山形県工業技術センター報告

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

No. 42 (2010)

山形県工業技術センター

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

目 次

論 文

単結晶ダイヤモンドバイトによる超硬合金の超精密加工
超硬合金を用いた単結晶ダイヤモンド工具の機上成形
カ 弘兵 - 同偏 仮広 - 小杯 扁幸 - 資藤 見丈 - 立型 CNC フライス盤を用いた単結晶ダイヤモンドの研磨
小林 庸幸 齊藤 寛史 高橋 俊広 一刀 弘真
ダイヤモンドツルアによる小径ダイヤモンド電着工具のツルーイング法の検討 1 村岡 潤一 一刀 弘脈
インプロセス計測を利用したアルミナセラミックスの 微細穴加工支援システムの開発
大気圧マイクロプラズマによるダイヤモンド表面のアミノ基修飾
大気圧マイクロプラズマ MOCVD による Ti 系硬質皮膜の形成
MEMS 技術を用いた大気圧電子顕微鏡用試料セルの開発
単結晶シリコンを用いた導電率測定用電極の開発
岩松 新之輔 阿部 泰 矢作 徹 渡部 善幸 小林 誠也 我妻 孝佳 鳥貫 陽一

感光性エポキシ樹脂の凹凸形状とプラズマ処理による濡れ性の制御 40 小林 誠也 岩松 新之輔 矢作 徹 渡部 善幸 阿部 泰 牧野 英司 峯田 貴
ナノポーラスシリコンの創成
GPU を使ったリアルタイム断層イメージングシステムの開発
無線式スマートセンサによる中小工場向け可搬型省エネ診断システムの実証 55 金内 秀志 多田 伸吾 境 修 海老名 孝裕 森谷 茂
UV 硬化性分岐ポリスルフィドの合成とレジスト材料への応用 60 平田 充弘 阿部 泰 落合 文吾 遠藤 剛
産学官連携によるフルバランス型開口訓練器の開発 · · · · · · 64 後藤 勇吉 斎藤 輝彦 里見 孝 小林 武仁 秋山 孝夫 久松 徳郎 中野 哲 大津加 慎教 江口 幸也
「出羽の里」を使用した吟醸酒・純米酒の試醸試験 68 工藤 晋平 石垣 浩佳 松田 義弘 村岡 義之 大原 武久 小関 敏彦
平田赤ネギのポリフェノールと食品素材開発
捺染柄・絣柄複合織物の開発
抄 録

CONTENTS

Papers

Ultra Precision Machining of Tungsten Carbide
Using Single Crystalline Diamond Cutting Tool
Hiroshi SAITO Hiromasa ITTO Toshihiro TAKAHASHI Tsuneyuki KOBAYASH
On-machine shaping for single crystalline diamond tool with tungsten carbide Hiromasa ITTO Toshihiro TAKAHASHI Tsuneyuki KOBAYASHI Hiroshi SAITO
Polishing Single Crystalline Diamond Specimens with CNC Milling Machine
Truing of Micro Electroplated Diamond Tool by Diamond Truer
Development of processing support system for micro holes in alumina ceramics using in-process measurement
Amino group modification of diamond surface using atmospheric-pressure microplasma ······ 2 Kazushi YOKOYAMA Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATO Yoshiki SHIMIZU
Study on atmospheric microplasma MOCVD used for Ti compounds hard film
Development of MEMS Specimen Cell for Atmospheric Scanning Electron Microscope 3 Mitsuo SUGA Yuji KONYUBA Hidetoshi NISHIYAMA Kimihiko INADOUMARI Yoshiyuki WATANABE Shinnosuke IWAMATSI Toru YAHAGI Yutaka ABE Seiya KOBAYASH

Development of Electric Conductivity Sensor using Single Crystalline Silicon 36
Shinnosuke Iwamatsu Yutaka Abe Toru Yahagi Yoshiyuki Watanabe
Seiya Kobayashi Takayoshi Wagatsuma Youichi Shimanuki
Tuning of Wetting Property Effected by Microstructure Geometry and Plasma Modification for Photosensitive Epoxy Resin
Seiya Kobayashi Shinnosuke Iwamatsu Toru Yahagi Yoshiyuki Watanabe Yutaka Abe Eiji Makino Takashi Mineta
Formation of Nanocrystaline Porous Silicon
Development of Real-time Tomographic Imaging System using GPU
Demonstrative Test of Portable Energy Diagnostic System by Wireless Smart Sensors for a Factory
by Wireless Smart Sensors for a Factory Shushi KANAUCHI Shingo TADA Osamu SAKAI Takahiro EBINA Shigeru MORIYA
Synthesis of Branched Polysulfides Bearing Curable Groups and Application to Resists · · · · · 60 Mitsuhiro HIRATA Yutaka ABE Bungo OCHIAI Takeshi ENDO
Development of Full-balance Type of Open Mouth Training Device By Industry-University-Government Cooperation
By Industry-University-Government Cooperation
Takao AKIYAMA Tokuro HISAMATSU Satoshi NAKANO
Yoshikazu OTSUKA Koya EGUCHI
Brewing of Ginjou-shu and Junmaiginjou-shu using of "Dewanosato" 68
Shinpei KUDO Hiroyoshi ISHIGAKI Yoshihiro MATSUTA
Yoshiyuki MURAOKA Takehisa OHARA Toshihiko KOSEKI

	A-Red Welsh onion Tetuya SUGAWARA		Toshihiro CHYO	
Develonme	ent of textile combine	d printing pattern	n with splashed pat	tern
Developine				

単結晶ダイヤモンドバイトによる超硬合金の超精密加工

齊藤 寛史 一刀 弘真 高橋 俊広 小林 庸幸

Ultra Precision Machining of Tungsten Carbide Using Single Crystalline Diamond Cutting Tool

Hiroshi SAITO Hiromasa ITTO Toshihiro TAKAHASHI Tsuneyuki KOBAYASHI

1 緒 言

超硬合金は、高温中でも高硬度を有することから、ガラスプレス金型材料としても利用される。近年の光学機器等の発展に伴い、フレネルレンズなどの微細形状を有する金型の要求が高まっており、超精密加工に関する研究がなされている。超硬合金の加工方法は、ダイヤモンドホイールによる研削加工が一般的であるが、研削加工による微細形状の創成は、砥石を高精度に成形する必要があり、高い加工技術が必要とされる。一方で単結晶ダイヤモンドバイトによる切削加工は、研削加工と比較して形状の自由度が高く、複雑形状の加工が期待できるが、工具摩耗が大きな問題である。

本研究では、単結晶ダイヤモンドバイトによる超硬合金の切削加工実験を行い、加工条件および工具摩耗について検討した。

2 実験方法

使用した加工機は、ファナック社製ロボナノ UiAである。全静圧空気軸受けで構成される超 精密5軸加工機で、本研究ではエアタービン旋 盤スピンドルを取り付けて使用した。

被削材は富士ダイス社製の超微粒子超硬合金を使用し、端面の平面加工と溝加工実験を行った。被削材の直径は ϕ 10mmである。工具はアライドマテリアル社製単結晶ダイヤモンドバイトを使用し、加工液は、新日本石油社製放電加工油メタルワーク HS を間欠供給した。

実験後は,zygo 社製 3 次元構造解析顕微鏡 NewView200 による表面粗さ測定,三鷹光器社 製非接触 3 次元測定装置 NH-3SP による断面形 状測定,FEI 社製環境制御型電子顕微鏡 Quanta400 による工具観察を行った。

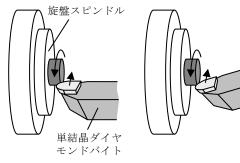
2.1 平面加工実験

加工条件を検討するため、回転数、切込み量を変えて端面の平面加工実験を行った。表1に加工条件を示す。使用した工具は、ノーズ半径1mm、すくい角0°、逃げ角7°の単結晶ダイヤモンドバイトである。工具摩耗が予想されるため、加工条件を変える毎に未使用の刃先を使用して実験した。加工後は、被削材の外周部、中心部、外周と中心の中間付近の表面粗さを測定

表 1 加工条件検討内容

被削材	超微粒子超硬合金 φ10mm
工具	単結晶ダイヤモンドバイト
	すくい角 0°, 逃げ角 7°
回転数	1500, 3000, 4500min ⁻¹
切込み量	0.2, 0.5μm
送り速度	1μm/tooth
切削油	放電加工油

した。



(a)すくい角 0°

(b)すくい角-20°

図1 すくい角と工具保持方法

材を取り外し、表面粗さと断面形状を測定した。 実験終了後に工具刃先を電子顕微鏡で観察 した。

2.2 溝加工実験

図2に溝加工実験の断面形状を示す。溝の斜面が20°,溝の段差 d=1,3,5µmの3種類を各5本加工した。工具は、刃先開き角60°,すくい角0°,逃げ角5°の単結晶ダイヤモンドバイトを使用した。工具送り方向は、20°の斜面と平行に走査し、1パスで加工した。すくい角-20°で加工するため、使用する切れ刃を軸に20°傾斜する刃物台を作製し使用した。図3は実験中の写真である。加工条件は回転数3000min⁻¹,

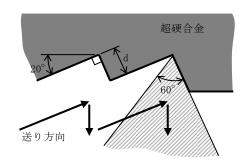


図2 溝加工実験の断面形状と加工方法

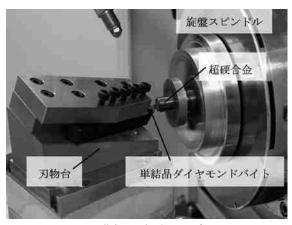


図3 溝加工実験の写真

表 2 溝加工条件

被削材	超微粒子超硬合金 φ10mm
工具	単結晶ダイヤモンドバイト
	刃先開き角 60°, すくい角 0°,
	逃げ角 5°
回転数	$3000 \mathrm{min^{-1}}$
送り速度	0.3μm/tooth
溝段差	d=1,3,5µm
切削油	放電加工油

送り速度 0.3µm/tooth とした。表 2 に加工条件を示す。実験後,溝の断面形状測定,工具と被削材の電子顕微鏡観察を行った。

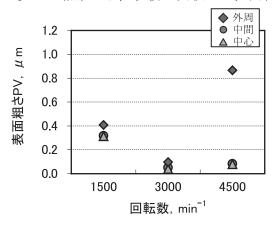
3 実験結果および考察

3.1 平面加工実験

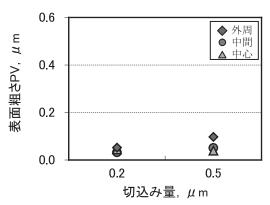
3.1.1 回転数, 切込み量検討結果

図4は、平面加工実験における表面粗さと回転数、切込み量の関係を示す。切込み量 0.5μm、送り速度 1μm/toothのときの回転数と表面粗さの関係(図4(a))では、3000min⁻¹のとき表面粗さが最も小さく、PV0.1μm以下となった。1500min⁻¹のときは、測定箇所によらず表面粗さが大きい。4500min⁻¹では、外周部の表面粗さが大きく、切削開始時に不安定な状態であると考えられる。

回転数 3000min⁻¹, 送り速度 1µm/tooth のときの切込み量と表面粗さの関係(図 4(b))では、切込み量 0.2µm で表面粗さのばらつきが小さい。この結果から、以後の実験では、回転数



(a)回転数と表面粗さ ※切込み量 0.5µm, 送り速度 1µm/tooth



(b)切込み量と表面粗さ ※回転数 3000min⁻¹, 送り速度 1µm/tooth

図4 回転数,切込み量と表面粗さの関係

3000min⁻¹, 切込み量 0.2μm とした。

3.1.2 すくい角検討結果

すくい角が表面粗さに与える影響について 検討した。図5は、切込み回数と総切込み量の 関係を示す。総切込み量とは、実際に加工によ り除去された厚さで、加工面と削り残し部分の 段差から求めた。設定では、1回の実験で 0.2μm×2パス=0.4μmの切込み量である。すく い角-20°では、ばらつきがあるものの一定に増 加したが、すくい角0°では、3回目の切込み以 降、総切込み量が変化しなかった。これは、バイトが切り込まず加工面を滑っている状態を 示す。

図6は、表面粗さの推移である。図6(a)すくい角0°では、3回目の切込み以降、表面粗さが急激に小さくなっている。これは、工具が被削材表面を滑ったことを示している。表面粗さが小さくなるものの、切込みを与えることが出来ないため、有効な加工条件とは言えない。図6(b)すくい角-20°では、図5の結果より安定した切込みが得られるものの、切込み回数が増えるに

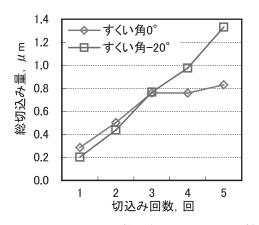
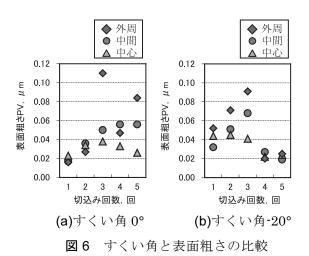


図5 切込み回数と総切込み量の比較



つれて表面粗さが大きくなっている。これは工 具摩耗が発生しているためと推測される。

表3は加工後の刃先を電子顕微鏡で観察した結果である。すくい角0°では、すくい面のチッピングと逃げ面摩耗が確認できる。すくい角-20°ではチッピングの発生は見られず、逃げ面摩耗のみが確認された。すくい角0°の方が逃げ面摩耗幅が大きいが、摩耗量を詳細に比較するため、切込み方向の摩耗量を計算した。

表 4 に計算方法と切込み方向の摩耗量(計算値)を示す。表 4 の断面図は、バイトを横から見た図で、斜線部分が逃げ面摩耗である。この逃げ面摩耗の切込み方向を Wx、切込み方向と垂直の摩耗幅を Wy と定義した。電子顕微鏡画像から Wy を測定し、表に示す計算式で Wx を算出した。Wy を測定する際は、加工の時と同じ

表3 平面加工実験後の工具摩耗

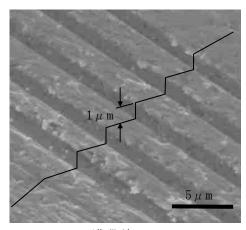
	すくい角 0°	すくい角-20°
×3000	すくい面	すくい面
	逃げ面 20 μ m	逃げ面 20 μ m
×10000	すくい面	すくい面 ◆ 逃げ面摩耗
	逃げ面摩耗 逃げ面 <u>5μm</u>	逃げ面 5 μ m 25 μ

表 4 逃げ面摩耗量の比較

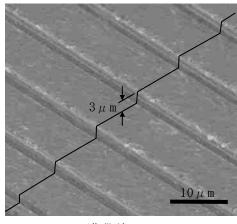
すくい角	0°	-20°
断面図	Wy すくいi Wy 逃げ面	m wy wx
Wy 実測値	8.7 μ m	2.8μ m
Wx 計算値	1.1 μ m	1.2μ m
Wx 計算式	Wx=Wy*tan7	Wx=Wy*tan27* tan70/(tan27+tan70)

すくい角にステージを傾けて観察した。Wx の計算式は, すくい角, 逃げ角から導出した。

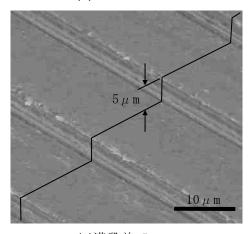
すくい角 0°のとき $Wx=1.1\mu m$, すくい角-20° のとき $Wx=1.2\mu m$ となり、切込み方向の摩耗幅 Wx はすくい角によらずほぼ同じ値となった。工具摩耗はすくい角に関係なく、切削距離と関係があると推測できる。図 5 において、すくい角により総切込み量に違いが生じたのは、すくい角-20°のときは逃げ角が 27°と大きいた



(a)溝段差:1μm



(b)溝段差:3μm



(c)溝段差:5μm

図7 加工した溝の電子顕微鏡画像

め、工具摩耗が進行しても被削材と接触する Wy が小さい。そのため、すくい角 0°よりも切込み方向の圧力が大きいと想定される。これにより、すくい角-20°では一定に切込みを与えることが出来たと考えられる。

3.2 溝加工実験結果

図7は、加工した溝の電子顕微鏡画像である。 各溝段差とも溝形状の創成は確認できたが、溝段差 1μm では表面が粗い状態となった。本実験に供した超硬合金の粒径は 1μm 以下であるが、切込み量が小さい加工では一部の粒子が脱落したと考えられる。溝深さ 3、5μm では、溝の斜面は良好な加工面が得られたが、溝のエッジは超硬粒子の脱落が観察された。

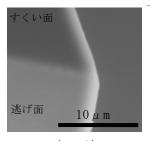
段差精度を評価するため、 20° の斜面の段差を測定した。 $1\mu m$ の段差は超硬粒子の脱落などの影響で測定できなかったため、3、 $5\mu m$ の段差で評価した。断面形状から溝段差を測定した結果を表5に示す。設計値との誤差が $0.1\mu m$ 以上のものもあるが、平均では $0.045\mu m$ となった。

溝加工に使用した工具の電子顕微鏡画像を 図8に示す。加工後の切れ刃には逃げ面摩耗が 確認された。工具摩耗を抑制することはできな

表 5 溝段差測定結果

溝段差	設計値	誤差	絶対値
2.857	3	-0.143	0.143
3.090	3	0.090	0.090
3.003	3	0.003	0.003
3.030	3	0.030	0.030
2.973	3	-0.027	0.027
5.043	5	0.043	0.043
5.017	5	0.017	0.017
5.020	5	0.020	0.020
4. 967	5	-0.033	0.033
設計値との	の誤差 平	均値	0.045

 (μm)



工具送り方向 逃げ面摩耗 10μm

(a)加工前

(b)加工後

図8 工具の電子顕微鏡画像

かったが、加工範囲を限定すれば溝加工が可能であることがわかった。

4 結 言

- 1) 平面加工実験の結果,回転数 3000min⁻¹,切 込み量 0.2μm,送り速度 1μm/tooth のとき 表面粗さが小さい。
- 2) すくい角 0°と-20°で総切込み量と工具摩耗 を比較した結果, すくい角-20°の方が安定し て切込みを与えることができた。
- 3) すくい角 0°で使用した工具は, 刃先にチッピングが発生した。切込み方向の逃げ面摩耗幅は, すくい角 0°と-20°でほぼ同じであることが分かった。
- 4) 溝加工実験の結果, 溝の段差 3, 5μm のと き形状精度の平均値は 0.045μm が得られ た。

超硬合金を用いた単結晶ダイヤモンド工具の機上成形

一刀 弘真 高橋 俊広 小林 庸幸 齊藤 寛史

On-machine shaping for single crystalline diamond tool with tungsten carbide

Hiromasa ITTO Toshihiro TAKAHASHI

Tsuneyuki KOBAYASHI Hiroshi SAITO

1 緒 言

近年,ガラス製光学部品に利用される高硬度脆性材料金型の超精密加工が求められている。これらの光学部品金型のうち,非球面上に微細パターンを有するものは,超精密研削加工が困難である。このような加工には,単結晶ダイヤモンド工具での超精密切削加工が有効である "が,金型材が高硬度であるため工具の摩耗が激しく,加工する金型形状によっては,1本の工具では十分な形状精度を得ることが困難である。そのため,工具交換の段取りが必要であることや,工具の在庫を多めに用意することが必要となり,工具コスト削減が難しい。

摩耗した工具を加工機上で成形できれば、このような問題が解決でき、工具コストの低減や 段取り時間の削減が期待できる²⁾。

そこで、本研究では、研磨素材として超硬合金を利用し、刃先にチッピングのない単結晶ダイヤモンド工具の機上成形を実現する手法について検討した。機上成形では、加工機へのダメージを配慮し遊離砥粒を用いず、新たに成形用の装置を付加することのない手法を目指した。

2 実験方法

2.1 実験概要

本研究での機上成形は、超硬合金を微小切込みで旋削加工する手法によるものである。図1に実験概略図を示す。加工には、超精密複合マイクロ加工機(FANUC社製 ROBO nano UiA)を用い、C軸に旋盤スピンドルを、B軸テーブルに切削動力計(キスラー社製圧電式多成分小型切削動力計9256C)を載せた刃物台を設置した。成形荷重は、切削動力計からアンプを介しパソコンに取り込んだ。また、成形中に工具に加わる荷重を監視するための計測ソフトを作成した(図2)。成形に利用した工具は、旋削用の単結晶ダイヤモンドバイト(アライドマテ

リアル社製 New D バイト)を、研磨素材は、微粒超硬合金(富士ダイス社製 93.5HRA)を用いた。また、加工液は、放電加工油(新日本石油製 メタルワークHS)を用いた。NC プログラムは、ブロックスキップを利用して成形中に作業者が切り込みを操作できるよう作成した。工具は、 60° V バイトの先端を図 3 のように 75° に成形することとした。成形の評価は、走査電子顕微鏡(FEI 社製 Quanta 400)により行った。

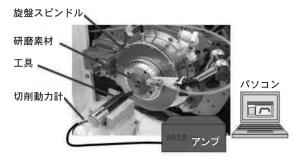


図1 実験概略図

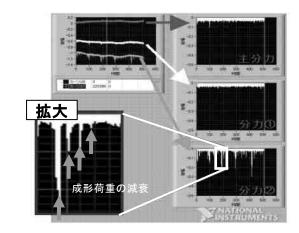


図2 成形荷重監視ソフト画面

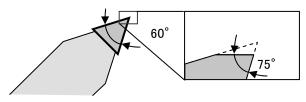


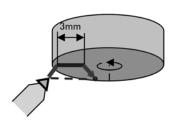
図3 工具の成形形状

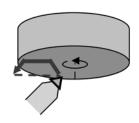
2.2 成形荷重の検討

成形荷重検討の条件を表 1 に示す。工具刃先に加わる成形荷重は、0.1、0.2、0.5、1.0Nの4条件とした。成形パスは、図 4(a)の成形パス①を用いた。成形荷重を監視し、工具に加わる荷重を一定に維持するよう 0.05μm 単位で切り込み操作を行った。切り込み操作後スパークアウトを繰り返すことで、図 2 の拡大した箇所のように成形荷重が減衰する。十分に成形荷重が減衰したことを切り込みを入れる判断の基準とした。

表1 成形条件(成形荷重の検討)

主軸回転数	3000 [min ⁻¹]
送り速度	3.0 [μm/rev]
成形荷重	0.1, 0.2, 0.5, 1.0 [N]





(a) 成形パス①

(b) 成形パス②

図4 工具成形パス

2.3 成形パスの検討

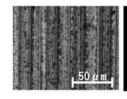
成形パス検討の条件を**表 2** に示す。成形パスは、**図 4** に示す 2 条件について検討した。なお、成形パス②は、①の動作を反転させた経路である。

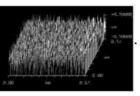
表 2 成形条件(成形パスの検討)

主軸回転数	3000 [min ⁻¹]
送り速度	3.0 [μm/rev]
成形荷重	0.2 [N]

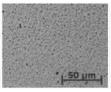
2.4 研磨素材の表面状態の検討

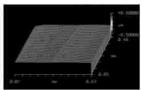
チッピングに及ぼす研磨素材の表面状態の影響を調べるため、表面粗さの異なる2種類の研磨素材を用いた。図5に、2種類の研磨素材の実体顕微鏡写真(左)と3次元表面構造(右)を示す。研磨素材の表面粗さは、研削面で1360nmPV、鏡面で36nmPVである。成形条件は、表2と同じである。成形パスは、図4(a)の成形パス①を用いた。





(a) 研削面





(b) 鏡面

図5 研磨素材の表面状態

2.5 研磨素材の取付状態の検討

チッピングに及ぼす研磨素材の取付状態の影響を調べるため、図6に示す2種類の方法を検討した。取付方法①は、研磨素材に 0.002°程度の傾斜を与えてセットし、断続切削となるようにした。取付方法②は、傾斜なくセットしているため、連続切削となる。取付方法の違いにより図7(a)(b)のように断続的又は連続的に工具刃先に加わる荷重が変化する。成形条件と成形パスは、2.4 と同じである。研磨素材は、研削面の表面状態のものを用いた。

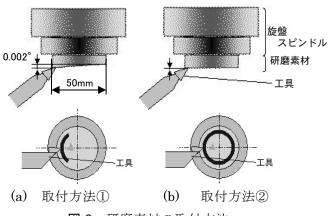


図6 研磨素材の取付方法

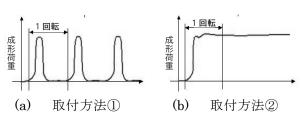


図7 取付方法の違いによる成形荷重の変化

2.6 機上成形工具による微細溝パターン試作

加工機上で成形した工具が実際に利用可能かを検証するため、無電解 Ni-P めっき (13 mass %P) に旋盤加工で微細溝加工を行った。加工に用いる工具形状は、図8である。また、図9は、成形した工具刃先の電子顕微鏡写真である。加工形状を図10に示す。加工条件は、表3のとおりである。

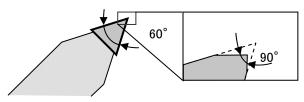


図8 工具の成形形状

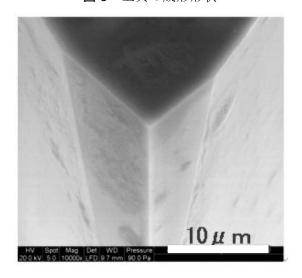


図9 機上成形した工具刃先の電子顕微鏡写真

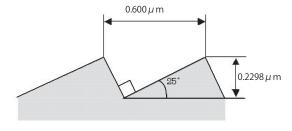


図 10 試作する微細溝パターン形状



主軸回転数	3000 [min ⁻¹]
送り速度	0.6 [μm/rev]
切り込み	2 [μm]

3 実験結果および考察

3.1 成形荷重の影響

図11に、成形後の工具の電子顕微鏡写真を示す。0.2N以下の成形荷重ではチッピングなく成形できたが、0.5Nの成形荷重では大きなチッピングが発生していることがわかる。

これにより、最適な成形荷重は加工条件によって変動するが、過度の荷重を負荷することは 適当でないと考えられる。

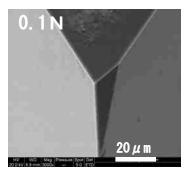
3.2 成形パスの影響

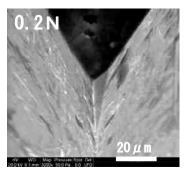
成形後の工具の電子顕微鏡写真を、図 12 に示す。成形パス①では、良好に成形されチッピングが発生しなかった。しかし、成形パス②では、刃先にチッピングが発生した。成形パス②のチッピングは、刃先に加わる荷重の方向が原因と考えられる(図 13)。

したがって,成形パスを作成する際,工具刃 先に加わる荷重の方向を考慮することで,成形 時のチッピングを抑制できると考えられる。

3.3 研磨素材の表面状態の影響

図 14 に、成形時間と累積切り込み量との関係を示す。研削面の研磨素材を用いた条件では、継続的に切り込みが行えており、3600s 程度で成形が行えている。しかし、鏡面の研磨素材を用いた条件では、累積切込量が 1.5μmを越えたあたりから、切り込みを継続的に加えることができなかった。





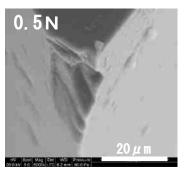
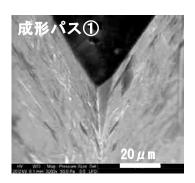


図11 成形後の工具の電子顕微鏡写真(成形荷重の検討)



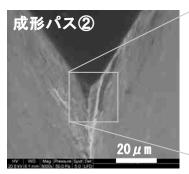




図 12 成形後の工具の電子顕微鏡写真(成形パスの検討)

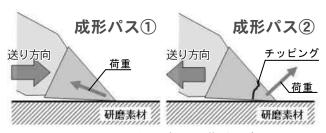


図 13 工具刃先への荷重の方向

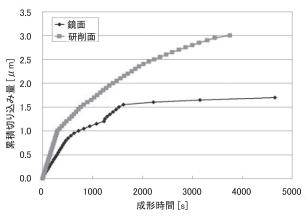
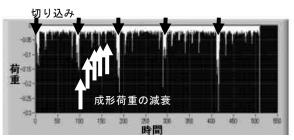


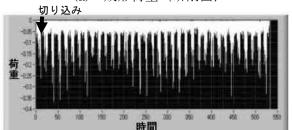
図 14 成形時間と累積切り込み量

図 15 に、監視した成形荷重を示す。図 15(a) より、研削面の研磨素材を用いた条件では、数パスのスパークアウトで成形荷重が減衰し、研磨が継続的に行えていることがわかる。しかし、鏡面の研磨素材を用いた条件では、累積切込量が 1.5μmを越えたあたりから、図 15(b)のように、成形荷重の減衰が見られなかった。

以上のことより、本実験条件では、研磨素材の表面状態が研削面の条件で、継続的に成形が行えることがわかった。しかし、最適な表面粗さについては、さらに検討する必要がある。



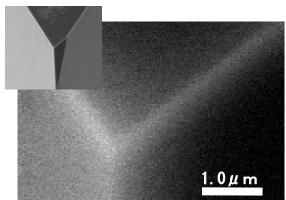
(a) 成形荷重 (研削面)



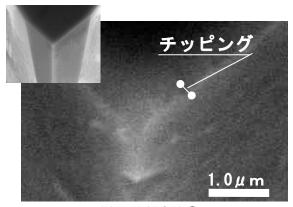
(b) 成形荷重(鏡面) 図 15 研磨素材の表面状態

3.3 研磨素材の取付状態の影響

図16 に、成形実験後の工具の電子顕微鏡写真を示す。いずれの条件でも大きなチッピングは、発生しなかった。しかし、取付方法②(連続切削)の条件では、微細なチッピングが観察された。図17 は成形途中の工具の実体顕微鏡写真である。取付方法②の条件では、工具のすくい面全体に切りくずが堆積していることがわかる。これは、素材に刃先が連続的に接触するため、取付方法①(断続切削)と比べ切りくずが多く発生したためと考えられる。そのため、切りくずがかみ込んでしまい、このような微細なチッピングが発生しやすいものと考えられる。一方、チッピングの発生していない取付方法①の条件の写真では研磨が行われる刃先先端に切りくずが付着していないことがわかる。

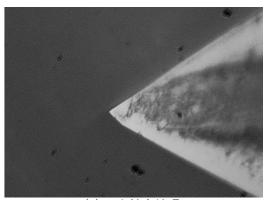


(a) 取付方法①

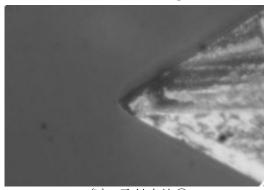


(b) 取付方法②

図 16 成形後の工具の電子顕微鏡写真 (取付方法の検討)



(a) 取付方法①



(b) 取付方法②

図17 取付方法と切りくずの堆積

以上のことから、本実験条件では、断続切削になる条件で微細なチッピングが発生しにくい 傾向があることがわかった。

3.4 機上成形工具による微細溝パターン試作

図 18 は、600nm ピッチの微細溝加工を行った試作加工品表面の電子顕微鏡写真である。バリや微細溝形状の崩れがない良好な加工が行われていることがわかる。

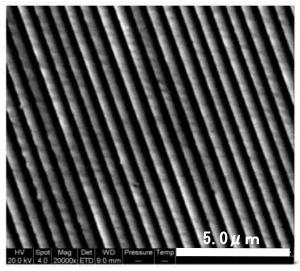


図 18 試作加工品表面の電子顕微鏡写真 図 19 は、加工した試作加工品の外観である。 面全体で良好な加工が行われていることがわか る。

以上のことより,成形した工具は,微細溝パターンの加工に利用可能なことがわかった。

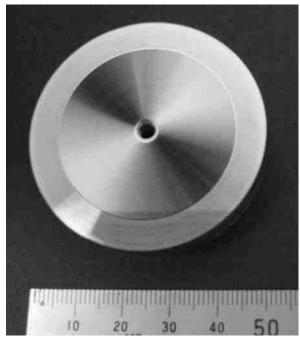


図19 試作加工品の外観

4 結 言

研磨素材として超硬合金を利用し、チッピングのない鋭利な刃先を有する単結晶ダイヤモンド工具の機上成形を実現する手法について検討した。その結果、本実験方法において以下の知見を得た。

- 1) 最適な成形荷重は加工条件によって変動 するが、過度の荷重を負荷することは適当 でないことがわかった。
- 2) 成形パスを作成する際,工具刃先に加わる荷重の方向を考慮することで,成形時のチッピングを抑制できる傾向が見られた。
- 3) 表面状態が研削面の研磨素材では、継続 的に成形が行える傾向が見られたが、最適 な表面粗さについては検討する必要がある。
- 4) 研磨素材を断続切削になるよう取付ける ことで、チッピングが発生しにくい傾向が あった。
- 5) 成形した工具は、微細パターンの加工に 利用可能であることがわかった。

文 献

- 1) 齊藤寛史,小林庸幸,高橋俊広,一刀弘真: 山形県工業技術センター第 73 回研究成果発表 会講演要旨集,(2010)1-2
- 2) 小林庸幸,高橋俊広,齊藤寬史,一刀弘真:精密工学会春季大会学術講演会要旨集,(2010)

立型 CNC フライス盤を用いた単結晶ダイヤモンドの研磨

小林 庸幸 齊藤 寛史 高橋 俊広 一刀 弘真

Polishing Single Crystalline Diamond Specimens with CNC Milling Machine

Tsuneyuki KOBAYASHI Hiroshi SAITO Toshihiro TAKAHASHI Hiromasa ITTO

1 緒 言

高精度光学部品金型に代表される超精密切削加工には、一般に単結晶ダイヤモンド工具が用いられる。この工具を超精密加工機に取り付けた状態で、加工開始直前または工具摩耗時に工具研磨する"機上成形"により、加工精度の飛躍的な向上や大面積加工、納期短縮、コスト削減が期待できる1。

本研究では機上でのダイヤモンド研磨が可能であるか、研磨素材、研磨条件について検討した。なお、加工機にはより一般的な工作機械での単結晶ダイヤモンド工具の使用を想定し、立形 CNC フライス盤を用いた。

2 実験方法

図1に実験概略図を示す。研磨素材となる円筒 形状の∲20mm ピンゲージを立形 CNC フライス 盤 (㈱静岡鐵工所製 ST-NR) の主軸に取り付け、 3,500min¹で回転させる。このピンゲージ円筒側 面に□1.1mm 単結晶ダイヤモンド(住友電気工 業㈱製スミクリスタル PDX1140)を接触させ研 磨を行った。

表 1 に基本的な実験条件を示す。ダイヤモンドの研磨面を $\{211\}$ 面,研磨方向を<111>方向とした。ダイヤモンド 1 回の切込量はフライス盤最小設定値である 2μ m の一定とした。研磨屑かみ込み防止のため,ダイヤモンドを研磨素材に接触させた直後にエアブローを行った。

実験前後の研磨面はデジタルマイクロスコープ (㈱キーエンス製 VHX-900, VH-6300) および環境制御型電子顕微鏡 (FEI 社製 Quanta400) により観察し、チッピング (欠け) の発生状況を評価した。

2.1 ダイヤモンド端面形状および研磨位置 ダイヤモンド端面形状とチッピングの関係を

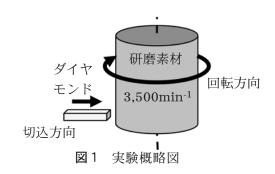


表 1 実験条件

ダイヤモンド素材	単結晶ダイヤモンド □1.1mm, 長さ 4mm
ダイヤモンド 研磨面,研磨方向	{211}面<111>方向
ダイヤモンド切込量	2μm / 🗉
研磨素材	φ20mm ピンゲージ
研磨素材回転数	3,500min ⁻¹
加工液	エアブロー

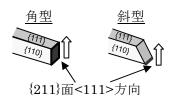


図2 ダイヤモンド端面形状

表 2 実験条件

(ダイヤモンド端面形状および研磨位置)

ダイヤモンド 端面形状	角型,斜型
研磨素材材質	ジルコニア (ZrO ₂)
切込パス数	50
総切込量[μm]	100

調べるため、図2に示す角型、斜型の2種類の ダイヤモンド端面形状について研磨実験を実施 した。白抜き矢印は研磨方向である。このとき の実験条件を表2に示す。

2.2 揺動研磨における研磨素材

ダイヤモンドを研磨素材に単に接触させ研磨を行うと、ダイヤモンドあるいは研磨素材の初期表面粗さやうねりが相互に転写されるため、ダイヤモンドを平滑に研磨することは困難である。このため、ダイヤモンドを研磨素材回転軸に平行に揺動させる揺動研磨について検討を行った。

揺動研磨に適した研磨素材を調べるため、軸受鋼(SUJ2)、ジルコニア(ZrO_2)、超硬合金(V20相当)の3種類の研磨素材で揺動実験を実施した。このときの実験条件を表3に示す。ダイヤモンドは斜型、揺動方向は図3に示す方向とした。ダイヤモンドを $2\mu m$ 切り込んだ位置で 30 回揺動させる操作を 1 サイクルとし、この揺動サイクルを 50 サイクル実施した。

2.3 摇動研磨条件

適切な揺動研磨条件を調べるため、揺動送り 速度および揺動回数について検討を行った。こ のときの実験条件を**表 4** に示す。

ダイヤモンド端面形状は角型,研磨素材は超硬合金とし,揺動サイクルは最大 11 サイクル 実施した。ただし,0.1mm以上のチッピングが 生じた場合,その時点で実験を中断した。

3 実験結果および考察

3.1 ダイヤモンド端面形状および研磨位置

研磨位置および研磨結果を表 5 に示す。表中の研磨結果は、研磨面である{211}面方向をマイクロスコープで撮影したものである。角型では研磨方向上側の実線で囲まれた部分全体にわたって大きなチッピングが発生している。これは、

表 3 実験条件

(揺動研磨における研磨素材)

ダイヤモンド 端面形状	斜型
研磨素材材質	軸受鋼 (SUJ2) ジルコニア (ZrO ₂) 超硬合金 (V20 相当)
揺動送り速度 [mm/min]	132
揺動振幅[mm]	1.1
揺動回数 [回 / 2μm 切込]	30
揺動サイクル数	50

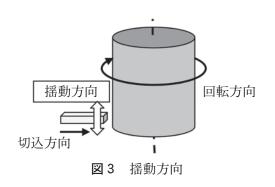


表 4 実験条件(揺動研磨条件)

ダイヤモンド 端面形状	角型
研磨素材材質	超硬合金(V20相当)
揺動送り速度 [mm/min]	66, 132, 264
揺動振幅[mm]	1.1
揺動回数 [回 / 2μm 切込]	15, 30, 60
揺動サイクル数	最大 11

チッピングの発生している面が劈開しやすい {111}面であるため, 研磨素材が回転しながらダイヤモンドから離れる際に劈開をともなう破壊

表 5 研磨位置の影響

_		2	
		研磨位置	研磨結果
	角型	研磨素材 ダイヤモンド {1111}面	0.1 <u>mm</u>
	斜型	{111}面 — 【	{211}

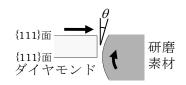
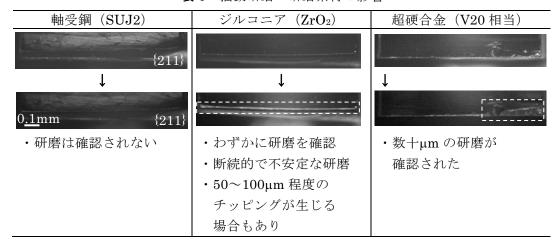


図4 抜け角の改善(角型)

表 6 揺動研磨 研磨素材の影響



を発生させたためと考えられる。一方の斜型に 劈開が確認されないのは、切削工具で"逃げ角" にあたる"抜け角"が角型と比較し小さいためと 推察される。角型であっても図4の様に抜け角 を小さく設定することで劈開を防止することが 可能となる。

3.2 揺動研磨における研磨素材

研磨素材の違いによる実験結果を表 6 に示す。点線で囲まれた部分が研磨された部分である。軸受鋼では研磨が確認できなかった。ジルコニアでは研磨量がわずかで、研磨中にダイヤモンドと研磨素材の接触状態が断続的で不安定な研磨状態となることが確認された。また、チッピングが発生する場合もあった。一方、超硬合金では数十umの研磨が確認された。

このため、実験した3種類の研磨素材では、 研磨量およびチッピングを比較すると超硬合金 が揺動研磨に適することがわかった。

3.3 摇動研磨条件

揺動回数を 30 回一定とし、揺動送り速度を 66, 132, 264mm/min と変化させた結果を表 7 に示す。揺動送り速度 132mm/min では 11 サイクル実験後もチッピングが生じなかったが、 66mm/min では 2 サイクル目で、264mm/min

では5サイクル目で、それぞれ実線で囲まれた 部分に顕著なチッピングが発生した。この原因 として、ダイヤモンドが揺動する過程で研磨素 材壁面に瞬間的に衝突するが、この衝突に揺動 送り速度が影響している可能性が考えられる。 本実験から適切な揺動送り速度は 132mm/min と推測される。

揺動送り速度を 132mm/min 一定とし、揺動 回数を 15,30,60 回と変化させた結果を表 8 に示す。揺動回数 15,30 回ではチッピングが発生しないが、60 回では{111}面矢印部にチッピングが見られた。揺動回数が過剰になると、研磨屑等によるダイヤモンドのチッピング発生確率が増加するためと考えられる。

再現性を確認するため、揺動送り速度 132mm/min、揺動回数 30 回について追加実験 を 2 回実施した。結果を表 9 に示す。追加実験 No.0 が表 8 の同条件の結果、No.1、2 がそれぞ れ追加実験 1、2 回目の結果である。

3回の実験とも、点線で囲まれた研磨部分が確認できる。加えて{211}{111}境界の中央部を拡大すると、3回の実験とも大きなチッピングは見られず、ほぼ同様の結果が得られたことがわかる。なお、No.2の端面に実線で囲まれた約

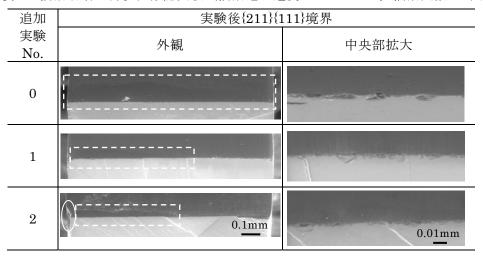
表7 揺動研磨 揺動送り速度の影響(揺動回数 30 回)

	66(2 サイクル目で	190	264(5 サイクル目で
	チッピング発生)	132	チッピング発生)
{211} 面	{211} チッピング 0.1mm	研磨された面	

摇動回数(回/2µm 切込) 15 60 30 $\{211\} \ 0.1 \mathrm{mm}$ {211} 面 $\{111\}$ 0.1mm {111} 面 $\{211\}$ $\{211\}$ {111} 境界 {111} 0.01mm 拡大

表 8 揺動研磨 揺動回数の影響 (揺動送り速度 132mm/min)

表 9 揺動研磨 再現性確認実験 (揺動送り速度 132mm/min, 揺動回数 30 回)



 $25\mu m$ のチッピングが発生しているが、3 回中 1 回の発生であることから、突発的なチッピング と 推 測 さ れ る 。 よ っ て , 揺 動 送 り 速 度 132mm/min,揺動回数 30 回の条件では、突発 的なチッピングを除き、再現性が認められた。

4 結 言

立形 CNC フライス盤を用いた単結晶ダイヤモンド研磨実験を実施し、以下の知見を得た。

- (1)チッピング抑制には小さな抜け角が効果的である。
- (2)揺動研磨では 3 種類の研磨素材のうち超硬合金が適する。
- (3)揺動送り速度 132mm/min, 揺動回数 15 または 30 回でチッピングの少ない研磨が可能である。

文 献

1) 小林庸幸,高橋俊広,一刀弘真,齊藤寛 史:2010年度精密工学会春季大会学術 講演会講演論文集,(2010)61.

ダイヤモンドツルアによる 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 Diamond Truer

Jun-ichi MURAOKA Hiromasa ITTO

1 緒 言

近年、化学分析用マイクロセルなどへの利用を目的として、石英ガラスの高精度な微細形状加工に対する要望が高まっている。その一手法として、小ロット生産が可能で、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)を用いたマシニングセンタによる加工が注目されている。しかしながら、電着工具には、切れ刃高さの不整列による加工面の段差発生という問題がある。これまでの研究において、ダイヤモンド砥粒を電着させたツルアを用いて、 φ 0.5mm の電着工具のツルーイングを試みた結果、切れ刃高さを整列させることができた 1)。

本研究では、さらに小径である ϕ 0.2mm の電着工具にツルーイングを行い、ツルア周速度、ツルア粒度などの条件が電着工具に与える影響を調べ、さらにその電着工具を用いて石英ガラスに加工試験を行い、加工面への影響を調べた。

2 実験方法

図 1(a),(b)にダイヤモンド電着ツルア (以下,ツルア) の外観写真およびツルーイング面の電子顕微鏡写真を示す。ツルアは粒度#2000 および粒度#4000 のダイヤモンド砥粒を ϕ 3.0 の超硬軸に電着したものである。図 2 にツルーイング方法の概念図を示す。ツルアを立型フライス盤(東芝機械製 F-mach442,図3) の主軸に取り付けて回転させ、テーブル上に垂直に固定した無回転の ϕ 0.2 の電着工具に対して、ツルア底面部を用いてツルーイングした。

表1にツルーイング条件を示す。ツルーイングは、1回あたりの切込み量を1μmとし、回転ツルアを図2に示すツルア送り方向に一定時間往復させた後、さらに切り込むという動作を繰り返すことにより行った。ツルアに電着したダイヤモンド砥粒の粒度(以下、ツルア粒度)およびツルア回転数を変化させ、条件が電着砥

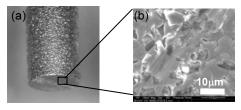


図1 ダイヤモンド電着ツルア

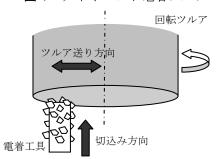


図2 ツルーイング方法

表1 ツルーイング条件

公 · / / / / / / / / / / / / / / / / / / /				
	条件1	条件 2	条件3	条件 4
ツルーイング工具	#2000 #4000			
	ф3.0	mm	ф3.0	mm
電着工具		#800	φ 0.2mm	ı
ツルア回転数(rpm)	50000	20000	50000	20000
ツルア送り速度		0.01m	m/rev	
切込み量		1μ	ım	
総切込み量	5μ m			

表 2 加工条件

被削材	石英ガラス
工具回転数	50000rpm
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)

石の切れ刃高さの整列, 砥粒の摩耗形態に及ぼす影響, さらにツルーイング状態が加工面粗さに及ぼす影響を調べた。切れ刃高さの整列の評価は, ツルーイングした電着工具で石英ガラスの溝加工を行い, 切れ刃高さの不整列により生じる溝底面部の段差を測定することにより行った。表2に石英ガラスの加工条件を示す。

ツルーイングによる電着工具の砥粒摩耗形態は、環境制御型電子顕微鏡(FEI 社製Quanta400)を用いて観察した。石英ガラス加工面の観察は微分干渉顕微鏡(CarlZaiss 製LSM5PASCAL)、表面粗さの測定は三次元表面構造解析顕微鏡(Zygo 社製 NewView 200)を用いて行った。

3 実験結果及び考察

3.1 砥粒のツルーイング状態

図 4~7 に条件1~4のツルーイング条件に おける砥粒のツルーイング状態の電子顕微鏡写 真を示す。それぞれの図における(a)(b)は、ツル ーイング前後の状況を示している。

#2000 のツルーイング工具の場合,回転数50000rpm (条件 1, 図 4) では,砥粒が大きく破砕している様子がわかる (点線部)。一方,20000rpm (条件 2, 図 5) では,条件 1 と異なり砥粒に欠け,傷は見られるものの破砕は見られず,砥粒先端部 (点線部)が平坦に摩滅した。

4000 のツルーイング工具の場合, 50000rpm (条件3, 図6)では, 砥粒先端部が平坦に摩滅した (実線部)が, 破砕した部分もあった(点線部)。20000rpm (条件4, 図7)では, 破砕無く, 砥粒先端を摩滅させることができた (点線部)。以上より, 小径の電着工具をツルーイングする際は, ツルーイング条件としてツルア回転数, ツルア粒度が砥粒の摩滅形態に影響し, 特にツルア回転が低い条件でツルーイングした場合砥粒先端を平坦に摩滅させられることがわかった。

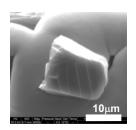
3.2 加工試験

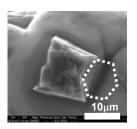
図 8~11 にそれぞれ条件 $1 \sim 4$ でツルーイン グした電着工具による加工面を示す。

#2000 のツルーイング工具の場合,回転数 50000rpm (条件 1, 図8) では,中央部に約 1μ m の段差が生じた。これは,切れ刃高さが不揃いだったためであり,砥粒が破砕したことに

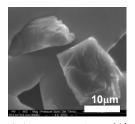


図3 立型フライス盤 (東芝機械製 F-Mach442)



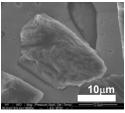


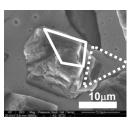
(a) ツルーイング前 (b) ツルーイング後 **図4** 砥粒のツルーイング状態 (条件1 #2000, 50000rpm)



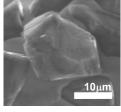


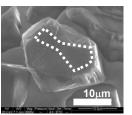
(a) ツルーイング前 (b) ツルーイング後 図 5 砥粒のツルーイング状態 (条件 2 #2000, 20000rpm)





(a) ツルーイング前 (b) ツルーイング後 図 6 砥粒のツルーイング状態 (条件3 #4000, 50000rpm)





(a) ツルーイング前 (b) ツルーイング後 **図7** 砥粒のツルーイング状態 (条件4 #4000, 20000rpm)

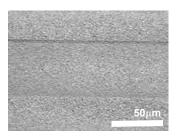


図8 加工面(条件1 #2000, 50000rpm)

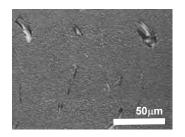


図 9 加工面(条件 2 #2000, 20000rpm)

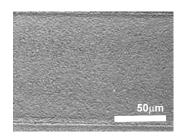


図 10 加工面(条件3 #4000, 50000rpm)

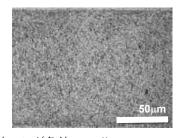


図 11 加工面(条件 4 #4000, 20000rpm)

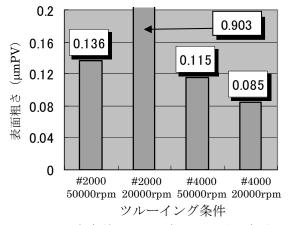


図 12 各条件における加工面の表面粗さ

より十分にツルーイングがなされなかったためであると考えられる。20000rpm (条件 2, 図 9)では、段差はないが、加工面に割れが発生している。これは、砥粒の先端が平坦となったため、切れ味が低下したためであると考えられる。

4000 のツルーイング工具の場合, 50000rpm (条件3, 図10)では, 平滑な加工面となっており, 切れ刃高さの整列が確認できる。条件1 (#2000, 50000rpm) と比較して, こちらに段差が出来なかったのは, 砥粒の破砕に加えて先端の摩滅も同時に作用していたからであると考えられる。20000rpm (条件4, 図11)の場合においても条件3 (#4000, 50000rpm) 同様に平滑な面であった。条件2 (#2000, 20000rpm) と比較して, 割れが生じなかったのは, #4000 ツルアのツルーイング比が#2000 ツルアに比べて小さいために, 平坦部の面積が小さくなり, 砥石の切れ味が維持されたためであると考えられる。

図 12 に条件 $1 \sim 4$ における加工面の表面粗さを示す。条件 2 は,加工面に割れが生じたため表面粗さが悪化した。また,条件 4 において表面粗さ $0.1\mu mPV$ 以下となった。

4 結 言

 ϕ 0.2 #800 の電着工具に対し、ダイヤモンドツルアを用いてツルーイングを行った。前報 $^{1)}$ において、 ϕ 0.5 の工具ではツルーイング条件 50000rpm で切れ刃が整列したが、それとは異なる結果となった。以下に結果を示す。

- (1) ツルア回転数が 20000rpm の条件において, ツルア粒度に関わらず電着工具の砥粒を破砕させず, 砥粒先端が摩滅させることができた。
- (2) ツルア回転数が 50000rpm の条件において, 電着工具の砥粒が破砕した。
- (3) #2000 のツルーイング工具を用いた条件 の電着工具で加工した場合,ツルア回転数 50000rpmでは加工面の段差が生じ,20000rpm では加工面に割れが生じた。
- (4) #4000, 2000rpm の条件でツルーイン グした工具を用いて加工した結果, 表面粗さが 0.1mmPV 以下となった。

文 献

1) 村岡潤一,一刀弘真:センター報告 No.41 (2009)

インプロセス計測を利用したアルミナセラミックスの 微細穴加工支援システムの開発

【地域イノベーション創出共同体形成事業】及び【IMY連携共同研究】

一刀 弘真

Development of processing support system for micro holes in alumina ceramics using in-process measurement

Hiromasa ITTO

1 緒 言

脆性材料であるアルミナセラミックスの高アスペクト比微細穴加工は、化学機器用部品、光通信関連部品、自動車部品などに利用が期待される技術である。これまで、安価なダイヤモンド電着軸付砥石(以下、電着砥石と略記)での加工を検討してきた^{1),2)}。その結果から小径の電着砥石は、工具折損までの工具寿命にばらつきが大きく、工具交換時期の予測が難しいことがわかった。今後実用化のためには、工具交換時期の把握や、コスト低減のための更なる工具の長寿命化が必要である。

電着砥石の折損の原因の一つは、目づまりによる加工能力の低下である。加工抵抗の変化から目づまりの発生が検出できれば、加工を中断し電着砥石の折損を回避でき、工具交換も可能になる。また目づまり洗浄による砥石の加工能力の回復により砥石の長寿命化が期待できる。

そこで、本研究では、工具寿命のばらつきが 大きい電着砥石の加工状態をインプロセスで計 測し、目づまりを判断して作業者が加工を中断 できるよう警告する加工支援システムの開発を 行った。

2 実験方法

実験では、まず加工状態をインプロセスで計測するシステムを構成した。次に、目づまりを検出するための解析と判断を行う方法を検討し、目づまりの判断をシミュレーションするプログラムと、加工支援プログラムを作成した。さらに、予備試験で収集したデータからシミュレーションプログラムで、砥石の目づまりを判断する閾値を求めた。最後に、構成したシステムと加工支援プログラムが利用可能かを検証した。

図1に、加工支援システムの概略を示す。加工には、高速立形加工機(東芝機械製F-MACH442)を用いた。加工抵抗は、切削動力計(キスラー製9256C)により計測し、A/D変換ボード(ナショナルインスツルメンツ製NI6221)を介してパソコンにデータを取り込んだ。実験のため作成したプログラムは、プログラム開発言語(同社製LABView)を用い作成した。

加工は、ステップフィード加工とし、加工抵抗として、スラスト方向の負荷を計測した。加工条件は、**表1**のとおりである。

加工後は、砥石の状態を確認するため、電着 砥石を走査電子顕微鏡 (FEI 製 Quanta400) で 観察した。



加工抵抗を測定しながら加工

図1 加工支援システム

表1 アルミナセラミックスの加工条件

É	E軸回転数	50000[min ⁻¹]
tj	0り込み速度	$0.05[\mu \text{m/rev}]$
ţ	切り込み	$2.5[\mu \text{m/step}]$
力	『工深さ	1[mm]
力	工 液	水溶性研削液
	具	φ 0. 1mm ダイヤモンド電着軸付砥石#600
初	皮削 材	アルミナセラミックス(純度 99.5% HRA92)

3 実験結果および考察

3.1 目づまり検出のための解析と判断方法

図2は、計測した加工抵抗の検出波形である。 このような検出波形を各ステップ毎に抽出し比 較したものが図3である。目づまり前後で波形 に変化があることが確認できる。

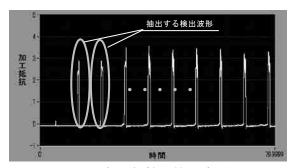


図2 加工抵抗の検出波形

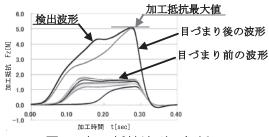


図3 加工抵抗波形の解析

この変化を以下の4項目の解析を行うことで 目づまりの発生を判断することとした。

解析①:1ステップ加工ごとの加工抵抗最大値

(以下,加工抵抗最大値と略記)

解析②:解析①の移動平均乖離率

(以下, 乖離率と略記)

解析③:解析①の差分

(以下,最大値差分と略記)

解析④:解析①の2つの移動平均を用いた解析

(以下, 2移動平均の解析と略記)

図4に、加工抵抗最大値の解析データを示す。 横軸はステップ数、縦軸は加工抵抗最大値であ る。目づまり発生時に加工抵抗最大値が増加し ていることがわかる。

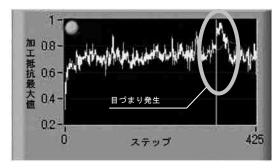
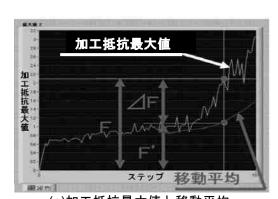


図4 加工抵抗最大値

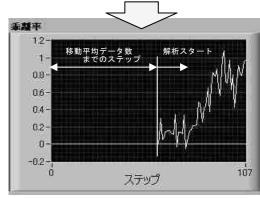
乖離率は、加工抵抗最大値の結果から、解析 結果の変化を数値化し、目づまりを判別するた めに利用した。

図 5(a)は、加工抵抗最大値の解析データに移動平均値を加えたものである。加工抵抗最大値の解析データを式(1)(2)で計算すると、図 5(b)の乖離率となる。この解析では、移動平均データ数以上のステップ数から解析が開始される。

移動平均
$$F'_m = \frac{F_m + F_{m-1} + F_{m-2} + \cdots F_{m-9}}{10}$$
 (1)
乖離率 $= \frac{F_m - F'_m}{F'_m}$ (2)

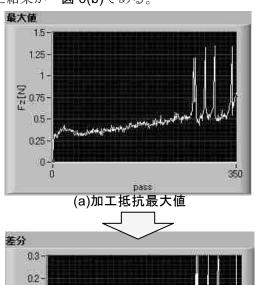


(a)加工抵抗最大値と移動平均



(b) **移動平均乖離率** 図 5 移動平均乖離率

最大値差分は、加工抵抗最大値の最新の結果と1ステップ前の結果の差により計算するものである。図 6(a)は、加工抵抗最大値のデータであり、このデータを基に、最大値差分で解析した結果が 図 6(b)である。



2-02-01-差 0-7-01--02--03-0 ステップ (b) 最大値差分

(D) 取入但左刀

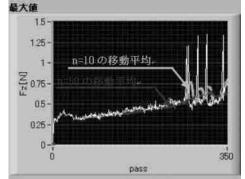
図6 最大値差分

2 移動平均の解析は、加工抵抗最大値の結果 に平均数nの異なる2つの移動平均値(式(1)) を、式(3)で計算することで得られる。

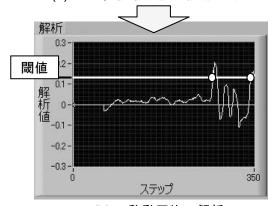
2つの移動平均値=
$$\frac{F'_{m1}-F'_{m2}}{F'_{m2}}$$
(3)
(F'_m1のn > F'_m2のn)

図7(a)は、加工抵抗最大値のデータに2つの 移動平均値を加えたデータであり、このデータ を基に、2移動平均の解析で計算した結果が図 7(b)である。

以上の4項目の解析結果それぞれに閾値を与え、解析結果が閾値を超えた際にそれぞれの閾値警告が点灯することとした。さらに複数の閾値警告の組み合わせで目づまりを判断し警告を発することとした。







(b) 2 移動平均の解析

図7 2移動平均の解析

収集した加工抵抗の計測データを整理すると、目づまりの発生は、図8に示す加工抵抗最大値が20ステップ未満で急激進行する場合(以下、目づまりパターン1)と、図9に示す20ステップ以上で緩やかに進行する場合(以下、目づまりパターン2)があることがわかった。

目づまりパターン1では、乖離率と最大値差分にそれぞれ閾値を設定し、2つの解析結果が同時に閾値を超えたとき、目づまり判断が可能であった。

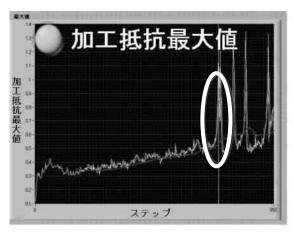


図8 目づまりパターン1

目づまりパターン2では、2移動平均の解析 に閾値を設定することで目づまり判断が可能 であった。

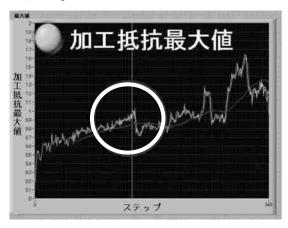


図9 目づまりパターン2

3.2 目づまり判断のプログラムと

シミュレーション

3.1 で考案した2つの目づまり検出手法により、目づまりを判断するための閾値と解析のパラメータを求めた。作成したシミュレーションプログラムの操作画面を図10に示す。

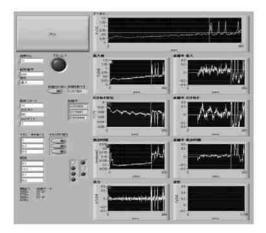


図 10 プログラム操作画面(シミュレーション用)

シミュレーションには、予備実験により収集した加工抵抗の計測データを用いた。

表2に、目づまりパターン1のパラメータと 閾値を、表3に、目づまりパターン2のパラメ ータと閾値を示す。

2つのパターンの目づまり判断を併用することで、用意した 40 穴分の実験データの約 8 割の目づまりを判断することができた。しかし、移動平均以下のステップ数では解析が開始されないため、目づまり判断ができなかった。

対策として,これまで工具折損に至った最小

の加工抵抗約 3.5N を参考に,加工抵抗最大値 が 2N を超えたときには,警告を発することと した。これにより,工具折損を回避できるよう にした。

表2 目づまりパターン1のパラメータと閾値 解析②:乖離率

7+1/1 C · 10 ME —	
移動平均データ数n	50
乖離率の閾値	0.1
解析③:最大值差分	
最大値差分の閾値	0.2 [N]

表3 目づまりパターン2のパラメータと閾値

解析④:2移動平均の解析

7+1/1 (1) 1 2 1 2 30 1 20 07 7+1/1	
乖離率1 移動平均データ数n	50
乖離率2 移動平均データ数 n	3
2 移動平均の解析の閾値	0.1

3.3 加工支援プログラムと検証実験

2つの目づまり検出手法,及び,シミュレーションにより求めたパラメータと閾値を用いてプログラムを作成した。図 11 に,加工支援プログラムの操作画面示す。

作成したプログラムは、加工と同時に切削動力計により加工抵抗をインプロセスで計測し、目づまりを判断する解析を行う。目づまりや工具の折損が予想される解析結果が得られた場合、パソコン画面に警告が表示され、アラーム音が鳴る。これにより、作業者が加工を中断することで工具の折損を回避し、目づまり直後の工具の状態を確認できるようにした。

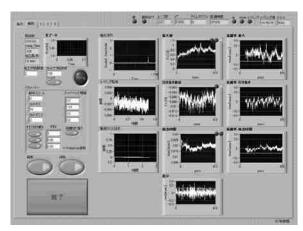


図11 プログラム操作画面(加工支援用)

作成したプログラムが利用可能かを検証する ため、目づまりを監視しながらアルミナセラミックスの穴加工を実施した。シミュレーション どおり、ほとんどの加工において目づまりの発 生の検出が可能で、警告を受けて作業者が加工 を中断できることを確認できた。

図12は、目づまりの警告により加工を中断 した電着砥石の電子顕微鏡写真である。切りく ずの目づまりにより砥石の切れ刃であるダイ ヤモンドが埋没していることが確認できる。

検証実験(n=20)の範囲では、9割程度で工具 折損前に加工を中断することが可能となった。 しかし、5ステップ以下で解析結果が、急激に 変化するような場合では、折損警告により加工 を中断しても工具破損に至ることがあった。

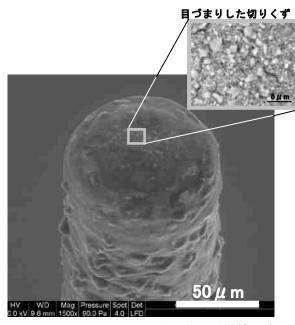


図 12 目づまりした工具の電子顕微鏡写真

4 結 言

工具寿命のばらつきが大きい電着砥石の加工状態をインプロセスで計測し,目づまりを警告する加工支援システムを開発した。開発したシステムは,以下の特徴を有する。

- 1) 加工抵抗の計測データを予備実験により 収集することで、目づまりを判断する解析 のパラメータと閾値を求めるシミュレーションができる。
- 2) 加工と同時に加工抵抗の計測・解析を行い, 目づまりを判断して警告する。警告を受け, 作業者が加工を中断することで 9 割程度の 工具折損を回避できる。

文 献

- 芦野邦夫,鈴木庸久,今野高志, 岡崎祐一
 山形県工業技術センター報告,No.37
 (2005) 14.
- 2) 芦野邦夫,鈴木庸久: 山形県工業技術センター報告,No.38(2006)14.
- 3) 一刀弘真: 山形県工業技術センター報告,No.40(2008)12.
- 4) 一刀弘真: 精密工学会東北支部講演会 講演要旨集,(2009)23-24.

大気圧マイクロプラズマによるダイヤモンド表面のアミノ基修飾

【(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成 20 年度産業技術研究助成事業】

横山 和志 鈴木 庸久 加藤 睦人 清水 禎樹*

Amino group modification of diamond surface using atmospheric-pressure microplasma

Kazushi YOKOYAMA Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATO Yoshiki SHIMIZU*

1 緒 言

ダイヤモンドは、硬度や熱伝導率が高く、化学的に安定であるなど、優れた特性を有することから、砥石やバイトなどの工具に用いられている。また、近年では、半導体デバイスや DNA チップなどへの応用も検討されている。これらの応用では、ダイヤモンド表面の機能化が重要であり、熱CVD、低圧プラズマ、光化学反応などにより、ダイヤモンド表面に官能基を置換あるいは修飾する研究が進められている」。しかし、これらの技術は、比較的大規模な装置が必要であり、局所的な処理が難しいという問題がある。そこで、本研究では、安価な装置で局所的な処理が可能な大気圧マイクロプラズマ技術。かを用いたダイヤモンド表面へのアミノ基修飾を検討した。

2 実験方法

図1に、大気圧マイクロプラズマ装置の構成を示す。反応場となる外径3mm、内径2mmのアルミナ製ノズル先端に銅コイルを10ターン巻きつけ、インピーダンス整合回路を介して高周波信号(周波数:430MHz)を印加した。この信号は高周波スイッチを使ってパルス駆動することができる。アミノ基の原料となるアンモニアガス(1ccm)を、アルゴンガス(100ccm)とともにノズルに導入し、銅コイル部に長さ約10mmのプラズマを発生させた。図2に、ノズル先端部の拡大図を示す。ノズル先端部から約1mmの位置に単結晶ダイヤモンド基板(住友電エハードメタル製スミクリスタル、酸素終端)を配置し、10分間のプラズマ処理を行った。ダイヤモンド基板は、表面の不純物を除去するために事前に1分間の

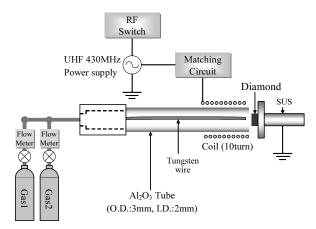


図1 大気圧プラズマ装置構成図

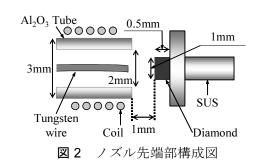


表1 プラズマ処理条件

ガス量	Ar: 100ccm, NH3: 1ccm
ノズル径	外径:3mm, 内径:2mm
信号周波数	$430\mathrm{MHz}$
高周波条件	連続出力
	パルス出力 (ON 時間 : 50ms, OFF 時間 : 50ms)
平均投入電力	10W, 30W
処理時間	10min

^{*}産業技術総合研究所

アルゴンスパッタを行ったものを用いている。プラズマ処理後のダイヤモンド基板は、X線光電子分光分析装置(アルバック・ファイ製 PHI5600、以下 XPS)により、官能基の修飾状態を分析した。プラズマ処理は、表1に示す条件で行い、コイルへ印加する信号の高周波電力による効果、高周波条件による効果について検討を行った。

高周波条件について図3に概略を示す。図のような連続出力とパルス出力の2通り行った。パルス出力では信号のオン時間を50ミリ秒,オフ時間を50ミリ秒と設定し、連続出力との共通条件として周波数を430MHz、印加する平均電力を10Wとしている。

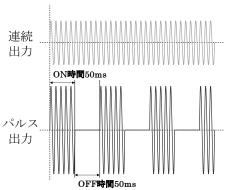


図3 連続出力及びパルス出力時の 電力波形概念図

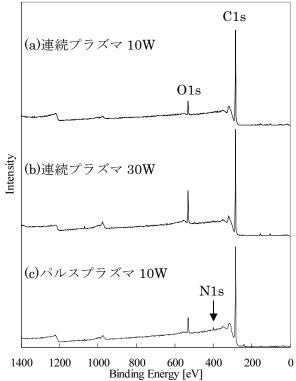


図 4 プラズマ処理後のダイヤモンド表面の XPS サーベイスペクトル

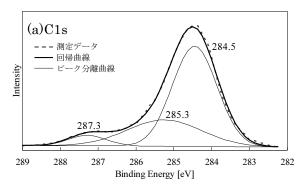
3 実験結果および考察

図4に、プラズマ処理後のダイヤモンド表面の XPS 測定結果を示す。図4(a)、(b)の連続プラズマで処理したダイヤモンド表面からは窒素のピークは確認できないが、図4(c)のパルスプラズマで処理したダイヤモンド表面からは窒素のピークを確認することができる。

図 5 に、連続プラズマ 10W で処理したダイヤモンド表面の C1s、N1s のスペクトル解析結果を示す。図 5(a)より、285.3eV のダイヤモンドピークの他に、グラファイト及び酸素終端に起因すると思われる 284.5eV、287.3eV 付近のピークが見られた。図 5(b)から窒素のピークは確認できなかった。

図 6 に、連続プラズマ 30W で処理したダイヤモンド表面の C1s、N1s のスペクトル解析結果を示す。図 6(a)より、連続プラズマ 10W 処理と同様に、285.3eV のダイヤモンドピーク、284.2eV のグラファイトピーク、287.2eV の酸素終端起因のピークが確認できる。図 5(a)と比較すると、ダイヤモンドのピーク (285.3eV)に対するグラファイトのピーク (284.2eV)が大きくなっている。これはダイヤモンドの表面が連続的にプラズマに曝されることで温度が上がり、グラファイト化が進行したことを示していると考えられる。図 6(b)からは、わずかに窒素のピークも確認できるため、高周波電力を上げることでグラファイト化とともにアミノ化も起こっていると考えられる。

図7に、パルスプラズマ10Wで処理したダ イヤモンド表面の C1s, N1s のスペクトル解析 結果を示す。図 7(a)より、285.3eV のダイヤモ ンドピーク, 287.3eV の酸素終端起因のピーク, 286.1eVの窒素起因のピークが確認できる。図 7(b)からも窒素のピークを確認することがで き、その強度は図6(b)の窒素のピークより大き い。これは、高周波信号をパルスにすることで、 オン時間における瞬間的な高出力がアミノ基へ の置換を促したと考えられる。また、 \mathbf{Z} 7(a)を 図 5(a), 図 6(a)の連続プラズマと比較すると, グラファイトのピークは見られない。パルス出 力時のオフ時間における効果的な冷却が行わ れ、ダイヤモンド表面の温度が上がらなかった ことでグラファイト化が進行しなかったと考え られる。



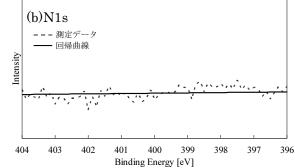
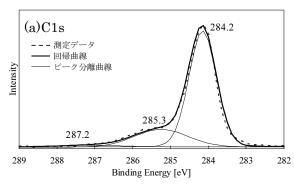


図 5 連続プラズマ 10W で処理したダイヤモンド表面の XPS ナロースペクトル



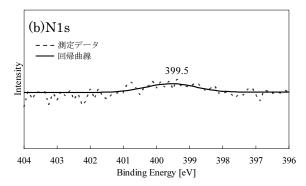
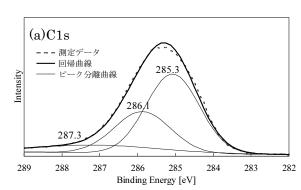


図 6 連続プラズマ 30W で処理したダイヤモンド表面の XPS ナロースペクトル



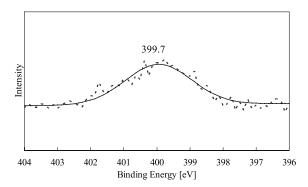


図7 パルスプラズマ 10W で処理したダイヤモンド表面の XPS ナロースペクトル

4 結 言

アンモニアとアルゴンの混合ガスで単結晶ダイヤモンドに大気圧プラズマ処理を行い,ダイヤモンド表面の XPS 分析を行ったところ,以下のことがわかった。

- (1) 連続プラズマで処理したダイヤモンドでは, 表面がグラファイト化し,高周波電力を上げ ることでグラファイト化はさらに進行するこ とがわかった。
- (2) パルスプラズマで処理したダイヤモンドでは、アミノ基に起因すると考えられる窒素のピーク及び、炭素のケミカルシフトが確認できた。

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20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) 安藤 寿浩, 蒲生西谷 美香, R.E.Rawles, 佐藤 洋一郎: NEW DIAMOND, 45, 2-8, (1997).
- 2) Yoshiki Shimizu et al.: Japanese Journal of Applied Physics, 45, 8228-8234 (2006).

大気圧マイクロプラズマ MOCVD による Ti 系硬質皮膜の形成

【超精密加工テクノロジー開発支援事業:特殊加工による微細堆積加工技術の開発】

加藤 睦人 鈴木 庸久 横山 和志 清水 禎樹*

Study on atmospheric microplasma MOCVD used for Ti compounds hard film

Mutsuto KATO Tsunehisa SUZUKI Kazushi YOKOYAMA Yoshiki SHIMIZU*

1 緒 言

大気圧マイクロプラズマ(以下 AMP と略記 する) による機能性被膜の形成技術は、必要な 部分のみに高速で加工でき, しかも真空装置が 不要であるなど,安価な設備で実現可能な技術 として注目されている¹⁾。特に,AMPにより金 型や機械加工用工具等への硬質被膜のコーティ ングが可能となれば、加工現場での工具のオン サイト修復による工具コストの低減やタクトタ イムの削減が期待される。しかし、金型や工具 のコーティング材料として広く用いられている チタン (Ti) 系硬質被膜の形成技術は確立され ていない。特に、Ti 系化合物は高融点のものが 多いため, 原料となる Ti のプラズマ雰囲気への 供給方法が課題となる。そこで本研究では、常 温で液体の Ti 系有機化合物を用いた大気圧マ イクロプラズマ MOCVD による Ti 系硬質被膜 の形成について検討した。

2 実験方法

図1に、AMP-MOCVD 装置の構成を示す。 任意の流量に制御したアルゴン、窒素、水素等 の混合ガスとともに、Ti 原料となるチタンテト ライソプロポキシド(TTIP: Ti(iso-C3H7O)4) 若しくはテトラキスジエチルアミノチタン (TDEAT: Ti[N(C2H5)2]4) をキャリアガスの アルゴンによってバブリングし、プラズマ反応 場となる内径 1.5mm の石英管に導入した。

石英管の外周に 10 ターン巻き付けた銅コイルに,整合回路を介して 430MHz の高周波を印加することでプラズマを発生させた。ワークは,小径工具をイメージした ϕ 0.8mm の SUS304シャンクとし,直接プラズマ雰囲気に曝されるように石英管内に設置した。

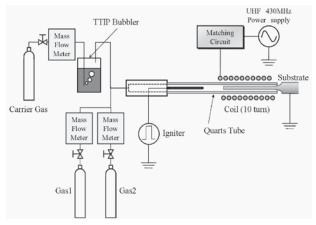


図1 AMP-MOCVD 装置概略図(誘導結合型)

2.1 TTIP を用いた TiC,TiN 成膜実験

表 1 に、Ti 源として TTIP を用い、TiC 被膜の生成を目指した処理条件を示す。TiC 被膜の生成には、有機分子鎖の切断の為に H_2 ガスと、炭素源として CH_4 ガスを添加した。また、TiN 被膜の成膜には、TiC と同様に H_2 ガスと、窒素源として N_2 ガスを添加した。TiN 被膜生成の処理条件を表 2 に示す。

2.2 TDEAT を用いた TiN 成膜実験

表3に、Ti源としてTDEATを用い、TiN被膜の生成を目指した処理条件を示す。

表 1 TTIP を用いた AMP 処理条件 (TiC)

RF Power	430MHz, 10W
Process Time	5min
Reactor Dia.	ϕ 1.5mm (inner size)
Precursor and	TTIP with Ar: 200ccm
Process Gasses	CH_4 : 0.01ccm
	H_2 : sccm
Substrate	ϕ 0.8mm rod (SUS304)

表 2 TTIP を用いた AMP 処理条件 (TiN)

RF Power	430MHz, 10W
Process Time	5min
Reactor Dia.	ϕ 1.5mm (inner size)
Precursor and Process Gasses	$\begin{array}{l} 1^{st} \ step & (30min) \\ TTIP \ with \ Ar : 100ccm \\ N_2 : 0.3ccm, \ H_2 : 0.3ccm \\ Ar : 50ccm \\ 2^{nd} \ step & (30min) \\ N_2 : 0.3ccm, \ H_2 : 0.3ccm \\ Ar : 50ccm \end{array}$
Substrate	ϕ 0.8mm rod (SUS304)

表 3 TDEAT を用いた AMP 処理条件 (TiN)

RF Power	430MHz, 10W/20W/40W
Process Time	20~30min
Reactor Dia.	ϕ 1.5mm (inner size)
Precursor and Process Gasses	TDEAT with Ar: 2sccm Ar: 0~160ccm (4%H ₂ +Ar: 0 or 20ccm)
Substrate	ϕ 0.8mm rod (SUS304)

2.3 プラズマ反応場の改善

図1の装置構成では、コイルから発せられた高周波電力の誘導結合に加え、コイル~ワーク間の容量結合も、プラズマ生成の支配因子となっていると考えられる。そのため、ワークとプラズマの電力的な結合により、直接ワーク表面にシースが発生し、ワークの過熱を引き起こす可能性が高い。そこで、長手方向に二つのコイルを設置し、そのコイル間における容量結合を支配的にすることでプラズマを生成させ、ワークのダメージの低減を試みた。図2に、容量結合型のAMP-MOCVD装置の構成を示す。

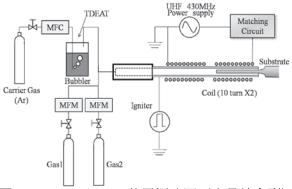
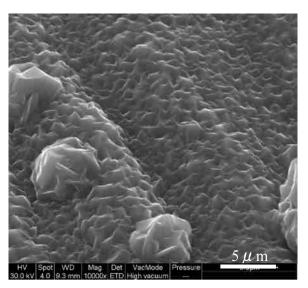


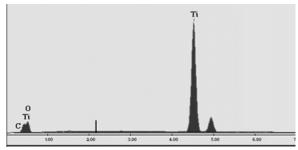
図2 AMP-MOCVD 装置概略図(容量結合型)

3 実験結果および考察

3.1 TTIP を用いた TiC, TiN の成膜実験結果



a 被膜の表面 SEM 像

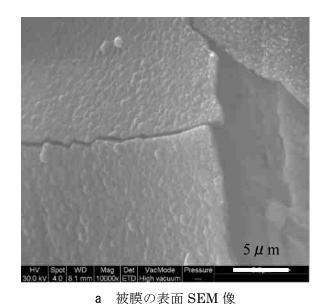


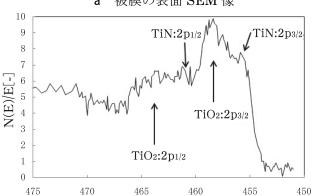
b 被膜表面の EDS 定性分析結果

図3 表1条件におけるAMPによって形成 された被膜表面の観察結果

図 3a に、表 1 の処理条件により形成された 被膜の表面 SEM 写真を示す。被膜は角ばった 形状を呈しており、結晶成長により形成された 緻密な被膜であると推測される。しかし、図 3b に示した EDS 定性分析結果からは、被膜は殆どが Ti と O で構成され、C は殆ど存在しないことがわかった。また、EDS 半定量分析によると、被膜中の Ti と O の元素存在比率が 1:2 であったことから、形成された被膜は TiC ではなく、 TiO_2 であると考えられる。

図 4a に、表 2 の処理条件により形成された 被膜の表面 SEM 写真を示す。図 3 と較べると、 平滑な被膜が形成されていることがわかる。 また、 被膜の内部応力が原因と思われるクラックが入っていることから、 被膜はある程度の硬度を有していると推測できる。 EDS 分析の結果、 被膜は C, N, O, Ti で構成されていることが わかった。図 4a に示した被膜の光電子分光分析 (XPS) による分析結果を図 4b に示すが、





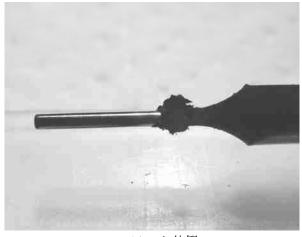
BindingEnergy[eV] b 被膜の XPS 分析結果(Ti2p スペクトル)

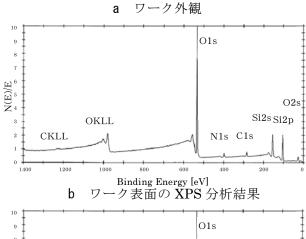
図4 TTIP を用いた AMP によって形成 された被膜表面の観察結果

Ti の結合エネルギーは TiN, TiO2 などが混在したピークとして検出されており、得られた被膜は複合被膜であると考えられる。また、得られた被膜の目視観察で、被膜の一部に TiN に起因すると思われる金色を呈している箇所が確認されたことからも、 TiN 成分を含む被膜であることが推測される。

3.2 TDEAT を用いた TiN の成膜実験結果

3.1 において、いずれの条件でも TiO_2 の生成が確認された。これは、TTIP 分子内では O が直接 Ti 原子に結合していることから、TTIP が AMP 中で完全に原子化されないため、 TiO_2 が生成したと考えられる。そこで、Ti 原子に直接 N が結合した TDEAT を Ti 原料として用いれば、硬質被膜の一つである TiN 被膜の形成が容易と考えられる。図 5 に、プラズマ電力 40 W,





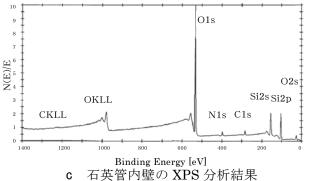


図 5 TDEAT を用いた AMP 処理後のワーク外観とワーク及び石英管内壁の XPS 分析結

TDEAT+キャリア Ar ガス 50sccm(25°C),30min の条件で AMP 処理を行った結果を示す。目視外観では,加熱による SUS 表面の変色が観られるが,被膜の形成は観られない。 SUS 表面の XPS 分析結果を図 5b に示すが,結合エネルギーが 460eV 付近の Ti のピークは観察されなかった。また,SUS 起因のピークも観られず,代わりに Si,O 及び僅かの C の存在が認められ,図 5c に示した石英管内壁の XPS 分析結果と非常に似かよったスペクトルであることがわかった。このことから,SUS 表面に存在

する Si と O は、高温のプラズマにより石英内壁が蒸発、飛散して SUS 表面に再付着したものと考えられる。また、SUS 表面の変色も著しいことから、本条件の AMP では、過剰なエネルギーのために TDEAT の Ti と N の結合が維持できず、原料がワーク表面に被膜を形成することなく排出されたものと考えられる。

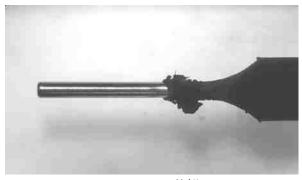
3.3 プラズマ反応場の改善

3.2 の結果を受け、より低エネルギー、低ダメージの反応場を形成するため、図2に示す容量結合型プラズマによる AMP 条件を検討した。この装置構成により、低印加電力でも安定にプラズマが生成されるようになった。

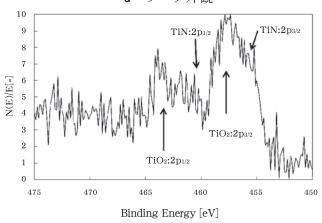
図 6a に、プラズマ電力 20W、TDEAT+キャ リア Ar ガス 2sccm $(0^{\circ}C)$, Ar ガス 60sccm, 20min の条件での AMP 処理後における ワー クの外観写真を示す。ワークがプラズマに曝さ れていた部分は,加熱による変色が観られるが, 生成物が付着しているかどうかはわからなかっ た。また、石英管出口付近では、すす状の黒い 生成物の堆積が観られた。図 6b に、同サンプ ルのプラズマに曝されていた部分の表面を XPS によって分析した結果を示す。外観上、生 成物は観られなかったが、Ti2p3 スペクトルに ついて解析した結果, SUS 表面には Ti 系の生 成物が存在し、かつケミカルシフトから TiO2 及び TiN によって形成されていることがわか った。しかし、反応場の外には、TDEAT の有 機鎖に起因すると思われるすす状の有機系副生 成物が堆積しており、Ti 系被膜の形成を阻害し ていると考えられる。

そこで、次に、有機系副生成物の堆積防止と 反応の活性化エネルギー低減のために、低圧プ ラズマによる TiN 成膜で一般的に用いられて いる、水素(H_2)ガスの添加 $^{2),3}$ による AMP 処理を行った。反応条件は、プラズマ電力 40W、 TDEAT+キャリア Ar ガス 5sccm(20°C)、 $4\%H_2$ +Ar ガス 20sccm Ar ガス $80\sim160sccm$, 処理時間 30min とした。

図7に、H2ガスを添加した場合のAMP処理後におけるワーク表面のXPS分析結果を示す。外観上、ワークへの副生成物の堆積は観られなかったが、ワーク表面にはTiのピークは検出されず、TiNは生成していないことがわかった。Ti系化合物が一切検出されていないため、本条



a ワーク外観



b 被膜の XPS 分析結果 (Ti2p スペクトル)図 6 TDEAT を用いた AMP によって形成さ

れた被膜表面の観察結果

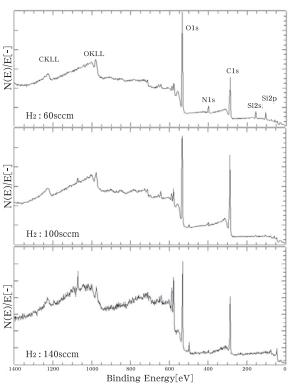


図 7 H₂ ガスを添加した **TDEAT** による **AMP** 処理後のワークの XPS 分析結果

件でも TDEAT の Ti-N 結合も維持できない程 反応場のエネルギーが高く, ワーク表面に堆積 することなく排出されたと予想される。また, Ar ガスの流量を増加させることによって N 及 び O のピークが減少することがわかった。一般に, ガス流量を増加させると, プラズマ雰囲気中におけるガスの滞在時間が短くなるため, 成膜に寄与する反応種が減少する反面, 反応場への大気の流入による TiO2 のような副生成物を 低減できると考えられる。

そこで, より低エネルギー条件としてプラズ マ印加電力 20W に減らし、TDEAT+キャリア Ar $\mathcal{J} \times 2$ sccm (20°C), Ar $\mathcal{J} \times 100$ sccm, 4%H₂+Ar ガス 20sccm, 処理時間 30min の条 件で AMP 処理を行った後のワーク表面の XPS 分析結果を、図8に示す。TiNに起因するTi のピークと、それに近接してTiO2に起因する Ti ピークが観られることから, TiN 及び TiO2 が生成していることがわかった。図 4b 及び図 6 で観られた TiN と TiO2のピーク高さの相対比 よりも、TiNの割合が大きいことから、生成し た被膜は、 TiN 系が主であると考えられる。 このことから, 本研究における装置構成では, 低エネルギー、かつ H2を添加した条件で TiN の成膜が可能となることがわかった。しかし, 生成物に、原料ガスに存在しない 0 が存在する ことから、空気の流入による TiO2 の生成を完 全に抑えることは困難であると思われる。

4 結 言

Ti 系有機化合物を用いた大気圧マイクロプラズマ MOCVD による Ti 系硬質被膜の形成について検討した結果,以下のことがわかった。

- 1) 原料に TTIP を用いた場合, TiO2, TiC 及び TiN で構成された硬質被膜が得られる。
- 2) 原料に TDEAT を用いることで TiO2 と TiN で構成された生成物を得られるが,本研究の 条件下では生成量は極めて少ない。
- 3) 原料に TDEAT を用いた場合, 反応場をコイル to コイルの容量結合型とし, H2ガスを添加してすることで, TiN が主成分の生成物を得ることができる。
- 4) 本研究における大気開放型の AMP では, 反 応場へ大気が流入するため, 純粋な TiN 被膜 を得ることは難しい。

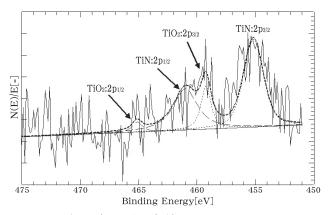


図8 低エネルギー条件における TDEAT を 用いた AMP 処理後のワークの XPS 分析結果

文 献

- 1) Yoshiki Shimizu et al., Japanese Journal of Applied Physics, 45 (2006) 8228-8234
- 2) Siddhartha Panda et al., Thin Solid Films, 357 (1999) 125-131
- 3) Shiro Shimada et al., Thin Solid Films, 370 (2000) 137-145

MEMS 技術を用いた大気圧電子顕微鏡用試料セルの開発

【山形県ものづくり企業技術開発支援共同研究】

須賀 三雄* 小入羽 祐治* 西山 英利* 稲堂丸 公彦** 渡部 善幸 岩松 新之輔 矢作 徹 阿部 泰 小林 誠也

Development of MEMS Specimen Cell for Atmospheric Scanning Electron Microscope

Mitsuo SUGA* Yuji KONYUBA* Hidetoshi NISHIYAMA* Kimihiko INADOUMARU**
Yoshiyuki WATANABE Shinnosuke IWAMATSU Toru YAHAGI Yutaka ABE
Seiya KOBAYASHI

Abstract We have developed a specimen cell by MEMS (Micro Electro Mechanical Devices) technology for atmospheric scanning electron microscope (ASEM). The ASEM can observe morphology of specimens with a specimen cell in liquid or gas under atmospheric pressure. The specimen cell has a silicon nitride (Si_3N_4) membrane (100nm in thickness), which works as electron-transparent window and pressure-resistant wall between vacuum and atmospheric pressure. We here report on pressure-resistant capacity of Si_3N_4 membrane, visualization of micro-structure through SiN membrane and the first stimulative observations of bio-cell.

1 緒 言

走査型電子顕微鏡 (SEM) は,真空雰囲気下の試料に電子線照射し,2次電子や反射電子検出により高分解,高倍率観察を行う顕微鏡である。また,特性 X 線の波長またはエネルギー分析から元素の定性,定量化が可能であり,広く産業分野で用いられている。通常,試料が水分を含む生体細胞や液相の試料の場合は,凍結乾

燥や臨界点乾燥による SEM 観察, クライオ SEM, 低真空 SEM などが用いられてきたが, 長時間の前処理が必要であり, 大気圧下の本来 の形状を損なわずに観察できないという課題がある。

そこで、試料を大気圧下に保持した状態で、 簡単な前処理により高分解能の SEM 観察が可 能な試料ホルダの開発を行い、生体試料の高分

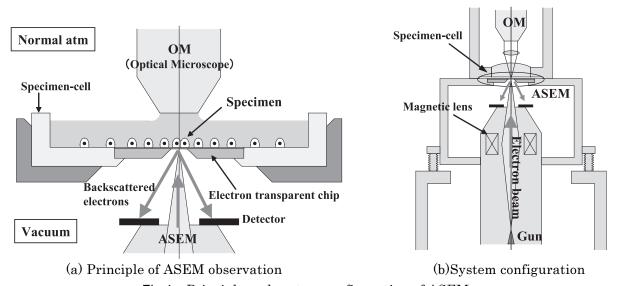


Fig.1 Principle and system configuration of ASEM

*日本電子株式会社 **山形クリエイティブ株式会社

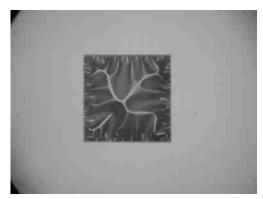
解能観察に成功したので報告する。

2 大気圧 SEM の原理および構成

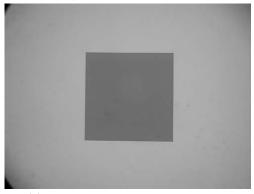
大気圧 SEM (ASEM: Atmospheric Scanning Electron Microscope) の概要を Fig.1 に示す。 シリコン窒化膜(Si₃N₄)を電子線透過窓とした チップが試料セルに組み込まれており,シリコン窒化膜を隔壁として上部が大気開放,下部が 真空に維持されている。セル上の試料に下部の 倒立型鏡筒から電子線を照射し,反射電子を検 出することで SEM 観察が可能である。また,大気側には光学顕微鏡 (OM) が配置されており,OM と SEM の交互観察が可能である。

3 電子線透過チップの検討

電子線透過窓には、高い電子透過性や圧力耐性、作製プロセスの適合性などが求められる。電子透過性は例えば炭素など原子番号の小さな元素が有利であるが、その他の要求を満足しない。本研究では、作製プロセスの適合性を考慮しシリコンの熱酸化膜($\mathrm{Si}_{2}\mathrm{N}_{4}$)の2つの材料を検討



(a) Waving surface of SiO₂ membrane



(b)Flat surface of Si₃N₄ membrane Fig.2 Membrane surfaces caused by residual stress of the film

し、薄膜化により電子透過性を向上させることとした。

検討の結果、 SiO_2 は作製工程において膜厚が大きく減少し厚さ制御が困難であること、GPa 以上の強い圧縮応力のため試料を平坦に配置できないことがわかった(Fig.2(a))。一方それに対して Si_3N_4 は、膜厚減少が極めて少なく厚さを制御しやすいことや数十 MPa 以下の弱い引張応力のため試料を平坦に配置できること(Fig.2(b))、耐圧が高いことなどから、本用途に用いることとした。

4 Si3N4 電子線透過膜による SEM 観察

加速電圧を 20k および 30kV とし,膜厚の異なる Si_3N_4 膜上に金粒子(ϕ 30nm)を固定し,ASEM 観察により分解能の比較を行った。検討の結果,いずれの加速電圧においても, Si_3N_4 膜厚が薄くなるに伴い粒子のエッジが明瞭になることを確認した。次に加速電圧による SEM像の分解能を比較したところ,高加速電圧の30kV の方が明瞭に観察可能であった。以上から高分解能観察には高加速電圧および電子線透過膜の薄膜化が有効で, Si_3N_4 膜厚 100nm 以下,加速電圧 30kV において 10nm 前後の高分解能観察が可能であった(Fig.3)。

以上の条件を用い、生体試料である COS7 細胞を OM および ASEM 観察し、比較を行った $^{1)}$ 。 OM では 5,000 倍以下で像が不明瞭であることに対し (Fig.4(a),(b)) 、ASEM では 20,000 倍でも明瞭で、OM では識別できなかった小胞

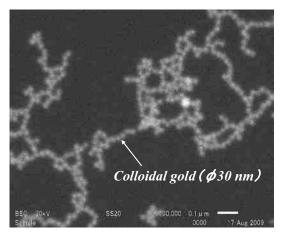


Fig.3 ASEM image of colloidal gold of 30nm in diameter (Si₃N₄:100nm in thickness, Acc voltage:30kV, ×100,000)

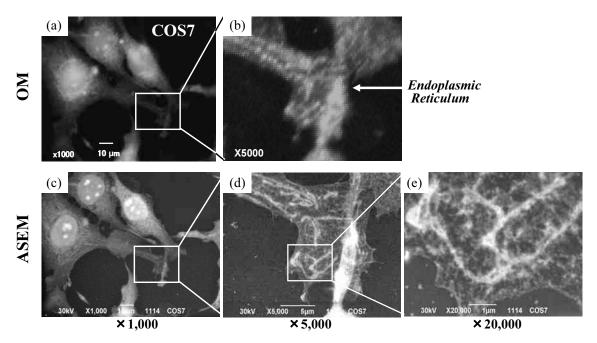


Fig.4 ASEM and OM images of COS7 cell

体の数十 nm の微細構造が観察可能であった 1)-3) (Fig.4 (c)-(e))。

以上の成果を用いて、大気圧電子顕微鏡の実用化に成功した(Fig.5)。本装置は加速電圧 30kV 以下での反射電子検出による SEM 観察と液浸光学系での OM 観察が可能である。最大の特徴は、試料が大気圧の状態で SEM 観察で

きる点であり、SEM 観察では静止画の他、リアルタイムでの高分解能動画キャプチャが実現できる 40.50。試料が大気圧下にあるため、外部から容易に薬剤投与したり、光照射や電圧印加などの刺激を与えることができ、その反応過程がリアルタイムに観察可能である。これにより、これまで明らかでなかった物理、化学、生体反



Fig.5 Commercialized atmospheric scanning electron microscope (Clair ScopeTM, JASM-6200, JEOL)

応などのリアルタイムかつ高分解能 SEM 観察 が可能であるため、基礎生物学や医療、創薬、 化粧品開発等その他広範な分野で新たな高分解 能観察法とし重要な評価ツールになるものと考 えられる。

5 結 言

シリコン窒化膜を電子線透過膜とし、大気圧下で電子顕微鏡観察可能な試料セルを開発した。この結果, 膜厚 100nm 以下, 加速電圧 30kV において数十 nm 以下の微細構造観察が可能であり, 生体試料の高分解能観察を実現した。

文 献

- H. Nishiyama, M. Suga, M. Koizumi, S. Kitamura, M. Tsuyuki, Y. Ishimori, T. Sato, T. Ogura, and C. Sato, "New Scanning Electron Microscope Capable of Observing Cells in Solution", *Microsc. Microanal.*, vol 15, pp. 938-939, 2009.
- M. Suga, H. Nishiyama, T. Ebihara, T. Ogura, and C. Sato, "Atmospheric Electron Microscope: Limits of Observable Depth ", Microsc. Microanal., vol 15, pp. 924-925, 2009.
- 3) H. Nishiyama, M. Suga, T. Ogura, Y. Maruyama, M. Koizumi, K. Mio, S. Kitamura, and C. Sato, "Atmospheric scanning electron microscope observes cells and tissues in open medium through silicon nitride film", *J. Struct. Biolog.*, vol 169, pp. 438-449, 2010.
- 4) M. Suga, H. Nishiyama, Y. Konyuba, Y. Watanabe, S. Iwamatsu, D. Guarrera, and C. Sato, "The New Atmospheric Scanning Electron Microscope allows *in situ* observation of dynamic phenomena under atmospheric pressure", *Microsc. Microanal.*, vol 16, pp. 330-331, 2010.
- 5) K. Teramoto, H. Nishiyama, Y. Maruyama, Y. Konyuuba, Y. Abe, D. Guarrera, M. Suga, and C. Sato, "Morphological Characterization of Bacteria Using the Atmospheric Scanning Electron Microscope (ASEM)", Microsc. Microanal., vol 16, pp. 50-51, 2010.

単結晶シリコンを用いた導電率測定用電極の開発

【山形県ものづくり企業技術開発支援共同研究】

岩松 新之輔 阿部 泰 矢作 徹 渡部 善幸 小林 誠也 我妻 孝佳* 島貫 陽一*

Development of Electric Conductivity Sensor using Single Crystalline Silicon

Shinnosuke Iwamatsu Yutaka Abe Toru Yahagi Yoshiyuki Watanabe Seiya Kobayashi Takayoshi Wagatsuma Youichi Shimanuki

1 緒 言

半導体製造における水質管理では、連続的に 超純水が供給される配管中でリアルタイムに水 質情報を得る必要があるため, 簡便で前処理, 試薬との反応を必要としない導電率測定による 管理が一般的に行われている。管理に用いられ る導電率センサの特性としては,被測定水が流 動している状況において安定した応答が得られ ることに加え, センサ自体が測定環境下で安定 して存在し得ることが必要となる。センサの検 出部となる電極としては, 生産性, 量産性の観 点からチタンやステンレス等の金属材料が用い られているが、表面酸化等の経時的な変化によ る測定値のドリフトや金属材料の微量な溶出に よる測定誤差が問題となる場合がある。そのた め, 高度な安定性と信頼性を併せ持つ導電率セ ンサの開発が望まれている。そこで本研究では, 耐薬品性, 耐久性に優れた単結晶シリコンを用 いて導電率測定用の電極を開発し,特性評価を 行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 電極作製

電極構造体としては、比抵抗 0.02Ωcm, 0.8Ωcm, 10Ωcm の単結晶シリコンウェハを用いた。硫酸・過酸化水素による洗浄、フッ化水素酸による自然酸化膜の除去後,酸化拡散炉(光洋リンドバーグ,272A-M300)を用いた熱酸化により厚さ 8,000Åの酸化膜を形成した。次にフォトリソグラフィー、バッファードフッ酸による酸化膜のエッチングを行い、接液電極となるシリコン面を露出させた。電極面積は,10mm

×20mm とした。電極表面の形状は、酸化膜除去後のミラー面、フッ酸硝酸酢酸によるエッチング面、サンドブラスト面の3水準とした。次に電極裏面にバックコンタクトとなる金、クロムの積層膜をスパッタリング装置(キヤノンアネルバ、E-200S)により形成し、パターニング後、リード線接続部を除きフォトレジスト(東京応化、OMR85)で被覆した。バックコンタクトの面積は、10mm×5mm、10mm×25mmの2水準とした。続いてダイシングソー(ディスコ、DAD-2H/6T)により38mm×16mmの電極基板を2枚切り出し、厚さ2mmのスペーサーガラスを介して接合することにより、セル定数0.1cm⁻¹の平行平板構造を形成した。最後

にバックコン タクトにリード線をはし、**図1** に示す評価用 電極とした。



図1 単結晶シリコン電極

2.2 導電率測定

導電率特性は、試作電極と等しいセル定数 0.1cm⁻¹ の基準電極と応答を比較することにより評価した。測定試料の導電率は、超純水に塩化ナトリウムを溶解させて 1~500μS/cm に調整した。測定には導電率計 (テクノ・モリオカ、7722 電気伝導率計)を用い、測定試料の導電率に対して基準電極及び試作電極の測定値をプロットすることにより応答の直線性を評価した。

2.3 交流インピーダンス測定

溶液抵抗と電極界面成分を分離するために 交流インピーダンス測定を行った。測定にはイ

^{*}テクノ・モリオカ株式会社

ンピーダンスアナライザ(横河ヒューレットパッカード、4192A)を用いた。測定条件は、印加電圧 0.1 Vrms,周波数掃引範囲 $1kHz\sim 10MHz$ とし、測定試料の導電率は塩化カリウムにより $500\mu S/cm$ に調整した。各周波数におけるインピーダンス絶対値と位相角を測定し、インピーダンス実数値および虚数値へ換算後、Cole-Cole プロットを作成した。容量性半円の実数軸との交点から溶液抵抗及び電荷移動抵抗、容量性半円の極大値を示す周波数から電気二重層容量値を算出した。

3 実験結果および考察

3.1 導電率特性評価

半導体である単結晶シリコンを電極材料とし て用いる場合, 材料自体の抵抗が誤差成分とし て測定値に混入するため, 応答の直線性を向上 させる上でシリコン基板由来の抵抗の低減が重 要となる。本研究では、シリコン基板由来の抵 抗と電極界面由来の抵抗成分の低減を電極特性 向上の指標として表1示す電極を試作した。初 めにバックコンタクトの形状が異なる S-1, S-2 の測定結果を図2に示す。接液電極と同面積の バックコンタクトが形成されている S-2 の方 が, 低導電率域において直線的応答を示した。 バックコンタクトが電極面上部に形成されてい る S-1 では、シリコン基板由来の抵抗成分とし て, 基板全体の抵抗が溶液抵抗に加算されてい るのに対し、S-2 では基板の厚み方向のみの抵 抗成分が溶液抵抗に加算されている。そのため, S-2 の方がシリコン基板由来の抵抗が低減され 応答の向上が図られたものと考えられる。次に シリコン基板の比抵抗が異なる S-2, S-3, S-4 の測定結果を図 3, 基板由来抵抗の計算値を表 2に示す。基板の比抵抗を低くすることにより、 応答の直線性が向上することが分かった。低抵 抗基板に使用による特性の向上は、表2のとお り基板由来の抵抗が低減したことも一因として 考えられるが, 主因は, 界面における電荷移動 の効率が向上したことと考えられる。次に電極 表面の形状が異なる S-4, S-5, S-6 の測定結果 を図4、各電極の表面粗さを表3に示す。フッ 酸硝酸酢酸によるエッチング処理を施した S-5 は、表面粗さ Ra が 0.061µm となり、表面積の 増加による特性の向上が見込まれたが, 応答の

表 1 試作電極の比抵抗と電極形状

	比抵抗 【Ωcm】	電極表面	バックコンタクト
S-1	10.0	ミラー	10mm imes 5mm
S-2	10.0	ミラー	$10\text{mm} \times 25\text{mm}$
S-3	0.8	ミラー	$10\text{mm} \times 25\text{mm}$
S-4	0.02	ミラー	$10\text{mm} \times 25\text{mm}$
S-5	0.02	エッチング	$10\text{mm} \times 25\text{mm}$
S-6	0.02	ブラスト	$10\text{mm} \times 25\text{mm}$

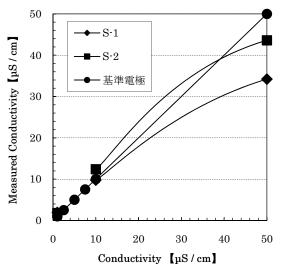


図2 バックコンタクト形状と導電率特性

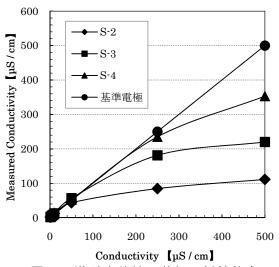
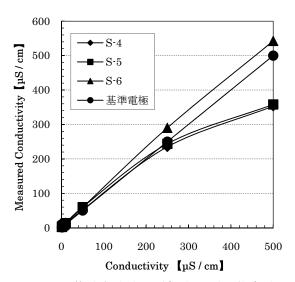


図 3 導電率特性の基板比抵抗依存

表 2 試作電極の比抵抗と抵抗値

	基板厚さ	比抵抗	抵抗値
	[mm]	[Ω cm]	$[m\Omega]$
S-2	0.3	10.0	150
S-3	0. 2	0.8	8
S-4	0. 2	0.02	0. 2

直線性は、ミラー面のS-4とほとんど差が無か った。一方, サンドブラスト処理を施した S-6 については、表面粗さ Ra が 1.45μm となり、 表面積の増大による直線性の向上がみられた。 この結果は、電極表面積を増大させることによ り界面電気二重層の容量が増加し、それに伴い 容量リアクタンスが低減し,溶液抵抗に対して 直列の誤差成分が低減されたためと考えられ る。低抵抗基板の使用及び電極表面積の増大に よる応答性の向上は, 何れも電極界面に由来す る誤差成分の低減が図られたためと考えられる ため, 次に交流インピーダンス測定による界面 成分の分析を試みた。



導電率特性の電極表面形状依存性

7	表 3	電極表面形状	と表面粗	2

	電極表面形状	PV	Ra
S-4	ミラー	0.017μm	0.003µm
S-5	ウェットエッチング	0.52μm	0.061µm
S-6	サンドブラスト	11. 1μm	1. 45μm

3.2 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定では、溶液抵抗と界面 由来成分を分離して取り扱うことが可能であ り、各電極の界面由来成分の変化を比較するこ とができる1)。測定結果を図5に示す。何れの 電極においても電気二重層容量に由来する容量 性半円とイオン拡散が律速となっていることを 示すワールブルグインピーダンスが観察され た。容量性半円から電荷移動抵抗と電気二重層

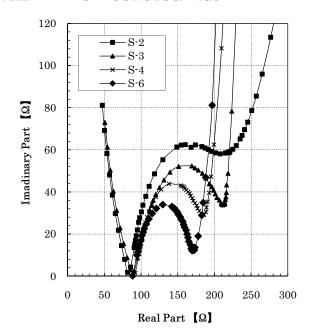


図5 交流インピーダンス測定

表 4 電荷移動抵抗及び電気二重層容量値

	S-2	S-3	S-4	S-6
電荷移動抵抗 【Ω】	135	105	96	61
電気二重層容量 【nF】	13. 8	11. 6	12. 7	17. 4

容量を算出した結果を表4に示す。基板の比抵 抗が低くなるにつれ電界移動抵抗が低下するこ とが示され, 低抵抗基板の使用による応答向上 の要因を明らかにすることができた。電荷移動 抵抗が低下する要因としては, 低抵抗基板ほど キャリアとなるドーパントが多く拡散している ため, 界面でのイオンから電子への電荷の受け 渡しが効率的に進行するためと考えられる。一 方,電気二重層容量は,サンドブラスト処理を 施した S-6 が最も高い値を示した。この結果は、 容量から算出される容量リアクタンスの低減が 応答向上に寄与したことを裏付けるものと考え られる。

4 結

単結晶シリコンを用いた導電率測定用電極を試 作し,以下の結果が得られた。

1) 適正なバックコンタクトを形成することに より、シリコン基板由来の抵抗の低減が図られ 応答の向上がみられた。

- 2) 低抵抗基板を用いることにより、基板抵抗 と界面電荷移動抵抗の低減が図られ応答性が向 上することが示された。
- 3) 電極表面積を増大させることにより電気二 重層容量が増加し、容量リアクタンスが低減され、応答が向上することが示された。

文 献

1) 板垣昌幸 (2008) 電気化学インピーダンス 法

感光性エポキシ樹脂の凹凸形状とプラズマ処理による濡れ性の制御

【MEMS 型流体制御素子を用いた生化学分析システムの開発】

小林 誠也 岩松 新之輔 矢作 徹 渡部 善幸 阿部 泰 牧野 英司* 峯田 貴**

Tuning of Wetting Property Effected by Microstructure Geometry and Plasma Modification for Photosensitive Epoxy Resin

Seiya Kobayashi Shinnosuke Iwamatsu Toru Yahagi Yoshiyuki Watanabe Yutaka Abe Eiji Makino* Takashi Mineta**

1 緒 言

生体試料の分析では、低侵襲や試薬使用量の低減のため、微量の液体の取扱いが求められる。しかし、流路を用いたデバイスでは、液を連続して流す必要があるため、極微量での分析は困難である。そこで、表面を超はっ水面とし、微小な液滴を直接ハンドリングし反応や分析に用いることが試みられている1)。

超はっ水表面は表面物性を変化させるだけでは実現できず、凹凸構造との組合わせが不可欠であることが知られている²⁾。凹凸と液滴の接触角については研究が行われているが³⁾,表面物性と凹凸形状を変えた時の接触角と濡れの変化については、十分な検討が行われていない。

そこで、本研究は、エポキシ系の感光樹脂である SU-8 を用い、矩形の柱による凹凸面の作製方法を検討し、その幅と間隔、高さを変化するとともに、プラズマ処理により表面状態を変え、これらの場合の接触角と濡れ状態の変化を調べた。

2 実験方法

2.1 凹凸面の作製

表面の微細凹凸構造は、露光、現像工程のみで立体的な形状を得ることが可能な、感光性エポキシ樹脂 SU-8 (日本化薬製 3025) によって形成した。横断面形状が正方形の柱を凸部とし、柱のない部分で凹部を形成した。凸部の幅となる柱1辺の長さ a と凹部の幅となる柱の間隔 b は、それぞれ 5、10、20、30μm、また、凸部

の高さh を, 5, 9, 17 μ m とし, これらを組み合わせて計 48 種類の形状を作製した。

凹凸面を形成する基板にはホウケイ酸ガラスを用いた。はじめに、凹部の底面を SU-8 とし、同時に柱と基板の密着性を向上させるため、ガラス基板に低粘度の SU-8 を塗布し、全面露光、ベークし、均一な SU-8 層を形成した。

次に、凹凸面形成用として 2 層目の SU-8 を塗布した。2 層目の SU-8 膜厚が凸部の高さとなるため、SU-8 の粘度とスピン塗布時の回転数によって膜厚を制御した。粘度は、SU-8 3025にシクロペンタノンを添加することによって、65~4400cSt の範囲で変化させた。露光は密着露光とし、転写パターンの高精度化を図るため、光源とマスクとの間に干渉型フィルタ設置して、波長 365nm の光のみを用いた。露光エネルギは、いずれの厚さの場合も約 170mJ/cm²とした。露光直後に 95℃のホットプレートでポストエクスポージャベークを行った。

現像液は、1)SU-8 現像液 2)4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン 3)乳酸エチルの 3 種類を比較し、パターン転写性の最も良好だった 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを用いた。イソプロピルアルコールによるリンス、スピンドライ後、送風式オーブン中で、135°C、60min ベークを行った。凹凸形状の観察は、SEM によって行った。

2.2 プラズマ照射による表面改質

SU-8 の濡れ性を変化させるために, 誘導結合型プラズマエッチング装置を用いて, プラズマ

Table 1 Condition of plasma modification.

Gas source	SF ₆ O ₂	
SF6: O2	10:0 0:10	
flow rate ratio	2:8 3:7 4:6	
Total flow rate	10sccm	
Pressure	6.5Pa	
RF power 100W		
Plasma source	ICP	
Process time	5min	

照射による表面改質を試みた。はっ水性を上げる目的で SF_6 ガスを,逆に,親水性を上げる目的では O_2 ガスを用いた。石英管外周に配置したコイルに 13.56 MHz の高周波電力を印加しプラズマを発生させ,そのダウンフロー中に SU-8 凹凸面を有する基板を設置し処理を行った。さらに,連続的な濡れ制御を目的に, O_2 と SF_6 をチャンバ内に同時に導入し,流量比を変えプラズマ処理した場合について比較した。その際の凸部高さ h は $9 \mu m$ に固定した。プラズマ処理条件を表 1 に示す。プラズマ処理による表面組成の変化は XPS によって分析した。

2.3 接触角の測定および濡れ状態の観察

接触角は、水平に設置した基板上の液滴を水平方向から撮影し、その液滴形状を楕円に近似して求めた。液滴は、超純水をマイクロピペットを用いて滴下し、液滴量は5μLとした。

液滴と凹凸構造の濡れ状態を調べるため、倒立型の金属顕微鏡を用い、基板裏面からの観察を行った。顕微鏡の試料台に水平に設置した基板表面に、接触角測定の場合と同様に、超純水を滴下した。裏面からの濡れの観察は、ホウケイ酸ガラスと SU-8 を通したものとなり、明瞭な像を得難いため、微分干渉用の偏光板を挿入し、その角度を調整し観察を行った。

3 凹凸面の濡れモデル

凹凸面の濡れに関して、図 1 に示すように、液が凹部に入り込み凹凸面全体と接触する Wenzel のモデルと 4 , 凹部に空気を噛み込むことによって凸部の上面のみが液と接触する Cassie のモデルが提案されている 5 。これらのモデルによれば、凹凸面の接触角 θ 'は、平坦面

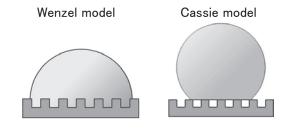


Fig. 1 Schematic illustration of Wenzel mode and Cassie mode wetting.

の接触角 θ に対して,以下の式で与えられる。 Wenzel モデル

$$cos\theta' = r \times cos\theta$$

$$r = \{(a+b)^2 + 4ah\} / (a+b)^2$$
(1)

Cassie モデル

$$cos\theta' = f \times cos\theta + f - 1$$

$$f = a^2 / (a + b)^2$$
(2)

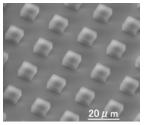
Wenzel モデルにおけるrは、Wenzel のラフネスファクターと呼ばれ、凸部の側面も含めた凹凸面の実表面積と見かけの面積(投影面積)の比を表している。凹凸が存在すればrは必ず1を越える値となるため、Wenzel モデルでは、平坦面における接触角が 90° より小さい親水性表面の場合には接触角はより小さく、 90° より大きいはっ水表面では接触角がより大きくなることとなる。

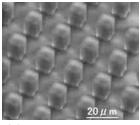
一方、Cassie のモデルにおける f は、凸部の上面が占める面積と見かけの面積の比を表している。このため、凹凸面では、f は 1 未満の値となる。このことから、Cassie のモデルでは、凹凸表面の接触角は平坦面の接触角に比べ必ず大きくなることになる。

4 実験結果および考察

4.1 凹凸面の SEM 観察

ホウケイ酸ガラス基板上に作製した SU-8 微 細凹凸構造の SEM 像を図 2 に示す。図は $a=b=10~\mu \text{m}$ で,(a)は $h=5~\mu \text{m}$,(b)は $h=17~\mu \text{m}$ の 場合を示している。h=5,17 μm のいずれの場合もマスクパターンの形状が精度良く転写されている様子が確認できる。

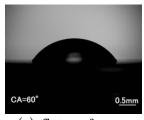


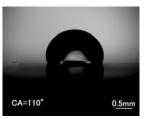


(a) $a=b=10, h=5\mu m$

(b) $a=b=10, h=17\mu m$

Fig. 2 SEM photographs of micro pillar array structure fabricated by SU-8.





(a) flat surface

(b) a=b=10, $h=9\mu m$

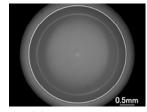
Fig. 3 Side view of the water droplets on the SU-8 surfaces without plasma modification.

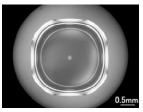
4.2 SU-8 凹凸面の濡れと接触角

図 3 は、プラズマ処理していない、SU-8 の平坦面および凹凸構造を持つ表面における液滴形状である。図から明らかなように、平坦面での接触角が 60° であるのに対し、a=b=10、 $h=9\mu m$ の凹凸表面での接触角は 110° と大きくなっている。凹凸表面での接触角は,柱の幅,間隔、高さの寸法によって異なる値を示したが、いずれの場合も平坦面と比較して大きな値となった。

図4は、平坦面と a=b=10、h=9 μ m の凹凸表面の濡れ状態を裏面から観察したものである。平坦面で、液滴は円形に濡れ広がっているのに対し、凹凸面では、柱の並びに沿って濡れ広がり、八角形に近い形状となっている。拡大して観察した結果、液は凹凸全面と濡れていることが確認できた。この結果は、SU-8 凹凸表面での液滴の濡れの状態が、Wenzel モデルの濡れであることを示している。プラズマ処理していない場合、形状によらず常に Wenzel の濡れ状態となった。

図 5 は、柱の高さ $h=9 \mu m$ について、柱の間





(a) flat surface

(b) a=b=10, $h=9\mu m$

Fig. 4 Bottom view of the water droplets on the SU-8 surfaces without plasma modification.

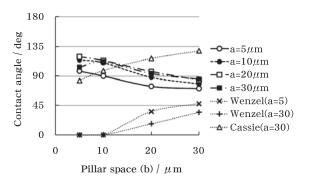


Fig. 5 Variation of contact angle with pillar space as a function of pillar width on SU-8 surface without plasma modification. ($h=9\mu m$)

隔 b に対する接触角の変化を,種々の柱の幅 a について測定した結果である。図には,平坦面の接触角から,Wenzel および Cassie モデルの式から計算した接触角も合わせて示した。図より,凹凸面での接触角は,柱の間隔 b が大きくなるにつれ低下する傾向があることがわかる。さらに,柱の間隔が同じ場合,柱の幅が大きくなるほど接触角が大きくなった。図は示していないが,柱の高さに関しても,高さが大きい方が接触角が大きくなった。a=20,30,b=5 μ m の場合を除きいずれも,Wenzel のラフネスファクターr の増加に対し接触角が減少するという Wenzel のモデルとは逆の傾向を示した。

この結果は、規則的な微細凹凸構造の表面では、Wenzel のモデルが適用できないことを示している。規則的に配置した柱によって、液の濡れ広がりが抑制された結果と考えられる。

4.3 プラズマ処理による表面組成の変化

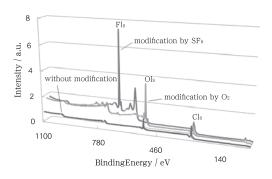


Fig. 6 XPS spectra of SU-8 surface with and without plasma modification.

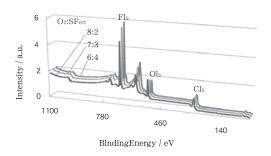


Fig. 7 XPS spectra of SU-8 surfaces with plasma modification at different gas flow rate ratio.

図 6 は、 SF_6 または O_2 をそれぞれ単独に用いてプラズマ処理を行った SU-8 表面の XPS による組成分析結果である。図には、比較のため、プラズマ処理していない表面の結果も示した。図から明らかなように、プラズマ処理前には C と O のピークのみが認められる。これに対して、 SF_6 プラズマ処理後は F のピークが見られることから、 SF_6 プラズマ処理では F ラジカルが表面の SU-8 表面の C と結合し表面エネルギの低い C-F 結合を形成しているものと考えられる。 O_2 プラズマ処理後は O のピークが相対的に高くなっている。この結果から、 O_2 プラズマ処理では O ラジカルが表面の C と結合していると考えられる。

図7は、 SF_6 と O_2 を同時に導入してプラズマ

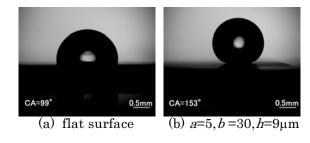


Fig. 8 Side view of the water droplets on the SU-8 surfaces with SF₆ plasma modification.

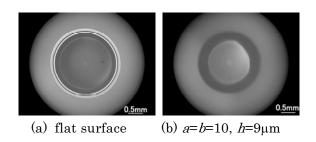


Fig. 9 Bottom view of the water droplets on the SU-8 surfaces with SF_6 plasma modification.

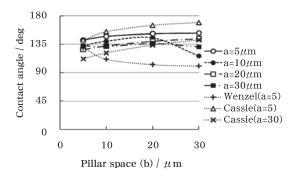


Fig. 10 Variation of contact angle with pillar spaces as a function of pillar widths on SU-8 with SF₆ plasma modification. (*h*=9µm)

処理を行い、その流量比を変化させた場合の XPS による分析結果である。 SF_6 流量比の増加 とともに F のピーク強度が増し、逆に O のピーク強度が減少することが確認できた。この結果 から、ガス流量比を変えることにより表面組成を段階的に変化させることが可能であることが わかった。

4.4 プラズマ処理を行った SU-8 面の濡れと 接触角

SF6 プラズマ処理した SU-8 の平坦面と凹凸表面上の液滴形状を図8に示す。平坦面上の接

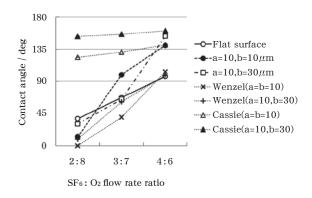


Fig. 11 Variation of contact angle with gas flow rate ratio of SF6 to O2 on SU-8 with plasma modification. ($h=9\mu m$)

触角は 99° であり,プラズマ処理前の 59° に比べ大きく,90° を越えるはっ水面となった。 凹凸表面での接触角はさらに大きくなり,a=5,b=30,h=9 μ m では 150° 以上の超はっ水状態となった。

図9は,SF6プラズマ処理後のSU-8の平坦面 と, a=b=10, $h=9 \mu m$ の凹凸面における液滴形 状を裏面から観察した結果である。平坦面では, プラズマ処理を行っていない場合と同様濡れ広 がりは円形であり、接触角が増大している分接 触面積が減少している。凹凸面の場合も, プラ ズマ処理を行っていない場合と異なり, 液の濡 れ広がりはほぼ円形となり, 拡大して観察する と、液は柱の上面のみと接触する Cassie モデ ルの濡れ状態になっていることわかった。しか し,同一形状でも, Cassie モデルと Wenzel モ デルの濡れ状態となることがあり、Wenzel モ デルの濡れ状態になりやすいのは、高さhが小 さく、幅 a に対して間隔 b が大きい場合であっ た。安定した Cassie の濡れ状態となるために は、空気を噛みこむ空間を構成する間隔 b と高 さhだけでなく、幅aも影響していることがわ かった。

図 10 は、 SF_6 プラズマ処理した高さ h=9 μ m の凹凸表面において、柱の幅 a をパラメータとし、柱の間隔 b に対する接触角の変化を測定した結果である。接触角は、ほとんどの場合、Cassie の式から計算した値に近い値となったが、a=10, b=30 μ m では、接触角が小さくなり、Cassie の値とは大きく異なった。これは、濡れ

が Wenzel モデルの状態となる場合があるためである。 $a=5~\mu m$ ではなく, $a=10~\mu m$ で Wenzel の濡れになったのは、液の滴下のばらつきによるものと考えられる。

 O_2 プラズマ処理後の濡れは、平坦面でも O° に近く、凹凸表面では、さらに大きく濡れ広がった。XPS 分析から明らかになったように、 O_2 プラズマ処理後の表面には処理前に比べOが多く、 $C\cdot O$ 結合として表面に存在し、水との濡れ性を向上させていると考えられる。

図 11 は、平坦面と凹凸面での接触角の変化を、流量比を横軸に取ってまとめたものである。平坦面では、 SF_6 流量比とともに接触角が直線的に増加するのに対し、凹凸面では柱の間隔が変わることにより接触角が大きく変化している。流量比 4:6 の凹凸面では、接触角が大きく、凹部に空気を噛み込む Cassie モードになるのに対し、流量比が 2:8 および 3:7 の場合は凹凸全面が濡れる Wenzel モードとなった。流量比 3:7 で b=10 μ m の場合には平坦面に比べ接触角が大きくなり、表面物性と形状の組み合わせによりピン留め効果が顕著に現れる場合があると考えられる。

5 結 言

エポキシ樹脂 SU-8 の純水に対する濡れに関し、正方形断面をもつ柱を連続的に並べた微細凹凸構造と、 SF_6 および O_2 プラズマによる表面改質の影響を調べた結果、次のことがわかった。

- 1)プラズマ処理しない SU-8 凹凸面の濡れは Wenzel モデルの濡れ状態となる。接触角は Wenzel の理論値と異なり,柱の幅が大きく,間隔が小さく,高さが大きいほど大きくなる。
- 2) SF6プラズマ処理した SU-8 面は、C-F 結合が形成され、はっ水性が向上する。凹凸面の濡れは、基本的に、Cassie モデルの濡れとなるが、柱の幅が小さく、間隔が大きく、高さが小さい場合には、Wenzel モデルの濡れ状態となることがある。
- 3) O_2 プラズマ処理した SU-8 面は、C-O 結合が 形成されて親水化する。接触角は平坦面でも O° に近く、凹凸表面ではさらに濡れやすく なる。
- 4) SF_6 と O_2 流量比を変えたプラズマ処理した SU-8 面は、C-F 結合と C-O 結合が形成され、

O₂ に対する SF₆ 流量比が増すのに伴い接触 角が増加する。

文 献

- T.Yasuda, K.Suzuki, I.Shimoyama: Proc. 20th Sensor Symposium, 2003, pp249-252.
- 2) 中島章: 固体表面の濡れ制御, 内田老 鶴舗, 2007, 80 頁.
- 3) L.Zhu, Y.Y.Feng, X.Y.Ye, Z.Y.Zhou: Proc. Transducers'05, 2005, pp1481-1484.
- 4) R.N.Wenzel: Industrial and engineering Chemistry, 28, 1936, 988
- 5) B.D.Cassie, S.Baxter: Trans. of the Faraday Soc., 40, 1944, 546.

ナノポーラスシリコンの創成

【平成21年度ニューウエーブ研究創出事業】

矢作 徹 阿部 泰 岩松 新之輔 渡部 善幸 小林 誠也

Formation of Nanocrystaline Porous Silicon

Toru YAHAGI Yutaka ABE Shinnosuke IWAMATSU Yoshiyuki WATANABE Seiya KOBAYASHI

1 緒 言

単結晶シリコンをフッ酸溶液中で陽極酸化することによりポーラスシリコン(PSi)が形成される。PSi は微細な細孔をもつスポンジ状のシリコンであり,表面積が大きく,可視発光を示すなど通常のシリコンにはない物性をもつ¹⁾。これらの物性を応用してセンサや発光素子等,各種デバイスの研究開発がさかんに行われており,MEMS 分野への応用展開が期待されている^{2),3)}。本研究では各種デバイスに応用が可能なPSi の創成技術について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 陽極酸化装置

図1に実験系の模式図を示す。本実験では2インチの単結晶シリコンウエハを用いた。用いたウエハの結晶面はいずれも(100)である。導通のためウエハ底面にはRFスパッタリング装置(ANELVA,SPF-332)によりAu/Cr層(Au:3000 Å,Cr:500 Å)を成膜した。対向電極は線径0.5mm,純度99.95%の白金ワイヤをうずまき状に加工したものを使用した。白金電極及びウエハ間距離は3.5cmとし,両極が十分浸るようにフッ酸溶液で満たした。n型ウエハを用いる場合は陽極酸化に必要なホール(正孔)を発生させるため光を照射する必要がある。本実験ではハロゲン光源装置(林時計工業(株)製,LA-150SAE)から発生した光をレンズで集光し,ウエハ直上約20cmの距離から照射した。

2.2 陽極酸化条件

形成される PSi の形状は陽極酸化の条件によ

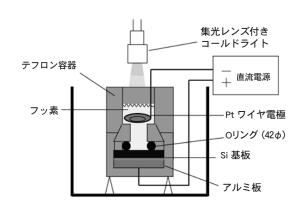


図1 実験系模式図

表 1 陽極酸化条件

項目			条(‡	
フッ酸 (%)	1	5	10	<u>20</u>	50
電流密度 (mA/cm²)	10	50	100	150	200
添加剤	<u>無</u> E	tOH	Tween2	20 Trit	onX-100
ウエハ種類 (Ωcm)	<u>n (1.55)</u>				
時間(min)	<u>10</u>				

※下線:基本条件





図2 陽極酸化前後のウエハ外観

り異なる(1)。表1に本実験における条件を示す。 本実験では比抵抗 1.55Ω cm の n 型シリコンウ エハを 20%フッ酸溶液中において電流密度 100mA/cm2で10分間陽極酸化したときの条件 を基本条件とし,フッ酸濃度,電流密度,フッ酸へ の添加剤,ウエハ種類の各項目について検討し た。フッ酸濃度については 1,5,10,20,50%の 5 水準で実験を行った。各濃度のフッ酸溶液はス テラケミファ(株)製,50%フッ酸を超純水で希釈 したものを用いた。電流密度については10,50, 100,150,200mA/cm²の5水準とした。添加剤に ついては無添加、エタノール(上野化学工業 (株),99.5%),Tween20(ナカライテクス(株)) 製),TritonX-100(ナカライテクス(株))製)の4水 準について検討し、エタノール(60vol%),Tween 20(1vol%),TritonX-100(1vol%)となるように溶 液を調整した。ウエハ種類についてはn型の比 抵抗 1.55Ω cm (ニューウインゴー(株)製,350 μ m),n 型の 0.015Ωcm ((株)フェローテックシリ コン製,200 μ m),p 型の 11.0 Ω cm (大阪特殊合 金(株),350 μ m),p 型の 0.0029 Ω cm ((株)フェロ ーテックシリコン製,200μm)の 4 水準とした。 実験は室温で行い溶液の加熱,攪拌は行わなか った。

2.3 評価

図 2 に陽極酸化前後のウエハ外観を示す。陽極酸化後のウエハ表面及び断面観察は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製,JSM-6301F)により行った。電子天秤(シイベル機械(株)製,METTLER AE240)を用いて陽極酸化前後の重量変化を測定した。インピーダンスアナライザ(横河ヒューレット・パッカード(株)製,4192A)により導電率特性評価を行った。

3 実験結果および考察

3.1 フッ酸濃度の検討

通電直後からシリコンウエハ(陽極側)及び白金電極(負極側)から気泡が発生しウエハが少しずつ溶解していく様子が観察された。図3にフッ酸濃度を変化させた場合の陽極酸化後のシリコンウエハの電子顕微鏡(SEM)写真を示す。フッ酸濃度以外は基本条件に従った。SEM 観察よりウエハ表面にμm~nm オーダーの構造をもつPSi層が形成されていることが確認でき

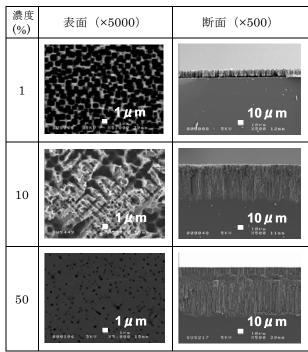


図3 HF濃度の違いによる PSi 形状の差異

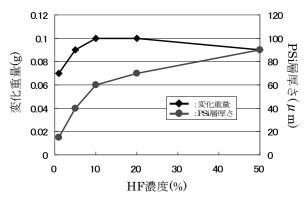


図4 HF 濃度の変化に伴う変化重量及び PSi 層厚さの変化

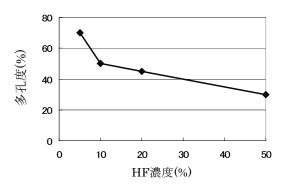


図5 HF濃度の変化に伴うと多孔度の変化

た。表面ではフッ酸濃度が低くなるほど PSi の 形成が進んでいた。一方断面では PSi の柱状構 造が確認されフッ酸濃度が高くなるとともに PSi 層が厚く形成されていた。図 4 にフッ酸濃 度と陽極酸化前後の変化重量及び PSi 層厚さのグラフを示す。フッ酸濃度に対する PSi 層厚さの変化率に比べると重量の変化率は小さい。変化重量及び PSi 層厚さから単位体積あたりの空孔率(多孔度)を計算した。多孔度は式(1)で与えられる。多孔度の計算結果を図5に示

多孔度(%) = 単位体積あたりの変化重量 単位体積あたりのウエハ重量・・・(1)

す。**図5**よりフッ酸濃度が低濃度であるほど多 孔度が大きくなることが確認できた。

3.2 電流密度の検討

図 6 に電流密度を変化させた場合の陽極酸 化後のシリコンウエハの SEM 写真を示す。電 流密度以外は基本条件とした。 SEM 観察より ウエハ表面にμm~nm オーダーの PSi 構造が 確認できたが 10mA/cm² では明確な微細構造 は確認できなかった。電流密度が大きくなるに つれて細孔同士がつながり網の目状の構造が 形成されるとともに PSi 層も厚くなった。図 7 に電流密度と変化重量及び PSi 層厚さのグラフを示す。電流密度とともに変化重量及び PSi 層厚さは増加している。図 8 は,変化重量と PSi 層厚さから計算した多孔度の電流密度に対する変化を示したものである。図 8 より電流密度 が大きくなるほど多孔度が大きくなり PSi の 形成がすすむことが確認できた。

3.3 添加剤の検討

シリコンの陽極酸化においてはエタノールや界面活性剤を添加することにより通電中に発生する水素をより効率的にシリコンから除去できると考えられているり。本実験ではいずれの添加剤を加えた場合においても無添加の場合に比べ通電中に発生する水素の気泡が小さくなった。外観では添加剤を加えた場合は無添加に比べ表面が均一になった。図9にフッ酸溶液に添加剤を加えた場合のSEM写真を示す。添加剤以外は基本条件に従った。無添加に比べ添加剤を加えた場合は nm オーダーの細孔が比較的均一に形成されていた。エタノールの場合は細孔同士がつながり四角形模様の溝が形成されていた。Tween20 及び TrironX-100 では数百

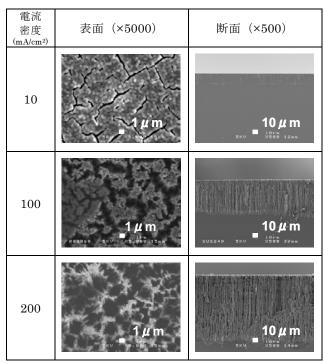


図6 電流密度の違いによる PSi 形状の差異

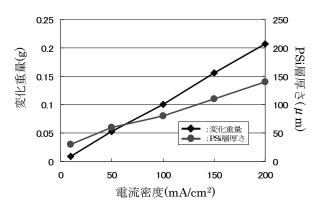


図7 電流密度変化に伴う変化重量及び PSi 層厚さの変化

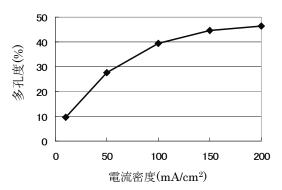


図8 電流密度変化に伴う多孔度の変化

nm の細孔が一様に分布していた。断面観察に おいて無添加及びエタノールでは PSi 層厚さが 一定であったが Tween20 及び TrironX-100 で

添加剤 (vol%)	表面(×5000)	断面(×500)
無	1 <i>μ</i> m.	10 μ m
EtOH (60%)	1 // m Kvopisk jav [‡] xo,888 tr	10 μ m
Tween 20 (1%)	1 µ m	10 μ m
Triton -X (1%)	1 # m	10 μ m

図9 添加剤の違いによるPSi形状の差異

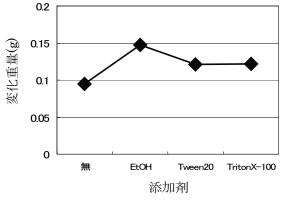


図 10 添加剤の違いによる変化重量の差異

は厚さにばらつきが見られた。これは発生した 気泡の影響で照射光が遮られ表面が均一に腐食 されなかったためと考えられる。図 10 に添加 剤と変化重量の相関を示す。無添加に比べいず れの添加剤においても変化重量は大きくなっ た。これは添加剤の影響により発生した水素の 気泡が効率的に除去され溶解反応がすすんだた めと考えられる。以上の結果から添加剤を用い ることでより均一な構造の PSi 層が形成される ことが確認できた。

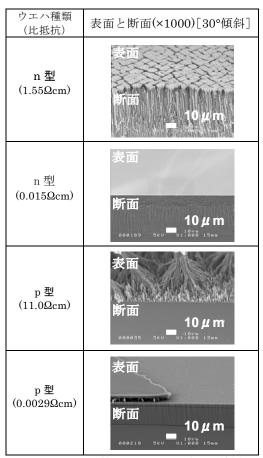


図 11 ウエハの種類による PSi 形状の差異

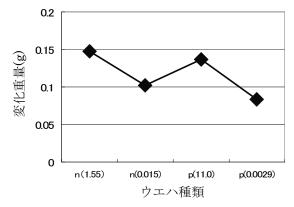


図12 ウエハ種類による変化重量の差異

3.4 ウエハ種類の検討

図 11 にウエハ種類を変えた場合の SEM 写真,図 12 にその変化重量を示す。n型シリコンウエハの場合には従来通りハロゲンランプ光を照射し,ホールを有する p型では光を照射しなかった。フッ酸溶液にはエタノール(60vol%)を添加し,それ以外は基本条件に従った。p型,n型いずれにおいても比抵抗の大きいウエハでは表面の PSi 構造が確認できたが比抵抗の小さいウ

エハではこれまでみられた構造は観察されなかった。断面観察では p型(11.0Qcm)以外は一様な厚さの層が形成されており比抵抗の小さいウエハでは特に均一な厚さであった。比抵抗の小さいウエハでは他の条件で観察された PSi の柱状構造は確認できなかった。図 12 より p型,n型いずれにおいても比抵抗の大きいウエハでは小さいものより変化重量が大きくなった。これは陽極酸化時の消費電力の違いに起因するものと考えられる。以上の結果より比抵抗の違いによる PSi 構造の変化が確認できた。

3.5 導電率特性評価

水質検査用電極等 MEMS デバイスへの応用 をめざし PSi を形成したシリコンウエハを電極 の一方に,陽極酸化で用いた白金ワイヤーを他 方の電極に用いて導電率が既知の標準溶液に対 するウエハの応答特性を評価した。図 13 に評 価実験の模式図,表2に評価条件を示す。印加 電圧は 2Vp-p,1kHz とした。比較のため無処理 のウエハについても同様の評価を行った。PSi の形成にはフッ酸溶液にエタノール(60vol%)を 添加したものを用い,それ以外は基本条件に従 った。図 14 に PSi 形成ウエハ及び無処理ウエ ハの導電率特性評価の結果を示す。無処理ウエ ハでは標準溶液の導電率が高くなるとともに応 答の直線性が低下した。一方 PSi 形成ウエハで は無処理ウエハの応答が低下する領域でも良好 な直線性を示し,応答性が向上した。これは微細 な細孔を有する PSi 層の形成によりウエハ(電 極)界面の表面積が大きくなり,容量性リアクタ ンスが低減され誤差成分が小さくなったためと 考えられる。以上の結果から PSi の形成により 導電率特性の直線性が向上することが確認でき た。

4 結 言

MEMS デバイスへ応用可能な PSi の創成技術について検討し以下の知見を得た。

- 1)フッ酸濃度が低くなるほど,また電流密度が大きくなるほど多孔度が増す。
- 2)エタノールや界面活性剤等の添加により均一 な構造の PSi 層が形成される。
- 3)ウエハの比抵抗の違いにより PSi 構造が変化 する。

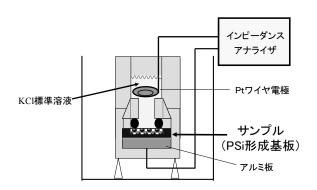


図 13 導電率特性評価模式図

表 2 導電率特性評価条件

項目	条件		
標準溶液 導電率 (µS/cm)	1 5 10 50 100 250		
印可電圧	2Vp-p 1KHz		

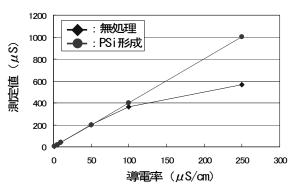


図 14 導電率特性評価結果

4) 導電率計測特性評価において,PSi の形成により 導電率特性の直線性が向上する。

文 献

- 1) LEIGH,C. (Ed.) (1997) . Properties of porous Silicon. INSPEC,IEE.
- 2) 越田信義 (2005). ナノ結晶シリコンの 弾道電子現象と素子化に関する研究 平成 15 年度~平成 16 年度科学研究費補 助金研究成果報告書
- 3) 越田信義(2008). 量子サイズシリコンの光・電子・音響特性の解明と情報機能統合 平成 18 年度~平成 19 年度科学研究費補助金研究成果報告書

GPU を使ったリアルタイム断層イメージングシステムの開発

【低干渉光を用いた光計測応用技術の開発】

今野 俊介 高橋 義行 佐藤 敏幸 渡部 裕輝*

Development of Real-time Tomographic Imaging System using GPU

Shunsuke KONNO Yoshiyuki TAKAHASHI Toshiyuki SATO Yuuki WATANABE*

1 緒 言

当所では、低コヒーレント光を用いた光波干渉計測法により、機上での試料の板厚計測や断層イメージングを行う技術の開発 1)を行っている。しかしながら、観測波形解析に処理時間がかかってしまい、リアルタイムに計測結果を取得することが難しかった。

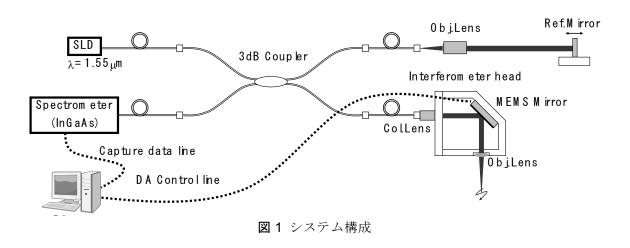
近年、パーソナルコンピュータ(PC)に搭載されている GPU(Graphics Processing Unit)の高性能化が進んでおり、GPUをグラフィックス演算のみならず一般の数値演算にも活用するGPGPU(General Purpose GPU)という技術が高負荷な処理に適用されるようになった。GPUは、CPU(Central Processing Unit)よりも演算用トランジスタ数が多いため、非常に高い並列演算性能を持っており、大規模なデータの並列演算を高速に処理できるという利点を持っている。しかし、GPUはCPUに比べて開発スピードが速く、短期間でアーキテクチャが改変されることや開発環境が汎用性に乏しいことか

ら、GPUのプログラム開発には専門的な知識が必要であった。この問題を解決するために、NVIDIA が C 言語環境での開発を可能にする CUDA(Computer Unified Device Architecture)を開発し、無償で公開している ²⁾。従来の GPGPU がコンピュータグラフィックスの文脈に沿った実装を強いられていたのに対して、CUDA では C 言語の文法に沿ったプログラミングが可能であるため、汎用演算を容易に実装できる。そこで、本研究では、GPUを利用した光波干渉計測システムを開発し、処理速度の改善を図った。

2 計測システム

2.1 低コヒーレント干渉計

システム構成を**図1**に示す。1.55µm 帯 SLD 光源の出力が3dBカップラーで分割され,サン プルとリファレンスミラー(Ref.Mirror)に照射 される。それぞれの反射光がカップラーに戻り, 波長分光された後,InGaAs ラインセンサ



*山形大学大学院理工学研究科

(1024 画素,ラインレート 39kHz)で分光スペクトルが測定される。このとき観測されるスペクトル干渉縞は、分岐した両光路の光路長差が大きくなるにつれて干渉縞ピッチが密になる。カメラ出力は、フレームグラバボードで PC (CPU:Pentium(R)Dual・Core E5200 2.50GHzメモリ:DDR・SDRAM 2GB)のメインメモリに格納し、フーリエ解析により断層プロファイルに変換する。なお、エリア計測をするためには、カメラの露光と同期して MEMS ミラーの水平・垂直方向走査を行う。エリア計測では面上の大量の点群に対して1点の計測毎にフーリエ変換を行う必要がある。

2.2 観測波形解析システム

観測波形解析で負荷が大きい処理は、 フーリ 工解析である。図2にGPUによる観測波形解 析の処理フローを示す。GPU による高速フーリ 工解析は並列処理により実現される。並列処理 はスレッドと呼ばれる単位で行い, 複数のスレ ッドをまとめたブロックと呼ばれる単位でマル チプロセッサに割り当てられ、各スレッドはマ ルチプロセッサ各々が並列処理を行うストリー ムプロセッサ単位で処理される。一般にデータ ハンドリング時間のオーバーヘッドを考慮し て,ブロック当りのスレッド数はマルチプロセ ッサ当りのストリームプロセッサ数よりも多く 設定する。従って、各マルチプロセッサのスト リームプロセッサは時分割でスレッドを処理す ることになるが、結果的にデータハンドリング 時間のオーバーヘッドが演算処理時間に隠蔽さ れ高速化されることになる。並列演算処理した 結果はメインメモリへ転送し、CPU により最終 処理を行って画面表示などデータ出力する。 CUDA による GPU 演算を実現するため NVIDIA 製のグラフィックカード(GeForce GTS250, コアクロック 738MHz, コア数 128) を実装した。

3 GPU の演算性能評価

3.1 評価内容

断層イメージングにおける 1 フレームあたりの演算処理では、1024 点 FFT(Fast Fourier Transform)を 512 回行う処理を行い 512×512 の画像を構成する。予備実験として、従来の

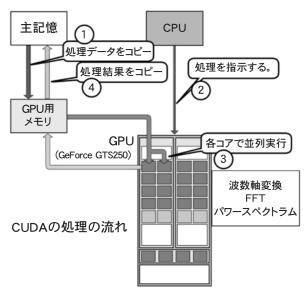
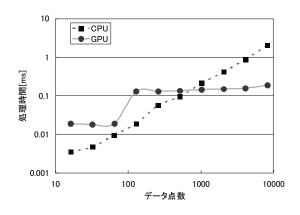


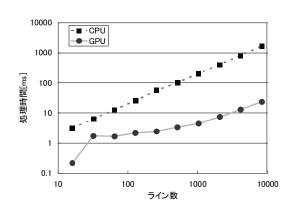
図2 観測波形解析

CPU による FFT 処理の時間と GPU による FFT 処理の時間を比較した。利用した FFT ライブ ラリの バージョンは, それぞれ Cooley-Tukey のアルゴリズムを C 言語で記述したもの ³)と CUDA の FFT ライブラリである CUFFT2.3 である。また CPU による計算は,シングルスレッドで行った。従来の CPU による FFT 演算は,分割統治法を使ったアルゴリズムであり,分割した演算を順次処理する。一方,GPUによる演算も CPU と同じ分割統治法によるアルゴリズムであるが,分割した演算を並列 処理する。

まず FFT のデータ点数を変化させて, その処 理時間を計測した。なお、処理時間は100回の 平均値とした。次に、1024点 FFT 演算を行う 回数(ライン数)を変化させて処理時間を比較 した。その結果を踏まえ実際の装置上で観測波 形解析の処理時間を比較した。GPU による観測 波形解析を図 2 に示す。GPU で処理するため には, 先ず, 演算対象のデータをメインメモリ から GPU メモリに転送する。次に、CPU によ り並列演算の実行を指示する。その後、GPU に より軸変換, FFT 演算, パワースペクトル計算 を行う。最後に演算結果を GPU メモリからメ インメモリに転送する。GPU による観測波形解 析では、データ転送のオーバーヘッドが生じる ために、ボトルネックである FFT 演算だけでは なく,全体の処理時間を考慮する必要がある。



(a) データ点数と処理時間



(b) ライン数と処理時間

図3 GPU による FFT 処理時間

3.2 評価結果

図3にGPUの演算性能評価の結果を示す。

図3(a)はデータ点数による CPUと GPU での 処理時間の比較である。図の横軸はデータ点数 であり、縦軸はその処理時間である。データ点 数が 512 点までは CPU の処理時間の方が短かったが、128 点以上になると GPU 処理時間は一旦飽和状態になり、1024 点以上で CPU より 処理時間が短くなり、並列演算の有効性が確認された。

図 3(b)は処理するライン数による CPU と GPU の処理時間の比較である。図の横軸はライン数であり、縦軸はその処理時間である。CPU による FFT 演算はライン数分の順次処理を行うため、処理時間はライン数に比例して長くなる。しかし、 GPU は多数の演算器を持つため CPU と比較してライン数の増加に対する処理

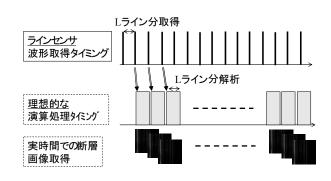


図4 画像取得と解析処理のタイミング

時間の増加率が低かった。この実験の結果から、本システムのボトルネックである 512 ライン分の 1024 点 FFT 処理を高速化できるという結果が得られた。

4 システム評価内容及び結果

4.1 評価内容

GPU の演算性能評価の結果により処理負荷 の大きいフーリエ変換を高速化できることが確 認できた。しかし、GPUによる演算を実現する には図2に示すように, CPU の処理には無いデ ータ転送の処理が必要になる。そのため、GPU を用いたシステムのデータ転送を含んだ全体の 処理時間と従来の CPU のみによるシステムの 処理時間を比較する。また、図4に示すように、 観測波形解析処理がラインセンサの画像取得時 間内に終了することで、撮影に影響を与えずに 計測結果のフィードバックをリアルタイムに行 うことが可能となる。つまり、今回使用したラ インセンサのラインレートが 39kHz であるた め, ライン数を L とすると, リアルタイムで計 測結果を得るための処理時間 $T_L[ms]$ は、 $T_L =$ L/39 以内となる。そこで、ライン数を変化させ て、観測波形解析を行った場合の GPU を用い た場合の処理時間と TL を比較し, リアルタイ ムで計測結果を得られるかを評価した。なお, 今回使用したラインセンサの画素数は 1024 画 素であるため、データ点数は1024点とした。

4.2 評価結果

図 5 にライン数と処理時間の関係を示す。今回の実験条件では、すべてのライン数において GPU の方が速かった。また、ライン数が 256 以上であれば撮影に影響を与えることなく計測

表 1 CPU と GPU の処理時間の違い[ms]

処理内容	CPU	GPU
メインメモリ→GPUメモリ転送	_	1.1
軸変換	5.8	0.7
FFT	102.8	2.0
パワースペクトラム計算	5.9	0.3
GPUメモリ→メインメモリ転送	_	1.2
合計	114.5	5.3

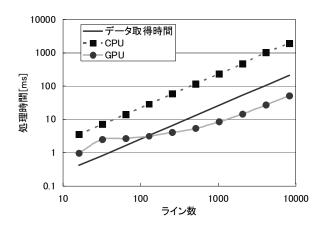


図5 観測波形解析の処理時間

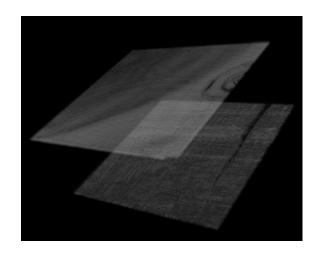


図6 Siの3次元形状表示

結果が得られることがわかり、本システムの要件である512ラインの観測波形解析のリアルタ

イム処理を実現した。表 1 に 512 ラインの観測 波形解析を CPU のみで行った場合の処理速度 と GPU を用いた場合の処理速度の比較結果を示す。データ転送処理によるオーバーヘッドは 生じるが、波数軸変換、フーリエ変換、パワースペクトラム算出の高速化により、転送データ 量の増加によるデータ転送時間の増大以上に、並列化による解析処理の高速化の効果が大きく、今回のシステムについては GPU を用いることが有効であることが示された。なお、リアルタイムで断層情報を取得した後の 3 次元形状を可視化することを可能とした。

5 結 言

本研究では、GPUを利用した光波干渉計測システムを開発し、処理速度の改善を図った。CUDA環境を利用してGPGPUを行ったところ、512ラインの1024点フーリエ解析に関して約2.0msということで、CPUのみで処理を行った場合よりも約25倍の速度で処理を行うことができた。その結果、観測波形解析の処理時間が5.3msとなり、ラインカメラの画像取得時間である13ms以内で解析結果を得られることができ、リアルタイム計測を可能とした。今後は、画像処理などの並列処理が有効なシステムにGPUを利用することで、従来よりも高速なシステムを実現していきたいと考えている。

文 献

- 1) 高橋義行他:山形県工業技術センター 報告,39(2007),24-28.
- 2) NVIDIA CUDA ZONE , http://www.nvidia.com/object/cuda ho me.htm
- ニューメリカルレシピ・イン・シー, 技術評論社,379-442.

無線式スマートセンサによる 中小工場向け可搬型省エネ診断システムの実証

【経済産業省委託事業:平成21年度低炭素社会に向けた技術発掘・社会システム実証モデル事業】

金内 秀志 多田 伸吾 境 修 海老名 孝裕 森谷 茂

Demonstrative Test of Portable Energy Diagnostic System by Wireless Smart Sensors for a Factory

Shushi KANAUCHI Shingo TADA Osamu SAKAI Takahiro EBINA Shigeru MORIYA

1 緒 言

近年、低炭素社会に向けた省エネへの取り組 みが加速している。製造業においてもメーカー を中心とした大企業の取り組みは顕著である。 しかし、県内中小製造業は省エネ対策に危機感 を抱いているものの具体的な取り組みが進んで いるとは言えない状況である。その理由のひと つとして、省エネに取り組むことでの費用対効 果が見出せないことがあげられる。中小製造業 の集積地である本県で、電力等の「見える化」 からコストメリットが明らかになれば省エネ対 策が推進され、本県製造業の競争力強化に努め ることができ、全国のモデルケースとなりうる。 本県製造業の CO2排出量を 1.0%減らすことが できれば県全体として1.28万t/年の削減が可能 となり、全国展開することで約256万t/年の削 減が見込める。

本事業の目的は、可搬型省エネ診断システムの開発により中小工場における CO2 排出削減を推進し、地域の社会システムとして展開することで、排出量取引制度等を活用した製造業の競争力を強化することである。本事業は経済産業省の委託事業として本県の産学官が連携し実施したものであり、我々は電力等測定・制御のための「可搬型スマートセンサの開発」を行った。開発した可搬型スマートセンサを用い3社の実証モデル工場にてフィールドテストを行ったので報告する。

2 可搬型スマートセンサの開発2.1 可搬型スマートセンサ概要

工場の省エネを推進するためには、工場全体の エネルギー使用状況の把握と、エネルギーを使用 している機器の最適制御が必要となる。開発した 省エネ診断システムは、工場に常設するのではな く、1ヶ月程度の設置期間でエネルギーの使用状 況をデータ化し、測定が終わったら別工場を測定 するような可搬型のシステムである。可搬型スマ ートセンサ子機(以下、子機と表す)は電力等の 計測と制御を実際に行う装置である。工場全体を 把握するため測定箇所は多いほうが望ましいた め子機は計 100 台作成した。子機には単相 100V の商用電源で稼動している機器を計測・制御対象 とした子機タイプ A、工場で使用される大型の製 造装置や分電盤での計測を対象とした子機タイ プ B の 2 タイプを作成した。子機が設置される 環境は、工場内の苛酷な環境や屋外なども考えら れたため、防水・防塵の外装とした。

子機の台数が多くなると計測データの集約等 が煩雑になる。通信線や子機駆動の電源線を敷設 する作業が台数に応じて必要になるなど設置作 業が膨大になる。設置作業を容易にするため無線 通信、バッテリ駆動とし通信線と電源線の敷設を 廃した。

可搬型スマートセンサ親機(以下、親機と表す) は子機から送られたデータを集約し記録、条件に 応じて子機が工場の機器を制御するよう指示を 出す装置である。1台の親機で工場に設置した子 機全体を管理可能としている。

可搬型スマートセンサの構成概要を**図1**に、 可搬型スマートセンサに必要な機能要件を**表1** に示す。

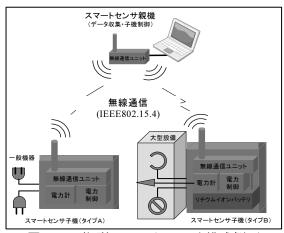


図1 可搬型スマートセンサ構成概要

表1 可搬型スマートセンサに必要な機能 要件

項目	要件	理由
無線通信機能	IEEE802.15.4 (ZigBee) できる限り長距離の通信 が可能(見通し1000m)	設置を容易にするのた め無線式 通信経路を自動的に構 築可能 工場内のノイズ環境に 適用 子機と親機の双方向通 信
バッテリ 駆動	リチウムイオンバッテリ 1ヶ月駆動可能な容量	設置を容易にするため バッテリ駆動 屋外設置で電源確保が 難しい場合を想定 小型化を狙いエネルギ 一密度の高いリチウム イオンを採用
電力測定	電力測定 2 系統 積算電力計測 デマンド計 単相 100V~三相 200V	電力測定箇所が多いことから子機1台で2電力 測定 工場で必要な電力測定
環境物理 量の計測	温度測定(1~2点) 湿度測定(1~2点) アナログ入力(~4点) デジタル入力(~4点)	電力使用量の分析に関係する物理量を測定する(温度、湿度) その他、生産数量や他のセンサ入力を処理できるよう拡張性を持たせる
機器制御	リレー制御 PLC 制御	無駄な機器を自動的に On/Off 制御する FA 用機器の制御のため PLC を搭載
その他の機能	ブザー、信号灯	警報を鳴らしたり、信号 灯点灯により作業者に 状態を通知する

2.2 通信経路の無線化

無線通信には様々な規格があるが、今回は (1)消費電力が少ない(2)低コストである (3)通信ノード数を増やせる(4)自動的に 中継する機能を持つ 等の理由から IEEE802.15.4 (Zigbee)の規格に準拠した通信 方式が有効であると考えられる。最近は工場内

でも IEEE802.11b/g/n の無線 LAN(WiFi)が広 く普及し利用されている。双方とも 2.4GHz 帯 でスペクトラム拡散方式を採用している。占有 する周波数帯域は、IEEE802.15.4 が約 2MHz、 IEEE802.11 は約 16.6MHz である。工場で無 線 LAN を利用している場合、実用的に同時利 用できる最大チャンネル数は3チャンネルであ る。帯域の狭い IEEE802.15.4 であれば、未使 用の帯域を利用できる可能性が高く、工場へ一 時的に設置する今回の用途に向いていると判断 した。マルチホップが可能で通信距離が長い製 品であるテクノ・モリオカ株式会社製のWiMoS を通信モジュールに選定した。試作機を作成し 屋外、屋内での実験を行い工場で実用に耐えう る性能であるか事前検証を行った。屋外(山形 県山形市あかねヶ丘近辺) での最大通信距離測 定では300mまでパケットロスはまったく見ら れず、最大で約 1.6kmまでの通信を確認するこ とができた(図2、図3)。





図2 最大通信距離測定風景(屋外)

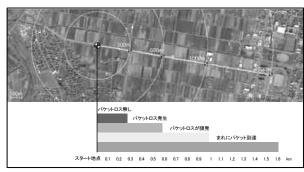


図3 最大通信距離測定実験結果(屋外)

屋内(山形県工業技術センター内)での通信 実験結果から(1)鉄筋コンクリートの壁は著 しく信号を減衰させる。(2)ガラス窓や木製 のドアは障害になりにくい。(3)部屋の開放 部分から外部へ電波が伝わる。(4)直線の廊 下などは導管として機能することがあること が分かった。しかし、測定実験中もちょっとした環境の違い(数 10cm の移動)で通信品質が大きく変わることがあり、建物の形状や材質による影響が大きいと推測された。

フィールドテストを実施するに際し工場設置時注意が必要な点を設置ガイドラインとして 定めた(**表2**)。

表2 スマートセンサの設置ガイドライン

設置方法	・ガラス窓越しに見通せる場所を選ぶ・できるだけ遮蔽物(壁面など)から離して設置する・見通しでも 300m 以内にする
障害への 対処	・無線チャネルを変更する(無線LANとの分離) ・中継器を設置する(マルチホップ通信) ・親機(パソコン)を増設し障害箇所を切り分ける ・親機の稼働状況からWindowsXPで1ヶ月連続 稼働は難しい。パソコンは定期的に再起動等 が必要。

2.3 バッテリによるスマートセンサ給電

スマートセンサを無給電で約1ヶ月稼動させ るために、電池を搭載し稼動することを検討し た。バッテリによる稼働時間は、消費される電 力に応じて変化する。今回は給電が難しい屋外 受電柱に設置するデマンド監視用子機の構成で バッテリの長寿命化を検討した。デマンド監視 用に構成した子機の消費電力は(1)分割式パ ルス検出器 12V 最大 5mA(2) ZigBee 無線 モジュール 5V 通信時最大 200mA である。 無線通信モジュールは通信間隔によって消費さ れる電力が異なり、今回の通信方式では中継器 になった子機は頻繁に通信する必要が生じるた め消費電力の推測が困難である。実測による子 機の平均的な消費電力は 400mW 前後であっ た。1ヶ月稼動させるためのバッテリ容量とし ては 300Wh 程度必要であると考えられた。入 手可能なリチウムイオンバッテリについて調査 を行いエナックス株式会社製の SEVA を選定 した。SEVA はノートパソコンなどへの補助バ ッテリとして利用される製品である。

バッテリ稼動の事前検証を行った結果、7日程の稼動しか行えなかった。その理由は長期間にわたり少しずつ電力を消費するような設計の製品ではなかったためである。

今回の実証での仕様を満たすため(1)バッ テリ付属の表示回路等の停止(2)高効率 DC-DC コンバータの利用 という 2 つの長寿 命化の対策を施すこととした。なお、この対策 はメーカー保障範囲外であり、本実証事業にお ける研究の一環として実施したものである。

DC-DC コ ン バ ー タ に は 効 率 94%(5V),97%(12V)の製品を利用した。対策前後のバッテリ電圧効果特性($\mathbf{Z}4$)から約 5 倍 の改善が見込めることがわかった。対策を施したバッテリでフィールドテストでの実証を行うこととした。

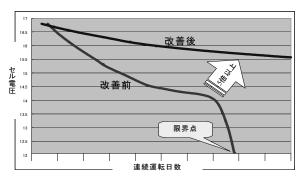


図4 対策前後のバッテリ電圧降下特性

2.4 環境物理量の把握及び機器制御

工場での省エネ改善を図るためには、電力測定のほかエネルギー消費に関係する環境物理量の分析が重要である。エネルギー管理士とともに実証モデル企業を訪問し、測定に要するものとして次の環境物量把握が必要なことが分かった。

- (1)温度 工場内の温度のばらつき測定 屋外温度と室内温度の差 水温(洗浄用水の温度) 恒温室やクリーンルームなどの 温度管理された部屋の温度
- (2) 湿度 クリーンルームの湿度 恒温恒湿の部屋の湿度
- (3) 空気圧 コンプレッサの圧力

温度センサ、湿度センサ、圧力センサなどの センサを搭載可能な構成とした。

測定結果から無用な機器を自動的に制御するための制御について検討した。基本機能としてリレーによる電源制御をすべての子機に搭載した。大きな電力を制御する際には、電磁開閉器による ON/OFF が可能になるよう設計を行った。工作機械の細かな制御を行うため PLC 制御機能を付加した。

そのほか、無線センサモジュール WiMoS に付属の機能でアナログ入力、デジタル入力が可能であり、生産設備や生産管理システムとの連携も可能である(図5)。

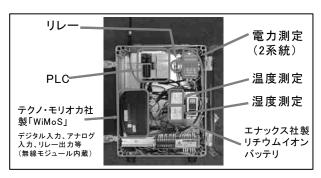


図5 子機(タイプB)構成図

2.5 スマートセンサの中小工場におけるフィールドテスト

作成した可搬型スマートセンサ(図6)を使って山形県内実証モデル企業 3 社にてそれぞれ約 1 τ 月間の電力等測定フィールドテストを実施した(表 3 、図 7 、 8)。

子機からのデータ送信は、30 秒に 1 回行うよう設定した。親機では、受信したデータを画面に表示することで企業の担当者が子機で測定した状況をリアルタイムで確認できた。親機では1分おきに受信したデータをファイルに追記して保存した。保存したファイルを解析することで、工場内の細分化されたエネルギー使用量が確認できた(図9)。

1ヶ月間の計測で通信上の大きなトラブルは 発生しなかった。子機から親機へのパケットの ロスはファイル解析の結果1%未満であり、良 好なエネルギー使用量の分析が可能であった。

屋外受電柱に設置したデマンド監視用の子機にはバッテリに高効率 DC-DC コンバータを



図6 可搬型スマートセンサ

利用した長寿命対応の子機を合計 4 台設置した。冬期間の測定ということもあり、低温によるトラブルも想定されたが、測定期間中子機が異常停止することはなかった。

表3 実証モデル企業におけるフィールド テスト

企業	測定期間	スマートセンサ台数と 電力等測定箇所数		備考	
企 業 A	平成 22 年 1 月 18 日~ 2 月 19 日	タイプ A タイプB 電力 温度	2 台 35 台 51 箇所 1 箇所	無線中継を 追加 温度測定:外 気温	
企業B	平成 22 年 1 月 23 日~ 2 月 19 日	タイプ A タイプB 電温度 温度	2 台 24 台 28 箇所 3 箇所 2 箇所	タ短複施機温温リム で測で販 :温リン はを実売 水、一	
企 業 C	平成 22 年 1 月 21 日~ 2 月 19 日	タイプ A タイプB 電力 温度 コンプレッサ 所	2 台 24 台 40 箇所 5 箇所 +圧力1 箇	温度測定:外 気高所・低所の 差 コンプレッサ 圧力を測定	



① 子機設定作業

② 工場への搬入





③ 分電盤に設置

4 キュービクルに設置





⑤ 受電柱に設置

⑥ 親機での確認

図7 フィールドテストの様子

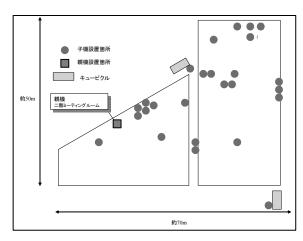


図8 可搬型スマートセンサ配置図(企業B)

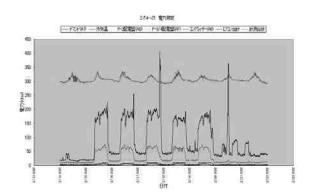


図9 電力等測定データ例(週間)

3 測定結果の活用

フィールドテストの測定結果を活用しエネルギー管理士による実証モデル企業の省エネ診断を実施した。改善活動の行いやすいものから「運用管理等の改善」、「小規模更新」、「大規模更新」と3段階に分けて改善箇所の提案がなされた。各社の改善提案を原油換算、CO₂換算、金額換算したものを表4に示す。実際の測定データから数値で改善効果を試算することが可能になり費用対効果がより明確になった。

表4 エネルギー管理士による改善提案

企業	原油換算 (kL/年)	CO ₂ 換算 (t-CO ₂ /年)	金額換算 (千円/年)
企業A	90. 2	175. 0	5, 698
企業B	25. 0	46. 2	1, 727
企業C	16. 7	31.9	1, 276
3 社合計	131. 9	253. 1	8, 701

4 結 言

実証事業を実施した結果、以下の知見を得ることができた。

- 1) 可搬型スマートセンサを設計開発し、子機 100 台(タイプ A 8 台、タイプB92 台)、親機 25 台で 構成するシステムを構築した。
- 2) 無線通信に関し、スマートセンサの設置ガイド ラインを作成することで工場内に設置しての運 用に耐えうることができた。
- 3) バッテリ駆動が可能になったことで、設置が容易になり測定の利便性が向上した。また、高効率DC-DCコンバータを利用した電源回路を用いることで、最長1ヶ月の連続運転を行うことができた。
- 4) 各種物理量をセンサで測定し、データを集約 することが可能となった。また、対象機器を遠 隔地から制御することができた。
- 5) 3社の実証モデル企業にて実際に 1_7 月間の電力等測定を行い省エネ診断に活用することが実証できた。エネルギー管理士による改善提案の効果合計は3社で原油換算エネルギー削減量 131.9 k L/年、 CO_2 排出削減量 $253.1 \text{ t- } CO_2$ /年、コストメリット8,701 千円/年であった。

UV 硬化性分岐ポリスルフィドの合成とレジスト材料への応用

【(独)科学技術振興機構 平成 21 年度シーズ発掘試験】

平田 充弘 阿部 泰 落合 文吾* 遠藤 剛**

Synthesis of Branched Polysulfides Bearing Curable Groups and Application to Resists

Mitsuhiro HIRATA Yutaka ABE Bungo OCHIAI* Takeshi ENDO**

1 緒 言

ポリスルフィドは主鎖中に原子屈折の高い硫 黄原子を含む高分子であり、高屈折率材料とし て眼鏡用薄型レンズなどに利用されている ¹⁾。 また、硫黄化合物であるチオールは、エン・チ オール型の硬化反応を選択することでラジカル 反応特有の酸素による重合阻害を低減でき、密 着・破断強度などの機械的物性に優れるため、 電子材料の製造技術として着目されている ²⁾。

こうした中、筆者らは三官能チオールを開始 剤に環状硫黄モノマーであるフェノキシプロピレンスルフィド(PPS)の開環重合を行い、分子量など構造が明確に制御された屈折率 1.64 以上を示すポリマーを得ている 3)。本反応はアニオン重合で進行するため、適当な停止剤を選択することで UV 硬化性基をもつポリマーも合成でき、架橋剤、光開始剤を加えて UV 照射を行うことでネガ型パターンが得られる 4)。

本報告では, UV 硬化性分岐ポリスルフィド の感光評価, レジスト材料の屈折率・接着強度 の評価, 光インプリントによるパターン作成に ついて検討を行った結果を述べる。

2 実験方法

2.1 供試材

UV硬化性分岐ポリスルフィド[Poly(PPS)], アリル置換三官能チオール(3-ASH)の合成は既報 3)をもとにして行った(**図1**)。光開始剤はチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製Irgacure 651, 架橋剤は日油製BLEMMER ADE-200を用いた。

2.2 測定機器

停止剤のポリマー鎖末端への導入率(f)はJEO L製JNM・A620を用い、核磁気共鳴(NMR)測定により求めた。ポリマーの数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)は、送液ポンプに旭テクネイオン製AT・2002、検出器にViscotek製302、カラムに東ソー製TSKgel G1000HHR、G2500HHR、G4000HHRを用い、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定により求めた。ガラス転移点(T_g)は、Perkin Elmer製DSC8500を用い示差走査熱量(DSC)測定により求めた。屈折率(n)はUL VAC製エリプソメーターesm・1を用いて求めた。原子間力顕微鏡(AFM)観察はSII製SPI3800を用いて行った。

図1 UV 硬化性分岐ポリスルフィド[poly(PPS)]とアリル置換三官能チオール(3-ASH)の構造

モノマー	R:置換基	収率 ^b (%)	$M_{ m n,calc}{}^c$	$M_{ m n,RALLS}^{d} (M_{ m w}/M_{ m n})$	<i>T</i> _g ^e (°C)
	$\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9$	83	9900	8000 (1.13)	7.4
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5\\ \text{(PPS)} \end{array}$	82	9100	11900 (1.07)	7.0
\$o-{	$\hbox{-CH}_2\hbox{OCH}(\hbox{C}_2\hbox{H}_5)\hbox{C}_4\hbox{H}_9$	65	9300	5300 (1.14)	-62.4
√ S	-CH ₃	82	10100	10200 (1.17)	-38.4

表1 三官能チオール/DBU系を開始剤とする種々の置換エピスルフィドのアニオン重合 a

# 3 実験結果および考察

# 3.1 UV 硬化性分岐 Poly(PPS)の感光評価

ポリスルフィドは三員環の環状硫黄モノマーである置換エピスルフィドの開環アニオン重合にて得られる(図1)。本重合は、開始剤に多官能チオールを用いることで、チオール数に対応した腕数をもつ星形の分岐ポリスルフィドが生成する。また、重合系に強塩基であるジアザビシクロウンデセン(DBU)を適量加えると、分子量( $M_n$ )や分子量分布( $M_w/M_n$ )が制御されたポリスルフィドが得られる 30 。

表1に、置換基が異なる種々のエピスルフィドについて三官能チオールを開始剤に用いてアニオン重合を行った結果を示す。いずれのモノマーを用いても高収率でポリマーが得られた。SEC測定から求めた $M_n$ の実測値 $(M_{n,RALLS})$ は計算値 $(M_{n,calc})$ におおよそ一致し、 $M_w/M_n$ は1.17以内に収束した。DSC測定から求めた生成ポリスルフィドの $T_g$ は、アルキル系の-CH2OCH $(C_2H_5)$ C4 $H_9$ や-C $H_3$ が置換基の場合-35°C以下、芳香族系の-CH2OC6 $H_4$ C4 $H_9$ や-CH2OC6 $H_5$ が置換基の場合は約7°Cを示し、芳香族系の置換基を選択することで40°C以上 $T_g$ が上昇した。

本重合は、停止剤を変えると末端官能基化ポリマーが得られる40。表2に、種々の停止剤を用いて末端官能基化ポリスルフィドの合成を行った結果を示す。停止剤にメタクリル酸イソシアン酸エチルおよびクロロメチルスチレンを用いた場合、SEC測定から求めた生成ポリマーの $M_{n,RALLS}$ は設計算値( $M_{n,calc}$ )におおよそ一致した。また、 1 H NMR測定から求めたポリマ

ー鎖末端への停止剤の導入率(f)は99%以上となった。一方、メタクリル酸クロリドを用いた場合、分子量の実測値 $(M_{n,RALLS})$ と設計値 $(M_{n,calc})$ は大きくずれ、導入率(f)は60%に低下した。この原因は、ポリマー鎖の活性末端と停止剤の反応において、目的とする酸クロリドへの反応以外に二重結合へマイケル型の付加反応が進行したことが考えられる。

図2に、末端官能基化ポリスルフィドに光開始剤(Irgacure 651)を5 wt%、架橋剤(BLEM MER ADE-200)を10 wt%加え、照射強度14 mW/cm²にてPhoto-DSC測定を行った結果を示す。いずれにおいても、照射直後に発熱反応が起きている。④の発熱量が小さいことから、シ

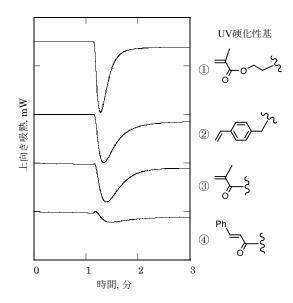


図 2 UV 硬化性分岐ポリスルフィドの 硬化性基の種類と UV 硬化の熱量

 $[^]a$ 開始剤(三官能チオール) 0.10 mmol, DBU 5.0  $\mu$ mol, モノマー 5.7 mmol, 停止剤(クロロメチルスチレン) 1.0 mmol, DMF 2.0 mL, N₂, 0 °C, 30 min,  b メタノール不溶部,  c 設計分子量,  d  SEC(THF),  e  DSC.

	手止剤	収率 ^b (%)	$M_{ m n,calc}{}^c$	$M_{ m n,RALLS}^{d} (M_{ m w}/M_{ m n})$	導入率:f ^e (%)	$T_{ m g}^f$ (°C)
⇒,o~NCO	メタクリル酸 イソシアン酸エチル	94	10600	9400 (1.24)	>99	17.1
<b>/</b> Cι	クロロメチルスチレン	82	9100	11900 (1.07)	>99	7.0
⇒, cı	メタクリル酸クロリド	95	10500	20700 (1.96)	60	7.5
Ph CI	塩化シンナモイル	56	11200	13800 (1.05)	88	10.9

表 2 活性ポリマー鎖末端と種々の停止剤の反応による末端官能基化ポリスルフィドの合成 #

ンナモイル基では硬化反応が十分に進行しなかったことが考えられる。同じメタクリロイル基でも③より①の方が発熱量が大きいのは、導入率(f)が①(99%以上)と③(60%)で異なるためと考えられる。①と②の硬化エネルギーはそれぞれ176.9、48.8 J/gであり、スチリル基に対しメタクリルロイル基が3.5倍以上の反応性が高ことがわかる。

#### 3.2 レジスト材料の屈折率・接着性の評価

ポリマーの屈折率(n)は、分子体積 V と分子屈折[R]から Lorentz-Lorenzn 式を用いて計算することができる 50。 V はポリマーの密度に対する分子量、[R] は原子屈折の和から求まる。

$$n = \sqrt{\left(2 \frac{[R]}{V} + 1\right) / \left(1 - \frac{[R]}{V}\right)} \tag{1}$$

$$[R] = [R_{\text{initiator}}] + [R_{\text{monomer}}] \times n + [R_{\text{terminator}}]$$
  
= 231 + 48 × 59 + 137  
= 3200  
 $V =$ 分子量 / 密度  
= 11600 / 1.24  
= 9355

ポリスルフィドの分子屈折[R]は開始剤の分子屈折[ $R_{\rm initiator}$ ]、モノマーの分子屈折[ $R_{\rm monomer}$ ]と重合度(n)の積,停止剤の分子屈折[ $R_{\rm terminator}$ ]の和から3200と求まる。分子体積Vは 1 H NMR換算の分子量を密度測定から求めた値で除することで9355と求まる。[R]とVを(1)式に代入することで屈折率(n)は1.60と求まる。こ

の値は、エリプソメーターにて測定した値(1.6 4)とおおよそ一致しており、ポリメタクリル酸メチル(1.49)やポリカーボナート(1.59)に比べ高い値を示している。

硫黄原子は金属原子との高い親和性を有す るが、とりわけチオールと金の親和性が高いた め金属表面への自己組織化膜(SAM)の形成に用 いられる 6。この金属親和性はレジスト材料の 接着性の向上にも応用が期待できるため、レジ ストの成膜方法を変えて接着性の評価を行った (表 3)。成膜方法としては、シリコンウェハ単 独、Au/Cr 層を成膜したシリコンウェハ、 Au/Cr 層の上にアリル置換三官能チオール(3-ASH)にて SAM を形成したシリコンウェハに それぞれレジストを成膜することで行った。接 着性は, UV 硬化後, プルオフ法(JIS K5600-5-7)にて破壊強さを求めることで評価した。 Au/Cr 層, SAM 形成により破壊強さが段階的 に上昇したため、シリコンウェハとレジスト間 の親和性が大きく向上したと考えられる。

表3 レジストの成膜方法と接着性

成膜	破壊強さ	
 Au/Cr層	SAM形成	kPa
無	無	230
有	無	350
 有	有	510

 $[^]a$ 開始剤(三官能チオール) 0.10 mmol, DBU 5.0  $\mu$ mol, PPS 5.7 mmol, 停止剤 1.0 mmol, DMF 2.0 mL,  $N_2$ , 0 °C, 30min,  b メタノール不溶部.  c 設計分子量.  d SEC(THF).  e   1 H NMR.  f DSC.

## 3.3 光インプリントによるパターン形成

光インプリントによるパターン形成の経路を図3に示す。シリコンウェハ(直径50 mm,厚さ280  $\mu$ m)に金/Cr を膜厚(300 nm/50 nm)にて成膜し、アリル置換三官能チオール(3-ASH)を膜厚 1.0  $\mu$ m,ポリスルフィド/光開始剤/架橋剤(50/1/5 = w/w/w)を膜厚約2  $\mu$ m に成膜し、(株)協同インターナショナル製石英モールド(L/S = 2.0  $\mu$ m/2.0  $\mu$ m)を用い約 0.1 atm,水銀灯下、照射量 14 J/cm²にて暴露することで作成した。

図 4 に作成したパターンの AFM 像を示す。 パターン形状は、エッジが丸みを帯びているも のの、モールドの形状が転写されていることが 確認できた。

# 4 結 言

UV 硬化性分岐ポリスルフィドの感光評価, レジスト材料の屈折率・接着性の評価, 光イン プリントによるパターン作成について検討を行った結果, 以下の知見が得られた。

- 1. メタクリル酸イソシアン酸エチルを停止剤 に用いて合成した分岐ポリスルフィドの 硬化エネルギーは 176.9 J/g を示す。
- 2. シリコンウェハに Au/Cr 層, 3-ASH にて SAM 形成を行うことで, レジストの破壊 強さは 510kPa に達する。
- 3. L/S = 2.0  $\mu$ m/2.0  $\mu$ m 程度の光インプリントパターンの形成が可能である。

#### 謝 辞

本報告は、(独)科学技術振興機構の支援の下、平成21年度シーズ発掘試験(No.03-060)にて研究を進めた成果の一部です。また、研究を進めるにあたっては、遠藤教授、落合准教授に多大なる助言を賜りました。ここに謝意を申し上げます。

#### 文 献

- 1) 竹内基晴:高屈折率熱硬化性樹脂,高分子学会編:ポリマーフロンティア21「光を操る高分子・光が操る高分子」,丸善出版,2006,157-176.
- 2) 室伏克己: 高分子, 58 (2009) 810-811.
- 3) M. Hirata, B. Ochiai, and T. Endo: J Polym Sci Part A Polym Chem, 48 (

2010) 525-531.

- 4) M. Hirata, Y. Abe, B. Ochiai, and T. Endo: J Polym Sci Part A Polym C hem 48 (2010) 4385-4392.
- 5) 谷尾宣久:高分子論文集,61(2004)12-21.
- 6) J. P. Bearinger, S. Terrettaz, R. Michel, N. Tirelli, H. Vogel, M. Textor, H. J. A. Hubbell: Nat Matter 2 (2003) 259-264.

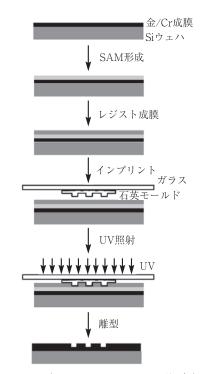


図3 インプリントパターンの作成経路

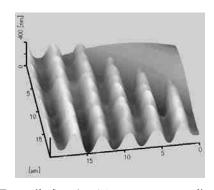


図4 作成したパターンの AFM 像

# 産学官連携によるフルバランス型開口訓練器の開発

【やまがた産業夢未来基金】

Development of Full-balance Type of Open Mouth Training Device By Industry-University-Government Cooperation

Yukichi GOTO^{*} Teruhiko SAITO^{*} Takashi SATOMI^{**} Takehito KOBAYASHI^{**}
Takao AKIYAMA^{***} Tokuro HISAMATSU Satoshi NAKANO
Yoshikazu OTSUKA Koya EGUCHI^{****}

# 1 緒 言

顎運動障害患者に対しては、機能訓練の一環として開口訓練が行われている。しかし、四体の骨関節症の治療体系と比較すると、その治療体系が十分に整備されていなく、それらの訓練に用いられる訓練器の研究開発例も少ない¹⁾。

一方,山形大学医学部では、平成18・19年度の科学研究費により、構造が単純で上下的な開閉運動だけでなく左右の症状に差がある症例にも適用し、さらに適度なストレッチを可能とした、新しい機能を兼ね備えたフルバランス型開口訓練器(以下、開口訓練器)を開発した2)。

図1に試作品を用いた開口訓練の様子を示す。

そこで弊社では山形大学で開発された開口訓練器の研究成果を実用化するため、技術指導の面から山形県工業技術センターと(財)山形県産業技術振興機構、販売ルート確保の面から医療機器商社の(株)イシズカの協力を得て、「やまがた産業夢未来基金」による助成を受け、産学官連携による新たな技術の確立と、それらを活用した商品を開発し製品化することを目的として研究プロジェクトを立ち上げた。

#### 2 実験方法

#### 2.1 樹脂型による開口訓練器の成形

樹脂型材料として,エポキシ樹脂にアルミ粉末を70%充填¹したH社のメタルレジン複合材を

用いた。ホルダー(本体)とピース(口あて) の樹脂型製作手順は以下のとおりである。

- a) 開口訓練器切削品をマスターモデルとし、 ポリサルファイトゴムにより型取りする。
- b) 型取りした枠にシリコンゴムを流し二次反転 型を製作する。
- c) 二次反転型にメタルレジン複合材を流し金型 のキャビティ及びコアの原型を製作する。
- d) 原型の周囲を切削加工し、モールドベースに 組み込み射出成形型を完成させる。
- e) 完成した樹脂型を射出成形機に取り付け、ポリアセタール製のホルダー及びピースを成形する。
- f) 成形品周囲のバリを処理し、ヒンジ部の穴開け加工を行う。
- g) ヒンジ部にステンレスピンを通し、ホルダー とピースを結合して開口訓練器を完成する。



図1 開口訓練風景

^{* (}株) 斎藤金型製作所 **山形大学医学部 ***山形大学工学部 **** (財) 山形県産業技術振興機構

#### 2.2 ホルダーの応力解析とピースの溶出試験

開口訓練器の形状と素材を再検討するために、有限要素法を用いて訓練器使用時の応力解析を行った。また、ピースを口にくわえた際の安全性を調べるため、外部委託して有害物質の有無を確認する溶出試験を行った。さらに、ピースに貼り付ける使い捨てパッドの性能評価のために圧縮試験を行った。

# 2.3 臨床応用による改善データの収集

量産用の本型を製作する前に、開口訓練器の機能を複数の医療機関で臨床試験を行うために、加工の容易な樹脂型を用いて射出成形により150セットを試作した。

山形大学の倫理委員会の承認を受け、顎頸部腫瘍切除および側頭骨開頭術(脳外科)を施行した患者、下顎骨骨折、顎関節症などの開口障害患者に適用し臨床データを採取した。また、同大学を通じて全国の医療機関に対し開口訓練器を配布し、試作器を用いた臨床試験を依頼した。

# 3 実験結果および考察

#### 3.1 樹脂型の製作

図1の樹脂型製作プロセスに示すように、CAD データ上で形状を設計し(a), それを基にマスターモデルを切削加工した。黒ゴム,シリコンゴム, エポキシ樹脂の順に3回転写して樹脂製キャビティ・コアを製作し(b),機械加工により仕上げてモールドベースに組み込み成形型を完成した(c)。射出成形により開口訓練器を150セット製作した。マウスピースとホルダーをピンで連結し,さらに二組を逆向きに重ね合わせゴムバンドで組み立てた(d)。大学病院などの医療機関に配布し,約1年間の臨床試験を行った。サンプルにより判明した改善項目を製品設計にフィードバックして本金型を製作した3)。

#### 3.2 ホルダーの応力解析

顎運動障害患者の開口訓練において、患者が 顎を開く際の抵抗は約70-100Nと言われてい る。歯に接触するピース部分に上記荷重が加わ る際のホルダーの応力分布を有限要素法

(FEM) を用いて計算を行う。

用いた解析ソフトは NASTRAN, プリポストは NX6 を使用した。要素数は約800である。

2枚のホルダーを点接触させて支点を形成し、患者が手で押さえる端部を力点、口にくわえるピースを作用点とし、てこの原理に基づく力の調節を患者自身が容易に行える構造になっている(図2)。



ホルダーの端部2ヶ所(力点)で握って力を加えた際に、てこの原理によるレバー比の変化と細くなった根元部分の応力分布を計算により求める。レバー比の計算結果を図3に示す。併せて開口量による荷重の変化も示す。

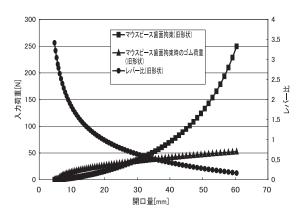


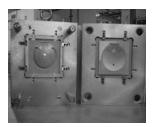
図3 開口量とレバー比の関係



(a) CAD データ



(b) エポキシ注入



(c) ダイセット組込み

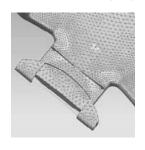


(d) 開口訓練器の組立

図1 樹脂型の製作プロセス

開口量の増加とともにレバー比が低下し、30 mm の開口量で約0.5 となる。従って、開口抵抗が100 Nであるなら入力荷重はおよそ50 N あればよいが、開口量60 mm では250 N 必要となることが分かった。

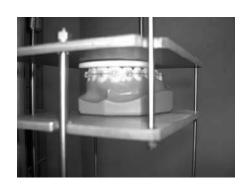
応力分布の計算結果を図4に示す。
(a)は中央部開口のための両側入力のケース,
(b)は左右の症状の違いにも対応できるように
片側入力したケースの応力分布である。 (a) は分布が対称であるのに対し, (b)では入力の
反対側の段付き部に応力が集中している。いず
れのケースも最大応力が 10MPa 程度であ
り、素材のポリアセタールの引張強さ 50MPa
に比べて小さく弾性変形の範囲である。





(a)両側入力のケース (b)片側入力のケース **図4** ホルダーの応力分布

#### 3.3 パッドの弾力性評価



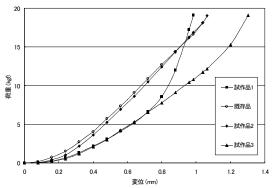


図5 パッドの圧縮特性

開口訓練を行う際に歯列への負担を軽減する ために、使い捨てタイプの発泡樹脂パッドを口 にくわえるピース部に貼り付けて用いる。

パッドの弾力性評価を行うために下顎モデルを用いて圧縮試験を行い、既存製品と比較した(図5参照)。その結果、既存製品に近い圧縮特性を示した試作品2のパッドを採用した。

#### 3.4 開口量の評価方法

リハビリ訓練によって回復した開口量を患者 自身が評価できるように、東北芸術工科大学の 協力により使い捨てタイプの測定用スケール (トライスケール)を開発した(図5)。スケー ルを保持する指の位置を表示することにより、 正しい姿勢で測定できるように工夫した。

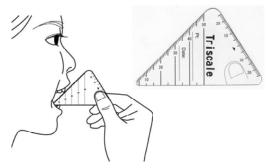


図6 トライスケールの使い方

# 3.5 臨床応用の改善事例

山形大学医学部附属病院にて外科的な加療を し、手術後開口障害が生じた13例(男性8例, 女性5例,年齢:21歳~75歳.平均年齢: 57.6歳)に対して開口訓練を施行した。

本訓練器のマウスピース部にパッドを貼り付け口腔内に挿入し、ホルダー部を手肢にて把持する。顎関節部や周囲組織に抵抗を感じる位置まで開口し5秒程度保持する。その開口運動を左右5回ずつ行うことを1セットとし、1日3回3セットの訓練を行った。開口量の測定および記録は、トライスケールにより患者自身が行い外来通院時に開口量と記録を担当医が確認した。

その結果、12 例において  $4 \sim 29 \text{mm}$  の開口量の改善がみられた。すべての症例において顎関節部や手術部位の疼痛は認められなかった。訓練開始までのブランク期間は治療後 21 日から 1410 日であり、訓練期間は 21 日から 236 日間だった。また、すべての症例において顎関節部や手術部位の疼痛は認められず、開口訓練器の破損なども見られなかった4)。

#### 3.6 産学官連携体制の活用

山形大学医学部により当初の開口訓練器モデルが開発されたが、多くの医療機関に依頼して臨床試験を行うためにはプラスチック加工企業である弊社で150セットの訓練器サンプルを試作成形する必要があった。山形県工業技術センターの樹脂型製作技術を活用して配布用サンプルを射出成形した。また、量産後の販売ルートを確保するために、医療機器商社の(株)イシズカにも開発段階から参加してもらった。そのほか、有限要素法(FEM)を用いたホルダーの強度設計で山形大学工学部、開口量の評価用スケールの開発で東北芸術工科大学の協力を得た。

これら多くの参加機関の連携により開口訓練器の技術開発が一定の成果を収め量産段階まで到達することができたが、同時進行する多くの技術課題を調整し限られた期間内に事業を推進するためには、(財) 山形県産業技術振興機構の強力なコーディネート機能が不可欠であった。

本プロジェクトの開発体制スキームを**図7**に示す。

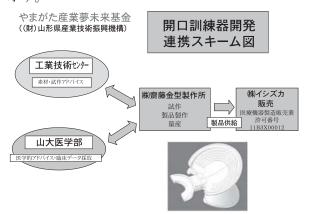


図7 開口訓練器開発の連携スキーム

### 4 結 言

山形大学医学部で考案された開口障害者への 訓練用補助具をベースにして,幅広い症例に対 応して容易に訓練できる機器の提供を目的とし て,産学官連携の取り組みによるフルバランス 型開口訓練器の開発を行った。

FEM により訓練器の強度設計を行い、樹脂型を用いてサンプルの試作成形と各医療機関による臨床データの収集を試みた。

今回試作した開口訓練器は、患者自身の手で 簡便に開口訓練を行うことが可能であり、強い 疼痛や為害作用なども見られず開口訓練を反復 して行うことができたので、顎顔面頭頸部の手 術を施行した患者の術後開口訓練に有用である ことが示唆された。

また,弊社では平成22年度中に開口訓練器の製品化を目指し,薬事法に基づく医療機器製造販売業許可の取得や生産ラインの整備を進めていく計画である。

### 文 献

- H. Kato et al.: Development and clinical application of a water-delivery type rehabilitation device after surgery of the TMJ, Jpn J Assoc Craniomandib Orthoped,17(2004)p 11-15
- 里見孝,石塚昌宏:公開特許広報 (特開 2009-125244)
- 3)後藤勇吉,斎藤輝彦他:開口障害者への訓練用補助器具(開口訓練器)の開発,第73回山形県工業技術センター研究・成果発表会(2010)p9-10
- 4) 小林武仁, 里見孝 他:フルバランス型開 開口訓練器の臨床応用(第2報), 第48回 日本口腔外科学会・北日本地方会(201 0)1-D-2

### 「出羽の里」を使用した吟醸酒・純米酒の試醸試験

工藤 晋平 石垣 浩佳 松田 義弘 村岡 義之 大原 武久 小関 敏彦

Brewing of Ginjou-shu and Junmaiginjou-shu using of "Dewanosato"

### Shinpei KUDO Hiroyoshi ISHIGAKI Yoshihiro MATSUTA Yoshiyuki MURAOKA Takehisa OHARA Toshihiko KOSEKI

### 1 緒 言

現在の清酒市場においては、普通酒の需要低迷が続いているが、吟醸酒や純米吟醸酒などの高級酒の需要は堅調であり、製造数量は微増の状況にある。本県では、平成9年に種苗登録された酒造好適米「出羽燦々」を使用した純米吟醸酒「DEWA33」、純米大吟醸酒「山形讃香」と次々に商品開発が進み、清酒出荷数量は吟醸酒が全国で4位、純米吟醸酒が3位と上位を維持するようになってきている。一方、純米酒、本醸造酒はそれぞれ、9位、6位と吟醸酒、純米吟醸酒などに比べてやや苦戦を強いられており、その原因の一つに純米酒・本醸造酒用の県産オリジナル品種がないことが考えられた。

水田農業試験場で新しく開発された酒造好適米「出羽の里」は「吟吹雪」を母に、「出羽燦々」を父に人工交配を行い、選抜・育成した品種である(図1)。水田農業試験場で作成した「出羽の里」の特性概要を表1に示す。対照として親株の「出羽燦々」と、開発当初に県内で多く使用されている酒造好適米の「美山錦」を用いた。熟期は「出羽燦々」より2日遅い中生の晩に属し、程長は「出羽燦々」よりも低く、耐倒伏性も優れている。葉いもち、穂いもち共に中程度以上の抵抗性があり、障害型耐冷性は"極強"である。「出羽

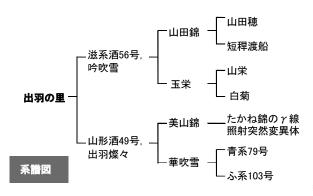


図1 「出羽の里」の系譜図

表 1 「出羽の里」の特性概要

(水田農業試験場作成:平成17年)

	配布系統	対象	対象品種			
	出羽の里(山形酒86号)	美山錦	出羽燦々			
	滋系酒56号, 吟吹雪/ 山形酒49号, 出羽燦々					
調査年次	平成10年~平成15	年				
出穂期(月.日)	<b>8.03</b> (3日 , 2日)*1	7.31	8.02			
成熟期(月.日)	9.15 (4日 , 3日)	9.10	9.12			
稈長(cm)	<b>77.8</b> (87% , 95%)	89.2	81.8			
穂長(cm)	<b>18.4</b> (94% , 96%)	19.5	19.0			
穂数(本/㎡)	<b>402</b> (118% , 120%)	339	336			
玄米重(kg/a)						
標 肥	<b>54.9</b> (98% , 97%)	56.0	56.6			
多 肥	<b>59.5</b> (95% , 99%)	62.8	60.3			
千粒重(g)	<b>26.1</b> (101% , 100%)	25.8	26.0			
倒伏(0~4)	0.8	1.9	0.7			
品質(1~9)	3.8	5.4	4.4			
葉いもち(強~弱)	中	やや弱	中			
穂いもち(極強~弱)	盤やみ	やや弱	中			
真性 <i>Pi</i>	a	a,i	а			
白葉枯病(強~弱)	遊やみ	中	弱			
耐冷性(極強~極弱)	極強	やや強	強			
穂発芽性(難~易)	難やみ	難	やや難			
心白発現率(%)	95.0	83.5	77.3			
心白率(%)	85.2	65.1	55.5			
玄米タンパク(%)	7.0	7.2	7.1			
無効精米歩合(%)	3.5	4.1	3.7			
砕米率(%)	7.9	8.9	6.7			
F-N(ml、工技センター)	0.8 0.8					
アミノ酸度(ml、工技センター)	1.87	1.89	1.96			
ノン政及(・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	高品質、心白発現良好、低タンパク					

*1: () の数値はそれぞれ美山錦, 出羽燦々との差を示す。

燦々」に比べ収量性は多少低いが、玄米千粒重は と同等である。心白の発現は極めて良く、低タン パク性も併せもった酒造好適米である。¹⁾

この高心白率、低タンパク性等の優れた性質が、これから商品開発が進むと考えられている、低精白の純米酒などを担当する原料米として期待される。県内酒造業の発展のためには、市場での需要が多くなってきている低価格帯の純米酒、吟醸酒等を「出羽の里」を使用して製造する方法の確立を急ぐ必要がある。

本報告では,「出羽の里」の酒造適性の把握ならびに,吟醸酒,純米酒の試験醸造を行ったので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 原料米分析

原料米分析は酒造用原料米全国統一分析法により行った。サンプルは、センターで試験醸造用に購入した原料米や水田農業試験場で試験栽培されたもの、ならびに庄内、最上、村山、置賜の各地で栽培されたものを集めて分析を行った。

### 2.2 試験醸造

試験醸造は、吟醸酒、純米酒共に総米 600kg で行い、再現性の確認、最適条件の検討のため同じ精米歩合で2年毎の試験を行った。

精米は当センターの縦型式精米機(新中野工業 ㈱製 10 俵張り)で、初発の回転数を 450rpm、 最高品温が 30℃以下になるよう回転数を調整し て行った。製麹方法は、吟醸酒は蓋麹法、純米酒 は床麹法で、種麹に「オリーゼ山形」を用い製麹 を行った。酒母はいずれも速醸酒母とした。

吟醸酒,純米酒の仕込配合は表2の通りである。 純米酒の仕込配合は、それまでの試験醸造結果を 基に改良点を見いだし、麹歩合などの変更をして いる²⁾。もろみ管理は、吟醸酒、純米酒共に最高 品温は約13℃で発酵を行い、製成酒の一般成分は 国税庁所定分析法注解に基づき分析した。また、 香気成分はガスクロマトグラフ(㈱島津製作所製、 GC-15A)を用いたヘッドスペース法を用い分析 を行った。

### 3 実験結果

### 3.1「出羽の里」の原料米分析

平成16年から、「出羽の里」の酒米分析を行っ

表 2 純米酒・吟醸酒の仕込配合

#### 純米酒

H16BY*2	酒母	初添	仲添	留添	合計
総 米(kg)	36	100	180	284	600
蒸 米(kg)	24	70	140	234	468
<b>麹</b> 米(kg)	12	30	40	50	132
汲 水(1)	45	105	220	440	810

H17, 18BY	酒母	初添	仲添	留添	合計
総 米(kg)	36	100	180	284	600
蒸 米(kg)	24	70	140	229	463
<b>麹</b> 米(kg)	12	30	40	55	137
汲 水(1)	45	105	220	440	810

H19BY	酒母	初添	仲添	留添	合計
総 米(kg)	36	100	180	284	600
蒸 米(kg)	24	70	140	222	456
<b>麹</b> 米(kg)	12	30	40	62	144
汲 水(1)	45	105	220	440	810

H20, 21BY	酒母	初添	仲添	留添	合計
総 米(kg)	36	100	180	284	600
蒸 米(kg)	24	70	140	229	463
<b>麹</b> 米(kg)	12	30	40	55	137
汲 水(1)	45	105	220	440	810

吟醸酒

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総 米(kg)	36	100	184	280	600
蒸 米(kg)	24	70	146	235	475
麹 米(kg)	12	30	38	45	125
汲 水(Ⅰ)	43	100	225	460	828

*2:BY は酒造年度を表し、酒造年度は7月から6月までの1年

た。表3にその結果を示す。「出羽の里」は、大粒 米で低タンパク性の性質を持った親株の「出羽 燦々」と比較しても、千粒重の値が大きく、タン パク質含有量が少ないことから、大粒米の性質、 低タンパク性が優れていることがわかった。6年 間分析を行ったが、毎年の気象条件の違いを考慮

口括力	左车	調整後	精米步	合 (%)	<b>砕米率</b>	吸水	(性(%)	消	化性	粗蛋白
品種名	年度	千粒重	英	無効	(%)	20 分	120分	Brix	F-N	(%/DRY)
	16	26. 0	72. 8	2. 5	3. 7	29. 8	30. 4	10. 0	0. 7	4. 4
	17	25. 3	72. 9	2. 5	6. 3	29. 4	30. 1	10. 6	0. 7	4. 6
шлов	18	24. 5	73.8	3. 7	3. 6	30. 3	31.0	11. 7	0. 7	4. 3
出羽の里	19	24. 5	74. 4	4. 2	9. 1	30. 2	30. 8	10. 1	0. 6	4. 4
	20	26. 0	74. 2	4. 0	7. 9	29. 4	30. 3	10. 7	0. 7	4. 2
	21	25. 8	75. 7	5. 7	11. 2	29. 9	30. 7	9. 1	0. 6	4. 1
	16	25. 9	71.7	1. 5	3. 6	28. 5	30. 5	8. 2	0. 7	4. 7
	17	25. 1	71.8	1. 5	5. 3	28. 7	30. 2	9. 1	0. 7	5. 0
네 크리셔진 스	18	23. 9	73. 6	3. 4	5. 2	29. 1	30. 7	10. 4	0. 7	4. 7
出羽燦々	19	24. 4	73. 1	2. 9	5. 2	29. 3	30. 6	9. 4	0. 7	4. 9
	20	26. 2	73. 4	3. 3	11. 9	27. 9	29. 4	9.8	0. 7	4. 4
	21	25. 4	74. 4	4. 2	10. 0	28. 3	30. 2	9. 0	0. 6	4. 3

表 3 「出羽の里」、「出羽燦々」の原料米分析結果

しても年毎の分析値の差が小さく、安定した分析 結果が得られた。

特に、大粒米と低タンパク質性は安定した数値が確認され、6年間での分析値の差は、「出羽燦々」の千粒重が2g、タンパク質含有量では0.7%生じたが、「出羽の里」の分析値の差は千粒重が1.5g、タンパク質含有量は0.5%と「出羽燦々」に比べ小さくなった。梅雨が明けなかった平成21年度は砕米率が高くなったが、大粒米、低タンパク性の性質が安定して確認されたことから、耐冷性についても証明された。これらのことから「出羽の里」は気象条件の変化の影響を受けにくいことが推察された。また、消化性のBrixは米の溶けやすさの指標となるが、「出羽の里」は「出羽燦々」よりも高い値を示した。さらに、20分吸水が高いことから軟質米の性質が示され、原料処理などに留意する必要があると考えられる。

#### 3.2 試験醸造

### 1)原料処理及び製麹

精米時間は70%精米で約9時間,50%精米で約18時間であった。「出羽燦々」での50%精米時間が約31時間であることから,精米時間が短く,精米時の高温にさらされることによる品質劣化の影響を受けにくいことがわかる。

洗米時の吸水速度は、精米歩合 35%の「出羽燦々」と精米歩合 50%の「出羽の里」を同じ洗米吸水時間で比較すると吸水率は同程度かやや高く

なった。吸水速度は、一般的に精米歩合が低くなると速くなる傾向にある。そのため、精米歩合 35%の「出羽燦々」と精米歩合 50%の「出羽の里」が同程度の吸水率になるということは、「出羽の里」は初期吸水が非常に速い品種ということを示している。これは、「出羽の里」の心白が大きいことが影響しているためと推測できる。

製麹においては、製麹温度が順調に推移し、低 タンパク性により麹菌の繁殖が遅れるという作業 時の影響は認められなかった。破精回り、破精込 みも良く、酵素力価は良好な値を示した。

### 2)純米酒の試験醸造

表4に試験醸造に使用した純米酒の酒母の一般

表 4 純米酒 酒母 一般成分

酒造	精米			使	用時	
年度 (BY)	歩合 (%)	最高	711 1-11 (%)	<b>ホ</b> ゙−メ	酸度 (ml)	アミノ 酸度 (ml)
16	60	14. 4	9. 7	6. 4	6. 1	0. 6
17	60	13. 6	11. 6	3.8	7. 7	0. 9
18	65	14. 2	10.8	4. 2	7. 2	0. 6
19	65	15. 0	9. 4	6.8	7. 6	0. 7
20	70	15. 0	12. 0	5. 2	7. 4	0. 9
21	70	15. 2	13. 7	3.8	5. 5	0. 7

表 5 純米酒の一般成分

酒造		アル			7ミ/	粕
年度	使用酵母	コール	日本	酸度	酸度	歩合
(BY)		(%)	酒度	(ml)	(ml)	(%)
16	山形酵母	16. 9	+2	1.8	0.6	40. 7
17	山形酵母	17. 5	+1	1. 6	1.1	37. 9
18	協会 7 号系	17. 6	+3	2. 0	1.0	33. 0
19	協会 7 号系	17. 7	+1	2. 0	1. 2	29. 2
20	山形酵母	18. 0	+2	1.8	1.3	26. 3
21	山形酵母	17. 5	+3	1. 5	1.1	32. 8

成分を示す。純米酒の酒母はボーメ,アルコール 度数などで年による米の品質の違いが若干見られ たが,アミノ酸はいずれの年も1.0mlを下回った。 最高ボーメの値は標準的で,酒母使用時のボーメ, アルコールの分析値も良好で健全な酒母が育成で きた。もろみでの発酵経過は,米が柔らかく溶け やすいため,最高ボーメが高くなる(8.6~9.4)傾 向にあった。しかし,もろみ初期から随時追い水 等を行うことにより,健全な発酵を維持すること ができることが確認できた。

純米酒の上槽後の一般成分分析結果を表 5 に示す。平成 16,17BY に行った、協会 9 号系の山形

酵母を使用した精米歩合 60%の試験醸造では、初 年度は酸度 1.8, アミノ酸度 0.6 となり、酸度は 平均的な値を示したが、アミノ酸度は当初の予想 より極端に少なくなった。きれいな酒質が得られ た反面,身薄感が強く、熟成も遅くなるなどの問 題点も確認された。一般的に, 生成酒のアミノ酸 は低い方が酒質はきれいであるとされるが、酸度 の差がありすぎると味が薄く,酸味を強く感じる。 しかし、アミノ酸度が酸度の6割~8割程度なら、 バランスがとれ、きれいな酒質を表現できる目安 とされている。そこで、きれいさに加え純米酒ら しい旨味、味の巾を表現するため、平成 17BY では 麹歩合を 22%から 22.8%に増加させ試験を行った。 その結果、麹歩合を増やすことにより、酸度、ア ミノ酸度の調和がとれた味わい深い酒質が得られ た。また平成 18,19BY に行った精米歩合 65%の試 験醸造では、協会7号系酵母を使用した。協会7 号系酵母は協会9号系酵母に比べて酸を多く生成 する特徴があるため、麹歩合 22.8%では酸度が高 くなり、アミノ酸度との差も 1.0 以上になった。 そのため、麹歩合をさらに22.8%から24%に増やし 試験醸造を行った。その結果、雑味が出ることも なく, 良好な酒質が得られた。

また精米歩合 70%の試験醸造では、仕込配合、

表6 吟醸酒の一般成分

酒造年度 (BY)	精米歩合	使用酵母	最高ポーメ	<b>7ルコール</b> (%)	日本酒度	酸度 (ml)	アミノ酸度 (ml)	<b>粕歩合</b> (%)
16	55	山形酵母+ 高香気性山形酵母	8. 4	18. 1	+5	1.1	0.8	37. 2
17	55	山形酵母+ 高香気性山形酵母	8. 4	17. 9	+3	1.4	1.0	40. 5
18	60	山形酵母+ 高香気性山形酵母	9. 2	18. 3	+4	1.2	1.0	38
19	60	山形酵母+ 高香気性山形酵母	8. 8	18. 2	+3	1.3	1.0	35. 6
20	50	山形酵母+ 高香気性山形酵母	8. 2	18. 4	+1	1.1	0. 9	49. 9
21	50	山形酵母+ 高香気性山形酵母	8. 6	18. 2	+1	1. 2	1.1	37. 2

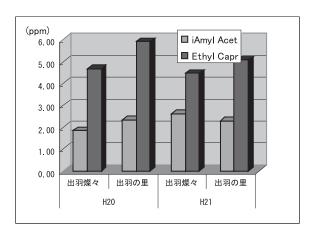


図2 香気成分生成量の比較

酵母を精米歩合 60%の試験と同条件で行い、精米 歩合の違いによる酒質への影響を検討した。その 結果、麹歩合上昇によるアミノ酸度の過度の増加 もなく、良好な酒質が得られ、低精白による酒質 への影響が少ないことがわかった。このように 60 ~70%の精米歩合で試験醸造を行ったが、一般的な 麹歩合での試験醸造ではアミノ酸度が低くなるこ とがわかった。これは「出羽の里」の低タンパク 性の性質が良く表れた結果と思われる。

### 3)吟醸酒の試験醸造

吟醸酒の酒母は、「出羽燦々」の大吟醸酒と酒質、香気成分を比較するため、酒母育成による差が生じないように、「出羽燦々」(精米歩合 35%)の酒母を分けて用い、試験醸造を行った。発酵温度は、留め仕込み温度 6℃を目標とし、最高温度は約13℃に設定した。もろみの発酵経過は純米酒と同様に溶ける傾向にあった。

表 6 に吟醸酒の試験醸造結果を示す。最高ボーメは8.2~9.2 と吟醸酒もろみとしてはやや高くなり、そのため随時追い水を行い健全な発酵を維持した。50%~60%の精米歩合で試験醸造を行ったが、吟醸酒はいずれの年においても官能評価で良好な結果が得られた。これは、使用した吟醸用酵母が、いく分アミノ酸を生産しやすい性質があり、その

ため製成酒の酸度とアミノ酸度のバランスがとれたものと思われる。また、粕歩合は 35.6~49.9% の値を示した。粕歩合が低くなると原料米が溶けたことを示し雑味が出やすくなる。しかし「出羽の里」の酒質は、精米歩合を低くしても透明感もあり、吟醸酒らしい酒質であった。

香気特性では、カプロン酸エチルなどの吟醸香成分の生成量は、精米歩合 50%の吟醸酒で精米歩合 35%の出羽燦々大吟醸酒とほぼ同等の値を示した(図 2)。

### 4 まとめ

「出羽の里」は耐冷性に優れ、大粒米、低タンパク性をもつ優れた酒造好適米である。また、6年間の試験結果においては、醸造適性は良好であり、様々な酒質を表現できることがわかった。

純米酒では、麹の使用量を増やすことで、酸度、 アミノ酸度のバランスがとれ、味に巾のある米の 旨味を感じる酒質を表現することができた。また、 使用する酵母などに合わせて、仕込配合を工夫す ることで様々な酒質を表現できることもわかった。 官能評価では、他品種の同じ精米歩合のものと比 べても評価が高く、吟醸酒、純米酒の試験醸造で 得られた製成酒は、実際の仕込よりも高精白の製 品のような印象を与えた。

平成 16 年度に県内 12 社で「出羽の里」を使用した吟醸酒,純米吟醸酒の試験製造がスタートし、 平成 21 年度には 32 社にまで増加した。また、平成 21 年には、山形セレクションに「出羽の里を使用した純米酒」(精米歩合 55%~60%)が新たに登録され、平成 22 年 3 月までに 23 社 23 製品が認定された。さらに、平成 21 年には原料米に「出羽の里」を用いた発泡清酒「スパークリング・ワイ」が誕生している。

このように、酒造好適米「出羽の里」は様々な 製品に用いられるようになっており、これからの 山形県の酒造業界を牽引していく品種に成長する ことが期待されている。

#### 汝 献

1) 結城和博, 櫻田博, 佐野智義, 中場理恵子, 佐藤久実, 横尾信彦, 本間猛俊, 中場勝, 佐藤晨一, 宮野斉, 水戸部昌樹, 佐藤久喜, 渡部幸一郎, 小関敏彦, 村岡義之: 山形県農事研究報告, 38,25-39(2006) 2) 平成 16 年~21 年度 業務年報: 山形県工業技術センター

## 平田赤ネギのポリフェノールと食品素材開発

菅原 哲也 石塚 健 長 俊広 五十嵐 喜治*

Chemical structure and Processing utilization of Polyphenols in HIRATA-Red Welsh onion

Tetuya SUGAWARA Ken ISHIZUKA

Toshihiro CHYO Kiharu IGARASHI **

### 1 緒 言

酒田市特産の在来作物である平田赤ネギは、 食味に優れ、特徴的な色合いを有し、東北経済 産業局より地域ブランドとして認定されてい る。現在、赤ネギの出荷量は約22tであり、栽 培面積は年々増加傾向にある。また、赤ネギは 出荷量と同程度の大量の規格外産物が発生して いるが、生食出荷される以外に、加工用途がな いため、ほとんど利用されていない。

そこで、赤ネギの高付加価値化や生食出荷されない赤ネギの有効活用を目的とし、赤ネギに含まれる特徴的な赤色素であるアントシアニンやフラボノイドといったポリフェノール成分の化学構造を解析するとともに、生理活性の構造相関を明らかにした。さらに、赤ネギの廃棄部位を活用し、ポリフェノール含有量の高い食品素材を開発したので報告する。

### 2 実験方法

### 2.1 分析試料(平田赤ネギ)

分析に用いた赤ネギは、平成 20 年 11 月に 酒田市平田地区赤ネギ生産組合の圃場にて収穫 されたものを分析に用いた。また、収穫した赤ネギは、-50  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  にて凍結し、必要量を解凍して 各分析に用いた。

### 2.2 赤ネギのアントシアニン分析

赤ネギに 5%酢酸 (v/v) を加え, ホモジナイズ後, ろ過 (メンブレンフィルター, 0.45μm) し, HPLC 分析の試料とした。HPLC 装置は日本分光 (株) 製 GULLIVER series 高圧グラディエントシステムを用いた。分析 HPLC 用のカラムは Migtysil RP-18(4.6×mm i.d.×250

mm, 関東化学)を用い、カラム温度 40  $^{\circ}$   $^{$ 

## 2.3 赤ネギアントシアニンの単離・精製および構造解析

赤ネギ (1kg) に 5%酢酸 2l を添加後, ホモ ジナイザーにて処理した。次いで 5%酢酸 8l を 追加し、攪拌後、室温にて 24 時間静置し、ア ントシアニン成分の抽出を行った。この抽出液 を吸引ろ過後(5A版), 500ml のイオン交換 樹脂 DIAIONHP-20 (三菱化学製) に供し, 21 の蒸留水で洗浄した。続いて 1.51 の 5%酢酸 -80%エタノール溶液でアントシアニン成分を 溶出し、これを 20ml に減圧濃縮した。さらに Sephadex LH-20 (ファルマシア製) カラム (25 mmi.d×900mm) を用い、エタノールにて平衡 化後、分離・精製を行った。展開溶媒にはエタ ノールを用い,流速は 4ml/min とした。各ア ントシアニン画分を減圧乾固し、HPLC 溶媒 B 液 10ml に溶解後, さらに分取 HPLC にて精 製した。分取 HPLC には COSMOSIL 5C18-MS-Ⅱ (10mm i.d.×250mm) カラムを使用し、流 速 3.0ml/ min で溶出した。その他は分析 HPLC と同様の条件で行った。

得られたアントシアニンは、分析 HPLC にて純度の検定を行い、単一成分になるまで精製

を行った(ピーク面積比 98%以上)溶媒除去後、少量の 0.05%塩酸・メタノールに溶解し、過剰のジエチルエーテルを加えて沈殿を生成させた。沈殿物をシリカゲルデシケータ中で 24時間減圧下で乾燥し、アントシアニンの塩酸塩とした。

単離した赤ネギアントシアニンについて、エレクトロスプレーイオン化二重収束磁場型質量分析計(マイクロマス社製、ZabspecQ)にて分析した。アントシアニンの測定は、正イオンのみを検出する陽イオンモードで行った(分子イオンピーク $m/z[M]^+$ )。配糖体の検出はノズル電圧3kVにて分析を行い、アグリコンの検出時には7kVにて分析を行った。

さらに、単離した主要なアントシアニンに関しては ¹H-, ¹³C-, COSY-, DEPT-, HMBC-NMR スペクトル (日本電子製, JNM-EX 400FT-NMR スペクトルメーター) により構造解析を行った。

### 2.4 赤ネギのフラボノイド分析

赤ネギ (外皮, 葉, 可食部中心部, 可食部外部) 約 5g に 80% (v/v) エタノール 100ml を加え, ホモジナイザーにて処理した。 さらに室温 (約 20  $^{\circ}$ C) にて 24 時間静置し, フラボノイド成分の抽出を行った。これを, ろ紙(5A版)およびメンブレン( $0.45\mu m$ )にて順次ろ過し,

HPLC 分析の試料とした。HPLC 装置およびカラムはアントシアニンの分析に用いたものと同様のものを使用した。溶出溶媒には溶媒C(0.05%リン酸-5%アセトニトリル, v/v),溶媒 D(0.05%リン酸-50%アセトニトリル)を用い、カラムを10%溶媒 Dで平衡化後,Dの濃度が60分で40%,90分で80%となる直線濃度勾配で行った。流速は1.0 ml/minとし、検出は360 nmで行った。また、標準試料として用いたケルセチン、ケルセチン・3・00グルコシドはフナコシより購入し、ケルセチン・3、4・00グルコシド、ケルセチン・4・00グルコシドは山形大学農学部食品栄養学研究室より分譲していただいた(成分同定後は、赤ネギより単離・精製して以下の実験に使用した)。

2.5 赤ネギポリフェノールのDPPH (1,1-D iphenil-2-Pycry|hydrazy|) ラジカル消去活性

赤ネギ (葉,外皮を除いた可食部) および赤ネギ外皮 (300g) に 80 %エタノール 11 を加え,ホモジナイザーにて粉砕した。次いで 80 %エタノール 21 を追加し,攪拌後室温にて 24 時間静置し,ポリフェノール成分を抽出した。この抽出液を吸引ろ過 (5A 版)し,エタノール除去後 (減圧濃縮),500ml のイオン交換樹脂 DIAIONHP-20 (三菱化学製)カラムに供し,さらに 2.51 の蒸留水にて樹脂の洗浄を行った。続いて 1.51 の 80 %エタノールにて,ポリフェノール成分を溶出し,エタノール除去後凍結乾燥した。これを赤ネギポリフェノール画分としラジカル消去活性の評価に用いた。

DPPH ラジカル消去活性の測定は、試験管にポリフェノール試料(適量をエタノールに溶解)0.4ml と 1.6ml の 100mM Tris-HCl 緩衝液 (pH7.4)を加え、 エタノールに溶解した 2.0ml の 0.5mM DPPH 溶液を混合、攪拌し、室温で 20 分間反応させた。反応後 517nm の吸光度を測定した。ポリフェノール試料の代わりにエタノールを用いて同様に測定したときの 517nm の吸光度をコントロールとした。また、

各種濃度の Trolox 溶液を用いた場合の吸光 度を測定し、ラジカル消去活性値は Trolox 相 当量 (mmol Trolox 相当量/g ポリフェノール) として示した。

ラジカル消去活性の比較のため、赤ネギの主要なフラボノイドであるケルセチン、ケルセチン-3-Oグルコシド、ケルセチン-4-Oグルコシドを同様に分析した。

## 2.6 赤ネギ外皮を用いたポリフェノール素 材開発

赤ネギ外皮(出荷時に廃棄されたもの)を流水中で洗浄し,96°Cにて2%(v/v)酢酸に浸積処理を行った。処理時間は90秒,270秒とし,処理後流水中で洗浄した。

また、赤ネギの重量に対して 2% (v/w) となるように酢酸を添加し、121  $^{\circ}$  にて 5 分間オートクレーブ処理し、同様に流水中にて洗浄した。これらを乾燥後(60  $^{\circ}$  ど送風乾燥、10 時間処理)、フードプロセッサーにて粉砕し、赤ネギ外皮食品素材とした。赤ネギ外皮食品素材の一般細菌数を測定するとともに、各フラボノイド成分を分析した。

### 3 実験結果および考察

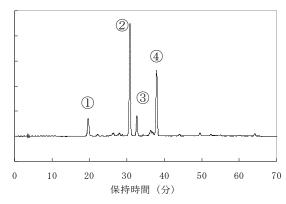
### 3.1 赤ネギのアントシアニン分析

赤ネギに含まれるアントシアニン成分の HPLC クロマトグラムを図1に示す。これより、 4 つの主要なアントシアニンのピークが検出 された (ピーク No1  $\sim$  4)。これらピークの成 分を単離・精製処理後, エレクトロスプレーイ オン化質量分析計(以下 ESI-MS)にて分子量 測定し, 各アントシアニンに対する解析を行っ た。ESI-MS 分析によって検出された、各成分 の分子イオンピーク(m/z)を表1に示す。ESI-MS 分析により,配糖体由来の分子イオンピーク ([M]⁺)とアグリコン由来のフラグメントイオン を検出することが可能であった。ピーク No.1 は, ESI-MS にて m/z449([M][†])に分子イオンピ ーク, m/z287 にシアニジンによるフラグメン トイオンが検出され、さらに、HPLC 分析に よる保持時間が標準試薬と一致したことから, シアニジン-3-Oグルコシドと同定された。

また、ピーク No.2 は、ESI-MS にて  $m/z535([M]^+)$ に分子イオンピークを、m/z287にシアニジンによるフラグメントイオンが検出され、m/z449にシアニジン-グルコシドのフラグメントイオンが検出された。よって、ピーク No.2 はシアニジンとグルコース、マロン酸 (m/z86) の存在が示唆された。

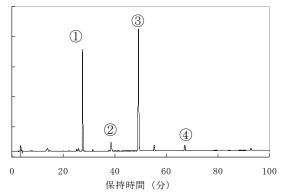
さらに,  13 CNMR(100MHz, CF3COOD-CD3OD=1-9, TMS,  $\delta$ ppm)スペクトルでは, シアニジンとグルコース由来のスペクトル値がシアニジン-3-Oグルコシドのスペクトル値とよく一致し, HMBC スペクトルでは, シアニジンの 3 位のカーボンシグナルとグルコース 1 位のプロトンシグナルとの間にクロスリンクシグナルが確認され, グルコース 6 位のプロトンシグナルとマロン酸 1 位のカーボンシグナルとの間にクロスリンクシグナルが確認されたことから, ピーク No.2 はシアニジン-3-O (6"-O-マロニル) -グルコシドと同定された。

また,ピーク No.3,ピーク No.4 は ESI-MS の分析結果より,それぞれデルフィニジンおよびシアニジンに糖,もしくは有機酸等が結合し



①:シアニシ`ン 3-*O*-グルコシド②:シアニシ`ン(6"-マロニル)-3-*O*-グルコシド ③:デルフィニジン配糖体
④:シアニジン配糖体

図 1 赤ネギアントシアニンの HPLC クロマトグラム (510nm)



①: ケルセチン 3,4'- クケ゛ルコシト゛ ②: ケルセチン 3- のケ゛ルコシト゛ ③: ケルセチン 4'- のケ゛ルコシト゛ ④: ケルセチン

図2 赤ネギフラボノイドの HPLC クロマトグラム (360nm)

た構造であることが推定された。

#### 3.2 赤ネギのフラボノイド分析

赤ネギに含まれるフラボノイド成分の HPLC クロマトグラムを図2に示す。これより,4 つの主要なフラボノイドのピークが検出された(ピーク No1~4)。これら成分について,HPLC 分析による保持時間が標準試薬と一致したことから,それぞれ,ケルセチン-3,4'-Oグルコシド(ピーク No.1),ケルセチン-3-Oグルコシド(ピーク No.2),ケルセチン-4'-Oグルコシド(ピーク No.3),ケルセチン-(ピーク No.4)と同定された。

また、赤ネギ各部位のフラボノイド含有量を 表2に示す。赤ネギは葉および可食部中心部位 のフラボノイド含有量は低く、廃棄部位である 外皮や可食部外側のフラボノイド含有量が非常 に高いことを明らかにすることができた。また、

表1 赤ネギアントシアニンの主要成分

HPLC	分子イオンピーク(アグリコン由来フラグメン	/·) 化合物
ピーク No.	m/z[M+]	(分子量)
1	449(287)	シアニジン-3-0グルコシド
2	535(287)	シアニジン-3- $O$ ( $6$ "- $O$ マロニル)-グルコシド
3	697(303)	デルフィニジン配糖体 (未同定)
4	577(287)	シアニジン配糖体(未同定)

表2 赤ネギ各部位のフラボノイド含有量 (mg/100g 新鮮重量)

赤ネギ各部位	ケルセチン	ケルセチン-4-グルコシド	ケルセチン-3, 4'-グルコシド
外 皮	$177\pm9.52$	$234 \pm 73.1$	$63.0 \pm 15.7$
可食部 (外部)	$8.12 \pm 1.86$	$139 \pm 4.45$	$108\pm7.97$
可食部 (中心部位)	$0.48\pm1.86$	N.D	$0.39 \pm 0.36$
葉 部	$0.51 \pm 0.05$	$1.60\pm0.50$	$1.44 \pm 0.58$

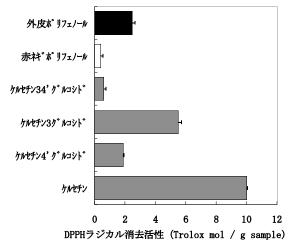
平均値 ± 標準偏差 (1 試料につき 3 回分析)

N.D (not detected)

可食部外側ではケルセチン-4'-0ケルコシドおよびケルセチン-3,4'-0ケルコシドの含有量が高い値を示し、外皮ではケルセチン-4'-0ケルコシドおよびケルセチン含有量が高い値を示した。

## 3.3 赤ネギポリフェノールのDPPH (1,1-Diphenil-2-Pycrylhydrazyl) ラジカル消去 活性

赤ネギおよび赤ネギ外皮より調製したポリ フェノール、さらに赤ネギポリフェノールの 主要な構成成分であるフラボノイドの DPPH ラジカル消去活性を図3に示す。赤ネ ギ可食部より調製したポリフェノール画分の ラジカル消去活性は低く, 赤ネギ外皮より調 製したポリフェノール画分は強いラジカル消 去活性を示した。赤ネギの構成フラボノイド の中ではケルセチンのラジカル消去活性が最 も強く,次いでケルセチン-3-0グルコシド, ケルセチン-4'-0グルコシド、ケルセチン-3、 4'-0グルコシドの順であった。ここでフラボ ノイドのラジカル消去活性は、一般的にジフェ ニルプロパノイド(C₆-C₃-C₆)骨格における B 環 の構造(水酸基の数)に強く依存することが知 られており¹⁾, B環の水酸基が一つグルコシル 化されたケルセチン-4'-Oグルコシドのラジカ ル消去活性はケルセチンと比較し, 顕著に低値 を示した。また、ジフェニルプロパノイド (C₆-C₃-C₆)骨格における C 環, 3 位の水酸基が グルコシル化されたケルセチン-3·*O*グルコシ ドにおいても,ケルセチンと比較し,ラジカル



**図3** 赤ネギ調製ポリフェノールおよび各フラボノイド成 分の **DPPH** ラジカル消去活性

平均値 ± 標準偏差(1試料につき 3 回分析)

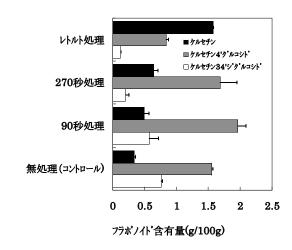


図4 赤ネギ外皮食品素材のフラボノイド含有量 平均値 ± 標準偏差(1試料につき3回分析)

消去活性が低い値を示すものの, C 環 3 位の水酸基のラジカル消去活性に対する寄与度は B 環の水酸基と比較し低いものと推察された。

## 3.4 赤ネギ外皮を用いたポリフェノール素材 開発

出荷時に大量に廃棄される赤ネギ外皮を用 い, 酢酸-加熱処理によりフラボノイド配糖 体の加水分解を行った。各処理条件により調 製した赤ネギ外皮食品素材のフラボノイド含 有量を図4に示す。2%酢酸にて加熱処理を行 った試験区では,処理時間に依存して,ケル セチン-3, 4'-O-グルコシドの含有量が減少し, ケルセチンの増加が認められた。さらに、酢酸 を添加し、オートクレーブ処理を行った試験区 では、ケルセチン-3、4'-0グルコシドおよびケ ルセチン-4'-Oグルコシドが顕著に減少し、ケ ルセチン含有量の著しい増加が認められた。ま た, 赤ネギ外皮の一般細菌数は非常に多く  $8.6 \times 10^6$  個/g であったが、酢酸-加熱処理によ り,一般細菌数は顕著に減少し,2%酢酸, 270 秒処理およびオートクレーブ処理区では 一般細菌は検出されなかった。

ここで、赤ネギに含まれるフラボノイドのなかで、マウスに四塩化炭素を投与して誘導した肝機能障害において、ケルセチンは有意にその抑制効果を示すものの、ケルセチン-4'-0グルコシドではその効果が減衰することが報告されている²⁾。また、ストレプトゾトシンを投与して誘導した糖尿病モデルマウスにおいて、ケルセチンが病態の改善効果を示すことが報告されている³⁾。酢酸・加熱処理により調製した赤ネギ外皮食品素材は、ケルセチン含有量が非常に高く、健康食品素材として有効である可能性が示唆された。

### 4 結 言

1)赤ネギに含まれる主要なアントシアニンとして、シアニジン-3-Oグルコシド、シアニジン-3-O (6"-Oマロニル) -グルコシドを同定した。

2)赤ネギに含まれるフラボノイド 4 種を同定し、赤ネギ外皮に多量にフラボノイドが含まれれることを明らかにした。また、赤ネギ外皮より調製したポリフェノール画分は強いラジカル

消去活性を示し、その構成成分の中でケルセチンが最も強いラジカル消去活性を示した。

3)赤ネギ外皮を活用し、酢酸-加熱処理により ケルセチン配糖体を加水分解し、ケルセチン を多量に含有する食品素材を開発することが 可能であった。

### 文 献

- 1)鈴木建夫 他:老化制御と食品,2000, 25 項.
- 2)五十嵐喜治 他:日本食品科学工学会第 56 回大会要旨集, 2009, 144 頁.
- 3) Kobori, M., et al: Mol. Nutr. Food Res., 2009, Vol. 53, p859-865.

### 捺染柄・絣柄複合織物の開発

向 俊弘 齋藤 洋

Development of textile combined printing pattern with splashed pattern

### Toshihiro MUKAI Hiroshi SAITO

### 1 緒 言

昨今,国内外産地間の競争が激化しており, 米沢織をブランド戦略として産地を強くアピー ルできる新しい織物の開発気運が高まってきて いる。一方,置賜地域は絣織物産地として知ら れている。このような状況を受けて,多様な柄 展開が可能な捺染柄と,かすれ調の趣のある絣 柄を複合した斬新な柄の織物を開発するに至っ た。経緯糸の色の配列を制御し,捺染された部 分が絣調の柄となるような着色抜染技術の研究 開発を行った。

### 2 実験方法

2.1 素材,捺染糊,染料,抜染剤の選定 素材は,環境負荷が低い天然素材であり,ま た,産地の特色を発揮できる絹を用いた。 捺染糊,染料,抜染剤は,表1に示すように 特性を考慮して選定を行うとともに,可抜染染料と不抜染染料の色素母体のタイプを調査した。

捺染糊は、素材同様、澱粉や海藻等の天然由来のものが望ましいが、耐着色抜染の必要性からゴム系のメイプロガム糊を選定した。抜染剤は、酸化抜染剤、還元抜染剤、金属塩が挙げられるが、素材への影響が少なく、かつ抜染性が良好なものとして還元抜染剤のデクロリン(ヒドロキシメタンスルフィン酸亜鉛)を選定した。染料は、染着性や堅牢度の良好な酸性染料を選定した。

酸性染料における可抜染染料と不抜染染料の 色素母体のタイプについては,アゾ系染料の場合,可抜染,不抜染の両タイプが存在し,その

表1 材料の選定

項目	分 類	種 類	特性
捺染糊	天然	澱粉、ゴム、海藻	不均一で不安定
	加工	ゴム	酸化剤・還元剤に安定
		セルロース誘導体(CMC)	金属イオンで凝集
	合成	ビニル系、アクリル酸系	糊落ちが不良
抜染剤	酸化	塩素酸ナトリウム	素材へのダメージ大
		重クロム酸カリウム	環境負荷大
	還元	デクロリン(ヒドロキシメタンスルフィン酸亜鉛)	抜染性安定
		ロンガリットC(ナトリウムスルホキシレートホルムア ルデヒド)	抜染性不安定
		塩化第一錫	素材の硬化と黄変
染料	水素結合	直接染料	堅牢性が不良
	イオン結合	酸性染料	着色性と堅牢性が良好
	共有結合	反応染料	着色性が不良

表 2 織物企画

項目	内 容
組織	平織り
素材	経:絹 16(dtex)×8 緯:絹 16(dtex)×8×2
地染め 染料	Kayanol Milling Red 3BW* (可抜染)·······C Kayaku Acid Rhodamine FB* (不抜染)······D
経糸本数	1280本
経糸密度	32本/cm
経糸配列	A: D2C4D3C5D3C3C3D3C5D3C4D2×19 (760本) B: C2D4C3D5C3D3D3C3D5C3D4C2×13 (520本)
緯糸配列 (1パターン →243本) 織丈約8.5cm	C1D1×7、C2D1×4、C3D1×2、C4D1×2、 C5D1×1、C7D1×2、C10D1×1、C14D1×1、 C18D1×1、C20D1×1、C18D1×1、C14D1×1、 C10D1×1、C7D1×2、C5D1×1、C4D1×2、 C3D1×2、C2D1×4、C1D1×7 このパターンの繰り返し

*日本化薬(株)

違いはアゾ基の数には関係なく構造そのものに 起因していると考えられる。また、オキサジン 系、アントラキノン系、アミノケトン系、およ びキサンテン系染料は不抜染染料群であること から、これらを考慮し可抜染染料、不抜染染料 を選定した。

### 2.2 織物企画

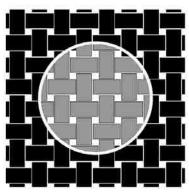
織物企画は,製織する上で必要な設計であり, その詳細を表2に示す。

糸素材は絹を使用し、可抜染染料(C)と不抜 染染料(D)で染色した。色は、同一色相で明度 差が発現するよう、C に濃い紫系、D に薄い紫 系の染料を選択した。

従来の着色抜染では、着色抜染処理を行った 柄部は単色でしか着色されず、単調な柄であっ た。しかし、本技術により可抜染糸と不抜染糸 を組み合わせることで、図 1 に示すような今 までにない柄を作成することができる。

経糸配列は、C,D の配列は図2のように、パターンAでは C3 の位置で反転、パターンBでは D3 の位置で反転するように設計し、パターンA D3 列の後にパターンB D3 列を配置し整経した。

緯糸配列は、明暗グラデーションが約 15cm 周期で繰り返すように  $C20D1 \times 1$  で反転する



往来技術(柄は単色)

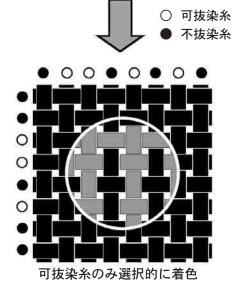


図1 二種の糸を用いた着色抜染

配列を設計し,手織り織機で製織した。



図2 経糸パターン

·/ • 11

### 2.3 捺染

捺染柄については、山形をアピールするため 紅花をモチーフとし、写真を元に図柄を作製し、 花びら、がく、葉の3版に分け版下を作製した。 版下をシルクスクリーンに転写し木枠に貼り付け、捺染型としたものを図3に示す。



図3 捺染型

捺染糊は表3の通り,メイプロガム CR,デクロリン,尿素,差し色として不抜染染料を用いた。染料は, Kayaku Acid Brilliant Flavine FF (黄色系) と Kayanol Blue BL (青系)を使用し,花,がく,葉の部分によって混合比を調整した。

表 3 捺染糊構成

	内 容	濃 度(%)
	. , .	仮 反(10)
糊剤	メイプロガムCR	10
抜染剤	デクロリン	15
促染剤	尿素	5
	花	A: 0.5
差し色染料	がく	A: 0.3 B: 0.2
	葉	A: 0.1 B: 0.4

A: Kayaku Acid Brilliant Flavine FF B: Kayanol Blue BL

(日本化薬(株))

製織した生地に捺染糊を印捺し, 100 ℃ 30 分の湿熱処理を行うことで着色抜染処理を完成させた。

### 3 実験結果および考察

可抜染染料および不抜染染料で染色した糸を 経および緯に用いて製織し、染料を混合した抜 染糊を捺染することにより、**図 4** のような捺 染柄・絣柄複合織物を作製することができた。

図 5 は柄の境界の拡大図で、捺染糊によって、抜染と染色が同時に行われ、抜染されない

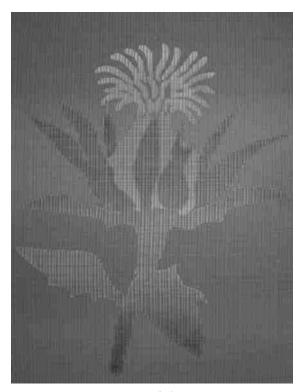


図4 試作品

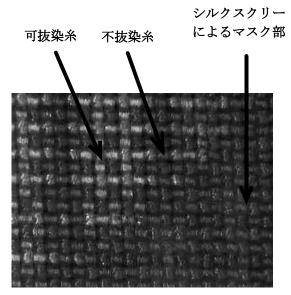


図5 織物柄の境界部

糸との対比で絣調の柄となっている。

また,色分けされているだけでなく,不抜染 糸によってグラデーション効果が得られてい る。

### 4 結 言

- 1) 可抜染糸および不抜染糸を経糸と緯糸に用いて製織し、着色抜染を行うことにより、これまでにない絣調の柄の織物を作ることができた。
- 2) 多版捺染も併用することにより多様な着色 抜染柄織物になった。
- 3) 今後は絹以外の素材や、小物などへの展開を検討する。
- 4) この技術は大きな追加設備が不要であり、 容易に取り組むことができることから、今後こ の成果を企業に紹介し、普及を図る予定である。

## 抄 録 / 論 文 発 表

## 電磁駆動型2軸光走査 MEMS ミラー動作の磁界依存性

渡部善幸 阿部泰 岩松新之輔 小林誠也 高 橋義行 佐藤敏幸

電気学会論文誌 E, Vol.130, No.4, p.1 and pp.107-112 (2010)

電磁駆動型 2 軸光走査 MEMS ミラーについて、磁石と駆動コイル間距離、磁石形状、サイズなどが動作に及ぼす影響を調べた。その結果、磁石投影面にコイルが配置される条件において、小面積の磁石ほど磁場勾配が大きく、大きな傾斜角が得られ、高効率駆動が可能であることがわかった。また、開発した 2 軸光走査 MEMS ミラーをファイバ型フーリエドメイン OCT 干渉計に組み込み、ヒト指の OCT 画像を観察したところ明瞭な断層が得られ、小型 OCT 計測に有効であることがわかった。

## チタン粉末分散型 Ni-P 系合金をめっき したチル含有球状黒鉛鋳鉄とアルミナ の接合

藤野知樹 松木俊朗 鋳造工学,82,163-167(2010)

チタン粉末を分散させた Ni-P 系合金めっき をろう材とした鋳鉄とアルミナとの接合を目的 とし、加熱条件やインサート材の有無による影響を調べた。特に、鋳鉄材料としてチル化した 球状黒鉛鋳鉄を用い、鋳鉄の黒鉛化焼きなまし との同時処理を試みた。

銅箔をインサート材として用い,アルゴン雰囲気中で 1273K に加熱することで,黒鉛化と同時に接合できることが確認できた。接合層中では,チタンのほとんどはりん化合物として存在しているものの,アルミナとめっき層の界面では,よりアルミナ側にチタンが多く存在しており,良好な接合状態を形成していた。

## ラ・フランス香気成分の界面前進凍結 濃縮

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之 宮脇長人* 日本食品工学会誌,**11**,1,31-36 (2010)

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。凝縮水を体積比で11.5 倍濃縮したところ、主な香気成分は10から11倍程度(酢酸ヘキシル10.2倍、酢酸ブチル10.6倍、1-ヘキサノール11.1倍など)に濃縮された。このとき氷結晶に取り込まれた香気成分量は、最も多いものでも投入した量の3%未満であり、界面前進凍結濃縮法によりラ・フランス香気成分は極めて効率良く濃縮されることがわかった。

*石川県立大学

Synthesis of Refractive Star-Shaped Polysulfide by Anionic Polymerization of Phenoxy Propylene Sulfide Using an Initiating System Consisting of Trifunctional Thiol Derived from Five-Membered Cyclic Dithiocarbonate and Amine

平田充弘 落合文吾* 遠藤剛**

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,48,525-531 (2010)

星形ポリ(フェノキシプロピレンスルフィド) [poly(PPS)]は三官能性五員環ジチオカーボナートとベンジルアミンを反応させて得た三官能チオールを開始剤に用い、PPSのアニオン重合を行うことで合成した。PPSのアニオン重合の最適化を行った結果、触媒と溶媒にそれぞれ DBU と DMF を選択することで設計通りの分子量と狭い分子量分布をもつ poly(PPS)を得ることができた。星形 poly(PPS)の SEC 解析の結果は、星形の分岐構造をよく支持していた。また、星形 poly(PPS)は 1.64 以上の屈折率を示した。

*山形大学院理工学研究科 **近畿大学分子工学 研究所

## 抄 録 / 口 頭 発 表

## 単結晶ダイヤモンド工具の機上成形に おける研磨手法の検討

小林庸幸* 高橋俊広 一刀弘真 齊藤寬史 2010 年度精密工学会春季大会 (2010.3.18)

工具を工作機械に取り付けたまま研磨,成形する機上成形は,機上での工具再研磨や高精度な工具位置合わせが期待できる。単結晶ダイヤモンド工具の機上成形において,鋳鉄板とダイヤモンドペーストによるスカイフ研磨は工作機械摺動面に悪影響を及ぼすことが懸念される。本研究では,単結晶ダイヤモンド工具を研磨,成形するために有効な素材の選定及び切込量一定で成形する手法について検討した。

*山形大学国際事業化研究センター

## アンモニア混合ガスを用いた大気圧マ イクロプラズマの発光分光分析

横山和志 鈴木庸久 加藤睦人 清水禎樹* 表面技術協会第 122 回講演大会 (2010.9.6)

工具に用いられているダイヤモンドの機能化を目的とし、大気圧マイクロプラズマ処理によるダイヤモンド表面へのアミノ基修飾を検討した。その中で、アミノ基の修飾過程を考察するためにプラズマ発光の分光分析を行った。パルスプラズマは連続プラズマに比べて、プラズマ全体の発光強度が高い、ガス噴出側におけるプラズマ中の NH ラジカル密度が高いことがわかった。

*独立行政法人 産業技術総合研究所

## 電磁駆動型2軸光走査 MEMS ミラー動 作の磁界依存性

渡部善幸 阿部泰 岩松新之輔 小林誠也 高 橋義行 佐藤敏幸

第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009.10.15)

電磁駆動型 2 軸光走査 MEMS ミラーについて,磁石と駆動コイル間距離,磁石形状,サイズなどが動作に及ぼす影響を調べた。その結果,

磁石投影面にコイルが配置される条件において、小面積の磁石ほど磁場勾配が大きく、大きな傾斜角が得られ、高効率駆動が可能であることがわかった。また、開発した 2 軸光走査 MEMS ミラーをファイバ型フーリエドメイン OCT 干渉計に組み込み、ヒト指の OCT 画像を観察したところ明瞭な断層が得られ、小型 OCT 計測に有効であることがわかった。

## 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

岩松新之輔 阿部泰 渡部善幸 小林誠也 第 20 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会 ・ISMM2009 (2009.11.7-9)

産業技術連携推進会議製造プロセス部会プロセス技術分科会平成21年度金型・材料研究会(第49回)(2009.11.12)

全有機炭素量(TOC)の測定には、公定法である燃焼酸化・赤外分析方式が広く用いられているが、装置が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、汎用・携帯型 TOC モニタのベースとなる測定方式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携帯型 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及び開発素子を用いた測定技術開発に取り組んだ。

### 山形県の MEMS デバイス開発

渡部善幸

仙台国際フォーラム 2009「第 5 回フラウンホーファーシンポジウム in SENDAI」

"The 5th Fraunhofer-Gesellschaft Symposium in Sendai"  $\sim$  From MEMS to Smart Systems Integration  $\sim$  (2009.11.24)

山形県における MEMS 関連の研究紹介を行った。はじめに、マスク作製からフォトリソグラフィー、薄膜形成、エッチング、接合などの

技術概要を紹介した後、加速度センサやモーションセンサ、サーモパイル型赤外線センサ、脳神経の活動電位計測用プローブ、マイクロ流路と化学分析チップ、低コヒーレント光干渉計測用の 2 軸および 3 軸光走査 MEMS ミラーなどのデバイスの紹介を行った。

## 液滴の接触角におよぼす表面の凹凸形 状サイズの効果

小林誠也 牧野英司* 峯田貴*

2009年度精密工学会東北支部学術講演会(2009.11.28)

フォトリソグラフィによって,感光性エポキシ樹脂 SU-8 の矩形の柱で構成される凹凸面を作製し,柱の幅と間隔,高さを変えるとともに,プラズマ処理によって表面状態を変化させたときの液滴の接触角と濡れ状態を調べた。その結果,表面形状とプラズマ処理のガス種を変えることにより,表面の濡れ性を超親水から超はっ水まで変化させることが可能であることがわかった。

*弘前大学大学院

## 液中金属析出の大気圧走査電子顕微鏡 観察

須賀三雄* 小入羽祐治** 岩松新之輔 渡部 善幸 大須賀潤一* 西山英利* 小椋俊彦*** 佐藤主税***

第50回電池討論会(2009.12.1)

電極近傍の析出物は、電池の性能に大きな影響を与える。我々は、大気圧下の液体中の試料を観察できる、大気圧走査電子顕微鏡(ASEM) 一光学顕微鏡(OM)複合装置クレアスコープを開発し、薄膜ディッシュ上に形成した電極近傍から電解液中で金属が樹状に析出する様子をリアルタイムに高分解能観察することに成功した。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***產業技術総合研究所

## 凹凸構造とプラズマ処理による感光性 エポキシ樹脂表面の濡れ制御

小林誠也 西内太郎* 小松崎寛央** 牧野英司** 峯田貴**

表面技術協会第 121 回講演大会 (2010.3.16)

感光性エポキシ樹脂 SU-8 の凹凸形状と表面 組成変化による濡れ性制御を目的に,微細な矩 形の柱を規則的に配置した SU-8 凹凸面に対 し,O2 と SF6 を同時に導入してプラズマ処理 を行い,濡れ性の変化を調べた。O2 と SF6 の 流量比を変えることにより液滴に対する表面の 濡れ性を変化させること可能で,凹凸サイズの 変化と組み合わせることにより,接触角を段階 的に制御できることを示した。

- *弘前大学
- **弘前大学大学院

## 近赤外分光用ラミナー型グレーティン グの試作と電磁力による可動化の検討

渡部善幸 阿部泰 矢作徹 岩松新之輔 小林 誠也 今野俊介 高橋義行 佐藤敏幸

産業技術連携推進会議 東北地域部会秋季情報 通信・エレクトロニクス分科会(2009.10.30) 平成22年電気学会全国大会(2010.3.19)

平成 22 年電気学会 E 部門総合研究会 (2010.6.18)

平成 22 年第 29 回日本シミュレーション学会 大会 (H22.6.20)

フーリエドメイン型低コヒーレント光干渉計測における近赤外分光用グレーティング(GR)の形成法と、電磁力による可動化について検討した。UV レジストの EB 露光を検討した結果、ライン幅  $0.25\mu m$ 、ピッチ  $0.6\mu m$  までパタン形成可能であり、同リソグラフィーを用いて作製したラミナー型 GR による回折角は理論値と $\pm 1$  以下で一致していた。また、作製した電磁駆動型 MEMS-GR の静的および動的傾斜角を評価したところ、波長帯域 1500-1600nm の近赤外分光に必要な傾斜角が得られた。

### 環境対応型 SEM とその応用

西山英利* 須賀三雄* 小入羽祐治** 渡部善幸 岩松新之輔 阿部泰 矢作徹 小林誠也中嶌香織* 小泉充* 北村真一* 露木誠*** 石森能夫*** 佐藤猛*** 小椋俊彦**** 佐藤主税****

日本顕微鏡学会第 34 回関東支部講演会 (2010.3.20)

液体や気体中の対象物を前処理なしで大気下で観察できる大気圧走査電子顕微鏡(ASEM, ClairScope)および様々な環境を制御可能なASEM ディッシュを開発した。本装置では、シリコン窒化膜を電子線透過窓と大気-真空隔壁としており、この膜上に形成した電極への電圧印加や、周辺のヒータによる温度制御が可能であり、試料の環境を変化させながら電気化学反応や固液相変化のリアルタイム観察が可能であった。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***日本電子テクニクス株式会社
- ****産業技術総合研究所

## 大気圧走査電子顕微鏡 (ClairScope)に よる画像とそのコントラスト形成機構 須賀三雄* 小入羽祐治** 西山英利* 渡部善

須賀二雄* 小人羽佑冶** 四山央利* 渡部書幸 佐藤主税***

日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会 (2010.5.24)

大気に開放された試料室を有する,大気圧 走査電子顕微鏡(ASEM)を開発した。倒立 鏡筒上端に,電子線透過用の窒化シリコン薄 膜窓を形成した薄膜ディッシュを備える。薄 膜ディッシュ内部にヒータを配置することに より,加熱・冷却中のはんだを ASEM で観 察したところ,偏析したはんだが溶けてコン トラストが一様になる様子や,固まる際に様 々なモフォロジーが得られる様子を高分解能 かつリアルタイムに観察できた。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***產業技術総合研究所

## 大気圧走査型電子顕微鏡ASEMによる生体分子の観察

佐藤主税* 丸山雄介* 渡部善幸 西山英利** 寺本華奈江** 三尾和弘* 須賀三雄**

日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会 (2010.5.25)

ASEM を用いて生体分子の観察を行った。 着脱が可能な薄膜ディッシュ上で組織や細胞,病原体を培養し,固定するだけで液中観察できる。従来必要であった真空中観察のための前処理は不要で,これに伴う試料の変形,変性が回避でき,免疫電顕としても抗原の保護に極めて優れている。また薄膜上方に光顕も配置しており,細胞を刺激後に細胞内ダイナミクスを蛍光観察しながら固定し,SEMによる高分解能観察が可能である。また,薬を作用させたりウイルス感染させることも容易である。

- *産業技術総合研究所
- **日本電子株式会社

### 大気圧 SEM によるバクテリア観察

寺本華奈江* 西山英利* 須賀三雄* 小入羽 祐治** 阿部泰 矢作徹 小林誠也 丸山雄介 *** 佐藤主税***

日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会 (2010.5.25)

種々のグラム陽性およびグラム陰性バクテリアをモデルとして、ASEM による観察を試みた。その結果、一般的な固定試薬や染色試薬を用いた簡易な前処理により、バクテリアの形態が明確に観察できた。我々が開発した ASEM は、従来の光学顕微鏡を用いたバクテリアの迅速同定の限界を超える新しい形態観察装置として、バクテリアを扱う様々な分野に貢献できるものと考えられる。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***産業技術総合研究所

## 大気圧下での動的観察を可能にする走 査電子顕微鏡(ClairScope)

西山英利* 須賀三雄* 小入羽祐治** 渡部善幸 岩松新之輔 小泉充* 北村真一* 高島良子* 中嶌香織* 鈴木康郎*** 小川康司*** 露木誠*** 石森能夫*** 佐藤猛*** 佐藤主税****

日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会 (2010.5.25)

SEM 観察は通常、観察対象物を真空槽に設置する必要があるが、水分を含む試料では煩雑な前処理が必要であった。そこで簡単な前処理で大気の状態で観察できる大気圧走査電子顕微鏡(ASEM、ClairScope)を開発した。本装置を用い、電極間の電気化学的樹状構造の成長過程や合金の相転移等をリアルタイムに観察可能であった。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***日本電子テクニクス株式会社
- ***產業技術総合研究所

## 微小櫛形電極を用いた導電率測定と全 有機炭素分析への応用

岩松新之輔 阿部泰 矢作徹 渡部善幸 小林 誠也

平成 22 年第 29 回日本シミュレーション学会 大会 (2010.6.19·20)

全有機炭素量(TOC)の測定には、公定法である燃焼酸化・赤外分析方式が広く用いられているが、装置が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、汎用・携帯型 TOC モニタのベースとなる測定方式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携帯型 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及び開発素子を用いた測定技術開発に取り組んだ。

大気圧走査電子顕微鏡による液中試料 の動的観察

須賀三雄* 小入羽祐治* 西山英利* 渡部善幸 佐藤主税**

レーザ顕微鏡研究会第 36 回講演会 (2010.7.6)

大気圧の状態で液中試料の SEM 観察可能な 大気圧電子顕微鏡を開発した。本装置を用い, ハンダの溶融,凝固反応,および塩化ナトリウ ム電解液中での電気化学的樹状成長過程のリア ルタイム観察に成功した。

- *日本電子株式会社
- **産業技術総合研究所

## 山形県の MEMS/マイクロマシン技術 開発

岩松新之輔

第 21 回 マイクロマシン/MEMS 展 MEMS 協議会産学連携ワークショップ (2010.7.28)

本県の MEMS/マイクロマシンに関する技術紹介を行った。一連のプロセス設備について昨年度導入されたレーザー描画装置及びスパッタリング装置をを中心に説明し、開発デバイスについて、物理量センサ、ケミカルセンサ、光MEMS デバイスを中心に紹介を行った。

The New Atmospheric Scanning Electron Microscope allows *in situ* observation of dynamic phenomena under atmospheric pressure

須賀三雄* 西山英利* 小入羽祐治** 渡部善幸 岩松新之輔 D. Guarrera*** 佐藤主悦

Microscopy & Microanalysis 2010 (2010.8.3)

大気の状態で液体や気体中の対象物を前処理なしで観察できる大気圧走査電子顕微鏡(ASEM) および様々な環境を制御可能なASEM ディッシュを開発した。電気化学用ASEM ディッシュは、金の対向電極を有しており、飽和 NaCl 電解液として両極間に 2.1V印加し、樹状に金が成長していく様子を 10fpsで SEM 動画取得可能であった。また、加熱可能な ASEM ディッシュでは、サンプル周辺に

配置した熱電対とヒータで温度制御を可能と し、ハンダの溶融過程および凝固過程が明瞭に 観察できた。

- *日本電子株式会社
- **日本電子エンジニアリング株式会社
- ***日本電子 USA Inc.
- ****產業技術総合研究所

Morphological Characterization of Bacteria Using the Atmospheric Scanning Electron Microscope (ASEM) 专本華奈江* 西山英利* 丸山雄介** 小入羽祐治*** 阿部泰 D. Guarrera**** 須賀三雄*, 佐藤主悦**

### Microscopy & Microanalysis 2010(2010.8.3)

バクテリアの分類は医学その他多くの分野で非常に重要であるが、バクテリアの瞬時判定へのアプローチとして、われわれが開発した大気圧電子顕微鏡 ASEM(クレアスコープJASM-6200)によるバクテリアの観察を試みた。この結果、プラチナブルーなどの簡易な染色により、Gram 陽性バクテリアおよび Gram 陰性バクテリアを用いて、細胞の明瞭な観察が実現できた。

- *日本電子株式会社
- **産業技術総合研究所
- ***日本電子エンジニアリング株式会社
- ****日本電子 USA Inc.

## エポキシ樹脂と水の濡れに及ぼす凹凸 断面形状と SF6 プラズマ処理の影響

小林誠也 牧野英司* 峯田貴** 小松崎寛央* 表面技術協会第 122 回講演大会 (2010.9.6)

感光性エポキシ樹脂 SU-8 のフォトリソグラフィにより、断面形状の異なる規則的な配置の微細構造を形成し、形状の違いと SF6 プラズマ処理の影響を調べた。その結果、断面形状の違いによりプラズマ処理前後における濡れ状態が大きく変化することが明らかとなった。

- *弘前大学大学院
- **山形大学大学院

## 大気圧走査電子顕微鏡を用いた電気化 学反応のリアルタイム観察

寺本華奈江* 小入羽祐治* 岩松新之輔 渡部 善幸 西山英利* 須賀三雄* 佐藤主税** 平成 22 年日本分析化学会第 59 年会 (2010.9.16)

NaCl 電解液中で電極間に通電し、カソード電極からアノード電極に向かって樹状構造成長していく様子をリアルタイムに観察した。電気化学反応により NaCl 溶液中に電極から溶解した金が、カソード電極近傍に析出したと考えられる。以上のように、ASEM と電極付の薄膜ディッシュにより、溶液中での電気化学反応による金属の析出を高分解能でリアルタイム観察可能であり、今後、電気化学反応の基礎分野や各種電池の解析に応用可能と考えられる。

- *日本電子株式会社
- **産業技術総合研究所

# Effect of Microstructure Geometry and Plasma Modification on Wetting Properties of SU-8 Surface

小林誠也 牧野英司* 峯田貴** 小松崎寛央* 36th International Conference on Micro and Nano Engineering (2010.10.20)

SU-8 を用い、円、矩形、十字、網目の断面 形状を持つ微細形状を作製し、形状の違いとプラズマ処理の濡れ性への影響を調べた。その結 果、凸部のパターンが連続している網目形状で、プラズマ処理前後での接触角変化が小さいほか、裏面から観察した濡れ状態に関しても、凸部が独立している他の形状とは異なる形状となることがわかった。

- *弘前大学大学院
- **山形大学大学院

## In situ Observation of Dynamic Phenomena in Liquid or Air using the Newly Developed Atmospheric Scanning Electron Microscope

須賀三雄* 西山英利* 小入羽祐治* 渡部善幸 岩松新之輔 D. Guarrera** 佐藤主悦*** International Microscopy Congress IMC17 (2010.9.21)

開発した ASEM を用いてシリカ粒子の動的 挙動を 1 秒間 0.15 秒のフレームレートで観察 した。その結果,粒子がブラウン運動する様子 が高分解能で観察できた。さらに観察を継続す ると,粒子が最終的に自己組織化し,規則的に 配列される現象を捉えることに成功した。その 他,電気化学反応や相変化の観察が可能であり, 今後,基礎科学や医療,産業など幅広い分野で 重要な評価手法になるものと考えられる。

- *日本電子株式会社
- **日本電子 USA Inc.
- ***產業技術総合研究所

## 大気圧走査電子顕微鏡 (ASEM) による はんだの in situ 相変態観察

西山英利* 小入羽祐治* 小川康司** 小泉充
** 渡部善幸 須賀三雄* 佐藤主税***

日本金属学会 2010 年秋期(第 147 回)大会 (2010.9.26)

ASEM を用いて、加熱・冷却中のはんだ(Sn: 42 wt%, Bi: 58 wt%)の相変化を観察した。偏析したはんだが溶けてコントラストが一様になる様子や、固まる際に様々なモフォロジーが得られる様子をリアルタイムに高分解能観察できた。

- *日本電子株式会社
- **日本電子テクニクス株式会社
- ***產業技術総合研究所

## 無電解ニッケルめっきを利用した鋳鉄 と異種材料の接合

藤野知樹

日本鋳造工学会第 156 回全国講演大会 (2010.5.23)

これまで、鋳鉄および接合材料に無電解ニッケルめっきを施し、そのめっき皮膜をろう材として利用する接合方法について研究を行い、鋳鉄と鋼、銅および超硬合金との接合が可能であることを明らかにしてきた。

さらに、鋳鉄とアルミナの接合を目的とし、 チタン粉末を分散させた Ni-P 系合金めっきを ろう材として、加熱条件やインサート材の有無 による影響を調べた。銅箔をインサート材と して用い、アルゴン雰囲気中で 1273K に加熱 することで、接合できることが確認できた。

### Ni-Mn 系球状黒鉛鋳鉄の恒温処理

佐藤 昇 高橋裕和 松木俊朗 小川仁史 山田 享

日本鋳造工学会第 155 回全国講演大会 (2009.10.18)

サブゼロ処理のみで硬化するNi-Mn系球状黒 鉛鋳鉄の開発を行ってきた。これらのNi- Mn組 成の鋳放し材について、サブゼロ処理を省略し、 再加熱(恒温処理)での硬化を試みた。10時間の 恒温処理により硬さ 40HRC 以上となる Ni-Mn 組 成を検討し、その機械的性質および肉厚感受性に ついて評価した。

## CNT を含有した機能性複合 Ni めっき 被膜の開発(第 10 報)

-超音波パルス発振がめっき被膜に及ぼす影響-

三井俊明 鈴木庸久 加藤睦人 藤野知樹 佐竹康史 齊藤寛史

表面技術協会第 121 回講演大会 (2010.3.16)

CNT を含有した複合 Ni めっき被膜の電析中に強力超音波攪拌を行うことは非常に有効であるが、被膜中に取り込まれた CNT の再離脱や、残留応力の増大等、負の影響もあることが推測される。そこで、本研究では複合めっき被膜への強力超音波の影響を緩和するため、超音波をパルス発振としてパルス電解めっきと同期させて交互に印加して成膜を行い、得られた被膜の特性を調べた。X線回折測定では結晶面の配向性は各条件で異なり、超音波パルス同期電

解めっきにより結晶構造に変化があることが判った。

## 「プリハードン鋳鋼を用いた新しい温 調金型」

中野 哲

## プラスチック成形加工学会 第 21 回年次大会 (2010.6.2)

従来の射出成形用金型材料として主流である プリハードン鋼に代わる新たな鋳造材料を用い て、自動車及び情報家電業界から強く求められ ているデザイン性、機能、性能を併せ持つプラ スチック部品製造に適用可能な金型を開発する ことを目指した。

「つづら折り(蛇腹)」形状の平板金型用鋳ぐるみ配管を試作した。組み立てられた鋳ぐるみ配管の組み立て精度について 3 次元測定機を用いて測定した。その結果、曲げ加工時のスプリングバックや溶接時の熱ひずみ発生などによる寸法変化が心配されたが、寸法形状誤差をほぼ 1.0mm 以下に抑えることができた。

## 界面前進凍結濃縮法によるモモ果実香 気成分の濃縮

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之 宮脇長人* 第11回日本食品工学会(2010.8.5)

モモ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。モモ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。凝縮水を体積比で 11.6 倍濃縮し、濃縮液および氷結晶に含まれる主な香気成分( $\gamma$ -デカノラクトン,(E)-2-ヘキセン-1-オール、1-ヘキサノールなど、計 10 成分)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、モモ果実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

## シクロデキストリンによるリンゴ果実 香気成分の保持

飛塚幸喜 安食雄介 野内義之 第11回日本食品工学会(2010.8.5)

## 五員環ジチオカーボナート構造をもつ メタクリル酸エステルの RAFT 重合お よび末端アミノ化ポリマーによるグラ フトポリマーの合成

平田充弘 落合文吾* 遠藤剛**

平成 22 年度繊維学会秋季研究発表会 (2010.9.28)

五員環ジチオカーボナート構造をもつメタクリル酸エステル(DTCMMA)の RAFT 重合は、[CPFDP]0/[AIBN]0 = 2の時、モノマー転化率 85%で重合が進行し、分子量 16800、分子量分布 1.34 のポリマーが生成した。DTCMMA と MMA のランダム共重合体に片末端アミノ化ポリアルキレンエーテルを加え graft-onto 法により反応を行ったところ、グラフト効率 85%でポリマーが得られた。

*山形大学院理工学研究科 **近畿大学分子工学 研究所

## 研究成果広報委員

田 中 善衛 小 関 敏 彦 佐 藤 敏 幸 軽 部 毅 靖 佐 藤 啓 高 橋 勝 弘 松 木 和 久 渡邊 健

石 塚 健

## 山形県工業技術センター報告 No.42 (2010)

2011年 (平成23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 寒河江印刷株式会社