

No. 9 (1996.1)

産業技術総合研究所報告

目次

技術論文

- | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|----|
| 1. アルミニウム上への直接銅めっきの密着力に関する研究 | 横井昌幸・森河 務・藤田俊策 | 1 |
| 2. ポリビニルアルコール分解菌の分離とその性質 | 山崎 清・城間成信・北川 博
藤原信明・山元和彦・増井昭彦 | 9 |
| 3. $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ の輸送現象 | 坂井拓夫
四谷 任 | 14 |
| 4. 真空蒸着法によるフラーレンの分離 | 野坂俊紀・櫻井芳昭・夏川一輝
四谷 任・西田勝美・後藤繁雄 | 20 |

他誌掲載論文等概要

- | | | |
|---|--|----|
| 1. Mechanism of Secondary Ion Emission from Silicon Dioxide Bombarded with Argon Ions | Shozo Tamaki, Naohiko Yamauchi
Tsukasa Kuroda, Hideichi Yagi | 25 |
| 2. Characterization of Abrasively Processed Surface of Si (100) Wafer | Toshihide Ogasawara
Masahiko Tsuchida, Hideichi Yagi
Tsukasa Kuroda, Hirotaroh Mori
Hiroaki Iwakuro, Shozo Tamaki | 25 |
| 3. プラスチック成形材料に対する各種表面処理金型材の耐食性評価 | 増井清徳・佐藤幸弘・曾根 匠
上田順弘 | 25 |
| 4. 粒子離散モデルによる粉体圧縮成形挙動の準静的シミュレーション | 木下俊行・島 進 | 26 |
| 5. 皮膚温熱画像解析による衣服圧刺激が及ぼす圧反射現象 | 石倉信作・山本貴則・山前直子
山名信子 | 26 |
| 6. プラズマ処理羊毛の動摩擦特性と収縮性の関係 | 田原 充・出水 敬・高岸 徹 | 26 |
| 7. 金型製造業における情報化構想 | 吉田総夫 | 27 |
| 8. 金型製造業のための統合生産管理システムの開発
—金型製造業の統合型生産管理システムの概要と課題(2)— | 吉野正紀・竹田裕紀・根津 修
吉田総夫 | 27 |
| 9. 金型製造業のための統合生産管理システムの開発
—社内情報化の基盤作りと情報の整理— | 吉野正紀・竹田裕紀・根津 修
吉田総夫 | 27 |

10. 金型製造業のための統合生産管理システムの開発 —見積、受注、部品展開、材料発注管理システムの開発—	吉野正紀・竹田裕紀・根津 修 吉田総夫	28
11. スクアリリウム色素LB膜の作成とその膜構造	蔵本暢浩	28
12. Molecular Aggregation, Orientation, and Structure in Langmuir-Blodgett Films of 2,4-Bis [3,3- dimethyl-1-octadecyl-2 (3H)-indolydenemethyl]-1,3- cyclobutadienediylum-1,3-diolate Studied by Visible Absorption and Infrared Spectroscopies	Nobuhiro Kuramoto Shinko Enomoto, Yukihiro Ozaki	28
13. The Hydrolysis of Castor Oil Using a Lipase from Pseudomonas sp. f-B-24 : Positional and Substrate Specificity of the Enzyme and Optimum Reaction Conditions	Kazuhiko Yamamoto Nobuaki Fujiwara	29
14. HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成した TiN皮膜硬さの結晶粒度依存性	三浦健一・石神逸男・久野正人 金田博之	29
15. SUS304への窒素イオン注入による窒化物生成について	久野正人・石神逸男・三浦健一 小川倉一	29
16. プラスチック成形品の破損 —高分子材料の強度と破壊—	水谷 潔	30
17. 炭素繊維—熱可塑性ポリイミド混合エポキシ樹脂複合材 料におけるマトリックスの高次構造	木本正樹、水谷 潔	30
18. 最適緩衝設計手法の応用 第2報：段差を有する製品への適用	中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫 野上良亮	30
19. 貨物落下に対する最適緩衝設計手法の応用 第3報：製品の重心位置が緩衝材の形状に及ぼす影響	中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫 野上良亮	31
20. クロムめっき浴からの窒化クロムの誘起共析	森河 務・横井昌幸	31
21. カチオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきプロセスの 検討	森河 務・横井昌幸・中出卓男 福本幸男・岩倉千秋	31
22. 熱重合により生成するp-アミノ馬尿酸重合体の結晶構造	木村裕和・伊藤 孝・松井美弘 土屋 肇・小西 孝	32
23. 87%Al ₂ O ₃ セラミックスのレーザ溶接によるビード特性と 継手強度 —高出力CO ₂ レーザによる87%Al ₂ O ₃ セラミッ クスの溶接 (第1報)—	野口修一・富江通雄・阿部信行 荒田吉明・小田辰春	32
24. 球状黒鉛鋳鉄の高速穴あけ時の加工精度に関する研究	青山栄一・新井典久・廣垣俊樹 土谷知己・廣岡照久・野辺弘道	32
25. モノアルキルリン酸エステル加脂クロム革の機械的性質	佐藤恭司・増岡岑夫	33

技術資料

目次

1. チタン合金、ステンレス鋼の高機能仕上げ加工に関する研究	北口嘉亮・南久・増井清徳 大山博	35
2. メカノケミカルポリッシングによる窒化ケイ素セラミック球の仕上げ加工	水谷勝己・村田一夫・山口勝己 足立和俊	39
3. アルミニウムダイカスト材および複合材への鑄造鍛造法の適用	和田林良一・西村章・宮田良雄 木下俊行・白川信彦	43
4. 粉体成形挙動に関する数値シミュレーションおよび検証実験	木下俊行・和田林良一・芦田経一 芦田経一	47
5. Cu-Ni-Sn合金の時効に及ぼすZr添加の影響	宮田良雄・橋堂忠・西村章	49
6. 粉末鍛造法によるアルミニウム基粒子分散複合材料の成形	宮田良雄・橋堂忠・西村章	52
7. 多層構造ニットの吸水特性について	亀田良兼	56
8. 市販プロテアーゼのカゼインおよび粉末羊毛に対する活性と羊毛減量率	高塚正・呼子嘉博・上甲恭平 木村和臣	60
9. 市販セルラーゼの各種基質に対する活性	菅井実夫・上甲恭平・木村和臣 濱野米一・林壽郎・荒井基夫	64
10. 修飾セルラーゼの特性と繊維加工への応用	菅井実夫・上甲恭平・中村征二 木村和臣・林壽郎・荒井基夫	70
11. ビデオ情報の利用による作業改善手法の開発	根津修・片桐真子・袖岡孝好 吉田総夫	73
12. レーザ微細加工装置の利用性と加工品質の向上	中西隆・永田伍雄	76
13. 金属材料の事故調査事例	辻栄治・花立有功・藤田直也 藤井俊之・水越朋之	81
14. 内部に中空を有する銅焼結合金の試作	藤井俊之・花立有功・辻栄治 水越朋之・藤田直也・金田博之	86
15. 両親媒性アミドアントラキノン類の合成とそのLB膜特性	蔵本暢浩・夏川一輝・櫻井芳昭	89
16. MBE法による $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜作製におけるマルチキャピラリー励起線源の効果	日下忠興・四谷任・鈴木義彦 小川倉一・森崎弘康・伊藤吉博	95
17. 熱間等方圧法のガラス粉末カプセル法について	服部勲壘・白藤純嗣 森正博・稲村偉・垣辻篤 久米秀樹・高橋弓弦・宮本敬 宮本大樹	99
18. プラズマ重合による金属粉体の表面改質	藤島征雄・曾根匠・櫻井芳昭 佐藤幸弘・夏川一輝・田原充 森河務・出水敬・宮崎克彦	105
19. SOS基盤上FETの試作と超音波センサへの応用	井上幸二・鈴木義彦・小川倉一	111
20. 家庭廃棄プラスチックのリサイクル	三刀基郷・坂本義章・木本正樹 水谷潔・北川博・吉川忠作 表原靖男・東忠宏・石川剛 村上義夫	114
21. 絶縁抵抗測定における電極の影響	村上義夫	118
22. ねじの締付け管理 一回転角法における締付け力勾配、極限締付け角の推定	角谷秀夫・岡市敏・出水敬 足立和俊	121
23. 機器の静音化に関する制振処理について	質輪晃男	124
24. 簡易型落下試験機による落下試験の現状について	高田利夫・寺岸義春・中嶋隆勝 野上良亮	128
25. 貨物落下に対する最適緩衝設計	中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫 野上良亮	130
26. 繊維事故原因の分析事例	浅澤英夫・三嶋洋介・寺嶋久史	133
27. 紫外線照射による錯体シアン解離を用いる全シアン分析法の基礎的研究	山崎清・波多野泰弘	137
28. イオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきプロセス	森河務・中出卓男・横井昌幸	141
29. 染色排水の電解処理	波多野泰弘・城間成信・山崎清 石川剛・呼子嘉博	144
30. 塩化ビニル樹脂の燃焼時に発生する塩化水素に対する充填剤の効果	石川剛・信田尚孝・小河宏	150
31. タオル製品の脱綿評価法の検討	宮崎克彦・杉本猛・宮崎逸代	153
32. 後晒タオルの新製品の試作	杉本猛・藤本ちづ子・宮崎逸代 藤原久和	155

アルミニウム上への直接銅めっきの 密着力に関する研究

Adhesion Strength of Direct Copper Plating on Al Alloys from the Copper Pyrophosphate Bath

横井 昌幸* 森河 務* 薦田 俊策*
Masayuki Yokoi Tsutomu Morikawa Shunsaku Komoda

山崎 清* 城間 成信* 北川 博**
Kiyoshi Yamasaki Shigenobu Shiroma Hiroshi Kitagawa

(1995年9月11日 受理)

The optimum process conditions of the direct copper plating from the copper pyrophosphate bath on several Al alloys, in which Al alloys are activated in the potassium pyrophosphate bath and/or the copper pyrophosphate bath, were searched by design and analysis of experiments. Adhesion mechanism of copper plating on Al alloy substrates was also investigated by measurements of Al alloy potential immersed in the activation baths, XPS spectra for the Al alloy surface and the peeled copper surface.

Adhesion strength of copper plating on Al was found to depend primarily on immersion time in activation baths, in which hydrated Al oxide produced by preceding processes of alkali etching and acid dipping was removed by pyrophosphate ions of the activation solution. Adhesion strength was achieved over 2.5kgf/cm, 1.5kgf/cm and 1.5kgf/cm for the plating on ADC12, A1050 and 6063 substrates, respectively. Cuprous oxide detected by XPS measurement in the interface of the copper plating and the basis metal was considered to play an important role in adhesion strengthening of the copper plating on Al alloys.

1. 緒言

アルミニウムおよびその合金（以下、Alと記す）は、表面が緻密な自然酸化膜で覆われており、そのままでは密着性のよいめっきは得られない。このため酸化皮膜を除去すると同時に、新しく露出したAl表面上に亜鉛や亜鉛合金の金属皮膜を形成させ、その後めっき工程に移るプロセスが一般に行われている。¹⁾ これらのプロセスはAl素材や溶液組成の影響を敏感に受ける金属の置換析出反応を利用しているため、素材毎に処理時間、処理液組成を調整する必要がある、自動化も容易ではない。²⁾ また、Al素材とめっき層の間に薄い亜鉛あるいは亜鉛

合金層が存在するためこれらの層の腐食によるめっき剥離、めっき剥離などが起こり易く、亜鉛層を含まない直接めっき法などが種々検討されている。³⁾⁴⁾

本研究では、Al素材への新しいめっき方法として、ピロリン酸カリウム水溶液あるいはピロリン酸銅めっき液への浸漬による活性化処理を行った後、直接、ピロリン酸銅めっきを行う方法について検討した。⁵⁾⁶⁾

活性化処理時間、活性化処理液の組成とpH、めっき後の加熱処理などの密着力への影響を調べるとともに、活性化処理液中でのAl素材の浸漬電位の経時変化測定、X線光電子分光法によるAl表面、銅めっき剥離面の化学的状态観察などを行い、密着力の発生原因を検討した。

2. 実験

(1) Al合金上への直接銅めっきの密着力

* 評価技術部表面化学研究室

** 材料技術部プラスチック材料研究室

(A) Al素材とめっき方法

直接銅めっきプロセスを図1に示す。活性化工程に $K_4P_2O_7$ 溶液を用いる場合についてL27直交表を用いた実験計画法により各素材毎に密着力に影響を与える処理因子の検討を行った。⁷⁾ Al合金素材にはA1050, A2017, A5052, A6063の展伸材, ADC12のダイキャスト材, AC4Aの鋳物材を所定の大きさ(100mm×25mm×2mm)に切り出したものを用い, 種々の条件で処理した後ピロリン酸銅めっき(10 μ m)を行った。アルカリエッチングと酸処理の液量は500ml, 活性化処理液量と銅めっき液量は2000mlとした。表1に実験計画法で検討した処理条件と因子を示す。200℃, 20分間の加熱試験によるめっき膨れを調べた後, さらに光沢硫酸銅めっき(2.0A/dm², 20 μ m)を施し密着力測定に供した。

(B) 活性化条件による密着力変化の測定

アルカリエッチング, 酸浸漬, 銅めっきの各条件を固定し, 活性化時間を変化させて密着力の変化を調べた。この場合, $K_4P_2O_7$ 溶液中で活性化する方法と, ピロリン酸銅めっき液に浸漬し銅置換を行いそのままめっきする方法, あらかじめ $K_4P_2O_7$ 溶液中で所定の浸漬電位まで活性化した後ピロリン酸銅めっき液中で銅置換を行う方法を検討した。

(C) 引っ張り試験機による90度剝離試験⁸⁾

Al合金上の銅めっき層に, 幅1cmの短冊状にカッターナイフで切込みを入れて試料とした。この場合, 短冊を2本とり, 端部をあらかじめめくり上げ, 引っ張り試験のつかみしろとした。密着力測定はインストロン引っ張り試験機により, 試料表面からの銅箔の剝離角度が常に90度になる試料固定治具を用いて行った。引っ張り速度は20mm/min.とした。

(2) 密着力の発生原因の検討

(A) ピロリン酸塩溶液中での浸漬電位測定

A1050, A2017, A5052, ADC12材(100mm×25mm×2mm)を図1のプロセスに従ってアルカリエッチング30秒間, 酸浸漬(HNO_3 30%+ $NH_4F\cdot HF$ 50g/l, 30秒)および水洗を行った後, ピロリン酸カリウム水溶液($K_4P_2O_7$ 100g/l, pH8.5, 50℃)あるいはピロリン酸銅めっき液に移し, 浸漬電位の経時変化を飽和カロメル電極基準で電位差計により測定した。

(B) 銅置換活性化電位と銅被覆率の測定

A1050材を本プロセスにしたがってアルカリエッチング, 酸処理, 水洗したのち, P比7, pH8.0, 浴温40℃のピロリン酸銅めっき液に, その浸漬電位をモニターしながら浸漬した。浸漬電位が-0.35V, -0.4V, -0.5Vのときの試験片をそれぞれ取り出し, 表面のSEM写真を撮影した。SEM写真から画像処理により銅置換析出物の表面被覆率を調べた。

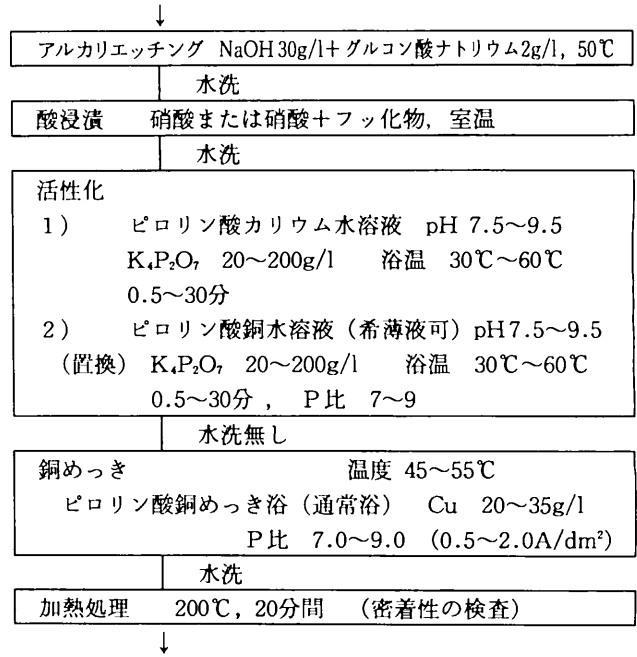


図1 直接銅めっきプロセス

Process of direct copper plating from copper pyrophosphate bath

表1 直接銅めっきプロセスの検討因子
Factors of direct copper plating process in design of experiments

工程	条件	
アルカリエッチング	処理時間	30秒, 60秒, 120秒
酸浸漬	硝酸濃度	20%, 40%, 60% (重量%)
	フッ化物の種類	HF, KF, $NH_4F\cdot HF$
	フッ化物濃度	1mol, 2mol, 4mol
	処理時間	15秒, 30秒, 60秒
活性化	温度	30℃, 40℃, 50℃
	pH	8.5, 9.0, 9.5
	活性化時間	1分, 5分, 10分
銅めっき	めっき電流濃度	0.5, 1.0, 2.0A/dm ²

(C) 表面の化学状態測定

アルカリエッチング, 酸浸漬, ピロリン酸カリウムによる活性化処理をそれぞれ終えたA1050材について, X線光電子分光分析装置(島津製作所製ESCA850)によりMgのK α 線, 10kV, 30mAの条件でAl 2p, O 1s, P 2pのスペクトルを調べた。また, 引っ張り試験によりあらかじめ密着力測定を行った銅めっき試料(素地A1050材)について, めっき剝離面とAl素地表面における各種元素の光電子スペクトルを同様の方法で測定した。この場合, 試料から銅めっき層を剝離したのち, すみやかに装置に導入した。

表面の相対元素比は, 各元素の面積強度から, 強度の換算係数(C1s=1, O1s=2.8, Cu 2p_{3/2}=15.87, Al=0.57, P 2p=1.25, K 2p=2.6, F 1s=4.2)を用い計算で求めた。

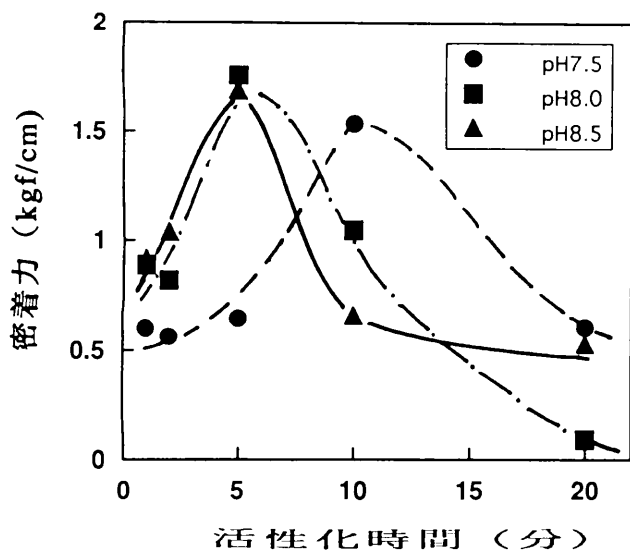


図2 活性化時間による1050材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング; 1分, 酸浸漬; 30秒, 水洗; 30秒
銅めっき後加熱処理; 200℃, 20分
Changes in adhesion strength of copper plating on Al1050 substrate with $K_4P_2O_7$ activation time
Alkali etching; 1min., acid dipping; 30sec., water rinse; 30sec.
Heat treatment after copper plating; 20min. at 200℃

3. 結果と考察

(1) 処理条件とめっきの密着力

(A) 最適めっきプロセスの検討

実験計画法による実験から次のことがわかった。密着力に与える各前処理工程の影響は材種毎に異なり、Al1050, A6063材では活性化工程のpHと浸漬時間が大きく寄与し、酸処理工程の硝酸濃度、フッ化物濃度もわずかに影響を与えた。ADC12, AC4A材では酸処理工程の硝酸濃度、フッ化物濃度、浸漬時間が大きく寄与し、活性化処理時間も影響を与えた。A2017, A5052材では誤差の寄与率が50%を越え、明瞭な結論は得られなかったが、活性化工程の影響は明かであった。なおここで検討した処理条件ではいずれの場合もめっき後の加熱処理により膨れを生じることにはなかった。以上の結果からいくつかの合金素材について、活性化処理条件と密着力との関係をさらに詳細に検討した。

(B) めっきの密着力への活性化条件の影響

Al1050材についてピロリン酸カリウム水溶液のpHをパラメータとして測定した活性化時間と密着力との関係を図2に示す。いずれのpHでも密着力は活性化時間によって大きく変化し、最適処理時間があることがわかる。図には示さないがA6063材でもほぼ同様の結果が得られた。これらの密着力はいずれも加熱処理後のものであり、加熱処理なしでは、傾向は類似したが1kgf/cm以下の小さな密着力しか示さなかった。A2017材, A5052材でも同様の挙動を示したが密着力はこれらより小さかった。

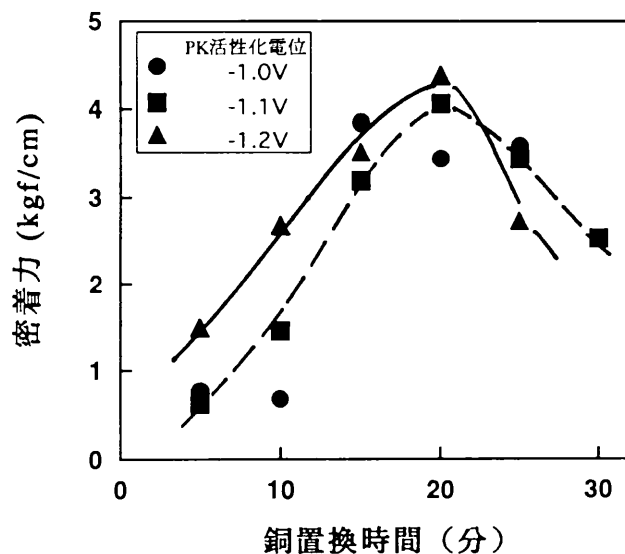


図3 銅置換活性化時間による1050材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング; 30秒, 酸浸漬; 30秒, 水洗; 5分
 $K_4P_2O_7$ 活性化; ピロリン酸カリウム溶液
(100g/l, pH8.0, 40℃)
銅置換活性化; ピロリン酸銅めっき液
(pH8.0, P比7.0, 40℃)
銅めっき後加熱処理; 200℃, 20分
Changes in adhesion strength of copper plating on Al1050 substrate with activation time in copper pyrophosphate bath
Alkali etching; 30sec., acid dipping; 30sec., water rinse; 5min.
 $K_4P_2O_7$ activation; $K_4P_2O_7$ solution (100g/l, pH8.0, 40℃)
Copper conversion deposition; copper pyrophosphate bath (pH8.0, P比7.0, 40℃)
Heat treatment after copper plating; 20min. at 200℃

ADC12材についてピロリン酸銅めっき液中で活性化処理を行った後、そのままめっきした場合の密着力と銅置換活性化時間との関係を図4に示す。ピロリン酸カリウム溶液による場合と同様に、密着力は銅置換活性化時間により大きく変化し、最適処理時間が存在した。ADC12材では加熱処理無しでも最適条件では2.5kgf/cm以上の密着力が得られ、加熱処理によりさらに向上した。AC4A材については詳細な検討を行なわなかったが、ADC12と同様に加熱なしでも良好な密着力が得られた。ADC12材, AC4A材ともに珪素を多量に含む共晶合金であるため、エッチング、酸処理により表面が粗化しており、このためアンカー効果により加熱処理無しでも強

Al1050材についてあらかじめピロリン酸カリウム水溶液中で任意の浸漬電位まで活性化した後、ピロリン酸銅めっき液中で銅置換析出させてからめっきした場合の密着力と銅置換時間との関係を調べ、その結果を図3に示した。銅置換活性化処理を併用すると密着力が向上したが、この場合、ピロリン酸カリウム溶液中での浸漬電位にはほとんど影響されず、銅置換時間約20分間で最大の密着力が得られた。

ADC12材についてピロリン酸銅めっき液中で活性化処理を行った後、そのままめっきした場合の密着力と銅置換活性化時間との関係を図4に示す。ピロリン酸カリウム溶液による場合と同様に、密着力は銅置換活性化時間により大きく変化し、最適処理時間が存在した。ADC12材では加熱処理無しでも最適条件では2.5kgf/cm以上の密着力が得られ、加熱処理によりさらに向上した。AC4A材については詳細な検討を行なわなかったが、ADC12と同様に加熱なしでも良好な密着力が得られた。ADC12材, AC4A材ともに珪素を多量に含む共晶合金であるため、エッチング、酸処理により表面が粗化しており、このためアンカー効果により加熱処理無しでも強

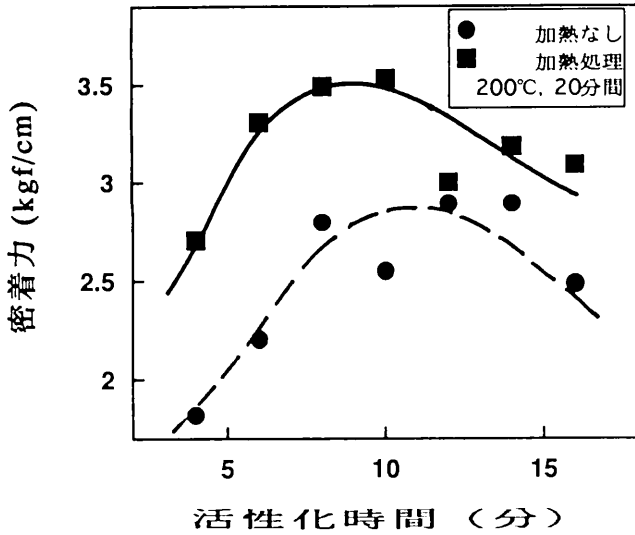


図4 銅置換活性化時間によるADC12材への銅めっき密着力の変化
アルカリエッチング;1分, 酸浸漬;1分, 水洗;3分
銅置換活性化;ピロリン酸銅めっき液
(pH8.0, P比7.0, 50°C)
銅めっき後加熱処理;200°C, 20分
Changes in adhesion strength of copper plating on ADC12 substrate with activation time in copper pyrophosphate bath
Alkali etching;1min., acid dipping;1min., water rinse;3min.
Copper conversion deposition; copper pyrophosphate bath (pH8.0, P比7.0, 50°C)
Heat treatment after copper plating;20min. at 200°C

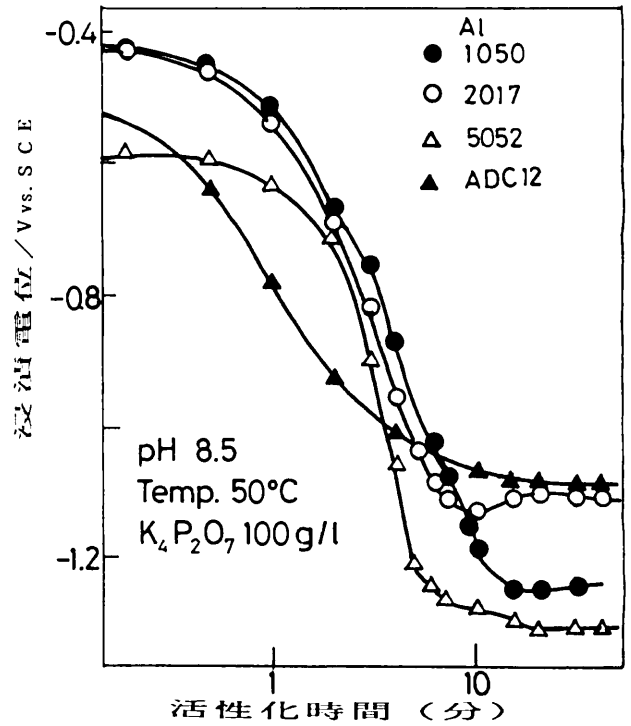


図5 ピロリン酸カリウム溶液中におけるAl合金の自然電位の経過時変化
Changes in natural potential of Al alloys in potassium pyrophosphate solution with activation time

い密着力を生じていると考えられる。
(2) ピロリン酸溶液中でのAl活性化挙動

図5に、pH8.5のピロリン酸カリウム溶液に浸漬した場合の浸漬電位の経過時変化を示した。浸漬電位は、浸漬時間とともに徐々に卑な電位にシフトし、A1050材では約10分後には-1.3Vに達した。ピロリン酸カリウム溶液のpHが低くなると電位のシフトはゆるやかになり、pH7.5で到達電位は-1.2V程度であった。A2017, ADC12, A5052材についても到達電位はそれぞれ異なるもののその挙動はA1050材とはほぼ同様であった。NaOH溶液中で激しくエッチングされるときの電位が約-1.5Vであることを考慮すると、中性水溶液中でも酸化皮膜の薄い活性なAl表面になっていると考えられる。ピロリン酸銅溶液では一旦卑な電位にシフトするもののCuが置換析出する

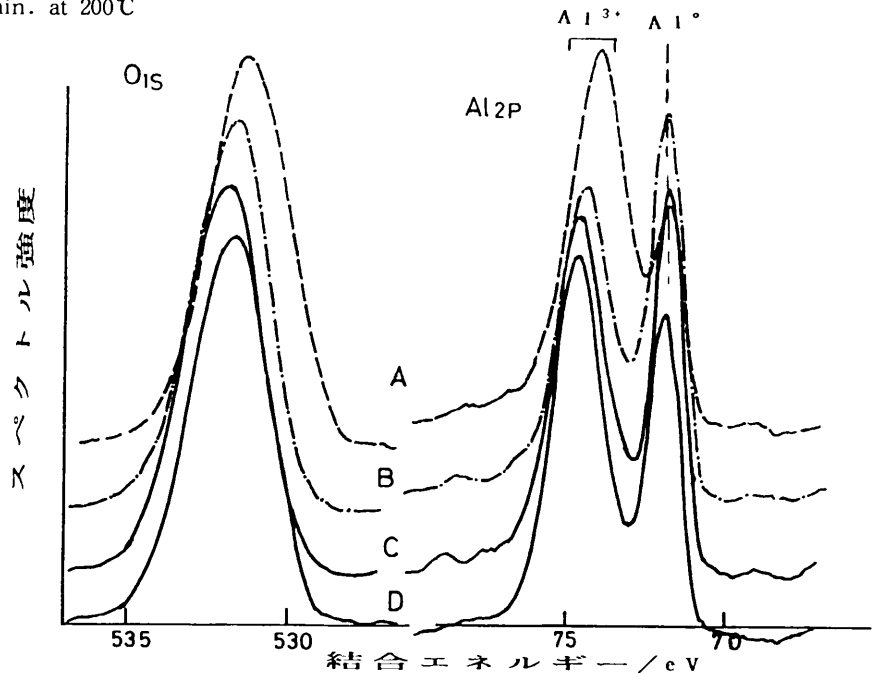


図6 処理プロセスの進行に伴うXPSスペクトルの変化
A: エッチング+水洗30秒
B: エッチング+酸浸漬+水洗30秒
C: エッチング+酸浸漬+活性化30秒+水洗30秒
D: エッチング+酸浸漬+活性化10分+水洗30秒
Changes in XPS spectra of O1s and Al2p on Al alloy surface with proceeding the pretreatment process.
A: etching + water rinse (30sec)
B: etching + acid dipping + water rinse (30sec)
C: etching + acid dipping + $K_4P_2O_7$ activation (30sec) + water rinse (30sec)
D: etching + acid dipping + $K_4P_2O_7$ activation (0.5min.) + water rinse (30sec)

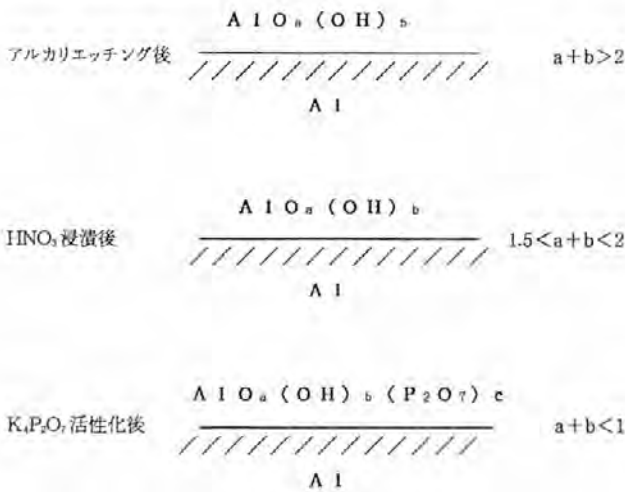


図7 処理プロセスの進行に伴うAl表面状態の変化
 上段：エッチング後，中段：酸浸漬後，下段：活性化後
 Schemes for the Al alloy surface changed with proceeding the pretreatment process.
 Top: after etching, Middle: after acid dipping, Bottom: after K₄P₂O₇ activation

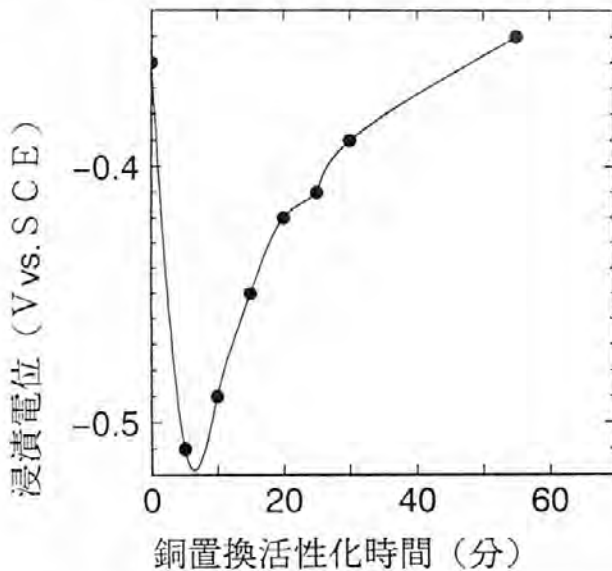


図8 銅置換活性化電位の経時変化

Change in immersion potential of Al alloy immersed in copper pyrophosphate bath with activation time

ためある一定時間後シフト方向が反転し銅の自然電位に近づく。この経時変化は酸浸漬の有無，その組成によっても若干の影響を受け，特にフッ化物が含まれるとき最も卑な電位を示した。

図6に各処理工程終了後のA1050材表面のESCAスペクトルを示す。酸浸漬処理後及びピロリン酸カルウム水溶液浸漬処理後ではAlイオンに起因するピークが減少し，一方，Al金属によるピークが増大することより，酸化物あるいは水酸化物が除去されて活性化状態が得られると推定された。

図7にO，Alイオン，およびPのESCAスペクトル強度から推定した各処理工程後のAl表面上の化合物の状態を模式的に示す。Oは-O-，-OHとしてAl(イオン)

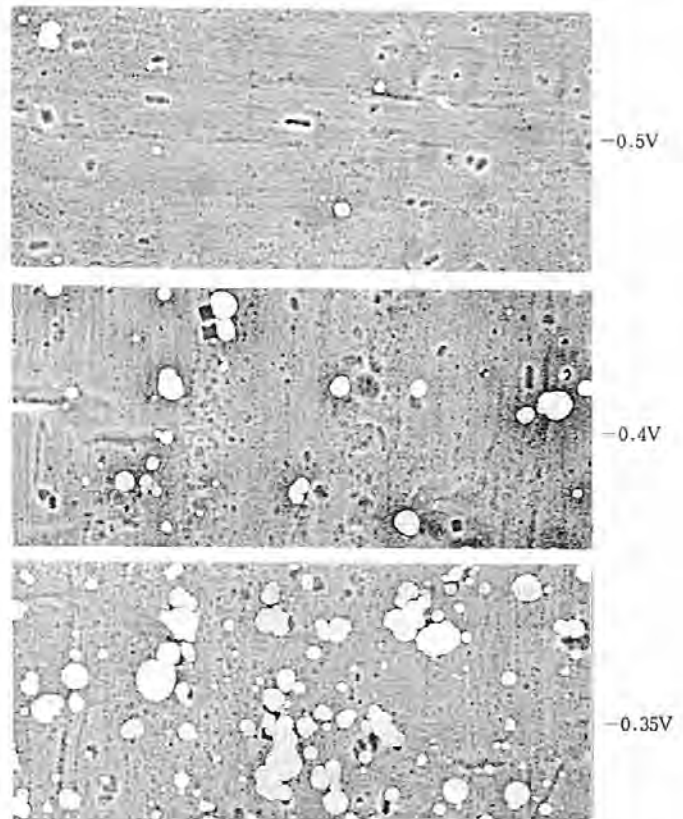


図9 ピロリン酸銅めっき液中の銅置換活性化によるA1050表面の変化
 (白い粒子；置換析出した銅) 水洗；3分間
 SEM images of the Al alloy surface with Cu particles deposited at various immersion potential in copper pyrophosphate bath

表2 ピロリン酸銅めっき液におけるアルミニウムの銅置換活性化電位と銅被覆率
 Coverage with copper particles at various immersion potentials in copper pyrophosphate bath

水洗条件 \ 電位(SCE)	-0.5V	-0.4V	-0.35V
水洗 1 分間	5.15%	3.36%	9.75%
水洗 3 分間	0.91%	3.44%	14.68%

と水と酸化物を形成しており，活性化処理後ではこの量が減少し，主にピロリン酸Alが表面に存在すると推定された。

これよりめっきの密着力はAl表面の水和酸化物の量と密接に関係することがうかがわれる。

(3) 密着力の発生原因の検討

(A) 銅置換活性化電位と銅被覆率

銅めっき浴中でのA1050材の浸漬電位の経時変化を図8に示す。この浴条件では浸漬時間約5分間で-0.5Vを示し，20分間，60分間ではそれぞれ-0.40V，-0.35Vになる。

図9に銅置換処理後の表面写真を，表2に画像処理によって求めた各浸漬電位での銅被覆率を示す。浸漬電位

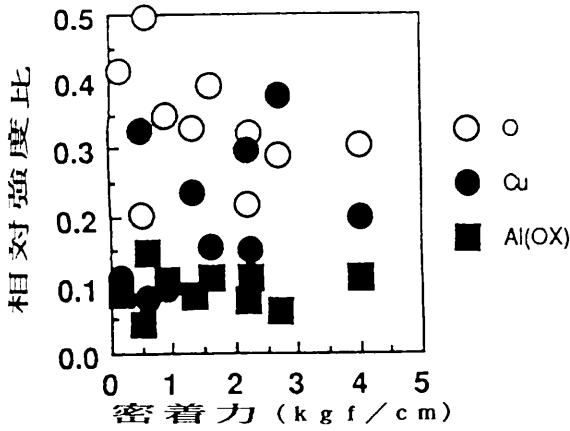


図10 剥離した銅めっき面における元素の相対比と密着力との関係

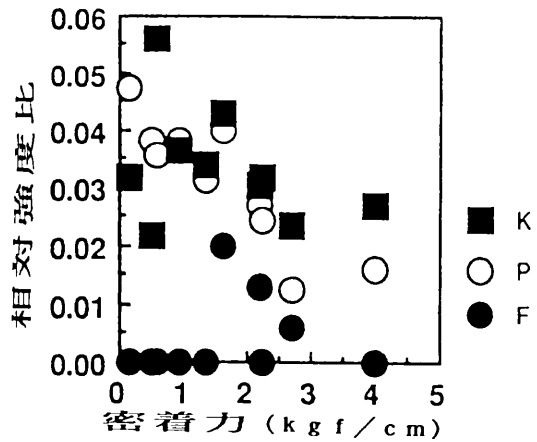
Changes in intensity ratio for the elements on peeled copper foil with the adhesion strength of copper plating on Al alloy substrate

の上昇とともに銅置換析出物の数が増加し、被覆率も大きくなっている。図3に示したようにこのめっき条件では浸漬時間約20分間で、すなわち-0.4V付近で最大の密着力が得られているが、その場合の銅被覆率は3.5%程度できわめて低い。また、浸漬時間が長くなるとめっきの密着力は逆に低下しており、置換析出した銅の被覆率と密着力の間には関係がないと考えられる。

(B) めっき層・素材界面の化学状態

銅めっきの剥離面では、主に銅、酸素、Alが検出され、その他に、微量のカリウム、リン、フッ素も検出された。図10に、銅めっき剥離面のESCAスペクトルから計算で求めた各元素の相対量と密着力の関係を示す。CuおよびAlの相対量と密着力の間には、明瞭な相関を見いだせないが、Oの相対量は、密着力が大きくなるほど少なくなる傾向を示した。また微量元素であるK, P, Fは、その相対量が小さいほど密着力は増加した。これらの元素ならびに酸素Oは、前処理工程ならびに活性化工程で素材表面に吸着した化合物に由来し、これらがめっきと素地の界面に多く存在するとめっきの密着力は低下すると推定される。

Cuの化学状態を、Cu2p_{3/2}スペクトルから見いだすことは難しい。そこで、X線によるCuLMMオージェスペクトルを測定しCuの化学状態について検討した。図11に、密着力がそれぞれ2.5~2.9kgf/cm, 0.1~



Cu LMM Auger Spectra

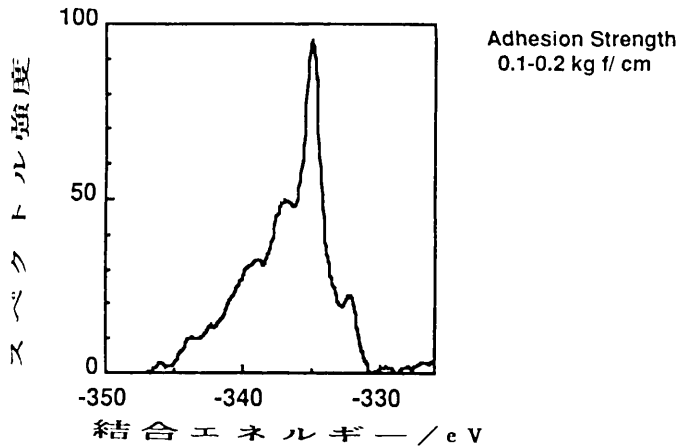
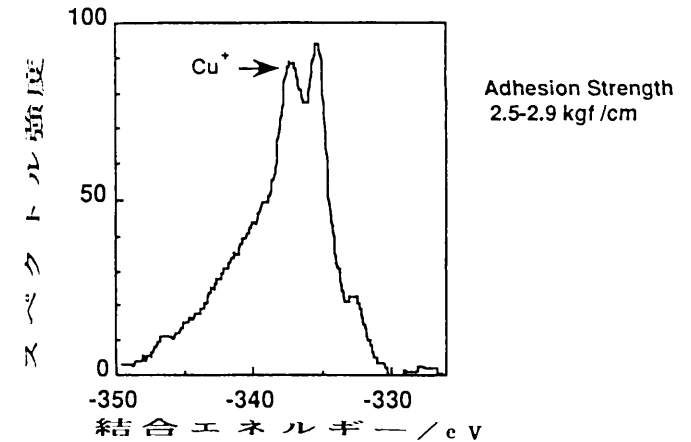


図11 剥離した銅めっき面のCuLMMオージェスペクトル
CuLMM Auger spectra for the peeled copper foil with varying adhesion strength; (top) 2.5~2.9kgf/cm, (middle) 0.1~0.2kgf/cm and (bottom) Cu metal

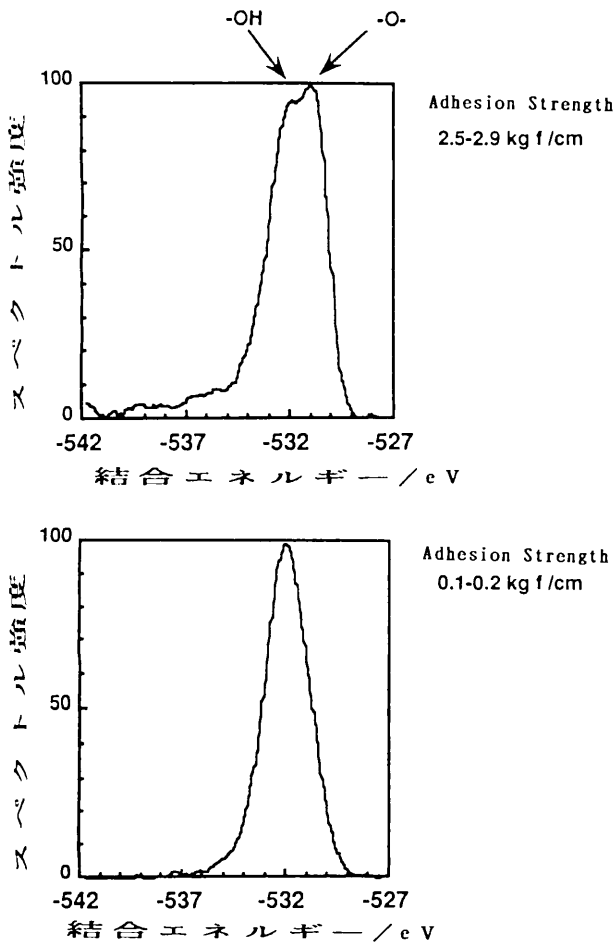


図12 剥離した銅めっき面のO1sスペクトル

O1s spectra for the peeled copper foil with varying adhesion strength; (top) 2.5~2.9kgf/cm, (bottom) 0.1~0.2kgf/cm

0.2kgf/cmであった銅めっきの剥離面のオージェスペクトルを示す。

密着力が小さい場合のスペクトル形は、金属Cuのものと同じであった。しかし、密着力が大きい場合には、337.0eV付近にCu⁺に相当するピークが観察された。

銅めっき剥離面におけるO1sスペクトルの例を図12に示す。密着力が低い場合、ピーク位置は532eV付近にあるが、密着力が大きくなるとその半値幅はわずかに増加することが認められ、531eVのピークが観察される場合もある。酸素の化学状態変化によるケミカルシフトは小さいため、その状態を明確に区別することは困難であるが、532eVのピークは水和酸化物に起因し、531eVのピークは安定な酸化物と考えられる。以上の結果よりCuLMMスペクトルおよびO1sスペクトルから密着力が大きい場合には銅の低級酸化物が素材とめっき層との界面に形成されていると考えられた。そこでさらに銅酸化物の状態を詳細に検討した。CuLMMスペクトルの335eVと337eVのピーク強度比(Cu_{335(M)}/Cu_{337(OX)})と密着力、およびO1sスペクトルのO₅₃₁/O₅₃₂強度比と密着力の関係を

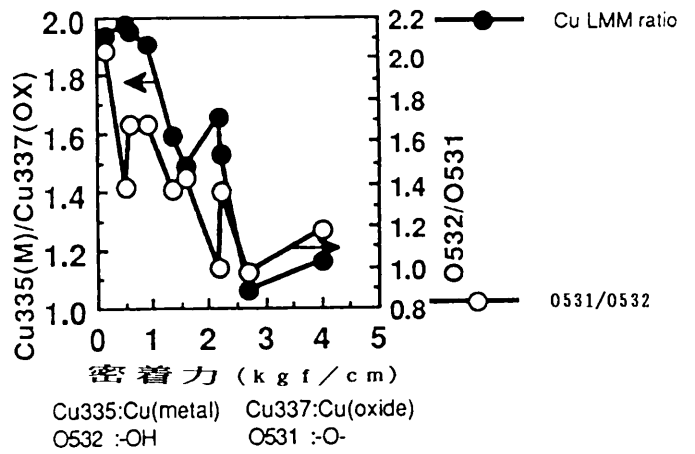


図13 XPSスペクトル強度比Cu335(M)/Cu337(OX), O531/O532と密着力との関係

Changes in intensity ratio of Cu335(M)/Cu337(OX) and O531/O532 with adhesion strength of copper plating on Al1050

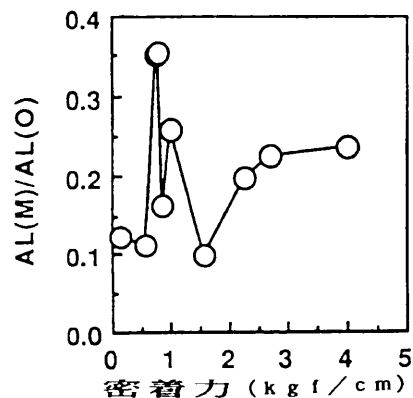


図14 銅めっきを剥離したアルミニウム素地面のXPSスペクトル強度比

Al(M)/Al(O)と密着力の関係

Changes in intensity ratio of Al(M)/Al(O) on Al1050 substrate after peeling-off of copper foil

図13に示す。密着力と各強度比には相関があり、密着力が増加するとその強度比は減少する。すなわち、めっき面と素地の界面にCu⁺酸化物が多く存在する場合に密着力は大きくなる。密着力が大きい場合には、しばしば銅めっきの剥離面が赤黒く変色しており、これはCu⁺酸化物に関係すると考えられる。

銅めっきを剥離したAl素地面では、Al、酸素が主に検出され、リン、カリウム、フッ素、銅が微量元素として検出された。図14にAl素地面における酸化状態Alと金属Alの存在量比と密着力の関係を示す。銅めっきを剥離したAl素地面では、密着力とこれら元素の相対強度比の間には、剥離した銅めっき面の場合ほど明確な関係は見いだせなかった。

4. 結論

AlおよびAl合金素材へのピロリン酸銅浴からの直接銅めっき方法を検討した結果、次のことがわかった。

①銅めっきの密着力は、いずれのAl合金素材でもピロリン酸塩水溶液中での浸漬活性化時間に依存し、いくつかの素材について最適時間を確認した。密着力は、ADC12材で3kgf/cm以上、A1050およびA6063材で2kgf/cm程度の値がえられた。

②Al上の水和酸化物は中性のピロリン酸塩水溶液への浸漬により除去されて活性化し、Alの浸漬電位は-1.30Vvs. SCEまでシフトした。

③銅めっきとAl素材界面に低原子価の銅酸化物が形成され、リン、カリウム、フッ素の不純物元素が存在しないかあるいはその量が少ない場合に大きな密着力が得られることがわかった。

謝 辞

本研究は大阪府立産業技術総合研究所の1991年度産学官共同研究として行われ、大阪府立大学工学部福本幸男先生、小見 崇先生ならびにめっき加工およびアルミニウム加工関連企業の多大な協力を得た。末尾ながらここに深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会編活路開拓調査指導事業報告書, 東京, 全国鍍金工業組合連合会, 1985
- 2) F. J. Monteriro and D. H. Ross, Trans. Inst. Metal Finishing, 62(3), 98(1984)
- 3) 岡村, めっき技術, 3(1), 11(1990)
- 4) G. O. Mallory, Plating and Surface Finishing, 72(6), 86(1985)
- 5) 横井昌幸, 城間成信, 薦田俊策, 波多野泰弘, 森河務, 中村 衛, 特公 平3-33797
- 6) 横井昌幸, 森河 務, 城間成信, 表面技術協会第81回大会講演要旨集, 東京, 1990-3, 1990, p.185
- 7) 田口玄一, 実験計画法(上), 東京, 丸善, 1976
- 8) JISH8504「めっきの密着性試験方法」, 日本規格協会1990

ポリビニルアルコール分解菌の分離とその性質

Isolation and characterization of Polyvinylalcohol degrading bacterium

藤原 信明* 山元 和彦* 増井 昭彦*
Nobuaki Fujiwara Kazuhiko Yamamoto Akihiko Masui

坂井 拓夫**
Takuo Sakai

(1995年8月21日 受理)

Polyvinyl alcohol (PVA) is widely used with starch in large quantity as fiber sizing agents in textile industry because of good film forming properties and stable viscosity. Although there are some reports on PVA-degrading enzymes, the enzyme is not practically utilized to treat PVA. We have tried to find a novel bacterial enzyme which effectively degrade PVA, and isolated a suitable microorganism from soil samples for this purpose. Strain No.6 selected as a potent producer of a PVA-degrading enzyme belongs to *Alcaligenes* sp. The enzyme was purified by Toyopearl HW-55F gel chromatography and the molecular weight was about 41,000 by SDS-polyacrylamide gel electrophoresis. Judging from the wild strain and the cured strain obtained by the treatment of acrydine orange, the enzyme gene is encoded on the plasmid DNA, not on the chromosomal DNA, of *Alcaligenes* sp. No.6.

1. はじめに

ポリビニルアルコール (Polyvinylalcohol, 以下PVAと略す) は、接着力が強く、柔軟性に優れ、また伸度が大きいなどの優れた物理特性から繊維加工用の経糸糊剤として多量に使用されている。PVAは酢酸ビニルを原料に製造され、その物理的な性質は重合度とケン化度によって支配される。現在、重合度は500から2,000 (分子量にして2万から10万) で、ケン化度は88% (部分ケン化), 95% (中間ケン化), 99% (完全ケン化) の3種類の度合のPVAが市販されており、綿の経糸糊剤には、従来、重合度1,700で完全ケン化のPVAが用いられてきたが、最近では中間ケン化のものに代わりつつある。

PVAは合成高分子の中では比較的分解しやすいものの、化学合成高分子全般に言えるように天然高分子に比べて難分解性であり短時間で分解することはできず、したがっ

て必ずしも効率のよい排水処理が行なわれているとはいえない。酵素によるPVA分解の研究は、過去、工業技術院微生物工業研究所の鈴木ら¹⁻³⁾、大阪市立工業研究所の酒井ら⁴⁻⁹⁾、鳥取大学工学部生物応用工学科の嶋尾ら¹⁰⁻¹³⁾、大阪大学工学部環境工学科の藤田ら¹⁴⁾ によって行なわれ、それらの研究結果を総括すると、PVAは図1で示すように2段階による反応で分解されると考えられている。それらの反応に関与する酵素は、②の反応は加水分解で一致しているものの、①の反応は酸化酵素が関与する意見と脱水素酵素が関与する意見の2つに分かれている。

ここでは、効率の良いPVA分解を目指して行ったPVA分解酵素生産菌の分離結果とその菌の性質について報告する。

2. 実験材料および実験方法

(1) 材 料

重合度1,700、ケン化度99.7mol%のPVAと、重合度500、ケン化度86~90mol%のPVA (いずれも和光純薬製) を使用した。その他は市販特級の試薬を使用した。

* 材料技術部有機材料研究室

** 大阪府立大学農学部

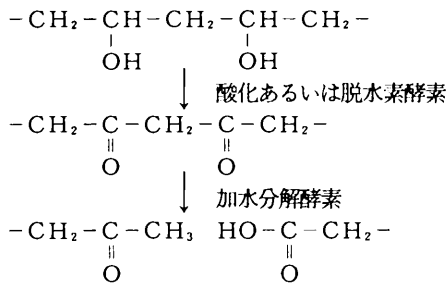


図1 酵素によるPVA分解の機構
Schemes of Enzymatic degradation of PVA.

(2) PVA分解活性の測定

PVAの分解活性は全てPVAを含む寒天平板上での呈色反応による。すなわち、栄養源を一切含まない0.1% PVA含有寒天平板上に静置したペーパーディスク（直径8 mm）に酵素液20 μ lを加え、30 $^{\circ}$ Cで所定の時間保温した後、Finleyの方法¹⁵⁾にしたがって、ヨウ素溶液（1gのH₃BO₃と16mlの0.1N-I₂を蒸留水で50mlにした）を噴霧し、PVAの分解に基づく透明なハロー形成でもって評価した。

(3) 培地

PVA分解酵素生産菌の分離のための集積培養には、0.1% PVA, 0.2% NH₄NO₃, 0.1% KH₂PO₄, 0.02% MgSO₄·7H₂O, 0.02% 酵母エキス（日本製薬製）を含む培地を用い、分解菌の分離には、集積培養の培地に寒天を1.5%になるように加えた分離用寒天培地を用いた。酵素生産にはLennox培地（1% ペプトン, 0.5% 酵母エキス, 0.5% NaCl）を使用した。

(4) PVA分解酵素生産菌の分離

研究室保存の土壌と新たに繊維工場で採取した土壌の約1,500試料を分離源として、30 $^{\circ}$ Cで集積培養を行なった。2回植え継いだのち培養液を希釈して分離用寒天培地に塗布し、30 $^{\circ}$ Cで培養した。出現したコロニーをレプリカした後、ヨウ素溶液を噴霧し、コロニー周辺が透明となったものをPVA分解菌とした。

(5) 菌の同定

分離した菌の同定は、“Bergey’s Manual of Systematic Bacteriology Vol.1”¹⁶⁾と“微生物の分離と同定”¹⁷⁾を参考に行なった。

(6) ゲル濾過クロマトグラフィー

酵素生産菌をLennox培地で一晩培養し、遠心分離によって除菌したものを粗酵素液とした。この粗酵素液を限外濾過（分画分子量約13,000, 旭化成製）で濃縮したのち、トヨパールHW-55Fゲル（トーソー製）を用いてAndrewの方法¹⁸⁾にしたがってゲル濾過を行なった。分子量測定には標準タンパク質として、Boehringer Mannheim社製のキット（bovine serum albumin (68,000), ovalbumin (45,000), chymotrypsinogen

A (25,000), cytochrome C (12,500)) を用いた。

(7) 電気泳動

Sodium dodecyl sulfateを含むポリアクリルアミドゲル電気泳動（SDS-PAGE）は、ATTO製ラピダス・スラブ電気泳動装置AE-6200を用いて、ゲル厚1.0mm, ゲル濃度10%の条件で、Laemmliの方法¹⁹⁾にしたがって行ない、泳動終了後、Coomassie Brilliant Blue R250で染色した。酵素の分子量測定にはPharmacia社製の測定キットLMW〔phosphorylase (94,000), albumin (67,000), ovalbumin (43,000), carbonic anhydrase (30,000), trypsin inhibitor (20,100), α -lactalbumin (14,400)]を用い、標準物質の移動度との比較から求めた。

(8) PVA分解物の分子量測定

0.5% PVA（重合度500）を浸したガラス繊維上にペーパーディスクを置き、そこに酵素溶液30 μ lを加え、30 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた。その後、ハロー形成部分を蒸留水で抽出してPVA分解物の試料とし、日本分光製HPLCモデルLC-800のゲル浸透クロマトグラフ（GPC）で分子量を測定した。分子量測定にはShodex社製標準物質（P-50 (48,000), P-20 (23,700), P-5 (5,800))を用いた。HPLCの測定条件は以下の通りである。カラム；Shodex OHPak KB-803, 溶離液；蒸留水, 流速；1.0ml/min, 検出；RI

3. 実験結果および考察

(1) PVA分解酵素生産菌の分離

(A) PVA分解菌の集積培養

まず最初に、経糸糊剤として使用されている重合度1,700, ケン化度99.7mol%のPVAを用いて集積培養を行った。その結果を図2に示す。新しい培養液に10%に

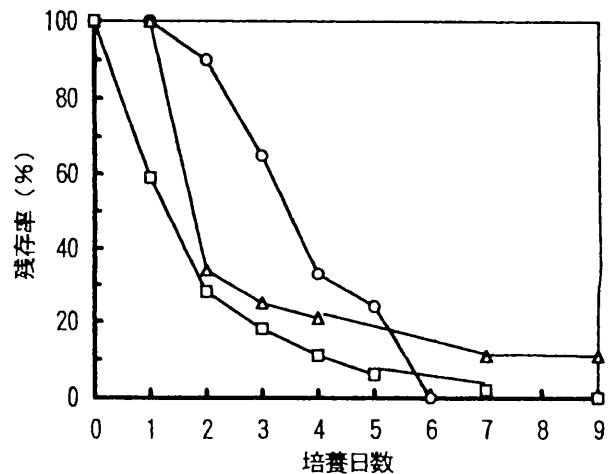


図2 PVA (n=1,700) の分解の時間変化
30 $^{\circ}$ C, ○: 植え継ぎなし; △: 植え継ぎ1回目;
□: 植え継ぎ2回目
Time courses of degradation of PVA (n=1,700).

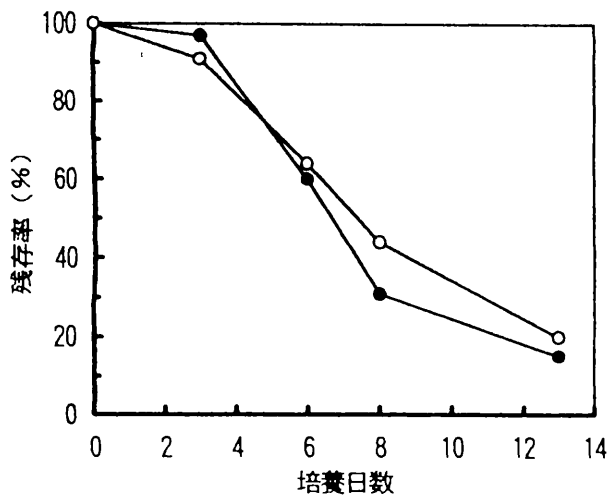


図3 PVA (n=500) の分解の時間変化
30℃, ○: 植え継ぎなし; ●: 植え継ぎ後
Time courses of degradation of PVA (n=500).

なるように培養液を植え継いで行なった培養の結果も併せて示したが、植え継ぎの回数が増すほどPVAの消失は早くなり、溶液中に残存するPVAは約1週間でほとんどなくなった。しかしながら、培養ビンのガラス壁にPVAと思われる糊状のものが付着し、しかもPVAの呈色反応を示すことから、培地中のPVAが不溶化したようである。重合度、ケン化度がいずれも高い、いわゆる結晶性の高いPVAの場合、不溶化し易くなり、見かけの分解率が上昇する可能性があることから、集積培養には重合度1,700、ケン化度99.7mol%のPVAを用いることは適切でないことが判った。したがって、以降の実験では、結晶性の低い重合度500のPVAを用いることにした。

重合度500、ケン化度99.7mol%のPVAを用いた集積培養の結果を図3に示す。PVA分解菌を植菌しない場合PVA含量は、2, 4, 7, 9日の測定ではそれぞれ101, 104, 107, 97%とほとんど変化がなく、したがってPVAは不溶化していないと考えられる。PVAの分解は、菌を新たに植え継ぐことにより若干早くなるが、約1週間が必要であった。

(B) PVA分解菌の分離

集積培養液を1,000倍に希釈後、PVA含有寒天培地に20μl塗布し、30℃で3日間培養した。出現したコロニーのうち、周辺に最も大きなハローを形成する株(No.6株)をPVA分解酵素生産菌として分離した。

(2) 菌の同定

No.6株の菌学的性質を表1に示す。既報告のPVA分解菌はいずれも*Pseudomonas*菌と同定されており、運動性、オキシダーゼ活性、カタラーゼ活性、硝酸塩還元能は陽性であり、No.6菌株と良く似た菌学的性質を示す。しかしながら、これら菌がいずれも褐色であるのに対し本菌は無色であり、しかもグルコースを資化しないこと

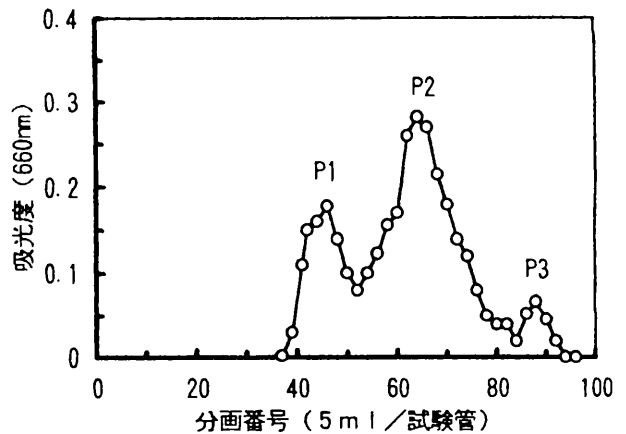


図4 培養濃縮液のゲル濾過クロマトグラム
ゲル: トヨパールHW-55F, カラム: 2.5×64cm,
0.1M NaClを含む0.1M リン酸緩衝液 (pH7.0) を
使用した。
Gel filtration chromatography of concentrated broth.

表1 No.6株の菌学的性質
Taxonomic characteristics of strain No.6

	No.6
形状	桿菌
大きさ (μm)	0.7×1.3~1.5
運動性	+
オキシダーゼ活性	+
カタラーゼ活性	+
OFテスト	-
硝酸塩還元能	+
脱窒反応	+
グルコース資化性	-
色素生産	-
酵素の生産	構成的

から*Alcaligenes*に属すると考えられ、したがって、本分離菌は新奇なPVA分解菌である。本菌を*Alcaligenes* sp. No.6と命名した。

(3) 酵素の部分精製

Alcaligenes sp.No.6をLennox培地で一晚培養し、遠心分離によって除菌したものを粗酵素液とした。この粗酵素液を限外濾過膜(分画分子量約1.3万、旭化成製)で濃縮したのち、トヨパールHW-55Fゲル(トーソー製)でゲル濾過を行なった。図4で示すようにクロマトグラムは3つのピーク(それぞれをP1, P2, P3とする)を示し、各ピークにおけるPVA分解活性を検討したところ酵素活性を示すハロー形成はP3に認められた。酵素の分子量測定のために、この活性画分P3および分子量既知の標準タンパク質のSDS-PAGEを行ったところ、図5のように約41,000と求められた。

(4) PVA分解物の分子量測定

0.5%PVA(重合度500)の酵素分解物のHPLC-GPCクロマトグラムを図6に示す。酵素作用によって新たに生じたピーク3(H3)の分子量は図7で示すように約

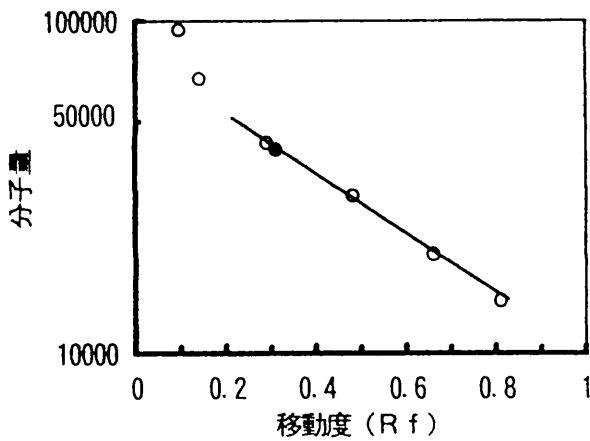


図5 SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動による酵素の分子量測定
○：標準タンパク質，●：酵素
Molecular weight estimation by SDS-polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE).

酵素反応前

酵素反応後

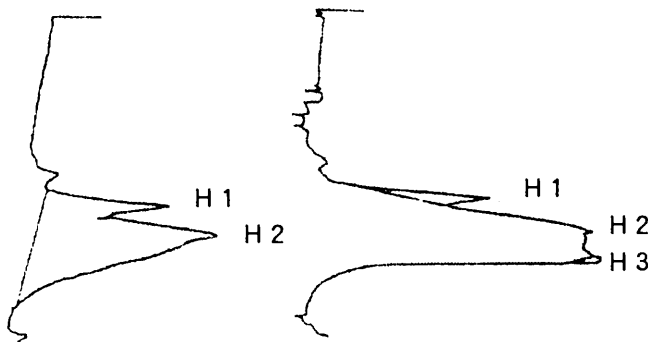


図6 PVAの酵素分解物のHPLC-GPCクロマトグラム
条件：Shodex OH pak KB-803カラム，溶媒；H₂O，流速；1.0ml/min，検出器；RI
HPLC-GPC chromatogram of enzymatic PVA-hydrolyzate.

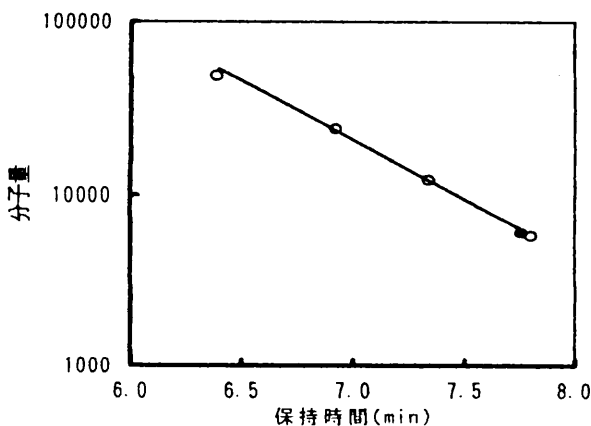


図7 HPLC-GPCクロマトによる分子量測定
○は分子量測定用標準物質，●は分解物を示す。
Molecular weight estimation by HPLC-GPC chromatography.

6,000であった。これはPVAでは重合度150に相当することから、重合度500のPVAはガラス繊維上で酵素によって分解され、約1/3の重合度150になったことを示す。これらの結果は、本PVA分解酵素はPVA分子を末端から切断するExo型の分解酵素ではなく、内部を大まかに切断するEndo型の酵素であることを示している。

4. むすび

ポリビニルアルコール (PVA) の酵素分解に関して既に報告の酵素はいずれも *Pseudomonas* sp. を起源とするのに対し、今回、得られたPVA分解酵素は *Alcaligenes* sp. を起源とする新奇な酵素である。本酵素の分子量は約41,000であり、分解反応物の分子量測定から重合度500のPVAを1/3の重合度150に大まかに分解するEndo型の酵素である。PVAの酵素分解は、まず酸化酵素あるいは脱水素酵素によって側鎖の水酸基がカルボニル基に変わり、次いで加水分解反応によって主鎖の解裂が起こる2段階の反応を経ると言われているが、本酵素の場合、電気泳動から判断すると一つの酵素でPVAを分解できるようである。ただ、PVA溶液を用いての反応では、PVAはほとんど分解されないことから、今回の実験ではPVA含有寒天平板上でのハロー形成をもってPVAの分解活性を評価したが、溶液状態での反応と寒天プレート上での反応の違いの原因については今後、検討が必要である。

PVA分解酵素遺伝子についての研究報告は酵素に比べて少ない。酒井らはPVA分解酵素遺伝子は核染色体にコードされていると報告し²⁰⁾、細矢らはPVA分解微生物からプラスミドを分離しているが²¹⁾、プラスミドと酵素の関係については何ら言及していない。本酵素の遺伝子について検討したところ、核外遺伝子であるプラスミドにコードされていることが判った (平成5年度日本生物工学会大会にて発表)。プラスミドにコードされているPVA分解酵素遺伝子の研究報告は知られていないので、今後は精製酵素について酵素化学的あるいは物理化学的な性質の検討とともに、遺伝子工学的な面についてもさらに詳細な研究を行う予定である。

参考文献

- 1) Suzuki, T., Ichihara, Y., Yamada, M. and Tonomura, K., *Agr. Biol. Chem.*, 37, 747 (1973)
- 2) Suzuki, T., *Agr. Biol. Chem.*, 40, 497 (1976)
- 3) Suzuki, T., *Agr. Biol. Chem.*, 42, 1187 (1978)
- 4) Watanabe, Y., Morita, M., Hamada, N. and Tsujisaka, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 39, 2447 (1975)
- 5) Morita, M., Hamada, N., Sakai, K., Watanabe, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 43, 1225 (1979)

- 6) Sakai, K., Morita, M., Hamada, N. and Watanabe, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 45, 63 (1981)
- 7) Sakai, K., Hamada, N. and Watanabe, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 47, 153 (1983)
- 8) Sakai, K., Hamada, N. and Watanabe, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 49, 817 (1985)
- 9) Sakai, K., Hamada, N. and Watanabe, Y., *Agr. Biol. Chem.*, 50, 989 (1986)
- 10) Sakazawa, C., Shimao, M., Taguchi, Y. and Kato, N., *Applied and Environmental Microbiology*, 41, 261 (1981)
- 11) Shimao, M., Taguchi, Y., Shikata, S., Kato, N. and Sakazawa, C., *Applied and Environmental Microbiology*, 44, 28 (1982)
- 12) Shimao, M., Yamamoto, H., Ninomiya, K., Kato, N., Adachi, O., Arneyama, M. and Sakazawa, C., *Agr. Biol. Chem.*, 48, 2873 (1984)
- 13) Shimao, M., Nishimura, Y., Kato, N. and Sakazawa, C., *Applied and Environmental Microbiology*, 49, 8 (1985)
- 14) 橋本 奨, 藤田正憲, 下水道協会誌, 23, 44 (1986)
- 15) Finley, J. H., *Anal. Chem.*, 33, 1925 (1961)
- 16) Krieg N. R., (Editor), *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Williams & Wilkins (1984)
- 17) 長谷川武治編著, 微生物の分類と同定(下) 改訂版, 学会出版センター (1985)
- 18) Andrew, P., *Biochem. J.*, 96, 595 (1965)
- 19) Laemmli U. K., *Nature*, 227, 680 (1970)
- 20) 酒井清文, 大本貴士, 大江達彦, 浜田信威, 渡辺保人, 古川謙介, 日本農芸化学会誌, 64, 390 (1990) [日本農芸化学会大会講演要旨 (p.698)]
- 21) 細矢博行, 富塚登, 鈴木智雄, 微生物工業技術研究所報告, 第58号, 33頁 (1982年)

$(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ の輸送現象^{*1)}

Transport property of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$

四谷 任^{*2)}

Tsutom Yotsuya

(1995年8月21日 受理)

Abstract

Transport properties of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ system were investigated. The samples were prepared by ceramic route and were polycrystalline in nature. After fired at 1400°C for 24 hours, they were cut into rectangular sheets. The resistance of the LCMO increased with temperature decreasing. It reached the maximum value at around 150K then decreased gradually. The resistance hump possibly related to the first-order phase transition, since it showed hysteresis behavior. Ferromagnetic phase transition was also observed and the Curie temperature was much higher than that of the resistance maximum. In the temperature range below the Curie temperature, a giant magnetoresistance was observed. This suggests that spin ordering of Mn site plays an important role on the giant magnetoresistance.

1. はじめに

磁場中におかれた導体の電気抵抗が変化することは磁気抵抗効果として古くからよく知られていた。この効果は一般に低温で大きく、室温では検出するのが困難なほど小さい。しかし導体が半導体、強磁性体の場合、電気抵抗の変化が約3%になる材料があり、限られた分野ではあるが磁気検出デバイスとして利用されている¹⁾。しかし最高の磁気抵抗効果をしめすInSbでも1Tの磁場下でたかだか20%程度である。

最近、強磁性体と非磁性体の積層膜の磁気抵抗素子が開発され実用化されてきた²⁾、これは強磁性体であるCo、Niなどの薄膜とCuのような非磁性体薄膜とが~1nmごとに積層された構造を持つ。このような素子は従来の素子と比較して磁気抵抗効果が極端に大きく巨大磁気抵抗効果 (Giant Magnetoresistance- 以下簡単のためGMRと略す) と呼称されている。

GMRを示す材料としてLaMnO₃系の材料も注目を浴びている³⁾。LaMnO₃は古くから強磁性転移する材料としてよく知られている。この母材料は絶縁体であるが、3価のLaイオンを2価のCa、BaやSrで置換した $(La_{1-x}M_x)MnO_3$ (Mは2価の金属) はある温度以下で金属的な電

気伝導を示し、しかも10⁶%ものGMRを示す⁴⁾現象が最近見つかった。そのため、応用に対する興味ばかりでなく、輸送現象そのものが強相関系物理の対象として興味をもたれてきた。 $(La_{1-x}M_x)MnO_3$ の結晶構造を2次元面に投影すると、Mnサイトは強磁性的なスピン配列をし、Laサイトは非磁性的な配列をする。これは強磁性体と非磁性体との積層構造に類似している。

$(La_{1-x}M_x)MnO_3$ のような材料を用いてデバイスを作製するためには薄膜化が必要であるがその前段階として焼結体の手法を用いて試料を作製し基礎特性、特に輸送現象を測定したので報告する。

2. 試料の作成と測定法

Laサイトを置換する2価金属としてはCaを用いた。Caを用いたのはVenkatesanらの報告で⁵⁾Ca置換した系のGMRがBa、Sr置換した系に比較して大きいためである。

試料はいわゆる硝酸塩溶融法を用いて作製した。すなわちLa₂O₃、CaCO₃、MnO₂粉末を所定量秤量した後、硝酸で溶かした。溶液をビーカーに入れサンドバス上で水分を蒸発させる。そのままの状態を3時間ほど保つと各金属は硝酸塩を経由して酸化され、よく混合された酸化物の粉末を得ることができる。この粉末をペレットに圧粉した後、電気炉で1400°C、24時間加熱、焼結した。La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の焼結後のSEM写真を図1に示す。図から明らかのように結晶粒径は3~10μmであり多結晶状

^{1*)} 一部 Jpn. J. Appl. Phys. に投稿中

^{2*)} 材料技術部 電子デバイス研究室

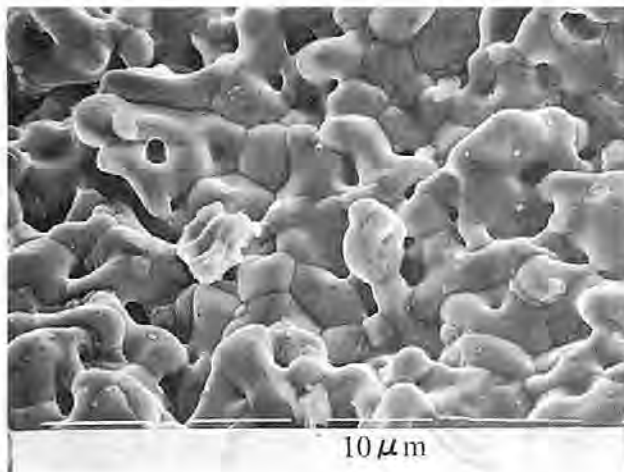


図1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体のSEM写真

An SEM image of the ceramics. The nominal composition of the sample was $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ which was fired at 1400°C for 24 hrs.

態であった。焼結後このペレットを砥粒ホイール (SiC 粒使用) を用いて矩形状 (典型的な大きさは $10\text{mm}^1 \times 2\text{mm}^* \times 1\text{mm}^1$) に切り出し、試料に供した。

電気抵抗の測定は通常の直流4端子法で、測定電流はジュール発熱を押さえるため $0.01 \sim 0.1\text{mA}$ を抵抗に合わせて選定した。電気抵抗-温度 (R-T) 特性は2種類のクライオスタットを用いて測定した。1つはHe冷凍機を使用し $20\text{K} \sim$ 室温までの電気抵抗を測定した。しかしこのHe冷凍機のクライオスタットは磁場が印加できないため磁気抵抗を測定する場合にはSUS製の簡易型クライオスタットを使用し、液体窒素で冷却して試料の温度を変化させた。試料温度はいずれも校正済みの白金測温抵抗体 ($100\ \Omega/300\text{K}$) を使用した。

帯磁率の測定は変形Hartshornブリッジを用い、非平衡電圧をロックインアンプで検出した。1次コイル、2次コイルともガラス製クライオスタットの外側に設置されている。試料温度が変化してもコイルは室温に保たれるように設計されている。このことは温度変化に伴うコイルの変形を最小限に留め、非平衡電圧は試料の磁化変化によることを保証する。この装置の場合試料温度はアルメル-クロメル熱電対を使用して測定した。

試料の結晶構造の決定は粉末X線回折を使用して行い、正確な組成決定は、誘導結合方発光分光分析で行った。

3. 結果と考察

(1) 結晶構造

硝酸塩溶融法は一度液相を経由するので原理的に原子レベルでの混合が可能である。しかし液相から硝酸塩が析出するとき溶解度の差で析出成分が異なり、期待したほど原子レベルの混合はできなかった。このことは図1に示したSEM写真に形状の違う微結晶の析出が観測さ

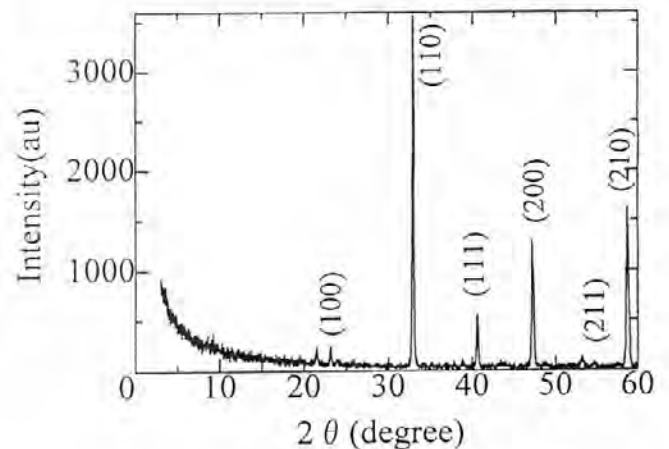


図2 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体のX線回折

X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics. Each peaks are indexed by perovskite structure with lattice constant of 0.354nm .

れることから判別できる。 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ はXの値によらずほぼ同一の結晶構造を示すので代表的な一例 ($x=0.3$) を図2に示す。主ピークは $2\theta=33^\circ$ 付近にあり (110) と思われる。このピークがシングルピークであることより格子定数 0.385nm の立方晶 (ペロブスカイト構造) で指標付けできる。この LaMnO_3 構造の模式を図3に示す。単位格子のコーナーにMn、稜の中心に酸素、立方体の中心にLa (またはCa) が配位している。Mn-Mn 間距離は 0.385nm であった。

(2) 電気抵抗及び帯磁率の温度依存性

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の ($x=0.3$) の電気抵抗の温度依存性を図4に示す。室温での電気抵抗は約 $37\ \Omega$ ($\rho=7.4\ \Omega\text{cm}$) であり室温から温度の低下とともに電気抵抗は上昇し約 155K で最大値 $820\ \Omega$ に達した後温度の低下とともに減少した (以下簡単のため電気抵抗の最大値を示す温度を T_{max} と記述する)。その後、試料の温度を上げると電気抵抗の温度依存性にヒステリシスが観測された。一般にヒステリシスが観測されるのは1次の相転移に伴うことが多い。

Zenerはペロブスカイト LaMnO_3 系の電気抵抗の温度依存性を説明するために二重交換積分を提案した⁶⁾。これはキャリアが Mn^{3+} と Mn^{4+} 間を酸素を介在して伝導する機構である。Zenerの提案した二重交換積分相互作用が主な伝導機構であるとすれば電気伝導率 σ は温度 T の関数として T_{max} 以下で

$$\sigma = \left(\frac{ye^2}{ah} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \quad (1)$$

と表される。ここで y は Mn^{3+} の割合、 a は格子定数、 e は電荷で $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 、 h はプランク定数、 T_c はCurie温度である。(1)式は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2 \sim 0.4$)

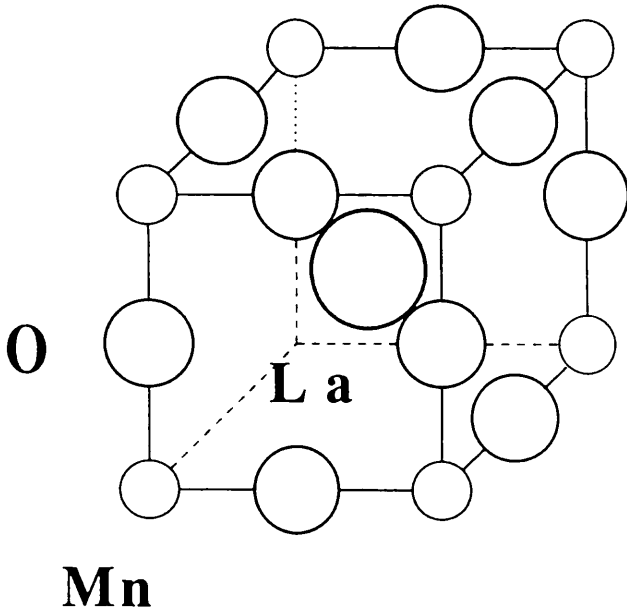


図3 ペロブスカイトの構造図

Structure of manganese compounds with perovskite lattice.

のCurie温度以下の金属的な伝導を説明するために提案された式で, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のR-Tは(1)式を適応できる。

(1)式から明らかのように電気抵抗は温度に比例する。しかし $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2\sim 0.4$)系では図4に示すようにR-Tカーブに直線部分は観測できなかった。このことから二重交換積分相互作用をこの系に単純に適用することはできない。試料が多結晶系であり, 多くの粒界を含むためかもしれない。単結晶または単結晶に近い薄膜の試料で電気抵抗の精密な測定が必要である。

図4に挿入された $\log(R)$ と $1/T$ とのプロットから明らかのように T_{max} 以上の高温側では電気抵抗Rは

$$\ln(R) \propto 1/k_B T \quad (2)$$

で表すことができる。このことは半導体的なバンドギャップが T_{max} 以上で存在することを示唆している。

(2)式より求めたバンドギャップの大きさは約0.1eVであった。

帯磁率 χ' の温度依存性も特異な振る舞いをする。図5に示すように, χ' は220K (Curie点)より増加し, 逆に T_{max} 以下では減少する。

強磁性体の磁化Mは

$$\left. \begin{aligned} M &= N_r \mu_B J B_j(x) \\ B_j(x) &= \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \\ x &= g \mu_B B J / k_B T \end{aligned} \right\} (3)$$

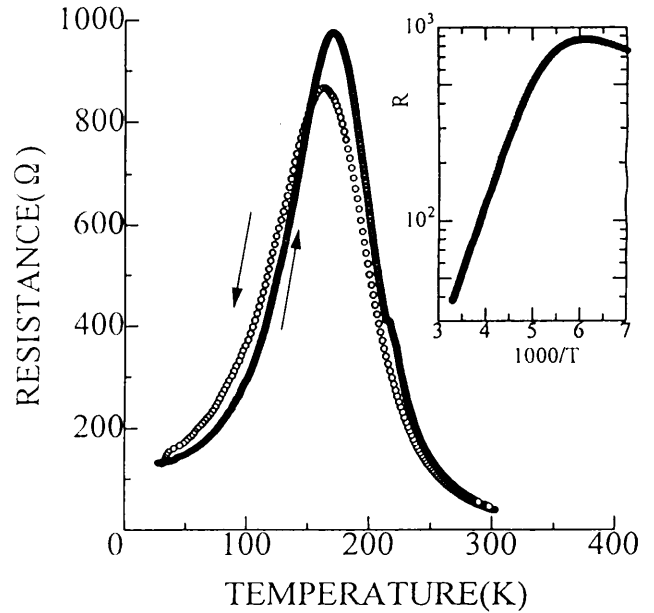


図4 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗の温度依存性. 挿入図は $\log(R)$ を $1/T$ でプロットした結果。

Resistance of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound as a function of temperature. Clear hysteresis was observed on R-T curve. Inset is $\log(R)$ vs. $1/T$ plots. An energy gap of 0.1eV was obtained from the slope.

で表すことができる⁹⁾. ここでNはスピンの数, gはLandéのg因子で, $g=3/2-(L(L+1)-S(S-1))/2J(J+1)$, μ_B はボア-磁子, Jはスピン-軌道相互作用項でHundの規則より $J=|L-S|$ (Half full以下) または $J=L+S$ (half full以上) である。磁場Bが小さく自発磁化がある時(3)式は

$$M = M \mu_B J \tanh \left(\frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T} \right) \quad (4)$$

で表される。

ここで $B_{\text{eff}} = (B_{\text{ap}} + \lambda \mu_0 M)$, $\lambda = 2 \sum J_{i,j} / (N \mu_0 g^2 \mu_B)$, $J_{i,j}$ は交換積分, B_{ap} は印加磁場である。相転移温度(T_c)近傍では

$$M = \sqrt{3} N \mu_B J \frac{T}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \quad (5)$$

と表すことができる。(3), (4), (5)式及び, χ' が磁化Mに比例することより, 図5の χ' が温度を220Kより下げるに従って増加するのはこの系が強磁性体に相転移するためと考えることができる。しかし T_{max} 以下の温度で χ' が減少するのは強磁性転移のみでは説明することができない。(3), (4), (5)式よりMは温度の単調増加の一価関数であり多価関数ではない。

以上のことより次のような伝導機構が考えられる。高温の場合, Mn-Mn間の距離が広いことためバンドギャップが開き半導体的な伝導機構が支配的である。低温側で構

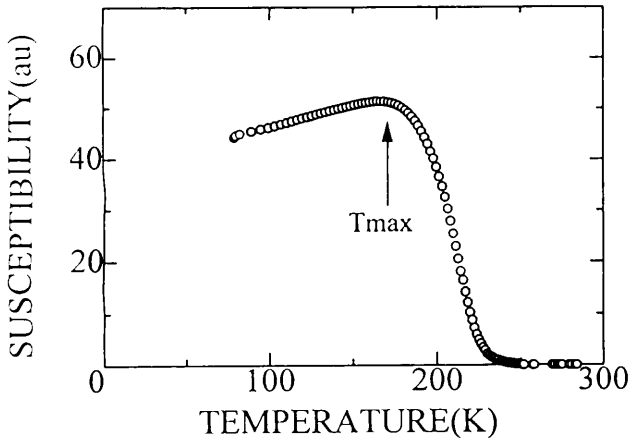


図5 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の帯磁率の温度依存性

Susceptibility of the La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ compound as a function of temperature.

造相転移がTmax付近で起こり、Mn-Mn間距離が小さくなる。またバンドのオーバーラップも同時に起きる。そのため急速に電気抵抗が小さくなる。χ'がTmax以下で小さくなるのは2次元面でのMn-Mn間の交換積分J_{ij}のみを考えることでは説明が困難である。なぜならばJ_{ij}は近似的に距離に反比例して大きくなるからである。

いずれにしてもこのような伝導機構を確認するためには低温でX線構造解析を行い、Mn-Mn間距離を正確に決定する必要がある。

(3) 磁気抵抗

磁気抵抗効果を測定するとき試料に流す測定電流(I_m)と印加磁場(B₀)の方向を考慮する必要がある。B₀をx-y平面上にとり、I_mをx軸方向にとるような座標系を考える。試料に働くローレンツ力Fは散乱項を考慮に入れた場合

$$F = eE + e v \times B - \frac{m}{T} v \quad (6)$$

で与えられる。ここでEは試料の電場でE = E (E, 0, 0)、B₀はB = B (B_x, B_y, 0)、eはキャリアの電荷で電子の場合e = -1.9 × 10⁻¹⁹C、mは有効質量、τは平均衝突時間である。以下簡単のためB_y = 0のときとB_x = 0の場合にわけて(6)式を考える。まずB_y = 0のとき磁場と電場が平行である。このとき(6)式は

$$\left. \begin{aligned} m \frac{dv_x}{dt} &= eE - \frac{m}{\tau} v_x \\ m \frac{dv_y}{dt} &= eBv_x - \frac{m}{\tau} v_y \\ m \frac{dv_z}{dt} &= -eBv_y - \frac{m}{\tau} v_z \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となり、(7)のx方向の式を積分することにより

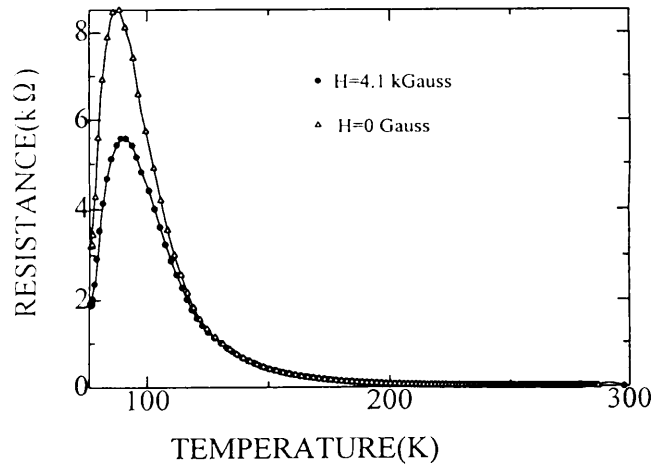


図6 La_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃の電気抵抗の温度依存性

(Δ)はB = 0T, (●)はB = 0.3T

Resistance change with (●) and without (Δ) magnetic field. The nominal composition of La_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃ was served for the sample.

$$v_x = \frac{eE\tau}{m} - C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

を得る。ここでC₀は積分定数でt = 0のときV_x = 0とすればC₀ = -eEτ/mである。(8)式は磁場のないときのオームの法則と同じであり従ってx方向の直流電導率σはσ = ne²τ/mで与えられ、磁場による影響は当然のことであるが受けない。ここでnはキャリア密度である。

同様の計算をB = B(0, B_y, 0)のとき行くとx方向の電流電気伝導率として

$$\sigma = \frac{ne\tau}{m} \left[1 - \left(\frac{eB\tau}{m} \right)^2 + HO \right] \quad (9)$$

を得る。HOはeBτ/mのハイパーオーダーである。キャリアを電子と仮定しe = 1.9 × 10⁻¹⁹C、m = 9.1 × 10⁻³¹kg、B = 0.1T、τ = 10⁻¹³secとするとτが磁場に依存しないと仮定しても磁気抵抗に小さな補正が必要となる。このことから磁気抵抗を測定するとき常に電流に平行に磁場を印加した。

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の磁気抵抗効果はTmax付近で最大になり、0.3Tの磁場下で20%であった。ここで磁気抵抗効果は磁場の無いときの抵抗R(0)と磁場Bが印可されたときの抵抗R(B)を用いて、(R(0) - R(B))/R(B)で定義した。GMRを大きくするためにイオン半径の小さなYを添加したLa_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃を作製し、その電気抵抗の温度依存性を測定した。その結果を図6に示す。図7(a)にGMRを、図7(b)にSQUIDで測定した磁化の温度依存性を示す。χ'の立ち上がる温度からGMRは大きくなりTmax近傍で最大値を示し温度の低下とともに再び減少する。

(La_{1-x}M_x)MnO₃系のGMR効果の本質はまだ解っていない

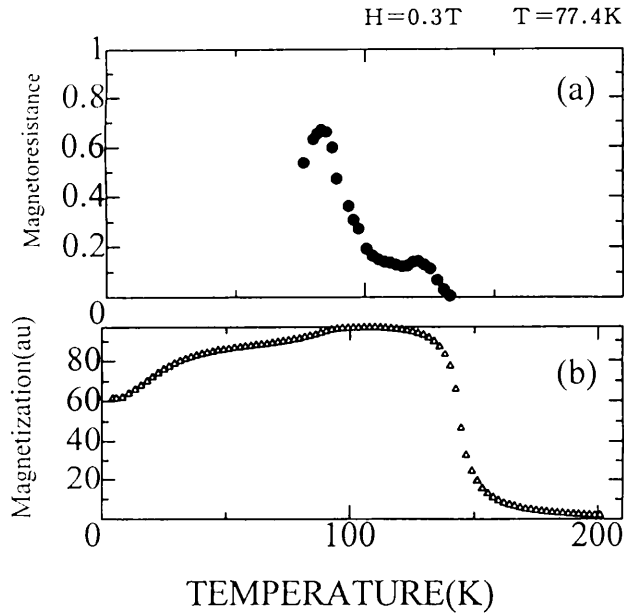


図7 (a)磁気抵抗効果の温度依存性
(b)磁化の温度依存性

- (a) Magnetoresistance as a function of temperature. The Magnetoresistance was defined as $(R(0)-R(B))/R(B)$, where B is applied magnetic field.
(b) Temperature dependence of the magnetization measured by SQUID.

ない。というより現在の物理の現状では説明するのが非常に困難な現象の1つである。説明が困難な理由は伝導を担っているキャリアが同時にスピンのも担っており、スピンスピン相互作用が伝導に反映しているためその相互作用を理論的に伝導の中に取り込めないためである。しかしGMRがキュリー点以下で発現することはスピンスピン相互作用すなわち J_{ij} がGMRをきめる重要な役割を果たしていることを示している。磁場による構造相転移が磁気抵抗を決めるというTokura等¹⁰⁾の主張はこの系には適用できない。それは構造相転移をおこすとは考えられないような十分な小さな磁場でもGMRが観測できるからである。

GMRの異方性をみるために磁場と電流のなす角度を変化させて磁気抵抗を測定した。その結果を図8に示す。角度が $\pi/3$ 以下の時異方性は小さい。しかし $\pi/3$ を越えると大きな異方性が観測された。このことは(7), (8), (9)式で表されるような電磁気的な力のみでは説明できない。x方向の磁場は σ に影響を与えないのでy方向の磁場成分のみを考えると(9)式より σ への補正 $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = \left(\frac{eB\tau\sin\theta}{m} \right)^2 \quad (10)$$

で与えられる。従って $\sin^2\theta$ で変化することが期待される。また強磁性体の磁化と電流のなす角度が本質的であるとすれば

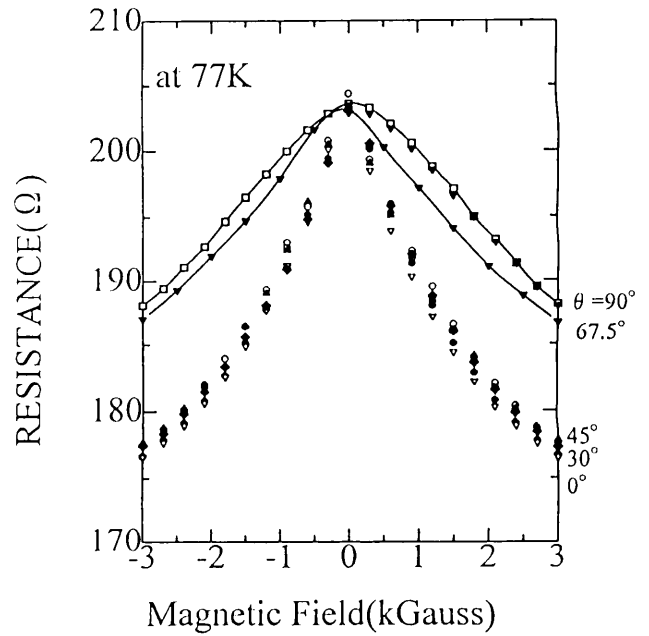


図8 磁気抵抗効果の異方性、磁場と電流のなす角度 θ は電流方向から測定した。
Anisotropy on the Magnetoresistance. The θ was defined the angle between magnetic field and the sample current.

$$1/a = \rho_a \sin^2\theta + \rho_b \cos^2\theta \quad (11)$$

で変化するはずである¹¹⁾。ここで ρ_a, ρ_b はフィッティングパラメータである。しかし測定結果はGMRの異方性は $\sin^2\theta$ で近似でき¹¹⁾(10), (11)式では実験事実を説明できない。今の所この異方性を説明することは困難であるが、有効質量が大きな磁場異方性をもつ可能性がある。

4. 結論

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 焼結体の輸送現象についての結果をまとめる。

- 1) T_{max} より高温側で電気抵抗は $\log(R) \propto 1/T$ で変化する。エネルギーギャップは約0.1eVであった。
- 2) T_{max} 以下でRは急速に低下する。
- 3) T_{max} 以下で χ も小さくなる。
- 4) T_{max} 付近でR-Tにヒステリシスが観測された。
- 5) Curie点以下でGMRが観測された。
- 6) GMRに異方性がある。
- 7) Yの添加はGMRを大きくするのに効果がある。

T_{max} を挟んでのR-Tはヒステリシスがみられることより結晶構造の相転移のような一次の相転移に関係していると考えられる。

Curie点以下でGMRがみられることよりGMRは Mn^{4+} によるスピンスピン相互作用で起きている。GMRの磁場異方性はローレンツ力では説明できない。LCMO系では T_{max} が100Kあたりであり、室温付近でGMRを示す材料の探査が今後の問題である。SQUID

の測定についてご協力を頂いた大阪大学工学部服部冷治先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 例えば, 日本学術振興会 薄膜第131委員会, 薄膜ハンドブック, 東京, オーム社, 1983, p.635-640.
- 2) Takebayashi, S. and Mukai, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L886 (1995); Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, F.N., Van Dau, F.N., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, C., Friechreich, A. and Chazelas, J., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).; Parkin, S.S.P., More, N. and Roche, K.P., *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990); Plasket, T.S. and McCuire, T.R., *J. Appl. Physm.*, **73**, 6378 (1993); Kingetsu, T. and Yoshizaki, F., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2041 (1994).
- 3) Kusters, R.M., Singleton, J., Keen, D.A., McGreevy, R., and Hayes, W., *Physica B*, **155**, 362 (1989); von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfer, B., Schultz, L., and Samwer, K., *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993); Chahara, K.I., Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993); Jin, S., Tiefel, Y.H., McCormack, M., Fastnacht, R.A., Ramesh, R., and Chen, L.H., *Science*, **264**, 413 (1994); Ju, H.L., Kwon, C., Li, Q., Greene, R.L., and Venkatesan, T., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3047 (1994).
- 4) Jonker, G.H., van Santen, J.H., *Physica* **16**, 337 (1950).
- 5) deGennes, P.G., *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1951).
- 6) Zener, C., *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 7) Goodenough, J.B., *Phys. Rev.*, **100**, 564 (1955).
- 8) Xiong, G.C., Li, Q., Ju, H.L., Mao, S.N., Senapati, L., Xi, X.X., Gernne, R.L., and Venkatesan, T., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1427 (1995).
- 9) 例えば Hook, J.R., Hall H.E.; *Solid State Physics*, England, John wiley & Sons, 1991, p.198-252.
- 10) Tokura, T. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5108 (1995).
- 11) Yotsuya, T, accepted in *Jpn. J. Appl. Phys.*

真空蒸着法によるフラーレンの分離

Separation of fullerene by evaporation method

野坂 俊紀*	櫻井 芳昭**	夏川 一輝**
<i>Toshikazu Nosaka</i>	<i>Yoshiaki sakurai</i>	<i>Kazuki Natsukawa</i>
四谷 任*	西田 勝美***	後藤 繁雄***
<i>Tsutom Yotsuya</i>	<i>Katsumi Nishida</i>	<i>Shigeo Goto</i>

(1995年8月21日 受理)

A evaporation method was used for separation of fullerene from both soot and a C60-C70 mixture. The mixture was obtained from the soot by usual Soxhlet extraction with toluene. The fullerene was evaporated from a carbon crucible in the vacuum chamber. It was heated by W filament in the range of temperature of 400~600 °C and was deposited on a glass substrate. A C70/C60 ratio and a C60 concentration of the deposited film were evaluated from the peak area obtained by the high performance liquid chromatography (HPLC).

The C70/C60 ratios for the deposited films decreased with decreasing a nozzle diameter of the crucible. Using the crucible of the nozzle of 0.2 mm ϕ in diameter, the C60 concentration in film was increased to 96 mass%. It was found that the C70 and the larger fullerenes condensed in the residue.

1. はじめに

1985年にサッカーボール状の新しい炭素クラスター物質(フラーレン)が発見¹⁾された。その後1990年にアーク放電法によるフラーレンの大量合成法²⁾が見いだされると、フラーレンが球状の特異な π 電子構造を持ち、アルカリ金属とのコンプレックスにより超伝導を示す、フラーレン内に金属が内包される、あるいは光伝導を示すなど、その興味ある構造、物性から盛んに研究されるようになった。³⁾しかしながら、フラーレンの価格は現在1gあたり2~8万円と高価であり、低価格化が重要な課題である。高価になる一因はフラーレンの分離方法にある。

フラーレンは主に炭素棒を用いたアーク放電法²⁾により合成されている。そのアーク放電法で合成したスス中のフラーレン含有量は少なく、10~14mass%である。スス中に含まれるフラーレンは、トルエンなどの溶剤で溶解後、カラムクロマトグラフィーを用いた湿式法で分

離している。このような分離方法は時間がかかるとともに、フラーレンの溶解に大量の溶剤が必要であり、また分離にシリカゲル、中性アルミナなどのカラム用充填剤が必要である。さらにフラーレン合成のスケールアップに伴い、発生する抽出溶剤や抽出後に生じる溶剤を含んだ大量のススはその処理方法で大きな問題になると思われる。これまでにフラーレンの分離方法は昇華法⁴⁾、再結晶法、カリックスアレーン法⁵⁾など考案されているが、フラーレンを大量に分離できるまでに至っていない。そのため簡易なフラーレンの分離方法が望まれている。

アーク放電法で作製したスス中のフラーレンは主に炭素60個(C60)と炭素70個(C70)の2成分からなり、これらは真空中で加熱すると分解せずに蒸発する。そこでフラーレンを真空蒸着法によりススから直接分離することを試みた。その結果、フラーレンはるつぼ温度400°C以上で蒸発するとともに、るつぼ蒸発源のるつぼ開口径を小さくすると蒸着膜中のC60フラーレンの含有比率は増加することが分かったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

実験に用いた試料はアーク放電方式のフラーレン製造

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部 有機材料研究室

*** 第一燃料工業(株)

装置により作製したスス（フラーレン含有量13.4mass%）と、そのススからトルエンで還流抽出した抽出フラーレン（C60-C70混合物）の2種類を使用した。図1はフラーレンの蒸着に使用した装置の概略図を示す。

試料は図1に示す装置内の蒸発源中央に設置したるつぼに入れ、装置内の圧力を 10^{-5} Pa台まで真空排気後、るつぼを所定の温度まで加熱してスライドガラス基板上にフラーレンを蒸着した。るつぼに入れた試料重量はススで100mg、抽出フラーレンで10mgまたは50mgである。るつぼ温度は500℃または600℃に設定し、蒸着時間は1時間とした。るつぼは高純度黒鉛製（大きさ：内径14mmφ×15mm）で、るつぼ開口径は0.2mmφ、0.5mmφ、1mmφ、2mmφの大きさのものを使用した。るつぼ-基板間距離は160mmとし、スライドガラス基板は加熱しなかった。るつぼ温度はるつぼ下部からシース熱電対を接触させて測定した。スライドガラス基板上に蒸着した膜のC70/C60比は膜をトルエンで溶解、ろ過後、ろ液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によりC70とC60を分離し、分離したピークのピーク面積比とした。またC60、C70混合物中のC60濃度はC60を 2.08×10^{-4} mol/l、C70を 3.57×10^{-5} mol/lの溶液試料のHPLC測定結果のピーク面積から換算した。そのHPLC分析条件を表1に示す。

表1 HPLC分析条件
Table 1 Analytical conditions of HPLC.

カラム: COSMOSIL
内径 4.6 mm × 150 mm
移動相: トルエン
流速: 1.0 ml/min
カラム温度: 30℃
検出波長: 330 nm
圧力: 37 kg/cm ²

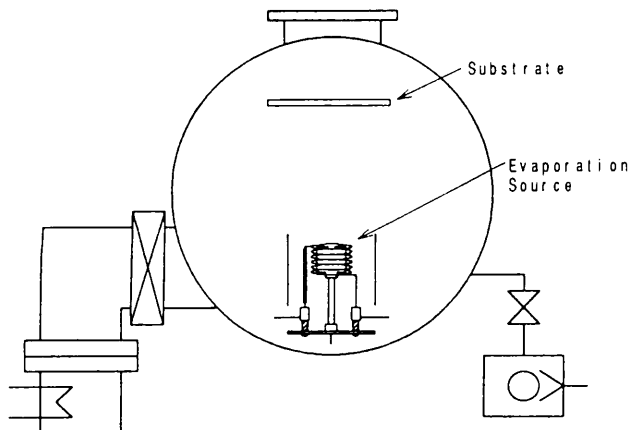


図1 フラーレン蒸着装置の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of the evaporation apparatus.

3. 実験結果

表2は使用した試料（スス、抽出フラーレン）をHPLCで分析し、C70/C60比およびC60の濃度を求めた結果を示す。なおススの値はススを室温でトルエンに溶解、ろ過後、ろ液を分析したものである。

表2 試料のC70/C60比及びC60濃度
Table 2 C70/C60 ratio and C60 concentration of samples.

試料	C70/C60比	C60濃度 (mass%)
スス (室温トルエン抽出)	0.123	84.5
抽出フラーレン (C60-C70混合物)	0.139	82.0

この結果から、ススのC70/C60比は抽出フラーレンの値に比べて小さく、室温ではC70の溶解が少ないことが分かる。

るつぼに抽出フラーレンを入れて加熱すると、るつぼ温度約400℃からフラーレンの蒸発が認められた。そこで、るつぼにスス100mgまたは抽出フラーレン50mgを入れ、るつぼのふたを開放して600℃、1時間真空蒸着した。蒸着後の膜のC70/C60比はそれぞれ0.07、0.128を示した。表2の結果と比較し、ススまたは抽出フラーレンいずれの蒸着膜もC70が少なくなる。特にススから蒸着した蒸着膜のC70/C60比は0.07と小さく、C70が蒸発しにくいことが分かった。

スス100mgおよび抽出フラーレン10mgをるつぼに入れ、るつぼ温度500℃、600℃で1時間蒸発したときのるつぼ開口径と蒸着膜のC70/C60比との関係を図2に示す。

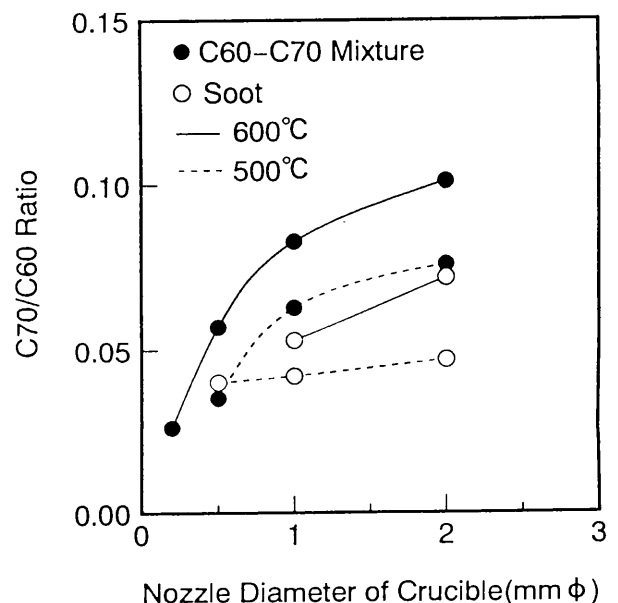


図2 C70/C60比とるつぼ開口径の関係

Fig. 2 C70/C60 ratio as a function of the nozzle diameter.

図2から、C70/C60比はススの方が小さくなるとともに、いずれの試料もるつぼ開口径を小さくするほどC70/C60の比は小さくなる。また、るつぼ温度500℃の方がC70/C60比はより小さくなる。図3は図2の結果を蒸着膜中のC60濃度に換算した結果を示す。

この結果から、るつぼ温度600℃、るつぼ開口径を

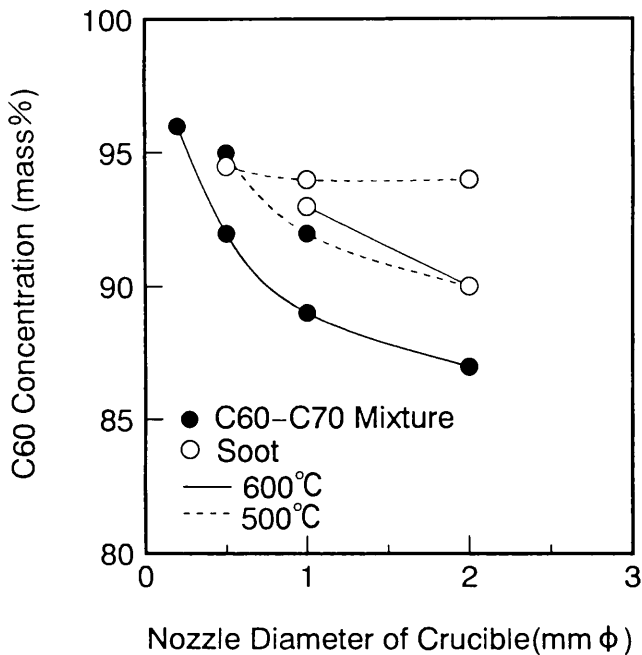


図3 C60濃度とるつぼ開口径の関係

Fig. 3 C60 concentration as a function of the nozzle diameter.

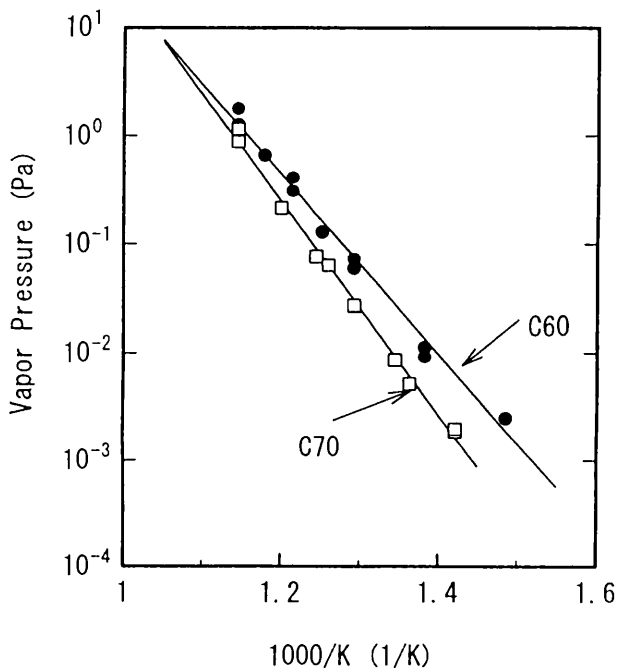


図4 C60, C70の蒸気圧

Fig. 4 Vapor pressure of C60 and C70.

0.2mmφにしたとき抽出フラーレンから蒸発した蒸着膜のC60の濃度は96mass%まで向上した。図4は、C60, C70の蒸気圧⁶⁾を示す。500℃, 600℃でのC60とC70の蒸気圧を比較すると、C60の蒸気圧がいずれの温度でも高く、C60が蒸発しやすいことが分かる。図5は図4の結果から分子流領域⁷⁾におけるフラーレンの単位面積、単位時間あたりに入射する分子数を計算した結果を示す。

図5における入射分子数もC60の方が大きくなることから、るつぼ開口径の減少に伴いC70/C60比が小さくなるのは、(1) C60の蒸気圧がC70に比べて高いこと、(2) るつぼ内から開口部に入射してくるC70とC60分子数が分子量の平方根に逆比例するため、C60分子が多く開口部に入射すること、(3) るつぼ中のC60量がC70量に比べ多いこと、により蒸着膜中のC70分子数が少なくなったと考えられる。

図6は用いた試料である抽出フラーレン、抽出フラーレンの蒸着膜および蒸発後のるつぼ内残渣のHPLC測定結果の一例を示す。

蒸着膜のHPLC結果から、蒸着により膜中のC70含有量は抽出フラーレンのHPLCにおけるピークを比較すると著しく減少していることが分かる。また蒸着後のるつぼ内残渣のHPLC測定結果からC60の濃度は減少し、C70の濃度が増加するとともにC60, C70のピークより長い保持時間を持ったハイヤーフラーレン(炭素数が70より高分子量のフラーレン類)のピークが認められる。これはススから抽出された少量のハイヤーフラーレンが、

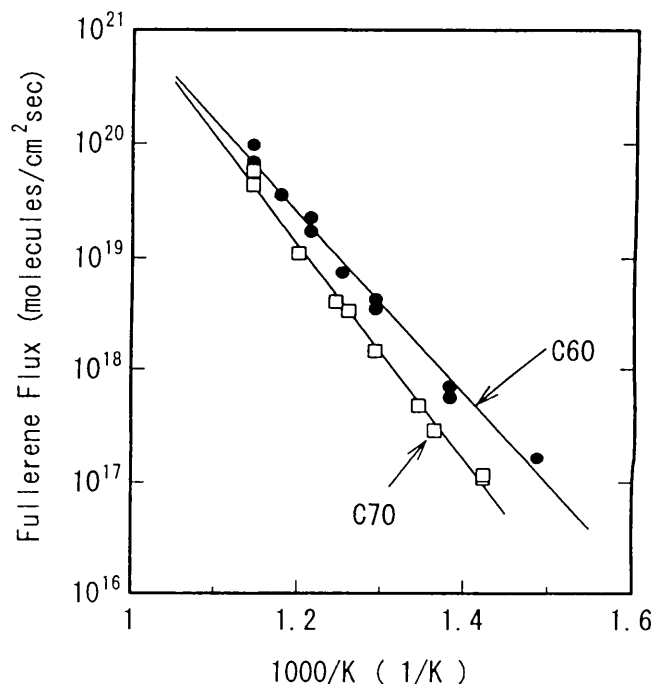


図5 C60, C70入射分子数の温度依存性

Fig. 5 Temperature dependence on the fullerene flux of C60 and C70.

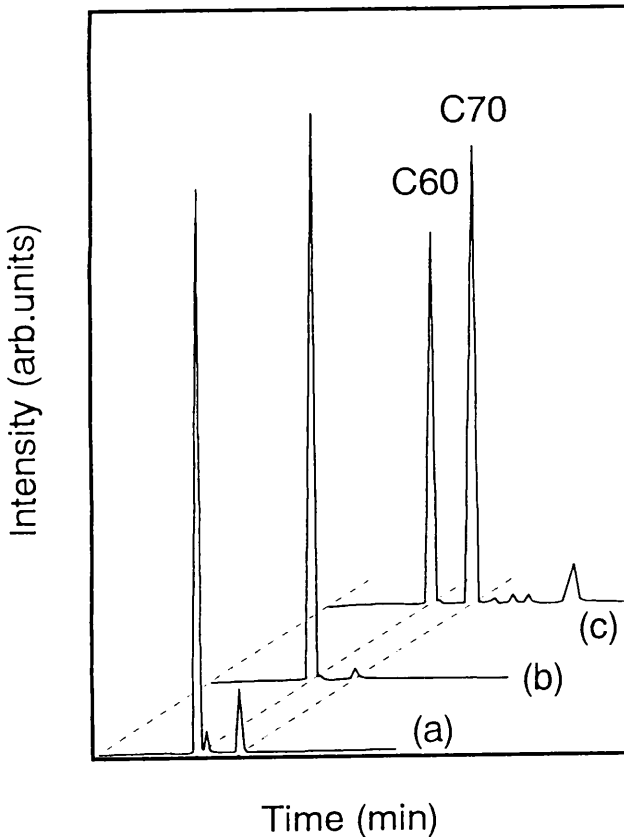


図6 HPLC測定によるフラーレンの組成
Fig. 6 Fullerene compositions by HPLC analysis.
(a) C60-C70mixture (b) evaporated film
(c) residue in the crucible

C60の蒸発後、るつぼ内に濃縮されたためと考えられる。この結果から、るつぼ残渣を回収することでC70とハイヤーフラーレンの回収も可能であることが分かった。

4. まとめ

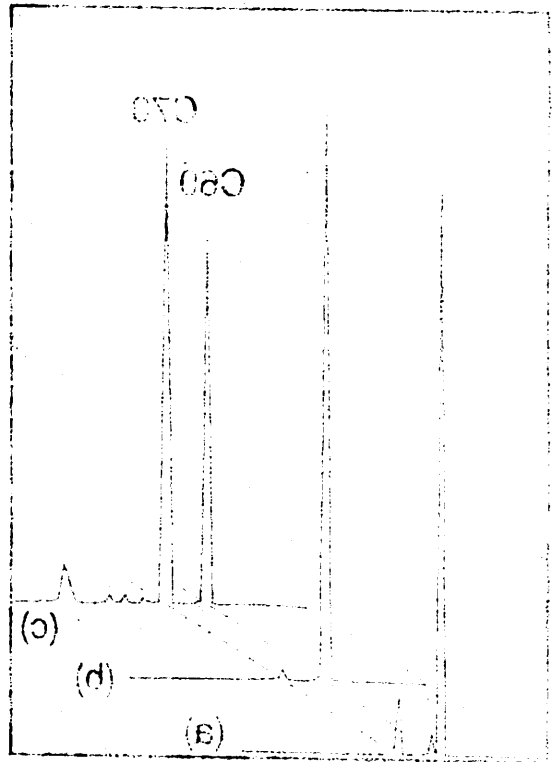
アーク放電法により作製したススおよび抽出フラーレンから真空蒸着法によりフラーレンを分離することを試みた結果、以下のことが分かった。

1. 真空蒸着法によりススからフラーレンが分離できる。
2. 真空蒸着により膜中のC70含有量が減少する。
3. 蒸発源のるつぼ開口径を小さくすると蒸着膜中のC70/C60比は減少し、るつぼ開口径0.2mmφのとき、蒸着膜中のC60の濃度は96mass%まで増加する。
4. 蒸着後のるつぼ残渣中にC70、ハイヤーフラーレンが残ることから、C70、ハイヤーフラーレンの回収も可能である。

なお、本研究はイオン工学応用研究会におけるテーマ「イオン、プラズマによる薄膜デバイス化の基礎的研究」で行われたものである。

参考文献

- 1) Kroto. H.W., Heath. J., O'Brien. S.C., Curl. R.F., Smalley. R.E., Nature, 318, 162 (1985)
- 2) Kraetschmer. W., Fostiropoulos. K., Huffman. D.R., Chem. Phys. Lett., 170, 167 (1990)
Kraetschmer. W., Lamb. L.D., Fostiropoulos. K., D. Huffman, R., Nature, 347, 354 (1990)
Haufler. R.E., et al., J. Phys. Chem., 94, 8634 (1990)
- 3) C60・フラーレンの化学, 京都, 化学同人, 1993
第1～9回C60総合シンポジウム講演要旨集
- 4) Bethune. D.S., Meijer. G., Tang. W.C., Rosen. H.J., Chem. Phys. Lett., 174, 219 (1990)
- 5) Suzuki. T., Nakashima. K., Shinkai. S., Chem. Lett., 699 (1994)
- 6) Abrefah. J., Olander. D.R., Balooch. M., Siekhaus. W.J., Appl. Phys. Lett., 60, 1313 (1992)
- 7) 日本真空協会関西支部編, 「わかりやすい真空技術」, 東京, 日刊工業新聞社, 1990, P17



Time (min)

Fig. 2. Fraction composition by HPLC analysis for C60-C70 mixture (by evaporated film) for residue in the sample.

この混合物は、C60とC70の混合物である。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。

結論

本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。

1. 本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。
2. 本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。
3. 本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。
4. 本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。
5. 本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。

本研究は、C60とC70の混合物の分離と分析に関するものである。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。C60とC70の混合物は、C60とC70の混合物である。

参考文献

- 1) Kroto, H.W., Heath, J.L., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 2) Kraetschmer, W., Krätschmer, H., Hobsch, D.R., *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 107 (1989).
- 3) Kraetschmer, W., Lamb, L.D., Krotschmer, H., D. Huffman, K., *Nature*, **347**, 304 (1991).
- 4) Huffman, R.E., et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8671 (1990).
- 5) C60・C70の混合物の分離と分析に関する研究報告書。第1～9回C60・C70混合物の分離と分析に関する研究報告書。
- 6) Batrino, D.S., Melillo, G., Tang, W.C., Koss, H.J., *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 319 (1989).
- 7) Suzuki, T., Takashima, H., *Synthesis*, **1991**, 699 (1991).
- 8) Aizawa, J., Oshida, D.R., Balogh, M., Stokman, W.J., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1018 (1992).
- 9) 日本化学会誌 1990, 117 (1990).

他誌掲載論文等概要

要 點 著 文 論 鐘 馗 畫 冊

他誌掲載論文等概要

Mechanism of Secondary Ion Emission from Silicon Dioxide Bombarded with Argon Ions

Shozo Tamaki* Naohiko Yamauchi**
Tsukasa Kuroda*** Hideichi Yagi***

質量数16および18の酸素を用いて精製したSiO₂粉末を高真空中および質量数16の酸素ガス雰囲気中でアルゴンイオン照射した。酸素圧に対する2次イオン電流の依存性から2次イオン生成機構を検討した。その結果、SiO⁺ (2次) イオンを次の3つの生成機構で生じたものに分離することに成功した：(I) SiO₂分子内のSi-O結合の分断、(II) (I)の結合分断で生じた中性励起状態のSiO*の、酸素との相互作用によるイオン化、(III) 結合分断で生じた中性励起状態のSi*と気相酸素

との結合。機構(I)は試料表面に吸着した酸素の影響を受けないこと、機構(III)によるSiO⁺は酸素圧に比例して増加すること、機構(II)のSiO*と酸素との相互作用は複雑で酸素圧に対して単純な関係をもたないことが明らかになった。

Japan. J. Appl. Phys. **34**, 4A, 1968-1971 (1995)

* 企画調整部 研究調整課

** 評価技術部 分析技術研究室

*** 大阪大学 産業科学研究所

Characterization of Abrasively Processed Surface of Si(100) Wafer

Toshihide Ogasawara* Masahiko Tsuchida*
Hideichi Yagi* Tsukasa Kuroda*
Hirotaroh Mori** Hiroaki Iwakuro***
Shozo Tamaki****

Si(100) ウエハーをダイヤモンド砥粒で研削し、あるいはアルミナ砥粒で研磨したときの表面を結晶学的、および電気伝導の観点から調べた。研削により大きい表面結晶子が生じると、表面と蒸着Ti膜電極との間の接触抵抗は大きい値になった。研削砥粒を変えて表面が多結晶になった場合、および研磨を行った場合は小さい接触抵抗が得られた。これにより、ウエハー裏面の研削また

は研磨を適切な条件で行えば薄いMOSFETを高い歩留りで作ることができることが明らかになった。

Japan. J. Appl. Phys. **34**[Pt.1], 5A, 2284-2285 (1995)

* 大阪大学 産業科学研究所

** 大阪大学 超高压電子顕微鏡センター

*** 新電元工業株式会社

**** 企画調整部 研究調整課

プラスチック成形材料に対する各種表面処理金型材の耐食性評価

増井 清徳* 佐藤 幸弘**
曾根 匠*** 上田 順弘**

プラスチックから発生する腐食性ガス雰囲気中に金型材を暴露させるオートクレーブ装置を用いて、難燃剤入りのABS樹脂に対する各種の表面処理金型材の腐食試験を行い、おのおの腐食形態の観察をもとに、より耐食性に優れた表面処理法について検討した。

TiN (イオンプレーティング), TiN (プラズマCVD), イオン窒化+TiN (プラズマCVD), Tiイオン注入, Crメッキ, CrN (イオンプレーティング), TiN+Si₃N₄ (プ

ラズマCVD) などの表面処理は、耐食性に優れており、蛍光X線分析による表面のBr強度測定結果は、腐食の程度を定量的に反映していることを確認した。

金型総合技術研究会技術資料. 1-30 (1995)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 評価技術部 分析技術研究室

*** 材料技術部 表面機能研究室

粒子離散モデルによる粉体圧縮成形挙動の準静的シミュレーション (第1報, 二次元解析)

木下 俊行* 島 進**

粒状体の力学的挙動を粒子離散モデルを用いてシミュレーションする方法としては, Cundallによる個別要素法, および岸野らによる力の静的釣合に基づいた手法(以下, 準静的解析法と呼ぶ)がある。個別要素法は, 粒子に作用する力の不釣り合い量より粒子の加速度を算出し, 粒子の運動を追跡する手法であるため, 密度比にかかわらず解析が可能である。しかし, 個別要素法では, 粒子は常に振動していることになり, 粘性係数を導入して粒子の振動を抑える必要がある。これに対して準静的解析法は, このような粘性係数を必要としない。また, 粒子が振動しないことから, 静止摩擦状態をより厳密に取り扱うことができると考えられる。本報では, 準静的

解析法を用いて二次元のシミュレーションを行い, 粒子相互間に作用する接触力の分布等を検討した。解析の結果, 密閉型での圧縮を想定した一軸圧縮では, 粒子相互間に作用する接触力の分布が実験による密度分布と定性的に一致した。また, 一軸圧縮において粒子相互間の摩擦係数が大きい場合, 粒子相互間に作用する接触力の分布が不均一となったが, 等二軸圧縮では粒子相互間の摩擦係数にかかわらず接触力の分布はほぼ均一であった。

日本機械学会論文集(A編). 61(586), 1331-1336 (1995)

* 生産技術部 素形材加工研究室

** 京都大学 工学部

皮膚温熱画像解析による衣服圧刺激が及ぼす圧反射現象

石倉 信作* 山本 貴則*
山前 直子** 山名 信子**

下肢部への身体圧迫が安静時の人体部位の皮膚温変化にどのような生理反応をもたらすか検討した。実験は, 男子1名と女子10名の被験者で, 異なった衣服圧をもつニット製品で着用試験した。圧迫が皮膚温におよぼす影響を, サーモグラフィ解析から2次元温度情報の皮膚温を計測し, 熱画像解析した。その結果, 次の事が明らかになった。(1) サポータ, PS各タイプ着用による下肢部への身体圧迫で, 上半身の特に手掌部皮膚温を上昇させる現象がビジュアルに観測された。(2) 手掌部皮膚温の上昇は, 下肢部への身体圧迫で圧受容器が刺激され

たことによる。これは, 上肢部への圧反射現象を反映している。(3) サーモグラフィ解析による2次元情報の皮膚温が, PSの衣服圧設計と着用感の感覚評価に利用可能なことを示唆している。これは, 衣服圧が異なるPS各タイプ着用で, 手掌部の皮膚温変化に違いがあるのがサーモグラフィ解析できたことによる。

日本繊維製品消費科学会誌. 36(1), 82-89 (1995)

* 生産技術部 繊維生産技術研究室

** 京都女子大学

プラズマ処理羊毛の動摩擦特性と収縮性の関係

田原 充* 出水 敬** 高岸 徹***

プラズマ処理した羊毛の動摩擦係数と収縮性の関係を検討するために, 水中において単繊維の動摩擦係数を測定できる装置を試作した。羊毛の動摩擦係数と収縮率に対するプラズマ処理の影響をこの装置を用いて調べた。羊毛をプラズマ処理する場合, 化学修飾とエッチングがおきる。これらの表面改質は動摩擦係数に異なった影響を与えるため, 摩擦係数自身と収縮率には密接な関係がない。しかし, スケールの順方向と逆方向の摩擦係数の

異方性(SCALINESS)では収縮率と大きな相関があることがわかった。また, 空気中と水中におけるSCALINESSの比較から水中におけるスケールの状態が推定できた。

繊維機械学会誌. 48(3), T63-T69 (1995)

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 評価技術部 機能評価研究室

*** 大阪府立大学 工学部

金型製造業における情報化構想

吉田 総夫*

金型の生産形態は受注生産方式で、その内容は一品一葉であるため、生産管理が複雑になり、標準工程の設定が難しく、結果として生産過程におけるロスが多く、生産効率が悪い。本稿では、はじめにこのような金型製造業が管理業務の情報化に積極的に取り組まなければならない問題の背景について述べる。次に自明と考えられている情報化のとらえ方について、情報論と情報技術論の観点からの区別が重要であることを強調して情報化の意味、内容を簡単に説明する。さらにそのような情報化に適した企業組織はどうあるべきかという観点から、近年

注目を浴びているネットワーク型組織の必要性について述べる。続いて、モノ作りの製造/組立/検査部門と技術開発部門を共に統合化する情報管理部門の姿を明確にすることを基本にした、筆者による金型製造業における情報化モデルについて説明し、最後に情報化モデルを実現するためのひとつの方法として産官学による共同プロジェクト研究の提案を行う。

型技術, 10(4), 80-87 (1995)

* システム技術部

金型製造業のための統合生産管理システムの開発 — 金型製造業の統合型生産管理システムの概要と課題(2) —

吉野 正紀* 竹田 裕紀*
根津 修* 吉田 総夫**

生産管理システムは個別的に見れば、さまざまな形態があるものの、ここでは生産管理システムの基本形から出発し、それに具体的な事例を加味しながら統合的な生産管理システムの姿を明らかにできればと考えている。

筆者らの研究室では、めっき業や金属印刷業など他の業種での生産管理システムの開発研究をこれまで続けてきており、また過去2年ほどはダイキャスト金型企業でシステム開発を行い、さらに現在、別な金型企業で開発中である。ここではそれらの研究成果をベースに記述する予定であって、完成された統合型生産管理システム

ではなく、筆者らの目標として考えている姿の中で比較的まとまった部分を述べるだけである。

第1回では金型製造業における統合型生産管理システムがどのようなサブシステムによって構成されているかを示し、それらのサブシステムの管理項目別に概要を述べるとともに管理技術面から見た課題を示す。

型技術, 10(6), 82-87 (1995)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** システム技術部

金型製造業のための統合生産管理システムの開発 — 社内情報化の基盤作りと情報の整理 —

吉野 正紀* 竹田 裕紀*
根津 修* 吉田 総夫**

金型製造業は生産技術志向の企業がほとんどあり、各現場を連携させて効率よく作業を進めるための総合的な管理技術に未熟なところが多い。そのため生産管理システムの導入・開発に当たっては、まず社員が生産管理の必要性を共通認識し、それに対する人材を養成し、各人がそれぞれの部門で情報化に取り組むための社内基盤を築く必要がある。とくに資金力、人材、技術など多くの面で大企業に比べてハンディのある中小企業では、情報システム導入に際しての社内基盤作りは不可欠である。

今回はそのための情報化委員会活動による社内情報の整理や社員の教育、コンピュータネットワーク構築について述べ、生産管理システムのコンピュータ化に必要な各部門でのさまざまな情報の整理方法と社員研修方法について事例的に述べる。

型技術, 10(9), 85-91 (1995)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** システム技術部

金型製造業のための統合生産管理システムの開発 — 見積, 受注, 部品展開, 材料発注管理システムの開発 —

吉野 正紀* 竹田 裕紀*
根津 修* 吉田 総夫**

統合型生産管理システムの管理項目の中から筆者らが開発した事例を中心にサブシステムの具体的な姿を明らかにする。ここでは、はじめに受注業務に関連した見積り管理, 顧客管理および受注管理システムについて述べる。続いて設計管理の一部である部品展開作業に関連す

る部品展開システム, 材料管理の中の発注受入れ業務に関連する部品材料発注管理システムについて述べる。

型技術, 10 (11), 90-98 (1995)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** システム技術部

スクアリリウム色素LB膜の作成とその膜構造

蔵本 暢浩*

合成して得た両親媒性スクアリリウム色素からラングミュア-プロジェクト (LB) 膜を作成し, その膜構造を調べると共に, NO₂ガスセンサ機能について記述した。

分子中央の四員環の両端にヘテロ環あるいはアルキル置換アニリンを有する両親媒性スクアリリウム色素5種から作成したLB膜は, インドレニン環をもつ一種を除いて, いずれも親水部と疎水部が交互に配列したY型膜が得られた。インドレニン環を有する色素は2分子が会合した多層膜を形成した。また, 短鎖のアルキル (C₃H₇)

置換アニリンを有する色素は, それ単独ではLB膜を形成し難いが, アラキジン酸を1:1で混合した場合には良好なY型膜が得られた。FT-IR及びXPS分析から微細構造を解析して, 一層当りの膜厚として25Åの値を得た。さらに, NO₂ガス曝露による蛍光強度変化について報告した。

染料と薬品, 40 (8), 208-217 (1995)

* 材料技術部 有機材料研究室

Molecular Aggregation, Orientation, and Structure in Langmuir-Blodgett Films of 2,4-Bis [3,3-dimethyl-1-octadecyl-2(3H)-indolydenemethyl] -1,3-cyclobutadienediylum-1,3-diolate Studied by Visible Absorption and Infrared Spectroscopies

Nobuhiro Kuramoto* Shinko Enomoto**
Yukihiro Ozaki**

2,4-ビス[3,3-ジメチル-1-オクタデシル-2(3H)-インドリデンメチル]-1,3-シクロブタジエンジリウム-1,3-ジオレート (SQ-VIと略す) は機能性色素の一種で, 光記録材料やガスセンサ素子などとして注目されている化合物である。本報告では, SQ-VIから作成したLB膜やキャスト膜中での分子の配向, 凝集状態を可視吸収および赤外吸収スペクトルから調べた。

その結果, ①基板へ累積する際の表面圧が高くなるにつれダイマー体が増加する表面圧依存性を示し,

31mN/m下で累積した膜ではモノマー体とダイマー体がほぼ1:1の割合であった。②FT-IRスペクトルではC=O, C=N⁺伸縮振動が強く現れ, 特にC=Oバンドについては, 以前に報告した類似化合物では非極在化して現れないのと対称的であった。③透過法と反射吸収 (RA) 法での赤外スペクトルの比較から, オクタデシル基のCH₂結合にはゴーシ形を含み, 発色団の長軸は傾斜している。④隣接する2分子間でN⁺---O⁻結合の寄与が考えられることなどが明らかになった。

The ACS Journal of Surface and Colloids (Langmuir).
11 [6], 2195-2200 (1995)

* 材料技術部 有機材料研究室
** 関西学院大学理学部

The Hydrolysis of Castor Oil Using a Lipase from *Pseudomonas* sp. f-B-24: Positional and Substrate Specificity of the Enzyme and Optimum Reaction Conditions

山元 和彦* 藤原 信明*

本酵素によるヒマシ油の酵素分解について、回分方式における最適化条件を検討した。反応温度40℃、酵素量45 μg/g-基質の時に最高の加水分解率を示し、この条件下での見掛けの K_m , V_{max} 値はそれぞれ $416 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $110 \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。本酵素は1,3-位置特異性のリパーゼであるにもかかわらず、加水分解物中にはリシノール酸の分子間エステルであるエストライドが含

まれていること、また、ヒマシ油誘導体やC18脂肪酸メチルエステルに対する加水分解活性が基質の側鎖によって影響されないことなどから、本酵素は従来報告されているリパーゼとは異なり、特異的な性質を持つ新奇なりパーゼであることがわかった。

Biosci. Biotech. Biochem. 59 (7), 1262-1266 (1995)

* 材料技術部 有機材料研究室

HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成したTiN皮膜硬さの結晶粒度依存性

三浦 健一* 石神 逸男*
久野 正人* 金田 博之**

HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成させたTiN皮膜硬さの各種プロセス・パラメーターに対する変化の全貌を明らかにするために実験を行った。さらに、皮膜の硬さを支配している因子を見出すとともに、ある因子と硬さの関係について示した。TiN単相皮膜が高速度工具鋼SKH51基板上に形成された。X線回折線の広がりや皮膜の結晶粒度の決定に利用された。基板温度は皮膜硬さの変化に重要な役割を果たす。被覆温度、被覆時間そしてビーム電流の増加は基板温度の上昇を引き起こし、それによって皮膜の結晶粒が粗大化し皮膜硬さが低下した。これに対して、蒸発源から基板まで

の距離と基板の傾斜角の増加は基板温度を低下させ、その結果、結晶粒を微細化し皮膜硬さを高くした。バイアス電圧の増加は再核生成による結晶粒度の低下のため、主として皮膜の硬さを上げた。しかしながら、バイアス電圧の過度の増加は基板温度を増加させ、わずかに皮膜硬さを下げた。皮膜の硬さはHall-Petchの関係にしたがい結晶粒径の平方根の逆数に対して直線的に変化した。

日本金属学会誌, 59 (3), 303-311 (1995)

* 材料技術部 表面機能研究室

** 技術支援部 技術情報室

SUS304への窒素イオン注入による窒化物生成について

久野 正人* 石神 逸男*
三浦 健一* 小川 倉一**

$\gamma + \alpha'$ 共存のSUS304と γ 単相のSUS304を試料に用い、一定条件下で窒素イオン注入処理を施した。注入後に現れる各試料の構成相について材料学的に考察を行った。X線回折試験とX線光電子分光分析より、 γ 単相のSUS304には窒素イオン注入により表面層にCrN, CrN+ γ , CrN+Cr₂N+ γ , γ という傾斜組成が認められた。一方、窒素イオン注入された $\gamma + \alpha'$ のSUS304では、表面下約

0.3 μmよりも浅い位置に多量のCr₂Nが生成していることが観察できた。そして、注入処理前のSUS304に α' が存在するか否かで、構成相が左右されることを認めた。

真空 38 (3), 311-314 (1995)

* 材料技術部 表面機能研究室

** 材料技術部

プラスチック成形品の破損 — 高分子材料の強度と破壊 —

水谷 潔*

プラスチック成形品の破損の原因と、その対策を中心に解説した。プラスチックの割れ易さは、クレイズの形成とせん断降伏のどちらが起りやすいかで決まるが、これらの基礎的事項について解説した。また、ぜい性破壊に及ぼす高分子特有の因子についても解説した。すなわち、分子量とその分布、温度、有機溶剤を代表とする薬液類の影響について、二三の樹脂のデータを挙げて説

明した。また、成形品の寿命に関連して、劣化と破壊との関係についてもふれた。最後に、破損事故が生じた場合の対処の仕方や、破損解析の最近の手法についても触れた。

MOULDING [財プラスチック技術振興センター発行].
20 (1), 2-9 (1995)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

炭素繊維 — 熱可塑性ポリイミド混合エポキシ 樹脂複合材料におけるマトリックスの高次構造

木本 正樹* 水谷 潔*

熱可塑性ポリイミド (PI) エポキシ樹脂 (Ep) ブレンド系を炭素繊維 (CF) 複合材料 (CFRP) のマトリックスとして用い、Ep/PI120wt%から成るバルク樹脂硬化物とCFRPについて、高次構造および動力学的性質を検討した。CFRPマトリックス中では、CF含有率が低く (20wt%) 初期硬化温度が高い (200℃) 場合、バルク樹脂と類似した高次構造がみられた。CF含有率が高い (60wt%) または初期硬化温度が低い (130℃) 場合、Epリッチ相がCFの周辺を取り囲む構造がみられた。今回

おこなったいずれの条件下においても、CFはEpリッチ相に接して存在した。添加したPIの分子量によっても、バルク樹脂およびCFRPマトリックスの形態は影響を受けた。CFRPマトリックス中の高次構造は、相分離、CF表面におけるぬれ、および硬化反応の競争によって制御されるものと考えられる。

日本接着学会誌. 31 (10), 415-422 (1995)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

最適緩衝設計手法の応用

第2報：段差を有する製品への適用

中嶋 隆勝* 寺岸 義春*
高田 利夫* 野上 良亮**

段差を有する製品に対する最適緩衝材設計手法を開発した。また、製品の段差が緩衝材の最適形状などにどう影響するかを本手法による設計のシミュレーションによって調べた。その結果、以下の結論を得た。

(1) 凸側緩衝材の最適形状は段差の大きさにあまり影響されない。

(2) 凹側緩衝材の受け面積は、緩衝材の形状が座屈条件の限界に達するまでは段差が大きくなるにつれて単調に減少するが、座屈する限界となった後は単調に増加する。

(3) 緩衝材の使用量及び包装材料費は、凹側緩衝材が座屈する限界の形状となるまでは段差が大きくなっても変化しないが、座屈する限界となった後は段差が大きくなるにつれて単調に増加する。

(4) 緩衝材の厚さを最小化した場合、少しでも段差があれば、凹側緩衝材の受け面積、緩衝材の使用量は削減できる。

日本包装学会誌. 4 (2), 104-114 (1995)

* 評価技術部 信頼性研究室

** 生産技術部

貨物落下に対する最適緩衝設計手法の応用

第3報：製品の重心位置が緩衝材の形状に及ぼす影響

中嶋 隆勝* 寺岸 義春*
高田 利夫* 野上 良亮**

重心位置が偏った製品に対する最適緩衝材設計手法を開発した。また、製品の重心位置が緩衝材の最適形状などにどう影響するかを本手法による設計のシミュレーションによって調べた。その結果、得られた主な結論を示す。
(1) 突起物も段差もない製品の場合、重心位置が変化しても緩衝材の厚さ及び緩衝材の使用量、段ボールの使用量、包装材料費はあまり変化しない傾向が確認できた。
(2) 突起物を有する製品の場合、緩衝材の使用量及び包装材料費は重心が製品中央から遠ざかるにつれて単調

に増加する傾向が確認できた。ただし、緩衝材の厚さを最小化した場合、緩衝材の使用量はあまり変化しない。

(3) 段差を有する製品の場合、緩衝材の使用量及び包装材料費は、製品の重心位置が製品の凹側から凸側に近づくにつれて単調に増加する傾向が確認できた。

日本包装学会誌. 4 (4), 274-286 (1995)

* 評価技術部 信頼性研究室

** 生産技術部

クロムめっき浴からの窒化クロムの誘起共析

森河 務* 横井 昌幸*

硝酸ナトリウムを添加したクロム酸めっき浴からクロムめっきを行い、めっき皮膜に共析する窒素の状態をXPS分析とX線回折により調べた。

クロムめっき浴の NaNO_3 を4mMまで増加すると皮膜中の窒素含有率は4.2at%まで増加した。XPS測定によるN1sとCr2p_{3/2}スペクトルは、Cr-N化合物の存在を示

した。X線回折測定においては、めっきしたままの皮膜は、hcp型構造を保ち、Cr-N結晶は見られなかった。600℃、4時間の加熱処理すると、結晶構造は、hcp型析出物から、Cr-N化合物を含むbccクロムに変化した。

表面技術. 45 (11), 1141-1145 (1994)

* 評価技術部 表面化学研究室

カチオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきプロセスの検討

森河 務* 横井 昌幸* 中出 卓男*
福本 幸男** 岩倉 千秋**

カチオン交換膜でめっき槽をカソード室とアノード室に分離し、不溶性アノードを用いることにより、廃浴を発生しない電気Ni-P合金めっきの連続めっき法を検討した。

めっき反応で消失する水素イオンとニッケルイオンは、カチオン交換膜を通してアノード室から供給することができた。これらのイオンの供給速度はアノード室のこれらの濃度比に依存し、ニッケル極と不溶性アノードへの

電流配分を適切にすることにより所定のめっき液組成に管理することができた。亜リン酸をカソード室に連続補給することにより、めっき液の組成を一定に維持することができ、一定組成のめっき皮膜を連続して得ることができた。

表面技術. 46 (7), 653-658 (1995)

* 評価技術部 表面化学研究室

** 大阪府立大学 工学部

熱重合により生成するp-アミノ馬尿酸重合体の結晶構造

木村 裕和* 伊藤 孝** 松井 美弘**
土屋 肇** 小西 孝**

薄膜熔融重合および単結晶熱重合法により合成した

p-アミノ馬尿酸重合体の結晶構造を電子線回折により

検討した。薄膜溶融重合した試料からはラメラ型組織構造が観察された。電子線回折の結果、ポリ-p-アミノ馬尿酸の結晶構造は斜方晶系に属し、格子定数としては $a=0.48\text{nm}$, $b=0.84\text{nm}$, $c=1.9\text{nm}$ が妥当であると考えられた。また、消滅則から空間群は $P2_12_12_1$ の可能性が高いものと推定された。一方、単結晶熱重合法により生成した重合体には多数のフィブリル状構造物が形成されていることがわかった。このフィブリル一本に対して

電子線を入射したところ、ポリ-p-アミノ馬尿酸の a^* - b^* 面の回折が得られた。したがって、分子鎖はフィブリルの伸長方向に対して垂直に形成され、フィブリル構造内で折り畳まれているものと考えられた。

繊維学会誌, 51 (7), 296-302 (1995)

* 堺技術センター 生産技術研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

87% Al_2O_3 セラミックスのレーザ溶接によるビード特性と継手強度

— 高出力 CO_2 レーザによる87% Al_2O_3 セラミックスの溶接 (第1報)—

厚板セラミックスの接合技術の確立を目的として、87% Al_2O_3 セラミックス溶接への高出力 CO_2 レーザの適用を行い、各種溶接条件における溶接特性を調べた結果、次のことがわかった。(1) 厚板下向溶接を可能にするためには、溶融ビードを生成する必要があるが、本研究ではレーザパワー10kW、溶接速度6.7mm/sにおいて溶込み深さ20mmの溶融ビードが得られた。(2) ポロシティの発生は溶接速度が低速で、入熱量の少ないほど少なく、またビード中央部に生じる引け巣状のポロシティの発生は、レーザパワーにあまり依存せず溶接速度が速いほど発生しやすい。(3) 溶接継手強度に影響を及ぼす要因として、内部状態があげられ、特にビード中央部に生じる引け巣状のポロシティの大きさ、分布状態が強度低下

野口 修一* 富江 通雄** 阿部 信行***
荒田 吉明**** 小田 辰春

の原因になる。(4) 突き合わせ溶接において、裏曲げ強度はレーザパワーに関わらず、母材と同程度の強度が得られた。(5) 継手強度を母材と同程度まで上げるためには、現在得られている4.5%ポロシティ発生率をさらに小さくする必要があり、そのためには突き合わせ溶接部へのインサート材あるいは添加材などを開発し、ポロシティ等の溶接欠陥の発生を防止することが今後の課題となる。

溶接学会誌, 13 (1), 71-76 (1995)

* 堺技術センター 材料技術研究室

** 大阪大学 溶接工学研究所 (現在: 近畿大学)

*** 大阪大学 溶接工学研究所

**** 近畿大学

球状黒鉛鋳鉄の高速穴あけ時の加工精度に関する研究

本研究は、球状黒鉛鋳鉄の超硬ドリル(TiNコーティング)による高速穴あけ加工を取り上げたものである。穴あけ加工時の切削速度と加工精度、切削抵抗の関係を調べ、球状黒鉛鋳鉄の高速穴あけ加工の有効性を示した。また、ドリル径を変化させた場合の仕上面あらさおよび切りくず形状の特性を調べた。さらに、高速穴あけ時の加工振動特性をTobiasの理論により解明した。

青山 栄一* 新井 典久*
廣垣 俊樹** 土谷 知己***
廣岡 照久**** 野辺 弘道*****

同志社大学理工学研究報告, 35 (3・4合併), 1-15 (1995)

* 同志社大学 工学部

** 堺技術センター 材料技術研究室

*** コクヨ(株)

**** 日立造船(株)

***** 同志社大学

モノアルキルリン酸エステル加脂クロム革の機械的性質

佐藤 恭司* 増岡 岑夫

モノアルキルリン酸エステル(アルキル鎖長C8~C20)で加脂したクロム革の引張強さ, 引裂強さ, 圧縮率や伸び率などの機械的性質と加脂革の疎水化の関係について検討した。

引張強さは変化しなかったが, 引裂強さはモノアルキ

ルリン酸エステル加脂で低下した。これは革繊維の疎水化による, 繊維間凝集力の低下によるものと考えられる。

伸び率と圧縮率は増加した。

皮革科学, 41, 53-59 (1995)

* 皮革試験所 製革研究室

子ノ水ヲ入ルニシテ糖メスエ水ノ甜ムロハ準ノ糖甜糖ノ質

第100号 第100号 第100号

本府の衛生局は、近日來、甜糖メスエ水ノ質、
本府の衛生局は、近日來、甜糖メスエ水ノ質、
本府の衛生局は、近日來、甜糖メスエ水ノ質、
(7921) 03-03 11 卒格本出

衛生局 衛生局 衛生局

(021)~80 甜糖メスエ水ノ質、
甜糖メスエ水ノ質、
甜糖メスエ水ノ質、
甜糖メスエ水ノ質、
甜糖メスエ水ノ質、