • • •	秋山賢輔	·····25
生分解性吸水性高分子による繊維材料の加工 ・・・・・・ 村上小枝子,	青木信義,	齋藤忠臣,	玉置晴美	·····29
魚粉・カニ殻粉の発熱発火危険性について ・・・・・・・・・・・・	•••••	清水芳忠,	内田剛史	·····33

# 報告

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の表面形態		
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	鈴木哲也	
微粒子ピーニングと加工熱処理を組み合わせたアルミニウム合金の表面改質		
	高木眞一	•••••38
ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸素透過度測定におけるセル温度の制御		
•••••••······················· 畔栁智栄子,渡邊敏行,平子智章,	鈴木哲也	·····41
チタン合金に対する低環境負荷切削加工の検討 ・・・・・・・・・・ 横田知宏,吉田健太郎,	横内正洋	·····43
アナターゼの相転移に対するアロフェン添加の抑制効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・	小野洋介	45
シリコン加工屑再利用における表面酸素の影響		
<ul> <li>•• 良知 健,藤井 寿,小野春彦,佐藤邦孝,楠木宏毅,小椋厚志,米原崇宏,</li> </ul>	柳 基典	46
4 点曲げ疲労試験方法における試験片形状の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 殿塚易行,	斉藤光弘	
EPMA を用いた印刷用紙の分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 本泉 佑,平井清人,	曽我雅康	
3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究		
•••••••• 阿部顕一, 伊東圭昌, 百瀬 晶, 小島真路, 藤谷明倫, 大澤 寿,	渡邊敏行	
吉田健太郎、斉藤光弘、堀内崇弘、	守谷貴絵	
デジタルフィルタによる時間-周波数分析を用いた渦渡振動解析技術		
	今津 卓	
券線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響 ······	馬場康壽	
実装用電極における Ti/W/Ag 積層膜に関する研究		
·····································	篠原俊朗	
シミュレーションによる電磁波シールド効果の有効性評価		00
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	日高直美	62
多変量解析による最適化コイルを用いた昇圧コンバータの開発 ·····	三岩幸夫	
コイルの最適化に上ス絶縁刑降圧コンバータの開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	二出主八二出主人	
<b>PWM</b> 制御に上る擬似正弦波出力型インバータの開発 ····································	二七十八二十二十八二十八二十八二十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八十八	
ドメイン特化言語関連ツールの動向について	一·1 平八 水矢 享	
シーケンス制御システムのペトリネットに上ろ構造解析に関する研究		11
	<b>宮澤</b> []綱	
デローWW, 民宅住り, ホスー子, 化成処理に上スマグネシウム合金の耐食性向上に関する絵封 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	太泉 佐	15 76
<b>PFT</b> ボトルの引進試驗	空临去—	
1日14、176~2月底的版 初田46切,氏田建省,住	- 田 〒 13	10

鋳鉄品における硫黄の定量分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	·····79
処理条件の異なるオカラ亜臨界水処理物の機能性評価	
••••••••••••••••••••••••••••••••• 瀨戸山央,廣川隆彦,青木信義,荒木真由美	·····81
既製服へのデザイン付与に関する研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 加藤三貴,渡辺大晃	•••••84
炭素固体酸触媒の調製とセルロース加水分解活性の評価	
••••••••••••••••••••••••••••••••• 松本佳久,高橋 亮,高見和清,廣川隆彦	
共焦点顕微鏡を用いた黒鉛複合電極の in-situ 観察	
••••••• 青木陽介,米澤 良,西村良浩,平川琢己,森下誠治,前川裕之,山岡久紘	

# 資 料

シリコン系薄膜作製の	研究	••••••	湯淺宏康	制 小沢	武	
銅電解重量法の応用	••••		•••••	城田はま	ミな	·····92

抄録集		···94
-----	--	-------

#### REPORTS OF KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER No.19 2013

# CONTENTS

# **Research Reports**

Surface Analyses of Tribo-film on Wear Track of DLC Coating	
Kentaro YOSHIDA and Makoto KANO	•••• 1
Fatigue Strength Property of Nitrided JIS-SCM435 Steel	
····· Shinichi TAKAGI, Norio NAKAMURA, Akihiko SANO and Yasuyuki TONOZUKA ···	•••• 6
Reflectivity Modification of Dark-Colored High Reflective Pigment by Mixing Several Materials	
Takeshi RACHI, Hisashi FUJII and Tetsuya OKUDA	10
Maximum Temperature Measurement by Reflected Light from Aluminum Thin Films on Silicon Substrates	
······ Masahiko MITSUHASHI, Isamu TAGUCHI, Ken ODASHIRO and Reiko KANZAKI	13
Epitaxial Growth of Transparent Conductive Film Grown on Sapphire Substrate	
···· Satoru KANEKO, Manabu YASUI, Hironori TORII, Takao AMAZAWA, Masayasu SOGA,	
Akifumi MATSUDA and Mamoru YOSHIMOTO	18
The Study of Thermal Imprint Technology for Borosilicate Glass with Ni-W Electroformed Mold	
Manabu YASUI, Satoru KANEKO and Takeshi OZAWA	$\cdots 20$
Temperature Dependence of Lattice Parameter of the Epitaxial Iron Disilicide Films on Si Substrates	
Kensuke AKIYAMA	25
Modification of Textile Materials by Using Biodegradable Hydrogels	
····· Saeko MURAKAMI, Nobuyoshi AOKI, Tadaomi SAITO and Harumi TAMAKI	29
Thermal Analysis for Heat Accumulation of Fish Meal and Crab Shell Powder	
Yoshitada SHIMIZU and Takashi UCHIDA	33

# Notes

Surface Morphology of Amorphous Carbon Films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma CVD Method
Toshiyuki WATANABE, Chieko KUROYANAGI, Tomoaki HIRAKO and Tetsuya SUZUKI
Surface Treatment of Aluminum Alloy through Thermo-mechanical Treatment combined with Fine Particle Bombardment
Norio NAKAMURA and Shinichi TAKAGI ·····3
Control of the Cell Temperature in Oxygen Transmission Rate Measurement of Polyethylene Terephthalate Films
···· Chieko KUROYANAGI, Toshiyuki WATANABE, Tomoaki HIRAKO and Tetsuya SUZUKI ·····4
Study on Environmentally Friendly Machining for Titanium Alloy
••••••• Tomohiro YOKOTA, Kentaro YOSHIDA and Masahiro YOKOUCHI
Inhibition Effect of Allophane Addition on Phase Transition of Anatase
····· Yosuke ONO ·····4
Influence of Surface Oxide in Silicon Sludge on the Properties of Recrystallized Silicon
••••••• Takeshi RACHI, Hisashi FUJII, Haruhiko ONO, Kuniyuki SATO, Hiroki KUSUNOKI,
Atsushi OGURA, Takahiro YONEHARA and Motonori YANAGI ·····4
Influence of Test Piece Shape on the Fatigue Strength Test using Four Point Bending Test
······ Yasuyuki TONOZUKA and Mitsuhiro SAITO ·····4
Analyses of the Print Sheet by EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
Study on Manufacturing Support Technology using 3D Printer
Kenichi ABE, Yoshiaki ITOH, Akira MOMOSE, Masamichi KOJIMA, Akinori FUJIYA, Hisashi OSAWA,
Toshiyuki WATANABE, Kentaro YOSHIDA, Mitsuhiro SAITO, Takahiro HORIUCHI and Takae MORIYA •••••5

Modeling Technology of Transient Vibration with Time-Frequency Analysis based on Digital Filter Processing	
····· Yoshiaki ITOH, Toru YAMAZAKI and Taku IMAZU	
Influence by Winding Stress to DC Magnetic Ring Properties	
····· Yasuhisa BABA	
Ti/W/Ag Electrodes for Electronic Packaging	
Isamu TAGUCHI, Shinichi YASAKA, Masahiko MITSUHASHI and Toshiro SHINOHARA	60
The Evaluation of Electromagnetic Shield Effect by Simulation	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	62
Development of Step Up Voltage Power Supply Circuit Using the Optimized Inductor by a Multivariate Analysis.	
····· Yukio MITSUIWA	65
Development of Isolated Type Step Down Voltage Power Supply Circuit Using the Optimized Inductor.	
····· Yukio MITSUIWA	67
Development of Pseudo Sine Wave Power Inverter Circuit by PWM Control.	
····· Yukio MITSUIWA	69
On Software Tools Related to Domain Specific Languages	
Toru MIZUYA	71
Research on Structure Analysis for the Petri-net Representing Sequential Control System	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	73
Examination of Corrosion Resistance of Conversion Coatings on Magnesium Alloy	
Ken-ichi KUMAGAI and Yu MOTOIZUMI	76
Tensile Test of Poly (Ethylene Terephthalate) Bottles	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
Quantitative Analysis of Sulfur in Iron Castings	
······ Yukiko KISHIMOTO	79
Evaluation of Functions of Okara Treated by Subcritical Water under Different Conditions	
····· Ou SETOYAMA, Takahiko HIROKAWA, Nobuyoshi AOKI and Mayumi ARAKI	81
Investigation of Ready-made Clothes Addition to Laser Marking	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	••••84
Preparation of Carbon-Based Solid Acid Catalyst and Evaluation of the Catalytic Activity for Hydrolysis of Cellulose	
······ Yoshihisa MATSUMOTO, Kazukiyo TAKAMI, Ryo TAKAHASHI and Takahiko HIROKAWA	86
In-situ Observations of Graphite Composite Electrode with the Confocal Microscope	
···· Yousuke AOKI, Makoto YONEZAWA, Yoshihiro NISHIMURA, Takumi HIRAKAWA,	
Seiji MORISHITA, Hiroyuki MAEKAWA and Hisahiro YAMAOKA	

# **Technical Data**

Abstracts			94
Application of Electrogravimetric Analysis of Copper	•••••••••••••••••	Hamana SHIROTA	•••••92
	Hiroyasu YUASA a	and Takeshi OZAWA	•••••90
Study on Fabrication Process of Silicon Thin Film Device			



# DLC 膜しゅう動面に形成されるトライボ反応膜の表面分析

機械・材料技術部 材料物性チーム 吉 田 健太郎 加 納 眞

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は低摩擦特性を有し,有機酸のような潤滑下では超低摩擦となる.本研究では, プラズマ化学蒸着法(PECVD)にて成膜された水素化非晶質炭素膜(a-C:H)と,T型フィルタードアーク蒸着法にて成膜さ れた水素フリー非晶質炭素膜(ta-C)の2種類のDLC 膜の摩擦特性をオレイン酸重水素化物潤滑下で評価した.その結果, ta-C の摩擦係数が a-C:H に比べて著しく低かった.摩耗痕上のトライボ化学反応膜を飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS),およびX線光電子分光分析法(XPS)で分析したところ,ta-C上に形成されたトライボ反応膜の上層にはオ レイン酸由来のC-OおよびC=O結合が検出された.a-C:Hとta-Cの摩擦特性の違いは,すべり摩擦中に生成するトラ イボ反応膜の違いによるものと示唆された.

キーワード: DLC, 潤滑, 摩擦, オレイン酸, ToF-SIMS, XPS

### 1 はじめに

金属材料しゅう動部の摩擦摩耗低減を目的として、多 種多様な硬質表面コーティング技術が開発されており、そ の一つである Diamond-Like Carbon(DLC)コーティング は、自動車エンジン部品をはじめとする様々な機械部品へ の適用が進んでいる.また潤滑剤との組合せによる、顕著 な低摩擦化事例も報告されている<sup>1,2)</sup>.我々は、水素あり、 水素なしの2種類のDLC(a-C:H および ta-C)を用いて、

これまでに軸受鋼と DLC, または DLC 同士のすべり接 触において,低炭素数のカルボン酸である乳酸や,高炭素 数のカルボン酸であるオレイン酸潤滑下での超低摩擦特性 について報告を行ってきた<sup>3·5)</sup>.この中で, 膜種の異なる DLC と潤滑剤との組合せによって摩擦低減効果が大きく 異なるという実験事実を示してきた.その機構を明らかに するためには, DLC しゅう動面で生ずる潤滑剤とのトラ イボ化学反応に関して, DLC 種の違いによる摩擦低減効 果に対する考察を十分に行う必要がある.

そこで本研究では、オレイン酸潤滑下の DLC 同士のす べり摩擦において、しゅう動面の化学的な表面分析結果に 基づき、DLC の種類によって摩擦低減特性が異なる原因 を明らかにすることを目的として、飛行時間型二次イオン 質量分析法(ToF-SIMS)、および X 線光電子分光分析法 (XPS)の表面分析結果を用いて摩擦低減機構の違いを考察 した.

#### 2 実験方法

すべり摩擦試験は、一方向回転式ピンオンディスク摩 擦試験機を用い、室温(23℃)および大気中の環境下にて行った.摩擦試験方法の模式図を図1に示す.回転するディ スクと、ピン円筒部を接触(線接触)させ、ピンの中心位置 を回転半径 5.0 mm となる位置に固定し、ピン上部から 5 Nの荷重をかけた.すべり速度は 50 mm/s 一定である.実 験条件を表1に示す.

ディスク(直径 33 mm×厚さ 3 mm)および円柱状ピン(直 径 9 mm×長さ 9 mm)の基材として,SUJ2 軸受鋼(焼入れ,



図1 ピンオンディスク式摩擦試験概略図

Supply of lubricant	Wetting before sliding
Volume of lubricant	10 µl
Sliding speed	50 mm/s
Load	5 N
Heltz pressure	67 M Pa
Sliding time	1800 s
Room temperature	23 °C
Relative humidity	62 %RH

表1 すべり摩擦試験の実験条件

60 HRC)を使用した. すべてのピンとディスクにラッピ ングを施し、鏡面状に仕上げた. ピンの軸方向の二乗平均 平方根粗さは Rqpin約 12 nm, ディスクはすべての方向に 均一に Rqdisk 約3 nm である. ピンおよびディスクにコー ティングした各 DLC 種の膜硬さ,密度,膜厚,および表 面粗さ(Rqdisk, Rqpin)を表2に示す. DLCには、Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)法で成 膜した a-C:H(水素含有量約 20 at%), および T-Shaped Filtered Arc Deposition(T-FAD)方式イオンプレーティン グ装置 <sup>6)</sup>にて成膜した, 膜表面におけるドロップレット の存在が極めて少ない ta-C を用いた. 各すべり摩擦試験 の前に,評価するピンおよびディスクを 2-プロパノール にて超音波洗浄を300s行った後、送風乾燥させた. 試験 の組合せは、a-C:H 同士、ta-C 同士とした. 潤滑剤には オレイン酸のカルボキシル(COOH)基の水素を重水素で置 換したオレイン酸重水素化物を用いた. 潤滑剤の性状を表 3 に示す. 潤滑剤はすべての評価において、マイクロピペ ットを用いて 10 µl を試験開始前にしゅう動領域となるデ ィスク表面に滴下した.

摩擦後ディスク表面の潤滑剤の吸着状態を調べるため に、同一条件で摩擦したピンとディスクを 2 組作製し、 各々1 組ずつを ToF-SIMS および XPS を用いて評価した.

ToF-SIMS 分析では、摩擦部および非摩擦部の重水素イ オン (以下 D<sup>+</sup>) およびオレイン酸イオン (以下, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO) の量を測定した.ディスクの分析前処理は, n-ヘキサンにて超音波洗浄を 300 s 行った後、送風乾燥し た.分析に用いた一次イオン源は Bi<sub>3</sub><sup>++</sup>,加速電圧は 25 kV,測定領域は 50  $\mu$ m × 50  $\mu$ m とした. XPS 分析では, DLC 摩擦部表面における炭素および酸素の結合状態を評 価した.光電子取り出し角度を 30°(浅い検出深さ) およ び 80°(深い検出深さ) の角度で測定し、深さ方向の状態 の違いを比較評価した <sup>7)</sup>. XPS 分析に用いた X 線源は Al-Ka (運動エネルギー値: 1486.6 eV),測定領域は 2×0.8 mm<sup>2</sup> である.ディスクの分析前処理は ToF-SIMS 分析と同様に行った.

#### 3 実験結果と考察

#### 3.1 DLC の摩擦係数

a-C:H 同土, ta-C 同土, 計 2 種類の基材組合せで, オ レイン酸重水素化物潤滑下 5 N 荷重の回転動摩擦試験を 1800 s 行った. その摩擦係数経時変化を図 2 に示す. ta-C では試験開始直後 5 s 程度で摩擦係数が 0.006 となり, その後 1800 s その値をほぼ維持した. a-C:H ではすべり 時間が 600 s 程度の段階で摩擦係数が 0.045 付近で安定し た.

#### 3. 2 ToF-SIMS による表面分析

試験後の a-C:H と ta-C のディスクについて, 摩擦部と 非摩擦部の境界面周辺に存在する D+と C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO 成分 を ToF-SIMS を用いて分析を行った. D+および C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO<sup>•</sup>のカウント数を摩擦部・非摩擦部それぞれに ついて 3 カ所測定し, a-C:H と ta-C それぞれについて比 較した. 摩擦部の測定箇所はディスク中心から 5 mm の 距離, 非摩擦部の測定箇所はディスク中心から 14.5 mm

	a-C:H	ta-C	SUJ2 (Uncoated)
Coating method	Plasma CVD	PVD (T-FAD)	-
Coating hardness, GPa	20	61	-
Coating density, g/cm <sup>3</sup>	2.0	3.1	
Coating thickness of disk , ${\boldsymbol{\mu}} m$	1.1	0.3	-
Roughness Rq disk , nm	4.2	3.7	2.6
Coating thickness of pin , $\mu m$	1.1	0.3	-
Roughness $Rq_{\rm nin}$ , nm	14.4	16.1	11.9

表2DLC コーティングとその性状







#### 図2 オレイン酸重水素化物潤滑下における a-C:H と ta-C の摩擦係数経時変化





45 a-C:H ta-C 40 7 8 35 • 30 . 털 25 ق 20 15 10 5 0 Sliding No-sliding Sliding No-sliding

図4ToF-SIMS 分析におけるオレイン酸イオンの カウント値

の距離に設定した.これを図3、図4に示す.双方の膜と もに非摩擦部に比べて、摩擦部に D+および C17H33COO が多く検出されており、最表面には C17H33COO やそれに 由来する D+が存在すると考えられる. 一方で非摩擦部に おいても a-C:H, ta-C 双方共に D+や C17H33COO が検出 された. 同一しゅう動面において摩擦部から 5 mm 離れ た箇所を非摩擦部として測定したが、しゅう動面から押し 出される潤滑剤が非摩擦部にもぬれ広がり、非摩擦部の測 定箇所にも潤滑剤が存在していたためにその影響を受け、 数値がカウントされたと考えられる. a-C:H と ta-C を比 較すると、D+については a-C:H の測定したカウント数の 平均値は試験前が 13 で試験後は 21 となった. これに対 し ta-C は試験前が 10 で試験後は 13 と, a-C:H の方がカ ウント数が試験前後ともに大きかった.一方, C17H33COO について、カウント数の平均値は a-C:H は試 験前が 22 で試験後は 30 となった. これに対し ta-C は試 験前が 29 で試験後は 39 と、ta-C の方がカウント数が試 験前後ともに大きかった. ta-C は a-C:H に比べて C17H33COOをより多く吸着することが示唆される.

#### 3. 3 XPS による結合状態分析

XPS を用いて未試験 DLC および摩擦試験後摩擦部表面 における炭素および酸素の結合状態を分析し、分子結合の 分布を調査した.分析から得られる C1s ピーク形状から 炭素の結合状態を知ることができる.例として a-C:H, ta-C 摩擦部試料表面の光電子取り出し角度が 30° および 80° の場合の C1s ピークを図 5 に示す.得られたピークより, 試料表面には炭化水素 {-C-C-または-C-H:284~285 eV}, C-O 結合 {-C-O-(H):285~286 eV},カルボニル基 (>C=O:287~288 eV),カルボキシル基(O-C=O:288~ 289 eV)の成分が混在していると推測される.

ta-C に比べて a-C:H では、炭化水素部のピーク幅がよ り広くなっており、C-O 単結合、カルボニル基およびカ ルボキシル基の含酸素化合物の部分のスペクトルがよりブ ロードになっている.また a-C:H および ta-C ともに取り 出し角度が大きい方が含酸素化合物のピーク高さが小さか った.さらに ta-C の 30°におけるカルボキシル基のピー ク高さは 80°の場合に比べて明確に大きかった.

ここで得られたスペクトルについてピーク分離を行い, 各含酸素化合物の対応する結合に帰属させ,これらに炭化 水素のピークを含む 4 種類のピークに関して,面積比を 求めた.各結合のピーク面積比について,a-C:H を図 6 に,ta-C を図 7 に示す.ta-C は,浅い検出深さの 30<sup>o</sup>測 定時において,カルボキシル基の存在比率が約5%と,他 の測定結果に比べて多かった.一方,a-C:H ではその比率



図 5 XPS 分析における a-C:H および ta-C しゅう動部の炭素 C1s スペクトル









は約3%であり,深さ方向にも均質な構造であった.この ことから ta-C は深さ方向に異なる構造のトライボ化学反 応膜が形成されていることがわかった.

今回の分析結果からは、オレイン酸のどの部位(親水基 か親油基かまたは二重結合部か等)が DLC に吸着するのか、 もしくはオレイン酸由来のトライボ化学反応膜がどのよう な構造なのか、これらについては言及できないが、ToF-SIMS の結果(図 3、図 4)と XPS の結果(図 6、図 7)から、 a-C:H と ta-C とで異なるトライボ化学反応膜が形成されて いることが明らかである.

a-C:H は水素終端部が多くオレイン酸との反応性に乏し いため、オレイン酸で摩擦させても、a-C:H 表面上にオレ イン酸由来のトライボ反応膜を形成することは難しいと考 えられる. そのため a-C:H では未反応のオレイン酸が検出 されていると考えられる. 一方 ta-C は ToF-SIMS 分析結果 より、C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO<sup>-</sup>を a-C:H よりも多く吸着することから、 最表面に薄いトライボ化学反応膜を形成すると考えられ<sup>8)</sup>、 これと ta-C 膜が異なる構造の膜として XPS の分析結果に 表れていると考えられる. 生成したトライボ化学反応膜は ta-C 同士の固体接触部分を減少させることができるため、 a-C:H に比べて低い摩擦係数を示したと考えられる.

#### 4 おわりに

オレイン酸潤滑下の DLC 同士のすべり摩擦において, しゅう動面の化学的な表面分析結果に基づき, DLC 種の 違いによって摩擦低減特性が異なる原因を考察した. その 結果,以下のことがわかった.

- 摩擦試験後摩擦部の a·C:H は, ta·C に比べて D+は多 く C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO は少なかった. 試験後の表層の含酸素 結合(C-O, C=O)を合算した比率は, 膜の表層付近で 17%であり, 深くなっても 16%と大きく変化しなか ったが, ta·C は表層に近い方が 17%で, 深い方が 8%と大きく減少していた.
- 2) トライボ化学反応膜が ta-C 上に生成し, ta-C 同士の 固体接触部分を減少させることができるため, a-C:H に比べて低い摩擦係数を示したと考えられる.

#### 謝辞

本稿で用いた ToF-SIMS 分析のデータにつきましては, Ecole Centrale de Lyon の Prof. Jean-Michel MARTIN より測 定・提供いただいたものです. この場を借りて厚く御礼申 し上げます.

#### 文献

- S. Okuda, T. Dewa & T. Sagawa: Development of 5W-30 GF-4 Fuel-Saving Engine Oil for DLC-Coated Valve Lifters, JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, (2007)1.
- C. Matta, L. Joly-Pottuz, M. I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, M. Kano, Qing Zhang & W. A. Goddard III: Superlubricity and Tribochemistry of Polyhydric Alcohols, Phys. Rev., 78, 8(2008)085436.

- K. Yoshida, T. Horiuchi, M. Kano & M. Kumagai: Effect of Organic Acid on Friction and Wear Properties of DLC Coating, Tribology Online, 3, 3(2008)200.
- K. Yoshida, T. Horiuchi, M. Kano & M. Kumagai: Effect of a Tribochemical Reacted Film on Friction and Wear Properties of DLC Coatings, Plasma Processes and Polymers, 6, 0(2009)S96.
- 吉田・加納・滝川・益子: 膜種の異なる DLC の有機 酸潤滑下における摩擦特性,トライボロジスト, 57,6(2012)426.
- 6) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa & M. Kumagai: Preparation of Various DLC Films by T-shaped Filtered Arc Deposition and the Effect of Heat Treatment on Film Properties, Vacuum, 83(2009)510.
- 7) 日本表面科学会:X線光電子分光法, 丸善(1998)193.
- J. Ye, Y. Okamoto & Y. Yasuda: Direct Insight into Near-frictionless Behavior Displayed by Diamond-Like Carbon Coatings in Lubricants, Tribology Letters, 29(2008)53.

### Surface Analyses of Tribo-film on Wear Track of DLC Coating

#### Kentaro YOSHIDA and Makoto KANO

Diamond-Like Carbon (DLC) coating provides low friction properties without lubricants and, with lubricants such as organic acid, should provide ultra low friction. In this study, the friction property of two types of DLC coating, which were hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) by the Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) process and tetrahedral amorphous carbon (ta-C) by the T-Shaped Filtered Arc Deposition (T-FAD) process, were evaluated with deuterated oleic acid lubrication. It was found that friction coefficient of ta-C with deuterated oleic acid lubrication provided much lower than that of a-C:H. The tribo-film on wear track was analyzed by time-of-flight secondary ion mass spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy. As a result, it was found that oleic acid was the upper layer with larger amount of C-O and C=O bond derived from oleic acid was detected in the tribo-film formed on the sliding surface of ta-C disc. It was suggested that difference of friction property between a-C:H and ta-C seemed to be caused by different composition of tribo-film generated during sliding.

# 窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性

機械・材料技術部 材料物性チーム 高 木 眞 一

中 村 紀 夫

機械構造チーム 佐 野 明 彦

殿塚易行

窒化ポテンシャルを制御したガス窒化処理法により,表面化合物層の生成しない条件で窒化処理した SCM435 鋼を用いて,室温にて切欠疲労試験を実施した.その結果,窒化処理を施していない調質処理まま材 の疲労強度と比較して,高サイクル側で窒化処理材の疲労強度は約 27 %向上した.しかし,破断までの繰り 返し数が 10<sup>5</sup> 回以下の低サイクル側では明確な疲労強度の向上は認められず,き裂の発生が応力振幅値に敏感 であることが示唆された.通常の結晶粒径の材料と初期組織を微細化した材料の疲労強度の比較も試みたが, 微細化した材料に疲労強度の向上は認められなかった.

キーワード: 鉄鋼材料, 窒化処理, ガス窒化, 疲労強度, 窒化ポテンシャル

#### 1 はじめに

自動車や産業機械等への高効率化の要求が高まるに つれて、これらに使用される機械部品の耐久性を左右 する熱処理技術の向上が益々重要になっている.従来 の常識を覆すような新しい熱処理技術の発明が簡単に は望めない今日では、従来の技術を、さらに高精度か つ高分解能に制御し、材料の特長を最大限に引き出す ことが重要になる.

本研究で対象とする窒化処理は、母相が α 相である 温度域における硬化処理であることから、焼入れによ るマルテンサイト変態を伴う表面硬化処理と比較して、 処理に伴う歪み(寸法変化)が格段に小さいという点 が最大の長所である.また、表面に鉄と窒素の化合物 層が形成されるために、耐摩耗性や耐食性が改善でき るという特長もある.一方で、浸炭焼入れや高周波焼 入れといったマルテンサイト変態を活用する硬化法と 比較すると、硬化層深さが不十分になりがちであるこ とや、表面の化合物層が破壊の起点になることがある など、疲労強度に劣ると言われている.

最近になって、アンモニアガスを用いたガス窒化処 理中の窒化ポテンシャルを制御することにより、表面 化合物層の厚さあるいは有無や結晶構造を制御する手 法が導入されるようなり、歪みが小さいという本来の 長所を生かしつつ疲労強度の向上が期待されている.

本研究では,窒化ポテンシャル制御により表面化合 物層を生成しないような窒化処理を施した機械構造用



表1 供試材の化学組成

鋼の疲労試験結果を報告する.

#### 2 実験方法

#### 2. 1 素材の準備

供試材として機械構造用合金鋼の一種である SCM435 鋼を用いた.その化学組成を表1に示す.供 試材の丸棒状素材から図 1 に示すような粗加工を施し た後,焼入れ・焼戻し処理を施し,調質組織を得た.焼 戻し温度は590 ℃である.

#### 2. 2 初期組織微細化のための熱処理

調質処理を施した素材を通常サイズの旧オーステナ イト粒径を有する試験片とした.これに対して,旧オ ーステナイト粒径を微細化した試験片を以下の手順に より作製した.調質処理を完了した上記素材を図 2(a) に示すような高周波誘導加熱方式による熱処理装置を 用いて,平行部をオーステナイト(γ) 域に短時間加熱 して, 微細なオーステナイト(γ) 組織とした後,直ち に焼入れして,旧 γ 粒径の微細なマルテンサイト組織

6



図3 切欠疲労試験片形状

とした. これを再び 590 ℃にて焼戻し処理を施し, 旧 γ 粒径の微細な調質組織を得た. 図 2 (b) に熱処理パ ターンを模式的に示す.

#### 2. 3 試験片加工

調質処理および旧 γ 粒径の調整を終えた粗加工素材 から、図 3 に示す形状の切欠疲労試験片を加工し、室 温にて疲労試験に供した.切欠部は機械加工の後, 600番の SiC 耐水研磨紙により手研磨した.

#### 2. 4 窒化処理

試験片の平行部以外の部分に窒化防止剤を塗布し充 分に乾燥した後,水素センサーを備えた窒化ポテンシ ャル制御型ガス窒化炉を用いて,570 ℃/5 hour の窒 化処理を実施した.本研究では,表面化合物層が生成 せず,窒素の拡散による硬化層のみが形成されるよう に窒化ポテンシャルを低い値に調整して窒化処理を施 した.

#### 2.5 疲労試験

疲労試験は,油圧サーボ型疲労試験機(インストロン社製 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 20 Hz である.

#### 3 実験結果および考察

#### 3. 1 初期組織の比較

図4に,得られた二種類のSCM435鋼のミクロ組織



図 4 窒化処理前の初期組織. (a)通常の結晶粒径材 (b)初期組織微細化材.



図5 窒化処理後の切欠底の硬さ分布

を示す. 通常サイズの旧オーステナイト粒径が 14.7 µm であるのに対して, 微細組織材の旧オーステナイ ト粒径は 6.7 µm であり,約半分程度に組織が微細化 していることがわかる.

#### 3. 2 窒化処理による硬化層深さ

図 5 に窒化処理後の硬さ分布の一例として,疲労試 験片の切欠底から内部に向かって測定した硬さ分布を 示す.表面付近の最高硬さは 550 HV 程度であり,硬 化領域の深さは,約 0.4 mm 程度である.芯部の硬さ は,窒化処理の有無に拘わらず約 300 HV 程度であっ た.

#### 3. 3 疲労試験結果

図 6 にこれらの切欠疲労試験における S-N 線図を示 す. 図中の矢印は破断しないまま, 図中の繰り返し数 にて試験を中断したことを示している. 窒化処理を施 していない試験片の場合には,応力振幅が小さくなる ほど破断までの繰返し数は徐々に長くなり,疲労限度 は220 MPa 程度である. これに対して,窒化処理材は, 低サイクル側では未処理材と比較して破断までの繰り 返し数に顕著な向上は無いものの,応力振幅が 270 MPa~290 MPa なると繰り返し数が 10<sup>6</sup>回を超えても 破断しなくなる. この水準を疲労限度と解釈すれば, 窒化処理によって約 27 %の疲労強度向上が認められた. このように,窒化処理材の S-N 線図は,繰り返し数が 10<sup>5</sup>回程度を境として,二つの直線からなる不連続に 折れ曲がった形状となっている.

一方,熱処理による初期組織の微細化の効果につい てみると,初期組織が微細な試験片の疲労限度は通常 の結晶粒径の組織とほぼ同等か若干低くなる傾向を示



図 7 切欠底部断面の FEM による応力分布と実測強 度分布との比較

しており,組織の微細化による疲労強度の向上効果は 認められなかった.

図 7 は,有限要素法 (FEM)の弾性解析を用いて計算した疲労試験片の切欠底部断面に 300MPa の平均応力を負荷した場合の応力分布と,硬さ分布の実測結果から σ(MPa) = 0.3 HV×9.8 の関係により換算した降伏応力の分布を比較したものである.図のように,切欠底の応力は負荷した平均応力の約 2 倍程度になっている.また,本研究では,いずれの応力振幅においても,切欠による応力集中を窒化による降伏応力の向上が上回っている.

#### 3. 4 破面形態と破壊過程

図 8 は破面を光学顕微鏡により観察した例である. 破面は切欠底部の断面である.図の上方に黒色に見え る領域は延性破壊による最終破断部であり,その他は 疲労き裂の進展による破面である.き裂の起点は明瞭



図8 光学顕微鏡による巨視的破面の観察例



図 9 走査型電子顕微鏡による破面. (a)通常の結晶 粒径材,応力振幅:290MPa (b)初期組織微細 化材,応力振幅:270MPa

ではないが、切欠底表面の複数の箇所からき裂が発生、 進展したものと推測され、内部が起点になっている様 子は認められない.これらの破面の特徴は、すべての 試験片について同様であった.

図 9 に走査電子顕微鏡による破面の観察結果を示す. いずれの試験片の場合にも,破面上にはき裂進展中の 繰り返し応力によって,上下面が接触するためと推測 されるつぶれた領域が観察され,破面形態やき裂の進 展挙動がわかりにくくなっている.き裂は表面直下の 欠陥等から発生している形跡はなく,切欠底表面の複 数の箇所から発生したと推測される.

図 9(b)の初期組織微細化材の表面には、厚さが 1 µm 程度のごく薄い層状の形態が観察されることから、表 面化合物層のわずかな生成が、通常の結晶粒径材と比 較して疲労強度が若干低下した原因ではないかとも推 測されるが、詳細は不明である.

破面観察の結果からは,窒化処理材の疲労強度が繰 り返し数 10<sup>5</sup>回を超える高サイクル側のみで向上する 原因は明らかでない.窒化処理による表面硬化によっ てき裂の発生に対する抵抗力が増加し疲労強度は向上 すると考えられる.しかし,同時に窒化によって切欠 感受性が高くなるために,応力振幅がある値を超える と,表面の微細な凹凸や金属組織的な応力集中箇所か らき裂が発生するようになり,低サイクル側では窒化 処理を施していない材料と比較して強度の上昇が認め られなかったのではないかと推測している.

初期組織の微細化によって,き裂の基点となる金属 組織的な応力集中箇所が微細化,無害化されて,疲労 強度がより向上することを期待したが,効果は認めら れなかった.窒化材におけるき裂の発生に対する金属 組織や表面化合物層の影響については,より詳細な検 討が必要である.

#### 4 まとめ

窒化ポテンシャルを制御したガス窒化処理により, 表面化合物層の生成しない条件で窒化処理した SCM 435 鋼を用いて,室温にて切欠疲労試験を実施した結 果,以下の知見を得た.

- 窒化処理材の疲労強度は、破断までの繰り返し数 が 10<sup>5</sup>回以上の高サイクル側において、未処理材と 比較して約 27 %増加した.しかし、10<sup>5</sup>回未満の 低サイクル側では強度の向上は認められなかった.
- 2. 初期組織の微細化は疲労強度の向上に対して有効 ではなかった.
- 3.低サイクル側で窒化処理材の疲労強度に向上が認められない原因は、窒化によって強度が向上する反面、き裂発生に対して、より感受性が高くなるためと推測されるが、組織の微細化、および表面化合物層の影響も含めて、より詳細な検討が必要と考えている。

# Fatigue Strength Property of Nitrided JIS-SCM435 Steel

#### Shinichi TAKAGI, Norio NAKAMURA, Akihiko SANO and Yasuyuki TONOZUKA

Fatigue strength property of JIS-SCM435 steels which was gaseous nitrided under the condition without forming surface nitride layer was investigated. Fatigue strength of nitrided steel exhibited about 27 % improvement comparing with non-nitrided specimen in the high cycle fatigue region more than 10<sup>5</sup> cycles. However, in the low cycle fatigue region less than 10<sup>5</sup> cycles, no improvement was found. This behavior suggested that the initiation of crack was sensitive to the stress amplitude. Refinement of initial microstructure was not effective in improvement for fatigue strength.

# 混合焼成による高日射反射率顔料の暗色化

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 良知 健

藤 井 寿

奥田徹也

屋根への適用を想定した暗色系の高日射反射率顔料の反射性能を向上させることを目的に、白色顔料に暗色系の 材料を添加して混合焼成することにより、添加の効果を調べた. その結果、白色顔料に Co と Fe2O3 を添加した系で、 近赤外日射反射率への寄与の大きい波長領域での反射率を高く維持したまま、暗色化した材料が得られることが明 らかになった.

キーワード:ヒートアイランド,高日射反射率塗料,遮熱塗料,暗色化

### 1 はじめに

高日射反射率塗料(遮熱塗料)は太陽光を反射させるこ とで熱の吸収を抑え,住宅における冷房節減やヒートアイ ランド抑制に効果がある塗料として期待されている.特に 屋根へ適用する際には,日本の風土に合った,明度を抑え た塗料が好まれるため,暗色系の高日射反射率塗料の開発 が盛んに進められている.暗色顔料の高反射化技術として は,減法混色を利用したものや有機高級顔料系などが既に 製品化されており,無機系においても様々な複合酸化物顔 料が各社から提案されている.しかし,反射性能はいまだ に不十分であり,さらなる改良が求められている.

図1の基準太陽光の分光放射照度スペクトル<sup>1)</sup>を見て分 かるように、太陽光の近赤外放射照度は、可視に近い領域 で高い.そのため、この波長領域の反射率は近赤外日射反 射率への影響が大きく、この領域で高い反射率を示すこと が重要となる.一方で、暗色顔料にはこれに近接する可視 領域での反射率が低いことが要求され、このことが近赤外



高日射反射と暗色(可視光吸収)の両立を難しくしている. 本研究では,近赤外領域,特に780-1500 nmの波長領域 で高い反射率を維持したまま,可視領域の反射率を低下さ せた顔料の開発を試みた.

### 2 実験方法

白色顔料に暗色系の材料を添加し,混合したのち焼成 するという手法により,試料を作製した.白色顔料には CeO<sub>2</sub>を用いた.暗色系の材料として Co, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を選定し, (i)Co, (ii)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (iii)Co+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3種を白色顔料に添加 した.なお,(i)と(ii)については,添加量の多い試料と少 ない試料の2種類ずつ作製した.各試料における白色顔

表1 各試料の白色顔料に対する添加材料の量(モル比)

試料名	+Co多	+Co少	+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 多	+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 少	+Co+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Co	1	0.06	-	-	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.6	0.06	0.06



図2 白色顔料+Coの反射率スペクトル



料に対する添加材料の量(モル比)を表 1 に示す. 焼成 温度は 1000 ℃とした. 得られた試料は 1 wt%のポリビ ニルアルコール (PVA) 水溶液中に分散させてガラス板 に塗布し, 70 ℃で乾燥させた後,反射率を測定した.

### 3 実験結果および考察

#### 3. 1 白色顔料+Co

白色顔料に Co を添加して作製した試料の反射率スペクトルを図 2 に示す.この材料系では、可視領域の反射率が比較的低く、暗色の顔料となるが、近赤外領域中の 1250-1500 nm の波長領域に強い吸収が見られた.前述したように、この波長領域の反射率は、近赤外日射反射率への影響が大きいため、反射性能を低下させる要因となる. Co の量が少なくなると、1000 nm 付近の反射率は著しく上昇するが、上述の強い吸収は依然として見られた.

#### 3. 2 白色顔料+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

白色顔料に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加して作製した試料の反射率ス ペクトルを図3に示す.この材料系では3.1で見られたよ うな,近赤外領域での顕著な吸収が見られず,近赤外領域 で高い反射率を示した.しかしその反面,可視領域では特 に長波長側で反射率が高くなり,赤みがかった色を呈した. この可視領域での反射については,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を増やすこ とで大幅に抑えられたが,同時に,可視領域に近い波長で の近赤外反射率が低下した.

#### 3. 3 白色顔料+Co+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

白色顔料に Co と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して作製した試料の反射 率スペクトルを図 4 に示す.参考として,白色顔料に Co もしくは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単独で添加した試料のスペクトルも同



図4 白色顔料+Co+Fe2O3の反射率スペクトル

図に載せてある. 白色顔料と Co にさらに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加える ことにより, Co を単独で添加した際に見られた 1250-1500 nm の反射率の低下が,大幅に抑制されたことが分 かる. その一方で可視領域の反射率は,白色顔料に Co も しくは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を単独で加えた時よりもさらに低下してお り,近赤外日射反射率への寄与の大きい波長領域での反射 率を高く維持したまま,暗色化した材料が得られることが 分かった.

#### 4 まとめ

屋根への適用を想定した暗色系の高日射反射率顔料の反 射性能を向上させることを目的に、白色顔料に暗色系の材 料を添加して混合焼成することにより、添加の効果を調べ た.白色顔料に Co のみを添加した系では、暗色の材料が 得られたものの、近赤外領域の反射率に大幅な低下が見ら れた.次に、白色顔料に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみを添加した系では、 近赤外領域の反射率の低下は抑制されたものの、暗色の材 料とはならなかった.最後に、白色顔料に Co と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 両方を添加した系では、近赤外領域の反射率の低下が抑制 されるとともに、可視領域の反射率は Co と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単独 で添加した素で見られる近赤外領域での吸収が、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えることで大幅に改善され、近赤外日射反射率 への寄与の大きい波長領域での反射率を高く維持したまま、 暗色化した材料が得られることが明らかになった.

### 文献

1) JIS C 8904-3 日本工業標準調査会 (2011).

# Reflectivity Modification of Dark-Colored High Reflective Pigment by Mixing several Materials

#### Takeshi RACHI, Hisashi FUJII and Tetsuya OKUDA

We prepared dark-colored high reflective pigments by adding materials with low brightness to white pigment and investigated the influence of material addition to the reflective performance. As a result, it was revealed that the absorption in near infra-red region found for the Co additive material is suppressed greatly by  $Fe_2O_3$  addition.

### シリコン基板上のアルミニウム薄膜における

### 反射光を用いた到達温度の測定

電子技術部 電子デバイスチーム 三橋雅 彦 田 口 勇 アセイ工業株式会社 小田代 健 神 崎 礼 子

シリコン基板上にアルミニウム薄膜を形成したチップを用いて、この表面からの反射光を測定することにより到 達温度の推定が可能であることを確認した.到達温度の上昇に伴いアルミニウム薄膜の表面には突起(または粒) 状の表面形態が観察され、この影響で反射光量が低下したものと考えている.この突起はアルミニウムで構成され ていること、拡散反射率測定では反射光の拡散角度が到達温度に依らないことなどが分かった.実用化を目指した 測定系において、500℃までの範囲で到達温度を再現性良く計測可能であることを確認した.

キーワード:アルミニウム,薄膜,スパッタリング,到達温度測定,反射,表面形態

### 1 はじめに

半導体を始め多くの生産や研究開発の現場では数百度の 温度を測定する必要があり,熱電対や白金抵抗体,赤外線 放射温度計、もしくは物質の融点を利用したシール型の温 度測定具などが主に用いられている.しかし、熱電対や白 金抵抗体は被測定物と測定器の間を長い線で結ぶ必要があ り、例えば、プラズマ中の温度測定や非測定物の熱容量が 小さく結線がプロセスの物理的機構や温度平衡状態を乱す 恐れがある場合などは使用することが難しくなる。また、 赤外線放射温度計では放射率の補正が必要など正確な温度 測定を行うためには取り扱いが難しくなる場合が多い.シ ール型の温度測定具は所定の到達温度ごとに変色する複数 の顔料を樹脂シールで被測定物上に貼り、その変色により 最高到達温度が測定できる簡便で優れた方法であるが、現 状では樹脂フィルムを用いていることから使用可能温度は 最高でも 200℃程度であり、また、溶融物質による不純物 発生の可能性は否定できない. これらの様に外部配線を用 いることなく、簡便で搬送可能のほど小型、不純物汚染の 懸念が少なく、少なくとも 500℃程度の高温領域でも使用 可能な温度測定具が求められている.

以上のことを背景として、シリコン基板上にアルミニウ ム薄膜を成膜したチップを作製し、その到達温度と表面か らの反射率変化の相関から温度を測定する方法が神戸製鋼 の富久勝文氏らによって特許化された<sup>1)</sup>. 我々はこの方 法を用いた温度測定具の実用化に向けた検討結果について 報告したが<sup>2)</sup>,ここではアルミニウム薄膜の表面状態と 拡散反射率の測定を中心に組成分析や X 線回折の結果も 含めて,より具体的な報告を行う.

#### 2 実験方法

試料となるチップは直径 5 インチの(100) 面配向のシ リコンウェハーを基板とし,その上にアルミニウム薄膜を スパッタリング法にて成膜した.そのウェハーを 10mm× 10mm サイズにダイシング・カットすることにより作製し た.スパッタリング法は DC 電圧印加によるマグネトロン 方式を用いており,アルゴンガス・プラズマにより膜厚 600nm のアルミニウム薄膜を形成した.

このチップを大気雰囲気の恒温槽を用いて、250℃から 500℃まで 50℃間隔で各 30 分間のアニール処理を行い、 アルミニウム薄膜の反射光の測定を行った.この反射光の 測定には LED 光源と受光用トランジスタがセットとなっ た幅 4.0mm 程度の素子を使用し、約 6.5mm の距離に設置 したチップに光源から波長 470nm の LED 光を照射し、そ の反射光をフォトトランジスタで受光した.この反射光の 出力電圧と加熱温度との相関関係を基にチップの到達温度 を推定する.この計測系ではチップ表面の照射エリアはお よそ直径 6mm であり、入射角と反射角(反射面の法線と のなす角)はおよそ 17.1°である. 熱処理後のアルミニウム薄膜の評価方法は光学顕微鏡 や電子顕微鏡 (SEM),また,原子間力顕微鏡 (AFM)を 用いた表面状態の観察を行い,オージェ電子分光測定 (AES)により薄膜の組成分析を行った.更に X 線回折 の測定を行い,薄膜の光学的測定として拡散反射率の測定 を行った.

#### 3 結果

得られたチップからの反射光と加熱温度との相関を図 1 に示す.縦軸は加熱前の反射光と加熱後の反射光による 出力電圧の差をとり、横軸はその時の加熱温度とした.こ のデータは3枚のウェハーから作製したチップからの測定 結果である.これらの出力電圧値の相対的なばらつきを表 すために標準偏差と平均値の比である相対標準偏差を算出 すると、最も大きい値でも 500℃の場合の 0.64%と平均値 の±1%以下であり、ばらつきは十分小さいと判断した.

熱処理前のチップと 497℃での熱処理後の電子顕微鏡 写真(倍率1,000倍)を図2と図3に示す.加熱処理前の アルミニウム薄膜の表面には非常に小さな粒が観察される 程度であるが,加熱処理後では十分に大きな粒状の形態が 観察される.この表面形態について詳細に調べるために原 子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価を進めた.加熱前, 248℃,及び497℃の熱処理を行ったチップのAFM像を, 図4から図6にそれぞれ示す.これらの図ではAFMの平 面像とその図中の直線部における断面形状が示されている. これら結果から加熱前(図4)の突起(粒子)の典型的な サイズは図6にそれぞれ示す.これらの図ではAFMの平 面像とその直径300m,高さ50mm程度であったが, 248℃の加熱後(図5)では直径800nm,高さ160nm程度, 497℃の加熱後(図6)では直径1,600nm,高さ150nm程度で あった.



図1 反射光の出力電圧差と加熱温度との相関



図2 加熱前のアルミニウム薄膜の SEM 像(1,000 倍)



図 3 497℃加熱後のアルミニウム薄膜の SEM 像(1,000 倍)



図4 加熱前のアルミニウム薄膜の AFM 像



図5 248℃加熱後のアルミニウム薄膜の AFM 像

これの結果からは熱処理温度の上昇によって大きなサイズの突起(粒子)が計測され、更には高さ方向よりも横方向の増加が顕著であることなどが分かる.一方,この大きなサイズの突起部以外の平滑部の表面形態については加熱 温度による顕著な変化は観察されなかった.

この突起(粒子)部の組成等を調べるためにオージェ 電子分光測定を行った.熱処理前および 497℃の熱処理し たチップの粒子部におけるアルゴン・スパッタリングによ る深さ分析プロファイルを図7,図8にそれぞれ示す.図 7 の熱処理を行っていないチップではアルミニウム薄膜 (赤線),と基板であるシリコン(青線)が深さを表すス パッタ時間に伴って検出されているが,酸素(緑線)につ いてはほとんど検出されていない.497℃の熱処理後の結 果(図8)では膜表面スパッタリングが開始からおよそ40 分程度の時間では酸素が検出されている.これは熱処理に よりアルミニウム薄膜の表面に酸化膜が形成されたと考え ていて,その膜厚はシリコンのエッチング・レート換算で は80nm程度であった.

熱処理によるアルミニウム薄膜の結晶構造の変化を確認する目的で X 線回折の測定を行ったところ,熱処理前のチップと各熱処理を行ったチップの回折パターンでは大きな変化見られず,熱処理により結晶構造の大きな変化はなかった.すべてのピークの同定が完了していないが,アルミニウムについては(111)面, (311)面, (222)面のピークが観察された.

図1で示した反射光の低下について、より詳細に調べ るために拡散反射率の測定を行った.測定波長を計測系と 同じ 470nm, 測定光は直径 5mm 程度, 入射角 30°, 反射 角は 30°を中心に±10° (ステップ角度:0.5°)である. 入射光と反射光で作られる面と平行な偏光である P 偏光 の結果を図9に示し、P偏光と垂直な偏光であるS偏光で の結果を図 10 に示す. この結果から P 偏光, S 偏光, 共 に熱処理温度の増加に伴い反射率は低下しているが、拡散 角度はおよそ-4°から+6°の範囲であった.この拡散 角度が 0°を対称となっていないのは試料固定を含めた測 定系のズレと思われ、反射光の拡散は±5°の範囲を示し ている. 反射率のピークを示している-0.5°から+2.5° の範囲での反射率の平均値を、熱処理前、248℃、348℃、 497℃のそれぞれについて算出すると、P 偏光でそれぞれ 92.1%, 87.1%, 75.9%, 65.9%であり, S 偏光ではそれぞ れ 93.8%, 88.9%, 78.4%, 69.6%であった. また, 図 9, 図 10 の結果から判る様に熱処理温度の増加に関わらず拡 散角度の増加は認められず,ほぼ一定であった.



図 6 497℃加熱後のアルミニウム薄膜の AFM 像



図7 加熱前のアルミニウム薄膜の AES 結果 (Ar スパッタリングによる深さ分析:平坦部)



図8 497℃加熱後のアルミニウム薄膜の AES 結果 (Ar スパッタリングによる深さ分析:突起部)

### 4 考察およびまとめ

製品化を目指して試作・検討した今回のチップと反射光 の測定系において,図1に示したように反射光の検出電圧 の減少と到達温度との相関は良い再現性を示している.チ ップの反射光を検出したフォトディテクタの電圧値から熱 処理前の値をリファレンスとして反射率を算出した.この 結果と先ほど求めた拡散反射率のピークの平均値を温度と の相関として図11に示す.ここで拡散反射率の測定では リファレンスは大気で行ったので,室温での測定点がある. また,反射率の値はリファレンスが異なっているので,差 異が生じているが,400℃程度までは反射率の変化は同じ ような傾向を示している.しかし,500℃では大小関係が 逆転しており,400℃以下とは異なる状態になっていると 類推できる.

神戸製鋼の富久氏<sup>1)</sup>によると,波長 400nm の測定光を 用いた場合は,最高到達温度 T ( $\mathbb{C}$ ) と反射率 X (%) と の間で以下の関係を示している.

 $X = 101 - T \times 0.07$ 

(150°C以上, 400°C以下)

図1の結果を反射率に換算し、同様の関係式を求めると 以下の様になる.

X=113.5-T×0.069

(250°C以上, 400°C以下)

切片は異なるが、傾きは良い一致を示している.実際の 使用基板やアルミニウム薄膜自体の成膜条件、更には反射 光の測定系等の状況が異なっていることから、切片の不一 致は大きな問題ではなく、むしろ、傾きの一致は到達温度 と反射率の相関関係の一致を裏付けている.

一方,400℃以上の高温領域になると図 1 からも明らか なように,反射光の減少が著しく大きくなり,直線近似を 行うことは無理が生じると考えられる.

この反射光の減少をもたらす主要因はアルミニウム薄膜 の突起(粒子)と考えられるが、図2から図6のSEMや AFMを用いた表面形態の観察では全体ではなく、ある一 部分での観察となっているので、定量的にその関係を明確 にするためにはマクロな領域での突起(粒子)サイズの分 布との相関を調べる必要がある.この大きな突起が生成さ れる要因としてはアルミニウム薄膜の内部応力や温度処理 条件や雰囲気(酸化膜の影響)などが影響を与える可能性 は幅広く考えられる.また一方では、図4から図6の AFMの断面形状からは突起の周辺部の高さが特に低下し ておらず、よって、周囲からはアルミニウム原子が移動し 突起を成長させたとは考え難い.現時点の結果からはこれ



図9 各温度で熱処理したチップの拡散反射率 (入射角:30°波長470nm:P偏光)



図 10 各温度で熱処理したチップの拡散反射率 (入射角: 30°波長 470nm: S 偏光)



図 11 反射率と温度の相関(出力電圧からの算出 値, P 偏光, S 偏光, P-S 偏光の平均値)

以上の類推は難しい.

断面形状からは突起の周辺部の高さが特に低下しておら ず、よって、周囲からはアルミニウム原子が移動し突起を 成長させたとは考え難い.現時点の結果からはこれ以上の 類推は難しい.

到達温度の増加による反射光の減少については突起サイ ズの巨大化により、反射光の散乱が拡大する可能性が考え られる. しかし, 図 9, 図 10 の拡散反射率の結果からは, 散乱角度の増加は示せなかった.広島女学院大・成瀬氏ら の報告 3)ではアルミニウムの表面に研磨傷を入れ、表面 粗さと分光反射率との相関を測定した.表面粗さ Ra=0.26µm では反射率が 70%程度であり、また、拡散反 射率としては 6°程度の拡散であった.この成瀬氏らの報 告でも表面粗さの増加と反射光の拡散角度の増加における 比例関係は明確に示されていなかった. この拡散角度の増 加は入射角度と相関を持っていることは明らかであり、今 回は入射角 30°と比較的小さかったことが影響している 可能性もあり、今後の検討が必要である. アルミニウム薄 膜の表面に存在する突起の発生や成長機構について調べる ことは到達温度と反射率の関連性を考える上でも重要な課 題と考えられる.

今回の研究内容は以下の様にまとめられる.

シリコン基板上のアルミニウム薄膜において,到達温度 と反射光量との相関を取ることにより,500℃までの範囲 で到達温度を再現性良く計測可能であることを確認した.

薄膜表面はアルミニウムによる数 μm 程度の突起(粒 子)を有した表面形態を示し、この影響で反射率が低下し たものと考えているが、拡散反射率測定からは拡散角度が 到達温度に依らずほぼ一定な結果を示した. 加熱雰囲気による酸化や成膜条件などの要因が突起(粒子)に与える影響など,更にデータの蓄積を行い,突起の 発生・成長機構を調べることは課題であるが,使用環境を 固めて予備データを整備しておけば十分な再現性等を示し ており実用化の可能性は十分高い.

#### 5 謝辞

この反射光の変化を利用した温度測定のついての研究を 行い、今回の研究に関しても有益なご助言等を頂いた神戸 製鋼株式会社の水野雅夫氏に感謝致します.また、オージ ェ電子分光や電子線マイクロアナライザ測定を快く行って 頂いた機械・材料技術部の曽我雅康氏および平井清人氏、 本泉佑氏に感謝致します.

#### 6 文献

- 1) 富久勝文,平野貴之,水野雅夫;特許第 5203801
   号(登録日 2013 年 2 月).
- 三橋,田口,松本,加藤,小田代,神崎;第60回応用 理学会春季学術講演会 予稿集,13-116 (2013).
- 成瀬哲生, 張牛牛, 伊藤吉郎, 中村和弘, 本郷琢磨;
   日本建築学会技術報告集, 第13号, 113-118 (2001).

# Temperature Measurement by Reflected Light from Aluminum Thin Films on Silicon Substrates

#### Masahiko MITSUHASHI, Isamu TAGUCHI, Ken ODASHIRO and Reiko KANZAKI

We confirmed a maximum temperature by the power of reflected light from the chips which were made aluminum thin films on silicon substrates. As increasing the maximum temperature, projections were observed on the surfaces of aluminum thin films. It is considerable that the power of reflected light from the chips is decreased by these projections. In this report, we showed that these projections consisted of mainly aluminum, and diffused angle of reflected light from aluminum thin films were due to the maximum temperature of these chips. In measuring system for practical applications, the maximum temperatures were measured with high reproducibility.

# サファイア基板上に

## エピタキシャル成長した導電性透明膜の作製

#### ~ECR プラズマスパッタ法を用いて~

電子技術部電子材料チーム	金	子		智
	安	井		学
MES-AFTY 株式会社	鳥	居	博	典
	天	沢	敬	生
機械・材料技術部 解析評価チーム	曽	我	雅	康
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	松	田	晃	史
	吉	本		護

電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマスパッタ法により,導電性透明材料である酸化インジウムスズ(ITO)をサファイア基板上に成長させた. ECR プラズマ法を用いることで,低い基板温度での製膜でも高品質な ITO エピタキシャル膜の成長が確認できた.サファイア上の ITO 薄膜はX線ロッキングカーブにより,優れた結晶性を示した.

キーワード: 導電性透明膜, 酸化インジウムスズ, エピタキシャル, ドメイン成長, サファイア, ECR プラズマ

### 1 はじめに

導電性透明膜である酸化インジウムスズ(ITO)はタッチ パネルや液晶などの電極として盛んに研究開発がされてい る. その製法にはスパッタ法や電子ビーム法,イオンビー ムスパッタ法,レーザ蒸着法など様々である.しかし,工 業的観点からはスパッタが有利であると考えられる.

本報告では窒化ガリウム等への光デバイス応用を目指し、 電子サイクロトロン共鳴(ECR)を用いたプラズマスパッタ 法により、サファイア基板上にITO薄膜を製膜している. ECRプラズマにより、非常に平坦な表面と良好な結晶性、 低い抵抗率を示すエピタキシャルITO薄膜が成長できた.

#### 2 実験

導電性透明膜ITOはc面サファイア基板上に個体ソース ECRプラズマ装置(MES-AFTY AFTEX-7600R)により製 膜した.ターゲットには10wt%の酸化スズを含むITOを 用いている.また,基板であるサファイアは裏面のランプ ヒータにより,室温から400°Cまで加熱される.表1に製 膜条件の詳細を示した.RFは500W一定であり,マイク ロ波の出力を変化させている.

製膜後には,薄膜表面を原子間力顕微鏡で観察し,結晶 性と透過率をX線回折と分光光度計により測定した.



図1 ECR プラズマ装置

表1 ITO 製膜条件

	1		
基板	c 面 サファイア		
ターゲット	ITO (Sn 10wt%)		
基板温度	室温 - 400°C		
RF	500 W		
マイクロ波	0 - 800 W		
雰囲気ガス	全圧 0.14 Pa	Ar 40 sccm	
		02 0-1 sccm	

### 3 結果と考察

室温での製膜では,ITO は多結晶性を示したが,基板 温度の上昇にともない結晶性が向上し,350℃でX線ピー ク強度が急激に強くなった.基板温度 350℃で成長した



図2 抵抗率の酸素流量依存性

100nm の膜厚の ITO はロッキングカーブ半値幅で 0.025°であり、その結晶性が非常に良好であることを示 した. 製膜の初期段階である膜厚 20nm であっても半値 幅は 0.06°であった. また, 原子間力顕微鏡では, ITO 薄膜表面が平坦であることが観察されたが、平坦性は製膜 雰囲気のガス流量に強く依存することが分かった.酸素流 量が 0.3, 0.4, 0.5sccm の表面粗さは, Ra でそれぞれ 0.9, 0.4, 1.2 nm であった. 更に酸素流量依存性は導電性を示 す抵抗率にも現れた.図2に抵抗率の酸素流量依存性を 示す. 基板温度の上昇により抵抗率が低下するが, 酸素流 量の増加によって抵抗率は急激に高くなることが分かった. 表面粗さ,結晶性,抵抗率の結果から,基板温度 350℃, マイクロ波 800W, 酸素流量 0.4sccm での成長が最適と 考えた.そして、この条件下での基板とのエピタキシャル 関係について、主に X 線回折を用いて調べた.通常のθ-2θ法により ITO(004)ピークが観察され, ITO(001)優先 配向膜であることが分かった.更に、φスキャンにより面 内方向での結晶配向性を観察した. 図 3 には, ITO(444)

と基板であるサファイア(113)ピークを用いた φ スキャン



図3 ITO 薄膜とサファイア基板の φスキャン



図4 ITO 薄膜の面内配向

を示す. 測定範囲である 180°回転内において, サファイ アの3回対称なピークに対して ITO は6回対称であった. このことは図4に示すように ITO がサファイア基板上で は3つのドメインでエピタキシャル成長していることを 示している.

以上のことにより, ECR プラズマ法を用いることで, 比較的低温でサファイア基板上に高品質なエピタキシャル 膜が成長することが確認できた.

### Epitaxial Growth of Transparent Conductive Film Grown on Sapphire Substrate

### Satoru KANEKO, Manabu YASUI, Hironori TORII, Takao AMAZAWA, Masayasu SOGA and Mamoru YOSHIMOTO

Electron cyclotron resonance (ECR) method was employed to deposit Indium tin oxide (ITO) film on cplane sapphire substrate. ITO film epitaxially grew on sapphire substrate by using ECR method, and rocking curve verified high quality of ITO with half width at full maximum of 0.025.

### Ni-W 電鋳金型を用いた硼珪酸ガラスへの

# 熱インプリント技術に関する研究

金 子 智

小沢武

本稿で、筆者らは硼珪酸ガラスを対象とした熱インプリント用電鋳金型を提案する.電鋳金型材料は耐熱性、ガラスに 対する離型性に優れた Ni-W 電析膜である.厚膜ネガ型レジストである SU8 を用いて、電鋳用のフォトレジストパター ンを製作した.電鋳液としてスルファミン酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸の混合液を開発した.Ni-W 製電鋳金型の Ni-W パターンは最小周期:40µm であった.また、Ni-W パターンの高さは 3.8µm であった.硼珪酸 ガラスに対して、Ni-W 製電鋳金型を用いた熱インプリントを行った結果、Ni-W 製電鋳金型上の Ni-W パターンが硼珪 酸ガラス上に転写できた.更に、硼硅酸ガラスに対する Ni-W 製電鋳金型の離型性は良好であった.

キーワード:Ni-W, 電鋳金型, 硼珪酸ガラス, 熱インプリント

#### 1 緒言

加熱により流動性が増加するガラスや樹脂などの粘弾 性体の成型技術として、熱インプリントが開発されている. そして、ガラスを対象とした熱インプリントは、マイクロ リアクタや光学デバイスなどの量産技術として有望である. 特に、化学反応を対象とするマイクロリアクタには耐薬品 性と耐熱性が要求されることから、硼珪酸ガラスが有望で ある<sup>1)</sup>.

ガラスを対象とした熱インプリントでは、金型材料の 選定が極めて重要である. 硼珪酸ガラスの熱インプリント では、ガラス状カーボン(Glassy Carbon: GC)製金型 が多く検討されている. GC は加工性に富み、表面の平滑 性が高く<sup>2-4)</sup>、ガラスとの濡れ性でも優れた材料<sup>5)</sup>である. しかし、強度の不足が問題である.

硼珪酸ガラスや La 系光学ガラスは 873K 以上で顕著な 粘性流動特性を示す.一方,ガラスに添加されている金属 イオンは接触した金型と反応し易くなる.筆者らは,ブラ ウン管用ガラス成型金型の離型層に使われていた Ni-W-Mo 膜<sup>6)</sup>に着目し,組成が近い Ni-W 膜を金型材料に用い ることを提案した<sup>7)</sup>.そして,Ni-W 膜が硼珪酸ガラスに 含まれる Zn をほとんど拡散させないこと<sup>8)</sup>,Ni-W 膜が 光学ガラスに含まれる La に反応しないこと<sup>9)</sup>を確認した. 筆者らは、実用的な面積を有する金型の作製技術とし て、フォトリソグラフィと電析技術を組み合わせた電鋳金 型の基礎的な検討を実施した.

まず,熱インプリント時の加熱が Ni-W 膜に与える影響 を検討した。そして,従来の電析技術に使われる Ni-W 溶 液では,Ni-W 電鋳金型を作製できなかったため,新たに レジストパターンを転写できる Ni-W 溶液を開発した.そ して,この溶液を用いて,Ni-W 電鋳金型を試作した.更 に,硼珪酸ガラスに対して,Ni-W 電鋳金型を用いた熱イ ンプリントを実施し,Ni-W 電鋳金型の有用性を確認した.

# 2 熱インプリント時の加熱が Ni-W 膜に与える影響

熱インプリント時の加熱がNi-W膜に与える影響を明ら かにするため,示差走査熱量計(Differential scanning calorimetry: DSC, DSC3100, Mac Science)を用いて, Ni-Wの変化を調べた. DSCは試料の吸熱・発熱に伴う熱 流の変化を検知し,試料の酸化や物性変化などを観測する 装置である.

DSCの測定方法は以下の通りである. 試料と基準物質 をヒータ内の対象位置に配置し, 温度プログラムに従って ヒータ温度を上昇させる. 試料と基準物質に設置した熱電 対によって, 各温度を計測する. ヒータの昇温が始まると, 基準物質, 試料ともそれぞれの熱容量により, 昇温を開始

電子技術部 電子材料チーム 安 井 学

し、ヒータ温度に追従する.この時、試料と標準試料との 温度差を時間に対して描いた曲線がDSC曲線である<sup>10)</sup>.

標準試料にはアルミニウムを用いた.アルミニウムの 融点は933Kであることから,測定温度の上限を873Kに設 定した.昇温速度は10K/分に設定した.測定に用いたNi-Wの重量は184mgであった.測定雰囲気として,測定容 器に50 cm<sup>3</sup>/分で窒素を流し込んだ.

DSCの測定結果を図1に示す.Ni-Wは663Kから753K で典型的な発熱反応を示した.Ni-Wの二元合金状態図で は、この温度範囲において結晶構造の変化は見られない <sup>11)</sup>.一方、この温度範囲でWが酸化し始めることが知ら れている<sup>12)</sup>.また、エネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS)でNi-W表面の元素 分析を行った結果、Ni、WとともにOを検出した.以上の 点から、ピークを示す753Kで残留酸素とNi-W膜が発熱反 応である酸化反応を起こしたと考えられる.



図1 DSCの測定結果

### 3 Ni-W 電鋳金型の試作

図 2 に本研究で試作した Ni-W 電鋳金型の工程を示す. 図 2 a) に示すように低線膨張係数合金(Incoloy909)上 に電析で Ni-W 膜を形成した. 硼珪酸ガラスの線膨張係数 が 3~4×10<sup>6</sup> /K と一般の金属より一桁程度小さいため, 金型基板に低線膨張係数合金を選択した. また, Ni-W 膜 は硼珪酸ガラスに対する離型層である. 図 2 b) に示すよ うに,ネガ型レジストである SU8-10 (Microchem 社) に紫外線露光を行い, SU8 パターンを形成する. 図 2 c) に示すように SU8 パターンの凹部分に,電鋳により Ni-W パターンを形成する. 図 2 d) に示すように SU8 パタ ーンを剥離することにより,最終的に Ni-W 電鋳金型が完 成する.



図 3 にマスクアライナ MA-6 (ズース マイクロテック 社製) により試作した SU8 パターンの SEM 写真を示す. Ni-W 膜の表面が Ra:0.281µm と粗く, 露光時に光散乱が 生じたため, パターンの最小加工寸法は 40µm 周期であ った.

電鋳用水槽には、スターラで Ni-W 溶液を循環させるス マートセル 500 (㈱山本鍍金試験器製)を用いた. 一般的 な Ni-W 溶液では、Ni イオンの供給源に硫酸ニッケルを 用いる. そこで、硫酸ニッケルを 0.04 mol/L、タングス テン酸ナトリウムを 0.36 mol/L、クエン酸アンモニウム を 0.4 mol/L の割合で Ni-W 溶液を調合した. この Ni-W 溶液を用いて、浴温を 333 K、電流密度を 1200 A/m<sup>2</sup> に 設定し、Ni-W 電鋳を行った.

その結果,図4に示すようにNi-Wパターンが隣接するSU8パターンを押し潰していた.硫酸Niを用いたNi-W電析膜は引張の残留応力を示す<sup>13)</sup>ことが知られている. この引張の残留応力によって,Ni-Wパターンが隣接するSU8パターンを押し潰したと考えられる.



図3 SU8 パターンの SEM 写真



図4 SU8 パターンを押し潰した Ni-W パターン

この対策として、本研究では、圧縮の残留応力を示す 電析Ni膜が得られるスルファミン酸ニッケルに着目した. そして、Ni-W溶液の組成を硫酸ニッケル:0.04 mol/Lか らスルファミン酸ニッケル:0.04 mol/Lへ変更した.その 他の電鋳条件は硫酸ニッケルを用いた時と同じ条件であっ た. 試作したNi-W電鋳金型のSEM写真を図5に示す. SU8パターンを転写したNi-Wパターンが得られた.

また、レーザ顕微鏡(キーエンス社製、VK-8500)に より測定したNi-W電鋳金型の断面形状を図6に示す.

SU8パターンと同様に急峻な40µm周期,高さ:3.8~ 5.7µmのNi-Wパターンが形成できた.Ni-Wパターンの高 さは不均一であった点については、今後の検討課題である. また、底部の粗さは離型層であるNi-W膜の粗さを反映し ていた.



図5 スルファミン酸ニッケルを用いた Ni-W 電鋳金型



図 6 Ni-W 電鋳金型の断面形状

### 4 熱インプリント実験

熱インプリント装置の仕様は,最大荷重:10 kN,最高 到達温度:1673 K,到達圧力:0.07 Paである.

熱インプリントのプロセスを図7に示す. 硼珪酸ガラス にD263 (SCHOTT製, ガラス転移温度 (Tg):830 K) を選んだ. インプリント装置のサンプルサイズの制限から, D263ガラス試験片 (以下,試験片)のサイズは1.1 mm厚, 15 mm角にした。熱インプリントの温度はTg以上である 883 Kに設定した。この温度では,Ni-W電鋳金型が酸化 するため,試験片をNi-W電鋳金型の上に載せて,チャン バー内を0.07 Paまで真空引きした. その後, Ni-W電鋳 金型と試験片を設定温度まで加熱した.そして,0.89 MPaの圧力を10分間維持して,金型形状を転写した.転 写後,圧力を除荷し,473 Kまで自然冷却した.

上記の条件は、有限要素法を用いた熱インプリントの 数値シミュレーション<sup>14-17)</sup>により決定した.

熱インプリント中,ヒータに試験片が付着しないよう に、Ni-W電鋳金型と試験片をGC基板で挟み込んだ.冷却 と同時に除荷することで、D263とNi-Wの熱膨張係数の差 により試験片は金型から無理なく離型できた.また、Ni-W膜が硼珪酸ガラスに含まれるZnをほとんど拡散させな いことも離型性の良さの原因と考えられる.

図8に熱インプリント直後のNi-W電鋳金型と試験片を、 図9にNi-W電鋳金型から剥離した試験片表面のSEM写真 を示す. Ni-W電鋳金型と同様に40 µm周期のパターンが ガラス表面に転写されたことを確認した.



図7 熱インプリントのプロセス







図 9 Ni-W 電鋳金型から剥離した試験片の SEM 写真

### 5 結 論

硼珪酸ガラスを対象とした平方センチメートル単位の 面積を有する熱インプリント用金型として,Ni-W 電鋳金 型の製作方法を提案するとともに,作製された電鋳金型を 用いて代表的な硼珪酸ガラス D263 に対する基礎的な熱イ ンプリント試験を実施した.得られた結果を以下に総括す る.

- スルファミン酸ニッケルを含む Ni-W 溶液により, 40 µm 周期の Ni-W パターンを有する Ni-W 電鋳金 型を作製することが可能となった.
- (2) 硼珪酸ガラスに対して Ni-W 電鋳金型の離型性は良 好であった.また,周期:40µm のパターンを硼珪酸 ガラス上に転写できた.
- (3) 今後の課題として、Ni-W パターンサイズの微細化、 パターンの高さの均一化、熱インプリント可能な回 数の評価、熱インプリント回数に対する Ni-W 電鋳 金型の結晶性変化の検討などが挙げられる。

#### 文献

- TR Dietrich, A. Freitag, R. Scholz ; Chemical Engineering & Technology, 28, 1 (2005).
- Masaharu TAKAHASHI, Koh-ichi SUGIMOTO and Ryutaro MAEDA ; Japanese Journal of Applied Physics, 44, 5600 (2005).
- Manabu YASUI, Yoshinari SUGIYAMA, Masaharu TAKAHASHI, Satoru KANEKO, Jun-ichi UEGAKI, Yasuo HIRABAYASHI, Koh-ichi SUGIMOTO, and Ryutaro MAEDA ; Japanese Journal of Applied Physics, 47, 5167 (2008).
- 4) 伊藤寛明, 柴本裕輔, 荒井政大, 杉本公一; 材料, 60,844 (2011).
- (伊藤寬明,伊藤耕史,荒井政大,杉本公一,松倉利 顕,小飼俊勝;精密工学会誌,70,807 (2004).
- 6) 吉武優,吉田直樹,竹中敦義,ガラス成形用金型及 びブラウン管用ガラス製品の成形方法,日本国特許 公開平 08-188441 (1996).

- 7) Manabu YASUI, Masaharu TAKAHASHI, Satoru KANEKO, Tomoyuki TSUCHIDA, Yasuo HIRABAYASHI, Kohichi SUGIMOTO, Jun-ichi UEGAKI, and Ryutaro MAEDA ; Japanese Journal of Applied Physics, 46, 6378(2007).
- Manabu YASUI, Yu MOTOIZUMI, Satoru KANEKO, Kiyohito HIRAI, Koh-ichi SUGIMOTO, Yasuo HIRABAYASHI, Masaharu TAKAHASHI, and Ryutaro MAEDA ; Japanese Journal of Applied Physics, 48, 06FH08 (2009).
- 9) 安井学,小侯有紀子,杉本公一,金子智,平林康 男,高橋正春,前田龍太郎;電気学会論文誌 E, 128,431 (2008).
- 10) http://www.jaima.or.jp/jp/basic//pdf/basic\_16.pdf
- 長崎誠三,平林眞,"二元合金状態図集",㈱アグ ネ技術センター, pp. 237 (2004).
- 12) http://nilaco.jp/catalog/W-463208.2.pdf
- Hidehiro IKEDA, Sunao IOKU, Takayuki FUJITA, Kazusuke MAENAKA, Muneo MAEDA ; IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, 119, 598 (1999).
- 14) Manabu YASUI, Masahiro ARAI, Hiroaki ITO, Tomohiro INO, Masaharu TAKAHASHI, Satoru KANEKO, Yasuo HIRABAYASHI and Ryutaro MAEDA ; Japanese Journal of Applied Physics, 49, 06GL11(2010).
- 15) 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;電気学会論文誌 E, 130,484 (2010).
- 16) Hiroaki ITO, Masahiro ARA, Tsutomu KODERA, Tomohiro INO, Manabu YASUI, and Masaharu TAKAHASHI ; Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 4, 1615 (2010).
- 17) 伊藤寛明,荒井政大,小寺力,井野友博,安井学, 高橋正春;日本機械学会論文集A編,76,18 (2010).

### The Study of Thermal Imprint Technology for Borosilicate Glass with Ni-W Electroformed Mold

#### Manabu YASUI, Satoru KANEKO and Takeshi OZAWA

We proposed an electroformed mold for thermal imprint of borosilicate glass in this paper. The mold was made of Ni-W electrodeposition film that was superior to heat-resistance and removing glass. The resist pattern for electroforming was fabricated with SU8-10. Ni-W solution for electroforming was developed by mixing nickel sulfamate, tungsten sodium and citric acid. The minimum pitch and the height of the pattern on Ni-W electroformed mold were about 40 m and 3.8 m, respectively. The thermal imprint for borosilicate glass carried out with Ni-W electroformed mold. The shape of the Ni-W electroformed mold was printed on the borosilicate glass by thermal imprint. The borosilicate glass was removed from the Ni-W electroformed mold easily.

# 鉄シリサイド薄膜における格子定数の温度依存性

化学技術部 新エネルギーチーム 秋 山 賢 輔

有毒元素を含まず安全で環境負荷が少なく,地殻に豊富な元素で構成される環境調和型・半導体として注目される 鉄シリサイド半導体は,良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり,光半導体として発光ダイオードへの 応用が期待される.本研究ではシリコン基板上にエピタキシャル成長した鉄シリサイド薄膜の格子定数の温度変化 を調査した.

キーワード:鉄シリサイド,エピタキシャル薄膜,X線回折法,格子定数

### 1 はじめに

現行の半導体材料技術は、デバイス機能を優先して展 開してきたためにエネルギー・資源を大量消費し、かつ環 境負荷型の技術体系となっている.例えば牧田ら<sup>1)</sup>が指摘 するように光・電子デバイスやエネルギー変換素子等にお いて多用されている化合物半導体(InP, GaAs, InGaAs, CdTe, 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<sup>2</sup>.

このような中, 砒素(As)など有毒元素を含まず安全で環 境負荷が少なく, 地殻に豊富な元素 (Si, Fe, Al, Ca, Mg など)から製造することができる, いわゆる「環境にやさ しい半導体=エコ機能性材料」の価値が再認識し始められ ている<sup>3)</sup>.例えば, 熱電素子材料として長い研究の歴史の あるシリサイド半導体が, 新たな機能材料として注目され ている.この中で半導体鉄シリサイド (β-FeSi<sub>2</sub>)は, 良 質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり, 光半導 体としての基礎物性への理解と発光ダイオード(LED)や受 光素子, 太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中 心に進められている<sup>4)</sup>.

これまでの研究報告からシリコン(Si)基板内にイオン注 入合成したβ-FeSi2ナノ結晶,及びSi上にエピタキシャル 薄成長したβ-FeSi2 薄膜から発光特性が得られ<sup>5)</sup>,低温度 にて発光強度の増大化が報告されている.一方,第一原理 計算結果<sup>6,7)</sup>より格子歪(格子定数の変化)によってエネ ルギーバンド構造が変調する可能性が示唆されている.こ れらを踏まえて,本研究ではエピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜 の格子定数の温度変化を調査した.

#### 2 実験方法

Si(100), および Si(111)基板上に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜を有機金属 気相成長法(MOCVD 法)にて結晶成長を行った. MOCVD 装置の模式図を図 1 に示す.シリコンの原料に は室温では気体であるモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用い,マスフ ロー・コントローラを用いて供給量の精密な制御を行った. 鉄の原料にはカルボニル化合物である鉄カルボニル (Fe(CO)<sub>5</sub>)を用いた.この原料は室温付近で液体であり,



図 1. MOCVD 装置の模式図

バブリングのためにステンレス容器に入れて水素をキャリ アガスとして原料内を通過させることで次の輸送式にて反 応室までの供給速度を制御した.

 $R[Fe(CO)_5] = Pi(T)*L / Pv$ 

*Pi(T)* / Torr:温度 *T* / K での蒸気圧

L/ccm:キャリアガスの供給速度

Pv/Torr:バブラ内圧力

薄膜作製温度は 750℃,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<sup>8,9</sup>した作製条件にて行った.

作製膜の結晶構造評価,及び格子定数評価では,次式で表 わされるブラッグ反射を用いた theta-2theta 測定を X 線回 折装置(PANalytical; Xpert-MRD,及び MPD-pro)にて行 った.ブラッグ反射の概念図を図2に示す.

2*d* sin θ= n λ (n:1,2,3,4....) *d* : 結晶格子の面間隔 θ : ブラッグ角, λ : X 線の波長



図2 X線による(a)1次,および(b)2次のブラッグ反射

**300~80K** までの低温評価では,図 3 に示す低温チャンバー (PANalytical; TTK450) へ試料セットし評価した.



図3 X線低温チャンバー(TTK450)の模式図

### 3 実験結果

#### 3. 1 theta-2theta スキャン結果

図4 (a)に示すように Si(111) 基板上ではβ-FeSi<sub>2</sub> 202, お よび 404 面からの回折ピークが観察され, (101)配向した β-FeSi<sub>2</sub>薄膜の成長が確認された.

一方, Si(100)基板上ではβ-FeSi<sub>2</sub> 400, 600, および 800 回折ピークのみが観察され, (100)配向したβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の 成長が確認された (図 4 (b)).極点図形評価法を用いた基 板面内の配向性の評価より, これらβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜のエピタ キシャル成長が確認された<sup>10,11)</sup>.



図 4 (a) Si(111)基板,及び(b) Si(100)基板上のβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜の 300K での theta- 2theta スキャンプロファイル.

Si(111)面上には(101)配向, Si(100)面上には(100)配向した β-FeSi<sub>2</sub>が成長.

#### 3.2 低温評価

図4で示したこれらのエピタキシャル薄膜の温度による 格子定数変化を調べた. (101)配向エピタキシャル薄膜で は図4(a)中のXの2theta範囲, (100)配向エピタキシャル



図 5 300~80K での(a) (101)配向エピタキシャル薄膜, (b) (100)配向エピタキシャル薄膜の theta- 2theta スキャン プロファイル



図 6 エピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の(a) a 軸, お よび(b) (101)面間隔の温度変化

薄膜では図 4(b)中の Y の 2theta 範囲における 300~80K で のスキャンプロファイルを,図 5(a),及び(b)に示す.測定 は,二結晶回折法で単色化した X 線 (Cu Kα<sub>l</sub>)を用いて 評価した.

基板 Si の回折ピークは温度による変化が小さいものの, いずれのβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の回折ピークも測定温度の低下によ り高角度側にシフトする様子が確認された.この結果は, 温度による結晶格子が縮小することを示す.

これら回折ピークから見積もったエピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の a-軸格子定数 ((100)面間隔),及び(101)格子 面間隔の温度変化を図 6(a),及び(b)に示す.図中には基板 Si の格子定数の温度変化を併記した.300K において,エ ピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の a-軸格子定数は 9.858Åであり β-FeSi<sub>2</sub> 粉末の値(9.863Å)<sup>12)</sup>よりも 0.05%小さかった.ま た,エピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の(101)面間隔は 6.129Åで ありβ-FeSi<sub>2</sub>粉末の値(6.134Å)より 0.08%小さかった.

測定結果から算出された Si の格子定数は既往の値と一 致することから、これらのエピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の 結晶格子は、基板 Si による格子拘束を受けて縮小したと 考える. さらに, 測定温度が 300K から 80K へと低下する ことで, a-軸格子定数は 9.858 Åから 9.841 Åへと熱収縮し (図 6(a)), (101)面間隔は 6.129 Åから 6.118 Åへと熱収縮 した (図 6(b)). これら温度変化は, β-FeSi<sub>2</sub> 粉末の温度依 存性よりも大きなものであった.

また, a-軸格子定数と(101)面間隔との温度変化率は同等 あることから,(101)面においても a-軸格子定数の温度変 化が支配的であり, c-軸格子定数の温度変化は相対的に小 さいことが示唆された.このことは,β-FeSi<sub>2</sub> 粉末試料に おける a-軸格子定数,および c-軸格子定数の温度変化<sup>12)</sup> と一致する.

第一原理計算の評価結果では,β-FeSi<sub>2</sub> 格子の a-軸が伸 長盃を有し軸角が大きくなった場合にエネルギーバンド構 造が間接遷移型から直接遷移型へと変調し発光強度が増大 化することが指摘されている.今回の評価結果ではエピタ キシャルβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜は基板 Si による格子拘束を受けて a-軸が縮小し圧縮歪を受けることが明らかとなった.さらに 温度低下によって, a-軸格子定数が縮小化した.

### 4 まとめ

Si 基板上のエピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の格子定数の温 度変化を調査した. その結果,エピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄 膜の a-軸は, Si による格子拘束を受けて縮小し,温度低 下によりさらに縮小化した.

#### 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) 前田佳均編;機能材料,25,(2005).
- L. Miglio, V. Meregalli, O. Jepsen ; Appl. Phys. Lett., 75, 385 (1999).
- K. Yamguchi and K. Mizushima ; Phys. Rev. Lett., 86, 6006 (2001).
- K. Akiyama, S. Ohya and H. Funakubo ; Thin Solid Films, 461, 40 (2004).
- 9) K. Akiyama, S. Ohya, S. Konuma, K. Numata and H. Funakubo ; J. Cryst. Growth., 237-239 , 1951 (2002).
- K. Akiyama, S. Ohya, H. Takano, N. Kieda and H. Funakubo ; Jpn. J. Appl. Phys., 40, L460 (2001).
- 11) K. Akiyama, T. Kimura, T. Suemasu, F. Hasegawa, Y. Maeda and H. Funakubo ; Jpn. J. Appl. Phys., 43, L551 (2004).
- 12) Y. Terai and Y. Maeda ; Thin Solid Films, 461, 106 (2004).

# Temperature dependence of lattice parameter of the epitaxial iron disilicide films on Si substrates

### Kensuke AKIYAMA

 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has attracted much attention over the past ten years as one of the promising materials for fabricating infrared optoelectronic devices. It emits light of about 1.55 µm, suitable for silica optical fiber communications. In this study, I report the temperature dependence of lattice parameter of the epitaxial iron disilicide films on Si substrates, and discuss on the effect of lattice strain to the photoluminescence enhancement from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> at low temperature.
# 生分解性吸水性高分子による繊維材料の加工

化学技術部	材料化学チーム	村	上	小枝	去子
	バイオ技術チーム	青	木	信	義
株式会社 た	まき	齌	藤	忠	臣
		玉	置	晴	美

微生物が発酵生産し生分解性を有するポリ(γ・グルタミン酸)(γ・PGA)を塩基性アミノ酸の L・リジンで架橋する ことで、アミノ酸から構成される生分解性吸水性高分子であるγ・PGA ゲルが得られる.この技術を応用し、綿布上 でγ・PGA ゲルを合成することにより、加工布に原綿布に対して重量比約 25 %のゲルを固定することができた.ま た、吸湿率測定の結果、加工布は湿度 65 %で 10 %、95 %で最大 20 %と原綿布の約 2 倍の吸湿率を示した.原 綿布に対する加工布の吸湿率の増加分は、ゲル固定量から推定される値とほぼ一致した.ゲル固定量を変えること により、種々の吸湿率を有する繊維材料が作製可能と考えられる.

キーワード: 吸水性高分子,ポリ(γ-グルタミン酸),架橋,繊維材料の加工,吸湿性

### 1 はじめに

地球温暖化対策として低炭素社会の実現が求められるな か、将来的な枯渇も懸念される石油への依存から脱却する ため、プラスチック分野においても、再生可能資源の活用 が注目されている.そのなかで天然高分子であるセルロー スなどの多糖やゼラチンなどのポリアミノ酸を、機能化し て利用する研究が活発に行われている<sup>1)</sup>.そのような機 能性高分子のひとつとして、高吸水性高分子(ハイドロゲ ル)が挙げられる.高級水性高分子の主な用途は、生理衛 生用品などリサイクルが不可能なもので、環境負荷の低い 処理方法として堆肥化などを考えた場合、生分解性を有す ることが必要となる.しかし現在使われている高吸水性高 分子の多くは難分解性のポリアクリル酸系であるため、環 境負荷を低減するには、循環型資源である生分解性天然高 分子を原料とすることが望ましい.

納豆菌などの微生物が発酵生産するポリアミノ酸である ポリ(γ-グルタミン酸)(γ-PGA)を架橋するとハイド ロゲルが得られる.このときジエポキシ化合物<sup>2)</sup>,アルキ ルジアミン<sup>3)</sup>などの化学合成物質により架橋することが できるが,材料の環境負荷低減のためには,架橋部分にも 天然物を用いることが望ましいと考えられる.また,生分 解性を有するハイドロゲルは,砂漠緑化や薬物徐放材料な ど環境・医療分野への応用が検討されている<sup>1)</sup>.

そこで,我々はより環境適合性の高い生分解性高吸水性 高分子を得ることを目的として,天然物である糖やアミノ 酸を架橋部分に持つ<sub>γ</sub>-PGA ゲルを開発した<sup>4,5)</sup>. これまでに繊維材料の吸湿性や保湿性を高める目的でア ミノ酸などの天然物による繊維加工が行われており<sup>6)</sup>, γ-PGA ゲルは乾燥状態で高い吸湿性を有することから, 新たな応用分野として,繊維材料に吸湿性や保湿性を付与 する加工技術への利用も期待できる.

そこで、本技術を応用して、繊維材料に塩基性アミノ酸 の L-リジンで架橋したγ-PGA ゲルを保持させる方法を検 討し、得られた繊維材料の吸湿性を評価した.

#### 2 実験

#### 2.1 材料

γ-PGA は明治製菓(株)製,L-リジン一塩酸塩は和光 純薬工業(株)製を用いた. 4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド

(DMT-MM) は文献<sup>7)</sup>記載の方法によって合成した.そのほかの試薬は市販品をそのまま用いた.60番手ブロードの綿布を加工実験に使用した.

# **2.2** *γ*-PGA ゲル分散液を用いた繊維材料の加工

#### 2.2.1 *γ*-PGA ゲルの合成

既報<sup>5)</sup>を参考に、スケールアップしてγ-PGA ゲルを合成した.サンプル管に5.04gのγ-PGA (グルタミン酸として0.04 mol)を量り取り、1 mol/mLの水酸化ナトリウム水溶液 35.2 mL に溶解した.次に、L-リジン塩酸塩 1.78g (0.01 mol)を水に溶かし、1 mol/mLの水酸化ナトリウム水溶液で pH を 8.8 に調整した L-リジン水溶液 8.07 mL をサンプル管に加えて撹拌した. これに, 4.51 g の DMT-MM (0.016 mol) を溶かした水溶液 20 mL を加 えて撹拌し, 25 ℃で 6 時間反応させた. 反応物をメタノ ールで沈殿,回収後,蒸留水で膨潤させて洗浄した. さら に,膨潤したゲルをエタノール洗浄し,凍結乾燥を行い, 乾燥γ-PGA ゲル 8.85 g を得た. 得られた乾燥γ-PGA ゲ ルの吸水量を測定したところ, 300 g/g であった.

#### 2.2.2 γ-PGA ゲル分散液を用いた綿布の加工

2.2.1 で合成した y-PGA ゲルを用いて,綿布の加工 を行った. 乾燥ゲル 0.45 g を秤量し,水 450 mL (分散 倍率 1000 倍)を加えて,ホモミキサーにて 10 分間攪拌 し,0.1%ゲル分散液を作成した.綿布 (原布重量 8.534 g)をゲル分散液に浸漬し,マングルで絞液後,自然乾燥 させ,これを加工布 A とした.次に,分散剤添加の影響 を調べるため,分散液の半分量を分け取り,分散剤 (高温 染色用分散均染剤 ニッカサンソルト 7000)を 0.5 g (2 g/L)添加してホモミキサーにて再分散させた.この液を 用いて,加工布 A と同様に,綿布 (原布重量 8.459 g)を 加工し,これを加工布 B とした.

#### 2.2.3 加工布の吸湿性試験

加工布 A, B と原綿布について吸湿性試験を行った. 絶 乾は, 105 ℃の乾燥機中で 90 分処理した. 吸湿は, 温度 20 ℃, 湿度 65 %の恒温恒湿中に 24 時間以上放置した. 吸湿率は, 絶乾重量に対する吸湿後の重量増加率(百分 率)として算出した.

#### 2.3 繊維材料上でのゲルの合成による加工

#### 2.3.1 綿布上でのゲルの合成による加工

γ-PGA と L-リジンの混合水溶液に綿布を 24 時間浸漬 後, DMT-MM 溶液を添加して, 40 ℃で 24 時間反応を 行った. 綿布を取り出し, 蒸留水で洗浄, 乾燥させ, 加工 布 C を得た.

#### 2.3.2 加工布の吸湿性試験

加工布 C, 原綿布, また, 比較として 2.2.1 で合成し た乾燥 γ-PGA ゲルについて吸湿性試験を行った. 絶乾は, 105 ℃の乾燥機中で 90 分処理した. 温度 20 ℃, 湿度 45~95 %まで変えて経時的に吸湿重量を測定し, 吸湿率 は, 絶乾重量に対する吸湿後の重量増加率(百分率)とし て算出した.

## 3 結果と考察

#### 3.1 γ-PGA ゲル分散液で加工した綿布の吸湿性

2.2.2で作製した加工布A, Bおよび原綿布について 吸湿性試験を行った結果を表 1 に示した.原綿布からの 吸湿率の増加は,加工布A,Bでそれぞれ0.8 および 0.9%であった.加工布AとBはほぼ同じ値を示してお り,分散剤の添加効果は特に認められなかった.吸保湿性 を有する機能性繊維材料とみなされるには,加工により2 ~3%以上,吸湿率が上昇することが期待されることか ら,ゲル付着量に換算すると約4.5倍に増やす必要がある と考えられる.本加工方法は,簡便である反面, $\gamma$ -PGA ゲルの固着が物理的な付着のみで生じており,堅牢性に劣 ることや付着量の調節が困難であることなどの欠点がある.

表1 吸湿性試験結果

	吸湿率(%)
原綿布	6.4
加工布 A	7. 2
加工布 B	7.3

#### 3.2 繊維材料上でのゲルの合成による加工

#### 3.2.1 綿布上でのゲルの合成による加工

2.2.2の方法では、ゲル付着量を増やすことが困難で あることから、次に、2.2.1で合成したγ-PGA ゲルを 2.3.1のように綿布上で直接合成し、ゲルを綿布上に固 定させることを試みた.この方法では、綿の繊維にゲルの 分子が絡み付き、堅牢性の向上が期待できる他、反応条件 の調節によってゲル固定量の調節も可能である.その結果、 加工布 C は加工前と比較して 25 %重量増加した.また、 加工布表面の IR 測定では、原綿布には存在しない 1650 cm<sup>-1</sup>付近にピークがみられており、これは、加工布に付 着したγ-PGA ゲルのカルボキシル基由来と考えられる. 綿布上でゲルの合成を直接行うことで、2.2.2の方法よ りも効率よくゲルが綿布に固定されることがわかった.

#### 3.2.2 加工布の吸湿性試験

2.3.1で作製した加工布 C, 原綿布, また, 比較とし て2.2.1で合成した乾燥 γ-PGA ゲルについて, 周囲の 湿度を変えながら吸湿性試験を行った結果をそれぞれ図 1, 図 3 に示した.また, 図 1 について, 原綿布の吸湿率を ブランクとして, 加工布 C に固定されたゲル単独の吸湿 率(固定されたゲル重量に対する重量増加率)に換算した 値を図 2 に示した. 図1から、加工布 C の吸湿率は、湿度 65 %で 10 %、 95 %で最大 20 %であり、原綿布の約2倍の値を示した. 一方、図3から、γ-PGA ゲルの吸湿率は湿度 65 %で 14 %、95 %で最大 37 %であった.加工布 C に付着した ゲル単独の吸湿率に換算した値を示した図2と、図3を 比較すると、両者の値は類似する傾向を示した.すなわち、 加工布 C の吸湿率の増加には、固定されたゲルによる吸 湿分が寄与していることが示された.このことから、ゲル 固定量を変えることで、加工後の綿布の吸湿率を調節可能 であると考えられる.

# 4 まとめ

綿布上でγ-PGA ゲルを合成することにより,加工布に 原綿布に対して重量比約 25 %のゲルを固定することがで きた.また,吸湿率測定の結果,加工布は湿度 65 %で 10 %,95 %で最大 20 %と原綿布の約 2 倍の吸湿率を 示した.原綿布に対する加工布の吸湿率の増加分は,ゲル 固定量から推定される値とほぼ一致した.ゲル固定量を変 えることにより,種々の吸湿率を有する繊維材料を作製可能と考えられる.

# 文献

- 1) 土肥義治他;生分解性プラスチックハンドブック, NTS (1995).
- 村上,遠藤;神奈川県産業技術総合研究所研究報告, No.7, 72-75(2001).
- M. Kunioka and K. Furusawa; J. Appl. Polym. Sci., 65, 1889-1896 (1997).
- S. Murakami, N. Aoki; *Biomacromolecules*, 7, 2122-21 27 (2006).
- S. Murakami, N. Aoki, and S. Matsumura; *Polym. J.*, 43, 414 (2011).
- 6) 日経バイオビジネス, 8月号, 90-92(2003).
- M. Kunishima, C. Kawachi, J. Morita, K. Terao, F. Iw asaki, and S. Tani; *Tetrahedron*, 55, 13159 (1999).





# Modification of Textile Materials by Using Biodegradable Hydrogels

#### Saeko MURAKAMI, Nobuyoshi AOKI, Tadaomi SAITO and Harumi TAMAKI

Biodegradable hydrogels consisting of amino acids can be obtained by crosslinking of microbiol ( $\gamma$ -glutamic acid) ( $\gamma$ -PGA) using L-lysine. In this paper, we made use of this synthesis in holding  $\gamma$ -PGA hydrogel on textile materials to give them a higher hygroscopic property. The water solution of  $\gamma$ -PGA, L-lysine and a crosslinking reagent was absorbed in cotton cloth and the crosslinking reaction was conducted on the cloth. After the reaction, a weight of the cloth increased by 25 % with  $\gamma$ -PGA hydrogels on the cloth. As a result of a measurement of the hygroscopic property, the processed cloth showed 10 and 20 % of moisture absorptivity as a maximum value at 65 and 95 % of humidity in order. These values were almost twice as high as those of the unprocessed cloth. The measured values of moisture absorptivity were mostly comparable with the values estimated by the contribution of the  $\gamma$ -PGA hydrogels on the cloth. Some textile materials having a variety of hygroscopic properties are expected to be obtained by using our modification process.

# 魚粉・カニ殻粉の発熱発火危険性について

# 化学技術部 環境安全チーム 清 水 芳 忠 内 田 剛 史

廃棄物には多くの有機物が含まれ、何らかの原因により発生した熱によって発火し、火災に至る事故が後を絶た ない.これらの事故の再発防止には、さまざまな廃棄物の熱的挙動を把握することが重要である.そこで、これま でに化学物質の熱的危険性評価の一手法として広く利用されている熱分析機器をもちいて、さまざまな廃棄物の発 火温度測定および加熱時の発熱挙動解析を行ってきた.実際に発火事故の原因となった食品系排出物(カニ殻、魚 粉)を試料として発火温度測定や初期発熱要因の検討を行ったところ、両者の発火温度は 200 ℃前後であり、過去 に報告された値よりも低いことが判った.また、魚粉は酸化されやすい含有物の酸化発熱により徐々に内部温度が 上昇し火災に至ったものと推定され、カニ殻粉は混入した水分により初期発熱が進行した後、酸化発熱による内分 の蓄熱が進行したものと推測された.このように、事故の根本原因となる初期発熱要因は対象物質によって異なり、 大まかな危険性を把握するスクリーニング手法と、廃棄物ごとの個別の詳細試験が必要であることがわかった.

キーワード:自然発火,危険性評価,発火温度,発熱危険性,自動酸化,魚粉,カニ殻,廃棄物

#### 1 はじめに

#### 1.1 背景

有機物は、一見、発熱・発火危険性を有するとは思え ないもので構成されている場合においても、条件によって は発熱・発火事故の原因となりうる.廃棄物の中にもさま ざまな有機物が含まれ、これら廃棄物中の有機物が、何ら かの原因により発生した熱によって発火し、火災に至る事 故が後を絶たない.そこでこれまでに、化学物質の熱的危 険性評価の一手法として広く利用されている熱分析機器を もちいて、さまざまな廃棄物の発火温度測定および加熱時 の発熱挙動解析を行ってきた.今回の試料は、肥料や飼料 としての再利用を目的とした有価物であり厳密には廃棄物 ではないが、食品系(カニ殻粉,魚粉)の廃棄物の一例と して、実際に堆積中に火災事故となったものを試料として 用いて発熱発火危険性評価を行った.

#### 1.2 試料

類似の事故事例をもつ廃食品系の廃棄物として,魚粉と カニ殻粉を選択した.ここで用いた魚粉は,飼料として輸 送する目的で海上輸送用コンテナ船内に堆積中に火災原因 となったものである.袋詰めされた魚粉はコンテナ内に堆 積され,コンテナ中心部より燃え広がった形跡があり,内 部が水に濡れた形跡はなかったと報告されている<sup>1)</sup>.同 様に飼料として用いたカニ殻粉も,肥料として輸送する目 的で海上輸送用コンテナ内に堆積中に火災原因となったも のである<sup>2)</sup>.カニ殻粉は袋詰めされ,海上コンテナ内に堆 積されており,出火箇所と思われる付近の上部コンテナ屋 根に補修箇所があり,浸水した形跡があったと報告されて いる<sup>1)</sup>.なお,このようなコンテナ積載物の火災は横浜市 消防局管内だけでも,約2·3件/年,報告されている<sup>1)</sup>.

#### 2 検討

#### 2.1 装置

初期発熱要因の検討には高圧示差走査熱量計(高圧 DSC, Mettler Toledo 社製, DSC27/HP)を使用した. 高圧 DSC は DSC 測定を加圧下で行うことができる熱量 計で,酸素や空気加圧下においては酸化反応の評価が行え る.また,発火温度の測定には高圧示差熱天秤(高圧 TG/DTA,リガク社製,HP-TG/DTA)を用いた.この装 置により TG/DTA 測定を酸素加圧下で行うことが可能で あり,試料の酸化を促進し,少ない試料量と短時間の測定 により最低発火温度を測定することができる.

#### 2.2 方法

初期発熱の検討として、概ね 20 mg となるよう円筒形 アルミニウムセル(開放)に試料を量り採り、高圧 DSC 測定試料とした.なお、カニ殻粉については、試料に対し 50 wt.%(10 mg)の水分を加え、約 1.5 mg のグラスウ ールを試料上部に詰めたものを水分添加試料とした.測定 試料は高圧 DSC 内の試料室内に静置し、酸素 1 MPa(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 150 ℃まで,昇温速度1K/minで昇温した.

発火温度の測定では魚粉およびカニ殻粉を概ね 20 mg となるよう $\phi$ 5 mm×5 mmの円筒形アルミニウムセルに 量り採ったものを測定試料とした.測定試料は高圧 TG/DTA 内の試料室内の天秤皿に静置,酸素 1 MPa (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 ℃まで,昇温速度 20K/min で昇温した.

#### 2.3 結果

まず,魚粉およびカニ殻粉について高圧 TG/DTA によ る発火温度の測定を行った.この測定では,示差熱曲線が 急激に立ち上がる点で試料が発火していることを示してい る.発火に伴い試料温度も上昇し,重量が急激に減少する. 測定から得られた発火温度を表1にまとめた.

魚粉については過去に事故例が報告されており<sup>3)</sup>,含 有する脂肪分が酸化発熱するものと推定されている.今回 の飼料でも、ガスクロマトグラフを用いた定性分析により オレイン酸やリノール酸、ドコサヘキサエン酸などの不飽 和油脂を含有していることを確認した.また、駒宮らによ り測定された結果<sup>3)</sup>(試料量 10 mg,発火温度 235 ℃) と比較すると、今回事故の原因となったこれらの試料は比 較的発火温度が低い試料であることがわかった.

表1	魚粉およびカ	ニ殻粉の発火温度

試料	発火温度[℃]
魚粉	178
カニ殻粉	200

魚粉とカニ殻粉の事故事例は、どちらも海上輸送用のコ ンテナ内の事故であり、比較的似たような物質として、そ の危険性も同様であると捉えがちであるが、その構成成分 が異なるため、事故の報告でもわかるとおり、発熱条件や 発熱傾向も異なっていることが予想できる.そこで、高圧 DSC を用いた初期発熱の検討により、両者の発熱危険性 の違いを検討した.

各試料の高圧 DSC による測定結果を図 1 および,図 2 に示す.発熱開始温度はベースラインからの逸脱点を目視 により確認し,発熱開始温度(Ta)とした.Ta は魚粉が 57 ℃,カニ殻粉が 72 ℃であった.また,Ta から水平に ベースラインをとり,任意の温度までの面積を発熱量とし, それぞれの結果を比較したものを表 2 に示す.任意温度 までの発熱量を比較することで,どの温度領域での発熱が より盛んであるかを判断することができる.発熱開始から 120 ℃までは,単位重量当たりの発熱量が魚粉に比べ, カニ殻粉の方が小さく,120~140 ℃では、カニ殻粉の方 が魚粉よりもやや発熱量が多いことがわかった.この結果 より、魚粉は外気温の上昇や太陽光によるコンテナ内部の 温度上昇など、環境温度の変化により、室温付近から徐々 に内部の発熱が大きくなり、放熱量が少ないなどの悪条件 が重なった場合には、比較的低温から蓄熱しやすく、その 結果、発火に至る可能性が高いことがわかった.

一方で、カニ殻粉も魚粉に比べると発熱しにくい傾向が あり、環境温度の上昇による単独での蓄熱発火ではなく、 水分との接触による発熱など、何らかの外的要因が重なる ことで、堆積物の一部分がある程度の温度(120℃以 上)まで温度上昇し、その後の酸化発熱により蓄熱速度が 上昇することが示唆された.



凶 2	カニ成初の DSU 測正結果	

	発熱量[J/g]		
	魚粉	カニ殻粉	
Ta∼80 °C	2.4	0.2	
80∼100 °C	16.9	4.1	
100∼120 °C	35.6	22.7	
120∼140 °C	71.3	81.1	

カニ殻粉の事故事例では水分が混入した形跡があり、その周辺から発火した形跡も見られた<sup>1)</sup>.このことから、カニ殻粉では自動酸化発熱による単純な蓄熱発火ではなく、

## 表2 発熱開始から任意温度までの発熱量の比較

水分との反応による発熱がその発火事故に関わっているこ とが予想できる.そこで,試料に水分を含ませた状態で前 項と同様の発熱挙動観察を行った.DSC 測定結果を図 3 に示す.また,任意温度までの発熱量を表 3 にまとめた. カニ殻粉は水分を添加することにより,発熱開始温度が 67 ℃に低下し,100 ℃以下での発熱量も水分未添加の場 合と比べて,大幅に増加する事がわかった.また,それに 伴い,発熱量の増加が顕著になる温度も,水分未添加の場 合と比較して低下しており,100 ℃を超えた辺りから発 熱量が増大する結果となった.そしてその発熱量は,魚粉 の場合よりも大きな値であり,カニ殻粉の発熱は水分の添 加により,その危険性が大きく増加することが判明した.

	発熱量[J/g]					
	カニ殻粉	カニ殻粉 水分添加カニ殻粉				
Ta∼80 °C	0.2	0.7				
80∼100 °C	4.1	11.5				
100∼120 °C	22.7	61.8				

109.9

81.1

120~140 °C

表3 水分添加試料の発熱量



図3 水分添加カニ殻粉の DSC 測定結果

## 3 まとめ

今回の検討により、カニ殻粉と魚粉の両者の発火温度は 200 ℃前後であり、過去に報告された値よりも低いこと が判った.また、魚粉は酸化されやすい含有物の酸化発熱 により徐々に内部温度が上昇し火災に至ったものと推定さ れ、カニ殻粉は混入した水分により初期発熱が進行した後、 酸化発熱による内分の蓄熱が進行したものと推測された. 今回用いた試料は、輸送用海上コンテナ内に堆積中の発火 事故という類似の事故事例から取り上げたものであるが、 両者の発熱・発火機構、特に初期の発熱要因において異な ることが示唆された.このように、類似の発火事故であっ ても、その根本原因となる初期発熱要因は対象物質によっ て異なるため、大まかな危険性を把握するスクリーニング 手法と、廃棄物ごとの個別の詳細試験が必要であることが 考えられる.

#### 文献

- 横浜市安全管理局,災害事案データ,横浜市安全管理 局より2008年1月取得(2008)
- 2) 神奈川新聞社, 神奈川新聞, 2007 年 2 月 11 日朝刊 (2007)
- 3) 駒宮功額,森崎繁,若倉正英,化学物質の危険性予測 データ,施策研究センター(1983)

# Thermal analysis for heat accumulation of fish meal and crab shell powder

#### Yoshitada SHIMIZU and Takashi UCHIDA

In order to prevent heat accumulation and fire accidents of waste pile, it is important to investigate heat generation mechanism and the lowest self-ignition temperature. As measurement samples, we used fish meal and crab shell powder which cause fire accident of container storages. The self-ignition temperature of fish meal is 178 °C and exothermic onset temperature (Ta) of DSC measurement is 57 °C. By contrast, Ta of crab shell powder is 72 °C. However, amount of heat generation of crab shell powder were increased in lower temperature region by adding water to the sample. These experimental results show the importance of calorimetric study for heat accumulation risk of such materials.

報 告

# 大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の表面形態

機械・材料技術部 材料物性チ	ーム 渡	邊	敏	行
	畔	栁	智ら	<b></b> 关子
慶應義塾大学 理工学部	平	子	智	章
慶應義塾大学大学院 理工学研	F究科 鈴	木	哲	也

ロール・ツゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 法で大面積の Poly(ethylene terephthalate) (PET)フィルム上に非 晶質炭素膜を作製した. 膜表面に観察された粒状物の個数が C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量とプラズマ放電時間に影響されることを見 出し, 適切な条件を選択すれば,より平滑な表面形態が得られる可能性があることがわかった.

キーワード:大気圧プラズマ, CVD, 非晶質炭素, 薄膜, 表面形態

# 1 はじめに

当センターでは、ロール・ツゥ・ロール式大気圧プラズ マ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置による大面積 フィルムへの成膜技術について研究をしている.特に、こ の方法で作製する非晶質炭素膜については、ガスバリア性 などの機能に対する期待が高い.しかし、現状、材料特性 の再現性が不十分な場合があり<sup>1)</sup>、この技術の実用化のた めには、より微視的な観点での材料評価が必要である.

そこで今回は、ロール・ツゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置で Poly(ethylene terephthalate) (PET) フィル ム上に作製した非晶質炭素膜について、その表面形態に及 ぼす  $C_2H_2$  流量およびプラズマ放電時間の影響を調べた.

#### 2 実験方法

基材は PET フィルム (フタムラ化学製 FE2001, 幅 0.5 m, 厚さ 50  $\mu$ m) とし, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> で希釈したガス を原料として, 非晶質炭素膜を図 1 に示すロール・ツ ゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置を用いて,表 1 の条件で蒸着した.

まず非晶質炭素膜の表面形態に対する C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量の影響を調べるにあたり,他の要因を可能な限り除いて膜表面 の凹凸を強調するため,30 s 蒸着しては元の位置までフ ィルム巻き戻して,その上に蒸着するという操作を繰り返 し,5 回積層したものを試料とした.これらの試料に帯 電防止の Au を蒸着して,その表面形態を走査型電子顕 微鏡 (SEM,日本電子製 JSM 6500 型)で観察した.

次に非晶質炭素膜の表面形態に対するプラズマ放電時間の影響を調べるため、 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量を 1 L/min に固定し、

目視で膜表面上に粉塵の付着が認められる 900 s まで連 続蒸着したものを試料とした. これらの試料の任意の時間 に相当する位置の表面形態を,前出の  $C_2H_2$  流量を変え た試料と同様に SEM で観察し, 8  $\mu$ m × 8  $\mu$ m の領域 にある直径 0.1  $\mu$ m から 0.3  $\mu$ m までの粒状物をカウン トし、単位面積当たりの個数に換算した.



図 1 ロール・ツゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置におけるフィルム搬送経路と電極配置.

表1 非晶質炭素膜の作製条件

Amount of Gas Flow C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (2Nup) N <sub>2</sub> (5N)	0.1, 0.2, 0.5, 1.0 L/min 50 L/min
Discharge Voltage Frequency Distance between Electrodes	14 - 17 kV 30 kHz 1.0 mm
Roll Speed	1.0 m/min

#### 3 実験結果

図 2 に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量を変えて作製した非晶質炭素膜の表 面形態を示す. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量が 0.1 L/min から 0.5 L/min までの条件では, 膜表面は, 直径 0.05  $\mu$ m を超える粒状 物は観察されず, 比較的平滑であり, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量の影響は わずかであった (図 2(a)~(c)). しかし, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量が 1 L/min の条件では, 凹凸が顕著になり, 0.1  $\mu$ m を超え る粒状物が観察された (図 2(d)).

図 3 に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量を 1 L/min に固定し, プラズマ放電 時間の異なる位置からサンプリングした非晶質炭素膜の表 面の SEM 像を示す. それぞれの SEM 像において観察さ れた直径 0.1  $\mu$ m から 0.3  $\mu$ m までの粒状物の個数とプ ラズマ放電時間の関係を図 4 に示す. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の放電開始か ら 180 s まで, 直径 0.1  $\mu$ m を超える粒状物は殆ど認め られなかった. 180 s を超え 300 s 以上になると, 直径 0.1  $\mu$ m から 0.3  $\mu$ m までの粒状物の個数が次第に増加し, 720 s で最大となった. さらに 720 s を超えると, 粒状 物の個数が減少することがわかった.

これらの結果から、より粒状物の少ない平滑な表面形態 を有する非晶質炭素膜を得るためには、 $C_2H_2$  流量が 1 L/min の条件の場合、プラズマ放電時間が 180 s 以下に すること、プラズマ放電時間が 180 s を超える場合、  $C_2H_2$  流量を 0.5 L/min 以下にし、適当なプラズマ放電 時間を選ぶことが必要であることがわかった.

# 4 まとめ

ロール・ツゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 法で PET フィルム上の非晶質炭素膜を作製し, 膜表面に観察 される粒状物の個数が C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量とプラズマ放電時間に 影響されることを見出した. 膜表面の粒状物が少なくなり, 平滑な表面形態をもつ非晶質炭素膜を得ることができれば, 材料特性の評価精度が向上し,再現性の問題も明らかにな り,さらに将来,大面積フィルムの産業用途が広がること が期待できると考えられる. 今後,非晶質炭素膜の粒状物 をさらに低減する技術の開発についても進めていきたい.

# 文献

 渡邊敏行,畔栁智栄子,平子智章,鈴木哲也,神奈 川県産業技術センター研究報告, No.18, 21(2012).



図 2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量による非晶質炭素膜の表面形態の 変化 (SEM).



図 3 プラズマ放電時間による非晶質炭素膜の表面 形態の変化 (SEM).



図4 非晶質炭素膜表面に観察された粒状物の 単位面積あたりの個数.

# 微粒子ピーニングと加工熱処理を組み合わせた

# アルミニウム合金の表面改質

機械・材料技術部 材料物性チーム 中 村 紀 夫

高木眞一

本研究では微粒子ピーニングによる超強加工と熱処理を組み合わせて,耐熱性向上のための組織制御技術の開発を 行った. 微粒子ピーニング後に所定の熱処理を施すことにより,573 K にて 100 h 保持後も硬さが低下しない耐熱性 (耐軟化性)の良好な金属間化合物の形成に成功した.

キーワード:微粒子ピーニング、アルミニウム合金、疲労強度、加工熱処理、金属間化合物

#### 1 はじめに

低炭素社会の構築が急務となる中,輸送機器の軽量化 のために,鉄鋼材料より比重の小さいアルミニウム合金等 の軽金属が再び注目されている.しかし,アルミニウム合 金は比強度に優れるものの,鉄鋼材料に比べて耐熱性や耐 摩耗性に劣ることから適用範囲に限界があり,さらなる特 性の向上が求められている.

筆者らは、アルミニウム合金に微粒子ピーニングを施 すと、粒子の高速での衝突による多段,多方向,非同期の 超強加工により、母相のアルミニウム結晶粒径が 100 nm 未満に微細化し、かつ投射粒子の一部が表面に凝着し、練 り込まれるようにして数十 nm~数 µm の投射金属が微 細に分散した「ナノ複合組織」が表面近傍に形成されるこ とを見出した<sup>1)</sup>. すなわち, 微粒子ピーニングは, 投射金 属の一部を表面近傍に「ナノ複合組織」として微細に分散 できることから、新しい合金元素の添加手法としての機能 を有する. たとえば, Fe や Ni などアルミニウムと金属 間化合物を形成しやすい粒子を投射し、その後に熱処理を 加えることで、表面近傍にのみ高い体積率で金属間化合物 を分散させることが可能と考えられる.これにより、耐熱 性や耐摩耗性の飛躍的な向上が期待される. そこで、本研 究では微粒子ピーニングによる超強加工と熱処理を組み合 わせて、耐熱性や耐摩耗性向上のための組織制御技術の開 発を目的とする.

# 2 実験方法

供試材はアルミニウム合金 A2024-T4(溶体化後自然時 効)である.供試材から φ15×5 mm の円盤状に切り出し, 表面を耐水研磨紙を用いて#1500 まで研磨したものを試 験片とした.

微粒子ピーニングにはエアーブラスト式ショットピーニ ング装置を使用し,投射材に 1.0 %C 炭素鋼,純 Ni およ び SUS304 の粒子を使用した.いずれの粒径も 53 μm 以 下である.投射条件重力式による投射圧力 0.4 MPa,投 射時間は約 30 s で被覆率は 200 %以上となるように処理 した.

微粒子ピーニング後の熱処理は大気炉を使用し,773 K で24h 保持後,炉から取出し空冷する処理とした.

各組織の観察には電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA; JEOL JXA-8500F)を用いた.また,熱的安定性 を評価するため,前述の熱処理後に573 K で100 h 保持 までの表面の硬さの変化を,断面方向からマイクロビッカ ース硬度計(Akashi MVK-H2-V32)を用いて荷重 0.098 N にて測定した.

#### 3 結果および考察

#### 3.1 ナノ複合組織と金属間化合物層

図 1 に微粒子ピーニング後に形成されるナノ複合組織 とその後熱処理を施した試験片を、断面方向から観察した 反射電子像を示す.図1のa~cの表面に白いコントラス トで観察される粒子が投射材由来の粒子である.またその 複合組織内部のアルミニウム母相の結晶粒径は100 nm 以 下に微細化されていることがこれまでに明らかとなってお り、この組織を我々はナノ複合組織と呼んでいる<sup>1)</sup>.ナノ 複合組織は練り込まれた組織形態であったが、熱処理後に は明らかに異なる組織に変化している.炭素鋼および SUS304 を用いた場合の熱処理後には層状の組織となっ ていることが分かる(図1のdとf参照).しかしながら, 純Niを用いた場合には粒状に分布した組織となっており, 一部軽元素で構成されると考えられる黒いコントラストの 部分が存在する.この純Niを用いた場合の熱処理後の組 織を,EPMAによる元素分布を行った結果を図2に示す. 反射電子像で黒いコントラストで観察された部分はMg とOが濃化しておりMgOが形成していると考えられる. 炭素鋼やSUS304を用いた場合にはそのような領域が観 察されなかったことから,MgOが形成する現象および形 成される金属間化合物が一様な層状ではなく粒状になる現 象は純Niを用いた場合に特有であると推察される.

これら熱処理後に表面層に形成される組織を EPMA な らびに X 線回折で解析した結果,炭素鋼を用いた場合に は Al, Cu, Mg, Fe, O を含有し,また,SUS304 を用 いた場合には Al, Cu, Mg, Fe, Cr, Ni, O を含有する ことが明らかとなった.また,正方晶の Al7Cu<sub>2</sub>Fe 型金属 間化合物が主たる構成相であると判定されたが,純 Ni を 用いた場合には,多数の回折ピークが検出され構成相の同 定が困難であった.すなわち,Fe を含む投射材の場合に は MgO の形成が抑制されるとともに層状の金属間化合物 が形成するが,その生成メカニズムについては更なる検討 が必要である.

#### 3.2 金属間化合物の耐軟化性

次に、微粒子ピーニング後に熱処理で形成される金属 間化合物の耐軟化性を評価した. 573 K で保持後のビッカ ース硬さの経時変化を図3に, 573 K-100h保持後の金属 間化合物層の反射電子像を図 4 に示す. 微粒子ピーニン グ未処理材(以下未処理材と呼ぶ)は保持時間初期段階か ら硬さが急激に低下し、そのままの硬さで推移している. これは  $Al_2Cu$  ( $\theta$  相) の析出によって過時効となり, 硬 さが低下するためと考えられる. 各金属間化合物層を有す る試験片では保持初期に硬さが一旦低下するが、その後硬 さは増加し、時間経過に伴っての軟化は見られない. 図 4 は 100h 経過後の金属間化合物層の様子で、2 相に分離し た組織形態を呈している.硬さが低下した 573 K 保持初期 においても金属間化合物層はすでに図4と同様な2相構造 になっており、100 h 経過後も大きな変化はなかった. そ のため、初期の硬さの低下と組織変化との対応については 明らかではなく、更なる検討が必要である.

各投射材の違いによる金属間化合物の硬さの違いでは, SUS304 >炭素鋼>純 Ni の順に高い. SUS304 と炭素鋼 では前述のように,形成される金属間化合物の結晶構造は



図1 微粒子ピーニングおよび微粒子ピーニング後に熱処
 理を施した場合に形成される組織
 (a~c:微粒子ピーニングまま, d~f:熱処理後
 aとd:炭素鋼 bとe:純Ni cとf:SUS304)



図2 純 Ni を用いた微粒子ピーニング後の熱処理により 形成される金属間化合物の元素分布



図3 773 K における熱処理後に形成された金属間化合物 層のビッカース硬さの経時変化

同じであるが含まれる成分の違いにより硬きの違いが生じ たものと推察される.純 Ni に関しては前述のように MgO が形成するが,密ではなく気孔の多い MgO のため に金属間化合物近傍の硬さが低下すること,ならびに粒状 に金属間化合物が分布していることから平均硬さが低くな っていると推察される.以上のように,本研究の加工熱処 理においては初期の硬さの低下と組織変化との対応につい ては明らかではないが,長時間の保持後にも金属間化合物 の組織を有し,高い硬度を維持していることからも耐熱性 が良好であることが明らかとなった.

# 4 結言

A2024 アルミニウム合金に対して炭素鋼,純Niおよび SUS304 粒子を用いた微粒子ピーニング後に所定の熱処 理を施すことにより、573 K にて 100 h 保持後も高い硬 度を維持する耐熱性(耐軟化性)の良好な金属間化合物が 形成することを見出した.

## 文献

 Norio Nakamura and Shin-ichi Takagi; Mater. Trans, 52,380-385, (2011)



図 4 573 K, 100 h 保持後の金属間化合物層の組織 (a:炭素鋼 b:純 Ni c:SUS304)

# ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸素透過度測定における セル温度の制御

- 機械・材料技術部 材料物性チーム 畔 栁 智栄子
  - 渡邊敏行
- 慶應義塾大学 理工学部研究員 平子 智章
- 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 鈴 木 哲 也

JIS K7126-1 によるプラスチックフィルムのガス透過試験の標準温度は 23 ℃である.当センターにある差圧式ガ ス透過度測定装置は、測定セルを 3 つ有しており、全てのセルにおいて 23 ℃で測定を行う場合、セル温度制御を 行う必要がある.そこで、セルごとに温度調整を行うシステムを構築しセル間の温度差を縮小させた.その結果、 温度依存性があるポリエチレンテレフタレートフィルムの酸素透過度の測定精度を上げることができた.

キーワード:プラスチックフィルム,差圧式,酸素透過度,温度依存性

## 1 はじめに

JIS K7126-1<sup>1)</sup>で規格されているガスクロマトグラフ法 によるプラスチックフィルムのガス透過度試験方法は,図 1 に示すようにガス供給側を加圧,ガス透過側を減圧にし, 所定時間内に試料を透過したガスをガスクロマトグラフで 分離して熱伝導度検出器で検出するものである.ガス透過 度 GTR (mol・m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>・Pa<sup>-1</sup>) は次式で表せる.

$$GTR = \frac{kQ}{Atp} \tag{1}$$

ここで, *Q*はガス透過量(mol), *A*は透過面積(m<sup>2</sup>), *t*は透 過時間(s), *p*はガス圧力値(Pa), *k*は装置係数である. 各 値は標準状態での値である.

当センターには、この原理を利用した測定セルを 3 つ 有する差圧式ガス透過度測定装置(GTR テック社製 GTR-OEM-2 型)があり、室温+10 ℃以上の温度で測定 を行う.このため、JIS K7126-1の標準温度である 23 ℃ で全てのセルを使用してプラスチックフィルムの酸素透過 度 OTR を測定する場合、セルの加熱と冷却を同時に行う 必要が生じた.本研究に先立ち、クーラーを用いて 23 ℃ にすることを試み、1 つのセルを 23 ℃にすることができ たが、他のセルとの間に温度のばらつき(最大約 2 ℃) が生じた.そこで、クーラーに加え各セルにヒーターを取 り付けることによって、個別に温度調整を行うことを考え た.

## 2 実験方法

本研究ではポリエチレンテレフタレート (PET) フィ ルム (フタムラ化学社製 FE2001 厚み 50 µm) を試料と して使用した. プラスチックフィルムは温度により酸素透 過量が変動するため <sup>2)</sup>,予備実験として温度を 23 C, 30 C及び 35 Cに変化させ,酸素透過度の温度依存性を 調べた.

次に図2に示すように、セル1から3の周囲にヒータ ー線を巻き温度調整器(オムロン社製)に接続して、セル ごとに温度調整が可能な機構を製作した.測定装置の各セ ルに試料を設置し、装置に既設の温度調整器、クーラーお よび各セルに巻きつけたヒーター線により全てのセルが 23℃になるように設定し、酸素透過度の測定をした.

測定条件は、予備実験と本実験ともに、待機時間1時間,測定時間1時間,排気時間0.5時間及び試験ガス圧約400kPaとした.



図1 ガス透過度測定の原理.



図2 個別温度調整システム.

#### 3 実験結果および考察

図 3 に示すように酸素透過度は温度に対してほぼ線形 関係にあった.近似直線の傾きから酸素透過度は 1 ℃当 たり 9.2×10<sup>-15</sup> mol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>・Pa<sup>-1</sup>(従来単位で表すと 1.8 cm<sup>3</sup>・m<sup>-2</sup>・day<sup>-1</sup>・atm<sup>-1</sup>)変動することが分かった.

表 1 に、個別温度調整システム「無」と「有」について、セル1の温度と各セルの温度差/Tを示す.この結果より、個別温度調整システムを取り付けることにより温度 差を1/4以下に改善することができた.

次に, 個別温度調整システム下で各セルに設置した PET フィルムの酸素透過度の測定結果を図 4 に示す. セ ル間で測定値にわずかな差異がみられた. この差異要因と して,温度要因とその他の要因とに分離して考察した. ま ず,表1の個別温度調整システム下での温度差(±0.2℃) が酸素透過度に与える影響を図 3 の傾きから計算する. これを温度要因による酸素透過度の差△OTR1 として, 温度以外の要因△OTR2 を求めた. 表 2 は,セル 1 に対 する各セルの酸素透過度の差△OTR を,温度要因△ OTR1 とその他の要因△OTR2 に分離した結果である. 個別温度調整によって温度要因は低減できたが,まだその 他の要因が酸素透過度に影響を与えていることが分かった. この要因は(1)式より,測定中の試験ガス圧の変動の影 響と考えられる.

# 4 むすび

個別温度調整システムにより各温度セルの温度差を現状 の1/4以下に抑えることができた.これにより温度依存性 がある試料の酸素透過度の測定精度を上げることができた. 今後,より短時間で目的とする温度に到達し維持すること に加え,測定中の試験ガス圧制御の方法を改善することに より測定精度を向上させ,依頼試験に対応可能なシステム を作っていく.

## 文献

 JIS K7126-1「プラスチック-フィルム及びシート -ガス透過度試験法-第一部:差圧法」 (2007)



図3 PET フィルム酸素透過度の温度依存性.

表1セル1と各セルの温度差/T.

	セル1	セル2	セル 3
個別温度調整 システム 無	0.0	-0.8	1.0
個別温度調整 システム 有	0.0	-0.2	0.2



図4 各セルにおける PET フィルムの酸素透過度.

表2 セル1と各セルの酸素透過度差△OTR.

	セル1	セル 2	セル3
⊿OTR	0.0	$-6.2 \times 10^{-15}$	0.0
温度要因 ⊿OTR1	0.0	$-1.8 \times 10^{-15}$	$1.8 \times 10^{-15}$
その他要因 ⊿OTR2	0.0	$-4.4 \times 10^{-15}$	$-1.8 \times 10^{-15}$
¥/+	1	D.:1	

単位: $mol \cdot m^2 \cdot s^1 \cdot Pa^1$ 

 白倉昌, 鈴木哲也; Japan New Diamond Forum, 96, Vol.26, No.1, p41 (2010)

# チタン合金に対する低環境負荷切削加工の検討

機械・材料技術部 材料加工チーム 横 田 知 宏

材料物性チーム 吉 田 健太郎

材料加工チーム 横 内 正 洋

チタン合金に対する低環境負荷切削加工の可能性を探ることを目的とし、DLC コーテッド工具とアルコールミストの組み合わせによるエンドミル切削を試みた. DLC コーテッド工具を用いた場合、ドライでは工具への溶着が多く発生するが、アルコールミストを用いることにより溶着が低減することが分かった. ただし、ウェットで TiAlNコーテッド工具の場合に比べ溶着が多いといった課題があるものの、ミスト切削によりチタン合金の良好な切削加工ができる可能性を見出した.

キーワード:チタン, Diamond-like carbon, アルコールミスト, 溶着, 難削材

# 1 はじめに

チタン合金は,軽くて強い性質(高い比強度)や優れた 耐食性から,多岐にわたる用途に用いられている.例えば, 航空宇宙関連のエンジン部品や機体部品,自動車部品,建 築物の屋根,壁材,モニュメント,スポーツ用品,アクセ サリー,生活用品などである.今後もさらなる用途開発が なされ,需要が増加すると考えられる.

一方, チタン合金は切削加工の難易度が高い難削材であ る. チタンの熱伝導率が小さいために切削点の温度が上昇 し, 工具材料の成分が切りくずに拡散して工具すくい面が 摩耗するという点が切削加工時に課題となっている. この ようなチタン合金に対し, 既存の研究は高能率加工に関す るものが多く, 環境負荷を考慮したものはほとんどなかっ た. しかしながら, 昨今の地球環境問題への関心から, 切 削加工分野では切削液の使用量を削減した加工法への要求 が高まっているため, チタン合金のような難削材に対して も環境負荷に配慮した切削加工法を実現する必要がある.

そこで本研究では、筆者らがこれまでアルミニウム合金に 対して研究してきたミスト切削技術<sup>1,2)</sup>をチタン合金の切 削加工に応用し、低環境負荷切削加工の可能性を探ること を目的とした.ドライ切削および現状広く使われているウ ェット切削との比較により、ミスト切削の性能を評価した.

#### 2 実験方法

#### 2. 1 摩擦試験

切削において工具と切りくずとの擦過を想定したときの 各種切削液による摩擦特性の違いを,単体摩擦試験で評価 した.試験には、 $\phi$ 10 mmのチタン合金(Ti-6Al-4V)製 のボールと超硬合金製のディスクを用いた. ディスクは Diamond-like carbon (DLC:フィルタードアーク法によ る ta-C) を成膜したものと未コートのものを用意した. 潤滑剤(切削時の切削液を想定)として,イソプロピルア ルコール (IPA)と水溶性切削液(ともに試験前に 0.01 cc 塗布)を用いた.また潤滑剤なし(ドライ)の試験も 実施した.荷重を 30 N, すべり速度を 50 mm/s とし, 180 s 測定した.

#### 2.2 切削試験

チタン合金 (Ti-6Al-4V) に対する切削性能を,エンド ミルによる側面切削で評価した.工具は超硬合金製のスク エアエンドミル ( $\phi$ 6 mm, 刃数 4) とし, DLC (ta-C) と TiAlN を成膜したものと,未コートのものの 3 種類を 用意した.切削条件は,切削速度を 100 m/min,送り量 を 0.05 mm/刃,軸方向切込み量を 1.0 mm,径方向切込 み量を 0.5 mm とした.切削液の供給条件はドライ,ミス ト,ウェットとし、ミストには IPA 水溶液(約 150 cc/h), ウェットには水溶性切削液(約 3000 cc/min)を用いた.

#### 3 結果と考察

#### 3.1 摩擦特性

図 1 に、摩擦試験における各ディスクと潤滑剤の組み 合わせによる摩擦係数の経時変化を示す.ドライの場合, 超硬と DLC のいずれも 15 s 以降で摩擦係数は高い値を 示し、違いはなかった.これは、いずれのディスクにも摩 擦によってチタンの溶着が生じたためと考えらえる.一方, 切削液を供給した場合には摩擦係数の低下が認められた. 特に DLC と IPA の組み合わせの場合に摩擦係数が低く, 未コート超硬と水溶性切削液の組み合わせの場合よりも低



図 2 切削時間 14 min における DLC コーテッド工具
 逃げ面の状態

い値であった.

#### 3. 2 ミスト切削の性能ードライ切削との比較

チタン合金に対するミスト切削性能を、ドライ切削と比 較した. 図 2 に, DLC コーテッド工具を用いて IPA 水溶 液ミストで切削した場合とドライで切削した場合の,切削 時間 14 min における工具逃げ面の状態を示す.工具逃げ 面にはチタンの溶着物が確認できるが、溶着幅はドライの 場合に比べて IPA 水溶液ミストの場合のほうが小さい. このことから、DLC と IPA 水溶液ミストの組み合わせに より、工具への溶着が抑制されることが分かった. このこ とは、摩擦試験で認められた DLC と IPA の組み合わせに よる低摩擦特性に起因すると考えられる.図3に、上述 の2条件の試験における工具逃げ面への溶着幅の変化を 示す. ドライの場合, 溶着幅は切削初期から急激に増大し, 切削時間 14 min のときに 214 µm であった. IPA 水溶液 ミストの場合、溶着幅の広がり方はドライの場合に比べて 緩やかであり、溶着範囲が 200 µm を超えたときの切削時 間は85 min であった.工具への溶着は、加工面品質の低 下や工具損傷などの影響をもたらす可能性がある.従って, IPA 水溶液ミストにより工具への溶着が大幅に低減したこ とから、ミスト切削によりチタン合金の良好な切削加工が できる可能性を見出した.

#### 3.3 ミスト切削の性能ーウェット切削との比較

DLC コーテッド工具と IPA 水溶液ミストの組み合わせ による切削を, TiAlN コーテッド工具および超硬工具と ウェットの組み合わせによる切削と比較した. 図 4 に,



図4 切削時間85 minにおける工具逃げ面の状態

各条件による切削時間 85 min における工具逃げ面の SEM 像を示す. DLC コーテッド工具では刃先と逃げ面 にチタンの溶着物が認められた. TiAlN コーテッド工具 でも刃先に溶着物が認められるが,その量は DLC コーテ ッド工具よりも少ない. 超硬工具では刃先に大きな欠損が 生じていることが分かった. 以上から,溶着に関しては DLC コーテッド工具で多く発生しており,本研究で適用 したミスト切削技術を実用化するためには,さらに溶着を 低減する方策が必要と考える.

#### 4 おわりに

チタン合金に対する低環境負荷切削加工の可能性を探る ことを目的とし、摩擦試験および切削試験により DLC コ ーテッド工具のミスト切削性能を評価した.

- チタン合金(Ti-6Al-4V)とDLCとの摩擦に IPA を滴 下することで低摩擦特性が得られることが分かった.
- 2) エンドミル切削において, DLC コーテッド工具と IPA 水溶液ミストの組み合わせにより,ドライに比べて溶 着が大幅に低減することが分かった.
- 3) TiAIN コーテッド工具でウェット切削した場合に比べて、DLC コーテッド工具でミスト切削した場合のほうが溶着量が多かった.従って、今後ミスト切削技術を実用化するためには、さらに溶着を低減する方策が必要である.

## 文献

1) 横田,澤,横内;精密工学会誌,78,777 (2012).
 2) 横田,澤,横内,森田;精密工学会誌,79,81 (2013).

# アナターゼの相転移に対するアロフェン添加の抑制効果

機械・材料技術部 材料加工チーム 小 野 洋 介

粘土鉱物の一つであるアロフェンを酸化チタンと混合することにより,酸化チタンのアナターゼからルチルへの 相転移を抑制できることが分かった.特に分散機を用いて混合した場合には,30秒の処理時間で,従来法により3 日間析出処理した場合に匹敵する相転移抑制の効果が得られた.

キーワード:酸化チタン、アナターゼ、ルチル、相転移、アロフェン

#### 1 はじめに

アナターゼ型酸化チタンは、紫外光照射下において優れ た有機物分解能を示すため、防汚・脱臭用光触媒として用 いられている.一般的に、結晶性の観点からは、結晶性が 高いほど光触媒活性が高いと言われている.高結晶化は通 常、高温焼成によって成し遂げられるが、高温域では準安 定相であるアナターゼから安定相であるルチルへ相転移し、 光触媒活性が低下する点に課題があった.

これまでに,酸化チタンとアパタイトを析出反応で複合 化すること(以下,従来法と呼ぶ)によって,焼成時の相転 移が抑制され,結晶性とアナターゼ含有率を高い水準で両 立する高活性光触媒が得られることを報告した<sup>1,2</sup>.しか し,この調製法ではアパタイトの析出工程で24時間以上 の反応時間を要した.本報では,直径3~5 nm の微細な 粘土鉱物であるアロフェンを用いることによって,短時間 の混合処理で酸化チタン粒子間に介在できると考え,その 相転移抑制の効果を調査した.

#### 2 実験方法

酸化チタン(Degussa, P25)5.0 gとアロフェン(品川化成 (株, P-1)1.0 gを蒸留水 150 ml 中に分散させ、アルミナ製 ボールミル処理 1 時間または分散機(BRANSON, SONIFIER 450D) 処理 30 秒間によって混合した.比較 のため、リン酸二水素アンモニウムと硝酸カルシウムの混 合水溶液中に酸化チタンを添加し、アンモニア水で pH 調 整後3日間撹拌処理した、従来法<sup>1,2</sup>)による試料も得た. これらを 110°C で乾燥し、乳鉢で解砕した後、大気中 700~900°C で 2 時間焼成した.焼成後に得られた試料の 結晶相をX線回折装置(PHILIPS, XPert Pro)で測定した.

#### 3 結果

X 線回折パターンにおけるルチル(110)のピーク強度 (Irutile)とアナターゼ(101)のピーク強度(Ianatase)から,相転 移の指標として Irutile/(Irutile+Ianatase)を算出し,焼成温度に 対してプロットした結果を図 1 に示す.比較のため,酸 化チタン単独の未混合粉と,3 日間アパタイトを析出させ た従来法の結果を併せて示す.酸化チタン単独に比べ,ア ロフェン混合粉の値は低く,相転移が抑制されたと言える. ボールミル処理では粉砕効果があるために,分散機処理に 比べ相転移抑制の効果は小さかったと思われる.アロフェ ンを分散機で混合した場合には,30 秒の処理時間で,3 日間アパタイト析出処理した従来法に匹敵する相転移抑制 の効果が得られた.



図1 アナターゼ-ルチル相転移挙動の比較

#### 文献

- 1) Y. Ono, et al.; Ceram. Int., 37, 1563-1568 (2011).
- Y. Ono, et al.; IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 18, 032017 (2011).

# シリコン加工屑再利用における表面酸素の影響

機械・材料技術部 ナノ材料チーム	良	知		健
	藤	井		寿
機械・材料技術部	小	野	春	彦
明治大学 理工学部	佐	藤	邦	孝
	楠	木	宏	毅
	小	椋	厚	志
野村マイクロ・サイエンス株式会社	米	原	崇	宏
	柳		基	典

シリコン結晶の加工過程で生じるシリコン加工層を回収し、シリコン結晶の原料として再利用する技術を検討した.加工層では、通常の高純度多結晶シリコン (Poly-Si) を原料として用いる場合と異なり、加工層固有の課題がある.本研究では、特に比表面積の大きな加工層を原料とする際に問題となる表面酸化膜に注目し、加工層の表面酸素量と、加工層を融解・固化して得られた結晶中の格子間酸素(Oi) 濃度の評価を行った.その結果、原料の表面酸素量が、融解温度や結晶化後の Oi 濃度に与える影響が明らかになった.

キーワード:シリコン,再利用,太陽電池

# 1 はじめに

現在,民生用太陽電池として最も広く普及しているシ リコン結晶太陽電池においては,その製造コストに対する シリコン原料の割合が大きく,様々な対策が検討されてい る.LSI用シリコン結晶の廃材や加工層の再利用は,低コ スト化へのアプローチのひとつであるが,実用化のために は,プロセス中に混入する不純物や結晶欠陥の評価研究が 必要不可欠な課題となっている<sup>1)</sup>.特に比表面積の大き な粉末状の加工層の場合には,表面酸化膜が融解温度や結 晶化後の品質にも影響を与えると考えられる.

そこで本研究では、比表面積の大きな加工屑を原料と する際に問題となる表面酸化膜に注目し、表面酸素量が融 解温度に与える影響と、表面酸素量が再結晶シリコンの格 子間酸素(Oi)濃度に与える影響を調べた.

## 2 実験方法

シリコン原料には、インゴットのテールを切断して破砕 した回収グレインと、外周研削工程で生じた回収パウダー、 さらに参照として高純度多結晶シリコン (Poly-Si)を用 いた(図 1).回収パウダーについてはフッ酸処理を行い、 その程度により4水準の表面酸素量を用意した(回収パ ウダーA~D).原料の融解前の表面酸素量の評価には SEM-EDX (JEOL 社製 JSM-6320F, JED-2300F) を用 い,加速電圧 15 kV で分析を行った.原料は直径 20 mm の石英るつぼに入れ,Ar ガス中で加熱・融解し,自然冷 却によってるつぼ中で固化させた.加熱温度は, 1430 ℃に設定した.固化したナゲットの中心部から,横 切りウエハを切り出し,厚さが 1.00 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.

Oi濃度の評価のために、フーリエ変換赤外分光装置 (Bruker 社製IFS-113v)を用いて、赤外吸収スペクト ルを測定し、酸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、直径8 mmのアパーチャを使って測定し た.分解能を4 cm<sup>-1</sup>、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1.00 mm に両面鏡面 加工したFZ-Si (Floating Zone Silicon)を用いた.



図 1 シリコン原料 ((a)回収グレイン, (b) 回収 パウダー, (c) 参照用高純度 Poly-Si)



#### 10 12 表面酸素量 10 -8 格子間酸素濃度 cn, [ 10<sup>17</sup> 8 表面酸素量[at%] 6 格子間酸素濃度 6 4 2 2 0 (参照) 結晶 P 結晶 結晶 結晶 R G PA PB 図3 各サンプルの原料の表面酸素量と

結晶化後の格子間酸素(Oi)濃度

# 3 結果および考察

#### 3.1 表面酸素量と結晶化

図 2 は SEM-EDX により評価した各原料の融解前の表 面酸素量と融解の可否について示したものである. 回収グ レインおよび回収パウダーA, B は,参照の高純度 Poly-Si と同じ 1430 ℃で融解したが,回収パウダーC, D はこ の温度で融解しなかった. このことから,表面酸化膜が融 解温度に影響を与え,SEM-EDX での表面酸素量がおよ そ 10 at%以下であれば, Poly-Si と同じ温度で融解するこ とがわかった.

#### 3.2 結晶化後の格子間酸素濃度

融解・固化した試料について,その品質の指標のひと つである Oi 濃度を,FT-IR 分析により調べた. Oi 濃度は 赤外吸収スペクトルの 1107 cm<sup>-1</sup> 吸収ピークから JEIDA の標準測定法規格<sup>2)</sup>に基づいて算出した. 高純度 Poly-Si, 回収グレイン,回収パウダーA,回収パウダーB から得ら れた結晶試料を,それぞれ結晶 R, G, PA, PB とした.

図 3 に、各試料の原料の表面酸素量(棒グラフ)と、 結晶化後の Oi 濃度(ひし形でプロット)を示す.結晶 R と G を比較すると、原料の表面酸素量に有意差はなかっ たが、結晶化後の Oi 濃度は、結晶 G の方が結晶 R より も高かった.これは結晶 G の原料である回収グレインが、 酸素を多く含む Cz-Si (Czochralski Silicon) 由来であり、 原料中に含まれる Oi の一部が結晶化後も残留したためと 考えられる.表面酸素量が Poly-Si と同じでも、Cz-Si の 加工屑では元々の Oi が多いため、結晶化後の Oi 濃度が Poly-Si よりも高くなってしまうことがわかる.一方、 結晶 G, PA, PB の比較では、原料の表面酸素量が多い ほど、結晶化後の Oi 濃度が高くなった. 結晶 G, PA, PB の原料はいずれも Cz-Si 由来であることから、同じ Cz-Si 加工屑でも、表面酸素量が多いほど Oi が多くなる ことがわかる. これらの結果から、Cz-Si の加工屑を再結 晶化した場合には、元々の Oi 濃度の高さと、表面酸素量 の多さの両方が、結晶化後の Oi 濃度の上昇に影響を与え ることがわかった.

### 4 まとめ

本研究では、特に比表面積の大きな加工屑で問題となる 表面酸化膜に注目し、表面酸素量が融解温度に与える影響 と、表面酸素量が再結晶シリコンの Oi 濃度に与える影響 を調べた.その結果、原料の表面酸素量が多い場合には、 Poly-Si と同じ温度では融解しないが、表面酸素量がおよ そ 10 at%以下であれば融解すること、また、Cz-Si の加 工屑を再結晶化した場合には、元々の Oi 濃度の高さと、 表面酸素量の多さの両方が、結晶化後の Oi 濃度の上昇に 影響を与えることがわかった.

### 文献

- K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada,
   Y. Ohshita, and M. Yamaguchi, Physica B, **376-377** (2006) 236.
- 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

# 4 点曲げ疲労試験方法における試験片形状の影響

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簡易な疲労試験方法として,試験片の作製が容易な4点曲げ疲労試験法を提案している.しかし, この4点曲げ試験における評価面側の応力分布は,試験片形状等の試験条件により若干の偏り(ムラ)が生じる.本報 では応力分布をできるだけ一様にするための試験条件について検討した.

キーワード:疲労試験,4点曲げ

# 1 はじめに

前報までに、簡易評価法としての4点曲げ疲労試験法の実 用性について独自に検討してきた.この方法では、評価面で ある引張側表面の応力は偏り(ムラ)があり、試験片形状や 支点等の試験条件により応力分布は変化することがわかっ た.本報では応力分布をできるだけ一様にする試験片形状等 の試験条件について検討した.

#### 2 実験方法

4点曲げ試験の応力分布に影響する主な因子は、図1のように内側支点間距離X,外側支点間距離Y,試験片厚さh, 試験片幅b,および内側支点の荷重ピン径 φ である.そこでこれらの試験片形状等の試験条件を、これまで実施してきた基本条件から表1のように変化させた.各条件における応力分布を、FEM による最大主応力の数値解析により調べた. 各荷重は、はりの計算による表面の公称曲げ応力 oth が 200 MPa となるよう調整した.支点間距離は内側X と外側Y の比が1:3 となるよう固定した.

#### 3 実験結果·考察

最大主応力の数値解析結果の例を図2に示す. 公称曲げ応 力 oth 付近の応力(197 MPa~203 MPa)を,色彩を強調し て表示した. 試験片中央部の応力が比較的高い範囲の中で, 応力の最大値 omax の位置は各試験条件により異なり,応力 の最小値 omin の位置はいずれも試験片中央部であった. 応 力の偏りの代表値として omax と omin の差を応力差 $\Delta \sigma$  と 定義すると,表1のように応力差 $\Delta \sigma$ は,基本条件の場合が 最も小さく,次いで条件2(支点間距離X,Yを2倍,荷重 ピン径  $\phi$  を1.5倍)が小さかった.基本条件の応力分布は図 2(a)のように試験片中央部にまとまっており偏り(ムラ)は 少ない.条件2 は図 2(b)のように基本条件より偏り(ムラ) も若干目立つが,支点間距離X,Yが大きい分,応力の高い



図1 4点曲げ試験の模式図

表1 4点曲げ試験条件との応力差

試験条件	基本条件	<b>条件</b> 1	条件2	<b>条件</b> 3	<b>条件</b> 4	条件5	条件6
内側支点間距離 X (mm)	20	20 40					
外側支点間距離 Y (mm)	60	60 120					
試験片幅 b (mm)		20 40					
試験片厚 h (mm)	10						20
荷重ピン径 $\phi~({ m mm})$	20	20	30	40	20	40	20
応力差 Δσ (MPa)	0.57	1.6	0.92	1.1	10	6.8	2.4

範囲(評価面積)が拡大しており,疲労起点の確率分布の影響が大きい疲労強度では安全側の評価となる利点がある.また,支点間距離が大きい利点として,試験荷重が低くなるため荷重点での試験片の摩耗が減少する.反対に支点間距離が大きいと,同じ曲げ応力でも試験片のたわみ量が増大し,試験周波数(試験速度)が低下する.

その他,応力差 $\Delta\sigma$ に影響する因子として,試験片幅bが 相対的に大きいと応力差 $\Delta\sigma$ は増大し,試験片厚さhが大き いと荷重点の影響を受けにくくなるため応力差 $\Delta \sigma$  は減少する. 荷重ピン径  $\phi$  を変えた条件1~条件3などから,各条件において応力差 $\Delta \sigma$ を最小とする荷重ピン径  $\phi$  が存在するようである.

今回,応力差 $\Delta \sigma$ が最も大きかった条件4は、図2(c)のように荷重点付近の応力が特に高く、これは相対的に試験片厚さhと荷重ピン径  $\phi$ が小さいことから、荷重点における応力集中の影響が大きく現れたためである.

いずれの条件でも応力の最大値 omax はエッジ(幅方向端 部)にないことから,エッジからの疲労破壊の問題は少ない と考えられる.

## 4 まとめ

4 点曲げ疲労試験法の応力分布をできるだけ一様にする試 験片形状について検討した結果,これまで実施してきた試験 片形状(基本条件)および支点間距離を2倍,荷重ピン径 φ を1.5倍とした試験片形状(条件2)の結果がよかった.本 試験法では試験の簡便性を重視しているため,試験速度を重 視し,今回の結果からは基本条件の試験片形状が最も有利と 考えられる.



(a)基本条件



(b)条件2



(c)条件4 図2 応力分布の数値解析結果例(横:長さ方向,縦:幅方向)

# EPMA を用いた印刷用紙の分析

機械・材料技術部 解析評価チーム 本泉 佑

平 井 清 人

曽 我 雅 康

プリンタの故障に関する技術相談において、印刷用紙の材質に起因したケースが多いことから、市場で販売 されている印刷用紙の材質の違いについて比較検討を行った. EPMA を用いた印刷用紙表面の観察・分析を実 施した結果、印刷用紙によって填料の形状や付着量が異なることを確認した. さらに、故障したプリンタの給 紙ローラー表面を調べることにより、使用されていた印刷用紙の特徴を推定することが可能であることが分か った.

キーワード: EPMA, 印刷用紙, 表面分析, 故障解析

#### 1 はじめに

特定の印刷用紙を使用したプリンタにおいて,メー カーの想定より短期間で紙送り不良や印字不良等のト ラブルが発生しているという技術相談を受けた.

プリンタメーカーやそれに関わる業種では、これら のトラブルの原因として、紙粉とよばれる断裁時に発 生する繊維くずや脱落した填料が影響していると想定 している.(填料とは、紙に白さ、不透明性、平滑性、 柔軟性等の印刷適性を付与するために添加される無機 顔料のことである.)

故障したプリンタから,取り出した部品の外観を確認したところ,紙の繊維くずよりも,填料と思われる粉末状異物の付着が顕著であった.

こうした状況から,製造会社や仕様が異なる種々の 印刷用紙において填料の使われ方に差異があるものと 考えられるが,これまであまり検討はされていなかっ たようである.

そこで、本研究では、EPMA を用いて印刷用紙表面 の観察・分析を実施し、種々の印刷用紙の差異を明ら かにした.

#### 2 実験方法

試料には市販の印刷用紙を使用した.表1に各種印 刷用紙の詳細を示す.印刷用紙の中央部から1 cm 角 程度に切出したものを試料とし,開封面(印刷面)側を 観察および分析の対象とした.さらに,印刷用紙は絶 縁物であることから,帯電現象防止のため,イオンコ ーター(サンユー電子(株)SC-MC)により,パラジウム

|--|

試料No.	単価 (円/枚)	備考
1	0.57	
2	0.65	
3	0.48	プリンタの故障発生多数
4	0.62	
5	0.57	
6	1.87	推奨紙
7	2.10	推奨紙
8	0.64	
9	2.80	推奨紙
10	0.68	
11	0.67	プリンタの故障発生多数
12	0.88	推奨紙

を 7 nm コーティングし試料に導電性をもたせた. な お, No.3, 11 の印刷用紙はプリンタの故障を誘発しや すいという報告がある. No.6, 7, 9, 12 の印刷用紙は プリンタメーカーの推奨紙である. さらに,使用状況 から印刷用紙が原因で故障したと思われるプリンタか ら,紙と接触する給紙ローラーを取り出し,付着して いる紙粒子の状態を観察し,種々の紙の表面状態と比 較検討した.

本研究では、填料を構成する物質である炭酸カルシ ウム(CaCO3)やタルク(Mg3Si4O10(OH)2)、カオリナイ ト(Al4Si4O10(OH)8)等が微細であることから、局所領 域の観察と元素分析が可能である EPMA(日本電子 (株)JXA-8500F)を用いた.分析条件は、加速電圧 15 kV、照射電流 100 nA である.

#### 3 結果および考察

図1に印刷用紙 No.2の EPMA 分析結果を示す.図

1 において,炭酸カルシウムやタルク,カオリナイト に由来する填料成分が反射電子組成像の明部に存在し ていることを確認した.これは,他の印刷用紙におい ても同様の結果であった.そこで,反射電子組成像に より印刷用紙の表面状態を比較したところ,表 2 のよ うなグループ分けが可能であった.各グループの代表 的な印刷用紙の観察写真を図 2~5 に示す.故障を発生 させやすい印刷用紙や単価の安い印刷用紙は,A グル ープに属しており,填料粒子の粒径が均一でなく不規 則な形状をしていた.一方で,メーカー推奨紙や単価 の高い印刷用紙は,C,D グループに属しており,填 料粒子は微細で粒径がそろい,紡錘状の均一な形状を していた. 重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムに区分けさ れる.前者は石灰石や貝殻を破砕する方法,後者は化 学的に合成する方法で生成される.重質炭酸カルシウ ムは粒径がまばらで不規則な形状,軽質炭酸カルシウ ムは粒径が均一で規則的な形状となるが,印刷用紙の 観察結果より,填料粒子の形状が A,B グループでは 重質炭酸カルシウムと,C,D グループでは軽質炭酸 カルシウムと一致していた.

表2 印刷用紙表面の観察結果による試料分類

A 不均一形状の填料粒子が全面に分布 1,2,3,5,10,11 故障発生	2 宏 粉
	- シ ヌメ
<u>B 小均一形状の填料粒子がまはらに分布 8</u>	
C 紡錘状の填料粒子が全面に分布 4,7,12 推奨	紙
D 紡錘状の填料粒子がまばらに分布 6,9 推奨	紙

図1 試料 No.2 の EPMA 分析結果



図2 A グループの代表的な印刷用紙(試料 No.1)の観察写真



図3 B グループの代表的な印刷用紙(試料 No.8)の観察写真

填料を構成している炭酸カルシウムは製法によって,



a)低倍 図 4 C グループの代表的な印刷用紙(試料 No.7)の観察写真



a)低倍 図 5 D グループの代表的な印刷用紙(試料 No.9)の観察写真



図6 故障したプリンタから採取した給紙ローラー表面の観察写真

図 6 に印刷用紙が原因で故障したプリンタから採取 した給紙ローラー表面の反射電子像観察写真を示す. 観察の結果,ローラー表面には粒径が均一でなく不規 則な形状をした粒子が付着していた.これは,A グル ープの印刷用紙表面でみられる填料の状態と一致して いる.すなわち,安価な重質炭酸カルシウムを填料と して用いた印刷用紙はプリンタの故障を招きやすい傾 向があるものと推定される.

### 4 まとめ

印刷用紙の観察・分析自体は製紙メーカーやプリン タメーカー等で既に行われているようではあるが、メ ーカーごと、種類ごとに比較検討することは行われて いないものと思われる.今回の研究では、EPMA を用 いることにより、肉眼ではほとんど違いがみられない 印刷用紙がそれぞれ異なる特徴をもつことが明らかと なった.また、印刷用紙に起因して故障したプリンタ の部品を調べることにより,使用されていた印刷用紙 の種類をある程度推定することが可能であることが分 かった.

ユーザーが印刷用紙を選ぶ判断基準は、価格や発色 の度合いくらいしかないのが現状であるが、多数の紙 を観察・分析した結果、値段の高い・安いには材質の 違いがあり、推奨紙を選択するのが無難であるものと 考えられる.

ただし,推奨紙を選択するにしても,その種類には 限りがあり,価格帯も絞られてしまうことから,様々 な種類の推奨紙をユーザー側に提示できるよう,今後 のプリンタメーカーの取組みに期待したい.逆にユー ザー側にとっては,印刷用紙を選択する際に,「印刷用 紙のコスト」だけでなく,「メンテナンスコスト」(修 理代だけでなく使用できなくなる期間も発生する)を考 慮したうえで判断する必要がある.

# 3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究

機械・材料技術部	機械制御チーム	阿	部	顕	<u> </u> ,	伊	東	圭	昌
		百	瀬		瞐,	小	島	真	路
		藤	谷	明	倫,	大	澤		寿
	材料物性チーム	渡	邊	敏	行,	吉	田	健大	大郎
	材料加工チーム	斉	藤	光	弘				
企画部	研究開発連携室	堀	内	崇	弘				
技術支援推進部	商品開発支援室	守	谷	貴	絵				

機器実用化の重要な要素である,開発時間短縮,軽量化及び安全性向上を実現するために,3D プリンタ技術の新たな適用可能性を評価した.3D プリンタにより各種形状の造形を試行し,利点欠点を明らかにした.さらに,DLC コーティングを組み合わせることにより摩擦特性を改善できることが分かり,試作品にとどまらない実部品への適用可能性を見出した.

キーワード: 3D プリンタ, RP, 高速造形機

## 1 はじめに

3D プリンタによる造形は,一般的には試作品の外 観・内部形状の確認に特化しているため,機械構造部材 としての性能は必ずしも十分ではない.一方で,ロボッ トをはじめとする,いわゆる「一品物」や,多品種少量 生産品に対する期待が非常に高く,「3D プリンタによ る造形物を,形状確認用の試作品だけでなく実機にも適 用し,開発時間短縮,軽量化に対応したい」というニー ズも存在する.そこで,3D プリンタの特性や3D プリ ンタで造形された機械要素について検証した.実機への 適用可能性について報告する.

# 2 3 D プリンタの特性

一般的に 3D プリンタの造形原理は、3D CAD 等で作 成された立体データを、一定高さ毎に、水平断面を薄板 状に造形し、それを鉛直方向に積み上げていくものであ る.本報告に用いた 2 種類の 3D プリンタの動作原理も これと同様だが、断面形状の造形方法に差異がある、外 観および仕様を図1、2 及び表1 に示す.

図 1 は比較的安価な機種で、樹脂溶融型である、樹 脂溶融型は、供給材料として線状の ABS 系樹脂材を用 いる.材料はヒータにより加熱され、小径ノズルより押 し出される.この時、断面形状を一筆書きのように塗り つぶしていくことで造形する.造形物は、積層方向や線 直角方向の引張強度は弱いが、線方向には通常の ABS



図1 樹脂溶融型



図2 インクジェット型

樹脂程度の強度が期待できる.ただし、ノズルから押し 出される線材より小さなものは造形できず、微細な造形 には適しているとは言えない.断面を塗りつぶすように 造形するため、造形時間は、ほぼ体積に比例する.

一方,図2のインクジェット型は、印刷に使われる インクジェットプリンタとよく似た構造を持つ.インク の代わりに紫外線硬化樹脂を断面形状に吹き付け描画す る.描画直後、紫外線を照射し固体化することで断面形 状を造形していく.通常のインクジェットプリンタに近 い解像度を有するため、数十 µm 程度の解像度で造形 できる.使用可能な樹脂材料の種類が豊富で,ABS 系 材料から,耐熱材料,透明材料,ゴム材等が選択でき, 一部の組み合わせでは配合率を調整することで混合する 材料の特性を調整できる.造形時間は、断面積より造形 高さの影響が大きい.

## 3 3 D プリンタによる造形

#### 3.1 実部品の造形例

それぞれの 3D プリンタの造形特性を明らかにするために、各種機械部品や極端な形状の造形を行った.以下に造形例を報告する.

図 3, 図 4 は一般的な試験片や機械部品を造形したも のである.数 cm 程度で,水平垂直面主体に構成された 形状では,どちらの機種でも仕上がりに問題は見当たら ず,印刷感覚で造形ができる.

図 5 は直径 10 cm の内部密度が高いモデルを樹脂溶 融型で造形したものである.樹脂溶融型では,ABS 材 の冷却による熱収縮により変形が発生し,造形物が造形 台から剥離してしまっている.インクジェット型ではそ のような問題は発生しなかった.

図 6 はアンダーカット部を持ったモデルをインクジ ェット型で造形したものである.インジェット型は,供 給材が液体であるため,アンダーカット直下部にも完全 なサポート部を造形する必要がある.薄肉構造物の造形 では,図 7 のように,本体の数倍に当たる量がサポー ト部の造形に使用されてしまう.一方,樹脂溶融型は, 半固体状態で造形するので,多少のアンダーカット構造 や橋構造に積層できるため,無駄が少なくできる.

図 8 は、プレス加工品を造形したものである. プレ ス加工品は、サイズに比較して体積が少ないため、材料 費が高価である 3D プリンタとの適合性が高いと言える. また体積が少ないため、樹脂溶融型を用いれば特に短時 間で造形できる可能性が高い.

表1 仕様				
	樹脂溶融型	インクジェット型		
造形サイズ	140 x 140 x 135	342 x 342 x 200		
	mm	mm		
積層ピッチ	$0.20 \sim 0.40 \text{ mm}$	$0.016 \sim 0.030 \text{ mm}$		
材料	ABS 樹脂	硬質,耐熱,透		
		明,ラバーライ		
		ク,混合 97 種類		



図3 樹脂溶融型造形例



図4 インクジェット型造形例



図5 高密度モデル

#### 3.2 造形物の機械的性質

3D プリンタ造形物の耐摩耗性を評価した.特に,樹脂溶融型の ABS 材は,引張・曲げ強度は無垢材に比較 すれば劣るが,圧縮や摺動については,性能低下は許容 できる使い方があると思われる.そこで,造形した ABS 材に DLC コーティングを行い摺動部品としての 性能を評価した.

図 9 が造形材と鉄系材 (SUJ2) との摩擦試験の結果 である.造形材,鉄系材それぞれにコーティング有・無 を用意した.造形材にコーティング無しでは,時間と共 に摩擦係数は増加傾向になっているが,コーティングし たものは試験時間内 (900 s) において低い摩擦係数を 維持しており,安定した摺動性能を実現できる可能性が 見いだせた.

さらに.吸音材への適用を試みるため,硬・軟材の組 み合わせ,表面形状を変化させたものを造形した.現段 階では,良好な結果は得られていないが,今後,別種の 吸音構造を用いて,評価を行う予定である.

## 4 おわりに

紫外線硬化樹脂を用いた光造形技術から始まった 3D プリント技術は, 3D CAD や三次元デジタイザの価格 低下に合わせて,現在,急速に普及しつつある.形状確 認や検討モデルとしての活用においては,現在のプリン タや複写機のように誰でも使えるようになるのも目前で ある.

今後は、次の段階として、3D プリンタ技術を適用技術の一つとして、製品の動作確認、さらには、そのまま製品に活用するための技術開発を進めてゆく.



図6アンダーカットモデル(サポート部除去後)



図7 アンダーカットモデル (サポート部除去前)



図8造形例 プレス加工品



# デジタルフィルタによる時間-周波数分析を用いた 過渡振動解析技術

機械・材料技	支術部	機械制御チーム	伊	東	圭	昌
神奈川大学	工学部	機械工学科	山	崎		徹
神奈川大学	大学院	工学研究科	今	津		卓

本報では、狹帯域デジタルフィルタ処理を基本とする時間-周波数分析手法を用いて振動を解析するための基礎的 検討を行う.最初に、デジタルフィルタを用いた時間-周波数分析による解析手法の概略を示す.次に、機械システ ムを想定した代表的な振動現象である共振点通過現象について時間-周波数分析手法を適用する.そして、FFT分析 では解析できない過渡現象を時間-周波数分析手法を用いて評価する.

キーワード:過渡応答,時間-周波数分析,デジタルフィルタ,信号処理,共振点通過現象

# 1 はじめに

機械システムに生じる振動解析において、定常振動ある いはサンプリング時間に比べて緩やかに周波数が変化する 場合には、高速フーリエ変換(FFT; Fast Fourier Transform)がよく用いられる.FFT では、ある一定の 解析時間について、周波数軸に対する振幅で表現するため、 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、摩擦接触に起因するブレーキパッドの鳴き などのように、突発的あるいは時々刻々と変化する過渡現 象の解析には適していない.

機械システムの多くの振動源は、回転機械や原動機であ り、これらは連続的に定格運転することが多い.機械シス テムそのものは、共振点を避けるように定格回転数が設計 されているだけでなく、防振ゴムなどによる振動対策も施 されている<sup>1)</sup>.そのため、振動は、機器の故障や異常振動 が発生しない程度まで抑えられている.しかしながら、発 停時には、共振点を通過せざるを得ないことも多く、発停 時における防振対策も重要な課題である.系統的な防振な どの対策に向けた議論をするうえでも、これらの挙動を説 明しうる最も単純な要素モデルの作成は重要である.

このような背景のもとで、本報告では、過渡振動を解析 するための技術として、デジタルフィルタ技術を応用した 時間-周波数分析技術を紹介する<sup>2)</sup>.そして、定常状態の みならず過渡状態における解析を試みる.すなわち、 FFT では解析が困難である振動発生のタイミング、周波 数、および振幅変化などの過渡現象を、デジタルフィルタ 技術を用いて解析し、時間波形のみの観察から機械システ ムにおける振動モデルの構築手法の確立につなげていく.

## 2 時間-周波数分析手法の概略

著者らが用いた解析手法の概略を図 1 に示す.本手法 では、まず、アナログ入力信号 x(*t*) を A/D 変換すること で離散値とする.次に、離散信号を複数の帯域(バンドパ ス)フィルタ BPF1、BPF2、..., BPFN を並列的に用いて、 各周波数帯域の時間波形を求め、それぞれの瞬時振幅を算 出する.そのうえで、時間—周波数分析結果 X(*t*,*f*)を求 める.*x*軸は時間をあらわし、*y*軸が帯域フィルタの中心 周波数をあらわす.そして、*z*軸方向の値が時刻*t*、周波 数*f*における瞬時振幅となる.ここで、帯域フィルタの 通過域を狹帯域とすることで、各周波数帯域の挙動を時系 列的にとらえることが可能となる.

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



図1 時間-周波数分析手法の概略

事象との間に時間差を生じさせない非因果的ゼロ位相フィ ルタを用いている.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.

すなわち,通常,FFT では解析することが困難とされ る過渡現象と呼ばれる振動が急激に変化する状況(実現象 として,例えば,ブレーキの鳴き,弁などの開閉音,モー タの発停時の挙動など)にも,本解析手法は適用すること が可能である.

#### 3 共振点通過現象の解析

共振点通過現象とは、回転機械および原動機の発停時に おいて、機械システムに存在する共振点を通過する際に観 察される現象である.一例として、質点の変位を u とす る1自由度バネ質量系の運動方程式は、

$$\ddot{u} + 2\mu \dot{u} + \omega_n^2 u = \delta_p \sin\left(2\pi \int_{t_0}^{t_s} \left[\frac{f_s - f_0}{t_s - t_0} \tau + f_0\right] d\tau\right)$$

で表される. ここで,  $\mu$  は減衰係数,  $\omega_n$  は固有振動数で ある. 同式の右辺は外力であり,時間とともに直線状に振 動数が変化する. このような共振点通過現象時における, 質点の変位 u の振動波形を図 2 (a)に示す. このとき,振 動は共振点を通過する  $t \approx 5.0$  sにおいて急激に増加した のち,うなりが発生させながら徐々に減少していく. この 時間-周波数分析結果を,図 2(b) に示す. 同図におい



て、x軸は時間 t, y 軸は周波数 f をそれぞれあらわし, そのときの振幅値を色相で記述する.同図において、t = 2 s 付近, 10 Hz 付近から振動振幅が現れる.時間の経過 とともに振動振幅が徐々に増加(色相;水色から赤へ)し ていく.そして、共振点を通過するt ≈ 5.0 sの前後にお いて固有振動数成分である 30 Hz の振動成分が急激に成 長し、振動振幅が最大となる.その後、共振点から離れて いくにしたがって 30 Hz の振動と直線的に増加する振動 数成分の振動が同時に存在することとなる.その結果とし て、図 2(a)において、t>5.0 s で観察されるうなりが発生 することとなる.30 Hz の振動成分は、固有振動であり時 間の経過とともに減衰する.一方、直線的に増加する振動 数成分は、強制振動成分であり共振点から離れることで振 動振幅も減少していく.

このことは、実稼働時における振動計測結果から機械シ ステムの振動モデルを推定できるため、実際の産業応用へ の展開にもつながる.

# 4 おわりに

機械システムに生じる過渡現象の解析適用事例は,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,音響機器あるい は楽器の音色などにも対応する<sup>3)</sup>.時間-周波数分析手法 は,このような時々刻々と変化する周波数成分の挙動を捉 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 へと役立てられると考える.

# 文献

- Z. Han, T. Tokoyoda, Y. Itoh, M. Yoshizawa, Y. Tsujioka, Transient nonliner oscillation of a diesel engine on a simple elastic foundation (passage through resonance in case of stop-and-start), Proceedings of the 2nd international conference on nonlinear mechanics, (1993), 769.
- 伊東・山崎・山口,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, 日本機械学会論文集 C 編, 79 巻 801 号, (2013) 1633.
- 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 (2010), 101.

# 巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響

電子技術部 電子デバイスチーム 馬 場 康 葦

磁性材料の直流磁化特性を測定する方法の一つとして積分方式 BH 測定方法がある.磁歪を持つ磁性材料に大き な力がかかると磁化特性が変わるので、この測定方法でも試料に巻線応力がかかることにより磁化特性が変わるこ とが懸念される.本研究では、この測定方法において手巻きによる巻線応力の磁化特性への影響について確認した.

キーワード:積分方式 BH 測定,巻線応力,逆磁歪効果

#### はじめに 1

軟磁性材料はモータ、発電機や電磁弁などの鉄心や磁気 回路を構成する材料として広く使用されている. このうち モータは電力消費の5割を占めているため、地球温暖化防 止の観点から高効率化による省電力化が求められている1). モータ設計時の電磁解析には軟磁性材料の磁気特性が必要 となるが、これを測定する方法の一つとしてリング状試料 を用いた積分方式直流 BH 測定方法がある. この測定方 法の基本回路を図1に示す.一次コイルに電流を流して試 料に磁界を発生させる。このとき二次コイルに誘起した電 圧を積分回路に通してその出力電圧から試料に発生した磁 東密度を測定する方法で、<br />
試料には一次コイルと二次コイ ルによる締め付ける力がかかる. 磁歪を持つ磁性材料に強 い力がかかると逆磁歪効果により磁化特性が変化すること から、この測定方法でも巻線応力によって、測定した磁化 特性が材料本来の磁化特性と異なることが懸念される.

そこで、本研究では積分方式直流 BH 測定において手巻 きによる巻線応力による磁化特性への影響について調べた.

#### 実験 2

#### 2.1 試料作製

逆磁歪効果による影響の有無を調べるために、今回は半 硬磁性材料ではあるが磁歪定数が大きく巻線応力が磁化特



図1 積分方式 BH 測定方法の基本回路

性に影響しやすい材料としてパーメンジュール(CoFeV)を 用いた. リング試料は外経 45mm, 内径 37.5mm, 高さ 3mm とし、巻線は一次コイルが 140 ターン、二次コイル が 40 ターンを手巻きした. 巻線応力(絶縁用テープ巻き の応力を含む)による影響を確認するために、リング試料 に直接コイルを巻いたものと、リング試料に巻線応力が加 わらないように樹脂製ケースに入れてからコイル巻きした ものを作製した.ケースには外経が 48mm,内径 34.5mm, 高さ 6.6mm のものを用いた. コイル巻きした 試料を図2に示す.

#### 2.2 測定結果

理研電子(株)製の B-H カーブトレーサ BHU-60 を用い て、コイルを直接巻いた試料とケースに入れてからコイル を巻いた試料について BH 特性を測定した. ただし, ケ ースに入れた試料の測定結果は二次コイルとリング試料間 の空隙補正を行った.磁界強度を 500A/m と 5000A/m で 測定したときの磁化曲線をそれぞれ図 3 と図 4 に示す. この時の各磁気特性値を表1に示す。500A/mの測定は両 者の磁化曲線は明らかに異なったが、5000A/mの測定で は肩の部分以外は磁化曲線に大きな差異は見られなかった.





a) 直接コイル巻きした試料 b) ケースに入れてコイル

巻きした試料

図2 コイル巻きした試料

しかし,表1から明らかなように 5000A/m の測定でも残 留磁束密度,保磁力および最大透磁率に差が生じた.次に 磁界強度を 100A/m で測定したときの磁化曲線を図 5 に 示す.他の測定結果とは逆にケースに入れた場合の方が保 磁力は小さくなった.次に,測定磁界強度 100~5000A/m の範囲における BH 特性から求めた各磁気特性の誤差率を 図 6 に示す.誤差率はケースに入れた時の値を基準に算 出し,大小関係が分かるように誤差は絶対値を取らなかっ た.磁界強度 500A/m 以上では各磁気特性の誤差率が安 定する傾向を示し,最大透磁率の誤差率が一番大きく



図3磁界強度 500A/m の時の磁化曲線



図4 磁界強度 5000A/m の時の磁化曲線

表1 磁界強度 500A/m 及び 5000A/m の時の磁気特性値

		磁界強度500A/m		磁界強度	5000A/m	
		ケース無し	ケース有り	ケース無し	ケース有り	
最大磁束密度 <i>B</i> m	(T)	2.000	1.964	2.297	2.298	
残留磁束密度 $B_r$	(T)	1.596	1.507	1.648	1.572	
保磁力H。	(A/m)	130.0	146.4	133.7	153.7	
最大透磁率 <i>⊭</i> <sub>m</sub>		6094	4953	5769	4812	

約 20%であり,保磁力と残留磁束密度においてもそれぞ れ約 10%と約 5%であった.測定磁界強度が 500A/m より 小さくなると誤差率が変化する傾向を示した.このように 直接コイル巻きした場合は,手巻き程度の巻線応力でも本 来の磁化曲線や磁気特性と異なることが分かった.

# 3 まとめ

パーメンジュールのような磁歪の大きな材料の積分方式 BH 測定方法において,試料に手巻き程度でも巻線応力が かかると,磁化特性が影響を受けることを確認した.今後 は同材料による再現性の確認を行うことが必要である.ま た,パーメンジュールより磁歪の小さい材料についても巻 線応力の影響を調べ,材料が持つ磁歪の大きさがどの程度 から磁化特性に影響するのか確認する必要がある.







図6測定磁界強度による磁化特性値の誤差率

## 文献

 E敷裕義ほか; "高張力電磁鋼板とその最適活用",日本磁気学会研究会資料,189,1 (2013)

# 実装用電極における Ti/W/Ag 積層膜に関する研究

電子技術部 電子デバイスチーム 田口 勇

八坂慎一

三橋雅彦

篠原俊朗

#### 電子技術部

Ti/W/Ag 積層膜について、パワーデバイス用裏面電極における高耐熱実装用電極として使用することを目論み、 銀ナノ粒子ペーストを用いた接合体の作製、高温放置試験及びシェア強度の測定等を行ったところ、W/Ag 構造を 採用した接合体と比較して 300℃高温放置時における機械的信頼性が改善できる可能性があることがわかった.

キーワード:パワーデバイス,実装,電極,積層膜,信頼性

## 1 はじめに

高温動作可能なパワーデバイスの実現と普及,応用 領域への展開が求められている.一例として,SiC パ ワー素子チップは,一般にSiC 基板/オーミックコンタ クト層/実装用電極の構造の裏面電極となっており<sup>1)</sup>, オーミックコンタクト層としては Ni シリサイド層,実 装用電極としては Ti/Ni/Ag 構造や W/Ag 構造が提案さ れている<sup>2,3)</sup>.特に,W/Ag 構造は,300°C高温放置時 に接合体の機械的信頼性が改善する傾向があり<sup>2)</sup>高耐 熱実装用電極として期待されるが,その原因や方法に ついては十分にわかっていない.

そこで、本研究では、W/Ag 積層膜とその下層の間に Ti層を挿入しTi/W/Ag 構造とする方法について、銀ナ ノ粒子ペーストを用いた接合体の 300℃高温放置時に おける機械的信頼性を改善するために有効であるか検 討を行った.

#### 2 実験

Si 基板 (300µm 厚)の上に Ti, W 及び Ag を順に成 膜した. 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. 次に, ダイシングにより 8mm 角の基板と 2mm 角のチップを作製した. ダイシングは, 50µm 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.

また,銀ナノ粒子ペースト (SMDot(R), 三ツ星ベル ト(株)製)を用いて,この基板とチップの接合体を作 製した.当該ペーストをメタルマスク (50µm 厚)によ り基板に印刷し,フリップチップボンダ (Model6000, ハイソル(株)製)により,大気雰囲気中において 1MPa で加圧しながら 350℃で 5 分間加熱することにより接 合を行った.

次に,300℃の大気雰囲気中において高温放置試験を 行い,接合体の信頼性評価を行った.0時間,300時間 及び 500 時間の高温放置試験後,ボンドテスター (300Series4000, Dage 社製)を用いて,室温でシェ ア試験を行った.このとき,シェア速度を 50µm/s,シ ェア高さを 50µm とした.また,光学顕微鏡により破 断面の観察を行った.

Base Pressure	2.0×10 <sup>-4</sup> Pa		
Substrate Temper	R.T.		
Sputtering Gas	Ar		
Sputtering Pressu	1.2Pa		
RF Power	75W		
	Ti	50nm	
Thickness	W	100nm	
	Ag	200nm	

表1 成膜条件

#### 3 結果と考察

各高温放置時間における Ti/W/Ag 構造を採用した接 合体のシェア強度について,図1より,500時間経過 後までのものは全て規格値 6.1MPa<sup>4)</sup>より高い値とな っており,十分な接合強度であることがわかった. W/Ag 構造を採用した接合体の強度試験結果<sup>2)</sup>と比較 すると,300時間及び 500時間高温放置時においてシ ェア強度が改善されたことがわかった.また,典型的 な破断面(基板側)は図2のようになった.破壊モー ドについては,約50%が部分的な膜の破壊を含んだチ ップ破壊であり,残りがチップ破壊であった.W/Ag 構造を採用した接合体の破壊モードは,80%以上が膜 の剥離であった<sup>2)</sup>ことから,膜の密着性が改善された ことがシェア強度改善に大きく寄与したと考えられる.

次に,Ti/W/Ag構造を採用した接合体のシェア強度 の高温放置時間依存性については,図1より,高温放 置時間が経過するにつれシェア強度が改善し,300時 間高温放置後にピークとなり,500時間以上の高温放 置時には徐々に低下する傾向が見られた.これは,接 合体作製時に銀ナノ粒子の焼結が十分に進行しなかっ たことが一因として考えられる.接合体作製時におけ る加圧荷重や加熱温度・時間等を変更することにより, 接合体作製直後のシェア強度が改善可能であるか調査 研究が必要である.

#### 4 結論

W/Ag積層膜とその下層の間にTi層を挿入したTi/W /Ag構造とすることにより,銀ナノ粒子ペーストを用い た接合体の300℃高温放置時における機械的信頼性を 改善できる可能性がある.また,Ti/W/Ag構造の積層 膜をパワーデバイス用裏面電極における高耐熱実装用 電極として使用するためには,接合体作製直後におけ るシェア強度の改善方法について検討するとともに, 500時間を超える長期間高温放置時の機械的信頼性に ついて把握することなどが必要である.



図1 シェア強度の高温放置時間依存性



図2 破断面(基板側)

# 文献

- 谷本智 他; SiC ダイアタッチメントの高温高信頼 化法, Mata2013 論文集, 19, 121-126(2013).
- 田口勇他;エレクトロニクス実装学会春季講演大 会論文集,27,320-321(2013).
- T. Ito *et al.*; Microelectronics Reliability, 52, 199-205(2012).
- 4) MIL-STD-883H METHOD 2019.8 DIE SHEAR STRENGTH.
# シミュレーションによる電磁波シールド効果の有効性評価

ンステムチーム	原		孝	彦
	臼	井		亮
交流相談支援室	菅	間	秀	晃
	日	高	直	美
	ンステムチーム 交流相談支援室	<ul> <li>システムチーム 原</li> <li>臼</li> <li>交流相談支援室 菅</li> <li>日</li> </ul>	システムチーム     原       臼井       交流相談支援室     菅間       日高	システムチーム     原     孝       臼     井       交流相談支援室     菅     間     秀       日     高     直

本研究では、シミュレーションによる電磁波シールド評価の有効性について検討するため、市販の金属メッシュと多数 の孔を開けた銅箔プリント基板について電磁波シールド効果(電界シールド効果および磁界シールド効果)を KEC 法に より実測し、薄膜モデルを用いた電磁界シミュレーションとの比較を行った.その結果、金属メッシュの電界シールド効 果については、実測値とシミュレーションが 10MHz~1GHz までよく一致した.一方、磁界シールド効果については、 600MHz 以上で比較的近い値を示しているが、600MHz 以下では差が大きくなった.また、孔の開いたプリント基板の 電界シールド効果については、400MHz 以下で最大 4dB 程度の差が見られたが、500MHz 以上では比較的近い値とな った.さらに、磁界シールド効果については、全帯域にわたってシミュレーション結果の方が最大 7dB ほど高くなった.

キーワード:電磁波,ノイズ,シールド効果,KEC法,電磁界シミュレーション

### 1 はじめに

近年,情報通信機器から発生する高周波ノイズや,太 陽光発電用のインバータ・電気自動車等から発生する低 周波ノイズが問題になっており,これに対応する電磁波 シールド評価技術が必要不可欠となってきている<sup>1)</sup>.ま た,電磁界シミュレーションは使用する PC の高性能化 に伴い実用的な解析が可能となってきた.本研究では, 市販の金属メッシュと多数の円孔を開けた銅箔プリント 基板について,電磁波シールド効果の測定方法として広 く用いられている KEC 法<sup>2)</sup>により実測した値と電磁界シ ミュレーションによる解析結果を比較することで,シミ ュレーションによるシールド評価の有効性について検討 を行った.

### 2 実験方法

本研究で評価対象にしたのは、図 1 と図 2 に示すよう に、①金属メッシュ(厚さ 0.47mm、メッシュのライン 幅/ピッチ 0.2mm/1.3mm)と②多数の円孔を開けた銅箔 プリント基板(円孔の直径 5.0mm、ピッチ 10mm、銅箔 厚さ 0.035mm)である.

シールド効果の実測方法としては、実際に広く用いられ ている KEC 法を採用し、100kHz~1GHz までの電界と 磁界のシールド効果を測定した. 図3に KEC 法(磁界シ ールド効果)の測定原理図を示すが、測定時には電界・磁 界とも測定システムのダイナミックレンジ内で実測できて いることを確認している.

シミュレーションには、有限要素法を用いたムラタソフ トウェア(株)のFemtet (Ver.11)<sup>3)</sup>を使用した.KEC法 の測定治具を考慮した解析モデルを図4と5に示す<sup>4,5)</sup>. 解析には電磁波解析ソルバーを用い、周波数範囲は 10MHz~1GHz とした.なお、電磁波解析ソルバーでは 10MHz以下は解析が収束しないため対象外とした.

今回の解析モデル作成に際し、金属メッシュについては 現実の太さのワイヤーを用いるとメッシュセルが細かくな りすぎるため、厚みのない薄膜モデルを用いてアルミ箔に 多数の孔を開けたサンプルとして行った。同様に円孔の開 いたプリント基板についても、銅箔(薄膜モデル)に実際 の大きさの孔を開けたモデルとした.なお、どちらのモデ ルも薄膜モデルとしたため外部パラメータとして厚みと導 電率を与え、金属メッシュの導電率はアルミニウムと同じ 3.56×107 (S/m)、銅箔の導電率は5.8×107 (S/m)とした.



図1 金属メッシュ



図2 孔の開いた銅箔プリント基板



図3KEC法の測定原理図(磁界シールド)



図4 シミュレーションモデル (電界用)



図5 シミュレーションモデル(磁界用)

### 3 結果

#### 3.1 金属メッシュの測定と解析

電界シールド効果についての KEC 法による実測値と Femtet による電磁界シミュレーションの結果を図 6 に示 す. 電界については,実測値とシミュレーションがよく一 致していることがわかる.

同様に,磁界シールド効果についての結果を図 7 に示 す.磁界については,600MHz 以上の周波数では比較的 近い値を示しているが,600MHz 以下となるとシミュレ ーションの方が大きくなり,さらに低周波になるほど差が 大きくなることがわかった.







#### 3. 2 孔の開いた銅箔プリント基板の測定と解析

図8に電界シールド効果についてのKEC法による実測 値と電磁界シミュレーションの結果を示す.電界について は、実測値とシミュレーションは400MHz以下で最大 4dB程度の差が見られるが、500MHz以上では比較的近 い値となっている.

同様に,磁界シールド効果についての結果を図 9 に示 す.磁界については,全帯域にわたってシミュレーション 結果の方が最大 7dB ほど高くなった.これは,シミュレ ーションで基板の誘電体部分(材質 FR-4,厚さ 1.6mm) を考慮していないため,KEC 法による実測とアンテナ間 の距離が異なるためではないかと考えられる.





図8 孔の空いた基板のシールド効果(電界)

図9 孔の空いた基板のシールド効果(磁界)

### 4 おわりに

本研究では、電界・磁界シールド効果の実測方法として KEC 法を用い、Femtet の電磁波解析ソルバーによるシ ミュレーションとの比較・検討を行った.シミュレーショ ンモデルとしては、薄膜モデルに多数の孔を開けたサンプ ルとして解析を行った.

今後は、電磁波解析ソルバーで解析可能な 10MHz~ 1GHz の範囲についてさらなる検討を進めるとともに、磁 場解析ソルバーや電場解析ソルバーを用いて 100kHz~ 10MHz の範囲におけるシールド効果についても比較・検 討を行う予定である.

### 文献

- 清水 康敬,杉浦 行 "電磁波妨害の基本と対策", 電子情報通信学会,118~122,(1995).
- 2) KEC 法の紹介ページ http://www.kec.jp/emc/kecmethod.html
- 3) ムラタソフトウェア(株)のページ
   http://www.muratasoftware.com/
- 4) 松原 智樹,西方 敦博,清水 康敬,山中 幸雄;磁
   界シールド効果測定法(KEC法)の計算モデル
   信学技法,28,(1999-12)
- 5) 松原 智樹, 西方 敦博, 山中 幸雄; 電界・磁界シー ルド効果測定器(KEC法)の集中定数等価回路 信学技法, 55, 57, (2001-03)

# 多変量解析による最適化コイルを用いた昇圧コンバータの開発

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

太陽光などの自然エネルギーは自然要因により取り出せる出力の変動が著しいのが現状である. これらを安定利 用する手段として蓄電池に蓄電してから電力を利用することが考えられる. ただし蓄電池の電圧は商用電源の最大 値である DC144V と異なる. 今回は,回路を構成するコイルのギャップと巻き数について最適化することで,入力 電圧 DC48V,出力電圧 DC144V,定格電力 630W, 効率 90%以上の昇圧コンバータを開発した.

キーワード:昇圧回路,多変量解析,コイル

### 1 はじめに

#### 1. 1 概要

本開発の目的はパワーコントローラ開発における要素技 術を確立することである.

太陽光パネルによる蓄電システムの概要は図1のとおり で3つの要素回路から構成され、今回、開発の対象となる 要素回路は昇圧コンバータである.

#### 1. 2 効率の指標について

効率に関しては絶対的な基準となる指標は存在しないが、 一般的に 90%以上が効率の指標とされているため、ここ では 90%以上を効率の目標として設定した.

### 2 開発仕様について

### 2.1 キーデバイスについて

昇圧コンバータの回路図は図 2 で、このうち回路の性 能や効率を大きく左右するキーデバイスとしては半導体ス イッチ(Q1)とコイル(L1)があり、今回はカスタマイズ可能 なコイルの開発に専念することにした.

#### 2.2 コイルの選定と最大電力について

まず,一般に入手可能な写真 1(左)の市販コイルで回路 を評価したが,コアのギャップがないために,図 2 の回 路において 100W 出力が限界であった.

一方,写真1(右)の EI40 フェライトコアではコイル の自作が必要であるが,ギャップと巻き数を最適化するこ とにより,より多くの電力を扱えることがわかった.

#### 2.3 コイルの解析

コイルで扱える最大電力はフェライトコアのギャップ長, 巻き数,スイッチング周波数,入力電圧,出力電圧の多変 量関数となるため,それらの多変量解析をするソフトウェ アを開発した.

入力電圧 48V,出力電圧 144V の条件にて本ソフトウェ



図1 太陽光パネルによる蓄電システム



図2 昇圧コンバータの回路図



写真1 市販コイル(左)と EI40 フェライトコア

アで解析したところ、コイルの限界電流と消費電力 500W, 630W, 800W 時の回路電流との関係は図 3 の結果となり、 630W が本回路で扱える許容最大電力であることがわかる.

電力 630W におけるコイルの限界電流と回路の最大電流と巻線電力損失の関係は表1,図4の結果となった.

図 4 から巻線電力損失は巻き数が多いほど少なくなる が、コイルに流れる回路の最大電流はコイルの限界電流を 超えてはいけないので、表 1 から巻き数の範囲は 8~15 回となり、この巻き数の範囲内で電力損失が少ない巻き数 は 15 回となる.

### 3 回路の評価について

#### 3. 1 発熱の評価について

発熱が問題となるのはコイルと MOSFET の 2 つのキ ーデバイスである.

630Wの消費電力の条件で4時間以上の連続運転したところ,図5のように温度が安定した.図5の左側の最高温度点はコイルで45.9℃,中央のMOSFETの温度は37.3℃でいずれも安定した結果が得られた.

また,図 5 の右側に温度上昇がある部分はコンデンサ であり,その原因はコンデンサの ESR が高いことにある.

現状で市販されている低 ESR コンデンサの電圧定格は 50V 以下なので,耐圧 200V 以上で ESR の低いコンデン サを入手することで温度上昇を抑えることが可能になる.

#### 3.2 並列運転の評価について

3 台並列でそれぞれ 630W の消費電力,合計 1.9kW で4 時間の連続運転をして問題なく稼動したことを確認した.

今後,6 台並列で合計 3.8kW で評価を行う予定である.

### 3. 4 効率の評価について

効率の評価は,入力 48V,出力 144V で回路の消費電 力が 100W から 665W まで変化するように負荷抵抗を変 化させて行った.

実際の効率を測定した結果を図6に示す.

その結果,負荷が軽い状態では効率が 94.6%,最大負荷においても 92.7%以上の効率を達成でき,効率の指標である 90%以上を達成することができた.

### 4 おわりに

今回の開発では、指標となる値を上回る効率を達成する ことができた.

今後の開発課題を以下に示す.

#### 4.1 開発ツール

現状では、コイルの製作をするための多変量解析をする ソフトウェアは MOSFET によるスイッチング損失を考慮 していないので、それらの要素を加味して回路全体として、 最適なコイルのパラメータを算出するソフトウェアに改良 することである.

#### 4.2 要素回路

耐圧が高く,かつ, ESR の低いコンデンサを探して入 手することである.

#### 4.3 要素技術全体

他の要素回路と有機的にシステムとして動作させること である.

表1 巻き線における電流と電力損失の関係 (定格電力 630W,PWM 周波数 66KHz,ギャップ 2mm)

	,		
巻き数	回路電流	コイルの	卷線電力損失
[回]	[A]	限界電流[A]	[W]
5	69.72	58.40	39.0
8	35.23	36.50	10.0
10	27.00	29.20	6.0
12	22.95	24.34	4.2
14	20.34	20.86	3.3
15	19.41	19.47	3.0
16	18.65	18.25	2.8
17	18.02	17.78	2.6



図 3 コイルの限界電流と各電力別回路電流 (PWM 周波数 66KHz,ギャップ 2mm)



図 4 巻き数と巻線電力損失の関係 (定格電力 630W,PWM 周波数 66KHz,ギャップ 2mm)



図5 630W 連続運転時(4H)の温度



図 6 昇圧コンバータの効率(100~665W)

# コイルの最適化による絶縁型降圧コンバータの開発

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

太陽光などの自然エネルギーは自然要因により取り出せる出力の変動が著しいのが現状である. これらを安定利 用する手段として蓄電池に蓄電してから電力を利用することが考えられる. ただし太陽光パネルからの電圧供給は 日照条件により変動をするので,そのままでは電圧が一定である蓄電池に接続することはできない. 今回はコイル をカスタマイズすることにより,変動する太陽光パネルの入力電圧で常に DC48V の一定電圧出力が得られる定格電 力1kW, 効率 90%以上の絶縁型降圧コンバータを開発した.

キーワード:降圧回路,コイル

### 1 はじめに

#### 1. 1 概要

本開発の目的はパワーコントローラ開発における要素技 術を確立することである.

太陽光パネルによる蓄電システムの概要は図 1 のとお りで3つの要素回路から構成され,今回,開発の対象とな る要素回路は絶縁型降圧コンバータである.

#### 1. 2 効率の指標について

効率に関しては絶対的な基準となる指標は存在しないが、 一般的に 90%以上が効率の指標とされているため、ここ では 90%以上を効率の目標として設定した.

### 2 開発仕様について

### 2.1 キーデバイスについて

絶縁型降圧コンバータの回路図は図2で,電気回路図上 はコイルのL1とL2が別個に記述されているが,物理的 には同じコイルでL1は1次側,L2は2次側として磁気結 合されている.

回路の性能や効率を大きく左右するキーデバイスとして はダイオード (D1,D2)とコイル(L1)があり,このうち,カ スタマイズ可能なコイルの開発に専念することにした.

### 2. 2 コイルの選定と最大電力について

一般に入手可能なパワー用市販コイルで絶縁された2つ の巻き線がある製品が存在するが、用途はコモンモードフ ィルタであり、すぐに磁気飽和して使えないので、写真1 のフェライトコアでコイルを自作しなければならない.

対象となる太陽光パネルは当センター試作実験棟屋上に 設置してあるソーラフロンティア製 SF80-A で7直列とし て施工されているので、太陽光パネルから供給される電圧



図1 太陽光パネルによる蓄電システム



図2 絶縁型降圧コンバータの回路図



写真1 EI40 フェライトコア

は図3の7倍となる.

図3から一番効率の良い電圧のピーク値が日照条件にか かわらずパネル単体で42V付近であるので、ターゲット とする入力電圧値はその7倍の294Vとすることにした. 当センター試作実験棟2階に設置してある定格48Vの

1平方メートル当たりの放射照度別 P-V特性

鉛蓄電池の充電電圧がおおよそ 56V であることから,出 力電圧値を 56V 付近とすることとした.

フェライトコア自身のポテンシャルとしては 1.5kW 程 度の電力が扱えることが見込めるが,巻き線自体の上限電 流が 19A 付近なので,コイルで扱う電力の上限値は,2次 側で制約され以下の値となる.

2次側電力值 = 56V × 19A = 1064W

従って、電力の物理的限界は lkW 付近となるため、回路の最大電力を lkW とし、それ以上の電力を扱う場合は lkW の並列構成とする.

### 3 回路の評価について

開発成果としての絶縁型降圧コンバータは写真2のとお りに完成した.

### 3. 1 発熱の評価について

発熱が問題となるのはコイルとダイオードの2つのキー デバイスである. 1kW の消費電力の条件で4時間の連続 運転したところ,図4のように温度が安定した.図4の上 側の最高温度点はダイオードの69.8℃と61.2℃で,中央右 側コイルの温度は55℃付近で安定した結果が得られた. また,図4の下側にわずかな温度上昇がある部分は MOSFET で温度は40.8℃で安定している.

#### 3. 2 効率の評価について

効率の評価は、入力 294V、出力 54.1V で回路の消費電力が 1kW の条件で実際の効率を測定した.

その結果,表1のとおり,効率が96%を達成し,効率の指標である90%以上を達成することができた.

### 4 おわりに

今回の開発では、指標となる値を上回る効率を達成する ことができた.

今後の開発課題を以下に示す.

### 4.1 開発ツール

現状では、コイルの製作をするための多変量解析をする ソフトウェアは MOSFET によるスイッチング損失を考慮 していないので、それらの要素を加味して回路全体として、 最適なコイルのパラメータを算出するソフトウェアに改良 することである.

### 4.2 要素回路

耐圧が高く、かつ、ESR の低いコンデンサを探して入

90.0 80.0 70.0 1000W 60.0 800W 電力[W] 50.0 600W 40.0 400W 200W 30.0 20.0 10.0 0.0 0 10 20 30 40 50 60 70 電圧[V]

図3 ソーラフロンティア製太陽光パネル SF80-A の特性



写真2 開発した絶縁型降圧コンバータ回路



図4 1kW 連続運転時の温度分布

表1 絶縁型降圧コンバータの効率 (1kW 連続運転時)

入力	294V	3.5A	1029W
出力	54.1V	18.3A	990W
効率	990W ÷ 1	029W	96%

手することである.

#### 4.3 要素技術全体

他の要素回路と有機的にシステムとして動作させること である.

# PWM 制御による擬似正弦波出力型インバータの開発

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

太陽光などの自然エネルギーは自然要因により取り出せる出力の変動が著しいのが現状である.これらを安定利 用する手段として蓄電池に蓄電してから電力を利用することが考えられる.ただし蓄電池は直流であるが,商用電 源は交流である.今回,直流を交流に変換するインバータとして PWM 制御による擬似正弦波を出力する方法によ り,入力電圧 DC144V,出力電圧 AC100V,最大出力 4kW,連続出力 1kW,効率 90%以上のインバータを開発した.

キーワード:インバータ回路,擬似正弦波

### 1 はじめに

#### 1. 1 概要

本開発の目的はパワーコントローラ開発における要素技 術を確立することである.

太陽光パネルによる蓄電システムの概要は図 1 のとお りで3つの要素回路から構成され,今回,開発の対象とな る要素回路はインバータである.

#### 1. 2 効率の指標について

効率に関しては絶対的な基準となる指標は存在しないが、 一般的に 90%以上が効率の指標とされているため、ここ では 90%以上を効率の目標として設定した.

#### 1.3 対応目標となる電気機器について

対応目標となる電気機器としては線形負荷の代表として 写真1の1kWファンヒータ,非線形負荷の代表として掃 除機と冷蔵庫とした.

### 2 開発仕様について

#### 2.1 正弦波の出力について

今回,交流を出力する方法として PWM 制御による擬 似正弦波を出力させることとした.

正弦波を出力するにはコントローラでスイッチング周波 数ごとに sin 関数の演算をする方法があるが,三角関数な どの科学技術計算はハイエンドの CPU が必要となり,安 価なコントローラでは対応できない.

そこで、あらかじめハイエンドのコンピュータで sin 関数の演算を行い、その演算結果をテーブルデータとして保存し、そのテーブルデータをコントローラに書き込むことによって、非力なローエンドのコントローラでも精密な sin 関数を利用できるようになった.

ただし、PWM 制御による擬似正弦波の精度はPWM



図1 太陽光パネルによる蓄電システム



図2 インバータの回路図



写真1 対応目標となる電気機器 (ファンヒータ,掃除機,冷蔵庫)

制御の周期により制約を受けることとなる.

### 3 回路の評価について

開発成果としてのインバータは,最大 6kW,連続運転 時 1kW の性能を実現することができ,独立系運転におけ るインバータの弱点であるモータが負荷である非線形負荷 にも対応することができた.

#### 3.1 擬似正弦波の評価について

出力波形の評価は無負荷時,線形負荷出力時,非線形負 荷出力時の3つのケースで,インバータの出力波形と参 考のために MOSFET でのスイッチング波形をオシロスコ ープで測定した.

出力波形は低周波での正弦波波形を確認するためにイン バータ出力周波数である 50Hz の 10 倍である 500Hz で のカットオフ周波数に設定したローパスフィルタを通して インバータの出力波形を測定した.

無負荷時の測定波形は図 3,線形負荷として 1kW ファ ンヒータを駆動した時の測定波形は図 4,非線形負荷とし てモータ始動時 4kW,定常回転時 400W の掃除機を駆動 した時の測定波形は図 5 となり,いずれも出力波形の成 分がほぼ正弦波であることが確認できた.

#### 3. 2 効率の評価について

効率の評価は、入力 DC144V, 出力 AC100V の条件に おいて、消費電力が 320W, 530W, 950W の電気製品を 接続して実際の効率を測定した.

その結果は図 6 で、負荷が軽い状態では効率が 99%近 く、最大負荷においても 91.8%以上の効率を達成でき、 効率の指標である 90%以上を達成することができた.

### 4 おわりに

今回の開発では、対応目標となる電気機器として線形負荷の1kWファンヒータ、非線形負荷の掃除機と冷蔵庫を 負荷として動作させることができ、また、指標となる値を 上回る効率を達成することができた。

今後の開発課題を以下に示す.

#### 4.1 要素回路

現状では商用電源である単相交流 100V のみの対応なの で、大規模工業用途の電源である三相交流 200V に対応し た三相インバータを開発することである.

#### 4.2 要素技術全体

他の要素回路と有機的にシステムとして動作させること である.

### 4.3 評価

歪率の精密な測定を実施することである.



図3 出力波形(上)とスイッチング波形(下) (無負荷時)



図 4 出力波形(上)とスイッチング波形(下) (1.3kW ファンヒータ / 線形負荷)



図 5 出力波形(上)とスイッチング波形(下) (400W~4kW 掃除機 / 非線形負荷)



図 6 インバータの効率(320~950W)

# ドメイン特化言語関連ツールの動向について

### 電子技術部 生産システムチーム 水 矢 亨

ドメイン特化言語(DSL)は、特定ドメインの課題解決に目的を限定して規定されるコンピュータ言語であり、多くの ソフトウェアで用いられている. DSL を利用するには、その処理系が必要であるため、言語処理系の開発が必要となる 場合もある. DSL の処理系の開発では、パーサコンビネータライブラリの利用が有力な選択肢となりうる.

キーワード:ドメイン特化言語, DSL, 言語処理系, パーサコンビネータ

### 1 はじめに

一般的に、ソフトウェアは、実行プログラムとは別に用 意された設定ファイル、あるいは、実行中に入力されるパ ラメータやコマンド等の外部データに応じた動作をする. 例えば、Web ブラウザへ入力する URL、データベースの 問合せに用いる SQL、設定ファイルの記述に用いられる XML などである.これらの外部データは、特定の課題・ 目的のために、一定の構文で記述される.

このように、対象領域(ドメイン)や記述能力が限定さ れているが、構文が定められているコンピュータ言語は、 ドメイン特化言語(DSL/Domain Specific Language)と呼 ばれる. DSL は、汎用的な機能や記述能力が求められる プログラミング言語とは対照的な存在であるが、多くのソ フトウェアで用いられている.本稿では、ドメイン特化言 語(DSL)の利用形態や関連ツールについて紹介する.

### 2 DSL の利用と関連ツール

#### 2. 1 DSL の利用形態

先に述べたように、DSL は、特定のドメインの課題解 決に目的を限定して規定される言語である.DSL も構文 が定められた言語であり、通常、何らかの処理系(パー サ)を介して利用される(図<u>1</u>).なお、図1中のホスト 言語とは、DSL を利用するソフトウェアの開発に利用さ れたプログラミング言語のことである.

ホスト言語の構文を用いて記述される DSL は内部 DSL と呼ばれる<sup>1)</sup>.内部 DSL は、ホスト言語の構文に制約さ れるものの、ホスト言語の処理系やツールを利用できる利 点がある.一方、ホスト言語とは異なる言語で記述される DSL は外部 DSL と呼ばれる<sup>1)</sup>.外部 DSL では、構文を自 由に定義できる半面、その処理系を用意する必要がある.



図1 処理系 (パーサ)を介した DSL の利用形態 2.2 DSL の用途と利用ツール

特定の領域に特化した表現力をもつ DSL が利用される 場面は多岐にわたる.主な用途や利用ツールの一部を,表 1 に例示している.ホスト言語が動的言語の場合に,内部 DSL が採用される傾向がある.SQL,HTML や XSLT の ように DSL 自体が標準化され,外部 DSL として各種のツ ールでサポートされているものもある.最近では,XML 処理系 (パーサ等)を提供することで,XML ベースの DSL の処理系構築を支援するプログラミング言語も多い.

用途	主な DSL	主な利用ツール	備考
ビルドツール	(ツール独自)	make(外部 DSL), Ant (XML ベースの外部 DSL)	
		Rake(Ruby ベース内部 DSL),sbt(Scala ベースの内部 DSL)	
コード生成	(ツール独自)	EMF, JAXB (いずれも XMLSchema ベースの外部 DSL),	モデル駆動開発
DB 問合せ	SQL	各種 DBMS(外部 DSL)	ISO 標準
Web	HTML, CSS	Web ブラウザ(外部 DSL)	W3C 標準
字句解析	正規表現	各種プログラミング言語(外部 DSL)	
XML 関連	XSLT, XPath	XML 処理系(外部 DSL)	W3C 標準
フレームワーク	ツール独自	Ruby on Rails(Rubyベースの内部DSL)	

表1 DSL の用途や利用ツールなど

### 2. 3 DSL の処理系の作成と関連ツール

DSL の利用にあたっては、その処理系の確保が問題となる<sup>2)</sup>.特に、XML ベースではない(外部) DSL を新たに作成する場合には、この問題に直面せざるをえない.

DSL に限らず言語処理系を作成するする方法は、大き く2つに分けられる.パーサ等を手書きでプログラムする 方法と、既存のパーサジェネレータを利用する方法である. また、近年では、手書きでのパーサ開発を支援するパーサ コンビネータライブラリを利用することもできる.

ここでは、パーサコンビネータライブラリを用いた DSL 処理系の開発例を紹介する.パーサコンビネータは、 パーサに対応する関数を高階関数(あるいは演算子)で組 み合わせることにより、新たなパーサを構築するものであ る.代表的なパーサコンビネータライブラリとしては、 Haskell で実装された Parsec<sup>3)</sup>が知られている.

図 2 は、簡単なパス言語の構文定義である。例えば、 aa/bb{x=1}^2/cc^1 は、この構文に従ったパス式である。 図 3 は、Parsec を用いて、図 2 のパス言語のパーサを実装 したものである。Parsec では、EBNF の記法に対応させる ことで可読性の高いパーサの構築が可能になっている。図 2 の EBNF に対して、\* → many、+ → many1、| → および ? → option と対応させることで、図 3 において、 パス言語のパーサ path が実装されていることが分かる。

なお,図3のパーサで先のaa/bb{x=1}^2/cc^1をパー スすると,[("aa",[],""),("bb",["x","=","1"],"2"),("cc",[],"1")] が出力され,リストとタプルを組み合わせた構文木が生成 されることが分かる.また,aa/bb{x=}^2をパースすると, エラーが発生し,'=='の後の'}'が原因として指摘される.

以上より、少なくともパス式のように小規模な DSL に ついては、パーサコンビネータライブラリを利用して可読 性の高いパーサが実装できることが分かる.また、Parsec は、Java 等の非関数型プログラミング言語を含む多くの 言語に移植されていることから、多くのホスト言語で同様 の開発が可能である.すなわち、DSL 処理系の開発にお いて、パーサコンビネータライブラリの利用は有力な選択 肢になりうる.

letter = 'a'|'b'|...|'y'|'z'|'A'|'B'|...|'Y'|'Z' word = letter+ digit = '0'|'1'|...|'8'|'9'

condition = word ('=='|'!=') (word | digit+)
segment = word ('^' digit+)? ('{' condition '}')?

path = segment ('/' segment)\*

```
図2 パス言語の EBNF による構文定義
```

```
import Text.ParserCombinators.Parsec
word :: Parser String
word = many1 letter
index :: Parser String
index = do{ char '^'
             ; many1 digit
            }
condition :: Parser [String]
condition = do{ s1 <- word
                  ; s2 <- (string "==") <|> (string "!=")
                  ; s3 <- (word <|> many1 digit)
                  ; return [s1, s2, s3]
                }
filter p :: Parser [String]
filter_p = between (char '{') (char '}') $ condition
seg :: Parser (String, [String], String)
seg = do{ s1 <- word
           ; m <- option [] filter_p
          ; s2 <- option "" index
          ; return (s1, m, s2)
         }
path :: Parser [(String, [String], String)]
path = do{ r <- sepBy1 seg (char '/')
            ; eof
            ; return r
          }
```

図3 Parsec によるパーサの実装

### 3 おわりに

特定ドメインの課題解決に目的を限定して規定される DSL について、その利用に際しては DSL の処理系が必要 であることを示すとともに、ホスト言語との関係により内 部 DSL と外部 DSL に分類されることを紹介した.また、 DSL の用途や利用ツールについても紹介した.

DSL の処理系の開発においては、パーサコンビネータ ライブラリを利用すれば、構文定義に対応した可読性の高 いパーサが開発可能である.そこで、実際の開発例を紹介 し、パーサコンビネータライブラリの利用は、DSL の処 理系開発において、有力な選択肢となりうることを示した.

### 文献

- http://www.martinfowler.com/articles/languageWor kbench.html (日本語訳は http://capsctrl.que.jp/ kdmsnr/wiki/bliki/?LanguageWorkbench)
- 2) 北郷;「ソフト自動生成」最前線, 日経コンピュータ 648, pp.64-69, 日経BP(2009).
- 3) http://www.haskell.org/haskellwiki/Parsec

# シーケンス制御システムのペトリネットによる

# 構造解析に関する研究

電子技術部 生産システムチーム 奥田 誠

長尾達明

水矢亨

企画部 研究開発連携室 宮 澤 以 鋼

近年,要求仕様の増大に伴って複雑化したシーケンス制御システムでは,設計段階において解析を行うことで, 早期に不具合を発見することが重要である.複雑化したシーケンス制御システムでは,システムの動作を確認する 前段階として,その制御構造が要求仕様と比較して問題ないか検証するために,構造解析が必要であると考える. 本研究では,制御構造の1つである「処理の流れ」について,ペトリネットのトランジションインバリアントによ る解析手法について検討した.

キーワード:ペトリネット、シーケンス制御システム、構造解析、トランジションインバリアント

### 1 はじめに

シーケンス制御システムの制御構造として「処理の流 れ」、制御システムの典型的な処理である「繰り返し制御」、 「選択処理」、「並列処理」、各処理における「機器のリソ ース」などが挙げられる.これらが要求仕様と比較して問 題がないか検証することで、早期に不具合を発見すること を期待する.「繰り返し制御」と「選択処理」は、これま でに研究してきたペトリネットによる構造分類<sup>1)</sup>にて対 応できるが、「処理の流れ」、「並列処理」、「機器のリソー ス」についてはこれまで未検討であった.

本稿では、シーケンス制御システムの制御構造の1つで ある「処理の流れ」に対応した、ペトリネットのトランジ ションインバリアントによる構造解析について述べる.

### 2 ペトリネット

#### 2.1 グラフ表現

ペトリネットはプレースとトランジションの 2 種類 の節点を持つ有向 2 部グラフとして表現することがで き、プレースは"○"、トランジションは"□"もし くは"|"、アークは"→"、トークンはプレース内 の"・"で表す.ペトリネットのグラフ表現の例を図 1 に示す.また、トークンの分布状況をマーキングと いい、これは状態を表す.



図1 ペトリネットのグラフ表現

### 2.2 状態遷移

ペトリネットの状態遷移は、トランジションの発火により起こる.トランジションが発火すると、そのトランジシ ョンに接続されるアークの向きに従ってトークンが増減 (マーキングが変化)する.例えば図1においてトラン ジションt<sub>1</sub>が発火すると、トークンはp<sub>1</sub>から2つ減りp<sub>2</sub> に2つ増えて図2のようになる.



図2 図1からt<sub>1</sub>発火後のペトリネット

#### 2.3 接続行列

プレースに入ってくるアークを正値、プレースから出て いくアークを負値とし、アークの本数を要素値として、行 をプレース、列をトランジションに対応した行列を接続行 列と呼ぶ、図 1 の接続行列Bと初期マーキング $M_0$ を次 に示す.

$$B = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 2\\ 2 & -1 & -1\\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad M_0 = \begin{bmatrix} 2\\ 1\\ 0 \end{bmatrix}$$

接続行列に発火ベクトルを乗じることによって、マーキ ングの変化を求めることができる。発火ベクトルとは、例 えば図1において $t_1$ が発火する場合、 $t_1$ に対応した要素 だけ'1'とし、その他は'0'としたベクトル $x_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}^T$ である。図1から $t_1$ 発火後の図2のマーキング $M_1$ は次の ように求めることができる。

$$M_1 = Bx_1 + M_0 = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix} \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで,  $Bx_1 = \begin{bmatrix} -2 & 2 & 0 \end{bmatrix}^T$  は $t_1$ が発火した際のマーキングの変化であるため,これに発火前のマーキングを加えると発火後のマーキングとなる.

#### 2.4 トランジションインバリアント

図 2 から順次 *t*<sub>2</sub>,*t*<sub>3</sub> と発火すると,発火後のマーキング *M*<sub>2</sub>,*M*<sub>3</sub> は次のようになる.

$$M_{2} = Bx_{2} + M_{1} = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix} \dots \dots \dots \dots (2)$$
$$M_{3} = Bx_{3} + M_{2} = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \dots \dots \dots (3)$$

式(1),(2),(3)を加えて整理すると次のようになる.

 $BT_x = 0$ .....(5) 式(5)を満たす $T_x$ をトランジションインバリアントと呼ぶ. 一般的に,式(5)を解くことによってトランジションイン バリアントを求める.式(4)は、 $t_1, t_2, t_3$ が1回ずつ発火す ることで、 $M_0$ から $M_3$ にマーキングが変化することを表 すが、ここでは $M_3 = M_0$ であるので $M_0$ からマーキング に変化がないことを表す.したがって、トランジションの 発火によってマーキングに変化がないとき、その発火ベク トルの和がトランジションインバリアントとなる.

### 3 ペトリネットの構造解析

 $BT_x = 0$ の解であるトランジションインバリアント $T_x$ の条件により、ペトリネット構造を次のように分類する.

### 3.1 全成分が0の解のみ存在

正規構造または明確な構造がないペトリネットモデルを 表す(図3).



図3 正規構造を表すペトリネット(左)と 明確な構造がないペトリネット(右)

### 3.2 非零成分をもつ解が存在

非零成分をもつ解において、以下のように分類できる.

#### i) 非零の全成分が同符号

ペトリネットモデルに内在するサイクル構造または発 火の流れに対応する (図 4).

$$\xrightarrow{t_1} p_2 \xrightarrow{t_2} p_4 \xrightarrow{t_1} p_1 \xrightarrow{t_2} p_2 \xrightarrow{t_3} p_3 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_1} p_1 \xrightarrow{t_2} p_2 \xrightarrow{t_3} p_3 \xrightarrow{t_4} p_3 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_3 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_3 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_2 \xrightarrow{t_3} p_3 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_4} p_4 \xrightarrow{t_5} p_2 \xrightarrow{t_5} p_2 \xrightarrow{t_5} p_3 \xrightarrow{t_5} p_3 \xrightarrow{t_6} p_4 \xrightarrow{t_6} p_6 \xrightarrow{t_6} p$$

図4 サイクル構造を表すペトリネット(左)と 発火の流れを表すペトリネット(右)

#### ii) 非零成分で異なる符号が存在

非零成分で異なる符号が存在する解は、負値のトラン ジションに接続するアークを反転することでサイクル構 造または発火の流れを表し、以下のように分類できる.

### ii.1) 同符号の全成分で、対応するトランジションが グラフ上でプレースを挟んで連続

ペトリネットモデルに内在する並列構造に対応する. 図 5 について  $BT_x = 0$  を解くと, 解  $T_x = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}^T$ が得られる.これは, 負値  $t_{3,t_4}$  に接続するアークを反転 するとサイクル構造を表す. 同符号  $t_{1,t_2}$  および  $t_{3,t_4}$  がグ ラフ上で連続であるため, 同符号が 1 つの経路を示す並列 構造を表す.



図5 並列構造を表すペトリネット

#### ii.2) ii.1)でない場合

構造的意味をもたないペトリネットに対応する.図 6について $BT_x = 0$ を解くと、解 $T_x = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}^T$ が得られる.負値 $t_2, t_3$ に接続するアークを反転するとサイクル構造を表すが、同符号 $t_1, t_4$ および $t_2, t_3$ がグラフ上で連続でないため、構造的意味をもたない.



図6 構造的意味をもたないペトリネット

図 5 と図 6 の判別方法については以前示した<sup>2)</sup>.また, 図 7 のような構造的意味をもたないペトリネットにも対応する.図 7 について  $BT_x = 0$ を解くと,解  $T_x = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}^T$ が得られる.負値 $t_2$ に接続するアークを

反転すると発火の流れを表すが、同符号 f<sub>1</sub>,t<sub>3</sub> がグラフ上 で連続でないため、構造的意味をもたない.



図7 構造的意味をもたないペトリネット 図7は従来の判別方法では図5と区別できない.図7の ようなペトリネットは、発火の流れとサイクル構造を含ん だ図8のようなペトリネットに対して、必ず検出される.



図8 発火の流れとサイクル構造を含んだペトリネット

### 4 おわりに

これまで研究してきたサイクル構造,並列構造,正規構 造の構造分類に加えて,発火の流れを検出できることや, 発火の流れとサイクル構造を含んだモデルでは新たに誤検 出が起こることを示した.発火の流れは「処理の流れ」に 対応する.図7に対応する解は,従来の判別方法では並 列構造と区別がつかないため,新しい判別方法の考案が今 後の課題である.

### 文 献

- 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, 1458-1464 (1993).
- 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 (2012).

# 化成処理によるマグネシウム合金の耐食性向上に関する検討

化学技術部 材料化学チーム 熊 谷 賢 一 機械・材料技術部 解析評価チーム 本 泉 佑

リン酸塩系の化成処理(リン酸塩処理)を施したマグネシウム合金について、中性塩水噴霧試験および電子線マ イクロアナライザ(EPMA)測定を行い、その耐食性向上に関する評価・検討を行った.中性塩水噴霧試験からリン 酸マンガン処理を施したマグネシウム合金板が比較的良好な耐食性を示した.また、EPMA測定による表面分析結 果からリン酸塩処理によりマグネシウム合金表面上にリン酸塩および酸化物が生成されたことがわかった.

キーワード:リン酸塩処理、マグネシウム合金、中性塩水噴霧試験、耐食性、電子線マイクロアナライザ、表面分析

### 1 はじめに

マグネシウム合金は,軽量で比較的高強度な金属であり, 振動吸収性,電磁波吸収性,放熱性,寸法安定性,リサイ クル性などにも優れているため,輸送機器,家電,福祉な どの様々な分野で利用されている.しかし,マグネシウム 合金は非常に腐食しやすいという欠点があるため,実用に 当たっては表面処理により耐食性を向上させる必要がある. 塗装下地処理としてマグネシウム合金に化成処理が施され る事があるが,従来の処理液には六価クロムなどの有害物 質が含まれていた.自然環境保護や作業環境改善の観点か ら,有害物質を用いない処理方法が研究・開発され,現在 はリン酸塩系の化成処理(リン酸塩処理)が主流となって いる.

本研究では、マグネシウム合金板にリン酸塩処理を施す ことによる耐食性向上の効果に関して知見を得るために、 リン酸塩処理であるリン酸マンガン、リン酸ニッケルおよ びリン酸亜鉛処理をマグネシウム合金に施し、中性塩水噴 霧試験による耐食性の評価を行った.また、リン酸塩処理 板について電子線マイクロアナライザ(EPMA)測定に よる表面分析を行い、耐食性向上と表面状態の関係につい て考察した.

### 2 実験

試料板には、多分野で利用されていることから、鋳造法 により作製した AZ91D マグネシウム合金板を用いた.

化成処理液は、金属塩 0.01 mol · dm<sup>-3</sup>, リン酸(和光 純薬工業(株)、特級) 0.1 mol · dm<sup>-3</sup> および水酸化ナト リウム(関東化学(株)、特級) 0.08 mol · dm<sup>-3</sup> となる様 に純水を用いて調製した.なお金属塩としては硫酸マンガ ン(II)五水和物(和光純薬工業(株)、特級)、硫酸ニッケ ル(II)六水和物(和光純薬工業(株),特級)および硫酸亜 鉛七水和物(和光純薬工業(株),特級)を用いた.

試料前処理として,試験片をアセトン(関東化学(株), 特級)で洗浄し,研磨紙(#1000)で研磨後,再びアセト ンで洗浄した.この試料板を液温 30 ℃の処理液に 3 分間 浸漬して化成処理を施し,水洗した後,100 ℃で 10 分間 乾燥させた.

試料板の耐食性は、塩水噴霧試験機(スガ試験機(株), ST-ISO-3)を用いて、JIS Z 2371の方法に準拠して中性 塩水噴霧試験行い、試料表面を目視で観察して評価した.

試料板表面の分析は EPMA (日本電子(株), JXA-8500F, 測定条件: 加速電圧 15.0 kV, 照射電流 100 nA, ビーム径 30 µm) により行った.

### 3 結果および考察

#### 3.1 耐食性評価

化成処理を施した試料板の耐食性を評価するために,中 性塩水噴霧試験を24時間行った.その結果を図1に示す. リン酸ニッケル処理を施した試料板の場合には,板の広範 囲にわたって白色あるいは濃い灰色の腐食生成物が観察さ れた.リン酸亜鉛処理板の場合には,リン酸ニッケル処理 板と比較すると,試料全体から腐食生成物が発生している ことは同様であるが,濃い灰色の腐食生成物の発生量は抑 えられていた.リン酸マンガン処理板の場合には,試料板 の一部に腐食生成物が観察されたが,他の二種の試料板と 比較すると、生成物の発生量が少なかった.これらのこと から,本研究で施したリン酸塩処理の中では、リン酸マン ガン処理が最も良い耐食性を示すことがわかった.

#### 3. 2 表面分析

リン酸塩処理を施したマグネシウム合金板の表面状態を



図1 中性塩水噴霧試験(24時間)結果

調べるために, EPMA による定性分析を行った. 前処理 のみを行った試料板を標準板とし、標準板および各リン酸 塩処理板について測定したリン,酸素およびマグネシウム の分析結果を図 2,3 および 4 にそれぞれ示す. リンは, 標準板では全く検出されなかったのに対し,各リン酸塩処 理板では,強度の差はあるが,検出された.また,酸素の 強度は標準板よりもリン酸塩処理板の場合に強く,マグネ シウムは標準板の場合よりリン酸塩処理板の方が弱く検出 された.

これらのことから,リン酸塩処理によりリン酸塩および 酸化物が試料板上に生成されたと考えられる.各リン酸塩 処理板の結果の中では,上記の傾向がリン酸マンガン処理 の場合がもっとも顕著であった.したがって,リン酸マン ガン処理では,リン酸塩および酸化物が多く生成されたた め,図1の様に耐食性が向上したと考えられる.

### 4 まとめ

本研究では、AZ91D マグネシウム合金にリン酸マンガン、リン酸ニッケルおよびリン酸亜鉛処理を施し、耐食性向上に関する評価・検討を行った.実施したいずれのリン酸塩処理方法でも AZ91D 板表面上にリン酸塩および酸化



図4 マグネシウム-Kaスペクトル

物が生成された.その中でもリン酸マンガン処理を行う事 により、リン酸塩および酸化物が多く生成され、試料板が 比較的良好な耐食性を示す事がわかった.

# PET ボトルの引張試験

化学技術部 材料化学チーム 羽 田 孔 明

武 田 理 香

### 津留崎 恭 一

プラスチック成形品である PET ボトルから引張試験片を作製し,引張試験を行った. PET ボトルのボトルロに近 い部分が最も降伏応力が高く,配向度が高いことが考えられる.引張試験前後の試験片について DSC による熱分析 を行った.引張試験後の PET は融点,融解熱が若干増加し,結晶サイズおよび結晶化度の増加が示唆された.

キーワード: PET ボトル,引張試験,熱分析

# 1 はじめに

プラスチック成形品は,成形条件のわずかな違いにより 分子鎖の配向状態が異なる.同一成形品内においても配向 状態が均一でなければ,力学強度等の物性が局所的に変化 する.身近なプラスチック成形品である PET ボトルはブ ロー成形により成形されるが,場所によって延伸状態が異 なるため,力学強度にも違いがあることが考えられる.

そこで、延伸状態と力学強度の関係を探るため、PET ボトルの3ヶ所から切り出した試験片の引張試験を行い、 その引張特性の評価を行った.また、引張試験前後の熱分 析を行った.

### 2 実験

市販のミネラルウォーターの PET ボトルから JIS K 6251 のダンベル状 2 号形の試験片を作製した. PET ボトルのボトルロに近い部分,中間部分,底に近い部分からボトルの軸に対して垂直に試験片を作製し,それぞれの試験 片を No.1, 2, 3 (各 n=1)とした.得られた試験片を引 張速度 10mm/min で引張試験を行った.破断伸びの測定は 標線間距離 20mm で行った. No.2 の引張試験前後の試験 片について,昇温速度 10℃/min で DSC 測定を行った.

### 3 結果と考察

図1にPETボトルの応力-変位線図を示す.全ての試験片で変位2mm付近に降伏点が見られる.ボトルロに近いNo.1が最も降伏応力が高く(146MPa),ボトルロから離れるほど降伏応力が減少した.標線間で測定した破断伸

びは No.2 が 60%で最も大きく, No.1, 3 は 55%であった. 引張強さも No.2 が 240MPa と最も高い値を示した. 降伏 応力で比較するとボトルロに近い部分の配向度が高いこと が予想される.

図2にNo.2の引張試験前後のDSC曲線を示す.低温結 晶化の明確なピークは見られなかった.引張試験後の PET は融点,融解熱ともに若干増加した.引張試験によ り試験片が延伸され,PET の分子鎖が配向し,結晶サイ ズおよび結晶化度が増加したと考えられる.



# 鋳鉄品における硫黄の定量分析

化学技術部 化学評価チーム 岸 本 由紀子

高周波燃焼-赤外線吸収法による鉄鋼中の硫黄分析において、鋼種により硫黄の分析値が低い値を示すことがあ るが、同様の鋼種を用いて鋼種毎の検量線を作成することにより改善が可能であることを確認した.また、含有量 によって、適切な標準試料の入手が困難な場合に、測定試料の試料量を調整することにより定量を行う方法を検討 した.

キーワード: 鋳鉄, 硫黄, 高周波燃焼-赤外線吸収法, 定量分析, 分析化学

### 1 はじめに

硫黄は鋼を脆くし、特に高温での鍛造を阻害する傾向が あるため、含有量は低く抑えられている.一方で、快削鋼 のように硫黄含有量を増加させることで鋼の中に硫化物を 生成させ、加工性を向上させる場合もある.そのため、鉄 鋼中の硫黄は微量域から高含有量域まで精度よく分析する ことが要求される.

硫黄の分析には、高周波誘導加熱燃焼-赤外線吸収法<sup>1)</sup> が多く用いられる.この方法で分析した場合、鋳鉄をはじ めとする高炭素含有材料の多くで燃焼温度の低下が原因で 分析値が低い値を示すことが報告されている<sup>2,3</sup>.

本報告では,検量線作成に用いる標準試料の鋼種が測定 試料の分析値に及ぼす影響を調べ,鋳鉄中含有硫黄の定量 分析における系統的誤差を減らす方法を探った.

### 2 試験方法および結果

#### 2. 1 分析装置·試薬

装置は,株式会社 堀場製作所製 炭素・硫黄分析装置 EMIA-720 を用いた.装置構成を図1 に示す.



図 1 装置構成

試料を助燃剤とともに酸素気流中で高周波誘導加熱し, 酸化燃焼させる.試料に含有する硫黄が二酸化硫黄に変換 され,これを赤外線吸収検出器に送り,赤外線吸収量を測 定,得られた出力により硫黄の含有量が算出される.

助燃剤には装置推奨の標準条件に沿って,(株)堀場製 作所製のタングステン 1.5g 及びスズ 0.3g を用いた.検 量線用及び測定用試料には,硫黄の含有量の認証値を持つ, 日本鉄鋼認証標準物質(日本鉄鋼連盟)3種(表 1)を用 いた.

- <b>-</b> -			
⇒	· ·	<b>協会認由 めい 別に 由 試料</b>	日本新聞公司四個
1	1.		日午奶奶啊啦啦」示于的良

No.	測定試料	鋼種	炭素認証値	硫黄認証値
1	JSS110-2	鋳物用銑	4.07%	0.028%
2	JSS111-3	鋳物用銑	3.94%	0.029%
3	JSS150-16	低合金鋼	0.475%	0.0296%

### 2.2 分析方法および結果

铸鉄標準物質(試料 No.2: JSS111-3)を用いて(n=3) 検量線を作成後,試料 No.1 ~ 3 を測定(各々 n=2)した.また,低合金鋼標準物質(試料 No.3: JSS150-16)を 用いて(n=5)検量線を作成した後,同様の測定(各々 n=2)を行った.試料量は鋳鉄試料に対する装置推奨量の 0.5gで行った.結果を表2及び表3に示す.

表 2:硫黄測定結果 ①

食量線	用試料-鋳鉄	(No.2 : JSS	5111-3_0.5 g / n=	=3)
No	測定計料	綱種	公析値	該訂估

<b>ч</b> 0.	例及時均均	判判里	カが喧	印印印代	
1	JSS110-2	鋳物用銑	0.0283%	0.028%	•
2	JSS111-3	鋳物用銑	0.0293%	0.029%	
3	JSS150-16	低合金鋼	0.0327%	0.0296%	
					-

試料量 0.5 g/n=2

表 3: 荷	統黄測定結果 ②
检鲁纳田建制_低合合纲	$(N_{0}, 2)$ , ISS150, 16, 0, 5 $\alpha$ / $n=5$ )

使里称用武科一位合金纲(N0.3:JSS150-10_0.3g/ n=3)						
No.	測定試料	鋼種	分析值	認証値		
1	JSS110-2	鋳物用銑	0.0256%	0.028%		
2	JSS111-3	鋳物用銑	0.0265%	0.029%		
3	JSS150-16	低合金鋼	0.0297%	0.0296%		

試料量 0.5 g/n=2

測定試料が検量線用試料と同一鋼種の場合,分析値と認 証値の相対誤差は小さいが,異なる鋼種の場合,相対誤差 は 10% 程度あった.

先に述べたように、鋳鉄をはじめとする高炭素含有材料 の多くで硫黄分析値が低い値を示す傾向がみられるが、炭 素が析出物として単体で存在する鋳鉄などでは、燃焼初期 に酸化鉄の炭素による直接還元の作用により温度の低下 を招き、硫黄の酸化反応も不十分となると考えられてい る<sup>2,3)</sup>.それにより、検量線用試料と測定試料の炭素量が 同程度の場合は硫黄の酸化反応は同様に進み、二酸化硫黄 の発生効率は同等となり、分析値の相対誤差は小さくなる と推察される.従って、検量線作成には測定試料の鋼種と 同様の鋼種の標準試料を用いる必要がある.

硫黄を高濃度に含む鋳鉄等の硫黄含有量を定量する場合, 高濃度に硫黄を含む鋳鉄類の標準試料は一般に入手が困難 であり,測定試料とは硫黄含有量が大きくかけ離れた標準 試料で検量線を作成して定量を行わざるを得なくなり,こ こに系統的誤差を生じる恐れがある.

そこで,試料の重量を減らして測定を行うことにより, 測定時に発生する二酸化硫黄ガスの全量を減少させ,これ によって得られる定量値が受ける影響を調べた.

検量線用及び測定用試料には鋳鉄製標準物質(試料 No. 1:JSS110-2)を用いた.検量線用試料の量は 0.5 g (n=5), 測定試料の量は 0.5 g, 0.3 g, 0.2 g, 0.1 g (各々 n=2) と した.測定結果を表 4 に示す.

表	4	:	硫黄測定結果	3

桧島線田試料→=======(No.1 · ISS110.2.05 a/n=5)

假里燃用时得	此可业入 (INU.I.J	55110-2_0.5 g / Ir	-3)
測定試料	試料量	分析值	認証値
JSS110-2	0.5 g	0.0283%	0.028%
JSS110-2	0.3 g	0.0280%	0.028%
JSS110-2	0.2 g	0.0285%	0.028%
JSS110-2	0.1 g	0.0282%	0.028%

n=2

試料量を変化させた時,各試料量で分析値と認証値の相 対誤差の小さい分析値が得られた.

従って,検量線用試料の量に対して,測定試料の量を変 化させた場合,得られる定量値への影響は小さいと考えら れる.

また,検量線用及び測定用試料に低合金鋼標準物質(試料 No.3: JSS150-16)を用いて,同様の測定を行った場合 も各試料量においても相対誤差は小さい値が得られ(表 5),同様の傾向が見られた.

表 5:硫黄測定結果 ④

検量線用試料-低合金鋼(No.3 : JSS150-16_0.5g/n=5)				
測定試料	試料量	分析値	認証値	
JSS150-16	0.5 g	0.0297%	0.0296%	
JSS150-16	0.3 g	0.0302%	0.0296%	
JSS150-16	0.2 g	0.0301%	0.0296%	
JSS150-16	0.1 g	0.0299%	0.0296%	

### 3 まとめ

鉄鋼中の硫黄分析において、検量線作成に用いる試料の 鋼種及び測定試料の量が測定結果に及ぼす影響を調べ、系 統的誤差を減らす分析方法を検討した.

鋳鉄中の硫黄を測定する際,検量線用試料に測定試料と 同様の鋼種を用いると,分析値と認証値の相対誤差は小さ くなることを確認した.

今後は,硫黄を高濃度に含む鋳鉄製試料で同様の検討を 行い,定量値への影響を調べる予定である.

### 文献

- 1) JISG 1215-4:2010 鉄及び鋼-硫黄分析方法
- 古賀弘毅:福岡県工業技術センター研究報告,第12 号,24(2001)
- 古賀弘毅:福岡県工業技術センター研究報告,第 13 号,10(2002)

# 処理条件の異なるオカラ亜臨界水処理物の機能性評価

化学技術部 バイオ技術チーム

瀬戸山 央 廣川隆彦 青木信義 荒木真由美

本研究では、大豆加工食品の製造工程で副産されるオカラを亜臨界水で低分子化、可溶化することにより新たな食品素材として利用することを目的として、処理条件の異なるオカラ亜臨界水処理物に含まれるイソフラボンの量と抗酸化活性を測定し、温度や圧力、処理時間などの亜臨界水処理条件の影響について検討した.

キーワード:オカラ, 亜臨界水, 抗酸化活性, イソフラボン, 液体クロマトグラフ

### 1 はじめに

平成 13 年に食品リサイクル法が施行されて以後,加工 食品の製造工程で生じる様々な廃棄物の再利用が求められ ている.大豆加工食品の製造工程で副産されるオカラもそ のような廃棄物の一種であり,現在もその多くが廃棄され ている未利用資源である.

オカラには、その食感が好まれなかったり、痛みが早い 等の課題があるため、再利用されずにほとんどが廃棄され ているが、オカラには大豆の栄養成分や大豆タンパク質で あるイソフラボンなどが残存しており、これらの成分がも つ機能性を活用した食品素材への展開が期待できる.

我々は、これまでに亜臨界水処理技術を利用するとオカ ラの液化が可能であることを報告した<sup>1)</sup>. しかし、亜臨界 水処理することによるオカラの機能性成分の変化について は詳しい検討がされていない.本研究では、大豆の機能性 成分として知られるイソフラボン類に注目し、亜臨界水処 理条件の違いによる、液化したオカラ亜臨界処理物のイソ フラボン類含有量および抗酸化活性について検討した.

### 2 実験方法

#### 2.1 亜臨界水処理

連続型超臨界水処理装置(日本分光株式会社製)を用い てオカラを亜臨界水処理した.処理条件は,圧力を 25MPaとし,反応温度を250,280,320,350℃とし, 流通速度を調節することにより、亜臨界水処理時間を約4, 7,13秒とした.試料として大山豆腐株式会社から提供さ れたオカラ乾燥粉末を超臨界二酸化炭素で脱脂し,それを 純水で3.0%(w/v)に調製したスラリーを用いて亜臨界 水処理を行いオカラ亜臨界水処理物を調製した.得られた オカラ亜臨界水処理物を遠心分離し,その上清を 0.2µm フィルターでろ過したものを以後の実験で用いた.

#### 2.2 抗酸化活性測定

SOD 様活性測定は, SOD Assy Kit-WST(同仁化学研 究所(株))を使用して行い,反応阻害率が 50%となる試 料濃度 IC<sub>50</sub>値を求めた.

DPPH ラジカル消去活性は、2,2-ジフェニル-1-ピクリ ルヒドラジル (DPPH) の退色を 520nm における吸光度 で測定する方法で行った.標準試薬に Trolox を用い,試 料の抗酸化活性は Trolox 相当量(µmol/g)で算出した.

ORAC 法による抗酸化活性測定は AAPH をペルオキシ ラジカル発生源とし、フルオロセインの蛍光強度(励起波 長 494nm、蛍光波長 514nm)の減少を測定する方法で行 った. 試料の抗酸化活性は ORAC 値を Trolox 相当量 (µmol/g)で算出した.

#### 2.3 イソフラボン類の分析

LC/MS による分析は,ACQUITY UPLC<sup>TM</sup> システム (Waters 社)に Xevo G2-TOF (Waters 社)の TOF 型 質量分析器を接続して行った.UPLC の分析カラムは ACQUITY UPLC<sup>TM</sup> HSS T3 (内径 2.1mm、長さ 100mm、Waters 社)を使用し,移動相は 0.05%リン酸 水溶液 (A 液),アセトニトリル (B 液)を用い,グラジ エント条件下,流速 0.6ml/min で送液した.カラム温度 は 30°C,注入量は 2.0µl とした.質量分析は,ESI ポジ ティブモードで行い,質量範囲 100-550m/z,キャピラリ 一電圧 2000V,サンプルコーン電圧 37V,脱溶媒化温度 600°C,ソース温度 150°C,脱溶媒化ガス流量 1200L/hに 設定した. UPLC/TOFMS データの解析は, MassLynx ver.4.1 (Waters 社)を用いて行った. イソフラボン類の 標準試料として図1に示したダイゼイン, ゲニステイン, グリシテインおよびこれらの配糖体であるダイジン, ゲニ ステイン, グリシチンを用いた.



図1 大豆イソフラボン類の構造1:ダイゼイン、2:ゲニステイン、3:グリシテイン4:ダイジン、5:ゲニスチン、6:グリシチン

### 3 結果と考察

#### 3.1 抗酸化活性測定

圧力は 25MPa とし、温度や処理時間等を変えて、様々 な条件で処理したオカラ亜臨界水処理物の抗酸化活性測定 の結果を表1にまとめた.

本研究で検討した ORAC 値、DPPH ラジカル消去活性, SOD 様活性は、いずれも活性酸素やフリーラジカルを消 去する能力を評価する方法であるが、ORAC 値及び DPPH ラジカル消去活性は、数値が大きい方が抗酸化活 性が高く、SOD 様活性は数値が低い方が抗酸化活性が高 いことを示す.今回の実験では、ORAC 値では 320℃, 13 秒,DPPH ラジカル消去活性では 350℃,13 秒, SOD 様活性では 350℃,7 秒の条件において最も高い抗 酸化活性を示した.全体として、反応温度が高いほど抗酸 化活性が高くなる傾向が見られた.また各反応温度におい て、処理時間が長いほど抗酸化活性が高くなる傾向が見ら れた.これは、反応温度が高く、処理時間が長くなるにつ れてオカラの分解が進み、抗酸化活性を示す分解物が生成 されたためと考えられる.

温度	時間	ORAC	DPPH ラジカル	SOD 様活性
(°C)	(毛小)	値	消去活性	IC <sub>50</sub> 値
(0)	(行生)	(µmol)	(µmol/g)	(mg/ml)
	4	836	10.11	0.065
250	7	986	8.30	0.256
	13	885	12.32	0.111
	4	1162	13.93	0.074
280	7	1236	19.62	0.040
	13	1475	22.18	0.048
	4	1101	17.78	0.066
320	7	1025	17.40	0.062
	13	1900	16.32	0.052
350	4	1282	17.78	0.045
	7	1474	21.58	0.021
	13	1471	22.90	0.025

#### 表1 抗酸化活性測定の結果

### 3. 2 イソフラボン類の分析

イソフラボン類の分析結果を図2に示す.全体として, 処理時間が長くなるほどイソフラボン類の濃度が減少する 傾向が認められ、配糖体でこの傾向が強く認められた.配 糖体であるグリシチンおよび配糖体ではないゲニステイン は、ほとんどの条件で検出されなかった.一方,各処理時 間において反応温度の違いによるイソフラボン類の濃度に 顕著な傾向は認められなかった.また,最も過酷な条件で ある 350℃,13 秒では、今回検討したイソフラボン類の うち、ダイゼイン、グリシテイン以外は分解され定量下限 未満となっていることがわかった.以上のことから、イソ フラボン類の分解は主に処理時間に依存することが示唆さ れた.

抗酸化性の評価においては、処理条件の厳しい(温度が 高い、時間が長い)場合に、高い抗酸化性を示す亜臨界水 処理物が得られた.これらの厳しい条件で得られた亜臨界 水処理物では、イソフラボン類の含有量が減少しており、 高い抗酸化性の原因は、イソフラボン類ではなく、タンパ ク質等のオカラ成分の分解物によるものであることが示唆 された.

### 4 まとめ

オカラ亜臨界水処理物は、その処理条件の違いにより抗 酸化活性及びイソフラボン含量が異なることがわかった. 特に、温度が高く、処理時間が長いほどオカラの分解は進 み、イソフラボン類も分解される.一方、分解により新た に生成された分解物に抗酸化活性があることが推察された. 候補となる分解物としては、タンパク質が分解したペプチ ドが考えられる. 今後、生成した機能性ペプチドの分析を



行い,機能性食品素材としての利用を目指していく.

# 文献

(1) 廣川隆彦,廣井哲也,青木信義,村上小枝子;産業技術センター研究報告,13,53 (2007)

# 既製服へのデザイン付与に関する研究

化学技術部 環境安全チーム 加 藤 三 貴

工芸技術所 工芸技術チーム 渡 辺 大 晃

既製服は,製造小売業の普及に伴い低価格化が急速に進んできたが,大量生産の結果として同じ商品を身に着け ている人と出会うことがあったりすることも見受けられるようになってきている.そこで,既製服ヘデザインを付 与し,商品の差別化,個別化を図ることにより少しでも付加価値を高め,またその付加価値の分に相当する利益を 国内で得られる事を目標に,既製服へのデザイン付与に関する研究をはじめた.結果として,デニム生地への加工 ばかりでなく,ジーンズなどの縫製された商品へ直接レーザー彫刻加工が施せることが確認できた.加工条件を選 定することにより,デザイン付与後でも,商取引に必要な物性値を確保できることが確認できた.

キーワード:デニム、綾織り、ダメージ加工、デザイン付与

### 1 はじめに

本研究は、①繊維製品の輸入浸透率は既に 90%を超え ていること、②輸入された既製服に対して、後から付加価 値を高めること、③オンリーワンの商品として消費者に受 け入れてもらうことを想定し、それぞれの商品に加工でき るレーザー彫刻機を選択した.

次に、レーザー彫刻加工機により加工する対象として、 表面と深部が異なる色として表現できるようなデニム生地 などが好適であることが確認できた.逆に、合成皮革など 熱可塑性の材料(ポリエステルやナイロンなど)の場合は、 レーザーにより溶融し、その塊が残ってしまうため場合に よっては物理刺激による皮膚障害を引き起こす可能性が考 えられる.いわば、熱により溶融せず焼けてしまう材料の 方が、この加工には適しているが、逆に焼けた時にススを 取り除く必要がある.

### 2 レーザー彫刻機による試作

#### 2.1 装置

レーザー彫刻加工機は、ユニバーサルレーザシステムズ 社製 XL-9200 を用いた.このレーザー彫刻機は、加工エ リア:横 914 mm×縦 610 mm、最大許容寸法:横 1054 mm×縦 749 mm×高 216mm, 駆動解像度:1000dpi, 500dpi, 333dpi, 250dpi, 200dpi, 83dpi (6 段階コントロ ール)となっており、通常パソコンなどで利用しているイ ンクジェットプリンタと同程度の解像度で彫刻が可能であ る.

絵画ソフトは,市販のアドビ社製イラストレーターにより絵画,加工,画像編集が可能である.

#### 2.2 加工対象の生地について

加工対象のデニム生地は,目付け:458g/m<sup>2</sup>,厚さ: 0.828mmの生地である.

ー般にデニム生地は綿が主であり、一部ストレッチジー ンズにポリウレタンがわずか数%程度混用されている場合 が見られる程度で、主に綿と考えることのできる製品であ ることや、織り方が経糸緯糸で、染色された糸と染色され ていない糸を組み合わせた綾織りである点でも、このよう なダメージ加工には最適である.

#### 2.3 加工条件について

レーザー彫刻加工機の加工パラメーターは、出力 (Power),解像度(Line),スピード(Speed)がある.簡単な格 子柄を出力別に彫刻したサンプルを、図1に示す.



図1 レーザーの出力別によるコントラスト

レーザー出力が上がるにつれ、緯糸が表面に出てくるた

めコントラストが強くなるが,出力 60%以上では,経糸 が切れてしまい洗濯すると,生地がダメージを受けて商品 価値を著しく損なうことが分かった(図 2).



洗濯前 洗濯後 図2 洗濯前後の変化(出力 60%時)

#### 2. 4 加工方法

レーザー彫刻の工程を以下の図3に示す.

レーザー彫刻するための画像を作成するときは、グレー スケールに変換し、6 階調以下にして、白黒を反転した画 像を元に彫刻を行うことにした. 階調は多すぎると、レー ザー出力を上げる必要が出てくるため、最大でも6 階調程 度にすることが望ましいことが分かった.



### 3 他の加工方法との比較

既製服への様々な加工方法の比較を表1に示す.

一般に、既製服へのデザイン付与は、熱転写によりプリ ントが手軽に、しかもカラーで行うことができるが、通気 性が損なわれ、クリーニング溶剤によっては剥離すること もあると考えられる。インクジェットによる印刷は、凹凸 の少ない生地段階での加工であり、アパレル商品になって から加工を施すには工夫が必要である。また、繊維組成に よっては、加工ができない場合もある.

表1 様々な加工の特徴

	レーザー加エ	プリント	刺繍	インクジェット
カラー	×	◎(高彩度)	Δ	0
加工の速さ	0	0	×	0
描写の細密さ	0	O	Δ	0
耐洗濯性	0~∆	∆~×	Δ	0~×
耐久性	©∼×	∆~×	0	Δ
対応素材	Δ	Ø	0	Δ
	◎:最適 O:適 Δ:条件付き適 ×:不適			

### 4 加工後の物性評価

レーザー彫刻加工機のパラメーター「出力(power), 解 像度(line), スピード(speed)」を変えて加工した(図 4) と ころ出力 40%以下であれば, 高解像度でも引張強さ (JISL1096 A 法) においても 200N 以上確保されており 一般的な商取引基準を満たしていることが確認できた(図 5).



図4 加工パラメーターによる違い



### 5 まとめ

レーザー彫刻機は、木製品や繊維製品ばかりでなく、プ ラスチック製品や金属製品にも加工を施すことができるの で、オンリーワンの商品づくりに活用できる道具であるこ とを広く紹介していく.

本研究終了後,実際に県内の家具メーカーで活用しても らい,オリジナル家具に付属したクッションに利用した. その時の柄は QR コード (2 次元バーコード) であり,そ れを携帯電話などのバーコードリーダーで読み取ることに より,情報が提供されるものである.

図柄や QR コードなどの組み合わせや、繊維製品以外に も他の素材での展開も考えられる.

# 炭素固体酸触媒の調製とセルロース加水分解活性の評価

化学技術部	新エネルギーチーム	松	本	佳	久
		高	橋	歺	記
企画部	環境整備室	高	見	和	清
化学技術部	バイオ技術チーム	廣	川	隆	彦

硫酸に代わる酸触媒として炭素固体酸触媒を用いたバイオマス,リグノセルロースの変換に関する研究が盛んに 行われている.我々は、炭素固体酸触媒がセルロースの水溶化に効果的であることに着目し、既存の酵素糖化プロ セスの前処理として炭素固体酸触媒処理の可能性について検討を進めている.本報告では、既報に従いセルロース 粉末から炭素固体酸触媒を調製し、セルロースの加水分解活性について市販のイオン交換樹脂固体酸触媒と比較し、 高い耐熱性が示された結果を述べる.

キーワード:炭素固体酸,触媒,セルロース,バイオマス,水溶化,硫酸

### 1 はじめに

再生可能資源である木材などの非食用のセルロース系バ イオマスの利活用の促進が求められている、セルロースを 加水分解するには、古くから硫酸を触媒に用いた方法が知 られているが、装置腐食や廃液が問題となっている. 古く からある他の硫酸触媒プロセスの一部で既に固体酸触媒へ の転換がはかられており、セルロースの加水分解において も、炭素固体酸触媒が高い活性を示すことが報告 1-5)され 注目されている.しかし、固体どうしの接触が限定的であ るため、主生成物となる単糖の収率は必ずしも高くないの が現状である.我々は、この触媒反応による水溶性オリゴ 糖成分への転換率が高い 2)ことに着目し、既存の酵素糖化 原料スラリーの高濃度化を目的とした前処理触媒としての 可能性を検討するとともに、未利用古紙など安価な原料か らの炭素固体酸触媒の調製法を検討している. 酵素プロセ スで課題となっている酵素消費や廃水量の低減を目指し、 炭素固体酸触媒を用いた前処理による効果を検討する研究 の一環として、自前で調製した炭素固体酸触媒のセルロー ス加水分解活性を調べた結果について述べる.

### 2 実験

#### 2.1 炭素固体酸触媒の調製

既報<sup>1,2)</sup>に従い, 試薬セルロース微結晶粉末(和光純薬 製)を 500mL フラスコ中に入れ, 100mL/min の窒素ガ ス流通下, 450℃で 5 時間加熱処理し, 予備炭化物を得た. この炭化物約 9g ~ 15%発煙硫酸 300mL を加え, 30mL/min の窒素ガス流通下, 80℃で 10 時間加熱処理し, 予備炭化物をスルホン化した.スルホン化後の発煙硫酸溶 液を 1000mL ビーカーに移し,氷浴で十分に冷却した状 態で約 500mL の蒸留水を用いて希釈し,これをろ過して 黒色粉末を回収した.得られた黒色粉末を沸騰水で洗浄, 吸引ろ過し,イオンクロマトグラフ分析計(東ソー(株)製, IC2001)によるろ液中の硫酸イオン濃度が 1ppm 未満に なるまで洗浄操作を繰り返した.洗浄後回収した黒色粉末 を 80℃で乾燥し目的とする炭素固体酸触媒(以下、 KITC\_CSA と記す)とした.

#### 2.2 炭素固体酸触媒の硫黄含有率の評価

調製した炭素固体酸触媒を燃焼管により酸化分解し、イ オンクロマトグラフ分析により吸収液中の硫酸イオン量を 求め、触媒重量当たりの硫黄含有率を求めた.

#### 2.3 炭素固体酸触媒を用いたセルロース加水分解

テフロン内筒入りオートクレーブ内に、図1に示すように反応物および触媒を仕込んだ複数のフッ素樹脂反応管を挿入・密閉し、水熱合成反応装置((株)ヒロ製)を用い、 恒温槽内でオートクレーブごと垂直方向に回転撹拌 (15rpm)しながら、所定温度で16hの触媒水熱反応に よりセルロースの加水分解を行った<sup>4)</sup>.反応後、室温に冷 却してから触媒をろ過分離した.得られたろ液を糖分析計 (東亜ディーケーケー(株)製,SU-300)あるいは液体ク ロマトグラフ分析計(日本ダイオネクス(株)製,DX-500)によりグルコース収率(炭素基準)を求めた.また、 ろ液0.1mLをアルミ箔表面に滴下し、100℃で2h乾燥さ せたときの残さ重量を水溶化成分量として求め、仕込みセ ルロースに対する水溶化率を求めた.

反応物と触媒の仕込み比

セルロース:100mg/水:4mL/触媒:100mg (イオン交換樹脂触媒は,200mg)

### 3 結果及び考察

### 3.1 炭素固体酸触媒の硫黄含有率の評価

30gのセルロースから 11.6gの炭素固体酸触媒を得ることができた.繰り返し洗浄,乾燥後の硫黄含有率は, 5.7%となり,炭素表面へのスルホン酸基導入を示す結果 が得られた.

#### 3.2 炭素固体酸触媒を用いたセルロースの加水分解

市販の強酸性イオン交換樹脂2種(Amberlyst 15(H)お よび Dowex 50Wx8 50-100)を参照触媒として、100℃お よび 170℃のグルコース収率を比較した結果を図2に示す. 同様に水溶化率について比較した結果を図3に示す.











図3 触媒による水溶化率の比較



図4 反応温度による影響(KITC\_CSAと無触媒)

イオン交換樹脂触媒の半分の触媒量であるにもかかわら ず, KITC\_CSA 触媒では高温域で高いグルコース収率が 得られた.炭素表面に導入されたスルホン酸基により形成 された高密度の酸性活性点によるものと考えられ,樹脂系 に比べ耐熱性の高い炭素系材料の特徴を表す結果となった.

一方,水溶化率については、低温域で有意差が見られたものの、高温域における触媒による差異は小さい結果となった.図4に示すように、温度増加にともないグルコース収率、水溶化率ともに増加するが、150℃以上でグルコース収率の増加率は低下し、逐次的な過分解の進行が予想される.

耐熱性に優れる炭素固体酸触媒によるセルロース分解挙 動について詳細に調べ,余剰未利用古紙などの都市型バイ オマス変換技術への適用を目指している.

### 文献

- 原 亨和,中島 清隆;触媒調製ハンドブック,634-635(2011).
- 2) 堂免 一成, 原 亨和; 特許 4041409 (2008).
- 3) M Hara ; Top Catal, 53, 805-810(2010).
- 4) 恩田歩武;触媒調製ハンドブック,636-637(2011).
- 5) 福岡ら;日本エネルギー学会誌,90,512-517(2011).

# 共焦点顕微鏡を用いた黒鉛複合電極の in-situ 観察

化学技術部 新エネルギーチーム 青木陽介
 レーザーテック株式会社米澤
 取村良浩
 平川 琢己
 森下誠治
 前川裕之
 山岡久紘

共焦点顕微鏡を用いたリチウムイオン電池内部の in-situ 観察について検討した. 充放電等の電気化学測定を行い ながら観察が可能なセルを開発し,リアルカラー共焦点顕微鏡で黒鉛複合電極の表面色彩を調べた. 黒鉛複合電極 は充電状態によって薄い青色,青,赤と変化し,満充電状態では金色になることが観察された. それらの結果と黒 鉛層間のリチウムイオン占有率との相関について調べた. また,充放電レートが大きくなると充電と放電の色変化 の対称性が低下することが分かり,電極反応の可逆性の指標となることが示唆された.

キーワード:リチウムイオン電池, 共焦点顕微鏡, 観察, グラファイト, インターカレーション

### 1 はじめに

リチウムイオン電池(LIB)は電気自動車やハイブリッド 自動車また大規模蓄電用途の需要の拡大から大型化が進ん でおり、それに伴う更なる電池の高性能化、高安全性が求 められている. これまで LIB 内部観察では, 例えば電子 顕微鏡による反応前後の電極表面観察が多く行われてきた. 充放電中のその場(in-situ)顕微鏡観察では、電極活物質の 単粒子測定のように顕微鏡を使用した測定は行われてはい るものの 1),実際の電池で組み込まれるような活物質, バインダー、 導電助剤から構成される複合電極を観察した 報告例はほとんどない.一方,電極活物質は種類によって 充放電をすることで形状や色調が変化する物質があること が知られている. 従って、複合電極での in-situ 観察が可 能になれば、電極の反応分布や状態を視覚的に把握するこ とができ、LIB の更なる高性能化に向けた研究開発の有 効なツールとなると考えられる.当センターではレーザー テック株式会社と協力し、リアルカラー共焦点顕微鏡の LIB 電極の in-situ への適用を検討した.

### 2 セル及び実験方法

2.1 観察用セル

LIB の in-situ 測定において, 充放電しながら顕微鏡で 観察するための観察用電気化学セルの開発を行った.(図 1) LIB は初期充電で電解液が分解し電極表面に被膜を形 成する.そのため初期充電で気泡が発生することがある. 気泡は観察の妨げになるのでセルには気泡除去の機能を持 たせた<sup>2)</sup>.



図1 観察用セル

#### 2.2 実験方法

観察対象を市販の黒鉛電極(1.6mAh/cm<sup>2</sup>),対極にはリ チウム金属,ポリオレフィンセパレータ,1.0M 六フッ化 リン酸リチウム/炭酸エチレン:炭酸ジエチル==1:1 (vol.%)電解液を用いた.これらをアルゴン雰囲気グロー ブボックス中で断面観察用セルに組み込んだ.組んだセル を大気中に取り出し、初期充放電を 0.32mA (0.2C)で行った. それ以降はセルを顕微鏡下に置き任意のレート(0.05C ~0.3C)で充放電を行いながら電極の観察を行った.

### 3 結果と考察

観察用セルを使って 0.05C における充放電曲線を図 2 に示す. 横軸は黒鉛層間のリチウムイオン占有率で表して いる. 210mV, 120mV, 90mV に黒鉛特有の電位平坦領 域が確認されたことから、正常に充放電が行われているこ とがわかった.図3は図2の充電時の各充電深度(State of Charge: SOC)における黒鉛電極の断面を観察した画像で あり、各粒子は電極の黒鉛である.一般的に黒鉛は充電状 態によって層間リチウムイオン占有率の違いで区切られた ステージ構造をとることが知られている 3-4). 本研究で得 られた結果から各電位での色の変化に着目すると、未充電 (図 3a) からステージ4 にかけて薄い青色, ステージ3 付 近(図 3b) では青色, x=0.5 のステージ 2(図 3c)では赤色, そして満充電のステージ 1(図 3d)では金色に変化すること を確認した.また一つの粒子に着目し,充電と放電の色変 化の様子を調べるライン解析を行った. 図4は0.3C及び 0.05C の充放電におけるライン解析の結果である. 0.3C において,充電では前述のように薄い青色から青色,赤色, 金色と徐々に変化しているのに対し、放電では赤から薄い 青色まで一気に変化していることが観察された.一方で 0.05C では充電と放電が同じように色の変化が起こること から、電流値が大きくなることで充電と放電の可逆性が低 下し色変化に影響が出たと考えられる. このように、ライ ン解析は充電と放電の可逆性の指標となり得ることが示唆 された.



図2 0.05C における充放電曲線 充放電曲線(a, b, c, d はそれぞれ図3に対応)



図3 各状態における黒鉛電極の顕微鏡写真 (SOC: a: 0%, b:33%, c:50%, d:100%)



図 4 ライン解析 (a) 0.3C, (b) 0.05C (金色の箇所を境として左が充電,右が放電)

# 4 まとめ

共焦点顕微鏡での in-situ 観察のために専用セルを開発し, LIB 黒鉛電極の in-situ 観察に成功した.また黒鉛活物質 のステージ構造と色変化の相関を得ることができた.ライ ン解析を行うことで 0.3C 充放電の場合,充電と放電での 色変化が異なることがわかった.本システムは電極の膨張 収縮や反応分布 <sup>5)</sup>等も観察でき,高性能な LIB を開発す る上で重要な評価法となると考えている.

### 文献

- 1) M. Umeda, et al., Electrochimica Acta 47 885 (2001), 等
- 2) 特願 2012-227415
- 3) J. R. Dahn, Phys. Rev. B44 (1991) 9170
- 4) Z. Ogumi, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 3 521 (1998)
- 5) 澤木裕子 他; 第80 回電気化学会要旨集 P.217 (2013)

資

料

# シリコン系薄膜作製の研究

電子技術部 電子材料チーム 湯 淺 宏 康 小 沢 武

シリコン基板上にポリシリコン薄膜をつけた構造のダイオードを作製し、そのダイオードの整流特性と光起電力 について確認を行った.その作製工程と評価結果について紹介するとともに、その際に利用した当センターの半導 体プロセス装置の仕様などについて報告する.

キーワード:シリコン,ダイオード,半導体

### 1 はじめに

近年,製品の制御のため様々なセンサが利用されている. これらのセンサの中には、特定の用途向けのものが存在し ており、それぞれの分野ごとに特性があり、多品種少量生 産であることが多い.そのため、今までこのような分野に 関連が無い企業でも、センサのアイディアを持ち、これか ら参入しようとする場合がある.ただし、このようなセン サなどの開発においては、クリーンルームといった空気中 の微粒子を取り除いた清浄な空間において作製をする必要 がある.また、それぞれの工程で専用の装置が必要となる. そのため、設備投資にかなりの額がかかることとなる.

当センターでは、このような試作開発を望んでいるが設備がない企業に、技術支援を提供している.研究開発用の 装置を揃えているので、ある程度の制約はあるものの、比 較的自由度の高い試作ができるようになっている.そのた め、半導体プロセスを利用してシリコンやガラス基板の上 に電子回路と微小な機械的要素を組み合わせた MEMS

(Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれる付加価 値の高い素子の作製にも適用が可能である.

本資料では、試作開発の際の利用にあたり参考となるよう、当センターで実際に作製したダイオードの作製工程と それに利用したいくつかの装置について簡単な紹介を行う.

### 2 素子の作製・評価と装置仕様

#### 2. 1 素子作製について

今回作製した素子は、p型単結晶シリコン基板上にn型 ポリシリコン薄膜を積層し、pn 接合を形成したダイオー ドで、620µm 角のサイズとなっている.素子上部は、シ リコン酸化膜で保護されており、シリコン酸化膜とポリシ リコン薄膜とで0.75µm 程度の厚みの部分に接合があるた め、光を当てることで光起電力を生じることもできる.な お、今回は、個々の素子に切り出すことをせず、ウエハに 素子を形成した時点で作製工程を終了し、素子の電気的評 価を行った.

使用したシリコン基板は、3 インチの p 型ウエハで面方 位(100) , 厚み 300µm, 不純物としてボロンが添加され た体積抵抗率 0.04Ωm のものを利用した.

図1に作製したダイオードの表面写真,図2に作製し たダイオードの断面構造の模式図を示す.図1の外側の枠 はシリコン酸化膜で内側の580µm角の部分がシリコン酸 化膜とポリシリコン膜,160µm角の部分がアルミ電極と なっている.図2の下にある裏面電極とこの表面のアルミ 電極との間でpn接合のダイオード構造を実現している.



図1 作製したダイオードの表面写真



図2 作製したダイオードの断面構造

このダイオードの作製に関する主な工程(括弧内はその 際に利用する装置と主な仕様など)を以下に示す.

- 1:熱酸化膜成膜(酸化拡散炉 最高温度 1200℃まで 酸素,水素,窒素導入可能)
- 2:フォトリソグラフィ(マスクアライナー 両面対応可 能,最小線幅 0.75µm,位置合わせ精度表面±0.5µm)
- 3:酸化膜エッチング(ウエットステーション酸アルカリ,有機溶剤それぞれ対応可能)
- 4:レジスト剥離(アッシャー 酸素,四フッ化炭素導入 可能,その他の剥離方法として薬液による剥離もあり, この装置を利用してポリシリコンや窒化膜のエッチング も可能)
- 5:ポリシリコン成膜(熱 CVD 装置 シラン,ホスフィ ン,ジボラン,アルゴン,窒素,酸素,アンモニア導入 可能,酸化膜,窒化膜も成膜可能)
- 6:酸化膜成膜(熱 CVD 装置 上記5の工程装置と同じ もの)
- 7:酸化膜,ポリシリコンエッチング(ウエットステーション 上記3の工程装置と同じもの)
- 8:アルミニウム電極成膜(真空蒸着装置 3元までの蒸 発源に対応可能,その他の成膜方法としてスパッタやイ オンプレーティングの装置もあり)
- 9:アルミニウムエッチング (ウエットステーション 上 記3の工程装置と同じもの)
- 10:オーミック電極形成(シンター炉 水素,窒素導入可能)

なお、上記の7、9のエッチングの前には、2と同じフ オトリソグラフィの工程が入り、後には4と同じレジスト 剥離の工程が入る.

#### 2. 2 ダイオードの評価について

このような工程で作製したダイオードの電流電圧特性を 図3に示す.pに正の電圧,nに負の電圧を印加する状態 で電流が急激に増加し,逆に印加することでほとんど電流 が流れないというダイオードの特性の一つである整流作用 が確認できた.

また,素子表面にランプで光を当てた状態と光を当てな い状態との電流電圧特性について図 4 に示す.光を当て た状態では,逆方向電流が増加しており,光起電力が生じ ていることが確認できた.

#### 2.3 その他のプロセス装置について

素子作製に利用する装置は, 主に 3 インチのウエハサ イズで工程を流せるように揃えている.

電子線ビーム描画装置があるため、フォトマスクの作製



からの試作開発も可能であり、薬液を利用したウエットエ ッチング以外にも塩素や六フッ化硫黄などのガスを利用し たドライエッチングも可能である.また、それぞれの成膜 工程の後には、膜の種類や状況により、エリプソメーター、 光干渉式膜厚測定装置、触針式段差計などを使い分け、膜 厚評価も行っている.個別の素子に切り出して利用する際 には、素子をパッケージに固定するダイボンディングや素 子からパッケージに配線するボンディングなどの工程も必 要となるが、これらの工程に利用する装置も当センターで 所有している.

### 3 まとめ

単結晶シリコン上にポリシリコン薄膜を積層することで pn 接合ダイオードを作製し,できたダイオードが整流特 性を示すとともに光起電力が生じることを確認した.

また,このような素子を作製する際に利用できる当セン ター所有のいくつかの装置について簡単に仕様などを紹介 した.センサ素子作製などの開発において当センターご利 用の際の判断材料となれば幸いである.

# 銅電解重量法の応用

### 化学技術部 化学評価チーム 城 田 はまな

銅の定量方法である銅電解重量法について、分析事例を紹介する.本方法は、試料に含まれる銅量を求める方法 であり、精度よく幅広い濃度範囲において定量可能である.今回、銅合金及びアルミニウム合金、有機物試料の分 析事例について報告する.

キーワード:銅電解重量法, ICP 発光分光分析法,原子吸光分析法,定量分析,分析化学

### 1 はじめに

銅電解重量法とは,試料に含まれる銅量を求める方法で ある.本方法は,原理や分析操作が簡易であり,幅広い濃 度範囲において精度よく定量可能である.今回,銅合金及 びアルミニウム合金,有機物試料の分析事例を紹介する.

### 2 実験方法

### 2. 1 分析装置·試薬

電解装置は、ヤナコ機器開発研究所製の AES-2D を用 いた.電解用の円筒状白金陰極及びらせん状白金陽極は、 JIS 規格に準拠した.質量測定には、メトラートレド製 XS205DU を用いた。ICP 発光分光分析法(以下 ICP-OES とする)及び原子吸光分析法(以下 AAS とする) には、セイコー電子工業製 SPS-1200VR 及びバリアンジ ャパン製 SpectrAA-220FS を用いた。

硝酸等の分析試薬は,関東化学製の特級品を用いた.検 量線用溶液は,主に関東化学製 JCSS 銅標準液(Cu 1000mg/L)を希釈して調製した.

#### 2. 2 分析操作

銅合金試料の一般的な分析操作について述べる.試料 (0.5g から 5.0g,試料の種類や銅含有率によって異な る)をはかりとり,硝酸で分解し,硫酸を加え煮沸後,電 解操作を行う.電解条件は主に JIS 規格に従う.天秤に て白金陰極の質量増分(析出した金属銅量に相当)をはか る.さらに,電解後の試料溶液に残存する微量の銅を ICP-OES等で定量して合わせ,銅含有率を求める.

なお、電解時、銅とともに陰極に電着する元素があると、 見かけ上、銅量が多く測定される.例えば、銀、ひ素、ビ スマス、アンチモン、セレン、すず等の元素である.これ らを多量に含む場合は、あらかじめ除去する必要がある.

### 3 純銅の分析事例

#### 3.1 純銅の分析方法

純銅中の銅分析方法として,例えば JIS H 1101「電気 銅地金分析方法」には,銅電解重量法及び差数法が規定さ れている. 2013 年改正時に差数法が追加されるまでは, 銅電解重量法のみが定められていた.一般に,純金属(地 金)の純度分析では,不純物の分析による差数法のみが規 定されているのに対し,純銅の分析では,差数法だけでな く,銅電解重量法を用いることができる.

JIS 規格, 例えば JIS H 2121:1961「電気銅地金」に よると, 電気銅地金については, 銅含有率 99.96% (質量 分率, 以下同じ) 以上と規定されている. 純銅中の銅を分 析する際には, 精度よく分析するために, 試料量が 5g 必 要である. また, はかりとる前に, 試料表面の酸化物を除 く必要がある.

#### 3.2 純銅の分析事例

今回,市販の純銅を分析した事例を紹介する.表面を酢酸で洗浄した試料 5g をはかりとり,硝酸・硫酸により分解した後,電解を行った.電解重量法及び ICP-OES により定量した.分析値は表1に示す通り,良好な結果であった.

表1純	銅中の銅分析結果	果 単位:%	6(質量分率)
番号	電解重量法	ICP-AES	計
1	99.9914	0.0013	99.9927
2	99.9888	0.0032	99.9920
		平均	99.9923

### 4 銅合金の分析事例

#### 4.1 銅合金の分析方法

銅合金の分析方法として、JIS H 1051:2013「銅及び 銅合金中の銅定量方法」には銅電解重量法のみが規定され ている. 添加成分により前処理方法が異なり,硝酸・硫酸 法及び硝酸・ふっ化水素酸・ほう酸法,セレン・ビスマス 分離法が挙げられている. セレン・ビスマス分離法は, 2005年改正において参考法に挙げられていたが,2013年 の改正で正式に採用された. この方法は,銅合金の鉛フリ ー(鉛レス)対策として新たに開発された,ビスマス等を 含有する銅合金を分析するための方法である.

#### 4.2 銅合金の分析事例

すず・ビスマスを含有する銅合金試料を分析した事例を 紹介する. 2009 年, JIS H 5120「銅及び銅合金鋳物」改 正時に追加されたビスマス青銅鋳物 4 種(記号 CAC 904, 銅ーすずー亜鉛ービスマスーニッケル系)相当品を 試料とした. 試料 1.0g をはかりとり,硝酸で分解後,硫 酸及び臭化水素酸を加えて加熱し,すず等を臭化物として 揮散させて除去した. 塩類を水で溶解後,ビスマス等を水 酸化鉄(III)と共沈させ,ろ別した. 沈殿を硫酸により再溶 解し,水酸化鉄(III)による共沈を行い,再びろ別した. 二 回分のろ液を合わせ,電解重量法により定量した. 電解残 液及び二回目の沈殿を塩酸で溶解した溶液を合わせて ICP-OES で定量し,電解重量法の銅量に合算した.

結果は表2の通りである.精度がよく,JIS 規格に規定 されている含有率の範囲(82.5%以上 87.5%以下)を満た した.あわせて,他の成分を分析(ICP-OES,吸光光度 法による)したところ,銅を含む12成分で計99.9%とな り,良好な結果であった.

### 5 アルミニウム合金の分析事例

### 5. 1 アルミニウム合金の分析方法

アルミニウム合金中の銅分析方法は、JIS 規格によると、 銅電解重量法の他、滴定法、吸光光度法、ICP-OES 等が 規定されている.通常、依頼試験では ICP-OES にて分析 する.アルミニウム合金の中には、銅を数%含む合金(例 えば、アルミニウムー銅系の 2000 系合金) があり、分析 には銅電解重量法が適用できる.

#### 5.2 アルミニウム合金の分析事例

今回はアルミニウム合金試料(合金番号 2014, 押出 棒)を用いた. JIS H 4040:2006「アルミニウム及びア ルミニウム合金の棒及び線」に規定された銅含有率は 3.9%以上 5.0%以下である.

前処理法には、アルカリ分解法を適用した.ボール盤に て切削した試料 1.0g をはかりとり、水酸化ナトリウム・ 過酸化水素による分解後、硫酸・硝酸で酸性とした.電解 重量法及び ICP-OES (電解残液を測定、検量線溶液は市 販アルミニウム合金標準試料を使用)を合算して定量した. 分析結果は表3の通りであり,精度は良好であった.

### 6 有機物の分析事例

### 6.1 有機物の分析方法

有機物に含まれる金属元素の含有量は、一般的に少なく、 通常は ICP-OES を用いることが多い. だが、銅を高濃度 で含有し、且つ、容易に硝酸・硫酸で分解可能であれば、 有機物試料でも銅電解重量法を適用することが可能である.

#### 6.2 有機物の分析事例

今回, 試料として, 銅フタロシアニンを硫酸化した試料 (硫酸化銅フタロシアニン)を用いた. 110℃で3時間乾 燥の後, 放冷した試料を1g はかりとり, 硝酸・硫酸にて 加熱分解後, 電解を行った. その際, 電極に析出した銅の 色が悪かったため, 有機物の分解が不十分だったと判断し た. 白金電極上の銅を硝酸で溶解し, 硫酸を加えて再電解 という一連の操作を二回繰り返したところ, 析出した金属 銅の色から分解が十分できたと判断した. 最後の電解での 白金電極の増分をはかり, さらに各々の電解残液を AAS にて定量し, 全て足し合わせ銅含有率を求めた. 結果は表 4 の通り, 良好な結果であった.

# 7 まとめ

本法は、銅量を精度よく分析可能であり、操作が簡易で 定量範囲が広いなどの利点がある.純銅(純度 99.99%) や、ビスマス・すずを含む銅合金を精度よく分析すること ができた.また、銅合金以外でも、アルミニウム合金や有 機物試料にも応用が可能であった.

表2	銅合金中の銅分析	「結果 単位:	%(質量分率)
番号	電解重量法	ICP-OES	計
(1)	85.099	0.064	85.163
2	85.135	0.032	85.167
		平均	85.165

表 3	アルミニウム合金中の銅分析総	吉果
-----	----------------	----

		単位:	%(質量分率)
番号	電解重量法	ICP-OES	計
1	4.463	0.031	4.494
2	4.469	0.025	4.494
		平均	4.494

表4 7	有機物中の銅分析	f結果 単位:9	6(質量分率)
番号	電解重量法	AAS (小計)	計
1	4.666	0.007	4.673
2	4.688	0.019	4.707
		平均	4.690

# 抄 録 集
## 抄 録

Low Friction Property of Diamond-Like Carbon Coating Films and Oxygen Transmission Ratio of Amorphous Carbon Films Deposited by Advanced Coating Processes

先端的な成膜方法で蒸着した DLC コーティングの低摩擦 特性と非晶質炭素膜の酸素透過率

機械・材料技術部	材料物性チーム	渡	邊	敏 行
		加	納	眞
		吉	田	健太郎
慶應義塾大学	理工学部	鈴	木	哲 也

#### 掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, No. 9, pp.090126-1-6 (2012)

3 種類の Diamond-Like Carbon (DLC) コーティング (a-C:H, ta-C(T), ta-C) 同士の摩擦挙動を Pin-on-Disk 法で評価した. 平滑でかつ最も高硬度の ta-C(T)コーティ ングにオレイン酸を潤滑剤として滴下することで,その摩 擦係数が 0.01 以下となる超低摩擦特性を発現できること を見出した. また真空機器を使わない次世代の成膜技術と して期待されている大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素 膜を作製した. この非晶質炭素膜を PET フィルム上に被 覆することにより,酸素透過率を未処理フィルムと比べて 約 30%低減させた. これらの技術は,今後,多くの産業 分野に展開される可能性がある.

電子ビームを利用した熱間工具鋼の表面改質

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

機械・材料技術部 材料加工チーム 薩田寿隆

掲載誌:熱処理, Vol.52, No.4, pp.220-227 (2012)

電子ビームによる表面改質について報告する.熱間工具鋼 SKD61 に対し,電子ビームによる急冷凝固とその後の焼 戻しを組み合わせ,溶融凝固層の特性について調べた.溶 融凝固層は微細組織であり,硬さは,深さ5 μm から表面 に向けて、400HV から 600HV へと上昇した.残留オー ステナイトが約 30%存在し、約 900MPa の引張残留応力 が生じた.焼戻温度の上昇に伴い、硬さは一旦増加したの ち減少した.オーステナイト量及び残留応力は焼戻温度上 昇に伴い減少した.電子ビーム照射後 600℃で焼戻した試 験片は良好な熱疲労特性を示した.熱疲労試験において、 Fe 主体の外層スケールと Fe 及び Cr からなる内層スケー ルがいずれの表面にも形成された.

アルミニウム合金の旋削加工における DLC 膜とアルコー ルミストの組み合わせの効果

Effect of the Combination of DLC Film and Alcohol Mist in Turning of Aluminum Alloy

機械・材料技術部	材料加工チーム	横	田	知	宏
東京電機大学		澤		武	<u> </u>
機械・材料技術部	材料加工チーム	横	内	Æ	洋

掲載誌:精密工学会誌, Vol.78, No.9, pp.777-781 (2012)

油を含まない切削液をごく少量使用した低環境負荷切削 加工技術の開発を目的として,Diamond-like Carbon (DLC) コーテッド超硬工具とアルコールミストの組み 合わせによる切削性能を評価した.旋盤を用いてアルミニ ウム合金(AC2A)の切削実験を実施した.実験の結果, DLC コーテッド超硬工具とイソプロピルアルコール (IPA) ミストの組み合わせにより,切削抵抗と工具への 溶着幅が低減することがわかった.特に低切削速度(50 m/min)において,切削抵抗と溶着幅は通常湿式切削に 匹敵する値となった.これは工具表面の低摩擦化によるも のと考えられる.以上の結果から,DLC 膜とアルコール ミストの組み合わせによるアルミニウム合金の低環境負荷 切削加工技術の実現可能性を見出した.

DLC 被覆工具を用いたアルミニウム合金の旋削における アルコール水溶液ミストの効果

Effect of Alcohol Aqueous Solution Mist in Turning of Aluminum Alloy Using DLC Coated Tool

機械・材料技術部	材料加工チーム	横	田	知	宏
東京電機大学		澤		武	_
機械・材料技術部	材料加工チーム	横	内	Æ	洋
千葉大学		森	田		昇

掲載誌:精密工学会誌, Vol.79, No.1, pp.81-86 (2013)

本研究では、イソプロピルアルコール(IPA)と水を体 積比 1 対 1 で混合した IPA 水溶液ミストについて、 Diamond-like Carbon(DLC) コーテッド工具を用いた アルミニウム合金切削に関わる性能を IPA ミストおよび 水ミストと比較した.アルミニウム合金同士の摩擦実験か ら、IPA 水溶液にアルミニウム合金の溶着抑制作用がある ことがわかった.また、加熱した試験片の冷却実験から、 IPA 水溶液の冷却能力が IPA より高いことを明らかにし た.以上の溶着抑制作用と冷却作用との相乗効果により、 IPA 水溶液ミストによるアルミニウム合金の切削では、切 削抵抗が低く良好な加工面を得られることがわかった.し たがって切削液としては、アルコール単体や水単体を用い るよりも、最適な濃度の混合液を用いることでより良好な 切削性能を得られる可能性があることを見出した.

Photo-Oxidation of Gaseous Ethanol on Photocatalyst Prepared by Acid Leaching of Titanium Oxide / Hydroxyapatite Composite

酸化チタン/ハイドロキシアパタイト複合体を酸処理して 調製した光触媒におけるエタノールガスの光酸化反応

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
	材料加工チーム	横内正	-
企画部 研究開発	連携室	上元好	F仁
東京工業大学 理	工学研究科	中 島	章
東京工業大学 応	用セラミックス研究所	岡 田	清

#### 掲載誌: Materials Research Bulletin, Vol.48, pp.2272-2278 (2013)

酸化チタン/ハイドロキシアパタイト複合体粉末を熱処 理し、さらに異なる濃度(0.25,0.50,0.75mol/l)の塩酸で 処理することによって高活性光触媒を得た.この光触媒活 性は、エタノールガスに対する光酸化挙動をフーリエ変換 赤外分光光度計(FTIR)で測定して評価した. 塩酸濃度を 変えることによって, アパタイトの含有量が異なる試料が 得られた. これら酸処理後に得られた試料は, 市販の酸化 チタン品(Degussa P25)に比べ, エタノール酸化速度が速 かった. 最も速い酸化速度は, 含有する酸化チタン量が少 ないにもかかわらず, 酸濃度条件 0.25mol/l の試料で得ら れた. 本試料の高い光触媒活性は, アパタイトを含有する ことによって反応中の酸化チタン光触媒の失活が抑制され ることによるものであると結論する.

Low-Temperature Synthesis of Silica Coating on a Poly (Ethylene Terephthalate) Film from Perhydropolysilazane using Vacuum Ultraviolet Light Irradiation

真空紫外光照射を用いたペルヒドロポリシラザン由来シリ カ膜のポリエチレンテレフタレートフィルム上への低温形 成

機械・材料技術部 解析評価チーム	長	沼	康	弘
企画部 研究開発連携室	堀	内	崇	弘
化学技術部	加	藤	千	尋
化学技術部 材料化学チーム	田	中	聡	美

掲載誌: Surface & Coatings Technology, Vol.225, pp.40-46 (2013)

セラミック前駆体として-(SiH2NH)-を基本構成単位 とし、酸素や水と反応して酸化シリコン(SiOx)へ転化する ペルヒドロポリシラザン(PHPS)の特徴と、酸素が真空紫 外(VUV)光を吸収することにより生成する励起酸素原子 (O(1D))やオゾン等の活性酸素種がもつ強い酸化力を利用 して、耐熱性が低いポリエチレンテレフタレート(PET)上 への SiOx 膜の低温形成を試みた.実験では、Xe エキシマ ランプが発する波長172 nmのVUV光を酸素存在下にお いて PHPS スピンコーティング膜に照射し,転化反応を 調べた.その結果,乾燥空気フロー中での光照射は PHPS の特徴と相まって、コーティング膜からの水素や 窒素の脱離、および膜への酸素の取り込みを促進し、それ により SiOx 膜を PET 上に低温で形成できることがわか った. 形成した SiOx 膜は透明かつ緻密であり、膜の形成 により PET 表面は硬さや弾性率の向上することが明らか になった.

Fabrication of 3D Interdigitated Array Electrode Consisting of Au Nanoparticles and Its Application for Biosensing

金ナノ粒子を用いた三次元櫛形電極の作製とバイオセンシ ングへの応用

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
慶應義塾大学	学 理工学部	鈴木	孝治

#### 掲載誌: Electrochemistry, Vol.80, pp.305-307 (2012)

抗原抗体反応を利用したバイオセンサーの一例として、 電気化学インピーダンス(EIS)法を用いた計測方法が報 告されている. EIS を利用したセンサーは、ラベル化な しで抗原を計測でき、使い捨て可能であるため医療応用に 期待されている.高感度計測には櫛形電極の電極幅、ギャ ップを狭くする方法が提案されているが、高い加工精度が 要求されるうえ固定化された抗体量が減少してしまう.セ ンサーの感度上昇を目的に電極上への抗体固定化量の増加 をめざし電極の三次元化を行った.リソグラフィ技術によ り形成した数十 µm の高さ、ギャップの溝にサブミクロン 金粒子を含有したペーストを埋め込み乾燥、固化させた後、 レジストを剥離することでセンサー基板を得た.電極表面 に IgG 抗体を固定化し、IgG 濃度を計測したところ 1µg/mL~1mg/mL の範囲で計測できることが確認された.

High Performance of Hydrogen Peroxide Detection Using Pt Nanoparticles - Dispersed Carbon Electrode Prepared by Pulsed Arc Plasma Deposition

アークプラズマ堆積法を用いた白金ナノ粒子分散電極の高 感度過酸化水素計測

電子技術部	電子デバイスチーム	伊藤	健
化学技術部	新エネルギーチーム	国松	昌幸
電子技術部	電子材料チーム	金子	智
企画部 企画	前調整室	平林	康男
機械・材料技	ち術部 解析評価チーム	曽我	雅康
アルバック理	して(株)	阿川	義昭
慶應義塾大学	牟 理工学部	鈴木	孝治

#### 掲載誌: Talanta, Vol.99, pp.865-870 (2012)

電気化学法による過酸化水素の高感度検出は様々なバイ オセンサーへの応用が図れるため多くの検討がなされてい る.特にナノ粒子は、その触媒効果により検出電圧が減少 する、電流値が増加するなどの利点がある、そこで、パル スアークプラズマ堆積法により Pt ナノ粒子を形成し, カ ーボン基板へナノ粒子を付着させた電極を作製し、その評 価を行った. TEM 観察によりパルス数が増加すると分散 したナノ粒子から島状成長する過程が観察された. 表面に 付着した酸化物を除去するため水素雰囲気中でアニールし た結果、パルス数 5 の時以外は粒子結合が促進され、表 面状態が変化することがわかった.また、アニール後には 硫酸中のサイクリックボルタメトリーにおいて水素の吸脱 着波が増加することが確認された. 過酸化水素の検出を試 みたところ、パルス数が少ないほど単位面積当たりの Pt 量に対しての酸化電流値が増加することがわかり、ごく微 量の Pt でもバルク白金電極を上回る性能があることがわ かった.フローインジェクション分析法を組み合わせたと ころ,検出限界は13.5 nM であり, 10 nM から100 µM までの範囲で線形性のある計測が行えることがわかった.

Temperature Dependence of Transmission Characteristics of Fexible Printed Circuits in Microwave Band

マイクロ波帯におけるフレキシブルプリント基板の伝送特 性の温度依存性

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

#### 掲載誌: Electronics Letters, Vol.48, No.15, pp.937-938 (2012)

円筒型空洞共振器摂動法を用いてフレキシブルプリント 基板に用いられる基板材料の 10 GHz における複素比誘 電率の温度特性を測定した.その結果,ポリイミド基板の 誘電率と誘電正接の温度特性は基板の吸湿特性によって大 きく変化することを明らかにした.一方,液晶ポリマー基 板の誘電率と誘電正接は温度によらず一定であり,ポリイ ミド基板に比べ低い値を示した.さらに,これらの結果を 用いて FPC 基板上に作成したマイクロストリップ線路の 伝送損失を見積もった結果,液晶ポリマー基板の伝送損失 はポリイミド基板に比べ安定かつ低いことを明らかにした.

## Low-loss and High-speed Transmission Fexible Printed Circuits Based on Liquid Crystal Polymer Films

液晶ポリマーを用いた低損失・高速伝送用フレキシブルプ リント基板

電子技術部 電子システムチーム	土屋	明久
	菅間	秀晃
株式会社クラレ	砂本	辰也
電子技術部	日高	直美
青山学院大学 理工学部	橋本	修

#### 掲載誌: Electronics Letters, Vol.48, No.19, pp.1216-1217 (2012)

本研究では液晶ポリマーフィルムを用いた低損失かつ高 速伝送可能な FPC 基板を提案するため、様々な温湿度条 件下において液晶ポリマーとポリイミド基板線路の伝送損 失を測定した.その結果、23℃ 60 %RH において、液晶 ポリマー基板の差動伝送線路の伝送損失はポリイミド基板 に比べ 40 GHz で 0.52 dB/cm 低かった.さらに、温湿度 の影響に伴う液晶ポリマー基板の伝送損失の変化はポリイ ミド基板に比べて小さいことを明らかした.これらの結果 より、液晶ポリマー基板を用いた FPC 基板はポリイミド 基板に比べ、高速伝送線路として安定かつ低損失であるこ とを示した.

伝送線路とノイズ抑制シート間の空隙に対するノイズ抑制 効果の検討

A Study on Noise Suppression Effect versus Air-Gap between Microstrip Line and Noise Suppression Sheet

青山学院大学 理工学部	宮本	和哉
電子技術部 電子システムチーム	土屋	明久
青山学院大学 理工学部	辻野	真吾
技術支援推進部 交流相談支援室	菅間	秀晃
青山学院大学 理工学部	橋本	修

掲載誌:電子情報通信学会論文誌(C), Vol.J96-C, No.1, pp.10-13 (2013)

本論文はノイズ抑制シートと伝送線路間に空隙が生じた 場合における電磁波ノイズの抑制量を明らかにするため, 空隙に対する伝送減衰率及び輻射抑制率の測定を行った. 伝送減衰率は空隙により変化するが,輻射抑制率は空隙に より変化しないことを明らかにした.

Growth of Nanocubic MgO on Silicon Substrate by Pulsed Laser Deposition

パルスレーザ積層法による酸化マグネシウムのナノキュー ビック成長

電子技術部	電子林	材料チーム	金子	智
	電子決	デバイスチーム	伊藤	健
機械・材料技	技術部	解析評価チーム	曽我	雅康
			本泉	佑
電子技術部	電子林	材料チーム	安井	学
企画部 企画	ī調整雪	ře.	平林	康男
電子技術部	電子林	材料チーム	小沢	武
東京工業大学	総合理	里工	吉本	頀

掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52, pp.01AN02-1-01AN02-3 (2013)

酸化マグネシウム(MgO)薄膜をシリコン基板上にエピタ キシャル成長したところ, MgO の格子定数が収縮してい ることを確認した.サイコロ状 MgO の大きさは 100 nm 程度あった. 製膜後のアニールにより,結晶性が向上した が,これはサイコロ状 MgO が平坦な膜に変化したためと 分かった. 2 波長 CW レーザスキャンによるナノ周期構造の形成 -表面新機能を発現させる高速プロセス-

Fabrication of Periodical Nano-Structure by Scanning Two Laser Beams — Functional Surface Induced by High Speed Processing—

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
フェトン(株)		松野	明
東京工業大学	総合理工	吉本	護

掲載誌:レーザ加工学会誌, Vol.19, pp.52-55 (2012)

表面ナノ加工技術として,被加工物に2つのレーザーを 高速照射する「CW レーザ高速スキャン法」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 いたものであるが,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,パソコンなどのクーリングファンで基板を回 しながら照射を行った事例などを紹介した.

Functional Surface on Periodical Nanostructure Selforganized by Laser Scanning at Speed of 300 m/min

分速 300 メートルのレーザスキャン照射による自己成長 ナノ構造を用いた表面修飾

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
	電子デバイスチーム	伊藤	健
化学技術部	化学評価チーム	加藤	千尋
		田中	聡美
機械・材料技	技術部 材料加工チーム	小野	洋介
大阪工業大学	Ź	淀	徳男
大阪教育大学	ź	中田	博保
フェトン(株	)	松野	明
		楡	崇
東京工業大学	<sup>ź</sup> 総合理工	松田	晃史
		吉本	護

掲載誌: Optics and Lasers in Engneering, Vol.51, pp.294-298 (2013) レーザ照射による微細加工技術を用いて、シリコン基板 上にナノ周期構造を自己成長させた.シリコン基板全面へ の照射を行ったところ、成長した周期構造からは構造色と 呼ばれる干渉が観察できた.構造色は規則正しい周期性の ある表面でのみ観察されるものである.また、ナノ周期構 造による表面修飾として、表面撥水性の観察を行ったとこ ろ、レーザ照射の有無による変化が観察された.

#### Contract Lattice Constant in Epitaxial MgO Thin Film from Point View of ab initio Calculation

第一原理による酸化マグネシウムの縮んだ格子定数の考察

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
豊橋技術科学	大	滝川	浩史

掲載誌: Proceeding of International Conference on Research in Condensed Matter Physics, pp.4-7 (2012)

パルスレーザ法による酸化マグネシウムのエピタキシャ ル成長について,主に X 線回折による構造評価を行った. 本報告では,試料を高速回転させながら測定する疑似粉末 X 線回折法,試料の表面すれすれに X 線を照射するイン プレーン法,試料の表面反射を観察する X 線反射率測定 等の結果を報告している.疑似粉末法により,酸化マグネ シウムの結晶系を同定できた.また,インプレーン法によ り,作製された結晶は基板垂直方向にも面内方向にも縮ん でいることを示した.

Effect of Point Defects on Lattice Constant in MgO Thin Film Deposited on Silicon(001) Substrate

シリコン基板上に成長した酸化マグネシウムの格子欠陥に よる結晶構造への影響

電子技術部 電子	子材料チーム 金子	智
茨城大学工学部	永野	隆敏
電子技術部 電子	子デバイスチーム 伊藤	健

電子材料チーム		安井	学
		小沢	武
機械・材料技術部	解析評価チーム	曽我	雅康
		本泉	佑
東京工業大学総合理	<b>里</b> 工	舟窪	浩
		吉本	護

#### 掲載誌: European Physics Journal (Applied Physics), Vol.58, pp.1-5 (2012)

酸化マグネシウム(MgO)薄膜をシリコン基板上にエピタ キシャル成長したところ, MgO の格子定数が収縮してい ることを確認した.本報告では結晶欠陥が単位格子に与え る影響を第一原理計算により評価した.欠陥のタイプに関 係なく,酸化マグネシウムの組成比による変化を考慮する ことで,格子定数は酸素よりもマグネシウムに強く依存す ることが分かった.

Nano-Cube MgO Formed on Silicon Substrate Using Pulsed Laser Deposition

レーザー蒸着法によるシリコン基板上への酸化物ナノキュ ービックの成長

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
	電子デバイスチーム	伊藤	健
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	安井	学
企画部 企画調整室		平林	康男
機械・材料技	技術部 解析評価チーム	曽我	雅康
東京工業大学総合理工		宮宅1	ゆう子
		吉本	護

掲載誌: J. Nanosci. Nanothchnol., Vol.12, pp.2320-2325 (2012)

高い酸素濃度での製膜により,酸化マグネシウムがサイ コロ状に成長することが確認された.本報告では,条件に よるサイコロのサイズの変化を原子間力顕微鏡(AFM)で 観察し,深さ方向の組成分析をX線光電子分光法で評価 した.その結果,酸化マグネシウムのサイコロは,基板上 に分散して成長していて,基板であるシリコンが露出して いる状態であることが分かった. Topological Effects on the Statistical and Dynamical Properties of Ring Polymers in Solution

溶液中における環状高分子の統計および動的な性質に関す るトポロジー効果

化学技術部	材彩	北学チーム	津留嵋	奇恭一
お茶の水女子大	、学	理学部物理学科	出口	哲生

掲載誌: Topological Polymer Chemistry/Progress of Cyclic Polymers in Syntheses, Properties and Functions edited by: Yasuyuki Tezuka (*Tokyo Institute of Technology, Japan*) pp. 221-264, World Scientific (2013).

本書は、近年注目を浴びている面白い形(トポロジー) を持つ超分子について、最前線にいる複数の研究者が執筆 を担当して、合成から応用まで総合的に解説している.超 分子は、次世代技術の一つとして様々な工業的な応用が期 待されている材料である.我々が担当した章では、超分子 の一つである環状高分子について、これまで行ってきた研 究成果をまとめて紹介している.具体的には、環状高分子 が持つ結び目、絡み目といったユニークな特徴(トポロジ ー的異性体)の紹介から始め、溶媒に溶かしたときの慣性 半径、拡散係数、2点相関関数、散乱関数、第2ビリアル 係数といった物性について、線状高分子鎖との違いを含め て解説した.

Epitaxial Growth of (010)-oriented  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Film on Si(110) Substrate

(010)配向鉄シリサイド薄膜のエピタキシャル成長

化学技術部 新エネルギーチーム	秋山	賢輔
東京工業大学 総合理工学部	舟窪	浩
九州大学 総合理工学府	板倉	賢

## 掲載誌: Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.1493, pp.407-412 (2013)

Si(110)基板に Ag コート層を導入することで(010) 配向 したエピタキシャルβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜を合成した. 800℃で成 長したβ-FeSi<sub>2</sub> 040 ピークのロッキングカーブ半価幅は 0.205°であり,結晶配向の完全性が高いことが確認された. さらに,極点図形評価からこのエピタキシャル薄膜は単一 ドメインで構成され,格子定数の定量評価から a 軸が 0.7%伸長した格子歪を有することが明らかとなった. 10K でのフォトルミネッセンス・スペクトルから,この 薄膜のエネルギー・バンドギャップ構造の変調が示唆され た.

Published by KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER 705-1, Shimoimaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435, JAPAN

# 研究報告 No.19 / 2013

平成25年10月2日発行 発行神奈川県産業技術センター 〒243-0435海老名市下今泉705-1 TEL (046) 236-1500 FAX (046) 236-1526 URL http://www.kanagawa-iri.go.jp/

禁無断転載