



研究所報告

No.20 (2006.10)

目次

技術報告及び技術論文概要

1

技術報告

- | | | |
|---|-------------------------|----|
| 1. 新しい粉末加圧成形法の開発 | 垣辻 篤・呉 長桓・津守不二夫 | 9 |
| 2. 音響計測解析技術の振動試験への適用 | 君田隆男・中嶋隆勝・津田靖子 | 15 |
| 3. 大阪府産技研での IPv6 利活用について | 石島 悌・平松初珠 | 21 |
| 4. 透湿性, 防水革 —その機能とメカニズム— | 佐藤恭司 | 29 |
| 5. MEMS 技術を応用した新規センサと高機能センシングシステムの開発 | 井上幸二・田中恒久・村上修一
宇野真由美 | 35 |
| 6. 複数陽極を用いる無廃浴合金めっきプロセス
— Ni-W および Ni-W-P 合金めっきへの適用— | 中出卓男・左藤眞市・森河 務
横井昌幸 | 43 |
| 7. 新しいゴム系粘着剤の開発 | 山元和彦 | 49 |
| 8. 羊毛の防縮加工へのパルスパワーの応用 | 田原 充 | 55 |

技術論文

- | | | |
|---|-----------------------------|----|
| 1. 金属粉末添加によるその場生成金属間化合物粒子分散アルミニウム
基複合材料の作製 | 松室光昭・橘堂 忠 | 63 |
| 2. ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール | 浅尾勝哉 | 69 |
| 3. 金属ギャップ導波路における 2 次元光波の伝送とモード変換 | 楠 文経・四谷 任・高原淳一
小林哲郎 | 75 |
| 4. 反射防止構造の作製 | 福田宏輝 | 81 |
| 5. 5 軸摩擦攪拌接合装置の開発 | 大川裕蔵 | 87 |
| 6. 皮膚表面温度解析によるタオル製品の吸水性と快適性の評価 | 山本貴則・片桐真子・木村裕和
宮崎克彦・松本陽一 | 93 |
| 7. 中性条件下における気液流染色加工機によるラミー生地
の修飾酵素加工 | 菅井實夫・上甲恭平・林 壽郎
荒井基夫 | 99 |

他誌掲載論文等概要

- | | | |
|---|-----------------------------|-----|
| 1. 大阪府立産業技術総合研究所 —中小企業との共創をめざして— | 森田 均 | 109 |
| 2. 放電加工断面観察のための試料作製 | 増井清徳・曾根 匠 | 109 |
| 3. プラスチック・ラピッドプロトタイピングのワーキングモデル利用 | 吉川忠作・ | 109 |
| 4. 高分子液晶を用いた片側パターン電極による選択的研磨制御
(第一報: ER スラリーの ER 効果と研磨特性) | 菊池武士・藤原順介・古荘純次
川向良平・井上昭夫 | 109 |
| 5. 片側パターン電極を用いた ER 流体援用研磨法に関する研究
(高分子液晶系 ER 流体 / 研磨砥粒混合スラリーの特性と応用) | 菊池武士 | 110 |
| 6. 堺和包丁 | 北原洋爾 | 110 |
| 7. 硬くてタフな新しい鉄系耐久摩耗材料の開発
—簡単な熱処理でハイスに匹敵する硬さを有する材料— | 橘堂 忠・武村 守・松室光昭 | 110 |
| 8. 擬似 ψ 角変化法による狭隘部曲面の X 線残留応力測定
—ラック歯元部の歯たけ方向応力測定— | 小栗泰造・村田一夫・山口勝己 | 111 |
| 9. 金属粉末添加による In-situ アルミニウム基複合材料の作製 | 松室光昭・橘堂 忠 | 111 |
| 10. 「実用化期の複合材料技術と課題」(その3)
損傷・破壊モニタリングと評価 | 上野谷敏之・水谷義弘 | 111 |

11. 環境対応めっき技術の試み	横井昌幸	111
12. めっき添加剤の作用機構	横井昌幸	112
13. 大阪府立産業技術総合研究所	横井昌幸	112
14. めっき皮膜の耐食性	森河 務	112
15. Surface Material Design of 316 Stainless Steel by Combination of Low Temperature Carburizing and Nitriding	辻川正人・吉田大輔・山内 尚彦 上田順弘・曾根 匠・田中信一	113
16. Effect of Peening as Pretreatment for DLC Coatings on Magnesium Alloy	山内尚彦・出水 敬・上田順弘 曾根 匠・辻川正人・広瀬幸雄	113
17. 微細孔形成による硬質コーティング膜の高潤滑化の試み ー環境にやさしい塑性加工技術の提案を目指してー	三浦健一・白川信彦・出水 敬	113
18. 放電加工による高融点金属の炭化物形成	塚原秀和・南 久・増井清徳 曾根 匠	114
19. 燃焼合成を利用した Ni-Al 系表面被覆層に及ぼすシリコン添加の影響	岡本 明・池永 明・吉本 努 広瀬幸雄・李 漢瑛	114
20. アークイオンプレーティング法によるクロム窒化物皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす表面粗さの影響	榮川元雄・三浦健一・横井昌幸 石神逸男	114
21. Theoretical Study of NH ₃ Adsorption on Fe(110) and Fe(111) Surfaces Thermal Transient Response of Membrane-Structured-Superconducting MgB ₂ Detector by Using 20-ps Pulse-Laser	左藤眞市・藤本 博・小林久芳 石田武和・藤原大介・三木茂人 島影久司・Zhen Wang・佐藤和郎 四谷 任・町田昌彦・加藤 勝	115 115
22. 携帯電話を活用したトレーサビリティシステムの実証テスト ー大阪エコ農産物制度への導入を目指してー	越村惣次郎・松下 隆・竹田裕紀 新田 仁・竹安数博	115
23. オープンソースを活用した地方公設試向け業務システムの構築とその運用	石島 悌・平松初珠・中西 隆 袖岡孝好・中辻秀和・森田 均	116
24. 皮膚表面温度を用いたタオルの吸水性と快適性の評価	山本貴則・宮崎克彦・石澤広明 松本陽一	116
25. タオルの織物構造と吸水性能	山本貴則・宮崎克彦・石澤広明 松本陽一	117
26. 音響解析による共振現象検出システムの開発 ー実製品に対する振動試験への適用ー	君田隆男	117
27. がたを有する被包装物の振動に関する実験的検討	津田和城・中嶋隆勝・斎藤勝彦	117
28. 電子線リソグラフィによる超微細加工	森脇耕介	118
29. 目に見えない光情報を映し出す「実時間偏光計測カメラシステム」の開発	森脇耕介	118
30. 宇宙用ポリイミドとフッ素系高分子における複合宇宙環境誘起劣化 ー原子状酸素と紫外線の複合照射効果ー	横田久美子・池田光平・田川雅人 岡本昭夫	118
31. Residual Stress Influences on the Sensitivity of Ultrasonic Sensor Having Composite Membrane Structure	田中恒久・李 昇穆・井上幸二	118
32. Improvement on Sensitivity of Infrared Sensor of Dielectric Bolometer Mode with New Detecting Structure	宇野真由美・松元光輝・村上修一 井上幸二・野田 実・奥山雅則	119
33. Propagation Properties of Guided Waves in Index-Guided Two-Dimensional Optical Waveguides	楠 文経・四谷 任・高原淳一 小林哲郎	119
34. Confinement and Guiding of Two-Dimensional Optical Waves by Low-Refractive-Index Cores	楠 文経・四谷 任・高原淳一	119
35. Colorimetric Detection of Fluoride Ion in an Aqueous Solution Using a Thioglucose-Capped Gold Nanoparticle	渡辺 茂・瀬口秀樹・吉田勝平 木船弘一・唯木次男・汐崎久芳	120

36. Density Functional Study for Discoloration Reaction of Titanylporphyrin	櫻井芳昭・汐崎久芳・横山正明	120
37. アクリルシリコーン/シリカ・ナノ複合材料の撥水性 (1) 表面撥水性におよぼす調製時の溶媒およびアクリルシリコーン、シ ランカップリング剤添加の影響	木本正樹・日置亜也子・西田英夫 榮川昌宏・有本邦夫・池田能幸 佐々木宗夫	120
38. ナノ複合微粒子を用いた超撥水剤	木本正樹	121
39. 超撥水性材料	木本正樹	121
40. ナノ・マイクロポリイミド微粒子の開発	浅尾勝哉	121
41. 多孔性高分子微粒子の開発	館 秀樹	122
42. 大阪府立産業技術研究所(環境・エネルギー・バイオ系)熱エネルギー 分野のご紹介	東 忠宏	122
43. Degradation of Linuron in Aqueous Solution by the Photo-Fenton Reaction	勝又英之・金子 聡・鈴木 透 太田清久・呼子嘉博	122
44. Photo-Fenton Degradation of Alachlor in the Presence of Citrate Solution	勝又英之・金子 聡・鈴木 透 太田清久・呼子嘉博	123
45. Degradation of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins in Aqueous Solution by Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV System	勝又英之・金子 聡・鈴木 透 太田清久・呼子嘉博	123
46. 環境有害物質の規制動向と分析方法	林 寛一・中島陽一	123
47. 抗菌加工と微生物試験 -衣料から医療用途へ-	高塚 正	124
48. クレームを生かす	寺嶋久史	124
49. 繊維製品における黄変	浅沢英夫	124
50. ジオシンセティックスの環境分野への応用	赤井智幸	124
51. 地盤環境-最終処分場; 廃棄物地盤, 粘土系遮水, 遮水性護岸, 遮 水性護岸・遮水・メカニズム, 遮水シート・覆土	赤井智幸	125
52. 線状高分子混合による土質系遮水材料の強度変形特性と透水性	小竹 望・平田昌史・赤井智幸 馬淵伸明・西村正樹・山本正人 石川雅英・嘉門雅史	125
53. Design and Execution of the Fiber and Cement Treated Clay Barrier for a Coastal Landfill Site	小竹 望・平田昌史・赤井智幸 西村正樹・山本正人・嘉門雅史	125
54. 一体型複合遮水シート	赤井智幸・西村正樹	126
55. カーボンナノチューブによる紡糸・撚糸技術の開発	赤井智幸	126
56. 気液流染色加工機によるラミー布の中性条件下での修飾セルラーゼ 処理	菅井實夫・上甲恭平・林 壽郎 荒井基夫	126
57. モノアルキルリン酸エステル加脂による皮革の防水性や透湿性発現 のメカニズム	佐藤恭司	127
58. 透湿性と吸湿性を保持した耐水草	佐藤恭司	127
59. 皮革製品の臭いについて, 皮革中の有害物質に関する文献	佐藤恭司・奥村 章・稲次俊敬 道志 智・角田由美	127
60. クレーム事例 -5- 靴のソルトスピーアの成分に関する検証事例	奥村 章	128
61. 正倉院宝物特別調査報告 皮革製宝物材質調査	奥村 章	128
62. 分析方法(溶出クロム量試験方法)の確立	奥村 章・佐藤恭司・稲次俊敬 道志 智	128
63. クレーム事例 -4- 革製品に使用される金具が錆びてきた	稲俊 敬	128
64. 染色摩擦堅ろう度試験方法間の差異	稲次俊敬・佐藤恭司・奥村 章 道志 智・角田由美	129
65. Effect of γ -ray Irradiation on the Wettability of TiO ₂ Single Crystals	道志 智・安保正一・奥田修一	129

66. Photocatalysis: Photocatalysis on Titanium Oxide-Based Catalysts	小嶋崇夫 安保正一・道志 智・北野政明 胡 芸	129
67. The Preparation and Characterization of Highly Efficient Titanium Oxide-Based Photofunctional Materials	安保正一・道志 智・北野政明 胡 芸・竹内雅人・松岡雅也	130

口頭発表概要

1. 次世代超精密加工のための環境補償技術の開発	○山口勝己	133
2. 超精密加工・計測のための環境一定制御チャンバーの実用化	○山口勝己・足立和俊・本田索郎 大川裕蔵・小栗泰造, 他	133
3. 超精密加工機におけるレーザ測長誤差低減のための環境補正装置の高精度化	○足立和俊・山口勝己・本田索郎 他	133
4. EDM/HSC センタによる高能率微細加工	○南 久・増井清徳	133
5. 簡単にできる新しい微細放電加工	○南 久	133
6. マグネシウムのプレス成形を想定した温間トライボシミュレータの開発	○白川信彦・宮田良雄	133
7. 金属粉末 RP 造形技術の板材プレス加工用金型への適用	○白川信彦・木下俊行・宮田良雄	133
8. 微細孔を有する高潤滑性硬質膜の深絞り金型への適用と評価	○白川信彦・三浦健一・出水 敬 他	134
9. 炭素鋼 (S15C) 粉末のレーザラピッドプロトタイピング	○中本貴之・白川信彦・木下俊行 宮田良雄	134
10. 炭素鋼 (S15C) 粉末のレーザラピッドプロトタイピング	○中本貴之・白川信彦・木下俊行 宮田良雄	134
11. 放電・研削ハイブリッド加工による超硬合金の微細仕上げ	○渡邊幸司・南 久・塚原秀和 藤原久一・増井清徳	134
12. 放電/切削・研削ハイブリッド加工による高能率微細加工	○渡邊幸司・南 久・塚原秀和 藤原久一・増井清徳	134
13. 球状バナジウム炭化物を含有するマルチキャラクター型キャストマテリアル	○橘堂 忠	134
14. 球状バナジウム炭化物含有高 Mn 鋳鉄材料の開発	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭 他	135
15. 球状炭化物鋳鉄の疲労特性評価	橘堂 忠・○他	135
16. 擬似 ψ 角変化法による狭隘部の X 線応力測定 — In-situ 計測した歯元形状に基づく歯車歯元部の応力測定—	○小栗泰造・山口勝己・他	135
17. 狭隘部曲面の X 線残留応力測定	○小栗泰造・他	135
18. Mg 合金における疲労特性に及ぼす両面接合の効果	小栗泰造・○他	135
19. 球状バナジウム炭化物含有鉄系低熱膨張材料の開発	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 出水 敬・他	136
20. 球状バナジウム炭化物含有高 Mn 鋳鉄材料の開発	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 他	136
21. 球状バナジウム炭化物白鋳鉄の連続冷却変態線図の作成	○武村 守・橘堂 忠・他	136
22. 金属間化合物粒子を分散させた複合強化アルミニウム材料	○松室光昭	136
23. Ni 粉末 / Al 溶湯反応による in situ 生成 Al_3Ni 粒子強化複合材料の機械的性質	○松室光昭・橘堂 忠	136
24. 5083 アルミニウム合金摩擦攪拌継手材の成形性に及ぼす接合条件の影響	○平田智丈・小栗泰造・萩野秀樹 他	136

25. 摩擦攪拌接合継手の強度に及ぼす接合精度の影響	平田智丈・○他	137
26. 摩擦攪拌接合におけるずれの許容度	平田智丈・○他	137
27. Thermography and Thermographic NDT/E of Composite Materials in Japan -An Overview-	○上野谷敏之	137
28. Electrodeposition of Ni-W-P Alloy from Ni-citrate Bath	○横井昌幸・森河 務・中出卓男	137
29. イオン交換膜プロセスを用いた Fe-W 合金めっきの作製法	○森河 務・中出卓男・横井昌幸 他	137
30. Fe-W 合金めっき皮膜の熱特性	森河 務・中出卓男・○他	138
31. 複合 Cr-C 合金めっき	森河 務・中出卓男・○他	138
32. Fe-W 合金めっき皮膜の熱特性	森河 務・中出卓男・○他	138
33. DLC Coating on Mg-Li Alloy	○山内尚彦・上田順弘・岡本昭夫 他	138
34. 低温プラズマ浸炭処理したオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬さ・拡散へ及ぼす Mo 量の影響	山内尚彦・上田順弘・曾根 匠 ○他	138
35. DLC Film Coating on Plasma-Carburized Austenitic Stainless Steel	○上田順弘・山内尚彦・曾根 匠 岡本 明・他	139
36. UBM スパッタ法により形成した DLC 膜摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性	○三浦健一・出水 敬・中村守正	139
37. 電析 Ni-W-P 合金めっきの耐食性	○中出卓男・横井昌幸・森河 務 太田清久	139
38. Improvement of Adhesive Strength of Ti-Al Plasma Sprayed Coating	○足立振一郎・他	139
39. Mg-Li 合金への純アルミニウムのプラズマ溶射	足立振一郎・曾根 匠・○他	139
40. 軟鋼基材へのプラズマ溶射 Ti-Al 皮膜の密着機構	○足立振一郎・他	139
41. 燃焼合成法による Ti-Al 系合金の作製と鉄鋼への接合	岡本 明・曾根 匠・○他	140
42. Effects of Substrate Bias Voltage on Projection Growth in Chromium Nitride Films Deposited by Arc Ion Plating	○榮川元雄・三浦健一・横井昌幸 石神逸男	140
43. UBM スパッタ法により形成した DLC 膜のスクラッチ試験を用いた密着性評価に関する一考察	○中村守正・三浦健一・他	140
44. ZrN 薄膜を利用した極低温温度計の開発	○四谷 任	140
45. 三次元摩擦攪拌接合システムの開発	○谷口正志・大川裕蔵・杉井春夫 曾根 匠	140
46. 三次元摩擦攪拌接合を実現する支援システムの開発と加工事例	○谷口正志・大川裕蔵・杉井春夫 他	140
47. 食の安全を確保する大阪版トレーサビリティ支援システムの開発	○竹田裕紀・新田 仁・石島 悌 他	141
48. 携帯電話トレーサビリティ消費者向けデモンストレーションおよび研究成果の発表	○竹田裕紀・新田 仁	141
49. 大阪版農作物トレーサビリティ支援システムの操作について	○竹田裕紀・新田 仁	141
50. 大阪版農作物トレーサビリティ支援システムの操作について	○竹田裕紀・新田 仁	141
51. 大阪版農作物トレーサビリティ支援システムの操作について	○竹田裕紀・新田 仁	141
52. 大阪版農作物トレーサビリティ支援システムの操作について	○竹田裕紀・新田 仁	141
53. 大阪エコ農産物における大阪版農作物トレーサビリティ支援システムの活用について	○竹田裕紀・新田 仁	141
54. 5 軸摩擦攪拌接合装置の開発	○大川裕蔵・谷口正志・杉井春夫 他	142
55. 摩擦攪拌接合における施工偏差の許容度	大川裕蔵・○他	142

56. RFID を用いた位置推定手法の研究	○朴 忠植・石島 悌・中谷幸太郎	142
57. 歩行器用段差乗り越え機構の研究	朴 忠植・北川貴弘・中谷幸太郎	142
58. RFID による高精度位置検出手法	○中谷幸太郎・石島 悌・朴 忠植	142
59. Application of Statistical Models to Estimate Personal Tastes in Textile Design	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	142
60. PostgreSQL を活用した自治体機関向け業務システムの構築と運用	○石島 悌・平松初珠	143
61. PostgreSQL を活用した自治体向け業務システムとデスクトップ環境のオープンソース化への取り組み	○石島 悌・平松初珠	143
62. 大阪府立産業技術総合研究所における IPv6 の導入について	○石島 悌・平松初珠	143
63. オープンソースを活用した大阪府産技研の業務システム	○石島 悌・平松初珠	143
64. オープンソースを活用した大阪府産技研の業務システムの構築と運用	○石島 悌・平松初珠・袖岡孝好 中西 隆・森田 均	143
65. オープンソースソフトウェアを活用した自治体機関向け業務システム	○石島 悌・平松初珠	143
66. オープンソースを活用した地方公設試向け業務システムの構築とその運用	○石島 悌・平松初珠・中西 隆 袖岡孝好・中辻秀和・森田 均	143
67. 点字腕時計の開発	○北川貴弘・谷口正志	144
68. 点字腕時計の開発	○北川貴弘・谷口正志	144
69. 段差乗り越え機構の開発	○北川貴弘・朴 忠植・中谷幸太郎	144
70. 包装貨物振動試験の振動条件の影響	○高田利夫・寺岸義春・森岡亮治郎 岡市 敏・津田和城・中嶋隆勝	144
71. 褥瘡予防寝具としてのシープスキンの性能	○木村裕和・山本貴則・片桐真子	144
72. 人体仙骨部における接触圧と組織血流量の関係	○木村裕和・山本貴則・片桐真子 他	144
73. 人体帯電防止防止用履物裏面貼付シートの開発	○木村裕和	144
74. がたを有する被包装物の振動伝達率に及ぼす影響因子	○中嶋隆勝・津田和城	145
75. タオルの吸水性と水分移動性	○山本貴則・宮崎克彦・他	145
76. タオルにおける吸水性能の計測と制御	○山本貴則・宮崎克彦・他	145
77. タオルの吸水性能とパイル糸構造との関係	○山本貴則・宮崎克彦・木村裕和 他	145
78. 誘導加熱式電気炊飯器の漏洩磁界に対する新しいペースメーカー防護具の評価	○松本元一・田中健一郎・他	145
79. 図書館に設置されている盗難防止装置による植込み型心臓ペースメーカーの電磁障害を防止する電磁波防護服の性能評価	松本元一・田中健一郎・○他	145
80. カーボンナノコイルの電気泳動法による配向	田中健一郎・野坂俊紀・○他	146
81. カーナビゲーションに搭載するサウンドに対するモニター評価ー高齢者の印象評価と聴力検査による検証ー	○片桐真子・山本貴則・木村裕和 他	146
82. 音響解析による共振現象把握システムの開発ー実製品に対する振動試験への適用ー	○君田隆男・中嶋隆勝・木下俊行 津田靖子	146
83. 音響解析による共振現象検出手法の開発	○君田隆男	146
84. 音響解析による共振現象検出システムの開発ー実製品に対する振動試験への適用ー	○君田隆男	146
85. がたを有する被包装物の飛び跳ね現象に関する検討ー解析と実験の比較ー	○津田和城・中嶋隆勝・他	147
86. サーミスタ材料としての複合窒化物の薄膜化技術	岡本昭夫・○他	147
87. 超熱酸素原子ビームおよび真空紫外線同時照射におけるフッ素系ポ	岡本昭夫・○他	147

リマーの表面エロージョン特性		
88. 超熱原子状酸素ビームおよび紫外線による宇宙用熱制御材の劣化について –フッ素系高分子とポリイミドとの比較–	岡本昭夫・○他	147
89. ポリイミドフィルムへの TaAl-N 薄膜の形成 –広領域真空センサ応用への可能性の検討–	岡本昭夫・○他	147
90. プラズマアシスト成膜法によるフッ素樹脂薄膜の作製と応用	○岡本昭夫	147
91. プラズマアシスト成膜法によるフッ素樹脂複合薄膜の作製	○岡本昭夫	148
92. Comparative Study of Polyimide and FEP on the Simultaneous Exposure Effects of Atomic Oxygen and Ultraviolet	岡本昭夫・○他	148
93. 微細加工を用いた光・電子デバイス作製技術	○井上幸二・森脇耕介	148
94. ポストアニール処理による CuScO ₂ 薄膜の配向性および結晶性の改善	○笥 芳治・佐藤和郎	148
95. CuScO ₂ 薄膜の配向性および結晶性に与えるアニール処理効果	○笥 芳治・佐藤和郎	148
96. ECR プラズマによる ITO 薄膜の表面改質	○笥 芳治・佐藤和郎	148
97. ポストアニール処理による CuScO ₂ 薄膜の配向性および結晶性の改善 (2)	○笥 芳治・佐藤和郎	149
98. 超音波マイクロアレイセンサの作製と評価に関する研究	○田中恒久	149
99. フッ素系樹脂を用いた超音波マイクロセンサの特性改善	○田中恒久・李 昇穆・井上幸二 他	149
100. RF マグネトロンスパッタ法による Zn ₂ SnO ₄ の成膜 (II)	○佐藤和郎・森脇耕介・笥 芳治 岡本昭夫・村上修一	149
101. RF マグネトロンスパッタ法により作製した Zn ₂ SnO ₄ 薄膜のアニール効果	○佐藤和郎・森脇耕介・笥 芳治 村上修一・岡本昭夫	149
102. 電場変調分光によるフルオレン共重合体の励起状態決定	村上修一・○他	150
103. XPS と UV-PYS による Ba(Ti _{0.85} Sn _{0.15})O ₃ 強誘電体薄膜の評価	村上修一・○他	150
104. シリカ系有機無機ハイブリッド技術による感光性絶縁膜の開発	村上修一・○他	150
105. MOD 法による Ba(Ti,Zr)O ₃ 薄膜の作製と評価	○村上修一・宇野真由美・佐藤和郎 松元光輝・他	150
106. The Photolithographic and Electric Properties of Photosensitive Insulating Materials as a Passivation Layer on TFT LCDs	村上修一・○他	150
107. Preparation of Ferroelectric Ba(Ti,Zr)O ₃ Thin Films by Metal-Organic Decomposition	○村上修一・宇野真由美・松元光輝 佐藤和郎・他	150
108. 平面对向電極を有する有機半導体の Time of Flight 過渡光電流測定	村上修一・○他	151
109. β 相における poly(9,9-dioctylfluorene) の励起状態構造	村上修一・○他	151
110. Development of Infrared Sensor Array of Dielectric Bolometer Mode Using New IR Detector Structure	○村上修一・宇野真由美・井上幸二 松元光輝・他	151
111. プラズマ CVD 法によるフッ素添加非晶質炭素薄膜の作製	○松永 崇・岡本昭夫	151
112. 誘電ポロメータ型赤外線センサの新規受光部構造による高感度化	○宇野真由美・松元光輝・村上修一 井上幸二・他	151
113. 反応性スパッタリング法による Al-Zr-N 薄膜の作製とその評価	○宇野真由美・松永 崇・村上修一 岡本昭夫・吉竹正明	151
114. Guiding Properties of Index-Guided Two-Dimensional Optical Waveguides	○楠 文経・四谷 任・他	152
115. Guiding Properties of Index-Guided Two-Dimensional Optical Waveguides with High Refractive Index Contrast	○楠 文経・四谷 任・他	152
116. 金属ギャップ導波路における 2 次元光波の低屈折率媒質への閉じ込め	○楠 文経・四谷 任・他	152

117. 検知部・参照部分離構造誘電ポロメータ型赤外線センサアレイの作製	○松元光輝・村上修一・宇野真由美 井上幸二・他	152
118. 自己温度調節発熱体からの輻射赤外線スペクトル	広畑 健・○他	152
119. ポリアミド酸微粒子の分子量評価	○山元和彦・浅尾勝哉・吉岡弥生 館 秀樹	153
120. 高分子溶液中で合成したシリカ微粒子のキャラクタゼーション	○木本正樹	153
121. マクロアゾ重合開始剤を用いたコアシェル微粒子の合成およびシリカとの複合化	○木本正樹・日置亜也子	153
122. アクリルシリコン/シリカ・ナノハイブリッドによる超撥水表面の調製と評価	○木本正樹・日置亜也子・他	153
123. マクロアゾ重合開始剤を用いたコアシェル微粒子の合成および無機物との複合化	○木本正樹・日置亜也子	153
124. アクリルシリコン/シリカ・ナノ複合化微粒子を用いた超撥水性表面の調製と評価	○木本正樹・日置亜也子	153
125. 複合微粒子	○木本正樹	154
126. マクロアゾ重合開始剤を用いて合成したコアシェル型微粒子の特性と複合化	○木本正樹・日置亜也子	154
127. ナノポリイミド微粒子の開発と応用	○浅尾勝哉・山元和彦・吉岡弥生 館 秀樹・他	154
128. スーパーエンブラ微粒子	○浅尾勝哉	154
129. CNT 含有アルミニウム材の強度特性と圧延効果	垣辻 篤・○他	154
130. 新しい粉末加圧成形法 (BIP 法) により作製した成形体の寸法精度に及ぼす各種パラメータの検討	○垣辻 篤・呉 長桓	154
131. CNT 含有アルミニウム材料の熱・機械的特性	垣辻 篤・○他	155
132. SiC ナノファイバーの気相成長における触媒効果	垣辻 篤・○他	155
133. 電界による金属と半導体単層カーボンナノチューブの分離	櫻井芳昭・○他	155
134. 有機 EL における基礎物性 (有機/金属界面) とその応用について	○櫻井芳昭	155
135. 光学素子作製用ポリシロキサン型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	155
136. Microlens Array Fabrication Based on Polymer Electro-Deposition	○櫻井芳昭・他	156
137. 金属性及び半導体性単層カーボンナノチューブの電気泳動挙動と分離	櫻井芳昭・○他	156
138. 金属性および半導体性単層カーボンナノチューブの電気泳動挙動	櫻井芳昭・○他	156
139. ポリシロキサンレジストを用いて作製した光学素子の複製	○櫻井芳昭・佐藤和郎・村上修一 福田宏輝・四谷 任	156
140. ポリマー電着による新規マイクロレンズアレイの作製	○櫻井芳昭・佐藤和郎, 他	156
141. Microstructures of Catalyst Particles at the Tip of Carbon Nanocoils Grown from Fe-In-Sn-O Catalysts	○久米秀樹・西川義人・野坂俊紀 他	156
142. Catalyst-Thickness Dependence on the Synthesis of Brush like Long Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition	久米秀樹・○他	157
143. 芳香族ポリアミド微粒子の調製および表面修飾	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	157
144. 芳香族ポリアミド微粒子の調製およびそのメカニズムに関する検討	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	157
145. 芳香族ポリアミド微粒子の創製	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	157

146. Preparation of Aromatic Polyamide Particles	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	157
147. 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の特性	○西川義人・稲村 偉・久米 秀樹	158
148. ヒドロキシプロピルセルロース複合化 TiO ₂ 微粒子の合成	○日置亜也子・木本正樹	158
149. 日針状酸化チタン微粒子の光触媒能評価について	○日置亜也子・木本正樹・小河 宏 喜多幸司	158
150. 半固形モールド法 (BIP 法) における寸法精度向上のための粉末の制御	○呉 長桓・垣辻 篤	158
151. V(IV)/H ₂ O ₂ 系によるダイアジノンの分解	呼子嘉博・○他	158
152. Removal of Humic Substances in Water by Adsorption and Degradation	呼子嘉博・○他	158
153. 環境有害物質の規制動向と分析法	○中島陽一・林 寛一	159
154. カーボンナノチューブの製糸に関する研究	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	159
155. プラズマ CVD 法によるポリカーボネート上への DLC 膜の作製	○田原 充・上田順弘・山内尚彦	159
156. 酸化剤/酵素処理羊毛の防縮性と染色性	田原 充・○他	159
157. 高分子表面への DLC コーティングとその応用	○田原 充	159
158. 塗装面の DLC による表面改質	○田原 充	159
159. 酵素処理による羊毛の防縮加工	田原 充・○他	160
160. パルスコロナ/酵素処理した羊毛の酸性染料に対する染色性	田原 充・○他	160
161. 一体型複合遮水シートの耐久性に関する研究 ー貫入試験ー	○赤井智幸・他	160
162. 一体型複合遮水シートの耐久性に関する研究 ー海面処分場斜面遮水工を想定した変形解析ー	赤井智幸・松本 哲・○他	160
163. 線状高分子混合による土質系遮水材料の靱性向上効果 (その 1) 強度変形特性と透水性	赤井智幸・○他	160
164. 線状高分子混合による土質系遮水材料の靱性向上効果 (その 2) 三軸圧縮強度試験とその数値解析	赤井智幸・○他	160
165. カーボンナノチューブによる紡糸・撚糸技術の開発	○赤井智幸・喜多幸司・西村正樹	161
166. 一体型複合遮水シートの耐久性に関する研究 ー海面処分場斜面遮水工を想定した载荷試験ー	松本 哲・○他	161
167. 廃棄物処分場キャッピング用途のジオシンセティックス材料の開発と評価	○西村正樹・赤井智幸・他	161
168. 市販各種手袋革の染色摩擦堅ろう性と試験方法に関する検討	○稲次俊敬・藤田恵美・他	161
169. プラズマ処理による革表面特性の改質 (II)	○稲次俊敬・田原 充・藤田恵美 他	161

平成 17 年度研究発表会

170. 超精密加工機におけるレーザ測長誤差低減策とその有効性 ー環境一定制御チャンバーと環境補正装置の試作開発ー	○山口勝己・足立和俊・本田索郎 大川裕蔵・小栗泰造	162
171. レーザ測長誤差低減のための超精密加工用環境補正装置の試作	○足立和俊・山口勝己・本田索郎	162
172. 放電/切削ハイブリッド加工システムによる高能率微細加工	○南 久・塚原秀和・藤原久一 中塚藍子・増井清徳	162
173. PP/HDPE/タルクコンパウンドの衝撃特性に及ぼすコンパウンド順序の影響	○奥村 俊彦	162
174. 光学ガラスのプレス成形シミュレーション	○木下俊行	162
175. 電気粘性流体援用研磨法の開発	○菊池武士	162
176. 球状バナジウム炭化物含有高 Mn 鋳鉄材料の開発	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭	162

	他	
177. 高濃度 CO キャリアガス雰囲気におけるガス浸炭の炭素濃度分布数値解析 (第 2 報)	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 平田智丈	163
178. 溶湯攪拌法による金属間化合物粒子強化アルミニウム材料の作製	○松室光昭	163
179. PEFC 型燃料電池開発と電池性能評価装置	○横井昌幸・野坂俊紀・森河 務 浅尾勝哉・岡本昭夫・中島陽一 村上修一・舘 秀樹・西村 崇 松本茂生・他	163
180. マグネシウム合金上に形成した DLC 膜の摩擦・摩耗特性	○山内尚彦・上田順弘・曾根 匠 出水 敬	163
181. UBM スパッタ法により形成した DLC 膜の摩擦特性とラマンスペクトルの関係	○三浦健一・出水 敬	163
182. 金属錯体反応を利用した放電加工	○塚原秀和	163
183. 密着力と耐腐食性に優れたアルミナ溶射皮膜の開発	○足立振一郎	164
184. 燃焼合成法を用いた Ni-Al 系金属間化合物皮膜の作製	○岡本 明	164
185. AIP 法によるクロム窒化物皮膜の摩擦・摩耗特性と表面粗さの関係	○榮川元雄・三浦健一・横井昌幸 石神逸男	164
186. java 言語によるイントラネット業務システムの開発	○中西 隆	164
187. 食の安全を確保する大阪版トレーサビリティ支援システム	○竹田裕紀・新田 仁・石島 悌 他	164
188. パラレルメカニズムによる高精度位置決め技術の研究	○朴 忠植・福田宏輝・他	164
189. 3 次元位置姿勢計測方法の研究	○朴 忠植・他	165
190. 電波方式認識 (RFID) による位置特定手法の研究	○中谷幸太郎・石島 悌・朴 忠植	165
191. 携帯情報端末や携帯電話における多言語利用	○石島 悌・平松初珠・他	165
192. 中小企業向け情報化支援ポータルサイト	○新田 仁・竹田裕紀・他	165
193. 点字時計の開発	○北川貴弘・谷口正志	165
194. 音響解析による共振現象把握手法の開発	○君田隆男	165
195. がたを有する被包装物の飛び跳ねに関する検討	○津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春 高田利夫・他	165
196. ニューラルネットワークを用いた電子線描画のドーズ量決定手法	○森脇耕介・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	166
197. 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業「超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用」事業の成果	○森脇耕介・佐藤和郎・福田宏輝 楠 文経・四谷 任	166
198. プラズマアシスト成膜法によるフッ素樹脂複合薄膜の作製 (II)	○岡本昭夫・松永 崇	166
199. MEMS 技術を応用した新規センサの開発	○井上幸二・田中恒久・李 昇穆	166
200. CuScO ₂ 透明導電性酸化物薄膜のエピタキシャル成長	○寛 芳治・佐藤和郎	166
201. フッ素系樹脂を用いた超音波マイクロアレイセンサの開発	○田中恒久・李 昇穆・井上幸二	166
202. スパッタリング条件が Zn ₂ SnO ₄ 薄膜の電気・光学特性に与える影響	○佐藤和郎・森脇耕介・寛 芳治 岡本昭夫・村上修一	167
203. 有機青色発光材料 poly(9,9-dioctylfluorene) の励起状態構造	○村上修一・他	167
204. プラズマ CVD 法によるフッ素添加非晶質炭素薄膜の作製	○松永 崇・岡本昭夫	167
205. 電子ビーム描画装置による微細加工事例 ー反射防止構造の作製ー	○福田宏輝	167
206. 誘電ポロメータ型赤外線センサの高感度化のための受光部構造の開発	○宇野真由美・松元光輝・村上修一 井上幸二	167
207. 金属ギャップ導波路における 2 次元光波の伝搬特性	○楠 文経・四谷 任・他	168

208. Au-Black 赤外線吸収膜を用いた誘電ボロメータ型赤外線センサの作製	○松元光輝・村上修一・宇野真由美 井上幸二・他	168
209. ポリメタクリル酸ラウリルをグラフトした SIS の分子量分布	○山元和彦	168
210. コア-シェル型高分子微粒子の新規合成方法および複合化	○木本正樹	168
211. ナノポリイミド微粒子を用いた電着塗料の開発	○浅尾勝哉	168
212. マイクロオプティックス素子作製用電子線レジスト	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任・井上陽太郎	168
213. 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた微細組織観察と解析	○久米秀樹・他	169
214. 分散安定性に優れた芳香族ポリアミド微粒子の開発	○吉岡弥生	169
215. 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の特性	○西川義人・稲村 偉・久米秀樹	169
216. ヒドロキシプロピルセルロース複合化 TiO ₂ 微粒子の調製	○日置亜也子・木本正樹 井上陽太郎・櫻井芳昭・汐崎久芳	169
217. 多孔性ポリイミド微粒子および多孔性ポリイミド膜の作製とその物性評価	○舘 秀樹	169
218. BIP 法による複雑形状部品の成形に及ぼす各種パラメータの影響— III	○呉 長桓・垣辻 篤	169
219. 高速ビデオカメラなどを用いたバーナ燃焼の着火挙動解析	○東 忠宏・井本泰造	169
220. 高温廃熱回収器の開発	○井本泰造・宮内修平・入江年優 東 忠宏	170
221. インテリジェントな薬剤徐放システム (DDS) の開発 — 切削油から分離した <i>P.aeruginosa</i> のリパーゼの精製—	○増井昭彦・藤原信明・他	170
222. 建築内装材から放散される VOC に関する検討	○小河 宏	170
223. 揮発性有機化合物の酸化分解処理法の開発	○林 寛一・中島陽一・呼子嘉博 太田清久	170
224. 蛍光 X 線分析法によるポリマー中塩素の定量	○掛須雅子・他	170
225. タオルのやわらかさ評価	○馬淵伸明・宮崎克彦	171
226. 銀イオン交換ゼオライト固着綿布の抗菌性 (羊毛タンパクのバイン ダー利用)	○菅井實夫・豊田佳与・根津 修 増田敏男・他	171
227. タオル製品の消費機能 —パイル保持性評価について—	○宮崎克彦・馬淵伸明・豊田佳与 宮崎逸代・坂井芳男・赤坂長吉	171
228. 植物性繊維質の NO ₂ 吸着挙動植物性繊維質の NO ₂ 吸着挙動	○豊田佳与・赤井智幸・宮崎克彦 他	171
229. 動物毛の SEM 観察用標本の新しい作製手法	○奥村 章	171
230. 市販手袋革の染色堅ろう性と評価方法に関する検討	○稲次俊敬・藤田恵美・他	171

産業財産権

1. パラレルメカニズムのキャリブレーション法	175
2. ステンレス球状炭化物鋳鉄材料	175
3. 球状バナジウム炭化物含有高マンガン鋳鉄材料及びその製造方法	175
4. バーナ装置	175
5. 温風加熱器	175

(○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】

新しい粉末加圧成形法の開発

垣辻 篤 吳 長桓 津守不二夫

セラミックス、粉末冶金の製造プロセスにおいて、原料粉末から製品への形状を付与する技術が非常に重要な位置を占めていることから、各種成形技術が開発されてきている。当所でも、古くからセラミックスの成形技術の開発を行ってきており、最近では、新しい等方加圧成形法の研究開発に取り組んできている。この過程で複雑形状品の成形に際して、除荷の際に発生する成形品の割れを回避することが可能な新たな成形方法を考案した。本報告では、まず開発の端緒となった RIP(Rubber Isostatic Pressing) 法の原理ならびに応用例を紹介し、次いで当所で新たに開発した BIP(Bingham solid/liquid Isostatic Pressing) 法に関して、開発に至った経緯ならびに得られた結果について述べる。

音響計測解析技術の振動試験への適用

君田隆男 中嶋隆勝 津田靖子

人間の耳は常にさまざまな音を聞いている。そして人間は、その音から何かしらの情報を得ることができる。このような音からの情報取得を、計測機器やパソコンなどを利用して行うのは、非常に難しく、ここに、音響計測解析技術の必要性が生じる。音響計測解析技術を効果的に利用することで、人間が耳を用いて行う情報取得よりも、さらに多くの情報を得ることが可能になる。本報では、音圧レベル計測や周波数解析など、基本的な音響計測解析技術について解説し、それらの技術を用いて、対象物の振動現象についての情報を取得する方法を、具体例や実際の計測結果とともに紹介する。さらに、音響計測解析技術を包装貨物の振動試験に適用した事例として、筆者らが新たに考案した「音響解析による共振現象検出手法」について報告する。本手法は、振動試験供試品の共振現象を音の計測解析により検出する手法であり、従来法に対する有効性を実験的に検証した結果について紹介する。

大阪府産技研での IPv6 利活用について

石島 悌 平松初珠

IPv6 は、現在広く使われている IPv4 が抱える諸問題を解決するといわれている。また、豊富な IPv6 アドレスを用いたビル管理や家電ネットワークの構築など、IPv6 は次世代ネットワーク技術として期待されている。情報通信白書によると、企業の約 6 割が 3 年以内に IPv6 が普及すると考えており、この数年で急速に実用化が進むことが予想される。当研究所では、2001 年に実験接続サービスを用いて IPv6 対応のウェブサイトを運用するなど、他の公設試や大阪府に先

駆けて数年前から IPv6 への取り組みを進めてきた。さらに、2005 年度には、所内情報システムを IPv4, IPv6 混在環境で利用する実証実験を行った。一方、大阪府は、2003 年に「大阪府 IT 推進プラン」を策定し、IPv6 の利用促進を掲げ、IPv6 フォーラムや実証実験を行うなど活発な活動を始めている。本稿では、2005 年度に行った実証実験の結果をはじめとする当研究所での取り組みを軸として、IPv4 と IPv6 の違いや、IPv6 をとりまく現状と将来展望などをわかりやすく報告する。

透湿性, 防水革 —その機能とメカニズム—

佐藤恭司

天然皮革製品に高い機能性を付加する方法として皮革に本来そなわっている吸湿性や透湿性を保持しながら優れた防水性を付与する方法、処理革の特性とその発現のメカニズムについて紹介する。モノアルキルリン酸エステル (MAP) を加脂剤として使用すると MAP は鞣し剤と配位結合によって繊維表面で強く結合し、皮革繊維表面は疎水化された。この革は、防水性に加えて柔軟性や吸湿速度、放湿速度など着用感覚に影響を及ぼす特性も従来の皮革製品より優れていた。防水性や柔軟性は MAP のアルキル鎖炭素数によって変化した。それらの特性発現のメカニズムについて、皮革繊維の表面分析の手法により MAP のアルキル鎖の配向を解析した結果や電子顕微鏡写真による皮革繊維構造との関連などを交えながら考察した結果を報告する。

MEMS 技術を応用した新規センサと高機能センシングシステムの開発

井上幸二 田中恒久 村上修一
宇野真由美

MEMS (微小電子・機械システム) 技術を用いることにより、小型・高機能・低消費電力・安価といった優れた特徴を持つデバイスを開発できる。ここではまず、MEMS 技術応用の利点と形成される微小な 3 次元構造の持つ特徴を示す。さらにその具体例として、当研究所で開発を行っている赤外線アレイセンサと超音波アレイセンサについてその構造・原理と性能を報告する。いずれのセンサもシリコン基板上に、大きさが数 100 μm から 1 mm 角で厚みが 1 μm 程度の薄い膜を空中に保持した構造を形成したもので、赤外線照射による温度上昇や超音波による振動が起りやすい構造となっている。また、いずれのセンサもこの膜上に、温度変化や振動を捉えて電気信号に変換する機能性の薄膜を形成している。最後に、超音波アレイセンサを障害物認識に用い、自律移動ロボットへ応用した例について報告する。

複数陽極を用いる無廃浴合金めっきプロセス — Ni-W および Ni-W-P 合金めっきへの適用 —

中出卓男 左藤眞市 森河 務
横井昌幸

表面処理工業分野では環境に優しいめっき技術への転換が求められており、特にクロムめっ

きは、原料として6価クロムを使用していることから環境面あるいは現場作業者の健康面からその影響が懸念されている。クロム代替めっきの1つとして高温硬さ特性および耐薬品性に優れているNi-W合金めっきが期待されており、すでにガラス成型用金型やコンダクターロールなどの表面材料として適用されている。しかし、弱酸性の湿潤雰囲気下における耐変色性が低いため、装飾用途での適用に対しては課題を残している。また、合金めっきの場合、浴成分の有機錯化剤が陽極において酸化分解し廃液が発生するため、環境面からめっきプロセスのクローズド化が求められている。ここでは、イオン交換膜をめっき槽に導入することにより可能になっためっきのクローズドプロセスをNi-W合金めっきに適用した結果について紹介するとともに、耐変色性に優れたNi-W-P合金めっきの特徴について報告する。

新しいゴム系粘着剤の開発

山元和彦

粘着剤は大きく分けてゴム系粘着剤とアクリル系粘着剤とがある。粘着剤はタック・粘着力・保持力のバランスが重要であり、ゴム系粘着剤では保持力を有するゴム成分にタック・粘着力を有する粘着付与剤（タッキファイヤー）を添加している。そのため、粘着剤製造時において、ゴム成分と粘着付与剤の混合の煩わしさを伴っている。そこでそれを改良するために、高分子グラフト重合法を利用して、ゴム成分として熱可塑性エラストマーであるスチレン-イソプレンブロック共重合体（SIS）に、タック・粘着力を有するポリメタクリル酸ラウリルのグラフト重合を行い、粘着付与剤を添加しない一成分系の粘着剤の開発を試みた。粘着剤の概略を入れながら、新しいゴム系粘着剤の合成方法と粘着特性（タック、粘着力、保持力）及び粘弾性挙動について報告する。

羊毛の防縮加工へのパルスパワーの応用

田原 充

低温プラズマ処理は繊維・高分子のバルクの性質を変えことなく表面を改質する技術として、接着性、濡れ性の改善などに応用されている。我々は低温プラズマ処理による羊毛織物の防縮加工を検討してきた結果、非常に優れた防縮が可能となる加工法を見いだした。しかし、装置の処理室を減圧する必要があるため、装置に多額の費用を要することと減圧に時間がかかることが問題である。これを解決するため、空気中での処理が可能なパルスコロナ処理について検討し、防縮加工への応用を試みた。パルスコロナはコロナの一種であり、従来のコロナと異なり、パルス状に印加することによって処理物の温度が上昇することがなく、高電圧処理が可能となったため、繊維製品の他、立体的なプラスチックの成型品が処理できる。

【技術論文】

金属粉末添加によるその場生成金属間化合物粒子分散
アルミニウム基複合材料の作製

松室光昭 橘堂 忠

自動車などの輸送機は軽量化が求められており、鉄系材料からアルミニウム系材料への転換が進められている。また、アルミニウム系材料にはさらなる適用拡大に向けて、その高機能化に対応する材料開発が望まれている。アルミニウム系材料の高強度化・耐摩耗性の向上には強化材の複合化が有効な手段である。従来は強化材としてセラミックスが用いられてきたが、セラミックスはアルミニウム溶湯との濡れ性が悪く複合化が困難である。そこで著者らは、アルミニウム溶湯にセラミックスに比べて濡れ性の良い金属粉末を添加・攪拌することにより、材料中に通常の溶解・鑄造法では得られない粒状の硬質金属間化合物を生成・分散させる手法を開発した。本手法は従来のセラミックス分散複合材料に比べ、製造コストおよび母相と強化相の密着性の点で優れていると考えられる。本報告では、凝固組織に及ぼす添加金属粉末サイズ、攪拌条件、溶湯温度などの影響を調査し、機械的性質に優れた材料を得るための作製条件について検討した結果を述べる。

ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール

浅尾勝哉

ポリイミドはスーパーエンブラの1つで耐熱性、絶縁性、機械的特性や耐薬品性等に優れている。その優れた特徴を活かして、主に航空・宇宙、電気・電子、医療、IT関連などの多くの分野で利用されている。ポリイミドの利用されている形態はフィルムや成形体、複合材料のマトリックスが殆どであり、ファインな微粒子としては全く提供されていない。ポリイミドは微粒子化されても優れた耐熱性、絶縁性、耐薬品性等を有し、特に微細化することによって表面効果が発現する。そして、ナノメートルオーダーで制御されたポリイミド微粒子は次世代の電気・電子、光・情報、バイオ・医療、精密化学・医薬合成などの最先端分野での利用が期待できる。しかし、ナノポリイミド微粒子の製造方法はまだ確立されていない。そこで、本研究では、ナノメートルサイズの単分散ポリイミド微粒子の調製方法、さらに得られる粒子のサイズコントロールについて検討したので報告する。

金属ギャップ導波路における2次元光波の伝送とモード変換

楠 文経 四谷 任 高原淳一
小林哲郎

光には回折限界が存在するために、波長より小さな領域に光を閉じ込めることができない。筆者らは、この回折限界の制限を受けない光波として低次元光波の概念を提案し、研究を行っている。本稿で述べる金属ギャップ導波路は誘電体薄膜を金属で挟んだ構造をしており、2次元

光波伝送路の1つである。この導波路を伝搬する2次元光波の波長は誘電体層の膜厚を薄くすることでどこまでも小さくすることができ、回折限界以下のビーム径をもつ光ビームが得られる。本稿では、この空間的に圧縮された2次元光波を導波するための手法として、高屈折率コア及び低屈折率コアを用いた全く異なる2つの導波機構について述べ、その効果を数値解析により実証する。また、テーパ型金属ギャップ導波路を用いたモード変換についても述べ、エネルギーを効率良く集中させる方法を示す。

反射防止構造の作製

福田宏輝

ガラスやプラスチック等の光学材料の表面からの反射を抑える方法の一つとして、反射防止構造を用いた方法がある。これは、基板表面に波長以下のサイズの円錐状構造を多数形成することで、空気-材料界面での屈折率変化を緩やかにし反射を抑えるものであり、広い波長範囲と入射角度に対して光の反射を抑制できることから、様々な光学素子への利用が期待されている。当所ではこれまで、地域結集型共同研究事業「テラ光情報基盤技術開発」、都市エリア産官連携促進事業「ナノ構造フォトニクス」において、電子ビーム描画およびドライエッチングを用いた反射防止構造の作製について開発、検討を行ってきた。本報ではこれら事業で得られた成果のなかから特に、様々な周期、アスペクト比の反射防止構造の作製法、および光学素子への利用の一例として、回折格子への反射防止構造の作製について報告する。

5 軸摩擦攪拌接合装置の開発

大川裕蔵

摩擦攪拌接合（以下 FSW [Friction Stir Welding] と略す。）は1991年に英国 TWI 社で開発された接合技術で、先端に突起物をつけたツールを回転させながら接合する金属に押し付け、発生する摩擦熱で金属を軟化させ、攪拌して接合する技術である。金属を溶融させることなく塑性流動によって固相で接合するため材質劣化が少なく継手効率も高い接合方法として注目を浴びており、一部の航空機やロケット、列車や自動車の製造に利用されている。平成16年度より開始したプロジェクト「都市エリア産官学連携促進事業（大阪東部エリア）『次世代の高品位接合技術』」において、研究テーマの一つとして FSW による3次元形状の部材接合の自動化について取り組んでいる。この研究を進めるにあたり5軸の自由度を持たせた摩擦攪拌接合装置を開発・試作した。またこの装置による接合を支援するために加工パスを計算・表示するソフトを制作し、それを用いてアルミニウム板の平面加工および3次元加工を行ったので報告する。

皮膚表面温度解析によるタオル製品の吸水性と快適性の評価

山本貴則 片桐真子 木村裕和
宮崎克彦 松本陽一

人体の体温調節機能において、発汗、不感蒸泄などの水分の移動現象が主要な役割を果たす。

したがって、衣服素材による吸水性や湿潤感の違いが、人体生理や温熱快適感に著しい影響を及ぼすものと考えられる。しかしながら、繊維製品の吸水性と使用時における快適感との関係、あるいは生体反応や皮膚感覚の変化などについては明らかにされていない。本報告では、快適な使用感をもつタオルの設計と開発を行うために、身体に付着した水を拭取ること注目し非接触で人体の皮膚表面温度が計測できるサーモグラフィシステムを用いて、吸水性能と体幹部皮膚表面温度の変化について検討した。さらに拭取り後の温冷感、ぬれ感、および快適感に関する官能評価と体幹部皮膚表面温度との関連についても考察を加えたので報告する。

中性条件下における気液流染色加工機によるラミー生地の修飾酵素加工

菅井實夫 上甲恭平 林 壽郎
荒井基夫

われわれは、市販の酸性セルラーゼを水溶性高分子の一つ、無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体により化学的に修飾した修飾酵素を調製し、この酵素の特性変化ならびに綿糸に作用させた場合の糸強度変化等について結果について報告を行ってきた。この酵素特性について詳しく調べる中で、調製した修飾酵素は特にホウ酸塩を用いて調整した溶液系においては、本来は酸性セルラーゼの活性が失われる領域である pH7.0 の中性条件においても、高い相対アビセルラーゼ活性を保持する興味深い結果について報告した。このことは、環境への負荷をより低減できる中性セルラーゼとして用いることができる可能性を示唆した。この中性条件下で、従来は酵素による減量加工が難しいとされてきたラミー（麻糸）に対して修飾酵素を用いると、酵素作用による麻糸の減量率の増加に比べ、それに伴う強度低下を抑制できることがわかった。この結果を基に、実機レベルの気液流染色加工機を用いラミー生地の酵素処理した。その結果、加工したラミー生地は酵素処理に伴う生地の減量による強度低下は低いレベルに押さえながら、生地の“風合い”を改質することが可能となったことを報告する。

技 術 報 告

新しい粉末加圧成形法の開発

Development of New Powder Pressing Method

垣辻 篤* 呉 長桓** 津守 不二夫***
Atsushi Kakitsuji Janghan Oh Fujio Tsumori

(2006年6月1日 受理)

キーワード：粉末成形，加圧成形，等方加圧，ビンガム流体，BIP法，寸法精度

1. はじめに

粉末冶金やセラミックス製品は、粉末を原料として所望の形状に成形し、これを焼結して作製するのが基本的なプロセスである。この内、成形技術は基幹となる技術であり、乾式プレス成形、鋳込み成形、押し出し成形、ドクターブレード成形、ならびに射出成形などが開発され、製品形状や大きさならびに生産数に応じて最適な成形法が適用されている。乾式プレス成形はモールド中に粉末を充填し、圧力を付与することで成形体を得る最も汎用的な方法である。とりわけ、ゴムなどの弾性体を用いると静水圧加圧が可能となり、高密度で密度むらの少ない成形体を作製することが出来る。しかしながら、凹凸の多い複雑な形状を有するものを作製しようとすると、成形体にクラックの発生や割れが生じるなど良好な成形体を得ることが難しい。これは、成形圧力を除荷する際に、モールドが元の形状に戻ろうとする弾性回復に起因するものであり、モールドとして弾性回復が生じない材料を使用すれば、成形が可能となることを示唆している。このような新たな粉末加圧成形方法として、BIP (Bingham solid/fluid Isostatic Pressing) 法を提案した¹⁻³⁾。この方法はモールド材としてビンガム流体的な特性を示す材料を使用することが特徴で、粉末充填時には固体的性質を示すため保形性を有し、引き続き行われる加圧に際しては、流体的挙動に変化することによって粉末に静水圧的な

圧力を伝達でき、さらには除荷時には弾性回復しないために複雑形状品でも割れることなく成形体を得ることが出来る画期的な方法といえる。

本報告ではBIP法の開発に至った経緯、概要ならびに寸法精度向上に及ぼす各種パラメータの影響について調査した結果^{4,5)}を述べる。

2. ゴムモールドの使用による成形体の割れ

RIP (Rubber Isostatic Pressing) 法と称されている成形法は金型内に装填したゴム型を一軸圧縮することによって、粉末に疑似等方圧力を付与して成形体を得る方法である(図1)。RIP法は、希土類永久磁石の成形法として開発され⁶⁾、現在では実生産で使用されている。当研究所でも本装置を導入し、ステンレス鋼⁷⁾、超硬合金⁸⁾ならびにアルミナセラミックス⁹⁾などの成形への適用を検討してきた。RIP法は型費用が安価で、し

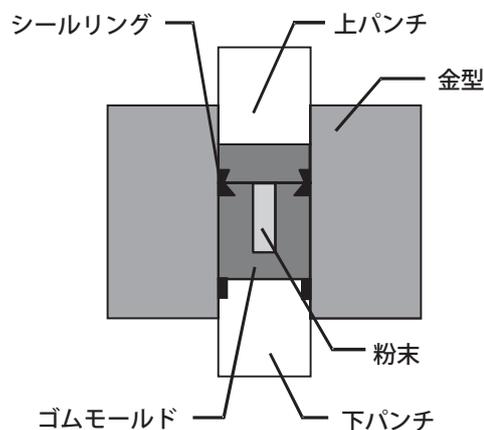


図1 RIP法の概略

* 化学環境部 化学材料系

** 元 化学環境部 化学材料系

*** 元 材料技術部 ファインセラミックスグループ
(現 京都大学)

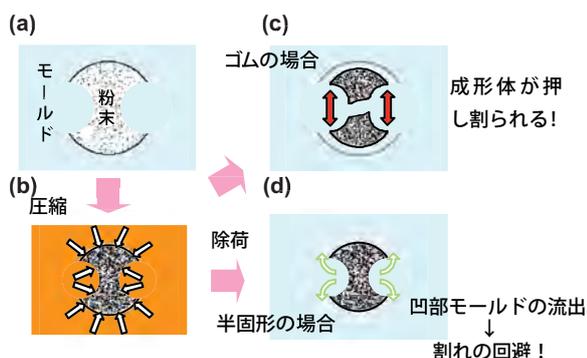


図2 等方加圧成形の模式図

かも容易に作製が可能，金型プレス成形と比較して，成形体の形状やサイズの自由度が高い，ダイヤモンドやチタン粉末など金型とのかじり，焼き付きを起こしやすい粉末でも均一に成形が可能，さらには，金型プレス成形と同様に連続運転が可能などの特徴がある。また，CIP (Cold Isostatic Pressing) 成形や射出成形と比較して生産性が高いなど多くの利点を有している。しかしながら，モールドにゴム型を使用しているため除荷時の弾性回復は避け難く，ドリルや歯車などの複雑形状部品の作製への適用に当たりクラックや割れなどの問題が発生する。

図2は，モールドが成形体を引き裂く様子を模式的に示したものである。同図(a)に示すようにドリル歯や歯車の様なくぼみ形状を有する製品を成形する場合，加圧時には粉末と同時にモールドも圧縮され，粉末は固化する(同図(b))。この後除荷すると，ゴムモールドの場合には，弾性的性質のため元の寸法に戻ろうとする。この際(c)に示すように製品凹部に位置する収縮されていたゴムも膨張するために，固化した粉末(成形体)を引き裂いてしまう。この体積膨張は加圧時のエネルギーと同等開放されるため非常に強力である。従って，割れを回避するためには，(d)に示すように，凹部のモールドが除荷時に流出するような流動性のある材料を使用すれば，除荷時のモールド材料の膨張分は流出によって緩和されるため，ゴムを用いた際のような大きな力は発生せず，割れを回避することが可能となる。

種々検討の結果，成形体の割れを回避することが可能なモールド材料としては，いわゆるビンガム流体が最適であることがわかった。これは，図3に示すように，降伏応力以下の応力では固体的性質を示すため，流動がほとんど起こらないのに対して，その降伏応力を超えると流体的な性質を示す材料である。圧力が付加されていない状態では，固体的性質を示すために，モールドとして作用する。すなわち，粉末を装填するため

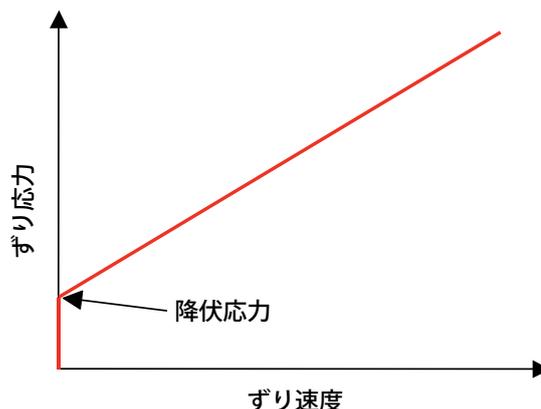


図3 ビンガム流体の応力-歪み速度曲線

のキャビティを形成出来，そこに粉末を充填しても保形性を有することを意味している。その後，成形圧力が付加され，降伏応力を超えると流動性を有するようになり，圧力媒体として作用する。一般にビンガム流体の降伏応力は粉末の成形圧力と比較してはるかに小さく，成形プロセス時には十分に液体的な挙動を示し，しかもCIP法などとは違い，ゴムなどの圧力媒体を介することなく粉末と直接接しているために静水圧性が高くなると予想される。このような特性を示す物質には，ペトロラタムやワセリンなどに代表される石油ワックス，グリース，油脂類あるいは粘土などがあるが，次章で述べるように，モールドの作製の容易さから主としてペトロラタムを使用している。

3. BIP法のプロセス

BIP法の製造プロセスを順を追って説明する。まず，モールドの作製であるが，所望の形状と相似形状を有する母型から型取りを行う。ペトロラタムなどのモールドの原料となる材料は加熱することによって容易に溶融させることが可能である。母型を型枠内に固定し，そこへ溶融したモールド材を流し込み，冷却固化させる。その後，母型を抜き取ると，母型の形状が転写されたキャビティが作製出来，モールドの完成となる。形状によっては母型を抜き取ることは不可能なこともあるが，その場合には，割型を作製して組み上げることで作製が可能となる。さらには，型抜きのような機械加工の手法，あるいは水溶性の物質で母型を作製し，モールド完成後に母型を水で溶解する，いわゆる消失型などの方法も考えられる。

その後，このキャビティに粉末を充填し，圧縮を行うが，その際には，加圧用装置を新たに開発する必要がないことが本方法の特徴としてあげられる。すなわ

ち、既存のプレス機や CIP 装置を利用することができる。このため、既存の加圧成形装置を保有しておれば、新たに設備投資を行う必要がない。これら装置を用いて、粉末を充填したモールドごと加圧すれば、内部の粉末には等方的圧力が付与されることになる。したがって、金型用プレス機を用いての一軸圧縮でも CIP による静水圧力でも結果は同等となる。

除荷後、成形体はモールドが付着した状態で取り出すことになる。モールドの作製でも述べたように、ペトロラタムなどのワックス系材料では、加熱すると溶解するため、粉末成形体と分離することができる。他の加圧成形法とは違い、モールドは一度加圧プロセスを経ると形状が崩れてしまい、再び使用することは出来ない。しかし、モールドに使用する材料は加熱溶解が可能であるため、これを回収、再利用することが出来、繰り返し使用できることからモールド材のコストを安価に抑えることが可能となる。

本プロセスで成形した例を示す。図4は、BIP法によって成形した超硬合金（WC- 11 mass%Co）粉末製の歯車ならびにドリル、および Al_2O_3 粉末による歯車の焼結体である。このような塑性変形能に乏しい粉末を用いて、先に述べたような凹凸形状を有する製品を RIP 法で作製することは非常に困難であった。その上、ここに示す Al_2O_3 は成形用バインダを添加することなく成形が可能であった。また、この製品のように中空体を形成するには従来の方法では中子なしでは成形不可能であった。BIP法においては、このような中空部位にあたるモールドの弾性回復を全く気にする必要なく成形可能である。また、図5は人差し指を型取りして指の模型を作製した例を示す。指紋等のしわが忠実に再現できていることがわかる。図6は鎖を模して作製した Al_2O_3 成形体である。元型として消失型を利用して一体成形することに成功している。図5、図6の二つの成形例が示すように、BIP法を用いると、元型を工夫することにより複雑形状品を作製することが可能である。

4. 圧力媒体の含浸

BIP法では粉末と流体的性質を示すペトロラタムなどのワックス系材料の圧力媒体が直接接することとなり、モールド材料が粉末間空隙部に含浸することが危惧される。粉末が成形固化する以前にモールドが含浸すると、圧力媒体として作用しないため成形が不可能となる。この影響を考慮するために (1) 式に示すポアズイユの式を参照した。これは圧力勾配を有する流体

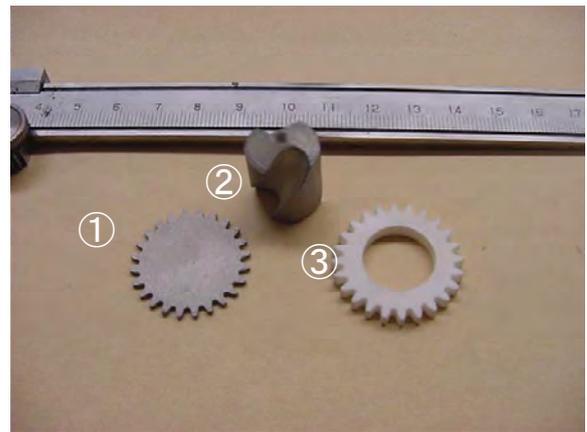


図4 超硬合金製歯車 (①)、超硬合金製ドリル (②)、 Al_2O_3 製中空歯車 (③) のBIP法による成形例



図5 Al_2O_3 製の指の模型



図6 BIP法による Al_2O_3 成形体

が細管内をどれだけ流動するかを示したものであり、粉末粒子間の空隙を細管径に見立てることによって、含浸量を見積もることが出来る。

$$Q = \frac{-\pi a^4}{8\mu'} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで Q は体積流入速度、 a は管径、 μ' は粘性、微分

項は圧力勾配を示す。本式により、モールド材の含浸量は、粉末の粒子間隔の4乗に比例し、モールド材の粘性に反比例することが予想される。すなわち、粉末の粒径が小さくなるほど粒子間隔は小さくなるため、含浸量は粒径が小さくなるほど急激に減少することが考えられる。図7は、原料粉末 (Al_2O_3) の粒径を種々変化させた際の、成形体を観察したものである。含浸は原料粉末の粒径に依存し、粒径が小さくなるに従って成形体への含浸深さが減少していることがわかる。この含浸深さを光学顕微鏡を用いて観察すると、粒径の大きい順にそれぞれ、5 mm, 1 mm, 0.05 mm であり、(1)式にて導出される値より小さい値であった。これは、粉末の粒子間で生成される空隙の形状が、(1)式で仮定される直管と比較して非常に複雑であるためと推測される。この様に、含浸の抑制には粒径の小さな原料粉末を使用することが有効であることを示したが、粒径の大きな粉末の場合には、粉末の空隙を粒子径の小さな粉末で充填するなどの工夫により含浸を抑制できる。その例を示したのが図8で、成形に用いた原料粉末は粒径 10-15 μm と粗大な Al_2O_3 粉末で、モールド材中に平均粒径 0.2 μm の ZrO_2 粉末を混合し、 ZrO_2 添加量が成形体への含浸深さに及ぼす影響を調査したものである。微粉末を添加しない場合には、含浸量が 400 μm に達していたものが 65% の添加で 20 μm にまで抑制できることを示している。

5. 成形体の寸法精度に及ぼす BIP 法の各種パラメータの影響

粉末成形においては成形体をいかに精度よく作製できるかが重要な事項の一つである。前章で述べたように BIP 法において粉末と流体的性質を示す圧力媒体が直接接することによる含浸現象が発生する。この含浸現象は、圧力伝達の障害、成形体表面の低密度化など、成形体の寸法精度を悪化させる要因と考えられる。そこで、含浸を抑制することを目的に、モールド材の性質、形状、成形圧力ならびに原料粉末の性状など、成形体の寸法精度に及ぼすパラメータについて調査した。これらの実験は、20 mm \times 20 mm \times 40 mm の直方体形状のキャビティを有する成形型を作製し、所定の条件にて作製した成形体の短辺 5 カ所の寸法を測定し、そのばらつきで評価した。用いた粉末は粒径 0.2 μm の Al_2O_3 粉末である。

なお、キャビティの形状が直方体の場合、モールドの外形は円筒形よりも直方体、すなわちキャビティと相似形状の方が成形体の寸法ばらつきが小さくなるこ

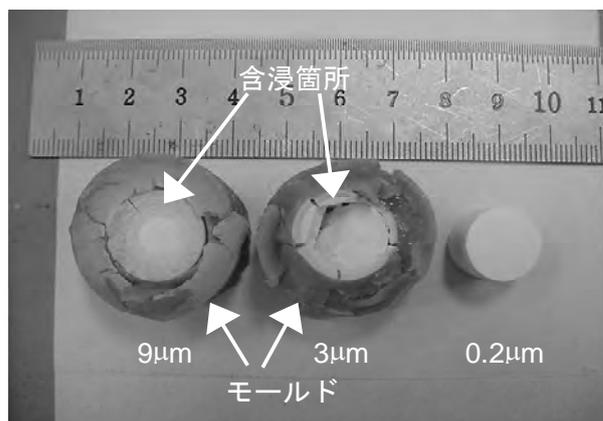


図7 モールド材の成形体への含浸

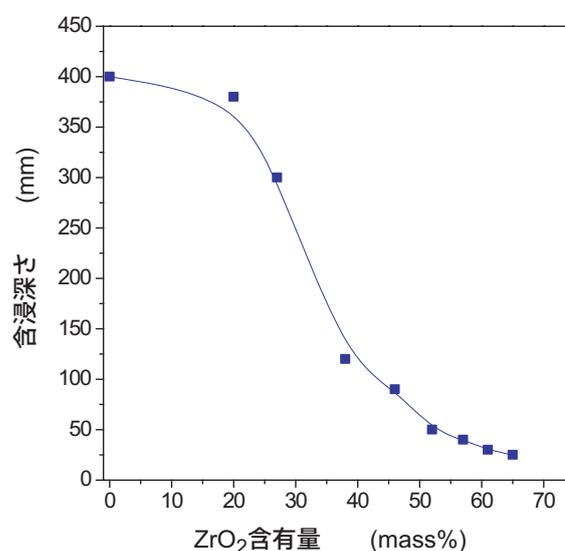


図8 Al_2O_3 (10-15 μm) 粉末に対する ZrO_2 粉末 (0.2 μm) の添加による含浸量抑制の効果

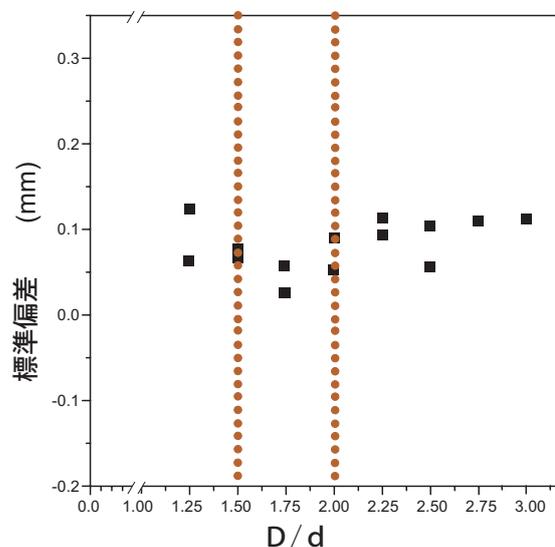


図9 モールドの厚さが精度に及ぼす影響

とがわかっている⁴⁾。そこでモールド壁の厚みの影響について調べるため、モールドの外寸(D)とキャビティ幅(d)の比を変化させ、成形体の寸法ばらつきを測定したところ、図9に示すように、キャビティ寸法に対してD/dが1.5から2倍で最適値を示した。図10は、モールド材の硬さの影響を調査した結果である。ここではモールド材の硬さを表す物性値としてちょう度を採用しており、この値が大きいほどモールド材は柔らかくなる。図からわかるように、ちょう度が大きくなるに従い、寸法のばらつきは小さくなる傾向がある。しかしながら、今回使用した物より柔らかいモールド材を用いると、モールドとしての保形性が悪くなるため、適度なちょう度の材料を使用する必要がある。次に成形圧力の影響について説明する。図11は、成形にCIPを使用した際、成形圧力を10 MPaから400 MPaまで変化させた時の成形体へのモールド材の含浸量を測定した結果である。成形圧力が増加するに従ってモールドの含浸量が増加していることがわかる。従って、BIP法においては可能な限り低い圧力での成形が含浸の抑制に有効である。

粉末冶金やセラミックスの加圧成形では、粉末を均一に高密度に充填することが重要であり、このために原料粉末を造粒することが行われている。既に述べたように、BIP法では原料粉末の粒径がモールド材の含浸量に影響を及ぼす。そこで、造粒粉末の粒径を変化させることによって、成形体の寸法精度ならびに含浸量に及ぼす影響について調査した。その結果を図12に示す。図中には未造粒(raw)粉末の結果も合わせて示している。成形体の寸法のばらつきは、造粒(SD)することにより格段に抑制され、造粒粉末の粒径が大きくなるほどその効果は大きい。もっとも粒径の大きい造粒粉末を用いた場合には寸法のばらつきを0.08 mmに抑制することが出来た。一方、モールド材の含浸は、粒径が大きくなるに従い増大した。これらの結果より、粒径の小さい粉末と大きな造粒粉末を混合すると、更なる成形体の寸法精度の向上が期待できる。そこで、10 μmと50 μmの2カ所に粒径分布を有する粉末を用意したところ、成形体の寸法ばらつきが0.03 mmまで抑制することが可能となった。

以上の結果から、BIP法は多品種小中量生産に適した製造方法であると考えられる。そこで、繰り返し作製時の寸法精度向上に及ぼすパラメータについて検討した。その一例として、粒径20-60 μmに造粒したAl₂O₃粉末13gを断面が20 mm×20 mmのキャビティに充填し、CIP装置を用いて、200 MPaの圧力で成形した時の成形体の寸法ばらつきを測定した結果

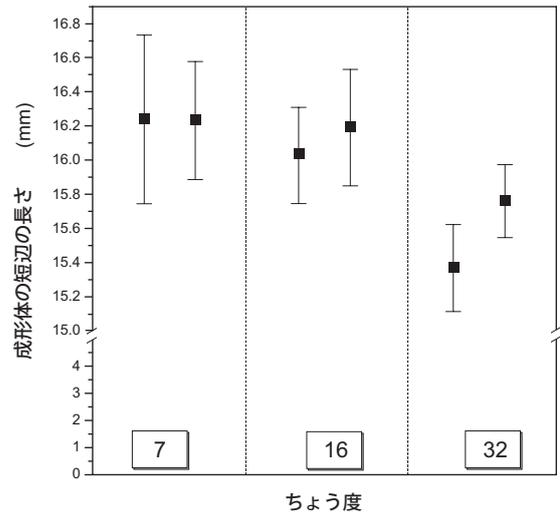


図10 モールドのちょう度が含浸量に及ぼす影響

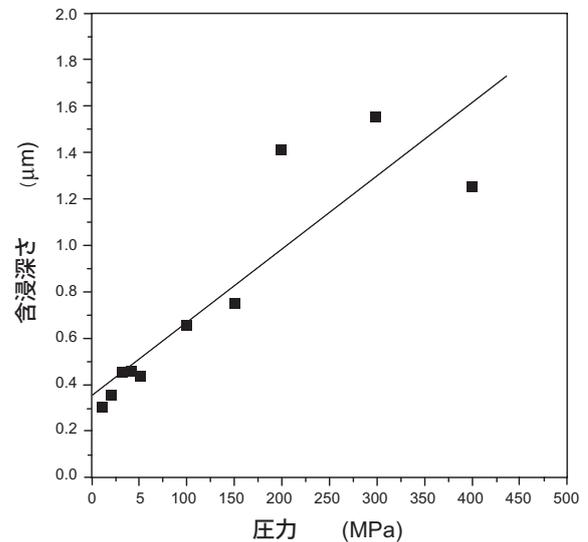


図11 成形圧力が含浸深さに及ぼす影響

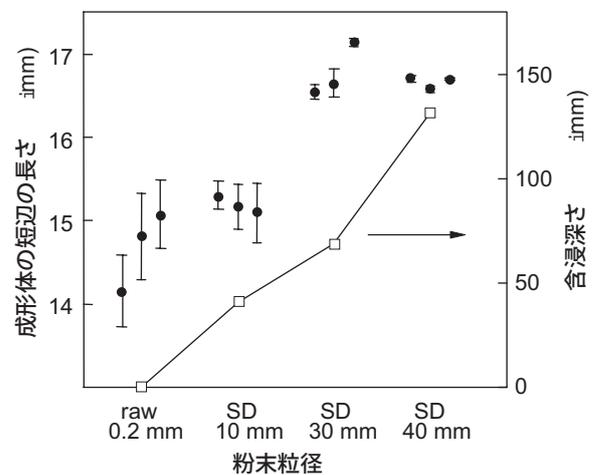


図12 Al₂O₃の造粒による効果

を図 13 に示す。図中 (a) はこの実験を 50 回繰り返した際の結果である。成形体の寸法にかなりのばらつきがあることがわかる。実験プロセスを精査することにより、このばらつきの原因の一つがモールドのちょう度変化であることが判明した。すなわち、ペトロラタムなどのワックス類は温度変化に敏感で、雰囲気温度が変わることによってちょう度が変化し、その結果図 10 で示したように含浸量が増減し、これが寸法精度のばらつきをもたらしたものと推察される。そこで、ちょう度を一定にするために成形前にモールドを 298 K で 1 時間保持の温度管理を実施したところ、図 13(c) に示すように温度管理を行わない場合と比較してばらつきを抑制することができた。また、本プロセス研究中にモールドのキャビティの寸法が上下で異なることが認められた。これは、モールドから母型を離型する瞬間にキャビティ内が減圧から大気解放されるのに伴って、モールドに応力が負荷され、モールドキャビティ下部が変形することが原因であると考えられる。そこで、離型の際にキャビティ内が大気圧となる様に母型の形状を工夫したところ、キャビティ内の上下寸法を母型と同一にすることが出来た。この改良した母型を用いたところ、図 13(b) に示す様に、さらに寸法精度のば

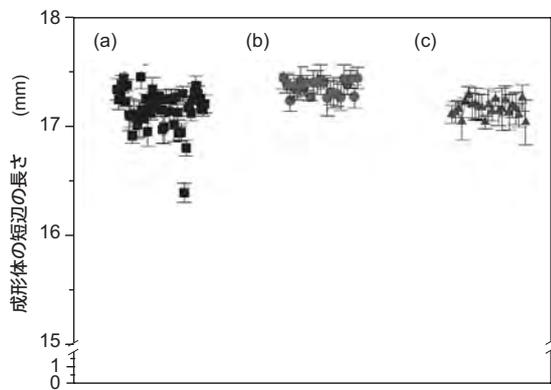


図 13 繰り返し作製時における成形体の分布
(a) 制御なし
(b) モールドの温度管理と母型改良を実施
(c) モールドの温度管理を実施

らつきの改善を図ることが可能となった。この際の成形体単身のばらつきは 0.10 mm で、成形体 20 個全体では 0.23 mm であった。さらに、これら成形体を 1623 K で 1 時間焼結を行った際の焼結体ではそれぞれ、0.09 mm, 0.22 mm となり、成形体と比較して減少する傾向が見られた。なお、これら焼結体の相対密度は一定の 98.5% であった。

6. まとめ

新たな粉末加圧成形法として BIP (Bingham solid/fluid Isostatic Pressing) 法を提案した。この方法は、

- ・複雑形状の成形が可能
- ・等方加圧成形が可能
- ・短いサイクルタイムでの成形が可能
- ・低コストでの製造が可能

などの優れた特徴を有しており、多品種小中量生産向きの製造方法である。寸法精度については、粉末粒径、モールド材の性状などを厳密に管理することによって顕著に向上させることができる。

参考文献

- 1) F. Tsumori, H. Kume, A. Kakitsuji, H. Miyamoto and S. Shima: *Adv. Tech. Plasticity*, **2** (2002) p.1237
- 2) F. Tsumori, H. Kume, A. Kakitsuji, H. Miyamoto and S. Shima: *Int. J. Powder Metall.*, **39** (2003) p.46
- 3) 津守不二夫, 久米秀樹, 垣辻 篤, 宮本大樹, 島 進: *Material Integration*, **16**, 8 (2003) p.60
- 4) J. Oh, A. Kakitsuji, H. Kume, S. Lee and F. Tsumori: *Powder Metall.in review*
- 5) J. Oh and A. Kakitsuji: 粉体および粉末冶金, **52** (2005) p.446
- 6) M. Sagawa, H. Nagata, T. Watanabe and O. Itatani: *Mater. Desing*, **21** (2000) p.243
- 7) 津守不二夫, 久米秀樹, 垣辻 篤, 宮本大樹: 日本金属学会 2001 年春期大会講演概要集, (2001) p.434
- 8) 垣辻 篤, 津守不二夫, 久米秀樹, 宮本大樹: 平成 13 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, (2002) p.14
- 9) H. Kume, F. Tsumori, A. Kakitsuji, S. Inamura, H. Miyamoto and T. Watanabe: *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*, (2000) p.586

音響計測解析技術の振動試験への適用

Application of Acoustic Analysis to Vibration Test

君田 隆男* 中嶋 隆勝* 津田 靖子*
Takao Kimita Takamasa Nakajima Yasuko Tsuda

(2006年6月2日 受理)

キーワード：音響，振動，音圧，周波数，加速度，振動試験，共振検出

1. はじめに

人間の耳は常にさまざまな音を聞いている。それは人の声であったり、鳥の鳴き声であったり、木々のざわめきであったり、また家電製品のサイン音であったり、加工機械の稼働音であったり、車の走行音であったりする。そして人間は、その音から何かしらの情報を得ることができる。その人の健康状態、鳥が何匹いるのか、風の強さ、調理の完了、加工の良否、車のスピードなど、音から得られる情報は極めて多い。

このような音からの情報取得を、計測機器やパソコンなどを利用して行うのは、非常に難しく、ここに、音響計測解析技術の必要性が生じる。音響計測解析技術を効果的に利用することで、人間が耳を用いて行う情報取得よりも、さらに多くの情報を得ることが可能になる。

本報では、基本的な音響計測解析技術を、具体例や実際の計測結果とともに紹介する。さらに、音響計測解析技術を振動試験に適用した事例として、筆者らが新たに考案した手法である「音響解析による共振現象検出手法」について、実験データを交えて報告する。

2. 音響計測解析技術

(1) 音とは何か

音とは、空気の圧力変動である。この圧力変動を音圧と言い、人間の耳やマイクロホンは、この音圧を検出するセンサである。音が伝搬するという現象は、音圧が空気の疎密波として伝わっていく現象である。こ

の波を音波と呼んでいる。

音波の振幅は音の強さ(大きさ)に関係し、音圧(振幅) [Pa]、あるいはその対数表記である音圧レベル [dB] によって表される。音波の周期は音の高さに関係し、周波数 [Hz] によって表される。音響計測解析においては、おもにこの音圧と周波数を分析することが基本となる。

音が発生するもっとも一般的な原因は、物体の振動現象である。物体の振動が、物体に接する空気に伝わり、音が発生する。逆に言えば、音の発生がある場合、物体の振動現象が存在すると言える。つまり、音響計測解析を行うことで、発生源である物体(対象物)の振動に関する情報が得られる。

(2) 音響計測解析技術の概要

(A) 計測機器

音響計測に用いるもっとも代表的な機器は、騒音計(サウンド・レベル・メータ)である。前述の音圧レベルを計測する機器であり、すべての機器のフロントエンドになる。アンプやレンジ切替などが必要でない場合は、できるだけ平坦な周波数特性を持つマイクロホンを分析器に接続して用いることもある。

音圧検出を行うこれらの機器に、データログや周波数分析器を接続して解析を行う。周波数分析器には2種類あり、おもに音源探査や機械の低騒音化対策に用いられるFFTアナライザ(定幅分析器)と、音質や防音材料特性の評価に用いられるオクターブ分析器(定比幅分析器)がある。一般に、FFTアナライザは機械動作や機構との関連性が高く、オクターブ分析器は人間感覚との親和性が高い。なお、近年はパソコンの進歩に伴い、高速サンプリングでパソコンに音を取り込み、デジタルデータとしてソフトウェア上で解析を行うことが多い。

* 情報電子部 信頼性・生活科学系

(B) 計測解析手法

計測解析の手法は多種多様なものが存在するが、ここでは下記 (a) ~ (d) に、代表的な計測解析手法を紹介する。なお、目的や対象物に応じて、(a) ~ (d) の計測解析手法を使い分ける必要があるが、より詳細な情報を得るためには、さらに波形解析処理^{*1)}や、確率統計解析^{*2)}の手法を組み合わせる解析を行うこともある。

(a) 音圧レベル計測

音の強さの計測であり、もっとも単純かつ基礎的な計測である。騒音の評価やラベリング、低騒音化対策・防音対策の効果測定、公害や環境規制対策、音による良品/不良品判定などの目的で行われる。人間の聴感を加味した A 特性周波数補正^{*3)}を用いて計測することが多い。

図 1 に、インクジェットプリンタ稼働音の計測方法と計測結果を示す。一連の印刷動作に伴い発生する音について、A 特性音圧レベルの経時変化を計測した。計測の結果、印刷動作開始から 10 秒後、用紙が給紙トレイから印刷部に送られる際に、もっとも強い音が発生し、そのときの音圧レベルが 68 dB であることがわかる。また、その後の動作においても、一定間隔で用紙を前に送り出す動作時に、音圧レベルが高くなっていることが確認できる。

(b) 音圧時間波形の解析

音圧の振幅（場合によっては位相）が、時間的にどのように変動しているかを調べる計測である。音の減衰時間や残響時間の計測、衝撃音の解析などの目的で行われる。振動波形と比較することで、対象物の振動とそれに伴って発生する音との時間的な関連性などを知ることも可能である。

図 2 に、制振材の防音効果を調べるための衝撃音の計測方法と計測結果を示す。制振材を貼り付けた半鐘と、貼り付けていない半鐘に鋼球を落下させ、発生した衝撃音の音圧時間波形を計測した。制振材を貼り付けたことにより、減衰時間が短くなり、響きが低減されていることが確認できる。

(c) 音圧の周波数解析

音の高さの計測であり、音圧レベル計測だけではわからない、音の中身を知ることができる解析である。スペクトル解析とも呼ばれ、音の高さを表す周波数だ

けでなく、各周波数成分(スペクトル)ごとの音圧パワー(パワースペクトル)あるいは音圧振幅(振幅スペクトル)が得られる。機械機構(回転や往復運動)による発生音の解析、音源探査、防音材料の改良開発、音質評価などの目的で行われる。目的に応じて、フーリエ解析(FFT: Fast Fourier Transform)とオクターブ分析(CPB: Constant Percentage Band)を使い分ける必要がある。

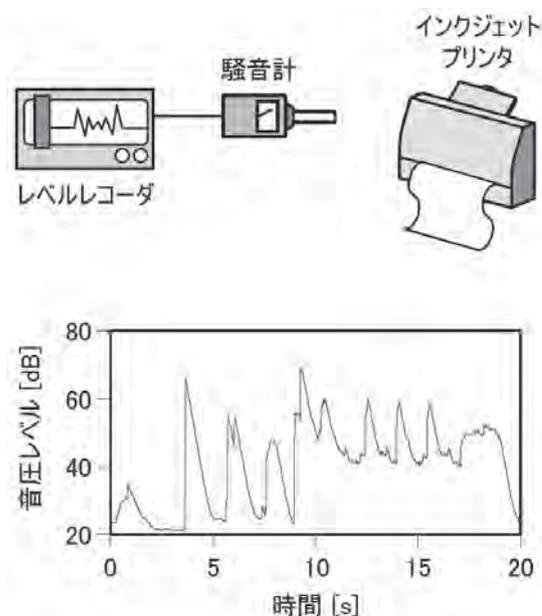


図 1 インクジェットプリンタ稼働音の音圧レベル経時変化

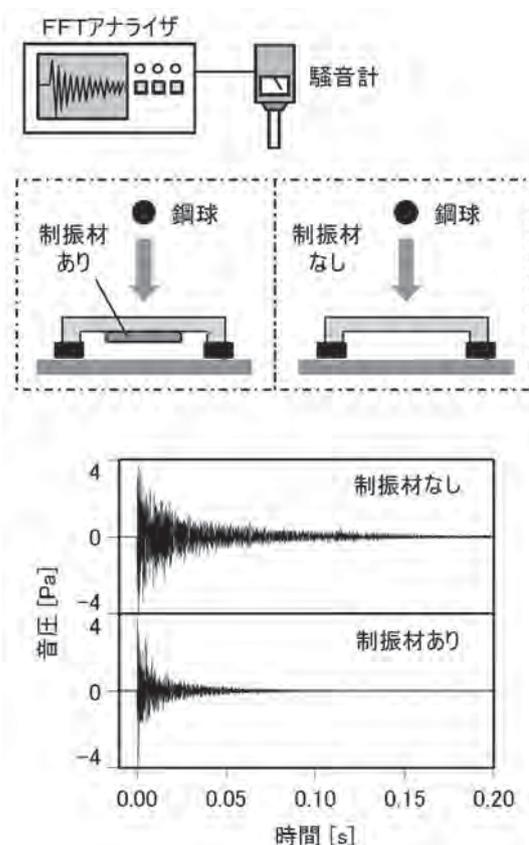


図 2 半鐘への鋼球落下による衝撃音の音圧時間波形

*1) 周波数フィルタ, エンベロープ, ケプストラムなど

*2) 確率密度関数, 成分分析, パターン認識など

*3) A 特性周波数補正: 人が感じる音の大きさは音の高さによって異なるため、聴感に近い測定ができるように規定された周波数補正曲線のことで、通常の騒音計には補正回路が内蔵されており、この特性を用いて測定された値を、A 特性音圧レベル、あるいは単に騒音レベルと呼ぶ

る。理論上、定常音を対象としていることに、注意が必要である。

図3に、ヘッドライヤ作動音の計測解析方法と計測結果を示す。ヘッドライヤの2段階の運転モード（弱、強）について、発生音のFFT解析を行った。計測の結果、強モードにおいては、音圧レベルだけでなく、周波数スペクトルも高くなるのがわかる。内蔵ファンの回転数に同期したスペクトルが作動音に現れているため、弱モードに比べて、強モードではファンの回転数が上がったことが確認できる。作動音の周波数スペクトルを解析することで、逆にヘッドライヤ内蔵ファンの回転数を検出できる可能性もある。

(d) 音圧の時間一周波数解析

音圧の周波数が、時間とともにどのように変化するかを調べる解析である。(c)の周波数解析では、定常音しか扱うことができなかったが、この解析では、変動音を周波数領域から捉えることができる。時間的に変動する音（減衰音、残響音など）の周波数解析、音声の分析（声紋分析）、音色の解析などの目的で行われる。さまざまな方式があり、代表的なものに短時間フーリエ変換（STFT: Short Time Fourier Transform）や、ウェーブレット変換（WT: Wavelet Transform）などがある。解析結果は、通常カラーマップやウォーターフォールなどの3Dグラフ表示で得られる。

図4に、インクジェットプリンタを振動試験機で正弦波掃引加振^{*4)}した際に発生する音の、計測解析方法と計測結果を示す。加振振動数5 Hzから50 Hz、加速

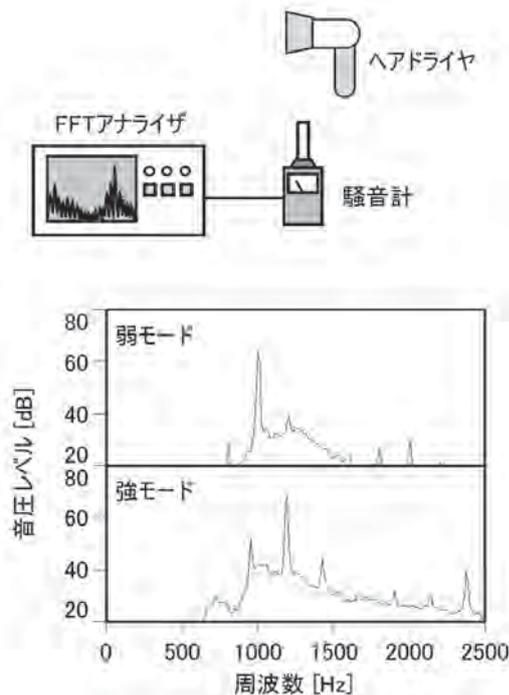


図3 ヘッドライヤ作動音のFFT解析

度一定 9.8 m/s^2 の条件で、5分間かけて正弦波掃引加振した際の発生音について、時間一周波数解析を行った。計測の結果、時間とともに上昇する加振振動数が、発生音にも現れていることがわかる。また、240秒付近において、高周波数帯域の音が発生していることがわかる。これは、インクジェットプリンタの共振により発生した音だと考えられる。振動試験時の発生音を調べることで、振動試験供試品の共振現象が検出できる可能性が示唆され、後述の「音響解析による共振現象検出手法」の考案につながっていく。

(3) 音響計測解析技術の利点と欠点

ここまで述べてきたように、音響計測解析により、発生源である物体の振動現象を知ることができる。さらに、固有振動数などの振動特性を知ることができれば、対象物の性状（動作、構造、機構、材質など）に関する情報も得ることができる。

ここで、対象物の性状を知る手法として、直接振動を計測する手法と、音響計測解析による手法との比較を行う。

(A) 振動計測による手法

振動計測による手法では、基本的に、対象物に直接

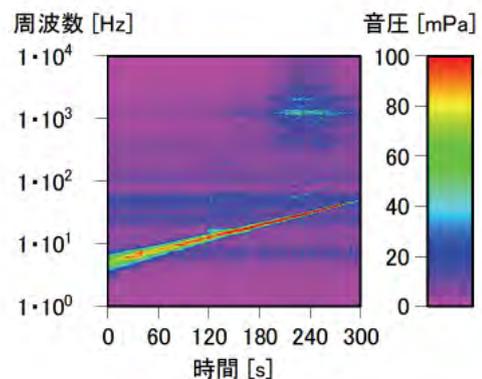
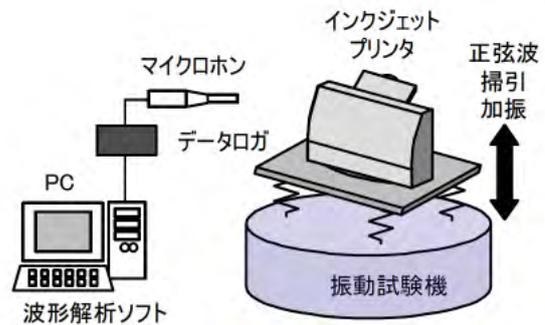


図4 インクジェットプリンタ加振による発生音の時間一周波数解析（正弦波掃引加振）

*4) 正弦波掃引加振：正弦波を、ある振動数からある振動数まで連続的に変化させて加振する方法で、Sin Sweep加振とも呼ぶ

貼り付けた加速度ピックアップを用いて振動加速度を計測する。ノイズの影響が少ないため、精度の高い信号検出が行えるという利点を持つ。反面、加速度ピックアップの取り付けスペースがない場所や、加速度ピックアップの質量が振動現象を変化させてしまうような場所の計測ができない。さらに、信号検出が加速度ピックアップを取り付けた場所に依存するため、対象物全体の情報を得るためには、多数のピックアップを用いる必要がある。また、加速度ピックアップの設置場所により、振動現象を見逃したり見誤ったりする可能性があるため、十分な注意が必要である。

(B) 音響計測解析による手法

音は離れた場所にも空気を介して伝搬するので、センサを対象物に直接取り付けする必要がない。このため、離れた場所の計測ができるだけでなく、条件によっては、見えない場所や対象物内部の振動現象まで知ることができる。また、通常の音圧計測用のマイクロホンは無指向性であるため、対象物の「ある部分からの発生音」と限定して捉えるのではなく、対象物全体を包括的に捉えることが可能である。しかし、この利点は、逆に欠点にもなる。マイクロホンからは、対象物の振動現象に関係のある音だけでなく、環境騒音などの背景音も同時に計測される。同様に、対象物の複数箇所から音が発生している場合、それぞれの発生音の合成音が計測される。個々の振動現象を正確に知るためには、背景音の影響を低減・除去した後に、それぞれの発生音を分離して捉える解析手法が必要になる。

(4) 計測解析手法の受動的利用と能動的利用

(A) 受動的利用

稼働中の機械や設備が自ら発生する音を計測解析する方法で、おもに動力機構や可変機構を備えた機械設備が対象となる。(2)の(B)に示した計測解析例においては、(a)と(c)がこの分類となる。他に具体例としては、機械騒音・環境騒音測定全般、機械設備の状態監視・故障診断、モータ組付け精度の判定、エンジン異常音の検出、不良ベアリングの探査、聴診器による心音検査など¹⁻³⁾があげられる。

(B) 能動的利用

何らかの信号を対象物に加え、その応答として発生する音を計測解析する方法である。おもに材料や構造の特性を調べる目的で行われる。(2)の(B)に示した計測解析例においては、(b)と(d)がこの分類となる。また、次章で述べる「音響解析による共振現象検出手法」も、この分類に属する。他に具体例としては、音響材料の特性測定全般、部品の打音検査、コンクリート剝離の検出、超音波エコー診断、魚群探知機、潜水艦ソナー

などがあげられる。

3. 音響解析による共振現象検出手法

前章で述べた音響計測解析手法を、振動試験分野に適用した研究事例について紹介する。ここでは、音の計測解析手法を能動的に利用し、振動試験機で加振した製品の共振現象を、音の計測解析を用いて検出することを試みている。

ここで、本研究における「共振現象」の定義について述べる。一般には、「共振(振動数)」=「固有振動(数)」と捉えられることが多い。しかし本研究では、共振現象を「製品損傷の危険性を伴う過大な応答振動が発生する現象」と定義する。これは、本研究で適用を試みた振動試験分野において、製品や製品各部の固有振動よりも、製品の損傷や破壊、疲労に影響を及ぼすような振動現象(部品同士のたたき合いやびびり、こすれ、など)が重要視されている⁴⁾ことに基づいた定義である。

(1) 必要性

製品の輸送中や稼働中に起こる損傷事故の主要な原因の一つに、共振現象がある。近年、共振現象が原因で起こった重大事故も多発している(原発冷却水漏れ、タイヤ脱落事故など)。一方、製品の出荷前検査やクレーム対策の一環として、製品の振動耐久性や共振現象について調べるために、JISやISO等の規格に規定される振動試験が、さまざまな業界で行われている⁵⁾。

従来から試験現場においては、共振現象の検出手法として、人間感覚を利用する手法や振動計測による手法が一般に用いられている。しかし、体系化された手法が存在しているわけではなく、また経験や勘によるところが大きいのが実情である。振動試験の重要性が増している中、共振現象検出手法については、曖昧なまま残されていると言える。

また、2004年のJIS規格の改正により⁶⁾、包装貨物振動試験の基本が、これまでの正弦波掃引試験からランダム振動試験^{*5)}に変更された。これに伴い、共振現象の検出はますます難しくなり、試験現場での問題も生じている。

振動が原因となる損傷事故の未然防止のためだけでなく、製品設計ならびに包装設計の適正化による省資源化、コスト削減のためにも、振動試験時(特にランダム振動試験時)に共振現象を正確かつ簡単に検出す

*5) ランダム振動試験：指定した振動数帯域に含まれる振動を、ある一定時間内においてランダムに発生させ、加振する振動試験方法

表1 共振現象検出手法 従来法と考案法の比較

	ランダム振動試験	手法の容易さ	耐ノイズ性	定量的評価	検出場所
人間感覚による手法	× 対応不可	◎ 機器不要	?	× 感覚のばらつき	不特定 製品全体
振動計測による手法	◎ 対応可	△ センサ設置 困難, 面倒	○	◎	センサ設置 場所のみ
音響解析による手法	○ 対応可	○ 非接触で 計測可能	△ 背景音の 分離が必要	○	不特定 製品全体

る手法の確立が、非常に重要である。

(2) 音響解析による共振現象検出手法

前章で述べた音響計測解析手法を振動試験に適用し、「音響解析による共振現象検出手法」を考案した。振動試験供試品の共振時には、振動が増大し、部品同士のたたき合いやびびり、こすれなどが生じる。この際に発生する特徴的な音を計測解析することで、供試品の共振現象およびその振動数を検出する手法である。

音響計測解析手法の一般的な特徴は、前章に述べたとおりである。ここでは、振動試験への適用に的を絞り、従来法と考案法との比較を表1に示す。

(3) 実験方法

音響解析による手法と振動計測による手法を比較検証するために、実験を行った。本報では、インクジェットプリンタを対象物とした実験について説明する。実験装置を図5に示す。

振動試験機の振動台上にインクジェットプリンタを固定し、プリンタの2ヶ所（Point A：本体カバー上部、Point B：給紙カバー上部）に加速度ピックアップを接着した。マイクロホンは、プリンタ上部200 mmの場所に設置した。振動試験の加振条件は、加振周波数帯域5~50 Hz、加速度パワースペクトル密度^{*6)}（PSD: Power Spectral Density）1.44 (m/s²)²/Hz一定のランダム加振である。マイクロホンから計測される音圧と、加速度ピックアップから計測される加速度をパソコンに取り込み、波形解析ソフトを用いて解析を行った。

(4) 実験結果

図6に、2ヶ所の加速度および音圧のPSDを求めた結果を示す。またこの図から、共振点（振幅が極大となる振動数）および共振範囲（最大共振点から-6 dB以内の振動数範囲）を求めた結果を、表2に示す。

はじめに、振動計測による手法を用いた結果について検討すると、図6および表2のいずれを見ても、Point AとPoint Bの加速度から検出された共振現象に、明らかな違いがあることがわかる。信号検出が加速度ピックアップを取り付けた場所に依存するという振動計測による手法の欠点が、実験データに顕著に現れて

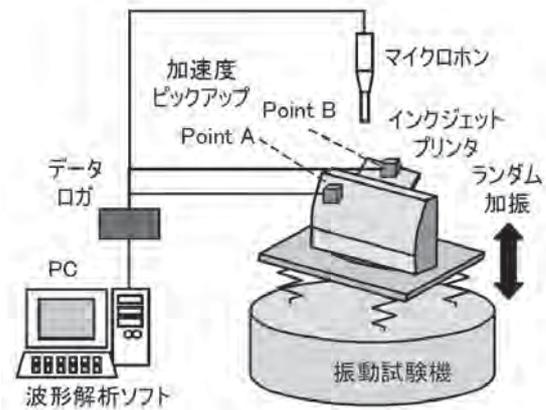


図5 実験装置

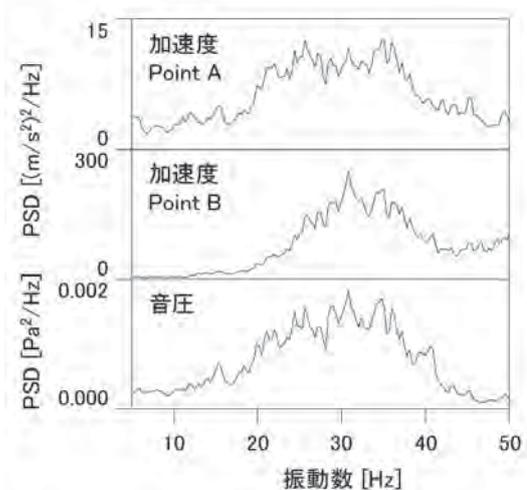


図6 インクジェットプリンタ加振時の音圧、加速度パワースペクトル密度（ランダム加振）

表2 ランダム加振 共振点と共振範囲

	加速度 Point A	加速度 Point B	音圧
共振点	24 Hz 26 Hz 31 Hz Max 35 Hz 36 Hz	Max 31 Hz 35 Hz	24 Hz 26 Hz Max 31 Hz 35 Hz 36 Hz
共振範囲	20~39 Hz	26~38 Hz	20~37 Hz

*6) パワースペクトル密度：本来、振動数に対して連続であるパワースペクトルを、単位振動数1 Hzあたりのパワーに換算した値

いる。

次に、音響解析による手法を用いた結果について検討する。図6を見ると、音圧にも明らかな周波数のピークが現れており、音響解析による手法を用いることで、共振現象の検出が可能であることがわかる。また、図6および表2のいずれを見ても、音圧から検出された共振現象に、2ヶ所の加速度から検出された両方の共振現象が現れていることが確認できる。つまり、1本のマイクロホンで、2ヶ所の共振現象を同時に検出できることがわかる。

音圧から得られる最大共振点の振動数は31 Hzであり、これはPoint Bの加速度から得られる最大共振点の振動数と一致している（Point Aの加速度から得られる最大共振点は35 Hz）。Point Aの最大共振点ではなく、Point Bの最大共振点が音圧に現れた原因を考察するために、ある時間帯における2ヶ所の加速度および音圧の時間波形を図7に示す。この図を見ると、音圧とPoint Bの加速度のピークは、ほぼタイミングが一致しており、また波形も非常に類似していることがわかる。Point Aについても共振現象の発生は確認できるが、その加速度振幅はPoint Bに比べて1/4程度である。つまり、共振の弱い、あるいは共振による発生音の弱い

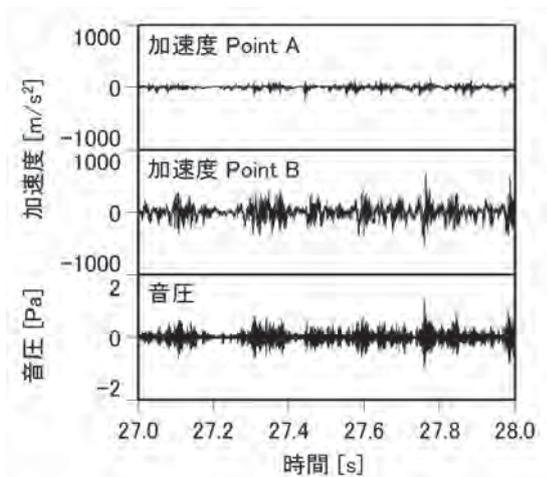


図7 インクジェットプリンタ加振時の音圧、加速度時間波形（ランダム加振）

Point Aに比べて、Point Bの共振現象の方が音圧に強く現れていることがわかる。これは、発生音の弱い共振現象の検出が難しいという音響解析による手法の弱点と言える。しかし逆に、製品から離れた場所で計測を行うことで、センサの設置場所によらず、製品を全体的・包括的に捉えて、代表的な共振現象（強い共振）を検出することができる本手法の利点であるという見方もできる。

4. おわりに

本報では、音響計測解析技術を用いて、対象物の振動現象についての情報を取得する方法をいくつか紹介した。そして、その具体的な適用事例として、筆者らが考案した「音響解析による共振現象検出手法」について説明し、その有効性を明らかにした。

音響計測解析技術は、うまく利用することで、人間の耳と同等か、あるいはそれ以上の情報を取得することができる。計測解析技術の研究開発を進めることで、さまざまな分野や対象物への適用が見込まれ、今まで熟練者の耳に頼っていた検査工程や、労力とコストを掛けて行っていた試験工程などを、大幅に改善できる可能性を秘めている。

なお、考案した「音響解析による共振現象検出手法」は、すでに特許出願を済ませ、現在実用化に向けての検討を進めているところである。

参考文献

- 1) 小林健二：音・振動による診断工学，コロナ社（2000）
- 2) 一宮亮一：機械系の音響工学，コロナ社（1992）
- 3) 竹内 節：振動分析による設備診断と治療技術，技術評論社（1985）
- 4) JIS E 4031(1994)；鉄道車両用部品—振動試験方法 解説
- 5) 中嶋隆勝，津田和城：大阪府立産業技術総合研究所報告，No.19（2005）p.39
- 6) 社団法人日本包装技術協会 JIS 改正原案作成委員会：包装技術，42, 16（2004）p.71

大阪府産技研での IPv6 利活用について

Using IPv6 in TRI-Osaka

石島 悌* 平松 初珠*
Dai Ishijima Hatsumi Hiramatsu

(2006年6月2日 受理)

キーワード：次世代ネットワーク, IPv6, IPv4, TCP/IP, IP アドレス

1. はじめに

いわゆる「ホームページ」の仕組みである、Web を活用したオンラインショッピングや各種の行政サービス、そして電子メールなど、インターネットは我々の社会生活になくしてはならない情報インフラに成長した。また、IP 電話など、インターネットを活用した、安価で、かつ新しいサービスも定着しつつある。もはやインターネットは、電気や水道などと同様の「ライフライン」として成長を続けているといっても過言ではないだろう¹⁾。

一方、1990年代より急速に普及したインターネットは、我々の生活を単に豊かにしただけではない。あまりにも急激な情報通信技術の進展は、社会的、そして技術的にもさまざまな歪みをもたらしている。

社会的側面からみると、情報漏えいに代表されるセキュリティの問題²⁾や、情報に触れる機会の格差が新たな経済格差を生み、さらにそれが情報に触れる機会の格差を拡大させる「デジタル・デバイド」が注目されている³⁾。これらの問題は、マスコミなどでも大きく取り扱われることが多く、ネットワークを利用している人々だけでなく、社会的に広く認知されている。

その一方で、技術的側面が抱える問題点は、ネットワーク技術者以外にはあまり注目されてこなかった。その問題とは、インターネットを支える通信規約（プロトコル）である Internet Protocol (IP) の限界である⁴⁾。

現在広く使われているプロトコルは Internet Protocol Version 4 (IPv4) である。このプロトコルは、1980年代に規格化された非常に古いものである⁵⁾。1990年代

に入ると、このプロトコルをいつまで使い続けることができるかが議論されるようになり、そこで、新しいプロトコルである Internet Protocol Version 6 (IPv6) の規格化が始まった⁶⁾。

IPv6 は、現在の IPv4 が抱えるさまざまな問題を解決できるだけでなく、新たな情報サービスを構築するための基盤技術として注目されている。政府が打ち出した情報戦略⁷⁾や大阪府の施策⁸⁾でも、IPv6 の利活用の推進がうたわれている。

当研究所では、2001年度より試験的に IPv6 の利用を開始した。また、2004年度より大阪府立インターネットデータセンターが中心となって組織した「大阪都市圏 IPv6 活用推進フォーラム」に参加するなど、他の多くの公設試験研究機関に先駆けて、IPv6 の利活用を進めてきた。さらに、2004年度より運用を開始した所内情報システム⁹⁾の IPv6 での動作検証を2005年度に行った。

本稿では、まず、現在使われている IPv4 と IPv6 の違いを説明する。そして、2001年度から現在にいたるまでの当研究所における IPv6 利活用について詳しく記述する。

IPv6 の普及が急激に進展していない原因の一つに「IPv6 は難しい、コストがかかる」という先入観があるといわれている。本稿は、そのような誤解を解き、政府や大阪府の施策である IPv6 利活用の推進を促すことを目的としている。

2. IPv4 と IPv6 の違い

まず初めに、IPv4 と IPv6 の違いと、アドレス空間の枯渇など、現在の IPv4 が抱える問題点について整理し

* 情報電子部 制御情報系

ておく。

(1) アドレス空間

IPv4 と IPv6 の最も大きな違いは、ネットワークに接続できる、パソコンをはじめとするネットワーク機器の台数である。

ネットワークに機器を接続する際には、IP アドレスと呼ばれる固有の番号を、各機器を識別するために割り当てる。IPv4 では、このアドレスに 32 ビットの整数を用いている。

アドレスに 32 ビットを使うと、割り当てることのできるアドレスの数は 2 の 32 乗、すなわち約 42 億 (4,294,967,296) になる。つまり、IPv4 では、基本的には 42 億台までしかネットワークに機器を接続することはできない。42 億という十分な数と思えるかもしれないが、これは地球人口よりも小さい数字である。つまり、一人一人がパソコンを持つような状況には対応できないことは明らかである。

また、情報家電のように、さまざまな機器がネットワークに接続される時代はそう遠くない将来やってくる。パソコンや携帯電話、あるいは、冷蔵庫やテレビなど身の回りにある電気製品の数を数え上げていくと、42 億という数では、日本国内だけでも足りないことは容易に想像がつく。

かたや、IPv6 では、アドレスに 128 ビットを使う。単にビット数が 4 倍になっただけかと感じる人も多いかもしれないが、128 ビットで表現できる数はおおよそ 340 澗 (340 × 10³⁶, より正確には 340,282,366,920,938,463,463,374,607,431,768,211,456) という、とてつもなく大きなものである。

身近なものに例えると、IPv4 のアドレス空間がバケツ 1 杯に相当するとしたら、IPv6 のアドレス空間は太陽の体積に相当する。また、地球人口が仮に 100 億に達したとしても、一人あたり 10²⁸ 個ずつ IP アドレスを配布してもまだまだ余裕がある。

1990 年代以降、現在の IPv4 をいつまで使い続けることができるか、言い換えると、ネットワークに接続できる機器の数が IPv4 のアドレスの数を超えてしまうのか、という予測がたてられてきた。現在の予測では、2010 年ごろには、アドレスの数が足りなくなるといわれている。

(2) アドレスの表記法

IPv4 では、アドレスを 8 ビットごとに区切り、それを 10 進数で表記する。たとえば「192.168.1.1」のようになる。

IPv6 では、容易に IPv4 と区別がつくように、アドレスの区切りにコロンの (:) を用いる。また、区切った

数値は 16 ビットごとに 16 進数で表記する。たとえば「2001:02a0:080a:0000:0000:0000:0001」のように書く。また、アドレスが 128 ビットと長いので、省略して書くこともできる¹⁰⁾。たとえば、このアドレスは「2001:2a0:80a::1」と書くことができる。

しかし、通常のインターネット利用においては、陽に IP アドレスを使うことは少なく、より人間にわかりやすいドメイン名(たとえば「tri-osaka.jp」)を使うため、ネットワーク管理者以外はこれらの表記をあまり意識する必要はない。

(3) 設定の自動化とプロトコルの整理

IPv4 では、ネットワーク機器に IP アドレスを自動的に付与したり、同一ネットワークセグメント外にアクセスするためのルーティング(経路)設定などを行うプロトコルは、DHCP (Dynamic Host Configuration Protocol) という独立したものとなっている。

一方、IPv6 では、これらの設定はプロトコルに含まれている。特に、同一セグメント間でのみの通信には、リンクローカルアドレスと呼ばれるアドレスが自動的に設定される。このアドレスは、ネットワーク・インターフェースの MAC アドレスから機械的に生成される。MAC アドレスは、インターフェースの製造者が、そのインターフェースに一意の 48 ビットのアドレスを付与することになっている。このため、この MAC アドレスから生成されるリンクローカルアドレスも重複することなく、一意に定まる。これは、MAC アドレス空間(48 ビット)より IPv6 アドレス空間(128 ビット)が広いからこそ可能なことである。

また、通信のセキュリティを確保するためのプロトコルである IPsec (IP Security Protocol) は、IPv4 では独立したプロトコルとなっているが、IPv6 ではこちらもプロトコルに含まれている。

さらに、通信に応じて確保する帯域などを制御する QoS (Quality of Service) など、IPv4 では、後から追加された別のプロトコルが、IPv6 では最初からプロトコルに含まれている。IPv4 では、増築を繰り返した、屋上屋のような趣きがあるが、IPv6 はプロトコルが整理されて非常にすっきりと洗練されたものとなっている。

(4) 非コンピュータ機器の接続

IPv4 の主な目的は、パソコンに代表されるコンピュータ機器を相互接続することである。一方、IPv6 では、コンピュータに限らず、多くの通信機器を IP に統合することができる。

実際に、電話や放送などの通信網や、空調などの制御およびセンシングなどのネットワーク(ファシリティ・ネットワーク)を IPv6 で統合した「IPv6 ビル」

が作られている。通信網の管理や電力制御などを効率的に行うことによって、コスト削減や環境へ配慮した運用が広がりつつある。

3. これまでの大阪府産技研での IPv6 の利用

大阪府産技研では、2001 年度に、プロバイダが実験接続サービスを開始したのを機に、インターネット接続に IPv6 を利用した。IPv6 を利用したウェブサイトを立て上げ、電子メールの送受信も、相手先が IPv6 を利用している場合は IPv6 で行っていた。

なお、この実験サービスは、2001 年度末で終了したので、それに伴って、研究所の IPv6 接続も一時終了した。しかし、2004 年度から再びプロバイダの提供するサービスを利用し、IPv6 でのインターネット接続を再開した。図 1 に現在のインターネット接続の概略を示す。

4. 所内情報システムの IPv6 対応

2005 年度には「所内情報システムの IPv6 化」というテーマの支援研究を実施し、所内のネットワークにおいても IPv6 の利用を開始した¹⁾。

本研究では、計算機室内のサーバネットワークと、実験室内のクライアントネットワークのみを IPv6 対応とし、トンネリングの手法を用いて、その二つのネットワークを接続した。図 2 にネットワークの構成図を示す。

次にこのネットワークについて、サーバの IPv6 対応、トンネリング接続の設定方法、クライアントの IPv6 対応方法、接続実験の結果を報告する。

(1) サーバの IPv6 対応

本研究で用いたサーバは、所内情報システムのうち

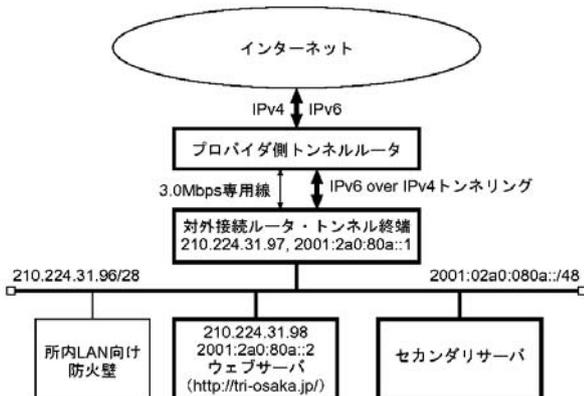


図 1 現在のインターネット接続

の依頼試験・機器利用システムの開発用サーバである。このサーバは、実際の依頼試験や機器利用などの受付処理を行っているものではなく、プログラムなどを更新する際に事前にテストを行うために用意してあるものである。これは、実際の業務に変更を適用する前に確認を行うために必要な措置である。所内全体の IPv6 対応は、2006 年度に予定しているが、それに先立った実証実験を行うために、このサーバを用いた。

(A) OS の設定

このサーバの OS は FreeBSD 4.9R である。FreeBSD は IPv6 のプロトコルスタックである KAME を早くから実装しており、特段の設定を行わなくても、同一セグメント内での IPv6 通信は行える状態となっている。

今回の実証実験では、セグメント外への通信が必要となるため、IPv6 アドレスの設定などを行った。設定は、必要なものを /etc/rc.conf ファイルに書き込むだけである。図 3 に IPv6 通信に必要な設定を示す。

(B) ウェブサーバの設定

サーバで用いているウェブサーバは Apache 1.3.33 である。このウェブサーバは、そのままでは IPv6 対応ではない。そこで、インターネットで公開されている IPv6 対応プログラム (パッチ) を適用して、サーバソフトウェアを再コンパイルした。また、IPv6 の通信を行うために設定ファイル httpd.conf ファイルに IPv6 に関する設定を追加した。これらについて図 4 に設定を示す。

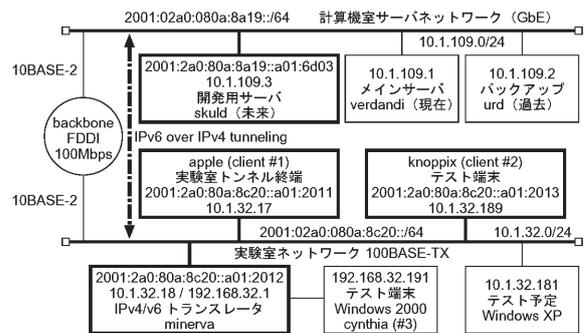


図 2 IPv6 実験接続ネットワーク構成図

```
#
ipv6_enable="YES"
ipv6_prefix="2001:02a0:080a:8a19"
ipv6_prefixlen="64"
ipv6_myhostpart="0a01:6d03"
ipv6_myaddress="${ipv6_prefix}:::${ipv6_myhostpart}"
ipv6_gateway_enable="YES"
ipv6_network_interfaces="bge0"
ipv6_ifconfig_bge0="${ipv6_myaddress} prefixlen \
${ipv6_prefixlen}"
```

図 3 サーバの IPv6 設定

```

【パッチの適用とコンパイルの準備】
zcat apache-1.3.33-v6-20041106.diff.gz | patch -p1
./configure --enable-rule=INET6 \
--prefix=/home/local/apache\
--enable-module=log_referer \
--enable-module=rewrite \
--enable-module=so

【設定ファイルへの追加】
# Listen can take two arguments.
# (this is an extension for supporting IPv6
addresses)
Listen :: 80
Listen 0.0.0.0 80

```

図4 ウェブサーバのIPv6対応化作業

以上の設定などを行うだけで、サーバを簡単にIPv6に対応させることができる。なお、サーバ上で動いている他のプログラム、たとえば、PostgreSQLなどのデータベースや、依頼試験・機器利用システムなどのプログラムには一切変更を加えなかった。

(2) トンネリング接続

計算機室のサーバネットワークと実験室内のクライアントネットワークは、それぞれIPv6対応にすることが比較的簡単にできるが、研究所内のネットワークそのものはIPv6には対応していない。

そこで、二つのネットワーク間でIPv6の通信を行えるようにするため、トンネリングという手法を用いてネットワークを接続した。これは、IPv6パケットをIPv4パケットの中にカプセル化することによって、実現している¹²⁾。

トンネリングには、二つのネットワークに、トンネリング用の設定を行った計算機を用意する。サーバネットワークでは、開発用サーバを、実験室ネットワーク

```

#
ipv6_tunnel_peer="2001:2a0:80a:8a19::/64"
ipv6_static_routes="tunnel"
ipv6_route_tunnel="{ipv6_tunnel_peer} \
-interface gif0"
ipv6_gateway_enable="YES"
#
gif_tunnel_peer="10.1.109.3"
gif_interfaces="gif0"
gifconfig_gif0="{myaddr} ${gif_tunnel_peer}"

```

図5 トンネリング設定例（実験室側）

ではFreeBSDクライアントを使用した。トンネリングに必要な設定例を図5に示す。

(3) クライアントのIPv6対応

研究所では、クライアントコンピュータのOSに、Windowsを使用している。Windowsで、初めてIPv6プロトコルに対応したOSは、Windows 2000である。しかし、Windows 2000におけるIPv6プロトコルの対応は、正式なものではなく、開発者向けのモジュール提供であった。正式なIPv6プロトコルの対応は、Windows XP Service Pack1（以下、Windows XP SP1）からである¹³⁾。また、2008年に発売予定のWindows Vistaも、IPv6プロトコルに対応している。Windows Vistaは、初期状態からIPv6で通信が可能であるといわれている¹⁴⁾。

しかし、Windows XPのSP1以降のバージョンは、出荷時の状態でIPv6プロトコルが用意されているが、インストールはされていない。そのため、IPv6で通信を行うために、IPv6プロトコルをインストールする必要がある。また、インストール以外にも設定が必要となる場合がある。下記に、IPv6の通信に必要な設定を紹



図6 Windows XPでのIPv6設定方法

介する。

1. IPv6 プロトコルのインストール
2. IPv6 アドレス、プレフィックス長、ルーティングの手動設定

なお、確認に用いた OS のバージョンは Windows XP Professional Version 2002 Service Pack 2 である。

(A) IPv6 プロトコルのインストール

IPv6 で通信を行うために、IPv6 プロトコルをインストールする必要がある。その手順を以下に示す。

まず、「スタート」－「コントロールパネル」から、コントロールパネルの画面を開く。次に、「ネットワーク接続」の画面を開き、IPv6 プロトコルを実装する接続インターフェイスを選択する。右クリックでプロパティを選択すると「ローカルエリア接続のプロパティ」が表示される。その後、開いた画面から、Microsoft ネットワーク用クライアントを選択し（図 6 の a）、「インストール」をクリックする（図 6 の b）。開いた画面の「プロトコル」を選択し（図 6 の c）、「追加」をクリックする（図 6 の d）。ネットワークプロトコルの選択画面に、IPv6 通信サービスである「Microsoft TCP/IP Version 6」がある。このプロトコルを選択し（図 6 の e）、最後に「OK」を押す（図 6 の f）と IPv6 のプロトコルがインストールされる。

なお、別の設定方法として、コマンドプロンプト上で「netsh interface IPv6 install」と入力することで、プロトコルをインストールすることもできる。

IPv6 プロトコルをインストールした時点で、既に MAC アドレスから生成された IPv6 アドレスが自動付与されている。この IPv6 アドレスのプレフィックス長 64 であり、ネットワークプレフィックスは、fe80::/64 である。この時点で、セグメント内での通信が可能となる。

しかしながら、セグメント間の通信やインターネットの接続を行うには、セグメントを単位とした適切な IPv6 アドレスとプレフィックス長の設定、また、セグメント外と通信を行う際に通過するルーティングの設定を行う必要がある。これらは、ルータの設定を適切に行えば、自動化できる。しかし、現段階では、研究所内のルータは、このような設定を行っていない。そのため、クライアントのコンピュータで、以下の設定を行った。

(B) IPv6 アドレス、プレフィックス長、ルーティングの手動設定

IPv6 でセグメント間の通信やインターネットの接続を行うために、手動で IPv6 のアドレス、プレフィックス長、ルーティングの設定を行った。少なくとも現時点では、グラフィック画面上で、IPv6 アドレスの手動設定を行う手段がない。このため、コマンドプロンプト上で、IPv6 アドレスの手動設定を行った。これらの設定には、実行中のコンピュータのネットワーク構成を表示および修正する netsh を起動する必要がある。netsh は、コマンドプロンプト上で、“netsh”と入力することにより起動する。netsh が起動した後、IPv6 アドレスの設定を行った（表 1 参照）。

(4) DNS の設定

ところで、実際に IPv6 で通信を行うためには、サーバとクライアントを IPv6 対応にし、その間の IPv6 での通信を行えるようにするだけでは不十分である。それは、クライアントからサーバを参照する際には、IP アドレスではなく、ドメイン名が利用されるからである。

このため、サーバならびにクライアントのドメイン名から IPv6 アドレスを検索できるように DNS の設定を行う必要がある。DNS の設定は、ネームサーバのゾー

表 1 IPv6, プレフィックス長, ルーティングの設定と確認 (斜体文字はプロンプト)

	netsh コマンド (# は , dos コマンド)	例
インターフェース番号の確認	C:¥> IPv6 if(#)	—
IPv6 アドレスの手動設定	netsh> interface IPv6 set address インターフェイス番号 or “インターフェイス名” IPv6 アドレス	netsh> interface IPv6 set address 4 2001:2a0:80a:8c20::a01:20bf
プレフィックス長の設定	netsh> interface IPv6 set interface インターフェイス番号 or “インターフェイス名” siteprefixlength=プレフィックス長	netsh> interface IPv6 set interface 4 siteprefixlength=64
ルーティングの設定	netsh> interface IPv6 set route 送信データアドレス インターフェイス番号 or “インターフェイス名” ゲートウェイ	netsh> interface IPv6 set route ::/0 4 2001:2a0:80a:8c20::a01:2011
IPv6 アドレス, プレフィックス長の確認	netsh> interface IPv6 show interface インターフェイス番号 or “インターフェイス名”	netsh> interface IPv6 show interface 4
IPv6 ルーティングの確認	netsh> interface IPv6 show route	—

【正引きゾーンファイル】	
skuld	IN AAAA 2001:2a0:80a:8a19::a01:6d03
apple	IN AAAA 2001:2a0:80a:8c20::a01:2011
minerva	IN AAAA 2001:2a0:80a:8c20::a01:2012
skuld-v6	IN AAAA 2001:2a0:80a:8a19::a01:6d03
apple-v6	IN AAAA 2001:2a0:80a:8c20::a01:2011
minerva-v6	IN AAAA 2001:2a0:80a:8c20::a01:2012
【逆引きゾーンファイル】	
;-----:-----:-----:-----:	
3.0.d.6.1.0.a.0.0.0.0.0.0.0.0.0.9.1.a.8 \	
IN PTR skuld.tri.pref.osaka.jp.	
1.1.0.2.1.0.a.0.0.0.0.0.0.0.0.0.2.c.8 \	
IN PTR apple.tri.pref.osaka.jp.	
2.1.0.2.1.0.a.0.0.0.0.0.0.0.0.0.2.c.8 \	
IN PTR minerva.tri.pref.osaka.jp.	

図7 ネームサーバの設定

ン設定ファイルにIPv6アドレスを指定する「AAAAレコード」を追加することによって実現する。

また、IPv6アドレスからドメイン名を検索できるように逆引き設定を行う場合は、「PTRレコード」を追加する。今回の実験にあたって追加した情報を図7に示す。

(5) 接続実験の結果

サーバネットワークと実験室のクライアントネットワークをIPv6対応とし、それらをトンネリングで接続した後、クライアントからサーバにアクセスして、所内情報システムが使えることを確認した。

確認方法は、クライアントがIPv4ではなく、IPv6で接続していることを確認すること、そして依頼試験登録、機器利用登録、職員動静表が動作することを確認した。

確認に用いたクライアントは、Windows XPだけでなく、FreeBSDおよびLinux (knoppix)、そしてIPv6に対応しているPDAで実施した。

図8と9にWindowsでプロトコルを確認している画面、knoppixで職員動静表を確認している画面を示す。いずれの場合も、システムの動作に問題はなかった。これにより、所内ネットワークをIPv6化しても、大きな問題なしに移行できることがわかった。

5. 実証実験の考察と今後の課題

2005年度に実施した、所内ネットワークの一部をIPv6対応にした実験では、所内情報システムのうち、依頼試験・機器利用システムが大きな問題なくIPv6で利用できることがわかった。

サーバOSやウェブサーバは、基本的にはIPv6に対応しているため、追加の設定を行うだけでIPv6化を行うことができた。またクライアントについても

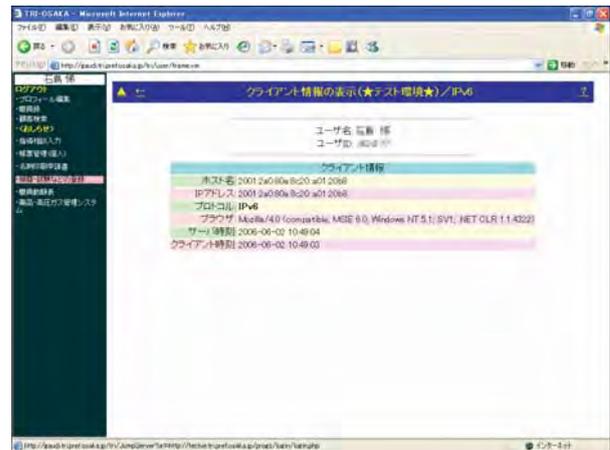


図8 プロトコルの確認



図9 動静表の表示

FreeBSDやLinuxについては特に難しい点はなかった。Windows XPでは、プロトコルの追加作業とコマンドプロンプトからの設定が必要となるが、こちらも特段の問題はない。

以上の結果から、IPv6の利用に関する「難しそう・コストがかかりそう」という先入観は、導入を試みれば簡単に払拭できるというよいだろう。

一方、IPv6の特徴を本稿の前半で説明したが、IPv6ではクライアントなどは特に設定を行わなくても、プラグ・アンド・プレイでIPv6ネットワークに接続できることがその大きな特徴である。これを実現するためには、ネットワーク機器、特にルータで設定を行う必要がある。

今回は、そのような設定を行わなかったため、クライアント側でIPv6アドレスの設定を行ったり、ルーティングの設定を行うといった作業が必要であった。これらについては、所内ネットワーク全体をIPv6化する際に、基幹ネットワークを接続するルータに適切な設定を行うことによって、クライアント側での設定を自動化する予定である。

また、2006年度の所内ネットワークのIPv6化にあたっては、コンピュータシステムのIPv6化だけではなく、これまではIP化されていなかった各種通信網のIP化を検討する予定である。IPv4では、アドレス空間の不足などの理由により、さまざまな通信機器をIP網に統合することが困難であるといわれてきた。IPv6の広大なアドレス空間と洗練されたプロトコルにより、通信網の統合が期待できる。

さらに、所内電話その他のネットワークを統合することによって、どの程度のコスト削減を行えるかを見極める予定である。

6. おわりに

本稿では、まず、現在インターネットを支えているIPv4とその限界、そして、IPv4の抱える問題を解決することを期待されているIPv6について説明を行った。そして、研究所におけるIPv6に関する過去の取り組みと、現在行っている研究について紹介した。

IPv6は2008年度以降には政府機関などで採用されることがすでに決定しており、ネットワークのIPv6化の流れは止まることがないことは明らかである。当研究所では、国の政策目標よりもずっと早く、所内ネットワークのIPv6対応を完了する予定である。これらの成果が、IPv6の利用を検討している企業やIPv6対応の機器ならびにソフトウェアを開発している企業に広く活

用されることを期待している。

参考文献

- 1) 総務省編：国民のICT利用，平成17年度版情報通信白書，ぎょうせい，(2005) p.2
- 2) 平松初珠，新田 仁：情報セキュリティ読本，大阪府立産業技術総合研究所情報電子部制御情報系(2006)
- 3) 石島 悌：商工振興，**53**, 6(2000) p.5
- 4) 増田康人，長橋賢吾，有賀征爾：IPv4の限界，使って学ぶIPv6，アスキー(2002) p.8
- 5) RFC791, Internet Protocol, (1981)
- 6) Silvia Hagen：IPv6とIPv4，IPv6エッセンシャルズ，豊沢聡訳，オライリージャパン(2003)
- 7) ユビキタスネット社会の実現に向けた政策懇談会：u-Japan 政策，http://www.soumu.go.jp/menu_02/ict/u-japan/index.html
- 8) 大阪府商工労働部 科学・情報グループ：ユビキタス大阪戦略 e-やんか大阪 II，(2006)，<http://www.pref.osaka.jp/kikaku/kagakujoyoho/e-yanka2/index.html>
- 9) 石島 悌：大阪府立産業技術総合研究所報告，No.19(2006) p.19
- 10) RFC1924, A Compact Representation of IPv6 Addresses, (1994)
- 11) 石島 悌，中西 隆，袖岡孝好，平松初珠，中辻秀和，森田 均：電子情報通信学会技術研究報告，**106**, 34(2006) p.73
- 12) 大江将史：UNIX Magazine，**16**, 6(2001) p.87
- 13) マイクロソフト：IPv6に対するマイクロソフトの目標，<http://www.microsoft.com/japan/windowsserver2003/technologies/ipv6/ipv6.mspix>
- 14) マイクロソフト：Changes to IPv6 in Windows Vista and Windows Server “Longhorn”，<http://www.microsoft.com/technet/community/columns/cableguy/cg1005.mspix>

透湿性，防水革，－その機能とメカニズム－

Waterproof and Water Vapor Permeable Leather - Mechanism of Appearance of Those Properties -

佐藤 恭司*
Kyoji Sato

(2006年6月2日 受理)

キーワード：皮革，動的耐水度，透湿性，吸湿性，表面分析，加脂，モノアルキルリン酸エステル

1. はじめに

皮革素材に耐水性を付与させる最近の方法として、水に分散させたアクリルポリマーをコラーゲン繊維間に充填する方法、フッ素化合物や結合性加脂剤などで処理する方法などが実用化されている。皮革を構成するコラーゲンは親水性で耐熱性や耐アルカリ性が低いために、製造工程は弱酸性の水浴中で室温から60℃未満の浴温で処理されねばならない。皮革に優れた耐水性を付与させるためには、温和な条件で皮（生皮）または革（鞣し後）繊維と耐水剤を化学的に強く結合させて繊維表面を疎水化したり、繊維間に耐水剤を充填させて水の浸入を防ぐ必要がある。

ここでは、クロム革の加脂工程において結合性加脂剤としてモノアルキルリン酸エステル（MAP）を使用し、透湿性や吸湿性を保持しながら防水性と柔軟性を同時に与える方法を紹介する。著者はこれらの発現要因としてリン酸基とクロムとの配位結合でMAPがクロム革と強く結合することにより、コラーゲンフィブリル表面が疎水性のアルキル鎖に覆われて疎水化することを明らかにした。すなわち、X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）を用いた表面分析の手法で、MAPと多用されているアルキル硫酸エステル（MAS）とを比較しながら、クロム革との結合やアルキル鎖の配向状態を明らかにした¹⁾。MAP加脂革の性質は次の通りである。C14-C16の直鎖アルキル基を有するMAPで加脂したクロム革は疎水化され、24時間以上水中で伸縮

運動させても水の透過が認められず²⁾、かつ通常の皮革と同程度の透湿性と吸湿性を保持していた^{3,4)}。またMAP加脂革は柔軟性に優れていた⁵⁾。これらの性質と革繊維構造の関係についても説明する。

2. 加脂剤分子とコラーゲン構造

加脂と皮革の構造との関係を理解しやすくするため、革繊維構造と加脂剤分子の大きさの関係を紹介する。コラーゲンフィブリルは、3本のポリペプチド鎖が3重らせん構造をとったコラーゲン分子が多数連なり集合したもので、直径は30～500nm程度である。Heidemann⁶⁾によると、図1の牛革断面の透過型電子顕微鏡写真からコラーゲンフィブリルは直径約100nmの比較的均一な大きさで同一方向に配列しており、このコラーゲンフィブリルには約7000本のコラーゲン繊維

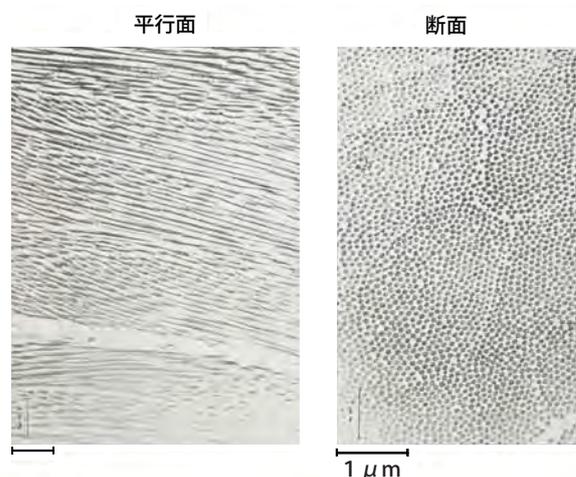


図1 牛革繊維断面の透過型電子顕微鏡写真⁶⁾

* 皮革試験所 皮革応用系

が束になっている。一方、牛革銀面（表面）の走査型電子顕微鏡写真を図2に示すように、断面の構造とは異なっており、直径30～60 nmの繊維が不織布のように交絡していることが観察される。

加脂工程では、加脂剤ミセルを分散した温水浴中で革を攪拌して繊維内部にミセルを浸透させる操作が行われている。加脂剤ミセルの大きさが25nmより大きい場合はコラーゲンフィブリル間に浸入できないことが報告されている⁷⁾。コラーゲンフィブリル間に浸入したミセルはギ酸など酸の添加で分解する。ミセルを構成する界面活性剤分子は繊維表面で疎水性基を表面に向けて結合し、ミセルに内包された中性油は疎水化されたコラーゲンフィブリル表面を均一に覆うようになり、繊維同士の潤滑油の役目を果たす。

界面活性剤結晶のX線回折法で得られた分子長を参考にして、MAP分子のおおよその長さは、室温で液体のC8-MAPの約1.2 nmから、固体のC20-MAPの約3.0 nmの範囲にある。炭化水素鎖の直径は約0.2～0.3 nmである⁸⁾。ミセルの大きさとその浸透可能な間隙や界面活性剤の大きさから、加脂剤の結合場所としてコラーゲンフィブリル表面が最も重要と考える。

3. XPSによる皮革の表面分析

(1) 革試料

加脂剤はアルキル鎖長の異なるMAPおよびMASと中性油として牛脚油を乳化したものを使用した。これらの加脂剤でクロム鞣し牛革を常法で加脂した。革中の中性油や未結合の遊離油分や水分はXPS測定を妨害し、高真空条件で実施される装置を汚染するために脱脂処理および真空乾燥後、乾燥雰囲気中で保存した。一方、柔軟性の評価には脱脂処理をしていない中性油の存在する革を使用した。

(2) 加脂革のXPS測定

(A) クロム革との結合

XPS測定において、試料に照射した軟X線は内部まで到達するが、奥深くにおいて発生する光電子は表面に届くまでに試料に吸収されてしまうので、有機物では表面からせいぜい数nm程度の深さで発生した光電子だけを測定しているにすぎない。さらに試料の角度を変化させることによって、深さ方向で元素分布を測定することもできる。高分子化合物表面の疎水化など、表面の特性に影響を及ぼす厚さは一般に数nm以下⁹⁾といわれており、皮革繊維表面の疎水化を検討する手段としてXPS測定法は有効であると思われる。

MAPとMAS加脂革の銀面を使用してXPS測定を行

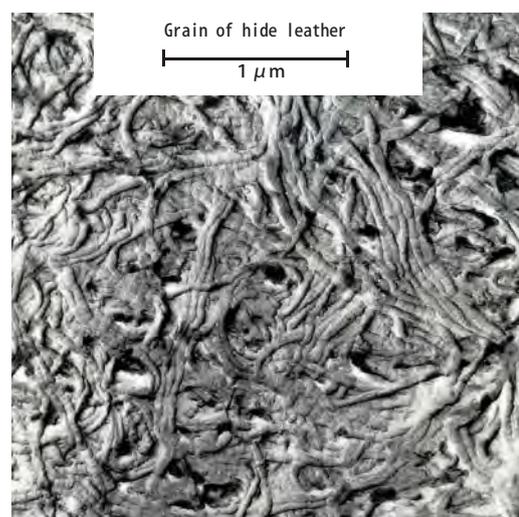


図2 牛革銀面の走査型電子顕微鏡写真

い、得られた窒素やクロム元素の光電子結合エネルギーの違いから、MAPやMASとクロム革との結合性の違いを明らかにした。すなわち、MAP加脂革のクロムの光電子結合エネルギーは、未加脂革のクロムのそれより大きく、またアルキル鎖炭素数が少なくなるほど大きくなった。MAS加脂革では未加脂のクロムの光電子エネルギーとほぼ同じであった。これらの結果から、MAPはそのリン酸基とクロムとの配位結合によって結合していることがわかった。

次にコラーゲンのアミノ基やアミド基とMAPの間では電子の移動を伴う相互作用は認められなかったが、MASの硫酸基は窒素元素の電子密度を低下させた。以上の測定結果から、MAPとクロム革は結合力の強い配位結合で、MASでは結合力の弱いイオン結合でアミノ基などと結合していることは明らかである。

Maldonado¹⁰⁾も硫酸化油と皮革との結合はイオン結合や疎水的相互作用が中心で、硫酸化加脂剤分子は繊維表面で横たわった状態を提示している。

(B) MAPの革表面における配向

X線の入射角度を変えてXPSを測定し、加脂革表面の深さ方向におけるコラーゲンの相対量を測定した。コラーゲンの指標として窒素の光電子量を深さ方向において測定した結果を図3に示す。

測定結果は窒素の光電子量/炭素の光電子量(N/C)として光電子の脱出角度との関係を示している。脱出角度が浅くなるほど、すなわち測定深さが浅くなるほどMAP加脂革のN/Cは低下した。また脱出角度90°ではアルキル鎖炭素数の増加に伴ってMAP加脂革のN/Cは低下した。N/Cの低下は、測定深さの範囲でコラーゲンタンパク質に由来する窒素元素量の減少およびアルキル鎖に起因する炭素元素量の増加を意味し

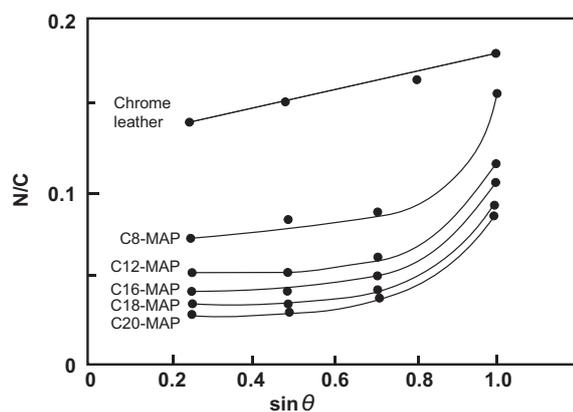


図3 MAP加脂革の窒素光電子の角度依存性

ている。アルキル鎖が横たわった状態を仮定すると炭化水素層の厚さは約0.2～0.3 nmであり、後で述べる測定深さの約1/10であり、鎖長によるN/Cの大きな低下は考えにくい。脱出角度45° ($\sin\theta = 0.7$) 以下ではMAP加脂革のN/Cはほぼ一定になり、コントロールのクロム革より大幅に低下した。それぞれの鎖長においてN/Cは脱出角度45°では90°の約1/2であった。したがって、アルキル鎖は立ち上がって炭素元素の層は厚みを持っていると推察される。

(C) 測定深さとアルキル鎖配向

コラーゲンの窒素元素から発生する光電子が、その上にあるMAP分子によって弱められる程度からMAP分子の層の厚さを算出した。すなわち有機材料中の光電子の平均自由行程に関する密度の関数式で信頼性があるとされているRobertsの式¹¹⁾から、光電子の平均自由行程(測定深さ)を求め、さらにコラーゲン繊維表面の窒素元素から発生した光電子のスペクトル強度とアルキル鎖炭素数との関係式¹²⁾からMAP分子で形成される層の厚さ(分子長さ)の算出を試みた。

光電子の脱出角度が90°において、窒素元素の光電子平均自由行程、すなわち測定深さは加脂革表面のアルキル鎖の密度が液状パルミチン酸 ($\rho = 0.85$, 70°C)¹³⁾、結晶ポリエチレン ($\rho = 0.96$)¹⁴⁾に同じと仮定して算出したところ、それぞれ3.74 nm, 3.34 nmであった。一方、クロム革の密度を0.60¹⁵⁾とすれば測定深さは4.23 nmであった。したがって、加脂革のXPS測定において、3.34～4.23 nmの深さの測定が行われている。

次に、繊維表面のアルキル鎖の配向状態を検討するために、アルキル鎖の密度を $\rho = 0.85$ (液体)、 $\rho = 0.96$ (固体)と仮定した場合に、繊維表面上における脂肪酸分子の長さの文献値⁸⁾と測定値との比較からアルキル鎖の配向の解析を試みた。XPSの測定結果から算出されたMAP分子長さとして文献値の脂肪酸分子長さとしてアルキル鎖炭素数との関係を図4に示す。

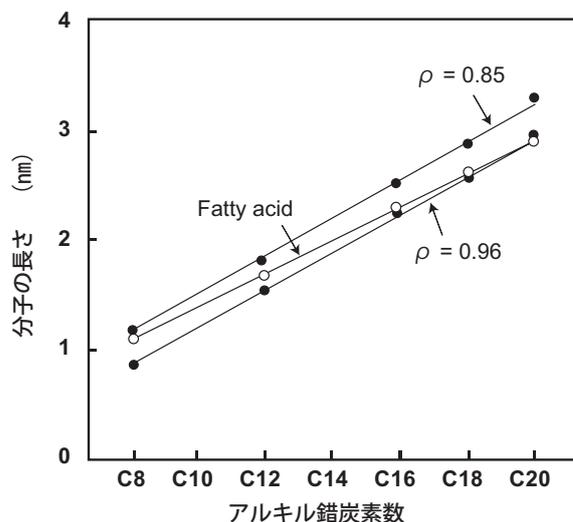


図4 XPS測定で算出したMAP分子及び脂肪酸分子長さの文献値とアルキル鎖炭素数との関係
●：MAP分子、○：脂肪酸分子

脂肪酸が液体 ($\rho = 0.85$) の場合は、アルキル鎖長の短いC8-MAPやC12-MAPが液状脂肪酸の分子長に接近し、C14以上では結晶 ($\rho = 0.96$) の脂肪酸の分子長に接近した。この結果から、加脂革上のMAPアルキル鎖はアルキル鎖炭素数の違いによって密度が異なっていることが示唆された。すなわち、炭素鎖が短くなるほど側面の凝集力が弱まり、分子運動の自由度が増していわゆる膨張膜が形成される。一方、飽和炭素鎖が長くなる(C14以上)と、側鎖間の強い凝縮力のため密に配列して堅い凝縮膜を形成する¹⁶⁾。これがアルキル鎖長による疎水性や柔軟性の違いの一因となっていると考える。文献値としての脂肪酸分子の長さとして測定されたMAP分子の長さもほぼ同じであったことから、MAPは革の繊維表面で、大きな角度で立ち上がって、単分子層を形成していると考えられる。

4. 繊維表面の疎水化と種々の機能性との関係

(1) 革繊維に結合したMAPの模式図

MAP加脂革のXPS測定によりMAP分子はコラーゲンフィブリル表面でクロムと配位結合で結合して、アルキル鎖は単分子で立ち上がった状態で配列することが示唆された。この状態の模式図を図5に示す。

コラーゲンフィブリルを重金属で染色して電子顕微鏡で観察すると、幅65 nmの縞模様が観察されることから、この部位にMAP分子が集中的に結合していることが考えられる。縞模様以外の表面は極性基の数が少なく疎水性である。MAP加脂したフィブリル表面の極性基は疎水性のアルキル鎖で覆われるために疎水化

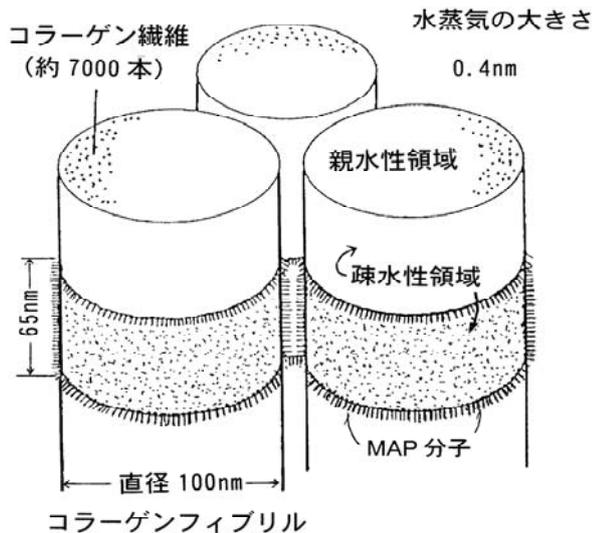


図5 コラーゲンフィブリルとMAPの結合模式図

されるが、繊維内部は親水性が保持されていると思われる。コラーゲンフィブリル表面で結合したMAP単分子層の厚さは数nmであり、コラーゲンフィブリルの直径(100nm)の大きさに比べると無視できる程度に薄いことから、繊維間隙を充てんしない。一方、水蒸気の大きさは0.4nmであるとされており、水分子は親水性の繊維内部に浸透してコラーゲン分子に吸着されたりフィブリル間隙の移動が容易であることが推測される。C16-MAP加脂草では臨界表面張力(γ_c)が32.5 mN/mとポリエステル表面と同程度まで疎水化され²⁾、水の表面張力(72 mN/m)より十分低いことから水は繊維間隙に浸透することができないことが予測される。繊維表面エネルギーの低下により繊維同士の相互作用力が低下して柔軟性にも影響を及ぼすことが考えられる。

そこで、加脂草の耐水性、吸湿性、透湿性、吸放湿速度や柔軟性などの機能性を測定した結果を紹介する。

(2) 動的耐水性²⁾

ここで、防水性は耐水性と撥水性の両者の性質を包含するもので、耐水性は一方の面から他の面への水の浸透や吸水程度などの性質を示すものである。

加脂草の耐水性はIUP-10(動的耐水度試験法)で評価した。すなわち水中に浸漬した試料を52回/分の伸縮運動を加えながら放置し、浸透してきた水を布に吸収させて布の重量変化を測定した。図6に測定結果を示すように、MASや市販硫酸化油による加脂草では1時間以内に水が透過したが、24時間後においてもMAP加脂草、エントラント®やゴアテックス®は水の透過が認められなかった。このようにMAP加脂草の耐水性は市販透湿性防水素材と同程度であった。

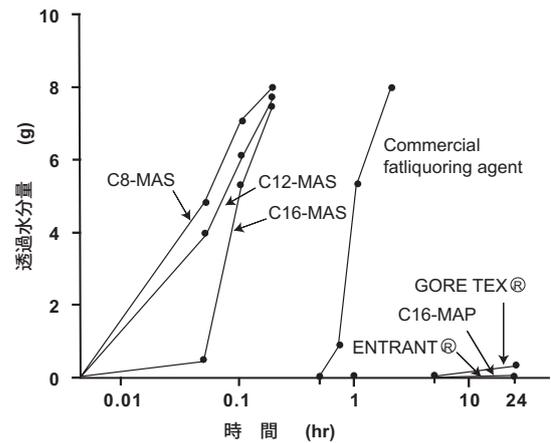


図6 各種加脂草および透湿性防水素材の動的耐水度試験結果

表1 MAP加脂草と種々の革素材および透湿性防水素材の吸水度、吸湿度や透湿度

素材	吸水度 ^{*1} %	吸湿度 ^{*2} mg/cm ³	透湿度 ^{*3} mg/cm ² /h
C16-MAP加脂牛革	13	41.9	16.1
塗装牛甲革	42	29.0	9.4
ガラス張り牛甲革	39	26.0	7.8
靴用豚素上げ裏革	202	38.5	14.4
靴用豚塗装裏革	18	42.8	16.3
靴用成牛裏革	188	33.1	9.3
合成皮革	62	2.5	1.2
ゴアテックス®	0	0	31
エントラント®	6	0	6

測定方法：*1; JIS K6550、*2; JIS K6544、*3; JIS K6549

さらにアルキル鎖長の異なるMAP加脂草の動的耐水度試験を行ったところ、炭素数8から12までのMAPで加脂した草では数分~30分以内で水が浸透したが、C14以上で24時間以上浸透しなくなった。またMAP加脂草の場合には有機溶剤処理後や加脂処理後の時間が経過するほどさらに耐水性が向上する傾向が認められた。これは、有機溶剤処理や放置時間が長くなることにより炭化水素鎖の配列がさらに密になったことが原因と考えられる。

(3) 透湿性、吸湿度および吸水性^{2,3)}

MAP加脂草、市販の革および透湿性耐水素材の吸水度、吸湿度、透湿度の測定結果を表1に示す。

MAP加脂草の吸湿度や透湿度は市販の革と同程度かやや優れていた。これらの性質の変動要因として鞣しや加脂の条件、革の厚さや仕上げの有無などがあり厳密な比較はできないが、天然皮革の優れた機能性である吸湿度や透湿度は保持されたことは明らかである。

一方、吸水度は市販革より大幅に減少した。図7に

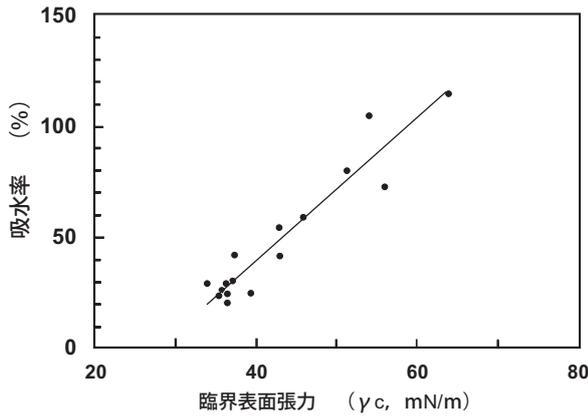


図7 吸水率と臨界面張力との関係

は吸水度と γ_c との関係を示す。

MAP 加脂革の吸水率は γ_c の低下に比例して減少し、繊維表面の疎水化で水の浸透が減少したことがわかった。皮革の吸水率は測定方法が簡単で、疎水化度の指標になり得る。

(4) 遊離油分が吸湿性に及ぼす影響³⁾

加脂革中の中性油や未結合の活性剤など遊離油分は繊維間を充填して吸湿性に影響を及ぼすことが推測され、MAP 加脂革の測定結果を紹介する。図8には相対湿度が 35, 65, 95 % (20 °C) における吸着平衡水分率と遊離油分量との関係を示す。

95 %RH における平衡水分率は遊離油分量の増加とともに低下し、遊離油分が水蒸気の吸着を阻害することがわかる。一方、相対湿度が低くなるほど遊離油分の影響は少なくなった。相対湿度が低い場合、水分子はコラーゲンの親水性部分に強く吸着し、空隙の大きさや量には影響されにくい。高い相対湿度で吸着する水は空隙内部に比較的弱く取り込まれており、空隙の大きさや容積に影響されるためである。MAP 加脂の場合においても、遊離油分すなわち過剰の中性油を使用すると平衡水分率が低下することがわかった。靴内部の相対湿度は高く、過剰の中性油分量の着用感に対する影響が大きいと考えられる。また中性油の使用量は 1.4 % 程度でも十分柔軟効果を発揮し、それ以上使用しても加脂革の柔軟性は変わらなかった。一方、吸湿度測定と同じ試料革において透湿度はほぼ同じであり、遊離油分量の影響はなかった。

(5) 吸湿速度、放湿速度³⁾

人間の蒸れに関する感覚は、次の環境に移行する時間的変化、すなわち吸湿速度や放湿速度に敏感であり、靴の測定例が報告されている¹⁷⁾。そこで吸・放湿変化量の大きな測定開始直後の比較的短時間における MAP 加脂革の吸湿速度や放湿速度を測定した結果を紹介す

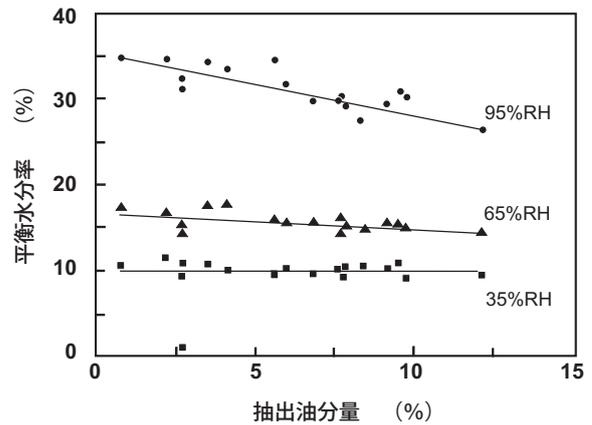


図8 吸着平衡水分率と抽出油分量との関係

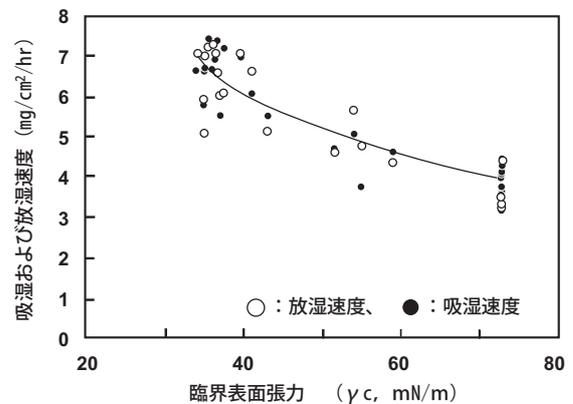


図9 MAP 加脂革の吸湿速度及び放湿速度と臨界面張力との関係
 γ_c の値が低くなるほど疎水性は増加する

る。吸湿速度、放湿速度はそれぞれ吸湿度測定方法の温度と湿度条件において、測定開始後 2 時間における乾燥革の吸湿量および吸湿平衡に達した革からの放湿量で示した。吸湿量や放湿量と γ_c との関係を図9に示す。

吸湿速度や放湿速度は γ_c の低下とともに増加し、MAP 加脂によるクロム革の疎水化は吸湿速度や放湿速度を増加させた。この結果は疎水性のポリエステル布は極めて早く、親水性の大きな綿繊維は吸湿の初期速度が遅いという報告¹⁸⁾と同様の傾向を示した。

(6) MAP 加脂剤の柔軟効果⁵⁾

MAP 加脂革は柔軟性にも優れていた。ソフト革の風合いを評価するにあたり、柔軟性に対する寄与度の大きな因子は“曲げ”と“伸び”で両者を合わせると 74 % であった¹⁹⁾ことから、機器測定と官能検査を実施して MAP の柔軟効果を評価した。そこでアルキル鎖炭素数の異なる MAP と MAS で加脂した革の柔軟性について評価した結果を図 10 に示す。

ここでは曲げ抵抗力の測定結果を紹介する。曲げ抵

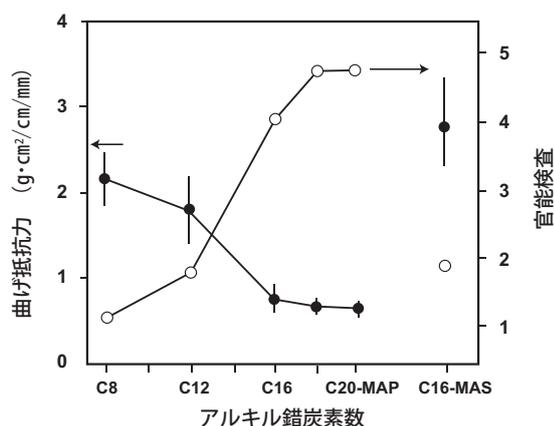


図10 MAP, MAS 加脂革の曲げやすさの評価
 官能検査：5 = 最も曲げ柔らかい
 1 = 最も曲げにくく曲げ硬い
 ○：官能検査結果 ●：機器測定結果

抗力はアルキル鎖炭素数増加に伴って低下した。すなわち、C12 から C16 の間で曲げ抵抗力は 1/2 に低下した。MAP 加脂革の柔軟性はアルキル鎖炭素数の増加に伴って向上し、C16 以上でほぼ一定となると判断される。C16 の MAP と MAS を比べた場合、MAP の柔軟効果が大きいことが明らかである。これらの結果は MAP 加脂による疎水化の測定結果と同様の傾向であり、繊維表面の疎水化にともなって柔軟性が向上することがわかった。MAP 加脂による柔軟化効果の要因として、疎水化とアルキル鎖の配向が大きく貢献していることがわかった。

一方、MAP 単独で加脂したときは、中性油を加えた場合より柔軟性は劣っていた。革中の中性油分量と柔軟性との相関性はあまり認められなかったことから、中性油は柔軟効果に必要なが上限があることがわかっている⁵⁾。過剰の中性油は、空隙を充填して吸湿性を損ない、使用量は必要最小限度にすべきである。

5. まとめ

クロム革を結合性加脂剤で加脂することによって、天然皮革本来の特性である吸湿性や透湿性を損なわず優れた耐水性や柔軟性を付与する方法と表面分析の手法によってその発現や加脂効果などのメカニズムを明らかにした。結合性加脂剤の革との結合でコラーゲンフィブリル表面が高度に疎水化されたことがもっとも大きな要因であった。未発表であるが、中性油として流動パラフィンやシリコン油を使用して加脂処理後、長期間放置した革は、風合い、臭いや色調の変化はほとんど認められず経年変化にも優れていることがわかっている。本稿が皮革以外の分野の仕事の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) K. Sato and Y. Sato: J. Soc. Leather Technol. Chem., **84** (2000) p.138
- 2) 佐藤恭司：皮革化学, **34** (1988) p.211
- 3) 佐藤恭司, 増岡岑夫：皮革化学, **41** (1996) p.173
- 4) 佐藤恭司, 増岡岑夫：皮革化学, **41** (1996) p.221
- 5) 佐藤恭司：皮革化学, **35** (1989) p.15
- 6) E. Heidemann.: Fundamental of Leather Manufacture., Eduard Roether KG, (1993) p.29
- 7) A. D. Covington and K. T. W. Alexander: J. Ame. Leather Chem. Assoc., **88** (1993) p.241
- 8) 堀口 博：新界面活性剤, 三共出版(株)(1975) p.19
- 9) T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci., **24** (1979) p.1957
- 10) F. Maldolado and A. Garcia Espantaleon: XIX IULCTS, Melbourne (1989)
- 11) R. F. Roberts D. L. Allara, C. A. D. N. Pryde, D. N. E. Buchanan and N. D. Hobbins: Surf. Interface Anal., **2** (1980) p.5
- 12) 多留康矩, 高岡 京：高分子論文集, **43** (1986) p.549
- 13) 稲葉恵一, 平野二郎：新版脂肪酸化学, 幸書房 (1981) p.40
- 14) 岡田正和：分子性結晶, 幸書房 (1975) p.72
- 15) C. E. Weir: J. Soc. Leather Trade. Chem., **36** (1952) p.155
- 16) 飯高洋一：脂質 I, 共立出版 (1970) p.399
- 17) W. Dieschlag, W. M. Limrock, and V. Mauderer: J. Ame. Leather Chem. Assoc., **71** (1976) p.293
- 18) K. Hong, N. R. S. Holies and S. M. Spivak: Text. Res. J., **58** (1988) p.697
- 19) 汐崎久芳, 中村 蔚, 奥村 章：皮革化学, **26** (1980) p.127

MEMS 技術を応用した新規センサと 高機能センシングシステムの開発

Development of Advanced Sensors by MEMS Technology and New Sensing Systems

井上 幸二* 田中 恒久* 村上 修一*
Koji Inoue Tsunehisa Tanaka Shuichi Murakami

宇野 真由美*
Mayumi Uno

(2006年6月2日 受理)

キーワード: MEMS 技術, マイクロデバイス, 赤外線センサ, 誘電ポロメータ, 超音波センサ, 圧電体,
自律移動ロボット, 障害物認識

1. はじめに

近年, 半導体微細加工技術から発展した MEMS (Micro Electro Mechanical Systems : 微小電気機械システム) 技術に大きな関心が集まっている。それは, MEMS 技術により作製されるセンサなどのデバイスが低コスト, 小型, 高機能, 低消費電力などの特徴を持つからである。現在では, MEMS 技術は電気・電子・機械分野などにとどまらず, ナノテクノロジーやバイオテクノロジーとも結合し, 化学・医学分野などの種々の領域においても活発に研究されている^{1,2)}。当研究所においても, この MEMS 技術が今後の産業界における基盤技術の一つになるととらえ, 平成 13 年度よりマイクロデバイス開発支援センターを研究所内に設置し, 微細加工関連の装置の貸与や依頼加工, 受託研究などを通して, 企業における MEMS 技術によるデバイス開発を支援している。また, 種々の研究プロジェクトに参加し, 超音波マイクロアレイセンサや赤外線センサなどの開発を行っている。

本報告ではまず, MEMS 技術をデバイス開発に応用する利点と, デバイス開発時に求められる技術について述べる。次に本研究所で行ってきた超音波マイクロ

アレイセンサと誘電ポロメータ型赤外線センサの開発の事例について述べる。さらに, 超音波マイクロアレイセンサの自律移動ロボットへの応用について述べる。これらの開発事例を通して MEMS 技術の一端に触れていただき, 今後この分野に展開していくための参考としていただきたい。

2. MEMS 技術の利点と必要な技術

(1) MEMS 技術の利点

(A) 低コスト化

MEMS 技術をデバイス作製に応用する利点は, 低コスト化と様々な高機能化の 2 点をあげることができる。シリコン基板上などに同時に多数のチップを作製可能であるので, 従来技術で作製されたものに比べて単価が大きく下がる可能性がある。さらに, MEMS のプロセスと集積回路作製プロセスを組み合わせることができれば, MEMS デバイスと同一チップ上にアンプなどの信号処理回路を作製することができ, トータルのコストをさらに下げることができる。しかしながら, 成熟していない MEMS プロセスを使用した場合には歩留まりが低くなったり, また特殊なパッケージ(真空封入)などを必要とする場合などはかえってコスト高になる場合もあるので, 導入にあたっては注意が必要である。

* 情報電子部 電子・光材料系

(B) 小型化による高機能化

MEMS 技術を用いるもう一つの利点は、小さな構造体を作ることによる高機能化及び高感度化である。まず、デバイスの小型化そのものが高機能化といえる場合が多い。従来技術のセンサなどに比べて小さく軽くなるため、わずかな実装面積でデバイスを装着できる。そのため、これまで無かったデバイスの使い方が可能となる。加速度センサを内蔵した家庭用ゲーム機のコントローラや腕時計型の血圧計などはその一例である。次に、小さな3次元構造体であることを利用して高機能化と高感度化が可能になることがあげられる。例えば MEMS 技術により、数十 μm から数百 μm の大きさで厚み 1 μm 程度の薄い膜を、その周辺部や梁のようなもので支える構造を作ることができる。このような空中に浮いたような構造では、熱的な絶縁性が高く、かつ熱容量も非常に小さい。従って、わずかな熱量により容易に膜部のみの温度が上昇する。この性質を用いて、膜上に微細なヒータを形成すれば、極めてわずかな電力で高温に発熱させることができる。図1は当研究所で試作したマイクロヒータの電子顕微鏡写真である。これは 10 mW で 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温になる低消費電力ヒータになっており、ガスセンサやガスの流量センサ用のマイクロヒータとして利用されている。

このような空中に保持された構造では、また、わずかな力により変形させることが可能となる。この点を活かすことにより高感度な力のセンサが作製可能であり、マイクロジャイロや加速度センサ、圧力センサなどが実用化されている。また、後述の超音波センサもこの利点を生かしたものである。

(2) 高機能デバイス開発に必要な技術

MEMS 技術は主として次のような技術から成り立っている^{3,4)}。

①微細加工技術

数ミクロン程度のパターンを作る技術

②薄膜形成技術

真空蒸着法やスパッタリング法、CVD 法など

③エッチング技術

部分的に薄膜や基板を除去して所望の構造を作る

④基板と他の基板を接合する技術

これらの技術はいずれも MEMS 技術には欠かせないものであり、所望のデバイスを作製するにはこれらの技術に習熟することが必要である。

上記の標準的な MEMS 技術以外にも、高機能デバイスの開発には多くの技術が求められる。特にセンサデバイスの場合には、力や振動、熱などの物理量を電気的な信号に変換するしくみが必要なので、例えば歪み

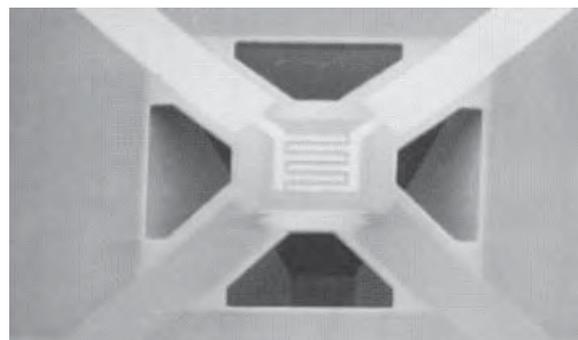


図1 マイクロブリッジを用いたヒータ

が加えられると電圧を発生する圧電体や、温度により物性が変化する感温性物質など、目的に応じた様々な機能性の物質が必要となる。従って、これらの物質を開発したり、薄膜化したりする技術も必要となる。

さらに、多くの高機能デバイスでは、単に電圧計などで電圧を計ればすむという単純なものではない。例えば、アレイ化された多数のデバイスを動作させるための複雑な駆動を必要としたり、微小な信号に対して複雑で高速な信号処理を行う場合がある。そのため、高精度・高速なアナログやデジタル回路の知識や、ハード・ソフトを含むシステム構築技術を求められる場合もある。

このように、MEMS 技術を用いて新規・高機能デバイスを開発するためには、MEMS 技術のみにとどまらず、機能性薄膜材料の開発技術や、素子駆動を含めた信号処理システム構築の技術などが要求されることが多い。

3. 誘電ポロメータ型赤外線センサ

(1) 誘電ポロメータ型赤外線センサの概要

赤外線センサは、廊下などでの人体検知や耳式体温計、人体などの物体の熱分布計測など、様々な分野で広く用いられている。赤外線を検出する原理は、赤外線の熱をセンサ部の温度上昇として捉える熱型と、赤外光による光電子効果を用いる量子型に分けられる⁵⁾。一般的に量子型は冷却すれば高感度であるが、室温では熱雑音が大きく、また感度に波長依存性を持つなど、使用にあたっては不便な点がある。そのため産業用には、熱型で非冷却の赤外線センサとそのアレイを用いた赤外線撮像用センサが広く求められている。

温度の変化を物性の変化として取り出し、それを電気信号に変換する場合、最もよく用いられるのは抵抗変化である。しかしながら、抵抗値の測定においては必ず電力を消費する。そこで当研究所では、温度の変化により誘電率が変化する誘電ポロメータ型の赤外線

センサに注目して開発を行ってきている^{6,7)}。これは、強誘電体のうち (Ba,Sr)TiO₃ (BST) や Ba(Ti,Sn)O₃ (BTS) などの膜において、その誘電率が温度に対して変化する現象を用いるものであり、高感度・非冷却・低消費電力などの特徴を持っている。図2に当研究所で作製したBST膜の比誘電率の温度変化を示す。この膜の場合、誘電率の温度変化率(TCD)は約-0.4%/Kである。

(2) センサの構造と作製プロセス

図3に作製した赤外線センサ1素子分の断面図を示す。シリコン基板を素子の周辺からエッチングして除去し、SiO₂/SiN/SiO₂膜の3層構造の厚み約700nmの薄い膜(メンブレンと呼ばれる)を四方から支える形で熱絶縁構造にしてある。SiNもSiO₂も、金属やシリコンに比べて熱伝導率が1桁から2桁小さいので、熱絶縁性が高くなる。また、SiO₂膜は成膜時の熱的なストレスのため、膜中に伸びようとする応力を持ち、逆にSiN膜は膜中に縮もうとする応力を持っている。そのため、単独の膜では膜の下部のシリコン基板を除去した場合、大きくたわんだり容易に破れたりするが、3層構造とすることで2種類の応力をバランスさせ、膜のたわみや破れを防いでいる。

メンブレン上にBST膜を形成しそのコンデンサ容量を計るため、BST膜の上部と下部に電極としてPt/Tiの積層膜を用いる。一般的に良好な特性を持つBST膜などの強誘電体膜を形成するためには、Pt膜上に成膜することが必要であるが、PtはSiO₂膜に対する付着強度が極めて小さい。そこでPt成膜前に、SiO₂膜に対する付着強度が大きいTiを薄く(約20nm)成膜し、SiO₂膜とPtの付着強度を上げている。BST膜は、MOD(Metal Organic Decomposition)法で製膜した。これは、BSTを有機溶剤に分散したものを塗布し、600℃から700℃で焼結することによりBST膜を成膜するものである。上部電極も同じくPt/Tiを成膜し、さらにその上に絶縁膜・保護膜としてSiO₂膜を成膜している。素子をSiO₂膜で保護することにより、メンブレン部を空中に浮かすためのシリコン基板のエッチング時のダメージから、BST膜を保護している。最後に赤外線吸収膜としてAu-black膜(金黒膜)を素子上部に成膜している。

上記のように、このセンサは全部で10層の膜から構成されている。従って薄膜作製は10回必要である。また各膜を所望の形状にパターンニングするため、微細加工が5回必要であるが、各膜のパターンニング法はそれぞれ異なっている。SiO₂膜やSiN膜のエッチングには、CF₄などのガスのプラズマによるドライエッチング、電極膜はリフトオフ法、BST膜のエッチングには弗酸と硝酸の混合液によるウェットエッチング、シリ

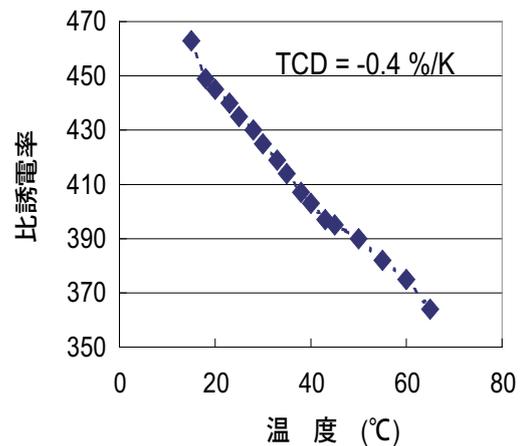


図2 BST膜の比誘電率の温度依存性

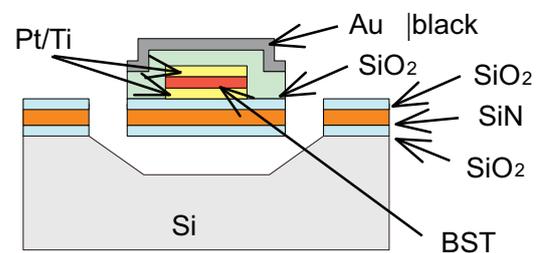


図3 試作赤外線センサの断面図

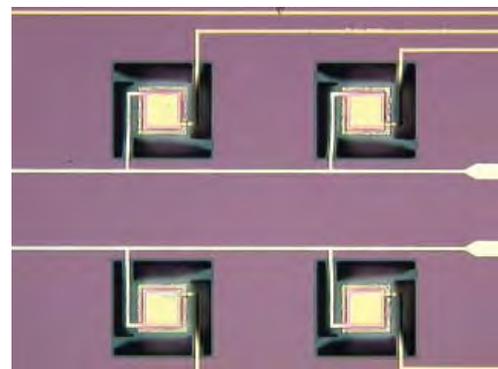


図4 試作した赤外線センサアレイ

コン基板のエッチングには強アルカリであるTMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)水溶液を用いている。このように多くのプロセスを経るため、デバイスの設計開始から完成まで、約2ヶ月の期間が必要になる。デバイスを作製するためだけでなく、所望のデバイスを設計するためにも、これらのすべてのプロセスに習熟していることが必要である。

図4にAu-black成膜前の素子の写真を示す。4×4のアレイの一部である。素子1つのメンブレンサイズは200μm角、強誘電体の電極サイズは100μm角である。また、素子間隔は500μm、配線の幅は10μmである。

(3) 試作センサの特性

図5に、センサの赤外線応答特性の例を示す。これは赤外線源として2 cm × 3 cmの窓を持つ黒体炉を用い、約30 cm離れたところにセンサを置いた場合の出力電圧である。また、センサの出力はコンデンサの容量の変化として現れるので、このコンデンサに周波数1 kHzで振幅3 Vの正弦波を印加し、容量の変化によって現れる電圧の変化をセンサ出力としている。黒体炉の温度の上昇とともにセンサ出力は増大する。また、一般的に用いられるセンサの感度指標である比検出能 D^* は、 $7 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ が得られている。商品化されている単画素のサーモパイルの比検出能の $4.7 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ に比べれば低いものの、人体の温度に対応する35 °Cでも約30 μV の出力を有しており、十分人体検知が可能である。実際に焦点距離50 mm, $f/0.7$ の赤外線用ゲルマニウムレンズを用いて、4 m離れた人体の赤外線を検知できている。本素子では、誘電率の温度変化率が0.4%の膜を用いているが、今後さらに大きな温度変化率(1%以上)を持つ膜の実用化を行い、さらに高感度化につなげていく予定である。

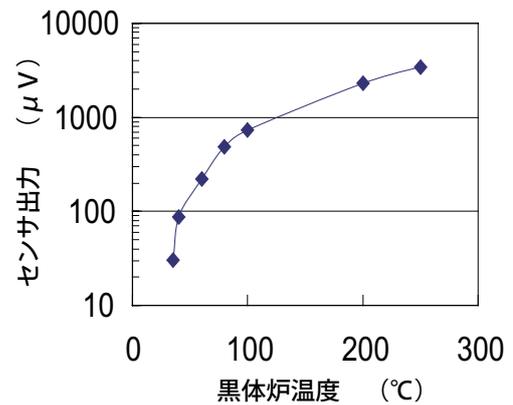


図5 赤外線センサの出力特性

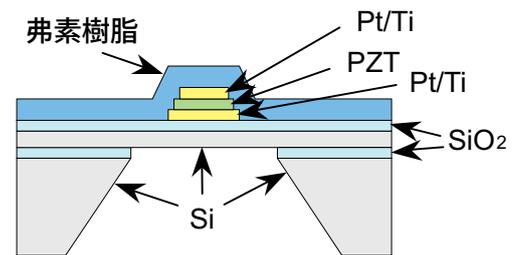


図6 超音波センサ断面図(1素子)

4. 超音波マイクロアレイセンサ

(1) 超音波センサの特徴

空気中の超音波は、人間の耳には聞こえず、安全で、かつまわりの明るさに影響されないため、様々な分野の計測・物体検知に使用されている。自動車のバックソナーやお掃除ロボットの障害物検知センサはその一例である。これらは超音波を発信し、物体からの反射波が帰ってくるまでの時間を計測することにより物体までの距離を計測するものである。しかしながら、センサの素子が1つであるため、検出可能範囲のどちらの方向に物体があるかは検出できない。また、反射物体が複数ある場合もそれを分離することができない。この問題を解決するために、当研究所ではMEMS技術を用い、シリコン基板上に複数の超音波センサを並べた超音波マイクロアレイセンサの開発を行っている。このセンサを用いることにより、後に述べるように物体までの距離と方向を同時に計測することが可能である。また複数の物体を同時に検知でき、3次元の超音波立体画像を得ることができる。本章では超音波マイクロアレイセンサの構造や作製プロセスについて述べる^{8,9)}。

(2) センサの構造と作製プロセス

図6に、超音波センサの1素子分の断面図を示す。シリコン基板の裏面からシリコンをエッチングにより

除去し、表面に薄いシリコンとSiO₂の膜(メンブレン)を残してある。この膜は超音波が照射されると、鼓膜のように容易に振動する。さらに膜の中央部に、圧電体であるPZT膜をPt/Ti電極で挟んで形成している。圧電体はひずみなどの圧力が印加されると電圧を発生する性質を持っているので、膜の振動によるひずみに対応した電圧出力を得ることができる。

実際のセンサ基板は、SOI (Silicon On Insulator)を用いている。これは、通常のシリコン基板の上に、厚み1 μm のSiO₂膜を介してシリコン膜(厚み1.5 μm)を接着したものである。SOI基板を用いるのは、裏面からのエッチング時に、間にあるSiO₂膜でエッチングがほぼ止まるため、薄いシリコン膜を容易に残すことができるためである。シリコン膜上に絶縁のためもう一度SiO₂膜を形成し、その上にPZTの電極としてPt/Ti膜を形成してある。Ptの成膜前にTiを成膜しているのは、前述の赤外線センサと同じく、SiO₂膜との密着性を高くするためである。PZT膜は、有機溶剤にPZTを分散させた溶液を塗布し、焼結して成膜している。Pt上にPZT膜を作製するのは、結晶性がよく圧電性のよい膜を得るためである。上部電極として再度Pt/Tiを成膜後、最後にフッ素樹脂膜を形成する。このフッ素樹脂は、素子全体を保護するとともに、超音波入射による膜の振動時に不要な振動成分を抑える役割があるので⁹⁾、後に示すようにセンサ出力信号は、ほぼ単一の周波数成分

のみとなる。

シリコンと SiO₂ 膜からなるメンブレン部の厚みは約 2 μm, PZT と Pt/Ti 電極をあわせた部分の厚みは約 1.5 μm, 弗素樹脂の厚みは約 5 μm である。このため、センサの最も厚い部分の厚みは約 8.5 μm になる。このセンサの作製プロセスでは、成膜、微細パターン形成、エッチングをいずれも 5 回ずつ行う。

図 7 にセンサ 1 素子の写真を示す。クローバーのようにたわんで見える部分が裏面からシリコンを除去した部分（メンブレン）である。メンブレン部は 1.4 mm 角である。また、中心にある正方形が Pt/Ti 電極により上下を挟んだ PZT 膜部で、200 μm 角の大きさである。メンブレン部がクローバーのようにたわんでいるのは、電極を 1 方向に取り出しているため、膜内の応力が非対称になるためである。

(3) 試作センサの特性

図 8 に音圧 3Pa のインパルス性超音波に対するセンサの出力波形を示す。きれいな減衰波形となっており、感度は 114 μV/Pa が得られている。この感度は、3 m 先の人体による超音波の反射を計測することが可能な値である。また、共振周波数は約 58.2 kHz である。弗素樹脂を上部に形成しない場合は、図 9 に示すように出力波形がビートを起こしており、単一の振動ではなく、複数の振動周波数を含むことがわかる。

超音波 3 次元画像を得るために、図 7 のセンサを基板上に縦横に 5 × 5 個並べたものを作成した。図 10 にチップの写真を示す。チップ全体の大きさは 18 mm 角で、周囲に信号を取り出すためのパッドを配してある。センサ素子の配置のピッチは 2.8 mm である。1 チップ上に 25 個の素子があるが、弗素樹脂を上部に形成することにより、作製プロセス中の様々なダメージからセンサを保護しているので、メンブレンの破壊や電極配線の断線などが殆ど無く、歩留まりが向上する。また、共振周波数のばらつきを示す標準偏差は、弗素樹脂がある場合は 1.3 kHz であるが、弗素樹脂を用いない場合は 5.2 kHz と大きくなる。共振周波数のばらつきが大きい場合は、超音波反射物体の方向を計測する場合の誤差要因となるので、この点でも弗素樹脂の形成が欠かせない。

このような大きさと超音波センサをアレイ状に並べ、かつ感度や共振周波数を揃えたものは他に開発例がなく、このチップの開発により、次章に示す小型の自律移動ロボットの障害物認識システムの開発が可能となった。このような高機能チップの開発は、MEMS 技術の他、機能性薄膜や保護膜等の薄膜化技術などを適切に組み合わせることにより可能となっている。

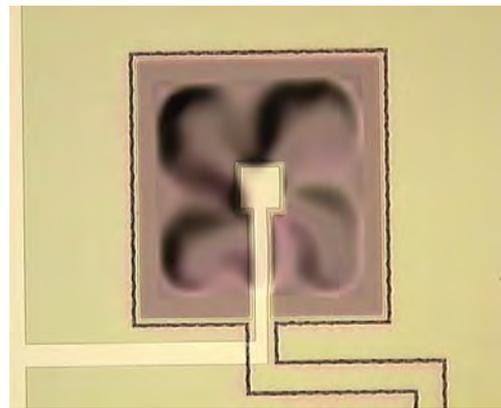


図 7 超音波センサ 1 素子の写真

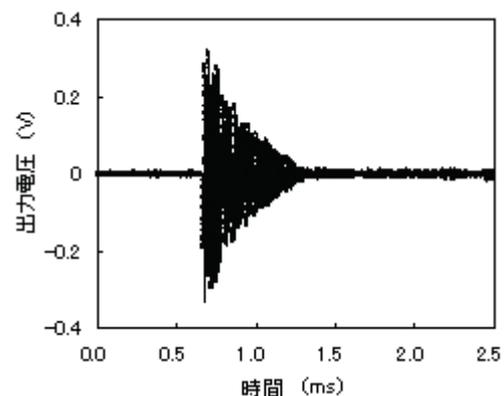


図 8 超音波センサの出力波形

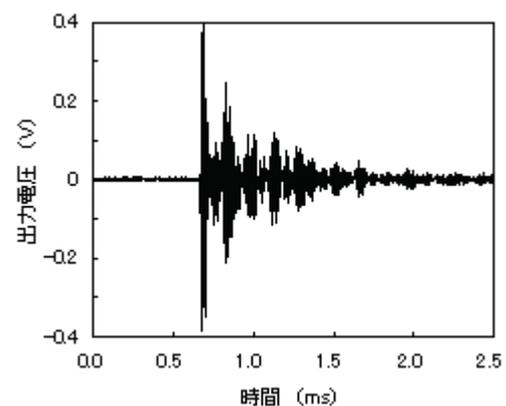


図 9 フッ素系樹脂の無いセンサの出力波形

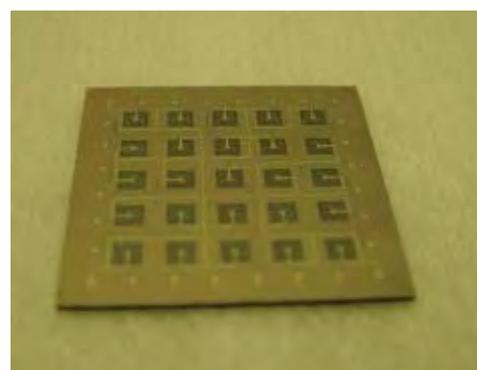


図 10 超音波マイクロアレイセンサチップ

5. 自律移動ロボットの開発

(1) 超音波による障害物認識の原理

超音波が物体により反射され、図 10 のチップに入射する場合を考える。超音波の反射体がチップの正面にある場合は、すべてのセンサに同時に反射波が到達するが、反射体が斜めの方向にある場合は、各素子に到着する時間が少しずつ異なる。そこで、この時間の差を計測することにより、反射体の方向を知ることができる。また、超音波を発信してから反射波が帰ってくるまでの時間を計測することにより、反射体までの距離を知ることができる。従って、このチップと超音波源、および時間を計測するシステムを組み合わせることにより、物体までの距離と方向を知るレーダのようなシステムを構築することができる。また、このシステムをロボットに搭載することにより、自動的に物体を避けて動く自律移動ロボットを作製することができる。

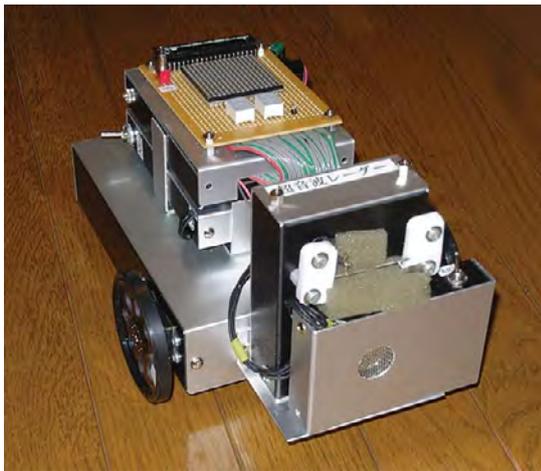


図 11 試作自律移動ロボット

反射体が遠い場合や反射率が低い場合は、反射超音波が弱いので各素子からの信号が小さく、雑音が多く含まれる。そのため、各素子に反射波が到達した時間を正しく求めることが難しい。そこで、各素子からの信号を時間をずらせて足し合わせる遅延加算と呼ばれる方法を用いて、等価的に時間差を検出する。この方法はフェイズドアレイ型のレーダの基本となっており、センサの指向性を電子的に変化させるものである¹⁰⁾。

(2) 試作ロボットの概要

図 11 に試作した自律移動ロボットの外観を示す。ロボット全体の大きさは長さ約 25 cm、幅約 15 cm、高さ約 15 cm である。ロボットの前部にセンサと音源を配置している。音源には火花放電を用いている。この火花放電は、数 mm 離して対向した針の間に 1000 V 以上の高電圧を印加し、火花を発生させるもので、火花の発生時にインパルス性で無指向の超音波が発生する。火花の発生周期は約 150 ms で、1 秒間に 7 回超音波が発生するが、ロボットの速さが秒速 20 cm 程度なので、十分な早さで障害物を検知できる。

実際の計測システムでは、遅延加算などの信号処理はすべてデジタル化して行うため、AD コンバータを用いる。センサからの信号の大きさが数十 μV ~ 数百 μV の大きさであるため、まず 5000 倍程度の増幅器を用いて振幅 1 V 程度の信号に増幅し、AD コンバータに入力している。超音波が斜め 10 度から入射した場合を考えると、隣り合う素子の距離が先述のように 2.8 mm であり、また音波の速度が 340 m/s であるので、チップ上の隣り合う素子に入射する時間の差は約 1.4 μs となる。そこで、超音波の入射角を 10 度以下の精度で捉えるため、AD コンバータによる信号のサンプリング周期を 1 μs としている。

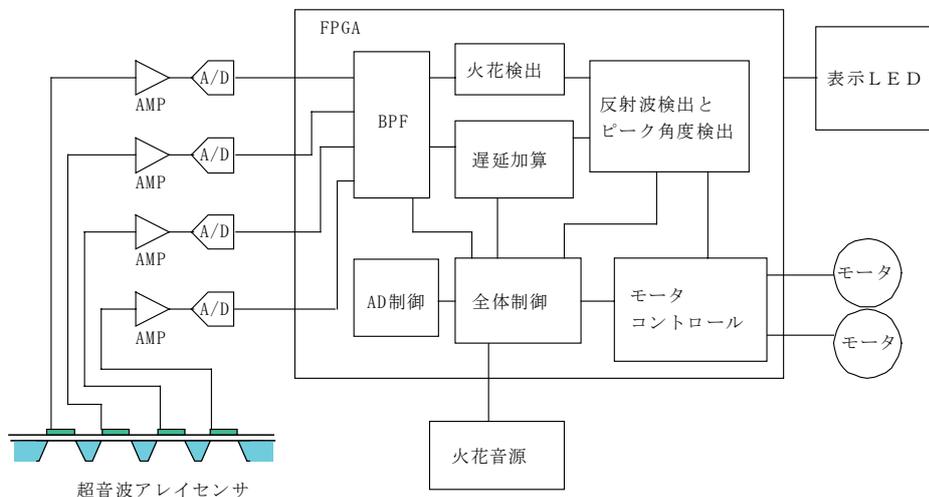


図 12 自律移動ロボットの計測システムのブロック図

遅延加算などの信号処理はFPGA (Field Programmable Gate Array) と呼ばれるデジタル信号処理用の集積回路を用いて行う。このFPGAは5万ゲート級(トランジスタ数にして20万個程度)のものを用いており、システムの中核をなしている。FPGAは、図12に示すようにADコンバータの制御、信号のノイズ低減のためのデジタルバンドパスフィルタ処理(BPF)、遅延加算処理、物体の方向と距離の検知、モータのコントロール、LEDへの状態表示などを行う¹¹⁾。

図13に本ロボットが、段ボールの壁で囲まれた障害物の置かれた中を動作している様子を示す。このような狭い中でも数分にわたって障害物と壁を避けて動き回ることが可能である。本ロボットは、1 m先の直径5 cm程度の物体を検知でき、30 cm以内の進行方向に物体があれば回避動作を行う。また、急に至近距離に物体が現れた場合などは後退したり、回避できない場合は方向転換を行ったりできる。このような小さなシステムで障害物を回避できるものはこれまでなく、非常に新規性の高いシステムが実現されている。

本システムの開発には、微小な信号を低ノイズで増幅する回路を設計・試作するアナログ回路の知識、デジタル回路で種々の演算を行う信号処理の知識やハードウェアの知識、さらにはパソコンを用いてデジタル回路をプログラミングするハードウェア設計言語の知識など、様々なシステム構築技術が要求される。今後、MEMS技術を用いて新規・高機能なデバイスを開発する際には、このような信号処理システムの技術も必ず要求されるものと考えられる。

6. おわりに

MEMS技術と機能性薄膜作製技術、及び信号処理システムを組み合わせることにより、新規高性能デバイスとその応用システムを開発できる。ここでは、当研究所でこれまで開発を行ってきた誘電ポロメータ型赤外線センサ、超音波マイクロアレイセンサ、及び自律移動ロボットについて述べた。今後、これらの技術を用いた種々の新規高機能デバイスの開発がますます盛んになっていくと考えられる、しかしながら、これらの非常に広い分野にわたる技術を企業がすべて自社内で開発し、またそのための設備や施設(クリーンルー



図13 自律移動ロボットの動作の様子

ムなど)を保有することは容易なことではない。そこで当研究所では、前述のように平成13年度よりマイクロデバイス開発支援センターを設置し、MEMS技術の他、機能性薄膜作製技術や信号処理システム構築技術を含む総合的なマイクロデバイス開発の支援を行っている。今後新たにマイクロデバイスの開発を考えておられる企業の方や、現にマイクロデバイスの開発に従事しておられる方々に是非御利用いただきたいと考えている。

参考文献

- 1) 江刺正喜: マイクロマシン, (株)産業技術サービスセンター(2002) p.462
- 2) 藤田博之: マイクロ・ナノマシン技術入門, 工業調査会(2003) p.114
- 3) 前田龍太郎, 池原 毅, 小林 健, 単 学伝: MEMSのはなし, 日刊工業新聞社(2005) p.7
- 4) 江刺正喜: マイクロマシン, (株)産業技術サービスセンター(2002) p.22
- 5) 高橋 清: センサの辞典, 朝倉書店(1991) p.12
- 6) S. Murakami, k. Satoh, k. Inoue: Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) p.1101
- 7) S. Murakami, D. Popovici, K. Satoh, M. Matusmoto, M. Noda and M. Okuyama: Sensors and Materials, **16** (2004) p.231
- 8) 田中李 昇穆, 井上幸二, 青柳誠司, 山下 馨, 奥山雅則: 電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会フィジカルセンサ研究会予稿集, (2006) p.59
- 9) S. Lee, T. Tanaka, K. Inoue and M. Okuyama: Japanese Journal of Applied Physics, **43** (2004) L1534
- 10) 大阪府先導的研究事業 スーパーアイ. イメージセンサ研究プロジェクト 研究報告書, (財)大阪府研究開発型企業振興財団(2001) p.2
- 11) 井上幸二: 平成17年度大阪府立産業技術総合研究所研究報告会要旨集, (2005) p.25

複数陽極を用いる無廃浴合金めっきプロセス — Ni-W および Ni-W-P 合金めっきへの適用 —

Closed Process of Alloy Plating Using Multi Anodes - Application to Ni-W and Ni-W-P Alloy Plating -

中出 卓男* 左藤 眞市* 森河 務*
Takuo Nakade Shinichi Satou Tsutomu Morikawa

横井 昌幸*
Masayuki Yokoi

(2006年6月5日 受理)

キーワード：イオン交換膜，複数陽極，クローズドプロセス，Cr 代替めっき，Ni-W-P 合金めっき

1. はじめに

Ni-P あるいは Ni-W 合金めっきは，熱処理することにより硬化し¹⁻⁶⁾，また耐食性あるいは耐薬品性にも優れることから⁷⁻⁹⁾Cr 代替めっきとして耐熱，耐摩耗性が要求される用途において適用されている。しかし，これらの合金めっき浴には，浴成分としてクエン酸塩などの有機錯化剤および複数の金属イオンが含まれており，その濃度変動は大きく，さらに副生成物の蓄積があるため浴管理は容易ではない。そのため，高濃度の金属イオンを含むめっき液を定期的に廃棄しなければならず環境，コストの両面から解決すべき課題となっている¹⁰⁾。例えば，Ni-W 合金めっきでは，陽極として不溶性陽極（以降 DSA と呼ぶ）が用いられており，めっき反応で消費される Ni や W などの金属成分は，硫酸ニッケルやタンゲステン酸ナトリウムなどの薬剤により補給されている。この薬剤補給法では，硫酸ナトリウムなどの無関係塩が浴に蓄積され，液粘度の増加，沈殿物の形成などが起こり，ピット等のめっき欠陥の原因となる。また，錯化剤として加えるクエン酸塩は，DSA 上において酸化分解され，不溶性化合物の生成，電着応力の増加などの問題が発生する¹¹⁻¹³⁾。

これらの課題を同時に解決する手段として，Ni と W の金属成分を補給する 2 つの金属陽極およびイオン交

換膜で隔離した DSA 陽極をめっき槽に導入するプロセス（以降 3 陽極プロセスと呼ぶ）が有効である。陽イオンを選択的に透過させるカチオン交換膜を用い，これによって DSA 上での有機物の分解を抑制できるとともに，陽極で発生する H⁺ イオンをめっき槽に透過供給する。2 つの陽極を用いる電気 Ni-P 合金めっきにイオン交換膜を適用した連続めっきプロセスについては，すでにその有効性が確認され¹⁴⁾，実用化されている。3 陽極プロセスは以下のような特徴を持つ。

- DSA とめっき液をイオン交換膜で分離することによって，浴成分の DSA 上における酸化分解を抑制する。
- DSA と可溶性金属陽極への電流配分を調整することによって，めっき浴 pH および金属イオン濃度を長期間にわたり一定に保つことができ，無関係塩を蓄積しない。

Ni-W 合金めっきの場合，金属イオンの補給には Ni と W 陽極を，水素イオンの補給にはカチオン交換膜によってめっき液から隔離した DSA を用い，これらの電流配分を調整することによって無廃浴めっきプロセスが可能になる。

本報告では，3 陽極プロセスの原理について解説するとともに，中規模めっき装置（めっき液量 180 L）を用いた実証実験の結果について述べる。さらに，Ni-W 合金めっきの耐変色性を改善する目的で P を合金化させた Ni-W-P 合金めっき¹⁵⁻¹⁶⁾ に対して本プロセスを適

* 機械金属部 金属表面処理系

用した結果およびめっき皮膜特性（高温硬さ、摩擦摩耗特性、耐食性）について、その概要を報告する。

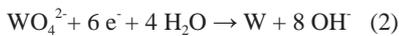
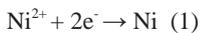
2. Ni-W 合金めっきへの3陽極システムの適用

(1) Ni-W 合金めっきの3陽極システム

3陽極システムを用いたNi-W合金めっきプロセスの電極配置およびイオン移動の模式図を図1に示す。可溶性金属陽極のNiおよびW陽極はめっき室内に設置し、不溶性陽極はカチオン交換膜でめっき液から隔離したアノードボックス内に設置する。アノードボックス内の電解液には、0.2 M 硫酸を用いる。

Ni-W合金めっきの電極反応は、(1)～(3)式で示される。陰極上では(1)および(2)式に従ってNi-W合金めっきが析出し、同時に(3)式に示す水素発生が起きる。一方、NiおよびW陽極では(4)、(5)式に従って Ni^{2+} および WO_4^{2-} イオンが生成し、めっき槽に供給される。DSA上では(6)式に従って水分解が起き、酸素発生とともに H^+ イオンが生成し、カチオン交換膜を通してめっき室に供給される。ここで消費した水は定量ポンプ等により補給される。

(陰極上での反応)



(各陽極上での反応)

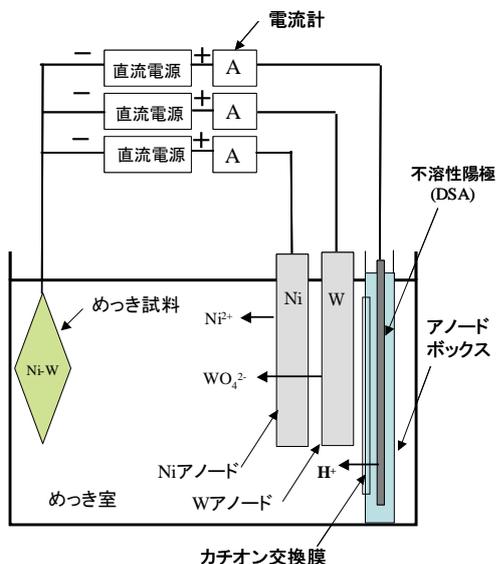
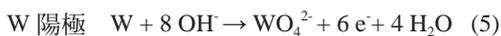
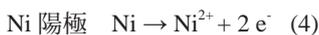


図1 Ni-W合金めっきのイオン交換膜プロセスの概略図

(2) 3陽極への電流配分

このシステムでは、めっき反応で消費した金属イオンと H^+ イオンを3つの陽極反応で補う。このため各電極に電源および電流計を接続し、めっきの析出電流効率と皮膜組成から計算した電流配分を行う。各イオンの供給量は、各電極への電流量に比例するため、各陽極への電流配分を最適化することによって、めっきで消費した金属イオンおよび水素イオンの補給ができ、めっき浴組成を長期間にわたり一定に保つことが可能となる。それぞれの電流配分率(R とする)は、Ni含有率 $X(\text{at}\%)$ 、W含有率 $Y(\text{at}\%)$ および析出電流効率 $E(\%)$ をパラメータとする次式で表される。

$$R_{\text{DSA}}(\%): 100 - E \quad (7)$$

$$R_{\text{Ni}}(\%): 25X / (25X + 75Y) \times E \quad (8)$$

$$R_{\text{W}}(\%): 75Y / (25X + 75Y) \times E \quad (9)$$

Ni-W合金めっきの基本浴組成およびめっき条件を表1に示す。本めっき条件で得られるNi-W合金めっき皮膜の平均的な組成はNi 82 at%、W 18 at%であり、析出電流効率は、約55%である。これらの値を(7)～(9)式に代入し各電極への電流配分を求めると、 $R_{\text{DSA}}: 45\%$ 、 $R_{\text{Ni}}: 33\%$ および $R_{\text{W}}: 22\%$ となり、この配分率に従って電流を調整すると浴組成を一定に保つことができる。このことを実証するために行った連続実験の結果を次節で述べる。

表1 Ni-W合金めっきのめっき浴組成および条件

硫酸ニッケル	0.2 M
タングステン酸ナトリウム	0.2 M
クエン酸水素二アンモニウム	0.45 M
ギ酸ナトリウム	0.2 M
浴 pH	6
温度	65 °C
電流密度	10 A/dm ²

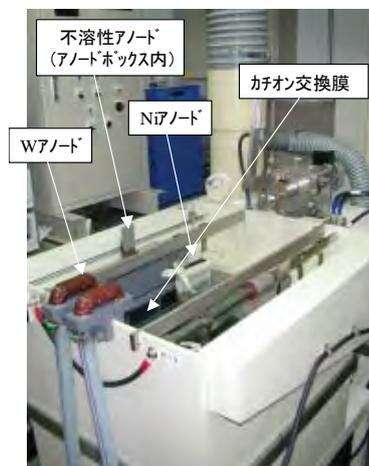


図2 小型めっき装置 (180L) の外観

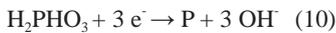
(3) Ni-W 合金めっきの連続めっき実験

液量 180 L のめっき槽で連続めっき実験を約 6 週間 (総通電量約 30000 AH) にわたって行い、3 陽極プロセスの有効性を確認した。図 2 にめっき装置の外観写真を示す。実験期間中、循環ポンプの圧力変化はなく、また、めっき液中の沈殿物形成や浮遊物あるいは液の濁りは認められなかった。めっき浴 pH、浴中の成分濃度の経時変化を図 3 に示す。いずれもほぼ一定に維持されていることがわかる。このことは、Ni および W 陽極が、不動態化することなく、ほぼ 100 % の溶解効率を維持すること、さらに、各陽極へ電流配分を適正に調整することにより、基本浴組成を一定に維持できることを示している。得られた Ni-W 合金めっき皮膜の析出電流効率および W 含有率の変化を図 4 に示す。析出電流効率は、約 55 % で一定であり、また W 含有率についても 18~19 at% でほぼ一定であった。

本プロセスで得られた Ni-W 合金めっきについて、断面写真および厚さ方向の皮膜組成変化を図 5 に示す。めっき厚さ約 1000 μm の欠陥のない緻密な皮膜が得られ、また皮膜組成についてもほぼ一定であった。

3. Ni-W-P 合金めっきへの 3 陽極システムの適用

Ni-W-P 合金めっきは、Ni-W 合金めっきの中性湿潤環境における耐食性を改善するために開発された皮膜であり^{15,16)}、Ni-W 合金めっき浴に亜リン酸を添加した浴から得られる。表 2 にその浴組成とめっき条件を示す。めっきプロセスは Ni-W 合金めっきと同様に 3 陽極システムを用いる。亜リン酸は鉄族金属の存在下、すなわち、ここでは Ni の存在下においてのみ^{17,18)}、(10) 式に従って P に還元され、合金化される。



Ni-W-P 合金めっきでは、W も同様に Ni の存在下においてのみ共析し、P の析出反応は W の析出反応と競合することになる。その析出割合は浴 pH、電流密度などのめっき条件により制御でき、浴成分濃度や浴 pH を一定に維持するため 3 陽極への電流配分もそれに合わせて調整する必要がある。

(10) 式に示した通り、亜リン酸の還元による反応生成物は、P と OH⁻ イオンのみであり、OH⁻ イオンを中和するために必要な H⁺ イオンは DSA への電流配分を調整することにより制御可能である。したがって、Ni-W-P 合金めっきにおいても、P の共析によって消費した分だけ亜リン酸を浴中へ補給するとともに 3 陽極への電流配分を調整することにより、廃浴を発生しない

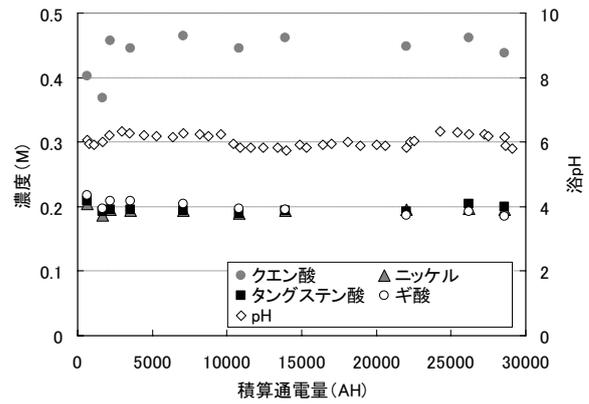


図 3 連続めっき実験におけるめっき浴成分の濃度変化

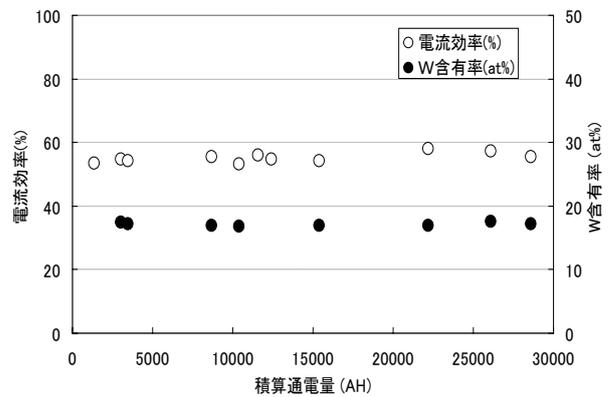


図 4 連続めっき実験におけるめっき皮膜の電流効率ならびに W 含有量の変化

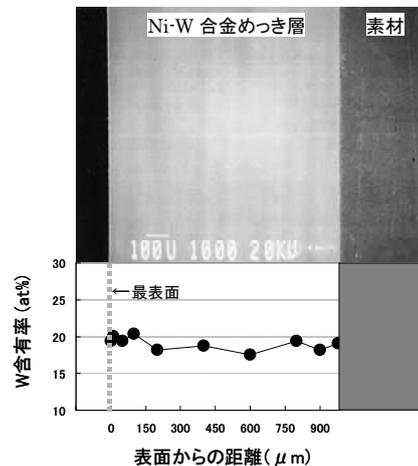


図 5 Ni-W 合金めっきの断面写真および組成変化

表 2 Ni-W-P 合金めっきのめっき浴組成および条件

硫酸ニッケル	0.2 M
タングステン酸ナトリウム	0.2 M
亜リン酸	0.05 M
クエン酸水素二アンモニウム	0.45 M
ギ酸ナトリウム	0.2 M
浴 pH	4.5
温度	65 °C
電流密度	5 A/dm ²

めっきプロセスが可能である。亜リン酸の補給は、一定濃度の水溶液とし、(10)式に従って消費される量を定量ポンプで添加することによって行う。

Ni-W-P合金めっきについては、めっき液量60Lのめっき装置を用いて3陽極システムを適用し、約22000 AHの連続めっき実験を実施した。その結果、リン酸等の副生成物の発生は認められず、Ni-W合金めっきと同様にめっき浴組成、浴pHをほぼ一定値に維持することができ、安定した皮膜組成のめっきが得られている。

4. Ni-W-P合金めっきの皮膜特性

(1) 硬さ

Ni-W-P合金めっきの皮膜組成による高温硬さの変化を図6に示す。比較のためにCrめっき、Ni-PおよびNi-W合金めっきについても同図上にプロットした。Crめっきの硬さは、めっきしたままでは900 HV以上の高い値を示すが、雰囲気温度の上昇とともにほぼ直線的に軟化し600℃でその硬さは450 HVまで低下する。一方、Ni-W合金めっきは、めっきしたままでは約600 HVとCrめっきよりも低い値であるが、雰囲気温度の上昇とともにその硬さは増し、600℃において約900 HVの極大値を示す。さらにそれ以上の温度領域では低下しはじめ800℃で450 HVとなる。また、Ni-P合金めっきについては400℃までは硬さが増加する傾向が見られるが、400℃以上では低下し、600℃以上においてはCrめっきよりも軟化する。

これらに対し、Ni-W-P合金めっきは、その皮膜組成に応じてNi-WとNi-P合金めっきとの中間的な高温硬さ特性を示した。その傾向としては、W含有率の増加とともに高温硬さの極大値を示す温度が上昇し、一方P含有率の増加とともに高温硬さの極大値および極大値が得られる温度が低下した。

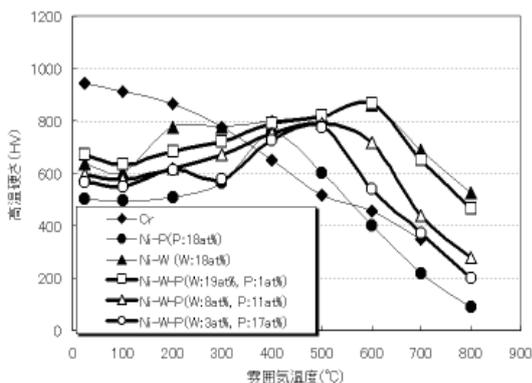


図6 めっき皮膜の高温硬さ変化

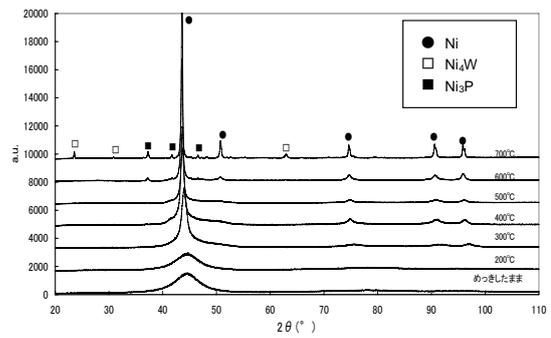


図7 熱処理温度によるXRDパターンの変化

図7に熱処理温度によるNi-W-P合金めっき皮膜のX線回折パターンの変化を示す。めっきしたままの状態では、 $2\theta = 45^\circ$ 付近にブロードなピークのみが観察され非晶質構造であると考えられる。熱処理を行うことにより、Ni、Ni₄WおよびNi₃Pの形成が確認され、非晶質構造から結晶構造へと変化することがわかる。熱処理による非晶質構造から結晶構造への変化はNi-WあるいはNi-P合金めっきにも見られた。したがって、図6に示した雰囲気温度によるNi系合金めっき皮膜の硬化現象は、非晶質構造からのNiあるいはNi化合物の析出に起因する。

(2) 摩擦摩耗特性

往復しゅう動型の摩擦・摩耗試験機を用いてCr、Ni-P、Ni-WおよびNi-W-P合金めっきの相対湿度による摩擦係数および摩耗量（摩耗痕断面積）について評価した結果を図8に示す。CrめっきおよびNi-W合金めっきの摩擦係数は0.6-0.7の範囲にあり、雰囲気湿度の影響はほとんど見られなかった。しかし、摩耗量は、雰囲気湿度の影響を受けやすく、低湿度雰囲気において減少する傾向にあり、特にCrめっきの場合は10%RHにおいて、ほとんど摩耗は見られなかった。一方、Ni-W-PおよびNi-P合金めっきは、摩擦係数および摩耗量のいずれも雰囲気湿度の影響を受けやすい。すなわち、

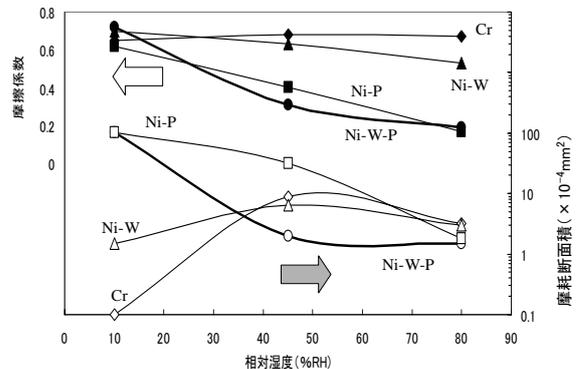


図8 Ni-W-P合金めっきの雰囲気湿度による摩擦係数および摩耗量の変化

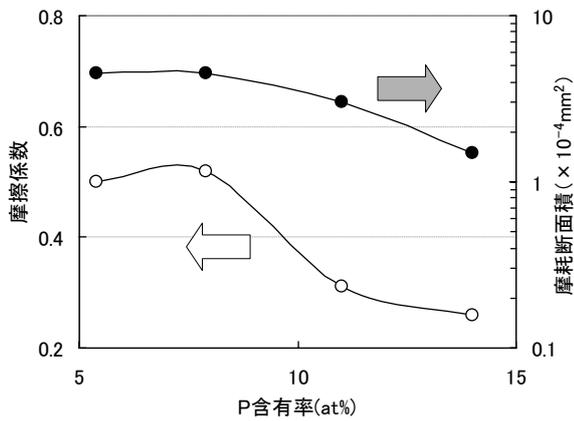


図9 Ni-W-P合金めっきのP含有率による摩擦係数および摩耗量の変化 (雰囲気湿度：50%RH)

雰囲気湿度の上昇とともに、摩擦係数および摩耗量は、大きく減少する傾向が認められ、80%RHにおける摩擦係数はいずれも0.2以下と非常に低い値を示した。また、図9に雰囲気湿度50%RHでのNi-W-P合金めっきのP含有率による摩擦係数および摩耗量の変化を示す。P含有率8at%以上では、P含有率とともに摩擦係数および摩耗量は大きく低下し、PがNi-W-P合金めっきの摩擦摩耗特性に対して大きな影響を及ぼしていることがわかる。XPS分析の結果、皮膜中のPは、湿度の高い摩擦雰囲気下においてめっき表面に薄いP酸化物層を形成することが確認できた。したがって、P含有率とともに、摩擦係数および摩耗量が減少するのは、摩擦がこのせん断抵抗の小さいP酸化物上で起きること

表3 塩水噴霧試験およびキヤス試験方法

項目	塩水噴霧試験	キヤス試験
塩化ナトリウム濃度 (g/L)	50 ± 5	50 ± 5
塩化第二銅濃度 (g/L)	—	0.26 ± 0.02
pH	6.5	3 (酢酸で調整)
噴霧量 (ml/80cm ² /h)	1.5 ± 0.5	1.5 ± 0.5
試験槽内温度 (°C)	35 ± 2	50 ± 2

によると考えられる。さらに、P酸化物の親水作用による吸着水膜の厚みが増加する¹⁹⁾こともその原因の一つであろう。

(3) 耐食性

表面処理材料の耐食性評価方法として塩水噴霧試験(JIS Z 2371)や主に装飾用Ni/Crめっき等に対して行われるキヤス試験(JIS H8502)がある。これらは表3に示すような5%塩化ナトリウムあるいは塩化ナトリウムを主成分とする水溶液を一定条件下において評価試料に噴霧し、腐食の発生し始める時間、あるいは一定時間噴霧後の腐食の程度や状況によって耐食性を評価する腐食促進試験である。

ここでは、光沢Niめっき上にNi-W-P合金めっきを施した試料(試料A)の耐食性についてキヤス試験と塩水噴霧試験によって評価した。その結果を表4に示す。比較のため、下地にNiめっきを施さない試料、Ni-W-P合金めっきの代わりにNi-W合金めっき、Crめっきを施した試料、および光沢Niめっきのみの試料をそれぞれ試料B, C, D, Eとし、これらの結果も示した。

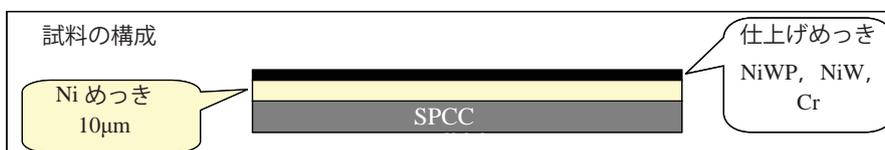
表4 キヤス試験および塩水噴霧試験の結果

試料 (めっき厚さ, μm)	キヤス試験 (h)					塩水噴霧試験 (h)				
	8	16	24	48	72	96	120	144	720	2000
A Fe / Ni / Ni-W-P (10) (5)	◎	◎	◎	◎	×	○	○	○	○	○
B Fe / Ni-W-P (5)	×	○	×
C Fe / Ni / Ni-W (10) (5)	●	●	●	●×	...	○	○	○	○	○
D Fe / Ni / Cr (10) (1)	◎	×	○	○	×
E Fe / Ni / (25)	×	×	○	×

- ◎ 光沢外観, 変色を認めず
- 赤さびなし, 干渉色外観
- 赤さびなし, 黒色変色を認める
- × 赤さび発生, 黒色変色を認める
- ×
- 赤さびを認める

Ni-W-P合金めっき組成：Ni; 81.4 at%, W; 4.7 at%, P; 13.9 at%

Ni-W合金めっき組成：Ni; 82.5 at%, W; 17.5 at%



Ni-W-P 合金めっきを施した試料 A は、キヤス試験 48 時間後においてもめっき外観に大きな変化は見られず、光沢外観を維持した。一方、Ni-W めっきを施した試料 C では、試験開始 4 時間後にめっき表面が黒く変色し、さらに 48 時間後には黒い変色とともに赤さびの発生が認められ、Ni-W-P 合金めっきよりもキヤス耐食性が大きく劣ることがわかる。また、塩水噴霧試験については、下地に Ni めっきを施した Ni-W および Ni-W-P 合金めっきのいずれも優れた耐赤さび性を示し、塩水噴霧 2000 時間後においても赤さびの発生は見られなかった。この結果から下地に Ni めっきを施し、仕上げめっきとして Ni-W-P 合金めっきを行うことにより、塩水噴霧試験、キヤス試験のいずれの試験に対しても優れた耐食性を示すことがわかる。

5. まとめ

これまで、“イオン交換膜の管理が容易ではない”などの理由でめっき浴へのイオン交換膜の導入は、一般的ではなかった。しかし、浴組成やめっき反応が複雑なめっき浴では逆に浴管理が容易になり、さらに、従来法では不可能であっためっきが可能になる。ここでは、イオン交換膜と複数陽極を適用しためっきプロセスの例として、Cr 代替めっきとしての Ni-W 合金めっきおよび Ni-W-P 合金めっきについて紹介した。これらは、従来技術では浴組成の変動が大きく、長時間安定してめっき皮膜を得ることができなかったものである。現在、性能とコストをトータルで考えた場合、Cr めっきを超えるめっきは見当たらない。しかし、皮膜特性では Cr めっきを凌駕するめっきもいくつか開発されており、用途に応じてめっき皮膜を使い分けることが必要である。本プロセスによる Ni-W 合金めっきは高温硬さに優れ、すでに一部実用化されているが、湿潤環境下での耐食性に問題がある。これに P を合金化することにより、適度な高温硬さとすることができるとともに耐変色性を改善できる。Ni-W-P 合金めっきについても今後の用途展開を期待したい。

謝 辞

本内容は、NEDO 平成 11 年度地域コンソーシアム研究開発事業「環境にやさしい Cr 代替めっき技術開発とその実用化研究」および平成 15~16 年度近畿経済産業局地域新生コンソーシアム研究開発事業「6 価クロム代替 P 含有合金めっきの実用化研究」の一部であり、NEDO、近畿経済産業局、大阪府鍍金工業組合および本事業に参画された関係企業各位に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘: 金属表面技術, **31** (1980) p.611
- 2) 来間清志, 山田克美, 佐藤 馨, 影近 博: 表面技術, **42** (1991) p.1013
- 3) 小見 崇, 山本 久: 表面技術, **40** (1989) p.311
- 4) N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva: Plat. and Surf.Fin., **84** (1997) p.67
- 5) 長谷川和康, 高田秀夫, 山岡壮太郎, 伊藤喬志, 吉田幸一: 表面技術, **40** (1989) p.419
- 6) 松村宗順: 表面技術, **42** (1991) p.1104
- 7) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘: 金属表面技術, **32** (1981) p.410
- 8) 小見 崇, 高木博之: 表面技術, **40** (1989) p.1432
- 9) 影近 博, 柿原清貴, 上野泰弘: 表面技術, **40** (1989) p.481
- 10) 山田富重, 久保誠六, 永井周造, 征天 隆, 堀川精一: 昭和 53 年度技術開発費補助事業普及講習会テキスト, (1979) p.49
- 11) D. L. Snder: Metal Finishing Guidebook and Directory Issue for 94, (1994) p.185
- 12) 柳田和夫, 松本 剛, 五十嵐周二, 五十嵐敏夫: 特公昭 53-19935
- 13) 辻 秀徳, 畠山祐子, 上谷正明, 安藤茂和: 特公昭 56-112500
- 14) 森河 務, 横井昌幸, 中出卓男, 福本幸男, 岩倉千秋: 表面技術, **46** (1995) p.653
- 15) 中出卓男, 出水 敬, 森河 務, 横井昌幸, 太田清久: 表面技術, **54** (2003) p.417
- 16) 中出卓男, 森河 務, 横井昌幸, 太田清久: 表面技術, **56** (2005) p.215
- 17) A. Brenner: Electrode Position of Alloys Vol.II, Academic Press (1963) p.347
- 18) 藤原 裕: 次世代めっき技術, 電気鍍金研究会編, 日刊工業新聞社 (2004) p.16
- 19) 日野 実, 平松 実, 辻川正人, 川本 信, 出水 敬: 表面技術, **52** (2001) p.233

新しいゴム系粘着剤の開発

Development of Novel Rubber-based Pressure-Sensitive Adhesive

山元 和彦*

Kazuhiko Yamamoto

(2006年6月7日 受理)

キーワード：粘着剤，熱可塑性エラストマー，SIS，グラフト，粘着特性，粘弾性

1. はじめに

接着剤の1つである粘着剤（感圧接着剤）は，被着体に貼った瞬間にある一定の接着強度を発現するという特徴を持ち，強く接着していても容易に剥がせ，剥がしたとき相手を傷つけたり，汚したりしないという特徴を持っている．このように貼ったり剥がしたりできる粘着剤には，「タック」，「粘着力」，「保持力」の3つの基本物性が重要となっている．JIS Z 0109¹⁾には「タック」，「粘着力」，「保持力」が，表1のように定義されている．「タック」は，初期粘着力ともいわれている．「粘着力」は，単位長さ当りの荷重で示され，はく離強さとして表される．粘着テープなどを剥がそうとする時に抵抗する力であり，粘着剤と被着体の界面で働く結合破壊に抵抗する力と，粘着剤が有する粘弾性による変形で抵抗する力との和とされている．「保持力」は，粘着剤として自らの形を保持し，流動しないための特性であり，被着体から落下するまでの時間あるいは一定時間にずれる距離で表示される．粘着剤は，タックと保持力のバランスが重要であるといわれている．

粘着剤は形態により，溶剤系粘着剤，ホットメルト系粘着剤，エマルジョン系粘着剤に分類される．粘着性能では溶剤系粘着剤が一番優れているが，最近の環境問題を背景に，有機溶剤を用いない環境配慮型粘着剤であるホットメルト系粘着剤やエマルジョン系粘着剤へ移行しつつある．ホットメルト系粘着剤の主成分の1つとして，熱可塑性エラストマー SISがある．SIS

はポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体の略である（図1）．物理的架橋によりポリスチレン相を形成しているため，室温付近では高い凝集性を示すが，高い温度では軟化しゴム全体が流動するという性質を持っている．しかし，SISのみでは粘着力が無く，粘着剤として機能しないため，現状では天然樹脂や合成樹脂などの粘着付与剤を添加している．そのため，粘着剤製造時において，SISと粘着付与剤の混合の煩わしさを伴う．

そこで，この点を改良するために，高分子材料の改質の手段として用いられているグラフト化を利用

表1 基本特性の定義 (JIS Z 0109) と単位

用語	定義	単位
タック	軽い力で短時間に被着体に粘着する力	試験法による
粘着力	粘着テープ及びシートの粘着面と被着体との接触によって生じる力	N/mm
保持力	粘着テープ及びシートを被着体に貼り，長さ方向に静荷重をかけたとき粘着剤がずれに耐える力	落下時間 min または ずれ長さ mm

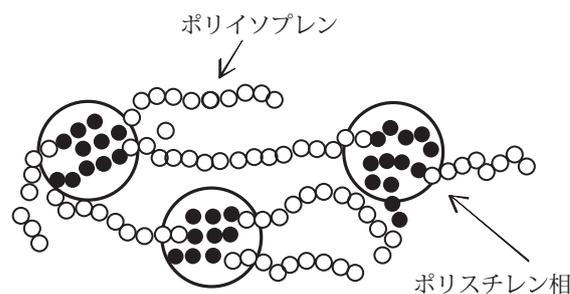


図1 SISの構造

* 化学環境部 化学材料系

した²⁾。SISのグラフトポリマーに関する研究は少なく³⁻⁵⁾、それらの内容も、枝ポリマーとして高いガラス転移温度 (T_g) を有する硬いポリメタクリル酸メチルをグラフト化したグラフト物の、接着剤特性に関する報告である。

本研究では、SISに対し、粘着性を持つポリマーのグラフト重合を行い、粘着付与剤を添加しない一成分系の新しい粘着剤の開発を試みた。ここでは、幹ポリマーとして異なるゴム弾性を有する2種類のSISに対して、枝成分として粘着性を有するメタクリル酸ラウリル (LMA) をグラフトした重合物の、粘着特性 (タック, 粘着力, 保持力) 及び粘弾性挙動について検討した。

2. グラフト重合物の合成

幹ポリマーとして用いたSISは、QTC 3530 (日本ゼオン製, スチレン含有量 16%, SIジブロック含有量 10%, 平均分子量 240,000, 以下SIS-A) と, QTC 3433N (日本ゼオン製, スチレン含有量 16%, SIジブロック含有量 56%, 平均分子量 170,000, 以下SIS-B) の2種類である。2つのSISでは、分子量とSIジブロック含有量の違いにより、SIS-Aはゴム弾性に優れ、SIS-Bは粘着性に優れた性質を示す⁶⁾。

グラフト重合は、200 mlの4ッ口フラスコに28 gのSIS, 12 gのLMA及び溶媒として60 gのトルエンを入れ、0.171 gの過酸化ベンゾイル (LMAに対して1.5 mol%に相当) を開始剤として加え、窒素雰囲気下で70°C, 10時間重合させた。重合後、反応液をメタノール中に投入して重合物を沈殿させ、沈殿物の重量より、重合率 (仕込みモノマー量に対する重合したモノマーの重量パーセント) を求めた。

グラフト重合物の精製は、沈殿したポリマーを1-ペンタノールで室温下24時間浸漬により行った。この操作を6回繰り返し、抽出したLMAホモポリマーの重量を求めた。これより、グラフト率 (SISに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント), グラフト効率 (重合したモノマーに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント) を求め、さらにグラフト重合物中のPLMA含有量を求めた。その結果を表2に示す。重合率は、それぞれ100%と96.7%と非常に高く、グラフト効率も93.2%と92.3%と高く、LMAは効率良くほぼ同じ割合でSISにグラフト重合したことがわかった。SIS-A, LMAのホモポリマー及び精製したSIS-Aグラフト物の赤外線分光分析の測定結果を図2に示す。SIS-A (1) のスペクトルにはポリスチレン由来の吸収が3027 cm⁻¹, 1599 cm⁻¹, 1492 cm⁻¹, 696 cm⁻¹ に、ポ

表2 SISへのLMAのグラフト重合

SIS	重合率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト効率 (%)	PLMA含有量 (%)
SIS-A	100	40.0	93.2	28.5
SIS-B	96.7	37.9	92.4	27.5

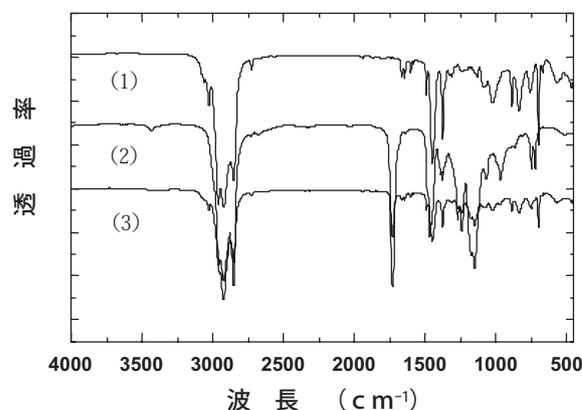


図2 (1) SIS-A, (2) LMAのホモポリマー, (3) SIS-Aグラフト物の赤外線吸収スペクトル

リソブレン由来の吸収が1654 cm⁻¹に認められる。LMAのホモポリマー (2) には1726 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹が認められる。そして今回合成し精製したSIS-Aグラフト物 (3) には両方の特有の吸収が認められ、グラフトしていることがわかった。

3. 粘着特性の評価

グラフト物の33 wt%トルエン溶液を調製し、ドクターブレードを用いて、厚さ50µmのPETフィルム上に溶液キャストし、乾燥して粘着テープを作製した。得られた粘着テープは、粘着剤層の厚さが約30µm (透明) であり、以後の粘着特性の測定に使用した。

(1) タック

タックは、粘着テープにとって非常に重要な特性であり、その評価方法として、プローブタック法、ボールタック法、ローリングボールタック法、ループタック法などの測定方法が考案されている。本研究では、JIS Z 0237⁷⁾に従って行った。その測定方法は、ボールタック法を改良した傾斜式ボールタック法である。具体的には、30度の傾斜角度をもつ傾斜台に助走路10 cmをとり、その下端に10 cm幅の粘着テープを、粘着面を上にして貼り付ける。助走路10 cmの上部から直径1/32 ~ 1インチまでのベアリング球をころがし、粘着テープ面で停止 (5秒以上ボールが動かないこと) するボールのうち、最大球のボールナンバーをタック

値としている。この傾斜式ボールタック法で測定した2種類のSISと、それぞれのグラフト物のタック値を表3に示す。2つのSISともLMAをグラフトすることによりボールナンバーが大きくなり、タックが大きくなった。

(2) 粘着力

粘着力は、被着体から粘着剤を引き剥がす時のはく離強さで表される。その試験はJIS Z 0237により行われ、180°はく離、90°はく離、ロール状引き剥がしの方法がある。そこで、幅20mmの短冊状の粘着テープを用いて、180°はく離法により粘着力を調べた。具体的には、粘着テープを、予め清浄にしたステンレス板に2kgのハンドローラーを1往復させて圧着し、20分経過後、粘着テープの遊び部分を180°に折り返し、その上端と試験板の下部をつかみ、毎分200mmの引張速度で試験を行い、はく離強さを求めた。さらに、接着時間を6日間にした時のはく離強さも求めた。その結果を表4に示す。用いたSISのはく離強さは、接着時間20分では、粘着性のあるSIS-Bが0.5Nで、SIS-Aの0.2Nよりも高い値を示した。またグラフト物でも、SIS-Bグラフト物が1.9Nで、SIS-Aグラフト物の0.3Nよりも高い値を示している。ほぼ同程度のPLMAが、それぞれのSISにグラフトしたにもかかわらず、接着時間20分での、グラフト化によるはく離強さの変化は、SIS-Aが1.5倍(0.2N→0.3N)に対して、SIS-Bは約4倍(0.5N→1.9N)であった。著者は⁸⁾以前に、PLMA含有量が異なるSIS-グラフト物の、表面におけるPLMA由来のカルボニル酸素量を、X線光電子分光分析で測定した結果、グラフトしたPLMAが、SIS-グラフト物表面に蓄積することを確認している。ちなみに、遠山らは⁹⁾、天然ゴム/粘着付与樹脂/溶媒系の粘着剤で、はく離強さが、粘着剤表面層の粘着付与樹脂量と関係することを示した。これらのことより、SIS-Bグラフト物がSIS-Aグラフト物よりも高いはく離強さを示したのは、SIS-Bグラフト物の方が、グラフトしたPLMAが表面層に多く蓄積されたためと考えられる。また、粘着力は、SIS-グラフト物内の粘性により、大きく変化することがわかった。接着時間20分と6日間のはく離強さの変化を比較すると、SIS-Aが43倍(0.2N→8.6N)に対して、SIS-Bが27.4倍(0.5N→13.7N)であった。グラフト物では、SIS-Aグラフト物は44.3倍(0.3N→13.3N)で界面破壊を示したが、SIS-Bグラフト物は凝集破壊を示した。これは、粘着性のあるSIS-BにPLMAをグラフトすることにより、SIS-Bグラフト物内部の凝集力がさらに弱くなったために、粘着剤層内で破壊を起こし凝集破壊したと考えられる。比較のため、粘着力が

表3 グラフト重合物のタック

ボールナンバー (インチ数)		
SIS-A	4	(4/32 インチ)
グラフト物	8	(8/32 インチ)
SIS-B	5	(5/32 インチ)
グラフト物	10	(10/32 インチ)

表4 グラフト重合物のはく離強さ

	はく離強さ (N/20mm)	
	接着時間 20分	接着時間 6日
SIS-A	0.2 (界面破壊)	8.6 (界面破壊)
グラフト物	0.3 (界面破壊)	13.3 (界面破壊)
SIS-B	0.5 (界面破壊)	13.7 (界面破壊)
グラフト物	1.9 (界面破壊)	21.2 (界面破壊)

表5 グラフト重合物の保持時間

保持時間 (hr)	
SIS-A	> 96
グラフト物	16.8
SIS-B	> 96
グラフト物	1.1

高い市販のクラフトテープを同条件で測定したところ、接着時間20分で11.0N(界面破壊)、6日後では14.9N(界面破壊)を示し(増加率は36%)、SIS-Aグラフト物が、市販のクラフトテープと同程度のはく離強さを示すことがわかった。SIS-グラフト物の、接着時間によるはく離強さの増加が、クラフトテープに比べて著しく高い原因を明らかにすることは、今後、粘着メカニズムを解明する上で重要であると考えられる。一方、粘着剤は、剥がした後も基材を汚染しないことが必要であるため、SIS-グラフト物の幹ポリマーに、ゴム弾性に富んだものを用いるか、枝ポリマーのPLMAグラフト量を少なくすることによって改良できると考えられる。

(3) 保持力

段ボール箱の封緘などの包装用粘着テープ、結束用粘着テープなどは、テープの接触部分に働く反発力のために、ずれを生じる場合がある。このときのずれ抵抗を評価する方法として保持力試験があり、その試験には重錘式クリープ試験装置が用いられている。測定は、清浄したステンレス板に、20mm×20mmの粘着面積で短冊状粘着テープを固定し、75℃、1kg負荷の条件下で、粘着テープがステンレス板から落下した時間を求めた。その結果を表5に示す。

どちらのSISも、96時間以上ステンレス板に保持されたが、SIS-Aグラフト物は16.8時間、SIS-Bグラフト

物は 1.1 時間という短時間で落下し、保持力が大きく低下することがわかった。これは、物理的架橋でゴム弾性を発現する SIS において、グラフトした PLMA がポリスチレン間の物理的架橋内に入り込み、物理的架橋が弱くなり、ゴム弾性が低下することにより、保持力が低下したと考えられる。

4. グラフト重合物の粘弾性

これまでに、タックが、粘着剤の各成分の相溶性により大きく変化することが報告されている¹⁰⁾。また、本研究により、SIS-グラフト物の粘着力や保持力は、粘性とゴム弾性により大きく変化することがわかった。そこで、SIS-グラフト物の粘性とゴム弾性の関係を明らかにし、SIS とグラフトした PLMA の相構造を確認するために、動的粘弾性測定を行った。SIS-グラフト物を、厚さ約 1 mm のシート状にし、上下 2 枚の平行板の間に挟み、一方より、ずり方向に正弦波振動ひずみを与えたときの、応力と位相差を測定することにより、SIS-グラフト物の弾性部分を貯蔵せん断弾性率(G')として、粘性部分を損失せん断弾性率(G'')として求めることができる。また、SIS-グラフト物バルクのミクロ構造を知る上で、貯蔵せん断弾性率(G')に対する損失せん断弾性率(G'')の割合、 G''/G' で示される損失正接($\tan\delta$)が重要な因子となっている。この動的粘弾性測定で求めた、SIS とグラフト物の G' と $\tan\delta$ の温度依存性の結果を、図 3 と図 4 に示す。

図 3 より、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のゴム状領域では、SIS-A と SIS-B は、ほぼ同程度の G' を示した。また、それぞれのグラフト物の場合でも、ほぼ同程度の G' を示しているが、もとの SIS に比べて約 $1/10$ の G' であり、グラフト化により弾性が低下することがわかった。このことは、SIS がグラフト物よりも高い保持時間を示した結果と一致している。しかし、SIS-A グラフト物のはく離強さが、接着時間 20 分で 0.3 N に対して、SIS-B グラフト物が 1.9 N と大きな違いがあることや、SIS-B グラフト物の保持時間が SIS-A グラフト物よりも極端に短くなった理由は、この粘弾性挙動では説明することは困難である。これは、動的粘弾性測定が SIS-グラフト物バルクの評価であるのに対し、粘着力や保持力は、SIS-グラフト物バルクのみならず、SIS-グラフト物表面と被着体との相互作用に大きく関係するためと考えられる。

図 4 より、どちらの SIS にも、ポリスチレン相に由来する T_g によるショルダーが $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ に、ポリイソプレン相に由来する T_g によるピークが $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ に観察された。

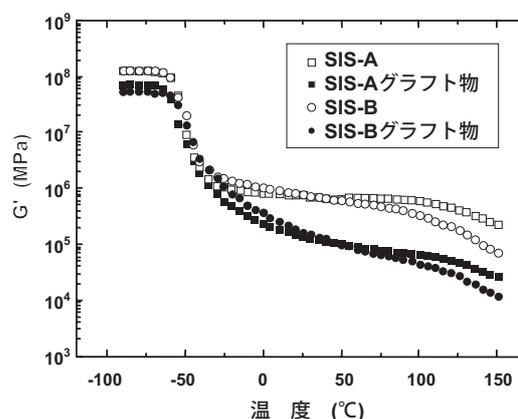


図 3 貯蔵せん断弾性率 (G') の温度依存性

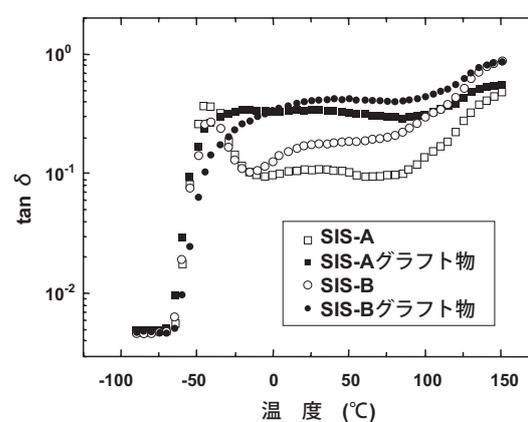


図 4 損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性

この結果から、2つのポリマー相は互いに相溶せず、相分離構造をしていることがわかった。また、グラフト物では、どちらも、ポリスチレン由来のショルダーは保持される一方で、ポリイソプレン由来のピークが小さくなり、新たに、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に PLMA 相由来のショルダーが現れた。このことから、SIS-グラフト物中の PLMA は、SIS のポリスチレン相やポリイソプレン相に相溶せずに独立した相構造をとっており、SIS-グラフト物は、ポリスチレン相、ポリイソプレン相、枝の PLMA 相のミクロ相分離構造をしていると考えられる。

粘弾性測定により、SIS-グラフト物の表面が、粘着力や保持力に関係することが明らかになったので、今後、原子間力顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて、SIS-グラフト物の表面形態の観察を行い、表面構造と粘着力や保持力との関連性について検討を行いたい。

5. まとめ

本研究では、粘着付与剤を用いない、一成分系の新しい粘着剤を開発した。粘着性のある成分を、SIS に化学的にグラフト化したグラフトポリマーを開発し、

種々の粘着特性と粘弾性挙動について検討した。グラフトすることにより、タックや粘着力を増加させることができたが、保持力は逆に低下した。しかし、用いる熱可塑性エラストマー SIS の種類や、グラフトする粘着成分の導入量を変化させることにより、種々の粘着特性を有するグラフト型粘着剤の開発が可能であることがわかった。

謝 辞

粘着剤の合成及び評価を行うにあたり、試料を提供して頂いた日本ゼオン株式会社に心より感謝します。

参考文献

- 1) JIS Z 0109 (1992)；粘着テープ・粘着シート用語
- 2) 井出文雄：グラフト重合とその応用，新高分子文庫 (1987)
- 3) 奥村城次郎，北出清光，山口幸一：高分子論文集，**47** (1990) p.223
- 4) 倉持智宏，松田文弘，橋本和彦：日本ゴム協会誌，**69** (1996) p.834
- 5) Z. Mitov, R. Velichkova and T. Zlatkov: Eur. Polym. J., **29** (1993) p.1129
- 6) SIS Quintac の粘着物性，日本ゼオンカタログ 2 (1999) p.3
- 7) JIS Z 0237 (1991)；粘着テープ・粘着シート試験方法
- 8) 山元和彦：大阪府立産業技術総合研究所平成 14 年度研究発表会要旨集，(2002) p.102
- 9) 遠山三夫，伊藤俊男，比野欣之輔，糠塚ひろし，石川とも子：日本接着学会誌，**9** (1973) p.241
- 10) H. J. Kim, H. Mizumachi: J. Adhesion, **49** (1995) p.113

パルスコロナを用いた羊毛の防縮加工

Shrink-proofing of Wool Fabrics by Pulse-Corona Processing

田原 充*
Mitsuru Tahara

(2006年8月29日 受理)

キーワード：羊毛，防縮，プラズマ，パルス，コロナ

1. はじめに

羊毛は保温性に優れ、はっ水性と吸湿性を合わせ持ち、濡れると発熱する性質があり衣料に適した繊維であるが、洗濯するとフェルト化し収縮する欠点がある。防縮加工していない毛製品はドライクリーニングされるが、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンのような塩素系の溶剤は使用が困難な状況となりつつある。将来的には毛製品全般にわたってドライクリーニングを必要としないウォッシュャブルな製品が求められると考えられる。現在、羊毛の全生産量のうち防縮加工を行っているものは約2%（日本では約6%）であるが、将来的には敷物以外の毛製品が防縮加工品となる可能性がある¹⁾。これまでも水系で洗濯できる防縮加工をするため種々の方法が考えられてきた。

まず、化学的に羊毛を改質することが試みられた。過マンガン酸カリウム、モノ過硫酸やジクロロイソシアヌル酸を用いた酸化防縮法が1960年代の主流となった¹⁾。次に高分子で羊毛表面を覆うことが検討された。樹脂による加工だけでは耐久性がないため、塩素化／樹脂加工が防縮羊毛の主流となり、Hercoset、Basolan FやDylan GRBなどの商品名で上市された。また、布の状態で行う反応性の樹脂Sirolan BAPが開発された。現在、羊毛に塩素化剤を非常に短時間反応させ、羊毛表面だけを改質するクロイ法、スプリットパッド法やダイラン／ウールコーマースSRWシステムが開発されている。これらの処理の後に樹脂加工することで、

より完璧な防縮が可能となる。

しかし、これらの方法は塩素系薬剤を使用するため有機塩素化合物の生成による環境への負荷が生じる。ヨーロッパでAOX（吸収性有機ハロゲン化合物）の規制が問題となりつつあり、羊毛の防縮加工において塩素に代わる方法が求められている²⁾。

羊毛を低温プラズマ処理することによって防縮性が得られることは以前から知られており³⁾、塩素を用いない防縮法が広い用途で要求されている中で低温プラズマ処理がその要求を満たすものと期待されている⁴⁾。低温プラズマ処理の繊維への応用は比較的最近研究が始められ、親水性、制電性、染色性などの向上が研究されてきた⁵⁾。我々は、今後の低温プラズマ処理による防縮技術のための基礎的な知見を得ることを目的として低温プラズマ処理による羊毛の収縮性の変化について検討を行ってきた。その結果、低温プラズマ処理した後に樹脂加工を行った羊毛はウォッシュャブルの基準を十分に満たす防縮性を有することがわかった^{6,7,8)}。

樹脂加工は単独では繰り返し洗濯に耐えないが、塩素化などの前処理によって耐久性を得ることができる。ここで塩素に代わって低温プラズマ処理を用いることは、以下のような利点がある。低温プラズマ処理はドライプロセスであり、排水の問題がない。塩素のような局所的な急激な反応が起こらないため、後工程の染色でのむらの心配がなく均一な処理が可能である。しかし、低温プラズマ処理は処理時に減圧にする必要があり、減圧チャンバーが必要なため装置が高価となり、さらに水分を多く含む羊毛は減圧のため時間を要するという問題がある。

* 化学環境部 繊維応用系

2. パルスコロナ処理

最近、大気圧プラズマ処理^{9,10)}あるいはパルスコロナ処理¹¹⁾が開発され、減圧せずに羊毛織物を連続処理できる可能性が生まれてきた。

大気中で利用されているコロナ放電は尖った金属の先端でおこる部分的な放電である。現在、紙やフィルムの印刷性を改善するのに用いられている。また、コロナでは電極にかける電圧（印加電圧）が高いほど処理効果が上がるが、印加電圧をあまり高くすると放電が一ヶ所に集中し、スパークとなって処理物を損傷する。しかし、電流をパルス状にオンオフすることで、非常に高い電圧をかけたときでも安定した放電が得られる。この放電をパルスコロナ放電という。パルスコロナでは通常のコロナの10倍以上の電圧でもスパークが起きないため、コロナでは良好な効果が得られなかった繊維製品や立体的なプラスチック成型品、たとえば自動車のバンパーなども処理が可能である。

そこで我々は空気中で行えるパルスコロナ処理に着目し、これを羊毛の防縮加工に応用することを試みた^{12,13)}。この方法は従来の高周波を用いたコロナと異なり、パルスのため試料の温度が上がらず、試料を、熱によって損傷することがなく、高い電圧を印荷できることから大きな処理効果が得られる^{14,15)}。

パルスコロナ処理では図1に示すような球ギャップによって極短パルスを発生している。このパルスは周波数120 pps(1秒間にパルス回数が120)となる。さらに、一つのパルスを詳しく見ると図2のような急峻なパルスの自己減衰波形である。実際の処理はナイフ状電極の下に試料を通過させ連続処理の形で行う。

羊毛に低温プラズマ(O₂, 100 W, 15 sec)およびパルスコロナ処理を行った場合の羊毛表面の化学変化をESCAの分析によって調べたところ、炭素C_{1s}のスペクトルではいずれの処理によっても-C-O-, C=O, -COO-の成分が増大した。また、図3の硫黄S_{2p}のスペクトルでは164 eV付近のピークはジスルフィド結合をしている硫黄元素の存在を示しているが、パルスコロナ処理を行うとジスルフィド結合が切断し、酸化した硫黄が生成することを168 eV付近に生成したピークが示している¹⁶⁾。図3に示すように低温プラズマおよびパルスコロナいずれの処理によっても、羊毛表面の化学構造は同様の变化を受け親水化することがわかる。

3. パルスコロナ・樹脂を併用した防縮加工

羊毛織物をパルスコロナによって処理することで面

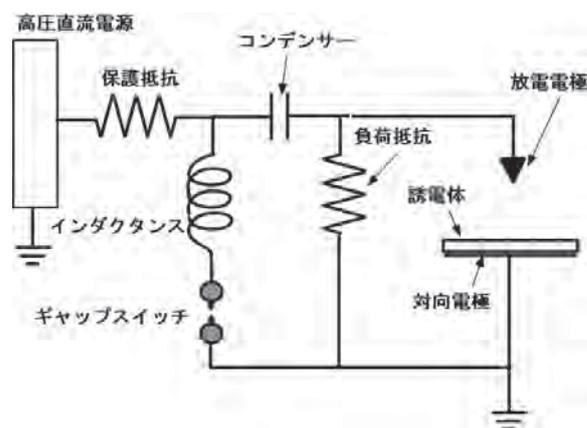


図1 パルスコロナ放電装置

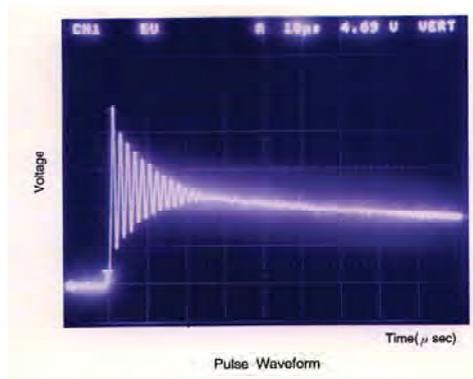


図2 1パルスの波形

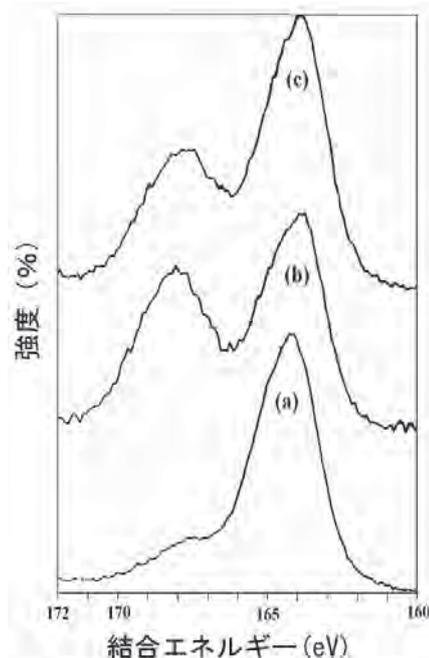


図3 羊毛のS_{2p} ESCA スペクトル
(a) 未処理
(b) パルスコロナ処理
(c) 酸素プラズマ処理(100 W, 15 sec)

積収縮率（収縮試験は IWS TM 185 に準拠してキューベックス試験機で3時間行った¹⁶⁾）は47%から20%

となり大きく防縮性が改善される¹⁷⁾。さらに、完璧なマシンウォッシュブルな防縮法を検討するため、パルスコロナ処理後に樹脂加工を行った。我々は既に低温プラズマ処理と防縮加工樹脂を併用することによって、少ない樹脂の付着量で防縮性を改善できることを報告した⁶⁾。羊毛の防縮を目的とした樹脂加工において、低温プラズマ処理を行わない場合には樹脂量をかなり増加させなければ、収縮性を改善することは困難である。羊毛に低温プラズマ処理を行うと収縮率を減少できるが、さらに樹脂加工と併用すると、少量の樹脂で非常に良好な防縮性が得られる。これは繊維に接着している樹脂が洗濯によって剥離、脱落することが少なくなるためと考えられる。これはSEM観察から次のようなことが考えられる。低温プラズマ処理を前もって行った試料では樹脂が繊維上の一部に塊まることがなく、繊維表面全体に樹脂が拡がり、多くの箇所でスケールエッジを覆い隠しているため、羊毛特有の摩擦係数の異方向性が減少する。さらに繊維表面に薄い樹脂の被膜層を形成し、洗濯中の繊維相互の接触による摩擦を軽減すると考えられる。さらに、織物上の加工では樹脂が繊維上に拡がり、塊りを作らないため、糸中の繊維間を接着している樹脂の各接着箇所が増える。そのため、洗濯による繊維間接着の耐久性が向上し、洗濯中の単繊維の移動を抑えることが容易となり、繊維同士の摩擦が減少すると考えられる。

低温プラズマ処理に代わってパルスコロナ処理で良好な防縮性が得られるなら、密閉した減圧チャンバーを使用しないため、低コストで連続処理が可能となり、早期の実用化が期待できる。そこで、低温プラズマ処理およびパルスコロナ処理を樹脂加工の前処理とした場合の収縮性を比較検討した。図4に樹脂としてウレタン系の防縮加工剤 Synthappret BAP を用いた場合の面積収縮率と樹脂付着量の関係を示した。前処理として低温プラズマ処理、あるいはパルスコロナ処理のどちらを行っても同様の結果が得られ、樹脂付着量が0.7%以上で収縮率はほぼ0%となる。

図5に示すようにパルスコロナ処理後に樹脂加工した試料では低温プラズマ処理後に樹脂加工した試料と同様に、樹脂が大きく塊まることがなく、繊維表面に樹脂が拡がり、さらに、図6に示すように多くの箇所でスケールエッジを覆い隠している。

防縮加工でよく用いられる樹脂の欠点は風合いが硬くなることである。そのため樹脂量を減らすことが重要になってくる。すでに報告したように低温プラズマ処理後に樹脂加工を行うと少ない樹脂量で良好な防縮性が得られた⁶⁾。低温プラズマ処理に代えてパルスコ

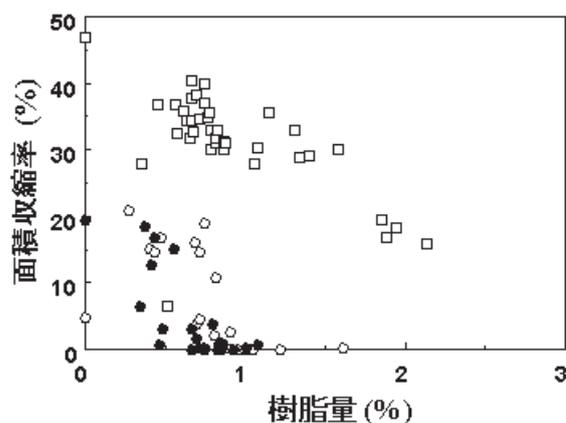


図4 Synthappret BAPの樹脂量と面積収縮率の関係
□：未処理
○：酸素プラズマ処理 (500 W, 10 min)
●：パルスコロナ処理

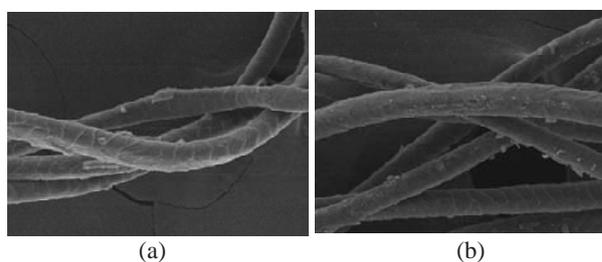


図5 パルスコロナ処理後樹脂加工 (Synthappret BAP) した羊毛のSEM写真
(a) 樹脂加工のみ (b) パルスコロナ/樹脂加工

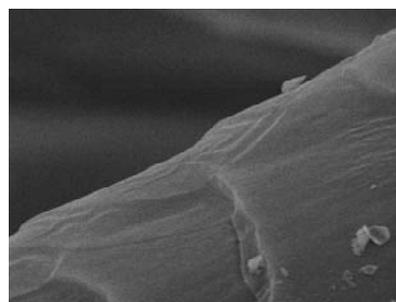


図6 パルスコロナ処理後樹脂加工 (Synthappret BAP) した羊毛スケールのSEM写真

ロナ処理を前処理とした場合の樹脂加工でも、低温プラズマ処理と同様の樹脂量で良好な防縮性が得られた¹²⁾。このときの風合いをKESによって数値化した。その結果、図7に示すようにFUKURAMI以外のSHARI, HARI, KOSHIなどの風合いはパルスコロナ処理の有無とは関係なく樹脂の量と関係していることがわかる。つまり樹脂量が少ないほど風合いは元布に近くなり硬化を抑えることができる。パルスコロナ処理を行うことによって防縮に必要な樹脂量を減少させることが可能となるため、風合への影響を小さくできる。

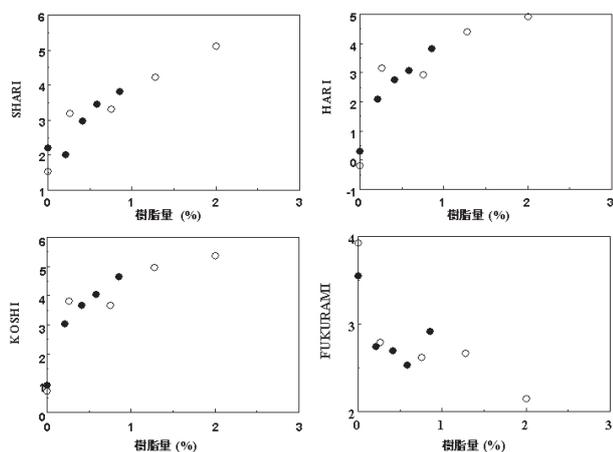


図7 KESの測定値とSynthappret BAPの樹脂量の関係
○：樹脂加工のみ
●：パルスコロナ処理後：樹脂加工

以上のようにパルスコロナ処理を樹脂加工の前処理として防縮加工の工程に取り入れることで塩素系薬剤なしに防縮性が大きく改善され、家庭で洗濯機を用いて繰り返し洗濯できる毛織物の製造ができることがわかる。

4. パルスコロナ・酵素を併用した防縮加工

羊毛改質における酵素利用は工業的にはこれからの分野であるが、無塩素の防縮法として注目されており、スイスのシェラー社などが酵素を用いた防縮方法を発表している。羊毛の酵素処理ではCMCやコルテックスを分解しやすいが、防縮加工に应用する場合はこれらを損傷せずに繊維表面のケラチン質であるクチクルだけに酵素を作用させることが重要である。これまで羊毛を酵素単独処理することによって防縮性を得ることは困難とされてきた。

亜硫酸ナトリウムや過酸化剤で羊毛を処理した後、酵素を作用させると効果的に処理ができるといわれているが¹⁸⁾。我々は低温プラズマ処理を酵素の前処理として用いると酵素による分解が羊毛表面に留まり、酵素処理単独の場合よりも収縮性が大きく改善されることを報告している¹⁹⁾。酵素処理を単独で行った場合、酵素の種類にかかわらず防縮効果は小さい。しかし、前処理として低温プラズマ処理を行った場合は良好な防縮性を示すようになる。これは、あらかじめ羊毛に低温プラズマ処理を行うことで、羊毛の表面クチクルを親水性に改質し、酵素の作用を受けやすくし、羊毛表面のクチクル層での表面改質が向上したため防縮性が良好になったと考えられる。

低温プラズマ処理に代わってパルスコロナ処理を

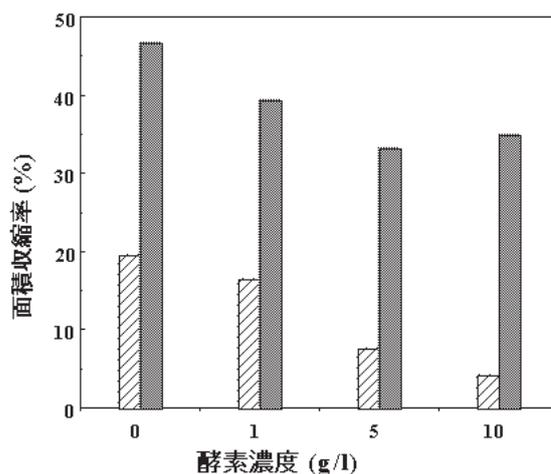


図8 面積収縮率とSavinase酵素濃度の関係
■：Savinase処理のみ
▨：パルスコロナ処理後Savinase処理

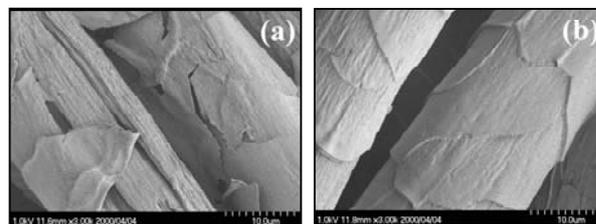


図9 パルスコロナ処理後酵素Savinase (5 g/l) 処理した羊毛繊維のSEM写真
(a) Savinase処理のみ
(b) パルスコロナ処理後Savinase処理

行った場合の羊毛織物の収縮率の変化を検討した。図8はケラチン分解性が高い酵素であるSavinase Type EX (ケラチン分解酵素, ノボザイムズジャパン (株))を用いたときの面積収縮率を示す。Savinase単独の処理では防縮率の向上はあまり認められない。しかし、パルスコロナ処理を前もって行うことによって収縮性は大いに改善されることがわかる。この現象は低温プラズマ処理を行った後、酵素処理した場合と同様であり、パルスコロナと酵素の複合処理によって良好な防縮効果が得られることがわかった¹⁹⁾。

Savinase処理した羊毛は通常のプロテアーゼ酵素を用いた場合と比べ表面の大きな損傷は少ない。しかし、SEMを用いて細部を観察したところ、パルスコロナ処理を行わずSavinase処理した羊毛では、図9(a)のようにスケールが破碎しているような過剰な分解を起こしている繊維と処理による影響が全く見られない繊維が混在している²⁰⁾。それに対してパルスコロナ前処理を行った羊毛では図9(b)のように酵素によるスケールの破壊は起こらず、均一に表面が処理されていることがわかる。酵素処理がむらになることはスポットフェルトの原因となり、防縮性の向上を妨げる²¹⁾。未処理羊

毛が 1.0 % 混入した編み物の収縮率が 5 倍となった例が報告されている²²⁾。

重量減少については Savinase を用いた場合、図 10 に示すようにパルスコロナ前処理の有無の差はほとんど認められない。しかし、図 9 に示すように繊維の表面形状はパルスコロナ処理の有無によって大きな違いがある。また、強度低下についても、パルスコロナ前処理をした場合の強度低下が小さい。このような結果は、酵素による羊毛の分解速度がパルスコロナ前処理によって変わるのではなく、羊毛の分解される部位が異なることを示唆している。すなわち、パルスコロナ前処理した試料では強度に関係しない羊毛のクチクル表面が酵素によってより多く分解され、コルテックスの分解が抑えられるため強度低下が小さいと考えられる。特に、ケラチン分解酵素の成分を良く精製すると羊毛繊維の強度低下が非常に小さくなることがわかっている²³⁾。

さらに、KES によって風合いを測定した結果、樹脂加工と比べて酵素処理では元布との風合いの変化が非常に小さいことがわかった。また、樹脂加工では全般的に硬くなる傾向にあったが、酵素処理では逆に柔らかくなる傾向を示した。しかし、酵素濃度と FUKURAMI, SHARI, HARI, KOSHI などの風合いには明確な関連が得られなかった。

5. おわりに

欧州では現在、排水中の AOX をなくすため、羊毛の防縮加工にプラズマ処理の研究が盛んに行われており、一部では実用化されている²⁴⁾。

パルスコロナ処理を羊毛の防縮加工に応用する技術についてはどのくらいの厚みの毛織物まで可能であるかなどの検討課題を残しているが、梳毛糸ではほぼ検討を終えており、実験室レベルではなく、実証試験による実用化の可能性を検討する段階にあると考えている。

パルスコロナ処理はプラズマ処理と比べ空气中で処理ができるため、プラズマ処理よりも実用化が容易と考えられるが、繊維産業の中国シフトのため、国内での環境問題への投資は後手になる傾向があり、実用化には時間がかかると思われる。

また、パルスコロナ処理を酵素と併用する場合では酵素の精製、価格に問題を残しているが、酵素処理によって元布よりも柔らかくなることからオリジナルの羊毛以上の付加価値を持つ新しい繊維材料を創設できる可能性がある。

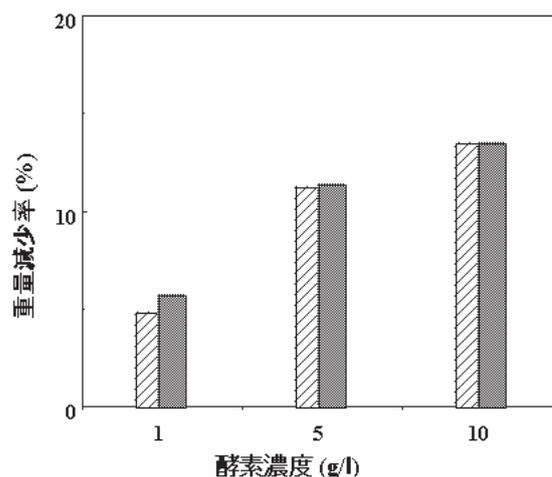


図 10 種々の濃度において酵素 Savinase 処理をした羊毛の重量減少：

- ▨ : Savinase 処理のみ
- : パルスコロナ処理後 Savinase 処理

参考文献

- 1) 改森道信：染色工業，**41** (1993) p.347
- 2) R. Innocenti: Int. Text. Bull., No.1 (1995) p.22
- 3) K. S. Gregorski and A. E. Pavlath: Text. Res. J., **50** (1980) p.42
- 4) W. Rakowski, R. Osella and O. Demuth: Proc. 17th IFATCC Congress, Vienna (1996) p.165
- 5) 広津敏博, 須田昌男；繊維機械学会誌，**38** (1985) p.P135
- 6) 田原 充, 森田 均, 宮崎克彦, 宮崎逸代, 高岸 徹：繊維機械学会誌，**47**(1994) p.T275
- 7) A. Hesse, H. Thomas and H. Hocker: Text. Res. J., **65** (1995) p.355
- 8) A. Hesse, H. Thomas and H. Hocker: Text. Res. J., **65** (1995) p.371
- 9) T. Yokohama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki and S. Okazaki: J. Phys. D, Appl. Phys., **23** (1990) p.374
- 10) 解野誠司, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 紀村 健, 内山 宏：繊維学会誌，**51** (1995) p.186
- 11) 析沢郁男：塗装工学，**29** (1994) p.210
- 12) 田原 充：繊維学会誌，**55** (1999) p.P-103
- 13) 田原 充：繊維機械学会誌，**52** (1999) p.P417
- 14) K. Akutsu, A. Iwata and Y. Iriyama: J. Phot. Sci. Tech., **13** (2000) p.75
- 15) 岩田顕範：染色工業，**47** (1999) p.75
- 16) 田原 充, 高岸徹：繊維機械学会誌，**46** (1993) p.T35
- 17) 田原 充, 馬淵伸明, 高岸徹：繊維学会誌，**59** (2003) p.153
- 18) R. Levene, Y. Cohen and D. Barkai: J. Soc. Dyers Colour., **112** (1996) p.6
- 19) 田原 充, 高塚 正, 木村裕和, 高岸 徹：繊維機械学会誌，**50** (1997) p.T335
- 20) A. Riva, J. Cegarra, and R. Prieto: J. Soc. Dyers Colour., **109** (1993) p.210
- 21) C. A. Anderson, H. J. Katz, and G. F. Wood: Text. Res. J., **38** (1968) p.559
- 22) J. Lewis: Crimp, No.41 (1979) p.10
- 23) 田原 充, 趙 盛美, 高岸 徹：平成 15 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集 (2003) p.30
- 24) H. Hocker: Pure Appl. Chem., **74**, 3 (2002) p.423

