

第 88 回 研究・成果発表会

講演要旨集

2025 年 7 月 15 日



山形県工業技術センター

Yamagata Research Institute of Technology

第 88 回 研究・成果発表会要旨集 目次

	口頭発表	ページ
1. デザイン的発想力 次の一手を引き出すみんなのデザイン 【令和 5～6 年度技術開発改善研究】	工業技術センター 企業支援部 ○大場智博 企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 月本久美子 木川喜裕 藤野知樹 技術強化支援部 三井俊明	1
2. サクランボのサイズ選別・果梗グリップ両用メカニズムの 原理創案・実機具現化（研修報告） 【令和 6 年度高度技術者育成支援事業】	工業技術センター 企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 ○齊藤梓	3
3. 多気孔砥石の開発を目的とした研削加工性の評価試験 【平成 30 年度，令和 3 年度トライアル共同研究】	株式会社京浜工業所 ○片山真悟 笹原智之 富田幸男 工業技術センター 技術強化支援部 ○金田亮 電動モビリティシステム専門職大学 五十嵐渉 置賜試験場 機電技術部 松田丈	5
4. 新たな県産硬質米による“濃醇辛口酒”の開発 【令和 4～6 年度技術開発改善研究】	工業技術センター 地域資源開発支援部 ○工藤晋平 下川浩太 石垣浩佳 慶應義塾大学先端生命科学研究so 小倉立己 芦野祐尋 山形大学工学部 野田博行	7
5. やまがたオリジナル乳酸菌を活用した発酵イノベーションの創出 【令和 3～6 年度やまがた発酵食品開発支援事業】	工業技術センター 地域資源開発支援部 ○長俊広 城祥子 村岡義之 企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 野内義之 庄内試験場 特産技術部 菅原哲也	9
6. サクランボの代謝物特性と加工技術開発 【令和 3～6 年度やまがた発酵食品開発支援事業】	工業技術センター 庄内試験場 特産技術部 ○菅原哲也 慶應義塾大学先端生命科学研究so 小倉立己 愛媛大学大学院医農 若山正隆	11

7. 食物繊維を高含有する県特産品を活用した高付加価値食品開発	13
【令和4～6年度やまがた発酵食品開発支援事業】	
工業技術センター 庄内試験場 特産技術部 ○後藤猛仁 菅原哲也 地域資源開発支援部 村岡義之	
8. イオンミリング装置による断面観察試料調製	15
【令和6年度指導試験事業】	
工業技術センター 新価値創出支援部 ○山田直也 吉田一樹 加藤睦人	
9. バルク型金属触媒の化学状態解析	17
【令和6年度高度技術者育成支援事業】	
工業技術センター 技術強化支援部 ○櫻井孝之	
10. 種々のセルロースナノファイバーと樹脂との反応塗膜の構造解析	19
【令和6年度 産総研 地域産業活性化人材育成事業】	
工業技術センター 置賜試験場 特産技術部 ○千葉一生 (国研) 産業技術総合研究所 機能化学研究部門 中山超 榊原圭太	
11. トランスファモールドによるポリイミド成形技術	21
【令和6年度山形県ものづくり企業技術開発支援共同研究】	
株式会社カナック 金澤凡子 エムテックスマツムラ株式会社 吉村幸樹 ○舩山玄也 工業技術センター 置賜試験場 特産技術部 数馬杏子 千葉一生 大津加慎教	
12. 半導体BGAパッケージ金型クリーニングシート(再生基材)の開発	23
【令和4年度受託研究】	
東北物流株式会社 ○前山健二 土田清 沖田睦幸 工業技術センター 新価値創出支援部 後藤喜一 泉妻孝迪 地域資源開発支援部 平田充弘 置賜試験場 機電技術部 松田丈 置賜試験場 特産技術部 数馬杏子 千葉一生 庄内試験場 機電技術部 齊藤寛史 高橋翔平 木村直樹	
13. IoT用データベースの時系列処理技術の開発	25
【令和5～6年度技術開発改善研究】	
工業技術センター 置賜試験場 ○奥山隆史 企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 中村信介 高野秀昭 多田伸吾 企業支援部 多田伸吾 地域資源開発支援部 工藤晋平 長俊広 (国研) 産業技術総合研究所 澤田浩之	

- 14. 回路シミュレーションを用いた CDN 設計技術確立** 27
【令和 5～6 年度技術開発改善研究】
工業技術センター 技術強化支援部 ○村山裕紀 近尚之 叶内剛広
- 15. 厚膜フォトレジストの発泡対策** 29
【令和 6 年度トライアル共同研究】
工業技術センター 新価値創出支援部 ○吉田一樹 山田直也 加藤睦人
置賜試験場 機電技術部 矢作徹
- 16. セルロースナノファイバ複合材料を感応膜に用いたフレキシブルセンサの開発** 31
【令和 3～5 年度環境・エネルギー関連技術研究開発事業】
工業技術センター 新価値創出支援部 ○加藤睦人 山田直也 吉田一樹
置賜試験場 機電技術部 矢作徹
東北大学工学研究科 田中秀治

デザインの発想力 次の一手を引き出すみんなのデザイン

【令和 5～6 年度技術開発改善研究】

工業技術センター 企業支援部 ○大場智博
企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 月本久美子 木川喜裕 藤野知樹
技術強化支援部 三井俊明

1 緒 言

現在、県内産業全体が、デジタルトランスフォーメーションやカーボンニュートラルの促進など、急激な社会変化への対応を迫られている。しかし、これまでのやり方（下請け対応、QCD の追求、シーズ優先の開発等）だけでは対応が難しく、次の一手を導き出せない状況が続いている。経済産業省では、このような急激な社会変化への対応には、デザイン思考やデザイン経営といった“広義のデザイン”の活用が有効であるとされている。当センターでは、早くから“広義のデザイン”の活用支援に取り組んでいるが、定義が分かりにくいいため、活用できていない企業や組織は依然として多い。

そこで、“広義のデザイン”の分かりやすい解説方法を構築し、より活用を促進するための新しいアプローチ「デザインの発想力」を導き、その力を引き出すためのワークショッププログラムを開発して冊子にまとめたので報告する。

2 開発方法

2.1 実態調査

デザインの活用が難しい要因や活用を促すための方法を探るため、次の3つの方法で調査した。

- 1) デザインの認識等に関するアンケートを実施し、県内の状況を分析した。3分野（企業、行政、研究）の計1,283名が回答した。
- 2) “広義のデザイン”を実践する本県にゆかりのあるデザイナー7名へインタビューを実施した（図1）。現在の仕事に繋がる原体験や、能力向上のための日頃の習慣などについて調査し、デザイン的な考え方の特徴を考察した。
- 3) 文献による調査では、デザインの分野だけでなく、他分野（生産改善、心理学、SDGs等）も幅広く調査し、思考傾向の違いや共通点を探ると共に、分かりやすい言葉の表現を検討した。



図1 インタビューの様子

2.2 仮説の定義

調査を基に、デザインに関する解説方法と新たなアプローチの仮説を立てた。

- 1) デザインに関する解説方法は、以下に重点を置き構築した。
 - ・他の思考法と比較：ロジカルシンキングやクリティカルシンキングと比較し、差を示した。
 - ・簡単な言葉で例える：デザインは粘土、ロジカルシンキングはレンガ等、比喻表現を使った。
 - ・身近な事例を示す：県内のデザイン思考やデザイン経営の実践事例を示した。
- 2) 新たなアプローチとして「デザインの発想力」を表1の①～⑤を要素として導き、その力を引き出す各ワークショップ手法を開発した。

2.3 検証と改善

仮説の定義に基づきワークショッププログラムを開発し、表2に示すように計6回開催した。開催毎にアンケートを取り、検証と改善を繰り返した。体験者は合計71名。

表 1 「デザインの発想力」の要素とワークショップ手法

番号	デザインの発想力の要素	ワークショップ手法
①	内発的な動機を意識する	自分が誰にどのように貢献しているのかを考えることで、モチベーションを引き出すワーク
②	想像力をかき立てる	多角的な視点で物事を言語化することで、想像力が引き出されることを体験できるワーク
③	異なる要素を組み合わせる	物事を抽象化し、組み合わせることで新しいアイデアが発想できることを体験するワーク
④	問題を捉え直す	問題を捉え直すと、全く違う解決策を導き出せることを体験するワーク
⑤	作りながら考える	計画して作るのではなく、作りながら発想を広げることを体験できるワーク

表 2 開催したワークショップの概要

1) 工業技術センター 令和 6 年 2 月 15 日／9 名	2) 県内企業（集合開催） 令和 6 年 2 月 29 日／14 名	3) 宮城県庁職員 令和 6 年 7 月 5 日／10 名
		
4) 山形県市町村職員 令和 6 年 8 月 8 日／18 名	5) 西村山地域広連携協議会 令和 6 年 10 月 1 日／11 名	6) 県内企業（単独開催） 令和 6 年 10 月 10 日／9 名
		

3 結果および考察

3.1 デザインに関する解説方法

体験者へのアンケートでは、78%が「デザインに対する理解が深まった」との回答であった。分かりやすい解説方法であることが確認できた。

3.2 デザイン的発想力とワークショップ手法

体験者へのアンケートでは、91%が「デザインの発想力は業務に必要な力だ」との回答であった。デザインの活用を促進するアプローチであることが確認できた。

3.3 冊子

本研究をまとめた冊子（図 2）は HP や SNS で情報発信し、山形新聞、日刊工業新聞にも掲載され、県内外の幅広い分野から多くの問合せ（83 件、令和 7 年 6 月 23 日時点）があった。専門家からの評価も高く、今後普及が望まれている内容であることが確認できた。



図 2 冊子

（A5 サイズ、70 頁、フルカラー）

4 結 言

- 1) デザインを分かりやすく伝えるための解説方法を構築することができた。
- 2) デザインの活用を促進するための新しいアプローチ「デザインの発想力」と、その力を引き出すためのワークショップを開発することができた。
- 3) 今後は、冊子配布やワークショップ開催等によりデザインの発想力の普及に取り組んでいく。

サクランボのサイズ選別・果梗グリッップ両用メカニズムの 原理創案・実機具現化（研修報告）

【令和6年度高度技術者育成支援事業】

工業技術センター 企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 ○齊藤梓

1 結 言

本稿では、ロボットハンドの機構や設計方法について、大阪大学ロボット機構学グループ多田隈建二郎研究室で特殊な把持機構開発について学んだ内容を報告する。研修テーマとして、サクランボ果実（以後、果実と記載）の選別工程における作業効率化のためのロボットハンド機構を検討した。

地方の人口減少や高齢化等により農業分野は深刻な人手不足である。山形県を代表する農産物であるサクランボも、収穫や選果、パック詰め作業の人手不足が大きな課題となっている¹⁾。その解決策として自動化などの作業効率化が考えられる。

農産物を対象とする作業を自動化する上では、接触対象を傷つけずにハンドリングする必要があり、そのためのロボットハンドが多く提案されている^{2,3)}。選果についても、既に提案されている自動選果機があるが^{4,5)}、その多くは効率を重視するため、果実を転がすことで搬送している。しかし、果実は収納箱や果実同士との衝突により押し傷がつく場合があり、果実に傷をつけずに処理速度を維持しつつ選別や保持・搬送を行う方法が求められている。

本稿では、果実のサイズ選別作業の内、サイズ分類、果梗の向きの整列、果梗保持の3項目について効率化を検討し、図1に示す2層開閉ゲート式のロボットハンドを創案した。このロボットハンドでは、複数の果実を同時に選別・果梗保持を行うため処理効率が良く、また搬送時に果実部に触れないため損傷率の低減が期待される。



図1 2層開閉ゲート機構

2 提案機構

本稿で提案する機構の単位セルは、図2に示すように開閉扉が上下に2つ並んだ構造をしている。2層の扉の上側（青部）はサイズ選別扉であり、下側（黄部）は果梗を起立させる姿勢保持扉となる。機構全体は、この単位セルが縦横に複数個並んだもので構成され、各扉は単位セル間を渡って貫通したシャフトに結合されている。また、隣り合うシャフトは歯車で結合され、全てのサイズ選別扉は同時に開閉し、全ての果梗起立扉も同時に開閉する。

本機構を使ったサイズ選別は、サイズ選別扉の開き度合いによって行う。図3に示すように、サイズ選別扉を各サイズ基準まで開き、小さ

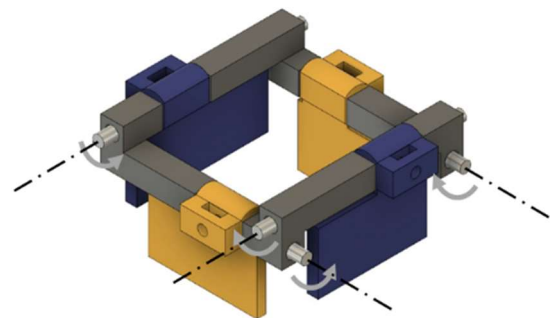


図2 提案するロボットハンドの単位セル

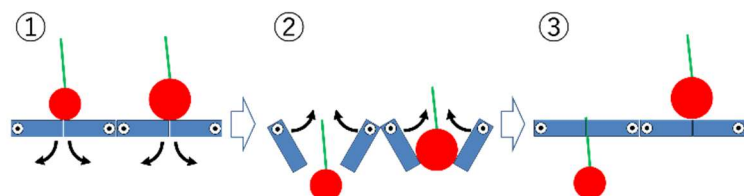


図3 サイズ選別の概念図

い果実を扉下に排出する。その後、両扉を閉じることで小さい果実は果梗を保持され、大きい果実は扉の上に戻った状態で保持される。この手順を各サイズについて繰り返すことで、サイズ選別、果梗の向きの整列、果梗保持が可能になる。

3 実機具現化・実機試験

創案した原理に基づき、約 50mm 平方の単位セルを 2×2 に配置した試作機を図 4 に示す。扉、歯車、シャフトガイドは 3D プリンタで造形し、外枠はアルミフレームで固定した。今後はさらなるセル数での構成も考えられるが、第一次試作機は、縦横複数並ぶセル数として最小限の構成とした。

サクランボのオフシーズンに実物を入手することは困難であるため、実物のサクランボを 3D スキャンして得た 3D データをもとにサンプルを作製し、試作機の機能検証に使用した。このサンプルによりサイズ選別、果梗の整列、保持が可能であることを確認した。

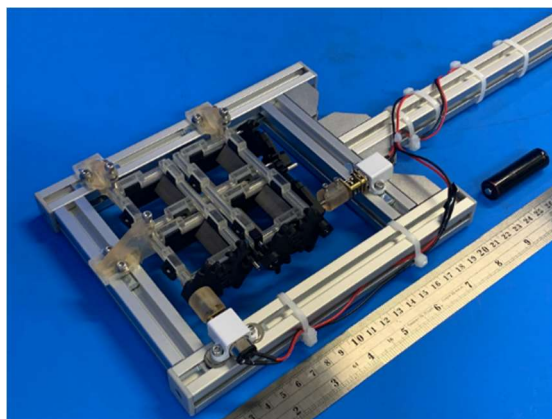


図 4 エンドエフェクタの試作機

本機構の課題として、サイズ選別扉の開閉に伴い対象物と接触部の揺動が発生し、果実を傷つけてしまうことが考えられる。この対策として、細胞シート用ヘラ機構⁹⁾を参考に、扉周辺にベルトを巻き付けることで、低摺動で接触対象物の上下運動を実現する機構を創案した。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 複数個のサクランボのサイズ選別と保持が可能な 2 層開閉ゲート式のエンドエフェクタを原理創案し、この原理に基づいて実機を設計試作した。
- 2) 具現化した実機を用いた実験を通して、本創案原理の基本的な有効性を確認した。

謝 辞

本事業を受け入れてくださいました大阪大学ロボット機構学グループ多田隈建二郎教授と研究室の皆様へ深く感謝申し上げます。また、サクランボ選別工程の省力化について、ニーズ情報をご提供いただいた那須電機株式会社様に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 鈴木洋， 角田毅，“集落営農法人における果樹作導入の意義と課題—山形県村山地域におけるオウトウ産地を対象に—”， 農村経済研究， 第 35 巻第 1 号， 2017.
- 2) Baohua Zhang, Yuanxin Xie, Jun Zhou, Kai Wang, Zhen Zhang, “State-of-the-art robotic grippers, grasping and control strategies, as well as their applications in agricultural robots: A review, ” Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 177, 105694, 2022.
- 3) J. F. Elfferich, Dimitra Dodou, Cosimo Della Santina, "Soft Robotic Grippers for Crop Handling or Harvesting: A Review, " in IEEE Access, vol. 10, pp. 75428-75443, 2022.
- 4) 滝口好，“選別装置”， 実用新案登録第 3162470 号， 2010.
- 5) 田中伸明， 平井宏典， 下村義一， 高田咲子， 中川久美子， 山田久也，“青果物選別装置”， 特開 2008-212902， 2008.
- 6) 多田隈建二郎， 多田隈理一郎， 野村亮太， 田中信行， 原口裕次， 大和雅之， 岡野光夫， 東森充， 金子真“細胞シート用ヘラ機構 — 基本概念の提案と第一次試作機の開発 —” 第 30 回日本ロボット学会学術講演会， 2E2-3， 2012.

多気孔砥石の開発を目的とした研削加工性の評価試験

【平成 30 年度，令和 3 年度トライアル共同研究】

株式会社京浜工業所 ○片山真悟 笹原智之 富田幸男
工業技術センター 技術強化支援部 ○金田亮
電動モビリティシステム専門職大学 五十嵐渉
置賜試験場 機電技術部 松田丈

1 緒 言

株式会社京浜工業所では，高硬度材料，超硬合金そしてガラスやセラミックス等の脆性材料を機械加工する際に用いられる研削砥石（一般砥石および超砥粒ホイール）およびダイヤモンド切削工具の製造販売を行っている。一般砥石は，砥粒，結合剤，気孔の 3 要素から構成され，性能は砥粒の種類，粒度（砥粒の大きさ），結合度（砥粒保持力），組織（砥石中の砥粒の容積割合），結合剤の 5 つの因子で決まるため，JIS では砥石の仕様をこの 5 因子に基づいて表示するよう規定されている¹⁾。研削砥石メーカーでは，被研削材料の材質や製品に求められる要求精度を考慮し，5 因子を選定して研削砥石を設計製造しているが，研削砥石を使用する環境，研削盤，研削方式，研削油剤も研削性能に影響を及ぼすことから，それらを選定する際には試作と試験を繰り返し，被研削材料や要求精度を満たす研削砥石を製品として販売している。

本共同研究では，新たに開発した結合剤に砥粒を均一に分散させた多気孔型の砥石を試作し，平面研削加工による性能試験を行って，研削比，表面粗さ，研削抵抗を測定調査した。

2 実験方法

図 1 は，研削加工実験に使用した横軸角テーブル型の平面研削盤（株式会社機械製作所製 CFG-52 形）である。実験に用いた平形の研削砥石（直径 205mm，幅 19mm）の写真を図 2 に示す。被削材である図 3 に示した炭素工具鋼 SK3（HRC60，長さ 80×幅 10×初期高さ 20mm）は，図 4 のように研削盤の作業テーブル上に設置した研削抵抗測定用の動力計（キスラー社製動力計）の上に接着したコの字型の治具にキャップスクリューボルトにより固定した。表 1a)および b)に示した砥粒，粒度，結合度，組織，結合剤の異なる 24 種類の研削砥石を用いて，表 2 の条



図 1 実験に使用した平面研削盤



図 2 研削砥石



図 3 被削材



図 4 固定治具

表 1a) 研削砥石 (H30 年)

① SWA 60 H 7 VL
② SWA 80 F 11 VL
③ SWA 60 G N5 VP
④ SWA 60 H N5 VP
⑤ SWA 80 G N5 VP
⑥ SWA 80 H N5 VP
⑦ QBW 60 G N5-3 VP
⑧ QBW 60 H N5-3 VP
⑨ SWA 80 G N7 VP
⑩ SWA 80 H N7 VP
⑪ SWA 80 I 7 VL
⑫ SWA 80 I N9 VP
⑬ QBW 80 I N5-3 VP
⑭ SWA 80 G N9 VP

表 1b) 研削砥石 (R3 年)

⑲ SWA 80 D N5 VP
⑳ SWA 80 E N5 VP
㉑ SWA 80 F N5 VP
㉒ SWA 80 D N7 VP
㉓ SWA 80 E N7 VP
㉔ SWA 80 D N9 VP
㉕ SWA 80 E N9 VP
㉖ SWA 100 E N5 VP
㉗ SWA 100 E N7 VP
㉘ SWA 100 D N9 VP

表 2 実験条件

砥石周速度	2000m/min
テーブル左右速度	10m/min
切込み量	0.01mm/回

件によりプランジ研削を実施し、 $0.01\text{mm} \times 50 \text{ 回} = 0.5\text{mm}$ 毎に研削比（被削材除去体積／砥石摩耗体積），表面粗さおよび研削抵抗の測定を，総切込み量が 5.0mm に達するまで繰り返し行った。被削材の除去体積は，研削盤の作業テーブル上で上面をデプスマイクロメーターにより測定した値から求め，砥石の摩耗体積は，プランジ研削後にカーボンプレートを研削することで得られた段差を非接触式の形状測定機（三鷹光器㈱製 NH-3SP）により測定評価した。表面粗さおよび研削抵抗の測定には，ハンディ型の表面粗さ計（㈱京浜工業様所有）およびキスラー社製動力計をそれぞれ使用した。

3 実験結果および考察

図 5 に，表 1a) に示す砥石を用いた場合の研削比を示す。砥石①②は従来砥石，その他は砥粒，組織，結合剤を変更した砥石で①②との比較を行った。なお，組織を示す数字の前に N を付記したものが均一分散した多気孔型砥石である。SWA 砥粒についてみると，一般に粒度が高い（砥粒が小さい）方が研削比は小さくなるが，③と⑤，④と⑥を比較すると異なる結果である。従来組織である⑪については，結合度が高い場合に良好な結果だった。さらに均一分散組織の⑨，⑩，⑫は従来砥石とほぼ同様の結果だった。一方，硬度の高い QBW 砥粒の場合には，⑦⑧⑬の結果から結合度を高くすることで研削比も高くなり，一般的な結果が得られている。SWA 砥粒では結合度が高い場合に一般的な結果が得られなかったことから，結合度を下げた 10 種類の砥石を試作した（表 1b）。図 6 に，研削比の結果を示す。結合度のみ異なる②③④を比較すると結合度を高くすることで研削比は増加している。粒度の異なる②③と④⑤，⑥⑦と⑧⑨を比較すると粒度が小さい（砥粒が大きい）とき研削比も向上している。結合度が同じで組織の異なる②③と④⑤，⑥⑦と⑧⑨を比較すると研削比に大きな違いはなく，砥粒の容積割合が低くても均一分散させることで効果が得られることが確認できた。

表面粗さ R_a を測定した結果では，粒度による影響はほとんどないことが把握でき，また，研削抵抗値は研削量の増加とともに徐々に大きくなるが振れ量は小さく安定した結果であり，砥粒を均一に分散させた効果が得られている。

表面粗さ R_a を測定した結果では，粒度による影響はほとんどないことが把握でき，また，研削抵抗値は研削量の増加とともに徐々に大きくなるが振れ量は小さく安定した結果であり，砥粒を均一に分散させた効果が得られている。

4 結 言

多気孔型研削砥石の開発を目的として，砥粒，粒度，結合度，組織，結合剤の異なる砥石を試作し，平面研削による加工実験を行って，研削比，研削抵抗および表面粗さを測定評価した結果，結合度を低く設定することで SWA 砥粒を用いた場合でも均一分散の効果が確認できた。本研究で得られた結果をもとに開発した多気孔均一砥粒分散型（ウルトラポーラス）砥石は，平面研削はもちろんであるが，円筒研削で被削材が細長く剛性が小さい場合，アルミ合金等軟質金属と鋼材の同時研削，溶着しやすい金属材料の研削，内面研削等で砥石軸が長く剛性が不足する研削加工に効果が得られている。

文 献

- 1) 庄司克維：研削加工学，養賢堂，2004，15 頁。

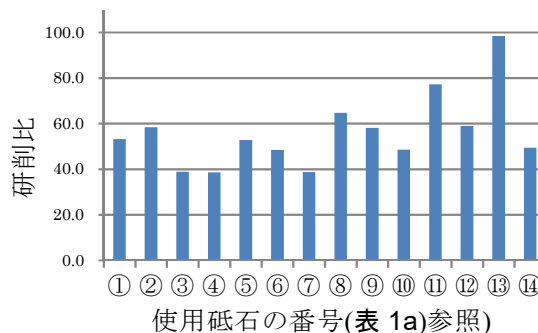


図 5 研削比

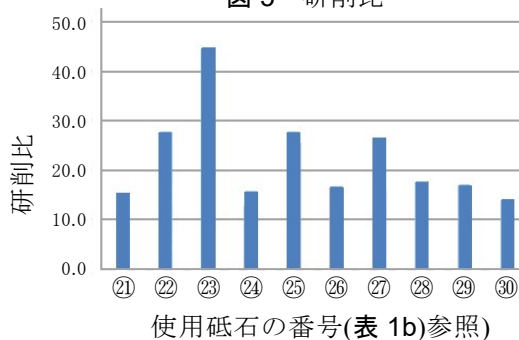


図 6 研削比

新たな県産硬質米による“濃醇辛口酒”の開発

【令和4～6年度技術開発改善研究】

工業技術センター 地域資源開発支援部 ○工藤晋平 下川浩太 石垣浩佳
慶應義塾大学先端生命科学研究所 小倉立己 芦野祐尋
山形大学工学部 野田博行

1 緒 言

市場では、「山田錦」など軟質性の酒米による“口当たりがソフトな”甘口酒が人気の一方、硬質性の「美山錦」による“キレのあるシャープな”辛口酒の需要も高い。しかし、「美山錦」は長野県で開発された酒米であることから、県オリジナルの硬質米の開発が求められていた。

本研究では、県水田農業研究所において、新たに硬質米として育成される新品種を使用し、次の市場ニーズと予測される“濃醇辛口酒”の開発を目的とした。濃醇辛口酒の開発は、県産酒のラインナップを強化し、市場での優位性を高めることが期待される。そのため、現在流通する各酒米を使用した清酒のメタボローム解析を行い、酒米の特徴成分の抽出により、硬質米の新しい選抜基準の作成や濃醇辛口酒の醸造方法を確立することとした。

2 実験方法

2.1 メタボローム解析による各酒米の特徴把握

水田農業試験場で育種した新品種及び、対象である美山錦を用いて総米1kgの試験醸造(表1)を行った。仕込み後5～9日目の毎日、もろみのサンプリングを行い、サンプルは、慶應義塾大学先端生命科学研究所にて破碎、抽出、遠心濾過により各区分に分離した。その後、CE-MS、LC-MSにてオリゴ糖、有機酸、アミノ酸などの定量分析を行った。

表1 仕込み配合(総米 1kg)

	添	仲	留	合計
総米, kg	0.2	0.3	0.5	1.0
蒸米, kg	-	0.3	0.5	0.8
麴米, kg	0.2	-	-	0.2
汲水, L	0.2	0.4	0.8	1.4

2.2 アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定

各県産酒米及び、原料米分析で共通分析試料として使用している五百万石を用いてアルカリ崩壊試験を行った。アルカリ崩壊試験は、本県で特許出願中の酒米のアルカリ崩壊試験法(特願2019-231279)¹⁾に基づき、48穴のマイクロセルプレートを用い、1穴に1粒の測定サンプルと1.7% KOH水溶液1mlを入れ、20～25℃の実験室内で行った。撮影には、CCDタイプのスキャナーを使用し、試験開始から30分間隔でマイクロセルプレートを30回撮影した。

2.3 試験醸造による濃醇辛口酒の製造

(株)秋田今野商店にて新たに開発した麴菌株4種(TEST1～4)を用いて製麴試験を行い、濃醇辛口酒の製造に適した麴菌の選定を行った。製麴は、精米歩合50%の新品種を用いて、蓋麴法で行った。包み上げは30.5℃、包み上げから約20時間後に盛り、25時間後に仲仕事、30時間後に仕舞仕事とし、総製麴時間は48時間とした。製麴試験終了後、キッコーマンバイオケミファ(株)製の酵素力価測定キットを用い、糖化力とタンパク質分解力を測定した。試験醸造は、実現場での製造規模と同等の総米600kgで行った(表2)。

表2 仕込み配合(総米 600kg)

	酒母	添	仲	留	合計
総米, kg	36	100	184	280	600
蒸米, kg	24	70	146	235	475
麴米, kg	12	30	38	45	125
汲水, L	43	100	230	467	840

目標温度は、添12℃、踊13℃、仲9℃、留7℃とし、最高温度12℃で発酵させた。アルコールが12～13%生成した後、徐々に温度降下を図り、目標とする日本酒度に達したところで上槽した。得られた生成酒は、一般成分分析、官能評価に供した。また、上槽後のサンプルは、山形大学工学部にて、味覚センサー等による味マッピングの分類化²⁾を行った。

3 実験結果および考察

3.1 メタボローム解析による各酒米の特徴把握

メタボローム解析結果の一部を図 1 に示す。美山錦は、マルトトリオース、マルトテトラオースなどのオリゴ糖の生成が他の品種に比べ少ないことがわかった。グルコースの生成量も少ない傾向にあり、これはオリゴ糖の生成が少ないことが起因しているためと推測された。

3.2 アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定

アルカリ崩壊試験結果を図 2 に示す。アルカリ崩壊試験終了時（900 分経過時）の正規分散値を見ると、硬質性の五百万石、美山錦が高く、軟質性の出羽燦々、雪女神が低くなっている。この結果から、試験終了時の値が硬質性の判定基準となりえることがわかった。また、山形酒 153 号も美山錦に次ぐ高い値を示したことから、硬質性であることが推測された。

3.3 試験醸造による濃醇辛口酒の製造

新たな麹菌株 4 種を用いた製麹試験後の酵素力価測定結果を表 3 に示す。濃醇で辛口という目的から、グルコアミラーゼ活性が低く、酸性カルボキシペプチターゼ活性が高い麹菌株である「TEST3」を選抜した。R4 年は麹菌株「TEST3」を用いて総米 600 kg の試験醸造を行った（表 4）。上槽後のサンプルについて、味マッピングによる分類化を行ったところ、従来の濃醇辛口酒ではなく、酸度が高いことによる濃醇タイプの辛口酒という評価となった。しかし、市場調査では淡麗の評価が多くみられたことから、濃醇さを増やすために、グルコース量を抑えたまま日本酒度をマイナスになるよう試験醸造を行った。その結果、R5、R6 年ともに濃醇辛口と評価され、このことから、グルコース量よりも日本酒度（比重、エキス分）の評価が甘口、辛口の判定に大きく影響することが推察された。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 「美山錦」の醸造時の米の特徴として、オリゴ糖の生成が少ないことがわかった。
- 2) アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定が可能となった。
- 3) 濃醇辛口酒となる酒質を把握することができた。

文 献

- 1) 工藤晋平，長谷川悠太，中村信介，高野秀昭，高橋義行：山形県工業技術センター報告，No.53（2021）75
- 2) 野田博行：科学・技術研究，第 11 巻 1 号（2022）23

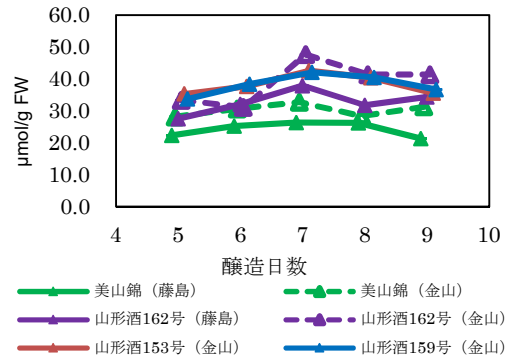


図 1 発酵中の Maltotetraose の変化

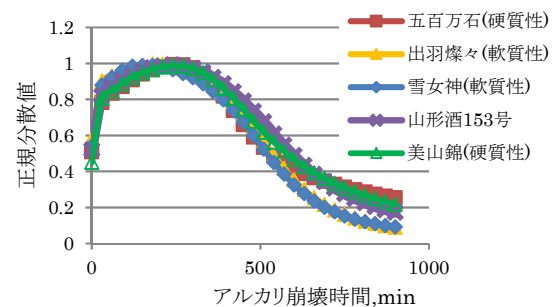


図 2 アルカリ崩壊試験結果

表 3 各麹菌株の酵素力価(U/g)

	α-アミラーゼ	グルコアミラーゼ	酸性カルボキシペプチダーゼ
TEST1	666	134	2898
TEST2	673	175	2659
TEST3	555	133	3667
TEST4	503	250	1493

表 4 試験醸造酒の一般成分分析結果

	日本酒度	Alc (%)	TA (ml)	AA (ml)	Glc (%)
R4	+12	16.6	1.7	0.5	0.2
R5	-2	16.9	1.5	0.7	0.4
R6	-3	16.9	1.5	0.5	0.6

Alc:アルコール, TA:酸度, AA:アミノ酸度,

Glc:グルコース

やまがたオリジナル乳酸菌を活用した発酵イノベーションの創出

【令和3～6年度やまがた発酵食品開発支援事業】

工業技術センター 地域資源開発支援部 ○長俊広 城祥子 村岡義之
企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 野内義之
庄内試験場 特産技術部 菅原哲也

1 緒 言

工業技術センターでは、経産省の「地域イノベーション基盤創出事業」の採択を受け、発酵産業界を支援する設備・体制が構築され、同業界より高い関心を集めている。また、県内企業から高付加価値な発酵食品開発に対する要望も強く寄せられている。

本研究では、独自に分離したやまがたオリジナル乳酸菌の特性調査を行うとともに、地域企業と連携し、新規発酵食品開発を推進したので報告する。

2 実験方法

2.1 使用乳酸菌

山形県産果実・野菜由来乳酸菌、山形県産ペそら漬けおよび生乳から分離した乳酸菌を使用した。

2.2 分離乳酸菌の菌種同定

MALDI Biotyper® (Bruker Daltonics 製) を用いて測定を行った。培養した菌体を水・エタノールで洗浄した後、ギ酸・アセトニトリルで抽出し、分析サンプルとした。分析サンプル 1μL にマトリクス試薬 (HCCA) 1μL 添加し、風乾後測定を行った。

2.3 分離乳酸菌を用いた発酵食品試作

2.3.1 ザワークラウト試作試験

サクランボ由来乳酸菌の中から、ホモ乳酸発酵を行う乳酸菌 40 株を用いてキャベツ抽出液培地発酵試験 (20℃, 4 日間) を実施した。経時的にサンプリングを行い、pH を測定した。地域企業と連携し、選抜した乳酸菌を用いたザワークラウト試作試験を実施した。

2.3.2 モッツアレラチーズ試作試験

生乳から分離した乳酸菌 240 株を用いてスキムミルク培地発酵試験 (40℃, 6 時間) を実施した。経時的にサンプリングを行い、pH を測定した。地域企業、東北農林専門職大学附属農林大学校と連携し、選抜した乳酸菌を用いたモッツアレラチーズ試作試験を実施した。

2.3.3 乳酸発酵パンの試作試験

山形県農業総合研究センターと連携し、サクランボ由来乳酸菌 44 株を用いた小麦粉培地発酵試験 (30℃, 24 時間) を実施した。経時的にサンプリングを行い、乳酸菌数、pH、総滴定酸度を計測した。さらに、選抜した乳酸菌を用いた乳酸発酵パンの試作試験を実施した。

2.3.4 ペそら漬け由来乳酸菌を活用した豆乳ヨーグルト試作試験

ペそら漬け由来乳酸菌を用いた豆乳発酵試験 (30℃, 9 時間) を実施した。地域企業と連携し、選抜乳酸菌を用いた豆乳ヨーグルトを試作した。

2.4 各種分析方法

2.4.1 乳酸菌数の計測

BCP 加プレートカウント寒天培地 (シクロヘキシミド, アジ化ナトリウム添加) を用いて、35℃, 72±3 時間培養後に出現した黄変コロニーを計測し、乳酸菌数とした。

2.4.2 総滴定酸度

0.1N NaOH 水溶液で滴定を行い、pH が 7.0 になるまでの NaOH 量を酸度とした。

2.4.3 IR Biotyper®による乳酸菌の分類

IR Biotyper® (Bruker Daltonics 製) を用いて取得した乳酸菌の分類を行った。菌株に 70%エタ

ノール 50 μ L を加え、混合し、50 μ L の脱イオン水を追加して混合した。取得した混合溶液 15 μ L を専用プレートにアプライし、風乾後、分析した。

2.4.4 総糖濃度分析

試料 0.5 mL に 5%フェノール溶液を 0.5mL 加え混合し、さらに濃硫酸 2.5 mL を加え混合した。20 分放置後、吸光度を測定し、予め作成した検量線より総糖濃度を算出した。

3 実験結果および考察

3.1 MALDI Biotyper®を用いたやまがたオリジナル乳酸菌の同定

山形県産果実・野菜から分離した乳酸菌 862 株、山形県産ペそら漬けから分離した乳酸菌 2,332 株について、MALDI Biotyper®による菌種同定を行った。山形県産果実・野菜からは *Leuconostoc mesenteroides* が、山形県産ペそら漬けからは *Lactiplantibacillus pentosus* が最も多く分離された。

3.2 ザワークラウト試作試験

キャベツ抽出液発酵試験で、培養 1 日目で pH の値が 4.2 以下を示した株を選抜したところ、3 株を選定することができた。選抜株を用いてラボスケールでのザワークラウトを試作したところ、*Lactococcus lactis* S110 株を選抜することができた。地域企業と連携し、本菌株を用いたザワークラウト試作品を作製した（図 1）



図 1 ザワークラウト試作品

3.3 モッツァレラチーズ試作試験

スキムミルク培地で pH の低下が顕著であった乳酸菌を選抜したところ、4 株を選定することができた。選抜株を用いたラボスケールでのモッツァレラチーズを試作したところ、*Lactiplantibacillus plantarum* No.78 株を選抜することができた。地域企業、東北農林専門職大学附属農林大学校と連携し、本菌株を用いたモッツァレラチーズ試作品を作製した（図 2）



図 2 モッツァレラチーズ試作品

3.4 乳酸発酵パンの試作試験

小麦粉培地発酵試験で乳酸菌数の増殖、pH の低下、総滴定酸度の上昇が顕著であった乳酸菌を選抜したところ、5 株を選定することができた。選抜株を用いた乳酸発酵パンの試作試験を行ったところ、*Lc.lactis* U11 株を選抜することができた。本菌株を用いた乳酸発酵パンを試作したところ、コントロールと比べて膨らみが大きく、ソフトな食感であった（図 3）。



図 3 試作した乳酸発酵パン
(左 コントロール, 右 U11 株)

3.5 ペそら漬け由来乳酸菌の特性調査および豆乳ヨーグルト試作試験

ペそら漬け由来乳酸菌を用いて IR Biotyper®による乳酸菌の分類を行ったところ、分離した年ごとでグループが形成された。さらに、分離乳酸菌の菌体外多糖生産性を総糖濃度分析により評価したところ、菌株によって菌体外多糖生産性が異なることが分かった。また、顕著な粘性を有する菌株 *L.plantarum* SE1 株（以下、SE1 株）を見出すことができた。

SE1 株を用いた豆乳ヨーグルトを試作したところ、培養前の豆乳に比べて粘度の上昇が確認された。培養後の糖濃度が高くなっていたことから、本菌株によって粘性を有する菌体外多糖が生産されたと推測している。地域企業と連携し、SE1 株を用いた豆乳ヨーグルト試作品を作製した（図 4）。



図 4 豆乳ヨーグルト試作品

4 結 言

- ・山形県産果実・野菜から分離した乳酸菌 862 株、山形県産ペそら漬けから分離した乳酸菌 2,332 株について MALDI Biotyper®による菌種同定を行った。
- ・ペそら漬け由来乳酸菌の特性調査を行ったところ、顕著な粘性を有する菌株 *L.plantarum* SE1 株を見出すことができた。
- ・地域企業および県農林研究機関と連携し、やまがたオリジナル乳酸菌を使用した発酵食品（ザワークラウト、モッツァレラチーズ、乳酸発酵パン、豆乳ヨーグルト）を試作することができた。

サクランボの代謝物特性と加工技術開発

【令和 3～6 年度やまがた発酵食品開発支援事業】

工業技術センター 庄内試験場 特産技術部 ○菅原哲也

慶應義塾大学先端生命科学研究所 小倉立己

愛媛大学大学院医農 若山正隆

1 緒 言

サクランボ（甘果桜桃、*Prunus avium*）は、バラ科サクラ属サクラ亜属の果樹であり、山形県において最も収穫量が多く（8,590 トン、2024 年）全国の 75%を占めている。本研究では、高付加価値なサクランボ素材・加工品開発を目的として、本県で生食用として栽培される主要なサクランボ品種の呈味成分、香气成分、機能性成分といった 2 次代謝物を網羅的に解析した。さらに、有用成分を増加させる果実加工技術を検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 サクランボ分析試料

分析に用いたサクランボ果実は、山形県農業総合研究センター園芸農業研究所圃場内で収穫された紅さやか（収穫時期の異なる早生果実および完熟果実）、佐藤錦（収穫時期の異なる早生果実および完熟果実）、紅秀峰（完熟果実）とした。各果実は、一粒重量および糖度（Brix%）を測定し、メタボローム解析および加熱加工に使用した。

2.2 サクランボ果実の加熱処理

サクランボ果実（佐藤錦）を気体遮断袋に入れ、ウォーターバスを用い、80℃および 95℃にて 20 分間加熱後、種と軸を除去後にホモジナイザーにて粉碎処理した試料（加熱後粉碎試料）と果実から種と軸を除去し、粉碎後に同様に加熱処理した試料（粉碎後加熱試料）を調製した。サクランボ加熱試料についても、生果実同様に代謝物の網羅的な解析を実施した。

2.3 サクランボ果実の香气成分分析

サクランボ果実（佐藤錦）の香气成分分析は、固相マイクロ抽出法にて香气成分を回収し、ガスクロマトグラフ質量分析計を使用して次のように行った。軸と種を除去したサクランボ果実を粉碎後、ガラスバイアルに採取し、密栓後、バイアル上部のゴム製セプタムから SPME ファイバー（メルク製、材質：DVB/CAR/PDMS）（マニュアルホルダー使用）を挿入し、50℃にて香气成分を吸着・抽出した。香气成分を保持した SPME ファイバーをガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製、GC-MS システム）の注入口にセットし、気化室温度 250℃にて香气成分を脱着して分析した。分析カラムは DB-WAX（0.53mm i.d × 60m, 0.5μm）（アジレント製）とし、40～230℃（5℃/分）の昇温条件にて分析を行った。

軸を除去したサクランボ果実（佐藤錦）を気体遮断袋に入れ、恒温器を使用して 25℃および 50℃にて 4 時間保持後、種を除去し、粉碎してガラスバイアルに採取し、生果実と同様に香气成分を測定した。

2.4 メタボローム解析

各サクランボ果実試料にメタノールを加え粉碎し、室温にて 24 時間静置抽出してメタノール抽出液を調製した。メタノール抽出液をフィルターろ過後、クロロホルム、超純水を加えて分画した。水層に各種内部標準を添加し、キャピラリー電気泳動質量分析計（アジレント製、CE-MS システム）および、高速液体クロマトグラフ質量分析計（SCIEX 製、LC-MS/MS システム）にて、極性代謝物および糖類を分析した。

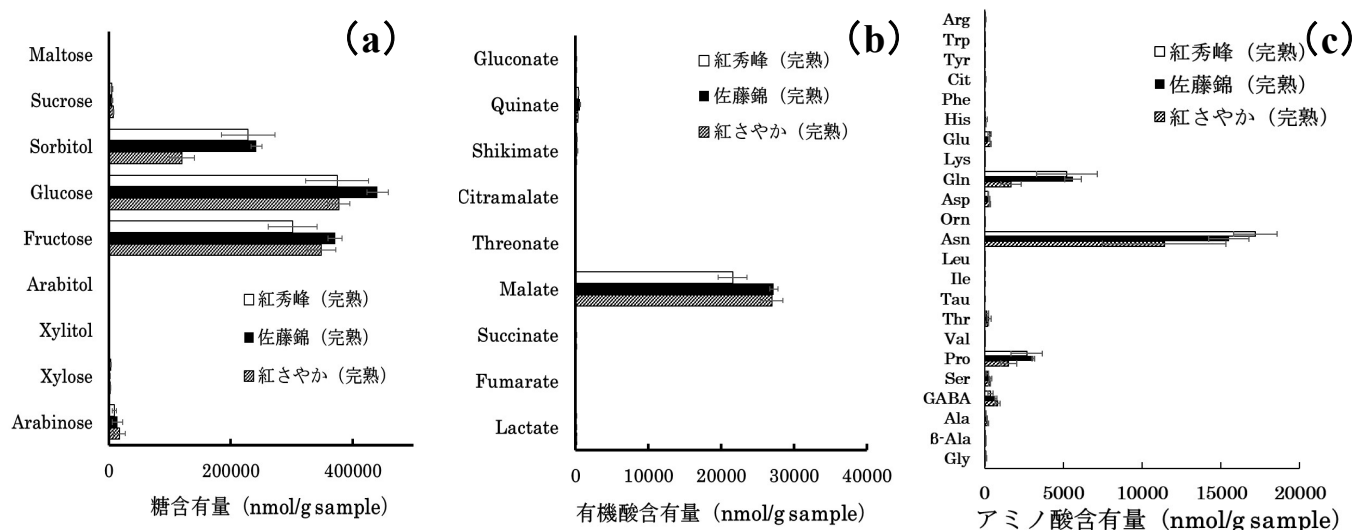


図 1 サクランボ（完熟果実）栽培品種に含まれる糖（a），有機酸（b），アミノ酸（c）含有量（平均値±標準偏差，n=5）

3. 結果の概要

3.1 サクランボの呈味成分および機能性成分（GABA）と加熱処理による変動

メタボローム解析により、サクランボ果実に含まれる約 90 成分の定量が可能であった。本県の主要なサクランボ品種（紅さやか、佐藤錦、紅秀峰）完熟果実の代表的な呈味成分である糖，有機酸，遊離型アミノ酸の分析結果を図 1 に示す。サクランボ果実の主要な糖成分は Glucose, Fructose, Sorbitol であり，有機酸は Malate 含有量が顕著に高く，アミノ酸では Asn, Gln, Pro 等が高値を示した。また，いずれのサクランボ品種も，完熟果実において，早生果実と比較し，総じて代謝物濃度が高い傾向を示した。未熟果実と比較し，完熟果実では Glucose 等の主要な糖類が顕著に増加するとともに，主要な有機酸である Malate も増加する傾向を示した。遊離型アミノ酸では，GABA 含有量が完熟果実において，早生果実と比較し，顕著に高い値を示した。サクランボ果実加熱試料に関して，80℃加熱，95℃加熱ともに加熱後粉砕試料において，GABA の顕著な増加が認められ，粉砕後加熱試料においては GABA の増加は確認されなかった（加熱後粉砕試料では Glu 含有量が減少していた）。本加熱処理技術は，サクランボピューレの製造において，GABA を増大させる加工技術に応用可能と推察された。

3.2 サクランボの香気成分と加熱処理による変動

サクランボ果実（佐藤錦）の主要な香気成分は Hexanal, 2-Hexenal, 1-Hexanol, 2-Hexen 1-ol, Benzaldehyde, Benzylalcohol であった。いずれもフルーティーな香気成分として知られ，特に 2-Hexenal と Benzaldehyde は，においデータベース（Alpha Mos 製，製品名：Aro Chem Base）によりサクランボに含まれる香気成分として確認することができた。

サクランボ果実の 50℃加熱試料では Benzaldehyde および Benzylalcohol (GC-MSD クロマトグラム上のピーク面積) が顕著に増加したが，25℃保温試料では香気成分の増加は認められなかった。本加熱処理技術は，サクランボピューレの製造において，香気成分を増大させる加工技術に応用可能と推察された。

4 まとめ

- 1) 本県の主要なサクランボに含まれる呈味成分，機能性成分，香気成分を明らかにするとともに，GABA や香気成分を増大させる加熱処理技術を開発した。
- 2) サクランボ果実（軸除去）を加熱後粉砕する加工技術を技術移転し，企業 2 社と連携してサクランボピューレを試作開発した。

食物繊維を高含有する県特産品を活用した高付加価値食品開発

【令和 4～6 年度やまがた発酵食品開発支援事業】

工業技術センター 庄内試験場 特産技術部 ○後藤猛仁 菅原哲也
地域資源開発支援部 村岡義之

1 緒 言

本県には、こんにゃくや漬物などの食物繊維を高含有するとされる特産品が多く存在している。近年、消費者の健康志向から食物繊維の機能性が注目され、食物繊維は食品栄養表示において、含有量により栄養強調表示が可能な成分となっている。日本食品標準成分表では 2020 年より、不溶性と水溶性、さらには低分子量水溶性や高分子量水溶性のように細分化され、いくつかの低分子水溶性食物繊維（SDFS）は機能性表示食品の有効成分として利用されている。このため、県内の食品企業における食物繊維の含有量や機能性をアピールした商品開発への意欲は非常に高い。本研究では山形県の特産品や県内企業製品の食物繊維含有量について分析し、機性能評価を行い、食物繊維を高含有する製品開発について取り組んだので報告する。

2 実験方法

2.1 供試原料

実験および試作に使用した県特産品は、連携企業から提供されたもの、または県内量販店で購入したものを使用した（こんにゃく製品 12 点、漬物製品 18 点、漬物以外の農産加工品 28 点、海産物加工品 7 点、その他の加工品 6 点、合計 71 点）。

2.2 食物繊維含有量測定、ペクチン、グルコマンナンの測定

食物繊維分析は食物繊維分析キットおよびラボアッセイグルコース（富士フィルム和光純薬）を用いて酵素-HPLC 法（プロスキー変法）により行った。SDFS の定量は高速液体クロマトグラフ（島津製作所）を使用し、移動相はイオン交換水、カラム温度 80℃、流速 1.0mL/min とし、グルコース換算値として算出した。また、SDFS 抽出液のペクチン由来物質測定にはカルバゾール硫酸法を用いガラクトロン酸換算値として算出した。グルコマンナンは Glucomannan Assay Kit（Megazyme 製）を使用して測定した。

3 実験結果および考察

3.1 県特産製品の食物繊維含有量測定

本研究で見出した栄養成分強調表示が可能な加工品は 52 点であった（表 1）。干し芋や庄内柿加工品のような漬物以外の農産加工品が最も多かった（20 製品）。一方、食物繊維含有量が豊富であると推察されたこんにゃく製品に関しては、乾燥製品や果実を含有した加工品でのみ栄養成分強調表示が可能であった。

表 1 栄養成分強調表示が可能な特産製品数

製品	栄養成分強調表示の区分	
	含む	高い
こんにゃく製品	6 製品 (3.0～5.0 g/100g) ※	4 製品 (8.3～36.0 g/100g)
漬物製品	12 製品 (3.0～5.1 g/100g)	2 製品 (6.2～11.0 g/100g)
漬物以外の農産加工品	8 製品 (3.2～4.9 g/100g)	12 製品 (6.1～74.0 g/100g)
海産物加工品	—	2 製品 (6.1～9.5 g/100g)
その他の加工品	1 製品 (4.2 g/100g)	5 製品 (7.6～25.2 g/100g)

※食物繊維含有量の実測値

3.2 県特産製品の SDFS の分析および機能性検討

本研究において分析を行った県特産製品 71 点のうち SDFS が検出された製品は 12 点であり、果実（りんご、もも、ラフランス、みかん）を含んだこんにやく加工品や赤かぶ、おぼこ梅のシラップ漬、庄内柿加工品、甘酒加工品、玄米食パン、玄米クロワッサンにおいて SDFS を含有することが確認された。

SDFS が確認された特産品において、その成分や機能性について検討を行った。みぞれこんにやくゼリーの SDFS 含有量と SDFS 抽出液を用いたペクチンの測定結果を示す（図 1）。各果実間で SDFS とペクチン含有量が類似し、グルコマンナンが検出されなかったことから、こんにやくゼリーの SDFS はペクチン由来の低分子量分解物である可能性が考えられる。ペクチンには胆汁酸の吸着や腸内乳酸菌を増殖させる効果が確認されている。果実無配合のこんにやくゼリーではコール酸の吸着はなく、果実を含んだこんにやくゼリーではいずれもコール酸の吸着が確認され、SDFS の含有量に比例する傾向が認められた。また、乳酸菌 *Lactobacillus* および *Pediococcus* において果実含こんにやくゼリーを添加することにより増殖が促進されることを確認した。

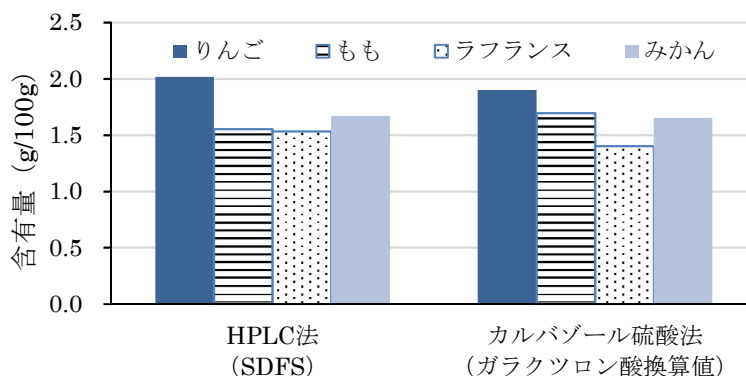


図 1 果実含こんにやくゼリーの SDFS 含有量，カルバゾール硫酸による分析値

3.3 食物繊維を高含有する商品開発支援

本研究では干し芋、パン、なめこ、漬物、メンマ、紅エビ加工品などを、企業と連携して試作開発した。その結果、9 点を商品化し（図 2），食物繊維含有量はいずれも栄養成分強調表示が可能であった。商品開発にあたり、食物繊維の分析にとどまらず、干し芋開発では企業の新規事業として取り組み、原料の熟成から加工条件検討、製品の栄養成分や糖脂質の分析など、包括的な支援を行った。なめこ製品開発では傘、軸の部位ごとに食物繊維含有量やミネラルの分析を行った。漬物開発では水分活性を測定し、原料の配合量を検討した。メンマや紅エビ加工品開発では微生物試験を行い殺菌条件の検討を行った。

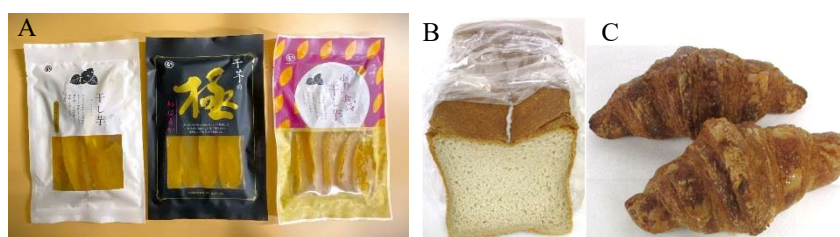


図 2 商品化した製品の例（A：山形干し芋，B：玄米食パン，C：玄米クロワッサン）

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 県特産品で食物繊維含有量が栄養成分強調表示可能である製品を 52 点確認した。そのうち 12 点の製品から SDFS を確認した。
- 2) こんにやくゼリーの SDFS の成分検討を行い、胆汁酸吸着や乳酸菌増殖促進などの機能性を評価した。
- 3) 企業と連携した製品開発を行い、食物繊維含有量を顕在化した製品を 9 点商品化した。

イオンミリング装置による断面観察試料調製

【令和6年度指導試験事業】

工業技術センター 新価値創出支援部 ○山田直也 吉田一樹 加藤睦人

1 緒 言

イオンミリング法は、イオンビームを照射して試料表面を研磨する方法であり、nm オーダーの微小構造の観察を目的とする場合や金属組織の観察試料を作製する際に用いられる¹⁾。工業技術センターでは、令和3年より断面試料を作製可能なイオンミリング装置を開放機器としており、技術支援で活用している。図1に示すように、遮蔽板側から試料に対してイオンビームを照射する構造の装置であり、遮蔽板から突出した部分が加工される。作製される断面の範囲は最大約1mmと狭いが、機械研磨で生じるような加工ダメージ（研磨ダレなど）を避け、平滑な加工面を得ることができる。しかしながら加工の前処理である試料断面の粗研磨が不適切な場合、イオンビームで削られた原子が加工面に再付着する「リデポジション」が発生して観察面を覆うなど、加工安定性に課題もみられる。そこで本報告では前処理の異なる試料を加工して、前処理が加工結果に及ぼす影響について簡易的に調査した結果を報告する。

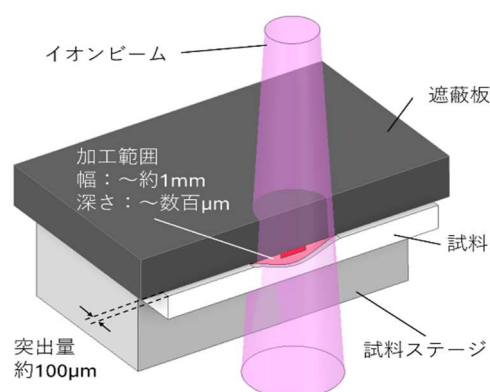


図1 イオンミリング装置の概略

2 実験方法

2.1 加工試料の作製

加工試料として Si ウエハに Cr25nm と Au100nm をスパッタ成膜し、約 8mm 角となるようにへき開した基板を作製した。樹脂包埋サンプルは、G-2 エポキシ（GATAN 社製）とへき開した基板を、フッ素テープを貼り付けた平板で挟み込み、80℃で 90 分硬化させて作製した。作製された試料は、アルミフレーム（SUS 社製）で自作した摺動研磨装置（図 2(a)）を使用して粗研磨した。図 2(b)に示す試料固定バイスを使用して、樹脂包埋した試料と包埋しない試料それぞれを、研磨面がイオンビームに対して 0°、20°の角度となるように#2000 までの SiC 研磨紙によって乾式研磨した。作製した試料の概観は表 1 に示すとおり。

2.2 イオンミリング

イオンミリング装置（日本電子社製：クロスセクションポリッシャ IB-19500CP）を使用して断面加工した。主加工のイオン加速電圧は 6kV で加工時間を連続 3 時間とし、仕上げ加工の加速電圧は 3kV で 30 分間の間欠加工（30 秒加工-60 秒休止）とした。試料表面の遮蔽板からの突出量は 100μm となるよう調整し、試料加工スイング機能を使用した。加工毎の条件の差異

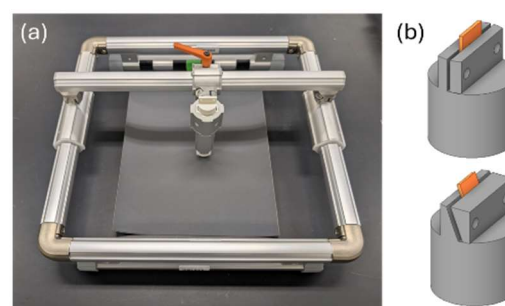


図2 前処理研磨装置の外観(a)と試料固定バイス(b)

表1 加工試料一覧表と概観

	樹脂包埋なし	樹脂包埋あり
断面の角度 ビームに対して0°	(a) イオンビーム 遮蔽板 試料	(b) 遮蔽板 樹脂 試料
断面の角度 ビームに対して20°	(c) 遮蔽板 試料 20°	(d) 遮蔽板 試料

を可能な限りなくすために、 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 台の真空度に到達するまで十分に真空引きをした状態で加工を開始した。主加工における Ar イオンビームの電流値は $180 \sim 200 \mu\text{A}$ 、仕上げ加工における電流値は約 $50 \mu\text{A}$ とした。

3 実験結果および考察

図 3 に FE-SEM（日本電子社製 JSM-7900F）で撮影した各試料断面の電子顕微鏡写真を示す。樹脂包埋しなかった 2 つの試料（図 3(a), (c)）では Au, Cr の層をそれぞれ確認できるものの、試料最表面の Au の上にリデポジション（加工除去物の再付着）の層が形成されていた。特に図 3(c) の試料では断面に角度がついており、リデポジションが発生しやすい状態であったと考えられ、断面全体にわたってイボ状の付着物が見られた。一方、図 3(b), (d) に示す樹脂包埋した試料では観察対象である Cr-Au 層付近にリデポジションは見られず、良好な断面を観察することができた。リデポジションは遮蔽版付近に多く発生することが経験的に知られており、観察箇所と遮蔽板の間に形成した樹脂層にリデポジションを発生させ、観察箇所を清浄に保つことができていたためである。

図 3(d)-2 に樹脂包埋、 20° 研磨試料表面側の樹脂層を低倍率で撮影した電子顕微鏡写真に示す。遮蔽板と接触している樹脂表面から試料ステージ方向に数十 μm にわたってリデポジションが発生していることが確認された。一方、イオンビームと平行な断面をもつ試料を加工した場合には広範囲のリデポジションは確認されていない（図 3(b)-2）。リデポジションの低減のためにはイオンビームに対して平行（試料表面に垂直）となるよう粗研磨面を形成する必要があることが示された。

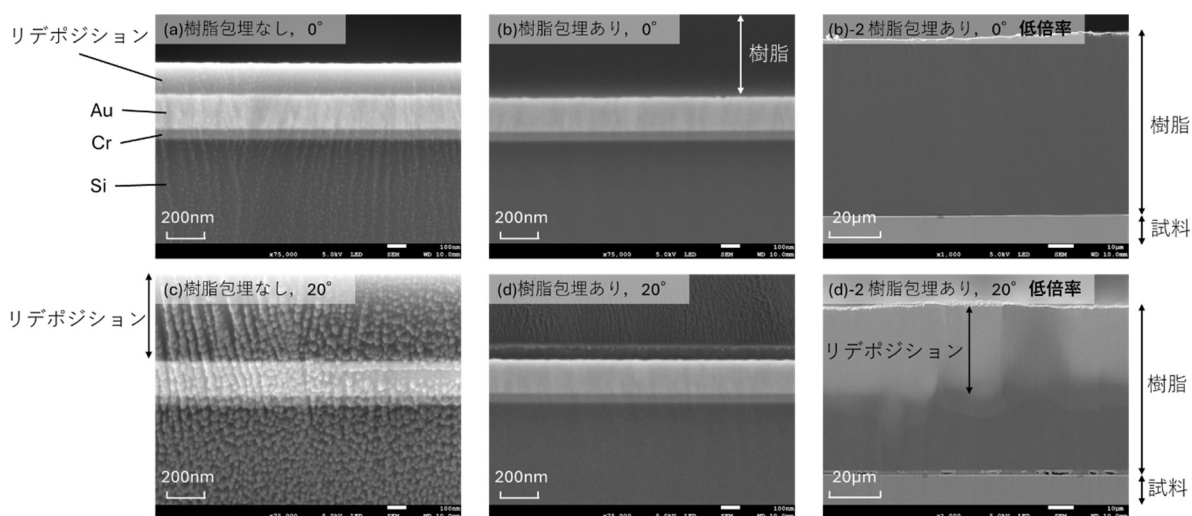


図 3 イオンミリング加工結果

4 結 言

本報告ではイオンミリング加工の前処理について、樹脂包埋の有無と粗研磨面の角度が加工結果に及ぼす影響を調査した。電子顕微鏡観察の結果により得られた知見は以下のとおり。

- 1) 樹脂包埋をすることで樹脂層にリデポジションを発生させて、観察箇所を良好な加工面とすることができる。
- 2) イオンビームに対して平行となるように粗研磨面を作製することで、リデポジションを低減することができる。

文 献

- 1) 金子朝子, 高須久幸 : 表面技術, 66(12) (2015) pp581-585.

バルク型金属触媒の化学状態解析

【令和 6 年度高度技術者育成支援事業】

工業技術センター 技術強化支援部 ○櫻井孝之

1 緒 言

金属触媒を調製する手法として、前駆体の合金から酸・アルカリ溶液によって脱合金化させる方法¹⁾があり、ナノポーラスな構造を持つ触媒を得られることが知られている。調製された触媒の評価に関する報告は多々あるが、一方で、その調製過程に主眼を置いた報告はあまりない。本研修では、令和 6 年 4 月から一般利用が開始された放射光施設 NanoTerasu を用いて、前駆体から金属触媒が作られる過程における化学状態の変化を調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 供試体の作製

Al, Cu 粉末を目的組成になるように秤量し、アーク溶解装置（技研エンジニアリング社製 GMAC-1100）を用いて前駆体となる金属間化合物 Al_2Cu を作製した。得られた前駆体は、石英管中に Ar 雰囲気下で封入し、マッフル炉（ヤマト科学製 FO200）を用いて、 550°C で 24 時間の熱処理を行い、金属組織の均質化を図った。その後、前駆体を乳鉢で粉碎し、目開き $25\mu\text{m}$ のふるいを通した粉末を使用した。それを 0.1wt.% 水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬させて Al を溶出させた。溶出後、純水で複数回洗浄し、大気中 40°C で乾燥させて、Cu 触媒を作製した。

前駆体 Al_2Cu および Cu 触媒は、窒化ホウ素と共に 30 分以上混合後、錠剤成型機（日本分光製 100KN P-16B-027B）を用いて圧粉し、 $\phi 10 \times t 1\text{mm}$ のペレット状にした。

また、Cu 触媒はその活性の高さから乾燥後に酸化が進む可能性があるため、放射光測定当日に溶出処理をして、乾燥させずにスクリー管瓶内で水中保存した試料も準備した。

2.2 放射光測定

放射光施設 NanoTerasu のビームライン BL08W XAFS ステーションを用いて、XAFS（X 線吸収微細構造）測定を実施した。測定対象は Cu K 吸収端で、入射 X 線エネルギーは 9.0keV 近傍である。事前準備したペレットおよび水中保存サンプルについて、XANES（X 線吸収端近傍構造）領域と EXAFS（広域 X 線吸収微細構造）領域（波数 $k=14$ まで）を測定した。

また、前駆体 Al_2Cu を水酸化ナトリウム水溶液に測定直前に投入して、触媒調製過程のその場観察も実施した。その場観察では化学状態が都度変化することから、1 回あたりの測定時間を短縮するために XANES 領域のみ（波数 $k=6$ まで）の測定とし、投入後 90 分経過するまで 10 分間隔で測定を繰り返した。測定方法としては透過法および蛍光法を同時測定した。いずれのサンプルもポリ袋の中に入れた状態で測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 Cu 触媒の XANES スペクトル

図 1 に、ペレット状および水中保存した Cu 触媒について、透過法により得られた XANES スペクトルを示す。また参照データとして、Cu 金属箔、 Cu_2O および CuO の XANES スペクトルも併せて示した。XANES スペクトルではそのスペクトル形状から、指紋照合的に試料の化学状態を考察できる。今回作製した Cu 触媒については、Cu 金属箔のスペクトルと特徴が近いことから、おおむね金属 Cu の状態で存在していると推定された。一方で、緑矢印で示した振動部分においては、Cu 金属箔のスペクトルと比較して、Cu 触媒は振幅が小さい。ここで、Cu 酸化物のスペクトルを見てみ

ると、緑矢印の位置では振動が谷に位置していることがわかる。このことから、Cu 触媒は金属 Cu のみならず Cu 酸化物も含んでおり、緑矢印の位置においてこれらの振動が打ち消しあって、振幅が小さくなった可能性がある。そこで、さらなる考察をするために、EXAFS 領域について解析を行った。

3.2 Cu 触媒の EXAFS 振動における動径分布関数

図 2 に、抽出した EXAFS 振動についてフーリエ変換処理を行って得られた動径分布関数を示す。横軸は原子間距離に対応する値であるが、原子間距離そのものではない点に注意が必要である。参照データの Cu 金属箔では、第一近接として Cu-Cu の原子間距離 2.56 Å に対応するピークが見られ、また Cu₂O や CuO は第一近接として Cu-O の原子間距離、それぞれ 1.85 Å と 1.95 Å に対応するピークが得られた。

それに対して、Cu 触媒の動径分布関数では、水中試料とペレット試料のいずれにおいても、金属 Cu の Cu-Cu 由来のピークが最も強い。しかし、Cu₂O の Cu-O 由来の位置にも、特にペレット試料においてピークが見られた。このことから、Cu 触媒のペレット試料は酸化して一部が Cu₂O になったと推察された。

それに対して、Cu 触媒の動径分布関数では、水中試料とペレット試料のいずれにおいても、金属 Cu の Cu-Cu 由来のピークが最も強い。しかし、Cu₂O の Cu-O 由来の位置にも、特にペレット試料においてピークが見られた。このことから、Cu 触媒のペレット試料は酸化して一部が Cu₂O になったと推察された。

3.3 触媒調製過程の XAFS その場観察

触媒調製過程のその場観察として、反応開始から 90 分経過時点および前駆体 Al₂Cu, Cu 触媒の XANES スペクトルを図 3 に示す。投入後 90 分時点のスペクトルは吸収端の立ち上がるタイミングが Cu 触媒と同じであるものの、振動部分の形状などでは前駆体 Al₂Cu に近いことから、Cu 触媒と前駆体 Al₂Cu が混在している状態であると考えられた。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) Cu 触媒は主として金属 Cu の状態で存在しているが、乾燥させることで酸化して Cu₂O が生成する。
- 2) 調製開始から 90 分経過時点では、前駆体 Al₂Cu と Cu 触媒が混在した状態である。

謝 辞

研修を受け入れていただきました東北大学 亀岡聡教授、亀岡研究室の皆様に深謝いたします。

文 献

- 1) M. Raney, Ind. Eng. Chem., 32(1940) 1199

本研究では、リファレンスデータの取得に日本 XAFS 研究会の国際 XAFS データベースポータルを活用しました (Masashi Ishii, <https://ixdb.jxafs.org/>, established in 2024)

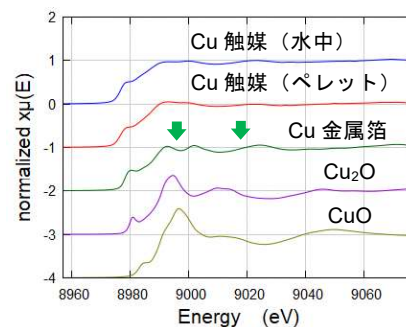


図 1 Cu 触媒および Cu 系参照試料の XANES スペクトル

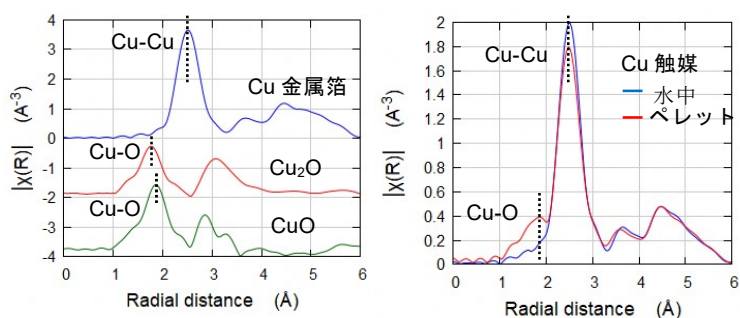


図 2 Cu 系試料の動径分布関数

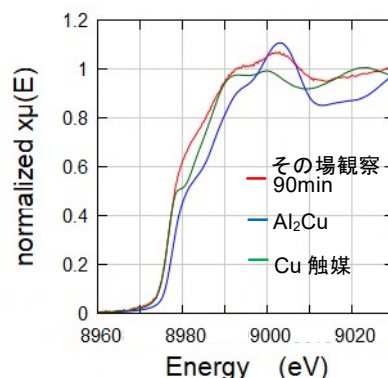


図 3 Cu 系試料の XANES スペクトル

種々のセルロースナノファイバーと樹脂との反応塗膜の構造解析

【令和6年度 産総研 地域産業活性化人材育成事業】

工業技術センター 置賜試験場 特産技術部 ○千葉一生
国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門 中山超 榊原圭太

1 緒 言

セルロースナノファイバー（CNF）は軽量・高弾性・低線膨張率をはじめとする優れた物性や、木質材料のためカーボンニュートラル等の観点から利用が進められ、樹脂複合材料やインク、化粧品フィラーや添加剤として実用化されている¹⁾。県内企業においても活用を模索する相談があるが、上市されている CNF は約 30 社から 70 種以上²⁾存在し用途目的に合った CNF を選定することが課題となっている。本研修事業では代表的な機械解繊タイプの CNF と TEMPO 酸化タイプの CNF の比較を実施した。ポリウレタンコーティングやテキスタイルの防縮加工に常用されるブロックイソシアネート系（BI）の反応性樹脂と CNF を用いた反応塗膜を作製し反応性や構造を分析した。反応解析は固体 NMR 法を用い、構造分析は AFM により実施した。

2 実験方法

2.1 供試材

CNF は次の 3 種を使用した。BiNF-i-s WFo（繊維径 10-50 nm，機械解繊，標準品，スギノマシン社製）²⁾，BiNF-i-s FMa（繊維径 10-50 nm，機械解繊，極短品，スギノマシン社製）²⁾，レオクリスタ I-2SX（繊維径 3 nm，TEMPO 酸化法，標準品，第一工業製薬社製）²⁾

2.2 反応塗膜の作製

CNF 分散液（1 wt%）50g と BI を CNF に対し重量比で 0.5，1.0，2.0 を PP カップに加え、あわとり練太郎（ARE-300，シンキー社製）を用いて 2200rpm，30 秒間混合脱泡した。混合液を PP トレイにキャストし乾燥機にて 100℃，24 時間加熱し硬化物を得た。また、混合液をセロハンフィルムにバーコーター（100μm）を用いて塗布し乾燥機にて 100℃，24 時間加熱することで塗膜を得た。

2.3 原子間力顕微鏡（AFM）観察

原子間力顕微鏡観察には MFP-3D Origin（オックスフォード・インストルメンツ社製）を使用し、セロハンフィルム上の塗膜を計測し二乗平均粗さ（RMS）を算出した。

2.4 固体 NMR 分析

固体 NMR 測定には Avance NEO 600（ブルカー・ジャパン社製，600MHz）を使用した。CP/MAS 法（MAS 速度 12k Hz，スキャン数 3k 回，室温）により，CNF または反応塗膜の固体 ¹³C NMR スペクトルを得た（図 1）。ピークフィッティングを行い，下記式に基づいて結晶部，非晶部，I_α型結晶部，I_β形結晶部を算出した³⁾。

$$\text{結晶部 (I}_{\text{Cr}}) = \frac{a}{a+b} \quad \text{式 (1)}$$

$$\text{非晶部 (I}_{\text{Am}}) = 1 - I_{\text{Cr}} \quad \text{式 (2)}$$

$$\text{I}_{\alpha}\text{型結晶部} = I_{\text{Cr}} \times \frac{d}{(c+d+e)} \quad \text{式 (3)}$$

$$\text{I}_{\beta}\text{型結晶部} = I_{\text{Cr}} \times \frac{(c+e)}{(c+d+e)} \quad \text{式 (4)}$$

積分範囲（化学シフト ppm） 86-92 (a)， 80-86 (b)， 105.4-106.4 (c)， 104.4-105.4 (d)， and 103.3-104.4 (e)。

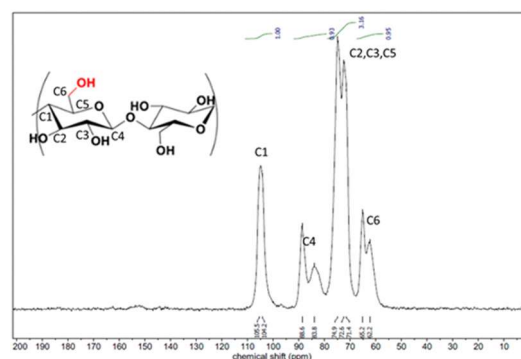


図 1 固体 ¹³C NMR スペクトル(BiNF-i-s WFo)

3 実験結果および考察

3.1 反応塗膜の表面形状

図 2 はセロハンフィルム上の塗膜の AFM 像である。図 2 左 (WFO) では繊維状構造が明瞭に観察され、RMS は 9.6 nm であった。一方、図 2 右 (I-2SX) では繊維状構造は不明瞭であり、RMS は 7.4 nm であった。これは CNF の繊維形状が塗膜表面の構造に影響を与えたためと考えられる。

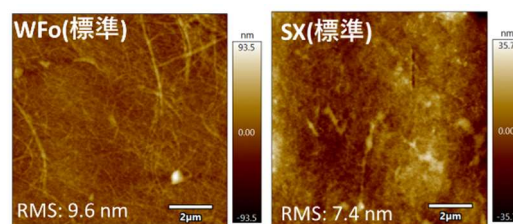


図 2 反応塗膜の AFM 像

左 WFO, 右 I-2SX

3.2 反応塗膜の反応解析

CNF の結晶構造について分析を実施した。表 1 に解析結果を示す。機械解繊タイプの WFO と FMa において結晶部は FMa が 11.5% 多く、I_B 型結晶部が 8.0% 多い。TEMPO 酸化タイプである I-2SX は機械解繊タイプの WFO と同様の値であった。表 2 に BI と CNF の反応性を示す。反応により生成するウレタン結合の

表 1 各種 CNF の結晶構造解析

Sample	Relative proportion (%)			Region
	WFO (標準) 機械解繊	FMa (極短) 機械解繊	I-2SX (標準) TEMPO	
Crystalline Cellulose (CrI)	27.3%	38.8%	28.2%	C4
Amorphous Cellulose (AmI)	72.7%	61.2%	71.8%	C4
I _α	10.7%	14.2%	10.9%	C1,C4
I _β	16.6%	24.6%	17.3%	C1,C4

炭素の積分比を反応に寄与しないアルキル鎖の炭素の積分比にて割ることで算出した⁴⁾。BI/CNF = 2 の時、FMa は 0.16 となった。一方で I-2SX が 0.14 となっている。反応に寄与する C6 の水酸基がカルボキシル基に修飾されているためと考えられる。つまり、C6 の官能基の違いが BI 樹脂との反応性に影響を与えた。

表 2 生成したウレタン結合

Ratio: BI/CNF(w/w)	[(-NH-COO)]/[(-alkyl)]		
	WFO	FMa	I-2SX
0.5	-	0.13	0.30
1	-	0.19	0.20
2	0.17	0.16	0.14

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 反応塗膜の表面構造は使用する CNF に影響があり RMS は 9.6nm (WFO) , 7.4nm (I-2SX) であった。
- 2) 固体 NMR 法により WFO, FMa, I-2SX の結晶構造を詳細に分析した。
- 3) ブロックイソシアネートとの反応性にはカルボキシル基の修飾による影響が示唆された。

謝 辞

令和 6 年度 地域産業活性化人材育成事業にあたり受入れ及び実験の指導をいただきました国立研究開発法人 産業技術総合研究所 機能化学研究部門 セルロース材料研究グループの皆様に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 脱炭素・循環経済の実現に向けたセルロースナノファイバー利活用ガイドライン, 環境省, (2021)
- 2) セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧 (第 16 版), (地独)京都市産業技術研究所, (2023)
- 3) H. Lennholm et al. Carbohydrate Research 261 (1994) 119-131
- 4) N. M Girouard et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 (2016) 1458-1467

トランスファモールドによるポリイミド成形技術

【令和6年度山形県ものづくり企業技術開発支援共同研究】

株式会社カナック 金澤凡子

エムテックスマツムラ株式会社 吉村幸樹 ○舩山玄也

工業技術センター 置賜試験場 特産技術部 数馬杏子 千葉一生 大津加慎教

1 緒 言

ポリイミド(以下 PI)樹脂はプラスチックの中でも最高水準の強度・耐熱性と摺動性をもつ材料であり、航空宇宙・自動車関連部材・エネルギー関連部材や駆動部に要される樹脂軸受など、さまざまな産業で広く利用されている。しかし、PIは高温域でも流動性が得られないため、比較的大きな形状の製品を従来技術で得るには、まずポリアミック酸(以下 PAA)の溶液を塗布して薄膜状に形成し、高温で反応させてフィルム状 PI を得る。次いでフィルム状 PI を粉末状に粉砕してから高温で焼結することで板状に成形、板材を個片に切り出した後に所望の形状に切削加工する手法が取られる。多くの工程を得る必要があり、労力的・エネルギー的観点から見ても著しく非効率的であり高コストとなるという問題がある(図 1)。本研究では、トランスファモールドを用いて従来の方

2 実験方法

2.1 PAA 粉末

特願 2021-033187¹⁾「ポリイミド前駆体粉末(出願人: 山形県)」に記載の方法に従って PAA 粉末



図 1 従来技術による PI 成形体製造方法



図 2 本研究技術による PI 成形体製造方法

を調製した。必要に応じて PAA 粉末を所定温度に設定した自然対流式恒温槽に放置してイミド化率の調整を行った。得られた PAA 粉末のイミド化率は赤外分光分析で評価した。得られた PAA 粉末の電子顕微鏡像と粒度分布測定結果を図 3 に示す。

2.2 トランスファモールド特性評価

PAA 粉末をタブレット状（直径 14mm×厚さ 9mm）に成形したものをモールドプレス機（ATOM-F1, エムテックスマツムラ社製）に設置して、通常のエポキシ樹脂タブレットを用いたトランスファモールドと同様の手法で行った。PAA の流動性の評価は、スパイラルフロー金型を作製して金型温度・注入圧力・注入速度を変えて行った。成形品形状の評価は、エムテックスマツムラ社所有の半導体封止用試験金型を用いて行った。

3 実験結果および考察

スパイラルフロー金型を用いて金型温度・注入圧力・速度を変えて試験を行い、速度の 0.5 乗と見かけの粘度の 0.5 乗との関係から PAA の流動性評価を実施した。金型温度 280℃での評価例を図 4 に示す。速度が増加するにしたがって粘度が直線的に低下するチクソ性領域と、粘度が増加する粘弾性領域が存在することが確認できる。見かけの粘度が低い条件で成形すると、半導体封止に用いられるエポキシ樹脂系での流動性よりも優れた結果となった（図 5）。

半導体封止用試験金型でのトランスファモールド成形性評価では充填性は良好であったが、成形品部に割れが確認された（図 6）。イミド化に伴う体積収縮のための応力が影響したものと推測される。PAA 粉とシリカ粉とを混合してタブレット化したものを用いて PI とシリカとの複合体の成形も可能であったが、シリカの使用割合が増えると流動性が低下して成形が困難となった。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 低イミド化率の PAA を使用することで、トランスファモールドに必要な流動性が得られる。
- 2) PAA をタブレット化してトランスファモールドに適用することで、従来の半導体モールドと同じモールドプレス機を用いて PI 成形体を得られる。
- 3) 本検討内容を用いることでシリカなどをフィラー成分とした PI 成形体を得ることができる。
- 4) トランスファモールドによる PI 成形について特許を取得した（特許番号 7663886）²⁾。

文 献

- 1) 特開 2022-134208（出願人：山形県）。
- 2) 特許第 7663886 号（出願人：株式会社カナック、エムテックスマツムラ株式会社、山形県）。

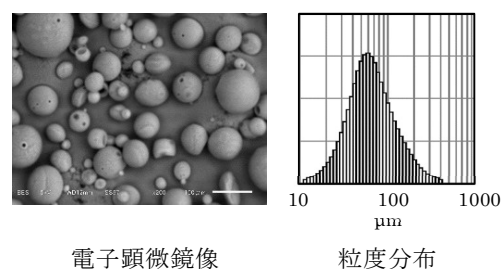


図 3 PAA 粉末の評価結果

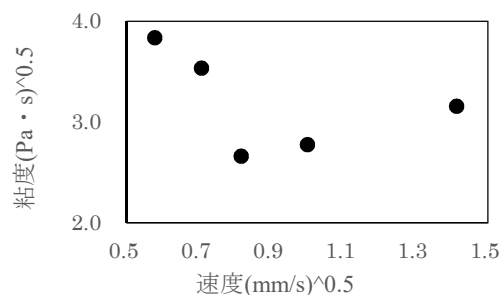


図 4 280℃での PAA 流動性評価結果

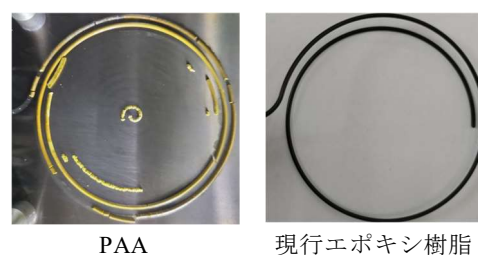


図 5 スパイラルフロー評価結果



図 6 トランスファモールド成形例

半導体 BGA パッケージ金型クリーニングシート(再生基材)の開発

【令和 4 年度受託研究】

東北物流株式会社 ○前山健二 土田清 沖田睦幸
工業技術センター 新価値創出支援部 後藤喜一 泉妻孝迪
地域資源開発支援部 平田充弘
置賜試験場 機電技術部 松田 丈
置賜試験場 特産技術部 数馬杏子 千葉一生
庄内試験場 機電技術部 齊藤寛史 高橋翔平 木村直樹

1 緒 言

半導体デバイスの微細化に伴い、これまで使われてきた QFP(Quad Flat Package)のようなガルーディングタイプから、車載向けを中心に端子数の多い BGA(Ball Grid Array)などの高密度実装パッケージへの置き換えが進んでいる。パッケージは最終的に樹脂モールドにより封止されるが、成形ごとに金属製ダミーフレームを用いて金型表面をクリーニングしている。金属材料の高騰により金属ダミーフレームはコストが高くなり続けていることから、材料変更による低コスト化が求められている。

東北物流株式会社は、多種多様な紙製品を扱っている。平成 30 年に山形大学国際事業化センターの仲介により、山形県工業技術センターと金属ダミーフレームの代替となる紙ベースの新クリーニングシート(紙枠)の研究開発に取り組んだ。その成果について半導体後工程企業から実証試験していただいたところ社内基準をクリアし、実用化に至ったので報告する。

2 開発内容

金属ダミーフレームの代替となるクリーニングシートとして、紙基材熱硬化性樹脂含浸シート(以下、「加工紙」)の開発に取り組んだ。表 1 及び図 1 にクリーニングの作業手順を示す。

表 1 クリーニングの作業手順

工程	作業内容
①	モールド金型の下型にクリーニングシートをセットする (170~180℃)
②	下型を上昇させ型締めクランプをする (100~120t)
③	ポットにクリーニング樹脂を投入しトランスファー降下し充填させる
④	硬化キュア後下型を降下させ成形したシートを取り出して終了 (60~120s)

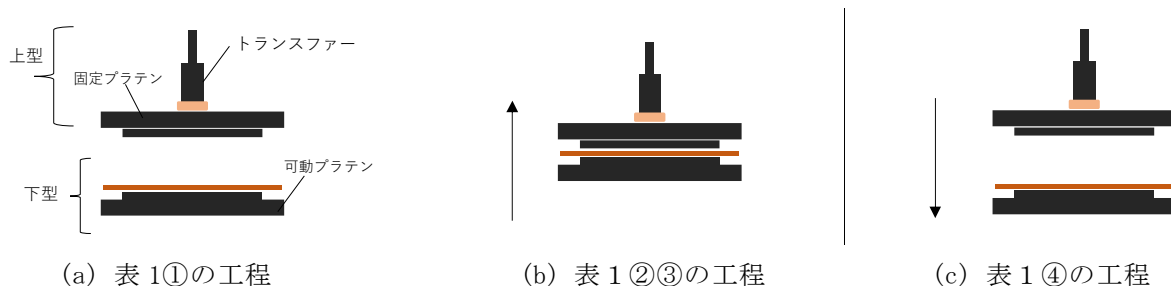


図 1 クリーニングの作業手順

加工紙は、クリーニング後に金型に残留物が残らないこと、離形性が高いこと、再生紙を基本とした紙基材を使用することの 3 点を基本条件とし、剛性、防塵性、耐熱性、及び吸着性の観点で評価した。

2.1 紙基材の選定と開発

顧客仕様厚さに仕上がる原紙を選定し、各種原紙を使用した加工紙について、引張試験（JIS P 8113）、引裂試験（JIS P 8116）、ロックウェル硬さ試験、TGDTA 試験、吸着力の数値評価試験、及び発塵性試験(タンバリング法)により評価した。

2.2 紙基材の選定

物性試験の評価結果から再生紙を選定し、熱硬化性樹脂の含浸、熱硬化、熱プレス加工を行い、抜加工した試料について実装評価テストを実施した。1 回目のテストでは、モールド性に問題はなかったが、金型汚染と搬送トラブルにより NG 判定となった。金型汚染は、加工紙が金型と接触した時に、汚染物が転写した可能性が考えられる。搬送トラブルは、厚みのバラツキが原因であった。

金型汚染の原因を究明するため、山形県工業技術センターにて加工紙から転写する可能性がある物質の特定を行った。初めに、デジタルマイクロスコープ（KH-8799）を用いて拡大観察を行い、成分は、高速顕微 FTIR 画像分析システム（Spotlight400）と電子プローブマイクロアナライザー（JXA-8530FPIus）を用いて分析した。その結果、ポリプロピレン、炭化水素系化合物が検出された。これらは原紙に含まれる物質であることが判明したため、別の再生紙を再選定することとした。再選定した再生紙について、山形県工業技術センターにて、ミニテストプレス（MINI TEST PRESS-10）を用いて、加工紙を SUS 板に挟み、予熱（180℃、2 分）+熱プレス（180℃、2 分）の転写検証試験を行ったところ、SUS 板に転写が無い再生紙を選定することができた。

2.3 抜加工方法の検討

「彫刻型」抜刃による打抜加工を検討した。しかし、TPS シートの硬度増加に伴い、抜箇所「バリ」の発生、刃こぼれ現象が発生し、「彫刻型」抜刃による打抜加工を断念した。その後、金属プレス加工金型(単発)/オイルレスでトライしたところ、寸法精度 0.01mm、バリの抑制を実現した。

2.4 印刷加工の選定

半導体製造モールド工程における金型温度は約 180℃に達し、その条件に適した印刷仕様、インク選定を行った。オフセット印刷、箔押し、CAD 機によるレーザー照射を検討したが目的を達成することができなかった。そこで、シルクスクリーン印刷を試したところ、耐熱性、摩耗性のインクを選定することができた。

2.5 厚さの調整

顧客の厚さ公差内に製品を仕上げるため、原紙物性基準の策定、樹脂含浸量、熱プレス圧力の理論的数値の選定を行った。材料の再生紙について厚さの基準を設定し、国内製紙メーカーの協力により再生紙を原料とする「TB グレー」紙を開発し、仕様を満たすことができた。

2.6 半導体製造装置による実装テスト

顧客にて令和 5 年 5 月から計 6 回の実装テストを実施し、令和 7 年 4 月の実装テストにおいて量産可能の判定となり、顧客に採用された。

3 結 言

県内の半導体後工程企業における原価低減を目的として、金属ダミーフレームの代替となる新クリーニングシート（紙枠）の研究開発に取り組んだ。紙基材の選定、抜加工方法の検討、印刷加工の選定、厚さ調整について山形県内の企業間連携により課題を解決した。開発したクリーニングシートは大手半導体メーカーに採用され、同社グループ内での採用が拡大している。

IoT 用データベースの時系列処理技術の開発

【令和 5～6 年度技術開発改善研究】

工業技術センター 置賜試験場 ○奥山隆史

企業支援部 デジタル・デザイン活用支援室 中村信介 高野秀昭

企業支援部 多田伸吾

地域資源開発支援部 工藤晋平 長俊広

(国研) 産業技術総合研究所 澤田浩之

1 緒 言

県内企業では IoT の普及により様々なデータ収集が進んでいるが、データ整理に追われ、データ活用が進まない企業も存在する。例えば製品製造時間や機械の稼働率の算出には、他製品の製造時間や休業日を除外するなどの様々なデータ整理を要するが、これらを 1 アクションで実現できるデータベース(DB)や周辺ソフトウェアは無く、専用プログラムの作成や手作業での整理作業が必要になる。その結果、収集データを活用できない県内中小企業が出始めている。

IoT で集めた温湿度、電流値、CO₂ 濃度等の長期データを保存している DB から、業務時間内だけのデータや特定の条件を満たしたデータだけ抽出するといった断続的データ抽出が 1 アクションで可能なシステムを構築する。また、産総研の「つながる工場テストベッド事業」と連携し、研究成果の活用事例を作成する。

2 データ抽出用ミドルウェアの構築

2.1 全体構成

システムの全体構成を図 1 に示す。既存の IoT システムへ容易に組み込むことが可能な中間処理ソフト(ミドルウェア)形式のシステム構成を採用した。ミドルウェア形式にすることで、既存の IoT システムの大幅な改変を避けつつ導入が可能となり、また最小限の改良で多種多様なデータベースおよび表示系ソフトウェアへの対応が可能となる。

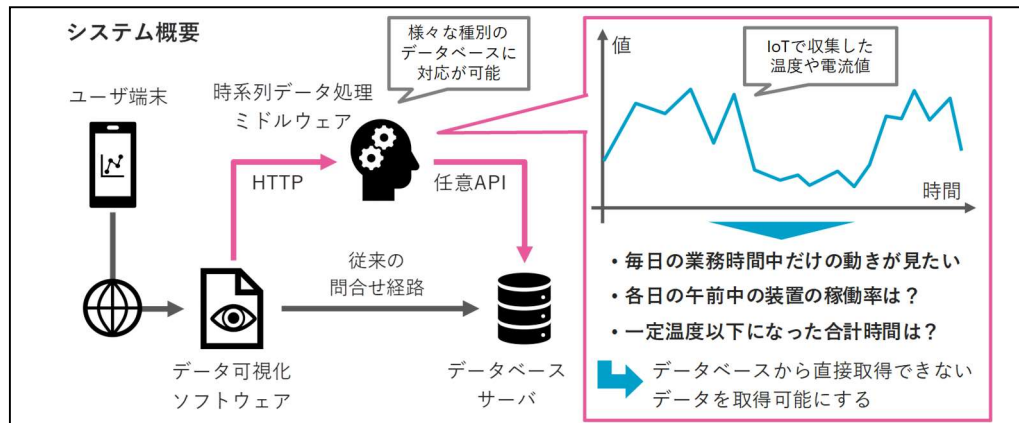


図 1 全体構成

2.2 クエリ生成と補完

ユーザが指定した日付と時間の範囲から連続しない複数の時間帯のデータを抽出するには、複数の不連続な時間区間に対応できる効率的な命令文(クエリ)生成機構が必要となる。本研究では、指定された日付範囲から生成した日付集合 D と時刻範囲の集合 T を組み合わせ、連続した時間帯を表す集合 $W (= D \times T)$ を形成し、離散的な時間指定に対応したクエリを自動生成した。生成したクエリを用いてデータベースからデータを取得し、欠損値を線形補完によって補完する。必要であれば、補完済みのデータに対して統計計算処理と時間集約処理を行い、断続的な時系列データから実用的な速度でデータを抽出・整形することが可能となる。

3 実証試験および成果活用

3.1 つながる工場テストベッドでの実証試験と活用事例の作成

「つながる工場テストベッド事業」で設置した温度センサと電流センサを用い、図 2 研究成果の活用事例を作成した。事例では基準温度を外れた合計時間、装置稼働時間、業務時間内の装置稼働率等を例示した。本事業では工業技術センター内に取り付けたセンサデータを可視化するウェブサイトを一覧公開しており、本研究成果も併せて掲載することで、広く周知できるとともに、実際の現場での活用に近い具体例として紹介が可能である。

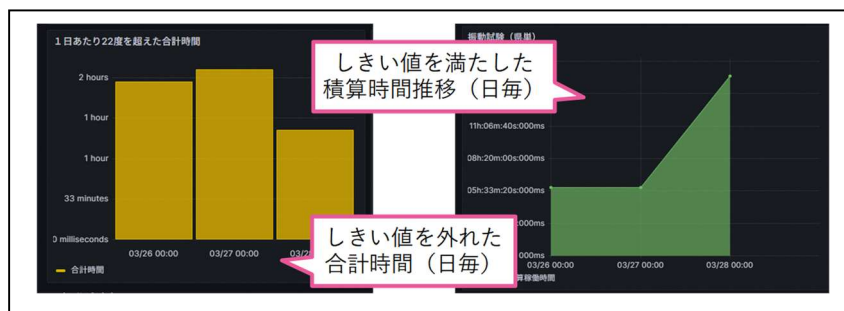


図 2 テストベッドでの表示例

3.2 成果活用

研究成果を用いて、IoT 端末で収集した温度データに適用した。果樹の開花を予測するためには一定温度以下になった合計時間が重要であるが、従来は収集したデータを毎日約 30 分かけて手作業で加工しており、計算ミスが発生することもあった。企業との実証試験（図 3）では、温度積算時間や一定温度以下の合計時間を正確に数秒で表示できることを確認した。また、正確なデータを活用できるため、測定誤差を見込んで確保していた余分な日数を削減でき、果樹の商品化に要する期間も 1 週間程度短縮できる可能性が示唆された。



図 3 成果活用例

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) データ抽出用のミドルウェアを作成し、断続的なデータ抽出や時間に関する計算を簡単に実現できる仕組みを構築した。
- 2) 指定した時間のみのデータ抽出に加え、しきい値を基にした時間計算手法と前方補間を組み合わせ、柔軟な時間計算、数値計算の出力を実現した。
- 3) IoT で一般によく利用されているデータベースと表示系ソフトウェアと連携可能なミドルウェアを作成した。
- 4) 「つながる工場テストベッド事業」で収集した温度データおよび電流データを使い、研究成果の活用例を作成した。
- 5) 研究成果を用いて企業と実証試験を実施し、既存の手作業での手法に比べて省力化と計算ミスの防止に効果があることを確認した。

回路シミュレーションを用いた CDN 設計技術確立

【令和 5～6 年度技術開発改善研究】

工業技術センター 技術強化支援部 ○村山裕紀 近尚之 叶内剛広

1 緒 言

電子機器は、周辺で動作する別な電子機器から発生する電磁ノイズによって誤動作しないよう、電磁ノイズに対する耐性が求められる。耐性評価試験の 1 つである伝導イミュニティ試験では、結合減結合回路網（CDN : Coupling Decoupling Network）を用いて電源や通信線に対して電磁ノイズを重畳させ製品の耐性を評価する。CDN は、配線や端子形状によって回路構成が異なり多種多様なため、すべてを揃えるのは費用的に困難である。一方で、CDN は受動部品のみで構成されているため、設計方針が確立されれば自作することが可能と考えられる。そこで本研究では、県内企業が求める試験項目の整備と今後の要求への対応のため、回路シミュレーションを用いた CDN 設計技術の確立と CDN の拡充を実施する。

2 回路シミュレーションを用いた CDN 設計方法検討

2.1 CDN シミュレーションモデルの構築方法検討

CDN 設計用の回路シミュレーションモデルを構築するため、市販の CDN を対象としてモデル構築方法を検討した。市販の CDN に使用されている回路部品のインピーダンスを測定し、それぞれの部品の等価回路モデルを作成した。続いて、部品の等価回路モデルを統合して CDN 評価用回路シミュレーションモデルを構築し、CDN の主要特性であるコモンモードインピーダンスについて解析結果と実測結果を比較し、モデルの評価を行った。

2.2 回路シミュレーションを用いた CDN の設計・試作・評価

構築した回路シミュレーションモデルを用いて三相電源線用 CDN と同軸線用 CDN を設計した。回路構成は国際規格 IEC61000-4-6 に準拠し、コモンモードインピーダンスが規格内となるような回路部品を選定した。設計した CDN を試作し、コモンモードインピーダンスを評価した。最後に、工業技術センター内の伝導イミュニティ試験システムにて CDN を実使用した場合のノイズ出力特性を評価した。本要旨では同軸線用 CDN の結果のみ掲載する。

3 実験結果および考察

3.1 CDN シミュレーションモデルの構築法検討

図 1 に、分解調査した単相電源線用の CDN を示す。CDN は AE ポートと EUT ポートを有しており、ポート間で電力や通信信号が伝送される。このポート間の配線に対して RF ポートから電磁ノイズを重畳させて耐性を評価する。CDN 内部の部品を取り外し、VNA にてインピーダンスを測定した。測定周波数は、伝導イミュニティ試験の周波数範囲を含む 10 kHz ～ 100 MHz とした。測定した素子の特性を図 2 に示す。本研究では、設計に使用可能な回路シミュレーションモデルの構築を目指しているため、それぞれの部品の等価回路モデルを作成した。等価回路化した部品モデルを結合して CDN のシミュレーションモデルを構築した（図 3）。図 3 のシミュレーションモデルで解析したコモンモードインピーダンスについて、実測結果と比較した結果を図 4 に示す。図 4 から、非常によく特性が一致しており、モデルの構築方法が妥当であることが分かった。



図 1 分解調査した CDN

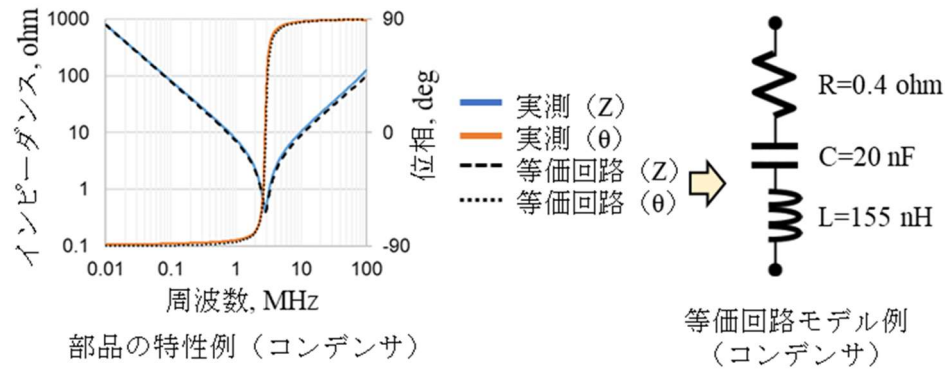


図 2 CDN 部品の特性評価と等価回路化 (一例)

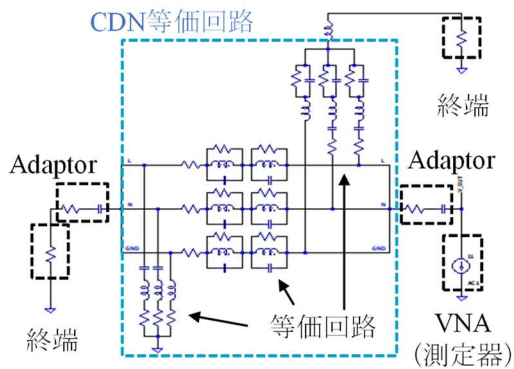


図 3 市販 CDN のシミュレーションモデル

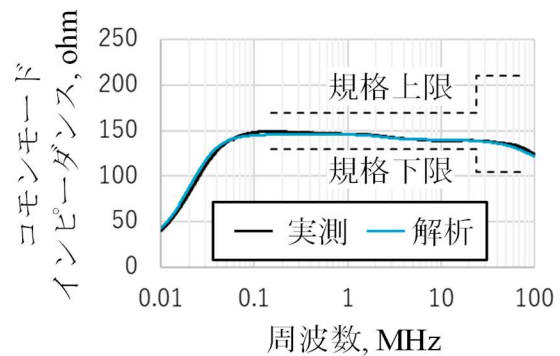


図 4 実測, 解析結果比較

3.2 回路シミュレーションを用いた CDN の設計・試作・評価

3.1 の方法で同軸線用 CDN の設計用シミュレーションモデルを構築した。当該モデルを用いて CDN の設計と試作を行った。試作した CDN のコモンモードインピーダンス特性を図 5 に、実使用を想定したノイズ出力特性の評価結果を図 6 に示す。図 5 から、試作した CDN は設計時のシミュレーション値とほぼ同等の特性であり、かつ国際規格に準拠する特性であることが分かった。また、図 6 からノイズ出力特性は構造に近い市販の CDN や手計算で求めた出力特性の理論値とほぼ同等であり、十分実使用可能な特性であることが分かった。

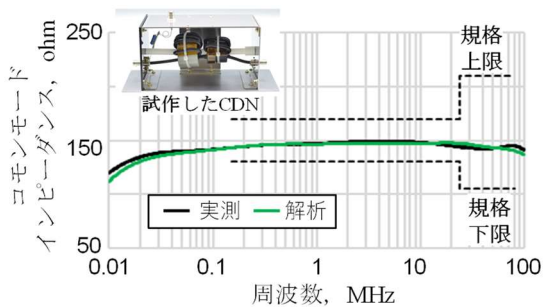


図 5 試作した CDN の特性評価

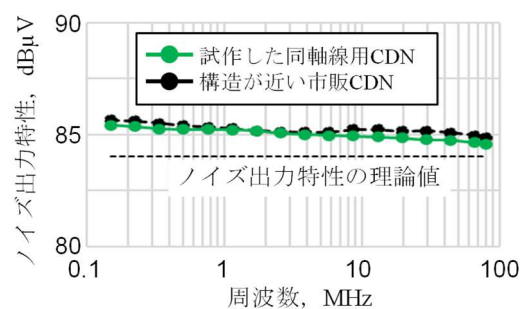


図 6 ノイズ出力特性評価

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) CDN 設計用回路シミュレーションモデルの構築方法を確立した。
- 2) シミュレーションを用いて設計した CDN は実使用可能な特性であることが分かった。

厚膜フォトレジストの発泡対策

【令和6年度トライアル共同研究】

工業技術センター 新価値創出支援部 ○吉田一樹 山田直也 加藤睦人
置賜試験場 機電技術部 矢作徹

1 緒 言

フォトリソグラフィ(Photolithography)は感光性樹脂溶液(フォトレジスト: Photoresist)を基板平面上に塗布し、任意の箇所にフォトレジストが反応する波長を含んだ光を照射して部分的に薬液に溶解するような化学変化を引き起こし、現像液に浸漬することでパターンを形成する技術である。フォトレジストは用途によって粘度や組成が異なり、基板への塗布条件によって膜厚が変化する。

厚膜フォトレジストは高粘度で基板上に数十 μm の厚膜を形成可能であることから、めっきやドライエッチング時のマスク、3次元立体形状(曲面、多段構造等)創生に用いられている。基板上にレジストを塗布するためにはスピncコート法が一般的に用いられる。塗布後、フォトレジストを膜として安定させるために基板を加熱して溶媒を揮発させる処理(プリベーク)を行い、露光機へと基板をセットして光を照射し、その後現像を行うのが基本的なフォトリソグラフィプロセスである。

本研究では、紫外線と反応してアルカリ性溶液に可溶になるノボラック系ポジ型フォトレジストを使用した。ノボラック系フォトレジストは光と反応する際に窒素(N_2)ガスを発生させるがフォトレジスト塗布後のプリベーク工程が不十分な場合、膜中に残った残留溶媒によって N_2 ガスが吸着されてしまう¹⁾。厚膜フォトレジストにおいては基板上に塗布されるフォトレジストの体積が大きいことから膜中の溶媒量も多く、露光時に発生する N_2 ガスの量も多くなるためプリベークが不十分な場合に膜全体が泡立ってしまうことがある(図1)。本研究では厚膜フォトレジストを塗布した後のプリベーク温度と時間に伴うサンプルの重量変化から膜中の残留溶媒量の飽和を評価し、露光時のフォトレジスト発泡低減条件を検討した結果を報告する。

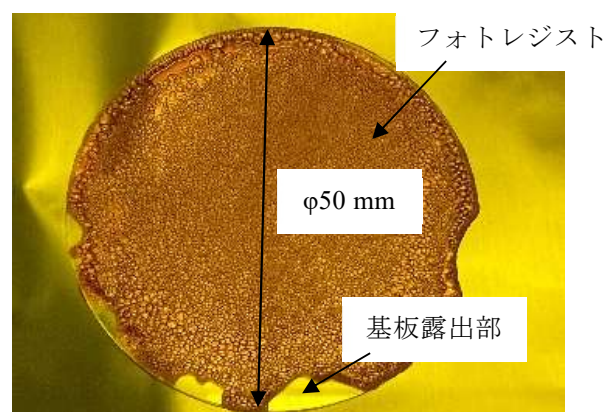


図1 露光後、発泡したフォトレジスト
(PMER P-HA1300 PM, 30 μm , プリベーク無)

2 実験方法

2.1 フォトレジスト塗布

本研究では厚膜フォトレジストとしてノボラック系ポジ型フォトレジスト AZP4620 (メルクエレクトロニクス)と PMER P-HA1300 PM (東京応化工業)を使用して実験を行った。また基板として直径 50mm, 厚さ 0.5mm の合成石英を使用し, SPM 洗浄, 超純水による流水洗浄を行い, 有機不純物および付着物を除去した。洗浄後の基板は水分除去のために 100 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで 10 分間加熱した。加熱乾燥後基板上にスピncコート法を用いてフォトレジストを塗布した。各フォトレジストのスピncコート条件(タイムチャート)を図2, 3に示す。基板を台座へとセットし, それぞれのフォトレジストを全体に滴下後回転をスタートさせた。AZP4620 は厚膜にするためにスピncコート後 100 $^{\circ}\text{C}$, 10 分の仮ベークを実施し, 2 層目を重ね塗布した。

2.2 残留溶媒評価方法

スピncコートしたフォトレジストの残留溶媒量をサンプルの重量変化によって評価した。スピncコート前の基板重量を電子天秤にて測定後, フォトレジストをスピncコートし, 重量を再測定, 基

板重量を差し引くことでフォトレジストの重量を算出した。溶媒が揮発し残留溶媒が少なくなるほどにフォトレジストの重量は小さくなっていくと考えられる。

プリベークにはホットプレートを使用し、温度は 110℃ または 120℃ として実験を行った。ベーク時間は 10, 20, 30, 60 分とし、時間条件ごとに基板を準備した。所定の時間経過後、重量を測定してプリベーク前の状態からのフォトレジスト

重量減少割合を算出した。重量減少割合はプリベーク開始前のフォトレジスト重量を基準として減少した重量比率（％）を表したものである。溶媒の揮発量が多いほど大きな値となる。

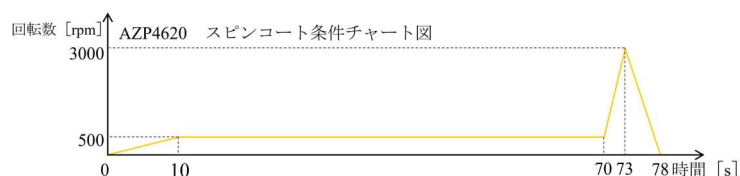


図 2 AZP4620 スピンコート条件

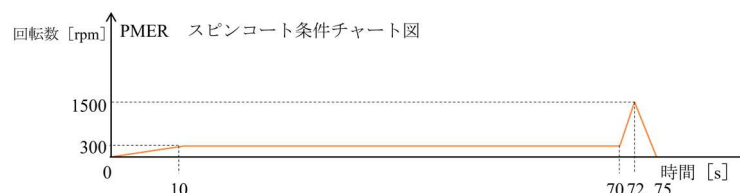


図 3 PMER P-HA1300 PM スピンコート条件

3 実験結果および考察

図 4 に AZP4620 を塗布した基板のプリベーク温度ごとの時間に対するフォトレジスト重量減少割合を示す。縦軸が重量減少割合、横軸はプリベーク時間である。図 4 よりプリベーク温度 110℃ では 20 分以降、120℃ では 30 分以降で重量減少割合が飽和する傾向が見られた。

同様に図 5 に PMER の残留溶媒評価結果を示す。プリベーク温度 110℃ では飽和傾向が見られず、120℃ において 30 分以降で飽和傾向が見られた。110℃ のサンプルはプリベークによる硬化が不十分であったために実験途中の搬送過程でフォトレジストが実験器具に付着、剥離したことで重量が正確に測定できなかったことが予想される。

以上の結果から AZP4620 では 110℃、20 分以上、PMER では 120℃、30 分以上のプリベークを行うことで残留溶媒が十分に揮発することが示された。

上記の結果をもとにプリベークを実施し、露光、現像を行ったところフォトレジストは発泡せず、目的のパターンを形成することができた。

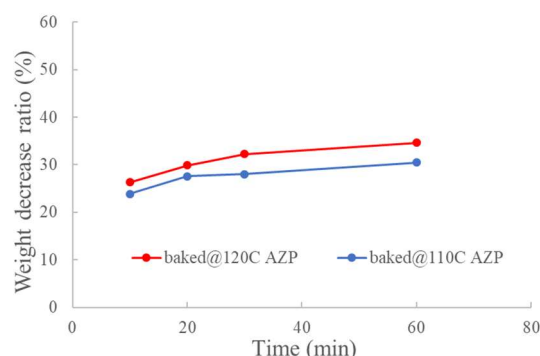


図 4 AZP4620 プリベーク時間と重量減少率

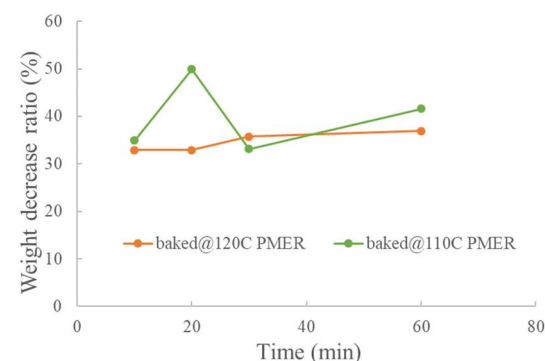


図 5 PMER P-HA1300 PM プリベーク時間と重量減少率

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) フォトレジストスピンコート後の重量変化を測定し、残留溶媒量の変化を評価可能である。
- 2) 厚膜フォトレジスト AZP4620, PMER P-HA1300 PM のフォトリソグラフィプロセスにおいてプリベーク条件を調整することで発泡が低減され、パターン形成が可能となった。

文 献

- 1) 扇子義久, 関口淳: 電子情報通信学会論文誌 C, Vol.J86-C, No.12, pp.1350-1359

セルロースナノファイバ複合材料を感応膜に用いた フレキシブルセンサの開発

【令和3～5年度環境・エネルギー関連技術研究開発事業】

工業技術センター 新価値創出支援部 ○加藤睦人 山田直也 吉田一樹
置賜試験場 機電技術部 矢作徹
東北大学工学研究科 田中秀治

1 緒 言

セルロースナノファイバ（CNF）は、植物繊維を構成するセルロースから製造される低環境負荷なバイオマス材料として注目されている。一方、CNFが有する柔軟性、大きな比表面積と分子鎖に存在する官能基の化学修飾性に着目すると、CNFのセンサ材料への応用が期待される。本研究では、CNFを感応膜に用いたガスセンサの開発を目指し、櫛歯電極にCNF感応膜及びパラジウム金属複合化CNF感応膜を被覆したガスセンサの湿度及び H_2 に対する応答性を確認した。更に、CNFの柔軟性を活かし、印刷技術によってフレキシブルセンサを作製したので報告する。

2 実験方法

2.1 櫛歯電極型 CNF 湿度センサの作製

櫛歯電極型センサはMEMSプロセスによって作製した。熱酸化膜付きSiウェーハ表面に、スパッタリング及びフォトリソグラフィによってTi/Auの櫛歯電極を形成した。ウェーハからダイシングにより切り出したチップをセラミックパッケージに固定したのち、ワイヤーボンディングによって配線を行い、櫛歯電極型センサを作製した。図1に作製したセンサの外観を示す。櫛歯電極部に0.5wt%のTEMPO酸化CNF水溶液（日本製紙製・セレンピアTC-02X）を3 μ L滴下した後、60°Cで20分間乾燥させることでCNF湿度センサを作製した。飽和塩法により恒湿雰囲気にした容器中にCNF湿度センサを入れ、湿度に対するセンサのインピーダンス応答を測定した。

2.2 金属微粒子複合アセチル化CNFの調製とCNFガスセンサの作製

CNFに H_2 に対する感受性を付与するため、CNFとPdの複合化を行った。はじめに0.5wt%のCNF水溶液20 mLに2 mM PdCl₂水溶液を6 mL添加した後、0.1 M L-アスコルビン酸0.24 mLを添加して10分間攪拌し、Pd微粒子を生成させた。次に、(CH₃CO)₂O 0.12 mL及び濃H₂SO₄ 0.1 mLを添加して30分間攪拌し、アセチル化処理を行った。生成物を遠心分離及びデカンテーションにより洗浄し、Pd金属微粒子複合アセチル化CNFを得た。図2に作製した複合アセチル化CNFのSEM像を示す。アセチル化CNFの網状組織中に、粒径数nm～10 nm程度のPd微粒子が析出していることがわかる。複合アセチル化CNF溶液を櫛歯電極型センサの櫛歯部に滴下し、60°Cで20分間乾燥させてガス感応膜を形成した。作製したCNFガスセンサにN₂と希釈したH₂とを交互に吹き付け、インピーダンス変化を測定した。

2.3 フレキシブルセンサの作製

TEMPO酸化CNF及び2.2において調製した金属微粒子複合アセチル化CNFを感応膜に用いたフレキシブルセンサを試作した。ポリイミドフィルムにTi/Auをスパッタリングによって製膜した

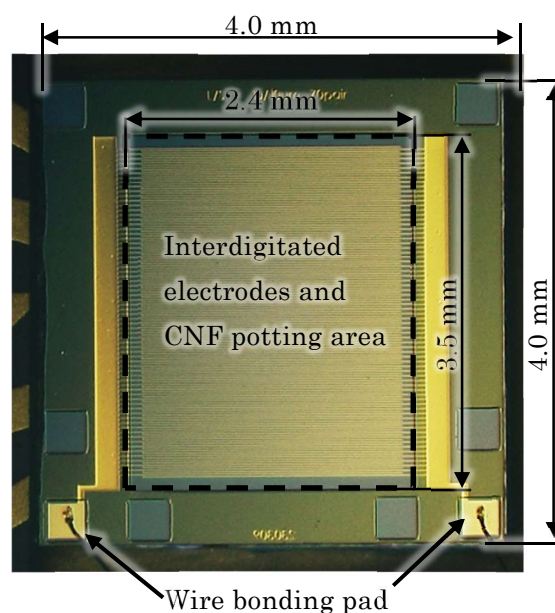


図1 櫛歯電極型センサ外観

後、フォトリソグラフィ及びエッチングにより複数の櫛歯電極を形成した。各櫛歯電極部に 0.5wt%の TEMPO 酸化 CNF 水溶液及び Pd 金属微粒子複合アセチル化 CNF 溶液を、ステンシルマスクを介して塗布した後、乾燥させてガス感応膜を形成した。得られたセンサを $\phi 10$ mm の丸棒に巻き付け、感応膜の割れ・剥離を確認した。

3 実験結果および考察

3.1 CNF 湿度センサの湿度応答特性

図 3 に、CNF 湿度センサを相対湿度 33%と 85%の雰囲気中に 5 分おきに繰り返し曝露した際の周波数 1 kHz におけるインピーダンス変化を示す。センサのインピーダンスは、相対湿度 33%では約 1 M Ω 、相対湿度 85%では約 1 k Ω を示している。またインピーダンス変化を参照用の市販センサ（Bosch Sensortec 製 BME280）の出力波形と比較すると、定常に至るまでの時間は異なるが、湿度変化時のセンサ出力の応答速度は市販のセンサとほぼ同等である。

3.2 金属微粒子複合アセチル化 CNF ガスセンサの H₂ ガス応答

図 4 に、CNF ガスセンサに 10 vol.%に希釈した H₂を 1 秒ずつ吹き付けた際の周波数 1 kHz におけるインピーダンス変化を示す。センサに H₂ガスを吹き付けるたびにインピーダンスが 700 k Ω から 1.1 MHz へ高くなっていることがわかる。金属 Pd は H₂を吸蔵するが、その際に電気抵抗や体積が増加する。そのため、本センサでも感応膜中の Pd 微粒子に対して H₂が作用し、インピーダンスが変化したと考えられる。

3.3 フレキシブルセンサの作製

図 5 はポリイミドフィルムに作製した CNF マルチフレキシブルセンサの外観である。TEMPO 酸化 CNF、アセチル化 CNF 及び金属微粒子複合アセチル化 CNF のいずれの膜も、曲率半径 10 mm に屈曲しても剥がれず十分な耐久性を有することがわかる。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) TEMPO 酸化 CNF を感応膜に用いたセンサは、相対湿度 33%から 85%の変化に対して 3 桁のインピーダンス変化を示した。
- 2) Pd 金属微粒子複合アセチル化 CNF ガスセンサでは、10 vol.%の H₂への暴露に対し約 50%のインピーダンスの増加が検出された。
- 3) ポリイミドフィルム上に印刷によって CNF 感応膜が形成されたフレキシブルセンサは、屈曲に対しても感応膜が剥がれず、十分な耐久性を有することがわかった。

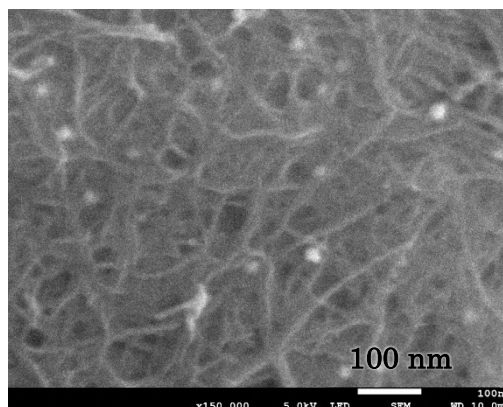


図 2 Pd 金属微粒子複合アセチル化 CNF の SEM 像

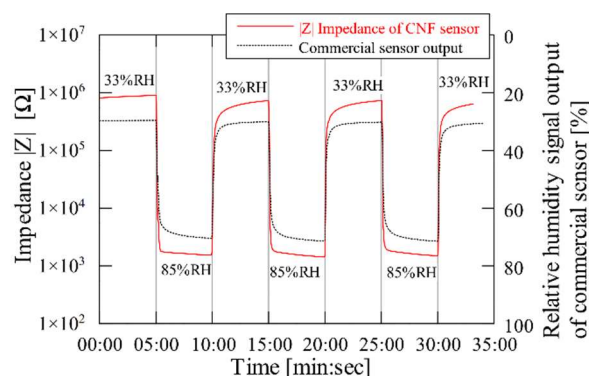


図 3 相対湿度 33%及び 85%に繰り返し曝露した際の CNF 湿度センサのインピーダンス変化

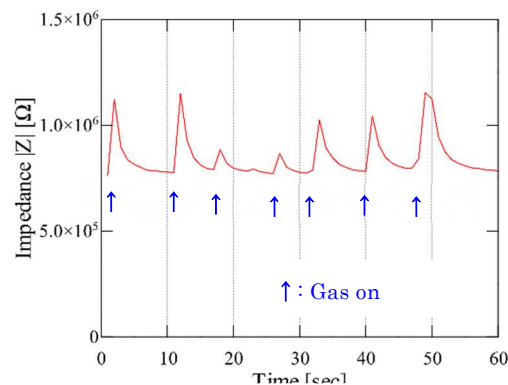


図 4 10 vol.% H₂に対する CNF ガスセンサのインピーダンス変化

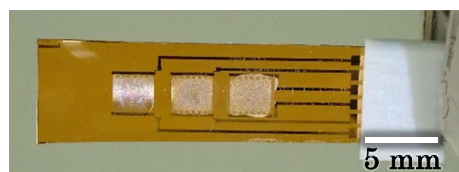


図 5 曲げ試験後のフレキシブルセンサ外観
(左から TEMPO 酸化 CNF, アセチル化 CNF, Pd 微粒子複合アセチル化 CNF を塗布)

第 88 回 研究・成果発表会講演要旨集（2025 年 7 月）

編集発行 山形県工業技術センター 研究企画部

〒990-2473 山形市松栄 2 丁目 2 番 1 号

TEL (023) 644-3222

FAX (023) 644-3228
