

技 術 論 文

有機色素固体吸収スペクトルの分子軌道計算予測

Molecular Orbital Calculations for Solid State Absorption Spectra of Organic Dyes

汐崎 久芳* 中尾 聡** 日置 亜也子*
Hisayoshi Shiozaki Satoru Nakao Ayako Hioki

櫻井 芳昭* 木本 正樹*
Yoshiaki Sakurai Masaki Kimoto

(2002年7月1日 受理)

We studied absorption spectral shift of dyes, which have large $\chi^{(3)}$ values in spite of their small π -conjugation systems. These dyes have characteristics of large bathochromic shift of λ_{\max} from solution to solid state, and strong π - π interactions between molecular layers. CNDO/S and *ab initio* methods were used to calculate this spectral shift. To reproduce spectral shift, the CNDO/S program was modified by amplifying the intermolecular resonance integral term.

キーワード：分子軌道計算、吸収スペクトル、色素、非線形光学材料、分子間相互作用

1. はじめに

一般的に、有機色素が繊維、布、プラスチックの着色剤あるいは塗料として用いられる場合、色素分子は繊維表面あるいは高分子材料中に分子状分散した形で存在すると考えられる。そのような場合の特性は、その分子一個としての性質に大部分が依存している。ところが、有機非線形光学材料、CD-R等のコンピューター用光学的記録材料、有機EL材料等として用いられる場合は、単結晶あるいは色素だけから成る薄膜として用いられる。従ってこのような場合は、色素単体としてよりも、固体あるいは単結晶としての特性が重要

となってくる。最近、松岡らはその π 共役系が比較的小さいにも関わらず、大きな3次非線形光学活性を示す有機色素に関する報告を行っている¹⁾⁻²⁾。これらの色素では、溶液と固体状態でその吸収極大波長が大きく異なっており、固体状態の方が約100 nm近くも長波長シフトすることが観察されている。また、これらの色素は単結晶中では、分子層間に強い π - π 相互作用が示唆される構造を取っている。著者らはこれまでに、上記の大きな吸収長波長シフトを理論的に解析して、このシフトの予測が非線形光学材料の分子設計に役立つ事を提案している³⁾。本報告では、今後の光機能性材料開発のための分子設計手法確立を目標として、吸収スペクトルシフトを分子軌道計算から正確に再現することを試みた。

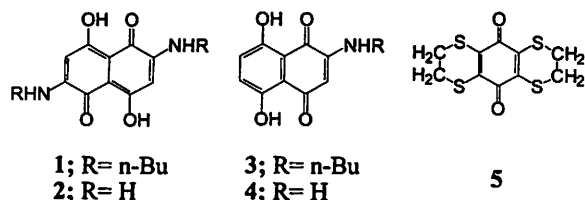


図1 用いた色素の構造

Fig. 1 Structures of dyes studied.

2. 実験結果と考察

検討を行った化合物の構造を図1に示した。図に示した構造中、色素1, 3, 5については吸収スペクトルの測定、単結晶構造解析、3次非線形光学活性測定がすでに行われている¹⁾⁻²⁾。それらの実測結果を表1に示した。色素1と5は溶液中と薄膜では吸収極大位置が大きく異なり、薄膜の方が100 nmほど長波長となっている。それに対して色素3ではそのようなシフトは認

* 材料技術部 有機材料グループ

** 材料技術部

められなかった。非線形光学活性 $\chi^{(3)}$ の実測値においても、色素1と5は大きな値を示すのに対して、色素3は2桁小さい値であった。

単結晶中において、色素1の分子は、横方向に同一平面上に並んでおりいわゆる分子シートを形成している。それぞれの分子層間の距離は3.3 Åであった。色素1の吸収スペクトル長波長シフトを検討するに当たり、ここでは色素1からブチル基を取り除いた色素2をモデル構造として用いた。まず色素1の単結晶構造解析結果から、最近接対を選び出し、それぞれ2量体、3量体としての構造座標を得た。これらの構造中のブチル基を水素に置換したものを分子軌道計算に用いて固体吸収スペクトル計算予測を行った。構造は図2に示してあり、それぞれ水素結合2量体、CONH2量体、平行2量体および3量体と呼ぶことにする。水素結合2量体は完全な平面構造である。その他の構造においては、プラスの電荷を帯びている炭素原子の真上あるいは真下にマイナスの電荷を帯びている酸素あるいは窒素原子が存在しており、強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用が示唆される構造となっている。図2において、点線は強い相互作用があると予測される原子対を示す。

著者らは以前、図2に示した構造について、半経験的分子軌道法の一つであるCNDO/S法⁴⁾及び非経験的分子軌道法を用いた吸収スペクトル計算について報告している³⁾。非経験的分子軌道法にはGaussian 94プログラム⁵⁾を用い、6-31G(d)基底関数と1電子励起配置間相互作用(SE-CI)計算から吸収スペクトルを求めた。計算結果を表2に示した。SE-CI/6-31G(d)計算は、CONH2量体に対して0.101 eVの長波長シフトを与えた。この値は色素1の実測値、0.358 eV、の約30%に相当する。一方、CNDO/S計算では、表2に示したよ

表1 色素のクロロホルム溶液及び薄膜の吸収極大波長と3次非線形光学活性 $\chi^{(3)}$ 測定値

Table 1. Absorption spectra and $\chi^{(3)}$ values of quinone dyes in CHCl_3 and solid state

Dye	in CHCl_3		Thin film	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}^{\text{a}}$
1	541	641	100	4.8×10^{-11}
3	534	534	0	$\sim 10^{-13}$
5	429	538	109	1.7×10^{-11}

^{a)} THG法を用いて測定した3次非線形光学活性

Measured by the third harmonic generation method in vapor deposited thin film.

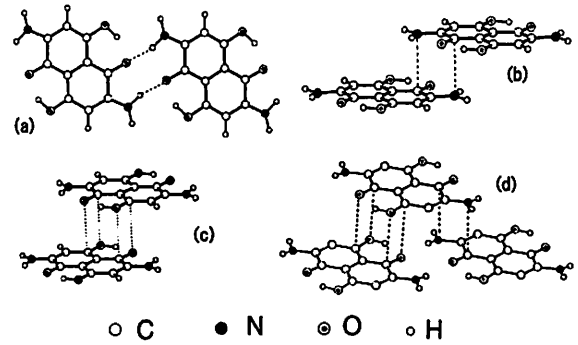


図2 色素2の吸収スペクトル計算用の構造。(a)水素結合2量体、(b)CONH2量体、(c)平行2量体、(d)3量体。

Fig. 2 Structures of dye 2 for the spectral calculations: (a) H-bond dimer; (b) CONH dimer; (c) parallel dimer; (d) trimer.

うに、かなり小さい長波長シフトを与えた。一般的に非経験的分子軌道を行うには多大の計算時間が必要であり、固体状態の計算に必要な2量体や3量体の計算に用いるのは現実的では無い。そこで、本報告では、計算時間の短いCNDO/S計算を用いて吸収スペクトルシフトを正確に再現することを検討した。CNDO/S計算結果が実測された吸収スペクトルシフトよりも大幅に小さくなったのは、計算における分子間相互作用の評価が正確でないことに起因すると著者らは考えた。この不具合を解消するために、CNDO/S計算に含まれる共鳴積分項の修正を試みた。

CNDO/S近似においては、原子rとs上の軌道 μ と ν の間のコア共鳴積分 $H_{\mu\nu}$ は式(1)で与えられる。

$$H_{\mu\nu} = (1/2)(\beta_r^{\sigma} + \beta_s^{\sigma})(S_{\mu\nu}^{\sigma} + \kappa S_{\mu\nu}^{\pi}) \quad (1)$$

ここで、 $S_{\mu\nu}^{\sigma}$ と $S_{\mu\nu}^{\pi}$ はそれぞれ重なり積分の σ 及び π 成分、 κ は定数で0.585である。 β_r^{σ} と β_s^{σ} は原子rとsに固有の値である。本報告では、分子間相互作用項の寄与を強調するために、原子rとsがお互いに異なる分子に属している場合のみ(2)式を用いて共鳴積分を計算し、同一分子に属している場合は(1)式を用いて計算した。

$$H_{\mu\nu} = 1.25(\beta_r^{\sigma} + \beta_s^{\sigma})(S_{\mu\nu}^{\sigma} + \kappa S_{\mu\nu}^{\pi}) \quad (2)$$

(2)式における係数1.25は、この報告で用いた化合物群の吸収スペクトル計算で、最も実測値と良い一致を与える値であった。この修正計算法を用いた計算結果も表2に示した。図2からわかるように、3量体は3種類の分子間相互作用を含んでいることから、3量体の計算結果から修正式の効果を検討した。修正プログラムは、3量体に対して、単量体よりも0.123 eV

(波長換算 23 nm) の長波長シフトを与えた。このシフト値は元のCNDO/Sプログラムが与えるシフトの約2倍であり、修正式の効果は明らかであった。また、CONH2量体について非経験的分子軌道計算結果と比較しても、大きな長波長シフトを与えている。さらに、SE-CI法の一般的な弱点として、波長の絶対値が実測値よりも大きく短波長にずれることが知られており、今回の場合も溶液状態の吸収極大に相当すると考えられる単量体の吸収極大計算値は365 nmと、かなりの短波長を示している。一方、修正CNDO/S法からは、単量体で473 nm, 3量体で497 nmと、より実測値に近い結果が得られた。

色素3 のモデル化合物である色素4 についても計算を行った。単結晶中では色素3 は、色素1 のような平面分子層は構成せず、ジグザグ構造となっており、また色素1 で見られるような分子間 $\pi-\pi$ 相互作用を示唆するような構造は認められなかった。色素3 についても、色素1 と同様にブチル基を水素に置換した色素4 について修正CNDO/S計算を行った。結晶構造から5種類の最近接対を抽出して同様に計算したところ、有意な長波長シフトを与える最近接対は認められなかった。最近接対の1例についてその構造と修正CNDO/S計算から得られた吸収スペクトルを図3に示した。分子間の距離が離れており、分子間相互作用の影響がほとんど認められず、2量体と単量体との間で、吸収スペクトルにほとんど差がないことがわかる。

色素5 の単結晶構造解析から得られた構造を図4に示した。色素5 においても、横方向については平面性を示し、分子平面間が3.6 Åと強い分子間 $\pi-\pi$ 相互

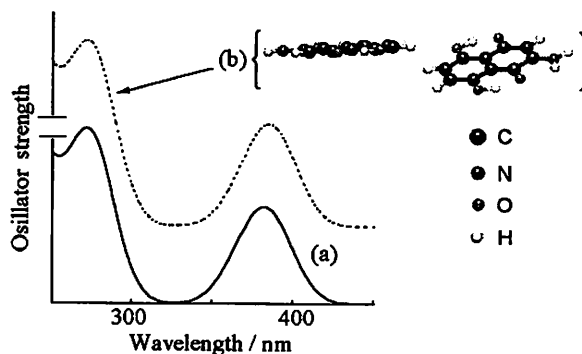


図3 修正CNDO/S法を用いて計算された色素4の単量体(a)及び2量体(b)の吸収スペクトル。吸収曲線は計算結果からガウス分布関数を用いて描いた。Oscillator strength は吸光度に対応する計算値である。

Fig. 3 Calculated absorption spectra of dye 4; (a) monomer; (b) one of the nearest pairs. The spectral curves were drawn with the Gaussian distribution function.

作用を示唆する構造となっていることがわかる。最近接対としては、3.6 Åの距離で分子面を接している対と図中(a)の水平方向の対、同じく(a)で斜め方向の対とが考えられる。図に示した4分子からなる4量体が上記した隣接対をすべて含むため、この4量体を用いて検討を行った。計算から得られた吸収曲線を実測吸収曲線とともに図5に示した。図から分かるように修正CNDO/S計算から得られた曲線は実測曲線を良く再現している。色素1 に対する計算に比べて、図5の計算結果はほぼ実測に近いシフトを与えている。原子半径

表2 Gaussian 94 及びCNDO/S法を用いて計算された色素2の単量体、2量体及び3量体の吸収極大波長
Table 2 Calculated λ_{\max} of the monomer, dimers and trimer of dye 2 by Gaussian 94 and CNDO/S

	SE-CI/6-31G(d)	CNDO/S ^{a)}	modified CNDO/S ^{a,b)}
	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$	$\lambda_{\max} / \text{nm} [\lambda_{\max} (\Delta\lambda) / \text{eV}]$
Monomer	365 [3.394]	473 [2.620]	473 [2.620]
Dimer			
H-bond	374 [3.314 (-0.08)]	488 [2.543 (-0.08)]	489 [2.534 (-0.09)]
CONH	377 [3.293 (-0.10)]	485 [2.557 (-0.06)]	495 [2.503 (-0.12)]
Parallel	351 [3.531 (0.14)]	452 [2.741 (0.12)]	454 [2.734 (0.11)]
Trimer		486 [2.553 (-0.07)]	497 [2.497 (-0.12)]

^{a)} Configuration interactions were made with 100, 400 and 900 configurations for monomer, dimers and trimer, respectively.

^{b)} When the atoms belong to different molecules to each other, the equation (2) was used for the calculation of resonance integral.

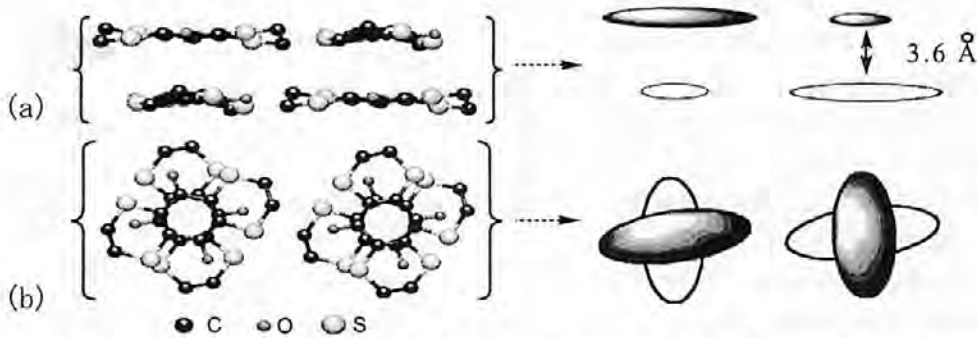


図 4 色素5の単結晶中における構造とその模式図。水素原子は表示から省いてある。(a)は分子平面に対して横方向から見た図、(b)は垂直方向からみた図。

Fig. 4 Structure and schematic description of the tetramer of dye 5. Description of protons are omitted.

の大きい硫黄が近接して存在する場合、分子間相互作用も大きくなるものと予測され、硫黄含有ピロピロール系化合物でも同様の大きな長波長シフトが報告されている⁶⁾。色素5の場合は、CNDO/S計算においても、原子半径の大きさに由来する効果が大きく出たも

のと考えられるが、炭素、窒素、酸素が関与している相互作用と比較すると少し大きすぎる傾向がある。バランスの良い結果を与えるようにパラメータ調整する必要があるものと考えられる。

3. まとめ

分子間相互作用を強調するよう修正したプログラムを用いることにより、溶液-固体間の吸収スペクトル変化を良く再現できた。本報告で用いた方法で固体の吸収スペクトルを予測するには、結晶中での分子配列の座標が必要である。そのため未知化合物に対しては、分子動力学計算を用いて結晶構造を予測し、その後ここで報告した方法で固体の吸収スペクトルを予測するという2段階が必要である。計算予測精度を上げるためには、両方の計算方法の精度を上げる必要があるものと考えらる。

参考文献

- 1) M. Matsuoka, A. Oshida, A. Mizoguchi, Y. Hattori, and A. Nishimura, *Nonlinear Optics*, **10**, 109 (1995)
- 2) K. Takagi, A. Mizuno, A. Iwamoto, M. Furusyo, and M. Matsuoka, *Dyes and Pigments*, **36**, 35 (1998)
- 3) H. Shiozaki and M. Matsuoka, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **427**, 253 (1998)
- 4) Y. Ono, JCPE program No. 83.
- 5) Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- 6) G. Mizuguchi, G. Giller, and E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, **75**, 514 (1994)

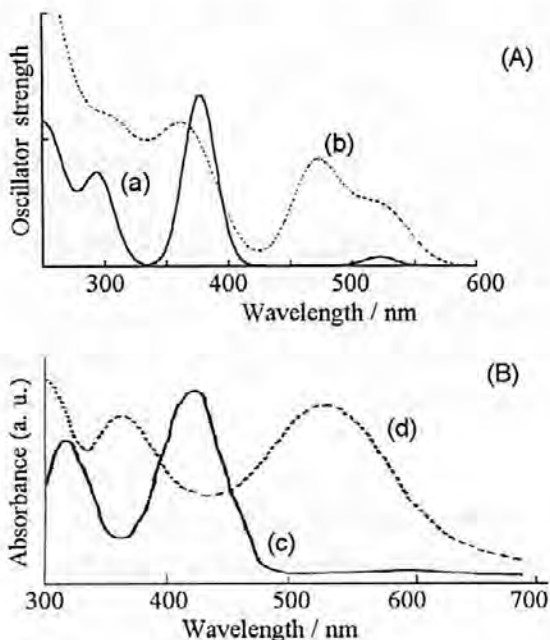


図 5 色素5の吸収スペクトル：(A) 修正CNDO/S計算から得られた吸収曲線、(a)単量体、(b)4量体：(B)実測吸収曲線、(c)クロロホルム溶液中、(d)薄膜。(A)の吸収曲線は分子軌道計算結果からガウス分布関数を用いて描いた。

Fig. 5 Absorption spectra of dye 5: (A) calculated spectra, by the modified CNDO/S, of the monomer (a) and the tetramer (b); (B) observed spectra in chloroform (c) and of the thin film (d). The spectral curves of (A) were drawn with the Gaussian distribution function.

球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善合金元素の探索

Improvement of Corrosion Resistance of Spheroidal Graphite Cast Iron by Slight-Amount Alloying

橘堂 忠¹⁾, 武村 守¹⁾, 佐藤 幸弘²⁾
Tadashi Kitsudo, Mamoru Takemura, Yukihiro Satoh

(2002年7月2日 受理)

This study investigated the effect of alloying elements Ni, Mo, V, Cu, P, Mn, Sn, Nb, Zr, to improve soil corrosion resistance of spheroidal graphite cast iron. Considering the mechanism of microbially influenced corrosion, the corrosion resistance was examined in acetic acid solution with small amounts of salts of pH3.0. Sn addition greatly improves corrosion resistance. Small improvements are obtained by alloying Cu and slight amount of Mo.

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，土壤腐食，耐食性，合金化

1. 緒言

近年新規に開発された宅地造成地では、水道管のように土中に埋設される鉄系材料の腐食が問題となっている所が多い¹⁾。特に海成土壌のように、土壌の抵抗値が低くかつ弱酸性を呈する地域では、水道管締結に使用されている球状黒鉛鑄鉄製のボルト、ナットの腐食が著しい。防食のみを考慮すると、オーステナイト系ステンレス鋼のような耐食性に優れた材料の使用が考えられる。しかし、このような高合金鋼は高価であることに加えて、本管よりも貴な電位を示すため、管自体を腐食させる危険性がある。したがって、球状黒鉛鑄鉄で耐食性を有した材料の開発の必要性が高い。このような理由から、下記の試みがなされてきた。

- 球状黒鉛鑄鉄にニッケルや銅を微量合金化することにより土中での自然電位を貴な電位とし、耐食性を改善しようと試みたもの²⁾
- 同様にチタンを微量添加することで耐食性改善を図ったもの³⁾等。

海成土壌中での金属材料の急速な腐食には、土壌に含まれる硫酸イオンやその他多くのイオン種とバクテリアなどが関与しているといわれている。これらのバクテリアは、地中の酸素、硫酸塩、硝酸塩あるいは二酸化マンガンなどの酸素をもちいて有機物を分解し⁴⁾、乳酸、酢酸、低級アルコール、炭酸ガスを発生させる⁵⁾。したがって、有機物など栄養源が豊富な土壌は有機物の分解

によって酸性雰囲気となる可能性が極めて高い。

さらに、空気により土壌が酸化される場合、淡水粘土では pH6.5~7.2 であるのに対し、海成粘土においては pH2.4~4.3 (非酸化の海成粘土 pH: 8.0~8.1) を示すこともある⁶⁾。

以上のように、海成土壌中での異常な金属の腐食は、バクテリアの酸化・還元反応や空気酸化に伴う土壌の酸性化によるものと推定されている⁷⁾。

一般に酸性下での金属材料の耐食性試験には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸が用いられているが、同一材料でも無機酸の種類により耐食性の差が大きい⁸⁾。地中埋設用の締結材においても、比較的濃度の高い塩酸や硫酸等の無機酸の水溶液や中性食塩水などで評価されることが多く、上記 a)、b)の研究においても塩酸等で耐食性を評価したものである。しかし、それらの実験室データと実試験結果との間に顕著な相関性を認めたとの報告は見あたらない。

そこで、当研究においては腐食促進溶液として、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムを微量含有する酢酸水溶液を用いた。これは硫酸イオン⁹⁾が海成土壌成分中に多く存在すること、また海岸近傍での土壌には塩素イオンが微量含まれることによる。酢酸はバクテリアの活動によって生じると指摘¹⁰⁾されている酸の一つであることに基づいている。このような溶液を海成土壌中の腐食雰囲気と想定することが妥当と考えた。

ところが上述のような土壌埋設下を酢酸のような有機酸でシミュレートした腐食条件を採用して、多くの元素について同一条件化で系統的に耐食性を評価した研

¹⁾ 生産技術部鑄造材料グループ

²⁾ 元評価技術部表面化学グループ

究はこれまでにない。そこで、本研究においては、上記の腐食条件下で、良好な耐食性を有する球状黒鉛鑄鉄の合金組成の開発を目的とした。合金元素の選択と添加量については以下の点に留意した。

- ①添加することにより黒鉛の球状化を著しく阻害しない。
- ②チル化を促進しない。
- ③添加することにより溶湯の取り扱いが困難とならない。
- ④合金化が容易である。
- ⑤製造上安全である。
- ⑥合金元素が比較的安価である等の点を考慮した。

2. 実験方法

(1) 試料溶製方法

試料溶製に先だつて高純度銑鉄、電解鉄および金属けい素を高周波誘導溶解炉により大気溶解し、砂型に鑄込み、母合金(50kg/1charge)を作製した。

試料溶製では母合金 3kg を、クレイボンドの黒鉛坩堝を用いて高周波誘導溶解炉によりアルゴンガス雰囲気下で溶解した。添加・合金元素は純金属あるいは鉄合金で 1623~1643K にて添加し、添加合金の種類により最高溶解温度を 1673~1773K とした。黒鉛球状化処理は 1673K にて、希土類元素、カルシウムを含む Fe-Si-9.33mass% (以後 % と表記) Mg の球状化剤を使用し、添加量は 0.6% とした。球状化処理後、Fe-75.5%Si-0.2%Ca を 0.3% 接種し、所定の金型に鑄込んだ。注湯後、約 25s にて離型し、以後空中放冷した。

(2) 金型条件

金型は 25mmφ x 170mm の試料が横鑄込みで採取できるものであり、溶解量 3kg で同形状の試料 3 本が同時に作成できるものとした。金型には、基礎塗型としてシリカ・アルミナ粉末にリン酸塩を粘結剤としたものを約 0.3mm 厚施した。作業塗型にはアセチレンスを用いた。金型予熱温度は約 150℃ とした。

(3) 合金元素の種類および試料組成について

基本組成は 3.5~3.6% C, 2.8~2.9% Si, 0.015~0.020% S, 0.015~0.025% Mg とした。添加した元素は、ニッケル(Ni と表記、以下同様)、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、リン(P)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)の 9 種類である。

(4) 腐食試験用試料調整方法

溶製された試料はすべて基地のフェライト化を目的と

した熱処理を施した。熱処理工程は電気炉を用いて 1193K に加熱し、7.2ks 保持した後炉冷し、993K になった時点で再び 7.2ks 保持後、室温まで炉冷した。こうして作製した試料を直径約 22.6mm に旋削加工し、厚さ約 3mm に切り出し、表面積約 10cm² の試料形状を得た。試料表面は最終的に耐水研磨紙#600 で研磨し、円周方向も #600 のブラシ仕上げとした。脱脂のためアセトンによる超音波洗浄を行い、腐食試験に供した。

(5) 腐食試験方法

腐食試験には 0.25mass% の塩化ナトリウム(NaCl)と 0.25mass% の硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)を溶解した酢酸水溶液を使用した。水溶液 pH は 3.00、腐食液容量は 100 ml、試験時間は 345.6 ks とした。試験温度は恒温槽を使用して 298K 一定とした。上記の試験前後での試料重量を測定し、その重量変化から腐食速度 kg/m²/d (mdd: mg/dm²/day) として表した。

3. 実験結果および考察

(1) 腐食速度に及ぼす添加・合金元素の影響

図 1 に Ni, Mo, V, Cu, Mn, P を合金化した試料について、pH3.00 水溶液中における腐食速度に及ぼす各合金元素量の影響を示す。基準試料の腐食速度が約 150x10⁻⁴kg/m²/d (150mdd) であり、この値は試料の比重を 7.0 と仮定すると 0.78mm/year の肉厚減少速度に相当する。大阪府泉北丘陵住宅地で生じた水道管腐食の調査結果¹⁾では約 1.0~1.6mm/year の腐食速度であったと推測

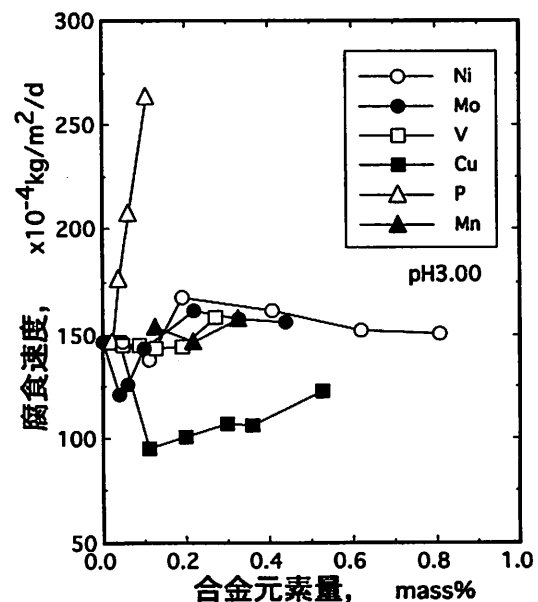


図1 腐食速度に及ぼす合金元素量の影響

Fig 1 Effect of amounts of alloying elements on corrosion rate

されていることから、数値で見ると本腐食条件は実際の土中腐食環境に近いものと考えられる。

Cu を合金化することにより腐食速度を低減することができる。しかし、Cu 量とともに一意的に腐食速度は減少せず、0.10~0.20%Cu で最低値を示す。

Mo は 0.04~0.06% において耐食性の改善が認められるが、Mo 量の増加とともに基準試料のそれと同等の腐食速度を呈する。

Ni, V, Mn については元素量によって腐食速度に著しい変化は認められない。P はその元素量とともに腐食速度が顕著に増加する。このことから、P の量はできるだけ低く押さえる必要があることが分かる。

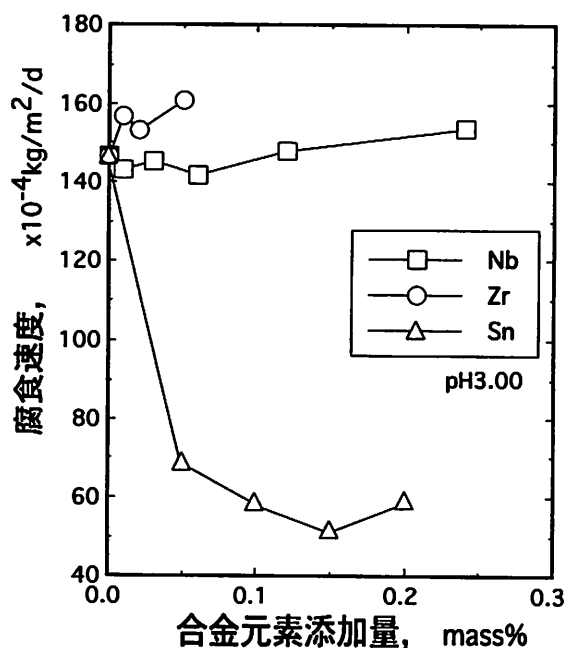


図2 腐食速度に及ぼす添加元素量の影響
Fig.2 Effect of amounts of addition elements on corrosion rate

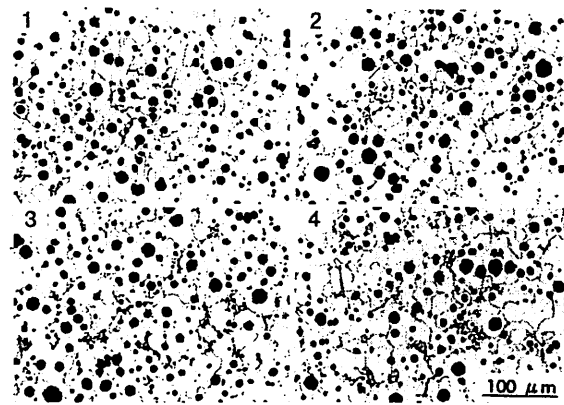
同様に Nb, Zr, Sn についてそれらの添加量と腐食速度の関係を図 2 に示す。Nb 添加は腐食速度に全く影響を及ぼさず、また Zr 添加は腐食速度を微増させている。これに対し、Sn 添加は耐食性改善に効果が認められ、腐食速度は基準試料の約 1/3 にまで減少している。

このことから、pH3.00 において耐食性を向上させる合金元素として Sn, Cu および一部の組成域の Mo が有効であることが判明した。

(2) 顕微鏡組織に及ぼす添加元素の影響および腐食後の表面観察結果

球状黒鉛鑄鉄鑄造品を製造する際に留意しなければならない点の一つに黒鉛の球状化不良がある。黒鉛球状化不良は、球状黒鉛鑄鉄の優れた機械的性質を著しく劣化

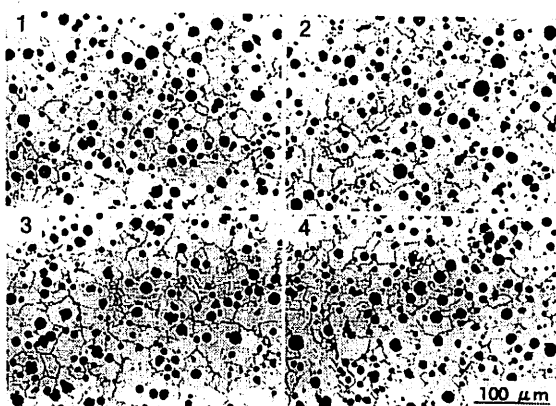
させることは周知のことである。黒鉛球状化不良の発生は、残留 Mg の不足に起因することが多いが、黒鉛球状化を阻害する元素が含まれている場合にも生じる。特に、耐食性改善に効果が認められた銅と錫については球状化阻害が指摘⁹⁾されているため、この黒鉛の球状化不良がないことを確認する必要がある。



1: 0.00mass%Sn, 2: 0.05mass%Sn
3: 0.10mass%Sn, 4: 0.20mass%Sn
図3 光学顕微鏡組織に及ぼす Sn 添加量の影響
Fig.3 Effect of amounts of Sn addition on optical microstructure

図 3, 4 に Sn および Cu を合金化した試料の光学顕微鏡写真を示す。今回調査した添加範囲では両元素ともに黒鉛の球状化不良は認められない。特に、Sn については炉内においた溶解坩堝内で凝固させるという極めて冷却速度が小さくなる特殊な実験条件下ではあるが、球状黒鉛鑄鉄における球状化阻害の臨界量が 0.1% であると報告⁶⁾されているため、黒鉛の球状化不良が最も危惧された元素である。しかし、0.20%Sn の試料においても Sn 添加にともなう糸くず状の不規則形状黒鉛¹⁰⁾が全く観察されない。この理由として、

- 1) 黒鉛球状化剤 (Fe-Si-Mg 系) に希土類元素、カルシウムが含有され、黒鉛球状化能が向上していること、
- 2) 試料作製に金型を使用したため、金型の急冷効果に



1: 0.11mass%Cu, 2: 0.20mass%Cu
3: 0.30mass%Cu, 4: 0.53mass%Cu
図4 光学顕微鏡組織に及ぼす Cu 量の影響
Fig.4 Effect of Cu contents on optical microstructure

より黒鉛の球状化が促進¹¹⁾されたこと、等が考えられる。

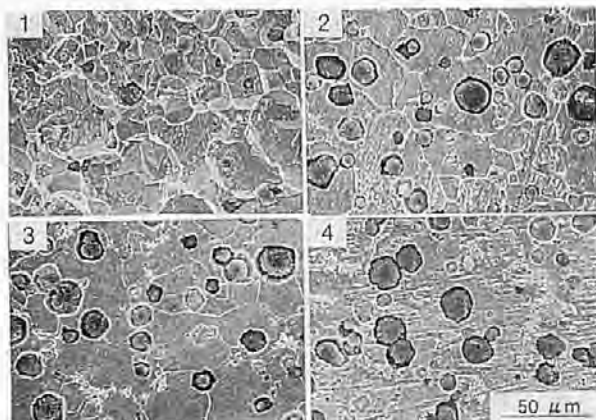
基地組織についてみた場合、従来 Sn と Cu はともにパーライト安定化元素として知られており、強度を増加させたい場合に使用される元素である。耐食性の観点に立った場合、パーライトのような炭化物が存在すると耐食性が低下¹²⁾することが予想されるため、好ましくないと言える。したがって、今回の試料には基地フェライト化の熱処理を施している。

Sn を添加した試料には添加量の増加とともに僅かではあるがパーライトが残存している。EPMA 分析するとパーライト部分の一部に Sn が偏析していたが、炭化物領域全体には Sn の濃化が観察されなかった。

このような炭化物の存在は腐食の面からは好ましいものとは言えないため、今後この炭化物を除去する熱処理を考案する必要がある。しかし Sn を添加した試料では、この炭化物が存在しても腐食速度が極めて低かったことから、Sn の耐食性改善効果は極めて大きいと考えられる。

Cu を合金化した試料では、0.53%の試料で共晶セル境界と考えられる部分に極く僅かの炭化物が観察されるのみで、基地はほぼ完全フェライト地になっている。この結果に対応して、0.53%Cu 試料にのみ僅かではあるが、Cu が偏析する傾向が認められたのみである。

図 5 に Sn を添加した試料の腐食試験後の走査型電子顕微鏡による表面観察結果を示す。腐食速度が低かった



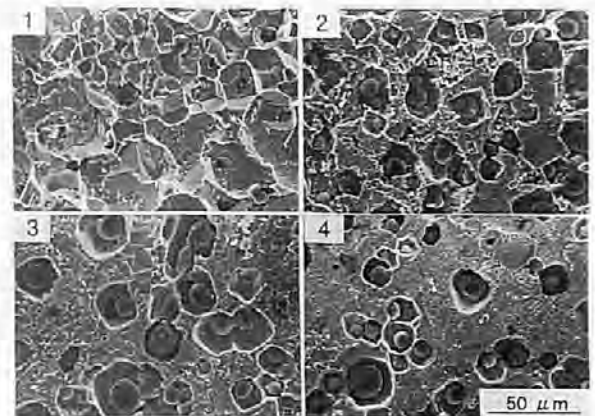
1: 0.00mass%Sn, 2: 0.05mass%Sn
3: 0.10mass%Sn, 4: 0.20mass%Sn

図5 腐食試験後試料表面形態に及ぼす Sn 添加量の影響
Fig.5 Effect of amounts of Sn addition on surface morphologies of specimens after corrosion test

ことから推察されるように、無添加の試料に比較して腐食にともなう表面の凹凸が観察されない。また、残存する炭化物周辺での著しい腐食も認められない。

図 6 に Cu を合金化した試料の腐食後の表面形態観察

結果を示す。銅を合金化することにより黒鉛-基地界面で著しく腐食が進行し、他の部分ではほとんど腐食が生じていないことが特徴と言え、腐食形態が不均一になる



1: 0.04mass%Cu, 2: 0.11mass%Cu
3: 0.20mass%Cu, 4: 0.36mass%Cu

図6 腐食試験後試料表面形態に及ぼす Cu 量の影響
Fig.6 Effect of Cu contents on surface morphologies of specimens after corrosion test

ことがわかった。

Ni 添加試料の腐食後の試料表面観察結果を記述すると、Ni 量の増加とともに腐食形態は均一なものから、Cu 添加試料と同様に黒鉛-基地界面での腐食が著しくなることが認められた。光学顕微鏡観察によると基地組織はフェライトであり、黒鉛形状に異常は認められなかった。また EPMA 観察結果、Ni の増加による黒鉛-基地界面への濃化は認められなかったことから、黒鉛-基地界面での腐食は基地組織の変化や Ni の偏析に伴うものでないことが分かる。

Mo を添加した試料では、0.22%Mo まではほぼ完全フェライト基地であったが、0.44%Mo では共晶セル境界と思われる部分にパーライトの残存が認められた。EPMA 分析結果から、共晶セル境界にモリブデン偏析が著しく、この偏析部分にパーライトが対応していることが判明した。しかし、腐食後の表面形態観察結果からは、炭化物部分やその周辺で著しく腐食が進行した形跡は認め難いものであった。

V を添加した試料では炭化物の残存が顕著であり、0.09%V で既に僅かではあるがパーライトが観察され、V 量の増加とともにその面積率は増加した。このパーライト部分で腐食が進んだ結果が腐食後の表面観察結果に見られ、パーライトの周辺に V が著しく偏析していたことが確認されている。

P を添加した試料では、腐食速度は P 量とともに増加したことから分かるように（図 1 参照）、一部の領域で腐食が進んだと思われる形態が見られた。しかし、光

学顕微鏡組織結果から P 添加試料には不規則な形状の黒鉛は観察されず、P 量の増加に伴うリン化鉄共晶組織であるステダイトも存在せず、基地組織はフェライトであった。また、フェライト化のための熱処理後でもあり、P の偏析もほとんど観察されなかった。

Nb 添加試料には特に異常な黒鉛形状、組織は観察されず、0.12%以上添加した試料の共晶セル境界部に微細な炭化物の残存が見られるのみであった。この微細な炭化物部分に Nb の偏析が認められた。しかし、このような元素の偏析は V の場合と同様に腐食速度で表した耐食性に全く影響がなく、腐食速度は基準試料のそれと全く変わらない。しかし、腐食後の形態を観察すると合金化による変化が認められ、Nb が偏析していると考えられる部分で腐食がその周囲よりも進んだ形態が見られた。

Zr は黒鉛球状化を阻害する元素（その臨界量が 0.025%）と指摘⁹⁾されている。しかし光学顕微鏡観察した結果、今回の調査の添加範囲では Zr 添加による球状化阻害は認められず、基地組織もフェライト地であった。EPMA 分析結果では添加量が少ないこともあり、Zr の偏析も顕著には認め難いものであった。腐食後の表面形態にも著しい差異はなかった。

Mn 量を変化させた試料すべてが完全フェライト組織であり、腐食速度の値にも変化がなかったことから分かるように、腐食後の表面形態も基準試料に酷似したものであった。

以上より今回調査した元素、添加量の範囲では、球状化不良の黒鉛は全く観察されなかった。また Cu, Ni, 0.22%までの Mo, P, Mn, Nb, Zr を合金化した試料の基地組織はほぼフェライトである。これらの試料では顕微鏡組織はほぼ共通しているにもかかわらず腐食速度に及ぼす影響では各元素で差異が認められ、一部にパーライトが残存する Sn 添加試料で著しい耐食性改善が認められた。

したがって、腐食速度に及ぼす各元素量の影響の差異は各元素を固溶した鉄基地の耐食性の差と理解できる。P を添加した試料を例にして述べると、腐食速度が P 量とともに増加したのは、球状化不良の黒鉛が認められたことによるものではなく、また基地組織にリン添加にともなうステダイト共晶組織やあるいは炭化物のような異相の存在によるものでもないことである。

(3) 自然電位測定結果からの一考察

耐食性良否の目安のひとつに自然電位があり、本実験においても一部の試料について、腐食速度測定に使用した水溶液を用いて室温にて自然電位の測定を行った。そ

の結果、-640~-630mV を示し、合金元素を添加することにより、またその添加量が増加するとともに自然電位は上昇した。耐食性改善に最も大きな改善効果が認められた Sn 添加試料では、0.20%Sn で-586~-569mV を示し-577~-571mV を示した。

一方、耐食性をそれほど改善せず、添加量を増加させた場合、腐食速度が基準試料よりも大きくなった Ni 合金試料も同様に、自然電位は添加量とともに一様に上昇した。0.03~0.06mass%で僅かに耐食性改善効果の認められた Mo も合金量の増加とともに自然電位は上昇した。

また著しく腐食速度が増加した P 添加試料についても、0.108%P で-589~-584mV の自然電位を示した。

参考比較として、文献⁹⁾の特許に記されている合金組成と同様の球状黒鉛鋳鉄試料(1.52%Ni-0.58%Cu)を溶製し、本実験と同一の腐食条件下で腐食速度と自然電位測定を行った。その結果、-562~-559mV と高い自然電位を示したにも関わらず、腐食速度は $177 \times 10^{-4} \text{kg/m}^2/\text{d}$ (177mdd) であり、本実験の基準試料の約 1.2 倍高い腐食速度であった。

以上から本実験に採用した腐食条件下では、各種の合金元素を添加することにより、自然電位を貫なものとするは必ずしも耐食性向上につながらないことが分かる。Sn 添加試料では、著しい自然電位の上昇がないにも関わらず、腐食速度は大きく低下したことから耐食性改善には合金元素が限定されると考えられる。

4. 結論

種々の合金元素を添加した球状黒鉛鋳鉄の耐食性を微量の塩を含む pH3.00 の酢酸水溶液を用いて評価した。その結果、

1. 耐食性を向上させる添加元素として Sn, Cu および一部の組成域の Mo がある
2. Ni, V, Mn, Nb, Zr については腐食速度に著しい変化は認められない。
3. P はその元素量とともに腐食速度が顕著に増加し、P はできるかぎり低く押さえる必要がある。

文献

- 1) (社)大阪府技術協会:泉北丘陵住宅地区水道の水道管腐食対策に関する調査・研究報告書, (1985年, 2月)
- 2) 日本国特許出願公告昭 60-26824
- 3) 日本国特許公開平 2-8344

- 4) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p12 (1984, October)
- 5) 吉坂 澄石:土壤微生物入門(共立全書 177), p16, 共立出版, (1969 東京)
- 6) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p10, (1984, October)
- 7) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p53, (1984, October)
- 8) 例えば
吉沢 四郎, 山川 宏二, 片桐 晃: 金属の腐食防食序論, 化学同人, p232, (1973)
松島 巖: 錆と防食のはなし, p26 日刊工業新聞社, (1987)
- 9) 尾崎ら: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, p121, 丸善, (1966)
- 10) 堀江 浩 : 鑄物, 47, 86 , (1975)
- 11) 日本鑄物協会編 : 鑄鉄の金型鑄造, p101, 丸善, (1976)
- 12) 橘堂 忠, 佐藤幸弘 :大阪府産業技術総合研究所報告技術資料, No. 1, p5 , (1991)

廃棄ブラスト用アルミナ研削材の溶射材への適用

Reusing Waste Alumina for Abrasive Blasting as Thermal Spray Material

足立 振一郎* 藤田 直也* 花立 有功**
Shin-ichiro Adachi Naoya Fujita Yuko Hanatate

(2002年7月16日 受理)

Coatings were prepared by plasma spraying waste powders of white fused alumina for abrasive blasting (coating A), and alumina powders as thermal spray material (coating B), on mild steel. Coating hardness was measured by a microvickers hardness tester. Tribology testing was carried out under unlubricated conditions using an Ogoshi rapid wear-testing machine where a rotor of SUJ-2 was rubbed against a coating on mild steel. Hardness and wear resistance test results showed no mechanical difference between coatings A and B. There is no doubt that coating A can be utilized as a wear resistant coating. Corrosion resistance was evaluated by a soaking test in salt water. Coating A was inferior to coating B in corrosion-prevention performance. This result may be attributed to more pinholes in coating A. Addition of metal powders to waste alumina induced elaborate patterns in the coatings.

キーワード：アルミナ，研削材，プラズマ溶射，再利用，耐食性，耐摩耗性，意匠性，

1. はじめに

ブラスト処理とは、研削材を吹き付けることで被加工物表面の酸化物や付着物を除去して清浄化し、また表面の粗面化を行う処理である。鋳物品の表面酸化層の除去や建築壁材の凹凸模様の作製、防せい防食を目的とする塗料などを被覆する前の素地調整など、さまざまな産業分野でブラスト処理が施工されている。また、溶射工程においても皮膜の密着強度を上げるための前処理として一般的に行われている。

ブラスト処理で使用される研削材は、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、鑄鉄やけい砂などが一般的である。これらの中でも、アルミナは低価格で抗破碎性が大いことから比較的良好に使用されている。しかしながら、研削材はある程度使用すれば粉碎や破砕して研削効果が低下するので、交換が必要である。また、実際のブラスト処理では被研削粉が研削材に混

入するなどして被加工物が汚染されるのを防ぐために、交換することもある。

交換された研削材をブラスト処理に再使用することは困難であり、産業廃棄物として処分されているのが現状である。しかしながら、環境問題などの観点から廃棄処分はあまり好ましくなく、何らかの対応が必用である。そこで、このようなアルミナの廃棄ブラスト用研削材を溶射用の材料として再利用することを検討した。

2. 実験

(1)アルミナ研削材と溶射用アルミナ粉末

用いたアルミナ研削材は市販されている白色溶融アルミナで、粒度#220 (平均粒径 80 μ m) である。白色溶融アルミナはパイヤーアルミナを電気炉で溶融して再結晶化したものであり、抗破碎性に優れた研削材として一般的に使用されている。未使用のアルミナ研削材を用いて軟鋼(SS400)の板に対して4hま

* 材料技術部金属表面改質グループ

** 業務推進部技術普及課

たは6h プラスト処理した後、回収したものを廃棄研削材とした。また、比較のため市販の溶射用アルミナ粉末（平均粒径 $35\mu\text{m}$ 程度）も実験に供した。

研削材と溶射用アルミナ粉末の形状を走査型電子顕微鏡((株)日本電子製 JSM-T200)により観察した。また、(株)理学電気製 RINT2000 により X 線回折分析を行った。

粉末の流動性の指標となるタップ密度は試料 50g をメスシリンダーに充填して振動を与えてから見かけの体積を計測することで算出した。

(2) 溶射皮膜の作製

セラミックスなどの高融点材料の溶射はプラズマ溶射が一般的に行われている。プラズマ溶射はアーク放電を形成してこれにガスを投入することでプラズマジェットを発生させる。このプラズマジェットは最高温度が 10000K 以上あり、プラズマジェット中に粉末材料を投入することで溶融と吹き付けにより皮膜を作製する。実験に用いたプラズマ溶射装置は(株)エアロプラズマ社製 APS7050 である。溶射条件はプラズマ出力 18kW、溶射距離 200mm で、溶射皮膜の基材には厚さ 3mm の軟鋼(SS400)を使用した。

(3) 溶射皮膜の特性評価

(A) 分析

アルミナの相を同定するために X 線回折分析を行った。また、元素分析には X 線マイクロアナライザー((株)日本電子社製 JXA-8800)を用いた。

(B) 硬さ

研磨した皮膜断面をマイクロピッカー硬さ計((株)島津製作所製 HMV-2000)で測定した。試験条件は押し込み荷重 0.98N(100gf)、押し込み時間 15 秒である。

(C) 耐摩耗性

大越式迅速摩耗試験機((株)JT トーシ社製 OAT-U)で試験した。直径 30mm で厚さ 3mm の円盤形状の硬さ HRC56 に調質した SUJ2 鋼を回転させ最終荷重 22.1N、摩擦距離 100m で円周面を溶射皮膜に押し付けて、生じた摩耗痕の大きさから比摩耗量 W_s を算出した。

(D) 耐食性

塩水浸漬試験により腐食環境に対する環境遮断性能を評価した。溶射皮膜を基材ごと $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ に切り出して、ピーカーを使用して $300 \times 10^{-6}\text{m}^3(300\text{cc})$ の 3%NaCl 溶液に浸漬した。そして 313K の恒温槽で 72h 放置した。なお、NaCl 溶液は 24h ごとに新しい溶液と交換した。試験後に皮膜表面における腐食生

成物の発生状況を目視で確認することにより評価を行った。

3. 結果と考察

(1) アルミナ研削材と溶射用アルミナ粉末

研削材と溶射用アルミナ粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、研削材は角張った形状をしており、使用するに従って角が取れて粒径が小さくなっていった。一方、溶射用アルミナ粉末は円盤に近い形状をしていた。

表1 研削材と溶射用アルミナ粉末のタップ密度

Table1 Tap density of abrasives for blasting and of an Al_2O_3 powder for thermal spray.

	密度(kg/m ³)	充填度(%)
研削材(未使用)	1850	46
研削材(4h 使用)	1790	45
研削材(6h 使用)	1850	46
溶射用アルミナ	1610	40

表1にタップ密度の測定結果を示す。研削材の充填度が溶射用アルミナ粉末より若干高いことから、流動性は研削材の方が高いと思われる。

図1にX線回折分析の結果を示す。研削材、溶射用アルミナ粉末ともに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主な相であり、若干 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ が含まれている。研削材はプラスト処理に使用すると色調が白色から灰色へと変化しており、被削物の Fe が混入していると考えられた。そこで、被削物の混入状態を明らかにするために 4h 使用した研削材の組成像と Fe の X 線像を観察したところ、長さ $20\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ 程度の被削物がわずかに認められた。しかし、この程度の混入では、研削材の色調に影響を与えるとは考えにくいことから、微細な被削物が研削材表面に付着していると考えられる。

そこで、6h 使用した研削材を濃塩酸で酸洗いしたところ、粉末の色調は灰色から白色へと変化した。酸洗い処理を施すことで金属の被削物を除去することが可能であった。

(2) 溶射皮膜

溶射皮膜の X 線回折分析の結果を図2に示す。研削材と溶射用アルミナ粉末は主に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であったが(図1)、溶射皮膜には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が多く存在している。

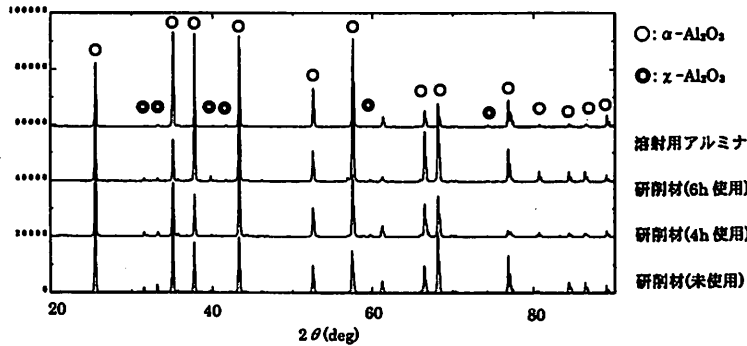


図1 研削材と溶射用アルミナ粉末のX線回折図形

Fig.1 XRD patterns of abrasives for blasting and of an Al₂O₃ powder for thermal spray.

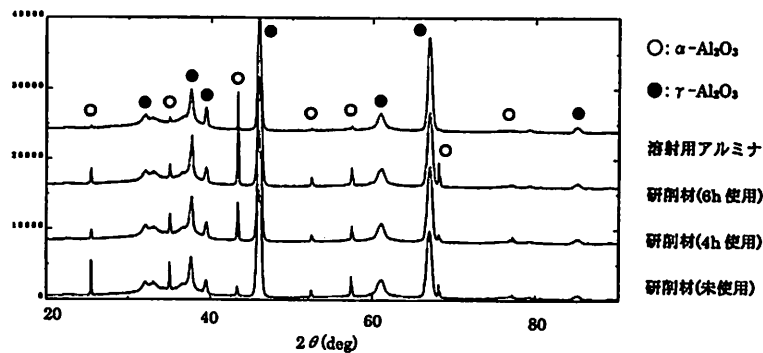


図2 溶射皮膜のX線回折図形

Fig.2 XRD patterns of thermal spray coatings.

これは熔融状態からの急冷凝固により、準安定相である γ 相が室温まで持ちこたされるためと考えられる。6h使用した研削材による皮膜断面の組成像とFeのX線像を観察したが、Feは皮膜中に若干分布しているものの、皮膜に悪影響を与えるような凝集などは認められなかった。また、酸洗いした研削材による

皮膜ではFeがほとんど認められず、酸洗処理が有効であることが認められた。

(3) 溶射皮膜の特性評価

(A) 硬さ

溶射皮膜の硬さを図3に示す。硬さの平均値は未使用の研削材による皮膜が最も硬く、ついで溶射用アルミナ粉末、6h使用研削材、4h使用研削材、酸洗いした研削材による皮膜の順番であった。

研削材による皮膜は溶射用アルミナ粉末による皮膜と比較して硬さに顕著な違いは認められなかった。未使用の研削材による皮膜に比べて廃棄研削材による皮膜の硬さには低下が認められるが、大きな低下はない。また、被削物を除去した酸洗い研削材による皮膜よりも廃棄研削材による皮膜の方が硬い結果が得られた。

(B) 耐摩耗性

種々の皮膜に対する比摩耗量曲線を図4に示す。摩耗速度により比摩耗量は変化するが研削材と溶射用アルミナ粉末による皮膜では顕著な違いがなく、研

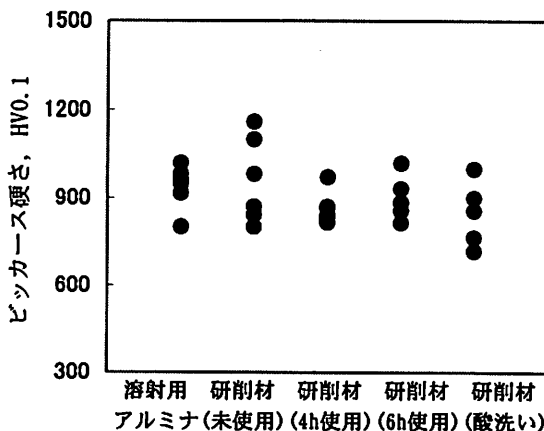


図3 溶射皮膜の硬さ

Fig.3 Microhardness of thermal spray coatings.

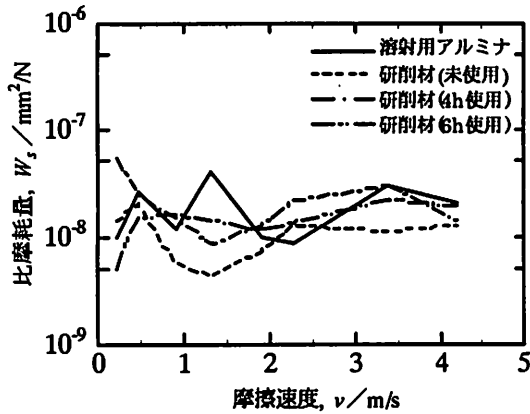


図4 溶射皮膜の摩耗試験

Fig.4 Sliding wear performance of thermal spray coatings.

削材と溶射用アルミナ粉末による溶射皮膜はほぼ同程度の耐摩耗性があることが認められた。

(C) 耐食性

塩水浸漬試験の結果、研削材による皮膜は表面がほとんどすべて赤褐色に変色していた。一方、溶射用アルミナ粉末で作製した皮膜の表面は一部だけ赤褐色に変色していた。すなわち、研削材による皮膜の方が溶射用アルミナ粉末による皮膜よりも腐食環境における環境遮断性能に劣ることが認められた。先に示した皮膜のX線回折の結果(図2)から研削材による皮膜の方が溶射用アルミナ粉末による皮膜よりも α - Al_2O_3 の回折ピークの強度が大きい。 α - Al_2O_3 は熔融状態から急冷されると γ - Al_2O_3 となるので、皮膜中の α - Al_2O_3 はプラズマジェット熱で熔融しなかった粒子が皮膜に混入することで存在する。溶射用アルミナ粉末より研削材の方が粒径が大きいため、研削材の皮膜の方に多くの未熔融粒子を含むためと考えられる。未熔融粒子は成膜の際に変形しないため皮膜に気孔をもたらすが、皮膜表面から基材まで貫通している気孔、すなわち開気孔が研削材の皮膜の方が多く存在するために、環境遮断性能が低下したと考えられる。対策としてアルミをアンダーコートしてから研削材を溶射したところ、環境遮断性能が著しく向上する結果が得られた(特願2000-397612)。

4. 廃棄研削材による溶射皮膜の用途の開発

廃棄研削材による溶射皮膜の用途として、意匠や

装飾を目的とする用途についての可能性について検討した。例えば金属などの表面に廃棄研削材を溶射することで、質感を向上させて重厚感や高級感を出すことが可能であると考えられる。最近は大石などの

表2 研削材へのTiとAlの添加量

Table2 Content of additive metal for abrasive.

	Ti(mass%)	Al(mass%)
皮膜 a	0.5	0
皮膜 b	1	0
皮膜 c	2	0
皮膜 d	1	1

石模様に対するニーズが高まっており、台所の流し台、風呂の内装や部屋の壁材などに大理石や人工大理石などの素材が多く使用されている。そこで研削材に金属などを添加することで、石模様を有する溶射皮膜の開発を行った。

研削材にTiとアルミを表2に示す所定量添加して、これをプラズマ溶射することで得られた皮膜を図5に示す。

皮膜には御影石のような模様が認められる。Tiは窒化チタンの金色と酸化チタンの黒色のバランスにより模様を形成している。また、アルミは溶射皮膜に適度な光沢を与えている。Tiの添加量を増やすと模様の量が多くなり、色調も白色から灰色に近い色へと変化する。Tiの添加量で色調を任意に変化させることができる。

また、プラスチックや木材などに研削材を溶射することで、意匠性の向上だけでなく耐摩耗性や耐熱性の改善にも効果が期待できる。そこで、段ボール、ベニヤ板と塩化ビニールに対して溶射を試みた。溶射の基材は高温のフレームや熔融した材料が付着することで熱影響を受けるため、ある程度の耐熱性が必要である。塩化ビニールに対して研削材をプラズマ溶射したところ、塩化ビニールはプラズマジェットの熱で溶けて燃えた。また、ベニヤ板は炭化して溶射できなかった。

そこで、耐熱性の低い段ボール、ベニヤ板と塩化ビニールに対しては、熱影響の少ないアーク溶射により低融点金属である亜鉛を溶射してから、その上に研削材のプラズマ溶射を試みたところ良好な皮膜が得られた(図6)。

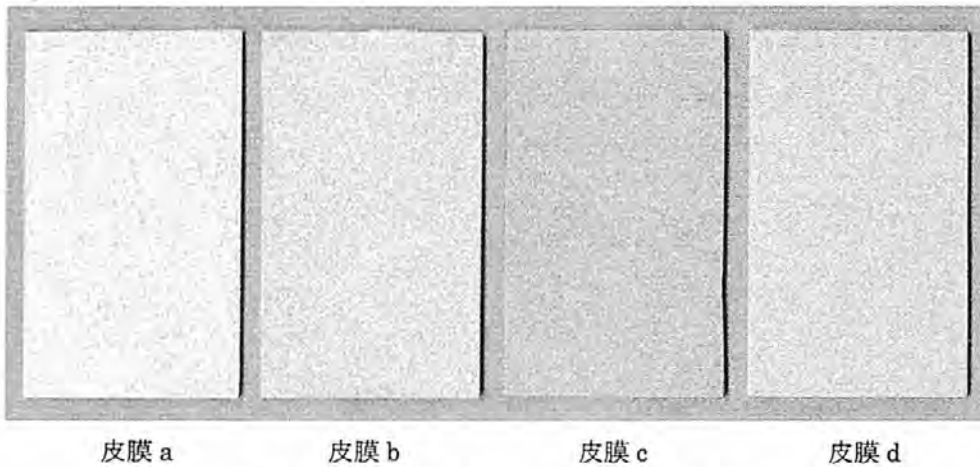


図5 金属を添加した研削材による溶射皮膜

Fig.5 Thermal spray coatings of mixtures of an abrasive and metal powders.

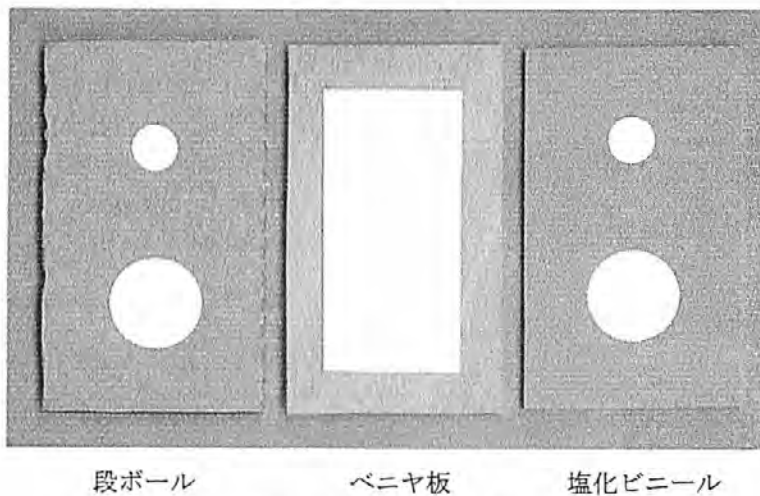


図6 各種基材への溶射

Fig.6 Thermal spraying on various substrates.

5. まとめ

廃棄アルミナ研削材を溶射用のアルミナ材料として再利用することについて検討した。研削材による皮膜と溶射用アルミナ粉末による皮膜では、硬さに顕著な違いが認められず、大越式迅速摩耗試験による耐摩耗性の評価でも顕著な違いは認められなかった。皮膜の環境遮断性能は研削材による皮膜の方が溶射用アルミナ粉末による皮膜よりも劣る結果が得られた。これは、研削材の粒径が大きいので、プラズマの熱で熔融しなかった粒子が皮膜に混入して、このために開気孔が皮膜中に多く存在するためと考えられる。

これらの結果から、廃棄アルミナ研削材による溶

射皮膜は環境遮断性能を要求される箇所への適用は困難であるが、従来のアルミナ溶射皮膜による耐摩耗性コーティングの用途に対しては適用することが可能であると考えられる。

その他の用途として、研削材に Ti などの金属を添加することで石模様の有する意匠性の高い皮膜を作製することができた。研削材の皮膜は耐熱性のある基材だけでなく、亜鉛のアンダーコートを施工することで塩化ビニールなどのような耐熱性の低い基材に対しても、プラズマ溶射で成膜することが可能であった。

本研究により、廃棄研削材を溶射用の材料として再利用することは十分に可能であり、多くの需要が見込めると期待できる。

ポリシロキサン電子線アナログレジストの開発

*Development of Electron Beam Analogue Resist
Using Silicon Polymer*

佐藤 和郎* 福田 宏輝* 櫻井 芳昭**
Kazuo Satoh Hiroki Fukuda Yoshiaki Sakurai
四谷 任***
Tsutomu Yotsuya

(2002年7月11日 受理)

Physical properties of dimethylsiloxane polymer (DMS) and vinylmethylsiloxane (1-2%)-dimethylsiloxane copolymer (VMDMS) were investigated for electron beam. Experimental results showed that DMS and VMDMS were negative type resists. Sensitivity and γ values of DMS were $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 1.2, while those of VMDMS were $0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 1.3, respectively. DMS and VMDMS were more sensitive than commercially available resists. In addition, γ values of DMS and VMDMS were suitable for fabricating optical elements. Sensitivity curves of DMS and VMDMS were affected neither by prebaking temperature nor by developing time. This implies that they are stable electron beam resists. Based on the sensitivity curve, we fabricated a four-level computer generated hologram (CGH) on a glass substrate with ITO film by using the VMDMS resist. The CGH was able to reconstruct the target pattern when it was illuminated with He-Ne laser.

キーワード：ポリシロキサン，電子線描画，電子線レジスト，微小光学素子，感度曲線

1. 序論

CD や DVD などのレーザーを用いた製品の市場規模は年々急速に拡大している。そのような製品には、小型で精密なマイクロレンズなどの光学素子が必要不可欠である。さらに記録密度向上のために DVD で使用されるレーザーの短波長化が現在検討されている。レーザーの短波長化が進めば、より小型で精密な光学素子が必要となる。そのため、一度の描画で精密なマルチレベル（階段形状）の微小光学素子が作製できる電子線描画による作製方法が注目を浴び、研究開発が盛んに行われている¹⁾²⁾。電子線描画を使用す

ると、数十 nm 程度の描画を行うことが可能である。従って、機械的に作るのが困難な微小な光学素子を精度良く作製することができる。電子線描画により、光学素子を作製する一般的な手順を述べる。(1) ガラスなどの基板の上に電子線レジストをスピコートする。(2) スピコートされたレジストに電子線照射を行う。(3) 電子線照射後、適切な現像液で現像を行い、描画通りの微小光学素子を得る。作製方法からも明らかのように、電子線描画により光学素子を作製する場合、その素子の性能は、用いる電子線レジストに大きく左右される³⁾。

一般的に、レジストにはポジ型とネガ型がある。ポジ型レジストとは、電子線照射部分が現像液により溶解し、未照射部分はそのまま残るタイプのレジストである。これに対して、ネガ型レジストとは、

* 生産技術部 特殊加工グループ

** 材料技術部 有機材料グループ

*** 大阪科学技術センター

電子線照射部分は、現像液に対して不溶となるため残るが、未照射部分は、溶解するものである。また、通常、レジストはポジ、ネガを問わず、電子線を照射するだけで膜表面から基板面まで化学的変化が完全に生じる。このようなレジストをデジタル型のレジストと呼ぶ。これに対して、電子線照射量を変えることにより、照射量に応じてレジストの化学的変化をコントロールして、レジストの残膜率を変化させることが可能なレジストも開発されつつある。このようなレジストをアナログ型のレジストと呼ぶ。

特に、光学素子作製に必要なレジスト特性とは、

(1) 感度が高いこと（電子線描画時間の短縮によるスループットの向上）、(2) 電子線照射量に応じてレジストの残膜率が変わること（アナログ型）、(3) ドライエッチング耐性があること（得られたレジスト形状をガラス基板などに転写することが可能）、などがあげられる。もちろん、プロセスに安定であり、使いやすいレジストであることも求められる。従って、適切なレジストを使用し、電子線照射量をうまく制御し描画を行えば、現像後、ブレード（三角形）のような断面形状を持ったパターンの作製も可能となる。また、マイクロレンズやホログラフィー素子などの作製も容易になる。

これまで光学素子作製用電子線レジストとして、ポリメチルメタアクリレート（PMMA）誘導体を用いているが、感度が低いことやドライエッチング耐性に優れないなどの理由で、必ずしも光学素子作製用レジストとして適しているとは言えない。市販の他の電子線レジストも半導体デバイス作製用（デジタル型）であるため、光学素子作製には不向きである。また、現在使用されているレジストは炭素を主成分としており、より耐エッチング性が高いと期待されるケイ素系の電子線レジストの開発が望まれている。そこで、本報告では、ケイ素-酸素（シロキサン）結合を有するポリシロキサン化合物に焦点をあて、その電子線に対する挙動・特性の検討を行い、さらに実際のプロセスを行う上で必要な安定性についても調査した。また、本化合物を用いて作製した簡単な光学素子についても紹介する。

2. 感度曲線の測定

実験に用いたポリジメチルシロキサンポリマー（DMS）およびビニルメチルシロキサン（1-2%）-ジメチルシロキサンコポリマー（VMDMS）の構造を図1に示す。感度曲線の測定を行うために以下の実験

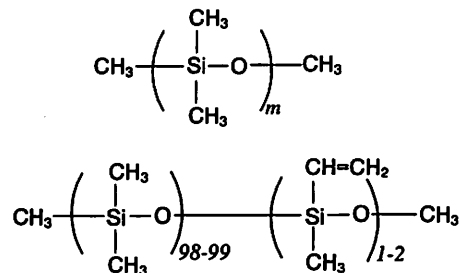


図1 ジメチルシロキサンポリマー（DMS）、ビニルメチルシロキサン（1-2%）-ジメチルシロキサンコポリマー（VMDMS）の構造

Structures of dimethylsiloxane polymer (DMS) and vinylmethylsiloxane (1-2%) - dimethylsiloxane copolymer (VMDMS)

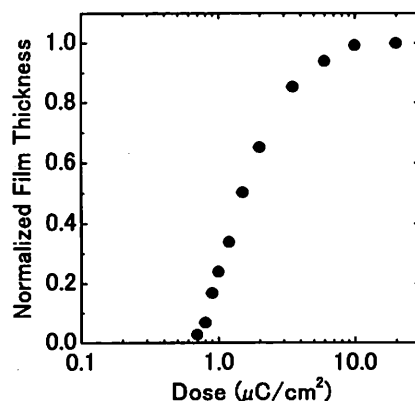


図2 DMSの感度曲線
Sensitivity curve of DMS

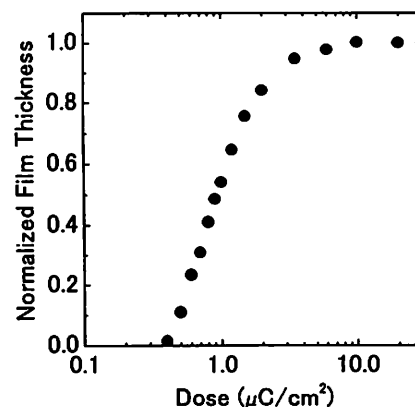


図3 VMDMSの感度曲線
Sensitivity curve of VMDMS

を行った。DMSおよびVMDMSをトルエンに3.5wt%濃度になるように溶解させた。得られた溶液を2000rpmでSi基板にスピコートを行った。その後、170°C

のホットプレートで2分間プリベークを行った。得られた膜厚はおよそ 600nm であった。この薄膜に、さまざまなドーズ量で $50\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の矩形の描画を行った。用いた電子線描画装置は JBX-5000SI (日本電子株式会社製) である。描画は加速電圧 50KV, 電流値 50pA で行った。描画後、テトラヒドロフラン：アセトニトリル=8：2 の混合液で、2分間現像を行った。他の実験でも、ここで用いたものと同じ混合液を使用して現像を行った。現像後のパターンの残膜量は、干渉顕微鏡 New-View5020 (ZYGO 社製) で測定を行った。

図 2, 図 3 は、実験より得られた DMS および VMDMS の感度曲線である。横軸が電子線照射量、縦軸が規格化された残膜率である。図 2, 図 3 から分かるように電子線照射量を増加させると残膜率が大きくなることが分かる。従って、DMS, VMDMS 共にネガ型の電子線レジストであることが分かる。

図 2, 図 3 から感度 (50%残膜するドーズ量) とガンマ値 (感度曲線の傾きを表す値) を求めると、DMS に対しては感度 $1.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ガンマ値 1.2, VMDMS に対しては感度 $0.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ガンマ値 1.3 が得られた。このことから、ビニル基を導入すると感度が向上することが分かった。得られた感度は、代表的な電子線レジストである PMMA と比較すると2桁ほど高い値であった。一般に、ガンマ値は高すぎる (感度曲線の傾きが大きい) と、電子線照射量を変調させて、残膜率を制御するのが困難となる。反対にガンマ値が低すぎる (感度曲線の傾きが小さい) と、残膜率を制御するのに必要な電子線照射量の変調量が大きくなり、電子線描画が困難となる。得られた DMS, VMDMS のガンマ値は光学素子を作製するのに適した値であった。

3. プロセス安定性

プロセスに対する安定性が無ければ、再現性を得るのが困難となり、たとえ性能が高くても使用しにくいレジストとなる。そこで、VMDMS を用いて光学素子を作製する際のプロセスに対する安定性を調べるために以下の実験を行った。なお、ここでは DMS の結果は示さないが、ほぼ同じような特性を示した。

図 4 はプリベーク温度が 100°C と 170°C のときの VMDMS の感度曲線である。図 4 から分かるようにプリベーク温度を変化させてもほとんど感度曲線が変化しないことが分かる。

図 5 は現像時間が 30 秒と 5 分のときの VMDMS の

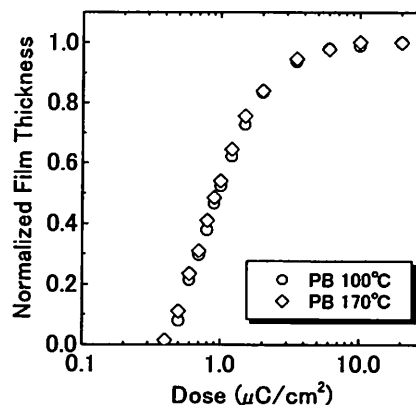


図 4 プリベーク温度が 100°C と 170°C の VMDMS の感度曲線

Electron beam exposure response curves of VMDMS at the prebake temperatures of 100°C and 170°C

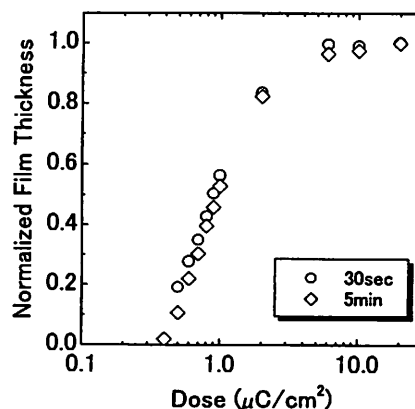


図 5 現像時間が 30 秒と 5 分の VMDMS の感度曲線
Electron beam exposure response curves of VMDMS at the developing times of 30 sec and 5 min

感度曲線である。図 5 に示されているように現像時間を変化させてもほとんど感度曲線が変化していないことが分かる。

この結果から DMS, VMDMS を用いて電子線描画により光学素子を作製する場合は、プロセス管理 (プリベーク温度や現像時間) をあまり気にしなくても、再現良く光学素子を作製できることが分かる。また、用いる基板の物性上高い温度のプリベークを行うことのできない場合などでも使用できるレジストであることが分かる。このように、DMS, VMDMS とともに使いやすい電子線レジストであることが分かった。

4. 計算機ホログラム (CGH) の作製

通常の写真は、画像を2次的に記録するものである。それに対し、ホログラムを利用すれば、画像を3次的に記録することができる⁴⁾。ここで、ホログラムについてふれておく。ホログラムは、光の干渉と回折を利用した記録方法であり、その作製には干渉性の良いレーザを使用する必要がある。レーザ光をビームスプリッターで2つに分け、一方の光を目的の物体にあてる。その物体からの反射光(物体光)と2つに分けたもう一方のレーザ光(参照光)を記録媒体(写真フィルムなど)にあてる。その結果、記録媒体中に干渉縞が記録される。この記録媒体を現像することにより、ホログラムを得ることができる。この記録された干渉縞に再度参照光を照射すると、物体光が再生される。従って、もはや物体が無くて、参照光をホログラムに照射して出てくる光を見ると、あたかもそこに物体が存在しているように見える。

このように、ホログラムは物体光と参照光に実際に干渉を生じさせ、その干渉縞を記録しているものであるが、干渉縞は計算により求めることができる。従って、計算により求めた干渉縞を何らかの方法で記録媒体に記録することができれば、参照光を照射すると物体の再生像が得られることとなる。このような計算機を用いて作製したホログラムを計算機ホログラム(CGH: Computer Generated Hologram)と呼ぶ。CGHは実際に物体が無くて、その再生像が得られるので、架空の物体の再生やビームの形の制御などに用いられる⁵⁾。

本研究では、図6のような再生像が得られるCGHを作製した。計算機により、ピクセルサイズ $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 、512ピクセル \times 512ピクセル、4レベルのCGH用パターンを準備した。次にITO付きガラス基板にVMDMSをスピンコートし、電子線照射量を2.50, 1.07, 0.59, $0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と変調させ、計算機により作製されたCGHパターンの描画を行った。その結果、4つの高さ階調があるCGHを作製することができた。作製されたCGHにHe-Neレーザ光を照射すると、図7のように良好な再生像を得ることができた。

5. まとめ

本研究では、ポリシロキサン(シリコン)の電子線レジストとしての特性を調べた。その結果、ポリシロキサンは、従来使用されている電子線レジストPMMAよりも2桁



図6 ターゲットとなるパターン
Target pattern



図7 CCDカメラによりキャプチャーされた再生像
Reconstructed image captured by CCD camera

程度高感度であることが分かった。また、プリベークや現像時間などの電子線リソグラフィーを行うプロセスに対しても極めて安定であることが分かった。このことは、ポリシロキサンは、実際に使用する上で使いやすい電子線レジストであると言える。しかしながら、解像度がPMMAよりも低いなどの問題点も抱えている。幸いなことに、ポリシロキサンには、多数の種類が存在する。今回、実験に用いたポリシロキサンは、DMSおよびVMDMSのみであったが、ビニル基の有無で感度が異なるという特性の違いが出た。このことから、他のポリシロキサンも電子線レジストとして、興味深い特性を持ったものが存在する可能性が十分にある。今後、多くのポリシロキサンの電子線レジストとしての特性を調べ、構造と物性との関係を系統立てて検討することが解像度不足等の問題点を解決する上で有効であると思われる。

参考文献

- 1) L. Laakkonen, J. Lautanen, V. Kettunen and J. Turunen: *J. Mod. Optics*, **46**, 1295 (1999).
- 2) 塩野照弘: *応用物理*, **68**, 633 (1999).
- 3) W. H. Wong and E. Y. B. Pun: *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 732 (2001).
- 4) 久保田敏弘: *ホログラフィー入門*, 朝倉書店(1995).
- 5) W. Yu, K. Takahara, T. Konishi, T. Yotsuya and Y. Ichioka: *Appl. Opt.* **39**, 3531 (2000).

誘電ボロメータ型赤外線センサの開発

Development of Infrared Sensor of Dielectric Bolometer Mode

村上 修一* 宮本 哲雄** 野村 哲男***
Shuichi Murakami Tetsuo Miyamoto Tetsuo Nomura
 井上 幸二* 野田 実**** 奥山 雅則****
Kouji Inoue Minoru Noda Masanori Okuyama

(2002年7月9日 受理)

Ba(Ti,Sn)O₃ (BTS) ferroelectric thin film was newly prepared by metal organic decomposition method for application in our proposed infrared sensor of dielectric bolometer mode. The sensor has merits of: 1) room temperature operation, 2) low power dissipation, and 3) chopper-less construction. Highly (110) oriented perovskite BTS thin film was successfully crystallized; it demonstrated a high temperature coefficient of dielectric constant of 2.7 %/K (at 20 °C). The infrared sensor with BTS thin film exhibits thermal responsivity R_v and specific detectivity D^* to be 150 V/W and 3.5×10^8 cmHz^{1/2}/W, respectively. Therefore, BTS thin film clearly demonstrated its potential as a candidate material for infrared sensor.

キーワード: 赤外線, 熱型赤外線センサ, 誘電ボロメータ型, MEMS, 強誘電体薄膜, Ba(Ti,Sn)O₃

1. はじめに

赤外線センサは物体から放射される赤外線エネルギーを検知するので, 昼夜の区別なく物体の存在や温度の情報を非接触で得ることができる。この特徴から家電製品, 防犯・防災, 自動車など様々な分野で活用されている。赤外線センサは量子型と熱型に大別され, 高感度・高解像度を実現させた赤外線イメージセンサとして, 1980年代から狭バンドギャップ半導体やPI Si

ショットキバリアを用いた量子型赤外線センサが主流の地位を占めてきた。しかしながら, 冷却機を必要とするため大型で高価格, 消費電力が高くなる等の欠点がある。一方, 熱型赤外線センサでは感度は量子型赤外線センサよりやや劣るものの, 冷却が不要であり, 価格, 消費電力, 寿命, メンテナンスの面で優位性を有していることから最近大きな注目を集めている。熱型赤外線センサは赤外線吸収による受光部の温度上昇を電気信号に変換するが, その方式は焦電型¹⁾, サーマパイル型²⁾, 抵抗ボロメータ型³⁾, 誘電ボロメータ型⁴⁾など多岐に渡っている。

これまでに筆者らは, 熱型赤外線センサの中でもとりわけ, 低消費電力, 構造の簡便さ(チョッパなど機械的可動部を必要としない)を特長とし, かつ今後さ

* 材料技術部 電子デバイスグループ

** 平成13年度客員研究員, 現日本電子株式会社

*** 立命館大学大学院

**** 大阪大学大学院

らなる高感度化が期待できる誘電ポロメータ型に注目し、センサ材料として(Ba, Sr)TiO₃ (BST)強誘電体薄膜を用いた赤外線イメージセンサの試作を行ってきた。主な成果として、(1)赤外線検知用強誘電体薄膜の開発⁵⁾、(2)赤外線検知部のMEMS加工技術による熱絶縁構造の作製⁶⁾、(3)センサ部と信号読み出し用MOSFET回路の一体化作製⁷⁾、(4)赤外線イメージセンサを実現するための画像信号処理システムの開発⁸⁾⁹⁾に関して得た知見を既に報告している。

今回、誘電ポロメータ型赤外線センサのセンサ材料として、Ba(Ti, Sn)O₃ (BTS)強誘電体薄膜を新規に開発し、赤外線応答特性を調べたところ、今まで以上の高感度性を示すことが分かった。本論文では、誘電ポロメータ型赤外線センサの構造とプロセスを概観した上で、BTS強誘電体薄膜の最適な成膜法、試作した赤外線単素子センサの特性について得られた知見を報告する。

2. 誘電ポロメータ型赤外線センサの原理と試作プロセス

(1) 赤外線検知原理

誘電ポロメータ型赤外線センサは、赤外線吸収による赤外線検知部の温度変化をセンサ材料の誘電率変化として捉え、電気信号として検出する。図1に単素子赤外線検出回路を示す。容量-容量直列分割回路となっており、赤外線検知用キャパシタ(容量)と参照用キャパシタに振幅が等しく互いに位相を反転させた1対の正弦波電圧を印加する。赤外線未照射時に赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシタの電気容量が等しくなるように作製すると、赤外線照射時に赤外線検知用キャパシタの容量変化が生じ出力電圧が得られる。同出力電圧はソースフォロワ回路により低インピーダンス化される。上記より、誘電ポロメータ型赤外線センサではわずかな温度変化に対しセンサ材料の誘電率が大きく変化することが感度向上のための重要なポイントであることが分かる。なお、本研究では赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシタの誘電特性と多面素化した際のフレームレートの関係から駆動用正弦波電圧の振幅と周波数はそれぞれ3V, 1kHzとした。

(2) センサ試作プロセス

筆者らは今までにBST強誘電体薄膜を用いた赤外線センサアレイ(現時点で最大16×16)とセンサ出力読み出し用MOSFETを同一チップ上に作製している。強誘電体薄膜によるMOSFET作製プロセスラインの汚染を防ぐため、MOSFETを作製し、その後センサ部を作製し

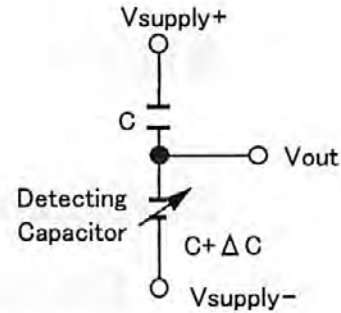


図1 赤外線センサの単素子回路図
Schematic drawing of an infrared sensor

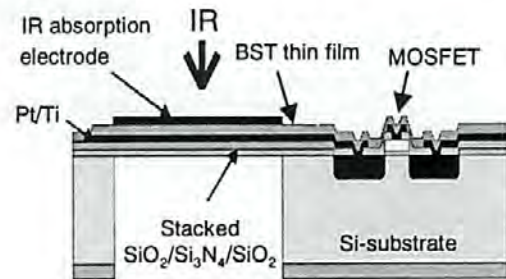


図2 赤外線検知部と信号読み出し用FETの断面図
Cross sectional view of an infrared sensor

た。試作プロセスは次の順序で行う。

(a) 信号処理回路の作製

Si基板上に、熱酸化膜、CVD法による窒化シリコン膜、酸化膜(SiO₂/Si₃N₄/SiO₂)を成膜した後、画素走査用スイッチングFETとソースフォロワ用FETをセンサ部と同一基板上に作製する。一般に集積回路を作製する際、SiO₂/Si₃N₄/SiO₂を成膜することはないが、後述するように赤外線検知部を熱絶縁構造とするために必要となる。

(b) 異方性エッチング

赤外線検知用キャパシタ部を熱絶縁構造にするため、Si基板の裏面からTMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)水溶液で異方性エッチングを施す。ただし、この後のプロセス上のハンドリングを考慮して、赤外線検知用キャパシタ下部のSi層の厚みを50μm程度残しておく。

(c) センサ形成

RFマグネトロンスパッタリング法によりPt/Tiを成膜し、リフトオフ法により下部電極・配線を形成する。次にセンサ材料である強誘電体薄膜を成膜・パターニングし、その後、下部電極と同様にPt/Tiを成膜しリフトオフ法により、上部電極・配線を形成する。

(d) RIEエッチング

赤外線検知用キャパシタ下部において異方性エッチ

ングで残しておいた Si 層を RIE エッチングにより除去する。したがって、図 2 に示すように赤外線検知用キャパシタは $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の厚み $1 \mu\text{m}$ の多層構造上にあり、膜全体としてストレスが最も小さくなるように形成する。一方、参照用キャパシタは Si バルク上にあるため、赤外線検知用キャパシタは参照用キャパシタと比較して熱容量が小さく熱絶縁構造となっている。

3. センサ材料の開発

上述したように、誘電ポロメータ型赤外線センサでは赤外線検知用キャパシタが赤外線を受光した際のわずかな温度上昇に起因する電気容量の変化量を参照用キャパシタの電気容量と比較して電気信号として出力する。したがって、感度向上のためセンサ材料には高い誘電率温度係数 (Temperature Coefficient of Dielectric constant: TCD) が求められる。

我々はセンサ材料としてキュリー点が室温付近にあり、誘電率の温度依存性が大きいことが期待できる BST 強誘電体薄膜に注目しセンサの試作・評価を行っている⁹⁾。BST 薄膜の成膜法として当初レーザーアブレーション法を採用した¹⁰⁾。レーザーアブレーション法は化学量論組成のコントロールが容易、成膜温度の低減化可能などの長所を有している一方、成膜面積が小さいことや均一性に問題があった。そこで、赤外線センサの多画素化に際し成膜法を Metal Organic Decomposition (MOD) 法に変更した。MOD 法は成膜の面積化にも対応可能、均一性・再現性が良好および化学量論組成のコントロールが容易などの長所を有する。MOD 法により成膜した BST 薄膜では TCD として $1.0\%/K$ (at 20°C) を得たが、人体検知レベル (約 $0.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$) には至らず、感度不足は否めなかった。

そこで今回、より高い TCD を有する新規のセンサ材料として $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ 強誘電体薄膜に注目した。この薄膜はペロブスカイト型構造をもち、 $0.10 < x < 0.20$ において菱面体晶系 (強誘電相) から立方晶系 (常誘電相) へ相転移するキュリー点が室温付近にあり、キュリー点近傍で TCD が大きいことが期待できる¹¹⁾。キュリー点は BTS の組成を変化させることにより調整可能であり、本研究ではキュリー点が 20°C 近傍と予想される $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3$ (BTS15) を成膜し、その特性を評価した。

成膜時の乾燥処理・仮焼成温度は熱重量分析と示差熱分析から決定した。示差熱分析では 97°C に吸熱ピーク、 350°C と 370°C に発熱ピークが見られ、熱重量分析では吸熱ピーク付近で 80% 以上の重量の減少が見

られた。これらの結果は 97°C で溶媒が蒸発し、 350°C 、 370°C で熱分解、結合反応が起きていることを示唆している。評価用基板は Pt/Ti/SiO₂/Si 基板とした。成膜条件の最適化を図り最終的に成膜プロセスを下記のようにした。

- ① 評価用基板の上に MOD 溶液を 1500 rpm, 20 sec でスピコート
- ② 乾燥処理 (250°C , 10 min)
- ③ 仮焼成 (450°C , 10 min)
- ④ ①~③を 5 回繰り返す毎に (5 層毎に) ミッドアニール (800°C , 10 min)
- ⑤ 20 層堆積後、本焼成 (800°C , 30 min)

当初、スピコートは大気中で行っていたが、MOD 溶液が大気中の水分により分解されるため、BTS15 薄膜表面に斑点模様がで、さらに表面段差が 100 nm 程度もあり、センサへの応用は困難な状態であった。そこで、スピコートを N_2 雰囲気で行ったところ、均一でクラックのない BTS15 薄膜 (20 層、厚み 500 nm) が得られた。

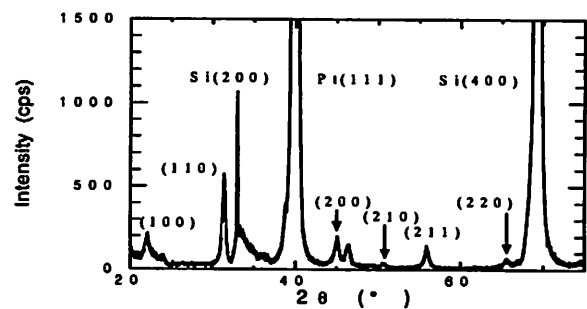


図 3 BTS15 薄膜の XRD パターン
XRD pattern of BTS15 film on Pt/Ti/SiO₂/Si.

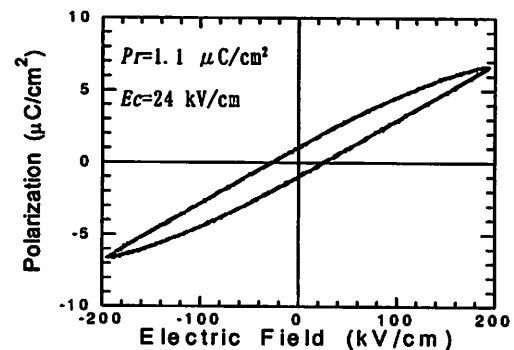


図 4 BTS15 薄膜の P-E ヒステリシス特性
P-E hysteresis loop of BTS15 film on Pt/Ti/SiO₂/Si.

図 3 に XRD パターンを示す。同図より、BaOx などのピークは見られず、鋭い BTS のペロブスカイト (110) 配向が優先的に出現していることが分かる。したがっ

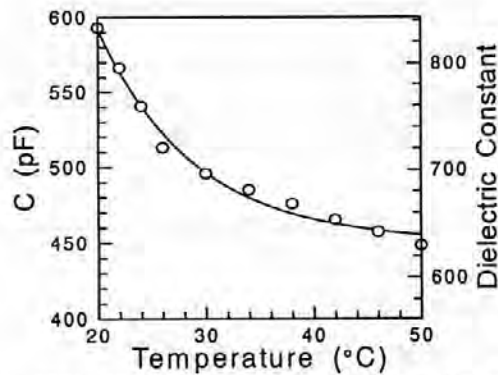


図5 BTS15 薄膜の電気容量(比誘電率)の温度依存性
Temperature dependence of capacitance (relative dielectric constant) of BTS15 film.

て、800 °Cの本焼成で十分にBTS15 薄膜がペロブスカイト型構造に結晶化できていることが確認できた。なお、Scherrer の式¹²⁾からグレインサイズが40 nm程度と算出でき、SEMによるBTS15 薄膜の表面観察結果とほぼ一致した。

図4に、ソーヤ・タワー法¹³⁾により測定した分極(P)–電界(E)ヒステリシス特性を示す。若干のヒステリシスを示しており、残留分極 P_r と抗電界 E_c は、それぞれ $1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $24 \text{ kV}/\text{cm}$ と決定した。

さらに、LCRメータと恒温槽を用いてBTS15 薄膜の電気容量の温度依存性を測定し、比誘電率の温度依存性、TCDを評価した。図5に、BTS15 薄膜の電気容量(および、これから算出した比誘電率)の温度依存性を示す。20 °Cから温度が上昇するに伴い、電気容量(比誘電率)が単調減少することが分かった。強誘電体のバルクセラミックスではキュリー点近傍で誘電異常が起こり、誘電率の温度変化が大きくなることが知られているが、薄膜化した場合キュリー点を決定するのは困難な場合があり、今回も不可能であった。

図5に示した比誘電率の温度依存性からTCDを評価したところ、温度範囲20~50 °CにおいてTCDは2.7~0.8 %/Kとなった。誘電ポロメータ型赤外線センサは基本的には室温(20 °C付近)使用なので、2.7 %/Kという高いTCDで動作可能であり、今までのBST 薄膜をセンサ材料にした誘電ポロメータ型赤外線センサよりも高い感度が期待できる。

なお、今回のBTS15 薄膜のグレインサイズはXRDパターンとSEMによる表面観察結果から40 nm程度と算出したが、BSTバルクセラミックスのグレインサイズが4~6 μm 程度であることから、同薄膜のグレインサイズはまだまだ小さく、グレインサイズ効果によりバルクセラミックスと比較して強誘電特性を示しにくいことが考えられる¹⁴⁾。したがって、グレインサイズを

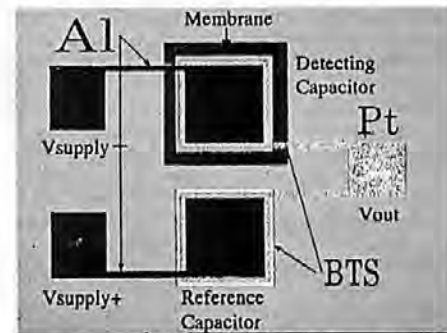


図6 BTS15 薄膜を用いた赤外線単素子センサ
Photograph of a fabricated IR detector with BTS15 film capacitor.

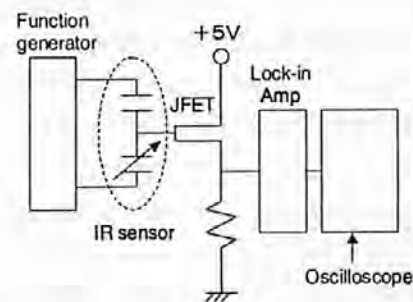


図7 赤外線センサ出力信号処理系
Experimental setup for measuring output voltage of IR sensors.

より大きくするよう成膜方法の最適化をすれば、今後さらに高いTCDが得られると考えられる。

4. 赤外線応答特性

前述したように、今までにBST 薄膜を用いて誘電ポロメータ型赤外線センサアレイの試作を行っているが、今回はより高い感度が期待できるBTS15 薄膜に注目しMOD法による成膜の最適化を行い、赤外線単素子センサを試作した。本節では、試作した赤外線単素子センサの赤外線応答特性の評価方法・結果について述べる。

(1) 応答特性評価方法

BTS15 薄膜を用いて試作した誘電ポロメータ型赤外線単素子センサを図6に示す。従来のBST 薄膜では上部電極としてPt/Tiを用いていたが、BTS15 薄膜では密着性が悪くパターニングが困難であったためRFマグネトロンスパッタリング法により成膜したAl電極を用いた。赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシタの面積は $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ とした。

赤外線センサの赤外線応答特性評価では、赤外線源として黒体炉を用い、その温度を制御することで赤外線の入射パワーを調整した。黒体炉から22 cm離して

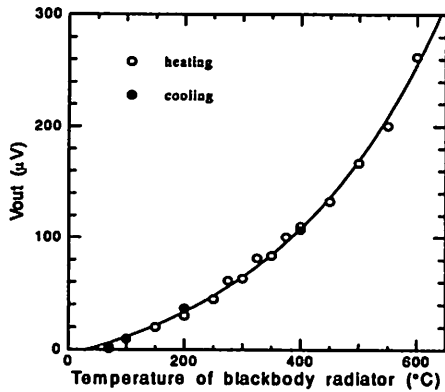


図8 BTS15 薄膜を用いた赤外線単素子センサの出力電圧の黒体炉温度依存性

Output voltage of a fabricated IR detector as a function of temperature of blackbody radiator.

Ge レンズ (bandwidth: 3~5 μm , focal length: 21 mm, aperture: $f/1.2$) を設置し、シールドボックス内に固定した赤外線センサに焦点を合わせた。

図7に赤外線センサ出力信号処理系を示す。ファンクションジェネレータを用いて、振幅 3 V、オフセット 1.5 V、周波数 1 kHz の位相を反転させた正弦波電圧を、赤外線検知用キャパシタと参照用キャパシタにそれぞれ印加する。理想的には両キャパシタの電気容量が等しければ赤外線未照射時に出力電圧は生じないが、実際には電気容量や抵抗成分等が微小ながらも異なり若干のオフセット出力電圧が発生するため、検知用キャパシタに印加する電圧の振幅と位相を微調整し赤外線未照射時の出力が最小になるようにする。出力電圧は JFET を使ったソースフォロワ回路により低インピーダンス化され、ロックインアンプで 1 kHz のバンドパスフィルタを介して増幅された後、オシロスコープで観測される。

オシロスコープで観測される出力波形は強誘電体薄膜の歪み等に起因すると考えられる 2 kHz の高調波が支配的であるため、オシロスコープに内蔵されている高速フーリエ変換 (FFT) 機能により 1 kHz の出力成分を抽出し数値化する。

(2) 評価結果

図8に、BTS15 薄膜を用いた誘電ポロメータ型赤外線単素子センサの出力電圧の黒体炉温度依存性を示す。同図より、黒体炉温度の昇温時と降温時の出力電圧がほぼ一致し、安定した赤外線応答特性が得られることが分かる。また、黒体炉温度が 50~60 $^{\circ}\text{C}$ の時にも出力信号が確認できることより、人体検知レベルに近づいたことが実証できた。

センサ性能評価指数である電圧感度 R_V は 150 V/W、

また測定系の雑音電圧 V_n が約 100 nV であることから比検出能 D^* は $3.5 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ とそれぞれ算出された。これらの値は焦電センサ、抵抗ポロメータ型センサで現在までに報告されている値に近づいている。

なお、試作センサの赤外線検知部の表面が Al 上部電極であり光沢をもっているため、照射された赤外線はわずかしき吸収されていない。したがって、TCD として 3 %/K 弱を示す BTS15 薄膜の本来の性能を生かしきれていないと考えられる。以上より、赤外線吸収膜の採用、さらにグレインサイズ効果を考慮した BTS 薄膜の改良により、今後のさらなる高感度化が期待できる。

5. まとめ

筆者らは誘電ポロメータ型赤外線センサに注目し、

(1) センサ材料としての高い TCD を示す強誘電体薄膜、(2) MEMS 技術を利用したセンサ構造、およびセンサ部と信号処理用 MOSFET の一体化したチップの作製プロセス、(3) 赤外線センサを多画素化する際に必要なシステムについて主に研究開発を行ってきた。

今まではセンサ材料として BST 強誘電体薄膜を採用していたが感度不足は否めなかった。今回は BTS 強誘電体薄膜という新規材料を見出し、成膜法として MOD 法を採用し最適化を行った結果、2.7 %/K (at 20 $^{\circ}\text{C}$) の高い TCD を得ることができた。同薄膜を用いた赤外線単素子センサを試作し、応答特性を調べたところ、電圧感度 R_V は 150 V/W、比検出能 D^* は $3.5 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ となり、人体検知レベルに近づいたことが確認できた。今後、赤外線吸収膜の採用、センサ材料の改良により、飛躍的な高感度化が実現できる可能性がある。

参考文献

- 1) R. Takayama, S. Fujii, A. Tomozawa, T. Deguchi and T. Hino, *Sensors and Actuators*, A21, 508 (1990)
- 2) I. H. Choi and K. D. Wise, *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-33, 72 (1986)
- 3) A. Tanaka, S. Matsumoto, N. Tsukamoto, S. Ito, T. Endoh, A. Nakazato, Y. Kumazawa, M. Hijikawa, H. Gotoh, T. Tanaka and N. Teranishi, *Transducers'95 Eurosensors IX*, 632 (1995)
- 4) M. A. Todd, P. A. Manning, P. P. Donohue, A. G. Brown and R. Watton, *Proc. SPIE*, 4130, 128 (2000)
- 5) H. Zhu, M. Noda, T. Mukaigawa, H. Xu, K. Hashimoto

- and M. Okuyama, T. IEE Japan, 120-E, 12, 554 (2000)
- 6) M. Noda, R. Kubo, H. Tanaka, T. Mukaigawa, K. Hashimoto and M. Okuyama, *Sensors and Actuators A*, 77, 39 (1999)
 - 7) H. Xu, K. Hashimoto, T. Mukaigawa, H. Zhu, R. Kubo, T. Usuki, H. Kishihara, M. Noda, Y. Suzuki and M. Okuyama, *Proc. SPIE*, 4130, 140 (2000)
 - 8) M. Noda, K. Inoue, M. Ogura, H. Xu, S. Murakami, H. Kishihara and M. Okuyama, *Transducers'01*, 564 (2001)
 - 9) 村上修一, 宮本哲雄, 井上幸二, 野村哲男, 小倉盛生, 岸原弘之, 野田実, 奥山雅則, 電気学会 E 準部門総合研究会, MSS-01-19 (2001)
 - 10) H. Xu, H. Zhu, K. Hashimoto, T. Kiyomoto, T. Mukaigawa, R. Kubo, Y. Yoshino, M. Noda, Y. Suzuki and M. Okuyama, *Vacuum*, 59, 628 (2000)
 - 11) M. Tsukada, M. Mukaida and S. Miyazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 4908 (1996)
 - 12) 例えば, H. P. Klug et al., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (NEW YORK), JOHN WILEY & SONS, INC, 491 (1954)
 - 13) 例えば, 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, 誘電体現象論, 154-156, 電気学会 (1998)
 - 14) K. K. Deb, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 360, 127 (1995)

窒化銅薄膜の熱的特性とその応用

*Thermal Properties of Copper Nitride Thin Films
and Their Applications*

野坂 俊紀* 吉竹 正明** 岡本 昭夫*
Toshikazu Nosaka Masaaki Yoshitake Akio Okamoto

小川 倉一*** 中山 喜萬****
Soichi Ogawa Yoshikazu Nakayama

(2002年7月15日 受理)

Copper nitride (Cu_3N) thin films were prepared on glass substrates by reactive rf magnetron sputtering. Cu_3N film was decomposed into Cu film by heating 450°C for 30 min. Nitrogen gas was effused from the Cu_3N film during the heating. Decomposition initiation temperature of films was found to be about 360°C by thermal analysis of thermogravimetry (TG) as well as mass detection of N_2 effused from the films. The negative sign of Seebeck coefficients was measured; they indicate that the condition of the film is n-type. Thermal conductivity of the film was smaller than that of borosilicate glass. Electron beam processing was used to decompose Cu_3N into Cu. A dot array of $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ and $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ was obtained on the Cu_3N film after electron beam irradiation. The Cu_3N films easily dissolved in the dilute HCl solution. The etching rate of the Cu_3N film was 3900 times faster than that of the Cu film.

キーワード：窒化銅薄膜，銅薄膜，マグネトロンスパッタリング，熱分解，熱伝導度，ゼーベック係数，リソグラフィ，電子ビーム描画，エッチング

1. はじめに

最近，LSI 配線材料は細線化に伴いアルミニウム薄膜より低い比抵抗を持つ銅 (Cu) 薄膜が検討されている¹⁾。Asano ら²⁾ はイオンビームアシスト蒸着で窒化銅 (Cu_3N) 薄膜を作製し，半導体レーザ (780nm, 7mW) を使って Cu 薄膜に分解し， Cu_3N 薄膜と Cu 薄膜の光学反射率の違いにより光記録材料に利用できることを示唆した。Maruyama ら³⁾ は Cu_3N 薄膜と Cu 薄膜の光学反射率を測定し，Asano らの示した光記録材料への可能性を確認した。また，Maya⁴⁾ は DC スパッタで作製した Cu_3N 薄膜をマスク無しでレーザ描画した場所を Cu 膜に分解することで Cu 配線の可能性を指摘した。

これらの報告から， Cu_3N 薄膜はマイクロ銅配線材料や光記録材料として応用の可能性があることが分かる。また，窒化銅 (Cu_3N) の結晶構造は酸化タングステン (WO_3) と類似の酸化レニウム (ReO_3) 構造を持ち，格子の中心に空隙を有する。そのため，酸化タングステンと同様に結晶格子の中心に異種元素を導入すると，窒化銅の電気的特性や光学的特性が著しく変化する可能性があり大変興味深い。しかしながら， Cu_3N 薄膜の諸特性 (電気的特性，光学的特性，熱的特性，機械的特性，化学的特性等) はこれまであまり検討されていないのが現状である。

そこで我々はこれまでに RF (高周波) または DC (直流) マグネトロンスパッタ法により Cu_3N 薄膜を作製し，その結晶構造および電気的特性，光学的特性を検討してきた^{5, 6)}。一方， Cu_3N 薄膜の熱的特性については，これまで3つのグループから膜の分解温度が報告^{2, 7-9)}されている。しかしながら，その分解温度範囲は $300\text{--}470^\circ\text{C}$ と広く詳細には検討されていない。本報告では反応性 RF マグネトロンスパッタ法で作製した Cu_3N 薄膜の熱的特性

*材料技術部薄膜材料グループ

**材料技術部

***大阪府中小企業支援センター

****大阪府立大学

を検討するとともに、電子ビーム描画により Cu_3N 薄膜の Cu 膜への分解およびそれらの膜の化学エッチングについて検討した結果を報告する。

2. 作製方法および評価方法

窒化銅(Cu_3N)薄膜は反応性 RF (周波数 13.56MHz) マグネトロンスパッタ法⁵⁾により作製した。銅(Cu)ターゲットは純度 99.99%で、150mmφ x 5mm t のものを使用した。スパッタガスはそれぞれ純度 99.999%のアルゴン(Ar)ガスと窒素(N_2)ガスを混合して用いた。ターゲット-基板間距離は 60mm、基板温度は 100°C、RF 電力は 100W で成膜した。基板には 14mm x 17mm x 0.5mm の大きさの 7059 ガラス、石英基板および 50mm x 50mm x 0.2mm の大きさのグレーズアルミナ基板を用いた。

チャンパー内を 1×10^{-4} Pa 以下に真空排気した後、圧力 0.8Pa になるようにスパッタガス(Ar + N_2)を導入し、ターゲット表面をクリーニングするため 20 分間プレスパッタを行った。その時の N_2 ガス分圧は 0.4Pa である。ガス流量はマスフローコントローラにより調整した。プレスパッタ後、チャンパー内を再度真空排気した後、圧力が 0.8Pa になるようにスパッタガス(Ar + N_2)を導入し、所定の成膜条件で約 200nm の膜厚の Cu_3N 薄膜を作製した。作製した 7059 ガラス基板上的 Cu_3N 薄膜はストイキオメトリに近い組成を示し、 $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 方位に優先配向する⁵⁾。

膜の結晶構造は X 線回折装置により測定した。膜の熱的特性は示差熱重量同時測定装置により熱重量(TG)および示差熱(DTA)を測定した。真空中での Cu_3N 薄膜の加熱により放出されるガス種は四重極質量分析器により検出した。 Cu_3N 薄膜の熱伝導率はレーザ加熱 ÅNGSTROM 法熱拡散率計により測定した¹⁰⁾。 Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は MMR ゼーベック効果測定装置により測定した。電子ビーム照射は電子ビーム描画システムを使用した。電子ビームの加速電圧は 20kV、電子ビーム電流は 10nA である。膜の化学エッチングは 10~100g/l の濃度の塩酸(HCl)水溶液を用いて室温で行った。エッチング速度はエッチング時間とエッチング膜厚から計算した。膜厚と表面形状は触針式膜厚計、三次元表面構造解析顕微鏡および光学顕微鏡を用いて評価した。

3. 実験結果

(1) Cu_3N 薄膜の熱分解

3つのグループから報告されている Cu-N 薄膜の分解

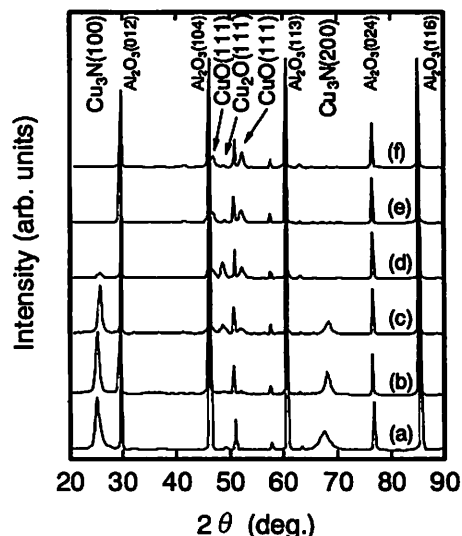


図1 Cu_3N 薄膜昇温中の X 線回折パターン (a)室温、(b)345°C、(c)365°C、(d)385°C、(e)404°C、(f)453°C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu_3N films at various temperatures. (a)no heating, (b)345°C, (c)365°C, (d)385°C, (e)404°C and (f)453°C.

温度範囲は 300-470°C^{2, 7-9)}と測定値が著しく異なる。そこで Cu_3N 薄膜のおおよその熱分解温度および熱安定性を知るために、グレーズアルミナ基板上に成膜した Cu_3N 薄膜を X 線回折装置に取り付け、流量 200ml/min の Ar ガスを流しながら、室温から 453°C まで昇温したときの膜の結晶構造変化を測定した。その結果を図 1 に示す。

膜を 345°C まで加熱昇温すると $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)ピークは高角度側にシフトし、ピーク強度の増加とともに半幅幅も小さくなる。このことから、加熱により膜の結晶性が向上していることが分かる。365°C まで昇温すると $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)のピーク強度は低下し、銅の酸化物である $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, $\text{CuO}(111)$ のピークが観察でき、膜の分解と酸化が認められる。さらに 385°C 以上の温度では、 $\text{Cu}_3\text{N}(100)$, (200)ピークはほとんど消失し、 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ および $\text{CuO}(111)$ のピークが観察され、膜は酸化されていることが分かる。この結果から、 Cu_3N 薄膜の分解開始温度はおおよそ 345~365°C の範囲にあることが分かる。

図 1 の分解温度を確認するため、7059 ガラス基板上に作製した Cu_3N 薄膜を真空チャンパー内に入れ、膜の酸化を防ぐために 1×10^{-4} Pa 以下に真空排気した後 450°C で 30 分間加熱した。加熱後、冷却した試料の X 線回折結果を図 2 に示す。比較のためにスパッタ成膜した Cu_3N および Cu 薄膜の X 線回折結果を示す。図 2 (a)は $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 方位に優先配向した Cu_3N 薄膜の X 線回折パターンで、その膜を真空中 450°C で 30 分間加熱すると図 2 (c)に示す X 線回

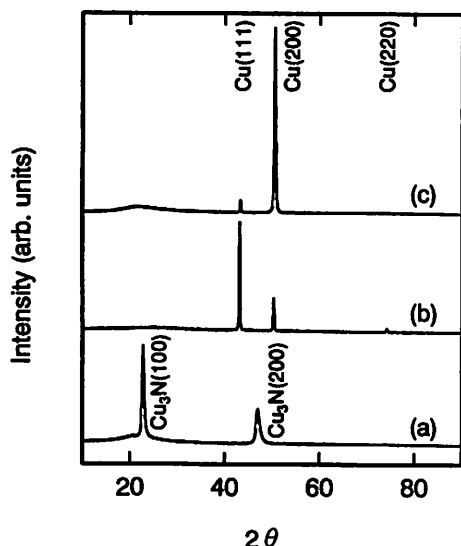


図2 スパッタ薄膜のX線回折パターン
(a) Cu₃N 薄膜, (b) Cu 薄膜, (c) 450°C, 30分加熱した Cu₃N 薄膜 (基板: 7059 ガラス)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sputter-prepared (a)Cu₃N,(b)Cu films and (c)Cu₃N film deposited at 450°C for 30 min on 7059 glass substrates.

折パターンに変化する。図2(c)のX線回折ピークはスパッタ Cu 薄膜に比べ出力ピーク強度が異なる。しかしながら、スパッタ Cu 薄膜と同じ位置にピークが見られるとともに、その他の位置にピークが見られないことから450°Cに加熱することにより Cu₃N 薄膜は Cu 薄膜に分解していることが分かる。

図3は真空中の加熱により Cu₃N 薄膜から放出されるガス種を四重極質量分析器により検出した結果を示す。図から Cu₃N 薄膜を加熱すると、約355°Cから N₂⁺イオン電流が増加し、膜から N₂ガスを放出しながら分解していることが分かる。

図4は示差熱重量同時測定装置により Cu₃N の熱重量(TG)および示差熱(DTA)を測定した結果の一例を示す。図中縦軸の減少重量はTGから求めた値である。図の減少重量曲線から重量減少開始温度は354°Cで、図3の N₂⁺イオン電流が増加し始める温度355°Cと良く一致している。図から求めた Cu₃N の重量減少率は7.2%であり、ストイキオメトリの Cu₃N から Cu に変化した場合の計算重量減少率6.8%に近いことが分かる。計算値より実験値が幾分高い値を示すのは Cu₃N 中に幾分過剰に含まれる窒素やスパッタリングガスである Ar が存在したためと考えられる。図中の DTA 曲線から、Cu₃N の分解は発熱反応であることが分かる。これらの結果から、Cu₃N は酸素のない状態で加熱すると、次式のように N₂ガスを放出しながら Cu に分解することが分かった。

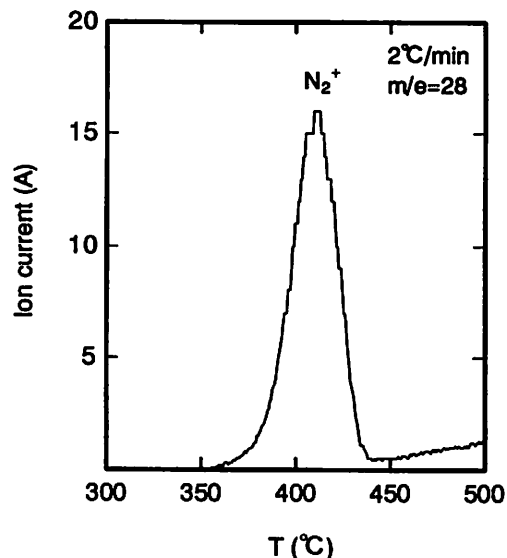
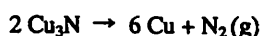


図3 Cu₃N 薄膜の加熱で放出される N₂⁺イオン質量スペクトル

Fig. 3. Mass spectrum of N₂⁺ ion effused from Cu₃N film during heating in a vacuum.

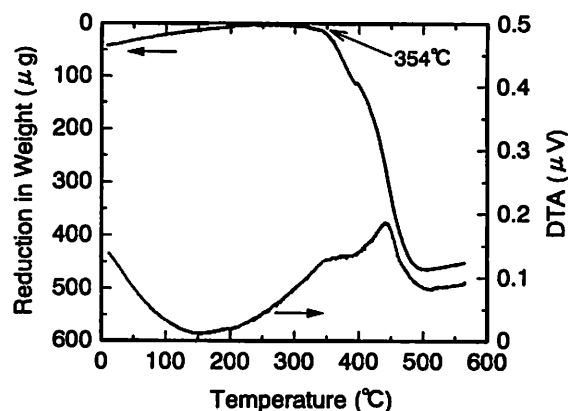


図4 Cu₃N の熱分析結果

昇温速度: 10°C/min, Ar 流量: 200ml/min, 試料重量: 6mg

Fig. 4. Thermal analysis of Cu₃N. Heating rate was 10°C/min. Flow rate of argon was 200ml/min. Original weight was 6mg.

(2) Cu₃N 薄膜の熱伝導率

Cu₃N 薄膜を電子部品に応用する場合、熱伝導率のような熱物性の情報は大変重要である。熱伝導率は一般的にバルクと薄膜では異なることが知られている。Cu₃N の熱伝導率はいずれも報告されてない。薄膜の熱伝導率を測定する方法¹¹⁾はいくつか知られているが、本研究ではレーザー加熱 ÅNGSTROM 法により求めた。熱伝導率 1Wm⁻¹K⁻¹の珪酸ガラスシート (2.5mm x 12.5mm x 30 μm: Schott Group 社製) 上に厚さ 270nm の Cu₃N 薄膜を成膜

Group 社製) 上に厚さ 270nm の Cu_3N 薄膜を成膜し, その試料の熱伝導率を測定した. その結果, 測定値は測定器の検出限界($0.83\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)以下であることから, Cu_3N 薄膜の熱伝導率は用いた基板の硼珪酸ガラスより小さいことが分かった.

(3) Cu_3N 薄膜のゼーベック係数

我々は以前に Cu_3N 薄膜の電気的特性, 光学的特性から Cu_3N 薄膜は半導体であることを報告⁵⁾した. Cu_3N 薄膜の熱的特性としてゼーベック係数(α)を求めると, その符号により n 型半導体か p 型半導体であるかを定めることができる. また, ゼーベック係数(α)の値が大きいと熱電変換材料としての応用の可能性が期待できる. そこで室温から 570K まで昇温したときの温度に対するゼーベック係数 α を測定した. その結果を図 5 に示す. 図から, Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は測定温度域にわたって負の値を示すことから, Cu_3N 薄膜は n 型半導体であることが分かった. Cu_3N 薄膜のゼーベック係数は室温で $-170\mu\text{VK}^{-1}$ であり, 昇温すると負側に大きく増加し, 450K で $-650\mu\text{VK}^{-1}$ を示す. さらに 550K まで加熱すると $-350\mu\text{VK}^{-1}$ に減少する. これらの結果から, Cu_3N 薄膜は熱伝導率が小さく, 室温から 200°C の比較的低い温度で大きなゼーベック係数値を示すことが分かった. また, 材料は安価で, 比較的環境に優しいと考えられることから, 室温から 200°C 程度の低温での熱電変換材料としての応用が期待できる.

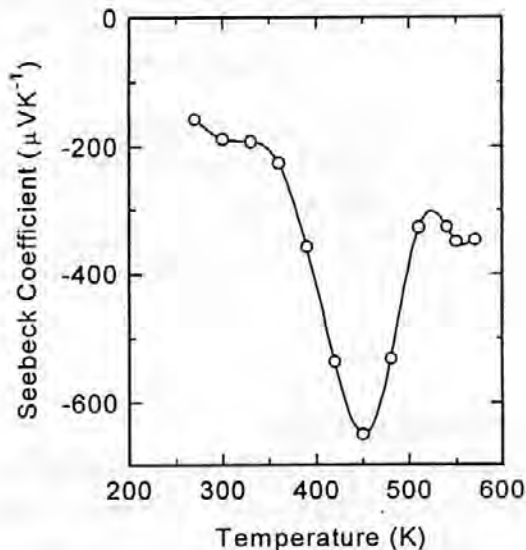


図 5 ゼーベック係数の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of Seebeck coefficient of Cu_3N film.

(4) Cu_3N 薄膜への電子ビーム描画

Cu_3N 薄膜の熱分解特性から, Cu_3N は熱に対して不安定で約 360°C の加熱により容易に Cu に分解することが分かった. そこで, Cu_3N 薄膜から Cu 薄膜に分解し, 微小な大きさの Cu ドットや Cu 細線を形成可能な手法として, 電子ビームプロセスを利用した. また, 電子ビーム照射によって形成される Cu ドットや Cu 細線は, 電子ビーム加熱による再結晶化のためスパッタ Cu 細線に比べスパッタガス等の不純物が少なくなるとともに, 内部応力の緩和によりバルク Cu に近い比抵抗を示すものと考えられる. 図 6 は 20kV 電子ビームで $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の面積に, ドーズ量を変えて照射したときの膜表面の光学顕微鏡写真を示す. 写真から電子ビームを照射した部分にピットが形成されていることが分かる. 形成されたピット形状から電子ビームドーズ量と膜厚減少率の関係をプロットしたのが図 7 である. 破線の理論計算値は電子ビーム照射部分の酸化レニウム構造の Cu_3N 薄膜が立方晶の Cu 薄膜に変化したとして計算した値である. ピット形状は 2 種類の計測器で評価し $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の面積に照射した場合も示した. いずれもドーズ量が増加すると膜厚減少率は増加する. $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ エリアへの照射は照射領域が広いため熱が拡散し膜厚減少率は飽和する. 一方, $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ エリアへの照射はドーズ量の増加と共に理論値を超えて膜厚減少率が増加した. これは狭い照射領域に長い時間照射されることで熱が蓄積され, 分解した Cu が周囲の膜中に拡散したためと考えられる. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ エリアへの照射は, 照射領域は狭いが, 照射時間が短いため熱の蓄積

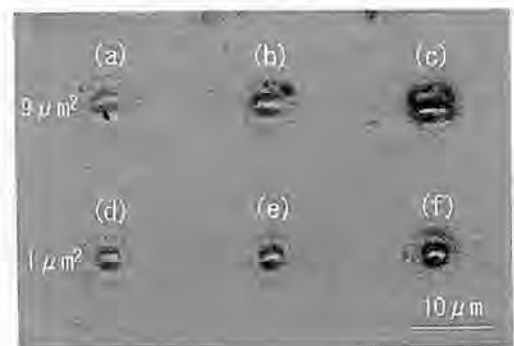


図 6 Cu_3N 薄膜への電子ビーム描画
(加速電圧: 20keV, 膜厚: 225nm)

(a) $2.2\text{C}/\text{cm}^2$, (b) $3.3\text{C}/\text{cm}^2$, (c) $6.6\text{C}/\text{cm}^2$,
(d) $20\text{C}/\text{cm}^2$, (e) $30\text{C}/\text{cm}^2$, (f) $60\text{C}/\text{cm}^2$

Fig. 6. Surface photograph of a 225nm-thick Cu_3N film after a 20keV electron beam writing: (a) $2.2\text{C}/\text{cm}^2$, (b) $3.3\text{C}/\text{cm}^2$, (c) $6.6\text{C}/\text{cm}^2$, (d) $20\text{C}/\text{cm}^2$, (e) $30\text{C}/\text{cm}^2$, (f) $60\text{C}/\text{cm}^2$

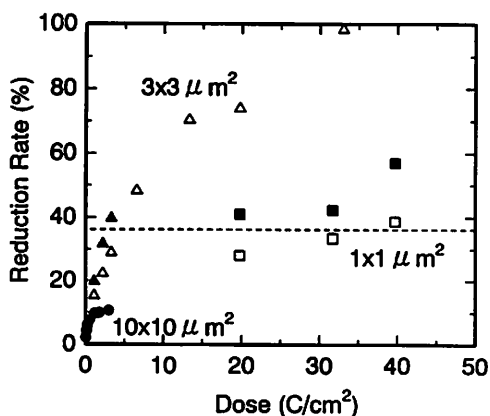


図7 電子ビーム描画後の膜厚減少率
(破線は理論計算値を示す.)
●, ▲, ■: 三次元表面構造解析顕微鏡による測定
○, △, □: 触針式膜厚計による計測

Fig. 7. Reduction ratios of film thickness after electron beam writing.

Closed mark (●, ▲, ■) measured by three dimensional surface structure analyzer. Open mark (○, △, □) measured by surface profiler.

容易に溶解することができることから、電子ビーム描画後、化学エッチングにより Cu₃N 薄膜のみを溶解すると Cu ドットや Cu 細線が形成できると考えられる。

4. 結論

反応性 RF マグネトロンスパッタ法により作製した Cu₃N 薄膜の熱的特性を検討した。Cu₃N 薄膜の熱分解開始温度は熱分析や分解 N₂ ガスの検出により約 360℃であることが分かった。Cu₃N 薄膜は珪酸ガラスより小さい熱伝導率を示し、またゼーベック係数の符号から n 型半導体であることが分かった。電子ビーム描画により Cu₃N 薄膜を Cu 薄膜に分解できることが分かった。また、Cu₃N 薄膜の 100g/l HCl 水溶液による化学エッチング速度は Cu 薄膜の 3900 倍であることから、化学エッチングにより Cu ドットや Cu 細線を形成可能であることが分かった。

本研究を遂行するにあたりご協力いただいた、東京理工(株)の加藤良三氏、(株)インターナショナルサーボーターの浦田篤浩氏、(株)東京テクノロジーの岩淵哲也氏に謝意を表します。

参考文献

- [1] N. Awaya, K. Ohno and Y. Arita, *Oyobuturi* 64, 554 (1995).
- [2] M. Asano, K. Umeda and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 1985 (1990).
- [3] T. Maruyama and T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 69, 890 (1996).
- [4] L. Maya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 282, 203 (1993).
- [5] T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa and Y. Nakayama, *Thin Solid Films* 348, 8 (1999).
- [6] 野坂俊紀, 岡本昭夫, 吉竹正明, 平成 12 年度研究発表会要旨集, p74.
- [7] L. Maya, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 604 (1993).
- [8] U. Zachwieja and H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* 161, 175 (1990).
- [9] D. Y. Wang, N. Nakamine and Y. Hayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 2084 (1998).
- [10] 加藤良三, Ronald P. Tye, *ULVAC TECHNICAL JOURNAL*, No.51, 24 (1999).
- [11] 橋本寿正, 森川淳子, *金属* vol. 70 No.6, 481(2000).

時間が短いため熱の蓄積が少なく、ドーズ量が大い割には膜厚減少率が大きくなるものと考えられる。

(5) Cu₃N 薄膜の化学エッチング

電子ビーム描画で形成した Cu ドットや Cu 細線を利用するためには Cu₃N 薄膜を除去する必要がある。そこで、Cu₃N 薄膜と Cu 薄膜の化学エッチングを検討した。その結果を表 1 に示す。化学エッチングは 10~100g/l 濃度の塩酸 (HCl) 水溶液を用いて室温で行った。Cu₃N 薄膜と Cu 薄膜のエッチング速度は膜厚変化から計算した。表から Cu₃N 薄膜は Cu 薄膜と比べて HCl 水溶液で容易に溶解することが分かる。10~30g/l HCl 水溶液の場合、Cu₃N 薄膜のエッチング速度は Cu 薄膜の約 270 倍であり、100g/l HCl 水溶液の場合のエッチング速度は 3900 倍に達する。この結果に示されるように、Cu 薄膜に比べ Cu₃N 薄膜は

表 1 Cu および Cu₃N 薄膜のエッチング速度
Table 1. Etching rates of Cu and Cu₃N films

HCl concentration (g / l)	Cu (nm/min)	Cu ₃ N (nm/min)
10	3	836
30	4	1064
50	~0	1560
100	~0	3900

ガラス状炭素前駆体としてのパラフェニルフェノール/ テレフタルアルデヒド樹脂の炭素化

Carbonization of p-Phenylphenol-Terephthalaldehyde Resin for Glassy Carbon

広畑 健*

Takeshi Hirohata

(2002年7月23日 受理)

Carbonization process was studied for manufacturing glassy carbon from resin. Fourteen kinds of polycondensed resins having different chemical structure were prepared and examined as a precursor for glassy carbon. It was found that p-phenylphenol-terephthalaldehyde resin could be carbonized in the shortest time among the other kinds of resins up to 1000 °C in an argon atmosphere. Results of the thermogravimetric analysis and dynamic viscoelastic spectrometer showed that maximum weight-loss rate, char yield, initial degradation temperature, cross-linking density and cross-linking size of resin structures were important parameters for the shortest carbonization time without causing any cracks in resin moldings during the carbonization process.

キーワード：ガラス状炭素、縮合系樹脂、熱分解速度、網目鎖密度、短時間焼成、残炭率、架橋点

1. まえがき

フェノール樹脂やフラン樹脂を炭化するとガラス状炭素といわれる難黒鉛化性の炭素材料が得られる。ガラス状炭素は高硬度、気液不透過性、低密度、高電気比抵抗の性質を有し、耐磨耗性に優れ、低化学反応性のため各種工業材料として用いられているが、形状の小さなものに限られ加工性も悪い。また焼成に長時間を要するため生産コストが高くなる。このため短時間で焼成が可能な製造技術の開発が課題となっている¹⁾。

炭素材料用の樹脂の構造と焼成速度との関係については重要な問題であるにもかかわらず、その報告は少ない。

本研究では焼成時間と樹脂構造との関係を知るために各種芳香族化合物を原料とする樹脂を合成し、焼成に関連する物性について調べた。

*材料技術部 無機新素材グループ

2. 実験

(1) 各種樹脂の合成

樹脂骨格の主体となる核としてフェノール(Ph)、ベンゼン(BZ)、ヒドロキノン(HQ)、ビスフェノールF(BPF)、トリフェニルホスフェート(TPP)、ナフタレン(NA)、*o*-, *m*-, *p*-の3種のフェニルフェノール(*o*-PP, *m*-PP, *p*-PP)を用いた。これらを樹脂化するための架橋剤はホルムアルデヒド(F)、パラキシレングリコール(PXG)、パラキシレンジクロライド(PXD)、ベンズアルデヒド(BA)、テレフタルアルデヒド(TPA)を使用し種々の樹脂を合成した²⁾⁻⁴⁾。

また、ポリパラフェニレン樹脂(PPP)は、Kobasic法で合成した⁵⁾。

(2) 分解開始温度、最大減量速度、残炭率、細孔分布、架橋密度、分解可溶化時間、架橋位置、元素分析

分解開始温度、最大減量速度、残炭率の測定には、

熱重量分析装置（セイコー電子工業（株）製 TG-DTA 同時測定装置）を用い、昇温速度 10°C/min、窒素ガス流量 200ml/min の条件下で室温から 1000°Cまで測定した。試料は硬化した樹脂を 60~145 メッシュに粉碎したものをを用いた。

細孔分布は水銀ポロシメータ（湯浅アイオニクス社製水銀圧入式細孔分布測定装置）を用いて 2000bar までの圧力をかけて測定した。

架橋密度の測定は、動的粘弾性装置（セイコー電子工業（株）製 DMS110 型）を用いて昇温速度 2°C/min、窒素ガス流量 160ml/min の雰囲気下で室温から 400°Cまで測定した。試料は 50×3×1mm の形状で、スパン 20mm の曲げ試験法で測定した。

分解可溶化時間の測定は、樹脂を 60~145 メッシュに粉碎した試料 20.0mg を 200°Cで 30 分熱処理した後、11.1%濃硫酸を含むフェノール 10cc に分散させ、166~167°Cのオイルバス中で分解可溶化して液が透明になるまでの時間を求めた。

各種樹脂の元素分析は柳本社製CHNOコーダーを用いて測定した。

赤外線吸収スペクトルは、パーキンエルマー社製 1720 型を用いて KBr 錠剤法で測定した。

(3) 焼成

焼成前処理として樹脂成形物（25×20×3mm）を空气中で 250°Cまで加熱した（エアレーション）。エアレーションプログラム(A~D)を表 1 に示す。

エアレーションの後、環状炉中、アルゴン雰囲気下で表 2 の昇温プログラム(L~S)により 1000°Cまで焼成した。

焼成した試料を 800°Cまで 2 時間かけて降温した後、室温まで自然冷却した。

表 1 エアレーションプログラム

Table1 Aeration program

program temperature(°C)	time(hr)			
	A	B	C	D
RT-150	2	2	2	2
150-250	20	1	0.7	0.5
250	1	1	1	0.5
total	23	4	3.7	3

表 2 焼成プログラム

Table2 Carbonization program

program temperature(°C)	L	O	P	Q	R	S
	time(hr)					
RT-150	2	2	2	2	1	1
150-250	2	2	2	2	1	1
250-350	30	16	11	12	4	2
350-500	45	24	34	18	15	10
500-800	60	60	40	30	15	10
800-1000	10	10	10	10	10	5
1000	1	1	1	1	1	1
total	150	115	100	75	47	30

3. 結果および考察

(1) 熱重量分析(TGA)による炭素材料用樹脂の選定

理想的な炭素材料用樹脂としては、クラック防止の観点から焼成時の熱分解ガスの急激な発生が少ないこと、残炭率が高いこと、成形が容易なこと、などが望ましい。

表3は、TGA曲線から5%熱分解したときの温度(Td)、最大減量速度(MLR)、900°Cにおける残炭率(CY)を求めたものである。

熱分解開始温度は、5%熱分解時の温度とした。焼成時にはこの温度まで昇温速度を考慮せずに昇温可能なことが予想される。

最大減量速度は、その値が小さいほど急激な熱分解が起こりにくいことを示している。すなわち炭化過程において、熱分解ガスの発生を原因とするクラックが生じにくいと考えられる。この値が大きいと昇温速度を小さくして焼成しなければならず焼成時間が長くなる。

残炭率は収率を表し、この値は高い方が望ましい。

表3で、パラキシレングリコール(PXG)で架橋させた樹脂は、すべてフェノールホルムアルデヒド樹脂(Ph/F)と比べて耐熱性は高いが、最大減量速度が大きく熱分解が急激に起こることを示している。また残炭率も低いことから炭素材料用樹脂として不適と考えられる。

表3から、汎用フェノール樹脂(Ph/F)を基準にすると最大減量速度が3%/min以下で、かつ残炭率が60%以上のものが炭素材料用樹脂として望ましいと思われる。しかし、この条件を満たしてもポリパラフェニレン樹脂(PPP)では流れ性が高温時にもほとんど無いため成形がむずかしく炭素材料の分野においても

工業的にはあまり用いられていない。したがって、PPP 樹脂を除いたフェノールホルムアルデヒド樹脂(Ph/F)、フェノールベンズアルデヒド樹脂(Ph/BA)、フェノールテレフタルアルデヒド樹脂(Ph/TPA)、パラフェニルフェノールテレフタルアルデヒド樹脂(p-PP/TPA)の4種の樹脂を対象にして以後の実験を行なった。

表3 熱重量分析による5%熱分解時の温度Td(°C)、最大減量速度MLR(%/min)、残炭率CY(%)

Table-3 Temperature at 5% weight loss(Td),maximum weight loss rate(MLR),and char yield(CY) of different kinds of resins by means of thermogravimetric analysis

resin	Td(°C)	MLR(%/min)	CY(% at 900°C)
Ph/F	263	2.27	63.0
Ph/BA	320	2.44	65.8
Ph/TPA	417	1.67	69.5
Ph/PXG	444	8.53	50.2
HQ/PXG	418	7.88	58.0
NA/PXG	503	28.1	35.3
PPP/PXG	465	13.0	46.6
OPP/PXG	34	13.0	30.3
MPP/PXG	462	14.8	33.2
TPP/PXG	332	7.80	45.5
BZ/PXD	362	5.11	45.7
PPP/TPA	306	1.49	62.3
BPF/TPA	186	1.62	55.4
PPP	662	1.22	83.8

(2) 焼成

樹脂の炭素化には、加熱による軟化を防ぐために前処理としてエアレーション工程が必要とされる⁶⁾。

表1のエアレーションプログラムAでは、上記4種の樹脂全てにクラックが観察されなかったが、B,C,Dのエアレーションプログラムでは、Ph/F樹脂のみにクラックが観察された。従って、以後の焼成前段階におけるエアレーション工程ではPh/F樹脂はプログラムA、Ph/BA、Ph/TPA、p-PP/TPAの3種の樹脂では最短時間であるプログラムDで行なった。

焼成工程においては、表2のプログラムLでは、4種の樹脂のうちPh/TPA樹脂のみにクラックが観察された。同様にプログラムOではPh/F樹脂、プログラムPではPh/BA樹脂にクラックが生じた。p-PP/TPA樹脂は、プログラムQ,R,Sでも焼成できたが、焼成時間を22時間にするとクラックが生じた。

(3) 各焼成温度における元素分析、残存重量

表4に各焼成温度における元素分析および残存重量を示す。炭素含有量は、樹脂の焼成前ではp-PP/TPA樹脂の方がPh/F樹脂よりも多いが、1000°C焼成後の残炭率はPh/F樹脂が69%に対し、p-PP/TPA樹脂では65%と4%小さくなっている。これはp-PP/TPA樹脂の場合、400°Cでの減少率が大きいことから、この段階における低分子オリゴマーの揮散が原因と考えられる。またp-PP/TPA樹脂においては、短時間焼成(S)では長時間焼成(L)に比べて残炭率が低くなることがわかった。すなわち焼成を速くするとオリゴマーおよび低分子熱分解物の揮散が促進されることを示している。

表4 炭化温度と元素分析および残炭率の関係

Table4 Relation between elemental analysis, char yield and carbonization temperature

Resin	content (%)	carbonization temperature(°C)					
		BA	AA	400	600	800	1000
Ph/F(L)	C	74.3	74.7	84.7	90.5	91.1	96.9
	H	5.88	5.45	4.92	2.06	0.78	0.49
	Residue	100	97.4	90.3	74.6	71.0	69.2
p-PP/TPA(L)	C	80.8	81.8	89.7	90.1	92.1	95.6
	H	4.84	4.76	4.87	2.29	0.83	0.42
	Residue	100	98.8	81.8	71.3	66.4	65.0
p-PP/TPA(S)	C	80.8	81.4	88.5	91.5	94.6	97.6
	H	4.84	4.70	4.89	2.88	0.97	0.45
	Residue	100	95.4	84.3	67.0	65.0	62.0

1)BA: before aeration 2)AA: after aeration 3)L: aeration time: 23hr, carbonization time: 150hr 4)S: aeration time: 3hr, carbonization time: 30hr

(4) 架橋密度

樹脂を焼成する際に、熱分解ガスによるクラック発生の程度は、主として熱重量分析における最大減量速度から予想されるが、Ph/TPA樹脂のように最大減量速度がPh/F樹脂よりも小さいにもかかわらず、Ph/F樹脂の焼成可能時間(L)でもクラックが多数観察された。すなわち、最大減量速度のみでは焼成可能時間を予測することはできないことがわかる。

フェノール樹脂の架橋密度が大きいと炭化焼成が困難であると考えられている⁷⁾。そのため、工業的には、軟化しない程度に架橋点を少なくすることにより、架橋密度を小さくすることが推奨されている⁷⁾。すなわち、架橋密度は、焼成による収縮力に対する抵抗性を示すと推定されるとともに、網目鎖の大きさは、焼成過程における収縮力に対する緩和作用の機能を果たすものと思われる。

そこで、樹脂の架橋密度を求めるために粘弾性を

測定した。一般にエポキシ樹脂の場合、ガラス転移点より温度の高いゴム状領域では弾性率は 1/100 程度に低下するが、Ph/TPA 樹脂のように高度に架橋したものは高温下においても弾性率の低下は少ないため、明確なガラス転移点を示さない。

架橋密度に関しては、(1)式に示すゴム弾性理論式から計算した。

$$\rho = E' / 3 \phi R T \text{-----(1)}$$

ここで ρ : 架橋密度, E' : ゴム状領域における弾性率, ϕ : フロント係数, R : 気体定数, T : ゴム状領域における絶対温度。

一般に T はガラス転移点に 40°C を加えた値を選ぶことが多いが、ここでは弾性率曲線のピークにおける温度を T とした。フロント係数は 1 で計算を行った。

結果を表 5 に示す。表から p-PP/TPA 樹脂の架橋密度は Ph/F 樹脂の約 1/2.3 であることがわかる。

また、フェノール樹脂の分解可溶化時間(Dt)と架橋密度(ρ)は比例の関係があることが知られている⁸⁾。表 5 における分解可溶化時間(Dt)および架橋密度(ρ)の計算結果から、架橋密度(ρ)の大きさは、p-PP/TPA < Ph/F < Ph/TPA であることを示している。

表 5 フェノール系樹脂の架橋密度

Table 5 Cross linking density of phenolics

	Tg(°C)	E' (Gpa)	ρ (mol/cm ³)	Dt(min)
Ph/F	163.6	3.283	0.301	47
p-PP/TPA	255.9	1.732	0.131	9
Ph/TPA	—	—	—	> 118

Tg: glass transition temperature

E' : elastic modulus at Tg

ρ : cross linking density

Dt: decomposition and soluble time in phenol and sulfuric acid mix solution at 166-167°C

前述したように、樹脂構造の網目鎖の大きさも焼成時間に関係するものと考えられるが、網目鎖の大きさを推定するためには樹脂骨格の架橋点を知る必要がある。そこで、赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。

図 1 に p-PP/TPA 樹脂の赤外線吸収スペクトルのうちオルト、パラ結合に関する部分を示す。

水酸基に隣接するオルト・オルト結合(763 cm⁻¹)およびオルト・パラ結合(833 cm⁻¹)を示すことから p-フェニルフェノールでは水酸基に隣接する 2 つのオルト位および水酸基から最も離れた 2 つめのベンゼン核の

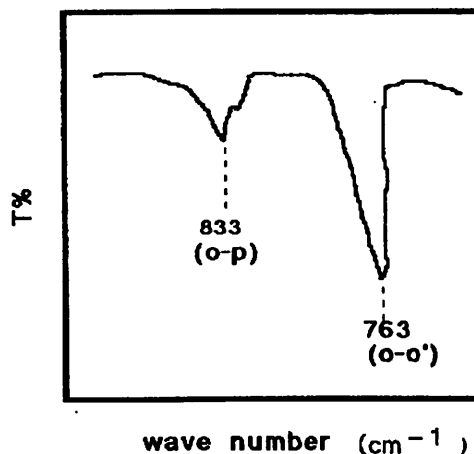


図 1 p-PP/TPA 樹脂の赤外線吸収スペクトル
Fig.1 Infrared spectrum of PPP/TPA resin

パラ位に結合が集中していることがわかる。

すなわち p-フェニルフェノールでは水酸基に隣接するオルト位と水酸基から最も離れた 2 つめのベンゼン核のパラ位が反応の主体であり、2 つめのベンゼン核のオルト位は立体障害の面から考えて反応は難しいと思われる。これに対して、フェノールでは 2 つのオルトおよびパラ位が反応の主体である。したがって、樹脂骨格の架橋点から考えると p-PP/TPA 樹脂は、Ph/F 樹脂に比べて網目鎖が大きいものと推察される。

ガラス状炭素材料の製造においては、クラックを発生させずに焼成した場合、残炭率が 70% では体積収縮率は約 50% になる。このため、焼成前の樹脂の架橋密度が大きいと熱分解によるダメージが大きく、炭素化過程における熱重縮合反応による水、水素ガス、炭酸ガスの発生が増大し、クラックが増加すると予想される⁹⁻¹¹⁾。

p-PP/TPA 樹脂が Ph/F 樹脂と比較して短時間焼成が可能な理由は、最大減量速度が小さいため急激な熱分解ガスの発生が少ないことに加えて、架橋密度が小さく、網目鎖は大きいとと考えられる。これに対して、Ph/TPA 樹脂では、熱分解開始温度が高く、最大減量速度も小さく、残炭率が高いにもかかわらず、短時間焼成ができないのは、架橋密度が大きく、網目鎖が小さいためと思われる。

4. まとめ

フェノール系樹脂を主体にした 14 種類の樹脂を合成し、焼成の効率化に寄与する要素について検討した。(1)熱重量曲線から、熱分解開始温度として 5% 重量減少時の温度 (Td)、分解ガス発生の要因と考えられ

る最大減量速度(MLR), 収率を示す残炭率(CY)を求め, 汎用フェノール樹脂(Ph/F)を基準にして炭素材料として適している樹脂を選定した. その結果, フェノール/テレフタルアルデヒド樹脂(Ph/TPA), フェノール/ベンズアルデヒド樹脂(Ph/BA), パラフェニルフェノール/テレフタルアルデヒド樹脂(p-PP/TPA)の3種が該当した.

(2)Ph/F 樹脂を含む上記の4種の樹脂を焼成した結果, エアレーション工程を含めてクラックを発生させずに焼成できる時間は, Ph/F 樹脂 \geq Ph/BA 樹脂 $>$ p-PP/TPA 樹脂であった.

Ph/TPA 樹脂の場合, 熱重量分析およびエアレーション工程からは短時間焼成が可能であると思われたが, Ph/F 樹脂の焼成可能時間でもクラックが発生した.

(3)架橋密度は焼成収縮力に対する抵抗性, 網目鎖の大きさは焼成収縮力に対する緩和作用として機能すると考えられる. そこで, 架橋密度を測定し, 樹脂骨格となる芳香族化合物の反応架橋点から網目鎖の大きさを推定した. その結果, 短時間焼成が可能な p-PP/TPA 樹脂では, Ph/F 樹脂と比較して架橋密度が小さく, 網目鎖は大きいことが推定される. これに反して, 短時間焼成が不可能な Ph/TPA 樹脂は架橋密度が大きく, 網目鎖が小さいことが推測される. すなわち, 架橋密度が小さく, 網目鎖は大きい方が, 短時間焼成が可能になると考えられる.

以上の結果から, ガラス状炭素の製造のためには, 前駆体としての樹脂の熱分解開始温度, 最大減量速度, 残炭率, 架橋密度, および網目鎖の大きさがエアレーション時間および焼成時間に影響していると思われる.

参考文献

- 1) ニューカーボンフォーラム編, ニューカーボンに関する調査研究報告書第4報, p108(1992)
- 2) W.R.Sorenson, and T.W.Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, second edition, Interscience, Publishers a division of J.Wiley & Sons, New York, p455(1968)
- 3) J.A.Moore, Macromolecular Syntheses, Collective volume, J.Wiley&Sons, p211(1968)
- 4) 大谷 杉郎, 小林 裕子, 井上 齊, 太田 悦郎, V. Rascovic, 干 洪按, 太田道也: 日本化学会誌, 1220(1986)
- 5) J.A.Moore, Macromolecular Syntheses, Collective volume, J.Wiley&Sons, p109 (1968)
- 6) ニューカーボンフォーラム編, 新炭素製品, p5(1999)
- 7) 鐘紡・新素材事業部編, Technical Information, p30(1987)
- 8) 福田明徳, 堀内 光, 熱硬化性樹脂, 4, 63(1983)
- 9) K. Tanaka, K. Ohzeki and T. Yamabe, J. Synthetic Metals, 9(1984) 41-52
- 10) 炭素材料学会編, リチウムイオン二次電池のための負極用炭素材料, p26(1996)
- 11) K. Tanaka, K. Ohzeki, M. Ueda, T. Koike and T. Yamabe, J. Synthetic Metals, 25(1988) 265-275

電波吸収体の試作と評価

Development and Evaluation of Electromagnetic Wave Absorbers

田中 健一郎* 松本 元一*
Kenichiro Tanaka Motoya Matsumoto

(2002年7月15日 受理)

This study proposes a new design method for multi-layer electromagnetic wave absorbers based on the theory of transmission line. Genetic algorithm (GA), which is known as a method of discrete optimization, is applied in this study. In the proposed method, a set of materials with several electromagnetic constants is selected to obtain desirable absorption; in contrast, in conventional methods, absorbent materials with continuously variable electromagnetic constants, such as foams, are used. Therefore, this design method increases choice in materials selection and enables materials standardization. Using the proposed method, some prototype absorbers were developed to verify the method. Free space methods for reflection measurement are also discussed to evaluate performance of wave absorbers and measure electromagnetic properties of the materials.

キーワード：電波吸収体，自由空間法，電磁環境，ISMバンド，無線LAN，遺伝アルゴリズム

1. まえがき

近年，2.45GHz，5.8GHz等のISMバンド(Industrial, Scientific and Medical Band)を利用する無線データ通信の大量普及により，当該周波数帯域における電磁環境の悪化が問題になっている。最も普及しているIEEE801.11b無線LAN(2.45GHz)では，同じ周波数帯域を使用するBluetooth等からの妨害や多重経路干渉による伝送速度の低下が報告されている。¹⁾

電磁妨害への対策法としては，金属板による遮蔽が従来から用いられているが，金属板は入射電波をほぼ完全に反射するため，多重経路干渉が問題になる。また，効果的な遮蔽を行うには密閉構造が必要であり，

一般の工場，オフィス，住宅への導入は困難である。

そこで，建材や内装材に電波吸収体(以下，吸収体)を導入し，室内電磁環境の改善を図ることが考えられる。吸収体は電波に対する反射率を極めて小さくした材料であり，電波暗室等の測定設備用，テレビジョン放送のゴースト防止用等種々の製品が開発されている。吸収体を利用することにより，多重経路干渉が抑制され，また密閉構造に拠ることなく電波の漏洩を減少させることも期待できる。

実用化されているマイクロ波帯吸収体の多くは，黒鉛を含む発泡体等，複素比誘電率あるいは複素比透磁率を連続的に変化できる材料を使用し，これらの材料定数を最適値(無反射曲線²⁾近傍)に制御して作製されている。この方法は材料選択の自由度が小さいものの，単層構成の吸収体においても大きな吸収量が得ら

*システム技術部 電子計測グループ

れる。しかし、建材や内装材として電磁環境改善に利用される吸収体は吸収特性だけでなく、使用環境に応じた様々な特性がその材質に要求されるので、一定の性能を維持しつつ、材料の選択範囲を広げられる設計・製作手法が求められる。

そこで、本論文では伝送線路理論に基づく多層型吸収体の設計において、使用可能な材料のリストの中から最適な材料の組合せを探索し、吸収体を構成する手法を提案する。探索には離散最適化の一手法として知られるGA（遺伝アルゴリズム）³⁾を使用した。

本提案手法の有効性を確認するため、設計した吸収体を試作し、自由空間法²⁾により性能評価を行った。さらに、自由空間法で測定した試料の反射率特性から材料定数を推定する方法についても検討を行った。

2. 吸収体の設計法

(1) 吸収量の計算

均一な材料層（媒質層）3層と抵抗膜3層（ R_1, R_2, R_3 ）からなる吸収体の模式図を図1に、その等価回路を図2に示す。吸収体の構成要素である材料層および抵抗膜は、終端インピーダンス Z_t を始端から見込んだインピーダンス Z_s に変換するインピーダンス変換要素と見なすことができる。面抵抗 R_s の抵抗膜における Z_t から Z_s への変換は式(1)で表される。

$$Z_s = \frac{R_s Z_t}{R_s + Z_t} \tag{1}$$

次に、材料層における変換は式(2)で表される。

$$Z_s = \frac{e^{2\gamma_c d} + \frac{Z_t - Z_c}{Z_t + Z_c}}{e^{2\gamma_c d} - \frac{Z_t - Z_c}{Z_t + Z_c}} Z_c \tag{2}$$

ここで、 d は材料層の厚さ、 Z_c は材料層の等価伝送線路の特性インピーダンス、 γ_c は伝搬定数である。自由空間のインピーダンスを Z_0 、材料の複素比透磁率を μ_r 、複素比誘電率を ϵ_r 、材料内部を伝わる電波の複素屈折角を θ_i 、とすると、 Z_c はTE波に対して $Z_c = \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} Z_0 / \cos \theta_i$ 、TM波に対しては $Z_c = \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} Z_0 \cos \theta_i$ と表される。また、角周波数を ω 、真空中の光速を c_0 とすると、伝搬定数 γ_c は $\gamma_c = j\omega \sqrt{\mu_r \epsilon_r} / c_0 \cdot \cos \theta_i$ と表される。なお、 $\cos \theta_i$ は吸収体表面への電波の入射角 θ_i を用いて、 $\cos \theta_i = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_i / \mu_r \epsilon_r}$ と表される。

最表面における入力インピーダンス Z_{in} は、最背面

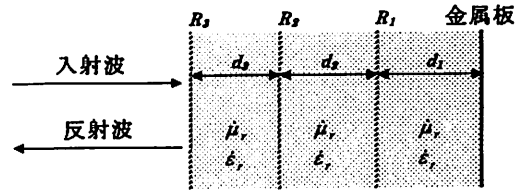


図1 多層型電波吸収体の模式図
Schematic structure of multi-layer wave absorber.

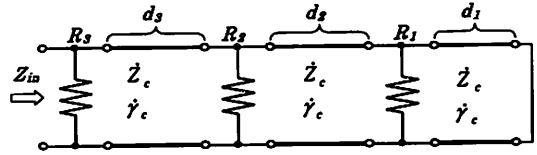


図2 多層型電波吸収体の等価回路
Equivalent circuit of multi-layer wave absorber.

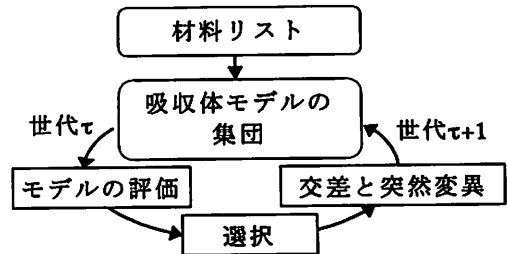


図3 設計手法の枠組み
Framework of proposed design method.

の反射層（短絡終端）から吸収体表面に向かって式(1)および式(2)を順次適用することで求められる。

TE波に対する反射率 Γ_{TE} およびTM波に対する反射率 Γ_{TM} は式(3)および式(4)で表される。

$$\Gamma_{TE} = \frac{Z_{in} - Z_0 / \cos \theta_i}{Z_{in} + Z_0 / \cos \theta_i} \tag{3}$$

$$\Gamma_{TM} = \frac{Z_{in} - Z_0 \cos \theta_i}{Z_{in} + Z_0 \cos \theta_i} \tag{4}$$

なお、吸収量は反射率の絶対値の逆数をとってデシベル表示することで求められる。

(2) 最適解の探索

吸収体を設計するには、周波数範囲、入射角範囲、最小吸収量、厚さ等の設計目標から評価関数を定義し、使用可能な材料の全組合せの中からこの評価関数の値を最小化（または最大化）する組合せを探索する。本研究では、探索手法として実装の容易な遺伝アルゴリズム（GA）を使用した。

GAでは最適化対象を個体の遺伝情報として表現し、生物進化のメカニズムを模倣する形で最適解を探索する。評価関数による個体の評価値は適応度と呼ばれ、この値に基づき、集団内において次世代に遺伝情報を引き継ぐ個体の数を決める。この操作は選択と呼ばれる。遺伝情報に変化を与える操作には、個体間で遺伝情報の一部を交換する交差、確率的に遺伝情報を変化

させる突然変異がある。

初期値としてランダムに個体の遺伝情報を与えられた集団から出発し、評価と選択・交差・突然変異の各操作を反復することで、最適化のプロセスが進行する。図3に本設計手法の枠組みを示す。

探索の結果、得られた解が性能基準を満足していればこれを採用する。性能基準を満足しなかった場合、材料を変更するか設計目標を見直して、再度最適化を試みる。

3. 材料定数の測定法

(1) 測定系

自由空間法は試料に電波を照射し、試料からの反射波（あるいは透過波）をアンテナで受信して反射率（透過率）を測定する方法である。本研究では、吸収体の性能評価法および材料定数の測定法として、反射波を受信する自由空間法を検討した。反射率の基準は、試料（600mm×600mm）と同面積の平坦な金属板である。金属板の反射率は1（完全反射）と見なした。

図4に3GHz以下の測定に使用した測定系を示す。ここでは、伝送特性の振幅と位相を測定できるベクトルネットワークアナライザ（以下、VNA）を使用している。図4において試料を僅かに移動すると、VNAによる伝送量 \hat{S}_{21} の測定値は複素平面上に円軌道を描く。円軌道中心の原点からの変位は試料による反射以外の経路の伝送量を表し、円軌道半径は試料による反射の伝送量を表す。したがって、送受信アンテナ間のカップリングや試料以外に反射物がある場合でも、試料による反射のみを分離して測定できる。また、1個のアンテナを用いて、 \hat{S}_{11} を測定すれば垂直入射波に対する反射率も測定できる。この方法は電界ベクトル回転法²⁾と呼ばれる。ここでは、一定の周波数範囲にわたって円軌道を確定するため、7点以上の試料位置で \hat{S}_{21} あるいは \hat{S}_{11} を測定し、最小自乗法により円軌道を求めた。さらに、一部の周波数で円軌道が正しく求められないことがあるため、ハンペルフィルタで異常データの検出と除去を行った。

VNAの測定可能周波数範囲を超える3GHz以上の測定には、信号発生器とスペクトラムアナライザによる図5の測定系を使用した。

(2) 抵抗膜の面抵抗の測定

背後が自由空間という条件で面抵抗 R_s の抵抗膜に入射角 θ_i でTE波が入射した場合の反射率 Γ_{TE} は $\Gamma_{TE} = -(2R_s \cos\theta_i / Z_0 + 1)^{-1}$ 、TM波が入射した場合の

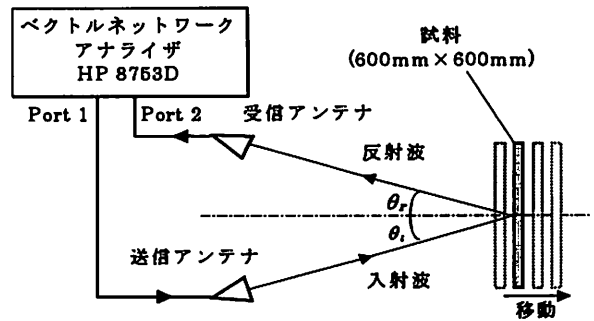


図4 VNAを使用する測定系
Measuring system using VNA.

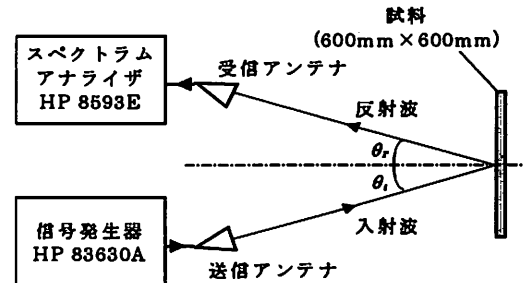


図5 信号発生器とスペクトラムアナライザを使用する測定系
Measuring system using signal generator and spectrum analyzer.

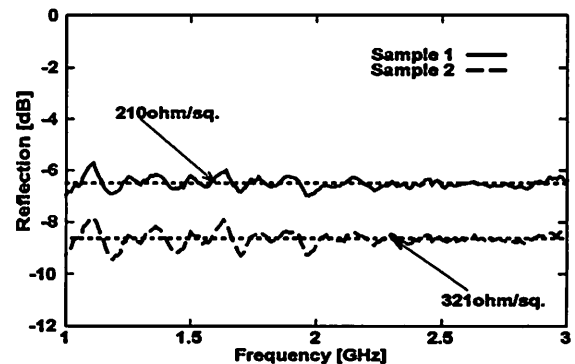


図6 カーボン塗布不織布の反射率特性測定値
Measured reflection characteristics of carbon coated felts.

反射率 Γ_{TM} は $\Gamma_{TM} = -(2R_s / (Z_0 \cos\theta_i) + 1)^{-1}$ と表される。これより、 $|\Gamma_{TE}|$ または $|\Gamma_{TM}|$ を測定することで、式(5)または式(6)から面抵抗 R_s を求めることができる。

$$R_s = \frac{|\Gamma_{TE}|^{-1} - 1}{2 \cos\theta_i} Z_0 \quad (5)$$

$$R_s = \frac{|\Gamma_{TM}|^{-1} - 1}{2} Z_0 \cos\theta_i \quad (6)$$

抵抗膜の反射率には周波数依存性がないので、多くの周波数で反射率を測定し、その平均値を用いれば、一周波数での測定値を用いるより高確度で面抵抗を求めることが期待できる。逆に、多くの周波数で反射率を測定した結果、周波数依存性が認められた場合、その材料を単独の抵抗膜として扱うのは不適切といえる。

図6にカーボンを塗布した不織布（試料1, 2）につ

いて自由空間法で測定した反射率特性を示す。試料の一辺の長さ (600mm) が 4 波長以下となる 2GHz 以下の周波数において測定値のカーブが大きく振動しているのは試料縁端部からの回折波の影響と考えられ、これを除外すれば反射率は周波数に依存せずほぼ一定の値をとる。したがって、これらの試料を単独の抵抗膜として扱うことは妥当と考えられる。測定結果は、試料 1 が 210Ω□、試料 2 が 321Ω□である。

(3)複素比誘電率の推定²⁾

誘電体の板に電波が入射した場合の反射率は、式(2)において $Z_1 = 0$ (背面に金属板を密着した場合), $Z_1 = Z_0 / \cos \theta_1$ (背後が自由空間で TE 波入射の場合), $Z_1 = Z_0 \cos \theta_1$ (背後が自由空間で TM 波入射の場合) として求めた Z_1 を Z_m とし、これに式(5)あるいは式(6)を適用して求めることができる。反射率は板の厚みと複素比誘電率に依存するので、反射率の測定値から逆に複素比誘電率を推定することが考えられる。

そこで、複素比誘電率が未知のある試料板 (600mm × 600mm, 厚さ 3.5mm) の背面に金属板を密着し、入射角 15° の TE 波に対する反射率を測定して試料板の複素比誘電率を推定することを試みた。

ここで、試料の誘電分散特性は図 7 の等価回路モデル

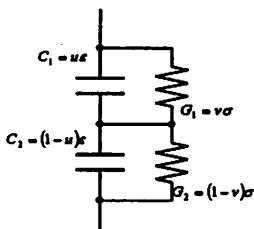


図 7 誘電体材料の等価回路モデル
Equivalent circuit of dielectric material.

表 1 複素比誘電率推定値
Estimated dielectric constants.

周波数 (GHz)	ϵ_r'	ϵ_r''
3	14.3	3.1
4	14.0	2.4
5	13.8	1.9
6	13.7	1.6
7	13.7	1.4
8	13.6	1.2
9	13.6	1.1

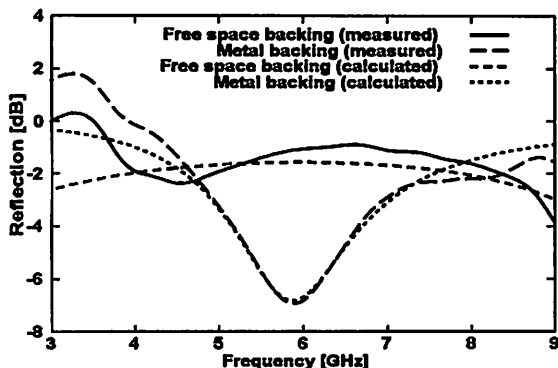


図 8 試料板の反射率特性測定値と推定複素比誘電率をもつ誘電体板の反射率特性計算値の比較
Comparison between measured reflection characteristics of a sample plate and calculated reflection characteristics of a dielectric plate with estimated complex dielectric constant.

ルで説明できると仮定し、3~9GHz の周波数範囲における反射率測定値と反射率計算値との残差自乗和が最小になるように最急降下法を用いて等価回路モデルの各パラメータ (ϵ , σ , ν) を決定した結果、表 1 に示す推定値が得られた。図 8 にこの試料板について測定した反射率特性と推定複素比誘電率をもつ誘電体板の反射率特性 (計算値) を示す。また、試料板背後が自由空間という条件での反射率特性も、測定値と計算値がほぼ一致する結果を得た。

4. 試作と評価

(1)試作吸収体の材料

使用した材料は表面にカーボン塗布し、抵抗膜を形成した厚さ 2mm の不織布、スペーサ材 (発泡スチロール板)、反射層となるアルミニウム箔である。不織布自体およびスペーサ材として使

表 2 カーボン塗布不織布

Carbon coated felts.	
試料	面抵抗 [Ω□]
1	210
2	321
3	561
4	712
5	1413
6	1772

用した発泡スチロールの比誘電率はほぼ 1 と見なせる。

抵抗膜 (不織布) はカーボン塗布量を変えて表 2 に示す 6 種類の試料を作製した。面抵抗は自由空間法による測定値である。スペーサ材は厚さ 5mm, 9.5mm, 10mm, 30mm の 4 種類であり、これ以外の厚さが必要な場合は組合せて使用する。

(2)試作吸収体の構成

(A)広角吸収体

上記材料の組合せで、周波数範囲 2.4~2.5GHz, 入射角範囲 0° ~55°, TE および TM 両偏波に対して一定の吸収量が維持されるように最適化を行った結果、図 9 に示す吸収体の構成が得られた。この吸収体は計算上、22dB 以上の吸収量を確保している。

(B)広帯域吸収体

周波数範囲 2~6GHz, 入射角範囲 0° ~30° として同様の最適化を行った結果、図 10 に示す吸収体の構成が得られた。この吸収体は計算上、18dB 以上の吸収量を確保している。

(3)評価結果

試作吸収体の評価には、自由空間法を使用した。測定系は材料定数の測定に使用したものと同じである。

図 11 に広角吸収体の反射率特性の計算結果(a)および測定結果(b)を示す。0° ~60° の入射角変化に対し、吸収量が最も維持されるのは 2.6GHz 付近であること

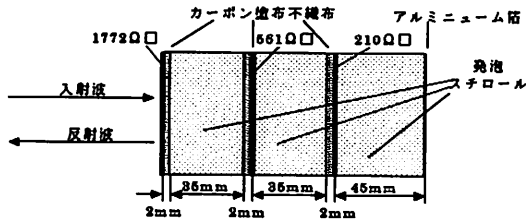


図9 広角電波吸収体の構造
Structure of wide-angle absorber.

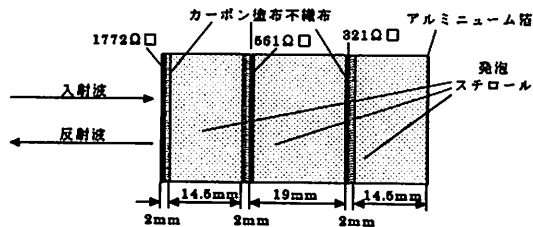
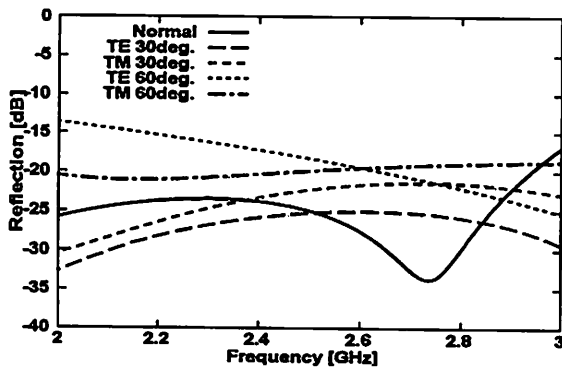
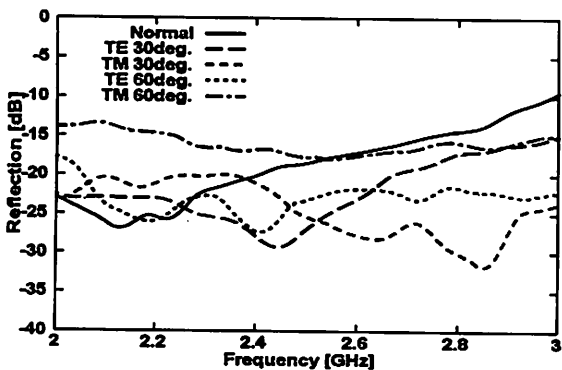


図10 広帯域電波吸収体の構造
Structure of wideband absorber.



(a) 計算結果



(b) 測定結果

図11 広角電波吸収体の反射率特性
Calculated (a) and measured (b) reflection characteristics of the wide-angle wave absorber.

が読み取れる。

図12に広帯域吸収体の反射率特性(TE波, 入射角 15°)を示す。3~4GHz付近における測定値カーブの振動は直接波(送受信アンテナ間のカップリング)の影響である。3GHz以下は電界ベクトル回転法で測定したため、直接波の影響が除去されている。吸収量の測定値は、設計値とは完全には一致しないものの、2~6GHzの殆どの周波数で15dB以上が得られている。

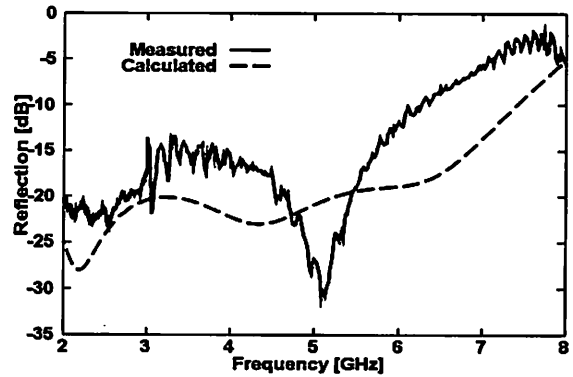


図12 広帯域電波吸収体の反射率特性
Measured and calculated reflection characteristics of the wideband wave absorber.

5. むすび

与えられた材料の中から、多層型吸収体の構成に最適な組合せをGAにより探索する手法を検討し、複数の抵抗膜層からなる広角吸収体と広帯域吸収体の設計に本手法が利用できることを確認した。試作では抵抗膜6種類中4種類だけを選択する結果となったが、この事より、規格化された数種類の材料から様々な特性の吸収体を構成することが期待できる。

吸収体の材料である抵抗膜の面抵抗測定と吸収体の評価に自由空間法を用いた結果、試作吸収体について概ね設計値に近い評価結果を得た。

試作吸収体は材料内で波長短縮のない発泡スチロールをスペーサに使用したため厚みが大きいが、比誘電率の大きい材料や磁性材料を採用すれば薄型化が可能と考えられる。その他、吸収特性測定値と設計値との一致を改善する必要があるが、これには材料測定の高精度化と加工の精密化が必要と考えられる。これらについては今後の課題としたい。

参考文献

- 1) (社)関西電子工業振興センター情報通信システム研究部会, “平成13年度情報通信システムの実環境機能障害対策調査研究補助事業報告書,” pp.67-93, 2002.
- 2) 橋本修, “電波吸収体入門,” 森北出版, 1997.
- 3) 電気学会 GA等組合せ最適化手法応用調査専門委員会編, “遺伝アルゴリズムとニューラルネット,” コロナ社, 1998.
- 4) 青山勝, 渡辺哲史, 和田修己, 古賀隆治, “自由空間法による斜入射電波吸収特性評価法,” 岡山県工業技術センター報告, No.26, pp.39-44, 1999.

海面処分場保護マットに用いる不織布の 保護効果の評価

Evaluation of the Protection Effect of Non-wovens used as a Geomembrane Protection Mat in an Ocean Waste Disposal Site

松本 哲* 赤井 智幸* 矢井田 修**
Akira Matsumoto Tomoyuki Akai Osamu Yaida

(2002年7月15日 受理)

The protection effect of a geomembrane sheet reinforced with non-woven is studied for protecting the mat from damage by crushed stones in a waste disposal at sea. Puncture tests using an 8-mm-diameter penetrator and a pressure test with crushed stones were conducted in this study. Continuous non-wovens, stapled non-wovens with different masses per unit area, and a polyvinyl chloride geomembrane were used as specimens; both tests were carried out on the three-layered specimen where the geomembrane sheet was sandwiched between the non-wovens. Puncture test results indicated that puncture resistance of the three-layered specimen depended upon properties of the non-woven. Pressure tests showed that non-wovens with heavier mass per unit area were effective for protecting geomembranes. This is due to effective dispersion of pressure applied to geomembrane by the heavier non-woven.

キーワード：海面処分場, 不織布, 遮水シート, 碎石, 貫入抵抗

1. 緒言

廃棄物最終処分場では、環境を汚染する恐れのある浸出水が、周辺への地盤、海域に漏洩することを防止するために遮水シートを敷設し、このシートの保護緩衝を目的として保護マットが組み合わせて用いられている。遮水シートは、処分場施工時の重機の走行や廃棄物中の金属類との接触など外力の直接作用により損傷を受ける恐れがある。したがって、遮水シートの損傷を防止するためには十分な保護効果の得られる保護マットを選定し、使用する必要がある。

現在、陸上処分場では、現場条件に応じて単位面積当たりの質量300~2000g/m²の不織布製の保護マットが多用されている。¹⁾しかし、海面処分場の場合、その構

造や施工条件が陸上処分場とは大きく異なることから保護マットの保護効果に関し、適切な評価法や材料選定のための基準が、必ずしも明らかにされていないのが実情である。

そこで、本研究では、スパンボンド、短繊維不織布、および反毛フェルトを用いて海面処分場の施工断面を想定した貫入試験を行った。その結果について報告する。併せて、現在、これらの試料を用いて海面処分場の施工条件を想定した耐圧試験を実施しているが、その中から、スパンボンドに関し得られた結果について考察を加えた。

2. 実験方法

(1) 試料

不織布には、表1に示すようにスパンボンド、短繊維不織布、および反毛フェルトの3種類計10点を用いた。

* 評価技術部 産業用繊維グループ

** 京都女子大学 家政学部

これらはすべて陸上処分場で施工実績のあるものである。また、遮水シートには海面処分場において一般的に用いられている、厚さ3mmの塩化ビニール製のものをを用いた。

表1 試料の基本特性
Basic properties of specimens

試料		厚さ*1) (mm)	単位面積当たりの質量 (g/m ²)
スパンボンド	S450	4.3	479
	S600	5.6	657
	S800	5.9	865
	S1200	8.4	1404
短繊維不織布	N500	5.3	605
	N700	6.3	816
	N900	8.1	986
反毛フェルト	R1000*2)	10.3	1326
	R1200	10.2	1510
	R1500*3)	12.1	1881
塩化ビニール製遮水シート		3.0	4154

*1)初荷重980Pa下で測定。

*2)ポリプロピレン製補強布含む。

*3)ニードルパンチ不織布複合、ポリプロピレン製補強布含む。

(2) 保護効果の評価

(A) 貫入試験方法

貫入試験装置の概要を図1に示す。貫入試験は、ASTM D4833で規定している、先端に平滑な面を有する貫入棒を用い、試料に一定速度で貫入する試験法に基づいて行った。また、海面処分場では図2のように不織布-遮水シート-不織布の積層条件で材料が敷設される。本試験では、このような条件を考慮し、遮水シートの上下面に不織布を積層した条件でも行った²⁾。

(B) 耐圧試験方法

試料には表1に示すスパンボンド4点と遮水シートを用い、不織布-遮水シート-不織布のように各試料を積層して試験に供した。また、海面処分場では、図2のように保護マットと砕石が直接接した状態で施工が行われる。そこで、耐圧試験では、海面処分場において多用されている2号砕石を積層試料の上下面に使用した。

耐圧試験の概要を図3に示す。本試験は、空気圧によるエアースリンダの作用により土圧に相当する上載圧を積層試料上に載荷するものである。ここでは、廃棄物の埋立厚さ15mの土圧に相当する上載圧を載荷した。

載荷終了後、遮水シートの直上に設置した圧力測定

フィルム（測定範囲：2.5~50MPa）を用いてシートの受けた圧力（以下、被圧力と称す）を2mm間隔毎に測定した。また、試験後の不織布について目視により表面状態を観察した。遮水シートについては、触針式表面形状・粗さ計を用いて、120μmピッチで表面形状の測定を行い、遮水シートへの影響について検討した。

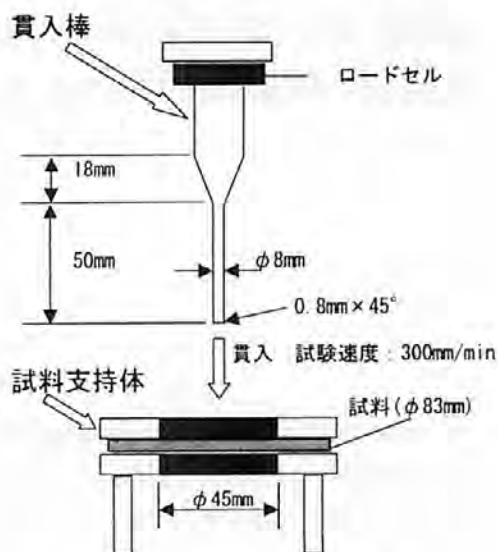


図1 貫入試験装置の概要

Outline of puncture test instrument

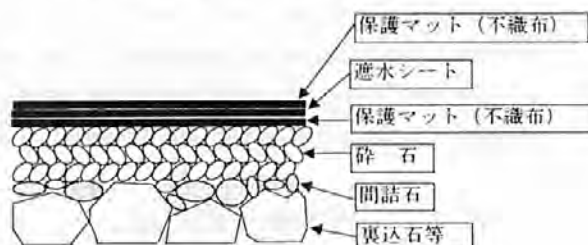
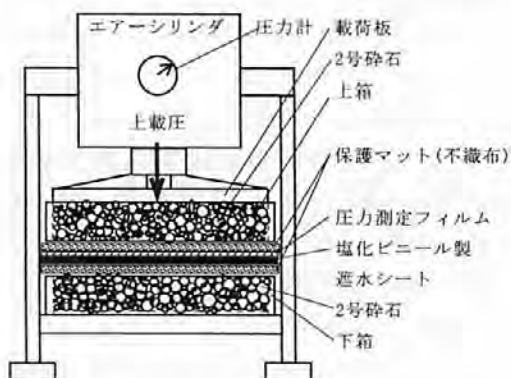


図2 海面処分場の施工断面

Cross-section of a waste disposal at sea



【耐圧試験条件】 上載圧：294kPa
載荷面積：1250cm²(たて50cm×よこ25cm)
使用砕石：2号砕石 (粒径40~60mm)
試験時間：1時間

図3 耐圧試験の概要

Outline of pressure test with crushed stones

3. 結果および考察

(1) 貫入試験

表2は、試料単体および遮水シートの上下面に不織布を積層した時の試験結果である。表より、遮水シートの上下面に不織布を積層することで遮水シート単体の貫入抵抗の2.6~5.4倍の抵抗値が得られ、保護マットとしての保護効果が認められる。

表2 貫入試験結果

Puncture test results of specimens and the three-layered specimens

試料		貫入抵抗 (kN)	
		単体	遮水シートの上下面に不織布を積層
スパンボンド	S450	0.95	1.78
	S600	1.16	2.32
	S800	1.52	2.49
	S1200	2.24	3.49
短繊維不織布	N500	0.75	1.90
	N700	0.99	2.38
	N900	1.31	2.64
反毛フェルト	R1000	1.29	3.58
	R1200	1.58	3.55
	R1500	2.23	3.69
遮水シート		0.68	---

図4は、試料単体の貫入抵抗に対して、遮水シートの上下面に不織布を積層した時の貫入抵抗の比率を、各試料の単位面積当たりの質量で整理した結果である。縦軸の値は、不織布-遮水シート-不織布の積層試料で測定した貫入抵抗値 (T) を各単体の貫入抵抗の単純加算値 (S) で除して測定値を規格化している。規格化した貫入抵抗 (T/S) は、いずれの不織布の場合も、ほぼ1.0を下回っており、各単体の貫入抵抗の単純加算値のおよそ70~90%程度であることがわかった。

次に、試料単体で試験を行った時の貫入抵抗と変形量の間を関係を図5に示す。図5より、スパンボンドの貫通時の変形量は17~19mmであり、遮水シートの変形量17mmとほぼ同程度である。これに対し、短繊維不織布や反毛フェルトでは、25~32mmで貫通が起こっている。このことから、スパンボンドに比べ短繊維不織布や反毛フェルトは、貫通時の変形量の大きい材料であることが理解できる。

図6には、各種積層試料における各試料の代表的な貫入抵抗と変形量の間を関係を示した。スパンボンド積層試料の場合、上側の不織布と遮水シートの貫入抵抗のピークはほぼ重なっており、その時の変形量は、15mm~17mmであった。これは、本来スパンボンドと遮水シートが単体で貫通する時の変形量とほぼ一致している。これに対し、短繊維不織布や反毛フェルトの積層試料では、上側の不織布が貫通するまで、遮水シートが伸びを生じ、上側の不織布が貫通してはじめて、遮水シート、下側の不織布の順に貫通が起こっている。このことから、積層試料の貫入試験においては、貫通時の変形量の大きい不織布のほうが、遮水シートの本来有している変形特性を発揮しやすいことがわかった。

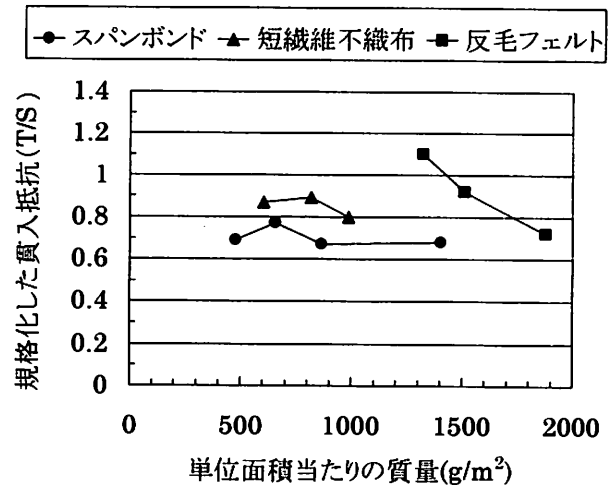


図4 積層試料の貫入抵抗

Puncture resistance of the three-layered specimens

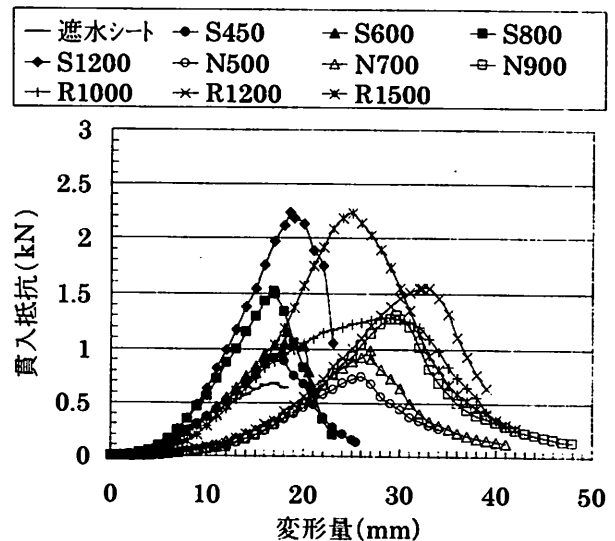


図5 貫入抵抗と変形量の間を関係

Relationship between puncture resistance and deformation of specimens

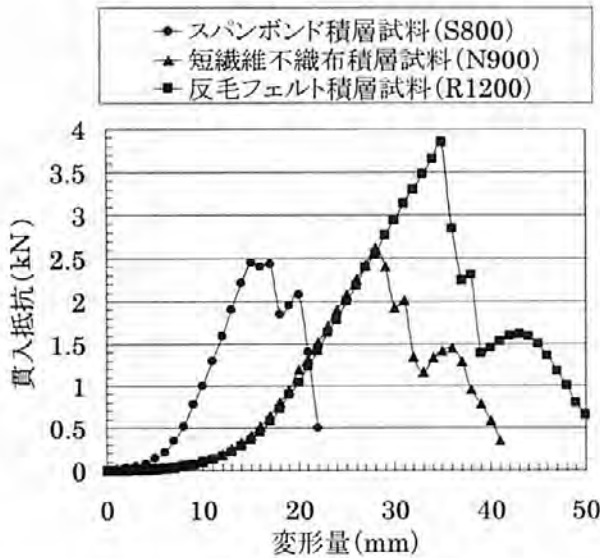


図6 積層試料の貫入抵抗と変形量の関係

Relationship between puncture resistance and deformation of the three-layered specimens

(2) 耐圧試験

試験結果の一例として試験後の圧力測定フィルムを図7に示す。このフィルムは上側の不織布と下側の遮水シート、不織布を介して、碎石の突起部同士が突き合わさり、かつ2.5MPa以上の被圧力を受けた部分（以下、被圧部分と称す）が赤色を示し、その濃淡はフィルムの受けた圧力の大きさを示す。フィルム上には、碎石の突起部形状に応じた複雑な被圧部分が得られている。



図7 耐圧試験後の圧力測定フィルム

A pressure measuring film after pressure test with crushed stones

図8は、圧力測定フィルムにより得られた被圧部分の面積を合計し、これを試料別にまとめたものである。図より、被圧部分の総面積は約8~18cm²であり、この値は積層試料に載荷した面積1250cm²の1%程度である。このことから、遮水シートには、極めて小さい部分に集中的な荷重が掛かることが理解できる。また、被圧部分の総面積は、単位面積当たりの質量の増加に伴い、大きく減少し、S1200ではS450に比べ被圧部分の総面積が半

減している。この結果から、単位面積当たりの質量の大きい不織布のほうが遮水シートの受ける集中的な荷重を効果的に緩和できることが確認された。

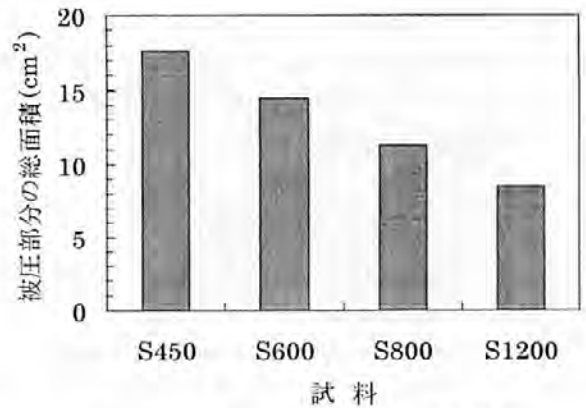


図8 スパンボンドによる荷重緩和効果

Dispersion effect of pressure applied to geomembrane by the spunbonded non-woven

次に、試験後の不織布について、目視により表面状態を観察したところ、外観上損傷した部分は認められなかった。しかし、圧力測定フィルムが高い被圧力を示した部分の直下では、遮水シートに貫通穴、損傷、塑性的な変形（くぼみ）が確認されたものがあった。

図9は、損傷を受けた被圧部分の圧力測定フィルムを解析して得られた圧力分布の一例を示す。不規則な楕円を底面とし、上端の尖った山型の圧力分布が得られ、この部分の被圧力のピーク値は45.6MPaであった。

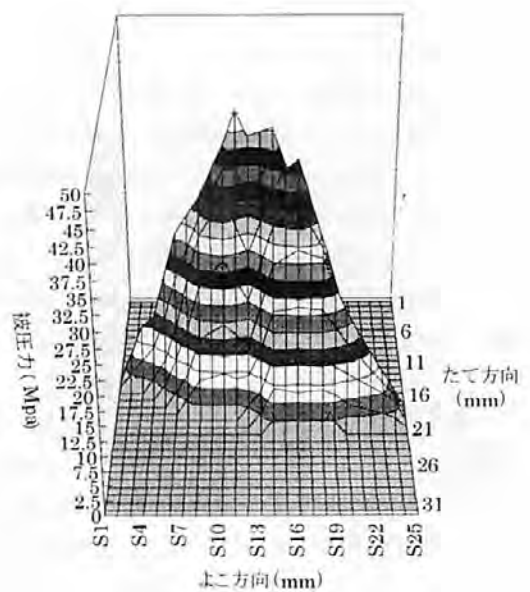


図9 被圧部分の圧力分布

Pressure distribution of the affected part of geomembrane

被圧力2.5~50MPaを測定範囲として、この試験による被圧力ピーク値と遮水シートへの影響について整理した。その結果、遮水シートに塑性的な変形（くぼみ）を与える時の被圧力ピーク値は、概ね15~45MPaであった。また、被圧力ピーク値が40MPaを超える場合には、遮水シートが損傷する恐れがあることがわかった。さらに、遮水シートの表面形状の測定から、損傷を受けた部分の遮水シートの厚さは初期の厚さの60~70%程度になっていることが明らかになった。

4. 結言

海面処分場保護マットとしての不織布の保護効果を評価するため、陸上処分場で実績のあるスパンボンド、短繊維不織布、反毛フェルトを用いて、貫入試験を行った。また、このうちスパンボンドについては実施工を想定した耐圧試験を実施した。これらの試験により得られた結果をまとめると次の通りである。

①遮水シートの上下面に不織布を積層することで積層体としての貫入抵抗が増加し、保護マットとしての保護効果が認められた。また、積層試料の貫入試験においては、短繊維不織布や反毛フェルトのように、貫通時の変形量の大きい不織布を用いたほうが、遮水シートの本来有している変形特性を発揮しやすいことがわかった。

②スパンボンドを用いた耐圧試験から、単位面積当たりの質量の大きい不織布のほうが遮水シートの受ける集中的な荷重を効果的に分散できることがわかった。また、被圧力のピーク値が概ね15~45MPaの場合に遮水シートに塑性的な変形（くぼみ）が認められた。さらに、40MPaを超える場合には、遮水シートが損傷する恐れがあることがわかった。

今後、短繊維不織布、反毛フェルトについて耐圧試験を継続し、スパンボンドとの比較を行うとともに、種々の現場条件においても十分な保護効果の得られる保護マット選定のための基準を明らかにする。

なお、本研究に際し、試料の提供および実験に多大なご協力をいただいた株式会社田中、東洋紡績株式会社、京都女子大学の矢井田研究室の諸氏に厚く謝意を述べます。

参考文献

- 1) 村上清高, 大野文良, 瀬戸卓也, ジオシンセティックス論文集, 14, 383 (1999)
- 2) 小泉繁良, 池田浩和, 吉直卓也, 宮地秀樹, ジオシンセティックス論文集, 16, 191 (2001)

炭素繊維強化エポキシ積層板の曲げ疲労

Bending Fatigue of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites

森岡 亮治郎* 富田 恵之** 岩佐 真行***
Kojiro Morioka Yoshiyuki Tomita Masayuki Iwasa

(2002年7月18日 受理)

Carbon fiber-reinforced epoxy laminates were studied to clarify bending fatigue behavior and fracture mechanisms of advanced carbon fiber-reinforced plastic composites. Bending fatigue tests were conducted using a Schenk-type bending fatigue machine at room temperature. The fatigue limit of cross-ply laminates ($[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]_s$) was related not only to compressive stress of laminae composing the laminates, but also to heat generated during fatigue testing. For laminates with high resistance to interlaminar fracture or with high thermal conductivity, the fatigue limit was related to compressive stress of laminae. For laminates with poor resistance to interlaminar fracture, the fatigue limit was dependent on delaminations occurred between adjacent plies of the laminate. The fatigue limit of the quasi-isotropic laminates ($[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$) was related to compressive stress of laminae.

キーワード：炭素繊維，高分子系複合材料，疲労，フラクトグラフィ

1. 緒言

先進複合材料と呼ばれる炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は比強度・比弾性において鉄鋼材料やアルミニウム合金よりもはるかに優れた特性を持ち、スポーツ・レジャーの分野をはじめ、土木建築分野における補強材、さらには航空機や宇宙構造物の一次構造部材への適用も進んでいる¹⁾。適用分野の拡大とともに、製品の信頼性に対する要求も高まり、特に、輸送機器等では、使用中の繰返し負荷に対する強度は重要な検討課題の一つとなっている。しかしながら、CFRPの破壊過程にはマトリクスの割れ、繊維破断、繊維/マトリクス間の破壊や層間はく離などさまざまな形態が含まれ、その挙動とメカニズムは金属材料等

の均質材料と比較して非常に複雑である^{2)・10)}。疲労強度推定の精度を高め、実際の構造設計やCFRP複合材料の信頼性を向上させるためには、フラクトグラフィなどにより複雑な破壊過程を把握し、データを蓄積することが非常に有効である。本論文では、繊維強度が3.5GPa, 4.5GPa, 5.0GPa, 5.5GPaの4種類のCFからなる積層板(以後3.5-CFRP, 4.5-CFRPなどと称する)の疲労破壊挙動・メカニズムの違い等について検討を行った。

2. 実験方法

供試材には、エポキシ樹脂(東レ(株)製エポキシNo.2500)を母材とし、PAN系炭素繊維(東レ(株)製トレカ)を強化材としたCFRP積層板を用いた。使用した樹脂および繊維の機械的・物理的性質を表1に示す。エポキシ樹脂に炭素繊維(直径6-7 μ m)が一方向に配列されたプリプレグシート(厚さ0.180-0.203 mm)を、

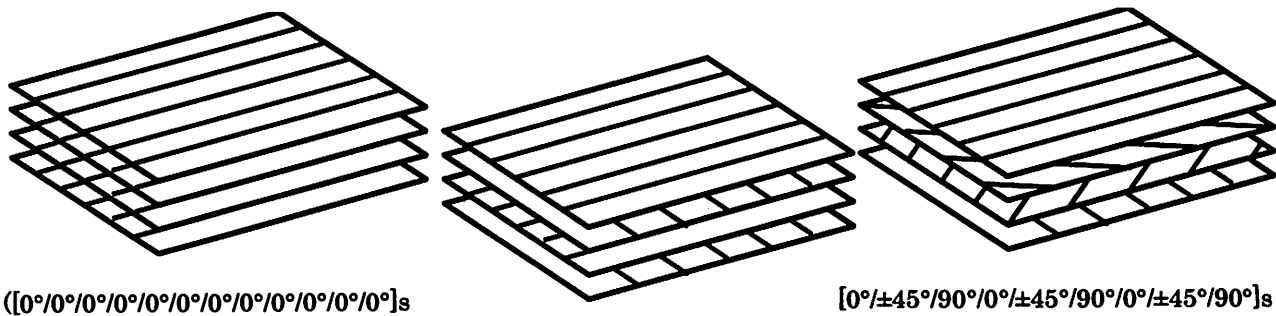
* 評価技術部材料評価グループ

** 大阪府立大学大学院工学研究科

*** 大阪府立大学大学院

表 1 炭素繊維とエポキシ樹脂の機械的性質 (東レ (株) カタログより)
 Mechanical and physical properties of carbon fiber and epoxy resin

	Epoxy resin	Carbon Fiber			
	TORAY Epoxy #2500	TORAY Torayca T300	TORAY Torayca M40J	TORAY Torayca T700S	TORAY Torayca T800H
引張強度	54.9MPa	3.5GPa	4.4GPa	5.0GPa	5.5GPa
弾性率	3.7GPa	230GPa	377GPa	230GPa	294GPa
破断ひずみ	1.7%	1.5%	1.2%	2.1%	1.9%
熱伝導率	0.4W/mK	10.5W/mK	68.5W/mK	10.5W/mK	11.8W/mK



$[[0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ]]_s$

(a) 一方向積層
Unidirectional laminate

$[[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ]]_s$

(b) 直交異方性積層
Orthographic laminate

$[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ/0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$

(c) 疑似等方性積層
Quasi-isotropic laminate

図 1 積層構成
Lay-up sequences of laminates

一方向積層(図 1(a)), 直交異方性積層(図 1(b)), 疑似等方性積層(図 1(c))し, 130℃で 2 時間, 圧力 980kPa の硬化条件でホットプレスして厚さ 3.5mm の CFRP 積層板に成形した. 繊維の体積含有率は 65%である. 積層板から幅 10mm, 長さ 100mm の短冊状に小片を切り出し, 中央部両エッジ面に深さ 2mm の V ノッチを加工して試験片とした.

曲げ疲労試験は, 容量 39.2J のシェンクタイプ試験機を用い, 応力比 $R=-1$, 繰り返し周波数 30Hz, 室温(297K)で実施した.

繊維の種類による積層版の基本的特性の違いを把握しておくために, 一方向積層材の引張・圧縮・層間せん断強度を ASTM D3039, D3410, D2344 に準じて測定した. 測定結果を表 2 に示す.

疲労試験中のき裂発生, 進展の観察には SEM を使用した.

3. 結果と考察

(1)各種 CFRP の疲労強度

図 2 に直交異方性積層材の S-N 曲線を, 曲線から得られた疲労限度を図 3 に示す.

直交異方性積層材の疲労限度は, 表 2 に示される一方向積層板の引張強度の順(炭素繊維の引張強度にほぼ比例する)ではなく, 高いものから順に 5.5, 3.5, 5.0, 4.5-CFRP となることがわかった.

図 4 に疑似等方性積層材の S-N 曲線を示す. 曲線から得られた疲労限度を図 5 に示す. 直交異方性積層材と同様に, 疲労限度は炭素繊維の引張強度の順番ではなく, 高いものから順に 5.5, 5.0, 3.5, 4.5-CFRP となることがわかった.

(2)疲労破壊メカニズム

疲労破壊挙動と機構を明らかにするため, 疲労試

表 2 炭素繊維強化複合材積層板の機械的性質
Mechanical properties of various CFRP laminates.

	3.5-CFRP	4.5-CFRP	5.0-CFRP	5.5-CFRP
引張強度	1.8GPa	2.3GPa	2.6GPa	2.8GPa
圧縮強度	1.37GPa	1.23GPa	1.47GPa	1.57GPa
層間せん断強度	98MPa	88MPa	88MPa	98MPa

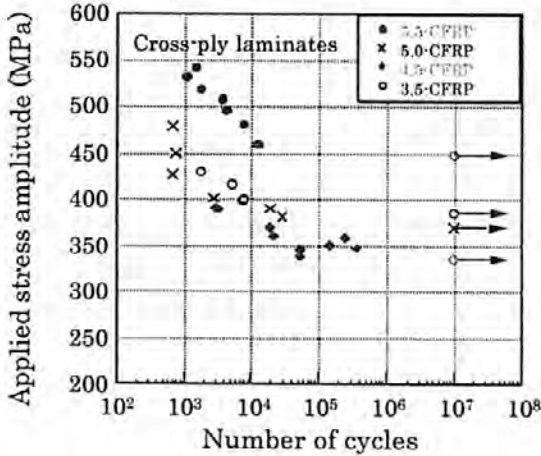


図2 直交異方性積層材のS-N曲線

S-N diagrams for various CFRP composites with cross-ply laminates

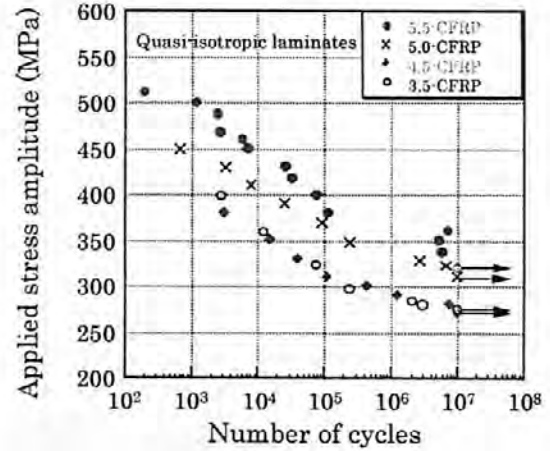


図4 疑似等方性積層材のS-N曲線

S-N diagrams for various CFRP composites with quasi-isotropic laminates

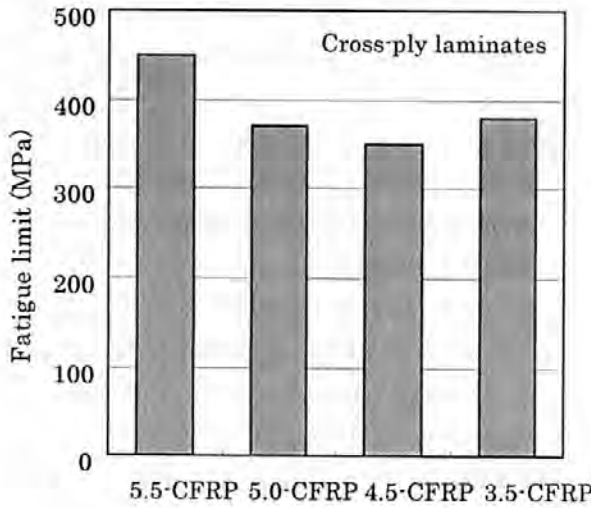


図3 直交異方性積層材の疲労限度
Fatigue limit for cross-ply laminates.

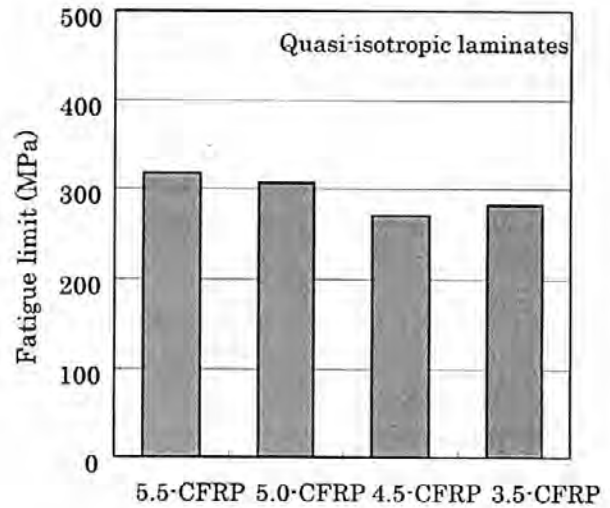


図5 疑似等方性積層材の疲労限度
Fatigue limit for quasi-isotropic laminates.

験中のき裂発生と進展過程の観察を行った。直交異方性積層材に関しては、疲労き裂は0°層の繊維破断により発生し、0°層の繊維破断と90°層の繊維・樹脂界面の破壊により進展した。これらは繊維の種類にかかわらず共通の現象であった。そして、これらの破壊は引張応力ではなく、圧縮応力によるせん断破壊により生じていた。これは、筆者らが既に報告した静的曲げの場合と同様の破壊である¹¹⁾。そこで、図6のように疲労限度を一方向積層板の圧縮強度で整理してみると、よい相関を示すことがわかった。5.0-CFRPの値が若干低めであるが、破面を観察したところ疲労試験中に大きな層間はく離が生じており、そのため強度が低下したものと考えられる。この層間はく離は、表2に示した一方向積層材の層間せん断強度の低さに起因するものと思われるが、同様に層間せん断強度の低い

4.5-CFRPでは層間はく離を生じていない。これは、4.5-CFRPの繊維は高弾性率タイプの繊維を用いており、同じ応力振幅に対して、他のCFRPよりひずみが小さいためであると考えられる。

次に、疑似等方性積層材について考察する。直交異方性積層材の場合と同様に、疲労き裂は0°層の繊維破断により発生し、0°層の繊維破断と90°層の繊維・樹脂界面の破壊により進展した。疑似等方性積層材では、ポアソン比の大きな±45°層の影響で層間強度が低下し層間はく離が生じやすいが¹²⁾、破壊は直交異方性材の場合と同様に圧縮応力によるせん断破壊により発生・進展していた。そこで、図7に示すように、疑似等方性積層材の疲労強度を一方向積層材の圧縮強度で整理すると、直交異方性積層材の場合と同様に、両者はよい相関を示すことがわかった。

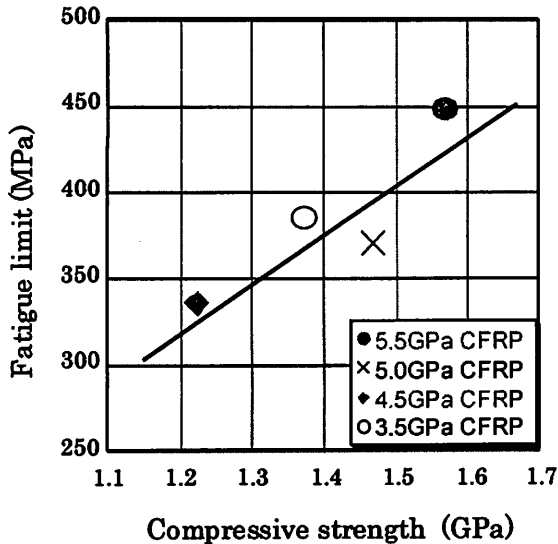


図6 直交異方性積層材の疲労限度と、一方向積層材の圧縮強度の相関
Relationship between compressive strength for unidirectional laminates and fatigue limit for cross-ply laminates.

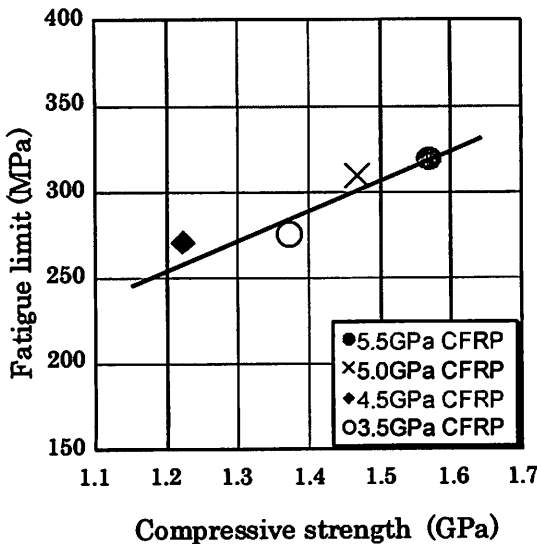


図7 擬似等方性積層材の疲労限度と、一方向積層材の圧縮強度の相関
Relationship between compressive strength for unidirectional laminates and fatigue limit for quasi-isotropic laminates

4. 結言

本論文では、繊維強度の異なる数種類の長炭素繊維強化エポキシ基積層板(CFRP)の曲げ疲労について、その破壊挙動とメカニズムを、フラクトグラフィなど

にもとづき比較・検討した。本研究で使用したCFRPにおいて、疲労破壊は引張応力側でなく、圧縮応力側で破壊していることが明らかになった。したがって、疲労強度は、繊維の引張強度ではなく圧縮強度を用いて予測することが有効であると考えられる。疑似等方性積層材では、層間はく離が若干多く観察されたが、主要な破壊は圧縮応力による繊維のせん断破壊に支配されており、直交異方性積層材と同様の考察が成り立つことがわかった。

参考文献

- 1) ASM Staff Report Adv. Mater. Process, 142, 16 (1992)
- 2) M. J. Owen and S. Morris, Proceedings of the first International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications, 51, Plastic Institute
- 3) D. Dew-Hughes and J. L. Way, Composites, 4, 167 (1973)
- 4) M. J. Owen and P. T. Bishop, AGARD Conference Proceedings, 163, 1 (1973)
- 5) B. W. Rosen, S. V. Kulkarni and P. V. McLaughlin, in: C. T. Herakovich (Ed.), Inelastic Behavior of Composite Materials, chap. 2, American Society of Mechanical Engineers (1975)
- 6) J. F. Mandell, Proceedings of the 34th SPI/RP Annual Technology Conference, Paper 20-C, Society of the Plastic Industry (1979)
- 7) J. G. Morley, High Performance Fiber Composites, Academic Press (1987)
- 8) A. A. J. M. Peijis, Composites, 24, 19 (1993)
- 9) S. R. Swanson, J. Eng. Mater. Technol., 115, 116 (1993)
- 10) A. Rebecca, A. Couillard and P. Schwartz, Composite Sci. Technol., 57, 229 (1997)
- 11) Y. Tomita, T. Tamaki and K. Morioka, Mater Character., 41, 123 (1998)
- 12) K. Schulte and W. W. Stinchcomb, in: K Friedrich (Ed.), Application of Fracture Mechanics to Composite Materials, Composite Materials Series, 6, 273, Elsevier (1989)