

# 技 術 論 文



# ポリシロキサン製光学素子の複製

## *Replication for Optical Elements Made of Polysiloxane*

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

(2008年6月3日 受理)

This report describes a new method for a replication of optical elements. The original optical element (master pattern) on a glass substrate with ITO film included continuous-relief microstructures of a siloxane-type electron beam resist, which had good water repellency. This master pattern on the ITO film was immersed in a Ni electroforming bath with no further pre-treatment. Electroforming was performed using the ITO film as a positive electrode. The Ni-plated layer was formed from an exposed part of the ITO film in microstructures, and was grown as shaped along continuous-relief microstructures. The Ni layer was separated easily from the original microstructures of polysiloxane resist that possessed an exfoliating property. On the surface of this Ni layer, the reversed pattern against the original micro-pattern was well fabricated. A replica of a master pattern was obtained using soft lithography with fluid polydimethylsiloxane through Ni layer.

キーワード：回折光学素子、シロキサン型電子ビームレジスト、微細金型、レプリカ、ソフトリソグラフィ用電極

### 1. はじめに

計算機ホログラム (CGH), 回折格子, マイクロレンズ, プリズム等の階段構造を有する高価な回折光学素子<sup>1-3)</sup>を低コストで作製するためには, 素子が持つ階段構造の反転形状を有する複製用金型を利用した注型成型, 射出成型などによる樹脂複製品 (レプリカ) の量産化に適した方法を開発する必要がある, 複製用金型が重要な部品となる。

従来, ポリメチルメタクリレート (PMMA) 系樹脂等をレジストとする電子線リソグラフィを用いて, 回折光学素子が複製されてきた<sup>4)</sup>。この方法では, 電子線描画後のレジストパターンに対して, レジストパターン上にニッケルを蒸着し, 表面を導体化した後,

ニッケル電鍍を施し, 電鍍層 (金型) を形成する必要がある。しかしながら, この作製方法では, レジストパターン上にニッケルを真空蒸着する時の熱によって, レジスト上の微細パターンが乱れるため, 得られる金型上の微細パターンの精度が低下するという問題がある。また, ニッケル電鍍層を剥離して金型を得る際に, 真空蒸着により作製したニッケル層とレジストパターンが密着しているため, 離型性が悪く, ニッケル電鍍層を剥離するのが困難であるという問題もある。

そのため, レジスト上の微細パターンの精度を低下させることなく, 精密に微細パターンを転写した複製用金型を容易に作製できる方法が必要となる。

我々は電子線リソグラフィを研究する過程で, 従来のレジストである PMMA とは全く異なるシロキサン (Si-O-Si) を骨格とする高感度のポリシロキサンレジストを見出した。さらに, 透明導電膜付きガラス上に電子線リソグラフィを用いてポリシロキサンレジストパ

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 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)



Fig. 1 Target pattern for CGH (4 phase levels).  
This design is the logo of Technology  
Research Institute of Osaka Prefecture.

ターンからなる CGH を作製することに成功した<sup>5)</sup>.

そこで、透明導電膜付きガラス上に作製した CGH 素子(マスタパターン)の複製を目的に、一連のプロセスの開発を行った。その結果、マスタパターンとほぼ同じ表面構造を有するレプリカが得られたので、一連のプロセスおよびその結果について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 マスタパターンの作製

レジスト塗布および電子線描画工程から構成される CGH 素子の作製プロセスを以下に示す。まず、Fig. 1 のような再生像(以下、ターゲットパターンと呼ぶ)が得られる 4 位相レベルの合成 CGH を設計した<sup>6)</sup>。このターゲットパターンは、ピクセルサイズ  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、 $512$  ピクセル  $\times$   $512$  ピクセルからなるフーリエプレーンである。次に、4 位相レベルを得るために、ITO (Indium tin oxide) 透明導電膜付きガラス基板に膜厚  $1.2 \mu\text{m}$  になるように Fig. 2 に示す構造の PMVS<sup>9)</sup>[ジメチルシロキサンとビニルメチルシロキサンの共重合体(平均分子量は約 400,000、分散度は約 80)] のスピコートを行い、 $170^\circ\text{C}$  のホットプレートで 2 分間プリベークを施した。その後、計算機により作製された CGH パターンに一致するように、近接効果を考慮して、各ピクセルに電子線照射量を変調させた描画を行い、パターンニングを実施した。なお、このパターンニングは、ITO 膜が最も低いレベルでは露出する構造になる。用いた電子線描画装置は、日本電子株式会社製 JBX-5000SI であり、描画は加速電圧  $50 \text{ kV}$ 、電流値

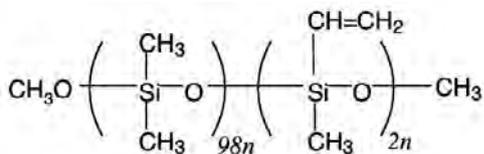


Fig. 2 Structure of PMVS.

$150 \text{ pA}$  で行った。描画後、テトラヒドロフラン：アセトニトリル = 8 : 2 の混合液中に 1 分間浸漬することにより現像を行い、マスタパターンを作製した。この現像により、ITO 透明導電膜付きガラス基板上に電子線描画の露光部分に対応するレジストパターンが形成される。このパターンが、金型を作製する場合のマスタパターンとなる。

### 2.2 マスタパターンから複製用電鍍型(金型)の作製

電子線リソグラフィでパターン露出させた ITO 膜を核として、ニッケル電鍍を施した<sup>7)</sup>。ニッケル電鍍浴の組成は、スルファミン酸ニッケル  $400 \text{ g/L}$ 、塩化ニッケル  $5 \text{ g/L}$  及びほう酸  $40 \text{ g/L}$  の組成からなる  $\text{pH } 4.5$  の水溶液であり、電解は  $50^\circ\text{C}$  にて  $3$  時間、 $5 \text{ A/dm}^2$  で行った。電鍍により、形成されたニッケル電鍍層を、基板及びマスタパターンから剥離し、トルエンで洗浄して、CGH(4 位相レベル、ピクセルサイズ  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、 $512$  ピクセル  $\times$   $512$  ピクセル)の反転パターン面を持つ微細パターン複製用電鍍層を得た。さらに、微細パターンを有する面以外の部分を、研磨、切削により整形して、目的の微細パターン複製用ニッケル型(金型)とした。

### 2.3 金型からレプリカの作製

作製した金型の反転パターン面に、ゴム製の O-リングをレプリカ作製の外枠として置き、ポリジメチルシロキサン<sup>8)</sup>を、O-リング内に滴下し、その上からガラス板を圧着させ、約  $100 \text{ g}$  の加重をかけ、常温硬化させて成型することにより、CGH レプリカを作製した。

## 3 結果と考察

### 3.1 マスタパターンの作製

ターゲットパターンを電子線描画法によりレジストに記録させるためには、合成 CGH を作製しなければ

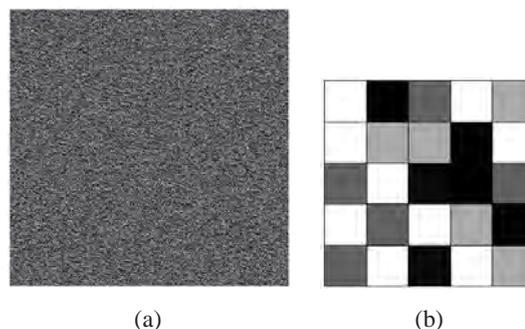


Fig. 3 (a) 4 phase level CGH pattern ( $512 \times 512$  pixels, pixel size  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ), (b) enlarged illustration of any pixels. 4 kinds of contrasting density exhibit 4 kinds of phase level.

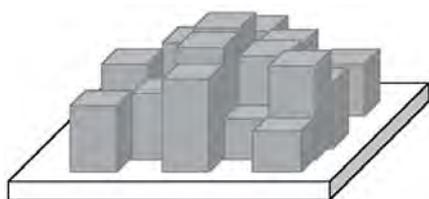


Fig. 4 CGH relief pattern derived from proximity effect correction. Level 4 (highest part), level 3, level 2, and level 1 (nothing part) were fabricated by the dose modulation. This illustration is equivalent to Fig. 3 (b).

いけない<sup>9)</sup>. Fig. 3 に反復フーリエ変換アルゴリズムによって得られた4位相レベルの合成CGHを示す. この合成CGHは, 4レベルの濃淡によって表されたものである. この濃淡によって表されたCGHをレジストに転写するには, 4段の高さを有するレリーフ構造の作製を行う必要がある. この4段の高さは, ネガ型レジストを用いて, 描画, 現像を行った場合, 4段のうち, 最上段のレベル4が初期膜厚( $d_0$ ), レベル3が $2/3d_0$ , レベル2が $1/3d_0$ , レベル1が0である. ここで, レジストの初期膜厚( $d_0$ )は, 作製したCGHをHe-Neレーザー(波長 $\lambda$ :  $0.63\ \mu\text{m}$ )で再生することを考慮に入れ, 次式で算出した.

$$d_0 = \frac{\lambda}{n-1} \times \frac{L-1}{L}$$

ここで,  $n$ は屈折率,  $L$ はレベル数である.

PMVSの $n$ を1.41,  $L$ を4とすると,  $d_0$ は $1.2\ \mu\text{m}$ となる.

4段のレリーフ型ホログラムを得るためには, 近接効果の補正を考慮する必要がある. この近接効果の補正は「ドーズ変調法」によって行い, 合成CGHパターンに一致するように, 各ピクセルに電子線照射量を変調させ描画, 現像を行い, Fig. 4に示すような4段のレリーフ型ホログラムを得た(Fig. 4)<sup>9)</sup>. 得られたCGHにHe-Neレーザー光を照射すると, 良好な再生像を観測することができた.

### 3.2 マスタパターンから金型の作製

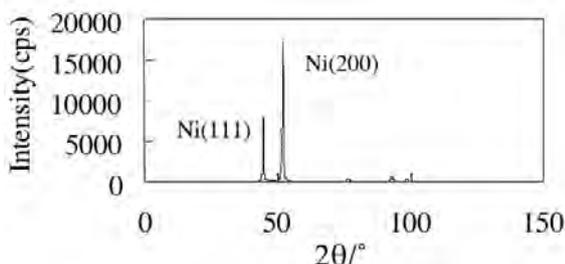


Fig. 5 X-ray pattern of Ni Mold.

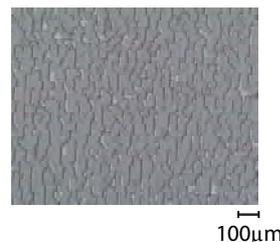


Fig. 6 Optical microscope image of relief pattern fabricated in Ni Mold at 100-fold magnification.

電鑄型の寿命に影響する金型の表面硬度は, ビッカース硬度計を用いて測定し, ビッカース硬さ503HVであることを確認した. この値は, 他の電鑄金型と同じ硬度であり, 耐久性に優れていることがわかる<sup>9)</sup>. Fig. 5に得られたニッケル金型のX線回折パターンを示す. Fig. 5から, Ni(111), Ni(200)の回折パターンが大きく見られることから, 結晶性の高いニッケル金型が作製できているものと考えられる. Fig. 6に, 得られたニッケル金型反転パターン面の光学顕微鏡写真を示す.

電子線描画によるマスタパターンの作製は, 「2.1 CGH素子の作製」で述べたように, 0レベルを基準とする. そのため, 基板となるITO電極が露出した部分が必ずできる. この露出したITO電極パターンをニッケル電鑄の核とすれば, レジストパターン上に, いかなる処理もすることなく, この核を中心にニッケル電鑄が起こり, そのパターンの窪みを埋設する状態で, マスタパターンを転写しつつ, 精密な反転パターンを有するニッケル電鑄層が, 形成されると思われる. また, PMVSは, 撥水性に優れるため, 電鑄により析出したニッケル層とPMVS間への水分子や不純物等の混入は極めて小さく, ニッケル層とPMVSとの接着性は低いと推察される. そのため, ニッケル層を容易に剥離することが可能になった. さらに, 電解の核となる露出したITO膜は無機酸化物であり, 金属であるニッケル層との密着性も良くないことから, ニッケル層のPMVSからの剥離の助長効果があったもの



Fig. 7 Reconstructed images of master pattern (a) and replica pattern (b). These images were captured by CCD camera when master pattern and replica pattern were illuminated with a He-Ne laser, respectively.

と思われる。

### 3.3 金型から樹脂製 CGH 素子 (レプリカ) の作製

マスタパターンに対する反転パターン面を持つニッケル金型から、液状ポリジメチルシロキサンを用いた常温硬化成型により、薄いエラストマーからなるレプリカが容易に得られた。このレプリカの微細パターンの再現性を確認するために、レーザー光を照射したところ、良好な再生像を得ることができた。Fig. 7 に作製したマスタパターンによる CGH の再生像 (a) とレプリカパターンによる CGH の再生像 (b) をそれぞれ示す。レプリカ (b) の再生像はマスタパターンの再生像とほぼ同じであることから、ニッケル金型を通じて、マスタパターンの微細構造がレプリカにコピーされたと思われる。従って、マスタパターンから作製された金型の表面は、マスタパターンに対して、ほぼ逆構造の微細パターンを有するものと考えられる。

## 4. まとめ

ポリシロキサン型電子線レジストを用いて得られたレジストパターン上に、前処理 (ニッケル蒸着による導体化) を施すことなく、ニッケル電鍍を行うことにより、レジストパターンが精密に転写された微細パターンを持つ金型を形成できた。

また、ポリシロキサン型レジスト膜は金属に対する

接着性が低く、離型性に優れるため、形成されたニッケル層を容易に剥離でき、そのまま金型とすることができた。

従って、本プロセスを用いることにより、CGH をはじめ、回折格子、マイクロレンズ、プリズム等の回折光学素子等を大量生産するために必要な微細パターンを持つ金型を、高精度、低コストで作製することができる。得られた金型を用いて回折光学素子等を量産化することにより、高性能、低価格の回折光学素子等の供給が可能となる。

## 参考文献

- 1) F. Nikolajeff, S. Jacobsson, S. Hard, A. Billman, and L. Lundblad, C. Lindell: *Appl. Opt.*, **20** (1997) p.4655.
- 2) L. Laakkonen, J. Lautanen, V. Kettunen, and J. Turunen: *J. Mod. Optics*, **46** (1999) p.1295.
- 3) 小林道雄: *表面技術*, **55** (2004) p.811.
- 4) 塩野照弘: *応用物理学会誌*, **68** (1999) p.633.
- 5) 佐藤和郎, 福田宏輝, 櫻井芳昭, 四谷 任: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) p.75.
- 6) W. Yu, K. Takahara, T. Konishi, T. Yotsuya, and Y. Ichioka: *Appl. Opt.*, **39** (2000) p.3531.
- 7) 加藤文明: *Ricoh Technical Report*, **33** (2007) p.44.
- 8) Y. Xia and G. M. Whitesides: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) p.550.
- 9) 朝日信行, 山路忠寛, 戸根 薫, 平田雅也, 内田雄一, 西村 真: *松下電工技報*, **53** (2005) p.18.

# 段差乗り越え機構の開発とシルバーカーへの応用

## *Development of a Step-Climbing Mechanism and Its Application to a Mobility Aid for the Elderly*

崔 鎮圭\* 朴 忠植\* 北川 貴弘\*  
Jin-Kyu Choi Choong Sik Park Takahiro Kitagawa  
中谷 幸太郎\* 杉井 春夫\*  
Kotaro Nakatani Haruo Sugii

(2008年6月11日 受理)

This paper presents a newly developed step-climbing mechanism and its application to a mobility aid for the elderly. It comprises a gear pair and two links. The gearing motion can transform the user's pushing force into lifting and supporting forces for step climbing. Existing mobility aids usually cannot mount a step higher than half of the front wheel's radius. In contrast, this mechanism can mount a step higher than the radius of the front wheel using less user's pushing force and with less shock. This paper first describes the component and principle of the step-climbing mechanism and then clarifies its performance through theoretical analysis and experiments with a mobility aid having the step-climbing mechanism. Finally, another application example to a power-assisted oxygen cart for patients on long-term domiciliary oxygen therapy is introduced: it can surmount a 110 mm step with 64-mm wheel radius!

キーワード：段差乗り越え機構，シルバーカー，酸素カート，歩行支援機

### 1. はじめに

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よく利用される器具の一つである。筆者らはこれまでもシルバーカーの開発を行ってきた。しかしながら、これまでに行った市販のシルバーカーを用いた段差乗り越えの実験では15 mm程度の段差でも乗り越えが困難であり、これより低い段差を乗り越えるとき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た。また、段差乗り越えに失敗したときには、衝突による衝撃や前向きの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。本段差乗り越え機構は市販のシルバーカー((株)島製作所のリズムRWC)の前輪(半径66 mm)より小さな車輪(半径50 mm)を持っているにもかかわらず、より高い段差(30 mm程度)を容易に乗り越えることが可能である。さらに、段差との衝突により生じる衝撃を緩和する性質をも有している。本論文の流れは以下の通りである。まず、提案する段差乗り越え機構の構成と原理について説明する。次に、その段差乗り越え機構が取り付けられたシルバーカー(実験機)の理論的解析及び実験を行い、提案する段差乗り越え機構の性能を明らかにする。最後に、本機構にパワーアシスト方式を併用し、公道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。

### 2. 提案する段差乗り越え機構

\* 情報電子部 制御情報系

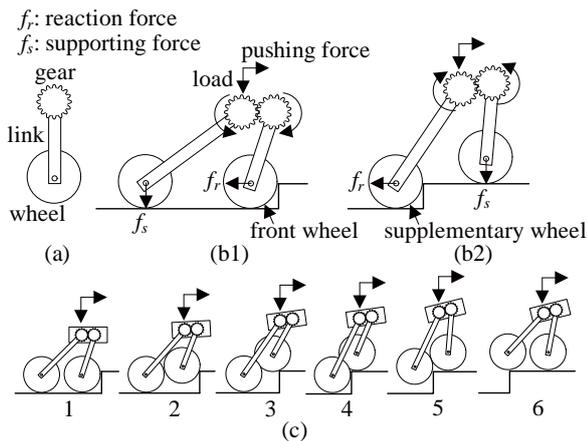


Fig. 1 The proposed step-climbing mechanism consists of a gear pair, two links, and two wheels as shown in (a) and (b), and the gearing motion can transform the user's pushing force into the lifting and supporting forces for step climbing as shown in (b) and (c).

Fig. 1 に提案する段差乗り越え機構の構成 ((a), (b)), 基本原理 (b), 段差乗り越え動作 (c) を示す. 本機構は段差を乗り越えるためにギアの回転を利用し, 使用者の押す力を車輪を持ち上げる力に変換する構造となっている. 各ギアは Fig. 1 (a) のようにリンクに接続し, リンクの他端にはそれぞれ車輪を取り付けている. 二つの車輪の前方の車輪を前輪, 後方の車輪を補助輪と呼ぶ.

段差乗り越え原理は以下のとおりである. Fig. 1 (b1), (c1) ~ (c3) のように前輪が段差と接触している状態で外部から押す力が加えられると, 段差からの反力 ( $f_r$ ) によりギアが回転する. このギアの回転は, リンクを通して補助輪を床面に押す ( $f_s$ ) ことにより前輪を持ち上げる動作を生み出し, 段差を乗り越える. 同様に補助輪も Fig. 1 (b2), (c4) ~ (c6) より段差を乗り越えることが可能である.

### 3. シルバーカーへの応用

Fig. 2 に提案する段差乗り越え機構の性能を評価するために試作した実験機を示す. 市販のシルバーカーの左右前輪の代わりに提案する段差乗り越え機構を取り付けた. 段差乗り越え機構 (b) は, 半径 50 mm の前輪と補助輪, アルミ製のリンク, 鉄製のギアから構成されている. 改造前のシルバーカーの重量は 4.2 kg, 実験機は 5.39 kg であり, また, 実験機の段差乗り越え機構は, 約 55 mm の段差の乗り越えが可能な寸法となっている (付録参照). Fig. 2 (c) に高さ約 50 mm のブロックを乗り越える様子を示す.

#### (1) 段差乗り越え実験

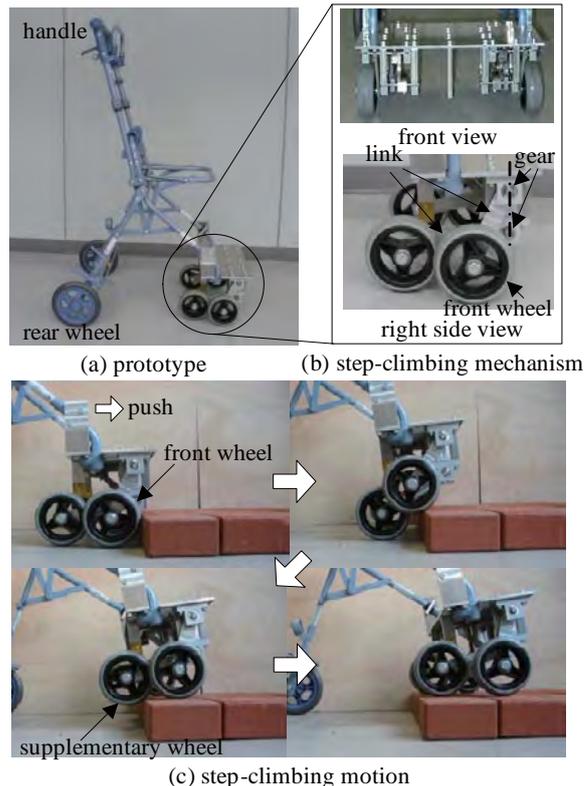


Fig. 2 A mobility aid with the proposed step-climbing mechanism (prototype).

実験機の乗り越え可能な段差高さを調査するために異なる高さの段差を設け, 手押しで乗り越え可能な段差の実験を行った. 二つのケースについて調べた. 一つ目は, 普通の力で押す場合 (進行方向への力で約 60 N) であり, 二つ目は, かなりの力を入れて押す場合 (進行方向への力で約 110 N) である. Table 1 にその実験の結果を示す. Table 中の 'usual force' と 'full force' はそれぞれ普通の押す力とかなりの力を入れて押すときの力を表す. まず, 普通の力で押す場合の実験では, 市販のシルバーカー (改造前のもの) は 66 mm の前輪半径で 18 mm しか乗り越えることができなかった. これに比べて, 実験機は 50 mm の車輪半径でありながらも 30 mm まで無理なく乗り越えることが可能であった. また, かなりの力を入れて押す場合には, 市

Table 1 Results of comparative experiments between a conventional mobility aid and our prototype. The maximum step heights were checked in two cases. One is when the user pushes with usual force<sup>a)</sup> and the other is with full force<sup>b)</sup>.

	Wheel radius	Max. step height (with usual force)	Max. step height (with full force)
Conventional	66 mm	18 mm	22 mm
Prototype	50 mm	30 mm	44 mm

a) the user's horizontal force of about 60 N.

b) the user's horizontal force of about 110 N.

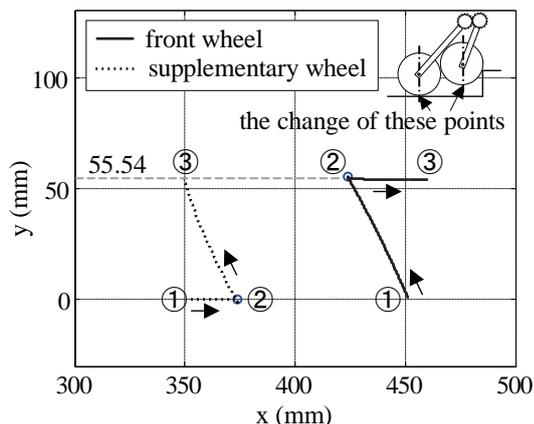


Fig. 3 Trajectories of the front and supplementary wheels when going up the maximum step height (the reference frame is attached at the contact point between the rear wheel and the floor).

販のシルバーカーでは 22 mm，実験機では 44 mm まで乗り越えることができた。一般に，軽くて車輪半径が大きいほど段差乗り越えに有利であるが，実験機は，市販のシルバーカーよりその重量は大きく，また前輪半径も小さいのにもかかわらず，ギアとリンクをうまく活用し，より高い段差の乗り越えを可能としている。次節には，このような実験機の理論的解析を行い，その性能をより明らかにする。

(2) 理論的解析

まず，幾何学的解析を行い，実験機の乗り越え可能な最大段差量を調べた。後輪中心を原点とする座標系を設け，後輪中心から補助輪のギア中心まで (Fig. 8 での O から A まで)，および補助輪のギア中心から前輪のギア中心まで (A から B まで) をそれぞれ一つのリンクとみなすと，補助輪と前輪の動きは合計四つのリンク姿勢より決まる。したがって，ギアの回転角の変化による補助輪と前輪の位置変化はロボットアームの順運動学の計算法を用いれば直ちに求められる<sup>1)</sup>。

Fig. 3 に幾何学的解析の結果を示す。前輪と補助輪の軌跡は後輪と床面との接触点を基準として表した位置座標である。前輪が段差と接触している状態で押す力を加えると，前輪は段差と接触しながら上昇すると同時に補助輪は床面を沿って前方へ進む (① → ②)。前輪が段差を乗り越えると，続いて補助輪が段差を上がり，前輪は前方へと進む (② → ③)。この一連の動作により，前輪の段差乗り越え時に変化した機構の姿勢は補助輪の段差乗り越え過程で元に戻り，次の段差乗り越えへ対応することが可能となる。このとき実験機が段差乗り越えを実現するためには，次の条件を満たす必要がある。

$$d \geq R_s$$

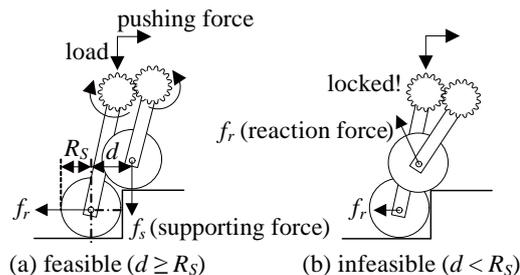


Fig. 4 Feasible and infeasible situations.

ここで， $d$  は前輪中心と補助輪中心との水平距離， $R_s$  は補助輪の半径を表す。例えば，Fig. 4 のように， $d \geq R_s$  の場合には段差からの反力によりギアが働き，段差乗り越えが可能になるが， $d < R_s$  の場合には両車輪が反力を受けることになるので，ギアはロックされてしまう。つまり，段差乗り越えは不可能となる。Fig. 3 からは，実験機は最高 55.54 mm の段差まで上ることができると，前輪や補助輪の動きはほぼ線形的であることが分かる。

次に，段差乗り越えに必要とされる歩行者からの力と段差量との関係調べるために力学的解析を行った。歩行者が段差を乗り越えるために力を入れた瞬間に前輪と段差との接触点は動かない (滑らない) と仮定すると，力のつりあい関係から段差乗り越えに必要な力を求めることができる<sup>1)</sup>。Fig. 5 に力学的解析の結果を示す (本解析に用いた各パラメーター値は付録と参考文献 1) を参照のこと)。 $F_v$  と  $W_v$  はそれぞれハンドルでの歩行者からの進行方向への押す力と下向きの力を表す。 $F_v$  と  $W_v$  は，段差量が大きくなるにつれ，徐々に大きくなり，段差量が前輪半径 (50 mm) 以上の段差量では  $F_v \approx 96$  N および  $W_v \approx 120$  N となった。これに比べ，半径 66 mm の前輪 (一般車輪) を持つ市販のシルバーカーの場合では，段差量 10 mm 以上になると急激に大きくなり，段差量が 40 mm 以上では発散する傾向をみせた。これは歩行者の押す力では前輪半径近傍の段差量は乗り越えられないことを意味する。これに対し，実験機はある程度の力は要るが前輪半径以上の段差量も乗り越えることが可能である。なお，本解析では市販のシルバーカーの前輪重量はゼロとし，前輪に加わる負荷は実験機と同じ値とした。

また，Fig. 5 の実験機の前輪での反力  $N_f$  および補助輪での反力  $N_s$  の変化から分かるように，段差乗り越え機構は二つの車輪 (前輪と補助輪) を持っているため，機構に加わる負荷はこの二つの車輪に分散される。車輪に加わる負荷が小さいほど段差乗り越えがしやすくなることから，これは段差乗り越えを容易にする役割を果している。

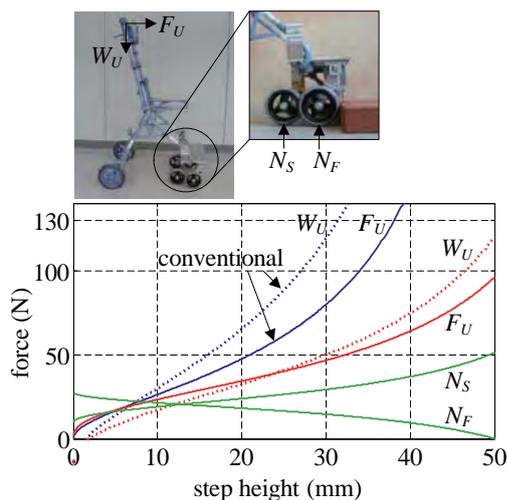


Fig. 5 Necessary forces for step climbing.

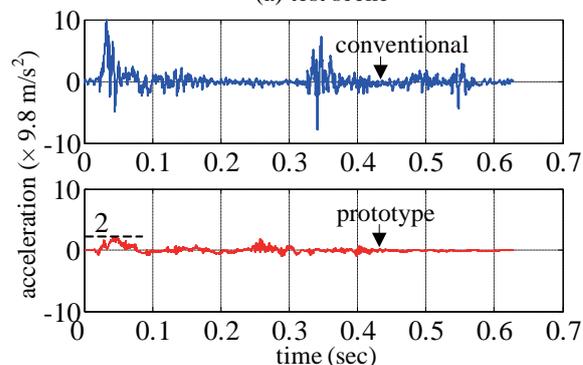
本解析結果で実験機の押す力  $F_U$  は段差量が 30 mm で約 50 N, 44 mm では約 80 N となっている。これらは段差乗り越え実験における段差量が 30 mm での押す力 ‘usual force’ ( $F_U \approx 60$  N), 44 mm での押す力 ‘full force’ ( $F_U \approx 110$  N) とは少し異なる。この理論値と実験値の差は、歩行者の力が加えられたときに生じる実験機フレームのたわみによるものと判断される。また、段差量が大きくなるにつれ、歩行者からの下向きの力も大きくなるが、これは進行方向への力により生じる段差との接触点での前向きのモーメントを防ぐためである。

### (3) 衝撃実験

段差乗り越え時の歩行者への衝撃を調べるため、実験機と市販のシルバーカーの衝撃実験を行った<sup>2)</sup>。手で乗り越えを行う場合、速度や押す力の条件を揃えることは困難なので、スロープを設けて、スロープの下方に段差を設置し、上方からシルバーカーを自然落下させて、慣性により段差を乗り越えさせることにした。実験機と市販のシルバーカーの前輪上部に 3 軸加速度センサを取り付け、水平方向 (x 軸方向) の加速度の変化を調査した。Fig. 6 に実験結果を示す。ピーク値は実験機の場合  $2 \times 9.8 \text{ m/s}^2$  であるのに比べ、市販のシルバーカーの場合は  $10 \times 9.8 \text{ m/s}^2$  となった。重量と車輪の仕様が少し異なるが、実験機のほうが衝撃吸収能力の高いことが分かる。これは、Fig. 3 での前輪が線形的に上がる特徴 (実線の①→②) より、段差と当たった瞬間、少し後退しながら上がるからである。これより衝撃の吸収のみならずスムーズな段差乗り越えも実現可能となる。



(a) test scene



(b) acceleration change in the horizontal direction

Fig. 6 Results of shock tests.

## 4. パワーアシスト方式との併用：酸素カートへの応用

実験機は 50 mm 段差の乗り越えを目標として設計したが、100 mm を超える段差のある実際の道路には対応困難である。一方、実験機の力学的解析結果である Fig. 5 からわかるように、高い段差を乗り越えるためには、その分大きな力が必要となる。本章では、提案する段差乗り越え機構の新たな応用例として、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養患者向けの酸素カートを紹介する。段差乗り越え機構部は 120 mm の段差も乗り越えるように設計変更し (付録参照)、また段差乗り越え時に後輪をモータにより駆動するようパワーアシスト機構を設けた<sup>3)</sup>。

Fig. 7 に開発した酸素カートを示す。市販の四輪カートを改造し、前輪の代わりに新たに試作した段差乗り越え機構を、後輪部にパワーアシスト機構を、段差乗り越え機構部には段差量の計測のための超音波センサを、またハンドル側にはユーザー・インターフェースを取り付けた。段差乗り越えは以下のように行う。まず、前輪が段差と接触した時点で、超音波センサにより段差の検出及び高さを計測する。計測データはユーザー・インターフェースにある制御部に送られ、乗り越え可能な高さかどうかを判定した後、LCD (Liquid Crystal Display: 液晶ディスプレイ) とブザーによりユーザーへの段差情報を通知する。乗り越えを行う場

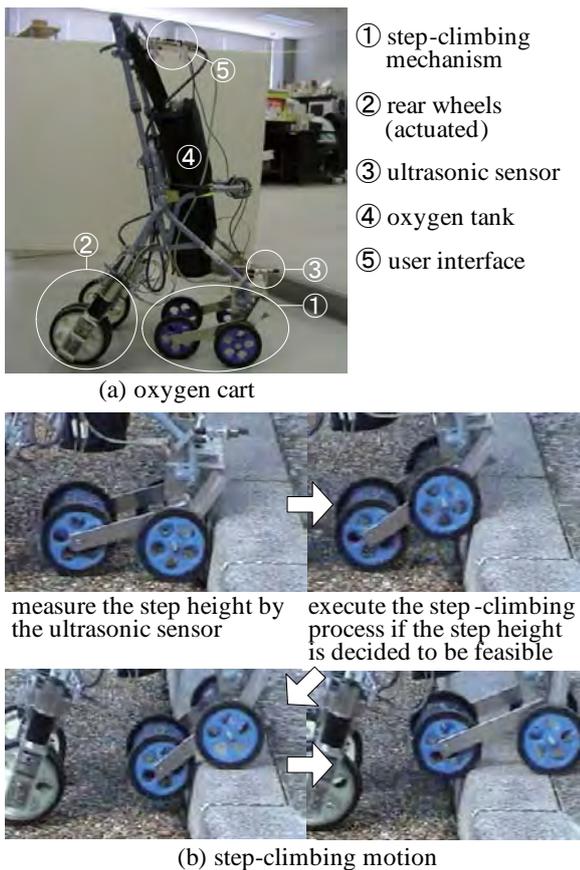


Fig. 7 Another application example: a power-assisted oxygen cart having the step-climbing mechanism.

合は、ユーザーが手元のボタンにより乗り越えを指示するとパワーアシスト機構が作動し、乗り越えを行う。Fig. 7 (b)の室外実験では、110 mm 段差も容易に乗り越えることが可能であった。

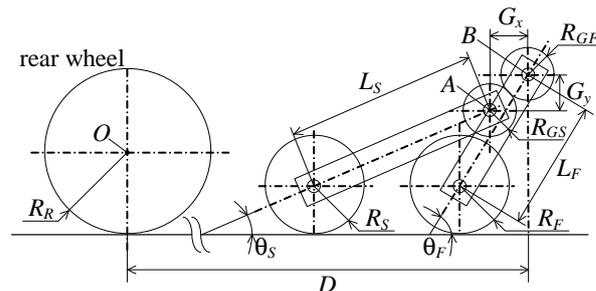
### 5. おわりに

本論文では新たな段差乗り越え機構を提案し、それを取り付けたシルバーカーの実験および理論的解析を行い、その有効性と性能を明らかにした。また、パワーアシスト方式を併用した在宅療法患者向けの酸素カートを紹介した。提案した段差乗り越え機構のメリットは以下のようにまとめられる。

- (1) 一般車輪と比べ、小さな車輪半径でも、より高い段差を容易に乗り越えることが可能である。

- (2) 車輪半径以上の段差も乗り越え可能である。
- (3) 段差との衝突による衝撃を緩和する性質を有している。
- (4) パワーアシスト方式と併用すると、より高い段差をより容易に乗り越えることが可能である。

最後に、本研究ではシルバーカーと酸素カートを実用対象としたが、手押し台車やベビーカー、車椅子、旅行カバン等への応用も考えられる。これらへの応用と実用化についての検討は今後の課題とする。



	Prototype	Oxygen cart		Prototype	Oxygen cart
$R_R$	79.5 mm	79.5 mm	$G_y$	0.0 mm	56.6 mm
$R_S=R_F$	50 mm	64 mm	$G_y$	60 mm	56.7 mm
$L_S$	132 mm	160 mm	$\theta_S$	15°	14.7°
$L_F$	98.4 mm	115 mm	$\theta_F$	73.2°	57.7°
$R_{GS}=R_{GF}$	30 mm	40 mm	$D$	480 mm	477.8 mm

Fig. 8 Dimensions of the step-climbing mechanisms attached to the prototype and the oxygen cart.

### 付 録

試作した実験機および酸素カートに取り付けた段差乗り越え機構の寸法を Fig. 8 に示す。

### 参考文献

- 1) J. -K. Cho, C. S. Park, T. Kitagawa, K. Nakatani and H. Sugii: Advanced Robotics (accepted).
- 2) 朴 忠植, 北川貴弘, 中谷幸太郎: ロボティクス・メカトロニクス講演会, (2006) p.1P1-A03(1).
- 3) 朴 忠植, 北川貴弘, 中谷幸太郎, 崔 鎮圭, 杉井春夫, 杉村延広: 第 8 回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, (2007) p.751.



# 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

## *Combustion Synthesis Coating of Ti-Al Intermetallic Compounds Using High-frequency Induction Heating*

岡本 明\* 山川 亮\*\* 池永 明\*\*  
Akira Okamoto Ryo Yamakawa Akira Ikenaga  
曾根 匠\*\*\*  
Takumi Sone

(2008 年 6 月 11 日 受理)

Using combustion synthesis with high-frequency induction heating, Ti-Al intermetallic compound layers were produced onto spheroidal graphite cast iron substrates. The heating rate was changed; then the coating layers' microstructure, adhesive strength, hardness and wear resistance were evaluated. Because the heating rate affects the combustion synthesis reaction, a large amount of Ti-Al intermetallic compounds formed in the coating layer at higher heating rates, whereas the unreacted phase abounded at a lower heating rate. Fully densified coating layers with good adherence to the substrate formed. Diffusion layers were observed at the bonding interface in all specimens. The high adhesive strength of the coating layer necessitated appropriate diffusion layer thickness, which indicated that the adhesive strength of the coating layer was closely related to the heating rate. All coating layers exhibited higher hardness and better wear resistance than the substrate. Furthermore, the coating layer's hardness and wear resistance improved at a high heating rate.

キーワード：燃焼合成法，コーティング，Ti-Al 系金属間化合物，高周波誘導加熱，接合強度，硬さ，耐摩耗性

### 1. はじめに

20 世紀後半における航空機産業の発展に伴い、また、近年の地球環境問題に配慮して、航空機の軽量化や高強度化が図られてきた。その中でも、エンジンに用いられるタービンプレードの軽量化と耐熱性の向上は特に重要な開発事項である。このような背景の下、Ti-Al 系金属間化合物は、高融点、低密度であり、高温強度と耐酸化性に優れるため、現在タービンプレードに用いられている Ni 基超合金に代わる材料として

盛んに研究が進められてきている。しかし、金属間化合物に特有な脆性の問題が未だ十分に克服できず、自動車用タービンロータ<sup>1)</sup>などのわずかな例を除き、実用化に至っていないのが現状である。

Ti-Al 系金属間化合物の高温強度や耐酸化性を最大限に生かすためには、韌性のある材料基板上にコーティングすることが有効であると考えられる。しかし、このような研究報告はプラズマ溶射<sup>2)</sup>やマグネトロンスパッタ蒸着<sup>3)</sup>を利用する場合などわずかしかない。加えて、それらは非常に高価な装置を使用しており、実用化に大きな障害となる可能性がある。他では、Ni-Al 系金属間化合物皮膜の作製でよく用いられる拡散浸透法<sup>4)</sup>も考えられるが、これは一般的に高温、長

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 元 大阪府立大学大学院工学研究科

\*\*\* 機械金属部(現 東大阪市立産業技術支援センター)

時間の処理が必要となる。

本研究では、Ti-Al 系金属間化合物のコーティングに燃焼合成法を用いた。この方法は、金属粉末を原料とし、加熱時における強発熱反応を利用して金属間化合物を作製するものである。反応は極めて短時間で進行し、融点より低い温度で高融点の金属間化合物を合成できることが大きな特長である。元来は金属間化合物のバルク材の作製および研究によく用いられる方法であるが、コーティングに応用すれば、反応熱を利用して化合物皮膜の生成と同時に基板との接合が期待でき、また、容易に膜厚の制御ができることも利点である。

これまで電気炉加熱によって Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティング<sup>5)</sup>を行ってきた過程で、加熱速度が燃焼合成に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。しかし、電気炉で加熱速度を高くするのは容易ではない。したがって、本研究では加熱速度を容易に高くできる高周波誘導加熱装置を用いて球状黒鉛鋳鉄基板上に Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングを行い、種々の加熱速度が皮膜の組織、接合性、硬さ、耐摩耗性にどのような影響を及ぼしているのか明らかにした。

## 2. 実験方法

### (1) 基板

基板には化学成分を Table 1 に示す FCD450 球状黒鉛鋳鉄を用いた。形状は円板 ( $\phi$  15 mm  $\times$  7 mm) で、コーティング面をエメリー研磨およびバフ研磨(アルミナ懸濁液使用)で鏡面に仕上げ、アセトン中で超音波洗浄により脱脂した。

### (2) 混合圧粉体

混合圧粉体の成形には、(株)高純度科学研究所製の Ti 粉末(純度 99.9%, 粒径約 10  $\mu$ m) およびアトマイズ Al 粉末(純度 99.9%, 粒径約 10  $\mu$ m) を用いた。これら 2 種類の粉末を Ti-50at.%Al の配合比になるように秤量し、十分に混合させた後、金型を用いて上下パンチにより室温で圧縮し、円板形状の Ti-Al 混合粉末圧粉体を成形した。圧縮は 500 MPa, 300 s で行い、 $\phi$  10 mm  $\times$  1.5 mm になるように混合粉末の投入量を

Table 1 Chemical composition of spheroidal graphite cast iron substrate.

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.50	2.56	0.28	0.021	0.006	0.039

調整した。

### (3) ホットプレス(コーティング)

成形した混合圧粉体を FCD450 球状黒鉛鋳鉄基板上に配置し、高周波誘導加熱装置を用いて大気中にてホットプレスすることにより、FCD 基板上に Ti-Al 系金属間化合物皮膜を作製した。ホットプレスでは、室温で 40 MPa を負荷後 1023 K まで加熱し、10 s 保持後炉冷した。

### (4) 評価方法

コーティングした試料をコーティング面に垂直に切断し、エメリー研磨およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、光学顕微鏡により組織観察を行った。皮膜の相の解析は、皮膜表面からの X 線回折(管球 Cu, 管電圧 30 kV, 管電流 30 mA)により行った。元素分析については、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による面分析(加速電圧 20 kV, 照射電流  $10^{-7}$  A)を行った。接合強度については、試料をコーティング面に垂直に半分に切断して試験片とし、Fig. 1 に示す治具を用いてインストロン試験機により圧縮せん断応力を測定した。硬さは、皮膜断面をマイクロビッカース硬さ計(押し込み荷重 0.981 N, 押し込み時間 25 s)で測定した。耐摩耗性は、Fig. 2 に示す pin-on-disk 型摩耗試験機を用いて、大気中、無潤滑で測定した。この場合のみ、異

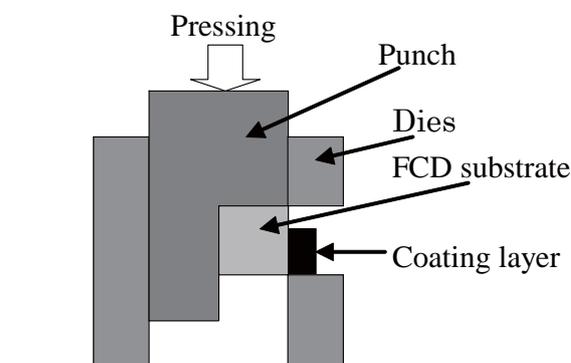


Fig. 1 Schematic illustration of shear test equipment.

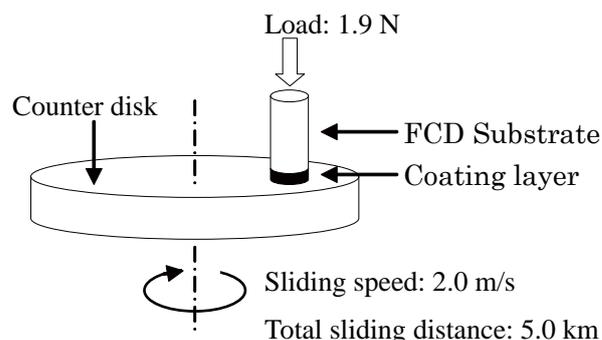


Fig. 2 Schematic illustration of the pin-on-disk type sliding wear test machine.

なる形状のFCD基板(φ 6 mm × 15 mm)と圧粉体(φ 6 mm × 1.5 mm)を用いてコーティングを行い、試験片とした。相手材には焼きなましをした硬さが約160 HVのS45C鉄鋼材料を用いた。摩耗試験前に試験片、相手材ともにエメリー研磨を行った。耐摩耗性の評価は、摩耗による重量減により行った。

### 3. 実験結果および考察

燃焼合成反応は必ず発熱を伴う。したがって、加熱速度が燃焼合成に何らかの影響を及ぼしているとすれば、発熱量の大きさの変化となって表れる。そこで、種々の加熱速度でホットプレスを行い、圧粉体の温度変化を調べた。Fig. 3にその結果を示す。図から明らかのように、加熱速度が大きい48.3, 90.6 K/sの場合には、930 K付近から発熱による明瞭な温度上昇が認められる。しかし、加熱速度が小さい12.0, 24.2 K/sでは温度上昇はほとんど認められない。この結果より、加熱速度の増大が燃焼合成反応の促進に寄与すると推測できる。

Fig. 4に生成した皮膜表面から得られたX線回折図形を示す。比較のために、電気炉加熱によって作製した試料についても同図に記載した。Ti-Al系金属間化合物と未反応Tiのピーク強度の比に注目すると、高周波誘導加熱の方が電気炉加熱の場合よりも化合物の生成割合が高い。また、高周波誘導加熱のみで比較すると、加熱速度が大きい方が化合物の生成割合が高い。Fig. 3の結果と併せると、加熱速度の増大による燃焼合成反応の促進は、未反応相が少なく化合物相の多い皮膜の生成に寄与すると言える。したがって、高周波誘導加熱は燃焼合成コーティングに有効であることが確認できた。

Fig. 5に試料の界面近傍の光学顕微鏡組織を示す。全ての加熱速度において、皮膜に燃焼合成特有の空隙はほとんど認められず、緻密な組織が生成していることがわかる。また、界面についても亀裂等は認められず、FCD基板との接合性は良好である。

Fig. 5において、界面には数μmのFe-Al系金属間化合物からなる拡散層<sup>6,7)</sup>が認められるが、これは接合強度と深く関連している可能性が高い。そこで、種々の加熱速度における界面の接合強度と拡散層厚さについて調べた。Fig. 6にその結果を示す。拡散層厚さは、加熱速度の増大とともに減少している。これはFig. 4に示すように、加熱速度が増大すると皮膜中のTi-Al系金属間化合物の生成が促進され、基板へ拡散するAl量が小さくなったためと考えられる。一方、接合

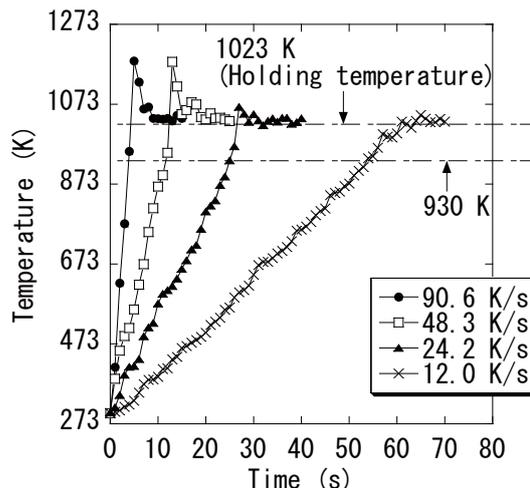


Fig. 3 Temperature variation of the powder compacts during hot-pressing.

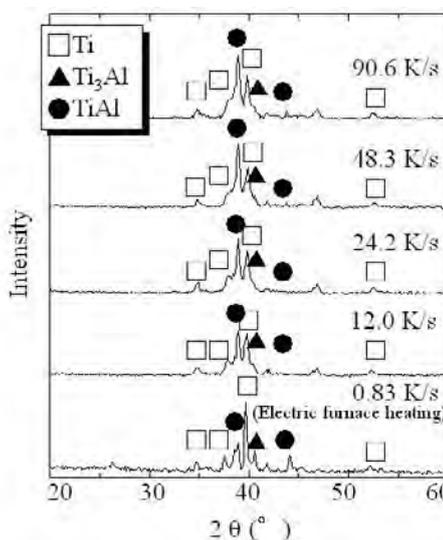


Fig. 4 X-ray diffraction patterns obtained from coating layers synthesized with various heating rates.

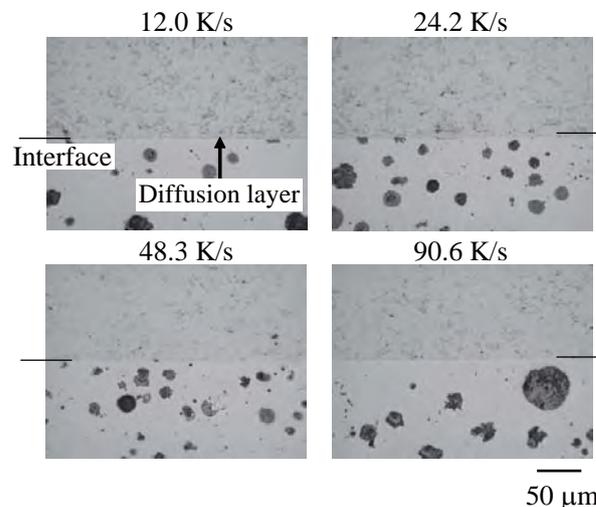


Fig. 5 Cross-sectional optical micrographs of coating layers on an FCD substrate at various heating rates.

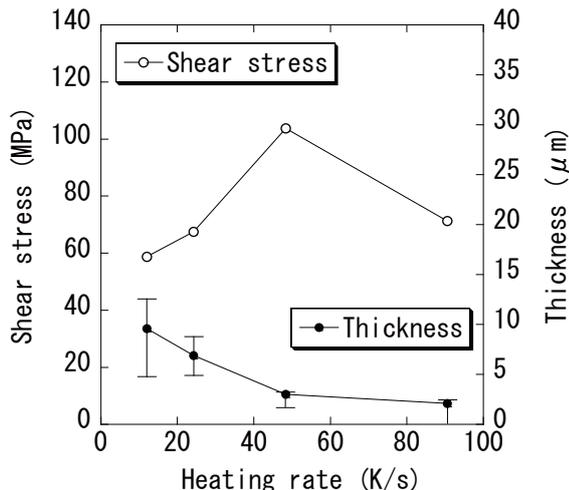


Fig. 6 Relation between thickness of diffusion layer and shear stress at various heating rates.

強度は 48.3 K/s で最大値を示しており、拡散層厚さと傾向が一致しない。この詳細については以下で考察する。

12.0, 48.3 K/s で作製した皮膜の接合強度を測定した後、破断面の X 線回折測定を行い、さらに破断面を約 1 μm ずつ研磨除去するごとに X 線回折測定を行った。Fig. 7 にその結果を示す。いずれの加熱速度においても、Al<sub>3</sub>Fe の回折ピークが基板、皮膜の両側の破断面から検出されており、界面の破断が Al<sub>3</sub>Fe 拡散層内で生じていることがわかる。Al<sub>3</sub>Fe は脆弱であることから、12.0 ~ 48.3 K/s の範囲では拡散層が薄いほど、即ち加熱速度が大きいほど接合強度は高くなると考えられる。

しかし、最大の加熱速度 90.6 K/s の場合、拡散層厚さは最小であるにもかかわらず、接合強度は 48.3 K/s の場合より低下した。この理由を明らかにするために、48.3, 90.6 K/s で作製した皮膜の拡散層近傍を電子線マイクロアナライザーを用いて元素分析した。Fig. 8 にその結果を示す。Fe の X 線像にその特徴が最もよく表れているが、90.6 K/s では拡散層が極めて薄い、または、ほとんどない箇所が認められる。しかし、48.3 K/s では厚さは一定ではないものの、拡散層は全界面で認められる。このことより、90.6 K/s では拡散層がほとんど生成していない箇所が接合強度を低下させたと考えられる。即ち、Al<sub>3</sub>Fe は脆弱な化合物であるが、良好な界面の接合性を確保するためには、ある程度の厚さの Al<sub>3</sub>Fe 拡散層が必要不可欠であると推測される。

Fig. 6, 7, 8 をまとめると、本実験では、最も高い接合強度が得られるのは界面に 1 ~ 3 μm 程度の厚さ

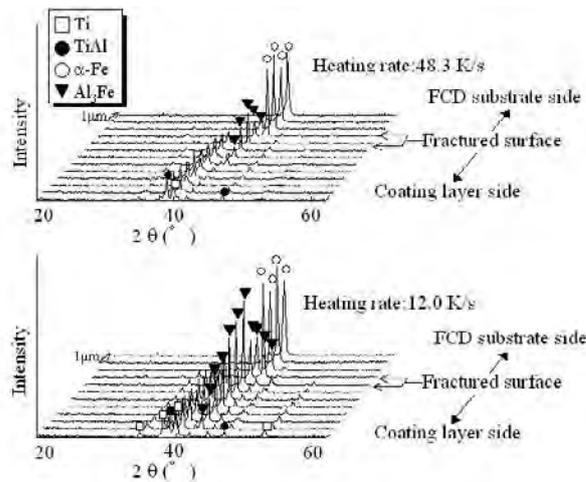


Fig. 7 X-ray diffraction patterns obtained from various locations of coating layers after shear test.

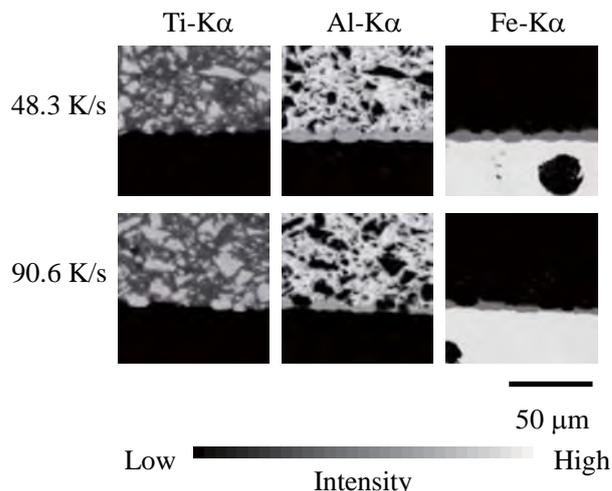


Fig. 8 EPMA analysis result of bonding interface.

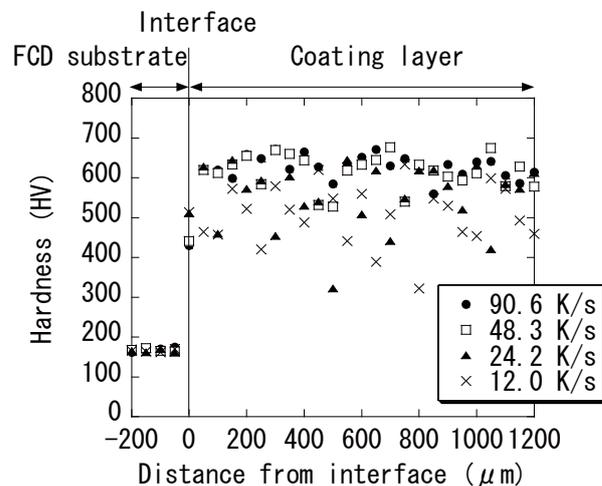


Fig. 9 Vickers hardness distribution of bonding interface.

の  $\text{Al}_3\text{Fe}$  拡散層が生成する場合であり、拡散層がそれより厚い、または、極めて薄くしか認められない場合には接合強度は低下することがわかった。

Fig. 9 に試料断面のビッカース硬度分布を示す。全ての加熱速度において、皮膜は FCD 基板よりも高い硬度を示した。これは Fig. 4 に示したように、皮膜に Ti-Al 系金属間化合物が生成したことによるものである。加熱速度で比較すると、加熱速度が大きいほど高い硬度を示し、48.3, 90.6 K/s では平均して 620 HV 程度の安定して高い硬度分布を示した。これも Fig. 4 に示したように、加熱速度が大きい場合には Ti-Al 系金属間化合物がより多く生成することによるものである。

Fig. 10 に皮膜の摩耗試験を行ったときの摩耗量と摩耗距離の関係を示す。比較として FCD 基板のみについて摩耗試験を行った結果も同図に記載した。全ての加熱速度において、皮膜は FCD 基板よりも優れた耐摩耗性を有しており、また、加熱速度が大きいほど優れた耐摩耗性を示した。このことは Fig. 9 と深く関連しており、加熱速度が大きい場合に硬度の高い Ti-Al 系金属間化合物がより多く生成することによるものである。以上より、本研究で得られた Ti-Al 系金属間化合物皮膜は FCD 基板の耐摩耗性の向上に有効であることが明らかとなった。

#### 4. まとめ

高周波誘導加熱によって FCD450 球状黒鉛鋳鉄基板上に Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングを行い、加熱速度が燃焼合成にどのような影響を及ぼすか調べた。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 加熱速度が大きい場合に燃焼合成反応はより促進されることが明らかとなり、高周波誘導加熱を用いることが燃焼合成コーティングにおいて有効であることが確認できた。本実験によって、緻密で接合性の良い皮膜が得られ、加熱速度を大きくすることで、未反応相が少なく Ti-Al 系金属間化合物が相対的に多い皮膜を作製できる。
- (2) 皮膜と基板との界面には  $\text{Al}_3\text{Fe}$  拡散層が生成した。

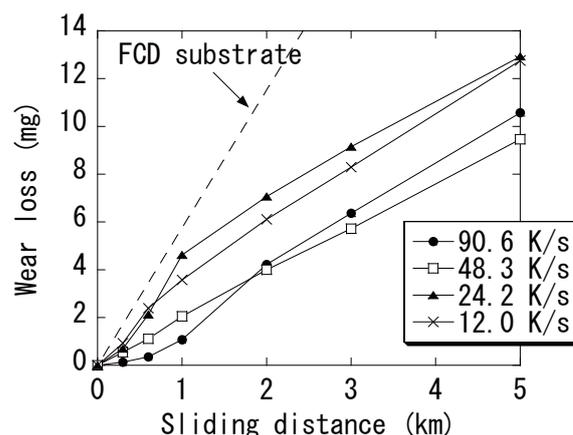


Fig. 10 Wear resistance of coating layers synthesized with various heating rates.

この拡散層は脆弱であるため、厚さが小さい方が接合強度は向上するが、良好な接合性を保持するためには最低限の厚さは必要であると推測される。本実験範囲においては、48.3 K/s で適当な厚さの拡散層が生成しており、最大の接合強度を示した。

- (3) 全ての加熱速度において皮膜は FCD 基板よりも高い硬度と優れた耐摩耗性を示した。加熱速度が大きい 48.3, 90.6 K/s で安定して高い硬度と最も優れた耐摩耗性が得られた。したがって、高周波誘導加熱を用いた Ti-Al 系金属間化合物の燃焼合成コーティングが FCD 基板の表面改質に有効であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 恵比寿 幹, 寺川幸治, 茨木誠一: 三菱重工技報, **41**, No.1 (2004) p.40.
- 2) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami and H. Nakajima: Mater. Sci. Eng. A, **333** (2002) p.92.
- 3) J. Hampshire, P. J. Kelly and D. G. Teer: Thin Solid Film, **420-421** (2002) p.386.
- 4) 木村 隆, 粟根 徹, Ke Wai Gao, Lijie Qiao, 橋本建紀: 日本金属学会誌, **70** (2006) p.67.
- 5) 池永 明, 山川 亮, 中平 敦, 岡本 明, 曾根 匠: 鑄造工学, **79** (2007) p.17.
- 6) 広瀬 元, 池永 明, 鐘築律夫, 川本 信: 鑄造工学, **72** (2000) p.8.
- 7) 高川貫仁, 桃野 正, 片山 博: 鑄造工学, **68** (1996) p.975.



# 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

## *Relation Between Internal Stress and Surface Roughness of Titanium Nitride Films Deposited by HCD Ion Plating*

石神 逸男\*      三浦 健一\*\*      星野 英光\*\*\*  
*Itsuo Ishigami      Ken-ichi Miura      Hideaki Hoshino*  
 水越 朋之\*\*\*  
*Tomoyuki Mizukoshi*

(2008年6月17日 受理)

An experiment was made to elucidate variations in surface roughness of Ti-N films with process parameters: deposition temperature, deposition time, electron beam current, substrate bias voltage, total gas pressure, mixture ratio of nitrogen to argon, distance between the substrate and evaporation source, and inclination of a substrate. Furthermore, an attempt was made to find out factors controlling the roughness and to reveal the relation between the factors and the roughness. The Ti-N films were deposited onto SKH51 substrates. A main constituent in the films was TiN. A surface roughness tester is contact type, of which the stylus tip has a 5  $\mu\text{m}$  radius. No accounting for changes in the roughness existed based on material characteristics such as phase, chemical composition, and grain size. Deposition in a lower temperature range brought about excess surface roughening due to flaking and the formation of cracks which might be given rise to compressive stress in the films. Comparison of smooth surfaces free from the above shape defects revealed that the film of a stronger (*hkl*) fiber structure possessed a smooth surface. The strain  $\epsilon^{\prime 33}$  normal to the film surface was measured using an X-ray diffraction technique, revealing that the  $\epsilon^{\prime 33}$  values depended on crystal orientations of the film surface planes. Changes in the surface roughness can be interpreted in terms of a difference in strain of columnar grains perpendicular to the substrate surface, for TiN films.

キーワード:HCD方式イオンプレーティング,チタン窒化物皮膜,成膜条件,表面粗さ,内部応力,柱状晶,優先方位,組織係数

### 1. はじめに

工具や金型などの耐久性を向上させるのに硬質化合物被覆が盛んに行われている。種々の被覆法のうち物理蒸着 (PVD) 法は低温での処理が可能で、多種類の皮膜を形成できる利点を有している。中でもイオンプレーティング法は他の PVD 法にくらべて皮膜と被処

理材との密着性が良好なため広く使われている。しかし、処理に関わる因子が非常に多く、それら因子と膜質との関連性は未だ十分には解明されていないのが現状である。筆者らは中空陰極放電 (HCD) 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ついて、プロセスパラメータと膜質との間に潜在する材料学的因子を特定し、それら因子とプロセスパラメータとの関係を明らかにしてきた<sup>1-9)</sup>。そのうえで耐食性や耐摩耗性を向上させるための指針の提示や具体的な被覆方法の提案を行った<sup>9-13)</sup>。

\* 次長

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\* 機械金属部 金属材料系

ところで、最近になって化合物被覆による機械部品への機能付与が精力的に検討されているが、摺動部品へ適用する際には表面粗さがきわめて重要な品質管理指標となってくる。アーク放電方式イオンプレーティング法ではドロップレット(溶融粒子)<sup>14, 15)</sup>の付着による表面平滑性<sup>16)</sup>や膜質<sup>17-19)</sup>の劣化が問題となっている。これに対して、ドロップレットを生じないHCD方式では比較的平滑な表面が得られるが、それでも被覆条件によって表面粗さは大きく変化する。

本報告ではチタン窒化物皮膜の表面粗さが被覆条件によって変化する原因を明らかにすることによってイオンプレーティング法で平滑な皮膜面を得るための指針を見出すことを目的としている。

## 2. 実験方法

### (1) 皮膜の作製

用いた装置は(株)昭和真空製のHCD方式イオンプレーティング装置SHP-400Tを基本にして、本研究の目的に合うように設計・製作したものである。その概略をFig. 1に示す。蒸着室の前面、後面および上面に設置したヒーターによって基板をあらかじめ任意の温度に保持することができる。必要に応じて基板中心部に直径1.0 mmのCAシー思熱電対を挿入し測温を行うとともに、それとは別に蒸発源からの輻射熱の影響を定性的に監視するための熱電対を槽内に設置した。中空陰極はタンタル製、陽極は水冷された銅製ハースで容量は14.5cm<sup>3</sup>である。排気系には油回転ポンプと複合分子ポンプとを組み合わせて用いた。

基板材料は高速度工具鋼SKH51で、その化学組成をTable 1に示す。切削加工および平面研削により23×57×5.5 mmの形状に仕上げた後、真空熱処理を行った。基板の硬さは718 HV0.05である。被覆面はラッピングで表面粗さを最大高さ $R_z \approx 58 \sim 66$  nmに仕上げた。

本装置で人為的に変化させうる被覆条件にはTable 2に示すようなものがある。ある一つの条件の影響を調べるとき、他の条件は表の最右欄の値に固定して被覆を施した。基板は前処理としてアセトン中の超音波洗浄で脱脂し、さらに被覆処理前にAr<sup>+</sup>ボンバードを行った。窒素ガスおよびアルゴンガスの規格純度はそれぞれ99.9995, 99.9998 vol%以上である。

### (2) 皮膜の解析

#### (A) 表面粗さ

触針式の三次元表面粗さ測定機(株)ミットヨ製サーフテスト701・3D)を用いて、触針先端半径:5 μm,

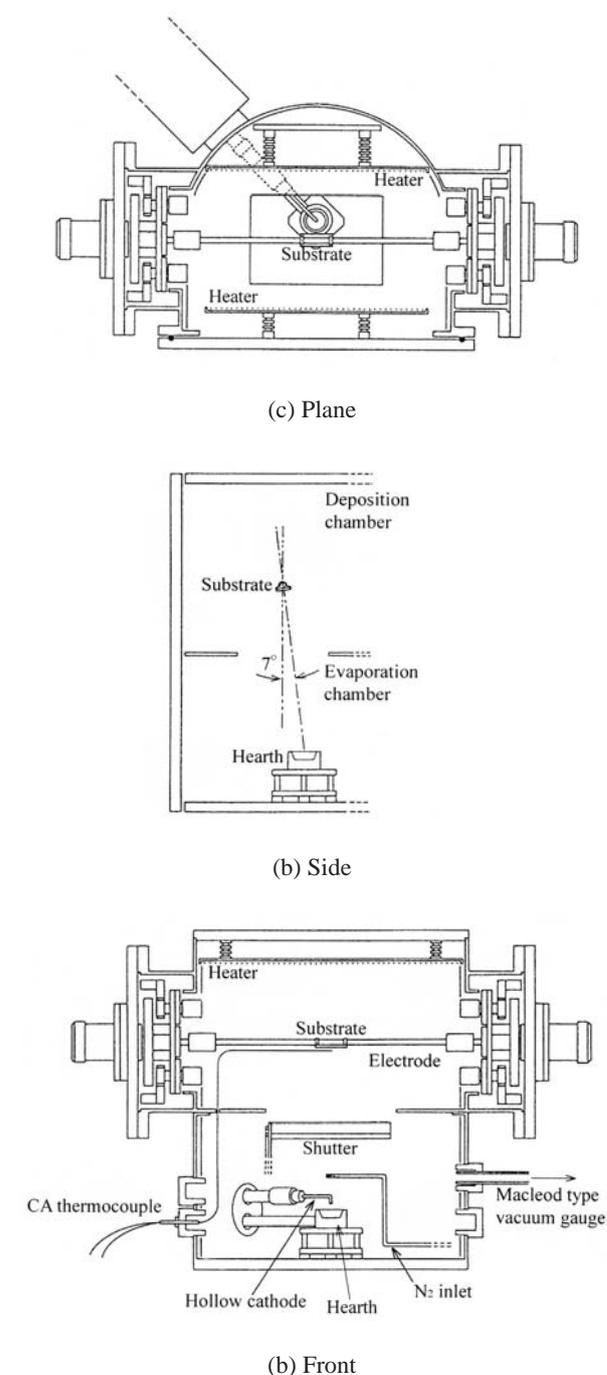


Fig. 1 Schematic representation of an HCD type ion plating unit.

Table 1 Chemical composition of SKH51 substrate used (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Co	W
0.89	0.27	0.27	3.98	4.80	1.96	0.40	6.15

走査速度:0.1 mm/s, 評価長さ:4.0 mm, 基準長さ:0.8 mm, データサンプリング間隔:0.20 μmの条件で1試料につき24~50箇所での測定を行い、その平均値を求めた。粗さは最大高さ $R_z$ と算術平均粗さ $R_a$ の測定を行ったが、本稿では $R_z$ を中心に論議した。

Table 2 Deposition parameters and their ranges applied to titanium nitride depositing<sup>\*1</sup>.

Parameter	Range	Standard	
Deposition temperature, $T$ (K)	330~707	707	
Deposition time, $t$ (s)	0.3~1.5	0.9	
Electron beam current <sup>*2</sup> , $I_b$ (A)	120~200	180	
Substrate bias voltage, $V_B$ (V)	-90~0	-30	
Total gas flow <sup>*3</sup> , $F$ (cm <sup>3</sup> /s)	1.11~5.41	3.33	
Total gas pressure, $P$ (Pa)	0.45~6.13	2.89, 0.67	
[N <sub>2</sub> /(Ar+N <sub>2</sub> )], $R_{N_2}$ (-)	2.89 Pa	0~0.975	0.925
	0.67 Pa	0.55~0.925	0.900
Distance <sup>*4</sup> , $L$ (mm)	145~350	242	
Tilting angle <sup>*5</sup> , $\theta$ (rad)	0~ $\pi$	0	

- \*1 Depositions were carried out by varying one parameter; the others were fixed at the values in the right column.
- \*2 Electron beam voltages applied were within the range of 20 to 25 V.
- \*3 Volume in the standard state; total gas pressure changes according to total gas, Ar + N<sub>2</sub>, flow.
- \*4 Distance between a substrate and an evaporation source.
- \*5 A substrate axis was tilted  $\theta$  from the direction in which an evaporation source was located (see Fig. 1 (b)).

**(B) 残留応力**

X線応力測定法における  $\sin^2\psi$  法<sup>20)</sup> によって求めた。CuK $\alpha$  線平行ビームを用い、TiN422 回折線について並傾法により 0° から 45° まで 5° 間隔で測定し、応力値は  $2\theta - \sin^2\psi$  線図の傾きから次式で算出した。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi} \quad (1)$$

ここで、 $E$  および  $\nu$  はそれぞれ測定回折面方位の X 線の弾性定数およびポアソン比、 $2\theta_0$  は無歪時の回折角を表し、TiN の場合の値として、 $E = 411$  GPa,  $\nu = 0.236$ ,  $2\theta_0 = 126.565^\circ$  を用いた<sup>4)</sup>。

**(C) 組成分析**

電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) を用い、定量化は ZAF 法を膜厚の影響を考慮したもの に拡張した定量補正法で行った<sup>21, 22)</sup>。窒素および酸素に対する分析精度は既報のとおりである<sup>2, 3)</sup>。

**(D) 結晶粒度**

X 線解回折分析法を用い、次に示すシェラーの式<sup>23)</sup> を TiN111 回折線に適用して求めた。

$$G_s = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

ここで、 $G_s$  は結晶粒度、 $k$  は結晶粒径に依存する定数

\*1 被覆温度とは被覆開始時の基板温度で、実際の基板温度は蒸発源からの輻射熱などにより時間とともに上昇する<sup>1)</sup>。

(結晶粒径が球状であると仮定して 0.9 とした),  $\lambda$  は X 線の波長 (CuK $\alpha$  線),  $B$  は回折ピークの半価幅,  $\theta_B$  は最大回折強度が得られるブラッグ角である。

**(E) 硬さ**

超微小硬度計 (楦アカシ製 VK-G3) を用いて皮膜表面から直接測定し、圧痕の対角線長さが膜厚の 1/3 以下のときの測定値を有効とした。

**(F) その他**

構成相の同定には X 線ディフракトメーター、皮膜の表面と劈開面の観察および膜厚の測定には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

**3. 実験結果**

**(1) 被覆温度と表面粗さの関係**

Fig. 2 に被覆温度による表面粗さ  $Rz$  の変化を示す<sup>\*1</sup>。図中のエラーバーは粗さの 95 % 信頼区間を表す。被覆温度の上昇とともに粗さは減少している。それらの表面状態の一例を Fig. 3 に示す。被覆温度が 330 K の皮膜表面にはクレータ状の剥離や無数の亀裂が観察されるが (Fig. 3 (a), (b)), それらは被覆温度が上昇するにしたがって減少し、609 K と 659 K では 10~20  $\mu\text{m}$  程度の円状の皮膜欠落部が局部的に形成されていた。さらに高温の 707 K では皮膜の欠落もほとんど認められなくなり、Fig. 3 (c) のように、全体的に平滑な表面状態を呈するようになる。ただし、わずかながら数  $\mu\text{m}$  程度の粒状の突起物が見られる箇所も存在した。

このように、Fig. 2 の表面粗さの変化は被覆温度の

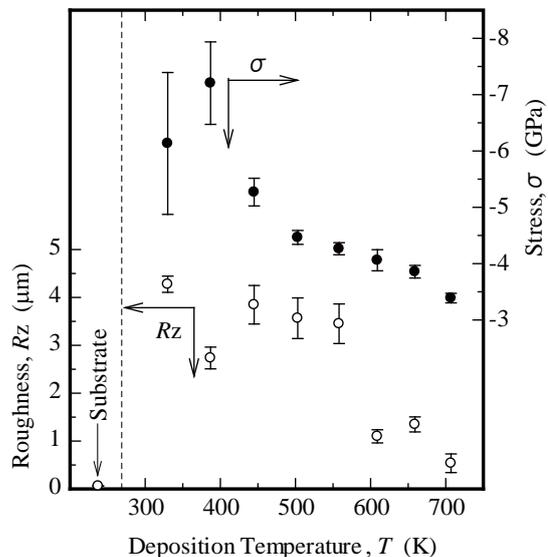


Fig. 2 Changes in surface roughness  $Rz$  and internal stress  $\sigma$  with deposition temperature  $T$ .

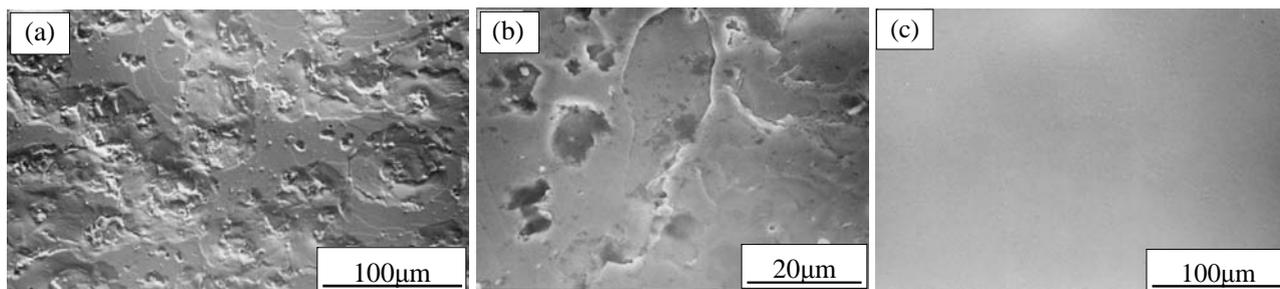


Fig. 3 Surface appearances of TiN films deposited at (a), (b) 330 K and (c) 707 K.

変化にともなう皮膜表面での亀裂，剥離，欠落および粒状の突起物などの形成・消失を反映したものである。すでに報告したように<sup>4-11)</sup>，皮膜には数 GPa におよぶ著しい圧縮応力が内在しており，それが表面形態の変化を引き起こしたと考えられる。事実，亀裂を境にした片方側が相対する側に押し上げられた状態が観察される (Fig. 3 (b))。Fig. 2 には皮膜の内部応力の変化も示したが，それによると圧縮応力が減少するほど粗さも減少しており，応力と粗さの間には良好な相関性が存在すると思われる。

## (2) 基板バイアス電圧と表面粗さの関係

Fig. 4 に基板バイアス電圧を変えたときの結果を示す。電圧が増加するにしたがって粗さはいったん増加してから減少しているが，圧縮応力もほぼ同様な傾向を示しており，被覆温度の場合と同様，圧縮応力と粗さの間には密接な関係があることを示唆している。ただし，基板バイアス電圧を変化させたときの粗さのレベルは被覆温度の場合よりはるかに小さい。なお，バイアス電圧が 0 V のときはわずかな引張応力 (8.9

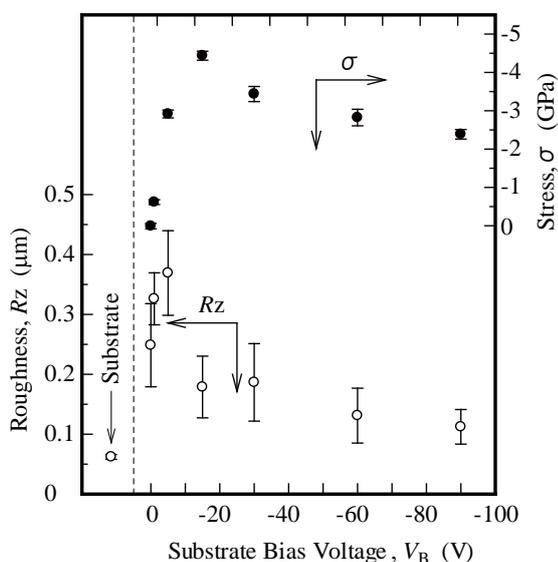


Fig. 4 Changes in surface roughness  $Rz$  and internal stress  $\sigma$  with substrate bias voltage  $V_B$ .

MPa) であったが，本実験でのこれ以外の皮膜ではすべて圧縮応力が生じていた。

Fig. 5 は基板バイアス電圧を変化させたときの皮膜の破断面と表面を観察したものである。電圧を印加しないときには Thornton の分類法<sup>24)</sup>による zone I 構造の明瞭な柱状晶を呈し，表面の起伏もそれを反映した状態を示しているが (Fig. 5 (a))，わずかな負電圧の印加で緻密な構造へと変化し (b) ~ (d))，繊維状の zone T 構造へと移行している。大略的には Fig. 4 は Fig. 5 の表面状態を反映した結果となっている。ただ

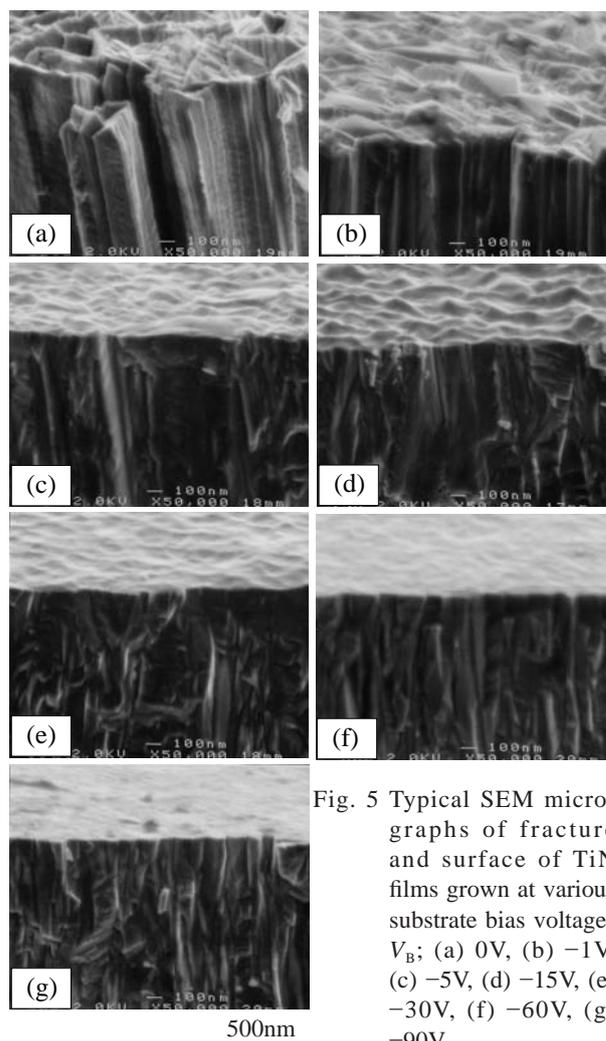


Fig. 5 Typical SEM micrographs of fracture and surface of TiN films grown at various substrate bias voltages  $V_B$ ; (a) 0V, (b) -1V, (c) -5V, (d) -15V, (e) -30V, (f) -60V, (g) -90V.

し, Fig. 5 (a) ~ (c) の表面状態は粗さが減少しているように見えるが, Fig. 4 では増大している. Fig. 4 は皮膜構造にくらべると半径が 5  $\mu\text{m}$  の非常に大きな触針で, 評価長さ 4.0 mm(データサンプリング間隔 0.20  $\mu\text{m}$ ) で得られたものであり, 局所的な形態観察から判断される粗さ状態と異なる場合があるのはむしろ当然である. ただ, 算術平均粗さ Ra で表示しても Fig. 4 と同じ傾向が得られ, そのことはすべての測定でも同様であった. したがって, 本実験での粗さ測定は少なくとも粗さ変化の傾向については有意な結果を提示していると考えられる.

**(3) 被覆時間と表面粗さの関係**

Fig. 6 は被覆時間と表面粗さおよび内部応力との関係を示したものである. 被覆時間を延長するにしたがって粗さが増加している. 注目すべきは, 被覆時間の延長によって圧縮応力が減少するにもかかわらず粗さが増加しており, Fig. 2 および Fig. 4 とは完全に逆の傾向を示すことである. Fig. 6 の皮膜には亀裂などは一切生じておらず, また, Fig. 2 と Fig. 4 および Fig. 6 とでは粗さのレベルが大きく異なり, 圧縮応力の大きさにも相違はあるが, Fig. 2 および Fig. 4 と Fig. 6 とにおける圧縮応力と粗さの相関性の違いは被覆条件による粗さの変化は単純に圧縮応力の変化で捉えきれないことを示唆している.

**(4) 全ガス圧力と表面粗さの関係**

Fig. 7 に全ガス圧力を変化させたときの粗さと応力の変化を示す. ガス圧力によって皮膜の構成相も変わり, 0.45 Pa では  $\alpha$ -Ti に微量の  $\text{Ti}_2\text{N}$  が混在した皮膜である. また, 0.67 Pa ではごくわずかな  $\text{Ti}_2\text{N}$  を含むが,

実質的には TiN 単相と見なせる. 0.67 Pa 以上では圧力の増加とともに応力は減少しているが, 粗さは 1.60 Pa 付近で極大値を示しており, この場合も応力との相関性は見られない. なお, 粗さのガス圧力依存性を再確認するため, 基板を  $\phi 20 \times 1$  mm の円板に変えて, 蒸発源との距離 193.3 mm, 傾斜角 0.147 rad として皮膜作製を行ったが, この場合にも 0.67 Pa 付近に粗さの極大値が存在し, Fig. 7 とまったく同様なガス圧力依存性を示した.

**(5) その他のパラメータと表面粗さの関係**

上記以外のプロセスパラメータを変化させたときの表面粗さ Rz の変化を Table 3 に一括して示す. これらの場合も圧縮応力  $\sigma$  が増加すれば粗さも増加するという結果には必ずしもなっていない.

なお, Table 3 では Rz を皮膜の構成相, 化学組成, 堆積速度および結晶粒度などに対応させて示したが, それらと粗さの間に特定の関連性を見出すことはできなかった.

**4. 考察**

被覆温度が 330 ~ 558 K の範囲では皮膜の剥離や亀裂などによる表面粗さの劣化が見られたが, それ以外の条件では比較的平滑な表面状態を呈していた.

本章では亀裂などの形状欠陥がない皮膜の表面粗さが変化する原因について考察する. その際, 全ガス圧力を変化させた場合にのみ, ある圧力で粗さの極大値が存在するという特異な傾向を示していることに注目し, まずその理由を検討することにした.

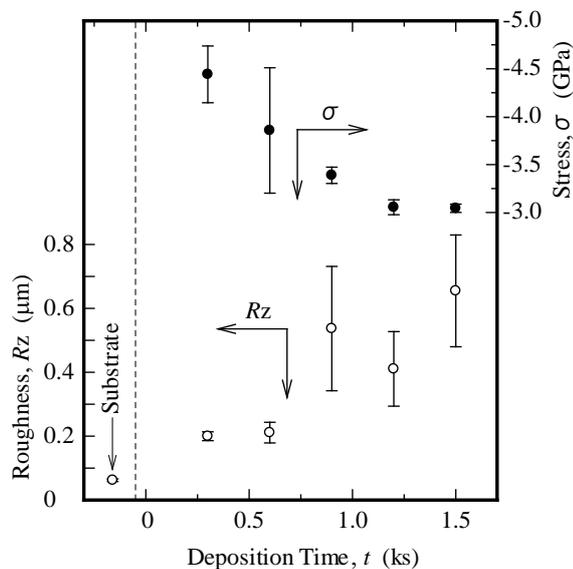


Fig. 6 Changes in surface roughness Rz and internal stress  $\sigma$  with deposition time  $t$ .

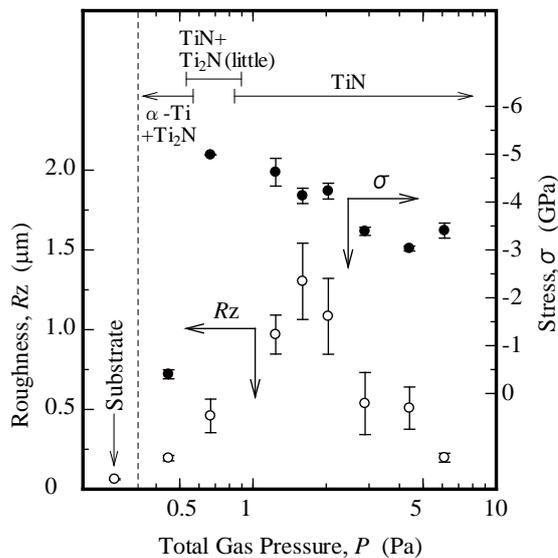


Fig. 7 Changes in surface roughness Rz and internal stress  $\sigma$  with total gas pressure  $P$ .

Table 3 Changes in properties with an increase in process parameter\*1.

Parameters *2	$R_z$	$\sigma$ *3	Phase	Composition		Deposition rate	Grain size (TiN)	hardness	Temperature			
				[O]	[N] / [Ti]				Substrate	Deposition chamber	Evaporation chamber	
$T$	↓	↓	TiN	↓	↑	—	↑	↓	↑	↑	—	
$t$	↑	↓	TiN	↓w	↑	—	↑	↓w	↑	—	↑	
$I_b$	↑	↓w	TiN	—	↓w	↑	↑	↓w	↑	—	↑	
$V_B$	↓	↑~↓w	TiN	↓	↑~↓w	—	↓~↑w	↑~↓w	↑	—	—	
$P$	↑~↓	↓	TiN Ti <sub>2</sub> N $\alpha$ -Ti	↓	↑	↓	↑	↓	—	—	—	
$R_{N_2}$	2.89Pa	↑	↓w	TiN	—	—	↑	↑w	↓w	↑	—	↑
	0.67Pa	↑	↑w	TiN+Ti <sub>2</sub> N*4	↓	↑	↑	unmeasured	↑	↑	—	↑
$L$	↑	↑w	TiN	—	—	↓	↓	↑w	↓	↓	—	
$\theta$	↓	↑~↓	TiN	—	—	↓	↓w~↑w	—	↓~↑	—	—	

\*1 ↑, increased ; ↓, decreased ; ↑~↓, decreased after increasing ; ↓~↑, increased after decreasing ; w, varied weakly ; —, not varied.

\*2 See Table 2.

\*3 Compressive stress except when substrate bias voltage was not applied.

\*4 There existed only a little Ti<sub>2</sub>N.

Fig.8 にガス圧力を変化させたときの X 線回折図形を示す. 回折線強度が顕著な変化を示すのは TiN111 回折線と TiN220 回折線であり, 圧力低下とともに TiN111 回折線の強度は急速に減少し, 逆に TiN220 回折線の強度は著しく増大した. そこで優先配向の程度を数値化するため, 次式により組織係数を求めた<sup>25)</sup>.

$$T_{h'k'l'} = \frac{I_{h'k'l'} / I_{h'k'l'}^0}{(1/n) \sum_0^n (I_{hkl} / I_{hkl}^0)} \quad (3)$$

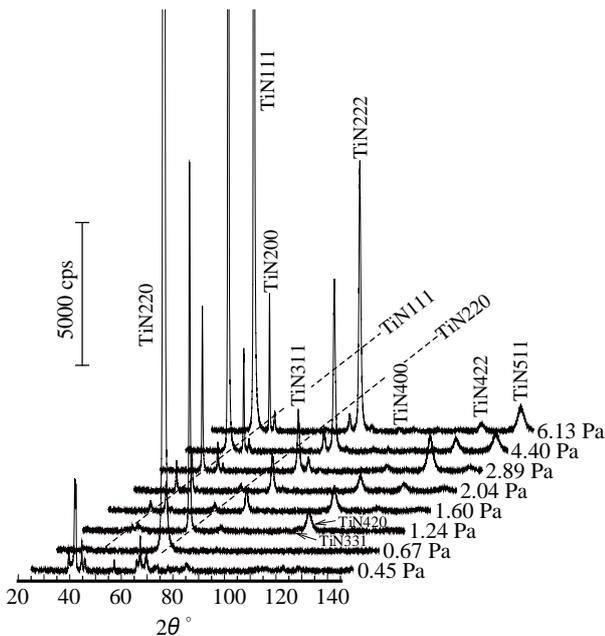


Fig. 8 X-ray diffraction patterns obtained from titanium nitride films deposited under various total gas pressures  $P$ .

ここで, 分子はランダムな方位配列を有する皮膜の  $h'k'l'$  回折線強度 (標準強度)  $I_{h'k'l'}^0$  に対する測定回折線強度  $I_{h'k'l'}$  の比を表し, 分母は観察されたすべての回折線における強度比の平均値である. 組織係数  $T_{h'k'l'}$  が 1 より大きいほどその面方位に優先的に配向している度合いが強いことを示す.  $n$  は計算に用いた回折線の数で, 後述する Fig. 10 の 10 本の回折線を用いた. 標準強度の算出には JPCDS カード (38-1420) の値を用いた. Fig. 9 にガス圧力による  $T_{111}$  と  $T_{220}$  の変化を示すが, それによると Fig. 7 で粗さの極大値を示した圧力で優先方位が入れ替わっている. 皮膜に圧縮応力が

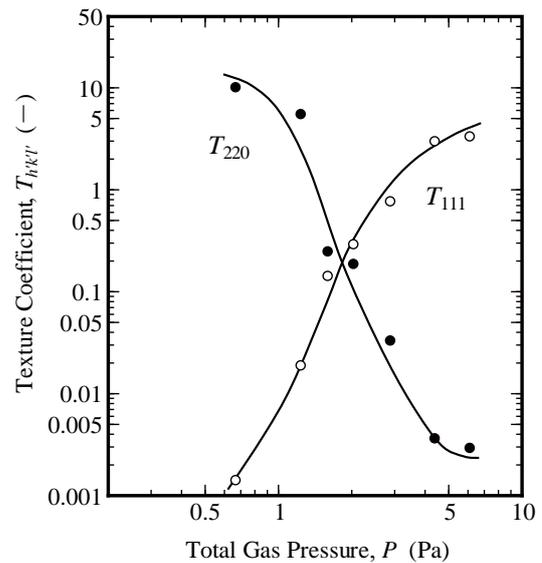


Fig. 9 Variations in texture coefficient  $T_{h'k'l'}$  with total gas pressure  $P$  for TiN films.

作用すると基板表面に垂直な方向に格子面間隔が広がるが<sup>26)</sup>、柱状晶における基板表面に平行な格子面の方位が各柱状晶で異なるような皮膜では弾性定数の結晶異方性により各柱状晶の基板表面に垂直方向の歪量が異なり、表面に微少な起伏を引き起こすものと考えたと Fig. 7 と Fig. 9 の対応性が理解できる。

そこで基板表面に垂直な方向の歪量が面方位によってどの程度異なるかを知るために、各回折線のピーク位置のずれから算出してみた。一例として、基板バイアス電圧 -15 V の皮膜で得られた結果を Fig. 10 に示す。TiN は非化学量論組成の著しい化合物で<sup>27)</sup>、格子定数  $a$  は化学組成によって大きく変動するので、無歪状態の  $a$  は Pearson がまとめたデータ  $([N] / [Ti]-a)$ <sup>28)</sup> に EPMA 分析によって得た  $[N] / [Ti]$  を当てはめて求めた。また、系統誤差は圧縮応力の少ない電圧 -1 V の皮膜に対して求めて補正を行った。面方位によって歪量にかなりの違いがあることがわかる。

ところで、基板バイアス電圧が -15 V の皮膜の厚さは 5.64  $\mu\text{m}$  であるが、これに Fig. 10 の  $\epsilon'_{33}$  の最大と最小の差を乗じると 0.038  $\mu\text{m}$  となる。すなわち、-15 V の皮膜表面ではこの程度の高低差をもった起伏を生じる可能性があるが、Fig. 5(d) の表面の起伏状況から判断してもそのことに大きな矛盾はないようである。したがって Fig. 10 の  $\epsilon'_{33}$  値は妥当な結果を示していると言える。なお、Fig. 4 での  $Rz$  0.18  $\mu\text{m}$  とくらべるとかなり小さい値であるが、 $Rz$  値との違いは測定法とその値の定義との相違によるものと考えられる (2 (2)

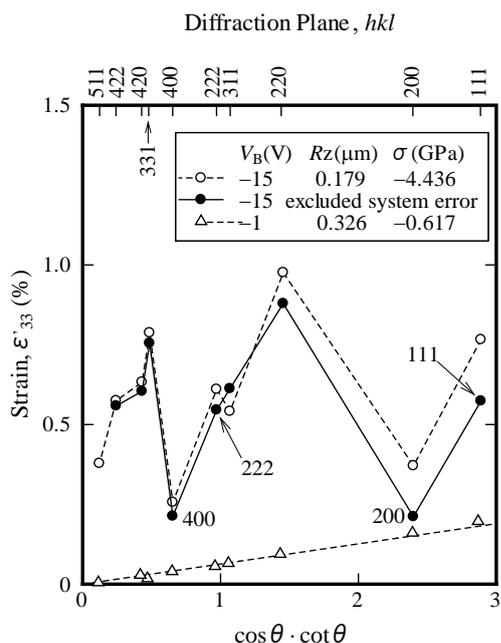


Fig. 10 Elastic strain  $\epsilon'_{33}$  measured perpendicular to the substrate surface, for TiN films.

(A) 項参照).

組織係数によって表面粗さの変化を説明できるか否かをさらに確認するために基板バイアス電圧を変えて作製した皮膜について検討した結果を Fig.11 に示す。この場合も Fig. 4 で粗さが最大となる電圧付近で  $T_{111}$  と  $T_{220}$  が交差している。なお、Fig. 11 の回帰曲線は引張応力を示した  $V_B = 0$  V と圧縮応力の小さい -1 V のデータを除いて求めたものである。

他のプロセスパラメータを変えて作製した皮膜における表面粗さと組織係数の対応性を検討したところ、被覆時間 ( $T_{111}$ ,  $T_{422}$ ) と基板の傾斜角 ( $T_{111}$ ,  $T_{311}$ ) では良好な対応性を示したが、電子ビーム電流 ( $T_{111}$ ,  $T_{422}$ ) および基板と蒸発源との距離 ( $T_{111}$ ,  $T_{511}$ ) での対応性はそれらよりも若干劣っていた。一方、窒素ガス混合比を変えた皮膜では全ガス圧力が 2.89 Pa の場合は混合比が 0.975 のときのデータを除けば ( $T_{111}$ ,  $T_{422}$ ) が比較的良好な対応性を示し、0.67 Pa では弱いながらも ( $T_{111}$ ,  $T_{220}$ ) に対応性が認められた。なお、被覆温度の場合はこのような微視的形狀変化による粗さ変化よりも皮膜の剥離、亀裂および欠落による影響が大きく (330 ~ 558 K), 組織係数で論議の対象としている平滑面でのデータ数が不足していた。

このように、皮膜内の圧縮応力がある程度大きいときの比較的平滑な表面の粗さ変化は組織係数の変化で説明することができる。すなわち、皮膜面にある特定の格子面が優先配向している皮膜では、優先配向の程度が強いほど柱状晶間の歪量に差が少ないために表面粗さが小さくなると考えられる。その際、優先配向面の種類には関係しない。

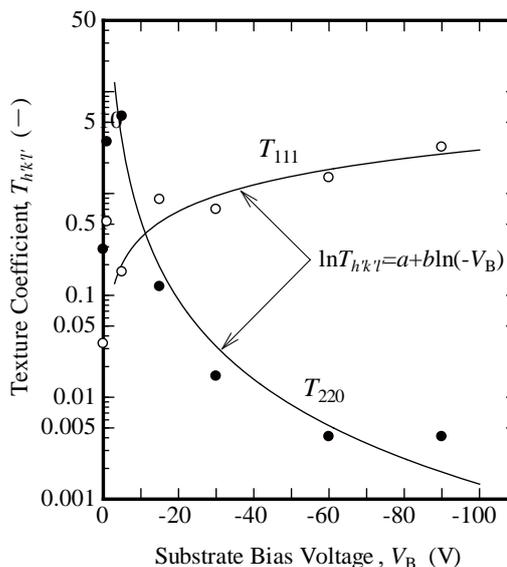


Fig. 11 Variations in texture coefficient  $T_{h'kl'}$  with substrate bias voltage  $V_B$  for TiN films.

## 5. おわりに

HCD方式イオンプレーティング法によって作製したチタン窒化物皮膜の表面粗さにおよぼすプロセスパラメータの影響を調べた。低温域 (<558 K) では皮膜内に 4 GPa を越える圧縮応力を生じ、それによって形成される剥離、亀裂および微細な欠落が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、ある特定の結晶方位に強く優先配向した皮膜ほど減少する傾向を示した。種々の面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すると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。

## 参考文献

- 1) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之: 日本金属学会誌, **59** (1995) p.303.
- 2) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63** (1999) p.949.
- 3) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64** (2000) p.508.
- 4) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65** (2001) p.972.
- 5) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65** (2001) p.981.
- 6) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66** (2002) p.935.
- 7) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.17 (2003) p.11.
- 8) 三浦健一, 石神逸男: 熱処理, **43** (2003) p.201.
- 9) K. Miura, I. Ishigami and T. Usui: Mater. Trans., **45** (2004) p.102.
- 10) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66** (2002) p.944.
- 11) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.12 (1999) p.15.
- 12) 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.
- 13) 星野英光, 石神逸男, 三浦健一, 上田順弘: 日本熱処理技術協会第 46 回講演大会講演概要集, (1998) p.29.
- 14) P. Sathrum and B. F. Coll: Surf. Coat. Technol., **50** (1992) p.103.
- 15) M. Egawa, K. Miura, M. Yokoi and I. Ishigami: Surf. Coat. Technol., **201** (2007) p.4873.
- 16) C. N. Tai, E. S. Koh and K. Akari: Surf. Coat. Technol., **43/44** (1990) p.324.
- 17) H. Randhawa, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) p.2755.
- 18) 深井利嗣: セラミック蒸着被覆によるプロセスプラント用制御弁のエロージョン・コロージョン防止技術に関する研究, 大阪大学 学位論文, (1995 年 1 月) p.139.
- 19) 榮川元雄, 三浦健一, 横井昌幸, 石神逸男: 表面技術, **57**, (2006) p.283.
- 20) 日本材料学会編: X線応力測定法, 養賢堂 (1981) p.60.
- 21) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 綱澤榮二: 日本金属学会誌, **58** (1994) p.461.
- 22) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35** (1995) p.314.
- 23) B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1978) p.102.
- 24) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974) p.666; **12** (1975) p.830.
- 25) P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Bellamy and G. Tappin: Corros. Sci., **24** (1984) p.547.
- 26) A. J Perry: Thin Solid Films, **170** (1989) p.63.
- 27) T. B. Massalski, J. I. Bennett and H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, American Society for Metals, (1987) p.1655.
- 28) W. P. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1958) p.1030.

# タオル製品の快適性

## *Comfort in Towel Use*

宮崎 克彦\*      馬淵 伸明\*      宮崎 逸代\*  
*Katsuhiko Miyazaki    Mabuchi Nobuaki    Itsuyo Miyazaki*

(2008年6月19日 受理)

Two main characteristics that many consumers demand for towels are assumed to be water absorbency and so-called softness. However, it is difficult to achieve a good balance between these two characteristics when manufacturing cotton towels because the degreasing process of woven towels usually increases water absorbency but reduces softness. For this study, loop pile towels of three types with different water absorbency were prepared; several mechanical properties were examined. Organoleptic examination using semantic differential (SD) method was also used: we analyzed people's perceived comfort during facial drying with towels, with emphasis on water absorbency and softness as evaluating factors. Results show that the perceived comfort during facial drying tended to be more relevant to water absorbency than softness. Softness of loop pile towels with similar surface conditions, as evaluated at organoleptic examination, was linked to elongation strain in the bias direction.

キーワード：タオル, 綿, やわらかさ, 吸水性, 快適性

### 1. はじめに

近年、タオル業界は、低価格の輸入品の増加に伴い、生産量の減少を余儀なくされている。その対策として、消費者ニーズを的確に反映した商品開発が求められている。タオルは生活に密着した製品であり、その用途は多様であるが、機能面では、吸水性と“やわらかさ”が代表的な消費者ニーズとして挙げられる。しかしながら、その両立には大きな課題がある。すなわち、タオル素材として最も多く用いられている綿繊維は、天然の状態では、ペクチン、蠟分などが繊維表面を覆っており、これらを除去することで吸水性は高められる反面、“やわらかさ”が失われ、風合いはかたくなるという特徴がある。

吸水性は、実際に使用するまでわからないため、消費者が商品を手にして確かめることができる“やわらかさ”に重点をおいた製品設計がなされることが多い。そのため、実際にタオルを使用した時に、消費者が吸水性に満足しない場合が多々ある。

筆者らは、これまで後晒しタオルの高吸水性製品開発を行い<sup>1)</sup>、高吸水性タオルを使用した際の快適性を体幹部皮膚表面温度と吸水性の視点から報告している<sup>2,3)</sup>。しかし、タオルの“やわらかさ”に関わる「手触り」、「肌触り」といった風合い面からの検討は十分ではなかった。

そこで、本報告では、タオルの“やわらかさ”と吸水性の両方を因子として、タオルを洗顔後の水分の拭き取りに使用した際の快適性について分析した結果について述べる。

### 2. 実験方法

#### (1) 試料

実験試料に市販タオルを用いた場合、原料素材や織物構造の違い、最終仕上げ剤の影響などにより、“やわらかさ”や吸水性を分析する上で不確定要素が多い。そこで、本研究では同一綿糸を原料とし、同一条件で製織を行った原反を用いて、後晒し加工工程における脱脂の程度を変化させて、同一織物組織で吸水性が異なるタオルを作製し、実験に供した。

\* 化学環境部 繊維応用系

Table 1 Specifications of samples.

Sample		a	b	c
Size (cm×cm)		87×33	89×34	89×34
Weight (g/piece)		113	110	107
Material		Cotton 100%		
Density (picks/cm)	Warp	25.2		
	Weft	21.7		
Yarn count (tex)	Warp	30		
	Pile	30		
	Weft	30		
Pile ratio		7.6		

Table 1 に試料の作製仕様を示す。地経糸、パイル糸ならびに緯糸は、綿 100 % の 30 tex 単糸を用いた。組織は、緯 3 本タオル組織の両面パイル織である。

吸水性は、脱脂の程度によって次の 3 条件に設定した。まず、ほとんど脱脂を行わず、吸水性を低くしたものを試料 a とし、一方、高度に脱脂を行い、吸水指数 800 以上としたものを試料 c とした。試料 b は、最大吸水速度が a と c の中間程度となるように脱脂を行った。なお、吸水指数、最大吸水速度については、(3) 吸水性の試験方法で詳述する。

また、いずれの試料も柔軟剤、吸水剤等の最終仕上げ剤は使用しなかった。

Table 2 に試料の吸水性を示す。

## (2) "やわらかさ"の指標とする物性とその試験方法

タオルの"やわらかさ"の指標<sup>4)</sup>として、バイアス方向の伸張特性、表面特性ならびに圧縮特性の 3 つを選定し、それぞれ材料試験機((株)島津製作所製 AG-10kNG 型)を用いて、下記の方法で測定した。

### (A) バイアス方向の伸張特性

試験片の大きさは、300 mm × 300 mm とし、バイアス方向(たて、よこに 45 度の方向)につかみ幅 60 mm、つかみ間隔 120 mm でグラブ法のつかみ方によって試験片を把持した。引張速度は 120 mm/min とし、2.4 N 荷重時の伸び(mm)を測定して、次の(1)式よりバイアス方向の伸張ひずみを算出した。

$$\begin{aligned} & \text{バイアス方向の伸張ひずみ} \\ & = 2.4 \text{ N 荷重時の伸び} / \text{つかみ間隔} \quad (1) \end{aligned}$$

### (B) 表面特性

表面特性として、平面摩擦法による動摩擦係数  $\mu$  を測定した。加圧子は、大きさ 50 mm × 50 mm で、#24 (0.55 mm) ステンレス線を巻きつけたものを用いた。試験片の大きさは、300 mm × 300 mm とし、押圧荷重

Table 2 Characteristics on water absorbency.

Sample	Maximum rate of water absorption (ml/s)	Water absorption index
a	0	0
b	0.09	583
c	0.17	884

0.98 N, 移動速度 100 mm/min で行った。測定は、試験片の 4 方向全てについて行い、動摩擦係数  $\mu$  は、それらの平均として算出した。

### (C) 圧縮特性

試験片の大きさは、200 mm × 200 mm とし、4 枚重ねて、直径 100 mm の円形の加圧子を用いて、圧縮速度 10 mm/min で測定した。また、次の(2)、(3)式より圧縮率 Cr, 圧縮弾性率 Ce を算出した。

$$Cr = (T_0 - T_m) / T_0 \quad (2)$$

$$Ce = (T_1 - T_m) / (T_0 - T_m) \quad (3)$$

ここで、 $T_0$ : 0.05 kPa 下の厚さ (mm)

$T_m$ : 1 kPa 下の厚さ (mm)

$T_1$ : 1 kPa から荷重を減じ、再び 0.05 kPa とした時の厚さ (mm)

### (3) 吸水性の試験方法

吸水性測定装置(深海製 WKM350-H20U1-10)を用いて、JIS L 1907 7.3 により、最大吸水速度および最大吸水速度時点の吸水量(表面吸水法)を測定した。また、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吸水指数  $Y$ <sup>5)</sup> を(4)式により算出した。

$$Y = 2545V + 1411W + 79 \quad (4)$$

ここで、V: 最大吸水速度 (ml/s)

W: 最大吸水速度時点の吸水量 (ml)

なお、(4)式において、高吸水性タオルの目安は、吸水指数 800 以上と提唱されている<sup>5)</sup>。

### (4) 洗顔後の水分の拭き取りに関する官能評価

10 代～80 代までの男女 286 人の一般消費者を被験者として、使用用途を洗顔後の水分の拭き取りに限定した SD 法によるタオルの快適性に関する官能評価を行った。評価の際、洗顔方法、拭き取り方法については特別な指示を与えず、被験者の通常通りの方法で行った。評価項目は、「手触り」、「肌触り」、「吸水性」、「拭き取り易さ」、「快適性」の 5 項目である。なお、「快適性」の項目はこの官能評価試験の総合評価という位置付けで設定した。評価は、5 段階を点数化する方法(-2 点, -1 点, 0 点, +1 点, +2 点)で行い、被験者は、洗顔・タオル使用後に調査用紙に評価を記入すること

Table 3 Mechanical characteristics of samples.

Sample	a	b	c
Elongation strain in bias direction	0.15	0.11	0.11
$\mu$	0.38	0.38	0.36
Cr	0.26	0.29	0.25
Ce	0.50	0.52	0.49

とした。

### 3. 結果と考察

#### (1) 試料の物性

タオルの“やわらかさ”の指標として選定した3種類の特性の測定結果を Table 3 に示す。

まず、試料のバイアス方向の伸張特性は、試料 a が最も大きく、試料 b と試料 c は同じ値を示している。試料 a は、ほとんど脱脂をしていないために、繊維表面が滑り易く、同一の織物組織でありながら、他の2試料よりも変形し易くなっていることに起因していると考えられる。

表面特性に関しては、動摩擦係数  $\mu$  は、試料 a と試料 b が同じ値で、試料 c が若干小さい。一般に、この

値は、カットパイルのタオルの場合、約 0.6 程度の大きな値を示す。しかしながら、本実験における試料は、同一の糸使い、織り密度で作製されたループパイルであるため、少なくともタオルの表面状態に大きな違いは生じない。それを反映して、表面物性としての動摩擦係数にもほとんど差は認められなかったものと考えられる。

圧縮特性について見てみると、圧縮率 Cr、圧縮弾性率 Ce とともに、試料 b > 試料 a > 試料 c となっている。しかし、試料 a と試料 c の値は類似しており、試料 b が他に比較して若干、圧縮特性に優れると位置付けられる。

#### (2) SD 法による評価結果と官能評価項目の相関係数

Fig. 1 に被験者 286 人の SD 法評価点の平均スコアを示す。試料 a は、「手触り、肌触りともにやわらかく、吸水性は悪く、拭き取りにくく、不快」と評価された。試料 b は、「手触りはややかたく、肌触りは普通よりも少しかたく、吸水性は良く、拭き取り易さは良く、やや快適」と評価された。試料 c は、「手触りはかたく、肌触りはややかたく、吸水性は良く、拭き取り易さは良く、やや快適」と評価された。

また、Table 4 に官能評価項目の相関係数を示す。「手触り」と「肌触り」、「吸水性」と「拭き取り易さ」に強い相関がある。また、「快適性」は、「吸水性」および「拭き取り易さ」と相関し、「手触り」、「肌触り」とはむしろ負の相関関係にあるという結果が得られた。

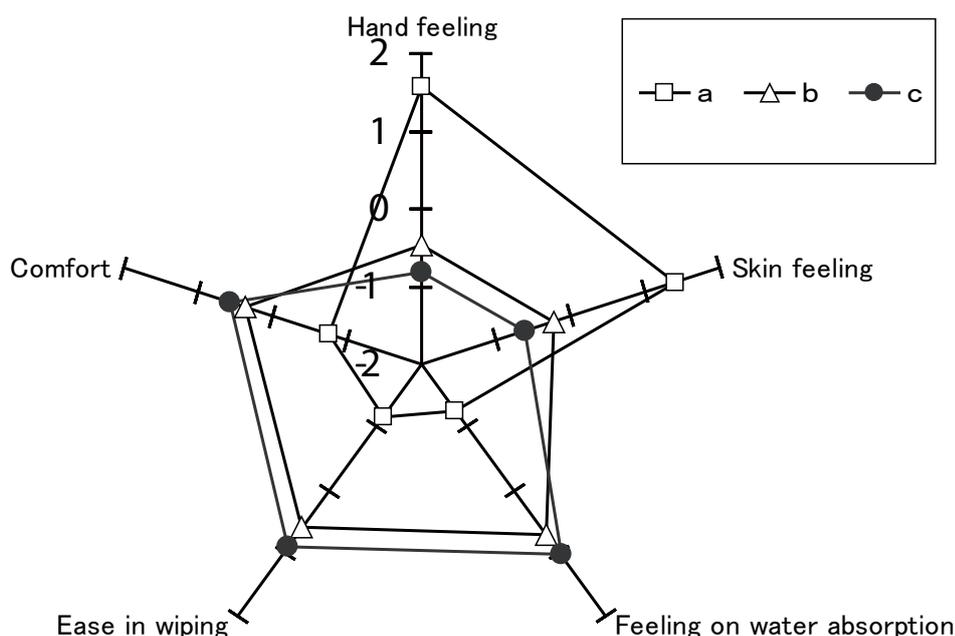


Fig. 1 Mean scores of each evaluation items determined with organoleptic examination by SD method.

Table 4 Correlation coefficients between each evaluation items.

	Hand feeling	Skin feeling	Feeling on water absorption	Ease in wiping	Comfort
Hand feeling	1				
Skin feeling	0.836	1			
Feeling on water absorption	-0.598	-0.509	1		
Ease in wiping	-0.542	-0.450	0.891	1	
Comfort	-0.374	-0.255	0.749	0.787	1

### (3) “やわらかさ”と吸水性に関わる物性値とSD法評価点

Fig. 1のSD法評価点において、手触り、肌触りの項目は、試料aのみが突出して高い評価点を得ている。次いで試料b、試料cの順であり、試料bと試料cの差は小さい。筆者らは、これまでの研究において、人が手でタオルの“やわらかさ”を感知する時、バイアス方向の伸張特性、表面特性ならびに圧縮特性から複合的に判断していること、そのため、1つの物性値を単独指標としてタオル製品全般の“やわらかさ”の順位付けをすることは難しいことを明らかにしてきた<sup>9)</sup>。しかしながら、手触り、肌触りの項目に関し、試料aのみが突出して高い評価点を得たことから、本研究のように表面状態の差が小さく、表面特性が類似したループパイルの製品群に限定すれば、圧縮特性よりもバイアス方向の伸張特性が、消費者の“やわらかさ”に対する感覚に最も近い指標になり得ると示唆される。

なお、試料b、試料cがマイナス評価点になっていることについては、試料に柔軟剤仕上げを施していない点を考慮しておく必要がある。市販品や家庭における洗濯では、柔軟剤を使用してやわらかい風合いにするケースが多く、その感覚との比較でマイナス評価されたものと考えられる。

一方、吸水性に関しては、Fig. 1に示すように試料cが最も高い評価点を得た。次いで試料b、試料aの順であり、最大吸水速度および吸水指数の順と一致している。最大吸水速度0の試料aは、評価点-1以下であり、消費者は吸水性の悪さを的確に感じている。しかし、吸水性が良いと評価された試料cと試料bを比較してみると、試料cは、試料bの約2倍の最大吸水速度を有するにも拘わらず、評価点の差は小さい。このことから、洗顔時の水分拭き取りにタオルを使用する際、吸水性に関して過剰に大きな性能を付与して

も、消費者の感覚としては必ずしも高い評価を与えないことがわかる。

拭き取り易さの項目は、吸水性の項目と同様に、試料cが最も高い評価点を得た。次いで試料b、試料aの順であり、この項目でも試料aは評価点-1以下である。これらのことから、吸水性の高いタオルは拭き取り易く、吸水性の低いタオルは拭き取りにくい、すなわち、吸水性測定装置による評価結果が、拭き取り易さというタオルの実用性能をよく反映していることがわかる。

本研究の官能評価における総合評価的な位置付けとなる快適性の項目についても、試料c、試料b、試料aの順に評価点が高く、吸水性と拭き取り易さと同様の傾向であり、吸水性の良い、拭き取り易いタオルを消費者は快適に感じていることがわかる。

タオルの製品設計においては、消費者が直接確かめることのできる“やわらかさ”に重点をおいた設計が主流となっている。しかし、本研究で得られたように、実際に洗顔時に使用した際に、吸水性の高いタオルを人は好ましく快適に感じるという結果を、如何に今後の製品設計に生かしていくか、店頭表示に反映するかが重要であると考えられる。また、吸水性に関して、実使用時に人が快適と感じるに必要十分な性能がどのレベルなのか、その見極めが今後の課題である。

## 4. まとめ

タオルを洗顔後の水分の拭き取りに使用した時に感じる快適性について、“やわらかさ”と吸水性の2つの視点から、一般消費者286人の官能評価結果に基づくSD評価法により分析した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 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は快適性評価が高く、

吸水性の低いタオルは快適性評価が低い。

- (2) 表面特性が類似したループパイルの製品群に限定すれば、圧縮特性よりもバイアス方向の伸張特性が、消費者の“やわらかさ”に対する感覚に最も近い指標になると考えられる。
- (3) 吸水性に関しては、過剰な性能を有していても、消費者の使用感としては必ずしも高い評価を受けない。

### 参考文献

- 1) 宮崎克彦, 宮崎逸代, 赤坂長吉, 坂井芳男: 大阪府立産業技術総合研究所研究所報告, No.16 (2002) p.15.
- 2) 宮崎克彦, 山本貴則, 片桐真子, 井上裕美子: 平成 15 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, (2003) p.32.
- 3) 山本貴則, 片桐真子, 宮崎克彦, 木村裕和, 松本陽一: 大阪府立産業技術総合研究所研究所報告, No.20 (2006) p.93.
- 4) 馬淵伸明, 宮崎克彦: 平成 17 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, (2005) p.94.
- 5) アパレル製品等品質性能対策協議会 (通産省): 高吸水性製品分科会報告書, (1991)
- 6) 宮崎克彦, 馬淵伸明, 宮崎逸代: 平成 18 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, (2006) p.84.



# 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

## *Development of Silsesquioxane-type Gate Insulating Films and Properties of Its-based Organic Thin Film Transistors*

村上 修一*	濱田 崇**	戸松 賢治***
<i>Shuichi Murakami</i>	<i>Takashi Hamada</i>	<i>Kenji Tomatsu</i>
上田 祐輔***	山崎 沙織****	永瀬 隆***
<i>Yusuke Ueda</i>	<i>Saori Yamazaki</i>	<i>Takashi Nagase</i>
小林 隆史***	松川 公洋*****	内藤 裕義***
<i>Takashi Kobayashi</i>	<i>Kimihiko Matsukawa</i>	<i>Hiroyoshi Naito</i>

(2008年6月20日 受理)

Silsesquioxane-type gate insulating films were prepared using a sol-gel method for use in organic thin film transistors (OTFTs). Results show that the spin-coated poly(methyl silsesquioxane) (PMSQ) and poly(methyl cyano silsesquioxane) (CN-PMSQ) with a low thermal treatment of 150°C respectively exhibit relative dielectric constants of 3.9 and more than 10. Top-contact OTFTs fabricated using PMSQ or CN-PMSQ gate insulating film and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as the organic semiconductor show higher field-effect mobility than that of OTFT with a silicon thermal oxidation gate insulator, demonstrating that these silsesquioxane-type gate insulating films are candidate materials for use in OTFTs.

キーワード：有機薄膜トランジスタ，溶液プロセス，ゲート絶縁膜，ポリシルセスキオキサン

### 1. はじめに

有機材料から構成される有機薄膜トランジスタ(有機 TFT: thin film transistor)は、有機材料の有する軽量、柔軟性、耐衝撃性といった特徴を活かし、印刷技術などを応用して電子回路の大面积化、作製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や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<sup>1-4)</sup>。特に、化学合成により生み出される数多くの有機化合物とその組合せから、今後の有機 TFT の高性能化が期待できる。

有機 TFT の性能を決定する因子として、高い電界効果移動度を示す有機半導体材料、微細加工によるソース・ドレイン電極間隔(チャンネル長)、高い誘電率を示すゲート絶縁膜、有機半導体/ゲート絶縁膜界面、パッシベーション膜など多数あり、電子ペーパーなどへの応用に向けて大きな課題も残されている。

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

\* 情報電子部 電子・光材料系  
 \*\* 独立行政法人科学技術振興機構  
 \*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科  
 \*\*\*\* シチズンホールディングス株式会社  
 \*\*\*\*\* 大阪市立工業研究所

のトランジスタ特性の評価結果より，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関する知見を得た．本稿では，以上の結果について述べる．

2. ゲート絶縁膜の製膜と誘電特性

(1) ポリシルセスキオキサンの合成

現在までに有機 TFT のトランジスタ特性の評価ではゲート絶縁膜として従来の代表的なシリコン熱酸化膜が用いられることがあったが，有機 TFT のフレキシブル化，軽量化，製造コストの低減化には塗布型ゲート絶縁膜が極めて重要となる．塗布型ゲート絶縁膜として高い電気的絶縁性を示す polyimide や poly(vinylphenol) (PVP) などが活発に研究されている<sup>5,6)</sup>．これらの材料は高分子系としては優れた機械的強度，耐熱性を有するなどの特徴があるが，その焼成に高い温度を必要としたり，特定の化学溶媒に侵されやすいなど化学安定性に乏しい一面もあり，改善が進められている．

筆者らは溶液プロセスを用いた有機 TFT の作製において有機半導体層の塗布に対する化学安定性が高く，また低温での製膜・焼成が可能であることが期待できるゲート絶縁膜として架橋型ポリマーのポリシルセスキオキサンに着目し，ゾルゲル法を用いて塗布型ゲート絶縁膜の開発を行った．Fig. 1 にポリシルセスキオキサンの化学構造を示す．

ポリシルセスキオキサンの合成は触媒としてギ酸を用い，溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエチルアセテート (PGMEA) を用い，有機官能性アルコキシシランをゾルゲル法により加水分解重縮合させることを行った．現在までに，Fig. 2 に示すように，メチルトリエトキシシランからゾルゲル法により，ポ

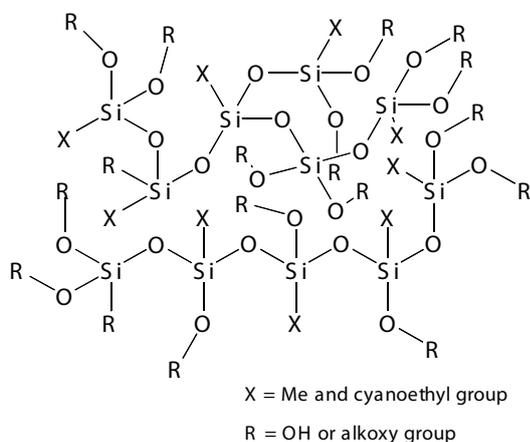


Fig. 1 Structure of polysilsesquioxane.

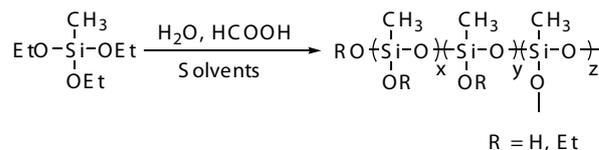


Fig. 2 Synthesis of PMSQ.

リシルセスキオキサンのケイ素にメチル基を結合させたポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) の合成を行った．さらに，高誘電率化を目的としてメチル基とシアノエチル基をケイ素に結合させた共重合体 (CN-PMSQ) の合成を行った．

(2) ポリシルセスキオキサンの製膜と誘電特性

本研究では，誘電特性の評価において，Al/ ポリシルセスキオキサン薄膜 / Al のサンドイッチ構造を有する素子を作製した．誘電特性評価用素子の作製では，まず，ガラス基板表面にメタルマスクを通じて Al を真空蒸着し，3 mm の帯状の電極を形成した．次に，この Al/ ガラス基板をアセトン，イソプロパノールで超音波洗浄し，さらに，UV/ オゾン処理を行い，表面の残留有機物の除去を行った．それから，合成したポリシルセスキオキサンのゾル溶液をスピコートした．膜厚が 100–2000 nm となるようポリシルセスキオキサン (PGMEA 溶液) の濃度を 8–20 wt% とした．スピコート後，基板をホットプレート上で 70 °C にて 1 時間乾燥させ，さらに 150 °C にて 1 時間焼成させた．その後，室温まで自然冷却させた．最後に，上部電極となる Al をメタルマスクを用いて下部電極と垂直に交差するよう真空蒸着した．誘電特性の評価は，Solartron 1260 型インピーダンスアナライザ，1296 型誘電率測定インターフェイスを用いて行った．

Fig. 3 に PMSQ 膜の比誘電率  $\epsilon_r$  の周波数依存性を示す．同図より， $10^{-3} \sim 10^5$  Hz の広い周波数域において  $\epsilon_r$  は 3.9 とほぼ一定となり，誘電分散は観察されな

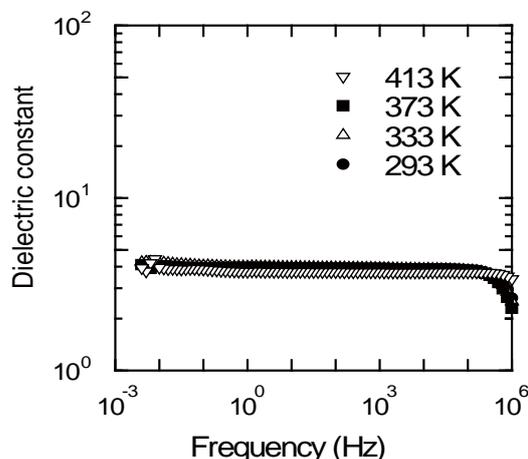


Fig. 3 Frequency dependence of  $\epsilon_r$  of the PMSQ film.

かった。したがって、イオン伝導などの影響が極めて低いといえる。さらに、温度に対しても安定した特性を示すことが分かった。この結果より、本研究で開発した PMSQ 膜は有機 TFT に用いるゲート絶縁膜として期待できる薄膜材料であることが分かった。

Fig. 4 に CN-PMSQ 膜の  $\epsilon_r$  の周波数依存性を示す。1 kHz における  $\epsilon_r$  とシアノエチル基の割合を Table 1 にまとめたところ、シアノ基の割合が大きくなるにつれて  $\epsilon_r$  も大きくなることが分かった。また、上述した PMSQ 膜と異なり、低周波数側で  $\epsilon_r$  が高くなり誘電分

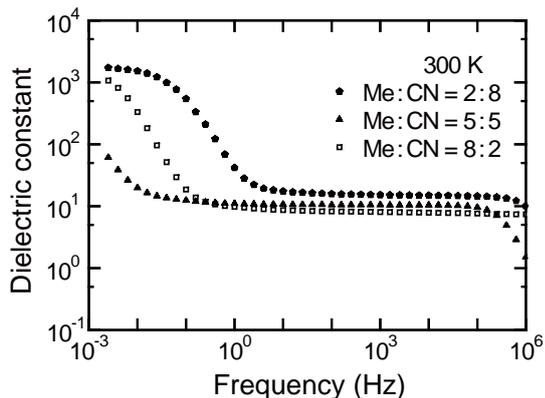


Fig. 4 Frequency dependence of  $\epsilon_r$  of the CN-PMSQ film.

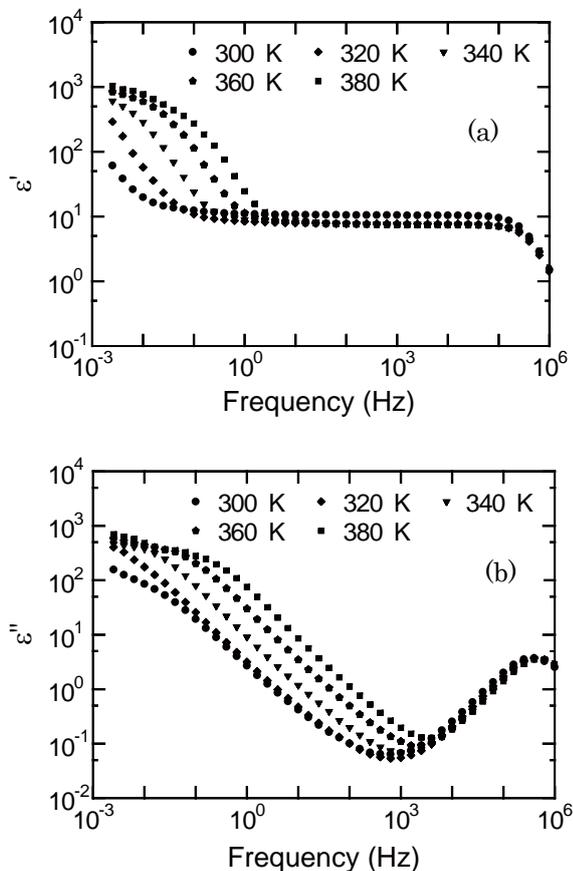


Fig. 5 Temperature dependence of (a)  $\epsilon_r$  and (b) the dielectric loss factor of the CN-PMSQ film.

Table 1 Relative dielectric constants of CN-PMSQ films with various cyano group ratio.

Cyano group ratio	20%	50%	80%
$\epsilon_r$	7.9	10	15

散が観測される。そこで、シアノエチル基を 50 % 含む CN-PMSQ 膜について誘電特性の温度依存性を調べた。その結果を Fig. 5 (a) (b) に示す。同図より、測定温度が高くなるほど、誘電分散の立ち上がりが高周波数側へシフトしていることが分かる。さらに、 $\epsilon_r$  と誘電損率が測定周波数に対してそれぞれ  $-1.5$  乗、 $-1$  乗に比例する傾向にあることから、不純物イオンが形成する空間電荷分極による誘電分散と考えられる<sup>7-9)</sup>。これらの結果から不純物イオンの理論式にフィッティングさせて<sup>10)</sup>、不純物イオン濃度と拡散定数を算出したところ、各温度に対して拡散定数は温度上昇に伴い大きくなる一方、不純物イオン濃度はほぼ一定となった。したがって、温度上昇により CN-PMSQ 膜から解離するイオンがほとんど存在しないことを示唆する結果となった。以上より、CN-PMSQ に見られる誘電分散は側鎖に導入された極性の高いシアノエチル基が合成中に引き寄せた不純物イオンが原因であることが考えられる。今後の確かな方法で CN-PMSQ の純度を上げることなどにより不純物イオンの影響の低減化が可能であることが期待できる。

### 3. 有機薄膜トランジスタの作製と特性

有機 TFT に関する研究開発では電界効果型トランジスタ (FET) が主流となっている。その素子はゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体、ソース・ドレイン電極から構成されており、積層構造、電極配置の違いからボトムコンタクト型、トップコンタクト型などに分類され、その素子構造は多種多様である<sup>11)</sup>。

電界効果型有機 TFT の動作原理は基本的には MIS (metal-insulator-semiconductor) FET と同じである。しかしながら、有機半導体の電気伝導機構、エネルギー準位、ソース・ドレイン電極からの電荷注入などについて不明な点が多く、また不純物の影響や作製方法のトランジスタ特性への影響についても今後の議論が待たれる。さらに、有機半導体 / ゲート絶縁膜界面、特にゲート絶縁膜の表面エネルギーも重要であることが知られている<sup>4, 12)</sup>。これは、ゲート絶縁膜の表面エネルギーが小さいと、有機半導体の結晶化が促進され電界効果移動度  $\mu$  が高くなるためと考えられている。

本節では、まず Fig. 6 (a) のようなトップコンタク

ト型有機TFTにおけるゲート絶縁膜の表面エネルギーとトランジスタ特性との相関関係について述べる。次に Fig. 6 (b) に示すように、前述した PMSQ や CN-PMSQ の単膜をゲート絶縁膜として用いてガラス基板上に作製した有機TFTのトランジスタ特性について述べる。

なお、本研究では、溶液プロセスにより製膜できる高分子半導体材料として、溶媒に対して優れた溶解性を示し、また比較的高い正孔移動度を持つ材料である poly (3-hexylthiophene) (P3HT) を用いた。

(1) ゲート絶縁膜表面の影響

ゲート絶縁膜の表面エネルギーとトランジスタ特性との相関関係について調べるため、Fig. 6 (a) に示すように、代表的なゲート絶縁膜であるシリコン熱酸化膜を用い、さらに、その表面を自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) で改質し、あるいはポリシルセスキオキサンとシリコン熱酸化膜の複合膜をゲート絶縁膜とし、表面エネルギーを変化させた。

有機TFTの作製は、 $n^+$ -Si基板(体積抵抗率は0.02  $\Omega$ ·cm以下)を熱酸化して、基板をゲート電極とした。ゲート絶縁膜(シリコン熱酸化膜:厚み300 nm)に前述のPMSQ膜塗布あるいはSAM処理を施し表面処理を行った。SAMには hexamethyldisilazane (HMDS) あるいは octadecyltrichlorosilane (OTS) を用いた。PMSQ膜は前述のようにスピコート、熱処理を行い製膜した。HMDS処理は、HMDSを500 rpm, 5 secの後2000

rpm, 20 sec でスピコートし、アセトン、イソプロパノールでリンスした後、ホットプレート上で60  $^{\circ}$ C、30分乾燥させた。OTS処理は、60  $^{\circ}$ Cに加熱した0.45 wt%のOTS(トルエン溶媒中)に15分間基板を浸漬しディップコートした。その後、アセトン、イソプロパノールでリンスし、ホットプレート上で60  $^{\circ}$ C、10分間乾燥させた。

次に、P3HT高分子有機半導体を塗布した。P3HTは大気中にさらすと酸素ドーピング等の影響により時間単位で劣化するため、本研究ではP3HT膜の塗布プロセス以降は窒素を導入したグローブボックス内で行った。塗布プロセスを下記のようにした。

- ① 1 wt% の P3HT(クロロホルム溶液)を 500 rpm, 5 sec の後 2000 rpm, 20 sec でスピコート
- ② 真空乾燥処理 (70  $^{\circ}$ C, 30 min)

膜厚は100–200 nmとした。

最後に、ソース、ドレイン電極としてAuをP3HT膜表面にメタルマスクを用いて真空蒸着した。膜厚は50 nmとした。有機TFTのチャンネル長は100  $\mu$ m, チャンネル幅は59.2 mmとした。

作製した有機TFTのトランジスタ特性の評価は窒素を導入したグローブボックス内で行った。Fig. 7 にシリコン酸化膜上にPMSQ膜を塗布した有機TFTの

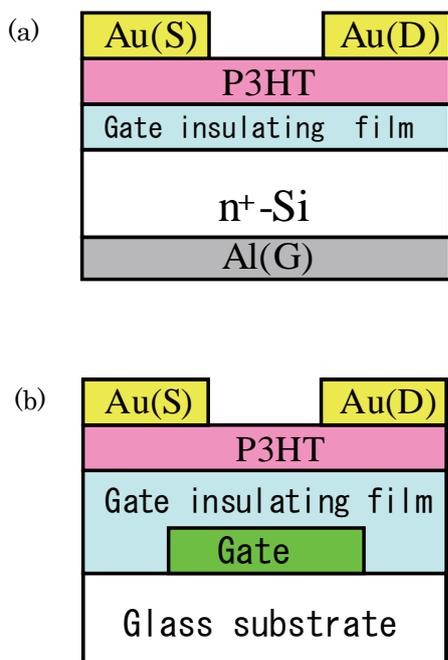


Fig. 6 Cross sectional illustration of the fabricated organic TFT using (a) the  $n^+$ -Si substrate and (b) the glass substrate.

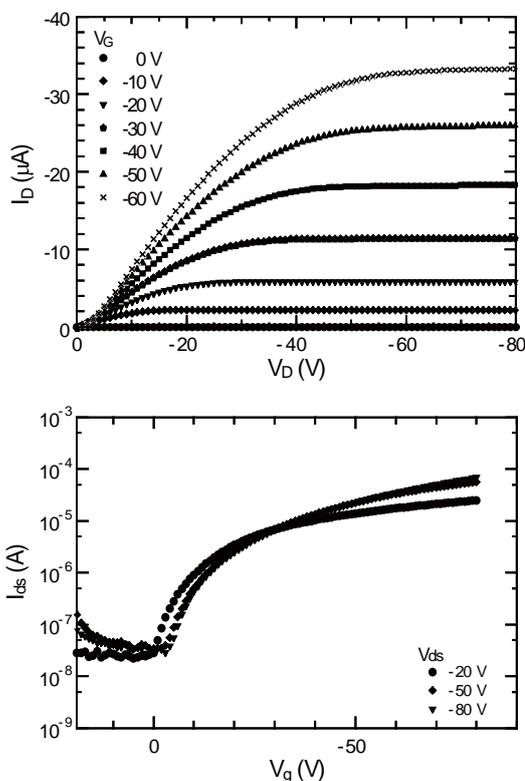


Fig. 7 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the PMSQ/SiO<sub>2</sub> layer as the gate insulator.

Table 2 Device performances of organic TFTs with different gate insulator surfaces.

	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$V_{th}$ (V)	on/off ratio	Contact angle(°)
PMSQ	$5.1 \times 10^{-3}$	-5.8	$2.4 \times 10^3$	96.1
HMDS	$3.5 \times 10^{-3}$	-1.5	$2.5 \times 10^3$	84.1
OTS	$1.1 \times 10^{-2}$	-12	$9.8 \times 10^3$	99.7
No treatment	$1.4 \times 10^{-3}$	1.4	$1.9 \times 10^3$	21.2

出力特性と伝達特性を示す. 同図の出力特性では, 線形領域, 飽和領域が見られ, 良好な FET 特性が得られていることが分かる. これにより, 飽和領域における伝達特性を次の式にフィッティングさせ,  $\mu$  と閾値電圧  $V_{th}$  を決定した.

$$I_{ds} = \mu CW(V_{gs} - V_{th})^2 / 2L$$

ここで,  $I_{ds}$  はドレイン電流,  $C$  はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス,  $W$  はチャネル幅,  $L$  はチャネル長,  $V_{gs}$  はゲート電圧である.

PMSQ 膜の他, HMDS, OTS 処理した有機 TFT, 無処理の有機 TFT においても出力特性に線形領域, 飽和領域が見られた. それぞれのトランジスタ特性より決定した  $\mu$ ,  $V_{th}$ , on/off 比を Table 2 に示す. シリコン

酸化膜表面に PMSQ 塗布, あるいは SAM 処理するといずれも  $\mu$  と on/off 比に向上が見られた.

なお, シリコン酸化膜上に PMSQ 膜を塗布, あるいは, HMDS 処理, OTS 処理した際の水の接触角を測定すると,

$$OTS > PMSQ > HMDS > \text{無処理}$$

となり,  $\mu$  においても Table 2 より,

$$OTS > PMSQ > HMDS > \text{無処理}$$

と, 明確な相関関係を示している. 水の接触角が大きい, すなわち表面エネルギーが小さいほど  $\mu$  は高くなる傾向が得られた. これにより, PMSQ 膜は SAM と同様に表面エネルギーが小さいために, P3HT の結晶化が促進され  $\mu$  が無処理と比較して高くなることが考えられる. したがって, PMSQ 膜の表面エネルギー制御により, 有機 TFT のトランジスタ特性の更なる向上が可能であることが示唆された.

(2) ゲート絶縁膜の高誘電率化

前節では, PMSQ 膜塗布と SAM 処理による有機 TFT のトランジスタ特性の比較のため, PMSQ/シリコン熱酸化膜なる複合膜を用いたが, ここでは PMSQ 単膜および CN-PMSQ 単膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT を作製しトランジスタ特性を評価した.

Fig. 6 (b) に示すトップコンタクト型有機 TFT の作

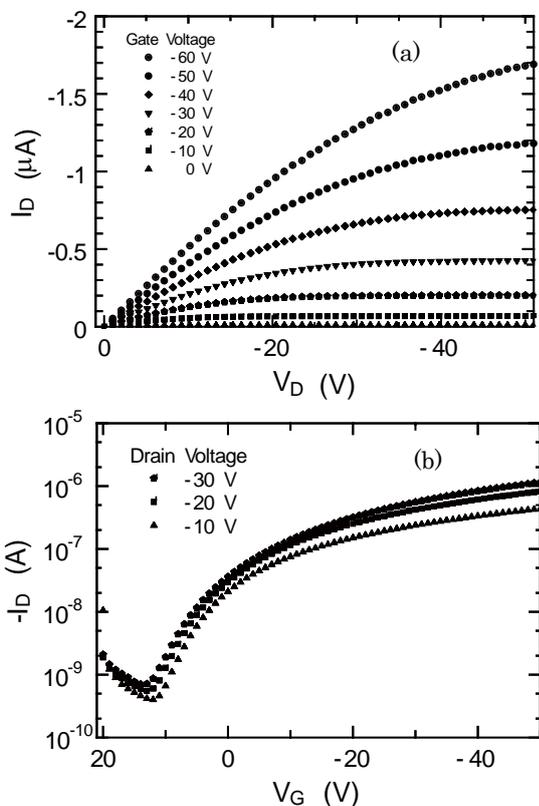


Fig. 8 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the PMSQ layer as the gate insulator.

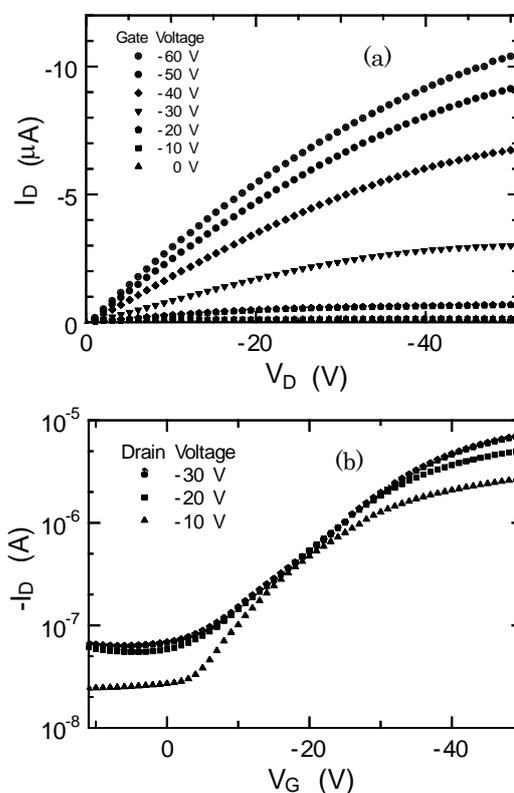


Fig. 9 (a) Output and (b) Transfer characteristics of the organic TFT using the CN-PMSQ layer as the gate insulator.

Table 3 Device performances of organic TFTs using PMSQ and CN-PMSQ films as the gate insulators.

	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	on/off ratio
PMSQ	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^3$
CN-PMSQ	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^2$

製では、まず ITO/ ガラス基板を準備し PMSQ 膜を塗布し、厚みを 500-2000 nm とした。次に、P3HT 高分子有機半導体膜を塗布した。最後にソース、ドレイン電極として Au をメタルマスクを通じて真空蒸着した。ここでは、ゲート長を 50  $\mu$ m、ゲート幅を 3 mm とした。

Fig. 8 と Fig. 9 に、PMSQ 単膜と CN-PMSQ 単膜をゲート絶縁膜として用いた有機 TFT のトランジスタ特性をそれぞれ示す。同図より決定したトランジスタ特性の各パラメータを Table 3 にまとめた。 $\mu$  は CN-PMSQ 単膜の方が高いが on/off 比は PMSQ 単膜の方が高いことが分かった。

また、CN-PMSQ 単膜を用いた有機 TFT は、PMSQ 単膜と比較して  $I_{ds}$  が大きくなることが分かった。これは CN-PMSQ の方が PMSQ より  $\epsilon_r$  が高いため有機半導体 / ゲート絶縁膜近傍に効率よくキャリアを蓄積していることと、不純物イオンによる伝導の影響があることなどが考えられるが、今後詳細な考察が必要である。

#### 4. まとめ

今後の実用化が期待される有機 TFT において重要な役割を果たす塗布型ゲート絶縁膜としてポリシルセスキオキサンに注目し、合成・製膜プロセスの開発から有機 TFT の作製・評価まで行った。

PMSQ の  $\epsilon_r$  は 3.9 となり、代表的なゲート絶縁膜であるシリコン熱酸化膜と同等の値を示した。この

PMSQ をゲート絶縁膜として有機 TFT を作製した。トランジスタ特性から  $\mu$  を決定したところ、シリコン熱酸化膜を用いた場合よりも高い値を有することが分かった。また、HMDS、OTS により SAM 処理した有機 TFT との比較から、今後 PMSQ 膜の表面エネルギーの制御により、優れたトランジスタ特性が得られることが期待できることが分かった。

さらに、PMSQ にシアノエチル基を導入することにより、10 を超える  $\epsilon_r$  を示すことが分かった。誘電特性からイオン伝導の影響が観測されるなど、現時点では課題は残るが、合成・製膜条件等の最適化により有機 TFT のゲート絶縁膜として有望な材料であると言える。

#### 参考文献

- 1) T. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: App. Phys. Lett., **49**, 18 (1986) p.1210.
- 2) 下田達也, 川瀬健夫: 応用物理, **70** (2001) p. 1452.
- 3) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: Adv. Mater., **14**, 2 (2002) p.99.
- 4) L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K.. H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend: Nature, **434** (2005) p. 194.
- 5) C. D. Sheraw, D. J. Gundlach and T. N. Jockson: Mater. Soc. Symp. Proc., **558** (2000) p.403.
- 6) T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer and N. S. Sariciftci: Adv. Mater., **17** (2005) p.2315.
- 7) S. Uemura: J. Polym. Sci., **10** (1972) p.2155.
- 8) S. Uemura: J. Polym. Sci., **12** (1974) p.1177.
- 9) M. Iwamoto: J. Appl. Phys., **77** (1995) p.5314.
- 10) S. Murakami and H. Naito: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) p.2222.
- 11) 有機トランジスタの動作性向上技術 —材料開発 作製法 素子設計—, 技術情報協会 (2003) p.11.
- 12) S. Grecu, M. Roggenbuck, A. Opitz and W. Brutting: Organic Electronics, **7** (2006) p.276.

# 新規な光硬化性シリコーンの合成とその特性

## *Syntheses and Properties of New Photocurable Silicones*

井上 陽太郎\* 櫻井 芳昭\*

Yohtaro Inoue Yoshiaki Sakurai

(2008年6月23日 受理)

Trialkoxysilanes and dialkoxysilanes having maleimide groups were synthesized in the presence of zinc chloride and hexamethyldisilazane. Furan was also introduced to these alkoxysilanes as a protecting group for maleimide moiety. Siloxanes and silsesquioxanes were synthesized through hydrolytic condensation of these alkoxysilanes in tetrahydrofuran in the presence of dilute hydrochloric acid. Their structures were confirmed using NMR and FT-IR. The polymers were soluble in various organic solvents. Thin films of the polymers were formed after removal of the furan protecting group by a deprotection reaction. The resultant films were photocured by irradiation of UV light with no photo radical generator. The photocured films of homopolymers were insoluble in toluene, dichloromethane, acetone, tetrahydrofuran, and dimethylformamide.

キーワード：シロキサン, シルセスキオキサン, マレイミド, 光硬化, 脱保護反応

### 1. はじめに

ポリシロキサンやシルセスキオキサン [シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) とシリコーン ( $\text{R}_2\text{SiO}$ ) の中間体である ( $\text{RSiO}_{1.5}$ ) 構造を持つ] に代表されるシリコーン材料は、室温硬化後、シリコーンエラストマーとなることは従来から知られている。今日では、型取り剤、シール剤、コーティング剤 (剥離紙用)、ポッティング (衝撃や振動に耐え、湿気や腐食などの要因を抑えるために、電子回路全体を熱硬化性の樹脂で充填する) 剤、等として広く使用されている<sup>1)</sup>。室温硬化機構には、ヒドロシリル化反応によって硬化する機構、紫外線によって硬化する機構、水酸基とケイ素原子結合加水分解性基との縮合反応によって硬化する機構などが知られており、それぞれの機構に相当する組成物が開発されてきた<sup>2)</sup>。しかし、紫外線硬化機構を除いて、硬化速度が遅いことから、その硬化速度の改良が求められ、また、紫外線硬化材料でも添加剤 (光重合開始剤、触媒や増感剤) の分解物による毒性や臭気が問題になっている<sup>3)</sup>。

本研究では、毒性や臭気の回避策として、分解物が発生しない機構で光重合が開始するマレイミド基に着目した。マレイミド基の光反応では、光二量化反応とラジカル重合の両方が進行し、その光反応生成物は架橋体となるため、溶剤に不溶となる。このことから、マレイミド基を有するシリコーン化合物は、紫外光を照射するだけで容易に光硬化し、その光硬化物は優れた耐薬品性、耐熱性を有することが期待できる。そこで、毒性や臭気を発する添加剤を含まず、光官能基としてマレイミド基を導入したポリシロキサンやシルセスキオキサンを新規合成し、その光化学的特性について検討した。なお、マレイミド基を有するシリコーン化合物の合成は、酸触媒を用いてマレイミド基を有するアルコキシシランを加水分解により縮合させる必要がある。しかし、マレイミド基はマイケルアクセプターになるため、酸による付加反応が生じる可能性がある。この付加反応を防ぐために、フランとマレイミドとの反応により oxo-ノルボルネン骨格を形成させることによりマレイミド基を保護し、加水分解を行うことで、目的のマレイミド基を有するシリコーン化合物を得た。

\* 化学環境部 化学材料系

## 2. 実験

### (1) 測定

赤外線吸収 (IR) スペクトルは Perkin-Elmer (株) 製 Spectrum One を用いて測定した。紫外-可視吸収 (UV-Vis) スペクトルは (株) 島津製作所製 UV-3100PC を使用し、溶媒として蛍光分析用ジクロロメタンを用いた。示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) は (株) SII テクノロジー製 TG/DTA320u を使用して測定した。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは日本電子 (株) 製 Lambda-500 を使用し、溶媒として重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) を用い、内部基準は、クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta$  7.24 ppm) とした。また、重ベンゼン ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) を用いた場合は、内部基準は、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$  7.15 ppm) とした。

### (2) 試薬

反応溶媒であるベンゼン及びテトラヒドロフラン (THF) はキシダ化学 (株) 製を用い、使用前に水素化リチウムアルミニウムで乾燥後、蒸溜精製したものを使用した。その他の試薬に関しては市販品をそのまま用いた。

### (3) 合成

本研究において合成したシロキサン 5-8 およびシル

セスキオキサン 9-14 の合成経路を Fig. 1 に示す。化合物の性状、合成収率 (%) およびスペクトルデータは末尾の Notes にまとめた。N-(ジエトキシメチルシリルプロピル) マレイミド **1**, N-(トリエトキシシリルプロピル) マレイミド **2**, 及びフラン付加体 **3**, **4** は文献記載の方法に従って合成した<sup>4,5)</sup>。

#### (A) マレイミドシロキサン 5 の合成

フラン付加体 **3** (3.445 g, 10.118 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし、1.3 wt% HCl 水溶液 (0.720 g) を滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌させた。溶媒を減圧溜去させた後、残渣を真空乾燥させることにより、シロキサン 5 を得た。

#### (B) マレイミドシロキサン共重合体 6-8 の合成

フラン付加体 **3** (3.147 g, 9.243 mmol) およびジエトキシジメチルシラン (0.587 g, 3.961 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし、1.3 wt% HCl 水溶液 (0.950 g) を滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌させた。溶媒を減圧溜去させた後、残渣を真空乾燥させることにより目的とするシロキサン **6** を定量的に得た。**7** は、**3** (2.679 g, 7.871 mmol), ジエトキシジメチルシラン (1.169 g, 7.871 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.120 g) から得た。**8** は、**3** (0.582 g, 1.710 mmol), ジエトキシジメチルシラン (3.761 g, 15.39 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶

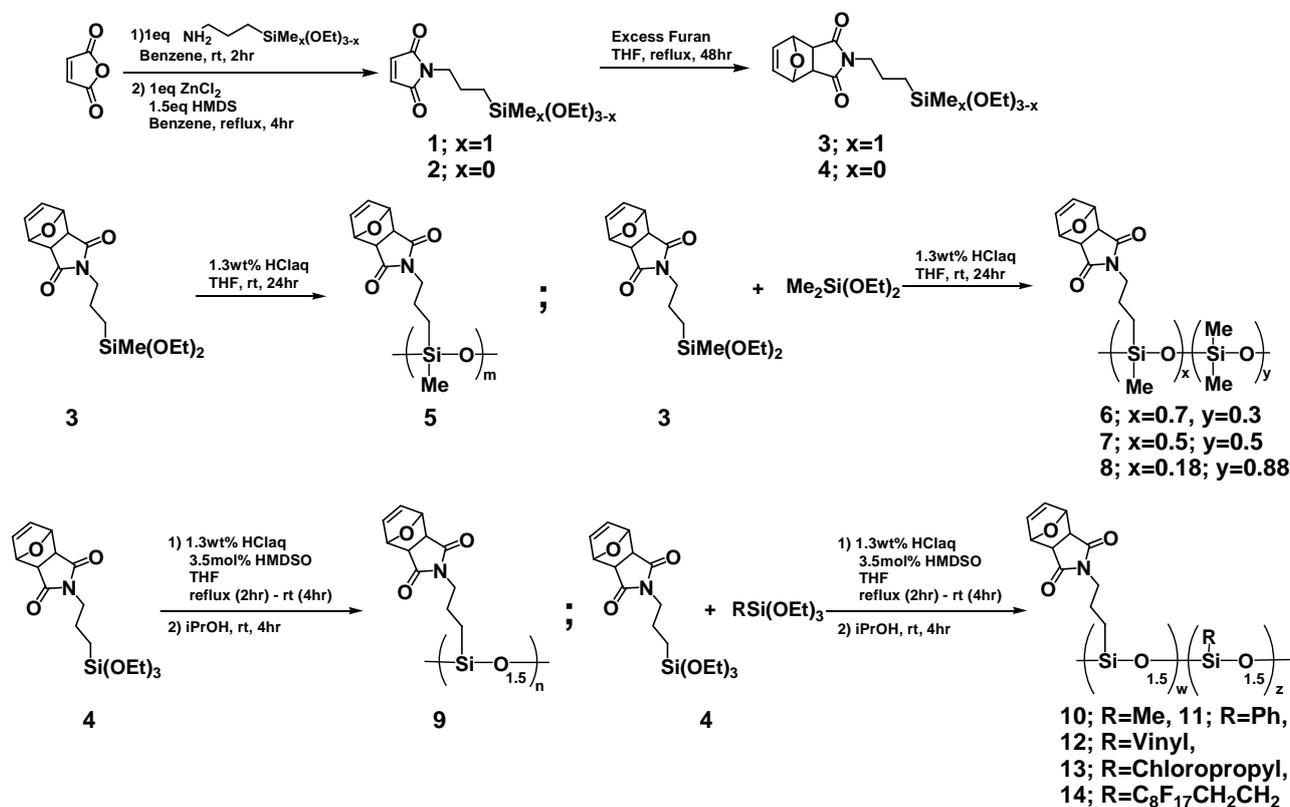


Fig. 1 Preparation of monomers 1-4; Polymerization of siloxanes 5-8, and silsesquioxanes 9-14.

液 (1.220 g) から合成し, 1 : 4.5 の共重合体として得た.

#### (C) マレイミドシルセスキオキサン **9** の合成

フラン付加体 **4** (2.878 g, 7.542 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし, 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO, 44 mg, 0.271 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 1 ml を加え, 1.3 wt% HCl 水溶液 (0.815 g) を滴下した. 滴下後 2 時間加熱還流させ, 室温で 2 時間攪拌した. 更にイソプロパノール 10 ml を加え, 4 時間室温で攪拌した. 溶媒を減圧溜去した後, 真空乾燥させることによりシルセスキオキサン **9** を得た.

#### (D) マレイミドシルセスキオキサン共縮合体 **10-14** の合成

フラン付加体 **4** (1.950 g, 5.277 mmol) およびメチルトリエトキシシラン (0.941 g, 5.277 mmol) をテトラヒドロフラン 20 ml に溶かし, HMDSO (61 mg, 0.376 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 1 ml を添加した. 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.142 g) を滴下した後, 2 時間加熱還流させ, 室温で 2 時間攪拌させた. 更にイソプロパノール 10 ml を加えて 4 時間室温で攪拌させた. 溶媒を減圧溜去した後, 真空乾燥させることにより目的とするシルセスキオキサン共縮合体 **10** を得た. **11** は, **4** (1.886 g, 5.104 mmol), フェニルトリエトキシシラン (1.227 g, 5.104 mmol), HMDSO (59 mg, 0.364 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.104 g) から得た. **12** は, **4** (1.779 g, 4.814 mmol), ビニルトリエトキシシラン (0.916 g, 4.814 mmol), HMDSO (56 mg, 0.343 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.041 g) から得た. **13** は, **4** (3.027 g, 8.192 mmol), 3-クロロプロピルトリエトキシシラン (1.973 g, 8.192 mmol), HMDSO (95 mg, 0.585 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.771 g) から得た. **14** は, **4** (1.779 g, 4.814 mmol), ヘプタデシルフルオロデシルトリエトキシシラン (2.944 g, 4.814 mmol), HMDSO (56 mg, 0.343 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.041 g) から得た.

#### (4) 脱保護反応によるシロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の調製

サンプル管にシロキサン **5** (0.625 g) を入れ, 160 °C の乾燥オープン中で 4 時間加熱させることにより, **15** を収率 85 % で得た (15 % の出発原料 **5** が残存した).

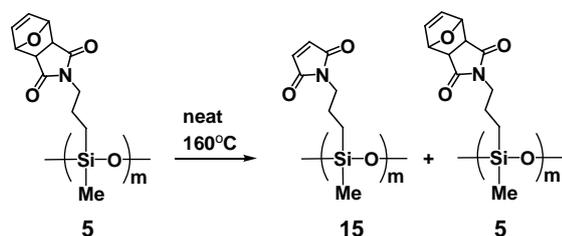


Fig. 2 Deprotection reaction of **5**.

Table 1 Reaction conditions of deprotection reaction.

Reactant	Product	Reaction Time (hr)	Ratio <sup>a)</sup> (Product : Reactant)
5	15	4	85:15
6	16	2	99 : <1
7	17	2	98 : 2
8	18	2	99 : <1
9	19	4	98 : 2
10	20	4	98 : 2
11	21	4	92 : 2
12	22	4	98 : 2
13	23	4	89 : 11
14	24	4	99 : <1

a) Ratio was determined by integral ratio of <sup>1</sup>HNMR.

なお, 反応の進行は <sup>1</sup>HNMR によって追跡し, 収率は <sup>1</sup>HNMR の積分比から求めた. **16-24** は同様に, それぞれ対応する **6-14** から調製した. Fig. 2 に, **5** から **15** を得る反応を示す.

### 3. 結果および考察

#### (1) フラン保護基の脱保護反応

マレイミド基を保護したフランは加熱により容易に脱離することが知られている<sup>6)</sup>. 脱保護させるために, 化合物 **5-14** を無溶媒, 160 °C で加熱したところ, それぞれ 85 ~ 99 % の収率でフランが脱離した. 反応条件および収率を Table 1 に示す. **5** と **11** に関しては, 収率の向上を目的として, 160 °C で長時間 (10 hr) 加熱を続けたが, 収率は向上せず熱により硬化し不溶化した. また, 生成物と残存した反応物の分離が困難であったため, 以下 (2) ~ (4) 節での考察に関しては混合物のまま行った. 例えば, **15** は, **15** が 85 %, **5** が 15 % の混合物を, 同様に, **19** は, **19** が 98 %, **9** が 2 % の混合物を意味する.

#### (2) マレイミドシロキサン, シルセスキオキサンの光反応性

塩化メチレン中, 紫外-可視スペクトルを測定したところ, シロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **16-24** はいずれもマレイミド基に由来する吸収が 300 nm 付近に観察された.

そこで **15** の 5 wt% THF 溶液を KRS 板に塗布し 70 °C で 10 分間乾燥後, 紫外光 (280 nm<) を 10 分間照射した. 光照射前は粘稠性のある液体であったが, 光照射により固化した. **15** の光照射前後の IR スペクトルを比較したところ (Fig. 3), 3100 cm<sup>-1</sup> にあるマレイ

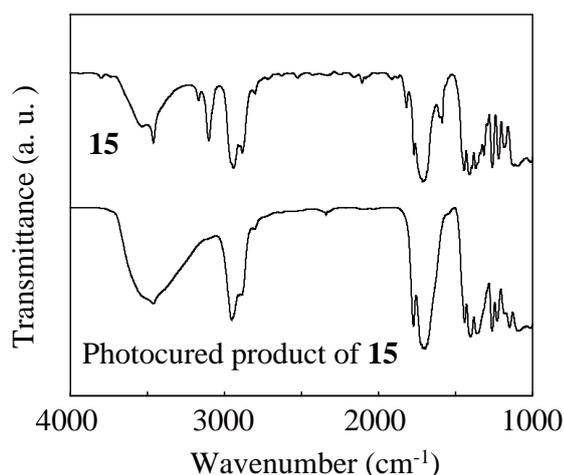


Fig. 3 IR Spectra of **15** and photocured product of **15**.

ミド基の不飽和炭素-水素結合に由来する吸収が消失し、さらにマレイミド基のカルボニル吸収が  $1694\text{ cm}^{-1}$  から不飽和結合の消失により  $1714\text{ cm}^{-1}$  へと高波数側にシフトした。これは、Fig. 4 に示すように紫外光照射により励起状態を経て、1,4-ビラジカルを形成し、架橋や重合が生じていることを示している<sup>7-13</sup>。さらに、紫外光照射後、 $3500\text{ cm}^{-1}$  付近に大きな吸収が観察され、水酸基が生じていることが示唆された。

### (3) 光硬化物の耐薬品性

ガラス上にシロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の 10 wt% THF 溶液を塗布、乾燥後、紫外光照射により、いずれもマレイミド基の光反応が進行し硬化した。ガラス上の光硬化物の耐薬品性(トルエン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , アセトン, THF, DMF)を検討したところ、共重合体 **16-18** の光硬化物は、ほとんどの溶媒に対して溶解したが、**15** は 5 が 15 % 残存しているにもかかわらず、全ての溶媒に対して溶解しなかった。シルセ

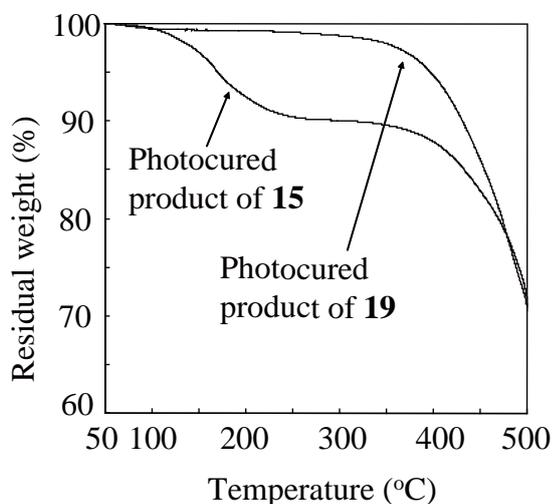


Fig. 5 Thermo gravimetry curve of photocured product of **15** and **19** at a rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in air.

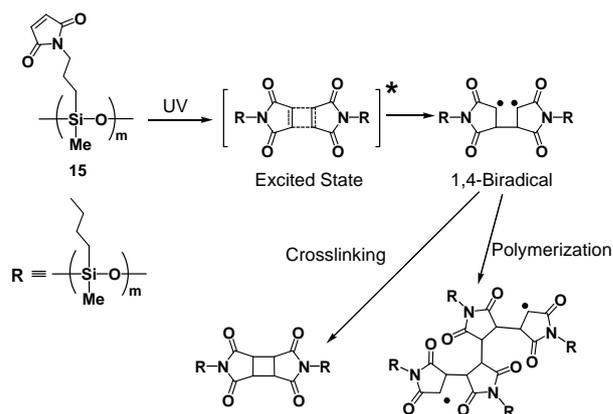


Fig. 4 Mechanism of photochemical reaction of **15**.

スキオキサン **19-24** の光硬化物も同様に上記有機溶媒に不溶であり、優れた耐薬品性を示すことが明らかとなった。

### (4) 光硬化物の熱的性質

シロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の 30 wt% THF 溶液をそれぞれテフロン板上に塗布、乾燥後、紫外光照射により硬化させた。それぞれの光硬化物に対して、空气中熱重量分析を行った。Fig. 5 に **15** および **19** の光硬化物の熱重量分析の結果を示す。脱保護反応において 15 % 保護基が残存した **15** は  $100\text{ }^\circ\text{C}$  から  $200\text{ }^\circ\text{C}$  にかけてフランの脱離に伴う重量減少が観察された。同様に、保護基が残存した **21**, **23** もフランの脱離に伴う重量減少が観察された。一方、残存した保護基が 2 % であった **19** の光硬化物の熱重量分析から  $300\text{ }^\circ\text{C}$  付近までの重量減少はほとんどなく 2 % 以下であることがわかった。同様に、ほぼ定量的にフランが脱離した **16-18** および **20**, **22**, **24** も  $300\text{ }^\circ\text{C}$  付近までの重量減少はほとんどなく安定であることが認められた。なお、 $350\text{ }^\circ\text{C}$  を越えると発熱反応により、急速に重量減少が生じた。

## 4. まとめ

フランで保護されたマレイミド基を有するシロキサン及びシルセスキオキサンを加水分解縮合により合成後、無溶媒  $160\text{ }^\circ\text{C}$  で加熱することにより容易にフランが脱離し、目的とする化合物を良好な収率で得た。さらに、ガラス上に製膜したマレイミド基をもつシロキサンおよびシルセスキオキサンに紫外光を照射することにより光重合開始剤なしで容易に光硬化し、特にシロキサン **15** およびシルセスキオキサン誘導体 **16-24** の光硬化物は有機溶媒には不溶で、優れた耐薬品性を示した。また、ほぼ定量的にフランが脱離した光硬化

物は熱重量分析から、300 °C までの耐熱性を有することが明らかになった。

## 参考文献

- 1) 信越化学工業株式会社：特開平 10-182975.
- 2) ジーイー東芝シリコン株式会社：特開 2005-162974.
- 3) 岡崎栄一：東亜合成グループ研究年報，**9** (2006) p.13.
- 4) P. R. Reddy, S. Kondo, T. Toru and Y. Ueno: *J. Org. Chem.*, **62** (1997) p.2652.
- 5) R. M. Shaltout and D. A. Loy: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80** (1999) p.195.
- 6) R. Gheneim, C. P. Berumen and A. Gandini: *Macromolecules.*, **35** (2002) p.7246.
- 7) J. Put and F. C. De Schryver: *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) p.137.
- 8) F. C. De Schryver, N. Boens and G. Smets: *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) p.2652.
- 9) F. C. De Schryver, W. J. Feast and G. Smets: *J. Polymer. Sci. A-1.*, **8** (1970) p.1687.
- 10) F. C. De Schryver, N. Boens and G. Smets: *J. Polymer. Sci. A-1.*, **10** (1972) p.1939.
- 11) C. E. Hoyle, S. C. Clark, K. Viswanathan and S. Jonsson: *Photo-chem. Photobio. Sci.*, **2** (2003) p.1074.
- 12) K. Viswanathan, S. C. Clark, C. W. Miller, C. E. Hoyle and S. Jonsson and L. Shao: *Polym. Prep.*, **39** (2) (1988) p.644.
- 13) J. Sonntag, D. Beckert, W. Knolle and R. Mehnert: *J. Radiat. Phys. Chem.*, **29** (1988) p.8.

## Notes

合成した化合物 1-24 の収率およびスペクトルデータを以下に記す。

- 1) 無色透明液体。収率：73 %。<sup>1</sup>HNMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0.06(s, 3H), 0.54(t, 2H), 1.15(t, 6H), 1.68–1.75(m, 2H), 3.37(t, 2H), 3.61(q, 4H), 5.69(s, 2H) ppm. IR(neat): 3464, 3099, 2973, 2930, 2882, 1709, 1408, 1107, 1078, 953, 827 cm<sup>-1</sup>.
- 2) 無色透明液体。収率：80%。<sup>1</sup>HNMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0.62(t, 2H), 1.14(t, 9H), 1.81–1.87(m, 2H), 3.39(t, 2H), 3.75(q, 6H), 5.67(s, 2H) ppm. IR(neat): 3465, 3099, 2975, 2929, 2888, 1771, 1708, 1407, 1104, 960, 829 cm<sup>-1</sup>.
- 3) 淡黄色透明液体。収率：45%。<sup>1</sup>HNMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0.08(s, 3H), 0.62(t, 2H), 1.12(t, 6H), 1.80–1.86(m, 2H), 2.01(s, 2H), 3.50(t, 2H), 3.63(q, 4H), 4.89(s, 2H), 5.52(s, 2H) ppm. IR(neat): 3457, 3086, 2974, 2928, 2881, 1772, 1699, 1400, 1152, 1105, 1077, 956, 878 cm<sup>-1</sup>.
- 4) 淡黄色透明液体。収率：85 %。<sup>1</sup>HNMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0.71(t, 2H), 1.15(t, 9H), 2.01(s, 2H), 3.52(t, 2H), 3.77(q, 6H), 4.88(s, 2H), 5.53(s, 2H) ppm. IR(neat): 3452, 2974, 2928, 2886, 1770, 1698, 1399, 1152, 1107, 1078, 956, 875 cm<sup>-1</sup>.
- 5) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.01–0.08, 0.42–0.49, 1.40–1.51, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3086, 2974, 1772, 1699, 1400, 1105, 1077, 956, 878, 803 cm<sup>-1</sup>.
- 6) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.02–0.11, 0.43, 1.53, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3089, 2958, 1771, 1694, 1403, 1260, 1094, 1015, 800 cm<sup>-1</sup>.
- 7) 淡黄色液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.02, 0.42, 1.53, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3089, 2961, 1771, 1694, 1436, 1402, 1361, 1260, 1047 cm<sup>-1</sup>.
- 8) 淡黄色液体。収率：97 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.04–0.07, 0.43–0.48, 1.56, 2.81, 3.42–3.43, 5.24, 6.48 ppm. IR(KBr): 3461, 3086, 2962, 1773, 1705, 1400, 1261, 1095, 803 cm<sup>-1</sup>.
- 9) 淡黄色粘稠性固体。収率：96 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.07, 0.55, 1.14, 1.60, 2.82, 3.44, 4.14, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3461, 3086, 2962, 1773, 1705, 1400, 1261, 1095, 803 cm<sup>-1</sup>.
- 10) 淡黄色粘稠性固体。収率：96 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08, 0.57, 1.15, 1.64, 2.82, 3.44, 4.16, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3453, 3087, 2972, 1771, 1694, 1404, 1271, 1097 cm<sup>-1</sup>.
- 11) 白色固体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.05, 0.57, 1.41, 1.64, 2.79, 3.43, 5.20, 6.47, 7.35, 7.61 ppm. IR(KBr): 3453, 3074, 3051, 3011, 2947, 1771, 1698, 1404, 1134, 878 cm<sup>-1</sup>.
- 12) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08, 0.58, 1.18, 1.64, 2.82, 3.44, 4.03, 5.22, 5.91–6.02, 6.48 ppm. IR(KBr): 3453, 3061, 3013, 2974, 2951, 1771, 1694, 1407, 1366, 1096, 878 cm<sup>-1</sup>.
- 13) 淡黄色液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.10, 0.60, 0.75, 1.19, 1.69, 1.83, 2.83, 3.51, 3.72–3.80, 4.18, 6.68 ppm. IR(KBr): 3453, 3093, 2941, 2890, 1772, 1697, 1405, 1117, 877 cm<sup>-1</sup>.
- 14) 白色固体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08, 0.59, 0.86, 1.15, 1.62, 2.10, 3.47, 4.17, 6.66 ppm. IR(KBr): 3462, 3104, 2946, 1819, 1772, 1713, 1444, 1147 cm<sup>-1</sup>.
- 15) 淡黄色粘稠性液体。収率：85 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.03–0.09, 0.44–0.50, 1.59, 3.46, 6.67 ppm. IR(KBr): 3461, 3101, 2940, 2883, 1770, 1705, 1443, 1409, 1097, 1010, 829 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 525).
- 16) 淡黄色液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.04, 0.44, 1.57, 3.47, 6.66 ppm. IR(KBr): 3352, 3462, 3101, 2959, 1770, 1704, 1408, 1261, 1077, 1018, 827 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 374).
- 17) 淡黄色液体。収率：98 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.03, 0.43, 1.54, 3.45, 6.66 ppm. IR(KBr): 3463, 3101, 2961, 1771, 1705, 1408, 1261, 1083, 1023, 804 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 310).
- 18) 淡黄色液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.05, 0.45–0.48, 1.54–1.58, 3.44–3.49, 6.66 ppm. IR(KBr): 3467, 3102, 2963, 1771, 1713, 1048, 1261, 1067, 804 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 156).
- 19) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.06, 0.56, 1.13, 1.61, 3.47, 4.14, 6.66 ppm. IR(KBr): 3458, 3098, 2943, 2890, 1770, 1703, 1408, 1091, 1057, 830 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 587).
- 20) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08, 0.56, 1.16, 1.61, 3.47, 4.18, 6.67 ppm. IR(KBr): 3461, 3102, 2971, 2939, 2890, 1771, 1705, 1409, 1119, 829 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 352).
- 21) 淡黄色固体。収率：92 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.06, 0.65, 1.60, 3.48, 6.63, 7.35, 7.61 ppm. IR(KBr): 3459, 3093, 3071, 2944, 1770, 1704, 1408, 1134, 1091, 828 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 264 nm (ε = 545), 300 nm (ε = 378).
- 22) 淡黄色粘稠性液体。収率：98 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.07, 0.57, 1.14, 1.60, 3.47, 4.21, 5.89–6.00, 6.66 ppm. IR(KBr): 3461, 3102, 3060, 2955, 2890, 1771, 1704, 1601, 1118 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 299 nm (ε = 525).
- 23) 淡黄色粘稠性液体。収率：89 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.09, 0.60, 0.75, 1.19, 1.69, 1.83, 3.51, 3.72–3.80, 4.18, 6.68 ppm. IR(KBr): 3458, 3102, 2941, 1770, 1702, 1409, 1116, 1072, 1022, 828 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 300 nm (ε = 320).
- 24) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08, 0.59, 0.86, 1.15, 1.62, 2.10, 3.47, 4.17, 6.66 ppm. IR(KBr): 3462, 3104, 2946, 1819, 1772, 1713, 1444, 1147 cm<sup>-1</sup>. λ<sub>max</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 296 nm (ε = 340).



# 他誌掲載論文等概要

(2007.7.1 ~ 2008.6.30)



## 高エネルギービーム加工

野口修一\*

高エネルギービーム加工研究の動向として、平成17年と18年の2年間における溶接学会春季および秋季全国大会の講演概要集における、機器や加工方法および研究領域などについて分析を行い、高エネルギービーム加工に関する最近の動向およびトピックスについてまとめた。近年、レーザー溶接の量産適用開発が積極的に行われており、各種のレーザー溶接への適用拡大

がますます進むものと思われる。また、新型・次世代のレーザーの加工におけるポテンシャルは非常に高く、今後の研究・開発により、その展開が大いに期待できる状況にある。

溶接学会誌, **76**, 5 (2007) p.357.

\* 業務推進部 研究調整課

## バーナの火炎検知と着火挙動

東 忠宏\* 井本泰造\*\*

燃焼炉のバーナは火炎光検出センサーにより火炎の有無を検出し燃焼制御しているが、失火しているにもかかわらず火炎無しとセンサーが認識しないで燃料を供給していると重大な事故につながるおそれがある。そこで、分光放射計センサーを燃焼炉側壁のぞき窓に設置して、火炎光や炉壁放射光の分光放射強度計測を行った結果、高温炉でも炉壁からのUV放射光はなく、UV光を検知するセンサーを火炎に向けて設置すれば

確実に火炎光を検知できることがわかった。また、高速ビデオカメラ撮影を含むバーナの着火挙動の検討を行った結果、点火エネルギーが不十分でスパークが不安定になると着火遅れが大きくなり、瞬時に火炎の広がりが早くなることがわかった。

工業加熱, **44**, 5 (2007) p.21.

\* 業務推進部 技術普及課

\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 高温炉におけるバーナ火炎検知

東 忠宏\* 井本泰造\*\*

工業炉やボイラなどの高温炉におけるガスバーナや油バーナで失火や断火が起きたときに火炎検出器が火炎無しと瞬時に検知し、燃料を遮断しないと重大な事故につながるおそれがある。このような事故を防ぐためには、炉壁からの放射光に比べて火炎光の強度が十分に大きい波長域を検知対象とする火炎検出器を選択し、確実に火炎光を検知することが必要である。そこで、分光放射計を用いてブンゼンバーナ火炎、ヒータ加熱したときの耐火物、水冷壁炉および耐火壁炉でガスや油を燃焼したときの火炎や炉壁からの分光放射

強度分布を計測した。その結果、紫外光域で火炎光が炉壁からの放射光に比べて十分に大きくなることがわかった。また、可視光～赤外光域ではガス火炎光は炉壁からの放射光にうもれていることがわかり、炉壁が高温になる高温炉ではガス燃焼火炎が見え難いが、油火炎では炉壁からの放射光より強く、この領域においても火炎検知は有効であることがわかった。

耐火物, **59**, 9 (2007) p.496.

\* 業務推進部 技術普及課

\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

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 \*

全国の学校・公設試の鑄造関連の研究室(分野)紹介の特集として、当所金属材料系鑄造分野の研究室の概要、鑄造技術関連の主要な研究テーマ、鑄造関連の主な研究設備・機器、技術相談が受けられる分野およ

び連携可能な分野、保有する特許などを紹介した。  
鑄造工学, **79**, 12 (2007) p.803.

\* 機械金属部

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\*\*\*

球状炭化物材料のひとつに基地をステンレス鋼組成に近い値とし、耐蝕性と耐摩耗性を付与したステンレス基地球状炭化物材料がある。この材料について球状化処理の効果と高温の溶湯状態で保持した場合の炭化物の球状化の低下(fading現象)について検討した。その結果、バナジウム炭化物球状化に必要な残留マグネシウム量は球状黒鉛鑄鉄の場合のそれよりも低く、

fading現象も球状黒鉛よりも長時間側にあり、いったん球状化処理した溶湯は炭化物形状が崩れにくいことがわかった。

鑄造工学, **80**, 1 (2008) p.3.

\* 京都市産業技術研究所

\*\* 機械金属部

\*\*\* 株式会社三共合金鑄造所

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\*\*\*\*

レーザー測長器は、超高精度・非接触測定など優れた特徴を有する反面、測長時の環境が変化すると測長誤差を生じることが知られている。そこで、レーザー測長器の適用対象として超精密加工機を取り上げ、温度・湿度に加え気圧を管理することにより、レーザー測長誤差の抑止と加工精度の格段の向上を可能とする環境一定制御チャンバーの開発を進めてきた。本論文では、開発したチャンバーの設計指針、原理や特徴、既存加工システムに適用する際の問題点を述べるとともに、

長時間におよぶ相対変位測定やラスタ切削実験を通じて本チャンバーの有効性を検証した。

日本機械学会論文集, **73**, 731 (2007) p.2167.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* エスペック株式会社

\*\*\* 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

\*\*\*\*\* 大阪電気通信大学

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\*\*\*

選択的レーザー焼結 (SLS) 法は、金型や機械部品の迅速作製法として注目されている。鋼粉末を用いた SLS 法では、造形物の高密度化が課題の 1 つである。本研究では、商業的に汎用性の高い低炭素鋼に着目し、高密度な SLS 造形物を得るためのレーザー照射条件の最適化ならびに造形物の機械的性質の評価を行った。さらに、鋼の表面硬化法として広く使われているガス軟窒化処理を SLS 造形物に適用し、SLS 法の工業的可能性を検証した。その結果、造形物の高密度化を達成するためには最適なレーザーエネルギー密度が存在する

こと、延性と強度を得るには空隙の除去が重要であること、ガス軟窒化処理により優れた耐摩耗性が得られることがわかった。

International Journal of Automation Technology (IJAT), 2, 3 (2008) p.168.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 機械金属部 (現 東大阪市立産業技術支援センター)

\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## 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\*\*\*\*\*  
 瀬木利夫\*\*\*\*\* 松尾二郎\*\*\*\*\*

触媒を用いて炭素透過法と名付けた方法によってカーボンナノチューブを生成させた。純鉄細線が厚み方向に貫通した銀箔を用いることで炭素供給ガス雰囲気とカーボンナノチューブ生成雰囲気を独立に制御することが可能となった。ガスにより鉄細線の一方の端に供給した炭素が鉄細線内を拡散移動することでもう一方の端にカーボンナノチューブが成長した。炭素透過側の鉄細線の端に長さ 100 ミクロン以上のカーボン

ナノチューブを得ることができた。

Applied Physics Express, 1, 3 (2008) p.034002.

\* 住友電気工業 株式会社

\*\* 機械金属部 金属材料系

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\*\* 次長

\*\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## 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\*\*\*

V 溝側壁のような狭隘部にある平面に対する非破壊応力測定法「二軸傾斜法」を考案した。この方法によれば、対向する側壁を除去することなく、側壁の直交二方向応力 (溝高さ方向応力  $\sigma_T$  および溝すじ方向応力  $\sigma_L$ ) を測定することができる。この方法の特徴は、並傾法走査 ( $\psi$  角) と側傾法走査 ( $\Omega$  角) を併用する点にある。側壁面がゴニオメーターの回転に関する基準軸から傾斜したまま溝すじを含む面内で並傾法の走査をすると (すなわち、 $\Omega \neq 0^\circ$  の下で  $\psi$  回転をすると)、溝すじ方向の「傾斜面みかけ応力」が測定される。X 線経路が遮断されない範囲内で  $\Omega$  角を変化させて傾

斜面みかけ応力と  $\sin^2\Omega$  との関係測定すれば、その関係の回帰直線を  $\sin^2\Omega = 0$  に外挿することにより y 切片から  $\sigma_L$  が求まり、勾配から  $\sigma_T$  が求まる。この手法の妥当性を検証すべく、平板試料に対して通常の X 線応力測定法と二軸傾斜法をそれぞれ適用し、両測定値を比較した。

材料, 56. 7 (2007) p.641.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 機械金属部 加工成形系

\*\*\* 東大阪市立産業技術支援センター

## X線で測る機械部品のストレス —歯車の残留応力の非破壊測定技術—

小栗泰造 \*

残留応力とは、外部から力を受けていないにもかかわらず材料に作用している応力のことをいい、機械等が製造される際にさまざまな加工や熱を受けて材料が不均一にゆがめられるために生じる。残留応力は機械等に様々な影響を与える。例えば、航空機や原子力発電所の事故で話題になることがある「金属疲労」の発生に影響することが知られている。残留応力を正確に

測定し制御することは、このような重大事故を未然に防ぐ上できわめて重要である。著者は機械部品のような複雑形状物に対する残留応力測定技術を考案した。歯車を例にとって紹介した。

商工振興, **60**, 12 (2008) p.10.

\* 機械金属部 金属材料系

## 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\*\*\*  
中田 寛\*\*\*\*    望月 昇\*\*\*\*\*    東 健司\*\*\*\*\*

大阪府では府内の主要産業である機械金属加工関連企業の製品高度化及び価格競争力強化を促進することを目的とし、文部科学省の「都市エリア産学官連携促進事業」の平成16年度実施地域として採択を受け、金属加工関連企業の集積地である大阪東部エリア(東大阪市, 八尾市, 大東市域等)を拠点として、摩擦攪拌接合(FSW)に関する研究「次世代の高品位接合技術の開発」に3年間取り組んできた。本報告では、そのプロジェクトに参画していた府内中小企業と大学、

そして当所の産学官連携により、FSWを利用したもののづくりに取り組んだ成果について紹介した。

摩擦接合技術協会誌, **7**, 1 (2008) p.25.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 近畿大学 理工学部

\*\*\* 株式会社下西製作所

\*\*\*\* 株式会社中田製作所

\*\*\*\*\* アイセル株式会社

\*\*\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Dissimilar Welding of Al and Mg Alloys by FSW

森重大樹\*    川口敦士\*    辻川正人\*  
日野 実\*\*    平田智丈\*\*\*    東 健司\*

アルミニウム合金とマグネシウム合金は、レーザ溶接などの熔融溶接では接合界面に脆弱な金属間化合物層を形成するため接合は非常に困難である。そこで本研究においては、アルミニウム合金とマグネシウム合金を摩擦攪拌接合にて接合を試み、継手材の機械的特性を評価し、摩擦攪拌接合の適用可能性を検討した。摩擦攪拌接合時のツール回転数、接合速度により接合部における金属間化合物の分散状態が変化することが

わかった。接合条件を最適化することにより、継手効率約60%の継手材が得られ、摩擦攪拌接合がアルミニウム合金とマグネシウム合金の異種金属接合において有用である可能性が示唆された。

Materials Transactions, **49**, 5 (2008) p.1129.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 岡山工業技術センター

\*\*\* 機械金属部 金属材料系

## 中小企業による摩擦攪拌接合技術の実用化開発

田中 努\* 沖 幸男\*\* 谷口正志\*\*\*  
下西 巖\*\*\*\* 中田 寛\*\*\*\*\* 東 健司\*\*\*\*\*

FSW を用いた実用化開発の実験成果を報告した。中小企業が取り扱う製品は小型で複雑形状のものが多いため、2, 3次元の接合技術の確立と、固定方法の創意工夫が必要となる。部品搬送機器筐体の複雑形状部品同士をFSW接合する事例では、接合部付近にガイドピンをあける方法を提案した。ピンによって、特殊形状でも固定が容易になるだけでなく、寸法精度も確保することができ、有効な固定技術であることを明らかにした。水冷プレート作製方法として、溝を掘ったブロックの上に蓋をして溝周囲をFSW接合する事例

では、3次元ヘッドを用いて1パスで周囲を接合することができ、規格以上の強度を有するプレートの試作に成功した。

軽金属, **57**, 11 (2007) p.549.

\* 機械金属部 金属材料系  
\*\* 近畿大学 理工学部  
\*\*\* 業務推進部 技術普及課  
\*\*\*\* 株式会社下西製作所  
\*\*\*\*\* 株式会社中田製作所  
\*\*\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Effect of Temperature on the Cavity Nucleation Rate for Fine-Grained Zn-22wt% Al Alloy

田中 努\* 瀧川順庸\*\* 東 健司\*\*

有効応力 34 MPa 下の超塑性変形中における微細結晶粒 Zn-22wt% Al 合金の空洞核生成挙動における温度の影響について調査した。その結果、本研究で調査されたひずみ領域において空洞核生成速度は温度に依存せず、超塑性の有効応力によってのみ支配されるという新しい結果が得られた。また、超塑性中の空洞発生挙動は、変形初期は温度に依存した負荷応力もしくは

しきい応力(超塑性が発現するために最低限必要とされる応力)に主に支配され、その後のひずみでは、超塑性の有効応力によって支配されるという二つの機構で行われている可能性が示唆された。

Scripta Materialia, **58** (2008) p.643.

\* 機械金属部 金属材料系  
\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## DLC 膜のトライボロジー特性に及ぼす環境条件の影響

三浦健一\* 出水 敬\*\* 中村守正\*\*\*  
石神逸男\*\*\*\*

非平衡マグネトロンスパッタリング法によりSKD11基板上に形成されたDLC膜とSUJ2球間の大気下および相対湿度制御された合成空気下でのトライボロジー特性が調べられた。合成空気下では摩擦係数は0.1~0.2であり、摩耗は相対湿度の増加とともに急激に減少した。大気下では0.1~1.0の広範な摩擦係数が得られ、摩耗は相対湿度に依存しなかった。低摩擦係数が得られたときボール摩擦痕に移着膜が観察された。ラマンスペクトルはこの移着膜がDLCから変換されたグラファイトに近い構造を有する摩擦生成

物であることを示した。相対湿度だけでなく試験環境の清浄度もボール表面上への移着膜の形成に影響することが示唆された。

トライボロジスト, **52**, 6 (2007) p.424.

\* 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 金属表面処理系(現 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科)  
\*\*\*\* 次長

## PVD 法

三浦健一 \*

近年、金属材料の使用環境が著しく過酷となり、もはや単独の金属材料では対応できないことが多くなってきた。このため、母材金属の性能を生かした上で表面に新たな機能を付与する「表面改質」が盛んに行われるようになり、今日、金属材料の表面改質は様々な新製品の開発においてきわめて重要度の高い技術となっている。本節では金属材料の表面改質技術の一つ

である PVD 法の中のイオンプレーティング法について、その基本原理と種類ならびに膜質制御の重要性、そして、耐摩耗性と高潤滑性を同時に付与する技術として開発した微細孔を有する硬質化合物皮膜の形成プロセスとその適用事例について紹介した。

無機材料の表面処理・改質技術と将来展望 (2007) p.62.

\* 機械金属部 金属表面処理系

## 被覆処理技術

三浦健一 \*

近年、金属材料の使用環境が著しく過酷となり、もはや金属材料単独では対応できないことが多くなってきた。このため、金属材料の表面に新たな機能を付与する表面改質が盛んに行われるようになり、新製品の開発においてきわめて重要度の高い技術となっている。本稿では表面改質技術の中でも最近適用範囲が拡大しているドライコーティング技術について、各種成膜法の分類と基本原理、そして、市場動向について概

説する。また、ドライコーティング膜の中でも最近特に注目されている DLC 膜についての概略と実用例、そして、現在実用されている複合処理等について解説するとともに、皮膜の密着性や硬さに関する最近の評価技術を紹介した。

特殊鋼, 56, 5 (2007) p.9.

\* 機械金属部 金属表面処理系

## ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析

三浦健一 \* 中村守正 \*\*

ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度定性分析の有効性について検討した。検証はグロー放電発光分光法 (GDS) による分析結果との比較によって行った。従来提案されているラマン分光法による  $(N+S)/S$  値は GDS による水素濃度定性分析値との間に正の相関は認められるが比例関係は存在しなかった。一方、ラマンスペクトルのバックグラウンド強度に着目した  $\log(N/S)$  値または  $N/(N+S)$  値については、これらの値

がそれぞれ約 1.1 および約 0.9 以下の範囲で GDS による結果との間に明瞭な直線関係が認められた。すなわち、ラマン分光法によるこのいずれかの値で DLC 膜中の水素濃度が定性的に管理できることがわかった。

表面技術, 59, 3 (2008) p.203.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 機械金属部 金属表面処理系 (現 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科)

## EDM Using Chemical Reaction of Organometallic Compounds

塚原秀和 \* 南 久 \*\* 萩野秀樹 \*\*

李 瑞竣 \*\*\* 増井清徳 \*\*\*\* 曾根 匠 \*\*\*\*\*

放電加工での放電ギャップはマイクロオーダーと非常に狭いものであり、加工屑がギャップ間に滞留すると、異常放電やクラックなど、加工面の品質や精度上の問題が生じる。炭化水素系加工液に錯化剤を添加すると、錯化反応により、放電加工で生じた加工屑の一部は親油性の金属錯体となり、加工油中に溶解させることができる。溶解反応は加工屑表面から起こるため、加工屑径が減少し、加工屑量が低減され、容易に除去が可能となる。その結果、放電の安定性が高まり、加工面の異常放電痕が減少するなど、加工面の品質向上

とともに、効率的な加工が実現できた。

International Journal of Electrical Machining, **12** (2007) p.29.

- \* 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 加工成形系 (現 サムスン電子)
- \*\*\*\* 機械金属部 加工成形系 (現 E.D.M. ラボ)
- \*\*\*\*\* 機械金属部 (現 東大阪市立産業技術支援センター)

## Investigation of Bonding Mechanism between Plasma Sprayed $Al_2O_3$ Top Coating and Ti-Al Undercoating on Steel Substrate

足立振一郎\* 中田一博\*\*

下地溶射皮膜として Ti-50mass%Al のプラズマ溶射皮膜を用いたアルミナ溶射皮膜に関して、アルミナ皮膜とこの下地皮膜の界面における密着機構を検討した。断面および破面観察から密着機構はアンカー効果による機械的結合が主であり、界面において反応層などは特に認められなかった。しかし、Ti-50mass%Al 皮膜中の Al 相の方が Ti 化合物相よりもアルミナ皮膜

との親和性にすぐれ、密着性が高いことを示唆する結果が得られており、Al 相の親和性によるアルミナ皮膜の密着力の向上への寄与が推測された。

Ceramic Transactions, **198** (2007) p.369.

- \* 機械金属部 金属表面処理系
- \*\* 大阪大学 接合科学研究所

## Effect of Plasma Spraying Parameters on Anisotropic Feature of the Mechanical Property of Plasma Sprayed $Al_2O_3$ Coating

足立振一郎\* 中田一博\*\*

プラズマ溶射アルミナ皮膜の組織はプラズマ出力、溶射距離および粉末粒径などに依存しており、また基材に水平な方向と垂直な方向では異方性がある。そこで、皮膜の断面構造、スプラットの形態、および皮膜の機械的強度を調べることで、溶射条件がアルミナ皮膜へ及ぼす影響と機械的強度の異方性に関して検討した。密着力はスプラット間の結合力に支配されており、プラズマ出力が高く、溶射距離が短いほど皮膜の組織

が緻密になり密着力が高くなることが認められた。基材から剥離させたアルミナ皮膜の引張試験の結果は密着力と相関性は認められず、強度の異方性が確認された。

Materials Science Forum, **580-582** (2008) p.471.

- \* 機械金属部 金属表面処理系
- \*\* 大阪大学 接合科学研究所

## Corrosion Behavior of Plasma Sprayed $Al_2O_3$ /Ti-Al Coating on Steel Substrate

足立振一郎\* 中田一博\*\*

有害な六価クロムを使用するクロムめっきの代替皮

膜として、Ti 粉末と Al 粉末の混合粉末をプラズマ溶

射して得られる Ti-Al 皮膜を下地皮膜とするアルミナ溶射皮膜を適用することに関し、基材防食性の観点から検討した。鉄鋼基材上に形成したこのアルミナ溶射皮膜は塩水、塩酸および硝酸溶液中において下地皮膜中の Al 相の犠牲防食作用により鉄鋼基材の腐食は抑制された。また、硫酸溶液中では下地皮膜の環境遮断による基材防食効果が認められた。塩水噴霧試験によ

りクロムめっきと比較して本アルミナ溶射皮膜の基材防食性は高く、クロムめっき代替皮膜として各種環境下で適用できることを明らかにした。

Smart Processing Technology, 2 (2008) p.49.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪大学 接合科学研究所

## 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

池永 明\* 岡本 明\*\*

材料のさらなる高機能化に対して、浸炭、窒化、めっきなどの表面改質がよく用いられる。しかし近年では地球や人体に優しく安価なことが強く要求されることから、新規な表面改質法の開発も極めて重要である。本研究では、従来はバルク材の作製に用いられていた燃焼合成法をコーティングに応用し、金属間化合物皮膜の作製を行った。種々の配合比での圧粉体の作製、

熱分析、皮膜の膜質の評価、生成相の同定、皮膜の硬さ測定などを行い、一連のコーティングプロセスと分析評価した結果について考察した。

鑄造工学, 79, 9 (2007) p.556.

\* 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

## 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

森河 努\* 中出貞男\*\* 横井昌幸\*\*

めっき皮膜には、使用環境に耐え、実用上支障がないレベルの密着性が求められる。素材への密着性を確保するために、素材に応じた前処理が必要となる。アルミニウム合金へめっきを行う場合には、ジンケート処理が広く使われている。この方法は、工業的に重要ではあるが、密着性が良くなる理由については充分には解明されておらず、処理も経験的に改良が行われているにすぎない。本報告では、ジンケート処理におけ

る各工程のアルミニウム合金表面を X 線光電子分光装置 (XPS) などを用いて調べ、その表面構造を推定するとともに亜鉛置換による密着性向上の理由について考察した。

表面技術, 59, 4 (2008) p.257.

\* 機械金属部 金属表面処理系 (現 財団法人大阪科学技術センター)

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

## 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

中村守正\* 三浦健一\*\* 松岡 敬\*\*\*

平山朋子\*\*\*

DLC 膜の密着エネルギーを計算する新しいモデル式を、Bull らのモデル式を元に皮膜の圧縮残留応力を考慮して提案した。また、皮膜の密着エネルギーを指し示す密着エネルギー比例変数を、180° 曲げ試験による皮膜のはく離面積率を用いて算出した。実験には

SUS304 基板の上に UBM スパッタ法によって形成された DLC 膜を用いた。スクラッチ臨界荷重と 180° 曲げ試験によるのはく離面積率は、密着性評価の指標としては適切ではないことがわかった。一方、密着エネルギーと密着エネルギー比例変数は、比例関係にあった。し

たがって、密着エネルギーと密着エネルギー比例変数の両方が DLC 膜の密着性を適切に評価していると結論付けた。

材料, **56**, 7 (2007) p.667.

\* 機械金属部 金属表面処理系 (現 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科)

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\* 同志社大学大学院 工学研究科

## 適用時間限定型 greylisting と throttling による迷惑メール対策の評価

石島 悌\* 平松初珠\* 林 治尚\*\*

池添竜也\*\*\* 恩地拓己\*\*\* 三瓶明希夫\*\*\*

迷惑メール対策において大切なことは、単に迷惑メールの排除を図ることだけではなく、見落としはならないメールを確実に配送することである。また、さほど大きくない組織においては、その対策にかける人的・時間的コストを下げることも非常に重要である。当所では、業務時間外にのみ greylisting を適用し、throttling を併用することによって、迷惑メールの排除を試みるとともに、対策のメンテナンスフリー化を実現した。本稿では、配送ログの解析とメール利用

者に対するアンケート調査から得られた、本対策手法の有用性を報告し、さらに大学の研究室に配置されたメールサーバにおける本対策手法の効果について報告した。

情報処理学会研究報告, **2007**, 93 (2007) p.55.

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 兵庫県立大学 学術総合情報センター

\*\*\* 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科

## メールサーバ管理者が行うべき対策

石島 悌\*

電子メールは、コミュニケーション手段として定着している。その一方で、その利便性を大きく損ねてしまう迷惑メールが大きな問題となっている。迷惑メールは利用者に負担を強いるだけでなく、メールサーバやネットワークにも余計な負荷をかけている。本稿では、メール受信者が「必要な情報を見落とさないため」に、また、送信者が「情報を確実に伝えるため」に、メー

ルサーバ管理者がどのような対策を行うべきかを解説した。メールサーバ管理者が、適切な対策を講じることによって、メール利用者の利便性を向上させ、メールサーバやネットワークの負荷を軽減することができた。

電気学会誌, **128**, 4 (2008) p.219.

\* 情報電子部 制御情報系

## 利用者個人が行うべき対策

平松初珠\*

迷惑メールは、いったん届きだすと、次から次へと山のように送られてくるのがよくある。このような状態に陥ると、大量に受信したメールの山から必要なメールを探し出すことになり、余計な作業に手間を取られてしまう。本稿では、利用者が行える迷惑メール対策について、「迷惑メールが送られてくる大きな原因となる、メールアドレスの流出対策」、また、「迷惑

メールが送られてきた場合の対応」、さらに、「加害者にならないための対策」について述べた。利用者のちょっとした対策により、多くの迷惑メールを排除することは可能である。

電気学会誌, **128**, 4 (2008) p.223.

\* 情報電子部 制御情報系

## ピンドラフト法を用いた極細短繊維の集団移動制御

伊藤英師\* 松本陽一\* 松岡敏生\*\*  
木村裕和\*\*\* 福嶋一成\*\*\*\*

極細繊維は、製品の軽量化や高密度化を実現できるばかりでなく、柔軟性、吸水性、撥水性などの機能性も付与でき、その用途は極めて広い。しかし、極細短繊維の紡績工程における繊維制御は、レギュラー繊維に比べて困難であり、糸むら発生や強伸度低下などの問題がある。そこで著者らは、ピンドラフトシステムを極細短繊維の紡績方法として導入し、その有効性を検討してきた。今回、ピンドラフトシステムにお

ける繊維制御効果を明らかにすることを目的に、ギルフォーラ中の各針間の繊維密度、ギルフォーラ間隔と針番手が短繊維制御に及ぼす影響について検討した。

Journal of Textile Engineering, **54**, 1 (2008) p.15.

\* 信州大学 繊維学部

\*\* 三重県科学技術振興センター

\*\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\*\*\* ダイワボウノイ株式会社

## Analysis of Viscoelasticity of Human Skin for Prevention of Pressure Ulcer

秋山庸子\* 山本洋志郎\* 土井佑介\*  
泉 佳伸\* 西嶋茂宏\* 木村裕和\*\*

褥瘡予防の観点から、その発症・進行要因の一つである加齢による皮膚の乾燥、菲薄化（弾性力の低下）や湿潤の影響について高齢者と若年者を被験者として実験を行った。高齢被験者は10名で、平均年齢は68歳であった。若年者の平均年齢は24歳で、8名の被験者で測定を行った。そして、表皮はく離などの損傷メカニズムを力学的観点から捉えるためにマクスウェル、フォークトの3要素からなる粘弾性モデルを導入

し、このモデルと実験データとの関連性について考察を加えた。その結果、加齢や環境変化にともなう皮膚の力学的特性変化を定量化することに成功した。

Journal of Mechanics in Medicine and Biology, **8**, 1 (2008) p.1.

\* 大阪大学大学院 工学研究科

\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 音響解析による共振現象検出システムの開発 —ウェーブレット変換の適用—

君田隆男\* 中嶋隆勝\*

製品輸送中に起こる損傷事故の主要原因の一つに、共振現象がある。一方、製品の振動耐久性などを調べるための振動試験が、さまざまな業界で行われている。この振動試験時に、製品の共振現象を正確かつ簡単に検出することが非常に重要である。そこで筆者らは、音響解析による共振現象検出手法を考案し、開発を進めている。本報では、考案法の検出精度向上を図るた

めに、ウェーブレット変換の適用を行った。その結果、ウェーブレット変換を用いることで、共振現象による発生音を時間および周波数の両側面から詳細に解析でき、複数の共振現象から発生する音の弁別に有効であることがわかった。

包装技術, **46**, 3 (2008) p.228.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## ガタ振動をとも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\* 斎藤勝彦\*\*

多くの企業で出荷前に包装貨物の振動試験が行われているが、試験結果と輸送結果が一致しないことがある。この一因としてガタ(包装品と緩衝材の間の隙間)に注目して検討したところ、ガタがあると、ある条件で特異な振動現象が起き、包装品の振動は大きく異なっていた。しかしこれまで、ガタの有無が包装品の振動耐久性に及ぼす影響について十分検討されていなかった。そこで、蓄積疲労を用いて振動耐久性を評価

し、ガタの有無が、試験中や輸送中に包装品へ負荷される蓄積疲労に及ぼす影響について検討した。その結果、ガタの有無により包装品の蓄積疲労が大きく異なり、輸送時にガタができたりすると、両結果が一致しなくなることがわかった。

日本航海学会論文集, **117** (2007) p.111.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 神戸大学大学院 海事科学研究科

## 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\*  
 笥 芳治\* 佐藤和郎\* 山元和彦\*\*  
 吉竹正明\*\*\* 小栗泰造\*\*\*\*

触覚センサは、ロボットなどの人工物が人間や物体と接触する接点として把持力や滑り検出、触感、柔軟性など様々な機能が要求される重要かつ不可欠なセンサであり、高機能なセンサの開発が望まれている。本報では、把持力や滑り検出が可能で柔軟な分布型触覚センサの開発を目標に、その基本となる凸型(四角錐台)のシリコンゴムとCr-O 薄膜を用いた構造の触覚センサを提案し、その特性について報告した。開発したセンサにより、凸型シリコンゴムの隣り合わせの

2 側面に配置した Cr-O 薄膜の出力から、四角錐台上面に対して接線方向に作用する力の面内方向やその大きさが検出できることがわかった。

第 25 回日本ロボット学会学術講演会講演論文集 3017 (2007)

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* 業務推進部 研究調整課

\*\*\*\* 機械金属部 金属材料系

## 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 薄膜の作製

岡野夕紀子\* 田尻修一\* 青園隆司\*  
 岡本昭夫\*\* 小川倉一\*\*\* 美馬宏司\*\*\*\*

これまでに、反応性スパッタ法を用いて、抵抗温度係数の大きなセンサ材料として、TaAl-N 薄膜を開発してきた。この TaAl-N 薄膜を用いた、熱伝導型真空度センサ試作し、従来型のピラニ真空計より広範囲な圧力領域に適用できる可能性を見出してきた。本センサには、薄膜からの熱伝導を小さくする目的で、ポリイミドフィルム基板を用いており、成膜時のダメージや膜応力による反りなどが問題であった。ここでは、この問題を解決するために、低ダメージな成膜方法と

して、高周波電力を重畳した直流スパッタ法を試みた。その結果、膜特性を劣化させることなく基板の反りを低減することができることがわかった。

真空, **51**, 3 (2008) p.208.

\* 株式会社岡野製作所

\*\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\*\* 小川創造研究所

\*\*\*\* 大阪市立大学

## Effects of Postannealing on Orientation and Crystallinity of P-Type Transparent Conducting $\text{CuScO}_2$ Thin Films

寛 芳治\* 佐藤和郎\* 四谷 任\*\*  
 芦田 淳\*\*\* 益子慶一郎\*\*\* 吉村 武\*\*\*  
 藤村紀文\*\*\*

PLD法を用いてサファイヤa面基板上に作製された200～300 nmの膜厚を有するCSO多結晶薄膜について、酸素圧を制御したポストアニール処理(1150 °C)を行い、CSO薄膜の配向性や結晶性、光学的特性、表面モフォロジーに及ぼす酸素圧依存性を調べた。その結果、アルミナ坩堝内にCuO粉末と一緒に導入することで、ポストアニール処理中に生じる揮発成分であるCuの再蒸発を抑制できること、そして最適な酸素圧中でポストアニール処理を行うことで、CSO多

結晶薄膜は、結晶性、光学特性や表面モフォロジーに優れたc軸配向膜へと変化することを見出した。  
 Japanese Journal of Applied Physics, **46**, 7A (2007) p.4228.

\* 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)  
 \*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Electrical and Optical Properties of Excess Oxygen Intercalated $\text{CuScO}_2(0001)$ Epitaxial Films Prepared by Oxygen Radical Annealing

寛 芳治\* 佐藤和郎\* 四谷 任\*\*  
 芦田 淳\*\*\* 吉村 武\*\*\* 藤村紀文\*\*\*

PLD法による2段階成長法および酸素圧制御されたポストアニール処理を組み合わせ、300 nm以上の膜厚を有する $\text{CuScO}_2(0001)$ エピタキシャル薄膜を作製した。そして、この薄膜に酸素ラジカル源を用いて過剰酸素の導入を行い、 $\text{CuScO}_2(0001)$ エピタキシャル薄膜の電気・光学特性に及ぼす過剰酸素の効果を検討した。その結果、過剰酸素層は膜表面から60 nmであるにもかかわらず透過率を減少させた。一方、電気伝導は、150 K～室温までの温度範囲ではスモール

ポーラロンの伝導が、150 K以下では2次元性を有するバリアブルレンジホッピング伝導が支配的であることを見出した。

Thin Solid Films, **516** (2008) p.5785.

\* 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)  
 \*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Electrical and Optical Properties of Al-Doped $\text{ZnO-SnO}_2$ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

佐藤和郎\* 寛 芳治\* 岡本昭夫\*  
 村上修一\* 森脇耕介\* 四谷 任\*\*

$\text{ZnO-SnO}_2(\text{ZTO})$ 薄膜は、可視光領域で高い透過率を示すと同時に導電性も示す。また、アモルファス構造になりやすく、低温で作製しても比較的移動度が高い。このため、新しい透明導電膜材料やアモルファス酸化物半導体材料として注目されている。本研究で

は、Alを添加したZTO薄膜をRFマグネトロンスパッタ法で作製し、Alの添加がZTO薄膜の電氣的、光学的性質に与える影響を調べた。その結果、作製した全ての薄膜はアモルファスであり、Alの添加量により、電気伝導度、キャリア濃度を大きな範囲で制御できる

ことがわかった。この結果 Al 添加 ZTO はアモルファス酸化半導体材料として有望であることがわかった。

Thin Solid Films, **516** (2008) p.5814.

\* 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)

## 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\*\*

マイクロマシニング技術を用いてパリレンダイアフラム構造の空中用超音波センサを開発した。パリレンは、高分子ポリマーの一種でフレキシブルであり耐久性もあるので構造材として最適である。また成膜を室温でできるために半導体プロセスとの適合性が高い。試作したパリレンを用いたセンサの感度は、0.3 mV/Pa であった。またダンパー構造として音響ホールの最適化設計を行った。本センサを用いた計測システムは、測定距離 1 m で、誤差 1 mm 以下の精度がある。

また、本センサは指向性特性が全角 160 度と平滑であるので、複数配置することで全方位センシングシステムの開発が可能である。

Japanese Journal of Applied Physics, **46**, 7B (2007) p.4595.

\* 関西大学大学院 工学研究科

\*\* 大阪大学大学院 基礎工学研究科

\*\*\* 情報電子部 電子・光材料系

## 強誘電体薄膜とその応用

村上修一\*

強誘電体薄膜は分極履歴現象や圧電効果など様々な特性を有するため、現在もっとも注目されている機能性薄膜の一つである。本稿では、強誘電体薄膜の分類・特徴や代表的な物質・応用デバイスに触れた後、その製膜方法について、広く知られているレーザーアブレーション法、スパッタリング法、MOCVD 法、化学溶液

堆積法の原理と特徴を述べた。さらに、当研究所で研究開発を行っている、強誘電体薄膜を用いた応用デバイスとして、誘電ポロメータ型赤外線センサと音響センサについて紹介した。

商工振興, **60**, 3 (2007) p.12.

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 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\*

ゾルゲル法により合成された poly (methyl silsesquioxane) (PMSQ) の電気特性は溶媒や合成条件、水の混入量、残留シラノール濃度に大きく影響されることがわかった。溶媒としてトルエンを用いて合成条

件等最適化した結果、PMSQ 膜は 150°C の低い温度の熱処理で、抵抗率は  $10^{14}$  Ω/cm 以上となり、十分高い値を得た。この PMSQ と SiO<sub>2</sub> の複合膜をゲート絶縁膜としてトップコンタクト & ボトムゲート型有機

トランジスタ (OFET) を試作・評価したところ,  $\text{SiO}_2$  のみのゲート絶縁膜を用いた場合よりも, 電界効果移動度が高くなりトランジスタ特性が向上することが分かった.

Japanese Journal of Applied Physics, **47**, 4 (2008) p.3196.

- \* 大阪府立大学大学院 工学研究科
- \*\* 独立行政法人科学技術振興機構
- \*\*\* シチズンテクノロジーセンター株式会社
- \*\*\*\* 情報電子部 電子・光材料系
- \*\*\*\*\* 大阪市立工業研究所

## 接着に関わる分析

木本正樹 \*

接着を良好に行う上で注意すべき項目として, 接着剤の選択, 接着部の設計について説明し, 接着不良の原因についても解説した. 接着に関わる分析については, 試料の前処理, 分析方法, 分析結果から何がわかるかについて説明し, 接着関連の解析例についてもいくつか紹介した. 接着表面界面の分析は, 如何に試料を調製した条件のまま保存するかにかかっており, 試料調製後はできるだけ早く分析を行うことが望まし

い. 接着断面の調製法としては, サンプルを包埋剤に埋め込んだ後, 切断, 研磨する方法, 液体窒素中で冷却後破断する方法などがある. 試料調製後, 表面形態観察, 元素分析, 赤外分光などによる状態分析の順に分析を行う.

表面・深さ方向の分析方法 (2007) p.353.

\* 化学環境部 化学材料系

## 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用

浅尾勝哉 \*

ポリイミド微粒子は検討され始めたばかりの新しい材料である. ポリイミド微粒子は耐熱性や機械的性質に優れ, 比表面積が大きい, 表面の化学修飾が容易, 他の材料との複合化が容易な高機能性微粒子材料である. これらの機能を活かし, ポリイミド微粒子は, 次世代の工業材料として多種多様な分野, 特に電気・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. 本稿では, これまでに開発した沈殿重合法によるナノ～ミクロンサイズの単分散球状ポリイミド微粒子の調製方法と応用性について紹介した.

Poyfile, **45**, 528 (2008) p.36.

\* 化学環境部 化学材料系

## ポリイミド微粒子の開発と応用性

浅尾勝哉 \*

ポリイミド微粒子の製造方法を検討し, 単分散化技術, サイズコントロール, 微粒子表面への官能基の導入や機能性材料の担持技術, 他材料との複合化微粒子化の方法, 更にこれらの粒子の量産化技術を確立した. これらの微粒子は優れた耐熱性や耐薬品性を示す. その為, 寿命が長く厳しい環境下においても信頼性の高い微粒子として使用できると思われる. 今後, ポリイ

ミド微粒子は各種先端分野でのキーマテリアルになる可能性がある. 本稿では, 我々が開発したサイズコントロールが容易な沈殿重合法によるナノ～ミクロンサイズの単分散球状ポリイミド微粒子の調製と機能性材料による修飾方法について解説した.

繊維と工業, **64**, 4 (2008) p.126.

\* 化学環境部 化学材料系

## ポリイミド微粒子の開発と応用技術 —産学官連携による成果—

浅尾勝哉\*

当所に於ける産学官連携事業の取り組みや方針と著者がプロジェクトリーダーを務めた平成16～17年度の地域新生コンソーシアム研究開発事業「インテリジェントナノ粒子の量産化技術の開発」の成果を具体例として紹介した。今回紹介した具体例は、著者が研

究開発を分担した2種類のポリイミド微粒子の製造技術、ポリイミド微粒子の化学修飾、ポリイミド微粒子を用いた電着塗料技術を中心に解説した。

粉体と工業, **40**, 5 (2008) p.67.

\* 化学環境部 化学材料系

## BIP 法による複雑形状部品の作製

垣辻 篤\*

当所で開発した新しい粉末加圧成形法である BIP (Bingham solid/fluid Isostatic Pressing) 法について、その簡単な原理を説明し、さらには応用例ならびに本方

法の特徴、適用可能分野などについての紹介を行った。商工振興, **60**, 6 (2007) p.10.

\* 化学環境部 化学材料系

## 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\*\*\*

気相成長炭素繊維 (VGCF) をマトリックス中に分散させることによって、高い熱伝導特性を有するアルミニウム基複合材料の作製を検討した。試料の作製には放電プラズマ焼結法を採用した。本報告では、マトリックスの組成、分散相の含有量ならびに分散形態が複合材料の熱伝導率ならびに機械的性質に及ぼす影響について調査した。その結果、VGCF の含有量が増加するに従って、複合材料の熱伝導率は増加し、さらに、VGCF を熱流方向に組織制御させることによって、均

一に分散ものと比較し、熱伝導率の向上が顕著になった。また、マトリックス粉末に Al-Si 合金粉末を適量配合することによって、複合材料の熱伝導率を改善できることを見いだした。

日本機械学会論文集 (A 編), **74**, 741 (2008) p.655.

\* 住友精密工業株式会社

\*\* 北海道大学大学院 工学研究科

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

## 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\*\*\*

長鎖アルキル基を有するマラカイトグリーンをベシクル二分子膜に含有させ、光照射による変化について調べた。塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC)

とオクチル硫酸ナトリウム (SOS) から成るベシクルを用いた。透過型電子顕微鏡観察によりベシクル形状変化について調べたところ、[CTAC] / [SOS] = 0.48 の

系においてベシクル平均直径が増加することが分かった。またベシクルサイズ増加のメカニズムについて、蛍光プローブ分子を用いて検討したところ、光照射によりベシクルの融合が起こっていることが明らかとなった。

Langmuir, **23**, 15 (2007) p.7936.

\* 奈良工業高等専門学校

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* 和歌山大学 システム工学部

## 透過電子顕微鏡ご利用案内

久米秀樹 \*

透過電子顕微鏡 (TEM) は、高分解能観察、電子回折、元素分析等が可能で、ナノ材料の有効な分析手段のひとつである。当所では、TEM を設置し、広く開放してきたが、昨年、TEM 画像を記録するためのスロースキャン CCD カメラを新たに導入し、操作性が格段に向上した。そこで、本稿では、TEM ならびにスロースキャン CCD カメラの仕様について説明し、観察例として、カーボンナノコイル (CNC) の高分解

能観察結果について紹介した。TEM 像から試料の線材はチューブ状で、グラファイトの層間距離 3.3 Å に対応した明瞭な格子縞が観察され、制限視野電子回折パターンからも、グラファイトの (002) に対応した明瞭な回折リングが確認できた。

ニュースレター, No.33 (2008) p.6.

\* 化学環境部 化学材料系

## Fabrication of Lead-Free Piezoelectric (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Ceramics by a Modified Solid-State Reaction Method

深田正紀 \* 齊藤武久 \* 久米秀樹 \*\*  
和田隆博 \*

非鉛系の (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (以下 NKN) 圧電セラミックスを作製し、その微細構造ならびに圧電特性の評価を行った。NKN 粉末は、Na, K, Nb を含む各原料粉末ならびに尿素を混合し、550°C で仮焼して固相反応により合成した。得られた NKN 粉末に焼結助剤として 0.03 mol% の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を添加して 900°C で焼成した結果、Co 無添加焼結体と比較して緻密な焼結体 (相対密度 92 %) が得られた。透過電子顕微鏡 (TEM) 観

察の結果、粒界、粒内ともに Co の偏析は認められず、微量の Co が NKN 内に均質に分布し、焼結性の向上をもたらしたと考えられる。Co 添加焼結体の圧電定数 *d* は、126 pC/N であった。

IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, **55**, 5 (2008) p.988.

\* 龍谷大学 理工学部

\*\* 化学環境部 化学材料系

## 芳香族ポリアミド微粒子

吉岡弥生 \*

芳香族ポリアミドは、優れた機械的特性、耐熱性や耐薬品性など有する高分子材料である。しかしその反面、熱分解温度は融点より低く、これらが溶解する溶媒も濃硫酸や一部のアミド系有機溶媒のみであることから、その成形加工は困難である。本稿では、これら

芳香族ポリアミドの特徴、一般的な重合方法、市販されている芳香族ポリアミド繊維 (アラミド繊維) の特性や用途などを紹介する。また、微粒子については、当研究所で得られている芳香族ポリアミド微粒子も紹介し、その合成方法、得られた微粒子の物性、用途な

どについても解説した。  
工業材料, **56**, 1 (2008) p.74.

\* 化学環境部 化学材料系

## 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\*\*  
舘 秀樹\*\*\* 嶋橋克将\* 小川耕三\*  
北村進一\*

フィルムの抗菌性発現は材質及びその表面構造に大きく起因する。本論文では水溶性キトサンにアミロースを配合したフィルムを作成し、その表面構造について、エックス線光電子スペクトルとフィルム表面のゼータ電位による解析を行い、抗菌性との関連について検討を行った。アミロース配合量に伴い、フィルム表面のゼータ電位は正電荷を示した。エックス線光電子スペクトルの結果とあわせて、アミロースに含まれ

るアミノ基がフィルム表面に多く偏析していることが確認された。フィルム中に含まれるアミロースの量が多いほどフィルム表面にアミノ基が存在するため、キトサンによる抗菌効果が低下すると推定される。

Carbohydrate Research, **342** (2007) p.2490.

\* 大阪府立大学大学院 生命環境科学研究科

\*\* 京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

## 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\*

微生物の制御は、多くの産業界に共通した課題である。そのため、個々の用途に適した化学合成殺菌剤が合成・販売されている。これらは殺菌には有効であるが、人体への影響や残存薬剤の影響などの種々の問題を抱かえている。金属の切削加工の分野においても、水溶性の切削加工油が用いられているため、腐敗しやすく化学合成殺菌剤を添加して腐敗対策を行っている

。そこで、新たな試みとして、腐敗菌を分解・溶菌させる溶菌酵素を開発し、その溶菌酵素を固定化し、腐敗菌の生育に伴って溶菌酵素が放出されるインテリジェントな殺菌システムを提案した。

未来をつくるバイオ 酒づくりから再生医療まで 60 話 (2008) p2.

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 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\*\*

針鉄鉱を用いる擬フェントン反応により、水中に含まれる Linuron の分解を検討した。分解には、pH、過酸化水素濃度、針鉄鉱の量が大きく影響することがわかった。Linuron は7時間後にはほぼ完全に分解できていることを確認した。また、有機成分は50時間後には20%まで減少していることを全有機炭素計を用

いて確認した。分解反応後、塩化物イオンは検出されず、わずかな硝酸イオンが認められた。また、8個の分解中間体を同定することができ、分解反応のメカニズムを提案した。

ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine, **8**, 3 (2007) p.298.

## 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\*\*

前回発表した「Degradation of linuron in Waste water by Goethite」と同様の手法により、針鉄鉱を用いる擬フェントン反応法での水中のカルボフラン分解を検討した。カルボフランは殺虫剤、殺線虫剤として大量に使用されている一方、アセチルコリンエステラーゼ阻害剤としても知られ、魚類や哺乳類に対して毒性があり問題となっている。実験の結果、カルボフランは5時間後にはほぼ完全に分解していること、有機成分は20時間後には14%まで減少していることを確認した。また、アンモニウムイオンとわずかな硝酸イオンの生

成が認められた。さらに、分解中間体を同定することができ、反応のメカニズムを提案した。前回発表したLinuronの分解に加え、本法により芳香族を含む難分解性のカルボフランの分解も可能であることを示すことができた。

ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine, **8**, 5 (2007) p.605.

\* 三重大学大学院 工学研究科

\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 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\*

エチジウムブロマイド (EtBr) は遺伝子工学実験で多用される試薬であるが、強力な変異原性を持つことから、実験中はもとより、使用後の廃液についても厳密な処理が求められている。従来から行われている次亜塩素酸(ブリーチ)による脱色処理は、さらに危険な物質に変換するとの報告があり、今では推奨されていない。活性炭や樹脂を用いた吸着が一般的な処理方法であるが、処理コストが高くつくことや、吸着限界

の見極めの困難さが普及の妨げとなっている。食品副産物である“オカラ”が持つ高いEtBr吸着能(特開2007-29815号「変異原物質吸着材」)を利用して、安価で、吸着限界が目視で確認できる、簡単明瞭な吸着処理方法を紹介した。

日本生物工学会誌, **85** (2007) p.498.

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 最近の材料・工法の開発事例

赤井智幸\*

本稿では、ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を5, 6回連載することとし、連載全体として「ジオシンセティックス技術に関する入門編的な内容を」という依頼者の要請に答える。今回は、最近のジオシンセティックス分野における新しい材料や開発工法の内、昨今の開発動向を象徴し、材料の立場から

みて特色があると考えられる二つの事例を紹介した。また、それら事例の紹介を通じて、「低コスト化」への貢献、特に土木建設工事のトータルコスト低減をもたらす技術開発が重要であることを述べた。

加工技術, **42**, 7 (2007) p.473.

\* 化学環境部 繊維応用系

## 日本繊維機械学会第13回春季セミナー報告

赤井智幸\*

社団法人日本繊維機械学会の第13回春季セミナーが平成19年3月8, 9日の両日にわたり, キャンパスプラザ京都において開催された。ジオシンセティックスならびに関連技術に関するものとしては, B会場—各産業分野から要求される繊維の機能—において, 2件の講演と3件のポスター発表があった。国際ジオシンセティックス学会日本支部からの依頼により, 2件

の講演(1. ジオシンセティックスに関わる過去, 現在そして未来: 鹿島建設株式会社技術研究所北本幸義氏, 2. ガス導管材料の繊維補強方法: 大阪ガス株式会社樋口裕思氏)を中心に, その概要を報告した。  
ジオシンセティックス技術情報, **23**, 2 (2007) p.33.

\* 化学環境部 繊維応用系

### 遮水材料・工法の開発事例(1)

赤井智幸\*

ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を連載している。前回, 今後の技術開発における方向性の一つとして, 土木建設工事のトータルコスト低減をもたらす材料や工法の開発が求められていることを示した。ジオシンセティックス工学が目指すべき今一つの方向性として, 安全, 安心な土木構造物の構築をもたらす技術開発も, きわめて重要である。連載を終え

るにあたり, そのような観点に立った開発事例として, 安全, 安心な廃棄物最終処分場を目指した遮水材料に関する筆者らの二つの開発工法を紹介した。本号では, 高分子系遮水材料を用いた一体型複合遮水シート工法について述べた。

加工技術, **42**, 8 (2007) p.532.

\* 化学環境部 繊維応用系

### 遮水材料・工法の開発事例(2)

赤井智幸\*

本連載では, ジオシンセティックス技術の基礎から応用に至る内容を解説している。前回は, 一体型複合遮水シート工法を紹介した。連載の最終回となる本号では, 同じく筆者らの開発工法である土質系遮水材料を用いた Hybrid Clay Barrier 工法(HCB 工法)を紹介した。この工法は, 土質系遮水材料として線状高分子混合処理土を用い, 一体型複合遮水シート工法と同様

に, 海面処分場で特に問題となる圧密沈下や地震に対する地盤変形追随性に優れることを特長としている。さらに, 利用価値の低い浚渫粘性土の有効利用に加えて, リサイクル繊維の適用をも目指している。

加工技術, **42**, 10 (2007) p.660.

\* 化学環境部 繊維応用系

### テクテキスタイル研究会の活動

赤井智幸\*

社団法人日本繊維機械学会のテクテキスタイル研究会は, 我が国の繊維産業における産業資材分野の重要性を鑑みて, 1983年3月に設立された産業資材研究会がその前身である。2002年6月にテクテキスタイル

研究会と改称し, 新たに発足したものであり, 2005年9月から委員長を務めている。会員相互のギブアンドテイクをモットーに, テクテキスタイル分野に関する人脈形成とビジネスチャンスのきっかけの場を提供

することを基本理念として、現在 30 余名の会員で運営されている。学会の創立 60 周年記念号の刊行にあたり、活動状況と今後の展開を記した。

繊維機械学会誌, **61**, 4 (2008) p.300.

\* 化学環境部 繊維応用系

## パルスコロナによる羊毛防縮への応用

田原 充 \*

我々は低温プラズマ処理による羊毛織物の防縮加工を検討してきた結果、非常に優れた防縮が可能となる加工法を見いだした。しかし、装置の処理室を減圧する必要があるので、装置に多額の費用を要することと減圧に時間がかかることが問題である。これを解決するため、空気中での処理が可能なパルスコロナ処理について検討し、防縮加工への応用を試みた。パルスコ

ロナ処理だけでも防縮性が得られるが、用途によってパルスコロナ処理と樹脂あるいは酵素処理と組みあわせることによって収縮率が 0 のマシンウォッシュブルの製品を生産可能であることがわかった。

静電気学会誌, **31**, 2 (2007) p.42.

\* 化学環境部 繊維応用系

## 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 \*\*

綿の漂白は塩素を用いることが多いが、塩素を用いない環境に優しい加工が求められている。非塩素の漂白は過酸化水素を用いることになるが、この方法はアルカリ性条件で行う必要がある。羊毛混紡やポリ乳酸混紡など低 pH での綿の漂白方法を確立するために、我々は、過酸化水素漂白の前に鉄の硫酸塩溶液の様々な状態における処理を試みた。綿に関する白度 (WI) と強度はアルカリ性での漂白のものと比較した。

漂白時の pH が鉄の硫酸塩濃度と処理時間などの前処理条件によって変化することが認められた。さらに、綿に関する WI と強度は漂白時の pH で決定することがわかった。

Textile Research Journal, **77**, 4 (2007) p.222.

\* 奈良女子大学 生活環境学部

\*\* 化学環境部 繊維応用系

## 産業の安全, 安心, 生活環境保全

西村正樹 \*

日本繊維機械学会からの依頼に応じ、同学会の第 60 回年次大会研究発表会の「産業と安全, 安心, 生活環境保全」セッションの報告記を執筆する。同セッションでは計 10 件の発表があり、セッション名に象徴される通り、様々な産業分野で用いられる繊維材料等について、その機能や開発事例、評価方法などが報告された。対象産業分野毎に各発表を分類すると、土

木分野 (2 件), 医療, 衛生などを含めた生活環境分野 (5 件), 特殊衣料関連分野 (2 件), 自動車関連分野 (1 件) であり、いずれも具体的な実用化イメージを有するものであった。様々な産業分野への進出を目指した活発な研究開発が進められていることを実感した。

せんい, **60**, 7(2007) p.393

\* 化学環境部 繊維応用系

## 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\*\*\*

廃棄物最終処分場閉鎖時のキャッピング材料として、遮水性とガス透過性を併せ持ち、施工耐久性を有するジオシンセティックスが求められている。筆者らは、多孔質材料と不織布から成る複合シートを開発し、室内実験ならびに施工実験によりキャッピング材料としての基本性能を評価している。本研究では、室内実験により土層内でのガスの拡散性に対する含水比の影響を評価するとともに、屋外実験において土中に複合

シートを敷設し、そのガス透過性を実規模で検討した。その結果、土中に敷設された状態でも、複合シートはガス透過性を有することが実証された。

ジオシンセティックス論文集, 22 (2007) p.133.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* ジオシンセティックス技術研究会

\*\*\* 京都大学大学院 地球環境学堂・学舎

## Gas Permeability of Hybrid Geosynthetics for Landfill Cap Cover

西村正樹\* 赤井智幸\* 嘉門雅史\*\*

廃棄物最終処分場の最終カバー層には、遮水性とガス透過性が求められる。筆者らは、遮水機能とガス透過機能を担う多孔質シートと、多孔質シートを保護する不織布から成る複合シートを開発し、最終カバー層に適用するキャッピング材料としての基本性能を評価している。本研究では、多孔質シートのガス透過性を室内実験で評価するとともに、屋外施工実験によって土中に敷設された状態での複合シートのガス透過性を検証した。その結果、多孔質シートは、シートに対し

て化学的に不活性で分子サイズの小さいガスに関して、十分なガス透過性を有することがわかった。また、土中に敷設された状態でも、複合シートはガス透過性を有することが実証された。

Proceeding of the 4th Asian Regional Conference on Geosynthetics (2008) p.552.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 京都大学大学院 地球環境学堂・学舎

## 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\*\*

市販手袋用濃色革の染色摩擦堅ろう度調査を行った。ISO 11640 を用いた結果からは、全体として湿潤摩擦汚染等級は乾燥摩擦汚染等級よりも低いことが認められた。また、銀付黒色革に堅ろう度の低いものが比較的多く認められた。起毛革の摩擦汚染等級は銀付革のそれに比較して高い等級に分布していた。この結果は摩擦試験における摩擦荷重が銀付革のその半分であることと起因しているものと考えられる。JIS 法を用いた試験結果と ISO 法を用いた結果を比較

すると、乾燥摩擦では、銀付、起毛革ともに ISO 法が高い等級分布を与える。一方湿潤摩擦では銀付革で JIS 法が若干高い等級分布となり、起毛革で ISO 法が高い等級分布を与えた。

皮革科学, 54, 1 (2008) p.21.

\* 皮革試験所

\*\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\*\* 皮革試験所 皮革応用系 (現 岡本株式会社)

## 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\*\*

革の染色摩擦堅ろう度試験法には JIS に規定された方法と国際規格である ISO 法があり、これらの 2 方法について解説した。また、現在市場に流通している手袋革(濃色 68 点, 淡色 47 点)を収集して、その堅ろう度を測定し、その分布状況を概説した。濃色革では、堅ろう度の高いグループと低いグループの 2 つに大きく分けられることがわかった。全体としては乾燥摩擦等級に比べて湿潤摩擦等級は低いことがわかった。淡

色革は、非常に良好な堅ろう度を示した。銀付革と起毛革の比較では、乾燥摩擦では銀付革が高い等級となり、湿潤ではそれが逆転して起毛革が高い等級となっていた。

日本皮革技術協会 手袋革の染色摩擦堅ろう度基準値の作成に関する調査・研究報告書(2008) p.10.

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 皮革試験所

## 皮革

佐藤恭司\*

皮革表面を X 線電子分光法(XPS)によって測定した例を紹介した。高分子化合物表面の疎水化など、表面の特性に影響を及ぼす厚さは一般に数 nm 以下といわれている。そこで、XPS により革を測定しモノアルキルリン酸エステル(MAP)とクロム鞣し革との結合や MAP 分子の繊維表面における配向状態を明らかに

した。すなわち、MAP 加脂革の XPS 測定により表面層の元素組成、MAP とクロム革との結合状態や革表面における MAP 分子の配向を明らかにした例を紹介した。

表面・深さ方向の分析方法(2007) p.440.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 皮革表面に発生したスピューの分析

佐藤恭司\*

皮革製品の表面にときどき白いカビ状のものや粉末が発生することがある。この物質をスピューと称している。これらは皮革の柔軟剤として加えられた油剤か脱脂が不十分であったために残留した動物の体脂および製造工程で使用した塩類に由来することが多い。

そこでこのスピューの区別方法やガスクロマトグラフィーによる分析方法、および得られた分析結果から原因を明らかにしてその対策方法などを紹介した。

皮革科学, 53, 4 (2008) p.127.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 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\*

過去に様々な業種の企業が、種々の材料に対して高速衝撃試験機で行った測定結果を 2, 3 の例を挙げて解説した。もの(製品)が壊れる場合、ぶついたり(あるいはぶつかったり)落としたりして壊れることが多

く、その場合の現象速度は数 cm ~ m/秒である。一方、多くの材料の力学特性(引張, 曲げ, 打抜き等)には速度依存性があるため、正確な特性を知り製品設計に活かすためには、その製品の用途に合わせた試験速度

で特性値を計測する必要がある。合成樹脂と自動車用エアバッグ生地の高引張試験、アルミパイプの高引張試験で説明した。

商工振興, **60**, 9 (2007) p.10.

\* 繊維リソースセンター

