

CODEN: KGSKF7 研究報告 No. 22/2016

## 論文

太陽電池用シリコン結晶中の軽元素不純物の赤外分光法による研究 接合材料の評価を目的としたパワーサイクル試験 車両型ロボットの経路制御における衝突回避則の研究 非線形粘弾性を用いたゴム材料の耐候劣化評価

## ノート

3Dプリンタ活用によるデザイン開発支援に関する一考察 DLC 膜のすべり接触により形成したトライボ化学反応膜の加熱下におけるXPS分析 大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆したポリエチレンナフタレートフィルムの耐候性 SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす窒化化合物層の影響 集束イオンビーム加工および走査電子顕微鏡を用いた窒化鋼材表面の化合物層の観察 ナノインデンテーション装置を活用した評価事例 粒子被覆による日射反射材料の低明度化 高速度工具鋼粉末によるレーザ粉体肉盛層の機械的特性 EPMAによる炭素系材料の化学状態分析 光化学反応を利用したグラフェンの官能基修飾 マルチセンサー型三次元座標測定機の原点誤差に関する調査 超音波映像観察による半導体デバイスの故障解析 巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響(Ⅲ) 外部推進移動方式ワーム型ロボットの開発 電子線描画装置によるサブミクロンパターンの作製条件の検討 Ni-W めっき液の金属濃度が Ni-W 膜の表面形状に与える影響 コンバータにおける SiC-FET 温度測定と効率測定 シーケンス制御システムの設計検証のための制御構造解析ツールの開発 シーケンス制御システムのオブジェクトモデル表現について ロボットの動作検証における高速度カメラの利用について ウェアラブル機器の EMC 評価技術に関する検討 漆塗膜の金属に対する付着性向上の検討 プラスチックフィルムの促進耐光性試験による物性変化 プラスチック材料に含まれる軽金属元素の分析 線虫 C.elegansの寿命延長を指標としたフラボン類の機能性評価 GC/MS を用いた多環芳香族炭化水素(PAHs)の分析方法の検討 鉄シリサイドを用いた半導体複合微粒子からの光触媒反応による水素生成

## 抄録集

神奈川県産業技術センター

## 研究報告 No.22/2016

目 次

## 論 文

太陽電池用シリコン結晶中の軽元素不純物の赤外分光法による研究	•••••	小野春彦 ・・・・ 1
接合材料の評価を目的としたパワーサイクル試験 ・・・・・	<ul> <li>八坂慎一,田口 勇,</li> </ul>	篠原俊朗 •••••• 7
車両型ロボットの経路制御における衝突回避則の研究 ・・・・・	<ul> <li>山岡清志, 上野誠也,</li> </ul>	樋口丈浩13
非線形粘弾性を用いたゴム材料の耐候劣化評価 ・・・・・・・・・	武田理香, 西村真哉, 津	:留崎恭一 ••••••18

ノート

3Dプリンタ活用によるデザイン開発支援に関する一考察 ・・・・・・ 佐々知栄子,守谷貴絵,阿部顕一	22
DLC 膜のすべり接触により形成したトライボ化学反応膜の加熱下におけるXPS分析	
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	25
大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆したポリエチレンナフタレートフィルムの耐候性	
·····································	
SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす窒化化合物層の影響	-0
·····································	
同小県 , 成今の日, 生川 深, 仕封切珍 集市イオンビーム加工な上び主本電子顕微鏡を田いた空ル鋼は志面のル合物属の網索	50
来来イオット コ加工わよび足直电」頭似硯を用いた主に鋼肉衣面の化日の層の観察	
オノインデンテーション批異な近田」を認知事例	
私子彼復による日射反射材料の低明度化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
局速度⊥具鋼粉末によるレーサ粉体肉盛層の機械的特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
EPMA による炭素系材料の化学状態分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••41
光化学反応を利用したグラフェンの官能基修飾 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••44
マルチセンサー型三次元座標測定機の原点誤差に関する調査 ・・・・・・・・・・・・ 阿部顕一,大澤寿	•••••47
超音波映像観察による半導体デバイスの故障解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 田口 勇, 八坂慎一	•••••49
巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響(Ⅲ) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 馬場康壽	
外部推進移動方式ワーム型ロボットの開発 ・・・・・・・・・・・ 井上 崇,後藤眞二,福島.E.文彦	53
電子線描画装置によるサブミクロンパターンの作製条件の検討 ・・・・ 黒内正仁, 安井 学, 小沢 武	
Ni-W めっき液の金属濃度が Ni-W 膜の表面形状に与える影響	
•••••••••••••••••••••••••••••••••••• 安井 学,金子 智,黒内正仁,小沢 武	
コンバータにおける SiC-FET 温度測定と効率測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 三岩幸夫	60
シーケンス制御システムの設計検証のための制御構造解析ツールの開発 ・・・・・・ 奥田 誠,長尾達明	65
シーケンス制御システムのオブジェクトモデル表現について ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 水矢 亨	67
ロボットの動作検証における高速度カメラの利用について	
•••••••	69
ウェアラブル機器のEMC評価技術に関する検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	72
漆途膜の金属に対する付着性向上の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
プラスチックフィルムの促進耐光性試験による物性変化	
·····································	
プラスチック材料に会主れる軽全属元素の分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
線由 C alegang の寿命研長を指揮としたフラボン類の機能性証価 ・・・・ 瀬戸山央 廣川隆彦 書太信義	
「「「「」」、「「「」」、「」」、「」」、「」」、「」、「」、「」、「」、「」、	
公司 こう に こ シ 深 力 日 広 次 山 小 米 (I All S) ジ 力 切 力 仏 ジ 深 門 「「「 木 利 」, 石 平 中	

### **REPORTS OF** KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER No.22 2016

## CONTENTS

CONTENTS	
Research Reports	
Characterization of Light Element Impurities in Crystalline Silicon for Solar Cells by using Infrared Absorption	
Spectroscopy	
Haruhiko ONO	•••••1
Study of Power Cycling Test Methods for Evaluation of Die Attach Materials	
Shinichi YASAKA, Isamu TAGUCHI and Toshiro SHINOHARA	•••••7
Study on Collision Avoidance Guidance Law for Trajectory Control of Vehicle Robot	
Seiji YAMAOKA, Seiya UENO and Takehiro HIGUCHI	•••••13
Evaluation of Weather Resistance of Rubber Materials using Non-linear Viscoelasticity	
Rika TAKEDA, Shinya NISHIMURA and Kyoichi TSURUSAKI	•••••18

## Notes

Study on Development Support of Product Design using 3D Printer	
Chieko SASA, Takae MORIYA and Kenichi ABE	•••••22
XPS Analysis of the Tribochemical Reaction Film Formed on DLC Coating after Sliding under Test Piece Heating	
Wentaro YOSHIDA, Yasuhiro NAGANUMA and Masayasu SOGA and Makoto KANO	•••••25
Weather Resistance of Poly (Ethylene Naphthalate) Films with Amorphous Carbon Coating synthesized	
by Atmospheric Pressure Plasma CVD Method	
Toshiyuki WATANABE and Tetsuya SUZUKI	•••••28
Influence of Crystal Structures in Compound Layer on Fatigue Strength of Nitrided SCM435 Steel	
Shin-ichi TAKAGI, Yasuyuki TONOZUKA, Kiyoshi HOSHIKAWA and Akihiko SANO	•••••30
FIB/SEM-EDS Analysis of Surface Compound Layer in Gas Nitrided Steel	
Shin-ichi TAKAGI, Seiji KONUMA and Tukaho YAHAGI	•••••33
Application Notes of the Nanoindentation Apparatus	
Takahiro HORIUCHI	•••••35
Darkening of High Reflective Pigment by Coating with CuO Nanoparticles	
Takeshi RACHI and Hisashi FUJII	•••••37
Mechanical Characteristics of Laser Cladding Layer with High-speed Tool Steel Powder	
Kazuhito TAKAHASHI and Toshitaka SATSUTA	•••••39
Chemical State Analysis of the Carbon-based Materials by EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)	
	•••••41
Functional Groups Modification of Graphene using Photochemical Reactions	
Yasuhiro NAGANUMA	•••••44
Research on the Origin Error of Multi-sensor Type Coordinate Measuring Machine	
Kenichi ABE and Hisashi OSAWA	•••••47
Scanning Acoustic Tomography for Failure Analysis of a Typical Semiconductor Device	
Isamu TAGUCHI and Shinichi YASAKA	•••••49
Influence by Winding Stress to DC Magnetic Ring Properties (III)	.,
Yasuhisa BABA	•••••51
Development of the Worm-like Robot Equipped with Externally Drive Motion Concept	51
Takashi INOLIF. Shinii GOTO and Edwardo F. FLIKUSHIMA	
	55

Preparing Sub-micron Patterns by Electron Beam Exposure System	
Masahito KUROUCHI, Manabu YASUI and Takeshi OZAWA	•••••55
Effect of Metal Concentration in Ni-W Plating Solution on Surface Shape of Ni-W film	
Manabu YASYUI, Satoru KANEKO, Masahito KUROUCHI and Takeshi OZAWA	•••••58
FET Temperature Measurement on the Converter, Efficiency Measurement of Converter	
Yukio MITSUIWA	•••••60
Control Structure Analysis Tool for Design Verification of the Sequential Control System	
Makoto OKUDA and Tatsuaki NAGAO	•••••65
Object-based Model for Sequential Control Systems	
Toru MIZUYA	•••••67
Operation Verification of the Robot Using a High-Speed Camera	
Hiroyuki ISHIDA	•••••69
Study on EMC Evaluation Technology of Wearable Device	
Takahiko HARA and Hideaki SUGAMA	•••••72
Study of Urushi Coating Technique for Metal Materials	
Yasumi HAYASHI	••••75
Change of Properties by the Accelerated Weathering Test of Plastic Films	
····· Yoshiaki HADA, Satomi TANAKA, Chihiro KATO and Ryoko MATSUO	•••••79
Determination of Light Metallic Elements in Plastic Materials	
Hamana SHIROTA	•••••81
Evaluation of Flavones by Extend Lifespan C.elegans	
Ou SETOYAMA, Takahiko HIROKAWA and Nobuyoshi AOKI	••••83
Examination of Analysis Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using GC/MS	
Mariko TAKEUCHI and Takuji IWAMOTO	••••85
Hydrogen Evolution over β-FeSi <sub>2</sub> /Si Micro Composite	
Kensuke AKIYAMA and Yoshihisa MATSUMOTO	•••••88

Abstracts	• •	•	(	ļ	ç	9	ç	ļ	•		•			•		•		•	•				•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•															•	•							•																										•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•						•							•				•		•	•		•	•			•		•		•		•							•					•	•	•			•	•	•	•
-----------	-----	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	--	--	---	--	---	--	---	---	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	---	--	---	---	--	---	---	--	--	---	--	---	--	---	--	---	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	---	---	---	--	--	---	---	---	---



## 太陽電池用シリコン結晶中の軽元素不純物の

## 赤外分光法による研究

機械・材料技術部 小 野 春 彦

フーリエ変換赤外分光法により、太陽電池用多結晶シリコン中の軽元素(酸素,炭素,窒素)およびその複合体 や析出物の分析評価を行った.結晶中には、格子間酸素や置換型炭素のような独立した原子のほか、NN、NNOや、 サーマルドナーのような複合体が存在しており、結晶欠陥や他の不純物の分布と互いに影響し合っていることが分 かった.これらの相互作用によって析出物が形成され、太陽電池の変換効率を低下させる一因となっている.

キーワード:太陽電池,シリコン,軽元素,酸素,窒素,析出物,赤外吸収,不純物,濃度

## 1 はじめに

太陽電池用の多結晶シリコンは一般にキャスト法により 作製されるが,酸素,炭素,窒素等の軽元素が多量に混入 することが知られている.酸素は主にシリカ製の坩堝から, 炭素はヒーターなどの炉材から,また窒素は窒化珪素の離 型材からそれぞれ混入し,析出物を形成したり,様々な形 態の複合欠陥を形成したりして,太陽電池の変換効率を低 下させる要因となっている.

シリコン結晶中の軽元素については、従来からLSI用の 単結晶 CZ-Si ウエーハで研究が行われ多くの知見が集積し ている.しかしながら、結晶粒界や転位等の結晶欠陥を多 量に含む多結晶シリコン中の軽元素の挙動はほとんど明ら かにされていないのが現状であり、太陽電池の品質向上の ためにはその挙動の理解と制御が必須である.

多結晶シリコン中の軽元素不純物の濃度は、多いとは言 え 10<sup>16</sup>~10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> (1~10 ppm) であるため、これらを高 感度に検出する手段として、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) が有力である. FTIR では軽元素の濃度ばかりで

なく,化学結合状態に関する知見も得ることができる.

本報告は、キャスト成長した多結晶シリコン中の軽元素 不純物の濃度、分布、熱処理挙動などについて、FTIR を 主要な分析ツールとして当センターで実施したこれまでの 研究成果をまとめたものである.

## 2 試料および測定方法

本研究で用いた試料は、一方向性凝固のキャスト法によ り作製した多結晶シリコンである.図1は、直径150 mm の坩堝を使って作製したインゴットを縦切りにして、多結 晶中の結晶粒の様子を示した写真である.インゴットから 所望のウエーハを切り出し、赤外分光測定用に、厚さが 1.00 mm または 2.00 mm になるように試料両面を鏡面研磨 して、平滑で清浄な表面を有する試料を用意した.

フーリエ変換赤外分光装置(Bruker 製 IFS-113v)により, 赤外吸収スペクトルを測定し,軽元素(酸素,炭素,およ び窒素)に関連した吸収ピークを検出した.光源は Globar ランプ,検出器は DTGS,ビームスプリッタは Ge/KBr を用い,分解能を2または4 cm<sup>-1</sup>,スキャン回数 を通常 400回に設定した.参照試料には,10  $\mu$ m の精度 で測定試料と同じ厚さに両面鏡面加工した FZ-Si を用いた.

さらに、液体ヘリウムにより試料を約 10 K まで冷却し て、極低温遠赤外分光による透過測定を行った.シリコン ボロメーターの検出器とマイラー膜(厚さ 3.5 μm)のビ ームスプリッタを用い、波数分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>で電子準位間 遷移による吸収スペクトルを観測した.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.

析出物分布の測定には,顕微赤外分光装置 (Bruker 製 VERTEX80v / HYPERION 3000) を用いた. アパーチャ径 40 μm, 測定間隔 40 μm でマッピングを行った. 検出 器はMCT, 分解能は4 cm<sup>-1</sup>である.



図1 キャスト法で作製したシリコンインゴット

結晶粒界の測定には走査電子顕微鏡(日立製 SU-70)を 用い,電子線後方散乱回折法(EBSD)により,粒界の種 類ごとの分布を試料の表裏両面で測定した.さらに,析出 物については,電子線マイクロアナライザ(日本電子製 JXA-8500F)による組成分析と,透過電子顕微鏡(日本電 子製 JEM-2010)による回折パターンの解析を行った.

## 3 軽元素の定量測定と結晶内分布

#### 3. 1 JEIDA 標準測定法

軽元素不純物の挙動を明らかにするためには、その濃度 を定量測定することが重要である.

Si 結晶中の格子間酸素(Oi)および置換型炭素(Cs)による 顕著な赤外吸収ピークが,それぞれ 1107 cm<sup>-1</sup> と 605 cm<sup>-1</sup> に検出される.JEIDA(旧(社)日本電子工業振興協会)は ラウンドロビン測定により,LSI 用単結晶シリコン基板中 の酸素および炭素濃度の測定法を標準化し,吸収係数から 各原子濃度への換算係数を規定している<sup>1,2</sup>.

Oi の定量測定では換算係数 3.14 が用いられるが, この とき試料表裏面における多重反射の効果を考慮することが 重要である<sup>3)</sup>. FTIR は, 誰でも簡単にスペクトルを得る ことができる汎用性の高い分析方法であるが, 信頼性の高 い測定を行い正しい数値を出すためには, 細心の注意が必 要である. 特に, 参照試料の選択や, 光軸の調整, 測定パ ラメーターの設定など, 適切な対応をしないと間違った結 果を出しかねないので, 充分気を付ける必要がある.

#### 3.2 多結晶シリコン中の酸素と炭素

図2は、測定で得られた赤外吸収スペクトルの一例である. 605 cm<sup>-1</sup>にCs,また1107 cm<sup>-1</sup>にOiによる強い吸収ピ ークが観測される.これらの濃度をJEIDAの標準濃度測 定法に基づいて算出すると、本研究で用いた多結晶中の CsとOiは、共に3~5×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>(10 ppm レベル)であ る.LSI グレードの CZ-Si 単結晶と比較すると、キャスト 法で成長した多結晶中の Oi 濃度はやや低めの数値を示す. 一方、炭素は結晶成長炉の内壁やヒーターから大量に混入 し、その量はLSI グレードの100倍に達する.高度に管理 されたLSI グレードの結晶成長装置に比べ、コスト低減プ ロセスによるソーラーグレードならではの特徴である.

図3は、CsとOiのピーク強度から換算した不純物濃度 の結晶内分布で、図1の結晶左半分の様子である.炭素は 結晶上部ほど高濃度であり、一方、酸素は結晶下部ほど高 濃度である. るつぼの半径方向の濃度はどちらも比較的均 一である. このような特徴はキャスト成長したシリコン結 晶にほぼ共通である<sup>4)</sup>.



図 2 炭素 Cs と酸素 Oi および窒素酸素複合体 (NN, NNO) による赤外吸収スペクトル<sup>4)</sup>



図3 多結晶シリコン中の 炭素 Cs(上)と酸素 Oi(下)の分布<sup>5)</sup>

### 4 窒素酸素の複合体と析出物

#### 4. 1 多結晶シリコン中の窒素による赤外吸収

キャスト法で作製した多結晶シリコンでは、離型材から Si 結晶中に窒素が混入する. Si 中の窒素の固溶限は、酸 素や炭素に比べて高くないので、混入した窒素は比較的低 濃度でも析出し、結晶の品質を低め、太陽電池の変換効率 に影響を及ぼすことが懸念されている.

測定で得られた図 2 のスペクトルを 50 倍に拡大すると, 750 cm<sup>-1</sup> から 1050 cm<sup>-1</sup> にかけての波数領域に,窒素複合 体 (NN, NNO) による吸収ピークが検出された<sup>4)</sup>. 結晶 成長の過程で離型材からシリコン融液中に溶け出した窒素 原子が,多結晶シリコン中でも単結晶と同様に複合体の形 で混入していることがわかる. ピーク強度から窒素濃度を 推定すると 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> (0.1 ppm) レベルであり,これはシ リコン結晶中の固溶限界に近い.

#### 4.2 NNとNNOの結晶内分布

図4は、NN (963 cm<sup>-1</sup>) と NNO (996 cm<sup>-1</sup>) のピーク強 度を図1の縦切りウエーハの各位置で測定し、図3と同じ 領域の面内分布を比較したものである<sup>5,6</sup>.

NN と NNO の分布には共通点もあるが、局所的な分布 の違いに着目すると、二つの強度分布が相補的な関係にな っていることがわかる.これは、NN が格子間酸素 (Oi) と結合することによって NNO が増加し、逆に NNO から 格子間酸素が脱離することによって NN が増加するためで ある<sup>7)</sup>.すなわち、結晶内のある領域で NN と格子間酸素 が結合し NNO が形成される反応が起こったため、NN と NNO の分布が相補的になったと考えられる.

NN と NNO の濃度分布は酸素や炭素のように必ずしも 単調でない. これは, NN と Oi との反応が様々な結晶成 長条件や,結晶欠陥の分布に強く影響されていることを示 唆している.

結晶成長過程において、過剰の窒素は  $Si_3N_4$  などの窒素 析出物となって出現する. これら析出物の形成機構を理解 するためには、窒素原子の総量を調べるだけではなく、複 合体である NN と NNO についてそれぞれの挙動を考えて いくことが重要である.

#### 4.3 酸窒化珪素の微結晶析出物

キャスト成長法においては,酸素や窒素は坩堝から直接 シリコン融液中に混入する.そこで,結晶成長直後の坩堝 の破片に着目し,シリコンが固着した状態のシリコン/離 型材/坩堝界面の分析評価を行った<sup>8</sup>.

キャスト法による多結晶シリコンの成長で使用した坩堝 は、シリカ製の坩堝に市販の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 離型材をスプレイ塗布 し乾燥焼結させたものである.結晶成長後のシリカ坩堝の 破片からサンプリングを行った.離型材等の付着物の剥離 防止を目的としてエポキシ樹脂で固めた後、ダイヤモンド スライサーで試料を切り出し、クロスポリッシャーを用い て平滑な断面試料を作製した.帯電防止の目的で、断面の 表面を 7 nm 厚の Pd でスパッタコートした.

このように作製した試料を詳細に分析した結果,坩堝と Si 融液界面には,所々に化学反応が起こっている箇所が 観察され,その近傍に数+µm 大の酸窒化物の微粒子が 検出された.この酸窒化物の組成は,電子線マイクロアナ ライザ分析により Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O と決定され,さらに電子線回折 パターンの解析から,アモルファスではなく直方晶系(斜 方晶系)に属する結晶相であることが明らかになった<sup>8</sup>.

多結晶シリコン中の Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相の存在は、すでに Lu ら<sup>9</sup> や、九大のグループ<sup>10</sup>によって指摘されており、同一箇 所に N と O が検出されていたり、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O に近い組成のア



図 4 NN(左)と NNO(右)の結晶内分布 5)

モルファス酸窒化物による赤外吸収ピークも観察されている. 筆者らも,顕微赤外吸収により SiO<sub>2</sub> 析出物と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 析 出物のミクロ分布を調べたが,Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相は見出していな かった<sup>11)</sup>. 今回,Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 結晶相がシリコン結晶内に形成 されていることを明らかに示す決定的証拠が見つかったことは,太陽電池用シリコン結晶中の軽元素の挙動を把握し 制御する上で,非常に重要な知見であるといえる.

## 5 電気的に活性な軽元素複合体

#### 5. 1 電子遷移による遠赤外吸収スペクトル

シリコン結晶中の軽元素複合体の中で,TD (Thermal Donor)および STD (Shallow Thermal Donor)と呼ばれる電気的に活性な結晶欠陥が古くから知られており,太陽電池用のシリコン結晶でも最近注目されてきた.本研究では,これらの軽元素複合体の挙動を調べるための有力な評価手法である極低温赤外吸収法を用いて,キャスト成長した多結晶シリコン中のTD と STD の電子遷移による吸収を調べた<sup>12,13)</sup>.

図5は、極低温において得られた遠赤外域のスペクトル の一例である.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.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>0</sub>、2p<sub>±</sub>、3p<sub>±</sub>軌道への電子遷移による吸収線が現れる.

400~500 cm<sup>-1</sup> に現れる TD は複数個の酸素原子が集ま った複合体であり、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.また、200 ~270 cm<sup>-1</sup>の STD は酸素と窒素の複合体であるが、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、離型材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.

#### 5.2 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測定すると, 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った.また, TD と STD の結晶内分布は単調ではなく大きく変動して いた.これには,結晶成長中の熱履歴や残留結晶欠陥の有 無など,様々な因子が関係していると考えるのが一般的で ある.しかしながら,成長方法の異なる結晶について熱処 理による生成消滅過程の詳細な比較を行ったところ,軽元 素複合体の挙動には結晶中に残留する種々の軽元素不純物 の効果が支配的であり,結晶欠陥の有無や分布状況にはほ とんど依存していないことが明らかになった<sup>13)</sup>.



図5 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<sup>12)</sup>

## 6 軽元素析出物の評価

#### 6. 1 析出物のミクロ分布

キャスト法により作製された多結晶シリコン中の炭素, 窒素,酸素等の軽元素不純物は、固溶限を超えるとしばし ば析出することが知られている.これらの析出物は FTIR を用いて検出することができる.本研究では、顕微 FTIR を用いて軽元素析出物のミクロな分布の様子を調べ、析出 物の分布状態を高い空間分解能で検出することに成功した 4.11).

一方,多結晶シリコン中には,軽元素不純物とともに結 晶粒界などの結晶欠陥が存在し,太陽電池の変換効率に影 響を与える要因とされている.結晶欠陥は軽元素不純物の 析出核になるとも考えられているが,析出物と結晶粒界の 関係は未だ十分に解明されていない.一般に析出物は FTIR により,結晶粒界は EBSD により評価することが多 い.しかしながら,FTIR は試料の内部の情報を検出する のに対し,EBSD は試料の表面のみを観測するため,析出 物と結晶粒界の位置関係を直接比較することは困難であっ た.そこで本研究ではこれらの位置関係を調べるために, EBSD で試料の表裏両面の粒界分布を測定することにより 試料内部の状況を推定し,顕微 FTIR の酸素析出物分布と の比較を行った<sup>14,15</sup>.

#### 6.2 酸素析出物と粒界との関係

軽元素が析出した領域で得られた赤外吸収スペクトルの 例を図 6 に示す. 1080 cm<sup>-1</sup> 付近のブロードなピークは酸 素析出物(アモルファス SiO<sub>2</sub>)であり,格子間酸素の 1107 cm<sup>-1</sup> からは明らかにピークがシフトしていることが 分かる. 図 7 に積分強度から求めた酸素析出物分布を示す. 結晶成長方向に沿って細長い分布をしており,酸素析出物 が結晶粒界と関連していることが示唆される.



図6 析出物による赤外吸収スペクトル4)

次に,図7と同じ領域における対応粒界Σ3の分布を 図8(a)に、ランダム粒界の分布を図8(b)に示す.試料の両 面から EBSD で測定を行い、これらを重ね合わせて表し ている.図7の酸素析出物分布と図8の結晶粒界分布とを 比較すると、Σ3に比べてランダム粒界の方が、酸素析出 物分布と極めて相関性が良いことがわかる.これは、ラン ダム粒界近傍の強い歪場や、粒界が有するダングリングボ ンドなどの特異点が、結晶成長中に酸素析出核として働い ていることを示唆するものと考えられる.

## 7 まとめ

本研究では, FTIR を用いた赤外分光法により,太陽電 池用多結晶シリコン中の軽元素不純物について,特に酸素 と窒素の濃度と分布や,複合体,析出物の分析評価を行っ た.その結果,以下のことが明らかになった.

結晶中の軽元素不純物は主に、格子間酸素や置換型炭素のように単独の原子として存在するが、NN、NNO、TD、STD などの複合体や、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O などの析出物としても存在している。

シリカ坩堝に塗布してある窒化珪素離型材から混入した窒素は、多結晶中でも NN 複合体として存在し、NN の一部は Oi と結合して NNO を形成している.また、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の微結晶析出物の存在が明らかにされた.

3) 極低温遠赤外吸収法を用いて,電気的に活性な軽元素 複合体の結晶内分布および,熱処理による生成消滅挙動を 調べたところ,結晶中に残留する不純物の効果が支配的で あり,結晶欠陥の有無には依存しないことが明らかになっ た.

4) 酸素析出物と結晶粒界に着目し、FTIR と EBSD を使用 してそれぞれの2次元分布を測定して比較を行った. その 結果,酸素析出物の分布は、 $\Sigma$ 3 対応粒界との相関性はな く、ランダム粒界との強い相関がみられた. すなわち、ラ ンダム粒界が酸素析出の核となっている可能性が示唆され



図7酸素析出物のミクロ分布<sup>14)</sup>



図8 粒界の分布 (a) Σ3 粒界, (b) ランダム粒界<sup>14)</sup>

る.

本研究では、家庭用発電や大規模な太陽光発電に用いら れている結晶系シリコン太陽電池の中で、現在生産ベース で主流となっている多結晶シリコン材料を対象とした.近 年,発電コストの更なる低減を目指して、材料費を含む製 造コストの低減とともに、変換効率の向上が強く求められ ている.このため、結晶について言えば、低コストで高品 質な単結晶あるいは擬単結晶の開発が急務であり、NEDO プロジェクトを中心に様々な研究開発の取組みが進められ ている.結晶の完全性が高くなると、これまで見えなかっ たわずかな不純物や結晶欠陥が、太陽電池の性能の低下や ばらつきを引き起こす.現在、本報告で紹介した軽元素評 価技術を、単結晶や擬単結晶へ応用した研究開発に産学公 の連携で取り組んでいるところである.

本研究は、当センターと明治大学との共同研究契約に基づき、H20~28年に実施された.研究の方向性や実験結果

についての適切な助言と指導をいただいた小椋厚志教授, 当センターの研究生として実験を実施した学生諸君に感謝 します.

## 文献

- 1) JEIDA-61-2000「赤外吸収によるシリコン中の格子間酸 素原子濃度の標準測定法」(社)日本電子工業振興協会
- JEIDA-56-1998「赤外吸収によるシリコン結晶中の置換 型炭素原子濃度の標準測定法」(社)日本電子工業振興 協会
- 小野春彦,石塚貴英,小椋厚志;神奈川県産業技術センター研究報告, No.15, 19 (2009).
- 小野春彦,加藤千尋,石塚貴英,小椋厚志;神奈川県 産業技術センター研究報告, No.16, 51 (2010).
- 5) 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).
- H. Kusunoki, T. Ishizuka, A. Ogura, and H. Ono; Appl. Phys. Express 4, 115601 (2011).

- 7) M. W. Qi et al.; J. Appl. Phys. 69, 3775 (1991).
- H. Ono, Y. Motoizumi, H. Kusunoki, K. Sato, T. Tachi bana, and A. Ogura; Applied Physics Express 6, 08130 3 (2013).
- 9) J. Lu et al.; J. Cryst. Growth 269, 599 (2004).
- 10) H. Matsuo *et al.*; J. Electrochem. Soc. **156**, H711 (200 9).
- H. Ono, T. Ishizuka, C. Kato, K. Arafune, Y. Ohshita, and A. Ogura; Jpn. J. Appl. Phys. 49, 110202 (2010).
- 小野春彦,佐藤邦孝,小椋厚志;神奈川県産業技術センター研究報告, No.20, 44 (2014).
- K. Sato, A. Ogura, and H. Ono; Jpn. J. Appl. Phys. 55, 095502 (2016).
- 14) 小野春彦, 宇野匠, 佐藤邦孝, 小椋厚志; 神奈川県産
   業技術センター研究報告, No.21, 25 (2015).
- T. Uno, K. Sato, A. Ogura, and H. Ono; Jpn. J. Appl. Phys. 55, 041302 (2016).

## Characterization of Light Element Impurities in Crystalline Silicon for Solar Cells by using Infrared Absorption Spectroscopy

### Haruhiko ONO

Light element impurities (oxygen, carbon and nitrogen) and their complexes or precipitates in polycrystalline silicon for solar cells were investigated. Fourier-transform infrared absorption spectroscopy revealed the existence of the complexes like NN, NNO and thermal donors as well as the individual impurity atoms like interstitial oxygen and substitutional carbon. The behavior of these impurity complexes was strongly affected by the distribution of the other impurities and crystal defects. These complexes are candidates for the embryos of the precipitates that degrade performance of the solar cells.

## 接合材料の評価を目的としたパワーサイクル試験

電子技術部 電子デバイスチーム 八 坂 慎 一

田口勇

### 電子技術部 篠原俊朗

実装材料の評価,特にパワーデバイスのチップ接合部の信頼性評価を主目的としたパワーサイクル試験の試験条件の検討を行った.一般的なパワーサイクル試験では,初期状態においてデバイスのジャンクション温度が規定の 温度差となるように電圧,電流,ON/OFF 時間を設定し,試験中はこの条件を変更しない.これに対して,本研究で は通電加熱時の電流値を変化させて試験中のデバイスのジャンクション温度の最大値を制御するパワーサイクル試 験を行い,通常の試験方法と比較してサンプルの故障モードなどの差異について検証を行った.その結果,ジャン クション温度を制御するパワーサイクル試験方法によって,接合部の劣化によるデバイスの温度上昇に起因する故 障モードの変化を抑制することができることがわかった.

キーワード:パワーサイクル試験,信頼性試験,パワーデバイス,実装材料評価技術

## 1 はじめに

近年,従来のシリコン(Si)に代わる新しい半導体材料 としてシリコンカーバイド(SiC)デバイスなどに注目が 集まっている. SiC デバイスの特徴として Si に比べて高 温動作可能であるという利点があり,これによってデバイ スのパワー密度を上げる,冷却器を小型化できるなどの効 果が期待できるが,この高温動作に対応するためにはデバ イス周辺の実装材料についても高耐熱化する必要がある.

実装材料の開発においては、熱伝導率、ガラス転移温 度, ヤング率, 熱膨張率などの基礎的な熱的・機械的特性 を評価するだけでなく、実際に実装構造を作製しパワーサ イクル試験等の信頼性試験によって評価することが重要で ある.パワーサイクル試験は半導体デバイスに電気的なス トレスを ON/OFF の状態をくりかえすことにより印加し, デバイスのジャンクション温度(Tj)を上昇・下降させて 電気的・熱的ストレスに対する耐久性を評価する試験方法 である (図 1). 一般的なパワーサイクル試験 <sup>1,2)</sup>では、試 験中の Tj の最大値(Tjmax)と最小値(Tjmin)が規定値 となるように電圧,電流, ON/OFF 時間を設定し,試験中 はこの条件を変更しない. また, パワーサイクル試験にお ける寿命は Tjmax と Tjmin の温度差(∠Tj)の影響が支配 的であるが, 試験中の加熱電流を固定する試験方法では, 温度ストレスによって実装構造が劣化すると Tj が上昇し, ∠Tj が規定の値から変化してしまうことや、Tjmax が定格 の最高温度を超えてしまう場合<sup>3)</sup>がある.この電流一定の 試験方法は、デバイスの実使用状態に近いため、デバイス

の寿命を評価する場合には妥当な方法であるが,実装材料 の耐久性評価を目的とした場合,試験中に∠TjやTjmax が変化することにより故障モードが変化してしまう,ある いは試験結果の解析が複雑となるという問題がある.実装 材料の評価を目的とする場合には,試験中に∠TjやTjmax が変化してしまうと目的の要因以外の要因で故障が発生し てしまうので,試験中のTjの温度プロファイルは,実装 構造の劣化にかかわらず常に一定となる条件で試験を行う ことが望ましい.本研究では,加熱電流を可変として発熱 量を制御することにより,常に一定のTjmax となるパワ ーサイクル試験の試験方法について検討を行ったので,そ の結果について報告する.



図1 パワーサイクル試験の電流・温度プロファイル (Ic:電流 Tj: ジャンクション温度)

### 2 試験方法

パワーサイクル試験中の Tj や Tjmax を計測する方法は, 次のとおりである.

 Tj を測定するため、あらかじめデバイスの温度パラ メータ (IGBT のコレクターエミッタ間電圧の温度依存性 など)を取得しておく.

② パワーサイクル試験の ON 状態では加熱電流によっ て素子を加熱し,規定の ON 時間保持する.この時加熱電 流, IGBT のコレクターエミッタ間電圧を計測しておく

③ OFF 状態では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①で取得した温度パラメ
 ータを用いて時系列で測定する.

④で測定した冷却温度プロファイルを外挿し,加熱時のTimax を算出する<sup>4)</sup>.

⑥ ④で測定した冷却温度プロファイルから最小値を Tjmin とする.

Tjmax を一定にする方法は、まず1サイクルでのTjmax を計測し、その値と設定値を比較し、次サイクルの通電加熱電流を増減する方式とした(図2).



図 2 Timax 一定アルゴリズム

この試験方法を検証するため、市販の IGBT モジュール (定格電流 150A)を使用して、Tjmax 一定と電流値一定 の試験方法について、各試験方法につきサンプル数5個と してパワーサイクル試験を行った.試験条件は ON/OFF 時間を 2sec/18sec とし、冷却は水冷ヒートシンクに熱伝導 グリースを使用して取付けた水冷方式(冷却水温度は 25℃)とし、Tjmax が 150℃となるように加熱電流を設定 した.デバイスの最低温度(Tjmin)はこの条件では、ほ ぼ冷却水温と同じであるため、∠Tj は 125℃となる.故障 判定基準は Tjmax、Tjmin、IGBT のコレクターエミッタ間 電圧(Vce),および試験中のデバイスの熱抵抗値が設定 値以上となった場合とした.熱抵抗値は ON 状態でのデバ イスの消費電力(Pon)を加熱電流(Ic)と Vce の最大値 (Vcemax)から算出し, ∠Tj を Pon で除した値とした.

サンプルの評価は、試験前後のチップ接合部の SAT

(Scanning Acoustic Tomograph) 観察とX線CTによる断 層像,接合部の断面観察によって行った.パワーサイクル 試験によるサンプルの劣化は、チップ接合部だけでなくチ ップ表面電極やアルミワイヤーボンディング部においても 進行したため、アルミ表面電極のレーザ顕微鏡による観察、 ワイヤーボンディング部のワイヤープル試験を行った.

### 3 結果と考察

#### 3.1 パワーサイクル試験

パワーサイクル試験中のTjmaxの推移を図3および図4 に、熱抵抗の推移を図5および図6に示す。加熱電流一定 で行った試験では,8000 サイクル前後から Tjmax の上昇 が大きくなり、11000~13000 サイクルで Tjmax が基準値 175℃を超えたため故障となった. Tjmax 一定の試験では, 常に一定の Tjmax で試験終了まで推移し,熱抵抗は 15000 サイクル前後から上昇して 30000~40000 サイクルで熱抵 抗値が基準値 0.3K/W を超えたため故障となった. 図 6 を 見ると加熱電流一定の試験条件では試験中の熱抵抗の上昇 は見られない. これは加熱電流一定の試験条件では熱抵抗 の上昇が始まる前に故障となっていると考えられる. さら にパワーサイクル試験中の Vcemax の推移を図7および図 8 に、加熱電力 Pon の推移を図 9 および図 10 に示す.加 熱電流一定の試験条件では、Vcemax, Pon とも試験開始 直後から上昇し始め、10000 サイクルを超えたころから急 激に上昇し試験が終了していることが分かる. Timax 一定 の試験条件では、Vcemax の上昇が試験開始直後は電流一 定の場合と同様に推移しているが、10000 サイクルからの 上昇は比較的緩やかであり、20000 サイクル前後からは減 少している. Timax 一定の試験条件での Pon の変化は、試 験開始直後はほぼ一定で15000 サイクル前後から減少して おり、熱抵抗の変化とよく対応していることが分かる. つ まりこのパワーサイクル試験では試験条件にかかわらず最 初に Vcemax の上昇があり、つづいて熱抵抗の上昇が始ま ると考えられる.加熱電流一定の試験条件では、この Vcemax の上昇によって加熱電力が上昇してしまうため, 熱抵抗が変化しなくても Tjmax が上昇し試験終了となっ ていると考えられる. Tjmax 一定の試験条件では Vcemax が上昇してもその分 Tjmax が一定となるように加熱電流 を減少させるので、熱抵抗の上昇が進行するまで試験が継 続される.





図 11 試験前後の SAT 像の変化



図 12 X 線 CT 像と SAT 像の比較

#### 3. 2 SAT と X 線 CT による評価

パワーサイクル試験によるチップ接合部の劣化を評価 するため, SAT と X 線 CT による観察を行った結果をそ れぞれ図 11 と図 12 に示す.図 11 の SAT 像はサンプルの 裏面から観察を行いチップ表面からの反射像を見ている.

これを見ると試験前のサンプルはきれいにチップ表面が見 えているが、試験後のサンプルは像が暗くなっており、チ ップ表面からの超音波の反射が弱くなっていることを示し ている. さらに見ると Tjmax 一定の試験条件ではチップ の全面で暗くなっており中央部にやや明るい部分がみられ る. 電流一定の試験条件ではチップ周辺部では SAT 像の 変化は見られず中央部が暗くなっている. 図 12 の X 線 CT による断層像を見ると Tjmax 一定の試験条件ではチッ プの全面で小さいボイドが発生しているが、電流一定の試 験条件ではボイドは中央部に発生しており、周辺部には見 られない.

#### 3.3 チップ表面電極の評価

この SAT 像はチップ表面からの反射を見ているため, チップ表面の状態によっても変化する. そこで、試験後の サンプルについてチップ表面の観察を行ったところ、チッ プ表面電極に変化が見られたため、アルミ表面電極のレー ザ顕微鏡による観察を行った. 電流一定の試験条件による パワーサイクル試験後のサンプルのアルミ表面電極の劣化 が見られない部分のレーザ顕微鏡像を図 13 に、アルミ表 面電極が劣化している部分のレーザ顕微鏡像を図 14 に示 す. この図では表面電極の観察を行うためにアルミワイヤ ーはすべて除去してある.これを見るとチップ中央部のア ルミ表面電極は著しく荒れており、この表面荒れによって 超音波の反射率が低下したため、図 11 のように SAT 像が 暗くなったものであり、したがってこの SAT 像の変化は 接合層の劣化によるものではないと考えられる. SAT 像 での接合層の劣化は、この中央部が暗くなっている部分に、 さらに明るい部分が現れている個所であると考えられる. 以上の結果から、Tjmax 一定の試験条件では加熱電流一定 の試験条件よりも接合層の劣化が大きいといえる.

#### 3. 4 断面観察による評価

接合層の劣化を確認するため,接合部の断面観察を行った.試験後の接合部のカラーレーザー顕微鏡による断面 観察の結果を,図 15 および図 16 に示す.比較のために SAT 像と X 線 CT による断層像に断面観察を行った部分 を表記した.これを見ると X 線 CT による断層像で見ら れたボイドに対応する部分は図中の(A)のような,体積の 大きいボイドであり,SAT 像で見られた明るい部分は(B) のような横方向に成長したボイドであることが推測できる. ただし断面観察を行った部分では,ボイドの密度は Tjmax 一定の試験条件の方がやや高い程度で,電流一定の試験条 件のサンプルにおいてもかなりボイドが発生している.こ れはチップ中央部では接合層の劣化は進行しているが熱抵 抗に影響するレベルには達していないものと考えられる.

#### 3. 5 ワイヤーボンディング部の評価

さらに試験後のサンプルの表面を観察すると, チップ のワイヤーボンディング部が劣化して断線しているものが 見られた.そこで,試験後のサンプルについてワイヤープ ル試験を行い,アルミワイヤーボンディング部の劣化状態 の評価を行った.ワイヤープル試験の結果を表1に示す. これを見ると加熱電流一定の条件で試験を行ったサンプル の方がワイヤーボンディング部の劣化が大きいことがわか る.加熱電流一定の試験条件ではワイヤーボンディング部 の劣化により電流がチップの一部に集中し,そのために Vcemax, Pon, Tjmax が上昇して,さらに Tjmax の上昇に よってワイヤーボンディング部の劣化が加速して断線した ため、故障となったものと考えられる. Tjmax 一定の試験 条件では同様にワイヤーボンディング部は劣化しているが、 劣化した分加熱電流を下げて Tjmax を一定としているた め劣化の進行は遅くなる. その後チップの接合部で劣化が 進行することによって接合部の熱抵抗が上昇し故障となっ たものと考えられる.

今回観察されたパワーサイクル試験における故障モード(接合層の劣化,ワイヤーボンディング部の劣化,チップ表面電極の劣化)は文献<sup>5)</sup>でも同様の事例が報告されているため妥当なものであると考えられる.したがって本研究で検証した,加熱電流を可変として発熱量を制御することにより,常に一定のTjmax となるパワーサイクル試験の試験方法は,ワイヤーボンディング部の劣化を相対的に低減しチップ接合部の劣化による故障を発現させるため,チップ接合材料の性能評価を目的とした場合効果が高いといえる.



図13表面電極のレーザ顕微鏡像 (正常部:左上写真の赤丸部)



図 14 表面電極のレーザ顕微鏡像 (劣化部:左上写真の赤丸部)

## 4 まとめ

チップ接合部の評価を目的としたパワーサイクル試験 を行う際,Tjmax 一定の試験条件によりパワーサイクル試 験時のワイヤーボンディング部断線の故障モードを抑制し, チップ接合部の劣化による熱抵抗上昇の故障モードを発現 することができることが分かった.したがって,この Tjmax 一定の試験方法がチップ接合部の評価を目的とした パワーサイクル試験において有効であることが分かった.

表1 ワイヤープル試験の結果

	破壊強度 [N]	破壊モード
初期状態	4.68	ループ部破断
試験後(Tjmax 一定)	2.19	ボンド部破断
試験後(電流一定)	0.97	ボンド部破断



図 15 パワーサイクル試験後の接合部断面 (Tjmax 一定)



図 16 パワーサイクル試験後の接合部断面 (電流一定)

## 文献

- 電子情報技術産業協会; "半導体デバイスの環境及 び耐久性試験方法(個別半導体特有の試験)", JEITA, ED-4701/600 (2013).
- 電子情報技術産業協会; "個別半導体信頼性認定ガ イドライン", JEITA, EDR-4711 (2016).
- S.Schuler, U.Scheuermann ;"Impact of Test Control Strategy on Power Cycling Lifetime", PCIM Europe, P. 355-360 (2010).
- 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).
- 5) 百瀬文彦, 齊藤隆, 西村芳孝; "175℃連続動作を保 証する IGBT モジュールのパッケージ技術", 富士電 機技報, vol.86, no.4, P.249-252 (2013).

## Study of Power Cycling Test Methods for Evaluation of Die Attach Materials

### Shinichi YASAKA, Isamu TAGUCHI and Toshiro SHINOHARA

We studied the differences between power cycling test methods, such as a constant load current and a constant maximum junction temperature, to evaluate the performance of die attach materials. The better test condition of power cycling test is the constant maximum junction temperature. The constant current increased power losses caused by increasing a collector-emitter voltage, and then raising the junction temperature caused wire lift off and further increasing the collector-emitter voltage. By a constant maximum junction temperature to control load current, increasing of the collector-emitter voltage was limited. It was observed that degradation of die attach layer increased the thermal resistance of the power module.

## 車両型ロボットの経路制御における衝突回避則の研究

電子技術部 電子制御チーム 山 岡 清 志

横浜国立大学大学院 環境情報研究院 上 野 誠 也

樋口丈浩

現在,様々な試験研究機関等で産業用,医療用等の多様なロボットの要素,システム技術が研究開発されている.また,本県においても産業振興等の政策として,生活支援ロボット等の実用化の進展を推進している.本研究は,生活支援ロボット等の実用化の進展に必要な安全性,実用性を検証するために,多様なロボットのうち車両型ロボットに着目し,安全性に資する制御手法を検討した.提案する手法は危険を予測し,ロボットを安全な経路に導く制御手法である.本手法をロボットの経路制御に適用し,有効性を確認した.

キーワード:衝突回避,情報量獲得,安全性,危険予測

## 1 はじめに

戦後,産業機器の自動化の普及に伴い産業用ロボットの 研究開発が進展し,自動車,電子機器等の工場等において 産業用ロボットが普及している.このため,従来は人間が 行っていた作業を代替し,作業効率を格段に向上させ,生 産性の向上に貢献している.また,近年は産業用に限らず, 医療用,災害対応用等とロボットの適用範囲が広がってい る.これらのロボットシステムは,要素技術の設計・加工, 組立に係る研究開発が盛んに行われ,小型軽量化,操作性 等の向上が進展している.また,産業用ロボットに代表さ れる従来のロボットの活動領域は,多くの場合,工場等の 屋内の比較的単純で,障害物等の危険な要素が少ない画一 的な領域となっている<sup>12</sup>.

しかし,近年は、ロボットの普及に伴い,活動領域が多様化されている.このため,将来は、従来よりも複雑で、 危険な要素を含む多様な領域での活動が見込まれている. これらの領域での活動には、操作性、安全性の向上が必須 である.このうち、安全性に関する技術の進展のためには、 ロボットシステムの安全な経路移動、障害物回避に対して 有効な制御手法の進展が必要とされている<sup>34)</sup>.

本研究では、安全性に対処する手法を検証するために多様なロボットシステムのうち災害対応用ロボットに適用可能なロボットとして、様々な研究開発実績を有し、多用途への応用が可能な車輪移動型ロボットに着目した.このロボットシステムの経路制御に有効な手法を提案し、最適制御の観点から、安全性に関して調査・検討するものである. これまでに航空機等の飛行体における衝突回避の研究において、安全な回避が行われ有効性が示された手法<sup>577</sup>がある.検討する手法は、これらを適用し、比較的複雑な領域 において、障害物判明のために現在の情報を基に、定義される情報により将来の危険度を予測して安全性を確保し、 連続した滑らかな制御系が構築できるように設計する.また、従来の移動ロボット<sup>8)</sup>に比べて、センシング機能のコ ストを抑え比較的小さいロボットに搭載できることを目指 している.数値シミュレーションにて本手法の有効性を示す.

## 2 制御則

#### 2. 1 概要

本稿で扱うモデルは、水平面内を速度 $V_0$ で移動し、方 位角 $\psi_0$ を制御入力とする制御系により経路制御を行う. また、横滑りや空回りが無いと仮定する.本手法は、壁等 に隠れている不確実な情報を獲得し危険を判明する制御則 と、侵入してくる移動物体を相対距離から危険度を判明す る制御則を組み合わせ1つの制御則としたものである.こ れにより、ロボットは、壁等の障害物を回避し、侵入して くる移動物体の回避を連続して滑らかに制御する(図1参 照).以降、情報を獲得し危険を判明する制御則及び移動 物体を相対距離から危険度を判明する制御則を示し、続い て、それらを組み合わせた制御則を導く.



図1 本研究の経路制御の概要

#### 2.2 情報獲得制御則

組み合わせて一つにした制御則のうち,情報を獲得し 危険を判明する制御則について述べる.本制御則は,獲 得した情報量をフィードバック制御により障害物を早期 に見つけ,危険を回避する制御則である.情報獲得の概 念を図2のように慣性座標系として定義する.

ロボットから計測される点線で示されている三角形の 領域を「注目領域」とし、その面積を $S_E$ として表す、そ の領域の中で、視野を遮る障害壁が存在すれば、情報が 得られない領域が発生する、この領域の面積を $S_B$ として 近似し、濃い灰色で示す、残りの領域は情報が判明され 安全が確保された「判明領域」 $S_C$ であり、次式で求めら れる、

$$S_C = S_E - S_B \tag{1}$$

これから注目領域 $S_E$ に対する判明領域 $S_C$ との比を 「情報判明度」 $I_L$ として、次のように定義する.

$$I_L = \frac{S_C}{S_F} \tag{2}$$

本制御則は、この $I_L$ を基準となる情報獲得要求値 $I_R$ 以上に確保する制御である.



図2 情報獲得の概要

図2に示す座標系 $(X_G, Y_G)$ に視界を遮る壁が存在する とし、その右下端を原点とする.注目領域 $S_E$ は、進行方 向に $X_P$ ,視野角 $\theta_P$ の三角形とし、式 (3)で示す.また、 情報が得られない領域 $S_B$ を式 (4) で近似する.

$$S_E = X_P^2 \cdot \tan \theta_P \tag{3}$$

$$S_B = \frac{1}{2} \left( X_P^2 - X_A^2 \right) \cdot \left( \tan \theta_P - \tan \theta_A \right)$$
(4)

ただし、
$$\tan \theta_A = \frac{Y_A}{X_A}$$
  
式 (2) から (4) を用いて情報判明度の時間変化率*i*

が求まる.情報判明度 *I<sub>L</sub>*は,次式で設定される最小減少率以下になるように制御する.

$$\left(\dot{I}_{L}\right)_{\min} = k_{E}\left(I_{L} - I_{R}\right) \tag{5}$$

ただし、 $k_E$ はゲインである. ロボットは、目的の方向 へ進行しているとすると、十分に情報があれば、その進行 方向の方位角を維持するための角速度 $(\omega_0)_D$ により直進さ せる.

情報量が不足している場合は,情報判明度の減少率の 制限の範囲で,情報を獲得するように角速度 $(\omega_0)_i$ を制御 する.角速度制限を考慮し,方位角維持の制御則と合わせ て制御則 $(\omega_0)_s$ が次式のように導かれる.

$$\left( \omega_0 \right)_{\mathcal{S}} = \begin{cases} \left( \omega_0 \right)_I & \left( \left( \dot{I}_L \right)_{\min} > \dot{I}_L \right) \\ \left( \omega_0 \right)_D & \left( \left( \dot{I}_L \right)_{\min} < \dot{I}_L \right) \end{cases}$$
 (6)

#### 2.3 衝突回避制御則

組み合わせた制御則のうち,侵入してくる移動物体と の衝突の危険性を予測し,衝突を回避する制御則を述べる. 危険性を数値的に表現するために危険度を用いて定義する. ロボットと移動物体との概念を図3のようにロボットを中 心とした機体座標系として定義する.



図3 危険度の定義の概要

本稿では、お互いが直進を続けた場合の最も接近する 最接近距離  $R_{CPA}$  (Range to Closest Point to Approach)を危 険度として用いる.また、時間の情報として、最接近時間  $T_{CPA}$  (Time to Closest Point to Approach)を用いる. $T_{CPA}$ が長ければ、時間的な余裕が有るため $R_{CPA}$ を増加させる 回避で可能となるが、短ければ急操舵が必要となる.本制 御則は、 $T_{CPA} \ge R_{CPA}$ を組み合わせることにより、危険の 少ない方向に機体を誘導し、安全な回避が可能となるもの である.最接近点の座標と $T_{CPA}$ の定義を次式のように示 す.

$$\begin{pmatrix} X_C \\ Y_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_R \\ Y_R \end{pmatrix} + T_{CPA} \cdot \begin{pmatrix} u_R \\ v_R \end{pmatrix}$$
(7)

 $\mathcal{T}_{CPA} = -\frac{X_R u_R + Y_R v_R}{u_R^2 + v_R^2}$ 

式(7)から最接近距離 R<sub>CPA</sub> が次式で与えられる.

$$R_{CPA} = \sqrt{X_C^2 + Y_C^2} \tag{8}$$

危険度 $\varphi$ は、最接近距離 $R_{CPA}$ と設計者が設定する安全隔離距離 $R_0$ から次式で定義する.なお、この距離が確保された時を安全とする.

$$\varphi = \frac{R_0^2}{\left(R_0^2 + R_{CPA}^2\right)}$$
(9)

危険度は0から1の値を取る. 危険度の値が0の時が 最も安全であり,1の時が最も危険である.

ロボットは、移動物体が視野に無いときは、フィード バック制御により要求値 $I_R$ まで情報を獲得するように移 動する.また、視野に存在するときは、危険度を安全な 値まで下げるように回避する.危険度の変化率と移動物 体との相対速度の関係から衝突回避則として回避角速度  $(\omega_0)_s$ が求められる.

衝突回避則と情報獲得制御則を危険度が安全な値まで 連続的に変化するように合成する.次式に導かれた制御則 を示す.

$$\omega_0 = (1 - k_A)(\omega_0)_S + k_A(\omega_0)_A \tag{10}$$

 $(\omega_0)_s$ は情報獲得制御則による角速度, $(\omega_0)_A$ は衝突回避制 御則による角速度, $k_A$ は目標の判明によってリアルタイ ムに求めることができる係数である.

### 3 数値計算

#### 3.1 問題の設定

制御則の有効性を確認するために,数値シミュレーションを行った.図4に示すような障害物を含み動的に変化 する比較的複雑な環境となるように設定した.



初期条件としてロボットは、図に示す経路を左から右へ 移るように障害物を回避し、侵入してくる移動物体を回避 する.移動物体は、ロボットからは視認できない領域から 直進してくるものとし、回避行動はしない.

#### 3.2 計算結果

基本特性を確認するために、視界を遮る障害物の回避の み、そして侵入してくる移動物体の回避を行った.本ケー スの計算条件は、ロボットと侵入してくる移動物体の速度 は 5 m/s とする.情報獲得要求値  $I_R$  =0.9、注目領域  $X_p$ =7.5 m,最大旋回角速度を 10 deg/s、 $\theta_p$  =45 deg、安全隔 離距離  $R_0$ は 2.0 m とした.計算結果を図 5 に示す.これ から、移動物体が無い場合は、視界を遮る障害物を避けな がら移動し、ほぼ直線的な回避行動をとっていることがわ かる.移動物体が有る場合は、移動物体を回避するために、 より多く回避行動をとっていることがわかる.

情報獲得要求値 $I_R$ の差異による性能差を確認した.情報量の違いによる差異を見るために3種類の情報獲得要求値を用いて検証する.計算条件は、 $I_R$ 以外の注目領域等について基本特性と同一とする.計算結果を図6に示す.本ケースにおいては、計算条件が比較的安全な条件であることから顕著な差異はないことが示された.しかし、この条件においても情報獲得要求値が高いほど安全な回避をとることが示された.

注目領域が回避性能に与える影響を図7及び図8に示す. 図5及び図6では、視野角 $\theta_p$ =45 deg、進行方向の距離  $X_p$ =7.5 mの三角形の注目領域として計算している.この 注目領域を基準として、情報獲得要求値 $I_R$ が0.9 として、 これらの形状を表すパラメータの $\theta_p$ 及び $X_p$ を変更して 回避性能に与える影響を検証した.図7に示す視野角と最 小距離の関係から、 $\theta_p$ の変更により、明らかな変化が生 じている.視野角45 degを境に注目領域の幅が広くなる ほど最小距離が増加している.また、狭くなるほどある程 度までは最小距離が増加している.一方、図8に示す奥行 の距離と最小距離は減少傾向が確認できるが、その差は 大きくない.これらのことから、安全性を確保するために は、奥行きの変化よりも、視野角の変化により幅広い注目 領域を使用することが適切であることが示された.

移動物体の速度がロボットの回避性能に与える影響を 図9に示す.移動物体の速度を5m/sを基準として、1m/s、 3m/s、10m/sと変更して回避性能を検証した.基準の速 度よりも遅いと、ロボットは少しの回避動作で移動物体の 前を通り過ぎるように移動している.また速い場合は、遠 方から回避行動をとっていること示された.いずれの場合 でも、適切に対処していることがわかった.これらは図 10に示すロボットと移動物体の相対距離の関係からもわ かる.移動物体の速度が遅い場合は、ゆるやかな回避行動 をとっている.速い場合は、短い時間で危険を検知し速や かな回避行動をとっていることが示された.









図7 注目領域と最小距離の関係(視野角)



## 4 まとめ

本研究は、車両型ロボットに適用可能な制御則を構築し、 障害物と移動物体が存在する比較的複雑な環境において、 安全性を検証したものである.その結果、障害物回避制御 の有効性や、移動物体に対する有効な衝突回避性制御を確 認することができた<sup>9</sup>.本制御則の基本的な有効性が確認 できたため、危険な要素を含む多様な領域で活動が可能な 小型ロボットへの適用の展望を得ることができた.

## 文献

- "産業用ロボット技術ロードマップ"、日本機械学会誌 Vol.111,No.1072,pp260 (2008.3).
- "ロボット技術の研究開発動向",科学技術・学術政策 研究所,科学技術動向(2003年9月号),pp.14-23.
- "ロボット分野",新エネルギー・産業技術総合開発機構,www.nedo.go.jp/content/100109922.pdf(参照:2016-05-20)
- "先端ロボット技術による ユニバーサル未来社会の 実現に向けて",文部科学省・経済産業省, www.kantei.go.jp/jp/singi/keizaisaisei/jjkaigou/dai30/siryou 4.pdf (参照:2016-05-20)

- 5) 塩入英明,上野誠也;日本航空宇宙学会論文集 Vol.51,No.595,pp.13-16(2003).
- S.Ueno, T.Higuchi, and K.Iwama; "Collision Avoidance Law using Information Amount", Numerical Analysis – Theory and Application, Intech, pp.609-626, (2011).
- Takehiro Higuchi *et al.*; "Experiment of Collision Avoidance Control Law with Information Amount Feedback Using Vehicle Model", SICE Journal of Control, Measurement, and System Integration, Vol.6, No.1, pp.001-006 (2013)
- 8) "ロボットの要素技術", NEDO ロボット白書 2014, pl-11
- 9) 山岡清志,上野誠也,樋口丈浩;平成28年電気学会全 国大会講演論文集,pp.333-334(2016.3)

## Study on Collision Avoidance Guidance Law for Trajectory Control of Vehicle Robot

### Seiji YAMAOKA, Seiya UENO, and Takehiro HIGUCHI

This study verified safety of the control law which was applicable to a vehicle robot in the comparatively complicated environment where there were the obstacle and moving object. This control law is guided on the trajectory where a robot is safe by predicting risk. The effectiveness of the obstacle avoidance and the collision avoidance of moving object was confirmed by the results of such simulations what have been done in this paper. The prospects of the application to a small robot were obtained by basic effective confirmation of this control law.

## 非線形粘弾性を用いたゴム材料の耐候劣化評価

化学技術部 材料化学チーム 武 田 理 香

横浜国立大学大学院工学研究院 西 村 真 哉 化学技術部 材料化学チーム 津留崎 恭 一

本研究では、筆者らが提案した 3 次元リサージュ曲線の湾曲度から計算される新しい非線形粘弾性 (NLVE) 指標 を用いて、ゴム材料の耐候性を評価する手法を検討した.ここで、3 次元リサージュ曲線とは動的粘弾性測定による 測定点(歪火歪速度 $\dot{p}$ ,応力 $\sigma$ )を1周期分つなぎ合わせてできる閉曲線を指し、この湾曲度は平均伸び $\bar{D}$ 、平均折 れ曲がり $\bar{\Theta}$ 、平均捻じれ角 $\bar{\Phi}$ によって定量化する.耐候劣化させた 5 種類のゴム材料について、これらの値を比較 した.この結果、一般に耐候性が悪いとされる材料は劣化前後で $\bar{\Theta}$ の差( $\Delta\bar{\Theta}$ )が大きくなり、 $\Delta\bar{\Theta}$ は耐候劣化の評 価法として有効であることが分かった.

キーワード:非線形粘弾性,3次元リサージュ曲線,耐候性,劣化,ゴム材料

## 1 はじめに

ゴム材料の特徴は、柔軟で伸縮性に富み、外力を除く と瞬時に元に戻る他の材料にはない特性を有するところに ある.ゴム材料はその特性を生かしてタイヤや免震ゴムな ど大変形を受ける多様な場面で使用されている.このため、 大変形領域まで歪を印加したゴム材料の粘弾性挙動を把握 することは重要である.

ゴム材料の粘弾性特性を把握する手段として、動的粘 弾性測定がある.この測定では、正弦波歪 $\gamma$ を与えた時の 応答応力 $\sigma$ の関係に歪速度 $\dot{\gamma}$ を加えて3次元座標にプロッ トした3次元リサージュ曲線を描くことができる.図1に 3次元リサージュ曲線の模式図を示す.3次元リサージュ 曲線は、低歪領域の線形粘弾性(LVE)では $\sigma$ が $\gamma$ に比例 し、平面上の楕円となる.一方、高歪領域の非線形粘弾性 (NLVE)になると $\sigma$ が $\gamma$ に比例しなくなり、3次元空間で 湾曲した形状となる.筆者らは、その曲線形状を伸び $\bar{D}$ 、 折れ曲がり $\bar{\Theta}$ 、捻じれ $\bar{\Phi}$ の3要素によって定量化する新 しい NLVE 指標を提案した<sup>1)</sup>. NLVE 指標により、最大歪  $\gamma_0$ を段階的に大きくした時にゴム材料がLVE 挙動から NLVE 挙動へ移り変わる過程を明確に示すことができた. 本研究では、NLVE 指標の屋外環境における紫外線や降雨 による劣化(耐候劣化)評価への応用を考える.

ゴム材料に限らず,時間経過による物性の低下は,耐 久性が求められている用途,例えば人命にも関わる場所で は特に注意するべき問題である.このため,劣化評価方法 は大変重要となる.ゴム材料の耐候劣化については JIS で 規格化されており,外観変化と物理特性変化である引張り 強さ,切断時伸び,引張応力,引裂強さ,硬さなどの残留 率で評価される<sup>2,3)</sup>. 引張り強さなどで劣化を評価する場 合には予めダンベル試験片を用意するが,難点は,経時変 化を追う際に相当数の試験片が必要なことである.また, ゴム材料の場合,強度のばらつきが大きいため,劣化によ る強度低下がばらつきに埋もれてしまう懸念がある.硬さ 試験を用いる場合,耐候性試験前後の違いが小さく,定量 的に捉えるには不十分である<sup>4)</sup>.

劣化の評価方法として,強度分析の他に化学構造分析 がある<sup>5)</sup>.赤外分光分析などは,化学構造の変化について 有用な情報を得ることができる.しかしながら,複合材料 であるゴム材料の劣化は,単純な化学構造変化だけに起因 するものではなく,また,表層で構造劣化が起きている場 合は,試料全体の機械特性に影響を与えないこともある.



図1 3次元リサージュ曲線の模式図 LVE では平坦な楕円となるが(左), NLVE になると3次 元的に湾曲する(右).

本研究では、NLVE 指標  $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$  を使用し、耐候劣化 させた様々なゴム材料についてより簡便で定量的な劣化評 価を検討する.この評価方法は、試料全体を変形させて測 定することから、表層の劣化だけでは捉えきれない大変形 時のゴム材料の性能の把握に有効である.

## 2 実験方法

#### 2.1 ゴム試料

ゴム材料は、市販されているニトリルゴム (NBR)、天 然ゴム (NR)、ブチルゴム (IIR)、フッ素ゴム (F)、シリ コンゴム (Si) を用い、幅 10 mm、長さ 20 mm、厚さ 1.5 mm にカットして使用する.

#### 2. 2 粘弹性測定方法

測定は、動的粘弾性測定装置(ティー・エイ・インス ツルメント社製 ARES-G2)を使用する.測定方法は、短 冊形に切ったゴム試験片に捻じり方向の $\gamma$ を与え、このと きの $\sigma$ を観測する.振動数  $f_0$ は 4 Hz で固定とし、最大歪  $\gamma_0$ を 1.0 %から 50 %まで変化させる.各 $\gamma_0$ において、 $\gamma$ が 1 周する間に $\sigma$ を等しい時間間隔で 128 点測定する.測 定環境は室温とする.

#### 2. 3 NLVE 解析方法

3 次元リサージュ曲線は、初期時刻 ==0 から 1 周期後の 時刻 ==1/6まで、N 分割された時間における点(γ, γ, σ)の 集合で与えられる. 今回の実験では、N=128 となる.

始めに, *i* 番目の時刻  $t_i=(i-1)/(N f_0)$ の測定点を  $\mathbf{x}_i = (\gamma_i, \dot{\gamma}_i, \sigma_i)$ とし,周期境界条件 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_{N+1}$ を設定する. また方位ベクトル $\mathbf{d}_i$ を次式で定める.

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \tag{1}$$

次に、 $\mathbf{d}_i$ の距離  $\mathbf{d}_i$ 、 $\mathbf{d}_i \ge \mathbf{d}_{i-1}$ のなす外角 $\theta_i$ 、 $\mathbf{d}_i \ge \mathbf{d}_{i-1}$ がつくる三角形の単位法線ベクトル $\mathbf{n}_i$ 、 $\mathbf{n}_i \ge \sigma$ 軸方向の単位ベクトル $\mathbf{n}_\sigma$ がなす角度 $\phi$ を定義する.

$$d_i = |\mathbf{d}_i| \tag{2}$$

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1}}{|\mathbf{d}_{i-1}|} \cdot \frac{\mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_i|}$$
(3)

$$\mathbf{n}_{i} = \frac{\mathbf{d}_{i+1}}{|\mathbf{d}_{i+1}|} \times \frac{\mathbf{d}_{i}}{|\mathbf{d}_{i}|} \tag{4}$$

$$\phi_i = \cos^{-1}(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_\sigma) \tag{5}$$

LVE からの伸び  $D_i$ ,曲げ角 $\Theta_i$ ,捻じり角 $\Phi_i$ の変化率によって NLVE を指標化する.

$$D_i(\gamma) = \left(d_i(\gamma) - d_i^{\mathrm{L}}\right) / d_i^{\mathrm{L}}$$
(6)

$$\Theta_{i}(\gamma) = \left(\theta_{i}(\gamma) - \theta_{i}^{\mathrm{L}}\right) / \theta_{i}^{\mathrm{L}}$$

$$\tag{7}$$

$$\Phi_i(\gamma) = \left(\phi_i(\gamma) - \phi_i^L\right) / \phi_i^L \tag{8}$$

最後に、 $D_i$ ,  $\Theta_i$ ,  $\Phi_i$ の1周期にわたる平均を定義する.

$$\overline{D}(\gamma) = \left\langle D_i(\gamma) \right\rangle \tag{9}$$

$$\overline{\Theta}(\gamma) = \left\langle \Theta_i(\gamma) \right\rangle \tag{10}$$

$$\overline{\Phi}(\gamma) = \left\langle \Phi_i(\gamma) \right\rangle \tag{11}$$

ここで、 (…) は次式で与えられ、L は LVE を意味する.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} A \tag{12}$$

但し、完全な LVE を与える $\gamma_0=0$ のリサージュ曲線は存在 しない(原点となる).そこで、ここでは $\gamma_0=1.0\%$ のリサ ージュ曲線を LVE の近似値として使う.

$$\left\langle \mathbf{n}_{i}^{\mathrm{L}} \right\rangle = \left\langle \mathbf{n}_{i}(\gamma = 1.0) \right\rangle$$
 (13)

図 2 に2. 1で示した各種ゴム試料の耐候性試験前に おける  $\bar{D}$ ,  $\bar{\Theta}$ ,  $\bar{\Phi}$  を示す. 文献 <sup>1)</sup>と同様, ある歪値 ( $\gamma_0$ = 15 %付近)を境にして  $\bar{D}$ ,  $\bar{\Theta}$ ,  $\bar{\Phi}$  に変化が起こっており, この境が LVE と NLVE の変化点と考えられる.  $\bar{D}$ ,  $\bar{\Theta}$ ,  $\bar{\Phi}$ はゴム材料の種類によって差がみられる. 具体的には F, NBR, NR, IIR, Si の順に値が大きくなっている. この 様に, これらの値は各種ゴム材料の NLVE 度合いを特徴 づける指標といえる.



図 2 各種ゴム材料の耐候性試験前における  $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$  の $\gamma_0$  依存性

#### 2. 4 促進耐候性試験方法

促進耐候性試験は低温サイクルキセノンウェザーメータ ー (スガ試験機製)を用い,試験条件は光照射が 7.5kW キセノンアーク光源で照射照度 60 W/m<sup>2</sup> (300 nm~400 nm),設定温度はラックパネル温度計 63 ℃,水噴霧は 60 分間中 12 分間とする.促進耐候性試験は 1000 時間とする.

### 3 結果

図 3 に例として NBR の耐候劣化前及び劣化後における  $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$  の $\gamma_0$ 依存性を示す.  $\gamma_0 \leq 15$ %の領域(LVE)で は耐候劣化前後で $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$  の差はあまり見られない. — 方,  $\gamma_0 > 15$ %の領域(NLVE)では $\gamma_0$ の増加と共に  $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$  は劣化後の方が低下している.

図 3 より NLVE 指標 $\overline{\Theta}$ が, 耐候劣化後の変化が最も大きいことが分かる. そこで耐候劣化前後の差 $\Delta \overline{\Theta}$ を耐候劣化の指標とする.

$$\Delta \overline{\Theta} = |\overline{\Theta} ( 劣化前) - \overline{\Theta} ( 劣化後) |$$
(14)

実は $\overline{\Theta}$ はリサージュ曲線を多角形とみなしたときの外角 の和となっている<sup>1)</sup>. Gauss-Bonnetの定理から、 $\overline{\Theta}$ はリサ ージュ曲線が全て平面上にあれば一定値(=2 $\pi$ ), 2 $\pi$ でな ければ曲面上にあることを意味する. このことから、 $\overline{\Theta}$ は 3 次元リサージュ曲線の曲がりを最も良く表す NLVE 指標である.

図 4 に各種ゴム材料の $\Delta \overline{\Theta}$ の $\gamma_0$ 依存性を示す. ゴム材料 の種類によらず,低歪領域では耐候劣化による影響はみら れない.しかしながら, $\gamma_0=30$ %以上の高歪領域では $\gamma_0$ の増加と共に $\Delta \overline{\Theta}$ が大きくなる.表1に $\gamma_0=50$ %のときの 各種ゴム材料の $\Delta \overline{\Theta}$ 値を示す.NR は $\Delta \overline{\Theta}$ が最も大きく, 次いで,NBR, F, IIR, Si の順になっている.特に Si は  $\Delta \overline{\Theta}$ が非常に小さく,耐候劣化の影響がほとんどみられな い.一般的に NR,NBR は耐候性が悪く, IIR, F, Si は 耐候性が良いことが知られている<sup>9</sup>. $\gamma_0=50$ %のときの  $\Delta \overline{\Theta}$ から耐候性の優劣を明確に読み取ることができる.

このことから、非線形性の変化を示す $\Delta \overline{\Theta}$ は、高盃領域 で使われることが多いゴム材料の劣化評価指標として有用 と考えられる.



図3 NBR の耐候劣化前後の $\overline{D}$ ,  $\overline{\Theta}$ ,  $\overline{\Phi}$ 



図4 各種ゴム材料の耐候性試験前後の変化量ΔΘ

表 1 $\gamma_0 = 50\%$ の	と	きの各種ゴ	「ム材料の∆Θ	値
-------------------------	---	-------	---------	---

種類	$\Delta \overline{\Theta}  (\gamma_0 = 50 \%)$
NBR	0.19
NR	0.31
IIR	0.06
F	0.08
Si	0.01

## 4 まとめ

3 次元リサージュ曲線の形状変化に着目した新しい NLVE 指標  $\bar{D}$ ,  $\bar{\Theta}$ ,  $\bar{\Phi}$  をゴム材料の耐候劣化評価へ応用した. 高歪領域における劣化前後の $\bar{\Theta}$ の差 $\Delta\bar{\Theta}$ を 5 種類の ゴム材料で比較したところ,  $\Delta\bar{\Theta}$ の大小と一般に知られて いるゴム材料の耐候性の優劣はほぼ一致した.

 $\Delta \overline{\Theta}$ は、大変形下の非線形粘弾性の変化を表していることから、ゴム材料の実性能に即した耐候劣化指標と考えられる.

### 文献

- 武田,西村,津留崎;神奈川県産業技術センター研 究報告,No.21,1(2015).
- 2) JIS K 6266:2007 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム 耐候性 の求め方
- 日本ゴム学会編"ゴム試験法第3版",丸善, P.314(2006).
- 4) 津留崎, 武田; 高分子論文集, 72, 130 (2015).
- 大武義人、"ゴム・プラスチック材料のトラブルと対 策"、日刊工業新聞社、P.67
- 6) 宇佐美,大石,"ゴム材料の選び方・使い方",オーム社,P. 160 (1987).

## Evaluation of Weather Resistance of Rubber Materials using Non-linear Viscoelasticity

#### Rika TAKEDA, Shinya NISHIMURA and Kyoichi TSURUSAKI

In this study, we evaluate weather resistance of rubber materials by using the non-linear viscoelastic (NLVE) indices calculated from a Lissajous closed curve consisting of points, (strain  $\gamma$ , strain rate  $\dot{\gamma}$ , stress  $\sigma$ ). We have proposed three NLVE parameters: bond  $\overline{D}$ , bend  $\overline{\Theta}$ , and torsion  $\overline{\Phi}$ , which quantify a distortion of the closed curve. We calculate  $\Delta \overline{\Theta}$  which is the subtraction of a value  $\overline{\Theta}$  after weather resistance test from that before degradation, and compare those between five types of rubbers. As a result, we found that  $\Delta \overline{\Theta}$  is effective for quantitative evaluation of weather resistance, because the  $\Delta \overline{\Theta}$  values of rubbers lacking weather resistance increase.



## 3Dプリンタ活用によるデザイン開発支援に関する一考察

技術支援推進部 商品開発支援室 佐 々 知栄子 守 谷 貴 絵 機械・材料技術部 機械制御チーム 阿 部 顕 一

製品開発の早い段階で 3D プリンタを活用し,総合的なデザイン開発を実施することを試みた.その結果,基本構造の検討段階からユーザ視点に立った試作検討を行うことで,開発期間の短縮と製品の完成度を高めることができ,公設試における 3D プリンタによるデザイン開発支援の可能性を見出した.

キーワード: 3D プリンタ,デザイン開発,試作支援,生活支援ロボット,製品化

## 1 はじめに

近年,3Dプリンタが普及し,製品の試作や少量部品の 製造など,企業の様々な業務に幅広く使用されつつある. また,全国の公設試験研究機関でも,3Dプリンタによる 造形物を試作用簡易金型の一部として利用するため,造形 物に荷重をかけた際の変形特性についての調査<sup>1)</sup>や三次元 シミュレーションを用いた新製品開発プロセスの効率的支 援を目的にした研究<sup>2)</sup>,3Dプリンタで出力した仮装置での 被験者による人間工学的な計測や評価実験<sup>3)</sup>といった3Dプ リンタを導入した支援を行っている.当センターにおいて も,2013年より既設の樹脂溶融型(FDM)と,インクジ ェット型の3Dプリンタの特性や3Dプリンタで造形された 機械要素について報告<sup>4,5)</sup>してきた.

神奈川県では、2013年より「さがみロボット産業特 区」の指定を受けて、生活支援ロボットの研究開発支援を 進めている.そのデザインや試作のニーズが多く、要望に 応えるために2015年より、生活支援ロボットデザイン支援 事業を実施することとなり、そのため大型のインクジェッ ト型の3Dプリンタ(図1)を導入した.主な仕様を表1に 示す.



図1 3D systems社 ProJet 5500X

表1 主な仕様

_	
出力方式	UV 硬化型インクジェット造形方式
解像度※1	HD モード 32 μm,
	UHD モード 29 μm
造形範囲	550 x 393 x 300 mm
材料*2	アクリル系樹脂
	・VisiJet CR-WT - 白(ABS ライク)
	・VisiJet CF-BK - 黒(ゴムライク)
	・VisiJet CR-CL - 透明(ポリカーボネイ
	トライク)
サポート材料	VisiJet S500 Support Material (ワックス)

 ※1 解像度:HD モード 25µm, UHD モード 16µm,
 XHD モード 13µm にファームウェア更新により変更 (2016.07)

 ※2 材料: VisiJet CF-BK から VisiJet CE-BK(エラストマ ー 黒)と VisiJet CE-NT(エラストマー ナチュラル)に ファームウェア更新により変更(2016.07)

当事業では、ロボットの早期商品化に向けて、ロボッ ト開発企業とデザイン事業者をマッチングさせ、製品開発 から商品化に向けた総合的デザイン支援<sup>33</sup>を実施した.ロ ボット開発企業とデザイン事業者が共創することで、ユー ザに優しい生活支援ロボットの早期商品化を図る.本稿で は、当事業により3Dプリンタを活用したデザイン開発支 援の事例について報告する.

\*\*総合的デザイン支援:商品戦略から,商品企画,デザイ ニング,試作・製造監修までの一連のデザイン開発支援

## 2 生活支援ロボットデザイン 支援事業

#### 2. 1 当事業について

生活支援ロボットを開発する企業には、試作開発の段階

でユーザ評価を得られない企業,また製品の魅力や品質を 課題としている企業が少なくない.その課題に対して,製 品開発の早い段階から,開発製品のビジネス的着地点を提 案できるデザイン事業者と共に,ユーザ評価の得られる試 作開発,製品の魅力や品質の向上を目的とした2つの支援 事業を開始した.ひとつは,この事業の早期商品化実現モ デルとなる総合的なデザイン支援を行う「商品化促進モデ ル事業」(モデル事業),もうひとつは,開発の各段階で 発生するデザイン課題を解決する「個別課題解決支援事 業」である.2つの支援事業を表2に示す.

表22つの支援事業

商品化伯	足進モデル事業
目的	商品化に向けた総合的デザイン支援
内容	デザイン事業者のマッチングとデザイン開発
個別課題	夏解決支援事業
目的	開発中に発生するデザイン個別課題の解決

#### 2. 2 当センターの役割

当センターは、適切なデザイン事業者とのマッチングを 実施し、開発企業とデザイン事業者が共創するために、ロ ボット開発企業、デザイン事業者、ユーザの調整をし、製 品化・商品化を促進する取り組みの強化を図っている.こ の他、3D プリンタの試作支援、量産化に向けた企業連携、 知財に関わる助言などの役割も担っている.支援スキーム を図2 へ示す.



## 3 3 D プリンタを活用した デザイン開発支援の事例

#### 3.1 テーマの選定(テーマ募集, プロポーザル選定)

本稿の事例は、モデル事業で取り組んだ事例である. モデル事業は、まず、当センターが総合的なデザイン支援 を希望する開発企業の開発テーマを募集したのちに、デザ イン事業者が参画したい開発テーマを選んだ上、積極的に プロポーザル提案を行ってもらい,適切なデザイン事業者 を選考する仕組みである. 選定された開発テーマは「空圧 式足首可動域改善補助装置」となった. この製品は,脳卒 中や怪我などの後遺症で足が麻痺し,拘縮してしまった人 の,足首関節運動をサポートする補助機器として株式会社 エルエーピー(開発企業)が,すでに試作開発していた (図 3).これに対し,デザイン事業者として株式会社ホ ロンクリエイト(デザイン事業者)が選定された.モデル 事業の体制・役割分担は,表3に示す.



図3 支援前の試作機

表3 モデル事業の体制・役割分担

開発企業	・デザイン事業者ともに設計、試作
(株式会社	・販売
エルエーピー)	・量産に向けての知見
デザイン事業者	・商品コンセプト作成
(株式会社ホロン	・デザイン画作成
クリエイト)	<ul> <li>・3DCADデータ作成</li> </ul>
産技センター	・製造業者、ユーザ、デザイン事業
	者の調整
	・3D プリンタによる試作
	・量産に向けた企業連携を構築
	・知財に関する助言
ユーザ	・機能,使用感の確認
(理学療法士 : 七	・リハビリテーションについて助言
沢リハビリテーシ	
ョン病院脳血管セ	
ンター)	

#### 3. 2 デザイン開発支援

デザイン事業者は、開発企業の開発テーマをユーザ視 点で再構築することから始め、デザイン事業者が提案した 3D CAD 上での機構案が適切かどうかを、手早く検証する 必要があった.そこで、3D プリンタにより造形した試作 物での検証を実施した.

その結果,開発企業が当事業前より取り組んでいた構造モデルは、4年間かけて5種類の試作機で検討してきたが、3Dプリンタを活用することで、基本構造(図4)を、開発テーマの再構築から2か月という短期間に完成させた.





図4 基本構造

図5 ユーザ検証

また,3D プリンタによる造形物を活用して,ユーザと なる理学療法士や患者への検証も同時期に行った(図 5). 造形物があることによって,装着のしやすさ,付け心地, 操作性,安全性が確認でき,課題改善の方針を効率的に合 意形成することができた.さらに,試作工程と検証を繰り 返し,完成度を高め,基本構造の構築,イメージの共有を 短期間で図ることができた.

さらに、量産化に向けた外観デザインを試作検討する 際には、製品の外装と動作の確認をするワーキングモック を製作した.ワーキングモックは、安全性・量産化コスト の低減を考慮し、なるべく実際使用する材料で製作する. 図6のカウルは樹脂製構造物であり、従来の試作では金型 による成形物を切削加工して製作したが、今回は、頻繁に 改良が必要な要のパーツのため、最終段階まで 3D プリン タの造形物で組み付け検討した(図7).





図 6 3D プリンタで 図 7 本体に組み付けたカウル 繰り返し検討したカウル

#### 3.3 考察

今回の開発支援における 3D プリンタ活用によって得ら れたメリットをまず以下に示す.

○試作に関するメリット

- ・構造検証による基本構造を複数回構築
- ・試作品の外観確認
- ・試作段階での金型製作が不要
- ○ユーザ (理学療法士,患者)の検証に関するメリット
- ・可動部の可動域の試作物による確認
- ・操作性や使い勝手の確認
- ・安全性の確認

○開発全般に関するメリット

- ・具現化によるイメージの共有
- ・開発期間の短縮

この結果,開発を進める中で,3D プリンタによる試作 とユーザ視点に立ったデザイン開発が進めることができた. ユーザによる検証をすることで,操作時の足のかかとのズ レによって足首関節の運動の効果が薄れることや,足関節 の位置に個人差があることなどが確認できた.この検証結 果を反映させて,足首関節の運動が効果的になるよう足全 体を包み込む仕様でズレを防止し,足関節の位置の個人差 をカバーするクッション材によりサイズ対応が可能とする ことができた.そのことで,商品を必要とするユーザにと って実用的かつ魅力的な外観とすることができた.3D プ リンタ活用とデザイン開発を連動させた支援が効果的に開 発を促進し,開発期間の大幅な短縮につながった.

## 4 おわりに

この 3D プリンタを活用したデザイン開発支援により, 基本構造の検討段階からユーザ視点に立った試作検討を行 い,製品の完成度を高めながら開発期間の短縮が可能とな った.これは、公設試における 3D プリンタ活用支援にお いて、デザイン開発支援と一体となった仕組みによる成果 といえる.さらに効率的に開発を進めるためには、造形物 の機械的性能の把握を行い、3D データ上のデータ解析を 検証をする必要がある.今後は、一般的な試作製作にとど まらない、製品の機能、安全、魅力的な外観を考慮したデ ザイン開発とデジタル技術の可能性について知見を蓄積し ていく.

### 文献

- 狩野幹大; "積層造形機を活用した試作モデルの応力・ひずみ評価に関する研究", 群馬県立産業技術センター研究報告, pp.24-27, (2014).
- 2) 桐山有司ほか;3次元シミュレーションを用いた製品開 発プロセスの支援技術に関する研究",長崎県窯業技 術センター研究報告,pp.6-11, (2009).
- 3) 後藤 泰徳、大谷 桂司、平田 一郎; "ウェアラブル・モ ーションキャプチャーの関節計測モジュール"、日本デ ザイン学会 デザイン学研究 BULLETIN of JSSD, pp.112-113, (2015).
- 4) 阿部顕一ほか; "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, 19, pp.53-55, (2013).
- 5) 阿部顕一,吉田健太郎,加納眞;"3D プリンタを用い た製造支援技術に関する研究(第2報)",神奈川県産 業技術センター研究報告,20, pp.52-54, (2014).

# DLC 膜のすべり接触により形成したトライボ化学反応膜の 加熱下における XPS 分析

	機械・材料技術部	材料物性チーム	吉	田	健大	大郎
		解析評価チーム	長	沼	康	弘
	企画部	環境整備室	曽	我	雅	康
Kano Consulting Office			加	納		眞

DLC 膜のしゅう動面に生成するトライボ化学反応膜の化学的な結合状態を明らかにするために、有極性の 2-プロパ ノール、無極性のヘプタンで前処理溶剤洗浄を施した DLC 膜を、オレイン酸潤滑下で摩擦した試験片について、加熱 下における XPS 分析を実施した. ヘプタンで洗浄した水素含有 DLC 膜は、300℃において約 30%の含酸素結合を有し た. 一方、2-プロパノールで洗浄した水素フリーDLC 膜は、100℃で含酸素結合が消失した. これらの結果から DLC 膜と前処理溶剤の種類により最表面の化学結合状態が異なることがわかり、これに影響して低摩擦化の機構が異なると 考えられる.

キーワード:DLC, XPS, 摩擦, 潤滑, 極性, 溶剤, 洗浄, オレイン酸, トライボ化学反応

## 1 はじめに

摩擦摩耗抑制のため工具や自動車部品に使用されるダ イヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: DLC) 膜は,潤滑剤との組合せにより,顕著な低摩擦 特性を示すことが知られている<sup>1-3)</sup>.筆者らはこれまで に,水素フリーDLC(Tetrahedral Amorphous Carbon: ta-C)とオレイン酸を組合せたすべり摩擦において超低摩 擦が発現し,水素含有 DLC(Hydrogenated Amorphous Carbon: a-C:H)に比べて格段に低い摩擦係数を示すこ とを見出した<sup>4)</sup>.これは DLCの膜種によって表面にお ける化学的な結合状態が変化するためと考えられている. さらに DLC 膜の前処理溶剤による脱脂洗浄によっても 表面の化学結合状態が異なり,摩擦特性が大きく変化す ることも明らかとなっている<sup>5)</sup>.

DLC 膜のしゅう動面には、厚さナノメートルオーダ ーのトライボ化学反応膜が生成するが、非常に薄いため にその分析は容易でない.そこで本研究では加熱下での XPS 分析を用いて、トライボ化学反応膜の存在および その化学的な結合状態を明らかにすることを試みた.

### 2 実験方法

#### 2. 1 試験片

基材には, SUJ2 軸受鋼(焼入れ, HRC60)のディスク (φ18 mm×t3 mm) およびピン (φ9 mm×L9 mm) を 使用した. すべてのディスクとピンにラッピング研磨を 施し、ディスクおよびピンの二乗平均平方根粗さをそれ ぞれ約3nm,約12nmの鏡面状に仕上げた.

ディスクおよびピンの DLC 膜は, プラズマ化学蒸着 (Plasma Chemical Vapor Deposition : PCVD) 法で成膜し た a-C:H (水素含有量約 20 at%, 膜厚 1.0 μm) および T 字型フィルタードアーク (T-shaped Filtered Arc Deposition : T-FAD) 法で成膜した ta-C (膜厚 0.3 μm) を用いた.

#### 2.2 摩擦前洗浄

DLC を成膜したディスクおよびピンは、すべり摩擦 試験の前に洗浄溶剤に浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行 った後、送風乾燥させた.洗浄溶剤には、水酸基を有す る 2-プロパノール(2-Propanol: IPA)、極性基をもたな いノルマルへプタン(Heptane: n-hep)を用いた.

#### 2.3 摩擦試験

a-C:H同士, ta-C同士の組合せで,回転式ピンオンデ



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	試験前滴下
潤滑剤量	10 µL
速度	50 mm/s
荷重	5 N
面圧	67 MPa
時間	900 s
温度	23 °C

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.潤滑剤には,二重結合を有 し,カルボキシル基を有するオレイン酸を用いた.オレ イン酸は,すべての評価においてマイクロピペットを用 いて 10 μl を,試験開始前にしゅう動領域となるディス ク表面に滴下した.

#### 2. 4 加熱下における XPS 分析

摩擦試験後ディスク表面に生成するトライボ化学反応 膜の温度変化に伴う化学結合状態の変化を調べるために 試験後ディスク表面の加熱下における X 線光電子分光

(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 分析を行い, 炭素および酸素の結合状態を評価した.分析条件は次の 通りとした.光電子取り出し角度は 45°(分析深さ約 5.1 nm)とした.測定温度は室温,50°C,100°C,150°C, 200°C,300°Cと段階的に上昇させた.設定温度にて 30 分保持後,測定を開始した.測定時間は約 60 分で測定 中は温度を保持した.昇温速度は 2.5~5.0 °C/min とし た. XPS 分析に用いた X 線源は Al - K $\alpha$ (運動エネルギ 一値: 1486.6 eV),測定領域は 2.0 mm × 0.8 mm である.

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 摩擦特性

摩擦係数の経時変化を図 2 に示す. 各試験の名称を 「DLC 膜\_洗浄溶剤」の組合せで, それぞれ「a-C:H\_IPA」,「ta-C\_IPA」,「a-C:H\_n-hep」, 「ta-C\_nhep」と定義した.

摩擦係数の経時変化を示す曲線は、どの組合せにおいても試験開始当初に大きく減少し(なじみの期間)、その後は緩やかに低減した.試験終了時(900 s)の摩擦係数は「a-C:H\_IPA」、「ta-C\_IPA」、「a-C:H\_n-hep」、

「ta-C\_n-hep」について, それぞれ 0.09, 0.02, 0.03, 0.09 を示した. a-C:H 膜については n-hep の方が, また ta-C 膜については IPA の方がそれぞれ低い摩擦係数を示し た. したがって同じ DLC 膜でも, 洗浄溶剤によって摩 擦特性が大きく異なることが明らかとなった.

#### 3.2 炭素-酸素結合の摩擦特性への影響

次に各試験後のディスク表面について XPS 分析を行った.分析から得られる Cls ピーク形状から炭素の結



図2 各種 DLC 膜・洗浄剤によって異なるオレイン酸 潤滑下の摩擦係数経時変化



図 3 XPS 分析による Cls ピークの 4 成分ピーク分離 (a-C:H IPA 取り出し角度 45°)

合状態を知ることができる. 一例として室温において測 定した a-C:H\_IPA 摩擦部試料表面(X線取り出し角度 45°)の C1s ピークを図3に示す. 得られたピークよ り,試料表面には炭化水素(C-CまたはC-H: 284.3eV),炭素-酸素単結合(C-O:285.5 eV),カル ボニル基(C=O:287.9 eV),カルボキシル基(O=C-O:289.0 eV)の各成分が混在していると推測される.

ここで 4 試料の摩擦試験後の加熱下における XPS 分析から得られたスペクトルの Cls ピークについてピー ク分離を行い,先述した 4 種類の分離成分に関して,面 積比を求めた.各測定温度における各結合成分のピーク 面積比について,「ta-C\_IPA」を図 4(a),「ta-C\_nhep」を図 4(b),「a-C:H\_IPA」を図 4(c),「a-C:H\_nhep」を図 4(d)にそれぞれ示す.

低い摩擦係数となった「ta-C\_IPA」図 4(a)は, 100<sup>°</sup> までに C-O, C=O, O=C-O の炭素-酸素結合(以下, 含 酸素結合)が消失した. これに対し,高い摩擦係数とな った「ta-C\_n-hep」図 4(b)は, 200<sup>°</sup>Cまでに含酸素結合の 多くが消失した. 筆者らは,図 5(a)に示すように密度の 高い ta-C に対しては,膜表面の液体は容易に浸透せず, トライボ化学反応膜を形成すると考えている<sup>4)</sup>. 含酸素 結合の消失挙動から「ta-C\_IPA」の最表面には沸点 82.4<sup>°</sup>Cの IPA が,「ta-C\_n-hep」の最表面には分解温度 360<sup>°</sup>Cのオレイン酸が多く存在する反応膜層が形成して



図5 摩擦後の DLC 膜最表面のモデル図 (a) ta-C IPA (b) a-C:H IPA

いたと推測される.各々が減圧下の XPS 分析であるために、常圧における沸点または分解温度より低い温度で消失したものと考えられる.「ta-C\_IPA」では IPA に由来する結合を多く含む反応膜層が形成されており、これらとオレイン酸が近づくと、両者の相互作用により濡れ性が向上し、その結果、摩擦面にオレイン酸が入り易くなり低い摩擦係数になったと推測される.一方、

「ta-C\_n-hep」は無極性溶剤の前洗浄により最表面の反応活性が抑えられ,DLC 膜とオレイン酸の相互作用が弱くなり,濡れ性が低下したため,摩擦係数が高くなったと考えられる.

a-C:H 膜では、低い摩擦係数となった「a-C:H\_n-hep」 図 4(d)は、35℃から 300℃において 30~50%の含酸素結 合を有した.高い摩擦係数となった「a-C:H\_IPA」図 4(c)は、20~25%の含酸素結合であった.筆者らは、図 5(b)に示すように、a-C:H は低密度であるがゆえに、 DLC 膜表面のオレイン酸は摩擦せん断力の影響により、 最表面から数ナノメートルのオーダーで容易に浸透する と考えている<sup>4)</sup>.「a-C:H\_n-hep」はオレイン酸の浸透に より DLC 膜中に取り込まれた含酸素結合が増加した結 果、潤滑膜のオレイン酸との親和力向上によって濡れ性 が向上し低い摩擦係数となったと考えられる.

# 4 まとめ

2 種類の DLC 膜について,極性の異なる 2 種類の前 洗浄溶剤で洗浄を行い,オレイン酸潤滑下の摩擦試験を 行った.作製した試験片について加熱下における XPS 分析を実施し,DLC 膜の最表面の化学結合状態の違い が,摩擦特性と関係していることを見出した.試験片に よって含酸素結合の分解が開始する温度や消失する温度 が明確に異なることから,トライボ化学反応のモデルが 異なることがわかった.

- 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 & R. Simic ; Appl. Surf. Sci., 271, 317(2013).
- 4) 吉田ほか; トライボロジスト, 58, 10, 773(2013).
- 5) 吉田ほか;神奈川県産業技術センター研究報告,21, 13(2015).

# 大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆したポリエチレン ナフタレートフィルムの耐候性

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

大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆した PEN フィルムは屋外向けの樹脂材料として検討が進められている. その耐候性をウェザーメーターで評価した結果,非晶質炭素膜が PEN フィルムを保護することに加えて,膜消失後も PEN 表面近傍に酸化シリコンが凝集して劣化を抑制する可能性があることがわかった.

キーワード:非晶質炭素,薄膜,大気圧プラズマ,化学気相成長,耐候性,ポリエチレンナフタレート

# 1 はじめに

樹脂フィルムに非晶質炭素膜を被覆した部材は屋外用 途の可能性が検討されており、ポリエチレンテレフタレー ト(以下 PET)を基材とする場合、未被覆よりも耐候性 に優れることが報告されている<sup>1)</sup>.

しかしながら,非晶質炭素膜を PET フィルムに被覆す ることによって耐候性が向上する理由は明らかではなく, 実用上の課題のひとつになっている.また耐候性評価は一 定の試験条件で運用される場合があり,劣化の経過を効率 的に観察することが難しいという問題もある.

本報では,PET よりも熱的特性に優れるポリエチレン ナフタレート(以下 PEN)フィルムを基材とし,大気圧 プラズマ化学気相成長(以下 CVD)法で非晶質炭素膜を 被覆した部材について,マスキングを用いた耐候性評価の 結果を報告する.

### 2 実験方法

試料は市販の厚さ 50 μm の PEN フィルムを基材とし, 前報<sup>2)</sup>と同様に大気圧プラズマ CVD 装置を用いて非晶質 炭素膜を被覆したものを用意した.

試料の一部をポリイミドテープでマスキングし,キセ ノンウェザーメーター(スガ製作所 WEL-75XS-LHP-B・ Ec)を用いて表 1 の条件で耐候性試験を行った.比較と して,非晶質炭素膜を被覆しない PEN フィルムを準備し, 同様の試験を行った.

これらの試料の耐候性試験後の表面形態を, エネルギ ー分散型 X 線分光器(以下 EDS)付きの走査電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 JSM-7800F 型)を用いて観察した.

# 3 実験結果

図 1 に非晶質炭素膜を被覆した PEN フィルムの一部 をマスキングして,耐候性試験をおこなった試料の表面形 態および組成像を示す.図 la)が SEM 像で,図 lb) ~ d)が炭素,シリコン,酸素の EDS マッピング像である. マスキングテープの縁の状態を詳細に観察することにより, 非晶質炭素膜および PEN フィルムの劣化の進行具合がわ かった.図 la)のマスク直下の領域(I)では非晶質炭 素膜にクラックが発生し,領域(II)では非晶質炭 素膜にクラックが発生し,領域(II)では非晶質炭 素膜にクラックが発生し,領域(II)では非晶質炭素膜の 粗大粒子の脱落および膜の薄層化が進行し,そしてマスク の無い領域(III)では網目状のクラックが発生していた. また図 lb)~d)に示すように,領域(II)と(III)の境 界部には,酸素とシリコンの凝集が見られた.図 2 に耐 候性試験後の劣化状態の断面図をモデル化して示す.

領域(III)をさらに SEM で拡大した表面形態を図 3 に示す.網目状のクラックが観察され, 膜粗大粒子, 膜ク ラックおよび薄層化した膜のいずれも見当たらず, 非晶質 炭素膜が残存した痕跡はなかった. また直径 0.3 ~0.4 μm の白色粒子が観察され, この白色粒子は EDS の相分 析から酸化シリコンであることがわかった.

図 4 に比較試料として,非晶質炭素膜を被覆していない PEN 試料の表面形態を示す. 試料表面には網目状の

表1 耐候性試験の条件

項目	設定值
光源	水冷式キセノンアーク灯
	(定格 7.5 KW)
照射強度	60 W・m <sup>-2</sup> (波長 300 ~ 400 nm)
ブラックパネル温度	63 °C
水噴霧	1 時間あたり 12 分
	3 L/min, 0.1 MPa
試験時間	100 時間

クラックは見られず, 段差のある島状組織が見られた. また直径 0.3 ~0.4 μm の白色粒子が見られ, 島上段に直径 0.2 ~0.4 μm の凹部が観察された.

# 4 考察

未被覆の PEN フィルムにおける耐候性試験では、紫外線、温度、及び水噴霧により、PEN 表面の結晶化<sup>3)</sup>と PEN 添加物である酸化シリコン粒子<sup>4)</sup>の脱落が繰り返され、劣化が進行したと考えている.図4の島上段に観察 された凹部は酸化シリコンが脱落した痕跡と推定される.

一方,非晶質炭素膜を被覆した試料では,被覆膜によっ て PEN に対する水噴霧のダメージは低減したものの,紫 外線と温度により, PEN の結晶化による体積収縮が生じ, 内部から徐々に表面側に押し出された酸化シリコンが凝集 したと想像される. 図 3 で観察された PEN のクラック は PEN の結晶化の過程で生じた可能性がある.

酸化シリコンにはフィルム強度を向上させる機能がある ことから<sup>4</sup>,非晶質炭素膜の消失後,表面近傍の酸化シリ コン層が水噴霧から PEN フィルムを保護した可能性も考 えられる.

またマスキングを用いる試験は、非晶質炭素膜および PEN フィルムが劣化していく経過を調べることができた ことから、初期劣化の評価などに有効な手段と思われる.

# 5 おわりに

大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を被覆した PEN フィルムの耐候性をウェザーメーターで評価した. その結果,非晶質炭素膜を被覆すると PEN フィルムを保 護するとともに,非晶質炭素膜の消失後も PEN 表面近傍 に酸化シリコンが凝集し,劣化を抑制した可能性があるこ とがわかった.

またマスキングを用いる耐候性試験は、試験時間中の劣 化の経過を調べるのに有効な手段であることがわかった.

今後、上記特性および評価手法を活かして非晶質炭素膜 を被覆した PEN フィルムの産業応用を更に検討していく.

# 文献

- 1) 鈴木哲也ほか; NEW DIAMOND, 29, 35 (2013).
- 渡邊敏行ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol.20, 29 (2014).
- 大澤善次郎,高分子劣化・長寿命化ハンドブック,丸 善出版,16 (2011).
- 4) 相馬篤;高分子, 39, 730 (1990).





図2 非晶質炭素膜を被覆した PEN フィルムの耐候性 試験後の劣化状態をモデル化した断面図



図3 非晶質炭素膜を被覆した試料の耐候性試験後の 表面形態 (SEM 像,領域(Ⅲ))



図4 未被覆の PEN フィルム試料の耐候性試験後の 表面形態 (SEM 像)

# SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす窒化化合物層の影響

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 殿 塚 易 行
- 機械構造チーム 星川 潔

技術支援推進部 交流相談支援室 佐 野 明 彦

窒化ポテンシャル( $K_N$ )を制御して窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす窒化化合物層の影響を評価した. 疲労強度は化合物層がy'相の場合に $\varepsilon$ 相の場合と比較して高い疲労強度を示した. $\varepsilon$ 相を化合物層とする場合, $\varepsilon$ 相の臨 界破壊応力を超えてき裂が生成し,これが母相の下限界応力拡大係数範囲を上回って進展することで破断に至ると考えら れる.化合物層の表面側にy'相が主体の場合, $\varepsilon$ 相と比較して破壊に要する応力値が高いために,化合部層の破壊によっ て生じるき裂先端での応力拡大係数が,母相の破壊靱性値を超えてき裂が瞬時に内部まで進展すると考えられる.

キーワード:窒化,軟窒化,窒化ポテンシャル,疲労強度

# 1 はじめに

窒化処理は鉄母相がα相の温度域における表面硬化処理 であるため、処理に伴う変形がマルテンサイト変態を伴う 硬化処理と比較して格段に小さいことが長所である.また、 表面に形成される窒化化合物層によって耐摩耗性や耐食性 を付与できる利点もある.最近になって水素センサーを用 いて炉内の窒化ポテンシャルを制御するガス窒化処理が導 入されつつある.これにより窒化化合物層の結晶構造や厚 さ、ポーラス構造の体積比率などの制御が可能になり、窒 化部品の高強度化が期待されている.本報告では窒化化合 物層の結晶構造が軸疲労強度に及ぼす影響について述べる.

# 2 実験方法

供試材は調質処理 (焼戻し温度 590 ℃) した SCM435 鋼 (0.35%C-0.19%Si-0.72%Mn-0.016%P-0.012%S-1.03%Cr-0.15%Mo) の丸棒である. この丸棒から,側面の円周上に 60℃型ノッチを有する切欠疲労試験片(応力集中係数 2.54) および組織等評価用の円盤状試験片を加工し窒化処理に供 した. 適用した窒化処理条件と窒化化合物層の結晶構造を 表 1 に示す. 窒化処理は水素センサーによる窒化ポテンシ ャル ( $K_N$ ) 制御機能を備えたピット型ガス (軟) 窒化炉を 用いて実施し,窒化化合物層の表面側で  $\gamma$ ,相 ( $Fe_4N$ ) あ るいは  $\varepsilon$  相 ( $Fe_{2,3}N$ ) が主相になるようにそれぞれ調整し た.窒化後の  $N_2$  ガス雰囲気での冷却速度は,金属レトルト をピット内に格納したままの炉冷と,引上げてファン空冷 する方法の二種類を実施した.また,比較材として従来型 のガス軟窒化処理を施した試験片および窒化処理後に化合 物層を機械的に除去した試験片も準備した.以下,これら の各試験片の名称は,窒化化合物層の主相と冷却速度等で 表現した表1に記載の試料名を用いる.軸疲労試験は油圧 サーボ型の疲労試験機を用いて室温にて応力比R = 0およ びR = -1で実施した.

# 3 結果および考察

#### 3.1 窒化化合物層の結晶構造

図1にEBSD法により窒化化合部層の相構成を解析した 結果を示す.  $y'_{FUR}$ および $y'_{FAN}$ では表面側にy'相が生成し 母相との界面側は $\varepsilon$ 相が生成している.両者を比較すると 冷却速度の遅い $y'_{FUR}$ の方がy'相の体積率が高い.一方, $\varepsilon$ FAN は若干のy'相を含有するもののほぼ $\varepsilon$ 相単相である.

試料名	処理法	窒化温度 (℃)	窒化時間 (hr)	窒化ポテンシャル $K_N$	窒化後 冷却	化合物層厚さ (μm)	化合物層 結晶構造	ポーラス 構造
γ'fur	結査ル			0.35	炉冷	5-10	表面側 γ' 内部側 ε	極少
γ' <sub>FAN</sub>	1 സ 全 1 し	570	570 5	0.35	ファン	5-10	表面側 γ' 内部側 ε	極少
$\varepsilon_{ m FAN}$	軟窒化			0.29	空/市	10	ε + 微量 γ'	少
$\gamma'_{FAN}$ -R	B (𝒴'FAN) 材→化合物層除去							
$\varepsilon_{\rm FAN}$ -R	$C(\varepsilon_{FAN})$ 材→化合物層除去							

表1 窒化条件および化合物層の微細構造



**○**  $\gamma$  ' phase **○**  $\varepsilon$  phase **○**  $\alpha$  phase **○** no solution **図1** 表面化合物層のEBSDによる解析結果

#### 3.2 S-N線図

図2に応力比R = 0(片振り)の軸疲労試験で得たS - N線図を示す.縦軸の応力振幅値は応力集中係数を乗じない 公称応力で示してある.また,図中の矢印は未破断のまま 試験を中断したことを示す.窒化材のS - N線図はいずれも 折れ線状の形状を示し,低サイクル側では未窒化の調質材

(QT)よりも時間強度が劣るが、応力振幅が特定の値を下 回ると破断までの繰返し数は  $10^4$  回のオーダーから  $10^6$  回 以上へと格段に向上する.したがってこの折れ曲がりを示 す応力振幅値が高い値であるほど疲労限度が高くなる.  $\varepsilon$ FAN と比較して、表面側に  $\gamma'$  相が多く分布する  $\gamma'_{FUR}$  および  $\gamma'_{FAN}$ の方が折れ曲がりを示す応力振幅値が格段に高く、高 い疲労限度を示した.このことから窒化材の疲労強度は窒 化化合部層の破壊強度に依存することが示唆される.

窒化化合物層を除去した  $y'_{FAN}$ -R および  $\varepsilon_{FAN}$ -R は,表面 化合物層を有する  $y'_{FUR}$ ,  $y'_{FAN}$ ,および  $\varepsilon_{FAN}$  のいずれより も高い疲労強度を示した.



図2 応力比R=0のS-N線図

#### 3.3 疲労き裂進展挙動

破面観察の結果,いずれの試験片も破壊の開始は切欠底 表面と判断されたが,破断面の外周部は一様に脆性的な破 面形態を呈しており,き裂の起点は明瞭ではなかった.

 $ε_{FAN}$ では、図3に示すように、10<sup>6</sup>サイクル以上まで未 破断の試験片に、化合物層を横断し直下の母相で停留する き裂が観察された.また、応力比R=0(片振り)とR=-1(両振り)の各試験片の疲労限度を、縦軸に応力振幅、横 軸に平均応力を取った耐久限度線図に整理すると(図4)、  $ε_{FAN}$ のR=0における疲労限度はR=-1の約半分の値にな っていることが判明した.すなわち、最大引張応力に換算 すると両者の疲労強度はほぼ同じ応力値であることがわか る.このことから、ε相の引張破断応力を超えてき裂が生 成し、このき裂先端において母相の下限界応力拡大係数範 囲  $\Delta K_{th}$ を超える場合に、き裂が進展し破断に至ると考え られる.

 $\gamma'_{FUR}$ および $\gamma'_{FAN}$ では,破断面の外周部に $\Pi_{\gamma}$ 粒界と粒内 での破壊が混在する脆性破面が明瞭に観察された. $\gamma'_{FAN}$ に 対して応力振幅 325 MPa で周波数が 0.5 Hz の疲労試験を実 施し,わずか 12 サイクルで明確に音を発してき裂を生じた 試験片の断面を観察した結果,化合物層を横断し深さ 193  $\mu$ m まで達するき裂が観察された(図 5).よって, $\varepsilon$ 相より も破壊応力の高い $\gamma'$ 相では,その破断により生ずるき裂先 端での応力拡大係数が母相の破壊靭性値を超えて,き裂が 瞬時に内部まで進展すると考えられる.

窒化化合物層を除去した  $y'_{FAN}$ -R,  $\varepsilon_{FAN}$ -R は, R = 0 においては,  $y'_{FUR}$  および  $y'_{FAN}$  よりもさらに高い疲労強度を示し,低サイクル側の時間強度も向上している. R = -1の場合には  $y'_{FUR}$  および  $y'_{FAN}$  よりも疲労強度がやや劣る傾向を示した.窒化化合物層よりも内部の窒素拡散層における硬さ分布や圧縮残留応力分布はいずれの窒化条件においてもほぼ同様であることを確認している.したがって,窒化化合物層の無いこれらの試験片の疲労強度は,窒素の拡散に

よる硬化層の疲労強度特性が現れたものと考えられる.また、これらの試験片においても破面外周部に明瞭な脆性破 面領域が観察されることから、窒素の拡散による硬化領域 における特徴的な破面形態であると判断される.

# 4 まとめ

窒化ポテンシャル( $K_N$ )を制御して窒化処理した SCM435 鋼の疲労強度特性に及ぼす窒化化合物層の影響を 評価した結果,以下の知見を得た.

 疲労強度は化合物層が y' 相の場合に e 相の場合と比較 して高い疲労強度を示した.これは、y'の破壊強度が e 相と比較して格段に高いためと考えられる.

- 2. *ε* 相を化合物層とする場合, *ε* 相の臨界破壊応力を超え てき裂が生成し、これが母相の下限界応力拡大係数範 囲を上回って進展することで破断に至ると考えられる.
- 3. 化合物層の表面側に y' 相が主体の場合, e 相と比較して 破壊に要する応力値が高いために,化合部層の破壊に よって生じるき裂先端での応力拡大係数が,母相の破 壊靭性値を超えてき裂が瞬時に内部まで進展すると考 えられる.

# 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伊藤 経教 氏に 感謝する.



試験片長手方向
図 3 ε<sub>FAN</sub>に観察された停留き裂





図5 y'FAN に観察された母相にまで達するき裂

# 集束イオンビーム加工および走査電子顕微鏡を用いた 窒化鋼材表面の化合物層の観察

機械・材料技術部 材料物性チーム 高 木 眞 一

(公財) 神奈川科学技術アカデミー 小 沼 誠 司

矢 矧 束 穂

集束イオンビーム(FIB)加工装置と走査電子顕微鏡(SEM)を用いて、窒化鋼材の表面に生成する化合物層の成長の 様子を観察した.窒化処理前の初期表面を識別するためにFIB加工装置を用いて蒸着したタングステンマーカーは窒化処 理後も表面に残留していることから、窒化処理による化合物層は初期表面より内部に向かって成長していることが確認さ れた.窒化処理した鋼材の表面に観察される細かい凹凸は、大きさが1µm未満の微小な鉄窒素化合物が初期表面から外 側に向かって突起状に成長するために形成されることが確認できた.

キーワード: 窒化, 化合物層, ポーラス構造

# 1 はじめに

自動車や産業機器等の高効率化が求められる中,これ らを構成する機械部品等の耐久性向上のために表面硬化 処理技術が重要となっている.その中で窒化処理は寸法 変化が少ないことと,表面に形成される鉄窒素化合物層 (以下,化合物層)により耐食性,耐摩耗性が優れてい ることから,広く普及している.

図1に代表的な窒化処理材の断面組織を示す.表面に は厚さが20µm程度の化合物層が形成されており,さら にその表面側には微細な孔が集合したポーラス構造が形 成されている.この化合物層は,窒化処理中に初期表面 から内部に向かって成長し,ポーラス構造は拡散する窒 素の活量が増大して高圧のN<sub>2</sub>ガスに再結合することに よって形成されると考えられている<sup>1)</sup>.しかし,化合物 層やポーラス構造の生成挙動については報告例が少なく 必ずしも明らかとなっていない.

本報では,集束イオンビーム(FIB)加工装置を用い て,化合物層の形成の様子を観察した結果を報告する. 特に化合物層およびポーラス構造が,試験片の初期表面 に対して内側あるいは外側のどちらに優勢に成長するの



図1 S45C 鋼窒化材に生成した化合物層

か,また,窒化材の表面に形成される微細な凹凸形状の 形成理由について調査した結果を報告する.

# 2 実験方法

供試材には代表的な機械構造用鋼である S45C 鋼と SCM435 鋼を選定した. これらの鋼から直径 25 mm の円 盤状試験片を加工し、焼戻し温度を 590 ℃として調質処 理した後,裏表の盤面を研磨し厚さ4.5mmに仕上げた. 窒化処理に先だって、初期表面にマーカーとして FIB 加 工装置を用いて、タングステンを線状に蒸着した. その 後, タングステンを蒸着した箇所を見失わないように, 周辺にビッカース硬さ計を用いて目印となる圧痕を付与 した. 次にタングステンを蒸着した試験片を炉内雰囲気 制御型のガス窒化装置により窒化した.窒化処理は 570  $\mathbb{C}$ で5hr行い,窒化ポテンシャル( $K_N$ )はポーラス 構造が厚く生成されることを狙って $K_N = 1.7$ とし,窒化 後の冷却はN2雰囲気中にてファン空冷とした.窒化処理 後,再びFIB加工装置を用いて,タングステンを線上に 蒸着させた部分の断面加工を実施した. 粗加工として加 速電圧 30 kV, 最終加工として加速電圧 2 kV とした.こ の断面加工においては、イオンビームによる試料表面の 損傷を防ぐために、断面加工を行う部分に予めカーボン を蒸着した. 断面加工した試料をエネルギー分散型 X 線 分析装置(EDS)を備えた走査電子顕微鏡(SEM)に挿 入して、断面の形状観察および元素分析を実施した.

# 3 結果および考察

図2にFIB加工装置を用いてタングステンを蒸着した S45C鋼表面の窒化処理前後による変化を示す.窒化処理 によって表面に微細な凹凸が生じていることが確認でき るが,タングステンを蒸着した箇所は窒化処理後も比較 的明瞭に認識できる.

図3に窒化処理した S45C 鋼のタングステン蒸着部の 断面を FIB 加工により現出して撮影した二次電子像を示 す. タングステン蒸着部および表面損傷を防ぐために FIB 加工前に蒸着したカーボンを矢印で示してある.図 3(b)の断面加工部には、タングステンの蒸着層が表面に 確認され、ポーラス構造はタングステンの蒸着層よりも 内部に形成されていることがわかる. また, 表面の至る ところに微細な突起状の生成物が観察され、このことが 窒化処理によって表面に微細な凹凸が形成される原因で あることが判明した. さらに拡大してタングステン蒸着 部付近を観察すると(図4),白く見えるタングステン蒸 着層が窒化処理後も表面に存在していることが明瞭に確 認できる.また, 微細な突起状の生成物は, 大きさが 1 µm 未満であり表面から外側に向かって成長していることが わかった.図5にEDSによる元素分析結果を示す.表面 にタングステンが検出されるのに加えて, 図の左上部に 見える突起状の生成物において,鉄および窒素の濃度は, 内部に成長した化合物層と変化がないことがわかる.し たがって,表面の生成物も内部に成長した化合物層と同 ーであると判断される.こうした特徴は SCM435 鋼につ いても同様であった.

# 4 まとめ

FIB および SEM を用いて窒化処理した鋼材表面に生



図 2 タングステン蒸着の窒化前後の様子.a) 蒸着後, 窒化前.b) 窒化後.



図 3 タングステン蒸着部の FIB 加工装置による断面 加工前後の様子.a) 加工前.b) 加工後.

成する化合物層の成長の様子を観察した結果,以下の知 見を得た.

- 初期表面を識別するためのタングステン蒸着による マーカーは窒化処理後も表面に残留していることか ら,窒化処理による化合物層は初期表面より内部に 向かって成長していることが確認された.
- 窒化処理した鋼材の表面に観察される細かい凹凸は、 大きさが1µm未満の微小な鉄窒素化合物が初期表面 から外側に向かって突起状に成長するために形成されることが確認できた。

### 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伊藤 経教 氏 に感謝する.

# 文献

 M.A.J. Somers, E. J. Mittemeijer: Mater. Sci. Forum, 102-104 (1992), pp.223-228



図 4 タングステン蒸着の窒化前後の様子.a) 二次電子像.b) 反射電子像.



図 5 EDS による元素分析結果. a) 二次電子像. b) タ ングステン分布. c) 窒素分布. d) 鉄分布.

# ナノインデンテーション装置を活用した評価事例

機械・材料技術部 材料物性チーム 堀 内 崇 弘

ナノインデンテーション(薄膜・微小部硬さ試験)装置は鋭く尖ったダイヤモンド製の圧子を試料に押し込み, この時の荷重と変位の関係を測定し,硬さ等の機械的物性を評価する装置である.本稿では本装置を用いた Diamond-like Carbon (DLC) 膜の硬さ評価事例およびマイクロカンチレバー試験片を用いたセラミックの局所領域の 破壊特性評価事例を紹介する.本装置は,表面処理で施した薄膜や塗膜等の硬さ評価や微小部位を狙った物性評価 等に活用することが可能である.

キーワード:ナノインデンテーション,薄膜,DLC,マイクロカンチレバー

# 1 はじめに

近年,機械部品分野では,低摩擦性・高耐摩耗性等,高 い性能が求められており,基材表面への薄膜付与等の表面 処理技術の適用が広がっている.また,電子デバイス分野 では,より微小化・極薄化が進む中,微小部位や薄膜の機 械的特性評価がデバイス設計で重要となっている.当セン ターにおいても,このような薄膜や微小部位の機械的特性 を知りたいという企業からのニーズが増えている.特に硬 さは,金属材料の基本指標の数値(マイクロビッカース硬 さ,ロックウェル硬さ等)として一般的に広く用いられて おり,薄膜や微小部においても同様に硬さ試験に対するニ ーズが高い.こうしたニーズに応えるため,当センターで はナノインデンテーション(薄膜・微小部硬さ試験)装置 を導入している.本稿では,本装置を活用した評価事例に ついて報告する.

### 2 装置の概要

表1に本装置の基本仕様,図1に本装置の写真を示す. 本装置は、ダイヤモンド製の圧子(よく使用される圧子と して三角錐型の Berkovich 圧子)を測定試料に押し込み、 荷重と変位の関係を測定し、硬さ等の機械的物性を算出す る.極低荷重の押し込み試験を高精度で行うことが可能で あり、押し込み深さがナノ〜数ミクロンオーダーと表面極 近傍であることから、マイクロビッカース硬さ試験では測 定が難しい薄膜試料の測定が可能である.ただし、表面粗 さが粗いと測定精度のバラつきが大きくなる等,試料の表 面状態の影響を強く受けるため、測定する際は注意が必要 となる.

# 3 評価事例

#### 3. 1 各種 DLC 膜の硬さ測定

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon:以下, DLC) 膜は, 摺動部材, 切削工具, 金型, 加工用治 具や機械的部品等に幅広く適用されている. それぞれの用 途で成膜方法や成膜条件が多種多様であり, それにともな い膜特性が大きく異なる特徴を持っている.

そこで,現在,商業ベースで適用されている代表的な 3 種類の DLC 成膜方法で作製された試験片を準備し,硬 さの違いについて評価した<sup>1)</sup>. 測定用試験片は,鏡面仕上 げした鉄基材 (Ra0.02  $\mu$  m 以下) に 3 種類の成膜方法,

(A) PVD (アークイオンプレーティング)法, (B) スパッタ法, (C) CVD 法を用いて DLC 膜を成膜し作製した. 試験は押し込み荷重 1000µN (1mN) にて行った.

表 2 に各試験片の DLC 膜の成膜方法と硬さ測定の結果 を示す. もっとも硬さが高かったのが(A)の DLC 膜, 続いて(C),(B) が最も低い数値となった. 硬さの値は

表1 基本仕様

機能	仕様
最大荷重	10mN (分解能 <1nN)
最大変位	5 µ m
視野	光学顕微鏡 試料直上より観察・視野合わせ
除振	アクティブ方式
環境	大気雰囲気



図1 装置の写真(左:外観,右:測定部先端) (Hysitron 社 TriboIndenter-900)

図 2 に示す各試験片における荷重-変位曲線から Oliver-Pharr による算出法 <sup>2)</sup>を用いて評価した.次に,荷重-変位 曲線の負荷部分と除荷部分の傾向から,弾塑性挙動の評価 を行った.除荷曲線の終点と原点の距離は塑性変形の大き さを表す.図2で確認できるように,塑性変形の大きさは (B),(C),(A)の順であり,硬さが高い膜ほど塑性変 形が生じていないことが分かった.この違いは DLC 膜の 膜物性に起因していると考えられる.このように,本手法 は DLC 膜を始めとした薄膜の硬さを数値として明らかに し,比較・検討するがことが容易になる.加えて,荷重-変位曲線から膜物性の違いを評価することも可能である.

# 2 マイクロカンチレバー試験片を用いたセラミックの局所領域の破壊特性評価事例

セラミックス材料では機械的特性(強度や破壊靱性, 疲労寿命等)の改善が課題となっている. 多々見ら<sup>3)</sup>は, セラミックス材料の脆弱性の要因となっている結晶粒界に 着目し、その破壊靭性を直接評価するために、結晶粒径サ イズのマイクロカンチレバー試験片を用いた評価手法を提 案している.本手法では,評価用試験片として集束イオン ビーム (FIB) 加工により五角形のマイクロカンチレバー 試験片を作製する(図3,図4).その際,測定対象とな る結晶粒界がマイクロカンチレバーの根本に位置するよう に加工し、そこにノッチを導入する. 次に、ナノインデン テーション装置を用いてマイクロカンチレバー試験片の先 端に荷重を負荷することで曲げ試験を行った. 図5にナノ インデンテーション装置を用いた曲げ試験時の荷重と変位 の関係を示す.マイクロカンチレバー試験片が破断した荷 重と変位、および試験片の形状から結晶粒界の破壊靭性を 評価することができる.

これまで結晶粒界の破壊靭性は、分子動力学法を用い たき裂進展挙動の解析や表面エネルギーからの解析等によ り推定されてきたが、本手法により実験的に直接評価する ことが可能になった.

# 4 おわりに

本装置を用いた評価事例に関して,DLC 膜の硬さ評価 事例とマイクロカンチレバー試験片を用いたセラミック の局所領域の破壊特性評価事例を紹介した.本装置は, さらに電子基板や断面試料等の微小部位を狙った硬さ測 定等にも対応しており,活用法は多岐にわたると考えて いる.本装置が表面処理分野,電子デバイス分野および その関連産業の発展に寄与できれば幸いである.

# 文献

1) 堀内崇弘他; "平成23年 神奈川県ものづくり技術交

流会 予稿, 3PM-B06 (2011).

- W.C. Oliver and G.M. Pharr; J. Mater. Res., 7, 6, 1564-1583 (1992).
- 3) 多々見純一, 矢矧束穂他; 平成 27 年 神奈川県ものづ くり技術交流会 予稿, 1PM-E02 (2015).

表2 測定した DLC 膜の成膜方法と硬さ

試験片	成膜方法	硬さ GPa
А	PVD 法 (アークイオンプレーティング法)	60
В	スパッタ法	13
C	CVD 法	21



図2 各試験片における荷重-変位曲線



図3 マイクロカンチレバー試験片



 図4 FIB 法で加工した破壊靱性測定用片側切り欠き マイクロカンチレバー試験片<sup>3)</sup>



# 粒子被覆による日射反射材料の低明度化

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 良知 健

藤井 寿

近赤外日射反射率が高く、より低明度な材料の開発を目指し、ガス中蒸発法により白色材料の表面を暗色ナノ粒 子で被覆した高日射反射率材料の作製を試みた.ガス中蒸発法により作製した試料では、単純な酸化物混合試料に 比べて明度の低下率が大きくなるという結果が得られ、暗色材料による表面被覆が低明度化に有効であることが示 された.一方で、ガス中蒸発法で作製した場合には白色材料もナノ粒子化し、近赤外領域の反射率の低下を招くと いう課題も明らかになった.

キーワード:高日射反射率塗料,遮熱,明度,暗色化,ナノ粒子

# 1 はじめに

高日射反射率塗料は、同色の一般塗料と比べて近赤外 領域の反射率が高いため、住宅の屋根などに施工すること で日射からの熱吸収を抑制し、遮熱効果が得られる塗料で ある.これまで様々な暗色系の高日射反射率塗料が各社か ら提案されているが<sup>1)</sup>、現状よりも更に低明度、近赤外高 反射率を示す材料が求められている.我々は前報で、白色 材料に近赤外反射率が高くかつ暗色系の CuO を混合する ことで、低明度かつ近赤外高反射率を示す材料が作製でき ることを報告した<sup>2)</sup>.これに対し、本研究では白色材料と 暗色材料の単純な混合ではなく、白色材料の SnO<sub>2</sub> と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面を CuO ナノ粒子で被覆することで、より低明度な 材料の開発を試みた.

### 2 実験方法

試料の作製は、ガスデポジション装置(真空冶金, PJ930-KK)を用い、ガス中蒸発法により行った.ガス中蒸発法 は、原料となる材料をガス中で蒸発させ、ナノ粒子を得る 方法である.原料の蒸発はアーク加熱により行い、負極は カーボン電極とした.原料には Sn と Cu または In と Cu の金属粉末を用い、Cu がそれぞれ 75 wt%となるように混 合した.また、比較として Cu を混合せずに Sn または In のみを原料としたナノ粒子もそれぞれ作製した.雰囲気ガ スには 20 %O<sub>2</sub> - He ガスを用い、作製時の圧力は  $1.1 \times 10^5$ Pa、ガス流量は 3 ℓ/min とした.また、アーク放電の印加 電圧 - 電流は 20 V - 50 A とした.生成したナノ粒子は水 冷されたチャンバー内の内壁に付着するため、作製終了後 にチャンバー内壁から掻き取って回収した.

得られた試料は1 wt%のポリビニルアルコール水溶液中 に分散させてガラス板に塗布し,70 ℃ で乾燥させた後, 紫外可視分光光度計[島津製作所, UV-3100PC]により反射 率を測定した. 試料の結晶相は X 線回折装置[PHILIPS, X' Pert Pro]で, 粒径は走査型電子顕微鏡[JEOL, JSM-6320F]で評価した. また, エネルギー分散型 X 線分析装 置 (EDX) [JEOL, JED-2300F]と光電子分光装置 (XPS) [JEOL, JPS-9000]による元素分析から, 粒子の被覆状態を 調べた.

### 3 実験結果及び考察

作製した試料の結晶相を表1に示す. Sn と Cu を原料と した試料では SnO<sub>2</sub> と CuO の結晶相が見られた. また, In と Cu を原料とした試料では In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CuO の結晶相が 確認された. 以下, これらの試料はそれぞれ SnO<sub>2</sub>-CuO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO と表記する. 一方, Sn または In のみを原料と した試料ではそれぞれ SnO<sub>2</sub> と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶相が見られた. なお, いずれの試料も一次粒子径が数十 nm のナノ粒子 であった. 作製した粒子のうち SnO<sub>2</sub>-CuO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO ナ ノ粒子の被覆状態を調べるため,分析深さの異なる EDX と XPS で Sn:Cu, In:Cu の構成元素比を調べた. その結果, 表1に示すように,どちらの試料も EDX よりも分析深さ の浅い XPS で Cu の定量値が大きくなっており, 白色の SnO<sub>2</sub> や In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面を暗色の CuO が被覆していることを 示す結果となった.

表1	ナ	ノ粒子	試料の	刀結晶材	泪と	EDX,	XPS	によ	る	定量	:値
----	---	-----	-----	------	----	------	-----	----	---	----	----

原料	試料の結晶相 ED		X(%)	У	XPS(%)	
See Cu	SmQ C:10	Sn	92.9	Si	1	67.6
Sii, Cu	$SHO_2$ , CuO	Cu	7.1	C	u	32.4
In Cu		In	73.7	Ir	ı	60.8
in, Cu	$In_2O_3, CuO$	Cu	26.3	C	u	39.2
Sn	SnO <sub>2</sub>					
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					



図1にガス中蒸発法により作製した SnO2-CuO の反射率 スペクトルを示す. また,酸化物粉末の SnO2 と CuO をガ ス中蒸発試料の構成元素比と同じ割合になるように混合し た試料の反射率スペクトルも同図に示してある.2 つのス ペクトルの比較から、ガス中蒸発法で作製した試料は酸化 物混合試料と比べて近赤外反射率が低いことがわかる. こ の原因を調べるため、SnO, 単体についても、ガス中蒸発 法により作製した試料と酸化物試料の反射率スペクトルを 比較した(図 2). すると SnO, 単体でもガス中蒸発法で 作製した試料は酸化物混合試料よりも近赤外反射率が低く, その度合いは SnO<sub>2</sub>-CuO よりも顕著であることが分かった. 以上から、ガス中蒸発法で作製した SnO2-CuO で見られた 低い近赤外反射率は、SnO2のナノ粒子化が原因であると 考えられる. なお, ここでは示さないが, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も同様に ナノ粒子化により低い近赤外反射率を示した. このように、 ガス中蒸発法で作製した試料では近赤外領域の反射率が低 くなってしまう. この点は今後解決すべき課題として、以 下では可視領域における明度の変化について議論する.

表 2 は図 1 および図 2 の反射率スペクトルから計算し たガス中蒸発試料ならびに酸化物混合試料の明度(L<sup>\*</sup>)と CuO 添加による明度(L<sup>\*</sup>)の低下率を示したものである.こ

表 2 SnO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub>-CuO の明度(L<sup>\*</sup>)と CuO 添加による 明度(L<sup>\*</sup>)の低下率

	ガス中蒸発	酸化物混合
(a) SnO <sub>2</sub> の明度(L*)	81.1	93.4
(b) SnO <sub>2</sub> - CuOの明度(L*)	30.1	48.1
明度(L*)低下率 ((a)-(b)) / (a)	0.63	0.49

表3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO の明度(L<sup>\*</sup>)と CuO 添加による 明度(L<sup>\*</sup>)の低下率

	ガス中蒸発	酸化物混合
(c) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の明度(L*)	88.3	96.4
(d) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CuOの明度(L*)	28.5	37.4
明度(L*)低下率 ((c)-(d)) / (c)	0.68	0.61

こでは、 CuO 添加前後の明度(L<sup>\*</sup>)の差を SnO<sub>2</sub> の明度(L<sup>\*</sup>) で規格化したものを明度(L<sup>\*</sup>)の低下率とした(表 2 参照). CuO 添加による明度(L<sup>\*</sup>)の低下率は単純な酸化物混合試料 で 0.49 であるのに対して、ガス中蒸発試料では 0.63 とガ ス中蒸発試料の方が 0.14 大きくなっていることがわかる. 同様に、ガス中蒸発法ならびに酸化物混合法により作製し た In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO の明度(L<sup>\*</sup>)と CuO 添加による明度 (L<sup>\*</sup>)の低下率を表 3 に示す.こちらも CuO 添加による明度 (L<sup>\*</sup>)の低下率は単純な酸化物混合試料で 0.61 であるのに対 して、ガス中蒸発試料では 0.68 とガス中蒸発試料の方が 0.07 大きくなるという結果が得られた.以上の結果から、 自色の SnO<sub>2</sub>や In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面を暗色の CuO で被覆すること で、暗色材料の添加による明度の低下率が単純な試料混合 と比較して大きくなることが分かった.

# 4 まとめ

日射反射材料の低明度化を目的とし, 白色材料の表面 を暗色ナノ粒子で被覆した試料をガス中蒸発法により作製 した. 同試料では, 単純な酸化物混合試料と比較して明度 の低下率が大きくなるという結果が得られ, 暗色材料によ る表面被覆が低明度化に有効であることが示された. 一方 で, 白色材料のナノ粒子化が近赤外反射率の低下を招くと いう課題も明らかになった.

- 1) 特開 2009-286862, 特開 2006-249411
- 良知健,奥田徹也,藤井寿;神奈川県産業技術センタ
   一研究報告, No.21, 27 (2015).

# 高速度工具鋼粉末によるレーザ粉体肉盛層の機械的特性

機械・材料技術部 機械構造チーム 高 橋 和 仁

薩田寿隆

本研究は、レーザ粉体肉盛溶接(LMD)の機械部品への適用拡大を目指し、形成される肉盛層の機械的特性を把握し 基礎データを得ること、焼戻し温度が機械的特性に与える影響を調べることを目的とする.高速度工具鋼粉末(JIS SKH40 相当)を用いて、LMDにより形成した肉盛層と、焼戻しの温度を変えた肉盛層、同鋼種のHIP 材の試験片において機械的 特性の比較調査を行った.その結果、LMD 肉盛層は、硬さと耐摩耗性において HIP 材と同程度であった.曲げ試験では すべての試験片は脆性的に破断し、LMD の曲げ強度は HIP 材の 5 割程度であった.LMD 肉盛層は 560 ℃の焼戻しによ り、曲げ強度、硬さはともに 20 %程度増加した.耐摩耗性に顕著な差はなかった.

キーワード:レーザ粉体肉盛溶接,高速度工具鋼粉末,強度試験,機械的特性

# 1 はじめに

レーザ粉体肉盛溶接(LMD: Laser Metal Deposition)は, 溶接材が粉体のため肉盛層の組成の自由度が高く,入熱域 が絞れることで局部的な改質層が形成できるため,シャフ トの摺動部や金型の欠損部の肉盛補修など,強度や硬さ, 耐摩耗性が必要とされる製品・部品に適用される加工技術 である<sup>1)</sup>.しかしながら,LMD で形成される肉盛層の機 械的性質に関する情報は不足しているため,今後のLMD の適用拡大を考えれば<sup>2)</sup>,形成される肉盛層の強度や耐摩 耗性などの機械的特性を把握しておくことは非常に重要で ある<sup>3,4)</sup>.

本研究は、LMD で形成される肉盛層の機械的特性を把 握し基礎データを得ることを第1の目的とする.また LMD の実用性を考えると肉盛層の再焼入れ焼戻し処理が 必要となることから、焼戻し温度が機械的特性に与える影 響を調べることを第2の目的とする.高速度工具鋼粉末を 用いて LMD で形成した肉盛層より作製した試験片と焼戻 し処理した試験片,さらに比較のために準備した熱間静水 圧加圧(HIP: Hot Isostatic Press)より作製した試験片につ いて、硬さ特性、曲げ強度、曲げ破断エネルギ、耐摩耗性 による比較実験を行った結果を報告する.

### 2 実験方法

#### 2. 1 試験片

粉末は、市販の JIS SKH40 相当の高速度工具鋼粉末を 用いた.粉末粒径は 44~127 μm である.予め調べた安定 して多層肉盛が可能な加工条件(表 1 参照)により、母材片 (50 mm×100 mm×10 mm)に肉盛溶接し、そこから試験片 を採取した.試験片はワイヤー放電加工で切出し、その表 面は平面研削盤で研削加工を施した.焼戻し処理は,肉盛 溶接した母材片の状態で,520 ℃,560 ℃,600 ℃の各温 度にて,2h保持の加熱と空冷を3回繰返し実施した.

さらに HIP 試験片は、市販されている HIP 成形の高速 度工具鋼板より採取した.

#### 2.2 試験方法

硬さ特性は、ビッカース硬さ試験を行い調べた. 試験 荷重を 0.1 kgf とし、肉盛層の縦断面において上表面から 深さ 2 mm の領域で約 40 点の平均硬度として求めた.

曲げ強度は、万能試験機を用いて 4 点曲げ試験を行った. 試験速度を 0.01 mm/s とし、荷重を負荷し破断させた. 曲げ強度は(1)式により求めた.

曲げ強度 = 
$$\frac{3P(L_2-L_1)}{2bt^2}$$
 (1)

ただし, *P*:最大荷重, *L*<sub>1</sub>:内部支点間距離 10 mm, *L*<sub>2</sub>:外部支点間距離 30 mm, *b*:試験片の幅 6 mm, *t*:試験片の厚さ 3 mm である.

また,試験片が破断するまでに外力がした仕事を曲げ 破断エネルギとして呼ぶこととし,(2)式により求めた.

曲げ破断エネルギ = 
$$\int p \, d\delta$$
 (2)

耐摩耗性については、ブロックオンリング試験により 摩耗痕幅の測定を行った. リング材質は JIS SUJ2 であり、 試験片形状は厚さ5 mm, 幅8 mm, 長さ50 mm である. 試験条件は、荷重21 N, 回転数1000 rpm, 試験時間 600 s とし、無潤滑で試験を行った.

表1 LMD の加工条件

母材	JIS SCM440	レーザ照射速度	0.01 m/s				
粉末金属	JIS SKH40	幅方向ピッチ	2 mm				
レーザ出力	2 kW	キャリアガス	Ar				
ビーム径	4.3 mm	シールドガス	Ar				
紛体供給量	10 g /min	予熱	無し				



🗵 1

3500 MPa 3000 2500 曲げ強度 2000 1500 1000 LMD LMD LMD LMD 520°C 560°C 600°C HIP 焼戻し 焼戻し 焼戻し

LMD 材, LMD 焼戻し材, HIP 材の硬さの比較

図2 LMD 材, LMD 焼戻し材, HIP 材の曲げ強度の比較



図 3 LMD 材, LMD 焼戻し材, HIP 材の曲げ破断 エネルギの比較



図4 LMD 材, LMD 焼戻し材, HIP 材の摩耗痕幅の比較

#### 3 実験結果

LMD 材, LMD 焼戻し材, HIP 材の硬さの比較を図1に 示す. LMD 肉盛層の硬さは HIP 材と同程度であった. 520 ℃と 560 ℃の焼戻しにより硬さは 850 (HV)から 1030 (HV)程度まで 20 %増加しており,また 600 ℃では 890 (HV)に上昇している.高速度工具鋼の熱処理における 2 次硬化が生じていることを確認した.

図2にLMD 肉盛層とHIP 材の曲げ強度の比較を示す. LMD 肉盛層の曲げ強度は 1670 MPa であり, HIP 材の曲 げ強度 3120 MPa の5 割程度であった.LMD 肉盛り層は 560 ℃の焼戻しで曲げ強度が 1990 MPa となり 20%増加し た.また,曲げ後の肉盛層の試験片の破面は曲げ引張り側 を起点とする脆性破面の形態を呈していた.

LMD 肉盛層と HIP 材の曲げ破断エネルギの比較を図 3 に示す. LMD 肉盛層の曲げ破断エネルギは 1.3 J であり, HIP 材の曲げ破断エネルギ 3.5 J の 4 割程度であった. LMD 肉盛り層は 560 ℃の焼戻しで曲げ破断エネルギは 1.4 J と 8 %微増した.

図4にLMD 肉盛層とのHIP 材の摩耗痕幅の比較を示す. LMD 肉盛層の摩耗痕幅は、HIP 材と 560 ℃の焼戻しにお いて約1.0 mm で同程度である.また、520 ℃と 600 ℃の 焼戻しでは摩耗痕幅が増加し耐摩耗性は低下した.この原 因は不明である.

# 4 まとめ

高速度工具鋼粉末を用いた LMD の肉盛層において,焼 戻し処理, HIP 材との力学的特性の比較調査をした結果, 以下の知見が得られた.

- LMD 肉盛層の硬さは、HIP 材と同程度であり、
   560 ℃の焼戻しにより、20 %増加する. 硬さにおいて、高速度工具鋼の熱処理にみられる 2 次硬化が確認された.
- (2) LMD 肉盛層の曲げ強度は、HIP 材の 5 割程度であり、
   560 ℃の焼戻しにより 20%増加する.
- (3) LM D 肉盛層の曲げ破断エネルギは、HIP 材の4割程 度であり、560 ℃の焼戻しにおいて8%微増した.
- (4) LMD 肉盛層の摩耗痕幅は、HIP 材と 560 ℃の焼戻し において同程度である.

# 参考文献

- 1) 金安力; 溶射技術, 34,1 (2014).
- 京極秀樹;近畿大学次世代基盤技術研究所報告,5, p.139 (2014).
- 小暮尊志,横山幸雄,山内友貴,山中寿行;東京都産 業技術研究センター研究報告, 8, p.72 (2014).
- 三浦秀士,永田優,石橋秀基,上村誠,大津雅亮; 粉体および粉末治金,54,10, p.707 (2007).
- 5) 後藤善弘, 杉村昇八, 白崎将治, 赤坂恵造; 福井大学 工学部研究報告, 38, 1 (1998).

# EPMA による炭素系材料の化学状態分析

#### 機械・材料技術部 解析評価チーム 本 泉 佑

電子線マイクロアナライザ(EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)を用いて、炭素系材料の化学状態分析を試みた.得られたスペクトルを比較したところ、炭素系材料の種類毎にピーク位置やスペクトル形状が異なることが確認できた.しかし、分析条件によってはスペクトルの形状が変化する場合もあった.参照試料を用意し、そのスペクトルと被測定物のスペクトルを比較することで、化学状態を識別可能であることが分かった.

キーワード: EPMA, 化学状態分析, DLC, 表面分析

# 1 はじめに

電子線マイクロアナライザ(EPMA)は、材料表面の局 所領域の元素分析や元素分布測定が可能なことから、微小 領域における外観異常の原因調査や異物・付着物等の不良 解析に活用されている.また、ピーク位置やスペクトル形 状から化学状態に関する情報を得ることが可能であるとい われている.しかし、化学状態を調べる手法としては X 線光電子分光(XPS)や X 線回折(XRD)等、信頼性が 高く、バックデータの豊富な他の分析手法があるため、 EPMA による化学状態分析が利用されている事例は少な い.

近年は、薄膜の特性を利用した製品の普及や、成膜プロ セスの高度化が進んでおり、局所領域の化学状態分析への ニーズがより高まっている.特にトライボロジー分野では、 ダイヤモンドライクカーボン (DLC: Diamond-like Carbon)のような炭素系硬質膜の表層の特定のポイントを 対象とすることが可能な分析への期待が大きい.XPS や EPMA は、XRD と比較して局所領域の分析が可能な点で 優位であり、こうしたニーズに対応できる可能性を有して いる.また、XPS は最表面の分析しかできず、XRD はア モルファス材料には適用できない.EPMA はこれら分析 手法の抱える欠点を補うことが可能である.

最近, 軟 X 線領域の検出感度が高く, エネルギー分解 能の優れた EPMA・SEM 用の波長分散型 軟 X 分光器

(SXES: Soft X-ray Emission Spectroscopy)が開発され<sup>1)</sup>, 軽元素を含む材料の化学状態分析が簡便な試料調整で可能 となった.だが、このような最新の装置は高価なため、一 般に導入は簡単ではないのが現状である.

そこで本報告では、現有の EPMA を用い、どの程度の 化学状態分析が可能かを検証することにした. 今回は、炭 素系材料について化学状態分析の基礎となるデータ収集を 行い、各々の試料の分析結果から、材料の種類毎の識別が 可能かどうかを比較検討したので報告する.

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

炭素系材料としてダイヤモンド(工業用ダイヤモンド 粒), グラファイト, DLC 試料を用いた. DLC 試料には, ta-C, a-C, a-C:Hを用いた<sup>2)</sup>.

使用した DLC の名称は、アモルファス炭素膜の分類と DLC の定義(表 1)に基づいている.DLC はダイヤモン ドの sp<sup>3</sup>結合とグラファイトの sp<sup>2</sup>結合の割合、水素含有 量により区分される.その物性は、sp<sup>3</sup>結合の割合が多い ほどダイヤモンドに、sp<sup>2</sup>結合の割合が多いほどグラファ イトに近い性質を呈することが知られている.

#### 2. 2 分析条件

使用した EPMA は、日本電子(株) 製の JXA-8500F で ある. 分光結晶 STE を使用し C-Kα (2 次線) のスペクト ルを計測した.

分析深さは加速電圧と試料の構成元素により変化する. 化学状態分析を行う上では,充分な信号量が得られること と,可能な限り対象となる物質以外の情報が含まれないこ とが両立できるような分析条件にすることが望ましい.

タイプ	名称	$sp^{3/(sp^3 + sp^2)}$ [%]	水素含有量 〔atm%〕	備考
Ι	ta-C	$50 \leq sp^3 \leq 90$	$H \leq 5$	DLC に含まれる
I	ta-C:H	$50 \leq sp^3 \leq 100$	5 <h<50< td=""><td>DLC に含まれる</td></h<50<>	DLC に含まれる
II	a-C	20 < 3 < 50	$H \leq 5$	DLC に含まれる
IV	а-С:Н	$20 < sp^{3} < 50$	5 <h<50< td=""><td>DLC に含まれる</td></h<50<>	DLC に含まれる
V	_	$0 \leq sp^3 \leq 20$	(0≤ <i>H</i> ≤5)	V : その他の膜 I グラファイト状炭素
VI	_	_	(50≤ <i>H</i> ≤70)	Ⅵ:その他の膜Ⅱ 5≦H@sp <sup>3</sup> <20 高分子状炭素

#### 表1 アモルファス炭素膜の分類と DLC の定義<sup>2)</sup>



図1 DLC 断面の観察写真とモンテカルロシミュレーションによる X 線発生領域

分析条件を検討するため,まず,クロスセクションポ リッシャ(日本電子(株) SM-09010)を用いて,用意し た DLC 試料の中で最も薄い ta-C の断面試料を作製し,膜 厚の確認を行った.その結果,膜厚は 0.5 μm 前後であっ た(図1 左).

次に、EPMA 装置に収められている計算ソフト Electron Flight Simulator を用いて、試料表面に達する X 線の発生領 域を確認した. Electron Flight Simulator は、モンテカルロ 法により、入射電子の散乱軌道を再現する計算ソフトであ る. これにより得られた結果と、観察して確認した DLC の膜厚を照らし合わせることにより分析条件を判断した. その結果、加速電圧を 5 kV にすると X 線発生領域が DLC の膜厚より小さくなることが分かった(図 1 右). この結果を考慮して加速電圧の設定は 5 kV と 10 kV とし、 ビーム径を 100 µm に設定した.

さらに,局所領域を分析する目的で,加速電圧 10 kV, 30 万倍視野(400 nm×300 nm 相当)でのビームスキャン による分析も行った.

# 3 結果および考察

図 2 にダイヤモンドとグラファイトで得られたスペク トルを示す.加速電圧は5 kV である.sp<sup>3</sup>結合を有するダ イヤモンドは分光位置 246 mm 付近に,sp<sup>2</sup>結合を有する グラファイトは 249 mm 付近にピークを持つ.

参考のため,過去に当センターで作製したダイヤモン ドフィルム試料の測定を行った.試料は、CVD 法により ダイヤモンドフィルムをシリコン基板上に形成させたもの である<sup>3,4)</sup>.得られたスペクトルは、図2のとおり、ダイ ヤモンドのスペクトルとピーク位置および形状がほぼ一致 しており、形態と製法が異なるものでも化学状態の判別が 可能であることが分かった.



図2 ダイヤモンドおよびグラファイトの C-Ka スペクトル

図3に各種の炭素系材料を加速電圧5kV, 10kV, ビー ム径100 µmの条件で計測したスペクトルを示す. 各々の スペクトルはピーク位置や形状が異なっていた. DLC に おいて, sp<sup>3</sup>の割合が多いものはダイヤモンドに近接した ピーク位置であり, sp<sup>2</sup>の割合が多いものはグラファイト に近接したピーク位置となることが分かった.

また,図3より,加速電圧を5kVにした場合でも,充 分な信号量が得られることが分かった.

図4に加速電圧10kV,ビームスキャン30万倍の条件 で分析した結果で得られたスペクトルを示す.図3の場合 と異なり,a-C:Hのピーク位置がa-Cのピーク位置と一致 していることが確認された.局所的な領域に電子線を集束



図3 各種炭素系材料の C-Ka スペクトル (ビーム径 100 µm)

すると、分析領域内が高温となる.その熱影響により a-C:H 膜に何らかの構造変化が生じているものと考えている. しかし、各々のスペクトルを比較すると、その形状は異なっていた.したがって、分析条件毎に参照試料のスペクト ルと比較することにより、化学状態による膜種の識別は充分可能であると考える.



# 4 まとめ

本報告では,近年,応用分野が拡大している炭素系材 料を対象として,EPMA による化学状態分析を試みた. その結果,参照試料を用意し,そのスペクトルと被測定物 のスペクトル比較することで,材料の種類毎の識別が可能 であることを確認した.

今後は、この結果を基に摺動試験後の DLC 試料等への 応用を検討したい.また、ビーム条件を変化させることに より生じる a-C:H 膜のピーク位置のシフト現象についても 検証したいと考えている.

- 高橋秀之他;日本電子ニュース. Vol44, P.50 (2012).
- 大竹尚登, 平塚傑工, 斎藤秀俊; NEWDIAMOND,
   28, (3), 12 (2012).
- S.Karasawa *et al.*; Surface and Coating Technology, 43/44, 41 (1990).
- K.Hoshikawa *et al.*; Thin Solid Films, 281-282, 545 (1996).

# 光化学反応を利用したグラフェンの官能基修飾

機械・材料技術部 解析評価チーム 長 沼 康 弘

酸素分子(O<sub>2</sub>)が真空紫外(VUV)光を吸収することにより生成した活性酸素種(ROS)を利用して、単層グラフェン(SLG)の官能基修飾を試み、その組成・化学結合状態について X 線光電子分光法(XPS)を用いて調べた. その結果、VUV光の照射にともない XPS スペクトルの形状等が変化し、ROS の効果により SLG に酸素官能基の導入されることがわかった.

キーワード:グラフェン,真空紫外光,エキシマランプ,活性酸素種,X線光電子分光法

# 1 はじめに

グラフェンは炭素(C)原子が蜂の巣格子状に結合した 原子1個分の厚みしかない2次元原子膜である(図1). 導電性, 強度, 柔軟性, 光透過性, 熱伝熱性などに極めて 優れた特性を有することから、超高速トランジスタ、フレ キシブル透明電極、配線材料やバイオセンサなどの幅広い 分野での応用が期待されている. グラフェンは C 原子の sp<sup>2</sup> 結合のみで構成され,電気伝導は非局在化した π 電子 が担う、 室温におけるグラフェンのキャリア移動度はシリ コンの100倍以上であり、ポストシリコン材料として注目 されている. しかし, グラフェンにはバンドギャップ (E,) が存在しないために電流を止めることができない. そこで, 電流を制御するために必要な Egの形成に関する様々な手 法が考案されている.近年,水素 (H) 原子<sup>1)</sup>や酸素 (O) 原子 2-10)等の吸着・修飾により、バンドギャップの開くこ とがわかってきた.特に酸素による修飾では,酸素分子 (O<sub>2</sub>)を物理吸着させる方法<sup>2)</sup>や,常温ではO<sub>2</sub>に対して 化学的に不活性なグラフェン<sup>4)</sup>を O<sub>2</sub> プラズマ<sup>3)</sup>, 原子状 酸素<sup>4,6,9)</sup>, オゾン (O<sub>2</sub>)<sup>8)</sup>や 紫外 (ultraviolet: UV) 光<sup>5,7,10)</sup> を利用して化学吸着させる方法などが報告されている.

 $O_2$ は真空紫外 (vacuum ultraviolet: VUV) 域の光 (波長:  $\lambda \le 200 \text{ nm}$ )を吸収することにより解離する.特に,  $O_2$ は  $\lambda \le 175 \text{ nm}$ の VUV 光を吸収すると,励起酸素原子  $O(^1D)$ や $O_3$ 等の活性酸素種 (reactive oxygen species: ROS) を生 成する. ROS は強い酸化力をもち,材料表面における改 質,有機物質の除去や接着性の向上などに用いられている.

本研究では, ROS を利用してグラフェンの官能基修飾 を試み,その効果について,化学状態解析に有力な X 線 光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用 いて調べた.その結果, SLG に酸素官能基が導入できる ことがわかったので報告する.



図1 グラフェン

#### 2 実験

化学気相成長(chemical vapor deposition: CVD)法によ り銅(Cu)箔上に形成されたグラフェンを実験に供した. そのラマンスペクトルを図 2 に示す. ラマンシフト 2700 cm<sup>-1</sup>付近の 2D バンドが 1580 cm<sup>-1</sup>付近の G バンドよりも 強い強度で観測されることから, 単層グラフェン(singlelayer graphene: SLG)であることが確認できる <sup>5,10</sup>. なお, 1350 cm<sup>-1</sup>付近に現れる欠陥由来の D バンド <sup>1,3,6,8</sup>)は観測さ れていない. この SLG にキセノンエキシマランプ(約 30 mW/cm<sup>2</sup>)を用いて,  $\lambda = 172$  nm の VUV 光を照射した. このときの照射雰囲気は相対湿度が 2%未満の乾燥空気フ ロー中とした(図 3).

照射前後の試料について, 走査型 XPS 分析装置 (PHI5000 VersaProbe II) を用いて, XPS 測定をおこなっ た.分光器のパスエネルギーは, 23.50 eV とした. 測定時 における分析チャンバーの真空度は, 10<sup>-8</sup> Pa オーダーで あった. X 線源として, ビーム径が 100 µm 程度にマイク ロフォーカスされたモノクロ AlKa (1486.6 eV) 線源を出 力 25 W で使用した.



# 3 結果と考察

Cu 箔上の SLG について, VUV 光の照射前, および 3 分, 10 分間の照射後に得られた XPS ワイドスキャンスペ クトルを図 4 に示す. 照射前の SLG では, C, Cu とごく わずかに O が観測された. 固体表面分析法として, XPS の測定深さは, 試料表面からわずか数 nm 程度である. し かし, SLG の厚さは極めて薄く, C 原子 1 個分の約 0.335 nm ほどしかないため, 基板である Cu 箔に起因する Cu も 観測される.

照射後における Cls ピークにおいて,強度の著しい増 加は観測されなかった.これより,本実験における SLG への VUV 光の照射は,有機系汚染を引き起こさないこと が確認できる.また,Ols ピークの強度は,照射時間の増 加にともない増大した.これは,照射により SLG に O が pristine 295 290 285 280 Binding energy (eV)

図5 XPS C1s ナロースキャンスペクトル

吸着したことを示唆する.

図 5 に XPS Cls ナロースキャンスペクトルを示す. また, 図中にメインピーク部を示す. 照射前の SLG では, 結合エネルギー (binding energy: BE) が 284.5 eV の位置に ピークが観測された. これは, SLG の C-C sp<sup>2</sup>結合に起因 する <sup>4,6,8,10</sup>. この SLG に VUV 光を照射すると, 照射時間 の増加とともに, Cls スペクトルの裾の部分に当たる BE 286~293 eV 付近の強度が増加した. この裾を構成する結

合としては C-O-C (286.5~287.0 eV), C-OH (286.6 eV), C=O (287.9 eV), COOH (289.3 eV) 等が考えられ<sup>11)</sup>, SLG に酸素官能基の導入されたことがわかる. グラファ イトを原料として、化学合成によって作製される酸化グラ フェン (graphene oxide: GO) の構造を参考にすると<sup>12-14)</sup>, エポキシ基 (C-O-C), ヒドロキシ基 (-OH), カルボニ ル基 (C=O), カルボキシ基 (COOH) といった官能基が 導入され、それぞれ主に、エポキシド、アルコール、ケト ン,カルボン酸が形成されたと考えられる.図6にSLG の六員環に官能基が付加した構造のモデルを示す. GO で は C-O-C と-OH はベーサル面に位置し、 C=O と COOH はエッジに分布すると考えられる<sup>12-14)</sup>. そのような GO の 構造モデルを図7に示す. つまり, 照射後の SLG には炭 素空孔等が生じることによりエッジが形成され、そのエッ ジに C=O や COOH が形成されると推定される. その場合, C-O-C と-OH もベーサル面とエッジに位置する可能性が ある 15).

挿入図に示されるように、照射後はメインピークの位置 が低 BE 側にシフトした.特に 10 分間の照射後は、照射 前と比較してピーク位置が 0.1 eV 程度,低 BE 側にシフト することがわかる.さらに、ピークの半値幅(full width at half maximum: FWHM)は、照射前,3,10 分間照射後が それぞれ、0.77,0.82,0.86 eV であり、照射にともなう FWHM の広がりが観測された.このような BE と FWHM の変化は、SLG への O の吸着にともなう p 型ドーピング に起因すると考えられる<sup>5,10,16)</sup>.ただし、FWHM が広がる 要因に関しては、光照射後の SLG に C-C sp<sup>3</sup>結合,空孔 欠陥が存在することや、カルボニル化合物として C=O が 含まれる電子求引性の官能基が導入されることで、そのよ うな官能基に直接は結合していない C-C sp<sup>2</sup>結合が影響を 受ける<sup>17</sup>ことによる可能性も考えられる.

**XPS** による C1s スペクトルの形状, BE と FWHM に関 するこれらの測定結果は, SLG に酸素存在下において UV 光を照射したときの測定結果と類似する <sup>5,10</sup>.

# 4 まとめ

VUV 光と  $O_2$  との反応により生成した ROS を利用して, SLG の官能基修飾を試みた. XPS を用いた組成・化学状 態解析の結果, ROS の効果により SLG に酸素官能基の導 入されることがわかった.

本プロセスにより, SLG は官能基が付加されるほかに, 上記したような炭素空孔等の欠陥や,メッシュ構造<sup>18</sup>が 生じている可能性がある. 今後,本プロセスが SLG へ与 える効果について,他の分析・評価法も併用した総合的な 解析が必要と思われる.



図6 六員環に官能基が付加した構造モデル



図7GOの構造モデル

- 1) D. C. Elias et al.; Science, 323, 610 (2009).
- 2) Y. Yang et al.; Appl. Phys. Lett., 98, 093116 (2011).
- 3) A. Nourbakhsh et al.; Nanotechnology, 21, 435203 (2010).
- 4) N. A. Vinogradov et al.; J. Phys. Chem., 115, 9568 (2011).
- 5) S. Huh et al.; ACS Nano, 7, 9979 (2011).
- 6) M. Z. Hossain et al.; Nat. Chem., 4, 305 (2012).
- 7) Y. Mulyana et al.; Appl. Phys. Lett., 103, 063107 (2013).
- 8) J. Yuan et al.; ACS Nano, 7, 4233 (2013).
- 9) T. Takahashi et al.; Carbon, 73, 1141 (2014).
- M. Z. Iqbal *et al.*; Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 20551 (2015).
- G. Beamson *et al.*; "The XPS of Polymers Database (CD-ROM)", SurfaceSpectra Ltd., Appendix 1 (2000).
- D. E. Jiang *et al.*; "Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives", Wiley, P. 291 (2013).
- F. D'Souza *et al.*; "Handbook of Carbon Nano Materials: Vol. 5: Graphene – Fundamental Properties", World Scientific, P. 91 (2014).
- V. K. Thakur *et al.*; "Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications", CRC Press, P. 374 (2016).
- 15) D. E. Jiang et al.; op. cit., P. 312.
- 16) S. Bae et al.; Nat. Nanotechnol., 5, 574 (2010).
- 17) Y. Yamada et al.; J. Mater. Sci., 48, 8171 (2013).
- 18) D. P Yang et al.; J. Phys. Chem. C, 118, 725 (2014).

# マルチセンサー型三次元座標測定機の原点誤差に関する調査

機械・材料技術部 機械制御チーム 阿 部 顕 一 大 澤 寿

マルチセンサー型三次元座標測定機は、測定箇所の大きさ、形状、材質、精度によって別種のセンサーを適宜切 り替えて使うことで、試料の置換えなしに、複雑な評価を高速に実施できる.複数のセンサーを同時に利用する場 合、原点が一致している必要があるが、次第に誤差が現れる.本研究では、同じ試料の測定を継続することで、原 点誤差の大きさとその経時変化を長期的に観察し、その結果、原点誤差の特徴を理解し、校正の指針を得た.

キーワード:三次元測定機、マルチセンサー、原点、誤差

# 1 はじめに

神奈川県産業技術センターが保有するマルチセンサー型 三次元座標測定機は図1のものである.表1および図2に 示すように3種類のセンサーを内蔵している.

接触式センサーは、タッチプローブを取り付けて三次元 測定が可能である.画像センサーは、下方向に向けられた 顕微鏡で水平方向に微細物の測定が可能である.ホワイト ライトセンサーは、上方より白色光点を投射し、反射光に より高さの測定が可能である.

複数のセンサーを適時切り替えることで,例えば複雑加 工部品では比較的大きな基準面はタッチプローブを用いて 原点設定し微細形状を画像センサーで測定したり,薄いフ ィルム状部品では外縁を顕微鏡で原点設定しホワイトライ トセンサーで非接触に平面度の測定をしたりすることが可 能となる.

複数のセンサーを組み合わせて測定するには、それぞれ のセンサーの原点が一致していることが前提となるが、実際には原点は一致しておらず(原点誤差),校正が必要と なる.そこで、原点誤差発生の程度、経時変化を長期的に 観察することで、原点誤差の特徴を理解し、校正の指針を 得ることを本研究の目的とした.

# 2 原点誤差の評価

高い真円度を有する校正用リングゲージに対し,接触式 センサーと画像センサーを用いて,直径および中心の座標

表1 センサーの種類

種類	目的
接触式センサー	接触式三次元測定
画像センサー	非接触式 x-y 方向測定
ホワイトライトセンサー	非接触式z方向測定



図1 マルチセンサー型三次元座標測定機





を長期間に渡り不定期(測定可能な場合は2時間毎程度) に測定した(図3).

センサー毎の測定値から基準との差をとって原点誤差と し、その変化を記録することとした. 接触式センサーに基 準タッチプローブの組み合わせを基準とし、接触式センサ ーに使用頻度が高い 50 mm タッチプローブの組み合わせ と、画像センサー(x0.5, x1.6, x6.3) の 4 種類の測定を 比較対象とした.

# 3 測定結果および考察

測定結果の一部を図4に表す. 横軸は測定日, 縦軸は基 準タッチプローブからの原点誤差を表す.

平面度と、50 mm タッチプローブは接触式センサーの 結果であるが、約1か月の期間、校正を実施せずとも、ほ ぼ仕様  $(u_3[\mu m] = 1.9 + 1 / 250)$ とおりの結果となった. z 軸方向の評価を表す平面度は、特に安定していた.

一方,画像センサーの結果は大きな変動が発生した.画像センサーは,長期間(1ヶ月)校正しないことにより, ±10 µm 程度の原点誤差があった.また,測定室は土曜日 および日曜日に空調を停止していたが,月曜の最初の測定 では,50 µm 程度の原点誤差が発生した.

月曜の最初の測定で、大きな原点誤差が発生しているの は、画像センサーのy軸(破線)のみであることがわかっ た.x軸の原点誤差は空調からの影響は見られない.

実験期間中に誤操作で、センサーが試料に衝突したが (3/26)原点誤差の増大は見出せなかった。各センサーの 原点誤差の要因として、①温度、②外力が想定される。さ らに③時間依存の要素も含まれる。

①:測定機が設置された測定室は11月~5月の間,週 末に空調が停止するため測定機の構造材が熱的変形を起こ すが,空調が再稼働した際,どの程度の時間をおけば測定

に支障が無いか調べることを重視した. その 結果は,空調稼働後3時間で温度の影響は解 消され,測定に十分な精度に復帰することが わかった. 主たる誤差が,y 軸の+方向に限 定される原因は不明であり、今後の課題とす る。

②:実際の測定中,意図しない衝突が起こり大きな外力がかかった.原点誤差の発生が心配されたが、幸いその発生は無かった.外力の影響については、今後のデータの蓄積が必要である.

③:①や②による内部応力により,構成部 品の接触面において長時間にわたっての滑り の蓄積を想定していたが,測定機の仕様を左 右するほどの変化は見られなかった.

表2に本調査結果に基づいて得られたマルチセンサー型 三次元座標測定機の原点誤差の特徴および校正の指針をま とめる.

# 4 おわりに

測定機の性能に見合った原点誤差に収束するまでの期間 が判明したため、校正が行える最短時期を得ることができ た.そのため確証を持って測定業務が実施できる.測定機 の熱的な誤差要因の状態が把握できたため、同様の機器を 利用する企業への技術支援に利用する.

今後は、機器を校正した場合についても、その前後にお ける原点誤差の変化を記録する方法を検討し、情報を蓄積 していく.また、原点誤差に加え、通常の測定誤差につい ても、空調停止による装置温度変化による影響を調査する 必要がある.例えば、当センターでは接触式三次元座標測 定機も保有しているが、週末に空調が停止した場合、測定 機の温度および測定誤差が定常状態に復帰するまでに3日 ほどかかることがわかっている.マルチセンサー型に関し ても、熱的影響を調査する必要がある.

表2 原点誤差の特徴および校正の指針

原点誤差の原因	空調が停止し、室温が標準温度
	(20 ℃)から変化すると原点誤
	差が発生.
原点誤差の大きさ	空調の停止により約 50 µm 発
	生.
原点誤差の回復	空調が復帰すると、原点誤差は
	3 時間後には通常状態に復帰す
	るため,以後に校正する.
原点誤差の特徴	主に y 軸のみに発生する. 空調
	が復帰して間もない時や、より
	高精度の測定が必要な時は,x
	軸方向に測定することが有効.



# 超音波映像観察による半導体デバイスの故障解析

電子技術部 電子デバイスチーム 田 口 勇

八坂慎一

高耐熱・高電流密度に対応可能な半導体デバイスを実現し普及・展開を図るために、故障解析に関する高度な技術が求められている。本研究では、典型的な半導体デバイスについて、パワーサイクル試験を行い、超音波映像観察による非破壊評価を行うとともに断面構造観察による破壊評価を行った。その結果、当該試験によって音響特性が著しく変化した領域が発生し、その領域で剥離、空隙・割れの内部欠陥の全部または一部があることがわかった。

キーワード:半導体デバイス、故障、超音波、非破壊評価

# 1 はじめに

電気自動車等における半導体デバイスについて、高耐熱・ 高電流密度に対応可能であるなど高品質・高耐久性が求めら れている.そのため、内部欠陥など品質を詳細に把握し、故 障原因を明らかにすることを目的とした故障解析が不可欠で ある.しかし、特に、耐久性評価試験としてパワーサイクル 試験を実施した際に、超音波映像観察により内部欠陥の発生 状況を詳細に把握できるか十分わかっていない.これを明ら かにするため、本研究では、市販の典型的な半導体デバイス を対象としてパワーサイクル試験を行い、超音波映像装置 (Scanning Acoustic Tomography : SAT)による非破壊評価と断 面構造観察による破壊評価を行った.

### 2 実験

市販の樹脂封止型ショットキーバリアダイオードを水冷方 式の外部冷却器(ヒートシンク)の上に市販の熱伝導シート により機械的に接続した(図1).次に,30秒毎に断続的に通 電 (1分/サイクル) することによるパワーサイクル試験を行 った. このとき, 順方向電流の大きさは, 定格電流(30A)以 下とするとともに、初期1サイクルにおいて、接合部温度の 最大値(Timax)が150℃となるように制御した. なお, Timax に ついては、あらかじめサンプルの順方向電圧(順方向電流20 mA)の温度依存性を測定しておき、この温度特性を用いて推 定することとした.また、接合部温度の最小値(Timin)につい ては、初期1サイクルにおいて25℃となるように冷却水の温 度を制御した.また、当該試験中にTimmが30℃を超えた場合 には自動停止することとした. そして, 試験前と故障時の典 型的なサンプルについて、中心周波数100 MHz で分解能25.9 µmの水浸探触子を用いた超音波映像観察を行った. その後, サンプルを機械的に切断・研磨し、レーザー顕微鏡による断

面構造観察を行った. なお、観察領域は接合層(界面を含む) とした.



図1 パワーサイクル試験時の断面構造図

# 3 結果と考察

図2に、T<sub>jmax</sub>とT<sub>jmin</sub>の履歴を示す.これより、約1万サイクル 経過後からサンプルの接合部温度が不安定化し、故障症状が発 生したとみられることがわかった.これは、放熱性能が低下し たことなどが一因であると考えられる.次に、試験前と1万サ イクル経過後の故障時について、SAT像とレーザー顕微鏡像を 図3に示す.これにより、試験前において、接合層内部にはSAT 像では把握できない数µm以下の微小な空隙が存在することが わかった.また、故障時においては、超音波映像観察により、 音響特性が著しく変化した領域(SAT像の白色部分)がみられ、 レーザー顕微鏡像から、その領域の一部で剥離、空隙・割れが あることがわかった.これにより、この音響特性の変化は、音 響インピーダンスの小さいこれらの欠陥の全部または一部の 寄与によるものであると考えられるが詳細は不明である.

# 4 結論

パワーサイクル試験を実施し故障した樹脂封止型ショット キーバリアダイオードについて,音響特性が著しく変化した領 域がみられ,その領域で剥離,空隙・割れの内部欠陥の全部ま たは一部が存在することが把握できた.これにより,超音波映 像観察は,当該試験を実施し故障した典型的な半導体デバイス における内部欠陥の発生領域の評価に有効であることがわか った.さらに,故障原因について詳細に評価するためには,故 障が発生するまでの内部欠陥の成長・拡大の様子についても把 握することが求められる.このとき,超音波映像観察が同様に 有効であるかについては十分わかっておらず,より詳細な調査 が必要である.





図3 SAT 像とレーザー顕微鏡像; (a)試験前,(b)故障時

# 巻線応力がリング試料の直流磁気特性に及ぼす影響(Ⅲ)

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 測定方法において,大きな磁歪定数を持つ材料のリング試料を巻線が締め付ける応力によって逆磁歪現象が起こり,このリング試料の磁化特性が変化することを前回報告した.本報告では,測定磁界強度が弱い範囲における巻線応力による影響について詳細に調べたので,その結果について報告する.

キーワード:積分方式直流 B-H 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. これらの 機器や部品は省電力化、高性能化および軽量・小型化が求 められている.特に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も高効率化による省 電力化が強く求められている <sup>1)</sup>. これを解決するための手 段として、用途に最適な軟磁性材料の選定や高性能な軟磁 性材料の新開発および磁場解析による機器内部の磁気回路 の最適化などが挙げられる. そのためには使用する軟磁性 材料の磁気特性を把握しておく必要がある. この軟磁性材 料の磁気特性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 測定方法がある. しかし、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 応力が発生し、この応力による逆磁歪効果の影響で測定結 果が材料本来の B-H 特性と異なることがある. 前報では 大きな正の磁歪定数を持つことが知られているパーメンジ ュール(CoFeV)のリング試料を用いて、手巻き程度の巻線 応力によって逆磁歪現象が起きることを確認し、測定磁界 強度を弱くすると巻線応力の影響が急激に大きくなること を報告した<sup>2,3)</sup>.

本研究では、測定磁界強度がさらに弱い範囲における巻 線応力による影響について詳細に調べたので報告する.

### 2 実験

積分方式直流 B-H 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.リング状試料には外径 45.0 mm,内径 37.5 mm,高さ 3.0 mmの大きな正の磁歪定 数を持つ材料であるパーメンジュールを用いて,巻線は一 次コイルに線径 0.6 mmのもので 50 ターン,二次コイル に線径 0.2 mmのもので 161 ターンの手巻きをした.今回 の巻き数については, 弱磁場の制御性や測定感度の向上の ために前回の巻き数(1 次コイル 140 ターン, 2 次コイル 40 ターン)から変更した.

測定には同一のリング試料を用いて,リング試料を樹脂 製の容器に入れてコイル巻きをした巻線応力が発生しない 場合と,リング試料に直接コイル巻きをして応力が発生し た場合の B-H 曲線を比較した.樹脂製の容器には,外径 が48.0 mm,内径 34.5 mm,高さ 6.6 mmのものを用いた. 一度リング試料に直接コイル巻きをしたことで歪が残る可 能性があるので,この要因を排除するために試料調整と測 定の順番は,先に試料を容器に入れた場合を測定した後に 直接コイル巻きの場合を測定した.ここで,試料を容器に 入れた場合の測定結果については,二次コイルとリング試 料間の空隙補正を行った.

# 3 結果と考察

測定磁界強度が 50 A/m と 150 A/m の時の B-H 曲線を図 1 に示す.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容易を示し、手巻き程度の巻線応力に よってリング試料の磁化特性に影響することが再現された. 巻線応力はリング試料を締め付ける方向に働き、極僅かで はあるが円周を伸ばすようにリングを歪ませる作用が働く と考えられる.また、コイルに流す電流によってリング試 料は円周方向に磁化される.即ち、正の磁歪材に対して磁 化方向に伸ばしていることになるので、巻線応力によって 磁化容易になるのは逆磁歪現象に合致している<sup>4)</sup>.

測定磁界強度毎に B-H 曲線から求めた各磁気特性値の 巻線応力の影響によって生じた誤差率を図2に示す.ここ で,誤差率は容器に入れた時の値を基準に算出し,大小関 係が分かるように絶対値を取らなかった.前回と誤差率が 異なった要因は,試料に掛かる巻線応力の強さが異なるこ とから,逆磁歪現象の大きさも異なったためと思われる. また,リング試料の母材や製造ロットが異なることから



b) 測定磁界強度が 150A/m のとき
 図1 巻線応力が B-H 曲線に及ぼす影響

元々の特性が多少異なっている可能性があり、このことも 誤差率が異なった要因に挙げられる.測定磁界強度を増加 させていくと最大透磁率を除く各特性値の誤差率は急激に 増加し、磁界強度100 A/m までの間に極大点を示してから 減少に転じた. さらに測定磁界強度を増加させると誤差率 の変化は小さくなり、この傾向についても再現された.

# 4 まとめ

大きな正の磁歪定数を持つ材料であるパーメンジュー ルのリング試料を用いて積分方式直流 B-H 測定をした結 果,手巻き程度の巻線応力による逆磁歪現象で B-H 曲線 が変化することが再現された.また,測定磁界強度が 100 A/m 以下のような弱磁場の領域に,磁気特性値の誤差率 が急激に増加する極大点があることが分かった.



b) 前回測定した誤差率

図2 各磁気特性値の誤差率と測定磁界強度の関係 (誤差率(%)=([容器無し]-[容器有り])/[容器有り]×100)

- 近角聡信ほか; "磁性体ハンドブック(新装版)",朝 倉書店, P.1101 (2006).
- 5) 馬場康壽;神奈川県産業技術センター研究報告,20, 57 (2014).
- (1995).

# 外部推進移動方式ワーム型ロボットの開発

電子技術部 電子システムチーム 井 上 崇

東京工科大学 福 島 E. 文 彦

株式会社 タウ技研 後 藤 眞 二

当センターでは、神奈川県の「さがみロボット産業特区」における重点プロジェクトの1 つである「がれきに埋 もれた被災者を探索するロボット」の開発を県内企業である株式会社 タウ技研と東京工科大学 福島研究室と共に 進めている.本プロジェクトでは、災害時にがれき等に埋もれた被災者を探索するため、多くの関節と直線的な推 進機構を持つ「外部推進移動方式ワーム型ロボット」を新たに提案し開発を行っている.本報告では、その開発状 況について述べる.

キーワード:ロボット、レスキュー、防災、センシング

# 1 はじめに

2012 年に発生した中央自動車道 笹子トンネル天井板落 下事故を覚えている方も多いと思うが、トンネル崩落等の 災害現場では、内部の状況がはっきりとするまで、救助隊 でも簡単には立ち入ることができない.そこで、被災状況 等を確認するため、ロボットを接近させ、搭載した各種セ ンサ類により、現場内部の情報収集を行うことができれば、 その後の迅速な救助活動が可能となる.

しかし,災害現場には数多くの障害物(がれき等)が 存在するため,クローラ型等の一般的なロボットや最近話 題のドローン等で接近できない状況も生じている.

このような状況においても目標地点へ確実に到達する ためには、障害物の隙間をすり抜けたり、乗り越えたりと いった動きが可能なヘビ型等の索状型ロボットが有効と考 えられている<sup>1)</sup>.

# 2 ワーム型ロボット

本プロジェクトでは、索状型ロボットの一種で、障害物 をすり抜けたり、乗り越えたりするため、多くの関節を持 つ「外部推進移動方式ワーム型ロボット」(図1および図 2)の開発を進めている.

ワーム型とは聞きなれない名称だが、有名なヘビ型ロ ボットと異なり、直線的に推進させるための「押出し機構 部」を持つことが特徴で、図3および図4のような、水 平・垂直方向に各180度の可動域を持つ関節付きモジュー ルを複数個連結した多関節ロボットである.

また、今回の開発では、ロボットを格納・運搬する 「格納・運搬部」と「押出し機構部」から構成される「外 部推進移動方式」を新たに提案している<sup>1)</sup>. この方式により,災害現場において「格納・運搬部」 による移動が困難になった地点から,搭載している本体部 (ワーム型ロボット)と「押出し機構部」の稼働を開始さ せることにより,到着地点から,さらに先の情報収集・探 索を行えるようになっている.

〈 ワーム型ロボットの概要 〉

①本体部 (ワーム型ロボット)

- ・ヘッド(先端)部に各種センサを搭載
- ・最大長:約20m
- ヨー軸とピッチ軸モジュールを複数連結
- ·各モジュール外径:約100mm
- ·各モジュール長:約300mm

・防爆仕様(各関節の駆動・電源部を密閉構造化)
 ②押出し機構部

・ロボット本体の押出しと収納

③格納・運搬部

- ・ロボット本体への電力供給と通信機能
- ・ロボット本体の格納・運搬(移動)



図1 ワーム型ロボット(全体図)



図2 ワーム型ロボット(稼働時)



図3 関節付きモジュール概念図



図4 関節付きモジュール(2個連結時)



図5 ヘッド部

#### 2. 1 本体部

本体部の先端(図 5)には、高精細カメラ、各種ガス検 知機構、レーダーなど必要に応じたセンサを搭載すること が可能となっており、災害時だけでなく、平常時にも活用 できる機器をめざした設計となっている. 現在のところ,開発中のロボットには,可燃性ガスお よび酸素濃度(酸欠)検知用のセンサを搭載している. 一 般的には,可燃性ガス検知用のセンサとして,性能・コス ト的に優れている接触燃焼式が広く利用されているが,セ ンサの表面温度が高温となり,高い防爆性能が必要とされ る場面では利用できない可能性が生じる.そこで,今回の ロボットには,非接触で可燃性ガスを検知することの可能 な赤外線(IR)方式のガスセンサを採用している.

#### 2.2 格納・運搬部

「格納・運搬部」には、「押出し機構部」の他、本体 部へ電力を供給するバッテリーと外部電源接続用ケーブル、 各種通信用ケーブルが搭載されている.この「格納・運搬 部」は、災害発生現場付近への主たる移動手段であり、本 機での移動が困難になった地点から、ワーム型ロボット本 体を稼働させ、情報収集・探索活動を行う.

#### 2.3 押出し機構部

「押出し機構部」によって、本体部を後方から直線的 に推進可能とするため、3方向から無限軌道を利用して出 し入れする構造となっている.試作機での動作確認では、 ロール軸まわりの回転は、ほぼ発生せず、十分な把持と押 出し力の発生が確認されている<sup>2</sup>.

# 3 おわりに

本プロジェクトでは、平成 30 年頃の実用化をめざし開 発を進めている.現在のところ、ようやく試作機が稼働し 始めたところであるが、早期の実用化をめざし、今後も開 発を進めていく予定である.

# 謝辞

本開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の「インフラ維持管理・更新等の社会課題対応 システム開発プロジェクト」の一環として実施された.

- 福島,後藤,井上;「複合センサを搭載したワーム型 ロボットの研究開発」、ロボティクス・メカトロニク ス講演会 2015 講演論文集、2P1-D03、(2015).
- 福島,後藤,井上;「複合センサを搭載したワーム型 ロボットの研究開発」,第33回日本ロボット学会学 術講演会 講演論文集,RSJ2015AC1F3-03,(2015).

# 電子線描画装置によるサブミクロンパターンの作製条件の検討

電子技術部 電子材料チーム 黒 内 正 仁

- 安井 学
- 小 沢 武

平成 27 年に当センターに導入された電子線描画装置を用いてハーフピッチ 100 nm のラインアンドスペースパタ ーンの作製条件の検討を行った. ポジ型電子線レジストである gL2000 (Gluon Lab 社製)に対してパターン形成を行い, 電子線描画領域の幅や間隔, ドーズ量の依存性を検討した結果, 電子線描画領域が 80 nm, 間隔が 120 nm でドーズ 量が 150 μC/cm<sup>2</sup>の条件で開口部幅が 100 nm となる良好なパターンが形成されたことが確認された.

キーワード:電子線描画,ラインアンドスペース

# 1 はじめに

微細加工技術は、LSI、MEMS デバイスなどの各種デバ イスの作製や光デバイスにおけるモスアイ構造の形成によ る無反射構造や光取出し効率の改善など様々な場面で用い られている.このような微細加工を行うためにはレジスト のパターニングを行う必要があるが、その方法として各種 光源を用いた紫外線露光装置やステッパなどによるフォト リソグラフィと電子線描画がある.フォトリソグラフィは 紫外線の回折限界からパターンの微細化に限界がある一方 で、電子線描画は数十 nm レベルの極めて微細なパターン を形成することができる方法である<sup>1)</sup>.ただし、電子線描 画は、スループットが低い点があり、これらの点から電子 線描画はフォトマスクの原盤作製や研究・開発におけるパ ターニングで用いられている.

当センターではそのような微細加工技術に対応するため に平成 27 年に新規の電子線描画装置(エリオニクス社, ELS-S50)を導入した.

電子線描画は電子線が試料内で散乱されるために近接効 果<sup>2)</sup>と呼ばれる設計パターンとレジストパターンの間で大 きさや形の差が生じやすい現象があり、その描画条件の予 測は難しい.そこで、本報告では描画パターンの一例とし てハーフピッチ 100 nm のラインアンドスペース(L/S: Line and Space)パターンを扱い、その描画条件の検討を行った.

# 2 実験方法

3 インチシリコン基板上にポジ型の電子線レジストであ る Gluon Lab 社製 gL2000 を厚さ約 100 nm 塗布した試料に 上述の電子線描画装置を用いて図 1 に示すハーフピッチ 100 nm の L/S パターンを描画した. このレジストはポジ 型であり,電子線で描画した領域のレジストが現像により 消失し, 描画していない領域のレジストが残る. 以下, 図 1 に示すように描画した領域の線幅を L, その間隔を S と する. 描画条件は描画パターンの L/S を少しずつ変え, 電 子線のドーズ量は 87.5~200 μC/cm<sup>2</sup>の範囲で設定した. そ の他の描画条件は表 1 に示す. その後, 現像処理として ο-キシレンに 2 分間浸して, 次にイソプロピルアルコール (IPA)で 1 分間リンスをして, 窒素ブローで液を除去した.

作製したパターンは走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)観察を行い, 描画条件と形成されたパターンの関係を検討して,電子線描画領域に対応するレジスト開口部が目標値として 100 nm となる条件を調べた.



図1 ハーフピッチ 100 nm のラインアンドスペース の描画パターンの概略図

加速電圧	50 kV
ビーム電流	500 pA
描画フィールド	1000 µm
フィールド一辺のドット数	50,000 ドット

# 3 結果

L/S = 100 nm/100 nm としたときの表面 SEM 像を図 2 に 示す. ドーズ量が 87.5 μC/cm<sup>2</sup> ではレジスト開口部に残渣 がみられ, 露光不足の状態であった. さらにドーズ量を増 やすと残渣はみられなくなり, 良好なパターンが形成され ていることが確認された. 175 μC/cm<sup>2</sup> 以上の高いドーズ量 ではレジストパターンの倒壊・消滅の領域がみられ, 露光 過多の状態であった.

開口部の線幅に対するドーズ量の依存性を図3に示す. ドーズ量を増やすにつれて開口部線幅が増大する傾向がみられ,全体的に,電子線を描画した図形の幅である



#### 図2 L/S=100 nm/100 nm のときのパターンの表面 SEM 像



図 3 L/S = 100 nm/100 nm のときの開口部の線幅に対 するドーズ量の依存性

100 nm よりも広い幅の開口部となった. つまり, 残渣が ない状態で目的とする幅である 100 nm の開口部を得るた めには電子線の描画領域を狭くする必要があることが分か った.

次に,感光領域の広がりを考慮して,電子線の描画領域 の幅を目標とする寸法よりも小さく設定した場合として, L/S = 80 nm/120 nm と 60 nm/140 nm の場合について調べた. 開口部の線幅に対するドーズ量の依存性を図4に示す.い ずれのパターンにおいてもドーズ量が増えるにつれて開口 部線幅が増加する傾向がみられた. 今回の実験で L/S = 80 nm/120 nm のパターンにて目標の線幅 100 nm をもつパ ターンがドーズ量 150  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> で得られた. また, L/S = 60 nm/140 nm のパターンでは今回設定したドーズ量の範 囲で目標の線幅をもつパターンは得られなかった. 今回得 られた目標線幅に近い条件(図 4 中の〇で示したもの)での パターンの表面 SEM 像を図 5 に示す. L/S = 100 nm/100 nm に比べて, 80 nm/120 nm の方が目標線幅に 近く, エッジがよりなめらかな様子が見られた. ラインエ ッジラフネスを見積もった結果,標準偏差を σ としたと き, 3σ は L/S = 100 nm/100 nm のときに 9.4 nm, L/S=80 nm/120 nm のときに 7.9 nm となり, 80 nm/120 nm の方が荒れは少ない傾向がみられた.



図4 様々なL/Sについての 開口部の線幅に対するドーズ量の依存性



さらに L/S = 80 nm/120 nm, ドーズ量 150 µC/cm<sup>2</sup> のパタ ーンについて、劈開面を形成して断面 SEM の観察を行っ た. この断面 SEM 像を図 6 に示す. 作製したレジストパ ターンの断面は若干の丸みが見られるが、垂直に近い壁面 が形成されていることが確認された.また、開口部には特 にシミのような領域は見られず、レジストの残渣は確認さ れなかった.





図 6 L/S = 80 nm/120 nm, ドーズ量 150  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> のパ ターンの断面 SEM 像

#### 4 まとめ

平成 27 年に導入された電子線描画装置を用いてハーフ ピッチ 100 nm の L/S パターンを作製した. 近接効果によ りドーズ条件の予測が難しいため、実験的にドーズ量依存 性を調べた結果, L/S = 100 nm/100 nm で 100 µC/cm<sup>2</sup>の条 件にて線幅が 103 nm のパターンが得られた. 感光領域の 広がりを考慮して検討した結果, L/S = 80 nm/120 nm で 150 μC/cm<sup>2</sup> の条件にて線幅が 100 nm で,線の荒さが少な いパターンが得られた. 断面 SEM を評価した結果, 垂直 に近い壁面が形成されていることが確認された.

今後はより小さいサイズのパターンについて検討を進め ていく予定である.

- 1) 応用物理学会編/徳山巍編著, "超微細加工技術", オ ーム社, P.79 (1997).
- 2) 応用物理学会編/徳山巍編著, "超微細加工技術", オ ーム社, P.120 (1997).

# Ni-W めっき液の金属濃度が Ni-W 膜の表面形状に与える影響

電子技術部 電子材料チーム 安井 学

金 子 智

黒 内 正 仁

小 沢 武

光学部品や太陽電池などでは、熱インプリントを用いてガラス表面にナノパターンを形成することが検討されており、 筆者らは金型にニッケル-タングステン(Ni-W)電鋳金型を提案してきた.しかし、Ni-W 膜の表面ではノジュールと呼 ばれるこぶ状組織が発生するため、Ni-W 膜の表面を平坦にする必要がある.本報告では、Ni-W めっき液中の金属濃度 を高めることにより、ノジュールの発生を抑制し、Ni-W 膜の表面が平坦になることを確認した.そして、480 nm 周期の Ni-W ナノパターンの形成に成功した.しかし、ガラスに対する離型性と耐熱性に必要な Ni-W 膜中の W 含有率が低下し た.W 含有率の低下を避けながら Ni-W 膜の平坦化を実現する必要がある.

キーワード: Ni-W めっき液, 金属濃度, Ni-W ナノパターン, ナノインプリント

# 1 はじめに

反射防止構造を用いたレンズや太陽電池の発電効率の向 上などでガラス表面にナノサイズのパターンを形成する技 術が求められている.最近では、ガラスを対象とした熱イ ンプリントが検討されており、筆者らは金型にニッケル-タングステン(Ni-W)電鋳金型を提案してきた<sup>1-3)</sup>.しか し、ノジュールと呼ばれるこぶ状組織によりNi-W電鋳金 型の表面に凹凸が生じる.ナノサイズのパターン形成に対 応するにはNi-W膜の表面を平坦にする必要がある.本報 告では、Ni-W膜の平坦化の手法として、Ni-W めっき液 の金属濃度を高めることを検討したので報告する.

# 2 実験方法と結果

Ni-W めっき液としてスルファミン酸ニッケル,タング ステン酸ナトリウム,クエン酸アンモニウム,ギ酸ナトリ ウムを純水に溶解させた.その組成は1:1:2:1とした. スルファミン酸ニッケルから得られる Ni イオンとタング ステン酸ナトリウムから得られる W イオンを合せた金属 濃度を 0.4 M, 1.0 M の2種類に調整した.クエン酸アン モニウム, ギ酸ナトリウムは添加剤である.

2 種類の Ni-W めっき液を用いて、Cu 基板上(面積: 10cm<sup>2</sup>)に Ni-W 膜をめっきにより析出させた.析出条件 として、浴温を 60 ℃,電流密度を 1200 A/m<sup>2</sup>,析出時間 を 5 分とした.そして、電子顕微鏡(XL-30Sirion, 日本 エフイー・アイ(㈱製)を用いて表面観察を行った.

図1に0.4 MのNi-W めっき液から得たNi-W 膜の表面 を示す.表面に直径が1 µm 前後のノジュールが多数発生 し,表面形状に凹凸が生じた.一方,図2に1.0 MのNiW めっき液から得た Ni-W 膜の表面を示す. 結晶粒界は 見られるが、ノジュールの高さは低くなり、図 1 に比べ て平滑な面になっていた.

次に,表面粗さが2nmのW基板に電子線描画を用いて 480 nm 周期のSU8 ナノパターン<sup>5)</sup>を形成し,これに対し て,1.0 MのNi-W めっき液を用いてNi-W ナノパターン を形成した.SU8 ナノパターンを図3に,Ni-W ナノパタ ーンを図4に示す.これらから480 nm 周期のNi-Wパタ ーンが形成されていることが確認できた.

また, エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (XGT-5000WR, ㈱堀場製作所製)を用いて Ni-W 膜の W含有率を測定した. その結果, 0.4 M のめっき液から得 た Ni-W 膜のW 含有率は28 at%であったのに対して, 1.0 M のめっき液から得たW 含有率は12 at%まで低下してい た. ガラスに対する離型性と耐熱性において20 at%以上 のW 含有率が必要<sup>4)</sup>なことから,W 含有率の低下を避け ながら Ni-W 膜の平坦化を実現する必要がある.

### 3 考察

Ni-W めっき液の金属濃度を高めることで,Ni-W 膜表 面が平坦になった理由として,核発生の頻度が向上したと 推定している.

一般的に経済的な理由から、めっき液の金属濃度は薄く される傾向にある.そのため、分散した状態で金属の核発 生が起こり、ノジュールのような異常析出が生じたと考え られる.一方、金属濃度を高めためっき液では、核の発生 頻度が高くなり、面内に均一に発生し、その結果、図2の ように滑らかな Ni-W 膜が得られたと考えられる.

# 4 まとめ

めっき液の金属濃度を高めることにより,平坦な Ni-W 膜を得ることに成功した.しかし,ガラスに対する離型性 と耐熱性に必要な Ni-W 膜中の W 含有率が低下した.W 含有率の低下を避けながら Ni-W 膜の平坦化を実現する必 要がある.



図1 0.4MのNi-Wめっき液から得たNi-W膜の表面 (Copyright 2015 The Japan Society of Applied Physics)



図 2 1.0MのNi-W めっき液から得たNi-W 膜の表面 (Copyright 2015 The Japan Society of Applied Physics)



図 3 480nm 周期の SU8 パターン (Copyright 2015 The Japan Society of Applied Physics)



図4 480nm 周期の Ni-W パターン (Copyright 2015 The Japan Society of Applied Physics)

- 1) M. Yasui, S. Kaneko, M. Kurouchi, H. Ito, T. Ozawa and M. Arai, JJAP, 55, 01AA22 (2016).
- M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, H. Ito, M. Arai, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda, JJAP, 52, 11NJ05 (2013).
- 3) 安井学,金子智,高橋正春,伊藤寛明,荒井 政大,平林康男, 小沢武,前田 龍太郎,日本機械学会論文集(A編),第79 巻, pp.507 (2013).
- 4) M. Yasui, Y. Motoizumi, S. Kaneko, K. Hirai, K. Sugimoto, Y. Hirabayashi, M. Takahashi, and R. Maeda, JJAP , 48, 06FH08 (2009).
- 5) M. Yasui, S. Kaneko, M. Takahashi, T. Sano, Y. Hirabayashi, T. Ozawa, and R. Maeda, IJAT, 9, 674 (2015).

# コンバータにおける SiC-FET 温度測定と効率測定

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

パワー半導体はパワエレ機器のなかで動作しているので、パワエレ機器の主回路であるコンバータで動作している状態でのパワー半導体の評価をすることにした. 測定対象のパワー半導体は 2016 年時点において量産レベルで最先端を行くトレンチ型 SiC-FET とプレーナー型 SiC-FET とした. 市場ではパワエレ機器の小型・軽量化のニーズがあるので、コンバータは既存のものを使用せず新規に徹底的に小型・軽量化したものを開発した. 測定はコンバータのスイッチング周波数をスイープして SiC-FET の温度とコンバータの効率を測定した.

キーワード:SiC-FET, プレーナー型, トレンチ型, 寄生容量, オン抵抗, 温度測定

# 1. はじめに

主にインバータ・コンバータ等で使われるパワー半導体 は、2015年時点で世界市場規模が約148億2,000万ドルの 見込みであり、2020年は231億ドルに伸張し、2025年は 339億1,000万ドルに拡大すると予測され<sup>1)</sup>、市場ニーズ が高く取り組む分野としては非常に有望である.

パワー半導体を使用したパワエレ機器の応用分野として は、産業インフラ、交通インフラ、電力・社会インフラ、 ICT,再生可能エネルギー、EV などがあり、その基盤技 術としては、電力変換、デジタル・アナログ回路技術、制 御技術、パワー半導体がある.

パワー半導体としては現在主流である Si 半導体の IGBT と飛躍的な特性改善をもたらす SiC 半導体があり<sup>2)</sup>,現在 は SiC 半導体を含めた次世代半導体の市場規模は Si 半導 体の 1%以下であるが,2025 年予測で約 22 倍に急拡大が 見込める将来有望な分野である<sup>1)</sup>.

IGBT は大半のパワエレ機器をカバーしているが、現行 のパンチスルー構造の IGBT は、定常的な損失であるオン 電圧(Vce(sat))損失やスイッチング時に生じる過渡的な損失 であるターンオン損失が大きい問題<sup>3)</sup>を抱えており、それ らの問題を解決するための取り組みがなされている<sup>3)</sup>が、 大電流で製品として入手できるものは旧来構造となる.

将来有望な SiC 半導体としての SiC-FET は, プレーナ ー型とトレンチ型のものが存在するが, SiC-FET として市 販されているものは, プレーナー型のみである.

プレーナー型は、半導体表面で動作するため、トラブル の要因となる寄生容量が少なく、電流密度や電界のばらつ きも少なく、特性的には安定していて使いやすいが、一方 で表面しか電流が流れないためにオン抵抗が高いことによ る定常損失が大きく、少ない電流密度をカバーするために 半導体チップの面積を多くすることによるコストアップが 課題となっており、そのための改良の研究が進んでいる4.

トレンチ型は半導体内部に溝を入れて、半導体全体に電 流を流す方式のため、電流密度を多くとれて定常損失が小 さくなった一方、寄生容量の増大、電流密度や電界のばら つきによる不安定さやゲート酸化膜の破壊の問題がある<sup>5)</sup> ことから、ほとんどのメーカーが製品化の手前で足踏みし ているのが現状であるが、ローム社ではトレンチ型採用の SiC-FETを開発して<sup>9</sup>2015年6月より量産を開始し、特定 ユーザー向けに供給し、一般向けの供給は2016年末には 開始が見込める状況である.

市場では,要素技術を有機的に統合したパワエレ製品が 市場に展開されている<sup>2)</sup>ので,パワー半導体単体の評価で はなく,パワエレ機器における評価をすることにした.

市場規模の大きいパワエレ機器<sup>1)</sup>の市場ニーズと技術 トレンドとしては、小型・軽量化、省エネルギー・高効率 化<sup>2)</sup>の2つが挙げられる.

小型・軽量化に関しては、パワエレ機器のなかでパワー 半導体が扱える電力を多くすることとリアクタを小型化す ることとがポイントとなる.

パワー半導体の電力損失が小さいほど多くの電力を扱う ことができ、それが小型化につながる.

単体でのパワー半導体の電力損失を測定<sup>8</sup>した事例やコ ンバータで動作しているパワー半導体の電力損失に関する 詳細な解析<sup>9</sup>の事例がある等,コンバータにおけるパワー 半導体の電力損失を測定することは重要である.

リアクタを小型化するにはパワー半導体のスイッチング 周波数を上げることがポイントで、スイッチング周波数が 上がるほどリアクタのサイズを低減でき、小型・軽量化に 寄与する<sup>7)</sup>ので、スイッチング周波数別に温度測定する ことより、温度上昇の小ささがパワー半導体の小型化、ス イッチング周波数の大きさがリアクタの小型化となり、小 型・軽量化の評価をすることができる. パワエレ機器で効率を測定した事例<sup>9,10)</sup>があり、効率を 測定することは重要であるので、パワエレ機器の電力損失 をパワーメータ等で測定することにより、省エネルギー・ 高効率化の評価をすることができる.

今回は、パワエレ機器の市場ニーズと技術トレンドである小型・軽量化、省エネルギー・高効率化<sup>20</sup>の評価する手段として、パワエレ機器の主回路であるコンバータにおけるパワー半導体の温度測定とコンバータ全体の効率測定を行うこととした.

過去には SiC 半導体を使ったパワエレ機器に関する電力 損失や効率に関する論文<sup>8-10</sup>があり、これらの手法は評価 技法として標準的なものとなっているが、ここでは、それ らとは別の視点で電力損失や効率を測定することとした.

パワエレ機器で動作している状態での電力損失はそのま ま熱になるため、温度測定でパワー半導体の電力損失を知 ることができ、温度測定による温度上昇の小ささにより、 パワー半導体の小型化の指標を間接的に知ることができる.

今回はスイッチング周波数を主軸にして,2016 年末時 点において量産品で最先端の異なるタイプの SiC-FET の 温度測定や効率測定をして比較することにした.

# 2. 測定対象の SiC-FET

SiC-FET は多くの半導体メーカーで開発されているが, Si 半導体に近いコストで量産品が一般入手できる最先端の SiC-FET を市販しているのは Wolfspeed 製のみである.

ここでは、 Wolfspeed 製 C3M0065090D と国内製のトレ ンチ型 SiC-FET を選択した.

トレンチ型の FET は半導体の全体に電流を流すのでパ ワー半導体に向いており、プレーナー型と比べ根本的な構 造上、寄生容量が大きくなってしまうが、同社の既存のプ レーナー型を比べ、逆に入力容量を低減するための取り組 みがなされている.

2016 年 9 月時点で市販されている SiC-FET は全てプレ ーナー型で半導体表面しか電流が流れないため、構造上で パワー半導体では不利だが、Wolfspeed 社は、プレーナー 型でトレンチ型の性能に匹敵するものを開発し、徹底的に 寄生容量の低減を追求した結果 C3M0065090D の寄生容量 による合計電荷が 30.4 nC と格段に低い寄生容量を達成し た点で最先端のパワー半導体である.

国内各社は、できるだけトレンチ型に移行することによって徹底的にオン抵抗低減を追求する一方、Wolfspeed 社は既存のプレーナー型に留まって徹底的に寄生容量低減を 追求するという異なる志向なので、単純に比較することは できないので、両者の長所と短所を浮き彫りにする測定方 法が必要となってくる.

# 3. コンバータの仕様と構成

パワエレ機器の主回路であるコンバータの仕様は、入力 DC210 V,出力 DC350 V,定格電力4kWとし、コンバー タの回路は、過去にコンバータの評価を実施した論文<sup>9,10)</sup> の回路機能に準拠し、回路図は図1のとおりにした.



図1 評価に使用したコンバータの回路図

4 kW 級のコンバータの場合, ヒートシンク容量は従来 の Si 半導体の場合では 3.6 リットル, SiC のような次世 代半導体では 1.8 リットルが標準的な容量とされ, DC リ アクタ容量は従来の Si 半導体の場合では 0.87 リットル, SiC のような次世代半導体では 0.44 リットルが標準的な 容量<sup>10</sup>とされる.

ただし、市場ニーズが小型・軽量化<sup>2)</sup>であるのでヒート シンク容量を 0.058 リットルとして、更に 1/31 に減らし、 DC リアクタ容量を 0.077 リットルとして、更に約 1/6 に 減らした.

ヒートシンクはパワー半導体の電力損失による熱を逃が す役割をしており、電力損失の大きさとヒートシンク容量 は比例するので単に 1/31 にしただけでは熱暴走を抑える ことができない.

ヒートシンク容量を減らすために3つの点を取り組んだ. 40mm 角の小型ファンを追加しファンで空冷するよう にし放熱効率を上昇させる.

一般的にパワー半導体のゲートドライバ IC の出力電流 定格は概ね1 A 級<sup>11)</sup>であるが,ゲートドライバ IC の定格 電流を 12 A に引き上げることによりスイッチング時間を 減らし,そのことによりスイッチング損失を低減させる.

既存のSiC半導体に対応せず,損失が低減された最先端のSiC半導体のみに対応させる.

そのような工夫を総合的にすることによりヒートシンク 容量を減らす見込みができた.

4 kW 級のコンバータの標準的なリアクタのインダクタ ンスを1 mH 以上<sup>10)</sup>であるが、今回は、リアクタのインダ クタンスを0.1 mH と 1/10 にすることにより、リアクタ容 量も約 1/6 に低減することにした.

既存の SiC-FET では, 4 kW 級のコンバータでインダク
タンスが 0.1 mH という値は,スイッチング周波数が 50 kHz 以下では非常に厳しいが,今後,更に寄生容量やオン 抵抗が低い SiC-FET が出てくることを見越してスイッチ ング周波数 100 kHz 以上で標準運用することを前提として インダクタンスを 0.1 mH とした.

インダクタンスを 1/10 に減らしたことにより, コンバ ータのリップル電流が 10 倍になり, コンデンサに流れる リップル電流も 10 倍になり, コンデンサの負担が大きく なるため, 静電容量が大きくパワエレ機器に使われている 電解コンデンサはリップル電流の定格が非常に低く今回の コンバータでは使用することができない.

そのため、電解コンデンサは使用せずにすべてリップル 電流定格が大きいフィルムコンデンサをコンバータ回路の 前後に配置した.

既存の4 kW 級のコンバータでの重量は30 kg で業界最 小レベル<sup>9</sup>であったが、ヒートシンク容量とリアクタ容量 を激減させることによって、4 kW 級のコンバータで 0.553 kg を達成し、重量を約 1/55 に減らすことができた.

## 4. 温度と効率の測定

測定ではスイッチング周波数 10 kHz を下限としたかっ たが、コンバータの小型化のためスイッチング周波数が 100 kHz で標準運用する仕様にしたため、スイッチング周 波数を 30 kHz から 100 kHz にして、周波数のステップは 概ね 8~10 kHz 程度にして、それぞれのスイッチング周波 数における測定を実施し、インフィニテグラ製の小型サー マルカメラ OWLIFT を使用し、効率測定は横河製のパワ ーメータ WT320 を使用した.

温度測定結果は、温度の絶対値は周囲温度に左右される ので、評価は温度上昇分で行わなければならないが、根拠 となる生データも併せて掲載をし、また、サーマルカメラ の性質上1~2 ℃程度の誤差が発生する.

オン抵抗が低いトレンチ型 SiC-FET のスイッチング周 波数別の FET とリアクタの温度上昇は表 1 で根拠となる 温度測定データは表 2 となり,効率測定結果は表 3 のとお りとなった.

オン抵抗 65 mΩ, 合計電荷が 30.4 nC の wolfspeed 製 C3M0065090D のスイッチング周波数別の FET とリアクタ の温度上昇は表 4 で根拠となる温度測定データは表 5 とな り, 効率測定結果は表 6 のとおりとなった.

また, SiC-FET の比較をするために, FET(Q1)の温度上 昇結果を図 2, FET(Q2)の温度上昇結果を図 3, リアクタ の温度上昇結果を図 4, コンバータの効率を図 5 に示した.

表1 トレンチ型 SIC-FET 使用時の温度上昇

周波数	FET(Q1)	FET(Q2)	リアクタ
30 kHz	23 °C	34 °C	48 °C
37.5 kHz	23 °C	36 ℃	41 °C
42.9 kHz	22 °C	38 °C	42 °C
50 kHz	22 °C	41 °C	36 ℃
60 kHz	22 °C	45 °C	31 °C
75 kHz	23 °C	55 °C	30 ℃
85.2 kHz	25 °C	63 °C	29 °C
100kHz	25 °C	71 °C	26 °C

周波数	FET(Q1)	FET(Q2)	リアクタ	周囲温度
30 kHz	50 °C	61 °C	75 ℃	27 °C
37.5 kHz	51 °C	64 °C	69 °C	28 °C
42.9 kHz	50 °C	66 ℃	70 °C	28 °C
50 kHz	50 °C	69 ℃	64 °C	28 °C
60 kHz	50 °C	73 ℃	59 °C	28 °C
75 kHz	51 °C	83 °C	58 °C	28 °C
85.2 kHz	53 °C	91 °C	57 °C	28 °C
100kHz	53 °C	99 ℃	54 °C	28 °C

表3 トレンチ型 SIC-FET 使用時のコンバータの効率

周波数	入力電力	出力電力	効率
30 kHz	4000 W	3900 W	97.5%
37.5 kHz	4000 W	3910 W	97.8%
42.9 kHz	4000 W	3920 W	98.0%
50 kHz	4000 W	3910 W	97.8%
60 kHz	4000 W	3935 W	98.4%
75 kHz	4000 W	3925 W	98.1%
85.2 kHz	4000 W	3940 W	98.5%
100kHz	4000 W	3935 W	98.4%

表4 C3M0065090D 使用時の温度上昇

周波数	FET(Q1)	FET(Q2)	リアクタ
30 kHz	39 °C	40 °C	48 °C
37.5 kHz	37 °C	38 °C	34 °C
42.9 kHz	38 °C	40 °C	34 °C
50 kHz	38 °C	42 °C	35 ℃
60 kHz	39 °C	42 °C	29 °C
75 kHz	39 °C	49 °C	27 °C
85.2 kHz	39 °C	51 °C	23 °C
100kHz	40 °C	55 °C	21 °C

表5 C3M0065090D 使用時の温度測定結果

周波数	FET(Q1)	FET(Q2)	リアクタ	周囲温度
30 kHz	68 °C	69 °C	77 °C	29 °C
37.5 kHz	68 °C	69 °C	65 °C	31 °C
42.9 kHz	65 °C	67 °C	61 °C	27 °C
50 kHz	66 °C	70 °C	63 °C	28 °C
60 kHz	68 °C	71 °C	58 °C	29 °C
75 kHz	68 °C	78 °C	56 ℃	29 °C
85.2 kHz	67 °C	79 °C	51 °C	28 °C
100kHz	68 °C	83 °C	49 °C	28 °C

表6 C3M0065090D 使用時のコンバータの効率

周波数	入力電力	出力電力	効率
30 kHz	4000 W	3880 W	97.0%
37.5 kHz	4000 W	3900 W	97.5%
42.9 kHz	4000 W	3900 W	97.5%
50 kHz	4000 W	3900 W	97.5%
60 kHz	4000 W	3920 W	98.0%
75 kHz	4000 W	3930 W	98.3%
85.2 kHz	4000 W	3935 W	98.4%
100kHz	4000 W	3925 W	98.1%









FET のうち Q2 がメインで動作をするため、Q1 より Q2 の温度が高い結果となった.

FET(Q1)はメインで動作をせず相対的に負担が少ないの で、オン抵抗が低いトレンチ型 SIC-FET の発熱が低い結 果となり、FET(Q2)はメインで動作をして相対的に負担が 大きいので、低いスイッチング周波数では、オン抵抗が低 いトレンチ型 SIC-FET の発熱が低く、高いスイッチング 周波数では寄生容量が低い C3M0065090D の発熱が低い結 果となった.

リアクタに関しては、両方の FET においてスイッチン グ周波数と発熱が反比例する結果となり、スイッチング周 波数を上げるほどリアクタの負担が減るので、それだけ小型・軽量化できることが確認できた.

コンバータの効率に関しては、FET とリアクタがスイ ッチング周波数で相反する発熱となっているが、リアクタ の電力損失の効果が優位のため、高い周波数で効率が高く なる結果となったが、リアクタのインダクタンスを高くし て大型化・重量化をすれば、リアクタの負担が減り損失も 減り、FET の電力損失の効果が優位になるため、低い周 波数で効率が高くなる結果になると予想される.

それぞれの FET は、条件によって優位性が異なった結 果となり、単純にパワー半導体素子単体での評価ができな いことがわかり、また、総合評価で両者は匹敵する結果と なった.

## 5. おわりに

今回,評価をしたコンバータでは、リアクタ容量を多く 確保できる場合には、その分スイッチング周波数を低くで きるので、オン抵抗の低いトレンチ型 SIC-FET が有利と なり、リアクタ容量が確保できない場合は、スイッチング 周波数を低くできないので、寄生容量が低いプレーナー型 の C3M0065090D が有利となり、更に小型化し、リアクタ 容量を削減しないといけない場合は、FET の放熱効率を より高める処置をするか、FET(Q2)を並列化するか、より 寄生容量の低い SiC-FET の登場を待つかのいずれかの処 置が必要となる.

パワー半導体では、個別の性能に着目されるが、実際に はパワエレ機器のなかでパワー半導体が動作するため、使 われ方や動作条件によって、結果的なパワー半導体の性能 が大きく左右される.

確かに個別素子の性能も重要になってくるが,最終的に はコンバータ等のなかで,スイッチング周波数をスイープ する等して評価をすることが大切であることがわかった.

- "パワー半導体の世界市場に関する調査結果 2015",矢 野経済研究所 2016 年 2 月 12 日 http://www.yano.co.jp/press/pdf/1499.pdf
- 2) 友高正嗣;"[現状と展望] パワーエレクトロニクス機器 の現状と展望",富士電機技報 2015 vol.88 no.1,7-12.
- 山崎智幸;"進化するシリコンパワーデバイス",エネル ギー・資源 Vol36 No.4 (2015),211-214
- 谷岡寿一,海老池勇史,折附泰典,日野史朗,海老原洪平;" プレーナー型 SiC-MOSFET のオン抵抗低減化技術", 三菱電機技報 Vol.90 No.5 2016,275-278
- 5) 菅原勝俊,福井 裕,香川泰宏,足立亘平,藤原伸夫;"トレ ンチ型 SiC-MOSFET"三菱電機技報 Vol.90 No.5 2016,279-282
- 6) 中原健,中村孝;"SiC パワーデバイスの特長と応用",エ ネルギー・資源 Vol36 No.4 (2015),224-228
- Tech Web "スイッチング周波数の考慮点",ローム株式 会社 2014年05月27日 http://micro.rohm.com/jp/techweb/knowledge/dcdc/sdcdc/02-s-dcdc/101
- 佐藤宣夫,山本秀和;"SiC パワーMOSFET の静特性/ 動特性評価",千葉工業大学研究報告 No.62 2015,23-27
- 大問亮介,譲原逸男,高柳敦;"配電系統を考慮した SiC 搭載 DC-DC コンバータ及びその制御回路",社団法人 電子情報通信学会 信学技報 EE2011-7(2011-07),8-11
- 10) 阿部淑人 他;"パワコンへの次世代デバイス採用による高周波化",新潟県工業技術総合研究所 工業技術研究報告書 No.44 平成26 年度,3-10
- 羽生 洋,山本雅裕;"高信頼性 1,200V HVIC M81738FP",三菱電機技報 Vol.88 No.5 2014,289-292

## シーケンス制御システムの設計検証のための

## 制御構造解析ツールの開発

電子技術部 生産システムチーム 奥田 誠

#### 長尾達明

近年,シーケンス制御システムでは,その要求内容が高度化したことにより制御内容はますます複雑化し,開発における不具合は増加傾向にある.開発の上流工程が原因の不具合が下流工程で発見されることによって大きな手戻りが発生する.これらを減少させるため,開発の上流工程において十分な検証を行うことが重要である.本稿では、シーケンス制御システムの設計段階において、ペトリネットによるモデル化を行うことで、検証を補助する制御構造解析ツールについて述べる.

キーワード:シーケンス制御、ペトリネット、設計検証、構造解析

## 1 はじめに

近年,シーケンス制御システムでは,その要求内容が 高度化したことにより制御内容はますます複雑化し,開発 における不具合は増加傾向にある.開発の上流工程が原因 の不具合が下流工程で発見されることによって大きな手戻 りが発生するため,開発の上流工程において十分な検証を 行うことが重要である.

本稿では、筆者らが考案した設計検証フローチャート<sup>1)</sup> に基づいて開発した、シーケンス制御システムの設計検証 のための「制御構造解析ツール」について述べる.

## 2 制御構造

シーケンス制御システムの設計段階における検証対象 として定義する,各種制御構造<sup>2)</sup>について示す.

- (1) 逐次処理(文献2では「処理の流れ」と表記)処理対象に対して順次行われる制御動作の流れ
- (2) 繰り返し制御

ある処理について,繰り返し実行するために元の状 態に戻る一連の制御動作

(3) 選択処理

複数分岐する処理に対して,一方のみを選択して実 施する処理

(4) 並列処理

複数分岐する処理に対して、全てを並列的に実施す る処理

(5) 機器のリソース

ある処理と、その処理を実行する装置との割り付け

#### 3 制御構造解析ツール

本ツールは、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を行うことで、そのモ デルに対して前章で示した制御構造を検証するための解析 ツールである.

#### 3.1 機能

本ツールの機能について以下に示す.入力データは, 国際標準 ISO/IEC15909 で定義されている PNML (Petri Net Markup Language)に対応している.

(1) ペトリネット図の表示

Open ボタンにより,任意の PNML ファイルを開くと, ツール画面にペトリネット図が表示される.ツール画 面を図1に示す.



図1 制御構造解析ツール画面

#### (2) 解析結果(制御構造)の出力および表示

Analysis ボタンをクリックすると、ツール画面に表示 されているペトリネット図に対して解析し、制御構造 の一覧が XML で出力され、またツール画面にツリービ ューで表示される.制御構造と XML タグとの対応を表 1 に示す.ただし、選択/並列処理に関しては、局所的 に一番内側に存在する制御構造のみが出力される.

表1 制御構造と XML タグとの対応

制御構造	XML タグ
逐次処理	serial
繰り返し制御 機器のリソース	resource
選択処理	selection
並列処理	parallel

(3) 選択した制御構造の強調表示

ツール画面に表示された制御構造一覧のラジオボタ ンをクリックすると、それに対応した制御構造に関し て、図2のようにペトリネット図の色が変わる.逐次 処理・繰り返し制御および機器のリソースに関しては、 該当箇所が同一色で表示される.選択/並列処理に関し ては、分岐した複数の経路毎に異なる色で表示される. (4) 選択/並列処理の縮約

選択/並列処理内の複数の経路を 1 つの要素に置き換 えることを選択/並列処理の縮約と呼ぶこととする. 選 択/並列処理のラジオボタンを選択した状態で Cont.ボタ ンをクリックすることで,縮約が実行されペトリネッ ト図に反映される.

#### (5) 機器のリソースの除去

ある処理を実行する装置に対応した要素および接続 線を除去する.機器のリソースのラジオボタンを選択 した状態で mResrc ボタンをクリックすることで,除去 が実行されペトリネット図に反映される.



図2 制御構造の強調表示(逐次処理)

#### 3.2 ツールを利用した検証手法

本ツールを用いた検証手法について,以下に示す.ペ

トリネットの図表現から PNML へ変換するツールには,

PNK2.2 (Petri Net Kernel version 2.2)を用いた.

- (1) 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
- (2) (1)のモデルの PNML を作成
- (3) ツールにて(2)で作成した PNML を開く
- (4) 解析を実行
- (5) 機器のリソースが仕様と比較して正しいか確認
- (5-1) 正しければ,機器のリソースを除去
- (5-2) 正しくなければ、仕様もしくはモデルを見直し て(1)から再実施
- (6) (5)を繰り返して、すべて機器のリソースを除去
- (7) 選択/並列処理が仕様と比較して正しいか確認
- (7-1) 正しければ, 選択/並列処理を縮約
- (7-2) 正しくなければ、仕様もしくはモデルを見直し て(1)から再実施
- (8) (7)を繰り返して,検出されたすべての選択/並列処 理を縮約できれば,解析を再実行
- (9) 選択/並列処理が検出されなくなるまで、(7)、(8)を 実施
- (10) 逐次処理が仕様と比較して正しいか確認
- (10-1)正しければ, 検証終了
- (10-2)正しくなければ、仕様もしくはモデルを見直し て(1)から再実施

## 4 おわりに

シーケンス制御システムの設計検証の支援を目的とし て、システムの設計段階においてペトリネットによるモデ ル化を行うことで、制御構造の解析を行うツールを開発し た.本ツールでは、制御構造である逐次処理・繰り返し制 御・選択処理・並列処理・機器のリソースを検出すること が可能である.また、機器のリソースの除去や選択/並列 処理の縮約機能を有しており、仕様と比較しながら確認を 行うことで、制御構造の検証を段階的に行えるようになっ ている.本ツールの利用により、不具合の早期発見や生産 性向上に寄与することを確信する.

- 奥田,長尾; "シーケンス制御システムの設計検証の ための制御構造に関する研究",平成27年 神奈川県 ものづくり技術交流会 予稿,2AM-E01 (2015).
- 奥田ほか; "ペトリネットによるシーケンス制御シス テムの静的解析に関する研究", 平成25年 電気学会 電子・情報・システム部門大会, GS1-1 (2013).

## シーケンス制御システムのオブジェクトモデル表現について

電子技術部 生産システムチーム 水 矢 亨

情報通信技術により制御システムに関する情報を有効活用するには、制御システムに関する情報が、データとして利用 可能な形に整理されていることが不可欠である.制御システムを構成する個々の要素(オブジェクト)自体、あるいは、 それらの相互関係などを表現する論理情報(モデル)に着目し、その作成・記述手法について、標準化や図の視認性、さ らにモデルの検証などの観点から検討を行った.

キーワード:シーケンス制御,モデル化,UML,クラス図,状態遷移図,形式検証

## 1 はじめに

製造業におけるイノベーションや、消費者ニーズの多様 化に伴いサービスの高度化が求められる昨今,情報通信技 術により制御システムに関する情報を有効活用することが 期待されている.そのためには、制御システムに関する情 報が、データとして利用可能な形に整理されていることが 不可欠である.特に、制御システムを構成する個々の要素 (オブジェクト)自体、あるいは、それらの相互関係など を表現する論理情報(モデル)を、設計以外の場面でも有

効活用することが求められるようになっている. 本稿では、制御システムの論理情報を表すモデルに着目

#### し、その作成・記述手法について検討した.

## 2 制御システムのモデル化

#### 2. 1 モデルの表現手法について

モデルを作成・記述する手法については、これまでに、 図によりモデルを視覚化する表現方法(UML<sup>1)</sup>等)や、数 学的な厳密性や検証を重視する仕様記述(Z記法<sup>2)</sup>や VDM<sup>3)</sup>等)などが提案されている.ここでは、図の視認性 に加え、図の保存形式が標準化されている点も考慮し、 UMLで定義されている図を中心に検討した.その結果、 少なくとも設計初期の段階では、静的構造(構成要素間の 関係)についてはクラス図を、動的挙動(動作仕様)につ いては状態遷移図を用いることを提案する.

#### 2. 2 UML でのモデル作成の例

簡単な制御系(コンベア搬送システム:図1)を対象と してモデル作成を行った.このコンベア搬送システムは, ワークを搬送するコンベアの他,2つのシリンダ(ワーク の投入用と加工用),ワークの有無を検出するセンサ,お よびシリンダに圧縮空気を供給するコンプレッサで構成される. それら構成要素間の関係は,クラス図(図2)により静的モデルとして表現できる.一方,システムの動作は,状態遷移図(図3)による動的モデルとして表現できる. なお,本研究では,このモデルにもとづき,国際標準 IEC 61131-3に含まれるST(構造化テキスト)言語を用いてPLCのプログラムを実装している.





図2 搬送システム (図1) のクラス図



図3 搬送システム(図1)の状態遷移図

#### 2. 3 モデル検証のためのモデル化について

モデルを効果的に活用するには、問題のないモデルを利 用するべきである.そのため、モデルの検証(シミュレー ション)として、

○ デッドロック等好ましくない状態が発生しないか

 システムが満たすべき制約条件が破られないか などを確認可能な形式検証(数理的な検証)が期待される ようになっている.

そこで本稿では,軽量形式手法の検証ツール Alloy Analyzer<sup>4)</sup>の仕様記述言語を用いたモデル化を試みた.図4 のように,図2に対応する静的モデルを記述することができた.形式検証ツールの仕様記述言語によるモデルを(図2のような)クラス図に変換できれば,モデルの作成と検証を円滑に進められるようになることが期待できるが,その実現は今後の課題である.



図4 搬送システム(図1)の Alloy 静的モデル

## 3 おわりに

本稿では、制御システムの論理情報を表すモデルに着目 し、その作成・記述手法について検討した.その結果、標 準化が進んでいることや図による視認性から、UMLのク ラス図(静的モデル)と状態遷移図(動的モデル)を用い ることを提案するものである.

なお、モデルを効果的に活用するには、検証済みモデル を利用することが重要である.そのためには、形式検証ツ ールの仕様記述言語によるモデルを UML のモデルに変換 することで、モデルの作成と検証を円滑に進められるよう になることが必要であり、今後の課題である.

## 文 献

- ISO/IEC 19505-1:2012, "Information technology Object Management Group Unified Modeling Language(OMG UML) –Part 1: Infrastructure", (2012).
- ISO/IEC 13568:2002, "Information technology -- Z formal specification notation -- Syntax, type system and semantics", (2002).
- ISO/IEC 13817-1:1996, "Information technology --Programming languages, their environments and system software interfaces -- Vienna Development Method --Specification Language -- Part 1: Base language", (1996).
- Daniel Jackson, "alloy : a language & tool for relational models", (2012), http://alloy.mit.edu/alloy/documentation.html (accessed 2016-06-26)

## ロボットの動作検証における高速度カメラの利用について

電子技術部 電子制御チーム 石 田 博 之

深川真輝

神奈川大学 工学部 機械工学科 林 憲玉

田村泰人

筆者らはロボットの動作検証に関する共同研究において、高速度カメラの利用の有効性を検証した.林研究室で開発している一脚ジャンピングロボットと人間共存型ロボットについて、動作検証の様子を高速度カメラで撮影し、制御パラメ ータの変更に対する動作や動作タイミングの違いをスローモーション映像で詳細に観察、比較した.

その結果,ジャンピングロボットの安定した立位姿勢や跳躍動作に適切な制御パラメータの選択,人間共存型ロボットの衝撃緩和機構が動作しないケースの原因解明や圧縮バネの適切なバネ定数の選択などに役立てることができた.

キーワード:高速度カメラ,ロボット,動作検証

## 1 はじめに

神奈川県は平成 25 年 2 月にさがみロボット産業特区の 指定を受け、生活支援ロボットの実用化や普及の促進を政 策としている.

県内企業の技術支援を業務とする当センターは、その 実証実験を支援する役割を担っており、当チームでも高速 度カメラを用いて、ロボットを含む電子制御機器の動作検 証の支援を始め、併せてノウハウの蓄積にも努めている.

今回はロボットの動作検証に関するノウハウ獲得のた めに,共同研究の枠組みで,修士学位研究として開発して いるロボットの動作検証実験に高速度カメラを持ち込み, どのような課題の解決に高速度カメラが有効かを検証した.

## 2 実験

林研究室で開発しているロボットの動作検証実験におい て、制御プログラムやパラメータを変更しながら行った動 作実験の様子を高速度カメラで撮影し、その動作の差違を スローモーション映像で観察、比較した.

#### 2.1 撮影機材

撮影機材として,以下の機器とソフトウェアを用いた. 照明は基本的に室内天井の蛍光灯照明のみとした.

・高速度カメラ:nac MEMRECAM HX-6

・カメラ制御・映像再生ソフトウェア:nac HX Link

#### 2.2 実験対象

実験対象は以下二つのロボットとした.

(ア) 一脚ジャンピングロボット<sup>1)</sup>

人間の脚の筋骨格を模したロボット.人間の筋肉に近 い特性の空気圧アクチュエータを駆動源とし、それを単関 節筋と二関節筋となるよう配置している.単関節筋は関節 一つを跨ぐ筋肉で,関節の曲げ角度を調節する.また二関 節筋は関節二つを跨ぐ筋肉で,力伝達要素として作用する. 他に腰部に DC モータによるバランス機構を搭載している.

解決すべき課題として,跳躍状態の安定化と立位姿勢 の安定化があげられている.



図1 一脚ジャンピングロボットとその筋配置および 各アクチュエータの空気圧値の遷移(空気圧パターン)例

#### (イ)人間共存型ロボット<sup>2)</sup>

人との接触を前提としたロボット. 衝突時に関節を外 すことができる機構と,空気が注入された柔らかい緩和材 からなる,受動的な衝撃緩和機構を肘と腰に搭載している.

この衝撃緩和機構は機械要素のみの構成で、センサの 故障、制御プログラムのエラーや電源断といった電気的な 異常があっても関係なく作動するものとなっている.

解決すべき課題として、衝突時に衝撃緩和機構が働か ない事例の原因解明と、衝突時に衝撃緩和機構を作動させ る閾値の設定(圧縮バネのバネ定数等)があげられている.



図2人間共存型ロボットとアームの衝撃緩和機構

#### 2.3 動作検証項目

- 動作検証項目として以下の項目を設定した.
- (ア) ー脚ジャンピングロボットの動作検証項目
- 大腿部と下腿部のみの状態で、脚の動き方の調整 を行う。各アクチュエータの空気圧値を調整した 空気圧パターンによる脚の動きの違いを確認する。
- ② 足首と足先まで組み上げた状態で、腰部バランス 機構の調整を行う.ロボットの姿勢の傾きに応じ た腰部の回転角度のゲインを調整することによる 立位姿勢の状態を確認する(倒れるか否か).
- ③ ジャンプ動作をする際に、立位姿勢(特に傾き) によって跳躍がどう変化するかを確認する.
- (イ) 人間共存型ロボットの動作検証項目
- 衝突時に衝撃緩和機構が働かない原因を調べる.
   空気緩和材の内圧を調整し動作の違いを確認する.
- ② 衝撃緩和機構を作動させる閾値を調整し(ばね定数の異なるバネに交換),衝突してから衝撃緩和機構が作動するまでの時間を確認する.
- ③ 衝撃緩和機構の各部品の動きを再確認する.

#### 2. 4 撮影条件

二つのロボットの動作検証は、神奈川大学横浜キャンパ ス 23 号館5階、西側の会議室で行った.図3に撮影に際 してのカメラの配置を示す.上記(ア)の①、②、③の撮 影においては図 3-a)のカメラ配置とし、撮影速度と映像 解像度は500 fps (frame per sec)で2,560×1,920 画素とし た.

また上記(イ)の①の撮影においては 図 3-b)のカメラ 配置とし,撮影速度と撮影解像度は 1,000 fps で 1,530 × 1,280 画素とした.同じく上記(イ)の②,③の撮影にお いては 図 3-c)のカメラ配置とし,撮影速度と撮影解像度 は 1,000 fps で 1,536 × 1,920 画素とした.

その他の撮影条件としては、レンズは 35mm / F1.4、絞りは明るさを重視し開放とした.



a) 配置1 b) 配置2 c) 配置3 図3 ロボットの動作検証の撮影におけるカメラの配置

## 3 結果

実験の結果,高速度カメラの利用が,適切な制御パラ メータの選択,不具合動作の原因の解明,意図した動作を しているかの確認等に役立つことがわかった.

- (ア) ー脚ジャンピングロボットの動作検証結果
  - いくつかの空気圧パターンによる脚の動きの違い を確認することで、意図した動きになる空気圧パ ターンを設定できた(図4).
  - ② 腰部バランス機構の回転角度のゲインを調整しな がら動きを確認することで、回転角度の適切なゲ インを設定でき、立位姿勢が安定した(図5).
  - ③ 立位姿勢を変えながら跳躍実験を行うことで、適 切な立位姿勢を設定でき跳躍が安定した(図 6).
- (イ) 人間共存型ロボットの動作検証結果
  - ① 空気緩和材の内圧を調整しながら動作を詳細に観察することで、空気緩和材の空気量が少ないと周りのカバーが動いてしまい、衝撃緩和機構へ空気を押し出せてない事が確認できた(図7).
  - ② バネ定数が異なるバネに交換しながら、衝突後に 衝撃緩和機構が作動するまでの時間を比較するこ とで、適切なバネ定数を確認できた(図8).
  - ③ 衝撃緩和機構の部品の個々の動きを詳細に観察し、 空気が押し出されて固定ガイドがクラッチギアから分離、関節が外れたことを確認した(図9).

時刻 t=0 t=400 ms t=600 ms t=700 ms t=800 ms



a) 空気圧パターン1の脚の動き(意図した動き)



b) 空気圧パターン2の脚の動き



c) 空気圧パターン3の脚の動き 図4 空気圧パターンの違いによる脚の動きの違い

#### 時刻 t=0 t=600 ms t=1200 ms t=1500 ms



a) 腰の回転角度のゲイン値1の立位姿勢の推移



b) 腰の回転角度のゲイン値2の立位姿勢の推移 図5 腰の回転角度のゲイン値の違いによる 立位姿勢の動きの違い



b) 立位姿勢2の跳躍動作の推移(跳躍矢取)
 図6立位姿勢の違いによる跳躍の違い



b) 空気緩和材の空気圧が適正な設定の動作(成功) 図7 空気圧の違いによる衝撃緩和機構の動きの違い





a) 奥即外れ c) 空転 l) 空転中 図9 衝撃緩和機構の個々の部品の動きの確認

## 4 おわりに

林研究室で開発中の,一脚ジャンピングロボットと人間共存型ロボットを対象に,動作検証実験に高速度カメラ を利用し,その有効性について検証した.

その結果,適切な制御パラメータの選択,不具合動作の原因の解明,意図した動作をしているかの確認等,ロボットの動作検証に高速度カメラが役に立つことを確認した.

その他,以下に示すような,各種センサの代替・補完 としての高速度カメラ利用のメリットが明らかになってき ており,今後のロボットの実証試験支援や依頼試験の際に, 高速度カメラの利用を提案することに役立てていきたい.

- ・ロボットのような複雑で動く機構では、機構内部に
   センサを組み込み難いため、センサの代替としてス
   ローモーション映像で動作が確認できると役に立つ.
- ・センサによる計測は、事前に計画し設置したものに
   限られるが、高速度カメラ映像による検証は、実験
   終了後に気が付いた部分も後から検証しやすい。
- ・センサの計測値を映像と合わせることで、動作検証 結果に対する納得感が得られる.

## 謝辞

本共同研究において,修士学位研究として開発してい るロボットを撮影の対象とさせていただき,かつ貴重な助 言をいただいた飯島秀樹氏と小野慶昭氏に感謝の意を表す.

- 西晴義,飯島秀樹,瀬野洸太,林憲玉;"人工筋肉を 用いたジャンピングロボットの機構及び制御", Proceedings of the JSME Conference on Robotics and Mechatronics, 1P2-C01 (2015)
- 梁川浩幸,小野慶昭,松本晃希,高西淳夫,林憲玉; "人間共存型ロボットアームの設計・開発", Proceedings of the JSME Conference on Robotics and Mechatronics, 2A1-W07 (2015)

## ウェアラブル機器のEMC評価技術に関する検討

電子技術部 電磁環境チーム 原 孝 彦

菅間秀晃

主にウェアラブル機器に利用される近距離無線技術として、人体の内部や周囲を伝送路とする BAN (Body Area Network) が注目されている.しかし、人体は伝送路として不安定であり、外部に不要なノイズを放射し、外部からの電磁ノイズによって誤作動する等、新たな EMC 問題が懸念されている.本研究では、電界通信方式の BAN に着目し、ウェアラブル機器に関する EMC 問題の解決手段として電磁界シミュレーションの実用性について検討した.数値人体モデルを利用して電磁界解析を行った結果、人体の有無で伝送特性を比較すると、人体によって約 14 dB の伝送特性向上が確認できた.しかし、3 m離れた場所における磁界強度は、人体によって約 17 dB 大きくなり、放射ノイズが増大する可能性が示された.

キーワード:ウェアラブル機器, BAN, 電磁界シミュレーション, 数値人体モデル

## 1 はじめに

近年、主にウェアラブル機器に利用される近距離無線技 術として、人体の内部や周囲を伝送路とする BAN が注目 されている.通信方式としては、電界方式や電流方式があ る. この BAN は消費電力が小さく、セキュリティに優れ るなどの特徴があり、応用先としては医療、電子決済、オ フィス・セキュリティ等がある.しかし、人体は伝送路と して不安定であり、外部に不要なノイズを放射し、外部か らの電磁ノイズによって誤作動する等,新たな EMC 問題 が懸念されている. そのような状況の中で実際にノイズ測 定を実施しようとしても、CISPR(国際無線障害特別委員 会)等で測定方法が標準化されていないため実測が困難と なる場合があり、そのような場合は PC 上で様々な条件を 与えて解析可能な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 BAN における EMC 問題の解決手段として電磁界シミュレーションの実 用性について検討した.

## 2 評価方法

今回評価対象にしたタッチタグ<sup>®</sup>スターターキット(ア ドソル日進株式会社製;使用周波数:3.2 MHz)を図1に 示す.このタッチタグは,BANの通信方式の中で電界方 式を採用し,ドアの入退室管理システム等として商品化さ れている.構成としては,人が身につけるタグとドア等に 取り付けるリーダー/ライターからなる.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 2015<sup>1)</sup>を使用し、周波数範囲は 1 MHz~30 MHz とした.また、人がタッチタグを装着した状態を模擬する ため、国立研究開発法人情報通信研究機構(NICT)、北里 大学、慶応義塾大学及び首都大学東京の共同開発による数 値人体モデルデータベース<sup>-3)</sup>を使用した.この人体モデル は筋肉、臓器、骨なども詳細に数値モデル化されており、 携帯電話等の電磁波の人体に対する安全性評価に多く用い られているため、BAN における EMC 問題にも活用が期 待できる.また、人体モデルの姿勢変形は、国立研究開発 法人情報通信研究機構の開発による姿勢変形ソフトウェア を使用した.

シミュレーションモデルを図  $2^{3,4}$ に示す . タッチタグ については、タグとタッチ型電極をそれぞれモデリングし た.シミュレーション条件としては、タッチタグのみの場 合と人体モデル+タッチタグの2条件とし、電界分布やタ グとタッチ型電極間における信号の伝送特性 (S21) を解 析した.なお、境界条件としては床面のみ金属(導電率  $\sigma$ =3.56×10<sup>7</sup> S/m) で、その他の面は完全吸収境界とした. ただし、人体が靴を履いている場合を考慮し、人体モデル の足と床面との間には絶縁体 (Rubber) を挿入した.また、 電界通信における床面の影響について確認するため、導電 率を変化させた場合 ( $\sigma$ =3.56×10<sup>3</sup> S/m、3.56×10<sup>7</sup> S/m) のシミュレーションも実施した.



図1 電界通信タッチタグキット



図2 数値人体モデルを用いた解析モデル

## 3 結果

タグに1Wの電力を給電した場合の両シミュレーショ ン条件について、周波数 3.2 MHz のときの電界分布を図 3a と図 3b に示す. 両者を比較すると、人体モデルとタッ チタグの場合の方が、広範囲に電界が分布していることが わかる.また、図4に人体近傍の電界分布を示す.タグと 人体が電界結合して人体通信をしている様子がわかる. 伝 送路として人体は不安定であるため、人体通信中に人体か ら空間に電磁放射が生じ、EMI 問題が懸念される. そこ で、人体モデルから3m離れた場所において磁界強度を 解析した結果を図 5 に示す. 周波数 3.2 MHz において, 人体によって磁界強度が約17 dB 増加することから,放射 ノイズが増大する可能性が示唆される.このため、今後は 電波法で規定されている微弱無線設備の評価法を参考に, 電波暗室内でループアンテナ等を用いて電波強度測定を実 施し、本結果と比較することで電磁界シミュレーションの 実用性について検討する.



図 3a 電界分布のシミュレーション結果 (タッチタグのみの場合)



図 3b 電界分布のシミュレーション結果 (人体モデルとタッチタグの場合)



図4 人体近傍の電界分布のシミュレーション結果



最大値の比較





![](_page_84_Figure_3.jpeg)

図7 床面の導電率σを変化させた場合の伝送特性

次に,両シミュレーションの伝送特性(S21)を図6に 示す.周波数3.2 MHz のときの値を比較すると,タッチ タグのみの場合は-142 dB,人体モデルとタッチタグの場 合は-128 dB になった.よって,人体モデルがある場合の 方が,無い場合よりも約14 dB 伝送特性が良くなることが 確認できた.

最後に、人体モデルとタッチタグの場合において、床面 の導電率を変化させたときの伝送特性(S21)の結果を図 7 に示す.床面の導電率σを大きく変化させても、伝送特 性はほとんど変化していないことがわかる.よって、電界 通信においては床面の影響はほとんど無く、通信は人体内 部で完結していることが明らかになった.

## 4 おわりに

本研究では, BAN の通信方式の中で電界通信における 電磁界シミュレーションの実用性について検討した. 今後 は, ネットワークアナライザによる伝送特性の測定および 電波暗室においてタッチタグの EMI 測定を実施し, 今回 のシミュレーション結果との比較・検討を行う.

- 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.aetjapan.com/software/CST\_Overview.php, (参照 2016/06/30).
- NICT-情報通信研究機構. "電磁環境研究室 生体 EMC".https://www2.nict.go.jp/aeri/emc/bio/data/index.html, (参照 2016/06/30).
- Environmental information and microsystem Lab. Human Interface Group, THE UNIVERSITY OF TOKYO ; Transmission Characteristics of Wearable Devices Between Two Human Bodies.
- 4) Environmental information and microsystem Lab. Human Interface Group, THE UNIVERSITY OF TOKYO ; Human Body Communication Between Fingertip and Wrist Using Stationary and Wearable Devices.

## 漆塗膜の金属に対する付着性向上の検討

#### 化学技術部 材料化学チーム 林 保 美

金属に漆を塗装する場合,経験的に漆塗布した直後の未乾燥状態ですぐに焼付する塗装方法や熱した金属被塗物 に漆を塗りつける瞬間焼付が行われている.これは金属に塗布した漆を木胎で通常行われているような常温で乾燥 させる(常温乾燥)と付着性が悪いと言われているためである.本研究では,鉄材(ステンレス鋼板)に対して常 温乾燥した漆膜の付着性に問題があるのか,常温乾燥後に焼付を行えば付着性は改善されるのか検証した. さらに,最適な漆塗装の焼付条件の検討を行った.その結果,焼付塗装が付着性向上に効果があることが分かった. また 40µm 前後の焼付塗膜を得るためには常温乾燥後に,焼付を行うことにより得られることが分かった.

キーワード:漆,常温乾燥,焼付乾燥,付着性,ステンレススチール,

## 1 はじめに

漆はその多くが、木胎を中心に塗られてきているが、江 戸時代までは、甲冑の錆を防ぎ、美しく黒く仕上げるため に、漆を焼きつけることが行われていた.また、文化財の 分野においても、建造物や工芸品の飾金具には漆が焼き付 け塗装されているものがあり,現在でも修復の際の復原作 業には伝統的技法として用いられている.漆は木胎に塗る ときには高湿度中の雰囲気温度で乾燥(以下常温乾燥と記 述) するが、金属に塗装する時には、経験的に漆を塗布直 後に未硬化状態で加熱する焼付塗装(以下直接焼付)を行 うのが一般的である.例えば、漆の技術書<sup>1)</sup>などによると 金胎漆器の焼付は 120~170℃程度で 1~3 時間となってお り、南部鉄器の漆塗装は、230~260℃で行われている<sup>2)</sup>. また、木下らは伝統的焼付漆技法では最高温度が 240℃ほ どで焼付時間は 10 分前後と報告<sup>3)</sup>している.この様な焼 付方法は厚膜(約 40um)を得ることを想定していないの で、比較的薄膜(約 10µm)を得るには適している。それ 故、厚膜を得るために刷毛塗りして焼付を行うと硬化前の 液状状態時の熱により粘度が低下し、レベリングしてしま い厚膜を得ることは難しいという問題がある。 200℃を 超える比較的高い温度での報告はあるが、低い温度での漆 の焼付についての報告 4は少ない. さらには漆を常温乾燥 して硬化させた後に焼付する場合についての報告は見当た らない.

本研究では厚膜が得やすい常温乾燥後の焼付が,硬さや 付着性が向上するか,を鉛筆硬さ試験と碁盤目試験によっ て調べた.また朱漆の発色が焼付温度によりどの様な影響 を受けるのか検討を行った.

## 2 実験方法

#### 2. 1 金属材料(被塗物試料)

ステンレス鋼板 (SUS304) (150×70×0.4mm),表面仕 上げは、やや光沢のある仕上げのものを使用した.

#### 2.2 供試漆, 顔料

漆は,黒呂色漆,朱合漆,木地呂漆(共に産地で使われ ている中国産精製漆,藤澤漆商店調製)を使用した. 顔 料は,日華化成有限会社製の新王冠朱(赤口,黄口)を使 用した.

#### 2.3 漆, 朱漆の調整

黒呂色漆は,既製品を希釈せずに使用した.また朱漆 作成用の透漆は 木地呂漆:朱合漆=2.5:1 (重量比) で 混合し調整した. 朱顔料は,赤口:黄口=2:1 (重量 比)で混合し,朱漆は透漆:朱顔料=3:1 (重量比) で調 整し,希釈せずに使用した.

#### 2. 4 塗布方法

試験片の表面を耐水ペーパー(#400)で研磨後, ラッ カーシンナーで脱脂し,漆刷毛を用いて塗布した.塗布に 際しては可能な限り均一になるよう心掛けた. 乾燥後の漆 塗膜の厚さは約 40µm (5 点測定の平均値)で,想定した 膜厚が確保できた.

#### 2.5 焼付乾燥条件

塗布後 24 時間常温乾燥(温度 20℃前後,湿度 70%前 後)し,定温恒温器にて焼付けを行った.

焼付温度は 110, 120, 130, 140, 150, 160℃とし,焼 付時間は 20~180 分で, 20 分ごとにサンプリングを行っ た. 比較として常温乾燥後の焼付けを行わなかった試験片 も用意した.

#### 2.6 硬さ試験

JIS K 5600-5-4 引っかき硬度(鉛筆法)の測定を行った. また測定は,焼付直後,試験片が常温になった時点で行った.

#### 2.7 付着力試験

碁盤目試験は,現在 JIS K 5600-5-6 (クロスカット 法)が標準となっているが,100の升目を10点法で,評 価する JIS K 5400 に準じ判定を行った.測定は,焼付 直後,試験片が常温になった時点で行った.

#### 2.8 測色試験

測色は朱漆についてのみ行った.測定にはカラーアナ ライザー(東京電色(株)製 TC-1800MKII)を用いて行っ た.マンセル表色系による評価及び JIS K 8730 による L\*a\*b\*表色系による色差 ΔE\*で測色評価を行った.

#### 3 結果と考察

#### 3.1 常温乾燥の評価

常温乾燥が,付着性に問題があるかどうかについて,碁 盤目試験での評価を行った.黒呂色漆については 結果が 0 点(漆膜がすべて剥離した)であったが,朱漆について は8点という結果であった.図1に2.4の塗布方法で,黒 呂色漆,朱漆を塗ったもの,研磨を行わずに朱漆を塗った ものの試験結果を示す.耐水ペーパーでの研磨を行わなか った場合,朱漆は0点という結果になった.梶井ら<sup>5</sup>は, ステンレス板の表面を耐水ペーパーで研磨すれば,付着性 が向上するとしている.しかし,0点の朱漆試験片に 130℃40分の焼付を行ったところ付着力は図2が示すよう に9点となり改善された.

#### 3.2 立体物での厚膜

図3に黒呂色漆を刷毛塗りし、常温乾燥後に焼付を行った試験片(左)と直接焼付を行った試験片(右)の比較 写真を示す.ここで、通常、漆の焼付をする殆どの製品が 立体物であることを考え、試験片を90度に曲げた状態で 漆を塗布した.図3から分かるように折り曲げたトップの 部分の周囲は膜厚が薄くなり金属が透けて見えている.こ の上部の平均膜厚は14µm、下部の部分の平均膜厚は 34µm だった.これは直接焼付したものでは熱で、漆の粘 度が下がり、漆が流れてしまったためと考えられる.

また、下部の部分には流れた漆が溜まる結果になった.このことから立体の製品に漆を焼付ける場合、塗布後直ぐの加熱は、均一な厚膜(以下 40μm前後の膜厚を意味する)を得るためには問題がある.

#### 3.3 硬さ試験

各焼付温度における硬さ(鉛筆硬度)と焼付時間の変化 を図4(黒呂色漆を使った試験片で,以下 SUSB とする), 図5(朱漆を使った試験片で,以下 SUSR とする)に示す. なお,図中の鉛筆引っかき値は1がH,2が2H・・・6が 6H となる. SUSB, SUSR とも焼付温度が高いほど硬さは 高くなり,焼付時間も長いほど硬さは高くなった。

![](_page_86_Picture_13.jpeg)

図1 左から黒呂色漆研磨有、朱漆研磨有、朱漆研磨無

![](_page_86_Picture_15.jpeg)

図2下部は焼付後の碁盤目結果

![](_page_86_Picture_17.jpeg)

図3 常温乾燥焼付(左)と直接焼付(右)の比較

爪の硬さが2H程度と言われており,漆器製品の場合,2H 以上の硬さがあれば実用性に即していると判断した場合, SUSB では焼付温度が130℃以上なら焼付時間は20分で, 2H の硬さに到達する.SUSR では130℃以上なら焼付時 間は40分で2Hの硬さに到達する.これは,石橋ら<sup>4)</sup>が 報告している塗布後直ちに焼付けを行った「乾燥条件と鉛 筆硬度の関係」の焼付温度と鉛筆引っかき試験の結果より も焼付け温度が低く,焼付時間が短くなった.これは本研 究が,漆を塗布し常温乾燥後に焼付けていることによる効 果と考える.

#### 3. 4 付着力試験

各焼付温度における付着力(碁盤目値)と焼付時間の変 化を図 6,図 7 に示す.SUSB,SUSR ともに焼付時間は 20 分で十分な付着力が得られた.しかし焼付時間が長く

![](_page_87_Figure_1.jpeg)

図4 焼付温度と焼付時間変化の鉛筆硬度(SUSB)

![](_page_87_Figure_3.jpeg)

![](_page_87_Figure_4.jpeg)

なると付着力は低下した. SUSR は焼付けを行わなくても 表面を研磨した場合,8 点という結果であったが,焼付け ることで付着力はさらに向上した.

3.5 測色試験(朱漆についての測色)

#### 3.5.1 マンセル表色系

試験条件の中で,焼付温度が低い時(110℃)と高い時 (160℃)のマンセル表色系の焼付時間と色の変化を表 1 に示す.温度が低い場合は焼付前の色に比べ色相が赤に近 づき明度,彩度とも高くなり発色が良くなる.温度が高い 場合には色相,明度,彩度の変化が殆どない.数値だけか ら判断すると色の変化が無いように思えるが,焼付により 発色が良くなる前に熱による焼けを起こしていると考える. このことをさらに明確にするために追試験を行った.つま り,さらに低い焼付温度(70℃)とさらに高い焼付温度

(180℃)で作成したもので測色を行った. その結果(抜粋)を表2に示す.

表2,図8から分かるように70℃の時には焼付前に比べ色 相,明度,彩度ともに発色が良好に変化している.しかし 180℃の時には色相,明度,彩度ともに発色は良好に変化 せず,目視的には焦げ茶色に変化しくすんだ色合いになっ ている.このことから焼付温度は,ある温度までは,発色 が良い方向に作用するが,温度が高くなると発色が悪い方

![](_page_87_Figure_11.jpeg)

図6 焼付温度と焼付時間変化による碁盤目値(SUSB)

![](_page_87_Figure_13.jpeg)

図7 焼付温度と焼付時間変化による碁盤目値(SUSR)

表1 焼付前と後のマンセル表色系変化(SUSR)

110℃焼付前と後			
記号	焼付け時 間(分)	焼付前	焼付後
SUS110R20	20	1.9YR 2.2/7.6	0.8YR 2.6/8.7
SUS110R40	40	1.9YR 2.2/7.5	0.9YR 2.6/8.5
SUS110R60	60	1.9YR 2.2/7.5	1.0YR 2.6/8.4
SUS110R80	80	1.9YR 2.2/7.6	1.0YR 2.5/8.5
SUS110R100	100	2.0YR 2.2/7.6	1.0YR 2.5/8.5
SUS110R120	120	2.0YR 2.2/7.6	0.9YR 2.6/8.7
SUS110R140	140	2.0YR 2.2/7.6	1.0YR 2.5/8.7
SUS110R160	160	1.9YR 2.2/7.6	0.9YR 2.6/8.7
SUS110R180	180	2.0YR 2.2/7.7	0.9YR 2.6/8.8

160°C焼付前と後				
記号	焼付け時 間(分)	焼付前	焼付後	
SUS160R20	20	1.8YR 2.2/7.5	1.8YR 2.3/7.5	
SUS160R40	40	1.9YR 2.2/7.7	1.9YR 2.2/7.3	
SUS160R60	60	1.8YR 2.2/7.7	2.0YR 2.2/7.3	
SUS160R80	80	1.9YR 2.2/7.7	2.0YR 2.2/7.1	
SUS160R100	100	1.9YR 2.2/7.7	1.9YR 2.2/7.4	
SUS160R120	120	1.9YR 2.2/7.6	1.7YR 2.3/7.5	
SUS160R140	140	1.9YR 2.2/7.7	1.7YR 2.3/7.6	
SUS160R160	160	2.0YR 2.2/7.3	2.0YR 2.2/7.2	
SUS160R180	180	1.9YR 2.2/7.5	1.9YR 2.2/7.5	

表 2	焼付前と後のマンセル表色系変化	(SUSR)
-----	-----------------	--------

70℃焼付前と後				
記号	焼付け時 間(分)	70R焼付前	70R焼付後	
SUS70R180	180	2.1YR 2.2/7.6	0.6YR 2.7/9.2	
	180°C焼付前と後			
記号	焼付け時 間(分)	180R焼付前	180R焼付後	
SUS180R180	180	2.2YR 2.0/7.0	2.7YR 1.9/6.2	

向に変化すると考える.

#### 3. 5. 2 L\*a\*b\*表色系による色差 △E\*

焼付前の色と焼付後の色から算出した各温度における色 差 ΔE\*を図 9 に示す. ΔE\*の値が,大きいかたまり(110~140℃)と小さいかたまり(150,160℃)に分かれる. 実際のテストピースの色と比較しながら判断するとこの大 きいかたまりの方は発色が良い方向への変化である. 発色 面だけから考えると焼付温度は低い方が良いが,硬度 2H を目指す値とすると焼付温度 100℃,焼付時間 120 分を超 えないとこの硬さは得られなかった.付着力も同様に 100℃を超えないと向上しなかった.

## 4 まとめ

- 鉄材(ステンレス鋼板)に対して漆の常温乾燥が、
   付着性に問題があり、焼付を行うことで改善できることが分かった。
- 2) 焼付における硬さは SUSB, SUSR とも焼付温度が高 いほど高くなり,焼付時間も長いほど硬さは高くな った. SUSB では焼付温度が 130℃以上なら焼付時間 は 20 分で, SUSR では 130℃以上なら焼付時間は 40 分で実用的な硬さ(鉛筆硬度 2H) に到達する.
- 3) 焼付における付着力は SUSB, SUSR ともに焼付時間 は 20 分で十分な付着力が得られた.しかし焼付時間 が長くなると付着力は SUSR で顕著に低下した.
- 4) 色の発色については朱漆のみの測定であるが、マン セル表色系、L\*a\*b\*表色系による色差 ΔE\*の両方か ら検討を行った結果、熱による発色が良い方向に変 化する温度は、140℃まで、それ以上焼付温度が高く なると発色が悪くなった。
- 5) 硬さ,付着,発色の3つの関係を総合的に考えた場合,SUSR は焼付温度 130℃,焼付時間 40 分で良好な性能が得られた.SUSB の場合は測色試験を行っていないが,黒色という特色から色変化を考慮しない場合,焼付温度 130℃,焼付時間 20 分で良好な性能が得られた.

今後の課題として付着力の測定方法を別の角度からも検討 する.例えば、塗膜をはがす時の力を測定する方法(プー ルオフ法)などからも検討し、現在得ている結果をより深

![](_page_88_Figure_13.jpeg)

図8 SUSR の 70℃焼付と 180℃焼付の色変化

![](_page_88_Figure_15.jpeg)

図9 焼付による色差(焼付前-焼付後) ΔE\*

く掘り下げることが必要と考える.また,漆塗装の性質上 焼付漆膜上への更なる漆の塗布や加飾などの必要性から焼 付塗膜への上塗性についての検討も必要と考える.

- 佐々木英,"漆芸の伝統技法",理工学社, P.3-7 (1986).
- 小林正信,岩手県工業技術センター研究報告 14,98
   (2007).
- 3) 木下稔夫,上野博志,中里壽克,宮田聖子,保存科学 37, 36 (1998).
- 石橋芳雄,桑村忠男,笠森正人,高野千之,石川県 工業試験場報告, 37, 40 (1989).
- 6) 梶井紀孝,藤島夕喜代,江頭俊郎,石川県工業試験場 報告,59,41 (2010).

## プラスチックフィルムの促進耐光性試験による物性変化

化学技術部 材料化学チーム 羽 田 孔 明

田中聡美

加藤千尋

松尾涼子

プラスチック成形品は紫外線劣化により化学構造が変化し、強度の低下などが生じる.本研究では、プラスチッ クフィルムの促進耐光性試験を行い、紫外線劣化による化学構造と物性の変化を評価した. 促進耐光性試験 100 時 間後のプラスチックフィルムは、赤外吸収スペクトルに大きな変化は見られなかったが、引張強さ・破断伸びが減 少した. 促進耐光性試験を 200 時間以上行ったプラスチックフィルムの赤外分光分析では、フィルム表面の酸化が 進んでいることが示された.

キーワード:プラスチックフィルム,促進耐光性試験,引張試験,赤外分光分析

## 1 はじめに

プラスチック成形品は太陽光や照明に含まれる紫外線に より時間とともに劣化する性質がある.紫外線劣化により, プラスチックの分子量や化学構造が変化することで,強度 の低下や色の変化などが生じる.

本研究では、プラスチックフィルムの紫外線劣化によ る知見を得るため、促進耐光性試験前後の試験片について 引張試験・赤外分光分析を行い、紫外線劣化による機械的 強度と化学構造の変化について評価した.

## 2 実験

キセノンランプを光源とする促進耐光性試験機(スガ 試験機(株) FAL-25X-HC-B-EC)を用いて3種類のプラ スチックフィルムの促進耐光性試験を行った.プラスチッ クフィルムは、市販の理化学用密封用フィルム(以下密封 用フィルムとする)、ポリエチレン(以下 PE とする)フ ィルム、非晶質シクロオレフィンポリマー(以下 COP と する)フィルムを JIS K 6251 のダンベル状2号形引張試験 片に加工したものを使用した.促進耐光性試験はブラック パネル温度 63℃,照射照度 48 W/m<sup>2</sup>(300~400 nm)で行っ た.

促進耐光性試験の劣化時間にともなうプラスチックフィルムの力学特性の変化を評価するため、材料試験機(インストロン 5565 型材料試験機)を用いてプラスチックフィルムの引張試験を行った.また、フーリエ変換赤外分光 光度計(日本分光(株) FT/IR-4100)を用いて化学構造の 変化を評価した.

## 3 結果と考察

#### 3.1 引張試験

ー般的にプラスチックフィルムには異方性があるので, フィルムの縦方向および横方向のそれぞれについて引張試 験を行った.

![](_page_89_Figure_17.jpeg)

図 1 に密封用フィルムの応力-変位線図を示す.密封 用フィルムの降伏応力は, 3.2 MPa(縦方向), 2.4 MPa

(横方向)で縦方向の方が高い値を示した.破断伸びは横 方向の方が若干大きく,引張強さは7.2 MPa(縦方向), 7.3 MPa(横方向)でほぼ同等だった.促進耐光性試験 100 時間後の密封用フィルムは,縦方向,横方向ともに破 断伸びの減少が示された.降伏応力は促進耐光性試験前の 値とほぼ同等であった.

図 2 に PE フィルムの応力-変位線図を示す. PE フィ ルムの降伏応力は, 12.1 MPa(縦方向), 11.9 MPa(横方 向)でほぼ同等だった.引張強さは 33.8 MPa(縦方向), 26.2 MPa(横方向)で縦方向の方が高い値を示した. 促進 耐光性試験 100 時間後の PE フィルムは,降伏応力はほと んど変化しなかったが,引張強さ・破断伸びが減少した.

図3にCOPフィルムの応力-変位線図を示す.COPフ ィルムの降伏応力は、70.4 MPa(縦方向)、70.5 MPa(横 方向)でほぼ同等だった.一方,破断伸びは横方向の方が 大きかった.促進耐光性試験100時間後のCOPフィルム は、応力-変位線図がほぼ重なり異方性が目立たなかった. 降伏応力は縦方向,横方向ともに約10%低下し,破断伸 びの減少が示された.

#### 3. 2 赤外分光分析

促進耐光性試験により引張強さ・破断伸びが減少した 理由として、分子鎖が切断され分子量が低下したことで力 学特性に変化が生じたと考えられる.そこで、図4から図 6に密封用フィルム、PEフィルムおよび COPフィルムの 赤外吸収スペクトルの変化をそれぞれ示す.赤外吸収スペ クトルからは分子鎖の切断の有無について判断できるだけ の大きな変化は100時間の促進耐光性試験ではなかった.

促進耐光性試験により力学特性が変化していることか ら,促進耐光性試験の継続により赤外吸収スペクトルの変 化が生じることが推測される.そこで,紫外線劣化による 化学構造の変化を確認するために COP フィルムの促進耐 光性試験を継続した.促進耐光性試験の劣化時間が 200 時 間以上になると 2930~2840 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークの減少, 1720 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークの出現が観測された.2930~2840 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークの出現が観測された.2030~2840 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークにがした.2030~2840 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークにあると考えられる.新 たに出現した 1720 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは、カルボニル (C=O)結合に起因する吸収ピークであると考えられる.赤 外吸収スペクトルの測定結果より、キセノンランプから照 射される紫外線により COP の C-H 結合が切断され、そこ に雰囲気中の酸素が結合することによって COP の酸化が 進んだことが確認できた.

![](_page_90_Figure_8.jpeg)

図6 COPフィルムの赤外吸収スペクトル

## プラスチック材料に含まれる軽金属元素の分析

化学技術部 化学評価チーム 城 田 はまな

プラスチック材料に含まれる軽金属元素の定性・定量について、分析事例を報告する. エネルギー分散型蛍光 X 線 分析装置を用いて定性分析を行い、チタン等の金属元素を検出した. つづいて、試料を硫酸・硝酸による開放系酸分 解法によって溶液化し、ICP 発光分光分析法により定量分析を行った. 蛍光 X 線分析法では検出できなかったアルミ ニウムやマグネシウムについても、ICP 発光分光分析法では精度よく定量できることを確認した.

キーワード:プラスチック材料, 蛍光 X 線分析法, ICP 発光分光分析法, 開放系酸分解法, 定量分析

## 1 はじめに

市販されているプラスチック材料は,主成分のプラスチ ックに加え,機能・用途・色合等のため,種々の添加成分 が加えられている.これらの材料を開発・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.

今回,市販プラスチック材料として,玩具のミニブロッ クを試料として用いた.この玩具は,組み立てて様々な模 型を作ることができるように,同じブロック形状でも様々 な色の種類があり,色合いによって添加成分が異なること が推測される.

今回,軽金属元素であるチタン(Ti),アルミニウム
 (Al),マグネシウム(Mg)等を分析するため,まず蛍
 光 X 線分析法(以下 XRF とする)にて簡易定性分析を行い,つづいて ICP 発光分光分析法(以下 ICP-OES とする)にて定量分析を行った事例を紹介する.

## 2 実験

#### 2. 1 分析試料

今回,分析試料は、市販玩具であるミニブロック2点(① 白色,② 黄土色)であり、ABS 樹脂製材料である.

#### 2. 2 分析装置·試薬

XRF 装置および ICP-OES 装置の仕様等を表1 および表2 に示す.分析用試薬として,硝酸・塩酸は和光純薬工業製の電子工業用を用いた.硫酸は関東化学製特級を用いた. 各金属元素の標準液は,関東化学製1000 mg/L標準溶液を適宜希釈して用いた.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. 表1 XRF 装置の仕様・測定条件

装置	XGT-5000WR, 堀場製作所製 (エネルギー分散型)
X 線管球	ロジウム(Rh), 上面照射
X 線検出器	SSD 検出器
印加電圧・電流	15 kV • 0.2 mA
測定条件	測定径 1.2 mm,測定時間 100 秒,大気下

表2	ICP-OES 装置の仕様・測定条件
装置	SPS 1200VR, セイコー電子工業製
高周波電源	周波数 27.12 MHz,出力 1.21 kW
アルゴンガフ	プラズマガス 7.0 L / min,補助ガス
) // = > // <	0.63 L/min, キャリアガス 0.38 L/min
八山之	ツェルニターナ式モノクロメータ、回折格子溝
万元前	数 3600 本/ mm,波長範囲 160~500 nm
測光部	光電子倍増管
測光方向	横方向測光(ラジアル)型
測定方式	単波長測定(シーケンシャル)方式
测空波目	Ti 334.941 nm, Ca 393.366 nm, Al 396.152 nm,
侧足仅文	Mg 279.553 nm, Fe 259.940 nm

#### 2.3 実験方法

プラスチック試料 2 点を用いて,XRF による定性分析 を行った.つづいて ICP-OES による定量分析を行った. まず,プラスチック試料の溶液化法として開放系酸分解法 <sup>1,2)</sup>を検討し,作製した溶液を用いて ICP-OES により軽金 属元素を定量した.

## 3 結果及び考察

#### 3. 1 XRF によるプラスチック試料の定性分析

プラスチック試料 2 点を用い,エネルギー分散型 XRF による簡易定性分析を行った.各試料をブロックのまま試 料フォルダの上に置き,測定した.

結果を図1に示す. 主な検出元素は, チタン, カルシウム (Ca) であった. 試料①では, 特にチタンが多量に検

出された. 試料②では鉄(Fe)も検出された. 一方,本装置での感度が著しく悪いため,軽金属元素であるアルミニウムやマグネシウムは検出できなかった.

#### 3. 2 ICP-OES のためのプラスチック試料分解法の検討

プラスチック試料を用いて,溶液化を行った.今回,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 0.27 g(ブロック形状として、例えば2マス 四方のブロック 2 個分に相当)とした.

秤量した試料を 200 ml コニカルビーカーに入れ, 硝酸 4 ml を加え,時計皿をかぶせ,ホットプレート上で加熱 し,さらに硫酸 2 ml を加えた.加熱しながら,少しずつ 硝酸を添加(計 6 ml)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.分解し た試料をホットプレート上で高温に加熱し,硫酸の白煙状 態になった後、放冷した. 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. さらに,塩酸(1+1)を 15 ml 加えて 加熱した.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,純水を用いて 100 ml 全量 フラスコにて定容した.

#### 3. 3 ICP-OES によるプラスチック試料の定量分析

作製した試料溶液を用いて, ICP-OES 測定条件の検討 を行い,軽金属元素等を定量した.分析結果は,表3のと

おりである. 各試料について, 併行分 析(2回)を行い, 結果は良好である ことを確認した.

試料①については,XRF で検出さ れたとおり,多量のチタンを含有して いることが ICP-OES にて確認できた. これは,白く着色するために,酸化チ タンを多量に添加していることが推測 できる.

一方,試料②では,チタンや鉄が微 量ではあるが含有しており,試料①と 同様に,着色等を目的として意図的に 添加された成分ではないかと推測され る.

また,アルミニウム・マグネシウ ム・カルシウムといった軽金属元素に ついても、微量ではあるが検出された.XRF では、装置 によって軽金属元素の検出感度が著しく悪いが、ICP-OES では、微量の軽金属元素を正確に定量できた.

## 4 むすび

市販のプラスチック試料として,着色のある玩具のブロ ック2点をXRFおよびICP-OESにより軽金属元素を分析 した事例を紹介した.

XRF ではチタン等の金属元素を検出した. つづいて, 試料を硫酸・硝酸を用いた開放系酸分解法により溶液化し, ICP-OES にて定量した. 白色試料では, チタンが 1.24 % と多量に含有しており,着色の目的で意図的に添加されて いると推測された. 黄土色の試料にも,微量のチタンや鉄 が含まれていた. また 2 点とも, XRF では検出されなか ったアルミニウム・マグネシウムを微量に含有することが ICP-OES にて確認できた.

本報告で用いた XRF や ICP-OES による分析法は, プラ スチック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,他の有機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) 城田はまな;神奈川県産業技術センター研究報告, No. 20, 84~85, (2014).
- ・城田はまな;神奈川県産業技術センター研究報告, No. 21, 58~59, (2015).

![](_page_92_Figure_20.jpeg)

横軸:エネルギー[単位:keV], 縦軸:X線強度[cps] 図1 プラスチック試料の XRF による定性分析

表3	プラン	スチック試料	の ICP-OES	Sによる定量	量分析	単位:%(	質量分率)
試料	旦	試料量	Ti	Ca	Al	Mg	Fe
1	1	0.2732 g	1.244	0.0575	0.0247	0.00630	-
白色	2	0.2744 g	1.243	0.0572	0.0244	0.00618	-
		分析値	1.24	0.057	0.025	0.0062	-
2	1	0.2756 g	0.0881	0.0471	0.00722	0.00063	0.0678
黄土色	2	0.2735 g	0.0880	0.0471	0.00713	0.00062	0.0679
		分析値	0.088	0.047	0.0072	0.0006	0.068

## 線虫 C.elegans の寿命延長を指標としたフラボン類の機能性評価

化学技術部 バイオ技術チーム 瀬戸山 央

川隆彦

廧

技術支援推進部 商品開発支援室 青 木 信 義

農産物に多く含まれる機能性成分フラボン類について、in vitro 抗酸化活性および線虫の寿命延長を指標とした機能性 評価試験を行った.その結果、フラボン類は化学構造の違いにより抗酸化活性が異なること、抗酸化活性の低いものでも 線虫の寿命延長作用があることが明らかとなり、線虫の寿命延長を指標とした評価は in vitro 抗酸化活性だけでは評価で きない生体内での食品の機能性評価方法として有効であることが示された.

キーワード: C. elegans, フラボン類, フラボノイド, 抗酸化活性, SOD, CAT, 寿命延長

## 1 はじめに

食品の機能性評価は主に in vitro で行われるが,生体内 での効果の実証には in vivo の生物試験が必要となる. in vivo 試験においてマウスなどの代替生物に線虫の1種, *Caenorhabditis elegans* がある.線虫 *C.elegans* は寿命が約 20 日と短く全ゲノムが解明されたモデル生物である<sup>1)</sup>. また多くの老化研究が行われ寿命に影響する物質の探索に も用いられている<sup>2)</sup>.本研究はフラボノイド化合物,フラ ボン類の機能性を明らかにすることを目的とし, in vitro 抗酸化活性評価, in vivo で線虫寿命を指標とした抗老化 作用評価を行った結果について報告する.

## 2 方法

#### 2.1 試料

フラボン類としてルテオリン,アピゲニン,クリシンの 3種類を用いた.それぞれの化学構造を図1に示す.ルテ オリンはセロリに,アピゲニンはパセリに,クリシンは果 実の皮やプロポリスに多く含まれている成分である<sup>3)</sup>.

![](_page_93_Figure_12.jpeg)

図1 フラボン類の化学構造

#### 2. 2 抗酸化活性測定

1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル(以下 DPPH とする) ラジカル消去活性法で抗酸化活性測定を行った.標準物質は 6-ヒドロキシ-2,5,7,8-テトラメチルクロマン-2-カル

ボン酸(以下 Trolox とする)を使用し各フラボン類のDPPH ラジカル消去活性は Trolox 相当量として算出した.

#### 2.3 線虫寿命測定

線虫の培養は Brenner の方法に従った<sup>4)</sup>.線虫は 25℃以上で次世代を産出しない *fer* - 15 変異株を用いた.線虫体内から卵を回収し 大腸菌を餌として培養フラスコで同調 培養 (26℃, 100 rpm)を行った.培養 5 日目にアンピシリンおよび各試料を加えた.その後,数日ごとに培養液の一部をとり生存数を調べた.5 日目の生存数を 100 %とした生存曲線から平均寿命を算出した.

#### 2. 4 抗酸化酵素活性測定

線虫を同調培養(26°C, 100 rpm)させ培養5日目にア ンピシリンおよび各試料を加えた.培養9日目に線虫を回 収し,ショ糖密度勾配により生存線虫のみを分離し,超音 波破砕後,遠心分離した上清を線虫粗抽出液とし抗酸化酵 素活性測定を行った.スーパーオキシドディスムターゼ (以下 SOD とする)活性は,SOD Assay Kit-WST(株式 会社 同仁化学研究所)を用いて測定した.カタラーゼ (以下 CAT とする)活性は過酸化水素を基質として,240 nm の吸光度の減少値から過酸化水素の分子吸光係数を用 いて算出した.タンパク質の定量はウシ血清アルブミンを 標準タンパク質として用い,Bradford 法で測定した.

#### 3 結果および考察

#### 3. 1 抗酸化活性測定結果

結果を表1に示す.用いた試料中でルテオリンの抗酸化 活性は最も高い値を示し、アピゲニンおよびクリシンの抗 酸化活性は低く同程度であり、フラボン類の化学構造の違 いが抗酸化活性の強さに影響していることが示された.

#### 3.2 線虫寿命測定の結果

結果を表 2,表 3 および表4に示す.また各試験におけ る平均寿命のコントロール比を図2に示す.すべての試料 で線虫寿命の延長傾向が認められた.800 µM ルテオリン で最も寿命が長くなり、コントロールに対して 26%平均 寿命が延長した.また同一試料においては濃度が高いほど 平均寿命が長くなり、フラボン類の寿命延長作用は試料濃 度に依存する傾向が認められた.

表1 DPPH ラジカル消去活性の結果

きやいしな	DPPHラジカル消去活性
訊科名	(nmol-Trolox 相当量/mg)
ルテオリン	$7.37 \times 10^{3}$
アピゲニン	$1.26 \times 10^{2}$
クリシン	$1.65 \times 10^{2}$

<u>表2</u> 500 μM アピゲニン投与時の線虫平均寿命 処理区 終濃度(μM) 平均寿命(日)

コントロール	—	$13.18 \pm 0.29$ <sup>a</sup>
アピゲニン	500	$13.42 \pm 0.29$ <sup>a</sup>
a同一文章	字間に有意差なし	(p<0.05, n=3)

表 3 500 μM ルテオリン, クリシン投与時の 線虫平均寿命

処理区	終濃度 (µM)	平均寿命(日)
コントロール		$10.47 \pm 0.21$ <sup>a</sup>
ルテオリン	500	$11.35 \pm 0.25$ <sup>b</sup>
クリシン	500	$10.93 \pm 0.25$ <sup>a</sup>
a,b 卑たス	文字間に有音美	(n < 0.05 n=3)

表4 800 μM ルテオリン, アピゲニン, クリシン

<u> </u>	<u> </u>	
処理区	終濃度 (µM)	平均寿命(日)
コントロール	—	$10.94 \pm 0.20$ <sup>a</sup>
ルテオリン	800	$13.78 \pm 0.39$ <sup>c</sup>
アピゲニン	800	$12.05 \pm 0.30$ <sup>b</sup>
クリシン	800	$12.08 \pm 0.30$ <sup>b</sup>
a,b,c 毘 ナ> ス	文字問に 右音美:	(n < 0.05, n-3)

![](_page_94_Figure_12.jpeg)

![](_page_94_Figure_13.jpeg)

図2 各試験でのコントロールに対する線虫平均寿命

#### 3.3 抗酸化酵素活性測定の結果

結果を表 5 および表 6 に示す. ルテオリンを投与した 線虫の SOD, CAT 活性は大きく上昇していた. 一方, ク リシンを投与した線虫の SOD 活性は低下, CAT 活性は上 昇していた. SOD はミトコンドリアで発生した活性酸素 を過酸化水素に分解する酵素であり, CAT は SOD により 生成された過酸化水素を水に分解する酵素である. 通常こ れらの働きで体内酸化ストレスは低減されている<sup>5)</sup>. 今回 の結果から, ルテオリンは SOD および CAT 活性を上昇さ せ活発に体内の活性酸素消去をしていることが示唆された.

表5 800 µM ルテオリン投与時の線虫抗酸化酵素活性

	終濃度	SOD活性	CAT活性
処理区	$(\mu M)$	(U / mg protein)	(U / mg protein)
コントロール	—	129.0±0.6 <sup>a</sup>	16.2±0.1 <sup>a</sup>
ルテオリン	800	$198.3 \pm 24.7$ <sup>b</sup>	22.3±0.6 <sup>b</sup>
	<sup>a,b</sup> 異な	る文字間に有意差あ	59 ( $p < 0.05$ , $n=3$ )
表 6 800 µN	4 クリシ	ン投与時の線虫抗	酸化酵素活性

処理区	終濃度 (µM)	SOD活性 (U/mgprotein) (	CAT活性 U/mgprotein)
コントロール	_	309.6±32.1 <sup>a</sup>	11.1±0.5 <sup>a</sup>
クリシン	800	166.4±0.1 <sup>b</sup>	14.7±0.7 <sup>b</sup>
	<sup>a,b</sup> 異な	る文字間に有意差あり	(p < 0.05, n=3)

## 4 まとめ

フラボン類は化学構造の違いにより抗酸化活性が異なる ことが明らかとなった. ルテオリンは in vitro で高い抗酸 化活性があり,線虫の SOD および CAT 活性を上昇させ酸 化ストレスを低減し寿命延長に寄与したと推察できる. 一 方,アピゲニンおよびクリシンは抗酸化活性が低いにも関 らず線虫の寿命を延長させていた.クリシンでは線虫の SOD 活性が低下しており,アピゲニンおよびクリシンの 寿命延長効果は酸化ストレス低減以外のメカニズムによる ものと思われる.以上より線虫の寿命延長を指標とした評 価は, in vitro 抗酸化活性だけでは評価できない生体内で の食品の機能性評価方法として有効であることが示された.

- Sulston, J *et al.*; "The nematode *Caenorhabditis elegans*", Cold Spring Harbor Laboratory., P587-606 (1988).
- 2) Vayndorf, E.M et al. ; J.Funct.Food ,5, 1235-1243 (2013) .
- 山下修矢、山田耕路、立花宏文;オレオサイエンス、 9(8)、P337-344 (2009).
- 4) S.Brenner ; Genetics 77, P71-94 (1974) .
- 江口裕伸,藤原範子,大河原知水,鈴木敬一郎,谷口 直之;生物試料の分析,32(4),P247-256 (2009)

## GC/MS を用いた多環芳香族炭化水素の分析方法の検討

化学技術部 環境安全チーム 竹 内 茉莉子

岩 本 卓 治

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は、複数のベンゼン環を有する化合物群の総称で、発がん性が懸念されるため、世 界各国で規制する動きがある. PAHs は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) で測定が行われ、高価なサロ ゲート物質を用いた内標準法で定量されているが、全ての PAH に対してそれを揃えるのは困難である.本研究では、 GC/MS を用いて 16 種類の PAHs の一斉分析について基礎的な検討を行った.具体的には、4 種類の d 体標識され たサロゲート物質を内標準物質に用いて、PAHs 各成分の定量分析に及ぼす影響を調べた.その結果、芳香族の環数 と保持時間が近い成分で内標準補正をすることで、検量線の直線性と再現性が向上することが明らかとなった.ま た、GC 注入口の汚れが PAHs の定量に与える影響について、300 回程度使用したライナーを用いて検討した結果、 内標準補正した場合は、再現性に大きな影響は与えないことがわかった.

キーワード:多環芳香族炭化水素 (PAHs), GC/MS, 内標準物質, 定量分析

## 1 はじめに

多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs) とは、ベンゼン環を 2 つ以上有する芳香族炭化水 素の総称であり、発がん性が疑われることから、世界各国 にてこれを規制する動きがある.例えば、欧州の REACH 規則付属書 XVIIエントリー50 の従来制限では、タイヤも しくはタイヤ部品に使われる伸展油中の PAHs が対象であ ったが、制限の条件が改正され、2015 年 12 月からは、ヒ トの皮膚や口腔に直接かつ長時間もしくは短時間に繰り返 し、そのゴムもしくはプラスチック部品が接触する成形品 に拡大された<sup>1)</sup>.我が国では、大気汚染防止法における有 害大気汚染物質の優先取組物質 23 種類のうち、ベンゾ[a]ピ レンがリストアップされている<sup>2)</sup>.加えて昨今は、微小粒子 状物質 PM2.5 に PAHs が含まれていることから、各地で PAHs の実態調査が行われている<sup>3)</sup>.

PAHs の分析方法の一つに、ガスクロマトグラフ/質量 分析計(GC/MS)があり、サロゲート物質を用いた内標 準法での定量法がある. PAHs は成分によって物理化学的 な挙動が異なるため、すべての内標準物質を用いてそれぞ れ定量することが望ましいが、高価なため、全てを揃える のは困難である.また、PAHs の芳香族の環数に応じた内 標準物質を用いるとの報告<sup>4)</sup>もあるが、具体的な内標準物 質が示されていない.そこで本研究では、米国環境保護庁

(EPA) 指定 16 物質の PAHs 分析において、4 種類の重 水素(d 体)標識されたサロゲート物質で内標準補正効果 を調べ、どのサロゲート物質を用いれば、PAHs 各成分の 分析値が再現性良く測定できるかという観点から検討した のでその結果について報告する.

## 2 実験方法

標準試料は2 環~6 環をもつ16 種のPAHs 標準混合液 (AccuStandard, Inc 製 PAH Solution Mix) と3 環~5 環の 4 種の内標準混合液 (SIGMA-ALDRICH 製 EPA 525 Fortification Solution B)を使用した.測定は GC/MS の選 択イオン検出 (SIM)法にて,検量線の直線性および繰り 返し測定の再現性を内標準補正有無により比較した. GC/MS は島津製作所製の GCMS-QP2010 Plus を用いた. 表1に測定条件,表2 に各成分名,環数,沸点と SIM 条 件 (保持時間及び定量イオン)を示す.各成分の定量イオ ンは,検出感度が高く,かつ共存成分の影響が少ないイオ ンを選択した.

表 1 GC/MS 測定条件

カラム	J&W DB-5MS
	長さ:30 m 内径:0.25 mm 膜厚:0.25 µm
キャリアガス	He 定圧モード カラムヘッド圧:80.0 kPa
注入量	1.0 μL スプリットレス
注入口温度	320 °C
オーブン温度	90 °C (1 min) - (20 °C min) - 250 °C - (5 °C min)
	- 260 °C (5 min) - (5 °C/min) - 320 °C (10 min)
インターフェース温度	320 °C
イオン源温度	295 °C
イオン化法	EI (70 eV)
測定モード	SIM (表 2)

## 3 結果及び考察

#### 3.1 検量線の検討

PAHs 各成分を 2, 5, 10, 20 μg/L に調製し, それぞれに内 標準各成分が 10 μg/L となるよう添加して, 多成分の一斉

分析を GC/MS で行った. 各成分における検量線の直線性 は相関係数 (r) から検討した (表 3). 表 3 の①~ じお よび I ~IVは,表 2 の①~⑯の PAH 成分と I ~IVの内標 準成分に相当する.検量線のrは内標準補正を行わなかっ た場合と、I~IVそれぞれの内標準成分で補正を行った場 合で比較した.内標準補正なしの場合は①~④の成分でr が 0.991 以上あったが、概ね芳香族の環数が増えるごとに r は低くなり、 15は 0.333 であった. 内標準成分 I ~ IVで 検量線を補正することで、全体的にrは高くなった.4種 の内標準成分で各 PAHs 成分を補正した時の r を比較する と、①~④ではIで補正した場合が最も1に近く、⑤⑥で はⅡが、⑦~⑩(⑨を除く)ではⅢが、⑪~⑮ではⅣが補 正効果は高く、本条件においては内標補正に適した組み合 わせと考えられた. これらのことから、PAHs 成分の環数 と保持時間が近い内標準物質で補正することでr は高くな る傾向にあることがわかった. 個~個は、定量法で一般的 に良好な検量線とされている r≥ 0.995) を満たさなかった. その要因の一つとして、IVとの保持時間が離れていること (表 2) が挙げられる. ③とⅠ, ⑤とⅡ, ⑩とⅢのように サロゲート物質で補正した PAHs 成分の検量線については, r が 0.999 以上と高い直線性が得られた. 他の PAHs につ いても各サロゲート物質で内標準補正することにより、よ り直線性の高い検量線が得られると考えられるが、4 種類 の内標準成分であっても適切な成分で補正することで PAHs①~⑮成分の検量線の直線性(r ≧ 0.978)が保てる ことが示された.

#### 3.2 低濃度における再現性の検討

PAHs 2 µg/L を 5 回繰り返し測定した時の変動係数 (C.V.)から再現性を検討した(表 4).内標準補正なし の場合の C.V.は①~⑥の成分では 2.7 ~14.2 %に対して, (7)~6の成分は 24.9 ~57.1 %と明らかに異なる挙動を示 した. カラム温度が 320 ℃までの昇温であるのに対して, 4~6の環数をもつ(?~16の PAHs の沸点はそれよりも 60 ℃以上高く(表 2),装置内部に残存しやすいことか ら、不安定な測定になったと考えられる.内標準成分のI ~IVについても同様の傾向があり、環数が3の内標準Iと ⅡのC.V.はそれぞれ 2.2%と8.0%に対し、環数4と5の 内標準ⅢとⅣのC.V.はそれぞれ 46.1%, 52.3%と, 明らか に高かった. しかし、⑦~⑯の PAHs 成分も適切なⅢとⅣ の内標準成分で補正することで 20%以下 4 に抑えること が可能であった. PAHs の高沸点成分はピーク面積値の変 動が大きいが、内標準成分も同様の傾向で変動するため、 内標準補正することで再現性が向上することが明らかとな った.

表 2	測定対象と	した	PAHs	成分及び	<sup>:</sup> SIM 条作
21.4			171110	NAJ AU	

	山谷	7四米/~	沸点	保時間	定量イオン
	风刀	現奴	(°C)	(min)	(m/z)
1	Naphthalene	2	218	5.23	128
2	Acenaphthylene	3	275	7.28	152
Ι	Acenaphthene-d <sub>10</sub>	3	-	7.47	162
3	Acenaphthene	3	279	7.51	153
4	Fluorene	3	295	8.22	165
Π	Phenanthrene-d <sub>10</sub>	3	-	9.53	80
5	Phenanthrene	3	340	9.56	178
6	Anthracene	3	342	9.64	178
$\bigcirc$	Fluoranthene	4	384	11.61	202
8	Pyrene	4	404	12.09	202
9	Benzo[a]anthracene	4	438	15.88	228
Ш	Chrysene-d <sub>12</sub>	4	-	15.90	240
10	Chrysene	4	448	16.01	228
11	Benzo[b]fluoranthene	5	481	20.88	252
12	Benzo[k]fluoranthene	5	480	21.03	252
(13)	Benzo[a]pyrene	5	496	22.37	252
IV	Perylene-d <sub>12</sub>	5	-	22.57	264
(14)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	536	27.09	276
15	Dibenzo[a,h]anthracene	5	524	27.28	278
(16)	Benzo[ghi]perylene	6	542	28.03	276

表 3 各 PAHs 成分 2~20 μg/L の検量紙	湶 r
------------------------------	-----

	唱米	内標準軸正	内標準補正あり				
	埰奴	なし	Ι	П	Ш	IV	
1	2	0.994	1.000	0.996	0.970	0.961	
2	3	0.993	1.000	0.996	0.971	0.962	
Ι	3	-	-	-	-	-	
3	3	0.994	1.000	0.996	0.970	0.961	
4	3	0.991	1.000	0.997	0.972	0.962	
Π	3	-	-	-	-	-	
5	3	0.974	0.995	1.000	0.979	0.969	
6	3	0.974	0.995	1.000	0.979	0.969	
$\bigcirc$	4	0.907	0.959	0.991	0.991	0.982	
8	4	0.897	0.953	0.989	0.993	0.983	
9	4	0.654	0.761	0.878	0.997	0.999	
Ш	4	-	-	-	-	-	
10	4	0.689	0.788	0.896	0.999	0.998	
	5	0.490	0.595	0.742	0.975	0.996	
12	5	0.547	0.660	0.808	0.992	1.000	
13	5	0.448	0.548	0.697	0.961	0.991	
IV	5	-	-	-	-	-	
14	6	0.470	0.562	0.698	0.954	0.987	
15	5	0.333	0.416	0.573	0.928	0.978	
16	6	0.388	0.480	0.636	0.948	0.986	
	*	$r \ge 0.9$	9				

表4 各 PAHs 成分 2 µg/L の再現性 C.V. (%)

	1四米/-	内標準証	内標準補正あり				
	現叙	なし	Ι	П	Ш	IV	
1	2	2.7	2.2	9.9	44.5	48.3	
2	3	3.6	2.8	10.5	45.5	49.2	
Ι	3	2.2	-	-	-	-	
3	3	2.7	2.4	8.4	42.8	46.6	
4	3	4.3	3.8	9.5	43.5	47.3	
Π	3	8.0	-	-	-	-	
5	3	14.2	15.1	8.6	27.4	31.6	
6	3	9.5	9.6	10.3	41.8	45.6	
$\bigcirc$	4	25.6	25.7	19.0	18.6	22.3	
8	4	24.9	23.2	16.4	18.9	22.9	
9	4	55.3	47.6	42.2	15.5	14.4	
Ш	4	46.1	-	-	-	-	
10	4	42.6	33.7	28.1	9.3	12.2	
	5	53.7	42.4	37.4	11.6	9.9	
12	5	56.8	47.5	43.1	18.9	16.9	
13	5	57.1	46.1	41.1	17.8	14.2	
IV	5	52.3	-	-	-	-	
14	6	50.0	41.4	36.5	12.2	12.1	
(15)	5	46.8	42.8	37.9	15.8	17.4	
16	6	41.6	37.4	32.4	12.0	14.7	

#### 3.3 ライナーの影響

GC/MS において、PAHs の特に高沸点成分のピーク面積 値が変動する要因として、注入口やカラム、MS 等への汚 染の影響が考えられる. そこで, GC 注入口の汚れが, C.V.にどのような影響を与えているかを確認するため、新 品ライナーと使用約300回で PAHs 成分以外の分析も行っ た履歴不明のライナー(使用品)を用いて比較した(表 5). 低濃度では、ピーク強度が小さく測定誤差を反映しやすい ため, PAHs 各濃度 400 µg/L, 内標準成分各濃度 2000 µg/L のサンプルを 5 回繰り返し測定した.新品の C.V.はすべ ての成分で10.0%以下(内標準補正で5.9%以下)に対し、 使用品では内標準補正なしの場合の C.V.は最大 38.4 %と 大きく, 高濃度の場合でも 4 環以上の PAHs 成分⑦~⑯ のC.V.は、3 環以下の①~⑥のC.V.と比べると明らかに高 い値になった.しかし、3.1項で述べた適切な内標準成 分で補正することで 11.4 %以下と新品とほぼ同様に C.V. を抑えることができた. このことから PAHs が高濃度の場 合には高沸点成分が装置内部に残存し、検出されるピーク 面積値は変動するが、内標準成分で補正することで、その 影響を低減することが可能であり、他の分析に使用してい るライナーの使用であっても、PAHs の測定に大きな影響 を与えないことが明らかとなった.

		新		使用	用品
	環数	内標準補正	内標準補正	内標準補正	内標準補正
		なし	あり	なし	あり
1	2	6.4	1.8	9.5	2.2
2	3	7.0	1.2	11.8	0.7
Ι	3	6.1	-	11.2	-
3	3	6.6	0.6	11.6	0.5
4	3	6.1	0.7	13.3	3.6
Π	3	7.3	-	15.4	-
5	3	6.6	2.7	19.0	4.8
6	3	7.0	2.5	19.7	5.8
$\overline{O}$	4	9.3	2.4	28.1	11.4
8	4	10.0	2.5	29.2	9.6
9	4	9.8	1.2	34.5	1.9
Ш	4	9.2	-	34.9	-
10	4	9.5	0.9	34.9	1.2
11	5	9.3	2.2	35.0	2.7
12	5	9.7	2.6	34.9	1.8
(13)	5	9.1	2.4	35.2	1.6
IV	5	9.1	-	36.0	-
(14)	6	7.3	5.6	38.0	4.4
(15)	5	6.8	5.9	38.4	4.7
16	6	8.0	5.1	35.5	1.4
~	内博	淮埔正成公			

表5 新品/使用品ライナーの再現性 C.V. (%)

 $I : 1 \sim 4$ , II : 56,  $III : 7 \sim 10$ ,  $IV : 11 \sim 16$ 

## 4 まとめ

4 成分の d 体標識されたサロゲート物質を内標準成分 に用いて 16 成分の PAHs を GC/MS を用いて測定し,各 成分の検量線および再現性の影響について調べた結果,以 下のことが明らかとなった.

- PAHs 成分の検量線は適切な内標準成分で補正することで 16 成分すべての検量線の直線性が保て,rは 0.978 以上であった.
- ② PAHsの再現性測定においては PAHsの環数が4以上の高沸点成分のピーク面積値は大きく変動するが、同様に変動する内標準成分で補正することで C.V.を20%以下に抑えることができた。
- ③ 本条件においては、内標準補正として適した成分の 組み合わせは I:①~④、Ⅱ:⑤⑥、Ⅲ:⑦~⑩、 Ⅳ:⑪~⑮であり、環数と保持時間が近い成分ほど 補正効果が高い傾向にあった.
- ④ GC 注入口に用いるライナーは新品のピーク面積値の 変動は小さかったが、使用品であっても内標準補正 することで C.V.を 11.4 %以下に抑えることができた.

今後の課題としては、実サンプル中の PAHs 成分の定量 が挙げられる.実サンプルにはマトリックス成分が含まれ、 分離度の低下や装置への汚染が想定されるため、これらを 除去する前処理工程が必要となる.また、PAHs の濃度が 低い場合には濃縮を行う必要がある.本実験で検討した I ~IVの内標準成分が実サンプルの前処理工程で PAHs と同 様の挙動を示すか否かについては、今後検討していく予定 である.注意すべき点として、低濃度の試料(<1 µg/g) を分析する際には、目的 PAHs と d 体標識された内標準成 分とのわずかな挙動の違いが相対的に大きくなり、定量値 にも影響するという報告があることから<sup>の</sup>、実サンプルの 濃縮と合わせて、d 体標識された内標準成分を用いた場合 に定量分析が可能な濃度範囲を検討する必要がある.

- "COMMISSION REGULATION (EU) No 1272/2013", Official Journal of the European Union, (December 2013) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri =CELEX:32013R1272&from=EN (accessed2016-09-01).
- "大気汚染防止法の概要",環境省,(2012年3月), http://www.env.go.jp/air/osen/law/(参照2016-09-01).
- 早川和一,鳥羽陽,唐寧,亀田貴之;臨床環境医学, 23(2),93-101 (2014).
- "多環芳香族炭化水素測定方法(HPLC 法及び GC-MS 法)"環境省, http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-5.pdf(参照 2016-09-01).
- 5) "イオンクロマトグラフデータシートテクニカルチッ プ", DIONEX, http://tools.thermofisher.com/content /sfs/brochures/DS0012T-JA.pdf(参照 2016-09-01).
- 6) 伊藤信靖; 産総研 TODAY, 8-05, P.25 (2008).

## 鉄シリサイドを用いた半導体複合微粒子からの

## 光触媒反応による水素生成

化学技術部 新エネルギーチーム 秋 山 賢 輔

松本佳久

鉄シリサイド半導体のもつ化学ポテンシャルにおいて、その伝導帯の対水素標準電極電位が水からの水素発生電 位よりも負電位側に位置していることに着目した.シリコン粉末の表面に鉄シリサイド半導体のナノ結晶粒を分散 させた複合粒子構造を作製し、その光触媒効果による水の半分解反応からの水素生成を報告する.

キーワード:鉄シリサイド,半導体複合粒子,光触媒,水素生成

## 1 はじめに

シリサイド半導体の一つである鉄シリサイド半導体 (β-FeSi<sub>2</sub>)は、1.55 μm 帯域での発光(フォトルミネッセン ス、エレクトロルミネッセンス)が報告され、光吸収係数 が 10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup>以上(Eg: 1.0 eV において)とシリコン(Si)よりも 大きいことから光電変換材料としての応用が期待され、高 品質の結晶合成が検討されている.

このβ-FeSi<sub>2</sub>のもつ化学ポテンシャルにおいて,その伝 導帯の対水素標準電極電位はおよそ-0.7 eV と水からの水 素発生電位よりも負電位側に位置していることから,我々 は光触媒作用での水素発生への可能性に着目した.

本研究ではシリコン(Si)粉末の表面にβ-FeSi<sub>2</sub>のナノ 結晶粒を分散させた複合粒子構造の作製検討,及びこの試 料を懸濁させた水溶液に光照射させた際の光触媒効果によ る水素生成について報告する.

## 2 実験方法

#### 2. 1 Si 粉末表面への複合粒子構造

平均の粒子径が 45 μm の Si 粉末の前処理として,半導 体洗浄液(セミコクリン 23)で10分間の超音波洗浄を行 った後に,バッファド・フッ酸溶液にて表面酸化膜の除去 を行った.この粉末 Si 表面に15 nm の金(Au)を室温で 堆積させた後に,モノシラン(SiH<sub>4</sub>)及び鉄カルボニル [Fe(CO)<sub>5</sub>]を出発原料に用いた有機金属気相成長

(MOCVD) 法にてβ-FeSi<sub>2</sub> 結晶の合成を行った. MOCVD 法の作製条件はこれまでの報告<sup>1)</sup>とほぼ同様であるが,合 成温度 750 ℃にて 80 nm の相当の堆積量の合成を行った.

#### 2.2 光触媒効果による水素生成評価

これら粉末試料 60 mg を 16 wt%ホルムアルデヒド水溶液 10ml とともにパイレックス製の反応セルに封入し,室温に て撹拌させながら Ar ガス雰囲気で LED による可視光 (420-650 nm, 60 mW/cm<sup>2</sup>) 照射を行った. この反応セル を内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスク ロマトグラフィー分析により発生水素の定量評価を行った.

## 3 実験結果

MOCVD 法にて作製した試料の X 線回折法による *θ* 2*θ*スキャン・プロファイルから,基材の粉末 Si の回折ス

![](_page_98_Figure_19.jpeg)

図1 MOCVD 合成後の Si 粒子表面の SEM 像<sup>2)</sup>.

ペクトルとともに、堆積した Au,及びβ-FeSi<sub>2</sub>相の 202/220 面及び 422 面に起因した回折ピークが観察され、 粒子径 45 μm の Si 粒子表面へのβ-FeSi<sub>2</sub>合成が確認された <sup>2)</sup>.

図 1 に MOCVD 法で 750℃にて合成後の粉末 Si 表面 の SEM 像を示す. Si 粉末の表面に 200~400 nm の粒径を もつβ-FeSi<sub>2</sub>分散粒子の形成が確認された<sup>2)</sup>.

光触媒効果による水の半分解反応で発生する水素の定 量評価を行うにあたり、次式で表記される Si の酸化反応 に伴う水素発生を抑えるため、反応セル内の溶液はギ酸 (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)により pH4 とした<sup>2)</sup>.

 $Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$ .

図2 に酸化犠牲試薬のホルムアルデヒド(HCHO) 1 M を含んだ水溶液中に 60 mg の複合粒子粉末を反応セル に封入し, LED による可視光照射を行った際の,発生水 素量の時間変化を示す<sup>2)</sup>. LED 光の照射時間の増大化に伴 い,発生水素の総量が直線的に増加することが確認された. LED 光を照射しない暗条件での発生水素の総量との差分 が光触媒効果による水の半分解反応による水素発生である ことが明らかとなった. これらの反応式は以下のように記 述することができる<sup>2)</sup>.

•  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> + hv  $\rightarrow$  e<sup>-</sup> + h<sup>+</sup>, • 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>

• 
$$2H + 2e \rightarrow H_2$$
,

• HCHO + 
$$h^+ \rightarrow$$
 HCHO • .

![](_page_99_Figure_9.jpeg)

図2酸化犠牲試薬であるホルムアルデヒド(1M)水 溶液に鉄シリサイド—シリコン複合粒子粉末60mgを 投入し,暗条件(Dark)及びLED光照射による水素発 生量の時間変化<sup>2)</sup>. 溶液はギ酸(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)によりpH4に調整.

- K. Akiyama, S. Ohya and H. Funakubo, "Preparation of β-FeSi<sub>2</sub> thin film by metal organic chemical vapor deposition from iron-carbonyl and mono-silane", Thin Solid Films 461, . 40 (2004).
- K. Akiyama, Y. Motoizumi1, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, "Metal-organic chemical vapor deposition growth of β-FeSi<sub>2</sub>/Si composite powder via vapor-liquidsolid method and its photocatalytic properties", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 06HC02 (2016).

# 抄 録 集

## 抄 録

Low-temperature Synthesis of Cerium Oxide Nanorods and Their Suppressive Effect on Photocatalysis of Titanium Dioxide

酸化セリウムの低温合成とその酸化チタン光触媒作用への 抑制効果

企画部	研究開発連	連携室	小野	洋介
機械・杉	料技術部	ナノ材料チーム	藤井	寿

#### 掲載誌: Ceramics International, Vol.41, pp.15231-15234 (2015)

硝酸セリウムとアンモニア水を原料に用いて,常圧 80℃条件下での析出反応によって,酸化セリウムのナノロ ッドやナノパーティクルを合成した.析出反応時の水溶液 のpHが低い場合にはナノパーティクルが,高い場合には ナノロッドが得られた.また,過剰にpHを高くした場合 には,酸素欠損型のナノロッドが得られることが分かった. これらの酸化セリウム粒子を酸化チタン光触媒粒子に添加 して,光触媒作用に対する酸化セリウムの抑制効果を調査 したところ,抑制効果の大きさは酸化セリウム粒子の形状 にほとんど依存せず,酸素欠損の程度に依存した.

DLC 被覆工具による A5052 断続切削中の摩擦係数変化に 影響を及ぼす要因の検討

Study on Factors Affecting Variation of Friction Coefficient in Intermittent Cutting of Aluminum Alloy A5052 with Diamondlike Carbon Coated Tool

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

#### 掲載誌:精密工学会誌, Vol.82, No.4, pp.354-359 (2016)

本研究では、水素フリーDLC 被覆工具による A5052 断 続切削時の摩擦係数変化の要因を解明することを目的とし た.二次元断続切削実験により、切削する時間・切削しな い時間の長さ及び切削雰囲気の影響を調査した.実験の結 果、摩擦係数の減少は、切削した累積時間のみに依存する ことが明らかになった.このことは、工具すくい面が被削 材と接触している間に摩擦係数の減少が進行することを示 しており、工具すくい面と切りくずとの接触が摩擦係数を 減少させる直接の要因であると考えられた.また、工具す くい面に酸素を供給しながら切削した場合、アルミニウム が著しく凝着し摩擦係数は増加したが、窒素及び空気を供 給した場合にはほとんど凝着せず、摩擦係数がドライと同 程度の値に減少した.このことから、切削雰囲気中の酸素 濃度が高い場合、凝着が盛んになり摩擦係数変化にその影 響が大きく現れるが、空気に含まれる程度の酸素濃度の場 合は、凝着は不活発であり、摩擦係数変化にはそれほど影 響しないと考えられた.

Multigraphene growth on lead-pencil drawn sliver halide print paper irradiated by scanning femtosecond laser

鉛筆で塗りつぶした印画紙へのレーザ照射による多層グラ フェンの作製

電子技術部	電子材料チーム	金子	智
化学技術部	環境安全チーム	清水	芳忠
	材料化学チーム	田中	聡美
		加藤	千尋
機械・材料技術部	ナノ材料チーム	良知	健
	解析評価チーム	長沼	康弘
ソニー		片倉	亨
大阪府立産業技術編	佐藤	和郎	
神奈川科学技術アプ	カデミー	牛山	幹夫
		小沼	誠司
		伊藤	裕子
豊橋技術科学大学		滝川	浩史
東京工業大学		譚	ゴン
		松田	晃史
		吉本	頀

揭載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, No. 1S, pp. 1S01AE24-1-4 (2016)

グラファイトの単層から成るグラフェンの作製には,触 媒を用いた化学気相法等による薄膜形成が盛んに行われて いる.また,グラファイトをテープで物理的に剥がす手法 も用いられているが,大量生産などには向かない.本論文 では鉛筆で紙を塗りつぶした部分へのフェムト秒レーザ照 射により,グラフェン作成を確認できた.鉛筆の芯はグラ ファイトが主成分であるが, ラマン評価により G ピーク と呼ばれるグラファイト由来のピーク以外に無秩序による D ピークも観察された.フェムト秒レーザの照射により, 主にグラフィアとグラフェンに起因する G と G' ピーク のみが観察された.

Room-temperature fabrication of highly oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by excimer laser annealing

エキシマレーザー・アニールよる高配向酸化ガリウム薄膜 の作製

東京工業大学		塩尻	大士
		山内	涼輔
		福田	大二
		松田	晃史
		吉本	護
(株)豊島製作所		土嶺	信男
電子技術部	電子材料チーム	金子	智

掲載誌: Journal of Crystal Growth, Vol.424, pp. 38 - 41 (2015)

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の最安定相である $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は, 4.9 eV のバンドギ ャップを持つ深紫外領域までカバーするワイドギャップ半 導体である. GaN や SiC よりも大きなバンドギャップを 有しており,大電流パワー素子や紫外光の高エネルギーを 利用したデバイス利用が期待される.単結晶性薄膜の作製 には,最低でも 500°C を越える高温プロセスが必要とさ れてきたが,本研究では KrF エキシマレーザーアニール (ELA)手法を用いて サファイアの原子ステップ基板上に  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を優先配向させることを室温で成功した.

Crystal orientations of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on n-plane sapphire substrates

n面サファイア上に成長したβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の結晶構造

石巻専修大学		中込	真二
		国分	吉広
電子技術部	電子材料チーム	金子	智

掲載誌: Physica Status Solidi B, Vol.252, pp. 2117 - 2122 (2015)

β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ワイドバンドギャップ半導体として広く 知られている GaN や SiC よりも大きなバンドギャップを 有しており、次世代でのデバイス応用が期待されている. 本研究では n 面サファイア基板上でのβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜につ いて、X線回折を用いた極点図測定やインプレーン観察に より、結晶成長について面内配向性なども含めて詳細に検 討している.

Room-temperature selective epitaxial growth of CoO  $(1\ 1\ 1)$  and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $(1\ 1\ 1)$  thin films with atomic steps by pulsed laser deposition

パルスレーザ蒸着法によるサファイ基板上での酸化コバル ト薄膜の室温での選択成長

東京工業大学		松田	晃史
		山内	涼輔
		塩尻	大士
		譚	ゴン
		吉本	護
電子技術部	電子材料チーム	金子	智

掲載誌: Applied Surface Science, Vol.349, pp. 78 - 82 (2015)

酸化コバルトは岩塩型とスピネル型という2つの結晶系 を持つ遷移金属酸化物である.岩塩型とスピネル型の組成 はそれぞれ, CoO と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と示され,コバルトの酸化価 数が若干異なる.本研究では,パルス蒸着法による製膜時 の酸素流量を制御することで,2つの型の室温での選択的 成長を電子回折及びX線回折観察により確認している.

Micro Imprinting for Al Alloy Using Ni-W Electroformed Mold

Ni-W 電鋳金型を用いたアルミ合金に対するマイクロ成型

電子技術部	電子材料チーム	安井	学
		金子	智
		小沢	武
技術支援推進部		平林	康男
(株) LEAP		佐野	孝史
国立研究開発法人	人產業技術総合研究所	高橋	正春
		前田龍	龍太郎

揭載誌: : International Journal of Automation Technology, Vol. 9, No. 6, pp.674-677 (2015)

ナノ構造を形成したアルミ合金は局在表面プラズモン共 鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)を起こすた め、バイオセンサやカラーフィルタなどへの利用が検討さ れている。そこで、アルミ合金の新しい微細加工法として マイクロ成型を検討した.高温下でアルミ合金のマイクロ 成型が行われるため、金型には筆者らが開発している耐熱 性に優れた Ni-W 電鋳金型を使用した.マイクロ成型を行 った結果、500℃でアルミ合金であるジュラルミン (A2017)上に 60µm 周期のパターンを転写できた.し かし、600℃では Ni-W パターンが A2017 に融着した. Al と Ni の 2 元合金状態図から Al-Ni の金属間化合物が生じ たと考えられる.

Effect of metal ion concentration in Ni–W plating solution on surface roughness of Ni–W film

Ni-W めっき液中の金属イオン濃度が Ni-W 膜の表面粗さ に与える影響

電子材料チーム	安井	学
	金子	智
	黒内	正仁
	小沢	武
	伊藤	寛明
L学研究科	荒井	政大
	電子材料チーム	電子材料チーム     安井       金子     黒内       小沢     伊藤       C学研究科     荒井

# 掲載誌: Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 01AA22 (2016)

光学部品や太陽電池などでは、ガラスを対象とした熱ナ ノインプリントが検討されており、筆者らは金型に Ni-W 電鋳金型を提案してきた.しかし、Ni-W 膜の表面ではノ ジュールと呼ばれるこぶ状組織が発生するため, Ni-W 膜 の表面を平坦にする必要がある.本報告では, Ni-W めっ き液中の金属濃度を高めることにより, ノジュールの発生 を抑制し, Ni-W 膜の表面が平坦になることを確認した. そして, 480 nm 周期の Ni-W ナノパターンの形成に成功 した.しかし, ガラスに対する離型性と耐熱性に必要な Ni-W 膜中の W 含有率が低下した.W 含有率の低下を避 けながら Ni-W 膜の平坦化を実現する必要がある.

Photoluminescent iron disilicide on modified Si surface by using silver

銀を用いて表面改質した Si 上の鉄シリサイドからの PL 発 光

化学技術部 新エネルギーチーム	秋山	賢輔
機械・材料技術部 解析評価チーム	長沼	康弘
九州大学大学院 総合理工学府	本村	俊一
	板倉	賢
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	舟窪	浩

揭載誌: Japanese Journal of Applied. Physics, Vol.54, pp. 07JB04 1-5 (2015).

有機金属気相成長(MOCVD)法を用いて、銀(Ag)をコー トした Si(100)基板上にβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長させた際に、 昇温プロセスにおいて、表面の Ag 原子が基板内部へ拡散 し、基板 Si 表面の結晶構造を改質された。このことが合 成されたβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の微細構造をモザイク状のマルチ・ ドメイン構造へと変化させた。

この成長機構によって成長したβ-FeSi<sub>2</sub>薄膜は、ヘテロ界 面、および結晶内部の非輻射再結合中心の密度が低減され ており、フォトルミネッセンス発光の強度が増大化した。

Structural Characterization of Epitaxially Grown Magnesium Silicide film on Magnesia and Sapphire substrates

マグネシア及びサファイア基板上にエピタキシャル成長し たマグネシウム・シリサイド薄膜の構造解析 

 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
 及川 貴弘

 松嶋 正明
 P. S.シャンカラ・ラーマ・クリシュナン

 舟窪
 浩

掲載誌: Japanese Journal of Applied. Physics, Vol.54, pp. 07JC01 1-4 (2015).

RF マグネトロン・スパッタ法にて(110)配向を有すマグ ネシウム・シリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)のエピタキシャル薄膜を (100)、(110)、および(111)マグネシア(MgO)基板上に成長 させた。これら Mg<sub>2</sub>Si エピタキシャル薄膜は、ダブルー ドメイン構造、シングルードメイン構造、およびトリプル ードメイン構造を有することが X 線回折評価から明らか となった。さらに(001)サファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板上に (110)MgO バッファ層を導入することにより、エピタキシ ャル Mg<sub>2</sub>Si 薄膜成長が得られ、MgO バッファ層が Mg<sub>2</sub>Si のエピタキシャル成長に有効であった。透過電子顕微鏡観 察より、ヘテロ接合界面は急峻であることが明らかとなっ た。

Photocatalytic Hydrogen Evolution over β-Iron Silicide under Infrared-Light Irradiation

鉄シリサイドの光触媒効果による近赤外光照射下での水素 発生

賢輔	秋山	レギーチーム	邪 新エネノ	化学技術部
暢治	ター吉水	ニネルギー研究セン	クリーンコ	山梨大学
良哉	小林			
誠	三枝			
敏宏	高嶋			
寛	入江			
浩	舟窪	総合理工学研究科	大学大学院	東京工業ス

#### 掲載誌: Chemical Communications, Vol.51, pp.2818 (2015).

シリサイド半導体の一つである鉄シリサイド半導体(β-FeSi<sub>2</sub>)は、0.8eV の禁制帯幅を有することが報告され、光 吸収係数が 10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup>以上(Eg:1.0eV において)とシリコン(Si) よりも大きい。さらにβ-FeSi<sub>2</sub>のもつ化学ポテンシャルの 伝導帯の対水素標準電極電位は水からの水素発生電位より も負電位側に位置しており、本報告ではβ-FeSi<sub>2</sub>粉末試料 からの可視から近赤外領域の光照射で水素が生成されるこ とを報告する。

Control of Iron Disilicide Crystal Structure by Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction

Au-Si 共晶反応による液相を用いた鉄シリサイド結晶の構 造制御

化学技術部 新エネルギーチーム	秋山	賢輔
機械・材料技術部 解析評価チーム	本泉	祐
東京工業大学大学院 総合理工学研究科	舟窪	浩

掲載誌: Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.1760, pp. mrsf14-1760-yy05-03 (2015).

Si(100)基板上にコーティングする Au 層の膜厚を制御す ることによって、スパッタ法で合成した鉄シリサイド (FeSi<sub>2</sub>)化合物の結晶構造が制御されることが明らかとなっ た。さらにフォトルミネッセンス発光特性および電子顕微 鏡による微細構造観察からβ-FeSi<sub>2</sub>の形成機構、及びその 高い結晶品質が明らかとなった。

Epitaxial Growth of Luminescent  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on modified Si(111) Surface by Silver

Ag で表面改質した Si(111)上へのβ-FeSi<sub>2</sub>のエピタキシャル 成長と発光特性

化学技術部	新エネノ	レギーチーム	秋山	賢輔
東京工業大学	学大学院	総合理工学研究科	舟窪	浩

揭載誌: Proceedings of International Society for Optics and Photonics, Vol.9366, pp.93660R (2015).

銀(Ag)をコートした Si(111)基板上に有機金属気相成長 (MOCVD)法でのβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長において、結晶が 乱れた改質層が Si 表面に形成されることで、この表面に 成長するβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜は、ヘテロ界面、およびβ-FeSi<sub>2</sub> 結晶 内部の非輻射再結合中心の密度が低減されており、フォト ルミネッセンス発光強度の増大化が確認された。 Published by

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

## 研究報告 No.22 / 2016

平成28年10月	1日発行	
発	行 神奈	川県産業技術センター
	$\overline{\pm}243$ -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