



# 研究所報告

No.25 (2011.9)

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



技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

技術報告
------

1. メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発	大山将央・井本泰造	7
2. めっき添加剤の作用機構と表面形状制御 – “技能”から‘サイエンス’へ–	横井昌幸	13
3. FPGA を用いた高機能信号処理回路の開発	金岡祐介	23
4. オーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化・浸炭処理	榮川元雄・上田順弘	29

技術論文
------

1. 振動試験における群遅延時間を用いた非ガウス型ランダム振動生成法	細山 亮・中嶋隆勝	41
2. 電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング法の開発	渡邊幸司・南 久・平松初珠 増井清徳	47
3. カーボンナノコイルと先端触媒の透過電子顕微鏡観察	久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 中山喜萬	55
4. 垂直配向カーボンナノチューブの形状に及ぼす硝酸鉄溶液濃度と CVD 温度の影響	渡辺義人・山村昌大・坂井 徹 中山喜萬	61

他誌掲載論文等概要
-----------

1. 静的荷重に対するタフテッドロングパイル人工芝の厚さ回復挙動	木村裕和・山本貴則・安田雅宏 土肥弘一・松岡敏生・松本陽一	71
2. 動的荷重試験機を用いたカーペットの帯電性評価	木村裕和・金井博幸・松岡敏生 西松豊典	71
3. 産技研新規導入機器ご紹介	久米秀樹	71
4. カーボンナノコイル先端触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 中山喜萬	72
5. カーボンナノコイル先端触媒粒子の透過電子顕微鏡観察	久米秀樹	72
6. 電気めっき浴の長寿命化とクローズド化	横井昌幸	72
7. ポリイミド微粒子	浅尾勝哉	72
8. 真空応用技術	岡本昭夫	73
9. レーザ焼入れ	萩野秀樹	73
10. Design of a Computer-Generated Hologram for Obtaining a Uniform Hardened Profile by Laser Transformation Hardening with a High-Power Diode Laser	萩野秀樹・清水聡一郎・安藤 輝 菊田久雄	73
11. 小径軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング	渡邊幸司・南 久・平松初珠 増井清徳	74
12. 環境に優しい浸炭熱処理法を目指して	水越朋之・石神逸男・横山雄二郎	74

第1回 真空浸炭における速度論的モデルの構築とその応用	碓井建夫	
13. $\beta$ 型チタン合金の往復すべり摩耗特性に及ぼす時効処理の影響 —溶体化処理材と溶体化処理後の冷間加工材について—	道山泰宏・出水 敬	74
14. Surface Age Hardening and Wear Properties of Beta-type Titanium Alloy by Laser Surface Solution Treatment	道山泰宏・出水 敬	75
15. 純アルミニウムと軟鋼の異種金属摩擦攪拌接合材の接合界面における金属間化合物形成機構	田中 努・森重大樹・平田智丈	75
16. Comprehensive Analysis of Minimum Grain Size in Pure Aluminum using Friction Stir Processing	森重大樹・平田智丈・辻川正人 東 健司	75
17. Effect of Mg Content on the Minimum Grain Size of Al-Mg Alloys Obtained by Friction Stir Processing	森重大樹・平田智丈・上杉徳照 瀧川順庸・辻川正人・東 健司	76
18. Ti-Al 下地溶射皮膜によるアルミナ溶射皮膜の高性能化	足立振一郎	76
19. Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behavior for Austenitic Stainless Steels	榮川元雄・上田順弘・中田一博 辻川正人・田中 学	76
20. Theoretical Study of Medium-Sized Azacycloalkane and Dialkyl Amine Adsorption on Fe(III) Surface	左藤眞市・藤本 博	77
21. Corrosion Resistance and Stability of the Pt-Ni and Pt-Co Nanoparticles Prepared by the Double Potential Step Electrolysis	西村 崇・森河 務・横井昌幸 井上博史	77
22. 赤外線と超音波を用いた人体追尾ロボット	井上幸二	77
23. 情報機器の消費エネルギー計測手法とその評価	石島 悌・平松初珠・山東悠介	78
24. 衝撃による段ボール箱の強度劣化	高田利夫	78
25. 振動・衝撃 ( Vibration and Shock )	高田利夫	78
26. A Novel Method Predicting the Compressive Strength and Lifetime of Corrugated Fiberboard Shipping Containers	高田利夫・中嶋隆勝	78
27. 落下試験機による損傷境界曲線導出法の提案	中嶋隆勝	79
28. 尖度を考慮した非ガウス型ランダム振動生成法	細山 亮・中嶋隆勝	79
29. 加速度センサ	細山 亮	79
30. Low-Temperature Processable Organic-Inorganic Hybrid Gate Dielectrics for Solution-Based Organic Field-Effect Transistors	永瀬 隆・濱田 崇・戸松賢治 山崎沙織・小林隆史・村上修一 松川公洋・内藤裕義	80
31. High-Power and High-Speed Organic Three-Dimensional Transistors with Sub-Micrometer Channels	宇野真由美・広瀬有里・植村隆文 瀧宮和男・中澤康弘・竹谷純一	80
32. Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors Using Solution-Processed Thin Films of Benzothieno-Benzothiophene Derivatives	中原理恵・宇野真由美・広瀬有里 植村隆文・竹谷純一	80
33. 複合微粒子	木本正樹	81
34. The Effect of Alloying Elements on Microstructure and Strength Property of Dual Two-phase Intermetallic Alloys Based on $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$ Pseudo-binary Alloy System	河原弘治・諸永 拓・金野泰幸 垣辻 篤・高杉隆幸	81
35. Strength of VGCF/Al Composites for High Thermal Conductivity	河原弘治・諸永 拓・金野泰幸 垣辻 篤・高杉隆幸	81
36. Effect of Nb and Ti Addition on Microstructure and Hardness of Dual Two-Phase Intermetallic Alloys Based on $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$ Pseudo-Binary Alloy System	福地孝平・佐々木克彦・今西輝光 片桐一彰・垣辻 篤・清水昭之	82
37. カーボンナノチューブ/アルミニウム合金複合材料	片桐一彰・佐々木克彦・垣辻 篤	82
38. Pure Red Electroluminescence from Novel Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Emitters Embedded in	辻元 英・櫻井芳昭・八木繁幸 本田裕一郎・飛鳥穂高・寺尾洋人	82

	Polyvinylcarbazole	前田壮志・中澄博行	
39.	White Electroluminescence Obtained from a Polymer Light-Emitting Diode Containing Two Phosphorescent Iridium(III) Complexes in an Emitting Layer	辻元 英・八木繁幸・井川 茂 飛鳥穂高・前田壮志・中澄博行 櫻井芳昭	83
40.	Pure Red Electrophosphorescence from Polymer Light-Emitting Diodes Doped with Highly Emissive Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes	辻元 英・八木繁幸・飛鳥穂高 乾 祐巳・井川 茂・前田壮志 中澄博行・櫻井芳昭	83
41.	A New Method for Preparing Submicron and Nano-Sized Aromatic Polyamide Particles with Various Morphologies and Characteristic Features	吉岡弥生	83
42.	芳香族ポリアミド微粒子の調製と機能化	吉岡弥生	84
43.	化学物質管理の動向	中島陽一・林 寛一・小河 宏	84
44.	医療応用のためのプラズマによる液中殺菌技術の開発	井川 聡・谷 篤史・北野勝久	84
45.	プラズマ消毒治療のための液中殺菌技術とその物理化学モデル	北野勝久・井川 聡・谷 篤史	84
46.	大阪府立産業技術総合研究所 繊維分野における最近の取り組み	赤井智幸	85
47.	介護・福祉分野における研究開発	宮崎克彦・山本貴則	85
48.	カーボンナノチューブ繊維化技術	喜多幸司	85
49.	廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの引張り変形時における遮水性評価	西村正樹・赤井 智幸・嘉門雅史	85
50.	発泡ポリウレタンの力学的保護性能の評価と廃棄物最終処分場遮水壁の保護材としての適用	西村正樹・赤井智幸・横山美憲 石田正利	86
51.	報告記 第48回全国繊維技術交流プラザ	西村正樹	86
52.	プラズマ CVD 法によるポリカーボネートへのハードコート技術	田原 充	86
53.	市場流通革の現状調査	稲次俊敬・道志 智・奥村 章 汐崎久芳・佐藤恭司	87
54.	日本における鹿革の利用の歴史	奥村 章	87
55.	日本鹿セーム革の消費性能に関する研究	奥村 章・道志 智・丹治藤治 杉田正見	87
56.	JES 分析における溶出重金属分析方法の検討	汐崎久芳	88
57.	皮革中の6価クロム(Cr(VI)) (油脂が存在しない場合)	佐藤恭司・稲次俊敬・道志 智 奥村 章・汐崎久芳	88
58.	ホルムアルデヒドの結合と移染, 合成鞣剤および再鞣革中のホルムアルデヒド	佐藤恭司・稲次俊敬・道志 智 奥村 章・汐崎久芳	88

#### 口頭発表概要

1.	ニューガラスの開発に賭けて	○南 努	93
2.	流動層 CVD 法によるカーボンナノコイルの合成	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 他	93
3.	流動層 CVD 法によるカーボンナノコイルの合成	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀	93
4.	流動層 CVD 法によるカーボンナノコイルの合成	○久米秀樹	93
5.	ポリアミド酸微粒子の連続合成に関する検討	○浅尾勝哉・吉岡弥生	93
6.	ポリイミド微粒子の合成・応用・利用	○浅尾勝哉	93
7.	沈殿重合法におけるポリイミド粒子のサイズ制御	○浅尾勝哉・吉岡弥生・他	93
8.	宇宙用高分子材料の劣化に及ぼす原子状酸素と真空紫外線同時照射効果	岡本昭夫・○他	93

9. 宇宙環境誘起材料劣化に及ぼす不活性分子衝突の効果	岡本昭夫・○他	94
10. N-MHV スパッタ装置により作製した窒化物薄膜	岡本昭夫・○他	94
11. 環境補償装置による高精度レーザー測長の実現	○足立和俊・山口勝己・本田索郎 大川裕蔵・小栗泰造	94
12. 両極性パルスによる焼結ダイヤモンドの放電加工	○南 久・渡邊幸司・他	94
13. 放電加工による焼結ダイヤモンド工具の成形加工	○南 久・渡邊幸司・他	94
14. カーボンナノコイル複合樹脂シートを用いた電磁波吸収体の設計と試作	○奥村俊彦・田中健一郎・野坂俊紀 他	94
15. 強度分布整形素子を用いた刃物のレーザー焼入れ	○萩野秀樹・山口拓人	95
16. 通電切削による鉄系材料の超精密切削加工 ―水溶性切削液による仕上げ面粗さの向上―	○本田索郎・足立和俊・山口勝己 他	95
17. 電気援用切削による鉄系材料の超精密切削加工 ―アルカリイオン水ミストによる仕上げ面性状の向上―	○本田索郎・足立和俊・山口勝己 他	95
18. レーザ積層造形法により作製した Co-Cr-Mo 合金の組織	中本貴之・○他	95
19. レーザ積層造形法の歯科応用 ― Co-Cr-Mo 合金を用いた造形物の組織と機械的特性―	中本貴之・○他	95
20. 金属粉末ラピッドプロトタイピング (RP) 装置による MOBIO プレート	○中本貴之	95
21. レーザ積層造形法により作製した Co-Cr-Mo 合金の機械的特性	中本貴之・○他	96
22. Microstructures and Mechanical Properties of Co-29Cr-6Mo Alloy Fabricated by Selective laser Melting Process	中本貴之・○他	96
23. 炭素鋼粉末の選択的レーザー焼結に及ぼす炭素量の影響	○中本貴之	96
24. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルージング	○渡邊幸司・南 久・他	96
25. 小径軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルージング	○渡邊幸司・南 久・平松初珠 石島 悌	96
26. 炭化物生成元素を利用したレーザーアロージングによる炭素鋼表面の高機能化	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	96
27. レーザを用いた環境にやさしい局所浸炭技術	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	96
28. 大阪府立産業技術総合研究所における技術支援の取り組み ―技術課題の解決・研究開発をお手伝いします―	○四宮徳章・白川信彦・中本貴之	97
29. 塑性発熱を利用した自己昇温成形法の開発 (第 1 報: 圧縮試験による荷重低減効果の検証)	○四宮徳章・白川信彦・中本貴之	97
30. サーボプレスのモーション制御を活用したプレス加工	○四宮徳章・白川信彦	97
31. サーボプレス特有のモーション制御による深絞り成形技術	○四宮徳章・白川信彦・中本貴之	97
32. サーボダイクッションを搭載したサーボプレスによる TZP 試験	○四宮徳章・白川信彦	97
33. 鋼の浸炭焼入熱処理の現状とこれから	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 他	98
34. 二軸傾斜法による平面応力三成分の X 線応力測定	○小栗泰造・他	98
35. 曲面・複雑形状部品への X 線応力測定法の適用技術	○小栗泰造	98
36. 二軸傾斜法による平歯車の X 線残留応力測定	○小栗泰造・他	98
37. 熱履歴による 9Al-Zn-2Ca マグネシウム合金ボルトの軸力への影響	森岡亮治郎・○他	98
38. トライボロジーの基礎と応用	○道山泰宏・出水 敬	98
39. レーザを用いた溶体化処理による β 型チタン合金への硬質層付与とその摩耗特性	○道山泰宏・出水 敬	99
40. 摩擦・摩耗の評価方法と事例	○道山泰宏	99

41. 摩擦攪拌接合による鋼板とアルミ合金板の異材突合せ接合	○平田智丈・田中 努・森重大樹 白川信彦	99
42. Ni 基超々合金製ツールを用いた摩擦攪拌接合とその接合特性	平田智丈・○他	99
43. Influences of Alloying Elements on Grain Sizes in Friction Stir Processed Pure Aluminum and Aluminum Alloys	○平田智丈・森重大樹・他	99
44. 摩擦攪拌プロセスによる金属材料の高強度化	○平田智丈・田中 努・森重大樹 他	99
45. Ni 基超々合金製ツールによるチタンの摩擦攪拌接合	○平田智丈・他	100
46. 強ひずみ加工を施した純アルミニウムの結晶粒径に及ぼす純度の影響	○平田智丈・森重大樹・他	100
47. テーラードブランクを利用した車両軽量化技術の開発	○田中 努・平田智丈・森重大樹 白川信彦	100
48. テーラードブランクを利用した車両軽量化技術の開発	○田中 努・平田智丈・森重大樹 白川信彦	100
49. 1100 アルミニウムと SS400 の摩擦攪拌接合材の接合界面における金属間化合物の観察	○田中 努・平田智丈・森重大樹	100
50. 1100 アルミニウムと SS400 の摩擦攪拌接合材の接合界面における金属間化合物形成機構	○田中 努・平田智丈・森重大樹	100
51. 強ひずみ加工を施した Al-Mg 系合金の最小結晶粒径に及ぼす Mg 固溶量の影響	○森重大樹・平田智丈・他	101
52. 環境対応型工業用クロムめっきの開発 – 3 価クロム浴の現状とその課題–	○森河 務・中出卓男・長瀧敬行	101
53. 高面圧転がり滑り接触における DLC 膜のしゅう動特性	三浦健一・出水 敬・○他	101
54. AIP 法により形成した DLC 膜の摩擦・摩耗特性	○三浦健一・小島淳平	101
55. Surface Durability and Friction Properties of DLC Films under High Contact Pressure	三浦健一・出水 敬・○他	101
56. 微細孔 PVD 膜の形成を目的としたウッド Ni めっき基材上への Cu 微粒子生成	○三浦健一・森河 務・横井昌幸	101
57. 電析法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・西村 崇	102
58. 電析法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・森河 務	102
59. 電解処理法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・森河 務	102
60. ネオジム磁石の成分分析	○塚原秀和	102
61. ステンレス溶射皮膜への低温プラズマ窒化処理の検討	○足立振一郎・上田順弘	102
62. ステンレス溶射皮膜への低温窒化処理による S 相の厚膜化の検討	○足立振一郎・上田順弘	103
63. 木造耐震補強システム構造用ねじの研究・開発	榮川元雄・上田順弘・○他	103
64. VIA ブランク試験におけるバラツキ要因の考察 – 研磨剤の残留について–	○左藤眞市・西村 崇・足立和俊 榮川元雄	103
65. VIA ブランク試験におけるバラツキ要因の考察 – クロスチェックによる要因の考察–	○左藤眞市・西村 崇・足立和俊 榮川元雄	103
66. 電析法で作製した貴金属合金微粒子の粒度制御	○西村 崇・森河 務・横井昌幸 他	103
67. 電析法を用いた白金合金触媒の作製	○西村 崇・森河 務・横井昌幸	103
68. 電析法により構造制御した白金系合金微粒子の触媒特性	○西村 崇・森河 務・横井昌幸 他	104
69. 電解処理法による超希薄溶液からの白金微粒子の析出	○西村 崇・中出卓男・森河 務	104

	他	
70. Ni ストライクめっきの電析挙動	○長瀧敬行・中出卓男・森河 務	104
71. AIP 法による DLC 膜の摩擦・磨耗特性に与える成膜条件の影響	○小島淳平・三浦健一	104
72. AIP 法により形成した DLC 膜の特性に及ぼすプロセスガスの影響	○小島淳平・三浦健一	104
73. 摩擦攪拌接合を支援するシミュレータの開発	○大川裕蔵	104
74. 中小事業所における IPv6 導入事例	○石島 悌・平松初珠	105
75. 大阪府障がい者雇用促進システムの紹介	○新田 仁	105
76. 多言語会話文語彙データベース構築の取り組みとその活用事例 ー災害救援教育者用アプリケーションの開発ー	○平松初珠	105
77. 衝撃による段ボール箱の強度劣化	○高田利夫	105
78. 落下試験機による製品 DBC 導出システムの開発	○中嶋隆勝	105
79. 落下試験機で導出可能な製品 DBC 導出法の提案	○中嶋隆勝	105
80. 安価にできる製品衝撃強さ評価システムの開発	○中嶋隆勝	106
81. 褥瘡予防寝具の圧縮性能と仰臥姿勢における接触圧の関係	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	106
82. 試験の精度向上や可視化に役立つ蓄積疲労振動試験システムの有効性評価	○津田和城・中嶋隆勝・他	106
83. 包装の適正化に役立つ蓄積疲労振動試験システム	○津田和城・中嶋隆勝・他	106
84. 非ガウス型ランダム振動生成法の開発	○細山 亮・中嶋隆勝	106
85. 確率密度分布を考慮した非ガウス型ランダム振動生成に関する 取り組み	○細山 亮・中嶋隆勝	107
86. スパッタリング法により石英基板上に作製した Cr-N 薄膜の特性 評価 (II)	○佐藤和郎・寛 芳治・宇野真由美 櫻井芳昭・他	107
87. Electrical Properties of Cr-N Films Deposited by Sputtering: Application to Cryogenic Temperature Sensors	○佐藤和郎・寛 芳治・宇野真由美 櫻井芳昭・他	107
88. 空中用圧電型 MEMS 超音波センサの特性改善	○田中恒久・金岡祐介・井上幸二 他	107
89. MEMS 技術を用いた新規センサの開発	○田中恒久・村上修一・宇野真由美 金岡祐介・井上幸二	107
90. 圧電型 MEMS 超音波センサの構造的応力制御による感度の改善	○田中恒久・他	107
91. 強誘電体ポリマー P(VDF/TrFE/CTFE) 薄膜の作製と赤外線センサ 応用への検討 (II)	○村上修一・宇野真由美・佐藤和郎 櫻井芳昭	108
92. セルフアライン法により作製した塗布型有機トランジスタのイン ピーダンス分光	村上修一・○他	108
93. PZT 薄膜の 33 モードにおける正圧電特性 II	村上修一・○他	108
94. A Method of Measuring Anisotropic Conductivity in Organic Semiconductors with Improved Precision	○宇野真由美・他	108
95. Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors	○宇野真由美・他	108
96. ジアルキルジナフトチエノチオフェンを用いた高移動度塗布型 有機トランジスタアレイ	○宇野真由美・中原理恵・他	109
97. 柔軟な 4 軸触覚センサの開発	○日下忠興・松永 崇・小栗泰造 岡本昭夫・寛 芳治・佐藤和郎	109
98. Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors Using Solution- Processed Thin Films of Benzothieno-Benzothiophene Derivatives	○中原理恵・宇野真由美・他	109
99. 三次元有機トランジスタのための塗布型有機薄膜の作製	○中原理恵・宇野真由美・他	109

100.	カーボンナノ材料の作製と応用用途開発	○野坂俊紀	109
101.	ナノカーボン材料開発事業の紹介	○野坂俊紀	109
102.	表面の親水性・疎水性	○木本正樹	109
103.	超小型無線マイコン基板を用いた牛の体温測定・発信機器の開発	山元和彦・舘 秀樹・○他	110
104.	高機能性セラミックスの開発とその技術支援	○稲村 偉	110
105.	気相成長カーボンファイバー／カーボンナノチューブを分散させた高熱伝導性アルミニウム基複合材料	○垣辻 篤	110
106.	化学気相反応法による多孔質 SiC 熱電半導体への希土類不純物ドーピング	垣辻 篤・○他	110
107.	カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性材料の SPS 焼結条件－量産に向けた放電プラズマ焼結における熱収支の検討－	垣辻 篤・○他	110
108.	化学気相反応法により作製した SiC 粉末の放電プラズマ法による焼結	○垣辻 篤・他	111
109.	Effect of Microstructure on Thermal Conductivity of the Dy or Gd Doped Porous SiC Synthesized by Silicon Carbonization Technique	垣辻 篤・○他	111
110.	High Thermal Conductive Composite Containing a Network of Vapor Grown Carbon Fiber and Carbon Nanotube in Aluminum Matrix	垣辻 篤・○他	111
111.	赤色電界発光を指向した $\pi$ 共役拡張型配位子を有するりん光性白金 (II) 錯体の開発	○櫻井芳昭・他	111
112.	ポリビニルカルバゾール薄膜中でのシクロメタル化白金 (II) 錯体の発光特性	○櫻井芳昭・他	111
113.	単一発光層からなるりん光性白色高分子電界発光素子の高効率化	櫻井芳昭・○他	112
114.	共役ジケトナート補助配位子を有するシクロメタル化白金錯体の高分子電界発光素子中における発光挙動	櫻井芳昭・○他	112
115.	種々のジケトナート補助配位子を有するりん光性ビスシクロメタル化イリジウム錯体の発光特性	櫻井芳昭・○他	112
116.	Synthesis and Electroluminescent Properties of Novel Phosphorescent Cyclometalated Platinum(II) Complexes Bearing $\pi$ -Conjugated Oligocarbazole Ligands	櫻井芳昭・○他	112
117.	Effects of Diketonate Ancillary Ligands on Photo- and Electroluminescent Properties of Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes	櫻井芳昭・○他	112
118.	種々のジケトナート補助配位子を有するビスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体を発光ドーパントに用いた高分子電界発光素子の発光特性	櫻井芳昭・○他	113
119.	オリゴフルオレン骨格をシクロメタル化配位子に有するりん光性白金 (II) 錯体の合成と発光特性	櫻井芳昭・○他	113
120.	ビナフチル骨格を基盤とする溶液塗布型りん光 OLED 用ホール輸送性ホスト材料の合成	櫻井芳昭・○他	113
121.	フッ素含有芳香族ポリアミド微粒子の調製および特性制御	○吉岡弥生・浅尾勝哉	113
122.	トリフルオロメチル基を有する芳香族ポリアミド微粒子の調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	113
123.	フッ素含有芳香族ポリアミド多孔質体の作製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	113
124.	Characterization of Aromatic Polyamide Particles with Functional Group	○吉岡弥生	114

125.	耐熱性高分子微粒子の創製および機能化	○吉岡弥生	114
126.	芳香族ポリアミドナノファイバーの作製およびキャラクターゼーション	○吉岡弥生・浅尾勝哉	114
127.	垂直配向カーボンナノチューブの作製と評価	○渡辺義人・他	114
128.	電気泳動堆積法による針状酸化チタン微粒子のステンレス鋼板への固定化	○日置亜也子・木本正樹・櫻井芳昭	114
129.	刺激応答性易剥離粘着剤の開発	○舘 秀樹・山元和彦	115
130.	熱解離性基を有する植物油脂ベース硬化材料の開発	○井上陽太郎	115
131.	放電プラズマ焼結法を用いたカーボンナノコイル添加アルミナの作製	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	115
132.	放電プラズマ焼結法を用いたカーボンナノコイル添加炭化ケイ素の作製とその評価	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	115
133.	Fe-Sn 系金属炭化物触媒を用いたカーボンナノコイルの合成	○長谷川泰則・久米秀樹・垣辻 篤 野坂俊紀・他	115
134.	汎用プラスチックと高性能プラスチックの寿命予測の差異についての検討	○岩崎和弥・浅尾勝哉・小河 宏 吉岡弥生・陰地威史・奥村俊彦	115
135.	MALDI-TOF/MS によるポリカーボネート中の添加剤の分析	○岩崎和弥・陰地威史・小河 宏 浅尾勝哉・吉岡弥生・奥村俊彦	116
136.	プラズマ液体プロセスにおける大気イオン由来の液中活性種生成	井川 聡・○他	116
137.	液体と非接触な大気圧プラズマ源を用いた液体の効果的殺菌	井川 聡・○他	116
138.	Efficient Bacterial Inactivation in Aqueous Solution with a Reduction of the Solution pH by the Plasma Induced Free Radicals	井川 聡・○他	116
139.	プラズマ消毒治療のためのプラズマ液体プロセスと物理・化学・	井川 聡・○他	116
140.	生物学的観点からみた作用機構の検討		
141.	非接触な大気圧低温プラズマにより液中に生成される活性酸素種の ESR 測定	井川 聡・○他	116
142.	大気圧低温プラズマジェットにより誘起された液中フリーラジカルを用いたプラズマ消毒治療	井川 聡・○他	117
143.	LF プラズマジェット自動制御ロボットを用いたプラズマ液体殺菌実験	井川 聡・○他	117
144.	鉄含有ヘテロポリ酸を用いる水溶性 OH ラジカル生成触媒の合成とその性質	○林 寛一・中島陽一	117
145.	木質系建築廃材の液体燃料化に適した高効率ガス化炉の検討	○大山将央・井本泰造	117
146.	木材チップを用いた複合土の耐久性評価	赤井智幸・増井昭彦・○他	117
147.	介護用シーツ製品の防水性評価	○宮崎克彦	118
148.	介護用機能性シーツ	○宮崎克彦・宮崎逸代	118
149.	防染タオル	○宮崎克彦・北川貴弘	118
150.	介護用機能性シーツの開発	○宮崎克彦・宮崎逸代	118
151.	「におい」に関する技術支援	○喜多幸司	118
152.	カーボンナノチューブ製糸技術の開発	○喜多幸司	118
153.	カーボンナノチューブ製糸技術の開発	○喜多幸司	118
154.	ガス検知管を用いた脱臭繊維製品の性能評価	○喜多幸司・小河 宏	119
155.	線状高分子混合処理土 (HCB) を用いた遮水工法の開発	○西村正樹・赤井智幸・他	119
156.	廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの開発と評価	○西村正樹・赤井智幸・他	119

157. 廃棄物処分場キャッピング用複合シートの開発と評価	○西村正樹・赤井智幸・他	119
158. 発泡ポリウレタンの力学的保護性能の評価	西村正樹・赤井智幸・○他	119
159. 廃棄物処分場キャッピング材料の引張り変形時の遮水性	○西村正樹・赤井智幸・他	119
160. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットにおける引張り変形と遮水性の関係	○西村正樹・赤井智幸・他	120
161. 廃棄物最終処分場保護材用途の発泡ポリウレタンの力学的保護性能	西村正樹・赤井智幸・○他	120
162. 分析機器を中心とする各種試験機器による最近の技術支援事例	○陰地威史・松本 哲	120
163. フッ素樹脂でもめっきができる大気圧プラズマ重合	○田原 充	120
164. Current Situation and Certification System of Japan Eco Leather Standard (JES)	稲次俊敬・○他	120
165. 日本産鹿革の消費性能	○道志 智・奥村 章・他	120
166. 皮革中の6価クロム生成に関する検討ー油剤が存在しない場合ー	○佐藤恭司・汐崎久芳・奥村 章 稲次俊敬・道志 智・吉川章江 他	121
167. ホルムアルデヒド含有再鞣剤を用いた革からのホルムアルデヒドの溶出(1)	佐藤恭司・○他	121

平成 22 年度産技研研究発表会

1. 褥瘡(床ずれ)予防寝具の性能とその評価方法	○木村裕和・山本貴則・平井 学 片桐真子	122
2. Ba系単結晶薄膜の高分解能TEM観察	○久米秀樹・他	122
3. 超耐熱性プラスチック微細粒子(サイズの揃ったナノ~ミクロンサイズのポリイミド微粒子の開発)	○浅尾勝哉	122
4. 四重極質量分析計を用いたガスバリア性能評価装置	○岡本昭夫	122
5. 環境補償装置による高精度レーザ測長の実現	○足立和俊・山口勝己・本田索郎 大川裕蔵・小栗泰造	122
6. 強度分布整形素子を用いた刃物のレーザ焼入れ	○萩野秀樹・山口拓人	122
7. 通電切削による鉄系材料の超精密切削加工ー水溶性切削液による仕上げ面粗さの向上ー	○本田索郎・足立和俊・山口勝己 他	123
8. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルueイングーツルueイング電極材料の検討ー	○渡邊幸司・南 久・石島悌 平松初珠	123
9. レーザを用いた環境にやさしい局所浸炭技術(II)ーレーザ焼入れとの併用による広幅加工法の検討ー	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	123
10. サーボプレス特有のモーション制御による深絞り成形技術	○四宮徳章・白川信彦・中本貴之	123
11. CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中における低合金鋼の浸炭反応速度に及ぼす合金元素の影響	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎	123
12. コバルト含有球状炭化物材料の熱処理特性	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 出水 敬・他	123
13. テーラードブランクを利用した車両軽量化技術の開発	○田中 努・平田智丈・森重大樹 白川信彦	124
14. 摩擦攪拌プロセスによるアルミニウム材料の高強度化	○森重大樹・平田智丈・田中 努 他	124
15. Ni-Pめっき基材上へのCu微粒子の作製	○三浦健一・森河 務・横井昌幸	124
16. 電解処理法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・森河 務	124

17. ネオジム磁石の成分分析	○塚原秀和	124
18. 低温プラズマ窒化・浸炭法によるオーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化処理	○榮川元雄・上田順弘・他	124
19. AIP 法による DLC 膜のトライボロジー特性に与える成膜条件の影響	○小島淳平・三浦健一	125
20. Java による摩擦攪拌接合装置のシミュレータの開発	○大川裕蔵	125
21. RT(ロボット技術)を用いた電動義手の開発	○北川貴弘・朴 忠植	125
22. 生産業務管理システムによる業務改善事例	○新田 仁	125
23. 衝撃を受けた段ボール箱の圧縮強度	○高田利夫	125
24. 落下試験機を用いた損傷境界曲線の導出法	○中嶋隆勝	125
25. 静止型褥瘡予防寝具の圧縮特性	○山本貴則・木村裕和・片桐真子 平井 学・他	126
26. テラヘルツ光を用いた非破壊検査技術の開発	○田中健一郎・他	126
27. セラミックタイル上の歩行帯電	○平井 学・木村裕和	126
28. 新振動試験システムの分析機能の利用メリットとは — 分析データから得られる知見の検討 —	○津田和城・中嶋隆勝	126
29. 尖度を考慮した非ガウス型ランダム振動生成法の開発 — 振動試験の現場再現精度向上を目指して —	○細山 亮・中嶋隆勝	126
30. 簡易カメラを用いた動画像計測と一事例	○森脇耕介・佐藤和郎・山東悠介	126
31. スパッタリング条件が Cr-N 薄膜の電気伝導特性に与える影響	○佐藤和郎・寛 芳治・宇野真由美 櫻井芳昭・他	127
32. 空中用圧電型 MEMS 超音波センサの開発	○田中恒久・金岡祐介・井上幸二	127
33. セルフアライン法で作製した塗布型有機トランジスタ	○村上修一・他	127
34. 高性能有機トランジスタを用いた薄型ディスプレイ用マトリックスの開発	○宇野真由美・中原理恵・芝山彦右 他	127
35. 酸化クロム薄膜ひずみゲージを用いた 4 軸触覚センサの開発	○松永 崇・日下忠興・小栗泰造	127
36. 超音波三次元位置計測システムの作製	○金岡祐介・井上幸二・田中恒久 大川裕蔵	127
37. 塗布法を用いた三次元有機トランジスタの開発	○中原理恵・宇野真由美・他	128
38. セラミックスに担持した微生物による水処理	○稲村 偉・渡辺義人・他	128
39. Ni <sub>3</sub> Al-Ni <sub>3</sub> V 系 2 重複相合金 (Ni 基超々合金) の高温硬度特性	○垣辻 篤・他	128
40. 垂直配向カーボンナノチューブの作製と評価	○渡辺義人・他	128
41. 金属担持による異形酸化チタン微粒子光触媒の高活性化	○日置亜也子・小河 宏	128
42. 植物油をベースとした熱可逆的ネットワークポリマーの開発 II	○井上陽太郎	128
43. 放電プラズマ焼結法を用いたカーボンナノコイル添加炭化ケイ素の作製とその評価	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	129
44. 生分解性資材の継続的使用による土壤環境への影響	○増井昭彦・藤原信明・井川 聡 他	129
45. ガス吸着性能を有する繊維製品の評価方法に関する検討	○小河 宏	129
46. 高分子材料の寿命予測 — 劣化度の評価方法の検討 —	○岩崎和弥・浅尾勝哉・小河 宏 吉岡弥生・陰地威史・奥村俊彦	129
47. 水中微量成分の膜透過性に関する試験・評価法の検討	○林 寛一	129
48. 介護用機能性シーツの開発	○宮崎克彦・他	129
49. カーボンナノチューブ系の均斉化を目指した製糸法の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	130
50. ポリカーボネートの高速引張り特性	○西村正樹	130

51. 廃棄物処分場キャッピング材料の引張り変形時の遮水性	○西村正樹・赤井智幸・他	130
52. 不飽和脂肪酸の酸化による6価クロムの生成および再鞣剤の抗酸化性	○道志 智・汐崎久芳・佐藤恭司 奥村 章・稲次俊敬	130

### 産業財産権

1. 耐亜鉛侵食性が改善された物品		133
2. カーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法		133
3. カーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法並びにその適用物		133
4. 高強度、高硬度アルミナセラミックス及びその製造方法		133
5. ポリイミド多孔体及び微粒子の製造方法		133
6. 針状酸化チタン微粒子、その製造方法及びその用途		133
7. 接合体の製造方法		134
8. 立体形状計測装置および立体形状計測方法		134
9. 摩擦攪拌接合方法及び装置		134
10. 球状バナジウム炭化物含有高硬度合金鋳鉄材料及びその製造方法		134
11. 立体形状計測装置および立体形状計測方法		134
12. ガスセンサ		134
13. 金属皮膜を有するポリマー微粒子及びその製造方法		135
14. 中性子検出装置及び中性子イメージングセンサ		135
15. 変異原物質吸着材		135
16. 原料吹き付け式高効率カーボンナノ構造物製造方法及び装置		135
17. 廃棄物処分場の遮水構造		135
18. ポリイミド湿潤ゲル及びその製造方法		135
19. カーボンナノ構造物の高効率合成方法及び装置		136
20. ニッケル-モリブデン合金めっき液とそのめっき皮膜及びめっき物品		136
21. チタン金属の表面処理方法		136

(○印は講演者, [他] は職員以外の共同研究者)



## 技術報告及び技術論文概要

### 【技術報告】

#### メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発

大山将央 井本泰造

メタン ( $\text{CH}_4$ ) 発酵法とは、嫌気性微生物によって有機物を  $\text{CH}_4$  に転換する技術であり、家畜糞尿や下水汚泥など有機性廃棄物の減量化・安定化処理法として全国で導入されている。しかし、 $\text{CH}_4$  発酵ガス中には、主成分の  $\text{CH}_4$  が 60～70% 含まれているが、残りの 30～40% は二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) が同時に発生するため、ガス貯蔵設備の小型化及びガスの高カロリー化を目的に脱  $\text{CO}_2$  システムの必要性が高まっている。そこで、本研究では、向流式充填塔を用いて常圧下で  $\text{CH}_4$  発酵ガスに含まれる  $\text{CO}_2$  を水に分離する脱炭酸システムの開発をおこなった。40  $\text{m}^3/\text{day}$  の試験装置を作製し、 $\text{CO}_2$  吸収試験を行った結果、本システムにより吸収塔の充填層高さが 3.2 m の装置でメタン純度 94% までの精製ガスを得ることができることがわかった。

#### めっき添加剤の作用機構と表面形状制御 — “技能” から ‘サイエンス’ へ —

横井昌幸

電気めっきで用いられる添加剤の作用機構について分類・整理し、実際に用いられるニッケルめっき、銅めっき、スズめっき、亜鉛めっきなどの添加剤の役割について述べる。また、半導体の内部配線や電子部品の 3次元実装の分野でビアフィリング、TSV などとしてその表面形状制御作用が特に注目されている銅めっき添加剤の作用について解説する。

#### FPGA を用いた高機能信号処理回路の開発

金岡祐介

近年、携帯電話等の通信機器の発達やゲーム機、ロボットおよび医療機器のための音声や画像処理等への要求から、デジタル信号処理の必要性がますます高まっている。多くの場合、CPU (Central Processing Unit) を用いたソフトウェアによる演算がデジタル信号処理を担ってきた。しかし近年、安価でかつ現場開発が可能なハードウェアである FPGA (Field Programmable Gate Array) と呼ばれるデジタル信号処理用の集積回路が登場し、ハードウェアによるデジタル信号処理が取り扱い易くなってきた。ここでは、ソフトウェアとハードウェアそれぞれの処理についての比較と FPGA を用いる利点を述べ、FPGA の構造や設計について簡単に解説する。また、FPGA の信号処理システムへの応用例として、超音波センサと赤外線センサを用いた人体と障害物を検知するセンシングシステムと、人体追尾ロボットへの応用の開発例を紹介する。

## オーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化・浸炭処理

榮川元雄 上田順弘

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れた鋼材として幅広い用途に用いられているが、硬さが低く耐摩耗性に劣るといった欠点があった。低温プラズマ窒化法および低温プラズマ浸炭法は、オーステナイト系ステンレス鋼の表面に高い硬度と耐摩耗性、耐食性を併せ持つ表面硬化層(S相)を形成できる手法である。当研究所では、これらの方法に関して基礎的な特性評価と市販の製品への応用について研究開発を行った。基礎的な特性評価としては、添加合金元素の異なる数種類のオーステナイト系ステンレス鋼を対象にプラズマ処理条件と形成層の特性の関係について調べた。浸炭によるS相と窒化によるS相において、硬さや靱性などの特性が異なることが知られていたが、その差異が両者の生成機構に起因することを明らかにできた。また、本方法の応用として、木造建築家屋に耐震補強金具を締結するタッピンねじへの適用を検討した。SUSXM7製のタッピンねじに低温プラズマ浸炭処理、窒化処理を施した結果、耐食性と表面硬度、内部靱性のいずれの特性にも優れたタッピンねじの開発に成功した。

### 【技術論文】

## 振動試験における群遅延時間を用いた非ガウス型ランダム振動生成法

細山 亮 中嶋隆勝

製品を安全に消費者に届けるために包装が施され、包装された製品の安全性を事前に確認するために振動試験が実施される。しかし、振動試験を行ったにもかかわらず、実際に輸送を行うと製品が損傷している場合があり、現状の振動試験では実際の輸送中に生じる製品の損傷を完全に再現できているとは言い難い。その原因として、振動試験と実輸送では生じる加速度波形が異なることが挙げられる。すなわち、振動試験で発生する振動は常にガウス分布に従うのに対し、実際の輸送では衝撃的な振動が発生するため確率密度分布は非ガウス分布となる場合が多い。そこで本研究では、非ガウス性の指標として尖度を考慮した非ガウス型ランダム振動生成法を提案した。さらに提案した方法により、実測振動のパワースペクトル密度に基づいて非ガウス型ランダム振動を生成し、提案法と実測振動の確率密度分布について再現性を検証した。その結果、提案法では実測振動の確率密度分布に近い分布を有する振動を生成することが確認できた。

## 電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング法の開発

渡邊幸司 南 久 平松初珠  
増井清徳

電着ダイヤモンド砥石は、砥粒突き出し高さを均一に揃えるための適切なツルーイング方法がないため、現状では高精度加工に利用することができない。本研究では突出したダイヤモンド砥粒の先端部だけを選択的に放電加工する新しい放電ツルーイング法を提案し、その可能性

と有効性について検討した。その結果、放電加工でダイヤモンド砥粒の突き出し高さを均一化することが可能であり、ツルーイングした電着ダイヤモンド砥石を用いることで、研削加工面の表面粗さを改善できることがわかった。

## カーボンナノコイルと先端触媒の透過電子顕微鏡観察

久米秀樹 長谷川泰則 野坂俊紀  
中山喜萬

カーボンナノコイル (CNC) は、ナノメートルオーダーの炭素繊維がらせん状に成長したものである。その結晶性について、透過電子顕微鏡 (TEM) による高分解能 TEM (HRTEM) ならびに制限視野電子回折図形から、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) との比較の観点から評価した。CNC の結晶性は、線径等により 2 種類に区別できる。すなわち、比較的線径の細い CNC は、HRTEM 像から明瞭なグラファイト層が確認でき、MWCNT がらせん状に成長した微細構造を有していた。その細部を詳細に観察すると、多数の格子欠陥が存在することが明らかになった。一方、比較的線径の太い CNC は、数 nm オーダーの比較的短い周期のグラファイト層構造が見られ、完全なアモルファス構造でないことがわかった。さらに、CNC 先端触媒についても TEM 観察を行い、その触媒形状から CNC 成長機構を考察した結果についても言及する。

## 垂直配向カーボンナノチューブの形状に及ぼす 硝酸鉄溶液濃度と CVD 温度の影響

渡辺義人 山村昌大 中山喜萬  
坂井 徹

これまでに、熱 CVD により垂直配向カーボンナノチューブを合成する際に、硝酸鉄の溶液をシリコン基板上に塗布して成膜した鉄触媒層から合成できることを見いだした。今回、垂直配向カーボンナノチューブの熱 CVD による合成において、硝酸鉄溶液の濃度および CVD 温度が垂直配向カーボンナノチューブの形状に与える影響の調査を目的として実験を行った。熱 CVD により得られた垂直配向カーボンナノチューブを透過型電子顕微鏡により観察し、層数および直径の分布を調べた。その結果、カーボンナノチューブの直径分布は、シリコン基板上に塗布する硝酸鉄溶液の濃度により変化した。また、熱 CVD 温度が高くなるほど、カーボンナノチューブの層数および直径の分布が大きい方に広がっていく傾向があった。シリコン基板上に塗布する硝酸鉄溶液の濃度とシリコン基板上に形成される触媒層の膜厚は、比例関係にあることが ICP 発光分析を用いて確認できたため、硝酸鉄溶液の濃度調整によるカーボンナノチューブの直径分布の制御について考察する。また、熱 CVD の温度を変化させることにより、カーボンナノチューブの直径および層数の分布を制御できる可能性について考察する。



# 技 術 報 告



## メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発

*Development of CO<sub>2</sub> Separation System for Biogas*

大山 将央\* 井本 泰造\*  
Masao Ohyama Taizou Imoto

(2011年6月16日 受理)

キーワード：メタン発酵ガス，脱炭酸，常圧吸収法，高カロリー化，エネルギー利用

## 1. はじめに

現在，地球温暖化防止に向けて，再生可能なエネルギー源としてバイオマスの利用が進められている。日本では，下水汚泥や家畜排泄物などの有機性廃棄物は2008年において約2億7500万トン排出されており（廃棄物排出量全体の約68.1%）<sup>1)</sup>，大量に安価に入手できるバイオマスとして注目されている。

その利用技術として，これまでにメタン (CH<sub>4</sub>) 発酵法が主に用いられ，全国で導入されている。CH<sub>4</sub> 発酵法とは，嫌気性微生物によってバイオマスをエネルギー物質である CH<sub>4</sub> に転換する技術である。しかし，CH<sub>4</sub> と同時に炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) も発生するため，CH<sub>4</sub> 発酵ガスの CH<sub>4</sub> 濃度は 60～70% となり，都市ガスの発熱量 (45 MJ/m<sup>3</sup>) と比べて約 22 MJ/m<sup>3</sup> と低い。そのため，家庭用コンロなど市販されている燃焼器の燃料としてそのまま利用できず，発酵槽の加温や処理場内の冷暖房熱源などの利用に限られており，年間発生量約2億8000万 m<sup>3</sup> のうち約47% は余剰ガスとして焼却処理されている（エネルギーとして約29億 MJ/年 (CH<sub>4</sub> 発酵ガス発熱量 22 MJ/m<sup>3</sup>)<sup>2)</sup>。これまでに余剰ガスを熱や発電に利用する事例もあるが，初期投資が大きいこと，発生量などの予測が難しく需要とのバランスを考慮した設計が困難であるなど余剰ガスを利用するには様々な問題がある。これらの問題点を解決した新たな CH<sub>4</sub> 発酵ガスの利用技術の開発が望まれており，一方法として CH<sub>4</sub> 発酵ガスから CO<sub>2</sub> を分離し都

市ガス相当のガスを得る脱 CO<sub>2</sub> 技術が注目されている。

そこで，本稿では，CH<sub>4</sub> 発酵ガス中に含まれる CO<sub>2</sub> を常圧下で水により分離し，CH<sub>4</sub> 濃度 95% 以上のガスを得る処理量 4000 m<sup>3</sup>/day の脱 CO<sub>2</sub> システムの開発を目的とし，一連の検討を行った結果について報告する。

## 2. CH<sub>4</sub> 発酵ガスの脱 CO<sub>2</sub> 技術

従来の脱 CO<sub>2</sub> 技術には，高圧吸収法，PSA (Pressure Swing Adsorption) 法，膜分離法がある<sup>3)</sup>。従来技術の比較を表1に示す。この中で，高圧吸収法は，他の技術に比べて CH<sub>4</sub> 収率が高く，95% 以上の CH<sub>4</sub> 濃度のガスを得ることができる。この方法は，CO<sub>2</sub> が CH<sub>4</sub> に比べて水に溶けやすい性質を利用し CO<sub>2</sub> を分離する方法である。しかし，高圧下での操作であるため，

表1 従来技術の比較

方式	高圧吸収法	PSA 法	膜分離法
分離媒体	高圧水	活性炭	高分子膜
分離原理	水への溶解度の差を利用。	吸着剤への吸着率の差を利用。	分離膜に対する透過速度の差を利用。
CH <sub>4</sub> 濃度	97% 以上	98% 以上	98% 以上
CH <sub>4</sub> 収率	約 98%	80～85%	55～65%

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

下記のような問題点を有している。

- 1) 吸収塔は压力容器であるため、建設費および維持管理費が大きい。
- 2) ガス・水共に昇圧するため、運転費が大きい。
- 3) ガス・水共にジュール熱によって温度上昇するため、冷凍能力が高い冷凍機が必要。

そこで、本研究では、高压吸収法が有する問題点を解決するために常圧下で CO<sub>2</sub> を分離する常圧吸収法を採用した。

### 3. 試験装置および実験方法

本システムは、吸収塔と放散塔から構成され、吸収塔では向流式充填塔を用いて常圧下で CO<sub>2</sub> を水に吸収させ、放散塔では空気と接触させることによって水から CO<sub>2</sub> を放散する。この一連の操作を繰り返すことによって脱 CO<sub>2</sub> を行う常圧吸収法である。したがって、本システムは、高压吸収法と比較して

- 1) 常圧操作であるため、直接吸収塔に CH<sub>4</sub> 発酵ガスを引き込め、途中にバッファタンクが不要。
  - 2) 耐圧容器が不要なため、建設費が安価。
  - 3) 常圧操作であるため、システムの制御が容易。
- など多くの優れた特徴を有している。試験装置の規模は、計画した処理量の 1/100 である約 40 m<sup>3</sup>/day とし、これまでに株式会社モリプラントと共同で作製した計算プログラムを用いて、必要水量、吸収塔や放散塔の塔径を計算した。なお、計算プログラムは、ヘンリーの法則や物質収支を基に式 (1) ~ (5) で構成されており<sup>4-6)</sup> 脱 CO<sub>2</sub> システムの運転条件や規模が算出される。

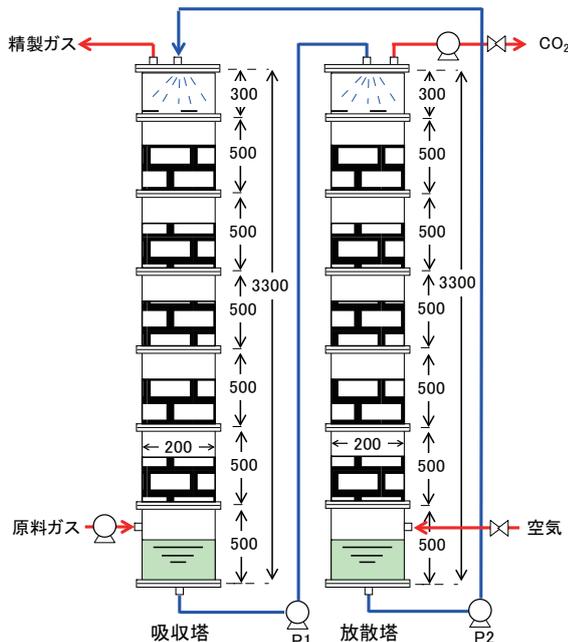


図1 脱炭酸ガスシステム

$$y = mx \quad (1)$$

$$G_M \left( \frac{y_B}{1-y_B} - \frac{y_T}{1-y_T} \right) = L_M \left( \frac{x_B}{1-x_B} - \frac{x_T}{1-x_T} \right) \quad (2)$$

$$\ln \left[ \frac{G_F^2 F_P}{\rho_L \rho_G g} \right] = -4 \left( \frac{L}{G} \right)^4 \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{8}} \quad (3)$$

$$Z = H_{OL} N_{OL} \quad (4)$$

$$H_{OL} = H_L + \left( \frac{L_M}{m G_M} \right) H_G \quad (5)$$

$F_P$ :	充填物因子 [m <sup>-1</sup> ]
$G$ :	CH <sub>4</sub> の空塔質量速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$G_F$ :	塔のフラッディング速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$G_M$ :	CH <sub>4</sub> の空塔モル速度 [kmol/m <sup>2</sup> ·h]
$g$ :	重力加速度 [m/hr <sup>2</sup> ]
$H_G$ :	ガス相移動単位高さ [m]
$H_L$ :	水相移動単位高さ [m]
$H_{OL}$ :	水相の総括移動単位高さ [m]
$L$ :	水の空塔質量速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$L_M$ :	水の空塔モル速度 [kmol/m <sup>2</sup> ·h]
$m$ :	Henry 定数 [-]
$N_{OL}$ :	水相の総括移動単位数 [-]
$x$ :	水相の CO <sub>2</sub> モル分率 [-]
$y$ :	原料ガス相の CO <sub>2</sub> モル分率 [-]
$Z$ :	塔高さ [m]
$\rho_G$ :	原料ガスの密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_L$ :	水の密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
添字 B:	塔底
添字 T:	塔頂



図2 実験装置の外観

表2 充填物の特性

充填物	カスケードミニリング NO.0
内径 (mm)	17
外径 (mm)	15
長さ (mm)	6
比表面積 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	338
充填密度 (kg/m <sup>3</sup> )	320
空隙率 (%)	96.0
充填物因子 (1/m)	180

試験装置は、図1および図2に示すとおり、塔の内径が200 mm、高さが3300 mmであり、CO<sub>2</sub>の吸収効率を高めるためにガスと液の接触面積を大きくする目的で、塔内に充填物を充填した。充填層高さは2000 mmとなるように設定した。充填物の特性を表2に示す。吸収液である水は、水道水を用い、ポンプ(P1, P2)により一定流量循環させた。原料ガスは、CO<sub>2</sub>に空気あるいはCH<sub>4</sub>を混合し、吸収塔下部より供給した。

ガス組成は、赤外線式ガス測定装置(島津製, CGT-7000)により測定し、水温はK型熱電対を用いて測定した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 液ガス比(L/G)の選定

吸収塔の最適なL/Gを決定するために、吸収塔へCO<sub>2</sub>と空気を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、所定のL/Gとなるように水量を変化させて吸収塔単独でのCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。各条件での操作線を図3、L/Gに対するH<sub>OL</sub>の変化を図4に示す。ここで、H<sub>OL</sub>は移動単位高さであり、(6)式で示されるN<sub>OL</sub>が1に等しい時の塔高さに相当する値である。N<sub>OL</sub>は移動単位数であり、吸収の困難さの程度を表す値である。H<sub>OL</sub>は、得られた試験結果より式(1)、(4)、(6)式を用いて算出した。

$$N_{OL} = \frac{(x_T - x_B)}{(x^* - x)} \quad (6)$$

ここで $\overline{(x^* - x)}$ は $(x_B^* - x_B)$ と $(x_T^* - x_T)$ の平均値である。

図3より、いずれのL/Gでもガス入口からガス出口まで操作線が $x^* > x$ であったことから、塔頂から塔底まで継続してCO<sub>2</sub>の吸収が生じていることがわかった。また、図4よりL/Gが増加するとH<sub>OL</sub>が増加し、L/Gが1.0以下でH<sub>OL</sub>が小さく横ばいとなることが確認できた。この結果より、吸収塔の液ガス比が0.5~1.0の時の最適であることがわかった。

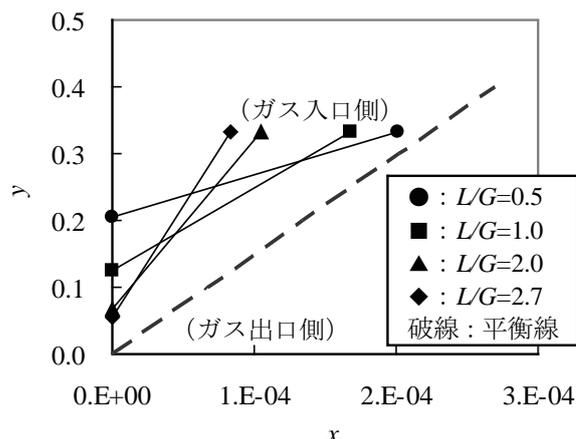


図3 操作線と平衡線

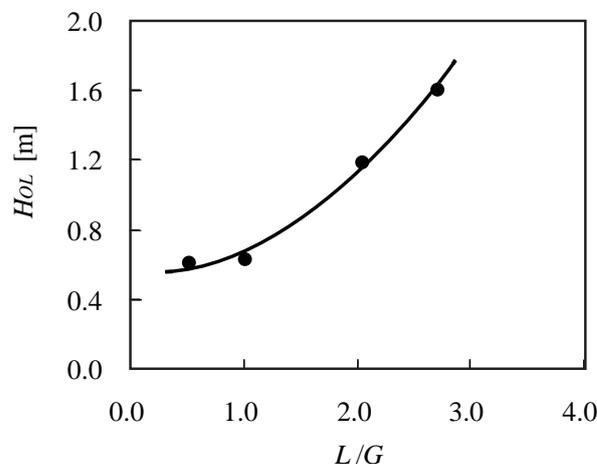


図4 L/GとH<sub>OL</sub>の関係

##### 4.2 放散塔への空気投入量の検討

放散塔において効率的に水中のCO<sub>2</sub>を脱気するために空気投入量に対するCO<sub>2</sub>脱気量の変化を検討した。吸収塔へCO<sub>2</sub>と空気を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、L/Gが1.0となるように吸収塔に水を供給しCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。次に、吸収塔から排出された水は放散塔に投入し、所定のL/Gになるように空気投入量を調整しCO<sub>2</sub>を放散させ、再度吸収塔に供給し循環させた。CO<sub>2</sub>脱気効果は、吸収塔から排出される精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度を分析することによって評価した。投入空気量と精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の関係を図5に示す。空気投入量が増加すると、精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が低下し、160 L/minの時7.9%まで低下した。ここで、吸収塔単独で水道水を用いて今回と同様の条件で吸収試験を行った結果、5.3%となった。このことから、放散塔で再生された水は、ほぼCO<sub>2</sub>が放散され試験開始時の状態まで再生できていることがわかった。従って、空気との接触によ

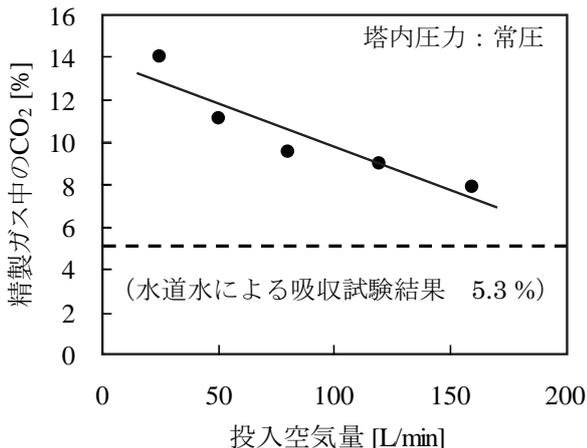


図5 投入空気量と精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の関係

てCO<sub>2</sub>放散を行う放散法は有効であることが確認できた。

### 4.3 水温の影響

水温の変化によるCO<sub>2</sub>吸収への影響を把握するために、所定の温度になるように調整した水を用いてCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。吸収塔へCO<sub>2</sub>と空気を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、L/Gを1.0となるように水を投入した。吸収塔へ供給する水は、吸収塔から排出された水を放散塔においてL/Gが5.0の条件でCO<sub>2</sub>を放散したものをを用いた。水温と精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の関係を図6に示す。水温が上昇すると、精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が直線的に増加することがわかった。このことから、安定したガス精製を行うためには水温管理を行う必要があることがわかった。

### 4.4 システムの安定性の確認(連続運転)

脱CO<sub>2</sub>システムの安定性を確認するために、CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の混合ガスを用いてCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。吸収塔へCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、L/Gを1.0となるように水を供給した。吸収塔から排出された水は放散塔に投入し、L/Gが0.19となるように空気を供給した。放散塔から排出された水は再度吸収塔へ供給し循環使用した。原料ガスおよび精製ガスのCO<sub>2</sub>濃度、精製ガスのCO<sub>2</sub>濃度を水温15℃の時に補正した値、水温、pHの経時変化を図7に示す。

精製ガスのCO<sub>2</sub>濃度は、試験開始から終了まで大きな変化は見られず、安定したガス精製が行われた。しかし、水温の上昇とともに徐々にCO<sub>2</sub>濃度の増加が確認された。これは、送水ポンプのジュール熱や摩擦熱による使用機械からの入熱や放散塔への空気投入による外気からの入熱のため、水温が上昇しCO<sub>2</sub>の

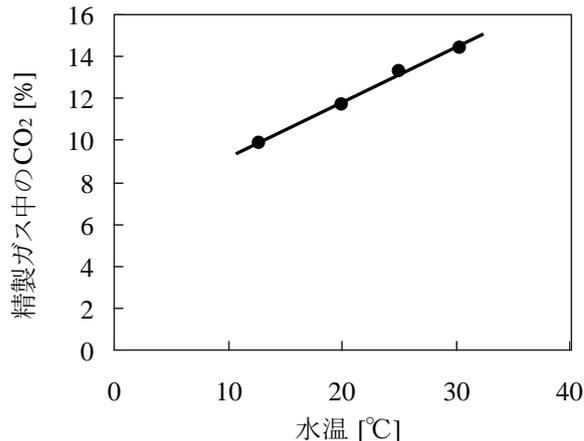


図6 水温と精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の関係

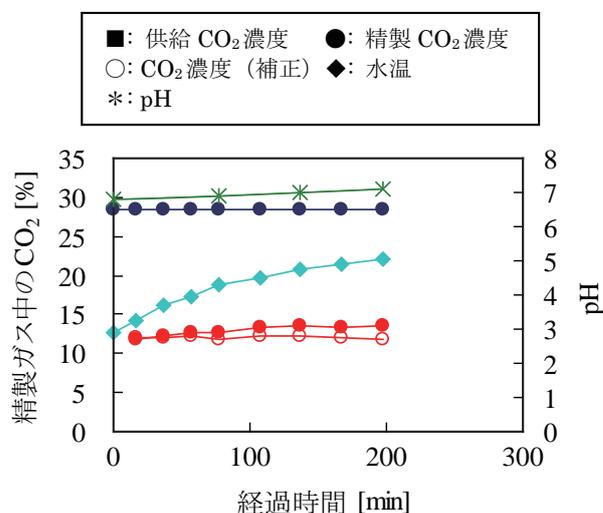


図7 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>系における吸収試験

溶解度が低下したことが原因であると考えられる。したがって、安定した脱CO<sub>2</sub>を行うためには水の冷却機を設置する必要がある。

また、pHは試験開始後から徐々に上昇しており、約pH7付近で推移している。pHの変化は、CO<sub>2</sub>が水中でイオン化したことが原因と考えられるが、CO<sub>2</sub>吸収への影響はなく、金属腐食を起こすpH領域ではないことから循環利用できることがわかった。しかし、今回の試験では、実際のCH<sub>4</sub>発酵ガスに含まれているH<sub>2</sub>Sなど他ガスについて考慮していないため、実ガスでの吸収試験を行い、運転時に影響を与える因子および問題点を把握し問題解決の対策を確立しておくことが必要である。

## 5. 脱CO<sub>2</sub>システムの基本設計

以上の試験結果から、計算プログラムを用いて、処

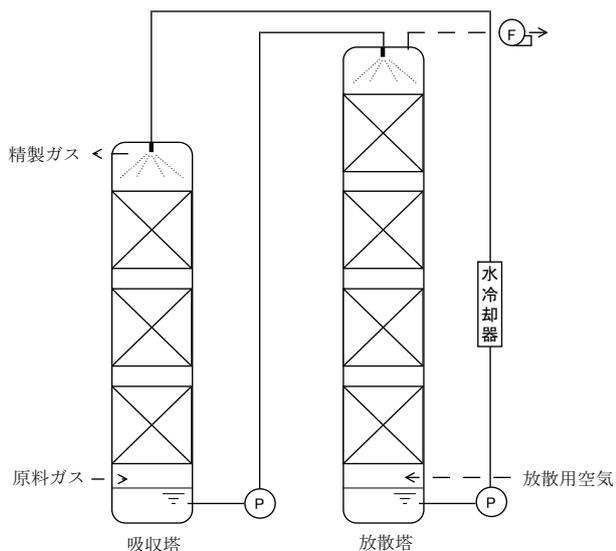


図8 脱炭酸システムのフロー

表3 脱CO<sub>2</sub>システムの基本設計

・原料ガス	4,000 m <sup>3</sup> /day (CH <sub>4</sub> 60 %、CO <sub>2</sub> 40 %)
・精製ガス	2,526 m <sup>3</sup> /day (CH <sub>4</sub> 95 %、CO <sub>2</sub> 5 %)
・水 (吸収液)	2.8 m <sup>3</sup> /min (液ガス比 1.0) 20 °C、11 kWh×2 台
・吸収塔	内径 1,500 mm×高さ 7,200 mm (充填層高さ) 3,200 mm
・放散塔	内径 1,500 mm×高さ 9,100 mm (充填層高さ) 5,100 mm
・放散用空気	14 m <sup>3</sup> /min (液ガス比 5.0) 30 °C、0.75 kWh×1 台
・水冷却器	20 kWh (COP=3.0)

理量 4000 m<sup>3</sup>/day の脱 CO<sub>2</sub> システムの基本設計を行った。脱 CO<sub>2</sub> システムのフローを図 8 に、脱 CO<sub>2</sub> システムの基本設計を表 3 に示す。CH<sub>4</sub> 濃度 95 % のガスを得るためには、吸収塔および放散塔の充填層高さをそれぞれ 3200 mm と 5000 mm とする必要があることがわかった。常圧吸収法であるため、高圧吸収法に比べて大量の水が必要となり、送水ポンプの消費電力が大きくなった。また、水温管理のためにターボ圧縮式ヒートポンプにより冷却した場合、COP(= 冷却能力 / 消費電力)=3.0 として 20 kWh の消費電力が必要となる。これより、電気を 20 円 /kWh、水を 0 円 /m<sup>3</sup>(地下水利用のため)、CH<sub>4</sub> 販売価格を 50 円 /m<sup>3</sup>、ポンベ充填費を 10 円 /m<sup>3</sup> と仮定して運転費用の概算値を求めた。その結果、電気代が 20,520 円 /day、精製ガスの販売額が 126,300 円 /day、ポンベ充填代が 25,260 円 /day で、差引利益が 80,520 円 /day となり、本システムは経済性があることがわかった。

## 6. おわりに

本稿では、CH<sub>4</sub> 発酵ガス中に含まれる CO<sub>2</sub> を常圧下で水により分離し、その吸収液を空気と接触させることにより再生し再度吸収塔へ循環させる脱 CO<sub>2</sub> システムの開発を行った。これより、本方式によって CH<sub>4</sub>

発酵ガスの CH<sub>4</sub> 濃度を 95 % 以上まで高めることが可能であること、CH<sub>4</sub> 発酵ガスの高カロリー化を達成できること、が確認できた。一方、機械類や外気からの入熱により水温上昇が確認されたことから、安定したガス精製を行うためには脱 CO<sub>2</sub> システムに冷却器を設置し、水温管理を行う必要がある。

## 謝 辞

本研究は、平成 20 ~ 21 年度 JST 地域ニーズ即応型委託事業「メタン発酵ガスの脱炭酸ガスシステムの開発」により、株式会社モリプラントとの共同研究で得られた成果であり、記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 環境省：産業廃棄物排出・処理状況調査 (2011)
- 2) 吉川邦夫ら監修：バイオマス発電の最新技術、CMC 出版 (2006)
- 3) 環境省：メタンガス化 (生ごみメタン) 施設整備マニュアル (2008)
- 4) 社団法人化学工学協会：化学工学便覧改訂四版 (1978)
- 5) 疋田晴夫：改訂新版化学工学通論 I, 朝倉書店
- 6) 恩田格三郎：増補ガス吸収 (科学装置設計・操作シリーズ 2), 化学工業社



# めっき添加剤の作用機構と表面形状制御 — “技能” から ‘サイエンス’ へ—

## *Role of Addition Agents in Surface Profile Control at Electroplating –from Skill to Science–*

横井 昌幸\*

Masayuki Yokoi

(2011年6月20日 受理)

キーワード：電気めっき，添加剤，表面形状，光沢，レベリング，穴埋めっき

### 1. はじめに

“めっき”は極めて古くからある技術であり，一般にも馴染みのあるものであるが，ごく最近まで技術，技能，あるいは芸術の類とされ，あまり科学的に取り扱われることがなかった．亜鉛めっき，銅めっき，ニッケルめっき，スズめっきなどについては，光沢，半光沢，つや消しなどの外観ニーズに応じてめっき液組成，特に添加剤がトライ&エラーで工夫・開発され，1960年代以降その優れた添加剤が用いられてきた．めっきは，添加剤によって初めて実用的なめっきになり，めっきをめっきたらしめるものは添加剤である．改良開発は引き続き行われてきたが，添加剤の作用，メカニズムの解明についてはレベリング現象などに限定されている．

一方，金属の電析機構は科学の対象とされ，1950年代から着実に明らかにされてきた．例えば，核生成，表面拡散，球状拡散，らせん成長，ステップ成長，電流電位曲線，結晶サイズの制御（微細化，配向性）などである．しかし，これらは実用的に役立つ皮膜形成が目的ではなく，金属の析出現象に関するものでありながら，実用めっきとの間には大きなギャップが残されていた<sup>1,2)</sup>．

近年，めっきはプリント基板やLSIの内部配線，三

次元実装配線などの基盤製造技術として多用されており，物性と形状を制御可能なめっきが求められている<sup>3)</sup>．すなわち，“技能からサイエンスへ”の観点からめっきに取り組むようになってきている．ちなみに，米国電気化学会におけるめっき関係の研究者の集まり‘分科会’は，電析 (Electro Deposition) であり，めっき (Plating) ではない．

独創的な新たな製品開発，研究開発にはベーシックサイエンスの構築が不可欠であり，従来の改良・改善，ノウハウの蓄積だけでは不十分である．本解説では，ニッケルめっき，銅めっきを事例にしてめっき技術の鍵となる添加剤の作用，特にめっきの表面形状制御について，その作用機構を紹介する．

### 2. 添加剤の役割と作用機構

#### 2.1 添加剤の役割

めっきの側からみた添加剤の役割は，①表面形状制御，②皮膜物性制御，および③均一電着性の改善である．

①では，添加剤の吸着による反応抑制や促進作用，あるいは電解消耗により，めっき表面の平滑化，光沢化あるいは穴埋めなどを可能にする．

②は，めっきを柔軟性の高い，あるいは電気電導性に優れた材料などとして用いる場合に，重要である．これまで，NiめっきにおけるS含有量，Au等の貴金

\* 業務推進部 部長

属めっきにおける Pb などの結晶粒調整剤等のように、結晶配向性、粒径、硬さ、耐食性などへの影響が、定性的な技術情報として種々報告されている。しかし、その量は膨大であり、また体系だった説明は容易ではない。

③ではめっきにおける反応抵抗を増加させ、均一電着性を改善する。

均一電着性は、めっきの二次電流分布で決まり、この二次電流分布特性はワグナー数  $Wa$  で与えられる。

$$Wa = \kappa/L \cdot (d\eta/di)$$

$\kappa$  はめっき液の電気伝導度、 $(d\eta/di)$  はめっき反応の抵抗特性を示す。多くの添加剤はこの抵抗を増加させ、均一電着性を改善する。

ここでは、特に①の表面形状制御についてのべるとともに、具体例として、ニッケルめっき、硫酸銅めっきの添加剤の作用機構、特に銅電析反応における反応中間体の挙動、塩化物イオン、各添加剤成分の相互作用などについて述べる。

## 2.2 めっき添加剤の形状制御機能

### 2.2.1 光沢化現象

光沢化は、めっきにより、光沢をもたない金属素材が可視光線を乱反射しない程度に平滑化する現象のことである。

表面粗さが可視光線 (400 nm ~ 600 nm) の約 1/10 程度以下になれば光沢を示すといわれることから、表面粗さ 40 nm ~ 60 nm 以下に平滑化することが光沢化であると言える。図 1 にめっき皮膜表面の断面模式図を示す。皮膜形成により表面粗さが減少するためには、凹部で析出が進み、凸部で析出が抑制される必要がある。すなわち添加剤は凸部で反応を抑制する、あるいは凹部で析出反応・核生成を促進する作用を持つ必要がある。したがって、光沢剤はこれらの相反する作用を持つことが必要であると示唆される。

### 2.2.2 吸着記憶による平滑化現象

表面の平滑化を促す例を示す。これは、吸着記憶特性を持つ添加剤がめっき反応を促進させる例である。実際に、硫酸銅めっきで確認されており、これを図 2 に示す。これは、Shulz-Harder ら (1975) により見出され<sup>4)</sup>、添加剤の記憶作用と呼ばれる。あらかじめ、添加剤を加えた液に浸漬し、その後めっき液に移して、めっきを行うと、左図のように、凹部でのめっきが凸部よりも厚く成長する。添加剤が表面に吸着残留し、析出反応を促進していることが伺われる。

この作用を活用したものとして、LSI 内部配線に使われる穴埋めっきなどの実用例がある。このような作

用、特に凹部での析出促進作用が nm オーダーのマイクロなレベルで起り、凸部での反応抑制作用がバランスすると、光沢めっきを期待できる。亜鉛めっき、スズめっき、銀めっきなど既に数多くの光沢めっきがあり、これらの添加剤がこのような作用を持っていると予想される。

### 2.2.3 電解拡散消耗による平滑化現象

添加剤による平滑化作用には、もう 1 つの機構がある。これは添加剤の電解拡散消耗によるものでレベリングと呼ばれる。添加剤が低濃度であり、表面に到達するやいなや電解消費される場合、表面への添加剤の供給量が界面の拡散層の厚さによって決まることによって起こる。すなわち、拡散層が厚い凹部では添加剤の消耗量は少なく、逆に拡散層が薄い凸部での消費量は多い。言い換えると、凹部では添加剤の分解に消費される電流が少なく、凸部では逆に多くなる。これをめっき析出量の観点から眺めると、凹部では、凸部よりも多くのめっきが析出することになる。その例として光沢ニッケルめっきの添加剤や、Ni-Fe 合金めっきの  $Fe^{3+}$  などがある<sup>5,6)</sup>。

光沢ニッケルめっきの添加剤は、一次光沢剤と二次光沢剤からなり、レベリングは二次光沢剤のブチンジオール、プロパルギルアルコール等の不飽和アルコールによって発現する<sup>7,8)</sup>。

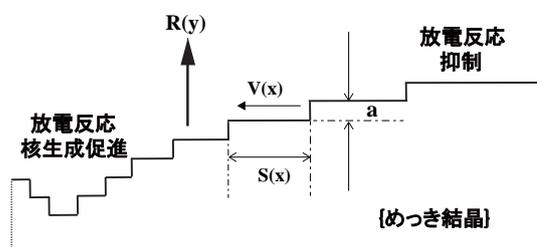


図 1 めっき表面上でのステップ移動と成長の模式図

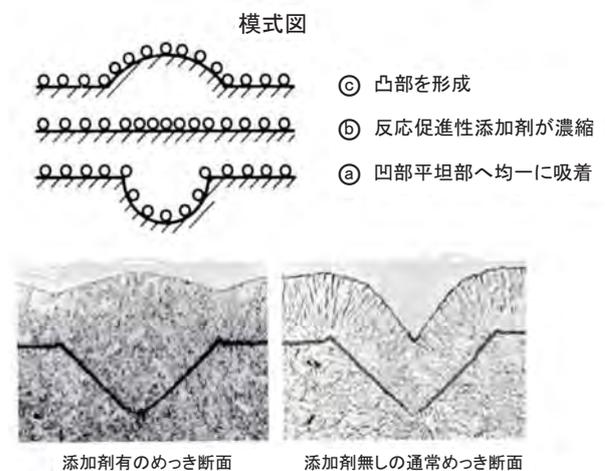


図 2 添加剤の吸着記憶によるレベリングの模式図と実例<sup>3)</sup>

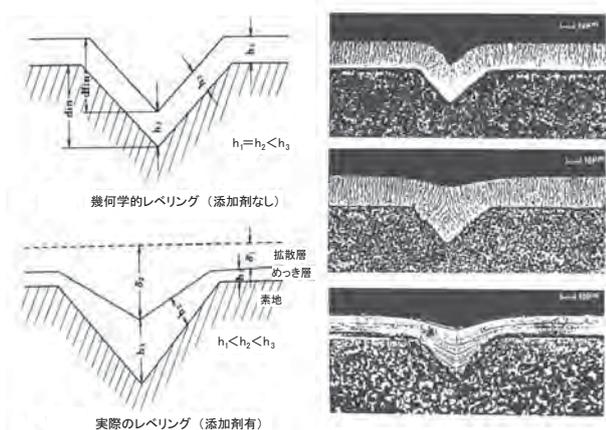
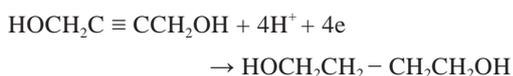


図3 めっきのレベリング現象(写真は鈴木らによる)<sup>9)</sup>

例えば二次光沢剤のブチンジオールは、めっき表面で還元されブタンジオールに変化する。その際、1モルのブチンジオールは4モルの水素イオンと4モルに相当する電気量を消費する。



サッカリン、ベンゼンスルホン酸塩など硫黄系化合物が一次光沢剤として用いられるが、これも表面に吸着して、ミクロナレベルで反応を促進あるいは抑制して平滑化を促し光沢を与える。一次光沢剤と二次光沢剤の二つの成分が共存して、初めて、広範囲の電流密度領域で光沢めっきが得られる。

この平滑化現象は素地表面で添加剤の拡散層が形成されることにより起こる。したがってこの作用を受ける素地平面の粗さは、添加剤の拡散係数、液の攪拌状態などの影響を受けるが、数百nmから数100μmオーダーになる。

図3に光沢ニッケルめっきにおいて素地のV字型

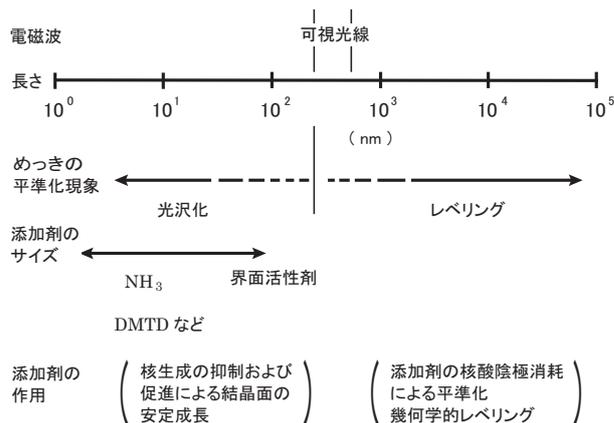


図4 光沢とレベリングの発現サイズ

溝が埋められ、平滑化する様子を示す。

特殊な例としては、添加剤がなくてもレベリングが起る場合がある。これは析出速度が表面凹凸の位置に依存せず一定の場合に起こる。この場合、めっき厚さは一定速度で均一に成長し、最終的に平滑化する。これを幾何学的レベリングという。溝の角度が鋭角であればあるほど、早く溝は小さくなる。図3左上図にこれを示す。

#### 2.2.4 光沢とレベリングの発現サイズ

これまで述べたように光沢化のメカニズムとレベリングのメカニズムは、それが発現するスケールが異なり、数100ナノ以下の領域のメカニズムとμmオーダー以上の領域のメカニズムとを区別して考えるべきである。これを図4に示す。数100ナノ以下の領域の光沢化のメカニズムは、添加剤の促進作用と抑制作用の2つの作用による。μmオーダー以上の領域における平滑化のメカニズムは、主に、添加剤の電解拡散消耗に起因する。先に述べた吸着記憶されて反応促進作用を

表1 添加剤作用機構の分類

1. 付着物機構
a. 付着抑制作用
分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。
* サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、ポリアミド、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなど
b. 界面錯形成作用
表面に吸着した微量の錯イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロブリッジを形成、あるいは金属イオンを誘起することにより析出反応を促進する。
* 塩化物イオン、CN <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、硫黄系化合物(チオ尿素、SPS、DMTDなど)、ほう酸、シュウ酸、マロン酸
c. 皮膜形成作用
界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して、層を形成しめっき反応を抑制する。
* PEG、PEGNPE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなど
2. 電解拡散消耗機構
分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解消耗し、表面への拡散輸送が律速となることにより、表面形状の凹凸を小さくする。
* 不飽和アルコール(ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど)、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Fe <sup>3+</sup> など

もつ添加剤もこの作用を持つ。また、特殊例として幾何学的レベリングもこれに含まれる。

実際の表面形状制御の観点からは、非光沢化、逆レベリングあるいはアスペクト比の高い表面材料を求める場合もある。添加剤の析出反応抑制作用と促進作用、さらに拡散電解消耗による作用を工夫して用いることにより、これらも可能になると考えられる。

### 3. 添加剤の作用機構の分類

これまで、めっきの表面形状制御の観点から添加剤の役割を述べてきた。ここでは、このような役割を果たす添加剤の作用機構を分類する。これを表1に示す<sup>9)</sup>。機構としては、付着物機構と電解消耗機構に分類される。付着物機構は、さらに付着抑制作用、界面錯形成作用(付着促進作用)、および皮膜形成作用の三つに分類される。

付着抑制作用では、分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、ポリアミド、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなどがこれにあたる。

界面錯形成作用では、表面に吸着した微量の錯体形

成イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロンブリッジを形成することにより析出反応を促進する。塩化物イオン、CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、硫黄系化合物(チオ尿素、SPS、DMTDなど)、ほう酸、シュウ酸、マロン酸などがこれにあたる考えられている。

皮膜形成作用では、界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して皮膜を形成し、めっき反応を抑制する。PEG、PEGNPE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどが代表例である。

電解消耗機構では、分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解消耗し、表面への拡散輸送が律速となることにより、表面形状の凹凸を小さくする。不飽和アルコール(ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど)、NO<sup>3-</sup>、Fe<sup>3+</sup>などが代表例である。

種々のめっきに光沢剤などとして添加されている化合物を分類して表2に示す。その化合物が、どのような機能を持つかを、作用機構分類の列に表1に示した記号で示した。いずれのめっきも2種類以上の機能を持つ添加剤成分で構成されていることが分かる。

但し、ここに示したものは、ほんの一例であり、市販の化合物はさらにアレンジされている。

表2 各種めっき添加剤と作用分類

めっき浴種	添加剤成分	作用機構分類
光沢ニッケルめっき	サッカリン, ナフタレンスルホン酸Na, ほう酸など	1a, 1b
	ブチンジオール, プロパルギルアルコール, クマリンなど	2
硫酸銅めっき	塩化物イオン, SPS, メルカプトベンゾチアゾールプロパンスルホン酸, JGBなど	1a, 1b
	PEG, POEPOP, ゼラチンなど	1c
ピロリン酸銅めっき	ジメルカプトチアジアゾール(DMTD)モノマーおよびダイマー, アンモニアなど	1a, 1b
	硝酸K	2
酸性すずめっき 硫酸浴, フェノールスルホン酸浴, ハウフツ化浴など	クレゾールスルホン酸, β-ナフトール, ジヒドロキシジフェニルスルホン, エトキシ化α-ナフトールスルホン酸, メトキシベンズアルデヒドなど	1a, 1b
	ポリアルキレンオキシド, ゼラチン, ポリアルキレングリコール, POEPOP共重合体, PEGIOE, ペプトンなど	1c
中性すずめっき ピロリン酸浴, グルコン酸浴	ホルムアルデヒド, p-アニスアルデヒド, メトキシベンズアルデヒドなど	1a
	PEG, PEGNPEなど	1c
酸性亜鉛めっき 塩化浴, 酸性アンモン浴, 硫酸浴	ベンザルアセトン, ベンズアルデヒド, クエン酸, 芳香族アルデヒド, ニコチンアミド, コハク酸など	1a, 1b
	PEG, ゼラチン, ポリアルキレンポリアミン・エピクロロヒドリン反応生成物, POEPOP共重合体, PEGNPEなど	1c
アルカリ性亜鉛めっき ジンケート浴, シアン浴	芳香族アルデヒド, 複素環アルデヒド, イミダゾール・エピハドヒドリン反応生成物, モノエタノールアミン, チオカルバジドなど	1a, 1b
	ポリアミンスルホン, ポリビニルアルコール, アルキル化ポリアルキレンポリアミン, PEG, ゼラチンなど	1c

SPS; Bis(3-sulfopropyl)disulfid ビス-3-スルホプロピル-ジスルフィド, JGB; Janus green B ヤーナスグリーンB(染料), PEG; ポリエチレングリコール, POEPOP; ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール, DMTD; 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole ジメルカプトチアジアゾール, PEGNPE; polyethylene glycol mono-4-nonylphenyl ether ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル

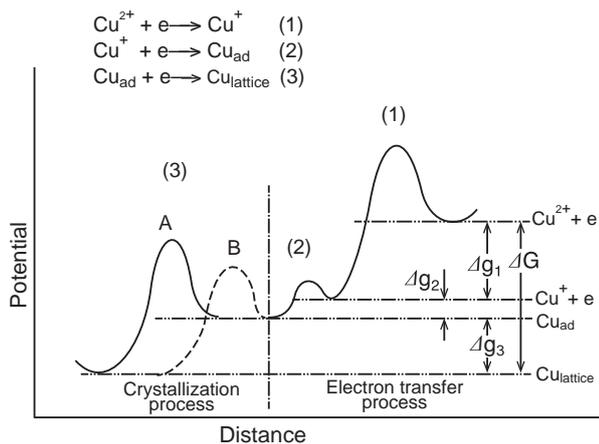


図5 反応のポテンシャルエネルギー曲線

#### 4. 硫酸銅めっき添加剤の作用機構

光沢銅めっきは、1960年頃に優れた添加剤が開発され<sup>10)</sup>、極めて優れたレベリング光沢特性ゆえに、特に樹脂めっきなどの装飾めっきの下地めっきとして盛んに使われている。1980年代になるとこの添加剤がプリント配線板のスルーホールめっき用添加剤として広く用いられるようになり、最近ではダマシンめっきに代表されるLSI内部配線や、三次元実装配線などにまで用いられている。このため、これまでブラックボックス状態であった添加剤の作用機構についても、注目され研究されるようになってきている。

銅の電析については、比較的早くからフィッシャー、

ボックリス、あるいは延与など著名な電気化学者によりその結晶成長や反応機構が研究されてきたが、実用的なめっきにまで結びつけられることはなかった。1980年ごろから銅めっき添加剤の作用機構が、銅の析出反応や溶解反応と合わせて検討され、その詳細が明らかになりつつある<sup>11-15)</sup>。

ここでは、著者らが検討した銅めっきの析出溶解機構について、特に銅めっきで重要な役割を果たす反応中間体  $\text{Cu}^+$  イオンと塩化物イオンの挙動、添加剤成分の相互作用などの研究例を中心に紹介する。

#### 4.1 銅の析出溶解反応機構

銅の析出あるいは溶解反応は、2つの連続する放電反応と結晶化過程からなることが知られている。 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは  $\text{Cu}^+$  イオンに、さらに  $\text{Cu}^+$  イオンは吸着銅原子  $\text{Cu}_{\text{ad}}$  へと還元され、吸着銅原子  $\text{Cu}_{\text{ad}}$  は、表面拡散あるいは核生成を経て結晶に組み込まれる。図5は、これらの一連の反応のポテンシャルエネルギー曲線を示している。

これらの反応において、一段目の反応(1)が広い電位領域で律速反応であり、結晶化反応(3)も律速過程になりえることが、ボックリスや延与らにより指摘されていた<sup>16)</sup>。すなわち二段目の反応は非常に早い反応で、ほぼ擬似平衡にあり、界面には  $\text{Cu}^+$  イオンが大量に存在することが予想される。このため、2段目の反応が、添加剤の作用においても重要な役割を果たすと考えられ、その挙動を回転リングーディスク電極を用いて詳細に調べた<sup>12)</sup>。

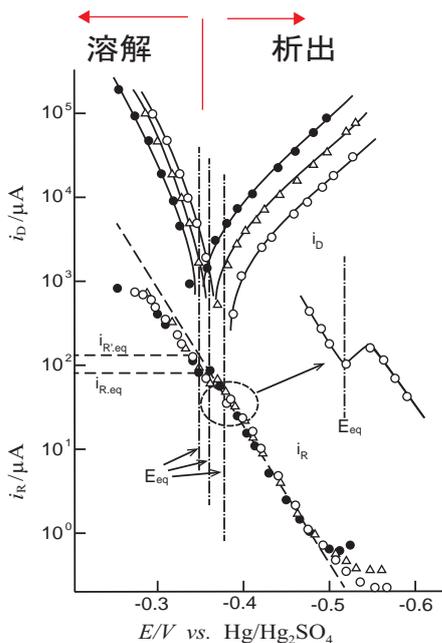


図6 各種濃度の硫酸銅めっきにおける析出溶解曲線と反応中間体 ( $\text{Cu}^+$ ) 濃度の電位による変化<sup>11)</sup>  
 硫酸銅濃度；● 1 M, △ 0.4 M, ○ 0.1 M

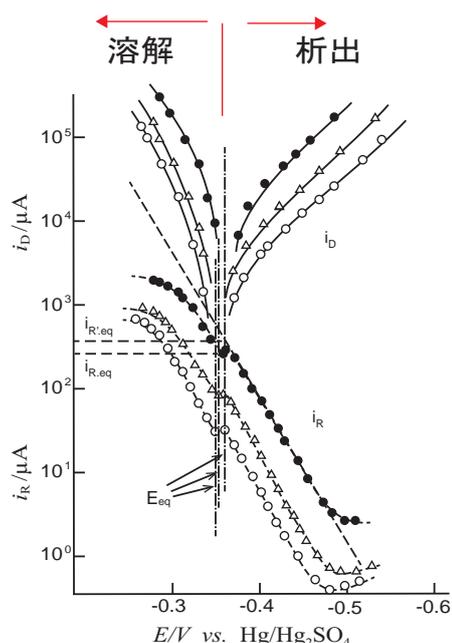


図7 各種温度の硫酸銅めっきにおける析出溶解曲線と反応中間体 ( $\text{Cu}^+$ ) 濃度の電位による変化<sup>11)</sup>  
 浴温度；● 50 °C, △ 30 °C, ○ 20 °C

図6および図7は、回転リングディスク電極のディスク電極上に銅めっきを施し、硫酸銅めっき液中で定電位電解法による溶解、析出を行なった場合の電位による溶解電流と析出電流の変化、および白金リング電極上で検出される酸化電流の変化を表したものである。この酸化電流は銅ディスク電極上の  $\text{Cu}^+$  イオンがリング電極上で酸化されることによる電流であり、 $\text{Cu}^+$  イオン濃度に比例している。図6は、めっき液中の  $\text{Cu}^{2+}$  濃度を変化させた場合、図7はめっき液の温度を変化させたものである。リング電流、すなわち銅電極上の  $\text{Cu}^+$  イオン濃度は、いずれの場合にも、電極電位に依存してほぼ直線的に変化し、 $-0.3\text{ V}$  から  $-0.5\text{ V}$  の広い電位領域でその勾配がほぼ  $60\text{ mV/decade}$  である。これは、銅電極上の  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Cu}$  金属の間の反応がほぼ平衡状態にあり、特に銅析出領域では、過電圧が  $0 \sim 150\text{ mV}$  の範囲で擬似平衡の状態が維持されていることを示している。また、アノード領域では、大量の  $\text{Cu}^+$  イオンが存在していることを示している。

#### 4.2 酸性硫酸銅めっきの $\text{Cl}^-$ 許容濃度の電位依存性

硫酸銅めっきでは  $\text{Cl}^-$  が微量加えられるが、過剰になると銅陽極の表面上で  $\text{CuCl}$  を形成して沈殿し、銅陽極の溶解を阻害する。 $\text{Cu}^+$  濃度の電位依存性が明らかになり、さらに  $\text{CuCl}$  の溶解度積が  $1.2 \times 10^{-6}$  であることから、容易に  $\text{CuCl}$  を形成する臨界塩化物濃度の電極電位依存性を知ることができる。図8は  $\text{CuCl}$  の沈殿生成領域を塩化物濃度と電極電位を用いて示したものである。図において斜線で示した部分が沈殿生成領域であり、電位が卑になるほど塩化物の臨界濃度

は高くなる。この場合、 $\text{Cu}^{2+}$  濃度が高いほど斜線の領域は低濃度側にシフトし、 $\text{CuCl}$  は沈殿しやすくなる。最近、金属銅陽極の代わりに、不溶性陽極を用いる硫酸銅めっきプロセスが広まりつつある。この方法は銅源としての  $\text{CuO}$  の補給さえ十分確保できれば  $\text{Cu}^+$  濃度、塩化物濃度などのめっき液成分管理上、さらには品質管理上も大変好ましい。

#### 4.3 $\text{Cl}^-$ と光沢剤成分の相互作用<sup>11)</sup>

光沢硫酸銅めっきの添加剤は  $\text{Cl}^-$  と3種類の有機系添加剤成分で構成される。それらの相互作用をハルセルを用いて詳細に検討した例を紹介する。P, S, J で示す添加剤成分は次のとおりである。

P: ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール (抑制剤 分子量 3300);  $1.6\ \mu\text{M} \sim 1.0\ \text{mM}$ , S: 2-メルカプトベンゾチアゾール S プロパンスルホン酸 (促進剤 分子量 288);  $\sim 2.0\ \text{mM}$ , J: ヤーナスグリーン B (染料) (平滑化剤);  $\sim 80\ \mu\text{M}$ ,  $\text{Cl}^-$ ;  $1 \sim 3\ \text{mM}$

ハルセル外観をパターン化し、このパターンが添加剤成分の組み合わせと濃度によりどのように変化するかを調べ、併せて電流電位曲線との相互関係を調べるという手法で検討した。その場合、特に塩化物イオンと各成分の相互作用について注目した。

成分の組み合わせで、明瞭なパターン変化が得られる。図9には、 $\text{Cl}^-$  イオンを含む場合について P, S あるいは J を単独添加した場合、および P と S を混合添加した場合のパターンを示す。P の添加濃度が低い場合、凹凸めっきが得られ、P が一定濃度以上になると半光沢になる。S あるいは J では凹凸めっきは得られず半光沢か無光沢である。これより P により表面皮

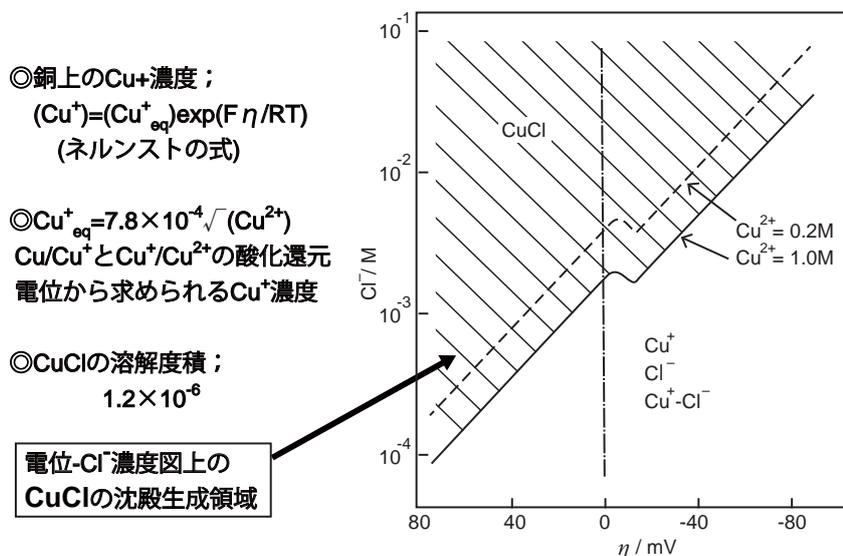


図8 硫酸銅めっき液における  $\text{Cl}^-$  の許容限界濃度領域の電位依存性  
 $\text{Cu}^{2+}$  濃度が低いほど許容濃度は上昇  
 電位が低い(卑)ほど許容濃度は上昇

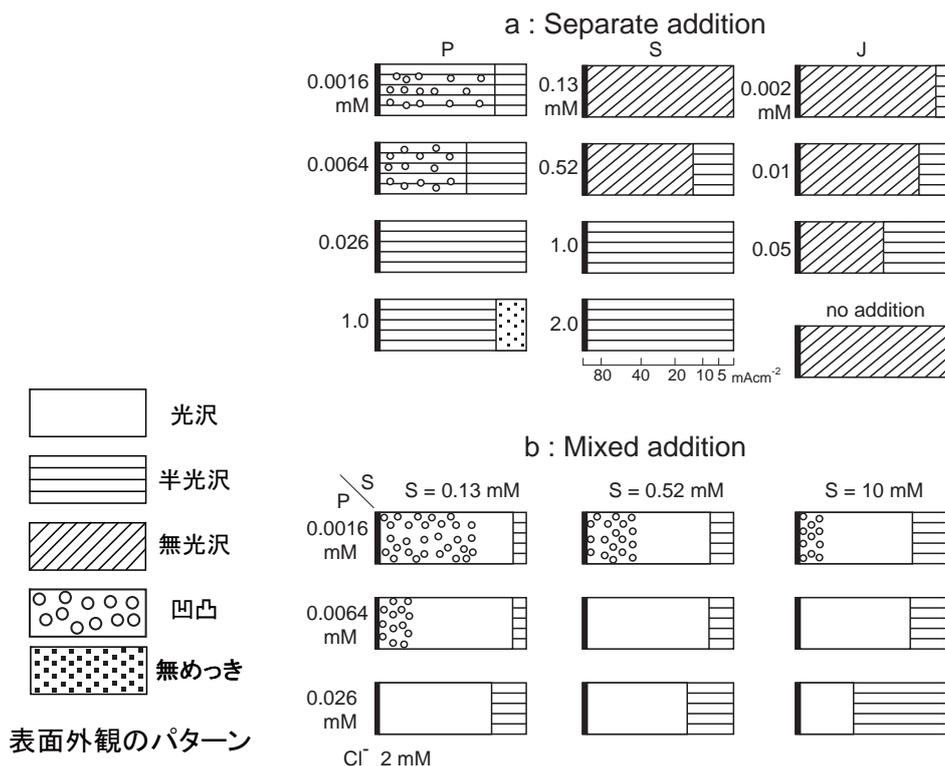


図9 Cl<sup>-</sup>共存下におけるP, SおよびJ成分の単独添加及び混合添加によるハルセルパターンの変化  
a; 単独添加, b; 混合添加

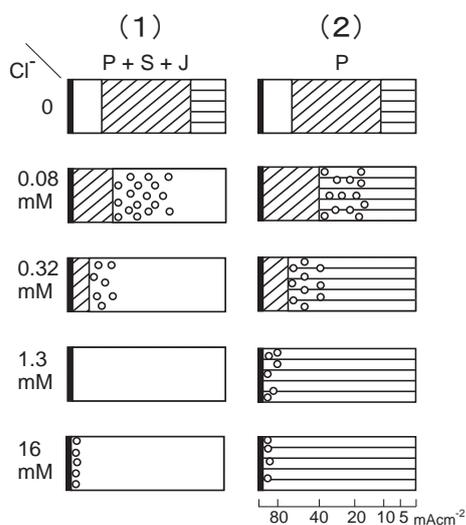


図10 Cl<sup>-</sup>濃度を変化させた場合のハルセルパターンの変化

- (1) P 26 μM + S 0.13 mM + J 4 μM 共存
- (2) P 26 μM 共存

膜形成が行われると推測される。

Cl<sup>-</sup>存在下でPとSを混合添加すると低電流密度域を除いて、広い電流密度領域で光沢めっきが得られる。この場合、Pの添加濃度が低いと、やはりP添加に特有の凹凸めっきになる。この系にさらにJを添加すると全面が光沢になる。PがCl<sup>-</sup>イオンの存在下で皮膜形成することが、光沢発現の必要条件と考えられる。

この結論を確認するため、Pを加えた系およびP,S,Jを加えた系の2系列について、塩化物イオンを加えていき、そのパターン変化を調べた結果を図10に示す。Pだけを加えた系では、光沢こそ得られないものの、凹凸と半光沢のハルセルパターン変化は、P, S, Jを加えた系のそれと殆ど同じであり、PとCl<sup>-</sup>が平滑化の基本成分であることが理解される。

#### 4.4 銅析出電流電位曲線に及ぼす各添加剤成分の影響

図11は、これまで見てきたハルセルパターンの変化を電流電位曲線の変化として眺めたものである。図11左は、Cl<sup>-</sup>イオンを含まない系であり、図11右はCl<sup>-</sup>イオンを含む系である。Cl<sup>-</sup>を含まない場合、いずれの添加剤も低い過電圧領域でのみ抑制作用を示す。但し、Sだけは一定以上の卑な電位になると促進作用を示す。Cl<sup>-</sup>イオンを含む場合、PとJは広い電流密度範囲で最も強く反応を抑制するが、これにSが含まれると、広い電流密度領域で適度に反応を抑制する。SはPあるいはPとJの共存下では反応促進作用を持つといえる。この電流電位曲線に現われる特徴は、ハルセルパターンの変化とよく対応する。すなわち、S成分による光沢の発現と反応促進作用が対応している。S成分は、マイクロなレベルで凹部での反応促進作用を持つことが推測される。

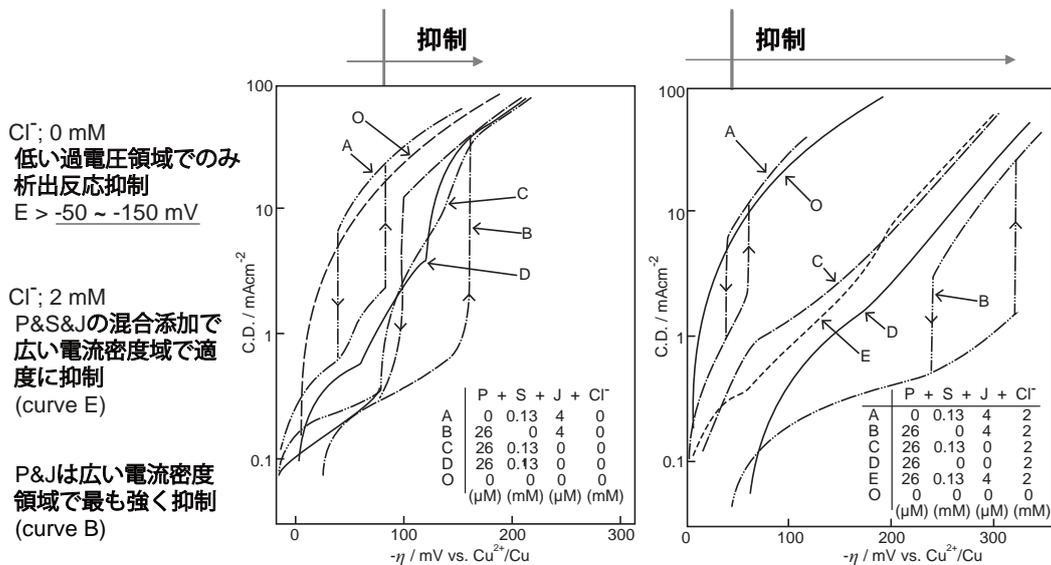


図 11 添加剤各成分の組み合わせによる析出反応の抑制挙動  
左図；Cl<sup>-</sup> 0 mM, 右図；Cl<sup>-</sup> 2 mM

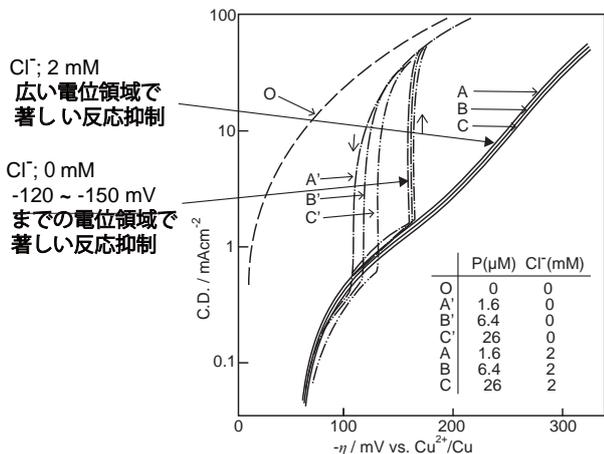


図 12 P と Cl<sup>-</sup> による析出反応の抑制挙動

4.5 P と Cl<sup>-</sup> イオンによる皮膜形成

ハルセルパターンの変化から P と Cl<sup>-</sup> が皮膜形成のための基本成分ではないかと推測し、これを電流電位曲線で確認した。図 12 に Cl<sup>-</sup> イオンを含む場合と含まない場合について P を添加したときの電流電位曲線を示す。いずれの場合も自然電位は、銅の平衡電位から約 60 mV 卑な電位にシフトする。しかし、Cl<sup>-</sup> イオンを含まない場合、-150 mV までは電流を強く抑制しているが、それを超えると急激に電流が流れ出す。一方、Cl<sup>-</sup> イオンが存在するとそのまま電流が抑制されれば直線的な増加を示す。実際のめっきはこの電位領域で行なわれており、添加剤を含まない場合と比較し、極めて大きな析出過電圧でめっきをしていることになる。

ここで注目すべきは、自然電位が 60 mV 程度シフトすること、および Cl<sup>-</sup> が存在しない場合、過電圧が

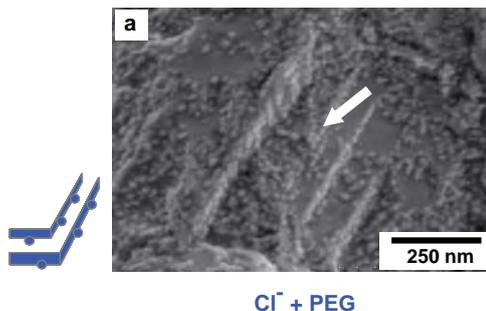


図 13 銅表面に吸着した P(PEG 分子) の SEM 写真<sup>14)</sup>

150 mV 程度になると突然析出電流が大きくなることである。いずれも P によるものであるが、擬平衡状態にある Cu<sup>+</sup> イオンと P との関係が予想される。これらの挙動は、明らかに P による皮膜形成を示唆している。著者らは P が Cu<sup>+</sup> イオンとポリカチオンを形成してめっき表面に静電的に付着して反応を抑制すると推測したが、近藤ら<sup>14)</sup>により SEM によりその存在が確認されており、その写真を図 13 に示す。真空中で観察しているため P 成分が球状になって付着しているようである。実際の水溶液中での状態を観察できることが期待される。

4.6 S 成分の反応促進作用と穴埋めっきの機構

添加剤の S 成分は反応促進作用を持ち、ミクロなレベルで凹部の析出反応を促進し光沢化に寄与することを先に述べた。この光沢めっき添加剤の作用が、表面形状制御が可能なめっき技術、すなわち穴埋めっき技術として、LSI の内部配線や三次元実装配線のめっきに適用されている。

穴埋めっきでは、反応促進成分である S 化合物(こ

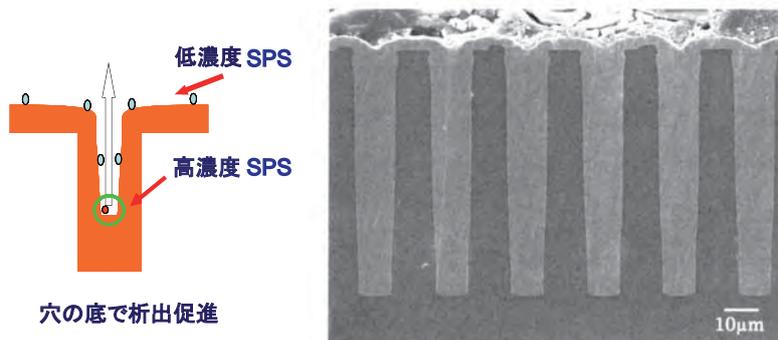


図 14 Si の高アスペクト比穴埋銅めっき<sup>3)</sup>  
 近藤和夫編著；「初歩から学ぶ微小めっき技術」, 工業調査会 (2004)

ここでは SPS) が穴の底に入り込み、ここでの濃度が穴の外よりも高くなることによって穴埋めが進む。分子量の大きい高分子性の P(PEG など) 成分は穴の中には入りにくいと考えられる。図 14 にその模式図を示す。

ここで SPS は、銅表面に吸着するとともに Cu<sup>2+</sup> イオンに配位して、Cu<sup>2+</sup> イオンの還元を助けるエレクトロブリッジの役割を果たす。銅電極中の電子が吸着した硫黄を介して Cu<sup>2+</sup> イオンに移動し、Cu<sup>+</sup> への、さらには Cu 原子への還元を促進すると考えられる。図 15 にその模式図を示す。

なお、この電位領域では既に銅めっき反応の 2 つの連続する素反応がいずれも律速になっており (Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> だけが律速段階ではない)、どちらに配位しても促進作用を期待できると思われる。この場合、条件によっては、SPS は還元されることにより S-S 結合が切れて Cu<sup>+</sup> イオンと錯体を形成し、銅表面から離脱する場合も考えられる。実際、これを検出したという報告もある。

### 5. おわりに

添加剤の作用としては、めっき表面に付着して反応を促進する、あるいは抑制する作用 (付着物機構と呼ぶ)、および拡散律速条件下での電解消耗作用による表面形状制御が重要である。光沢めっきは、こうした添加剤のめっき反応促進作用と抑制作用をうまく利用している。LSI や三次元実装配線で重要な穴埋銅めっきも同様の原理でおこる。銅めっきを例として、Cu の析出機構を示すとともに、反応中間体 (Cu<sup>+</sup> イオン) の挙動と添加剤の作用が密接に関係していることを紹介した。

ニッケルめっき、亜鉛めっき、スズめっきなど多くのめっきで光沢めっきが実用されている。銅めっきの

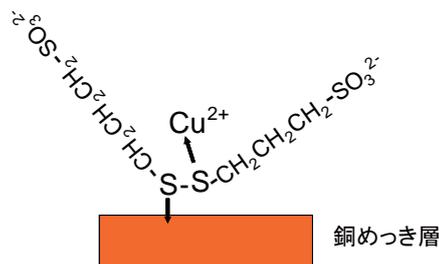


図 15 SPS の界面錯形成作用による Cu 析出促進機構

場合と同様に、これらの系についても析出機構を明らかにし、添加剤を工夫することにより表面形状制御が可能になると考えられる。

### 参考文献

- 1) 気鍍金研究会編：めっき教本, 日刊工業新聞社 (1986)
- 2) 吉沢四郎編：共立全書 電気化学Ⅲ 第 4 章, 共立出版株式会社 (1974)
- 3) 近藤和夫編：初歩から学ぶ微小めっき技術, 工業調査会 (2004)
- 4) J. Osterwald and J. Schulz-Harder: Galvanotechnik, **66** (1975) 360.
- 5) 兼松 弘, 鈴木健生：めっき欠陥の顕微鏡写真第 2 集, 21 世紀社 (1980)
- 6) 小西三郎, 横井昌幸, 市村達郎: 金属表面技術, **33** (1978) 19.
- 7) J. Matulis et al: Plating, **56** (1969) 1147.
- 8) H. Brown: Plating, **55** (1968) 1047.
- 9) 横井昌幸：めっき最新技術, 情報機構 (2006) 47.
- 10) O. Kardos: USP 725209 (1968 )
- 11) 横井昌幸, 小西三郎：金属表面技術, **34** (1983) 434.
- 12) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi: DENKIKAGAKU, **47** (1979) 654., **51** (1983) 310., **52** (1984) 218.
- 13) J. J. Kelly and A. C. West: J. Electrochem. Soc., **145**, (1998) 3472.
- 14) K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe: J. Electrochem. Soc., **151** (2004) C250.
- 15) E. Farandon, F. C. Walsh and S. A. Campbell: J. Appl. Electrochem., **25** (1995) 572.
- 16) 例えば J. O'M. Bockris and M. Enyo: Trans. Faraday Soc., **58** (1962) 1187.



# FPGA を用いた高機能信号処理回路の開発

## *Development of Signal Processing System with FPGA*

金岡 祐介\*

Yusuke Kanaoka

(2011年6月30日 受理)

キーワード：デジタル信号処理, FPGA, 超音波センサ, 赤外線センサ, ロボット, 超音波画像

### 1. はじめに

近年、携帯電話等の通信機器の発達やゲーム機、ロボット、医療機器のための画像処理等への要求から、高速・複雑な信号処理を用いた製品の必要性が高まっている。多くの場合、CPU(Central Processing Unit)を用いたソフトウェアによる演算で信号処理は行われている。しかし近年、安価でかつ現場開発が可能なハードウェアであるFPGA(Field Programmable Gate Array)と呼ばれるデジタル信号処理用集積回路が登場し、ハードウェアによるデジタル信号処理が取り扱い易くなってきた。

電子機器は今後ますます小型で低消費電力であることが要求される。基板上の実装面積、消費電力及び部品コストを減少させるためにより多くの機能を一つの半導体チップ上に搭載する方向に進んでおり、一つのチップ上に高速なCPUと大規模なFPGAを混載させたICも登場してきている。今後、組込み技術者にはソフトウェアとハードウェアの設計知識の両方がいっそう必要になってくると思われる。

ここでは、ソフトウェアとハードウェアそれぞれの処理についての比較とFPGAを用いる利点を述べ、FPGAの構造や設計について簡単に解説する。また、FPGAの信号処理システムへの応用例として、超音波センサと赤外線センサを用いて人体と障がい物を検知するセンシングシステム、またそれを応用した人体追尾ロボット及び超音波の三次元画像表示システムの開

発を紹介する。

### 2. 信号処理の種類と特徴

#### 2.1 ソフトウェアとハードウェア

CPUは一般的にfetch(命令の取り出し)、decode(命令の解釈)、execute(命令の実行)、writeback(実行結果の書き戻し)の動作を繰り返している。CPUが取り出す命令や演算に関するデータはメモリに保存されており、CPUはメモリに置かれた命令を順次取り出して実行している。メモリ中の命令を変えることで、CPUに多様で極めて複雑な処理を行わせることができる。このサイクルは高速なCPUでは1秒間に数十億回(数GHz)の速度で動作するが、複数の処理を同時に行うことは通常できない。また、CPUによっては大容量(数Gバイト以上)のメモリを使用可能であるが、一般に同時に複数のメモリにアクセスすることはできない。そこで処理の高速化のためにバス速度がどんどん高速になっている。現在主流のDDR3メモリでは1GHzを超えたクロックでCPUとデータ通信する規格も策定されており、基板設計が非常に難しくなっている。

一方、ハードウェアによる処理はそれぞれの目的に応じた専用回路で行われ、CPUで行われる命令の取り出しと解釈の必要がない。また、必要としている演算に対して集積回路のリソースが許すだけ多数の演算部とメモリを搭載し、データへの数百、数千の同時アクセスと並列演算が可能である。特定の処理しかできないが、同一クロックであれば、CPUによる処理よ

\* 情報電子部 電子・光材料系

りはるかに高速に処理が可能である。512点のFFTの実装例を挙げると、40 MHzの動作クロックでハードウェアFFTを動作させた例では、約690  $\mu$ sで変換が終了したのに対して、動作クロックがハードウェアに対して60倍の2.4 GHzのPentium4のソフトウェア処理は約70  $\mu$ s必要とした。60倍のクロックで動作しているが、処理に必要な時間は1/60に短縮されるわけではなく、1/10程度の短縮であり、この例ではクロックあたりの処理能力はハードウェアの方が高いといえる。この処理能力の高さは並列にメモリアクセスと演算が可能なことによるものである。

## 2.2 ハードウェア処理の種類と特徴

ハードウェア処理を行う回路で代表的なものがASIC(Application Specific Integrated Circuit：特定用途向け集積回路)である。ASICは専用の回路を作り込むため、高速、小型、低消費電力化が可能である。また、デジタルとアナログ両方の回路を搭載することも可能である。大量に生産した場合、製造単価を抑えることができる。その反面、半導体メーカーに製造を委託する必要がある、開発に長い時間と多大な費用が必要で、再設計の損失も大きくなる。

ASICがカスタムICであるのに対してASSP(Application Specific Standard Product)と呼ばれる特定用途に対して標準的な機能を搭載したハードウェアICも存在する。画像処理や通信等と用途は限定されているが、より多くの人々が利用可能な標準品として提供されるため、安価に利用が可能である。

FPGAはプリント基板に実装後も内部回路を変更できるデジタル専用集積回路である。回路動作だけでなく外部入出力ピンの役割も変更できる。自分で設計した専用デジタル回路をその場で目的に応じたICにすることが可能で、手軽にハードウェア信号処理を実現できる。しかしながら回路に冗長部を多く含み、実行速度、消費電力および単価ではASICと比較して不利になる。

以上の点から、ハードウェアによる信号処理システムにおいて、ASSPを応用できない場合には、開発

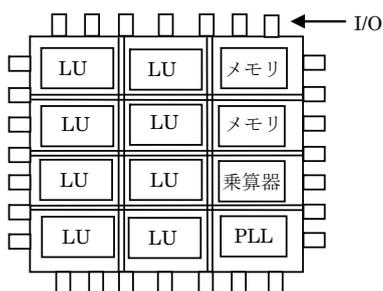


図 FPGAの内部構成イメージ

及び少量生産時にはFPGAを用い、大量生産時にはASICを用いることが一般的になっている。

## 3. FPGAの構造と設計方法

### 3.1 FPGAの内部構造

図1にFPGAの内部構成を示す。FPGAの内部は、論理を変更可能な論理ユニット(以下LU)、内蔵メモリ、入出力部、乗算器およびこれらを繋ぐ配線などからなる<sup>1)</sup>。

一般に電子回路で論理演算をする場合、トランジスタで実現したAND、OR及びNOTからなる組合せ回路を用いるが、FPGAでは組合せ回路ではなく4入力程度のSRAMを用いたテーブルで入出力間の論理を表す。SRAMテーブルと順序回路を実現するフリップフロップを組み合わせたものが論理単位(LU)となる。

メモリは、FPGAの規模によるが、数kbitの小規模なものを数100個内蔵しており、最大で数10 Mbitまで利用可能である。このメモリはメモリ幅とメモリ深さを変更可能で、例えば8 bit幅で512ワードや32 bit幅で128ワード等に指定したり、複数を組み合わせて大きなメモリとして利用可能である。後述の超音波3次元画像の例では、遅延加算処理に10 bit幅で64ワードと10 bit幅で128ワードの小規模なメモリをそれぞれ25個用いている。現在のFPGAでは、メモリに対するアクセス速度はローエンドのものでも100 MHz以上で、高速なハイエンド品では数100 MHzに及ぶ。

入出力部はFPGAを基板に実装した後でも入出力や規格の変更が可能で、種々の入出力規格(PCI、LVDS等)に対応している。

乗算器はLUで構成することも可能だが、最近のFPGAでは専用回路として用意されており、LUで構成するよりも高速に動作する。

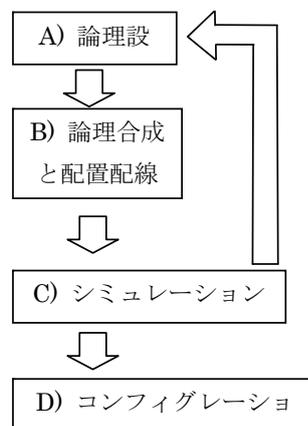


図2 FPGAの設計の流れ

配線は LU, メモリ及び入出力を繋ぐためのもので、多数の断片的な配線とスイッチからなる。クロックスキュー(クロックが回路の各部に到達する時間がずれること)をなくすための専用のクロック用配線もある。多くの FPGA では外部から与えるクロックを n 倍(n 倍すること)する PLL 機能も搭載している。

### 3.2 設計の流れ

設計の流れを図 2 に示す。

#### 3.2.1 論理設計

FPGA ではトランジスタや論理ゲートレベルで設計するのは一般的ではなく、より抽象度の高いデータの流れと論理演算の組合せ RTL(Register Transfer Level) で設計する。この際によく用いられるのが、Verilog HDL や VHDL 等のハードウェア記述言語(HDL)である。基本はモジュール構造で、入出力とそのモジュールが持つ機能を記述する。Verilog HDL による 0 から 9 までのカウンターの記述例を次に示す。

```
module counter ( clock, reset, co )
  input clock, reset;
  output co;
  reg [3:0] cnt;
  always @ ( posedge clock ) begin
    if ( reset == 0)
      cnt <= 4'b0;
    else
      if ( cnt == 4'b1001 )
        cnt <= 4'b0000;
      else
        cnt <= cnt + 1'b1;
    end
  always @ ( posedge clock ) begin
    if ( cnt == 4'b1001 )
      co <= 1'b1;
    else
      co <= 1'b0;
    end
  endmodule
```

この例では、クロック毎にカウンタが 1 ずつ 9 まで増加し、また 0 に戻る。また、カウンタが 9 のときにキャリーを出力する。Verilog の文法<sup>2)</sup>はここでは述べないが、データがクロックとともに変化するので、クロック毎の動作を記述している。Verilog HDL は CPU 用の C 言語と似た記述が多く、また演算子も殆ど同じなので、比較的習得しやすい HDL である。

システムの設計時には、機能や動作別にある程度のまとまり(モジュール)に分割して作成し、それらを互いに配線することで全体の回路を設計する。モジュール構造になっているため部品の再利用が容易で設計の効率化が図れる。また、入出力を厳密に定義しておけば、大規模なシステムを複数人で設計することも可能である。

#### 3.2.2 論理合成と配置配線

HDL で記述された論理を回路に変換することを論理合成と呼ぶ。論理合成後、対象とする FPGA 上で回路を実現するためのロジックリソース(LU やメモリ等)を割り当てる。この作業は実際には殆ど専用設計用 CAD が実行する。また、要求されたクロックタイミング仕様を満たしているか検証される。

#### 3.2.3 シミュレーション

設計 CAD 上で入力データパターンを与えて動作のシミュレーションを行い、得られる出力結果や動作速度が所望のものか検査する。所望の結果が得られるまで、A, B, C の手順を繰り返す。FPGA では、この繰り返しの掛かるコストは小さいが、ASIC では、設計と製造に多大なコストが掛かるので、綿密なシミュレーションを必要とする。

#### 3.2.4 コンフィグレーション

FPGA に設計データを書き込み、動作可能にする。一般に JTAG と呼ばれる規格のピンを通して書き込む。FPGA はその論理素子に SRAM を使用しているため電源 OFF で回路情報が失われてしまう。外付けの ROM に回路情報を書き込み、電源 ON 時に ROM から回路情報を読み込むようにすることが一般的である。

## 4. 応用開発事例

FPGA を用いた信号処理回路の一例として超音波センサと赤外線センサを組み合わせたセンシングシステムの開発を紹介する。

### 4.1 開発の背景

高齢者や障がい者の見守りや行動支援のために人体と障がい物を認識するシステムが求められている。これは、物体の位置を検出するとともに、それが人体か物体(障がい物)かを判定して必要な行動や警告を行うものである。光を用いると精細な画像を得ることができるが、距離情報取得には大量で複雑な信号処理が必要で、リアルタイム化と小型化が難しくなる。また、プライバシーの問題もある。そのため、超音波を用いた物体の位置検出が期待されている。超音波は暗い中

でも検出が可能であり、また、光に比べて低速なため、システムの小型化とリアルタイム化が容易である。そこで、産技研では次に示すような人体と障がい物を検知するシステムの開発、およびロボットへの応用を行った。

#### 4.2 システム概要

超音波も赤外線も、到来する方向を検出するため、それぞれ5個のセンサをリニアアレイ状に配置して用いている。超音波では5個のセンサに到来する反射波の時間の差から入射方向を判別する。超音波の周波数は40 kHzで、隣接した超音波センサ間の距離は波長の1/2である4 mmで配置している。ADコンバータのサンプリングは1 MHzで、この1サンプリング時間は、超音波の到来角がセンサアレイに対して垂直な方向から5度傾いている場合の遅延量に相当する。また、赤外線では、その到来方向を知るために赤外線センサの前にフレネルレンズを配置し、到来角に相当するセンサに集光している。図3にこのシステムを組み込んだ人体追尾ロボットを示す。

このロボットは半径2 mの中心角90度の扇型の範囲内の物体を検知し、人体と判別すれば距離を30 cmに保つように追尾する。障がい物があればそれを避けて人体を追尾することができる。ロボットの頭部に図4に示す検出システムを設置している。

この検出システムはコネクタなどを除くとほぼカードサイズで、厚みが約30 mmである。赤外線センサと超音波センサおよびそれらのアンプやADコンバータを配置した基板と、FPGAを搭載した基板をコネク



図3 試作人体追尾ロボット

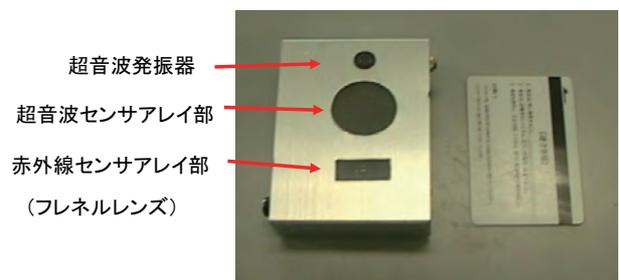


図4 センシングシステムの外観

タで積層している。FPGAは、計10個のセンサ信号用のADコンバータ制御と、物体の方向・距離検知のための信号処理、及びCPUとの通信などを実行する。また、ロボットの胴体に小型の組み込みCPUを備え、人体か障がい物かの判定と動作制御を行っている。図5に試作ロボットの概要図を示す。

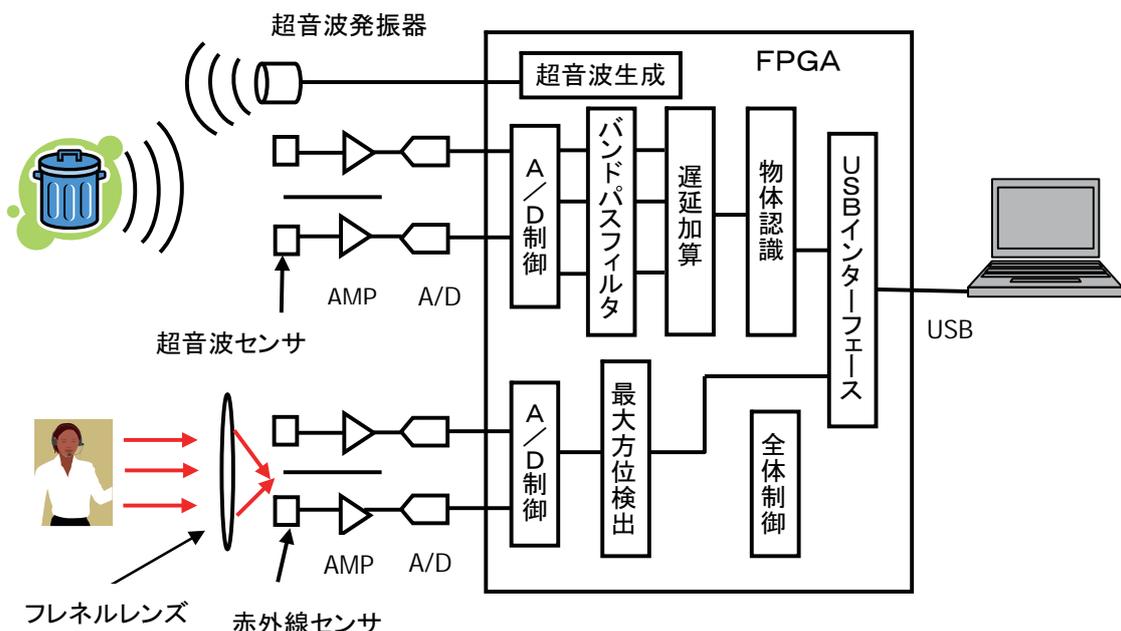


図5 試作ロボットの概要

### 4.3 FPGA を用いる理由

ここで紹介しているシステムでは、多数の超音波センサの信号を高速なサンプリング速度で同時に取り込む必要がある。一般的な CPU では I/O の用途、本数に制限があり、外部の高速な AD コンバータを多数制御できない。また、CPU に内蔵されている AD コンバータでは、その数や速度が制限されており、やはり利用できない。さらに、高速な信号処理を実現するためには、それぞれのセンサの出力信号をメモリから同時に取り出して演算する必要があるが、CPU ではこのような複数の信号を同時に扱うことができない。

一方、FPGA では、数 100 本の I/O の機能を自由に設定可能で、同時に高速な AD を多数制御できる。また、FPGA 内部にそれぞれのセンサに対するメモリを用意して同時にアクセス及び演算することも可能である。さらに、前述のように FPGA はその演算内容を変更することも容易であるから、研究開発時の試行錯誤にも対応することが可能である。以上の点からここで述べるシステムの開発には FPGA を用いることにした。

### 4.4 FPGA による信号処理

送出された超音波が物体で反射され、センサに到達するまでの時間で距離がわかる。また、センサに到達する時間のずれ（数マイクロ秒程度）を遅延加算法<sup>3,4)</sup>という方法で検出する。これは時間軸をずらせて信号波形を足し合わせるもので、電子走査型のレーダの基本となっている。基準となるセンサに対して他のセンサの座標は既知であるので、あらかじめ超音波の入射角度毎にお互いの出力信号の位相関係を求めることができる。この位相分だけずらせて足し合わせると、到来角度に相当する遅延量で足し合わせた結果が最も大きな値となり、超音波の到来方向を推定することができる。普通のレーダと異なり遅延加算法は受信部の回転の必要が無く走査の高速化が可能であるが、多量の演算が必要である。本システムではセンサ正面の  $\pm 45$  度の範囲を 5 度刻みに 19 の方向に分けて走査するので、サンプリング毎に 5 個の超音波センサのデータの足し合わせを 19 回行う。センサの受信信号と各方向の遅延加算結果を波形データとして保持すると、500 kByte 以上必要であるが、FPGA のメモリ搭載量は限られている。そこで、全てのデータを収集後に演算を行うのではなく、データを取り込みながら同時にリアルタイムに演算を行っている。遅延加算に必要なデータ量はセンサあたり数 100 ワード以下であるから、センサ毎に FPGA 内にリングメモリを構成して、最新のデータをメモリ上の最も古いデータに上書きするよ

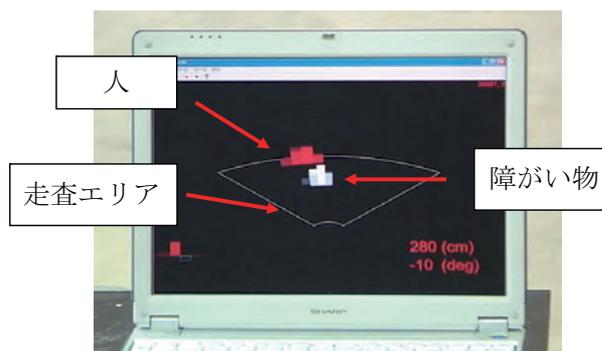


図6 超音波による検知範囲と表示例

うにコントロールする。さらに、演算結果も波形を記憶するのではなく、振幅が最大になる位置のみを記憶すればメモリ消費を抑えられる。このシステムでは、検出範囲の 2 m を 5 cm 毎に分割し、その分割された範囲内における振幅の最大値を保存している。

赤外線センサは毎秒 100 回の低速サンプリングを行い、5 個のセンサの出力分布から赤外線の有無と入射方向を検出する。赤外線のデータと先述の遅延加算波形の振幅値のマッピングデータはシリアル通信により制御用のマイコンに送られる。マイコン内で超音波から計測された物体の方向と重ね合わせ、一致すれば人体、一致しなければ障がい物と認識する。図6に PC 上に表示した走査エリアの例を示す。ディスプレイ上に示している扇形が走査エリアで、その中で白いブロックが障がい物、赤いブロックが人を示す。

遅延加算は毎秒 9 千 5 百万回の足し算を行う必要がある。実際には波形を記憶したリングメモリのアドレス計算や計算結果の比較、その結果の記憶なども必要であるので、演算量は毎秒 5 億回程度になる。また、121 次のデジタルバンドパスフィルタも実装しており、この演算量も毎秒数億回になる。従って、本システムの演算実行速度は毎秒およそ 10 億回に及ぶ。FPGA のクロックは 100 MHz (1 秒間に 1 億回) を用いており、CPU のようにすべての処理をクロックの速度で逐次行う場合には、このような高速処理は不可能である。FPGA 内で小規模なメモリや演算部を多数持ち、並列に処理を行うことによって高速演算が可能となっており、ハードウェア演算の利点を活かしている。

### 4.5 超音波三次元画像

超音波センサを 2 次元アレイにし、走査範囲を 3 次元にした超音波立体画像システムも開発している。5×5 の 25 個のセンサアレイを用いて上下左右を  $\pm 45$  度の範囲で 5 度刻みに走査し、距離方向は 1 m の範囲を 5 cm 刻みの 20 の距離に分割している。19 × 19 × 20 に分割した三次元上の位置を表示することに

なる。遅延加算結果の振幅値をそのまま色の濃さで示して立体画像として表示している。測定距離の近い方から反射体を赤く、遠くなるにつれて黄色、緑、青と距離によって表示色をかえている。図7は計測システムの前で人が手を振っている様子とPC上の超音波三次元画像を表示している。人の左半身が計測領域に入っており、PC画面には手、腕、胴体及び頭部が表示されている。計測から表示にかかるまでの時間はおよそ0.1秒で1秒間に約10回の画面更新が可能である。

## 5. おわりに

現在、数万円以下でFPGAボード付トレーニングブックが市販されており、その開発ソフトウェアはFPGAメーカーから無償でダウンロードできる。わずかな初期投資でFPGAの開発・トレーニング環境が整うようになった。また、FPGAメーカーから無償のCPUコア<sup>5,6)</sup>も提供されており、ハードウェア回路と混載することも可能で、カスタマイズしたCPUコアとオリジナルのハードウェア回路でより一層製品開発の幅が広がる。このように、ハードウェアシステム開発のハードルが下がり、高機能かつ低コスト、低消費電力などの特徴を持ったシステムが開発しやすくなった。産技研でも、超音波画像処理システムなどの研究開発に応用している。また、技術研修生制度や受託研究制度などにより、ハードウェア信号処理技術者の養成やシステム開発の支援を行っている。



図7 超音波三次元画像

## 参考文献

- 1) 宮崎 仁：FPGA という名の LSI を知る，デジタル・デザイン・テクノロジー，**1** (2009) 10.
- 2) 小林 優：入門 Verilog HDL 記述 (1996) 17.
- 3) 井上幸二ら：平成 19 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集 (2007) 10.
- 4) 田中恒久ら：電気学会論文誌 E, 125 (2005) 188.
- 5) 浅井 剛：“FPGA マイコン” 最新情報，Design Wave Magazine, **11** (2006) 40.
- 6) 山際伸一：オープン・ソースの CPU コアの実力を試す，Design Wave Magazine, **10** (2007) 25.

# オーステナイト系ステンレス鋼に対する 低温プラズマ窒化・浸炭処理

## *Low Temperature Plasma Nitriding and Carburizing for Austenitic Stainless Steel*

榮川 元雄\* 上田 順弘\*  
Motoo Egawa Nobuhiro Ueda

(2011年7月11日 受理)

キーワード：S相, オーステナイト系ステンレス鋼, プラズマ窒化, プラズマ浸炭, 耐食性

### 1. はじめに

SUS304, SUS316に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性, 靱性, 冷間加工性に優れた高機能性の鋼材として幅広い用途に用いられている。しかし, オーステナイト系ステンレス鋼は硬度が低く耐摩耗性に劣るといった欠点があるため, 過酷な摩擦にさらされる用途に用いられることは少ない。ここで, オーステナイト系ステンレス鋼に表面硬化処理を施すことにより硬度と耐摩耗性を改善することができれば, その用途はさらに拡大すると考えられる。

窒化処理は鋼部品の表面から窒素を拡散させて高硬度の窒化物を形成することにより硬化させる手法であり, オーステナイト系ステンレス鋼にも適用できることが従来から知られていた<sup>1)</sup>。一方で, 形成された窒化層の耐食性が元のステンレス鋼に比べて著しく劣化するという欠点があった。窒化層の耐食性が低下するのは, 窒化層内のクロムと窒素が窒化物として析出し, 固溶クロム量が減少した結果, 窒化層の表面に安定な不動態皮膜が形成できなくなるためである。

しかしながら, 400℃程度の低い処理温度で窒化処理を施すと, 窒化層内にクロム窒化物が析出せず, オーステナイト系ステンレス鋼に匹敵する耐食性を備えた窒化層(S相)が形成されることが, 市井<sup>2)</sup>やBellら<sup>3)</sup>によって発見された。

S相あるいは拡張オーステナイト相 (extended austenite) と呼ばれるこの新しい硬化層は, 低温窒化処理だけではなく, 低温浸炭処理によっても形成されることが後に発見された。S相の形成による表面硬化法は当初, 優れた耐食性と表面硬度を両立できる手法として注目されたが, 現在のところ実際の製品に応用された事例は多くない。その理由として, S相の特性に未知の部分が多いこと, 元のステンレス鋼と比べて耐食性が劣化する場合があること, 厚い硬化層を得るには長時間の処理が必要となること, などが挙げられる。

当研究所では, 低温窒化処理や低温浸炭処理によるS相の形成は優れた耐食性と高い硬度を両立させることのできる画期的な手法であると考え, 長年にわたって研究を継続してきた。特に, 地域新生コンソーシアム研究開発事業「革新的低温表面熱処理技術とステンレス鋼の耐食・耐摩耗部材開発」(平成18～19年度), および戦略的基盤技術高度化支援事業「小物部品のバレル式プラズマ浸炭・窒化大量処理システムの開発研究」(平成20～22年度)では, 企業や大学との共同研究によりS相の形成機構に関して新たな知見が得られ, また実部品への応用においても大きな成果を得ることができた。

本論文では, 表面処理層における炭素と窒素の拡散挙動に関する考察と, 実部品への応用例として耐震補強金具締結用のタッピンねじに対する適用事例を紹介する。

\* 機械金属部 金属表面処理系

## 2. 表面処理層における窒素と炭素の拡散挙動

低温プラズマ窒化処理により形成されたS相(以下、窒化S相)と低温プラズマ浸炭により形成されたS相(以下、浸炭S相)は、どちらも耐食性に優れた表面硬化層である点は共通しているが、最大硬度や変形能などの特性には違いがみられる。これまでのS相に関する研究では窒化S相と浸炭S相について個別に調査した報告が多く、窒化S相と浸炭S相の両方について調査し比較した報告はあまりない。

我々は、窒化S相と浸炭S相を比較し、両者の共通点と差異を明らかにすることによって、S相に関する理解が深まると考え、データの蓄積を図ってきた。ここでは、S相における炭素と窒素の濃度分布曲線に関する考察と、窒化S相と浸炭S相の形成機構の違いについて紹介する。

### 2.1 実験方法

実験には SUS304 と SUS316 の 2 種類の鋼材を用いた。それぞれの鋼材の化学組成を表 1 に示す。25 × 50 × 5 mm の板状の鋼材を鏡面仕上げし、試験片とした。

プラズマ処理は、DC (直流) プラズマ浸炭・窒化装置を用いて施した。プラズマ窒化処理では  $N_2 : H_2 = 80 : 20$  のプロセスガスを、プラズマ浸炭処理では

$CH_4 : H_2 : Ar = 5 : 45 : 50$  のプロセスガスを 1.0 L/min の流量でベルジャー内に導入した。プラズマ処理中のベルジャー内の圧力は 667 Pa とした。

プロセスガス導入後、試験片を陰極として 300 V 程度の直流電圧を印加し、グロー放電によるプラズマを発生させた。試験片はグロー放電により加熱されるが、試験片に直接挿入した熱電対により試験片温度を測定し、所定の温度となるようプラズマ電流をフィードバック制御した。この状態で一定時間保持することにより、プラズマ窒化処理あるいはプラズマ浸炭処理を施した。プラズマ処理の終了後は、グロー放電とプロセスガスの供給を停止し、試験片を自然冷却した。

プラズマ処理後、光学顕微鏡を用いて表面層の断面ミクロ組織を観察した。試験片の一部を切断し、樹脂に埋込み研磨後、マーブル液(硫酸銅飽和水溶液と塩酸の等量混合液)を用いてエッチングし、ミクロ組織を観察した。また、グロー放電発光分析装置(GDS, Glow discharge spectrometer, 株式会社リガク製 System 3860)を用いて炭素と窒素の深さ分布を測定した。

### 2.2 実験結果と考察

#### 2.2.1 処理温度による窒化層・浸炭層の組織変化

##### (1) 窒化層の組織変化と窒素濃度分布

図 1 に種々の処理温度で 4 時間のプラズマ窒化処理を施した SUS304 と SUS316 の断面ミクロ組織を示す。

SUS304 の場合、703 K 以下の窒化温度では窒化層

表 1 試験片の化学成分

鋼種	化学成分 (mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.06	0.04	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21
SUS316	0.04	0.70	0.94	0.030	0.003	10.2	17.0	2.34

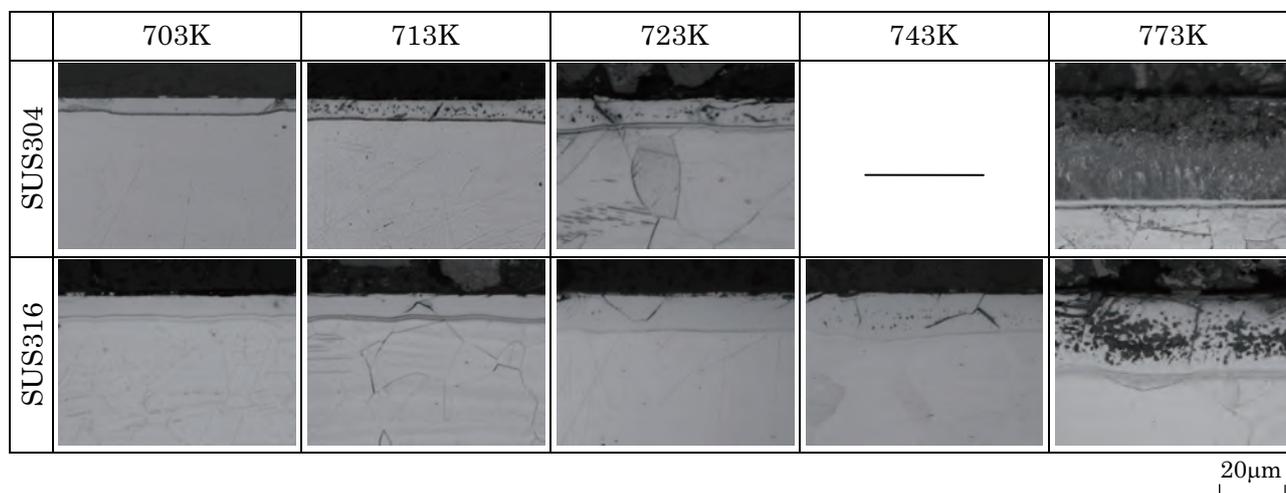


図 1 4 時間のプラズマ窒化処理を施した SUS304 と SUS316 のミクロ組織

は白い組織として観察された。窒化層が白く観察されるのはマーブル液で腐食されなかったためであり、耐食性に優れた窒化層が形成されていることを示している。713 K以上の処理温度では窒化層内に黒色の組織が現れている。組織観察において黒色を呈するのはマーブル液で腐食されたためであり、窒化層の耐食性が劣化していることを示している。特に773 Kで形成した窒化層は全体が黒灰色にエッチングされており、耐食性の劣化が著しい。

SUS316の場合も、703 K以下では耐食性の高い窒化層が形成され、窒化層は白い組織として観察された。713 K以上の処理温度で窒化層内に黒色組織が現れるのはSUS304と同様であるが、713～723 Kでは黒色組織は窒化層内の結晶粒界に沿ってのみ現れ、743 K以上で結晶粒内にも黒色組織が表れはじめる。

窒化処理温度が高いほど厚い窒化層が形成できるが、処理温度を高くしすぎると耐食性の低い窒化層が形成されてしまう。このため、耐食性が劣化しはじめる温度（遷移温度）はS相を効率的に形成するために

重要な要素である。以上の結果から、SUS304の遷移温度は703～713 K、SUS316の遷移温度は結晶粒界では703～713 K、結晶粒内では723～743 Kと求められる。SUS316の遷移温度がSUS304より高いのは、Moの添加によりオーステナイト相が安定化しており、耐食性が高いためであると考えられる。

図2に、GDSにより測定したSUS304の窒化層における窒素濃度の深さ分布の一例を示す。X軸とY軸はそれぞれGDS測定におけるスパッタリング時間と窒素の発光強度であるが、X軸は試料表面からの深さ、Y軸は窒素濃度とみなすことができる。図2から、いずれの窒化条件においても窒素濃度は表面からの深さの増加にしたがって減少しているが、窒素濃度の減少は単調ではないことがわかる。すなわち、窒素濃度は最表面で最大の値を示した後、深さの増加にしたがい減少するが、一旦ある窒素量に漸近し、その後急減して芯部の窒素濃度に至る。一旦ある窒素量に漸近する現象は、窒化層が厚くなる高温処理時において、より顕著に観察される。

(2) 浸炭層の組織変化と炭素濃度分布

図3に種々の処理温度で4時間のプラズマ浸炭処理を施したSUS304とSUS316の断面マイクロ組織を示す。SUS304の場合、673 Kあるいは743 Kでは浸炭層と母相の境界は明瞭であるが、浸炭温度の上昇にしたがい、両者の境界は不明瞭になる。また、673 Kから813 Kの間では浸炭層は白い組織として観察されており、耐食性に優れていることがわかる。一方、833 Kでは浸炭層内の結晶粒界に沿って黒い組織が、また最表面近傍に灰色の組織が現れており、耐食性が低下していることが確認できる。

SUS316の場合もSUS304と同様に、813 K以下では浸炭層は白い組織として観察されているが、833 K

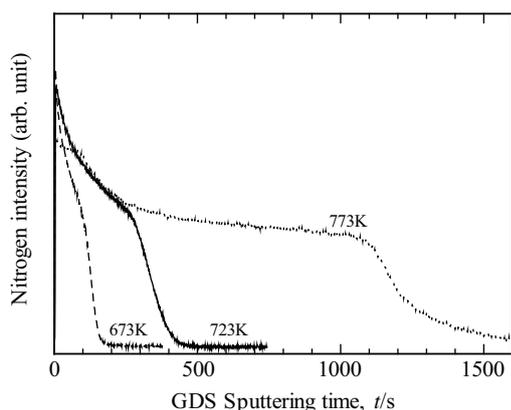
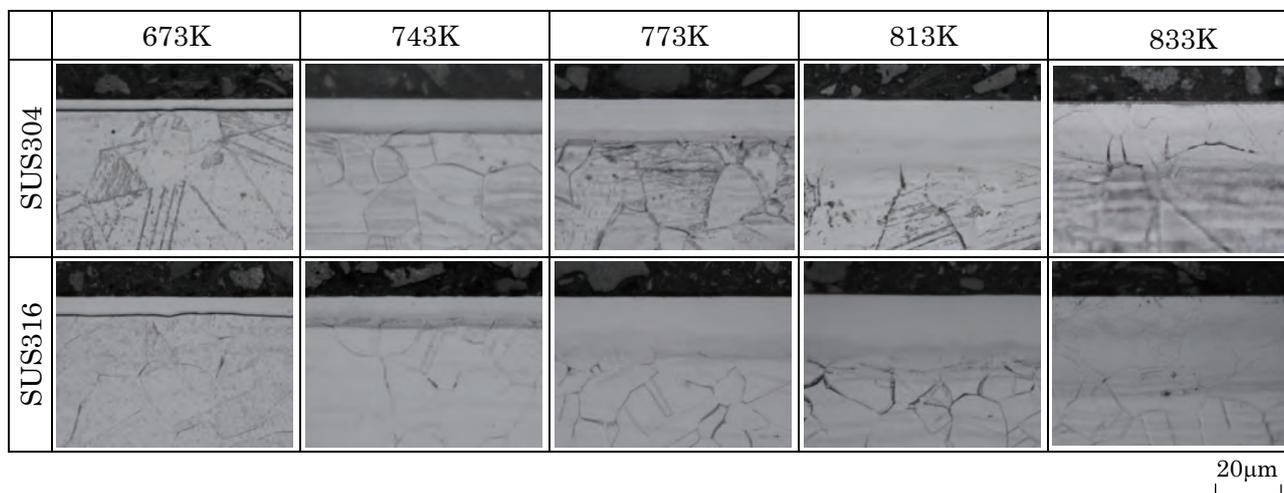


図2 GDSにより測定した窒化層の窒素濃度分布 (SUS304)



20μm

図3 4時間のプラズマ浸炭処理を施したSUS304とSUS316のマイクロ組織

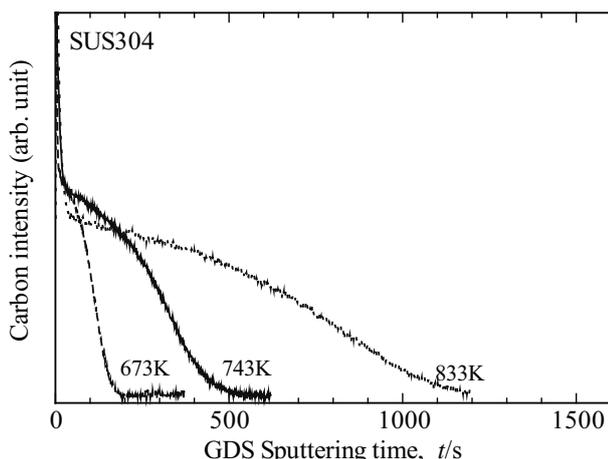


図4 GDSにより測定した浸炭層の炭素濃度分布

では結晶粒界に沿って黒い組織が現れており、浸炭温度の上昇にしたがい浸炭層の耐食性が低下していることが確認できる。

以上のことから、浸炭層内に耐食性の劣る組織が形成されはじめる遷移温度は、SUS304、SUS316ともに813～833 Kであると考えられる。ただし、同じ833 Kでも、SUS316の方がSUS304よりも黒い組織の割合が少ない。これはSUS316の耐食性がSUS304よりも高いことが原因であると考えられる。

図4に、GDSにより測定したSUS304の浸炭層における炭素濃度の深さ分布を示す。図2と同様に、X軸は試料表面からの深さ、Y軸は炭素濃度と読み替えることができる。図4に示した炭素の濃度分布は、最表面のごく近傍において炭素濃度が高くなっていることを除けば、浸炭層から母相にかけて炭素量がなだらかに減少しており、図2に示した窒化層における窒素分布のような、一旦ある値に漸近してから再び減少するような現象は認められない。

#### 2.2.2 浸炭層の炭素濃度分布と窒化層の窒素濃度分布の差異とその要因

図2に示した窒化層における窒素濃度の深さ分布は、窒素濃度が一旦ある値に漸近した後、再び減少していた。これに対して図4に示した浸炭層における炭素濃度は深さに対してなだらかに減少していた。このように、同じプラズマ処理であっても、窒化処理と浸炭処理では拡散元素の濃度分布が大きく異なっている。本節では、窒化処理と浸炭処理における拡散元素の濃度分布の形成要因について検討する。

##### (1) 浸炭層における炭素濃度分布の形成要因

低温プラズマ浸炭処理は拡散熱処理の一種であり、雰囲気から鋼の表面に流入した炭素は拡散現象によって移動する。鋼中の炭素の拡散は次式に示すFickの

第2法則に従う。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

ここで、 $C$ は炭素濃度、 $x$ は表面からの深さ、 $t$ は時間、 $D$ は炭素の拡散係数である。浸炭処理前の鋼の炭素濃度は $C_0$ で一定(すなわち $t=0$ ですべての $x$ に対して $C=C_0$ )とする。

さらに、浸炭処理の開始後、最表面の炭素濃度は $C_s$  ( $C_s > C_0$ )まで直ちに上昇し、以降、浸炭終了まで一定であるとした。

$$C = C_s \quad (x=0, t>0) \quad (2.2)$$

ここで、式(2.1)の拡散方程式を解くには、浸炭により生成したS相と母材のオーステナイト系ステンレス鋼における拡散係数をそれぞれ与える必要がある。通常、拡散係数は

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

で表される温度依存性を持っている。 $Q$ は活性化エネルギー ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、 $R$ は気体定数 ( $8.31447 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、 $T$ は温度 (K)、 $D_0$ と $Q$ は母相と拡散原子の組み合わせによって決まる値である。オーステナイト相中における炭素の拡散係数は低合金鋼への浸炭処理に関する研究において詳細に検討されており、温度依存性だけではなく、炭素濃度に対する依存性を示すことが知られている<sup>4)</sup>。次式は、1950年のC. Wellら<sup>5)</sup>の実験データに基づいて高田ら<sup>4)</sup>が求めた近似式である。

$$D = \exp(-0.64 - 1.58c) \exp\left(\frac{0.33c - 1.88}{T} \times 10^4\right) \quad (2.4)$$

ここで、 $c$ は炭素濃度 (mass %) である。

ここでは、(1) 低合金鋼中の炭素の拡散係数がオーステナイト系ステンレス鋼中の炭素の拡散にも適用できる、(2) 母材のオーステナイト系ステンレス鋼と浸炭によるS相は炭素量が異なるだけの同一のオーステナイト相である、の2点を仮定し、母材と浸炭S相の双方に対して(2.4)式の拡散係数を適用した。

(2.2)～(2.4)式の境界条件の下で(2.1)式を差分近似し<sup>4)</sup>、コンピューター計算により求めた炭素濃度分布を、GDSによる測定値とあわせて図5に示す。なお、図5のX軸はGDS測定におけるスパッタリング時間であり、またY軸はGDS測定における炭素の発光強度である。したがって、図5に示した計算値の炭素濃度分布曲線は、一旦無次元化してから、GDSによる濃度分布曲線に重ね合わせたものである。図5からは、拡散方程式から求めた炭素濃度分布が、GDSによる測定結果とよく一致していることがわかる。

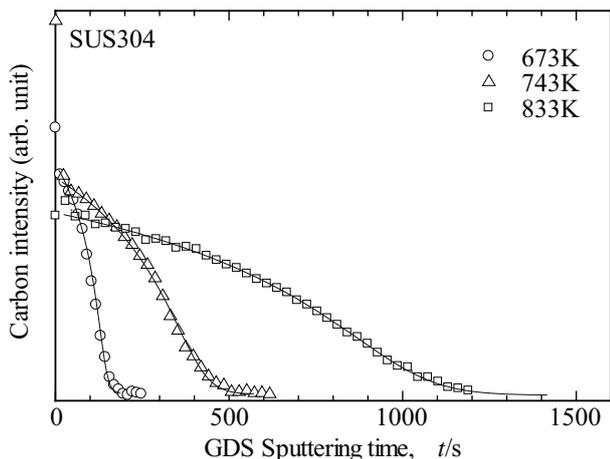


図5 炭素の濃度分布曲線  
計算値(実線)とGDSによる測定値の比較

以上のように、プラズマ浸炭処理における炭素濃度分布曲線の形状は、浸炭S相内における炭素の拡散係数に、オーステナイト相における既知の拡散係数を適用することにより説明できた。このことから、浸炭S相は母相のオーステナイト系ステンレス鋼に近い性質を持っていることが示唆される。同様の結果は他の研究者によっても報告されている<sup>9)</sup>。

(2) 窒化層における窒素濃度分布の形成要因

2.2.1で述べたように、窒化層における窒素濃度分布は最表面の近傍では深さの増加にしたがって減少するが、一旦ある窒素量に漸近し、その後再び芯部の窒素濃度まで減少する複雑な挙動を示した。ここでは、こうした挙動を示す要因について検討する。

図6に模式的に示すように、溶質濃度の増加によって新たな相が形成されるような表面拡散熱処理の系を考える。ここで、 $x$ は表面からの深さ、 $C$ は溶質濃度を表す。熱処理前の材料はI単相で溶質濃度は一定(すなわち  $t = 0$  ですべての  $x$  に対して  $C = C_{initial}$ )とする。また、I相とII相の界面における溶質原子の平衡濃度はI相では  $C_I$ 、II相では  $C_{II}$ (ただし  $C_{II} > C_I$ )とする。また、最表面における溶質濃度は熱処理の開始後直ちに雰囲気との平衡濃度  $C_S$  に達するとする。

$$C = C_S \quad (x = 0, t > 0) \quad (2.5)$$

I相とII相における溶質原子の拡散は次式のフィックの第2法則に従う。

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_I \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad x > x_B \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C_{II}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{II} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad x < x_B \quad (2.7)$$

ここで、I相とII相における拡散係数  $D_I$  と  $D_{II}$  に濃度依存性がないと仮定すると、以上の拡散方程式の解は

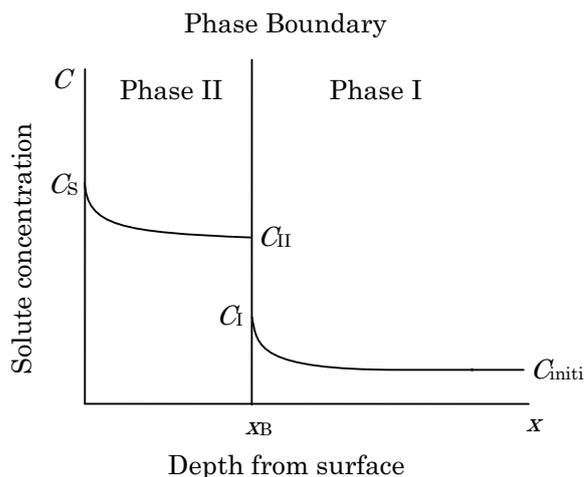


図6 拡散型の表面熱処理における溶質元素の濃度分布

$$C_I = C_{initial} + A_1 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_I t}} \right), \quad x > x_B \quad (2.8)$$

$$C_{II} = C_S - A_2 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}}, \quad x < x_B \quad (2.9)$$

となる。ここで、 $\operatorname{erf}$  は次式の誤差関数で定義される<sup>7)</sup>。

$$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_I t}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (2.10)$$

また、 $A_1$  および  $A_2$  は

$$C_I = C_{initial} + A_1 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x_B}{2\sqrt{D_I t}} \right) \quad (2.11)$$

$$C_{II} = C_S - A_2 \operatorname{erf} \frac{x_B}{2\sqrt{D_{II} t}} \quad (2.12)$$

を満たす定数である。

この解による濃度分布曲線の形状は、I相とII相の拡散係数が異なる場合、あるいはI相とII相の平衡窒素濃度が異なる場合に図6に模式的に示したような形状となるが<sup>8)</sup>、これは、窒化S相で観察された窒素濃度分布曲線の形状によく似ている。低温における窒化処理で生成されるのはS相であり化合物層ではないが、窒素濃度分布における屈曲点の存在は、窒化S相が母相と同じ相であるとはみなせないことを示唆している。Makishiら<sup>9)</sup>は、Ni合金に対するプラズマ窒化処理において、窒化温度が低い場合には、窒素の過飽和固溶体中に窒素と合金元素からなるG. P. ゾーン(Guinier- Preston zone)が形成され、マトリックスに大きな格子歪みが形成されると述べているが、オーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化処理においても同様の現象が起こっていると考えられる。

### (3) 窒素による炭素の Push-ahead 現象

また、窒化による S 相の形成では、窒化層における炭素の再分布が観察された。図 7 に窒化層における窒素と炭素の濃度分布を示す。図 7 からは、窒化層と母材との間に炭素の濃化領域が現れ、また、窒化層中の炭素濃度が母材よりも低くなっていることがわかる。窒化層の深部の炭素濃化領域は、元のオーステナイト系ステンレス鋼に含まれていた炭素が移動することにより形成されたものであると考えられる。辻川ら<sup>10)</sup>は、オーステナイト系ステンレス鋼に窒化処理を施した場合に表面から拡散してきた窒素が鋼中の炭素を深部に押し込んで窒化層の下部に炭素濃化領域を形成する、「Push-ahead 現象」について報告している。同様の現象は他の研究者によっても報告されている<sup>11)</sup>。

Push-ahead 現象による炭素の再分布は次のような機構によるものと考えられている。炭素と窒素は、ともにオーステナイト系ステンレス鋼に対する侵入型の拡散元素である<sup>12)</sup>。炭素と窒素は格子間位置の中でもより安定的なクロム原子近傍の格子間位置を占めようとするが<sup>13)</sup>、炭素よりも窒素のほうがクロムとの親和性が強い<sup>14)</sup>ため、窒化処理の進行によってステンレス中の窒素量が多くなると、拡散してきた窒素がクロム近傍の安定位置から炭素を追い出し、かわりにこの安定位置を占めてしまう。追い出された炭素は、窒素濃度の低い方、すなわちより深い領域に移動し、その結果、窒化層の深部に炭素の濃化領域が形成される<sup>10)</sup>。

### (4) 浸炭 S 相と窒化 S 相の相違

ここまでの結果から、浸炭 S 相と窒化 S 相とは本質的に異なっていることがわかる。まず、浸炭 S 相における炭素の拡散はオーステナイト相における炭素の拡散として記述できるが、これは浸炭 S 相が母相のオーステナイト系ステンレス鋼に近い特性を備えていることを示している。一方、窒化 S 相における窒素の濃

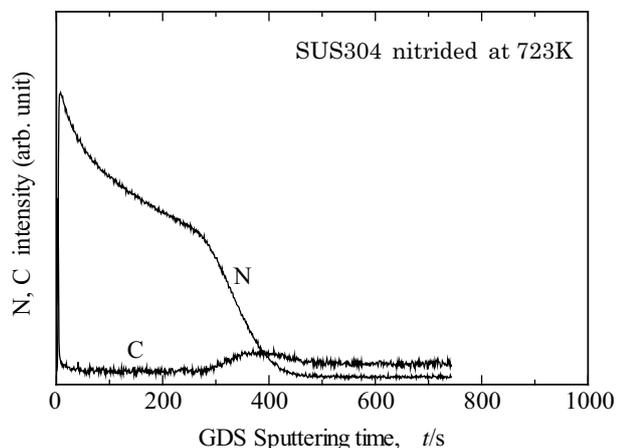


図 7 窒化層における窒素と炭素の濃度分布

度分布は、窒化 S 相と母相のオーステナイト系ステンレス鋼が異なる相であると考えることにより説明できる。さらに、窒素が炭素を押しやる Push-ahead 現象はクロム近傍の安定サイトとの親和力の差異に起因していた。

すなわち、浸炭 S 相中では炭素が比較的自由に拡散しており、浸炭 S 相の性質は母相のステンレス鋼に近いが、窒化 S 相中の窒素はクロムなどと相互作用を及ぼしながら拡散しており、窒化 S 相は化合物相に似た性質を備えていると考えられる。

### 2.2.3 プラズマ窒化とプラズマ浸炭の複合処理

前節では、プラズマ窒化処理により鋼中の炭素が窒化層の深部に押込まれる現象について述べたが、本節では、この現象を応用した表面硬化層の硬度分布の改善について述べる。

プラズマ窒化処理によって S 相を形成する場合、1100 HK を超える最大硬度が得られるが、比較的薄い硬化層しか形成できない。一方、プラズマ浸炭では窒化処理よりも厚い硬化層を得ることができるが、最大硬度は 800 HK 程度にとどまる。ここで、浸炭処理と窒化処理を組み合わせることにより、両者の長所を合わせ持った複合硬化層の形成について検討した。

SUS316 を供試材として、4 時間の窒化処理 (以下 4N と表す)、4 時間の浸炭処理 (以下 4C)、2 時間の浸炭処理のあと 2 時間の窒化処理 (計 4 時間) の複合処理 (以下 2C2N) をそれぞれ施した。処理温度はいずれも 673 K である。

図 8 に試料の断面ミクロ組織を示す。4N、4C、2C2N いずれの処理でも表面層は白い相として観察されており、耐食性の高い表面層が形成されていることがわかる。また、表面層の厚さは 4N で約 5.9  $\mu\text{m}$ 、4C

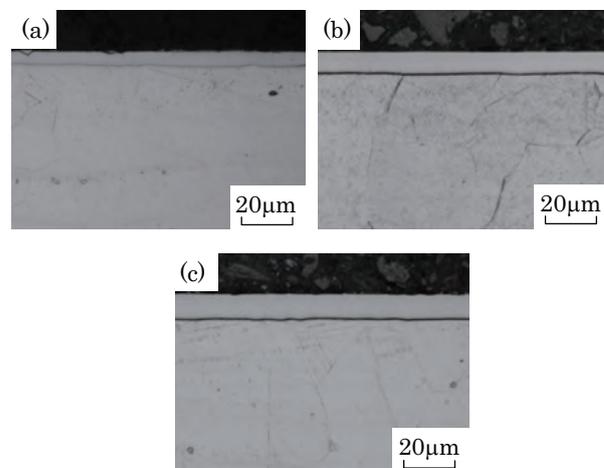


図 8 複合処理層のミクロ組織  
(a) 4 時間窒化 (4N)、(b) 4 時間浸炭 (4C)  
(c) 2 時間浸炭後、2 時間窒化 (2C2N)

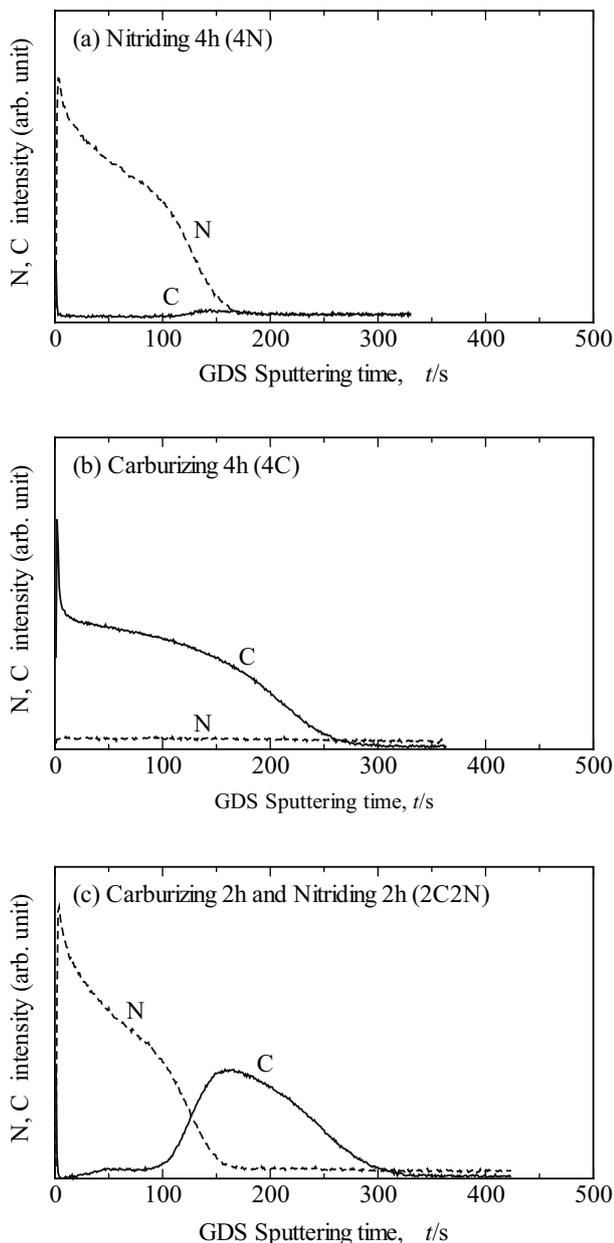


図9 複合処理層のGDS濃度分布 (a) 4N, (b) 4C, (c) 2C2N

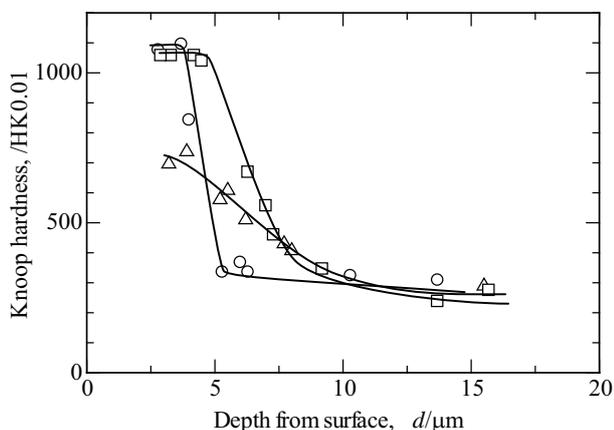


図10 ヌープ硬度分布 ○ 4N, △ 4C, □ 2C2N

で約 9.7  $\mu\text{m}$ , 2C2N で約 11.1  $\mu\text{m}$  であり, 浸炭と窒化の複合処理 (2C2N) において, 表面硬化層が最も厚くなった。

図9に, GDSにより測定したそれぞれの試料の炭素と窒素の濃度分布曲線を示す. 図9(c)に示すように, 複合処理では, より多くの炭素を窒化層の奥に押し込むことができている。

図10にそれぞれのヌープ硬度分布を示す. 4Nの試料の硬度は最表面で約 1080 HK0.01の最大値を示した後, 窒化層と母相の界面までほぼ同じ硬度のまま推移し, 窒化層と母相の界面において急激に低下している. また, 4Cの試料の硬度は最表面近傍で 800 HK0.01の最大値を示した後, 浸炭層内で徐々に低下した. 一方, 浸炭と窒化の複合処理層 (2C2N) では窒化層内で約 1050 HK0.01の最大硬度を示し, 浸炭層の内部で徐々に硬度が低下した. 以上のことから, 浸炭と窒化の複合処理が, 1000 HK0.01を超える最大硬度と硬化層-母材界面におけるなだらかな硬度プロファイルを両立させるために有効な手法であることが確認できた。

### 3. 耐震補強金具締結用ねじに対する適用

地域新生コンソーシアム研究開発事業および戦略的基盤技術高度化支援事業においては, 実部品へのS相の応用に関しても多くの成果が得られた. ここでは, 耐震補強金具締結用のタッピンねじに適用した結果について紹介する。

近年, 住宅の耐震性の向上を図るため, 木造家屋の構造体の結合に耐震補強金具が採用されることが多くなっている. 耐震補強金具の締結には釘やタッピンねじが用いられるが, 焼入鋼製のタッピンねじは韌性に劣るため, 地震の揺れや衝撃により破断するおそれがあり, 高韌性のタッピンねじの開発が求められている. また, ねじの頭部が腐食すると締結力が失われるため, 特に腐食が懸念される締結部位には, 耐食性に優れたタッピンねじを用いる必要がある。

こうしたニーズに対応してオーステナイト系ステンレス鋼製のタッピンねじが開発されたが, 硬度が低いために硬い木材にはねじ込むことができず, その使用範囲は限られていた。

そこで, オーステナイト系ステンレス製のタッピンねじに低温プラズマ窒化処理および低温プラズマ浸炭処理を適用することによりS相を形成させ, 硬度と耐食性に優れた表面層を備え, 韌性に優れた芯部構造をあわせ持つ新しいタッピンねじの開発を行った。

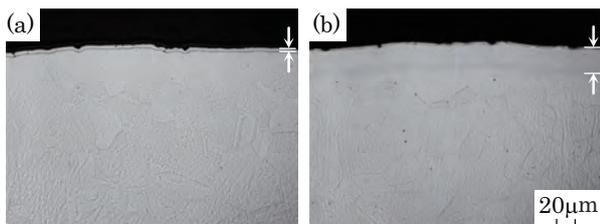


図 11 SUSXM7 製タッピンねじのマイクロ組織  
(a) 窒化, (b) 浸炭

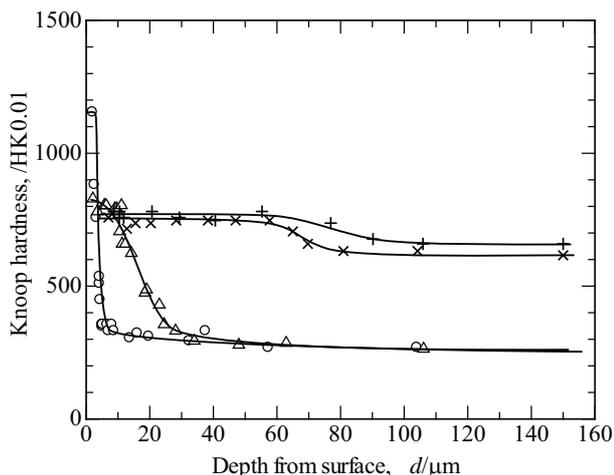


図 12 タッピンねじのヌープ硬度分布  
(a) SUSXM7 窒化 (○), (b) SUSXM7 浸炭 (△)  
(c) SUS410 焼入れ (+), (d) SWRCH18A 浸炭焼入れ (×)

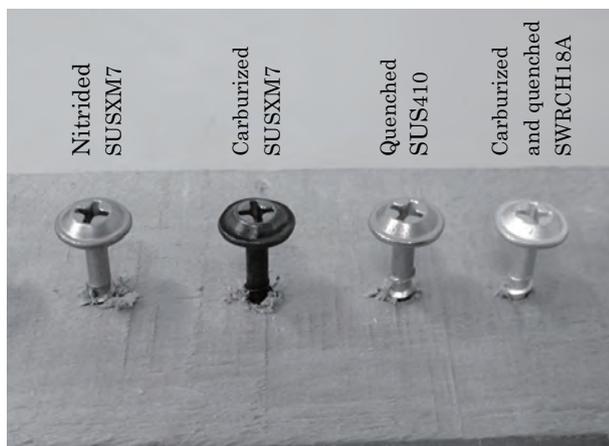


図 13 ねじ込み試験結果

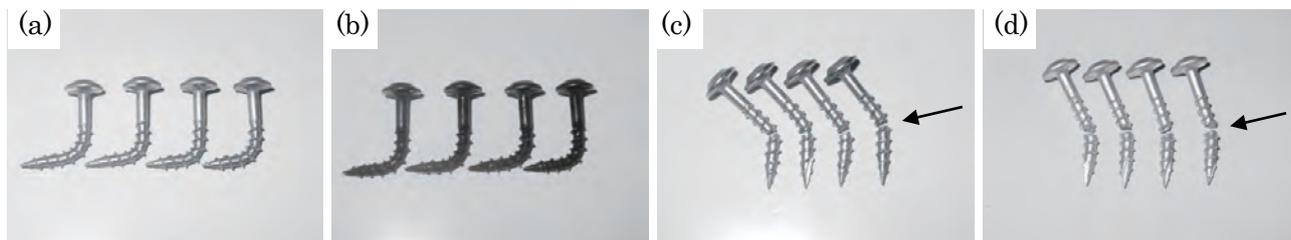


図 14 曲げ試験結果 (a) SUSXM7 窒化, (b) SUSXM7 浸炭, (c) SUS410 焼入れ, (d) SWRCH18A 浸炭焼入れ

図 11 にプラズマ窒化処理と浸炭処理を施した SUSXM7 製のタッピンねじの断面マイクロ組織を示す。窒化層の厚さは約 3.5  $\mu\text{m}$ 、浸炭層の厚さは約 27  $\mu\text{m}$  であった。

図 12 に窒化処理と浸炭処理を施したタッピンねじの硬度分布を示す。なお、比較のため、従来品のマルテンサイト系ステンレス SUS410 製と、浸炭焼入れを施した炭素鋼線材 SWRCH18A 製のタッピンねじの硬度を併せて示す。窒化処理を施した SUSXM7 製タッピンねじの硬度は最表面近傍で 1155 HK0.01 の最大値を示し、表面から約 4  $\mu\text{m}$  の深さの母相・窒化層界面で急激に低下している。また、浸炭処理を施した SUSXM7 製タッピンねじは最表面の近傍で 800 HK0.01 の最大硬度を示した後、深さ約 25  $\mu\text{m}$  の母相界面まで徐々に硬度が低下している。

一方、SUS410 製のタッピンねじは、最表面において最大硬度 780 HK0.01 を示した後、約 120  $\mu\text{m}$  の深さまで硬度が徐々に低下し、芯部の硬度は 550 ~ 600 HK0.01 であった。また、浸炭焼入れを施した SWRCH18A 製のタッピンねじは最表面において最大硬度 758 HK0.01 を示し、約 80  $\mu\text{m}$  の深さまで徐々に硬度が低下し、芯部の硬度は 540 ~ 570 HK0.01 であった。

図 13 に木材へのねじ込み試験の結果を示す。SUSXM7 製窒化ねじおよび SUSXM7 製浸炭ねじは、従来品と同様に木材にねじ込めており、プラズマ処理により表面に形成された窒化層と浸炭層が木材へのねじ込み性に関して十分な表面硬度を有していることが確認できた。

図 14 に曲げ試験後のタッピンねじの外観写真を示す。SUSXM7 窒化ねじと SUSXM7 浸炭ねじはともに 90° まで曲げても破断せず、亀裂の発生も認められなかった。一方、SUS410 製のタッピンねじは約 45° で、SWRCH18A 製浸炭ねじは約 35° まで曲げた時点で破断しており、試作した SUSXM7 窒化ねじと SUSXM7 浸炭ねじが従来品と比べて高い変形能と靱性を備えていることが確認できた。

以上のように、SUSXM7 窒化ねじと SUSXM7 浸炭ねじは、従来の焼入鋼製のタップねじと同等のねじ込み性を有し、かつ従来品の欠点であった変形能と韌性の低さを大幅に改善することができた。

なお、地域新生コンソーシアム研究開発事業および戦略的基盤技術高度化支援事業では、湿式バレルめっき<sup>15)</sup>の手法をプラズマ窒化・浸炭処理に応用した、バレル式プラズマ処理装置を開発に取り組み、タップねじに対するプラズマ処理のコストを大幅に低減させることに成功しており、当研究所では、製品の実用化に向けた研究開発に引き続き取り組んでいる。

#### 4. まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼に対する低温窒化および浸炭処理による S 相の形成は、優れた耐食性と硬度および耐摩耗性を両立させる画期的な手法である。しかも、従来のオーステナイト系ステンレス鋼に対して窒素や炭素というありふれた元素を拡散させるのみで硬化層を形成できるため、希少金属資源の確保が懸念される現在、その技術的な意義は大きい。

以上のように、オーステナイト系ステンレス鋼への低温プラズマ窒化処理および低温プラズマ浸炭処理は、環境負荷が非常に小さい手法であり、当研究所では、当該技術の普及に向けて、さらに研究を継続したいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 山中久彦：「イオン窒化法」日刊工業新聞社 (1976) 51.
- 2) K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase: Technology Reports of Kansai University, **27** (1986) 135.
- 3) Z. L. Zhang and T. Bell: Surface Engineering, **1**, 2 (1985) 131.
- 4) 高田寿, 井上毅, 金子晃司, 十代田哲夫: 神戸製鋼技報, **32**, 4 (1982) 66.
- 5) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. AIME, **188** (1950) 553.
- 6) F. Ernst, A. Avishai, H. Kahn, X. Gu, G. M. Michal and A. H. Heuer: Metallurgical and Materials Transactions, **40A**, 8 (2009) 1768.
- 7) G. H. Geiger and D. R. Poirier: Transport phenomena in Metallurgy, Addison-Wesley publishing company (1973) 307.
- 8) G. H. Geiger and D. R. Poirier: Transport phenomena in Metallurgy, Addison-Wesley publishing company (1973) 490.
- 9) Takashi Makishi and Kazuhiro Nakata: Metallurgical and Materials Transactions A, **35A** (2004) 227.
- 10) M. Tsujikawa, D. Yoshida, N. Yamauchi, N. Ueda, T. Sone and S. Tanaka: Surface & Coatings Technology, **200** (2005) 507.
- 11) A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevenson and A. Matthews: Surface and Coatings Technology, **62** (1993) 608.
- 12) 日本金属学会 編：「金属物性基礎講座 第 1 巻 金属物性入門」, 丸善 (1977) 122.
- 13) K. Oda, N. Kondo and K. Shibata: ISIJ int., **30**, (1990) 625.
- 14) M. Murayama, K. Hono, H. Hirukawa, T. Ohmura and S. Matsuoka: Scripta Materialia, **41**, 5 (1999) 467.
- 15) 近藤昭博：表面技術, **58**, 11 (2007) 620.

