



## 論文

環境浄化技術における静電気力の応用

熱過渡特性測定システムの構築

ダイラタンシー性高分子水溶液の粘度上昇特性に関する研究

ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を用いた選択的溶媒抽出・逆抽出と ICP 発光分析による微量鉛、カドミウムの定量分析

高脂肪食給餌ラットに対するマグロ血合の効果について

食餌性高トリグリセリド血症ラットにおけるトチュウ葉熱水抽出液の効果

## ノート

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の XPS 分析

窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響

DLC の摩擦係数低減に及ぼす潤滑剤中の極性基の影響

アロフェン酸処理を利用したシリカ/チタニアナノ複合体の調製とその光触媒活性

穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の経年変化 (第 3 報)

DLC コーテッド工具のドライ切削性能に関する研究

極低温遠赤外吸収法を用いた太陽電池用シリコン結晶の評価

Cu 系材料の添加による  $Al_2O_3-Fe_2O_3$  高日射反射率顔料の暗色化—混合と焼成の順序が反射性能に与える影響—

噴射加工により鏡面研磨した S50C の疲労強度

セラミック前駆体ポリマーの超高真空中での加熱にともなう状態変化のその場測定

3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究 第 2 報

金表面への表面処理と物理化学的な特性について

巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響 (II)

SiC パワーデバイス用裏面電極に関する研究

Kinect を利用した 3 次元センシング技術の基礎的検討

1 GHz 超の電磁波シールド効果の評価方法

気相成長法によるマグネシウムシリサイド薄膜合成

シリコン系薄膜のエッチング

生体利用を目指したダイヤモンドライクカーボン (DLC) の密着性評価 (チタン膜上への DLC コーティング)

ポリシリコン半導体薄膜の作製とその評価

Ni-W 電鍍金型を用いたガラスインプリントの研究

シーケンス制御システムのペトリネットによるモデル化

電子部品における化学物質の調査

室内照明のみによる高速度カメラ撮影の検証

カーボンナノチューブに含まれる金属元素の分析

めっき皮膜中の有害成分分析

湿潤時の布帛のべたつき感の評価方法の検討

ステンレス粉体の自然発火

LC-TOFMS を用いた有機フッ素化合物の分析方法の検討

## 抄録集



# 研究報告 No.20 / 2014

## 目 次

### 論 文

環境浄化技術における静電気力の応用	伊東圭昌	1
熱過渡特性測定システムの構築	八坂慎一, 三橋雅彦, 田口 勇, 篠原俊朗	6
ダイタタンシー性高分子水溶液の粘度上昇特性に関する研究	武田理香, 津留崎恭一, 上原美南, 本多剛	11
ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を用いた選択的溶媒抽出-逆抽出と ICP 発光分析による微量鉛、カドミウムの定量分析	石丸 章	15
高脂肪食給餌ラットに対するマグロ血合の効果について	青木信義, 荒木真由美, 廣川隆彦, 瀬戸山央, 宮澤眞紀, 小林征洋, 白井一茂	20
食餌性高トリグリセリド血症ラットにおけるトチュウ葉熱水抽出液の効果	荒木真由美, 小林征洋, 廣井哲也, 廣川隆彦, 宮澤眞紀, 青木信義, 小島尚, 大澤利幸	24

### ノ ー ト

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の XPS 分析	渡邊敏行, 畔柳智栄子, 曾我雅康, 鈴木哲也	29
窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響	高木眞一, 佐野明彦, 殿塚易行, 中村紀夫	31
DLC の摩擦係数低減に及ぼす潤滑剤中の極性基の影響	吉田健太郎, 加納 眞, 益子正文	34
アロフェン酸処理を利用したシリカ/チタニアナノ複合体の調製とその光触媒活性	小野洋介, 勝又健一	37
穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の経年変化 (第 3 報)	中島岳彦, 谷脇 徹	39
DLC コーテッド工具のドライ切削性能に関する研究	横田知宏, 横内正洋, 澤 武一	42
極低温遠赤外吸収法を用いた太陽電池用シリコン結晶の評価	小野春彦, 佐藤邦孝, 小椋厚志	44
Cu 系材料の添加による $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ 高日射反射率顔料の暗色化 - 混合と焼成の順序が反射性能に与える影響 -	良知 健	46
噴射加工により鏡面研磨した S50C の疲労強度	殿塚易行, 星川 潔, 熊谷正夫	48
セラミック前駆体ポリマーの超高真空中での加熱にともなう状態変化のその場測定	長沼康弘	50
3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究 第 2 報	阿部顕一, 吉田健太郎, 加納眞	52
金表面への表面処理と物理化学的な特性について	伊藤 健, 青木信義	55
巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響 (II)	馬場康壽	57
SiC パワーデバイス用裏面電極に関する研究	田口 勇, 八坂慎一, 三橋雅彦	60
Kinect を利用した 3 次元センシング技術の基礎的検討	志賀裕介, 井上 崇, 土屋明久	62
1 GHz 超の電磁波シールド効果の評価方法	原 孝彦, 白井 亮	64
気相成長法によるマグネシウムシリサイド薄膜合成	秋山賢輔, 片桐敦夫, 小川正太, 松嶋正明, 舟窪 浩	66
シリコン系薄膜のエッチング	湯淺宏康, 小沢 武	68
生体利用を目指したダイヤモンドライクカーボン (DLC) の密着性評価 (チタン膜上への DLC コーティング)	金子 智, 安井 学, 伊藤 健, 堀内崇弘, 安原重雄, 三尋木勝洋, 松永 崇, 池永 薫, 熊谷正夫, 下平英二, 須藤理枝子	70
ポリシリコン半導体薄膜の作製とその評価	黒内正仁, 湯淺宏康, 小沢 武	72
Ni-W 電鍍金型を用いたガラスインプリントの研究	安井 学, 黒内正仁, 金子 智, 小沢 武	74
シーケンス制御システムのペトリネットによるモデル化	奥田 誠, 長尾達明, 水矢 亨	76
電子部品における化学物質の調査	三岩幸夫	79
室内照明のみによる高速度カメラ撮影の検証	石田博之	82
カーボンナノチューブに含まれる金属元素の分析	城田はまな	84

めっき皮膜中の有害成分分析 .....	坂尾昇治 .....	86
湿潤時の布帛のべたつき感の評価方法の検討 .....	加藤三貴 .....	88
ステンレス粉体の自然発火 .....	清水芳忠, 内田剛史 .....	90
LC-TOFMS を用いた有機フッ素化合物の分析方法の検討 .....	岩本卓治 .....	92

抄録集 .....		94
-----------	--	----

## CONTENTS

### Research Reports

Application of Electrostatic Force to Environment Clean-up Technology .....	Yoshiaki ITOH ..... 1
Development of a Measurement System for Transient Thermal Characterization ... Shinichi YASAKA, Masahiko MITSUHASHI, Isamu TAGUCHI and Toshiro SHINOHARA .....	6
Study on Dilatant Properties of Aqueous Polymer Solutions ..... Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI, Minami UEHARA and Go HONDA .....	11
Quantitative Analysis of Trace Amounts of Lead and Cadmium by ICP-OES after Selective Solvent Extraction with Zinc dialkyldithiocarbamate and Back-extraction.....	Akira ISHIMARU..... 15
Effects of Dark Muscle of Tuna in Rats Fed a High Fat Diet ..... Nobuyoshi AOKI, Mayumi ARAKI, Takahiko HIROKAWA, Ou SETOYAMA, Maki MIYAZAWA, Masahiro KOBAYASHI and Kazushige USUI.....	20
Effects of Eucommia Ulmoides in Hypertriglyceridemic Rats ..... Mayumi ARAKI, Yukihiko KOBAYASHI, Tetsuya HIROI, Takahiko HIROKAWA, Maki MIYAZAWA, Nobuyoshi AOKI, Takashi KOJIMA and Toshiyuki OHSAWA .....	24

### Notes

XPS Analysis of Amorphous Carbon Films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition Method ..... Toshiyuki WATANABE, Chieko KUROYANAGI, Masayasu SOGA and Tetsuya SUZUKI .....	29
The Effect of Surface Compound Layer on Fatigue Property of Nitrided JIS-SCM435 Steel ..... Shinichi TAKAGI, Akihiko SANO, Yasuyuki TONOZUKA and Norio NAKAMURA.....	31
Effect of Polar Groups in Lubricants on Friction Coefficient of DLC Coatings ..... Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO and Masabumi MASUKO .....	34
Photocatalytic Activity of Silica/Titania Nanocomposite Prepared by Acid Leaching of Allophane Powder ..... Yosuke ONO and Ken-ichi KATSUMATA .....	37
Deterioration Curve of Insect Damaged Log Pile in Kanagawa Prefecture (3rd Report) ..... Takehiko NAKAJIMA and Toru TANIWAKI .....	39
Study on Dry Cutting Performance of Diamond-like Carbon Coated Tool ..... Tomohiro YOKOTA, Masahiro YOKOUCHI and Takekazu SAWA .....	42
Characterization of Silicon Crystals for Photovoltaic Cells by Using Far-infrared Absorption Spectroscopy at Very Low Temperature ..... Haruhiko ONO, Kuniyuki SATO and Atsushi OGURA .....	44
Darkening of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> High Reflective Pigment by Cu Addition - Influence of the Order of Mixing and Baking on Reflective Performance .....	Takeshi RACHI ..... 46
Fatigue Strength of S50C Steel Using Miller Finishing Method by Shot Blasting ..... Yasuyuki TONOZUKA, Kiyoshi HOSHIKAWA and Masao KUMAGAI.....	48
In Situ Measurements of State Changes in Pre-ceramic Polymer with Heating under Ultra-high Vacuum ..... Yasuhiro NAGANUMA .....	50
Study on Manufacturing Support Technology using 3D Printer (2) ..... Kenichi ABE, Kentaro YOSHIDA and Makoto KANO .....	52
Characteristics of Physicochemical Properties of Au Surface Corresponding to Surface Treatment for Biosensing ..... Takeshi ITO and Nobuyoshi AOKI .....	55
Influence by Winding Stress to DC Magnetic Ring Properties (II).....	Yasuhisa BABA ..... 57

Studies of Back Side Metallizations for SiC Power Devices .....	Isamu TAGUCHI, Shinichi YASAKA and Masahiko MITSUHASHI	.....60
Fundamental Examination of 3D Sensing Technology with Kinect .....	Yusuke SHIGA, Takashi INOUE and Akihisa TSUCHIYA	.....62
The Evaluation Method about Electromagnetic Shield Effect above 1GHz .....	Takahiko HARA and Ryo USUI	.....64
Growth of Magnesium Silicide Thin Films by Vapor Phase Deposition .....	Kensuke AKIYAMA, Atsuo KATAGIRI, Shota OGAWA, Masaaki MATSUSHIMA, and Hiroshi FUNAKUBO	.....66
Etching of Thin Film Used Silicon as Constituent Material	..... Hiroyasu YUASA and Takeshi OZAWA	.....68
Evaluation of Adhesion on Diamond-like Carbon for Biomedical Application .....	Satoru KANEKO, Manabu YASUI, Takeshi ITO, Takahiro HORIUCHI, Shigeo YASUHARA, Katsuhiko MIHIROGI, Takashi MATSUNAGA, Kaoru IKENAGA, Masao KUMAGAI, Eiji SHIMODAIRA and Rieko SUDO	.....70
Growth and Characterization of Polysilicon Semiconductor Film .....	Masahito KUROUCHI, Hiroyasu YUASA and Takeshi OZAWA	.....72
Study of Ni–W Electroformed Mold for Micro-Press Molding .....	Manabu YASUI, Masahito KUROUCHI, Satoru KANEKO and Takeshi OZAWA	.....74
Modeling of Sequential Control System by Petri-net .....	Makoto OKUDA, Tatsuaki NAGAO and Toru MIZUYA	.....76
Investigation of the chemical substances that make up the electronic component	..... Yukio MITSUIWA	.....79
Video Image Taken Using High-speed Camera under Indoor Lighting	..... Hiroyuki ISHIDA	.....82
Determination of Metallic Elements in Carbon Nanotubes	..... Hamana SHIROTA	.....84
Determination of Harmful Elements in Plating	..... Shoji SAKAO	.....86
A Study on Evaluation Method for the Sticky Feeling of Wet Cloth	..... Mitsutaka KATOH	.....88
Spontaneous Combustion of Stainless Beads	..... Yoshitada SHIMIZU and Takashi UCHIDA	.....90
A Study on Analytical Method of Perfluorinated Organic Compounds by LC-TOFMS	..... Takuji IWAMOTO	.....92
<b>Abstracts</b> .....		94

# 論 文





# 環境浄化技術における静電気力の応用

機械・材料技術部 機械制御チーム 伊 東 圭 昌  
 (兼 電子技術部 電子制御チーム)

近年、超微粒子物質 PM2.5 による環境問題の顕在化に伴い、様々な観点から環境浄化技術に対する関心が高まっている。環境浄化技術の一つに「電気集塵」と呼ばれる静電気の力を利用した技術がある。本報では、電気集塵装置に代表される静電気力を応用した機器を、単純な電極系を用いてモデル化することにより、このような静電気力を応用した機器としてコロナ放電線の自励振動問題について述べる。

キーワード：環境浄化技術、静電気力応用、機械システム、モデル化、システム設計

## 1 はじめに

近年、超微粒子物質 PM2.5 に関する意識の向上とともに、産業界・行政・市民など様々な観点から環境浄化技術に対する関心が高まっている。環境浄化技術の一つに「電気集塵」と呼ばれる静電気の力を利用した塵埃などの浮遊微粒子の捕集技術<sup>1)</sup>がある。この技術は、屋内、クリーンルームなどの空気清浄、工場排ガス浄化、トンネル換気など、塵埃などで汚れた空間の環境を改善するために活用されている。

集塵性能を高めるためには、空間に浮遊する微粒子を効率的に帯電させることが重要であり、一般に、正極と負極で構成される電極系に数 kV の直流高電圧を印加し、両電極の間に発生するコロナ放電<sup>2)</sup>を利用する。

コロナ放電に伴う静電気力を応用した機器として、包装材料などで使用されるポリエステルフィルムの急冷製膜装置<sup>3)</sup>、レーザプリンタ、コピー機など静電複写機におけるコロナ帯電器<sup>4)</sup>がある。さらには、コロナ放電に伴うイオン風を利用した空気清浄機、殺菌脱臭装置などオゾン発生装置などもある。

この種の機器を本質的な観点から設計するためには、コロナ放電に伴う静電気力、コロナ放電に起因して発生するイオン風に伴う流体力、さらには静電気力と流体力を受ける浮遊微粒子などの物体の挙動も考慮する必要もある<sup>1-5)</sup>。しかしながら、系統的な解析は、現在に至るまで必ずしも十分ではない。

そこで本報では、電気集塵装置に代表される静電気力を応用した機器に発生する現象を明らかにする。

最初に、静電気力を応用した機器を単純な電極系を用いてモデル化する。次に、コロナ放電に伴う静電場の解析を行う。さらに、コロナ放電に起因して発生するイオン風に伴う流体場の解析を行う。一連の解析を通じて、空間に形成される静電場および流体場に対する理解を深める。最後

に、この種の機器を設計する際の留意点として「いまだに原因が特定されていない工学的な課題」であるコロナ放電線の自励振動問題について示す。

本報は、著者らが学術的に取りまとめた研究結果<sup>3,6,7)</sup>を、産業分野へ展開するために再編したことを予め記す。

## 2 静電気力を応用した機器の単純な電極系を用いたモデル化

電気集塵装置の集塵性能を高めるためには、コロナ放電を用いて、空間に浮遊する微粒子を効率的に帯電させることが重要となる<sup>1)</sup>。コロナ放電を発生させるためには、正極（放電電極）と負極（集塵電極）で構成される電極系に数 kV の直流高電圧を印加し、電極周囲の空気の絶縁を破壊させる必要がある<sup>2)</sup>。放電電極として平板電極、線電極（放電線）、針電極などがあり、集塵電極として平板電極、円筒電極などがある。コロナ放電を発生させるために、これらを組み合わせた電極系を用いる。

本報では、解析的な取り扱いが容易である単純な電極系モデルとして、図 1 に示す線対平板電極系を用いて解析を行う。図 1 において、線電極は半径  $R$  (0.1 mm 程度) の細長い円柱状の弦（一般的にはタングステンワイヤ）とみなし、静的平衡状態において張力  $T$  で水平に設置された平板電極と平行に設置する。なお、線電極支持端部の平

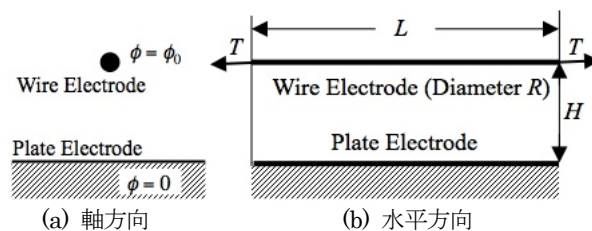


図 1 線対平板電極系

板電極からの高さ  $H$  (10 mm~20 mm) は、線電極の長さ  $L$  (1 m~2 m) に比べて十分に小さいものとする。電極間には、直流高電圧が印加されている場合を考え、線電極および平板電極の電位をそれぞれ、 $\phi_0$  (~10 kV)、零とする。

### 3 コロナ放電に伴う静電場の解析

電極間に直流高電圧を印加し、両電極周囲の空気の絶縁が破壊されるとコロナ放電が発生する。電気集塵装置の捕集性能を把握するためには、コロナ放電に伴う静電場を解析する必要がある。

#### 3.1 静電場の基礎方程式とその解法

本項では、図 2 に示す解析モデルを用いて、空間電位  $\phi$  および空間電荷密度  $\rho$  で形成される静電場の解析を行う<sup>6)</sup>。なお空間には、正イオンのみが存在するものとする。

静電場を支配する方程式は、マクスウェルの方程式より、

$$\nabla \cdot (\nabla \phi) = -\rho / \epsilon_0 \tag{1}$$

$$\nabla \rho \cdot \nabla \phi = \rho^2 / \epsilon_0 \tag{2}$$

と記述される。式(1)はガウスの法則、式(2)は電荷保存の法則である。 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $-\nabla \phi$  は電界である。

式(1)、(2)は、無次元化したのち、空間電位  $\phi$  と空間電荷密度  $\rho$  に関する境界条件を考慮に入れて、有限差分近似を用いて数値的に解いた。その際に、コロナ放電がないときの空間電位  $\phi$  と電気力線  $-\nabla \phi$  を座標軸とする ( $\xi - \theta$  直交双曲座標系(Bipolar Coordinate)で座標変換することで、線電極近傍での解析精度を向上させた。境界条件の一つである線電極から空間へ発生する電荷密度  $\rho$  は、コロナ放電が発生する印加電圧を理論的に特定できないため、電極間を流れる放電電流の実測値  $I_{exp}$  から推測した<sup>3)</sup>。

参考まで、印加電圧  $\phi_0$  を変化させた場合について、電極間距離  $H$  と放電電流  $I_{exp}$  との関係を図 3 に示す。放電電流  $I_{exp}$  は、電極間の距離  $H$  が小さくなるにつれて急激に増加する。また、電極間の距離が一定 (例えば  $H = 5$  mm) の場合には、印加電圧  $\phi_0$  の増加とともに急激に増加する。

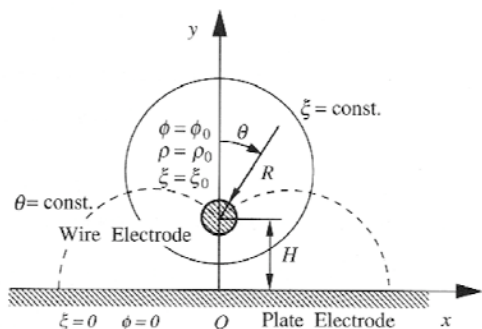


図 2 静電場を解析するための線対平板電極系モデル

#### 3.2 コロナ放電に伴い空間に形成される静電場

図 4 に、電極間の距離  $H = 10$  mm、線電極の半径  $R = 0.075$  mm、印加電圧  $\phi_0 = 10$  kV における空間電位  $\phi$  と空間電荷密度  $\rho$  の分布を示す。曲線は、それぞれ等電位線、等空間電荷密度線をあらわしており、それぞれの値を無次元形式で図中に示す。図 4 (a) より、電位  $\phi$  は線電極の直下において急激に変化することがわかる。図 4 (b) より、空間電荷密度  $\rho$  は、線電極を中心に分布することがわかる。

数値解析の妥当性は、線電極直下の空間電位  $\phi$  をプローブ法で測定し、計算値と実験値との良好な一致により確認した<sup>3)</sup>。図 4 に示す数値計算結果は、4 節において、大気中の流体粒子に作用する静電気力を求める際に用いる。

#### 3.3 線電極に作用する静電気力

放電線の役割を担う線電極は、細いほどコロナ放電の開始電圧が低くなる。一方で、線電極の太さは人の頭髪程度過ぎないため、静電気力を受けると、平板電極側に引きつけられてしまう。線電極の軸方向にわたって均一な静電場を形成させるためには、線電極を強い張力で張り、平板電極側に引きつけられる横たわみを極力小さくする必要がある。しかしながら、張力が強くなると線電極の疲労・破断による故障・事故の発生が危惧される。

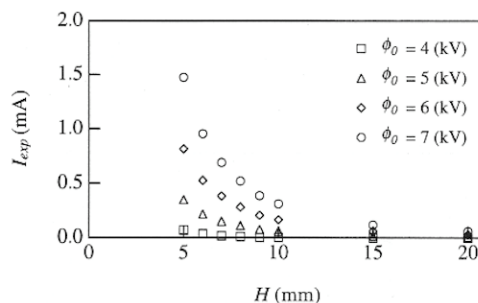


図 3 電極間距離  $H$  と放電電流の実測値  $I_{exp}$  との関係

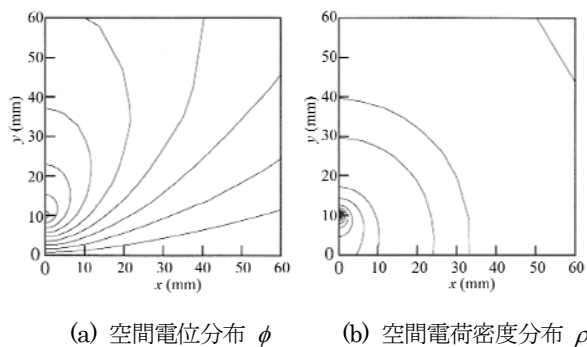


図 4 コロナ放電に伴い空間に形成される静電場の様子

本項では、線電極の単位長さあたりに作用する静電気力を求める。静電気力は、マクスウェルの応力を用いて

$$F_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 |\nabla \phi|^2 \quad (3)$$

とあらわされる<sup>3)</sup>。このとき、静電気力が作用する線電極を弦とみなし、その静的横たわみを  $v(z)$  とすると、線電極に作用する鉛直方向の静的な釣り合いより

$$T \frac{d^2 v}{dz^2} = -F_e - \rho_w g \quad (4)$$

なる関係が得られる。ここで  $\rho_w$  は線電極の単位長さあたりの質量であり、 $g$  は重力加速度である。式(4)は解析的に解くことができる。

図5に印加電圧  $\phi_0$  と線電極スパン中央の静的横たわみ  $v_{st}$  との関係を示す。実線はコロナ放電がない場合に理論的に求まる解析解、◇印は、コロナ放電がある場合の計算値、○印は実験値をあらわす。なお、 $H = 10 \text{ mm}$ 、 $L = 214 \text{ cm}$ 、 $T = 1.96 \text{ N}$  とした。図6に、印加電圧  $\phi_0$  と電極間を流れる放電電流の実測値  $I_{exp}$  との関係を示す。コロナ放電は、3.5 kV と 4 kV との間で開始し、印加電圧の増加とともに放電電流は、下に凸の増加傾向を示す。図5に示すように、放電開始前の  $0 \text{ kV} < \phi_0 < 3.5 \text{ kV}$  では、実験値と計算値とはよく一致している。放電開始後、3.5 kV <  $\phi_0$  のとき、線電極は急速に平板電極側に引付けられる。理論的には、コロナ放電が発生すると静電気力が大きくなるためであると考えられる。印加電圧が高くなると実験値と計算値との間に差異が生じてくる。その理由として、線電極の横たわみが静電気力に及ぼす影響、4節で記す流体力の影響があげられる。

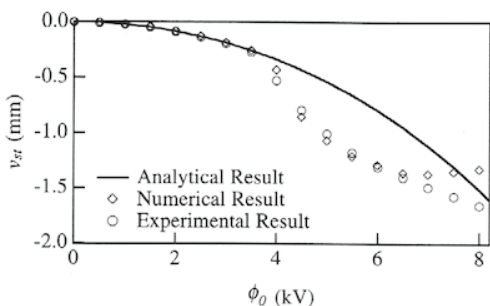


図5 印加電圧  $\phi_0$  と線電極の静的横たわみ  $v_{st}$  との関係

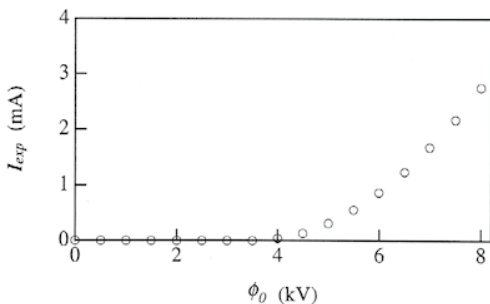


図6 印加電圧  $\phi_0$  と放電電流の実測値  $I_{exp}$  との関係

## 4 コロナ放電に起因して発生するイオン風に伴う流体場の解析

コロナ放電時、線電極周囲で発生する正イオンは、電界の作用により平板電極に引付けられる。このとき、正イオンと大気中の中性分子との衝突により、大気中の中性分子に運動量が与えられる。その結果、線電極と平板電極とを含む大域的空間に中性分子の流れ、いわゆるイオン風（コロナ風）が生じる<sup>2,5)</sup>。

コロナ放電時、(電気集塵装置における塵埃などの浮遊微粒子、静電複写機におけるトナー粒子など) 空間に存在する微粒子は、静電気力のみならずイオン流れに伴う流体力を受けることとなる。したがって、微粒子の挙動を明確にするためには、流体場の解析を行うことも必要となる。

### 4.1 流体場の基礎方程式とその解法

本項では、コロナ放電に起因して発生するイオン風に伴う流体場の解析を行う<sup>6)</sup>。解析をするに際して、図7に示す解析モデルを考える。図7において平板電極は固定壁とみなし、線電極は半径が約0.1 mmと非常に小さいため、大域的空間の流体場を乱さないものと考え、その存在を無視する。流体場は二次元であるものとし、流体粒子は密度  $\rho_g$  が一定の非圧縮ニュートン流体と考える。

コロナ放電時、大気中の流体粒子には単位体積あたり  $-\rho \nabla \phi$  の静電気力が作用する。このとき流体場を支配する方程式は、クーロン力を外力に含む二次元ナビエ・ストークスの方程式および連続の式により記述され

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_g} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{1}{\rho_g} \rho \nabla \phi \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (6)$$

とあらわされる。ここで、 $\mathbf{v} = (v_x, v_y)$  はイオン風の流速、 $p$  は圧力、 $\nu$  は動粘度をあらわす。流体場の数値解析は、

$$\omega_f = \frac{\partial v_y}{\partial v_x} - \frac{\partial v_x}{\partial v_y}, \quad v_x = \frac{\partial \psi_f}{\partial y}, \quad v_y = -\frac{\partial \psi_f}{\partial x} \quad (7)$$

なる関係を用いて、式(5)、(6)を渦度  $\omega_f$  および流れ関数

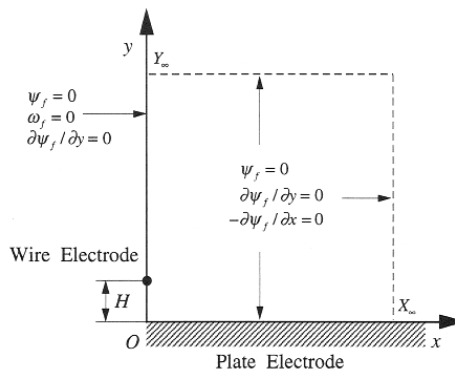


図7 線電極と平板電極とを含む大域的空間の解析モデル

$\psi_f$ を導入して記述する．なお、粘性流体の特徴をあらわすレイノルズ数を  $R_E = (HU_0)/\nu$  とおく． $U_0$ は、式(5)における左辺第 2 項の対流項と右辺第 3 項のクーロン力項との釣り合いより定義する．

数値解析は、渦度  $\omega_f$  および流れ関数  $\psi_f$  で記述された式(5)と式(6)とを数値的に交互に繰り返して解いた．その際に、境界条件の一つである無限遠の取扱いに関しては、流体運動の影響が小さいところ、 $X_\infty = Y_\infty = 60\text{mm}$  とした．

図 8 に、 $H = 10\text{ mm}$ 、 $R = 0.075\text{ mm}$ 、 $\phi_0 = 10\text{ kV}$  の場合について、流れ関数  $\psi_f$  の無次元値により大域的空間におけるイオン流れの様子を示す．図 8 において、曲線は流線をあらわしており、流れの方向を矢印で示す．また、線電極の位置を●印で示す．イオン風は、 $y$  軸付近では上方から下方へと流速約  $2\text{ m/s}$  で吹いており、とくに線電極上方では  $y$  軸方向に、線電極下方では  $y$  軸から離れる方向に吹いている．また、イオン流れはよどみ点流れ (Stagnation Flow) と同様に、線電極から十分に離れた平板電極により流れの方向が変化している．

#### 4. 2 粒子画像流速測定法 (PIV) によるイオン流れの可視化

本項では、粒子画像流速測定法(PIV)を用いて、コロナ放電時に空間に形成されるイオン流れの可視化する<sup>7)</sup>．

図 9 に PIV 計測システムの概略を示す．実験は、図 7 に示す無限遠  $X_\infty = Y_\infty = 60\text{mm}$  に対応する閉空間として、平板電極上に幅  $120\text{ mm}$ 、高さ  $60\text{ mm}$ 、長さ  $1\text{ m}$  のアクリル製透明チャンバーを設置した．二次元イオン流れの PIV 計測の原理は、ダブルパルス YAG レーザを用いて可視化用シート光源を生成し、計測面(Measuring Plane)を照射する．そして、計測面においてイオン流れに混入したトレーサ粒子の挙動を高速カメラ(CCD Camera)により撮影する．連続的に撮影した 2 枚の画像の変化よりイオン流れの流速分布を求めるものである．本報では、トレーサ粒子として、線香の煙 (粒径  $100\text{ nm}$ ) を連続的に供給した．

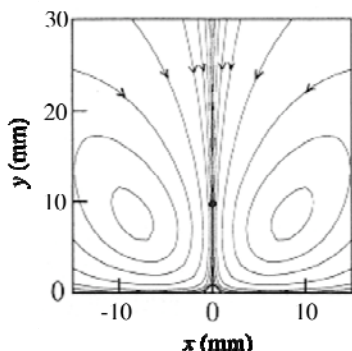


図 8 線電極と平板電極とを含む空間に形成される流体場

図 10 に代表的なイオン風の可視化結果を示す．図 10 において、矢印の長さは流速の大きさに相当しており、イオン流れは、図 8 で示した結果に線電極の周囲において、流れの様子が対応している．

なお、通常の空気などの流体計測と異なり、イオン風は静電場に形成される流れである．このことは、トレーサ粒子そのものが電気集塵装置における塵埃となってしまうことを意味する．したがって、線電極の近傍において帯電したトレーサ粒子は、結果的には、平板電極に捕集されてしまうこととなる．すなわち、線電極の直下にならびに平板電極近傍においては、トレーサ粒子はイオン流れと挙動を同一にしない．このことは、イオン流れを観察するうえで、留意すべき点となる．

## 5 工学的な課題への対応

前節までは、電気集塵装置などに代表される静電気を応用した機器に発生する現象について明らかにした．

電極間に直流電圧をさらに印加すると、線電極に原因不明の自励振動が励振される．この現象は、「いまだに原因が特定されていない工学的な課題」の一つとして、古くから知られている<sup>2)</sup>．そのため、電極系の設計・開発に際しては、自励振動を発生させないための対症療法的な対応とならざるを得ないのが現状である．

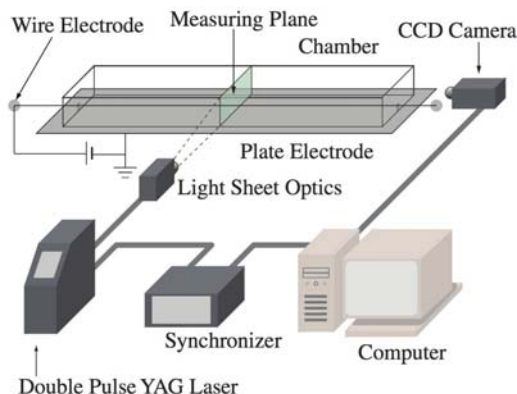


図 9 PIV 計測システムの概略

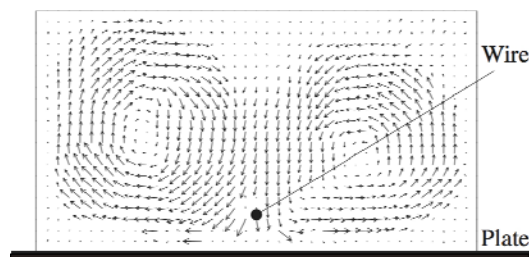


図 10 閉空間に形成されるイオン風の流速分布

線電極に原因不明の振動が発生すると、線電極の疲労・断線などに起因した装置の機能低下を招く恐れが極めて高い。例えば、ポリエステルフィルム製膜装置において線電極に振動が発生すると、包装材料となるフィルムに振動周期と一致した厚みむらが生じるため、製品品質の低下につながる。静電複写機における線電極に振動が発生すると、感光体への帯電にむらが生じ、印字品質の低下につながる。

図 11 に、観察された線電極の自励振動の時間波形（上から印加電圧  $\phi_0$ 、線電極の水平方向変位  $u_w$ 、鉛直方向変位  $v_w$ 、放電電流  $I_{exp}$ ）を示す<sup>7)</sup>。電極間に直流電圧が印加されているにも関わらず、線電極の水平方向成分  $u_w$  に自励的な振動が励振されている。一方、線電極の鉛直方向成分  $v_w$  に振動は励振されていないため、電極間を流れる放電電流  $I_{exp}$  は変化しない。

線電極の振動発生メカニズムは、線電極に作用する静電気力でなく、流体力に起因すると推測されるものの、現状では、理論的な解明には至っていない状況にある<sup>3,5-7)</sup>。

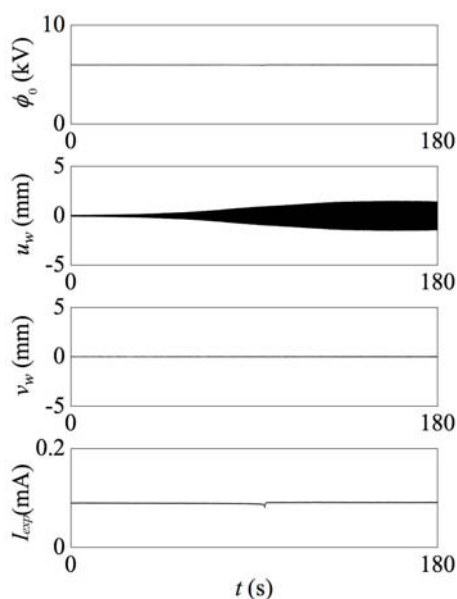


図 11 線電極の自励振動の様子

## 6 おわりに

本報では、環境浄化技術の一つとして、静電気力を応用した機器を、単純な電極系を用いてモデル化し、発生する現象の本質かつ工学的な観点からのアプローチを行った。すなわち、コロナ放電の環境下では静電場だけでなくコロナ放電に起因するイオン流れに伴う流体場を考慮に入れる必要があることを示した。さらに、コロナ放電時に発生する放電線の原因不明な振動問題は、設計者として留意すべき点であることを示唆した。一連の理論解析および実験による検証は、静電気力を応用した機器の設計・開発に向けたガイドラインを示すものである。

## 文献

- 1) Kallio, A., Stock, E. ; Journal of Fluid Mechanics, 240, 133 (1992).
- 2) 高分子学会編, “静電気ハンドブック”, 地人書館, 68 (1982).
- 3) 吉沢正紹, 津田恭介, 菅原誠ほか ; 日本機械学会論文集 (C 編) , 58, 548, 1099 (1992).
- 4) 川本広行 ; 日本機械学会論文集 (C 編) , 67, 657, 1385 (2001).
- 5) 足立宜良, 大久保利一 ; 静電気学会誌, 11, 4, 245 (1987).
- 6) 伊東圭昌・吉沢正紹・都築忠宏・菅原誠 ; 日本機械学会論文集 (C 編) , 64, 627, 4115 (1998).
- 7) Imai, Y., Itoh, Y., Mihira, H., Yoshizawa, M. ; Proceedings of the 2002 ASME International mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE2002-32172 (2002).

# Application of Electrostatic Force to Environment Clean-up Technology

Yoshiaki ITOH

Recently, particulate matter PM2.5 is well-known as one of the environment issues in air pollution. Electro-precipitator, based on electrostatic force, is most effective in the environment clean-up technologies. In this paper, a simple model to represent the simple electro-precipitator is discussed as application of electrostatic force to environment clean-up technology. Moreover, self-excited oscillation of wire electrode is introduced, the outbreak mechanism of which is not clarified yet.

# 熱過渡特性測定システムの構築

電子技術部 電子デバイスチーム 八坂 慎一  
 三橋 雅彦  
 田口 勇  
 電子技術部 篠原 俊朗

JEDEC（米国合同電子デバイス委員会）の規格による熱過渡測定法（JESD51-14）を検証するため、規格に準拠した過渡熱特性測定システムを、汎用の電子計測器を組み合わせることによって構築した。測定システムの検証は同一のサンプルを市販装置である T3Ster による測定結果と本測定システムによる測定結果とを比較することによって行った。その結果、構造関数の曲線は高い一致を示し、本測定システムによる測定法は再現性があることが確認できた。

キーワード：熱抵抗、熱過渡特性、パワーデバイス、放熱技術

## 1 はじめに

近年、パワーデバイス、高機能 CPU、高輝度 LED など発熱量の大きなデバイスが増加しており、これらのデバイスの性能を十分発揮するためには放熱技術が重要となっている。放熱の性能指標としては、定常状態での熱抵抗あるいは熱パラメータ測定が一般的であるが<sup>1)</sup>、最近ではデバイスの温度を過渡的に測定・解析することによって、パッケージ内部やヒートシンクなど実装構造ごとの熱特性を分離することができる、熱過渡解析という手法が採用され始めている<sup>2)</sup>。しかしながら、この測定手法は JEDEC で規格化されているにもかかわらず、現在この計測を行うことができる装置は、メンター・グラフィックス社の T3Ster<sup>3)</sup>しか存在しないため、再現性の観点から測定手法の検証を行うことが難しい。そこで本研究では JEDEC 規格の熱過渡測定法（JESD51-14）に準拠した過渡熱特性測定システムを、汎用の電子計測器によって構築し、測定手法の検証を行った。また、解析事例として熱抵抗の異なるパワーデバイスについての測定・解析の結果についても報告する。

## 2 測定方法

熱過渡特性の測定及び解析の手順は次のとおりである。

① デバイスの温度を測定するため、あらかじめデバイスの温度パラメータ（ダイオードの順方向電圧の温度依存性など）を取得しておく

② デバイスに大電流を流して素子を加熱し、温度が安

定するまで一定時間保持する。

③ 温度測定用の低電流に切り替えて素子を冷却する。

④ 冷却時のデバイスの温度を前記温度パラメータを用いて時系列で測定する。

⑤ ④で測定した冷却温度プロファイルから構造関数に変換する。

構造関数はデバイスや実装構造の伝熱経路を一次元の熱回路で表現し、伝熱経路途中の熱抵抗と熱容量をあらわしたものである。例として図 1 のようなパワーモジュールの放熱経路の解析の場合を考える。この系の熱伝導を電気伝導と熱伝導のアナロジーを用いて、温度は電圧に、熱流は電流に、熱抵抗は電気抵抗に、熱容量は静電容量に置き換えて、図 2 のように伝熱経路を電気回路のような一次元の熱回路で表すことができる。電気回路の過渡応答解析と同様の手法で、熱的な過渡応答解析を行うことにより、この熱回路の個々の熱抵抗および熱容量の値を求めるのが熱過渡解析である。この系の放熱特性は求められた熱抵抗と熱容量の値から、累積熱抵抗  $R_{\Sigma n}$  と累積熱容量  $C_{\Sigma n}$  で構成される構造関数によって表すことができる。熱回路の  $i$  番目の RC 回路の熱抵抗を  $R_i$ 、熱容量を  $C_i$  とすると、累積熱抵抗は

$$R_{\Sigma n} = \sum_{i=1}^n R_i \quad (1)$$

累積熱容量は

$$C_{\Sigma n} = \sum_{i=1}^n C_i \quad (2)$$

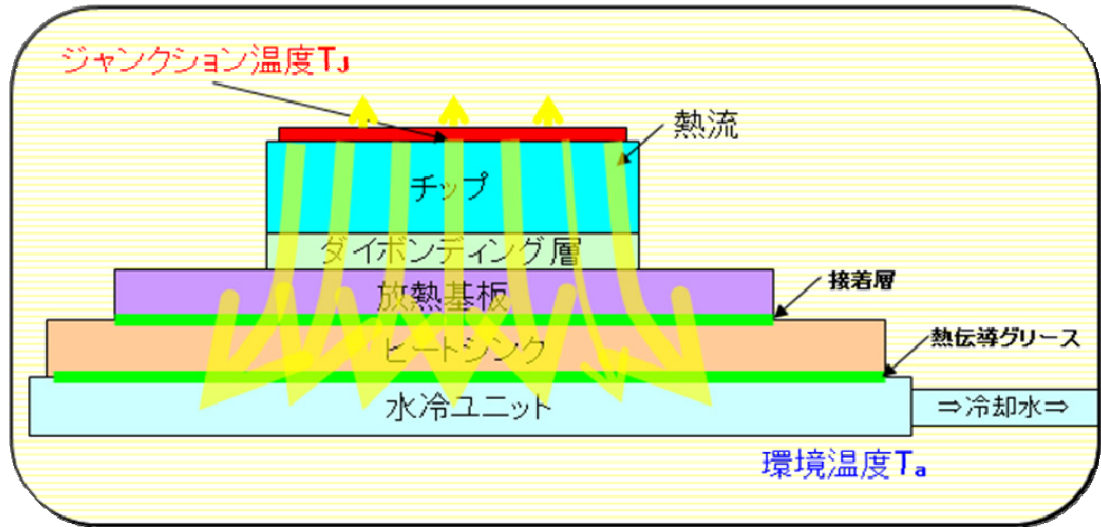


図1 パワーモジュールの放熱経路

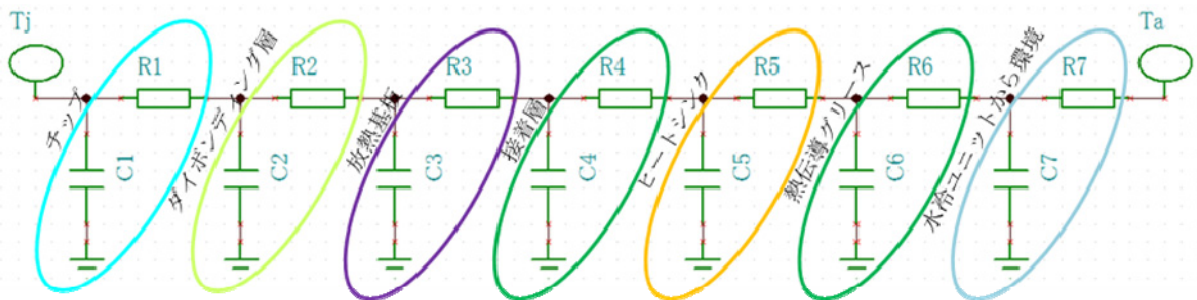


図2 パワーモジュールの放熱経路の熱回路による表現

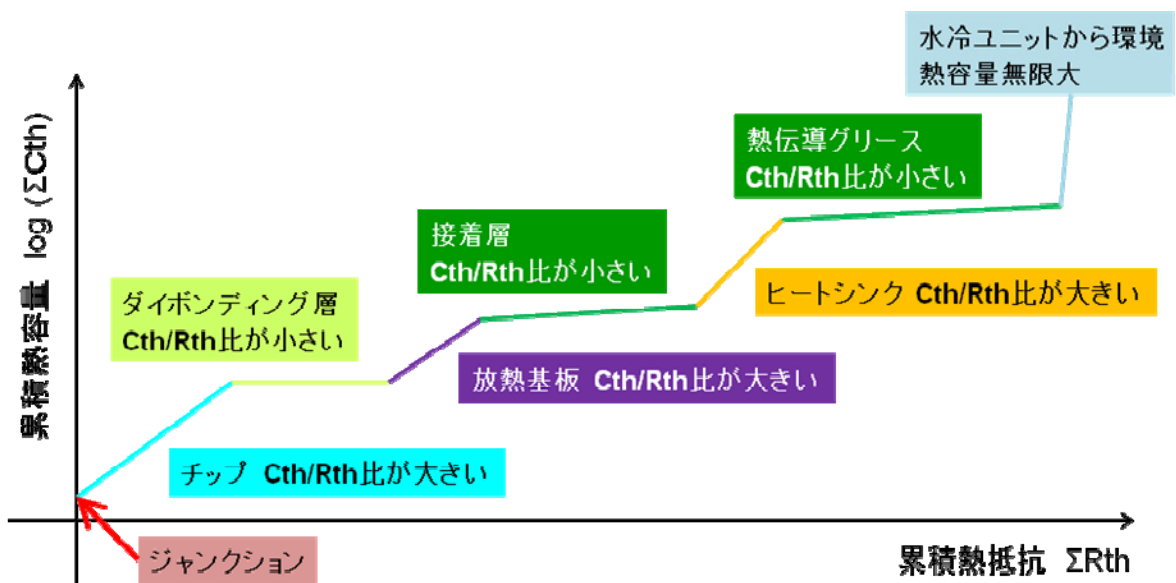


図3 パワーモジュールの放熱経路の構造関数による表現

と表され、これを累積熱抵抗を横軸に、累積熱容量を縦軸にプロットすることにより図 3 のように構造関数が得られる。この曲線において放熱経路の個々の材料の熱物性によって曲線の傾きが変化している。すなわち曲線の傾きの大きい部分は材料の熱抵抗と熱容量の比  $C_i/R_i$  が大きい構造部に対応しており、小さい部分はこの比が小さい構造部に対応している。また、曲線の左端が発熱源に、右端が大气（環境温度）に対応している。この一連の解析手法については JEDEC の規格（JESD51-14）において詳細に解説されている。

デバイス近傍の熱特性は熱抵抗、熱容量とも小さく熱時定数も小さいため、これを計測するためには、③の低電流への切り替えを高速におこなう必要がある。

### 3 測定システムの概要

熱過渡特性の測定を行うための測定システムの概要を図 4 に示す。加熱用の大電流源として菊水電子工業製 PAG10-500（定格 10 V, 500 A）を、温度計測用の電流源として横河電機製プログラマブル直流電圧/電流源 7651 を使用し、大容量の IGBT によって大電流を高速に ON/OFF する機構とした。温度計測はアジレント・テクノロジー製 USB データ収集デバイス U2356A を用いて、デバイスの順方向電圧などを計測して行った。電圧測定はサンプリング周波数は 400 kHz とした。図では供試デバイスとしてダイオードの例を示しているが、ゲート駆動電源を用意することにより IGBT や MOSFET の測定も可能である。計測した温度プロファイルから構造関数への変換は、JEDEC 規格（JESD51-14）の Annex A,B,C による方法を用いて Microsoft Excel による数値計算と、任意精度浮動小数点演算による多項式の計算についてはオープンソース数式処理システム Risa/Asir によって行った<sup>4)</sup>。

## 4 構築測定システムの検証実験

### 4. 1 実験方法

測定システムの検証を行うため水冷ヒートシンク一体型の IGBT モジュールを使用して、本測定システムと T3Ster による熱過渡特性の測定を行い測定結果を比較した。測定条件は、IGBT のゲート-エミッタ間に 15 V の電圧を印加して IGBT を常時オン状態とし、コレクター-エミッタ間に 20 A の電流を流して加熱し、温度計測はコレクター-エミッタ間に 20 mA の定電流を流して電圧を計測することにより行った。加熱時間と冷却時間はともに 100 sec とした。冷却はモジュールの水冷ヒートシンクに冷却水を循環させることによって行った。さらにこの IGBT モジュールを用いて実装構造の熱抵抗が異なるサンプルについて、測定事例として 2 つの IGBT モジュール

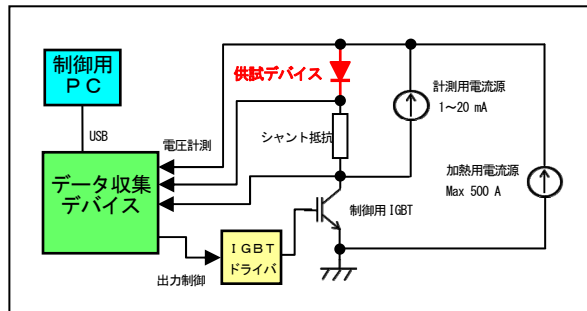


図 4 熱過渡特性測定システムの概要

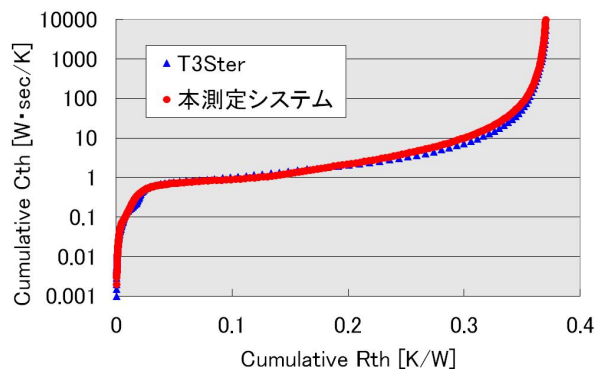


図 5 IGBT モジュールを用いた測定システム間の比較

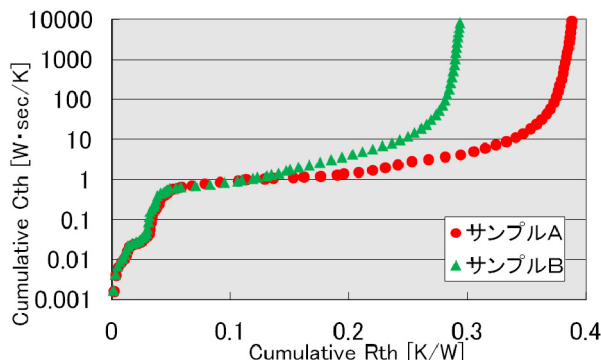


図 6 異なる IGBT モジュールを用いた測定結果

の熱過渡特性の測定を加熱電流 150 A の測定条件で解析を行った。またこの 2 つのサンプルについて X線 CT による観察を行い、観察結果と熱過渡特性の解析結果との比較を行った。

### 4. 2 実験結果

本測定システムと T3Ster を用いて IGBT モジュールの熱過渡特性測定を行った結果を図 5 に示す。グラフは X 軸が伝熱経路の熱抵抗（累積熱抵抗）を、Y 軸が熱容量（累積熱容量）を示している。グラフの左端が発熱源（IGBT チップ）を示しており、右側に行くほど発熱源から遠くなって、大气（環境温度）で発散している。途中の



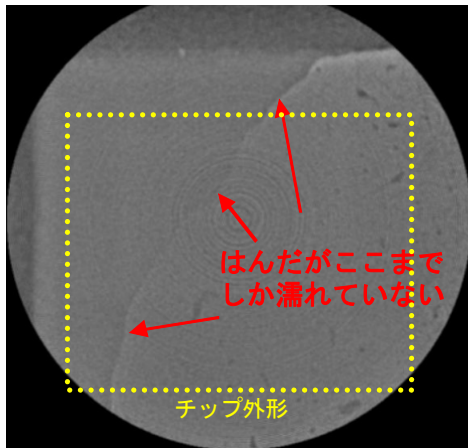


図7 サンプルAの接合部 (X線CT像)

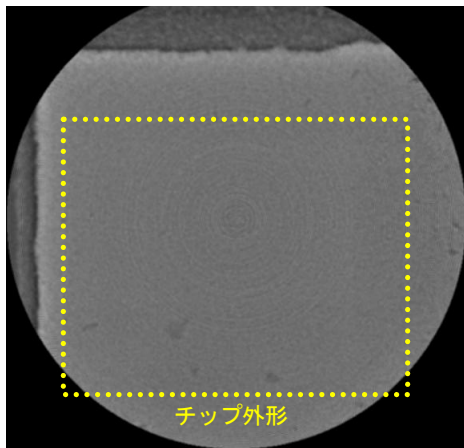


図8 サンプルBの接合部 (X線CT像)

曲線が実装構造の伝熱経路の熱特性をあらわしており、傾きが大きい部分が熱抵抗の低い構造を、傾きが小さい部分が熱抵抗の高い構造を示している。これをみると構造関数の曲線はほとんど一致しており、本測定システムによる測定の再現性は十分である。曲線の右側でやや差がみられるが、これは水冷ヒートシンクと冷却水との熱抵抗に相当する部分と推測され、本測定システムと T3Ster による測定において異なる冷却水循環システムを使用しているために差が生じたと考えている。

#### 4. 3 解析事例

本測定系を用いて IGBT モジュールの熱過渡特性測定を行った結果を図 6 に示す。図では同じ構造の IGBT モジュールの結果を示しているが、A のサンプルの方が熱抵抗が高くなっている。構造関数を見ると、A、B のサンプルとも熱経路の途中までは同一の曲線となっているが、ある部分から曲線が分離して熱抵抗の差となっている。構造材料の物性値から推測するとこの部分はセラミック基板とアルミヒートシンクの接合界面となるため、この接合部に何らかの不良があり熱抵抗の差となって現れたと考えられる。

X線CTによってA、Bのサンプルの基板-ヒートシンク接合部を観察した結果を図 7 および図 8 に示す。これを見るとAのサンプルにおいてチップ直下の接合部にはんだ濡れ不良があることが判明し、この濡れ不良部が伝熱を妨げるため熱抵抗が高くなっているものと考えられる。図 6 で曲線が分離している部分はセラミック基板とアルミヒートシンクの接合界面となるため、熱過渡特性の解析結果が妥当であることが分かった。

## 5 まとめ

JEDEC 規格による熱過渡測定法 (JESD51-14) を検証するため、規格に準拠した過渡熱特性測定システムを、汎用の電子計測器を組み合わせることによって構築した。測定システムの検証は同一のサンプルを用いて T3Ster による測定結果と本測定システムによる測定結果とを比較することによって行った。その結果、構造関数の曲線は良い一致を示し、本測定システムによる測定法は複数の測定システム間で再現性があることが確認できた。また、熱抵抗の異なる IGBT モジュールについて熱過渡解析を行い、X線CTによる解析結果と比較したところ、構造関数の解析結果から推定される不良個所に熱抵抗上昇の原因があるという結果が得られ、熱過渡特性の解析結果を裏付けることが確認された。

## 文献

- 1) 電子情報技術産業協会 ; “半導体製品におけるパッケージ熱特性ガイドライン”, JEITA, EDR-7336 (2010).
- 2) JEDEC Solid State Technology Association ; “Transient Dual Interface Test Method for the Measurement of the Thermal Resistance Junction to Case of Semiconductor Devices with Heat Flow Trough a Single Path”, JEDEC, JESD51-14 (2010).
- 3) Yafei Luo; Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, 5(1), 63-68 (2012).
- 4) Masayuki Noro, Takeshi Shimoyama, Taku Takeshima and Risa/Asir committers ; “Risa/Asir (Kobe Distribution) Download Page”, Department of Mathematics, Graduate School of Science, Kobe University, <http://www.math.kobe-u.ac.jp/Asir/asir.html>, (accessed 2014-05-16).

## Development of a Measurement System for Transient Thermal Characterization

Shinichi YASAKA, Masahiko MITSUHASHI, Isamu TAGUCHI and Toshiro SHINOHARA

We developed a measurement system for transient thermal analysis in conformity with the JEDEC standard (JESD51-14) to inspect this method for measurement by using general-purpose electronic measuring instruments. The measurement system was inspected by comparing the result of this measurement system with the result of T3Ster for the same sample. As a result, the curve of the structure function showed high agreement, and it was revealed that the measurement of this method was reproducible.

# ダイラタンシー性高分子水溶液の粘度上昇特性に関する研究

化学技術部 材料化学チーム 武田 理香  
 津留崎 恭一  
 ハイモ株式会社 上原 美南  
 本多 剛

ホモポリカチオン (PC) とランダム共重合ポリアニオン (PA) との混合水溶液 (ポリイオンコンプレックス水溶液; PIC 水溶液) は、ポリイオン濃度が僅か 0.1% と非常に希薄であるにもかかわらず、せん断を加えると急激に粘度上昇するダイラタンシー性を示す。これまでの研究で、ダイラタンシーを起こすメカニズムには、PC と PA の電荷密度の違いに起因する弱い静電相互作用が大きな役割を担っていることが考えられる。今回の研究では、高いダイラタンシー特性を示す PIC の分子組成を検討するため、PC と PA の分子量や PA のアニオン率  $\delta$  を変えた複数の PIC 試料を作製し、動的粘弾性測定により測定開始から複素粘度が最大となる値  $\eta^*_{max}$  を評価した。この結果、PA の分子量が大きい程、 $\eta^*_{max}$  が高くなることが分かった。一方、 $\eta^*_{max}$  に対する PC の分子量依存はあまりないが、粘度上昇の時間変化パターンには影響を与えた。また、 $\delta$  を 1.5%、3.0%、6.0% と変えた範囲では、1.5% が  $\eta^*_{max}$  が高くなる傾向がみられた。

キーワード：ダイラタンシー、ポリイオンコンプレックス、粘度上昇、カチオンポリマー、アニオンポリマー

## 1 はじめに

近年、カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの電荷の静電相互作用によって形成するポリイオンコンプレックス (PIC) が精力的に研究されている。特に、ドラッグデリバリーシステム<sup>1)</sup>など医療分野への応用が期待されている。また、PIC ゲルは、熱や pH などの刺激にตอบสนองして可逆的に膨潤・収縮を起こす機能材料となることが知られている<sup>2)</sup>。

これまで知られていなかった PIC の機能の一つとして、ダイラタンシーが挙げられる。ハイモ (株) の本多らは、振動させることによりゲル様となり、せん断を止めてしばらくすると再び元の低粘度状態へと戻るダイラタンシー現象を示す希薄 PIC 水溶液系が存在することを見つけた<sup>3, 4)</sup>。この系は、全てカチオンモノマーから成るホモポリカチオン (PC) と数%のアニオンモノマーと残りがノニオンモノマーから成るランダム共重合ポリアニオン (PA) で構成され、PC と PA 間の静電相互作用が従来の PIC 系に比べて非常に弱いことが大きな特徴である。

これまでの我々の研究から、静置下で弱く会合した少数の PC と PA 対は、せん断を加えることで会合が壊れ、PC と PA が組替わって何らかのネットワーク構造を形成してダイラタンシー性が発現すると予想している (図 1 参照)<sup>5, 6)</sup>。しかしながら、PC と PA の一次構造がダイラタンシー性にどのような影響を与えるのかは明らかにな

っていない。

そこで本研究では、PC と PA の分子量および PA のアニオン率  $\delta$  を変えた複数の PIC 試料を作製し、動的粘弾性測定を用いてこれらのダイラタンシー性能を評価する。本 PIC では、ポリイオン構成を変化させることによってダイラタンシー性能をコントロールできる可能性がある。ポリイオンの分子構成とダイラタンシーとの関係を明らかにすることは、ダイラタンシーの発現メカニズムの解明に結びつくと共に、応用面からも重要である。

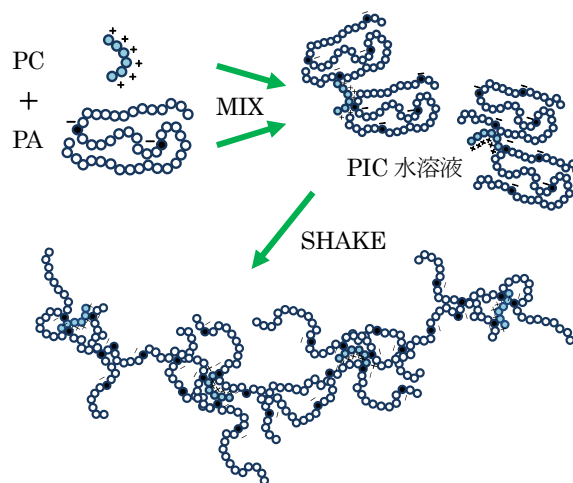


図 1 ダイラタンシー発現予想図。

## 2 実験方法

### 2.1 試料調製

本研究では、PC として 3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを選択した。前回の報告<sup>5,6</sup>で用いた PC は、2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドを重合したホモポリマーであったが、エステル結合が含まれるため、加水分解を起こす可能性があった。そこで、今回はエステル結合が含まれない PC を新たに合成した。

PA は、アニオンモノマーであるアクリル酸とノニオンモノマーであるアクリルアミドから成るランダムコポリマーである。PA は、 $\delta$  を 1.5%, 3.0%, 6.0% と変えて合成した。また、PC と PA は、分子量を小 (s), 中 (m), 大 (l) と 3 種類変えて合成した。表 1 に今回使用した PC と PA の平均分子量 ( $M_{PC}$  および  $M_{PA}$ ) 及び PA の  $\delta$  を示す。

PIC 試料は、PC 3 種と PA 9 種をそれぞれ組み合わせ (27 通り)、PC : PA = 1 : 4 の重量比で混合し、濃度が 0.1% の水溶液となるように調製した。

表 1 PC と PA の構成表。

PC					
sample	Cation %	MW ( $\times 10^4$ )	Segment	Cation	Rg (nm)
PCs	100	56	2709	2709	63
PCm	100	100	4838	4838	82
PCl	100	464	22447	22447	178
PA					
sample	Anion %	MW ( $\times 10^4$ )	Segment	Anion	Rg (nm)
PA1.5s	1.5	177	24924	374	108
PA1.5m	1.5	269	37879	568	124
PA1.5l	1.5	534	75195	1128	195
PA3.0s	3.0	91	12811	384	70
PA3.0m	3.0	189	26608	798	114
PA3.0l	3.0	406	57159	1715	174
PA6.0s	6.0	140	19702	1182	97
PA6.0m	6.0	233	32789	1967	129
PA6.0l	6.0	470	66141	3968	191

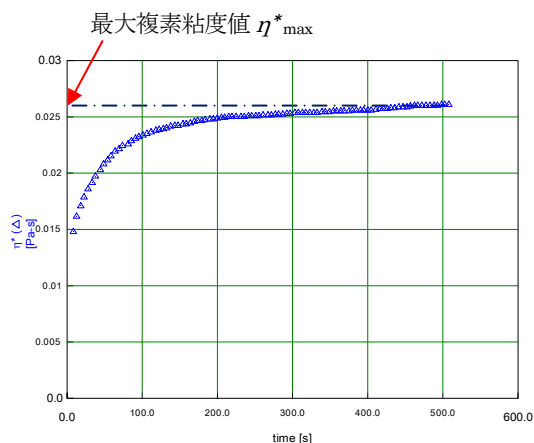


図 2 PCs と PA1.5l の組み合わせた PIC 試料の複素粘度  $\eta^*$  の時間変化。せん断印加により急激に粘度上昇する。

### 2.2 測定方法

動的粘弾性測定装置 (ティー・エイ・インストルメント社製 ARES) を使用して、複素粘度  $\eta^*$  の時間変化を測定する。試料は、直径 50 mm  $\phi$  のコンプレートと平行板治具の間に 0.1 mm の間隔で設置した。測定条件は、振動数  $\omega$  を 10 Hz, ひずみ量  $\gamma=1100\%$  (測定点によっては 1000%) とした。測定温度は、常温とした。

PCs と PA1.5l を組み合わせた PIC 試料の測定例を図 2 に示す。測定開始から  $\eta^*$  が上昇していることから、ダイラタンシー性があることが分かる。本研究では、ダイラタンシー性能を評価する指標として、500 秒まで測定した間の  $\eta^*$  の最大値  $\eta^*_{max}$  (図 2 参照) を用いることにした。

## 3 結果と考察

### 3.1 PC と PA の分子量依存

3 種類の PC と  $\delta=1.5\%$  の 3 種類の PA を組み合わせた計 9 種類の PIC の  $\eta^*_{max}$  を、横軸を  $M_{PC}$  にした場合 (図 3) と横軸を  $M_{PA}$  とした場合 (図 4) の 2 通りで整理する。図 3 より、 $M_{PC}$  が小さい PCs では  $\eta^*_{max}$  が低くなるが、PCm および PCl ではほぼ同等になることが分かる。一方、 $\eta^*_{max}$  の  $M_{PA}$  依存性は、全ての PC との組み合わせで  $M_{PA}$  が大きくなる程  $\eta^*_{max}$  が高くなった。

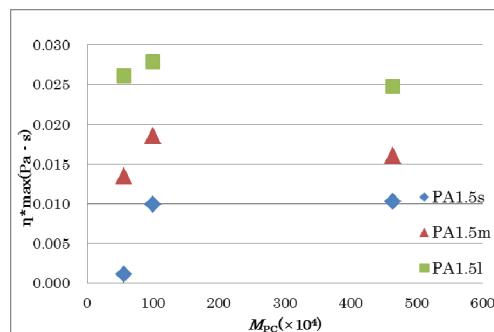


図 3  $M_{PC}$  と  $\eta^*_{max}$  の関係。  $M_{PA}$  毎に PA1.5s (◆), PA1.5m (▲), PA1.5l (■) で示している。PC では顕著な  $\eta^*_{max}$  の分子量依存性は見られない。

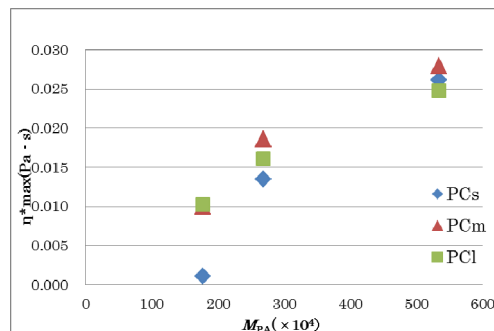


図 4  $M_{PA}$  ( $\delta=1.5\%$ ) と  $\eta^*_{max}$  の関係。PC の種類毎に PCs (◆) PCm (▲), PCl (■) で示している。  $\eta^*_{max}$  は  $M_{PA}$  が増えると高くなることが分かる。

図 3 と図 4 の結果を基にして、 $\eta^*_{max}$  と PIC の分子組成 ( $M_{PC}$ ,  $M_{PA}$ ) の関係について考察する。

まず、 $M_{PC}$  と  $\eta^*_{max}$  の関係について考察する。図 3 に示した通り、 $\eta^*_{max}$  は  $M_{PC}$  によってあまり大きくは変わらない。しかしながら、 $\eta^*$  の粘度上昇パターンには大きな影響を与える。図 5 に、 $M_{PC}$  を変えた時の  $\eta^*$  の時間変化の違いを示す。 $M_{PC}$  が低くなると、 $\eta^*$  が素早く上昇するようになり、また時間的な揺らぎも小さくなる事が分かる。この理由として、次のように考えることができる。PC と PA の重量比が同じならば、鎖長を短くすると系に含まれる PC の本数は増える。仮に PC がネットワークの架橋剤の役割を果たすならば、PC が多い程、PC と PA が会合する確率が上がり、素早くかつ安定してネットワークを形成出来るためと考えられる。

次に  $M_{PA}$  と  $\eta^*_{max}$  の関係について考察する。 $M_{PA}$  が大きくなると  $\eta^*_{max}$  が高くなる (図 4)。一つ目の理由として、PA の鎖長が長くなることで、分子同士の絡み合いが生じやすくなる事が考えられる。但し、せん断によって引き伸ばされた PA は、鎖長に関係なく PC を橋渡しとして連結する可能性があるため (図 1 下参照)、絡み合いに直接関係する指標が  $M_{PA}$  であるかは明らかではない。もう一つの理由として、PA の鎖長が長くなることで、ネットワークの応力に寄与する有効架橋点数が増えることが考えられる。図 6 に PA の鎖長が短いとき (左) と長いとき (右) のネットワーク構造の違いを示す。ここで、左図と右図では PA が PC に結合している点の数は変わらないことに注意する。これは、系全体のカチオン基数とアニオン基数が PC と PA の重量比のみで決まるためである。カチオン基数とアニオン基数が同じならば、これらが接触して架橋点を形成する確率もあまり変わらないことが想像できる。この時、PA の鎖長が長い方が明らかにネットワークは繋がり易くなり、力学的に有効な鎖の数が増えると考えられる。

### 3. 2 PA のアニオン率 $\delta$ 依存

ダイラタンシー性の  $\delta$  依存性を調べるために、 $\eta^*_{max}$  を  $M_{PA}$  の分子量で除してさらに  $10^6$  を乗算した値を  $\delta$  に対して示す (図 7)。  $\eta^*_{max}$  を  $M_{PA}$  で割る理由は、3. 1 で示した  $\eta^*_{max}$  の  $M_{PA}$  依存性を考慮するためである。  $\eta^*_{max}$  が  $M_{PA}$  に比例すると仮定するならば、図 7 の縦軸は分子量 100 万をもつ PA の  $\eta^*_{max}$  値に相当する。図 7 の結果をみると、 $\delta$  を小さくした方が  $\eta^*_{max}$  が高くなる傾向がみられる。特に、PCm-PA (赤色◆) に注目すると、 $\delta$  が 1.5% の時には  $\eta^*_{max}$  が高い、すなわちダイラタンシー性が発現するのに対して、それ以上の  $\delta$  ではダイラタンシー性が失われていることが分かる。一見、 $\delta$  を小さくすると PC

と PA の電気的な相互作用力が弱くなり  $\eta^*_{max}$  は低くなる様に思えるが、逆の結果となったことは興味深い。

この理由として次の様に考えられる。 $\delta$  が高くなると、静置下での PIC 溶液の白濁度合いが強くなることを目視で確認しており、このことより PC と PA の会合の大きさが増大していることが分かる。PC と PA の会合が一定の大きさ以上になると、せん断力でこれを壊してネットワークを構築することが難しくなるため、 $\eta^*_{max}$  が低下すると考えられる。

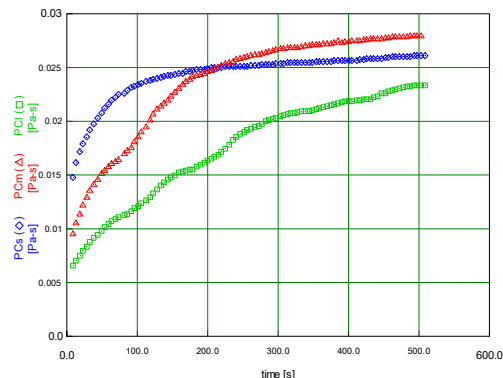


図 5 PC と PA1.5% の組合せにおける複素粘度の時間変化。  $M_{PC}$  が低い順に PCs (◇), PCm (△), PCl (□) で示している。  $M_{PC}$  が大きくなる程、粘度上昇は緩やかになり、PCl は測定時間内では最大粘度に達していない。

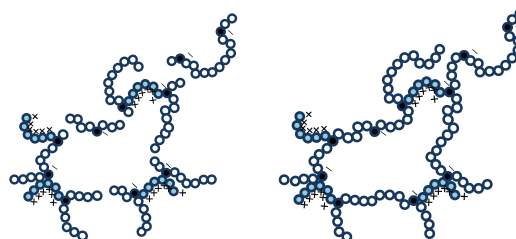


図 6 PC と PA の重量比は等しいが PA の分子量が異なる二つのネットワークの概念図。右図は分子鎖が長いためにネットワークが繋がり易くなり、力学的に有効な鎖が増える。

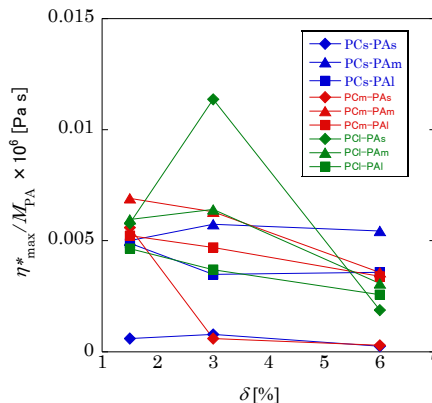


図 7 PA 分子量を  $100 \times 10^4$  に換算した場合の  $\delta$  の変化と  $\eta^*_{max}$  の関係。PCs は青、PCm は赤、PCl は緑で示す。また、PAs は□、PAm は△、PAI は□で示す。

## 5 まとめ

本研究では、PC と PA の分子量や PA のアニオン率： $\delta$  を変えることによるダイラタンシー特性への影響を動的粘弾性測定により調べた。

分子量依存性をまとめると、(1)  $M_{PA}$  が高くなると PA の本数は減るが鎖長は伸びるため、絡み合いもしくは力学的に有効な鎖の数が増えて応力が増す、(2)  $\eta^*_{max}$  は  $M_{PC}$  にあまり依存しなかったが、 $M_{PC}$  を低くすることで PC の本数つまり架橋剤の量が増えてネットワークが安定化する、ことが分かった。

PA の  $\delta$  依存性は、今回測定した範囲では 1.5% のときにダイラタンシー性が最適になることが分かった。これは、 $\delta$  が強くなることで PC と PA の会合力が大きくなり、外力によって組み換えが起こりにくくなるためと推測した。

今後さらに研究を進めることにより、安定したダイラタンシー性を確保出来る PC と PA の組合せについて検討していく。

## 文献

- 1) 最先端研究開発支援(FIRST)プログラム「ナノバイオテクノロジーが先導する診断・治療イノベーション」2010-2014 中心研究者 片岡一則.
- 2) 網代 広治；科学研究費補助金 若手研究 (B)「交互浸漬法を用いたポリイオンコンプレックス相形成によるインテリジェントゲルの創製」2009-.
- 3) (株) ハイモ；水溶性イオン性高分子混合物からなるダイラタンシー性組成物，特開 2010-95636
- 4) (株) ハイモ；ダイラタンシー性を誘起する水溶性ブロック状共重合体及びダイラタンシー性組成物，特開 2010-18660
- 5) 武田，津留崎，本多，若月；神奈川県産業技術センター研究報告，No.17, 22(2011) .
- 6) 武田，津留崎，本多，若月；神奈川県産業技術センター研究報告，No.18, 14(2012) .

## Study on Dilatant Properties of Aqueous Polymer Solutions

Rika TAKEDA, Kyoichi TSURUSAKI, Minami UEHARA and Go HONDA

We examine dilatant properties of dilute polyion complex (PIC) solutions consisting of the homopolycations (PCs) and random-polyanions (PAs) in which a little amount of anionic units (several percent by weight) and a large amount of nonionic units are randomly connected. For the dilatant property, the PIC solutions become soft-gels by vibration or constant shear stress. To investigate such the phenomenon quantitatively, we prepare several PIC solutions by changing polyion contents: the mean molecular weights of PAs ( $M_{PA}$ ) and PCs ( $M_{PC}$ ), and anion fractions of PAs ( $\delta$ ). The efficiency of the dilatancy is characterized by an index  $\eta^*_{max}$  which is defined by the maximum value of the complex viscosity when the viscoelastic measurement is performed during 500 seconds at a constant frequency and a strain. The value of  $\eta^*_{max}$  increases with increasing  $M_{PA}$  whereas  $\eta^*_{max}$  does not strongly affected with  $M_{PC}$ . Concerning  $\delta$ -dependence of PIC, the PIC solutions of PAs with  $\delta=1.5\%$  is preferable.

# ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛を用いた選択的溶媒抽出-逆抽出と ICP 発光分析による微量鉛、カドミウムの定量分析

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

微量の鉛、カドミウムを ICP 発光分析法により精度よく分析するため、ジアルキル基等 4 種のジチオカルバミン酸亜鉛と各種溶媒の組み合わせによる溶媒抽出-逆抽出法を検討した。クエン酸水素二アンモニウムを添加し、アンモニア水等で中和した試験溶液からのジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛・キシレンやジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛・キシレンを用いた溶媒抽出と 6 mol/l 塩酸による水層への逆抽出により、鉛、カドミウムの選択的な抽出分離濃縮法を確立した。本法による鉛 2.5 µg~50 µg, カドミウム 1.0 µg~20 µg 添加での溶媒抽出-逆抽出分離法と続く ICP 発光分光分析による抽出・回収率は 99%以上で、その検量線の相関係数 (R<sup>2</sup>) は 0.9998 以上であった。

キーワード：鉛、カドミウム、ジチオカルバミン酸亜鉛、溶媒抽出、逆抽出、定量分析、ICP 発光分光分析

## 1 はじめに

土壌や底質などの環境試料、鉱物系材料、地金などの金属材料等に含まれる微量の鉛(Pb)、カドミウム(Cd)を定量するには、試料を溶液化したのち、ICP 質量分析法やファーンズ原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法 (以下 ICP-OES とする) が用いられる。鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)やアルカリ、アルカリ土類金属を主成分あるいは多量に含有する実試料では、これらのマトリックス成分元素は、ICP-OES の測定において、化学・イオン干渉、分光干渉、物理干渉や装置メモリー汚染を起こすため、試料溶液の装置への直接導入は困難となる。そのため、これらの共存成分からの分析元素の分離、濃縮が必要となる。

この前処理分離方法として、4-メチル-2-ペンタノン (以下 MIBK とする) で Fe を塩化物分子イオンとして抽出除去する方法を始め、目的元素の金属キレートやイオン対などとして溶媒抽出する方法がある。

幾つかの遷移金属の一括あるいは選択的抽出法として、従来からジエチルジチオカルバミン酸塩による金属キレート抽出分離法があり、その直接溶媒導入、酸分解や酸による逆抽出液の分析測定が行われている。また Pb, Cd のほか、銅(Cu)、ビスマス(Bi)、ヒ素(As)等の微量元素について、分析元素の選択的抽出分離<sup>1)~7)</sup>も報告されている。

本研究では、抽出キレート化合物として、ジアルキル基等のジチオカルバミン酸亜鉛を用いる微量金属元素の溶媒抽出特性等を調べ、金属キレートの配位子交換反応によるマトリックス成分からの Pb, Cd の溶媒抽出法と併せて、抽出溶媒からの酸による逆抽出法を検討した。この逆抽出した水層を ICP-OES で定量することにより、Pb, Cd の抽出・回収率が高く、マトリックス成分からの選択的分離に優れた溶媒抽出-逆抽出分離法を確立することを試みた。

## 2 実験

### 2. 1 試薬及び分析装置

使用した主な試薬類は次のとおりである。

硝酸(60%)特級、塩酸(35%)特級、アンモニア水(NH<sub>3</sub>:28%)、クエン酸水素二アンモニウム(RoHS 対応用)；関東化学製、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 (以下 ZDC とする)、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (以下 ZBC とする)、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛 (以下 ZEPDC とする)；東京化成工業製、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (以下 ZBDC とする)；和光純薬工業製 キシレン(RoHS 対応用)、エチルベンゼン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (以下 DIBK とする)；関東化学製 添加金属の Fe は関東化学製の電解鉄、Zn は容量分析用(99.99%)、銅(Cu)は高純度地金(99.999%)を用い、各金属を希硝酸又は希塩酸・硝酸に溶解し 20 mg/ml の溶液を調製した。Pb, Cd, Fe, Cu, Ni, Al, Mn, Cr, As の添加・標準液は関東化学製の原子吸光分析用(1.00 mg/ml)標準液を用いた。使用した ICP-OES 装置の仕様等を表 1 に示す。

表 1 ICP-OES 装置の仕様・測定条件

装置	(株)リガク製 CIROS Mark II
高周波電源	周波数 27.12 MHz, 出力 1.45 kW
分光器・検出器	パッシェンルンゲ型, CCD 検出器
アルゴンガス	プラズマガス 13.0 l/min, 補助ガス 1.1 l/min, キャリアガス 0.9+0.2 l/min
測光・測定方式	軸方向測光, 多元素・多波長同時測定
主測定波長	Pb : 220.353 nm, Cd : 226.502 nm

### 2. 2 抽出キレート化合物と抽出溶媒の比較検討

キレート化合物 (以下キレート剤とする) として、ジエチル基の ZDC、ジ-n-ブチル基の ZBC、それにフェニル基を含むジベンジル基の ZBDC とエチルフェニル基の

ZEPDC のジチオカルバミン酸亜鉛 4 化合物を選定し、0.2%濃度での各種溶媒への溶解性、操作容易性などを調べた。これらのキレート剤は、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、トルエンに易溶解性であるが、取扱いや安全性、今後の応用展開を考慮し、抽出溶媒としてキシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサノン、DIBK を比較対象とした。

### 2. 3 Pb, Cd の溶媒抽出実験

選定した亜鉛キレート剤・抽出溶媒系について、次の基本操作により、Pb, Cd 等の溶媒抽出・回収実験を行った。

希塩酸・硝酸(1+1+20)の混酸約 40~50 ml を 100 ml の分液漏斗に取り、これに希硝酸の標準液で Pb 1.0 mg, Cd 0.5 mg (又は 0.10 mg) を添加し、酸キレートとして 40% クエン酸水素二アンモニウム水溶液 10 ml を加えた後、アンモニア水(1+1)で水素イオン濃度 (以下 pH とする) を調整し、水で約 90 ml の溶液とした。微量の抽出実験では、Pb 50 µg, Cd 20 µg やそれ以下の添加量でも実施した。

各キレート剤・抽出溶媒の抽出率を比較する場合は、後述する Pb, Cd のほとんど全量が抽出される中性 pH 域に調整、あるいは溶媒抽出時の pH の影響を調べる場合は、塩酸(1+3)とアンモニア水(1+1)を用い、pH 1~7 の範囲で調整した。なお、中性 pH 域へはブロムチモルブルー (BTB) 指示薬で淡緑青色 (pH6.8~7.0) への中和操作で調整した。

この pH 調整溶液に 0.1%の各キレート含有溶媒 20 ml を加え、約 8 分間の振とう抽出を行い、6~20 分間の静置、相分離後、水層を排出分離した。キレート剤の濃度は分析元素や他の共存抽出元素の含有量、溶媒への溶解性等を考慮し必要条件で設定<sup>4)</sup>することとした。

次いで、抽出溶媒層からの Pb, Cd の酸による逆抽出条件 3. 3 項の検討結果から、6 mol/l 塩酸 10 ml での 6 分間振とう抽出 2 回により溶媒層から Pb, Cd を水層へ逆抽出し、合せた排出液を 5 ml 程度に加熱濃縮後、水で希釈し 50 ml の試験溶液とした。微量分析の場合、酸による逆抽出では、6 mol/l 塩酸 15 ml, 1 回で逆抽出した水層を 3~4 ml に濃縮し、水で希釈し 25 ml に定容あるいはそれ以下とした。この溶液を ICP-OES により定量分析した。

抽出・回収率は逆抽出水層の Pb, Cd 等を分析し、抽出率や残存率は溶媒抽出時の残液水層等を分析して求めた。

### 2. 4 酸による抽出溶媒層からの Pb, Cd の逆抽出法の検討

前項 2. 3 の実験で Pb, Cd の抽出率が 99.5%以上を示した ZBC と ZBDC のキシレン溶媒系からの酸による逆抽出を検討した。試験溶液に Pb 1.0 mg, Cd 0.10 mg を添加、微量の場合 Pb 50 µg, Cd 20 µg を添加した中性 pH 域での抽出溶媒層 20 ml から、塩酸濃度 0.50~7.0 mol/l

又は硝酸濃度 0.50~6.0 mol/l の範囲で、10 ml 又は 15 ml の 6 分間、1 回による逆抽出水層を濃縮後、水で 50 ml、微量分析では 25 ml とし、Pb, Cd を同様に定量分析した。

### 2. 5 Fe, Cu, Ni, Mn 等の溶媒抽出

共存が予想される Fe, Cu, Ni, Al, Mn, Cr, As について、ZBC や ZBDC の 0.1%のキシレン溶液 20 ml を用い、2. 3 項の Pb, Cd の溶媒抽出と同様な操作で抽出実験を行った。試験溶液には、2~4 元素の組合せで各元素 1.0 mg, Fe, Al 各 5.0 mg 添加例では As 1.0 mg を添加し、全て中性 pH 域で溶媒抽出を行った。抽出残液や逆抽出液を ICP-OES で分析して各元素の残存率、抽出率を調べた。

### 2. 6 微量 Pb, Cd の ICP-OES 定量分析における検量線

Pb 0~50 µg, Cd 0~20 µg を段階的に添加した試験溶液について、本法の基本操作により、0.1%の ZBC・キシレン又は ZBDC・キシレン 20 ml を用いて溶媒抽出し、続く 6 mol/l 塩酸 15 ml の 1 回で逆抽出した水層を濃縮後、25 ml に定容し、ICP-OES で分析して検量線を作成した。

### 2. 7 Fe, Zn 等の共存における Pb, Cd の溶媒抽出分離

Fe, Zn 等を多く含有する試料への適用を検討するため、基本操作での試験溶液に Fe, Zn 各 200 mg を共存させ、Pb 1.0 mg, Cd 0.10 mg を添加、微量では Pb 50 µg, Cd 20 µg を添加した。ついで pH を 1~7 の範囲に調整し、0.2%の ZBC 又は ZBDC のキシレン溶液 20 ml により Pb, Cd の溶媒抽出を行った。続く 6 mol/l 塩酸 10 ml の 2 回で逆抽出した水層を濃縮後、50 ml 又は 25 ml の定容とし ICP-OES で分析した。また、試験溶液に Fe 100 mg と Cu, Ni 各 1.0 mg 又は Mn 5 mg, あるいは Cu 2 mg のみを共存添加して中性 pH 域の抽出条件により、同様に Pb 1.0 mg, Cd 0.10 mg の溶媒抽出・回収実験を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 抽出キレート剤の溶解性と抽出溶媒の選定

選択したジチオカルバミン酸系亜鉛キレート剤のキシレン、エチルベンゼン、DIBK への溶解性や経時安定性を表 2 に示す。ZBC はキシレンに速やかに溶け、他の溶媒にも易溶解し全溶媒で使用できることが分かった。

表 2 抽出キレート剤の各種溶媒への溶解性

キレート剤	キシレン	エチルベンゼン	DIBK
ZDC	○	□	△
ZBC	◎	◎	◎
ZBDC	◎	□	▲
ZEPDC	○	△	□

◎:易溶解, ○:経時全溶解, □:経時全溶解又は易溶解で微量  
△:ほぼ溶解で経時小濁, ▲:部分溶解で不溶残多



次に ZBDC もキシレンに問題なく全溶解し、ZBC や ZBDC のキシレン溶液は溶液調製や抽出時の相分離も良く操作が容易であり、抽出溶媒として好適であった。他の抽出溶媒系は、経時溶解や部分溶解・微濁、再沈殿の発生あるいは抽出時の相分離性を含め、それぞれ課題があった。

3. 2 亜鉛キレート剤による Pb, Cd の溶媒抽出

3. 1 項の検討と併せて、選択した抽出溶媒系による Pb 1.0 mg, Cd 0.5 mg の中性 pH 域での溶媒抽出・回収率を比較検討した。表 3 に示すように、特に ZBC と ZBDC のキシレン及びエチルベンゼン溶液による溶媒抽出では 99%以上の高い回収率が確認された。その他の抽出溶媒系でも Pb, Cd はほぼ抽出されたが、濁りの発生などにより液分離操作等にやや課題があり、一部に回収率が 98%とやや低くなった。

次に、Pb, Cd の溶媒抽出における pH の影響を図 1, 図 2 に示す。ZBC, ZBDC のキシレンやエチルベンゼン溶液による溶媒抽出は総じて同じ傾向の pH の影響、抽出挙動を示した。Pb は pH 1 でもかなり抽出され、pH 2 以上では、抽出残液によると 99.5%以上が抽出された。Cd では pH 2 で抽出率は少し低くなるが、pH 4 以上では、99%以上が抽出され、Pb, Cd とも 98%以上の回収率を示した。

また、ZBC や ZBDC の DIBK 溶液でも中性 pH 域での溶媒抽出と塩酸逆抽出により Pb, Cd とも 99%以上が回収され良好な抽出条件であることが分かった。

なお、シクロヘキサンは水にかなり溶解し、塩酸と相溶性があり水層の減少、回収率の低下のため、不適であった。

以後、抽出溶媒として、主に ZBC と ZBDC のキシレン溶液を選定し検討することにした。

3. 3 酸による抽出溶媒層からの Pb, Cd の逆抽出回収

まず、塩酸による水層への逆抽出条件を設定するため、中性 pH 域で Pb 1.0 mg, Cd 0.10 mg を抽出した溶媒から 0.5~7.0 mol/l 塩酸により逆抽出した。その結果を図 3 に、また、微量 Pb, Cd の ZBDC・キシレン抽出後の塩酸による回収結果を図 4 に示す。Pb は ZBC, ZBDC 両者とも添加量に関わらず、塩酸濃度 1 mol/l 以下ではほとんど抽出されず、5 mol/l 以上の 1 回抽出、あるいは 4 mol/l 以上の 2 回抽出により、Cd は 3 mol/l 以上の 1 回抽出、

表 3 亜鉛キレート剤を用いた Pb, Cd の各種溶媒抽出

キレート剤・溶媒	Pb 回収率(%)	Cd 回収率(%)
ZDC・Xylene	98.6	97.7
ZBC・Xylene	100.1	99.9
ZBDC・Xylene	99.7	99.5
ZEPDC・Xylene	98.0	98.4
ZBC・Ethyl benzene	99.7	99.2
ZBDC・Ethyl benzene	99.9	99.9

あるいは 2 mol/l 以上の 2 回抽出により、99%以上の良好な回収を示した。

次に、硝酸による水層への逆抽出条件を検討した。微量 Pb, Cd の ZBC や ZBDC キシレン抽出溶媒からの

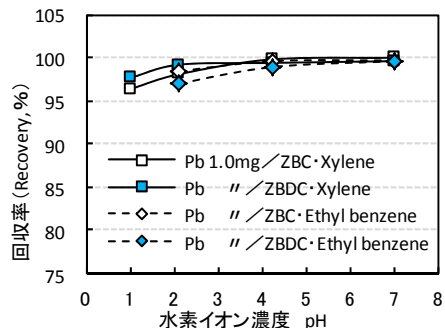


図 1 Pb の溶媒抽出における pH の影響

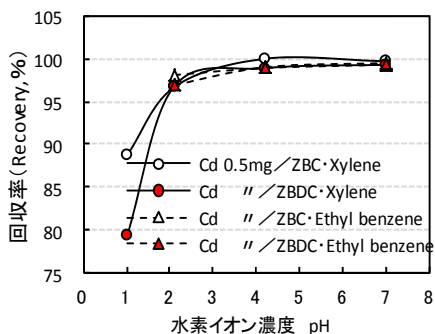


図 2 Cd の溶媒抽出における pH の影響

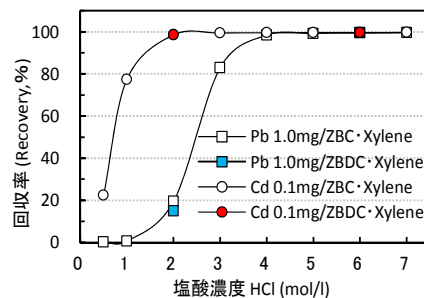


図 3 塩酸による抽出溶媒からの Pb, Cd の逆抽出

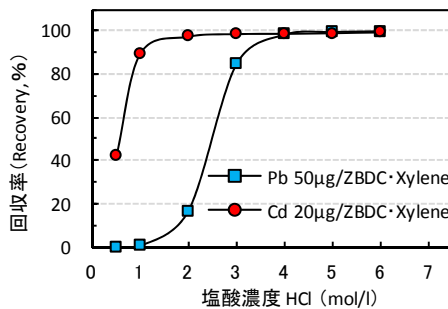


図 4 塩酸による抽出溶媒からの微量 Pb, Cd の逆抽出

硝酸逆抽出による回収結果を図 5 に示す。Pb, Cd とも 0.5 mol/l 硝酸では全く逆抽出されず、ZBC の場合、Pb は 4 mol/l 以上でほぼ抽出されたが、Cd は 2.5 mol/l 以上の 1 回目逆抽出後残溶媒からの 2 回目の逆抽出で殆んど回収されないことから、1 回目の逆抽出でほぼ抽出されると考えられたが、回収率は 92~94%と低値を示した。ZBDC においても低値の回収を示す傾向が見られ、抽出・回収、ICP-OES 分析を含めた課題と考えられた。

これらの検討結果から、抽出溶媒からの Pb, Cd の逆抽出には、6 mol/l 塩酸 10~15 ml の 1 回抽出あるいは必要に応じて 6~10 ml の 2 回目抽出を行うことにより、99%以上の良好な回収ができることを確認した。

### 3. 4 Fe, Cu, Ni, Mn 等の溶媒抽出結果

ZBC や ZBDC のキシレンによる Fe, Cu, Ni, Al, Mn, Cr, As の溶媒抽出後残液中の残存率を表 4 に示す。

これらの抽出溶媒系では、Ni で抽出量、残存率がやや異なったが、総じて各元素は同様な抽出挙動を示した。Cu は 99.9%以上が抽出され、Ni も一部抽出されたが、溶媒層の Cu, Ni は塩酸でほとんど逆抽出されなかった。一方、Fe, Al, Mn, Cr は水層に 99.8%以上残存して溶媒層には抽出されず、As も抽出されなかった。

### 3. 5 本法による微量 Pb, Cd の検量線の作成

ZBC・キシレンと ZBDC・キシレンによる Pb 50 µg, Cd 20µg 以下の微量分析用検量線を図 6, 図 7 に示す。

Pb 2.5 µg, Cd 1.0 µg 添加の場合を含め、Pb, Cd の添加量に対して ICP 発光強度比で示す検量線は、全て高い相関係数  $R^2$ ; 0.9999 以上の直線性であった。Fe, Zn が共存でも相関係数は 0.9998 以上を示し、精度よく分析できることが確認された。

なお、逆抽出した濃縮後定容液の Pb, Cd の ICP-OES 発光強度は、希硝酸標準液での発光強度に比べ 0~4%の上昇が見られた。

表 4 Fe, Cu, Ni, Mn 等の溶媒抽出

添加金属イオン	ZBC・キシレン 抽出残液中の 残存率 (%)	ZBDC・キシレン 抽出残液中の 残存率 (%)
Cu:1 mg	Cu <0.05	Cu <0.05
Fe:1 mg	Fe >99.8	Fe >99.8
Ni:1 mg	Ni >80	Ni >93
Mn,Fe:1 mg	Mn,Fe>99.8	Mn,Fe>99.8
As:1 mg	As >99	As >99
Al,Fe:5 mg	Al,Fe>99.8	Al,Fe>99.8
Ni:1 mg	Ni 85~88*	Ni 96~99*
Cr:1 mg	Cr >99.8	Cr >99.8
Mn,Fe:1 mg	Mn,Fe>99.8	Mn,Fe>99.8

\* : 抽出溶媒の酸分解液の分析による

### 3. 6 Fe, Zn 等の共存における Pb, Cd の溶媒抽出回収

Fe, Zn が多量に共存する Pb, Cd 溶媒抽出での pH の影響を調べた結果、図 8 と図 9 に示すように、微量の Pb 50 µg, Cd 20 µg 添加の ZBDC・キシレン抽出と Pb 1.0 mg, Cd 0.10 mg の ZBC・キシレンの場合とは、添加量にほとんど関係なく類似した抽出挙動がみられた。

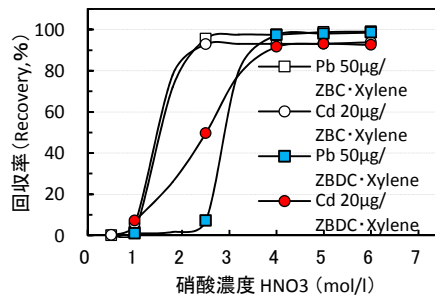


図 5 硝酸による抽出溶媒からの Pb, Cd の逆抽出

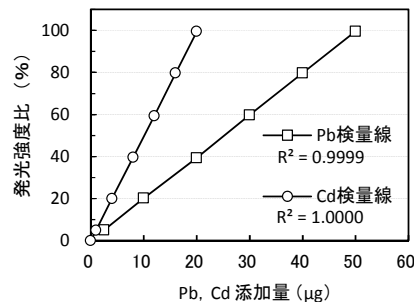


図 6 ZBC・キシレン抽出分離での微量 Pb, Cd の検量線

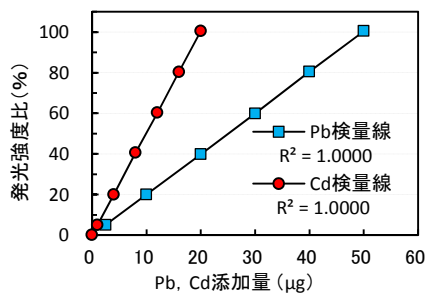


図 7 ZBDC・キシレン抽出分離での微量 Pb, Cd の検量線

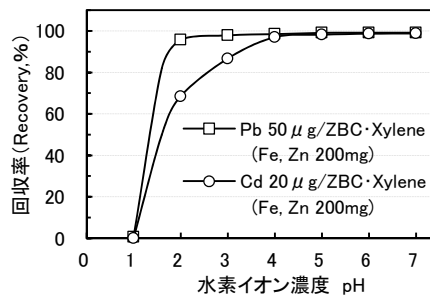


図 8 Fe, Zn 共存での ZBC による微量 Pb, Cd 溶媒抽出

Pb は pH 2 近くでもかなり抽出され、pH 4 以上ではほぼ全量が抽出された。Cd は pH 1 で抽出されず、pH 3 付近までの抽出率はかなり低く、pH 5 以上で 98% 以上の回収率となった。Pb、Cd とも pH 6~7 のほぼ中性 pH 域での溶媒抽出は 99% 以上の高い回収が得られた。

また、Fe 100 mg に加え、溶媒抽出される Cu や Ni を各 1.0 mg 添加共存した場合、ZBDC 系で僅かに低い回収を示したが、ZBC 系では 99.8% の高い回収率を確認した。

一方、Cu 2 mg を添加した溶媒抽出では、Cu は 99.5% 以上で優先的に抽出されたほか、Pb、Cd も残液からは殆んど検出されず、99% 以上の高い抽出率となった。

この場合、Cu はジチオカルバミン酸 Cu キレートとして配位交換して抽出され、20 ml の 0.2% ZBDC (約  $6.6 \times 10^{-5}$  mol) では、その約半分弱を消費する<sup>4)</sup>が、必要過剰量の ZBDC 約  $0.7 \times 10^{-5}$  mol 以上が残るため、Pb、Cd の抽出には支障がなく、99% 以上の回収率が確認された。

実試料で、Cd より優先的に配位子交換が起き Zn キレート消費する Cu、Pb、Bi 等の合計が一定量以上、例えば Cu が 4 mg 以上共存する Pb、Cd の抽出の場合、0.2% ZBDC・キシレン 20 ml の 2 回、あるいはより高いキレート濃度での抽出が必要になることが予想できる。

## 4 おわりに

ジアルキル基等のジチオカルバミン酸亜鉛の金属イオン配位子交換反応を利用した選択的な溶媒抽出法の比較検討を行い、併せて、この方法の Fe、Zn やアルカリ、アルカリ土類金属を多く含有する場合の ICP-OES による Pb、Cd 分析へ適用するため、その抽出分離・濃縮法を検討した。

Zn キレート剤と抽出溶媒を選定し、抽出した溶媒からの酸による逆抽出法及びそれらの適正条件の設定により、ICP-OES 等による Pb、Cd の微量分析を可能とする、共存・妨害イオンと分析元素の抽出分離等、前処理方法を明らかにできた。

汚染土壌など実試料の微量 Pb、Cd 分析への本法の適用では良好な結果が得られており、さらに、金属等他の各種材料の微量分析への適用やより高感度な抽出溶媒の直接導入 ICP-OES 分析への応用展開も期待できると考える。

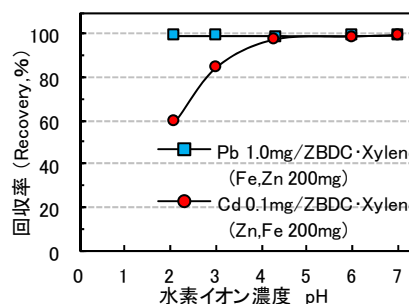


図9 Fe、Zn 共存での ZBDC による Pb、Cd 溶媒抽出

## 文献

- 1) 小野浩ほか; 分析化学, 46 (2), 153-158 (1997)
- 2) 山垣浩司ほか; 分析化学, 37 (11), T181-186 (1988)
- 3) 札川紀子ほか; 分析化学, 35 (8), T62-66 (1986)
- 4) 石丸章; 昭和 56 年神奈川県工業試験所業績資料, 211-212 (1981)
- 5) T. Yamane *et al.*; Anal. Chim. Acta, 52, 137-143 (1972).
- 6) 山根兵; 分析化学, 31 (3), 150-153 (1982)
- 7) 田中克ほか; 分析化学; 29 (8), 568-570 (1980)

# Quantitative Analysis of Trace Amounts of Lead and Cadmium by ICP-OES after Selective Solvent Extraction with Zinc dialkyldithiocarbamate and Back-extraction

Akira ISHIMARU

A selective solvent extraction of metal chelates with zinc dithiocarbamate and back-extraction were investigated, and an accurate quantitative analysis of trace amounts of lead(Pb) and cadmium(Cd) in soil, sediment, and pure metal of iron, zinc, etc. has been developed. A proposed procedure of the method is as follows: An aliquot acidic solution containing Pb, Cd and the other matrix metal ion is taken in a separatory funnel, and di-ammonium hydrogen citrate(4 g) is added. The pH is neutralized (pH 6-7) with ammonia water, and the solution is diluted to 90 ml with water. The Pb, Cd in the solution are selectively extracted with 0.1-0.2% ZBC·xylene(20 ml) or ZBDC·xylene into a solvent phase, in the presence of the matrix ion. After the back-extraction of Pb, Cd with of 6 mol/l hydrochloric acid(10-15 ml), the aqueous phase is concentrated, and then be determined by ICP-OES.

By this method, those extraction and back-extraction recoveries of Pb(2.5 µg-1.0 mg) and Cd(1.0 µg-0.5 mg) were > 99%, and those correlation coefficient( $R^2$ ) of calibration curves were > 0.9998.

# 高脂肪食給餌ラットに対するマグロ血合の効果について

化学技術部 バイオ技術チーム 青 木 信 義  
荒 木 真由美  
廣 川 隆 彦  
瀬戸山 央  
神奈川県衛生研究所 宮 澤 眞 紀  
東京海洋大学 小 林 征 洋  
神奈川県水産技術センター 白 井 一 茂

その多くが食品廃棄物として処分されているマグロ血合の有効活用を促進するため、メタボリック症候群に対するマグロ血合の機能性を検討した。高脂肪食とマグロ血合を投与したラットは、高脂肪食のみを投与したラットに比べて、血中の総コレステロール値および高密度リポタンパク質コレステロール値が低い傾向が見られたが、他の生化学検査項目では有意な差は認められなかった。しかし、DNA マイクロアレイを用いて網羅的に遺伝子発現を検討したところ、血合の投与によって遺伝子の発現が変化しており、特に脂肪酸の異化と多価不飽和脂肪酸の合成が活発になっていることが示唆された。

キーワード：マグロ、血合、DNA マイクロアレイ、脂肪酸代謝、多価不飽和脂肪酸

## 1 はじめに

魚肉の血合は、独特の臭みや食感を持つため消費者に好まれず、切り身として加工される際には取り除かれてしまうことが多い。例えば、本県の三崎港を中心とした地域で加工されるマグロについては、マグロ加工処理の段階で発生する端材の24%を血合が占めている。近年、地域の農水産物を高付加価値化して競合産物に対して差別化することが一つの戦略となっているが、それに伴って、血合のような低利用部位や規格外の農水産物が増加する問題が発生しており、こうした低利用食品素材や加工残滓等を活用して新たな食品を開発することにより、廃棄物にかかるコストの削減や廃棄物による環境負荷を軽減することが出来る。

魚肉の血合には、ドコサヘキサエン酸（DHA）やエイコサペンタエン酸（EPA）などの多価不飽和脂肪酸や鉄分などのミネラルが豊富に含まれ、特に多価不飽和脂肪酸については脂肪代謝改善<sup>1,2)</sup>や冠状動脈性心疾患<sup>3)</sup>に効果があることなどが報告されている。ただし、血合に比較的豊富に含まれているこれらの脂質は酸化が進みやすく、血合は保存性が悪いことも課題である。本研究では、特に多価不飽和脂肪酸の機能性に着目し、マグロの血合を利用し、脂肪代謝改善効果をターゲットにした新規加工食品の開発を試みることにした。製品開発にあたり、有効成分のみを抽出した健康食品ではなく、地産地消を念頭に置いた加工食品の開発を行い、これにより、コスト削減、環境負荷の

軽減のみならず、機能性のある安全な新たな地域特産品を生み出し、地域産業の活性化にも繋げることを本研究の目標とした。研究の手法としては、メタボリックシンドロームに着目したモデル動物における網羅的な遺伝子発現解析の手法を用いて、製品化に対する科学的エビデンスを得ることを試みると共に、食品としての課題である臭みや食感、保存性などを克服した食品の開発に取り組んだ。

本論文では、この取り組みのうち、ニュートリゲノミクス手法による食品素材の有効性と安全性の検証システムを用いて、メバチ血合乾燥物を混ぜた高脂肪飼料をラットに投与して脂質代謝に対する影響を調べた結果について述べる。

## 2 実験

### 2.1 材料

マグロ血合として、メバチマグロの血合を凍結乾燥したものを粉砕して用いた。予備実験を行ったところ、粉砕の際に魚肉の脂質の酸化を防ぐ必要があることが判明したため、凍結乾燥したマグロ血合に酸化防止剤として、ビタミンCとビタミンEを各100 ppm添加し、その後粉砕した。

### 2.2 動物実験

ラットは6週齢の雄Wistar/ST（日本SLC）を用いた。市販の普通飼料CE-2（日本クレア）を陰性対照（普通

飼料), 高脂肪飼料 Quick Fat (日本クレア) を陽性対照とし, さらにビタミン C およびビタミン E を添加した血合凍結乾燥粉末を 5%または 2.5%添加した高脂肪飼料を調製した. 各飼料のタンパク質, ビタミン C 及びビタミン E が等しくなる様にそれぞれの飼料を調製した. また, 各高脂肪食飼料のカロリーは等しくなるように配合した. 普通食群, 高脂肪食群, 2.5%血合高脂肪食群および 5%血合高脂肪食群の 4 群 (n = 8) で 7 週間投与実験を実施した. 実験中, 体重, 摂餌量を定期的に測定した. 6 週後の血漿を採取して生化学検査を実施した. 7 週後に解剖し, 臓器重量を測定し, また肝臓の採材を行った.

### 2. 3 生化学検査

採取した血液を 2000 × g で遠心分離して調製した血漿を生化学検査に用いた. 血漿中の血糖 (GLU) ならびに脂質, すなわち総コレステロール (TC), 高密度リポタンパク質コレステロール (HDLc), トリグリセリド (TG), 及び生化学検査項目 (グルタミン酸オキサロ酢酸トランスアミナーゼ (GOT), グルタミン酸ピルビン酸転移酵素 (GPT), アルカリホスファターゼ (ALP), 乳酸脱水素酵素 (LDH), 血中尿素窒素 (BUN)) を, 富士ドライケム 7000i システム (富士フィルム) を用いて測定した.

### 2. 4 DNA マイクロアレイ実験

動物実験において採取した陽性対照群 (高脂肪食群) および 5%血合高脂肪食群の肝臓から mRNA を抽出し, DNA マイクロアレイに供した. DNA Microarray Scanner (Agilent Technologies) で蛍光強度を測定し, データ解析を行った. Weighted Average Difference 法による二群間比較を行い, Cytoscape-BiNGO で濃縮度解析 (FDR-corrected *p*-value < 0.001) を行った.

## 3 結果と考察

### 3. 1 動物実験

魚肉の血合に関する研究としては, マグロやカツオなどの肉質の特性<sup>4)</sup> やエキス成分<sup>5,6)</sup>, トリメチルアミノオキサイド<sup>7,8)</sup>についての報告があり, また, 活用方法の研究

として近年ではユズを用いたブリの血合の褐変抑制<sup>9)</sup>による高付加価値化やカツオ血合の機能性評価の試み<sup>10)</sup>などが報告されている. 本研究では, カツオ血合で報告されているような脂質関連の機能がマグロ血合にも見いだされることを期待して実験を行った.

脂質代謝に対するマグロ血合の影響を調べるために, ラットに血合の凍結乾燥物を配合した高脂肪飼料を投与する予備実験を行ったところ, 血合中に含まれる不飽和脂肪酸の過酸化物が原因と推察される下痢が発生した. そこで, 餌に配合する血合の酸化防止方法を検討したところ, 保存時の酸素吸収剤や窒素充填だけでは十分な過酸化物を抑制する効果が得られず, 凍結乾燥後の粉碎時にビタミン C およびビタミン E を各 100 ppm 添加することが有効であることがわかった. 以後の実験では, 全ての実験群で同量のビタミン C およびビタミン E を配合した餌を用いた.

48 日間実施したラットを用いた本試験における体重や摂取カロリーの結果を表 1 に示した. 普通食を摂取した陰性対照群と高脂肪食を摂取した陽性対照群の摂取カロリー量はほぼ等しかったが, 体重は陰性対照群に比べ陽性対照群で 10%以上増加し, 有意な差が認められた. 一方, 陽性対照群を含む 3 つの高脂肪食摂取群では, 血合投与量に依存して体重および摂取カロリー量が増加する傾向があり, 血合配合飼料に対する嗜好性が高かったことが推測された.

42 日目に採取した血漿の生化学検査の結果を表 2 に示した. 血漿中の TG は, 陰性対照群に対して全ての高脂肪食投与群が有意に高値を示したが, 高脂肪食群間では有意な差が認められなかった. TC および HDLC が, 5%血合投与群で低い傾向が認められた. GLU は, 有意差はないものの, 血合投与群でわずかに低い傾向を示した. 肝機能検査項目である GOT, GPT については, 全ての群で有意な差は認められなかった. BUN は, 陰性対照群に比べ 3 つの高脂肪食群で有意に低い値を示したが, 高脂肪食群間での有意差は認められなかった. カツオ血合の検討例<sup>10)</sup>では, マウスに高コレステロール食を与える実験を実施し, 凍結乾燥したカツオ血合を 9%以上与えた場合は血清 GOT が有意に低下し, 6%以上与えた場合は血清コレステロールが有意に低下したことが報告されている. 本研究では, 中性脂肪に注目して高脂肪食による実験を行ったため,

表 1 実験期間中の摂取カロリーと体重

	陰性対照群 (普通食)	陽性対照群 (高脂肪食)	2.5%血合投与群 (高脂肪食)	5.0%血合投与群 (高脂肪食)
摂取カロリー量 (kcal)	3878.0 ± 357.6	3914.3 ± 172.0	4061.1 ± 150.1	4132.2 ± 332.7
体重当り摂取カロリー量 (kcal/g)	20.8 ± 1.2	19.0 ± 0.8	19.0 ± 0.8	19.0 ± 0.7
体重増加量 (g)	186 ± 15	206 ± 8	215 ± 13	219 ± 24

mean ± SD

表2 生化学検査の結果

	陰性対照群 (普通食)	陽性対照群 (高脂肪食)	2.5%血合投与群 (高脂肪食)	5.0%血合投与群 (高脂肪食)
TG (mg/dL)	50.8 ± 6.3	77.4 ± 13.5	95.8 ± 31.6	83.1 ± 13.7
TC (mg/dL)	59.8 ± 11.9	55.5 ± 6.9	55.5 ± 8.1	49.5 ± 3.7
HDLC (mg/dL)	42.9 ± 9.7	36.8 ± 7.6	36.3 ± 6.4	32.0 ± 3.1
GLU (mg/dL)	20.83 ± 1.15	18.99 ± 0.77	18.96 ± 0.83	18.96 ± 0.73
GOT (U/L)	75.6 ± 7.3	80.4 ± 5.7	78.3 ± 6.1	84.9 ± 14.9
GPT (U/L)	41.8 ± 5.1	43.0 ± 4.8	42.8 ± 3.7	43.0 ± 4.3
BUN (mg/dL)	15.1 ± 0.8	11.0 ± 4.0	12.0 ± 1.1	11.3 ± 1.2

mean ± SD

コレステロールによる負荷が文献 10)よりも小さく、コレステロールに関する機能性が明確に現れなかったものと考えられる。

### 3. 2 DNA マイクロアレイ実験

陽性対象群（高脂肪食群）と 5%血合高脂肪食群の個体から採取した肝臓組織の RNA を抽出し、DNA マイクロアレイを用いて網羅的な遺伝子発現を評価した。得られた遺伝子発現のデータを多変量解析によって比較した結果を図 1 に示した。生化学検査では、陽性対照群と血合投与群の間に有意な差が認められなかったが、図 1 ではそれぞれの群が明確に分離されており、すなわち、マグロ血合の投与の有無によって生化学検査においては顕在化していない遺伝子の発現の変動が生じていることが示唆された。さらに DNA マイクロアレイの結果を詳しく解析したところ、発現が変動した遺伝子が 3000 個抽出された。これらの遺伝子について遺伝子オントロジーの生物学的過程における濃縮度解析を行ったところ、脂質代謝関連および脂肪酸代

謝関連の過程が促進されていることが判明した。有意な増加が認められた主な遺伝子を表 3 に示した。これらの過程に含まれる発現変動遺伝子を精査したところ、脂肪酸の代謝に関して、脂質異化の司令塔である *Ppara* が発現上昇、脂肪酸の β 酸化の律速酵素をコードする *Acox1*, *Acadm* および *Cpt1b* が発現上昇、脂肪酸の β 酸化酵素をコードする *Ehhadh*, *Hadhb*, *Hsd17b4* および *Acaa1b* が発現上昇していることがわかった。上記の多くは、*Ppara* によって制御される遺伝子であり、*Ppara* 自身も発現上昇していることから、脂質燃焼経路が亢進しているものと考えられた。一方、脂肪酸の合成に関しては、不飽和脂肪酸合成に係る酵素をコードする *Acot1*, *Acot2*, *Acot5*, *Acot7*, *Elovl6*, *Fads1* および *Fads2* が発現上昇していることが明らかとなった。以上の結果のうち、不飽和脂肪酸の合成に注目してまとめたものが図 2 である。EPA, DHA およびドコサペンタエン酸などの多価不飽和脂肪酸は、冠状動脈疾患の予防に対する有効性<sup>9)</sup>が示唆されている。マグロ血合自体が含む多価不飽和脂肪酸に加え、摂取後に体内での多価不飽

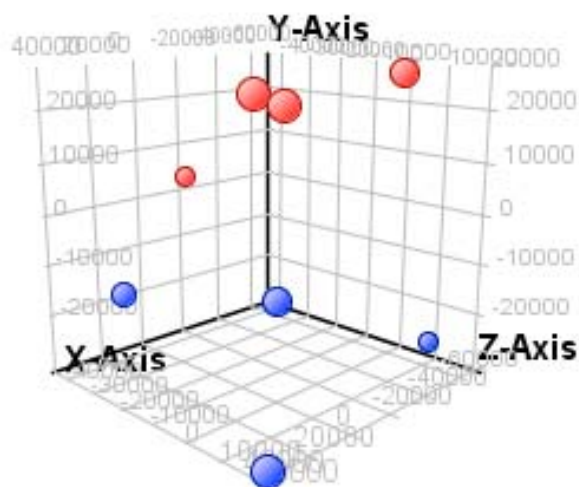


図 1 DNA マイクロアレイによる多変量解析の結果  
(●：陽性対照群，●：血合投与群)

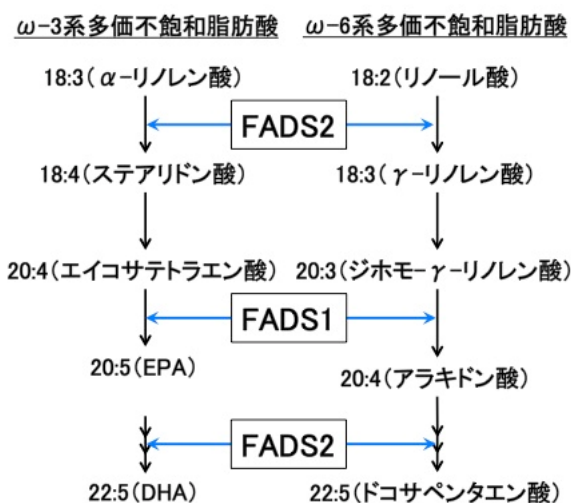


図 2 遺伝子発現解析で発現上昇が見られた遺伝子がコードする酵素と多価不飽和脂肪酸の合成系路

表3 脂肪酸の代謝および合成に関して発現が増加した主要な遺伝子

	遺伝子コード	遺伝子の機能
脂肪酸代謝	<i>Ppara</i> <i>Acox1, Acadm, Cpt1b</i> <i>Ehhadh, Hadnb, Hsd17b4, Acaa1b</i>	脂質異化の主要遺伝子 脂肪酸のβ酸化の律速酵素 脂肪酸のβ酸化
脂肪酸合成	<i>Acot1, Acot2, Acot5, Acot7, Elovl6, Fads1, Fads2</i> <i>Fasn</i>	不飽和脂肪酸合成に係る酵素 脂肪酸合成における主要遺伝子

和脂肪酸合成も促進されるため、マグロ血合の摂取は潜在的に動脈硬化性疾患の予防に貢献する可能性が考えられた。

## 4 まとめ

メタボリック症候群に対する、マグロ血合に含まれる不飽和脂肪酸の機能性に着目して、5%血合添加高脂肪食を投与したラットに対するマグロ血合の効果を検討した。生化学検査項目では有意な差は認められなかったが、血中の総コレステロール値および高密度リポタンパク質コレステロール値が低くなる傾向が見られた。しかし、DNA マイクロアレイを用いて網羅的に遺伝子発現を検討したところ、血合の投与によって遺伝子の発現が変化しており、特に脂肪酸の代謝と多価不飽和脂肪酸の合成が活発になっていることが示唆された。

## 謝辞

なお、本稿は、神奈川県地域資源活用研究事業として実施した結果の一部をまとめたものである。本事業の実施にご協力いただいた関係各位に感謝いたします。

## 文献

- 1) A. M. Minihane *et al.*; *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.*, 20(8), 1990–1997, (2000).
- 2) A. J. Adler and B. J. Holub, *Am. J. Clin. Nutr.*, 65 (2), 445–450, (1997).
- 3) D. Yzebe and M. Lievre, *Fundam. Clin. Pharmacol.*, 18 (5), 581–592, (2004).
- 4) S. Kanoh *et al.*, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 52, 1807–1816, (1986).
- 5) 小島渥ほか；日本水産学会誌, 51 (9), 1461–1468, (1985).
- 6) 細川誠；日本食品科学工学会誌, 37 (11), 856–861, (1990).
- 7) 徳永俊夫；日本水産学会誌, 36 (5), 502–509, (1970).
- 8) 徳永俊夫；日本水産学会誌, 36 (5), 510–515, (1970).
- 9) 深田陽久ほか；日本水産学会誌, 76 (4), 678–685, (2010).
- 10) 平塚聖一；碧水, 124, 1-3, (2008).

# Effects of Dark Muscle of Tuna in Rats Fed a High Fat Diet

Nobuyoshi AOKI, Mayumi ARAKI, Takahiko HIROKAWA, Ou SETOYAMA, Maki MIYAZAWA, Yukihiro KOBAYASHI and Kazushige USUI

Most of dark muscle from tuna is wasted because its taste and the smell does not fit of the taste of the consumers. In order to expand utilization of dark muscle from tuna, we investigated effects of the dark muscle from bigeye tuna as a functional food on metabolic syndrome. When the freeze-dried dark muscle of tuna and high fat diet were fed to rats, it was observed that total and high density lipoprotein cholesterol were a little bit lower compared to the corresponding values of the rats fed only a high fat diet but no significant difference was observed. DNA microarray, however, revealed that the dark muscle of tuna makes some kinds of obvious changes in gene expression in rats fed high fat diet. This finding indicates that the dark muscle from tuna may improve of metabolisms of fatty acid and activate synthesis of functional unsaturated fatty acids.

# 食餌性高トリグリセリド血症ラットにおける トチュウ葉熱水抽出液の効果

化学技術部 バイオ技術チーム 荒 木 真由美  
神奈川県衛生研究所 小 林 征 洋\*  
企画部 企画調整室 廣 井 哲 也  
化学技術部 バイオ技術チーム 廣 川 隆 彦  
神奈川県衛生研究所 宮 澤 眞 紀  
化学技術部 バイオ技術チーム 青 木 信 義  
神奈川県衛生研究所 小 島 尚\*\*  
化学技術部 大 澤 利 幸\*\*\*

ラットに高脂肪食及びフルクトース水溶液と共にトチュウ葉熱水抽出液を経口摂取させたところ、血漿中トリグリセリド濃度の上昇が抑制された。DNA マイクロアレイを用いて肝臓の網羅的遺伝子発現解析を行った結果、トチュウ葉熱水抽出液を摂取することにより、脂肪酸の $\alpha$ ,  $\beta$ , 及び $\omega$ 酸化に関与する一連の遺伝子発現が増加したことが分かった。これらの脂肪酸代謝が活発化することにより、血漿中トリグリセリド濃度の上昇が抑制されることが示唆された。

キーワード：トチュウ, *Eucommia ulmoides*, 高トリグリセリド血症, DNA マイクロアレイ, 脂肪酸代謝

## 1 はじめに

トチュウ (*Eucommia ulmoides* Oliver) は、中国中部原産、雌雄異株の落葉高木である。トチュウの樹皮を乾燥させた生薬「杜仲」は伝統的に強壯、鎮痛、降圧薬等に用いられてきた<sup>1)</sup>。一方、トチュウの葉を焙煎した茶が「杜仲茶」と呼ばれ飲用されるようになったのは近年になってからである。これまでの研究によれば、トチュウ葉熱水抽出液を摂取させた動物における血漿及び肝臓中高トリグリセリド値の抑制<sup>2,6)</sup>、1型および2型糖尿病関連の高血糖予防<sup>4,7)</sup>などメタボリックシンドローム予防効果を示唆する報告がなされているが、詳細な作用機序は明らかになっていない。

本研究では、トチュウ葉の高トリグリセリド血症予防効果の作用機序を解明するため、メタボリックシンドロームモデル動物として高脂肪食給餌・フルクトース水溶液給水ラットを用い、トチュウ葉熱水抽出液を摂取した際の肝臓の網羅的遺伝子発現解析を行った。

## 2 実験

### 2. 1 試料調製

有限会社碧山園から提供されたトチュウ葉 480 g を沸騰させた水 8 L に加え、30 分煮沸してトチュウ葉熱水抽出液原液を調製した。10 L に定容してろ紙で濾過し、さらに希釈して、水に対するトチュウ葉の重量比率に換算して 4 g/L または 20 g/L トチュウ葉熱水抽出液を調製した。調製にはフルクトース水溶液を用い、どちらの溶液もフルクトースの最終濃度が 250 g/L になるよう調製した。

### 2. 2 モデル動物における投与実験

6 週齢の雄性 Wistar/ST ラット (日本エスエルシー社製) を用いた。1 週間、46 g/kg の粗脂肪分を含む普通食 CE-2 (日本クレア社製) と水で 1 週間予備飼育した後、4 群に分けた。陰性対照群 (n=6) には引き続き普通食と水を与えた。陽性対照群 (n=8) には 144 g/kg の粗脂肪分を含む高脂肪食 Quick Fat (日本クレア社製) を給餌し、飲水として濃度 250 g/L のフルクトース水溶液を給水した。4 g/L 及び 20 g/L トチュウ群 (共に n=6)

+++++  
現所属 \*東京海洋大学, \*\* 帝京科学大学, \*\*\*大阪工業大学



には高脂肪食を給餌し、飲水として前述の濃度 250 g/L のフルクトースを含むトチュウ葉熱水抽出液を給水した。実験開始後 28 日目に尾静脈からヘパリン採血し、2000 × g で遠心分離後、上清の血漿を採取し生化学検査に用いた。33 日目に体重及び肝臓重量を測定後、肝臓組織片を直ちに RNA later® Stabilization Solution (アンピオン社製) で処理し、DNA マイクロアレイ実験に供した。これらの動物実験は、神奈川県衛生研究所動物実験環境安全管理要領に従って実施した。

### 2. 3 血中パラメータの測定

血漿中グルコース及びトリグリセリド濃度は富士ドライケム 7000i システム (富士フィルム社製) にて比色定量した。血漿中遊離脂肪酸濃度はラボアッセイ™ NEFA キット (和光純薬工業社製) を用い比色定量した。血漿中インスリン濃度はレビス インスリン-ラット T キット (シバヤギ社製) を用い、酵素免疫測定法により比色定量した。群間の平均値の比較は分散分析 (ANOVA) と Dunnett の多重比較により行い、陽性対照群に対する両側検定で  $p < 0.05$  の場合に有意差有りと判定した。

### 2. 4 全遺伝子の発現変動の測定

陽性対照群と 20 g/L トチュウ群の二群間で DNA マイクロアレイを用いた網羅的遺伝子発現解析を行った。各群 4 匹を選択し、RNAiso 溶液 (タカラバイオ社製) を用いて、ホモジナイザーにより肝臓組織片を粉砕し、total RNA を抽出した。さらに RNeasy Mini Kit (キアゲン社製) を用いスピンカラムにより精製した。

RNA の濃度を NanoDrop1000 (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用い吸光度測定により確認した。また、RNA の品質をチップ型電気泳動装置バイオアナライザ (アジレント・テクノロジー社製) を用いて確認した。以降は特記しない限りアジレント・テクノロジー社のプラットフォームを用い、プロトコルに従って実験を行った。その概要は次の通りである。即ち、total RNA から逆転写後、Cy3 ラベル化 cRNA を合成し、断片化した後、ラット全ゲノムを検出するオリゴヌクレオチドプローブが搭載された Whole Rat Genome Microarray 4x44K にハイブリダイズした。洗浄後、蛍光強度を測定した。ソフトウェア Feature Extraction v10.1.1.1 により蛍光強度を数値化後、GeneSpring GX10 にて Quantile Normalization 法<sup>8)</sup>により正規化した。シグナル強度が大きい順に 5000 遺伝子を選択し、統計解析環境 R<sup>9)</sup> と st Version1.1.1 パッケージ (<http://bioconductor.org/>) を用いて経験ベイズ法<sup>10)</sup>により群間の変動遺伝子をランキングした。変動の大きい上位 500 遺伝子を抽出し、The Database for Annotation, Visualization and Integrated Discovery (DAVID) Bioinformatics resources<sup>11)</sup> (<http://david.abcc.ncifcrf.gov/>) を用い、Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG)<sup>12)</sup>に基づくパスウェイ濃縮度解析を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 生化学的パラメータに対するトチュウ葉熱水抽出液摂取の影響

表 1 生化学的パラメータに対するトチュウ葉熱水抽出液の影響

		陰性対照群 <sup>a</sup>	陽性対照群 <sup>b</sup>	4 g/L トチュウ群 <sup>b</sup>	20 g/L トチュウ群 <sup>b</sup>
生体重量	体重 (g)	341 ± 7	343 ± 8	343 ± 8	339 ± 5
	肝臓重量 (g)	8.9 ± 0.2	9.3 ± 0.2	9.4 ± 0.4	9.7 ± 0.3
血漿中濃度	トリグリセリド (mg/dL)	56 ± 3***	91 ± 4	77 ± 6*	72 ± 4**
	遊離脂肪酸 (mEq/dL)	94 ± 4	98 ± 6	87 ± 4	97 ± 7
	グルコース (mg/dL)	155 ± 6	145 ± 2	154 ± 3	146 ± 7
	インスリン (mg/dL)	1.7 ± 0.4	2.2 ± 0.3	2.3 ± 0.4	1.6 ± 0.2

<sup>a</sup> 普通食・水道水, <sup>b</sup> 高脂肪食・フルクトース水溶液  
 平均値 ± 標準誤差, \*  $p < 0.05$ , \*\*  $p < 0.01$ , \*\*\*  $p < 0.001$  vs 陽性対照群

表 2 パスウェイ濃縮度解析においてトチュウ葉熱水抽出液摂取により濃縮度が上昇した KEGG パスウェイ

	ID	分類	遺伝子数	FDR-corrected $p$ -Value
発現増加	map00071	脂肪酸代謝	8	$8.5 \times 10^{-3}$
発現減少	map04612	抗原処理と提示	11	$3.1 \times 10^{-3}$
	map04940	1 型糖尿病	6	$3.5 \times 10^{-2}$

表 1 に各群の生化学検査の結果をまとめた。体重、肝臓重量、血漿中遊離脂肪酸及び血漿中グルコース濃度については全ての群で差がなかった。血漿中のインスリン濃度は、有意ではないが 20 g/L トチュウ群で陰性対照群と同程度の低い値となる傾向を示した。血漿中のトリグリセリド濃度は普通食と水を投与した陰性対照群に比べ、高脂肪食とフルクトース水溶液を投与した陽性対照群で著しく上昇した。しかし、高脂肪食とフルクトース水溶液に加え各トチュウ葉熱水抽出液を投与すると、トチュウ葉熱水抽出

物の用量依存的に血漿中トリグリセリド濃度の上昇が有意に抑制された。トチュウ葉熱水抽出液の高トリグリセリド血症予防効果については過去の研究<sup>2-6)</sup>でも報告されており、今回の結果はそれらと一致するものであった。今回 4 g/L 及び 20 g/L トチュウ群の平均飲水量はそれぞれ 26 及び 27 mL/日であり、トチュウ乾燥葉に換算した摂取量は体重 1 kg 当たりおおよそ 0.3 及び 1.6 g/日であった。0.7-6.0 g/日摂取させていた従来の報告<sup>2-6)</sup>より少ない量でも高トリグリセリド血症予防効果が認められた。

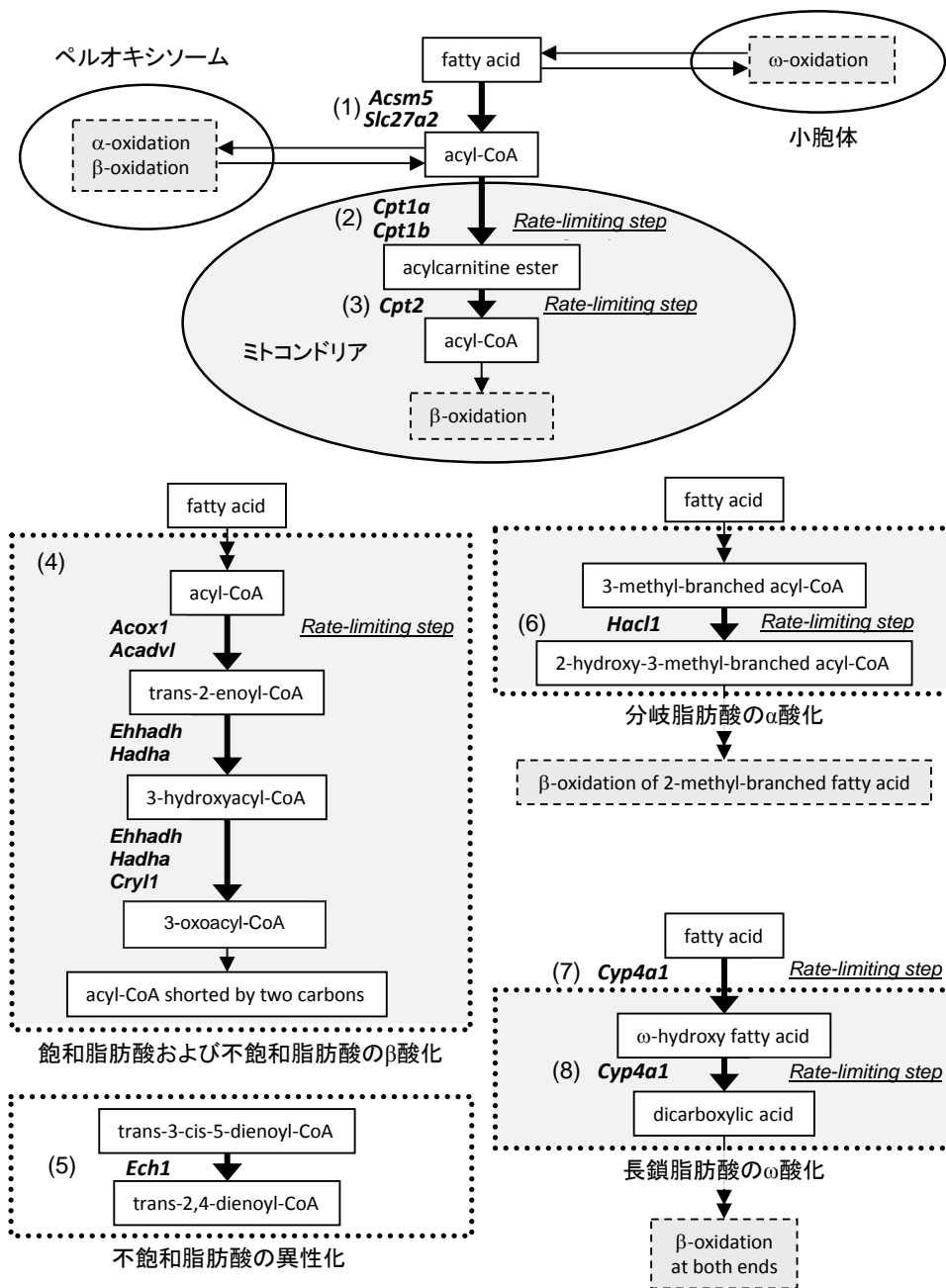


図 1 トチュウ葉熱水抽出液の摂取により発現が増加した遺伝子関与する脂肪酸代謝の反応経路

### 3. 2 トチュウ葉熱水抽出液の摂取による脂肪酸代謝関連遺伝子の発現変動

陽性対照群に対し 20 g/L トチュウ群で発現変動した上位 500 遺伝子を抽出したところ、そのうち 236 遺伝子の発現が増加しており、残りの 264 遺伝子の発現が減少していた。KEGG パスウェイ濃縮度解析の結果を表 2 に示した。発現増加遺伝子では脂肪酸代謝パスウェイが濃縮されており、発現減少遺伝子では抗原処理や 1 型糖尿病のパスウェイが濃縮されていた。

発現増加遺伝子が関与する脂肪酸代謝の反応経路を図 1 に示す。まず脂肪酸を CoA へ結合して CoA エステルを産生する酵素をコードする *Acsm5* (acyl-CoA synthetase medium-chain family member 5) 及び *Slc27a2* (solute carrier family 27 (fatty acid transporter), member 2z) の発現が増加していた (図 1 (1))。続いてβ酸化の律速酵素をコードする *Cpt1a*, *Cpt1b* 及び *Cpt2* 遺伝子 (それぞれ carnitine palmitoyltransferase 1A, 1B 及び 2) の発現も増加していた (図 1 (2) および (3))。これらの酵素は、細胞質からミトコンドリアへのアシル CoA の輸送体として機能する。これまでもトチュウ葉熱水抽出液の摂取により *Cpt1a* と *Cpt2* の遺伝子発現が増加したこと<sup>6)</sup> が報告されており、今回の結果はそれと一致するものであった。アシル CoA からトランス-2-エノイル-CoA を合成する ACOX1 及び ACADVL をコードする *Acox1* (acyl-CoA oxidase 1, peroxisomal) 及び *Acadv1* (acyl-CoA dehydrogenase, very long chain) の遺伝子発現も 20 g/L トチュウ群で増加していた (図 1 (4))。さらに、トランス-2-エノイル-CoA から 3-ヒドロキシアシル-CoA を経て 3-オキソアシル-CoA を合成する *Hadha* (hydroxyacyl-CoA dehydrogenase/3-ketoacyl-CoA thiolase/enoyl-CoA hydratase (trifunctional protein), α subunit), *Ehhadh* (enoyl-CoA hydratase/3-hydroxyacyl-CoA dehydrogenase) およびこれらの過程の後者のみを触媒する *Cry11* (crystallin, lambda 1) 遺伝子の発現が増加していた (図 1 (4))。また、不飽和脂肪酸のβ酸化に関与するイソメラーゼをコードする *Ech1* (enoyl CoA hydratase 1, peroxisomal) の遺伝子発現も 20 g/L トチュウ群で増加した (図 1 (5))。これらの結果は、トチュウ葉熱水抽出液の摂取によって、飽和および不飽和脂肪酸のβ酸化が促進されることを示唆している。さらに、分枝鎖脂肪酸酸化に関与する *Hacl1* (2-hydroxyphytanol-CoA lyase) の遺伝子発現が増加していた (図 1 (6))。この遺伝子によってコードされるタンパク質は、3-メチル脂肪酸アシル-CoA のα酸化の律速酵素である。分岐脂肪酸はα酸化に引き続きβ酸化が行われる。長鎖脂肪酸の代謝については、ω酸化(ω末端の水酸化)に関与する律速酵素をコードする

*Cyp4a1* (cytochrome P450, family 4, subfamily a, polypeptide 1) 遺伝子の発現が増加していた (図 1 (7, 8))。長鎖脂肪酸はω酸化に引き続き、脂肪酸の両末端から効率的にβ酸化が行われる。これらの結果から、トチュウ葉熱水抽出液の摂取によって、β酸化だけでなく、分岐脂肪酸のα酸化および長鎖脂肪酸のω酸化が促進されることが示された。

ペルオキシソーム増殖因子活性化受容体 (PPAR) は脂質代謝や細胞周期等を調節する核内受容体であり、α, δ, γ のサブタイプが存在する。前述の生化学パラメータの変化や脂肪酸酸化関連遺伝子の発現変動から、PPAR による転写制御が活性化していることが予想された。この経路を精査したところ、以下の PPAR 標的遺伝子が発現増加していた: *Slc27a2*, *Cpt1a*, *Cpt1b*, *Cpt2*, *Acox1*, *Acadv1*, *Hadha*, *Ehhadh*, *Ech1*, *Hacl1*, *Cyp4a1*。この結果から、トチュウ葉熱水抽出液を摂取することによって、PPAR シグナル伝達経路が活性化され、脂肪酸酸化関連遺伝子の転写が促進されるというメカニズムが考えられる。

## 4 まとめ

高脂肪食およびフルクトース水溶液と共にトチュウ葉熱水抽出液をラットに摂取させると、血漿中のトリグリセリド濃度上昇を抑制する効果があることを確認した。この効果は肝臓における脂肪酸α, β及びω酸化反応の促進によることが遺伝子発現変動から示唆された。

## 謝辞

トチュウ葉を提供頂いた有限会社碧山園に感謝致します。本研究は、JST 重点地域研究開発促進プログラム (地域ニーズ即応型) 「杜仲葉を用いた高機能食品の研究開発」の一環として行った。

## 文献

- 1) Deyama T. *et al.*; Act. Pharm. Sin., 22 (12),1057 (2001).
- 2) Metori K. *et al.*; Biol. Pharm. Bull., 17, 917 (1994).
- 3) 仲佐輝子ほか; 日本農芸化学会誌, 69, 1491 (1995).
- 4) Park S. A. *et al.*; J. Ethnopharmacol., 107, 412 (2006).
- 5) Choi M. S. *et al.*; Am. J. Chin. Med., 36, 81 (2008).
- 6) Fujikawa T. *et al.*; Br. J. Nutr., 104, 1868 (2010).

- 7) Lee M. K. *et al.*; Diabet. Res. Clin. Pract., 67, 22 (2005).
- 8) Bolstad B. M. *et al.*; Bioinformatics, 19, 185 (2003).
- 9) The R Development Core Team, "R: a Language and Environment for Statistical Computing", Version 2.10.1. (2009).
- 10) Efron B. *et al.*; J. Am. Statist. Assoc., 96, 1151 (2001).
- 11) Dennis Jr G. *et al.*; Genome Biol., 4, R60 (2003).
- 12) Kanehisa M. *et al.*; Nucleic Acids Res., 28, 27 (2000).

## Effects of Hot Water Extract of *Eucommia Ulmoides* Oliver Leaves in Diet-induced Hypertriglyceridaemic Rats

Mayumi ARAKI, Yukihiro KOBAYASHI, Tetsuya HIROI, Takahiko HIROKAWA,  
Maki MIYAZAWA, Nobuyoshi AOKI, Takashi KOJIMA and Toshiyuki OHSAWA

Supplementation of hot water extract of *Eucommia ulmoides* Oliver leaves suppressed increase of plasma triglyceride in dietary hypertriglyceridaemic rats. Comprehensive gene expression analysis with DNA microarray revealed that  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\omega$ -oxidation of fatty acids are increased by ingestion of the hot water extract of *E. ulmoides* leaves in the liver of the rats. It was suggested that the hypotriglyceridemic effect of the hot water extract of *E. ulmoides* leaves is attributed to acceleration of the fatty acid catabolism.

ノート



# 大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の XPS 分析

機械・材料技術部 材料物性チーム 渡 邊 敏 行  
 畔 柳 智 栄 子  
 解析評価チーム 曾 我 雅 康  
 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 鈴 木 哲 也

ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜の炭素 1s 結合状態を X 線光電子分光法で測定した結果、この方法で作製した非晶質炭素膜には窒素が含まれており、炭素-窒素結合が膜密着性の向上に寄与している可能性が示された。

キーワード：非晶質炭素，薄膜，大気圧プラズマ，化学的気相蒸着（CVD），X 線光電子分光（XPS）

## 1 はじめに

当センターでは、ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置による大面積樹脂シートへの成膜技術について研究をしている。

この装置で作製した非晶質炭素膜（以下、APR-a-C 膜）は、平板搬送式の小型大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜（以下、APK-a-C 膜）よりも優れた密着性を示すため、産業展開が期待されている<sup>1)</sup>。

しかしながら、樹脂シートに被覆した非晶質炭素膜については、膜が軽元素から構成されていること、膜厚が 1 μm 程度であること、および実用基材が高分子シートであることなどの理由から分析方法が限定され、その膜構造および炭素の結合状態に関する研究は殆ど見当たらない。

そこで本研究では、X 線光電子分光（XPS）法により、これらの非晶質炭素膜の炭素（以下、C）1s 結合状態を測定し、産業応用上、重要視される膜密着性との関係を調べることにした。

## 2 実験方法

APR-a-C 膜は、図 1 のロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置を使い、前報<sup>2)</sup>と同じ放電条件で、厚さ 50 μm のポリエチレンナフタレート上に被覆した。APK-a-C 膜は慶應義塾大学の平板搬送式小型大気圧プラズマ CVD 装置で作製した。

膜密着性は、エルコメーター社アドヒージョンテスター 106 型を使い、プルオフ法で密着強度を測定した。密着強度  $Ad$  は、円筒治具の面積  $S$  および臨界剥離荷重  $Lc$  から式 (1) を使って計算した<sup>3)</sup>。

$$Ad = \frac{Lc}{S} \quad (1)$$

C 1s 結合状態は、図 2 のアルバック・ファイ製 Versa Probe II 型微小部 X 線光電子分光分析装置を使用し、X 線源を Al Kα、光電子取り出し角を 45°、およびプローブ径を φ 0.1 mm として測定した。C 1s スペクトルの比較試料として、超高压・高温下で炭素粉末から合成されたダイヤモンド結晶、高分子原料から合成したグラファイト結晶、および PVD 法で作製した水素フリー・ダイヤモンドライクカーボン膜（以下、ta-DLC 膜）を準備した。

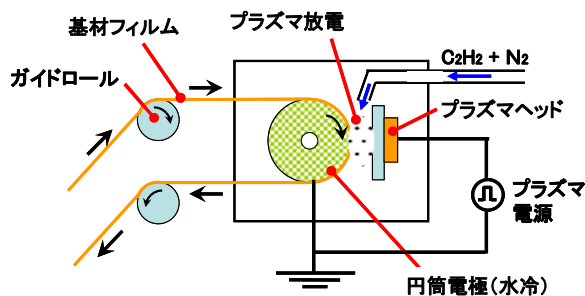


図 1 ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置



図 2 X 線光電子分光装置

### 3 実験結果および考察

非晶質炭素膜の XPS 広域スペクトルの結果を図 3 に示す。APK-a-C 膜および APR-a-C 膜には炭素および酸素のほか、窒素が含まれることがわかった。

次に非晶質炭素膜および比較試料の C 1s スペクトルを図 4 に示す。合成ダイヤモンド結晶の C 1s 結合エネルギーは 284.2 eV、グラファイト結晶の値は 284.3 eV であり、ta-DLC 膜は 285.3 eV であり、これらより約 1.0 eV 高かった (図 4 a) - c)。非晶質炭素膜については、APK-a-C 膜の C 1s 結合エネルギーの値は 284.7 eV であり、APR-a-C 膜の値は 284.6 eV で有意な差がなく、合成ダイヤモンド/グラファイトと ta-DLC 膜のほぼ中間の値であった。さらにこれらをピーク分離計算したところ、いずれの膜にも C-C 結合、C-O 結合および COO- 結合に加えて、窒素-炭素結合していることを示すピークがみられたが、窒素-炭素結合については APK-a-C 膜より APR-a-C 膜のピーク面積が増加していた (図 4 d,e)。

図 5 に APK-a-C 膜および APR-a-C 膜の密着性試験の結果を示す。密着強度はそれぞれ、1.1 N/mm<sup>2</sup>、1.6 N/mm<sup>2</sup> であった。試験後の試料状態は、APK-a-C 膜では膜 / 基材界面でその大部分が剥離したが、APR-a-C 膜では、殆どの部分で接着剤 / 円筒治具界面で破壊が生じていた (図 6)。密着強度および剥離状態の結果を合わせると APR-a-C 膜が APK-a-C 膜より密着性に優れると判断できる。

真空プロセスによる DLC コーティングにおいては、窒素添加により膜の内部応力が緩和することが報告されており<sup>45)</sup>、膜中により多くの窒素-炭素結合を含む APR-a-C 膜では、APK-a-C 膜よりも膜応力が緩和され、その結果として密着強度が高くなったと考えられる。

### 4 まとめ

ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜には窒素が含まれ、炭素-窒素結合が密着性向上に寄与している可能性があることがわかった。今後、大気圧プラズマ CVD 法の産業応用を目指し、非晶質炭素膜の特性改善を進めていく。

### 文献

- 1) 鈴木哲也, 登坂万結, 平子智章ほか; NEW DIAMOND, 29, 35 (2013).
- 2) 渡邊敏行, 畔柳智栄子, 平子智章, 鈴木哲也; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol.18, 21 (2012).

- 3) 渡邊敏行, 平子智章, 鈴木哲也; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol.17, 40 (2011).
- 4) 森河和雄, 三尾淳, 仁平宣弘; 東京都産業技術研究所研究報告, 4 (平成 13 年度).
- 5) 田原充; 日本機械学会年次大会講演資料集, 98 (2008).

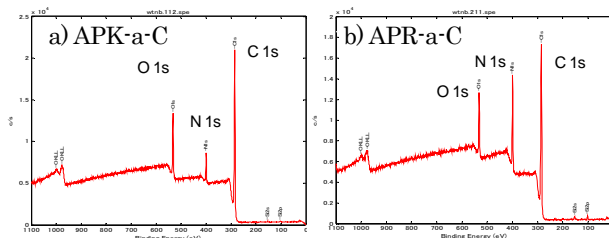


図 3 非晶質炭素膜の XPS 広域スペクトル

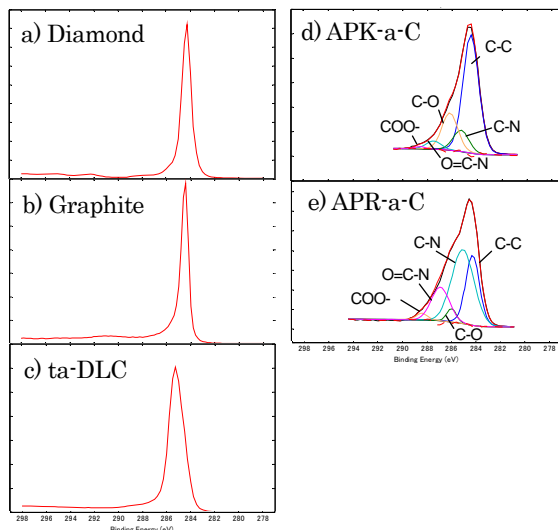


図 4 比較試料および非晶質炭素膜の C 1s スペクトル

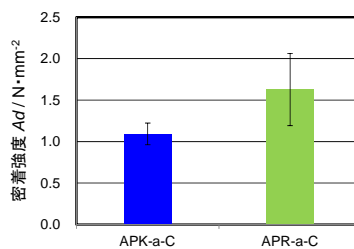


図 5 非晶質炭素膜の密着強度

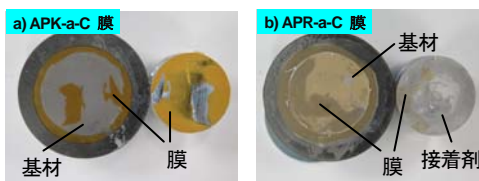


図 6 密着性試験による剥離状態



# 窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす 表面化合物層の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム 高 木 眞 一  
 機械構造チーム 佐 野 明 彦  
 殿 塚 易 行  
 材料物性チーム 中 村 紀 夫

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理法を用いて、表面化合物層の厚さを制御した SCM435 鋼について、室温にて切欠疲労試験を実施した。低サイクル側での時間強度は表面化合物層の生成により低下するのに対して、高サイクル側の疲労強度は、むしろポーラス構造を含まない表面化合物層が存在する方が高い値を示した。しかし、ポーラス構造を含む厚い化合物層が生成するとかえって低下した。表面化合物層は、母材の疲労き裂発生の前駆段階となる表面近傍での局所的なすべり変形の集中を抑制することにより、疲労き裂発生に対するバリアーの役割をはたしているものと推測される。

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。とりわけ鋼製の機械部品においては、疲労強度や耐摩耗性と寸法精度の向上を両立できる表面硬化処理技術の確立が重要となっている。

鋼製機械部品の代表的な表面硬化処理の一つとして知られる窒化処理は、母相が  $\alpha$  相である温度域における硬化処理であることから、浸炭焼入れや高周波焼入れのような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、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や結晶構造を制御する手法が導入されるようになり、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の厚さを制御して窒化処理を施した機械構造用鋼の疲労強度特性を評価した結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 疲労試験片の作製

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 °C である。この粗加工素材から図 1 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。

### 2.2 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十分に乾燥した後、水素センサーを備えた窒化ポテンシャル制御

表 1 供試材の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.35	0.19	0.72	0.016	0.012	0.14	0.09	1.03	0.15

(mass%)

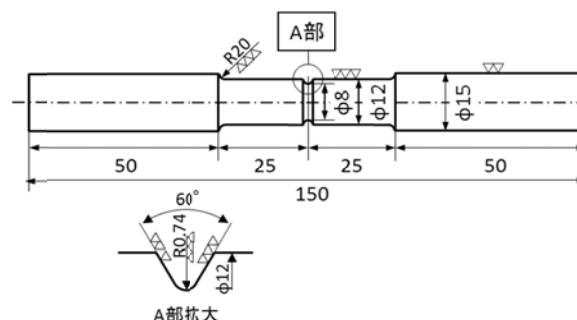


図 1 切欠疲労試験片形状

型ガス窒化炉を用いて、アンモニア (NH<sub>3</sub>)、窒素 (N<sub>2</sub>)、水素 (H<sub>2</sub>) の混合ガス雰囲気中にて 570 °C/5 hour の条件で実施した。窒化処理後は炉内を直ちに N<sub>2</sub> ガスに置換して炉冷した。表面化合物層の厚さは窒化ポテンシャルを制御することによって調整した。

### 2. 3 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応力を繰返し付与して S-N 線図を得た。応力比 R=0, 周波数は 20 Hz である。

## 3 実験結果および考察

### 3. 1 表面化合物層の形態と結晶構造

図 2 に窒化処理後の切欠底断面の組織写真を示す。窒化ポテンシャルの制御によって、表面化合物層の厚さを 0 μm (化合物層なし), 約 2 μm, 約 7 μm, 約 21 μm の 4 水準に調整した。化合物層厚さが 21 μm の場合には、最表面に窒化処理特有のポーラス構造が形成されていた。X 線回折法により化合物層の結晶構造を測定した結果、本研究で生成した化合物層はいずれも γ' (Fe<sub>4</sub>N) 相が主相であった。ポーラス構造を含む化合物層厚さが 21 μm の試料は、窒化ポテンシャルを ε (Fe<sub>2-3</sub>N) 相が生成する水準にまで高めて窒化処理を実施したが、γ相が主相となっていた。これは窒化処理後の炉冷中に表面から窒素が抜けて ε 相から γ 相へ変化したものと推測している。

### 3. 2 窒化処理による硬化層深さ

図 3 に窒化処理後の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。化合物層の厚さに拘わらず表面付近の最高硬さは 550 HV 程度であり、硬化領域

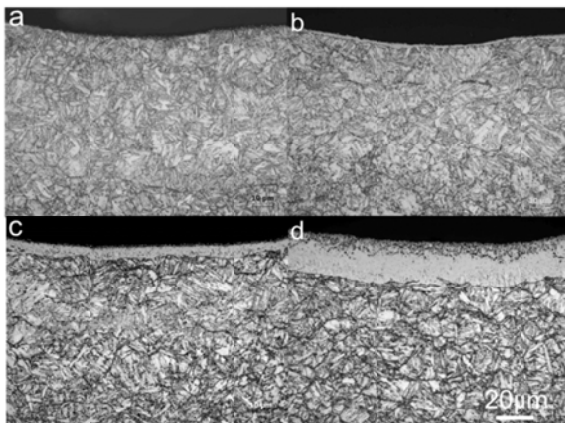


図 2 窒化処理後の断面金属組織。(a)化合物層なし、(b)化合物層厚さ 2 μm、(c)化合物層厚さ 7 μm、(d)化合物層厚さ 21 μm。

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 4 に切欠疲労試験によって得た S-N 線図を示す。図の縦軸には、応力比 R=0 における平均応力に対する振幅値を取っている。図中の矢印は破断しないまま図中の繰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 190 MPa 程度である。これに対して、窒化処理材は、応力振幅値が徐々に小さくなり、ある応力振幅値を下回ると、破断までの繰返し数は 10<sup>4</sup>回のオーダーから 10<sup>6</sup>回以上へと格段に向上する。すなわち、窒化処理材の S-N 線図は、破断繰返し数が 10<sup>5</sup>回未満の領域に折れ曲がりを有する形状を示す。そのため、低サイクル側で起こるこの折れ曲がりの応力振幅値が高い水準にあるほど高サイクル側での疲労限度も高

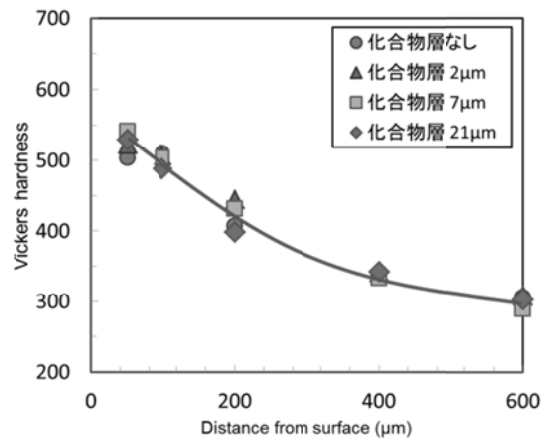


図 3 切欠底部の表面からの硬さ分布

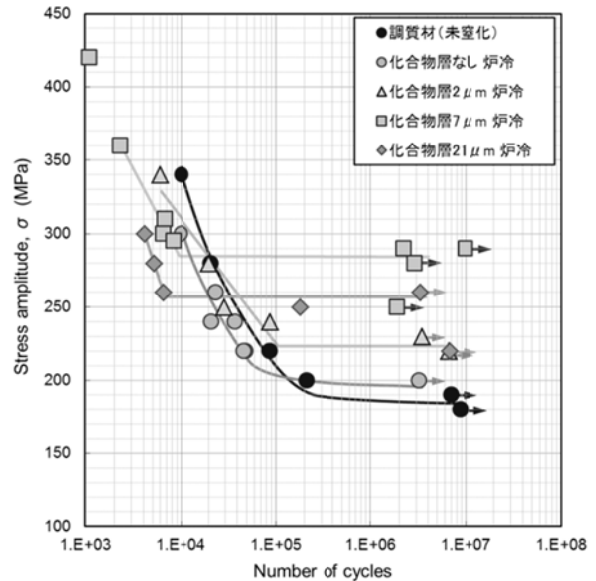


図 4 窒化処理した SCM435 調質材の S-N 線図

くなる特徴を示す。このことは、この折れ曲がりが生じる応力振幅値以下では疲労き裂の発生が抑制されることを示唆している。

図 4 からわかる通り、低サイクル側での時間強度（特定の破断繰返し数に対する応力振幅値）は、未窒化材と比較して窒化材の方が低下する傾向を示す。特に表面化合物層の厚さが 7  $\mu\text{m}$  とポーラス構造が出現する 21  $\mu\text{m}$  の窒化材では明瞭な低下が認められる。一方、高サイクル側の疲労強度、すなわち S-N 線図が折れ曲がりを出す応力振幅値については、むしろ表面化合物層が存在する方が高い値を示し、厚さが 7  $\mu\text{m}$  の試験片において最も高い強度を示した。しかし、ポーラス構造が出現する化合物層厚さが 21  $\mu\text{m}$  の窒化処理材では 7  $\mu\text{m}$  よりも低下した。

### 3. 4 疲労強度に及ぼす表面化合物層の役割

図 3 に示したように母材の拡散硬化層の硬さ分布は、窒化処理条件に拘わらずほぼ同様であることから、母材の本質的な疲労強度に大きな差異はないと推測される。また、破断面を電子顕微鏡により観察したところ、破壊の起点は母材中の非金属介在物等ではなく、切欠底表面であると判断された。これらのことから、表面の化合物層は、母材の疲労き裂発生の前駆段階となる表面近傍での局所的なすべり変形の集中を抑制することによって、疲労き裂の発生に対するバリアーの役割をはたしているものと推測している。応力振幅が大きい低サイクル領域においては、表面化合物層自身が破壊し、き裂の起点となって疲労破壊の進行を助長するために時間強度が低下すると考えられる。また、ポーラス構造を有する表面化合物層は、より脆性的で破壊強度が低いために、低サイクル側の時間強度と高サイクル側の疲労強度がかえって低下すると考えれば、本研究における現象を定性的には説明できる。

## 4 まとめ

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理法を用いて、表面化合物層の厚さを制御しつつ窒化処理した SCM435 鋼について、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。

1. 表面化合物層の生成により低サイクル側での時間強度は低下するが、高サイクル側の疲労強度は、むしろ表面化合物層が存在する方が高い値を示し、厚さが 7  $\mu\text{m}$  の試験片において最も高い強度を示した。ポーラス構造が出現する化合物層厚さが 21  $\mu\text{m}$  の窒化処理材では高サイクル側の疲労限度も再び低下した。
2. 表面化合物層は、母材の表面近傍での局所的なすべり変形の集中を抑制することによって、疲労き裂発生に対するバリアーの役割をはたしているものと推測している。
3. 表面の薄い化合物層によって窒化鋼材の疲労強度が変化するという報告はこれまでになく、表面起点の疲労破壊に対する新たな材質制御技術として、窒化鋼材の高強度化と機械部品の高精度に貢献できる可能性がある。

## 謝辞

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理の実施に協力を頂いた（株）オーネックス技術研究所の草野 宗大 氏、伊藤 経教 氏に感謝します。

# DLC の摩擦係数低減に及ぼす潤滑剤中の極性基の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム 吉田 健太郎  
 機械・材料技術部 加納 眞  
 東京工業大学 理工学研究科 益子 正文

水素を含有する DLC である a-C:H 膜、および実質的に水素を含まない DLC である ta-C 膜を用意し、極性基としてカルボキシル基および水酸基を有する潤滑剤 2 種類と、極性基をもたない潤滑剤、計 3 種類の潤滑剤を用いてすべり摩擦試験を行い、2 種類の DLC の摩擦係数の速度依存性に及ぼす潤滑剤中極性基の影響を評価した。その結果、流体が二物体間を隔てる効果の大きい混合潤滑域において、ta-C と極性基を有する潤滑剤の組合せで摩擦係数  $10^{-4}$  オーダーの超低摩擦特性を発現すること、および潤滑剤中の極性基の有無による摩擦係数に与える影響が、a-C:H に比べて ta-C は非常に大きいことがわかった。

キーワード：DLC，摩擦，潤滑，極性，表面粗さ，オレイン酸

## 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、DLC 膜と潤滑剤の組合せによる、顕著な低摩擦特性が報告されている<sup>1,2)</sup>。また DLC 膜の摩擦特性に及ぼす潤滑剤や添加剤の効果に関する報告がある<sup>3)</sup>。しかしながらこれらの報告で用いられている潤滑剤や添加剤の構造は非常に複雑で、かつ材料の組合せは無数に存在するため、摩擦特性に影響する要因を化学的に解明することは極めて難しく、DLC と潤滑剤の化学的作用を直接的に言及した報告例は存在しない。

一方で我々はこれまでに、水素フリーDLC (ta-C) とオレイン酸を用いた超低摩擦特性を見出している<sup>4)</sup>。しかしながら純粋な DLC 膜のすべり摩擦において、摩擦係数の速度依存性や摩擦低減効果に対し、化学的作用が大きい潤滑剤に有する極性基の影響についての要因解明が十分になされてはいない。そこで本研究では、極性基を含まない 1-ヘキサデセン、極性基のカルボキシル基を含むオレイン酸、水酸基を含むオレイルアルコールを用いて、異なる潤滑条件下の DLC 膜の摩擦特性を評価し、潤滑剤中の極性基有無が摩擦特性に及ぼす影響について考察する。

## 2 実験方法

### 2.1 試験片・潤滑剤の仕様

試験片には、SUJ2 鋼のディスク (φ 33 mm × t 3 mm) およびピン (φ 9 mm × L 9 mm) を使用した。ディスクおよびピンの DLC 膜は、プラズマ CVD 法で成膜した a-C:H および T 字型フィルタードアーク法で

成膜した ta-C を用いた。潤滑剤には、二重結合を有し、極性基をもたない 1-ヘキサデセン、カルボキシル基を有するオレイン酸、水酸基を有するオレイルアルコールを用いた。

### 2.2 摩擦試験

同種材料同士の組合せで、速度可変の回転式ピンオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験方法の模式図を図 1 に、試験条件を表 1 に示す。すべり速度については、高速域(100 mm/s)から、低速域(0.01 mm/s)へ移行させ(往路)、その後低速域から高速域へ移行させた(復路)。その間、速度を 13 段階に分け、各速度で 5 分間保持した。5 分間の試験終了直前 3 秒間の測定点数 30 点を平均し、各速度における摩擦係数を得た。

### 2.3 表面粗さ計測

試験終了後の a-C:H および ta-C のディスク、ピンについて、表面粗さ計を用いてすべり方向と直交する方向に摩耗したしゅう動部の二乗平均平方根粗さ(それぞれ

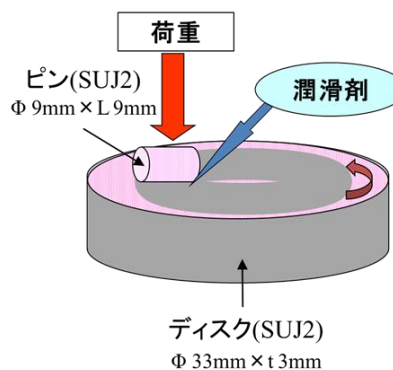


図 1 回転式ピンオンディスク摩擦試験の概略図

表 1 摩擦試験条件

潤滑剤供給方法	試験前塗布
潤滑剤量, $\mu\text{L}$	10
速度, $\text{mm/s}$	100,50,30,10,5,3,1,0.5,0.3, 0.1,0.05,0.03,0.01
荷重, N	5
面圧, MPa	67
時間, s	300 (各速度において)
温度, $^{\circ}\text{C}$	23
湿度, %RH	55 - 70

$Rq_{\text{disk}}$ ,  $Rq_{\text{pin}}$ ) を測定した。  $Rq_{\text{disk}}$ ,  $Rq_{\text{pin}}$  を測定後、それらの合成表面粗さ  $Rq = (Rq_{\text{pin}}^2 + Rq_{\text{disk}}^2)^{0.5}$  を算出し、未しゅう動部としゅう動部の  $Rq$  値の違いを比較した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 DLCの摩擦係数速度依存性

SUJ2, a-C:H, ta-C 計 3 種類の同種材同士の組合せで 1-ヘキサデセン, オレイン酸, オレイルアルコールを用いた摩擦係数の速度依存性を評価した。代表例としてオレイン酸潤滑下の往路と復路の各速度と摩擦係数の関係をそれぞれ図 2(a), (b)に示す。図 2(a), (b)ともに、ほぼ全ての速度で SUJ2, a-C:H, ta-C の順に摩擦係数が小さくなった。摩擦係数の値は, ta-C が速度 5 mm/s 付近で, a-C:H が速度 0.3 mm/s 付近でそれぞれ最大となり, それより低速域では減少した。理論的に境界潤滑域では, 速度低下によらず摩擦係数は一定となるため, この摩擦係数の減少は DLC 膜の効果によるものと考えられる。速度 50 mm/s 以上においては, a-C:H は 0.02 程度の摩擦係数を示したのに対し, ta-C は 0.001 未満の超低摩擦係数を示した。また図 2(a), (b)ともに、ほぼ同様の摩擦曲線を描いており、再現性が得られている。このことは、摩擦係数に影響を及ぼす摩耗現象や化学反応が、速度を移行させる間には顕著に起こらず、往路と復路で表面状態に大きな変化がないことを示唆している。この再現性は 1-ヘキサデセン, オレイルアルコールの場合も同様であった。

#### 3.2 表面粗さの影響

a-C:H および ta-C について、試験前後の表面粗さ  $Rq$  値の比較のため、未しゅう動部としゅう動部の  $Rq$  値を比較した。その結果を図 3 に示す。この結果から、試験後の  $Rq$  値の増大分及び絶対値ともに a-C:H と ta-C とで有意差がないことがわかった。そのため、本試験条件において現れる摩擦特性の違いに与える表面粗さの影響は小さいと判断される。

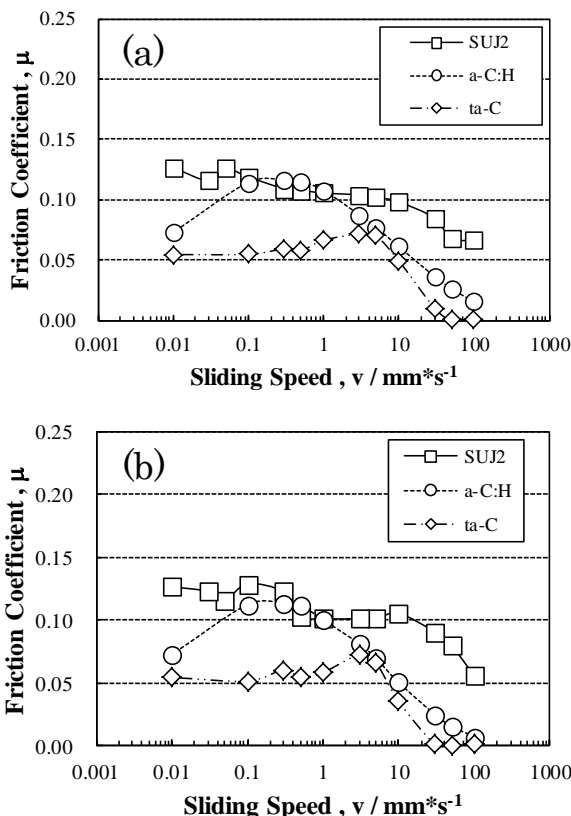


図 2 オレイン酸潤滑下の摩擦係数速度依存性 (a)往路(b)復路

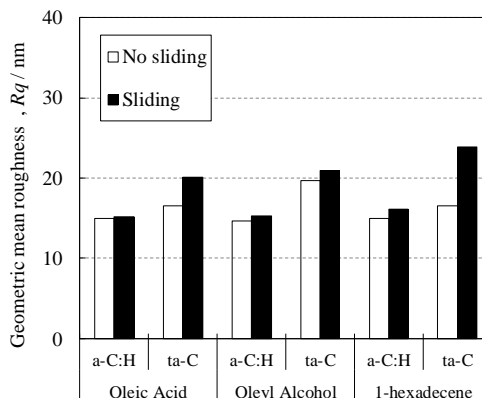


図 3 非摩擦部と摩擦部の表面粗さ比較

#### 3.3 潤滑剤中の極性基の影響

a-C:H と ta-C の摩擦特性に対する極性基の影響を考察するために、潤滑剤の粘度や表面粗さから算出した油膜厚さ  $\lambda$  に対する摩擦係数を評価した。その結果を図 4 に示す。(a)には無極性潤滑剤の 1-ヘキサデセンについて、(b)には極性基を有する潤滑剤のオレイン酸, オレイルアルコールの結果をそれぞれ示す。油膜厚さ比とは、接触面の最小油膜厚さに対し、表面粗さで代表される微細な突起間の干渉の程度、すなわち潤滑状態を表す指標であり、DLC 膜種による摩擦係数との関係性の違

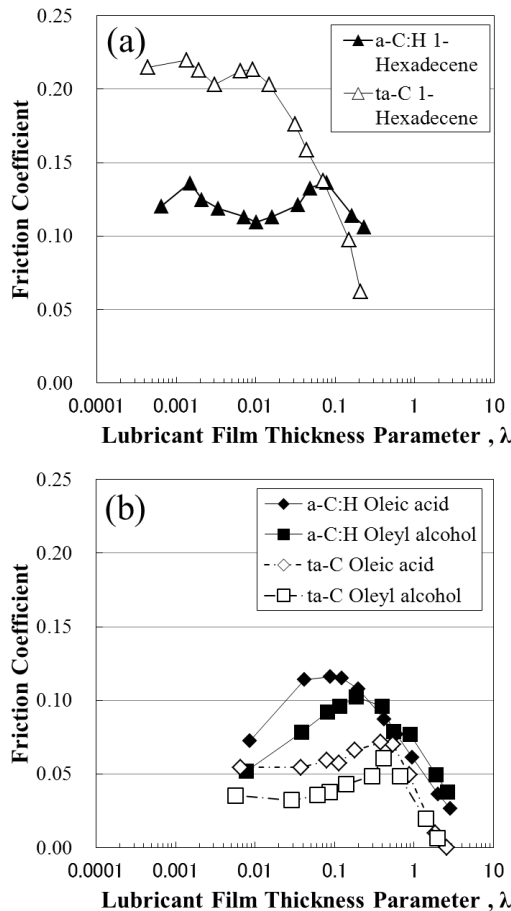


図4 油膜厚さ比  $\lambda$  と摩擦係数の関係 (a) 1-ヘキサデセン (b) オレイン酸, オレイルアルコール

いを整理するのに適切であると考えた。油膜厚さ比  $\lambda$  は、 $Rq$  値を用いて Grubin の弾性流体潤滑理論に基づく油膜厚さ比計算モデル式にて次式のように算出した<sup>6)</sup>。

$$\lambda = h_0 / Rq$$

$h_0$  は油膜厚さで、以下の式により算出される。

$$h_0 = R \times 1.95 \times (G \times U)^{0.727} / W^{0.091}$$

ここで、 $G = \alpha E'$ ,  $U = \mu_0 U / 2 E' R$ ,  $W = W / E' L R$ ,  $1 / E' = 1 - \epsilon^2 / E$  である。 $\alpha$  は圧力粘度係数、 $\mu_0$  は流体の粘度、 $\epsilon$  はポアソン比、 $E$  は縦弾性係数、 $U$  は接触部位での速度、 $R$  は接触部位の接触半径、 $L$  は線接触の接触長さ、 $W$  は荷重である。圧力粘度係数は  $2.0 \times 10^7 \text{ GPa}^{-1}$ 、ポアソン比は 0.3、縦弾性係数は  $21000 \text{ kgf} / \text{mm}^2$  として計算した。ポアソン比および縦弾性係数については、DLC 膜厚が約  $1\mu\text{m}$  以下と薄いため、基材鋼の SUJ2 の物性を用いた。 $\lambda$  値よりおよその潤滑状態を知ることができ、 $\lambda < 0.1$  を境界潤滑域、 $0.1 < \lambda < 3$  を混合潤滑域、 $\lambda > 3$  を流体潤滑域と考えることができる。

図 4(a)の極性基をもたない 1-ヘキサデセンにおいては、ta-C は a-C:H に比べて摩擦係数の変化が大きく、 $\lambda < 0.1$  で著しく高い値を示した。一方、図 4(b)において、極性基を有するオレイン酸、オレイルアルコールに

ついて a-C:H と ta-C の摩擦係数を比較すると、 $\lambda$  値の全領域で、ta-C の方が低い摩擦係数を示した。オレイン酸潤滑下において  $\lambda = 0.03$  の ta-C の摩擦係数は、a-C:H の約  $5/7$  の数値であるが、 $\lambda = 3$  では、 $1/20$  未満と比率は大きく減少した。オレイルアルコール潤滑下において  $\lambda = 0.03$  の ta-C の摩擦係数は、a-C:H の約  $7/10$  の数値であるが、 $\lambda = 3$  では、 $1/20$  未満と比率は大きく減少した。

図 4(b)のように極性基を有する潤滑剤を用いた場合には、極性基と DLC 膜との化学反応によって DLC 膜上にトライボ化学反応膜が生成すると考えられる。部分的に固体接触する境界潤滑域である  $\lambda < 0.1$  では、この反応膜の特性が摩擦係数に影響するため、ta-C 上に生成するトライボ化学反応膜の摩擦係数が a-C:H に比べて低いと考えられる。一方、 $\lambda > 1$  の領域は速度が速いことから、流体が二物体間を隔てる効果が大きくなる。この領域では、ta-C の摩擦係数は 0.001 未満の超低摩擦領域に入っており、a-C:H に比べて著しく低い。この領域での著しい摩擦係数の差は、トライボ化学反応膜の特性に加えて流体が二物体間を隔てる流体潤滑効果の違いが大きな影響を及ぼしていると推測される。

## 4 まとめ

3 種類の潤滑剤を用いて a-C:H および ta-C の摩擦係数の速度依存性を評価した結果から、摩擦低減特性の違いを考察し、以下のことがわかった。

- 1) 極性基を含まない 1-ヘキサデセンに対して、極性基のカルボキシル基を含むオレイン酸、水酸基を含むオレイルアルコールは、a-C:H、ta-C とともに低摩擦特性を示した。オレイン酸とオレイルアルコールの摩擦低減効果は同等であった。
- 2) オレイン酸およびオレイルアルコールの  $50 \text{ mm/s}$  における摩擦係数は、a-C:H の 0.02 に対し、ta-C は 0.001 未満の超低摩擦特性を示した。潤滑剤中の極性基は、a-C:H に比べて ta-C に強く影響を与えることがわかった。

## 文献

- 1) S. Okuda *et al.*; JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, 1 (2007).
- 2) C. Matta *et al.*; Phys. Rev., 78, 8, 085436 (2008).
- 3) M. Kalin & J. Vizintin; Wear, 261, 22 (2006).
- 4) 吉田健太郎, 加納眞, 益子正文; トライボロジー会議 2012 秋室蘭予稿集, 75 (2012).
- 5) 桜井俊男; 新版潤滑の物理化学, 25 (1978)
- 6) R. M. Terrill; Wear, 92, 1, 67 (1983).

# アロフェン酸処理を利用した シリカ/チタニアナノ複合体の調製とその光触媒活性

機械・材料技術部 材料加工チーム 小野 洋介  
東京工業大学 応用セラミックス研究所 勝又 健一

粘土の一種であるアロフェンをチタニア光触媒と混合し、これを酸処理することによってシリカ/チタニア複合体粒子を調製した。アセトアルデヒドを用いて評価した光触媒活性は、酸処理によって向上することが分かった。

キーワード：光触媒，チタニア，シリカ，粘土，ナノ複合体，酸化チタン，酸化ケイ素

## 1 はじめに

チタニア光触媒は、紫外光照射下で有機物分解と表面超親水性化の作用を示すことから、防汚、抗菌、脱臭などを目的とした製品に利用されている。その酸化力の高さから多くの有機物を分解する能力を持つため、分解対象とする汚染物質だけでなく、チタニアと接触する有機基材まで劣化させてしまうことが知られている。そのため、実用上はシリカ等の被覆相をチタニア表面に形成する等の方法で、チタニアと基材が接触しないような工夫がなされている。

本報では、シリカ被覆による基材保護性と高い光触媒活性の両立を狙い、天然に産出する粘土の一種であるアロフェン(アルミナ-シリカ組成で直径 3~5 nm の中空構造をもつ)粒子を用いた、新規なシリカ/チタニア複合体粒子の調製法<sup>1)</sup>について紹介する。

## 2 実験

チタニア粉末(Degussa P25)とアロフェン粉末(品川化成(株) P-1)を 4:1 の重量比で超音波洗浄機を用いて蒸留水中に 30 秒間分散させた後、110°C で乾燥後アルミナ乳鉢を用いて混合した。この混合粉 0.6 g と 1.0 mol/l の塩酸水溶液 10 ml を、オートクレーブ容器に入れ、これを 110°C の乾燥機に 1 時間入れた。遠心分離機を用いて固相を蒸留水で 3 回洗浄し、試料を回収した。

結晶相は粉末 X 線回折装置(PHILIPS X'Pert)、比表面積は N<sub>2</sub>-BET 装置(YUASA CHEMBET-3000)、化学組成は蛍光 X 線分析装置(HORIBA XGT-5000)を用いてそれぞれ測定した。また、微構造は透過型電子顕微鏡(HITACHI H-8100)を用いて 200 kV の加速電圧で観察した。

光触媒活性は以下の手順で評価した。粉末試料 0.1 g を担持したステンレスメッシュを、図 1 に示すフーリエ変換赤外分光光度計(JEOL JIR-100)と連結したチャンパー内

に入れ、ロータリーポンプで減圧した。アセトアルデヒド 40 μl を注入し暗所で 2 時間循環させた後、試料を 365 nm の UV ランプを用いて 1.0 mW/cm<sup>2</sup> の強度で照射しながら IR スペクトルのピーク強度変化を測定した。

## 3 結果と考察

チタニア・アロフェン混合粉について、酸処理前後の X 線回折パターンを図 2 に示す。アロフェンに由来するピークは結晶性が低いため確認されず、アナターゼ型チタニアとルチル型チタニアに帰属されるピークのみが確認された。チタニアの X 線回折パターンは酸処理前後で変化がないことがわかった。実際、結晶性の指標となる半価幅(FWHM)は、酸処理前 0.34°酸処理後 0.36°であり差は小さかった。

一方、蛍光 X 線分析によってアロフェンの Si/Al 比を測定した結果、酸処理前 1.5 に対し酸処理後は 10.3 と顕著に増大することが分かった。これは、シリカ成分に比べアルミナ成分が酸に溶解しやすく、選択的に抽出されたため

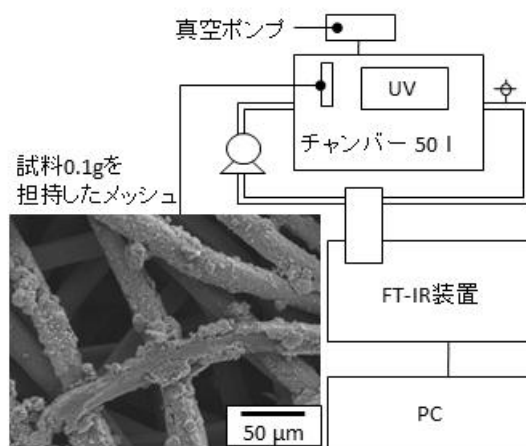


図 1 光触媒活性の評価に用いた装置

と考えられる。この現象は、赤外吸収スペクトルにおいて、Si-O-Al のピーク強度が消失し Si-O-Si のピーク強度が増大した結果からも裏付けられた。形成されたシリカは、アモルファスであるためにその形態が不明瞭であり、図 3 に示すように 20~30 nm の大きさのチタニア粒子を覆うように存在することが分かった。

アセトアルデヒド光分解試験における、アセトアルデヒド、酢酸(中間生成物)、二酸化炭素(最終生成物)の吸収強度変化を図 4 に示す。アセトアルデヒドの減少速度と二酸化炭素の増加速度は、酸処理試料の方が速いことが分かった。一方、酢酸は中間生成物であるため、生成、分解速度ともに速くなり、両者のバランスから酸処理前後の差はほとんどなかった。これらの結果から、酸処理によって混合粉の光触媒活性が向上したといえる。このような向上効果は、別々に酸処理したチタニアとアロフェンを混合した場合には確認されなかったことから、チタニア・アロフェン共存下で酸処理することによって形成されるシリカ(吸着材)がチタニア(光触媒)を取巻く微構造が、アセトアルデ

ヒドの効率的な除去を可能にしたと考えられる。本研究の調製法で得られたシリカ/チタニア複合体は、高い光触媒活性と、シリカ被覆による基材保護性を両立すると期待できる。

## 4 むすび

シリカ/チタニアナノ複合体の新規な調製法と、その光触媒用途への応用の可能性を示した。

## 謝辞

本研究は東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究の一環として行われました。また、TEM 観察を下さった東京工業大学の牧之瀬氏に感謝いたします。

## 文献

- 1) Y. Ono and K. Katsumata; Appl. Clay Sci., 90, 61 (2014).

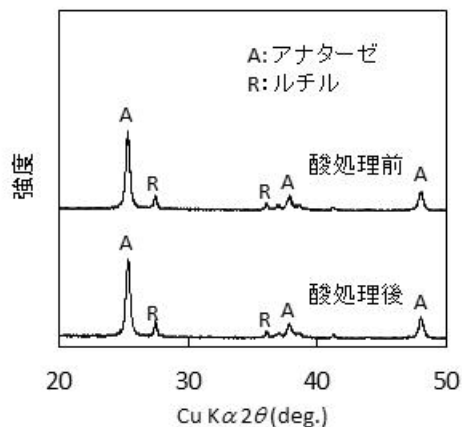


図 2 X 線回折パターン

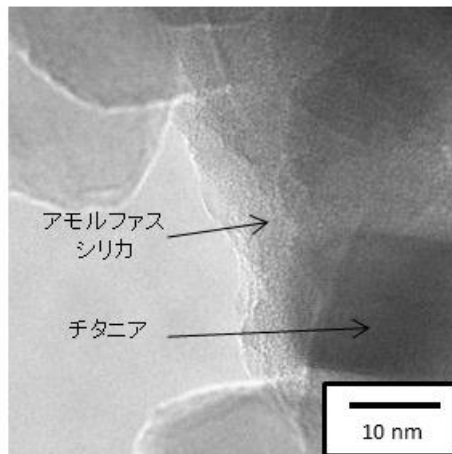


図 3 酸処理後試料の TEM 像

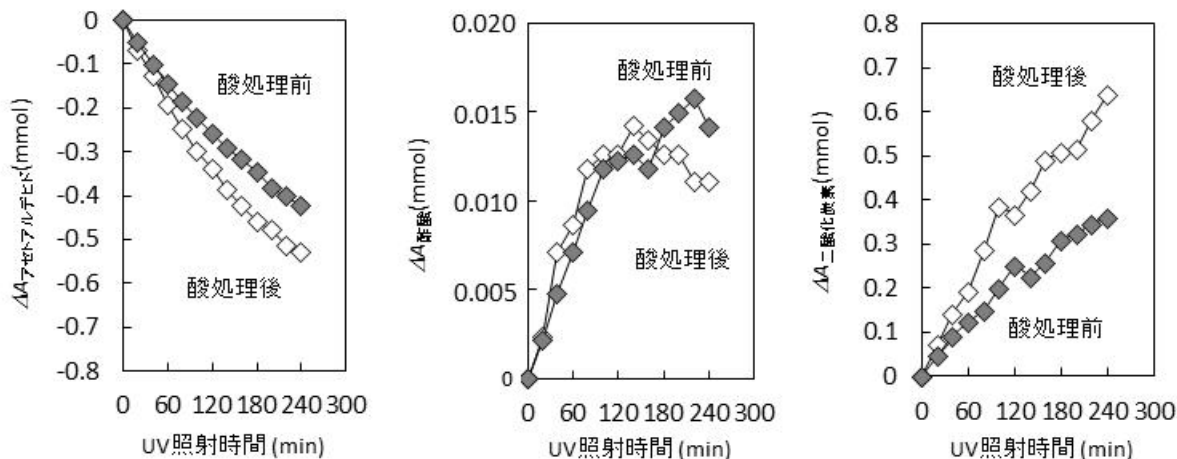


図 4 FT-IR スペクトル強度測定によるアセトアルデヒド光分解試験



# 穿孔性害虫に被害を受けた県産丸太杭の経年変化（第3報）

機械・材料技術部 材料加工チーム 中島 岳彦  
神奈川県自然環境保全センター 研究企画部 研究連携課 谷 脇 徹

神奈川県産のスギ、ヒノキにおいて、穿孔性害虫であるスギノアカネトラカミキリによる被害が問題となっている。本研究では、スギ、ヒノキの丸太杭を用いて5年間の屋外暴露を行い、それらの強度変化を曲げ強度試験によって調査した。その結果、防腐処理をしていない被害材・健全材の両試験体で大きく強度が低下したものの、健全材の強度が被害材よりも下回ったことから、健全材に比べ被害材が強度的に弱いということは認められなかった。

キーワード：スギ、ヒノキ、スギノアカネトラカミキリ、曲げ試験、屋外暴露

## 1 はじめに

本県ではスギノアカネトラカミキリによるスギ、ヒノキへの被害が広がっている。被害を受けると木部に孔道や変色の跡が残り、美的外観を著しく損なう。このような被害材を住宅等へ使用するには心理的な観点から不向きである。また被害材を山林に取り残したままにすれば被害が拡大し、さらに広範囲の木材の価値を下げることにつながる<sup>1,2)</sup>。最近では被害材の利用促進を目的に、害虫被害の実態や利用の方法などについて論じた冊子も発行された<sup>3)</sup>。被害材については、材料表面の50%以上が腐朽しているような激害材でなければ、強度的には健全材と変わらないと経験的に言われてきていたが、それを実際に測定した例は少ない。

本研究では、被害材と健全材の強度・耐久性試験を行い、性能を比較評価することで、被害材のイメージアップと土木資材等への利用促進を図ることを目的としている。前回の報告<sup>4)</sup>では、3年間の屋外暴露を行い、経年変化した試験体では強度低下が起きることを明らかにした。強度低下の要因として、アカネトラカミキリ被害による影響よりも、防腐処理の有無が大きいことを示した。

本研究では、前回の報告に続いて埋設から5年後の屋外暴露を行った試験体について、被害の有無や防腐処理が強度特性へ及ぼす影響について報告する。

## 2 試験方法

### 2.1 供試材料

神奈川県産のスギ、ヒノキの丸太杭（長さ1500mm、直径90mm）を用いた。試験条件は害虫被害の有無、防腐処理（ACQ処理：銅・アルキルアンモニウム化合物を木材へ含浸処理）の有無、の2条件とし、1条件につき15本、合計120本を1つの暴露試験用の単位とした。試験全体では1, 3, 5, 10年用の合計480本を山中の斜面に杭の長さ方向の半分まで埋設した。0年目は埋設（屋外暴露）

せずに試験を行い、初期性能を明らかにした。1, 3年および5年目の試験体はそれぞれ所定の暴露期間を経過したのち、抜き出してから半年以上風通しのよい室内において気乾状態で放置し、重量が一定になるまで乾燥させた。抜き出した直後に重量等の測定を行い、さらに曲げ試験直前にも重量等の測定を行っている。

### 2.2 動的ヤング率測定及び曲げ試験

動的ヤング率は、FFTアナライザーを用いて丸太杭の固有振動数を求め、その結果から算出した。丸太杭の曲げ強度試験を（独）森林総合研究所（つくば市）で行った。支点間距離1200mm、荷重点間距離200mmの4点荷重方式で、荷重速度を10mm/minに設定し丸太杭が破壊するまで行った。

### 2.3 ピロディン深さ試験

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

## 3 結果と考察

### 3.1 強度特性の経年変化

図1に埋設年数と曲げヤング率との関係を示す。スギだけでなくヒノキにおいても、3年目と比較して5年目では全ての条件で強度低下が見られた。防腐処理を行っていない無処理材では強度低下が著しく、スギの健全無処理材では3年目に対してヤング率が半分程度の5.9kN/mm<sup>2</sup>から2.9kN/mm<sup>2</sup>まで減少している。図2に埋設年数と曲げ強度との関係を示す。曲げヤング率とほぼ同様な傾向を示したが、スギ及びヒノキの被害ACQ処理したもののだけは、わずかながら上昇を示した。しかしスギで45.2N/mm<sup>2</sup>から48.6N/mm<sup>2</sup>、ヒノキで74.4N/mm<sup>2</sup>から76.7N/mm<sup>2</sup>への変化であり、上昇というよりほぼ横ばいと考えられる。

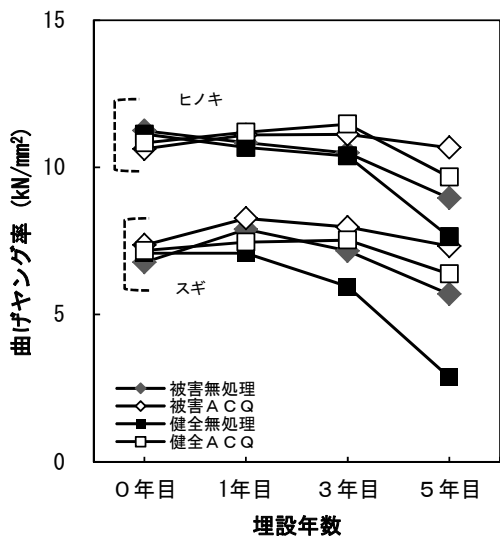


図1 埋設年数にともなう曲げヤング率の低下

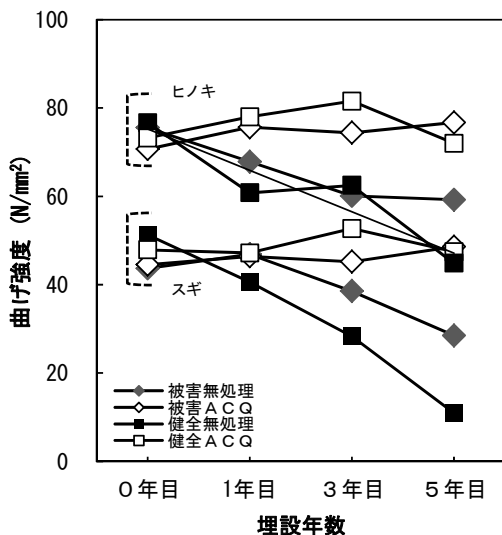


図2 埋設年数にともなう曲げ強度の低下

表1 スギ, ヒノキの心材率 (5年目)

スギ材	心材率(%)	ヒノキ材	心材率(%)
スギ被害無処理	87.1	ヒノキ被害無処理	88.2
スギ被害ACQ	88.1	ヒノキ被害ACQ	89.8
スギ健全無処理	67.3	ヒノキ健全無処理	90.5
スギ健全ACQ	69.4	ヒノキ健全ACQ	88.3

全体的には健全無処理材の方が被害無処理材に比べて強度低下が大きい傾向が見られた。特にスギ健全無処理材では曲げ強度の平均値の値が 10.9 N/mm<sup>2</sup>であることから、無等級材の基準強度 (22.2 N/mm<sup>2</sup>) を下回っており、屋外で使用する場合はスギ材では3年程度で交換、もしくは点検するのが妥当であると思われる。しかし、当初予想されていた、被害によって健全材よりも腐朽しやすく強度低下も

早くなるとの予測とは異なるものとなった。被害を受けると木部に食害痕である孔道ができるため、腐朽菌が木部へ侵入しやすくなるとの見方があった。しかし実際には腐朽は思ったほど進まず、食害痕のない健全材の方が、腐朽しやすいという結果になった。実際にスギ被害無処理材では曲げ強度は 28.5 N/mm<sup>2</sup>であり、健全材の2倍以上の強度を維持している。この理由については様々考えられるが、スギに関しては要因の一つとして心材率の高さが考えられる。表1にスギ及びヒノキ (5年目) の心材率について示した。心材率とは木口面で測定し、樹心を中心とした長径方向と短径方向の心材の割合を平均したものである。一般に、木材の心材部分は腐朽に対して対抗できるよう、様々な抽出成分を含んでいる。心材を囲むように存在する辺材では耐朽性がなく、腐りやすい。スギ健全無処理材の心材率は 67.3 %と他と比べて低い。ただ被害材と健全材で明らかに心材率が異なるため、被害があると心材化が早く進むのか、たまたまそのような林木から採取された試験体なのか明確でない。被害と心材形成との関係について論じている文献は見当たらないため、今後検討の余地がある。

### 3. 2 動的ヤング率の評価

図3にスギ及びヒノキの動的ヤング率と曲げヤング率との関係を示す。5年間の屋外暴露を経て強度的に低下していても、両者の間には高い相関性が見られる。このことは、非破壊で強度を予測することが可能なことを示している。また図4に示すように曲げ強度との間にも相関がみられ、動的ヤング率の測定が、曲げ強度の予測にもつながることを示している。しかし、前報で示した3年目の結果と比較

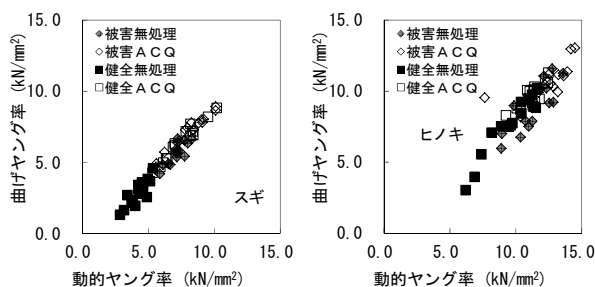


図3 スギ, ヒノキの動的ヤング率と曲げヤング率との関係

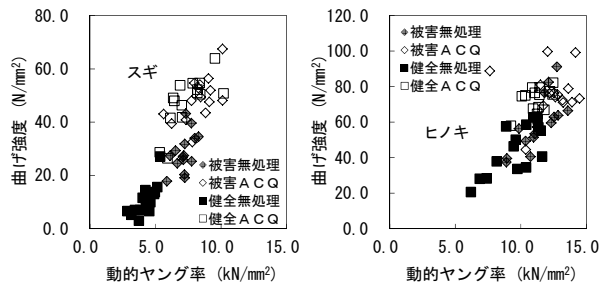


図4 スギ, ヒノキの動的ヤング率と曲げ強度との関係

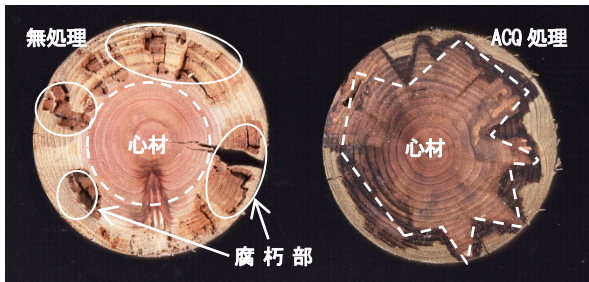


図5 スギ健全材における無処理とACQ処理の木口断面

してみると、5年目の方が動的ヤング率の値に対して、実際の曲げヤング率の値は低く出る傾向があった。動的ヤング率は材料密度と寸法、固有振動数から計算されるため、材料内部が均一であることが条件となっている。実際には、辺材部もしくは表面近傍にて腐朽が進み木部がスカスカの状態になっていくが、心材部である中心部は辺材部ほど腐朽しておらず、木部もしっかりしている(図5)。このため、測定時に中心部分の振動数をとらえてしまい、動的ヤング率が高い値を示すと考えられる。さらに荷重点で、やわらかな丸太杭表面へのめり込みがわずかながら発生することから、これも曲げヤング率の低下につながっていると思われる。

### 3.3 ピロディン深さの評価

図6にスギおよびヒノキのピロディン深さと埋設年数についての関係を示す。測定は地際部と杭の上端部で行ったが、図には地際部のみを示す。腐朽は適度な水分が存在する地際部で進んでおり、上端部よりも腐朽の度合いも高い。ここでは示さないが上端部の値よりも地際部の値の方がわずかに大きく、丸太杭の腐朽具合を判定するには、地際部の値が重要になってくる。

スギ健全無処理材において、5年目で大きな値となり腐朽が一段と進んだことが示された。その他の値は横ばいと見るのが妥当で、誤差の範囲内と判定した。曲げ強度との関係を考えて、スギ被害無処理材でピロディンの値が大きくなることが予想されたが、実際にはほぼ横ばいであった。これは心材率の高さや密度が影響しているとみられ、スギ健全無処理材の密度の平均値は350.0 kg/m<sup>3</sup>であるのに対して、スギ被害無処理材は458.5 kg/m<sup>3</sup>であった。図5からも見られるように、目視で確認できる限り心材部はまだ十分に組織が残っているため、5年間の屋外暴露では、腐食は心材まで進まないことがわかった。ヒノキに関してはほとんど差が出ておらず、ヒノキの持つ耐久性が5年経経過してもまだ発揮されていることを示している。しかしヒノキ健全無処理材の曲げ強度は0年目と比べて低下は著しいため、ピロディンの値と関係は今後明らかにしていかなければならない。

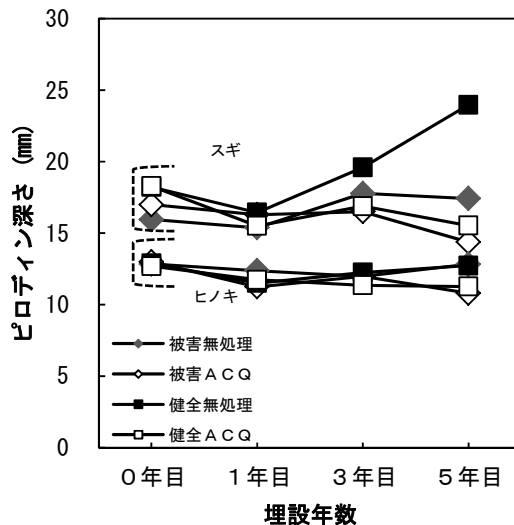


図6 スギ、ヒノキにおけるピロディン深さの経年変化

表2 スギ、ヒノキの密度(5年目)

スギ	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	ヒノキ	密度 (kg/m <sup>3</sup> )
スギ被害無処理	458.5	ヒノキ被害無処理	506.4
スギ被害ACQ	482.1	ヒノキ被害ACQ	537.4
スギ健全無処理	350.0	ヒノキ健全無処理	490.7
スギ健全ACQ	431.2	ヒノキ健全ACQ	502.1

## 4 まとめ

神奈川県産スギ、ヒノキの被害丸太杭の経年変化について検討した結果、5年目でわずかに強度に低下傾向が見られるが、スギ、ヒノキにおいてACQ処理の防腐効果により、強度低下が抑えられていた。被害による強度低下への影響は本研究の結果からは認められなかった。スギの無処理材では曲げヤング率、曲げ強度とも値が大きく低下し、心材率が関係していることが示唆された。スギ健全無処理材の場合、防腐処理を行わないと5年で無等級材の基準強度を下回ることが分かった。

## 文献

- 1) 谷脇徹, 笹川裕史, 藤澤示弘, 山根正伸; 神奈川県自然環境保全センター報告, No.4, 41 (2007).
- 2) 屋我嗣良, 河内進策, 今村祐嗣, “保存・耐久性”, 海青社, P.83 (1997).
- 3) 自然環境保全センター, “かながわのスギ・ヒノキ穿孔性害虫被害の実態と木材利用” (2014).
- 4) 中島岳彦, 谷脇徹; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.18, 23 (2012).

# DLC コーテッド工具のドライ切削性能に関する研究

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏  
 横内 正洋  
 芝浦工業大学 デザイン工学部 澤 武一

本研究では、アルミニウム合金に対する DLC コーテッド工具のドライ切削性能を明らかにすることを目的とした。2 種類の DLC をコーティングした工具とノンコート超硬工具とを用いて、アルミニウム合金 A5052 に対して断続及び連続切削実験を行った。その結果、水素フリーDLC (ta-C) コーテッド工具を用いた断続切削の場合だけにおいて、良好なドライ切削が可能であることを見出した。

キーワード : Diamond-like carbon (DLC) , ドライ切削, アルミニウム合金, 溶着

## 1 はじめに

近年、生産プロセスにおいて CO<sub>2</sub> 排出量削減などの対策をとることが重要な課題となっている。切削油剤を使用しない乾式（ドライ）切削は、工作機械の電力消費を削減できるため、CO<sub>2</sub> 排出量を抑える手段として有効であるといえる。しかしながら、アルミニウム合金に対しては切削時に工具への溶着発生があるため、ドライ切削は容易ではないという問題がある。

アルミニウム合金の切削には Diamond-like Carbon (DLC) コーティングが有効であるという報告があり、最近 DLC コーテッド工具が広く普及してきている。しかしながら、ドライ切削における DLC コーティングの性能は明確ではないため、アルミニウム合金のドライ切削を実用的に行うためには、ドライ切削が可能な DLC コーテッド工具の適用範囲を明確にすることが重要である。

そこで本研究では、アルミニウム合金に対する DLC コーテッド工具のドライ切削性能を明らかにすることを目的とした。アルミニウム合金 A5052 に対して、2 種類の DLC をコーティングした工具とノンコート超硬工具を用いて断続及び連続切削実験を行い、工具すくい面の摩擦係数や工具への溶着の有無を評価した。

を用いた。バイトホルダを切削動力計に固定し、切削中の切削抵抗を測定した。切削条件は、切削速度 150 m/min, 送り量 0.05 mm/rev, 切削油剤を供給しないドライとした。切削時間は、断続切削実験では 10 s, 連続切削実験では 5 s とした。工具には市販の超硬合金製チップを用い、DLC をコーティングしたものと未コートのものを用意した。DLC コーティングは、フィルタードアーク蒸着法による水素フリーの ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) と PECVD 法による水素含有の a-C:H (Hydrogenated Amorphous Carbon) である（膜厚はともに 0.3 μm）。工具のすくい角は 5°, 逃げ角は 6° である。

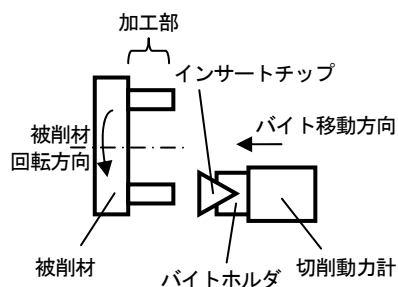


図1 実験装置の概略図

## 2 実験方法

旋盤を用いた二次元切削実験を行った。図 1 に、実験装置の概略図を示す。本装置では、被削材の端面をバイトで切削することにより、二次元切削を実現している。被削材にアルミニウム合金 A5052 の丸棒を用いた。断続切削には図 2 (a) に示すように幅 5 mm, 中心線部分の弧の長さ約 9.4 mm の凸部（以下、切削部）を持つ被削材を用いた。連続切削には図 2 (b) に示す幅 5 mm の筒状の被削材

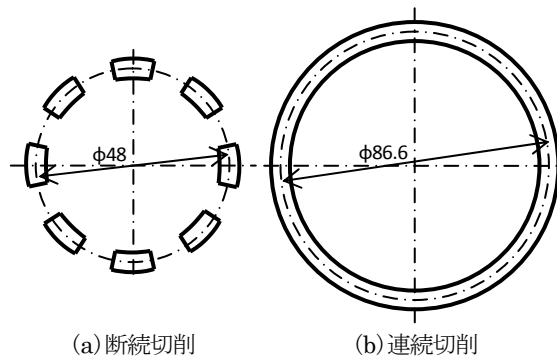


図2 被削材形状

### 3 実験結果

#### 3.1 断続切削

図 3 に、断続切削中の工具すくい面摩擦係数の経時変化を示す。摩擦係数は以下の式より算出した。

$$\text{摩擦係数} = \frac{F_c \sin \gamma + F_t \cos \gamma}{F_c \cos \gamma - F_t \sin \gamma} \quad (1)$$

( $F_c$  : 主分力,  $F_t$  : 背分力,  $\gamma$  : 工具すくい角)

いずれの工具でも初期の摩擦係数はほぼ等しく 0.8 程度であった。その後 ta-C 工具では値が急激に低下し、約 0.3 で一定となった。a-C:H 工具でも値が低下したが、その低下量は僅かであった。一方、超硬工具では約 3 s まで値がほとんど変化せず、その後上昇する傾向を示した。

実験で得られた切りくずを観察した。ta-C 工具で切削した切りくずの多くは小さくカールした形状であり、工具すくい面との接触部には光沢があった。このことは切削時間 (10 s) の間に、工具すくい面へのアルミニウム合金の溶着がほとんど発生していなかったことを示している。一方、a-C:H 工具と超硬工具で切削した切りくずは、カールせず表面に光沢がないものがほとんどであった。従って、a-C:H 工具と超硬工具では、切削の比較的早い時刻から工具への溶着が発生していたと考えられる。

図 4 に、断続切削後の工具すくい面の観察像を示す。ta-C 工具のすくい面には僅かに溶着が認められる程度であるが、a-C:H 工具のすくい面にはより明確に溶着が認められた。また、超硬工具のすくい面には著しい溶着が発生していた。工具への溶着発生は、加工面性状を悪化させることが知られている。従って、A5052 のドライ断続切削で良好な加工面が得られるのは、ta-C 工具を用いた場合のみであることが分かった。

#### 3.2 連続切削

図 5 に、連続切削中の工具すくい面摩擦係数の経時変化を示す。図には最初の 1.5 s のみ示した。いずれの工具でも摩擦係数は約 0.8 と高い値で推移しているが、ta-C 工具と a-C:H 工具では約 0.7 s、超硬工具では約 0.4 s で値が大きく乱れ始めた。図 6 に、連続切削後の工具すくい面の観察像を示す。連続切削後の工具すくい面には、いずれの工具でもほぼ同様の著しい溶着が発生した。従って、摩擦係数が大きく乱れたのは、工具すくい面へ著しい溶着が発生したことが原因であると考えられる。ta-C 工具と a-C:H 工具では摩擦係数が乱れ始める時刻が超硬工具よりも遅いことから、DLC コーティングに溶着の発生するタイミングを遅らせる効果があることが認められる。しかしながらその差は僅かであり、ドライ連続切削では DLC コーティングでも溶着発生を防ぐことはできないことが明らかになった。

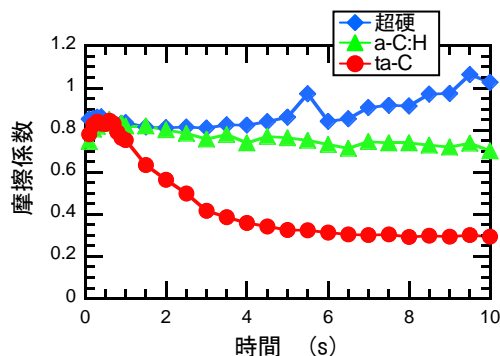


図 3 断続切削時の摩擦係数変化



図 4 断続切削後の工具すくい面の状態 1 mm

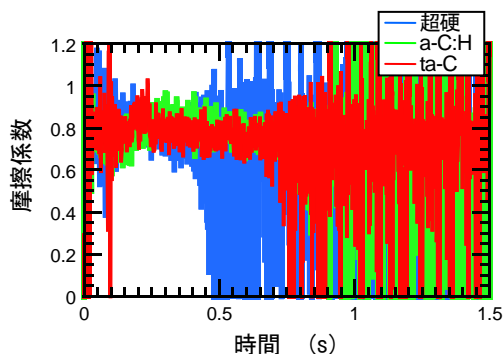


図 5 連続切削時の摩擦係数変化

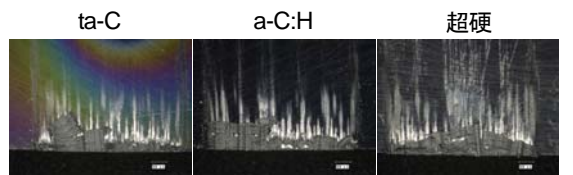


図 6 連続切削後の工具すくい面の状態 1 mm

## 4 おわりに

アルミニウム合金に対する DLC コーテッド工具のドライ切削性能を明らかにすることを目的とし、A5052 に対して断続及び連続切削実験を行った。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 断続切削では、ta-C 工具を用いた場合のみ、工具への溶着が発生せず良好なドライ切削が可能である。
- 2) 連続切削では、DLC コーティングに溶着発生までの時間を多少遅らせる効果があるが、溶着発生を防ぐことはできない。

# 極低温遠赤外吸収法を用いた太陽電池用シリコン結晶の評価

機械・材料技術部 小野 春彦  
明治大学 佐藤 邦孝  
小椋 厚志

太陽電池用シリコン結晶中には、酸素、炭素、窒素などの軽元素不純物が微量に混入しているが、これらが様々な形態の複合体となって太陽電池の性能に影響を及ぼしている。本報告では、結晶中に混入している軽元素複合体を、極低温赤外吸収法で分析評価した結果について紹介する。

キーワード：太陽電池，シリコン結晶，材料評価，軽元素，不純物，赤外吸収，極低温，遠赤外

## 1 はじめに

結晶シリコン太陽電池は、安価で高効率であるため一般に広く普及している。しかしながら、基板に用いられるシリコン結晶中には、酸素、炭素、窒素などの軽元素が微量に混入しており、これらが様々な形態の複合体となって、太陽電池の変換効率などの品質に影響を及ぼしている。太陽電池のさらなる品質向上のためには、シリコン結晶中の微量な軽元素複合体を高精度で検出し、その挙動を理解することにより有効な制御手段を講じることが求められている<sup>1)</sup>。

本報告では、結晶中の軽元素複合体の挙動を調べるために非常に有力な評価手法である「極低温赤外吸収法」について述べる。特に、TD (Thermal Donor) および STD (Shallow Thermal Donor) の電子遷移による吸収に関する研究成果を紹介する。

## 2 実験方法

### 2.1 太陽電池用シリコン結晶試料

実験には、キャスト法により一方向凝固させた多結晶シリコンを用いた。結晶成長に用いたシリカ坩堝には、窒化ケイ素の離型剤が塗られている<sup>2)</sup>。直径約 110 mm、高さ約 90 mm の多結晶シリコンインゴットから、大きさ 5 mm × 5 mm 角、厚さ 2 mm の測定用試料を複数個切り出した。試料表面は両面とも鏡面研磨して乱反射を防止した。

### 2.2 極低温遠赤外吸収法

本研究に用いた装置は、市販のフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置 (Bruker 社製 IFS-113v) である。通常室温における中赤外吸収測定は、DTGS 検出器と Ge/KBr ビームスプリッターを用い、波数分解能 4 cm<sup>-1</sup>

で行った。

一方極低温測定では、液体ヘリウムを用いて試料を約 10 K まで冷却して透過測定を行った。遠赤外域 (100~600 cm<sup>-1</sup>) のスペクトルを得るため、シリコンポロメーター検出器と、3.5 μm マイラー膜のビームスプリッターを用いた。光源は中赤外測定の場合と同じグローバルランプである。試料の測定領域はアパーチャにより直径 2 mm に制限した。波数分解能 0.5 cm<sup>-1</sup> で 400 回積算を行った。参照試料は使用せず、真空の参照スペクトルを測定して差スペクトルを求めた。

## 3 結果

### 3.1 原子振動による中赤外吸収スペクトル

図 1 は、通常室温赤外吸収法を用いて得られた中赤外域のスペクトルである。605 cm<sup>-1</sup> の強い吸収は置換型炭素、1107 cm<sup>-1</sup> の吸収は格子間酸素の原子振動による吸収ピークである。800 cm<sup>-1</sup> 付近を拡大すると、窒素に関連した吸収ピークが観測されるが、これらは NN や NNO 複合体による振動モードであることが知られている<sup>3)</sup>。ピーク強度から結晶中に混入している不純物の濃度を見積もると、炭素と酸素が数十 ppm、窒素は 0.01 ppm のレベルであることがわかる。

### 3.2 電子遷移による遠赤外吸収スペクトル

図 2 は、極低温において得られた遠赤外域のスペクトルである。バンドギャップ中の浅い準位の電子遷移による光の吸収が鋭いピークとなって観測される。

270, 320, 340 cm<sup>-1</sup> の代表的な 3 つの強い吸収は、ドーパントの P によるものである。浅いドナーは水素様エネルギー準位を形成するため、1s 軌道から、2p<sub>o</sub>, 2p<sub>e</sub>, 3p<sub>e</sub> 軌道への電子遷移による吸収線が、それぞれ上記 3 本のピークである。

400~500  $\text{cm}^{-1}$  に現れる多数の吸収線は、サーマルドナー(TD)と呼ばれる複数個の酸素原子が集まった複合体によるものである。これらは、その複合体を構成する酸素原子の数により異なったエネルギー準位を持ち、TD2, TD3, TD4・・・などと命名されている。それぞれが、Pの場合と同様、1s から  $2p_0$ ,  $2p_{\pm}$ ,  $3p_{\pm}$  などへの電子遷移による吸収線を有している。測定した試料中にはすでに 0.001 ppm レベルの TD が含まれていることが分かった。

さらに、200~270  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピーク群が、シャローサーマルドナー(STD)と呼ばれる酸素と窒素の複合体である<sup>4)</sup>。TD と同様複数の吸収線からなっており、電子遷移に特有な  $2p_0$ ,  $2p_{\pm}$ ,  $3p_{\pm}$  が識別される。キャスト成長したシリコン結晶中には、シリカ坩堝から混入した酸素と、離型剤から混入した窒素によって、0.01 ppm レベルの STD が形成されていることがわかった。

### 3. 3 軽元素複合体の結晶内分布

TD と STD のピーク強度の結晶内分布を図3に示す。どちらもインゴットの底部で高濃度であり、上部へ向かって結晶成長方向に濃度が減少する傾向がある。窒素と酸素の濃度分布を同じグラフにプロットすると、TD, STD のいずれも酸素濃度の傾向に影響を受けていることが分かった。STD は窒素を含む複合体であるにもかかわらず、窒素との相関は見られなかった。

図3の結果によれば、TD と STD の結晶内分布は単調ではなく大きく変動している。これは結晶中に残留する種々の不純物や結晶欠陥の分布状況を反映していると考えられる。

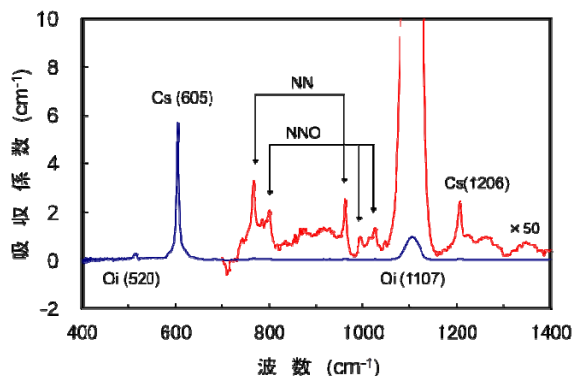


図1 原子振動による中赤外吸収スペクトル  
挿入図は50倍に拡大

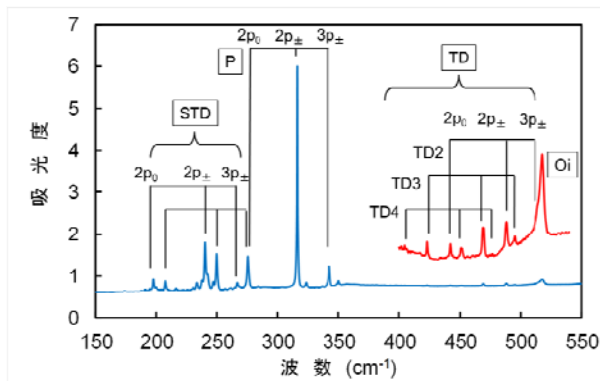


図2 電子遷移による遠赤外吸収スペクトル  
挿入図は15倍に拡大

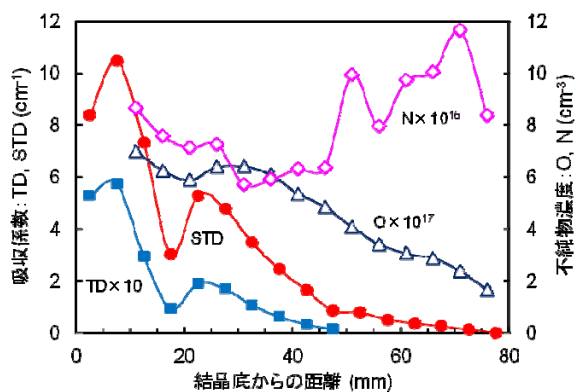


図3 軽元素複合体の結晶内分布

## 4 まとめ

太陽電池用シリコン結晶中に含まれる軽元素複合体を検出する評価技術として、極低温遠赤外吸収測定が有効であることを示した。軽元素複合体の結晶内分布を調べたところ、結晶成長方向に単調でない大きな変動が観測され、結晶中に残留する不純物や結晶欠陥の分布を反映していることが示唆された。今後、これらの熱処理挙動を明らかにすることにより、結晶中の軽元素不純物を制御する方向性を探っていく予定である。

## 文献

- 1) 小野春彦, 楠木宏毅, 小椋厚志; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.18, 1 (2012).
- 2) H. Ono *et al.*; Appl. Phys. Express 6, 081303 (2013).
- 3) H. Kusunoki *et al.*; Appl. Phys. Express 4, 115601 (2011).
- 4) H. Ono; Appl. Phys. Express 1, 025001 (2008).

# Cu 系材料の添加による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高日射反射率顔料の暗色化

## - 混合と焼成の順序が反射性能に与える影響 -

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 良知 健

暗色系の高日射反射率塗料の反射性能を向上させることを目的に、白色顔料のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と暗色材料の γ-酸化鉄 (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に、さらに暗色材料として Cu 系の材料を添加した顔料を作製した。各原料を個別に焼成してから混合した場合と比較して、原料をすべて混合してから焼成した場合には、新たに複合酸化物などが生成して近赤外反射率が大幅に低下した。一方で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cu を予め混合して焼成し、これに焼成した γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合した場合には、近赤外領域の日射反射率を高く維持したまま明度の低減を図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、明度、暗色化

### 1 はじめに

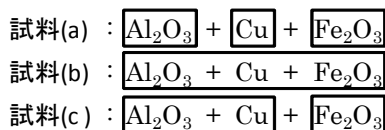
高日射反射率塗料 (遮熱塗料) は太陽光を反射させることで熱の吸収を抑え、住宅における冷房節減やヒートアイランド抑制に効果がある塗料として期待されている<sup>1)</sup>。特に日本では、屋根へ適用する際に明度を抑えた塗料が好まれるため、暗色系の高日射反射率塗料の開発が盛んに進められている。暗色系の高日射反射率塗料は既に製品化されており、有機系や無機系の様々な顔料が各社から提案されている<sup>2)</sup>。しかし、反射性能はいまだに不十分であり、さらなる改良が求められている。

暗色系の高日射反射率材料には、可視領域(380-780 nm)における反射率が低く、かつ近赤外領域(780-2500 nm)における反射率が高いことが求められる<sup>3)</sup>。我々は前報<sup>4)</sup>で、白色顔料に酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を添加することにより、白色顔料の高い反射率を近赤外領域では維持したまま、可視領域の反射率を低減できることを示した。

本研究では白色顔料に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した系に、さらに暗色の Cu 系材料を添加することで、より低明度な材料が得られることを明らかにした。

### 2 実験方法

白色顔料としてアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を、また暗色系



※  $\boxed{\quad}$  は焼成を、+ は混合を表す

図1 試料(a)-(c)の、原料の混合と焼成の順序

の材料として Cu および γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、これらの原料から固相反応法により試料を作製した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Cu : γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合比 (モル比) は 1 : 0.5 : 0.3 とし、焼成温度は 800 °C とした。試料は、焼成と混合の順序を変えて、図 1 に示す (a)-(c) の 3 種類を作製した。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 °C で乾燥させた後、自記分光光度計 (島津製作所, UV-3100PC) により反射率を測定した。また、作製した試料粉末の結晶相は X 線回折装置 (PHILIPS, X' Pert Pro) で評価した。

### 3 実験結果および考察

#### 3. 1 複合酸化物等の生成による近赤外反射率の低下

試料(a)と試料(b)の反射率スペクトルを図 2 に示す。試料(a)のスペクトルは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cu、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ混合して焼成した試料のスペクトルの和に近いものであった。ところが、試料(b)では特に近赤外領

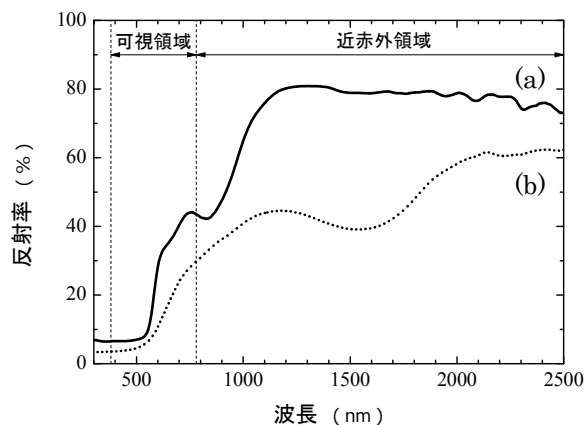


図2 試料(a)と試料(b)の反射率スペクトル



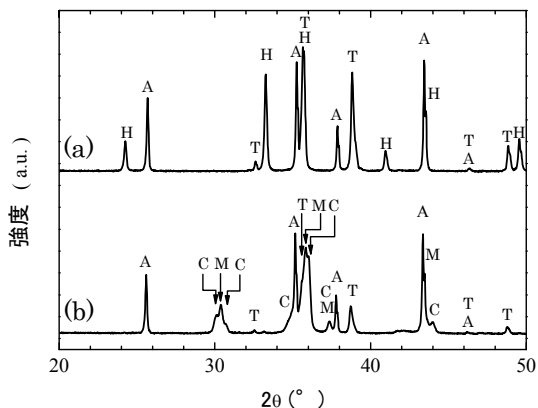


図3 試料(a)および試料(b)のX線回折スペクトル (A:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T:CuO, H:α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C:CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

域における反射率に大幅な低下が見られた。広い波長領域にわたってスペクトル形状が変化していることから、Cu と γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の同時焼成により結晶相が変化した可能性がある。そこで、結晶相の変化を調べるため、X線回折を行った。図3に試料(a)および(b)のX線回折スペクトルを示す。試料(a)では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークが見られ、焼成によりCuがCuOに、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化しているものの、それ以外の結晶相に大きな変化は見られなかった。これに対し、試料(b)ではα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しておらず、CuOの生成量も少なかった。その代わりに、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とCuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の新たな結晶相が生成していることがわかった。このことから、Cuとγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の同時焼成に伴う結晶相の変化が、試料(b)の近赤外反射率の低下を引き起こした主な原因であると考えられる。

### 3.2 可視領域における反射率の低減

前節でCuとγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の同時焼成が近赤外反射率の低下の原因と考えられたことから、次にCuとγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を別々に焼成することにより、近赤外反射率低下の抑制を図った。図4に試料(c)と、比較として試料(a)の反射率スペクトルを示す。試料(c)では前節の試料(b)で見られた様な近赤外反射率の低下は見られず、可視から近赤外領域にわたる広い波長領域で試料(a)と非常によく似たスペクトルとなっている。その一方で500-900nmの波長領域では試料(c)の反射率が試料(a)と比べて大幅に低減され、低明度化していることがわかる。この両者の反射率スペクトルに見られる違いを、前節と同様に結晶構造の観点から調べた。しかし、試料(a)と(c)のX線回折スペクトルのピークやその強度、線幅には明確な差がなく、結晶相の組成や結晶粒径の違いは確認できなかった。このことから、可視領域の反射率の低減には、結晶相の

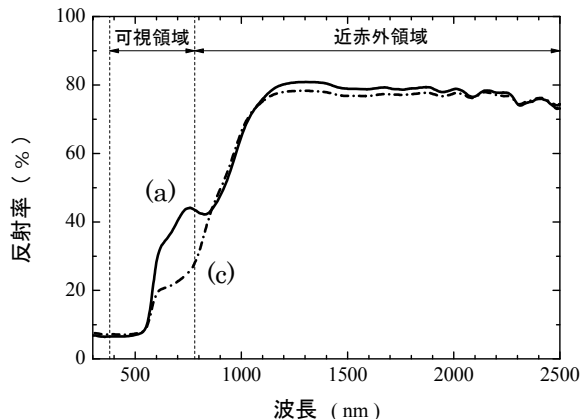


図4 試料(a)および試料(c)の反射率スペクトル

変化ではなく、原子の拡散や非晶質相の変化が寄与していると推察される。このように、近赤外領域の反射率を高く維持したまま低明度化するためには、結晶相が変化しないようなプロセスを用いて材料を焼成することが有効であることがわかった。

## 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塗料の反射性能を向上させることを目的に、白色顔料のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と暗色材料のγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に、さらに暗色材料としてCu系の材料を添加した。Cu系材料添加による反射性能への効果を調べた結果、混合と焼成の順序によって反射性能は大きく変化した。特に近赤外領域で反射率の高い材料を低明度化する際には、原子の拡散など結晶相が変化しないようなプロセスを用いた試料作製が有効であることがわかった。

## 文献

- 1) “高日射反射率塗料に関する補足資料”，社団法人日本塗料工業会，<http://toryo.or.jp/jp/anzen/reflect/reflect-info2.pdf>, (2011).
- 2) 特開 2009-286862, 特開 2006-249411 ほか
- 3) JIS K 5675 日本工業標準調査会 (2011).
- 4) 良知健, 藤井寿, 奥田徹也; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.19, 10 (2013).

# 噴射加工により鏡面研磨した S50C の疲労強度

機械・材料技術部 機械構造チーム 殿塚 易行  
 星川 潔  
 株式会社不二 WPC 熊谷 正夫

高分子の弾性体を噴射して鏡面研磨する噴射加工方法を用いて、S50C の疲労強度に及ぼす鏡面研磨の効果について検討した。

キーワード：疲労試験，噴射加工，鏡面研磨，微粒子ショットピーニング

## 1 はじめに

特殊な高分子の弾性体を斜め方向から噴射することにより微細突起を除去し、鏡面研磨する噴射加工方法（以下シリウス処理と呼ぶ）は、摩擦・摩耗特性（特に相手攻撃性の低下）に効果がある。この研磨効果により疲労強度の向上も期待できるため、今回、S50C 調質材の機械加工面およびこれに微粒子ショットピーニング（以下 WPC 処理と呼ぶ）した面にシリウス処理した場合の疲労強度について調べた。

## 2 実験方法

粗仕上と普通仕上の旋削面をもつ丸棒試験片を製作し、引張圧縮疲労試験を実施した。また、フライス切削面と研削仕上げ面の平板試験片を製作し、4 点曲げ疲労試験を実施した。表面処理の種類は、未処理（機械仕上のまま）、シリウス、WPC、および WPC 後シリウスの 4 種類とし、比較のためバフによる鏡面研磨も実施した。試験片の写真を図 1 に示す。

## 3 実験結果・考察

粗仕上の引張圧縮疲労試験結果を図 2 に示す。WPC 処理により疲労強度が大きく向上したほか、未処理と比較し、シリウス処理単独の効果も見られた。表面の X 線残留応力測定の結果を表 1 に示す。機械加工で生じた引張残留応力は、シリウス処理により低下しており、疲労強度向上の要因と考えられる。

普通仕上の引張圧縮疲労試験結果を図 3 に示す。図 2 の粗仕上と比較して、未処理の疲労強度は高い値を示したが、WPC 処理後ではほぼ同等となっている。シリウス処理の効果は特に見られなかった。

4 点曲げ疲労試験の結果を図 4 に示す。引張圧縮疲労試験と同様に、仕上面粗さの小さい研削材の方が粗い切削材より疲労強度は高めであるが、WPC 処理後ではほぼ同等となっている。エッジからの破壊が多く、ばらつきが大きかった

め、エッジを R 加工した後、各処理をした場合の試験結果を図 5 に示す。エッジからの破壊は大幅に減少した。4 点曲げ疲労試験結果からもシリウス処理による疲労強度向上の効果は特に見られなかった。



図 1 丸棒試験片(φ6)と平板試験片(t10)

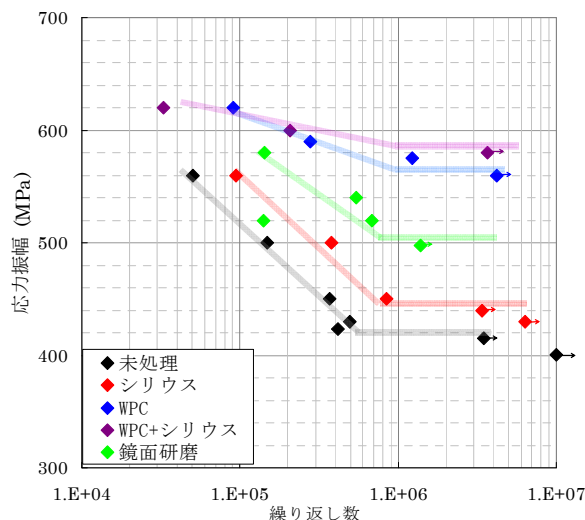


図 2 引張圧縮疲労試験結果（粗仕上）

表 1 X 線残留応力測定結果（軸方向）

試料	残留応力 (方向 MPa)
未処理	引張 273
シリウス	引張 70
WPC	圧縮 556
WPC+シリウス	圧縮 497

レーザー顕微鏡による表面観察結果を図6に示す。シリウス処理により、WPC面が滑らかになっている様子がわかる。

次にSEMによる表面観察結果を図7に示す。シリウス処理により微細な突起は除去されているが、疲労起点となりやすい加工痕や、WPC処理の巻き込みで形成された割れや微小き裂は残っている。このためシリウス処理による研磨効果だけでは疲労強度向上の効果は低く、バリなどの突起物が疲労強度低下の原因となるような場合に効果が期待できる。

#### 4 まとめ

S50C 調質材の疲労強度に及ぼす噴射加工による鏡面研磨の効果について調べた結果、旋削粗仕上面では研磨による疲労強度向上の効果が見られた。これは、引張残留応力の低下の影響と考えられる。WPC処理による疲労強度向上の効果は高かったが、WPC処理面を研磨することによる疲労強度向上の効果は低かった。これは、突起部を除去しても疲労起点となりやすい凹部を除去できないためと考えられる。

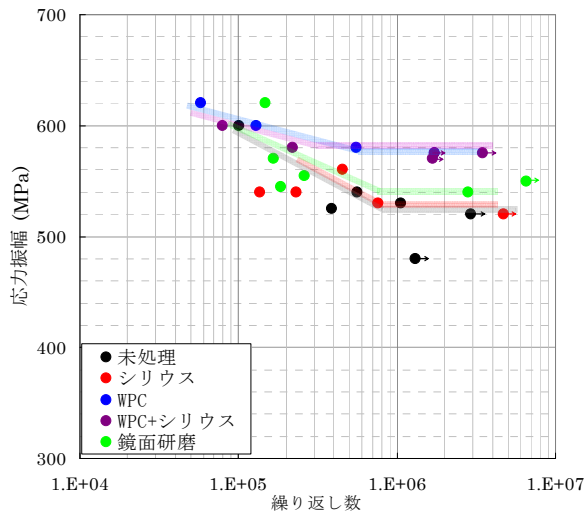


図3 引張圧縮疲労試験結果 (普通仕上)

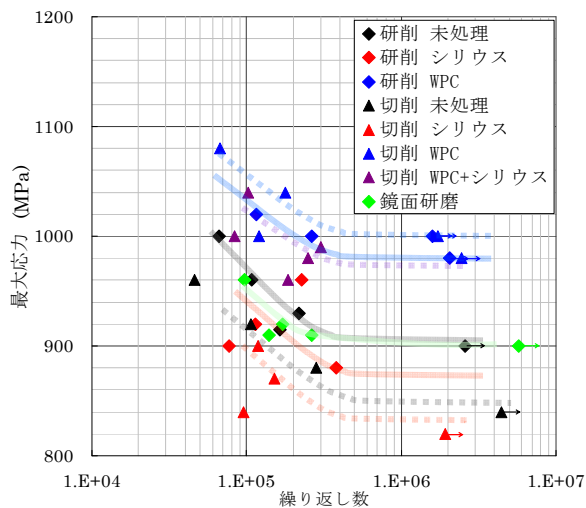


図4 4点曲げ疲労試験結果

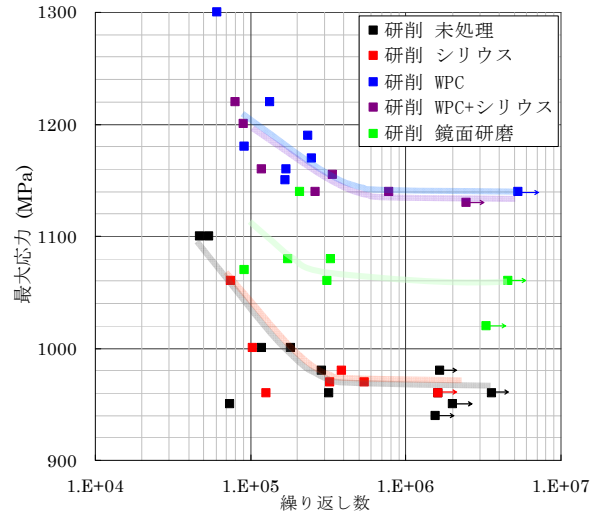


図5 4点曲げ疲労試験結果 (エッジR加工材)

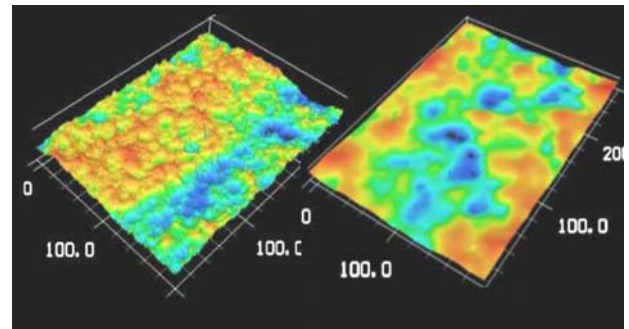
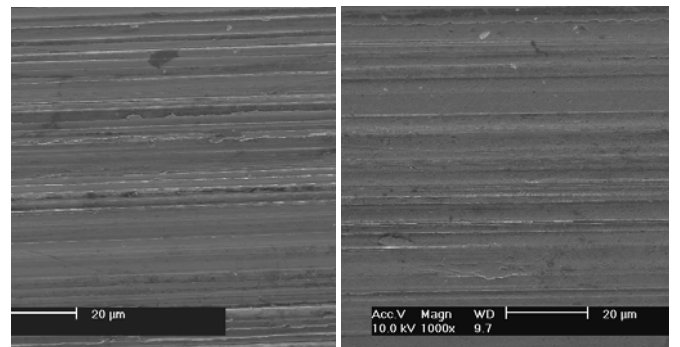
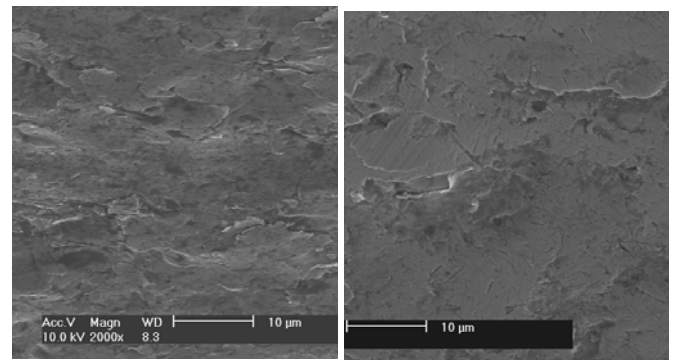


図6 レーザー顕微鏡 (左 WPC, 右 WPC+シリウス)



未処理

シリウス



WPC

WPC+シリウス

図7 SEMによる表面観察 (斜め30°方向)

# セラミック前駆体ポリマーの超高真空中での加熱にともなう 状態変化のその場測定

機械・材料技術部 解析評価チーム 長 沼 康 弘

セラミック前駆体ポリマーとしてペルヒドロポリシラザン (PHPS) のコーティング膜を超高真空中で 500°C まで加熱し、その状態変化を X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、その場測定した。XPS ワイドおよびナローズキャンスペクトルを解析した結果、加熱にともない溶媒成分が脱離するほかは、加熱前の組成を維持したまま架橋することにより、硬化膜が形成されることがわかった。

キーワード：セラミック前駆体ポリマー、ペルヒドロポリシラザン、X 線光電子分光法、湿式法、スピコート

## 1 はじめに

機能性薄膜の形成において、出発物質としてセラミック前駆体ポリマーを用いた湿式プロセスは、その簡便性、経済性ととも、選択できる基板形状が多様であることや、他物質との混和が可能である等の利点をもつ。一般に前駆体ポリマーをセラミック材料へ転換するには、高温での焼成による熱分解プロセスを用いる。

セラミック前駆体ポリマーとして、ポリシラザン (PS) ( $[-SiH(R)NH-]_n$ ) は、焼成時の雰囲気制御することにより、様々なセラミック材料への転換が可能である。例えば、焼成を大気中や水蒸気を含む酸化性雰囲気でおこなうと、加水分解・脱水縮重合により、酸化シリコン (Si-O) に、窒素やアンモニア含有の非酸化性雰囲気でおこなうと、脱水素・脱アンモニア等により、窒化シリコン (Si-N) に転換する。また、処理条件を制御することにより、酸窒化シリコン (Si-O-N) や炭窒化シリコン (Si-C-N) への転換も可能である<sup>1)</sup>。このように PS は大気圧下では、焼成雰囲気中の物質と反応して様々なセラミック材料に転換する。しかし、100 億分の 1 気圧 ( $10^{-5}$  Pa) 以下という超高真空 (UHV) 下で焼成したときの、PS の状態変化についての報告は少ない<sup>2)</sup>。

本実験では、試料台の加熱機構を搭載した X 線光電子分光 (XPS) 分析装置を用いて、UHV 中での PS の加熱処理をおこなった。本稿では、PS として、 $[-SiH_2NH-]$  を基本ユニットとし、ハードコート、ガスバリア膜等への応用が期待されるペルヒドロポリシラザン (PHPS)<sup>3)5)</sup>を用いて薄膜を形成し、その UHV 中での加熱にともなう状態変化を調べた結果について報告する。

## 2 実験

PHPS のキシレン溶液 (濃度 5%) を、エキシマ光による光洗浄をおこなったシリコンウエハ (100) 上に回転数 2000 rpm で 2 分間スピコートした (膜厚：約 70 nm)。

コーティング試料を走査型 XPS 分析装置 (アルバック・ファイ PHI5000 VersaProbe II) に導入し、加熱前、および UHV 中の試料台上で 100, 300, 500°C の各温度において 1 時間加熱後に、その場でワイド、ナローズキャン測定をおこなった。測定時における分析チャンバーの真空度は、 $10^{-6}$  Pa オーダーであった。X 線源として、ビーム径が 100  $\mu$ m 程度にマイクロフォーカスされたモノクロ AlK $\alpha$  (1486.6 eV) 線源を出力 25 W で使用した。低エネルギー電子銃と低エネルギー Ar<sup>+</sup>イオン銃を併用して、測定時に生じる試料の帯電を中和した。ナローズキャンスペクトルは C1s ピークの位置を 285.0 eV として、その他の元素におけるピーク位置を補正した。

## 3 結果と考察

図 1 に PHPS のコーティング膜について、加熱前、および UHV 中において 100, 300, 500°C で、それぞれ加熱後に得られた XPS ワイドスキャンスペクトルを示す。加熱前の膜は、炭素 (C)、酸素 (O)、窒素 (N) とシリコン (Si) のピークが観測された。PHPS を大気中において 500°C 程度で加熱すると、XPS による N のピークは消失し、O のピーク強度は増大する<sup>6)</sup>。図 1 は、PHPS を UHV 中で加熱した場合は、大気中でのときとは異なり、表面組成がほとんど変化しないことを示している。ただし、C1s ピークの強度は加熱にともない減少した。

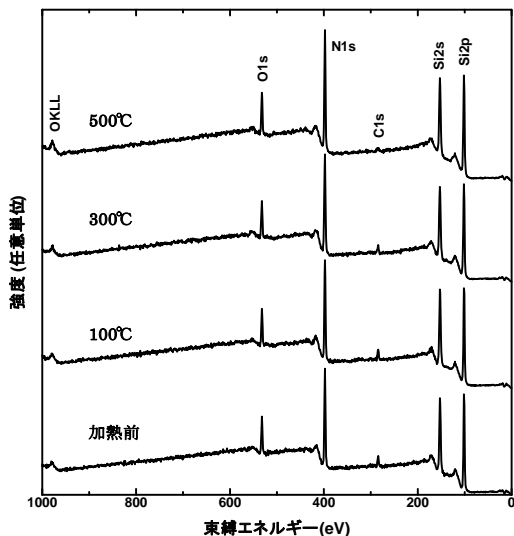


図1 XPS ワイドスキンスペクトル

図2 にワイドスキャン測定において観測された元素のナローズスキンスペクトルを示す。C1s スペクトルでは、加熱にともなう C1s ピーク強度の減少が明らかである。PHPS のキシレン溶液を UHV 中において昇温脱離法 (TPD) を用いて分析した報告によると、室温~400°C では、キシレンによる脱離ガスが観測される<sup>2)</sup>。これより、加熱にともなう C1s ピーク強度の減少は、溶媒であるキシレンの脱離によるものと考えられる。

500°C で加熱後の膜は、加熱前および 100, 300°C で加熱後の膜と比較してピーク位置が、O1s スペクトルでは 532.7 eV から 533.0 eV へ、N1s スペクトルでは 398.3 eV から 398.6 eV へと高束縛エネルギー側にシフトした。これは、それぞれ、コーティング膜中に含まれる O が O-N や O-Si 結合に、PHPS の構造に由来する N-H 結合が N-O や N-Si 結合に変化したためと考えられる。この温度域における TPD 分析<sup>2)</sup>では、脱離した水素ガスが観測されるため、これらの状態変化とともに脱水素が生じているものと思われる。

Si2p スペクトルにおいても同様に、500°C での加熱によりピーク位置が、102.2 eV から 102.6 eV へと高束縛エネルギー側にシフトした。これは、構造由来の Si-N 結合に加えて、Si 原子が N よりも電気陰性度が大きい O と結合し、新たに Si-O 結合を形成したためと考えられる。上記 UHV 中での加熱にともなう XPS スペクトルのシフトは、横山らの報告<sup>2)</sup>とよく一致する。

加熱にともなう C の脱離により、O と N のみ相対原子濃度が数%程度増加したものの大きな変化はなく、加熱後の膜は、Si-O-N の状態で存在することが示唆された。

加熱前の膜は、表面をナイフ等で軽く引っ搔くと簡単に

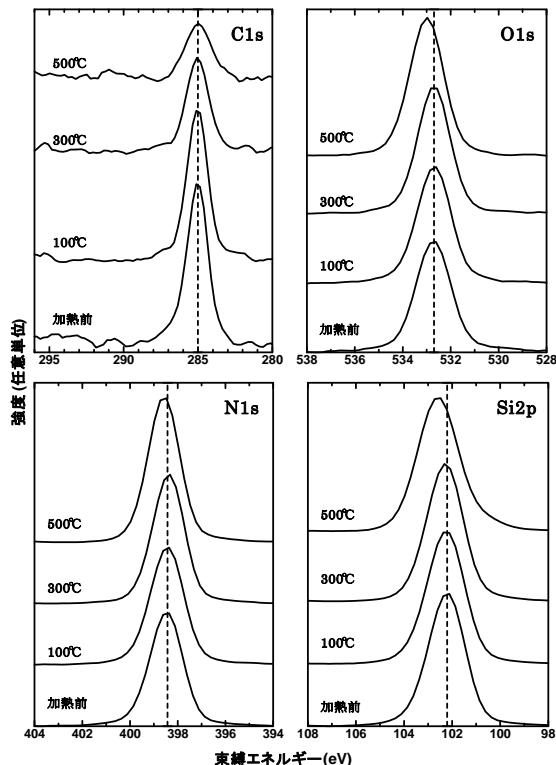


図2 XPS ナローズスキンスペクトル

傷がついた。しかし、UHV 中において 500°C で加熱後の試料を真空チャンバーから取り出し、同様のことをおこなっても傷はつかず、膜は 6H を超える鉛筆硬度を有していた。つまり、コーティング膜は UHV 中での加熱により、硬化していることがわかった。

## 4 まとめ

PHPS のコーティング膜について、UHV 中での加熱にともなう状態変化を、XPS を用いて、その場測定した。その結果、500°C までの加熱にともないキシレン溶媒が脱離するほかは、加熱前の組成を維持したまま架橋することにより、硬化膜が形成されることがわかった。

## 文献

- 1) 岩本雄二, “環境対応型セラミックスの技術と応用”, シーエムシー出版 (野上正行 監修), P.225 (2007).
- 2) Y. Yokoyama *et al.*; Jpn. J. Appl. Phys., 33, 3488 (1994).
- 3) Y. Naganuma *et al.*; Surf. Coat. Technol., 225, 40 (2013).
- 4) H. Kozuka *et al.*; ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 8329 (2013).
- 5) A. Morlier *et al.*; Thin Solid Films, 550, 85 (2014).
- 6) K. Wang *et al.*; J. Am. Ceram. Soc. 95, 3722 (2012).

# 3D プリンタを用いた製造支援技術に関する研究 (第 2 報)

機械・材料技術部 機械制御チーム 阿部 顕一  
材料物性チーム 吉田 健太郎  
機械・材料技術部 加納 眞

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 プリンタにより各種形状の機械要素を造形し、造形方式や造形方向による造形品の強度を評価した。また、DLC コーティングを組み合わせることで摩擦特性を改善できることが分かり、開発時の性能評価として使用ができる摺動部品への適用可能性を見出した。

キーワード：3D プリンタ、高速造形機、引張試験、DLC コーティング

## 1 はじめに

前報<sup>1)</sup>では、2種類の異なる方式による3Dプリンタにより、各種試験部品を造形し、その特徴を比較した。

3Dプリンタによる造形品は、形状確認においては十分な役割を果たすが、機能部品として使用を考えた時、材料物性についてはよく知られておらず、強度が明らかでないために実用できない状況にある。

そこで本報では、3Dプリンタで造形された機械要素について諸特性を評価した。特に造形方式や造形方向による造形品の強度を測定し、一般的な材料との比較を行った。さらに、摺動や軸受けなどの実用部品としての可能性を見出すため、低摩擦・長寿命化を狙いDLCコーティングを行った造形品の摩擦特性を評価した。

## 2 造形材の強度試験

### 2.1 試験条件

3Dプリンタ造形品は特に積層方向の引張強度の低さが知られている。そこでJIS試験片に準拠した大きさの複数の試験片(図1)を作製し、有意差が見られる造形条件として、以下のように造形方向を設定した。試験片を造形台

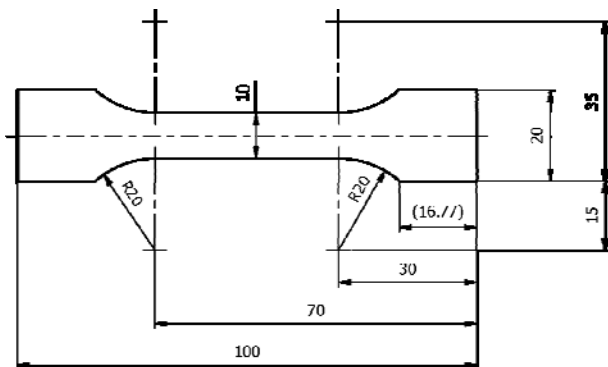


図1 試料形状

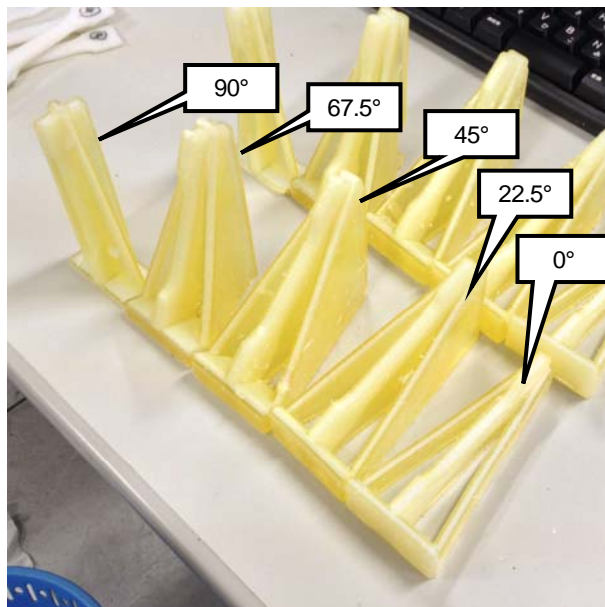


図2 造形姿勢：横方向

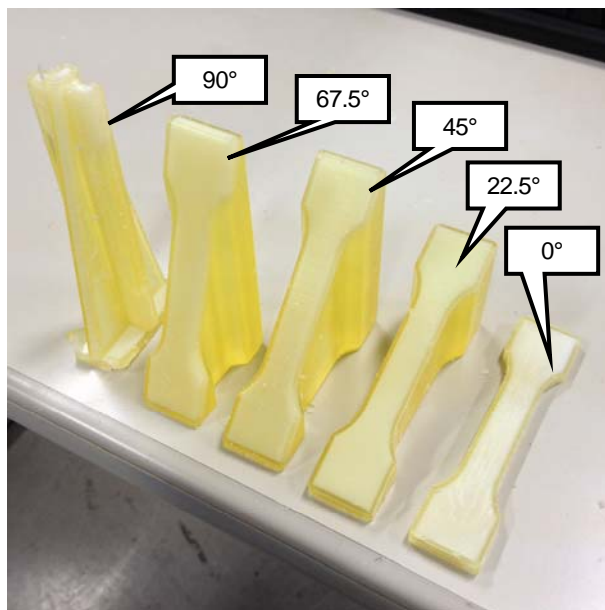


図3 造形姿勢：縦方向

に寝かせた状態を 0° とし、縦方向横方向それぞれに 22.5° 毎に、垂直に立てた状態を 90° とした (図 2, 3)。樹脂溶解型、インクジェット型で、それぞれ造形し、造形した試験片に引張試験を行った。さらに一般に使用されている材料 (ポリカーボネート、ポリアセタール、MC ナイロン) を用いて同形状の機械加工試験片を作製し、比較試験を行うことで、材料選定の目安にできるようにした。

### 2. 2 試験結果

図 4, 5 に引張試験により得られた荷重 - 変位線図を示す。図 4 は樹脂溶解型造形材と一般的な樹脂材との比較、図 5 はインクジェット型造形材と一般的な樹脂材との比較である。

積層方向と引張方向との関係は、積層方向 0° は引張方向に対して直角の関係になり、無垢材に近い引張強度が得られる。積層方向 90° は引張方向と同一となり、隣り合う積層面の結合力が引張強度となる。

樹脂溶解型とインクジェット型で作成した造形材は、どちらの方式も、弾性係数は造形方向の影響が少ないことが分かった。今回使用した樹脂溶解型造形材の弾性は MC ナイロン程度あり、インクジェット型造形材はポリアセタール程度あることがわかった。

造形方向の差は最大荷重に現れた。造形角度が大きいほど、低い荷重で破断が起きた。

造形角度が大きい (67.5° , 90° ) と最大荷重時では塑性変形に入らず弾性変形中に破断した。図 6 は、試験後の樹脂溶解型試験片の外観であるが 67.5° , 90° は、積層面で分離している。積層面に主として引張荷重がかかり破断したと思われる。0° , 22.5° , 45° では、積層面に主としてせん断力がかかるが、せん断面積が大きいため、応力が小さくなり、造形面の影響も小さくなり、均一材料のように塑性変形したと思われる。

### 3 造形材のコーティング

前報に引き続き、3D プリンタ造形材に DLC コーティ

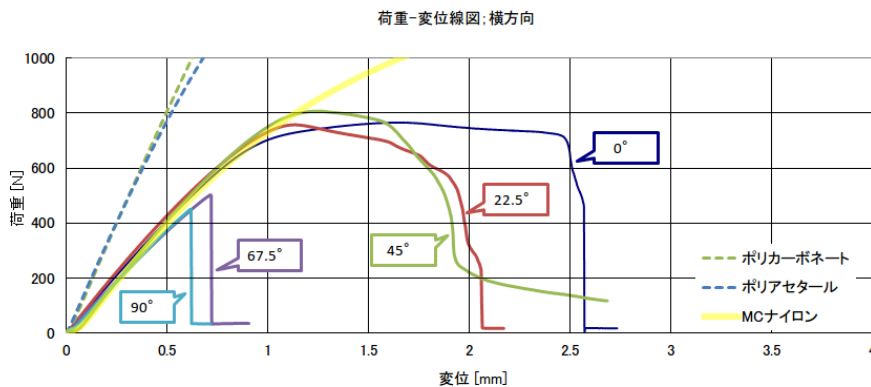


図 4 樹脂溶解型造形材と樹脂材との比較

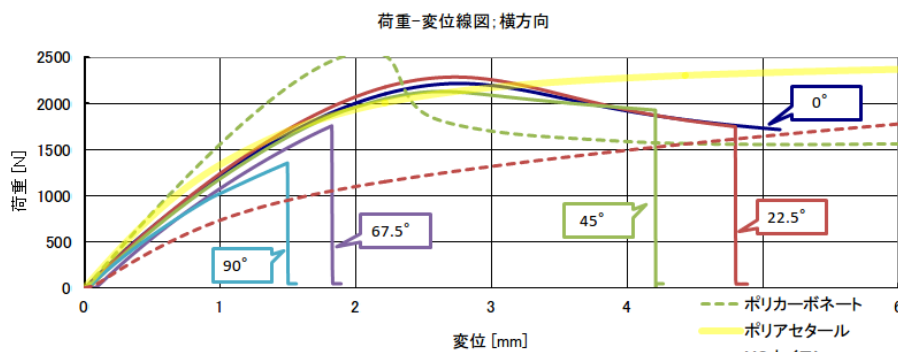


図 5 インクジェット型造形材と樹脂材との比較

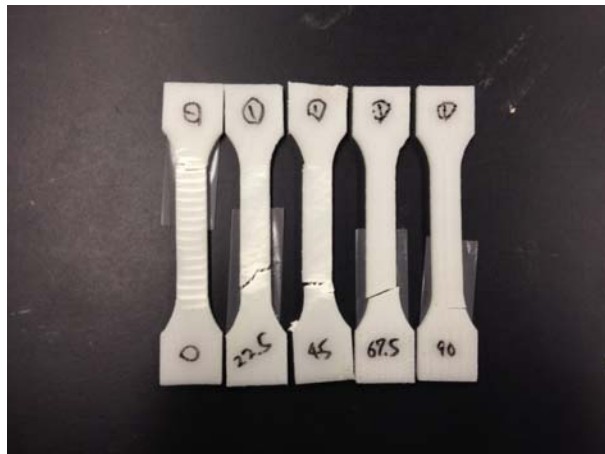


図 6 試験後の試験片

ングを行い摺動部品としての性能を評価した。

図 7 が樹脂溶解型造形材と鉄系材 (SUJ2), 図 8 がインクジェット型造形材と鉄系材との摩擦試験の結果である。図 9 は試験後の DLC 剥離部表面, 図 10 は剥離部断面の SEM 画像である。

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出せた。

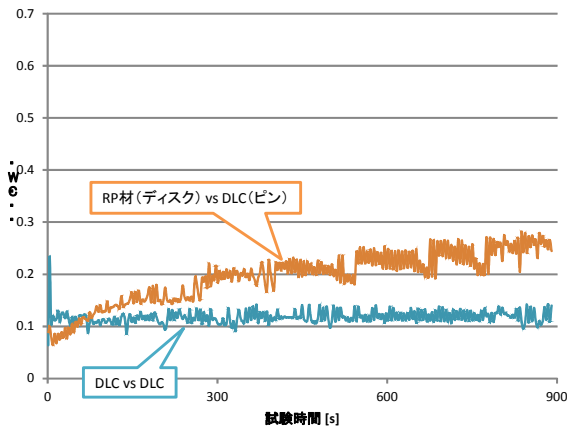


図7 摩擦試験結果：樹脂溶融型

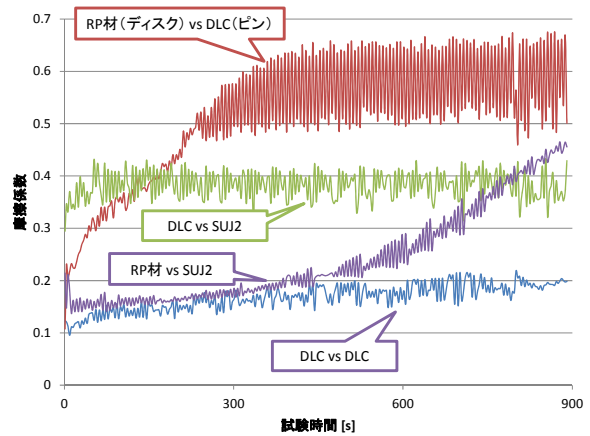


図8 摩擦試験結果：インクジェット型

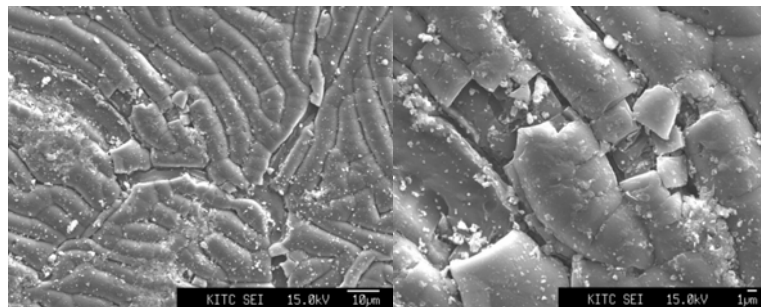


図9 摩擦試験後の剥離表面：インクジェット型

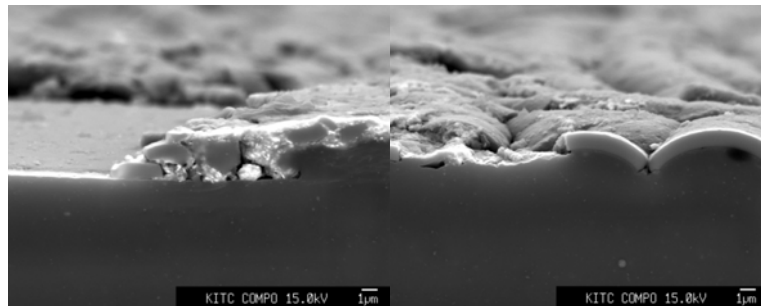


図10 摩擦試験後の剥離断面：インクジェット型

## 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。次々と新方式の造形技術や造形材料が出現しているが、物性が一般的な材料や、強度に極端な方向性を有する造形方式など、実用部品としての信頼性が不十分である。

本研究では、2種類の異なる方式による3Dプリンタで造形された機械要素の強度や、摺動部品への適用可能性についての初期的な知見を得ることができた。今後も各種造形材およびその造形物の物性の把握および改良方法について実験・計測を継続することで、企業における3Dプリン

タの普及・活用支援のための知見を積み上げ、製造支援技術として確立したい。

## 文献

- 1) 阿部 顕一 *et al.*; “3Dプリンタを用いた製造支援技術に関する研究”, 神奈川県産業技術センター 研究報告, 20(2013).



# 金表面への表面処理と物理化学的な特性について

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

金表面を有する水晶振動子を用いた生体関連物質の計測は、簡便かつ安価であることから様々な分野で利用されている。測定対象となる生体関連物質は、血液や唾液などの体液から抽出する機会が多い。そのため、体液に含まれる夾雑物質が金表面に非特異吸着することにより正確な反応量を計測することが難しい。本研究では、乳中に含まれる生体関連物質を計測するために金表面に処理を行った場合の物理化学的な特性や非特異吸着の抑制効果について評価を行ったので報告する。

キーワード：抗原抗体反応，接触角，金表面

## 1 はじめに

人や動物の健康状態を知るうえで血液，尿，唾液などの体液に含まれる生体関連物質の濃度計測は重要である。ごく微量の生体関連物質の計測には、特定の物質を特異的に認識するタンパク質である抗体や酵素を利用する機会が多い。特に抗体は、それが持つ優れた抗原の捕捉性を利用して様々な計測が行われている。例えば、インフルエンザ検査ではイムノクロマト法が使われており、感染の有無の判定は可能であるが、ウイルスの定量的な評価は難しい。酵素免疫測定(ELISA)法は、高感度かつ定量的評価が可能であるが、測定に要する時間が長く、専門的な取り扱い技術が必要となる。我々は、簡便、安価で高感度の計測が可能である水晶振動子マイクロバランス(QCM)法に着目し、抗原抗体反応を利用した生体関連物質の検出法について検討を行ってきた。

QCM法は、温度変化などの外乱に弱いことが弱点であったが、1枚の水晶振動子に2つの金電極を搭載したツインセンサ(ツインセンサ QCM チップ)が開発され、1つの電極を反応極、もう一方の電極を参照極として利用し、その差分を計測することで外乱の影響を受けにくいセンサを開発することが可能となった<sup>1)</sup>。しかしながら、体液には様々な夾雑物質が含まれており、それらが金電極に非特異吸着するためツインセンサを用いても実サンプルを用いた計測が困難であることがわかってきた。そこで、本研究では、体液として乳を対象とした場合の表面処理法が金電極表面に及ぼす影響について評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

牛乳にはカゼインをはじめアルブミン、ラクトグロブリンなどのタンパク質の他に乳脂肪、乳糖等が含まれている。乳中に含まれるごく微量の生体関連物質を計測するには、上述したような物質の影響を受けずに計測する必要がある。この条件を満たす評価法として、図1に示すようなフローインジェクション法とQCMを融合した計測システムを構築した。リン酸緩衝食塩水(PBS)を送液バッファーとし、シリンジポンプを用いて一定流速で計測系に導入する。サンプルはインジェクションバルブを介して注入され、注入量は20  $\mu\text{L}$ とした。30 MHzの固有周波数を持ち、最表面が金であるツインセンサ QCM チップ(PSA-E-3002T, 日本電波工業(株)製)は、恒温チャンバー内(温度 25  $^{\circ}\text{C}$ )にセットし、周波数カウンターを用いてサンプルの注入による周波数変化を計測した。

実験に用いた表面処理試薬は以下のとおりである。抗体：Mouse IgG, N102：日油(株)製の合成高分子、牛乳：市販品(成分無調整)。

センサ表面は (a)金(処理なし)、(b)牛乳/合成高分子/抗体/金、(c)牛乳/抗体/金の3つとし、表面処理を行った後、接触角及びサンプル注入後の2つの金電極の周波数差( $\Delta F$ )を評価した。この時、(b)及び(c)については2つの金電極表面のうち一方(ch1)には抗体を塗布し固定化した後、両方の金電極(ch1, ch2)に同じ処理を行った。接触角の評価には、携帯式接触角計(PG-X, FIERO system ab)を用いた。また、サンプル表面は、走査型プローブ顕微鏡(SPI3800, SII(株)製)を用いて観察を行った。

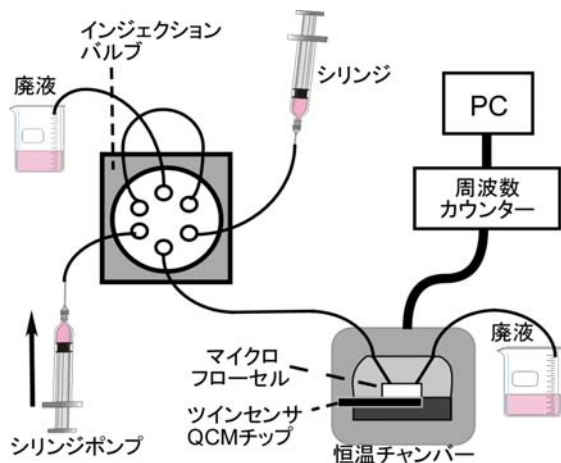


図1 本研究で用いた QCM 計測システムの略図

### 3 結果と考察

サンプルとして牛乳を 10 倍希釈したものを利用した。差分( $\Delta F$ )は、サンプル注入後にマイクロフローセル上にサンプルが到着し、その後マイクロフローセルの空隙が完全に PBS で満たされた後の 2 つの金電極表面の周波数差である。非特異吸着を低減できれば高感度な計測が可能となるため、 $\Delta F$  ができるだけゼロに近づくことが望ましい。図 2 に表面処理条件 (b) におけるサンプルの注入と QCM 周波数の変化の例を示す。サンプルの注入により ch1, ch2 共に電極表面への吸着及び液の粘性などの変化により周波数が徐々に低下するが、サンプルがマイクロフローセルを通過すると周波数は若干増加し、1800 秒付近で差分値はほぼゼロとなった。つまり、ch1, ch2 ともに 50 Hz 程度の周波数変化を及ぼす非特異吸着が発生しているが、その量はほぼ同じになるため実際に測定したい物質の吸着量の評価には影響を及ぼさないとと言える。

走査型プローブ顕微鏡で電極表面(2  $\mu\text{m}$  角)を観察したところ、処理前の表面粗さは 2.5 nm であり、図 3(a)に示すように金粒子がはっきりと確認できた。この金表面に抗体を塗布すると、図 3(d)に示すように金表面に薄い膜がコーティングされたように見られた。一方、処理条件(b)では、金粒子の表面全体を塗布物質が覆っており表面処理に由来するモルフォロジー変化が生じていることが分かった(図 3(b))。この時の表面粗さは 2.9 nm であり、金のみに比べて若干増加した。処理条件(c)では、(b)と同様なモルフォロジー変化が生じているが、ごく小さい穴のような形状が全体に存在していることが分かった(図 3(c))。

周波数差、及び接触角についての評価結果を以下に示す。(a)では、接触角が 83° と最も高く、金の持つ疎水性が現れた。(b)での接触角は、61° となり、タンパク質が吸着したことにより金表面よりも親水的になったと考えられ

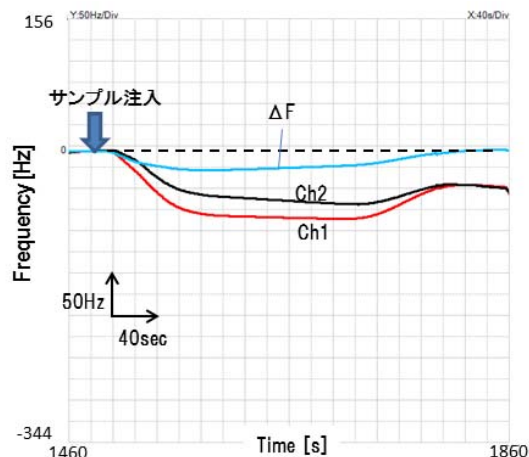


図2 表面処理条件(b)におけるサンプルの注入と QCM 周波数の変化

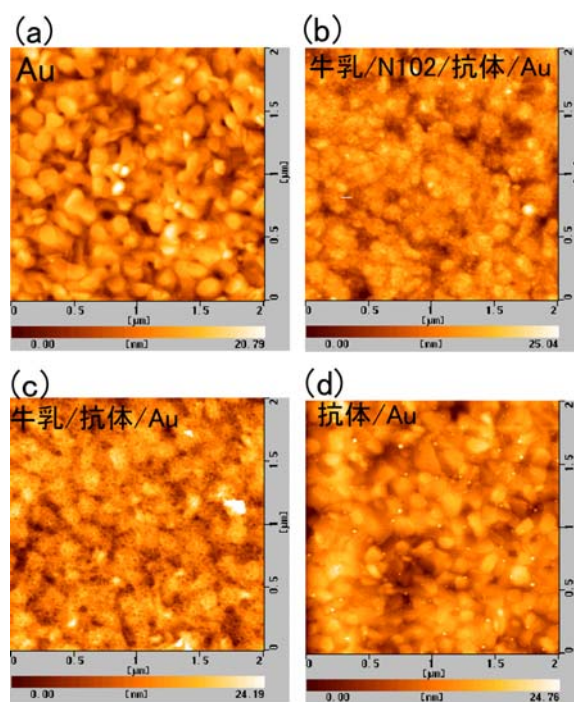


図3 各表面処理による表面モルフォロジーの変化。(a)金のみ、(b)表面から牛乳/N102/抗体/金、(c)表面から牛乳/抗体/金、(d)抗体/金

る。また、 $\Delta F$  はほぼゼロであり、良好な結果を得た。(c)における接触角は、45° であり(b)と比べてさらに親水的となった。また、周波数差は-20 Hz となり良好な状態とは言えなかった。以上の結果から、接触角が 60° 程度の場合に  $\Delta F$  が最もゼロに近づいたが、その要因については明らかでなく、より多くの条件から分析する必要があると考えている。

### 文献

1) N. Mizutani et al.; Sensors and Transducers Journal, 137, 1 (2012).

# 巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響(II)

電子技術部 電子デバイスチーム 馬場 康 壽

磁性材料の直流磁化特性を測定する方法の一つである積分方式 B-H 特性測定方法において、巻線コイルの応力からなる逆磁歪現象によって、正の磁歪定数を持つリング状試料の磁化特性が影響されることを前回報告した。本報告では、正の磁歪定数と負の磁歪定数を持つ二つのリング試料を用いて、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比較・検討した。

キーワード：積分方式 B-H 特性測定，巻線応力，逆磁歪現象

## 1 はじめに

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 割程度を占めているため、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<sup>1)</sup>。モータ設計時の電磁解析には使用する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 B-H 特性測定方法がある。この方法はリング状試料に一次コイルと二次コイルおよび絶縁用のテープを巻きつけるので、試料に対して締め付ける応力が発生する。前報ではパーメンジュール (CoFeV) のような大きな正の磁歪定数を持つリング試料を用いて、手巻き程度の巻線応力でも磁化特性が大きく影響を受けることを確認した<sup>2)</sup>。

本研究では巻線応力による磁化特性への影響に関する知見を蓄積するために、負の磁歪定数を持つ材料の磁化特性に対する巻線応力の影響について調べ、正の磁歪定数を持つ材料との比較・検討を行った。

## 2 実験

試料の形状は外径 45 mm、内径 37.5 mm、高さ 3 mm のリング状のものとし、試料に巻線応力が加わらないようにするための樹脂ケースには、外径が 48 mm、内径 34.5 mm、高さ 6.6 mm のものを用いた。巻線は一次コイルに 140 ターン、二次コイルに 40 ターンを手巻きした。ここで、試料にコイルを巻いた様子を図 1 に示す。

リング試料の積分方式直流 B-H 特性測定には、理研電子(株)製の B-H カーブトレーサ BHU-60 を用いた。測定には同一のリング試料を用いて、先にリング試料を樹脂ケースに入れてコイル巻きしてから B-H 特性を測定し、次

に巻線を取り除きケースから取り出した後、リング試料に直接コイルを手巻きして B-H 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。

磁性材料には磁化特性に巻線応力の影響が現れやすい材料として、半硬磁性ではあるが磁歪定数の絶対値が大きく負の値を示す Ni を用いた。また、比較のために前回と同様に正の磁歪材であるパーメンジュールを再測定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 B-H 曲線の変化

250 A/m の磁界強度でパーメンジュールを測定したときと 1000 A/m の磁界強度で Ni を測定したときの巻線応力による B-H 曲線の変化をそれぞれ図 2 と図 3 に示す。初磁化曲線の比較からパーメンジュールでは、コイルを直接巻いてリング試料に巻線応力を与えたときの方が、ケースに入れて試料に掛かる巻線応力を無くしたときよりも磁化し易くなった。これとは逆に、Ni ではコイルを直接巻いてリング試料に巻線応力を与えたときの方が磁化し難くなった。また、最大磁束密度と残留磁束密度においてもパーメンジュールでは巻線応力を与えたときの方が大きくなったのに対して、Ni では巻線応力を与えた方が小さくなった。リング試料に加わる巻線応力の方向が、試料の円周



a) ケースに入れた場合 b) 試料に直接巻いた場合

図 1 コイル巻きしたリング試料

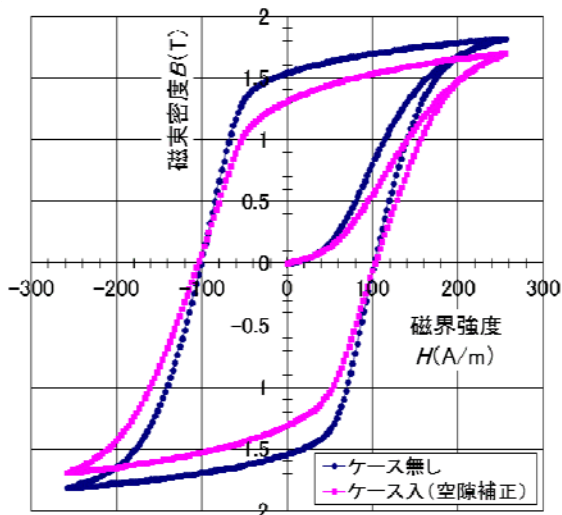


図2 パーマンジュールの B-H 特性( $H=250$  A/m)

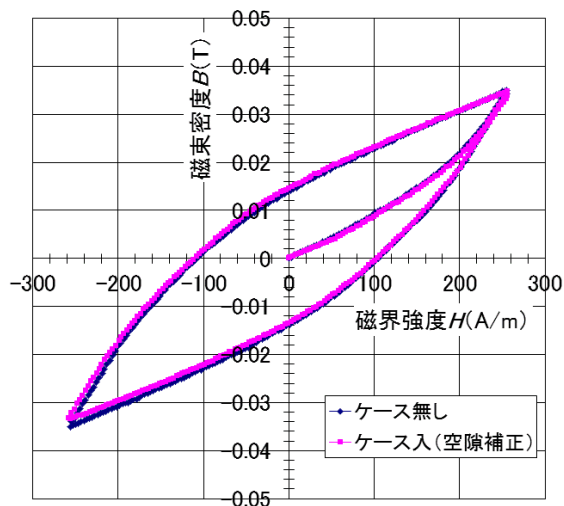


図4 Ni の B-H 特性( $H=250$  A/m)

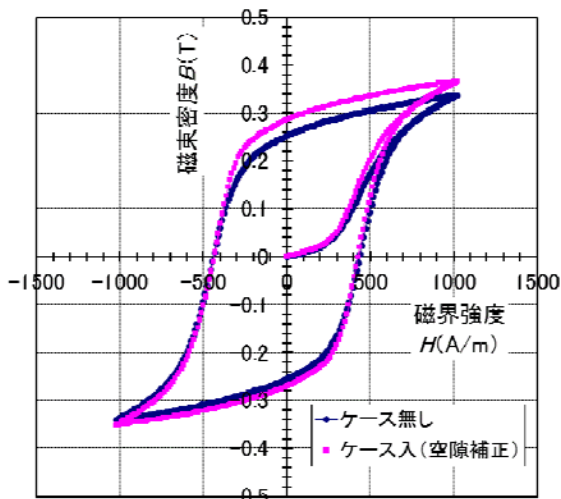


図3 Ni の B-H 特性( $H=1000$  A/m)

方向に発生する磁界と直交していることから、この結果は逆磁歪現象<sup>3)</sup>と合致している。しかし、磁歪定数の正負に関係なく初磁化曲線は、消磁状態から一定の磁界強度  $H_h$  (パーメンジュール: 24 A/m, Ni: 286 A/m) の強さに至るまで巻線応力の有無に関係なく一致し、磁界強度が  $H_h$  より強くなると初磁化曲線はずれ始めて巻線応力の影響が現れた。

Ni における測定磁界強度が  $H_h$  より弱い 250 A/m のときの B-H 曲線を図 4 に示す。B-H 曲線はヒステリシスを持っていることから、磁界強度 250 A/m の磁化は非可逆的磁壁移動領域の磁化過程である。また、巻線応力が有無の二つの B-H 曲線がほぼ一致していることから、可逆的磁壁移動領域と非可逆的磁壁移動領域の一部(磁界強度が  $H_h$  より弱い領域まで)では巻線応力の影響を受けないことが分かった。したがって、可逆的磁壁移動領域にある初透磁率についても巻線応力の影響は受けない<sup>4)</sup>。また、非

可逆的磁壁移動領域における磁壁移動の障害となる要因の中で、磁壁を止める磁壁抗磁力  $H_w$  が弱いものは、手巻き程度の巻線応力の影響を受けないと言える。

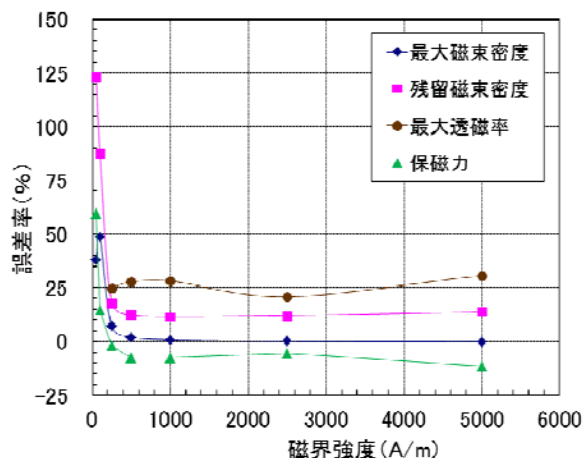
### 3. 2 磁気特性値と測定磁界強度の関係

測定磁界強度を変化させたときの B-H 曲線から求めた各磁気特性値の誤差率を図 5 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値は絶対値を取らなかった。最大透磁率を示す磁界強度  $H_{um}$  (巻線応力無しの場合でパーメンジュール: 約 180 A/m, Ni: 約 610 A/m) より強い磁界強度で測定した場合は、保磁力の誤差率だけ他の磁気特性値の誤差率と符号が逆になり、 $H_{um}$  より弱い磁界強度での測定では保磁力の誤差率も他の誤差率と同じ符号になった。また、測定磁界強度が  $H_h$  より少し強いところで各磁気特性値の誤差率が非常に大きくなる傾向が見られた。

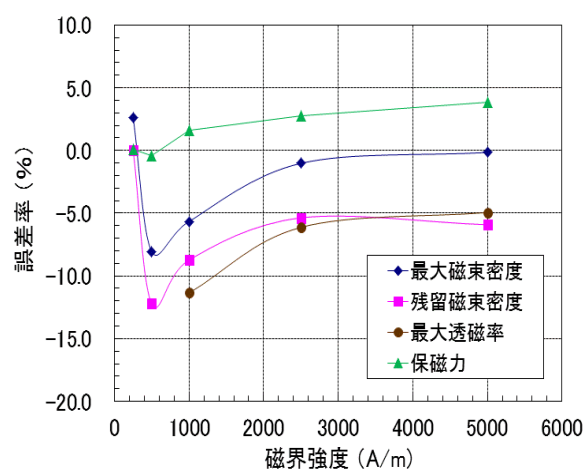
パーメンジュールにおいて、測定磁界強度を強くしていくと最大磁束密度の誤差率がほぼゼロになるが、これは逆磁歪現象が起こっても磁界強度が強くなると試料の磁化が飽和に近づくからである。また、Ni の場合でも測定磁界強度が 5000 A/m に近づくに従って最大磁束密度の誤差率は減少しており、測定磁界強度をさらに強くすればこの誤差率も同様にほぼゼロになると予測される。したがって、磁化が飽和に近づくような十分強い磁界強度による測定の場合は、巻線応力による最大磁束密度の誤差は無視できる。また、その他の磁気特性値の誤差率は、測定磁界強度の増加に伴ってほぼ一定値になる傾向が見られた。

## 4 まとめ

積分方式 B-H 特性測定方法において、正と負の磁歪材に巻線応力が加わった時の磁化特性への影響を調べた。そ



a) パーマンジュールの場合



b) Ni の場合

図5 各磁気特性値の誤差率と測定磁界強度の関係  
 (誤差率(%) = ([ケース無] - [ケース有]) / [ケース有]) × 100

の結果、手巻きの巻線応力によってそれぞれの B-H 曲線は正と負の逆磁歪現象が起こることを確認した。測定磁界強度が弱い場合、巻線応力は磁化特性に影響せず、その磁界強度の範囲は可逆的磁壁移動領域の全域と非可逆的磁壁移動領域の一部にまで達していた。このことから、手巻き程度の大きさの巻線応力では、初透磁率に影響しないことが分かった。また、測定磁界強度の強さによって、初透磁率を除く各磁気特性値への影響は異なることが分かった。

## 文献

- 1) 屋敷裕義ほか；日本磁気学会研究会資料,189 ,1 (2013).
- 2) 馬場康壽；神奈川県産業技術センター研究報告, 19, 58 (2013).
- 3) 近角聡信ほか，“磁性体ハンドブック”，朝倉書店, p.833 (1975).
- 4) 小沼稔，“磁性材料”，工学図書, p.24 (1996).

# SiC パワーデバイス用裏面電極に関する研究

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

炭化珪素 (SiC) 基板上的のニッケル/タングステン/白金 (Ni/W/Pt) 積層膜を高温加熱した構造体は、オーミック特性が得られるため SiC パワーデバイス用裏面電極として有望であるが、W と Pt の相互拡散と酸素混入等の欠陥を有することがわかった。これは、耐久性試験の際に電気特性が劣化する一因となる可能性がある。

キーワード : SiC, パワーデバイス, 実装, 電極, 欠陥

## 1 はじめに

高温動作可能な SiC パワーデバイスの実装技術の開発が進められており、良好な電気特性等を有する電極が求められている。一例として、SiC 基板上的の Ni/W/Pt 積層膜を高温加熱することにより得られる構造体は、オーミック特性が実現できるなど SiC パワーデバイス用裏面電極として有望である。しかし、この構造体について、環境試験を実施した際に、電気特性が劣化することが報告されており<sup>1)</sup>、その原因について明らかにすることが求められている。本研究では、電気特性の劣化要因を検討するための第一段階として、まず、SiC 基板/Ni/W/Pt 構造における元素組成を調査した。

## 2 実験

n 型 4H-SiC 基板 (0.01-0.1 Ω·cm, 24 mm×10 mm, 340 μm 厚) の中央に、金属マスク (4 mm×10 mm, 12 μm 厚) を取り付け、Ni/W/Pt 積層膜を真空中で連続的にスパッタ成膜した。このときの成膜条件を表 1 に示す。それから、金属マスクを取り外し、電気炉に試料を装入して、アルゴンガス雰囲気中 (1.33 kPa) で室温から加熱 (20 °C/min) し、740 °C に到達後、自然冷却した。次に、試料を取り出し、半導体パラメータアナライザにより、図 1 に示すように、4 端子法を用いて I-V 特性を測定した。また、イオンスパッタによるオージェ電子分光分析法 (AES) により深さ方向の元素組成分析を行った。このとき、イオンスパッタのスパッタ速度は、2.5 nm/min (SiO<sub>2</sub> 換算) とした。

表 1 成膜条件

Base Pressure	2.0×10 <sup>-4</sup> Pa	
Substrate Temperature	R.T.	
Sputtering Gas	Ar	
Sputtering Pressure	1.2 Pa	
RF Power	75 W	
Thickness	Ni	50 nm
	W	50 nm
	Pt	120 nm

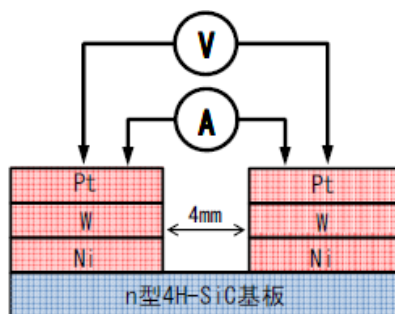


図 1 I-V 特性の測定方法

## 3 結果と考察

I-V特性の測定結果を図2に示す。これより、オーミック特性 (0.044 Ω) が実現できていることを確認した。次に、AESによる分析結果を図3に示す。740 °Cの加熱により、WがPt表面からSiCとNiの界面にまで至る幅広い領域に拡散したことがわかった。さらに、表面から130 min程度までの領域に酸素が混入したことが判明した。これは、相互拡散により表面まで到達したW

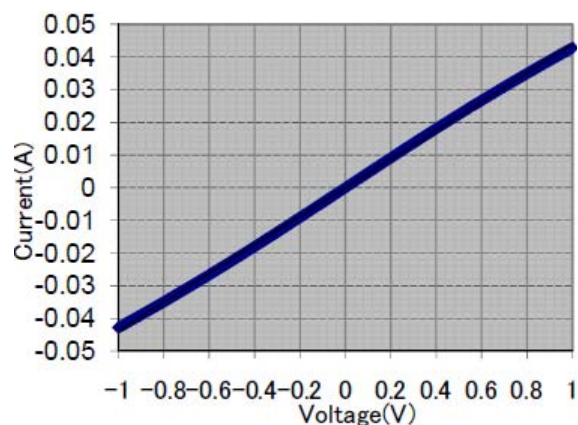


図2 I-V特性の測定結果

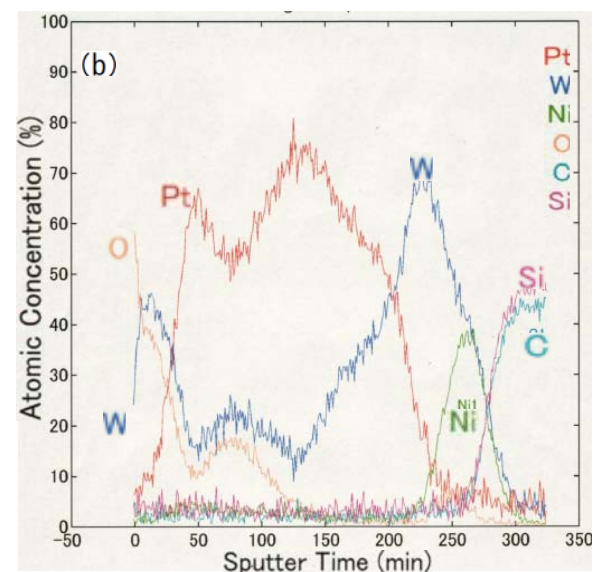
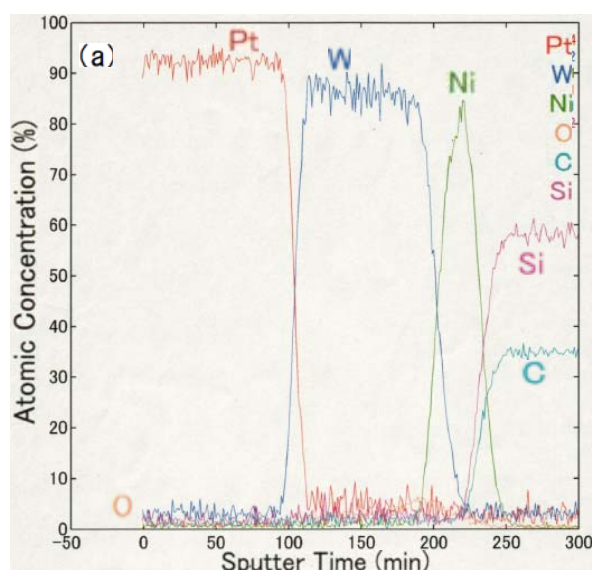


図3 AES分析結果；(a)加熱前，(b)740 °C加熱後

を通じて混入したものであると推察でき、Wの酸化物が生成したと考えられる。また、この構造体について、環境試験など耐久性試験を実施した際には、この相互拡散と酸素混入、酸化物の生成がさらに進行することが推測できる。

## 4 結論

SiC 基板上的 Ni/W/Pt 積層膜を高温加熱することにより得られる構造体は、オーミック特性が実現できるため SiC パワーデバイス用裏面電極として有望であるが、W と Pt の相互拡散と酸素混入等の欠陥を有することがわかった。これは、この構造体の環境試験実施時における電気特性の劣化の一因である可能性がある。今後は、環境試験など耐久性試験を実施した際に、この相互拡散と酸素混入等がどのように進行し、実デバイスの耐久性に影響を及ぼすか調査する。その上で、実デバイスが十分な耐久性をもつために、電極部をどのような構造にすべきか検討する。

## 文献

- 1) A.Virshup *et al.* ; Journal of electronic materials, 40, 4, 400-405 (2011) .

# Kinect を利用した 3 次元センシング技術の基礎的検討

電子技術部 電子システムチーム 志賀 裕介  
井上 崇  
土屋 明久

低コストで導入できるモーションキャプチャー装置として Kinect は様々な分野において利用方法が提案されている。本報告では電磁界分布測定システムの開発を通じて Kinect を利用した 3 次元センシング技術の基礎的検討を行った。その結果、Kinect が取得した測定者のプローブを持つ手の位置情報と測定器からの測定データとを合わせることで磁界分布を表示させることが可能となった。

キーワード：Kinect, 位置情報, 電磁界分布, スペクトラム・アナライザ, 3 次元センシング

## 1 はじめに

Kinect<sup>1)</sup> (図 1) はマイクロソフト社から音声認識や操作者のジェスチャーによって操作が出来るゲーム用のデバイスとして発表され、国内では 2010 年に発売された。

低コストで導入できるモーションキャプチャー装置として人気を集め、発売当初から有志によって解析が進められオープンソースのライブラリとして OpenNI が開発された。その後、2012 年にマイクロソフト社から正式なソフトウェア開発キットである Kinect for Windows SDK が公開された。これらのライブラリが開発されたことにより、ゲーム用途以外の様々な分野において多くの利用方法が提案されている。例えば、医療分野では手術中の画像確認を効率化した手術室向け非接触型画像操作システム Opect<sup>2)</sup>、障害のある方の動作を検出して日常生活を手助けするシステムである OAK-Observation and Access with Kinect<sup>3)</sup> 等が挙げられる。

本報告では様々な分野で利用され、低コストで大規模な設備も必要なく人物の動き等を検出できる Kinect を利用し、電磁界分布測定システムの開発を通じて 3 次元センシング技術の基礎的検討を行った。



図 1 Kinect のセンサ

## 2 電磁界分布測定システム

### 2. 1 Kinect の仕様について

図 1 のように Kinect は RGB カメラ、距離センサ、指向性マイク、加速度センサのセンサ類を内蔵している。内蔵されている距離センサの情報を元に 6 名までの人物の位置を検出し、その内 2 名まで人体の各部位 20 個の 3 次元位置情報を取得することが出来る。また、筐体の下方部にある 4 つの指向性マイクによって、音声認識による処理及び音源方向の特定等も可能である。

### 2. 2 システム構成

開発環境には Microsoft Visual Studio 2010、プログラム開発言語には C# を使用し、Kinect for Windows SDK1.7 を用いた。また、測定器には Agilent 社製のスペクトラム・アナライザである E4407B (100 Hz ~ 26.5 GHz) を使用した。PC との接続には Agilent 社が提供している測定器と PC とを接続する開発環境である IO Libraries Suite を使用した。システム構成としては図 2 の通りである。

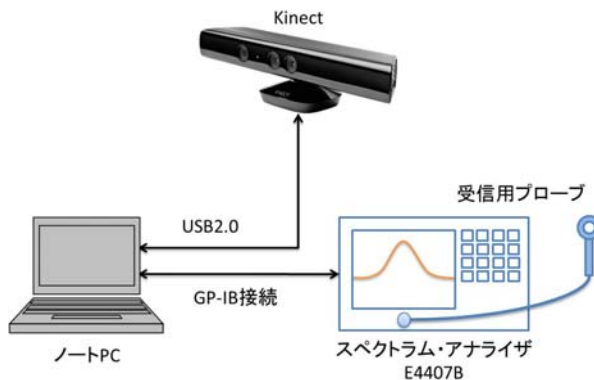


図 2 システム構成図



本システムでは測定者が受信用プローブを手を持って測定することとして、Kinect によって測定者のプローブを持つ手の位置情報を取得する。そして、取得した位置情報と測定器からの測定データとを合わせることによりリアルタイムに電磁界分布を表示させるシステムとする。4) 5)

実際に PC 上で表示している測定画面を図 3 に示す。測定画面内には Kinect のカメラの映像表示と、測定された電磁界強度を表示する X-Y 座標、奥行方向のズレを確認するための Y-Z 座標及び X-Z 座標がある。また電磁界強度が強いほど赤く表示される。

### 3 評価

今回は測定対象として信号発生器から 2 GHz の周波数をホーン・アンテナから放射させた状態で評価を行った。ホーン・アンテナは Schwarzbeck 社製 BBHA9120LF (0.7 GHz~6 GHz) を使用し、アンテナ開口部は幅 18.5 cm×高さ 27 cm となっている。また、受信用プローブは beehive ELECTRONICS 社製 EMC プローブ 100A を使用し、磁界強度を測定している。なお、Kinect のデフォルト設定における認識範囲が 0.8 m から 4.0 m であるため、ホーン・アンテナと Kinect の距離を約 1.7 m 離し、Kinect は測定者の上半身が映るように高さ約 1.2 m の位置に配置した。また、Kinect とホーン・アンテナは中心軸が合うように設置した。実際の配置図は図 4 に示す通りである。

Kinect が測定者を認識した後に、ホーン・アンテナの前面部に対してプローブを移動させた結果の一例として、図 5 にホーン・アンテナ周辺及び内部の磁界分布の様子を示す。また、枠で囲んだ部分にホーン・アンテナが配置してあるが、アンテナ内部では磁界が強いため、黄色～赤い部分で占められている。

### 4 まとめ

本報告では電磁界分布測定システムの開発を通じて、Kinect を利用したシステムを開発する上で基礎的検討を行った。今回、システム開発を簡易にするために受信用磁気プローブを持つ測定者の手の位置情報を Kinect で検出して、測定データの測定位置としている。そのため、受信用プローブを持つ位置や手の位置情報の誤検出などによって実際の測定位置に誤差が生じている。しかし、ホーン・アンテナ中心及び周辺の磁界分布の測定結果から簡易的で良ければ測定対象物のどの部分から強い電磁波が発生しているかの判断が可能と思われる。

今後、より実用性をあげるために、プローブの位置補正方法並びに位置情報の誤検出の低減方法についての検討、また、より見やすくするための測定データの表示機能等につ

いて改善していきたい。

### 文献

- 1) Microsoft, "KINECT for Windows", <http://www.microsoft.com/en-us/kinectforwindows/>, (accessed 2014-06) .
- 2) 株式会社 ニチイ学館, 手術室向け非接触型画像操作システム Opect, <http://www.nichiigakkan.co.jp/service/medical/category/hospital/opect.html>, (参照 2014 年 6 月) .
- 3) DO-IT Japan, "OAK の開発", <http://doit-japan.org/doat/oak/index.html>, (参照 2014 年 6 月).
- 4) 中村他, "KINECT for Windows SDK プログラミング C#編", 秀和システム (2012)
- 5) 山本康彦, "C#によるマルチコアのための非同期/並列処理プログラミング", 技術評論社 (2013) .



図 3 PC に表示される測定画面

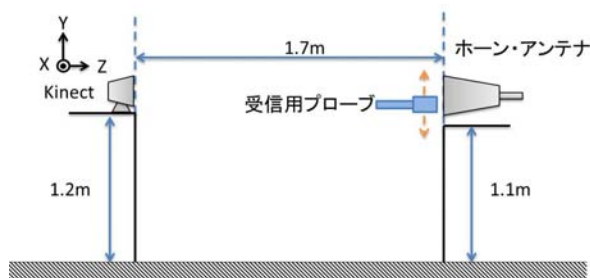


図 4 実際の配置図

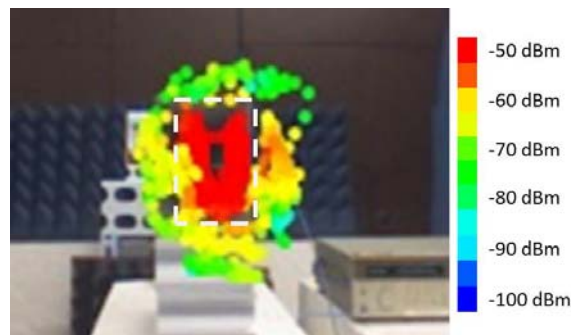


図 5 ホーン・アンテナ周辺の磁界分布

# 1 GHz 超の電磁波シールド効果の評価方法

電子技術部 電子システムチーム 原 孝 彦  
白 井 亮

これまで 1 GHz 以下における電磁波シールド効果について、実際の測定値と電磁界シミュレーションの比較を行ってきた。近年、1 GHz 超の周波数域についての要求も高まってきていることから、本研究では 1 GHz 超の周波数域について検討するため、多数の孔を開けた銅箔プリント基板のシールド効果をホーンアンテナ法により測定し、電磁界シミュレーションとの比較を行った。その結果、1 GHz~10 GHz の範囲において傾向は一致したが、7~8 dB 程度の差が見られた。

キーワード：電磁波、ノイズ、シールド効果、ホーンアンテナ法、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効果の評価技術が不可欠となってきている<sup>1,2)</sup>。標準的なシールド効果測定方法としてはアメリカの MIL-STD-285 があるが、シールド室とメートル単位の大きなサンプルサイズが必要になる。より手軽な評価方法として、周波数 1 GHz 以下で利用可能な KEC 法やアドバンテスト法があるが、それらと同じ 150 mm×150 mm 程度のサンプルサイズで 1 GHz 超の周波数域についても測定を行いたいというニーズが増加してきている。そこで、当センターでは、材料の誘電率測定のために用いられているホーンアンテナ法（自由空間法）<sup>3)</sup> を応用した 1 GHz 超のシールド効果測定を行っている。この方法により、シールド室や電波暗室を使用せずに一般の実験室内で簡単に測定を行うことができる。また、実際にシールド材を開発しても測定のための十分なサンプルサイズを確保するのが難しい場合があり、このような場合は電磁界シミュレーションによる評価が有効と考えられる。そこで、本研究では多数の円孔を開けた銅箔プリント基板についてホーンアンテナ法により測定した値と電磁界シミュレーションによる解析結果との比較・検討を行った。

## 2 実験方法

本研究では、パソコン等の筐体に使用されることの多い通気口の開いたシールド材の評価を想定し、図 1 に示すような多数の円孔を開けた 150 mm×150 mm の銅箔プリント基板（円孔の直径 6.0 mm、ピッチ 10 mm、銅箔

厚さ 0.035 mm）を評価対象とした。

シールド効果の測定方法としては、1 GHz 超の周波数域に対応可能なホーンアンテナ法を採用し、今回使用したアンテナの指向性が良好な 1 GHz~10 GHz までのシールド効果を測定した。図 2 にホーンアンテナ法の測定原理図を示す。図のように、向かい合わせて配置された送信用アンテナと受信用アンテナ間の壁（電波吸収体にスチール製シートを貼り合わせ、80 mm×80 mm の開口部を開けたもの）に測定サンプルを挟みこみ、ネットワークアナライザの Port 1 からの出力信号がサンプルを透過（減衰）し、Port 2 に入力される。このとき、サンプルがない状態を基準とした信号の減衰量がシールド効果（dB）となる。ここで、アンテナとサンプル間の距離は 300 mm とした。また、送信アンテナから放射された電波の壁からの回り込みや実験室の床・天井・壁からの反射波の影響を抑制するため、ネットワークアナライザのタイムゲート機能により、開口部の透過波のみで評価した。なお、測定時には測定システムのダイナミックレンジ内（35~45 dB 程度）で測定できていることを確認している。



図 1 孔の開いた銅箔プリント基板

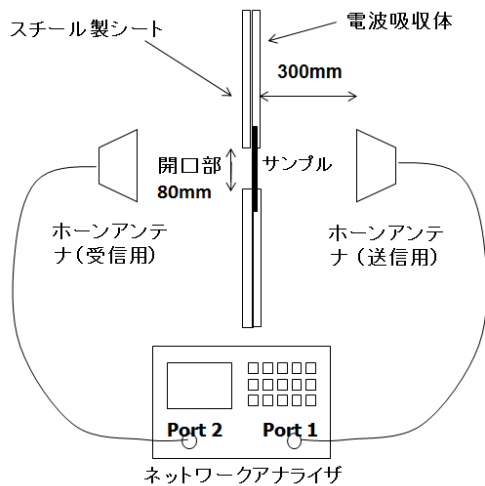


図2 ホーンアンテナ法の測定原理図

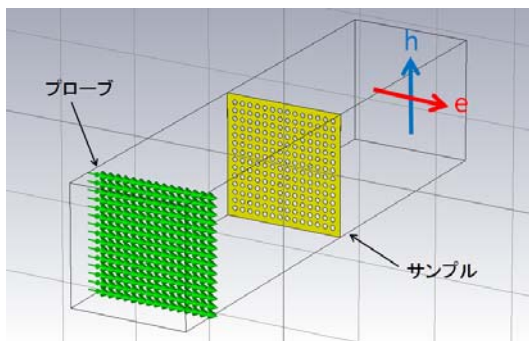


図3 シミュレーションモデル

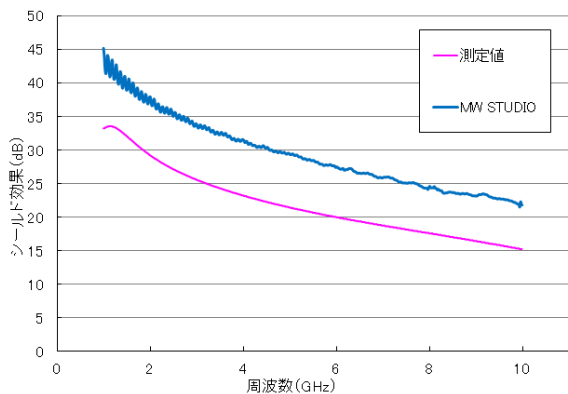


図4 比較結果

シミュレーションには、有限積分法を用いたドイツ CST 社の MW STUDIO 2013<sup>4)</sup> を使用した。解析にはトランジェント（時間解析）ソルバーを用い、周波数範囲は 1 GHz～10 GHz とした。

今回の解析モデル作成に際し、図 3 のように直方体の空間の中央にサンプルを配置して空間の奥側から平面波を

入射した。また、実際のホーンアンテナの開口面で信号を受信するのと同様の条件にするため、サンプルから手前側 300 mm 離れたところに多数の電界プローブ（15×15=225 個、10 mm 間隔）を配置し、周波数ごとに全プローブの平均値を算出した。ここで、空間の境界条件としては、平面波の電界方向（e）に垂直な左右の壁を電気壁、磁界方向（h）に垂直な上下の壁を磁気壁とした。なお、サンプル部分については現実の銅箔厚さ（0.035 mm）のモデルに実際の大きさの孔を開けたモデルとした。

### 3 結果

ホーンアンテナ法による測定値と MW STUDIO による電磁界シミュレーションの結果を図 4 に示す。全周波数域において同様の傾向になったが、7～8 dB 程度の差が見られた。この原因として、アンテナとサンプルとの距離が 300 mm と近いこと、シミュレーション時のサンプルサイズ（150 mm×150 mm）よりも測定時の壁の開口部（80 mm×80 mm）が小さいこと等が影響している可能性が考えられる。

### 4 おわりに

本研究では、1 GHz 超における電磁波シールド効果について検討するため、ホーンアンテナ法による測定値と MW STUDIO のトランジェントソルバーによる電磁界シミュレーションとの比較を行った。

今後は、シミュレーションを行う際のサンプルサイズや境界条件についてさらに検討を行う。また、メモリ消費が少なく粗いメッシュでも解析できる TLM（Transmission Line Matrix）ソルバーの利用も視野に入れてホーンアンテナ法による測定値との比較・検討を行う予定である。

### 文献

- 1) 原孝彦, 白井亮, 菅間秀晃, 日高直美; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.19, 62～64, (2013).
- 2) 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).
- 3) 橋本 修, “高周波領域における材料定数測定法”, 森北出版株式会社, 115～152, (2003).
- 4) 株式会社エーイーティー, “三次元電磁界解析ソフトウェア”, CST - Computer Simulation Technology, [http://www.aeti-japan.com/software/CST\\_Overview.php](http://www.aeti-japan.com/software/CST_Overview.php), (参照 2014-07-02).

# 気相成長法によるマグネシウムシリサイド薄膜合成

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔  
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 片桐 敦夫  
小川 将太  
松島 正明  
舟 窪 浩

埋蔵量が豊富で安価なことに加え生体への毒性が低く、環境低負荷な材料であることから排ガス規制に対応した次世代自動車用の熱電変換材料としての利用が期待されるマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) 半導体において、課題となっている電気伝導特性制御を実現するため低温作製プロセス (スパッタ法) での薄膜合成を検討した。

キーワード : マグネシウムシリサイド, 熱電, スパッタ法, 薄膜作製

## 1 はじめに

熱電変換技術は 1970 年代から人工衛星の電力供給源として利用されるなど信頼性が高く、かつ安定的な電源供給が可能な熱エネルギー変換技術として利用されてきた。現状では、この熱-電気エネルギー変換システムの変換効率が 3~7 % と低く、経済的な観点から太陽光発電や風力発電と比べて劣るためにその利用は一部に限られている。そのため電力供給システムへの積極的な開発が進まないのが現状となっている。

近年の欧米において、排ガス規制に対応した次世代自動車に熱電素子を搭載する研究開発が活発化している。これまで、性能第一主義により構成元素の有害性や資源枯渇の面からの検討はなされず、高い変換効率を得ることができれば材料使用に特段の制限は設けられていなかった。しかしながら、テルル (Te) 等の希少元素の資源枯渇の懸念に加え、ユーロ圏における有害化危惧物質の使用制限 (RoHS : Restriction of Hazardous Substances) 指令や (REACH : Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals) 規則の導入により鉛 (Pb) や Te の使用が 2018 年以降禁止されるため、代替材料を用いた環境低負荷な熱電材料への移行も開発課題となっている<sup>1)</sup>。

このような背景の中で、シリサイド系半導体材料が注目されている。これまで鉄シリサイド半導体 ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) は、エンジン部の温度センサーとして実用化されていた。これに加えて、自動車の排気温度 (200~400 °C) 域での熱電発電に適したマグネシウム・シリサイド ( $Mg_2Si$ ) が主力材料の一つとして注目されている。これら半導体はク

ラーク数の高い (地殻中に大量に存在する) 元素で構成されており、埋蔵量が豊富で安価なことに加え生体への毒性が低く、環境低負荷な材料である。一方、 $Mg_2Si$  は軽元素で構成され低密度なために軽量の熱電素子の作製が期待でき、自動車等の輸送機械への搭載に適している<sup>2)</sup>。

これまでの検討においては粉末・焼結等で作製された  $Mg_2Si$  バルク材の電気伝導性は n 型であることが報告されており、熱電材料としての実用化に向けた p 型の作製技術の確立が課題となっている。今回、我々は p 型の電気伝導特性が期待される低温合成プロセスが可能な気相成長法 (スパッタ法) による  $Mg_2Si$  膜の合成について報告する。

## 2 実験方法

$Mg_2Si$  薄膜の作製には、5 % の水素 ( $H_2$ ) を含むアルゴン (Ar) 雰囲気下での RF マグネトロン・スパッタ法を用いて、サファイア基板 ( $\{(001)Al_2O_3\}$ ) 上に気相成長を行った。ターゲットには 2 インチの Mg ディスクを用いて、この上に 5 mm×5 mm の Si チップを配置することで、Mg と Si の供給を行った。薄膜作製時の圧力は 10、あるいは 100 mTorr で行い、基板温度は 350°C にて行った。作製膜の結晶構造評価には Cu K $\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (Panalytical; X'pert MRD) を用いた。

## 3 実験結果

蛍光 X 線分析による作製膜の組成評価から、いずれ

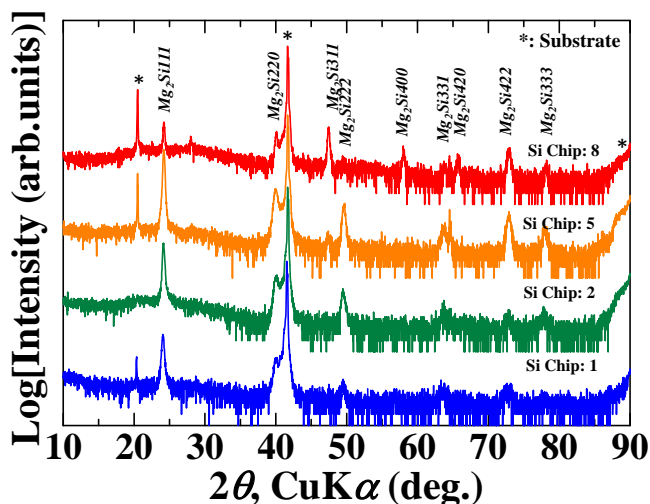


図 1. 製膜時の圧力を 10mTorr と一定とし、Mg ディスク上にセットした Si チップ数によってターゲットの Mg/Si 面積比を変化させた場合の X 線θ-2θ スキャン・プロファイル。基板温度は 350℃。

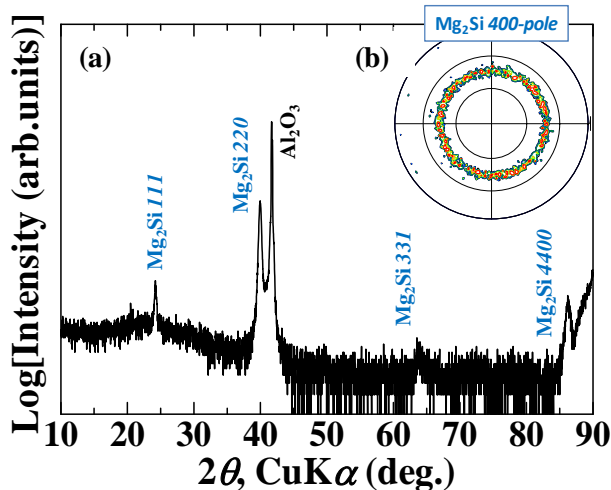


図 2. 製膜時の圧力を 100mTorr で作製した場合の X 線回折評価結果。

- (a) θ-2θ スキャン・プロファイル
- (b) Mg<sub>2</sub>Si 400 極点図形評価

の Si チップの枚数（面積）での作製条件においても Mg と Si の原子比は 2 : 1 であることが確認された。図 1 に Mg ディスク上に配置した Si チップの枚数を変化させて作製した薄膜の X 線回折評価（θ-2θ スキャン）結果を示す。いずれの作製条件においても、基板と Mg<sub>2</sub>Si 相に起因した回折ピークのみが観察され、Si 過剰相や Mg 過剰相は観察されなかった。この結果より、今回行った 350℃での作製条件では Mg-Si ターゲットの組成に依存しない“プロセス・ウィンドウ”が存在することが示唆された。この条件で作製したいずれの Mg<sub>2</sub>Si 薄膜も、多結晶構造で構成されることが明らかとなった。

一方、成長時の圧力を 100 mmTorr とした場合では、図 2(a)のθ-2θ スキャン結果に示すように Mg<sub>2</sub>Si 220 回折ピークのみが観察され、基板垂直方向に(110)面優先配向した Mg<sub>2</sub>Si 薄膜の形成が確認された。この薄膜の Mg<sub>2</sub>Si 400 極点図形評価結果（図 2(b)）から面内の配向は確認されず、作製膜はファイバー・テクスチャー構造を有する Mg<sub>2</sub>Si 相で構成されていることが明らかとなった。

## 文献

1) 飯田 努；第 59 回応用物理学会, 15a-B2-2 (2012) .

# シリコン系薄膜のエッチング

電子技術部 電子材料チーム 湯 浅 宏 康  
小 沢 武

シリコンを利用したセンサ素子作製において、所定のパターンで薄膜を除去するエッチング加工は、何度も繰り返される重要な工程である。本報告では、条件により加工の歩留まりや素子性能を左右するエッチング工程について、当センターで利用している条件、装置や特性等を紹介する。

キーワード：シリコン、半導体、ウエットエッチング、ドライエッチング

## 1 はじめに

エッチングの手法には大きく分けて、薬液を利用したウエットエッチングとガスによるプラズマを利用したドライエッチングがある。

薬液を利用したウエットエッチングでは、早いエッチング速度で多量のウエハを一括処理することが可能であり、エッチング時のウエハへのダメージが少なく、簡易な装置で処理することができる。ただし、特殊な場合を除けば、基本的に等方性のエッチングであるため、レジストと呼ばれる保護膜の開口部面積よりも大面積でエッチングされる。そのため、エッチングする膜厚と近い大きさのパターンを要求される加工では、これらを考慮したうえでパターンを作る必要がある。

一方、ガスプラズマを利用したドライエッチングは、比較的パターン精度良くエッチングすることができるが、真空中にガスを導入し、高周波電源などを利用し、プラズマを励起するため、装置が大掛かりになる。また、基本的に一枚ごとのエッチングであることが多く、作業時間なども多くかかる傾向にある。さらに、プラズマ中での加工となるのでウエハが若干のダメージを受ける場合がある。

センサ素子等の作製工程においては、それぞれのエッチングの特徴を考慮し、エッチングを行うことが重要となる。そこで本報告では、当センターで利用しているエッチング手法や装置を紹介する。

## 2 エッチング装置とその条件

センサの作製などに利用される代表的なシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、ポリシリコン膜、シリコン基板のエッチングについてその手法および特性を紹介する。

当センターでは、ウエットエッチングについては、クリーンルーム内のドラフトで専用の容器やピーカーなどを利用し、購入した専用のエッチング液または、薬液を混合し

たものを使用し、エッチングを行っている。

シリコン酸化膜については、レジストを保護膜としてフッ酸、フッ化アンモニウムの混合液でウエットエッチングを容易に行うことができる。

シリコン窒化膜については、150℃程度の高温に熱したリン酸を利用してウエットエッチングを行うことができる。しかし、高温のエッチング液を利用するためレジストの耐性がないので、これを保護膜に使用することができない。そのため、シリコン酸化膜を保護膜とする必要がある。

ポリシリコン膜、シリコン基板については、フッ酸、硝酸、酢酸の混合液でウエットエッチングを行うことができるが、レジストは硝酸に、シリコン酸化膜はフッ酸にそれぞれ耐性がないため、これらを保護膜に使用することができないので、シリコン窒化膜を保護膜とする必要がある。

レジストを保護膜としてエッチングを行うことができないシリコン窒化膜やポリシリコン膜のウエットエッチングの場合、別なエッチング用保護膜を成膜し、さらにそれをエッチングするというように工程が増えることとなるため、当センターでは、これらの膜についてウエットエッチングを行うことは少なく、ドライエッチングを利用している。

当センターではドライエッチングを行える装置として、アッシャー装置、ドライエッチング装置、ECR プラズマエッチング装置を所有している。図1にアッシャー装置、図2にドライエッチング装置の外観写真を示す。

このうち、アッシャー装置は、プラズマ生成がバレル型で、酸素と四フッ化炭素ガスが導入可能である。ドライエッチング装置は、プラズマ生成が平行平板型で、酸素、六フッ化硫黄、アルゴンガスが導入可能である。ECR プラズマエッチング装置は、プラズマ生成電子サイクロトロン共鳴型で、塩素、四フッ化炭素、六フッ化硫黄、酸素、水素、アルゴンガスが導入可能になっている。

これらのどの装置でも導入ガスの組み合わせと条件により、単体としては、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、



図1 アッシャー装置外観

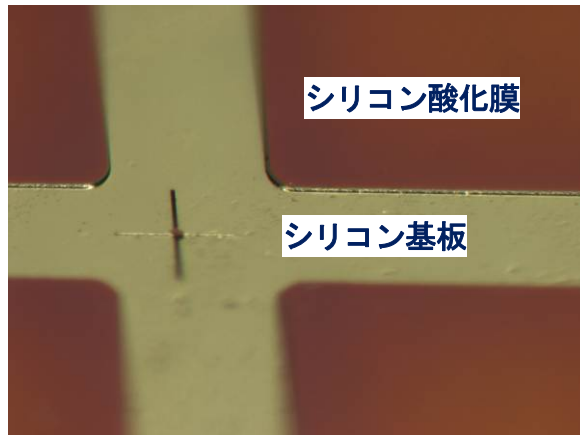


図3 ドライエッチング装置を利用したシリコン基板エッチングの顕微鏡写真



図2 ドライエッチング装置外観

ポリシリコン膜、シリコンのエッチングが行えるが、下地の膜や保護膜との選択比の組み合わせ、ウエハサイズや処理枚数などにより、それぞれ使い分けている。

それぞれの装置の利用について大まかには、ある程度の枚数を一括処理するような場合にはアッシャー装置、3インチ以上の大きなウエハの場合にはドライエッチング装置、異方性のエッチングの場合には ECR プラズマエッチング装置といったように使い分けをしている。

今回は、アッシャー装置とドライエッチング装置を利用したエッチングの例について紹介する。

アッシャー装置で四フッ化炭素ガスを導入し、圧力 107 Pa、パワー300 W でエッチングを行った場合、膜質やエッチングパターンにもよるが、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、ポリシリコン膜について以下のようなエッチングレートとなる。

シリコン酸化膜	約 1 nm/min
シリコン窒化膜	約 70 nm/min
ポリシリコン膜	約 100 nm/min

この条件でエッチングを行う場合、レジストを保護膜として使用できる。そのためセンサ作製などの薄膜エッチ

ングの際に利用できる。

ドライエッチング装置で酸素 10 sccm、六フッ化硫黄 40 sccm を導入し、圧力 53 Pa、パワー200 W でエッチングを行った場合、シリコン酸化膜、シリコン基板について以下のようなエッチングレートとなる。

シリコン酸化膜	約 40 nm/min
シリコン基板	約 2000 nm/min

この条件でシリコン酸化膜を保護膜としてシリコン基板を 5 min エッチングしたものの顕微鏡写真を図 3 に示す。シリコンが約 10 μm 程度エッチングされた状態となっている。シリコン酸化膜を保護膜とすることにより、シリコンとのエッチング選択比を大きく取れるため、シリコン基板を深くエッチングすることが可能である。そのため、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) のような場合のエッチングに有効である。

### 3 まとめ

当センターでは、シリコン系の薄膜について薬液を利用したウエットエッチングとガスによるプラズマを利用したドライエッチングの両方の手法を用意している。

エッチングを行う際には、必要なパターン精度やマスク材料、被エッチング膜、その下地となる膜の組み合わせなど状況に合わせて、エッチングの手法や条件を選択することが重要となる。

# 生体利用を目指したダイヤモンドライク

## カーボン(DLC)の密着性評価

### (チタン膜上への DLC コーティング)

電子技術部 電子材料チーム

金子 智

安井 学

電子技術部 電子デバイスチーム

伊藤 健

企画部 研究開発連携室

堀内 崇弘

株式会社ジャパン・アドバンスド・ケミカルズ

安原 重雄

三尋木 勝洋

大阪府産業技術総合研究所

松永 崇

日本電子工業株式会社

池永 薫

株式会社不二 WPC

熊谷 正夫

下平 英二

相模原表面技術研究所

須藤 理枝子

優れた生体親和性を示すチタンへのダイヤモンドライクカーボン(DLC)のコーティングを試みた。シリコン基板上の表面粗さの異なるチタン薄膜上への DLC の積層を行った。また、チタンと DLC の界面にテトラメチルシラン(TMS)を緩衝膜として用いた。チタン表面粗さと緩衝膜が DLC 膜に与える影響を調べたところ、緩衝膜を 50 nm 程度積層すると密着性が向上することが分かった。

キーワード：チタン、ダイヤモンドライクカーボン、テトラメチルシラン

## 1 はじめに

様々な金属やポリマーが医療用目的で用いられている。生体埋め込み用途では化学的な安定性や強度が必要不可欠となる。チタンは 1950 年代から生体埋め込みに用いられている金属であるが、関節などでの長期間の利用では更なる耐久性が要求されている<sup>1)</sup>。

DLC はコーティングとして工業的に幅広く使われている材料であり、高い耐久性と硬度、低い摩擦係数を持つ。我々は DLC 膜の評価については、密度と硬度の相関等を既に報告している<sup>2)</sup>。本報告ではチタン上に DLC をコーティングすることで耐久性の向上を試みる。

## 2 実験

チタン膜はホロカソード法によりシリコン基板の上に 350°C で積層した。製膜時間を変えることで膜厚を制御し、厚さの異なるチタン膜を用意した。また、化学気相法により、チタン上にテトラメチルシラン(TMS)を緩衝膜として

積層している。DLC を含む各膜の成膜後には、原子間力顕微鏡(AFM)により表面粗さを観察した。チタン膜は X 線回折試験により結晶性を観察し、X 線反射率(XRR)法と触針式粗さ計により膜厚を測定した。また、粒子径の評価はフリーソフトの ImageJ により見積もり、密着性をスクラッチ試験により評価した。

## 3 結果と考察

チタン膜は、XRR 法と触針式粗さ計による膜厚測定から、製膜速度は毎分 55 nm と見積もった。図 1 は、膜厚が 500 nm のチタン膜の AFM 像であり、表面粗さは 1.5nm 程度である。また、結晶性は X 線回折試験によりチタンの多結晶膜であることが示された。チタン膜の製膜時間により膜厚は 10 から 1500 nm であり、そのときの表面粗さは 0.5 から 15 nm 程度で変化していることが分かった。これらの表面粗さの異なるチタン膜に DLC 膜を積層したが、表面粗さと密着性には相関がなかった。これは、コーティング膜である DLC の積層において、15 nm



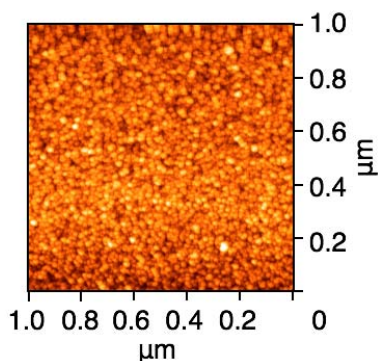


図 1 シリコン基板上にホロカソード法により作製したチタン膜の AFM 像。膜厚は 500 nm で粒子径は 10 nm 程度と見積もられた。

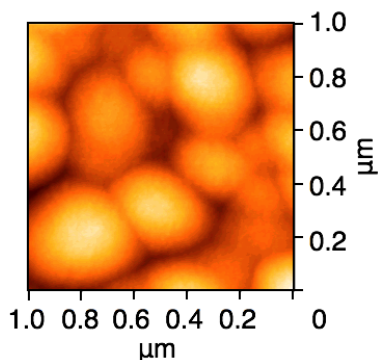


図 2 TMS 緩衝膜上に作製された DLC 膜の AFM 像。膜厚は 1 μm で粒径は 200 nm 程度であった。

程度の表面粗さは影響が少ないためであると考えている。

チタン膜の表面粗さは DLC の密着性にあまり影響がないことが分かったため、チタン膜の膜厚を 500 nm 一定として TMS 緩衝膜の膜厚を変えた試料を用意し、さらに、1 μm の DLC 膜を積層した。製膜後には AFM により、表面粗さと粒子径を見積もっている。表 1 にシリコン基板上のチタン膜と TMS 緩衝膜、DLC 膜の表面粗さと粒子径をまとめた。また、図 2 には TMS 緩衝膜上に作製した DLC 膜の AFM 像を示した。10 nm と小さい粒子径のチタン膜上に成長した DLC 膜の粒子径は 200 nm と大きい、表面粗さは 5 nm 程度と平坦性を維持している。

膜厚の異なる TMS 緩衝膜上に積層した DLC 膜の密着性をスクラッチ試験機で評価した。図 3 は TMS 緩衝膜の膜厚と密着性の関係を示している。図に示すように TMS の膜厚が 10 nm 以下では密着性が極端に悪くなり、数十 nm 以上の膜厚から密着性が向上していることが分かる。TMS 緩衝膜の膜厚は 10 から 500 nm まで変化しているが、その表面粗さは約 5 nm と一定であり、密着性に

表 1 各膜のまとめ

	膜厚(μm)	表面粗さ (nm)	粒子径 (nm)
チタン膜	0 - 1.5	0.5 - 15	11
TMS緩衝膜	0 - 0.5	5 - 6	110
DLC膜	1	3 - 4	200

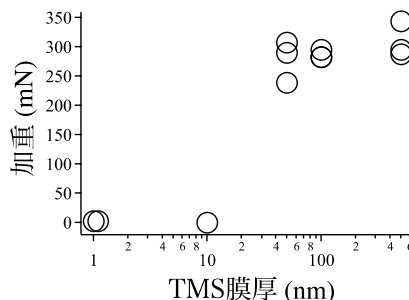


図 3 DLC 膜のスクラッチ試験結果。TMS 緩衝膜の膜厚により密着度が向上している。

TMS 膜の表面粗さが影響しているとは考えにくい。表 1 に示すように、500 nm のチタン膜の表面粗さは 10 nm 以下と小さい値であるが、積層される TMS 緩衝膜の膜厚は 10 から 500 nm であり、薄い条件である 10 nm の膜厚はチタン膜の表面粗さと同程度である。このため、数十 nm の膜厚の TMS 緩衝膜では、チタン膜を全面覆っていない可能性がある。

#### 4 まとめ

多結晶チタン膜上に TMS 膜を緩衝膜として、更に DLC 膜を積層させた。チタンの膜厚により表面粗さを制御したが、DLC 膜の密着性には影響はなかった。しかし、緩衝膜となる TMS の膜厚には密着性向上の為のしきい値が存在し、50 nm 以上の膜厚が必要であることが示された。現在、生体埋め込み用器具の材料試験を行っており、今後、器具への DLC コーティングを検討している。この研究は一部、相模原市コンソーシアムの補助により行われた。

#### 文献

- 1) H. G. Willert, and M. Semlitsch ; J. Biomed. Mater. Res., 11, 157 (1997).
- 2) S. Kaneko *et al.* ; Jpn. J. Appl. Phys., 50, 01AF11 (2011).

# ポリシリコン半導体薄膜の作製とその評価

電子技術部 電子材料チーム 黒内正仁  
湯浅宏康  
小沢武

ポリシリコン半導体薄膜は大規模集積回路(以下, LSI とする)を構成する上で重要な材料で知られ, その用途は広い. 本研究では熱 CVD (Chemical Vapor Deposition)法でのボロンドープのポリシリコンの成膜条件を最適化した. その結果, 3 インチウェハにてシート抵抗で 10~12%程度, 膜厚で 3%程度の均一性のあるポリシリコン膜の作製に成功した.

キーワード: 半導体, ポリシリコン, 熱 CVD

## 1 はじめに

ポリシリコン半導体薄膜は LSI を構成する上で重要な電子材料であり, 素子の活性層だけでなく, MOS (Metal Oxide Semiconductor)トランジスタのゲート電極, 素子間の配線, コンタクト材料など幅広い用途がある<sup>1)</sup>. 最近, ポリシリコンの成膜依頼はウェハ全面からチップ状試料への例がみられるが, 当センターの熱 CVD 装置は基板を縦置きにする設計であり, チップ状の試料に対応するために横置きで従来の条件にて成膜すると, その面内分布が大きくなり, 利用可能な領域が狭いという問題があった. そこで本研究では, この問題を解決するために試料を横置きにしたときの成膜条件の最適化を行った.

面内分布を改善するには炉内のガスの濃度分布をできるだけ均一にする必要がある. マスフローコントローラからのガスの供給量が一定の下で炉内の圧力を下げた場合を考えると, 供給されたガスは炉内の圧力の低下量に応じて炉内で膨張するので, 流速が上昇し, 試料面上でのガスの滞留時間が短くなる. それに加え, 圧力を下げると平均自由行程は長くなるなどの理由で面内均一性の改善が期待されるので<sup>2)</sup>, 圧力を下げたときの面内均一性の効果を検討した.

## 2 実験方法

ホットウォール型の熱 CVD 装置内に絶縁層としての酸化膜付きの 3 インチシリコンウェハを石英製のボート上に横置きにして, これまでの条件(67 Pa (0.5 Torr))と圧力を下げた条件(27 Pa (0.2 Torr))を用いてボロンドープのポリシリコンを成膜した. 成膜時のモノシランとジボラン(3%水素希釈), アルゴンの流量はそ

れぞれ, 15 sccm, 30 sccm, 60 sccm であり, 炉の加熱機構の設定温度は 650 °C(炉内温度は 680 °C~690 °C 程度)である.

成膜した試料について 4 探針法によってシート抵抗の評価を行った. その後, ドライエッチング処理によってポリシリコン薄膜を除去して段差を形成し, 触針式段差計で膜厚を測定した.

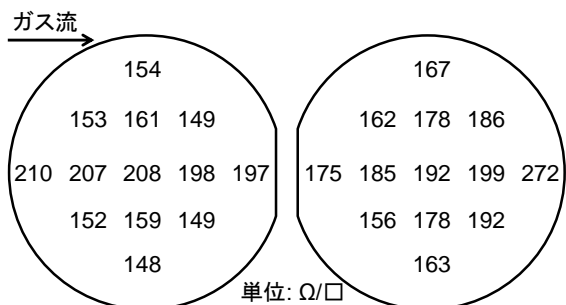
## 3 結果

67 Pa で成膜した試料は表面の荒れが原因と思われる曇った表面が見られたが, 27 Pa で成膜した試料は全面的にミラーライクな表面となり, 表面平坦性の改善が見られた.

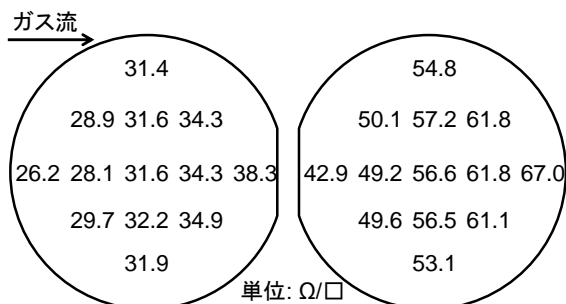
シート抵抗の面内分布を評価した結果を図 1 に示す. この結果をもとに, シート抵抗について平均値  $A$ , 標準偏差  $\sigma$  を統計処理して  $\sigma/A$  を求めたところ, 表 1 に示す結果が得られた. 圧力を 67 Pa から 27 Pa にすることによって, シート抵抗は大きく下がるとともに,  $\sigma/A$  が 15%程度から 10~12%程度になり, 面内分布がより均一になったことを確認した.

図 2 にガス流に平行な方向におけるシート抵抗の分布を示す. 67 Pa で成膜した試料は下流に向かうにつれてシート抵抗がいったん減少して, その後増加する傾向が見られた一方で, 27 Pa で成膜した試料では単調にシート抵抗が増加する傾向が見られ, またその振れ幅が小さくなっていった.

次に, 図 3 にガス流に垂直な方向におけるシート抵抗の分布を示す. 67 Pa で成膜した試料では上に凸の左右対称な分布が見られていたが, 27 Pa で成膜した試料ではほぼフラットな分布となり, 極めて高い均一性が見られた. これらの結果から, チップ状の試料は



(a) 67 Paでの成膜結果



(b) 27 Paでの成膜結果

図1 作製した試料のシート抵抗の評価結果

表1 シート抵抗の統計処理結果

	(a) 67 Paでの成膜結果		(b) 27 Paでの成膜結果	
	上流	下流	上流	下流
A(平均)	173	185	31.8	55.5
$\sigma$ (標準偏差)	26.3	29.2	3.20	6.56
$\sigma/A$	15.2%	15.8%	10.1%	11.8%

ガス流に垂直な方向に並べて配置した上で 27 Pa での成膜条件を用いることで、均一性が極めて高い膜が得られることが期待できる。

膜厚を評価した結果、27 Pa で成膜した試料の膜厚の  $\sigma/A$  は上流側で 3.0%、下流側で 2.8%となり、膜厚についても均一性の高い膜であった。

## 4 まとめ

既存の縦置き方式の熱 CVD 装置でチップ状試料上への成膜に適した横置き構成における成長条件の最適化を行った。成膜時の圧力を下げることによって平坦性が改善するとともに、面内分布はシート抵抗で 10~12%程度、膜厚で 3%程度となり、均一性の高い膜を得ることに成功した。また、ガス流に垂直な方向の位置では非常に均一性の高い膜が得られることが確認された。

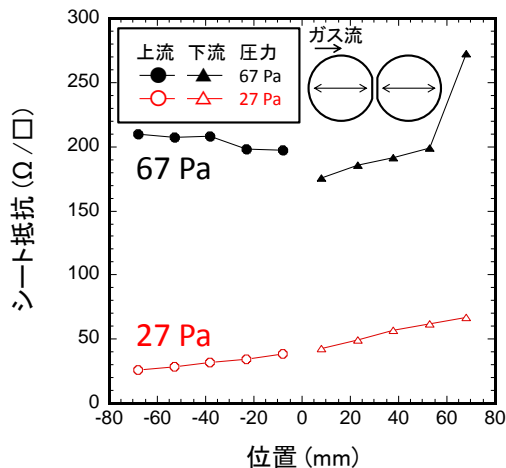


図2 ガス流に平行な方向におけるシート抵抗の分布

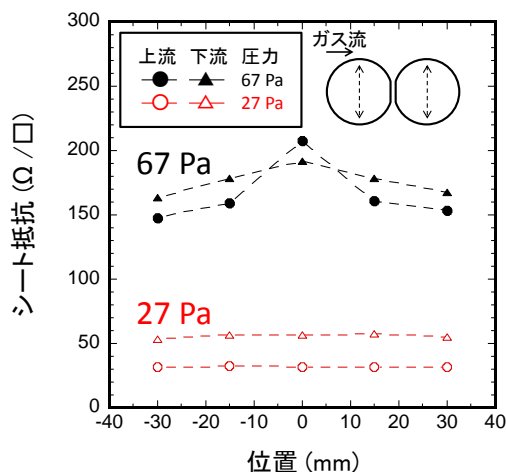


図3 ガス流に垂直な方向におけるシート抵抗の分布

## 文献

- 1) 化学工業会編, “CVDハンドブック”, 朝倉書店, P.120 (1991) .
- 2) 黒河 治重, 赤井 康亮, 安田 斌 ; 電子材料, Dec., 95-101 (1976) .

# Ni-W 電鍍金型を用いたガラスインプリントの研究

電子技術部 電子材料チーム 安 井 学  
黒 内 正 仁  
金 子 智  
小 沢 武

本研究では、ニッケル-タングステン (Ni-W) 電鍍金型が硼珪酸ガラスを対象とした熱インプリントで 25 回の使用に耐えられることを確認した。また、作製直後は非晶質であった Ni-W 金型が、22 回の熱インプリント後には結晶質に変化していた。結晶化による Ni-W 金型の破損は見られなかった。

キーワード：Ni-W, 電鍍, 金型, 硼珪酸ガラス, 熱インプリント, 再現性

## 1 はじめに

ガラスや樹脂などの粘弾性体、粘塑性体の成形において熱インプリントは有用である。特に、ガラスを対象とした熱インプリント (ガラス熱インプリント) は、マイクロ流体チップや光学デバイスなどの量産技術として有望視されている。そして、化学反応を対象とするマイクロ流体チップには耐薬品性と耐熱性が要求されることから、硼珪酸ガラスの適用が有望である<sup>1)</sup>。一方で、ガラス熱インプリントでは、金型材料の選定がきわめて重要となる。筆者らは、ブラウン管用ガラス成形金型の離型層に使用されていたニッケル-タングステン-モリブデン (Ni-W-Mo) 膜<sup>2)</sup>に着目し、組成に近い Ni-W 膜を金型材料に用いることを提案した。そして、硼珪酸ガラスや光学ガラスに対して、Ni-W 膜が離型性に優れた金型材料であることを確認した<sup>3,4)</sup>。さらに、マイクロ流体チップや光学デバイスに対応できる金型として、フォトリソグラフィと電析技術を組み合わせ合わせた電鍍により Ni-W 電鍍金型 (Ni-W 金型) を開発した<sup>5,6)</sup>。

熱インプリントでは、金型の耐久性 (使用回数など) が重要である。しかし、Ni-W 金型を含めて、ガラスを対象とした熱インプリント用金型の耐久性に関する報告例は少ない。これは一度の熱インプリント実験に数時間かかり、データが取りにくいことが原因と考えられる。そこで、本報では 25 回と限られた回数ではあるが、ガラスを対象とした熱インプリントに Ni-W 金型が繰り返し使用できるか検証し、この程度の回数であれば、Ni-W 金型が使用できる可能性を示した。

## 2 実験方法

実験には前報<sup>5,6)</sup>と同じ方法で作製した Ni-W 金型を用

いた。また、ガラスは硼珪酸ガラスである D263 (SCHOTT 製, ガラス転移温度 ( $T_g$ ): 830 K, 1.1 mm 厚, 15 mm 角) を用いた。Ni-W 金型とガラスの取付けは以下の通りである。

図 1 に示すように下部ヒータ上にガラス状カーボン (Glassy carbon: GC) を敷いた。GC の上に Ni-W 金型を載せ、その上に D263 ガラス片を設置した。更に、ガラス片上に GC を 2 枚載せた。なお、GC を用いた理由は Ni-W 金型やガラス片が各ヒータに融着することを防止するためである。

次に、ガラス熱インプリントを以下の手順で行った。酸素を除去するためにチャンバー内を 0.07 Pa まで真空引きした。その後、D263 の  $T_g$  以上である 883 K に Ni-W 金型とガラス片を加熱した。そして、0.89 MPa の圧力を 600 秒間維持した後、圧力を除荷し、473 K まで自然冷却した。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ガラス片が金型から剥がれ易くしている。以下、同一の金型を用いてガラス熱インプリントを 25 回行った。

## 3 実験結果

図 2 に 23 回の熱インプリント後に Ni-W 電鍍金型から剥離したガラス片表面の SEM 写真を示す。Ni-W 電鍍金型と同様に最小線幅約 20  $\mu\text{m}$ 、線間隔約 20  $\mu\text{m}$  のパターン (以下、40  $\mu\text{m}$  周期パターン) がガラス表面に転写できていることを確認した。

また、図 3 に 23 回のインプリント後の Ni-W 金型の SEM 写真を示す。Ni-W 金型に変化はなかった。

図 4 にレーザ顕微鏡により熱インプリント毎におけるガラス上の 40  $\mu\text{m}$  周期パターンの断面形状を測定した結果を示す。全ての熱インプリントにおいて 40  $\mu\text{m}$  周期パ

ターンが形成できていた。しかし、各ガラス片のパターンの高さにばらつきが生じた。この原因としては、図1に示したように単純にガラスを載せたNi-W金型をGCで挟み込んだ固定方法では、GCやガラス片、Ni-W金型に生じる傾きや厚みのばらつきなどにより、熱インプリント毎に加圧が変動したことが考えられる。

図5に熱インプリント前のNi-W金型、22回の熱インプリント後のNi-W金型及びNi-W金型の基板に使用したIncoloy 909のX線回折の測定結果を示す。熱インプリント前ではNi-W金型はブロードを示し、非晶質であったが、22回の熱インプリント後ではNi-W金型は結晶質に変化していた。結晶化によってNi-W金型の破損が危惧されたが、図3に示したNi-W金型では、破損箇所は見られなかった。

## 4 まとめ

硼珪酸ガラスを対象とした熱インプリントに対してNi-W金型が25回繰り返し使用できることを示した。また、結晶化によるNi-W金型の破損は見られなかった。

今後の課題として、Ni-W金型とガラスに均一に加圧で

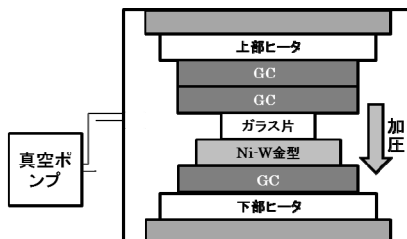


図1 ヒータ上に設置したNi-W金型とガラス片の模式図

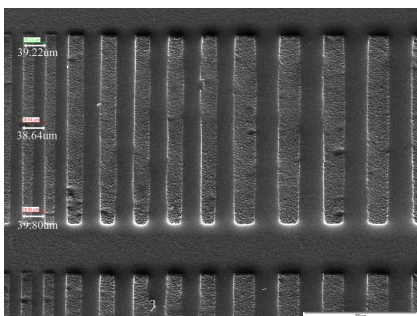


図2 熱インプリントを行ったガラス表面のSEM写真

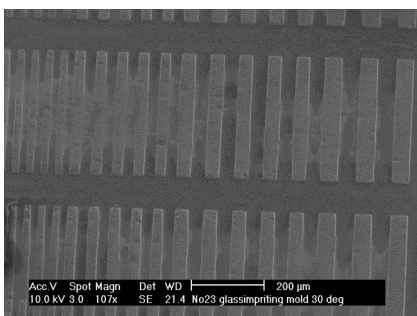


図3 23回目のインプリント後のNi-W金型のSEM写真

きるジグを検討し、試験片全体に均一に加圧することで熱インプリントの高さ方向の精度向上を目指す。また、Ni-W金型の結晶化が熱インプリントの特性に与える影響を検討する。

## 文献

- 1) T. R. Dietrich *et al.* ; Chem. Engi. & Tech., 28, 1 (2005).
- 2) 吉武優ほか; 日本国特許公開平 08-188441 (1996).
- 3) M. Yasui *et al.* ; Japanese Journal of Applied Physics, 48, 06FH08 (2009).
- 4) 安井学ほか; 電気学会論文集 E 部門誌, 第 128 巻, 第 11 号, 431 (2008).
- 5) 安井学ほか; 日本機械学会論文集(A), 79, 507 (2013).
- 6) 安井学ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.19, 20~24 (2013).

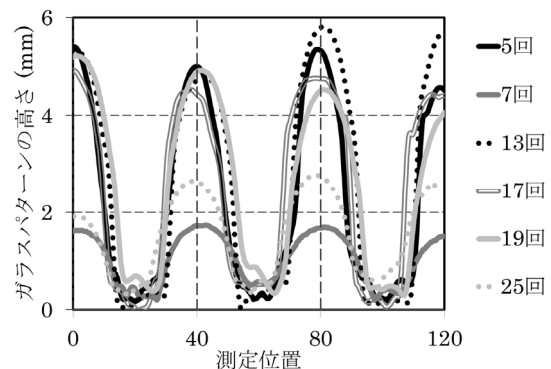


図4 ガラス上の40µm周期パターンの断面形状

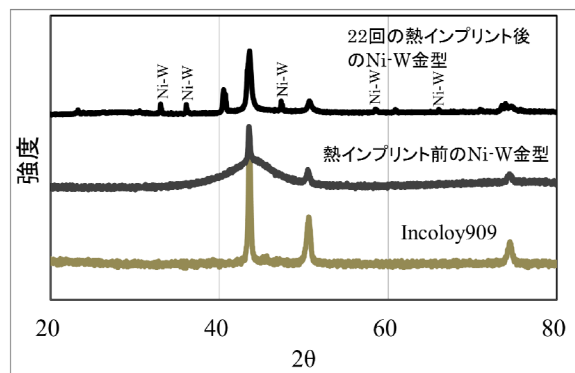


図5 Ni-W金型とIncoloy 909のX線回折の測定結果

# シーケンス制御システムのペトリネットによるモデル化

電子技術部 生産システムチーム 奥田 誠  
長尾 達明  
水矢 亨

近年、要求仕様の高度化に伴って、シーケンス制御システムは複雑化している。複雑化したシステムでは、その開発の早期段階において十分検証を行うことが重要である。これまで筆者らは、シーケンス制御システムの制御構造のペトリネットによる解析手法について研究してきた。本稿では、シーケンス制御システムである生産システムを例に、これまで研究してきた解析手法を適用するために必要なペトリネットによるモデル化の方法について示す。

キーワード：シーケンス制御、ペトリネット、モデル化、制御構造、生産システム

## 1 はじめに

要求仕様の高度化に伴って複雑化したシーケンス制御システムでは、開発の上流工程である設計段階において十分検証を行うことが重要である。シーケンス制御システムの設計段階では、処理の流れ・機能制御フロー・リソース等を決定する。

これまで筆者らは、シーケンス制御システムの設計段階において、ペトリネットによってモデル化することで「処理の流れ」、繰返し制御・選択処理・並列処理を記述する「制御機能フロー」、各処理における「リソース」を制御構造として定義し、これらを検出する解析手法について研究してきた<sup>1-4)</sup>。

本稿では、シーケンス制御システムである生産システムを例に、これまで研究してきた解析手法を適用するために必要なペトリネットによるモデル化の方法について示す。

## 2 シーケンス制御システムの設計

シーケンス制御システムの設計段階では、処理の流れ・制御機能フロー・リソース等を決定する。

### 2.1 処理の流れ

処理の流れとは、個々の処理対象に対する工程全体の開始から終了まで実行される一連の処理を表し、処理対象に対して処理内容と順序を決定する重要な要素である。

### 2.2 制御機能フロー

制御機能フローとは、処理を順次に動作させるだけでなく、繰返し・選択・並列に動作させる場合も含めた、これらの組み合わせを表す。これは、システムとして要求された生産能力および設備環境等を満たすため必要である。

#### 2.2.1 繰返し制御

一連の制御において反復して実行する制御を「繰返し制御」と呼ぶ。

#### 2.2.2 選択処理

複数に分岐した処理のうちいずれか1つを選択して実行するとき、分岐元から集束先までを「選択処理」と呼ぶ。

#### 2.2.3 並列処理

複数に分岐した処理を並列的に実行するとき、分岐元から集束先までを「並列処理」と呼ぶ。

### 2.3 リソース

リソースとは、処理を司る装置や機器のことを表し、各処理をどの「リソース」に割り当てるかを決定する。

「リソース」の割り当てが正しいか、工程全体においてリソースが不足していないかが重要である。また、同時に処理可能な個数を「リソース」の容量と呼ぶ。

## 3 ペトリネットによるモデル化

シーケンス制御システムの特徴は非同期性と並列性であり、非同期的・並列的なシステムを表現するためのペトリネットが適している<sup>5)</sup>。シーケンス制御システムを「状態」と「遷移条件」に分割して考えると、ペトリネットの「プレース」と「トランジション」の2部グラフとして表現可能である。ペトリネットのグラフ表現は、プレースを”o”，トランジションを”|”，これらの接続線であるアークを”→”により表す<sup>6,7)</sup>。また、プレース内の”・”で表すトークンは、その分布状況で全体の状態を表現する。

シーケンス制御システムの設計段階における、ペトリネットによるモデル化の方法について以下に示す。

### 3.1 「処理の流れ」のペトリネット表現

「処理の流れ」に対して、処理対象の状態をプレース、遷移条件をトランジションとして記述する。例えば、一処理工程において、処理対象の状態を「処理待ち」と「処理中」とすると、遷移条件は「処理開始」と「処理完了」とできる。各処理工程において【「処理待ち」→「処理開

始) → 「処理中」 → 「処理完了」】と表現することで、この繰り返しによって「処理の流れ」を記述できる。

### 3. 2 「制御機能フロー」による各工程の具体化

「処理の流れ」の各処理工程において「繰り返し制御」・「選択処理」・「並列処理」が必要な場合、それぞれ個別のペトリネットを作成し、これらのペトリネットを3. 1節で作成したペトリネットの該当する箇所に組み合わせる。

### 3. 3 「リソース」の待機状態付与

リソースの待機状態と動作状態の遷移を表すペトリネットを作成する。動作状態を表すプレースおよびそれに接続されるトランジションは、3. 2節で作成したペトリネットに含まれているため、それぞれ該当する箇所に待機状態を表すプレースとそれに接続されるアークを付与する。これによって得られるペトリネットが、シーケンス制御システムの設計段階においてモデル化したものとなる。

## 4 生産システムのモデル化例

### 4. 1 生産システムの例

ワークの搬入から搬出まで複数の処理を実施する生産システムを例として、その要求仕様・設備環境を示す。

#### 4. 1. 1 要求仕様

- 1) 個々のワークに対して、2個に切断し、一方は切削加工、もう一方は穴あけ加工を行い、加工後にこれらを溶接し、最後に熱処理を行う。
- 2) 1日8時間当たりの生産数は20個以上とする。

#### 4. 1. 2 設備環境

- 1) 切断コンベア装置：処理5分、容量1個
- 2) 切削加工機：処理20分、容量1個
- 3) 穴あけ加工機：処理20分、容量1個
- 4) 溶接機：処理20分、容量1個、移動不可
- 5) 熱処理装置：処理40分、容量1個、移動不可
- 6) 溶接機と熱処理装置の距離100m
- 7) 搬送ロボット：溶接機と熱処理装置間の往復10分(片道5分)、容量1個

### 4. 2 ペトリネットによるモデル化

4. 1節で示した要求仕様・設備環境を満たすように、ペトリネットによりモデル化した過程を以下に示す。

#### 4. 2. 1 「処理の流れ」のペトリネット表現

本システムの処理対象はワークであり、4. 1. 1節1)より処理の流れは、切断工程→機械加工工程→溶接工程→熱処理工程となる。各処理工程において、【処理待ち(状態)→処理開始(遷移条件)→処理中(状態)→処理完了(遷移条件)】とし、搬入・搬出を加えると、図1のようなペトリネット表現となる。

#### 4. 2. 2 「制御機能フロー」による各工程の具体化

4. 1. 2節4), 5), 6)より、溶接機と熱処理装置間は搬送ロボットを用いることとする。搬送ロボットは往復動作を行うため、繰り返し制御となる。

切削加工機および穴あけ加工機は、渡されたすべてのワークに対して処理を行うため逐次処理ではなく、切断したワークをそれぞれに渡して並列処理を行うこととする。

4. 1. 1節2)を満たすために、熱処理工程で複数台の選択処理にしなければならない。これは、1台の熱処理装置では1日で最大12個しか処理できないためである。熱処理装置を2台用いた場合、各待ち状態に在庫がないとして、1個目のワークの搬入から搬出までの時間は90分となる。そして、ワークが各処理工程で絶え間なく処理されれば、その後は20分毎に1個のワークが搬出されるため、1日の生産数は20個となる。したがって、熱処理装置は2台用いることとする。

制御機能フローの個別のペトリネットを図2に示す。図1の切断完了から溶接開始までと図2(a)を組み合わせ、

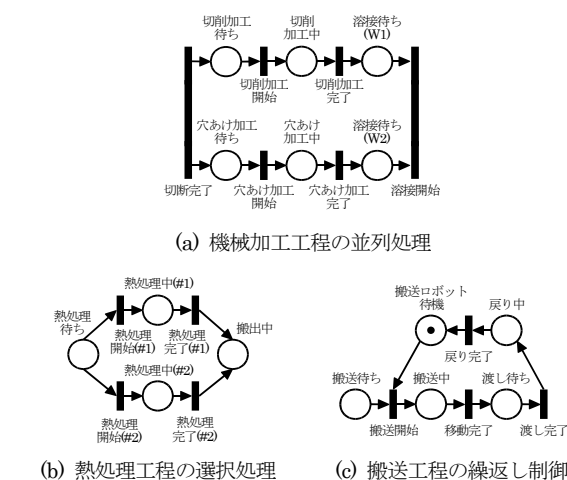


図2 制御機能フローを表すペトリネット

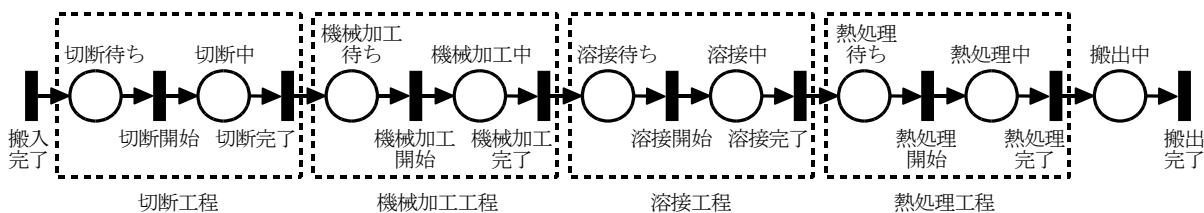


図1 処理の流れを表すペトリネット

図 1 の熱処理待ちから搬出待ちまでと図 2 (b)を組み合わせ、図 1 の溶接完了と熱処理待ちの間に図 2 (c)を追加したペトリネットを図 3 に示す。これが、制御機能フローまで考慮したペトリネット表現である。

4. 2. 3 「リソース」の待機状態付与

各処理を行う装置や機器について、待機状態と動作状態の遷移を表すペトリネットを図 4 に示す。図 4 の待機状態を図 3 の該当箇所に記述したペトリネットを図 5 に示す。これが、本システムの設計段階におけるペトリネット表現である。

5 おわりに

シーケンス制御システムの設計段階において、ペトリネットによるモデル化の方法について示し、生産システムを例に適用した過程を示した。本手法によりモデル化したペトリネットは、これまで筆者らが研究してきたペトリネットによる構造解析手法を用いることで「処理の流れ」・「繰返し制御」・「選択処理」・「並列処理」・「リソース」の形式的な検出が可能となる。これによるシーケンス制御システムの設計段階における検証手法の確立を、今後

の課題とする。

文献

- 1) 奥田誠, 長尾達明, 宮澤以鋼; 神奈川県産業技術センター研究報告, 17, 13 (2011) .
- 2) 奥田誠, 長尾達明, 宮澤以鋼; 電気学会研究会資料・制御研究会, CT-12-020, 11 (2012) .
- 3) 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-13-002, 7 (2013) .
- 4) 奥田誠, 長尾達明, 水矢亨, 宮澤以鋼, 高橋宏治; 電気学会 電子・情報・システム部門大会, GS1-1, 98 (2013) .
- 5) 関口隆, 高橋浩, “シーケンス制御工学”, 電気学会, P.1 (1988) .
- 6) 青山幹雄, 内平直志, 平石邦彦, “ペトリネットの理論と実践”, システム制御情報学会, P.1 (1995) .
- 7) 著: W.ライシヒ, 訳: 長谷川健介, 高橋宏治, “ペトリネット理論入門—並列同時進行の表現と解析”, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, P.67 (1988) .

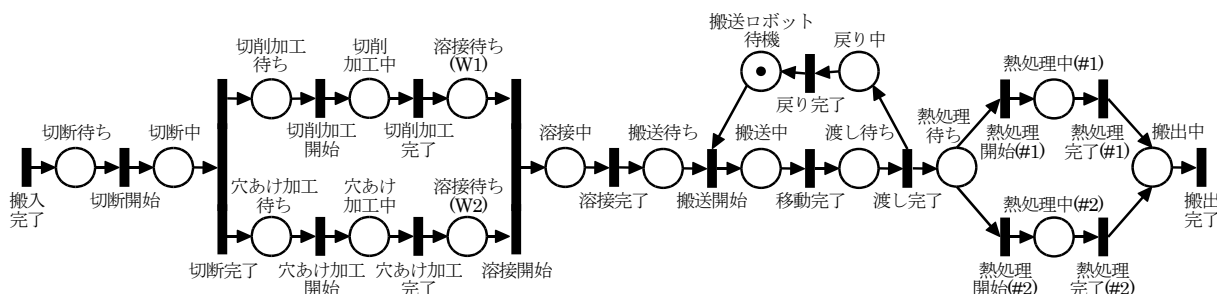


図 3 制御機能フローを含んだペトリネット

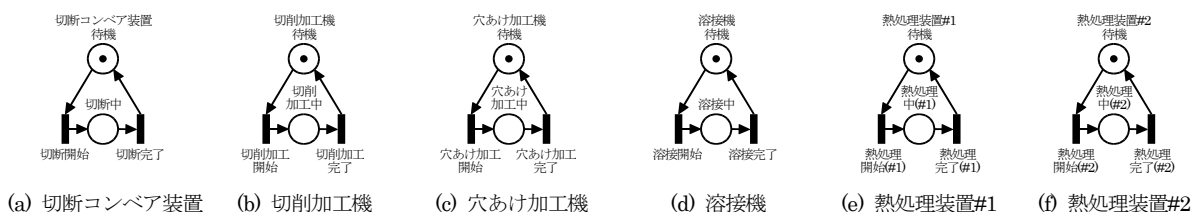


図 4 各装置・機器の待機状態と動作状態の遷移を表すペトリネット

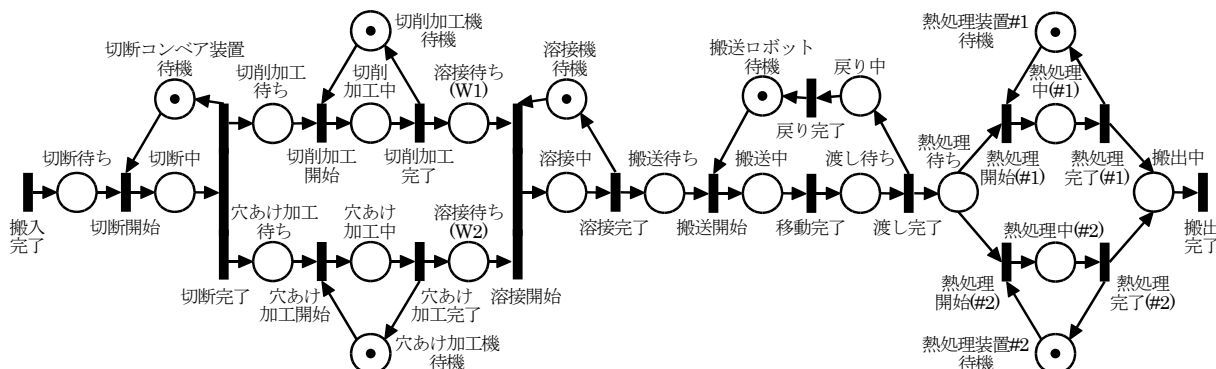


図 5 生産システム例の設計段階におけるペトリネット



# 電子部品における化学物質の調査

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

企業における製品の最終納入先が大企業や海外の場合、全ての部材において、REACH 規則による高懸念物質の非含有証明と原材料物質の把握をしなければならない。非含有証明は「国内 VT62474」のグリーン調達調査回答ツールで標準化が進んでおり、実際にグリーン調達調査回答ツールの運用を試みた結果、サプライチェーン上流からの環境情報取得が中小企業にとって極めて困難であることが浮き彫りになった。また、原材料物質の把握は、電気・電子機器関連企業でも導入可能な簡易な化学分析機器において、部品を構成する主要な物質の特定がある程度できることが分かった。

キーワード：IEC/TC111, IEC62474, 国内VT62474, グリーン調達調査回答ツール, RoHS, REACH

## 1 はじめに

従来、企業における製品では自社が関与したアセンブリ工程や、自社製の素材や部品に関して主に責任を負っており、採用する他社製の部品やモジュールに関しては信頼性に関わる検査受け入れ責任に限定されることが多かった。

最近では自社製品を構成する全てに関して全責任を要求されることが多く、その1つとして環境面での全責任も要求され、他社製の部品やモジュールに関しても、含有物質や原材料に関する説明責任が要求されるようになってきている。

これに対応して IEC62474 では高懸念物質の含有基準やグリーン調達調査回答に関する標準化が進められており、環境対応に関する標準化も要求されるようになった。しかしながら、電気・電子機器関連の中小企業の多くは化学物質への対応が困難であるため、我々はこれらの企業の支援に対応できるように、代表的な電子部品で化学物質の調査を行った。電気・電子機器を構成する部品は多種多様であるが、そのなかで多く使われている部品は半導体、コンデンサ、抵抗であるので調査対象をそれら3つとした。

対象となる電子部品の環境情報についてメーカーから取得を試み、グリーン調達調査回答ツールでの標準化を実施し、併せて、「国内 VT62474」で規定される化学物質を把握した。

さらに、化学的な前処理が不要な化学分析機器によって、どこまで電子部品の原材料を把握できるかを調査した。

## 2 環境情報取得と標準化

### 2.1 メーカーからの環境情報取得の問題点

「国内 VT62474」に関与している大手部品メーカーに

関しては、自社部品のグリーン調達調査回答ツールで標準化されたデータを保持しているが、IEC62474 の環境情報の扱いがサプライチェーンの上流から下流に順番に流していくので環境情報の依頼先はメーカーでなく、直接に購入をするメーカーの正規代理店となる。

中小企業の場合、正規代理店から購入する一般の電子部品商社や小売店から購入することが多いが、その場合は正規ルートのサプライチェーンとの断絶があるので、IEC62474 の枠組みでは、環境情報取得は不可能である。

正規代理店からの購入の場合は、その多くが長期的かつ大量購入の実績や長期生産計画を代理店への提出が必要なので、中小企業にとって困難であることが多い。

また、「国内 VT62474」に関与していない国内メーカーや海外メーカーでは、正規代理店であってもグリーン調達調査回答ツールの環境情報は取得できないが、交渉次第では独自様式の環境情報を取得できる可能性はある。

### 2.2 環境情報取得の試み

電子基板で多く採用されている半導体は、マイコン、通信インターフェース、メモリなので半導体ではその3つについて環境情報取得を試みた。

マイコンに関しては単価が高いため、購入量が多くなくとも取引金額は大きいので、ルネサスの正規代理店よりグリーン調達調査回答ツールの環境情報を取得できた。

LAN などの通信インターフェースの主力は台湾企業なので、台湾 ASIX 社の正規代理店から交渉により表1に示す AX88796BLF の独自形式の環境情報を取得できた。

メモリは韓国企業の独占に近いので Samsung 社の正規代理店から交渉により表2に示す K4S561632J-P75 の独自形式の環境情報を取得できた。

これらについては単価が比較的に高く購入量が多くなく

とも取引金額は大きいので正規代理店からの購入ができた。

コンデンサは単価(概ね 5~100 円程度)が安くとも使う量が多い傾向があるので、村田製作所の正規代理店よりグリーン調達調査回答ツールの環境情報を取得できた。

抵抗はその多くが単価 10 銭以下と安く、10 万個の購入であっても取引金額が 1 万円以下であるので、大手メーカーの正規代理店との取引関係は樹立できなかった。

中堅の抵抗専門メーカーでは正規代理店のハードルは低いですが、特に抵抗アレイのラインナップが乏しい傾向にあるので、完全に切り替えるのは困難な場合は多い。

### 2. 3 グリーン調達調査回答ツールの入力

グリーン調達調査回答ツールは、「国内 VT62474」のサイト <http://www.vt62474.jp/> でワークシートをダウンロードでき、Excel などの表計算ソフトでワークシートを読み込んで起動する。

独自形式の環境情報でグリーン調達調査回答ツールの入力項目に該当する部分は全て漏れなくツールに入力しなければならない。

表 1 で CAS 番号記載の項目は化学物質を特定できる。

これらの中で「国内 VT62474」の基準に抵触する項目はニッケル(Ni)が長期間皮膚に接触する用途で意図的添加がある場合であるが、半導体のリード線は露出しているものの錫めっき(Solder Plating)処理のため抵触しないが、ニッケルに関する情報は入力する必要がある。

trade secret 項目に関連するポリマー類のモノマーはフェノール類、ホルムアルデヒド、アクリルアミドで抵触するが、ポリマーは抵触しない。

残りの trade secret 項目で誘導体や添加物などは範囲を絞ることが困難であるが、それらの総質量は全体の 1000 ppm 以下であるので不明であっても抵触しない。

表 2 は CAS 番号の記載はないが、9 項目は物質名で化学物質が特定でき、残りの 4 項目はポリマーであることが特定できるので、全ての項目で抵触をしないが、ニッケルに関する情報は入力する必要がある。

このように表 1 と表 2 の独自形式の環境情報をグリーン調達調査回答ツールに入力をした。

## 3 電子部品の化学分析

### 3. 1 エネルギー分散型蛍光 X 線分析

電子部品の原材料把握を目的として理学電機工業 RIX3100 で化学分析を試みた。

この分析方法は簡易な元素分析に用いられることが多い。

さらに、標準試料整備と検量線測定により精密分析ができるが多大なコストと時間がかかるために今回は精密分析

表 1 ASIX 製 AX88796BLF の化学物質構成

Material	Type	Weight(mg)	Substance	CAS NO.	Weight(mg)	ppm
Chip	Si	3.9438	Silicon	7440-21-3	3.9438	21288
			Cu	7440-50-8	53.0143	286158
			Mg	7739-95-4	0.0999	539
Lead frame	Sumitomo C7025	57.066	Ni	7440-02-0	1.8261	9857
			Si	7440-21-3	0.4137	2233
			Ag	7440-22-4	1.712	9241
			Silver(Ag)	7440-22-4	0.6842	3693
			Polybutadiene derivative	trade secret	0.0489	264
Silver Epoxy	Hitachi 4900GC	0.8885	Butadiene copolymer	trade secret	0.0089	48
			Acrylate	trade secret	0.0355	192
			Peroxide	trade secret	0.0044	24
			Additive	trade secret	0.0089	48
			Acrylic resin	trade secret	0.0755	408
			Epoxy resin	trade secret	0.0222	120
			Gold wire	Sumitomo NL3	0.6876	Au
Molding compound	Hitachi 9200HF	118.4622	Silica fused(SiO2)	60676-86-0	106.9714	577404
			Epoxy resin	trade secret	5.9231	31971
			Phenol resin	trade secret	5.3308	28774
			Carbon black	1333-86-4	0.2369	1279
Solder Plating	Jou Janq Pure Tin	4.1356	Tin	7440-31-5	4.1356	22323
Ink	Tai-Ee W238	0.0784	Epoxy	trade secret	0.0784	423

表 2 Samsung 製 K4S561632J-P75 の化学物質構成

Part Name	Substance name	Substance mass(%) of total	Substance mass(g) of total
Lead Frame	Cu	24.91	0.141839
	Ni	0.83	0.004732
	Si	0.19	0.001065
	Mg	0.04	0.000251
Au Wire	Au	0.15	0.000847
	Silica	58.36	0.33234
EMC	Sb2O3	0.34	0.00191
	Brominated Epoxy Resin	0.67	0.00382
	Polyimide	9.73	0.05539
Silicon Chip	Silicon	3.93	0.022406
Sn Alloy	Sn	0.63	0.003575
	Polyimide	0.11	0.000642
Adhesive	Heat-resistant polymer	0.11	0.000642

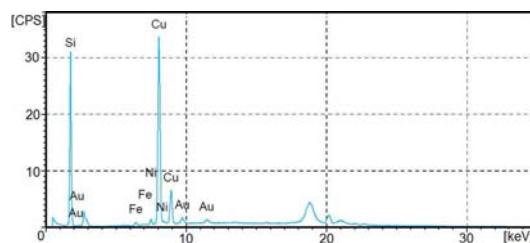


図 1 半導体の蛍光 X 線分析結果

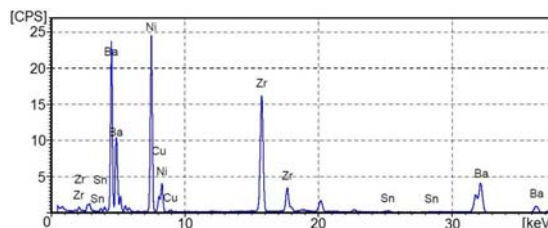


図 2 コンデンサの蛍光 X 線分析結果

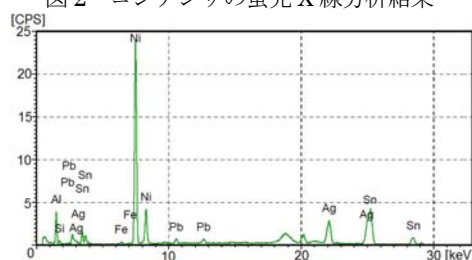


図 3 抵抗の蛍光 X 線分析結果

を実施しないこととした。

半導体の代表例としてメモリの分析を行なった。

メモリの主成分はシリコン、電極材料として銅とニッケル、ワイヤーボンディングの金が予想される。図 1 の分析結果では、シリコン約 94%、銅約 5%、金約 0.35%、鉄が約 0.13%、その他約 0.07%以下であり、鉄以外は、予想と結果がほぼ一致した。

なお、鉄の検出については、鉄の治具を用いた試料の粉碎に難航し 1 時間以上かかったため、治具の混入が原因だと推定される。

コンデンサは積層セラミックコンデンサで、誘電体主成分はキュリ温度調整のため 2~4 族の元素が添加されたチタン酸バリウムと、電極材料として銅とニッケルと錫めっきが予想される。

図 2 の分析結果では、バリウム約 60%、ニッケル約 30%、ジルコニウム約 7%、銅約 2.3%、錫約 0.4%である。

主成分であるはずのチタンと酸素が検出されなかった理由は、チタンとバリウムのスペクトルが重複するためであり、軽元素の酸素は装置では検出対象外のためである。これらを考慮すると予想と結果がほぼ一致した。

チップ抵抗本体はアルミナ基板、ホウケイ酸ガラス、電極材料としてニッケルと銅に錫めっきが予想される。

図 3 の分析結果では、アルミ約 78%、ニッケル約 10%、シリコン約 7%、錫約 3.4%、銀約 1%、鉛約 0.4%、その他 0.1%以下となり、銅、鉛以外は、予想と結果がほぼ一致した。

なお、軽元素のホウ素と酸素は本装置では検出対象外であり、分析結果から電極材料は銅でなく銀が採用されていると思われる。

測定対象の抵抗は RoHS 対応なので、当初は鉛の誤検出を疑ったが、他機関の別メーカーの装置においても鉛が検出されたので、今度はスペクトル重複も疑ったが、それもありえないと判断した。

RoHS 指令には適用除外とされる鉛を含むガラスの項目があり、本部品はこれを含むものと推定される。

### 3. 2 フーリエ変換型赤外分光(FTIR)分析

電子部品の多くは無機物がベースであり、また、FTIR は微量な有機物の検出に向かないとされていて、事前に有効でないことがわかってはいたが、実際に電子部品の分析に向いていないことを確認するために日本分光 IRT-7000 で化学分析を行った。

その結果、コンデンサと抵抗は主成分が無機質なので、当然ながら図 5 と図 6 のように特に物質の検出は見られ

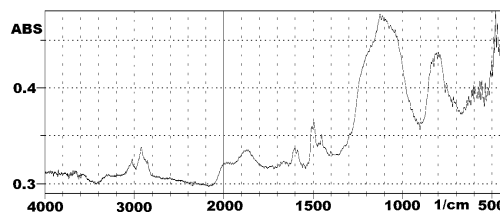


図 4 半導体の FTIR 分析結果

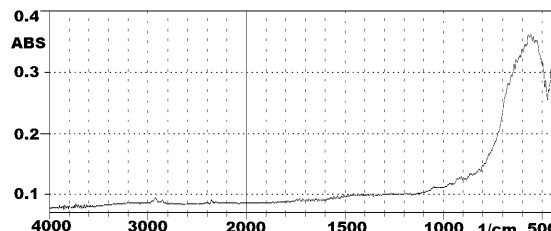


図 5 コンデンサ FTIR 分析結果

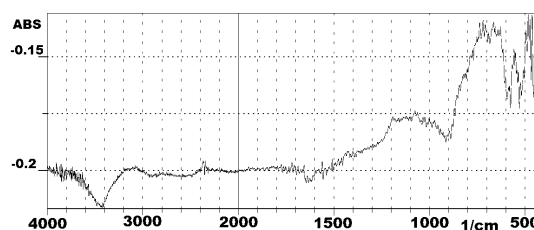


図 6 抵抗の FTIR 分析結果

なかった。半導体も主成分が無機質だが、接着に必須なポリマーの主成分が検出されると予想した。

図 4 では  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近にピークがあり、何らかのスペクトルが検出された。データベースによるマッチングでは、フェノールノボラック樹脂が第一候補に挙がった。

## 4 おわりに

電気・電子機器関連する環境対応の標準化に取り組むことによって、RoHS, REACH, IEC62474 における高懸念物質の動向や、「国内 VT62474」によるグリーン調達調査回答ツールを習得でき、また、グリーン調達調査回答ツールに必要なデータを取得する際の問題点の深刻さも浮き彫りになった。

精密な分析は専門の化学分析会社に依頼することになるが、電気・電子機器関連企業でも実際に導入されているエネルギー分散型蛍光 X 線分析機器などによる分析では部品を構成する物質の特定がある程度できることがわかった。

中小の電気・電子機器関連企業は化学分野が専門外であることが多く、高懸念物質指定の動向やグリーン調達調査回答ツールによる標準化、電子部品における原材料物質の把握は困難なことが多い。

本調査を基に当センターでは、電子部品における化学物質に関する技術相談に対応していく。

# 室内照明のみによる高速度カメラ撮影の検証

電子技術部 電子制御チーム 石田博之

高速度カメラの撮影においては、通常は高輝度照明を用いる。しかし人と接する状態で作動するロボットを人と合わせて撮影する場合、人の眼に危険な高輝度照明を当てることは望ましくない。そこでそのような撮影条件の目安を得ることを目的に、高輝度照明無しで実用的な映像を撮影できるか検証を行った。その結果、撮影速度 500 コマ/秒（シャッター速度 1/1,000 秒）で、実用的な映像を撮影できることを確認した。

キーワード：高速度カメラ、撮影、屋内照明

## 1 はじめに

高速度カメラは、機械や装置の高速動作の観察に用いられてきた。通常は高輝度照明を当てて撮影を行うことが多いが、人と接する状態で作動するロボット等を撮影対象とした場合、人の目に危険な高輝度照明を当てることは望ましくない。そこでこのような撮影条件の目安とすることを目的に、昨年度導入した高速度カメラを用いて、高輝度照明無しで実用的な映像が撮影できるか検証を行った。

## 2 実験

### 2.1 高速度カメラ

実験に使用した高速度カメラは、(株)ナックイメーテックテクノロジー製 MEMRECAM HX-6（カラー、内蔵メモリ 8 GB モデル）である。主な仕様は、撮影速度（最大映像解像度）が 1,000 コマ/秒（2,560×1,920 画素）、2,000 コマ/秒（1,920×1,080 画素）、3,500 コマ/秒（1,280×1,024 画素）、10,000 コマ/秒（768×576 画素）、70,000 コマ/秒（512×112 画素）等、記録時間は 1 秒～数十秒（撮影速度と映像解像度による）、撮影感度は ISO 2,000 相当（2×2 画素合成増感モード ISO 8,000 相当）、レンズマウントはニコン F マウントである。

### 2.2 実験環境

実験を行った場所は、当センター実験棟 3 階の北側に位置する情報処理実験室である。部屋の大きさは東西方向 12 m × 南北方向 9 m、天井高は 3 m である。部屋の南側は廊下となっており、出入り扉は 1.8 m × 2.2 m の扉が 2 箇所、扉の半分ほどがガラスとなっている。部屋の北側は外に面した 2 m × 2 m の窓が 4 箇所ある。室内照明は天井に 40 型 37 W の 120 cm 管蛍光灯 3 本の照明器具が 12 箇所あり、廊下側から 1 m 位置の照明直下の床面照度は 660 lx、机上（高さ 80 cm）の照度は 760 lx、頭上（165 cm）位置の照度は 1,210 lx であった。照度は、(株)トプコンテクノハウスのデジタル照度計 IM-2D で計測した。

### 2.3 方法

実験は、高速度カメラで対象を撮影し、その映像から静止画像を取り出して、輝度のヒストグラム分布を確認した。

実験は平成 26 年 6 月 25 日、午前 10 時から 12 時にかけて行った。当日の天気は晴れであった。

撮影対象は、生活支援ロボット等を人と接した状態で撮影する場合の目安を得ることを目的としているので、画質評価用テストチャートではなく人の動きを対象とし、全身が入る様、高さ 2m 程度の範囲を撮影することとした。

カメラのレンズはニコンの Ai Nikkor 35mm F 1.4 を使用し、カメラから被写体までの距離は 4.5 m とした。また、カメラの高さは床から 1 m とした。

また高速度カメラの設定は、撮影速度 500 コマ/秒、シャッター速度 1/1,000 秒、撮影解像度 2,560×1,920 画素、ゲインは Normal とした。なおこの撮影速度は、人と接した状態で作動するロボットの能動的な動きの検証や、人とぶつかった時の受動的な挙動の検証に十分な速度である。

撮影は、外光の影響が異なる 2 つの条件で行った。条件 1 は、廊下側の壁から距離 1 m の位置で西側壁に向けた対象を撮影（外光の影響が少ないと考えられる）、条件 2 は、廊下側の壁から距離 1 m の位置で北側窓に向けた対象の撮影（外光の影響が大きいと考えられる）である。それぞれの撮影で、レンズの絞りを 3 段階（F 1.4（開放）、F 2、F 2.8）に変えて撮影した。なお、条件 1 の被写体正面（高さ 1 m）の照度は 670 lx、条件 2 の被写体正面（高さ 1 m）の照度は 1,060 lx であった。

## 3 結果と考察

2 つの撮影条件での撮影画像と輝度ヒストグラムを図 1、図 2 に示す。また、それぞれの画像の輝度ヒストグラムから得られる輝度の平均値と標準偏差を表 1 に示す。

撮影条件 1（壁向き）では、レンズの絞り F 1.4 と F 2 においては十分に明るい画像を取得できているが、輝度ヒストグラムを見るとやや低輝度に偏っており、良好な画像

であるがやや暗いと言える。また F 2.8 においては、暗すぎて良好な画像ではないと言える。

撮影条件 2 (窓向き) では、絞り F 1.4 では明るくて良好な画像に見えるが、輝度ヒストグラムを見るとやや高輝度に偏っており、やや明るすぎると言える。また絞り F 2 の画像は、輝度ヒストグラムが中央に位置しており、良好な画像と言える。絞り F 2.8 の画像は、十分に明るい画像であるが、輝度ヒストグラムを見ると低輝度に偏っており、良好な画像であるがやや暗いと言える。

この結果から、室内で高輝度照明をあてずに高速度カメラ撮影を行って、実用的な映像を撮影できることが確認できた。しかしレンズの絞りの開放 (F 1.4) は被写界深度が浅くなるため、撮影に際してはより絞った状態で撮影を行うことができる明るい環境で行うことが望ましい。

実験では、北向きの部屋で窓から遠い位置での撮影であっても外光の影響が大きいことが確認できたので、より良好な映像の撮影のためには、晴れの日の正午前後に、南向きの窓の多い部屋で、窓際に設置したカメラで、窓に向かった撮影対象を撮影することが推奨される。

参考までに実験日の午後 2 時頃、南に面した他の部屋で照度を計測したが、窓から 4.5 m 離れた地点で、窓に向いた被写体正面の照度は 1,800 lx であり、より被写界深度を深くした映像や、撮影速度を上げた映像を撮影することが可能になると考えられる。

## 4 おわりに

高速度カメラで、人と接する状態で作動するロボットを人と合わせて撮影する際の目安とするために、高輝度照明無しで実用的な映像が撮影できるか検証を行った。

その結果、撮影速度 500 コマ/秒 (シャッター速度 1/1,000 秒) で、実用的な映像を撮影できることが確認できた。今後は県内大学との共同研究において、人と接するロボットの高速カメラ撮影を、高輝度照明無しで行う予定である。

表 1 撮影条件 1 と 2 の画像の輝度の平均値と標準偏差

撮影条件	レンズ絞り	輝度平均値 0(黒)・255(白) 中央値 128	標準偏差
1 壁向き	F 1.4	98.3	42.7
	F 2	85.4	39.7
	F 2.8	55.7	31.1
2 窓向き	F 1.4	157.8	47.0
	F 2	135.0	47.8
	F 2.8	93.7	41.5

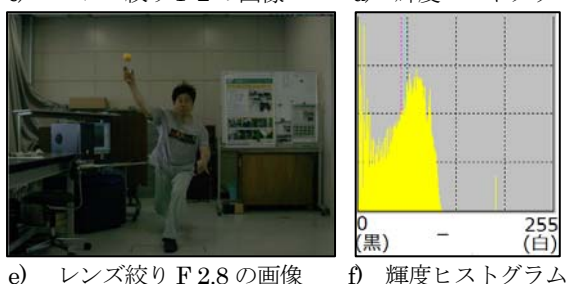
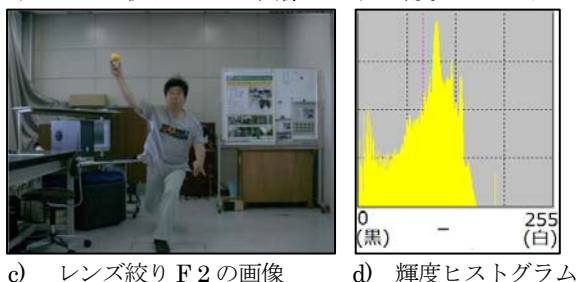
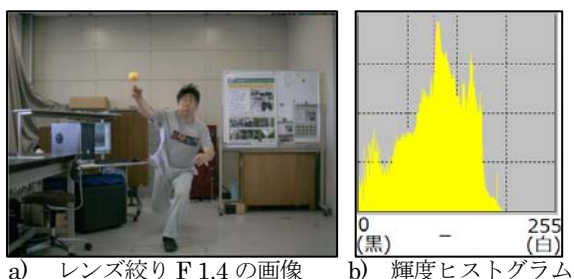


図 1 撮影条件 1 (壁向き) の画像と輝度ヒストグラム

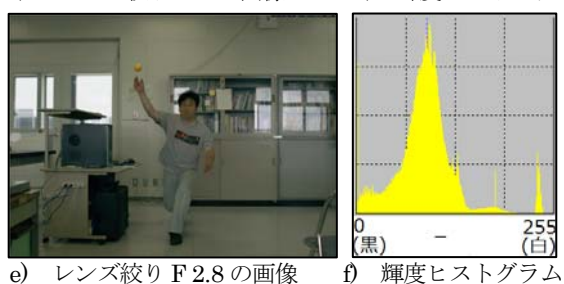
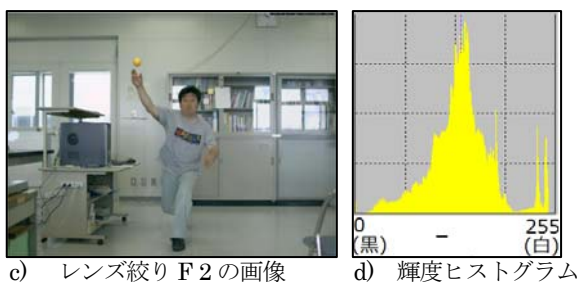
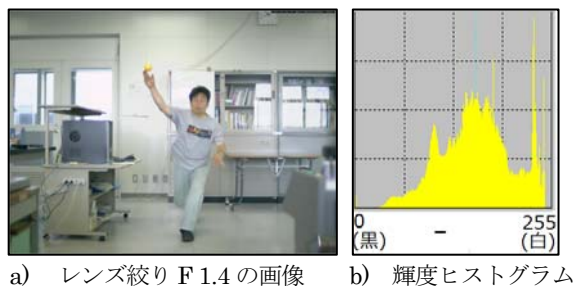


図 2 撮影条件 2 (窓向き) の画像と輝度ヒストグラム

# カーボンナノチューブに含まれる金属元素の分析

化学技術部 化学評価チーム 城 田 はまな

機能性炭素材料であるカーボンナノチューブに含まれる微量金属元素の定性・定量について、分析事例を報告する。蛍光 X 線分析を行い、検出元素である鉄・コバルト・モリブデン・アルミニウムについて、ICP 発光分光分析法による定量分析を行った。あわせて、ICP 発光分光分析法に用いる試料の溶液化法として、硫酸・硝酸による開放系酸分解を試み、良好な分解・溶液化を確認した。

キーワード：カーボンナノチューブ、蛍光 X 線分析法、ICP 発光分光分析法、定量分析、試料分解法

## 1 はじめに

炭素材料は、活性炭・黒鉛等の従来材料だけでなく、ナノ素材（ナノチューブやナノダイヤ）等の構造的機能性材料まで、幅広く注目を集めている。これらの機能性炭素材料を開発・利用する場合や品質を制御する際には、含有微量元素や不純物元素の濃度を的確に把握することが大変重要である。

一般的に、金属触媒を用いて作製したカーボンナノチューブ（以下 CNT とする）には、金属元素が残存することが知られている。本報告では、市販 CNT 試料に含まれる金属元素を、蛍光 X 線分析法（以下 XRF とする）および ICP 発光分光分析法（以下 ICP-OES とする）により、定性・定量分析した事例を紹介する。

## 2 実験

### 2.1 分析試料

分析に用いた市販 CNT 試料は、SouthWest Nano Technologies 製の高純度多層 CNT 材料 2 点（各 25g 入、黒色粉末）を用いた。製品概要は表 1 のとおりである。金属触媒を用いた化学気相熱分解法（CVD）により作製された試料である。

### 2.2 分析装置・試薬

使用した蛍光 X 線分析装置および ICP 発光分光分析装置の仕様等を表 2 および表 3 に示す。

表 1 CNT 製品概要

	製品名	炭素含有量	層数	外径 (nm)	長さ (μm)
①	SMW 100	>95%	3~6	6~9	5
②	SMW 200	>98%	6~8	9~11	3~6

表 2 XRF 装置の仕様・測定条件

装置	RIX3100, リガク製 (波長分散型)	
X 線管球	ロジウム (Rh), 4 kW, 上面照射	
印加電圧・電流	50kV・50mA	
分光結晶	LiF (200)	Al 用 : PET
X 線検出器	SC	F-PC
操作角度	5 - 90°	142 - 147°
測定方法	測定径 1cm, 真空雰囲気下	

表 3 ICP-OES 装置の仕様・測定条件

装置	CIROS Mark II, リガク製		
高周波電源	周波数 27.12 MHz, 出力 1.45 kW		
アルゴンガス	プラズマガス 13.0 L/min, 補助ガス 1.2 L/min, キャリアガス 0.9+0.2 L/min		
分光器	パッシェンルンゲ型		
検出器	リニアアレイ CCD 検出器		
測光方向	軸方向測光 (アキシヤル) 型		
測定方式	多元素・多波長同時測定		
測定波長	Fe	259.941 nm	Co 228.616 nm
	Mo	202.030 nm	Al 167.078 nm
	Y	371.030 nm (内標準元素)	

分析用試薬として、硫酸および硝酸（68%）は多摩化学工業製の超高純度分析用試薬（TAMAPURE-AA-100）、過酸化水素水は関東化学製特級品を用いた。金属標準液は関東化学製の 1000 mg/L 標準溶液を用いた。分析に用いた水は、アドバンテック東洋製純水製造装置 RFD342HA で精製した。

### 2.3 実験方法

CNT 試料 2 点を用いて、XRF による金属元素の定性分析を行った。チタン (Ti) からウラン (U) までの金属元素については同条件での一斉分析を行った。また、アルミニウム (Al) については別条件にて分析した。

続いて ICP-OES による定量分析を行った。ICP-OES では溶液試料を測定対象とするため、CNT 試料の溶液化

法として開放系酸分解法<sup>1)</sup>を検討し、作製した溶液を定量分析に用いた。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 XRFによるCNTの定性分析

CNT 試料 2 点を用い、XRF による定性分析を行った。各々少量ずつとり、ろ紙の上に直径 1 cm 程度によせのせ、ポリエステル膜を上からかぶせ、試料フォルダにて固定した状態で測定した。参照として、ブランク（ろ紙およびポリエステル膜）を測定した。

XRF によるチタンからウランまでの金属元素の X 線強度による定性分析結果を図 1 に示す。検出された金属元素は、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、モリブデン (Mo) であった。また、別条件にて測定したアルミニウムについても、2 試料とも検出された。

#### 3.2 ICP-OESのためのCNT分解法の検討

今回、CNT 試料の溶液化法として開放系酸分解法を検討した結果、硫酸・硝酸を用いた分解法により、良好な分解・溶液化が確認できた。以下に分解操作を示す。

試料量は各 0.1 g とし、105℃ 2 時間乾燥後に秤量した。乾燥減量分は、試料① 0.68%、② 0.57%であった。

秤量した試料を 200 ml コニカルビーカーに入れ、硫酸及び硝酸を各 2 ml 加え、時計皿をかぶせ、ホットプレート上で加熱した。反応に応じて硫酸・硝酸を少しずつ添加し、さらにビーカー内壁に付着した試料をバーナーで加熱することで分解を促した。用いた試薬の量は、あわせて硫酸 5 ml、硝酸 10 ml であった。続いて、過酸化水素水 0.5 ml を加え、反応がおさまってから加熱し、硫酸白煙状態になった後、放冷した。一連の分解操作の後、目視にて、残渣もなく、完全に分解したことを確認した。続いて

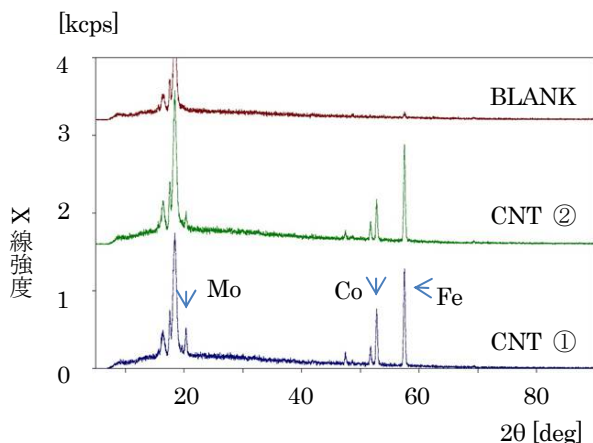


図1 CNT 試料の XRF 定性分析 (測定範囲 Ti-U)

表 4 CNT 試料の ICP-OES による定量分析

		単位：% (質量分率)				
回	試料量	Fe	Co	Mo	Al	
①	1	0.1032g	0.301	0.169	0.0498	0.303
	2	0.1028g	0.303	0.169	0.0500	0.311
		分析値	<b>0.30</b>	<b>0.17</b>	<b>0.050</b>	<b>0.31</b>
②	1	0.1028g	0.225	0.0831	0.0196	0.0405
	2	0.1036g	0.223	0.0828	0.0195	0.0470
		分析値	<b>0.22</b>	<b>0.083</b>	<b>0.020</b>	<b>0.044</b>

内標準物質としてイットリウム溶液を加え、50 ml 全量フラスコにて定容した。

#### 3.3 ICP-OESによるCNTの定量

CNT 試料 2 点について、各々2 回の併行分析を行った。検量線用標準液は、50 ml 全量フラスコに金属標準液を混合希釈して添加し、硫酸 5 ml およびイットリウム溶液を加え、定容することで調製した。濃度の算出には検量線法を用い、イットリウム (測定時 1 mg/L 相当) による内標準補正を行った。

定量した金属元素は、XRF にて検出された鉄、コバルト、モリブデン、アルミニウムの計 4 元素とした。分析結果は表 4 のとおりである。各試料とも、併行分析の繰り返し精度もよく、良好な結果であった。

## 4 むすび

市販の CNT 試料 2 点を XRF 及び ICP-OES により定性・定量分析した事例を紹介した。XRF で検出された金属元素である鉄、コバルト、モリブデン、アルミニウムについて、ICP-OES にて精度よく定量できた。CNT 試料の溶液化法については、硫酸・硝酸を用いた開放系酸分解により、良好な試料の分解が確認できた。

本報告で用いた XRF・ICP-OES による分析法は、CNT 試料に含まれる他の微量元素の測定にも利用可能であり、また、他の機能性炭素材料や種々の材料を分析する場合にも幅広く応用できると考えられる。

## 文献

- 1) 石黒三岐雄, 佐藤義倫, 田路和幸, 我妻和明; 分析化学, 55, 117 (2006).

# めっき皮膜中の有害成分分析

化学技術部 化学評価チーム 坂尾昇治

RoHS 指令に関連して、電気電子機器に含まれる有害成分の分析は日常的に行われるようになってきた。しかし、めっき皮膜などで機械的に分離が難しい材料に対する対応が課題となってきた。機械的な分離が困難なめっき皮膜について、化学的な分離法を検討し、含有する有害元素分析を検討した。本研究では、亜鉛鋼板、クロメート処理を行った鋼材等について、化学的・電気化学的なめっき皮膜剥離法によりめっき皮膜を分離・溶液化し、ICP 発光分光分析法で測定することで、めっき皮膜に含まれる有害成分の評価を行った。

キーワード：鉛、カドミウム、クロム、めっき、ICP 発光分光分析

## 1 はじめに

RoHS 指令が発効されて、電気電子機器に含まれる有害成分の分析は日常的に行われるようになってきた。均質材料（機械的に分離可能な材料）については、普通に評価分析されているが、めっき皮膜のように機械的な分離が困難な材料については問題となっている。めっき皮膜に含まれる有害元素をの評価を求められる場合も多く、依頼試験の問い合わせや相談も多い。これまでは、素地をできるだけ少なくしたテストピース(素地に対するめっき皮膜の比率を大きい試料)を作製し評価する方法や、めっき皮膜の剥離が比較的容易に行えるような試料を作製し、めっき皮膜を剥離して評価する方法で分析を行ってきた。本研究では、化学的あるいは電気化学的手法でめっき皮膜を剥離し評価する方法を検討した。亜鉛メッキをした鋼板、亜鉛メッキ、クロメート処理を行ったボルト、ニッケルメッキをした銅板を対象とし、化学的な剥離の検討を行うとともに、めっき皮膜中の有害成分の評価を行った。

## 2 方法

### 2.1 試薬・装置・試料

実験には、特級硝酸（関東化学）、特級塩酸（関東化学）、特級ヘキサメチレンテトラミン（関東化学）を用いた。また、実験に用いた水は、アドバンテック製純水製造装置で製造した純水を用いた。電気化学的剥離には、電測製電解式膜圧計 CT-3 を用いた。溶液中の元素の測定には、RIGAKU 製 ICP 発光分光分析装置（以下 ICP-OES）CIROS-Mark II を用いた。装置条件を表 1 に示す。

試料は、亜鉛鋼板（3cm×5cm 厚さ 2mm）、鉄素地に亜鉛めっきを行いクロメート処理した六角ボルト（M8×20）（以下ボルト）およびニッケルめっきした銅板（3cm×5cm）（以下銅板）を用いた。

表 1 ICP 発光分光分析装置の測定条件

高周波出力	1.45 kW (周波数 27.12 MHz)	
アルゴン	プラズマガス	13.0 L/min
ガス流量	補助ガス	1.2 L/min
	キャリアーガス	0.9+0.2 L/min
分光器	パッシェンルンゲ型	
検出器	リニアアレイ CCD	
測光方向	軸方向	
測定波長	Pb 220.253 nm	Zn 213.856 nm
	Cd 214.438 nm	Ni 231.604 nm
	Cr 267.716 nm	Cu 324.754 nm
	Fe 259.941 nm	

### 2.2 化学的剥離

めっき皮膜を剥離するため、化学的処理による剥離を行った。試料は、亜鉛鋼板およびボルトを用いた。試験溶液は、塩酸（1+1）にヘキサメチレンテトラミンを 3.5 g/l となるように添加した試験溶液 50 ml を用いた<sup>1)</sup>。試験溶液に試料を浸漬し、めっき皮膜の溶解に伴う気泡の発生が緩やかになった時点で試料を取り出し、この試料を速やかに純水で洗浄した。この洗浄液と試験溶液を合わせて 100 ml に定容し ICP-OES で Pb, Cd, Cr, Fe, Zn を測定した。めっき皮膜の重量は、処理前と処理後の試料重量の差から求めた。溶解後の試験溶液中の鉄の濃度から溶解した鉄素地の重量を算出し、めっき皮膜の重量を補正した。

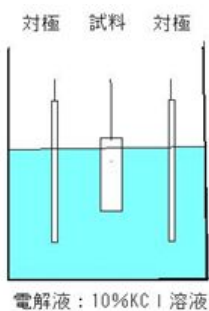
### 2.3 電気化学的剥離法

めっき皮膜を剥離する方法として、電解式膜圧計を用いめっきと逆の操作を電気化学的に行う方法を検討した<sup>2)</sup>。図 1 に電解装置、図 2 に試験セル(電解セル)、表 2 に電解液の組成を示した。試料は、亜鉛鋼板、ボルトおよび銅板を用いた。試料は素地とめっき皮膜の組み合わせごとに最適な電圧で電解を行い、素地が液と接した時点の変化をとらえて終点とした。めっき皮膜が溶解した電解液および対極(白金板)に析出したものを酸で溶解した液を ICP-OES で測定した。





図1 電解装置(電解式膜厚計)



対極 試料 対極  
 試料：陽極(亜鉛鋼板)  
 対極：白金電極  
 電解液：  
 Fe/Zn 10%塩化カリウム  
 Cu/Ni 10%塩酸

電解液：10%KCl 溶液

図2 試験セル(電解セル)

表2 電解液の組成<sup>2)</sup>

素地/めっき	電解液組成
Fe/Zn	10 % 塩化カリウム溶液
Cu/Ni	10 % 塩酸

### 3 結果

#### 3.1 化学的剥離法

試験液にヘキサメチレンテトラミンを加えたものと加えないものについて、主成分(Zn, Fe)の溶解量を測定した。結果を表3に示した。添加剤ありの場合は、気泡の発生が緩やかになり、めっき皮膜が溶解した終点は明白であった。添加剤なしの場合、めっき皮膜の溶解による気泡の発生は連続しており、終点が明確ではないため、添加剤ありの場合と同じくらいの時間で取り出した。試験溶液中のZn, Feを定量したところ、添加剤ありの場合、Feはほとんど確認できなかった。終点と思われる時点から数分試験溶液に浸漬しても、試験溶液中のZn, Feの量の変化はほとんどなく、Znのみを選択的に溶解できたと考えられる。ボルトでも、同様の結果であるため、クロメート処理を行ったものにも適用可能と思われる。添加材なしの場合は、時間がたつと、試料溶液中のFeが増えるため、Fe素地の成分が試料溶液中に溶出する恐れがあり、めっき皮膜重量の精度も悪くなる。

めっき皮膜中の有害成分を定量した結果を表4に示した。亜鉛鋼板3枚、ボルト15個を処理し、測定した。

表3 添加剤の影響(%)

添加剤	添加剤あり		添加剤なし	
	亜鉛 (Zn)	鉄 (Fe)	亜鉛 (Zn)	鉄 (Fe)
元素				
亜鉛鋼板	6.2	0.001 以下	6.1	0.06
ボルト	3.7	0.001 以下	3.5	0.02

表4 化学的剥離法による分析結果(ppm)

元素	鉛	カドミウム	クロム
試料	(Pb)	(Cd)	(Cr)
亜鉛鋼板	10 未満	2 未満	2 未満
ボルト	10 未満	2 未満	290

表5 電気化学的剥離法による分析結果(ppm)

元素	鉛	カドミウム	クロム
試料	(Pb)	(Cd)	(Cr)
亜鉛鋼板	20 未満	5 未満	5 未満
銅板	30 未満	5 未満	5 未満

#### 3.2 電気化学的剥離法

電気化学的剥離では、対極に析出した試料を溶解するため酸処理を行うが、電解液と合わせて全体の液量が増え、測定感度は化学的剥離よりも悪くなった。銅板については、試料表面に黒色の層が残るため、この層をこすり落として、対極を処理する酸溶液に溶解した。めっき皮膜中の有害成分を定量した結果を表5に示した。

### 4 まとめ

化学的剥離、電気化学的剥離ともに、めっき皮膜を剥離することは可能であった。クロメート処理したボルトではCrを、ニッケルめっきをした銅板ではPbを検出した。化学的剥離は、Fe/Znの組み合わせでは、鉄の溶解を抑えることができるため有効な方法と思われる。また、電気化学的剥離の場合、素地の溶解の制御が可能のため、素地および素地に含まれる成分の混入等の問題は減るが、対極からの試料の回収に用いる酸と電解液により液量が多くなるため、測定感度が悪くなる。また、マトリックスの影響も大きい。

化学的剥離、電気化学的剥離ともに有害成分の分析において有効であることが確認された。今後は、対応できる素地とめっき皮膜の組み合わせを増やすとともに、測定感度の改善を図るため、マトリックスの除去、試料溶液の濃縮等を検討することが必要である。

### 文献

- 1) JIS H0401
- 2) JIS H8501

# 湿潤時の布帛のべたつき感の評価方法の検討

化学技術部 環境安全チーム 加藤 三貴

クールビズは社会にすっかり定着している。クールビズの商品群は吸水速乾性を謳っている商品が多いが、布帛（ふはく）が濡れた時の不快感の中心はべたつき感であって、乾燥速度では無い。そこで、湿潤時の布帛のべたつき感の評価方法を検討することにより、それらの商品群の快適感評価の検討を行った。布帛は厚さや織組織、編組織により含水量が変わってしまうため、一定量の給水量でべたつき感を評価する方法と、最大の滑り抵抗を示すまでの最大給水量で評価する方法の2つの方法を検討した。その結果、両者の方法ともべたつき感との相関性が高いことがわかった。

キーワード：布帛，濡れ，吸水量，べたつき感，快適性評価

## 1 はじめに

クールビズやウォームビズなど衣服による体温調整は、すっかり定着した感がある。ウォームビズは比較的どのようにすれば暖かく快適に衣服を着ることができるかが、わかりやすいが、クールビズは意外と分りにくい。昔から言われている、夏は麻素材がいいと言うのは、主に材料の持つ熱伝導特性と通気性が寄与している。しかし、今のクールビズ素材は麻素材ではなく、ポリエステルなどの合成繊維がよく用いられている。これは、水分移動に伴う熱移動特性が涼しさのポイントとなるためである。ところが、化学繊維は水に濡れると、皮膚との間でべたつくため、不快な繊維素材となってしまう。そこで、快適性評価の一部として、クールビズ素材のべたつき感の評価方法を検討することにした。

## 2 布帛の乾燥過程について

一般に布帛の乾燥過程は、①水が濡れて厚さ方向および面内方向へ広がる過程（繊維素材や加工剤の親水性に依存する）、②濡れ広がりや止まり、表面から水が蒸発していく恒率減少期間（繊維素材に依存しない）、③内部から表面への水の移動が乾燥の律速となる減率乾燥期間（繊維素材や構造に依存する）の3つに分けられる(図1)。吸水性は、①の濡れ広がる過程を反映した特性であり、その拡散した面積により②の恒率減少期間の勾配は決定されてしまう。そして、織組織や編組織、繊維素材の親水性、疎水性などの特定により、③の減率減少期間は影響を受けてしまう。①の特性は繊維素材そのものの親水性の度合いや、疎水性の繊維であっても繊維間の毛管現象による水の濡れ広がりなどで変わってくる。最近のクールビズ素材は濡れ広

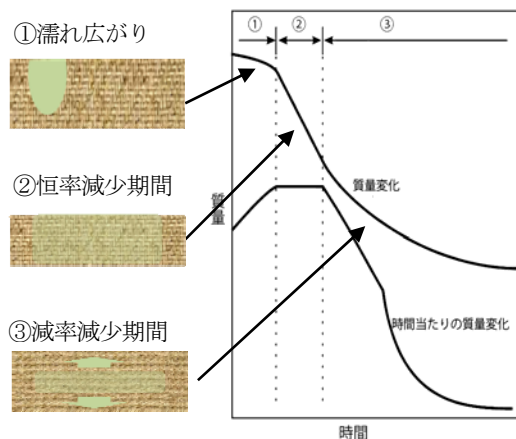


図1 乾燥過程のモデル

表1 試験対象試料

品名	織物①	織物②	ニット①
厚さ(mm)	0.08	0.21	0.51
目付(g/m <sup>2</sup> )	55.1	143	170
官能評価	べたつく	ややべたつく	べたつかない

がりを大きくするため、疎水性の素材を用いて毛管現象により広がり面積を大きくするようなものも見受けられる。

## 3 べたつき感の評価に用いた試料

べたつき感の評価に用いた試料を表1に示す。なお、布帛の重さと同じ量の水を含ませて、前腕部を滑らせた時の官能評価についても併せて表記した。

## 4 業界法による評価方法

現在、業界で用いられている液滴を滴下した時の質量減少速度を、初期量を100%として行った評価を行った。

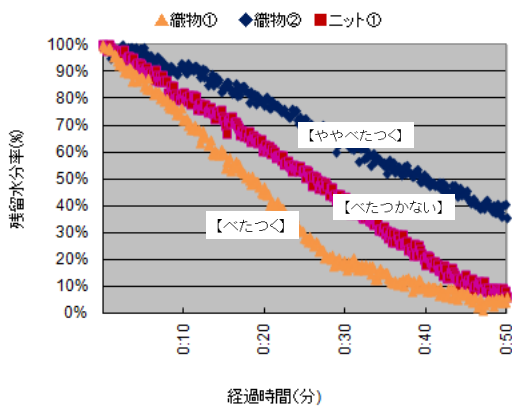


図2 各試料の経時変化に対織物する残留水分率

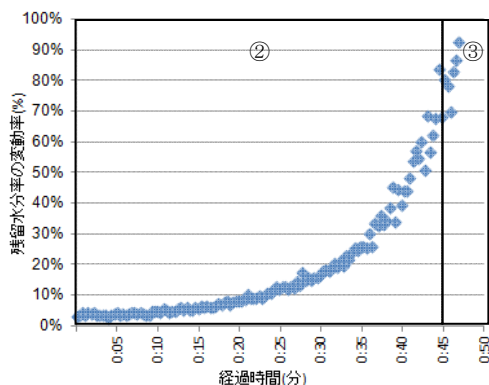


図3 吸水速乾ニットの蒸散率に関する変動率

これは、それぞれの布帛に 0.5 ml の蒸留水を滴下し、その重量減少率を算出したものである (図 2)。

これからも、乾燥速度が速いことが、必ずしも官能評価のべたつき感と相関があるとは言えないことがわかる。

また、布帛内での水分移動は②の恒率減少期間よりも③の減率減少期間にその特定が反映されている。そこで③の減率減少区間での評価が可能か検討したところ、残留水分率の変動率が大きく、その期間での評価することが難しいことがわかった (図 3)。

## 5 べたつき感の評価方法

### 5.1 定量吸水による滑り抵抗

べたつき感の評価する方法として、アクリル板に布帛を置き、それに蒸留水を滴下して水平方向の滑り抵抗をデジタルフォースゲージ (IMADA 社製, ZP-200N) により測定した。その滑り抵抗を測定する条件を決めるため、試料長を 5 cm, 10 cm, 15 cm, 試料幅を同様に 5 cm, 10 cm, 15 cm の組み合わせで試験条件を検討した結果、いずれの試料においても、重なり面積が 150 cm<sup>2</sup> (試料幅 10 cm, 試料長 15 cm もしくは試料幅 15 cm, 試料長 10 cm) ときが、ばらつきが最小となったので、最適条件とした。なお、給水量は布帛の重量と同じ量の蒸留水を滴下

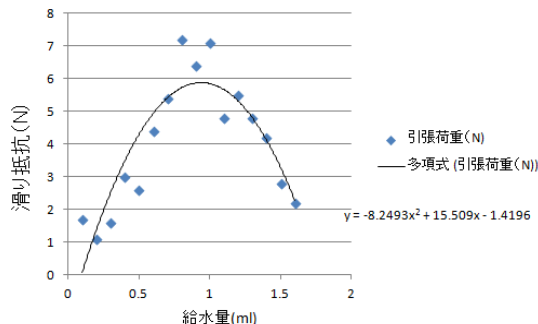


図4 給水量に対する滑り抵抗の変化 (織物②)

表2 滑り抵抗の結果

品名	織物①	織物②	ニット①
滑り抵抗 (N)	11.2	8.1	2.6

表3 最大滑り抵抗を示す給水量

品名	織物①	織物②	ニット①
最大滑り抵抗を示す時の給水量(ml)	0.15	0.94	6.2

した。それぞれの測定結果を表 2 に示す。この評価での順番は官能評価と同じであり、この値は、べたつき感の評価として適切であると考えられる。

### 5.2 保水量に対する滑り抵抗の変化

それぞれの布帛の厚さや織、編組織の違いにより給水保持量が異なる、もしくはアクリル板との界面に存在する水の量の変化により、滑り抵抗が異なる可能性があるため、給水量を変化させながら、滑り抵抗を測定してみたところ、以下のような結果が得られた (図 4)。また、それぞれの滑り抵抗の最大値を示す時の給水量は、以下の表のような結果となった (表 3)。

この給水量の多い順番は、官能評価での順番を同じであり、この方法による評価も適切であると考えられる。

## 6 まとめ

本報告は、クールビズに関する商品群のべたつき感を実際の感覚に近い滑り抵抗の大小および、最大滑り抵抗を示す給水量により評価する方法を提案するものである。

吸水速乾素材は、乾燥速度が速い場合でもべたつき感が大きい布帛もあり、一般的にイメージしている、乾燥が速ければさらとした感覚が得られるのではないかと考えて合わない例もあることが明らかとなった。いわば、布帛に水が残っていても、その厚さによる給水保持量の量や形状などにより、皮膚との間の滑り抵抗が低くなるような布帛の設計が重要になることを示している。それらを適切に評価できる評価方法をつくる事により、より適切な商品開発の一助となるだろうと思われる。

# ステンレス粉体の自然発火

化学技術部 環境安全チーム 清水 芳 忠  
内 田 剛 史

金属は様々な場面で利用されている。鉄骨等が直接、火災の原因となることは考え難いが、粉体状の金属は酸化されやすいものもあり、火災・爆発の原因となることも少なくない。ここでは、消防法上の危険物と分類されない少量の金属粉であっても、事故の原因となる一例として、ステンレス粉体の自然発火事故をとりあげ、その原因解明を熱分析等により行った結果を報告する。

キーワード：ステンレス、火災、自然発火、金属粉、示差走査熱量計、DSC、蓄熱

## 1 はじめに

### 1. 1 背景

金属粉体は、触媒や磁性体などの化学原料として、また研磨屑や切削屑等の廃棄物として様々な場面で取り扱われている。その一方で、金属粉による粉じん爆発や蓄熱火災、水との接触発火や水素発生による爆発などが少なくない<sup>1)</sup>。

現在は、一部の金属粉が消防法第2類危険物の可燃性固体に分類されているが、この分類では、火災を近づけて危険性を判定する試験法のため、殆どの金属粉が危険物とは判定されない。また、危険物に分類される金属であっても、一度に大量に扱わない限り危険物の取り扱い施設とはならない。そのため、過去に起きた金属による火災事故事例等が、条件によっては少量でも火災・爆発の原因物質となりうるにも関わらず、危険性把握や事故対策に十分に活用されていないのが現状である。本報告では、一般にはさびにくい、つまり酸化されにくい合金として知られているステンレス鋼の事故事例を紹介し、その事故原因を解明する。

### 1. 2 ステンレス粉体の自然発火事故事例

平成22年8月神奈川県某流量計メーカー工場内において発泡サンドブラスト使用後のステンレス粉体(SUS316)の保管中に火災が発生した。使用済の金属粉は入口シャッター付近で保管され、通常シャッターは閉じられていたが、発災時には、同室で別作業(ポンプ交換)をしていたためシャッターが開放されており直射日光が当たっていたと思われる。

## 2 実験

### 2. 1 装置

自然発火は、発熱速度が放熱速度を上まわることで堆積物内部の温度が継続的に上昇し、ついには発火するという

考えに基づいており、これを熱発火理論という。熱発火理論についてはすでに詳しく解説しているため、ここでは省略する<sup>2,3)</sup>。放熱速度は物質のおかれた状態や環境に左右されるが、今回のように夏場の直射日光下では、輻射熱による試料の温度が上昇しやすく、気温も高いため放熱速度は冬期に比べて小さくなるため蓄熱しやすい。実際に、事故の現場にて同条件のステンレス粉が60~70℃に上昇することが確認されている。そこで本研究では、ステンレス粉の酸化発熱性の解明に重点を置き、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry, 以下 DSC)による酸化発熱性の評価を行った。測定には、Mettler社製の加圧型DSC(DSC27HP)を用い、酸素1MPaの加圧条件下で30~500℃まで昇温速度10K/minの測定を行った。なお、試料量は約20mgとした。

### 2. 2 試料

測定試料は発災したメーカーより提供された未使用・使用後ステンレス粉を利用した。使用前粒径は300μm、使用後粒径は数~10μm程度である(図1)。

## 3 結果

ステンレス粉の酸化発熱性を評価する目的で酸素加圧下でのDSCを行った。

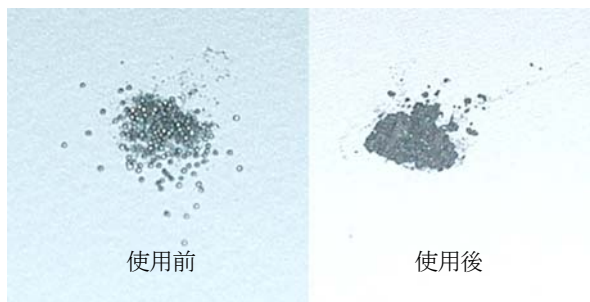


図1 測定に用いたステンレス粉体

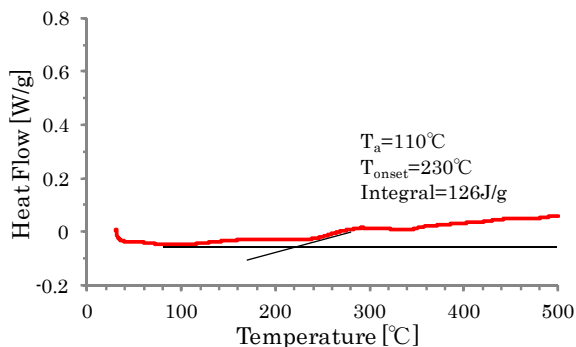


図2 使用前ステンレス粉のDSC測定

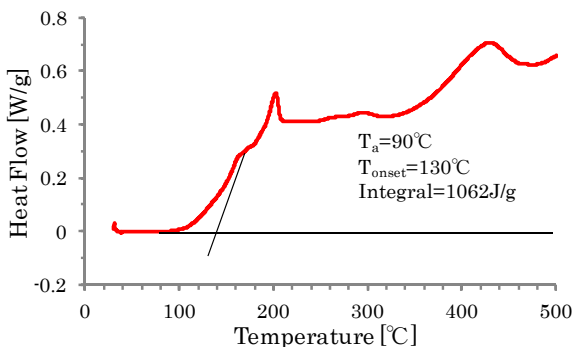


図3 使用后ステンレス粉のDSC測定

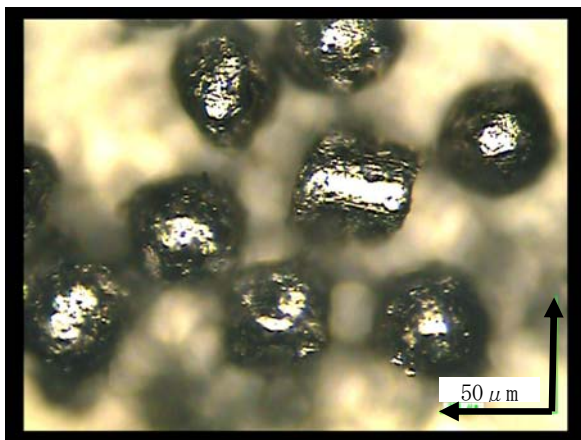


図4 使用前ステンレス粉の光学顕微鏡写真

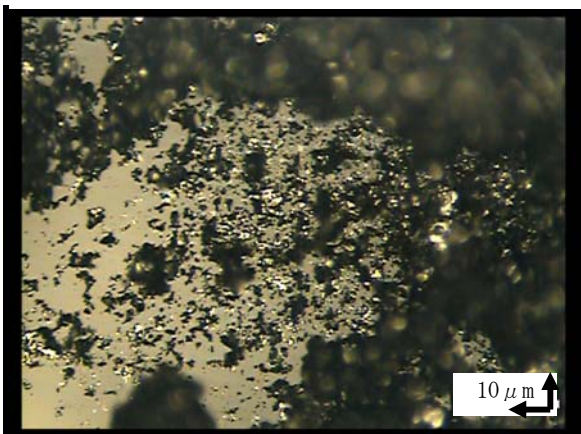


図5 使用后ステンレス粉の光学顕微鏡写真

図2にあるように、サンドブラスト使用前の粒子については、100℃付近より微少発熱が進行しているのに対し、使用後の粒子は、図3に示したように、90℃付近より発熱が開始しており、発熱速度・発熱量共に使用前と比べ非常に大きいことが判った。

通常、ステンレス鋼は含有するクロムが空気中で酸素と結合して表面に不動態皮膜を形成しているため、耐食性が高いとされているが、他金属との接触により電位差が生じ電子のやりとりから容易に酸化が進行することも知られている（電蝕）。サンドブラストの対象が他金属である場合には、それらの研磨粉末との接触による電蝕や、サンドブラスト使用後はステンレス粉体自体の表面も摩耗により研磨され酸化されやすい状態になっていたと考えられる。

そこで、光学顕微鏡により粒子の状態を比較した。図4に示したように、使用前は直径50μm程度の均等な粒子であったが、図5に示したように使用後のものは非常に細かい粉末と直径10μm程度の小さな粒子が混在している状態となっていた。これらの結果より、ステンレス粉体の粉化や不動態被膜の内側の露出により、ステンレス粉体の酸化性が上昇したことも予想される。

したがって、今回の火災事故は、使用前より酸化発熱が起りやすい状態の粒子が、直射日光による温度上昇や気温上昇による放熱速度の低下など悪条件が重なって火災となったと考えられる。

#### 4 まとめ

ステンレス粉体貯蔵中の自然発火事故を例にとり、金属粉の危険性評価を行ったところ、サンドブラスト吹きつけ前後で、粒子形状・粒径は大きく変化した。使用後の粉体は使用前と比べ、酸化発熱開始温度は低下し、発熱量、発熱速度ともに大幅に上昇していることが判った。

以上より、ステンレス粒子の破壊や研磨により酸化危険性が上昇し、かつ保管環境の悪条件が重なり自然発火事故に至ったものと推測される。

この事故事例は、危険物として認識され難い金属粉の中でも、酸化され難いことで知られているステンレスであっても、火災事故原因となり得ることを示した重要な事故事例である。

#### 文献

- 1) 清水芳忠, 若倉正英; Safety & Tomorrow, 101, 47 (2005) .
- 2) 清水芳忠, 内田剛史, 新井充; 神奈川県産業技術センター研究報告, 16, 34 (2010) .
- 3) 清水芳忠, 内田剛史, 新井充; 神奈川県産業技術センター研究報告, 17, 17 (2011) .

# LC-TOFMS を用いた有機フッ素化合物の分析方法の検討

化学技術部 環境安全チーム 岩本卓治

PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸), PFOA(ペルフルオロオクタン酸)といった有機フッ素化合物は耐熱性, 耐薬品性等の優れた性質を持ち, 機能性材料として多く使用されてきたが, 難分解で生分解されないため環境残留性や生体蓄積性といった問題が懸念されている. これらの化学物質は一般的にタンデム型の四重極の質量分析計を検出器とした LC-MS-MS で分析されるが, 産業技術センターでは平成 23 年度に飛行時間型の質量分析計を検出器とした LC-TOFMS を導入したため, LC-TOFMS を用いたこれらの化合物の分析方法を検討した. 結果, PFOS, PFOA の定量下限値はそれぞれ 0.003mg/L, 0.001mg/L であった. また, 固相濃縮にサロゲート物質を用いることで再現性よく濃縮でき, さらに低濃度まで測定できることがわかった.

キーワード: 有機フッ素化合物, 液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計, LC-TOFMS, 定量分析, 固相濃縮

## 1 はじめに

PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸), PFOA(ペルフルオロオクタン酸)といった有機フッ素化合物は耐熱性, 耐薬品性, 光透過性, 界面活性作用等の優れた性質を持つため機能性材料として多くの産業プロセスで使用されてきた. しかし, これらの物質は難分解で生分解されないため, 環境水中や野生生物中に存在していることが明らかとなっている<sup>1)</sup>. 世界的な動向では, PFOSおよびその塩は難分解性等の性質を有することから, 『残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)』の第4回締約国会議(2009年5月)にて附属書Bへの追加掲載が決定された. EUではPFOS規制があり, PFOS使用製品の上市禁止指令(2006/122/EC)によりEU域内での販売, 輸入, 使用を禁止している. 対象としては素材0.005%, 半仕上げ製品0.1%, コーティング剤1 µg/m<sup>2</sup>以上のものである. 日本においても『化学物質の審査および製造等の規制に関する法律(化審法)』でPFOS又はその塩は「第一種監視化学物質」に指定され, 製造及び輸入の許可制, 使用の制限措置, 製品を譲渡, 提供する場合の表示義務を課している.

PFOAについても米国環境保護局(EPA)が世界の有力フッ素樹脂メーカーにPFOA 自主削減プログラムを実施するように呼びかけ, 2015年に全廃に向けて活動を行っている.

一方, PFOS, PFOA は一般的にタンデム型の四重極の質量分析計を検出器とした LC-MS-MS で分析されている. 産業技術センターでは平成 23 年度に飛行時間型の質量分析計を検出器とした LC-TOFMS を導入した. そこで, 本報告では, LC-TOFMS を用い, PFOS, PFOA の分析方法について検討した.

## 2 実験方法

### 2. 1 LC-TOFMS における分析条件の検討

PFOS, PFOA を所定の濃度に希釈した試料を, LC-TOFMS (Acquity UPLC H-Class/Xevo G2 TOF ; Waters) を用いて分析し, 定量性について検討した. ここでは, MS において検出感度に影響する Cone 電圧を検討した. この分析条件を用いて, PFOS と PFOA の定量下限値を調べた.

### 2. 2 固相抽出による濃縮法の検討

EU の PFOS 規制における規制値を測定可能とするため, PFOS について固相カートリッジを用いた固相抽出による濃縮について検討した. 固相カートリッジは和光純薬製 Presep-C Agri(Short)を使用した. 250 ng/L に調整した PFOS/メタノール溶液 100 mL を固相への捕集率を上げるため, メタノール濃度を 10%となるよう milli-Q 水で 10 倍希釈し, 1 L にした後, コンディショニングした固相に通水した. 続いて, 固相カートリッジから PFOS をメタノールで溶出後, 窒素吹き付けにより 1 mL まで濃縮した<sup>2)</sup>時の回収率を検討した. 希釈に使用した milli-Q 水は 1000 倍濃縮した場合でも PFOS が検出されていないことを確認した. また, 分析精度を上げるため, 試料にはサロゲート物質としてペルフルオロ-1- [1,2,3,4-<sup>13</sup>C]-オクタンスルホン酸ナトリウム(<sup>13</sup>C-PFOS)を添加した.

## 3 結果及び考察

### 3. 1 LC-TOFMS における分析条件の検討

PFOS と PFOA の検出感度が最も高くなる Cone 電圧を検討した結果, PFOS が 60 V, PFOA が 20 V であった. この結果から, LC-TOFMS を用いた PFOS および

表1 LC-TOFMS 測定条件

<b>LC条件</b>			
カラム	Acquity UPLC™ BEH C18 1.7 μm 2.1 × 100mm		
サンプル温度	10℃	カラム温度	40℃
サンプル注入量	5 μL		
流速	0.3mL/min		
移動相	A液 10mM酢酸アンモニウム水溶液 B液 アセトニトリル		
グラジエント条件	Time	A液(%)	B液(%)
	0min	65	35
	5min	55	45
	14min	55	45
	17min	10	90
	22min	10	90
	23min	65	35
<b>MS条件</b>			
イオン化法	ESIネガティブ		
キャピラリー電圧	2.0kV		
Cone電圧	0~7.5min 20V	7.5~22min	60V
分析モード	SCAN		
スキャン範囲	m/z 200~600		

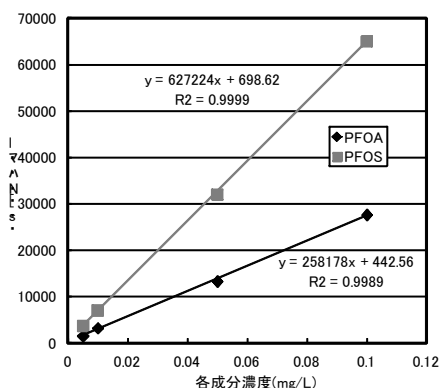


図1 PFOS および PFOA の検量線

PFOA の測定条件を表 1 のように決定した。

PFOS および PFOA の検量線を図 1 に示す。各成分濃度とピーク面積比の間には  $r^2$  が 0.9989 以上の良好な直線性が見られた。分析結果の再現性を調べるために、PFOS、PFOA とともに 0.005 mg/L の標準溶液について 7 回の繰返し測定を行い、変動係数を求めた結果、それぞれ 1.7% と 5.5% であった。いずれも 10 % 未満で再現性良く分析ができていたものと考えられる。定量下限値については PFOS、PFOA 濃度 0.005 mg/L を 7 回繰返し測定したときの標準偏差の 10 倍として算出した。結果、装置上の定量下限値は PFOS が 0.003 mg/L、PFOA が 0.001 mg/L であった。

### 3. 2 固相抽出による濃縮法の検討

製品中に含まれている PFOS の試験法 CEN/TS 15968 : 2010 を基に素材、半仕上げ製品、コーティング剤において PFOS 規制値の濃度レベルが測定可能となる前処理方法について検討した。ここでは、それぞれの対象においてサンプル重量及び抽出溶媒量を最も少量とした場合で溶媒抽出が可能であることを前提として計算した。結果を表 2 に示す。各対象において規制値と同程度の PFOS が含まれていた場合を想定し、溶媒抽出時の

表2 製品中からの PFOS 抽出における前処理方法の検討結果

	素材	半仕上げ製品	コーティング剤
サンプル重量*	2 g以上	2 g以上	200 cm <sup>2</sup> 以上
抽出溶媒量*	50 mL以上	50 mL以上	50 mL以上
PFOS規制値	0.005 wt%	0.1 wt%	1 μg/m <sup>2</sup>
サンプル中のPFOS量	0.1 mg	2 mg	0.00002 mg
溶媒抽出時のPFOS濃度	2 mg/L	40 mg/L	0.0004 mg/L
LC-TOFMSの定量下限値との比較	>0.003 mg/L	>0.003 mg/L	<0.003 mg/L
前処理方法	溶媒抽出	溶媒抽出	溶媒抽出→濃縮100倍濃縮

※試験法CEN/TS 15968:2010より抜粋

表3 固相を用いた PFOS 添加回収実験結果

サロゲート物質添加	回収率(%)					平均回収率(%)	変動係数(%)
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
あり	96.1	93.0	106.5	100.8	105.1	100.3	5.7
なし	101.6	89.4	113.7	96.0	91.6	98.5	9.9

PFOS 濃度を算出した。これより、素材、半仕上げ製品については溶媒抽出時の濃度が LC-TOFMS の定量下限値よりも高いため、前処理方法は溶媒抽出で測定可能になると考えられる。しかし、コーティング剤は溶媒抽出時の濃度が LC-TOFMS の定量下限値よりも 1 桁程度低いため、溶媒抽出だけでは規制値レベルを分析することは難しく、濃縮操作を行う必要があると考えられた。コーティング剤において規制値の 1/10 程度の濃度まで測定するためには 100 倍程度の濃縮が必要となってくるため、固相カートリッジを用いた濃縮法を検討した。

PFOS 溶液を 100 倍濃縮した時の添加回収実験(n=5)を行った結果を表 3 に示す。これより、サロゲート物質を添加した場合の平均回収率は 100.3 % で、変動係数は 5.7 % と再現性良く回収できることがわかった。

これらの検討結果から、コーティング剤においても溶媒抽出後に濃縮することで、LC-TOFMS を用いた分析手法でも EU における PFOS 規制に対応できる可能性があると考えられた。

## 4 まとめ

LC-TOFMS を用いて PFOS および PFOA の分析方法を検討した結果、PFOS、PFOA の定量下限値はそれぞれ 0.003 mg/L、0.001 mg/L であった。また、固相濃縮にサロゲート物質を用いることで再現性よく濃縮でき、さらに微量でも測定できることがわかった。

## 文献

- 1) Geary W. Olsen *et al.*; JOEM, 41, P.799-80, (1999) .
- 2) 佐々木和明, 斎藤憲光; 岩手県環境保健研究センター年報, 2, 101-103, (2002) .

## 抄 録

マイクロ波帯域において高感度な光電界センサ

The Optical Electric Field Sensor Works in High Sensitivity in Microwave Band

技術支援推進部	日高 直美
交流相談支援室	菅間 秀晃
電子技術部 電子システムチーム	土屋 明久
青山学院大学 理工学部電気電子工学科	辻野 真吾
株式会社ノイズ研究所	石田 武志
青山学院大学 理工学部電気電子工学科	橋本 修

掲載誌：電子情報通信学会論文誌 B, Vol. J97-B, No. 3 pp. 253-262

新たに開発した対数周期アンテナアレイ(LPDA; Log-Periodic Dipole Antenna Array)構造をもつ光電界センサ(LPDA 型光電界センサ)はこれまで以上に高感度かつ広帯域であり、マイクロ波帯域の EMI 測定に利用可能であることが確認された。これは、これまで開発してきた LPDA 型光電界センサでは構造上の問題や解析手法の問題から電磁界シミュレーションによる解析が困難であったところ、新たな LPDA 型光電界センサではアンテナエレメント数を減らすなどの構造の改善と電極部分をコンデンサに置き換えるなどの解析手法の改善を行ったことにより、電磁界シミュレーションが可能になったことが大きな要因である。この電磁界シミュレーション結果とこれまでに発表した位相変化量を表す基本式とを統合して周波数特性を解析したところ、測定によって得られた周波数特性と一致することが確認できた。

オレイン酸潤滑下すべり摩擦における DLC 膜の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係

Relation between Frictional Reducing Property and Tribo-Chemical Reaction about DLC Coating with Oleic Acid Lubrication during Sliding

機械・材料技術部 材料物性チーム	吉田健太郎
機械・材料技術部	加納 眞

東京工業大学 理工学研究科	益子 正文
東京都立産業技術研究センター	川口 雅弘
リヨン工科大学	J.M.マルタン

掲載誌：トライボロジスト, Vol.58, No.10, pp.773-782 (2013)

同等の平滑な粗さを有し、水素含有量が異なる DLC 膜 (a-C:H および ta-C) を用い、カルボキシル基(COOH)の水素を重水素化したオレイン酸を潤滑剤として用いて、一定速度のすべり摩擦試験を行った。試験後の平板ディスク上の摩擦部の重水素およびオレイン酸の量を ToF-SIMS 分析により評価した。さらに DLC 膜の摩擦部表面における炭素と酸素の結合状態を XPS 分析により調べた。摩擦係数は ta-C が 0.005 で、0.045 の a-C:H に比べて著しく低い値を示した。表面分析の結果から、a-C:H では含酸素結合(C-O, C=O)が表層から深さ方向にほぼ均一な割合で存在するのに対して、ta-C では含酸素結合が最表面に偏在していることが判明した。ta-C では最表面に多く存在する含酸素結合がオレイン酸のぬれ性を向上させ、摩擦面にオレイン酸潤滑層が形成されやすくなり、摩擦係数が大きく低減したと考えられる。

Frictional Properties of Diamond-like Carbon Coated Tool in Dry Intermittent Machining of Aluminum Alloy 5052

アルミニウム合金 A5052 のドライ断続切削における DLC コーテッド工具の摩擦特性

機械・材料技術部 材料加工チーム	横田 知宏
芝浦工業大学 デザイン工学部	澤 武一
機械・材料技術部 材料加工チーム	横内 正洋
芝浦工業大学 デザイン工学部	戸澤 幸一
	安齋 正博
	相澤 龍彦

掲載誌：Precision Engineering, Vol.38, pp.365-370 (2014)

本研究では、ドライ環境下でアルミニウム合金 A5052 の二次元断続切削実験を行い、2 種類の DLC コーテッド



工具と超硬工具の断続切削中の摩擦係数を評価した。切削開始時の摩擦係数は全ての工具で約 0.8 と同程度であった。しかしながら、水素フリーの DLC (ta-C) コーテッド工具では切削の進行に伴って摩擦係数が約 0.3 まで低下したのに対し、水素含有の DLC (a-C:H) コーテッド工具と超硬工具では摩擦係数は高い値のままであった。EPMA 分析の結果、断続切削後の ta-C コーテッド工具のすくい面には、アルミニウムが溶着していない領域があることが分かった。この領域が断続切削中の低い摩擦係数に寄与していたと考えられる。XPS 分析により、溶着のない領域の DLC 膜では、切削前の状態から炭素の結合状態が変化していることが分かった。

#### Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide/Allophane Mixed Powder by Acid Treatment

酸処理による酸化チタン/アロフェン混合粉の光触媒活性向上

機械・材料技術部 材料加工チーム 小野 洋介  
東京工業大学 応用セラミックス研究所 勝又 健一

掲載誌 : Applied Clay Science, Vol.90, pp.61-66 (2014)

高活性光触媒を得るために、様々な混合比の酸化チタン/アロフェン混合粉を酸処理した。アロフェンのアルミナ成分が選択的に酸溶解することによって、アモルファスシリカが酸化チタン粒子の周りに形成されることが分かった。アセトアルデヒドガスの分解試験から評価した光触媒活性は、アロフェンの混合比が 5 mass% 以上の場合に酸処理によって向上することが分かった。一方で、酸化チタン単独の場合には酸処理によって表面欠陥が生じたために光触媒活性は低下した。光触媒活性の向上は、混合粉を酸処理した場合にのみ確認され、酸化チタンとアロフェンを別々に酸処理した後混合した場合には確認されなかった。この結果から、酸処理で形成されたアモルファスシリカが酸化チタン粒子表面に均一に分布する微構造が、アセトアルデヒドガスの効率的な除去に適していたと考えられる。

#### Formation of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O Microcrystalline Precipitates near the Quartz Crucible Wall Coated with Silicon Nitride in Cast-grown Silicon

キャスト成長したシリコンにおいて窒化ケイ素をコーティングしたるつぼ壁近傍に形成される Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 微結晶析出物

機械・材料技術部 小野 春彦  
機械・材料技術部 解析評価チーム 本泉 佑  
明治大学 理工学部 楠木 宏毅  
佐藤 邦孝  
立花 福久  
小椋 厚志

掲載誌 : Applied Physics Express, Vol.6, pp.081303-1-3 (2013)

太陽電池用の多結晶シリコンは、一般に一方向凝固のキャスト法で作製されるが、るつぼから酸素や窒素などの軽元素不純物が混入し、太陽電池の変換効率低下の一因となっている。本研究では、るつぼ壁近傍における結晶中の軽元素析出物を調べることで、不純物の導入機構についての知見を得た。シリコンインゴットの結晶成長に用いたるつぼの破片を EPMA と TEM を用いて分析した結果、シリカルつぼと窒化ケイ素離型剤との間で化学反応が起こっていることと、シリコン酸窒化物の微粒子がシリコン結晶中に析出していることを見出した。このシリコン酸窒化物は、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の組成を持ち、斜方晶系の結晶相であることを明らかにした。

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

#### Vibration Analysis Based on Time-Frequency Analysis with Digital Filter

機械・材料技術部 機械制御チーム 伊東 圭昌  
神奈川大学大学院 工学研究科 山口 尚人  
神奈川大学 工学部 山崎 徹

掲載誌 : 日本機械学会論文集 (C 編) , Vol.79, No.801, pp.408-421 (2013)

機械システムに発生する振動は、設置場所、設置方法や接続機器などにより、大きく変化することがある。機械の振動は、機械の寿命を縮め、機械の品質を劣化させるだけでなく、故障あるいは不慮の事故の原因となる。振動を計測することは、振動現象あるいは振動原因の究明だけでなく、日常的な機械運転における状態監視、異常診断、予防・事後保全の観点からも重要な手がかりを与える。本報では、機械システムに生じる過渡状態を含む振動現象を解析し、その振動モデルの構築手法、同定手法を確立するための第一歩として、過渡状態を含む振動現象を可視化するための解析システム（時間-周波数分析手法）を構築し、主要な線形現象を対象とした振動解析を行った。そして時間-周波数分析結果より、定常状態における従来解析法への付加的な解釈を示すとともに、従来手法では解析が困難であった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明らかにした。

Vibration Analysis Based on Time-Frequency Analysis with Digital Filter

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

機械・材料技術部 機械制御チーム 伊東 圭昌  
 神奈川大学大学院 工学研究科 山口 尚人  
 神奈川大学 工学部 山崎 徹

掲載誌：Journal of System Design and Dynamics, Vol.7, No.4, pp.441-455 (2013)

機械システムに発生する振動は、設置場所、設置方法や接続機器などにより、大きく変化することがある。機械の振動は、機械の寿命を縮め、機械の品質を劣化させるだけでなく、故障あるいは不慮の事故の原因となる。振動を計測することは、振動現象あるいは振動原因の究明だけでなく、日常的な機械運転における状態監視、異常診断、予防・事後保全の観点からも重要な手がかりを与える。本報では、機械システムに生じる過渡状態を含む振動現象を解析し、その振動モデルの構築手法、同定手法を確立するための第一歩として、過渡状態を含む振動現象を可視化するための解析システム（時間-周波数分析手法）を構築し、主要な線形現象を対象とした振動解析を行った。そして時

間-周波数分析結果より、定常状態における従来解析法への付加的な解釈を示すとともに、従来手法では解析が困難であった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明らかにした。

(注)

掲載誌：日本機械学会論文集（C編），Vol.79, No.801, pp.408-421 (2013)の査読付き英文再録論文

空洞共振器法を用いた材料定数の温度特性測定法とその測定事例

A Measurement Method of Temperature Dependence of Complex Permittivity Using a Cavity Resonator

電子技術部 電子システムチーム 土屋 明久  
 青山学院大学 理工学研究科 橋本 修

掲載誌：計測と制御, Vol.53, No.3, pp.192-196 (2014)

本解説では温度変化による材料定数への影響を評価するため、基板などの低損失低誘電率材料の材料定数測定に有効な空洞共振器法を用いた複素比誘電率の温度特性測定法について解説する。また、実際にこの測定法を用いて行った測定事例として、フレキシブルプリント基板材料(FPC)の複素比誘電率の温度特性測定について紹介する。

Preparation of Diamond-like Carbon on Ti Film with Tetramethylsilane Buffer Layer

テトラメチルシラン緩衝膜を用いたチタン上へのダイヤモンドライクカーボンの作製

電子技術部 電子材料チーム 金子 智  
 安井 学  
 電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健  
 企画部 研究開発連携室 堀内 崇弘  
 機械・材料技術部 材料物性チーム 高木 眞一  
 大阪府立産業技術研究所 松永 崇  
 日本電子工業株式会社 池永 薫

株式会社ジャパン・アドバンスド・ケミカルズ  
 安原 重雄  
 三尋木勝洋  
 株式会社コバヤシ精密工業  
 小林 昌純  
 株式会社不二WPC  
 熊谷 正夫  
 下平 英二  
 相模原表面技術研究所  
 須藤理枝子

応力によりパターンが変形した。そのため、新たに応力の少ない Ni-W 電鍍液を開発し、Ni-W 製微細電鍍金型を試作した。そして、硼珪酸ガラスの一種である D263 に対してこの金型を用いた熱インプリントを行い、その有効性を示した。

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52, No.11S, pp.11NA02-1-4 (2013)

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜のチタン上へのコーティングを試みた。シリコン基板上に表面粗さの異なるチタン膜を作製し、その上面にテトラメチルシラン(TMS)を緩衝膜として DLC 膜を作製した。密着性を評価した結果、密着性の向上には 50 nm 以上の TMS 緩衝膜が必要であることが分かった。

マイクロプレス成型を対象とした Ni-W 電鍍金型の特性変化

Property Variation of Ni-W Electroformed Mold for Micro-press Molding

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

硼珪酸ガラスを対象とした熱インプリント用 Ni-W 電鍍金型の作製

Fabrication of Ni-W Electroformed Mold for Thermal Imprint of Borosilicate Glass

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

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.52, 11NJ05, (2013)

ガラスのマイクロプレス成型を目的としたニッケル - タングステン (Ni-W) 電鍍金型の作製法を提案し、硼珪酸ガラスの一種である D263 に成型を行った。Ni-W 電鍍金型の微細パターンはフォトリソグラフィと電鍍技術によって作製した。また、Ni-W 電鍍金型には離型層が不要であった。D263 に転写したパターンの最小線幅は Ni-W 電鍍金型のパターンの最小線幅と同じであった。Ni-W 電鍍金型の表面が非晶質から結晶質に変化したことを XRD により確認した。加えて、Ni-W 電鍍金型のタングステン含有率を高めることで、離型性が向上した。耐熱性と離型性の向上により、ガラスのマイクロプレス成型に Ni-W 電鍍金型が繰り返し使用できる可能性を示した。

掲載誌 : 日本機械学会論文集(A), Vol.79, No.800, pp.507-511 (2013)

優れた光学特性や耐熱性、耐薬品性などから硼珪酸ガラスを用いた熱インプリントが検討されている。主に検討されている金型は耐熱性を重視した炭化珪素やガラス状カーボンである。しかし、これらは脆性材料であるため、金型の取付け時や加圧時に破損し易い欠点がある。

本研究では従来のニッケル - タングステン (Ni-W) めっき液を用いて Ni-W 電鍍金型を試作したが、Ni-W 膜の

Properties of Epitaxial AlN Thin Film Deposited on Sapphire Substrate by ECR Plasma

ECR プラズマ法により作製されたサファイア基板上エピタキシャル窒化アルミニウム薄膜

電子技術部 電子材料チーム	金子 智
	安井 学
	黒内 正仁
電子デバイスチーム	伊藤 健
MES-AFTY 株式会社	鳥居 博典
	天沢 敬生
東北大学流体研究所	徳増 崇
茨城大工学部	永野 隆敏
釜山大学	Park Sungkyun
	Lee Seughwan
豊橋技術科学大学	滝川 浩史

掲載誌 : IEEE/International Conference on Advanced Infocomm Technology, pp.69-71 (2013)  
ISBN: 978-1-4799-0464-8

窒化アルミニウム(AIN)はワイドバンドギャップと呼ばれる半導体であり、青色発光に使われている窒化ガリウム以上に大きなバンドギャップを持つ。本研究では ECR プラズマ法で作製した AIN の結晶構造を詳細に調べた結果、格子定数が歪んでいることが分かった。格子定数の歪みによりバンドギャップが変化し、発光波長を制御できることをシミュレーションで示唆した。

酵素重合したリンゴ酸共重合体を前駆体とする環境低負荷型ポリウレタンの合成と環状オリゴマーへの酵素分解

Synthesis and Ring-Oligomer Recovery of an Environmentally Benign Malate-Containing Polyurethane Using Enzymatic Process

化学技術部 材料化学チーム	村上小枝子
バイオ技術チーム	青木 信義

掲載誌 : 高分子論文集, Vol.70, No.10, pp.565-571 (2013)

環境低負荷型バイオプロセスとして酵素触媒重合法を用

い、バイオマスから合成可能な L-リンゴ酸ジメチルとコハク酸ジメチルおよび 1,6-ヘキサジオールをモノマーとして、化学修飾可能なヒドロキシル基を有する一連のリンゴ酸共重合体を得た。リンゴ酸の仕込み比を変えることにより、共重合体中のヒドロキシル基含有量を任意に変えることが可能であった。得られたリンゴ酸共重合体を、ヘキサメチレンジイソシアナートを用いて重合し、リンゴ酸共重合体含有ポリウレタンを合成した。リンゴ酸共重合体含有ポリウレタンの熱特性を測定したところ、リンゴ酸含有率が 20%以下の場合には、結晶部分による  $T_m$  が観測された。 $T_g$  については、ヒドロキシル基を有するリンゴ酸の含有率が高いポリウレタンの方が、高くなった。また、リンゴ酸共重合体含有ポリウレタンは、リパーゼにより再重合の可能性を有する環状オリゴマーまで分解された。

Epitaxial Growth of Mg<sub>2</sub>Si Film on Strontium Titanate Single Crystal

チタン酸ストロンチウム基板上へのエピタキシャル Mg<sub>2</sub>Si 薄膜成長

化学技術部 新エネルギーチーム	秋山 賢輔
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	片桐 敦夫
	小川 将太
	松島 正明
	舟窪 浩

掲載誌 : Physica status solidi (c), Vol.10, No.12, pp.1688-1691 (2013)

マグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)は、豊富に存在する無毒な元素から構成されており、230~500°Cの中温度領域で高い発電効率を有する熱電材料である。本報ではスパッタ法にて、チタン酸ストロンチウム(STO)基板上 325°Cという低温で Mg<sub>2</sub>Si 膜がエピタキシャル成長を報告する。STO(100), (110), 及び(111)面上に(110)配向, (110)配向, 及び(111)配向の Mg<sub>2</sub>Si の形成が明らかとなった。さらに X 線極点図形解析より STO(100)面上ではダブル・ドメイン構造を有し, STO(110)面上では単一ドメイン構造のエピタキシャル Mg<sub>2</sub>Si 成長が明らかとなった。一方, STO(100)面上の(111)配向 Mg<sub>2</sub>Si 膜は面内に配向性を持たないことが明らかとなった。

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

Si(110)基板上への(010)配向  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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  
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩  
九州大学大学院 総合理工学府 板倉 賢

掲載誌 : Material Research Society 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜が合成された。X 線回折評価から、85nm の Ag 層を導入した Si(110)基板上に 800°C で合成すると、エピタキシャル  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の 040 ピークのロックン・カーブ半価幅が 0.14° と高い結晶配向完全性を有することが明らかとなった。さらに、このエピタキシャル薄膜は単ドメイン構造を有し、a 軸の格子定数が約 0.7% 伸長していることが明らかとなった。フォトルミネッセンス・スペクトルからこのエピタキシャル  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜のエネルギーバンド構造は変調している様子が観察され、a 軸の格子歪に起因すると考えられる。

### Evaluation of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si-interface Using Ag-coating on Si Surface

Si 基板上に Ag 層導入による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si ヘテロ界面の評価

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔  
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩  
九州大学大学院 総合理工学府 本村 信一  
林 剛平  
板倉 賢

掲載誌 : Physica status solidi (c), Vol.10, No.12, pp.1684-1687 (2013)

銀(Ag)をコートした Si の(100), (110), 及び(111)面上に有機金属気相成長(MOCVD)法にてエピタキシャル  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜を合成した。Ag 層の導入により、高い結晶性

を有する  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜が合成され、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶内部、及び Si とのヘテロ界面部の非輻射再結合中心密度が低減され、PL 発光強度が増大化することが明らかとなった。

Si(111)面上にエピタキシャル成長した(101)/(110)配向  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜のフォトルミネッセンス発光強度は、Si(100), 及び Si(110)面上の(100)配向、及び(010)配向  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の発光強度よりも数倍大きいことが明らかとなり、(101)/(110)  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(111)ヘテロ界面での非輻射再結合中心密度が最も低いことが示唆された。

### Microstructure Analysis of $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Grown on Ag-coated Si(001) Substrate

Ag 層を導入した(001)Si 基板上の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の微細構造解析

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔  
九州大学大学院 総合理工学府 本村 信一  
林 剛平  
板倉 賢

掲載誌 : Physica status solidi (c), Vol.10, No.12, pp.1815-1818 (2013)

銀(Ag)をコートした Si(001)基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法でエピタキシャル成長させた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜内部、及び Si とのヘテロ界面の微細構造について透過型電子顕微鏡を用いて解析した。その結果、Si と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> とのヘテロ界面は原子レベルにて平坦であり、Si(001)基板表面に導入した Ag 層は検出されなかった。これらの結果は、高結晶品質  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の合成に Ag コート層導入が有効であることを示唆する。

Published by

KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

705-1, Shimoimaizumi, Ebina,

Kanagawa 243-0435, JAPAN

## 研究報告 No.20 / 2014

---

---

平成26年10月1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.jp/>

---

---

禁無断転載