



研究所報告

No.22 (2008.9)

大阪府立産業技術総合研究所
Technology Research Institute of Osaka Prefecture

技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

技術報告

1. 残留応力と X 線応力測定法	小栗泰造	9
2. 複合微粒子の調整と応用	木本正樹	19
3. 直売所における青果物栽培履歴管理システムの開発	竹田裕紀・新田 仁	27
4. 高出力半導体レーザを用いた鉄鋼材料の焼入れ	萩野秀樹・宮田良雄	33
5. ニューラルネットワークを用いた電子線描画のドーズ量決定手法	森脇耕介・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	39

技術論文

1. ポリシクロサン製光学素子の複製	櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 四谷 任	49
2. 段差乗り越え機構の開発とシルバーカーへの応用	崔 鎮圭・朴 忠植・北川貴弘 中谷幸太郎・杉井春夫	53
3. 高周波誘導加熱による Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティング	岡本 明・山川 亮・池永 明 曾根 匠	59
4. 中空陰極放電方式イオンプレーティング法で作製したチタン窒化物皮膜における内部応力と表面粗さの関係	石神逸男・三浦健一・星野英光 水越朋之	65
5. タオル製品の快適性	宮崎克彦・馬淵伸明・宮崎逸代	73
6. 有機薄膜トランジスタ向け塗布型ゲート絶縁膜材料の開発とトランジスタ特性の評価	村上修一・濱田 崇・戸松賢治 上田祐輔・山崎沙織・永瀬 隆 小林隆史・松川公洋・内藤裕義	79
7. 新規な光硬化性シリコンの合成とその特性	井上陽太郎・櫻井芳昭	85

他誌掲載論文等概要

1. 高エネルギービーム加工	野口修一	93
2. バーナの火炎検知と着火挙動	東 忠宏・井本泰造	93
3. 高温炉におけるバーナ火炎検知	東 忠宏・井本泰造	93
4. 大阪府立産業技術総合研究所 機械金属部 金属材料系 鑄造分野	橘堂 忠	94
5. ステンレス球状炭化物鑄鉄のバナジウム炭化物の形状に及ぼす Mg 処理条件の影響	西内滋典・橘堂 忠・松元秀人	94
6. ナノ加工・計測のための環境一定制御チャンバーの開発	山口勝己・船上 誠・足立 和俊 小栗泰造・村田一夫・島田尚一	94
7. Selective Laser Sintering and Subsequent Gas Nitrocarburizing of Low Carbon Steel Powder	中本貴之・白川信彦・宮田良雄 曾根 匠・乾 晴行	94
8. Carbon Nanotubes from a Divided Catalyst: the Carbon Transmission Method	日方 威・林 和彦・水越朋之 櫻井芳昭・石神逸男・青木学聡	95

	瀬木利夫・松尾二郎	
9. 深溝側壁部の X 線応力測定法	小栗泰造・山口勝己・村田 一夫	95
10. X 線で測る機械部品のストレス ー歯車の残留応力の非破壊測定技術ー	小栗泰造	96
11. 中小企業による摩擦攪拌接合を利用したものづくり	平田智丈・沖 幸男・下西 巖	96
12. Dissimilar Welding of Al and Mg Alloys by FSW	中田 寛・望月 昇・東 健司	
13. 中小企業による摩擦攪拌接合技術の実用化開発	森重大樹・川口敦士・辻川正人	96
14. Effect of Temperature on the Cavity Nucleation Rate for Fine-Grained Zn-22wt%Al Alloy	日野 実・平田智丈・東 健司	
15. DLC 膜のトライボロジー特性に及ぼす環境条件の影響	田中 努・沖 幸男・谷口正志	97
16. PVD 法	下西 巖・中田 寛・東 健司	
17. 被覆処理技術	田中 努・瀧川順庸・東 健司	97
18. ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析	三浦健一・出水 敬・中村守正	97
19. EDM Using Chemical Reaction of Organometallic Compounds	石神逸男	
20. Investigation of Bonding Mechanism between Plasma Sprayed Al_2O_3 Top Coating and Ti-Al Undercoating on Steel Substrate	三浦健一	98
21. Effect of Plasma Spraying Parameters on Anisotropic Feature of the Mechanical Property of Plasma Sprayed Al_2O_3 Coating	三浦健一	98
22. Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Al_2O_3 /Ti-Al Coating on Steel Substrate	三浦健一・中村守正	98
23. 燃焼合成法による球状黒鉛鋳鉄への金属間化合物コーティング	塚原秀和・南 久・萩野秀樹	98
24. ジンケート処理におけるアルミニウム合金表面の XPS による検討	李 瑞竣・増井清徳・曾根 匠	98
25. スクラッチ試験と 180 度曲げ試験を用いた DLC 膜の密着性評価法の提案	足立振一郎・中田一博	99
26. 適用時間限定型 greylisting と throttling による迷惑メール対策の評価	足立振一郎・中田一博	99
27. メールサーバ管理者が行うべき対策	足立振一郎・中田一博	99
28. 利用者個人が行うべき対策	池永 明・岡本 明	100
29. ピンドラフト法を用いた極細短繊維の集団移動制御	森河 努・中出貞男・横井昌幸	100
30. Analysis of Viscoelasticity of Human Skin for Prevention of Pressure Ulcer	中村守正・三浦健一・松岡 敬	100
31. 音響解析による共振現象検出システムの開発 ーウェーブレット変換の適用ー	平山朋子	
32. ガタ振動をとまなう包装品の振動耐久性に関する検討	石島 悌・平松初珠・林 治尚	101
33. Cr-O 薄膜を用いた柔軟な触覚センサの開発	池添竜也・恩地拓己・三瓶明希夫	
34. 高周波電力を重畳した直流反応性スパッタ法による TaAl-N 薄	石島 悌	101
	平松初珠	101
	伊藤英師・松本陽一・松岡敏生	102
	木村裕和・福嶋一成	
	秋山庸子・山本洋志郎・土井佑介	102
	泉 佳伸・西嶋茂宏・木村裕和	
	君田隆男・中嶋隆勝	102
	津田和城・中嶋隆勝・斎藤勝彦	103
	日下忠興・松永 崇・岡本昭夫	103
	寛 芳治・佐藤和郎・山元和彦	
	吉竹正明・小栗泰造	
	岡野夕紀子・田尻修一・青園隆司	103

膜の作製	岡本昭夫・小川倉一・美馬宏司	
35. Effects of Postannealing on Orientation and Crystallinity of P-Type Transparent Conducting CuScO ₂ Thin Films	笥 芳治・佐藤和郎・四谷 任 芦田 淳・益子慶一郎 吉村 武 藤村紀文	104
36. Electrical and Optical Properties of Excess Oxygen Intercalated CuScO ₂ (0001) Epitaxial Films Prepared by Oxygen Radical Annealing	笥 芳治・佐藤和郎・四谷 任 芦田 淳・吉村 武・藤村紀文	104
37. Electrical and Optical Properties of Al-Doped ZnO-SnO ₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering	佐藤和郎・笥 芳治・岡本昭夫 村上修一・森脇耕介・四谷 任	104
38. Development of Capacitive Ultrasonic Sensor with Parylene Diaphragm Using Micromachining Technique	青柳誠司・古川克英・山下 馨 田中恒久・井上幸二・奥山雅則	105
39. 強誘電体薄膜とその応用	村上修一	105
40. Fabrication and Characterization of Poly(3-hexylthiophene)-Based Field-Effect Transistors with Silsesquioxane Gate Insulators	戸松賢治・濱田 崇・永瀬 隆 山崎沙織・小林隆史・村上修一 松川公洋・内藤裕義	105
41. 接着に関わる分析	木本正樹	106
42. 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用	浅尾勝哉	106
43. ポリイミド微粒子の開発と応用性	浅尾勝哉	106
44. ポリイミド微粒子の開発と応用技術 ー産学官連携による成果ー	浅尾勝哉	107
45. BIP 法による複雑形状部品の作製	垣辻 篤	107
46. VGCF 含有アルミニウム複合材料の熱伝導および強度特性	今西輝光・佐々木克彦・片桐一彰 垣辻 篤	107
47. Photoinduced Increase in Vesicle Size and Role of Photoresponsive Malachite Green Leuconitrile Derivative in Vesicle Fusion	宇田亮子・山下大介・櫻井芳昭 木村恵一	107
48. 透過電子顕微鏡ご利用案内	久米秀樹	108
49. Fabrication of Lead-Free Piezoelectric (Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ Ceramics by a Modified Solid-State Reaction Method	深田正紀・斉藤武久・久米秀樹 和田隆博	108
50. 芳香族ポリアミド微粒子	吉岡弥生	108
51. Surface Structure of Chitosan and Hybrid Chitosan-Amylose Films -Restoration of the Antibacterial Properties of Chitosan in the Amylose Film-	鈴木志保・Bo Ying・山根秀樹 館 秀樹・嶋橋克将・小川耕三 北村進一	109
52. 環境にやさしいインテリジェントな殺菌システム	増井昭彦	109
53. Degradation of Linuron in Waste Water by Goethite	太田清久・杉井麻友子・勝又英之 金子 聡・鈴木 透・林 寛一 呼子嘉博	109
54. Degradation of Carbofuran in Waste Water by Goethite	太田清久・勝又英之・金子 聡 鈴木 透・林 寛一・呼子嘉博	110
55. エチジウムブロマイドの簡単明瞭な処理方法	藤原信明・増井昭彦	110
56. 最近の材料・工法の開発事例	赤井智幸	110
57. 日本繊維機械学会第 13 回春季セミナー報告	赤井智幸	111
58. 遮水材料・工法の開発事例 (1)	赤井智幸	111
59. 遮水材料・工法の開発事例 (2)	赤井智幸	111
60. テクテキスタイル研究会の活動	赤井智幸	111
61. パルスコロナによる羊毛防縮への応用	田原 充	112
62. Effects of pH in Hydrogen Peroxide Bleaching of Cotton Fabrics Pretreated with Ferrous Sulfate	前川昌子・橋本章子・田原 充	112

63. 産業の安全, 安心, 生活環境保全	西村正樹	112
64. 土中に敷設された廃棄物最終処分場キャッピング用複合シートのガス透過性実証実験	西村正樹・赤井智幸・和田昭太 楠部義夫・浅田 毅・嘉門雅史	113
65. Gas Permeability of Hybrid Geosynthetics for Landfill Cap Cover	西村正樹・赤井智幸・嘉門雅史	113
66. 市販手袋革の染色摩擦堅ろう度調査報告 (I) -濃色革-	汐崎久芳・稲次俊敬・藤田恵美	113
67. 革の染色摩擦堅ろう度試験法の解説 手袋革の染色摩擦堅ろう度の現状	稲次俊敬・汐崎久芳	114
68. 皮革	佐藤恭司	114
69. 皮革表面に発生したスピーアの分析	佐藤恭司	114
70. 高速衝撃試験機による各種材料の力学特性測定	増田敏男	114

口頭発表概要

1. キーワード分析とビジネスマッチング(企業とデザイナーの意思疎通)	○袖岡孝好	119
2. バナジウム炭化物の球状化、これまでの現象整理	○橘堂 忠	119
3. マルテンサイト基地球状バナジウム炭化物材料の熱処理による高硬化度の検討 -鉄系材料の極限硬さへ挑戦-	○橘堂 忠・武村 守・他	119
4. 高精度位置決めを実現する環境補償装置の開発	○足立和俊・山口勝己・本田索郎	119
5. 放電加工による焼結ダイヤモンド工具の成形加工	○南 久・渡邊幸司・他	119
6. 汎用放電加工機を利用した新しい高能率微細加工 -放電/研削ハイブリッド加工による超硬合金の微細仕上げ-	○南 久・渡邊幸司	119
7. 亜鉛合金の放電加工と放電/研削ハイブリッド加工	○南 久・渡邊幸司	119
8. サーボモータ式ダイクッションを装備した AC サーボプレスによるしわ抑え力制御深絞り成形	○白川信彦	120
9. カーボンナノコイルと樹脂との分散複合技術の開発	○奥村俊彦・野坂俊紀	120
10. カーボンナノコイルと樹脂との分散複合技術の開発	○奥村俊彦・野坂俊紀・他	120
11. カーボンナノコイル/ポリカーボネート複合樹脂の力学的特性	○奥村俊彦・野坂俊紀・他	120
12. Optimization of Laser-Beam Intensity Distribution for Laser Hardening Using a Computer Generated Hologram	○萩野秀樹・他	120
13. 半導体レーザを用いた焼入れのための計算機ホログラム素子の検討	萩野秀樹・○他	120
14. 高出力半導体レーザ加工用回折型ビーム整形素子	○萩野秀樹・他	121
15. バリ対策について	○藤原久一・安木誠一	121
16. 炭素鋼粉末による金属 RP 造形物の高強度化	○中本貴之	121
17. Plasma Nitriding to Selective Laser Sintering Parts with SCM430 Powder	○中本貴之・白川信彦・上田順弘 曾根 匠	121
18. 低合金鋼 SCM430 粉末のレーザラピッドプロトタイピング	○中本貴之・白川信彦・宮田良雄	121
19. 金属粉末ラピッドプロトタイピング (RP) の技術動向と当所での取り組み	○中本貴之	122
20. 試作金型・小ロット部品を目指した金属粉末ラピッドプロトタイピング (RP) -鋼系粉末による RP 造形物の高強度化-	○中本貴之	122
21. 炭素鋼粉末による金属 RP 造形物の高強度化	○中本貴之	122
22. 炭素鋼粉末の選択的レーザ焼結法による高硬度造形物の創製	○中本貴之	122
23. EDM/Grinding Hybrid System for Micro Machining of Cemented Carbide -The Effect of EDM Conditions on Electrical Discharge	○渡邊幸司・南 久・他	122

Truing for Electroplated Diamond Tool-

24. バリ対策について	○安木誠一・藤原久一	123
25. カーボンナノチューブ生成のための炭素透過法に関する研究	水越朋之・櫻井芳昭・石神逸男 ○他	123
26. カーボンナノチューブ生成に関する炭素透過法の研究	水越朋之・櫻井芳昭・石神逸男 ○他	123
27. 密閉型ガス浸炭処理法の開発、実用化について	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男・他	123
28. CO ₂ 排出を著しく削減可能な新しいガス浸炭処理法	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男・他	123
29. 球状バナジウム炭化物含有鉄系低熱膨張材料の開発	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 出水 敬・他	123
30. Effect of FSW Conditions on Joint Characteristic of Dissimilar Al and Mg Alloy Welding	平田智丈・○他	123
31. Strengthening of Cast Mg Alloys by Friction Stir Processing	平田智丈・○他	124
32. 摩擦攪拌接合による高品位異種金属材料接合	○平田智丈・田中 努・小栗泰造 萩野秀樹	124
33. アルミニウム合金 / 鋼の異材摩擦攪拌接合材における合金元素の影響	○平田智丈・田中 努	124
34. Microstructural Evolution by Friction Stir Processing in Superplastic Zn-22wt% Al Alloy	○平田智丈・田中 努・他	124
35. Effect of Second Phase Dispersion by Friction Stir Processing on Cast Mg Alloys	平田智丈・○他	124
36. Microstructural Modification of Cast Mg Alloys by Friction Stir Processing	平田智丈・○他	125
37. XPS Studies on Al Surface in the Process Stages of Zincate Treatment	○横井昌幸・中出卓男・他	125
38. ラマン分光法およびグロー放電発光分光法による DLC 膜中水素濃度の定性分析	○三浦健一・他	125
39. UBM スパッタ法により形成した DLC 膜の残留応力および密着性	三浦健一・○他	125
40. ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の定性分析	○三浦健一・他	125
41. ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析	○三浦健一・他	125
42. Ti-Al 皮膜を下地皮膜とするアルミナ皮膜	○足立振一郎	126
43. Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Al ₂ O ₃ / Ti-Al Coating on Steel Substrate	○足立振一郎・他	126
44. Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel Containing Copper	○榮川元雄・上田順弘・曾根 匠 他	126
45. Layered S Phase Structure of Low Temperature Nitro-Carburized Austenitic Stainless Steel in Various Methan Partial Pressure	榮川元雄・上田順弘・岡本 明 曾根 匠・○他	126
46. Effect of Molybdenum and Copper on S Phase Layer Thickness of Low Temperature Carburized Austenitic Stainless Steel	榮川元雄・上田順弘・岡本 明 曾根 匠・○他	126
47. 冷間加工を施したステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化および浸炭	○榮川元雄・上田順弘・他	127
48. ポテンシャルステップ法で作製した Pt 系合金微粒子の耐食性	○西村 崇・横井昌幸・他	127
49. ダブルポテンシャルステップ法による PtNi 合金微粒子の作製	○西村 崇・横井昌幸・他	127
50. Fabrication of TES Array Detector for Position Sensing	○四谷 任・宇野真由美・佐藤和郎	127

	井上幸二・他	
51. 次世代の高品位接合技術開発プロジェクト	○谷口正志・大川裕蔵・杉井春夫	127
52. シネプラスチック型電動義手の検討	谷口正志・朴 忠植・北川貴弘	127
	○他	
53. 大阪版農産物トレーサビリティシステムの開発と普及	竹田裕紀・新田 仁・○他	127
54. アルミニウム合金の曲面接合	○大川裕蔵・杉井春夫・谷口正志	128
	他	
55. 3次元摩擦攪拌接合におけるツール制御の最適化	大川裕蔵・谷口正志・○他	128
56. 5軸3次元FSW(摩擦攪拌接合)装置による曲面接合	○大川裕蔵	128
57. 段差乗越え機能を有する酸素カートの試作	○朴 忠植・北川貴弘・中谷幸太郎	128
	崔 鎮圭・杉井春夫・他	
58. 福祉分野へのメカトロニクス技術の応用	○朴 忠植	128
59. 中小事業者向けの迷惑メール対策	○石島 悌・平松初珠・他	128
60. 時刻を点字で表示する小型ユニット	○北川貴弘	129
61. 低コスト導入を可能にした中小製造業者向け生産業務管理システムのご提案	○新田 仁・竹田裕紀	129
62. 電気製品を安全に作るために	○村上義夫	129
63. マットレスの機械的性質と人体仙骨部における組織血流量の関係	○木村裕和・山本貴則・片桐真子	129
	他	
64. 褥瘡防止寝具のための生体シミュレーション	木村裕和・○他	129
65. 床面障害物に対する高齢者と若年者の歩行動作の比較	○木村裕和・山本貴則・片桐真子	130
	他	
66. 次世代振動試験システムによる振動条件の導出	○中嶋隆勝・津田和城・他	130
67. 「振動試験の基礎」から「次世代振動試験システム」まで ー大切な商品が輸送中の振動で傷つけられていませんか?ー	○中嶋隆勝	130
68. 事故防止のための次世代振動試験の開発	○中嶋隆勝・津田和城・他	130
69. 包装試験における問題点と解決策	○中嶋隆勝	130
70. 被験者を用いた褥瘡予防寝具類の性能評価に関する基礎的検討	○山本貴則・片桐真子・木村裕和	130
71. 褥瘡予防寝具における高齢被験者の仙骨部接触圧と組織血流量の検討	○山本貴則・片桐真子・木村裕和	131
	他	
72. 電気製品と電磁気	○松本元一	131
73. Wave Absorbing Properties of Polymer-Carbon Nanocomposites in the THz Region	○田中健一郎・野坂俊紀・他	131
74. カーボンナノコイルコンポジットの複素誘電率特性	田中健一郎・野坂俊紀・○他	131
75. カーボンナノコイルを用いた電磁波吸収材の開発	田中健一郎・野坂俊紀・○他	131
76. Alignment of Carbon Nanocoils in Polymer Matrix Using Dielectrophoresis	田中健一郎・野坂俊紀・○他	132
77. カーボンナノコイル複合体の複素誘電率特性	田中健一郎・野坂俊紀・○他	132
78. A Carbon Nanocoil Composite for an Electromagnetic Wave Absorbing Material at Microwave and Millimeterwave Frequencies	○田中健一郎・野坂俊紀・他	132
79. 印象に残る音と聴力感度との関係	○片桐真子・山本貴則・木村裕和	132
80. 心理療法の客観的評価指標構築のための基礎的研究	片桐真子・○他	132
81. 音響解析による共振現象検出システムの開発(第4報) ウェーブレット変換の適用	○君田隆男・中嶋隆勝	133
82. 音響解析による共振現象検出システムの開発	○君田隆男・中嶋隆勝	133
83. Experimental Verification on Non-Linear Gap Vibration of Packaged	○津田和城・中嶋隆勝・他	133

Product

84. MEMS 技術を用いた新規センサの開発	○井上幸二	133
85. 半導体微細加工技術を用いた高機能センシングシステムの開発	○井上幸二・田中恒久・村上修一 宇野真由美・金岡祐介	133
86. Cr-O 薄膜を用いた柔軟な触覚センサの開発	○日下忠興・松永 崇・岡本昭夫 寛 芳治・佐藤和郎・山元和彦 吉竹正明・小栗泰造	133
87. 六方格子パターンを用いたフーリエ変換法による立体形状計測	森脇耕介・福田宏輝・岩田耕一 ○他	134
88. フーリエ変換法を用いたコンパクトな立体形状計測装置	森脇耕介・福田宏輝・岩田耕一 ○他	134
89. 極端紫外線を除去可能な宇宙材料試験用レーザーデトネーション型原子状酸素発生装置	岡本昭夫・○他	134
90. Synergistic Effect of EUV from the Laser-Sustained Oxygen Plasma in the Ground-Based Atomic Oxygen Simulation of Fluorinated Polymers	岡本昭夫・○他	134
91. Effect of EUV from the Oxygen Plasma in the Ground-Based Atomic Oxygen Test of Fluorinated Polymer	岡本昭夫・○他	134
92. ZnO-SnO ₂ 薄膜の電気および光学特性の真空アニール効果	○佐藤和郎・寛 芳治・岡本昭夫 村上修一・森脇耕介	134
93. ICP-RIE を用いた空中超音波マイクロセンサの作製	○田中恒久・井上幸二・福田宏輝 他	134
94. MOD 法による Ba(Ti,Zr)O ₃ 薄膜の作製と赤外線センサ応用への検討	○村上修一・宇野真由美・佐藤和郎 他	135
95. 有機電界効果トランジスタの移動度とゲート絶縁膜表面エネルギーの相関関係	村上修一・○他	135
96. シルセスキオキサン塗布型ゲート絶縁膜の誘電率制御	村上修一・○他	135
97. 有機 TFT のための高誘電率ポリシルセスキオキサンゲート絶縁膜の開発	村上修一・○他	135
98. Poly(methylsilsequioxane) ゲート絶縁膜を用いたポリマー FET の作製と評価	村上修一・○他	135
99. 弾性樹脂を用いた有機半導体単結晶 / イオン液体界面の作製と電気二重層トランジスタ	宇野真由美・○他	136
100. フッ素系樹脂をゲート絶縁膜に用いた有機単結晶トランジスタの出力特性	○宇野真由美・田中恒久・他	136
101. Organic Single Crystal Transistors Gated by Electric Double Layers in Ionic Liquid	宇野真由美・○他	136
102. MEMS デバイスを用いた微小な有機単結晶の熱伝導率の測定	宇野真由美・○他	136
103. 微小有機単結晶のための熱伝導率測定用 MEMS デバイスの開発	○宇野真由美・他	136
104. MEMS 技術を用いた熱型赤外線センサの開発と微小熱測定への応用	○宇野真由美・金岡祐介・村上修一 井上幸二	136
105. ルブレ単結晶の低温熱輸送特性	宇野真由美・○他	137
106. High-Mobility Organic Single-Crystal Transistors with Amorphous Fluoropolymer Gate Insulators	○宇野真由美・他	137
107. 2 枚の異ピッチ格子を用いた六方格子パターン投影	○岩田耕一・森脇耕介・福田宏輝	137

	他	
108. CNC 複合高機能コンパウンドの開発	野坂俊紀・○他	137
109. カーボンナノコイル分散樹脂含浸開繊炭素繊維の開発	野坂俊紀・○他	137
110. カーボンナノチューブ応用用途開発 (高配向 CNT サンプルの製造および供給)	野坂俊紀・久米秀樹・渡辺義人 ○他	138
111. カーボンナノコイル複合高機能コンパウンドの開発	野坂俊紀・○他	138
112. カーボンナノコイル配向樹脂の開発	野坂俊紀・田中健一郎・○他	138
113. 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」	○野坂俊紀	138
114. コスト低減化チタン酸バリウムの創製	○広畑 健	138
115. 高分子アゾ重合開始剤による異型ナノ粒子の調製	○木本正樹・日置亜也子	138
116. 接着の話 –なぜくっつくか、剥がれるか–	○木本正樹	138
117. PEG ブロック含有アゾ重合開始剤によるコアシェル型凹凸ゲル微粒子の合成と分離材料への応用	○木本正樹・日置亜也子 井上陽太郎	139
118. ポリイミド微粒子の開発と事業化	○浅尾勝哉	139
119. ナノポリイミド微粒子の開発	浅尾勝哉・○他	139
120. 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用	○浅尾勝哉	139
121. ポリイミド微粒子の開発と応用性	○浅尾勝哉	139
122. ポリイミド微粒子の製造とサイズコントロール	○浅尾勝哉・吉岡弥生	139
123. VGCF を含有したアルミニウム複合材料の熱・機械特性	垣辻 篤・○他	140
124. 新しい加圧粉末成形法 (BIP 法) の開発とその高精度化に向けた検討	○垣辻 篤	140
125. CNT を添加した VGCF/ アルミニウム複合材料の熱伝導率特性	垣辻 篤・○他	140
126. マラカイトグリーン誘導体によるリポソーム破壊と薬剤放出の光制御	櫻井芳昭・○他	140
127. 光応答マラカイトグリーン誘導体を用いたベシクル破壊によるグルコース放出の光制御	櫻井芳昭・○他	140
128. 顕微ラマン分光法による金属 / 樹脂界面近傍のひずみ分布の測定	櫻井芳昭・○他	140
129. りん光性白金 (II) 錯体の発光特性におけるジケトン配位子の影響	櫻井芳昭・○他	141
130. 赤色発光を指向した π 共役拡張型配位子を有するりん光性白金 (II) 錯体の開発	櫻井芳昭・○他	141
131. 蛍光色素を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発	櫻井芳昭・○他	141
132. 顕微ラマン分光法による金属 / エポキシ樹脂接合体界面近傍のひずみ分布の測定	櫻井芳昭・○他	141
133. カーボンナノコイル・触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	○久米秀樹・渡辺義人・長谷川泰則 野坂俊紀	141
134. カーボンナノコイルの TEM 観察	○久米秀樹・渡辺義人・野坂俊紀 他	142
135. ナノカーボン材料の応用技術に関する研究 –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」のご紹介–	○久米秀樹	142
136. カーボンナノコイルの透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	○久米秀樹・渡辺義人・野坂俊紀 他	142
137. Catalyst Activity for the Growth of Carbon Nanocoil	久米秀樹・○他	142
138. 芳香族ポリアミド微粒子を用いたポリベンゾイミダゾールおよびカーボン微粒子の調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	142
139. 芳香族ポリアミド微粒子の調製および機能化	○吉岡弥生・浅尾勝哉・山元和彦 館 秀樹	142

140.	芳香族ポリアミド微粒子の創製および機能化	○吉岡弥生	143
141.	湿式担持法によるカーボンナノチューブ合成用触媒の作製	○渡辺義人・久米秀樹・野坂俊紀 他	143
142.	湿式担持法によるカーボンナノチューブ合成用触媒の作製	○渡辺義人・久米秀樹・野坂俊紀 他	143
143.	高機能・高活性を有する金属/TiO ₂ ウニ状微粒子光触媒の開発	○日置亜也子	143
144.	新規なポリベンゾオキサゾール微粒子の調製	○館 秀樹・浅尾勝哉・山元和彦 吉岡弥生	143
145.	異種電解質界面におけるリチウムイオン移動の電気化学的解析	○嵯峨根史洋	144
146.	りん光性白金(II)錯体を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発	嵯峨根史洋・櫻井芳昭・○他	144
147.	生分解性マルチがサツマイモの生育・収量に及ぼす影響	増井昭彦・井川 聡・藤原信明 ○他	144
148.	生分解性資材の持続的投入を受ける土壌環境の健全性維持管理に関する研究	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明	144
149.	生分解性資材の持続的投入を受ける土壌環境の健全性維持管理に関する研究	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明	144
150.	インテリジェントな徐放性システムを利用した新しい殺菌方法の開発	○増井昭彦・藤原信明	144
151.	室内空気汚染の現状と内装材からの放散汚染物質測定方法	○小河 宏	145
152.	内装材から放散される室内空気汚染物質の測定	○小河 宏	145
153.	室内空気環境における有害化学物質とその抑制	○小河 宏	145
154.	水中で発生する活性種のESRによる評価について	○岩崎和弥	145
155.	環境有害物質の規制動向と分析方法	○中島陽一・林 寛一・浅沢英夫 塚本崇紘	145
156.	酸化鉄を用いる環境中有機化合物分解法の開発	○林 寛一・中島陽一	145
157.	酸化鉄を用いる環境中有機化合物分解法の開発	○林 寛一・中島陽一・他	145
158.	Generation of Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets for Applications to Chemical Reactions and Sterilization	井川 聡・○他	146
159.	Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets with a Single Electrode and their Applications to Chemical Reactions and Sterilization	井川 聡・○他	146
160.	大気圧低温プラズマジェットを用いた液中プラズマプロセッシング	○井川 聡・他	146
161.	Defensin 様タンパク質 HE2beta1 の緑膿菌に対する殺菌活性	○井川 聡・他	146
162.	プラズマによる水溶液中の滅菌	○井川 聡・○他	146
163.	低周波プラズマジェットの殺菌技術への応用	○井川 聡・他	146
164.	大気圧低温プラズマジェットを用いた液中滅菌プロセスの解明	井川 聡・○他	146
165.	LF Micro Plasma Jets with a Single HV Electrode and the Generation of Free Radicals in Liquids	井川 聡・○他	146
166.	メタノール化を目指したガス化装置の開発	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平	147
167.	H ₂ / CO Production by Wood Gasification for Bio-Methanol Production	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平	147
168.	誘電泳動と位相差顕微鏡を組み合わせた、迅速で簡便な菌数測定システム —基礎的検討といくつかの応用例—	藤原信明・○他	147

169.	多孔質イオン交換膜を用いた細菌のセンシング	藤原信明・○他	147
170.	Rapid and High Sensitive Detection of Bacteria Sensor Using a Porous Ion Exchange Film	藤原信明・○他	147
171.	エチジウムブロマイドの新しい処理方法、および環境省からの委託研究の紹介	○藤原信明・増井昭彦	147
172.	エチジウムブロマイドの新しい処理方法、および環境省からの委託研究の紹介	○藤原信明・増井昭彦	148
173.	カーボンナノチューブによる紡糸・燃糸技術の開発	○赤井智幸・喜多幸司・西村正樹 他	148
174.	水中プラズマによる染料液の脱色とその機構の検討	○田原 充・他	148
175.	大気圧プラズマ重合によるフッ素樹脂の接着性向上	○田原 充・他	148
176.	大気圧プラズマ重合による PTFE の表面改質	○田原 充・他	148
177.	付加価値のあるタオル製品の創出に向けて	○宮崎克彦	148
178.	カーボンナノチューブ製糸装置の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	149
179.	カーボンナノチューブの製糸技術の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	149
180.	カーボンナノチューブの製糸に関する研究(第4報)	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	149
181.	Development of Continuous Spinning System for Carbon Nanotube Twisted Yarns	喜多幸司・西村正樹・赤井智幸 ○他	149
182.	キャッピング材料のガス透過性実証実験	○西村正樹・赤井智幸・他	149
183.	廃棄物処分場キャッピング材料の開発と評価	○西村正樹・赤井智幸・他	150
184.	線状高分子混合処理土における固化処理土からの繊維の引抜き特性	○西村正樹・赤井智幸・他	150
185.	Polymer Light Emitting Diodes Using Novel Organometallic Complexes as a Phosphorescent Dopant	汐崎久芳・櫻井芳昭・○他	150
186.	Synthesis of Novel Platinum(II) Cyclometalated Complexes as a Phosphorescent Emitter for OLED Application	汐崎久芳・櫻井芳昭・○他	150
187.	市販手袋革の染色摩擦堅ろう度調査と試験方法に関する考察	○汐崎久芳・稲次俊敬・他	150
188.	静電的相互作用を利用した酸化亜鉛微粒子の新規加工方法	○道志 智・佐藤恭司	150
189.	無機系抗菌剤による各種素材の新しい加工方法	○道志 智	151
190.	コラーゲン線維を鋳型に用いた多孔質シリカの合成	○道志 智	151
191.	コラーゲン線維を鋳型に用いた多孔質シリカの合成	○道志 智	151
192.	コラーゲン線維を利用した多孔質シリカの合成	○道志 智	151

平成 19 年度研究発表会

1.	高精度位置決めを実現する環境補償技術の開発	○足立和俊・山口勝己・本田索郎	152
2.	プラスチック RP 造形物を金型入れ子に適用する試み	○吉川忠作・奥村俊彦	152
3.	半導体レーザーを用いた鉄鋼材料のレーザー焼入れ	○萩野秀樹・宮田良雄	152
4.	通電切削による難削材の超精密切削加工	○本田索郎・山口勝己・足立和俊 他	152
5.	試作金型・小ロット部品を目指した金属粉末ラピッドプロトタイプング(RP) —鋼系粉末による RP 造形物の高硬度化—	○中本貴之・白川信彦・宮田良雄	152
6.	汎用放電加工機を用いた新しい高効率微細加工	○渡邊幸司・南 久	152

7. 熱処理による球状バナジウム炭化物材料の高硬度化	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 他	153
8. 真空浸炭された SNCM815 の炭素濃度分布に及ぼす煤の影響	○横山雄二郎・水越朋之・星野英光 石神逸男	153
9. 摩擦攪拌接合による高品位異種金属材料接合	○平田智丈・田中 努・小栗泰造 萩野秀樹	153
10. グロー放電発光分析法による DLC 膜中水素濃度の定性分析	○三浦健一・中村守正	153
11. プラズマ溶射 Ti-Al/ アルミナ二層皮膜の腐食特性	○足立振一郎・岡本 明・上田順弘	153
12. 燃焼合成法による Cu-Al-Ni 系合金皮膜の防振性付与効果	○岡本 明・他	153
13. 低温プラズマ窒化によるオーステナイト系ステンレス鋼の耐食・耐摩耗表面改質	○榮川元雄・上田順弘・道山泰宏 曾根 匠・他	154
14. ラジカル反応の酸・塩基理論による新しい解析	○左藤眞市	154
15. パルス電解法で作製した Pt 系合金微粒子の CO 酸化特性	○西村 崇・横井昌幸・他	154
16. UBM スパッタ法による DLC 膜の残留応力に及ぼす影響因子の検討	○中村守正・三浦健一	154
17. ビジネスマッチングプログラムの開発	○中西 隆・他	154
18. 直売所向け青果物生産履歴記帳システムの開発	○竹田裕紀・新田 仁	154
19. 5 軸摩擦攪拌接合装置による曲面接合	○大川裕蔵・谷口正志・杉井春夫 他	154
20. 屋外での段差量計測のための超音波センサを用いたシステムの開発 — 一段差乗り越え機能を有するカートへの応用 —	○中谷幸太郎・北川貴弘・朴 忠植 崔 鎮圭・杉井春夫・他	155
21. 中小事業者向けの迷惑メール対策	○石島 悌・平松初珠・他	155
22. 携帯電話を活用した業務効率化事例	○新田 仁・石島 悌・竹田裕紀	155
23. 所内ネットワークの高速化	○平松初珠・石島 悌	155
24. フォークリフト作業における振動衝撃について	○高田利夫・寺岸義春・森岡亮治郎 岡市 敏・津田和城・中嶋隆勝	155
25. 事故防止のための次世代振動試験	○中嶋隆勝・津田和城	155
26. 高齢被験者による褥瘡予防寝具類の評価	○山本貴則・片桐真子・木村裕和	156
27. パイル織物における水分移動の実体顕微鏡的観察	○山本貴則・木村裕和・他	156
28. 音響解析により現場で簡単に製品の共振現象を検出するツールの開発	○君田隆男・中嶋隆勝	156
29. ガタ振動をとまなう包装品の振動耐久性に関する検討	○津田和城・中嶋隆勝・寺岸義春 高田利夫・他	156
30. 絶縁材料の評価方法の検討 — 絶縁破壊強さの試験条件について —	○山東悠介・村上義夫	156
31. 福祉・ロボット向け高機能センシングシステムの開発	○井上幸二・田中恒久・村上修一 宇野真由美・金岡祐介	157
32. 微細構造とプラズモン共鳴による広帯域波長センシング	○森脇耕介・佐藤和郎・村上修一 楠 文経	157
33. プラズマ処理による ITO 透明導電膜の表面改質	○寛 芳治・佐藤和郎・楠 文経 森脇耕介	157
34. Al 添加アモルファス ZnO-SnO ₂ 薄膜の電気・光学特性	○佐藤和郎・寛 芳治・村上修一 岡本昭夫・森脇耕介	157
35. ICP-RIE を用いた円形型マイクロ超音波センサの開発	○田中恒久・福田宏輝・井上幸二	157
36. シルセスキオキサン系ゲート絶縁膜を用いた薄膜トランジスタの作製と評価	○村上修一・他	157

37. 複合窒化物薄膜を用いた熱型赤外線イメージセンサの開発	○宇野真由美・井上幸二・金岡祐介 村上修一	158
38. 酸化クロム薄膜歪ゲージを用いたフレキシブル触角・力覚センサの開発	○松永 崇・日下忠興・寛 芳治 岡本昭夫・佐藤和郎・山元和彦	158
39. 凹凸型単分散ゲル微粒子の調製とその特性	○木本正樹	158
40. ポリイミド微粒子の合成と粒子径制御	○浅尾勝哉	158
41. BIP 法により作製した成形体の寸法精度向上のためのパラメータの最適化	○垣辻 篤	158
42. Zr 基複合材料の高分解能透過電子顕微鏡観察	○久米秀樹・他	158
43. 連続合成によるポリベンゾオキサゾール微粒子の作製	○館 秀樹	159
44. 燃焼安全のための高温炉におけるバーナ火炎検知	○井本泰造・東 忠宏	159
45. 哺乳動物由来の殺菌タンパク質を用いた殺菌技術の開発	○井川 聡・他	159
46. 低周波プラズマジェットでの殺菌技術への応用	○井川 聡・他	159
47. 海面廃棄物処分場の遮水材料・工法の開発	○赤井智幸	159
48. 大気圧でのプラズマ重合による PTFE の接着性改善	○田原 充・他	159
49. 蛍光 X 線分析法の定量性についての検討	○浅沢英夫・塚本崇紘	160
50. タオル製品の快適性 ―やわらかさと吸水性からの分析―	○宮崎克彦・馬淵伸明・宮崎逸代	160
51. 緑化給水チューブの物理的開孔処理条件と透水性能に関する研究	○松本 哲・菅井寛夫・宮崎克彦	160
52. カーボンナノチューブ燃糸連続製造装置の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	160
53. 廃棄物処分場キャッピング用多孔質材料のガス透過性	○西村正樹・赤井智幸・他	160
54. コラーゲン線維を鋳型に用いた多孔質シリカの合成	○道志 智	160

産業財産権

1. 蒸着膜形成方法及び真空蒸着装置		163
2. 蒸着膜形成方法		163
3. 機能性ポリアミド酸微粒子及び機能性ポリイミド微粒子ならびにこれらの製造方法		163
4. センサ及び湿度ガス検出方法		163
5. 超音波センサ信号処理システム		163
6. ホルマリン廃液の自動処理装置		163
7. 錯体形成能有する化合物を結合させた繊維を使用した濾材		164
8. 遮水板、遮水板の連結構造及び遮水壁の施工方法		164
9. タオル織物におけるパイル糸抜け防止方法		164
10. 有機物発酵槽における空気供給装置		164
11. 車両用衝突緩衝装置		164

(○印は講演者、〔他〕は職員以外の共同研究者)

技術報告及び技術論文概要

【技術報告】

残留応力と X 線応力測定法

小栗泰造

残留応力は製品の強度等に影響するため、適切に管理しなければならない。しかし、当研究所に寄せられる相談事案の中には、その認識が不十分であったために招いたと思われる破損トラブル等が少なからず見受けられる。本稿は、企業技術者との情報共有を図るため、技術相談等の際に頻出した技術的事項とこれに関連する情報について解説するものである。まず、残留応力が機械物理的特性に及ぼす影響、残留応力の発生および緩和/低減、ならびに X 線応力測定法の測定原理について概説する。測定原理については、この分野の専門家以外の技術者にも理解してもらえるよう、数式を使わずに説明することを試みた。次に、当研究所が受けた残留応力の測定依頼の中からいくつかの事例を選択し、守秘義務に留意してその概要を紹介する。最後に、著者らが開発した応力測定技術—曲面形状部や複雑形状部品の残留応力を測定する技術—について解説するとともに、残留応力測定技術の最近の発展動向を紹介する。

複合微粒子の調製と応用

木本正樹

複合微粒子は、塗料、インク、化粧品などに使われる無機微粒子の沈降、凝集を防ぎ、安定・均一分散させる目的で調製されることが多かったが、最近では、微粒子の複合化の手法を用いて、光の吸収、散乱の制御、磁性粒子、発光性粒子のカプセル化による無害化、など新規機能性材料の開発が盛んに行われている。我々は主として溶液中におけるアルコキッド法によってシリカー高分子系複合微粒子の調製を行い、多孔性シリカ、超撥水性表面処理剤、カプセル材料などへの応用の可能性について検討してきた。本報告では、一般に知られている複合微粒子の調製法について、いくつかの方法を紹介するとともに、ヒドロキシプロピルセルロースあるいはアクリルシリコン溶液中、およびコアシェル型高分子微粒子分散溶液中における複合微粒子の調製法について説明し、調製条件と複合微粒子の形態、表面特性などの関係について説明する。

直売所における青果物栽培履歴管理システムの開発

竹田裕紀 新田 仁

最近、輸入食材から不適切農薬成分が検出され、健康への不安から食の安全・安心への関心が高まっている。また、日本国内で栽培される農作物に関しても、消費者はより安全なモノへの理由で、地産地消あるいは栽培者の顔が見える直売所の食材に対して注目が集まっている。一方、農薬に関しては農薬取締法で厳しくルール化されており、農家であれ家庭菜園であれこ

れを厳守する義務がある。しかし不注意や知識不足で出荷停止など意図しない状況に追い込まれる場合がある。IT 技術やデータベースを駆使すれば、農薬使用時または事前に適正使用か否かを一目瞭然で判定することが可能である。また、簡便に入力できれば農作業記帳の習慣付けにも寄与することが可能である。本開発でこの2つの事柄を実現するために、煩雑な農薬使用基準のデータベース化と入力インターフェースに工夫を凝らし、農薬使用の自動判定と手動を組み合わせたコンピュータと人が補完しあったトレーサビリティシステムを構築して、実用性を高めることができた。

高出力半導体レーザーを用いた鉄鋼材料の焼入れ

萩野秀樹 宮田良雄

炭素鋼の表面焼入れに高出力半導体レーザーを用いた場合の焼入れ特性について検討を行った。半導体レーザーは従来のレーザーと比べ、効率がよく、操作やメンテナンスも容易であり、焼入れ等の表面処理への利用が期待されるレーザーである。レーザーを用いた焼入れは、表面焼入れであり、冷却剤が不要、大気中で処理が可能、ひずみが小さく処理速度も速いといった利点がある。試料は機械構造用炭素鋼とし、レーザー光の照射パラメータと硬化部の形状、硬さとの関係について調べた。レーザー光照射パラメータとして、レーザー光走査速度、試料表面からレーザー光の焦点位置間の距離を変化させた。炭素鋼 S45C を用いた場合、硬化層の最大幅は 6.0 mm、最大深さは 1.2 mm、硬さはどの条件においても約 700 HV であった。また、試料の炭素量、前処理状態と硬化層の形状、硬さとの関係についても調べた。その結果、炭素量が多いほど、硬化層は大きくなり、硬度も高いという結果が得られた。また、焼入れ前の試料の組織の状態、試料の表面状態、試料の炭素量と硬化層の形状、硬さとの関係についても調べた。その結果、あらかじめ焼入れ焼戻しを施した試料は硬化層全体の硬さがほぼ均一であるという結果や炭素量が多いほど、硬化層は大きくなり、硬度も高いといった結果が得られた。

ニューラルネットワークを用いた電子線描画のドーズ量決定手法

森脇耕介 佐藤和郎 福田宏輝
四谷 任

超微細加工方法の一つである電子線リソグラフィによって、アナログレジストのマルチレベル作製工程の簡略化を目的として、設計形状を得るための最適な電子線量（ドーズ量）分布を、ニューラルネットワーク（以下 NN）による学習・想起によって導出することを試み、良好な結果を得た。計算機ホログラム（CGH）の厚み分布（設計形状）を予備的に一度加工し、そのときの形状測定結果（入力）とドーズ量分布（出力）との対応を、3層の階層型 NN に誤差逆伝搬法を学習アルゴリズムとして学習させた。設計形状に対する最適ドーズ量分布を学習済み NN に想起させ、再加工したところ、設計形状により近い加工結果が得られ、ドーズ量分布の近接効果補正に利用できる可能性が認められた。通常、ドーズ量の最適分布条件は反復的試行錯誤が必要であるが、提案手法では予備加工と本加工のみで工数を低減できる。熟練や職人的技能に依存しない効率的な簡便手法への展開が考えられる。

【技術論文】

ポリシクロサン製光学素子の複製

櫻井芳昭 佐藤和郎 福田宏輝
四谷 任

電子線レジストは、電子線露光技術に用いられる電子線に感度を持ったレジスト材料であり、感度の向上による露光時間の短縮が課題となっている。そのため、これまでに、ポリシクロサン化合物からなる高感度な電子線レジストを開発し、本レジストを利用した回折光学素子の作製を行ってきた。しかしながら、回折光学素子を低コストで作製するためには、階段構造等の断面形状を有する微細パターンを持つ金型を利用した注成型、射出成型などの量産化に適した作製法が有効であり、そのための金型が必要となる。そこで、本報告では、光学素子の大量生産を進めるため、新規レジストを用いた光学素子から金型を作製し、レプリカを簡単に得る方法を検討した結果を述べる。具体的には、レジストとして新規ポリシクロサン化合物を用い、電子線描画によりパターンニングし、電解めっきを行うことにより微細パターンを要する金型が得られるプロセスおよびその特徴について詳細に説明する。

段差乗り越え機構の開発とシルバーカーへの応用

崔 鎮圭 朴 忠植 北川貴弘
中谷幸太郎 杉井春夫

高齢化社会が進み、歩行支援を目的とした様々な福祉用具が利用されている。手押しタイプの歩行支援機器であるシルバーカーも、足腰の弱い高齢者に良く利用される器具の1つである。一方、筆者らが行なった市販のシルバーカーを用いた段差の乗り越えの実験では、1.5 cm程度の段差でも乗り越えが困難であり、これより低い段差の乗り越えのためにも相当の力が必要とされ、段差乗り越え自体が高齢者においては大きな負担となることが分かっている。また、段差乗り越えに失敗した時には、衝突による衝撃や前向きモーメントにより歩行者が転倒する危険性も考えられる。本論文では、歩行機能が低下した高齢者の安全な歩行の支援を目的とした、新たな段差乗り越え機構を提案する。まず、段差乗り越え機構を取り付けたシルバーカーの仕様について説明する。次に、本シルバーカーの幾何学的・力学的解析を行い、その性能を明らかにする。提案する機構は、リンクと歯車で構成された簡単な構造により、通常よりも小さい力でより高い段差（3 cm程度）の乗り越えが可能であり、また衝撃を緩和する特性を有する。最後に、応用例として、本段差乗り越え機構にパワーアシスト方式を併用し、公道上にある高い段差でも乗り越え可能とした在宅療法患者向けの酸素カートを紹介する。

高周波誘導加熱による Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティング

岡本 明 山川 亮 池永 明
曾根 匠

1990年代をピークとして研究開発が積極的に進められてきた耐熱 Ti-Al 系金属間化合物は脆性であるため、実用化に供されているのは自動車エンジン部品に留まっているのが現状である。本研究では、Ti-Al 系金属間化合物の使用用途の拡大を目的として、高周波誘導加熱によって誘起される燃焼合成反応を利用した球状黒鉛鋳鉄基板上への Ti-Al 系金属間化合物コーティングを試みた。その結果、Ti-Al 系金属間化合物が皮膜に多く生成し、また緻密で接合性の良い皮膜が作製できた。加熱速度を種々変化させたところ、燃焼合成に大きな影響を及ぼし、加熱速度が大きい場合に Ti-Al 系金属間化合物がより多く生成することがわかった。皮膜の接合強度は、界面に生成する拡散層が適切な厚さの場合に最大の値を示した。したがって、良好な膜質と高い接合強度を両立するためには、加熱速度を適切に制御することが重要である。また、皮膜は基板と比較して高い硬さと優れた耐摩耗性を有しており、本コーティングによって汎用基材の高機能化を図れると考えられた。

中空陰極放電方式イオンプレーティング法で作製したチタン窒化物皮膜における内部応力と表面粗さの関係

石神逸男 三浦健一 星野英光
水越朋之

基板には表面粗さが最大高さ $Rz \approx 58 \sim 66 \text{ nm}$ の高速度工具鋼 SKH51 を用いた。被覆温度、被覆時間、電子ビーム電流、基板バイアス電圧、ガス圧力、窒素ガス混合比 $[\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)]$ 、蒸発源に対する基板の傾斜角および基板と蒸発源の距離を変化させて皮膜を作製し、それらプロセスパラメータが表面粗さにおよぼす影響を調べた。表面粗さは触針式、皮膜内部応力は X 線応力測定法で求めた。皮膜の形態観察は走査型電子顕微鏡、構成相の同定および結晶配向性は X 線回折分析法で調べた。圧縮応力によって発生する表面剥離や亀裂などは表面粗さを著しく増大させた。一方、形状欠陥がない比較的平滑な皮膜の場合、表面粗さは構成相や結晶粒度などの材料学的諸特性と一定の関係は認められず、結晶が高度に方位配列した皮膜ほど粗さが減少する傾向を示した。種々の方位を有する柱状晶群で構成された皮膜に圧縮応力が作用した場合、基板に垂直方向の歪みを生じるが、弾性定数の結晶異方性により各柱状晶で歪量が異なり、表面に微少な起伏を引き起こすものと考えられた。圧縮応力と結晶配向性を同時に考慮するとプロセスパラメータにともなう表面粗さの変化を説明できる。

タオル製品の快適性

宮崎克彦 馬淵伸明 宮崎逸代

タオル製品に求められる主たる消費者ニーズは、吸水性とやわらかさである。しかしながら、綿繊維は脱脂により吸水性を高めると風合いがかたくなるため、その両立はむずかしく、タオ

ルの製造において、やわらかさと吸水性のバランスのとれた商品設計が求められている。本報告では、吸水性とやわらかさを要因としたSD法による官能評価試験からタオル製品の快適性について分析評価を行った。評価実験に用いたタオルは、製織段階まで同一条件で作成し、精練条件だけで吸水性に差をつけることで、織物構造要因によるやわらかさへの影響をなくし、不確定要因の少ない評価を可能にした。また、タオルのやわらかさは、圧縮特性、せん断特性を指標として評価を行った。結果、タオルの快適性は、やわらかさよりも吸水性の要因が大きく、吸水性の高いタオルほど快適性評価が高いことが分かった。

有機薄膜トランジスタ向け塗布型ゲート絶縁膜性材料の開発とトランジスタ特性の評価

村上修一 濱田 崇 戸松賢治
上田祐輔 山崎沙織 永瀬 隆
小林隆史 松川公洋 内藤裕義

有機材料から構成される薄膜トランジスタ(有機 TFT)は、有機材料の特徴である軽量、柔軟性、耐衝撃性といった形状フレキシビリティを有するとともに、印刷技術を応用して電子回路の大面积化、プロセスの低コスト化を可能とする。したがって、フレキシブルディスプレイ、電子ペーパー等の表示デバイス分野、情報タグ、携帯電子機器などへの応用が期待され、近年研究開発が活発に行われている。本研究では、有機 TFT 向けゲート絶縁膜としてポリシルセスキオキサンに着目し、ゾルゲル法により合成を行った。また、シアノエチル基を導入することにより、高誘電率化を検討した。さらに、合成したポリシルセスキオキサンを使って有機 TFT を作製し、そのトランジスタ特性の評価結果により、ゲート絶縁膜としての性能、有機半導体/ゲート絶縁膜界面の影響などについて知見を得たので報告する。

新規な光硬化性シリコーンの合成とその特性

井上陽太郎 櫻井芳昭

省資源・省エネルギーの観点から光および電子線硬化技術は近年大いに注目をあび、フォトレジスト・インキ・塗料・接着剤の分野で大いに活用され、幅広い産業での要素技術となっている。しかしながら、光重合開始剤の分解物による毒性や臭気が安全衛生上の問題となっている。作業者の環境を改善するためにもこの問題を解決する必要がある。その解決策として高分子化光重合開始剤や光重合開始剤なしで重合する材料の開発が試みられている。そこで本稿では光重合開始剤がなくても紫外光照射により重合することが知られているマレイミドに着目し、マレイミド基を有するシロキサン・シルセスキオキサンおよび、これらの共重合体を合成し、さらにこれらの光硬化について検討した結果について報告する。

技 術 報 告

残留応力と X 線応力測定法

Residual Stresses and X-ray Stress Measurement Method

小栗 泰造*

Taizo Oguri

(2008年6月4日 受理)

キーワード：残留応力, X 線応力測定法, 機械要素, 非破壊検査

1. はじめに

当研究所では、企業から残留応力の測定依頼とこれに関連する技術相談を受けている。これらの技術相談等は、破損トラブルが契機となって寄せられることが多い。相談事案には非常に複雑で高度な内容のものがある一方で、基礎的知識の欠如に起因する破損トラブルが少なからず見受けられる。また、異なる企業から同じような内容の質問を受けることもしばしばである。

本報告は、このような経験に基づいて、残留応力に関する技術相談等の際に頻出した技術的事項とこれに関連する情報を整理してまとめたものである。併せて、著者らが考案した、新規な応力測定技術を紹介するものである。企業技術者との情報共有を図り、製品の品質向上ならびに技術相談等の高度化および円滑化に寄与することを目的としている。

まず、残留応力が機械物理的特性に及ぼす影響、残留応力の発生および緩和/低減、ならびに X 線応力測定法の測定原理について概説する。測定原理については、この分野の専門家以外の技術者にも理解してもらえるよう、数式を使わずに説明することを試みた。次に、当研究所に寄せられた残留応力の測定依頼の中からいくつかの事例を選択し、守秘義務に留意してその概要を紹介する。最後に、著者らが開発した応力測定技術—曲面形状部や複雑形状部品の残留応力を測定する技術—について解説するとともに、残留応力測定

技術の最近の発展動向を紹介する。

2. 残留応力

残留応力とは、外力が作用していないにもかかわらず材料に内在する応力のことをいう。製品の表面および内部には、通常、その製造過程に由来する残留応力が存在する。つまり、外力が作用していなくても、製品は多少なりとも力学的に緊張している。この緊張は製品の機能を左右することがある。製造者には、残留応力の功罪について知り、製品の残留応力を適切に管理することが求められる。

(1) 残留応力の功罪

残留応力は様々な機械物理的特性に影響を及ぼす。

表 1 残留応力の功罪

機械物理的特性	圧縮	引張り
疲労強度 ¹⁾	○	×
応力腐食割れ ²⁾	○	×
寸法安定性 ³⁾	×	×
鋼の耐摩耗性 ⁴⁾	乾燥	×
	潤滑	○
硬質膜の耐摩耗性(乾燥) ⁵⁾	×	×
硬質膜の密着性 ⁶⁾	○	?
丸鋸板の動的安定性 ⁷⁾	×	○
電磁鋼板の鉄損 ⁸⁾	×	○
フェライトの磁気特性 ⁹⁾	×	×
第二高調波の発生効率 ¹⁰⁾	○	×
集積回路の信頼性 ¹¹⁾	×	×

* 機械金属部 金属材料系

表1に残留応力の功罪を例示する。各特性ごとに残留応力が好ましい影響を与える場合に○印を、そうでない場合に×印を付してある。圧縮と引張りの違いによって残留応力の効果が逆転する可能性があることに注意が必要である。

技術相談等を受けることの多い疲労破壊と応力腐食割れに限れば、製品の表面は圧縮残留応力を有していることが望ましい。表面は曲げやねじり荷重が作用したときに応力をもっとも大きくなる場所であり、外界の腐食雰囲気と接する部分だからである。また、圧縮残留応力はき裂の開口と進展を抑制するからである(疲労き裂の発生時期を遅らせる効果の有無については明らかではない)¹²⁾。圧縮残留応力を導入する手段については次節で説明する。

(2) 残留応力の発生

残留応力は、物体内部での「長さの食い違い」に起因して生じる。食い違いとは、一体として存在する物体を仮想的に二つ以上の部材に分割して、部材間相互の拘束を排除した場合において、一体となるべき部材間で長さが異なっていることをいう。食い違いを有する部材がまとまって一体になるには、各部材は相互に力を及ぼしあって長さを揃えなければならない。この内なる力が残留応力である。

食い違いは、①塑性変形、②熱変形、③相変態・固溶原子の拡散、の少なくとも一つが材料内で不均一に起こることによって生じる¹³⁾。このような不均一は、製品の製造時に必然的に生じる。例えば、加工時の塑性変形量や熱処理時の温度は、一般に表面と内部とで異なるからである。表2に、各種加工法と表面に発生する残留応力との関係を示す。この中から、曲げとショットピーニングについて、残留応力の発生機構を説明する。

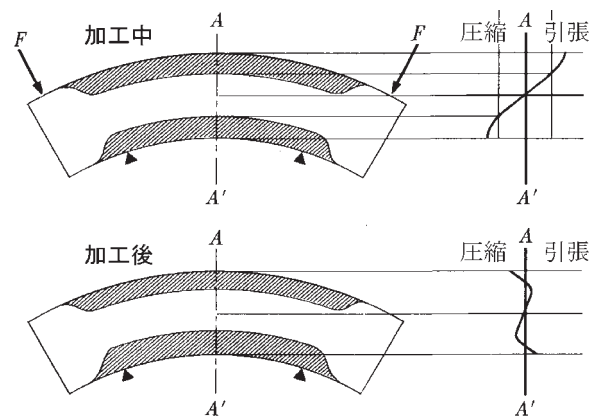


図1 曲げ加工により生じる残留応力¹⁴⁾

図1に、板材を曲げ加工する際の断面と応力状態を模式的に示す。網掛け部は塑性領域を、白地部は弾性領域を表す。塑性変形は板の表層から始まる。曲げ応力は板の表面に近いほど大きいからである。加工時に圧縮応力が作用する部位(A'側)には、加工後に引張残留応力が生じる。これは、圧縮塑性変形した表層は、完全に元に戻らなくてもスプリングバックの分だけ復元すれば応力が解消するが、板厚中心寄りの弾性圧縮状態にある部分は、さらに元の長さまで伸びようとして、表層を伸ばすからである。

ショットピーニングは、表面に圧縮残留応力を付与することを主たる目的として、鋼球その他硬質の小片を製品の表面に高速かつ多量に打ち付けるものである。表面は塑性変形して伸びようとするが、下地に拘束されて十分に伸びることができない。ゆえに、表面に圧縮残留応力が生じる。表面の加工硬化と圧縮残留応力が疲労特性を向上させる。

(3) 残留応力の緩和/低減

残留応力は、熱的または機械的方法により低減させ

表2 加工法と表面の残留応力

加工法	表面残留応力の引張・圧縮の別	備考
曲げ ¹⁴⁾	引/圧	曲げの内側→引張, 外側→圧縮
引抜き ¹⁵⁾	引/圧	通常は引張. スキンパス (断面減少率: 小) →圧縮
切削, 研削 ¹⁶⁾	引/圧	以下の要因のいずれが支配的であるかによって変化する: ①せん断破壊しやすい→引張, ②工具の押し込み: 強→圧縮, ③温度上昇: 大→引張, ④相変態→引/圧
ショットピーニング ¹⁷⁾	圧縮	圧縮残留応力の最大値: σ_{max} , 圧縮残留応力層の深さ: CP 投射材寸法: 大→ σ_{max} ↑ CP ↑, 投射速度: 大→ σ_{max} 変化無 CP ↑, 投射時間: 長→ σ_{max} 変化無 CP ↑
溶接 ¹⁸⁾	引/圧	溶接部近辺→引張, 母材部→圧縮 (組み立てに起因する拘束応力が重畳する)
熱処理 ^{19, 20)}	普通	熱応力型(表面: 圧縮) ⇔ 変態応力型(表面: 引張) 変態型を誘起する因子 ①焼入れ性: 良, ②質量: 小, ③比表面積: 大, ④冷媒冷却能: 大
	高周波	急速加熱のため, 残留応力の分布形態は焼入れ前組織の影響を受ける。
	浸炭	残留応力・残留オーステナイトの分布形態は多様で, 実験条件の影響を受けやすい。
めっき ²¹⁾	引/圧	めっき条件によって異なる. 鋼上のめっきが引張残留応力→鋼の疲労耐久性は減少。

表3 残留応力の緩和/低減手法

残留応力の緩和/低減手法		条件	
熱的方法	加熱	炭素鋼	873~973K ²²⁾
	再結晶温度以上	オーステナイト系ステンレス鋼	1073~1173K ²²⁾
	加熱	種々の材料 (寸法安定性が要求される場合)	作業温度より高めの温度 ³⁾
	再結晶温度未満	低温応力除去法の鋼の溶接部	423~473K ²³⁾
		黄銅	473~673K ²⁴⁾
	冷却後加熱	サブゼロ急熱法鋼, アルミ合金	77 or 200K→高速蒸気等 ²⁵⁾
機械的方法	振動法/衝撃法 ²⁶⁾	大型・複雑形状部品にも適用できる	残留応力 + 作用応力 > 耐力
	過ひずみ法 ²⁷⁾	部材断面に一樣な応力が負荷できるような単純形状のものであること	

ることができる。表3に残留応力の緩和/低減手法を示す。

加熱により残留応力が緩和する現象は、次の機構に基づく²⁸⁾：①降伏点と弾性率の低下による塑性変形の容易化、②クリープ、応力弛緩、③回復・再結晶。いずれも高温下で顕著な現象であるから、残留応力低減の効果は、加熱温度が高いほど大きい。しかし、高温過ぎると、製品の自重で変形が進行したり、組織が変化する等の弊害が生じるから、表3に示すような適正範囲がある。なお、高温で処理する場合であっても、均一に冷却できなければ、新たな残留応力が生じ得る。再結晶温度（鉄では623~773 K；加工度が大きいほど低い²⁹⁾）未満の温度では、残留応力の顕著な低減効果は通常望めない。

機械的方法は、外力により残留応力の大きい部分を降伏させて、食い違いを是正するものである。加熱に伴う脱炭、表面酸化や軟化等が起こらない点で有効であるが、残留応力の低減効果は通常限定的である。なお、き裂を有する部材に対して引張りの過負荷を与えると、き裂材の寿命が伸びることが知られている。これは、過負荷でき裂先端に大きな塑性変形領域を形成させた後に除荷すると、当該領域が周囲の弾性変形領域から圧縮応力を受けることとなり、この圧縮応力がその後の通常負荷に対してき裂の開口/進展を抑制する効果を奏するためである³⁰⁾。

3. X線応力測定法

X線応力測定法は、非破壊残留応力測定法の中でもっとも一般的に広く利用されている手法である。「X

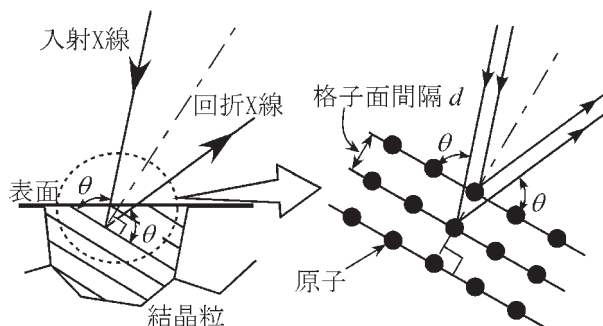


図2 X線回折の模式図

線回折」と「 $\sin^2\psi$ 法」から構成される。X線回折で原子配列の間隔が測定され、 $\sin^2\psi$ 法で応力が求められる。

(1) X線回折

X線回折とは、X線が結晶を構成する原子の核外電子によって散乱されて進行方向を変えることをいう。回折したX線は、図2のように、可視光の反射のイメージで描くことができる。X線はさまざまな方向に散乱するが、干渉の結果、結晶の規則性を反映する特定の角度方向に強く現れるからである。ただし、可視光の反射と異なり、特定の入射角度でのみ回折が起こることに注意を要する。また、X線回折は結晶でのみ起こり、ガラスその他の非晶質材料では起こらない。

X線の反射角^{シーク}（通常「回折角 2θ 」という）は、X線の波長^{ラムダ} λ と格子面間隔 d によって決まる。これをブラッグの回折条件³¹⁾という。格子面とは、規則正しく整列した原子がつくる仮定の面のことである。この条件を利用すれば、特性X線と呼ばれる既知波長のX線で測定した回折角から、格子面間隔を求めることができる。格子面間隔が応力により弾性的に伸縮していれば、伸縮前後の回折角の変化から伸縮度（ひずみ）が求められ、弾性力学の法則を介して応力が求められる。

ここで、ひずみまたは応力を得るには、基準となる無ひずみ状態の回折角 $2\theta_0$ または格子面間隔 d_0 の値を要することに気付く。 d_0 は添加元素量によって変化するため、応力測定の試料について実測しなければならない³²⁾。微粉末にすれば残留応力は解放されるので、これについて d_0 を測定すればよい。しかし、これでは破壊測定となり、非破壊測定というX線を用いる最大の利益が失われる。この問題を回避するための巧みな手法が $\sin^2\psi$ 法である。

(2) $\sin^2\psi$ 法

$\sin^2\psi$ 法とは、無ひずみ状態の情報を用いることなく、回折角（格子面間隔）から応力を求めるための理

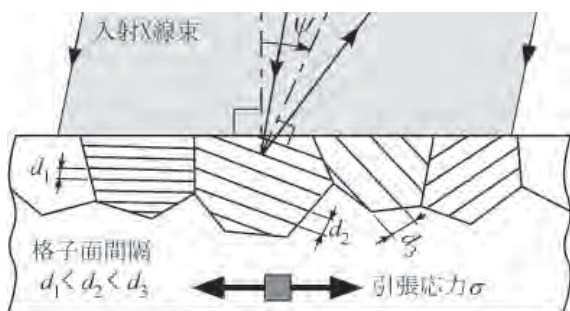


図3 表面に沿って引張応力が作用する多結晶体とX線回折の選択性を示す模式図

論である。 $\sin^2\psi$ 法は、被測定物が次の三条件を満たせば適用できる：①多結晶体，②ランダム配向，③深さ方向に変化しない平面応力状態。各条件の意味については後述する。

図3に上記三条件を満たす材料の断面模式図を示す。引張応力 σ は各結晶粒の格子面間隔を広げるが、その広がり量は結晶粒によって異なる($d_1 < d_2 < d_3$)。応力の作用方向に対する格子面の向きが異なるからである。結晶粒の向きは、試料面法線と格子面法線とのなす角 ψ で表す。

これら多数の結晶粒に一定の入射角度でX線を一括照射すると、照射された結晶粒のうち一部の結晶粒でX線回折が生じる。ブラッグの回折条件を満たす方向を向いた結晶粒のみが回折を起こすからである。X線ビームの大きさが平均結晶粒径よりも十分に大きければ、X線入射角をどのように変化させても必ずX線回折が起こる。条件①および②を具備する限り、ブラッグ条件を満たす方向を向いた結晶粒が必ず存在するからである。これは、X線入射角を変えることにより、回折にあずかる結晶粒が選択できることを意味している。

これより、X線入射角を変化させて(結晶粒を種々選択して)回折角を測定すれば、図4のような、結晶粒の向き(ψ 角)と格子面間隔(回折角)との関係が得られる。この関係には、応力に関する情報が含まれている。格子面間隔が結晶粒の向きによって異なるのは、応力の働きに由来するからである。弾性論によれば、材料が条件①ないし③を満たすとき、格子面間隔(回折角)は $\sin^2\psi$ に比例することが導出される³¹⁾。右上がり(比例係数 $M > 0$)なら圧縮応力、右下がり($M < 0$)なら引張応力である。比例係数の大きさは応力の大きさを反映する。

このように、 $\sin^2\psi$ 法によれば、向きの異なる複数の結晶粒について格子面間隔を測定して、その相対的变化から応力を求めることができるので、無ひずみ状

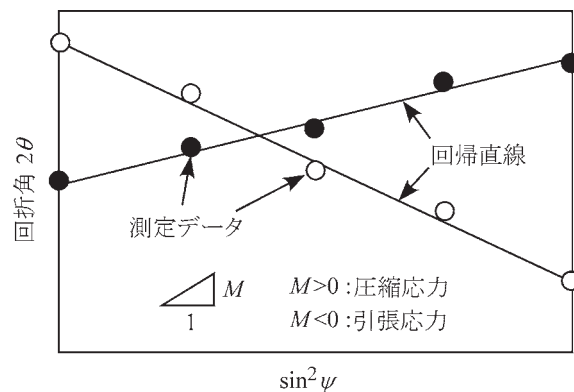


図4 模式的 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図

態の情報が必要となり、非破壊測定が可能となる。

三条件の意味を説明する。条件①は「単結晶でない結晶性材料であること」という意味である。実用金属材料のほとんどは本条件を満たす。ただし、結晶粒が大きいまたは照射領域を小さく絞っている場合には、応力測定を行う上で被測定材料は単結晶の様相を呈するようになり、本条件から外れることがある。結晶粒径 $30\ \mu\text{m}$ (照射面積 $14 \times 10\ \text{mm}^2$)がその限界の目安である³³⁾。

条件②は、「多結晶体を構成する結晶粒の結晶方位が無秩序に分布し、多結晶体を全体として見たときの弾性的性質が均質等方状態にあること」という意味である。例えば、圧延や引抜き等の強い塑性変形を受けた材料は、結晶が特定の滑り面に沿って変形した結果、等方的でなくなっていることがある。

条件③は、「測定面の応力状態が、試料表面に平行な方向に作用する応力のみが存在する“平面応力状態”であって、かつ深さ方向に変化しないこと」という意味である。試料表面は厳密に平面応力状態であり、厚み方向に作用する応力成分は存在しない。試料表面は自由表面であり、厚み方向への変形は拘束されないからである。特性X線が材料内に侵入する深さは、被測定材が金属ならば $10\ \mu\text{m}$ のオーダーであるから、測定領域はおおむね表面に限定されており、そのごく薄い範囲内では、応力は通常ほぼ一定であるとみることができる。ゆえに、条件③は近似的に成立する。

(3) 測定データの意味

残留応力の測定依頼に対し、当研究所では次のデータを提供している：①測定条件と測定結果(応力値)，② $\sin^2\psi$ 線図，③回折強度曲線。

(A) 応力値

測定応力値は「 $-123 \pm 12\ \text{MPa}$ 」のように表示される。 $-123\ \text{MPa}$ が応力値を、 $\pm 12\ \text{MPa}$ が信頼区間を表す。信頼率は68.3%(1標準偏差)である。上の表示は「信

率率 68.3 % で応力は -111 MPa から -135 MPa の間に「ある」という意味である。一般に、正值は引張の、負値は圧縮の応力を表す。確認しておくべき事項は、照射領域の位置、大きさ、および測定応力成分（応力の方向）である。応力は一般に位置と方向によって異なるからである。なお、測定応力値は、表層（金属の場合で $10\ \mu\text{m}$ 程度）での値であることに留意する必要がある。

(B) $\sin^2\psi$ 線図

測定データの直線性が重要である。直線性から被測定材が前節で説明した三条件を満たしているか否かを概略判別することができる。つまり、図4のような直線の分布が得られなかった場合には、被測定材は三条件のうち少なくとも一つを欠いていると判断できる^{34, 35)}。いずれの条件を欠いているかについては、分布形態と回折強度曲線（次項で説明）の特徴から推定できる場合がある。直線的に分布しない測定データが得られた場合、これに対して機械的に回帰直線を引いて応力値を求めることは不可能ではない。しかし、測定法の適用要件を満たしていない以上、意味ある数値にはならない。

(C) 回折強度曲線

図5のようなグラフが測定箇所毎に設定 ψ 角の数（通常5以上）だけ提示される。二つの着眼点があり、各々から被測定材の状態（組織状態、加工度等）を推定することができる。

①同一試料の同一測定箇所において、 ψ 角によって強度や曲線形状が著しく変動しているか否か。著しい変動は、粗大結晶粒または集合組織の存在を示唆する。

②異なる試料間で、または同一試料の異なる測定箇所の間で、半価幅に顕著な差があるか否か。半価幅とは、回折強度曲線の半分の高さにおける幅のことである（単位：角度 deg）。半価幅は、鋼では、硬さ、塑性変形量や疲労損傷度等と良い相関があり^{36, 37)}、半価幅

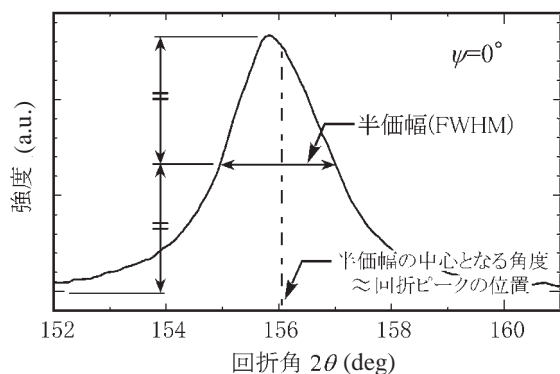


図5 回折強度曲線の例

に差があれば、これらの量に差があると推定される。

半価幅が広がる主な原因は、微視的残留応力による不均一ひずみである。微視的残留応力とは、結晶粒単位または粒内各部の局所残留応力であり、より広い範囲にわたる平均残留応力からの偏差のことをいう。残留応力は微視的には一様でない。結晶の変形異方性（結晶方位の不均一性や隣接粒による拘束等）や、転移、析出物その他の格子欠陥によってかく乱を受けるためである^{38, 39)}。かく乱の度合いは加工量の増加とともに強められ、半価幅の増大として観察される。

なお、半価幅の中央にあたる角度は、通常、回折ピークの角度として扱われ、 $\sin^2\psi$ 線図の作成に用いられる。

4. 依頼測定事例

残留応力の測定依頼は、破損トラブルの原因究明を目的とするもののほか、破損トラブルに対処するために行う製造工程の修正について、その良否を判断する目的で寄せられることが多い。被測定材料としては、金属、特に鋼が多く、セラミックスも散見される。ここでは、当所に寄せられた測定依頼の一部を、依頼者に対する守秘義務に反しない範囲で紹介する。

(1) 曲げ加工された SUS304 鋼棒の応力腐食割れ

この部品（図6）は、あまり外力が作用しない状態で海水に触れる環境下で用いられるものである。曲げ加工した状態のまま使用していたところ、破断したものである。調査段階で応力腐食割れの可能性が指摘され、残留応力の測定依頼に至った。

第二章第二節で説明した曲げ加工による残留応力発生機構をあてはめると、B部は曲げの内側であり、加工時に圧縮応力が作用する部分であるから、加工後には引張残留応力が生じる。事実、未破壊品についてB部の軸方向残留応力を測定したところ、約 200 MPa の引張残留応力であった。応力腐食割れは、オーステナイト系ステンレス鋼が引張応力を受けた状態で腐食環境下に曝された場合に起こるものであるから⁴⁰⁾、本

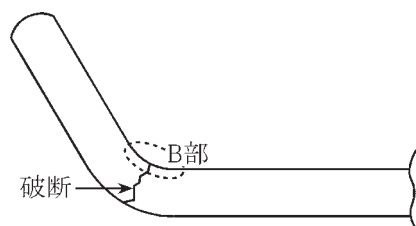


図6 応力腐食割れを起こした曲げ加工品の概略図

事例の破壊様式は応力腐食割れであると推認された。

応力腐食割れを避けるには、①材料、②環境、③応力のいずれか一つについて対策すれば足りる。例えば、①高 Ni の安定オーステナイト鋼を採用、②物理的に腐食環境を遮断、③曲げ加工後に応力除去焼きなましをする、またはショットピーニングで圧縮残留応力を導入する等が挙げられる⁴⁰⁾。

(2) 曲げ加工された鋼製機械部品の疲労破壊

問題となった部品は、平板状の形状を有し、繰返し荷重を受ける用途の機械部品である。耐久試験時に疲労破壊を起こしたため、測定依頼に至った。この部品は、供用時の性能を高める目的で、部品のごく一部が意図的に面外にわずかに曲げられていた。疲労破壊は、この曲げ加工部で発生した。曲げ加工は熱処理後に行われていた。熱処理時に拘束具を装着する関係で、熱処理前には曲げ加工できなかったためである。

前節と同様に、曲げの内側について残留応力測定を行ったところ、700 MPa 余りの引張残留応力であった。一方、比較目的で用意した曲げ加工省略品では、同一部位の残留応力がおおよそ -400 MPa であった。このことから、曲げによって導入された引張残留応力が疲労耐久性を下げたものと推定され、曲げ加工の後にショットピーニング処理が追加された。これにより問題箇所の残留応力は圧縮の約 -700 MPa となり、疲労強度が改善された。

(3) 溶接された鋼製構造部品の疲労破壊

問題となった部品は、中炭素鋼の素形材を溶接で結合した構造部品である。その用途の性質上、部品には静的荷重に加えて振動荷重が作用する。供用中に溶接部で破断した。原因調査の過程で、溶接残留応力によ

る疲労強度の低下が疑われたため、測定依頼に至った。

溶接部近辺には一般に引張残留応力が生じる。また、ビードに近接する熱影響部の機械的特性は、母材のそれに比べて低下しており、熱影響部の強度が溶接継手全体の強度を支配することが多い(軟鋼や溶接に適した構造用鋼の場合を除く)⁴¹⁾。

そこで、未破壊品について熱影響部の残留応力を数箇所測定したところ、最大で 100 MPa 強の引張残留応力が認められた。これが耐久性に悪影響を及ぼしたものと推定されたことから、溶接後にショットピーニング処理が追加された。これにより、問題箇所の残留応力は圧縮の -300 ~ -500 MPa となり、疲労強度が改善された。

5. 複雑形状物の残留応力測定技術

著者らは、X 線応力測定法を複雑形状物に適用するための新しい応力測定技術について研究してきた。ここでは、その概要を紹介する。

(1) 曲面への適用

第三章で説明した測定原理から明らかなように、従来の X 線応力測定法では、測定しようとする試料の表面は平坦でなければならない。これは、同章第二節で述べたように、結晶粒の向きを特定する ψ 角は試料面法線を基準として定めるので、曲面の広い範囲に X 線を照射するのでは、試料面法線が唯一に定まらないからである。しかし、機械部品等を測定対象とする場合は、曲面に対する測定が必要になることが多い。曲面に対して従来の X 線応力測定法を適用すれば、測定値には曲面形状に起因した測定誤差が含まれることになる。

この種の誤差を軽減するもっとも簡便な解決手段は、照射する X 線ビームを小さく絞ることである。微小領域に着目すれば、曲面であっても平坦とみなすことができるからである。しかし、小さく絞ると回折強度が減少して測定精度の低下を招くおそれがあるほか、対象物の結晶粒度によっては、十分な数の結晶粒を照射領域内に収めることができずに、巨視的等方性の要件を欠くという新たな誤差要因を招くこともある。したがって、測定の目的の範囲内で、かつ曲面の影響が軽微な範囲内で、できる限り X 線ビームは大きくすることが望ましい。

著者らが丸棒について照射寸法と残留応力測定値との関係を調べた結果によれば、一定応力状態の曲面上で周方向の照射寸法を大きくすると、図 7 に示すように、周方向応力および軸方向応力の測定値は、いずれ

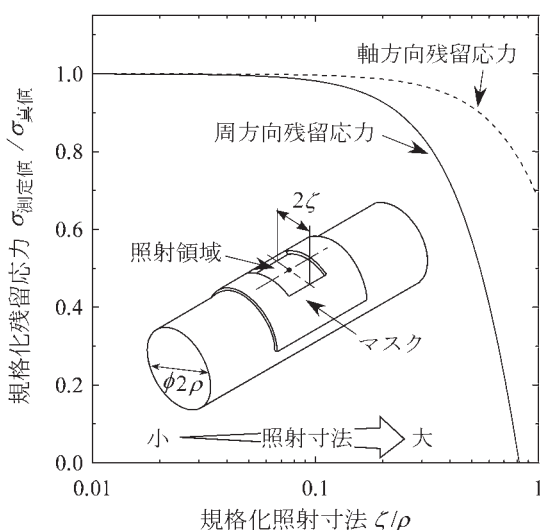


図 7 丸棒上の照射寸法の大きさと残留応力測定値との関係⁴²⁾

もその絶対値が減少する⁴²⁾。すなわち、実在する残留応力より小さく測定される。減少の程度は周方向応力の方が顕著である。

図7によれば、照射寸法を測定面の曲率半径の40% ($2\zeta/\rho \leq 0.4$) 以下に止めれば、曲面に起因する誤差は実在する周方向応力の10%以下 ($1-\sigma_{\text{測定値}}/\sigma_{\text{真値}} \leq 0.1$) になる。10%という量は、平板試料に対するX線応力測定においても通常生じ得る誤差であるから、そのような照射寸法下での測定であれば、平坦面と同様の扱いが許されると考えられる。これを当研究所が有している微小部X線応力測定装置にあてはめると、X線ビームサイズの最小径が $\phi 0.15\text{ mm}$ であるから、平坦面として扱い得る許容範囲は曲率半径約0.4 mmまでとなる。

(2) 狭隘部への適用

歯車の歯元や歯面等、奥まった箇所⁴³⁾の残留応力を $\sin^2\psi$ 法で測定することは一般に難しい。隣接歯や、その他測定箇所に近接する部材が障害となって、X線を要求する位置に必要な入射角度で当てられない場合や、当てられたとしても回折X線が遮られる場合があるためである。

この問題に対するもっとも直接的な解決手段は、障害となっている部材を除去してしまうことである。しかし、それでは非破壊測定にならないし、除去加工によって残留応力状態がわずかなりとも変化することから、残留応力値が測定できたとしても、それが直ちに除去前の状態の残留応力とは言えないという問題も生じる。

著者らは、このような状況下でも部材除去をせずに使える応力測定技術を開発した：①歯元のような奥

まった箇所にある曲面に対する応力測定技術「擬似 ψ 角変化法⁴³⁾」、②歯面のような奥まった箇所にある傾斜面に対する応力測定技術「二軸傾斜法⁴⁴⁾」である。いずれもX線回折を利用する点において従来のX線応力測定法と共通しているが、前者がX線入射角を変化させずに照射位置を変える点、後者がX線入射角の変化を与える回転軸を従来法よりも一軸多く用いる点で異なっている。以下、両手法を簡単に紹介する。

(A) 擬似 ψ 角変化法⁴³⁾

図8に本手法でラック歯元の歯型方向応力を測定する場合の模式図を示す。従来のX線応力測定法であれば、隣接歯の方向に入射X線を傾ける必要があるが、隣接歯が障害となって十分に傾けられない。

本手法では、X線は隣接歯の影響を受けないよう、歯幅方向に平行な鉛直面内で照射する。X線の入射方向を一定に保ったまま、照射位置(P)を歯元の円弧部に沿って逐次移動させ、各位置毎にX線の回折角を測定する。X線入射角は意図的には変化させないが、照射位置の移動により入射角の実質的変化が生じる。測定部が円弧形状であるため、位置によって角度 Ω が異なるからである。この実質的入射角変化により、回折ピーク角度が変化する。なお、本手法では、X線ビームが円弧面の広い範囲に照射される場合であっても、測定領域内で応力が一様であれば、X線ビームサイズは測定結果に影響しない。

図8のプロットは、歯元をサンドブラスト処理した鋼製ラックに本手法を適用した結果である。円弧内の複数箇所について回折角を測定し、X線経路面に対する照射面の角度(Ω)と回折角との関係をグラフに表したものである。回帰直線の傾きを求めて応力定数を乗

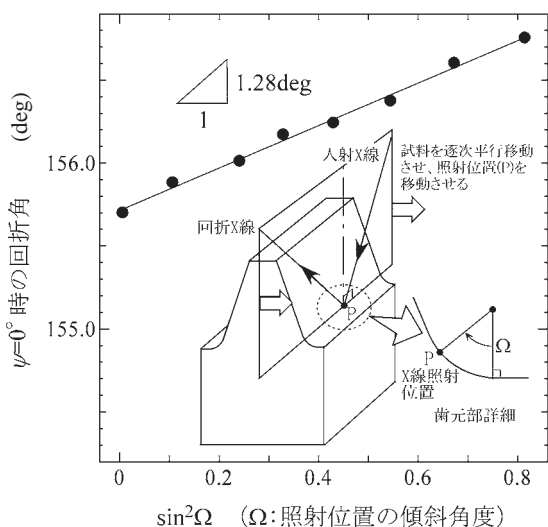


図8 擬似 ψ 角変化法によるラック歯元の歯型方向残留応力測定の模式図と測定結果⁴³⁾

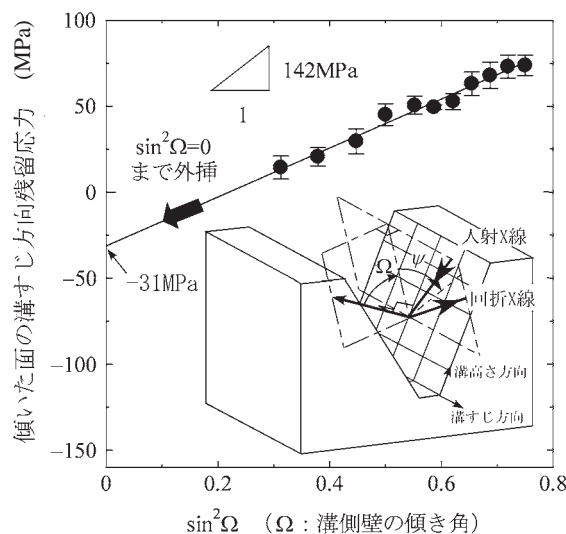


図9 二軸傾斜法によるV溝側壁の応力測定法の模式図と平板模擬試料に対する測定結果⁴⁴⁾

じれば、歯元の歯たけ方向残留応力が得られる。本図の場合、傾きが 1.28 deg、応力定数 -318 MPa/deg なので、歯たけ方向残留応力は -407 MPa と求められる。

(B) 二軸傾斜法⁴⁴⁾

図9に本手法でV溝側壁の溝すじ方向応力を測定する場合の模式図を示す。従来のX線応力測定法であれば、側壁面の法線と溝すじを含む面内でX線を入射させる必要があるが、対向する側壁がそれを妨害する。

本手法では、対向側壁の影響を受けないよう、溝すじ方向に平行な平面(ただし、側壁面法線から Ω だけ傾斜した面)内でX線を照射する。この照射条件の下で、X線入射角度の指標である ψ 角を溝すじ方向に変化させて、通常の応力測定を行う。ただし、この測定では、測定面が Ω だけ傾いているので、測定される応力値は求めるべき「溝すじ方向応力」ではなく、「傾いた面の溝すじ方向応力」となる。この測定を可能な範囲で幾通りかの傾斜角度 Ω について行い、図9のような、傾斜角度 Ω と「傾いた面の溝すじ方向応力」との関係のグラフを作成する。

図9のプロットは、機械的手段により一軸応力を負荷した鋼板模擬試料に本手法を適用した結果である。回帰直線の傾きとy切片を求めれば、傾きの符号を反転させたものが溝高さ方向残留応力に、y切片が溝すじ方向残留応力にそれぞれ相当する量となる。本図の場合、傾きが 142 MPa、y切片が -31 MPa なので、前者が -142 MPa、後者が -31 MPa と求められる。

6. 残留応力測定技術の発展動向

当研究所では、特性X線を用いた応力測定を実施している。この手法により非破壊測定できるのは、金属の場合で表面から深さ 10 μm 程度の範囲の応力である。さらに深い内部の残留応力を非破壊で知りたいという要求には応えられない。破壊的方法 — 電解研磨で表層を除去し、新たに現れた表面について応力測定を行う方法 — によるほかはない。

近年、表面下 1 mm 以上の深内部における残留応力を非破壊で測定できる、放射光や中性子を用いた応力測定法が注目されている。X線応力測定法と同様、回折現象を利用する測定法であるが、特性X線よりも透過能力が高いことを利用したものである。対象物が鉄である場合の侵入深さは、放射光で 6 mm、中性子で 85 mm に及ぶ⁴⁵⁾。軽金属であればさらに深くまで測定可能である。

線源の特殊性から、実施可能な施設は限られてい

る。代表的な施設には、高輝度光科学研究センターのSPring-8(兵庫県)、日本原子力研究開発機構(JAEA)の研究用原子炉JRR-3(茨城県)や、JAEAと高エネルギー加速器研究機構が共同で運営する大強度陽子加速器施設J-PARC(茨城県;平成20年度末共用予定)がある。

いずれの施設においても、産業利用を促進するための取り組みを行っており、一般企業も課題/利用申請をして承認されれば利用可能である^{46,47)}。ただし、当研究所で行っているような依頼測定とは異なり、申請者自らが実験を行わなければならない。スタッフの支援は受けられる。SPring-8では、スタッフによる測定代行制度が試行されている。試行の対象に残留応力測定は含まれていないが、需要が多ければ代行が検討される可能性はあるだろう。利用料金は、実験成果を専有しない場合には減額される。

7. おわりに

X線応力測定法と残留応力に関する技術的事項のうち、技術相談等の経験から需要が高いと思われるものを、できる限り平易に解説するよう努めた。測定事例の選択は、守秘義務の要請に基づく事例の抽象化を行っても、なお第三者に知識として伝達すべき情報性を有しているか否かの観点から行った。しかし、依頼者に対する聞き取り調査が不足していた等の理由で記録が不十分なものが多く、情報性の高い事例を示すことができなかった。

最後に、本解説が破損トラブルの解決と予防に役立つば、望外の喜びである。

参考文献

- 1) 日本材料学会疲労部門委員会：初心者のための疲労設計法(2004)p.22.
- 2) 大谷隆一、駒井謙次郎：総合材料強度学講座7 環境・高温強度学、オーム社(1984)p.7.
- 3) 藤原晴夫：材料、27(1978)p.1129.
- 4) 遠藤吉郎、福田嘉雄、井上源之助、高宮脩武：精密機械、37(1971)p.20.
- 5) 石神逸男、三浦健一、星野英光、水越朋之、浦谷文博、小川倉一：真空、43(2000)p.524.
- 6) 山野隆章、三好良夫、小倉敬二：技苑、97(1998)p.9.
- 7) 大山 啓、升田雅博、岩田 弘、橋本治二、大久保和男：精密工学会誌、68(2002)p.108.
- 8) 鈴木裕士、秋田貢一、三沢啓志、今福宗行：材料、51(2002)p.730.
- 9) 米沢武敏、横山和夫、伊藤 昇：National technical report、25(1979)p.6.
- 10) 松崎俊彦、宮下幸雄、許 金泉、武藤睦治、小松高行：

- 第33回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム講演論文集, (2002) p.169.
- 11) 太田裕之, 石塚典男: 日本材料学会 第134回X線材料強度部門委員会研究討論会資料, (2001) p.12.
 - 12) 中村 宏, 恒成利康, 堀川 武, 岡崎省三: 機械の疲労寿命設計, 養賢堂 (1983) p.18.
 - 13) 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明: 残留応力のX線評価, 養賢堂 (2006) p.27.
 - 14) カリティ: 新版X線回折要論, 松村源太郎訳, アグネ (1980) p.414.
 - 15) 訓谷法仁, 浅川基男: 塑性と加工, **38** (1997) p.147.
 - 16) 村田一夫, 山口勝己, 足立和俊, 本田索郎: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.15 (2001) p.27.
 - 17) 渡邊吉弘, 長谷川典彦, 松村義和: 材料, **44** (1995) p.110
 - 18) 溶接学会編: 新版溶接便覧, 丸善 (1966) p.1075.
 - 19) 須藤 一: 残留応力とゆがみ, 内田老鶴圃 (1988) p.136.
 - 20) 米谷 茂: 機械の研究, **23** (1971) p.53.
 - 21) 米谷 茂: 金属表面技術, **37** (1986) p.21.
 - 22) 吉田 亨: 非破壊検査, **18** (1969) p.261.
 - 23) 内木虎蔵: 熱処理, **13** (1973) p.254.
 - 24) 三坂克彦: 熱処理, **13** (1973) p.261.
 - 25) 大和久重雄: 熱処理, **13** (1973) p.224.
 - 26) 中桐明和, 前田春興: 技苑, **35** (1983) p.46.
 - 27) 溶接学会編: 新版溶接便覧, 丸善 (1966) p.1104.
 - 28) 渡辺正紀, 佐藤邦彦: 溶接力学とその応用, 朝倉書店 (1965) p.481.
 - 29) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一: 若い技術者のための機械・金属材料—増補版—, 丸善 (1979) p.62.
 - 30) 寺田博之: わかりやすい構造破壊の防止技術, 養賢堂 (2006) p.61.
 - 31) 後藤 徹, 大谷真一: 材料, **47** (1998) p.1188.
 - 32) カリティ: 新版X線回折要論, 松村源太郎訳, アグネ (1980) p.418.
 - 33) 日本材料学会: X線応力測定法標準 (2002年版)—鉄鋼編一, (2002) p.48.
 - 34) 日本材料学会: X線応力測定法標準 (2002年版)—鉄鋼編一, (2002) p.32.
 - 35) 関口晴男, 田中康信, 川辺泰嗣, 桐山貞夫, 阿倍野信行: 島津評論, **36** (1979) p.143.
 - 36) 後藤徹: 材料, **37** (1988) p.1118.
 - 37) 日本材料学会: 改著X線応力測定法, 養賢堂, (1990) p.186.
 - 38) カリティ: 新版X線回折要論, 松村源太郎訳, アグネ (1980) p.260.
 - 39) 日本材料学会: 改著X線応力測定法, 養賢堂, (1990) p.158.
 - 40) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一: 若い技術者のための機械・金属材料—増補版—, 丸善 (1979) p.202.
 - 41) 溶接学会編: 溶接・接合便覧, 丸善 (1990) p.42.
 - 42) 小栗泰造, 村田一夫, 佐藤嘉洋: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.18 (2004) p.57.
 - 43) 小栗泰造, 村田一夫, 山口勝己: 材料, **54** (2005) p.1307.
 - 44) 小栗泰造, 村田一夫, 山口勝己: 材料, **56** (2007) p.641.
 - 45) 鈴木賢治, 田中啓介: 材料, **54** (2005) p.553.
 - 46) 高輝度光科学研究センター: URL <http://www.spring8.or.jp/ja/>
 - 47) 日本原子力研究開発機構: URL <http://sangaku.jaea.go.jp/3-facility/>

複合微粒子の調製と応用

Preparation and Application of Composite Nano Particles

木本 正樹*

Masaki Kimoto

(2008年6月4日 受理)

キーワード：複合微粒子，有機無機複合化，撥水剤，多孔性，コア-シェル型微粒子，シリカ微粒子

1. はじめに

近年，高分子と無機物との複合化が積極的に試みられている．高分子の利点である柔軟性，軽量，合成の容易さ，多様性，などの特性と無機物の利点である硬さ，耐熱性，高屈折率などの特性を組み合わせることで，今までにない新たな材料の創製が期待されている．金属アルコキシドの加水分解，重縮合を酸触媒存在下において行い金属酸化物を得る，いわゆるゾルーゲル法において，金属アルコキシドと何らかの相互作用（水素結合， π - π 相互作用など）を有する高分子を共存させることで，高分子と無機成分が分子オーダーで混合した有機無機ハイブリッドを調製することができる¹⁾．有機無機ハイブリッドは，コーティング膜，パターン形成材料，気体分離膜などの機能性材料として利用されつつある．

微粒子についても有機無機複合化が試みられている．無機微粒子の表面を高分子によって修飾する取り組みによって，媒体中における分散性の向上，塗膜・薄膜とした場合の外観（表面光沢，粗さ，透明性など）や物性（力学的，電気的，光学的など）の向上が図られている²⁾．

高分子微粒子については，微粒子を利用した光学材料（反射防止，フォトニック結晶），エレクトロニクス用材料（スペーサー，センサ），医用材料（診断薬，ドラッグデリバリー）などの機能性材料への応用が進められており³⁾，機能化を図る上で，表面処理，官能

基の導入などとともに無機物によるカプセル化，無機微粒子との複合化などが検討されている．

本稿では，高分子と無機物から構成される複合微粒子の調製法について，一般的な方法を概説するとともに，我々が行っている溶液中での複合微粒子の合成法について紹介する．またこの方法で得られる複合微粒子の形態や特性についても説明する．

2. 複合微粒子の一般的な調製方法

一般的に知られている複合微粒子の調製方法としては，既存の微粒子を核としてモノマー，前駆体を吸着，含浸させてグラフト化，複合化させる方法，溶液中においてゼータ電位を利用した静電相互作用により複合化させる方法，機械的に混合させる方法などがある．複合微粒子の調製方法の概略を図1に示した．

(1) 無機微粒子の複合化

(A) グラフト化，カプセル重合，シード重合

無機微粒子表面に高分子をカプセル化させる方法のうち表面処理を伴う方法として，シリカなどの無機微粒子表面をシランカップリング剤などで処理した後，カップリング剤の官能基から高分子をグラフト化させる方法が良く知られている⁴⁾．カップリング剤としてはビニルシラン，メタクリロキシシランなどが用いられている．無機微粒子の他に炭素繊維なども同様の方法で高分子のグラフト化が行われている．また，リビングラジカル重合法を用いて微粒子表面に分子量のそろった高分子を密にグラフト化させる手法も開発されている⁵⁾．

* 化学環境部 化学材料系

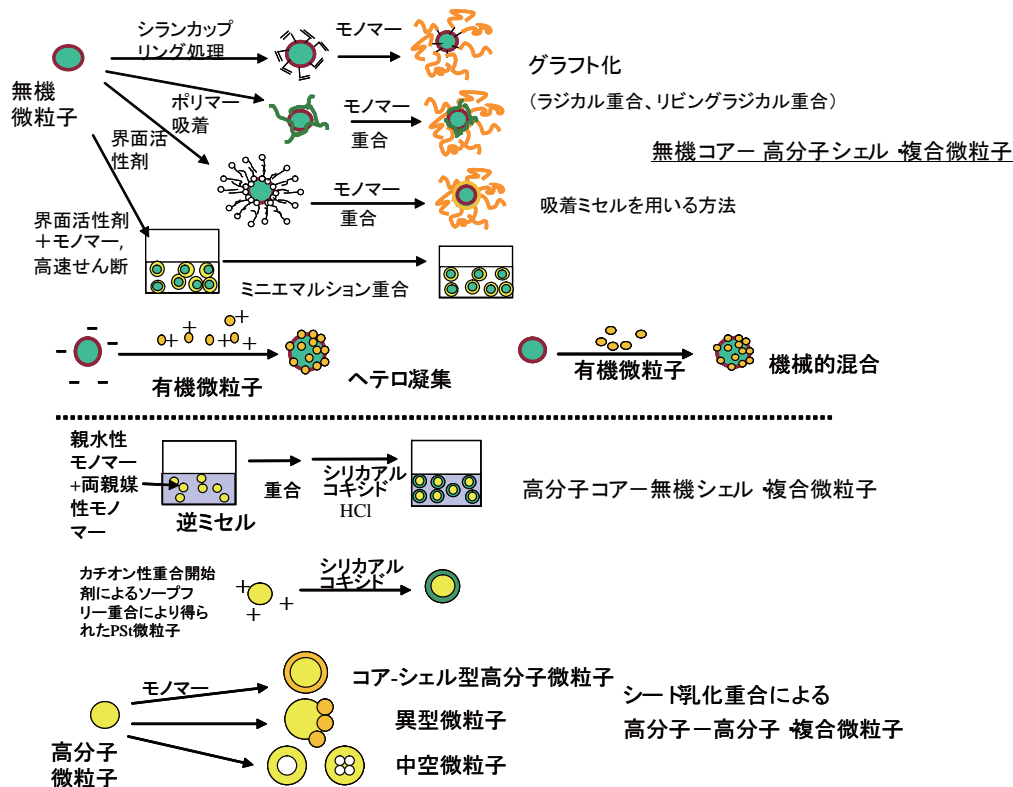


図1 一般的な複合微粒子の調製方法

水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有する高分子は吸着サイトが多いため、溶液中に分散させた無機微粒子に吸着しやすいことが知られており⁶⁾、吸着によって複合微粒子を調製することができる。あらかじめ無機微粒子表面にヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を吸着させ、HPC 吸着微粒子の分散溶液中においてスチレンなどのモノマーを重合させることで無機微粒子のカプセル化が可能であることが報告されている⁷⁾。

界面活性剤を用いたカプセル化も行われている。無機微粒子表面の電荷と反対の電荷をもつ界面活性剤を飽和吸着させると、二分子吸着層 (吸着ミセル) が形成される。この吸着ミセルには通常のみセル同様ビニルモノマーを溶かしこむことが可能であり、重合を行うと、無機微粒子表面に高分子層をカプセル化させることができる⁸⁾。

ミニエマルジョン法によってカプセル化させる方法も最近多くなっている。あらかじめ無機微粒子表面をモノマーと極性が会う様に表面処理して水中に分散させ、乳化剤とともに高速せん断をかけることで30–500 nm 程度の液滴をつくり、重合させることでポリマーコーティングされた無機微粒子が得られる⁹⁾。

その他に、重合可能な官能基を分子内に有する界面活性剤を用いる方法⁹⁾、高分子シランカップリング剤

を用いる方法¹⁰⁾ などがある。

(B) ヘテロ凝集法

微粒子の表面電荷、粒子径の両方が異なる無機微粒子、高分子微粒子を溶液中において混合させるとヘテロ凝集によって複合微粒子が得られる¹¹⁾。ヘテロ凝集法において凝集体の構造をきめるパラメータとしては、両成分粒子のゼータ電位、粒子径の比、粒子数の比などが挙げられる。

(C) 機械的混合

ハイブリダイザーと呼ばれる粉体表面改質装置を用いて、機械的混合、乾式凝集によって複合微粒子を調製する方法が検討されている¹²⁾。高速気流中において粒子間の相互摩擦および粒子と装置壁などの摩擦によって、粒子表面の温度が上昇し、メカノケミカルに活性な状態となって、凝集を生じる。装置への粒子の充填量、装置の回転数および粒子間相互作用 (液架橋力、ファンデアワールス力、静電気力) などの条件をうまく選択することで複合微粒子を調製することができる。

(2) 高分子微粒子の複合化

高分子微粒子の外側に無機物を複合化させる方法として、逆ミセル中において水溶性モノマーとともに両親媒性のモノマーを加えてエマルジョンを形成させ、重合によりハイドロゲル微粒子を調製した後、シリカ

アルコキシドを添加して反応させることで、ハイドロゲルコア、シリカシェル、のコアシェル型微粒子が調製されている¹³⁾。

カチオン性の重合開始剤を用いてソープフリー重合により正に帯電したポリスチレン (PSt) 微粒子を調製した後、シリカアルコキシドを用いたゾルゲル法により負に帯電したシリカを生成させ、ヘテロ凝集により PSt コア、シリカシェルのコアシェル型微粒子が調製されている¹⁴⁾。

高分子微粒子を他の高分子で複合化させる方法としては、乳化重合で得られた微粒子にさらに異なったモノマーを添加して重合させることで、コアシェル型微粒子を得る方法¹⁵⁾、シード粒子にモノマーを含浸させ、後重合した高分子の相溶性を利用して異型微粒子や中空微粒子を調製する方法¹⁶⁾などがある。

その他、無機微粒子の場合と同様、ヘテロ凝集法、機械的混合法を用いる方法がある。

3. 親水性高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成^{17,18)}

シリカアルコキシドなどをアルカリ触媒存在下において加水分解させる場合、アルコキシドの立体障害によって OH⁻ の求核反応は進みにくい、一つのアルコキシ基が OH に置換されると、立体障害が軽減されて一気に進行するため、ガラスのようなバルク架橋体ではなく、図 2 に示した様な金属酸化物微粒子として得られることが多い^{19,20)}。

一方、2(1)(A)で紹介したように官能基を有する高分子の溶液中にシリカなどの微粒子を分散させると、

高分子が微粒子表面に吸着しやすいことが知られている。

また酸化チタンや金属微粒子を液相において合成する際に、高分子を溶解させておくと、得られた微粒子の凝集、沈降が抑制され、微粒子表面には保護層が形成されるといわれている^{21,22)}。しかし、詳細については、あまり調べられていない。

我々はシリカ微粒子の高機能化と複合化を目的として、高分子溶液中においてアルカリ触媒によるテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解、重縮合を行い、シリカ系複合微粒子の合成を試みた。

HPC (Mn = 105000) のアルコール溶液中 (HPC 濃度 0.0, 0.2, 2 wt%) において得られたシリカ系微粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3 に示す。HPC を含まない場合、得られた微粒子の粒子径はアルコールの種類によって大きく異なり、メタノール (MeOH) 中では 40 nm (図 3 a), エタノール (EtOH) 中では 130 nm (図 3 d), n-ブタノール (BuOH) 中では 600 nm (図 3 g) であった。アルコールの極性が低下するほど大きい粒子が得られているが、これはアルコールの極性が低いほどアルコキシ基の脱離した Si(OH)₄ およびその縮合化合物の溶解度が低く、析出、粒子成長しやすいためと考えられる¹⁹⁾。

HPC を添加した場合、BuOH 中では濃度が 0.2, 2 wt% と高くなるにつれて微粒子の粒子径は 120 nm, 80 nm と小さくなったが (図 3 h, i), MeOH 中では HPC 濃度に関わらず、粒子径はほとんど変わらなかった (図 3 b, c)。EtOH 中では HPC 濃度が 0.2 wt% の場合、粒子径の変化は顕著ではなかったが (図 3 e), 2 wt% では 70 nm と小さくなっている (図 3 f)。

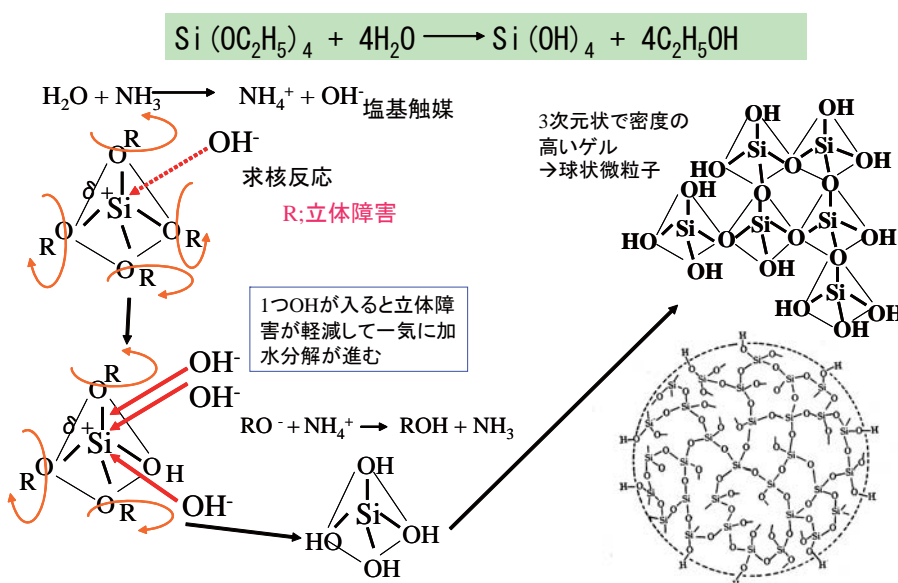


図 2 塩基性触媒下におけるシリカアルコキシドの加水分解重縮合の進み方

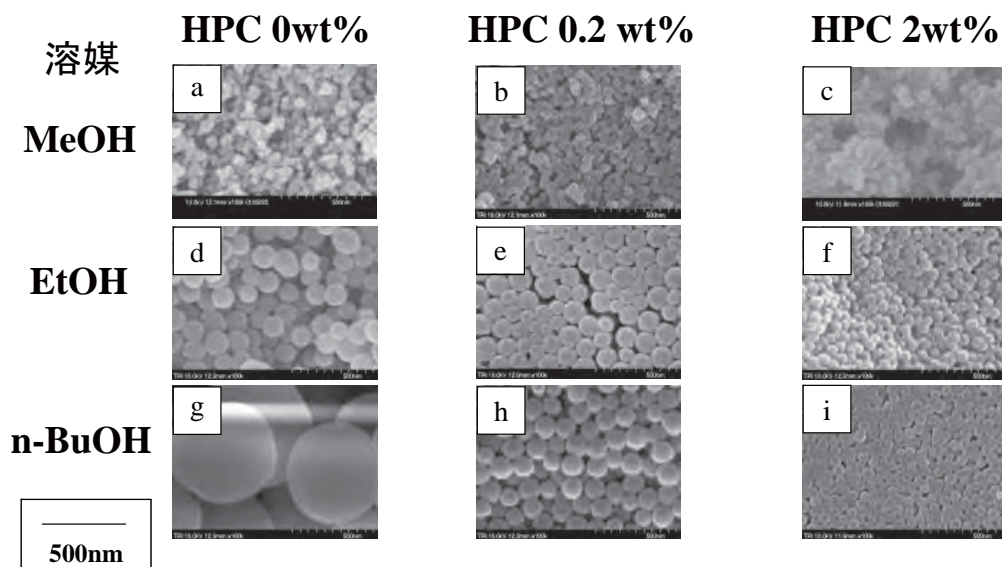
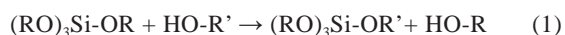


図3 ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 溶液中において調製したシリカ微粒子の SEM 写真 (TEOS; 8 wt%)

一般に金属アルコキシドのアルコキシ基は他のアルコールやカルボン酸、ジケトン類などと容易に置換反応を起こすことが知られている²³⁾。HPC は、粒子生成反応中にシリカ前駆体に物理吸着するだけではなく、(1)式のように一部 TEOS と化学反応を生じる。



また、微粒子の生成時に高分子量の HPC が結合することで、溶媒中におけるシリカ前駆体の溶解度が変化するとともに、粒子成長が阻害され、結果として HPC を添加しない場合に比べて HPC 添加系では粒子径が小さくなる。

溶媒として BuOH を用いた場合、HPC の添加の影響を顕著に反映していたのに対して、MeOH, EtOH の場合、HPC の効果は顕著ではなかった。加水分解反応は、極性の高い溶媒中ほど起こりやすく、HPC との副反応 (1) が生じる確率は低いが、溶媒の極性が低下すると、加水分解の速度は相対的に低下し、(1) の起こる確率が高くなる。

得られたシリカ系微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真の一例を図 4 に示す。HPC 2 wt% BuOH 溶液から得られた微粒子を焼成した後 TEM 観察を行った結果

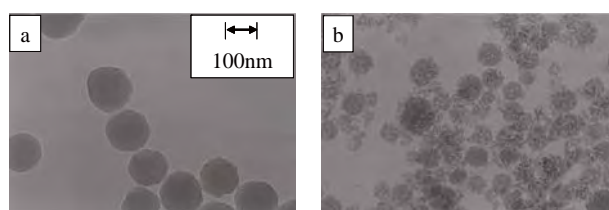


図4 エタノール中 (HPC なし) (a) および 2 wt%-HPC/n-ブタノール溶液中 (b) において調製したシリカ系微粒子の焼成後の TEM 写真

(図 4 b) では HPC を含まない溶液から得られた焼成シリカの TEM 像 (図 4 a) に比べて多くの細孔を含んでいることがわかった。また、HPC 2 wt% 溶液から得られたシリカでは、さらに小さい微粒子が凝集して成り立っているように見える。これらの結果から、HPC はシリカ粒子の成長過程において粒子表面だけでなく比較的内部にも化学吸着しているものと考えられ、焼成によって多くの細孔を生じたものと考えられる。

焼成シリカ系微粒子の比表面積を BET 法により測定した結果を表 1 に示す。微粒子合成時の HPC 濃度が高くなるにつれて、焼成微粒子の比表面積は大きくなっていく。

HPC 添加量が増加するにつれて、シリカへの HPC の吸着量が増加し、粒子の成長が抑制されるため粒子径は小さくなり、焼成した微粒子では、表 1 のように HPC 添加量が増加するにつれて比表面積は増大したのと考えられる。

また表 1 から合成時の溶媒として BuOH を用いた方が EtOH の場合に比べて、HPC の濃度変化に伴う比表面積の変化が大きいことがわかった。上述のように HPC を加えない場合、EtOH に比べて BuOH 溶液中で

表 1 HPC 溶液中において調製したシリカ系微粒子 (焼成後) の BET 法による比表面積

HPC (wt%)	Specific surface area (m ² /g; BET)	
	EtOH solution	BuOH solution
0	29	5.5
0.5	83	159
2	155	271

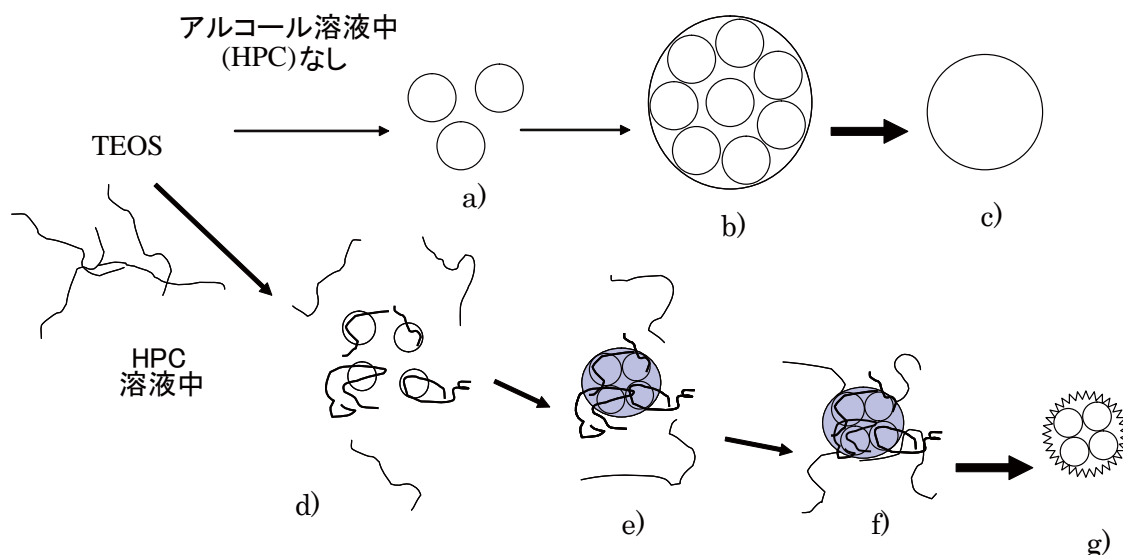


図5 溶液中におけるシリカ系微粒子の生成機構
 (a) アルコール溶液中からの一次微粒子, (b) 成長微粒子, (c) (b) を焼成したシリカ微粒子,
 (d) HPC 溶液中からの一次微粒子, (e) (f) HPC 溶液からの成長微粒子, (g) (f) を焼成したシリカ系微粒子

はシリカ前駆体の溶解度が低いため、得られるシリカの粒子径は EtOH 中よりも大きく、比表面積は小さい。HPC を加えた場合、BuOH 溶液中の方が EtOH 中比べて HPC-TEOS 間の反応 (1) の寄与がより顕著に現われ、HPC の増大にともなう HPC 吸着量の変化は EtOH 中にくらべて BuOH 中の方が大きいものと考えられる。焼成した微粒子では HPC が消失して多孔質となるため、BuOH 中で合成した微粒子の方が EtOH 中で得た微粒子よりも比表面積の変化は大きくなる。

本研究でのシリカ系微粒子の成長過程¹⁵⁾や TEM 写真 (図 4) などから、シリカ系微粒子の生成機構を考察し図 5 に示す。HPC 溶液中では粒子成長の初期においてシリカ前駆体と HPC との相互作用によって重縮合は抑制され、Si-O の架橋は比較的緩い状態になっていると考えられる。HPC の OH 基がシリカの一部に組み込まれ、複合微粒子として一次粒子 (~ 20 nm, 図 5 d) が析出する。一次粒子におけるシリカの未反応 OH 基同士の相互作用などによって凝集体 (図 5 e) を生じる。溶液中の HPC 濃度などの条件によっては、凝集体の表面にはさらにシリカリッチ層が析出して粒子成長する場合も有れば、HPC が吸着して粒子成長

を抑制する場合 (図 5 f) もある。得られた微粒子を焼成すると HPC が消失して多孔質のシリカ (図 5 g) が得られる。

4. アクリルシリコン/シリカ・ナノコンポジットを用いた超撥水剤の調製^{24, 25)}

材料表面において撥水性成分と凹凸構造とを組合せた場合、平坦な表面に比べて撥水性はより強調されることが知られている^{26, 27)}。前章で述べたように金属アルコキシドのアルコキシ基は (1) 式の様に官能基と容易に置換反応を起こすことから、TEOS の加水分解・重縮合の際にカルボキシル基含有アクリルシリコン (CAS) のような疎水性のシリコンブロックを有する高分子を溶解させておくことで、カルボキシル基を介してシリカ微粒子に疎水性部分を導入できるものと考えた。シリカ系微粒子による凹凸と CAS などの撥水成分との組合せによって、撥水性の向上が期待された。

また高分子量の CAS をシリカ前駆体に吸着 (結合) させることで、粒子成長は抑制され、粒子径を小さくすることができるものと考えられることから、塗布し

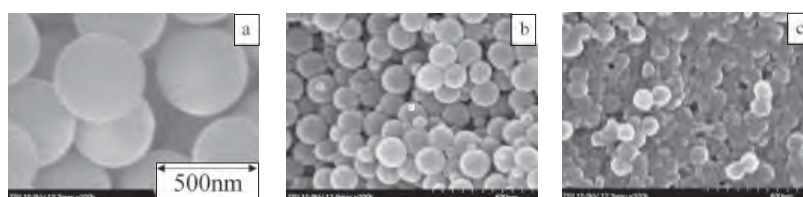


図6 CAS 溶液中において得られたシリカ微粒子の SEM 像, 溶媒 EtOH/H₂O = 3/1, シランカップリング剤; なし, CAS 濃度; (a) 0, (b) 0.2 wt%, (c) 1 wt%

た場合の光沢や透明性も向上するであろう。さらに極性の高いカルボキシル基と撥水性のシリコン骨格を分子内に併せ持つ CAS を用いることで、撥水性と基材との密着性の両立も期待される。

溶媒として EtOH/H₂O = 3/1 を用い、CAS 0–2 wt%、アンモニア触媒、TEOS を加えて、CAS/シリカ分散コロイド溶液を得た。コロイド溶液をガラス基板に塗布、乾燥後、SEM 観察した結果を図 6 に示す。CAS を含まない溶液中において得られた微粒子の粒子径は、400 nm 程度であったが、CAS を 0.2 wt% 以上添加した場合には 80–100 nm 程度であり、CAS 添加によって粒子径が小さくなっていることがわかった。CAS 溶液中におけるシリカ微粒子の生成の際に CAS 中のカルボキシル基がシリカ前駆体と相互作用し、CAS が粒子に吸着することで粒子成長が抑制される。EtOH/H₂O = 3/1 中では、TEOS の加水分解、重縮合が比較的遅いため、ポリマーの添加による粒子成長の阻害の効果が顕著に現われたものと考えられる。一方溶媒として MeOH を用いた場合には、CAS 添加の有無による粒子径の変化はほとんど見られなかった (約 40 nm)。MeOH 中では TEOS の反応が比較的速く、シリカ前駆体の溶解度も高いため、CAS 添加の影響を受けにくい。

CAS/シリカ分散コロイド溶液の塗膜などについて接触角測定を行った結果を図 7 に示す。シリカ微粒子のみをガラス基板に塗布した場合、接触角は 20° であった (EtOH/H₂O = 3/1, TEOS 7.5 wt% 添加)。CAS を IPA からキャストした塗膜の接触角は 97° であった。シリカ系コロイド分散液を合成する際に用いた溶媒によって、接触角の濃度依存性は異なり、EtOH/H₂O = 3/1 の方が MeOH の場合よりも接触角の増加の度合いは大きいことがわかった。用いた溶媒によって得られたシリカ系粒子の粒子径が異なり、MeOH を用いた場合には、粒子径が小さいため CAS 濃度が高くなると接触角は増大しにくい。

また、いずれの溶媒を用いた場合も CAS 濃度が高くなると接触角は増大し、CAS の濃度が一定量を超えると塗膜の接触角は CAS 単独の場合に比べて向上

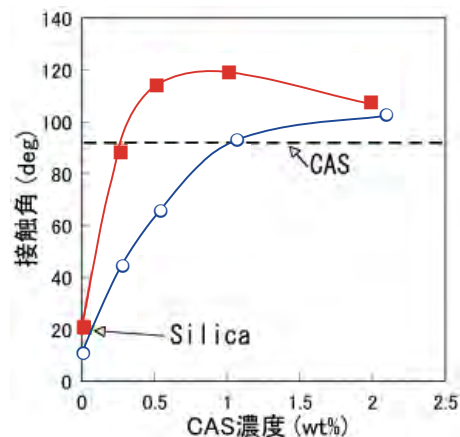


図 7 CAS 溶液の濃度と撥水膜の接触角の関係 (溶媒 ■ EtOH/H₂O = 3/1, ○ MeOH, シランカップリング剤; なし)

していることがわかった。しかし、一定濃度以上では接触角はほぼ一定または低下する傾向が見られた。シリカ粒子による凹凸と疎水性のシリコン成分の組合せによって撥水性は強調されるが、CAS 濃度が高くなると CAS が粒子間の凹凸を埋めてしまい、凹凸が減るため接触角はやや低下するものと考えられる。また、シリコンブロックの一部はシリカ粒子内部に潜り込むため、接触角は 120° 程度にとどまっている。

CAS/シリカの撥水性をさらに向上させるため、CAS 濃度、TEOS 添加量は一定として、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を共存させてコロイド溶液の調製をおこなった。アンモニア存在下において HMDS を用いると、シリカ (およびシリカ前駆体) 表面の OH 基と反応し、脱アンモニアによって、トリメチルシリル基を導入することができる。

HMDS の添加量を変化させた場合に得られたシリカ系微粒子の SEM 像を図 8 に示す。HMDS の添加量が増加するにつれて粒子径は小さくなる傾向が見られた。嵩高いトリメチルシリル基が表面を覆うことでシリカ系微粒子の成長が抑制される。HMDS 3 wt% では 100 nm 程度の粒子の周囲に 20 nm 程度の小さい粒子が吸着し、粒子が小さいにも関わらず表面の凹凸は比較的大きくなっていることがわかった。

HMDS 添加量の異なるシリカ分散コロイド溶液を

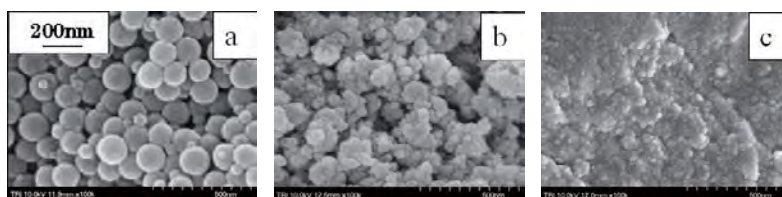


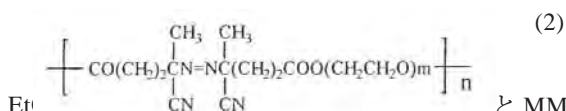
図 8 CAS(0.2 wt%) および HMDS を含む溶液中で合成したシリカの SEM 像 (溶媒; EtOH/ H₂O = 3/1, HMDS 濃度; (a) 0, (b) 3.0 wt%, (c) 5.9 wt%)

それぞれガラス基板に塗布し、塗膜の接触角測定を行った。HMDS 添加量と接触角の関係を図 9 に示す。CAS と HMDS の併用によってさらに接触角を向上させることが可能であり、HMDS の濃度が 3 wt% 程度で接触角の値は 150° 以上の極大値を示した。HMDS 濃度が高すぎると凹凸が小さくなってしまい(図 8 c)、接触角の値は逆に低下する。

以上のようにシリカアルコキシドの加水分解・重縮合の際に、CAS および HMDS を添加することでシリカ系微粒子は小さくなり、シリカ分散コロイドの塗膜の接触角は著しく向上した。

5. コア-シェル型高分子微粒子の複合化^{28, 29)}

前章までは高分子溶液中におけるシリカ系複合微粒子の調製方法について述べてきたが、我々は高分子微粒子を用いた複合微粒子の調製についても検討を進めている。溶液中において分散性の良好なポリエチレングリコール (PEG)・ブロックと重合開始能を有するアゾ基の両方を分子内に有する (2) のような高分子アゾ重合開始剤 (MAI) を用いて、アルコール/水・混合溶媒中においてメタクリル酸メチル (MMA) などのビニル系モノマーの分散重合を行うと、単分散コア-シェル型高分子微粒子が一回の重合で容易に調製できる。



の重合によって得られた微粒子の TEM 像を図 10 に示す。球形粒子の周りに薄いシェル層が見られ、MMA コア-PEG シェルのコア-シェル型微粒子が得られているものと考えられる。動的光散乱による粒度分布は $169.3 \pm 20.1 \text{ nm}$ 、GPC による分子量分布は $M_w = 549,000$ 、 $M_n = 215,000$ であった。

図 10 に示したコア-シェル型微粒子の分散溶液にアンモニアを加えた後、シリカアルコキシドを滴下し、得られた微粒子の SEM 像を図 11 に示す。シリカアルコキシドのアルコキシ部分または溶媒のアルコールを変更することで、形態の異なった複合微粒子が得られた。この複合微粒子を焼成することで、高分子微粒子は消失するが、シリカ層はもとの形態を保った中空シリカ微粒子が得られている。

シリカ-高分子複合微粒子の生成機構の詳細はわかっていないが、PEG シェル層へのアンモニウムイオンの吸着およびコア-シェル型微粒子とシリカ前駆

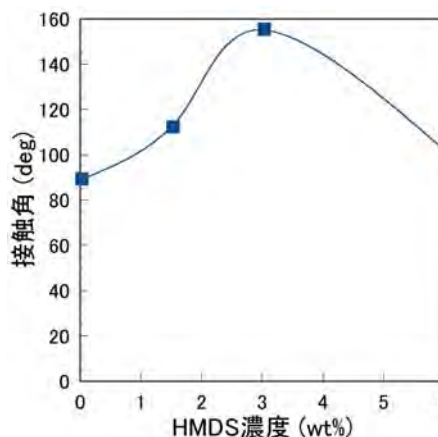


図 9 CAS, HMDS 溶液中にて合成したシリカ分散コロイド溶液の塗膜の接触角におよぼす HMDS 含有率の影響 (溶媒; EtOH/H₂O = 3/1, CAS(0.2 wt%))

体またはシリカ微粒子の静電相互作用が関係しているものと考えている。

その他コア-シェル型高分子微粒子を用いた複合化として、以下のような検討も行っている。MAI による重合時に MMA とともにメタクリル酸を少量共重合させることで、高分子微粒子にカルボキシル基を導入することができる。カルボキシル基と塩基性炭酸銅との反応によって銅イオンを導入し、さらにホルムアルデヒドなどにより銅イオンを還元することで、コア-シェル型高分子微粒子と銅との複合微粒子が調製された。

また、コア-シェル型高分子微粒子の調製と同様の手法を用いて二官能性ビニルモノマーの重合を行うとゲル微粒子が得られる。ゲル微粒子と金ナノ粒子のそれぞれの分散コロイド溶液を混合すると、沈降物を生じた。この沈降物は、TEM 観察などから金ナノ粒子の周りをゲル微粒子が取り囲んだ複合微粒子であることがわかっている。溶液中においてゲル微粒子と金ナノ粒子間にはたらく静電相互作用によって複合化したものと考えられる。

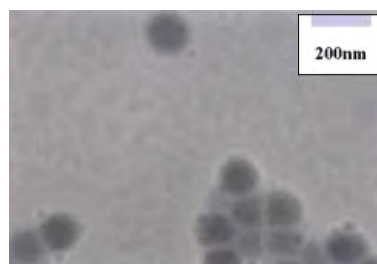


図 10 MAI および MMA から得られたコア-シェル型高分子微粒子 (溶媒 H₂O/EtOH = 3/1, MMA/PEG ユニットモル比 = 22.6)

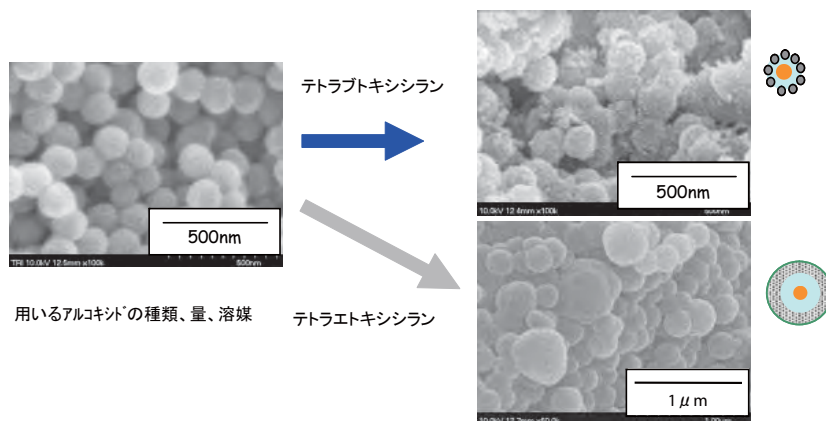


図 11 コアシェル型高分子微粒子分散溶液中において得られたシリカ複合微粒子

6. まとめ

以上のように、高分子溶液中または高分子微粒子分散コロイド溶液中におけるシリカアルコキシドの加水分解、重縮合などの反応によって複合微粒子が得られることを明らかにした。また、これらの複合微粒子を基にして、多孔性微粒子、撥水剤、中空微粒子などに展開できることを示した。現在、我々はシリカ系微粒子、コアシェル型高分子微粒子、ゲル微粒子を用いて複合化による新たな機能性材料の創製に取り組んでいる。

謝 辞

アクリルシリコーン/シリカ・ナノコンポジットによる超撥水剤の調製については、甲南大学理工学部池田能幸先生、佐々木宗夫先生、石原薬品(株)西田英夫氏、有本邦夫氏(現(株)日本コーティング)との共同研究により行った。皆様方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中條善樹：季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 日本化学会編, 学会出版センター (1999) p.75.
- 2) E. Bourgeat-Lami and E. Duguet: Functional Coatings by Polymer Microencapsulation, Edited by S. K. Ghosh, Wiley-VCH (2006) p.85.
- 3) 室井宗一監修：超微粒子ポリマーの応用技術, CMC テクニカルライブラリー普及版, シーエムシー (2001) p.148.
- 4) 坪川紀夫：日本接着学会誌, 36 (2000) p.428.
- 5) M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii and T. Fukuda: *Macromolecules*, **31** (1998) p.5934.
- 6) 川口正美：高分子の界面・コロイド科学, コロナ社 (1999) p.125.
- 7) K. Furusawa, Y. Kimura and T. Tagawa: *J. Colloid Interface Sci.*, **109** (1986) p.69.
- 8) K. Esumi, N. Watanabe and K. Meguro: *Langmuir*, **7** (1991) p.1775.
- 9) 長井勝利, 片岡浩明, 倉本憲幸：高分子論文集, **50** (1993) p.263
- 10) K. Yoshinaga, R. Horie, F. Saigoh, T. Kito, N. Enomoto, H. Nishida and M. Komatsu: *Polym. Adv. Technol.*, **3** (1992) p.91.
- 11) 古澤邦夫, 永島一臣, 安斎誓：高分子論文集, **50** (1993) p.343.
- 12) 尾見信三監修：高分子微粒子の技術と応用, CMC テクニカルライブラリー普及版, シーエムシー (2004) p.120.
- 13) N. Sahier: *Colloid Polym.Sci.*, **285** (2007) p.413.
- 14) 田中真人：粉体と工業, **36**, (2004) p.45.
- 15) 文献 12) の p.94.
- 16) 大久保正芳：繊維学会誌, **60** (2004) p.381.
- 17) 木本正樹, 日置亜也子, 櫻井芳昭, 汐崎久芳：日本接着学会誌, **39** (2003) p.371.
- 18) 木本正樹, 日置亜也子, 橋本英樹：日本接着学会誌, **41**, (2005) p.54.
- 19) W. Stöber and A. Fink: *J.Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) p.62.
- 20) 作花済夫：ゾルゲル法の科学, アグネ承風社 (1988) p.156.
- 21) 戸嶋直樹：季刊化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 日本化学会編, 学会出版センター (1999) p.145.
- 22) J. H. Jean and T. A. Ring: *Langmuir*, **2** (1986) p.251.
- 23) 日本化学会編：コロイド科学 I 基礎および分散・吸着, 東京化学同人 (1995) p.392.
- 24) 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：日本接着学会誌, **41** (2005) p.483.
- 25) 木本正樹, 日置亜也子, 西田英夫, 有本邦夫, 池田能幸, 佐々木宗夫：日本接着学会誌, **42** (2006) p.408.
- 26) R.N.Wenzel: *J. Phys. Colloid Chem.*, **53** (1949) p.1466.
- 27) A. B. D. Cassie and S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) p.546.
- 28) M. Kimoto, A. Hioki, K. Yamamoto and Y. Inoue: to be appeared in *J. Appl. Polym. Sci.*
- 29) 木本正樹, 日置亜也子：第 16 回ポリマー材料フォーラム要旨集, 高分子学会 (2007) p.56.

直売所における青果物栽培履歴管理システムの開発

Development of Cultivation-History Management System for Direct Sales Store

竹田 裕紀* 新田 仁*
Hiroki Takeda Hitosi Nitta

(2008年6月12日 受理)

キーワード：トレーサビリティ, 栽培履歴, データベース, インターネット

1. はじめに

最近、輸入食材から不適切農薬成分が検出され、健康への不安から食の安全・安心への関心が高まっている。日本国内で栽培される農作物に関しても、より安全・安心な食材へとの理由で、地産地消あるいは栽培者の顔が見える直売所に対して、消費者から大きな期待が寄せられている。直売所では、こうした期待に応えるべく、農作業履歴の記帳を通じて、「適切な農薬散布の地元生産者への指導」、「出荷予定の農作物の栽培履歴の厳密な審査」、「収穫から出荷までの時間短縮」などの取り組みを行い、新鮮で安全・安心にこだわった農作物を消費者に提供できるように努めている。また、消費者にとっては、地元の野菜ということで地域を基盤とした信頼関係があり、直売所では新鮮で安全・安心な農作物が販売されているというイメージが強い。つまり、一般の店舗と異なり信頼関係が集客力の主因となっていることから、不適切な農作物の排除が直売所運営の大きな鍵となる。

これまでも、人手により農作物の出荷時には、農薬散布履歴のチェックを行ってきたが、人的スキルに依存する部分が大きく、また、直売所出荷量の増加が予想される中、現行のチェック体制には限界が来ている。また、農薬の使用基準は非常に複雑で素人が判断するには難しい部分もある。そこで、本研究では、IT技術とデータベースシステムを駆使し、複雑多様な農

薬使用基準の自動判定（自動化が不可能な場合は判定の支援）を行い、農薬の誤散布防止および誤出荷防止や農作業記帳の習慣付けにも寄与できるシステム開発を行った。なお、本システムで利用する農薬情報は、(独)農林水産消費安全技術センターに於いて一括管理されており、インターネットを介して毎日、定時にダウンロードを行い情報のメンテナンスに務めている（以後、ダウンロード情報と記す）。

2. システムの概要

生産者の高齢化が進んでおり、コンピュータに不慣れであるということを考慮し、違和感なく操作できるよう図1に示す様な日常使用している手書きの帳票を基に、図2に示すような入力インターフェイスを設計した。

次に、農薬使用時の適正判定を行うためには、農薬情報のデータベース化が必要であるが、ダウンロード

生産履歴現況(1/1ページ) 08/5/20 10:17現在

生産者名: 竹田裕紀	電話番号: 6271121	生産場所: 大阪府和泉市あゆみ野1-3-4.3	栽培面積: 7.5a
品目: しゅんぎく	品種: しゅんぎく	出荷開始: 2008-04-22	定植日: 2008-05-10
収穫終了: 2008-07-12	出荷終了:		

薬剤名	希釈倍率 又は使用量	使用月日					肥料名等	項目	1回目
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目			
1 殺菌剤	70kg/10a	05-19					ヨウシロウ殺菌剤	施用月日	05-20
2 殺菌剤	2000倍	05-03	05-04	05-05			アンモニオ造膜剤	施用月日	05-03
3							ボール有機	施用月日	05-29
4								施用月日	5
5							メダット(青)	施用月日	05-07
6								施用月日	1
7							マルチ配合	施用月日	05-04
8								施用月日	12

* 情報電子部 制御情報系

図1 農作業栽培履歴記帳用紙

圃場番号	圃場の面積	圃場の形態
75	0.2 ha	20 m ²

圃場番号	圃場の面積	圃場の形態
75	0.2 ha	20 m ²

圃場番号	圃場の面積	圃場の形態
75	0.2 ha	20 m ²

図2 栽培履歴入力画面

情報は内容が複雑なため、そのままでは、データベースシステムに馴染まない。そこで、本情報をコンピュータでの判定に使用するために、前準備として数値情報に変換できるデータと、変換できないデータとに人手により区分した。ここで数値化できない原因は、農薬の使用基準が、使用地域、栽培段階、気温、害虫の発生状況など、抽象的な尺度でしか判断できないからである。もし、このような情報を基に農薬適正判定の自動化を行おうとすれば多大な入力項目が必要となり、入力者への負担が大きくなる。生産者の現状(高齢化)を考慮すると、自動化された多くの入力項目を持つシステムを構築することは現実的ではない。比較的少ない入力項目(使用負荷)でシステムを稼働させるには、完全な自動判定システムを構築するのではなく、自動化可能な栽培履歴の判定と、人手による判定とを区別し、自動化できない部分をコンピュータがアシストすることが必要である。このことが使用者の作業負担を軽減し、コンピュータと人が補完しあうことで、実用性を高めることを可能とする。

また、農薬管理の他、昨今の環境への意識の高まりから、環境(エコロジー)への配慮は、食の安全・安心と共に実現しなければならない課題である。本システムでは、栽培過程で使用する肥料が、一般的な栽培に比べて過剰使用か否かも同時に判断できる。

このような、判定結果の表示は、生産者だけではなく、直売所で栽培内容を判定する側にとっても、有効な情報である。

なお、開発にあたっては、Postgresql, PHP, Ajax, Javascript を用いた。

3. 農薬使用規制の現状

直売所への出荷手順は、まず、図1の農作業栽培履歴記帳用紙を用いて、生産者から直売所へ出荷申請を

行い、その申請内容(主に農薬の散布履歴)が、適切であるか否かを人手により審査する。無農薬栽培であれば、審査に手間がかからないが、農薬を使用していると、多大な労力と時間を必要とし、作業内容に応じた専門的な知識が必要であり、担当者のスキルによって作業効率が大きく変化する。また、農薬登録情報は予告なしに変更され、昨日まで使用していた農薬の登録期限が切れて登録抹消される場合もあり、誤った判定を下す可能性も否定できない。また、栽培履歴の判定作業は、短時間で処理が行えるとともに、正確性、均一なサービスの提供が必要となる。現状では以下のような課題や直売所への出荷量の増加を考慮すると、人材のスキルアップに頼るには限界が来ている。そこで、簡便で確実な審査体制の確立を目指して早急なシステム化が求められている。

(1) 農薬データベース

ダウンロード情報は作物ごとに使用可能な農薬の①濃度、②使用成分回数、③収穫前日数(消費時の残留農薬値の関係から散布してから収穫までに空けなければならない日数)の3つの使用条件のほか、地域、栽培段階、害虫の発生状況、成分の点着し易さなど、複雑で冗長的な使用条件が、excel形式およびcsv形式のファイルで提供されている。このファイルには、散布効果や使用条件が記載されているが、それ以上に重要な意味は、その農薬が農薬取締法に基づき、農薬登録申請書(農薬の薬効、薬害、毒性及び残留性に関する試験成績の記載など)によって、適切な方法で登録されており、提示された使用法を遵守すれば安全に栽培・収穫が可能であるということである。つまり、農薬の防除効果よりも使用安全性を確保するための情報であり、効果が確認できても本データベースに登録されていないければ、絶対に使用してはならない。例えばキャベツに効果があったからと言って、白菜にも効くだろうと勝手に散布してはならない。それは、家庭菜園であっても(出荷しなくても)同じで、使用すれば罰金や禁固刑など厳しく処罰される。生産者にとって、本情報は大変重要でありながら、以下の原因により十分活用されていない。

(A) 表現方法

「1~3.3 mL/散布液10^{リットル}」と「1~3.3ミリリットル/10リットル」など、同じ内容であるが、アルファベット表記であったり、カタカナ表記であったり複数の文字が使用されている。これらに関しては、文字列の変換を行い、データベース化が可能である。

(B) 記載内容が複雑

・11回以内(塗布は3回以内、休眠期の散布は1回以内、

灌注は1回以内、生育期の散布は6回以内)

- ・コナガの加害作物栽培の全期間
- ・ポット育苗時
- ・1回、但し降雨等により再処理を行う場合は合計2回以内
- ・2回以内(開花始期～満開2,3日後は1回以内、満開後1～2週間は1回以内)

以上がダウンロード情報の一例であるが、これらは、散布時の栽培段階や、害虫の発生状況、気象や地域、施用の手段など入力項目を増やさなければコンピュータによる自動判定は不可能であり、現実的には日常的な記帳(入力)作業に多大な作業負担を強いることとなる。

(C) 作物名称の選択

一般に作物とは、ほうれん草、しゅんぎく、トマトなど具体的な作物を指すが、ダウンロード情報では、これら具体的な作物名の他、それが属する作物分類でも登録されている。また、同一分類内でも「但し、キャベツは除く」などの排他的な表記もあり、利用者は、独自の判断で、該当農作物を選択する必要がある。例えば、大根は、「野菜類→あぶらな科→非結球あぶらな科→だいこん」と作物分類されるので、使用できる農薬は、「だいこん」や「だいこん(露地栽培)」という作物名で登録されている農薬はもとより、「野菜類」、「あぶらな科野菜」、「あぶらな科野菜類」、「非結球あぶらな科」のほか「あぶらな科野菜(キャベツを除く)」、「野菜類(豆類(未成熟)を除く)」、「野菜類、いも類、豆類」などが使用可能である。作物名の追加は、独立行政法人農林水産消費安全技術センターに対して、製薬会社より随時申請されるため、使用可能農薬を適時把握することは困難である。また、作物名の表記には一定のルールは見受けられず、冗長的な表現もありデータベース化を行うには不適切である。

(2) ポジティブリスト制への移行

ポジティブリスト制以前のネガティブリスト制では使用可能な農薬(成分)に、残留上限値を設けて規制していたため、上限値が設定されていない農薬(成分)等は規制することができなかった。そこで平成18年5月29日より、ポジティブリスト制度が導入された。本制度は、一定量以上の農薬(成分)等が残留する食品の販売を禁止する制度である。使用可能な農薬(成分)に関しては個々に上限値を設定し、使用できない農薬(成分)に関しては一律0.01 ppmと言う微量を上限値とすることで、実質的には使用可能な農薬(成分)の絞込みを行った。この結果、自らの農薬(成分)のより一層の適正使用はもとより、他者(周囲)からの

飛散による農薬(成分)の影響も考慮する必要があり、これまで以上に農薬の散布履歴の記帳が自己防衛のためにも重要になる。

(3) 多様な判定項目

現状では、図1に示すような専用帳票を作成し、農作業終了後に記帳し、①散布時の濃度、②農薬の成分使用回数、③収穫前日数を中心に栽培履歴の判定を行っている(本システムの判定内容と同じ)。ここで生産者が使用できる農薬は、独立行政法人農林水産消費安全技術センターに登録してある約4000種の農薬が対象となり、記載された農薬を上記の3つの観点から判断する。①、③の判定に関しては、該当農薬の使用条件を吟味し判定できるのであるが、②に関しては、農薬に含まれている成分ごとに判定する必要がある。例えば、A剤に3成分が含まれているとしたら、同一農薬の散布履歴の他に、他の農薬であってもA剤に含まれている農薬成分が他の農薬に重複して含有されていないかを各成分ごとに調べる必要がある。農薬単独で判定することができないため、判定処理を複雑にしている。人手で行うには多くの時間と豊富な知識が必要となる。

一例ではあるが、含有成分の重複などを理解して使用することは現実的には不可能であるため、生産者に対して、作物ごとに数種類の農薬を推奨農薬として提示し、農薬の誤使用を防いでいる。使用農薬が限られるので、直売所にとっては履歴判定の省力化が図れるが、生産者の自由な栽培や他の生産者との差別化を阻害することとなる。しかし、本システムを利用すれば農薬の適正使用が一目で分かり、農薬選択の中が広がる。

4. ダウンロード情報のデータベース化

本システムを構築するにはダウンロード情報のデータベース化が必要である。しかしながら、前述のごとく、ダウンロード情報は冗長的または抽象的なデータが多く、判定基準が数値化されておらず、データベースシステムに組み込むには多くの課題が残る。

そこで、内容を人手により判定し数値化可能なデータのみ数値化を行った。つまり、

ダウンロード情報 → 人手による判定 → データベース

と言う手順でデータベース化し、数値化不可能なデータはその旨を情報として持たせ、実際の判定時には人手に判断を委ねた。この方法で、大半のダウンロード情報がデータベースとして利用することが可能となった。

(1) 収穫前日数に関するデータの数値化

75639レコード中47763件が数値化が可能であった。これにより、63.1%の判定が自動化可能である。以下のように、ダウンロード情報を数値化した。

- ・4～7月但し収穫21日前まで→21日
 - ・移植前～収穫30日前まで→30日
 - ・仮植栽培期但し収穫76日前まで→76日
- など。

(2) 散布濃度

262980レコード中、203764件が数値化できた。77.5%の判定が自動化可能である。

- ・0.2～0.3 g/m²→0.3 単位は g/m²
 - ・.25 g/株→0.25 単位は g/株
 - ・1.5倍→1.5 単位は倍
 - ・1000～1200 mL/10a→1200 単位は mL/10a
 - ・1000～1200倍→1000 単位は 倍
- など。

(3) 施用成分回数の上限值の数値化

262980レコード中、221859件が数値化されており、84.3%の判定が自動化可能である。

- ・1～2回→2回
- など。

上記以外のダウンロード情報は数値化できず、農薬使用判定時に人手により判断される。

(4) 作物名

一般的に使用されている作物名称とダウンロード情

1	カスケード乳剤	7	05-03	
	2000～4000倍		1500	2000
2	カルメート60	未	05-19	
	50～70kg/10a		70	70
3	ホトキア水和剤	未		

図3 農薬2剤散布時

1	カスケード乳剤	7	05-03	05-04
	2000～4000倍		2000	2000
2	カルメート60	未	05-19	
	50～70kg/10a		70	70

図4 農薬3剤散布時

1	カスケード乳剤	7	05-03	05-04	05-05
	2000～4000倍		2000	2000	2000
2	カルメート60	未	05-19		
	50～70kg/10a		70	70	70

図5 農薬4剤散布時

報の中で使用される名称を人手により関連付けしデータベースを構築した。

栽培品種で「だいこん」を選択すれば、農薬使用判定時には、「だいこん」、「だいこん(露地栽培)」、「野菜類」、「あぶらな科野菜」、「あぶらな科野菜類」、「非結球あぶらな科」、「あぶらな科野菜(キャベツを除く)」、「野菜類(豆類(未成熟)を除く)」、「野菜類、いも類、豆類」として判定する為のデータベースである。

5. 栽培履歴のシステムによる判定

本システムでは、前項に示す方法で作成したデータベースを基に履歴判定が行われ、①濃度、②成分回数、③収穫日数の3種類の項目ごとに、それぞれ、青(適正)、黄(要注意)、赤(不適切)の3色で散布状況の適正を表示している。

図2～5は、しゅんぎくの栽培履歴を示したものである。収穫開始予定日は5月10日である。使用した農薬は、カルメート60の他、カスケード乳剤(図2)と言われる農薬でフルフェノクスロンと呼ばれる成分が含有しており、本成分の使用上限回数は2回、収穫前日数は7日である。また、散布希釈倍率は2000～4000倍である。図3では、カスケード乳剤を希釈倍率1500倍で5月3日に散布した場合を示す。まず、希釈倍率に関しては規定濃度よりも濃いため不適切であり、農薬名及び倍率入力項目(1500と記載)の背景が赤色となる。また、成分毎の使用回数は上限2回に対して、1回であるので全体の背景色が青色表示されている。収穫前日数に関しては、収穫開始5月10日に対して収穫前日数が7日であるので5月3日の散布は適正であり「05-03」の背景色は青色となる。

さらに栽培を続け、図4は、散布濃度を適正に戻し、更に同農薬を5月4日に散布した場合の例である。散布濃度を適正に戻したため、農薬名の背景色が青色に戻った。収穫前日数が1日足りないため散布日「05-04」の背景色が赤色となる。また、成分上限の2回に達したため、全体の背景色が黄となっている。

同様に、図5は、更に同農薬を5月5日に散布した場合を示す。収穫前日数が足りないため散布日「05-05」の背景色が赤に、成分上限2回を超えて3回となったため、全体の背景色が赤となった。

N013	0.08	0.05	0.13		P:008	0.11	0.05
------	------	------	------	--	-------	------	------

図6 肥料の施用状況

以上の様に、収穫できない場合はその原因となる項目が赤色表示されるため、生産者や直売所に於いて栽培内容の確認を容易に行うことが可能である。

不適切農薬が判明した場合は、収穫日数が問題であるときは、収穫を後日にずらせば対応できるが、散布濃度と成分回数に違反が判明すれば、廃棄するしかなく、生産者にとっては甚大な被害が発生するので、施用前の確認作業として本システムを使用することを推奨している。

6. 肥料の使用状況

肥料の使用に法的な制限は無いが過剰な使用は河川への流出による環境への影響が懸念されている。また、化学由来肥料に頼らない有機栽培も注目されており、農薬と同様に肥料施用の管理も重要な管理項目である。そこで本システムでは、府内の一般的な栽培において使用する化学肥料由来の成分と自身の栽培過程で使用する肥料との対比を窒素、リン(図6)の成分毎に表示し、生産者に対して客観的な使用状況の把握と環境への配慮を求めている。図6は大阪エコ農作物認証制度の基準であり、平均的な栽培で使用する肥料使用量の1/2が上限として設定されている。面積0.2 aの圃場に対しての施用例であり、図中の「N: 0.13」とは、本栽培に窒素使用の上限値であり、0.13 kgまでの使用であれば、窒素に関しては大阪エコの基準を満たしていると言うことである。本例では、現状では0.08 kg使用しているので、大阪エコの条件を満たしている。同様に「P: 0.08」はリンの上限値であり、大阪エコの基準が0.08 kgであることを示している。本事例ではすでに0.11 kg施用しているので大阪エコの基準を超えており、このため表示が赤色となっている。但し、大阪エコの基準は、標準仕様の1/2が目安であるので、標準的な栽培の上限までは、残り0.05 kg散布できることを示している。

7. おわりに

安全・安心な農作物の栽培は、農作業記帳が基本である。平成20年度から「大阪都市農業の推進及び農空間の保全と活用に関する条例」が施行され、農作物の付加価値を上げていくために記帳は必要であるが、努力義務であり現状ではカレンダーなどにメモ書き程度に記載している場合もある。昨今の店舗では、栽培履歴がない農作物の出荷を認めないケースもあり、徐々に浸透はしてきているが、まだ十分ではない。記帳によるメリットが明確でないことがその一因であるが、記帳は不測の事態が発生したときに、被害(デメリット)を最小限に食い止める手段でもある。仮に不適切な使用をしていても、栽培履歴が明確であれば、直売所への出荷申請時にその事実が判明し、損害は生産者個別で済む。万が一、店頭に並んだ後に判明した場合でも、トレースバックが可能であるため、誰が生産したかが分かり、該当する農作物の廃棄で済む。もし、栽培履歴が無く遡及出来なければ直売所全体の問題となる。場合によっては産地全体に波及する恐れもあり、致命的な被害を与える場合も想定できるし、過去の事例としては存在した。栽培履歴の管理は、このような被害を食い止めるだけでなく、生産者にとっては、栽培履歴を明確にすることにより、自己防衛としての役割も果たす。

本システムでは、厳密な栽培管理を生産者自らが容易に行うことが可能である他、インターネットを活用したシステムであるので、同一情報を直売所でも確認しており、大多数の不適切な出荷を防止することが可能である。また、本システムは本府の施策でもある大阪府エコ農作物認証制度への申請書類の作成も自動的に行え、エコ栽培の推奨にも寄与し、府内農作物の安全・安心の一助となる。

なお、本システムは「環境農林水産総合研究所」、「農政室」、「農と緑の総合事務所」及び府内のJAと共に実使用に向けた検討を進めている段階である。

高出力半導体レーザーを用いた鉄鋼材料の焼入れ

Laser Transformation Hardening of Steels Using High-Power Diode Laser

萩野 秀樹* 宮田 良雄*

Hideki Hagino Yoshio Miyata

(2008年6月20日 受理)

キーワード：レーザー, 焼入れ, 半導体レーザー, 鉄鋼材料, 表面処理, 硬化処理

1. はじめに

レーザーを用いた鉄鋼材料の焼入れは、自己冷却により硬化し冷却剤が不要である。また、必要な箇所のみ選択的に処理でき熱変形が小さいといった利点があり、これまで多くの研究開発が行われてきた^{1,2)}。一方で、レーザーの初期投資、ランニングコストなどの問題で、実用化はあまり進んでいない。

近年、レーザー加工機の進歩はめざましく、従来から用いられているCO₂レーザーやYAGレーザーよりもコストや効率に優れ、操作やメンテナンスも容易な半導体レーザーやファイバーレーザーが開発され、様々な用途に対して実用化に向けた研究が活発に行われている^{3,4)}。

当研究所では、新しいレーザーの一つである高出力半導体レーザーに注目し、鉄鋼材料を対象にレーザー焼入れ処理を行い、加工条件、試料の前処理状態、表面状態、炭素量などが焼入れ挙動に及ぼす影響について調査を続けてきた。本報ではそれらの結果の一部を紹介する。

2. レーザー焼入れ実験方法

レーザー焼入れにおける種々のパラメータと焼入れ挙動の基本的な関係について調べるために、炭素鋼S45Cを試料として用いた。これは、本鋼種が構造用部材等に広く利用されているためである。試料は焼ならしを行った後、焼入れ焼戻しを行い、レーザー焼入れ実験に

供した。試料表面は平面研削盤により研削した。最終的な試料の大きさは約40×60mm、厚さ11mmである。本試料を基本試料と呼ぶ。

また、レーザー焼入れ前の組織がレーザー焼入れ挙動に及ぼす影響を調べるために、S45Cを用い、レーザー焼入れ前に焼ならしのみを行った試料(パーライト組織)に対してレーザー焼入れを行い、基本試料(ソルバイト組織)の場合と比較した。

試料の表面状態がレーザー焼入れ挙動に及ぼす影響を調べるために、基本試料に吸収剤を塗布した面(吸収剤:日本アチソン社製スパッターリリースコーティング剤)、基本試料にブラスト処理(ガラスビーズブラスト)を施した面を持つ試料に対してレーザー焼入れを行い、基本試料(研削面)の場合と比較した。

また、炭素量がレーザー焼入れ挙動に及ぼす影響を調べるために、焼ならし後に焼入れ焼戻しを施したS25C、SK85に対してレーザー焼入れを行い、基本試料(S45C)の場合と比較した。

上記の実験に用いたS25C、S45C、SK85の化学成分を表1に、試料のレーザー処理前の熱処理条件を表2に示す(JIS G 4051に準拠)。

表1 供試材の化学成分 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S
S25C	0.23	0.23	0.46	0.017	0.021
S45C	0.48	0.28	0.78	0.016	0.025
SK85	0.87	0.22	0.26	0.010	0.011

* 機械金属部 加工成形系

表2 供試材のレーザー処理前の熱処理条件 (JIS G 4051 に準拠)

	焼ならし			焼入れ			焼戻し			焼戻し後の平均硬さ
S25C	885°C	30分保持	空冷	900°C	30分保持	水冷	600°C	60分保持	水冷	170.4HV
S45C	845°C	30分保持	空冷	850°C	30分保持	水冷	600°C	60分保持	水冷	262.7HV
SK85	745°C	30分保持	空冷	790°C	30分保持	水冷	175°C	60分保持	空冷	776.0HV

レーザー焼入れの概略を図1に示す。実験に用いたレーザーは Laserline 社製半導体レーザー LDL160-1000 で、発振機から出力されたレーザー光は、光ファイバーによって伝送された後、試料に照射される。実験では試料を一定速度で移動させながらレーザー光を照射した。

レーザー照射条件は、レーザーパワー 720 W、試料移動速度 5 ~ 15 mm/s、ディフォーカス量 10 ~ 25 mm とした。ただし、レーザーパワーは試料表面上で測定した値である。ディフォーカス量は図1に示すようにレーザー光の焦点位置と試料表面間の距離である。レーザー光の強度分布は、焦点位置において直径 1 mm の大きさで均一な強度を持つ、トップハットと呼ばれる分布である。

レーザー焼入れを行った後、断面組織観察と硬さ測定を行った。断面組織観察は、切断した試料を樹脂に埋め込んで研磨した後、3% ナイタル液でエッチングした。硬さは、マイクロビッカース硬度計 (明石製作所 MVK-E) を用い、試験荷重 2.94 N(300 gf) で測定した。

3. 実験結果

(1) レーザー焼入れ基礎実験

レーザー焼入れを行った試料の断面マクロ写真を図2(a), (b)に示す。レーザー照射条件はレーザーパワー 720 W、試料移動速度 8 mm/s、ディフォーカス量 15 mm である。図から明らかなように、エッチングにより変色した領域があり、硬さを測定した結果、この領域が硬化部であった。(a)の横断面写真から硬化部は試料移動方向に垂直な断面において皿状の形状をしており、レーザー光照射部中心が最も深く、また(b)の縦断面から硬化部の最大深さはほぼ均一な厚さであることが分かる。ただし、JIS G 0559「鋼の炎焼入れ及び高周波焼入れ硬化層深さ測定方法」に準拠して、ここではビッカース硬さ 450 HV 以上の領域を『硬化部』と呼び、試料表面の硬化部の幅を『硬化幅』、硬化部の最大深さを『硬化深さ』と呼ぶこととする。

硬化部横断面において、表面から深さ 0.1 mm の位

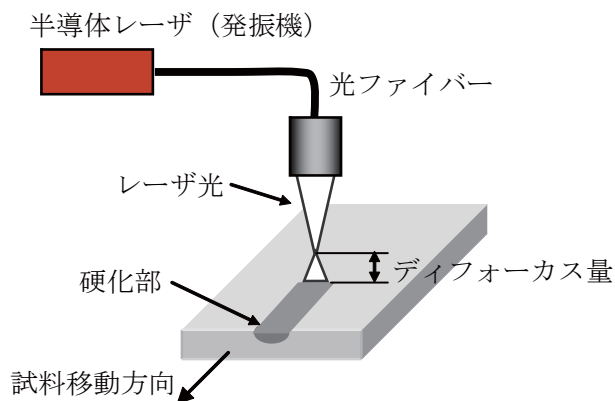


図1 レーザー焼入れの概略

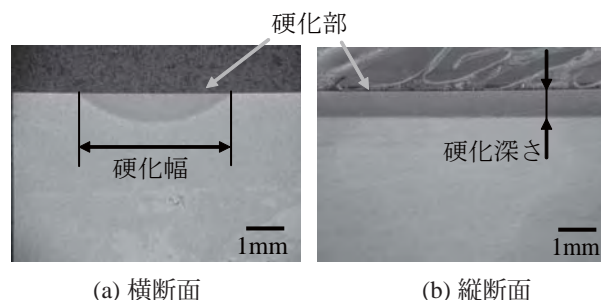
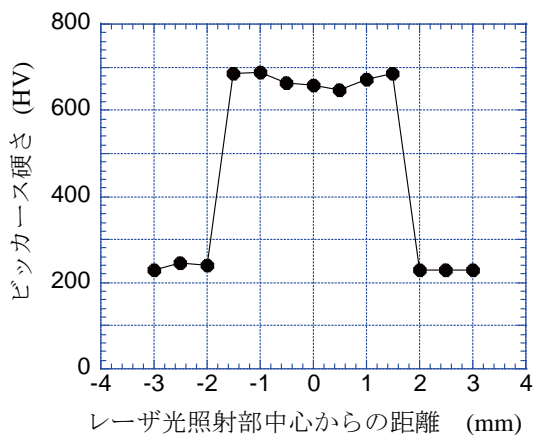


図2 レーザー照射部断面マクロ写真
レーザーパワー 720 W、試料移動速度 8 mm/s、
ディフォーカス量 15 mm

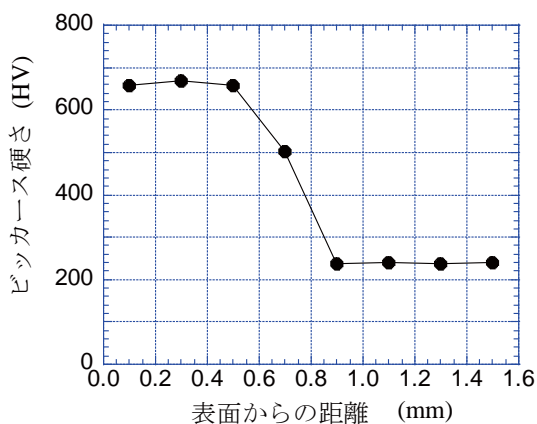
置でのビッカース硬さ分布と硬化部中心の深さ方向のビッカース硬さ分布を図3(a), (b)に示す。硬化部では 650 ~ 690 HV 程度の硬さが得られており、ほぼ均一な硬さであった。

硬化幅と硬化深さに及ぼす試料移動速度とディフォーカス量(図中 Df と表記)の影響を図4に示す。一般にディフォーカス量が大きいほど、ビーム径が大きいと考えることができる。

図からディフォーカス量が一定の場合、試料移動速度が低いほど硬化幅、硬化深さはともに大きくなるという傾向がみられる。試料移動速度がそれぞれのディフォーカス量で極端に低くなった場合、レーザー照射部の温度が融点以上になり、表面が熔融する。今回の報



(a) 水平方向 (試料表面から深さ 0.1 mm の位置)



(b) 深さ方向 (硬化部中心)

図3 硬化部横断面硬さ分布
レーザーパワー 720 W, 試料移動速度 8 mm/s,
ディフォーカス量 15 mm, 測定荷重 2.94 N

告では溶融直前まで速度を低下させた条件についてのみ記述している。したがって、今回の報告の条件範囲では、ディフォーカス量が大きいほど硬化幅と硬化深さの最大値が大きくなる傾向がみられ、硬化幅 2.0 ~ 6.0 mm, 硬化深さ 0.2 ~ 1.2 mm が得られた。

今回の報告の条件範囲における上記の結果を硬化幅と硬化深さの関係で整理したものを図5に示す。幅と深さの関係はいずれのディフォーカス量においてもほぼ線形である。また、同じ硬化幅の場合でも、ディフォーカス量が小さいほど硬化深さは大きくなっており、硬化部は幅が狭く深いという傾向がみられる。

S45C 硬化部の組織写真の一例を図6に示す。図6(d)に示す試料の母材部は焼入れ焼戻しによりソルバイト組織になっているが、試料表面近傍は図6(b)に示すようにマルテンサイト組織になっており、硬度上昇の要因となっている。また、図6(a)や(c)に示される境界部近傍では、硬化部のマルテンサイト組織から母材

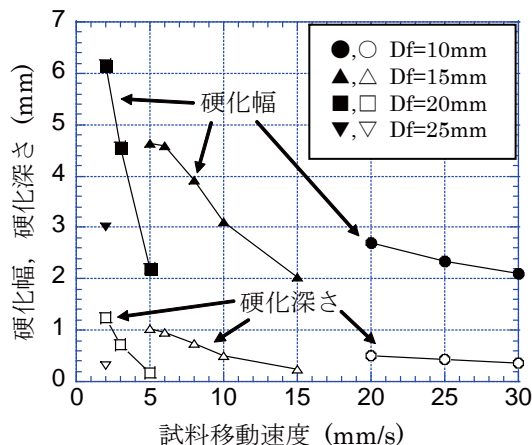


図4 レーザ照射条件と硬化部形状の関係
レーザーパワー 720 W

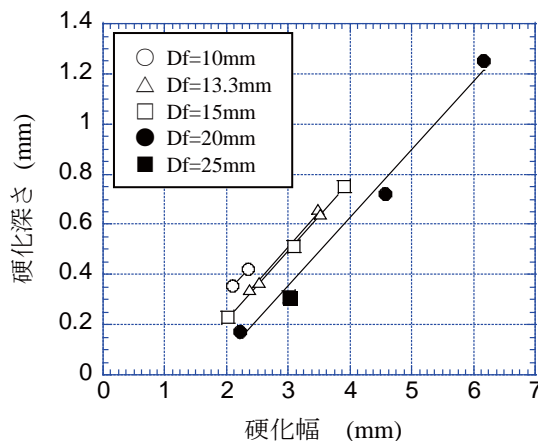


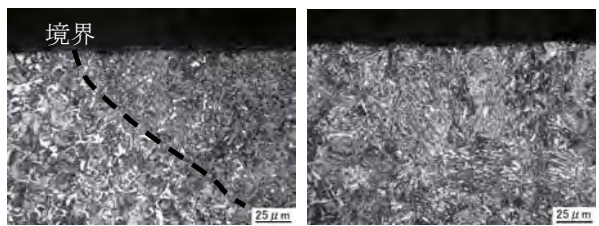
図5 硬化幅と硬化深さの関係
レーザーパワー 720 W

部のソルバイト組織へ連続的に変化している。このことが図3(b)に示した表面からの距離による硬さの変化に対応していると考えられる。

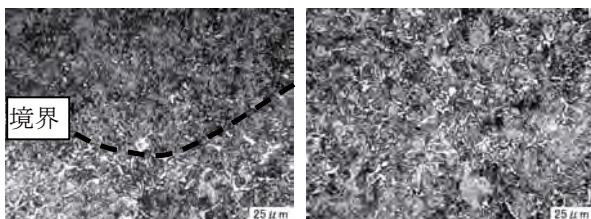
(2) レーザ焼入れ前の試料組織の影響

レーザー焼入れ挙動に及ぼすレーザー焼入れ前の組織の影響について調べた。試料の素材は S45C とし、前処理に焼ならしのみを行った試料 (パーライト組織) と焼ならし後に焼入れ焼戻しを行った試料 (ソルバイト組織) の 2 種類に対してレーザー焼入れを行った。それぞれの前処理条件は表2に示したとおりである。試料表面でのレーザーパワーは 720 W, ディフォーカス量は 15 mm, 試料移動速度は 8 mm/s, 試料表面は研削面とした。

硬さ分布に及ぼす前処理の影響を図7(a), (b)に示す。硬さ分布の違いを比較すると、硬化幅はほぼ等しいが、硬化深さは焼入れ焼戻し材の方が焼ならし材よりも大きい傾向がみられる。



(a) 硬化部-母材境界 (表面) (b) 硬化部中心 (表面)



(c) 硬化部-母材境界 (内部) (d) 母材

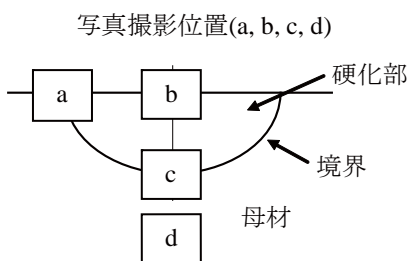
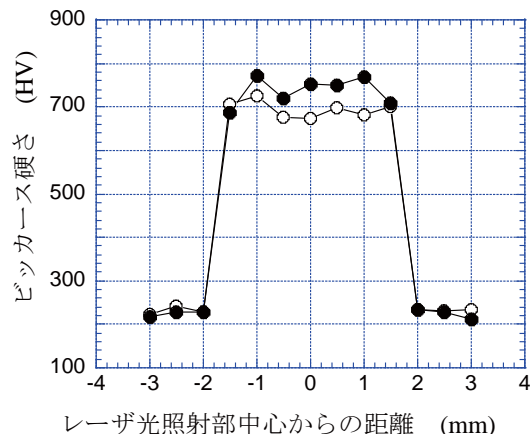


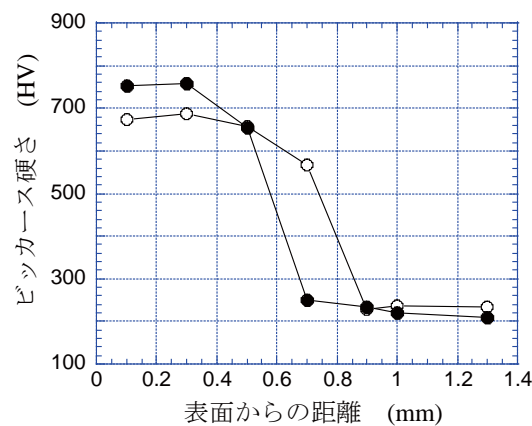
図6 硬化部の組織写真
 レーザパワー 720 W, 試料移動速度 8 mm/s,
 ディフォーカス量 15 mm

硬化深さに差が生じた原因を検討するために焼ならし材の硬化部と母材の境界 (表面からの距離 0.6 ~ 0.8 mm) の硬度について調査した. 焼ならし材の硬化部と母材の境界 (試料内部) の断面組織写真を図 8 に示す. 硬化部には灰色の領域と白色の領域が存在しており, それぞれの領域にマイクロビッカース硬度計を用いて荷重 0.098 N(10 gf) で圧痕を打っている. 灰色領域の圧痕は白色領域の圧痕よりも小さく, 灰色領域の硬度が高いことがわかる. 従って, 灰色の領域はマルテンサイト組織, 白色の領域はフェライト粒と思われる. 白色のフェライト粒は表面に近づくにつれて小さくなるとともに少なくなっている.

このように焼ならし材では, 硬化部と母材の境界に硬度の低いフェライト粒が存在しているため, 硬度が上昇しなかったと考えられる. フェライト粒が存在しているのはレーザー照射前の組織が, 炭素分布の不均一なフェライト+パーライト組織であり, かつレーザー照射による短時間の加熱では炭素の均一な拡散が困難であるため, オーステナイト化が進んだ領域とそうでない領域が併存し, 均一なマルテンサイト変態が起こらず, フェライト粒が残存したと考えられる.



(a) 水平方向 (試料表面から深さ 0.1 mm の位置)



(b) 深さ方向 (硬化部中心)

図7 硬さ分布に及ぼす前処理の影響
 (● 焼ならし材, ○ 焼入れ焼戻し材)
 ビッカース硬度測定荷重 2.94 N
 レーザ照射条件: レーザパワー 720 W,
 試料移動速度 8 mm/s, ディフォーカス量 15 mm

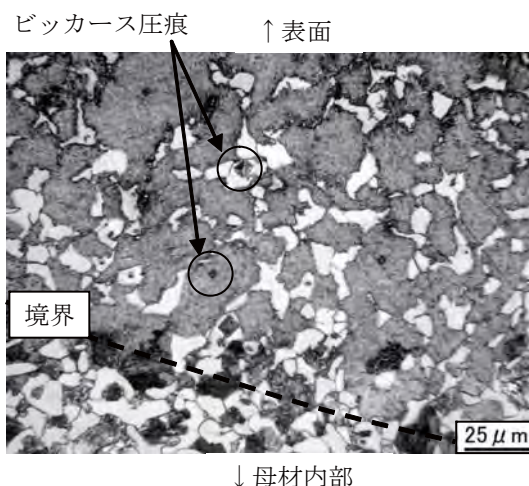


図8 硬化部-母材境界における組織写真 (焼ならし材)

一方、焼入れ焼戻し材の場合はレーザー照射前の組織がソルバイト組織であり、炭素源としての炭化物が微細かつ均一に分布しているため、レーザー照射によっても均一なオーステナイト化とそれに続いてマルテンサイト変態が生じ、硬度が上昇したと考えられる。

表面近傍での硬さは、焼入れ焼戻し材の方が低い値を示している。これは残留オーステナイトの生成が原因と思われるが、詳細なメカニズムについては今後の検討課題である。

(3) 試料表面状態の影響

焼入れ焼戻しを施した S45C を用いて試料の表面状態がレーザー焼入挙動に及ぼす影響を調べた。表面状態としては研削面 (Ra = 0.72 μm) と研削面に吸収剤を塗布した面および研削面にブラスト処理を施した面の 3 種類とした。

レーザーパワー 720 W、ディフォーカス量 15 mm として、試料移動速度を変化させた場合の硬化幅、硬化深さの変化を図 9 に示す。同じ速度で比較した場合、硬化幅と硬化深さは、吸収剤を塗布した面が最も大きく、研削面が最も小さかった。この傾向は試料移動速度が速い場合に特に顕著である。一般にレーザー光の吸収率が高いほど、試料が吸収するエネルギーが多くなり、硬化深さが大きくなるため、レーザー光の吸収率は吸収剤を塗布した面で最も高く、研削面で最も低くなっていると思われる。また、吸収率が高い場合、照射したレーザー光端部 (外周部) のエネルギー密度が低い位置においても、試料が吸収するエネルギーが多くなるため、温度がオーステナイト化温度以上に達し、硬化幅が大きくなったと思われる。

(4) 炭素量の影響

炭素量が異なる試料を用いて、炭素量がレーザー焼入挙動に及ぼす影響について調べた。用いた試料は S25C, S45C, SK85 である。それぞれの試料は焼ならし、焼入れ、焼戻し処理を施した後、表面を研削した。

レーザーパワー 720 W、試料移動速度 8 mm/s、ディフォーカス量 13.3 mm の条件でレーザーを照射した試料の表面から深さ 0.1 mm における硬さ分布を図 10 に示す。硬化部の硬さは S25C, S45C, SK85 の順で硬くなっており、炭素量が多いほど硬度が高いことがわかる。この結果は通常の熱処理と同じ傾向を示している。ただし、SK85 ではレーザー光照射部の中心から 2 ~ 3 mm の位置に母材よりも硬さが低下している領域が認められる。これは SK85 のレーザー焼入れ前の処理が焼戻し温度 175 °C の低温焼戻しであり、母材硬さが 776.0 HV であったため、レーザー照射時の入熱により高温での焼戻しが生じた領域だと考えられる。

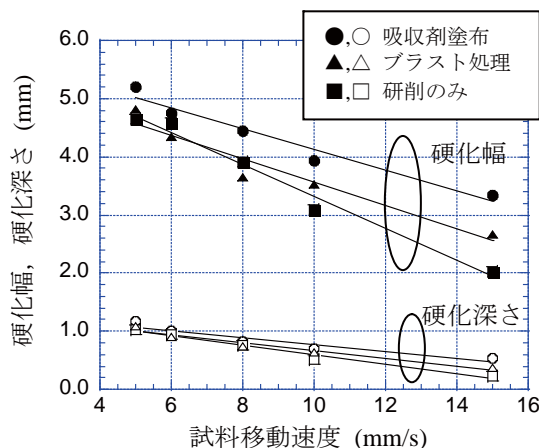


図 9 表面状態と硬化部形状の関係
レーザーパワー 720 W, ディフォーカス量 15 mm

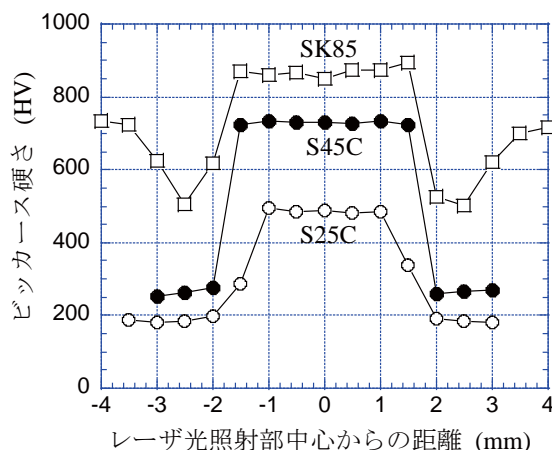


図 10 水平方向の硬さ分布に及ぼす炭素量の影響
試料表面から深さ 0.1 mm の位置
ビッカース硬度測定荷重 2.94 N
レーザーパワー 720 W, 試料移動速度 8 mm/s,
ディフォーカス量 13.3 mm

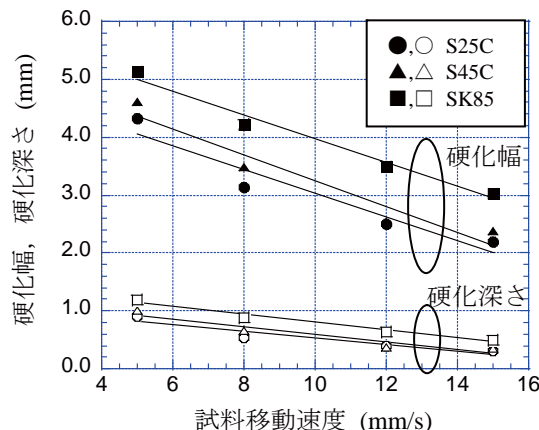


図 11 レーザー照射条件と硬化部形状の関係
レーザーパワー 720 W, ディフォーカス量 13.3 mm

レーザー照射条件と硬化幅、深さの関係を図 11 に示す。ただし、これまでと同様に JIS G 0559「鋼の炎焼入れ及び高周波焼入れ硬化層深さ測定方法」に準拠して、S25C の場合はビッカース硬さ 350 HV 以上の領域を『硬化部』と呼ぶ。また、SK85 の場合は図 10 に示すように、レーザー光照射部の中心から 2～3 mm の位置に軟化部があるため、レーザー焼入れにより生じた変色領域を『硬化部』とした。

硬化幅や硬化深さは、ともに炭素量が多い方が大きくなる傾向がみられた。これは炭素量が多いほど焼入れ性が高いため、レーザー光端部（外周部）のエネルギー密度が低く、温度上昇が小さい位置においても、硬化したと考えることができる。また、いずれの試料についても試料移動速度が上がるにつれて硬化幅、硬化深さは小さくなるという傾向が認められた。これは速度が速いほどオーステナイト化温度以上に加熱される領域が小さくなったためと考えられる。

4. まとめ

鋼のレーザー焼入れの実用化を目的に、半導体レーザーを用いた鉄鋼材料（主に炭素鋼 S45C）の焼入れ基礎実験を実施した。レーザー照射条件、試料の前処理条件および表面状態の違いが焼入れ挙動に及ぼす影響を調べるとともに、S45C 以外に S25C や SK85 など炭素量の異なる材料を取り上げ、炭素量がレーザー焼入れ挙動に及ぼす影響についても検討した。これらの知見に関する詳細は以下に示すとおりである。

(1) レーザー焼入れによる硬化部の形状は試料移動方向

に垂直な断面（横断面）においては皿状で、硬化深さはレーザー光照射部中心が最も大きかった。また、試料移動方向に平行な断面（縦断面）では均一な深さであった。

- (2) 今回のレーザー照射条件で得られた硬化部の大きさは、硬化幅 2.0～6.0 mm、硬化深さは 0.2～1.2 mm であった。硬化幅や硬化深さを大きくするためには、ディフォーカス量を大きく設定し、試料が溶融しない範囲で移動速度を小さくすればよい。
- (3) 前処理状態の異なる焼ならし材と焼入れ焼戻し材の焼入れ挙動を比較した結果、焼入れ焼戻しを施した試料の硬化深さは大きく、硬さの均一性も高かった。
- (4) 試料の表面状態の違いとして、研削面、研削面に吸収剤を塗布した面、研削面にプラスト処理を施した面の比較を行った結果、硬化幅や深さは吸収剤を塗布した場合が最も大きかった。
- (5) 試料に含まれる炭素量については、炭素量が多いほど焼入れ性が高いため、炭素量が多くなるにつれて、硬化幅や硬化深さが大きくなり、硬度も高くなる傾向がみられた。

参考文献

- 1) K. Stanford: Metallurgia, **47** (1980) p.109.
- 2) 三宅正司：レーザー表面改質の現状と展開，日本溶接協会表面改質技術研究委員会編，日本溶接協会 (2001) p.41.
- 3) 阿部信行：レーザー加工学会誌，**9** (2002) p.7.
- 4) 辻 正和，他：レーザープロセッシング応用便覧，レーザー学会編，エヌジーティー (2006) p.106.

ニューラルネットワークを用いた 電子線描画のドーズ量決定手法

Estimation of Dose Distribution on Electron Beam Lithography System Using Neural Networks

森脇 耕介* 佐藤 和郎* 福田 宏輝*
Kousuke Moriwaki Kazuo Satoh Hiroki Fukuda
四谷 任**
Tsutom Yotsuya

(2008年6月20日 受理)

キーワード：電子線リソグラフィ，ドーズ，ニューラル・ネットワーク，アナログレジスト，ホログラム

1. はじめに

超微細加工手段の一つである電子線リソグラフィによって、微細構造物を作製する場合の、工程簡略化のための一技法を提案する。加工対象は、フレネルレンズや位相型ホログラムなどで、微小光学素子の基本的構造であるマルチレベル構造である。

マルチレベル構造は、ある平板状の基板表面に、厚み方向に勾配あるいはその近似として階段状の、段差（厚み、深さ）が形成されている状態を指す。

段差あるいは厚みにより、光波が反射・透過した際に生じる位相差の分布を、レンズやホログラムなど、波面や強度分布の変換作用をもつ光学素子として利用する。

このマルチレベル構造の作製方法の一つが、電子線リソグラフィである。図1に示すように、電子線レジストを基板材上に平坦に塗布し、電子線照射量を変調しながら照射（以下、電子線描画）することにより部分的に残存、あるいは除去の程度を変え、所望の形状を成形する。その後、必要に応じて、シリコンや石英などの基板材にドライエッチングなどの装置を使用し

て形状を転写する。

電子線レジストは、電子線の照射量（ドーズ量）に対する残膜量の特性的違いで、大別してバイナリ型とアナログ型、またそれぞれにポジ型、ネガ型が存在する。それぞれの特性や用途を論じることは主眼ではないので省略する。本報告では、電子線のドーズ量に応

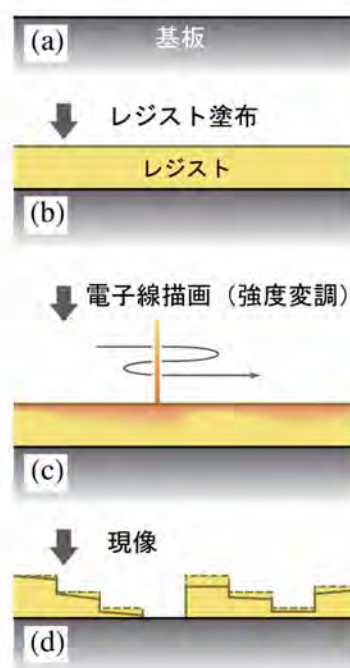


図1 レジスト成形工程

* 情報電子部 電子・光材料系

** 情報電子部(現 大阪府立大学 21世紀科学研究機構
ナノ科学・材料研究センター)

じて厚さ方向に滅失する，ポジ型アナログ型レジストを用いた光学素子作製の改良技法を報告する．以下，ポジ型アナログ型レジストを単にレジストと呼ぶ．

電子線描画によるレジスト成形工程の流れを図1に示す．同図中(d)の破線が目的のレジスト形状であるとする．レジストには，商品ごとに図2のような感度特性があり，これより基板上の位置によって残留させたいレジスト厚に対するドーズ量を決定し，描画を行う．現像後，所望のレジストの深さ分布が得られる．

このような単純な作業を行うと，2章に述べる近接効果と呼ばれる電子線の散乱のために，各位置ともドーズ量が過剰で，図1(d)での点線ではなく，実線のような傾向が現れる．

したがって，目的通りのレジスト深さ分布を得るには，あらかじめ近接効果を考慮して，照射するドーズ量の分布を決定すればよい．しかし，電子の散乱状況は，後述のように影響する要因が一定でないため，予測は難しい．

そこで実際の加工における手順は，大きく次の二通り考えられる．

- [1] 電子線散乱をあらかじめ計算機シミュレーションし，既知の基板材，レジスト材の物性値を使い，最適なドーズ量分布を予想し，実際の加工を実施する．
- [2] 予備的な描画を行い，目的の形状に近づくようドーズ量を適量変更し，また描画する．これを目的形状が得られるまで試行錯誤的に反復する．

上の[1]の手順は，設計品を量産する場合には適切な方法といえる．電子の散乱シミュレーションは，ハードウェアやソフトウェアともに，ある程度のコンピューティング環境を整える必要があるため，コストとの兼ね合いとなる．

しかし，ある機能形状を研究開発する段階では，さ

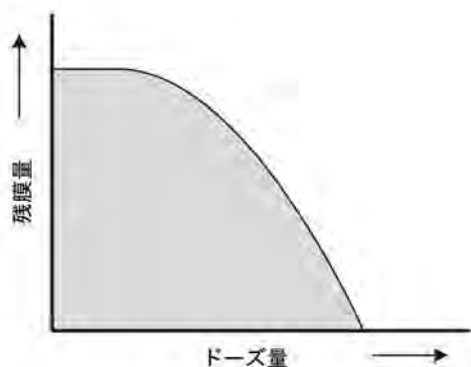


図2 レジスト感度特性

まざまな形状の短時間での少量試作が求められ，またそれはおおむね高価な設備の投入以前の段階であるため，実際には，ほとんど上記[2]の手順にならざるを得ない．

[2]のような工程で，加工手順を簡単化し，研究開発のスループットを向上させるには，「試行錯誤」的作業の低減がポイントである．すなわち，少ない予備実験で最適なドーズ量を決定でき，目的形状を得ることである．また，作業者のスキルに依存しない客観性も必要である．

この課題に対して，ニューラルネットワーク(以下，NNと略記する)による学習・想起の機能を利用したドーズ量の推定法を試みた．最初にあるドーズ量を設定して予備描画を行う．誤差の大きなレジスト成形結果を用いて，ある点に関して，ドーズ量と，結果であるその近傍を含むレジストの深さ分布の対応関係を，レジスト上全点について求め，NNに学習させた．詳細は後述するが，学習済みのNNに，ある着目点とその近傍の設計形状を入力したときに，NNにはその着目点に対する補正されたドーズ量が想起されることを期待した．

実際に加工実験を実施したところ，良好な補正ドーズ量が得られた．電子線描画に関して，最適ドーズ量の導出にNNを利用した例は他に見当たらない．

一度の予備描画で本描画のためのドーズ量の最適分布が得られ，工程の短縮につながる．機械的に測定と学習を実施するのみであるため，試行錯誤的作業が低減できる．客観的で熟練も必要なく，人的・物的コストの削減につながる簡便手法を提案している．

2. 電子線の近接効果

電子線描画時に基板面へ照射される電子は，図3のようにレジスト内で散乱(前方散乱)し，また基板か

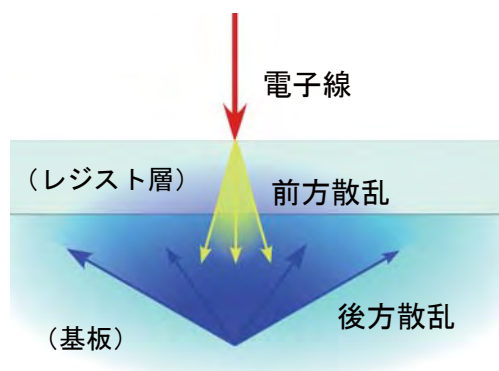


図3 近接効果

ら反射（後方散乱）する。それぞれの密度は、面方向に対し、照射点を中心とした分散の異なる正規分布で、ある着目点から距離 r 離れた位置の深さ z_0 のレジスト中での総エネルギー密度 $E(J/m^3)$ は近似的に次式で表される¹⁾。

$$E(r, z_0) = K \left[\exp\left\{-\left(r/\sigma_f\right)^2\right\} + \eta \sigma_b^2 / \sigma_f^2 \exp\left\{-\left(r/\sigma_b\right)^2\right\} \right]$$

右辺第一項が照射方向へのレジスト中での前方散乱，第二項が基板からの反射による後方散乱を表す。 η は両者の比率， σ_f 、 σ_b はそれぞれ前方散乱，後方散乱のエネルギー密度がピーク値の e^{-1} になる距離， K は定数である。いずれも電子線の加速電圧，レジスト層の材料や厚み，基板材質に依存し，それにより近似精度も変わる。したがって加工の都度，実験で決定する必要がある。またレジストの電子線強度対深さ特性が線形ではない。そのため，前述のように，最適な電子線ドーズ量分布を予測して，一度の試作で意図した形状を得ることが難しい。

なお，近接効果は，半導体製造プロセスにおけるバイナリ型レジストを使用した場合の平面パターン線幅の補正対象としてよく知られる。ここでは触れないが，その補正方法は，既に数多くの手法が提案され実用化もされている。

しかし，半導体製造に比べれば需要が少ないこともあるため，アナログ型のレジストの厚みや深さの分布構造を加工する場合については，効果的な補正手法はほとんど見当たらない。電子散乱のシミュレーションによる方法も物性値や感度特性等が既知であることが前提である²⁾。

3. ニューラルネットワーク (NN)

本報告で使用した NN は，階層型である。ニューロ・ユニットの入出力 ($s_{in} - s_{out}$) 特性は次式のシグモイド関数状 (図 4) である。

$$s_{out} = 1 / [1 + \exp\{(-s_{in} + \theta) / T\}]$$

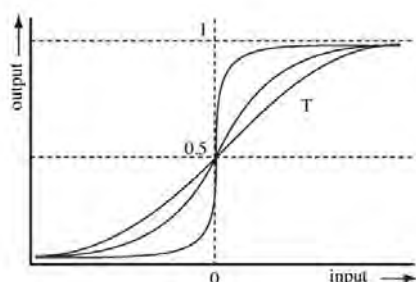


図 4 シグモイド関数

ここで θ はしきい値， T は温度と呼ばれ，シグモイド関数の応答を決めるパラメータで，ネットワークの学習時の収束性に影響する。

入力層のユニット数は，後述の学習時に用いるデータ数と同じである。入力層・中間層間，および中間層・出力層間では，ユニットはウェイトを介してすべて相互に結合させた。

レジストの深さ分布の入力層への入力値は，図 1 (a) のレジスト表面を基準に，予備描画結果で越えない最大深さで $[0, 1]$ に正規化した値を用いた。同様に出力側へは最大ドーズ量を設定し $[0, 1]$ に正規化した値を用いた。

(1) 学習

学習に用いる情報を図 5 に示す。同図のような深さの分布が設計値，あるいは描画後の形状として与えられたものとする。レジスト面上の位置は等間隔に定められた点，例えば図 5 で示すように，正方配置で定義され，点数が $X \times Y$ とする。

ある着目点について，ドーズ量はその点に対する値を 1 点用いる。深さ分布については，同着目点を中心とするある幅 w を持った近傍領域内の深さ分布 $w \times w$ 点をすべて対応させる。この対応を 1 組の学習データとする。さらに着目点を変え，レジスト面上のすべての位置に関する同様の対応関係 $X \times Y$ 組を作り，学習データセットとする。

NN の入力層ユニット数を $w \times w$ 個とし，上記のレジスト深さを対応させる。出力層ユニット数は 1 個であり，上記のドーズ量を対応させる。学習データセット全組を，さらに反復して NN に学習させる。

周辺の着目点で，近傍領域が描画領域を外れる場合も，電子線未照射の位置のレジスト深さをそのまま用いた。

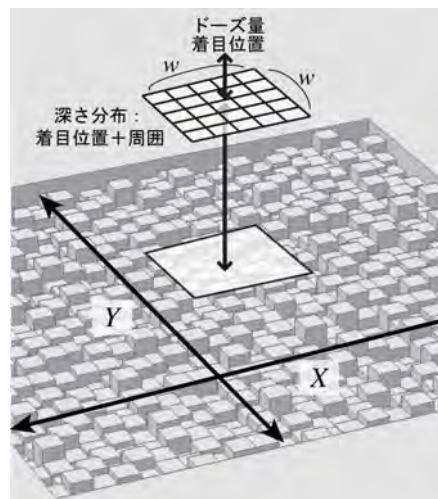


図 5 ニューラルネットワーク使用する情報

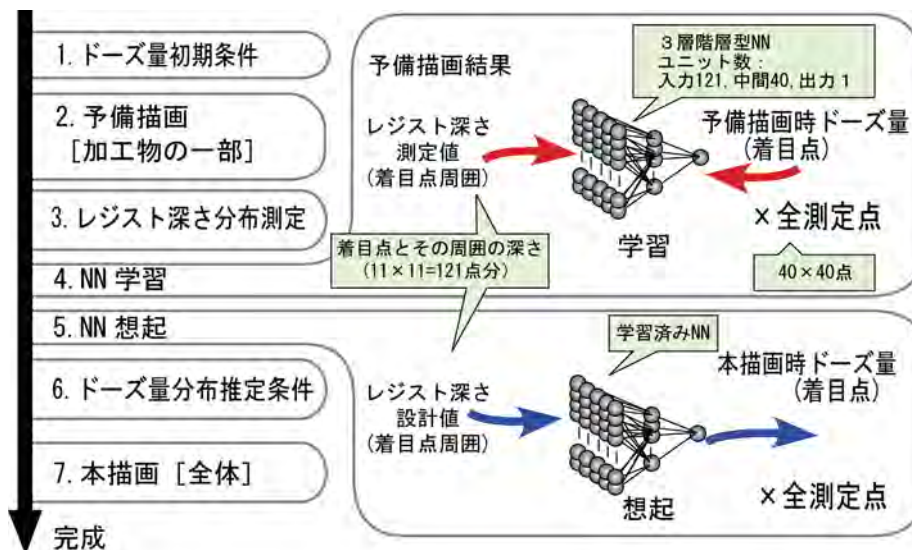


図6 提案手法のフロー

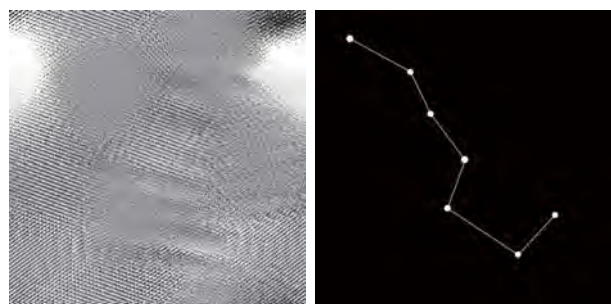
学習アルゴリズムには誤差逆伝搬法を用いた。ニューロユニットのしきい値 θ と、温度 T は、すべてのユニットに一律の値を設定した。これらの調整や収束状況に関する詳細はここでは省略する。

(2) NNの想起

ニューラルネットワークでは、多変量測定値の補間値の推定に用いられることがある。学習させていない入力に対しても、学習に用いた値を補間した出力を得られる。本報告ではこの能力を利用する。

3(1)節の学習が終了したNNに、ある着目位置の学習時の深さ分布形状をそのまま入力層に入力すると、出力側には何らかの学習時のドーズ量に近い値が出力される。

学習時の深さ分布は、近接効果の誤差を含んだ予備実験によるものであるが、本当に必要な深さ分布をNNに入力するなら、出力に表れるのが、その形状に最適なドーズ量であるかもしれない。散乱電子の着目点周囲への影響が、ユニット間結合のウェイトの大きさとして学習され、想起結果を用いて描画すれば、良好な描画結果が得られることを期待する。



(a) 位相分布 (b) (a) による回折像

図7 CGHパターン

NNを取り入れる利点は、形状→ドーズ量の対応関係のブラックボックスが、機械的作業で自動的に構築できるかもしれないことである。試行錯誤を繰り返しての最適ドーズ量への調整が、経験と勘を要する作業であることを考えれば、工程全体の大幅な時間短縮につながる。

4. 試作実験

図6に、作業フローを示す。階層型NNは中間層1層を有する3層型とし、各層のニューロ・ユニット数は、入力層121($w=11$)、中間層4、出力層1とした。

試作対象は、計算機ホログラム (Computer Generated Hologram: 以下CGH) である。面上に位相遅れ分布を作製し、回折によって光強度分布の像を生じさせる光学素子である。特に、位相遅れ分布のみのCGHは、

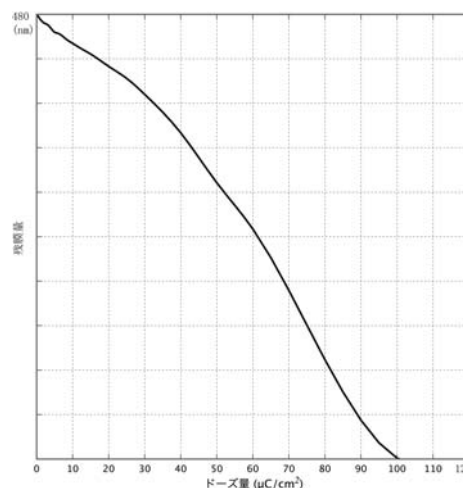


図8 OEBR1000 ドーズ量対残膜量

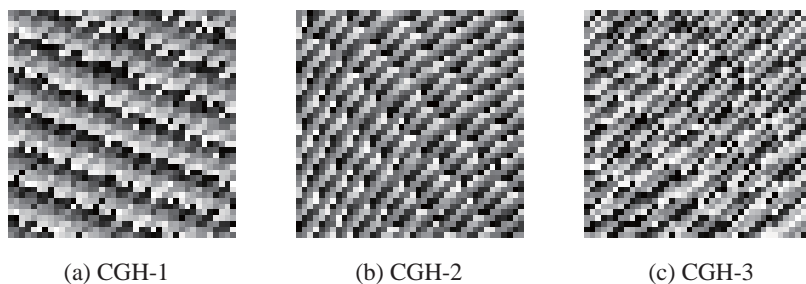


図9 試作 CGH パターン

空気中と屈折率が異なる透明媒質 —ここではレジストや基板材に相当する— に厚み分布を形成することによって実現できる。キノフォームとも呼ばれる。設計には、よく知られている反復フーリエ変換法³⁾を用いた。

得られた位相分布の例を図7 (a) に示す。明暗は位相遅れの大きさで、 512×512 点の正方配置で与えられている。各点の設計位相値 $\phi(i,j)$ は $[0,2\pi)$ の連続値であり、多くのレベルを含むため、提案手法の目的に最も合致する対象である。参考のため同図 (b) に回折像を示す。

使用したアナログ型レジストは比較的低感度な、OEBR1000-100(東京応化工業社製)である。図8にドーズ量対残膜量の一特性を示す。CGH 各点の設計位相値に対して、OEBR1000-100 の硬化後の屈折率は約 1.5 である。再生に使用するレーザー光の波長(約 633 nm)からレジストの深さの範囲が決まる。

提案手法の評価に実際に加工したのは、図7 (a) の3カ所から切り出した 40×40 点の3パターンである。図9 (a) ~ (c) にそれらを示す。いずれもブレード(鋸歯)状の凹凸が基調であるが、周期や方向などの特徴が異なる部分を用いた。

設計時の位相遅れは連続値であり、図10の破線に示すような滑らかな勾配を含むが、通常、同図中実線のように数レベルの階調に近似する。ここでは回折効率に大きな劣化を生じない程度とされる8レベルに近似した⁴⁾。以下図6のフローに従って実験を行った。

【予備描画と深さ測定】CGH-1 ~ CGH-3 を、8レベルのドーズ量を用いて予備試作した。各点の大きさは $4 \mu\text{m}$ 角とした。合成石英基板 (25 mm 角、厚さ 1 mm) 上に、レジスト OEBR1000-100 を $1.9 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 厚でスピコートした。8レベルそれぞれに対する初期のドーズ量は、図8の特性に、上記レジスト厚の倍率を掛けた概略値を使用した。NN の学習によって、最適なドーズ値に修正されるかの検証が本報告の主旨なので、予備描画時のドーズ量は特に厳密な値である必要はない

電子線描画装置は、当所内フォトンクス研究開発支援センター設置の日本電子社製 JBX-5000SI を、電子線加速電圧 50 kV で使用した。

描画、現像後、CGH-1 ~ CGH-3 各試料に対し、試料上すべての着目点と、さらに外側の位置も含めて、 $55 \times 55 =$ 点の深さを計測した。測定には Zygo 社製白色光干渉式顕微鏡、New-View 5020 を使用した。

【学習】3(1) 節で述べた要領で、CGH-1 に関する学習データセットを作成し、NN に学習させた。

学習は約 5000 回反復した。今回は学習停止条件は特に設定せず、学習誤差が十分低下し収束したと思われる時点で学習を停止した。

【想起】3(2) 節に述べた要領で、CGH-1 に関して学習済みの NN を用いて、CGH-1 自身の設計形状に対する出力値を、想起ドーズ量とした。

学習した内容は、CGH-1 の形状とドーズ量の関係のみである。NN が、特定の形状分布について、未学

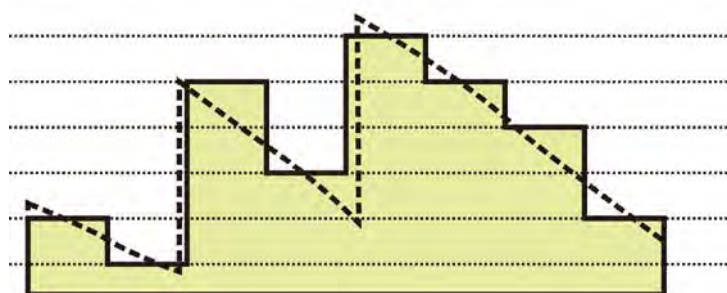


図10 レベル近似

習の深さ分布にもドーズ量を想起する汎化能力のみでなく、異なる深さ分布形状に関してもドーズ量の想起を良好に行うことを期待した。そのために、学習にも全く用いていない CGH-2, CGH-3 についても、同じ学習済み NN を用いてそれぞれドーズ量の想起を行った。

【本描画】想起させたドーズ量で、予備描画と同じ基板、レジスト厚で、CGH-1～CGH-3 の描画と現像を実施した。

5. 結果と考察

図 11 に実験結果をまとめる。CGH-1～CGH-3 それぞれについて、予備描画および本描画時、それぞれにおける設計形状、描画時のドーズ量頻度等を示している。

4 章【想起】で述べたように、学習と想起にあたっては、2つのケースがある。予備描画と本描画で、用いる形状が同一か異なるかである。以下に場合を分けて考察する。

(1) 学習／想起に同一の形状を用いた場合

予備描画、本描画ともに CGH-1 の形状を使用した場合である。図 11 中、CGH-1 の列に結果を示す。

(a) は CGH-1 の設計形状で、図中、高さが深さに相当している。(b) は 8 レベルに対応する予備描画のドーズ量の頻度で、8 段階が明確に使用され、それぞれほぼ均等に混在していることがわかる。

(d) は、(b) のドーズ量で予備描画した深さ分布の、(a) の設計形状の深さ分布に対する比である。設計形状に対する均一さの目安となるが、周辺部より、中心部になるほど過剰の程度が大きくなっていることがわかる。(f) は (d) の比の値を頻度分布で示したものである。比であるから、設計形状に近いほど値 1 に集中するはずである。しかし 1.5 を中心に広く分布している。

これらからは、予備描画の結果が、全体に深さが過剰で、かつ設計形状との誤差にムラがあることを示している。これは近接効果の影響と考えられる。

この予備描画の結果である深さ分布とドーズ量分布の関係性を NN に学習させ、設計形状に対して想起させたドーズ量の頻度分布が (c) である。予備描画のときの頻度分布 (b) に対して幅が生じ、多様なドーズ量が使用されている。CGH パターン上の位置との対応はここに示していないが、中心部に比べて周辺部に対するドーズ量が、やや強くなる傾向があった。

この想起されたドーズ量を用いて本描画を行った。(e)、(g) がそれぞれ本描画後の形状比分布と形状比頻

度分布である。(e) はほとんどフラットとなっており、(g) では、比の値が 1 に集中していることが明らかである。(e)、(g) から、想起されたドーズ量によって設計形状に近い描画結果が得られたことがわかる。

着目すべき点は、ドーズ量について (b)→(c) の変更が NN によって自動的に提案され、それにより (d)→(e)、および (f)→(g) のように、加工結果に明らかな改善が認められたことである。そして、そのドーズ量修正の過程が、データ分析によらず、NN での学習と想起という、計測値の単純な機械的処理によって行われたということである。

従来、経験に依存する試行錯誤的な反復作業であったマルチレベル加工が、予備描画と本描画という、2回の描画で良好な結果に達し得たことが、本報告における重要な知見である。

(2) 学習／想起に異なる形状を用いた場合

5(1) 節では、ドーズ量と描画結果の対応関係は、学習と想起で同じ設計形状を使用し形成されたものであった。しかし、もしある形状をもとに学習を終えた NN が、異なる形状の最適ドーズ量も想起できるならば、例えば図 7 (a) のような点数の大きな設計形状であっても、予備描画にはパターン全体は必要はなく、一部領域のみで済むため、学習も短縮化でき、作業全体の効率が向上する。そこで、CGH-1 の予備描画結果を学習した NN を、CGH-2、および CGH-3 の本描画に適用しても良好な結果が得られるかの検証を行った。

図 11 中、CGH-2、および CGH-3 の列に結果を示す。(a')～(g') および (a'')～(g'') は、それぞれ (a)～(g) に対応しているが、異なるのは、CGH-2、CGH-3 の本描画用のドーズ量分布 (c')、(c'') を想起するとき、CGH-1 の予備描画結果だけを学習させた NN を用いている点である。

(d')→(e')、(d'')→(e'')、また (f')→(g')、(f'')→(g'') と、いずれも 5.1 と同様の考察ができる。すなわち、NN が想起したドーズ量によって、本描画の加工結果に顕著な改善が見られた。

5(1) 節と 5(2) 節を総括する。まず予備描画では、近接効果の散乱の影響と考えられる大きな誤差が全体にみられ、特に周辺部に比べ中央部でより大きな誤差があった。しかし、続く本描画では、誤差が設計形状全面で減少し、設計形状に大きく近づいた加工結果が得られた。

単純な予備実験と学習の手続きのみで、設計形状を入力すれば理想に近いドーズ量を出力する「ブラックボックス」が、NN に構成されたと考えられる。

本報告では詳細な解析は行っていないが、NNが学習した内容は、ある位置への電子線照射について、その周辺のドーズ量分布とそこからの散乱の影響、またドーズ量対厚みの非線形特性、さらにレジストや基板

材質など、もし個別に考慮するならば非常に複雑になるはずの要因を、全て包括して学習したものと考えられる。

さらに重要な知見は、学習済み NN が、学習に用い

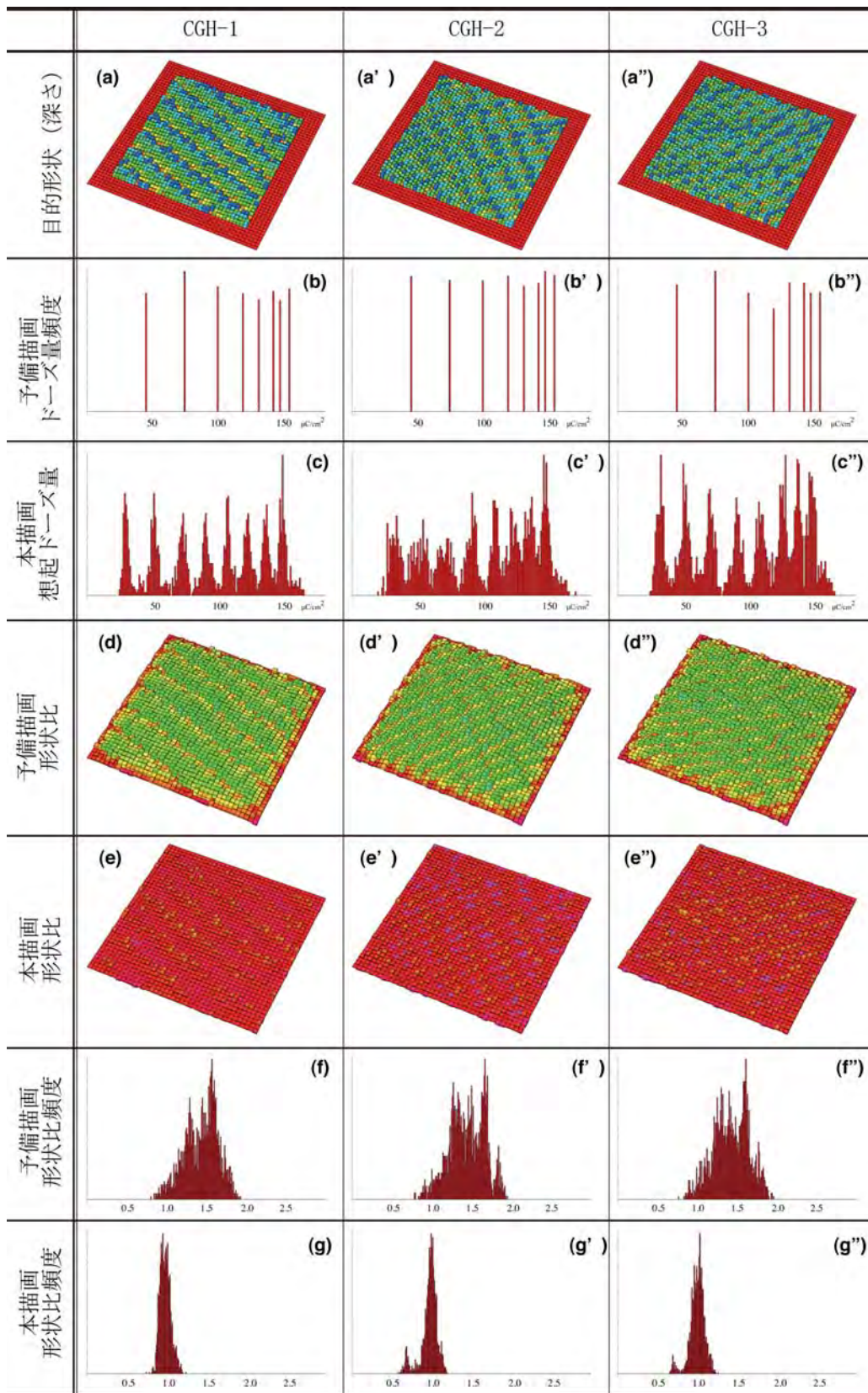


図 11 加工結果一覧

た設計形状だけでなく、学習していない設計形状に対しても有効なドーズ量を想起したことである。このことから、ある設計形状があって、その一部分を切り出して予備描画と学習を行った NN に、設計形状全体に対して最適ドーズ量を想起させ本描画するという、加工手順の効率化も可能であることがわかった。

6. まとめ

本報告では CGH の試作実験を取り上げ、NN の機能を利用して工程が簡便化できることを示した、初めての試みである⁵⁾。本手法の適用の範囲を、さらに拡大し検証することは興味深い課題である。

例えば、予備描画に用いる設計形状の一部分として、どのような部位のどの範囲を選択するかは結果に影響がないとは言えない。ニューラルネットワークの学習について、本報告の範囲では、学習誤差が良好に収束したが、ニューロ・ユニットの入出力特性やパラメー

タ、また階層数やユニット数などについて、最適な条件を導出したわけではない。

予備描画後に、試料のレジスト深さ分布を計測する手段が必要であることは、作業上の重要な問題点として挙げておかなければならない。

提案手法には、さらに改善する余地が多く残るが、将来実用される場合に想定される形態は、電子線描画装置に、レジスト深さ分布の測定装置とニューラルネットワークのソフトウェアを組み込んだシステムであろう。

参考文献

- 1) 徳山 巍編：超微細加工技術，応用物理学会 (1997) p.121.
- 2) 岡野正登：大阪府立大学学位論文 (2007) p.35.
- 3) Victor Soifer, Victor Kotlyar and Leonid Doskolovich: Iterative Methods for Diffractive Optical Elements Computation, Taylor & Francis (1997) p.11.
- 4) 回折光学素子入門，応用物理学会 (1997) p.119.
- 5) 大阪府：特開 2006-276116.