

# 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

## *In-situ Fabrication of Intermetallic Compound-Dispersed Al Matrix Composites by Addition of Metal Powders*

松室 光昭\* 橘堂 忠\*  
Mitsuaki Matsumuro Tadashi Kitsudo

(2006年6月1日 受理)

A new process is proposed to fabricate an intermetallic-compound-reinforced aluminum matrix composite using the reaction between metal powders and molten aluminum. Nickel powders were stirred gradually onto the surface of molten pure aluminum. The  $\text{Al}_3\text{Ni}$  particles, which are smaller than the added nickel powder, were formed in situ and dispersed homogeneously throughout the aluminum. The processing temperature was lower and the stirring time was shorter than those of the conventional vortex method for fabricating non-metal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, etc.) reinforced aluminum matrix composites. The effects of processing variables, such as processing temperature, nickel powder particle size, and stirring time on the formation and dispersion behavior of  $\text{Al}_3\text{Ni}$  were investigated. Results showed that the  $\text{Al}_3\text{Ni}$  size decreased with decreasing processing temperature and stirring time. The process was also applied to Ti, Zr, Cr, Mo, W, and Fe powders. The  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cr}$ , and  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  were formed and dispersed homogeneously, but the others failed. The size of intermetallic compounds depended considerably on the metal powder type.

キーワード：複合材料, その場生成, アルミニウム, ニッケル, 粉末, 金属間化合物,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , 攪拌

### 1. はじめに

最近、素形材分野における軽量化が要望されており、鉄系材料からアルミニウム系材料への転換が進行している。これとともに、アルミニウム合金の高機能化への要求が高まっている。それに応えるための一つとして、アルミニウム合金へセラミックス強化材を複合化した粒子分散複合材料の使用が有効であり、ディスクブレーキロータで実用化されている<sup>1,2)</sup>。

一般的にセラミックス粒子分散複合材料の作製方法として、粉末冶金法、鑄造法が用いられている。粉末冶金法は製造プロセスが高コストであり、鑄造法では、粉末冶金法に比べて製造工程の簡略化が可能である一方、添加粒子とアルミニウム溶湯とは濡れ性が低いため、複合化と粒子分散性が問題となる。これを克服するために、添加粒子の表面に溶湯と濡れ性を高める金

属をコーティングする方法<sup>3)</sup>、溶湯へ合金元素を添加する方法<sup>4,5)</sup>、コンポキャスト法<sup>6)</sup>などがある。しかし、これらの手法は、母相との界面に脆い反応生成物が形成される<sup>7)</sup>、微細粒子の添加が困難である<sup>8)</sup>といった問題を含んでいる。

これらの方法とは別に、素材同士の反応を利用した強化相のその場生成プロセスに関する研究がある。例えば、Al-Ti系合金にSiCや $\text{Al}_4\text{C}_3$ を添加しTiCを分散させる方法<sup>9,10)</sup>、酸化物粒子を添加し $\text{Al}_2\text{O}_3$ を分散させる方法<sup>11,12)</sup>が報告されている。これらの特徴として、熱力学的に安定な反応生成物が形成され、その分散性が良好であるという利点がある。また、その粒子生成過程から、母相と強化相の界面には酸化物等の介在物が少なく、清浄度の高い界面が期待される。一方で、プロセス温度を高温に保つ必要がある、反応副生成物が不純物としてアルミニウム中に残存するという欠点がある。

本研究では、溶湯攪拌法に添加粒子のその場反応を

\* 機械金属部 金属材料系

応用したアルミニウム基複合材料を簡便なプロセスにて作製することを試みた。具体的には、アルミニウム溶湯への添加が容易であり、アルミニウムと硬質の金属間化合物を生成する遷移金属粉末を添加し、溶湯を攪拌する。これにより、その場で金属間化合物を生成・均一分散させることを目的に、金属間化合物粒子生成挙動に及ぼす複合化の諸条件について検討した。

## 2. 実験方法

図1に実験装置の概略図を示す。まず、電気炉内に設置したSUS304製の容器内(内径30mm)で50gの純アルミニウム溶湯(純度99.99%)を、所定の温度で保持した。次に、超音波モータ式の粉末供給装置を用いて、溶湯表面から各種金属粉末を10~25 mass%添加し、溶湯を攪拌することにより、アルミニウム基複合材料を作製した。金属粉末にはニッケル(粒径3~5  $\mu\text{m}$ , 53  $\mu\text{m}$ 以下, 150  $\mu\text{m}$ 以下:3種類), チタン(150  $\mu\text{m}$ 以下), クロム(63~90  $\mu\text{m}$ ), ジルコニウム(150  $\mu\text{m}$ 以下), モリブデン(44~88  $\mu\text{m}$ ), タングステン(150  $\mu\text{m}$ 以下), 鉄(150  $\mu\text{m}$ 以下), 純度はいずれも98%以上のものを用いた。粉末の添加は大気中で行ったが、ジルコニウム粉末についてはアルゴン雰囲気中에서도実施した。粉末の添加速度は数g/minとした。攪拌子はSUS304丸棒(直径8mm)の先端にアルミナプレート(10mm×25mm×1mm)を取り付けたもので、溶湯中央に設置した。攪拌速度は2000rpmを基本条件としたが、比較として1000rpm, 3000rpmでも実施した。添加完了後、所定の時間(5~30min)攪拌を継続した後、金型を炉外へ取り出し、1min放冷してから水冷した。溶湯温度はK型熱電対を溶湯に浸漬させて測定した。この熱電対は電気炉の温度制御用としても使用し、その設定温度は粉末添加開始時の溶湯温度で、攪拌終了

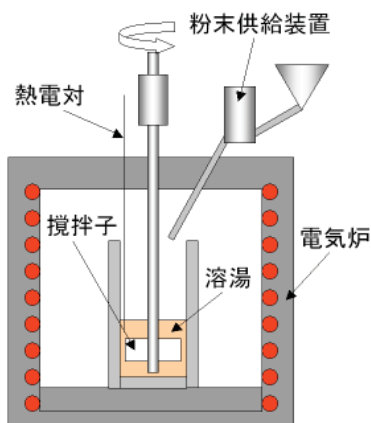


図1 実験装置の概略図

Schematic illustration of experimental apparatus

まで一定とした。凝固組織は円柱状試料の縦断面を光学顕微鏡にて観察した。晶出物の同定にはエネルギー分散型X線分析装置(EDX),及びX線回折装置(XRD)を用いた。

## 3. 実験結果及び考察

### (1) Al-Ni系

#### (A) 凝固組織

図2にAl-Ni系状態図<sup>13)</sup>を示す。Al-20mass%Ni組成の合金を1123Kから炉冷し、1003Kで水冷した場合は、図3(a)に示すように、初晶として金属間化合物 $\text{Al}_3\text{Ni}$ が針状・粗大に晶出する。(b)は(a)の冷却過程で攪拌(1000rpm)を施した場合の凝固組織である。(a)で観察された針状の $\text{Al}_3\text{Ni}$ は(b)では攪拌により分断されているが粗大である。これは攪拌による剪断力によって、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ が(a)のように針状には成長できなかったためであると考えられる。(c)は943Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53  $\mu\text{m}$ 以下)を20 mass%添加・攪拌(2000rpm, 30min)した試料である。アルミニウム中に $\text{Al}_3\text{Ni}$ が微細・均一に分散している。このような組織は本手法に特徴的なものであり、機械的性質の向上

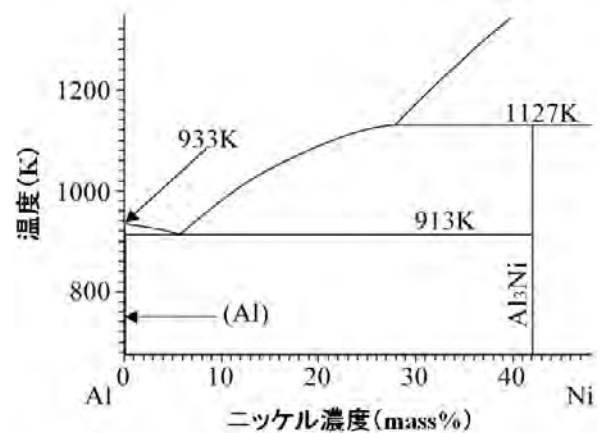


図2 Al-Ni系状態図

Phase diagram for Al-rich side of Al-Ni binary system

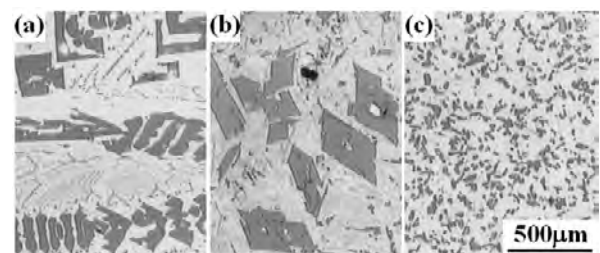


図3 Al-20 mass%Ni合金の組織  
(a)攪拌なし, (b)攪拌あり, (c)Ni粉末添加・攪拌

Optical micrographs of Al-20 mass%Ni alloy  
for various processes:

(a) no stirring, (b) stirring, (c) Ni powder addition and stirring

が期待できる。

なお、SUS304 容器とアルミニウム溶湯との反応が懸念されるが、比較的低温、かつ攪拌速度が低い場合には、凝固組織中に鉄系化合物は観察されなかった。

### (B) 溶湯温度の推移

図4に溶湯温度の推移の一例を示す。973 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末（53 μm以下）を添加することにより、(1)式の反応熱（973 Kにおける標準生成エンタルピー）により溶湯温度は上昇し始め、1回目のピークを示す。その後、一旦温度は降下するが、再び温度は上昇し、添加終了付近で2回目のピークを示した後、電気炉の設定温度である973 Kまで徐々に降下する。



このような温度変化を示す原因については、次のように考えることができる。ニッケル粉末の添加初期には、安定相は液相単相であるため、アルミニウム溶湯との反応が急激に生じ、添加したニッケル粉末全てが比較的短時間に  $\text{Al}_3\text{Ni}$  へと変化し、液相に溶解していく。その後、溶湯のニッケル濃度が上昇して飽和すると、後述するようにニッケル粉末の周囲から徐々に反応が生じるようになり、反応に寄与するニッケルの総量が減少するために溶湯温度が降下するものと思われる。その後の温度上昇は、継続するニッケル粉末の添加により、反応するニッケル粉末の数が増加したためであると考えられる。

### (C) 粉末と溶湯の反応

図5に943 Kの純アルミニウム溶湯へニッケル粉末（53 μm以下）を20 mass% 添加した直後に水冷した凝固組織を示す。EDXを用いた点分析の結果、図中に示すように、比較的色の濃い部分が  $\text{Al}_3\text{Ni}$  であり、粉末の中央にはNiが認められた。それらの中には中間相  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  が存在した。図5の観察結果から、添加したニッケル粉末は全体が瞬時に  $\text{Al}_3\text{Ni}$  に変化するのではなく、ニッケル粉末の周囲から徐々にアルミニウム溶湯との反応が進行し、添加したニッケル粉末よりも微細な  $\text{Al}_3\text{Ni}$  がニッケル粉末より剥離し、攪拌により母相中に剥離分散していく様子が見える。

ここで、剥離の原因を考える。Ni、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ の密度はそれぞれ  $8.9 \times 10^3$ 、 $4.8 \times 10^3$ 、 $4.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  であり<sup>15)</sup>、ニッケル粉末はアルミニウム溶湯との反応により膨張すると考えられる。攪拌による剪断力に加え、上記体積膨張に伴う応力も微細な  $\text{Al}_3\text{Ni}$  が生じる要因になっていると考えられる。

### (2) 凝固組織に及ぼす各種作製条件の影響

#### (A) 攪拌速度の影響

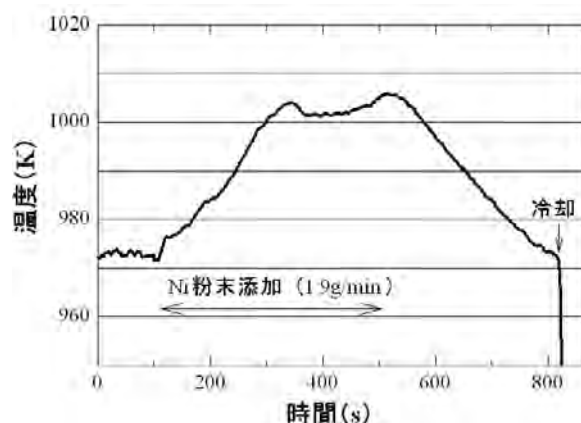


図4 溶湯温度の推移

Temperature change of molten Al with Ni addition

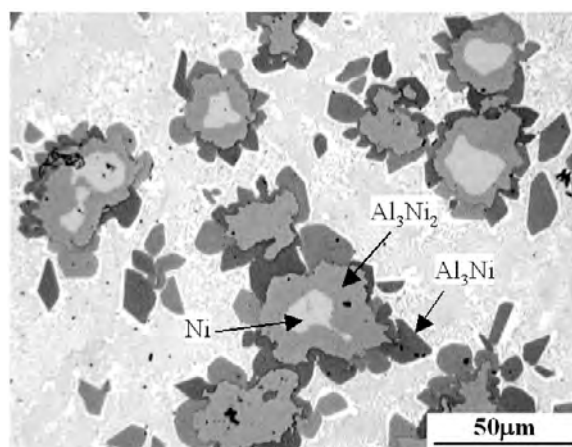


図5 Al溶湯とNi粉末の反応

Reaction between molten Al and Ni powder

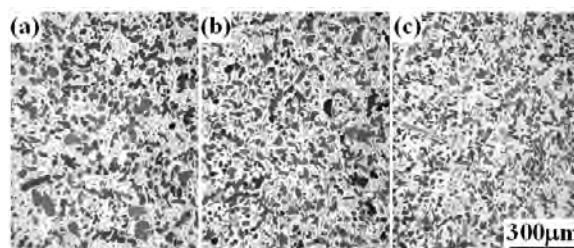


図6 組織に及ぼす攪拌速度の影響

(a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, (c) 3000 rpm

Influence of revolution rate on microstructure:

(a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, (c) 3000 rpm

図6に943 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末（53 μm以下）を20 mass% 添加し、種々の速度で溶湯を攪拌した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後10 min 継続した。攪拌速度が速くなるとともに、生成する  $\text{Al}_3\text{Ni}$  のサイズは若干小さくなる傾向を示す。この原因として、攪拌速度の増加に伴う剪断力の増加によって、ニッケル粉末の周囲において、 $\text{Al}_3\text{Ni}$  が比較的小さい段階で剥離が生じたことが考えられる。

### (B) 添加粉末サイズの影響

図7に943 Kの純アルミニウム溶湯に種々のサイズのニッケル粉末を20 mass% 添加した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後5 min 継続した。(a)の3~5  $\mu\text{m}$ の粉末を用いた場合は、粉末が凝集した部分で瞬時にアルミニウム溶湯と反応・生成した粗大化合物が観察される。この粉末は実験方法に記述した供給装置で自動添加できず、少量ずつ手動添加したため、添加が不連続でニッケル粉末が凝集しやすい状況にあったことが原因と推測される。(c)のように比較的大きな粉末(150  $\mu\text{m}$ 以下)を用いた場合は反応が十分に進行せず、未反応ニッケルが重力偏析により試料下部に沈殿する。(b)の53  $\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いた場合は、未反応ニッケル粉末は観察されず、均一に微細な $\text{Al}_3\text{Ni}$ が分散する。

### (C) 粉末添加温度及び攪拌時間の影響

図8に種々の温度の純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53  $\mu\text{m}$ 以下)を20 mass% 添加し、種々の時間、攪拌を継続した場合の凝固組織を示す。5 min 攪拌することで添加した全てのニッケル粉末の反応が完了した。 $\text{Al}_3\text{Ni}$ の形状は溶湯温度が943 K, 973 Kの場合は粒状であるが、1023 Kでは図3(a)で観察されたような針状の化合物が多くなる。溶湯温度が1023 Kの場合は、ニッケル粉末の添加により溶湯温度が1073 Kにまで上昇した。この温度は試料の最終組成であるAl-20mass%Niの液相線温度1087 K以下ではあるが、局部的に液相線以上の温度にまで上昇し、それが冷却される過程で初晶として $\text{Al}_3\text{Ni}$ が針状・粗大に晶出したと考えられる。また、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ のサイズは、攪拌時間が長くなるほど大きくなったが、これは $\text{Al}_3\text{Ni}$ 粒子のオストワルド成長や衝突合体によるものと推察される。

### (D) 粉末添加量の影響

図9に943 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53  $\mu\text{m}$ 以下)を種々の量添加した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後10 min 継続した。状態図から予想される通り、添加量の増加とともに $\text{Al}_3\text{Ni}$ の割合が増加する。また、いずれの添加量においても $\text{Al}_3\text{Ni}$ は粒状であり、添加量の増加とともに粗大化した $\text{Al}_3\text{Ni}$ が増える傾向を示す。これは、添加量が増加することによって添加に時間を要すること、及び $\text{Al}_3\text{Ni}$ の生成発熱反応の増加により溶湯の温度上昇が大きくなることで $\text{Al}_3\text{Ni}$ の粗大化が促進されたためであると考えられる。

以上の結果より、材料作製条件を変化させることで、目的とする製品に適したサイズ及び分散率の $\text{Al}_3\text{Ni}$ の分散が可能であることが分かる。

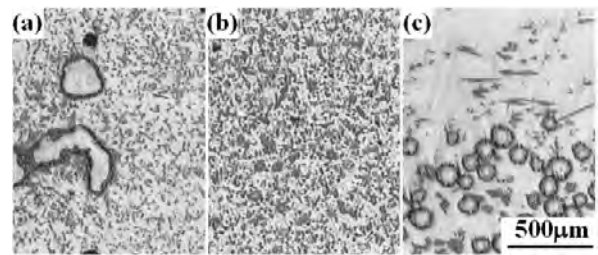


図7 組織に及ぼすNi粉末サイズの影響  
(a) 3~5 $\mu\text{m}$ , (b) <53 $\mu\text{m}$ , (c) <150 $\mu\text{m}$

Influence of the size of the Ni power on microstructure:  
(a) 3~5  $\mu\text{m}$ , (b) <53  $\mu\text{m}$ , (c) <150  $\mu\text{m}$

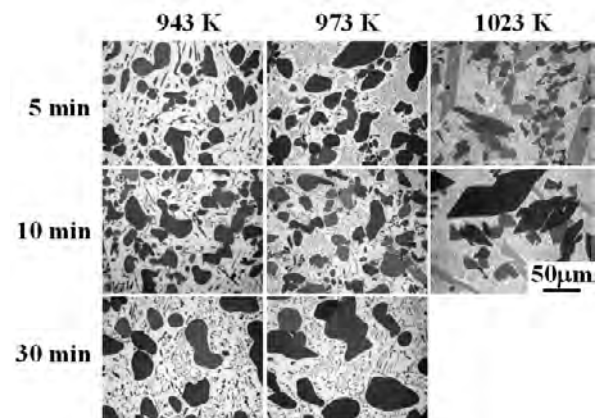


図8 組織に及ぼす溶湯温度と攪拌時間の影響

Influence of the temperature of molten Al alloy and the stirring time on the microstructure

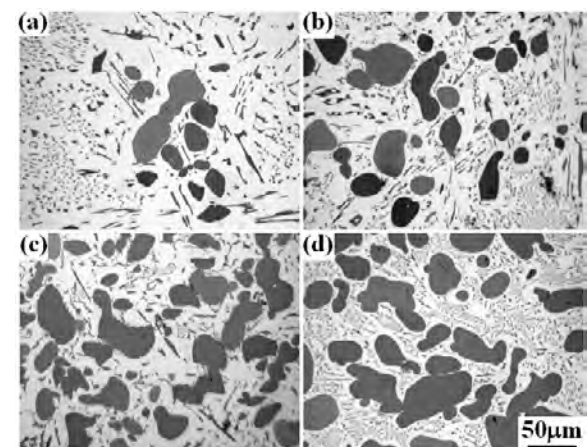


図9 組織に及ぼすNi添加量の影響  
(a) 5.6 g, (b) 8.8 g, (c) 12.5 g, (d) 16.7 g

Influence of the amount of Ni addition on the microstructure:  
(a) 5.6 g, (b) 8.8 g, (c) 12.5 g, (d) 16.7 g

### (3) 各種合金系

図10は純アルミニウム溶湯にチタン、クロム、ジルコニウム、モリブデン粉末を10 mass% 添加した場合の凝固組織を示す。溶湯温度はチタン粉末の場合が973 K, それ以外が943 K, 粉末添加完了後の攪拌時間はチタン粉末の場合は30 min, それ以外が5~10 minである。

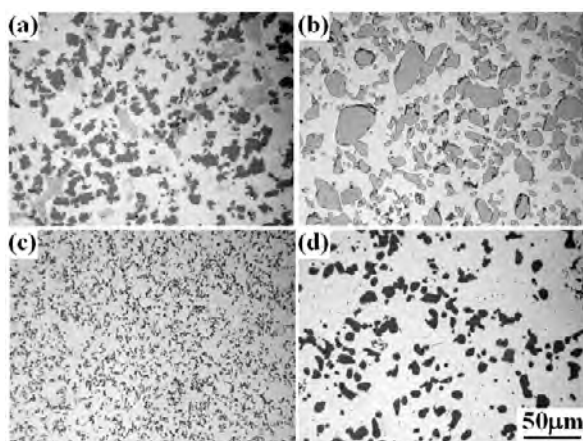


図 10 各種金属間化合物を分散させたアルミニウム合金の組織

(a)  $Al_3Ti$ , (b)  $Al_7Cr$ , (c)  $Al_3Zr$ , (d)  $Al_{12}Mo$

Optical micrographs of intermetallic compounds dispersed aluminum alloys:

(a)  $Al_3Ti$ , (b)  $Al_7Cr$ , (c)  $Al_3Zr$ , (d)  $Al_{12}Mo$

いずれの場合も粒状の金属間化合物が晶出する。これらはいずれも状態図でアルミニウム溶湯と平衡する化合物であることを XRD により確認した。なお、ジルコニウム粉末についてはアルゴン雰囲気中で添加した結果を示す。これは、大気中で添加した場合は粉末の酸化が激しく、 $Al_3Zr$  を均一に分散させることはできなかったためである。その他、タングステン、鉄粉末の添加も試みたが、試料上部及び下部に未反応の粉末が複合化せずに凝集し、金属間化合物を分散させた材料を得ることはできなかった。

添加金属の種類により金属間化合物の分散性に差が生じた理由については、ジルコニウム粉末添加の結果から金属粉末の酸化が大きく影響していると推察される。金属間化合物が生成するためには金属粉末と溶湯が濡れる必要がある。ただし、粉末が溶湯中に入るまでに大気により酸化されれば、溶湯との濡れ性は低下するため、酸化された粉末は試料上部及び下部に凝集する。しかし、酸化された粉末の一部はテルミット反応により還元され、アルミニウムとの反応により金属間化合物が形成されることが考えられる。そのためには、粉末と溶湯との十分な接触が必要である。比較的比重の大きい、例えばタングステン粉末の場合には、攪拌により粉末を溶湯中に巻き込んだとしても、それらは溶湯との比重差により試料下部に沈殿する。そのため溶湯との十分な接触が実現できなかったことが、タングステン粉末において金属間化合物が生成しなかった原因の一つと考えられる。すなわち、金属間化合物の分散性には、溶湯と添加粉末との直接反応による金属間化合物の生成速度に加え、粉末の酸化速度、テルミッ

ト反応の速度、粉末と溶湯との比重差などの要素が複合的に影響していると考えられる。

金属間化合物を分散させることができた合金系の中でも、そのサイズには差があり、特に  $Al_3Zr$  は数  $\mu m$  と微細であった。つまり、生成する金属間化合物のサイズは添加金属種に大きく依存する。この原因については今後の検討が必要である。

#### 4. 結言

アルミニウム溶湯に金属粉末を添加し、溶湯を攪拌することにより、その場で金属間化合物を生成させ、それらが均一・微細に分散した材料の創製を試みた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) これまでの溶解・鋳造法では針状・粗大に晶出する金属間化合物を本手法の適用により微細・粒状化できる。
- (2) 金属間化合物を微細化させるにはプロセス温度の低下とともに、攪拌時間の短縮が有効である。
- (3) 本手法は種々の遷移元素に適用することが可能であり、生成する金属間化合物のサイズは添加金属種に大きく依存する。
- (4) 以上のことにより、添加金属、処理条件を適宜選択することで、用途に応じた金属間化合物粒子分散アルミニウム基複合材料の創製が可能である。

#### 参考文献

- 1) 初山圭司, 平岩淳伺, 山内和実, 加藤純二郎, 大澤 修: 素形材, **42**, 3 (2001) p.20
- 2) 菅沼徹哉: 鋳造工学, **73** (2001) p.829
- 3) F. A. Badia and P. K. Rohatgi: Trans. AFS., **77** (1969) p.402
- 4) M. Banerji, M. K. Surappa and P. K. Rohatgi: Metal. Trans., **14B** (1983) p.273
- 5) 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, **38** (1988) p.600
- 6) R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings: Metall. Trans., **5** (1974) p.1899
- 7) V. M. Bermudez: Appl. Phys. Lett., **42** (1983) p.70
- 8) 中江秀雄, 藤井英俊, 趙 柏栄, 篠原 徹: 鋳造工学, **75** (2003) p.545
- 9) 中田博道, 長 隆郎, 金武直幸: 軽金属, **43** (1993) p.152
- 10) 中田博道, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **57** (1993) p.1317
- 11) 辻川正人, 橋本 哲, 川本 信: 鋳物, **64** (1992) p.526
- 12) 小橋 真, 長 隆郎: 軽金属, **42** (1992) p.138
- 13) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker.(Ed.): Binally Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals (1986) p.142
- 14) O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer(Ed.): Material Thermochemistry, Sixth Edition, Pergamon Press (1993) p.299
- 15) JCPDS: International Centre for Diffraction Data, 4-0850, 14-0648, 2-0416





# ナノポリイミド微粒子の調製とサイズコントロール

## *Preparation and Size Control of Nanopolyimide Particles*

浅尾 勝哉\*

Katsuya Asao

(2006年6月1日 受理)

Polyimide particles show excellent heat resistance characteristics, mechanical properties, chemical properties, etc. Therefore, polyimide particles are anticipated as a functional material that can develop new industrial fields. Preparation of nanopolyimide particles and a particle-size control method were examined. Nanopolyamic acid particles were prepared using diamines and anhydrous tetra-carboxylic acids for starting materials through precipitation polymerization using supersonic waves. These starting particles were obtained by heat-treating those polyamic acid particles. Moreover, results of this study show control of the particle size of polyamic acids using several kinds of reaction solvents and changing the supersonic wave, the reaction temperature, and raw material concentrations.

キーワード：ポリイミド, ポリアミド酸, 微粒子, 超音波, 単分散

### 1. はじめに

ポリイミドは最も耐熱性に優れたポリマーの1つで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代名詞となっている。ポリイミドは耐熱性だけでなく、機械的性質、電気的性質、耐薬品性、耐放射線性、難燃性にも優れており、過酷な条件下でも使用でき、無くてはならない高分子材料の1つとなっている。使用されている形態は多岐にわたるが、大半がフィルムと成形体であり、微粒子についてはこれまであまり注目されていなかった。特に、ナノ～マイクロサイズで制御されたポリイミド微粒子の調製方法については殆ど検討されておらず、紹介されはじめたのは1990年代になってからである<sup>1)</sup>。

ポリイミドは形態が微粒子であっても、他の形態のものと同様に優れた物性を示すだけでなく微粒子としての特徴を活かし、新しい産業分野を開く機能性材料として期待できる<sup>1)</sup>。

ところで、ナノ～マイクロサイズのアクリルや酢酸ビニルなどの汎用高分子の微粒子はさかんに研究され、多数市販されている。これらの高分子微粒子の一般的

な特徴は、比表面積が大きい、表面の化学修飾が容易、比重が小さい、他の材料との複合化が容易などが挙げられる。しかし、これらの高分子微粒子は耐熱性、機械的性質および耐溶剤性に劣り、また製造時に添加した分散剤による影響を受け、信頼性や耐久性を要する分野での利用が困難である。これらの問題点を解決できれば、次世代の工業材料として電気・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。高分子材料の中で最も優れた材料であるポリイミドをナノ～マイクロサイズで微粒子化すれば上記の問題点は容易に解決されると思われる。

そこで、ナノポリイミド微粒子の調製および粒子径制御の可能性について検討した。

### 2. 実験方法

#### (1) 原料

無水3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)は東京化成(株)社製の試薬特級をそのまま使用した。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE)は和歌山精化工業(株)社製のDPE/ODA(商品名)をそのまま使用した。アセトン、メチルエチルケトン

\* 化学環境部 化学材料系

(MEK), アセトフェノン, 酢酸メチル, 酢酸エチルおよびキシレンはキシダ化学社製の試薬特級をそのまま使用した。

## (2) 形態観察

微粒子の形態はニコン社製の走査型電子顕微鏡 (ESEM-2700) を用いて観察した。また, 粒子径および変動係数は電子顕微鏡の画像より計測して求めた。

## (3) ポリアミド酸微粒子の調製方法

ポリアミド酸微粒子は原料である DPE と BTDA の所定量を個別に反応溶媒 50 ml に溶解した後, 超音波照射下 (38 kHz) で双方を混合し 10 分間反応させて調製した (図 1)。

得られたポリアミド酸微粒子は遠心分離法等によって分離し, 反応溶媒を用いて繰り返し洗浄し精製した。本実験では, 反応溶媒, 超音波の周波数, 反応温度, 仕込み濃度を変化させポリアミド酸微粒子を調製し, 粒子径制御の可能性を検討した<sup>2,3)</sup>。

次に, ポリアミド酸微粒子をキシレン中に分散し, 4 時間還流してポリイミド微粒子を得た (図 1)。なお, イミド化反応にともない副生成する水はキシレンとの共沸により反応系外の還流冷却器反応フラスコとの間に取り付けたディーンスターク管でトラップし, キシレンはオーバーフローによりフラスコ中に戻した。

## (4) ポリイミド微粒子の構造確認

今回調製した全てのポリイミド微粒子はフーリエ変換赤外吸収スペクトル装置 (パーキンエルマー社製 Spectrum One) で KBr 透過法により測定した。

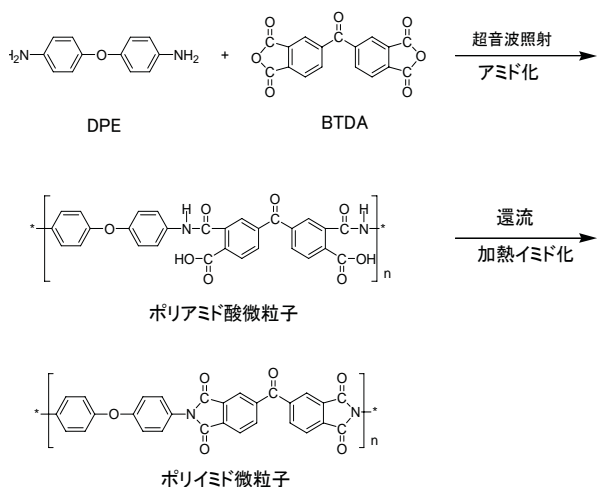


図 1 ポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子の反応

Reactive scheme of polyamic acid particle and polyimide particle

## 3. 結果および考察

高分子微粒子の合成方法は, ポリマーの重合時に反応系において微粒子化させる化学合成的な方法 (分散重合, 乳化重合, 沈殿重合など) が一般的である<sup>2,3)</sup>。ポリイミド微粒子の調製についても同様に上記の手法で検討されており, 条件によって形態や粒子径, 粒度分布が異なったものが得られる。単分散で球状の微粒子を調製するには化学的合成法がもっとも適していると思われる。本報告における微粒子も沈殿重合法によって検討したものである。

### (1) 反応溶媒が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA の反応溶液 (0.001 mol / 50 ml) を室温で混合し, 超音波照射してポリアミド酸微粒子を調製した。なお, 反応溶媒はアセトン, MEK, ベンゾフェノン, 酢酸エチル, 酢酸メチルを用いた。次に, この微粒子を前述の方法でイミド化した。

こうして得られたポリアミド酸微粒子とポリイミド微粒子の SEM 写真を図 2 に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。これらのポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子は全て同じ化学構造 (図 1) であり, アミド化反応に用いた溶媒以外は全て同じ調製条件である。SEM 画像より計測したポリアミド酸およびポリイミド微粒子の平均粒子直径と変動係数を表 1 に示す。これより, 全ての粒子径が非常に揃っており, アミド化反応に使用した溶媒の極性が大きくなるにしたがって, 得られる微粒子の粒子径が大きくなる傾向を示していること

表 1 各種反応溶媒中におけるポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子の平均粒子直径および変動係数

Mean diameter of particle and coefficient of variation of polyamic acid particle and polyimide particle in reaction solvents

微粒子の種類	平均粒子直径 (nm)	変動係数 (CV 値, %)
アセトン (ポリアミド酸)	431	5.50
アセトン (ポリイミド)	410	6.41
MEK (ポリアミド酸)	204	6.88
MEK (ポリイミド)	227	6.40
アセトフェノン (ポリアミド酸)	124	7.39
アセトフェノン (ポリイミド)	119	5.86
酢酸メチル (ポリアミド酸)	427	3.38
酢酸メチル (ポリイミド)	418	4.02
酢酸エチル (ポリアミド酸)	290	4.27
酢酸エチル (ポリイミド)	290	5.88

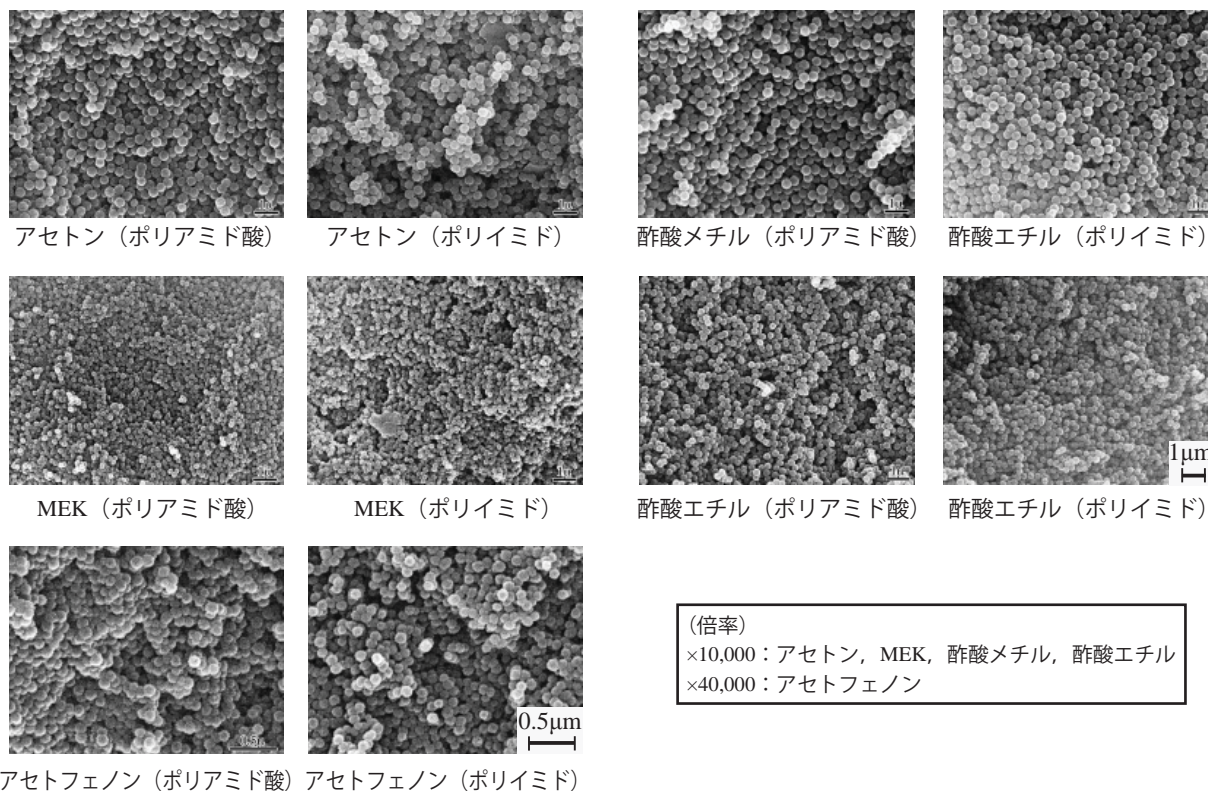


図2 反応溶媒に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像  
SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reaction solvents

が分かる。

(2) ポリアミド酸微粒子の調製時の反応温度が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA のアセトン溶液 (0.002 mol /50 ml) を 0 °C, 25 °C または 47 °C で混合し, 超音波照射してポリアミド酸微粒子を調製した. 次に, この微粒子を前述の方法でイミド化した.

各温度で調製したポリアミド酸微粒子およびそのイミド化微粒子のSEM写真を図3に示す. 左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である. このSEM写真より各温度におけるポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子全て単分散球状粒子であることが観察できる. 図4は反応温度とポリアミド酸微粒子とそのイミド化物の平均粒子直径との関係を表すものである. 反応温度が高くなるにしたがって得られたポリアミド酸微粒子の粒子径も大きくなっている. これは反応温度が高くなるに従いポリアミド酸の溶解度が増し, 沈殿生成する粒子核が大きくなるためであると考えられる. 以上の実験結果より, ポリアミド酸微粒子はアミド化温度を変えることによって粒子径の制御が可能であることが理解できる.

(3) 反応時に照射する超音波の周波数が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA のアセトン溶液 (0.002 mol /50 ml) を

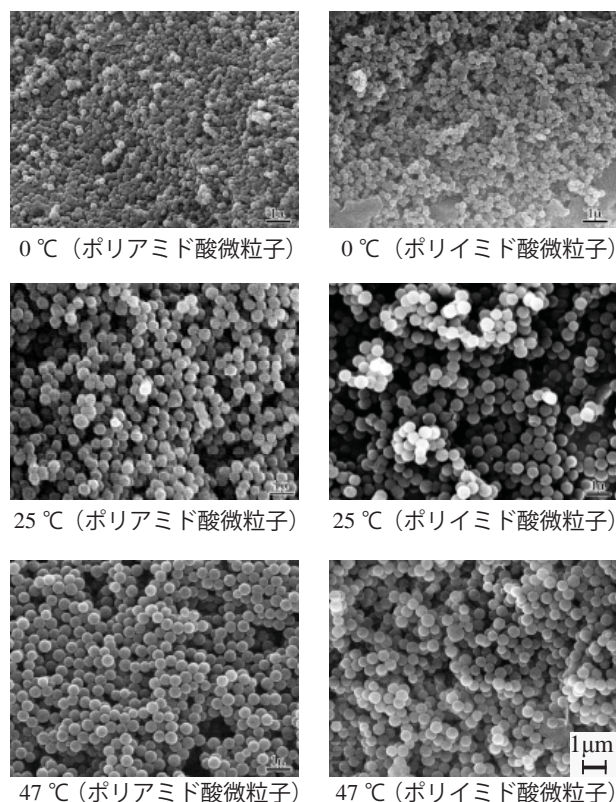


図3 反応温度に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像

SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reaction temperature

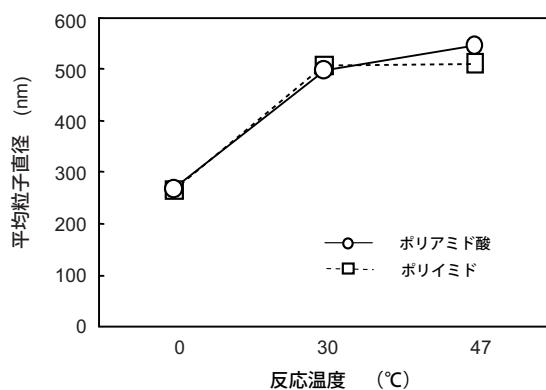


図4 アミド化時の反応温度と粒子径との関係

Relation between reaction temperature and particle-size on amidification

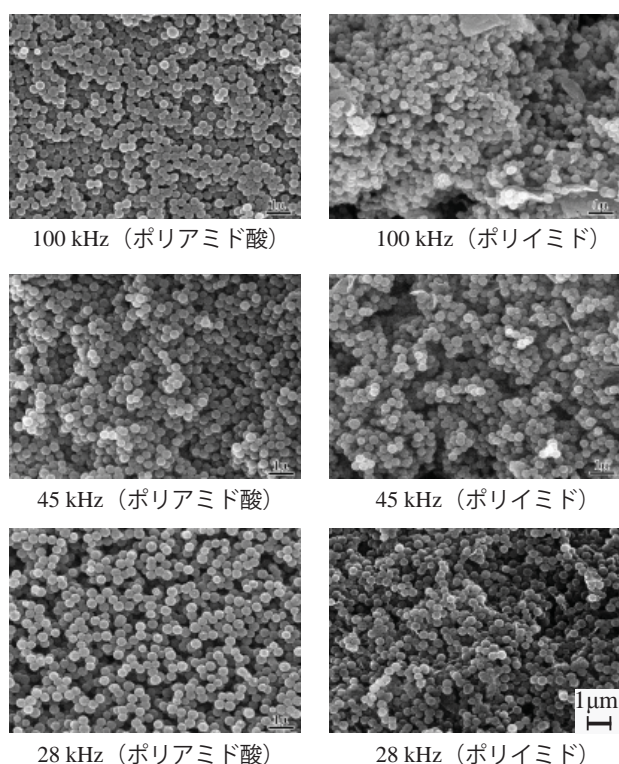


図5 超音波周波数に影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像

SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on supersonic wave

室温下で混合し、28 kHz、45 kHz または 100 kHz で超音波照射してポリイミド微粒子を調製した。次に、この微粒子を前述の方法でイミド化した。各周波数で得たポリアミド酸微粒子およびイミド化微粒子のSEM写真を図5に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。全ての微粒子は球状で単分散であることが観察できる。照射した超音波の周波数と微粒子の直径との関係を図6に示す。図6より超音波周波数の低い時ほど得られる粒子径が小さくなり、反応時に照射する超音波の周波数によ

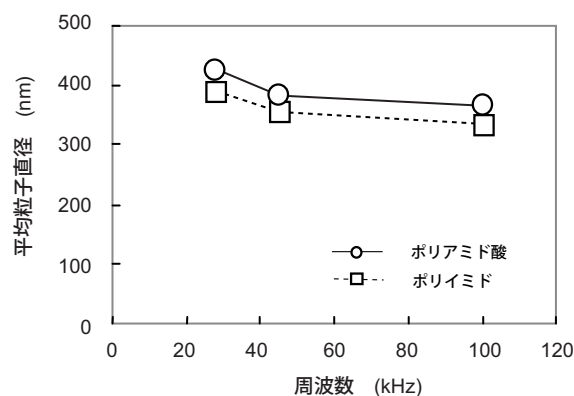


図6 超音波周波数と粒子径との関係

Relation between ultrasonic frequency and particle-size

てポリアミド酸粒子径の粒子径が変化することが分かる。

#### (4) 反応仕込み濃度が粒子径におよぼす影響

DPE と BTDA の一定量（それぞれ 0.02 mol, 0.01 mol, 0.005 mol, 0.002 mol, 0.001 mol）をそれぞれ個別にアセトン 50 ml に溶解あるいは分散し室温で双方を混合して、所定の条件でポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子を得た。DPE および BTDA はアセトンに対する溶解性は小さく、共に 0.002 mol / 50 ml が溶解のほぼ限界である。したがって、原料の仕込み濃度を 0.002 mol / 50 ml 以上にするると、溶解できない原料が沈殿した不均一な状態となる。

各濃度で得たポリアミド酸微粒子およびそのイミド化微粒子のSEM写真を図7に示す。左側がポリアミド酸微粒子で右側がそれに対応するポリイミド微粒子である。仕込み濃度 0.002 mol / 50 ml, 0.001 mol / 50 ml は均一溶解した系である。一方、仕込み濃度 0.02 mol / 50 ml, 0.01 mol / 50 ml, 0.005 mol / 50 ml のものは原料が完全に溶解せず反応開始時に不均一状態である。不均一状態での反応は、まず溶解している原料がポリアミド酸微粒子を生成することによって消費されると同時に、沈殿している原料が溶解してその後のポリアミド酸微粒子の生成に供されるものと思われる。

図8は反応濃度とポリアミド酸微粒子の平均粒子径との関係を示す。平均粒子直径はSEM画像から計測したものである。均一系と不均一系とは独立した傾向を示しているが、原料が完全に溶解した系においても、不均一系でも原料の仕込み量が多くなるにしたがって得られた平均粒子直径が大きくなる傾向を示している。なお、濃度が 0.02 mol / 50 ml の場合において、形態は球状であるが多分散性である。それ以外の系ではすべて単分散球状粒子となる。したがって不均一状態でも単分散球状の微粒子生成が認められる。これは高濃度

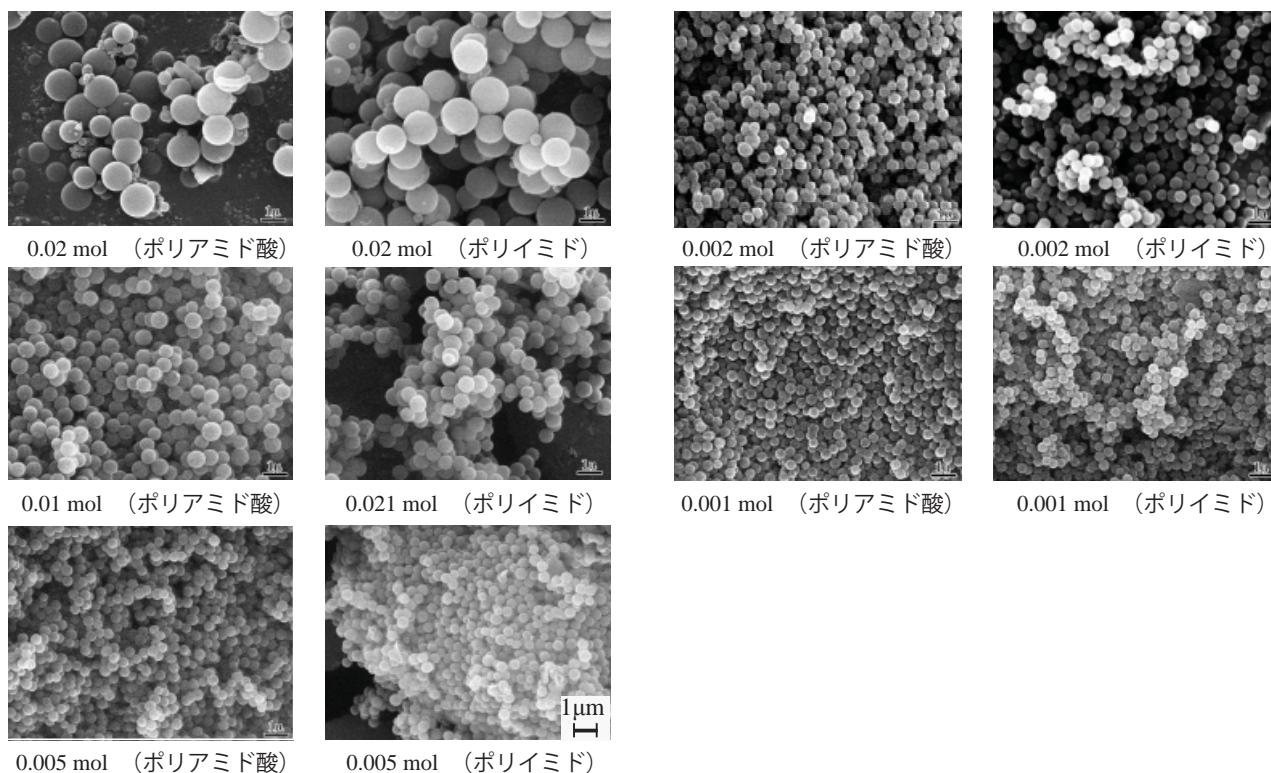


図7 反応仕込み濃度の影響を受けたポリアミド酸微粒子およびポリイミド微粒子のSEM画像  
SEM images of polyamic acid particles and polyimide particles depending on reagent concentration

で効率的に単分散球状のポリイミド微粒子の製造技術に繋がる興味ある結果である。

なお、今回調製した全てのポリイミド微粒子はイミド基に基づく  $1780\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  付近に特性吸収を示し、アミド基に基づく  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1650\sim 1515\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示さなかった。したがって、これらのポリイミド微粒子は完全にイミド化されていると考えられる。

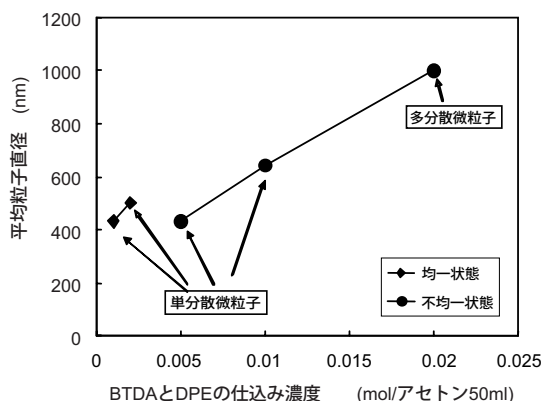


図8 反応仕込み濃度と微粒子との関係

Relation between reagent concentration and particle-size

#### 4. まとめ

ナノポリイミド微粒子の調製方法と粒子径の制御法について検討した。その結果以下のことが分かった。ジアミンと無水テトラカルボン酸を原料に用い、超音波照射しながら沈殿重合することによって、ナノサイズのポリアミド酸微粒子を調製し、それを加熱することによって容易にイミド化できることが分かった。

ポリアミド酸の粒子径が、反応溶媒、超音波の周波数、反応温度、原料の濃度を変えることによって、制御できることが分かった。

ポリアミド酸微粒子はイミド化しても粒子径および形態を保持していることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 都甲 明：躍進するポリイミドの最新開発動向Ⅱ，住ベテクノリサーチ (2000)
- 2) 浅尾勝哉：大阪府立産業技術総合研究所発表会要旨集，(2000) p.34
- 3) 浅尾勝哉：日本接着学会誌，38 (2002) p.269



# 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

## *Propagation and Mode Conversion of Two-Dimensional Optical Waves in Metal-Gap Waveguides*

楠 文経\* 四谷 任\*\* 高原 淳一\*\*\*  
*Fuminori Kusunoki Tsutom Yotsuya Junichi Takahara*

小林 哲郎\*\*\*\*  
*Tetsuro Kobayashi*

(2006年6月2日 受理)

Metal-gap waveguides are studied numerically to investigate propagation properties of guided two-dimensional (2D) optical waves. The waveguide consists of a dielectric film sandwiched between two semi-infinite metals. When the middle dielectric film is sufficiently thin, surface plasmon polaritons (SPPs) associated with each metal-dielectric boundary become coupled, resulting in coupled modes of SPPs. These modes are classified as 2D optical waves and are useful to produce nanoscale optical beams without cutoff. We employed finite-difference time-domain method and demonstrated that 2D optical waves can be confined and guided by two different guiding mechanisms. A novel guiding method by low-refractive-index cores as well as conventional index guiding by high-refractive-index cores is shown to be effective for confining and guiding 2D optical waves. We also show numerically that mode conversion of 2D optical waves using tapered metal-gap waveguides engenders efficient focusing and increased amplitude of 2D optical waves.

キーワード：ナノフォトニクス, 回折限界, 表面プラズモン, 2次元光波, 金属ギャップ導波路

### 1. はじめに

近年, ナノフォトニクス分野の研究の発展とともに, 回折限界を超えた光波制御を目指した研究が盛んに行われている. 回折限界は光が波の性質をもつことから生じ, 波長より小さな領域に光を閉じ込めることができない. そのため, 光回路は電子回路のような微細化が困難であり, 真の意味での「ナノフォトニクス」にはまだ到達していない.

我々は, 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, これまで研究を行ってき

た<sup>1,2)</sup>. 例えば, 誘電体薄膜を金属で挟んだ金属ギャップ構造中を伝搬する電磁波モードは, 2次元光波に分類することができる. この2次元光波の波長は誘電体層の膜厚で自在に制御でき, 膜厚を薄くすることで2次元光波の波長はどこまでも小さくなる. つまり, 通常の光と違いカットオフがなく, 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, 数値解析により求めた金属ギャップ導波路中の2次元光波の伝搬特性について述べる. まず, 金属ギャップ導波路を伝搬する2次元光波の性質について簡単に述べる. 次に, 2次元光波を閉じ込める手法として2つの方法を示す. 高屈折率コアを用いた全反射に基づく手法と, 低屈折率コアを用いた全く新しい手法について述べ, 数値解析によりその効果を実証する. 最後に, テーパー型金属ギャップ導波路を用いた2次元光波のモード変換について述べ, 2次元光波

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 情報電子部

\*\*\* 大阪大学大学院基礎工学研究科

\*\*\*\* 元 大阪大学大学院基礎工学研究科

(現: 大阪大学先端科学イノベーションセンター)

のエネルギーを効率良く収束させる方法を示す。

## 2. 金属ギャップ導波路における2次元光波

ここでは、金属ギャップ導波路における2次元光波の特性について簡単に述べる。図1挿入図のような、誘電体薄膜を金属で挟んだ金属ギャップ構造を考えると、誘電体-金属界面に表面プラズモンポラリトン(SPP)が存在する。表面プラズモンとは、金属表面に誘起された電荷のプラズマ振動を量子化したものであり、金属表面を伝搬する電子密度波(プラズモン)である。表面プラズモンは周りに存在する電磁波と結合し、光と物質の結合系であるSPPを形成する。誘電体層の膜厚 $t$ が十分薄いと2界面におけるSPPが結合し、SPPの結合モードが形成される<sup>3,4)</sup>。SPPはTMモードであるため、SPPの結合モードもTM偏光である。この結合モードは、誘電体-金属界面から離れるに従い強度が指数関数的に減衰し、光波の次元の定義<sup>2)</sup>から2次元光波である。

特性方程式より得られる規格化伝搬定数のギャップ幅依存性を図1に示す。なお、ここでは金属として損失のない金を想定し、その比誘電率を $\epsilon = -9.51$ とした。また、真空波長 $\lambda_0 = 632.8$  nmの光が $z$ 方向に伝搬しているとし、 $y$ 方向には一様であるとした。誘電体層の屈折率が $n = 1.46$ 、及び $n = 1.0$ の場合の計算結果が示されている。例えば、 $t = 100$  nmのとき、規格化伝搬定数は $n = 1.46$ の場合が $k_z/k_0 = 1.99$ 、 $n = 1.0$ の場合が $k_z/k_0 = 1.32$ となる。つまり、誘電体層の屈折率が大きいほど規格化伝搬定数も大きくなる。ここで注目すべ

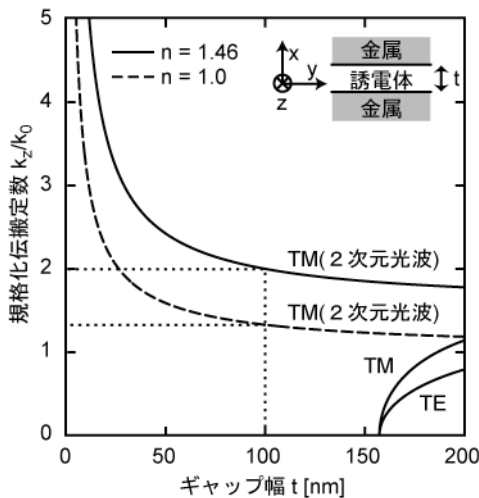


図1 金属ギャップ構造における規格化伝搬定数のギャップ幅依存性

Dependence of the normalized propagation constant on the gap distance for metal-gap waveguides

き点は、他の伝搬モードと違い2次元光波にはカットオフがなく、どのギャップ幅に対しても伝搬モードが存在することである。ギャップ幅を小さくすると2次元光波の規格化伝搬定数が大きくなり、伝搬定数を構造により容易に制御することができる。また、ギャップ幅を小さくすることで2次元光波の波長はどこまでも小さくなり、回折限界を超えた微小領域に光を伝搬させることが可能となる。

## 3. 高屈折率コアを用いた2次元光波の導波

前章で述べた2次元光波の特性を利用し、ここでは高屈折率コアのある金属ギャップ導波路について述べる。図1より、中間層である誘電体の屈折率が大きいほど、規格化伝搬定数が大きくなるのが分かる。規格化伝搬定数が大きいほど位相速度は小さくなるので、光ファイバなどの誘電体光導波路と同様の原理で、2次元光波が屈折率の高いコアに沿って伝搬すると考えられる<sup>5)</sup>。

2次元光波が高屈折率コアに沿って伝搬することを示すために、図2のような金属ギャップ導波路について解析を行った。ここでは、中間誘電体層の膜厚を $t = 100$  nmとし、コア及びクラッドの屈折率をそれぞれ $n_1 = 1.46$ 、 $n_2 = 1.0$ とした。また、 $y$ 方向のビーム径はコア幅 $d$ に依存するが、等価屈折率法によりビーム径が最小になるコア幅を求め、 $d = 150$  nmとした。この構造における2次元光波の伝搬特性を調べるために、有限時間差分領域(FDTD)法を用いたシミュレーションを行った。なお、ここでは金の損失を考慮し、比誘電率は $\epsilon = -9.51 + 1.21i$ とした。また、導波路の入射口の上部( $z = -50$  nm)に $+z$ 方向に伝搬するTM偏光の平面波を配置し、エンドファイア法によりギャップ構造内に2次元光波を励起した。

シミュレーション結果を図3に示す。電界振幅 $E_x$ の瞬時値分布を示してあり、2次元光波が $x$ 方向だけでなく $y$ 方向においても閉じ込められて伝搬している様子が分かる。図3(b)より $y$ 方向におけるビーム幅は

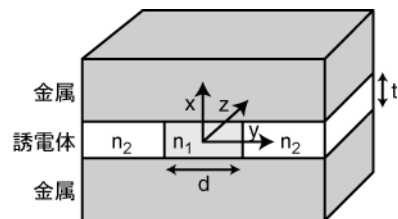


図2 コアのある金属ギャップ導波路

Schematic of the metal-gap waveguide with cores



270 nm と求まり、等価屈折率法で求まる値 (275 nm) と良く一致した。この y 方向における閉じ込めは、屈折率差に基づく全反射を利用したものであり、閉じ込めの原理上、ビーム幅はコア幅より大きくなる。つまり、2次元光波の一部はクラッドを伝搬している。

将来の光回路への応用を考えると、直線部分だけでなく曲がり導波路においても光を導波する必要がある。そこで、コアが直角に曲がっている場合のシミュレーションを行った。シミュレーション結果を図4に示す。なお、図中の白実線はコアとクラッドの境界を示す。この結果を見ると、直角曲がり部までは2次元光波がコアに沿って伝搬しているが、直角曲がり部で2次元光波がクラッドに漏れていることが分かる。コアとクラッドの屈折率差を大きくすることで曲げ効率を改善することができると思われるが、コアだけでなくクラッドにも伝搬モードが存在する限り、クラッドへの光の漏れを完全に防ぐことは困難だと考えられる。

#### 4. 低屈折率コアを用いた2次元光波の導波

高屈折率コアを用いた2次元光波の導波について前節で述べたが、直線部分では効率良く導波できるのに対し、直角曲がり部では光がクラッドに漏れることが分かった。フォトニック結晶導波路のようにクラッド

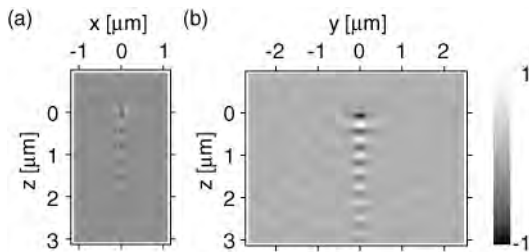


図3 (a) x-z 面 (y = 0) 及び (b) y-z 面 (x = 0) における電界 E<sub>x</sub> の瞬時値分布

Electric field E<sub>x</sub> distributions in (a) the x-z plane at y = 0 and (b) the y-z plane at x = 0

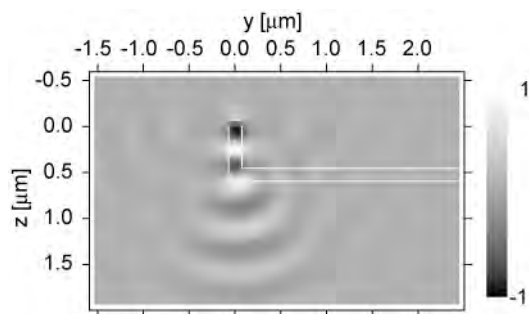


図4 直角曲がり導波路における電界 E<sub>x</sub> の瞬時値分布

Electric field E<sub>x</sub> distribution in the y-z plane at x = 0 for a waveguide with a sharp 90° bend

に伝搬モードが存在しない状態を作り出すことができれば、直角曲がりにも対応できると考えられる。これを実現するための手法として、ここでは低屈折率コアを用いた新たな導波方法<sup>6)</sup>について述べる。

2節での解析と同様に無損失の金を想定したときの、金属ギャップ構造における規格化伝搬定数のギャップ幅依存性を図5に示す。なお、今回は誘電体層の屈折率が n = 3.5, 及び n = 1.0 の場合の計算結果を示している。一界面での SPP の存在条件は  $n < \epsilon^{1/2}$  であるため、n = 3.5 の場合はこの条件を満たさない。そのため、通常の場合 (n = 1.0) の場合と分散曲線の様子が大きく異なることがわかる。n = 1.0 の場合はすべてのギャップ幅に対して2次元光波が存在するのに対し、n = 3.5 の場合はある膜厚以下でのみ2次元光波が存在する。

ここで注目すべきことは、n = 3.5 のときに TM 偏光に対してギャップ (図5中灰色部分) ができることである。そこで、図2のような金属ギャップ導波路に対し、中間層膜厚を t = 100 nm, コア及びクラッドの屈折率をそれぞれ n<sub>1</sub> = 1.0, n<sub>2</sub> = 3.5 とすると、図5より2次元光波はコアでのみ存在が許されることが分かる。また、クラッドでは2次元光波だけでなく TM 偏光自体の存在が許されないために、2次元光波はクラッドに漏れることなくコア内に強く閉じ込められると考えられる。このような低屈折率コアのある金属ギャップ導波路に対して FDTD シミュレーションによる解析を行った。なお、コアの幅は d = 350 nm とした。このコア幅のとき、ビーム幅が高屈折率コアの場合 (d = 150 nm) とほぼ等しくなる。シミュレーション結果を図6に示す。なお、図中の白実線はコアとクラッドの境界を示す。こ

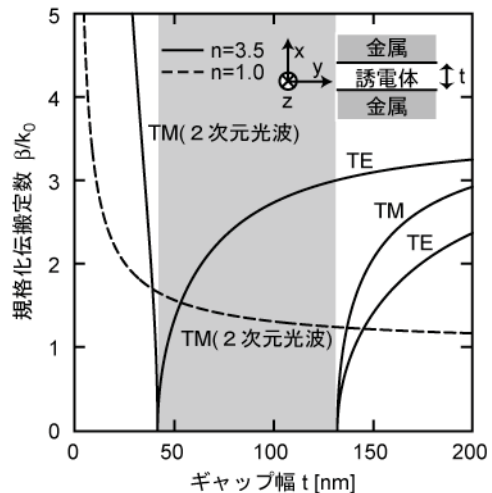


図5 金属ギャップ構造における規格化伝搬定数のギャップ幅依存性

Dependence of the normalized propagation constant on the gap distance for metal-gap waveguides

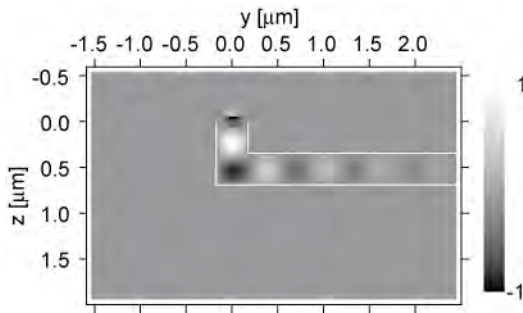


図6 直角曲がり導波路における電界  $E_x$  の瞬時値分布  
Electric field  $E_x$  distribution in the  $y$ - $z$  plane at  $x = 0$  for a waveguide with a sharp  $90^\circ$  bend

の結果を高屈折率コアの場合（図4）と比べると、直線部分だけでなく直角曲がり部でも2次元光波がコアに沿って導波していることが分かる。クラッドに伝搬モードが存在しないためにコア内へ2次元光波が強く閉じ込められ、直角曲がり部でもクラッドに光が漏れることなく伝搬することが実証された。

## 5. テーパー型金属ギャップ導波路における2次元光波のモード変換とエネルギーの収束

ここまで、金属ギャップ導波路を伝搬する2次元光波をコアに閉じ込める方法について述べてきた。図1に示すように、誘電体層の膜厚を薄くすることで2次元光波の波長はどこまでも小さくなり、回折限界以下の光導波が可能となる。しかし、波長の小さな2次元光波は伝搬定数が非常に大きく、通常の光で励起するのは困難である。例えば、プリズムを使った全反射減衰（ATR）法で2次元光波を励起する場合、励起可能な2次元光波の規格化伝搬定数はプリズムの屈折率に制限されてしまう。この問題を解決する手法として、図7のようなテーパー型金属ギャップ導波路が有用である。

2次元光波を励起する部分の膜厚  $t_1$  は比較的大きくしておき、ATR法などで励起可能な膜厚にする。テーパー部分で徐々に膜厚を小さくし、最終的に所望の膜厚  $t_2$  にする。ここでは、金属として銀を想定し、比誘電率は  $\epsilon = -15.87 + 1.08i$  とした。また、膜厚はそれぞれ  $t_1 = 160 \text{ nm}$ 、 $t_2 = 50 \text{ nm}$  とし、テーパーの始点と終点をそれぞれ  $z_1 = 1 \mu\text{m}$ 、 $z_2 = 2 \mu\text{m}$  とした。 $y$  方向に電磁界は一様、電磁界成分は  $(E_x, H_y, E_z)$  のみとして、2次元FDTD法による解析を行った。

FDTDシミュレーションにより得られた  $x = 0$  における電界振幅  $E_x$  の瞬時値分布を図8に示す。この結

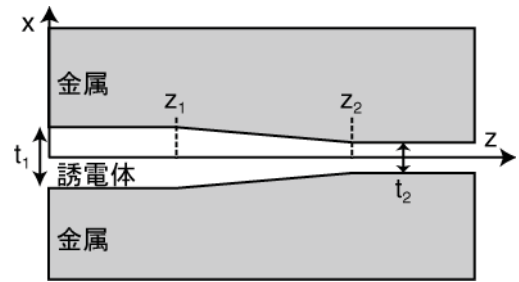


図7 テーパー型金属ギャップ導波路

Schematic diagram of the tapered metal-gap waveguide

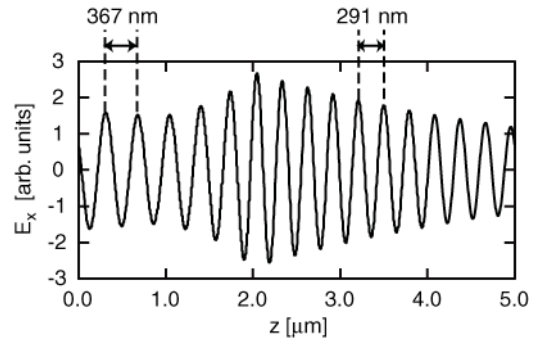


図8 電界の瞬時値分布

Electric field  $E_x$  distribution in the  $z$  direction

果より、テーパー部に到達する前の2次元光波の波長は  $367 \text{ nm}$  であり、テーパー部を伝搬した後での波長は  $291 \text{ nm}$  であることが分かる。これらの値は特性方程式から得られるそれぞれの膜厚に対する計算値とよく一致し、テーパーにより2次元光波のモードが変換されたといえる。また、テーパー部分で電界強度が大きくなっているが、オーム損失による減衰より電場の収束による増強の方が勝っているためである。

次にテーパー長の最適化を行った。テーパー型導波路においては、ギャップ幅の変化が急な場合、反射による損失が顕著になる。一方、その変化が波長に対して十分小さいとき、断熱的なモード変換<sup>7)</sup>が行われ反射による損失は無視できる。ここで考えている金属ギャップ導波路は金属による損失があり、導波路長を長くとりすぎると、反射による損失は無視できるがオーム損失による減衰が顕著になる。そのため、非断熱的なモード変換の方が有利だと考えられ、種々のテーパー長に対してシミュレーションを行い、最適なテーパー長を求めることにした。

テーパー長  $(z_2 - z_1)$  を  $75 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$  の間で変化させてシミュレーションを行った。シミュレーション結果を図9に示す。図9はテーパーの終端部  $(x = 0, z = z_2)$  における平均電界強度をプロットしたものであり、テーパー長を変化させると、その強度は振動することが分かる。これはテーパー部において入射光と反射光

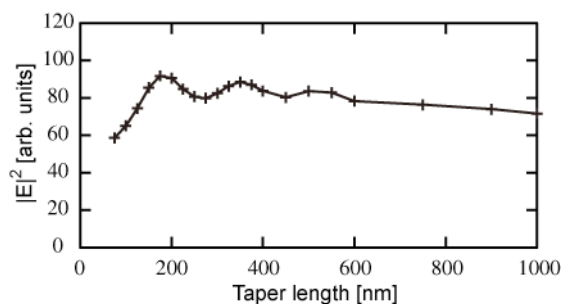


図9 平均電界強度のテーパ長依存性

Taper length dependence of average electric field intensity

が干渉し、定在波のような波が立っているためだと考えられる。この結果より、テーパ長が 175 nm のときに電界強度が最も大きくなることが分かった。このテーパ長に対する平均電界強度分布のシミュレーション結果を図 10 に示す。なお、比較のためにテーパがなく膜厚が一定 ( $t = 160$  nm) の場合の結果も示してある。テーパの終端部での強度はテーパがない場合に比べおよそ 5 倍になっていることが分かる。ここで示したシミュレーション結果より、テーパ構造を用いると 2 次元光波のモード変換が行われ、局所電場強度の増大が得られることが分かった。テーパ終端部の膜厚をさらに薄くすることで、より大きな電場の増強が期待できる。

## 6. まとめ

金属ギャップ導波路を伝搬する 2 次元光波の伝搬特性について、FDTD 法による数値解析結果を中心に述べた。2 次元光波を導波する手法として、高屈折率コア及び低屈折率コアを用いた方法を示し、直線部分においてはどちらの手法でも効率良く導波させることができた。しかし、直角曲がり部においては両者の違いが大きく現れた。高屈折率コアを用いた場合は、直角曲がり部でクラッドに 2 次元光波が漏れるのに対し、

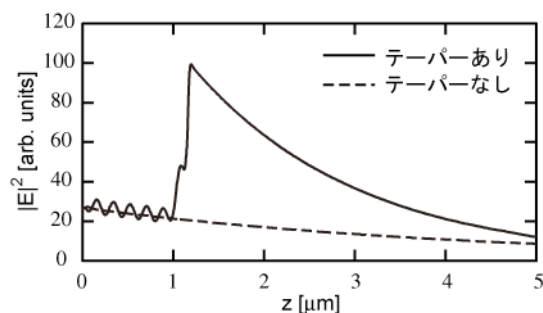


図 10 最適なテーパ長 (= 175 nm) 及びテーパなしの導波路に対する平均電界強度分布

Distribution of average electric field intensity for the waveguide with the best taper length of 175 nm and for without taper

低屈折率コアを用いた場合は、クラッドに光が漏れることなく導波できることが分かった。低屈折率コアを用いた場合、クラッドに伝搬モードが存在しないため、曲がり部でも効率よく導波できる。また、テーパ型金属ギャップ導波路における 2 次元光波の伝搬特性についての解析結果も示し、2 次元光波のモードが変換されることを明らかにした。2 次元光波のエネルギーが収束されることで、局所電場強度の増大が得られることも分かった。

## 参考文献

- 1) J. Takahara and T. Kobayashi: Opt. Photon. News, **15**-10 (2004), p.54
- 2) J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto and T. Kobayashi: Opt. Lett., **22** (1997) p.475
- 3) E. N. Economou: Phys. Rev., **182** (1969) p.539
- 4) J. J. Burke, G. I. Stegeman and T. Tamir: Phys. Rev. B, **33** (1986) p.5186
- 5) F. Kusunoki, T. Yotsuya, J. Takahara and T. Kobayashi: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) p.211101-1
- 6) F. Kusunoki, T. Yotsuya and J. Takahara: Opt. Express, **14**, 12 (2006) p.5651
- 7) M. I. Stockman: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) p.137404-1



# 反射防止構造の作製

## *Fabrication of an Antireflection Structured Surface*

福田 宏輝\*  
Hiroki Fukuda

(2006年6月2日 受理)

An antireflection structured (ARS) surface was fabricated on a fused silica substrate consisting of a micro-cone array with a period shorter than the wavelength of visible light. The array of fused silica is produced by a reactive ion-etching process using a micro-disk array of chromium thin film that is formed on the substrate by electron-beam lithography and lift-off processes. The array can be characterized by the period and the ratio of the height to the period (the aspect ratio). We describe a convenient process to fabricate the ARS surfaces for various periods and aspect ratios. The fabricated ARS surface with the period of  $0.35\ \mu\text{m}$  shows reflectance of less than 0.2% between 400–800 nm at the incident angle of  $90^\circ$ . In addition, an ARS surface on the grating, which has a period of  $20\ \mu\text{m}$  and a groove of  $1\ \mu\text{m}$ , was fabricated.

キーワード：反射防止構造, 回折格子, ドライエッチング, 合成石英, 光学素子

### 1. はじめに

ガラスやプラスチック等の光学材料の表面は、可視光線に対して約4%の反射率をもっている。この反射は、空気と材料との屈折率差に起因するものであり、空気-材料界面での急激な屈折率変化により生じている。そのため、光学素子では反射を抑える目的で、誘電体多層膜を用いた反射防止措置がとられている。この方法は、高屈折率と低屈折率の2種類の膜を交互に数層形成したもので、屈折率と膜厚を最適化することで各層からの反射が互いに打ち消し合うようにしたものである。しかし、この方法には反射率が波長や入射角度によって敏感に変化する特性があり、安定した無反射状態が得られにくいという問題がある。光学素子の形状作製とは別に素子表面への成膜プロセスを必要としており、作製コストを引き上げる要因の一つとなっている。光学材料にプラスチック材料を使う場合には、基材と膜との密着性の問題も存在する。

反射を抑える他の方法として、反射防止構造を用いた方法がある<sup>1-4)</sup>。反射防止構造は図1に示すような波長以下のサイズの間錐状構造が多数並んだものである。

この構造により、空気層から材料層へかけての平均的な屈折率変化がゆるやかとなり、その結果、空気-材料界面での急激な屈折率変化が無くなり、反射が抑えられる。この方法は広い波長域、入射角度域に対して有効性をもっており、また金型の段階から素子表面に形成しておくことで、一度の成型プロセスで反射防止効果をもった素子を作製できる点、基材と一体であるため密着性の問題が回避できる点、など大きなメリットを有している。これまで、このような微細構造を作製することは困難であったが、近年の半導体微細加工技術の進展により可能となってきており、反射防止構造を形状性良く安定的に作製する技術も開発されてきている<sup>5)</sup>。

しかし一方で、反射防止構造は微細構造であるため、一般的に成型は容易ではなく、周期が細かい程、アス

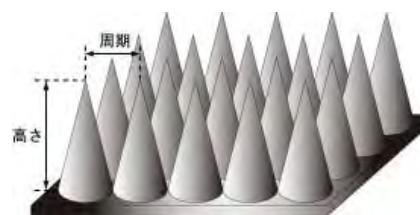


図1 反射防止構造の模式図

Schematic diagram of antireflection structured surface

\* 情報電子部 電子光材料系

ペクト比（高さ／周期）が大きい程，困難となる．有効な反射防止効果を得るためには，対象とする波長 $\lambda$ に対し，周期 $P$ は $P < \lambda/\sqrt{2}$ ，高さ $H$ は $H \cong \lambda$ ，を満たす必要がある．周期が細かいほど，高さが高いほど，反射防止効果は上がるが，同時に成形性は落ちることになる．そのため，反射防止構造を利用する際には，対象とする波長域，そこで求める反射率特性，および成型性を考慮に入れ，最適な周期とアスペクト比を選択する必要がある．しかし，通常このような微細加工プロセスにおいては，目的の形状を得るには複数の条件パラメータから最適な組み合わせを得る必要があり，一般的に多くの条件出し作業を必要とする．

また，レンズや回折格子をはじめ光学素子は一般的に凹凸のある表面を有しており，表面に反射防止構造を作製する場合，レジストの塗布むら，電子ビーム描画装置の焦点深度の不足，凹凸の影響によるエッチング特性の変化，などの問題が生じる可能性がある．

そのため，少ない条件パラメータで良好にアスペクト比と周期を制御できるか否か，凹凸表面にも作製できるか否か，が反射防止構造の利用価値を決める上で重要な要素となっている．そこで，可視光領域（波長：0.4~0.8  $\mu\text{m}$ ）に対して用いられる周期 0.2~0.4  $\mu\text{m}$  の反射防止構造のうち，特に周期 0.25  $\mu\text{m}$  と 0.35  $\mu\text{m}$  に注目し，その作製条件を検討した．本報ではその結果について報告する．

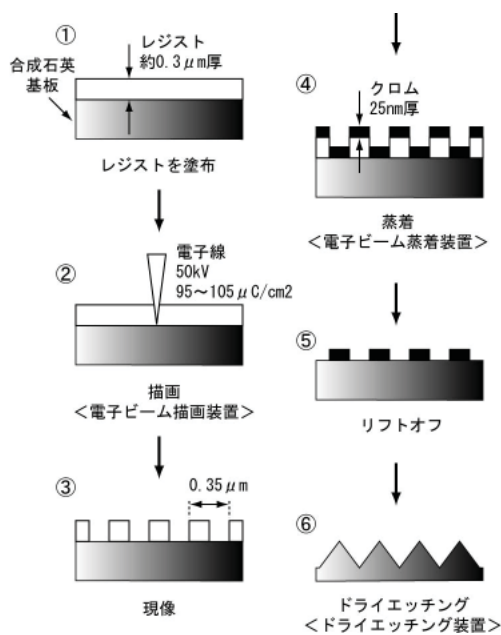


図2 反射防止構造（周期 0.35  $\mu\text{m}$ ）の作製プロセス

Fabrication procedure of the antireflection structured surface with period of 0.35  $\mu\text{m}$

## 2. 反射防止構造の作製

### (1) 反射防止構造の作製プロセス

周期 0.35  $\mu\text{m}$  でアスペクト比 2.5 の反射防止構造の作製プロセスについて示す．なお，この周期の反射防止構造は，DVD に用いられている波長 650 nm のレーザーダイオードからの光に対して反射防止として機能する．基板材料として合成石英基板を用いた．作製プロセスを図2に示す．①合成石英基板上に ZEP520（日本ゼオン製，ポジ型電子線レジスト）を厚さ約 0.3  $\mu\text{m}$  塗布する．次いで，②電子ビーム描画装置を用いてレジスト上に周期 0.35  $\mu\text{m}$  で正方形パターンを描画する（加速電圧 50 kV、電流値 750 pA）．ここで，正方形パターンの一辺の長さは，周期 0.35  $\mu\text{m}$  の 40 % の 0.14  $\mu\text{m}$  に設定した．レジスト感度の再現性の問題もあるが，最適な電子線照射量は 95~105  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の範囲である．次いで，③現像することで描画した箇所のレジストを溶解除去，④電子ビーム蒸着装置によりクロムを厚さ 25 nm 蒸着，⑤レジストを剥離液で除去（リフト・オフ）することでクロムによる逆パターンを形成する．最後に，⑥クロム・パターンをマスクとして石英のドライエッチングを行い反射防止構造を作製する．電子ビーム描画装置として日本電子株式会社製 JBX-5000SI を，電子ビーム蒸着装置として株式会社アルバック製 MUE-ECO-EB を，ドライエッチング装置として株式会社アルバック製 NLD-800 を用いた．

次に，図2の⑥のドライエッチング工程について詳しく説明する．エッチングは，使用ガス  $\text{C}_4\text{F}_8$ ，流量 25  $\text{sccm}^{*1}$ ，圧力 0.4 Pa，アンテナ・パワー 1500 W，バイアス・パワー 300 W で行った．作製した素子の電子顕微鏡（SEM）写真を図3に示す．図3の①は，図2の⑤の段階でのクロム・パターンを真上から観察したものである．図3の①より，直径約 0.2  $\mu\text{m}$  の丸パターンが周期 0.35  $\mu\text{m}$  で配列していることがわかる．ここで，描画パターンは一辺 0.14  $\mu\text{m}$  の正方形であったが，電子線の後方散乱に伴う近接効果により円形形状となっている．②~⑤はエッチング開始後それぞれ 30 秒後，60 秒後，90 秒後，110 秒後の素子の断面の SEM 写真である．②より，30 秒後においては，クロム・パターンに保護されていない箇所の基板がエッチングされており，エッチングされた側壁の形状は少し順テーパ状となっていることがわかる．これは，エッチングガスに堆積性の高い  $\text{C}_4\text{F}_8$  を用いたことによる．③より，60

\*1)  $\text{sccm}$  : standard cubic centimeters per minute

1 分間あたりに流れる気体の流量を標準状態（0  $^{\circ}\text{C}$ ，1 atm）における体積（単位： $\text{cm}^3$ ）で表したもの

秒後においては、更にエッチングが進行し、また側壁形状が順テーパ状となっていることから、隣接する円錐の底辺同士がほぼ接する状態となっていることがわかる。一方、クロム・パターンの直径が小さくなり（マスクの後退）、それに伴い下地の基板のエッチングが進

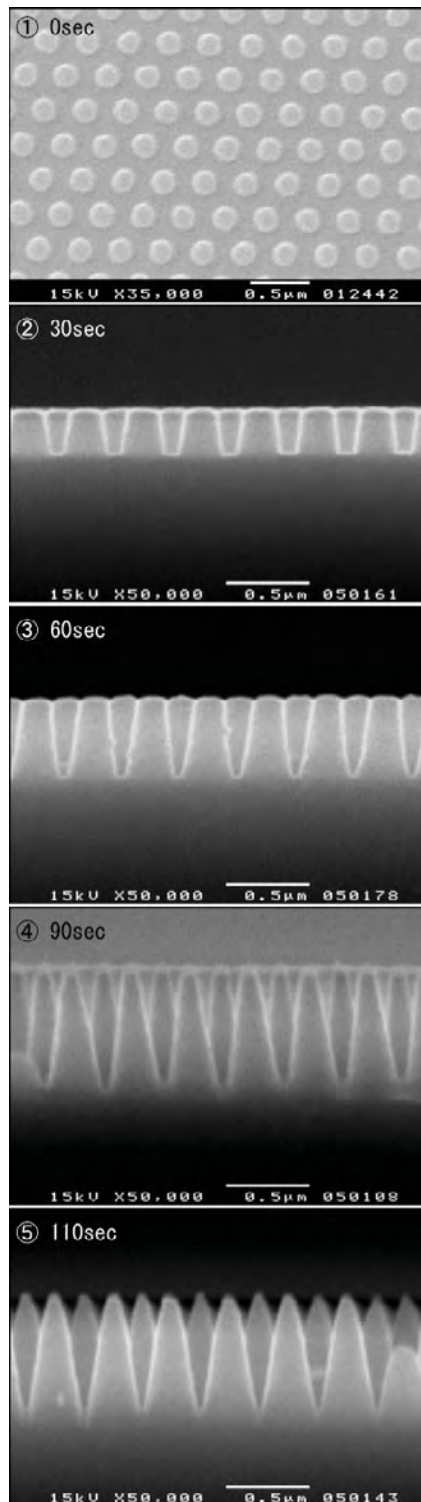


図3 各エッチング時間における反射防止構造（周期  $0.35 \mu\text{m}$ ）の断面の電子顕微鏡写真

Scanning electron micrographs of the cross section of the antireflection structured surfaces with period of  $0.35 \mu\text{m}$  at various etching times

行していることがわかる。このマスクの後退は、クロム・パターンが中心部分より端部分においてより早くエッチングされることに起因している。④より、90秒後においては、クロム・パターンはほぼ消失直前の状態になっており、隣接する円錐の底辺同士が完全に接し、またマスクの後退と側面形状のテーパがうまくバランスし、全体としてなめらかな円錐形状が形成されていることがわかる。⑤より、110秒後においては、クロム・パターンの消失に伴い、最終的に先端の尖ったアスペクト比約2.5の反射防止構造が形成されている。

## (2) 他のアスペクト比の素子の作製

次に、周期  $0.35 \mu\text{m}$  のより低アスペクト比構造の作製について示す。2-(1)で示したアスペクト比2.5の構造を作製する際の条件で、ドライエッチング時間を110秒から更に増やし（オーバーエッチング）作製した素子の断面のSEM写真を図4に示す。図4の①より、150秒後においてアスペクト比約1.5、②より、240秒後においてアスペクト比約1の反射防止構造が形成されていることがわかる。つまり、アスペクト比2.5の状態からオーバーエッチングを行うことにより、反射防止構造の形状を保ったままで、低アスペクト化できていることがわかる。なお、更に時間を増やすことで、より低アスペクト化を進めることが可能であることも確認している。このように、今回の作製条件では、時間制御を行うことにより、1~2.5の間でアスペクト比を連続的に制御可能であることが確認できた。

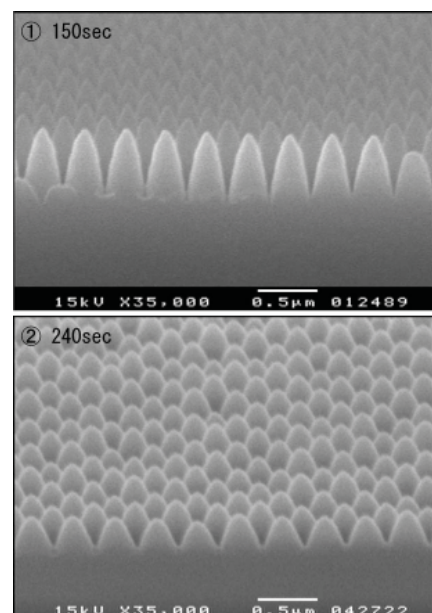


図4 各エッチング時間における反射防止構造（周期  $0.35 \mu\text{m}$ ）の断面の電子顕微鏡写真

Scanning electron micrographs of the cross section of the antireflection structured surfaces with period of  $0.35 \mu\text{m}$  at various etching times

### (3) 他の周期の素子の作製

次に、周期  $0.25 \mu\text{m}$  でアスペクト比 2.5 の反射防止構造の作製について示す。なお、この周期の反射防止構造は、可視光全域に対して反射防止として機能する。2-(1) で示した周期  $0.35 \mu\text{m}$  の構造を作製する際と同じプロセスで、描画する正方形パターンの周期を  $0.25 \mu\text{m}$ 、一辺の長さを周期の 40% である  $0.10 \mu\text{m}$  に変更して作製を行った。ドライエッチングを 75 秒行い作製した素子の断面の SEM 写真を図 5 に示す。周期  $0.25 \mu\text{m}$ 、アスペクト比約 2.5 の反射防止構造が形成されていることがわかる。つまり、描画パターンを変更するだけで、周期  $0.35 \mu\text{m}$  の場合と同じ作製プロセスで周期  $0.25 \mu\text{m}$  の場合も作製可能であることがわかる。なお、2-(2) において周期  $0.35 \mu\text{m}$  の場合で示したのと同様の方法で、周期  $0.25 \mu\text{m}$  に対しても 1~2.5 の範囲でアスペクト比を制御可能であることも確認している。

## 3. 反射防止構造付き回折格子の作製

### (1) 反射防止構造付き回折格子の作製プロセス

幅  $10 \mu\text{m}$ 、深さ  $0.20 \mu\text{m}$  の溝が周期  $20 \mu\text{m}$  で並んだ構造の回折格子上への反射防止構造の作製について示す。なお、この回折格子は波長  $650 \text{ nm}$  のレーザーダイオードからの光を所定の強度比の -1 次光, 0 次光, 1 次光に分ける機能を有しており、3 ビーム法を用いた DVD 用ピックアップ光学系における回折格子への利用を想定している。回折格子上に作製する反射防止構造の仕様は、周期  $0.35 \mu\text{m}$  でアスペクト比 1.5 とした。

作製プロセスを図 6 に示す。作製は、まず回折格子を作製 (①~⑤) し、次いで回折格子上に反射防止構造を作製 (⑥~⑪) する手順で行った。

まず、回折格子の作製について説明する。①合成石英基板上に ZEP520 (日本ゼオン製、ポジ型電子線レジスト) を厚さ約  $0.3 \mu\text{m}$  塗布する。次いで、②電子ビーム描画装置を用いてレジスト上に回折格子パターンを描画する (加速電圧  $50 \text{ kV}$ 、電流値  $1500 \text{ pA}$ 、電子線照射量  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。次いで、③現像することで描画した箇所のレジストを溶解除去、④レジストをマスクにして石英のドライエッチングを行い、⑤残ったレジストを溶剤で除去する。電子ビーム描画装置、ドライエッチング装置はともに 2-(1) で説明したものと同じ装置を用いた。エッチング条件は、使用ガス/流量  $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2 = 90/11/5 \text{ sccm}$ 、圧力  $0.4 \text{ Pa}$ 、アンテナ・パワー  $1500 \text{ W}$ 、バイアス・パワー  $100 \text{ W}$  を用いた。エッチング速度は約  $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$  であり、およそ  $24 \text{ sec}$  で  $0.20 \mu\text{m}$  の深さに到達する。作製した回折格子の断面の

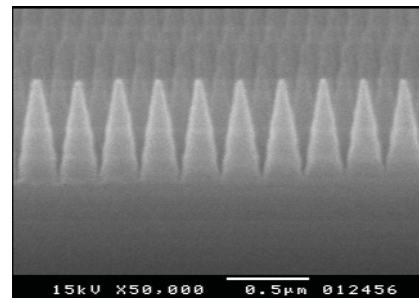


図 5 反射防止構造 (周期  $0.25 \mu\text{m}$ ) の断面の電子顕微鏡写真

Scanning electron micrograph of the cross section of the antireflection structured surface with period of  $0.25 \mu\text{m}$

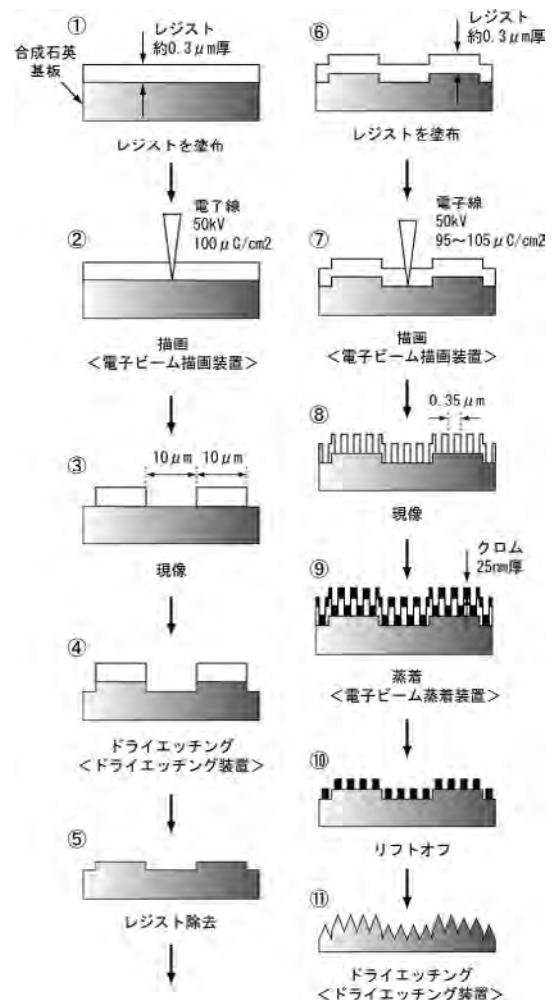


図 6 反射防止構造 (周期  $0.35 \mu\text{m}$ ) 付き回折格子の作製プロセス

Fabrication procedure of the grating with the antireflection structured surface with period of  $0.35 \mu\text{m}$

SEM 写真を図 7 に示す。周期  $20 \mu\text{m}$ 、溝幅  $10 \mu\text{m}$  の回折格子が良好に作製できている。

次に、反射防止構造の作製は、図 6 の⑥~⑪に示す通り 2-(1) で説明したものと同じ条件で行った。エッチングを 125 秒間行い作製した素子の断面の SEM 写真を



図8に、反射防止構造の垂直入射での反射率を図9に示す。図8より、回折格子の凹部凸部ともに、アスペクト比約1.5の反射防止構造が良好に作製できていることがわかる。また、図9より、可視光全域にわたり約0.2%以下の反射率特性が得られており、元の基板の反射率約3.7%に対して大幅に反射率が低減されていることがわかる。

## (2) より深い回折格子への反射防止構造の作製

以上、格子深さ0.20  $\mu\text{m}$ の回折格子に対し作製を行ったが、一般的により深い回折格子が必要となることもある。そこで、3-(1)で示した作製プロセスで対応可能な格子深さを調べるため、3-(1)と同じ仕様の回折格子で格子深さを0.5  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$ 、2.0  $\mu\text{m}$ と段階的に変えた格子を作製し、格子上への反射防止構造の作製可能性について検証を行った。

図10にレジスト・パターンを形成した回折格子(図6の⑧の段階)の断面のSEM写真を示す。レジストの膜厚は回折格子の凸部(特に凸部端)で薄く、凹部(特に凹部端)で厚くなっており、この傾向は格子深さが深くなる程顕著になっていることがわかる。次に、図11にクロム・パターンを形成した回折格子(図6の⑩の段階)のSEM写真を示す。格子深さ0.5  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$ では問題なく全面にクロム・パターンが形成できているが、2.0  $\mu\text{m}$ では凸部の端でリフト・オフ不良が生じている。リフト・オフを行うには「レジスト膜厚 > Cr膜厚」であることが必要であるが、凸部端はレジスト膜厚が薄く、2.0  $\mu\text{m}$ ではこの条件を満たさなくなっているものと考えられる。図12に反射防止構造を作製した回折格子(図6の⑪の段階)の断面のSEM写真を示す。格子深さ0.5  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$ では問題なく全面に良好な反射防止構造を作製できているが、2.0  $\mu\text{m}$ では、図11からも予想される通り、凸部の端で作製不良が生じていることがわかる。以上より、周期20  $\mu\text{m}$ 、溝幅10  $\mu\text{m}$ の仕様の回折格子では、少なくとも格子深さ1.0  $\mu\text{m}$ に対してまで反射防止構造が作製可能であることが確認できた。なお、3-(1)で説明した用途の回折格子に対して求められる格子深さは通常0.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、今回の作製条件でこの用途のほとんどの回折格子に対して反射防止構造が作製可能であることがわかった。

## 4. まとめ

反射防止構造の作製について、少ない条件パラメータで良好にアスペクト比、周期を制御できるか否か、凹凸表面を有する素子上にも平面上と同様に作製できるか否かについて、可視光領域(波長: 0.4~0.8  $\mu\text{m}$ )に

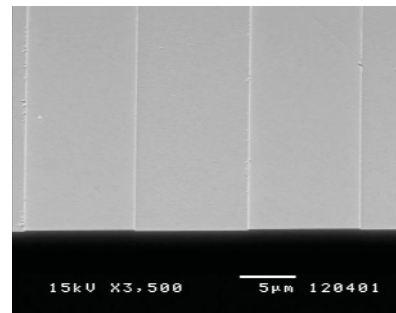


図7 回折格子の断面の電子顕微鏡写真

Scanning electron micrograph of the cross section of the grating

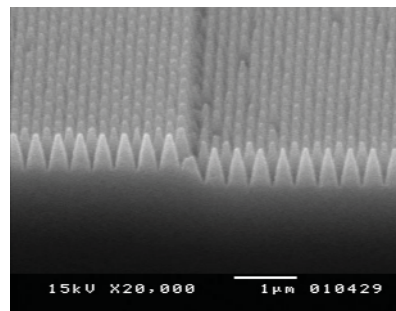


図8 反射防止構造を作製した回折格子の断面の電子顕微鏡写真

Scanning electron micrograph of the cross section of the grating with the antireflection structured surface

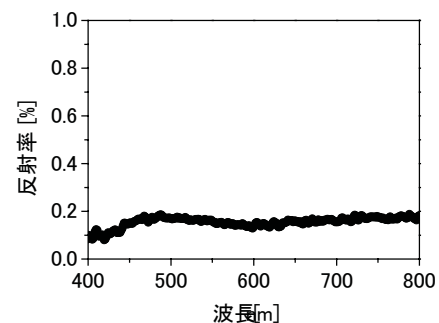


図9 反射防止構造の反射率

Reflectivity of the antireflection structured surface

対して用いられる周期0.2~0.4  $\mu\text{m}$ の反射防止構造のうち、特に周期0.25  $\mu\text{m}$ と0.35  $\mu\text{m}$ に注目し検証を行った。その結果、今回行った作製条件において、エッチング時間を制御することでアスペクト比(今回は1~2.5の範囲)を制御可能であること、また描画パターンのサイズを変更することで、異なる周期(今回は0.35  $\mu\text{m}$ と0.25  $\mu\text{m}$ )に対しても同一のプロセスで作製可能であることが確認でき、極めて容易にアスペクト比と周期を制御可能であることがわかった。また、周期20  $\mu\text{m}$ 、溝幅10  $\mu\text{m}$ で、格子深さ1.0  $\mu\text{m}$ の段差を有する回折格子に対しても反射防止構造が作製可能であることが確

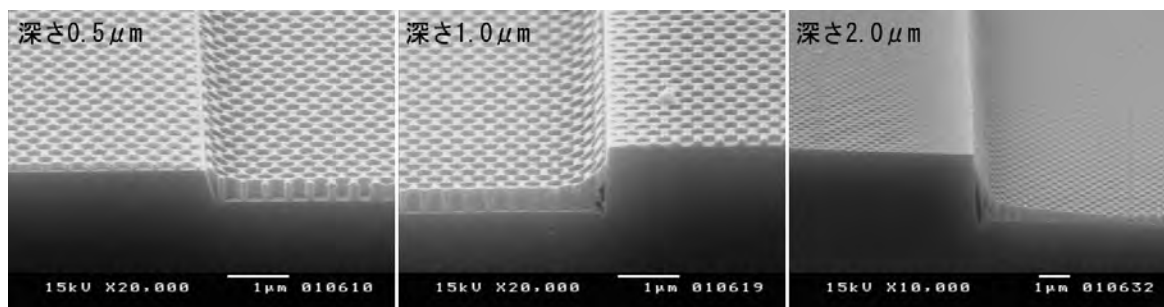


図 10 レジスト・パターンを形成した回折格子の断面の電子顕微鏡写真  
Scanning electron micrographs of the cross section of the grating with the patterned resist

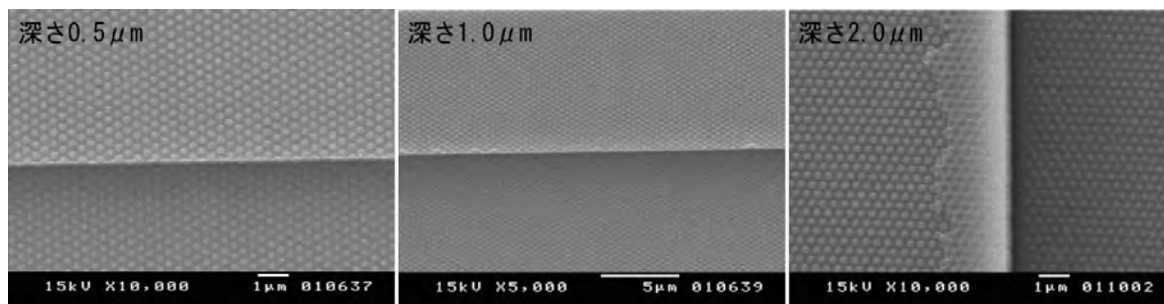


図 11 クロム・パターンを形成した回折格子の電子顕微鏡写真  
Scanning electron micrographs of the grating with the patterned chromium thin film

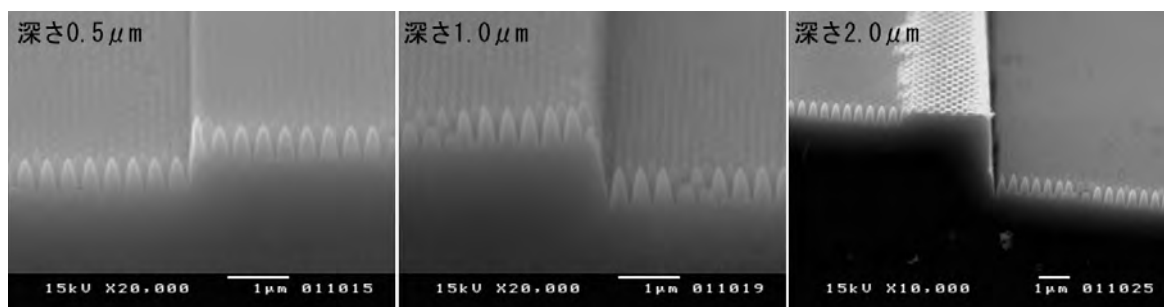


図 12 反射防止構造を作製した回折格子の断面の電子顕微鏡写真  
Scanning electron micrographs of the cross section of the grating with the antireflection structured surface

認でき、比較的大きな凹凸を有する表面上にも良好に  
反射防止構造が作製可能であることがわかった。

### 参考文献

- 1) S. J. Wilson and M. C. Hutley: Opt. Acta., **29** (1982) p.993
- 2) W. H. Southwell: J. Opt. Soc. Am., A **8** (1991) p.549
- 3) D. H. Raguin and G. M. Morris: Appl. Opt., **32** (1993) p.1154
- 4) D. H. Raguin and G. M. Morris: Appl. Opt. **32** (1993) p.2582
- 5) H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya and H. Kikuta:  
Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L747

## 5 軸摩擦攪拌接合装置の開発 (第 1 報)

*Development of a Five-Axis Friction Stir Welding System*

大川 裕蔵\* 谷口 正志\* 杉井 春夫\*  
*Yuzo Okawa Masashi Taniguchi Haruo Sugi*

丸谷 洋二\*\*  
*Yoji Marutani*

(2006 年 8 月 24 日 受理)

Friction stir welding (FSW) is flexible and simple, offering many potential benefits from quality improvement to cost savings. Because of those benefits, it has made inroads into the fabrication of trains, airplanes, automobiles, and boats in recent years. To realize these and other applications, we developed a new FSW system with two welding heads. One head has five degrees of freedom for welding three-dimensionally curved surfaces. The other has two degrees of freedom for linear welding. For welding by FSW, the tool posture is important for high-quality welding. Consequently, the FSW software system was developed; it automatically calculates the tool posture. This paper describes the structure and features of the system, and presents exemplary welded products using this FSW system.

キーワード：摩擦攪拌接合，5 軸，NC プログラム，Spline 補間，Hermite 補間，曲面接合

## 1. はじめに

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、図 1 にその原理図を示す。

FSW は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、航空機やロケットの外装接合、列車や自動車の製造などに実用されている。この技術が Al 合金、Mg 合金などに応用されるのは接合部での結晶粒の粗大化が抑えられ、結果として接合部の機械的強度が非接合部に比べ、劣化しない特徴を有しているためである。しかし実用されている分野は直線接合だけであり、中小企業が必要とする曲線や曲面上での接合はほとんど行われていなかった。

その大きな理由は回転ツールの位置と姿勢を制御するソフトウェア、ハードウェアの開発が遅れていることにある。

筆者らは平成 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の開発』において、研究テーマの

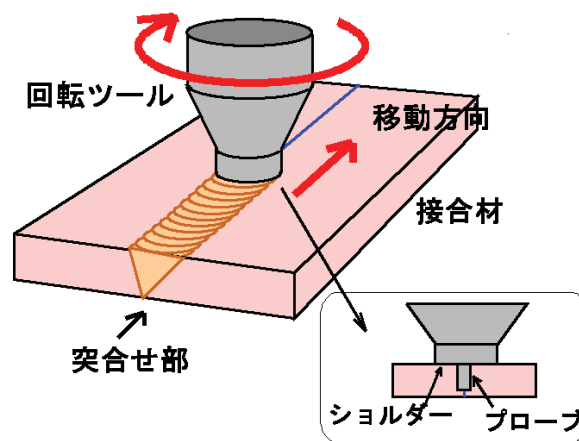


図 1 摩擦攪拌接合 (FSW) の原理  
 Principle of welding by FSW

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 大阪産業大学 工学部

表1 本装置のヘッドの仕様  
Specification of FSW tool heads

	2次元ヘッド	3次元ヘッド
ツール最大回転数	2000 rpm	2000 rpm
加圧力 (空気加圧)	29.4 kN	9.8 kN
シリンダストローク	75 mm	25 mm
モータ出力	18.5 kW	7 kW
作業テーブルの大きさ	800 × 800 mm (共通)	

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FSW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接合パスを計算・表示するソフトウェアを制作し、それを用いてAl板の平面接合を行ったので報告する。

## 2. 開発・試作したFSW装置の概要

今回開発したFSW装置は川崎重工業(株)および光陽産業(株)に製作を依頼したもので、特徴として2種類の接合用ツールヘッドを持つ。一つはヘッドの自由度が2軸(X,Z軸方向に移動可)で最大加圧荷重29.4kNの直線ヘッドで、もう一つが自由度5軸(X,Y,Z,A,C軸方向に移動可)で最大荷重9.8kNの3次元ヘッドである(表1)。

図2に3次元ヘッド側から見たFSW装置の全景を示す。2次元ヘッドはこの裏側にあり、ワークを設置する作業テーブルは共通である。今回の実験はすべて3次元ヘッドを利用して行った。図3に3次元ヘッドにおける座標系と各軸の動作方向及びその範囲を表した模式図を示す。この3次元ヘッドでは6mm厚までのAl板の接合が可能である。ワークを接合するツールは図4のような軸対称の形状をしており、右の拡大図に示すように先端にプローブと呼ばれる小さな突起を持つ。また円柱状の端面をショルダーと呼ぶ。今回使用したツールの材質はSKD61でAlのワークを対象としているが、ワークの材質・形状に応じてツールの材質を選定する必要がある。

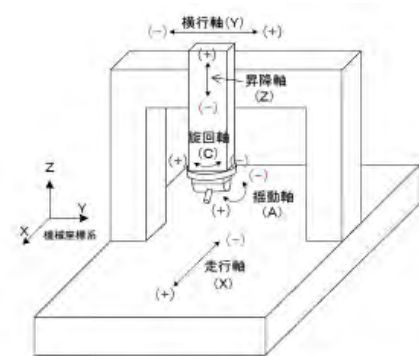
## 3. ツールオフセット

本装置でFSW接合を行うにはヘッドの動作を記述したプログラムが必要である。そのプログラムにはツール回転数、ツール加圧力そしてツールの位置及びその姿勢等、加工に必要なデータをNC言語あるいはそれに準じた表記法で記述する。

接合パスの軌道をプログラミングの際にはツールの先



図2 開発したFSW装置の全景  
Configuration of FSW equipment



軸	ストローク長	各軸最大値	各軸最小値	各軸最高速度
X軸	2500mm	2500mm	0mm	3500mm/min
Y軸	1000mm	500mm	-500mm	1200mm/min
Z軸	300mm	300mm	0mm	1200mm/min
A軸	±45deg	+45deg	-45deg	6252deg/min
C軸	±185deg	+185deg	-185deg	6486deg/min

図3 3次元ヘッドにおける座標系と各軸の動作方向  
Coordinate system of FSW equipment



図4 FSW用ツール 右図は先端を拡大したもの  
(ショルダー径: 12 mm, プローブ径: 4 mm)

Tool of FSW

端とツールの指示位置の関係に常に注意しなければならない。

ここではツールの回転軸をツール軸と呼び、3次元ヘッドにツールを装着し、ツール軸が鉛直方向に向いている状態を初期状態と呼ぶこととする。

NCプログラムで指示するFSW装置のヘッド位置は初期状態においてツール軸上にあり、ツールの先端から

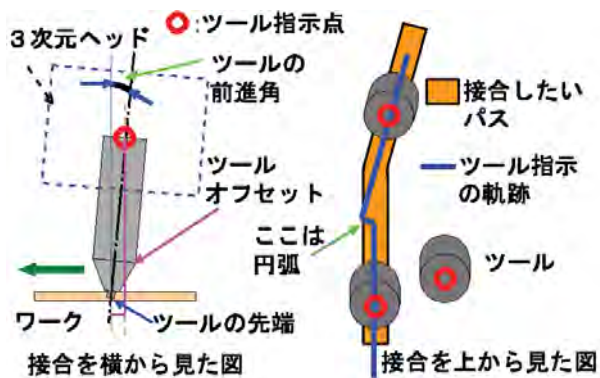


図5 接合時のツール姿勢  
Posture of tool for FSW

(ツール全長+125) mm 上方のところにある。この位置をツール指示点と呼ぶことにする。ちなみに図3におけるA軸の揺動軸はこの点を通り、C軸の回転軸は初期状態におけるツール軸と同一である。

図5に接合時のツールの姿勢を示す。左図は直線接合を横から見た図でツールは右から左に移動する。右図は折れ線状のパスの接合を上から見た図でツールは下から上に移動する。図中の丸は上述したツール指示点で、プログラムで指示する5軸の座標値はこの点を表している。

左図に示すように接合状態を最適にするためツールは接合パスの進行方向に対し、ツールの初期状態より数度の前進角を持たせた状態で、プローブをワークに突き刺した姿勢を維持するように設定する。また図のようにツールの先端とツール指示点は一致していない。この差をツールオフセットと呼ぶ。

平面上で直線を接合する場合、左図のようにツールオフセットはツール進行方向と高さ方向に生じる。よって直線を接合する場合には接合開始点と接合終端点に対しツールオフセットを考慮した値をツール指示点として与えなければならない。

#### (1) ツールオフセット—折れ線状パスの場合

図5右図のような接合パスが折れ線の場合について考える。このようなパスの場合、ツール先端はパスが折れている点に来るとワークに突き刺さったままその先端を中心として次の進行方向に向けて向きを変えなければならない。その結果、ツール指示の軌跡として右図の中央部のようにツールの向きが変わる点でツール指示点を左側に移動させることになる。

その際、そのパスにも配慮が必要である。例えば右図の折れ線の折れ角を15度とする。パスが折れる点でツールの向きを変えるため、ツールヘッドのC軸を15度回転させなければならない。ツールヘッドが回転するのであるから、ツール先端がパスの折れた点を中心

として回転するためには、X, Y軸値に対し(前進角の正弦分×300 mm)の半径を持った円弧を維持しながら移動する命令を与えなければならない。

しかし残念なことに、このFSW装置は仕様上NC言語の円弧補間命令が使用できない。なぜならツールの長さや前進角の設定値が変わる毎に円弧を描く際のオフセット値を変更しなければならないからである。したがって曲線を適当な長さの直線で近似する必要がある。

このように途中で向きが変わる折れ線状のパスを滑らかに接合するためには、ツールオフセットのためにパスの折れる点で生じる円弧パスを短い直線群に近似して円弧状ルートを確保する、というようなプログラムをユーザーが自ら組み込む必要がある。

#### (2) ツールオフセット—曲線パスの場合

ここでは曲線状のパスを接合する場合について考える。本FSW装置では円弧補間命令が使用できないため、描きたい曲線を適当な長さの直線で分割するという直線近似化が必要がある。曲線の接合について説明するため、一つのプログラムを以下に示す。

##### プログラム①

```
G01*1) X0, Y0, Z300, A5, C44
G01 X0.5, Y0.5, Z300, A5, C46
```

プログラム①はX軸とY軸がともに0.5 mm移動する間にC軸が2度変わるという動作を表すもので、直線接合中に次のパスのためにツールの向き徐々に変えていくというものである。曲線の直線近似化ではこのようなプログラムをよく使う。

この命令でツールは約0.7 mm直線移動するがその間にC軸は回転している。つまりこの移動の際、ほとんどの区間で接合方向とツールの向きが一致していない。このような移動はFSW接合時にはできれば避けたい動作である。かといってこの不一致を小さくするために曲線を極端に短い直線に分解すると、短い曲線でも行数が多いプログラムとなってパスの確認が煩雑になる等、実用に向いていない。

例えば半径20 mmの1/4円の円弧をFSW接合する場合、その円弧長は約31.4 mmである。この円弧をプログラム①のように長さ約0.7 mmの直線で近似すると45本(≒31.4 mm/0.7 mm)の直線で分割することになる。通常のNC加工機なら円弧補間命令を使って1行で済むプログラムが、本FSW装置では45行になる

\*1) 本文中で使用するNCコード

G01: 直線補間命令 2点間を直線で結ぶ  
G90: 絶対値指令 以下の座標値は絶対座標系を示す  
G91: 相対値指令 以下の座標値は相対座標系を示す

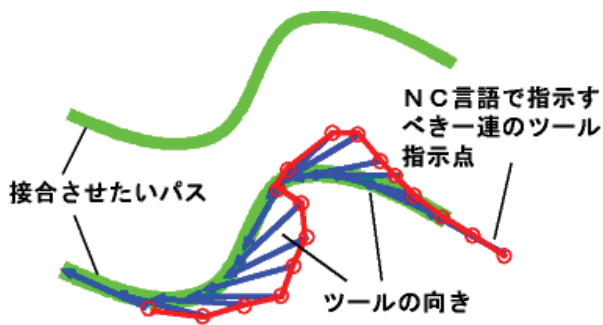


図6 ツール指示位置の例  
Example of instructed tool positions

ということである。この例では0.7 mmという短い直線で分割を行ったが、それでもこの直線接合の間にC軸は2度(=90度/45分割)も向きを変えている。

そこで現在では接合状態に影響が出ないよう、これまでの実験データを基に、円弧の直線近似化の際の分割数をパスの半径等を踏まえ経験的に決定している。

図6はツールオフセットの例として平面でS字状パスを接合する場合について示したものである。上段のS字状パスを右から左に接合するためには下段の折れ線状のパスを表したNCプログラムをユーザーが作成しなければならない。この図では与えられた曲線を17本の直線に分解している。次節ではこのツールオフセットを自動的に計算する接合支援ソフトについて説明する。

#### 4. 平面用接合パス計算・表示ソフトの開発

前節で解説したようにツールオフセットに対する処理はかなり煩雑である。そこで平面上に接合したいパスを、標準的に使用されているNCプログラムで与えると、ツールオフセットの計算や円弧の直線近似化を自動的に行い、最終的には本FSW装置で接合を行うためのFSW専用NCプログラムを出力する機能を持つ平面接合支援ソフトを開発した。以下にこのソフトが持つ機能について説明する。

##### ①ツールパスの表示

NC言語で記述されたプログラムファイルを読み込み、その中に書かれた移動・直線補間・円弧補間命令のNC言語を解釈し、その軌跡を描く。

##### ②円弧の直線近似化

本装置では仕様上、円弧補間命令を実行できない。そのため円弧状に接合を行う場合、円弧を直線近似化する必要がある。

そこでこのソフトウェアでは円弧補間命令を任意の数の直線群に変換し、そしてその直線群を直線補間命

令に書き換える。

③移動・直線補間命令で利用するデータを点列データに変換

移動・直線補間命令で構成されたNCプログラム内の座標データを点列データ(X-Y座標:CSV形式)に変換する。また移動・直線補間命令よりパスの進行方向を算出し、接合経路を点列の座標と進行方位角度で構成したデータ(X-Y-C座標:CSV形式)に変換することもできる。

##### ④点列データの補間

点列データを直線で接続し表示する。あるいは点列データを任意のピッチでSpline補間<sup>\*2)</sup>(またはHermite補間<sup>\*3)</sup>し、その点列上に補間した曲線を描写する。またその補間点をCSV形式で保存する。

⑤パス上の点列データをオフセットを計算した点列データに変換

ツールパスを表した点列データを、ツールオフセットを考慮に入れた点列データに変換する。

##### ⑥点列データをNC言語に変換

CSV形式のファイルを直線補間命令(G01)に変換し、保存する。必要ならば相対座標系コード(G90,G91)にも変換できる。

接合パスとFSW特有の条件をパラメータとして与えると、この支援ソフトは上記の機能を使い、そして3(2)項で説明した経験による処理等を加味してFSW接合に必要なNCプログラムを出力する。

#### 5. FSW加工の例

図7は評価用に板厚3 mmのAl板(240 mm×340 mm×3 mm)に8の字のパス(コーナー半径:20 mm)を描かせたときの接合パスを計算し、平面接合支援ソフトに表示させた状態である。(加工条件 ツール回転数:1800 rpm, ツール加圧力:4.9 kN, 加工速度:250 mm/min)

また図8はそれを実際に加工したワークの写真である。ツールが8の字パスを描いている間の、ワークに対する入熱量が大きかったため、実験後、ワークは多少鞍状に変形した。しかしながらツールの先端は接合支援ソフトウェアの指示通りに移動した。

\*2)Spline 補間

全ての与えられた数値点列で1次と2次の微分値は連続するが、元点列を通らなくても良い補間法  
(本論文で使用しているのは3次B-Spline補間)

\*3)Hermite 補間

数値点列の値とその点での一次微分から構成される補間多項式による補間法

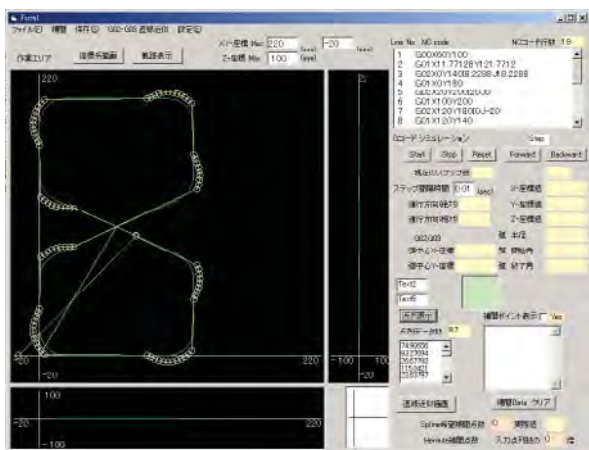


図7 平面接合支援ソフトによる8の字パスの表示  
Path of figure eight on FSW support software



図8 Al 平板上の8の字パス  
Path of figure eight on Al plate

## 6. まとめ

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の開発』のために5軸FSW装置を開発・試作した。またこの装置を運用するための平面接合支援ソフトも併せて開発した。それを基にAl板を対象に2次元加工のための予備実験を行ったところ、本装置による平面上の曲線の接合が十分可能であることがわかった。今後は本装置による3次元曲面接合を中心に実験を行い、その際の課題や問題点を探っていく。

## 参考文献

- 1) W. M. Thomas: Friction Stir Butt Welding, International Patent Application No. PCT/GB92, GB Patent Application No. 9125978.8, 6 (1991)
- 2) C. J. Dawes: An Introduction of Friction Stir Welding and Its Development, *Welding & Metal Fabrication*, **1** (1995) p.13
- 3) 大川裕蔵, 杉井春夫, 谷口正志, 丸谷洋二: 精密工学会鳥取地方学術講演会講演論文集, (2005) p.37
- 4) 時末光: FSW (摩擦攪拌接合) の基礎と応用, 日刊工業新聞社, (2005) p.113
- 5) 古賀信次: 摩擦攪拌接合とその適用について, 摩擦圧接協会資料, FW-11-2-6, (1999)





# 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

## *Evaluation of Water Absorbency and Comfort of Towels Using Skin Temperature*

山本 貴則\* 片桐 真子\* 宮崎 克彦\*\*  
*Takanoro Yamamoto Mako Katagiri Kastuhiko Miyazaki*

木村 裕和\* 松本 陽一\*\*\*  
*Hirokazu Kimura Yo-ichi Mastumoto*

(2006年8月23日 受理)

To design and develop a novel comfortable towel, we investigated the relationship between water absorbency and the comfort feeling of towels by measuring skin temperature. The skin temperature of a human body was measured after bathing and drying with two bath towels that had different levels of water absorbency. Sensory tests for feelings of warmth/coldness, wetness/dryness, and comfort/discomfort were administered simultaneously. The results indicated that the skin temperature was greatly affected by the towel's water absorbency. To get a comfortable feeling, it was important to maintain the skin temperature at about 31°C when using the highly absorbent towel. We concluded that different levels of water absorbency and the comfort of towels can be measured and analyzed using skin temperature.

キーワード：皮膚表面温度，タオル，吸水性，サーモグラフィ

### 1. はじめに

暑さ寒さに応じた体温調節は、皮膚にある暑さや寒さを感じる神経（温度受容器）からの信号が視床下部にある体温調節中枢を刺激することで行われる。すなわち、皮膚の温度感覚は体温調節に重要な役目を持っており、皮膚温と温冷感には密接な関係がみられる<sup>1)</sup>。人体の体温調節機能においては、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、肌着など人体に直接接触する繊維製品の快適性に関する研究は人体からの水分放散量と外界の温熱条件および繊維製品の水分透過特性との組み合わせ結果に着目して展開されてきた<sup>2)</sup>。

さらに、繊維素材の吸水性と湿潤感との関係についても、いくつかの報告が見られる<sup>3-10)</sup>。潮田は、試料布

に含まれる含水量が増加するのに伴い、ぬれ感が増加すること、液体ではなく気相として吸湿している水分率においてもぬれ感が増加すると報告している<sup>3)</sup>。また、緑川らによれば、肌着が吸水した場合、熱の伝導率が増し、肌着素材の吸水性の違いが、熱の伝導率の違いを大きくするといわれている。また、肌着が吸水したことにより、皮膚表面までがぬれたこと、また熱放散量が多かったことなどが不快感を高めたと推測した結果を発表している<sup>4)</sup>。

このように、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性に影響を及ぼすと考えられる。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。また、繊維製品の吸水性の違いを生体反応から評価した研究例もみられない。

そこで、吸水性が重要な性能の一つとして求められるタオル製品を試料として、快適な使用感をもつタオ

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 信州大学 繊維学部 繊維システム工学科

ルの設計と開発を行うために、吸水性能と生体反応の変化について検討した。すなわち、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、体幹部皮膚表面温度の変化を解析した。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の関連について考察を加えた。

## 2. 試料

本実験では、タオルの吸水性と皮膚表面温度の関係について、基礎的な指針を得るために吸水性が大きく異なる2種類のバスタオルを用いた。表1には、試料バスタオルの詳細を示す。地糸およびパイル糸はともに綿100%であり、織密度や組織などの製織条件は同一とした。タオルの最大吸水速度ならびに飽和吸水量の測定は、JIS L 1907の表面吸水法に準拠した<sup>11)</sup>。また、吸水指数は次式 [I] により算出した<sup>12)</sup>。

$$Y = 2545 V + 1411 W + 79 \quad [I]$$

ただし、Yは吸水指数、Vは最大吸水速度 (ml/sec)、Wは最大吸水速度時の試料の吸水量 (ml) である。なお、吸水指数はアパレル製品等品質性能対策協議会において定義された指数であり、800以上が高吸水性の目安とされている。したがって、試料タオルTBは高吸水タオルであるのに対して、試料タオルTAは低吸水分タオルである。

## 3. 実験方法

### (1) 入浴・拭取り実験

被験者は36歳～55歳の健康な成人男性8名とした。入浴実験には、浴室内を想定した温度25℃、湿度40%R.H.の恒温恒湿室(以下、環境室①とする)と冬場の脱衣場を想定した温度5℃、湿度45%R.H.の恒温室(以下、環境室②とする)を使用した。

図1は入浴・拭取り実験の手順を示す。すなわち、[I]海水パンツのみを着用した被験者は環境室①に入室し、安静椅座位姿勢で10分間の体温調節を行う。[II]被験者は環境室①内に設置された浴温42℃、深さ65cmの浴槽に全身がつかないように5分間入浴する。[III]入浴終了直後、試料タオルを使って上半身を中心とする水分の拭取り動作を20秒間行う。なお、各被験者における拭取り動作はできる限り統一するように注意し、身体前面部は被験者、後面(背中)部は一人の補助者がそれぞれに行うものとした。[IV]拭取り動作終了と同時に、被験者は環境室②に移動して、安静椅座位姿勢

表1 試料タオル

Details of sample towels

試料		TA: 低吸水分タオル	TB: 高吸水タオル
大きさ (cm)		59×130	
質量 (g/m <sup>2</sup> )		333.8	331.1
素材		綿 100%	
密度	縦糸 (本/cm)	28	
	緯糸 (本/cm)	18	
糸番手	縦糸、パイル糸 (tex)	30	
	緯糸 (tex)	37	
パイル倍率		5.8	
平均パイル長 (mm)		3.2	
厚さ (mm)		2.91	3.53
最大吸水速度 (ml/sec)		0.01	0.15
飽和吸水量 (ml/m <sup>2</sup> )		100	1300
吸水指数		119	851

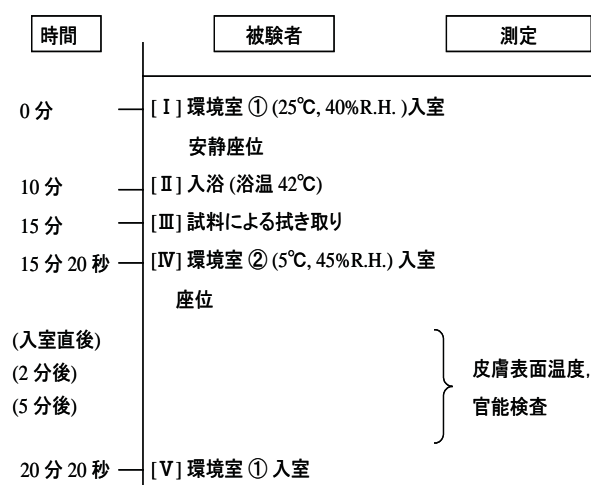


図1 拭取り実験手順

Experimental procedure

を5分間保つ。[V]その後、再び環境室①に戻り、休憩と体温調節を兼ねて10分間の安静椅座位姿勢をとった。手順[I]～[V]を1回の入浴・拭取り実験と定めて、各被験者は3回の入浴・拭取り実験を繰り返して行った。また、第1回入浴・拭取り実験では使用タオルを指定せず、第2、3回目の入浴・拭取り実験では試料タオルTA、あるいはTBを必ず1回使用することに制限した。

### (2) 皮膚表面温度の測定

試料タオルによる拭取り直後の皮膚表面温度とその時間変化を比較するために、入浴・拭取り実験の手順[IV]、すなわち環境室②への入室直後と2分後、5分後において体幹部の皮膚表面温度を計測した。測定は、安静椅座位姿勢でサーモグラフィ (THERMO TRACER 6T62 NEC 三栄(株)製)を用いて行った。解析部位は、体幹部前面における胸部から腹部までの領域(以下、胸腹部とする)、および体幹部後面における肩甲骨付近

から腰上部までの領域(以下、背中部とする)として、温度分布から皮膚表面温度を算出し、それぞれの平均値を求めた。

**(3) 皮膚表面における残留水分の観察**

試料タオル TA と TB を使用して、拭取った直後の皮膚表面をデジタルカメラ (FUJIFILM 製 FinePix F401) を用いて撮影した。まず、被験者 1 名の前腕部に 0.5 ml の蒸留水を流れ落ちないように滴下する。ついで、水滴と接触するように試料タオル TA または TB を 10 秒間被せる。このとき、実際の拭取り動作においては、圧力が加わると考えられることから、ここでは一定の荷重 480 gf を試料タオルに加えた。その後、荷重と試料タオルを取り除いて皮膚表面における残留水分を撮影した。さらに、拭取り時における接触圧力の大きさによる影響を比較するために、一定荷重 480 gf を加えず、試料タオルのみを接触させた場合についても皮膚表面を観察・撮影した。

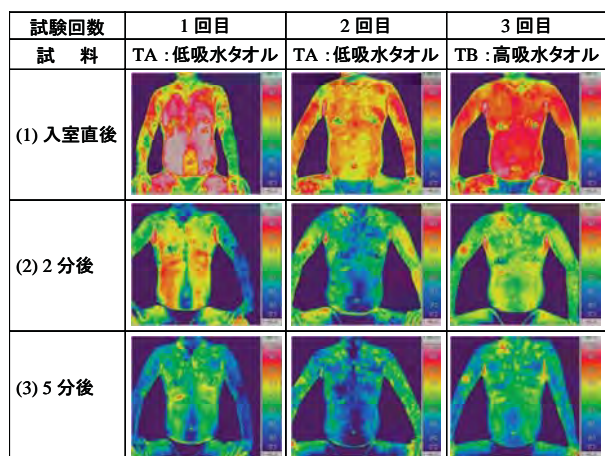


図2 入浴実験の回数と皮膚温度の変化例  
Typical thermograms after drying in each experiment

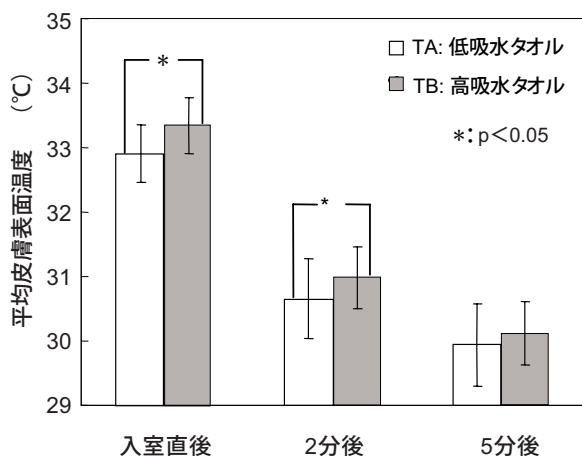


図4 拭取り後の時間経過と平均皮膚表面温度の変化  
The variation of mean skin temperature with time

**(4) 官能検査**

官能検査はSD法<sup>\*1)</sup>とし、3(1)で述べた皮膚表面温度の測定終了と同時に、全被験者に対して実施した。また官能評価項目には、温冷感、ぬれ感、ならびに快適感の3つを取り上げ、それぞれに適当な形容詞対(暖かい/寒い、乾いている/ぬれている、快適/不快)を用いて5段階尺度(2~-2)で評価した。

**4. 結果および考察**

図2には、3回の入浴・拭取り実験で得られる体幹部前面のサーモグラムの一例を示す。なお、サーモグラムでは温度の高い部分を暖色系(赤色系)で、温度の低い部分を寒色系(青色系)の色相でそれぞれ表示されている。入浴実験の回数による皮膚表面温度を比較

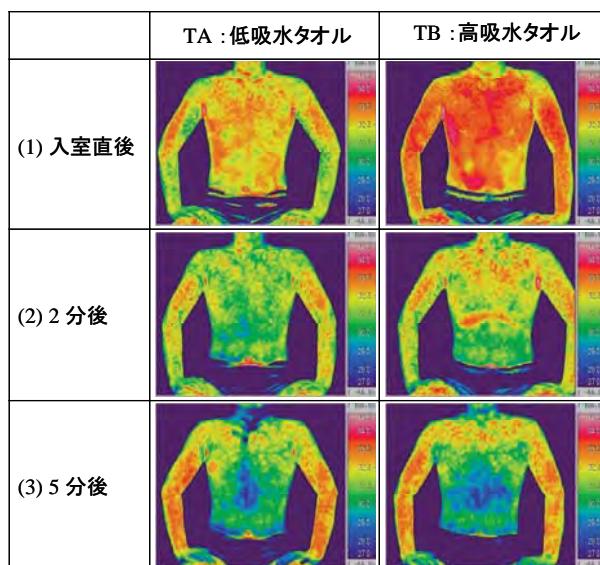


図3 体幹部前面の皮膚表面温度の変化例  
Typical thermograms after drying body (Front view)

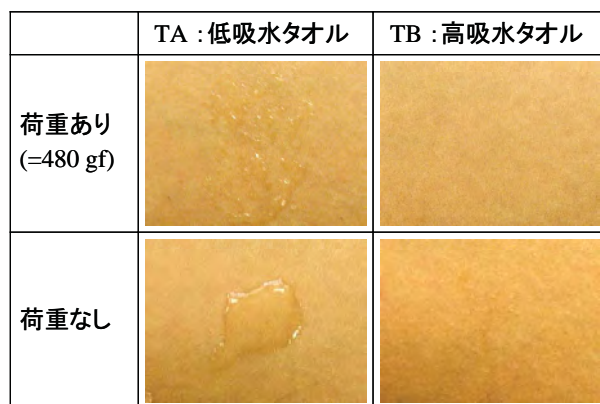


図5 拭取り後の皮膚表面の観察  
Typical photographs of skin surface

\*1) SD法: Semantic Differential method. 尺度をもった形容詞対を用いて、被験者が抱く印象を測定する方法

したところ、入室直後の皮膚表面温度は多くの被験者で第1回目の入浴・拭取り実験の結果が最も高くなる傾向がみられた。これは、入浴における温熱的な刺激が入浴回数によって異なったためであると考えられる。すなわち、第2回目、第3回目の入浴・拭取り実験では、[IV]までの実験手順を行った後に再度、入浴による温熱的な刺激を加えていることになる。

一方、第1回目の入浴・拭取り実験では、実験手順[1]における10分間の体温調節のみを行った状態で入浴を行っている。すなわち、第2回目、第3回目の入浴実験に比べて第1回目は、人体への熱刺激が大きくなったために、入室直後の皮膚表面温度が高くなる傾向を示したものと推察される。しかし、5分後の皮膚表面温度は、3回の入浴・拭取り実験においてほぼ同じであった。したがって、第1回目の入浴・拭取り実験を体幹部に対する一定熱履歴の付与、またはコンディショニングと考えて、第2回目および第3回目の入浴・拭取り実験で得られた結果について検討を行った。

図3は、試料タオルTAとTBをそれぞれに使用した場合に得られる体幹部前面のサーモグラム結果の一例を示す。低吸水性タオルTAと高吸水性タオルTBの結果を比較すると、高吸水性タオルTBを用いたサーモグラムで暖色系の分布が多くみられた。また、その色相の差は入室直後において最も顕著であった。さらに、高吸水性タオルTBを用いた場合、2分後の胸部付近においても、わずかながら高い皮膚表面温度を維持していることがわかる。このような高吸水性タオルTBの使用時に高い皮膚表面温度を示す結果は、体幹部後面(背中)においても認められた。これらの結果が有意であるか否かを検討するために、試料タオルTAとTBを使用した場合に得られた体幹部平均皮膚温度の変化を有意差検定の結果とともに図4に示す。なお、平均皮膚温度とは全被験者のサーモグラムから計算によって求めた平均値である。また、図中には平均皮膚温度の標準偏差も示した。低吸水性タオルTAと高吸水性タオルTBとの比較において、入室直後と2分後の平均皮膚温度には統計的に有意な差が認められた(\*:p<0.05)<sup>\*2)</sup>。したがって、体幹部に付着した水分を拭取るために使用したタオルの吸水性は皮膚表面温度に影響を及ぼすものといえる。

図5には、試料タオルTAとTBを用いた拭取り動作後の残留水分について皮膚表面写真を示す。高吸水性タオルTBでは、荷重を加えないときの皮膚表面にわずかな水滴が観察された。一方、低吸水性タオルTAでは、荷重を加えないときの皮膚表面には水滴が大きく残っている。また、荷重を加えたときでも小さくぬれ広がっ

た状態が観察された。ところで、パイル織物と吸水性の関係においては、接触圧力が増加すると、接触面積が大きくなるために初期の吸水速度が大きくなると報告されている<sup>13)</sup>。すなわち、低吸水性タオルTAでは、拭取り時に加えた荷重によって接触面積が大きくなったために、皮膚表面に付着した水滴が減少したものと考えられる。一方、高吸水性タオルTBを用いた場合は、多くの水滴が拭取られるために、皮膚表面上の残留水分が少なくなるものと推察される。したがって、高吸水性タオルTBを用いて体幹部の水分を拭取ったときに平均皮膚表面温度が高いのは、タオルによって拭取られた水分が多く、また、皮膚表面上に残留する水分量やぬれ広がりも少ないためである。

図6～8は、試料タオルTAとTBについて、体幹部の平均皮膚温度とSD法による評定平均値との関係を示す。なお、図6～8の平均皮膚温度は、環境室②に入室する時間の経過とともに変化し、入室直後で約33℃、2分後で約31℃、5分後で約30℃に低下する。図6に示した温冷感では、平均皮膚温度が約33℃～約31℃の温度域では暖かく、平均皮膚温度の低下に伴ってやや暖かいからやや寒いと感じている。また、平均皮膚温度が約30℃ではほぼすべての被験者が寒いと感じることがわかった。試料タオルTAあるいはTB使用時の比較においてはほぼ同じような傾向を示した。しかし、平均皮膚温度に有意差が認められた約33～32℃の温冷感には有意差検定の結果からも有意差は認められなかった。

図7のぬれ感は、平均皮膚温度が高い入室直後には

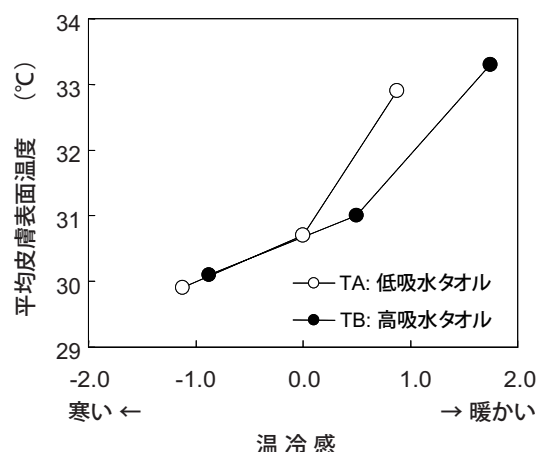


図6 温冷感と平均皮膚温度の関係

Relationship between mean score of thermal feeling and mean skin temperature

\*2) \*:p<0.05: 2群の有意な違いを表す統計学上の説明記号を示す。2群に差がないという帰無仮説が危険率5%未満で棄却され、有意差があると判断される

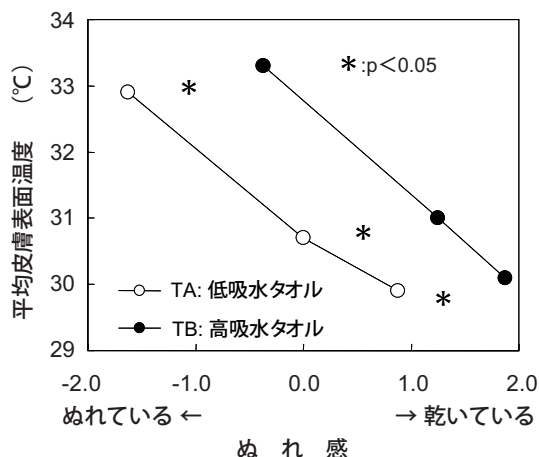


図7 ぬれ感と平均皮膚温度の関係

Relationship between mean score of wet feeling and mean skin temperature

ぬれ感を覚えており、皮膚温度の低下、すなわち時間の経過に伴って乾き感を覚える結果を示した。また、試料タオル TA あるいは TB 使用時比較したところ、低吸水性タオル TA では平均皮膚温度が 33 °C 付近でぬれ感を覚えるのに対して、高吸水性タオル TB ではあまりぬれを感じていない。さらに、時間の経過すなわち皮膚温度が低下した場合でも、低吸水性タオル TA に比べて高吸水性タオル TB のほうが有意に乾き感を覚えることがわかった (\*:  $p < 0.05$ )。

図8に示した快適感では、平均皮膚温度が高い場合に快適感を覚える傾向がみられた。使用した試料の比較において、平均皮膚温度が 31 °C 以上保つ場合では低吸水性タオル TA でやや不快と感じているのに対して、高吸水性タオル TB では有意に快適と感じる傾向が認められた (\*:  $p < 0.05$ )。

ところで、Gagge らは、皮膚温度は生体と環境の間で行われる熱交換を支配するだけでなく、熱環境に対する快適感などを表す指数になるとしている。また、皮膚温度が 30 ~ 34 °C のとき休息時や活動時の温度感覚で快適感を覚えるとしている<sup>14)</sup>。すなわち、入浴後の身体を高吸水性タオル TB で拭取った後の平均皮膚温度が 31 ~ 34 °C を示すとき、被験者が暖かく、乾きを感じ、快適感を覚えるという結果は、Gagge によって示された皮膚温度と感覚および生理学的状態に関する一般的な関係とよく一致している。したがって、拭取り直後の体幹部皮膚温度が 31 °C 以上に保たれる場合に、被験者は暖かさや快適感を覚える傾向にある。さらに、一般的に発汗は、環境温度が約 29 °C を超えて、平均皮膚温度が約 34 °C になると始まるとされている<sup>15)</sup>。入室直後の平均皮膚温度 33 °C 付近でみられるぬれ感には、熱放散のための発汗の影響も考えられるが、

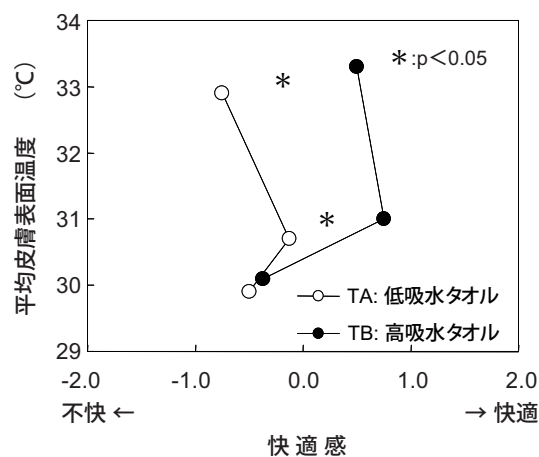


図8 快適感と平均皮膚温度の関係

Relationship between mean score of comfort feeling and mean skin temperature

いずれの被験者においても体幹部の発汗はみられなかった。すなわち、低吸水性タオル TA の使用時における皮膚の「ぬれ」は、皮膚表面上の残留水分に起因するものとする。加えて、残留水分は水の熱伝導率が空気に比べて大きいために、皮膚表面からの熱を伝えやすいことや残留水分が蒸発するときには皮膚から熱が奪われる。よって、低吸水性タオル TA の使用時には、高吸水性タオル TB に比べて、皮膚表面上の残留水分による皮膚からの熱放散量が大きくなり、入室時間の経過とともに、被験者は「寒さ」と「不快感」を覚えるものと考察できる。

したがって、冬場の脱衣場における使用を想定した場合には、入浴終了 2 分後までの時間内で、体幹部平均皮膚温度を 31 °C 付近に保つことができる高吸水性タオルを設計・開発することによって、バスタオルの使用時には「乾き感」と「快適感」が与えられる。また、拭取り後の温冷感やぬれ感ならびに快適感は、皮膚表面上の残留水分量および体幹部の皮膚温度と密接な関係にあることがわかった。

以上の結果より、入浴・拭取り直後の皮膚表面温度を測定・解析することによって、タオル使用時の吸水性の違いや快適感は評価できる。

## 5. おわりに

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、体幹部皮膚表面温度の変化とタオルの吸水性との関係について検討した。さらに温冷感、ぬれ感、および快適感に関する官能評価との関連についても考察を加えた。その結果はつぎのとおりである。

- (1) タオルの吸水性の違いによって、体幹部皮膚表面上に拭き残った水分量（あるいは残留水分量）が変化するために、入浴・拭取り動作直後の皮膚表面温度に大きく影響を及ぼす。
- (2) バスタオル使用時におけるぬれ感や温冷感、ならびに快適感は、体幹部皮膚温度や皮膚表面上の残留水分量とも密接な関係があることが明らかとなった。すなわち、冬場の脱衣場における使用を想定した5℃の環境温度では、入浴終了2分後までの時間内で、体幹部平均皮膚温度を31℃付近に保つことができる高吸水タオルを設計・開発することによって、バスタオルの使用者には「乾き感」と「快適感」が与えられる。
- (3) 入浴・拭取り動作直後における体幹部皮膚表面温度を解析することによって、タオル使用時の吸水性の違いと快適感を評価できる。

## 謝 辞

本研究を進めるに際し、試料のご提供と実験にご協力をいただいた大阪タオル工業組合所属の企業集団BEST 23グループ、ならびに元大阪府立産業技術総合研究所の坂井芳男氏および井上裕美子氏に対して、こ

こに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 吉田敬一, 小林茂雄, 柳 許子, 津田欣子, 前島雅子: 衣生活の科学, 弘学出版 (1998) p.6
- 2) 潮田ひとみ, 崔 聖心, 中島利誠: 繊維製品消費科学会誌, 36 (1995) p. 90
- 3) 潮田ひとみ: デサントスポーツ科学, 15 (1994) p.68
- 4) 緑川知子, 登倉尋實: デサントスポーツ科学, 16 (1995) p.73
- 5) 潮田ひとみ, 中島利誠: 日本家政学会誌, 47 (1996) p.579
- 6) 潮田ひとみ: 繊維製品消費科学会誌, 42 (2001) p.317
- 7) 諸岡晴美, 諸岡英雄: 日本家政学会誌, 42 (1991) p.849
- 8) 丹羽雅子, 内野政子, 森下文子: 繊維製品消費科学誌, 8 (1967) p. 249
- 9) 潮田ひとみ, 中島利誠: 繊維製品消費科学誌, 36 (1995) p.44
- 10) 小柴朋子, 田村照子: 繊維製品消費科学誌, 36 (1995) p.119
- 11) JIS L 1907 (2004): 繊維製品の吸水性試験方法
- 12) 知野光伸: 第2版繊維便覧, 社団法人繊維学会編, 丸善株式会社 (1994) p.604
- 13) 塩見 昭, 阿部久美子, 前田直美: 繊維製品消費科学会誌, 31 (1990) p.202
- 14) A.P.Gage and Y.Nishi: Handbook of Physiology. Reactions to Environmental Agents., AmericanPhysiological Society (1977) p. 69
- 15) 宮田 洋, 藤澤 清, 柿木昇治, 山崎勝男: 新生理心理学 1 巻, 北大路書房 (2002) p.225

# 中性条件下での修飾酵素の特性とラミー繊維の改質

## *Chemically Modified Cellulase Treatment of Ramie Fabric under Neutral Conditions using an Air Jet Treatment Machine*

菅井 實夫\* 上甲 恭平\*\* 林 壽郎\*\*\*  
*Jitsuo Sugai Kyohei Joko Toshio Hayashi*

荒井 基夫\*\*\*\*  
*Motoo Arai*

(2006年8月29日 受理)

Technological development of textile processing requires achievement of physical and environmental safety as well as value-added. As an application of enzymatic protein cellulase that is chemically modified with maleic acid methyl vinyl ether copolymer, treatment of ramie by MAMEC – a mixture of 60% modified and 40% non-modified – was attempted with boric buffer solution at neutral condition in an Air Jet Treatment Machine. The following results were acquired. 1) The ramie surface fluff is removed by MAMEC treatment. 2) The treatment softens rigid ramie fibers without strength loss because of the molecular size effect of MAMEC, which inhibits penetration into the fiber. Simultaneously, details of mechanism and characteristic effects caused by the high avicelase activity were studied through weight reduction behavior of ramie in MAMEC treatment and morphological observation of treated textiles and fibers.

キーワード：セルラーゼ，無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体，化学修飾，酵素加工

### 1. はじめに

近年の繊維加工技術開発においては、作業員身体への安全性ならびに環境への安全性を確保した上での風合い加工など高付加価値化が必須とされ、酵素利用はその一環でもある。繊維加工における酵素利用は、アミラーゼによるのり抜き加工、セルラーゼによる綿セルロース系繊維の減量加工あるいはジーンズにおけるバイオウォッシュ加工に取り入れられてきた。また近年ではプロトペクチナーゼによる綿繊維のバイオ精練法なども実施されている。これまでに筆者らは、綿セルロースの加水分解酵素であるセルラーゼによる繊維表面の加工について種々の検討を行い、その中で酵素のセルロース繊維への作用を繊維表面に限定するために、

セルラーゼを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修飾し、分子サイズを大きくした酵素（以下修飾酵素とする）を調製し、この修飾酵素によるセルロース系繊維への作用について検討を行ってきた<sup>1)</sup>。

検討の結果、同一の減量率で比較した場合、修飾酵素で処理した糸の強度低下が元の酵素で処理した糸のそれより常に低く抑えられることなどを見出し、我々は修飾酵素が繊維内部へ侵入し難く繊維表面に局在化するため、その減量作用が強度低下に寄与しない繊維表面に限定されるためであると考察した<sup>2)</sup>。その結果、この修飾酵素の一番の特徴は、被加工物の加工程度（より具体的には、加工の進行に伴う強度低下）を制御しやすい点であることがわかった。その後、この化学修飾セルラーゼの各種特性を検討する中で、修飾酵素をホウ酸系緩衝液で調整した中性浴で使用した場合にも、高いアビセラゼ活性（セルロースの結晶性が高い領域に作用できる能力の指標）を保持できることを見い

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 京都女子大学 家政学部

\*\*\* 大阪府立大学名誉教授

\*\*\*\* 中部大学応用生物学部

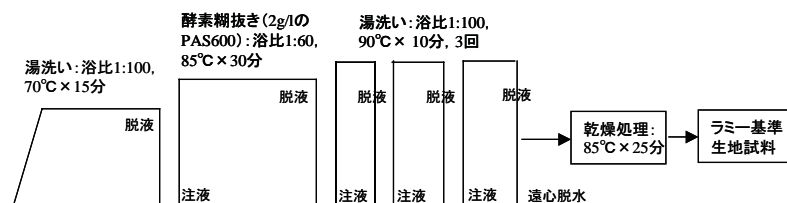


図1 実験に供したラミー生地の前処理方法

The pretreatment of a ramie cloth was performed according to the above procedure

だし、高結晶領域を綿より多く含むラミー繊維を用いて中性条件下で生地表面の毛羽取り処理および風合改質の可能性に言及した<sup>3)</sup>。ここでは修飾酵素のホウ酸緩衝液系でのラミー糸への作用挙動の詳細と、実機レベルの気液流染色加工機でのラミー生地の加工性を検討した結果について報告する。

## 2. 実験方法

### (1) 修飾酵素の調製および繊維供試料の前処理

#### (A) 修飾酵素の調製

修飾酵素は、市販トリコデルマ・ピリデ系酸性セルラーゼ(セルライザー:ナガセ生化学工業(株))と、市販の無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体(Gantrez AN119 (mw87,000): GAF Chemical Corp.)を既報の条件下で反応させることにより調製した<sup>2)</sup>。20℃、24時間の反応で調製した修飾酵素の修飾率は約60%であった。このセルラーゼの化学修飾においては修飾と未修飾のセルラーゼを分離精製していないので、実験に使用した酵素はそれら両者が混在している。なお、以後の図表における英語表記においてはこの修飾酵素をMAMECと記す。また、酵素活性はソモギ・ネルソン法<sup>4)</sup>により測定した。

#### (B) 試験糸ならびに試験布の前処理

試験用の糸試料としては60番手精練ラミー双糸をそのまま用いた。また生地試料としては、入手したラミー100%生地(60番手単糸、平織り)を図1に示した糊抜き処理手順により、図2に示した気液流染色加工機(CUT-MJ-25R(株)日阪製作所製)を用いて処理した。なおこの装置は薬液調整用の予熱槽を具備するとともに、熱による酵素の失活を防ぐためボイラー蒸気を直接缶体内に導入することなく、温調した熱交換パネルによる間接加熱方式での加熱が可能で、主として酵素加工に特化した実機レベルの試験加工機である。

糊抜き処理後に遠心脱水した生地は、85℃のタンブラー乾燥機(Asahi ANT2020)で25分間乾燥処理し、この生地を以下の酵素処理に用いる基準生地試料として用いた。



図2 気液流染色加工機 (CUT-MJ-25R)

Air jet treatment machine

#### (2) 酵素処理

pH8のホウ酸緩衝液に酢酸を添加し、pH7に調整した中性条件下<sup>5)</sup>の緩衝液系を調製し、気液流染色加工機によって以下の処理を行った。修飾酵素の場合は1.4g/l、元の酵素では2.0g/lの濃度で50℃×所定時間、浴比1:60で酵素処理を行った。サンプリングは所定時間毎に装置を停止し、生地長50cmずつ切り取り採取し、装置を再稼働した。所定時間毎にサンプリングした生地は、ワッシャーを用い、85℃×15分で酵素を失活させた。脱液後90℃の水を注入し、浴比1:100で10分間の湯洗いを、水を換え3回行った。生地は脱液の後、85℃のタンブラー乾燥機(Asahi ANT2020)で25分間乾燥処理した。

#### (3) 試験評価

##### (A) 形態観察

実体顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡((株)日本電子, JSM-TI100)を用い生地表面の毛羽状態を観察した。

##### (B) 生地の密度変化

生地のタテ糸方向ならびにヨコ糸方向のについてそれぞれ、単位インチ長当たりの本数を数え、本数変化から織密度変化を表した。

##### (C) 生地の減量率

生地の減量率については、実機での処理のため厳密な意味での減量率を求めることが困難なため、それぞれ各試料から正確に20cm角の生地を切り取り、20℃、



65 %RH で調整したのち、それぞれの生地重量の変化から計算した。

なお、「中性条件下での修飾酵素処理によるラミー糸の重量減少」および「酵素処理で生じる還元糖の生成量から換算したラミー糸の減量率」「中性条件下でのラミー糸の強度保持率」におけるラミー糸の酵素処理はビーカー試験で行った。

**(D) 引張り試験**

各生地試料からタテ糸を抜き取り、20 °C、65 %RH の恒温恒湿下で一週間水分率調整したのち同温湿度下でオートグラフ ((株) 島津製作所製: AG-10kNG) を用い、糸長 20 cm、引張り速度 20 cm/min で測定し、強度伸度を求めた。測定本数はそれぞれ 30 本とした。

**(E) KES 風合い試験**

また加工後の生地試料を 20 °C、65 %RH の恒温恒湿下で 1 週間調整したのち同温湿度下で KES 風合い試験機(カトーテック(株);KES-FB システム)を用い、圧縮・曲げ・表面・せん断・引張りの各特性を測定した。

**3. 実験結果と考察**

**(1) 中性条件下でのラミー糸の減量率**

**(A) 中性条件下での修飾酵素処理によるラミー糸の重量減少**

1/20 M- ホウ酸緩衝液 (pH 8) に 1 M- 酢酸を添加し pH 7 に調整した緩衝液を用いて、修飾酵素 0.5 g/l と 1.4 g/l 濃度 (以下、修飾酵素の濃度は、セルライザーの量で換算した値であり、アビセラゼ活性値が等しい濃度) の溶液を調製した。また、同じ緩衝液で修飾酵素とのアビセラゼ活性値をそろえた元の酵素溶液 (セルライザー溶液) も調製した (本実験条件では 0.7 g/l ならびに 2.0 g/l 濃度に相当)。これらの酵素溶液を用い、50 ml の三角フラスコ中、浴比 1 : 40、40 °C の条件下、60 番手の精練ラミー糸を 240 分まで振とう処理した。その減量挙動を図 3 に示した。どちらの酵素も、低い濃度の場合の減量率は 1 % 弱、また、高い濃度の場合でも、1.2 % 弱の重量減少であった。この結果、アビセラゼ活性値をそろえた場合、修飾の有無にかかわらず同等の減量効果を示し、ラミー糸の減量率にはアビセラゼ活性が大きく影響していることがわかった。

**(B) 酵素処理で生じる還元糖の生成量から換算したラミー糸の減量率**

前記 (A) における酵素処理溶液中には、分解により生成した還元糖が存在しており、この還元糖量をネルソン-ソモギ法により測定し、その値から換算したラミー糸の減量率を図 4 に示した。図 4 における修飾酵

素 0.5 g/l ならびに元の酵素 0.7 g/l 処理では、重量減から求めた減量率 (図 3) との間に大きな開きが見られた。この差は、低い濃度でのラミー糸への酵素処理では、その減量率の多くは単に毛羽落ちとしての重量損失の表れとみなすことができることを示している。他方、修飾酵素 1.4 g/l ならびに元の酵素 2.0 g/l 濃度の処理では、ラミー糸の重量減少から測定した減量率との差が小さくなったことから、高濃度処理では単なる毛羽落ちに留まらず、処理時間とともにセルロースから還元糖を生成する分解作用がより進行している可能性が示唆された。

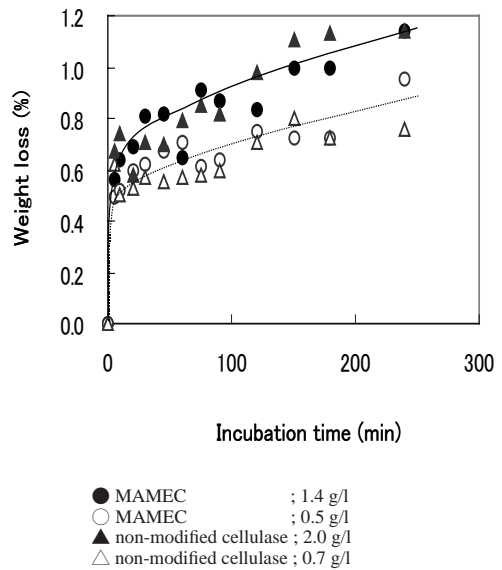


図 3 pH 7.0、40 °C の条件下、未修飾および修飾酵素で処理したラミー糸の減量率

The weight loss of ramie yarns treated with MAMEC and non-modified cellulase under condition of pH 7.0, 40 °C

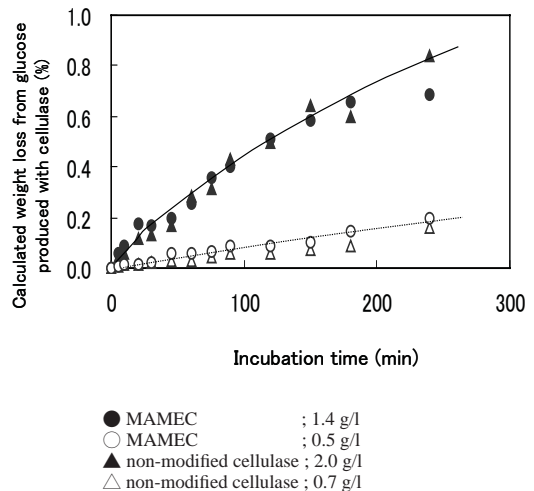


図 4 図 3 で示した酵素処理浴中に生成したグルコース量から換算したラミー糸の減量挙動

Calculated weight loss from glucose produced with cellulase in the bath referred in Fig.3

### (C) 中性条件下でのラミー系の強度保持率

ラミー糸の強度保持率を図5に示す。図から、修飾酵素0.5 g/lならびに元の酵素処理0.7 g/l処理では、修飾酵素も元の酵素の場合も減量処理時間に対する強度保持率低下が緩やかであった。

他方、修飾酵素1.4 g/lならびに元の酵素2.0 g/l処理では、低い濃度での処理に比べて減量率の増加はわずかなのであるにもかかわらず明らかな強度低下が認められた。このことから、繊維の強度保持に大きく寄与するセルロース分子主鎖の分解が生じていることが強く示唆される。なおこの条件下において、修飾酵素処理では減量初期の段階から常に元の酵素処理よりも強度保持率を高く保持することができた。

この差については、(1) 修飾酵素はラミー繊維内部への浸透が抑制されるため、その加水分解作用が強度低下に寄与しないラミー繊維表面に優先して起こったこと<sup>5)</sup>、(2) 高分子量の修飾酵素が繊維表面に局在化することにより未修飾酵素の作用も抑制されたこと<sup>5)</sup>、などの作用が考えられる。しかし、低濃度酵素処理では、修飾酵素処理系と元の酵素処理系の強度保持性に差がなかったことから、中性条件下ではこれら(1)、(2)の作用機構の寄与は小さく、アビセラゼ活性とセルロース主鎖の非晶性領域においてランダムな分子鎖切断をするCMCアーゼ活性を示す酵素との作用バランス差が影響したことが示唆される。

すなわち、本実験では、pH 7でのアビセラゼ活性を揃えたが、このときのCMCアーゼ活性値の保持率/アビセラゼ活性値の保持率の値は、修飾酵素の場合は1.06 (85 % /80 %)、元の酵素の場合1.42 (50 % /35 %)であった。このことから元の酵素の方が、CMCアーゼ活性の比率が高い状態で酵素作用が生じたことがわかる。相対的に高いCMCアーゼ活性値を示す酵素作用による繊維の分解作用は、減量率の増加に伴う強度低下が大きい<sup>6)</sup>。したがって、特に高い酵素濃度の条件においては、元の酵素で処理した試料は、修飾酵素で処理の場合よりも減量率の程度に比べて、大きな繊維強度低下が生じたものと考えられる。

#### (2) ラミー生地の気液流染色加工機による酵素処理

一般的酵素のり抜き剤であるアミラーゼ製剤を使い、ラミー生地ののり抜き処理を行うと、図6に示すように生地表面には、顕著な毛羽立ちが生じる。この不要な毛羽立ちを除去し、さらに生地に柔らかさを与える風合い改質効果を得るため、酵素(セルラーゼ)加工を行う方法が考えられる。そこで修飾酵素の作用が織物物理特性としてどのように現れるかを検討した。その結果を、ラミー生地の織密度、厚み、見かけ重量変

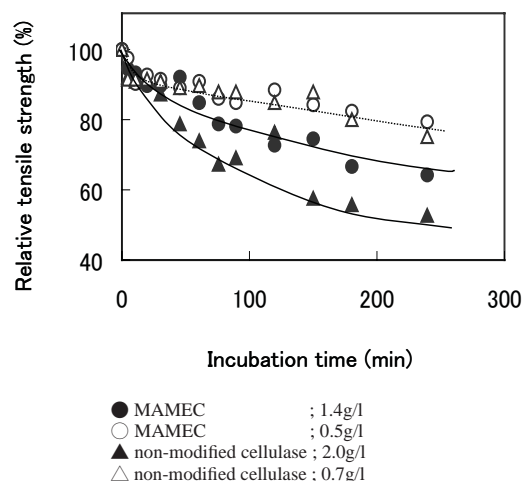


図5 未修飾および修飾酵素で処理したラミー糸の強度保持率

The relative tensile strength of ramie yarns treated with MAMEC and the non-modified under condition of pH 7.0, 40 °C



図6 酵素(アミラーゼ)糊抜き剤処理後のラミー生地表面。多くの毛羽立ちが生じている。

Fluff was raised after desizing with amylase treatment.

化から考察した。

まず酵素処理による生地の織密度変化と生地の厚み変化を計測した結果を図7に示した。図中、生地の織密度(本/インチ)は300本分の糸幅(インチ)を実測して求めた。また、生地の厚みは、KES圧縮試験機を用い、50 gf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えた時の厚みTm(mm)を計測した。図7からタテ糸密度ならびにヨコ糸密度ともに多少のバラツキは認められるものの、酵素が化学修飾の有無に関わらず、処理後のラミー生地の織密度変化は極めて少ないことが分かった。このとき生地厚み変化Tmを見ると、両酵素とも加工の初期段階でTmがわずかに上昇し、その後緩やかに減少することが分かった。

そこで、織密度の変化がなかったものと仮定して、正確に20 cm角の試料片を切りだし、その重量変化から見かけの減量率を求め、その結果を図8に示した。150分時点では若干差があるものの200分までの範囲内では、両酵素による処理生地ともに、ほぼ等しい減

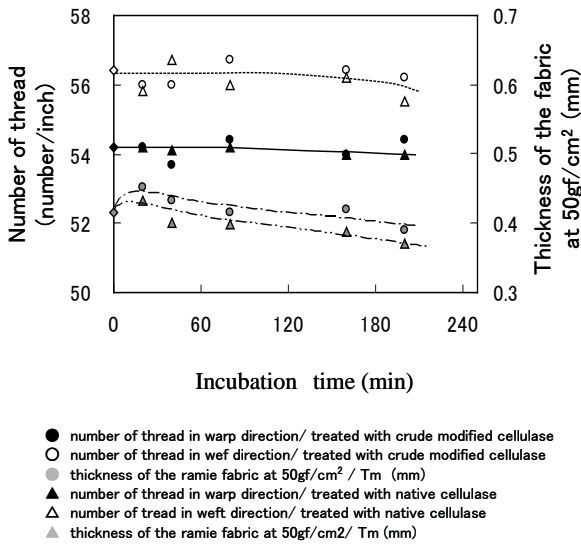


図7 酵素処理によるラミー生地の状態変化

The number of thread of ramie fabric and its thickness changes by enzymatic treatment

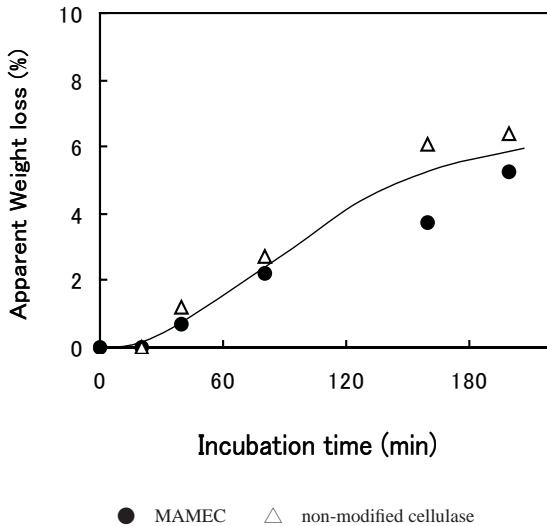


図8 気液流染色加工機を用い、修飾酵素で処理したラミー生地の見かけの減量率

Behavior of weight loss of the ramie fabric treated with air jet treatment machine with MAMEC and non-modified cellulase

量挙動を示した。

以上、工業生産において、この加工は生地の重量減少が若干伴うものの、織密度や厚みなど生地の物理的な基本特性には大きな影響を及ぼさない加工であることが分かる。

(3) ラミー生地表面の毛羽除去および織組織形態変化

次に、修飾酵素による減量処理後の、ラミー生地表面の毛羽状態の観察結果を図9ならびに図10に、糸一糸間の形態観察結果を図11に示す。これらの図から、酵素処理時間に伴い、生地表面ならびに糸間ともに、毛羽が除去されたことが分かる。また、このときの単繊維の表面写真を図12(a), (b), (c)に示した。修飾酵素

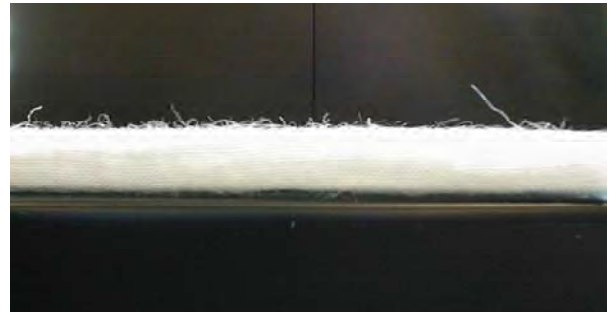


図9 pH 7.0, 50 °C の中性条件下、修飾酵素で40分処理したラミー生地の毛羽状態

Side view of the ramie fabric after treatment with MAMEC, at pH 7.0, 50 °C , 40 min



図10 pH 7.0, 50 °C の中性条件下、修飾酵素で200分処理したラミー生地の毛羽状態

Side view of the ramie fabric after treatment with MAMEC, at pH 7.0, 50 °C , 200 min

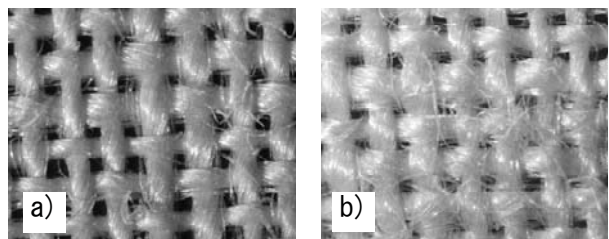


図11 修飾酵素で処理したラミー生地表面  
a) 200分処理後 b) コントロール (基準試料)

200分の酵素処理で糸と糸の間にあった毛羽が除去された様子が明らかに分かる。

Surface view of the ramie fabric after treatment with a) MAMEC at pH 7.0, 50 °C , 200 min, b) control

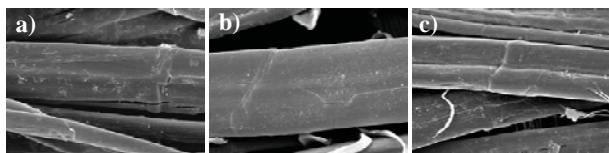


図12 200分の酵素処理をしたラミー繊維の表面  
a) 修飾酵素での処理  
b) 元の酵素での処理  
c) コントロール (基準試料)

Surface view of the ramie fiber after treatment with a) MAMEC, b) non-modified cellulase at pH 7.0, 50 °C , 200 min and c) control

で200分処理したラミー生地繊維(図12(a))は、酵素処理による顕著な変化は認めなかったが、元の酵素で処理した場合には、図12(b)に示したように繊維表面の凹凸感が減少した。なお、元の酵素で処理した生地の場合、修飾酵素処理布と比較して、若干毛羽の除去速度が速いことを確認している。

#### (4) 繊維強度への影響

次に酵素作用が繊維強度に及ぼした影響を調べるため、生地からたて糸を抜き取り、その強度保持率変化を求め図13に示した。横軸は見かけの減量率をとり、縦軸には強度保持率を示した。図から元の酵素による処理布の糸強度は、酵素処理の初期段階から急速に低下していることが分かる。他方、修飾酵素で処理した場合、酵素処理の初期段階からの強度低下は緩やかで、この実験範囲内において、常に元の酵素で処理した糸の強度保持率を上回っており、物理的な損傷が抑制されていることが分かった。これは先に、ホウ酸でpH 7.0に調整した系では、元の酵素は、修飾酵素と比べて、CMCアーゼ活性の比率が高い状態で酵素作用が生じていることを述べた<sup>2)</sup>が、CMC-アーゼ活性を示すendo型セルラーゼの作用による繊維の分解は、繊維の減量率の増加に伴う強度低下がexo型セルラーゼの場合よりも大きくなる<sup>3)</sup>ことから、ラミー糸を元の酵素で処理した場合、修飾酵素で処理した場合よりも、大きな繊維強度低下が生じたと考えられる。今回の染色加工実機を用いたラミー生地の処理についても、同様の挙動を示したものと考える。

以上の変化をきたしたラミー生地は、KES試験機で測定すると、例えば図14に示すような挙動を示した。図は横軸に曲げ剛さをとり、縦軸に曲げヒステリシス(2HB/B; Residual Curvature)を示した。図中の数字は酵素処理時間である。酵素処理した生地の曲げヒステリシスは基準布と比べ、すべて低い値をとっており、曲げ歪みが減少し、生地の曲げ反発性(回復性)が向上していることが分かる。

曲げ反発性を向上させる作用は、修飾酵素で処理したラミー生地の方が元の酵素処理した生地よりも若干強く現れた。またこのとき、曲げ剛さの変化を見ると、元の酵素処理の場合、矢印で示したように、長時間の酵素処理で曲げ柔らかさが大きく増すことがわかった。これらの結果から、ホウ酸で調整した中性条件下での修飾酵素によるラミー布処理は、生地の強度低下を制御しやすく、かつ毛羽除去についても有効な処理ができることがわかった。またこのとき、処理布の風合い特性も変化させることがわかった。しかしながら、ラミーなどの麻繊維製品は、麻繊維のもつ特異な反発性

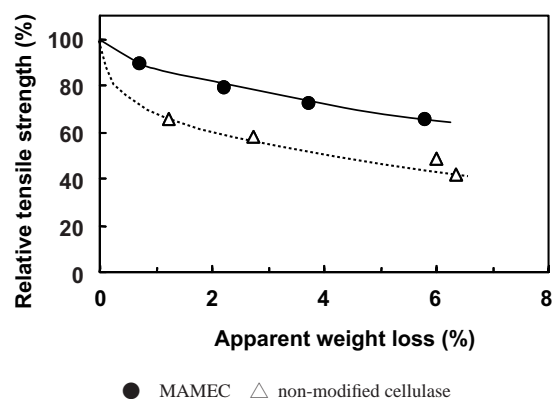


図13 pH 7.0, 50 °Cの条件下、修飾酵素で処理したラミー生地から抜き取った糸の相対強度保持率変化

The relative breaking strength of ramie yarns from fabric treated by MAMEC and non-modified cellulase under condition of pH 7.0, 50 °C

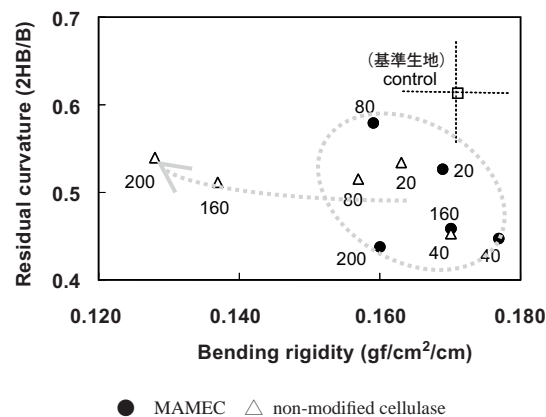


図14 酵素処理によるラミー生地の曲げ特性変化  
Bending properties of ramie fabric after enzymatic treatment

(弾性)が評価される生地でもあることから、実際の加工現場では、必要とする毛羽除去程度と風合い変化(柔らかい特性が強まる)ならびに強度保持のバランスを考慮したうえで加工を行う必要があり、さらにそれぞれの機械毎のファクター(機構、スピード、容量等)を考慮し、基礎データを取った上で処方を検討する必要がある。

## 4. あとがき

綿よりも多くのセルロース高分子結晶領域を含むラミーをホウ酸系緩衝液で調整した中性浴で修飾酵素処理し、重量変化と強度変化を求めた結果、修飾酵素が有するアビラーゼ活性がラミーの毛羽除去および繊維の柔軟化加工として有効に作用することを示した。

また、同条件で実機レベルの気液流染色加工機でのラミー生地の加工を試みた結果、強度、厚み、寸法変化とも実用的には問題のない範囲内で、毛羽も少なく

柔軟な生地加工することができた。

### 参考文献

- 1) 上甲恭平, 菅井實夫, 木村和臣, 林 壽郎, 荒井基夫 : 繊維学会誌, **56**, 10, (2000) p.473
- 2) 菅井實夫, 上甲恭平, 林 壽郎, 荒井基夫 : 繊維学会誌, **58**, 12 (2002) p.466
- 3) 菅井實夫:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.18 (2004) p.39
- 4) Somogyi, M., Notes on Sugar Determination: J. Biol. Chem., **195** (1952) p. 19
- 5) 菅井實夫, 上甲恭平, 林 壽郎, 荒井基夫 : 繊維学会誌, **60**, 1 (2004) p.50
- 6) E. Hoshino, M. Nomura, M. Takai, M. Okazaki, K. Nishizawa, and T. Kanda: J. of Fermentation and Bioengineering, **77**, 5 (1994) p.496



# 他誌掲載論文等概要

(2005.7.1 ~ 2006.6.30)





## 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\*

大阪府立産業技術総合研究所(産技研)では、大学等が発明・発見した新しい技術を研究し、府内中小企業の技術ニーズに合わせて実用技術化することにより、新製品開発に結びつけ高付加価値製品の製造による国際競争力を持った企業の育成を目指しています。研究開発型の技術支援施設として運営を行っている産技研においては研究業務が重要な位置を占めていて、特に産学官共同研究事業の推進に力を入れています。また

研究業務によって得られたさまざまな成果の迅速な普及を図るため、技術普及事業を積極的に進めています。産技研ではこのほかにも人材育成、依頼試験、機器貸与、開放研究室事業などを通じて企業の求める技術支援を行っています。

日本繊維機械学会誌, 59, 1 (2006) p.73

\* 業務推進部 研究調整課

## 放電加工断面観察のための試料作製

増井清徳\* 曾根 匠\*\*

放電加工は、火花放電による材料の熱的な溶融・除去現象を利用するので、加工された表面には、母材とは質的に異なった「加工変質層」が形成される。観察用試料作製の優劣は、解析結果に大きな影響を及ぼす。したがって、こうした表面層をできる限り損なわないように配慮する必要がある。本稿では、放電加工で多

く使用されている鉄鋼系材料について、放電加工面の観察に必要な加工試料の作製法について紹介した。

電気加工学会誌, 39, 92 (2005) p.42

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 機械金属部

## 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\*

プラスチック・ラピッドプロトタイピング技術および溶融積層式ラピッドプロトタイピング装置の説明と紹介をした。ならびに、溶融積層式ラピッドプロトタイピング法により作製したポリカーボネート樹脂製造形物をワーキングモデルとして高精度に利用するため

の取り組みについて報告した。また、大阪府立産業技術総合研究所のプラスチック分野のものづくりのIT化への対応について紹介した。

商工振興, 58, 6 (2005) p.9

\* 機械金属部 加工成形系

## 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\*\*\*\*

工業製品における要求精度の向上、寸法の微細化により、従来の加工技術では市場の要求に応えられなく

なりつつある。そこで近年、電場、磁場等の外場を用いた加工技術が注目されている。ER 流体(電場強度に

よって粘度が変化する流体)を援用した研磨技術として、ER スラリー (ER 流体に砥粒を混合しスラリー化したもの)の粘性変化を利用することにより、研磨作用を印加電場で制御することが考えられる。そこで、パターン電極 (電極をパターン化して片側に配置したもの)を用いてER 流体援用研磨を実現することを提案し、実験の結果、電場の印加によって研磨における除去量

が増加することを確認した。

日本機械学会論文集 C 編, 71, 708 (2005) p.2629

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 大阪大学大学院 工学研究科

\*\*\* シャープ株式会社

\*\*\*\* 株式会社 ER テック

## 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\*

近年、電場、磁場等の外場を用いた加工技術が注目されている。ER 流体 (電場強度によって粘度が変化する流体)を援用した研磨技術として、ER スラリー (ER 流体に砥粒を混合しスラリー化したもの)の粘性変化を利用することにより、研磨作用を印加電場で制御することが考えられる。我々は、パターン電極 (電極を

パターン化して片側に配置したもの)を用いて ER 流体援用研磨を実現することを提案した。

機能性流体を用いたスマートフルードパワーシステムに関する研究委員会研究成果報告書 (I)

\* 機械金属部 加工成形系

## 堺和包丁

北原洋爾\*

包丁には大きく分けて和包丁と洋包丁があり、概ね片刃で差し柄のものが和包丁で、主として日本料理に使われる。たばこ包丁に端を発する堺和包丁の製造は600余年の歴史を誇り、その伝統は高級和包丁の生産技術に脈々と継承されている。現在でも、堺で製造される包丁の主製品は、数ある包丁のなかでも特に、調理の専門家の需要が多い高級和包丁である。これら包

丁職人には大きく分けて鍛冶職と刃付職があるが、鍛冶職が行う仕事だけでもおよそ30工程を要する。これら数多くの工程のなかで特に優れた技術を必要とする「火造り」、「生たたき」、「泥塗布焼入れ」について検証した。

熱処理, 45, 4 (2005) p.226

\* 機械金属部 加工成形系

## 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\*

高炭素、高バナジウム量とした Fe-C-V 系組成において、晶出するバナジウム炭化物を球状化することに成功したことを報告する。微量遠心铸造機を用いて微量溶解したものに Ni-Mg 合金を 5% 添加により炭化物球状化処理を施し、炭化物が球状化することを確認した。この後、通常の高周波溶解炉により溶製したものに適

用して、球状炭化物を含有するペーナイト基地、マルテンサイト基地材料の硬さ、耐摩耗性などについて解説する。

商工振興, 58, 12 (2006) p.11

\* 機械金属部 金属材料系

## 擬似 $\psi$ 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\*\*\*

歯車歯元部のような狭隘部にある曲面部のX線応力測定法「擬似 $\psi$ 角変化法」を考案した。歯元部の歯たけ方向残留応力は、歯の曲げ疲労強度に大きな影響を及ぼすが、従来のX線応力測定法では隣接歯によってX線経路が遮蔽されるため、隣接歯を除去することなくこれを測定することは困難であった。本手法は、隣接歯の除去を要せず、遮蔽が生じないX線経路条件の下で、X線入射角および被測定物の姿勢を一定に保つ

たまま、X線照射位置を歯元曲面内において平行移動させ、照射位置と $\psi=0^\circ$ 時の回折角との関係を測定することにより、歯たけ方向応力を得るものである。本手法の測定理論およびラックへの適用結果を示した。

材料, 54, 12 (2005) p.1307

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 東大阪市立産業技術支援センター

\*\*\* 機械金属部 加工成形系

## 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\*

アルミニウムの高強度化、耐摩耗性の向上を目的として、アルミニウム溶湯に金属粉末を添加・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金属間化合物を生成・分散させる手法を開発した。従来のセラミックス強化アルミニウム材料の作製に用いられる溶湯攪拌法よりも、低温、短時間で複合材料が得られた。凝固組織に及ぼす添加金属粉末

サイズ、攪拌速度、溶湯温度などの作製条件の影響を明らかにした。さらに、添加金属の種類と生成する金属間化合物の分散性との関係について調査し、金属粉末の酸化物生成自由エネルギーなどの観点で考察した。鑄造工学, 77, 11 (2005) p.731

\* 機械金属部 金属材料系

## 「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\*\*

講座「実用化期の複合材料技術と課題」の1篇として、AEとサーモグラフィによる複合材料損傷の非破壊評価について、複合材料、とりわけ、FRPのAE試験規格の評価原理や試験概要を解説するとともに実機への適用例を紹介した。また、板を伝播する弾性波の波動分散を考慮したAE波形シミュレーションや位置標定の最近の研究と動向を解説した。一方、赤外線サーモグラフィによる非破壊試験(TNDT)では、TNDTの原理、

特長を述べるとともに、新しい装置の開発、それに伴う実機への適用の拡大および相関計測や時間領域での計測の展開を紹介した。また、熱弾性解析を用いた損傷解析法、その定量損傷解析への展開についても述べた。

材料, 55, 3 (2006) p.341

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 東京工業大学

## 環境対応めっき技術の試み

横井昌幸\*

水溶液を用いるめっきプロセスではめっき工程から排出されるスラッジを、含水率 70~80% にしてセメント固化して埋め立て処分しており、スラッジの削減、再資源化利用技術の開発が強く求められている。この問題を解決するため、複数の陽極を用いたり、イオン交換膜を付帯した不溶性陽極を導入してめっきプロセスを高度化し、クローズド化することを試みた。装飾

用ニッケルめっきラインへ不溶性陽極を導入し長期連続運転した実施例、Ni-W などのニッケル系合金めっきに 3 種類の陽極を導入して、めっき液を無廃浴化した例を示した。

商工振興, 58, 11 (2005) p.10

\* 機械金属部 金属表面処理系

## めっき添加剤の作用機構

横井昌幸 \*

めっきの添加剤は、これまで経験的な手法により探索されてきた。添加剤の作用は大変興味深く、かつそれによって得られる製品の付加価値も大きなものである。しかし、添加量が微量であること、めっき界面で作用することなどの測定上の難しさに加え、添加剤成分の具体的な名称すら明らかでない場合も多い。ここ

では、その作用が比較的良好に研究されている銅めっき、ニッケルめっき、スズめっき、亜鉛めっきの光沢、レベリングに關与する添加剤についてその作用機構の概略を述べた。

めっき最新技術, (2006) p.47

\* 機械金属部 金属表面処理系

## 大阪府立産業技術総合研究所

横井昌幸 \*

大阪府立産業技術総合研究所は、大阪工業の太宗をしめる中小企業群の振興を目的として、昭和 4 年に大阪工業奨励館として創設され、それ以降幾多の変遷を経て現在の総合研究所に至っている。当所は開放と交流をテーマとして掲げ、依頼試験、相談、設備貸与などの技術支援業務を行うとともに、現場ニーズに対応した研究開発、先端技術の研究開発を推進し、企業の

技術開発支援を行っている。金属表面処理系では、金属分析、腐食試験などの依頼試験業務の比重が大きい。各種制度による研究開発を通じて産業界との連携を積極的にすすめている。

表面技術誌, 57, 5 (2006) p.348

\* 機械金属部 金属表面処理系

## めっき皮膜の耐食性

森河 務 \*

めっき皮膜の主な用途は、1) 装飾用、2) 防食用、3) 工業用、4) 各種機能性である。これらの表面機能性を発揮するには、めっき皮膜の耐食性が大切である。めっき皮膜の耐食性を向上させる方法としては、めっき皮膜の多層化、クロメート処理、塗装などが行われている。

ここでは、めっき皮膜の耐食性を取り上げ、腐食とその要因、めっき皮膜の耐食性、ならびに向上法などを取り上げ解説した。

めっき最新技術, (2006) p.281

\* 機械金属部 金属表面処理系

## 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\*\*\*\*

オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を劣化させずに表面硬化する手法として、SUS316に対して、723 Kの温度でプラズマ浸炭と窒化の複合処理（逐次処理および同時処理）を検討した。その結果、複合処理を施したすべての試料で、窒化層の下に固溶炭素の濃縮が見られ、複合処理をすることにより、窒化あるいは浸炭の単一処理に比べて、処理層を厚くすることができた。また、複合処理では、窒化処理における深さ方向の硬さの急激な低下が緩和され、表面から内部にかけて、より緩やかな硬さ分布が得られた。浸炭と窒化

の同時処理では耐食性の劣化を示したが、逐次処理では未処理材と同等の耐食性を示した。すなわち、浸炭と窒化の逐次処理により、硬さと耐食性に優れた処理層を厚くすることが可能であることを見出した。

Surface & Coatings Technology, **200** (2005) p.507

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科  
\*\* 機械金属部 金属表面処理系  
\*\*\* 機械金属部 金属表面処理系  
\*\*\*\* SDC 株式会社

## 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\*\*\*\*\*

マグネシウム (Mg) 合金は、軽量でリサイクル性に富むため、その需要が増大することが予想される。しかし、他の素材に比べて、耐摩耗性と耐食性に劣るため、その使用範囲は限定されてきた。それらの欠点を改善するために、低摩擦で良好な耐摩耗性と耐食性を有するダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜のコーティングは、有望な表面改質法のひとつである。通常、コーティングにあたって Si や Cr などの中間層が必要とされるが、これらの膜の使用はリサイクルの妨げになることが考えられる。本研究では、前処理として Mg 合

金に SiC およびグラファイトの媒体によるピーニングを行い、その後、中間層を使用せずに DLC 膜をコーティングし、作製した試料の摩擦・摩耗特性を評価した。

Thin solid films, 506-507 (2006) p.378

\* 機械金属部 金属表面処理系  
\*\* 機械金属部 金属材料系  
\*\*\* 機械金属部  
\*\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科  
\*\*\*\*\* 金沢大学ベンチャービジネスラボラトリー

## 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 —環境にやさしい塑性加工技術の提案を目指して—

三浦健一\* 白川信彦\*\* 出水 敬\*\*\*

耐摩耗性に優れた硬質コーティング膜に潤滑剤等を充填・保持させるための微細孔を形成する技術を開発した。微細孔の効果について調べるため、微細孔硬質膜を被覆した塑性加工金型を試作し、円筒深絞り試験に供した結果、加工油の粘度が低い場合に微細孔の効果が顕著に現れることがわかった。近年の環境問題か

ら、様々な加工の分野において加工油の低粘度化および低減化が強く望まれているが、本技術はこのような分野への提案が可能と考えている。また現在、本技術を用いることで加工油の非塩素化が実現できる可能性も見出しており、当研究所では環境にやさしい塑性加工技術として、本技術の提案、実用化を目指している。

## 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\*\*\*

これまでに、油中での放電加工によるチタンの表面改質を試み、TiC層の形成による耐摩耗性の向上を確認した。しかし、炭化チタンは、チタンと炭素の比に一定の数値を持たないために、処理面と加工層の構造比較が困難で、その形成状況の考察が行いにくい。そこで、各種炭素比を持つ炭化物を生成する4,5,6族の高融点金属であるZr,Hf,V,Nb,Ta,Cr,Mo,Wを処理材として用い、放電加工によって浸炭処理を行った。その処理面と加工層を分析することによって、炭化物の形成状

況を解析するとともに、放電加工による各種高融点金属材料に対する浸炭処理の可能性について検討を行った結果、しゅう動試験において良好な結果を示すものも得られた。

電気加工学会誌 39, 91 (2005) p.16

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 機械金属部 加工成形系

\*\*\* 機械金属部

## 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\*\*\*\*

燃焼合成を用いて球状黒鉛鋳鉄基板上にけい素を含むNi-Al系金属間化合物皮膜の作製を行った。本研究では、けい素添加が生成相、硬さ、耐摩耗性、密着性などのコーティング特性に及ぼす影響を検討した。DTAの結果、Ni-Al混合粉末圧粉体へのけい素添加によって燃焼温度、反応開始温度は低下し、発熱量は増大することが明らかとなった。いずれのコーティング層も複数の生成相からなり、また、接合界面には界面層が生成した。けい素添加の場合に生じるAl-Si液相によって、コーティング層の空隙率は減少した。合成されたニッケルアルミナイドコーティング層は、9at%Si

までのけい素の添加において、600HV以上の硬さを有していた。コーティング層は全てFCD基板と比較して耐摩耗性が劇的に向上した。コーティング層の接合性は、Ni-Al混合粉末圧粉体へのけい素添加により接合界面の脆性層が薄くなることによって増大した。

鑄造工学, 77, 11 (2005) p.744

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\*\* 金沢大学大学院 自然科学研究科

\*\*\*\* 韓国啓明大学校 工科大学

## 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\*\*

アークイオンプレーティング法を用いて被覆したクロム窒化物皮膜について、ドロップレットに起因した

表面粗さの変化が摩擦・摩耗特性に及ぼす影響を調査した。大気中無潤滑でアルミナボールに対するクロム

窒化物皮膜の往復式摩擦・摩耗試験を行った結果、試験中に低摩擦係数に移行する現象が認められ、表面粗さが大きいほど低摩擦係数への移行時期は遅くなった。皮膜表面に突起や起伏が存在する場合、摩擦係数は比較的高かったが、摩耗の進行により突起や起伏が除去されて平坦な皮膜表面が現れると、低摩擦係数に移行

した。低摩擦係数への移行は相手材のアルミナボールに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からなる摩擦生成物が堆積することに起因していた。

表面技術, **57**, 4 (2006) p.283

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 次長

## Theoretical Study of $\text{NH}_3$ Adsorption on Fe(110) and Fe(111) Surfaces

左藤眞市\* 藤本 博\*\* 小林久芳\*\*

鉄表面と腐食抑制剤との化学相互作用を理解するために、Fe(110)面とFe(111)面をモデル化したクラスター鉄表面とアミン系腐食抑制剤をモデル化したアンモニア分子を用いて、これらの化学吸着を、密度汎関数法を用いた精密な分子軌道計算とフロンティア軌道理論を応用した軌道相互作用対を用いて理論的研究を行った。エネルギー計算からアンモニア分子は鉄表面の on-top サイトで最も吸着されやすく、電子密度解析から化学相互作用にはアンモニアから鉄表面への電子の非

局在化相互作用が重要な役割を果たしていることがわかった。また軌道相互作用対から、この非局在化相互作用に起因する分子軌道をそれぞれ見出すことができた。

The Journal of Physical Chemistry B, **110**, 10 (2006) p.4846

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 京都大学

\*\*\* 京都工芸繊維大学 工芸学部

## Thermal Transient Response of Membrane-Structured-Superconducting $\text{MgB}_2$ Detector by Using 20-ps Pulse-Laser

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\*

プレリミナリ-な実験として 20 ps のパルスレーザーで照射して、中性子検出用  $\text{MgB}_2$  超伝導薄膜の熱応答特性を測定した。町田の計算により中性子捕獲での発熱時間は極めて短いことがわかったので  $\text{MgB}_2$  素子の熱伝導率、比熱の低減を図った。MEMS 技術を活用したメンブレン上に形成した  $\text{MgB}_2$  薄膜は熱時定数が 1 マイクロ秒以下のことがわかった。

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **559** (2006) p.582

\* 大阪府立大学

\*\* 情報通信機構

\*\*\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\*\*\* 情報電子部

\*\*\*\*\* 日本原子力研究所

## 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 —大阪エコ農産物制度への導入を目指して—

越村惣次郎\* 松下 隆\* 竹田裕紀\*\*  
新田 仁\*\* 竹安数博\*\*\*

BSE(牛海面状脳症)、有害微生物(0157)、農業生産

資材の残留(農薬、抗生物質等)などの発生や作物の

偽称表示事件等により、消費者の食品に対する信頼が揺らいでいる。こうした消費者の不安を解消するため、食品の生産・加工・流通・販売等の各段階で、食品とその情報を追跡・訴求できるトレーサビリティシステムの構築が望まれている。既に「牛肉」におけるトレーサビリティは法制化され、システム運営がはじまっているが、生の野菜・果物の類などの「青果物」については、農林水産省が2004年3月にトレーサビリティ導入ガイドラインを策定したものの、システムは未整備である。そこで2003年に大阪府試験研究機関提案型調査研究事

業において、青果物を対象としたトレーサビリティシステムを開発するため調査研究を実施した。大阪近郊に見られる小規模で多様な青果物を生産する都市型農業の特性に適合した有用性の高いシステムの開発を目的として実施し、その成果として大阪版トレーサビリティシステムの試作システムを開発した。

大阪府立大学経済研究, **52**, 1 (2006) p.67

\* 産業開発研究所

\*\* 情報電子部 制御情報系

\*\*\* 大阪府立大学 経済学部

## 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\*\*\*

大阪府立産業技術総合研究所では、PostgreSQLをはじめとするオープンソースソフトウェアを活用したシステムの運用を2004年6月より開始した。仕様作成・コーディングから運用に至るまでの大部分を職員自らが行っているという点が本システムの大きな特徴である。本報告では、地方公設試験研究機関と大阪府立産業技術総合研究所の業務を紹介し、それを支えている

業務システムの構築ならびに運用について報告した。

電子情報通信学会技術研究報告 EICE Technical Report, **106**, 34 (2006) p.73

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 業務推進部 企画情報課

\*\*\* 業務推進部 研究調整課

## 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\*\*\*

快適な使用感をもつタオルの設計と開発を行うために、吸水性が大きく異なるバスタオルを用いて、入浴・拭取り繰り返し実験ならびに官能評価を行った。その結果、(1)タオルの吸水性によって、体幹部皮膚表面上に拭き残った水分量（あるいは残留水分量）が変化するために、入浴・拭取り動作直後の皮膚表面温度に大きく影響を及ぼす。(2)バスタオル使用時におけるぬれ感や温冷感、ならびに快適感は、体幹部皮膚温度や皮膚表面上の残留水分量とも密接な関係があることが明らかとなった。また、高吸水タ

オル使用時には体幹部平均皮膚温度が31°C付近において、被験者は乾き感と快適な使用感を覚える。(3)入浴・拭取り動作直後における体幹部皮膚表面温度を解析することによって、タオル使用時の吸水性と快適感を評価できた。

繊維機械学会誌, **58**, 7 (2005) p.T83

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 信州大学 繊維学部



## 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\*\*\*

タオルを用いて身体に付着した水滴を拭取るとき、水は毛細管作用により繊維の内部や繊維の間隙、組織間に移動、吸収される。したがって、パイル糸や地織物における吸水性能を明らかにすることは使用感や拭取り後の快適性に優れたタオルを設計する上で重要であると推察される。しかし、タオルの快適性に関する研究や織物構造と吸水量との関係を系統的に解析した研究はあまり見当たらない。そこで、タオルの織物構造と吸水性能との関連性を明らかにすることを目的とし、改良ラローズ法を用いてパイル糸や地織物からタオルの吸水性を検討したの結果、タオルの最大吸水速度は、平均パイル長や緯糸密度によって大きく影響を

受けることがわかった。また、タオルの質量当たりの飽和吸水量を吸水率として算出した結果、地織物やパイル糸あるいは地糸やパイルの間隙における吸水量は緯糸密度や平均パイル長によって変化することが明らかとなった。以上の結果から、地織物やパイル糸によりタオルの織物構造を変化させることは、異なる吸水性能をもつ快適なタオルを設計する上で有効であると考えられる。

日本繊維機械学会誌, 58, 11 (2005) p.T147

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 信州大学 繊維学部

## 音響解析による共振現象検出システムの開発 —実製品に対する振動試験への適用—

君田隆男\*

振動状態にある製品の音を計測・解析することで、製品の共振現象を検出する手法を考案し、実用化を目指して研究を進めている。ここで共振現象の検出とは、製品の共振現象の有無、そして共振がある場合には、共振現象の数や共振振動数の値を明らかにすることとする。ここでは、包装貨物の振動耐久性を調べるために行う振動試験に着目し、振動試験(特に、ランダム

振動試験)時に、製品の共振現象を簡易かつ正確に検出できる手法の開発を目指している。実製品に対する振動試験を行い、音響解析による共振現象検出手法の有効性を検討した内容について報告した。

包装技術, 44, 3 (2006) p.179

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 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\*\*

これまでに、がたを有する被包装物の振動を対象にした数値解析および準理論解析を行い、内容品の特異な振動現象(限界入力加速度、共振帯域の広がり)を指摘した。これらの現象は振動試験の等価性に大きな影響を及ぼすため、さらに実験的な検討を行う必要がある。そこで本論文では、まず、がたを有する包装貨物を模擬した振動系について、限界入力加速度や共振帯域の広がりを実験においても見られるかどうかを確

認した。次に、がた振動の時系列波形では初期値敏感性があるものの、がた振動を統計値で表すとその影響が少ないことを示した。最後に、がた振動の確率分布とランダム振動試験で用いられるガウス分布を比較し、その差異について述べた。

日本航海学会論文集, 114 (2005) p.201

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 神戸大学

## 電子線リソグラフィによる超微細加工

森脇耕介 \*

エレクトロニクス技術の中心技術である光リソグラフィより、さらに微細な加工が可能な電子線リソグラフィについて解説した。最近、電子線リソグラフィによるサブミクロンオーダーでの加工技術が、新しい光学素子やバイオデバイスを実現する核の技術として期待されており、そのための電子線描画装置の利用価値は高い。当所では、国庫補助金事業への参加を通じて

導入された電子線描画装置およびプラズマエッチング装置を、フォトンクス研究開発支援センターの開放機器として一般開放し、超微細加工を応用した研究開発の支援に努めている。

商工振興, 58, 4 (2005) p.14

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 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 \*

国庫補助研究事業の成果普及に関する大阪府の取り組みと、成果の一つである「実時間偏光計測カメラ」を紹介した。「フォトンクス研究開発支援センター」は、微細・精密光学素子の作製技術普及の拠点として産技研内に設置され、府内中小企業等の研究開発を支援している。また同センターの電子ビーム露光装置を用いた微細加工技術によって作製した「構造複屈折波長板

アレイ」を、CCD 撮像素子面に貼り付けた「実時間偏光計測カメラシステム」は、偏光の状態やその変化など、通常のカメラでは不可能な情報を撮影することができ、人間の視覚を超えたビジョンシステムなど、新たな研究への展開が期待できる。

科学技術ジャーナル, 14, 8 (2005) p.40

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 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 —原子状酸素と紫外線の複合照射効果—

横田久美子\* 池田光平\* 田川雅人\*  
岡本昭夫\*\*

高度 200 ~ 500 km の低地球軌道上における高層大気主成分である原子状酸素との衝突や紫外線などの宇宙環境によって各種宇宙用高分子材料が強いエロージョンを受けることが知られており、その反応メカニズムの解明と劣化防止対策が重要な課題となっている。ここでは、宇宙用高分子材料として使用されているポリイミドとフッ素系ポリマーである FEP を試料として、

その表面エロージョンにおける超熱原子状酸素と真空紫外線同時照射効果を定量的に比較実験を行った結果について報告した。

高温学会誌, 31, 5 (2005) p.318

\* 神戸大学 工学部

\*\* 情報電子部 電子・光材料系

## Residual Stress Influences on the Sensitivity of Ultrasonic Sensor Having Composite Membrane Structure

田中恒久\* 李昇穆\* 井上幸二\*

ダイアフラム型超音波センサのメンブレン部分の残留応力とセンサ感度の関係について実験および考察した。メンブレン部分は、圧電体のPZT薄膜や、白金等の電極、支持材料のシリコン、シリコン酸化膜で構成されている。各材料は、熱膨張率や弾性率が異なるために、作製プロセス中の熱処理において、メンブレン部分に残留応力が発生する。実験結果よりPZT膜が引

張応力の時は感度が低く、圧縮応力の時は感度が高いことがわかった。PZT膜の分極特性も感度と同様に引張応力では劣化することがわかった。本結果より、センサ感度向上のためには、PZT薄膜の残留応力が圧縮応力になるように作製すると良いことがわかった。

Sensor and Actuators, A **125** (2006) p.242

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 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\*\*

誘電ボロメータ型赤外線センサは、非冷却型赤外線センサであり、低消費電力、構造が簡便等の利点があるが、十分な感度が得られないことが課題であった。今回、センサ感度を向上させるために、まず十分厚いSiO<sub>2</sub>赤外線吸収膜を設けて赤外線吸収率を増加させ、さらに赤外線入射時のセンサ部での温度上昇を促進し、一定の温度を保ちたい参照部については温度上昇を抑制する構成とした。この結果、センサ素子の感度は、

従来に比べて約10倍と飛躍的に向上し、これまで困難であった人体検知を実現することができた。今後は、熱解析等を通じて、より効率的な温度上昇が可能となる構造・材料の開発が必要であると考えている。

Proceedings of the 22nd Sensor Symposium 2005, (2005) p.162

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 大阪大学大学院 基礎工学研究科

## 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\*\*\*

回折限界を超えた微小領域での光波制御を目指した研究が、近年盛んに行われている。低次元光波を用いたアプローチで研究を行い、屈折率ガイドのある2次元光波伝送路における光波の伝搬特性を数値解析により明らかにした。解析を行った2次元光波伝送路は、誘電体薄膜を金属で挟んだ構造である。2次元光波の回折広がりを抑えるために屈折率ガイドを用いることを提案し、その効果をシミュレーションにより実証し

た。2次元光波が微小領域に閉じ込められて伝搬していく様子が明らかになり、回折広がりが抑えられることで伝搬損失が4分の1に軽減されることがわかった。

Applied Physics Letters, **86**, 21 (2005) p.211101

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 情報電子部

\*\*\* 大阪大学大学院 基礎工学研究科

## Confinement and Guiding of Two-Dimensional Optical Waves by Low-Refractive-Index Cores

楠 文経\* 四谷 任\* 高原淳一\*\*

本論文は、低屈折率コアを用いた全く新しい2次元光波の導波機構について述べたものである。将来のナノ光回路への応用を考えると、急峻な曲がり部において光を効率良く導波することが必要である。しかし、従来の高屈折率コアを用いた手法では、放射損失により曲げ効率が悪くなるという問題があった。そこで、これを解決するためのものとして、本論文では2次元光波の特殊な分散関係に基づく新たな導波機構を提案した。コアにのみ伝搬モードが存在する状態を作り出

すことができるため、コア内に光が強く閉じ込められる。この原理に基づき数値解析を行い、直角曲がり部において放射損失のない光導波が可能であることを実証した。

Optics Express, **14**, 12 (2006) p.5651

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 情報電子部

\*\*\* 大阪大学大学院 基礎工学研究科

## 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\*\*\*

チオグルコースを配位した金微粒子を作成した。ここでチオグルコースは、塩化金酸の還元剤および金微粒子の被覆剤として使用し、効率よく簡単にチオグルコース被覆金粒子を生成できることを示した。得られた金微粒子は、生体内 pH と同様の環境下でフッ化物

イオンを感度良く目視で検出できることを示した。

Tetrahedron Letters, **46**, 51 (2005) p.8827

\* 高知大学

\*\* 大阪府立大学

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

## Density Functional Study for Discoloration Reaction of Titanylporphyrin

櫻井芳昭\* 汐崎久芳\* 横山正明\*\*

チタニルポルフィリンはある種のポリシラン存在下で光照射することにより、可視域の色が消えてしまう。薄膜上では光照射部と非照射部で大きな吸光度の差が認められて、光記録システムとして応用が可能である。この光消色機構の解明は、より高効率のシステム開発に不可欠であるが、反応生成物が不安定故に実験的な解明が困難であった。そこで分子軌道法を用いてこの解

析を行い、ポリシランから発生するシリルラジカルがポリシランを攻撃するという反応機構を提案した。

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, **766** (2006) p.41

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 大阪大学

## 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\*\*\*

高性能撥水性材料の開発を目的として、アクリルシ

リコーン(CAS)溶液中においてテトラエトキシシラン

(TEOS) および撥水性シランカップリング剤 (SCA) を添加することによってシリカ微粒子を合成した。得られた微粒子の形態、およびシリカ分散液をガラス基板に塗布した場合の表面撥水性におよぼす溶媒、CAS および SCA 添加量の影響について検討した。CAS, SCA の併用によって接触角は 150° 以上の値を示した。SCA など併用することで、表面に撥水性の高いトリメチル

シリル基などが導入されるとともに、粒子成長も阻害されるものと考えられた。

日本接着学会誌, **41**, 12 (2005) p.483

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 石原薬品 (株)

\*\*\* 甲南大学 理工学部

## ナノ複合微粒子を用いた超撥水剤

木本正樹 \*

平滑な表面上での液体のぬれやすさは、液滴の接触角によって評価できること、水に対する接触角が 150° 以上である超撥水性が発現する原理およびその調製例について解説した。さらに、当所において産学官共同研究により開発している「アクリルシリコーン (CAS) 溶液中での複合微粒子合成によって得られる超撥水剤」についても解説した。この撥水剤の特徴として、1) 水

に対する接触角が 150° 以上であるとともに、微粒子の粒子径を光の波長以下の大きさと合成し、凝集構造を制御することで透明性を保持している、2) CAS などを用いることで基板との密着性のある程度有する、などが挙げられることを示した。

商工振興, **58**, 10 (2006) p.1

\* 化学環境部 化学材料系

## 超撥水性材料

木本正樹 \*

固体表面上における液体のぬれやすさは、液滴の接触角によって評価することができ、表面の凹凸によって液体による濡れやすさ、はじきやすさが強調されることを解説した。また、水に対する接触角が 150° 以上である超撥水性表面の調製例や用途について解説した。さらに、当所において産学官共同研究により開発しているアクリルシリコーン (CAS) 溶液中での複合微粒子合成によって得られる超撥水剤についても解説した。

この撥水剤は、1) 水に対する接触角は 150° 以上であり、微粒子の粒子径を光の波長以下の大きさと合成し、凝集構造を制御することで透明性を保持していること、2) CAS などを用いることで基板との密着性のある程度有すること、などの特徴を有する。

接着の技術, **25**, 4 (2006) p.30

\* 化学環境部 化学材料系

## ナノ・マイクロポリイミド微粒子の開発

浅尾勝哉 \*

ポリイミドは非常に優れた耐熱性を有するポリマーの 1 つで、スーパーエンジニアリングプラスチックの代名詞となっている。ポリイミドはその形態が微粒子であっても、フィルムや成形物など、他の形態のものと同様に優れた特性を示す。さらに粒子サイズがナノ・マイクロになると表面効果が現れ、その特徴を活かし、

電気・電子、光・情報、バイオ・医療、精密化学・医薬合成などの次世代の最先端分野での利用が期待できる。本稿では単分散ナノポリイミド微粒子の調製方法と粒子径の制御、粒子表面の化学修飾等について解説する

科学と工業, **80**, 1 (2006) p.27

## 多孔性高分子微粒子の開発

舘 秀樹\*

大阪府立産業技術総合研究所では高分子微粒子に要求される耐熱性を改善するためにポリイミド微粒子の開発を行ってきた。数十 nm～数 μm の範囲で単分散に制御可能なポリイミド微粒子及び表面官能基や多孔性などの機能性を付与した機能性微粒子などを開発している。本稿では機能性微粒子である多孔性ポリイミド微粒子について作製方法やその特徴を紹介する。多孔

性ポリイミド微粒子は耐熱性に優れる特徴の他に 1 大きな比表面積と微細な細孔, 2 孔内に空気層を含ませることで高い絶縁性, などの特徴を付与することができる。

商工振興, **59**, 1 (2006) p.11

\* 化学環境部 化学材料系

## 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\*

大阪府立産業技術総合研究所の概要につづいて, 大阪府立産業技術総合研究所熱エネルギー分野メンバーが, 10 年程度前から現在まで行ってきた試験, 調査, 研究の概要および現在保有する熱・燃焼関連設備について, 紹介した。同時に, 研究所支援団体で, 当分野職務内容の上で, 設立当初から関連が深い日本バーナ

研究会(昭和 43 年設立)およびその研究開発委員会メンバーとともにやってきた調査, 試験研究についても, 紹介した。

工業加熱, **43**, 3 (2006) p.69

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 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\*\*\*

排水中に含まれるフェニルウレア系除草剤であるリニューロンの分解を光・フェントン反応を用いて検討した。光-フェントン反応によるリニューロンの分解は pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および Fe(II) の初期濃度に大きく依存した。最適条件化で 10 mg/L のリニューロンは 20 分で完全に分解された。リニューロンの分解の過程は TOC の変化およびイオンクロマトグラフにより観察された。リニューロンの無機化は UV 照射下, 25 時間後で 90% で

あった。分解過程において, アンモニウム, 硝酸および塩素イオンが検出された。また, GC/MS により 8 つの中間生成物が確認された。同定された中間生成物からリニューロンの分解メカニズムを提案した。

Chemical Engineering Journal, **108** (2005) p.269

\* 三重大学 工学部

\*\* 三重大学 環境保全センター

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 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\*\*\*

水棲生物に対して発ガン性など毒性の高い農薬であるイネ科の除草剤アラクロールを光フェントン反応を適用し、中性域での分解を試みた。pHを2~8に調整した後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加え、キセノンランプを照射した。また、配位子としてクエン酸を加え、分解に与える影響を調べた。その結果、10 mg/LのアラクロールをpH5でFe<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、クエン酸ナトリウムの各初期濃度がそれぞれ1×10<sup>-4</sup>M、4×10<sup>-3</sup>M、5×10<sup>-4</sup>Mを用いて10 mg/Lのアラクロールを処理したときの分解率は5分で100%

に達した。また、pHを6とし他は同条件の場合でも10分で完全に分解することがわかった。従って本反応系は中性域で適用可能であり、pH調整なしに分解可能であると考えられた。

Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, **180** (2006) p.38

\* 三重大学 工学部

\*\* 三重大学 環境保全センター

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## Degradation of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins in Aqueous Solution by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV System

勝又英之\* 金子 聡\* 鈴木 透\*\*  
太田清久\* 呼子嘉博\*\*\*

ダイオキシン類の一種であるPCDDs（ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン類）の中でも毒性があるとされる2,3,7,8-位塩素置換異性体に注目し、Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV系による分解を試みた。分解効率は紫外線の照射およびFe(II)、過酸化水素の濃度が大きく影響した。初期濃度10 ng/Lの2,3,7,8-T4CDDは標準条件下紫外線照射で20分以内に完全に分解した。非照射下では20分後、71%の分解率であった。同条件（紫外線照射）下

1,2,3,7,8-P5CDDは40分で、1,2,3,4,7,8-H6CDDは120分で完全に分解された。PCDDの光分解速度は塩素原子の数に伴い減少した。以上からFe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV系は有効なPCDDs含有排水の分解法であるといえる。

Chemosphere, **63** (2006) p.592

\* 三重大学 工学部

\*\* 三重大学 環境保全センター

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 環境有害物質の規制動向と分析方法

林 寛一\* 中島陽一\*

近年、環境意識の高まりから有害物質を含まない材料の開発が望まれている。とりわけEU(欧州連合)では、製品に含まれる有害物質を憂慮し、環境・人にやさしい「ものづくり」を行うため、有害物質の使用を制限する諸規制「WEEE指令(廃電気電子機器指令)や、RoHS指令(電気電子機器に含まれる特定有害物質の使

用制限に関する指令)」が施行され始めている。本稿では、EUの環境有害物質規制動向と、その規制対象有害物質の分析方法を紹介した。

商工振興, **58**, 5 (2005) p15

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 抗菌加工と微生物試験 —衣料から医療用途へ—

高塚 正\*

繊維をはじめ、生活用品に対して抗菌加工を行う場合、1) 抗菌剤及び抗菌加工製品の安全性が高いこと、2) 抗菌性とその耐久性(持続性)が優れていること、3) 製品素材の品質に影響がないこと、4) 製造法が簡単でコストが安価なことなどに留意することが重要である。一方、院内感染防止などを目的とした医療向け制菌加工製品については、微生物のバランス保持よりも殺菌性能に重点がおかれており、殺菌性能を重視する制菌用途には銀・有機系が、安全性を重視する家庭向けには天然・植物質系の抗菌剤が主として用いられて

いる。さらに最近は安全性と効果の面から酸化チタンを配合した光触媒系抗菌剤の開発が進み、用途が広がっている。ここでは、抗菌・制菌 JIS 試験法だけではなく、医療向け殺菌消毒・滅菌加工製品と日本薬局方による評価法、かび(真菌)汚染原因と対策、微生物試験室の清浄度維持とパーティクル測定等を含めて当所で実施している抗菌加工関連の微生物試験について紹介した。商工振興, 58, 9 (2005) p.11

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## クレームを生かす

寺嶋久史\*

消費者の使用に対して品質が広範かつ綿密に配慮された物づくりと販売を続けてゆくために、クレームをいかに積極的に生かすか、事例を通じて述べた。またクレームが起こる定型的な原因と結果に関する要約も

付記した。

カケンニュース, 74 (2006) p.1

\* 化学環境部 繊維応用系

## 繊維製品における黄変

浅沢英夫\*

当所に持ち込まれる技術相談で種々ある変色のうち、二酸化窒素ガスとプラスチックに使用される酸化防止剤の反応によって起こる BHT 黄変について今までの経験を通して解説した。酸化窒素ガスの発生源や吸着しやすい繊維、加工薬剤、BHT の存在箇所について説明

し、BHT 黄変の特徴とその確認方法についても説明した。また BHT 黄変の防止策についても実例を上げて解説した。

商工振興, 58, 8 (2005) p.10

\* 化学環境部 繊維応用系

## ジオシンセティックスの環境分野への応用

赤井智幸\*

地球環境の保全問題は重要な社会的課題であり、地盤や河川、海洋など、土木工学が本来的に対象としている広範な領域において、解決すべき様々な問題が顕在化し、対応が求められている。その結果、コンクリー

ト等に比べて環境保全に貢献可能な材料として、とりわけ近年、ジオシンセティックスの環境分野における利用が増大している。また、この分野は防災分野とともに今後も発展が見込まれるので、ジオシンセティッ



クスの大きな市場として期待されている。ここでは、廃棄物最終処分場用途、および環境保全に係わる植生緑化用途を取り上げ、ジオシンセティックスの内、特に繊維材料の環境分野への応用について述べた。

Future Textiles ー進化するテクニカル・テキスタイルー, (2006) p.214

\* 化学環境部 繊維応用系

## 地盤環境ー最終処分場；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\*

ここでは、第40回地盤工学研究発表会(平成17年7月開催)における8.地盤環境-最終処分場部門に関し、「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」の5セッション、合計45編の発表について、その総括を行った。この部門の研究内容は、最終処分場廃棄物地盤の安定性・沈下ならびに構造物基礎としての利用に係わ

る研究、粘土系遮水層の透水性、品質管理に関する研究、管理型海面廃棄物処分場の遮水構造に関する研究、重金属や有害物質吸着に係わる研究、遮水シートの性能評価と覆土に関する研究に大別される。

地盤工学会誌「土と基礎」, 53, 12 (2005) p.85

\* 化学環境部 繊維応用系

## 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\*\*\*\*

廃棄物海面処分場に用いる変形追随性を有する土質系遮水材料の開発を目的として、浚渫粘性土に固化材と線状高分子材料を混合した不透水性材料の基本性能を評価した。本研究では、線状高分子材料としてPVA繊維を用いた。浚渫粘性土、固化材、PVA繊維に関し、種々の含水比や配合条件で混合し、それらの一軸・三軸圧縮試験および透水試験を実施した。その結果、繊維混合の効果は、特にポストピークに大きく現われ、固化処理土の靱性を向上させる。また、高含水比粘性

土と貧配合の固化材および靱性が十分に発揮される繊維量を混合した場合でも、その透水係数は $10^{-6}$  cm/s以下であった。

ジオシンセティックス論文集, 20 (2005) p.193

\* 東洋建設(株)

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 太陽工業(株)

\*\*\*\* 京都大学

## 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\*\*\*\*

変形追随性と遮水性能を併せ持つ土質系遮水材料として、浚渫粘性土、固化材、線状高分子材料を混合した線状高分子混合処理土(HCB;Hybrid clay barrier)を開

発し、実際の遮水システムの一部に適用した。本研究では、線状高分子材料としてPVA繊維を用いた。室内試験により、繊維混合の効果がポストピークに現れ、

固化処理土の靱性を向上させること、高含水比でかつ靱性が十分に発揮される繊維量を混合した場合でも透水係数は  $10^{-6}$  cm/s 以下であり、十分な遮水性能を有することを確認した。また、プラントでの混合試験を実施して混合打設方法を確立し、さらに、実施工により施工性を確認した。

Proceedings of Geo-Environmental Engineering 2006, (2006)  
p.17

- \* 東洋建設 (株)
- \*\* 化学環境部 繊維応用系
- \*\*\* 太陽工業 (株)
- \*\*\*\* 京都大学

## 一体型複合遮水シート

赤井智幸 \* 西村正樹 \*

開発を進めてきた一体型複合遮水シート工法に関し、この度、共同開発企業において工法協会が設立されることになった。また、工法の広範な普及を図るべく、工法協会において「一体型複合遮水シート工法」の技術資料を発行することになった。技術資料は海面廃棄物最終処分場編と陸上廃棄物最終処分場編の2分冊であり、それぞれ材料特性、斜面遮水工と鉛直遮水工に関する設計方法、施工方法を記述している。産技研は

第2章の一体型複合遮水シート材料特性を中心とする部分を分担執筆した。材料の製造、基本特性や耐久性に関わる内容等、これまでの研究成果も含めて記述した。

「一体型複合遮水シート工法」技術資料 海面廃棄物最終処分場編、陸上廃棄物最終処分場編、(2006) p.(2-1)

- \* 化学環境部 繊維応用系

## 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 \*

平成17年1月より大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」プロジェクトを実施している。この内、カーボンナノチューブによる紡糸・撚糸技術に関する研究開発成果について平成18年4月25日に第1回研究成果報告会(主催:大阪府、大阪科学技術C、他)で報告した。主な報告内容は1)CNT引き出し性向上に関わる前処理の効果、2)CNT引き出し、

撚り掛け、巻き取りの工程を自動化した撚糸作製、3)樹脂含浸異方性シートである。その時の口頭発表内容を取りまとめ、大阪科学技術センターの機関紙に報告した。

the OSTEC, 15, 3 (2006) p.22

- \* 化学環境部 繊維応用系

## 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 \*\*\*\*

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修飾することで調製した修飾複合酵素の、ホウ酸塩を用い pH7.0 の中性条件に調整した系では、至適 pH5.0 の場合の約 80% の相対アビセルラーゼ活性を保持する興味深い特性を示し、中性条件下でセルロー

ス系繊維の減量加工を行うことが可能ではないかと考えた。実際に前報で麻(ラミー糸)に作用させた場合、減量の程度に比べ強度低下が緩やかなことが分かりこれを報告した。そこで今回、実機に近い気液流染色機を用い修飾複合酵素によるラミー生地(ラミー)の減量処理を試みたので、その結果と効果について報告した。

繊維学会誌, 62, 3 (2006) p.58

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 京都女子大学

\*\*\* 大阪府立大学 先端科学研究所

\*\*\*\* 大阪府立大学 農学部

## 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\*

MAP 加脂革は透湿性と吸湿性を保持しながら高度な防水性を有している。この現象を説明するために、表面分析の手法により革繊維表面における MAP 分子の配向や結合挙動を検討した。加脂革の表面から約 3 ~ 4 nm の深さの XPS 測定を行っており、MAP 加脂によって革表面のクロムと MAP が配位結合で強く結合することによって、MAP 分子はコラーゲンフィブリル表面で高い角度で立ち上がった状態で配向し、繊維表面を疎

水化することによって防水性を高めることがわかった。フィブリル表面に結合した MAP 分子は繊維空隙を充填せず、フィブリル内部は親水性が保持されているために透湿性や吸湿性が保持されることが推察されたことなどを解説した。

皮革科学, 51, 2 (2005) p.45

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 透湿性と吸湿性を保持した耐水草

佐藤恭司\*

加脂剤処理によって、比較的容易に天然皮革の吸湿性や透湿性など優れた機能性を保持したまま高い耐水性を付与する方法をできるだけ平易に解説した。モノアルキルリン酸エステルを加脂剤として使用することにより柔軟性と同時に上記の効果が得られた。また放

湿速度、吸湿速度なども向上し、靴素材として有効であることなどを紹介した。

くつとはきもの No.134 (2005) p.9

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*\*

昭和女子大学との共同研究で臭いの評価方法に関する検討を行った。官能検査法と機器測定についてそれぞれ数種類の方法を比較し、それらの長所や短所が明らかになった。その結果、官能検査方である 6 段階臭気表示法と機器測定を組み合わせることによってより客観的な評価の可能性があることを明らかにした。ま

た最近の皮革専門雑誌に掲載された有害物質に関する文献紹介も行った。

環境対応革実用化研究報告書, (2006) p.47, p.136

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 昭和女子大学 生活科学部

## クレーム事例 - 5 - 靴のソルトスピューの成分に関する検証事例

奥村 章\*

靴クレームのひとつである、甲革表面に析出する白粉(ソルトスピュー)について、2件の事例(紳士靴、ウォーキングシューズ)の検証(走査電子顕微鏡観察、顕微フーリエ変換赤外分光分析)の結果から、白粉の主成分は革中に残留している製革工程中の塩類(主に硫酸ナトリウム)であり、加脂剤に含まれる直鎖脂肪

酸エステル類も少量存在することが確認された。これらが、水分の移動により、塗装仕上げ膜の亀裂部分から革表面に析出し、白粉となることが推測された。

皮革科学, 51, 3 (2005) p.119

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 正倉院宝物特別調査報告 皮革製宝物材質調査

奥村 章\*

平成14～16年度の3年間に行った正倉院宝物皮革材質調査報告である。調査員は、出口公長、竹之内一昭、奥村章、小澤正実の4人である。調査した宝物の内訳は、履物(22点)、楽器・伎楽面(29点)、馬具(16点)、武具(54点)、革帯(23点)、皮箱(40点)、刀剣(22点)、その他の合計222点であった。調査に当たっては非

破壊検査を前提にし、肉眼並びに光学顕微鏡を主体に、各自の長年の経験・知見に基づいて観察し、判断した。使用されていた皮革の材質は、判明したものとして、鹿、牛、馬、イノシシ、アザラシ、熊の皮及び革であった。正倉院紀要, 28 (2006) p.1

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*

日本におけるエコレザーの基準値策定にあたり、基準項目である溶出クロム量の試験方法について、溶出条件が及ぼす影響を検討し、JISとの整合性も勘案しながら、新たな試験方法を提案した。同時にこの試験方法について、市場流通革に対する5試験所間の分析値

のバラツキも検討した。

平成17年度皮革産業振興対策補助事業 環境対応革開発実用化研究報告書, (2006) p.21, p.38

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*

革製品を使用中や店頭で展示中に付属金具が変色する事故が時々ある。この原因について究明した事例4件について、1)申し出、2)外観検査、3)原因分析に分

類して、事故の発生した経緯や問題点、原因を究明した手法、分析結果を交えて解説した。取上げた事例には、革に原因があったものと製品加工時に使用した接着剤

が原因であったものを紹介するとともに、それらの解決策、対処法などにも触れて説明をした。

皮革科学, **51**, 2 (2005) p.53

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*\*

環境対応革を認定するための基準値策定に対して、(1)市場革の染色摩擦堅ろう度の現状把握(2)染色摩擦堅ろう度試験法の検討という課題に取り組んだ。市場革として一般的に最も堅ろう度が低いと思われる濃色革でかつ起毛革を含む素上げ革に限定して選択した。この条件を満たす革として手袋用革 68 点収集し、JIS K6547 試験機 I 形と ISO11640 の両試験法の乾燥・湿潤・アルカリ性汗の 3 項目について試験をした。そ

の結果について考察するとともに、JIS,ISO 両試験法間に顕著な差異が認められたので、その原因についても考察した。

平成 17 年度環境対応革開発実用化研究報告書, (2006) p.41

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 昭和女子大学 生活科学部

## Effect of $\gamma$ -ray Irradiation on the Wettability of $\text{TiO}_2$ Single Crystals

道志 智\* 安保正一\*\* 奥田修一\*\*\*  
小嶋崇夫\*\*\*

$\gamma$ 線照射により  $\text{TiO}_2$  単結晶表面の水に対する接触角が減少し、超親水性を示すことを明らかにした。この現象は  $\gamma$ 線照射雰囲気、結晶面に依存していた。また、窒素雰囲気(相対湿度:30%)での紫外可視吸収スペクトル、電子スピン共鳴測定の結果から、 $\gamma$ 線を照射することで、酸素欠陥とそれに関連した  $\text{Ti}^{3+}$  が観測された。大気中(相対湿度:30%)での測定ではこれらは観測されないことから、大気中の水ではなく酸素が欠陥サイトに入ることがわかった。また、親水化させた単

結晶表面に有機物を付着させて  $\gamma$ 線を照射したところ、水に対する接触角は減少し、超親水化状態になった。これらの結果より、 $\text{TiO}_2$  薄膜表面での親水化には表面に吸着した有機物の酸化分解が大きく寄与していることがわかった。

Topics in Catalysis, **35**, Nos.3-4 (2005) p.327

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\*\* 大阪府立大学 先端科学研究所

## Photocatalysis: Photocatalysis on Titanium Oxide-Based Catalysts

安保正一\* 道志 智\*\* 北野政明\*  
胡 芸\*

最近の高効率酸化チタン光触媒の調製およびキャラクター化に関してまとめたものである。ドライプロセスにより作製した酸化チタン含有複合酸化物薄膜上での  $\text{NO}_x$  の分解、光誘起超親水性の高効率化について概説した。また、スパッタ法により作製した可視光応答型酸化チタン光触媒による水の水素と酸素へ

の分解反応、メソポーラスシリカに高分散固定化したチタン酸化物種の特異的な反応性についても概説した。

Metal Oxide: Chemistry and Applications, (2005) p.595

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*

高効率酸化チタン系光触媒の調製およびキャラクターリゼーションについての最近の動向について概説した。特にメソポーラスシリカに固定化した高分散酸化チタン種、Ti/Siなどの複合酸化物光触媒、RFマグネトロンスパッタ法やイオン注入を用いた可視光応答型光触媒について概説した。高分散酸化チタン種はバルクの半導体酸化チタンとは異なり、特異的な反応性を示す

ことを見出し、また、可視光応答型薄膜光触媒を用いることで、紫外光だけでなく可視光でも効率良く反応が進行することを見出した。

Annual Review of Materials Research, **35** (2005) p.1

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 皮革試験所 皮革応用系