

No. 7 (1994.3)

産業技術総合研究所報告

目次

技術論文

- | | | |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|----|
| 1. SIMSによるステンレスおよび低合金鋼の定量分析 | 山内尚彦・玉置省三 | 1 |
| 2. 酸化抽出羊毛ケラチンの分画とアミノ酸組成 | 野澤繁夫 | 8 |
| 3. CADおよびCAEにおけるデータ入力の低減化について | 落合芳博 | 18 |
| 4. 生理反応からの快適性研究のアプローチ
— 皮膚温熱画像解析による衣服圧刺激が人体に及ぼす影響 — | 石倉信作・山本貴則・山前直子
山名信子 | 24 |
| 5. 酸化クロム薄膜による受圧管一体型圧力センサの作製 | 鈴木義彦・竹中 宏・野坂俊紀
小川倉一 | 31 |
| 6. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜を用いた赤外線検出 | 四谷 任・日下忠興・笈 芳治
鈴木義彦・小川倉一 | 37 |

他誌掲載論文等概要

- | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. In Situ Formation of Ohmic Contact Electrodes of Cu and Ag onto the Fractured Surface of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Ceramics | Tadaoki Kusaka, Yoshihiko Suzuki
Tsutom Yotsuya, Akira Aoki
Souichi Oagwa, Shuji Miyake
Takahiro Aoyama | 43 |
| 2. エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンド/炭素繊維複合材料における高次構造と力学物性 | 木本正樹 | 43 |
| 3. 低温プラズマ処理羊毛のESCAによる表面分析 | 田原 充・高岸 徹 | 43 |
| 4. Simulation of Positive Secondary-Ion Emission from Ar^{+} - (or O_2^{+} -) Bombarded Fe-Based Alloys by Local Thermodynamic Equilibrium Model | Shozo Tamaki, Naohiko Yamauchi
Tsukasa Kuroda | 44 |
| 5. 保温材由来の繊維状無機物質の溶融 | 森 正博・千葉悦子・森元一夫 | 44 |
| 6. 包装用緩衝材の最適設計手法 | 中嶋隆勝・野上良亮・寺岸義春
高田利夫 | 44 |
| 7. 境界要素法による内部熱発生を伴う三次元定常熱応力解析 | 落合芳博 | 45 |
| 8. 金型鑄造球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤の影響 | 橘堂 忠 | 45 |
| 9. Transparency and Toughness Characterization of Epoxy Resins Modified with Liquid Chloroprene Rubber | Kiyoshi Mizutani | 46 |
| 10. プラズマモニタリングを用いた $YBa_2Cu_3O_x$ 薄膜の作製 | 笈 芳治・日下忠興・四谷 任
鈴木義彦・小川倉一 | 46 |
| 11. Aggregation Control of Amphiphilic Azo Dyes in Langmuir-Blodgett Films | Nobuhiro Kuramoto | 46 |
| 12. セラミックス研削時の仕上面下に進展するき裂の深さに対する解析的推定 | 山口勝己・水谷勝己 | 47 |

13. ホウ素イオン注入処理を施したSUS304, Si ₃ N ₄ , WC-9%Coの摩擦摩耗特性評価	久野正人・出水 敬・石神逸男 三浦健一・綱沢栄二	47
14. PVD被膜における密着性の改善	石神逸男・三浦健一・綱沢栄二	48
15. 包装用緩衝材の動的及び静的特性評価	中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫 野上良亮	48
16. Quantitative Secondary-Ion Mass Spectrometry Analysis of an Iron-Based Low Alloy Using a Local Thermodynamic Equilibrium Plasma Model	Naohiko Yamauchi, Shozo Tamaki	48
17. 革の染色堅ろう度における親・疎水性の役割	中村 蔚	49
18. Study of Static Cushioning Properties : Automated Data Input and Reliability Test of Static Cushioning Properties	Yoshiharu Teragishi, Toshio Takada Takamasa Nakajima, Ryosuke Nogami	49
19. Purification and Properties of the Highly Thermostable Alkaline Protease from an Alkaliphilic and Thermophilic <i>Bacillus sp.</i>	Nobuaki Fujiwara, Akihiko Masui Tadayuki Imanaka	49
20. Effects of Ion Species on Reactive-Ion-Beam-Sputtered Zr-N Films	Masaaki Yoshitake, Toshikazu Nosaka Akio Okamoto, Souichi Ogawa	50
21. 境界要素法による内部熱発生を伴う軸対称定常熱応力解析	落合芳博	50
22. 射出成形機による溶融樹脂のpVT特性の測定	畑中貞男・北川 博	50
23. 境界要素法による任意の物体力を伴う応力解析	落合芳博・西谷弘信	51
24. 低温プラズマ処理によるクズ種子の硬実打破	田原 充・森田 均・杉岡典子 津川兵衛・山口俊彦	51
25. RFプラズマCVD法によるDLC膜の生成とその摩擦・摩耗特性	出水 敬・曾根 匠・夏川一輝 藤島征雄	51
26. エーテル結合を有するポリイミドの接着特性	浅尾勝哉・広畑 健・西村浩之	52
27. 不均質特性を有する中空円筒の三次元非定常熱応力	大多尾義弘・赤井富一・谷川義信	52
28. 片面ロール延伸した高密度ポリエチレン膜の構造と物性	森田 均・坂部 寛・伊藤 孝 小西 孝	52
29. 適応露光によるカラー画像の入力方式	森脇耕介	53
30. ZrO ₂ (3Y)-Al ₂ O ₃ 系微粒子粉体のHIP焼結	稲村 偉・宮本 敬・高橋弓弦 宮本大樹	53
31. Water Proof and High Fastness Leather Processed by Phosphorous Fatliquors and Dyes	Kyoji Sato, Mineo Masuoka	54
32. High Fracture Toughness of ZrO ₂ Solid-Solution Ceramics with Nanometre Grain Size in the System ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Suguru Inamura, Hiroki Miyamoto Yutaka Imaida, Mitsuteru Takagawa Ken Hirota, Osamu Yamaguchi	54
33. Syntheses of Amphiphilic Benzothiazolium Azo Dyes and Behavior of their Monolayers on a Water Surface	Nobuhiro Kuramoto	54

SIMSによるステンレスおよび低合金鋼の 定量分析

A Quantitative Analysis of Stainless and Low-alloy Steels by SIMS

山内 尚彦* 玉置 省三*
Naohiko Yamauchi Shozo Tamaki

(1993年10月28日 受理)

Low-alloy and stainless steels of known composition were Ar⁺- (or O₂⁺-) bombarded, and the secondary ion currents were converted to elemental concentrations with the help of the Saha-Eggert equation. When the secondary ions are emitted from the surface layer which contains as many oxygen atoms as possible, the calculated concentrations were sufficiently close to the specific values for most constituent elements. This indicates that the secondary ion emission from the surface layer of steels can be simulated by the local thermodynamic-equilibrium plasma model when the layer contains many oxygen atoms.

1. はじめに

2次イオン質量分析法 (SIMS)¹⁾は、真空中で数keVに加速した1次イオンのビームを固体試料に照射し、スパッタリングによって飛び出してくる構成元素のイオン (2次イオン) を質量分析する方法である。金属や半導体中の微量元素分析や微小部分分析、深さ方向分析などに広く用いられている。しかし、2次イオンが生成・放出される過程が十分に解明されておらず、標準試料を用いない定量分析法はまだ確立されていない。SIMSによる定量分析を困難にしている大きな理由は

- ①元素によってイオン化率に数桁の差がある、
- ②試料の主成分によって不純物元素のイオン化率が変化する (マトリックス効果)、

の2つである。

また、多くの実験によって2次イオンの放出が、試料のみならず1次イオンの照射条件にも依存することが明らかになってきている²⁾。

標準試料を用いる定量分析法として、検量線法や相対感度係数 (RSF) 法があるが、限られた場合にしか適用できない。

本研究では、試料表面のイオン照射部に局所熱平衡

(local thermodynamic equilibrium, 略してLTE) プラズマが形成され、そこから2次イオンが飛び出してくるという仮定に基づいた定量分析法³⁾を組成既知の低合金鋼およびステンレス鋼に適用した。そして、1次イオン照射条件および2次イオン電流測定条件を変えて測定と元素濃度計算を行い、定量精度がもっとも高くなる条件を探すとともに、そのときの定量限界を求めた。

2. 実験および計算方法

(1) LTE定量計算法

標準試料を用いない定量計算法として、LTEプラズマモデルに基づく方法^{3),4)} (以下にLTE法と略す) がある。これは原理的には、試料中にある2種類の含有元素の濃度が既知である場合、それらを用いて他の元素の濃度を求める方法である (この2元素を内部標準元素と呼んでいる)。

LTE法は、試料表面の1次イオン照射部にLTEプラズマが形成されていると仮定し、内部標準元素の濃度を用いてプラズマ状態を規定している2つのパラメータ (プラズマ温度Tと電子密度N_e) を算出する。さらにこのTとN_eから他の元素のイオン化率を求めて濃度を計算することができる。初期の頃は、LTE法による定量分析の精度は、相対感度係数法などと比較すると低く、オーダー分析の程度であった。

* 評価技術部 分析技術研究室

しかし、筆者ら⁵⁾が調べた結果は、2種類の内部標準元素の濃度により定量計算を行う方法は

①分析精度が十分高くないこと、

②内部標準元素の選び方により分析精度が変わること、から、やや実用性に乏しいことが明らかになった。筆者ら⁵⁾は内部標準元素よりもできるだけ多くの構成元素について、系全体としての誤差が最も小さくなるまでTとN_eを繰り返し計算する方が定量精度が高くなることを見いだした。そこでこの方法により、各種の測定条件がLTE定量計算に与える影響を調べた。

次に、パラメータの探索について述べる。

(2) プラズマパラメータの探索

1次イオン照射部にLTEプラズマが生成し、その組成と同じ割合で2次イオンが飛び出すと仮定すると、プラズマ中での元素jのイオン化率は次のSaha-Eggertの式で求めることができる³⁾。

$$\frac{N_j^+}{N_j^0} = 2 \left(\frac{\sqrt{2\pi m_e kT}}{h} \right)^3 \frac{1}{N_e} \frac{Z_j^+(T)}{Z_j^0(T)} \times \exp\left(-\frac{E_j - \Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

ここでN_jは粒子密度、Z_jは電子分配関数、E_jはイオン化エネルギー、m_eは電子質量、hはプランク定数、kはボルツマン定数、添字の○と+は中性原子と正イオンを示す。分配関数Z_jはプラズマ温度Tの関数であり、Tの範囲に応じて、2種類の多項式^{6),7)}によって与えられている。ΔEはクーロン力によるE_jの補正項¹⁾で、

$$\Delta E = e^3 \left(\frac{8\pi N_e}{kT} \right)^{1/2} \quad (1')$$

で与えられる。ただし、eは電子の素電荷である。

TとN_eが決まれば(1)式よりN_j⁺/N_j⁰を求めることができる。このとき、測定した2次イオン電流I_j⁺と各元素の質量数m_jから各元素濃度C_j(at%)は、

$$C_j = \frac{\sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0/N_j^+)}{\sum_j \sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0/N_j^+)} \quad (2)$$

で与えられる。√m_jの項を使って、イオンの質量による二次電子増倍管の感度差を補正している。前述のように通常、LTE法では2つの内部標準元素濃度からTとN_eを求めてその他の元素の濃度計算をする。しかし筆者らはまず任意にTとN_eの初期値を決めて濃度を計算し、各元素の化学分析濃度と比較して、相対誤差の2乗和R₂を

$$R_2 = \sum_j \left(\frac{\text{計算濃度} - \text{化学分析濃度}}{\text{化学分析濃度}} \right)_j^2 \quad (3)$$

により計算した。さらにTとN_eを変えて繰り返し計算を行い、R₂が最小になるTとN_eを探索した。

R₂を最小(このときのR₂をR_{2-min}とする)にするTとN_eがその測定条件におけるプラズマパラメータの最適値であり、このときの各元素の濃度が定量の限界である。

筆者らはこの濃度を用いて、LTEプラズマの仮定がどのような測定条件のときに成り立つかを検討した。

(3) 実験

濃度既知の試料として、アメリカ・NIST製のSRM661(低合金鋼)とSRM444(ステンレス鋼)を使用した。両試料の成分元素の濃度を表1、3の化学分析値の欄に示した。試料の前処理は、Si成分の分析を行うことを考慮してナイロンパフとダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、アセトン洗浄した後、ただちにSIMS試料室に入れた。この試料にSIMS装置(日立製作所製IMA-2SS)を使って、エネルギー6 keV、電流密度1.5×10⁻¹A/cm²、直径400~600μmのAr⁺(またはO₂⁺)イオンビームを照射し、成分元素の2次イオン電流を測定した。

測定にあたって、

①高真空(~3×10⁻⁵ Pa)の試料室に導入した酸素の圧力(6×10⁻⁶~4×10⁻³ Pa)

②2次イオンエネルギー(試料台バイアス電圧)を変えた。

測定した各2次イオン電流値を用いて、上述の方法でR_{2-min}を求め、得られた濃度と測定条件を比較した。

なお、実験に使用したSIMS装置は、油拡散ポンプの使用による試料室内の油汚染のため、各試料中のC(炭素)イオンの正確な測定が困難である。それゆえ本研究ではCを対象元素に入れなかった。

(4) シリコンの2次イオン電流

主成分が鉄の試料の場合、2次イオンの中に⁵⁶Fe²⁺が極めて多く、⁵⁶Fe²⁺もかなり多数検出される。マススペクトル上で⁵⁶Fe²⁺は質量対電荷比がおおよそM/Z 28の位置に現われ、²⁸Si⁺とはほぼ重なってしまう(これらを互いに妨害イオンという)。正確にはM/Zが⁵⁶Fe²⁺では27.967470、²⁸Si⁺では27.976927であり、その差は約0.01であるから、この2つのイオンを分離するには装置の質量分解能M/ΔMが2800以上でなければならない。筆者らが使用したSIMS装置の質量分解能は200程度であった。

また、Fe²⁺とSi⁺を分離するために後者として同位体である³⁰Si⁺を測定する方法もあるが、Siの含有量が少ない試料では³⁰Si⁺の2次イオン電流が小さいため、本研究では感度の点からこの方法を適用できなかった。

そこで、妨害イオンの影響を除くために純鉄による補正曲線を用いた。図1は、2 at ppmのSiを含んだ「純鉄」を用いて上述の条件で測定し、試料室酸素圧に対する2次イオン電流の比I(M/Z 28)/I(M/Z 56)を描いたものである。

さらに「純鉄」中のSiの影響を知るために、鉄合金中の²⁸Si⁺の検量線(図2)を作成した。検量線の作成は、ナイロンパフとダイヤモンドペーストで鏡面研磨した標準試料FXS-301, 306, 1166を使用し、図1に対するのと同

じ条件で測定した。試料室酸素圧は 1.33×10^{-3} (Pa) であった。図2のSiの検量線から、2 at ppmのSiを含んだ鉄試料について、相対2次イオン電流 $I(^{28}\text{Si}^+)/I(^{56}\text{Fe}^+)$ を 2.6×10^{-6} と読み取ることができる。一方、図1より、 1.33×10^{-3} (Pa) の酸素圧では $I(M/Z\ 28)/I(M/Z\ 56)$ すなわち $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ は 5.2×10^{-5} である。これらの結果から図1の測定で得られたM/Z 28の2次イオンのほとんどが Fe^{2+} であったといえる。同様の測定から他の酸素圧においても図1のM/Z 28の2次イオンの90%以上が Fe^{2+} であった。これらのことから、図1に示すように縦軸 $I(M/Z\ 28)/I(M/Z\ 56)$ は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ を表すことが明らかになった。

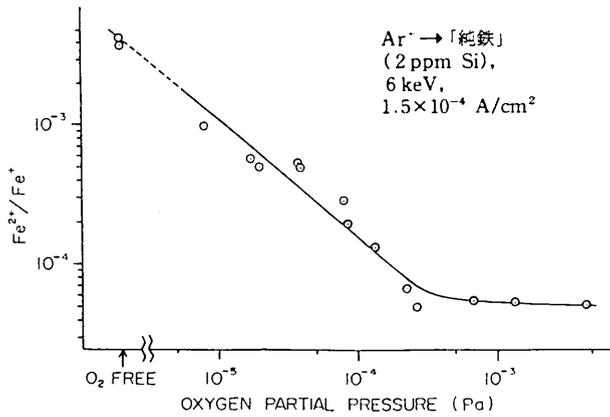


図1 試料室酸素圧に対する相対2次イオン電流 $^{56}\text{Fe}^{2+}/^{56}\text{Fe}^+$ の変化

Variation of relative ion current $^{56}\text{Fe}^{2+}/^{56}\text{Fe}^+$ with oxygen pressure in the sample chamber.

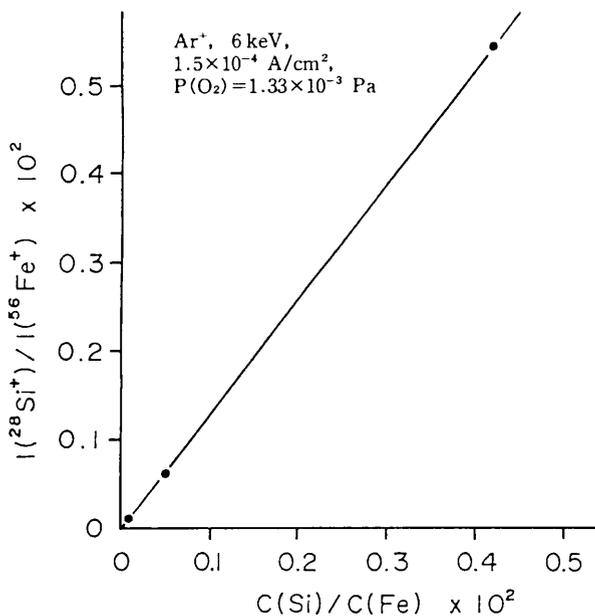


図2 鉄系合金からの $^{28}\text{Si}^+$ の検量線

A calibration curve for $^{28}\text{Si}^+$ from Fe-based alloys.

以上により本研究で対象にしている試料SRM661およびSRM444について、 $^{28}\text{Si}^+$ の2次イオン電流は、 Fe^{2+} の

妨害を取り除くため、補正式

$$I(^{28}\text{Si}^+) = I(M/Z\ 28) - I(M/Z\ 56) \times \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^+} \quad (4)$$

により求めることができる。

同様の問題は $^{27}\text{Al}^+$ と $^{54}\text{Fe}^{2+}$ の間でも起こりうるが、同位体存在比から求められる $I(^{54}\text{Fe}^{2+})$ に対して $I(M/Z\ 27)$ が十分大きいことから、後者は $^{27}\text{Al}^+$ であると判断した。

3. 結果と考察

(1) 酸素の効果 ($\text{Ar}^+ \rightarrow$ 低合金鋼)

SIMSにおいて試料室への酸素導入は、2次イオン電流の安定化や正の2次イオンの増大などの効果があることが知られている。また、Ni-CrやFe-Ni-Cr合金のLTE法による定量分析において、酸素が全体の定量精度を高める働きをすることが報告されている^{5),8)}。そこで今回、鉄系合金に対する酸素の効果を調べた。

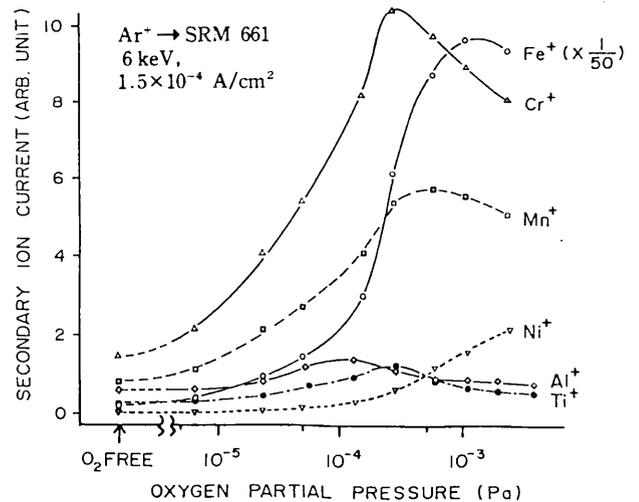


図3 酸素圧に対する絶対2次イオン電流の変化

Variation of absolute secondary ion currents with oxygen pressure.

図3は、低合金鋼SRM661において、試料室酸素圧に対する6種類の元素の2次イオン電流の変化を描いたものである。電流値はどの元素でも酸素圧の増加と共に、最初は増大し、飽和したのち減少する傾向がある。LTE法による定量精度を左右する相対2次イオン電流が酸素圧によって変わることから、定量精度を高くするには最適な酸素圧を選ぶ必要があることがわかる。

各酸素圧における測定値に対して2-(2)に述べた方法で $R_{2-\min}$ を計算し、その結果をプロットしたのが図4である。試料室が高真空の時 $R_{2-\min}$ は大きい。少しでも試料室に酸素を導入すると $R_{2-\min}$ は急激に小さくなり、酸素圧の増大と共に徐々に減少していく。 Ar^+ 照射において $R_{2-\min}$ が最も小さくなった点をAとする。点A ($P(\text{O}_2) =$

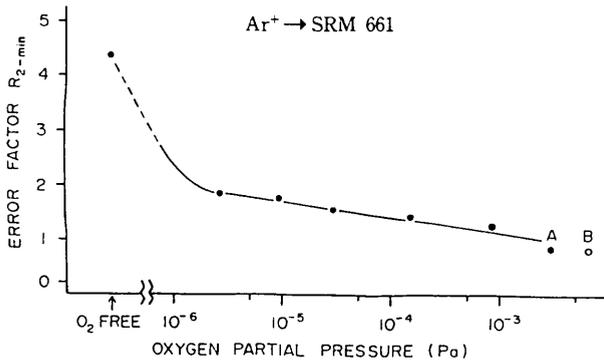


図4 酸素圧と $R_{2-\min}$ の関係

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

点B (O_2^+ 照射)

: 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

Plot of $R_{2-\min}$ vs. oxygen pressure

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

B is the result of bombardment of O_2^+ ,

: 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

$2.9 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$)における各元素の濃度計算値と化学分析値との比較を表1および図5に示す。図5では横軸に化学分析値を、縦軸に計算値をとっている。どの元素についても相対誤差は小さく、したがって 45° の直線からのズレが小さい。また、直線からのズレ(相対誤差)は成分濃度の大小に無関係で、主成分でも微量成分でも同様に高い精度が得られていることがわかる。

表1 低合金鋼SRM661の化学分析濃度および図4のAでの計算濃度と相対誤差

Composition of a low-alloy steel SRM661, calculated concentrations and errors corresponding to Fig.4 A.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	95.61	95.9	0.32
Cr	0.796	0.56	-29
Ni	1.80	2.1	16
Mn	0.682	0.63	-7.8
Cu	0.0324	0.032	-1.1
Mo	0.0643	0.076	18
Ti	0.0272	0.032	17
Si	0.881	0.63	-29
V	0.0132	0.013	1.3
Al	0.0901	0.022	-75

$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

$P(\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $T = 3414 \text{ K}$,

$N_e = 1.00 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $R_{2-\min} = 0.83$

また、式(1)にあるように、プラズマパラメータ(プラズマ温度 T と電子密度 N_e)は各元素のイオン化率を決定する重要な因子である。試料室への酸素導入が2次イオン電流を変化させることは、イオン化率が変化することを表しており、これに応じてプラズマパラメータも変化すると考えられる。酸素導入時のプラズマ温度 T の最

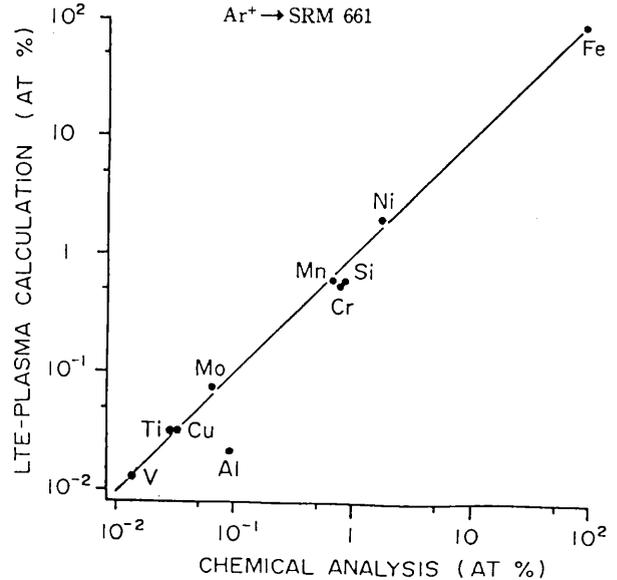


図5 図4のAでの既知濃度と計算濃度の比較

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$ (条件は表1に同じ),

実線からのズレは誤差を表す。

Comparison of calculated concentrations with specified values corresponding to Fig.4 A

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$. Deviation from the solid line represents the error. For the parameters, refer to the caption to Table 1.

適値は2500Kから5500Kの間であり、試料室酸素圧の増加と共に増大する。このことは酸素導入によって金属元素の正の2次イオンが増大することと符合する。式(1)において、 T が増大すれば明らかにイオン化率も増加する。なお、現実にはイオン照射部がこのような温度になっているとは考えにくく、プラズマ温度 T はイオン照射部の擬似プラズマ状態をあらわす温度次元のパラメータと考えるのが良い。

(2) 酸素の効果 ($\text{O}_2^+ \rightarrow$ 低合金鋼)

筆者らの装置上の制約のため試料室に $5 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ 以上酸素を導入することは困難であった。しかし図4から、酸素圧をより高くできれば $R_{2-\min}$ がさらに小さくなることが予測される。このことを確かめるため1次イオン種として O_2^+ を用いて検討した。 O_2^+ の電流密度を J_p (A/cm^2)とすると、単位時間当たり表面に入射するイオン数は

$$Z_0 = J_p / 1.6 \times 10^{-19} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (5)$$

となる。数keVで加速された酸素イオンはほとんどが表面に注入されると考えてよい。

一方、気体分子運動論より、分子量 M 、圧力 P (Pa)、温度 T の雰囲気から固体表面に入射する分子数は

$$Z = 2.65 \times 10^{20} P(MT)^{-1/2} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (6)$$

である。(6)式で $M=32$, $T=300$ (K)とし、入射し

た酸素分子が吸着し、イオン衝撃により反跳注入される確率を1/8と仮定すると、表面層中に注入される気相起源の酸素分子数は

$$Z' = 2.70 \times 10^{18} P/8 \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (7)$$

となる。(試料表面温度が高いので実際には解離吸着をす
ると思われるが、吸着数を分子を単位として数える考
え方で議論を進める。)

それゆえ1次イオンとして表面に注入される酸素数と
気相から表面に吸着後、反跳注入される酸素数が等しい
とすれば

$$P = 18.5 \times J_0 \text{ (Pa)} \quad (8)$$

したがって、 $J_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$ の O_2^+ イオン照射
は、 $P = 2.8 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ の試料室酸素導入に相当する。
よって、

[I] O_2^+ : イオン電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$,
試料室酸素圧 : $3.6 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ ($O_2^+ + O_2$)

の条件での測定は

[II] Ar^+ : イオン電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$,
試料室酸素圧 : $6.4 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ ($Ar^+ + O_2$)

での測定に相当する。

表2 化学分析濃度および図4のBでの計算濃度と相対誤差
Specified and calculated concentrations and errors
corresponding to Fig.4 B.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	95.61	95.29	-0.32
Cr	0.796	0.700	-12.0
Ni	1.80	2.44	35.5
Mn	0.682	0.844	23.8
Cu	0.0324	0.0343	5.90
Mo	0.0643	0.0509	-20.9
Ti	0.0272	0.0351	29.0
Si	0.881	0.553	-37.2
V	0.0132	0.0126	-4.36
Al	0.0901	0.0370	-58.9

$Ar^+ \rightarrow SRM661$, 6keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$
 $P(O_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $T = 5709.8 \text{ K}$,
 $N_0 = 1.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $R_{2-\min} = 0.816$

条件 [I] での測定および計算を行った結果を表2お
よび図6に示した。また、条件 [I] での測定は条件 [II]
での測定に相当するので、その時の $R_{2-\min}$ を条件 [II] の
酸素圧の位置、すなわち図4の点Bに示した。図4でわ
かるように、点Bの $R_{2-\min}$ は点Aでの値と比べてほとん
ど変わっていない。また、各元素の濃度計算結果を表1
と表2で比較すると、Alの相対誤差(約70%)を除いて
微量元素を含めて40%以内の誤差で計算できている点も

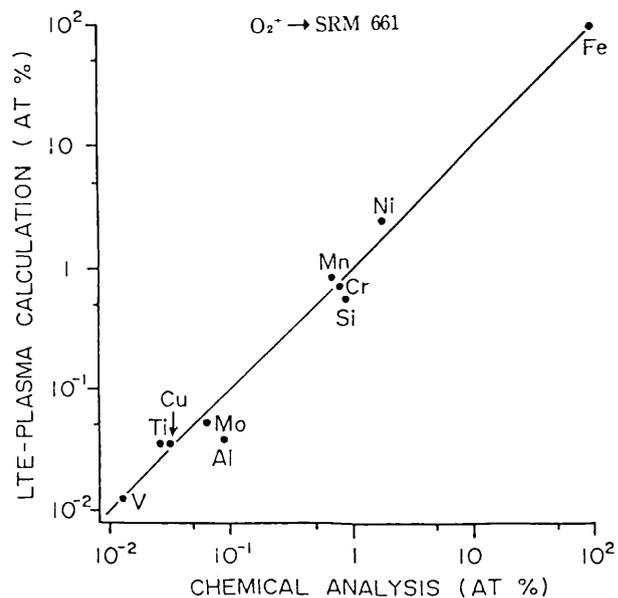


図6 図4のBでの化学分析濃度と計算濃度の比較
: $O_2^+ \rightarrow SRM661$ (条件は表2の同じ)

Comparison of calculated concentrations with specified
values corresponding to Fig.4 A
: $O_2^+ \rightarrow SRM661$. For the parameters, refer to the caption
to Table 2.

ほとんど変わらない。これらのことから点Aで酸素の影響は
ほぼ飽和しており、それ以上試料表面層中の酸素量を
増しても結果は変わらないといえる。

なお、§1で述べたマトリックス効果は、同系統のマ
トリックス(母材)では等しくなる。だから、本研究で
用いたものと異なる低合金鋼についても、上に述べたの
と同じ条件での測定結果ならびに上に求めたT, N_0 を用
いて計算すれば、各元素濃度をほぼ上述の誤差で得るこ
とができると思われる。

(3) 酸素の効果 ($Ar^+ \rightarrow$ ステンレス鋼)

前節では低合金鋼からの2次イオン放出に対する酸素
の影響について述べた。そのとき得られた結論は主成分
が鉄でその他の成分が微量の合金に対して成り立つ。し
かし、鉄以外の成分元素の濃度が多いステンレス鋼のよ
うな鉄合金に当てはまるかどうかは確かではない。それ
は§1で述べたマトリックス効果を考えなければならな
いからである。このことを調べるために前節と同様の手
法をステンレス鋼(SRM444)に適用した。2次イオン電
流の測定は、SRM661に対する測定と同条件 (Ar^+ , 1
次イオンエネルギー 6 keV, イオン電流密度 1.5×10^{-4}
(A/cm^2))で行った。図7に試料室酸素圧と $R_{2-\min}$ の関
係を示した。SRM661の場合と同様に酸素圧の増加にと
もなって $R_{2-\min}$ が減少し、定量精度が高くなった。全体
誤差は図7の点Cで最も小さくなった。点Cにおける元
素濃度の計算値と化学分析値を表3および図8に示す。
低合金鋼の結果(図5)と比べると、いくつかの元素に

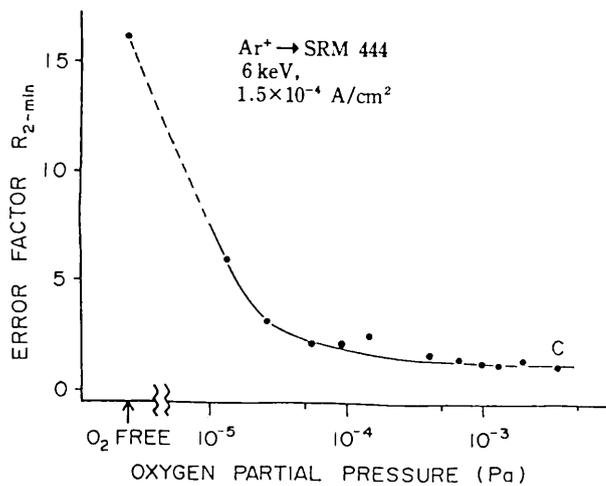


図7 酸素圧と $R_{2-\min}$ の関係

Plot of $R_{2-\min}$ vs. oxygen pressure.

において相対誤差がやや大きいですが、図8からステンレス鋼においても高い定量精度が得られたといえる。

表3 ステンレス鋼SRM444の化学分析濃度および図7のCでの計算濃度と相対誤差

Composition of a stainless steel SRM444, calculated concentrations and errors corresponding to Fig.7 C.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	62.02	74.08	19.4
Cr	21.75	14.00	-35.8
Ni	9.49	3.68	-61.2
Mn	4.64	5.88	26.7
Cu	0.208	0.261	25.6
Mo	0.132	0.0870	-34.1
Ti	0.0219	0.0235	7.42
Si	1.28	1.65	28.6
Co	0.206	0.228	10.9
Nb	0.119	0.160	34.8

$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM444}$, 6keV, 1.5×10^{-4} A/cm²
 $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3}$ Pa, $T = 5633.8$ K,
 $N_e = 1.02 \times 10^{20}$ cm⁻³, $R_{2-\min} = 1.01$

(4) 2次イオンエネルギー

2次イオンエネルギーは各元素の2次イオン電流を比較する際の重要な要素である⁹⁾。

筆者らの用いたSIMS装置では、試料台のバイアス電圧(2次イオン引き出し電圧)を2.90kV~3.00kVの間で変更することにより、測定する2次イオンのエネルギーを選択することができる。図9は、 2.9×10^{-3} (Pa)の酸素中でエネルギー6 keVの Ar^+ をSRM661に照射して得られた $^{56}\text{Fe}^+$ のエネルギー分布である。また、引き出し電圧が3.00kV, 2.95kV, 2.90kVのときのSRM661からの各元素の2次イオン電流を使って上記と同じ濃度計算を行い、求めた $R_{2-\min}$ を図9に示した。この結果から、2次イオンのエネルギーはLTE法による定量計算の結果にあまり

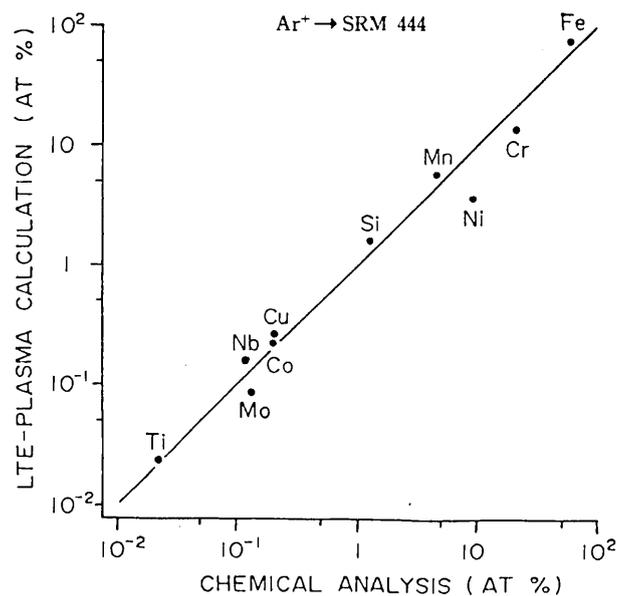


図8 図7のCでの化学分析濃度と計算濃度の比較
 $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM444}$ (条件は表3に同じ)

Comparison of calculated concentrations with specified values corresponding to Fig.7 C.

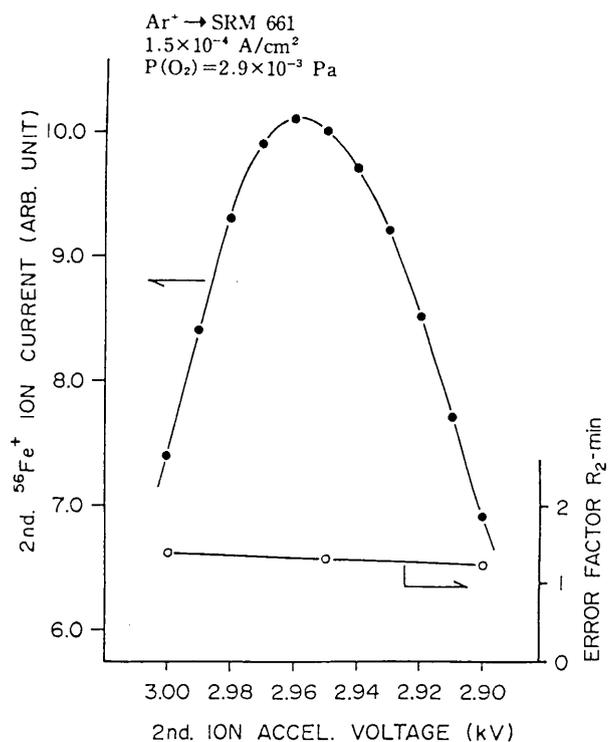


図9 $^{56}\text{Fe}^+$ のエネルギー分布および $R_{2-\min}$ の変化

Energy distribution for $^{56}\text{Fe}^+$ -ions as well as variation of $R_{2-\min}$.

大きく影響しないことがわかった。

4. まとめ

組成既知のステンレス鋼および低合金鋼に酸素雰囲気中でエネルギー6 keV、電流密度 1.5×10^{-4} A/cm²の Ar^+ (または O_2^+)ビームを照射し、表面にLTEプラズマ

ができているとして、Saha-Eggertの式および2次イオン電流の測定値を用いて濃度計算を行った。その結果、酸素圧を約 3×10^{-3} Pa以上にすればすべての元素について75%以内の誤差で濃度を求めることができることが明らかになった。この方法はSIMSによる標準試料を用いない定量分析法として有望であり、他のマトリックスの試料についても最適分析条件とプラズマパラメータを探索して定量限界を求めておくことが望まれる。

参 考 文 献

- 1) Benninghoven, A., Rüdener, F.G., Werner, H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. New York, John Wiley & Sons, 1987.
- 2) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **41**, 25 (1993).
- 3) Andersen, C.A., Hinthorne, J.R. Anal. Chem. **45**, 1421 (1973).
- 4) Simons, D.S., Baker, J.E., Evans Jr, C.A. Anal. Chem. **48**, 1341 (1976).
- 5) Tamaki, S. Mikrochim. Acta. **1985-III**, 1.
- 6) de Galan, L., Smith, R., Winefordner, J.D. Spectrochim. Acta. **23B**, 521 (1968).
- 7) Tamaki, S., Kuroda, T. Spectrochim. Acta. **42B**, 1105 (1987).
- 8) Kuroda, T., Tamaki, S. Mikrochim. Acta. **1986-III**, 105.
- 9) Wucher, A., Oechsner, H. Surf. Sci. **199**, 567 (1988).

酸化抽出羊毛ケラチンの分画とアミノ酸組成

Fractionation and Amino Acid Composition of Wool Keratin Solubilized by Oxidation

野澤 繁夫*

Shigeo Nozawa

(1993年10月29日受理)

Concerning oxidative extraction of keratin protein from wool, an attempt was made to determine the optimum extraction conditions for industrial use and this purpose was achieved to a certain extent.

Wool keratin was solubilized by oxidation with peracetic acid. The effects of the concentration of peracetic acid, durations of the oxidation reaction and alkaline treatment, and the temperature of these treatments were investigated on the solubilization efficiency.

The optimum conditions for the most efficient solubilization were determined. In order to elucidate the effects of oxidation under those conditions, the distribution of molecular weight and the amino acid composition were determined for the protein (keratose) oxidatively extracted by the present method designed by regarding the efficiency as most important. In addition, the properties of two fractions obtained by fractionating the oxidation products were investigated.

Thus, it was found that the protein extracted by the present method for industrial use had no marked deterioration although there appeared some effects of oxidation such as a reduction of tyrosine content.

1. はじめに

廃棄羊毛の再資源化の一例に、タンパク質素材としての応用が考えられる。しかしながら、羊毛のケラチンタンパク質としての利用研究は非常に少なく、羊毛ケラチンの有効利用のための基礎・応用研究を行う必要がある。著者は、羊毛からタンパク質を抽出する方法の一つである酸化抽出法に着目し^{1,2)}、工業化のための最適抽出条件を検討した。すなわち、過酢酸酸化による羊毛ケラチンの可溶性抽出において、溶解率に対する過酢酸濃度および酸化処理時間の影響、アルカリ処理時間の影響、処理温度の影響等を検討した結果、効率的に最大溶解率を得るための最適条件を見出した³⁾。そこで、本研究では、効率を重視した方法によって得られた酸化抽出タンパク質(ケラトース)の性状に関して、そのような条件下における主として酸化の影響を明かにするため、分子量分

布ならびにアミノ酸組成を検討した。さらにその抽出物の分画を行い、各画分の性状についても、同様に検討した。

2. 実験方法

(1) 羊毛試料

メリノ種羊毛トップを細かく裁断し、ソックスレー抽出器を用いてエーテルとエタノールでそれぞれ8時間ずつ抽出精製した。これを蒸留水で十分に洗浄したのち、乾燥させ、試料として用いた。

(2) 酸化抽出

羊毛からの酸化生成物の調製および分画のレサイブを図1に示す。すなわち、粉碎羊毛を過ギ酸あるいは過酢酸溶液によって酸化処理したのち、不溶残留物に対しては、0.05M炭酸ナトリウム水溶液を用いてアルカリ処理を行った。酸化処理濾液とアルカリ抽出液からそれぞれ酸化処理抽出物と未分画のアルカリ処理抽出物を得た³⁾。元の試料羊毛の重量と最終不溶残留物の重量から計算し

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

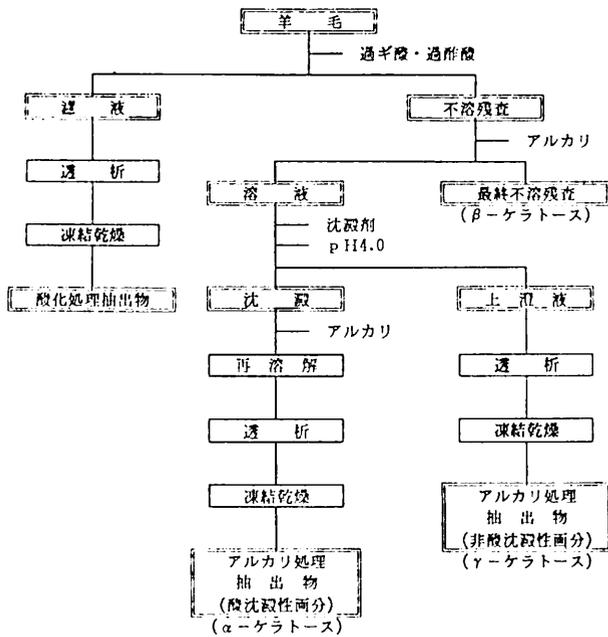


図1 酸化生成物の調製および分画

Preparation and fractionation of oxidized product from wool

て最終溶解率を求めた。回収率については、元の試料羊毛の重量と回収された可溶化抽出タンパク質の重量から算出した。

(3) 酸化生成物の分画¹⁾

アルカリ抽出液に沈澱剤として0.1Mとなるように硫酸カリウムを溶かしたのち、氷酢酸を加えて溶液をpH 4.0まで酸性化した。一晚放置後、生じた白色凝乳状沈澱と無色透明の上澄液を濾別した。その濾液を透析用セロハンチューブを用いて蒸留水に対して透析し、次いで凍結乾燥することにより非酸沈澱性画分(γ-ケラトース)を得た。一方、濾取した沈澱を0.05M炭酸ナトリウム水溶液に溶かしたのち、同様に再沈させて回収し、再び0.05M炭酸ナトリウム水溶液に溶かしてから、透析用セロハンチューブを用いて蒸留水に対して透析した。これを凍結乾燥することにより、酸沈澱性画分(α-ケラトース)を得た。

(4) 高速ゲル濾過

羊毛から得られた抽出タンパク質の分子量分布を、TSKgelG2000SWXLカラム(東ソー製、排除限界分子量⁵⁾:100,000)を用い、高速ゲル濾過法により測定した。測定試料は、抽出タンパク質の凍結乾燥品を溶離液(0.2Mリン酸緩衝液, pH6.9)に溶かし、不溶分を遠心分離によって除去したのち、マイクロポアフィルター(孔径:0.45μm)で濾過精製したものを用いた。測定条件を表1に示すとともに、ベーリンガー社製分子量既知標準タンパク質キットのうち、牛血清アルブミン(分子量68,000)、卵アルブミン(分子量45,000)、キモトリプシノーゲンA(分子量25,000)、チトクロムC(分子量12,500)

表1 高速ゲル濾過クロマトグラフィーの測定条件
Conditions for gel filtration HPLC

機器: 高速液体クロマトグラフィー装置(東ソー製)
カラム: TSKgelG2000SWXL 7.8mmID×30cm,
TSKguardcolumnSWXL 6.0mmID×4cm
溶離液: 0.2Mリン酸緩衝液(pH6.9)
流速: 1.0ml/min
温度: 30℃
検出: UV(280nm)
濃度: 約1mg/ml
注入量: 100μl

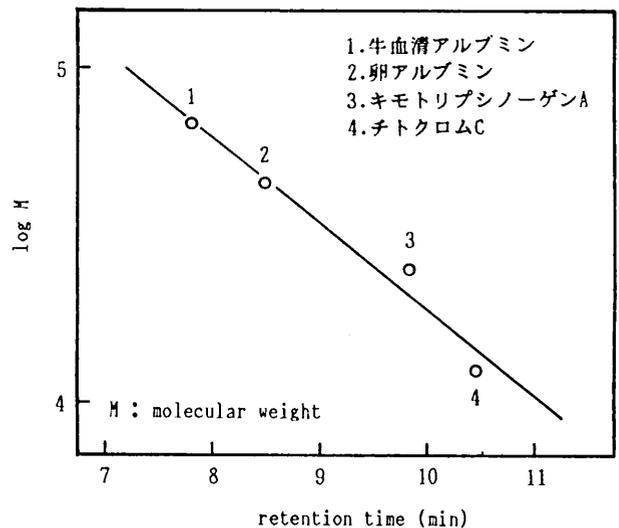


図2 高速ゲル濾過の検量線

Calibration curve for determination of molecular weights of oxidized products from wool

を同様に分析に供した結果得られた検量線を図2に示す。

(5) アミノ酸分析

タンパク質構成アミノ酸の分析は、TSKgelAminopakカラム(東ソー製)を用い、OPA-NaClO法⁶⁾によって行った。試料0.5mgに6N塩酸を加え、減圧封管状態とし、110℃で24時間加水分解した。その加水分解物の希釈溶液について、アミノ酸組成を測定した。

3. 結果と考察

(1) 酸化抽出羊毛ケラチンの分子量分布

羊毛から抽出されたタンパク質の分子量分布については、還元抽出された生成物に関してよく研究され、低硫黄含有画分(Low-S)~50,000、高硫黄含有画分(High-S)10,000-30,000、高グリシン・チロシン含有画分(High-GT)7,000-13,000の結果⁶⁾が現在受け入れられており、羊毛ケラチンの分子量の代表的な数値とされている。一方、酸化抽出タンパク質の分子量分布に関する研究例は、還元抽出タンパク質に比べて少なく、一般に認められているような報告はみられない。著者らが参照できたこの種の文献はわずかであったが、例えば、

O'DonnellとWoods⁷⁾は、低硫黄含有画分である α -ケラトースを、粘度法、沈降法等によって調べ、測定条件により変動がみられるとした上で、分子量45,000-50,000の均一なタンパク質であるとの判断を示した。また、Haylettら⁸⁾は、高硫黄含有画分である γ -ケラトースを低速ゲル濾過で調べた結果、分子サイズに関して不均一であるとの考察を述べるに留まった。

(A) 穏和な条件によって得られた酸化生成物の高速ゲル濾過

著者は、羊毛タンパク質の分子サイズならびに化学構造を保持できるように、できるだけ穏和な条件で抽出を行い、それによって得られた酸化生成物の分子量分布を高速ゲル濾過法を用いて求め、これを基準の分布とした上で、著者の最適条件によって得られた酸化生成物の分子量分布との比較を行った。

酸化抽出法においては、主として過ギ酸あるいは過酢酸が酸化剤として用いられ、これらによってシスチン結合を酸化開裂し、羊毛ケラチンを可溶化することができる。さらに、過酢酸に比べて過ギ酸の方が、酸化開裂の特異性に優れ、ペプチド鎖を切断しにくいとされている^{1,2)}。著者は、最適抽出条件の検討においては、実用化の観点から判断した結果、酸化剤として過酢酸を選択した³⁾。しかしながら、基準の分布を求めめるため、標品としての酸化生成物を調製することにおいては、過ギ酸酸化抽出と過酢酸酸化抽出の二つの方法によって穏和な条件による抽出を行った。

過ギ酸酸化抽出については、酸化処理において0℃といった低温条件を用いることが一般的であり、本研究ではO'DonnellとThompson⁴⁾の方法に準じた。一方、過酢酸酸化抽出についても、最適抽出条件を基本とした上で、処理温度をなるべく低温とし、その代わりに処理時間を延長した方法を採用した。両者の抽出条件を表2に示す。ただ、過ギ酸酸化抽出においては、濃厚なギ酸によって酸化処理羊毛が著しく膨潤することが原因であると思われるが、酸化処理後の濾液と不溶分との分離が非常に困難となった。このため、O'DonnellとThompson¹⁾

表2 穏和な条件による羊毛ケラチンの酸化抽出

Oxidation extraction of wool keratin under the mild conditions

過ギ酸酸化抽出	過酢酸酸化抽出
1)酸化処理： 過ギ酸(約99%ギ酸：30% 過酸化水素=9：1(V/V))， 溶比1：30，0℃，24時間	1)酸化処理： 過酢酸(氷酢酸：30%過酢 酸化水素=7：3(V/V))， 溶比1：30，10℃，24時間
2)アルカリ処理： 0.05M炭酸ナトリウム， 溶比1：100，5℃，24時間	2)アルカリ処理： 0.05M炭酸ナトリウム， 溶比1：100，10℃，24時間

の方法により、酸化処理後の混合物を透析用セロハンチューブに移し込み、蒸留水に対して透析したのち、これを凍結乾燥し、その乾燥品に対してアルカリ処理を行った。したがって、過ギ酸酸化抽出においては、操作上の理由により、可溶化タンパク質としてはアルカリ処理抽出物のみを回収した。これに対し、過酢酸酸化抽出では、酸化処理後の分離が容易であるため、酸化処理抽出物とアルカリ処理抽出物のそれぞれで可溶化タンパク質を回収した。ただ、過酢酸酸化抽出においては、抽出条件に依存するものの、酸化処理におけるタンパク質の溶出量が比較的少なく、主としてアルカリ処理においてタンパク質が抽出されることから、主生成物であるアルカリ処理抽出物についてのみ分子サイズに関する検討を行った。

穏和な条件による抽出を行った結果、過ギ酸酸化抽出では、最終溶解率が68.6%、可溶化タンパク質の回収率が57.8%（4点のデータの平均値）、過酢酸酸化抽出では、最終溶解率が54.7%、可溶化タンパク質の回収率が41.6%（2点のデータの平均値）であった。なお、過酢酸酸化抽出における可溶化タンパク質の回収率の構成は、酸化処理抽出物が2.2%、アルカリ処理抽出物が39.5%（2点のデータの平均値）であった。

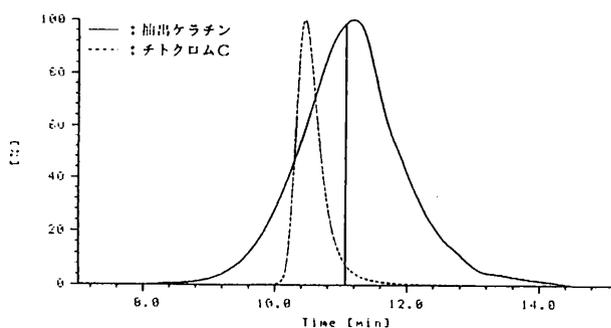


図3 過ギ酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curve of performic acid-oxidized product

(処理条件)

試料：未処理羊毛(メリノ)

酸化処理：過ギ酸(約99%ギ酸：30%過酸化水素=9：1(V/V))，溶比1：30，0℃，24時間

アルカリ処理：0.05M炭酸ナトリウム，溶比1：100，5℃，24時間

図3、4は、穏和な条件による過ギ酸酸化抽出と過酢酸酸化抽出のそれぞれで得られた酸化生成物（未分画のアルカリ処理抽出物）の高速ゲル濾過による溶出曲線である。参考のため、ペーリンガー社製分子量既知標準タンパク質キットのうち、チトクロムC（分子量12,500）の溶出曲線を点線で重ねて示し、検量線から求めた分子量1万に相当する溶出位置に垂線を付した。ところで、著者の測定条件によれば、実試料の溶出パターンは次の

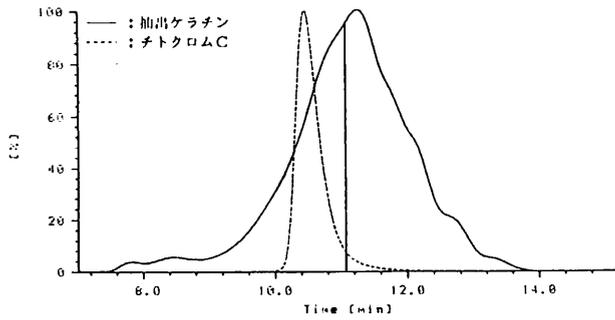


図4 過酢酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curve of peracetic acid-oxidized product

(処理条件)

試料：未処理羊毛(メリノ)
 酸化処理：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3 (V/V))，溶比1：30，10℃，24時間
 アルカリ処理：0.05M炭酸ナトリウム，溶比1：100，10℃，24時間

ような挙動を呈した。すなわち、抽出タンパク質を溶離液に溶かした直後の測定においては、タンパク質分子の凝集によるものと考えられるが、排除限界ピークを含む高分子量域にわたった幅広の分布がみられた。しかしながら、その後、同一試料溶液からの経時的なサンプリング及び測定を行ったところ、溶出パターンは、形状変化を伴った低分子量側への移動を示したのち、安定化した。図3、4の溶出曲線は、ともにそのような安定化がみられた状態における測定結果である。この挙動については、タンパク質分子の凝集が、溶離液である緩衝溶液中において経時的に緩和することを意味し、タンパク質分子の分解による低分子化を表すものではないと考えられる。なぜなら、溶出パターンの低分子側への移動は、安定化を示した後には起こらず、ほぼ中性付近に調製された緩衝液が分解を促進する媒体とは考えられないからである。O'DonnellとWoods⁷⁾も同様な凝集の緩和について言及している。図3、4の対比から明かなように、どちらも分子量にして6万から数千にわたるほぼ同じような幅広の分子量分布を示し、分布の中心が1万程度ないし1万より少し小さな位置にあることがわかった。また、羊毛ケラチンの分子量に関するこれまでの報告と比べ、やや低分子側に分布していることがわかった。

(B) 最適条件によって得られた酸化生成物の高速ゲル濾過

図5は、表3に示した過酢酸酸化による最適抽出条件に準じて抽出された酸化生成物(未分画のアルカリ処理抽出物)の高速ゲル濾過による溶出曲線であり、前項で示した基準の分布と同様、溶出パターンが低分子側へ経時変化したのち、安定化した状態における測定結果であ

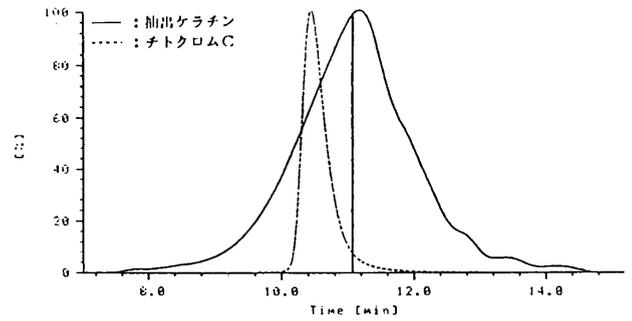


図5 過酢酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curve of peracetic acid-oxidized product

(処理条件)

試料：未処理羊毛(メリノ)
 酸化処理：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3 (V/V))，溶比1：30，50℃，5時間
 アルカリ処理：0.05M炭酸ナトリウム，溶比1：100，50℃，5時間

表3 最適条件による羊毛ケラチンの酸化抽出

Oxidation extraction of wool keratin under the optimum conditions

酸化処理	アルカリ処理
酸化剤：過酢酸(氷酢酸：30% 過酸化水素=7：3 (V/V))	アルカリ：0.01~0.05M炭酸 ナトリウム
溶比：1：30	溶比：1：100
温度：50℃	温度：25℃
時間：2~3hr	時間：1~2hr

る。参考のため、ペーリンガー社製分子量既知標準タンパク質キットのうち、チトクロムC(分子量12,500)の溶出曲線を点線で重ねて示し、検量線から求めた分子量1万に相当する溶出位置に垂線を付した。本条件により、得られた最終溶解率は90%程度に達し、可溶化タンパク質の回収率は約80%(酸化処理抽出物：約20%、アルカリ処理抽出物：約60%)であった。

図5からわかるように、最適条件によって得られた酸化生成物の分子量分布は、前項で示した総和な条件で得られた酸化生成物の分子量分布、すなわち基準の分布に対して、大きな違いを示さなかった。したがって、最適条件では、効率重視のために酸化処理を高温で行うものの、その酸化生成物が分子サイズにおいて著しい劣化を被ることはなかったと考えられる。なお、著者らが測定した高速ゲル濾過クロマトグラムは、かなり幅広で不均一性の高いパターンを示すに留まっていることから、仮に試料である抽出タンパク質が本来的に均一な分子量分布を必ずもつものとするれば、分子サイズの評価としては非常に不明確であり、主として相対的な溶出パターンの

比較に役立つものとして捉えなければならないであろう。

(C) 酸化生成物の α -, γ -画分の高速ゲル濾過

最適条件によって得られた酸化生成物（未分画のアルカリ処理抽出物）から酸沈澱法によって調製した二画分の分子量分布についても検討した。未分画のアルカリ処理抽出物の状態ではなく、分別された成分の状態ではどのような分子量分布が得られるのかを検討することにより、新たな知見が得られるものと思われたからである。表3の最適条件に準じて抽出を行い、アルカリ抽出液から α -, γ -画分を分別し、それぞれについて高速ゲル濾過による測定を行った。なお、 α -, β -, γ -画分（あるいはケラトース）という用語は、Alexanderら³⁾によって導入された命名法であり、はっきりとした化合物を表すというよりも、むしろ実験操作上の区別としての定義である。しかしながら、 α -画分は低硫黄含有成分（低シスチン含量成分）であり、 γ -画分は高硫黄含有成分（高シスチン含量成分）であるといった二画分間の化学的性質の違いや、 β -画分は抵抗性細胞膜、非ケラチン質のエンドクチクル細胞、そして細胞核残留物等に由来する最終不溶分であるということは、すでに知られている^{1,2)}。

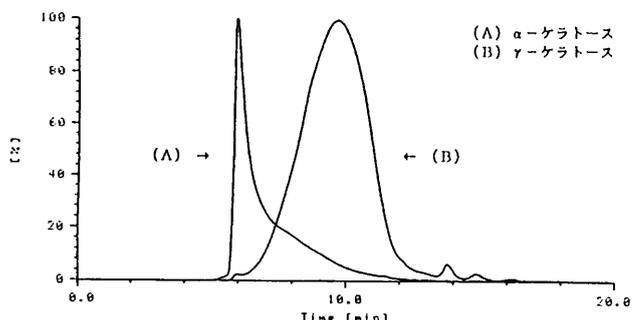


図6 過酢酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curves of peracetic acid-oxidized products

(処理条件)

試料：未処理羊毛(メリノ)

酸化処理：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3 (V/V))，溶比1：30，50℃，5時間

アルカリ処理：0.05M炭酸ナトリウム，溶比1：100，25℃，5時間

最終溶解率：88.7%

画分回収率：36.8%(α -画分)，23.0%(γ -画分)

図6は、最適条件による酸化生成物から図1の調製法によって得られた α -, γ -画分の高速ゲル濾過による溶出曲線であり、試料タンパク質を溶離液に溶解させた直後の測定結果である。また、図7は、図6の二画分を得るために用いたのとまったく同一条件で抽出を行って回収された未分画のアルカリ処理抽出物を、高速ゲル濾過で測定した結果であり、溶離液への溶解直後のパター

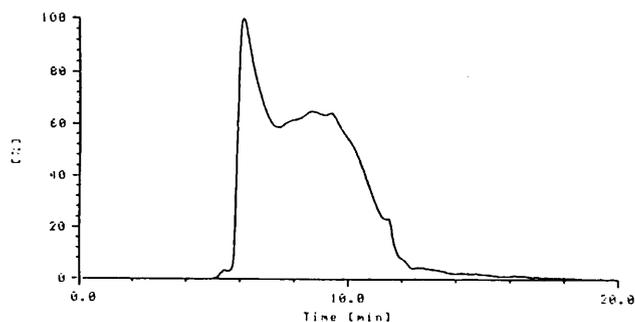


図7 過酢酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curve of peracetic acid-oxidized product

(処理条件)

試料：未処理羊毛(メリノ)

酸化処理：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3 (V/V))，溶比1：30，50℃，5時間

アルカリ処理：0.05M炭酸ナトリウム，溶比1：100，25℃，5時間

ンである。これらの図からわかるように、まず、 α -, γ -画分の分子量分布は、溶離液への溶解直後の測定において、特徴的な相違を示した。すなわち、 α -画分は、排除限界位置に鋭いピークを呈したのち、低分子量域にまで至る広範なテーリング状の分布を与え、 γ -画分は、排除限界位置には大きなピークがみられないものの、高分子量域から低分子量域にわたる非常に幅広な分布を示した。このことより、 α -画分が塩水溶液中においてきわめて凝集しやすいとのO'DonnellとWoods⁷⁾の報告に合致する結果が得られたといえ、同時に、分画操作の結果が高速ゲル濾過クロマトグラムに明確に表されたといえる。また、図7に示した未分画のアルカリ処理抽出物の溶出パターンは、図6における α -, γ -画分の溶出パターンの重ね合わせにほぼ相当することも、洞察できるのである。

図8, 9は、3.(1)(A), 3.(1)(B)で述べた溶出パターンの低分子側への経時変化に関して調べるため、図6で示した α -, γ -画分の測定試料について時間的に追跡した結果である。図10は、同様の目的により、図7で示した未分画のアルカリ処理抽出物の測定試料について追跡した結果である。図8, 9, 10ともに、図中の(1)から(4)の順序が時系列となっており、(4)の溶出曲線が分布の安定化の状態を表す。これらの図からわかるように、分画せずに回収したアルカリ処理抽出物とその α -, γ -画分の分子量分布は、みな低分子側への経時変化を示し、最終的には、分子量にして6万から数千にわたるほぼ同じような幅広のパターンで安定化した。ただ、ここで示した追跡結果に関する限り、安定化した状態における分布形状が不規則であること、排除

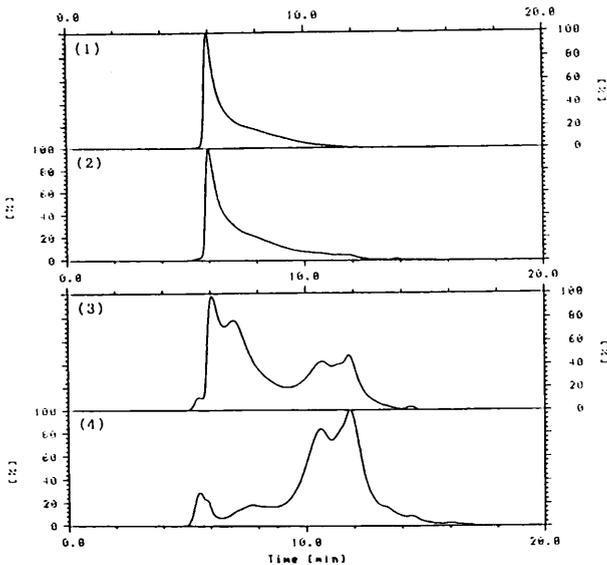


図8 過酢酸酸化抽出ケラチン (α -ケラトース) の高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curves of α -keratose obtained by peracetic acid oxidation

(処理条件)

試料: 未処理羊毛(メリノ)

酸化処理: 過酢酸(氷酢酸:30%過酸化水素=7:3 (V/V)), 溶比1:30, 50°C, 5時間

アルカリ処理: 0.05M炭酸ナトリウム, 溶比1:100, 25°C, 5時間

最終溶解率: 88.7%

画分回収率: 36.8%(α -画分), 23.0%(γ -画分)

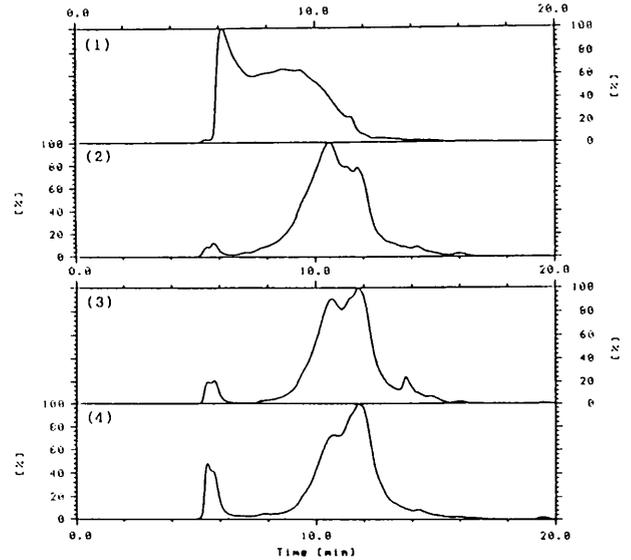


図10 過酢酸酸化抽出ケラチンの高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curves of peracetic acid-oxidized product

(処理条件)

試料: 未処理羊毛(メリノ)

酸化処理: 過酢酸(氷酢酸:30%過酸化水素=7:3 (V/V)), 溶比1:30, 50°C, 5時間

アルカリ処理: 0.05M炭酸ナトリウム, 溶比1:100, 25°C, 5時間

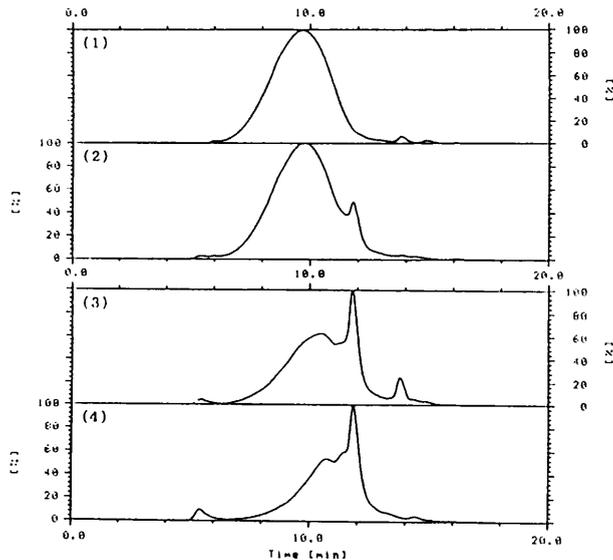


図9 過酢酸酸化抽出ケラチン (γ -ケラトース) の高速ゲル濾過による溶出曲線

GFC elution curves of γ -keratose obtained by peracetic acid oxidation

(処理条件)

試料: 未処理羊毛(メリノ)

酸化処理: 過酢酸(氷酢酸:30%過酸化水素=7:3 (V/V)), 溶比1:30, 50°C, 5時間

アルカリ処理: 0.05M炭酸ナトリウム, 溶比1:100, 25°C, 5時間

最終溶解率: 88.7%

画分回収率: 36.8%(α -画分), 23.0%(γ -画分)

限界位置を含む高分子量域にピークの残留がみられること、さらに安定化の時点で排除限界ピークが少し高まりを示すこと等、更に検討を必要とする問題点があることは、否めない。

(2) 酸化抽出羊毛ケラチンのアミノ酸組成

(A) 未分画のアルカリ処理抽出物のアミノ酸分析

低温条件による過ギ酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)と最適条件による過酢酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)とのアミノ酸組成の比較を行った。その結果を、抽出用の試料である未処理羊毛の分析値とともに表4に示す。同表において、シスチン含量(1/2 Cys)については、半シスチン換算で表し、もともと半シスチン換算であるシステイン酸含量(CySO₃H)をシスチン含量と合わせた項目(CySO₃H+1/2 Cys)も併記した。

同表からわかるように、過ギ酸酸化生成物における結果は、未処理羊毛の実測値とたいへんよく一致していた。未処理羊毛のアミノ酸組成との対比において、過ギ酸酸化生成物と過酢酸酸化生成物に共通していえることは、シスチンが検出されなくなった代わりに、その含量を補償するようにシステイン酸が検出されていることと、酸化に対して脆い含硫アミノ酸であるメチオニンが検出されなくなっていることである。これらについては、酸化処理の段階で進行するシスチン結合の酸化開裂反応ならびにそれに伴う副反応を表しているものと考えられる。

表4 羊毛ケラチンの酸化生成物^{a)}の amino 酸組成^{b)}

Amino acid analyses of performic and peracetic acid-oxidized products from wool

アミノ酸	未処理羊毛(メリノ種)		過ギ酸酸化抽出 ^{c,e)}	過酢酸酸化抽出 ^{c,f)}
	実測 ^{c)}	文献 ^{d)}		
Ala	5.6	5.3	5.5	6.6
Arg	6.2	6.8	6.3	6.3
Asp	6.3	6.4	6.5	8.2
CySO ₃ H	0.2	0.1	12.1	10.9
1/2 Cys	10.3	10.5	—	—
CySO ₃ H+1/2 Cys	10.5	10.6	12.1	10.9
Glu	11.9	11.9	11.5	15.6
Gly	8.9	8.6	9.4	6.1
His	1.3	0.9	1.3	1.3
Ile	2.7	3.1	3.0	2.9
Leu	7.4	7.7	7.5	8.3
Lys	2.3	3.1	2.0	2.9
Met	0.4	0.5	—	—
Phe	2.6	2.9	2.8	1.6
Pro	7.8	5.9	6.6	6.2
Ser	11.4	10.2	10.8	10.2
Thr	6.2	6.5	6.6	6.3
Tyr	3.5	4.0	2.9	1.5
Val	4.9	5.5	5.2	5.0

a) 酸化処理後、アルカリ抽出によって得られた可溶性タンパク質。

ただし、未分画(α -+ γ -画分)。

b) アミノ酸100残基当りの残基数。

c) 減圧した密閉容器中、6N塩酸を用い、110°Cで24時間加水分解。

d) J.H.Bradbury and J.D.Leeder, Aust. J. Biol. Sci., 23, 843 (1970)。

e) [酸化処理]: 過ギ酸(約99%ギ酸:30%過酸化水素=9:1(V/V)), 浴比1:30, 0°C, 24時間。

[アルカリ処理]: 0.05M炭酸ナトリウム, 浴比1:100, 5°C, 24時間。

f) [酸化処理]: 過酢酸(氷酢酸:30%過酸化水素=7:3(V/V)), 浴比1:30, 50°C, 5時間。

[アルカリ処理]: 0.05M炭酸ナトリウム, 浴比1:100, 25°C, 5時間。

また、過ギ酸酸化生成物と過酢酸酸化生成物との比較では、アミノ酸残基全般にわたり、組成の傾向にほぼ一致がみられるものの、若干の差異もみられた。すなわち、個々のアミノ酸残基について詳しく検討すると、過酢酸酸化生成物の方が、チロシン、フェニルアラニン、グリシンに関しては含量が低減しており、逆にグルタミン酸、リシンに関しては含量が高くなっているといった相違がみられた。このような結果については、アミノ酸組成そのものが、測定試料のタンパク質中における相対的な評価であることから、表4のデータだけでは断定的な結論付けができないものの、抽出条件による影響が関与しているものと思われた。

(B) 酸化生成物の α -、 γ -画分のアミノ酸分析

表5は、低温条件による過ギ酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)と最適条件による過酢酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)をそれぞれ分画して得られた α -、 γ -画分のアミノ酸組成の測定結果である。著者の実測値は、いずれも過去の報告にみられる結果とほぼ一致していた。

また、 α -画分(Low-S成分)の方が γ -画分(High-S成分)に比べ、アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、リシン、ロイシン、チロシンの含量が高く、逆にシスチン、スレオニン、セリン、プロリンの含量が低くなっており、このような特徴的な相違点が二画分の間にもみられることについても、Gillespieら¹⁰⁾とCorfieldら¹¹⁾の報告と一致していた。なお、過酢酸酸化生成物における文献値は、著者の最適条件に比べてより穏和な条件で得られた抽出物に対するアミノ酸分析結果である。一方、過ギ酸酸化生成物における文献値は、著者が参照した抽出条件によって得られた抽出物に対するアミノ酸分析結果であり、抽出方法はほとんど同じである。

前項では、分画せずに回収したアルカリ処理抽出物について調べたところ、過酢酸酸化生成物の結果において、酸化の影響を受けやすいとされるチロシン残基の含量の低減を含め、アミノ酸組成の微妙な差異が過ギ酸酸化生成物の結果との対比でみられた。表5からわかるように、分画して α -、 γ -

画分とした状態においても、やはり同様な組成の相違がみられた。

(C) 過酢酸酸化における酸化処理抽出物のアミノ酸分析

表6は、過酢酸酸化の影響をより明かにするため、過酢酸酸化抽出で回収された酸化処理抽出物に着目してアミノ酸分析を行った結果である。すなわち、過酢酸酸化抽出において、酸化処理温度を10°Cと50°Cで行ったときのそれぞれで得られた酸化処理抽出物およびアルカリ処理抽出物のアミノ酸組成の測定結果を示した。酸化処理温度を10°Cとした方は、3.(1)(A)における穏和な条件による過酢酸酸化抽出とまったく同じ抽出条件であり、酸化処理温度を50°Cとした方は、過酢酸酸化による最適条件に準じた抽出条件である。また、同表で併せて示した δ -画分とは、羊毛繊維の過ギ酸酸化に関する研究として、酸化処理浴への溶出タンパク質について検討した報告の中で、Brunnerら¹²⁾が命名したタンパク質成分である。この報告によれば、羊毛繊維を9:1の過ギ

表5 酸化抽出羊毛ケラチンの α -、 γ -画分のアミノ酸組成^{a)}Amino acid analyses of α - and γ -keratoses from performic and peracetic acid-oxidized wool

アミノ酸	過ギ酸酸化抽出				過酢酸酸化抽出			
	α -画分		γ -画分		α -画分		γ -画分	
	実測 ^{b,c)}	文献 ^{d)}	実測 ^{b,c)}	文献 ^{d)}	実測 ^{b,c)}	文献 ^{f)}	実測 ^{b,c)}	文献 ^{f)}
Ala	6.4	6.5	3.3	3.7	8.3	6.9	4.0	3.5
Arg	6.5	7.5	5.7	7.0	6.9	7.5	5.0	6.4
Asp	9.0	8.0	3.0	3.1	11.5	9.0	2.9	2.4
CySO ₃ H	7.5	7.7	22.1	18.4	4.8	5.3	23.1	19.6
1/2 Cys	—	—	—	—	—	—	—	—
CySO ₃ H+1/2 Cys	7.5	7.7	22.1	18.4	4.8	5.3	23.1	19.6
Glu	14.1	13.4	7.6	8.3	19.5	15.6	8.5	7.9
Gly	10.6	9.8	7.5	6.8	5.2	7.4	7.6	6.7
His	1.6	0.7	1.2	0.8	1.7	0.6	1.3	0.7
Ile	2.5	2.9	2.5	2.9	3.0	3.6	2.1	2.9
Leu	9.6	9.4	4.0	4.2	11.4	10.5	3.6	3.5
Lys	2.7	3.3	0.7	0.6	3.9	3.3	0.8	0.7
Met	—	—	—	—	—	—	—	—
Phe	3.3	3.3	2.0	2.0	2.0	2.8	1.3	1.6
Pro	3.9	4.2	11.3	12.5	2.6	3.9	11.6	13.3
Ser	9.6	9.1	13.7	13.1	7.7	9.6	13.9	13.1
Thr	4.5	4.4	9.0	9.4	4.4	4.9	8.8	10.1
Tyr	3.9	4.6	1.6	2.0	1.9	3.5	0.7	1.9
Val	4.3	4.9	4.8	5.1	4.9	5.7	4.7	5.6

a) アミノ酸100残基当りの残基数。

b) 減圧した密閉容器中、6N塩酸を用い、110℃で24時間加水分解。

c) [酸化処理]: 過ギ酸(約99%ギ酸:30%過酸化水素=9:1(V/V)), 溶比1:30, 0℃, 24時間。

[アルカリ処理]: 0.05M炭酸ナトリウム, 溶比1:100, 5℃, 24時間。

[最終溶解率]: 65.9%。

[画分回収率]: 27.3%(α -画分), 24.8%(γ -画分)。

d) Gillespie,J.M., O'Donnell,I.J., Thompson,E.O.P. and Woods,E.F. J.Textile Inst. 51, T703 (1960)。

e) [酸化処理]: 過酢酸(氷酢酸:30%過酸化水素=7:3(V/V)), 溶比1:30, 50℃, 5時間。

[アルカリ処理]: 0.05M炭酸ナトリウム, 溶比1:100, 25℃, 5時間。

[最終溶解率]: 88.7%。

[画分回収率]: 36.8%(α -画分), 23.0%(γ -画分)。

f) Corfield,M.C., Robson,A. and Skinner,B. Biochem.J. 68, 348 (1958)。

酸(約99%ギ酸:30%過酸化水素=9:1(V/V))により、0℃のもと、溶比1:30で0.5時間酸化処理し、溶出タンパク質を含む過ギ酸溶液を蒸留水に対して透析したのち、透析チューブ内で沈澱するタンパク質成分を回収しており、このようにして得られた抽出物を δ -画分と定義している。なお、酸化処理浴に溶出するタンパク質量は、元の乾燥羊毛重量に対して約4~5%であり、さらに透析によってその約80%が沈澱することから、過ギ酸酸化処理のごく初期段階に溶出してくる少量の成分が δ -画分ということになる。 δ -画分を興味ある画分として取り上げた理由はそのアミノ酸組成にあり、表6からわかるように、グリシンの組成が著しく高く、システイン酸として検出されているものの、比較的高いシステイン含量をもち、チロシン、フェニルアラニンといった芳香族アミノ酸については高含量であるが、逆にリシンとグルタミン酸については低減した組成をもつ。このような評価は、表4の未処理羊毛に関するデータとの対

比により、明白である。

著者は、 δ -画分と呼ばれる前述のようなタンパク質成分の存在に基づき、酸化処理時に溶出しやすい成分にはその組成に顕著な特徴があるため、酸化処理におけるタンパク質の溶出量が、主生成物であるアルカリ処理抽出物のアミノ酸組成に変動を与える可能性があるとの仮説を立てた。以下では、表6に示した実測値によってその仮説の検証を試みる。まず、酸化処理温度10℃の穏和な条件による酸化処理抽出物に関しては、アミノ酸組成が δ -画分とかなり類似していることがわかる。すなわち、グリシンについては δ -画分と同程度に著しく高い組成であり、チロシンについては δ -画分ほどではないもののやはり高含量といえ、フェニルアラニン、システインとともに比較的高い含量となっている。また、グルタミン酸とリシンが著しく低減した組成になっている点についても類似しているといえる。この酸化処理抽出物の回収率は、3.(1)(A)でも述べたように2%程度であ

表6 羊毛ケラチンの過酢酸酸化生成物のアミノ酸組成^{a)}
Amino acid analyses of peracetic acid-oxidized products from wool

アミノ酸	実 測 ^{b)}				δ - 画分 ^{c)}
	酸化処理温度：10℃ ^{c)}		酸化処理温度：50℃ ^{d)}		
	酸化処理抽出物	アルカリ処理抽出物	酸化処理抽出物	アルカリ処理抽出物	
Ala	2.3	4.9	4.0	6.6	2.1
Arg	5.2	6.0	5.8	6.3	5.6
Asp	4.3	6.1	5.3	8.2	4.0
CySO ₃ H	6.3	11.5	12.2	10.9	7.5
1/2 Cys	—	0.3	—	—	—
CySO ₃ H+1/2 Cys	6.3	11.8	12.2	10.9	7.5
Glu	2.6	11.3	6.9	15.6	3.4
Gly	23.2	9.4	14.3	6.1	24.2
His	1.7	1.9	1.3	1.3	0.9
Ile	0.9	2.7	2.4	2.9	0.9
Leu	6.3	7.2	6.4	8.3	6.6
Lys	0.3	1.8	1.1	2.9	0.7
Met	—	—	—	—	—
Phe	8.5	2.4	4.1	1.6	7.9
Pro	6.8	8.3	9.0	6.2	4.6
Ser	14.6	11.7	13.0	10.2	13.0
Thr	4.3	6.9	6.6	6.3	3.2
Tyr	9.8	2.5	2.5	1.5	13.2
Val	3.0	5.0	5.0	5.0	2.3

a) アミノ酸100残基当りの残基数。

b) 減圧した密閉容器中，6N塩酸を用い，110℃で24時間加水分解。

c) [酸化処理]：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3(V/V))，浴比1：30，10℃，24時間。
[アルカリ処理]：0.05M炭酸ナトリウム，浴比1：100，10℃，24時間。

d) [酸化処理]：過酢酸(氷酢酸：30%過酸化水素=7：3(V/V))，浴比1：30，50℃，5時間。
[アルカリ処理]：0.05M炭酸ナトリウム，浴比1：100，25℃，5時間。

e) Brunner,H., Brunner,A. and Gerendás,J. Appl. Polym. Symp. 18, 55 (1971)。

り，酸化処理において溶出しやすい成分として，δ-画分とほぼ同様な抽出物であると考えられる。なお，穏和な条件によるアルカリ処理抽出物の分析結果は，表4で示した過酢酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)の分析結果とたいへんよく一致している。次に，酸化処理温度50℃の最適条件による酸化処理抽出物については，先ほどの酸化処理温度10℃の穏和な条件による酸化処理抽出物についての測定結果が，δ-画分と同様な特徴をもっていたことと比較するならば，そのような著しい特徴が幾分緩和されたアミノ酸組成を示していると思われる。実際，グリシンについては依然として高含量であるとはいえ，δ-画分ほどではなく，フェニルアラニンも未処理羊毛における値よりも若干高いぐらいであり，チロシンに関してはむしろ未処理羊毛における値からやや低減している。さらに，シスチン含量が，ケラチン質として標準的な値になっていることも読み取ることができる。また，グルタミン酸とリシンに関しては，やはり未処理羊毛での値に比べて低いものの，δ-画分のように著しいわけではない。以上のような測定結果を説明するには，最適条件による酸化処理抽出物の回収率に着目すべきで

あると考えられる。すなわち，その回収率は，3.(1)(B)でも述べた通り，約20%に達しており，確かにアルカリ処理抽出物が主生成物であることは変わらないとしても，無視し得るものではないであろう。したがって，酸化処理の初期段階では，δ-画分のように顕著なアミノ酸組成をもつタンパク質が，溶出しやすい成分として処理浴中に抽出され，やがて条件に依存して，羊毛ケラチン全体としての平均的なアミノ酸組成をもったタンパク質の溶出が圧倒的となり，初期の溶出タンパク質の特徴的な組成が緩和されるものと推測される。Brunnerら¹²⁾は，実験データによって，ここでいう組成の緩和について論証している。このような見方によれば，3.(2)(A)においてすでに言及したことであるが，表6における最適条件によるアルカリ処理抽出物での結果(表4の過酢酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)に関するデータの再掲)と表4における低温条件による過酢酸酸化生成物(アルカリ処理抽出物)での結果との微妙な相違に関しても，解釈することができる。すなわち，チロシン，フェニルアラニン，グリシンといったアミノ酸残基が豊富であり，逆にグルタミン酸，リシンといったアミノ酸

残基が少ないタンパク質成分が酸化処理時に溶出することにより、後で回収される主生成物であるところのアルカリ処理抽出物においては、チロシン、フェニルアラニン、グリシンについては含量が低減し、グルタミン酸、リシンについては含量が高くなるといった説明が可能である。しかしながら、これまで述べたようなタンパク質の溶出に伴う組成の変動だけでなく、酸化の影響を受けやすいとされるチロシン、フェニルアラニンの酸化分解もやはり起こっているものと推測される。

4. おわりに

著者は、羊毛繊維からケラチンタンパク質をより簡便かつ安価な方法で最も効率的に、しかもできるだけ元の状態を保持したまま抽出することを目標とした。そこで、過酢酸酸化による最適抽出条件を求め、それによって得られたタンパク質に対して分子サイズならびにアミノ酸組成に関する評価を行った。その結果、酸化の影響がチロシン含量の低減等で若干みられるものの、著者の実用的な抽出法によれば、その抽出タンパク質に顕著な劣化は認められないことがわかった。

参 考 文 献

- 1) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, 天然高分子, 東京, 共立出版, 1984, p.127-141. (高分子実験学, Vol.8)
- 2) Bradbury, J.H. Adv. Protein Chem. Vol.27, p.111-211 (1973)
- 3) 野澤繁夫, 上甲恭平, 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料, No.2, p.101-106 (1992)
- 4) O'Donnell, I.J. and Thompson, E.O.P. Aust. J. Biol. Sci. Vol.12, p.294 (1959)
- 5) 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝 哲夫監修, 機器分析のてびき, 増補改訂版, 京都, 化学同人, 1987, p.41-42. (第2集)
- 6) Fraser, R.D.B. and MacRae, T.P. Conformation in Fibrous Proteins and Related Synthetic Polypeptides. New York and London, Academic Press, 1973, p.469.
- 7) O'Donnell, I.J. and Woods, E.F. J. Polymer Sci. Vol.21, p.397-410 (1956)
- 8) Haylett, T., Joubert, F.J., Swart, L.S. and Louw, D.F. Text. Res. J. Vol.33, p.639-649 (1963)
- 9) Alexander, P. and Hudson, R.F. Wool: Its Chemistry and Physics. London, Chapman and Hall, 1954.
- 10) Gillespie, J.M., O'Donnell, I.J., Thompson, E.O.P. and Woods, E.F. J. Textile Inst. Vol.51, p.T703-T716 (1960)
- 11) Corfield, M.C., Robson, A. and Skinner, B. Biochem. J. Vol.68, p.348-352 (1958)
- 12) Brunner, H., Brunner, A. and Gerendás, J. Appl. Polym. Symp. No.18, p.55-64 (1971)

CADおよびCAEにおける データ入力の低減化について

Minimization of Number of Input Data for CAD and CAE

落合 芳博*

Yoshihiro Ochiai

(1993年10月29日受理)

This paper describes several methods for minimization of number of input data in CAD and CAE system. A method for CAD is proposed that makes it possible to generate the free-form surface by the boundary integral equation using the poly-harmonic function. This method requires the boundary geometry of the free surface and the lines on the free surface, e.g., contour lines. This method can be applied for preparing a large amount of data depending on the position for FEM. Usual CAE system is not suitable for the inverse analysis. This paper shows that some inverse analyses of the thermoelastic problems can easily be achieved using the boundary element method.

1. はじめに

中小企業におけるCADおよびCAE（コンピュータ援用工学）の普及は目ざましいものがある。しかし、2次元CADの導入に成功している中小企業は多いが、3次元CADおよびCAEは、操作方法をマスターすることに数カ月も要するとか、データ入力に時間がかかると言う悩みをよく聞く。そこで、3次元CADおよびCAEにおけるデータ入力を簡便にし、データ入力を最小にすることを目的として行った研究の中でデータ入力の低減化に寄与するいくつかの中間成果を報告する。

まず、CADにおける自由曲面の新しい作成方法を提案し、その理論を用いて、自由曲面を作成する。次に、その考えを拡張することにより、CAEなどにおいて分布するデータを入力することが容易になることを示す。また、順解析用のCAEプログラムでは繰り返し計算が必要になる問題が、境界要素法による逆解析プログラムにより容易に解くことができる場合があることを示す。

2. CADにおける自由曲面

3次元CADにおける自由曲面の生成においても、Bézier

やNURBSによりかなり操作が容易になり、大きいパッチ面により面の数を少なくすることが可能になった。また、FEATURE理論により3次元形状の入力のための操作が容易になってきている。本研究では、更にデータ入力を容易にすることを目的として、積分方程式の理論を用いた自由曲面の入力法を提案する^{1,2)}。

一般に f 重調和関数 T_f およびその法線方向微分係数は次式で与えられる。

$$T_f = \frac{r^{2(f-1)}}{2\pi[(2f-2)!!]^2} \times \left[\ln\left(\frac{1}{r}\right) + \operatorname{sgn}(f-1) \sum_{e=1}^{f-1} \frac{1}{e} \right] \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial n} = \frac{r^{2f-3}}{2\pi[(2f-2)!!]^2} \left[2(f-1) \ln\left(\frac{1}{r}\right) + 2(f-1) \sum_{e=1}^{f-1} \frac{1}{e} - 1 \right] \frac{\partial r}{\partial n} \quad (2)$$

ただし、 $(2f)!! = (2f)(2f-2)\cdots 4 \cdot 2$ であり、 $\operatorname{sgn}(\)$ を符号関数とし、平面 $x-y$ 上に投影した二点 (P, Q) 間の距離を r とする。曲面上の任意点 P の高さ z_1 が次の二次元のポアソン方程式を近似的に満足していると仮定する。

$$\nabla^2 z_1 = -(z_{S2} + z_{P2} + z_{L2} + z_{D2}) \quad (3)$$

* システム技術部 情報システム研究室

ただし、 z_{D2} は点上でしか値を持たないものとし、同様に線上でしか値を持たないものを z_{L2} 、面状のものを z_{S2} に分ける。なお、線状のものの中で二重層である $\partial T_i / \partial n$ に関するものを z_{D2} とする。式(3)を一般化すると次式が得られる。

$$\nabla^2 z_{S1} = -(z_{S1-1} + z_{D1-1} + z_{L1-1} + z_{D0-1}) \quad (4)$$

また、 $f = F$ の場合、次式が成立するものとする。

$$\nabla^2 z_{S0} = -(z_{PF-1} + z_{LF-1} + z_{DF-1}) \quad (5)$$

式(4)、(5)は次式のように表現することもできる。

$$\begin{aligned} \nabla^{2f} z_{S1} &= (-1)^f [z_{LF} + z_{DF} + z_{PF}] + \text{sgn}(F-1) \\ &\times \sum_{i=1}^{F-1} (-1)^{F-i} \nabla^{2i} [z_{LP-i} + z_{DP-i} + z_{PP-i}] \end{aligned} \quad (6)$$

上式の z_2, z_3, \dots, z_{F-1} は z_1 の変化を示す量である。曲面の端をx-y平面に投影した曲線を境界 Γ と考えると式(1)~(6)より任意点の高さ z_1 は、グリーンの定理より、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} cz_1(P) &= - \sum_{i=1}^F (-1)^i \int_{\Gamma} \{T_i(P, Q) \frac{\partial z_{S1}(Q)}{\partial n} \\ &\quad - \frac{\partial T_i(P, Q)}{\partial n} z_{S1}(Q)\} d\Gamma(Q) \\ &\quad - \sum_{i=1}^F (-1)^i T_i z_{PF-i} \\ &\quad - \sum_{i=1}^F \int_{\Gamma_i} (-1)^i T_i z_{L1-i} d\Gamma_i \\ &\quad - \sum_{i=1}^F \int_{\Gamma_D} (-1)^i \frac{\partial T_i}{\partial n} z_{D1-i} d\Gamma_D \end{aligned} \quad (7)$$

ただし、 Γ_i および Γ_D は線状の z_{L1-i} および z_{D1-i} の形状を示す。滑らかな境界 Γ 上では $c = 0.5$ であり、境界の内部では $c = 1.0$ である。また、同様に f 番目の z_{S1} に関し、次式を導くことができる。

$$\begin{aligned} cz_{S1}(P) &= - \sum_{e=1}^F (-1)^{e-f} \int_{\Gamma} \{T_{e-f+1}(P, Q) \frac{\partial z_{S0}(Q)}{\partial n} \\ &\quad - \frac{\partial T_{e-f+1}(P, Q)}{\partial n} z_{S0}(Q)\} d\Gamma(Q) \\ &\quad + \sum_{e=1}^F (-1)^{e-1} T_{e-f+1} z_{PF-e} \\ &\quad + \sum_{e=1}^F \int_{\Gamma_L} (-1)^{e-1} T_{e-f+1} z_{L1-e} d\Gamma_L \\ &\quad + \sum_{e=1}^F \int_{\Gamma_D} (-1)^{e-1} \frac{\partial T_{e-f+1}}{\partial n} z_{D1-e} d\Gamma_D \end{aligned} \quad (8)$$

以上で、基礎式が得られたが、これらの連立境界積分方程式は一般に解析的に解くことはできない。そこで、

離散化した式を用いて自由曲面を求める。

3. 自由曲面の作成事例

図1(a)の斜投影図に示すように自由曲面の境界線の形状および自由曲面上の自由曲線を入力することにより、図1(b)のような自由曲面を作成する。図1(a)

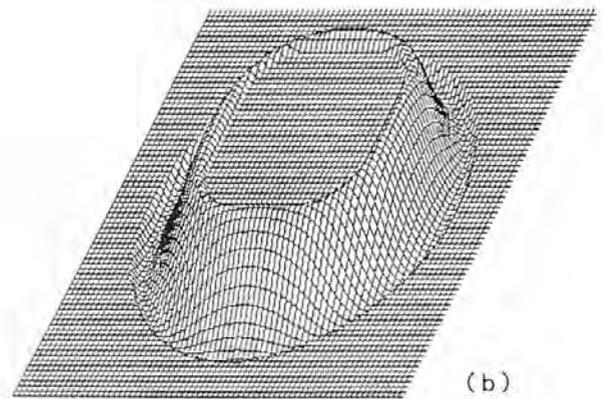
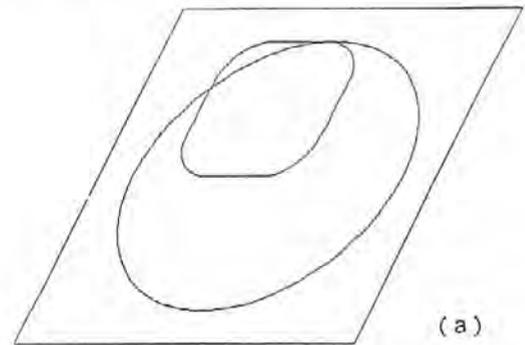


図1 積分方程式により得られた自由曲面
(a) 入力データ
(b) 自由曲面

Free-form surface obtained by integral equation
(a) Input data
(b) Free-form surface

では自由曲線および自由曲線上での曲面の法線方向の傾き(+2.5および-2.5)が与えられており、作成された金型曲面のパッチの数は3である。本手法で作成される自由曲面は、ほとんどの部分で ∞ 回微分可能な滑らかな曲面である。なお、図1(b)は外形状を一辺400mm正方形とし、中央の面の高さを100mmとして計算した場合の斜投影図である。図2(a)に示すように自由曲線は任意形状であり、図2(b)に示すように任意形状の曲面を作成することができる。当然、接する曲面の曲率を合わせることも容易であり、曲面の勾配分布や曲面で囲まれる体積も線積分により容易に求めることができる。なお、無限に大きい自由曲面や特異点を含む自由曲面、滑らかでない自由曲面なども作成することができる。作成可能な曲面形状には制限があるが、金型のCAD・CAMなどの分野に効果を示すものと思われる。

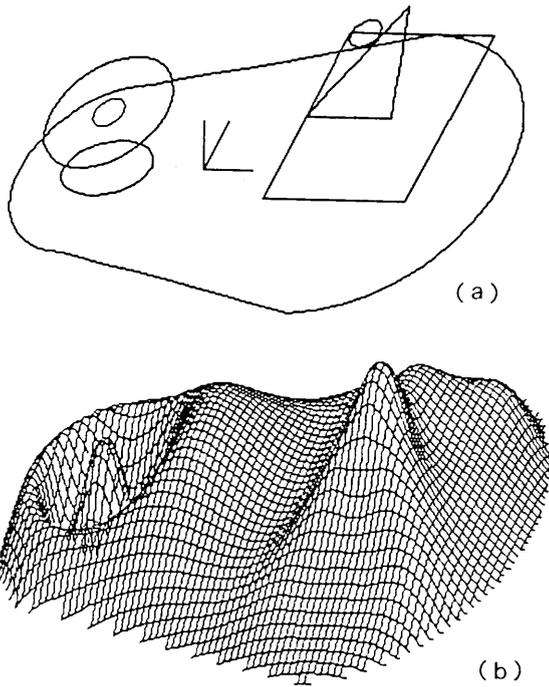


図2 積分方程式により得られた自由曲面
 (a) 入力データ
 (b) 自由曲面

Free-form surface obtained by integral equation
 (a) Input data
 (b) Free-form surface

4. CAEに関する工夫

有限要素法での自動要素生成機能の発達により、3次元物体の解析も容易になりつつある。しかし、複雑な内部熱発生分布がある場合や、複雑な物性値の分布を伴う解析を行うことは困難である。これらの分布が、実験的に得られている場合は、そのデータを使用することができるが、設計段階での解析では、困難を伴う。そこで、3次元解析では等値面を入力し、これらの値から自動分割された要素に自動的に値を与える積分方程式を用いた方法を提案する。本手法は、上記の自由曲面を作成する方法を3次元に拡張したものである。なお、2次元問題では等高線を入力する。CAEにおいて、有限要素法の代わりに境界要素法を用いことにより、データ作成が容易になることが知られているが、内部熱発生分布などがある場合は通常、領域積分のために領域内を有限要素法のように分割しなければならない。そこで、境界形セルの考えや改良された多重相反境界要素法を提案し、形状および熱発生分布の等高線を入力するだけで解析可能であることを示した³⁻⁹⁾。結果から原因を求める逆解析を、市販の順解析のために作成されているCAEソフトウェアで行うには、繰り返し計算が必要であり、しかも解が得られない場合が多い。しかし、境界要素法の基礎式を連立させることにより、容易に逆解析が行える場合がある¹⁰⁾。

5. CAEに関する計算事例

滑らかな分布をもつ内部発熱を伴う物体の温度分布を有限要素法で解析するために必要となる、三次元物体に滑らかな内部熱発生分布を与えるための計算例として、図3に示すような一辺10mmの立方体に滑らかな分布を与えるための計算例を示す。図4に示すように、 $x = 0$ mmの面において内部熱発生量 $W_1 = 10$ 、 $x = 10$ mmの面において $W_1 = 0$ であり、他の面では $\partial W_1 / \partial n = 0$ とする。図4の上の平面図には $W_1 = 3$ の等値面、下の正面図には $W_1 = 7$ の等値面を示す。図5に高さ $z = 2$ mm

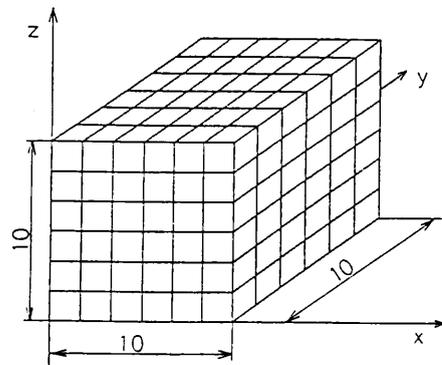


図3 形状と要素
 Shape and elements

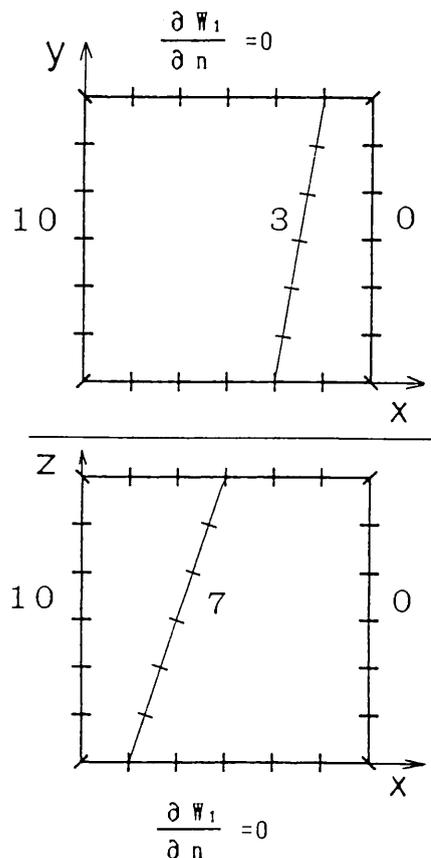


図4 等値面
 Equal value surface

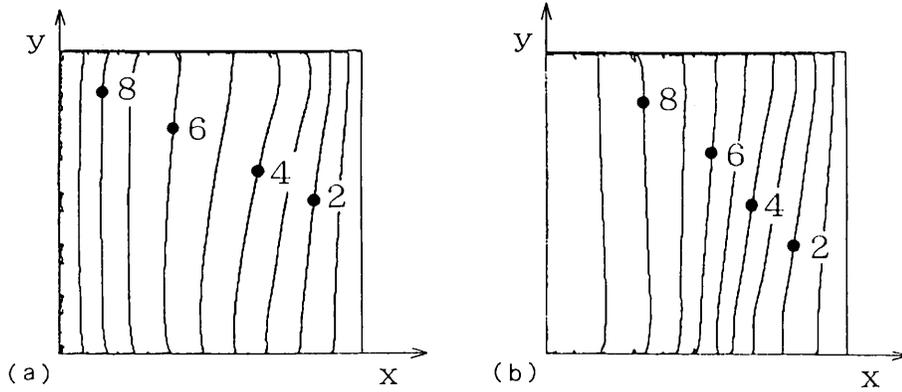


図5 分布
 (a) $z = 2 \text{ mm}$
 (b) $z = 8 \text{ mm}$
 Distribution
 (a) $z = 2 \text{ mm}$
 (b) $z = 8 \text{ mm}$

位を与えて、その温度分布を逆に求める。図6 (a)に断面を示す半径100mmの円柱には、外力が作用していないものとし、図6 (b)に示す法線方向の変位分布 u_n は次式で与えられるものとする。

$$u_n = d[\cos(2\theta) + 1] \quad (9)$$

ただし、 θ は角度であり、 $d = 0.1 \text{ mm}$ とする。ヤング率210GPa、ポアソン比0.3、線熱膨張係数を $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とし、平面ひずみ問題として計算する。図7 (a)に計算により求められた接線方向の変位成分を考慮した変位分布を示す。図7 (b)には円柱の表面の温度分布を示す。

変位成分を考慮した変位分布を示す。図7 (b)には円柱の表面の温度分布を示す。

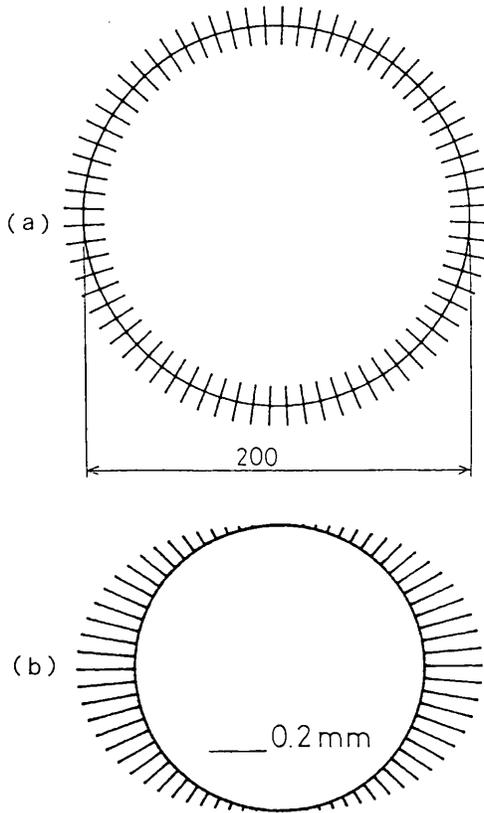


図6 円柱における逆解析(条件)
 (a) 円柱の断面
 (b) 与えられた法線方向の変位分布

Inverse problem on circular column (Given condition)
 (a) Cross section of circular column
 (b) Given normal displacement distribution

および $z = 8 \text{ mm}$ の面における計算により得られた分布図を示す。本手法は、複雑形状であっても任意の三次元分布を少ないデータ入力で与えることができる。

温度分布を持った円柱の熱膨張による法線方向の熱変

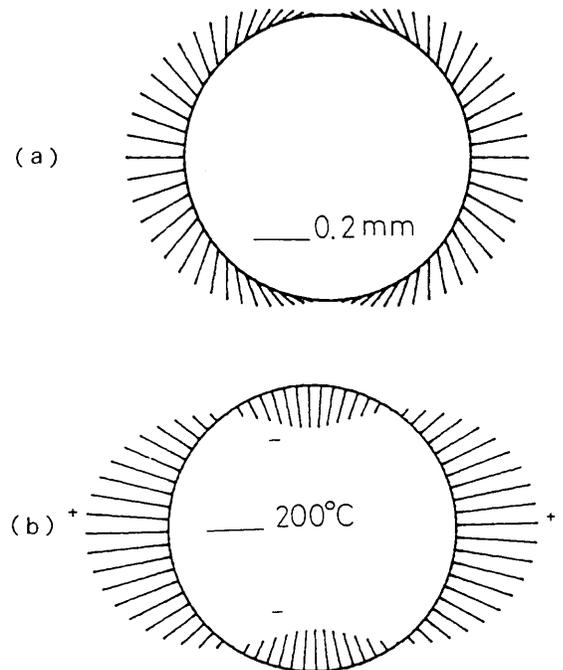


図7 円柱における逆解析(解)

(a) 実際の変位
 (b) 温度分布

Inverse problem on circular column (Solution)
 (a) Actual displacement
 (b) Temperature distribution

次に、図8 (a)に断面を示すような隅角の半径Rを考慮した一辺200mmの正四角柱の逆問題を解く。図8 (b)に示すようにx軸方向に0.2mmの熱変形を与え、y軸方向の変位を0.0mmとするための温度分布を求める。隅角の半径部の法線方向の変位分布 u_n は式(9)を用い

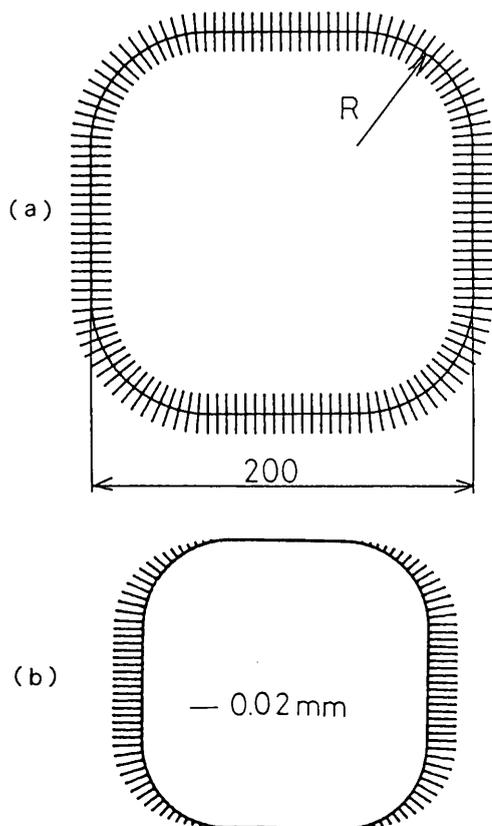


図8 四角柱における逆解析 (条件)
 (a) 四角柱の断面
 (b) 与えられた法線方向の変位分布

Inverse problem on square column (Given Condition)
 (a) Cross section of square column
 (b) Given normal displacement distribution

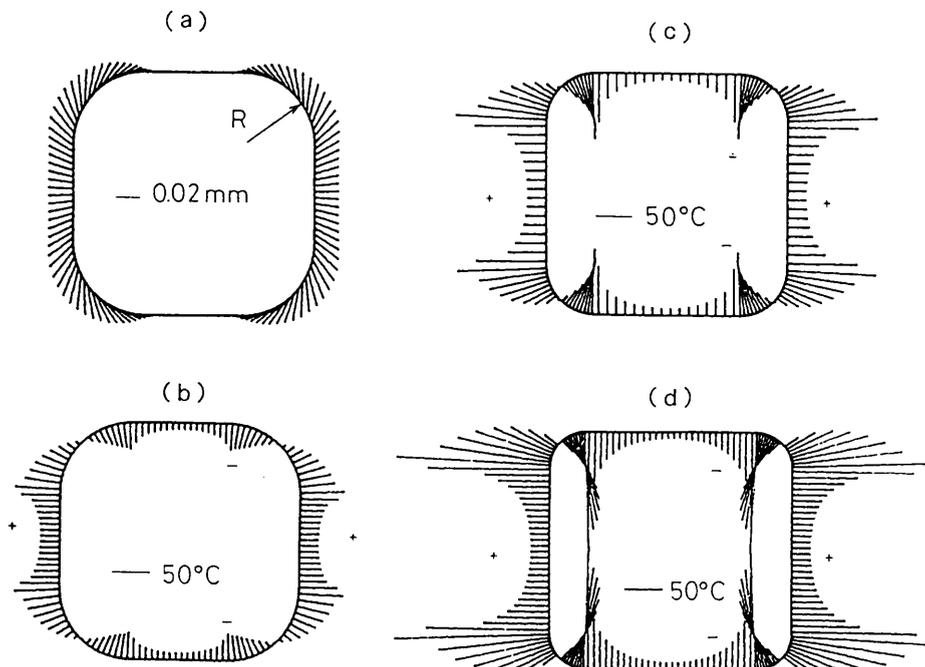
て滑らかに変化させる。図9 (a) に隅角の半径 $R = 60$ mm の場合の接線方向の変位成分を考慮した変位分布を示す。図9 (b), (c), (d) にそれぞれ隅角の半径 $R =$

図9 四角柱における逆解析 (解)

- R = 60mm
- (a) 実際の変位
- R = 60mm
- (b) 温度分布
- R = 40mm
- (c) 温度分布
- R = 30mm
- (d) 温度分布

Inverse problem on square column (Solution)

- R = 60mm
- (a) Actual displacement
- R = 60mm
- (b) Temperature distribution
- R = 40mm
- (c) Temperature distribution
- R = 30mm
- (d) Temperature distribution



60, 40, 30mm の場合の表面温度分布を示す。隅角半径を十分小さくすると隅角部での温度変化がきわめて激しくなる。従って、このような場合は現実には生じ得ないものと思われる。なお、以上の計算においては、一定要素を用い、境界積分はすべて解析積分を使用した。本手法は非定常熱応力の逆問題にも適用可能である。

6. 結論

新しく提案した自由曲面作成理論を用いることにより、容易に自由曲面が作成できることを示した。また、CAEにおいて必要な分布する入力データを容易に作成する方法を示した。また、順解析のためのCAEシステムでは解析が困難な問題も、境界要素法を活用した逆解析手法を用いることにより容易に解析することができる場合があることを示した。以上の方法を用いることにより、限られた分野ではあるがデータ入力の低減化が可能となる。

参考文献

- 1) 落合芳博, 境界積分方程式による曲面の創成法, 日本機械学会設計システム部門講演会論文集, p.255-260 (1993)
- 2) 落合芳博, 金型用CADのための自由曲面創成法, 1993年度精密工学会秋季大会講演論文集, p.433-434 (1993)
- 3) 落合芳博, 石田良平, 関谷壮, 境界要素法による熱発生を伴う二次元定常熱応力解析, 日本機械学会論文集 (A編), Vol.158, No.552, p.104-108 (1992)
- 4) 落合芳博, 西谷弘信, 日本機械学会論文集 (A編), Vol.59, No.557, p.219-224 (1993)
- 5) 落合芳博, 日本機械学会論文集 (A編), Vol.59,

- No.559, p.367-371 (1993)
- 6) 落合芳博. 境界要素法による熱発生を伴う軸対称熱応力解析. 日本機械学会論文集 (A編). Vol.59, No.564, p.1848-1853 (1993)
- 7) 落合芳博. 境界要素法による任意物体力を伴う応力解析. 日本機械学会論文集 (A編). Vol.59, No.565, p.1691-1696 (1993)
- 8) 落合芳博. 改良された多重相反法による熱伝導解析. 第71期機械学会全国大会講演会論文集. Vol. A, p.35-37 (1993)
- 9) 落合芳博, 石田良平. 境界要素法による直交異方性体の二次元非定常熱伝導解析. 日本機械学会論文集 (B編). Vol.59, No.568, p.3906-3912 (1993)
- 10) 落合芳博. 境界要素法による熱応力問題の逆解析. 日本機械学会計算力学講演会論文集. p.347-348 (1992)

生理反応からの快適性研究のアプローチ

— 皮膚温熱画像解析による衣服圧刺激が人体に及ぼす影響 —

The Effect of Pressure Stimulation with Wear and Thermology upon Skin Temperature

石倉 信作* 山本 貴則*
Shinsaku Ishikura Takanori Yamamoto

山前 直子** 山名 信子**
Naoko Yamamae Nobuko Yamana

(1993年11月2日 受理)

We studied on the physiological effects of the compression in lower limbs upon the changes of skin temperature. The test was made on ten female subjects wearing the different elastic supports type of panty-stocking (PS). The skin temperature was measured by using thermogram.

Main results are summarized as follows :

- 1) Skin temperature of hands was increased by wearing PS.
- 2) The compression in the lower limbs with PS alter the mechanism of body temperature regulations as a consequence of the stimulation of the pressure receptor.
- 3) Thermography can be a possible measure for giving physiological indices of the pressure in wear, because the skin temperature differed in compliance with each types of PS.

1. 緒 論

身体が衣服によって圧迫されると、衛生的および運動機能面に影響が生じるばかりでなく、快適感あるいは不快感など種々の感覚が生じるとされる。

身体に適合した衣服圧を設定することは、製品用途や機能性にとって衣服設計の重要ファクターとなる。衣服圧を積極的に取り入れた製品には、スポーツウェア、整容下着、靴下、サポータ、パンティストッキングなどがあり、これら製品は身体への圧迫作用や機能により、運動機能性、美的整体、美的表現としての用途から医療用まで幅広く応用されている。それらの製品は標準的なサイズで設計されている。しかし人間の体型、サイズは一様でないため、ある意味の最適衣服設計とはいえず、人によっては不快感覚^{1,2)}や作業能率の低下³⁾をもたらす。

そのため体型にあった最適衣服圧を設定することは、不快感を解消できると共に快適性製品の開発にもつながる。

一般に皮膚表面にある圧覚が刺激されると、刺激が脳部位の頭頂葉にある感覚皮質へと伝達され認知される。一方、皮膚圧迫は種々の自律機能に影響を及ぼすことが知られている。例えば、高木ら^{4,5)}は半側の側胸部を局所的に圧迫すると、皮膚血管運動や発汗が変化することを示した。皮膚血管運動が変化するならば、皮膚血管運動を反映する皮膚温変化から皮膚圧迫の程度を評価することが可能であろう。

本研究は、衣服圧に対する生理的变化をサーモグラフ⁶⁾を用いて迅速に定量化することが可能かどうかを検討するために、下肢部を例として種々圧迫強度を変えて圧迫したときの皮膚温変化を考察した。

皮膚圧迫と皮膚温との関係については多くの研究があるが、いずれも接触型による皮膚温の点計測であった。しかし、最近になって、広領域の温度情報を二次元でしかも迅速に計測および評価できるサーモグラフ（赤外放

* 生産技術部 繊維生産技術研究室

** 京都女子大学 家政学部 生活造形学科

射温度計)が臨床診断に利用されている。これまでサーモグラフィの衣服への利用は、着衣時の身体の皮膚温計測では表面熱放射しか計測できない難点から2, 3の応用例^{7,8,9)}しか見られなかった。最近、圧迫を対象とした杉本¹⁰⁾らによる報告がわずかにあるだけである。

* 1 : サーモグラフィは、熱画像解析としての撮像手法であり、サーモグラムは熱画像そのもの、サーモグラフィは撮像装置を指す^{11,12)}。

2. 実験方法

(1) 実験方法

本実験では、ハンテイストッキング(以下、PS)の下肢部への身体圧迫の場合に、人体各部位での皮膚温の生理的反応を検討した。

PSは長時間着用するものであるが、人間が身体圧迫による外部刺激に対し顕著に体温調節作用として刺激インパルス応答が生じる過渡時間は20分前後とする報告²⁾もあることから、着用時間は20分間に設定した。計測は、着用前、着用直後、5分、10分、20分目、そして脱衣後は直後、脱衣10分、20分目をサーモグラフィで測定することとした。

(2) 試験試料

PSタイプは、それぞれ足首、下腿、大腿部で衣服圧が異なるサポートPS、ハイサポートPSの2タイプと足首、膝部、大腿部、ハンティ部のみを局部的に圧迫する足首圧迫PS、膝部圧迫PS、大腿部圧迫PS、ハンティ部圧迫PSの4タイプの計6タイプである。各PSタイプの衣服圧構成を、表1に示した。

表1 PSの衣服圧構成
The pressure in wear with each PS.
(mmHg)

タイプ	足首部	下腿部	膝部	大腿部
ハイサポートPS	9	7	7	5
サポートPS	7	5	5	3
足首圧迫PS	9	3	3	3
膝部圧迫PS	3	7	7	3
大腿部圧迫PS	3	3	3	5
ハンティ部圧迫PS	3	3	3	5

(以下、ハイサポート、サポート、足首部PS、膝部PS、大腿部PS、ハンティ部PSで呼称)

(3) 測定装置と解析処理速度

測定環境は、外乱の赤外線の影響を受けないよう恒温暗室とした。これは、臨床診断で用いるサーモグラフィ解析の環境条件に準拠した。測定装置は、JIS T-1141による医用赤外撮像装置に準拠したNEC三栄製6 T62医用サーモグラフィ解析システムを使用した。

人体皮膚温は、測定距離2.5mで測定した。計測精度

は、次の仕様で解析した。

- 1) 最小検知温度差: 30℃黒体炉にて0.1℃で測定し、解析は、S/Nを0.025℃まで改善した。
- 2) 最小検知寸法: 測定距離1mで1.74mm幅、10mで15mm幅確保
- 3) 色分解能: 64色、64階調
- 4) 熱画像一面面取込みフレームタイム1秒
- 5) 熱画像データ個数は、全体で256×207ドット

(4) 被験者

被験者は、健康成人女子10名(21~27歳)を対象とした。実験環境は、温度27±1℃、湿度60±5%の至適温度領域内³⁾(26~28℃)にて、ブラジャーとショーツで少なくとも30分前から安静にし、外部刺激の影響を受けないよう留意した。

個体差に対する取扱については、各被験者のPS着用前後における皮膚温の増減変化率を算出し、10人の平均値を代表値で示した。なお皮膚温の増減変化率(kn)は、各被験者の下肢部圧迫前の皮膚温をT_{s1n}とし、PS着用で下肢部圧迫後と緩和後の皮膚温をT_{s2n}としてknを求めた。そして10人の平均値K10を代表値で示した。

$$\text{増減変化率}kn = \frac{T_{s2n} - T_{s1n}}{T_{s1n}} \times 100 \quad (n = 1 \sim 10)$$

$$\text{平均値}K10 = \sum_{n=1}^{10} kn / 10 \quad (n = 1 \sim 10)$$

* 2 : 至適温度領域とは、暑くも寒くもない環境温度状態で、産熱と放熱が釣り合った温度域を総称する。

(5) 平均皮膚温算出法と統計処理

本装置システムは、画像処理機能があり熱画像データから任意部分の温度が検出可能なため、全被験者正面の裸体にて計測可能な、上半身、上肢部、腹部、左右手掌部位を領域別に個々に平均皮膚温を算出した。さらに各被験者10人の平均値によって、部位別の平均皮膚温とした。PS装着による平均皮膚温変化の有意差は、16色階調にて皮膚温(約1200ドットデータ)差をt検定した結果では、0.3℃差(変化率で約1%)は信頼度が0.001で高度な有意差、0.1℃差(変化率で約0.33%)でも信頼度0.05で有意差があるといえる。

3. 結果

(1) 身体圧迫効果と人体サーモグラフィ

PS着用による人体サーモグラム(以下、熱画像)を図1に示した。左縦列はサポートPS、右縦列はハンティ部圧迫PSを着用した後の経過時間による熱画像パターン変化を示す。サポートPS(図左)では、着用5分を経過してから熱画像パターンに変化が現れ、上半身部の皮膚温は上昇した。ハンティ部圧迫PS(図右)でも、着用後は

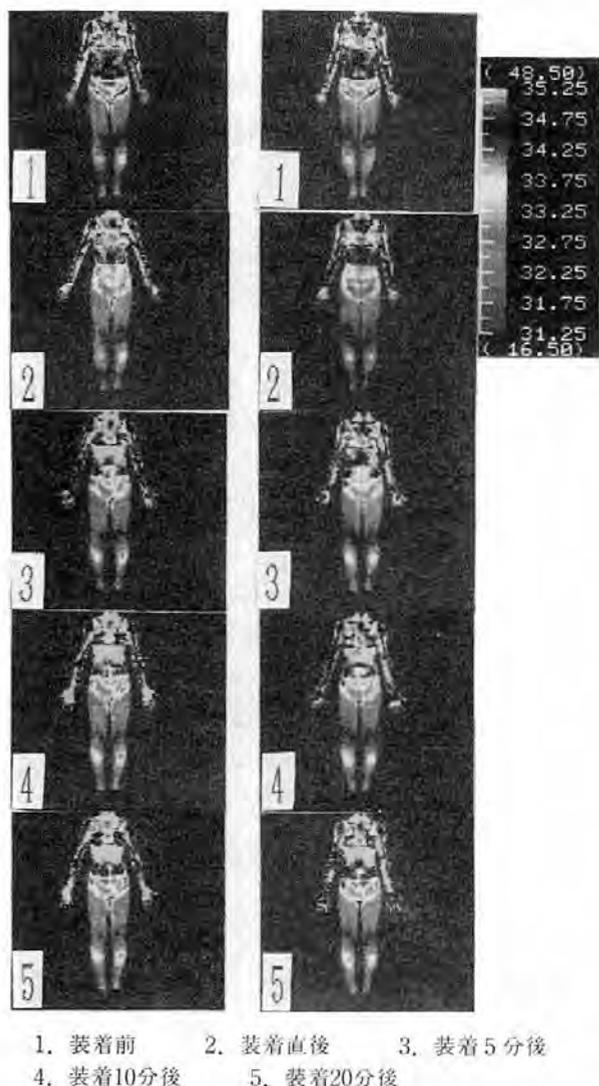


図1 PS着用における人体サーモグラム (左縦列; サポートタイプ, 右縦列; パンティ部圧迫タイプ) Thermogram of the human body with PS. Left part is the support PS and right part is compression PS in the region of the pants.

サポートPSと同様に上半身の皮膚温が上昇した。すなわち下肢部圧迫により、上半身部の皮膚温に何らかの影響を及ぼしている現象が熱画像から観察できた。なお、下肢部の皮膚温変化は、PSで下肢部を被覆しており圧迫に対しての真の皮膚温は熱画像解析から観察できなかった。

これらの現象から、下肢部への圧迫部位と圧迫強度により、皮膚温に及ぼす変化に違いがあるか検討した。圧迫強度、圧迫部位の異なる各PSタイプを用いた場合の皮膚温変化を熱画像解析した。図2は、下肢部を各タイプPSで身体圧迫した時の着用前、着用後5分、10分間隔、脱衣後の上半身部の平均皮膚温変化を、着用前の値を基準とした変化率で示した。図中の平均皮膚温変化は、PS着用前の皮膚温をゼロとし、皮膚温上昇はプラス(+)変化率を、皮膚温下降はマイナス(-)変化率を表わしている。下図は、圧迫強度を足首、膝、大腿、パンティ

部で局部的に強くしたPSを着用した場合である。サポートPSとハイサポートPSを比較すると(図上)、両PSタイプとも着用直後にわずかに皮膚温が下降する傾向にあるが、装着5分後では皮膚温が上昇していた。そしてその後10分、20分後も皮膚温は着用前よりも高い状態を維持した。また脱衣後は緩やかに皮膚温が下降したが、20分後でもPS着用前の元の状態には戻らなかった。なおハイサポートPSで、皮膚温変化がやや高く上昇する傾向にあった。

同じく、下図は局部圧迫PSの4タイプ着用で、足首、膝、大腿圧迫タイプは、着用後から皮膚温は上昇し20分経過しても装着前よりも高い状態を維持した。ただパンティ部圧迫PSで、着用直後、5分後で皮膚温が下降していたが、10分後、20分後では皮膚温は上昇していた。

以上、下肢部への各PS着用による違いで、上半身部の平均皮膚温の上昇が観察された。しかし各PSタイプ着用による平均皮膚温変化の違いの有意性は、熱画像解析から得られなかった。そこでPS着用による下肢部圧迫で、左右の手掌部位の皮膚温が顕著に上昇している点に着目した。すなわち、左右手掌部位の皮膚温変化が圧迫強度や圧迫部位によって異なるかどうかを検討した。

(2) 各PS装着時の手掌部位の皮膚温変化

図3は、下肢部を各タイプPSで身体圧迫する着用前、

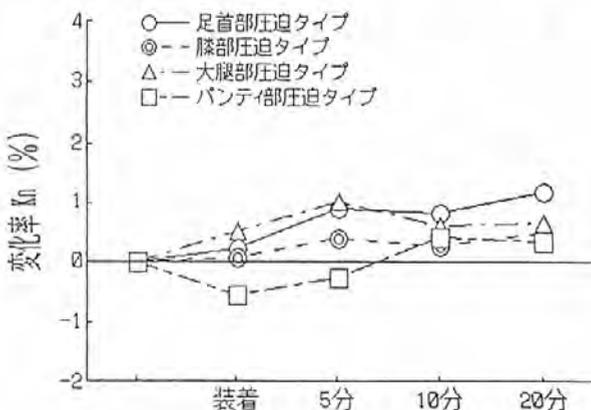
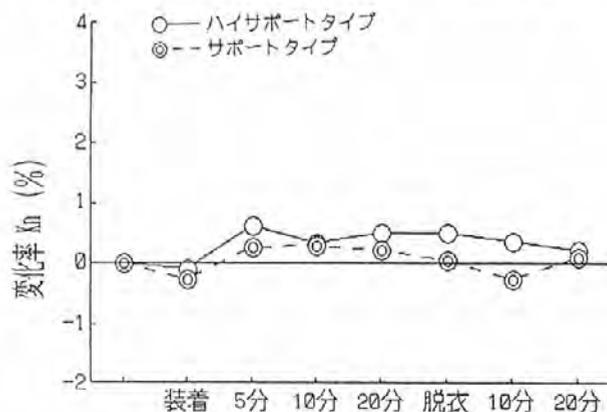


図2 各タイプPS着用における上半身皮膚温の変化

The changes of the upper half of the body temperature with each PS.

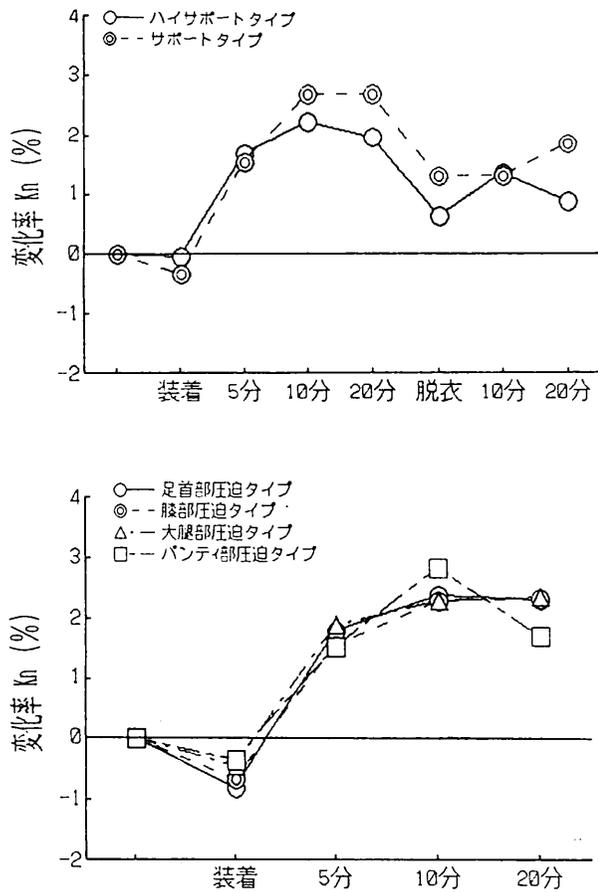


図3 各タイプPS着用における右手掌部皮膚温の変化
The changes of right palm temperature with each PS.

着用直後、着用5分、10分、20分後と脱衣直後、脱衣10分、20分後の右手掌部の皮膚温変化を示した。

サポートPSとハイサポートPSを比較すると、両PSタイプとも着用直後でわずかに右手掌皮膚温が下降した。そして、着用5分後では右手掌皮膚温が有意に上昇し、その後、10分後、20分後まで有意に高い状態を維持した。また脱衣直後の右手掌皮膚温は下降したが、脱衣10分、20分後でも着用前の状態に戻らず、右手掌皮膚温は高い状態を維持した。

一方、下図は足首、膝、大腿、パンティ部で局部的に強くした4タイプのPSを着用した場合の右手掌皮膚温の変化のグラフである。4タイプの局部圧迫タイプのPS着用とも、着用前に比べて着用直後の右手掌皮膚温は下降していた。そして着用5分、10分、20分後で、着用前よりも有意に右手掌皮膚温が上昇しており、高い状態を維持した。

以上、圧迫強度、圧迫部位が異なるPSタイプ着用の身体圧迫により、手掌皮膚温の変化に違いが生じていることがわかった。すなわち、下肢部への圧迫強度や圧迫部位の違いを手掌皮膚温の変化率として捉えることが可能であり、熱画像解析による圧迫に対する皮膚温測定の有用性を示唆している。

(3) 片脚部加圧による上肢部の皮膚温変化

(1) および(2)の実験はいずれも両下肢部を共に圧迫した状態で行った。そこで、片方の下肢部のみを圧迫しても上述の結果が得られるものなのか検討した。

図4は、左足首部だけをサポートで局部圧迫した圧迫前後の人体熱画像パターンと手掌部位だけを拡大した熱画像パターン例で示した。左足首部のみサポートで局部圧迫したにもかかわらず、圧迫後5分経過して左右の前腕から手掌部にかけて皮膚温は上昇し、圧迫後10分経過でも顕著に手掌皮膚温が上昇していた。同じような現象は、左膝部だけをサポートで局部圧迫した場合についても観察された。

次に、片脚部の足首部もしくは膝部を局部圧迫した場合に、圧迫前との手掌皮膚温変化と左右の手掌差に違いがみられるか検討した。図5は、左足首(上図)、左膝部(下図)を、それぞれ圧迫前と圧迫後の左右手掌部位の平均皮膚温を算出し、ヒストグラムで示している。図中のタテ軸は、サポート圧迫前の皮膚温をゼロとし圧迫5分後、10分後に上昇、下降した左右手掌部位の平均皮膚温を変化率(%)として算出し、ヨコ軸は圧迫時間で示している。それぞれ足首部、膝部を圧迫した5分後で、わずかに皮膚温変化の増減がみられたが、装着前と比べt検定から、皮膚温変化、左右差変化の有意差は得られなかった。しかし圧迫後10分経過した状態では、圧迫前、圧迫5分後に比べ手掌皮膚温が顕著に上昇し、t検定から皮膚温変化が高度な有意差が得られた。しかし左右差変化では有意差はなかった。この結果から、下肢部への身体圧迫は両脚部もしくは片脚部の圧迫でも、上肢部の左右の手掌皮膚温に影響をもたらすことがわかった。

4. 考察

本研究の目的は、個体差に応じた最適な被服圧設定ができないかということである。この研究を行った主旨として、最近のPSは衣服圧を高めて脚線美を表現することに主眼をおいている傾向がある。そのためPSなどによる圧迫で、生体に何等かの生理的影響をもたらしているのではとの疑問からである。PS着用による圧迫で皮膚温変化に何等かの影響をもたらすとすれば、ヒトにとって最適な被服圧を考える上で、皮膚温変化の計測が意義あるものと考えられる。

そこで、一定圧迫条件のPS着用により、下肢部に圧迫を加えて実験した。そして身体各部位の皮膚温がどのように変化するか検討した結果、特に手掌皮膚温が着用直後で一時的に下降する傾向にあった。その後、圧迫5分後で上昇し、圧迫の間(20分間)上昇傾向にあった。そしてPS脱衣後も、手掌皮膚温の上昇が続いた。

次に、PS圧迫強度をそれぞれ足首、膝、大腿、パンティ



図4 サポータによる左足首部の圧迫が手掌部の皮膚温に及ぼす影響

The effects of left-ankle compression with supporter upon the palm skin temperature.

部で局部的に強くした場合、手掌皮膚温の変化を検討したところ、いずれの場合でも手掌皮膚温は上昇する傾向にあった。さらに個体差でバラツキはあったが、個々の手掌皮膚温の変化に特徴が得られた。特にバンティ部、膝部圧迫PSを着用した場合は、手掌皮膚温変化が高い傾向にあった。

これまでの圧迫と皮膚温変化に関する研究では、久野¹⁰⁾の圧迫部の対称対側が発汗するという報告があり、高木^{1,5,6,11)}はそれを皮膚圧迫による半側発汗反射とした。これは、左腋窩部と右尻部を同時に圧迫した時に生じる交叉性の半側発汗反射である。この場合、皮膚温におよぼす圧の影響が消失せず、余韻が10分程度まで持続するとしている。齊藤¹²⁾も両腋窩部への圧迫による発汗抑制と一致する発汗反射では、発汗は圧迫がなくなると、すぐに元の状態に戻る。しかし皮膚温に及ぼす圧迫の影響では、圧迫が除去された後も消失することなく、10~20分間持続すると報告している。また河合¹⁵⁾は、側胸部片側あるいは両側を圧迫したときの鼻甲介温は上昇し、対側は下降する。そして両側圧迫時は左右とも下降するが10~15分で元に戻るとして、半側発汗反射の挙動とは違う点を報告している。圧迫の強さが強いとき、除圧後も温度上昇の効果も続くとし、発汗反射における除圧と同時に発汗が減少する傾向とは異なるとしている。さらに伊藤¹⁵⁾は前腕、下腿圧迫時の圧迫より先端の皮膚温を測定したとき、圧迫側と同じ側の皮膚温は下降し、

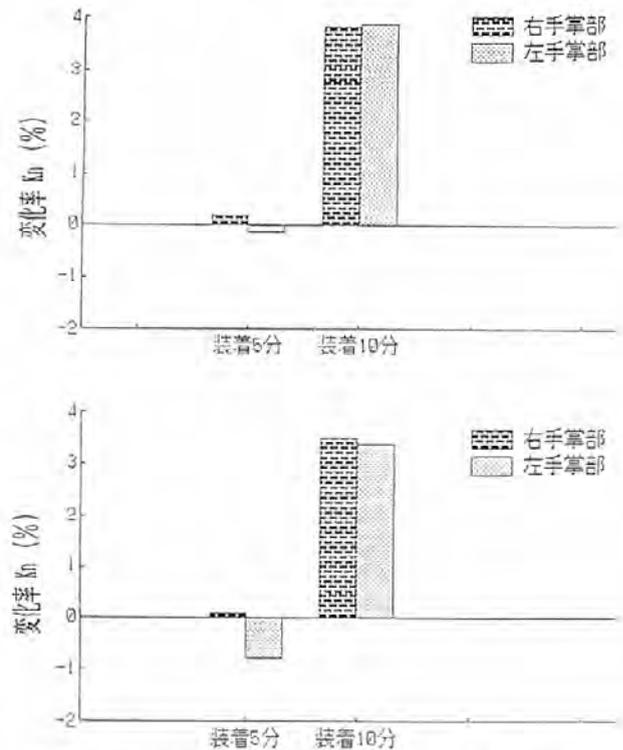


図5 サポータによる局部圧迫時の手掌部皮膚温の変化
上図：左膝部圧迫 下図：左足首部圧迫

The changes of palm skin temperature on partial compression with supporter. ; The compression parts are left knee in the upper figure and left ankle in the lower figure.

対側皮膚温は上昇すると報告している。本研究における、圧迫による手掌部の皮膚温変化は上述の研究結果と一致する。

さきに述べたように、圧迫による皮膚温や鼻甲介温、発汗の変化は、圧迫部位により異なった挙動を示す場合と、圧迫部位が異なっても共通の挙動を示す場合がある。

本研究では、下肢部の全体領域を、両側圧迫した状態であるが、PS圧迫により上半身の皮膚温は直に上昇した。その上昇の変化はサーモグラフにより熱画像として顕著に現れたが、部位により、特に上肢部の手掌部の皮膚温で顕著に現れた。ただ手掌部に限れば、圧迫直後は個体差により皮膚温が上昇か下降のいずれかに分かれた。そしてその後は皮膚温は上昇し、脱衣後は下降する傾向にあるが手掌皮膚温は元の状態に戻らなかった。また局部圧迫による皮膚温変化でも、個体差で皮膚温変化が異なるが、圧迫部位によって皮膚温変化に違いが見られた。

皮膚温の上昇は皮膚血流量の増加を反映し、その増加の大部分が体温調節機構の作用メカニズムに帰因する。ここで皮膚、特に手の血管には豊富な交換神経支配の収縮性神経(α -アドレナリン作動性)があり、この血管拡張は高温環境下で神経の緊張低下に起因する¹⁴⁾。

本研究は、至適環境温であり、この皮膚温上昇は、PSの被覆保温によるものでなく、圧迫に関係した皮膚温上

昇であると考えられる。すなわち、PS装着による下肢部への身体圧迫は、下半身に対する上半身への圧-発汗反射が生じ、上半身の皮膚温が変化すると推測した方が妥当と考えられる。さらに下肢部の片脚側への局部加圧によっても、左右の下肢部圧迫に関係なく上部の手掌皮膚温が上昇している。このことから、下肢部への圧受容器刺激による上半身への圧-発汗反射現象を裏付けている。

久野¹³⁾は、温熱性刺激による場合、刺激後から皮膚温が上昇するまでおよそ10~20分程度の潜伏時間があり、温度上昇は漸進的である。しかし精神的刺激による場合は、刺激直後すぐに反応して皮膚温が上昇する。ただしその持続は刺激が加えられている時間だけで、刺激除去直後では直ちに元に戻ると報告している。また、緒方と市橋¹⁴⁾は、最初、姿勢の変化により温熱性だけでなく、精神性による発汗の影響もあるとしている。

林¹⁵⁾らは、圧反射作用に影響を与える場合としてマイナー法で手掌部の発汗を確認している。精神的ストレスによる暗算計算や電気的刺激による緊張下で、片方腋窩部を圧迫したときの未圧迫側の手掌部に発汗増加が生じる。座った姿勢でも、足裏のわずかな痛覚刺激でさえ、精神性発汗が生じる。したがって、PS圧迫直後で見られる個体差による手掌皮膚温の下降は、精神性発汗に対する“圧-発汗反射”の考え方を示唆している。

本研究で、手掌皮膚温は圧迫直後では一時的に下降する傾向にある。その後は10分、20分後皮膚温は上昇状態にあった。そして脱衣後は、やや下降する傾向にあるが元の状態にもどらず、個体差によっては皮膚温が上昇したままか、下降する傾向を示した。手掌皮膚温は、通常、温熱性発汗は生じないと言われている。しかし今回のPS圧迫による手掌皮膚温の上昇は、個体差により精神性刺激と温熱性刺激の両方を受けている場合もあると推測される。これはPS装着による圧迫初期で精神性の興奮による圧-発汗反射が発現する被験者と発現しない被験者に分かれたことである。すなわち発汗が発現した被験者は、発汗に伴う影響で手掌皮膚温が低下した¹⁶⁾ためと推測した。その後圧迫時間の経過に伴い手掌皮膚温が上昇し、温熱性刺激に関係するものに切り替わるのではないかと推測した。杉本¹⁰⁾らは感覚受容器のルフィニ小体と温覚との関係を論じ、精神性刺激と温熱性刺激の切り替わりについて報告している。

PS着用時における官能感覚から、圧迫が精神的な緊張をもたらす自律神経系に影響を及ぼしていることも推測される。すなわち圧迫による拘束感の精神的緊張¹⁷⁾が、交感神経系の収縮性 α -アドレナリン作動性を抑制させ、手掌部の皮膚血流量をさらに増加させていることが推測される。今後は、PS着用時に官能評価を行ない、精神的

緊張程度と圧迫条件による違いを反映する手掌皮膚温の変化との関係を検討する必要がある。

5. 結 論

下肢部への身体圧迫が安静時の人体部位の皮膚温変化パターンにどのような生理反応をもたらしているか、異なった衣服圧と局部圧迫部位を持つPS装着後の人体各部の皮膚温に及ぼす影響をサーモグラフィ解析した結果、次のことが明らかになった。

(1) 人体サーモグラフィから、PS各タイプによる下肢部への身体圧迫で、上半身の特に手掌皮膚温を上昇させる現象が認められた。

(2) 手掌部皮膚温が上昇した理由として、下肢部への身体圧迫が、圧受容器を刺激して自律神経系の交感神経の緊張を低下させると推測した。

(3) PS各タイプにより、手掌皮膚温の上昇変化に違いがあることがサーモグラフィ測定からわかった。

これはサーモグラフィ皮膚温計測により、PSの衣服圧設計が利用可能であることを示唆している。

6. 最後に

本研究に際して、試料提供および被験者としてご協力頂いた(株)福助、京都女子大学の山名研究室の諸氏に厚く謝意を述べます。

参 考 文 献

- 1) 生田則子, フェンデーションの衛生学的研究, 第1報, 主観, 衣服気候および衣服圧への影響, 日本衛生学雑誌, 25, 344-691 (1970)
- 2) 大築立志, 登倉尋實, スポーツウェアによる身体圧迫が随意反応時間に及ぼす影響, デサントスポーツ科学, 14, 93-99 (1993)
- 3) 生田則子, 衣服による軀幹部圧迫の影響について—筋電図を中心とする検討, 山口大学教育学部研究論文, 26, 117-129 (1977)
- 4) 高木健太郎, 日本生理学雑誌, 11, 137-141 (1949)
- 5) 高木健太郎, 生体の調節機能, 中公新書, 東京, 中央公論社, 1979, p.28.
- 6) 高木健太郎, 「やぶにらみ」の生理学, 健友館, 1992, p.36-57.
- 7) 田村照子, 日本家政学会誌, 31, 461-463 (1980)
- 8) 渡辺ミチ, 田村照子, 日本衛生学雑誌, 34, 216-223 (1979)
- 9) 田村照子, お茶の水医学雑誌, 31, 225-241 (1983)
- 10) 杉本弘子, 奈良医学雑誌, 42, 509-518 (1991)
- 11) 日本電気三栄レポートNo.37, 医用サーモグラフィの原理と応用, 1988, p.2.

- 12) 藤正 巖. サーモロジ臨床診断学. BME, 3(7), 3-8 (1989)
- 13) 久野 寧. 汗の話. 東京, 光生館, 1981, p.48-54.
- 14) 中山昭夫. 温熱生理学. 東京, 理工学社, 1985, p.638.
- 15) 久野 寧, 高木健太郎. 生理学の重要課題. 南公堂, 1960, p.212-249.
- 16) 石倉信作, 大家治男, 福田正俊. 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料. No.2, p.25-31 (1992)
- 17) 菅原正志, 今中國泰. 伸縮性スポーツウェアが皮膚温分布に及ぼす影響. デサントスポーツ科学. 9, 237-264 (1988)

酸化クロム薄膜による 受圧管一体型圧力センサの作製

CrOx Thin Film Pressure Sensor Prepared on the Stainless Steel Diaphragm

鈴木 義彦* 竹中 宏***
Yoshihiko Suzuki Hiroshi Takenaka
野坂 俊紀* 小川 倉一**
Toshiki Nosaka Souichi Ogawa

(1993年11月2日 受理)

The pressure sensor with high gauge factor, high resistance and low temperature coefficient of the resistance was prepared directly on the SUS diaphragm. This sensor was made of Cr oxide thin films prepared by DC sputtering method with oxygen.

The piezo-resistance of the CrOx thin films was investigated. It has been found that the sensor characteristics are dependent upon the deposition conditions, such as oxygen partial pressure, DC power and substrate temperature. Higher substrate temperature was needed for high gauge factor. The piezo-resistance becomes large according to the oxygen pressure. The maximum value of $\Delta R/R=1.2 \times 10^{-3}$, comparable to Si crystal sensors, was obtained. At this condition, TCR is very small to be 50ppm. The output signal is linear to the pressure.

1. はじめに

近年半導体Si単結晶の歪抵抗変化を利用した拡散型センサが普及してきた。これは感度が高い、温度依存性がモノリシックに作製したICによって補正できる、ICプロセスで小型センサを大量に作製できるので比較的安価であるなどの長所がある¹⁾。しかしこのセンサを500kg/cm²程度の高圧力用として利用する場合、センサ部であるSiと流体圧力をセンサに導入する支持台との接続部で剥離を生ずるなどの問題がある。

高圧用という観点で現在の圧力センサについて検討すると以下の様に考えられる。

圧力センサは測定圧力とバランスする受圧装置の変位量を読みとる“変位式”と、圧力によってセンサ材料に誘起された“歪”による物性変化を電気信号として読み

とる“ひずみ式”に大別できる。変位式はブルドン管、ベローズ、ダイアフラム等の変位を読みとるタイプで、高圧力の測定に適しているが、装置が大きくなり、センサを小型にしたいという要求に合致しない。

一方ひずみ式では、ダイアフラムの変形をひずみセンサを利用して測定するものが主流で、小型センサが可能である。歪抵抗を測定しているので測定回路が簡単という特徴を持っている。感度が高いので近年広く利用されている半導体Siによる圧力センサはセンサと受圧管の接合部分が高圧力に耐えることが困難である。金属歪ゲージ(センサ)をダイアフラム(受圧部)に張り合わせたタイプは高圧センサに適しており、比較的溫度依存性が少ないが、出力が小さく、センサとダイアフラムの接着状態が素子特性に大きな影響を与えるので、同じ特性を備えた素子作製が困難である。

そこで支持台に直接センサを作製して、接着部分を省略すれば素子の再現性は向上し、小型、低消費電力センサが期待できる。ステンレス支持台に直接歪センサを作製するためには、薄膜の歪センサが必要である。最近で

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

*** 日本リニアックス株式会社

はアモルファスSi (あるいはマイクロクリスタリンSi) 薄膜による圧力センサが開発されている²⁾。このセンサはゲージファクター (抵抗の歪による変化) が大きく、比抵抗も高いのでセンサとして適しているが、アモルファスSiは抵抗の温度係数が大きいという欠点がある。またアモルファスSi系センサはシランガスを利用してプラズマCVDあるいは光CVDによって作製する必要があるが、シランガス利用設備が整っていない事業所での作製は不可能であり、またその使用に当たっては厳重な注意が必要である。

高周波マグネトロンスパッタ法でアモルファスSiを作製する場合はシランガスを利用しないので、上記の事業所にとって有効な作製法と考えられるが、この方法で成膜したa-Si膜では、我々の実験でも十分なゲージファクターが得られなかった。

金属のように抵抗温度係数(TCR)が比較的小さくて、Siのようにゲージファクターが大きく、また抵抗も大きな薄膜材料が最も望ましい。半導体はゲージファクターが大きく、また比抵抗も金属に比べて大きい。TCRも負の値で大きい。一方金属は抵抗、歪抵抗率が小さく、TCRは正の値で小さい。金属酸化物は作製条件によって金属から半導体、絶縁体まで、電気的特性を変化させることが出来るので、金属酸化物半導体が上記の条件を満足するセンサとして利用できないかと考えた。Crは金属の中で比較的ゲージファクターが大きいといわれている³⁾のでCr酸化物によって圧力センサを作製した。

本報告ではCr及びCr酸化物薄膜の作製条件と歪抵抗の関係について述べ、圧力センサとしての可能性について検討する。またこの薄膜による受圧管一体型センサの特性について述べる。

2. 実験方法

Cr及びCrOx薄膜は金属Crをターゲット(99.99%)とする直流(DC)スパッタ法により作製した。作製条件を表1に示す。Arガスと共に酸素ガスを導入し、全圧 6×10^{-3} Torrで成膜した。Arガスでプレスパッタを15分程度

表1 薄膜作製条件
The deposition conditions.

Ar ガス分圧 (Torr)	$5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$
O ₂ ガス分圧 (Torr)	$1 \times 10^{-3} \sim 0$
全 圧 (Torr)	6×10^{-3}
タ ー ゲ ャ ッ ト 材 料	Cr (99.99%)
電 力 (W)	80 160 240
印 加 電 圧 (V)	270 320 370
電 流 (mA)	300 500 650
基 板 材 料	SUS316, Si
基 板 温 度 (°C)	室温 及び 350
膜 厚 (nm)	150~200

行い、ターゲット表面を清浄状態にした後、さらに酸素ガスをCrOx成膜時と同じ分圧だけ導入して、成膜時と同じ条件で10分程度プレスパッタした後成膜した。これは酸素雰囲気中でスパッタするとターゲット表面の酸化状態が時間と共に清浄面と異なってくるので、ターゲット表面の状態を成膜時の定状的な酸化状態にして成膜時に膜組成が変化しないようにするためである。本実験では基本特性を測定するために $10 \times 10 \times 1$ mmのSUS316にSiO₂膜を500nm程度成膜し、基板として使用した。作製した膜の結晶構造はX線回折により評価した。比抵抗は4端子法により測定し、圧力による抵抗の変化は日本リニアックス社で通常に圧力センサ校正に使用している、油圧によってダイアフラムに圧力を加えるタイプの装置で測定した。

本来はゲージファクターを測定すべきであるが、ゲージファクターGは、 $G = (\Delta R/R) / (\Delta l/l)$ で表わすことが出来、この測定には圧力を加えたとき測定試料の長さの伸び率 $\Delta l/l$ を測定しなければならない。しかし、この測定を行うことが出来なかったため、本実験では成膜する基板のサイズ、材質及び測定圧力を統一して、圧力による抵抗変化率($\Delta R/R$)を測定すれば、センサとしての性能を比較できるので、試料、および測定条件を統一して圧力による抵抗変化率を測定した。測定圧力は 5 kg/cm^2 と一定にした。

3. 結果と考察

図1にCr薄膜の抵抗の圧力変化率($\Delta R/R$)と基板温度との関係を示す。ここで $\Delta R/R$ は歪抵抗の変化を意味

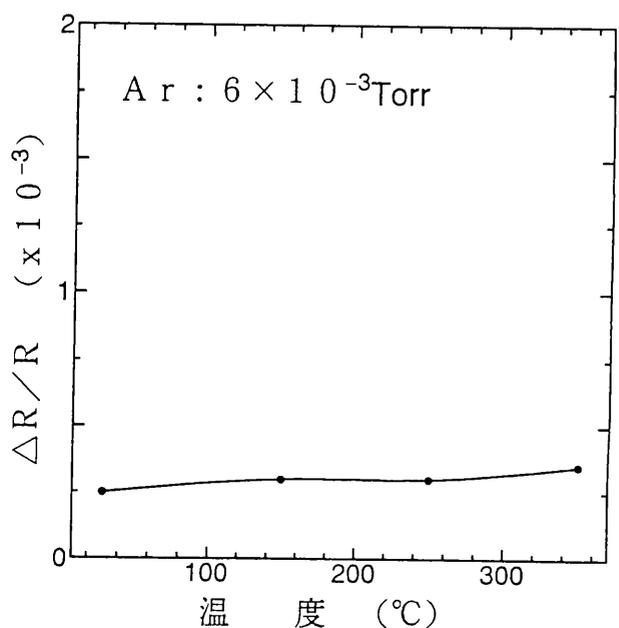


図1 Cr薄膜における抵抗の圧力変化率($\Delta R/R$)の基板温度依存性

Temperature dependence of the Cr thin film resistance change by the pressure.

しており、 ΔR は測定圧力 5 kg/cm^2 の抵抗値から圧力を加えなかったときの抵抗値 R の差である。成膜時の投入電力は 80 W である。基板温度を上げると $\Delta R/R$ は少し上昇しているが、 4×10^{-4} と小さい。X線回折パターンの半値幅は基板温度上昇とともに小さくなるので、Cr結晶粒径は大きくなっていると考えられる。Crによる歪センサでは、結晶粒径が大きいほど大きな歪抵抗変化が得られる。バルクのCrでは薄膜以上に結晶粒径が大きいので、バルクCrを薄く磨いてセンサにすれば良い事が分かる³⁾。しかしこの場合にはセンサが大きくなるし、抵抗値も小

さくなり、本研究の目標である、サイズが小さくてしかも半導体Siと同じように抵抗値が大きくて歪抵抗変化の大きなセンサとしては不適當である。

またCr薄膜では $\Delta R/R$ が小さいだけでなく比抵抗も $3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ と小さく本研究で目標としている圧力センサとしての性能にまで達していない。そこで酸素ガスを導入して成膜した。図2に基板加熱しないで作製したCrOx膜の抵抗の酸素ガス分圧依存性を示す。DC投入電力が 80 W では酸素分圧を変えても $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ までは、抵抗はそれほど大きな変化をしていないが、 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の酸素分圧で抵抗が無限大となり、絶縁物となる。 160 W では酸素分圧の増加と共に抵抗は少し上昇する程度であるが、 $8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で急激に比抵抗が増大した。図2と同じ成膜条件の $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性を図3に示す。左軸に矢印で示した値は酸素を導入しないで作製したCrの場合の値である。酸素分圧が上昇するにつれて $\Delta R/R$ が上昇している様子が分かる。最大の $\Delta R/R$ の時、TCRは 500 ppm であった。

基板を加熱すると酸化がより促進され、低い酸素分圧から酸化の効果が表れると期待される。したがって酸素分圧による抵抗や、歪抵抗の変化が緩やかになると期待できる。また基板温度が高いほど膜と基板の密着性も良い。そこで基板を 350°C に加熱して成膜を行った。

図4に基板温度 350°C の場合の抵抗の酸素ガス分圧依存性を示す。 240 W では酸素分圧 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で比抵抗は少し上昇しているが、 $7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で絶縁物となっており、抵抗の酸素分圧依存性の傾向は基板を加熱しないで成膜したときとほとんど変わっていない。基板温度 350

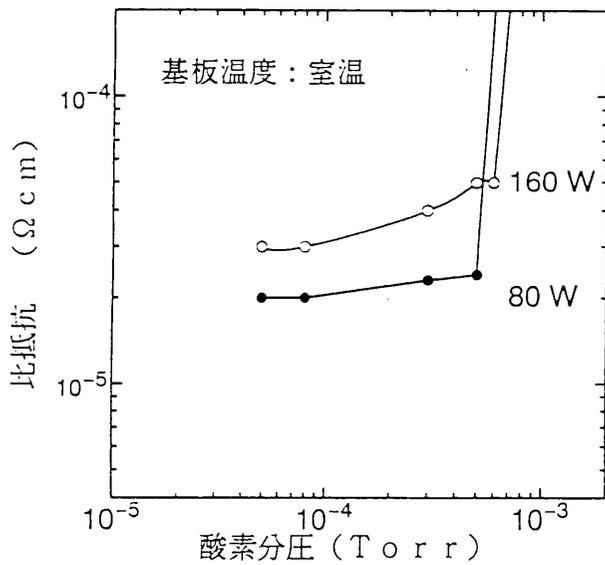


図2 室温で作製した膜の比抵抗の酸素分圧依存性
● : 80W ○ : 160W

Oxygen pressure dependence of the resistance of the CrOx films prepared at room temperature substrate.

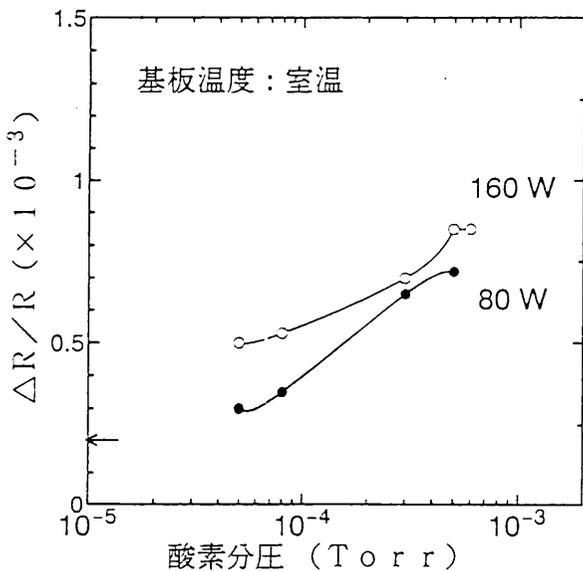


図3 室温で作製した膜の比抵抗の圧力変化率($\Delta R/R$)の酸素分圧依存性
● : 80W ○ : 160W

Oxygen pressure dependence of resistance change by pressure $\Delta R/R$ (substrate is at room temperature)

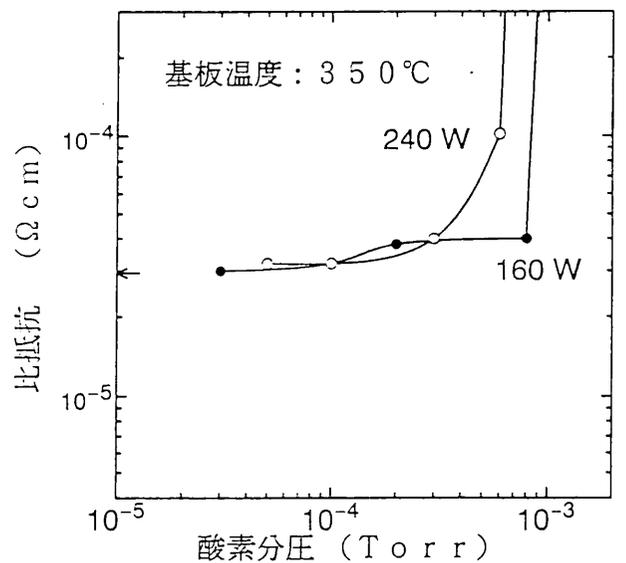


図4 基板温度 350°C で作製した膜の抵抗の酸素分圧依存性
● : 160W ○ : 240W

Oxygen pressure dependence of the resistance of the CrOx films prepared at substrate temperature of 350°C

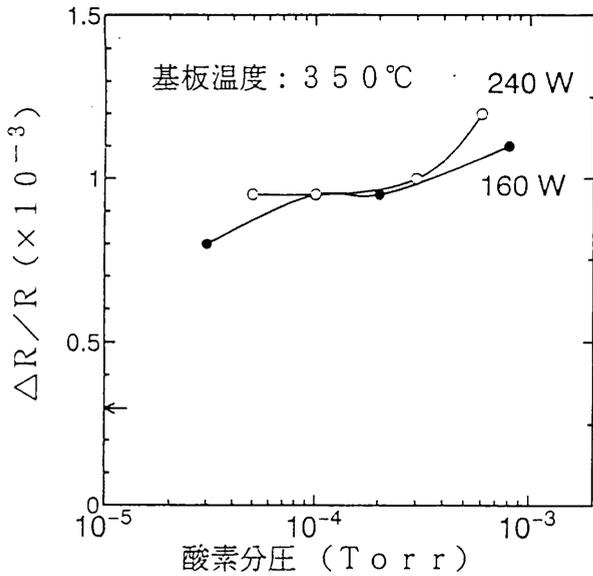


図5 基板温度350°Cで作製した膜の $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性
●: 160W ○: 240W

Oxygen pressure dependence of resistance change by pressure $\Delta R/R$ (substrate is at 350°C)

°Cでの $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性を図5に示す。室温基板の場合と同じく酸素を導入することにより $\Delta R/R$ は上昇し、酸素分圧 6×10^{-4} Torrで 1.2×10^{-3} となった。この値はこれまで我々が扱ってきたSi単結晶の圧力センサの値とほぼ同じ程度である。図6にこの時のTCRの酸素分圧依存性を示す。酸素分圧を増加させるとTCRが減少している様子が見られる。 $\Delta R/R$ が高い値であった 6×10^{-4} Torrの酸素分圧で50ppmと大変小さな値が得られ、TCRが小さくしかも圧力による抵抗変化率の大きな薄膜が得られたことが分かる。

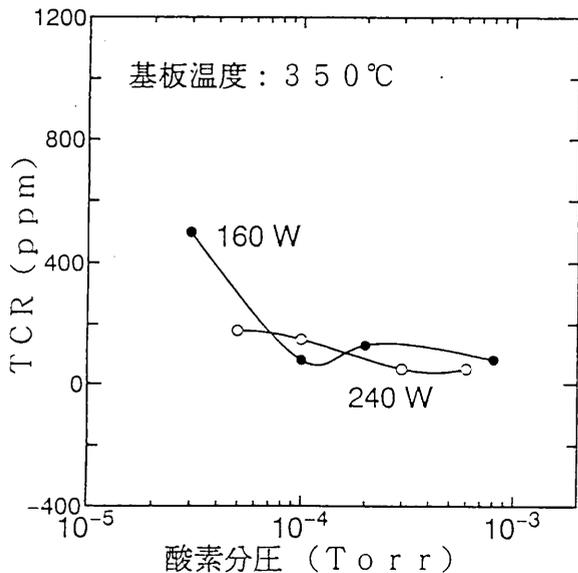


図6 基板温度350°Cで作製した膜のTCRの酸素分圧依存性
Oxygen pressure dependence of temperature coefficient of the resistance (TCR) (substrate is at 350°C)

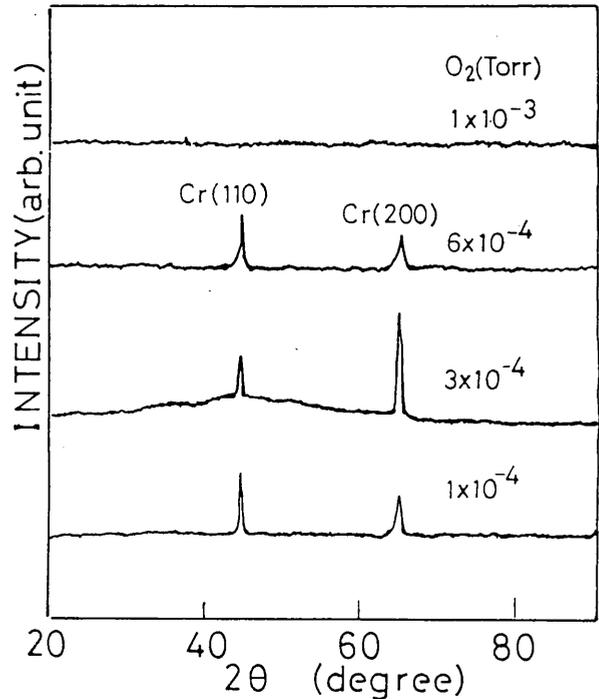


図7 X線回折パターンの酸素分圧による変化
(基板温度350°C, DCパワー240W)

The change of X-ray diffraction pattern by oxygen pressure.
(substrate is at 350°C, DC power is 240W)

酸素を導入してCr酸化膜を作製すれば感度の高い圧力センサになる事が分かったが、その膜の構造がどのようになっているのか調べるため、X線回折測定を行った。

基板温度が室温でも350°Cでもほとんど同じ傾向のX線回折パターンが得られたので、図7に基板温度350°Cにおける酸素分圧によるX線回折パターンの変化の様子を示す。

酸素分圧 1×10^{-3} Torrでは回折ピークは現れず、アモルファスである。 1×10^{-4} Torrから 6×10^{-4} Torrの間では酸素分圧を上げてCrのみのピークが現れ、Cr酸化物の回折ピークは現れない。この結果によると、抵抗がそれほど大きな値を示さず、酸素によって大きな変化を示さなかった酸素分圧の範囲(1×10^{-4} Torrから 6×10^{-4} Torr)では、結晶性Crが出来、抵抗が急激に無限大となる酸素分圧ではアモルファス状態の膜が出来る。この時、膜は急に透明となるので、酸化クロムの薄膜が出来ていると考えられる。図8にCr(110)面の回折ピークの半値幅の酸素分圧による変化を示す。X線回折ピークの半値幅は酸素分圧と共に増加する傾向にある。即ち酸素分圧とともに結晶粒径が小さくなると、 $\Delta R/R$ は増加しており、 $\Delta R/R$ の増加は結晶粒径の影響を受けている可能性があるが、さらに詳細な解析が必要である。

4. 受圧管一体型圧力センサの試作

上に述べたように、酸化クロム薄膜はシリコンと同程

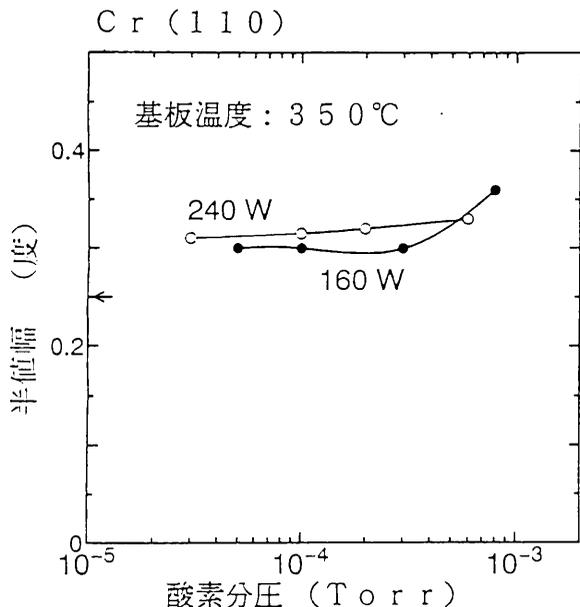


図8 酸素分圧によるCr(110)面の回折ピークの半値幅の変化
The change of HWMV of Cr (110) diffraction peak.

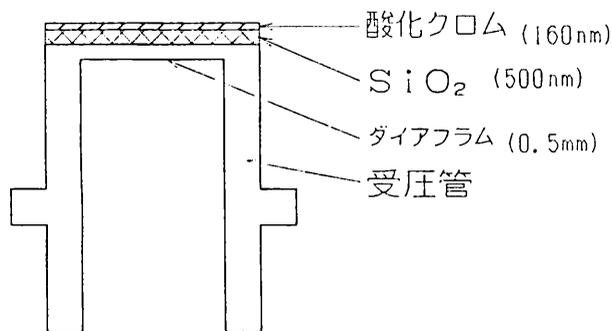


図9 受圧管一体型センサの断面図
The cross section of the sensor

度の歪抵抗変化が得られ、しかも半導体に比べてTCRが極めて小さいので、圧力センサとして利用する事が出来る。図9に受圧管一体型センサの断面図を示す。受圧管の材質はSUS630で受圧管ダイアフラム上に酸化シリコンをCVD法により500nm程度成膜してその上に酸化クロム薄膜を160nm程度成膜する。酸化クロム膜はフォトリソグラフィ法によって約45 μ m幅の細線パターンにエッチングして、通常よく利用されているブリッジ回路を組むような素子とする。測定電流は1.5mAであった。ブリッジを組むので圧力ゼロにおいてブリッジ出力が0である事が理想である。しかしセンサのばらつきや、回路パターンのばらつきなど種々の原因でオフセット電圧が生じるので、センサの回路微調整によってオフセット電圧を0にする。

圧力に対するセンサ出力の変化は図10の通りである。ここでは通常のSi圧力センサと同様に、圧力0で4mV、フル圧力で20mV出力できる様に回路調整した。使用圧力

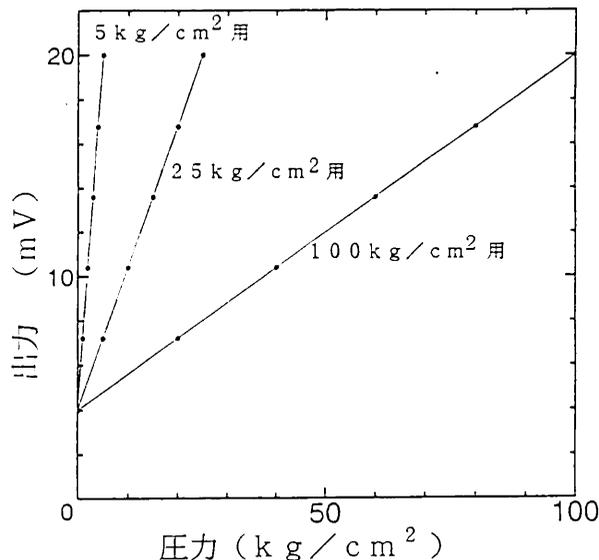


図10 圧力に対する各センサの出力変化
Out put characteristics of the sensor by pressure

範囲は受圧管の直径とダイアフラムの厚さによって変わる。直径6mmの場合、5kg/cm²用では厚みは0.25mm、20kg/cm²用では0.5mm、100kg/cm²用では0.75mmであった。このタイプでは更に高圧力用にはダイアフラムの厚さを厚くすれば対応できる。この図から分かる通り、このセンサは圧力に対してリニアな関係を示している。リニアリティーからの最大のずれは0.1%以下であった。再現性や、経時変化など、現在試験中であるが、現状では実用可能なレベルであると考えられる。

5. まとめ

酸素による反応性DCスパッタ法によりCr及びCrOx膜を作製し、その圧力センサとしての可能性について検討し、受圧管一体型圧力センサを試作した。その結果をまとめると次の通りである。

- (1) 基板温度350°Cで、酸素分圧 6×10^{-4} Torrの作製条件で $\Delta R/R$ として 1.2×10^{-3} の値を得た。この値は通常のSi単結晶の圧力センサとほぼ同じ値であった。この時のTCRは50ppmとかなり小さな値であり、優れた特性を示すセンサとして利用できることが分かった。
- (2) 酸素分圧が 6×10^{-4} Torrまでは、膜は金属的な低い抵抗で、X線回折でも金属Crのピークのみが観測された。酸素分圧 6×10^{-4} Torr以上では絶縁体となり、アモルファスであった。 $\Delta R/R$ の大きさはCr結晶粒径に依存していると考えられるが、更に検討が必要である。
- (3) 受圧管一体型圧力センサを酸化クロム薄膜によって試作して、その出力特性について調べた。その結果、リニアリティーの優れた、出力電圧の大きなセンサが作製できる事が分かった。

参 考 文 献

- 1) Hirata, M. ; Ishihara, T. ; Suzuki, K. ; Tanigawa, H. : Proc. 4th Sensor Symposium. Kátaoka, S. ed. Tokyo, IEE Japan, 1984, p237-240.
- 2) 本間敏男 : センサ技術, Vol.5, No.3, p30-36 (1985)
- 3) Iwasaki, Y. ; Horiba, T. ; Terasawa, N. ; Sugimoto, K. : Tech. Digest on 8th Sensor Symposium. Matsuo, T. ed. Tokyo, IEE Japan, 1989, p37-41.

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜を用いた赤外線検出

Infrared Radiation Detection with YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Film

四谷 任* 日下 忠興* 笥 芳治*
Tsutomu Yotsuya Tadaoki Kusaka Yoshiharu Kakei

鈴木 義彦* 小川 倉一**
Yoshihiko Suzuki Souichi Ogawa

(1993年11月2日 受理)

An electrical response of a high-T_c YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film to infrared radiation has been investigated under irradiation of modulated laser light. The YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film was deposited on two kinds of single crystal substrates, MgO (100) and LaAlO₃ (100). It was integrated into a microbridge of which size was a few μm both in width and in length, and was served as a photo sensor. The sensitivity of the sensor was affected significantly by the substrate, because the crystalline structure strongly depended on it. In the case of LaAlO₃ (100), we obtained the maximum response at the superconducting transition edge. Each maximum of noise equivalent power (NEP) and responsivity reached 1×10^{-12} W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ and 3.7×10^5 V/W, respectively. These values were as high as those of semiconductor devices.

1. はじめに

1986年ベドノルツ、ミュラーによる酸化物超伝導体の発見以来その応用が模索されてきた。それは金属系の超伝導体と比較すると著しく高い臨界温度のため冷却の問題が軽減されると考えられるからである。期待される応用分野として

- (1) バルク応用 — 永久磁石との反発力を利用した軸受けなど
- (2) 線材応用 — 超伝導磁石など
- (3) デバイス応用 — ジョセフソン効果、赤外線検出など

が考えられる^{1,2,3)}。中でも赤外線検出は極めて有望であり最も早い商品開発が期待されている分野である^{4,5)}。現在赤外線検出は水銀カドミテルルなどの半導体を使用した検出器が使用されているが高感度に赤外線を検出するために素子を77Kまたは4.2Kに冷却して使用されている。しかもこれら半導体素子では半導体の量子効果を利用するためバンドギャップに依存した強い波長依存性を

示す。従って広い波長領域を検出するためには複数の検出器を使用する必要がある。

酸化物超伝導体の一種であるYBa₂Cu₃O_{7-δ}（以下YBCOと略す）は臨界温度90K級の超伝導体でありこの材料を赤外線検出に使用するには少なくとも臨界温度以下に冷却する必要がある。冷却して使用するという観点からみれば超伝導体であれ半導体素子であれ同じであり、超伝導体を使用した場合感度的に半導体より勝れば十分に競合する。またYBCOは波長1~20μmまでの光に対し反射率がほとんど0に近く従って波長依存性の無い検出器が作れる可能性がある⁶⁻¹⁶⁾。

超伝導体を利用した赤外線検出はその応答特性から熱的な応答（ボロメトリック）と量子的な応答（非ボロメトリック）に分類することができる。熱的な応答は光が検出器に当たることでその部分の温度が上昇しそのために電気抵抗が増加する現象を利用している。従ってその感度は電気抵抗の温度微分係数（dR/dT）に比例する。この係数が最大になる点は超伝導転移点（T_c）である。一方非熱的な応答はクーパペアの崩壊のような非平衡状態が光照射により誘導されることで実現するもので当然クーパペアの密度に比例する。従ってT_cよりも低温側で観測される効果である。また光照射によるクーパペアを

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

表す波動関数の位相がずれるいわゆるフェーズスリップやトラップされた磁束が流しているバイアス電流との電磁相互作用により動く、いわゆるボルテックスモーションなどの機構もその検出原理として考えられる、しかしながら赤外線に対する応答をそれぞれの機構に厳密に分類することは極めて困難である。

YBCOなど酸化物超伝導体の赤外線応答の研究報告は数多くなされている、その多くは機構に関するものであり実用に耐えるような感度を持つ赤外線検出器の作製例はほとんど無い、筆者らはYBCO薄膜を使用してマイクロブリッジを作製しその応答を検出した、この論文では薄膜の作製、ブリッジの加工、赤外線の応答特性について報告する。

2. 実験

鏡面研磨した単結晶基板MgO (100), LaAlO₃ (100)上にYBCO薄膜を高周波スパッタ法で作製した、スパッタ装置は平行平板型を使用し高純度Arと酸素の混合ガス中で反応性スパッタを行った、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 膜の超伝導特性は酸素の数(δ 値)に強く依存する、 δ が小さければ小さいほど臨界温度の高い膜となる、この点からみるとできるだけ高い酸素濃度でスパッタをするほうが良質の膜が成膜できる可能性がある、一方プラズマ中では酸素は負に電離しプラズマ中の電界に沿って基板方向(ターゲットは負電圧が印加されている)に加速され、その結果このイオンは基板に衝突し膜にダメージを与える可能性がある、この観点から見ればできるだけ酸素分圧は低いほうが良好な成膜が可能となる、これらの点から酸素分圧、Ar分圧にはそれぞれのスパッタ装置固有の最適な条件が存在する、筆者らは全圧(P_{Ar}+P_{O₂})600mTorr、酸素分圧(P_{O₂})6mTorr、投入電力90W、基板温度725℃で4時間成膜を行った、成膜後真空装置内に大気圧の純酸素を導入しゆっくり室温まで冷却した、膜厚は200~270nmであった、この条件下で作製したYBCO膜での臨界温度は再現性よく80~86Kであった、膜の結晶構造はCuK α 線を用いたX線回折(嫺リガクRINT-1500)で決定した、

マイクロブリッジを作製するために通常のフォトリソグラフを用いてパターンニングした後、イオンミーリングでエッチングを行った、設計したパターン、およびマイクロブリッジのSEM写真を図1に示す、エッチング時に試料を水冷ホルダーにセッティングしているにも関わらずエッチング終了後の試料の臨界温度は約10Kほど低下した、この原因として主にArイオンによるミーリング時に部分的に温度上昇がおこり酸素が膜内から脱離することが考えられる、これを防ぐためには、水冷の代わりに液体窒素での冷却が有効であるが装置の関係上今回は用いなかった、

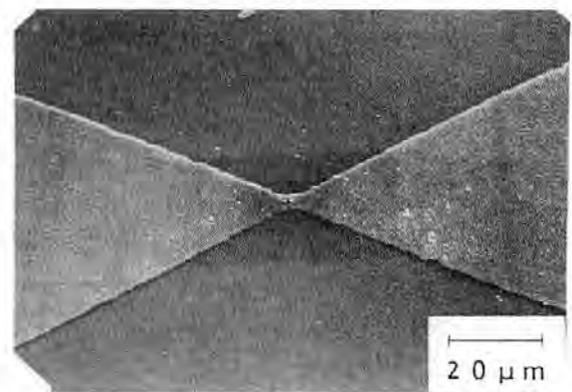
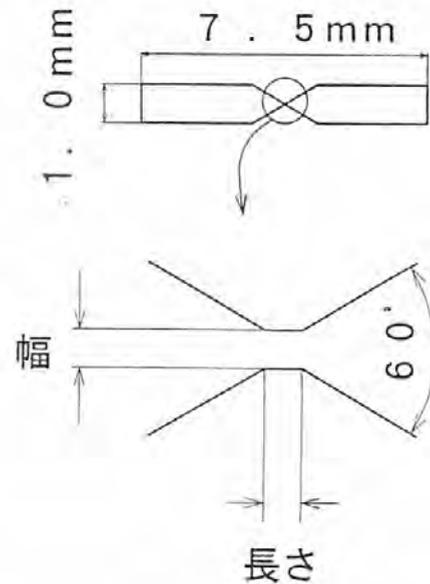


図1 使用したマイクロブリッジのSEM写真と設計パターン
A pattern of the YBCO microbridge and its SEM photograph.

電気的な測定はすべて4端子法で測定を行った、電極には金をスパッタで成膜し、その上にAg線(80 μ m ϕ)をIn半田で接合した、実験に供した試料の諸元を表1に示す、

表1 マイクロブリッジの諸元
Characterization of the microbridges.

基 板	MgO(100)	LaAlO ₃ (100)
R(Ω) [室温]	119	4460
T _{c0} (K)	69	69
dR/dT(Ω /K) [T>T _c]	0.22	9.64
dR/dT _{MAX} (Ω /K)	13.4	305
膜厚(nm)	270	200
マイクロブリッジの大きさ 幅×長さ(μ m)	5.7×4.8	1.7×1.7

マイクロブリッジの電気抵抗及び赤外線への応答はそれぞれDVM(Digital Volt Meter)およびlock-in-ampを用い温度の関数として同時に測定を行った、抵抗の温度微分係数(dR/dT)は電気抵抗の測定より数値計算で求めた、マイクロブリッジがジョセフソン効果に基づく

環境磁場変化に敏感であると考えられるため環境磁場の微小な変化は雑音の大きさに反映される。これを防ぐために試料自体に超伝導体磁気シールド¹⁷⁾を施し雑音を減少させた。赤外線源としてレーザダイオード (LD, $\lambda = 827\text{nm}$) を使用した。LDは関数発生器で1~1000Hzの変調をかけ、変調された光を光ファイバーでクライオスタットに導入した。雑音スペクトルは低雑音プリアンプを介してFFT (Fast Fourier Transformation) スペクトルアナライザで測定した。試料の温度は校正したPt抵抗温度計で測定した。全ての測定はGPIBを通してパソコンで制御した。

3. 結果と論議

2種類の基板を用いて成膜した、即ちMgO (100) 及びLaAlO₃ (100) である。赤外線の応答特性は膜質、即ち膜の超伝導特性に強く影響を受ける。

MgO (100) 単結晶基板上に成膜したYBCO薄膜のX線回折は(00L) L=1,2,3……からの回折ピークのみが観測された。このことよりYBCOはc-軸が基板に垂直に成長していることがわかった。マイクロブリッジに加工後の試料の電気抵抗は室温で約120 Ω であり温度の低下とともにほぼ直線的に低下した。典型的な電気抵抗の温度依存性及びdR/dTの温度依存性を図2 (a) に示す。図より明らかなように超伝導臨界温度は70Kで、この転移点近傍でdR/dTの最大値は10 Ω/K を示した。変調された赤外線が試料に当たることにより交流電圧 (以下簡単のためにV_Bと記述する) が試料に誘起される。このV_Bの温度依存性を図2 (b) に示す。

赤外線応答が熱的な原因によるものとするとその応答は

$$V_B = I_B \times \frac{dR}{dT} \times \Delta T \quad (1)$$

で表すことができる。ここでI_Bは直流バイアス電流、 ΔT は赤外線の照射による試料の温度上昇である。T_c以上の温度ではYBCOは常伝導状態であり、赤外線に対する応答は純粋に熱的な応答のみである。従って臨界温度以上では(1)式が無条件に成立しV_Bを測定することで ΔT を見積もることができる。 ΔT は変調周波数に依存し、変調周波数1.3Hzのとき80K以上で ΔT を見積もると $\Delta T = 16\text{mK}$ であった。 ΔT が温度依存性を示さないなら、(1)式に各温度でのdR/dTを代入することでV_Bの温度依存性を計算することができる。この仮定は基板及びYBCO膜の光学的性質、熱的な特性が大きな温度依存性を持たないことである。 ΔT 値を(1)式に代入して転移点近傍のV_Bの温度依存性を計算すると図2 (b) の測定結果とよく一致した。このことからバイアス電流値が比較的低いときの赤外線応答はボロメトリックであるといえる。

ボロメトリックな応答の場合応答の時定数が低いこと

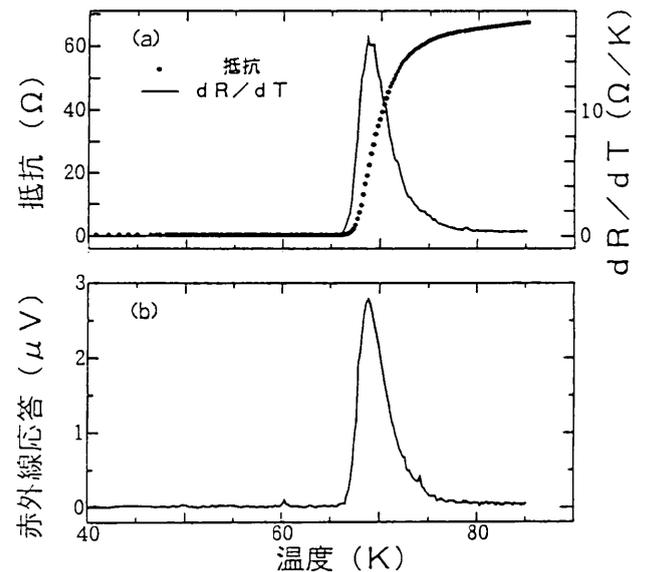


図2 (a) MgO (100) 基板上に作製したマイクロブリッジの電気抵抗の温度依存性とdR/dTの温度依存性。ここでdR/dTは電気抵抗の温度依存性より数値計算で求めた

Resistance and dR/dT as a function of temperature. dR/dT was directly calculated numerically from the resistance measurement.

(b) 赤外線照射に基づくマイクロブリッジの応答 (V_B)

AC voltage due to chopped radiation. MgO(100) single crystal was used for a substrate. The bias current, the modulation frequency and the incident IR power density were 10 μA , 1.31Hz and 9.87mW/cm², respectively.

が実用上問題となることが多い。このため変調周波数を変えて周波数特性を測定した。変調周波数を1~1000Hzまで変化させて測定した結果を図3に示す。このときバイアス電流I_B=100 μA に固定し、測定温度はそれぞれ67K (~T_c), 91K (>T_c) であった。図より明らかなように変調電圧V_Bと変調周波数fの間にはべき関数的な相関が見られた。即ち

$$V_B \propto f^{-d} \quad d = 0.45 \quad (2)$$

である。

非定常熱流束の下での基板表面の熱応答には少なくとも2種類の考え方があり、Frenkelら¹¹⁾が提案している微小部分に熱が集束されている場合の熱拡散モデルを適用すると、赤外線が照射されたときの温度変化 ΔT は

$$\Delta T \propto Q \sqrt{\frac{\tau}{Kc\rho}} \quad (3)$$

で表すことができる。ここで τ は熱パルスの照射時間、Qは単位面積当たりの熱流束、Kは基板の熱伝導率、cは比熱、 ρ は密度である。V_Bは ΔT に比例し τ はf⁻¹に比例することからV_Bはf^{-0.5}に比例する。

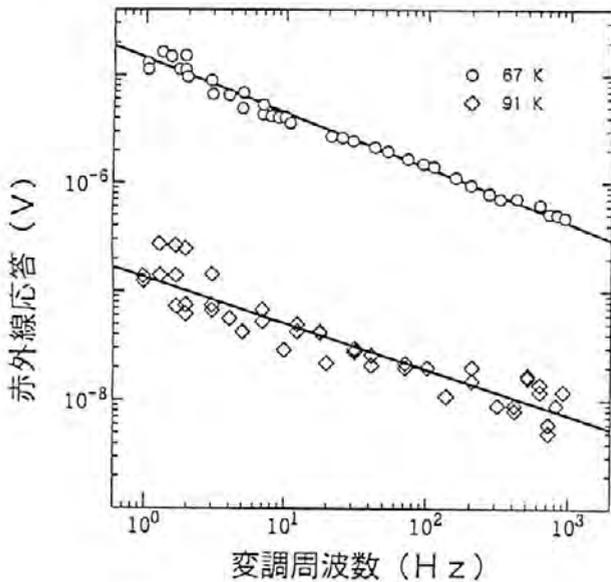


図3 赤外応答 (V_B) の周波数依存性

Dependence of V_B on modulation frequency for $T=67\text{K}$ (\circ) and 91K (\diamond). The bias current was $100\mu\text{A}$ and the incident IR power was fixed at $9.87\text{mW}/\text{cm}^2$. The straight lines were a least square fit. Analysis of our data yielded a power law behavior in the frequency range between 1 and 1000Hz .

一方基板全面に一様な光 (周波数 f) が当たっているとすると¹⁸⁾その周波数特性は

$$\Delta T = \frac{Q}{K} |1 + (2\pi f a)^2|^{-1/2} \quad (4)$$

より $(fa) \gg 1$ のとき V_B は f^{-1} である。ここで $a = \frac{\rho C}{K}$ である。測定されたマイクロブリッジの周波数特性は $V_B = f^{-0.45}$ であり (4) 式ではなく (3) 式に従うことよりのことがいえる。作製された赤外線検出素子は時定数が低く少なくとも 1Hz 以下である。この素子をバンク部とブリッジ部において考え、バンク部は (4) 式に、ブリッジ部は (3) 式に従うと仮定する。変調周波数が少し高くなると (4) 式に従う項は f^{-1} で小さくなり、検出されないほど小さくなるか ($T=91\text{K}$ の場合) または超伝導状態にとどまり検出されない ($T=67\text{K}$ の場合)。いずれにしても検出される応答は $f^{-0.5}$ で変化する (3) 式の項のみであると考えられる。即ち、基板にくらべて充分小さな領域 (ブリッジ部) のみが光応答していると考えてよい。

素子の感度 (responsivity), NEP (Noise Equivalent Power) などの値は素子物性値ばかりでなく形状に強く依存する。マイクロブリッジ部の抵抗を R_B , 面積を S_B , バンク部の抵抗を R_0 , 面積を S_0 とする。ブリッジから距離 x 及び $x+dx$ 離れた点の電気抵抗 δR は

$$\delta R = \frac{dx}{x \tan(\theta)} \quad (5)$$

で表すことができる。ここで θ は図1で示されたブリッジ部からバンク部へ至るときの幾何学的な傾斜角である。

(5) 式を積分することでバンク, およびブリッジ部の面積, 電気抵抗比が計算できそれぞれ

$$R_0 = 9 \times R_B \quad \frac{S_B}{S_0} = \frac{1}{10^6} \quad (6)$$

となる。このことからブリッジ部の面積は素子全体の面積の 1ppm しか占めないにも関わらず電気抵抗は 10% を担っていることが判る。 dR/dT が最大値を示す温度 ($\sim 70\text{K}$) で素子全体が超伝導転移点にあると仮定して素子の感度 (Res) 及び NEP 値を計算するとそれぞれ

$$\text{Res} = 0.1\text{V}/\text{W} \quad \text{NEP} = 10^{-10}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (7)$$

が得られる。ここで光入力パワーは素子面積とパワー密度 ($9.87\text{mW}/\text{cm}^2$) から見積もり雑音電圧は FFT スペクトルアナライザで測定した値 ($\sim 100\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$) を用いた。これらの値は、バンク部及びブリッジ部の両方とも同じ寄与で光応答していると仮定して求めたものである。同じ寄与とは、ブリッジ部も超伝導転移しているならバンク部も超伝導転移しているという意味である。素子に I_B が流れているとき、バンク部の電流密度はブリッジ部に比べてはるかに低い値である。 T_c は電流密度の関数であり、高い電流密度のときは低い T_c を与えるはずである。にもかかわらず上記の仮定が成立するためには YBCO 膜が不均質でしかも幅の広いバンク部が超伝導特性が悪く、幅の狭いブリッジ部が超伝導特性が良いことが条件である。微細加工前の YBCO 膜の $T_{c\text{onset}}$ は $\sim 90\text{K}$, T_{c0} は 80K を越えており、エッチング時にフォトレジストで被われている幅 1mm もあるバンク部が超伝導特性が劣化して臨界電流密度が低下し、一方狭いブリッジ部があまり劣化してなく比較的大きな臨界電流密度を保持していることは考えにくい。先述のように実際に変調された光に追従している部分はブリッジ全体 (ブリッジ部およびバンク部) ではなくほとんどがブリッジ部のみであると考えられる。 70K ではバンク部はまだ超伝導状態で光に応答しておらず、この温度で、電流密度が臨界点を越えているブリッジ部のみが抵抗状態になっていると考えられる。この点を考慮して感度および NEP を計算するとそれぞれ

$$\text{Res} = 24\text{V}/\text{W} \quad \text{NEP} = 5.7 \times 10^{-12}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}} \quad (8)$$

となる。(7) 式と (8) 式との差異はどの部分をデバイスと考え、どの部分を電極と考えるかで Res, NEP 値が変わることを意味している。即ちマイクロブリッジではバンク部分の面積が大きいのにも関わらずその電気抵抗への寄与が小さいことから発生する問題である。Frenkel らが試みているように赤外線をブリッジ部に集中できるなら自明として (8) の値が得られる。

周波数特性からは赤外線に応答しているのはマイクロブリッジ部であり他の部分は超伝導状態にあることを支持している。

基板がMgO (100) を使用したときYBCOはc-軸に配向しX線回折では他のピークは観測できなかった。このことはMgO基板上のYBCOはエピタキシャル成長に近い形で成膜されていることを示している。一方LaAlO₃ (100) 基板上のYBCOはc-軸配向に混じってa-軸配向のピークが観測された。このことはいたるところにグリーンバウンダリーが存在することを示している。YBCOとの格子マージングのよいLaAlO₃ (100) 基板でa-軸配向が混在するのは基板温度の影響であると思われる。一般にYBCO膜は基板温度を室温から上げるにつれてアモルファス→a-軸配向→c-軸配向膜へと変化することから、MgO基板で最適の基板温度となるヒータの入力電力でもLaAlO₃ではその比熱や熱伝導率など熱的性質がMgOと異なるため基板温度がやや低くなる。このためa-軸配向が混在したと思われる。

このようなYBCO膜を使用してマイクロブリッジを作製した。室温での電気抵抗は4500Ω、常伝導でのdR/dT=10Ω/K、超伝導転移点でのdR/dTの最大値は300Ω/Kであった。この値はMgO上のYBCOと比較すると10倍の値であった。バイアス電流I_b=400μA、チョッピング周波数2Hz、照射赤外線の入力パワー密度7.85mW/cm²のとき最大応答電圧が観測され、それに基づいて計算されたNEP及び感度はそれぞれ1×10⁻¹²W/√Hz、3.7×10³V/Wであった。ノイズがジョンソンノイズのみであるとする2.2kΩの抵抗(T_{c, onset}のときの電気抵抗)に対し~4.5nV/√Hzが雑音レベルとして期待できる。しかしFFTスペクトルアナライザで計測された雑音レベルは~100nV/√Hzであり20倍も大きい。この原因はまだ使用しているシステムからの雑音が素子から発生する雑音よりも大きいことを意味している。従ってこの雑音レベルを引き下げることができればNEPは1/20になることが期待できる。

4. 結論

酸化物超伝導体の一種であるYBa₂Cu₃O_{7-x}薄膜を単結晶基板上に成膜し、フォトリソグラフ、スパッタエッチングによりマイクロブリッジを作製した。作製した試料の赤外線応答を調べた結果を以下にまとめる。

(1) 作製時のイオンミリングにより約10K臨界温度が低下した。

(2) 基板の種類により結晶配向性が異なった。これは成膜時の基板温度の差であると考えられる。

(3) バイアス電流が比較的低いとき赤外線応答はdR/dTに比例しており、熱的応答が主であると考えられる。

(4) 現在までに得られたNEP及び感度の最高値はそれぞれ1×10⁻¹²W/√Hz、3.7×10³V/Wでありこの値は半導体で得られた値に近い。

参考文献

- 1) Koch, R.H., Umbach, C.P., Clark, G.J., Chaudhari, P. and Laibowitz, R.B. Appl. Phys. Lett. 51, 200 (1987)
- 2) Zimmerman, J.E., Beall, J.A., Cromer, M.W. and Ono, R.H. Appl. Phys. Lett. 51, 617 (1987)
- 3) Frenkel, A., Venkatesan, T., Lin, C., Wu, X.D., Hegde, M.S., Inam, A. and Dutta, B. Appl. Phys. Lett. 53, 2704 (1988)
- 4) Schlesinger, Z., Collins, R.T., Kaiser, D.L. and Holtzberg, F. Phys. Rev. Lett. 59, 1958 (1987)
- 5) Kelly, M.K., Chan, S.W., Jenkin, K., Aspnes, D.E., Barboux, P. and Tarascon, J.M. Appl. Phys. Lett. 53, 2333 (1988)
- 6) Richards, P.L., Verghese, S., Geballe, T.H. and Spielman, S.R. IEEE Trans. Magn. MAG-25, 1335 (1988)
- 7) Tanabe, K., Enomoto, Y., Suzuki, M., Iwata, T. and Yamaji, A. Jpn. J. Appl. Phys. 29, L466 (1990)
- 8) Tanabe, K., Kubo, S., Enomoto, Y., Asano, H. and Yamaji, A. Jpn. J. Appl. Phys. 30, L110 (1991)
- 9) Eidelloth, W. IEEE Trans. Magn. MAG-27, 2828 (1991)
- 10) Frenkel, A., Saifi, M.A., Venkatesan, T., Lin, C., Wu, X.D. and Inam, A. Appl. Phys. Lett. 54, 1594 (1989)
- 11) Frenkel, A., Saifi, M.A., Venkatesan, T., England, P., Wu, X.D. and Inam, A. J. Appl. Phys. 67, 3054 (1990)
- 12) Yotsuya, T., Imokawa, H. and Yang, Q.S. Jpn. J. Appl. Phys. 30, L2091 (1991)
- 13) Leung, M., Broussard, P.R., Claassen, J.H., Osofsky, M., Wolf, S.A. and Strom, U. Appl. Phys. Lett. 51, 2046 (1987)
- 14) Enomoto, Y. and Murakami, T. J. Appl. Phys. 59, 3807 (1986)
- 15) Zeldov, E., Amer, N.M., Koren, G., Gupta, A., Gambino, R.J. and McElfresh, M.W. Phys. Rev. Lett. 62, 3093 (1989)
- 16) Nishino, T., Nakane, H., Tarutani, Y., Hirano, M., Aida, T., Kominami, S. and Kawabe, U. Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1320 (1987)

17) Yotsuya, T., Ogawa, S., Nagao, T., Okumura, K., Kawabe, H., Oka, T., Suizu, T., Sugioka, T., Inoue, M., Otani, K. and Sato, N. Proceedings of the Beijing international superconducting

conference in 1992 : to be published.

18) Carslaw, S.H. and Jaeger, J.C. Conduction of Heat in Solids (Clarendon, Oxford) 1986.

他誌掲載論文等概要

In Situ Formation of Ohmic Contact Electrodes of Cu and Ag onto the Fractured Surface of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Ceramics

Tadaoki Kusaka* Yoshihiko Suzuki*
Tsutomu Yotsuya* Akira Aoki**
Souichi Oagwa** Shuji Miyake***
Takahiro Aoyama****

Bi系酸化物超電導体セラミックスへのオーミック電極形成法について述べた。Bi系酸化物超電導体セラミックスの表面へ形成した電極はオーミックな特性を示さず熱処理が必要であることがわかった。XPS解析の結果から、セラミックス表面層には組成ずれした劣化層が存在しコンタクト形成に影響を与えていることを明らかにした。このため、セラミックス破断面へ電極を形成すると良好

なオーミックコンタクトが熱処理を行わなくても得られることを示した。

Japanese Journal of Applied Physics.

32, pt.1 (1A), 65 (1993)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

*** (株)ダイヘン

エポキシ-ポリエーテルイミド・ブレンド／炭素繊維複合材料 における高次構造と力学物性

木本 正樹*

エポキシ (Ep) -ポリエーテルイミド (PEI) ブレンド系を炭素繊維複合材料 (CFRP) のマトリックス樹脂として用い、バルク樹脂およびCFRPについて高次構造の観察、動的粘弾性、破壊靱性の測定を行なった。用いたいずれのブレンド樹脂系においても、PEIリッチ連続相中にEpリッチ相が連結球構造をとる形態が認められた。しかし硬化条件によっては、Epリッチ連続相中にPEIリッチ相粒子が分散した構造が部分的に混在する形態も見られ、このような樹脂系をCFRPマトリックスとして用いた場

合、Epリッチ連続相が炭素繊維 (CF) の周囲を取り囲み、バルク樹脂とは形態が異なった。連結球構造のみが認められた系ではバルク樹脂とCFRPでの形態の変化は見られなかった。動的粘弾性測定の結果、PEIの添加によりCFとマトリックスの接着性は低下し、硬化条件によって接着性が異なることがわかった。破壊靱性値は硬化条件によって異なり、PEI 20wt%添加によって若干増大した。

繊維学会誌, 49 (2), 72 (1993)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

低温プラズマ処理羊毛のESCAによる表面分析

田原 充* 高岸 徹**

プラズマ処理により羊毛の防縮性が得られる理由としては、羊毛のスケールの向きによって摩擦効果の変化が考えられているが、羊毛表面の化学的な変化との関連は明確でない。ここではESCAを使用してプラズマ処理した羊毛表面を分析し、そこでの脂質およびシスチンの変化

を検討し羊毛の収縮性との関連を考察した。

羊毛表面のジスルフィド結合がプラズマ処理により切断され、そのジスルフィド結合の残存率が収縮性と非常に大きな相関を示すことが分かった。また、プラズマ処理羊毛のESCAの元素組成および炭素スペクトルの波形

分離の結果、羊毛表面の脂質が減少していることが推察された。

繊維機械学会誌（論文集），46（2），T35（1993）

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 大阪府立大学 工学部

Simulation of Positive Secondary-Ion Emission from Ar^{+-} (or O_2^{+-}) Bombarded Fe-Based Alloys by Local Thermodynamic Equilibrium Model

Shozo Tamaki* Naohiko Yamauchi*
Tsukasa Kuroda**

2次イオン質量分析法(SIMSまたはIMA)における定量分析の可否は2次イオン生成機構の解明如何にかかっている。ここで用いた局所熱平衡(LTE)プラズマモデルは、試料表面の1次イオン照射部にできたLTEプラズマから組成と同じ割合で2次イオンがとび出してくると仮定する。このプラズマ中で成り立つSaha-Eggertの式と2次イオン電流の測定値を用いて試料の構成元素の濃度を求める方法が鉄ベースの合金にどれだけ有効か、またどのような測定条件のときに、このモデルで2次イオン放出がシミュレートできるかを、組成既知の試料によってしらべた。Si⁻については、Siを含まない試料による

Fe²⁺/Fe⁺の測定をもとにしてFe²⁺と区別した。ステンレス鋼および低合金鋼ともに、O²⁺照射または高い圧力の酸素雰囲気中でAr⁺照射して、熱スパイク中に十分な数の酸素原子が含まれるようにすれば、上記のシミュレーションが可能で、100ppmオーダーの不純物まで数10%の誤差で濃度を求めることができた。

Journal of the Mass Spectrometry Society of
Japan, 41 (1), 25 (1993)

* 評価技術部 分析技術研究室

** 大阪大学 産業科学研究所

保温材由来の繊維状無機物質の溶融

森 正博* 千葉 悦子** 森元 一夫**

各種熱機器装置で使用される、けい酸カルシウム系保温材の層中の繊維状無機物質（アモサイト石綿を含有）を溶融・固化処理により減容化・無害化する方法において、繊維状物質の溶融温度を下げることで、フラックスの利用を実験室規模の実験により検討した。供試繊維状物質の成形体の溶融温度（1,300℃）は、ホウ砂、オルトけい酸ナトリウム、水ガラスの単独添加あるいは、オルトけい酸ナトリウムとけい酸カリウム（あるいは、

けい酸リチウム）の併用によって、溶融温度を800~900℃に下げる可能性が見出された。繊維状物質堆積体の体積は、溶融・固化体へ約1/20（減容率95%）に減容し、溶融固化物は、主として、非晶質物質からなり、アモサイト石綿は認められなかった。

環境技術, 22, 158 (1993)

* 材料技術部 無機新素材研究室

** 財団法人関西産業公害防止センター

包装用緩衝材の最適設計手法

中嶋 隆勝* 野上 良亮**
寺岸 義春* 高田 利夫*

環境保護、省資源の観点から、緩衝設計手法をより実

用的なものとし、適正包装化を進めていくことは重要な

課題である。

本研究では、従来の設計手法を改良し、設計の際の制約条件を考慮しやすく、また、さまざまな最適化が可能な設計手法の開発を行った。本設計手法によるシミュレーションの結果、わかったことを以下に記す。

(1) 緩衝材使用量を最小化することによって、従来の緩衝係数を用いた試合の設計解に比べて、50%前後の使用量の削減ができた。

(2) 包装材料費の最小化を行った場合、段ボールシートの単価及び緩衝材の単価が変われば、最適設計寸法がそれに伴って変化する性質がある。段ボールシートの単

価が高い場合、その設計寸法は緩衝材の厚みを最小化した時の解に近づき、逆に、緩衝材の単価が高い場合、使用量を最小化した時の解に近づく。

(3) 製品の割り当て可能な受け部の面積が制限されている場合は低発砲が有利となり、製品の受け部の強度が弱い場合は高発砲が有利となる傾向があることがわかった。

日本機械学会論文集 (C 編), 59 (558), 624 (1993)

* 評価技術部 信頼性研究室

** 新研究所 開設準備室

境界要素法による内部熱発生を伴う 三次元定常熱応力解析

落合 芳博*

領域内に熱発生を伴わない場合や点、線または面熱源を含む三次元定常熱応力問題は、境界要素法により容易に解くことができる。しかし、領域内部に三次元的熱源を含む場合は、領域積分のために領域をセルに分割しなければならず、データ作成に長時間を要する。そこで、本報では複雑な三次元的熱発生が存在する場合でも、近

似的にはあるが領域積分を用いずに容易に境界要素法解析できることを示す。なお、本論文は、既に表示している二次元熱応力問題での手法を三次元問題に拡張したものである。

日本機械学会論文集 (A 編), 59 (559), 863 (1993)

* システム技術部 情報システム研究室

金型鑄造球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に 及ぼす球状化剤の影響

橋堂 忠*

金型鑄造球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤の影響を検討した。検討項目は、Fe-Si-Mg系球状化剤に含まれるMg量、稀土類元素 (RE) およびCaの有無およびFe-Si-Mg系以外のNi基系球状化剤の影響である。これらとけい素量、球状化処理温度と関連させて検討した。

球状化剤Mg含有量を減量するとともに、また球状化処理温度が1550℃から1400℃に低下するとともに、チルの発生はより低けい素量側へ移行し、チル化傾向は低減された。しかし、球状化処理が1350℃でなされた場合、Mg含有量が5%以下の球状化剤は、1400℃の場合のそれ

らよりも大きなチル化傾向を示した。

REおよびCaを含有する球状化剤では、これらを含まない球状化剤に比してチル化傾向は小さいものであった。また、このことは低Mg量の球状化剤で顕著であった。

Ni基系球状化剤では、そのチル化傾向がFe-Si-Mg系球状化剤よりも大きいことが判明した。

チル化傾向と球状化処理時のマグネシウムの蒸気圧と処理温度の間には密接な関係があると結論された。

鑄鍛造と熱処理, No.545, 5 (1993)

* 生産技術部 素形材加工研究室

Transparency and Toughness Characterization of Epoxy Resins Modified with Liquid Chloroprene Rubber

Kiyoshi Mizutani*

複合材料用母材であるエポキシ樹脂を反応性液状クロロプレンゴムで変性した。無水ヘキサヒドロフタル酸を硬化剤に使用した場合、高靱性が達成できると同時に、この系が室温では透明になることを見出した。一般にゴム変性樹脂はマイクロ相分離構造をとるため不透明になるが、この系は分散相であるゴムと、マトリックスの屈折率が室温では同じ値になるため透明になることを明らかにした。また高靱性化機構は他のマイクロ相分離型構造

をとるゴム変性樹脂の場合とほぼ同様であると考えた。ただこの系の場合、ゴムがマトリックスに一部溶解するため、破壊靱性が極大を示すゴムの添加量が15vol%と、他の変性樹脂の場合より5vol%ほど多くなることを認めた。

Journal of Materials Science, 28, 2178 (1993)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

プラズマモニタリングを用いたYBa₂Cu₃O_x薄膜の作製

寛 芳治* 日下 忠興* 四谷 任*
鈴木 義彦* 小川 倉一**

77K以上の臨界温度をもつ酸化物超電導体の1つであるYBa₂Cu₃O_x (以下YBCOと略す) 薄膜は現在までに多くの方法で成膜され、90K近い臨界温度をもつ薄膜が報告されている。それらの方法の1つであるrfマグネトロンスパッタ法は、大面積で均一に成膜することが可能である。しかし再現性良く成膜するためには、基板温度、入力電力、スパッタ圧などのスパッタ条件を最適化する必要がある。特にYBCO薄膜は酸素分圧に敏感で、超電導特性の良い膜を得るには成膜中の酸素分圧(外部より導入した酸素とターゲットからでてくる酸素の和)を最適化しなければならない。そこで成膜中におけるrfプラ

ズマの発光を分光分析することにより、各金属元素のイオンとラジカル、Arイオン、酸素ラジカルの発光強度の変化からプラズマの状態を視測し、成膜条件が膜の特性に与える影響を調べた。その結果、酸素ラジカルの発光強度から導入する酸素ガス量を制御することにより、80K以上の臨界温度をもつYBCO薄膜を再現性良く作製できることがわかった。

真空, 36 (3), 223 (1993)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

Aggregation Control of Amphiphilic Azo Dyes in Langmuir-Blodgett Films

Nobuhiro Kuramoto*

近年、有機物質の薄膜加工に分子配列を制御しやすいラングミュア-プロジェクト(LB)法が注目されている。この方法で得た有機薄膜は、一般に成膜物質の分子が一層ずつ秩序性を保って積層されているが、化合物の種類によっては2~4分子が会合して凝集状態を形成することがある。この性質は、新しい機能発現の重要な要因になり得ることから、このような特性をもつ有機薄膜

の作製に興味もたれている。

本報告では、分子の両端にヘテロ環とアミノナフタレン環を有するアゾ系色素から作製したLB膜の膜構造を機能との関連から調べた。用いたアゾ色素(赤紫色)は、LB膜作成時に凝集状態を形成して黄色の膜として得られるが、これを酸の蒸気に曝すと瞬時に凝集状態からモノマー(単一)状態になって元の赤紫色に戻り、さらに加

熱することによって再び黄色に変化する可逆的な色調変化を示すことを見出した。この変化は、酸・アルカリあるいは熱によって分子の会合状態が変わることに基づく挙動と考えられ、約60回繰り返しても色調変化は鮮明に認められた。これらの知見は、今後の光スイッチング

素子、調光・遮光材料、分子機能材料開発への手がかりになるものと思われる。

Chemistry of Functional Dyes, 2, 785 (1993)

* 材料技術部 有機材料研究室

セラミックス研削時の仕上面下に進展する き裂の深さに対する解析的推定

山口 勝己* 水谷 勝己*

セラミックスの研削加工では、材料除去に破壊を伴うため仕上面はクレータや残留き裂を含むものとなる。これらのクレータや残留き裂は、加工物の表面性状の悪化や強度の低下をもたらすため非常に重要な検討課題である。

本研究では、代表的なモデル研削である二次元単粒研削の場合の仕上面下に進展したき裂の深さを解析的に求め、それらの結果の妥当性をアルミナセラミックスと普

通板ガラスに対し実行した研削実験と比較することで検証した。さらに、研削条件（砥石切込み深さ、被削材送り速度、砥粒先端形状など）のき裂進展に対する影響を明らかにするとともに、その進展深さを小さくする研削条件について言及した。

材料, 42 (475), 419 (1993)

* 生産技術部 機械加工研究室

ホウ素イオン注入処理を施したSUS304, Si_3N_4 , WC-9%Coの摩擦摩耗特性評価

久野 正人* 出水 敬** 石神 逸男*
三浦 健一* 綱沢 栄二***

自製の往復摺動型摩擦摩耗試験機を用いてSUS304, Si_3N_4 , WC-9%Coおよび、ホウ素イオン注入処理を施したSUS304, Si_3N_4 , WC-9%Coについての実験を行った。この摩擦摩耗試験は大気中室温無潤滑条件下で行われた。未注入処理のSUS304に比べて、ホウ素イオン注入処理を施したSUS304には硬化が現れた。しかし、ホウ素イオン注入処理を施したSUS304には鉄ホウ化物の存在が認められなかった。また、 Si_3N_4 およびWC-9%Coに新しい化合物の生成が認められなかったし、著しい硬化も現れなかった。本研究でのイオン注入処理により、 Si_3N_4 とWC-9%Coの摩擦係数はそれぞれ増加した。実験結果により、SUS304へのホウ素イオン注入処理は、摩擦摩

耗特性の改善を示したが、一方、 Si_3N_4 , WC-9%Coについては、トライボロジ特性を向上させる処理として満足できるものではない結果が得られた。特に、イオン注入処理を施した Si_3N_4 の摩耗損傷は、未処理材のそれよりも大きくなった。これはイオン注入処理中のスパッタリングによって導入された微小な表面損傷に起因しているのかもしれない。

材料, 42 (473), 202 (1993)

* 材料技術部 表面機能研究室

** 評価技術部 機能評価研究室

*** 材料技術部

PVD被膜における密着性の改善

石神 逸男* 三浦 健一* 綱沢 栄二**

物理蒸着 (PVD) 法における被膜と基板の密着性について、現在までに試みられている改善方法について解説した。まず密着性の意味について説明するとともに、改善方法の基本的な考え方として (1) 被膜と基板の付着力そのものを高める、(2) 被膜と基板の界面への外部力の集中を緩和する、(3) 被膜自身に内在する応力を小さくすることが支柱となることを述べた。つぎに密着性向上の具体的な方法として (1) 中間層の利用: ①中間層と基板との反応, ②応力緩和, ③濡れ性の改善など、(2)

傾斜組成化, 被膜組織の制御, (3) 被膜の複合化, (4) 添加元素の効果, (5) 被膜成長様式の制御, (6) 基板表面の前処理, (7) イオン注入法の利用, (8) 基板の表面状態 (表面粗さなど), (9) 装置上の改善の各項目について説明, 検討を加えた。

熱処理, 33 (1), 35 (1993)

* 材料技術部 表面機能研究室

** 材料技術部

包装用緩衝材の動的及び静的特性評価

中嶋 隆勝* 寺岸 義春*

高田 利夫* 野上 良亮**

包装用緩衝材の使用量削減は、地球環境に対する影響を考えるとそのコストだけでなくその総廃棄量を削減するという意味合いからも重要である。しかし、使用量を削減するためには、正確な緩衝特性を把握した上での緩衝設計が必要である。本研究では、落下衝撃試験、圧縮試験によって応力-ひずみ線図を作成し、両特性の差及び精度について比較検討した。その結果分かったことを以下に示す。

(1) 落下衝撃試験を行ったときに変位波上に発生したノイズは、数値演算によるデジタルフィルタをかけることによって取り除くことができた。

(2) 動的応力-ひずみ関係は落下高さ、重錘質量にほ

んど影響されなかった。このことから、1回動的試験を行うだけで必要な動的特性が得られることがわかる。

(3) 加速度波と変位波の位相差 δ と、動的応力と静的応力の差との相関関係から、ひずみ速度依存性 (粘性) による動的応力と静的応力の差が明らかに存在することがわかった。

(4) 動的、静的特性による最大加速度の予測を行った結果、動的特性の方が優れていることがわかった。

日本包装学会誌, 2 (2), 85 (1993)

* 評価技術部 信頼性研究室

** 新研究所 開設準備室

Quantitative Secondary-Ion Mass Spectrometry Analysis of an Iron-Based Low Alloy Using a Local Thermodynamic Equilibrium Plasma Model

Naohiko Yamauchi* Shozo Tamaki*

2次イオン質量分析法 (SIMS) は不純物元素の局所・微量分析に広く使われている。しかし、2次イオンができる機構が明らかでないため、標準試料を用いない定量分析法は確立されていない。

我々は、1次イオン照射部に局所熱平衡 (LTE) プラ

ズマができていると仮定して元素濃度を求め、その精度を検討する方法を高合金鋼などに適用し、今までに良い結果を得てきた。

今回、この方法を低合金鋼の標準試料SRM661 (米国NIST製) に適用した。加速電圧6 keVのAr⁺イオンでス

パツタリングしながら2次イオン電流値を測定をし、鉄を含む10種類の元素について計算を行った。またパラメータとして1次イオン電流密度と試料室酸素圧を変えて測定し、定量精度を評価してLTE法に最適の測定条件を求めた。

結果として、試料室内の酸素分圧が高く、1次イオン

電流密度が大きいとき、最も定量精度が高くなった。この時、アルミニウムを除く9種類の元素について30%以下の相対誤差で濃度を求めることができた。アルミニウムの誤差は-75%であった。

Journal of Materials Science Letters. 12, 739 (1993)

* 評価技術部 分析技術研究室

革の染色堅ろう度における親・疎水性の役割

中村 蔚*

染料と革間の親・疎水性が、イオン染料の染色堅ろう性を発現する上で重要な役割を果たすことを述べ、熱力学的に算出された親和力と染料の物理化学的特性である溶解性や分配性との関係から、染色堅ろう度の定量的な取扱いを試みた。

革は親水性が極めて高いにもかかわらず、イオン染料の染色においては染着座席と同時に疎水基領域が重要な役割を演ずることを論じた。

皮革化学. 38 (3), 109 (1992)

* 皮革試験所 製革研究室

Study of Static Cushioning Properties : Automated Data Input and Reliability Test of Static Cushioning Properties

Yoshiharu Teragishi* Toshio Takada*
Takamasa Nakajima* Ryosuke Nogami**

本研究では、包装用緩衝材料の静的緩衝特性のデータベース作成に、コンピュータ制御の圧縮試験機を用いている。ここでは、これまで未開発であったデータ入力の自動化について研究し、圧縮試験結果を入力したディスクケットに直接アクセスできるダイレクトファイル変換プログラム [ZABCON] を開発した。

その結果、データ入力で手作業が排除され、データベースの作成が容易になったほか、静的緩衝特性と圧縮

速度の関係や、そのほかにもこれに関係する応用実験が極めて簡単に行えるようになった。

さらに、本報告では発泡PSの静的緩衝特性をタミー製品の緩衝包装設計に実用し、その信頼性を落下試験で評価した。

Packaging Technology and Science. 6, 221 (1993)

* 評価技術部 信頼性研究室

* 新研究所開設準備室

Purification and Properties of the Highly Thermostable Alkaline Protease from an Alkaliphilic and Thermophilic *Bacillus sp.*

Nobuaki Fujiwara* Akihiko Masui*
Tadayuki Imanaka**

耐熱性酵素は、安定性ならびに相対活性の増大から工業的な利用に有利である。先に発表した耐アルカリ性・耐熱性プロテアーゼB18'の精製を行い、精製酵素の性質について詳細に検討した。

酵素は、培養濾液を出発原料として、膜濃縮、DEAE-

Toyopearl, CM-ToyopearlによりSDS-PAGEで均一なまでに精製した。比活性は4,370U/mg-proteinで、常温プロテアーゼB21-2の約半分であった。作用最適pHは12.5~13.0、作用最適温度は85°C (Ca²⁺存在下)であった。pH10.0における活性の半減値は、60°Cの場合3.4時

間、70℃の場合1.3時間と熱安定性に非常に優れている。分子量は約3万、N末端アミノ酸はGlnで、N末端から20個のアミノ酸は他のsubtilisin-typeのプロテアーゼと高い相同性を示した。

本酵素の開発は、実用的な面だけでなく、基礎的な研究の面でも有用である。本酵素と中温プロテアーゼB21-2

との比較検討は酵素の耐熱機構を明らかにし、さらにタンパク工学的的手法による常温酵素の耐熱化を可能にする。

Journal of Biotechnology, 30, 245 (1993)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 大阪大学工学部

Effects of Ion Species on Reactive-Ion-Beam-Sputtered Zr-N Films

Masaaki Yoshitake* Toshikazu Nosaka*
Akio Okamoto* Souichi Ogawa**

反応性イオンビームスパッタ法によりZr-N薄膜の作製を行ない、スパッタイオン種が膜特性に及ぼす影響について検討を行った。イオン種としてはAr⁺およびN₂⁺を用いた。

スパッタ室内の窒素ガス分圧を一定にしてスパッタを行うと、Arイオンでスパッタを行う場合とN₂イオンでスパッタを行う場合とでは、電気的、光学的特性等、膜の諸特性に大きな差異が見られた。例えば窒素ガス分圧 8×10^{-9} Torrでスパッタを行った場合、Arスパッタを行

うと作製された膜は金属電導を示す金色のZrN膜が得られるのに対し、N₂イオンでスパッタした膜は、半透明の高抵抗膜が得られる。反応性スパッタ法において化合物薄膜を作製する場合、反応ガス分圧のみならず、イオン種が大きな役割を果たすことが分かった。

Japanese Journal of Applied Physics,

32, Pt.1 (1A/B) L113 (1993)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

境界要素法による内部熱発生を伴う軸対称定常熱応力解析

落合 芳博*

領域内に熱発生を伴わない場合の軸対称定常熱応力問題は、通常の境界要素法により容易に解くことができる。しかし、領域内部に熱源を含む場合は、領域積分のために領域をセルに分割しなければならず、データ作成に時間を要する。そこで、領域内部に任意の熱源を含む場合でも、近似的にはあるが領域積分を用いずに境界積分のみで容易に境界要素法解析できることを示した。なお、

内部熱発生を伴う二次元および三次元熱応力問題を境界要素法により領域積分を用いずに解析する方法は既に示しており、本論文では、その手法を軸対称問題に拡張したものである。

日本機械学会論文集(A編), 59(563), 1691 (1993)

* システム技術部 情報システム研究室

射出成形機による溶融樹脂のpvT特性の測定

畑中 貞男* 北川 博**

射出成形機を用いた溶融樹脂のpvT特性の測定を試み、その測定結果と市販の測定装置を用いた測定結果とを比較して、本方法の有用性について検討を行った。その結果は以下の通りである。

(1) 20MPa以下の低圧および100MPa以上の高圧の条件下では、樹脂をスクリュ後方に漏らさずに加圧する状

態の達成が困難であった。そのため測定可能な圧力範囲に制限がある。

(2) 射出成形機を用いたpvT特性の測定値は、市販の測定装置を用いた測定値より約3%大きかった。しかし、現在のところ直接法と間接法の比較でも測定値に同程度の差があり、実用的には成形現場における簡易測定法と

して有用である。

(3) 閉鎖特性の優れた逆流防止弁を採用するなどの漏れの防止対策を講じることにより、測定可能な圧力範囲の拡大と測定精度の改善が期待できる。

MOULDING, 18 (1), 31 (1993)

- * 東大阪本所 業務室
- ** 材料技術部 プラスチック材料研究室

境界要素法による任意の物体力を伴う応力解析

落合 芳博* 西谷 弘信**

境界要素法において領域内に物体力が存在する場合、領域積分が必要になる。ただし、均質体の場合の重力や遠心力に関する領域積分はガレルキンテンソルを用いることにより境界積分に変換することができる。しかし、任意の物体力が存在する場合については、明らかにされていない。そこで、本論文では不均質体の場合のように

任意の物体力が存在する場合においても、近似的ではあるが、境界積分のみで境界要素解析が可能であることを二次元および三次元の場合について示した。

日本機械学会論文集 (A編), 59 (564), 1848 (1993)

- * システム技術部 情報システム研究室
- ** 九州大学 工学部

低温プラズマ処理によるクズ種子の硬実打破

田原 充* 森田 均** 杉岡 典子***
津川 兵衛**** 山口 俊彦****

硬実とは種皮が水を透さないために種子が吸水できず、発芽し得ない現象をさす。硬実を生じる植物の大部分はマメ科に属し、その中でも品種改良が行われなかった作物以外の種子は硬実のため発芽率が非常に低い。

クズは砂漠の緑化やエロージョン防止に用いられるため、容易にそして大量に硬実打破する方法が必要となっている。現在、硬実を打破し発芽率を改善しようとする試みは摩傷法等があるが、これらの処理では大量に、かつ均一に処理できない。ここではクズに対して発芽率向上のためにプラズマ処理をおこなった結果、硬実が打破

され、種子の吸水量が増加するために、発芽率を非常に高くできることが分かった。また、その原因として、プラズマ処理によって表面のワックス層が消失することがSEM写真から推察された。

近畿作物・育種研究, 38, 7 (1993)

- * 生産技術部 繊維加工技術研究室
- ** 評価技術部 繊維評価研究室
- *** 大阪府立大学 農学部
- **** 神戸大学 農学部

RFプラズマCVD法によるDLC膜の生成と その摩擦・摩耗特性

出水 敬* 曾根 匠**
夏川 一輝*** 藤島 征雄****

RFプラズマCVD装置を用いて、シリコン基板上にDLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜の生成を試みた。CH₄ガスを反応ガスとして、生成条件のうち、CH₄濃度とRF出力を変化させ、トライボロジ的な用途に使用されることを想定して、最も硬質なDLC膜を生成できる条件を調

べた。その結果、CH₄濃度100%、RF出力300Wにおいて、ヌーブ硬さHK約2250のDLC膜が生成できた。

往復動型の摩擦・摩耗実験装置を用いて、上記の条件で生成したDLC膜を6種類の金属 (Ti合金, 純Ti, Al合金, 純Al, ステンレス鋼, 軸受け鋼) で摩擦し、基礎

的な摩擦・摩耗特性を調べた。その結果、DLC膜を被膜することによって、シリコン基板の摩擦・摩耗は著しく低減した。DLC膜は、特にTi合金、純Ti、ステンレス鋼のような、凝着や焼付きを生じやすい金属材料に対して、低摩擦、低摩耗を示すことが分かった。

材料, 42(479), 997(1993)

- * 評価技術部 機能評価研究室
- ** 材料技術部 表面機能研究室
- *** 材料技術部 有機材料研究室
- **** 材料技術部 電子デバイス研究室

エーテル結合を有するポリイミドの接着特性

浅尾 勝哉* 広畑 健* 西村 浩之**

エーテル結合を有する5種類のジアミンと無水3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)よりポリイミドを合成した。

DSC測定により、このうち4種類のエーテル結合を有するポリイミドは熔融温度を持ち、結晶性であることを示した。1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとBTDAより得たポリイミド(TPE-R/BTDA)は熔融温度以上に加熱した後も再び結晶化することが可能であり、2つの熔融温度を示した。しかし、他のポリイミドは溶

融温度以上に加熱すると再結晶化しなくなった。

被着体にステンレス板を用いたTPE-R/BTDAは260℃-1000時間での長期耐熱性および熱衝撃(260℃-30分, 0℃-30分)に対して優れた安定性を示した。しかし、プレッシャークッカーテスト(105℃, 100%RH, 25.5KPa, 168hr)では接着強度が50%の低下を示した。

日本接着学会誌, 29(9), 395(1993)

- * 材料技術部 プラスチック材料研究室
- ** (株)イノアックコーポレーション PU技術センター

不均質特性を有する中空円筒の三次元非定常熱応力

太多尾義弘* 赤井 富一** 谷川 義信***

本研究は傾斜機能材料のように、物性値が半径方向に関して任意に変化する不均質無限中空円筒を想定し、この中空円筒が三次元的な加熱の作用を受ける場合の非定常熱応力問題を取り扱ったものである。理論解析では、多層層状複合円筒に対して導いた解析的手法を用いて、近似的に中空円筒の不均質性を満足する方法を採用した。

なお、熱伝導問題はフーリエコサイン変換とラプラス変換を用いて温度分布の解を求め、熱弾性場については

熱弾性変位ポテンシャル、Michellの関数、Boussinesqの関数を用いて熱変形、熱応力を求めた。さらに、数値計算を行い、不均質中空円筒に対する温度分布ならびに熱応力分布の定量的評価を行った。

日本機械学会論文集(A編), 59(563), 1684(1993)

- * システム技術部 情報システム研究室
- ** オムロン(株)
- *** 大阪府立大学 工学部

片面ロール延伸した高密度ポリエチレン膜の構造と物性

森田 均* 坂部 寛**

伊藤 孝** 小西 孝**

ポリエチレン膜を、局所的に高温のシリコンオイルに浸漬して延伸する片面ロール延伸法を考案し、この方法により高強度・高弾性フィルムの作成を試みた。また、得られた延伸ポリエチレンフィルムについてその力学的性質と微細構造について検討した。

延伸したフィルムは、延伸倍率(λ) $>$ 25において、最大強度1.0GPa、最大弾性率40.0GPaの値を示した。X線回折図形から、延伸試料の微細構造は繊維軸方向に高度に配向し、(110)(200)面で面配向をしていることが分かった。小角X線図形から λ が大きくなると繊維軸方

向の結晶と非晶の2層構造が減少し、分子鎖が伸び切った単一構造になることが分かった。FTIRによって試料の折り畳み度合いを測定したところ、 $120^{\circ}\text{C} < T_d < 135^{\circ}\text{C}$ 、 $\lambda > 15$ の範囲で有効に分子鎖のunfoldingが起こることが分かった。DSC融解ピークは λ の増加に伴って高温側にシフトした。走査型電子顕微鏡で破断面を観察したとこ

ろ冷延伸試料は延性的破壊を起こし、片面ロール延伸試料はぜい性的破壊を起こしていた。

繊維学会誌, 49 (9), 457 (1993)

* 評価技術部 繊維評価研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

適応露光によるカラー画像の入力方式

森脇 耕介*

色彩情報を利用するカラー画像処理では、原画像の色彩情報の正確さについて触れられることはない。表色系変換や処理アルゴリズムの研究では入力時の正確さが暗黙の前提となっている。本論文ではRGBカラー画像の入力に、多段階露光制御を利用し、信号伝送系の対入射光量特性を線形補正し、各画素を対象の輝度に関わりなく飽和せずかつ十分な光量で入力する、色彩情報の精度を重視した画像入力方法について述べる。得られる画像を、各画素が適当な露光で入力されることから適応露光カラー画像とよぶ。CCDカメラの可変電子シャッター機能を利用した露光時間制御と信号伝送系の対入射光量特性の線形

化補正、露光時間の異なる時系列画像からの画素選択・蓄積アルゴリズム、露光時間を間引く入力時間短縮の指針について論じ、入力実験により複数の色彩と影を含む高コントラストなシーンからの安定した色彩情報の入力を確認した。色度による領域分割処理を試み、適応露光カラー画像が通常の入力画像に比べ画像全体にわたって良好な色彩が得られ、色彩識別などの精度向上に有用な方式であることを示している。

電子情報通信学会論文誌D-II,

J76-D-II (9), 1894 (1993)

* システム技術部 情報システム研究室

ZrO₂(3Y)-Al₂O₃系微粒子粉体のHIP焼結

稲村 偉* 宮本 敬*

高橋 弓弦* 宮本 大樹*

ジルコニアとアルミナの分散系での高強度・高靱性焼結体の製造は各種の方法で行われているが、本研究ではビーズミル粉碎によって原料粉を微粒子化することにより試みた。ZrO₂(3Y: 3 mol%Y₂O₃を含んだもの)とAl₂O₃の混合粉体を377時間ビーズミル粉碎することによって、ZrO₂(3Y)の粒径は10nmまで、Al₂O₃の粒径は18nmまで微粒子化された。

焼結温度1300℃の場合、1時間のビーズミル粉碎では開気孔が17%以上であったのが、422時間の粉碎では0.1

%以下まで減少した。従って、ビーズミル法によるナノメーターサイズまでの微粒子化により、混合粉体の焼結性が大幅に向上させられると結論できる。

開気孔の消滅した仮焼体をArガス196MPa下、温度1300~1500℃でHIP処理すると、理論密度に対する相対密度は99.7%以上になった。HIP処理により、曲げ強度は仮焼体の800MPaから1520MPaまで向上した。

粉体および粉末冶金, 39 (12), 1072 (1992)

* 材料技術部 無機新素材研究室

Water Proof and High Fastness Leather Processed by Phosphorous Fatliquors and Dyes

Kyoji Sato* Mineo Masuoka*

洗濯可能な革を開発するために、リン酸化加脂剤(MAP)とリン酸化染料を合成し、クロムなめし革に適用した。MAPで加脂すると革繊維は疎水化され、MAPの配合比の増加とともに、革の臨界表面張力(γ_c)は40~33dyne/cmに低下した。革の動的防水度は γ_c の低下とともに高くなり、 γ_c が40dyne/cm以下になると、48時間以上にわたり透水が認められなかった。MAP加脂革の洗濯による面積収縮は1~4%、クリーニングによる収縮は0~2%であった。リン酸化染料で染色した革の変退色等級

は、ドライクリーニング、洗濯及び摩擦(乾・湿・汗)の各試験で、最上位の5級であった。

リン酸化加脂剤及びリン酸化染料で加工すると、洗濯可能革には到らなかったが、高耐水性で染色堅ろう度に優れた革を得ることができた。

XXII IULTCS CONGRESS PROCEEDINGS, Vol. 2, Porto Alegre (Brasil), 1993-11. IULTCS, 1993, P.474-477.

* 皮革試験所 製革研究室

High Fracture Toughness of ZrO₂ Solid-Solution Ceramics with Nanometre Grain Size in the System ZrO₂-Al₂O₃

Suguru Inamura* Hiroki Miyamoto*
Yutaka Imaida** Mitsuteru Takagawa***
Ken Hirota** Osamu Yamaguchi***

25mol%のアルミナを含む準安定なジルコニア固溶体粉末をアルコキシドを用いたゾルーゲル法により作製し、HIP法により焼結体を作製した。均質な微構造を持った固溶体セラミックスができ、平均粒径50nm以下という従来のジルコニアセラミックスにおいて報告例のない微粒子焼結体であった。曲げ強度は700MPaでジルコニア-イットリア系セラミックスに比較して劣るが、破壊靱性

は23MPaという高い値が得られた。今後、作製方法の改良により、曲げ強度の向上が期待される。

Journal of Materials Science Letters, 12, 1368 (1993)

* 材料技術部 無機新素材研究室

** 同志社大学 工学部

Syntheses of Amphiphilic Benzothiazolium Azo Dyes and Behavior of their Monolayers on a Water Surface

Nobuhiro Kuramoto*

分子レベルで光応答性を発現する化合物の開発の一環として、両親媒性でかつヘテロ環を有する新規なアゾ系色素を数種合成した。得られた化合物の確認のため、元素分析、可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルを測定した。

つぎに、ラングミュアー・プロジェクト法で薄膜加工する際の手備検討として、これら化合物のクロロホルム溶液を水面上に展開したときの色素単分子膜の挙動を、 π -A (表面圧-分子占有面積) 曲線から調べた。いす

れの色素の場合もシャープな π -A曲線を示し、また単分子膜が壊れる崩壊圧は45~53mN/mの範囲内にあった。さらに、水-空気界面での単分子膜の配向を考察したところ、約80~85°の角度をもって、発色団部を水中に、疎水部(長鎖炭化水素鎖)を大気の方角に向けた状態で存在していることが明らかになった。

Dyes and Pigments, 21, 159 (1993)

* 材料技術部 有機材料研究室

編 集 委 員 (50音順)

○印 委員長

○青 木 啓	上野谷敏之	大多尾義弘	金 田 博 之
橘 堂 忠	木 村 裕 和	佐 藤 恭 司	住 好 一
田 原 充	寺 嶋 久 史	永 田 伍 雄	増 井 清 徳
水 谷 潔	宮 内 修 平	森 正 博	

大阪府立産業技術総合研究所報告

通 卷 No.7

平成6年3月20日印刷 平成6年3月31日発行

編集・発行 大阪府立産業技術総合研究所

〒550 大阪市西区江之子島2丁目1番53号
TEL. (06) 443-1121(代)

印 刷 丸 善 印 刷 株 式 会 社

本誌ご入用の方は当所研究調整課宛お問い合わせ下さい

No. 7 (1994.3)

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

CONTENTS

Technical papers

- | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. A Quantitative Analysis of Stainless and Low-alloy Steels by SIMS | Naohiko Yamauchi, Shozo Tamaki | 1 |
| 2. Fractionation and Amino Acid Composition of Wool Keratin Solubilized by Oxidation | Shigeo Nozawa | 8 |
| 3. Minimization of Number of Input Data for CAD and CAE | Yoshihiro Ochiai | 18 |
| 4. The Effect of Pressure Stimulation with Wear and Thermology upon Skin Temperature | Shinsaku Ishikura, Takanori Yamamoto
Naoko Yamamae, Nobuko Yamana | 24 |
| 5. CrOx Thin Film Pressure Sensor Prepared on the Stainless Steel Diaphragm | Yoshihiko Suzuki, Hiroshi Takenaka
Toshiki Nosaka, Souichi Ogawa | 31 |
| 6. Infrared Radiation Detection with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Film | Tsutom Yotsuya, Tadaoki Kusaka
Yoshiharu Kakei, Yoshihiko Suzuki
Souichi Ogawa | 37 |

Abstract of reports previously issued in other magazines

43~54

OITRI

OSAKA PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

1-53, Enokojima 2-chome, Nishi-ku, Osaka, 550 Japan