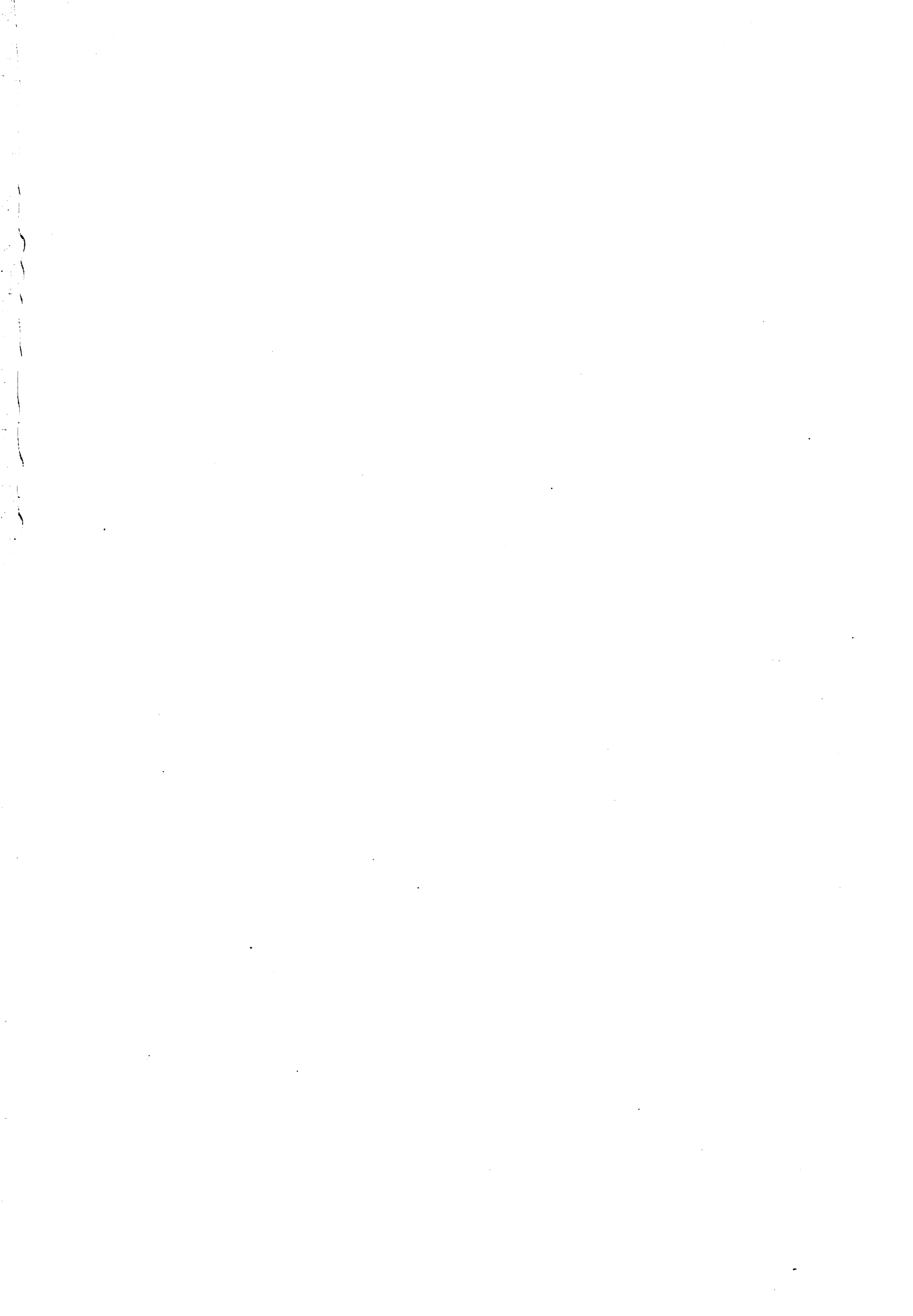


**TRI**  
OSAKA

# 研究所報告

No.17 (2003.11)



## はじめに

研究所ご利用の皆様、日頃お世話になっております皆様方に、2003年度の「研究所報告」17号をお届けいたします。

今年の年明けからイラク戦争や、新型肺炎SARSの影響などから日本経済は減速と言われ、政府の景気判断も下方修正がされていましたが、7月以降生産にも改善の傾向が見られて景気は持ち直しへ向かっているとされています。しかし、まだ厳しい状態が続いているように感じられるこのごろです。我国経済が回復し、再生するには企業の技術開発力強化、我国の独自技術が必要です。ある企業の会長が講演で、「スマイルカーブを意識した経営戦略」の重要性を説いていました。横軸に業務プロセス、縦軸に付加価値を考えます。製品を製造販売する場合、川上の製品開発から機能性部品開発、そして加工、組み立て、更にシステム化、最後は販売からメンテナンスと業務は流れますが、その付加価値の高いところは、川上と川下の製品開発とアフターサービスということで、付加価値曲線が「スマイルの形というわけです」。製品開発には新しい加工技術が必要とされますがそれも製品開発に入ります。当所の研究開発は殆んど製品開発や、アフターサービス、メンテナンスに関係した業務といえます。府下企業のこのような技術努力に協力して業務を遂行したく思います。

14年度当所をご利用いただいた件数は、来所相談17,281件、依頼試験5,956件、設備開放7,417件、受託研究42件、実地指導142件、実用化指導22件等でした。また、成果と、その普及については論文等発表388件、特許出願29件、技術普及セミナーなど68回開催、機器利用講習会40回でした。研究員はこのような活動の中で、プロジェクト研究や調査研究に携わっております。

ここに「研究所報告」として、これまでの研究活動の成果の一部を報告します。「技術報告」5編はそれぞれの著者がこれまでの指導相談をも含めた研究活動のなかで培った技術の中で、ある技術について要領よくまとめてもらうことを目指した「報告」です。技術論文は12編報告しています。それぞれ特徴ある研究、技術報告であり、今後の企業の皆さんの活動に役立てていただきたいと願っている報告です。

できるだけ専門以外の方が分かるように心がけておりますが、分からない場合は遠慮なくご指摘いただければ幸いです。

所報で紹介できる成果の数は限られております。所員はそれぞれの研究成果を学会への口頭発表や論文投稿、業界紙などへの解説論文等として公表しております。これらの他誌掲載論文62編、所内研究発表会を含めた口頭発表225編の概要および出願特許3件を最後に掲載しておりますので、ご覧いただき、必要があれば所にお問い合わせ下さい。

年一回の発行であります。今後とも内容の充実に努めてまいりますので、ぜひ読者の皆様からのご意見・ご批判をいただければ幸いです。

2003年11月

大阪府立産業技術総合研究所  
情報編集・活用運営委員会



## 目 次

## 技術報告及び技術論文概要

1

## 技術報告

- |                                     |  |    |
|-------------------------------------|--|----|
| 1. 反応性イオンプレーティング法によるチタン窒化物皮膜の膜質制御   | 三浦健一・石神逸男・水越朋之   | 11 |
| 2. 紫外光分解を用いたポリシランフィルムの新しい光学材料としての応用 | 櫻井芳昭・横山正明  | 21 |
| 3. 既存燃焼炉の省エネルギーを図る酸素富化燃焼制御システム      | 谷口正志・入江年優・表原靖男<br>磯田 徹                                     | 31 |
| 4. 輸送包装のための製品衝撃強さ評価法の実状と新しい提案       | 中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫<br>津田和城                                     | 39 |
| 5. Cr-O薄膜を用いた高温動作型圧力センサの開発          | 日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫<br>寛 芳治・松永 崇・井上幸二<br>田中恒久・吉竹正明・竹中 宏<br>沢村幹雄 | 47 |

## 技術論文

- |   |   |     |
|---|---|-----|
| 1. ラスター切削加工における形状誤差要因の解明<br>—気圧変化によるレーザ測長誤差の影響—   | 山口勝己・足立和俊・本田索郎<br>村田一夫  | 57  |
| 2. 金型用亜鉛合金の放電加工特性とフレーム電極による高能率創成加工                | 南 久・増井清徳・塚原秀和<br>李 瑞竣・萩野秀樹  | 63  |
| 3. 円柱状表面のX線残留応力測定<br>—照射面積変化法による円周方向応力の推定—        | 小栗泰造・村田一夫・佐藤嘉洋  | 69  |
| 4. 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発                          | 井本泰造・宮内修平・奥村俊彦<br>原田 齋・赤松保行   | 75  |
| 5. 羊毛クチクル分解酵素NS-11による羊毛ニット糸の防縮加工                  | 高塚 正・木村和臣・上甲恭平<br>井上一成・松浦 明・荒井基夫<br>宮本武明                            | 81  |
| 6. ゼオライトを利用した各種ガスの吸着除去                            | 稲村 偉・Sebastian Diaz de la Torre<br>宮本 敬・西川義人・宮本大樹<br>川崎二朗・佐竹博行・加藤泰三 | 87  |
| 7. ワンチップマイコンを用いた小型制御器の開発                          | 北川貴弘・谷口正志   | 93  |
| 8. アークイオンプレーティング法により形成したCrN皮膜の耐摩耗性に及ぼす被覆条件の影響     | 榮川元雄・三浦健一・石神逸男  | 99  |
| 9. 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製                 | 岡本 明・上田順弘・曾根 匠<br>池永 明  | 107 |
| 10. スルホン化処理したポリスチレン樹脂への銅めっきの密着挙動                  | 森河 務・横井昌幸   | 113 |
| 11. アルコキシドを用いた球状及び針状TiO <sub>2</sub> サブミクロン微粒子の調製 | 日置亜也子・櫻井芳昭・汐崎久芳<br>木本正樹   | 121 |
| 12. コンパウンディングによるリサイクルポリエチレンの改質                    | 奥村俊彦  | 125 |

## 他誌掲載論文等概要

- |                   |                |     |
|-------------------|----------------|-----|
| 1. マイクロアレイ超音波センサ  | 鈴木義彦・田中恒久・山下 馨 | 133 |
| 2. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 | 南 久・増井清徳       | 133 |

3. 放電加工によるチタン合金の着色仕上げ (第3報) -着色面の性能評価-	南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	133
4. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 -放電加工特性とフレーム電極による三次元創成加工-	南 久・塚原秀和・増井清徳	133
5. 位相格子を用いたガウス分布レーザービームの強度均一化	萩野秀樹・野口修一・村田一夫 山口勝己・足立和俊・本田索郎 岩田耕一	134
6. 高出力レーザー用計算機ホログラム素子の開発	萩野秀樹	134
7. 炭酸ガスレーザービーム整形のための曲面上CGHの製作	萩野秀樹・朴 忠植・加藤暢宏 三俣真理・菊田久雄・岩田耕一	135
8. レーザクラディングによる鉄鋼材料の表面改質	萩野秀樹	135
9. Crossover from Positive to Negative Magnetoresistance by the Rise of Electron Temperature for Si:Sb in the Variable-range Hopping Regime	藤元 章・小堀裕己・大山忠司 石田修一・佐藤和郎・日下忠興 笥 芳治	135
10. EDM with Mesh-sheet Electrode	李 瑞竣・南 久・増井清徳	136
11. 3次元自由曲面加工技術の研究	山口勝己・村田一夫・足立和俊 本田索郎・岩田耕一	136
12. 軸はずし放物面鏡の超精密切削加工	山口勝己	136
13. 射出成形	吉川忠作	137
14. パルスコロナと酵素を用いた羊毛の防縮加工	田原 充・馬淵伸明・高岸 徹	137
15. Analysis of Thujopsene in Antimicrobial/Deodorant Processed Textiles as an Index of Hiba Oil	高塚 正・中島晴信・陰地義樹	137
16. 水溶性高分子により化学修飾した市販酸性セルラーゼの 綿繊維への作用挙動	菅井実夫・上甲恭平・林 壽郎 荒井基夫	138
17. 製造業のためのインターネット活用術	石島 悌	138
18. 3次元曲面上微細格子創製技術の研究	朴 忠植	138
19. 高温シャトル窯の昇温速度に酸素富化空気が与える効果 (その2) -酸素富化燃焼による迅速焼成化-	入江年優・表原靖男・竹内信行 渡辺博則・清飛羅一真・小川悦郎 津河成和・中塚 勉	139
20. Simultaneous Capillary Electrophoretic Separation and Detection of P(V) and As(V) as Heteropoly-blue Complexes	中島陽一・姫野貞之・佐野謙一	139
21. 水中で起こる超音波化学反応とその染色排水の脱色への 応用	興津健二・中島陽一・岩崎和弥 呼子嘉博・森 正博・山崎 清	139
22. Effects of Flow Stress and Grain Size on the Evolution of Grain Boundary Microstructure in Superplastic 5083 Aluminum Alloy	平田智丈・箴 利博・細川裕之 東 健司	140
23. HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成した チタン窒化物皮膜の腐食遮断性に及ぼす圧縮応力の影響	三浦健一・石神逸男	140
24. HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成した チタン窒化物皮膜の腐食環境下における遮断性の維持に 及ぼす圧縮応力の影響	三浦健一・石神逸男	140
25. プラズマ溶射におけるプラズマ/粒子間反応	足立振一郎	141
26. プラズマ溶射・アークジェット	足立振一郎	141
27. Synthesis of TiAl(Cr)/Ti <sub>2</sub> AlC Composites by Reactive Arc-melting	垣辻 篤・Janakaraja・木野瀬淳 間瀬 博・津田 大・森井賢二	141
28. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系ナノ複合材料の開発と転がり軸受への適用	久米秀樹・西川義人・宮本大樹	142

29. Development of Semi-Solid Isostatic Pressing Method for Powder Compaction	津守不二夫・島 進・久米秀樹 垣辻 篤・宮本大樹	142
30. Structural and Ferroelectrical Properties of (111) Oriented Lead Zirconate Titanate Thick Films for Microultrasonic Sensors	田中恒久・鈴木義彦・李 欣山 アーボン	142
31. Preparation of Ferroelectric Ba(Ti, Sn)O <sub>3</sub> Thin Films by Metal-Organic Decomposition	村上修一・井上幸二・鈴木義彦 宮本哲雄・野村哲男・野田 実 奥山雅則	143
32. Fabrication of Sonic Sensors Using PZT Thin Film on Si Diaphragm and Cantilever	村上修一・井上幸二・鈴木義彦 高松繁男・北野智子・木下正生 山下 馨・奥山雅則	143
33. Low-Voltage and Low-Power Optimization of Micro-Heater and its on-Chip Drive Circuitry for Gas Sensor Array	莫 要武・大川裕蔵・井上幸二 夏川一輝	144
34. Integrated Analog Beam Former Based on Bucket Brigade Device for Micromachined Ultrasonic Sensor Array	莫 要武・田中恒久・井上幸二 鈴木義彦・有田 滋・土谷 明 山下 馨	144
35. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 笥 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明・竹中 宏 沢村幹雄	145
36. Influence of the Annealing Process on Properties of Cu/BCN/p-Si Structure	岡本昭夫・吉竹正明・杉山智彦 田井智義・杉野 隆	145
37. Influence of Initial Layers on Crystallinity of NiO(111) Epitaxial Film Grown at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition	笥 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	145
38. Room-Temperature Epitaxial Growth of NiO(111) Thin Films by Pulsed Laser Deposition	笥 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	146
39. 光機能材料のエピタキシャル薄膜化技術の開発	笥 芳治・岡本昭夫・櫻井芳昭 西川義人・小川倉一	146
40. 高周波マグネトロンスパッタリング法によるZr-Al-N薄膜の作製と評価	松永 崇・吉竹正明・野坂俊紀 岡本昭夫	146
41. ストレス応答型バイオプロセスのためのストレスセンサの開発	櫻井芳昭・夏川一輝・久保井亮一 馬越 大・島内寿徳・H. S. Jung 金 廣	147
42. 新規電子線レジストの開発	櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	147
43. ポリシロキサンネガ型レジストを用いた光学素子	櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	148
44. ポリイミド微粒子の開発動向	浅尾勝哉・山元和彦・吉岡弥生 森田 均・大西 均・館 秀樹	148
45. Dependence of Ion Selectivity on Ordered Orientation of Neutral Carriers in Ion-Sensing Membranes Based on Thermotropic Liquid Crystals	吉岡弥生・櫻井芳昭・木村恵一 河井義和・大崎秀介・矢嶋撰子	148
46. 環境にやさしいインテリジェントな殺菌システム	増井昭彦	149
47. 無電解Ni-P-SiC/PTFE多層めっき皮膜の摩擦摩耗特性	出水 敬・日野 実・平松 実 辻川正人・川本 信	149
48. アコースティック・エミッション	上野谷敏之	149

49. A Consideration of X-Ray Circumferential Residual Stress Measurement on Cylindrical Component Surfaces	小栗泰造・村田一夫・上神謙次郎 佐藤嘉洋	150
50. 製品の固定技法	寺岸義春	150
51. 「損傷境界曲線評価法」 類型の考案および試験方法の体系化	中嶋隆勝・寺岸義春・斎藤勝彦	150
52. 包装貨物内のがたの製品振動特性に及ぼす影響	津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春 高田利夫・斎藤勝彦	151
53. In Situ Detection of Cracks during Electroplating Processes by Acoustic Emission	森河 務・Kanji Ono	151
54. New Development of Triple Liner System with Polyurethane Elastomer between Double Geomembrane Sheets	赤井智幸・松本 哲・嘉門雅史 岩田 潔・野村忠明・矢井田修	152
55. ジオシンセティック水平排水材の開発とその排水補強盛土への適用に関する研究	赤井智幸	152
56. 環境対応革のエコテックス認証と有害成分の分析結果	佐藤恭司	152
57. 革からアルデヒドは遊離するか	倉田彰夫	152
58. アルデヒド鞣し革中の遊離アルデヒド	倉田彰夫	152
59. Survey of Enhanced, Thermally Stable, and Soluble Second-Order Nonlinear Optical Azo Chromophores	松居正樹・鈴木正行・林 正弘 船曳和正・石暮義直・道家康夫 汐崎久芳	153
60. Properties of Unsymmetrical Squarylium Dyes Containing Strongly Electron-Donating 4'-Amino-2,2'-Bis (Diethylamino)-4,5'-Bithiazole Residue	Jae Joon Kim・船曳和正・汐崎久芳 松居正樹	154
61. 環境対応革の臭い分析	喜多幸司	154
62. 小型チャンバー法による環境対応革から放散されるVOCの分析	喜多幸司	154

#### □頭発表概要

1. スーパーアイイメージセンサと感性工学	○鈴木義彦	157
2. 半導体レーザによるクラディングに関する基礎的検討	野口修一・○他	157
3. 半導体レーザによるクラディングに関する基礎的研究	野口修一・○他	157
4. 半導体レーザによるクラディングに関する研究	野口修一・○他	157
5. Formation of Hard Surfacing Layers with Diode Lasers	野口修一・○他	157
6. 機械金属製造業界のための高速加工技術向上	○大山 博	157
7. 放電加工によるチタン合金の着色描画	○南 久・塚原秀和・萩野秀樹	157
8. 亜鉛電極による微細加工	○南 久・塚原秀和・萩野秀樹 李 瑞竣・増井清徳	158
9. 小ロット生産プラスチック成形用亜鉛合金金型の高速放電加工	○南 久	158
10. フレームやメッシュ電極による金型のキャビティ・コア同時加工	○南 久・増井清徳	158
11. 小ロット生産用金型の高速放電加工	○南 久	158
12. 多品種小ロット生産用金型の高速放電加工	○南 久	158
13. スパイラル穴の高速放電加工	○南 久・増井清徳・李 瑞竣	158
14. 炭酸ガスレーザ用回折形ビーム整形素子の開発	○萩野秀樹・山口勝己・朴 忠植 他	158
15. マルチレベルCGHによる炭酸ガスレーザビームシェイピング	○萩野秀樹・朴 忠植・横井昌幸 他	158



16. 位相格子を用いたガウス分布レーザービームの強度均一化	○萩野秀樹・朴 忠植・山口勝己 村田一夫・足立和俊・本田索郎 横井昌幸・他	159 159
17. 高出力炭酸ガスレーザー用回折型ビーム整形素子の開発	○萩野秀樹・朴 忠植・横井昌幸 他	159
18. RFマグネトロンスパッタ法によるZn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜の作製	○佐藤和郎・笥 芳治・岡本昭夫 四谷 任	159
19. RFマグネトロンスパッタ法により作製したZn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 薄膜のアニール効果	○佐藤和郎・笥 芳治・岡本昭夫 四谷 任	159
20. 電子線リソグラフィ技術を用いた微細加工について	○佐藤和郎	159
21. 多層膜のサブ波長構造を用いた位相板の作製	佐藤和郎・四谷 任・○他	159
22. RPメッシュ電極による高速放電加工(第2報) ーキャビティ・コア同時加工ー	○李 瑞垓・南 久・増井清徳 塚原秀和・萩野秀樹	159
23. 3次元自由曲面加工技術の研究	○村田一夫・山口勝己・足立和俊 本田索郎・他	160
24. ダイヤモンド砥石を用いた工作物の研削過程のシミュレーション	足立和俊・○他	160
25. バナジウム炭化物球状化処理に関する落穂拾い	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭	160
26. 有機酸水溶液中での鉄系材料の耐食性改善	○武村 守・橘堂 忠	160
27. 繊維素材が空気イオンに及ぼす影響	○山本貴則・木村裕和・石倉信作 他	160
28. タオルの吸水性の違いが皮膚温度に及ぼす影響	○山本貴則・宮崎克彦・片桐真子 井上裕美子・他	160
29. Improvement in Adhesion of Polyethylene by Glow Discharge Plasma	○田原 充・中島陽一 グエン・クオン・キエ	160
30. Diamond-like Carbon Films Deposited on Polymers by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition	○田原 充・山内尚彦 グエン・クオン・キエ・曾根 匠	161
31. パルスコロナ/酵素処理による羊毛の防縮加工	○田原 充・他	161
32. Shrink Proofing of Wool Fabrics by Pulse Corona Discharge and Enzyme	○田原 充・他	161
33. Influence of Free Radicals on Adhesion of Polyphenylene Sulphide by Glow Discharge at Atmospheric Pressure	○田原 充・中島陽一 グエン・クオン・キエ	161
34. Treatment of Wool by Pulse Corona Discharge and Enzymes	田原 充・○他	161
35. パルスコロナ/酵素による羊毛の防縮	田原 充・馬淵伸明・○他	161
36. Shrink Proofing of Wool Fabrics Treated by Pulse Corona Discharge and Enzymes	田原 充・○他	162
37. ウェザーメータ/セルラーゼ併用処理によるジュート繊維の構造変化	○菅井実夫・呼子嘉博・他	162
38. 吸水状態におけるメリノ羊毛繊維の結晶融解挙動	○菅井実夫・他	162
39. Tribological Behavior of DLC Films Deposited on Polymers by R.F. Plasma	○グエン・クオン・キエ・田原 充 山内尚彦・出水 敬・曾根 匠	162
40. O-リングゴムへのDLCコーティング	○グエン・クオン・キエ・田原 充 他	162
41. PostgreSQLとJSPを用いた多言語データベース検索アプリケーションの構築	○石島 悌・他	162
42. 「多言語同時処理」研究の射程と言語間バリアフリー	石島 悌・○他	162
43. Linuxで活用する携帯情報端末	○石島 悌	163

44. 情報化診断に基づく社内システム構築のためのシステムの 手法の開発	○新田 仁・竹田裕紀・吉野正紀 他	163
45. 電波吸収体の試作と評価	○田中健一郎	163
46. 燃焼振動騒音の研究	○東 忠宏・表原靖男・磯田 徹 他	163
47. 高温焼成炉における酸素富化燃焼制御システム	○谷口正志・入江年優・表原靖男 磯田 徹	163
48. 牛肉における異常肉（筋炎）の判別方法の検討	○中谷幸太郎・他	163
49. ウシ枝肉にみられる筋炎の分類と筋脂肪症の基礎調査	中谷幸太郎・○他	163
50. ディーゼルエンジン排ガス中におけるNO <sub>x</sub> 低減化	○入江年優・広畑 健・青木 啓 他	164
51. Mechanism of Sonochemical Formation of Metal Nanoparticles in Aqueous Solution	○呼子嘉博・興津健二・他	164
52. 水溶液中におけるアゾ色素の超音波分解	○呼子嘉博・山崎 清・岩崎和弥 他	164
53. 超音波照射場で発生するヒドロキシルラジカルの測定	○岩崎和弥・中島陽一・喜多幸司 他	164
54. 欠損ドーソン型錯体を配位子とするPb(II)の高感度 キャピラリー電気泳動分析	○中島陽一・他	164
55. CEによる三元タングストリン酸錯体の生成および 変換挙動の研究	○中島陽一・他	164
56. 錯形成反応を用いたキャピラリー電気泳動分析法の環 境分析への応用	○中島陽一	164
57. ポリオキソメタレート生成に基づくキャピラリー電気泳動 分析	○中島陽一・他	165
58. 雰囲気変動下における浸炭処理の炭素濃度分布数値解析	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 平田智丈・石神逸男	165
59. 雰囲気変動下における浸炭の炭素濃度分布数値解析	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 平田智丈・石神逸男	165
60. 雰囲気変動下における浸炭の炭素濃度分布数値解析	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 平田智丈・石神逸男	165
61. 高潤滑性付与のための硬質化合物皮膜への微細孔形成技術 の開発	○三浦健一・出水 敬・石神逸男	165
62. プラズマ溶射アルミナ皮膜の組織と機械的特性	○足立振一郎	165
63. アークイオンプレーティング法により被覆したクロム 窒化物皮膜の残留応力	○榮川元雄・三浦健一・石神逸男	165
64. AIP法により被覆したクロム窒化物皮膜の摩耗特性に対する 影響因子	○榮川元雄・三浦健一・石神逸男	166
65. 高強度ナノセラミックスならびに半固形モールド法による 人工股関節の開発	○垣辻 篤	166
66. Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-W-C Composites Produced by Reactive Arc-Melting	垣辻 篤・出水 敬・○他	166
67. 化学気相輸送による3C-SiCナノワイヤーの合成	垣辻 篤・○他	166
68. 新しい粉末加圧成形法(BIP法)による複雑形状部品の作製	○垣辻 篤	166
69. Synthesis of Nanosized ZnO Powders Prepared by Precursor Process	宮本 敬・○他	166
70. 共沈法を用いたZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系バリスタの低温焼結	宮本 敬・○他	166

71. Zinc Oxide Varistor Prepared by Low Temperature Sintering of ZnO Nano-powder and its Electric Properties	宮本 敬・○他	167
72. RIP (Rubber Isostatic Pressing) 成形の装飾品への応用	○久米秀樹・他	167
73. Development of Semi-Solid Isostatic Pressing Method for Powder Compaction	久米秀樹・垣辻 篤・○他	167
74. RIP (Rubber Isostatic Pressing) における成形性の評価	久米秀樹・垣辻 篤・○他	167
75. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系ナノ複合材料の開発とHIPの利用	○久米秀樹・西川義人・呉 長桓 垣辻 篤・他	167
76. ガス中蒸発法により作製したシングルナノレベル複合微粒子の触媒特性	久米秀樹・西川義人・○他	167
77. 共沈法を用いて作製したジルコニア分散アルミナセラミックスの評価	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 他	168
78. 放電プラズマ焼結によるアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの作製	○西川義人・久米秀樹・他	168
79. BBD遅延加算回路を用いた超音波計測システムの開発	○田中恒久・莫 要武・井上幸二 他	168
80. Charge Carrier Transport Properteis of Poly (9,9-dioctylfluorene) Thin Films	村上修一・○他	168
81. PZT膜を用いた特定音波検知マイクロセンサの作製とその特性	○村上修一・井上幸二・鈴木義彦 他	168
82. レーザアブレーション法によるPbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> 強誘電体薄膜の作製と評価	○村上修一・井上幸二・他	168
83. 異常音検知オンチップセンサの開発	○村上修一・井上幸二・鈴木義彦 他	169
84. BaTi <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜誘電ポロメータ型赤外線センサの作製と基礎特性	村上修一・井上幸二・○他	169
85. 強誘電体薄膜を用いた誘電ポロメータ型赤外線センサの開発	○村上修一・井上幸二・他	169
86. レーザアブレーション法によるPbSc <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> 強誘電体薄膜の作製と評価 (II)	○村上修一・井上幸二・他	169
87. poly (9,9-dioctylfluorene) の電場変調スペクトル	村上修一・井上幸二・○他	169
88. 窒化銅 (Cu <sub>3</sub> N) 薄膜の熱的特性とその応用	○野坂俊紀・岡本昭夫・吉竹正明 他	169
89. プラザ・カーボンナノコイル研究プロジェクトの紹介	○野坂俊紀	169
90. Fe-In-Sn-O触媒膜を用いたカーボンナノコイルの形成と評価	○野坂俊紀・末金 皇・他	170
91. 微粒子を用いたカーボンナノコイルの合成	○野坂俊紀・末金 皇・他	170
92. 原料ガスのリサイクルによるカーボンナノチューブのCVD合成	○野坂俊紀・末金 皇・他	170
93. Fe, In, Sn複合酸化物触媒の調製およびカーボンナノコイルの合成	○野坂俊紀・末金 皇・他	170
94. Fe-In-Sn-O混合触媒で作製したカーボンナノコイルの電界放出特性	野坂俊紀・末金 皇・○他	170
95. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 寛 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明・他	170
96. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 寛 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明・他	170

97. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 笈 芳治・井上幸二・田中恒久 吉竹正明・他	170
98. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	○岡本昭夫・野坂俊紀・日下忠興 笈 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明・他	170
99. エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究	○笈 芳治・野坂俊紀・岡本昭夫 日下忠興・松永 崇・田中恒久 井上幸二・吉竹正明・他	171
100. 反応性プラズマスパッタ法によるTaAl-N複合膜の作製	○岡本昭夫・他	171
101. プラズマアシスト蒸着により作製したフッ素樹脂薄膜	○岡本昭夫・松永 崇・野坂俊紀 吉竹正明	171
102. プラズマアシスト蒸着により作製したフッ素樹脂薄膜	○岡本昭夫	171
103. ポリマーライクカーボンからダイヤモンドライクカーボン まで	○岡本昭夫・松永 崇	171
104. CuScO <sub>2</sub> 透明導電膜の作製	○笈 芳治・佐藤和郎	171
105. ECR plasma照射によるITO薄膜の表面改質	○笈 芳治・佐藤和郎・他	171
106. パルスレーザー堆積法によるCu-Sc酸化物薄膜の作製	○笈 芳治・佐藤和郎・四谷 任	172
107. 高周波マグネトロンスパッタ法によるZr-Al-N薄膜の作製	○松永 崇・吉竹正明・野坂俊紀 岡本昭夫	172
108. プラズマCVD装置とダイヤモンドライクカーボン薄膜作製	○松永 崇	172
109. 走査型トンネル顕微鏡を用いたInAsドット積層過程の評価	○末金 皇・他	172
110. アクリルシリコーン, シリカ, 撥水性シランカップリング 剤からなる撥水剤の調製	○木本正樹・日置亜也子・他	172
111. アクリルシリコーン/シリカ系ナノ複合材料の超撥水性	○木本正樹・日置亜也子・他	172
112. アクリルゴム変成エポキシ接着剤の繰返し荷重下における 損傷挙動	○木本正樹・他	173
113. アクリルシリコーン/シリカ系ナノ複合材料の超撥水性	○木本正樹・日置亜也子・他	173
114. ポリシロキサンを用いた光学素子の作製	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	173
115. Development of Polysiloxane Electron Beam Resist for Optical Elements	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	173
116. ポリシロキサン型電子線レジストを用いた光学素子の作製	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	173
117. Optical Elements Fabricated from Polysiloxanes by Use of Electron Beam Lithography	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	173
118. 有極性結晶構造を取る2,7-dinitro-9-fluorenone単結晶の 光学特性評価(2)	○中尾 聡・笈 芳治・櫻井芳昭 汐崎久芳・日置亜也子・木本正樹	174
119. Linear and Nonlinear Optical Properties of 2,7-dinitro-9-fluorenone Single Crystal	○中尾 聡・櫻井芳昭・汐崎久芳 日置亜也子・木本正樹・他	174
120. 沈殿重合法によるポリイミド微粒子の調製	○浅尾勝哉・他	174
121. ナノマイクロスーパーエンブラ微粒子の開発と応用	○浅尾勝哉・山元和彦・吉岡弥生 館 秀樹	174
122. ナノ・マイクロ高分子微粒子の調製とその表面加工への応用	○浅尾勝哉	174
123. 脂肪族ナイロンおよびモデル化合物の赤外吸収スペクトル 新解釈	○吉岡弥生・他	174
124. 脂肪族ナイロンのBrill転移における構造変化 ーモデル化合物の結晶相転移挙動に基づく考察ー	○吉岡弥生・他	174

125. Structural Changes in Brill Transitions of Nylon and its Model Compounds	○吉岡弥生・他	175
126. ナイロンm/nのブリル転移における分子鎖形態変化の詳細	○吉岡弥生・他	175
127. ナイロンのBrill転移における構造変化	○吉岡弥生・他	175
128. 植物性食品廃棄物の染料吸着剤への利用	○藤原信明・呼子嘉博・増井昭彦	175
129. A Stable Proteolytic Enzyme Produced by Pseudomonas Aeruginosa Growing in Water-soluble Cutting Oil	増井昭彦・藤原信明・○他	175
130. The Effect of Electric Current on the Sliding Wear of Cast Irons	出水 敬・○他	175
131. 織物複合材料の損傷進展と熱弾性解析による定量評価 ー繰返しクリープと疲労負荷についてー	○上野谷敏之・他	176
132. Quantitative Damage Characterization of Fabric Composite Laminates Using a Hybrid Thermoelastic/AE Analysis	○上野谷敏之・他	176
133. 複合材料損傷評価へのハイブリッド解析の提案 ーケース・スタディ：繰返しクリープを受ける織物積層材料損傷の熱弾性/AE解析ー	○上野谷敏之・他	176
134. 織物炭素繊維複合材料における損傷の熱弾性解析とその展開	○上野谷敏之・他	176
135. 円柱状表面のX線応力測定 ー表面応力分布の測定ー	○小栗泰造・村田一夫・他	176
136. 輸送包装のための製品衝撃強さ評価に関する研究	○中嶋隆勝	176
137. 包装貨物内のがたの製品振動特性に及ぼす影響 ー数値解析的検討ー	○津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春 高田利夫・他	177
138. 包装貨物内のがたの製品振動特性に及ぼす影響 ー試験時間の決定方法ー	○津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春 高田利夫・他	177
139. Friction and Wear of DLC Films on 304 Austenitic Stainless Steel in Corrosive Solutions	○山内尚彦・岡本 明・塚原秀和 上田順弘・出水 敬・曾根 匠	177
140. 放電加工における金属錯体の発生とその応用	○塚原秀和・南 久・萩野秀樹 李 瑞竣・増井清徳・曾根 匠	177
141. 金属錯体反応を利用した放電加工法	○塚原秀和・南 久・萩野秀樹 李 瑞竣・増井清徳・曾根 匠	177
142. 燃焼合成と熱拡散処理による球状黒鉛鑄鉄へのNi-Al系金属間化合物コーティング	○岡本 明・上田順弘・出水 敬 曾根 匠・他	177
143. Ni-W-P合金めっきのパレルめっき	○森河 務・横井昌幸・中出卓男 他	178
144. W系合金めっきの析出機構の検討	○森河 務・横井昌幸・中出卓男 北村浩司・他	178
145. 電気Ni-W-P合金めっきとその物性	○中出卓男・森河 務・横井昌幸 左藤真市	178
146. 電解還元法によるクエン酸浴からのモリブデート皮膜の形成	○北村浩司・森河 務・横井昌幸 中出卓男	178
147. 電解還元法によるクエン酸塩浴からのモリブデート皮膜の生成挙動	○北村浩司・森河 務・横井昌幸 他	178
148. 電解還元法によるクエン酸塩浴からのモリブデート皮膜の生成挙動	○北村浩司・森河 務・横井昌幸 他	178
149. New Development of Triple Linear System with Polyurethane Elastomer between Double Geomembrane Sheets	赤井智幸・松本 哲・○他	178

150. 海面処分場保護マットに用いる不織布の貫入抵抗と保護性能	○赤井智幸・松本 哲・他	179
151. リビングの使用を目的としたカーペットの品質評価式の提案	木村 裕和・○他	179
152. 人体帯電防止用靴底貼付シートの考案とその性能	○木村 裕和・豊田 佳与・他	179
153. 繊維網状体構造の排水マットの面内方向通水性	○松本 哲・他	179
154. 室内環境下でのインジゴ染色製品の退色について ー促進試験とその関連性ー	○豊田佳与・他	179
155. GC-MS Analysis of Volatile Compounds from Leather	○佐藤恭司・喜多幸司	179
156. 無機鞣剤/ポリフェノール系鞣剤複合なめしによる 非クロム革の耐熱性の向上	○奥村 章	179
157. 鉄/植物タンニン複合なめしによる羊黒革の試作	○奥村 章	180
158. 色素の溶液固体吸収スペクトル変化に対する分子軌道計算	○汐崎久芳	180
159. ジシアノピラジン誘導体のPLおよびEL特性	○汐崎久芳・他	180
160. 人体帯電性に及ぼす靴の影響(1) 制電性本革底を 使用した試作靴の性能	○稻次俊敬・中村 蔚・木村裕和	180
161. 化学発光法による水性ポリウレタン膜の光劣化の分析	○喜多幸司	180

#### 平成14年度産技研研究発表会

162. 重切削・超高速マシニングセンタを用いた機械金属製造業界 のための高速加工技術向上プロジェクト	○藤原久一・大山 博	181
163. 超音波振動切削によるプリント基板の切断加工	○藤原久一・他	181
164. メッシュ電極による高速放電加工	○南 久・増井清徳・李 瑞竣	181
165. 高出力炭酸ガスレーザー用回折型光学素子の開発	○萩野秀樹・朴 忠植・村田一夫 山口勝己・足立和俊・本田索郎 横井昌幸・他	181
166. ポリシロキサン電子線レジストを用いた光学素子の作製	○福田宏輝・佐藤和郎・櫻井芳昭 四谷 任	181
167. 超精密切削加工から見たナノ・マイクロ技術の現状と 問題点	○山口勝己	181
168. 金属粉末ラピッドプロトタイピングの現状	○木下俊行・宮田良雄・松室光昭	181
169. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭	181
170. 球状バナジウム炭化物白鑄鉄の機械的性質と耐摩耗性	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭 他	182
171. 有機酸水溶液中での鉄系材料の耐食性改善	○武村 守・橘堂 忠	182
172. 溶湯法による金属間化合物分散アルミニウム基複合材料の 作製	○松室光昭・橘堂 忠	182
173. 射出成形用金型材料の樹脂流動性への影響に関する研究	○吉川忠作・奥村 俊彦	182
174. 紳士服工場のための生地評価・縫製支援ソフトの開発	○馬淵伸明・澤田高弘・増田敏男	182
175. 硬質板のAg/TiO <sub>2</sub> 、エタノール分散液による抗菌加工と その効果	○高塚 正	182
176. 知識・事例データベースを用いた工業用はかりの故障診断	○袖岡孝好・中西 隆	182
177. 中小企業情報化支援ツールの開発	○竹田裕紀・新田 仁・吉野正紀 他	183
178. 材料の音響特性簡易測定装置の開発	○君田隆男・東 忠宏・根津 修	183
179. マイクロヒータの製作とその性能	○大川裕蔵・井上幸二	183
180. 画像処理によるデザインの好みの分析手法	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	183
181. 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発	○宮内修平・井本泰造・他	183

182. セラミック焼成炉における酸素富化燃焼制御システム	○入江年優・谷口正志・表原靖男 磯田 徹	183
183. 超音波キャビテーションによる染色排水の脱色	○呼子嘉博・山崎 清・岩崎和弥 興津健二	183
184. ESRを用いたOHラジカルの定量および応用例について	○岩崎和弥・興津健二	183
185. 真空浸炭法による薄い浸炭層の高精度制御	○石神逸男・水越朋之・横山雄二郎 星野英光・浦谷文博	184
186. 雰囲気変動下におけるガス浸炭の炭素濃度分布数値解析	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 平田智丈・石神逸男	184
187. CO-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 系雰囲気における浸炭速度と温度の関係 (第3報)	○横山雄二郎・水越朋之・星野英光 石神逸男	184
188. アーク溶射による高炭素鋼の酸化と脱炭	○藤田直也	184
189. 銅-金ナノ粒子の規則-不規則変態温度変化	○藤田直也・他	184
190. 溶射密着力に関する一考察	○藤田直也	184
191. 微細孔を有する硬質化合物皮膜の摩擦・摩耗特性	○三浦健一・出水 敬・石神逸男	184
192. アークイオンプレーティング法により作製した クロム窒化物皮膜の残留応力について	○榮川元雄・三浦健一・石神逸男	184
193. RIP法による各種粉末の成形技術	○垣辻 篤・久米秀樹・他	185
194. 低温焼結型バリスタ	○宮本 敬・他	185
195. 噴霧乾燥式流動層によるアルミナ粉の造粒と焼結	○久米秀樹・西川義人	185
196. 放電プラズマ焼結によるアルミナ-ジルコニア複合 セラミックスの作製	○西川義人・久米秀樹・他	185
197. FPGAを利用したセンシングシステム構築例	○井上幸二	185
198. 超音波センサアレイ用加算機能付きBBDの開発	○田中恒久・莫 要武・井上幸二 鈴木義彦・他	185
199. 異常音検知マイクロセンサの開発	○村上修一・井上幸二・鈴木義彦 他	185
200. 超音波センサアレイ用スマートプリアンプの開発	○莫 要武・田中恒久・井上幸二 鈴木義彦	185
201. 高温動作型圧力センサの開発 -センサ素子の作製-	○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 笈 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明	186
202. 高温動作型圧力センサの開発 -電極形成に関する検討-	○日下忠興・野坂俊紀・岡本昭夫 笈 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明	186
203. アルゴン、メタン混合ガスプラズマ中での パルスパッタ法により作製した炭素薄膜	○岡本昭夫・松永 崇・野坂俊紀	186
204. 高温動作型圧力センサの開発 -非酸化物系パッシベーション膜の開発-	○岡本昭夫・日下忠興・野坂俊紀 笈 芳治・松永 崇・井上幸二 田中恒久・吉竹正明	186
205. 高温動作型圧力センサの開発 -圧力センサの高温における電気・圧力特性の評価-	○笈 芳治・日下忠興・野坂俊紀 岡本昭夫・吉竹正明・井上幸二 田中恒久・松永 崇	186
206. PLD法によるCuScO <sub>2</sub> 薄膜の作製	○笈 芳治・佐藤和郎	186
207. プラズマアシスト成膜装置を用いたダイヤモンド ライクカーボン薄膜の作製と評価	○松永 崇	187
208. アルコキシドを用いた異形TiO <sub>2</sub> 微粒子の調製	○木本正樹・櫻井芳昭・汐崎久芳 日置亜也子・中尾 聡	187

209. ポリシロキサンネガ型レジストを用いた光学素子の作製	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	187
210. ジニトロフルオレノン結晶の光学的、電気的特性	○中尾 聡・櫻井芳昭・汐崎久芳 日置亜也子・木本正樹・寛 芳治 野坂俊紀	187
211. ナノ・マイクロ高分子微粒子の新展開	○浅尾勝哉	187
212. ポリメタクリル酸ラウリルをグラフトしたSISの粘着特性	○山元和彦	187
213. ナイロンのBrill転移 ーモデル化合物の結晶相転移現象に基づく考察ー	○吉岡弥生・他	187
214. 植物性食品副産物の染料吸着剤としての有効利用	○藤原信明・増井昭彦・呼子嘉博	188
215. 酵素とインテリジェント材料を用いた殺菌システムの研究 ーゼラチンへの酵素の固定化とその放出ー	○増井昭彦・藤原信明・井川 聡	188
216. 酵素とインテリジェント材料を用いた殺菌システムの研究 ー溶菌酵素の精製とクローニングー	○井川 聡・増井昭彦・藤原信明 他	188
217. 金型製作における放電加工のデータベース化	○増井清徳	188
218. 円柱状表面のX線残留応力測定 ー照射面積変化法による円周方向応力の推定ー	○小栗泰造・村田一夫・他	188
219. 車両用衝突緩衝装置の開発 ー本装置により尊い人命が救われましたー	○中嶋隆勝・他	188
220. 燃焼合成と熱拡散処理による鉄鋼材料へのNi-Al系金属間 化合物コーティング	○岡本 明	188
221. 一体型複合遮水シートによる鉛直遮水工法の開発	○赤井智幸・松本 哲	189
222. インジゴ染色物の黄変要因の検討 ー環境的要因についてー	○豊田佳与・他	189
223. ビスジアルキルアミノーピチアゾール型非対称インダミン 色素の特性と分子軌道計算	○汐崎久芳・他	189
224. 非クロム製靴の人体帯電性及び靴底材料の静電気特性	○稲次俊敬・中村 蔚・木村裕和	189
225. 化学発光法による皮革仕上げ用水性ウレタン樹脂の光劣化 の分析	○喜多幸司	189

産業財産権
-------

1. タングステン合金の電気めっき方法	193
2. 光学的造形法	193
3. 溶融亜鉛ーアルミニウム合金めっき被覆物	193

(○印は講演者、〔他〕は職員以外の共同研究者)



## 技術報告及び技術論文概要

### 【技術報告】

#### 反応性イオンプレーティング法によるチタン窒化物皮膜の膜質制御

三浦健一 石神逸男 水越朋之

イオンプレーティング法ではプロセスパラメーターが多いため、成膜方式や被覆条件によって膜質が大きく変動する。しかし、実際には同じ装置、同じ被覆条件で形成した皮膜でさえも、その性質が異なることがしばしばある。本研究では、イオンプレーティング法における膜質制御に関する基礎的知見を提示するため、HCD方式反応性イオンプレーティング法によるチタン窒化物皮膜の形成を取り上げ、プロセスパラメーターと膜質との関係について詳細に調べ、その上で被覆条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子を見出すことを目的とした。具体的には、膜質として皮膜硬さを取り上げ、硬さに及ぼす結晶粒径、堆積状態、組成比  $[N]/[Ti]$ 、不純物酸素濃度および内部応力の影響について調査した。そして、硬さには内部応力が大きな影響を及ぼすことを明らかにするとともに、内部応力の制御因子について検討を加えた。

#### 紫外光分解を用いたポリシランフィルムの新しい光学材料としての応用

櫻井芳昭 横山正明

ポリシランが示す特異な化学的性質であるUV光分解に着目して、それに伴う物性変化ならびに化学的特性変化を生かしたポリシランの新しい応用に関する展開について報告する。特に、ポリシランのUV光照射にともなう物性変化を利用した応用例として、1) UV光照射部の膨潤性に着目したポリシランの水溶性色素による多色パターン染色、2) ポリシランのパターン染色のカラーフィルターへの展開を図るためのミセル顔料電着法によるパターン着色、3) ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合、さらにポリシランの透明性を活かして、4) 紫外光照射部と未照射部の撥水性の差を利用したゾル-ゲル法によるマイクロレンズの作製、5) ポリシランの膨潤性とポリマー電着法を利用したマイクロレンズの作製について述べる。

#### 既存燃焼炉の省エネルギーを図る酸素富化燃焼制御システム

谷口正志 入江年優 表原靖男  
磯田 徹

1700℃の高温焼成を行っているセラミック焼成用高温シャトル炉に、酸素富化燃焼を適応した結果、適切な酸素濃度や酸素富化燃焼の適応域(酸素富化燃焼の開始および終了時期)などが明らかになり、操業時間で14時間(21%)の短縮、全燃料消費量で最大32%の削減が達成された。ここでは実用的な酸素富化燃焼技術の確立を目指して、既存の燃焼炉への付加と設備改造を極力抑えることを前提とし、通常燃焼と酸素富化燃焼の自動切り替えが行える酸素富化燃焼制御システムを開発した。小型実験炉を使用した実験の結果、酸素濃度を一定に保ちながら通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え前後での空気比を同一に制御で

きるだけでなく、元の燃焼炉の最大燃焼量も確保できることが確認されたので報告する。

## 輸送包装のための製品衝撃強さ評価法の実状と新しい提案

中嶋隆勝

製品衝撃強さ評価法とは、どのような衝撃パルスによって製品が破損するかを把握するための技術であり、製品の輸送過程で発生する落下衝撃から製品を保護するための緩衝包装设计、ならびに、使用中に落下される可能性のある携帯機器の製品設計において重要な技術である。ここでは、著者らが企業からの依頼に基づきおこなった衝撃試験結果を用いて、現在の試験方法の問題点を指摘する。次に、著者らの研究成果を紹介する。主な研究成果は以下のとおりである。衝撃強さ試験で問題となる現象(「逆転現象」,「速度変化依存性」,「損傷境界曲線交差現象」)を見出した。新評価法(「保証範囲確認試験」,「損傷境界曲線評価法」)を考案した。また、後者の評価法に破損確率の概念を導入した結果、「市場クレームの非再現性」を解明した。最後に、「損傷境界曲線評価法」の類型を考案し、さまざまな試験現場で適切な試験方法が選択できるように試験方法の体系化を図った。

## Cr-O薄膜を用いた高温動作型圧力センサの開発

日下忠興 野坂俊紀 岡本昭夫  
笥 芳治 松永 崇 井上幸二  
田中恒久 吉竹正明 竹中 宏  
沢村幹雄

高圧用の圧力検出器としては多種存在するが、高温環境で使用できる特性の良い低コストで汎用性のある圧力センサはほとんどない。そこで、150℃~250℃の高温で動作が可能なダイヤモンド一体型の高温動作型圧力センサの開発と実用化を行ったので、その結果について述べる。圧力を感知する検出部にはCr-O薄膜を用いた。開発した圧力センサは室温~250℃の雰囲気においてヒステリシスも無く直線性の良い出力特性を示し、温度特性に影響するCr-O薄膜のTCRも非常に小さく良好な高温動作型圧力センサを開発することが出来た。また、大気中での高温動作によるセンサの劣化を防止するための耐酸化性パッシベーション膜としてAlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Zr-Al-N, DLCの4種類の非酸化物薄膜について検討した結果、いずれの膜も200℃の大気中において良好な耐酸化性を示すことがわかった。中でもAlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜については高温における耐酸化性が非常に優れ、特にAlN膜は500℃の雰囲気においても良好な耐酸化性を示し、高温動作型圧力センサのパッシベーション膜として適していることがわかった。さらに、信頼性試験の結果から150℃仕様の高温動作型圧力センサの製品化を行うことが出来た。

## 【 技 術 論 文 】

ラスタ一切削加工における形状誤差要因の解明  
— 気圧変化によるレーザ測長誤差の影響 —山口勝己 足立和俊 本田索郎  
村田一夫

非軸対称非球面の創成法として一般的なラスタ加工は、加工に要する時間が総じて長く、加工環境の経時変化の影響を受け易い。また、超精密加工機は位置決め制御にレーザ干渉測長フィードバックを採用しており、加工環境の変化にともなうレーザ測長誤差が加工精度を決定する一因子となっている。本研究は、環境変化にともなうレーザ測長誤差が加工面の形状精度に及ぼす影響を定性的、定量的に解明しようとする試みで、最初に、総加工時間の異なる平面ラスタ一切削加工を温・湿度の管理された環境下で行い、気圧変化の大小が形状精度の優劣の原因となり得ること、切削面の形状変化と気圧変化の間に強い相関があることを実験的に見出した。さらに、レーザ干渉測長の原理より導出した環境補正誤差の関係式を用い、加工中の気圧変化に連動して生じるレーザ測長誤差が工具-工作物の相対変位をもたらし、その相対変位が工作物にそのまま転写された結果として上述の相関が成り立っていることを実証した。

## 金型用亜鉛合金の放電加工特性とフレーム電極による高能率創成加工

南 久 増井清徳 塚原秀和  
李 瑞竣 萩野秀樹

消費者ニーズの多様化とともに、多品種小ロット生産用金型の需要が急速に高まり、金型製作における短納期、低コスト化が大きく求められている。金型用亜鉛合金(ZAPREC)は、従来から試作部品や簡易金型などに限定使用されている亜鉛合金(ZAS)の素材特性が改良されたもので、鉄鋼系材料に比べると、金型製作時の機械加工性やプラスチック樹脂の成形性などにおいて多くの利点が期待されている。本研究では、金型加工に必要な亜鉛合金(ZAPREC)の放電加工特性について調べるとともに、仕上げ領域における電極低消費高速加工性に着目したワイヤフレーム電極による高能率創成放電加工について検討した。その結果、亜鉛合金は従来の鉄鋼系材料に比べて、放電時の加工間隙が広く、屑やガスの排出が容易であることから、広範囲な加工領域において、安定な加工状態を維持しながら、電極低消費高速放電加工が実現できることがわかった。また、こうした加工条件をもとにワイヤフレーム電極を利用すれば、目的とする部品の外形面に沿って、輪郭部のみを除去する三次元創成加工が可能となり、金型のキャビティやコアなどの効率的な加工に活用できることを確認した。

## 円柱状表面のX線残留応力測定 —照射面積変化法による円周方向応力の推定—

小栗泰造 村田一夫 佐藤嘉洋

X線応力測定法は、残留応力を非破壊で測定できるもっとも一般的な手法の一つである。しかし、実用機械部品の残留応力評価に際してしばしば必要となる湾曲部の残留応力測定においては、その測定原理から逸脱するために、湾曲形状に起因した測定誤差が発生する。また、歯車の歯元やクランクシャフトのフィレットロール部などのくぼんだ位置にある湾曲部は、それらの疲労強度に大きな影響を及ぼすことが知られており、正しく残留応力を評価することが求められている。そのような部位にX線応力測定を適用する場合には、測定位置や応力成分によっては、試料自身がX線経路を部分的に遮断することがあるため、測定は困難を極める。そこで本研究では、測定面の湾曲を利用した、X線の入射角変化を必要としない新規な測定手法を考案した。具体的には、凹状円柱面を対象にとりあげ、X線経路の遮断が生じにくい軸方向へのX線照射のもとで、円周方向の照射寸法を変化させたときに生じる $\psi=0^\circ$ 時回折角の変化を利用して、円周方向応力を推定する方法について述べる。

## 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発

井本泰造 宮内修平 奥村俊彦  
原田 齋 赤松保行

塩化ビニル樹脂は一般に他のプラスチックと比較し、安価かつ丈夫であるため、電線の被覆、水道管、バケツ、窓枠、車の泥よけ、床材、柵、屋外用遊具など様々なところで大量に使用されている。しかし、塩化ビニル樹脂には塩素が含まれるためスクラップとして焼却処理される過程で猛毒のダイオキシン類を発生する原因になっていると指摘され、材料として優れた特性を持っているにもかかわらず、社会的に敬遠されている。したがって、塩化ビニル樹脂の焼却においてダイオキシン類を抑制する添加剤が安価に市場に提供されれば、社会的にも経済的にも大きく貢献できることになる。そこで、アルカリ材を湿式粉砕機により微粉碎し表面処理を行い塩化ビニル樹脂に練り込むことで、ダイオキシン類抑制効果をもたせた塩化ビニル樹脂を試作し、傾斜型電気管状炉でダイオキシン類抑制試験を行った。その結果、微粉碎されたアルカリ材を塩化ビニル樹脂に添加することで、排ガス中ダイオキシン類毒性当量が大幅に低減される結果を得た。

## 羊毛クチクル分解酵素NS-11による羊毛ニット糸の防縮加工

高塚 正 木村和臣 上甲恭平  
井上一成 松浦 明 荒井基夫  
宮本武明

羊毛繊維の改質目的に合致する酵素を産出する微生物のスクリーニングにより見出した羊毛クチクル分解酵素NS-11を用いて羊毛ニット糸を酵素単独および酵素/過酸化水素同浴処理を行い、その防縮効果について検討した。その結果、酵素NS-11は高次構造を保持した未処理羊毛繊維に対してはほとんど防縮効果を示さなかった。そこで、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理を試みたところ、酵素は過酸化水素により作用を受けた部位、特に繊維表面付近に働くことによって防縮性の向上が認められた。しかし、過酸化水素の作用は繊維表面にと

どまらず、 $\alpha$ -結晶およびマトリックスにおよび、ジスルフィド結合やケラチン分子鎖を酸化分解した。また、あらかじめ繊維表面を改質した軽塩素加工糸に対しても酵素処理を行ったところ、酵素は繊維表面に作用し防縮性が向上した。これらのことから、この酵素は防縮加工に応用可能であるといえる。

### ゼオライトを利用した各種ガスの吸着除去

稲村 偉 宮本 敬 宮本大樹

ゼオライトは三次元的に連結した細孔(0.3~1.3nm)を持った構造を取り、細孔径以下のサイズの分子を吸着する吸着剤として有用である。ただし、可塑性がなく、また、900℃以上で分解するので、通常のセラミックスの焼結法では強度が保てないため、従来は複雑形状の成形体を得ることは困難であった。当研究所では、炭素繊維等を添加する事により強度を補強して、押し出し成形法による一体成型型のゼオライトハニカムを作製する技術を開発した。従来の粒状のゼオライトをカラムに詰めた方法と比較して、圧力損失が小さく、実効表面積が大きい特徴を持つ。このゼオライトハニカムを用いて、水分の除去に関しては、露点-40℃までの空気乾燥が可能となり、乾燥機への応用として既に市場に供与した。悪臭の除去、有毒ガスの除去等への応用を図るためには、ゼオライトの種類による揮発性有機化合物(VOC)の吸着特性を実験し、また、実験が困難な有害物質については、モデル物質による実験とコンピュータシミュレーションによる検討を併用して行った。その結果、有望であることが判明した。

### ワンチップマイコンを用いた小型制御器の開発

北川貴弘 谷口正志

自動化は、新しい機器の開発と既存の機器のシステム化を組み合わせた形で進められているが、産業分野によっては大きさや機能の点から既存の制御器では対応困難な場合があり、新しい制御器の開発が求められている。このような問題に対応するため、特に大きさの面で有効であるワンチップタイプの汎用マイコンを用いて制御器の開発を行い、通常はパソコンを用いて行っているのと同様の制御を行わせることにより、ワンチップマイコンが制御器として十分な実用性があることを確認したので報告する。また制御器の設計には従来から用いられている手法を使用したが、シミュレーションを行ったのでその内容も併せて報告する。本報告では、制御内容としてプロセス制御の中ではベンチマーク的な存在であり、制御の結果が一目で分かる倒立振子を選択した。また制御対象は、小型軽量で乾電池駆動が可能であるというワンチップマイコンの特長を生かすため、自走式の台車の上に立たせた振子を制御する事とした。

### アーカイオンプレーティング法により形成した CrN皮膜の耐摩耗性に及ぼす被覆条件の影響

榮川元雄 三浦健一 石神逸男

皮膜の硬さ、結晶粒径、内部応力および耐摩耗性に及ぼす被覆温度、基板バイアス電圧および窒素ガス圧力の影響を調べた。そのうえで皮膜の耐摩耗性を支配する因子について

検討した。基板には焼入れ・焼もどした機械構造用鋼SCM440を用いた。硬さは超微小硬度計((株)アカシ製 MVK-G3)を用いて測定した。結晶粒径はX線回折ピークの半価幅から決定した。内部応力はX線応力測定法により $\sin^2\psi$ 法を用いて測定した。摩耗試験は往復しゅう動試験機を用いて無潤滑状態で行った。被覆温度が高く、基板バイアス電圧が低く、窒素ガス圧力が高くなるほど結晶粒が粗大化し、同時に圧縮応力は減少した。その結果として、皮膜硬さは低い値を示した。これらは皮膜の構造緩和の程度を反映したものであると考えられた。また、圧縮応力が大きく、かつ{110}面に優先配向した皮膜は耐摩耗性に劣る傾向がみられ、そのことは皮膜を構成する各柱状晶の間に作用する剪断力の大小を考慮することで理解できた。

### 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製

岡本 明 上田順弘 曾根 匠  
池永 明

高温構造用材料として期待されるNi-Al系金属間化合物は、高融点、低密度で高温強度や耐酸化性に優れるが、延性に乏しく、主にコーティング材料として使用されることが多い。本研究では、SUS304ステンレス鋼基板上にNi-25, 50, 60, 75at%Alに配合した混合圧粉体を配置し、低温かつ短時間で金属間化合物を合成できる燃焼合成法を用いてNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を試みた。室温で20MPaを負荷後、処理温度1033K、保持時間0.9ksでホットプレスを行ったところ、密着性が良好なコーティング層が得られた。組織観察により化合物相と空隙が認められ、また、X線回折測定により、配合比に対応する、あるいは、配合比に近い化合物が生成することがわかった。なお、75at%Alでは界面から基板側へAlの拡散層が明瞭に認められた。コーティング層の硬さは、生成相の種類に応じて変化するが、Al配合比が高いほど硬さが増大する傾向を示した。

### スルホン化処理したポリスチレン樹脂への銅めっきの密着挙動

森河 務 横井昌幸

エンジニアリングプラスチックやポリマーアロイなどの出現により、樹脂へのめっきは、従来の装飾めっきから、耐摩耗性・耐熱性・耐候性・電気電導性などの機能性を発揮する複合材料のめっきとして利用が拡大している。樹脂へのめっき皮膜がその機能を果たすには、樹脂とめっき皮膜の密着力が重要である。本研究では、スルホン化処理したPS樹脂への銅めっきを取り上げ、密着力に及ぼすスルホン化条件、エージングによる密着力の経時変化などを検討した。PS樹脂を、濃硫酸に浸漬すると、浸漬時間とともにPS樹脂表面がスルホン化され表面は親水性となり、無電解銅めっきすることができる。スルホン化したPS樹脂へのめっきの密着力は、めっき直後で50~100gf/cmであったが、その密着力はエージングによって、1ヶ月後には500~650gf/cmまで向上した。試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した場合には、密着力は数日間で向上した。クロノポテンシオメトリーならびにESCA測定により、密着力が大きい場合には銅めっきの剥離面に銅(I)酸化物の形成が確認され、めっき/樹脂界面でのスルホン基と酸化銅(I)との化学的相互作用が密着力に重要な因子であることを明らかにした。

アルコキシドを用いた球状及び針状TiO<sub>2</sub>サブミクロン微粒子の調製日置亜也子 櫻井芳昭 汐崎久芳  
木本正樹

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、屈折率が高く、化学的に安定であり、安価であることから、白色顔料、フィラー、光触媒、紫外線吸収剤といった幅広い分野で応用されている。現在市販されているTiO<sub>2</sub>粉末は大きいものでは数100 $\mu$ mから、小さいものでは数nmといった粒径のものがあるが、粒径の小さいものでは、形状の整ったものは少なく、価格も高い。微粒子はその形状やサイズによって物性や機能が大きく変化するため、TiO<sub>2</sub>についても、使用目的に応じた形状やサイズを持つ微粒子への需要が高まっている。本研究では、常温・常圧下で、特殊な装置を用いずに、チタンアルコキシドを原料とする湿式法により、サブミクロンオーダー以下の球状、ロッド状TiO<sub>2</sub>微粒子を合成する方法を開発した。合成時の溶媒を変化させることで微粒子の形状は異なり、反応時間を変えることで、粒子径やアスペクト比(ロッド形状における長軸と短軸の比)を容易に制御できることがわかった。

## コンパウンディングによるリサイクルポリエチレンの改質

奥村俊彦

プラスチック材料に異種のプラスチックや各種添加剤などを加え、機械的に混練することにより、単一の材料では得られない機能を付与することや、高性能化を達成するために用いられる方法の代表的なものがコンパウンディング技術である。プラスチック材料のリサイクルの推進が現在の重要な社会的ニーズとなっている。特に、マテリアルリサイクル(再成形)が最も推進されるべき課題とされているが、複数の材質のブレンドを前提とした製品開発においてコンパウンディング技術は大きな役割を果たすと考えられる。本稿ではマテリアルリサイクルの一例としてリサイクルポリエチレンの材料改質をとりあげる。改質対象である高密度ポリエチレン(HDPE)に低密度ポリエチレン(LDPE)および直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)をコンパウンドすることで、改質目標として掲げていた耐熱性・引張特性・熱的性質を満足する材料を調製することができた。





# 技 術 報 告



# 反応性イオンプレーティング法における チタン窒化物皮膜の膜質制御

## *Control of Properties of Titanium Nitride Films in Reactive Ion Plating*

三浦 健一\* 石神 逸男\*\* 水越 朋之\*\*\*  
Ken'ichi Miura Itsuo Ishigami Tomoyuki Mizukoshi

(2003年7月14日 受理)

キーワード：イオンプレーティング, TiN, 膜質, 硬さ, 結晶粒度, 組成, 不純物酸素, 応力, 構造緩和

### 1. はじめに

イオンプレーティング法は、1963年、米国NASAのMattoxら<sup>1)</sup>によってはじめて提唱された皮膜形成法である。それは、加熱・蒸発させた金属原子の一部をグロー放電プラズマ中でイオン化させ、負電圧に印加した基板上に衝突させて皮膜を形成する方法であった。従来の真空蒸着法に比べて皮膜の密着性がきわめて強く、比較的密着性に優れたスパッタ法より成膜速度が格段に速いという特徴を有していた。1972年には、Bunshahら<sup>2)</sup>がMattox法を発展させた活性化反応蒸着(Activated Reactive Evaporation: ARE)法により、蒸発金属と反応ガスとの合成によって初めてTiC皮膜の形成に成功した。それ以来、化合物皮膜の形成が注目されるようになり、中空陰極放電(Hollow Cathode Discharge: HCD)法<sup>3,4)</sup>、クラスターイオンビーム法<sup>5)</sup>、高周波励起法<sup>6)</sup>、多陰極法<sup>7)</sup>など様々な方式が提唱され、イオンプレーティング法は化合物皮膜形成法として産業界に着実に普及するに至った。中でも、TiNやTiCなどの硬質化合物皮膜を切削工具に被覆することによって、その切削寿命を飛躍的に延長させたことは、イオンプレーティング法が工業的に大きな成功を収めた一例と言える。また、最近では、材料の表面改質による高機能化が新製品の開発において、かなり重要視されるようになってきてい

る。そのような中、イオンプレーティング法はその適用分野を着実に拡大させている。

しかしながら、イオンプレーティング法では、皮膜形成に関わる制御因子が多いため、成膜方式や、例え同じ成膜方式でも装置や被覆条件によって形成される皮膜の性質が大きく変動することが知られている<sup>8)</sup>。すなわち、同じ化合物皮膜を被覆した場合でも、被覆条件によっては形成される皮膜の性質が要求される性能に全く応え得ない場合がある。また、実際には、同じ装置を用いて同じ被覆条件で形成した皮膜でさえも、その性能が大きく異なることがしばしばあり、人為的に操作が可能な被覆条件以外の因子も膜質に大きな影響を及ぼす。

このような状況を背景として、筆者らは、イオンプレーティング法における膜質制御に関する基礎的知見を明示するため、各種プロセスパラメータと形成される皮膜の性質との関係について詳細に調べてきた。またその際には、被覆条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子を見出し、これら3者の因果関係について明らかにすることを常に念頭に置いた。対象をHCD法によるチタン窒化物皮膜の形成としたが、そこで得られた知見は、成膜方式や装置、化合物種を超越した膜質制御に関する普遍的な知見になりうるものと考えられる。本稿では、まずチタン窒化物皮膜の耐摩耗性を議論する上で不可欠な皮膜硬さを膜質として取り上げ、結晶粒径、皮膜組成、不純物酸素、そして内部応力などとの関係について述べ、皮膜硬さの支配因子を明示する。そして、皮膜硬さをはじめとする諸特性を支配している因子として、皮膜に特有の内部

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

\*\* 材料技術部

\*\*\* 材料技術部 金属材料グループ

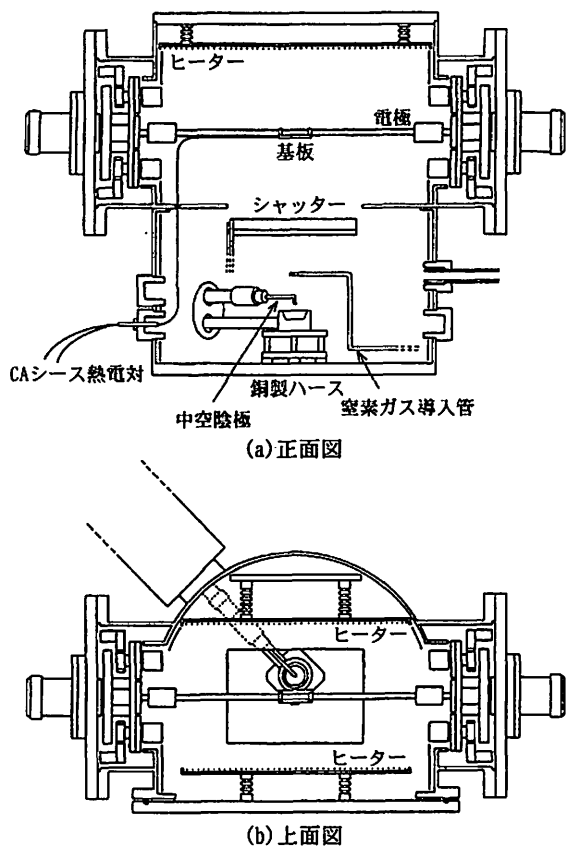


図1 HCD方式イオンプレーティング装置の概略

応力に着目し、その制御因子について検討を加えた結果を報告する。

## 2. 成膜装置とプロセスパラメータ

チタン窒化物皮膜の形成に用いた装置は、(株)昭和真空製のHCD方式イオンプレーティング装置SHP-400Tを基本にして、本研究の目的に合うように設計・製作したものである。その概略を図1に示す。図のように蒸発室と蒸着室がシャッターで分離されており、蒸着室の前面、後面および上面にはヒーターが

表1 プロセスパラメータと実験範囲

プロセスパラメータ	実験範囲	標準条件
被覆温度, $T_1$ (K)	330 ~ 707	707
被覆時間, $t$ (ks)	0.3 ~ 1.5	0.9
電子ビーム電流, $I_b$ (A)	120 ~ 200	180
基板バイアス電圧, $V_B$ (V)	0 ~ -90	-30
全ガス圧力, $P$ (Pa)	0.45 ~ 6.13	2.89
ガス混合比 <sup>1)</sup> , $R$ (-)	0.775 ~ 0.975	0.925
距離 <sup>2)</sup> , $L$ (mm)	145 ~ 350	242
傾斜角 <sup>3)</sup> , $\theta$ (deg.)	0 ~ 180	0

<sup>1)</sup>  $[N_2]/[Ar+N_2]$ , <sup>2)</sup> 基板と蒸発源との距離, <sup>3)</sup> 蒸発源に対する基板の傾き

設置されている。また、被覆処理中の基板への輻射熱の影響を定性的に監視するため、基板取り付け位置近傍にφ1.0mmのCAシース熱電対を設置した。この熱電対は必要に応じて基板中心部に挿入し、基板温度を直接測温する際にも用いた。中空陰極はタンタル製であり、陽極は水冷された銅製ハースで、その容量は14.5cm<sup>3</sup>である。排気系は油回転ポンプと複合分子ポンプで構成されている。

本装置で人為的に操作が可能なプロセスパラメータは表1に示す8つである。それぞれのパラメータの影響について調べるため、表1に示す実験範囲でそれぞれ被覆処理を行った。その際、あるパラメータの影響を調べるとき、他のパラメータはすべて表1の最右欄に標準条件として示した値に固定した。

## 3. 皮膜硬さを支配している因子

各プロセスパラメータを増加させたときのチタン窒化物皮膜の硬さや結晶粒径などの諸値の変化を表2に一括して示す。なお、これらは高速度工具鋼SKH51基板上に形成させたチタン窒化物皮膜に関するものである。形成された皮膜の構成相をX線回折

表2 各プロセスパラメータを増加させたときのチタン窒化物皮膜の諸値の変化

プロセスパラメータ	硬さ	構成相	基板温度 <sup>4)</sup>	結晶粒径	組成比 [N]/[Ti]	不純物酸素濃度	圧縮応力
被覆温度	↓	TiN	↑	↑	↑	↓	↓
被覆時間	w↓	TiN	↑	↑	↑	w↓	↓
電子ビーム電流	w↓	TiN	↑	↑	w↓	-	w↓
基板バイアス電圧	↑→w↓	TiN	↑	↓→w↑	↑→w↓	↓→w↑	↑→w↓
全ガス圧力	↓	α-Ti+Ti <sub>2</sub> N TiN+Ti <sub>2</sub> N TiN	-	↑	↑	↓	↓
ガス混合比 <sup>1)</sup>	w↓	TiN	↑	w↑	-	↓	w↓
距離 <sup>2)</sup>	w↑	TiN	↓	↓	w↑	-	w↑
傾斜角 <sup>3)</sup>	-→×	TiN	↓	w↓→w↑	-	w↑→w↓	↑→↓

↑: 増加, ↓: 減少, ↑→↓: 増加後減少, ↓→↑: 減少後増加, -: 変化なし, ×: 測定不可, w: わずかな変化  
<sup>1)</sup>  $[N_2]/[Ar+N_2]$ , <sup>2)</sup> 基板と蒸発源との距離, <sup>3)</sup> 蒸発源に対する基板の傾き, <sup>4)</sup> 最終到達基板温度

により調べた結果、全ガス圧力の系列にあるように、一部にTi<sub>2</sub>N相およびα-Ti相が検出されたが、ほとんどはTiN単相であった。なお、TiN+Ti<sub>2</sub>Nの混合相と判断された皮膜については、透過電子顕微鏡(TEM)によりTi<sub>2</sub>N相の析出状態などを解析したが、その析出はわずかで、しかも、基材との界面付近にしか存在しておらず、ほぼTiN単相皮膜と見なされた<sup>9)</sup>。

(1)硬さとプロセスパラメータの関係<sup>10)</sup>

一例として、被覆温度による硬さの変化を図2に示す。なお、硬さは超微小硬度計を用いて皮膜表面から直接測定した。図中では、硬さ測定に必要な膜厚(圧痕の対角線長さの1.5倍以上)を有していた値を黒印で、そうでないものを白抜きで示した。硬さは被覆温度の増加とともに低下している。ただし、被覆温度とは被覆開始時の基板温度のことであり、実際の基板温度は図3に示すように蒸発源からの輻射熱および基板へのイオン衝撃により被覆処理中に徐々に上昇する。このため、最終到達基板温度は表2に示したとおり被覆温度の系列以外でも変化している。表2に示した硬さの変化と基板温度の変化について見ると、ほとんどすべての系列において非常に密接な関係にあることがわかる。すなわち、基板温度が高くなる被覆条件で形成した皮膜の硬さは低い傾向にある。また、いずれの系列においても、ほとんどの皮膜が2000~3000HV程度の硬さを有していた。これはTiNのバルク材での値(1800~2100HV)<sup>11)</sup>よりも著しく高い値である。このようなことは反応性スパッタリング法によって形成されたTiN皮膜においても認められている<sup>12)</sup>。

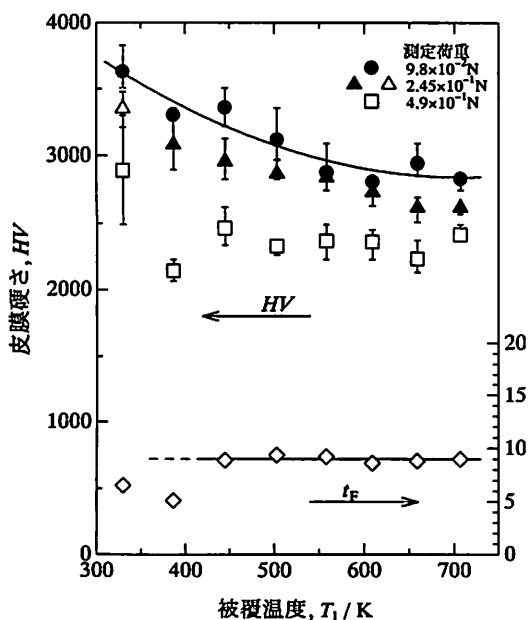


図2 被覆温度による硬さおよび膜厚の変化

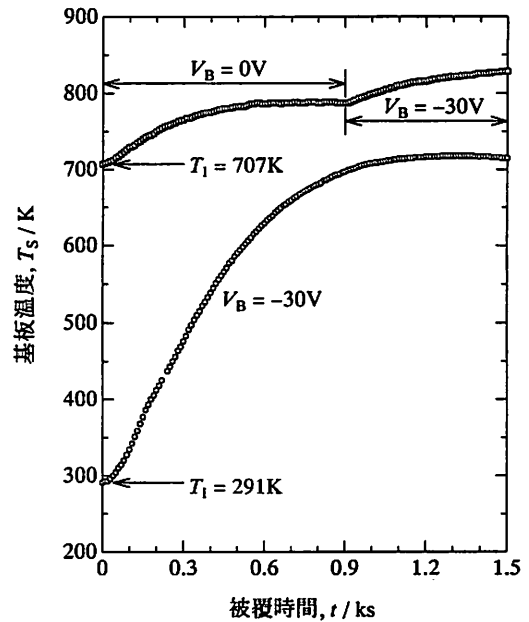


図3 被覆処理中の基板温度の変化

(2)硬さと結晶粒径の関係<sup>10)</sup>

多結晶体の硬さが結晶粒径に依存することは良く知られている。そこで、TiN単相皮膜について、X線回折により得られたTiN111回折線の広がりに対してScherrerの式<sup>13)</sup>を適用して、皮膜の結晶粒径を見積もった。各パラメータに対する結晶粒径の変化は表2のとおりである。図4に結晶粒径の平方根の逆数と硬さの関係を示す。ただし、図示した硬さの値は荷重 $9.8 \times 10^{-2} \text{N}$ で測定した値の中で、測定に必要な膜厚を有していた有効値のみである。基板バイアス電圧0Vで形成した皮膜を除くと、パラメータ系列に関係なくすべてがほぼ同一直線上にあり、Hall-Petch則<sup>14)</sup>

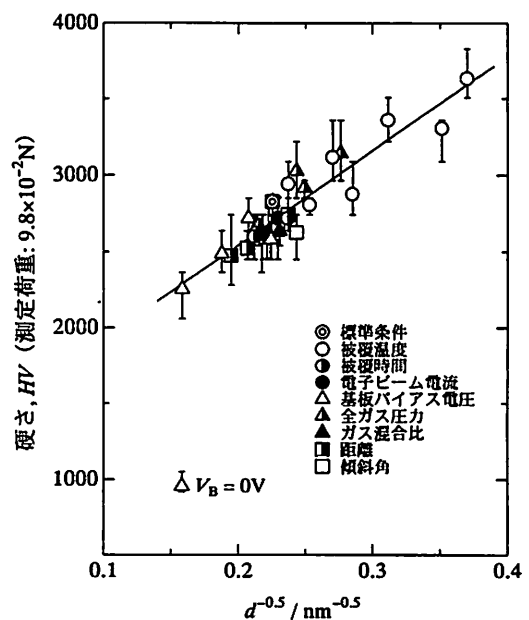


図4 結晶粒径dの平方根の逆数と硬さの関係

と全く同様の次に示すような関係が成立している。

$$H_V = H_{V0} + k_H d^{-0.5} \quad (1)$$

ここで、 $H_V$ は硬さ、 $d$ は結晶粒径を表し、 $H_{V0}$ および $k_H$ は定数である。このような結晶粒径と硬さの関係は、Ni電気めっき膜<sup>15)</sup>、HCD法によるCr膜<sup>16)</sup>およびNi-20Crの真空蒸着膜<sup>17)</sup>においても成立することが報告されている。

なお、後述するように、本実験で得られた皮膜には非常に大きな圧縮応力が存在していた。この場合、当然、不均一歪が存在することが予想されるが、不均一歪の存在は回折線のブロードニングを引き起こすため、Scherrerの式から算出される結晶粒径はかなり小さく見積もられることになる。そこで、不均一歪の最大値が、皮膜に存在する圧縮応力によって生じる皮膜表面に垂直な方向の歪に等しいと仮定し、Williamson-Hall法<sup>18)</sup>を応用して回折線の広がりから不均一歪の影響を分離して結晶粒径を見積もる試みを行った。しかし、この結果でも図4と同様の関係が認められた<sup>19)</sup>。

また、図4の関係は、結晶粒径も基板温度と密接な関係にあることを意味する結果でもある。すなわち、基板温度が高くなる条件で形成した皮膜ほど硬さが低く、結晶粒径が粗大化している(表2参照)。この原因としては、まず熱活性化による粒界移動が考えられる。その正否を確かめるため、SUS304基板上に室温で形成したTiN皮膜を窒素ガス雰囲気中で1173Kまでの種々の温度で0.9ks間再加熱したときの結晶粒径の変化を調べた。その結果を図5に示す。同図にはSKH51基板上に被覆したTiN皮膜についての被覆開

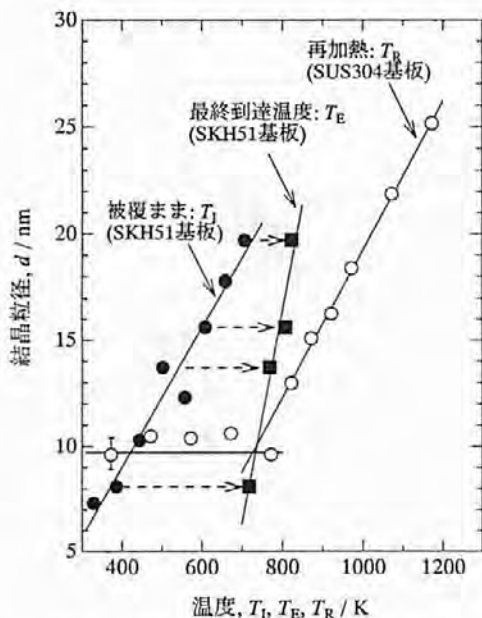


図5 再加熱による結晶粒径の変化

始温度および最終到達温度に対する結晶粒径の変化も示した。再加熱の場合、約800Kを超えると結晶粒径が粗大化し始めるが、被覆温度707Kでの皮膜と同じ結晶粒径を得るには1020Kでの再加熱が必要であることがわかる。この温度は被覆温度707Kでの最終到達温度823Kよりはるかに高い温度である。したがって、基板温度が高い条件での結晶粒径の粗大化の原因を粒界の熱活性化移動に求めるには無理があるようである。むしろ、皮膜の形成過程を考えると、基板温度が高い場合には基板表面に到達した原子の表面易動度が大きく、結晶粒径を形成する過程で粗大化を進行させるものと思われる。また、基板バイアス電圧の増加は基板温度を上昇させるにもかかわらず、結晶粒径が微細化する領域が存在しているが(表2参照)、これは電圧の印加が結晶の核発生頻度を高めること、および、基板に到達した原子のスバツタ効果を高め、易動度を低下させることが原因と考えられる。したがって、基板バイアス電圧の印加は、低電圧では結晶粒径の微細化を引き起こすが、高電圧の場合は基板温度の上昇を通じて結晶粒径を粗大化させるものと思われる。

### (3)硬さと堆積状態の関係<sup>10)</sup>

皮膜の堆積状態を調べるため、皮膜を基板ごと衝撃破断し、皮膜の破面を走査電子顕微鏡(SEM)により

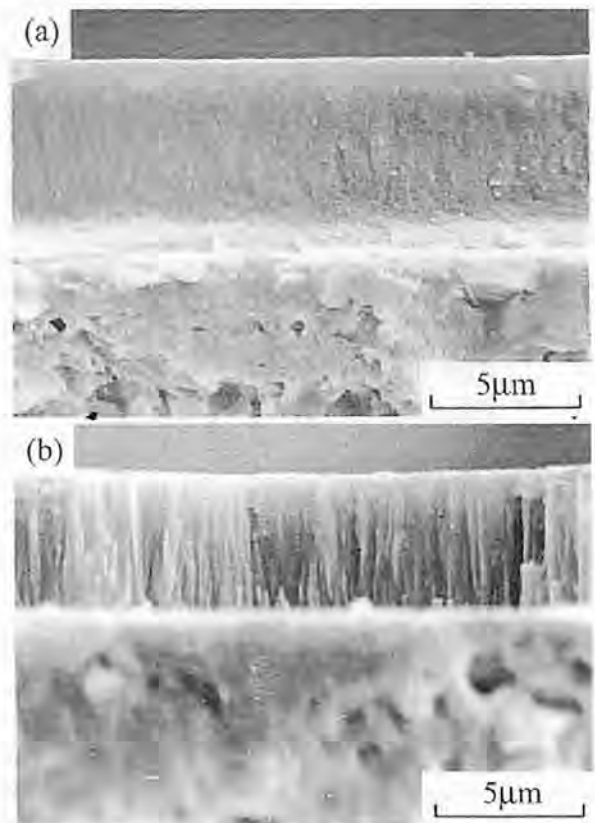


図6 皮膜破断面のSEM写真  
(a)  $V_B = -30V$  (標準条件), (b)  $V_B = 0V$

観察した。皮膜のモルフォロジーを論じるとき、よく Thornton の分類法<sup>20)</sup> が用いられるが、それによると形成された皮膜の堆積状態は、ほとんどが zone T に属する繊維状構造であった。一例として、標準条件で形成した皮膜の破断面の SEM 写真を図 6 (a) に示す。ただ、基板温度が低い時には皮膜の破面は特徴のない平滑面で硬さが高く、逆に、高い基板温度の場合は zone II にかなり近いと判断される繊維状構造で硬さは低い傾向にあった。また、基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜の堆積状態は図 6 (b) に示したように典型的な zone I の明瞭な柱状晶構造を示した。Thornton によれば、zone I 構造を呈する皮膜は柱状晶間にポイドなどの欠陥が多数存在し、粒界の結合力が非常に弱いとされている<sup>20)</sup>。事実、基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜の硬さは 956 HV と他に比べて著しく低い硬さを示した。図 4 において、この皮膜のみが他の皮膜群が示す傾向から外れたのは堆積状態が著しく異なることが原因と考えられる。したがって、皮膜の堆積状態もまた硬さに影響を及ぼすことがわかる。

(4) 硬さと化学組成の関係<sup>9,21)</sup>

皮膜試料の化学組成分析法としては、試料の絶対量が少ないことから湿式の化学分析法の適用が困難な場合が多く、機器分析法を選択することが一般的である。筆者らは、機器分析法の中で比較的定量精度に優れているとされる電子プローブ微小部分分析法 (Electron Probe Microanalysis: EPMA) において、薄膜にも適用可能な定量補正法を考案し、チタン窒化物皮膜の組成比 [N]/[Ti] および不純物酸素濃度の決定を行った。定量補正法の詳細および定量精度については既報<sup>22,23)</sup> を参照されたい。

(A) 組成比 [N]/[Ti]

各プロセスパラメータに対する皮膜の組成比 [N]/[Ti] の変化は表 2 のとおりである。組成比は皮膜形成時の窒素分圧が大きく変化する全ガス圧力の系列では当然変化しているが、窒素分圧が変化しない他の系列においても変化が認められる。表 2 からわかるように、組成比もまた基板温度と密接に関係しており、基板温度が高い条件で形成された皮膜ほど化学量論組成に近いチタン窒化物皮膜が形成された<sup>9)</sup>。なお、その他、Ti の蒸発速度や N の優先スパッタリングを考慮することで、組成比 [N]/[Ti] の変化を定性的に説明することができた<sup>9)</sup>。

組成比 [N]/[Ti] に対する硬さの変化を図 7 に示す。硬さは化学量論組成からの減少とともに上昇しており、組成比に対する強い依存性が認められる。組成比

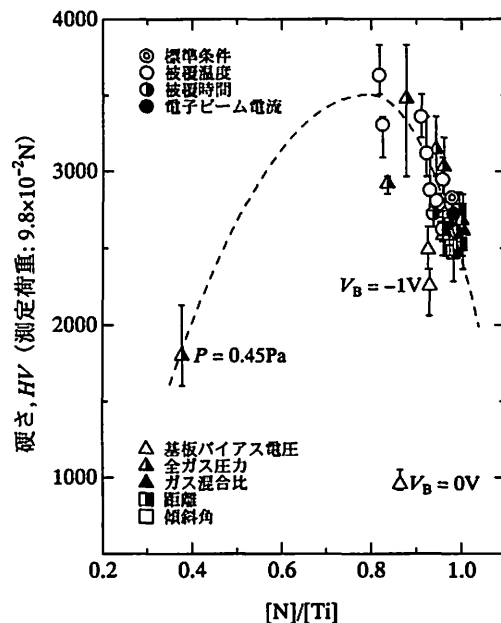


図 7 組成比 [N]/[Ti] に対する硬さの変化

の低下で硬さが増加する傾向は HCD 法による Li らの結果<sup>24)</sup> でも認められている。また、組成比が 0.38 と最も低い値を示した全ガス圧力 0.45 Pa で形成した皮膜および基板バイアス電圧 0V で形成した皮膜はかなり低い硬さを示しているが、前者は本実験の中で唯一軟質の  $\alpha$ -Ti が析出している皮膜であり、後者は前述したとおり、堆積状態が他の皮膜と著しく異なる皮膜である (図 6 (b) 参照)。

化学量論組成を有する TiN 相の格子定数は 0.424 nm であり、過剰化学量論組成および過少化学量論組成のいずれの場合も格子定数は低下する<sup>25)</sup>。これは広い組成範囲で原子空孔が安定であることを意味する。TiN が共有結合性の強い化合物であることを考慮すると、過少化学量論組成では N 空孔の増加によって結合数が減少し、本質的には硬さの低下をもたらすと考えられる。事実、TiN バルク材では化学量論組成からの減少で硬さが低下する<sup>12)</sup>。また、硬さの物理的意味を考慮すれば、皮膜の堆積状態や結晶粒径をはじめ、転位密度や配向性なども硬さに影響を及ぼすため、図 7 に示された硬さの組成比 [N]/[Ti] に対する依存性は見かけ上の傾向である可能性が高い。

組成比の変化によって変動する物性として格子定数を挙げるができる。図 8 に TiN 422 回折線のピーク位置から算出した格子定数の値を組成比の関数として示す。低電圧で形成した皮膜および Ti<sub>2</sub>N 相を含む皮膜を除き、格子定数は組成比の低下とともに増大する傾向にある。図には Pearson がまとめた格子定数の値<sup>25)</sup> も同時に示したが、その変化とは全く逆の傾向を示している。さらに注目すべき点は、そのほとんど

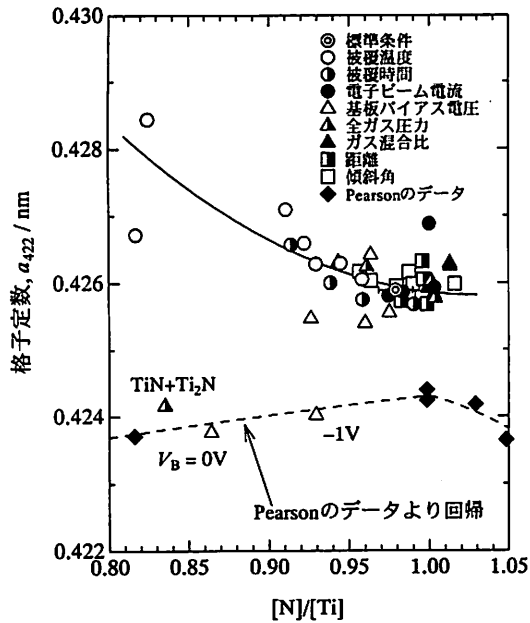


図8 組成比[N]/[Ti]に対するTiN422回折線から算出した格子定数の変化

どすべての値がPearsonによる値よりはるかに大きいことである。このような格子の膨張の原因としては不純物元素の混入などが考えられるが、不純物として酸素の混入を考えた場合、Tiの低次酸化物であるTiOがTiNと同じ結晶構造であることを考慮すると<sup>25,26</sup>、OはTiN格子中ではNと置換して存在する可能性が高く、このとき格子定数はむしろ小さくなる<sup>26</sup>。他に考えられる原因としては、皮膜に圧縮応力が存在し、皮膜表面に垂直な方向の格子面間隔が膨張していることを挙げることができる。後述するように、本実験で

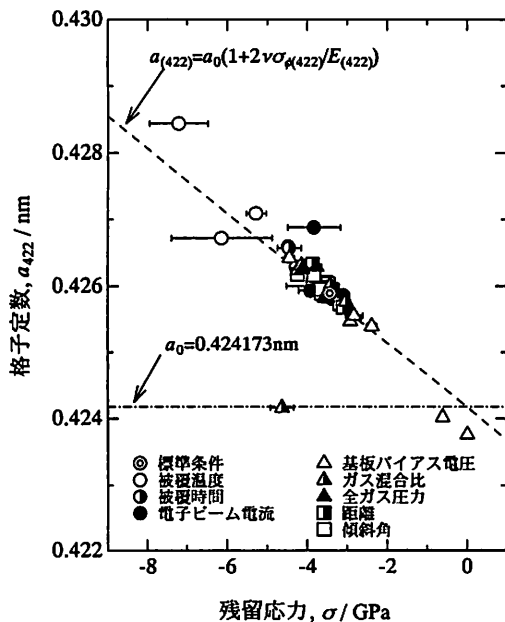


図9 残留応力とTiN422回折線から算出した格子定数の関係

形成した皮膜には非常に大きな圧縮応力が内在しており、この格子定数の変化は、図9に示すとおり、圧縮応力の変化に起因するものであった。すなわち、図7に示された硬さの組成比に対する依存性は見かけ上のものであり、同時に変化する圧縮応力などの影響を強く受けていることが考えられる。

なお、 $\alpha$ -Ti相が主たる構成相である皮膜についても硬さと組成比の関係について検討を加えたが、これらの場合は、硬さが $\alpha$ -Ti相に固溶する窒素濃度と不純物酸素濃度の和に強く依存していた<sup>21</sup>。

(B)不純物酸素

Tiが易酸化性の元素であることから、成膜中に酸素が不純物として混入することは避けがたい。EPMAにより皮膜中の不純物酸素濃度を調べたところ、数at%の酸素の混入が認められた。各プロセスパラメーターに対する皮膜中の不純物酸素濃度の変化は表2のとおりである。皮膜中の不純物酸素は、炉壁に吸着している酸素や水分が被覆処理中に蒸発源からの輻射熱によって放出され、反応に寄与したものと考えられる。被覆温度および被覆時間の系列に見られる不純物酸素濃度の変化は炉壁の加熱過程が深く関わっていた<sup>21</sup>。また、基板バイアス電圧による変化は酸素負イオンの影響<sup>27</sup>、そして、全ガス圧力およびガス混合比による変化は、 $\alpha$ -Ti相を含む皮膜では $\alpha$ -Ti相への固溶、TiN単相皮膜では窒素原子の空孔濃度を考慮することで説明することができた<sup>21</sup>。

不純物酸素濃度に対する硬さの変化を図10に示す。低電圧で形成した皮膜の堆積状態は典型的なzone I

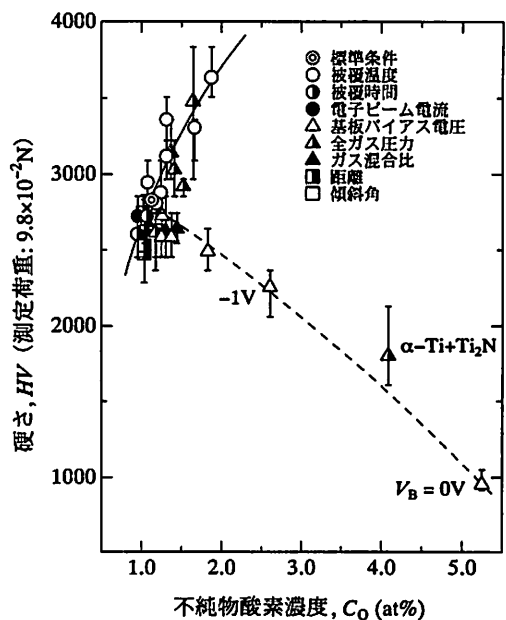


図10 不純物酸素濃度に対する硬さの変化



構造であり、また、 $\alpha$ -Ti相を含む皮膜ではその相が軟質であることから、これらの硬さは堆積状態や構成相の影響を強く受けていると考えられる。それらを除くと、不純物酸素濃度の増加とともに硬さが増大する傾向が明らかに認められる。酸素が硬さに与える影響としては、Oが格子間に侵入することによって硬さの上昇を引き起こすことが考えられる。しかし、前述したとおり、OはTiN格子中ではNと置換して存在している可能性が高く、格子間侵入による硬さの増加は考えにくい。また、置換している場合でもOの存在が硬さを著しく上昇させるほどの格子歪を引き起こすとは考えにくく、さらに、TiNに比べTiOがイオン結合性が強い分、共有結合性が弱いため、不純物酸素はむしろ硬さを低下させると考えられ、このことも図10の変化と矛盾する。

実際には、不純物酸素は皮膜形成過程において結晶粒の成長阻害し、その結果として微細結晶粒と大きな圧縮応力を残留させ、このことを通じて皮膜硬さを上昇させるが<sup>28)</sup>、その詳細については次章4で取り上げる。

#### (5)硬さと内部応力の関係<sup>19)</sup>

イオンプレーティング法により形成した皮膜の特徴として、大きな圧縮応力が内在することを挙げるができる。そこで、X線応力測定法<sup>29)</sup>を用いて皮膜に存在する残留応力を測定した。各プロセスパラメータに対する圧縮応力の変化は表2のとおりである。基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜には引張応力が存在していたが、その他はすべて圧縮応力であった。このような応力の発生原因としては、まず基板と皮膜との熱膨張係数の差に起因する熱応力を考慮する必要がある。しかし、両者の熱膨張係数の差より発生する熱応力を計算<sup>30)</sup>により見積もったところ、その値は実際に測定された応力値よりはるかに低いものであった<sup>19)</sup>。また、被覆温度の系列に見られるように、皮膜に内在する圧縮応力は被覆温度の上昇とともに低下する傾向にあり、このことは被覆温度に対して予想される熱応力の変化とは全く逆の傾向にある。すなわち、皮膜に存在する圧縮応力の発生原因を熱応力のみで説明するには全く無理があり、このことは熱応力以外に、皮膜化することによって発生するintrinsicな応力が存在することを意味する。表2に示したように、圧縮応力は基板バイアス電圧を印加することにより発生し、その変化もまた基板温度と密接な関係にある。

図11に残留応力と硬さの関係を示す。堆積状態が異なる基板バイアス電圧0Vで形成した皮膜を除く

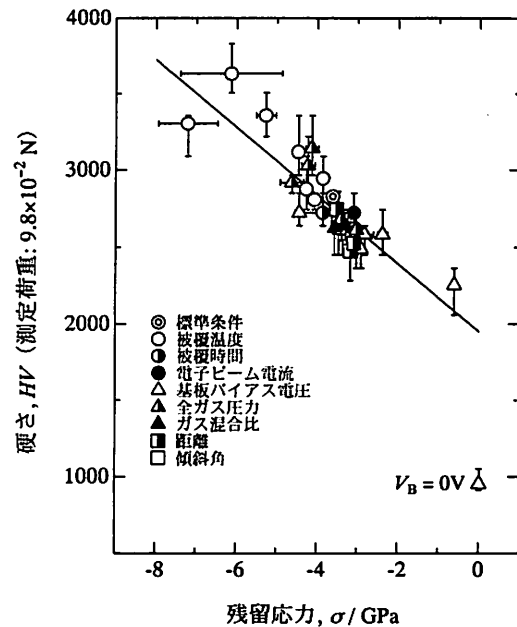


図11 残留応力と硬さの関係

と、両者の間にはきわめて明瞭な相関関係が存在し、皮膜に内在する圧縮応力が大きい皮膜ほど高い硬さを示している。硬さが材料の変形抵抗であることを考慮すると、皮膜に内在する圧縮応力は測定される硬さの値を高くするはずであり、また、本実験で得られた皮膜の硬さがバルク材で報告されている硬さ(1800~2100HV)<sup>11)</sup>よりも高い値を示したこともこの圧縮応力の存在で理解できる。皮膜に圧縮応力が内在することから不均一歪の存在を想定し、Williamson-Hall法<sup>18)</sup>を応用して算出した結晶粒径を用いても、依然として硬さととの間に式(1)で示される関係が成立することは既に述べた。硬さに及ぼす圧縮応力および結晶粒径の影響について、その寄与する程度を分離することは以上の結果のみでは困難である。ただ、このことは圧縮応力と結晶粒径との間にも相関関係が存在することを意味し、結晶粒が微細な皮膜ほど圧縮応力が大きい傾向にあることは明らかである。すなわち、皮膜に発生する応力は皮膜形成過程での結晶粒の成長、換言すれば、成長時に生じる構造緩和の程度(吸着原子の易動度の大小)に支配されており、それらが皮膜硬さに影響を及ぼすものと考えられる。

上述してきたように、皮膜の硬さは被覆条件に大きく影響されるが、それらの多くは基板の実質的な温度を変化させ、その際に生じる皮膜形成時の構造緩和の程度に支配される結晶粒径および残留圧縮応力に強く依存していた。また、組成比[N]/[Ti]が皮膜硬さに与える影響より、むしろ堆積状態や構成相なども含めた微細構造が硬さと密接に関係していることがわかった。

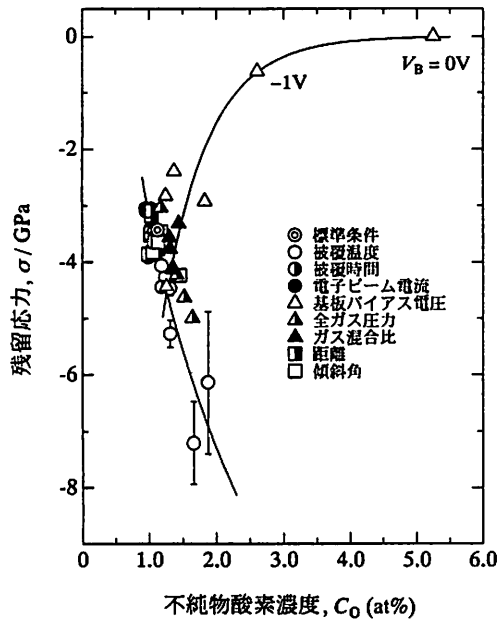


図12 不純物酸素濃度と残留応力の関係

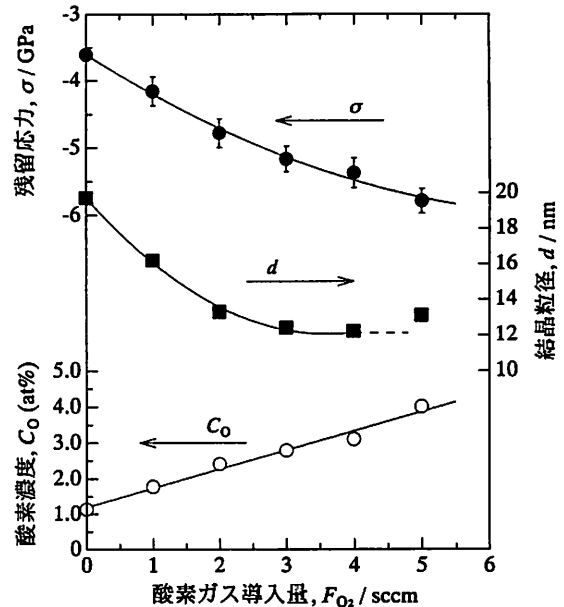


図13 意図的に酸素添加して形成した皮膜の酸素濃度と残留応力および結晶粒径の関係

#### 4. 圧縮応力に関わる影響因子

皮膜に内在する圧縮応力が硬さの上昇をもたらすことは既に述べたとおりであるが、圧縮応力は皮膜にとってもっとも重要となる密着性を劣化させることが知られている<sup>31)</sup>。その他、これまでに筆者らは、TiN皮膜では圧縮応力の存在が耐摩耗性を劣化させること<sup>32)</sup>、さらに、下地基材にまで達するピンホール欠陥の発生原因にもなるため、TiN被覆基材の耐食性を劣化させ<sup>33)</sup>、かつ、腐食環境下での皮膜剥離による腐食の進行を促進させること<sup>34)</sup>も明らかにしている。すなわち、圧縮応力はTiN皮膜の諸性能を劣化させることが多く、応力制御はきわめて重要な課題といえる。そこで、本章では、圧縮応力に関わる影響因子として、以下に示す不純物酸素、イオン衝撃および基板温度の3つの因子の影響について検討を加え、応力制御に関する基礎的指針を示す。

##### (1) 圧縮応力に及ぼす不純物酸素の影響<sup>28)</sup>

一般に酸素は引張応力を低減する因子として指摘されてきた<sup>35)</sup>。本実験で得られた皮膜の不純物酸素濃度と残留応力の関係を図12に示す。基板バイアス電圧を変化させた系列のみは異なる傾向を示しているが、その他は大略不純物酸素濃度の増加とともに圧縮応力が増大する傾向にある。すなわち、酸素は圧縮応力と密接な関係にあることを示唆している。ただ、図12はプロセスパラメータを様々に変化させた系列を一括して示した結果であるため、応力に影響を与える他因子の影響が含まれている可能性も否定できない。そこで、標準条件での皮膜形成時に酸素を意図的に添加し

て皮膜形成を行い、得られた皮膜の残留応力および結晶粒径を調べた。その結果を図13に示す。酸素添加量の増加とともに皮膜中の酸素濃度が上昇し、圧縮応力の増大と結晶粒径の微細化が認められる。すなわち、酸素は結晶粒の微細化および皮膜に発生する圧縮応力を増大させる因子であることがわかる。

なお、スパッタリング膜においては、圧縮応力の発生原因として希ガスなどのスパッタリングガスの混入が指摘されている<sup>36)</sup>。本実験では、HCDガンによる電子ビームの発生時にArガスを用いているが、皮膜中へのArの混入は全く認められなかった<sup>28)</sup>。

##### (2) 圧縮応力に及ぼすイオン衝撃の影響<sup>28)</sup>

図12において、基板バイアス電圧を変化させた系列のみは他の系列が示す傾向とは全く逆で、不純物酸素濃度の上昇とともに圧縮応力が減少している。特に、電圧を印加せずに形成した皮膜では5.25 at%という非常に高い濃度の不純物酸素が混入しているにもかかわらず、わずかな引張応力が発生している。これは、圧縮応力の発生そのものにイオンのエネルギーが関与している可能性を示唆している。図14に、バイアス電極に対して絶縁および導通した基板に対して同時に被覆処理した皮膜についての被覆温度に対する残留応力の変化を示す。絶縁基板上に形成した皮膜の圧縮応力は、導通基板上のそれよりもはるかに低い値であり、明らかにイオンの衝撃が圧縮応力の発生に寄与していることがわかる。また、いずれの基板においても、被覆温度の低下で圧縮応力の増大が認められる。ただ、

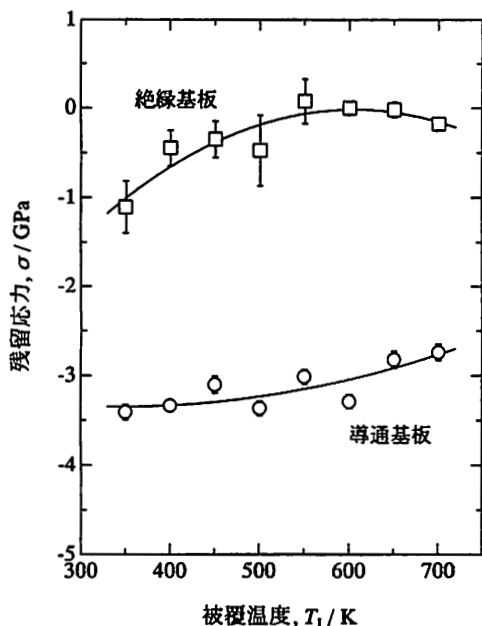


図14 導通および絶縁基板上に形成した皮膜の残留応力の被覆温度に対する変化

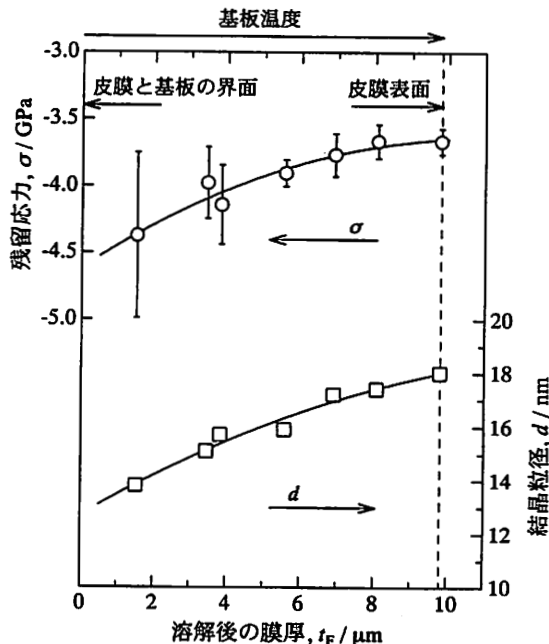


図15 皮膜を順次溶解した時の残留応力および結晶粒径

絶縁基板において高温域で再び圧縮応力がわずかに増大しているのは、その応力の大きさおよび被覆温度に対する傾向から見て、基板と皮膜との熱膨張係数の差による熱応力に起因した変化と考えられる。

(3) 圧縮応力に及ぼす基板温度の影響<sup>28)</sup>

上述したように、基板温度が高くなる条件で被覆した皮膜ほど圧縮応力が低い傾向にある。さらに、図14に示したように、基板へのイオンの衝撃がなくても、基板温度が低い場合には圧縮応力が発生し、温度の低下とともに増大する。このように、基板温度もまた皮膜に発生する応力に深く関わる因子といえる。

図15は、被覆温度609K、被覆時間1.5ks、他は標準条件で形成した膜厚9.8μmのTiN皮膜について、沸騰過酸化水素水中で皮膜を順次溶解して残留応力ならびに結晶粒径を測定した結果である。膜厚が薄くなるほど、すなわち、皮膜形成初期の領域ほど圧縮応力が大きく、結晶粒が微細化していることがわかる。この結果は、皮膜の深さ方向に圧縮応力が増大する応力分布が存在していることを意味する。ところで、実際の基板温度は図3に示したように、蒸発源からの輻射熱およびイオンの衝撃により被覆処理中に上昇する。すなわち、図15の結果は、被覆処理中の基板温度上昇の履歴と対応していることがわかる。

(4) 皮膜形成過程における構造緩和と残留圧縮応力

これまで述べてきたように、結晶粒が微細化している皮膜では圧縮応力が高い傾向にあり、圧縮応力は皮膜形成過程における結晶粒の成長すなわち構造緩和に支

配されている。表2に示したように、基板バイアス電圧の増加は結晶粒を微細化させるが、これは、基板へのイオンの衝突が結晶核の発生頻度を高め微細結晶粒をもたらすものと考えられた。また、図15からわかるように、結晶粒が皮膜の表面方向に粗大化している事実は、被覆処理中の基板温度の履歴と対応しており、基板温度の上昇によって原子の表面易動度が増加し、原子の再配列が進行して結晶粒が粗大化するものと思われる。さらに、不純物の存在は一般に皮膜形成時における原子の再配列を妨げることが知られており<sup>37)</sup>、本実験では、図13に示したように、不純物酸素の添加によって結晶粒の成長が抑制されることがわかった。

このように、不純物酸素、イオン衝突および基板温度は、すべて、結晶粒の成長に影響を及ぼす因子であり、皮膜の結晶粒径は皮膜形成過程における原子の再配列、すなわち、構造緩和の程度を知る指標と考えることができる。皮膜に圧縮応力が生成される根本的なメカニズムは依然として不明ではあるが、皮膜形成時に生じる歪の集積として圧縮応力が残留すると考えると、最終的に残留する圧縮応力は皮膜形成過程における構造緩和の程度に支配されていることになる。

5. おわりに

HCD法により形成されるチタン窒化物皮膜の膜質として硬さを取り上げ、その支配因子を明らかにするため様々な因子について調査し、その結果、硬さを制

御するためには、皮膜化する際に導入される特有の堆積状態と、特に圧縮応力を制御する必要があった。そして、その圧縮応力に関しては、不純物酸素、イオン衝撃および基板温度が及ぼす影響について検討を加えたが、いずれも、皮膜成長過程での構造緩和に影響を及ぼす因子であり、応力制御に不可欠な因子であることが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) D. M. Mattox and J. E. McDonald: J. Appl. Phys., **34**, 2493 (1963)
- 2) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1385 (1972)
- 3) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael: J. Vac. Sci. Technol., **8**, VM99-104 (1971)
- 4) J. R. Morley and H. R. Smith: J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1377 (1972)
- 5) T. Takagi and I. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 315 (1973).
- 6) 村上洋一, 松本正之, 柏木邦宏: 応用物理, **43**, 687 (1974)
- 7) Y. Enomoto and K. Matsubara: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 827 (1975)
- 8) 岡田雅年: 金属表面技術, **35**, 2 (1984)
- 9) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63**, 949 (1999)
- 10) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之: 日本金属学会誌, **59**, 303 (1995)
- 11) 沖猛雄: 熱処理, **27**, 258 (1987)
- 12) J. -E. Sundgren: Thin Solid Films, **128**, 21 (1985)
- 13) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction Second Edition*, 102, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978)
- 14) R. Armstrong, I. Godd, R. M. Douthwaite and N. J. Petch: Phil. Mag., **7**, 45 (1962)
- 15) G. D. Hughes, S. D. Smith, C. S. Pande, H. R. Johnson and R. W. Armstrong: Scripta Metall., **20**, 93 (1986)
- 16) S. Komiya, S. Ono and N. Umezu: Thin Solid Films, **45**, 473 (1977)
- 17) N. Agarwal, N. Kane and R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 619 (1975)
- 18) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta. Metall., **1**, 22 (1953)
- 19) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 972 (2001)
- 20) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 830 (1975)
- 21) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64**, 508 (2000)
- 22) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 網沢栄二: 日本金属学会誌, **58**, 461 (1994)
- 23) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35**, 341 (1995)
- 24) P. Li, M. Zhang, X. Qi, X. Lin and F. Yang: J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 187 (1987)
- 25) W. P. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, 997, Pergamon Press (1958)
- 26) W. P. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, 1030, Pergamon Press (1958)
- 27) 松本修: 応用物理, **53**, 613 (1984)
- 28) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 981 (2001)
- 29) 日本材料学会 編: X線応力測定法, **60**, 養賢堂 (1981)
- 30) 竹内洋一郎: 熱応力, **7**, 日新出版株式会社 (1981)
- 31) 石神逸男, 三浦健一, 網沢栄二: 熱処理, **33**, 35 (1993)
- 32) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 真空, **43**, 524 (2000)
- 33) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 935 (2002)
- 34) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 944 (2002)
- 35) 金原榮, 馬場茂, 松田七美男: 応用物理, **53**, 228 (1984)
- 36) A. Pan and J. E. Green: Thin Solid Films, **78**, 25 (1981)
- 37) 権田俊一 監修: 薄膜測定応用ハンドブック, **19**, エヌ. ティー. エス. & Co. Ltd. (1995)

# 紫外光分解を用いたポリシランフィルムの 新しい光学材料としての応用

## New Applications of Polysilane Films Focusing on UV Photodegradation

櫻井 芳昭\* 横山 正明\*\*

Yoshiaki Sakurai Masaaki Yokoyama

(2003年7月14日 受理)

キーワード：ポリシラン，紫外光分解，パターン染色・着色，ミセル電着法，導電性高分子，  
パターン電界重合，マイクロレンズアレイ，ソルゲル法，ポリマー電着法

### 1. はじめに

1980年代当初に，はじめてフィルム成形可能なポリシランが報告されて以来，主鎖のSi-Si連鎖に基づくいろいろな特性に注目して，光・電子機能材料としての応用が検討されている．特に主鎖の $\sigma$ 共役(図1)に由来する物理特性として， $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高いホール移動度はいち早く注目を集め，電子写真感光体材料<sup>1,2)</sup>として実用化が検討されたが，残念ながら実用化には至っていない．また三次非線形材料<sup>3)</sup>としても注目されたが，非線形定数は $10^{-12}\text{esu}$ 程度で全 $\pi$ 共役ポリマーに及ばず，ポリシラン特有の光・電子機能を利用した応用は実用には至っていない．したがって，ポリシランが真に実用の対象となるためには，ポリシランならではの物性を生かした応用展開が望まれる．そのような観点から，本研究ではポリシランが示す特異な化学的性質であるUV光分解に着目して，それに伴う物性変化あるいは化学的特性変化を生かしたポリシラ

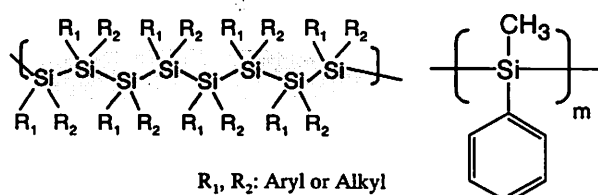


図1 ポリシランの $\sigma$ 共役と代表的なポリシラン，  
Poly [methyl (phenyl) silane] (PMPS)

ンの新しい応用に関する展開を狙った．

本研究では，成膜性に優れる代表的なポリシラン，poly (methylphenyl) silane (PMPS, 図1)を中心として検討した．

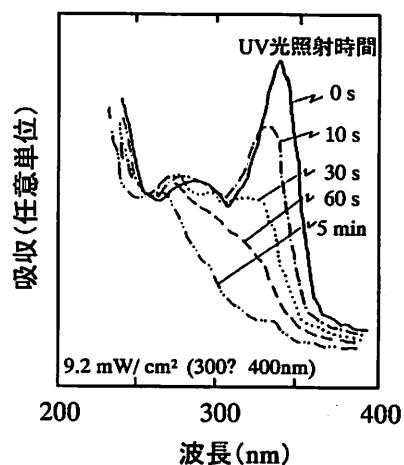
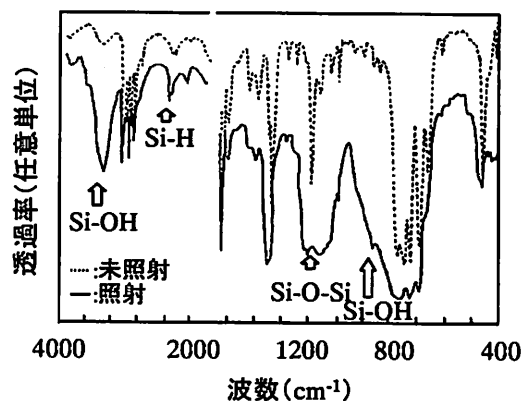


図2 大気中での紫外光照射前後のPMPSフィルムの変化 (上)IR, (下)UVチャート

\* 材料技術部 有機材料グループ

\*\* 大阪大学大学院

ポリシランのUV光分解は次のような特徴を有する<sup>4)</sup>。  
 (1) Si-Si結合における $\sigma-\sigma^*$ 吸収帯(~340nm)に相当するUV光照射によって主鎖のSi連鎖の切断が起こり、Si-O-Si, SiOHの生成(図2)を伴ってポリシランフィルムの物理的あるいは化学的性質が大きく変化する。  
 (2) そのUV光分解はSelf-bleachingを示し、フォトマスクを通してのUV光照射によって表面層のみでなくバルク内部までパターン通りに光分解が進行する。  
 (3) UV光分解で生じるラジカル種や反応中間体は、新たな化学反応性を示す。

本研究では上述の観点から、ポリシランのUV光照射にともなう物性変化を利用した応用として、1) UV光照射部の膨潤性に着目したポリシランの水溶性色素による多色パターン染色、2) ポリシランのパターン染色のカラーフィルタへの展開を図るためのミセル顔料電着法によるパターン着色、3) ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合、さらにポリシランの透明性を活かして 4) 紫外光照射部と未照射部の撥水性の差を利用したゾル-ゲル法によるマイクロレンズの作製、5) ポリシランの膨潤性とポリマー電着法を利用したマイクロレンズの作製について検討した。また 6) UV光照射ポリシランとチタニルフタロシアニン(TiOPc)の特異な熱消色現象について分子軌道法による反応の特異性の解明を行った。なお、本報告では、1)に関連する水晶振動子法に水溶性色素による染色メカニズムの検討ならびに 6)のUV光照射ポリシランとチタニルフタロシアニン(TiOPc)の特異な熱消色現象についての分子軌道法による反応の特異性の解明については、紙面の都合上割愛する。なお、それぞれの詳細は、文献5)、6)に記載されているので、興味のある方はご覧になっていただきたい。

## 2. RGB カラーフィルタの作製

近年、Liquid Crystal Display (LCD) がノートパソコン用途をはじめ、各種メディア媒体へ急速に普及してきた背景には、カラー化の拡大と共にその表示性能の向上が大きな要因としてあげられる。LCDのカラー表示には、各表示画素に対応したカラーフィルタが必要で、このカラーフィルタは、赤緑青3原色の微細な(数十 $\mu\text{m}$ )カラー薄膜を面状に配したものである。本章では、優れたパターン精細度のRGBカラーフィルタの簡便な作製方法について検討した結果を述べる。従来カラーフィルタの作製は、染色法(パターンニングした高分子樹脂を染色する)が一般的に知られ

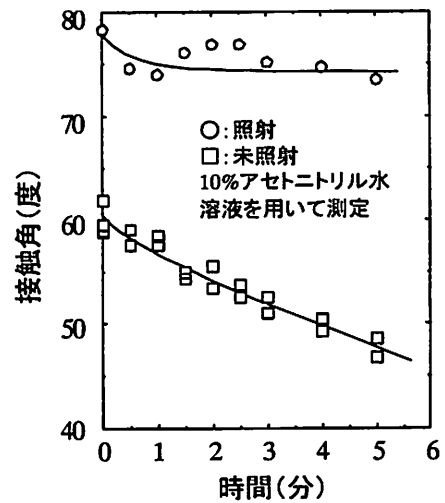


図3 接触角の変化

ている。この染色法を応用して、ポリシランの紫外光分解によって生じるシラノール基を利用した染料による多色パターン形成法を検討した。一方、LCDのカラーフィルタの実用を視野に入れると、その製造工程における高い耐熱性、耐溶剤性、更には長期にわたって変化のない色特性を維持することが強く要求されることから、色素による染色ではなく、顔料による着色が強く望まれる。一般に顔料を使うカラーフィルタの製造方法としては、顔料分散レジスト法、印刷法、電着法などが良く知られている。そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性を利用し、電着法のネックである基板のパターニングなしでカラーフィルタを形成することができるカラーフィルタの作製方法について検討した。

### (1) UV光分解を利用した水溶性色素による多色パターン染色

大気下におけるポリシランのUV光分解は、UV光照射部にSi-O-Si, Si-OHを生成する。したがって、Si-O-Si, SiOHの生成によって誘起される水溶液に対する膨潤性を利用することによって、ポリシランフィルムの水溶性色素によるUV光照射部の選択的パターン染色が可能となる<sup>5)</sup>。実際に、UV光照射によって水に対する接触角は、未照射の場合の80°から60°まで低下する(図3)。さらに水溶液に浸漬するとUV光

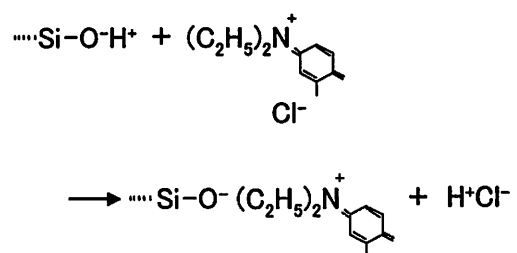


図4 染色のメカニズム(ローダミンB)

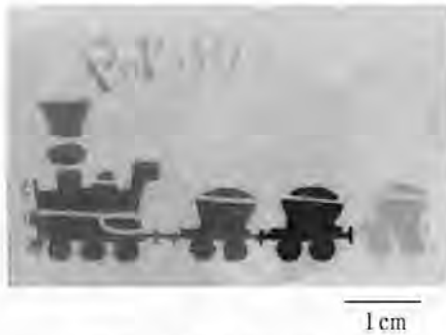


図5 多色染色パターン

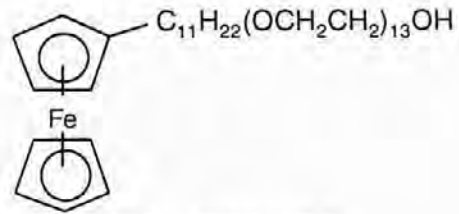


図7 FPEGの構造

照射部のみが膨潤することが認められ、色素水溶液を用いるとUV照射部のみが染色される。PMPSの染色は、UV光分解で生成した $\text{SiO}^-\text{H}^+$ との相互作用によってカチオン性色素のみ染色可能である(図4)。RGBの3色素として比較的良好的な染色性を示したカチオン性色素を用い、これらの色素水溶液(膨潤性促進のため10%の $\text{CH}_3\text{CN}$ を添加)にUV照射PMPS膜(膜厚： $\sim 1\mu\text{m}$ )を浸漬し、染色定着性を検討した。その結果、Blue, Red, Greenの順序にUV光パターン照射、染色、乾燥の簡単な操作を繰り返すだけで、互いに混合することなく同一膜上にパターン染色できることを見出した(図5：29頁にカラー掲載)。しかし染色順序を替えると互いに混合あるいは染色色素の交換が起こった。各色素のシリカゲル薄層クロマト( $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}=3:7$ )における $R_f$ (Rate of flow)値を検討した結果、 $R_f$ 値の大きい色素から順に染色することによって互いに混色なくパターン染色が可能で、 $R_f$ 値が染色順序の指標となることを見出した。染色パターンの解像度は極めて良好で、16本/mmの細線を再現し、TFT液晶カラーディスプレイ用高精細カラーフィルタへの応用が期待できる。

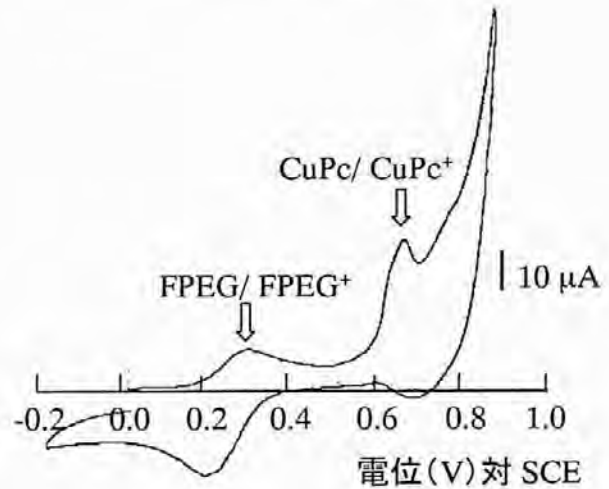


図8 CuPcのサイクリックボルタモグラム

(2) ミセル電着法によるパターン着色

カラーフィルタ等への応用を考えると、その製造プロセスの要請から色素による染色ではなく、より耐熱性、耐光性に優れた顔料によるパターン着色が望まれる。

そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性を利用してミセル電着法<sup>6)</sup>によるパターン顔料着色を検討した。ミセル電着法はすでにカラーフィルタの作製法として知られているが、そのパターン電着にはITO電極自身のパターンニングが必要となる。UV照射によるポリシランの膨潤性を利用すると、ITOのパターンニングなしにPixelタイプの顔料電着が可能になる。

図6に示すように、ITO電極上のPMPS膜(膜厚： $\sim 1\mu\text{m}$ )にUV照射後、ボールミル粉碎した銅フタロシアニン(CuPc)微粒子の両親媒性PEG型界面活性フェロセン(FPEG, 図7)によるミセル電解水溶液(2mMFPEG, 10mMCuPc, 0.1MLiBr, 10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ 添加)中で、SCEを参照電極に用い定電位電解を行なうと、UV照射部のみ(膨潤PMPS内)に浸透した顔料包含FEPGミセルは電極界面でフェロセンが酸化されることによって崩壊し、不溶の顔料がPMPS膨潤膜内に堆積することによってUV照射部のみ着色ができた。電位+0.7V(vs. SCE)以上でUV照射部分のみが十分な着色を示した(図8)。この

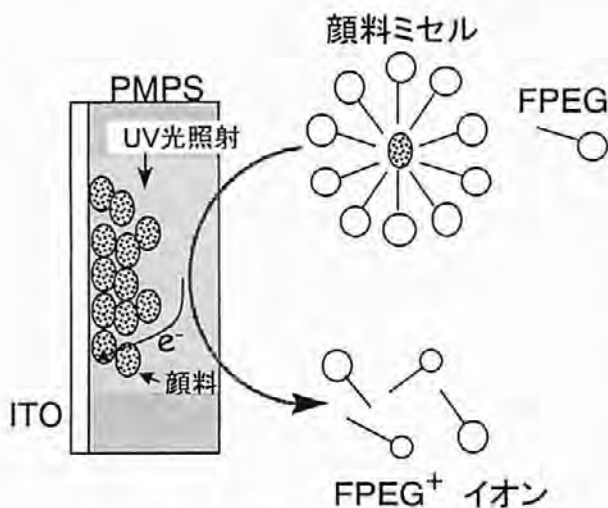


図6 PMPS上でのミセル電着

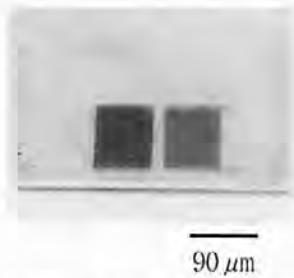


図9 多色電着パターン

ことは堆積顔料膜が導電性であることが必要であることを示している。また、ミセルが膨潤膜内に浸透するためにはCuPcの粒子径が決定的で、良好な着色を示したミセルの平均径は100nmであった。

興味あることに、顔料種によって着色開始電位が異なる<sup>7)</sup>。この電位差をうまく利用し、UV光パターン照射-電着-乾燥の繰り返しによって同一フィルム上に異なる顔料着色パターンが描画できた(図9:29頁にカラー掲載)。その結果、色素染色からより堅牢な顔料着色へ展開できると期待される。このように、ポリシランのUV光分解で誘起される膨潤現象を利用することによって新しい色素あるいは顔料のパターン着色が可能である。

### 3. 導電性ポリマーのパターン化(ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合)

ポリチオフェン等の導電性ポリマーは導電材料、エレクトロクロミック材料等として有用であることが知られている。これらの導電性ポリマーは、非水系で電解重合することにより皮膜形状で得ることができるが、ポリチオフェン等の導電性ポリマーは一般に微細加工が難しく、後加工によってパターン化することは困難であった。本章では、UVパターン照射ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合に

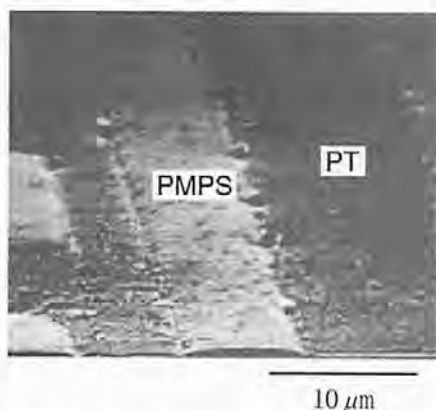


図10 ポリチオフェンのSEM写真



図11 ポリチオフェンのエレクトロクロミズム  
左:脱ドーブ状態 右:ドーブ状態

よって導電性ポリマーのパターン化について述べる。

ITO基板上に作製したPMPS膜( $\sim 1\mu\text{m}$ )にマスクを通してUV光を照射し、これを作用電極として炭酸プロピレン(PC)を溶媒に用い定電位電解重合を行った。その結果、数S/cmの電導度を示す約 $20\mu\text{m}$ の導電性細線の作製に成功した<sup>8)</sup>。このことは、電子回路中の電気導線としての利用を示唆するものである。

チオフェン単量体をモノマーとして用いた場合は、酸化電位が高いためにPMPS膜が劣化し重合パターンは得られなかったが、ピチオフェンをモノマーとした場合に良好な結果が得られた(図10)。SEM, FT-IRによる詳細な検討から、UV光パターン照射PMPS膜における電解パターン重合は、電解溶媒による膨潤効果でなく、PMPSのUV光照射部のみがPCのような極性の高い有機溶媒中に浸漬するだけで溶出し<sup>9)</sup>、残った未照射PMPSをマスクとしたITO電極上でのチオフェンの電解重合であることが判った。図11(29頁にカラー掲載)に示すように、チオフェン重合パターンは、電解質アニオンのドーブ、脱ドーブによるエレクトロクロミック挙動を示し<sup>10)</sup>、任意の図形をITOをパターン化することなく形成することができ、表示デバイスへの応用が可能である。

### 4. マイクロレンズアレイの作製

サブミリからミクロンオーダーの小さいレンズが平面上に配列したマイクロレンズアレイは光通信やディスプレイ、発光ダイオードアレイなど、光学分野の最先端には不可欠である。一般的に、マイクロレンズは、フォトリソグラフィー技術を用いてガラスを切削する手法で作製されている<sup>11,12)</sup>。そこで、本章では、簡便な作製方法を検討した結果を述べる。まず、ポリシラン薄膜の紫外光照射部と未照射部の撥水性の差を利用して、表面張力によってシリカゾルを紫外光照射部分のみに凸状のシリカのパターンを形成した結果を述べ



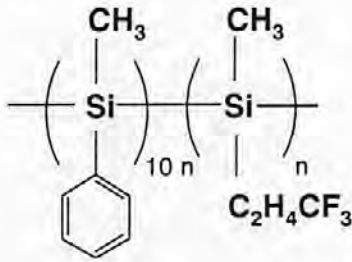


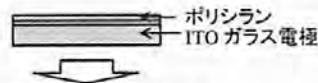
図12 CF<sub>3</sub>PMPSの構造

る。次に、紫外光照射ポリシランの膨潤性に着目して、高分子コロイド溶液中で、コロイド粒子を電気泳動によって移動させ、目的の電極で析出させ、その析出物を溶融することによって凸状のレンズを得ることに成功した。その結果についても述べる。

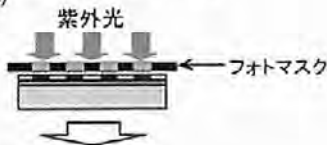
(1) 紫外光照射部と未照射部の撥水性・濡れ性の差を利用したマイクロレンズの作製

UV光分解により引き起こされる水溶液に対する表面濡れ性および膨潤性の向上に着目し、ゾルーゲル法<sup>13)</sup>と組み合わせた簡便なマイクロレンズアレイの作製を試みた。ポリシランには撥水性向上を目的としてフッ素を含有するポリシラン poly [methyl (phenyl)-silane-co-methyl-(3,3,3-trifluoro-propyl) silane] の10:1共重合体(CF<sub>3</sub>PMPS, 図12)を合成し<sup>14)</sup>、トルエン溶液からのスピコート法によりガラス基板上に製膜した。直径10 $\mu$ m、ピッチ10 $\mu$ mの六方格子状の円形パターン配列のフォトマスクを通してHgランプ光を照射し、UV光分解パターンニングを行った。次

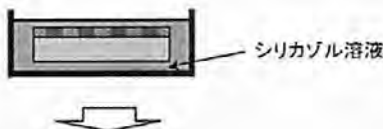
(1) ITOガラス電極上へのポリシランフィルム(約1 $\mu$ m)のスピコート



(2) フォトマスクを用いた紫外光によるパターン(ポリシランの光分解)



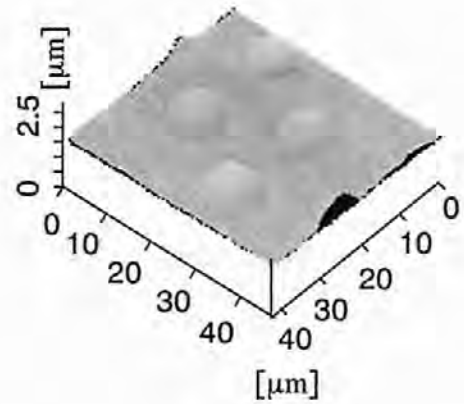
(3) シリカゾル溶液に浸漬



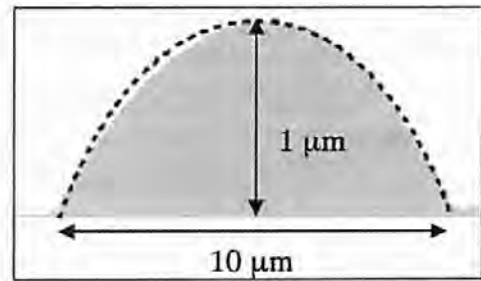
(4) 引き上げ後、80°Cで約10分間加熱変成



図13 撥水性・濡れ性を利用したマイクロレンズの作製方法



(A)



(B)

図14 (A) マイクロレンズアレイ, (B) マイクロレンズの断面図の測定結果

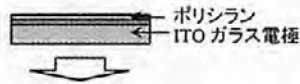
に、ゾルーゲル溶液に浸漬することで、水に対する表面濡れ性の向上したUV光分解部分へ溶液を導入し、60 $\text{C}$ 以上で約10分間加熱することにより強固なシリカガラスへと変性させた。ゾルーゲル溶液には、3-aminopropyltriethoxysilaneを用いることでUV光照射部へのイオン交換反応による吸着力向上を計った。図13にマイクロレンズアレイの作製方法を示す。

得られた試料表面を走査プローブ顕微鏡により観察したところ、シリカゾルはUV光分解部分にのみ導入され、凸状にシリカガラスが形成されていることが確認できた(図14)。また光学的測定により、焦点距離は約30 $\mu$ mであり、この焦点距離は作製したレンズを単一球面からなるレンズと仮定し計算した近軸焦点距離とほぼ一致した。このシリカガラスは実用的な集光レンズとして機能することが期待できる。また、この方法はフォトマスクの形状によりレンチキュラーレンズ等の種々の形状のレンズの作製が簡便に行えるものと思われる。

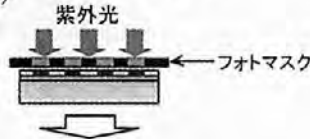
(2) ポリシランの膨潤性と電着法を利用したマイクロレンズの作製

(1)で述べたポリシラン薄膜の紫外光照射および未照射部分の撥水性の差を利用してマイクロレンズを形成する手法は、その作製条件の厳しさから、大面積に

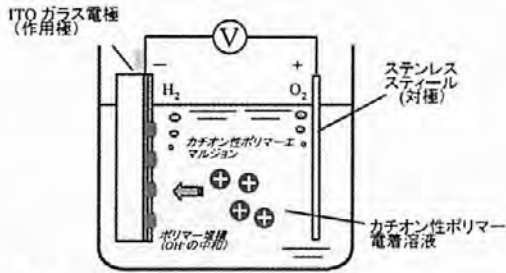
(1) ITO ガラス電極上へのポリシランフィルム(約1 μm)のスピ  
ンコート



(2) フォトマスクを用いた紫外光によるパターン  
(ポリシランの光分解)



(3) 電着



水の電気分解  
(-)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^-$  (+)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

(4) 乾燥後、60°Cで約30分間加熱変成



図15 マイクロレンズアイの電着法による作製方法

均一なマイクロレンズを形成することは困難である。そこで、大面積かつ任意のサイズで簡便にレンズを作製する方法を検討し、ポリマー電着法を利用した、より実用的なマイクロレンズアレイの作製方法を提案した。従来から、電着コーティングは大面積に均一な膜厚で樹脂を付着させる技術として確立されている<sup>15)</sup>。そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性および未照射部分をマスクとする微小領域(従来の電着コーティングでは扱わない)をアレイ状に配列した領域で電着コーティングを行った。その結果、広い領域に制御よく簡便マイクロレンズアレイを形成することができた。

図15に示すように、ITO電極上のPMPS膜(膜厚: ~1 μm)にUV光照射後、アミノ基を有するアクリレート樹脂が乳酸で中和されたコロイド分散体を含む水溶液中で、ステンレススチール対極を正極に用い、150Vで90秒間定電位電解を行なった。その結果、UV光照射のみ(膨潤PMPS内)に正に帯電したアミノアクリレートが電気泳動により移動する。同時に、水の電気分解が始まり、陰極表面で発生したOH<sup>-</sup>によるpH上昇によって、電気泳動により陰極に達したカチオン性粒子は中和され、不溶性となって析出凝固する。この析出凝固物が形成されたITO電極を水洗い後、

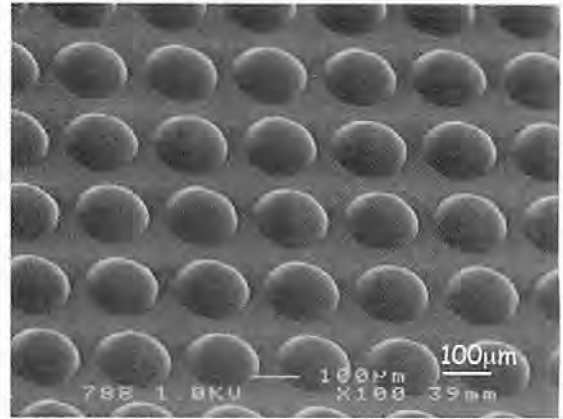


図16 マイクロレンズアレイのSEM写真

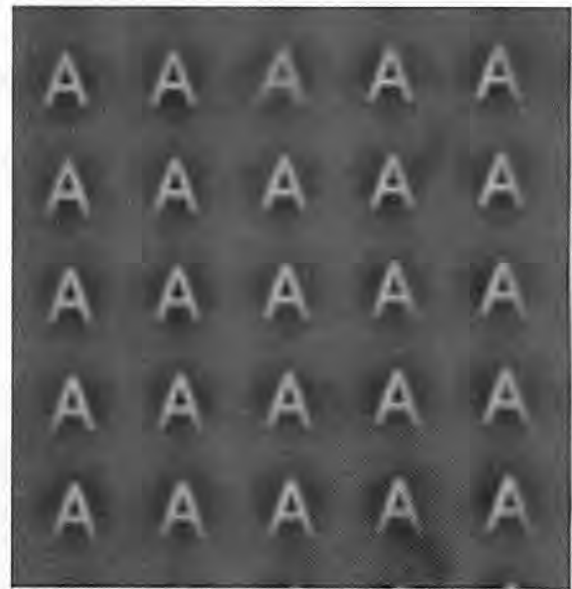


図17 結像の結果

60°Cにて加熱した。その試料表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ(図16)、紫外光照射部のみで電気泳動により樹脂が凸状に堆積していることが確認できた。また光学測定により、焦点距離は、作製したレンズを単一球面からなるレンズと仮定し計算した近軸焦点距離とほぼ一致していることもわかった。なお、マイクロレンズの焦点位置に文字“A”を置いたときの結像の結果を図17に示す。

さらに、電着液は、カチオン性のものだけでなく、アニオン性のものを用いても同じようにマイクロレンズを作製することが可能であった。

## 5. 結論

本研究では、ポリシランが示す特異な化学的性質であるUV光分解に着目し、それに伴う物性変化あるい

は化学的反応性を生かしたポリシランの新しい応用に関する展開を図った。得られた成果を要約すると次の通りである。

(1) UV光分解部の膨潤性に着目して、色素水溶液によるポリシランのパターン染色が可能であること、さらに適切な染色順序の選択によって、簡単な行程で互いに混色することなく多色パターン染色が可能であることを見出し、TFTドライブの液晶ディスプレイのキー部品であるRGBカラーフィルタへの応用展開の可能性を示した。さらに、UV光照射ポリシランの膨潤性とミセル顔料電着法を組み合わせることにより、電極基板をパターンニングすることなく酸化電位の差を利用して多色顔料のパターン電着が可能であることを示し、作製法を提案した。

(2) UV光照射ポリシランの有機溶媒への溶解性を利用して、ポリシランをマスクとしたチオフェン電解重合を検討し、任意の導電性チオフェンポリマーパターンの形成に成功し、そのパターン化した導電性ポリマーがドーピング、脱ドーピングによるエレクトロクロミック表示素子への展開が可能であることを示した。また電極上に形成された導電性ポリマーは電極をパターンエッチングすることなくパターン化電極としても応用可能である。

(3) ポリシランのUV光照射部と未照射部の撥水性の差に着目し、ゾルゲル法と組み合わせることで、UVパターン照射、シリカゾル水溶液への浸漬、加熱ゲル化の単純な行程でUV光照射部のみのキセロゲルによるマイクロレンズを形成することに成功し、マイクロレンズアレイの簡便な作製法を提案した。さらに、ポリシランのUV光照射部の膨潤性に着目し、ポリマー電着法と組み合わせることによって、広い領域に形状の揃ったマイクロレンズアレイの作製に成功した。

以上、ポリシランの特異な化学的性質であるUV光分解に着目し、それにとまなう物性変化、反応性を利用した新しい実用可能ないくつかの用途展開を実例をもって示した。

## 謝 辞

本報告は、櫻井が大阪大学大学院工学研究科博士課程(後期)にて行った研究をまとめたものである。研究開始から終始ご指導頂いた横山正明教授(理博)に感謝いたします。また、研究のご支援を頂きました横山研究室の皆様へ感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Stolka, H. -J. Yuh, K. McGrane, D.M. Pai: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **25**, 823 (1987)
- 2) K. Yokoyama and M. Yokoyama: Chem. Lett., 1005 (1989)
- 3) K. Fjazar, J. Messier, and C. Rosilio: J. Appl. Phys., **60**, 3040 (1986)
- 4) R. West, J. Organomet. Chem., **300**, 327 (1986)
- 5) 櫻井芳昭、橘 泰宏、横山正明: 日本化学会第69春季年会講演予稿集, **69**, 1 C1 13 (1995).
- 6) Y. Sakurai, H. Shiozaki, M. Yokoyama: Chem. Lett., 899 (1999)
- 7) M. Yokoyama, T. Koura, Y. Hiroshige, and S. Notsu: Chem. Lett., 1563 (1991)
- 8) T. Saji and Y. Ishii: J. Electrochem. Soc., **136**, 2953 (1989)
- 9) R. O. Loutfy, and Y. C. Cheng: J. Chem. Phys., **73**, 2902 (1980)
- 10) R. D. Miller, D. Hofer, D. R. Mckean, C. G. Willson, R. West, and P. Trefonas III: Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L79 (1985)
- 11) C. Reichardt and E. Harbusch-Görnert: Liebigs Ann. Chem., 721 (1983); C. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, and C. Reichardt: Bull. Soc. Chem. Fr., 125 (1987); C. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, and C. Reichardt: Bull. Soc. Chem. Fr., 1001 (1987)
- 12) G. Tourillon and F. Garnier: J. Electroanal. Chem., **135**, 173 (1982); K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, and Y. Inuishi: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 382 (1983)
- 13) D. Daly, R. F. Stevens, M. C. Hutley, and N. Davis: J. Phys. E, **1**, 759 (1990)
- 14) E. M. Strzelecka, G. D. Robinson, M. G. Peters, F. H. Peters, and L. A. Coldren: Electron. Lett., **31**, 724 (1995)
- 15) S. A. Yamanaka, F. Nishida, L.M. Ellerby, C. R. Nisahida, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink: Chem. Mater., **4**, 495 (1992)
- 16) N. Nagayama, Y. Tachibana, and M. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 2005 (1998)
- 17) 宮崎竜平: 最新工業塗装技術, 109, 幸書房, (1977)





図5 多色染色パターン

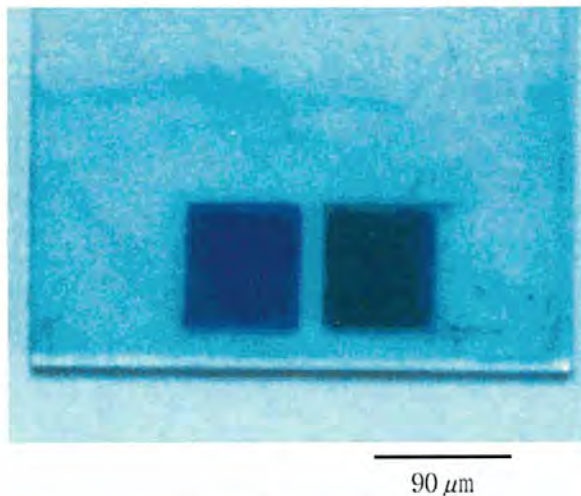


図9 多色電着パターン



図11 ポリチオフェンのエレクトロクロミズム 左：脱ドーブ状態 右：ドーブ状態



## 既存燃焼炉の省エネルギーを図る 酸素富化燃焼制御システム

### *Oxygen-Enriched Combustion Control System for Saving Energy of Existent Combustion Furnace*

谷口 正志\* 入江 年優\*\*

Masashi Taniguchi Toshimasa Irie

表原 靖男\*\*\* 磯田 徹\*\*\*

Yasuo Omotehara Tohru Isoda

(2003年7月16日 受理)

キーワード：省エネルギー，高温燃焼炉，シャトル炉，酸素富化燃焼，制御システム

#### 1. はじめに

電子部品焼成炉用耐火物としてのセラミックの焼成には，最高温度1700～1800℃の高温焼成炉が必要である。大量生産の場合にはトンネル炉が用いられ，多品種少量生産の場合にはシャトル炉が用いられている。このシャトル炉は燃料消費型の燃焼炉であるにもかかわらず，断続または不連続という操業形態から熱効率が非常に低く，地球温暖化の原因の一つであるCO<sub>2</sub>の排出が膨大な量となっている。

酸素富化燃焼は単位時間当たりの燃料消費量は増加する場合もあるが，通常燃焼よりも昇温速度を大きくできるので，燃焼時間の短縮による総燃料消費量の低減が可能となるため，燃料消費型燃焼炉の省エネルギーが期待できる。当研究所では大学および企業と共同で，セラミック焼成用高温シャトル炉の熱効率改善を目的とした酸素富化燃焼技術の適応について研究し，適切な酸素濃度や酸素富化燃焼の適応域（酸素富化燃焼の開始および終了時期）などを明らかにし，大きな効率改善効果が得られることを報告した<sup>1-5)</sup>。

ここでは実用的な酸素富化燃焼技術の確立を目指して，既存の燃焼炉への付加を前提とし，酸素濃度およ

び通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え前後での空気比を一定に制御する酸素富化燃焼制御システムを開発したので報告する。

#### 2. ガスバーナの流量および流量比制御<sup>6)</sup>

燃焼制御システムは負荷に追従して燃焼量（燃料流量）を変化させる燃焼制御を行うだけでなく，燃焼雰囲気安定させるために，燃料流量に比例して燃焼用空気流量を変化させる燃空比または空燃比制御（結果的に空気比制御）も行う。燃焼制御としては，温度調節器からの制御出力で流量制御弁を直接制御するダイレクト制御，温度調節器からの制御出力を流量制御の目標値とし，測定流量との差をなくすように制御するフィードバック制御などが行われている。空気比制御としては，燃料と燃焼用空気を同時に変化させる制御，燃料を先に変化させる燃料優先制御，燃焼用空気を先に変化させる空気優先制御が行われている。気体燃料を使用するガスバーナでは，これらの制御法を実現する流量および流量比（空気比）制御機構は，以下に示すように，炉の規模や用途などに応じて様々な方式が用いられている。従って，本システムの開発においても燃料ガス（都市ガス），燃焼用空気，酸素の流量および流量比制御の方式（ソフト面）と機構（ハード面）の決定が重要となる。

\* システム技術部 制御システムグループ

\*\* システム技術部 環境・エネルギーグループ

\*\*\* システム技術部

### (1) モータレス制御方式

モータレス制御方式はボイラの小容量ガスバーナに用いられている方式で、コントロールモータのような機器を使用しないので、性能の割に安価である。燃焼制御は燃料ガスの供給を遮断弁で開閉するON/OFF制御が行われ、空気比制御は適当な値が得られるようにオリフィスなどで燃料ガスと燃焼用空気の流量を固定して行われる。

### (2) 機械リンケージ方式

中大容量ガスバーナでは、性能だけでなく燃焼効率を求めて細かな空気比制御が要求される。機械リンケージ方式はこの要求に応じるために用いられている方式で、燃料ガスおよび燃焼用空気の流量を制御するバタフライ式などの流量制御弁と1台のコントロールモータをリンク機構で接続して燃焼制御と空気比制御を同時に行う。

燃料ガスと燃焼用空気の制御弁で流量特性が異なり、空気比の補正や調整に熟練を要するにもかかわらず、使用範囲全域で一定の空気比を維持することは困難である。このため、制御弁の流量特性を補正するカムを組み込み、細かな調整を容易にする方法もある。

### (3) 均圧弁方式

均圧弁方式は中容量ガスバーナに用いられている方式で、1台のコントロールモータで燃焼用空気の流量制御弁を駆動し、その圧力変化をカバナ(均圧弁)の流量制御信号として使い、燃料ガス流量を制御する。

空気比の調整は機械リンケージ方式よりも容易であるが、空気圧力の変化は燃焼特性による影響も大きく、

小流量時に追従性と再現性が乏しいなど、様々な条件変化に対して空気比を精度よく一定に維持することは困難である。

### (4) 直接流量制御方式

直接流量制御方式は省エネルギーや環境対策として求められる高精度な燃焼制御や空気比制御に対応するため、燃料ガスと燃焼用空気の流量を両方とも直接制御する方式である。各制御弁の流量特性を演算してモータの回転角を制御するため、容易に高精度な燃焼制御や空気比制御が可能である。近年のマイクロプロセッサやメモリの高速化、大容量化によって複雑な制御演算も可能になったが、高価であり、流量センサの測定誤差や応答時間などの影響が残ると制御精度が低下する。

安価な簡易型流量制御装置や、中大容量ガスバーナの省電力のため、インバータで送風機用電動機の回転数を制御し燃焼用空気の流量制御を行う方式もある。

## 3. 酸素富化燃焼制御システムの開発

図1に、前述のセラミック焼成用高温シャトル炉への酸素富化燃焼技術の適応に関する研究結果から決定した燃焼炉の動作模式図を示す。比較のため、酸素富化燃焼(実線)だけでなく通常燃焼(2点鎖線)も示している。

①着火から1300℃(目標温度1)までは通常燃焼を行う。

②目標温度1から1700℃(目標温度2)までは酸素濃

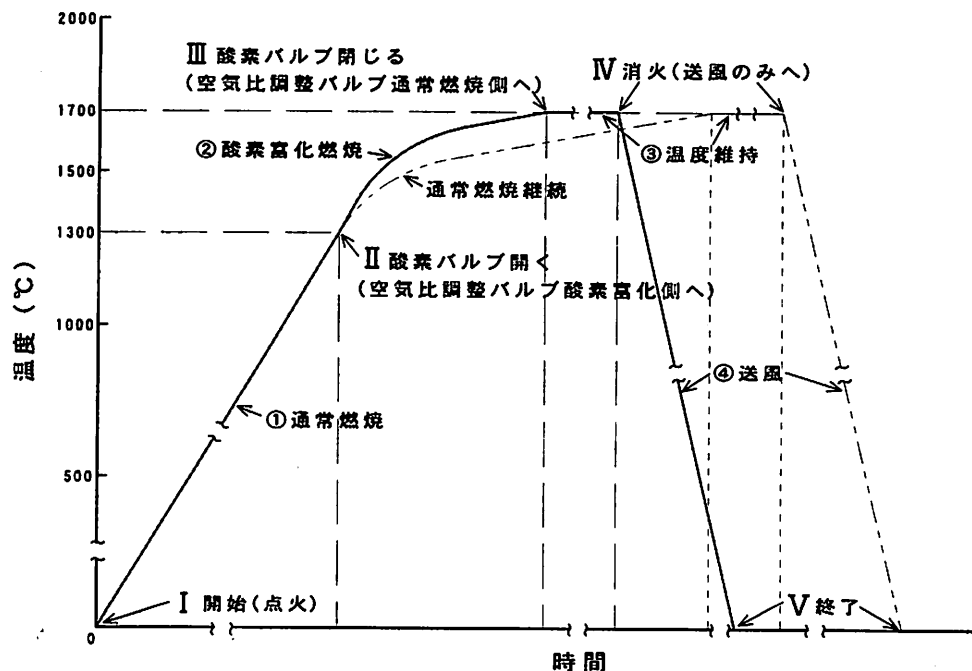


図1 酸素富化燃焼システムの動作模式図



度24%で酸素富化燃焼を行う。

- ③目標温度2に達したら通常燃焼を行い、その温度を一定時間維持する。
- ④一定時間が経過したら消火し、送風のみで冷却する。

なお、通常燃焼と酸素富化燃焼を操業途中で切り替える場合、必要がない限り切り替え前後で空気比を一定に制御しなければならない。ただし、ここで言う空気比は、通常燃焼の場合には従来の理論空気量に対する実際の燃焼用空気量の比である。しかし、酸素富化燃焼の場合には、燃焼用空気への酸素投入により酸素量が増すため、実際の燃焼用空気量を通常空気と同じ酸素濃度20.98%の空気量に換算した値から算出する仮想的な空気比である。理論酸素量に対する燃焼用酸素量の比である酸素比が使われる場合もあるが、空気比の方が一般的であるので、こちらを使用する。

図1に示すような動作を行う酸素富化燃焼制御システムを開発するために、炉内寸法0.47×0.47×0.51mの小型実験炉を作製した。図2にその外観を示す。バーナはシャトル炉用バーナ（大阪ガス㈱製）で、最大燃焼量は290kWである。燃焼制御および空気比制御方式は、炉内温度のみを目標として燃焼用空気流量を直接変化させるダイレクト燃焼制御および空気優先制御方式、流量および流量比制御機構は、均圧弁方式の燃焼用空気の動圧を利用したガバナによる空気-都市ガス流量比制御機構など、実用炉と同様の制御系を持っている。ただし、排ガスによる燃焼用空気の余熱設備は備えていない。燃焼制御用の温度測定点は炉内中央部に設けた。排ガスは煙突で屋外に導いたが、非常に高温の排ガスによる煙道の焼損を防ぐため、煙道内に外気を吸い込む構造にして排ガスの冷却を行った。

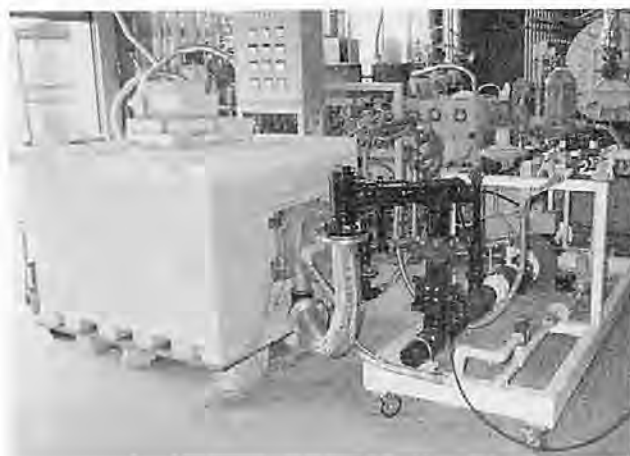


図2 小型実験炉の外観

都市ガス、燃焼用空気、酸素のすべての流量制御を、電動流量制御弁を用いて、フィードバック制御方式および直接流量制御方式で行う酸素富化燃焼システムは既に存在している。このシステムは酸素濃度および空気比を正確かつ自由に制御できる優れたシステムであるが、システム価格、特に電動流量制御弁が非常に高価である。また、このような燃焼制御システムを既存の燃焼炉に適用するためには、大規模な改造が必要となる場合がある。以上の点と酸素富化燃焼の適応分野の拡大を考慮し、開発するシステムの基本仕様を以下のように決定した。

- ①既存の燃焼炉に追加できる。
- ②機器の追加や交換などの改造が少ない。
- ③安価で汎用性のあるシステムとする。

#### (1) 流量制御および空気比制御

本システムが制御するのは、炉内温度と所定の空気比および酸素濃度に応じた都市ガス、燃焼用空気、酸素の各流量である。先に述べたように、本実験炉は燃焼量に応じた送風量制御およびガバナを用いた空気比制御を行っているので、改造を少なくするために、それらを生かしたシステムを考えた。燃焼用空気への酸素投入に関して、バーナはガスを混合するという点ではミキサと同類と考えられるので、空気-酸素混合用ミキサをバーナと見なせば、空気-酸素系の流量比（酸素濃度）制御は空気-都市ガス系と同様の機器構成で原理的に可能である。この発想に従って配管の改造を行った。図3に改造した配管図を示す。図中には基本的な機器のみを示しており、破線で囲んだ部分が改造部である。ミキサにはメインバーナ（19）と同様の混合方式である低圧ミキサ（16）を採用した。

空気配管の最上流に燃焼量を変化させる送風量制御用コントロールバタ弁（12）があり、コントロールモータ（13）で制御する。その下流にある都市ガス用ガバナ（2）への圧力抽出点や都市ガス用ガバナへの加圧調整用コントロールバタ弁（38）などは、酸素富化のない通常の燃焼制御システムとはほぼ同様である。本システムでは、都市ガス用ガバナへの圧力抽出点上流に低圧ミキサを設け、空気-都市ガス系と同様の位置関係になるように、酸素用ガバナ（10）への圧力抽出点および酸素用ガバナへの加圧調整用バタフライバルブ（17）を配置した。

酸素濃度は、酸素供給能力（圧力と流量）の範囲内で、事前に自由に設定可能（プリセット可変）である。さらに、低圧ミキサへの酸素配管を複数にし、それぞれを電磁弁で開閉すれば、選択式ではあるが酸素濃度が可変にできる。また、低圧ミキサの代わりにベンチ

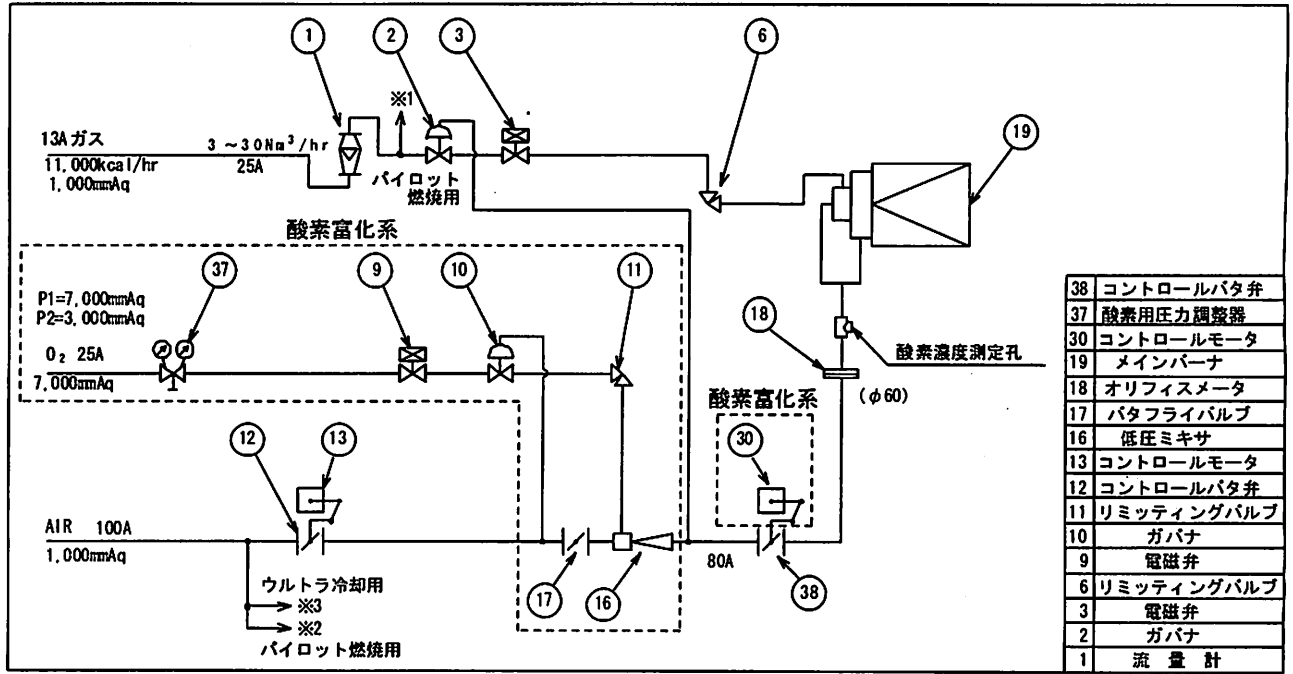


図3 酸素富化燃焼システムの配管図 (抜粋)

38	コントロールバタ弁
37	酸素用圧力調整器
30	コントロールモータ
19	メインバーナ
18	オリフィスメータ
17	バタフライバルブ
16	低圧ミキサ
13	コントロールモータ
12	コントロールバタ弁
11	リミッティングバルブ
10	ガバナ
9	電磁弁
6	リミッティングバルブ
3	電磁弁
2	ガバナ
1	流量計

ユリミキサが使用できれば、酸素濃度の安定度は下がるかもしれないが、一部の機器が省略可能である。

都市ガス、燃焼用空気、酸素の流量測定および流量調整は、通常の燃焼制御システムと同様の方法で行った。都市ガス流量はフロート式流量計(1)で測定し、空気流量はオリフィスメータ(18)を利用して測定した。酸素は酸素濃度測定孔からジルコニア式酸素濃度計(第一熱研(株)製; 図中にはない)へ燃焼用空気を抽出して濃度を測定した。都市ガスおよび酸素の流量調整は、それぞれのガバナへの加圧調整用バタ弁(38, 17)の開度調整と、都市ガス用リミッティングバルブ(6)および酸素用リミッティングバルブ(11)の開度調整で行った。

空気比は炉内環境を酸素不足にするか酸素過剰にするかを決定する要素であるが、炉の内容物も炉内環境に影響するため、空気比の設定値は用途や操業状況によって異なる。本システムは開発中のシステムであるため、安全に余裕を見て、酸素富化燃焼時に酸素供給側の異常で酸素濃度が下がった(通常濃度に戻った)場合に、炉内に残った未燃ガスが煙道で再燃しないように、酸素供給側異常時でも空気比が1.1を下回らない、少し大きめの1.35程度の空気比に調整した。

(2) 酸素富化前後の空気比制御

酸素富化時には燃焼用空気中の酸素量が増すため、そのままでは空気比(仮想的な空気比)が上昇する。従って、空気比を下げて通常燃焼時と同じ値を維持するために、燃焼用空気量を減少させるか都市ガス量を

増加させる必要がある。本システムでは、都市ガス量を増加させるため、都市ガス用ガバナへの圧力を上昇させた。具体的には、通常燃焼時と酸素富化燃焼時で同一の空気比となるように、前もって都市ガス用ガバナへの加圧調整用コントロールバタ弁(38)の開閉位置を確定し、その2点間をコントロールモータ(30)で移動させた。このバタ弁を空気比調整バルブと名付けた。この方法は、元の燃焼制御システムの方式と機構を生かしたために、通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え時に送風量のみを増減させるのが困難なためである。なお、コントロールモータ(30)の代わりに直動または揺動シリンダやモータ、ステップモータなどの制御用モータを使うことも可能である。

炉内温度を一定に制御する場合、酸素富化開始時および終了時の過渡的な変化は以下ようになる。

- ・酸素富化開始  
 空気比調整バルブ酸素富化側へ→ 都市ガス量増加  
 → 炉内温度上昇→ 送風量減少→ 都市ガス量減少  
 → 炉内温度低下
- ・酸素富化終了  
 空気比調整バルブ通常側へ→ 都市ガス量減少  
 → 炉内温度低下→ 送風量増加→ 都市ガス量増加  
 → 炉内温度上昇

本システムでは、空気比調整バルブ駆動用コントロールモータの動作範囲が、空気比調整バルブの動作範囲に比べて非常に大きかったため、動作途中で、空気比が一時的に設定値より大きくなり、再び設定値に戻

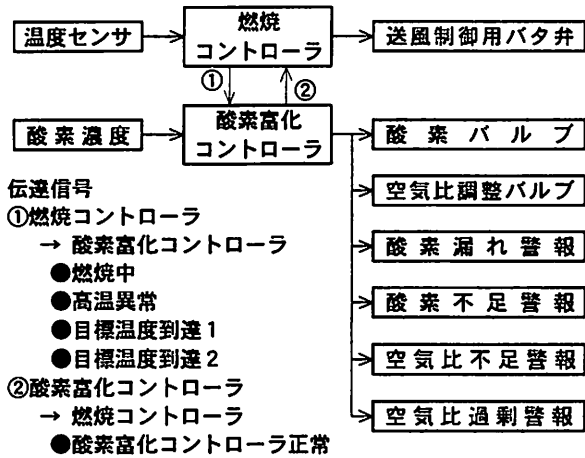


図4 酸素富化燃焼システムの制御系構成図

という変化をさせた。本来は空気比調整バルブの動作範囲に合った動作機構にすべきであるが、汎用機器を使用するために、汎用のコントロールモータおよびリンク機構を基本仕様のまま使用した。逆に空気比が設定値より小さくなる方向に動作させなかったのは、3(1)で述べたのと同様に、炉内に残った未燃ガスが煙道で再燃するのを防ぐためである。

(3) 酸素富化制御

図4に制御盤の構成図を示す。既存の燃焼コントローラの改造を最小限に抑えるため、燃焼コントローラとは別に酸素富化コントローラを構築し、その間を必要な信号で結ぶ構成とした。燃焼コントローラは従来通りの燃焼制御を行い、酸素富化コントローラは自身を含む酸素系に関わる表示と操作、および通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替えを行う。燃焼状態の切り替え動作は、通常燃焼時には空気比調整バルブを通常燃焼側に置くと共に酸素供給を停止する。酸素富化燃焼時には空気比調整バルブを酸素富化側へ置くと共に酸素供給を行う。

両コントローラ間で授受する信号は、最低でも酸素富化燃焼の適応域の指示(開始および終了指示)および安全確保のための信号が必要である。本システムでは、燃焼コントローラの外部信号入出力仕様と改造規模を考慮して、入出力合わせて図中の5本(●印)とした。その内容を以下に示す。必須の記述がある信号は、安全確保に最低限必要な信号である。

- 燃焼中(必須)：燃焼が正常に行われていることを示す。異常時には燃焼コントローラが燃焼を中止させるため、燃焼状態を通常燃焼状態にする。
- 高温異常：燃焼炉の保護のために設定した最高温度(今回は1800℃)に達したことを示す。燃焼継続か中止かに関わらず、燃焼状態を通常燃焼状態にする。
- 目標温度到達1：酸素富化燃焼開始温度(今回は

1300℃)に達したことを示す。燃焼状態を酸素富化燃焼状態にする。

- 目標温度到達2：酸素富化燃焼終了温度(今回は1700℃)に達したことを示す。燃焼状態を通常燃焼状態にする。
- 酸素富化コントローラ正常(必須)：酸素系が正常に動作していることを示すが、正常の範囲は事態の危険度によって判断する。危険な場合(異常時)には、燃焼状態を通常燃焼状態にすると共に燃焼コントローラを通じて燃焼を中止させる。それ以外の場合には、酸素系は正常とし、指定された燃焼状態にすると共に警報を出す。燃焼は継続させる。

以上のように、燃焼中止などの異常時には燃焼状態を通常燃焼状態にし、酸素供給を絶つ必要がある。また、通常燃焼のみを行う場合には、酸素富化コントローラを含む酸素系が動作している必要はない。従って、酸素の供給停止をより確実にし、不要時に酸素系を動作させないため、電源投入時および異常時には、自動的に通常燃焼状態に戻るような制御系を構築した。

燃焼コントローラには、機器とプログラムの両面で、5本の信号授受に必要な改造を行った。酸素富化コントローラには、システム開発という本研究の性格上、制御内容およびセンサやアクチュエータの変更、増減に対応できるようにプログラマブルコントローラを使用し、表示や操作用機器を組み込んだ。制御内容や使用機器が確定していれば、プログラマブルコントローラに限らず、適当な制御機器を使用してよい。なお、酸素富化コントローラの機能は安全装置を含めて必要最小限と思われるものに絞り込んだ。例えば、酸素圧力計の用途は酸素濃度計で代用できるため、ここでは酸素圧力計は設置していない。また、図中には燃焼コントローラに備わっている安全装置などは示していない。

酸素富化コントローラのプログラムは、燃焼コントローラとの信号授受、通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え制御、酸素系に関する表示や操作の制御を行うと共に、電源投入時や作業終了時には通常燃焼状態となるように作成した。また、酸素系が正常かどうかの判断は実用炉の都合に合わせた。例えば、酸素富化燃焼中の酸素濃度不足への対処として、燃焼継続か中止かは一概に確定できないが、本システムでは酸素不足の警報は出すが、通常燃焼で燃焼を継続するようにした。

4. 酸素富化燃焼制御システムの動作実験

本システムでは通常燃焼と酸素富化燃焼の自動切り替えが行えるだけでなく、元の燃焼炉の性能も維持し

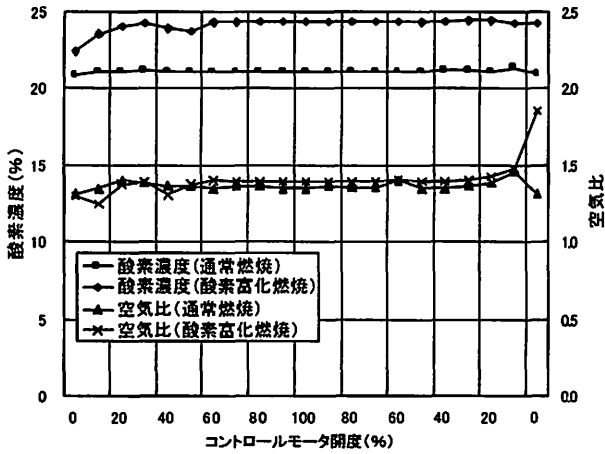


図5 酸素濃度と空気比

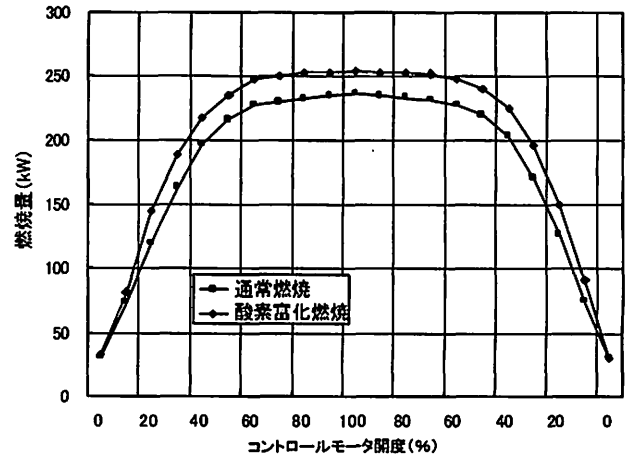


図6 燃焼量

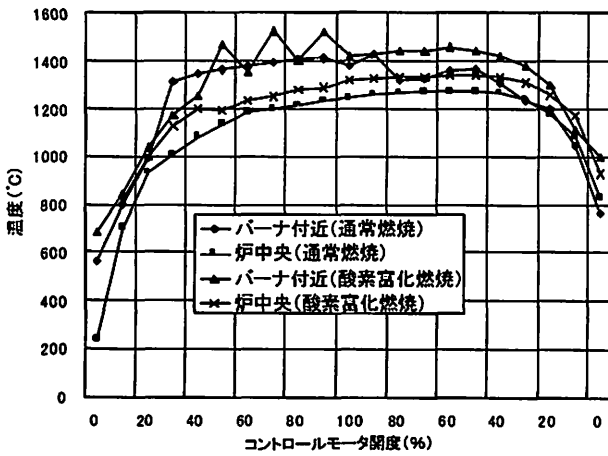


図7 炉内温度

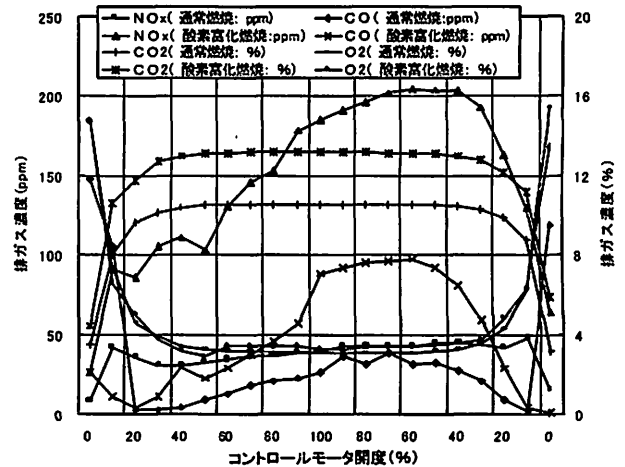


図8 排ガス濃度

なければならぬので、最低限、以下の3点が達成されていなければならない。

- ① 燃焼量の変動に対して酸素濃度を一定に保つ。
- ② 通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え前後で仮想的な空気比を一定に制御する。
- ③ 元の燃焼炉の最大燃焼量を確保する。

そこで、小型実験炉を使用して燃焼実験を行った。通常燃焼および酸素富化燃焼において、燃焼コントローラの制御出力を0~100%まで10%毎に変化させて送風量制御用コントロールバタ弁(12)の開度を変え、都市ガス量、燃焼用空気量、酸素濃度、炉内温度の測定および排ガス分析を行った。燃焼状態の安定とガス分析計(株堀場製作所製)までの配管を考慮して、測定は開度変更3分後に行った。

図5~図8に実験結果を示す。酸素富化時の酸素濃度および通常燃焼時と酸素富化燃焼時の空気比はほぼ一定に制御されており、最大燃焼量もほぼ目的値に達している。また、酸素富化燃焼の方が炉内温度が高くなっており、測定のタイミングから燃焼開始後の経

過時間はほぼ同じと考えられるので、酸素富化燃焼の方が昇温速度が大きいことが確認できる。しかし、空気比が1.4近くの高い値に設定されている影響も加わってか、排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度も5倍程の大きな値となっている。

なお、空気比の算出に用いた通常空気の酸素濃度は20.98%である。さらに、都市ガス13Aの理論空気量は11.0m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、真発熱量は41.6MJ/m<sup>3</sup>Nである(大阪ガス(株)の資料)。従って、最大燃焼量290kWに必要な都市ガス流量は25.1m<sup>3</sup>N/hである。

## 5. おわりに

高温シャトル炉の実用的な酸素富化燃焼技術の確立を目指して、既存の燃焼炉への付加を前提とした酸素富化燃焼制御システムの開発を行った。小型実験炉を使用した実験の結果、酸素濃度および通常燃焼と酸素富化燃焼の切り替え前後での仮想的な空気比(通常空気と同じ酸素濃度の空気量に換算してから算出した

値)を一定に制御できるだけでなく、元の燃焼炉の最大燃焼量が維持できることが確認された。最後に本システムの利点と欠点を示す。

- ① 燃焼時間短縮と総燃料消費量低減が可能である。
- ② 既存の燃焼設備に追加可能である。
- ③ 使用する機器が豊富で比較的安価である。
- ④ 構造が簡単で、しかも既存の燃焼設備と同様の構成であるため、仕組みが分かりやすく、蓄積したノウハウが利用しやすい。ただし、都市ガス、燃焼用空気、酸素の流量が互いに影響し合うので、流量および流量比調整が従来よりは複雑になる。
- ⑤ 排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度が大きく増加するので、適応範囲の絞り込みなどで総排出量を低減するか、NO<sub>x</sub>除去設備が必要となる。

### 参考文献

- 1) 入江年優, 磯田徹, 表原靖男, 竹内信行, 中塚勉, 渡辺博則, 清飛羅一眞, 小川悦郎, 津河成和: 平成12年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 110 (2001)
- 2) 入江年優, 表原靖男, 竹内信行, 渡辺博則, 清飛羅一眞, 小川悦郎, 津河成和, 中塚勉: 耐火物, **53**, 11, 632 (2001)
- 3) 竹内信行, 石田信伍, 渡辺博則, 入江年優, 表原靖男, 小川悦郎, 清飛羅一眞, 津河成和, 中塚勉: *Journal of the Society of Inorganic Materials*, **8**, 295 (2001)
- 4) 入江年優, 表原靖男, 竹内信行, 渡辺博則, 清飛羅一眞, 小川悦郎, 津河成和, 中塚勉: 平成11年度大阪府立産業技術総合研究所報告, **13**, 15 (1999)
- 5) 竹内信行, 石田信伍, 渡辺博則, 入江年優, 表原靖男, 小川悦郎, 清飛羅一眞, 津河成和, 中塚勉: 耐火物, **51**, 7, 411 (1999)
- 6) 日本バーナ研究会研究開発委員会編: 燃焼装置の先端技術, 日本バーナ研究会 (2002)

1) 入江年優, 磯田徹, 表原靖男, 竹内信行, 中塚勉, 渡

