山形県工業技術センター報告

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

No. 41 (2009)

山形県工業技術センター

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

論 文

カーボンナノチューブ複合ニッケルめっき被膜の熱処理による硬さの変化 1 鈴木庸久 加藤睦人 松田丈 丹野裕司

CNT 被覆ダイヤモンド砥粒の開発

- 回転ツルアを用いた小径ダイヤモンド電着工具のツルーイング法の検討 …………… 8 村岡潤一 一刀弘真

- シリコン研削装置における機上高速ウェハ厚・欠陥計測システムの開発 20 高橋義行 村上穣 渡部善幸 佐藤敏幸 石山和弘 小沼雅樹 大山裕司 板垣文則 村尾純一 渡部裕樹 佐藤学
- 微小流路反応管を用いた溶存有機物の紫外線分解・検出デバイスの開発 …………… 26 岩松新之輔 阿部泰 渡部善幸 小林誠也

豊田匡曜 藤野知樹

有用乳酸菌の分離とその利用技術開発 43長俊広 石塚健 菅原哲也 村岡義之 安食雄介

CONTENTS

Papers

- Effects of Heat Treatments on Hardness of Ni-Based CNT Composite Electroplating 1 Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATOH Takeshi MATSUDA Yuji TANNO

Review of producing embedded system that use general purpose PC , simple CPU board ,					
FPGA board and open source software 1					
	Katsuhiro TAKAHASHI	Takahiro EBINA	Osamu SAKAI		

Fabrication of Near Infrared Laminar Grating and Fundamental Investigation for its Actuation15Yoshiyuki WATANABEYutaka ABEShinnosuke IWAMATSUSeiya KOBAYASHIYoshiyuki TAKAHASHIToshiyuki SATO

UV Degradation and Electrical Detection of Dissolved Organic Compounds using						
Microck	nannel Reactor					26
S	hinnosuke IWAM	ATSU	Yutaka ABE	Yoshiyuki WATANABE	Seiya KOBAYASHI	

- Abstracts 49

カーボンナノチューブ複合ニッケルめっき被膜の 熱処理による硬さの変化 【平成 20 年度地域イノベーション創出研究開発事業】

鈴木 庸久 加藤 睦人 松田 丈 丹野 裕司

Effects of Heat Treatments on Hardness of Ni-Based CNT Composite Electroplating

Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATOH Takeshi MATSUDA Yuji TANNO

1 緒 言

ガラスレンズ成形用の金型材は,耐熱性がよ い超硬が用いられている。しかし,超硬は,ダ イヤモンド工具による切削加工が困難である ため,複雑形状の創成が難しいという課題があ る。そこで,我々は,機械的強度,熱伝導性等 に優れ,ガラスとの反応性が低いカーボンナノ チューブ(CNT)を,電解めっきによりNiに 含有させた CNT 複合材料を開発し^{1),2)},ガラス レンズ成型用金型材への応用を検討している。 CNT 複合ニッケル基金型材はダイヤモンド切 削加工が可能であり,CNT を複合することで DLC などの離型膜が不要になると考えられる ことから,複雑形状の創成が可能な金型材とし て期待できる。

本研究では,超音波攪拌を援用した電解めっ き法³により CNT 複合 Ni めっき被膜を形成 し,金型材として重要な一要素である耐熱性を 評価するために,室温~600 での熱処理によ る被膜硬さの変化,高温硬さを調べた。

2 実験方法

CNT 複合 Ni めっき被膜の形成には, 平均直 径 10nm, 長さ 0.1 ~ 10μm の多層 CNT (Nanocyl 製)を添加したスルファミン酸 Ni 浴(NiHSO₃·NH₂: 500 g/L, NiCl·6H₂O: 4 g/L, H₃BO₃: 33 g/L)を用いた。めっき母材をチタ ン合金製超音波ホーン振動面(φ22mm)の直下 に配置し,常に超音波攪拌(27kHz, 200W)を行 いながら, Table 1 に示すめっき条件で被膜を 形成した。被膜の熱処理は,窒素ガス雰囲気に おいて各設定温度 100~600 で 3 時間保持す ることにより行った。CNT 添加量の異なるめっ き浴を用いて形成しためっき被膜の常温硬さ, 熱処理後の硬さは,被膜断面に対してマイクロ ビッカース硬度計(Akashi 製 HM-124)を用 いて測定した。測定は、ダイヤモンド圧子を用 いて荷重 0.49N で行った。高温硬さ試験は,高 温顕微硬度計(日本光学製 QM 型)を用い,ア ルゴンガス雰囲気中で設定温度まで加熱保持 し,被膜表面からサファイヤ圧子を用いて荷重 0.98N で行った。めっき被膜中の炭素含有量は, マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装 置(堀場製作所製 GD-Profiler2)を用いて測定し た。

3 実験結果および考察

Fig. 1 に,めっき浴への CNT 添加量 0-10g/L で形成した被膜の常温硬さと被膜表面か ら深さ約 5µm での炭素含有量を示す。被膜中 の炭素成分は,分散剤などの取り込みも考えら れるが,主に CNT の含有によるものと考え, 被膜中の CNT 含有量の相対的な指標とした。 Fig. 1 より,被膜中の CNT 含有量は,めっき浴 への CNT 添加量に従って増加し,CNT 添加量

Table 1 The plating bath and the operation conditions for CNT composite electroplatings.

Bath	Nickel Sulphamate plating bath
CNT size	diameter 10 nm, length 0.1-10 μm
CNT in bath	0 - 10 g/L
Agitation method	Horn sonication
Bath temperature	45 °C
Current density	5 A/dm ²
Substrate	WC-Co or SKD11

5g/L のとき CNT 含有量は約 0.02wt%となった。一方, 被膜硬さは CNT 添加量の増加に伴い向上し, CNT 添加量 1g/L で約 600HV に達するが, それ以上 CNT を添加すると硬さが下がり, CNT 添加量 10g/L で約 400HV となった。この結果から CNT 複合による被膜の常温硬さの向上は, 単に複合則に従った強度向上ではないことが示唆された。

Fig. 2 に,熱処理温度に対する熱処理後の被膜の常温硬さを示す。めっき浴への CNT 添加量に関わらず,熱処理温度が高くなるにつれ CNT 複合めっき被膜の常温硬さは急激に下が り,熱処理温度 300 では CNT を含まない通 常 Ni めっき被膜の硬さよりも低くなる。さら に,熱処理温度 400~600 では,通常ニッケ ルめっきとほぼ等しい値(200HV 以下)となっ た。

Fig. 3(a),(b)に,CNT 添加量 1.6g/L のめっ き浴を用いて形成したCNT 複合 Ni めっき被膜 の熱処理前および 600 での熱処理後の被膜断 面の金属顕微鏡写真を示す。Fig. 3 (a)より,熱 処理前のめっき被膜は,結晶粒が非常に微細で あり,電解めっきによる通常 Ni めっき被膜に 見られる柱状で粗粒な被膜とは異なることが わかった。このことから,CNT 複合 Ni めっき 被膜の硬さ向上は,結晶の微細化と関連がある と考えられる。一方,Fig. 3 (b)より,熱処理後 のめっき被膜は,結晶粒が粗大化して,10μm 以上の結晶粒が見られた。熱処理後の被膜硬さ の低下は,熱処理による結晶粒の粗大化による ものと考えられ,CNT が結晶粗大化の促進に寄 与していることが推測される。



Fig. 4 に,常温から 600 において CNT 添加

(a) As deposition



Fig. 1 Vickers hardness and carbon composition of coatings versus the concentration of CNTs in electroplating bath.



Fig. 2 Vickers hardness versus heat treatment temperature.

量 1.6g/L のめっき浴を用いて形成した CNT 複 合 Ni めっき被膜および通常ニッケルめっき被 膜の高温硬さの測定結果を示す。Fig. 4より 400 以上では CNT を含まない通常めっき被膜よ りも硬さが低下し,50HV 以下となった。400 以上の熱処理後の常温硬さは,通常めっき被



(b) After heat treatment (600 , 3hour)

Fig. 3 Cross-sectional optical image of Ni-based CNT composite coatings before and after heat treatment.



Fig. 4 Vickers hardness versus measurement temperature.

膜とほぼ等しいことから,この温度範囲においては CNT の有無にかかわらず被膜の結晶状態がほぼ等しいと仮定すると,CNT は 400 以上の高温状態において,被膜の組成変形抵抗の低減に寄与している可能性がある。

4 結 言

CNT 複合 Ni めっき被膜の室温~600 での 熱処理による常温硬さの変化および高温硬さ を調べたところ,以下のことが明らかになっ た。

- (1) 熱処理前は約 600HV である CNT 複合 Ni めっき被膜の常温硬さは,熱処理により急 激に低下し,熱処理温度 400 以上で,通常 Ni めっき被膜とほぼ同じ 200HV 以下とな る。この傾向は,めっき被膜中の CNT 含有 量に依存しない。
- (2) 熱処理による被膜硬さの低下は,結晶粒の 粗大化によるもので,CNTは結晶粒の成長 を促進する作用があると考えられる。
- (3) CNT 複合 Ni めっき被膜の 400~600 での 高温硬さは,通常の Ni めっき被膜より低下 し,50HV 以下となる。

文 献

1) T. Suzuki et al., Proceedings of 16th International Conference on Composite Materials, CD-ROM, July 2007 2) T. Suzuki et al., International Journal of Electrical Machining, 13 (2008) 41-44 3) 鈴木庸久 他:山形県工業技術センター報告, 40 (2008) 8-11

CNT 被覆ダイヤモンド砥粒の開発 -光化学反応によるアミノ基修飾の効果-【(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成 18 年度産業技術研究助成事業】

齊藤 寛史 鈴木 庸久 加藤 睦人 藤野 知樹 三井 俊明 佐竹 康史

Development of CNT-coated Diamond Grains

-Effect of Amino Group Modification Using Photochemical reactions-

Hiroshi SAITOTsunehisa SUZUKIMutsuto KATOHTomoki FUJINOToshiaki MITSUIYasufumi SATAKE

1 緒 言

石英ガラスなどの硬脆材料の微細加工にお いて,精度向上やコスト削減のために,高寿命 な電着砥石が求められている。電着砥石は,切 れ刃となる単結晶ダイヤモンド砥粒をめっき によって保持する構造である。我々は,めっき 中に機械的強度に優れるカーボンナノチュー ブ(CNT)を複合させ,砥粒保持力を強化した 高寿命電着砥石を開発してきた 1)。さらに,砥 粒保持力の向上に作用する CNT をダイヤモン ド砥粒表面に集中させることを目的とし, van der Waals 力による CNT の自己凝集作用を用 いた CNT 被覆ダイヤモンド砥粒の開発を行っ ている²⁾。CNTは,アミノ基との相互作用が知 られており、ダイヤモンド砥粒表面にアミノ基 を修飾することで、CNT を砥粒表面に自己凝集 させることができる²⁾。本研究では, UV によ る光化学反応を用いたダイヤモンド砥粒のア ミノ基修飾を検討し,得られたアミノ基修飾ダ イヤモンド砥粒を用いて,CNT 被覆ダイヤモン ド砥粒を作製し、砥粒の保持力を評価した。

2 実験方法

2.1 ダイヤモンド砥粒のアミノ基修飾

図1にUV処理の概略図を示す。ダイヤモン ドを石英ガラス管の中に配置し,№ により十分 パージした後,純アンモニアガスを流しながら UV を照射した。アンモニアガスの流量は 20cc/min である。UV 光源には波長 185nm, 254nm の紫外線を発生する 8W の低圧水銀ラ ンプを4灯使用し,2.5時間照射した。ダイヤ モンド表面に生成された官能基は,フーリエ変 換赤外分光光度計(FTIR)と光電子分光分析装 置(XPS)により分析した。

FTIR による分析に供したダイヤモンドは, 分析に必要な表面積を得るため粒径 500nm と し,ダイヤモンド表面に塩素が修飾されたもの を使用した。アミノ基修飾における熱の影響を 調べるため,UV 照射後にダイヤモンドを大気 中で 330 ,500 に加熱処理を行い FTIR で 分析した。FTIR の測定は拡散反射法で実施し,



図1 UV 装置概略図



得られたスペクトルは,透過法による吸光度ス ペクトルと同等に扱うことのできるクベルカ - ムンク(Kubelka-Munk)変換を行った。

XPS による分析に供したダイヤモンドは,電 着砥石で使用される砥粒を想定し,粒径100μm とした。酸洗浄の後に UV 処理を行い, XPS で 分析した。

2.2 CNT 被覆ダイヤモンドの作製・評価

酸化処理を行った CNT(Nanocyl 製 多層 CNT,平均直径 10nm,長さ 0.1~10µm)を分 散させた N,N-ジメチルホルムアミド(略称 DMF)溶液に,UV処理後のダイヤモンド砥粒を 浸漬させた後,取り出した砥粒を洗浄し 110 で乾燥を行う。この作業を5回繰り返し,CNT をダイヤモンド表面に自己凝集させた。実験後 は,砥粒表面性状を電子顕微鏡(日本電子製 JSM-6301F)で観察した。

2.3 ダイヤモンド砥粒保持力の測定

図 2 に実験方法を示す。粒径 100µmのダイ ヤモンド砥粒を膜厚 15µmの Ni めっきで保持 し,突き出し部分をボンドテスター(Dage 社 製 series4000)でシェア試験¹⁾を行った。シェ アツールの高さは,めっきから 10µm の位置に 設定した。シェアツールによりダイヤモンド砥 粒がめっきから脱落する時の最大シェア強度 を測定し,砥粒保持力とした。実験に供した砥 粒は,CNT 被覆処理を行ったダイヤモンド砥粒 と,未処理のダイヤモンド砥粒の 2 種類であ る。Ni めっきは,スルファミン酸ニッケル浴 (Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O: 500 g/L, NiCl₂·6H₂O: 4 g/L, H₃BO₃: 33 g/L)を用いて形成した。



3 実験結果

3.1 FTIR 分析

図3は,未処理のダイヤモンド,UV処理を 行ったダイヤモンド, UV 処理と加熱処理を行 ったダイヤモンドの FTIR 分析結果を示す。未 処理のダイヤモンドは 812.5cm⁻¹, 1100.0cm⁻¹, 1262.5cm-1 にピークがあり,表面に塩素が修飾 されていることを示すと考えられる。UV 処理 を行ったダイヤモンドと UV 処理後 330 で加 熱処理を行ったダイヤモンドにも同じピーク が見られることから,処理後も塩素が残存して いると推測される。UV 処理後 500 で加熱処 理を行ったダイヤモンドは、塩素による 812.5cm⁻¹のピークが消滅し,1100.0cm⁻¹, 1262.5cm⁻¹の周辺と 1768.0cm⁻¹に新たなピー クが確認できる。これらのピークは,加熱によ リダイヤモンド表面の酸化が進行したことを 示すと考えられる。

UV 処理および熱処理前後でのスペクトルの 違いを明らかにするため,未処理のダイヤモン ドに対する差スペクトルを求めた結果を図4に 示す。いずれの差スペクトルも,塩素による 812.5cm⁻¹,1100.0cm⁻¹,1262.5cm⁻¹のピーク が下向きとなり,ダイヤモンド表面の塩素が減 少したことを示す。1589.6cm⁻¹のピークは上向 きのピークであり,ダイヤモンド表面にアミノ 基が修飾されたことを示すと考えられる。UV 処理後に330 で加熱処理を行ったものは,加 熱を行わないものと比較し,1589.6cm⁻¹のピー クが大きい。この理由として考えられるのは,





図6 XPS スペクトルの解析結果



(a) 砥粒全体画像



(b) CNT 拡大画像図 7 CNT 被覆砥粒 SEM 画像

ダイヤモンド表面に吸着していたアンモニウ ムイオンが,加熱によってアミノ基へ反応が進 行したことが挙げられるが,今後更なる確認が 必要である。

3.2 XPS 分析

図5は,UV処理前後におけるダイヤモンド 表面のXPS分析結果を示す。図5のUV処理 前の結果に見られるO1sのピークは,前処理の 酸洗浄により,ダイヤモンド表面が酸化したこ とを示す。UV照射後のダイヤモンドには,N1s のピークが確認できた。図5のC1s,N1sのス ペクトルの解析結果を図6(a),(b)に示す。それ ぞれに,アミノ基に起因すると考えられるケミ カルシフト(C1s:285.3eV,N1s:399.5eV)が 確認でき,ダイヤモンド砥粒表面にアミノ基が 修飾されたと考えられる。

3.3 CNT 被覆ダイヤモンドの観察

図 7(a),(b)に CNT 被覆ダイヤモンドの電子 顕微鏡写真を示す。図 7(a)の白くチャージアッ プしている部分以外は,CNT が被覆されてい る。図 7(b)は,CNT 被覆部を拡大した画像であ る。ダイヤモンド砥粒表面に CNT が凝集し, 密に絡み合っている様子が確認できる。

3.4 ダイヤモンド砥粒保持力

Ni めっきで保持したダイヤモンド砥粒のシ ェア試験結果を図8に示す。未処理のダイヤモ ンド砥粒は,砥粒保持力が平均1.51Nであるの に対し,CNT 被覆処理を行ったダイヤモンド砥 粒は平均 3.56N であり,平均値で比較すると CNT 被覆により砥粒保持力が 2 倍以上向上し た。

4 結 言

 アンモニア雰囲気中で UV 処理を行ったダ イヤモンドを FTIR で分析した結果,
 1589.6cm-1 にピークが確認された。これは,
 ダイヤモンド表面にアミノ基が修飾されたことを示すと考えられる。

2) XPS 分析においても,アミノ基に起因すると 考えられるケミカルシフトが C1s および N1s の ピークに確認された。

 UV 処理を行ったダイヤモンド砥粒表面に CNTを被覆することができた。

4) CNT 被覆ダイヤモンドの砥粒保持力は,未 処理のダイヤモンドと比較し2倍以上大きい。

謝 辞

本研究は,(独)新エネルギー・産業技術総合 開発機構 平成18年度産業技術研究助成事業に より行われた。ここに謝意を表する。

文 献

1) T. Suzuki et al., Proceedings of 16th International Conference on Composite Materials, CD-ROM, July 2007

2) T. Suzuki et al., Key Engineering Materials, 389-390 (2009) 72-76



回転ツルアを用いた小径ダイヤモンド電着工具の ツルーイング法の検討

村岡 潤一 一刀 弘真

Truing of Micro Electroplated Diamond Tool by Rotary Truer

Jun-ichi MURAOKA Hiromasa ITTO

1 緒 言

近年,化学分析用マイクロセルなどの小ロット生産を目的として,石英ガラスの高精度微細 形状の機械加工に対する要望が高まっている。 その一手法として,コスト面で優位なダイヤモンド電着軸付砥石(以下,電着工具という。)を 用いた加工が注目されている。

前報¹⁾では,砥粒切れ刃高さの整列を目的として,立型フライス盤(東芝機械製 F-mach442) 図1で把持した回転する電着工具の底面を,加 エテーブルに固定されたツルーイング工具(板 状のダイヤモンド電着砥石)に接触させ,切り 込みと送りを与えるツルーイング方法(図2) を試みたが,砥粒の摩滅が不均一であった。こ れは,同じ底面内であっても,回転半径によっ てツルーイング工具との相対速度が大きく異な るためである。図3はこの電着工具で石英ガラ スに加工した溝の写真と断面曲線である。この ような工具で加工すると,図のように底面に段 差ができ,加工精度の上で問題となる。

本研究では,この問題を解決するためにツル ーイング工具を回転させ,電着工具に相対的な 切り込みと送りを与える方法で,砥石作業面の 砥粒を均一に摩滅させることを試みた。これに より,石英ガラスの溝底面形状を段差無く加工 するとともに,表面粗さを向上させることを目 的とする。

2 実験方法

図4にツルーイングの概念図を示す。立型フ ライス盤の主軸にツルーイング工具(\$3mm, #200)を取り付けて回転させ,加工テーブル に上向きに固定した電着工具(\$0.5mm,# 400)に接触させる。その後,1µmの切込みを 与え,ツルーイング工具を半径方向に連続して 往復させるという作業を10回繰り返す。



図1 立型フライス盤 (東芝機械製 F-Mach442)





(c)条件3 図6 加工面への影響(断面図)





(a)条件1
 (b)条件3
 図7 砥粒のツルーイング状態
 (電子顕微鏡写真)



与えた場合,砥粒を破砕させずに砥粒先端を平 坦にツルーイングでき,切れ刃高さが整列した と考えられる。

3.3 加工面の表面粗さ

図8に,石英ガラス溝底面部の表面粗さを示 す。電着工具のツルーイングにより表面粗さが 向上し,ツルーイング条件2,3において, 0.1µmPV以下を得た。砥粒先端に摩滅によって 平坦部が形成されたことにより,表面粗さが向 上したものと考えられる。

4 結 言

石英ガラスの溝底面形状の平坦化および表 面粗さの向上を目指して,回転ツルアを用いた 電着工具のツルーイングを行い,次の結果を得 た。

- (1) ツルア送り速度が速いツルーイング条件 では,電着工具の砥粒の破砕が見られる。
- (2) ツルア送り速度を遅く、単位ツルーイン グ時間を長くしたツルーイング条件では、 電着工具の砥粒先端が摩滅により平坦に なるため、切れ刃高さを整列させることが できる。
- (3) ツルーイングした電着工具で石英ガラス の溝加工を行ったところ,段差無く平坦な 底面部をもつ溝が加工できた。また,溝底 部の表面粗さが向上し,0.1µmPV 以下と なった。

文 献

 1) 村岡潤一,一刀弘真:山形県工業技術セン ター報告, No.40(2008)27. この方法では電着工具の底面全体が回転するツ ルーイング工具と接触するため,相対速度の差 は小さくなり,砥粒を均一に摩滅させることが できる。

ッルーイング工具は,底面の砥粒をめっき層の 高さまで研削し,図5のように作業面を平坦にし てから使用する。これは,ツルーイング工具の切 れ刃高さを揃えることで,ツルーイング時のツル アと電着工具の位置関係の把握を容易にするた めである。

ッルーイング条件のうち,往復運動の送り速度 (ツルア送り速度)と1切込みあたりの持続時間 (単位ツルーイング時間)の2因子を変化させ, 得られたそれぞれの砥石作業面を走査型電子顕 微鏡(FEI製Quanta400)で観察し,影響を調べ た。ツルーイング条件を表1に示す。

さらに, 立型フライス盤の主軸に電着工具を把 持し,表2の条件で石英ガラスに溝を加工した。 溝底面の形状および表面粗さの測定には, 白色干 渉顕微鏡(Zygo製 NewView200)を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 加工面の断面曲線

図 6(a)に,ツルーイング条件1の電着工具で 加工した石英ガラス溝底面部の断面曲線を示す。 溝の中心部に約 0.1µm の段差が生じているこ とが確認できる。図 6(b)にツルーイング条件2 の電着工具で加工した石英ガラス溝底面部の断 面曲線を示す。こちらも同様な段差が見られ, その段差は約 0.05µm であった。図 6(c)に,ツ ルーイング条件3の電着工具で加工した石英ガ ラス溝底面部の断面曲線を示す。この条件では 段差はみられない。ツルーイングにより切れ刃 高さが整列したと考えられる。

3.2 砥粒のツルーイング状態

図 7(a),(b)に,それぞれツルーイング条件1, 3 の電着工具の砥粒の SEM 写真を示す。ツル ーイング条件1では砥粒の破砕が見られる(点 線内)。ツルーイング条件3では,多くの砥粒 の先端に摩滅による平坦部の形成が見られ(点 線内),破砕した砥粒はなかった。ツルーイング 条件2では,図7(a)のように破砕した砥粒と図 7(b)のように摩滅による平坦部が形成された砥 粒が確認された。以上の結果より,ツルア送り 速度を遅くし,十分な単位ツルーイング時間を



図5 ツルーイング工具

	条件 1	条件 2	条件 3
ツルーイング工具	#:	200 	ım
電着工具	#4	00 φ 0.5r	nm
ツルア回転数		50000min	-1
ッルア送り速度 (mm/min)	5.0	1.0	1.0
切込み量		1µm	
総切込み量		10µm	
単位ツルーイング時間	1min	1min	10min

表1 ツルーイング条件

表 2 加工条件

被削材	石英ガラス
工具回転数	50000min ⁻¹
送り速度	0.5 mm/min
軸方向切込み量	10µm
切込み回数	3パス
加工液	ソリューションタイプ 50 倍希釈 (ミスト供給)

FPGA とオープンソースソフトウェアを活用したシステム開発事例 【平成 18~20 年度 県単独事業: 組込み産業基盤醸成事業】

高橋 勝弘 海老名 孝裕 境 修

Review of producing embedded system that use general purpose PC , simple CPU board , FPGA board and open source software

Katsuhiro TAKAHASHI Takahiro EBINA Osamu SAKAI

1 緒 言

ハードウェアを柔軟に構成できるFPGAと Linuxに代表されるオープンソースソフトウェ アを用いた開発事例として,インターネット上 からダウンロードした画像を表示する組込みシ ステムを構築した。

開発対象を汎用パソコン,市販CPUボード, FPGAボードと種類の異なるハードウェアを用 い,同一の動きをするアプリケーションを作成・ 修正し,ソフトウェアの移植性などを検討した。

ここでは、それぞれ特徴があるハードウェア を対象にした際の、オープンソースソフトウェ アの活用と、FPGAボードの利用について、シ ステムの開発手順に沿って述べ、その結果得ら れた知見について報告する。

- 2 開発システムの設定
 - 2.1 開発目標の設定

情報家電機器をはじめ,製品に組込まれるシ ステムは,より小型なものが求められている。 それと同時に高機能化も進み,全体を制御して いるソフトウェアの複雑さは増加の一途をたど っている。加えて昨今は付加価値として情報通 信技術を組み合わせたサービス,より使いやす いユーザインターフェースを積極的に取り入れ た製品も多い。



図1 開発システム画面

本開発事例は,組込みシステム開発における オープンソースソフトウェア(以下 OSS)の活 用と,異種ハードウェアでも同一処理を行い, 開発に関する技術的知見を深めることを目的と している。この目的のため,開発の基本方針と して以下の点を設定した。

- ハードウェアには,汎用のパソコンだけ でなく,機器組込みで多用される小規模 CPU ボードなど,特徴を持つハードウェ アを用いる
- ハードウェアが異っても,OSSを活用して一度作成したアプリケーションソフトウェアの修正点を少なく稼動させる
- ・ 画面表示やタッチパネル,LANを用い, 人や外部システムとの情報交換を行う

具体的な開発システムは山形・庄内間を自動 車で移動する際,事前に道路状況を映像で確認 するものとした。道路映像は国土交通省がイン ターネット上で公開しているもの¹⁾を用い,走 行ルート候補として仮定した地図上の経路か ら,マウスやタッチパネルで選択する。それに より選択した経路の沿線画像をダウンロード, サムネイル一覧表示し,さらにその画像を拡大 表示できることとした(図1)。

2.2 使用したハードウェアとその特徴

開発には OSS の基本ソフト稼働実績がある, 3 種のハードウェアを用いた(表 1)。OSS 基本 ソフトには Linux 系を前提とした。これは,本 開発は,アプリケーション開発に専念するため と,Linux 系には実績がある多数のライブラリ (ソフトウェア部品)が存在し,活用が容易と思 われたためである。

	汎用パソコン	組込み用 CPU ボード	FPGA ボード
品名	-	㈱アルファ プロジェクト製 EMP-ARM9 開発キット	(㈱アルテラ製 Nios 評価キット Cyclone Edition
CPU	Pentium4 1.8GHz	ARM926 コア 108MHz(FPU 無)	NiosII コア 100MHz (FPU,MMU 無)
メモリ	512MB	32MB	32MB
外部記憶	HDD 等	FlashROM 40MB	FlashROM 16MB SD カード
画像表示 (最大)	1280x1024	付属 LCD 640x480	付属 LCD 800x480
			FDUL: 巡劫小粉上字笛コー

表1 使用したハードウェア

FPU:浮動小数点演算ユニット MMU:メモリ管理ユニット

まず,汎用パソコンは Linux が最初に開発されたハードウェアであり,他に比べ実績のある 既存ソフトウェアの数が豊富で高性能だが,特 定用途では占有体積が大きすぎる。次に,機器 組込みで多用される組込み用 CPU ボートは, 小型・低消費電力で優れている一方,メモリな どに限りがあることが多い。それに加えて, FPGA は IC の内部回路が書き換え可能であり, 柔軟な機能拡張や最適化が図れるなど,それぞ れ特徴を持っている。

3 システムの開発

3.1 システムの必要機能と使用 OSS の選定 本開発システムでは,道路画像の取得や表示 など様々な機能が必要であるが,しばしば使わ れる基本的な機能は OSS として多数ライブラ リ化され,インターネットで公開されている。 それらを有効活用することで,開発はオリジナ リティのある部分(アプリケーション)が中心と なり,開発効率の向上につながる。今回の開発 では,図2で示す開発システムの必要機能に分 割することで, 点線枠部分で既存 OSS ライブ ラリを活用できると思われた。同様の処理をす る複数のライブラリ候補があるが,まずはイン ターネット検索結果から多数の利用実績が予想 できるものを選択することとした。これは,ラ イブラリとしての熟度が高いか,もしくは機能 が豊富と考えられるからである。検討の結果, ユーザインターフェース部分に関わる画面表示 およびマウス入力などのライブラリに DirectFB,画像取得用のネットワーク通信ライ ブラリ libcurl を使用することとした。 DirectFB は Linux がもっているグラフィック フレームバッファを簡単に使うためのもので, メモリなどの使用資源が Linux で一般的な X-Window system に比べ少ない。後者は処理 が煩雑な http 通信を簡便に実現できるためで ある。またこの時点で,採用ライブラリが他の ライブラリを必要とする依存関係を確認し,最 小限の OSS を選定した(表 2)。

これらの選定は高性能な汎用パソコンで確認 をしたため,スムーズに行うことが出来た。



図2 システムの必要機能と処理内容

3.2 汎用パソコンによる開発と,

市販の組込み用 CPU ボードへの移植

アプリケーションの開発はまずは高性能な汎 用パソコンで行った。使用した Linux ディスト リビューション CentOS4.4 ,基本ソフト(Linux kernel)のバージョンは 2.6 系列である。

まずは,目的とする全体の機能を実現するた め,採用 OSS ライブラリの詳細な動作を確認 しながら動作検証用プロトタイプを構築し,見 やすいと思われる画面構成や LAN 通信エラー への対処法などを決定した。この開発時点では 後で利用する組込み用 CPU ボードは決定して いなかったが,このプロトタイプを元に,使用 メモリの削減など,組込み用 CPU ボードへの 移植性についても考慮しつつ改良した。

組込み用 CPU ボードの選定は,携帯電話で も多用されている ARM アーキテクチャ CPU をコアにし,画面表示など周辺回路を一つの LSI に格納したマルチメディアプロセッサ AP4010 を搭載したものとした。このプロセッ サは適合する LCD 画面やタッチパネルが準備 されており,メーカーで Linux や DirectFB の 動作がすでに検証されている。一方このボード は表1のとおりメモリなどの利用可能資源が小 さく, CPU クロックも低い。 加えてハードウェ アで小数演算を行う,浮動小数点演算ユニット (FPU)が無い。そのため特に,離散コサイン変 換を用いている JPEG 画像形式はその影響が顕 著であり,画像表示の遅延はユーザの使用感へ の影響が大きい。そこで,汎用パソコンでは処 理時間に差異が無かったため高精細を優先した 画像縮小時の再サンプリング法から, サムネイ ル画像生成を目的とした高速な JPEG サイズ変 更ライブラリである libepeg を利用することと

表3 ライブラリ変更による 処理時間の違い

使用関数	処理時間(秒) (5回の平均)
libgd の resample 関数使用	3.10
libgd の resize 関数使用	0.41
libepeg の resize 関数使用	0.19

400×267(pixel)の JPEG 画像を 80×50(pixel)に縮小処理。 処理時間は time コマンドで計測 した。これにより表3に示すとおり取得した画 像の処理時間を大幅に縮減することができた。 このほか,汎用ライブラリも省資源コンピュー タ用のそれと置き換えた。一方,タッチパネル で不規則に発生した異常に対し,ライブラリや Linux内部までトレースすることで原因を特定 できた(結局は,キャリブレーション設定ファイ ルの不備だった)など,内部構造まで公開されて いる OSS 利用の長所を生かす開発が出来た。 このCPUボードでのアプリケーション稼動は, 汎用パソコンより動きは遅いものの,ライブラ リ追加や置換により,自作部分では処理構造の 大きな変更をせずに同一の動きをさせることが できた。

3.3 FPGA ボードによるシステムの稼働 FPGA(Field Programmable Gate Array)は, Verilog-HDL などのハードウェア記述言語を 用いて,内部の論理回路を書換え可能な IC で ある。種類により上限容量はあるが,一つの FPGA 内にソフトプロセッサ(論理回路合成で 実現可能な CPU)やシリアル通信回路などを柔 軟に構成でき,適切に使うことで従来は半田付 けなどを必要とした回路追加も、あたかもソフ トウェアのプログラム変更のように構成可能で ある。本開発事例では、(株)アルテラ社の FPGA である CycloneIII と,その中で構成できる NiosII と名付けられたソフトプロセッサを試 用した。NiosII は OSS ソフトプロセッサでは ないが Linux 系システムの稼働報告がある。先 の組込み用 CPU ボード同様, FPGA ボードも LCD とタッチパネルが準備されている開発キ ットを採用した。

一方,今回 FPGA で構成したハードウェアに は,FPUに加えメモリ管理ユニット(MMU)が 構成されない。ソフトウェア的には,Linux で は MMU が必須のため,NiosII 用 Linux では 仮想メモリ機能などが削除されたµCLinux と なっている。この影響で,ライブラリ構成を静 的なものにするなど,OSS 部分の構成変更とそ の動作検証に時間を要したが,自作部分はほと んど変更する必要がなくシステム開発を進めら れた。

ハードウェアの柔軟性を確認するために,標準では未使用となっている外部ディスプレー (VGA)への出力に,LCD と同時に出力できる



図3 FPGA ボードの画像出力回路ブロック

回路を追加することとした。開発キットで用意 されている LCD 出力回路は,図3(a)のような 構成になっており,VGA にも同様の回路を用意 すればよいが,FPGA内に構成できるメモリ回 路の制約や LCD と同時出力させる理由から, タイミング調整回路を必要としない図3(b)の ようなシンプルな構成とした。設計では,DMA がフレームメモリ内容を転送するタイミングと 各同期生成回路のタイミングかずれると表示位 置や色ずれが起こり,シミュレータで確認しな がら調整を繰り返した。結果的には,800×600 ピクセルの VGA 出力の一部を切り出す様な形 で,800×480 ピクセルの LCD に出力する構成 で実現できた。

最後に,汎用パソコンから使用してきたライ ブラリなどの推移と構築したシステム画面など 外観を図4に示す。 4 結 言

汎用パソコンから FPGA ボードまで OSS を 活用して事例として画像表示,タッチパネル入 力,ネットワーク通信を伴うシステム開発を行 った。メリットとしては,

- ・基本ソフトや既存ライブラリの適切利用 で,処理が煩雑となりがちな機能を簡便に 実現できた
- ・異種ハードウェアでも、ライブラリ等に留
 意した開発で、ソフトウェアの移植性を高くできる
- ・OSS は,システム不具合時にはその内部ま で調査でき,異常個所の切り分けが容易に なる
- ・FPGA により,必要機能に絞った回路を柔
 軟に構成できる
- 一方,開発で感じたデメリットとしては,
 - ・OSS は開発責任の所在が明確でなく, マニュアルも未整備であることも多い
 - ・ライブラリ間の組合せや,使用ライセンス
 への留意も必要
 - ・FPGAの構成には熟練を要する

OSS には有用なライブラリが多数あるので,製品開発前のアルゴリズム検証などでも利用価値 はあると思われる。



文 献

µCLinux:Embedded Linux/Microcontroller Project ホームページ http://www.uclinux.org/ 森島史仁:組込み Linux 実践講座 Part2, Software Design,技術評論社,2005 年 12 月号.

近赤外分光用ラミナー型グレーティングの試作と可動化の基礎検討 【MEMS型可動グレーティングを用いた高精度3次元計測技術の開発】

渡部 善幸 阿部 泰 岩松 新之輔 小林 誠也 高橋 義行 佐藤 敏幸

Fabrication of Near Infrared Laminar Grating and Fundamental Investigation for its Actuation

Yoshiyuki WATANABE Yutaka ABE Shinnosuke IWAMATSU Seiya KOBAYASHI Yoshiyuki TAKAHASHI Toshiyuki SATO

1 緒 言

BGA (Ball Grid Array) や PGA (Pin Grid Array)などの高密度 IC パッケージ,水晶発振器 などの実装に用いられるセラミックパッケージの製 造において,電極形状,配置の形状評価が必須で あるが,現状では製造過程からの抜き取りまたは製 造後において形状測定が行われている。製造途中 での不良率を明確にするためには,製造ライン中 での形状測定法が求められる。これまでは評価法 の1つとして接触式形状測定器が用いられてきた が、製品へのダメージが懸念されることから非接触 式が必要である。非接触式として白色干渉顕微鏡 や共焦点顕微鏡が用いられており、数 nm の非常 に高い分解能で計測できる反面,装置が高コスト の他,測定エリアが狭いこと,可搬性がないため製 造ライン中での計測は困難などの課題がある。そこ で本研究では,フーリエドメイン(FD)型光干渉法1) とこれに組み込む近赤外分光用 MEMS 型可動グ レーティングを用いて,製造ライン中での形状測定 に対応できる小型3次元形状計測システムの構築 を目指し、近赤外分光用ラミナー型グレーティング の試作と可動化の検討,および FD 型光干渉計の 構築を行ったので報告する。

2 形状計測原理

測定原理を図1に示す。光源に広帯域光である SLD(Super Luminescent Diode)を用い,半 透過ミラーで基準長となる参照光路と対物光路に 分岐する。対物光はMEMSミラー(スキャナ)により 測定対象物上で2次元的に走査され,対象物の各 点と参照ミラーからの反射光は半透過ミラーでカッ プリングし,光路差に応じて特定の波長周期で干 渉する。本システムは、MEMS 型グレーティングの 角度を変えることにより単一の光センサで干渉する 波長を特定し、3次元形状が求められるフーリエド メイン型光干渉法である。本システムを構成す る、近赤外分光用ラミナー型グレーティング (NIR-GR)と FD 型干渉計の構築について次 節以降で述べることとする。



図 1 MEMS 型グレーティングと FD 干 渉法を用いた 3 次元形状計測原理

3 近赤外分光用ラミナー型グレーティング(NIR-GR)

3.1 グレーティングの設計

波長λの光がピッチ *P*のグレーティング(GR) に入射角 α で照射されたとき, *m* 次(*m*=0,±1,±2 ・・・)の回折角 β は(1)式に従い,単位波長あた りの回折角変化率(分散能)は(2)式から算出で きる(図 2(a))。

$$sin\beta + sin\alpha = m\frac{\lambda}{P}$$
 (1)

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{P\cos\beta} \quad \dots \qquad (2)$$

GR が角度 θ 傾斜したとき(図 2(b)),入射 角と回折角は θ だけずれるため,回転座標系で の回折式は(3)式で,静止座標系における回折角 β は(4)式で表すことができる。



図 1 のシステムで用いる光源は,中心波長 1550nm,帯域1500-1600nm(半値幅約100nm) のSLDを用いることとし,(3),(4)式を用いて 全帯域の1次回折光を分光するときにGRの必 要な回転角度とピッチの計算結果を図 3 に示 す。GR ピッチが狭いほど波長分解能が高いが, 作製が困難になることのほか,単位波長あたり のGR 回転角度が非線形になるなどの課題があ る。これらの特性を考慮して,高い分解能と波 長分解能の線形性,GRの可動性を考慮し,GR ピッチが 0.8~2.0µm として試作,評価を行う こととした。



図3 1500-1600nm 全帯域を分光するために必要な GR 回転角度とピッチの関係

3.2 電子線リソグラフィー

GR パタンを想定し,ピッチ 0.1~2.0μm のラ イン&スペース(L/S)パタンについて,電子線 (EB)直接描画によるリソグラフィーの条件抽 出を行った。レジストは汎用 UV ネガレジスト (東京応化,OMR85-35cp)のキシレン 25wt.% 希釈液とし,プロープ電流 100pA,1ドット (100nm)あたりの露光時間(ドーズ時間)を 1~10µsとした。代表としてピッチ 2.0µm の結 果を図4に示す。いずれの場合も形成されたラ イン幅は設計値(破線)よりも大きく,ライン 幅が大きくなるにつれて過露光となりパタンが 形成されない領域が見られた。ピッチ 0.6~ 1.0µm のパタンも同様の傾向で,ドーズ時間 1µs のときに設計値に最も近く,形成可能な最 小ライン幅は 0.25µm,最小パタン間ピッチは 0.6µm であった。



図 4 ピッチ 2µmL/S パタンの UV レジスト(東京応化,OMR85-35cp) EB 露光特性

3.3 NIR-GR の試作および評価

EB 直接描画で UV レジストにパタン形成した後,基板シリコンのドライエッチングにより 深さ 0.5~2.0µm の NIR-GR を試作した。深さ 0.5µm の GR 写真を図 5 に示す。いずれもパタ ン転写性がよく,最小ライン幅 0.25µm,最小



図5 ラミナー型グレーティングのSEM像

ピッチ 0.6µm まで作製可能であった。

試作したグレーティングのうち,ピッチ2.0, 1.0 .0.8µm の 3 水準について回折特性を評価し た。評価系を図6に示す。光源は波長1550nm のレーザとし, GR 法線に対して光源およびセ ンサの配置を 30°とした。光源から出力した光 束をコリメートレンズで平行光として GR に照 射させ, GR を±90°回転させることで各次回 折光をスリットで絞り,光パワーメータで受光 する構成とした。GR 溝深さ 1.0µm の測定結果 を図7に示す。回転角0°の0次光(正反射)を 中心に, ピッチ 2µm の場合は ± 1次回折光が ±23°, ±2次回折光が±53°で検出され, ピッ チ1µmの場合は±1次回折光が±53°で検出さ れている様子がわかる。なお,ピッチ 0.8umの 場合は 0 次光以外は検出されておらず,式(3) の計算と一致する。また,上記の回折光検出角 ±23°, ±53°は,(3),(4)式から求められる理論 値と±1°以下で合致していることから,試作



図 6 回折角評価系



図7 回折角の評価結果

したグレーティングが設計通りに作製できてい るものと考えられる。

次に,FD型干渉計を光学ベンチ上に構築し, 試作した GR を用いて分光したときに,十分な 計測感度が得られるか評価した。測定系を図 8 に示す。 光源は中心波長 830nm, 半値幅 40nm の SLD とし, コリメートレンズで平行光とし た後,半透過ミラー(BS)で参照光路と対物光 路を想定して2光路に分岐する。各光路は全反 射ミラーで光束を反射し,BS でカップリング 後固定した GR で波長毎に分光してラインセン サで受光する。分光用 GR として試作した MEMS-GRと,比較対象の市販のグレーティン グ(1000Lines/mm)を用いた。測定した干渉 波形を横軸深さ(光路長差),縦軸光強度と変 換した結果を図9に示す。干渉計測感度は市販 GR が 69.5dB に対して試作した MEMS-GR は 67.5dBとほぼ同等であり、干渉計の分光素子と して十分な感度を得られることがわかった。







図9 干渉感度の評価結果

4 GR 可動化の検討

今後, GR デバイス単体で電磁駆動による交 流振動および分光を検討するが,必要な傾斜角 度は図6のシステム配置やGR ピッチなどによ り異なる。今,波長帯域 1500-1600nm として 全帯域を分光計測するためには,図3の計算結 果から最大で±5°の機械傾斜角が必要であ り,効率的な駆動力の確保が必要である。そこ で,可動グレーティングを想定した図 10 に示す 構造の電磁駆動型 MEMS ミラーを試作し,厚 さ 1mm のプリント基板内に固定した後,磁石 およびホルダを固定した(図10(a))。デバイス 下部に固定した磁石は,厚さ5mm 一定, 6, 8,15mm の3水準とし,それぞれについて磁 石ホルダの厚さを変えることで磁石表面と駆動 コイル間距離gを変えたときの静的傾斜角の変 化を評価した(図10(b))。



(a) 試作した MEMS ミラー



(b) MEMS ミラー断面図

図 10 可動 GR を想定した MEMS ミラー

コイル通電時の静的傾斜角は,非接触段差測 定器(ユニオン光学,Hisomet)を用いて 1.8mmのミラー4端の縦方向変位から求めた。 結果を図11に示す。単位電流あたりの機械傾斜 角(傾斜角変化率)は,小さい磁石ほど大きく, 距離の増加と共に低下している。この駆動力は, コイルの通電電流と磁石の磁界との相互作用に より動作させるものであり,磁界がz軸方向分



図 11 静的傾斜角の評価結果

布のみとした 1 次元モデルで定性的動作を考え るとき,その発生力の垂直成分 F(z)は磁気ポテ ンシャルエネルギーU(z)の空間勾配として(5), (6)式で表すことができる²⁾⁻⁴⁾。結局電磁力は, (7)式の通り磁石とコイルの磁気モーメント,お よび磁石とコイルが発生する磁界の磁気勾配に それぞれ比例すると考えられる。用いた磁石が 発生する磁界の z 軸方向分布を測定したとこ ろ,小さい磁石のほうが磁気勾配(磁束密度の 空間勾配)が大きいことがわかった。このこと は,電磁力が(7)式右辺第2項の磁石が発生する 磁界の磁気勾配∂H_m(z)/∂zの増加関数であるこ とを意味しており 図 11 の測定結果はこれらの 理論式と定性的に一致することがわかった。

$$F(z) = \frac{\partial U(z)}{\partial z}$$
 (5)

$$U(z) = -\frac{1}{2} \{ m_m [H_m(-t/2) + H_c(z+t/2)] \dots (6) + m_c [H_m(z) + H_c(0)] \}$$

すなわち以下としてまとめられる。

$$F(z) = -\frac{1}{2} \left\{ m_m \frac{\partial}{\partial z} H_c(z+t/2) + m_c \frac{\partial}{\partial z} H_m(z) \right\} \quad \cdots \quad (7)$$

ただし,

z: 磁石表面からコイルまでのギャップ $<math>m_m: 磁石の磁気モーメント$ $m_c: コイルの磁気モーメント$ $H_m: 磁石が作る磁界の強さ$ $H_c: コイルが作る磁界の強さ$

t:磁石の厚さ

用いた磁石の中では最も小さい 6mm×厚さ 5mm を使ったときに単位電流あたりの機械傾 斜角が最大 3.68 °/mA であり,今後この構造を 用いた GR の可動化,および分光特性評価を行 う予定である。 5 結 言

(1) 汎用 UV レジストの EB 露光について検討 したところ,最小線幅 0.25µm でパタン形成可 能であった。

(2) EB 直接描画および Si のドライエッチング によりピッチ 0.6~2.0µm のグレーティングが 試作可能で,各次回折角は理論値と一致するこ とを確認した。また,フーリエドメイン型光干 渉計を構築し,試作した MEMS-GR の干渉感 度を評価したところ 67.5dB と市販の GR とほ ぼ同等であった。

(3) GR の可動化のため,電磁駆動型 MEMS ミラーを用いて磁石形状および磁石-コイル間距 離を変えて傾斜角を調べたところ,磁石が小さ いほど,また磁石に近いほど傾斜角が大きくな ることがわかり,理論式と定性的に一致するこ とを確認した。 文 献

- 春名正光,近江雅人:低コヒーレント光干渉 を用いた生体機能検出,計測と制御,Vol.45, No.11, pp.915-921 (2006)
- 2) 鈴木宏明, 島宏樹, 笠木伸英, 鈴木雄二,下山勲,三浦宏文: 乱流能動制御のためのフラップ型電磁アクチュエータの開発研究,日本機械学会第75期通常総会講演会, No.98-1(), pp.259-260 (1998)
- 3) 鈴木宏明, 笠木伸英, 鈴木雄二:インテリジ ェント・ノズル用のフラップ型ミニチュア電磁 アクチュエータの動特性評価,第11回電磁力 関連のダイナミックスシンポジウム, pp.287-290 (1999)
- (1) 渡部善幸,阿部泰,岩松新之輔,小林誠也, 高橋義行,佐藤敏幸:電磁駆動型2軸光走査 MEMS ミラー動作の磁界依存性,電気学会論 文誌 E,2010 (in print)

シリコン研削装置における機上高速ウェハ厚・欠陥計測システムの開発 【(独)科学技術振興機構 平成 20 年度地域ニーズ即応型】

高橋 義行 村上 穣 渡部 善幸 佐藤 敏幸 石山 和弘[·] 小沼 雅樹[·] 大山 裕司[·] 板垣 文則[·] 村尾 純一[·] 渡部 裕輝^{··} 佐藤 学^{··}

Development of High-speed Measurement System for Wafer Thickness and Defect on Machine for Silicon Wafer Back-Side Grinding

Yoshiyuki TAKAHASHI Yutaka MURAKAMI Yoshiyuki WATANABE Toshiyuki SATO Kazuhiro ISHIYAMA^{*} Masaki KONUMA^{*} Yuuji OOYAMA^{*} Huminori ITAGAKI^{*} Jun-ichi MURAO^{*} Yuuki WATANABE^{**} Manabu SATO^{**}

1 緒 言

近年,ICの製造プロセスの微細化には莫大な 投資が必要となっており,これを回避しながら 集積度を上げる方法として IC チップの積層化 技術が注目されている。この技術を実現する上 で IC チップの薄板化は非常に重要な要素であ り,現在は IC 製造の前工程終了後にシリコン ウェハの背面を研削(Back Grind,以下 BG) してシリコン基板部を除去する加工が行われて いる。

この際,ウェハの厚さ管理は,研削用砥石の 送り量のモニタリングや触針式のハイトゲージ などでの計測によって,150µm 程度のプロセス 面保護シートや10µm前後の配線層を含んだ加 工面高さを計測することで代替して行われてい る。しかし,市場では 50µm 以下の薄板化の要 求があり,シリコン基板部のみの残厚を正確に 管理しながら研削して除去する必要が生じてい る。また,極めて薄く加工されたウェハは非常 に脆く, ハイトゲージなどの接触計測方式では ワークを破損してしまう可能性があることに加 え,研削加工においてもチップ内部への微小ク ラックなどのダメージの発生が懸念されており 何らかの評価手法が求められている。一方,ウ ェハが薄く加工された状態では加工機からの取 り外しや再装着は困難であるため,厚さ計測や

ダメージの検査は加工機上で行うことが必須条 件である。このように,加工機上でシリコン基 板厚を計測することは喫緊の課題であるが,現 状では実用的な手法は提案されていない。

我々は、山形大学の研究シーズである OCT (Optical Coherence Tomography)技術¹⁾を応 用して工業計測への展開を検討してきた。本研 究では、従来から取り組んできた近赤外の低干 渉光を用いたタイムドメイン型によるシリコン ウェハ厚機上計測技術²⁾と、分光解析により高 速に干渉計測を行うスペクトルドメイン型干渉 解析手法³⁾を応用して、BG 加工機上で、シリ コンウェハの高速板厚計測を実現した。これに 加えて、MEMS 技術により新たに開発した小 型二軸走査ミラー⁴⁾を光プローブヘッドへ内蔵 してエリアスキャンを行い、三次元構造を取得 できるシステムへと発展させ、シリコンウェハ の研削加工時のダメージなどの欠陥計測を行う システムを開発した。

2 計測システム概要

システム構成を図1に示す。干渉計部分は全 ファイバー型のマイケルソン干渉計により構成 しており,光源には中心波長1.55µm,拡がり 幅約90nmのSuperluminescent diode(SLD : DL-CS58L9B, DenseLight Semiconductors



図1 計測システム概要

Co.)を用いており,3dBのファイバー型光力 プラ (10202A-50-FC, THORLABS Inc.) を経 由して, それぞれリファレンスアームとサンプ ルアームに分岐する。リファレンスアーム側で はコリメートレンズ経由で空間へ光出力して, アルミミラーで全反射して再びファイバーへ戻 す。サンプルアーム側は引き回し用の光ファイ バーを経由して光プローブヘッドに設置してあ るコリメートレンズに接続し,サンプル光を空 間出力する。このプローブヘッドの内部には 15×15×6mm³(W×D×H)の非常に小型化され た MEMS の二軸走査ミラー(ミラー面: 2mm²)が内蔵されており,プローブ光はこの ミラーを経由して対物レンズ(f=11.0mm)に より試料へ集光して照射される。その反射光は 逆経路でファイバーへ戻される。リファレンス アーム,サンプルアームそれぞれの反射光は再 び光カプラを経由して干渉光として分光解析部 へ入力される。

分光解析部では入力された干渉光をコリメ ートレンズにより空間出力し,反射型ブレーズ ドグレーティング(600 lines/mm)により分光 してアクロマティックレンズ(f=50mm)経由 で InGaAs (1024 pixels, 40kHz/line)のライ ンスキャンカメラ(LSC:G10768-1024D, Hamamatsu Photonics K.K.)上へと結像する。 この分光強度信号は Camera Link バス経由で PC 側の PCI Express バスに実装したフレーム グ ラ バ ボ ー ド (PCIe-1427, National Instruments Co.)で PC 内部に取り込み,波長 軸変換と波数解析処理の演算を行って断層プロ ファイルを構築する。

こうして得られた断層プロファイルから試 料の表裏面のピーク間距離を求め,屈折率換算 することで機械厚を得ることができる。また, PCI バスへ実装した D/A コンバーター (DAC : PCI-3305, Contec Co., Ltd.)に LSC の露光 タイミングパルスを外部クロックとして入力 し LSC による断層プロファイル計測とMEMS ミラーの二軸の各制御用の DAC 出力の同期を とっている。このミラーでエリア走査を行うこ



図2 光プローブヘッド概観



図3 計測ボックス概観

とにより三次元断層画像計測が実現する。

計測装置は,PCと光プローブを除く,SLD, SLDドライバ,ファイバー干渉計部,リファレ ンスアーム部,分光解析部の全てを単一の計測 ボックスに収納している。光プローブヘッドも 30×30×20mm³(W×D×H)程度と省容積化して 設計しており,BG装置上で計測する際には, この計測ボックスから引き出している約2mの サンプルアームの光ファイバーと MEMS ミラ ー制御用のケーブルを装置上へ導入し,小型の 光プローブヘッドをワークにアプローチできる 位置へ設置するだけで計測が可能となる。光プ ローブヘッドの概観を図2に,計測ボックスか ら光プローブを引き出している状態を図3に示 す。

3 実験結果および考察

3.1 測定深度と感度計測

試料にミラーを用いて,光源の最大出力を約 25dB 相当アッテネートして,ミラーを干渉位 置付近に設置する。これにより得られたスペク トル干渉波形を図4に示す。また,この波形か ら波数解析を行い得られた断層プロファイルを 図5に示す。光源の仕様から中心波長は λω=1.55μm,スペクトル幅とセンサ素子数から 得られるLSCの素子単位の波長幅はδλ=398nm であり,これらのパラメータにより得られる測







図5 ミラーの断層プロファイル

定全深度 Zの理論値は式(1)で与えられる 5)。

$$Z = \lambda_0^2 / 4\delta\lambda \tag{1}$$

これより理論値は Z=1.51mm と見積もられる。 これは,実際に試料のミラーを移動させて実測 した全深度の約1.5mm とほぼ一致する。

波数解析にはフーリエ逆変換(IDFT)を用 いており,センサ素子数である 1024dataの IDFTにより 512data が得られる。このデータ 数と実測の測定深度より,断層プロファイルの データ分解能は 2.93μm となる。

1本の断層プロファイル計測に要する時間は LSC の露光時間に依存し,本システムの場合約 32µs である。また,図5の断層プロファイルで, ミラー位置の信号の S/N より測定感度は約 50dB であり,光源のアッテネート分と合わせ たシステム全体の感度は約75dB と見積もるこ とができる。

3.2 シリコンウェハ厚計測

板厚計測評価として,マイクロメーターによ る計測で厚さ96µm であったシリコンウェハの 断層プロファイルを取得した。この結果を図6 に示す。先に求めたデータ分解能と波形のピー ク間隔より,シリコンウェハの表面と裏面の干 渉ピーク間は光学距離で340µm となる。これ を物理的な厚さ96µm で除したところ屈折率換 算値3.54 が得られる。この値は公称されている シリコンの屈折率とほぼ一致する。





3.3 MEMS ミラーによるエリア走査

三次元計測を想定したエリア走査では,走査 平面上のデータ分解能均一化のため,縦横均等 な正方エリア計測となるように制御電圧を設定 する必要がある。使用した MEMS ミラーは電



(a) Lateral scan
 (b) Vertical scan
 図7 ミラーによるビーム走査

磁駆動型で,非共振時にはミラーの傾斜角は原 理的に制御電流に比例する。このため,リニア リティーと安定性の確保のためにミラーの駆動 方式は非共振駆動とした。尚,この際の制御コ イルのインピーダンス変化は比較的小さいこと から,DAC からの操作性を優先して電圧制御と している。

デバイス単体で測定したミラーの電圧 - 傾 斜角特性は,横走査を想定した図7(a)と縦走査 を想定した図7(b)において各々 S_L =1.583deg/V, S_V =1.006deg/Vであった。しかし,横方向走査 と縦方向走査ではミラーの傾斜により得られる ビームの振れ角は異なり,横方向では倍角でビ ームが振れ,縦方向では $1/\sqrt{2}$ となる。対物レ ンズの焦点距離fと横方向,縦方向の制御電圧 のピーク値を各 V_L , V_V として両極への走査を 考えると全走査距離 L_L , L_V は式(2),式(3)とな る。

$$L_L = 4f \tan(S_L \cdot V_L) \tag{2}$$

$$L_V = \sqrt{2} f \tan(S_V \cdot V_V)$$
(3)

一方,DAC の最大出力電圧レンジは±10V で,設定できるピーク値は10V が最大となる。 対物レンズの焦点距離 f=11mmより, L_V の最大 値は2.48mm, L_L の最大値は11.17mmと見積 もることができる。正方エリアの走査を行うた めには L_L を L_V 程度に抑える必要があることか ら,横方向の制御電圧ピーク値は縦方向の制御 電圧ピーク値の約22%である2.2V 程度に設定 することになる。

エリア走査のタイミングチャートを図8に示 す。LSC の露光タイミングパルスは32µm とな り,このパルス毎に断層プロファイルが取得さ れることになる。この断層プロファイル512本 で横方向走査1ライン分とし,ミラーの往復に より2ライン分の断層プロファイルが取得され



図8 エリア走査タイミングチャート

ることになる。このため,横方向の走査速度は 約30Hzとなり,更にこれを縦方向に512 ライ ン分走査するため,縦方向の走査速度は約 0.13Hzとなる。また,駆動波形は,横走査で はミラー可動域全域を利用するために動作方向 反転時のダンピングなどの影響を極力抑える目 的で正弦波駆動とし,後処理で軸補正処理を行 っている。縦走査は鋸波走査としている。これ により,512×512 画素のエリアの断層画像が 約8.4sで取得されることになる。

この設定で走査エリア範囲の計測試験を行った。試料には 1951-USAF(United States Air Force)規格のテストターゲット(Edmund Opt. Inc.)を用いてエリア計測し,得られた三次元 画像を平面に投影した結果を図9に示す。点線 で囲んだエリアは Group:3 の Line:6 に属し, テストターゲットの規格より 14.25lines/mm の線ピッチであり,このライン群の構成する正 方形は約 175.4 µm²相当となる。一方,この エリアの画像上の画素数は横 27 画素,縦 29 画



図9USAF テストターゲット画像

素であり,エリア全体である 512 画素相当の距離を求めると,横3.33mm,縦3.10mmとなり, 想定した 2.48mm²よりも拡がっていることが確認された。原因として,対物レンズを設置する際に MEMS ミラーとレンズ間の距離がレンズの焦点距離と完全に一致していないことが考えられる。また,この構成でのミラーの縦走査では,原理的にビーム走査は円弧状となるため,画像には円弧状の歪が認められる。このため,平面上の寸法が重要となる計測用途では何らかの位置補正処理が必要である。

3.4 シリコンウェハ断層計測

測定システムを BG 加工装置上へ搭載して機 上での三次元計測実験を行った。試料として IC の前工程後に 10μm 厚程度まで BG 限界加工を



図 10 機上計測によるウェハ断層画像 行ったシリコンウェハを用意した。試料には所 々クラックが認められ,ダメージのある状態で ある。測定画像を図 10 に示す。画像サイズは 3.33×3.10×0.23mm³(X×Y×Z)である。この画 像から,研削面であるシリコン表面と,シリコ ンと IC プロセス層との界面が明瞭に観察でき る。また,中央部に入るクラックも明瞭に確認 でき,このクラック部には段差が生じており, 画像データから約 4.4µm と計測できた。また, ウェハ厚も約 10.2 µm であることが分かった。

次に,内部クラックの観察評価として,約 96 µm に BG 加工したダメージのないウェハに 外力でクラックを入れたサンプルを作成した。 この試料は平面上に設置するとクラックが閉じ



図 11 ウェハのクラック画像

て表面の観察ではクラックが認識できない状態 の試料である。測定画像を図 11 に示す。画像 サイズは 3.33×3.10×0.35mm³(X×Y×Z)であ る。本手法による計測でも,ウェハ表面にはク ラックと思われるラインなどは認められない。 しかし,内部の透過画像にはプロセス面にクラ ックが明瞭に認められる。画像データから,こ のクラック幅は約 200μm であることが分かっ た。

4 結 言

本研究では,BG 加工機上でのシリコンウェ ハの厚さ計測及び欠陥計測を目的に近赤外光源 を用いた全ファイバー型干渉系を構築し,次の 内容を確認した。

- 1. 試料にミラーを用いて計測した断層プロフ ァイルにより測定全深度を実測したところ 約1.5mm で,光源の中心波長と分光器の波 長分解能から得られる理論値1.51mmとほ ぼ一致した。
- 同様に,測定深度と解析後のデータ数から 断層プロファイルにおけるデータ分解能は 2.93µmとなる。
- 断層プロファイル1本の計測時間は,LSC の露光時間から約 32μs となる。512×512 のエリアの断層画像計測では約 8.4s とな る。
- ミラーの干渉波形の S/N と光源のアッテネ ート分より,システム全体の感度 75dB で あった。
- 5.シリコンウェハの板厚計測を行い,測定さ

れた光学距離とウェハの機械厚の比から屈 折率 3.54 が得られ,公称されているシリコ ンの屈折率と一致することを確認した。

- 6. 断層プロファイル計測と MEMS ミラー走 査を同期し、ミラー制御条件を検討して 2.48mm²のエリア走査になるよう設計した ところ、撮影画像の実測で 3.33×3.10mm² となることが確認された。不一致の原因と して、ミラーとレンズ間の距離がレンズの 焦点距離と一致していないことが考えられ る。
- 7. MEMS ミラーの縦走査は,原理的に円弧状 の走査となるため,画像平面には歪が生じ ることが確認された。
- 8. シリコンウェハの断層画像計測を行い,ウ ェハ表面と IC プロセス面との界面が観察 でき,内部クラックも明瞭に可視化される ことが確認された。

文 献

- 1) 丹野直弘:光学,28(1999)116-125.
- 高橋義行他:山形県工業技術センタ 一報告, No.40(2008)36-40.
- 高橋義行他:山形県工業技術センタ 一報告, No.39(2007)24-28.
- (4) 渡部善幸 他:山形県工業技術センタ ー報告, No.40(2008)31-35.
- 5) B. E. A. Saleh, and M. C. Teich.: Fundamentals of Photonics, Wiley Interscience, 1991, 996p.

微小流路反応管を用いた溶存有機物の紫外線分解・検出デバイスの開発

【MEMS 技術を用いた水質検査用マイクロ化学チップの開発】

岩松 新之輔 阿部 泰 渡部 善幸 小林 誠也

UV Degradation and Electrical Detection of Dissolved Organic Compounds using Microchannel Reactor

Shinnosuke IWAMATSU Yutaka ABE Yoshiyuki WATANABE Seiya KOBAYASHI

1 緒 言

マイクロ化学チップの特徴は,マイクロチ ャネルと呼ばれる微細な流路によりミクロンオ ーダーの化学反応空間を形成し,従来のマクロ スケールの化学反応では得られない高効率,高 収率,省エネルギーな反応プロセスを実現する ことにある 1)。本研究では,微小流路内での分 析対象として,超純水の管理指標として用いら れている全有機炭素量(TOC)に着目した。-般に TOC の分析には,公定法である燃焼酸化・ 赤外分析方式が用いられているが,この測定原 理を利用した装置は、高価で大型なものとなり、 測定原理上,連続分析が困難であることから, 簡易法である紫外線酸化・導電率測定方式が注 目されている。同方式は, 簡易な構成で連続分 析が可能であり,比較的安価に装置を作製でき ることから,各方面でニーズが高まっている汎 用・携帯型の TOC モニタのベースとなる測定 原理として期待されている。

そこで本研究では,紫外線酸化・導電率測定 方式を用いた小型 TOC モニタの開発を最終的 な目標として,TOC 分析用マイクロ化学チップ の要素技術開発,開発素子を用いた応用技術開 発に取り組んだ。

2 実験方法

2.1 デバイス作製

マイクロ化学チップは,マイクロチャネル基 板と電極基板を個別に作製し,電極基板により マイクロチャネルを封止する構造とした。デバ イス基板には板厚 1mm,直径 50mmの合成石 英ウェハを用いた。マイクロチャネルは,バッ ファードフッ酸(NH4F:HF=10:1)を用い た等方性ウェットエッチングにより形成した。

電極基板には,微小櫛形電極,薄膜抵抗温度計, 微小櫛形電極とホイートストンブリッジ接続す るための薄膜抵抗を形成した。微小櫛形電極に は, Au/Cr 積層膜を用いた。電極幅 250µm, 電 極間距離 50μm は一定値とし,電極総本数は4, 8,16,32本の4水準とした。薄膜抵抗温度計 には, Au/Cr 積層膜及び Ti 膜を用いた。配線 幅は 20µm の一定値とし, 配線長は 155, 226, 298mm の 3 水準とした。マイクロチャネルの 封止は,電極基板上に形成した接着層(ASAHI GLASS, CYTOP CLT-809)を介して150 , 4MPa で圧着することにより行った。図1に試 作したマイクロ化学チップと各素子の構造を示 す。作製したチップは、プリント基板への接合、 ワイヤボンディング,コネクタの接続を行い, 以後の特性評価に用いた。



図1 デバイス構造

2.2 微小櫛形電極

導電率特性の評価には,ロックインアンプ (NF,LI5640)を用いた。評価電極と電極セル 抵抗より十分に小さい 1kΩの参照抵抗を直列 に接続し,その両端にファンクションジェネレ ータ(NF,WF1974)を用いて 2Vp-p,1kHz の交流電圧を印加した。そして,ロックインア ンプにより参照信号と同相成分の電圧を検出 し,測定試料の純抵抗に由来する電流値を算出 した。測定系の概要を図2に示す。被測定水の 導電率は,KCIにより1~50μS/cmに調製した。 送液流量の制御には,シリンジポンプを用いた。 流量特性は,測定試料の導電率を一定に保持し た条件で送液流量を5~100μL/minの範囲で 変動させ,各流量における出力電流値と流量依 存する出力変動を測定することにより評価し た。



2.3 薄膜抵抗温度計

金属薄膜抵抗温度計の評価には四端子抵抗測 定法を用いた。直流電源(ADVANTEST, R6144)を用いて1mAの定電流を金属薄膜抵 抗体に投入し,その際の電圧降下から抵抗値を 算出した。温度特性の評価は,送風オーブン (ADVANTEC,FV320)を用いて温度制御を行 い,デバイスが熱平衡に達してから各温度にお ける抵抗値を測定した。温度範囲は30~80 と した。また,測定した抵抗値から電気抵抗率の 温度係数を算出し,理論値との比較を行った。 金属薄膜としては,Au/Cr(2000 /500)及び Ti(2000)を用いた。

2.4 有機物分解特性評価

有機物分解特性の評価は,分解により生じた 導電率の変化をマイクロチャネル内に配置した 微小櫛形電極により検出し行った。初めに入口 側の微小櫛形電極により分解前の導電率を測定 した。その後,紫外線照射部となるマイクロチ ャネルへ測定試料を導入し,紫外線酸化による 分解反応を進行させた。最後に出口側の微小櫛 形電極により分解後の導電率を測定し,分解前 後の導電率の差から有機物分解特性を評価した。紫外線光源としては低圧水銀ランプを用いた。測定試料の単位体積当たりの紫外線照射時間は0~250sとし、シリンジポンプの流量により制御した。有機物としては、1000ppbCのエタノール及び2-プロパノールを用いた。

3 実験結果および考察

3.1 微小櫛形電極の特性評価

微小櫛形電極の導電率特性評価の結果を図 3 に示す。評価は流量 10µL/min で行った。グラ フのプロットの凡例は電極総本数を示してい る。特性評価の結果,全ての電極水準で導電率 に対応した出力応答となり,1~50µS/cmの範



- 27 -

囲では直線的な応答が得られたが,100µS/ cm 以上の高導電率域においては応答の非線形化が 見られた。この要因としては、測定試料由来の 抵抗が低い高導電率域では,電極界面由来の電 気二重層容量や電荷移動抵抗等の誤差成分の影 響が顕著に現れたためと考えられる。以上の結 果から、バックグラウンドとなる誤差成分が混 入するために, 広範囲での直線性の確保は困難 であることが明らかとなった 2).3)。一方で測定 範囲を限定して測定を行った場合は,定量的な 評価が可能であることが示された。本研究の分 析対象である ppb オーダーの TOC 測定では, 導電率としては 50µS/cm 以下の測定が必要と なる。図3(b)の結果から,高い直線性が確保さ れていることが確認でき,本試作の櫛形電極を 用いた TOC 分析が可能であることが示された。

流量特性評価の結果を図4に示す。一般に平 行平板電極を用いた導電率測定では,流量変化 が発生した場合,対向する電極間での被測定物 の流速が変化するため,出力値が変動すること が知られている。本試作の微小櫛形電極におい ては,流量5~100µL/minの範囲では出力値の 変動は見られなかった。安定性をもたらした要 因としては,対向する電極が同一平面上に形成 されているため,電極間での流速変化が発生し ない構造となっていることが考えられる。また, マイクロチャネル内では,放物線型速度分布の Hagen-Poiseuille 流れとなるため,電極が形成 されている壁面付近での流速は,平均流速より も低くなる¹⁾。そのため流量変化による影響が,



図4 流量特性評価

顕著に表れなかったものと考えられる。以上の 結果から,特性評価を行った5~100µL/minの 流量範囲では,一定の出力応答が得られるため 同一の検量線により定量できることが明らかと なった。

3.2 薄膜抵抗温度計の特性評価

特性評価の結果を図5に示す。金属薄膜の抵 抗値は, Au/Cr が 2~6k , Ti が 40~90k となり,全ての水準が電気抵抗率文献値と配線 形状より算出した理論値よりも高い値となっ た。Au については,基板との密着性を向上さ せるために Cr との積層構造となっており, そ のために抵抗値が高くなったと考えられる。Ti については,表面酸化により不動態皮膜が形成 され,一部絶縁体を形成しているために抵抗値 が高くなったと考えられる。一方,薄膜抵抗体 の温度特性については,全ての水準で抵抗値が 温度に対して直線的に変化することが明らかと なった。この結果から金属薄膜を用いた四端子 抵抗測定によりマイクロ化学チップ上の温度モ ニタリングが可能であることが示された。次に 各金属の電気抵抗率の温度係数を算出し, 文献 値との比較を行った。その結果を表1に示す。 全ての実測値が文献値より低い値を示し,温度 当たりの電気抵抗率の変化が低下していること



図5 金属薄膜抵抗の温度特性

表1 体積固有抵抗率の温度係数 (1/K)

	Au2000	Ti 2000
理論値(0~100)	4.00×10 ⁻³	3.47×10-3
実測値 20/40	1.15×10-3	1.27×10-3
実測値 20/20	1.14×10 ⁻³	1.33×10-3
実測値 20/10	1.14×10 ⁻³	1.17×10 ⁻³

が分かった。この結果は,バルクと薄膜の物性 の違いによるものと考えられる。物性値の違い をもたらしていると考えられる結晶構造等の薄 膜特性については,今後検討を行う予定である。

3.3 有機物分解特性評価

有機物分解試験に用いた低圧水銀ランプは, 紫外光を主とした光源であり,輝線スペクトル として 184.9nm, 253.7nm の波長を持つ。紫外 線による有機物分解のメカニズムは,はじめに 溶存酸素から発生したオゾン分子が、紫外線酸 化により酸素ラジカルに活性化される。次に, 酸素ラジカルと水分子の反応により発生したヒ ドロキシラジカルが有機物を分解すると考えら れている。一般にエタノール等のアルコール類 の反応では,初めに低分子有機酸等への分解が 見られ、それに伴い溶液中の導電性物質の濃度 が増加するため導電率が上昇する。さらに反応 が進行すると低分子有機酸等が炭酸イオンヘ分 解し,導電率の減少が観察される。この分解に 起因する導電率変動をマイクロチャネル内に配 置した微小櫛形電極により測定した。 1000ppbC のエタノール及び 2-プロパノールの 試験結果を図6に示す。エタノールの分解プロ ファイルを見ると、はじめに導電率の上昇が観 察され,照射時間75sで最高値が得られ,その 後減少に転じた。導電率の上昇は、エタノール が酢酸やギ酸等の有機酸へ分解した結果と考え られ、その後の導電率の減少は、有機酸が炭酸



イオンまで分解したことにより導電性物質の濃 度が減少したためと考えられる。一方,2-プロ パノールは,エタノールと比較して難分解性で あるために本実験では低分子有機酸への分解に よる導電率の上昇のみを観察することができ た。以上の結果により,適正な紫外線照射時間 を選択することにより,マイクロチャネル内で の有機物の分解・検出が可能であることが示さ れた。

4 結 言

紫外線酸化・導電率検出方式を測定原理とし て用いた TOC 分析用マイクロ化学チップを試 作し,特性評価を行った。

1. 合成石英基板へのマイクロチャネル形成技術を確立した。

2.1~50μS/cmの範囲で直線的な応答となり, 流量 5~100μm/minの範囲で一定の出力が得ら れる微小櫛形電極を作製した。

3. Au/Cr 及び Ti 薄膜を用いた金属薄膜温度 計を作製した。

4.ロックインアンプを用いた高感度導電率測 定系を構築した。

5.四端子抵抗測定によるマイクロ化学チップ 上温度測定技術を確立した。

6.集積化マイクロ化学チップを用いた有機物 分解・検出を実現した。

文 献

- 1) 北森他:マイクロ化学チップの技術と応用, 丸善(2004)
- 2) W. Olthuis et al. : Sensors and Actuators B 24-25(1995)252-256
- 3) Roberto de la Rica et al. : Electrochemistry Communications 8(2006)1239-1244

CNT を含有した機能性複合 Ni めっき被膜の開発

- パルス電解めっきによる被膜形成の検討 -

【(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成 18 年度産業技術研究助成事業】

三井 俊明 鈴木 庸久 加藤 睦人 藤野 知樹 佐竹 康史 齊藤 寛史

Development of Ni-Based CNT Composite Electroplating

- Study on the Composite Film Plated by Periodic Reverse Pulse Electrolysis -

Toshiaki MITSUI Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATOH Tomoki FUJINO Yasufumi SATAKE Hiroshi SAITO

1 緒 言

機械的強度,熱伝導性等,種々の物理特性に 優れたカーボンナノチューブ(CNT)を複合させ た有機,無機材料が盛んに開発されており,実 用化が期待されている。我々はこれまでに、ダ イヤモンド電着工具や放電加工用電極への応用 を目的として, CNTを強力超音波によりめっき 液中で均一に分散させて金属被膜と共析させる ことにより, 砥粒保磁力や電極の低消耗化に優 れた複合めっき被膜が得られることを報告して きた1~3)。得られる複合めっき被膜の特性をさ らに向上させるためには膜中のCNTの含有率 を制御し, 増加させることが有効と考えられる が、膜中のCNT含有率は主にめっき液中のCNT 濃度に依存するため,添加量には限界があり, また、CNT添加量の増加による凝集やめっき液 の粘性増加などの課題がある。

本研究では、めっき液中のCNT添加量を変え ずに析出する複合めっき被膜のCNT含有率を 上げる手段として、PR(periodic reverse)パ ルス電解めっき法を検討した。この電解法では

めっき浴	スルファミン酸ニッケル浴 Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ • 4H ₂ O :500g/L NiCl• 6H ₂ O : 4g/L , H ₃ BO ₃ : 33g/L , 添加剤
CNT	Nanocyl製MWCNT 直径10nm , 長さ0.1~10µm
CNT量g/L	1g/L
攪拌方法	超音波振動(ホーン方式,27kHz,200W)
浴温度	45
電流密度	直流(5 A /dm²) , PRパルス
作用極(被 めっき材)	SUS304板 (10mm x 10mm)
対極	円筒状Ni板

表1 めっき条件

作用極においてカソード析出した複合Ni被膜 の一部を,続いて行うNiのアノード溶出により 再溶解させる。このとき,取り込まれたCNTは ある程度被膜中に残留すると考えられため,こ の工程をパルス波形で繰り返して行うことによ り,Niとともにめっき被膜中に取り込まれる CNT量の増加が期待される。作成した複合めっ き被膜については,種々の方法でCNTの含有量 についての評価をおこなった。また,膜の特性 として被膜硬さについて評価を行った。

2 実験方法

行っためっきの条件を表1に,また,用いた 電解セルの模式図を図1にそれぞれ示す。電解 液にはスルファミン酸ニッケルを用い,予め分 散された状態のCNT分散液を1g/Lとなるよう に添加した。作用極(被めっき材)にはSUS304 を用い,ストライクめっきを行った後,電解セ ルの中央底部に設置した。また,対極には円筒 状 Ni 板を用いてセルの周囲に設置した。

これまでの研究から,めっき処理中にCNTを 分散させるためには強力超音波攪拌が非常に有



効であることが分かっている³。そこで,チタ ン合金製超音波ホーンを作用極の上部10mmの 位置に設置し,常に超音波攪拌を行いながらめ っきを行った。

電解は電流制御で行い, 直流電解時には5 A/dm²で40分, また, PRパルス電解時にはカソ ードとアノードの時間の比が2:1となる条件で 電流密度はいずれも5A/dm²となるようにして 120分おこなった。パルスの周波数は6.67Hzお よび667Hzの条件で行った。また, PRパルス電 解のみによるめっき被膜への影響を調べるため に, CNTを添加しない条件でも実験を行った。

得られた複合めっき被膜の表面観察は電子 顕微鏡(SEM:日本電子製JXA-8800)で,また 極表面付近のC量の測定は光電子分光分析装置 (XPS:アルバック・ファイ製ESCA5600ci) により行った。さらに表面から約10µmまでの プロファイル測定はグロー放電発光分析装置 (GD-OES:堀場製作所製GD-profiler)を用い て行った。また,被膜断面の硬さ測定をマイク ロビッカース硬さ試験機(アカシ製HM-124) により行った。



5μm

図2 めっき被膜の表面 SEM 像

直流 (a):CNT 0g/L,(b):CNT 1g/L PR パルス(667Hz)(c):CNT 0g/L,(d):CNT 1g/L PR パルス(6.67Hz)(e):CNT 0g/L,(f):CNT 1g/L

3 実験結果および考察

種々の電解条件で得られためっき被膜表面の SEM 像を図2に示す。PR パルス電解の影響の みについて着目すると,667Hz では大きな変化 は見られなかったが,6.67Hz では表面の凹凸 及び結晶粒径の拡大が観察された。CNT 添加の 影響については直流において表面の平滑化が観 察されたが,PR パルスではいずれの周波数で も微細な凹凸が現れる結果となった。これはア ノード側で Ni の溶出が起こる際に,被膜中に 取り込まれた CNT が表面形状に影響したもの と考えられる。また,得られためっき皮膜の目 視による観察では CNT 添加 PR パルス 6.67Hz の条件でのみ,表面の黒色化が見られた。

通電した電気量が全てNi²⁺から金属Niへの 還元析出に使われたとして,得られた被膜の質 量から計算した電流効率を図3に示す。直流条 件ではCNTの有無に係らず約96%であった。一 方,PRパルス電解条件ではいずれもCNTの添 加により電流効率の低下が確認された。特に 6.67Hzでは84%と低い値となり,この原因とし ては,アノード溶解の際にめっき被膜表面から ある程度のCNTの脱離が起こり,CNTに付着し たNiが同時に脱離したことが考えられる。

次に複合メッキ被膜中のCNTの含有率を調 べるため,XPSにより表面およびArイオンスパ ッタによる深さ方向でのC量測定を行った(図 4)。PRパルス電解6.67hzでは表面のC濃度が 50%程度で非常に高く,表面にCNTが多く存在 していることが示唆される。また,スパッタで 深さ方向のプロファイル分析を行った場合に



図 3 各めっき条件での電流効率 (CNTの影響)

は,直流条件では約3分のスパッタでXPSの検 出限界以下となるが,PRパルス条件では30分の スパッタ後もピークとして確認できる量のCが 存在していることが分かった。

また,同様に表面近傍でのCNT量を調べるた め,GD-OESによる分析を行った。5μmの深さ でのC量を,これまでの研究³⁾で得られている, めっき液中のCNT濃度を変えて直流めっきを 行った各条件と比較すると(図5),PRパルス めっき6.67Hzでは0.0195wt%であり,めっき液 中のCNT濃度が5倍の条件よりも多くのCNT を被膜中に取り込まれたことが分かった。CNT 濃度5g/Lのめっき液は粘性が高くCNTを均一 に分散させる条件としては問題があると考えら れるため,本研究で用いたPRパルス電解めっき はめっき液中のCNT濃度を上げずに,生成する 被膜中のCNT含有率を上げる有効な手段であ る。

一方, PRパルスめっき667HzではCNT含有 率は直流の場合よりやや低下する結果であっ た。このことから,緒言で述べたようなCNT濃 縮のプロセスを経るには,一周期でのカソード 析出の際にある程度のめっき膜成長が必要であ ることが示唆された。

各条件で得られためっき被膜を樹脂包理した 断面試料を作製し,被膜断面のビッカース硬度 を測定した結果を図6に示す。PRパルスの影響 のみに着目すると,何れの周波数でも直流条件 より硬くなることが確認された。しかし,CNT 添加の影響は各条件により全く異なり,直流め っきではこれまでの報告と同様に硬さが大幅に 向上したが,PRパルスめっきでは667Hzでほぼ 同じ,CNT含有率の向上した6.67Hzで逆に硬さ の低下がおこった。これは,複合皮膜の硬さを 決定する要因はCNTの含有率だけでなく,Ni 結晶の結晶粒サイズや内部応力等によるためと 考えられ,今後最適な条件を検討する必要があ る。

4 結 言

PR パルス電解めっきを行うことにより, 複 合 Ni 被膜中の CNT 含有率を上げることが可能 となった。含有率が向上した条件でも被膜断面 のビッカース硬さは向上しなかったため, 最適 条件を検討する必要がある。今後, 砥粒保磁力



図5 各条件で成膜した複合めっき被膜 中のC含有率



など他の特性についても評価したい。

文 献

- 1) 鈴木庸久他:山形県工業技術センター 報告, No.38 (2006)1-10.
- 2) 鈴木庸久他:山形県工業技術センター 報告, No.39 (2007)1-4.
- 3) 鈴木庸久他:山形県工業技術センター 報告, No.40 (2008)8-11.

レーザ溶接法による異種金属接合技術の開発 【自動車関連産業集積促進事業】

鈴木 剛

Development of different kind of metal joint technology by laser welding method

Takeshi SUZUKI

1 緒 言

機械や構造物をより高性能,高機能化するた め,異なる特徴を持つ金属材料を接合により複 合化し,材料自体を高性能化,高機能化するこ とが必要となっている。金属材料を接合する方 法は,アーク溶接に代表される溶融接合する方 法は,アーク溶接に代表される溶融接合法,加 散接合や摩擦撹拌接合といった固相接合法,リ ベットやボルト締結等の機械的接合法など様々 な手法が上げられるが,生産性や製品の軽量化 の面で溶融接合法が求められる場合が多い。し かし、異種金属材料の接合に溶融接合法を用い た場合,選択した材料の組み合わせによって, 脆弱な金属間化合物の生成や熱影響部の硬さの 上昇,耐食性の低下などの問題が生じる。

レーザ溶接法は溶融接合法に分類されるが, 高エネルギー密度のビーム熱源が溶接材料に対 し高指向性で溶接を行うため,溶接ビード,熱 影響部が非常に小さくできる特徴がある。この ため溶接の分野で急速に用いられ,異種金属接 合においても有効であると考えられる。

本研究では,金属材料の複合化による高付 加価値化を目指し,レーザ溶接法を用いて異種 金属材料の溶融接合実験を行った。実験で得ら れた試験片の溶接部金属組織観察や,引張試験 による強度試験を行い,最適な溶接条件につい て検討を行った。

2 溶接母材の選定

溶接する異種金属母材は,球状黒鉛鋳鉄 FCD450 相当(以下 FCD と記述)とオーステ ナイト系ステンレス鋼 SUS304(以下 SUS と 記述)の組み合わせを選定した。FCD と SUS との溶融接合を行った場合,FCD 側溶接部に は脆弱な金属間化合物が晶出し,SUS 側界面 ではクロム炭化物が析出し耐食性が劣化するこ とが知られている¹⁾。本実験では,レーザ溶接 法を FCD と SUS との溶接に用いた時の,溶 接部界面の金属組織が受ける影響について調査 を行った。

3 レーザ溶接機の選定

本実験では,以下に示す2種類のレーザ加 工機を用いて実験を行った。

炭酸ガスレーザ加工機:三菱電機製 ML806T3(福島県ハイテクプラザいわき技術 支援センター所有:福島県いわき市)

ファイバーレーザ加工機: IPG 社製 YLR-5000 ((株) レーザックス所有:神奈川 県横浜市)

それぞれの加工機で FCD 板材へのビードオ ンプレート試験を行い,得られた試験片の溶接 部断面の金属組織を調査した。図 1 に炭酸ガ スレーザ加工機とファイバーレーザ加工機を用 いて FCD 板にビードオンプレート試験を行っ た時の溶接ビード外観写真及び溶接条件を示 す。図 2 に溶接ビード断面金属組織写真を示 す。また比較のため MAG 溶接法を用いてビー ドオンプレート試験を行った時の溶接ビード外 観及び断面組織写真も図 1 及び図 2 に示す。 炭酸ガスレーザ加工機の溶接条件はレーザ出力 1.5kW,溶接速度 100cm/min,焦点位置は材 料表面とした。ファイバーレーザ加工機の溶接 条件はレーザ出力 5kW,溶接速度 350cm/min, 焦点位置は材料表面から下に 2mm である。

2 種類のレーザ加工機で溶接した溶接ビード と MAG 溶接のビードを比較すると,レーザ加 工機で溶接したものはビード幅が狭く溶込みが 深くなった。レーザ溶接は一般的なアーク溶接 である MAG 溶接比べ,溶接部に対し局所的に 高エネルギーを加えることが可能である。その ため,アーク溶接に比べビード幅が狭く溶込み の深い溶接が可能になる。

同じレーザ溶接でも炭酸ガスレーザ加工機と ファイバーレーザ加工機の溶接ビードを比較す ると、ファイバーレーザ加工機で溶接したビー ドは,炭酸ガスレーザ加工機で溶接したビード より溶込みが深くなった。ファイバーレーザは 半導体(LD)励起の固体レーザで,従来のLD 励起の固体レーザに比べ発振効率が高く,高輝 度の LD の開発や,二重構造のファイバー自体 で励起しながら冷却を行うといった最新のレー ザ技術が用いられている。この技術により,こ れまで LD 励起固体レーザの課題であったレー ザ励起時に発生する熱によりレーザビーム集光 性の低下が改善され,高出力でも高効率で集光 性の優れたレーザビーム品質が得られるように なった^{2),3)}。炭酸ガスレーザは高出力でのビ ーム集光性は従来の LD 励起固体レーザよりも 優れてはいるが、今回の実験で炭酸ガスレーザ との比較においても,ファイバーレーザのビー ムは高出力でもビーム品質が良く,ビームが広 がらないことが分かった。

この結果より,実験ではファイバーレーザ加



図2 ビードオンプレート試験の
 ビード断面金属組織写真
 a)炭酸ガスレーザ溶接
 b)ファイバーレーザ溶接
 c)MAG溶接



<u>炭酸ガスレーザ溶接の溶接条件</u> 出力:1.5 k W 溶接スピード:100cm/min シールドガス:Ar

<u>ファイバレーザ溶接の溶接条件</u> 出力:5kW 溶接スピード:350cm/min シールドガス:Ar

<u>MAG溶接の溶接条件</u> 溶接電流:110A 溶接電圧:22V 溶接スピード:60cm/min シールドガス:Ar+20%CO2 パルス有り

図1 2種類のレーザ加工機及びMAG溶接のビード外観写真と溶接条件

	11	1	11	$\uparrow\uparrow$	1	
ビード						10mm

図3 ファイバーレーザ加工機によるビードオンプレート試験体の エックス線探傷試験写真

工機を用いて実験を進めていくこととした。

図 3 にファイバーレーザ加工機を用いてビ ードオンプレート溶接試験を行った試料のエッ クス線探傷試験の結果を示す。溶接ビードの進 行方向と直角に微細な割れが発生している。レ ーザ溶接のビードオンプレート試験は,溶加材 を使用していないため,レーザ光による急熱急 冷で母材の FCD に割れが発生したと考えられ る。一般に FCD 等の鋳鉄を溶接する場合,Ni 系の溶加材や溶接棒を用いて割れ欠陥を防止す る溶接方法が用いられる⁴)。レーザ加工機を用 いて FCD を溶接する場合も,溶接部での割れ 発生を防止するための金属を,相手側母材との 溶接面にインサート材として挿入する必要があ る。

4 ファイバーレーザ加工機を用いた 溶接実験

4.1 実験方法

ファイバーレーザ加工機を用いて, FCD と SUS との溶接実験を行った。図 4 に溶接継手 形状と材料寸法の概要図を示す。FCD 母材寸 法は100 × 100 × 6.5mm, SUS は100 × 100 × 6.0mm のものを使用した。継手形状は FCD 母材端面と SUS 母材端面を突き合わせて溶接 する突合せ溶接とし,開先加工無しの I 形開先 とした。ルートギャプはとらず,図4に示す 材質と厚さのインサート材を組合せて溶接部に 挟み溶接を行った。インサート材には, FCD 側溶接界面において,溶接による急熱急冷で晶 出する硬くて脆いレデブライト層の晶出を抑制 するため,溶接部で炭素の拡散を抑制すると考 えられている Ni 箔を用いた。また, FCD 母材 の炭素が SUS 母材に拡散し, SUS 母材中のク ロムと結びついてクロム炭化物が析出すること





溶接条件は,レーザ出力 4.5kW,溶接速度 100cm/min,焦点位置を材料表面から下に 3mm とした。レーザ狙い位置はインサート材無しの 場合は母材と母材の溶接部中央,インサート材 を用いた場合はインサート材の中央とした。シ ールドガスは Ar を用い,流量を 30L/min とし た。

溶接は母材表面からの 1 パスとし, 裏面ま での溶込みが出来るよう溶接条件を設定した。

4.2 実験結果

図5にインサート無しの直接接合の試験体, 厚さ 0.5mm の Ni 箔をインサート材に用いた 試験体,厚さ 0.5mm の Ni 箔と厚さ 0.5mm の 銅箔をインサート材に用いた試験体の,溶接部 外観写真とエックス線探傷試験結果を示す。

ビード幅は直接接合を行った試験体のビード が最も細くスパッタの発生も直接接合が一番少 なかった。エックス線探傷試験結果から,直接 接合では溶接ビードの進行方向と直角に微細な 割れが発生している。レーザ光が FCD 母材に 直接当たるため,溶接時の急熱急冷で FCD 母 材側に割れが発生し, SUS 側に割れが進展し たものと考えられる。Ni のみをインサート材 に用いた試験体は,割れは発生していないが, ビード中央にブローホール状の欠陥が多数発生 している。一方, Ni と Cu を同時にインサー ト材として使用した試験体では、割れやブロー ホール状の欠陥は発生しなかった。Niは Cu に比べてレーザ光の吸収率が高い⁵⁾。このため, 同じ溶接条件でも Ni のみをインサート材に用 いた試験体の方の溶接部は Ni が急激に昇温 し,一部ガス化したものが急冷され溶接ビード 内部にブローホール状欠陥として残ったものと 考えられる。

図 6 に直接接合の試験体と Ni 箔(0.5mm)+ Cu 箔(0.5mm)をインサート材に用いた試験体 の溶接部断面マクロ写真と FCD 側界面の顕微 鏡組織写真を示す。どちらの試験体においても FCD 側界面にレデブライト層の晶出が見られ た。また, FCD 側母材基地中のパーライトの 形状が溶接熱の影響により崩れていた。パーラ イト形状の崩れた部分を熱影響部とした。

直接接合と Ni 箔(0.5mm)+Cu 箔(0.5mm)を



図5 ファイバーレーザ加工機を用いたFCDとSUSとの溶接試験体の外観写真とエックス線透過写真



図6 ファイバレーザ加工機を用いた溶接試験体の 断面マクロ写真とFCD側溶接部界面の顕微鏡組織写真

インサート材として用いた試験体の,溶接部 FCD 側に晶出したレデブライト層幅を比較す ると,インサート材を用いた試験体の方が狭く なった。また,熱影響部長さもインサート材を 用いた試験体の方が短くなった。レデブライト 層幅が狭くなった原因として,インサート材の Ni が溶接部でのレデブライト晶出を抑制した ことに加え,インサート材を挟むことでレーザ の狙い位置が FCD 母材より離れるため,FCD 側の溶融量が減少したためと考えられる。また 熱影響部幅が狭くなった原因は,レーザの狙い 位置が FCD 母材より離れたためと考えられ る。

溶接部の機械的性質を調査するため,それぞれの試験体から図7に示す形状の引張試験片を採取し引張試験を行った。引張試験の結果を図8に示す。破断位置はすべての試験片でFCD 側溶接界面であった。引張強さ,伸びともにインサート無しの直接接合が最も低い値となった。直接接合では溶接部に微細な割れが発生していることに加え,FCD側のレデブライト層の晶出が多いためインサート材を用いた試験片よりも値が低くなったと考えられる。

5 結 言

炭酸ガスレーザ加工機及びファイバーレーザ 加工機を用いて,FCDとSUSとの異種金属接 合を行い,溶接界面について解析したところ以 下のような結果が得られた。

- 1)ファイバーレーザ加工機は炭酸ガスレーザ に比べ高出力でもレーザのビーム品質が良 いため、ファイバーレーザ加工機を用いた 方が炭酸ガスレーザ加工機よりも、幅が狭 く、溶込みの深い溶接ビードが得られる。
- 2)インサート材を用いない直接接合を行った 場合,レーザ光による急熱急冷で溶接部に 微細な割れが発生する。溶接界面にインサ ート材を挟むことで、割れを防止するとと もに,鋳鉄側の熱影響部幅と金属間化合物 層の幅を狭くすることが出来る。
- 3)インサート材に Ni を単独で用いた場合, 溶接部ではブローホール状の欠陥が発生した。Ni と Cu を同時に用いることでブロ ーホール状の欠陥は少なくすることが可能 である。



図7 引張試験片写真



- 4)機械的性質では、インサート材を用いない 直接接合よりもインサート材を用いて溶接 を行った試験片の方が引張強さ及び伸びと もに増加した。
- 5)ファイバーレーザ加工機を用いて異種金属 を接合するための基礎的なデータが得られ た。

文 献

1)鈴木剛,平塚貞人,堀江皓,森谷茂,中村満
 :鋳造工学,第 77 巻(2005)第 5 号,314 頁

- 2)片山聖二,塚本進,望戸実:溶接学会誌, Vol.72, No.8,4頁
- 3)宮本勇:溶接学会誌, Vol.72, No.8, 13 頁 4)溶接・接合技術 Q&A1000:溶接・接合技術

Q&A1000 編集委員会,㈱産業技術サービス センター,474 頁

5)溶接・接合便覧,第2版,溶接学会編,326 頁

県産砕石粉のデータベース化 【平成 20 年度 価値創造型研究開発推進事業】

豊田 匡曜 藤野 知樹

Making of database of Crushed Stone Powder

Masaaki TOYODA

Tomoki FUJINO

1 緒 言

県内には砕石製造事業所が約40事業所あり, 骨材には向かない微粉が発生している。乾式で 排出されるものは砕石粉,湿式のものは脱水ケ ーキやスラッジと呼ばれる。本報では便宜的に どちらも砕石粉と呼ぶ。砕石製造事業所では, 砕石粉をタイルの原料等として利用することを 進めてきたが,発生量が膨大なことや事業所毎 に性状が異なることから,大部分を埋め戻しに より堆積しているのが現状である。

これまで筆者らは,5 事業所の砕石粉につい て組成や焼結体の強度を明らかにした¹⁾。県内 事業所の大部分が未調査であることから,全事 業所の排出量や性状を把握することが利用拡大 につながると考えられた。

全国的には,砕石粉をコンクリート原料とし て利用しようとする JIS 化の動きがある。2002 年に JIS の前身となる TR A 0015「コンクリー ト用砕石粉」が公表され,2009年3月には JIS A5041 として制定された。

本研究では,砕石粉の有効利用を目指すため, 県産砕石粉の基礎的な性状をデータベースとし てまとめることとした。各事業所を訪問し,砕 石粉の分離方法や排出量を聞き取りした。性状 試験として,組成分析と焼成試験,湿分,密度, メチレンブルー吸着量,ふるい残分試験を行っ た。砕石粉以外の県産の窯業系副産物について も調査を行い,いくつかの知見を得たので報告 する。 2 実験方法

2.1 聞き取り調査

調査対象は,採石生産量一覧(県産業政策課) において,平成17年度に砕石の項目で生産が 確認された43事業所およびその他窯業原料を 製造する5事業所とした。聞き取りの項目は, 原石の種類,砕砂と砕石粉の分離方法,砕石粉 等の副産物排出量,廃棄または利用方法とし, 品質管理の担当者より聞き取りした。

2.2 試料

試料の採取は,事業所毎に1回とし,採取量は,偏析等を考慮して20kg程度とした。

試料は,風乾して試験に用いた。基礎的な性 状を把握するために,化学組成分析と鉱物組成 の同定を行った。窯業原料とするには,焼結温 度を把握する必要があるため,焼成試験を行っ た。TRA0015「コンクリート用砕石粉」では, 砕石粉の品質として表1に示す6項目が規定さ れており,湿分,密度,ふるい残分,メチレン ブルー吸着量(以下,MB吸着量)について試 験を行った。活性度指数およびフロー値比は, 実験規模が大きくなるため,今回は見送ること とした。

表1 砕石粉の品質²⁾³⁾

項目	規定値
湿分(%)	1.0 以下
密度(g/cm³)	2.5 以上
150µm ふるい残分(%)	5 以下
MB 吸着量(mg/g)	10.0 以下
活性度指数(%)	60 以上
フロー値比(%)	90 以上

2.3 化学組成分析と構成鉱物の同定

化学組成は,1025 で強熱減量を測定した試料からガラスビードを作製し,蛍光×線法にて分析した。ガラスビード作製の融剤は四ほう酸リチウムを用い,試料と融剤の比は1:5 とした。構成鉱物の同定は,X線回折装置により3~70°/2 を測定し,Hanawalt法にて行った。

2.4 焼結温度の確認

各試料の焼結温度を簡易的な乾式成形方法で 確認した。成形は,内径および深さ20mmのア ルミナ製るつぼに粉末試料を充填し,指で押し 固めた。るつぼは,炭素・硫黄分析用の安価な ものを用いた。焼成条件は,電気炉で酸化雰囲 気とし,1000~1250 の範囲で焼成した。昇温 速度は,室温から1000 までを10 /min,1000 以上を1.7 /minとした。焼結の評価は,触 れても欠けない程度に固まった温度を焼結と し,試料が溶けるまたは発泡した温度を溶融と 表した。 2.5 湿分

湿分は,コンクリートに使用した場合の水セ メント比及び流動性などに及ぼす影響が大きい とされる。湿分は,バットに広げて約2週間放 置した風乾重量を基準とし,乾燥は110 にて 2時間行った。

2.6 密度

密度はピクノメータ法を用いて測定し, 飽水 の方法はアスピレーターにて真空引きを2時間 行った。

2.7 ふるい残分

ふるい残分試験は,コンクリートに材料分離 抵抗性を付与するために必要な性能である粒度 についての品質規定である。ふるいは,JIS で 規定される目開き150μmの網ふるいを用いた。 湿式で分離された砕石粉は,乾燥すると塊状と なるため,乾式のふるい分けが困難であった。 そのためJIS A 1103 骨材の微粒分量試験方法 に準じ,湿式でふるい分けた。

試料名	母岩名	砂利の種類	分離方法	泥水の処理方法	年間排出量(t)
砕石粉A	安山岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	20,700
砕石粉 B	安山岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	3,000
砕石粉C	安山岩	陸砂利(田)	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	12,000
砕石粉D	安山岩	山砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	不明
砕石粉E	安山岩,玄武岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	38,000
砕石粉F	硬質砂岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	3,200
砕石粉G	花崗岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	1,300~1,600
砕石粉H	花崗斑岩	陸砂利(田)	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	5,000
砕石粉I	花崗岩	山砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	4,800
砕石粉J	凝灰岩	山砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	不明
砕石粉K	安山岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	7,700
砕石粉 L	安山岩	山砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	40
砕石粉M	凝灰岩	陸砂利(田)	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	3,200
砕石粉N	花崗岩	陸砂利(田)	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	全量利用
砕石粉O	玄武岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	800
砕石粉 P	安山岩,閃緑岩	山砂利	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	15,800
砕石粉Q	凝灰岩	陸砂利(田)	湿式	シックナー , フィルターフ゜レス	10,200
砕石粉 R	花崗岩	陸砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	2,000
砕石粉 S	安山岩,閃緑岩	陸砂利(田)	-	-	全量利用
粘土 A	粗面岩	山砂利	湿式	沈殿池,天日乾燥	不明

表2 砕石粉の分離方法と排出量

2.8 MB 吸着量

MB 吸着量は,砕石粉に含まれる粘土分の量 を評価する指標として TR A 0015 に記載され ている。MB 吸着量の測定は,同付属書1に準 じた。

3 実験結果および考察

3.1 聞き取り調査

砕石粉および窯業系副産物を排出する事業所 の位置を図1に,砕石粉の分離方法と排出量を 表2に示す。対象とした43事業所のうち砕石 粉を排出する事業所は,19事業所であった。

砕砂と砕石粉の分離は,19事業所とも湿式で 行っていた。洗浄後に発生する砕石粉を含む泥 水は,水を分離する必要があり,一般的には作 業性をよくするため凝集剤を添加することが多 い。この工程で凝集剤を添加しない事業所が1 事業所あった。添加する凝集剤の種類は,ほと んどの事業所で有機系の高分子凝集剤を用いて



図1 副産物を排出する事業所の位置図

	化学組成 (mass%)								
試料名	lg.loss	Si02	A I 203	Fe203	MgO	Ca0	Na20	K20	備 以
砕石粉A	3.99	53.9	16.6	8.00	3.74	8.46	1.76	1.29	石英,長石,緑泥石
砕石粉 B	1.07	54.9	18.3	8.52	3.29	8.41	2.10	0.61	長石
砕石粉C	5.81	56.1	14.9	4.78	2.65	5.91	2.09	2.49	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉 D	6.46	52.1	17.2	6.45	4.47	4.91	1.86	1.92	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉 E	4.29	57.8	16.9	6.27	4.41	4.15	1.20	2.55	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉 F	3.95	58.8	15.2	6.94	5.47	1.14	3.37	1.66	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉 G	3.98	57.3	15.2	8.09	3.63	3.11	1.92	2.09	石英,緑泥石,雲母
砕石粉H	3.57	59.0	17.6	5.58	3.49	2.69	1.79	3.89	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉I	6.40	57.4	16.7	6.27	2.85	3.56	1.12	3.21	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉J	3.49	59.9	16.5	7.22	2.93	2.24	2.16	3.29	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉K	1.65	62.3	17.4	5.52	2.21	4.23	2.54	2.07	石英,長石,雲母
砕石粉 L	4.62	57.9	18.1	7.35	5.47	0.75	1.46	2.93	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉M	0.30	64.3	16.8	6.83	1.81	5.71	2.44	0.63	石英,長石
砕石粉N	3.36	59.9	17.4	7.03	2.39	2.69	2.09	2.32	石英,長石,緑泥石,雲母
砕石粉O	2.34	56.6	21.0	8.19	2.04	2.39	1.63	2.72	石英,長石,緑泥石
砕石粉 P	5.00	56.7	19.5	7.93	2.81	1.75	1.40	2.37	石英,長石,緑泥石
砕石粉Q	6.53	56.2	22.1	6.82	2.74	1.39	1.33	2.44	石英,長石,緑泥石
砕石粉 R	5.15	58.3	18.5	7.68	2.30	1.76	1.49	2.82	石英,長石
頁岩A	3.99	82.9	6.16	1.45	0.50	0.61	0.63	1.26	石英,長石,モンモリロナイト
粘土A	7.98	60.8	19.9	4.53	2.76	1.43	0.31	0.92	石英,モンモリロナイト
珪砂粘土A	5.45	66.9	18.9	2.20	0.37	1.45	1.27	1.74	石英 , 長石 , ハロイサイト , モンモリロナイト , 沸石
珪砂粘土 B	9.24	58.3	24.5	2.40	0.14	0.98	0.52	0.92	石英,ハロイサイト,モンモリロナイト

表3 化学組成と構成鉱物

いた。

廃泥水の処理方法は,13事業所がシックナー とフィルタープレスによるものであり,5事業 所が沈殿池で分離し,天日干しによるものであった。

砕石粉の廃棄方法は,18事業所で埋め戻しを 行っていた。埋め戻しには強度を確保するため, 表土や製品である砕石を砕石粉に混合する事業 所があった。利用の例としては,「石灰を混ぜ て固化し路盤材とする」「砕石を混ぜて道路用 の盛土とする」「法面の緑化資材の原料とする」 などがあり,資源化に積極的な事業所が見つか った。

その他窯業系の副産物として,ベントナイト 鉱山より排出される頁岩A,珪砂工場より排出 される粘土(珪砂粘土)が確認され,量はそれ ぞれ4万トンと6万トン発生する。また,山砂 利の事業所からは,掘削時に発生する泥水を沈 殿池で分離した粘土Aが確認された。

3.2 化学組成分析と構成鉱物の同定

化学組成と構成鉱物を表3に示す。試料は, 18種の砕石粉,頁岩Aと粘土A,および2種の 珪砂粘土について行った。

Fe2O3 の含有量は、焼成色の指標となるものであり、採取した砕石粉は、多いもので 8.8% 含んでいた。アルカリ成分(Na2O,MgO,K2O,CaO)の量は、これまでの検討内容から、多いと低い温度で焼結する傾向があることがわかっている。採取した砕石粉は 7.9~15.0%の範囲となった。

砕石粉のほとんどは,緑泥石,石英,長石, 雲母から成っていた。砕石粉Aは長石が多く, 砕石粉Bは長石のみが同定された。

頁岩 A は主に石英と長石,粘土 A はモンモリ ロナイトから構成されていた。

3.3 焼結温度の確認

乾式成形方法による焼結温度を表4に示す。 採取した砕石粉は,全て1150 以下で焼結し た。1150 で溶融する砕石粉は,2試料あった。 1250 では砕石粉Q以外の砕石粉が溶融した。 砕石粉Qは,アルカリ成分が7.9%と,採取し た砕石粉の中で最も少ないことから,溶融する 温度が比較的高いものと考えられる。

頁岩 A は 1250 でも焼結せず,粘土 A は 1200 で焼結した。頁岩 A のアルカリ成分は, 3.0%と比較的少なかった。

3.4 湿分,密度,ふるい残分,MB吸着量

JIS A 5041 では乾式の工程で発生する砕石 粉を対象としているが,県内の砕石粉は全て湿 式で分離される。湿式を含めない理由として, 実験データが不足しているため²⁾であることか ら,湿式の試料についても試験を行うこととし た。

結果を表 5 に示す。4 項目とも規定値内となった試料は、7 試料であった。密度と 150µm ふるい残分は、全ての砕石粉が規定値内の 2.5g/cm³以上、5%以下となった。どの事業所でも150µm 以上の粒子は、砕砂として効率よく分離されているものと考えられる。

一方,規定値から外れる項目は,湿分と MB 吸着量であった。湿分が1.0%を超えて,規定値

表 4 焼結温度

the line of the li		焼成温度	()	
試料名	1100	1150	1200	1250
砕石粉 A	×			
砕石粉 B				
砕石粉 C	×			
砕石粉 D	×			
砕石粉 E	×			
砕石粉 F				
砕石粉 G	×			
砕石粉 H	×			
砕石粉 I	×			
砕石粉 J	×			
砕石粉 K	×			
砕石粉 L				
砕石粉 M				
砕石粉 N	×			
砕石粉 O	×			
砕石粉 P				
砕石粉 Q	×			
砕石粉 R	×			
頁岩 A	-	-	-	×
粘土 A	-	×		
珪砂粘土 A	×	×		
珪砂粘土 B	×	×	×	×
		×未焼結	焼結	溶融

から外れた試料は9 試料あった。MB 吸着量が 10.0mg/gを超えて,規定値から外れた試料は6 試料あった。MB 吸着量が規定値から外れた砕 石粉は,粘土分を比較的多く含むものと考えら れる。MB吸着量が9.7 や10.1 と閾値に近い砕 石粉も確認された。

今後は,圧縮強度とフロー値および乾式の分 離方法等も含めた検討が必要と考えられる。

<u>≐+</u> + ₩1 < 7	湿分	密度	150µm ふる	MB 吸着量
武州石	(%)	(g/cm ³)	い残分(%)	(mg/g)
砕石粉A	0.56	2.76	0.2	7.5
砕石粉 B	0.69	2.68	0.9	7.6
砕石粉C	1.47	2.53	0.6	6.3
砕石粉 D	0.67	2.63	2.7	14.1
砕石粉 E	1.43	2.60	1.3	13.4
砕石粉 F	1.20	2.67	4.6	8.1
砕石粉G	0.68	2.65	0.8	8.9
砕石粉H	2.18	2.51	0.2	14.6
砕石粉I	0.81	2.66	0.5	8.4
砕石粉 J	1.62	2.58	0.5	7.7
砕石粉 K	0.70	2.69	0.3	7.7
砕石粉 L	0.30	2.74	0.6	4.4
砕石粉M	1.24	2.55	0.7	10.1
砕石粉N	0.97	2.62	4.2	11.1
砕石粉O	1.99	2.57	1.6	7.9
砕石粉 P	1.63	2.63	2.0	12.5
砕石粉Q	2.14	2.56	0.2	7.1
砕石粉 R	0.88	2.58	2.1	9.7

表5 湿分,密度,ふるい残分,MB吸着量

4 結 言

砕石粉等の副産物の有効利用を図るため,聞 き取り調査および窯業原料やコンクリート原料 としての基礎的な性状について検討したとこ ろ,以下のとおりであった。

- 県内で砕石粉を排出する事業所は19事業所で、その量は年間12万トンであることが明らかとなった。
- 2) 長石質の砕石粉が 2 試料あることが明らか となった。
- 3) 乾式成形方法で簡易的に成形して焼成したところ,採取した砕石粉の全てが1150 以下
 で焼結し,そのほとんどが1250 以下で溶融することがわかった。
 - 4) 県内での砕石粉と砕砂の分離方法は,全て湿 式であることがわかった。コンクリート用砕石 粉に規定される一部の試験を行ったところ,湿 式ではあるものの規定値内となる砕石粉が7 試料あることが明らかとなった。
 - 5) 県産砕石粉の基礎的な性状をデータベースとしてまとめることができた。

文 献

- 1)豊田匡曜,松木和久,船山博:山形県工業技 術センター報告,39(2007)44.
- 2) JIS A 5041: コンクリート用砕石粉(2009)
- 3) TR A 0015:コンクリート用砕石粉(2002) (廃止)

有用乳酸菌の分離とその利用技術開発

【平成 20 年度ものづくり企業技術開発支援受託調査(高付加価値型加工食品開発研究会)】

長俊広 石塚健 菅原哲也 村岡義之 安食雄介

Separation of useful lactic acid bacterium and development of the technology used

Toshihiro CHO Ken ISHIZUKA Tetuya SUGAWARA Yoshiyuki MURAOKA Yusuke AJIKI

1 緒 言

近年,発酵食品製造における問題解決や新製 品開発を目的として,優れた特性を有する地域 オリジナル微生物の開発研究が盛んに行われ実 用化されてきている。発酵食品の代表的な微生 物として,酵母,乳酸菌,酢酸菌などが知られ ている。この中で乳酸菌は,発酵による風味付 与や保存性向上などに加え,バクテリオシン, GABA などの有用物質を生産することやプロ バイオティクス製品の中心であることから大き な注目を集めている。

そこで,本研究では,山形県の代表的発酵食 品である漬物の品質向上を目的として,乳酸菌 を分離・選抜し,漬物への利用を検討したので 報告する。

2 実験方法

- 2.1 漬物用乳酸菌の選抜
- 2.1.1 一次選抜
- 2.1.1.1 保存菌株からの乳酸菌選抜

当試験場で食品等から分離,保存している酸 生産菌 249 株について,乳酸菌実験マニュアル ¹⁾に従い,カタラーゼ試験,硝酸還元試験,グ ラム染色,細胞の形態試験,グルコースからの ガス発生,生育温度試験,耐塩性・好塩性試験 を行った。乳酸菌の培養,保存には,MRS 液 体培地(MERCK 製)を用い,保存用の高層培 地には寒天,炭酸カルシウムを加え,調製した。

2.1.1.2 トマトジュースでの生育試験

食塩無添加トマトジュース(カゴメ製)をワ ッセルマン試験管に 5mL ずつ分注し,滅菌 (121,15分)した。この滅菌トマトジュー スに高層培地で保存していた乳酸菌(以下保存 乳酸菌)をニードルで接種し,35,24時間培 養後の菌数を計測し,生育良好な菌株を選抜した。乳酸菌数は,BCP加プレートカウント寒天培地(日水製薬製)を用い,35,72時間培養後に現れた黄変コロニーを計数した。

2.1.2 野菜発酵試験による二次選抜

2.1.2.1 実験材料

ー次選抜した乳酸菌を用いて野菜を発酵さ せた。野菜は、山形県産の大根(遊佐町)、白 菜(鶴岡市)、赤カブ(鶴岡市)を使用した。 なお、*Lactobacillus fermentum* ATCC 9338、 *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* JCM 7638 を 用いて発酵状態を比較した。

2.1.2.2 野菜発酵試験

容量 200mL の三角フラスコに,フードプロ セッサーで粉砕した野菜 20g と水 50mL を入 れ,レトルト高圧蒸気滅菌器(平山製作所製) を用い,115 で 15 分保持,冷却 30 分の殺菌 処理を行った。これに,MRS 液体培地で 35 , 48 時間培養した保存乳酸菌培養液を 0.1mL 加 え,シリコンゴム栓をして,35 で 1 週間発酵 させた。なお,菌を接種しないものをブランク とした。

この野菜発酵液の pH, アミノ態窒素, 滴定酸 度,L*a*b*を測定した。pH は pH メーター(東 亜電波工業 HM-30V), アミノ態窒素はホルモ ール滴定法,L*a*b*は分光側色計(コニカミノ ルタ CM-2500d)を用いて測定した。

2.2 乳酸菌の同定

二次選抜した菌株の形態観察および 16SrDNA(16SrDNA 遺伝子)の部分塩基配列 (約 500bp)を解析し、その結果から各菌株の帰 属分類群を推定した。

2.3 有機酸組成およびアミノ酸組成

野菜発酵液をメンブレンフィルター(孔径

0.45µm)で濾過し,濾液の有機酸組成と遊離ア ミノ酸17種の組成を高速液体クロマトグラフ ィーで分析した。有機酸組成は,ポストカラム pH緩衝化電気伝導度検出法(島津製作所製 LC-9Aシステム),遊離アミノ組成はOPAを 反応試薬に用いたポストカラム蛍光検出法(島 津製作所製LC-6Aシステム)で分析した。

なお,定量できた有機酸の合計を有機酸量, 17 種類の遊離アミノ酸の合計をアミノ酸量とした。

2.4 抗菌性試験

選抜した乳酸菌の抗菌性物質生産性を検証 するため, Bacillus subtilis NBRC 13722, Bacillus coagulans NBRC 12583, Escherichia coli NBRC 3301を指標菌として抗菌性試験を 行った。

保存乳酸菌をニードルで滅菌トマトジュー ス5mLに接種し、35 、48時間培養後、滅菌 (121 、15分)したものをトマトジュース乳 酸発酵液とした。また、指標菌をトリプトソー ヤ液体培地(日水製薬製)で、35 で48時間 培養後、10⁵~10⁶個/mLに希釈したものを供試 菌液とした。抗菌性試験は、次の方法で行った。 すなわち、シャーレに濾過滅菌したトマトジュ ース乳酸発酵液 0.1mL、供試菌液 0.1mL を入 れ、培地を混釈、35 で48時間培養後、生じ たコロニー数を計測した。*Bacillus subtilis*、 *Bacillus coagulans*には標準寒天培地(日水製 薬製), *Escherichia coli*にはデゾキシコレー ト寒天培地(日水製薬製)を用いた。

なお,トマトジュース乳酸発酵液を2.5%乳酸 水溶液,あるいは,トマトジュース培地に代え たもの,トマトジュース乳酸発酵液を加えない もの3区を対照とした。1実験区当たり3連で 行い,その平均値から以下の式²⁾により抗菌活 性(%)を求めた。

抗菌活性(%) = (N₁ - N₂)/N₁×100 N₁: 生菌数の平均値(乳酸発酵液無添加) N₂: 生菌数の平均値(乳酸発酵液添加)

2.5 漬物への適用試験

2.5.1 漬物製品への添加試験

選抜した乳酸菌を漬物製品 13 点に添加した ときの品質変化を検証した。保存乳酸菌をニー ドルで滅菌トマトジュースに接種,35,48 時間培養し,トマトジュース乳酸発酵液とした。 このトマトジュース乳酸発酵液 0.5mL を市販 の漬物製品に添加,15 で保存し,1週間後, 2週間後の状態を観察した。

2.5.2 漬物試作

選抜した乳酸菌を用いて,赤カブ甘酢漬け, きゅうりピクルス試作した。赤カブ 500g に下 漬け液(水 95g,塩 23g,リンゴ酢 40g)を加 え,常温で1日漬け込んだ。その後,甘酢(砂 糖 67g, リンゴ酢 22g) に入れ, 冷蔵庫で2週 間漬け込んだ。これに、トマトジュース乳酸発 酵液 1mL を接種し, 15 で1週間保存した。 きゅうりピクルスは,熱湯で殺菌した保存ビン を用い,水洗後,塩をすり込んだきゅうりを入 れ,下漬け液(塩12g,水600mL,乳酸菌1g) を加え,10 で3週間漬け込んだ。下漬け後, きゅうりを取り出し,地元漬物企業レシピの調 味液に入れ,10 で10日間保存した。また, 漬け液(砂糖 20g 塩 20g 酢 400mL 水 400mL) で調製したきゅうりピクルスも同様に保存し, 比較した。

いずれも官能により,外観,風味に異常がな いか確認した。

3 実験結果および考察

3.1 漬物用乳酸菌の選抜

- 3.1.1 一次選抜試験
- 3.1.1.1 保存菌株からの乳酸菌選抜

漬物に使用する乳酸菌として,ガス発生が無いことが前提となる。また,漬物の食塩濃度は 製造工程や製品で大きく異なること,製造・販 売過程での有害菌の増殖リスクなどを考慮し, 食塩濃度 10%もしくは 10 で生育することを 指標として選抜を行った。

最初にカタラーゼ試験陰性,硝酸還元試験陰 性,グラム染色陽性で,グルコースからのガス 発生がない 50 株を選抜した。次にこの 50 株に ついて耐塩性・好塩性試験,低温生育試験を行 った。その結果,食塩濃度 10%で生育を示した 菌株は 10 株,温度 10 で生育を示した菌株は 4 株であった(表1)。この 14 株のうち No.1072 と No.1073, No.1302 と No.1314, No.1401 と No.1405 は,分離源や形態が同じで同一と推測 されたため, No.1073, No.1302, No.1401 を

衣」 സ塩性・灯塩性、低温生有試験結果						
耐塩性	・好塩性試験	低溫	昌生育試験			
食塩	生育菌株数	温度	生育菌株数			
6%	48 株	5	0株			
8%	42 株	10	4 株			
10%	10 株	15	48 株			

カフ + 白 か+

瓜泊开安计时休田

表2 トマトシ	ジュース培地で	の生育試験結果
菌株 No	乳酸菌	数(個/mL)
	0日	1日
1025	1.1×10 ⁷	6.0×10 ⁸
1072	8.0×10 ⁶	4.0×107
1101	4.0×10 ⁶	1.2×10 ⁸
1111	7.4×10 ⁵	8.0×10 ⁶
1314	6.0×10 ⁵	1.3×10 ⁸
1405	1.1×10 ⁶	6.0×10 ⁷
6024	3.0×10 ⁶	1.2×10 ⁸
E910	2.5×10 ⁵	9.0×107
Y323	3.6×10 ⁶	2.5×107
K1	1.1×10 ⁷	2.0×10 ⁸
M17	4.0×10 ⁶	8.0×107
1120	1.3×10 ⁶	7.0×10 ⁵
6004	5.0×10 ⁷	5.0×10 ⁸







除いた 11 株を選んだ。また,当試験場で分離・ 選抜し,保存していたバクテリオシン生産菌 2 株(No.1120, No.6004)も本研究の選抜指標を 満たしており,これを加えた 13 株を選抜した。

表 3	大根発酵液の乳酸菌数変化			
菌株 No	乳酸菌数/g	乳酸菌数/g		
	(0日)	(7日)		
1025	$3.5 imes 10^6$	$5.7 imes 10^8$		
1072	$1.7 imes 10^6$	3.6×10^{8}		
1101	2.1×10^{5}	2.1×10^{8}		
1111	1.1×10^{5}	2.3×10^{8}		
1314	1.5×10^{6}	6.4×10^{8}		
1405	$1.3 imes 10^6$	4.1×10^{8}		
6024	$9.4 imes 10^5$	8.9 × 10 ⁷		
E910	1.8×10^{5}	1.6×10^{8}		
Y323	3.1×10^{5}	3.1 × 10 ⁷		
K1	1.5×10^{6}	1.6×10^{8}		
M17	$2.0 imes 10^6$	8.7 × 10 ⁷		
1120	2.8×10^{5}	10 ² 以下		
6004	$4.5 imes 10^6$	4.8 × 10 ⁷		
ATCC9338	5.2×10^{5}	1.6 × 10 ⁵		
JCM7638	1.1 × 10 ⁶	1.4×10^{6}		

表4 乳酸菌の同定結果

菌株 No	推定される帰属分類群							
E910	Pediococcus ehanolidurans に近縁な							
	Pediococcus sp.							
M17	Lactobacillus paraplantarum							
1072	Pediococcus parvulus							
1101	Lactobacillus paracasei							
1405	Pediococcus parvulus							
6004	 Lactobacillus pentosus または							
	L.plantarum							

3.1.1.2 トマトジュースでの生育試験

乳酸菌培養液を漬物に添加する場合,食品に 使用可能な培地であることが必要である。そこ で,品質が安定,通年入手可能,乳酸菌の生育 支持成分を含む,漬物に添加しても風味を損な わないことなどを考慮し,トマトジュースを培 地とすることとした。そこで,保存菌株から選 抜した 13 株について,トマトジュースでの生 育試験を行った。

その結果, No.1120 以外すべてトマトジュー スで生育を示した(表 2)。このことから, No.1120 を除く 12 株を一次選抜株とした。

3.1.2 野菜発酵試験による二次選抜

すべての乳酸菌が,漬物の風味や品質向上に 寄与するものではない。そこで,一次選抜した 乳酸菌を野菜に添加しとき,異常を引き起こす ことがないかを検証するため,野菜発酵試験を 行った。野菜は,本県の漬物用野菜として代表 的な大根,白菜,赤かぶを使用した。

野菜発酵試験の結果、官能では全ての試験区 で外観異常や異臭の発生など,問題となる変化 はみられなかった。この野菜発酵液について, アミノ態窒素,滴定酸度,L*a*b*を測定した結 果,同じ菌株でも野菜によりアミノ態窒素や酸 生成量が大きく変化することが分かった。この ことから,乳酸菌を漬物に使用する場合,原料 野菜に対する乳酸菌の適性があることが示唆さ れた。アミノ態窒素は,分析結果で特徴的だっ たのは大根発酵液で, No.1072, No.1101のア ミノ態窒素生成量が他の菌株に比べて多く(図 1),大根原料の漬物の旨みを増すことができ る可能性がある。また,滴定酸度の分析結果で 特徴的だったのは白菜の滴定酸度で,No.1405, No.E910の滴定酸度が低く(図2),酸味の少 ない漬物が製造可能と考えられる。L*a*b*は, 大根と白菜では乳酸発酵に伴う変化はほとんど なかったが,赤かぶ発酵液でa*が増加した。特 に No.M17 の a*の増加が著しく(図3), 鮮や かな赤色の赤かぶ漬けの製造が可能と考えられ る。野菜発酵液の乳酸菌数を測定した結果、白 菜では供試菌株すべて良好な生育を示したが、 赤かぶと大根では, ATCC9338, JCM7638 の 生育が悪かった。特に大根ではその傾向が顕著 で, ATCC9338 は減少, JCM7638 は増殖しな かったが,他の菌株は10~1000倍に増えた(表 3)。大根の辛味成分には抗菌性があることが 知られており 3), 菌株毎にこの辛味成分への感 受性が異なることや栄養要求が異なることが、 生育に影響を及ぼしたと考えられる。

以上の結果から, No.1072, No.1101, No.1405, No.E910, No.M17, バクテリオシン 生産菌である No.6004の計6株を二次選抜し た。

3.2 乳酸菌の同定

二次選抜した6株の形態観察と遺伝子解析の 結果,*Lactobacillus*属が3株,*Pediococcus*属 が3株であった(表4)。

3.3 有機酸組成およびアミノ酸組成 野菜発酵液の有機酸組成を分析した結果,最 も多いのは乳酸で,その他の有機酸は非常に少 なく,使用する野菜と乳酸菌の組み合わせによ り,生成する有機酸量が変化することが分かっ た(図4~6)。有機酸量を比較すると,大根発 酵液では、No.1101、No.M17、白菜発酵液では、 No.1101 ,No.M17 ,No.6004 が高い値を示した。 赤かぶ発酵液では, No.6004の酸生成量が他の 菌株に比べて非常に少なく,赤かぶ中ではほと んど増殖しなかった可能性がある。









白菜発酵液のアミノ酸量





また,遊離アミノ酸分析の結果,菌株により 生成するアミノ酸量,組成が異なること,選抜 した12株の中では特にNo.1072のアミノ酸生 成量が多いことが分かった(図7~9)。No.1072 以外の11株のアミノ酸量はブランクより低く, アミノ酸が栄養源として消費されたと考えられ る。図10は,赤かぶ発酵液(No.1072)のアミ ノ酸量から赤かぶ発酵液(ブランク)のアミノ 酸量を差し引いたものである。この結果から, No.1072 は赤かぶ発酵液では旨み成分である Asp,Glu,甘み成分である Thr が生成してお り,漬物の旨みを増す可能性が示唆された。

表 5 抗菌性試験結果

	_	抗菌活性(%)							
	1072	1101	1405	E910	M17	6004	乳酸	トマト	
B.subtilis	31.5	25.1	-0.2	-38.6	6.9	-25.1	-22.3	-45.1	
B.coagulans	-0.3	-2.9	2.6	-0.3	-0.8	-0.9	-3.5	-4.7	
E.coli	37.2	31.9	41.4	4.3	51.1	44.7	26.6	13.8	

表6 きゅうりビクルス官	能検査 ,pH 測定結果
--------------	--------------

菌株 No	酸味	旨み	pН
1072	С	Α	3.83
1101	С	С	3.31
1405	С	С	3.91
E910	С	Е	3.41
M17	С	Е	3.71
6004	С	В	3.62
なし	С	С	4.24
酢	Α	Е	3.52

A: 強い B: やや強い C: 普通 D: やや弱い E: 弱い

3.4 抗菌性試験

抗菌性試験の結果を表5に示した。No.1072, No.1101, No.M17は, *B.subtilis*に対する抗菌 性を示した。*B.subtilis*は, 穀類や野菜など自 然界に普遍的に存在しており,原料から製品に 移行し,加工食品でしばしば問題を引き起こす ことが知られている。漬物でも同様のことが起 こりうるが, No.1072, No.1101, No.M17の発 酵液の添加により,漬物の保存性を向上できる 可能性がある。また,ブランクを含めすべての 試験区で *E.coli*に対する抗菌性が確認された が,これは試験液に使用したトマトジュース成 分あるいは乳酸が, *E.coli*の生育を阻害したものと考えられる。

3.5 漬物への適用試験

乳酸菌を接種した製品は,乳酸菌の接種が原 因となる異常は発生しなかった。特に酢漬けで は外観,においとも2週間経過しても変化が見 られなかった。浅漬けは,賞味期限時点で,乳 酸菌の接種の有無にかかわらず膨張,液汁の濁 りが見られた。また,選抜した乳酸菌を使用し て試作した赤かぶ漬けは,官能では,外観,に おい,味など品質に異常はなく,良好な品質で あった。さらに,地元企業と連携し,きゅうり ピクルスの試作品を作成し,官能試験を行った。

その結果, No.1072 を使用したものは酸味が 少なく, 旨みが他の菌株に比べて強かった(表 6)。比較のため, 乳酸菌に代えて酢を使った ものは,酸味が強く好まれなかった。No.1101, No.E910は,酢を使ったものより pH が低いに もかかわらず,酸味が弱くまろやかであった。

漬物は,多種多様で複雑な多成分系であるため,乳酸菌の効果を発揮させるには,製品毎に 最適な菌株を選定もしくは使用条件を設定する 必要がある。実用化に向けて,漬物の種類別に 相性を検討していく必要があると思われる。

4 結 言

1)乳酸菌に組み合わせる野菜が異なると,発酵 液のアミノ酸と有機酸の含有量,組成が変化す ることが分かった。

 2)No.1072 は、旨み成分である Asp、Glu、甘 み成分である Thr を生産することが分かった。
 3)No.1072, No.1101, No.M17 の発酵液は、 *B.subtilis*の生育を抑制した。

謝 辞

この研究は,高付加価値型加工食品開発研究 会からの受託調査により行われたものです。

文 献

1)内村泰,岡田早苗:乳酸菌実験マニュアル, 1992, P1-73

2) 土田廣信ら:日本食品科学工学会誌,

- 55(2008), P606-611
- 3) Yasushi UDA ら:日本食品工業学会誌, 40(1993), P801-806

抄録 / 論文発表

切断砥石による石英ガラスの高品位溝 加工に関する研究

江端 潔 本多啓志* 半田賢祐 田中善衛 砥粒加工学会誌 Vol.53 No.1 2009 JAN 35-38

極微粒レジンボンドダイヤモンド切断砥石に よる石英ガラスの溝加工において,砥粒の埋没 現象と摩滅摩耗現象を利用することで,切れ刃 の高密度化と切れ刃高さの整列を同時に行うこ とができた。

この切断砥石を用いて溝を加工したのち,被 加工物を斜めに研磨して溝底面の残留き裂深さ を調べ,この5倍を仕上げ代として研削する ことで,溝底面粗さ23nmRaを得た。また, 送り速度を低くすることにより,仕上げ加工な しでも底面粗さ21nmRa,側面粗さ7nmRaの 微細角溝を得ることができた。

*東ソー・クォーツ株式会社

Solvent extraction recovery of nickel from spent electroless nickel plating baths by a mixer-settler extractor

田中幹也* Y.Huang* 矢作徹 M.K.Hossain* 佐藤祐美子* 成田弘一*

Separation and Purification Technology,62,97 (2008)

無電解ニッケルめっき廃液の取り扱いについ ては、環境保護やニッケルの再利用という点か ら関心が高い。廃液からのニッケル回収システ ムを確立するため、ミキサーセトラーを用いて ニッケルの連続抽出と分離実験を行った。ニッ ケルの抽出剤としては疎水性キレート試薬であ る LIX84I、また加速剤として酸性有機リン化 合物である PC88A を用いた。抽出及び逆抽出 効率は水相と有機相の流速の影響を受け、その メカニズムはミキサー内の流動特性及び抽出の 化学量論関係に基づき定性的に議論された。ニ ッケルの抽出は向流3段の操作で99.9%に達 し、また逆抽出においては向流2段で98.4 % となり、高濃度(0.49 kmol/m³)の硫酸ニッケ ル溶液が得られた。この連続抽出及び逆抽出技 術は廃液からのニッケル回収に有効な技術とし て期待される。

*(独) 産業技術総合研究所

ラ・フランス果汁およびアルコール -エステル混合水溶液のヘッドスペース GC分析における塩析効果 ^{飛塚幸喜}安食雄介 野内義之

日本食品工学会誌,10,3,155-162(2009)

ラ・フランス果汁およびアルコール - エステ ル混合水溶液に飽和量の塩化ナトリウムを添加 して,静的ヘッドスペース GC 法および固相マ イクロ抽出 GC 法で分析し,香気成分の検出感 度の変化を計測した。

ラ・フランス果汁,アルコール-エステル混 合水溶液とも,塩化ナトリウムを添加すること により,ほぼ全ての香気成分の検出感度が向上 した。塩化ナトリウムの添加による検出感度の 向上は,アルコールでは分子量が大きいもので より大きく,エステルでは逆に分子量が小さい ものでより大きくなる傾向が見られた。

抄 録 / 口 頭 発 表

ダイヤモンド平バイトによる単結晶シ リコンの高能率旋削加工技術の開発 _{齊藤寛史}

日本機会学会 2009 年度年次大会(2009.9.14) 近年,加工機が高精度化したことに伴い,脆 性材料の切削加工に関する研究が行われてい る。その結果,適切な加工条件下では,延性的 な加工が可能であることが明らかとなってき た。しかし,一刃あたりの切取り厚さを小さく する必要があるため,加工能率が課題のひとつ である。本研究は,単結晶シリコンの切削加工 における加工能率改善を図るため,切込み量を 大きくとる加工方法を検討した。

超精密研削加工における超砥粒ホイー ル

松田丈 金田亮 田中善衛

日本機械学会 2009 年度年次大会(2009.9.14)

超硬合金製ガラスレンズ金型を研削加工のみ で鏡面にすることを目的とし,レジンボンド ダイヤモンドホイールの加工作用面を円弧断面 形状に機上成形する方法の検討を行った。砥石 軸とツルア軸が直交な場合,平行な場合およ びカーブジェネレータ方式の3つの場合で成 形を行った結果,成形可能な曲率と成形精度 から平行な場合が有効であった。さらに,成 形した砥石で超微粒超硬合金を非軸対称形状に 加工し,形状精度 0.2 μm および加工面粗さ 10nm を得た。

Tween20 を添加したTMAHによる(110) 単結晶シリコンの結晶異方性エッチン グ

渡部善幸 阿部泰 岩松新之輔 小林誠也 2009 春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009.3.30)

(100)単結晶 Si ウェハの結晶異方性エッチング において、ベースエッチング液の TMAH 水溶

液 に 非 イ オ ン 性 界 面 活 性 剤 Tween20 (Polyoxyethylene Sorbitan Monolaurate)を 添加したときの特性を調べた。TMAH 15, 20, 25wt.%にTween-20を 0.01, 0.1, 1.0vol.%添加 した場合は、(111)面の他に(100)面に対して 45° 傾斜した(110)面が形成され、TMAH 25wt.%の みの場合は(111)面の他(100)ウェ八面に対して 90°で切り立った(001)面が形成される。(110) 面の表面粗さは TMAH 20wt.%で最も小さく、 Tween20 添加量 1.0vol.%の時に Ra が 4.5nm で最小であった。(001)面は、TMAH 25wt.%、 Tween20 無添加の条件でのみ形成可能で Ra は 3.9nm であり、いずれの面も表面粗さが小 さいことから、微小反射光学系デバイスへの応 用が期待できる。

マイクロチャネル型反応管を用いた有 機物分解・検出システムの開発 岩松新之輔,阿部泰,渡部善幸,小林誠也 第18回化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (2008.12.8)

超純水の管理指標として全有機炭素量が用い られている。一般に超純水製造装置では、簡易 な構成で連続分析が可能である紫外線酸化・導 電率測定方式が採用されている。その中で有機 物分解・検出部は、紫外線照射により有機物を 分解する石英製反応管と導電率センサにより構 成されているが、石英製反応管の小型化や難分 解性物質の酸化効率の向上が課題として指摘さ れている。そこで本研究では、石英基板上にマ イクロチャネル型反応管と微小櫛形電極を集積 した有機物分解・検出システムの開発とマイク ロチャネル内での導電率測定及び有機物分解特 性の評価を行った。

赤外干渉計用マイクロレンズの光学特 性評価

阿部泰 渡部善幸 岩松新之輔 小林誠也 高橋義行 村上穣 佐藤敏幸

平成 21 年電気学会全国大会(2009.3.18)

レジストのリフローと RIE によって作製し た Si レンズと、弱露光プロセスにより作製し た SU-8 レンズの集光特性を評価した。理論値 と比較した最小のビーム径は、Si レンズで約 1.4 倍~2 倍、SU-8 レンズで約 1.2 倍~5 倍で あった。曲率半径が小さい場合、ビーム径が理 論値と大きく異なった。

プリハードン鋳鋼を用いた新しい温調 金型

中野哲

日本鋳造工学会東北支部第 40 回宮城大会 (2009.6.23)

鋳造材料ではあるが市販金型材に匹敵する材 料性能を持つ新規金型材料により,従来の金型 材料と機械加工の組合せでは実現困難な,温調 管を「より近く,より多く,より均等に」配置 する技術を構築した。温調管を理想的な場所に 配置することで,複雑3次元形状を高精度に 成形するとともに,冷却時間の短縮等,従来の 金型が抱える課題の解決を目指した。

水への分散性改善を目指したカーボン ナノチューブのマイクロ波処理 藤野知樹 鈴木庸久 加藤睦人 三井俊明 佐竹康史 齊藤寛史 小林誠也 第 22 回ニューダイヤモンドシンポジウム (2008.10.21) 一般に CNT は水系溶媒,特にめっき液等の

電解質溶液中では凝集しやすく,界面活性剤を 添加することによって液中での分散性を維持さ せている。界面活性剤によるめっき被膜への影 響を除去するためには,めっき液中における分 散性の改善が必要である。CNT へ水酸基を修 飾することによって水への分散性を改善するこ とを目的に,酸存在化でのマイクロ波処理を行 い,処理条件が粒径分布,CNT 回収率(残存率) 及び形状に及ぼす影響を比較した。

鋳鋼の熱間割れについて

藤野知樹 山田享 佐藤昇 加藤睦人 鈴木剛 松木俊朗 第 17 回日本鋳造工学会東北支部 YFE 大会 (2009.2.18)

ステンレス鋳鋼品を生産している企業で,熱 間割れと考えられる不良が多発した。社内の成 分検査では特に異常は確認されず,また,この 不良品を戻り材として使用しても割れが発生し ないロットがあるなど対応に苦慮していた。 ICP 発光分光分析装置や EPMA による解析の 結果,ほう素の混入が原因であると推定された。 企業とともに検証実験を行ったところ割れの発 生を確認した。その後,再発防止に有効な対策 を講じることができた。

溶融アルミニウム合金めっき処理を施 した鋳鉄の合金層の形成と耐酸化性 ^{松木俊朗} 菅井和人 槙寛 堀江皓 鋳造工学,**81**,344-350(2009)

鋳鉄への溶融アルミニウムめっき処理により 形成した鉄-アルミニウム系合金層を加熱した ときの性状変化と,めっき処理材の耐熱性を調 べた。

大気中での加熱試験の結果,めっき処理した 試験片ではめっき処理を施さない鋳鉄材と比較 して酸化増量が小さくなり,耐酸化性が向上す ることがわかった.

めっき処理により鋳鉄表面に形成した主に Fe2Als からなる合金層は,高温保持の際の表 面アルミニウムと鉄との拡散反応により厚くな った。1073 K での保持により成長した合金層 の組成は主に Fe2Al5 であった。1273 K の保持 では Fe2Al5, FeAl, Fe3Al 及び Fe3AlC0.5 から なる複合組織が得られた。

*岩手大学工学部

静的ヘッドスペースガスクロマトグラ フィー法による香気成分分析における 塩析効果

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之

2009年日本農芸化学会(2009.3.28)

静的ヘッドスペース GC 法による香気成分分 析における塩析効果について検討した。ラ・フ ランス果汁およびアルコール - エステル混合水 溶液に飽和量の塩化ナトリウムを添加したとこ ろ、ほぼ全ての香気成分の検出感度が向上した。 測定した成分のうち最も大きく検出感度が向上 したのは 1-ヘプタノールで,GC ピーク面積値 が約 18 倍となった。アルコールでは分子量が 大きいものほど,エステルでは逆に分子量が小 さいものほど検出感度が大きく増加する傾向が 見られた。

界面前進凍結濃縮法によるラ・フラン ス香気成分の濃縮

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之 宮脇長人*第 10 回日本食品工学会(2009.8.1)

ラ・フランス果実香気成分の濃縮における界 面前進凍結濃縮法の有効性について検討した。 ラ・フランス果汁を減圧蒸留して香気成分を含 む凝縮水を採取し,これを界面前進凍結濃縮し た。体積比で約 11.5 倍濃縮し,濃縮液および 氷結晶に含まれる主な香気成分(エステル,ア ルコール,アルデヒド)を定量したところ,氷 結晶に取り込まれた香気成分はわずかであり, ラ・フランス香気成分は効率良く濃縮されるこ とがわかった。

*石川県立大学生物資源環境学部

界面前進凍結濃縮法による香気成分水 溶液の濃縮

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之 早川喜郎* 神谷勇一郎* 宮脇長人**

第10回日本食品工学会(2009.8.1)

西洋ナシの主要な香気成分である,エステル (3種類),アルコール(3種類)およびアルデ ヒド(2種類)を各 20mg/L 濃度に溶解させた 水溶液 350kg を調製し,これを界面前進凍結 濃縮した。重量比で約 2.7 倍濃縮したところ, 氷結晶に取り込まれた香気成分は投入量の 1% 未満となり,極めて効率良く濃縮されることが わかった。

*カゴメ株式会社総合研究所

**石川県立大学生物資源環境学部

ラ・フランス香気成分の逆浸透膜濃縮 安食雄介 飛塚幸喜 野内義之 小林康弘 石川千暁

第10回日本食品工学会(2009.8.1)

新しい天然香料素材としての利用を目的に, 山形県を代表する果実であるラ・フランスから 得られる香気成分について,逆浸透膜による濃 縮を検討した。平膜を装備したテストセルでラ ・フランス果汁減圧蒸留凝縮水を約10倍に濃 縮し,香気成分の定量を行った結果,成分によ り溶質阻止率に差があることを確認した。また, 性能が異なる3種類の逆浸透膜について,そ れぞれの溶質阻止率を確認できた。

*株式会社果香

テクスチャー試験における測定速度の 影響

野内義之 佐々木朋子* 神山かおる*

第56回日本食品科学工学会(2009.9.12)

食品用圧縮試験機 4 機種を用いてテクスチャー試験における測定速度の影響を検討した。 測定試料として物性の異なる数種のゲルおよび ゾルを調製し,測定速度 1mm/s, 10mm/sの2 条件で測定した。測定速度 1mm/s に比べ, 10mm/s では機種の違いによる測定値の差が顕 著に現れた。これは 10mm/s では試験動作に よる試験機への負荷が大きいためと考えられ る。

*独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

五員環ジチオカーボナート構造をもつ メタクリル系コポリマーと末端アミノ 化ポリマーの反応による両親媒性グラ フトコポリマーの合成とその応用 平田 充弘 落合 文吾* 遠藤 剛** 第58回高分子学会年次大会(2009.5.27)

五員環ジチオカーボナート構造をもつメタク リル系コポリマーを,片末端アミノ化ポリエー テルと反応させ,両親媒性グラフトコポリマー の合成を行った。ポリマーは,収率85~99% で得られ,数平均分子量は48100~60200で あった。また,グラフトコポリマーのフィルム の水に対する接触角は,39~76°を示し,ポ リエチレンオキシド鎖の含有量に応じて増加す

ることが分かった。

*山形大学工学部機能高分子工学科

**近畿大学分子工学研究所

研究成果広報委員

高	橋		誠	小	関	敏	彦
佐	藤	敏	幸	高	橋	勝	弘
丹	野	裕	司	金	内	秀	志
中	野		哲	渡	辺		健
向		俊	弘	石	塚		健

山形県工業技術センター報告 No.41(2009) 2010年(平成22年)3月

- 発行山形県工業技術センター 〒 990-2473 山形市松栄二丁目2番1号 Tel. (023)644-3222
- 印刷 株式会社 大風印刷