

平成16年度

(第18回)

若い研究者を育てる会研究発表会

研究論文集

平成17年3月11日(金)

於：名鉄トヤマホテル

若い研究者を育てる会

The Educational Society for Young Research Workers of Technology, in TOYAMA

本書は下記の研究機関の指導のもとに作成された。

記

富 山 県 工 業 技 術 セ ン タ ー

富 山 大 学 工 学 部

富 山 県 立 大 学 工 学 部

富 山 医 科 薬 科 大 学

ご あ い さ つ

会長 齊藤 恵三

20世紀は、「戦争の世紀」であったと考える。1904年に始まった日露戦争から二度の世界大戦、地域紛争、民族紛争に至るまで戦火はやむことなく現在も続いている。

さまざまな産業技術の進歩は私たちの生活環境をより豊かで便利なものにして来た。しかし、便利になった反面、化石燃料と言われる石油や石炭などのエネルギーを大量に消費してしまった結果、酸性雨や炭酸ガスによる地球の温暖化やオゾン層の破壊といった地球規模の環境破壊を起こしている。これ以上の環境破壊を起こさないためにも化石燃料に替わる新しく、クリーンなエネルギーの開発が急がれている。新しい時代を生きていく私たちがだれも平等にもっと豊かで便利な生活環境を作っていけるようなさまざまな産業技術の研究開発が求められている。



昭和60年度に県内の企業経営者有志の間で自社の研究人材の育成をはかるため、「若い研究者を育てる会」を発足させた。県工業技術センターや大学の教官等の指導をいただき、昭和62年度に第1回の研究発表がされてから、今回で18回目の発表となります。

各企業で研究開発の実践部隊として活躍している若い研究者が種々の研究課題と取り組み、その成果を大学の諸先生方や県工業技術センター、富山県新世紀産業機構のお力添えをいただき、「研究論文集」に纏め上げることができましたことに深く感謝申し上げますとともに、今後も変わらぬご支援をお願い申し上げます。

研究の概要

本書は、『若い研究者を育てる会』に参加する企業（会員企業数14社）の研究者が7つの研究課題とグループを定め、平成16年5月から富山県工業技術センターにおいて、7グループ（7テーマ）が実施してきた研究の成果をまとめたものである。なお、7テーマの内1テーマについては、富山大学工学部が研究指導協力を行った。ここでは、今年度実施した7テーマの研究概要を論文集掲載順に述べる。

富山県工業技術センター中央研究所 工学博士 高林 外広

①「大型色素増感太陽電池の開発」の研究グループ（参加企業1社）では、反応性スパッタリング法によって特殊柱状構造の酸化チタンを成膜し色素増感太陽電池の大型化・高光電変換効率化・フレキシブル化について検討したところ、(1) 堆積した酸化チタン膜はアナターゼ型で熱処理が無しで結晶化する、(2) 柱状酸化チタンにバッファードフッ酸で15秒のエッチングを行うと光電変換効率が54%増加した、(3) 膜厚 $1.6\mu\text{m}$ の時に単位膜あたりのラフネス・ファクター91を示した、(4) 膜厚が $4.1\mu\text{m}$ の時に光電変換効率は最大となる、(5) 膜厚 $8.9\mu\text{m}$ 色素溶液浸漬時間6hr のとき最大光電変換効率2.9%であるなどの成果が得られた。



富山県工業技術センター機械電子研究所 工学博士 角崎 雅博

②「交流法を用いたバイオセンサの開発」の研究グループ（参加企業3社）では、ヒトの健康に関する多くの生体情報が詰め込まれたDNAやタンパク質、血液などを調べることにより、種々の疾患検査が可能かつ安価で短時間に分析可能なバイオセンサの開発を行った。その結果、(1)交流インピーダンス法をバイオセンサに適用することが有効である、(2)抗原-抗体反応の検出に適用したところ高感度で目的物質の抗原を検出できる、(3)DNAにも適用したところ精度よくハイブリダイゼーションを見分けることができる、(4)微小なインピーダンス変化をリアルタイムでトレースできる簡易型交流インピーダンス測定システムを開発した、などの成果を得た。



富山県工業技術センター機械電子研究所 工学博士 二口 友昭

③「インクジェット用機能性インクの開発」の研究グループ（参加企業1社）では、誘電体材料としてBaTiO₃を用いたインクを作製し、市販のパソコン用インクジェットプリンタ及び専用インクジェットプリンティングシステムを用いて、膜パターン形成について検討したところ、(1)インク作製の溶媒は適度な粘度を持ちヘッドからの吐出状態が良好であったBCAが、分散剤は攪拌後沈降しにくく分散状態が良いエステル系分散剤が優れている、(2)専用インクジェットプリンティングシステムでは線幅200 μm 程度のパターンニングが可能でありBaTiO₃濃度10wt%インク1回の印刷で0.4 μm の膜厚が得られる、(3)BaTiO₃インクの焼成は1000°Cで行うことで密な膜が得られること、などの知見を得た。



富山県工業技術センター 工学博士 谷野 克巳

④「小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発」の研究グループ（参加企業2社）では、電解改質型燃料電池の出力向上を目的として、各種炭化水素燃料の改質特性の調査と電解質膜特性改善に検討を加え、電解改質型燃料電池セルを試作した。その結果、(1)メタノール水溶液の電解改質において、3mol%以上では濃度による改質特性の変化は見られなかった。ホルマリンの電解改質では濃度が高いほど改質特性が向上し、15%ホルマリンではメタノールより良い特性を示した、(2)試作した電解改質型燃料電池システムは自律的に動作し、外部出力が得られることを確認したが、今回試作した電解改質型燃料電池から得られた出力は7mW/cm²程度であり、実用的に応用するには、なお数倍の電力密度が必要と考えられる、などの成果を得た。



富山大学工学部 工学博士 丹保 豊和

⑤「薄膜超低温特性抵抗器の開発(2)」の研究グループ(参加企業1社)では、昨年度に引き続き低温特性を持つ薄膜抵抗器の開発を目指し、今年度は抵抗体材料と基板との熱膨張係数の違いが抵抗器の温度係数に与える影響を解明し薄膜の改善を試みた。具体的には薄膜抵抗器材料としてNiCrを用い、基板としてNiCrの熱膨張係数に近いアルミナ、そして熱膨張係数の差が大きい石英ガラスを用いた。作製法としてRFスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法を用い、平坦性の異なる3種類のアルミナ基板を用い、アニーリングによる温度特性の改善を試みた。その結果、膜質が同じであれば熱応力の小さい組み合わせで低温特性抵抗器が作製できることを理論的にも実験的にも証明することができた。また基板の平坦性、薄膜の膜質、アニーリングも重要な因子である、などの知見を得た。



富山県工業技術センター中央研究所 工学博士 藤城 敏史

⑥「環境適応型インテリジェント窓の開発」の研究グループ(参加企業1社)では、エアコンなどの機器と連携して総合的なエネルギー管理と防犯性能の向上も可能なホームオートメーションシステムの開発を目指し、家電機器との連携可能なエコーネット規格に準拠し、室内外の温度環境によって窓の開閉を制御するシステムの開発を行った。その結果、(1) Javaを用いた外部機器とのデータ入出力制御の手法を習得し、温度の自動計測と窓の自動開閉を行うシステムを構築した、(2) ロータリエンコーダを用いて窓開度を検出する機構の設計と製作を行い、センサ応用機器を開発した、(3) エコーネット対応の通信により、複数のシステムが協調運転するしくみを構築した、などの成果が得られた。



富山県工業技術センター機械電子研究所 工学博士 佐山 利彦

⑦「高摩擦係数材料の研究(3)」の研究グループ(参加企業1社)では、自動車の駆動系部品における軽量化、高耐久性に対するニーズを背景とし、マニュアルトランスミッションの歯車式減速機に使用されているシンクロナイザーリングの内径摩擦面に形成する高摩擦係数材料の開発に取り組んできた。今回は、高摩擦係数化に有効であると考えられる気孔に着目し、気孔を有する摩擦材の作成方法、および気孔が動摩擦特性に及ぼす影響について検討し、(1) 充填率を減少させると、摩擦材の気孔率を増加させることが可能である、(2) 発泡剤を添加した摩擦材は、充填率を変えることで気孔率を制御することが可能である、(3) 気孔を形成した摩擦材が高い動摩擦係数を有するためには、方向性を持たない塊状鉱物を配合することが有効である、などの知見を得た。



以上、本書は7つの独立した研究課題と結果から構成されているが、これらの研究は必ずしも完成されたものではなく、今後も本会もしくはそれぞれの企業などにおいて、継続して研究を進めていく必要があるものと考えている。過去18年間で実施した115テーマの成果はすでに関連学会で発表、もしくは今年中に発表を予定している。

また、本研究で得られた成果の内、幾つかのものは企業化されており、更に、過去に実施したロボット技術などは生産ラインの自動化などに応用されている。従って、これらの研究を遂行する過程で得られた様々な成果は、本会会員企業ならびに本県産業の科学技術力、工業技術力向上と発展などのために十分に役立つものであることを確信している。

なお、本会の研究を推進するにあたり、内外の方々より多大なご助力、ご助言を賜ったことに対しまして、深く感謝の意を表します。

(谷野記) 平成17年3月

研究グループの構成

I. 大型色素増感太陽電池の開発グループ

研究担当者 廣田 和也 (㈱タカギセイコー)
☆○高林 外広 (工業技術センター中央研究所)
本保 栄治 (工業技術センター中央研究所)
山崎 茂一 (工業技術センター中央研究所)
谷野 克巳 (工業技術センター)

II. 交流法を用いたバイオセンサの開発グループ

研究担当者 米澤 久恵 (コーセル㈱)
深沢 正樹 (立山マシン㈱)
宝泉 重徳 (東洋化工㈱)
碓井 洋平 (立山科学工業㈱)
牧村めぐみ (工業技術センター機械電子研)
○横山 義之 (工業技術センター機械電子研)
清水 孝晃 (工業技術センター機械電子研)
寺澤 孝志 (工業技術センター機械電子研)
藤城 敏史 (工業技術センター中央研究所)
谷野 克巳 (工業技術センター)
赤城 良教 (富山県新世紀産業機構)
☆角崎 雅博 (工業技術センター機械電子研)

III. インクジェット用機能性インクの開発グループ

研究担当者 松田 杏子 (立山科学工業㈱)
○坂井 雄一 (工業技術センター機械電子研)
氷見 清和 (工業技術センター中央研究所)
☆二口 友昭 (工業技術センター機械電子研)

IV. 小型燃料改質機を用いた燃料電池の開発グループ

研究担当者 澤田 篤宏 (コーセル㈱)
石見 雅美 (㈱斉藤製作所)
○関口 徳朗 (工業技術センター機械電子研)
山崎 茂一 (工業技術センター中央研究所)
清水 孝晃 (工業技術センター機械電子研)
角崎 雅博 (工業技術センター機械電子研)
☆谷野 克巳 (工業技術センター)

V. 薄膜超低温特性抵抗器（Ⅱ）の開発グループ

研究担当者 桑原 大輔（北陸電気工業㈱）
○岩坪 聡（工業技術センター中央研究所）
清水 孝晃（工業技術センター機械電子研）
谷野 克巳（工業技術センター）
☆丹保 豊和（富山大学工学部）

VI. 環境適応型インテリジェント窓の開発グループ

研究担当者 堀 剛文（立山アルミニウム工業㈱）
松田 力（立山アルミニウム工業㈱）
○塚本 吉俊（工業技術センター中央研究所）
釣谷 浩之（工業技術センター中央研究所）
浦上 晃（工業技術センター中央研究所）
☆藤城 敏史（工業技術センター中央研究所）

VII. 高摩擦係数材料の研究（3）グループ

研究担当者 上田 修一（田中精密工業㈱）
○森本 英樹（工業技術センター中央研究所）
杉森 博（工業技術センター機械電子研）
金丸 亮二（工業技術センター生活工学研）
早苗 徳光（工業技術センター生活工学研）
上野 実（工業技術センター機械電子研）
山岸 英樹（工業技術センター中央研究所）
谷野 克巳（工業技術センター）
☆佐山 利彦（工業技術センター機械電子研）

註：各グループ中、企業名は50音順
○印は各研究グループのチーフ
☆印は研究幹事

目 次

I. 大型色素増感太陽電池の開発	1
1. 緒 言	1
2. 色素増感太陽電池の構造と動作原理	1
3. 実験方法	2
4. 実験結果及び考察	3
5. 今後の課題	6
6. 結 言	6
II. 交流法を用いたバイオセンサの開発	7
1. 緒 言	7
2. バイオセンサの概要	7
3. 交流インピーダンス法の概要	8
4. 実験方法	9
5. 結果と考察	11
6. 結 言	12
III. インクジェット用機能性インクの開発	13
1. 緒 言	13
2. 実験方法	13
3. 実験結果	14
4. 結 言	18
IV. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発	19
1. 緒 言	19
2. 電解改質実験	19
3. 電解改質型燃料電池の試作	23
4. 結 言	24

V. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発 (2)	2 5
1. 緒 言	2 5
2. 実験方法	2 5
3. 実験結果	2 6
4. 結 言	3 0
VI. 環境適応型インテリジェント窓の開発	3 1
1. 緒 言	3 1
2. 開発システムの概要	3 1
3. 通信実験	3 5
4. 結 言	3 6
VII. 高摩擦係数材料の研究 (3)	3 7
1. 緒 言	3 7
2. 研究方法	3 7
3. 研究結果	3 9
4. 結 言	4 2
○各研究グループの研究風景	付- 1
○「若い研究者を育てる会」18年間の研究活動の足跡	付- 8
○第11回『自作ミニチュアマシン・サッカーゲームコンテスト』の概要	付- 18
○会員企業および研究幹事名簿	付- 20
○入会申込書	付- 21

I. 大型色素増感太陽電池の開発

Development of the Large Area Dye-Sensitized Solar Cell

廣田 和也, 本保 栄治, 山崎 茂一, 谷野 克巳, 高林 外広

HIROTA Kazuya, HONBO Eiji, YAMAZAKI Shigekazu, TANINO Katsumi, TAKABAYASI Sotohiro

abstract

The key technologies of the practical application of dye sensitized solar cell (DSC) are the high photoelectric conversion efficiency and using the flexible and light plastic substrate. Because the reactive sputtering is a non heating process, it's possible to deposit an anatase-type Titanium dioxide film on the plastics substrate.

We fabricated DSC using the columnar TiO₂ electrode deposited by the reactive sputtering method.

Main results of this study are shown in the following.

1. Maximum roughness factor per unit thickness is 91. It is larger than the value reported.
2. The photoelectric conversion efficiency increased in proportion to the film thickness to 4.1 microns film thickness.
3. There is the optimum time on the dipping in the dye solution. In 8.9 μ m film thickness and dye solution dipping time 6hr, the largest conversion efficiency of 2.9% was obtained.

1. 緒言

地球環境の悪化が心配される中、自然エネルギー特に太陽光エネルギーへの関心が高まり、太陽電池を始めとして様々な研究がなされている。しかし、太陽光発電において世界をリードする日本でさえ、発電量は 30 万 kW に過ぎず、全エネルギー消費量の 0.1%にも満たない状態で、まだまだ発展途上の段階であると言わざるを得ない。太陽電池が広く利用されていない一番の原因がコストの問題で、現状数百円/kWh 程度であるが、一般商用電力と対抗するためには数十円/kWh まで引き下げる必要がある。こうした背景において、1991 年に M. Grätzel らによって提案された「色素増感太陽電池」と呼ばれる新型太陽電池が注目されるようになった⁽¹⁾。

色素増感太陽電池は、シリコン半導体を使わずにヨウ素溶液を介した電気化学的なセル構造を持つのが特徴である。材料が安価であることと作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コストの太陽電池として多くの期待を集めている⁽²⁾。また、構造も非常にシンプルで、導電性ガラス基板上に堆積させた酸化チタン(TiO₂)電極と、同じく導電性ガラス基板の対極から構成され、電解質溶液の酸化還元反応を伴うことから“光合成”に例えられたりもする。しかし、光エネルギー光電変換効率は低くシリコン太陽電池にはまだ及ばない。論文上では 10% と言った値が M.Grätzel らにより報告されているが^{(3)~(6)}、ほとんどの報告では 7~8%が限度である。このような状況下での、色素増感太陽電池の用途拡大のためには、太陽電池セルのオールプラスチック化が必要不可欠とされている⁽⁶⁾。なぜなら、基板に樹脂フィルム

が使用できればコスト低減だけでなく、大面積化やフレキシブル化への対応が見込めるからである。

プラスチック基板上に酸化チタン電極を形成するためには、電着、ゾルゲル、水熱合成⁽⁷⁾等の手法がある。しかし、基板の加熱処理ができないため、酸化チタン電極と基板との密着性不足から、耐久性に問題があり、また酸化チタン粒間のネッキング不足のため、光電変換効率が低いのが現状である。

反応性スパッタリング法は、非加熱プロセスにより大面積基板上へ均一に膜を堆積できることが可能な工法であり、これにより微細な柱状構造をした比表面積の大きいアナターゼ型酸化チタンを成膜できる⁽⁸⁾。この膜は、他の手法に比べて基板との密着性が良く、さらに柱状成長しているため、粒子の場合に生じるネッキング不足という問題もない。従って、大面積でフレキシブル性を持ち、さらに高いエネルギー光電変換効率を併せ持った色素増感太陽電池の作製が期待される。

本研究では、反応性スパッタリング法によって、特殊柱状構造の酸化チタンを樹脂基板上に成膜し、色素増感太陽電池の大型化・高光電変換効率化・フレキシブル化について検討することとした。

2. 色素増感太陽電池の構造と動作原理

図 1 に色素増感太陽電池の模式図を示す。電極板 2 枚を張り合わせた非常にシンプルな構造となっている。一方は、透明導電膜の上に酸化チタンが堆積しそこに色素が吸着している。もう一方は、白金膜付き基板であり、両基板間にヨウ素電解質溶液を染み

込ませ、貼り合わせてある。

光照射から電流取り出しまでの過程を順に追うとつぎのようになる。

1. 酸化チタン側の基板電極に太陽光を照射
2. 酸化チタンに吸着している色素がその光を吸収し、電子とホールを発生する
3. 発生した電子は酸化チタンを通り、基板に伝わる
4. 電子は負荷を動かし、対極へと移動する
5. 対極へ移動した電子は電解質中の三ヨウ化物イオンを還元してヨウ化物イオンにする
6. 還元されたヨウ化物イオンは色素上に残されたホールと結合し、酸化されて再び三ヨウ化物イオンとなる
7. 1~6 を繰り返して電気が流れる

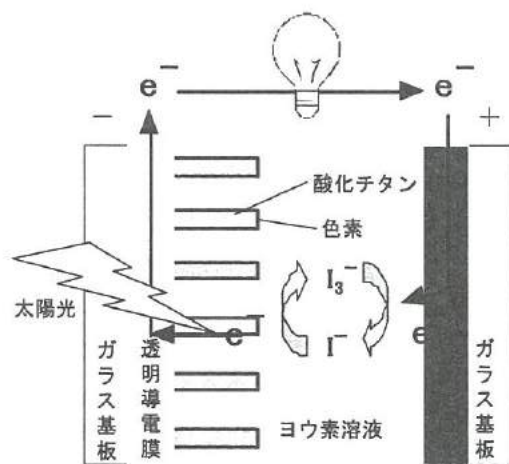


図1 色素増感太陽電池の構造

Fig.1 Schematic representation of dye-sensitized solar cell.

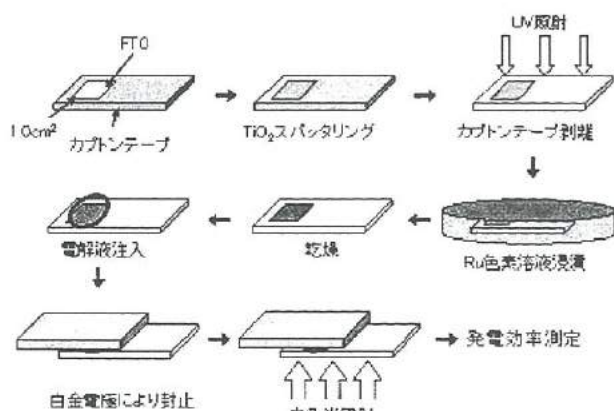


図2 実験手順

Fig.2 The experimental procedure.

3. 実験方法

図2は電極の作製から発電までのプロセスを示した概略図である。基板にはFTO（フッ素ドープ酸化スズ）膜付きガラスを用いた。まず始めに基板のアルコール洗浄を行い、カプトンテープにより電極面積1cm²をマスキングした後、反応性スパッタリング法による酸化チタンの成膜を行った。成膜後、カプトンテープを剥離し、十分に紫外線照射を行った。これは酸化チタンの光触媒性能による自己洗浄を目的としたものである。その後、Ru色素溶液に所定の時間、基板を浸漬させて、Ru色素を酸化チタン表面へ吸着させた。乾燥後、電解液（ヨウ素溶液）を注入し、対極（白金）による封止を行った後、模擬太陽光を酸化チタン電極側から照射して発電させた。

次に、各工程の詳細な手順及び評価方法について説明する。

< 3.1 > 反応性スパッタリング

図3に柱状酸化チタンの成膜に用いたインライン型ダブルカソードマグネトロンスパッタリング装置（ULVAC）の模式図を示す。チャンパー内には、Ti ターゲット 2 枚、Si ターゲット 2 枚（いずれも 1070×145mm）が設置してあり、2つのターゲットに20～30KHzの中周波の電力を供給しながら反応性スパッタリングを行う。ターゲット-基板間距離は140mmである。成膜条件は、トータル圧力1.12Pa、酸素分圧=60%、投入電力7.5kWとした。成膜中及び成膜後も外部からの基板加熱は行っていない。スパッタリング中、基板は100℃前後まで昇温することを確認している。成膜速度は120nm/hrで、膜厚はスパッタリング時間によって調整した。

Frequency:20~30KHz

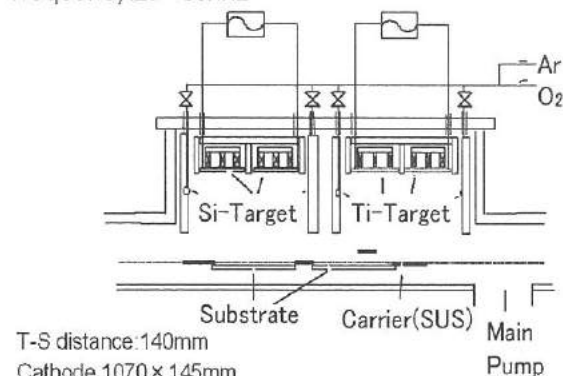


図3 反応性スパッタリング装置の構造

Fig.3 Schematic representation of sputtering system.

< 3.2 > エッチング

成膜した柱状酸化チタンの比表面積拡大を目的として、10%パフアードフッ酸（HF+NH₄）によるエッチング処理を行った。エッチング時間は0～60秒とした。

< 3.3 > 色素の吸着

色素にはルテニウム (Ru) 錯体 *cis*-di(thiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II)を用いた。ルテニウム錯体を乾燥エタノール中に 3×10^{-4} M 溶解させたものを Ru 色素溶液とした。浸漬時間は 12hr とした。

< 3.4 > ラフネス・ファクター

酸化チタン膜の表面積はラフネス・ファクターによって評価した。ラフネス・ファクターとは基板の単位面積 (1 cm²) に対する酸化チタン膜内部の実表面積の割合を表したものである。例えば、ラフネス・ファクター1000 とすると、1 cm² のセル中の酸化チタン膜の実表面積は 1000 cm² あることになる。つまり、ラフネス・ファクターが高いほど、色素吸着量が多いということであり、光吸収効率も大きくなる⁹⁾。ラフネス・ファクターの算出は、以下の手順に従って算出した。

1. 酸化チタン膜に吸着している Ru 色素を 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液に溶出する。
2. 溶出液を 0.1M 塩酸で中和し、溶媒を留去後、中和により生成した塩化ナトリウムを除去する。
3. 溶出した色素を 10ml のエタノールに溶かして 530nm 付近の吸光度 A を測定する。測定には紫外可視分光光度計を用いた。
4. 測定によって得られた吸光度 A から以下の計算式に従ってラフネス・ファクターを算出した。

$$A = Y$$

$$A = \epsilon \cdot l \text{ (cm)} \cdot c \text{ (mol/L)}$$

(ϵ : モル吸光係数、1mol/L の溶液 1cm を通過するときの吸光度)

$\epsilon = 1.42 \times 10^4$ ¹⁰⁾、 $l = 1$ cm であるから、

$$c = (A / \epsilon \cdot l) = \{Y / (1.42 \times 10^4 \times 1)\} \text{ mol/L}$$

10ml 中に含まれる色素量 (溶出した色素量) は $c \times 10 / 1000$ mol、1cm² 当たりの溶出した色素は、

$$\{Y / (1.42 \times 10^4 \times 1)\} \times 10 / 1000 \text{ mol} \div X \text{ cm}^2 = Z \text{ mol/cm}^2$$

(X : TiO₂ 電極の表面積)

完全に平らな表面上の色素量を 1.3×10^{-10} mol/cm²¹¹⁾ とすると、ラフネス・ファクターは $(Z \text{ mol/cm}^2) \div (1.3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2)$ となる。

< 3.5 > 光エネルギー光電変換効率

光電変換効率測定用の太陽電池セルには、図4に示すように酸化チタン電極と白金対極の間にスペーサーをはさみ、そこに電解液 (ヨウ素溶液) を入れた構造のものを用いた。光源には AM1.5 の模擬太陽光 (キセノンランプ) を用いた。入射光の強度は試料面位置で 100,000lx であり、これは赤道直下南中時の快晴の太陽光強度 (電力密度 100mW/cm²) に相当する。測定には定エネルギー分光感度特性測定装置を用い、電圧-電流特性を測定した。また、光電変換効率は最大電力密度を入射光の強度 (100mW/cm²) で割った値とした。

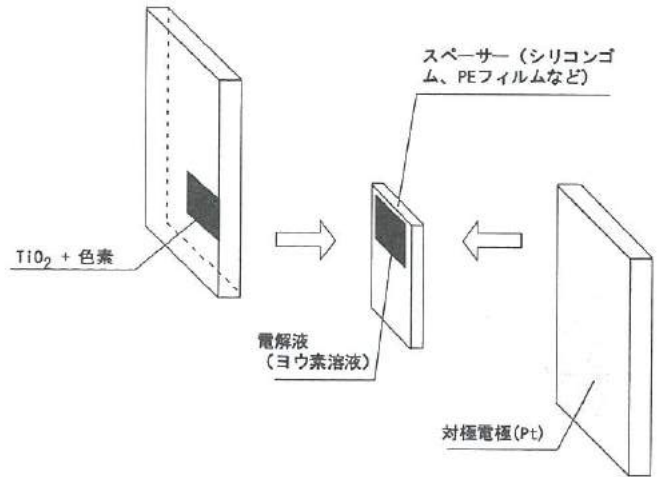


図4 光エネルギー変換特性評価セル
Fig.4 The structure of dye-sensitized cell for the photoelectric conversion efficiency measurement.

4. 実験結果及び考察

< 4.1 > X 線回折

図5に、柱状酸化チタン膜の X 線回折パターンを示す。(a)は as-sputtered、(b)は 400°C で 1hr の熱処理を施した後の回折図形を示している。いずれもアナターゼ型の酸化チタン単相であった。ピーク形状については、(b)の方がやや鋭いが、その差は僅かで結晶性はほぼ同等であると言える。この結果は、本手法で成膜した柱状酸化チタン膜は熱処理を施さなくても十分に結晶化していることを示唆している。

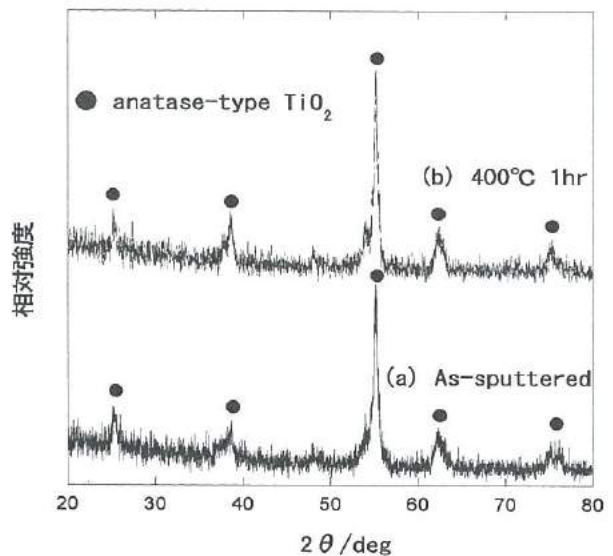


図5 作製した酸化チタン膜の X 線回折図形
Fig.5 X-ray diffraction patterns of TiO₂ film.

<4.2> SEM 観察

作製した柱状酸化チタン膜の断面観察 SEM 像を図6（上図）に、表面観察 SEM 像を図6（下図）に示す。直径 50~100nm の柱状構造をした酸化チタンが、基板からまっすぐに成長しており、柱間の距離は 10nm 程度であった。また、さらに高倍率で観察したところ、柱の表面は非常に微細な凹凸形状をしていることが分かった。

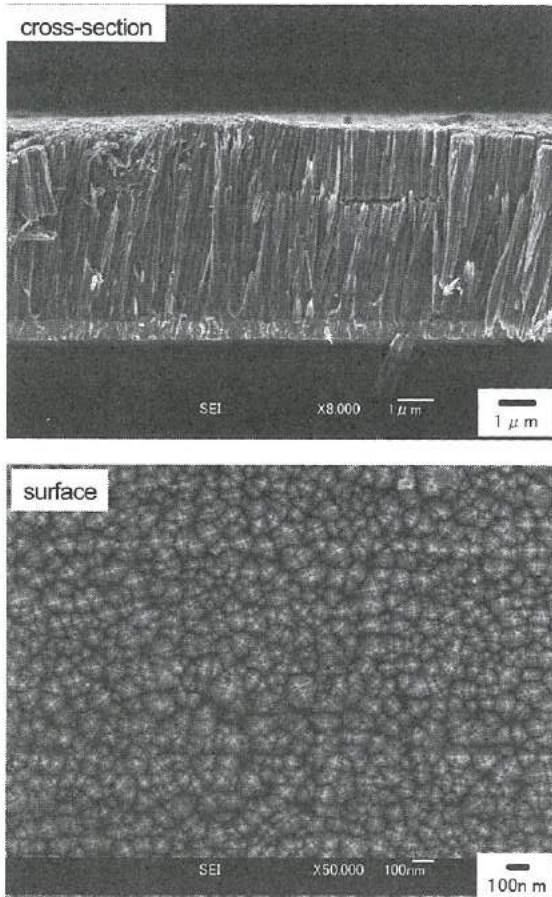


図6 柱状酸化チタン膜の SEM 像
Fig.6 SEM images of the columnar TiO₂ film.

<4.3> エッチングの効果

図7に、エッチング時間と光電変換効率の関係を示す。膜厚 6.8 μm、4.1 μm の時、15 秒のエッチングにより光電変換効率がそれぞれ 54%、18%増加した。膜厚 1.3 μm、0.6 μm の時はエッチングの効果は認められなかった。従って、エッチングは膜厚が大きいものについては光電変換効率増加の効果が見込めるが、膜厚が小さいものについては効果がないことが明らかになった。エッチング時間については、15 秒程度でその効果が飽和し、それ以上のエッチングは効果がなく、逆に光電変換効率を低下させた。エッチング時間が 0 秒つまり as-sputtered のサンプルでは、膜厚 6.8 μm より 4.1 μm の方が光電変換効率は高

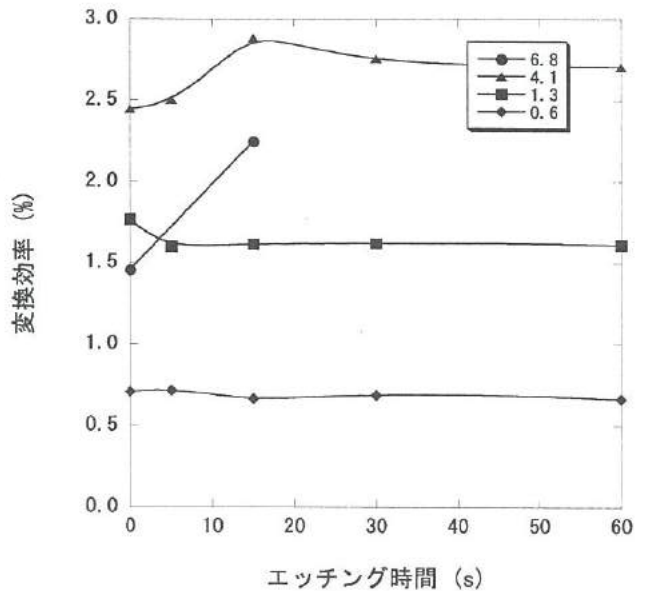


図7 エッチング時間と光電変換効率の関係
Fig.7 Relationship between etching time and the conversion efficiency.

くなっただが、その理由については、4-5項で述べる。

<4.4> ラフネス・ファクター

図8に、膜厚とラフネス・ファクターの関係を示す。これより、膜厚とラフネス・ファクターの間にはほぼ直線関係が成り立つこ

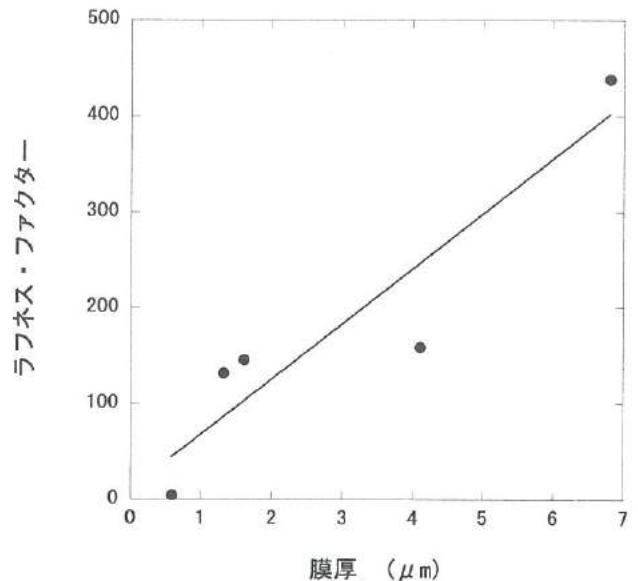


図8 膜厚とラフネス・ファクターの関係
Fig.8 Relationship between TiO₂ thickness and the roughness factor.

とが分かった。Gratzelグループは膜厚 $10\mu\text{m}$ で、ラフネス・ファクターが 780⁽¹⁾、石原産業-大阪大学グループは膜厚 $10\mu\text{m}$ で 660⁽¹¹⁾と報告している。単位膜厚当たりのラフネス・ファクターに換算すると Gratzel グループが 78、石原産業-大阪大学グループが 66 となるのに対して、本研究では 91 (膜厚 $1.6\mu\text{m}$ 時) が得られた。これは、比表面積の拡大を狙った膜構造としては、非常に優れていることを意味している。

< 4.5 > 光電変換効率

図9に、酸化チタン膜厚と光電変換効率との関係を示す。膜厚が大きくなるとともに光電変換効率も増加し、膜厚が $4.1\mu\text{m}$ の時に最大光電変換効率 2.4%を示した。しかし、膜厚がさらに大きく ($4.1\sim 8.9\mu\text{m}$) なるに従って、光電変換効率は減少した。

一般的に、ラフネス・ファクターが増加すると、光を吸収できる色素量が増えることから、光電変換効率も増加すると考えられる。しかし、今回得られた膜厚と光電変換効率との関係は、膜厚とラフネス・ファクターとの関係とは一致しなかった。

色素増感太陽電池セルでは、可視光線は透明電極側から入射し、酸化チタン上に吸着した色素が発電に必要な光を吸収する。そこで吸収しきれなかった光がさらに奥へと進む。つまり、発電に寄与する波長の光が全て吸収されれば、それ以上の色素 (酸化チタン膜) は不必要となるのである。今回の膜厚と光電変換効率との関係から、反応性スパッタリングで作製した酸化チタン柱状構造では、 $4.1\mu\text{m}$ 以上の厚みは必要がないことがわかった。

次に、ラフネス・ファクターと光電変換効率の不一致について考察する。 $4.1\mu\text{m}$ 以上の膜厚では光電変換効率が減少したが、これは電解質の浸透不足が考えられる。今回作製した柱状酸化チタン膜は、柱の高さ ($\sim 8.9\mu\text{m}$) に比べて空隙 (10nm) が非常に細くなっている。膜厚が小さいときには、電解液はその空隙を

通り透明電極まで達することができるが、膜厚が大きくなると、柱の根元つまり透明電極部分まで電解液は十分に染み込むことができない。発電は、透明電極側から一定膜厚において発電し、特にその根元部分が最も発電に寄与する部分であることから、このような電解液の未浸透部分があれば、光電変換効率は劣化してしまう。

この対策として、これ以降の実験では電解液への浸漬時間を長くした脱泡処理をすることで、電解液が十分に染みこむように工夫した。

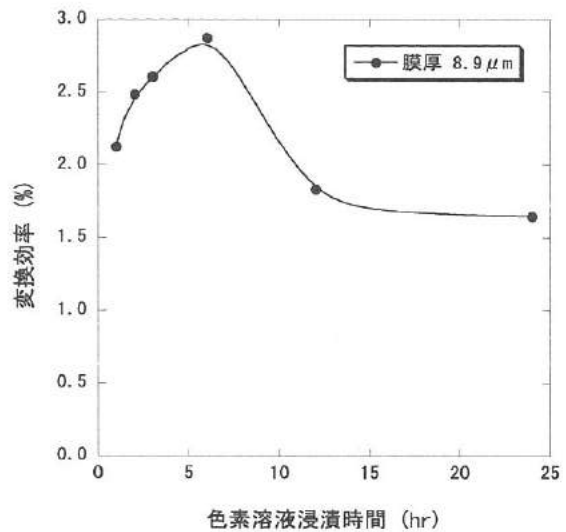


図10 色素溶液浸漬時間と光電変換効率の関係

Fig.10 Relationship between dye solution clipping time and the conversion efficiency.

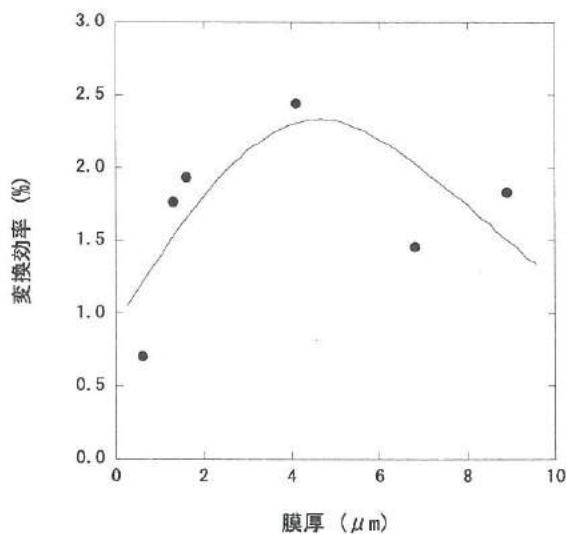


図9 膜厚と光電変換効率の関係

Fig.9. Relationship between TiO_2 thickness and the conversion efficiency.

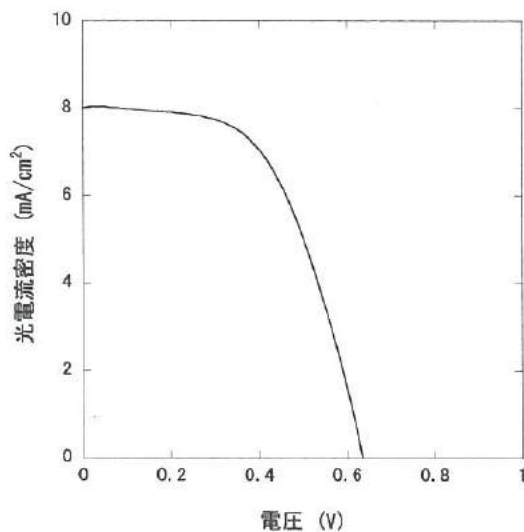


図11 I-V 特性図 (膜厚 $8.9\mu\text{m}$ 、色素溶液浸漬時間 6hr)

Fig.11 Relationship between voltage and current density, TiO_2 thickness $8.9\mu\text{m}$, soak time of dye solution 6hr.

< 4.6 > 色素吸着時間の最適化

これまで、酸化チタン電極の色素溶液浸漬時間は 12hr 行ってきたが、光電変換効率の更なる増加を目的として色素溶液浸漬時間（色素吸着量）の最適化を行った。図 10 に膜厚 8.9 μm における、色素溶液浸漬時間と光電変換効率の関係を示す。色素溶液浸漬時間が 1~6hr の間では時間が経過する毎に光電変換効率も増加し、6hr で光電変換効率 2.9% に達した。（図 11）しかし、6hr 以降は時間の経過とともに光電変換効率は減少し、24hr で 1.6% まで低下した。この現象は、色素の過剰吸着によるものと推察した。色素増感太陽電池の発電原理は、「酸化チタンの表面に吸着している色素層の表面つまり電解液に極めて近い部分で電子が放出され、放出された電子は色素層、酸化チタンを伝わって対極へ移動して発電する」である。しかし、図 10 のケースでは、色素溶液浸漬時間が増加し、吸着色素が増加すると、色素の表面に色素が吸着し、いわば色素の上塗り状態になってしまう。この状態になると、色素層の最表面で電子は確実に放出されているものの、その電子が厚い色素層を通過して酸化チタンに到達するまでに、色素自身の電気抵抗により電流量が減少するのではないかと推測される。さらに、過剰の色素（発電には寄与しない色素）が光を吸収することで、有効な光の透過を阻害することから、光電変換効率が低下するものと考えられる。

以上のことから、色素の吸着量が増えることで光電変換効率は増大するが、色素の吸着量にはしきい値が存在し、そのしきい値を超えると、光電変換効率は低下してしまう。

5. 今後の課題

今年度は、非加熱プロセスによる酸化チタン電極膜を用い、これを用いた色素増感太陽電池の作製を行った。基板電極には耐熱性の高い FTO を用いたが、本プロセスでは耐熱性を必要としない。今後は、より透光性が高く電気抵抗の小さい ITO（スズドープ酸化インジウム）を用いることで、発電効率の向上を目指すとともに、ITO 付き PET フィルムを基板とするプラスチック製色素増感太陽電池の試作を行う。

6. 結言

本研究では、FTO 膜付きガラス基板に柱状酸化チタンを反応性

スパッタリング法によって堆積させ、色素増感太陽電池の電極を作製し評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) 堆積した酸化チタン膜はアナターゼ型で熱処理を施さなくても十分に結晶化していた。
- (2) 柱状酸化チタンにバッファードフッ酸によるエッチングを行うと、エッチング時間 15s で光電変換効率が最大で 54% 増加した。
- (3) 膜厚 1.6 μm の時、ラフネス・ファクター 146 を示した。これは、単位膜厚当たりのラフネス・ファクターに換算すると 91 になり、Grätzel グループの報告値を上回る結果である。
- (4) 膜厚が 4.1 μm のとき、光電変換効率は最大となり、これ以上膜厚を大きくすると光電変換効率は低下した。これは、電解液の浸透不足にある。
- (5) 色素の浸漬時間には最適値がある。膜厚 8.9 μm 、色素溶液浸漬時間 6hr のとき、最大光電変換効率 2.9% が得られた。

文献

- (1) B.O'Regan, Grätzel, Nature 353, 737 (1991)
- (2) 荒川裕則, 色素増感太陽電池の最新技術, (2001)
- (3) M.K.Nazeeruddin et al., J.Am.Chem.Soc. 115, 6382 (1993)
- (4) M.K.Nazeeruddin et al., J.Am.Chem.Soc. 123, 1613 (2001)
- (5) M. Grätzel, J.Photochem. and Photobiol.C, Photochemistry Reviews 4, 145 (2003)
- (6) 内田聡, フレキシブル色素増感太陽電池の開発, 静岡大学薄膜基板研究懇話会 第 9 回研究発表講演要旨集, 52, (2004)
- (7) 内田聡, 酸化チタンナノチューブの水熱合成, 実用化に向けた色素増感太陽電池, NTS, (2004)
- (8) 高林外広, まてりあ, 第 42 巻第 9 号, 662-669, (2003)
- (9) 応用物理学会誌, vol.73, No.12, 1519, (2004)
- (10) M. Grätzel et al., J.Am.Chem.Soc. 115, 6382-6390, (1993)
- (11) S.Yanagida et al., J.Electroanal.Chem. 396, 27-34, (1995)
- (12) 内田聡, 色素増感太陽電池の量産化に向けた課題と基礎技術, エコインダストリー, 6(7), 5-16, (2001)

Ⅱ. 交流法を用いたバイオセンサの開発

Development of Biosensor using the Electrochemical Impedance Spectroscopy

米澤 久恵 深沢 正樹 宝泉 重徳 碓井 洋平 牧村 めぐみ 横山 義之
YONEZAWA Hisae FUKAZAWA Masaki HOUSEN Shigenori USUI Youhei MAKIMURA Megumi YOKOYAMA Yoshiyuki
赤木 良教 清水 孝晃 寺澤 孝志 藤城 敏史 谷野 克巳 角崎 雅博
AKAGI Yoshinori SHIMIZU Takaaki TERASAWA Takashi FUJIKI Satoshi TANINO Katsumi KADOSAKI Masahiro

abstract

Biosensors use biomaterials (DNA, proteins, cells, etc.) as molecular recognition elements. In the molecular recognition process a host molecule recognizes only a guest molecule. Biosensors can quickly detect only targeted substances in unrefined and small quantity samples. Therefore, we expect that biosensors will be applied to various examinations especially in the medical field, where small quantities of substances in blood are measured.

We invented the method of recognizing guest molecules on the electrode, where the host molecules are fixed, by detecting the electric signals with the Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In the EIS method, the capacitance changes of the electrical double layer, that are caused by substances that have been adhered to the electrode surface, are detected.

In this research we examined the possibilities of applying the EIS methods to various kinds of biosensors. The antigen-antibody reactions were detected with almost the same accuracy as that of ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay), and the hybridization of DNA were also detected with high accuracy. The phenomena that were occurring on the electrode surface bonding of biomolecules were examined minutely using the real-time EIS measurements. We developed the EIS device to detect biomolecules and tested on antigen-antibody reaction and DNA hybridization, respectively.

1. 緒言

血液には、ヒトの健康に関する多くの生体情報が詰め込まれた DNA やタンパク質（抗原-抗体、酵素など）、細胞が含まれており、血液を調べることで、種々の疾患の検査が可能になってきている。現在、医療・検査機関などでは様々な分析方法を用いた検査が行なわれているが、検査には高価な検査設備が必要であり時間もかかる。そこで本研究では、安価で目的の生体物質を短時間で分析できるバイオセンサの開発を行った。

2. バイオセンサの概要

< 2. 1 > バイオセンサとは

バイオセンサは、生体のもつ分子認識機能を利用して、特定の物質のみを選択的に計測するセンサである。分子認識とは、目的物質を認識する分子(プローブ分子)が、目的分子(ターゲット分子)を正確に見分ける機能であり、種々の生体分子(DNA、抗原-抗体、酵素など)をプローブ分子として用いた様々なセンサが研究されている。バイオセンサでは、様々な物質が共存した状態の中から分離操作を行うことなく、目的とする成分の計測を行うことができるため、感度・

正確性・分析操作の迅速化や省力化などにおいてメリットを有しており、血液中の微量な物質を測定するなど、特に医療の分野において利用されていくことが期待されている。

< 2. 2 > 抗原-抗体反応について

生体内では、異物(抗原)と選択的に結合するタンパク質(抗体)がつけられ、生体内に異物が進入すると、これに抗体が結合して異物を除去したり、無害化したりして自己防衛する。このシステムを免疫と呼ぶが、このシステムは非常に厳密な分子認識を行っており、ある抗体は特定の抗原とのみ反応し、鍵と鍵穴のように適合して結合が起こる。

このように抗原-抗体反応はきわめて特異性が高く、また結合性においてもきわめて安定であることが示されており、医学、薬学の分野においてタンパク質ホルモン、薬剤などの特異的定量法として利用されている。

< 2. 3 > DNAハイブリダイゼーションについて

近年、肥満や糖尿病等の生活習慣病の発病と遺伝子の因果関係が指摘されており、遺伝子から体質を事前に知ることで、病気の予防ができる可能性が示唆されている。DNAは、リン酸と糖と塩基の化合物であるヌクレオチドが1本鎖状につながったポリヌクレオチドから構成され、2本のポリ

ヌクレオチドが相補的に塩基部分で結合し二重螺旋構造をとる。塩基にはアデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、シトシン(C)の4種類があり、AとTおよびGとCは相補的な塩基対を形成する。1本のポリヌクレオチドに他のポリヌクレオチドが、塩基対の相補的な関係により結び付くことをハイブリダイゼーションと言う。

遺伝子異常のうち、1塩基の違う配列を持つ遺伝子を、特に1塩基多型 (SNP's : Single Nucleotide Polymorphisms) と呼び、生活習慣病のかかり易さや薬剤の副作用の有無等に影響することが示唆されている。正常な配列を持つ1本鎖の検体 DNA と相補的な関係にある1本鎖 DNA をプローブ DNA として用いた時、SNP's の配列を持つ検体 DNA は、正常な検体 DNA と比較して、プローブ DNA とのハイブリダイゼーションが起こりにくい。DNA チップでは、このハイブリダイゼーション反応の有無を検出することで検体 DNA の配列が正常か SNP's かを診断している。しかし、従来の DNA チップのほとんどが、蛍光検出法を用いてハイブリダイゼーションの有無を検出するため、レーザー照射装置などが必要となり、装置が大きく高価になっている。

3. 交流インピーダンス法の概要

< 3. 1 > 電気二重層について

図1に電極-電解液における電荷の分布を例示する。(a)は電極-電解液の全体電荷分布であり、電荷は、そのほとんどが電極界面に充填されている。(b)は電極-電解液界面の断面を示す。界面においては、電極表面の電荷と逆符号のイオンの電荷が同量充填され層になっている。この層は電気二重層と呼ばれ、厚さわずか数~数十 nm 程度の層であり、電荷をためることからキャパシタのような性質を持っている。

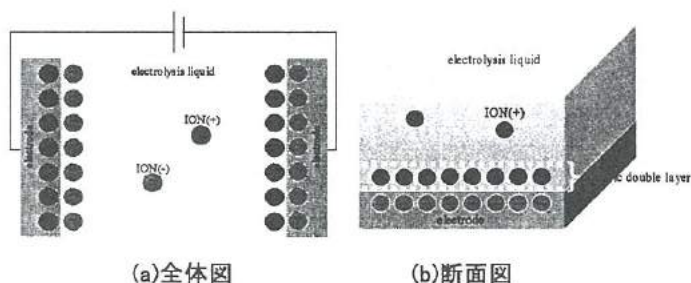


図1. 電極-電解液における電荷分布

Fig.1. Distribution map of electrical charge at electrode-electrolyte interface.

< 3. 2 > 交流インピーダンス法について

交流法によるインピーダンス測定 ($|Z|$ 測定) は、電極反応の情報を得ることができ、バッテリー、コンデンサ等の開発にも多用されている有用な手法である。本研究におけるバイオセンサの開発についても、センサの電気化学測定そのものが一種のコンデンサを測定していることと同様であり、電極界面上における反応情報と対比することができる。

図2はバイオセンサチップの電氣的等価回路図を示す。(a)は、検体の検出測定時における電極間断面図である。この電極間は、それぞれの電極界面上における電気二重層容量 C_{dl} と溶液抵抗 R_{sol} を直列につないだ (b)の回路に近似でき、更に簡単な電気回路(c)で表すことができる。従って、(c)のインピーダンスは式(1)として得られる。

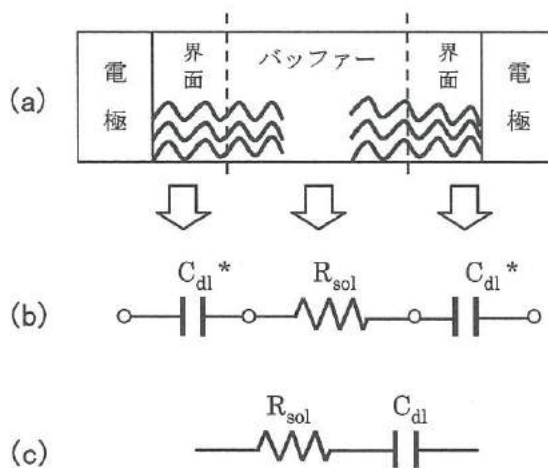


図2. チップの等価回路と交流測定概要

Fig.2. Equivalent circuit of the bio chip.

$$Z = R_{sol} + \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad (1)$$

電極界面に物質 (抗原・抗体や DNA) が結合・吸着すると、電気二重層のキャパシタ容量 C_{dl} が小さくなり、結果としてインピーダンス値 $|Z|$ が増加する。また、電極表面から物質が解離すると、容量 C_{dl} が大きくなり (元に戻り)、結果としてインピーダンス値 $|Z|$ が減少する。この電気二重層の容量変化に伴ってインピーダンス値が変化することを利用して検出を行う。すなわち、交流インピーダンス法は、蛍光分子を用いた標識処理やレーザー照射装置が必要ではなく、電極-電解液界面の電気特性の変化のみを測定することで目的分子の結合や解離を検出できるという利点を有する。

4. 実験方法

< 4. 1 > バイオチップの作製

図3は測定に用いた電極チップの外観を示す。このチップでは、対向する櫛形電極を平面的に8組配置し、量産に適した構造とした。この電極は、パイレックスガラス(コーニング#7740、1mm厚)基板に、金電極を櫛状に形成することにより作製した。端子部は2.5mmピッチとし、櫛部のライン&スペースが60 μ mで、片側の電極面積は1.4mm²である。

作製プロセスは、Cr、Auの順にスパッタリングにより成膜した。Cr膜はAu膜の密着強度を上げるためのものであり、膜厚は50nm程度である。Au膜は200nmである。電極形成は、レジスト(OFPR200-10cp)をエッチングマスクとし、Cr、Auそれぞれのエッチング液でパターンニングした。パターンニング後、硫酸:過酸化水素水(=2:1)溶液でレジストを除去し、最後にO₂プラズマで残留有機物を完全に除去することによって、清浄な金表面を有する電極チップを作製した。

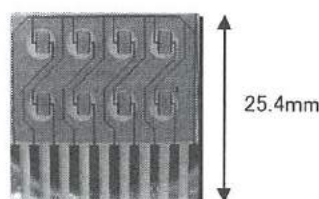


図3. バイオチップ (くし形電極)

Fig.3. Bio chip.

< 4. 2 > 交流インピーダンス実験

交流インピーダンス測定には、ソーラトロン製電気化学測定装置(SI1260+SI1287)を用いた。測定は室温下で行い、測定溶液には1/15Mリン酸緩衝液を用いた。測定周波数は40Hz、交流印加電圧は、電極界面で酸化還元反応が生じないように充分低い電圧(50mV_{rms})とした。

< 4. 3 > 抗原-抗体反応の検出実験

本実験では、抗体としてストレプトアビジン抗体を、抗原としてストレプトアビジンを用いた。図4は抗原-抗体反応を検出するまでのフローを示す。はじめに、(a)では金電極表面にSAM(Self-Assembled monolayer)の形成を行った。10mMの11-Mercaptoundecanoic acid エタノール溶液を金電極上に滴下し、24時間浸漬した。その後、100mg/ μ l N-hydroxysulfosuccinimide 水溶液を加え、さらに、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride 水溶液を加え、1時間反応させた。

次に、(b)ではSAM表面への抗体の固定化を行った。ストレプトアビジン抗体をトリス-EDTA緩衝液で希釈し、SAM

形成した金電極表面に滴下した。1時間後、100mlのエタノールアミン水溶液を滴下し、ストレプトアビジン抗体が固定化されずに残った活性エステル表面を不活性化させた。

最後に、(c)では抗体が固定化された金電極表面に、抗原であるストレプトアビジン水溶液を滴下した。(d)では抗原-抗体反応を1時間行い、インピーダンス値を測定した。

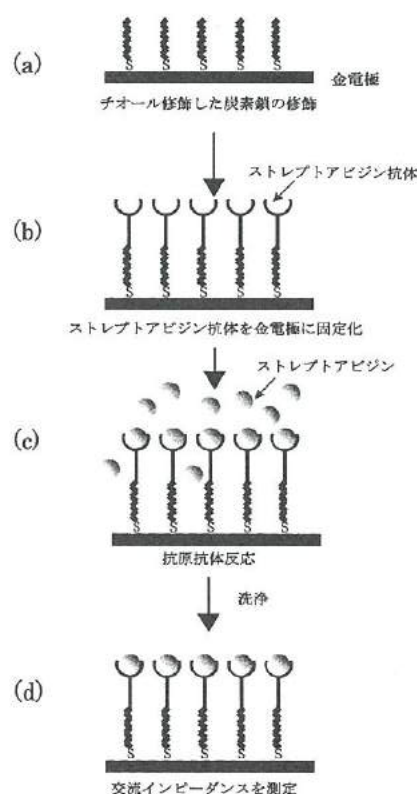


図4. 抗原-抗体反応の検出

Fig.4. Detection of antigen-antibody reactions.

< 4. 4 > DNA ハイブリダイゼーションの検出実験

本実験では、糖尿病の発症に関わっていると言われているDNAを対象とした。使用したDNAの塩基配列を表1に示す。

表1. 使用したDNAの塩基配列

Table 1. Sequence of DNA.

プローブDNA	
Ala-SH	3'-AGAGGATAACTGCGTCTTTTCGCTAA-5'
ターゲットDNA	
Ala (相補的)	5'-TCTCCTATTGACCGAGAAAGCGATT-3'
Pro (一塩基違い)	5'-TCTCCTATTGACCGAGAAAGCGATT-3'
Arg (完全不一致)	5'-GTGGCCATGGCCTGGACTCCGAGAC-3'

図5はDNAハイブリダイゼーションの検出までのフローを示す。はじめに、(a)では金電極表面にチオール(SH)処理

を施したプローブ DNA の固定化を行った。10 μ M の Ala-SH リン酸緩衝液溶液 200 μ l を金電極上に滴下し、金表面とチオール基との結合反応を 24 時間行った。その後、未結合の余分なプローブ DNA を洗浄により除去した。

次に、(b)では 10 μ M のターゲット DNA リン酸緩衝液溶液 200 μ l を金電極上に滴下した。(c)ではハイブリダイゼーション反応を 1 時間行い、インピーダンス値を測定した。

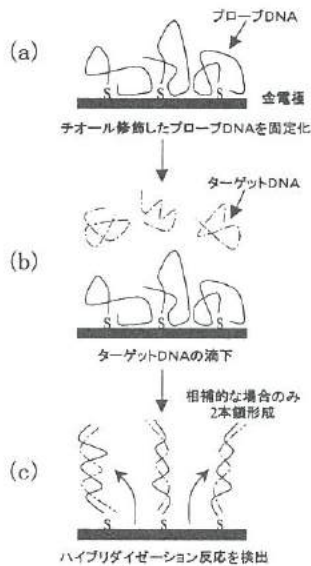


図5. DNA ハイブリダイゼーションの検出
Fig.5. Detection of DNA hybridization.

< 4. 5 >リアルタイム測定実験

リン酸緩衝液 200 μ l を測定溶液としてあらかじめ金電極上に滴下し、インピーダンス値を測定しながら、濃縮した 100 μ M のプローブ DNA、及びターゲット DNA それぞれ 2 μ l を測定溶液に注入した。ここでは電極表面で反応が進行する様子をインピーダンスの変化量 ($\Delta |Z|$) としてリアルタイムで測定を行った。

< 4. 6 >簡易型測定装置の作製

従来の測定では、高価で大型の電気化学測定装置を使用して測定を行っていた。また、この装置は操作方法が複雑で使いにくい。これらを改善するために、図 6 に示す小型で簡便な測定装置を試作した。図 7 はバイオセンサシステムのブロック図を示す。構成は、チップに印加するための交流信号を発生させる発振回路、チップのインピーダンスを検出する回路、検出した信号を増幅する回路、交流/直流変換回路、アナログ/デジタル変換回路、パソコン(PC)となっている。

図 8 は今回試作した測定装置のバイオ信号検出回路の概

略を示す。交流信号を DNA チップと抵抗に印加し、抵抗の交流信号の変化より、チップのインピーダンス変化を検出する。また、DNA ハイブリダイゼーションにおけるインピーダンス変化を検出することが必要であるため、100 Ω のインピーダンス変化を精度よく検出できるように増幅回路を追加した。増幅回路における増幅度 $\alpha=100$ とした。

図 9 はバイオセンサ測定装置のブロック回路図を示す。DNA チップは 8 チャンネル持っており、測定時に任意のチャンネルに切り替えを行う。増幅回路はインピーダンス変換と増幅を行っている。AC-DC 変換回路では、測定機器や PC に接続することを考え、得られた交流信号を直流に変換する。

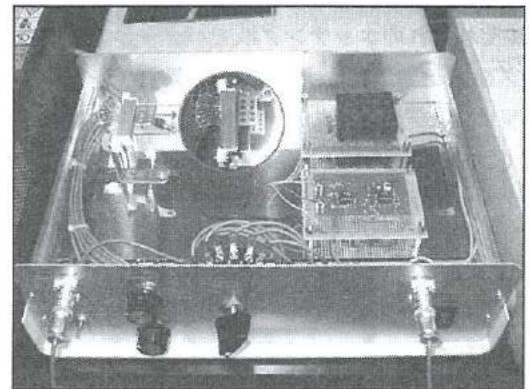


図6. 簡易型測定装置
Fig.6. Simplified measurement system.

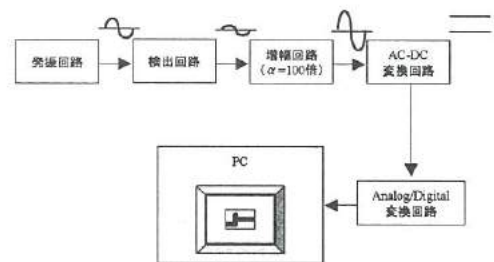


図7. 測定装置のシステムブロック図
Fig.7. Block diagram of the measurement system.

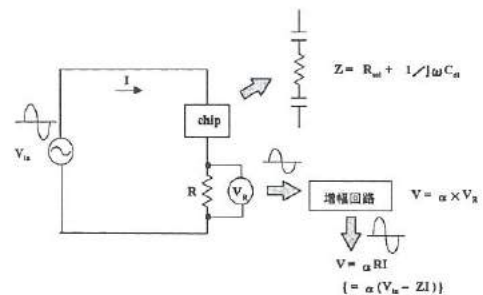


図8. 信号検出回路
Fig.8. Signal detection circuit.

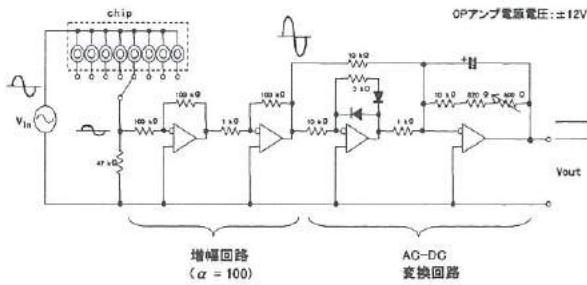


図9. 測定回路図

Fig.9. Circuit diagram of measurement system.

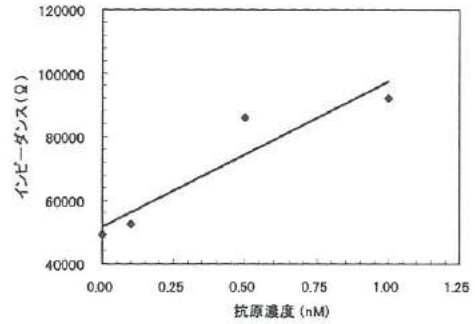


図11. 抗原濃度依存性

Fig.11. Concentration dependence of the antigen.

5. 結果と考察

< 5. 1 > 抗原-抗体反応の検出

交流法を用いた測定技術の確立を目指し、はじめに比較的大きな生体分子であるタンパク質分子（抗原-抗体反応）の検出を試みた。本実験では、抗体としてストレプトアビジン抗体を、抗原としてストレプトアビジンを用いた。

図 10 はあらかじめ SAM 形成を行った金電極表面に 1/10000 に希釈した抗体を固定化し、そのインピーダンスを測定した結果を示す。図から、抗体の固定化を行った金電極は、固定化を行っていない SAM 金電極と比較して、24000 Ω のインピーダンスの増加が測定でき、金電極に抗体が固定化されていることが確認できた。次に、抗体を固定化した金電極に 100 μM の抗原を加え、抗原-抗体反応を行った。その結果、反応後には、84000 Ω のインピーダンスの増加が測定できた。本結果は、電極に固定化されている抗体に抗原が結合し、インピーダンスがさらに増加したものと考えられる。

次に、抗原-抗体反応の測定感度について測定を行った。図 11 は抗体を固定化した金電極に、様々な濃度の抗原を反応させ、インピーダンスを測定した結果を示す。その結果、抗原の濃度に依存してインピーダンスが直線的に増加することが確認できた。本実験での抗原濃度の検出限界は 0.1nM であり、従来法（ELISA 法）の感度 0.01nM に近い感度が得られた。

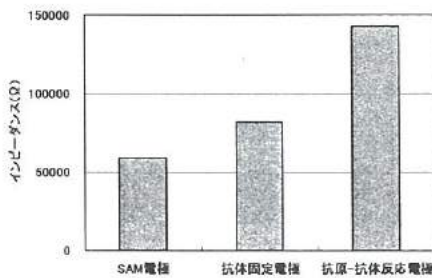


図10. 抗原-抗体反応の検出結果

Fig.10. Detection result of antigen-antibody reaction.

< 5. 2 > DNA ハイブリダイゼーションの検出

次に、本測定法を用いて DNA のハイブリダイゼーションの検出を試みた。その結果を図 12 に示す。10 μM のプローブ DNA (Ala-SH) を固定化した電極では、固定化していない電極と比較して、2000 Ω のインピーダンスの増加が観察され、金電極にプローブ DNA が固定化されていることが確認できた。さらに、プローブ DNA を固定化した電極に対して、10 μM の相補的な DNA (Ala) を加え、ハイブリダイゼーション反応を行った。その結果、反応後には、300 Ω のインピーダンスの減少が観察された。この減少は、電極界面に吸着していたプローブ DNA が（図 5）、ハイブリダイゼーションによる 2 本鎖形成によって、金-チオール結合部以外が電極から脱離し離れていったためと推測される。しかしながら、タンパク質（抗原-抗体）に比べて、DNA は分子が非常に小さく、インピーダンス変化も非常に小さいものしか得られなかった。精度よく測定するためには、濃度、反応時間等の最適化や、界面現象のより詳細な検討が必要と思われる。

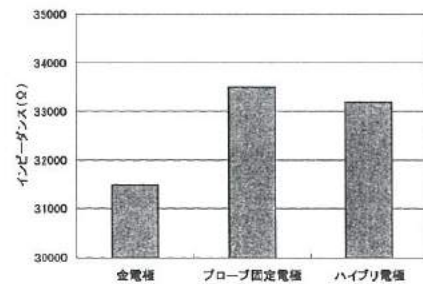


図12. DNA ハイブリダイゼーションの検出結果

Fig.12. Detection result of DNA hybridization.

< 5. 3 > リアルタイム測定

電極界面での各反応過程を詳細に検討するために、インピーダンスの変化をリアルタイムに測定することを試みた。図

13 にプローブ DNA (Ala-SH) の固定化反応結果の一例を示す。100 μ M プローブ DNA を注入した後、約 2 分後にインピーダンスの変化が始まった。これは、プローブ DNA が拡散によって電極表面に到達し反応が始まるまでの時間を表していると思われる。時間の経過とともに、インピーダンスの変化は飽和し、固定化反応が 2~3 分程度でほぼ終了していることがわかった。

次に、ハイブリダイゼーション反応結果の一例を図 14 に示す。Ala-SH を固定した電極に、種々のターゲット DNA 100 μ M を注入した。相補的 DNA (Ala) を注入した結果、ハイブリダイゼーションによってインピーダンスが減少し、5 分程で飽和した。1 塩基違い DNA (Pro)、及び完全不一致 DNA (Arg) の場合は、注入してもインピーダンス変化は起こらず、ハイブリダイゼーション反応がほとんど起きないことが確認できた。

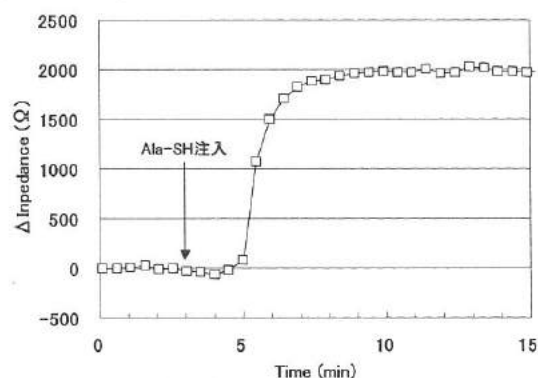


図13. プローブ DNA (Ala-SH) の固定化反応

Fig.13. Immobilization reaction of probe DNA (Ala-SH).

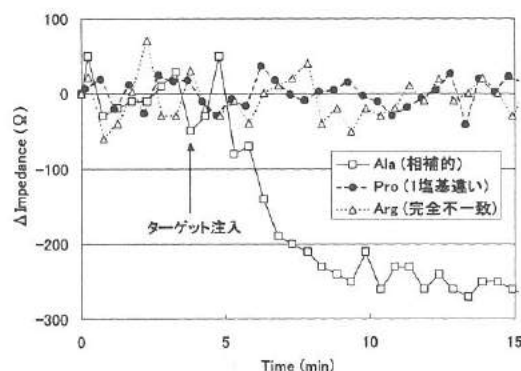


図14. ハイブリダイゼーション反応

Fig.14. Hybridization of DNA.

< 5. 4 > 作製した測定装置による実験

試作した測定装置を使用して、リアルタイム測定実験を行った。実験方法は、< 5. 3 >と同様である。入力信号 V_{in}

を 50mV_{rms} とし、検出回路の抵抗部 (47k Ω) の両端にかかる電圧の変化を 100 倍に増幅し測定を行った。その結果を図 15 に示す。相補的 DNA (Ala) の注入によって、ハイブリダイゼーションが起き、電圧が上昇していき、反応は 5 分程度で飽和した。それに対し、非相補的 DNA (Arg) 注入の場合は、注入しても電圧に変化が見られず、ハイブリダイゼーションが起きていないことが確認された。これらの結果は従来の装置と同様である。また、Ala 注入後の電圧変化量を、チップのインピーダンス変化量に換算すると、200 Ω 程度の減少となり、従来の測定装置の結果とほぼ一致した。

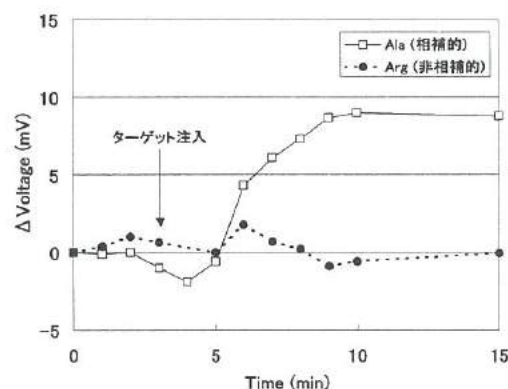


図15. 試作装置を使用したリアルタイム測定

Fig.15. Real-time measurement using experimental system.

6. 結言

本研究では、交流インピーダンス法を用いたバイオセンサの開発を行った。抗原-抗体反応の検出を試みた結果、高い感度で、目的物質である抗原を検出できることがわかった。また、DNA のハイブリダイゼーション反応の検出を試みた結果、精度良くハイブリダイゼーションを見分けることができた。また、簡易型交流インピーダンス測定装置の試作に取り組み、小型で安価なバイオセンサシステムを開発した。

参考文献

- (1) 中山均、碓井洋平、中林俊幸、牧村めぐみ、横山義之、釣谷浩之、清水孝晃、寺澤孝志、藤城俊史、角崎雅博、谷野克巳：「生活習慣病等体質診断用 DNA チップの検出精度向上に関する研究(3)」2004 年若い研究者を育てる会研究論文集
- (2) T. Kakiuchi, et al., "Double-Layer-Capacitance Titration of Self-Assembled Monolayers of ω -Functionalized Alkanethiols on Au(111) Surface", *Langmuir*. (2000), 16,5397-5401
- (3) T. Herne, et al., "Characterization of DNA Probes Immobilized on Gold Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* (1997), 119,8916-8920

Ⅲ. インクジェット用機能性インクの開発

Development of Functional Ink Suitable for Ink-Jet Printing

松田 杏子
MATSUDA Kyoko,

坂井 雄一
SAKAI Yuichi

氷見 清和
HIMI Kiyokazu

二口 友昭
FUTAKUCHI Tomoaki

Abstract

Ink-jet technology is the way to drop a little amount of liquid from a small nozzle. The improvement in the performance of the latest inkjet printers is considerable. In the industrial world, traditional technologies face a myriad of problems with depletion of natural resources, energy consumption, and environmental impact. The inkjet technology can be characterized as required resources in the required amount, meaning that this is an environment-friendly technology in terms of resources and energy savings. Recently, inkjet technology is used for industry, because it has such merits. In this study, we prepare the functional ink containing ferroelectric powder and suitable for inkjet printing. Solvent, dispersant and concentration of BaTiO₃ were examined. We printed ink which contains 10wt% BaTiO₃ on Si substrates by inkjet printer. They were fired in the temperature range from 800 to 1000°C. Grain growth was advanced with increasing firing temperature. Consequently, we obtained BaTiO₃ thick film pattern which is approximately 200µm wide and 0.4µm thick.

1. 緒言

現在、最も注目されている記録技術の一つにインクジェットプリンティング法があり、画像出力やマーキング用として普及している。インクジェットプリンターの高画質化には目を見張るものがあり、写真に匹敵する画像を一般家庭に居ながら手にすることができる。最近では、産業用での利用が始まっており、有機EL¹⁾、有機トランジスタ²⁾、PZT 薄膜³⁾、Ag 配線⁴⁾などの試作がその例である。

図1はインクジェットプリンティングを産業用に用いるメリットの例を示す。狙った場所に狙った量だけ塗布できることから、材料のロスがなく、廃棄物を減少させることができること、スクリーン印刷のようなマスクは不要であるため、CAD データを直接描画でき、多品種少量生産が可能であること、少ない設備投資とわずかな設置スペースで生産できることなどが挙げられる。

また、インクジェット用インクとしては Au、Ag などのナノ粒子を用いた配線用インクの開発は行われているが、電子部品に応用可能な機能性を持ったインクに関する報告はほとんどされていない。

本研究では、インクジェットプリンティングに適した機能性インク、特に電子部品用の材料として期待できる誘電体材料系インクの開発を目的とし、市販のパソコン用インクジェットプリンター及びインクジェットプリンティングシステムで吐出が可能な BaTiO₃ 微粒子を用いた誘電体材料系インクの作製及びパターン作製を行った。

2. 実験方法

＜2. 1＞インクの作製方法

インクは誘電体材料として水熱合成法で作製した市販の BaTiO₃ 微粒子粉末 (粒径:100nm) を用い、溶媒に分散剤を添加して作製した。ジルコニアボットに BaTiO₃、溶媒、分散剤、ジルコニアビーズを入れ、回転数 550rpm で1時間遊星ミルにかけた。

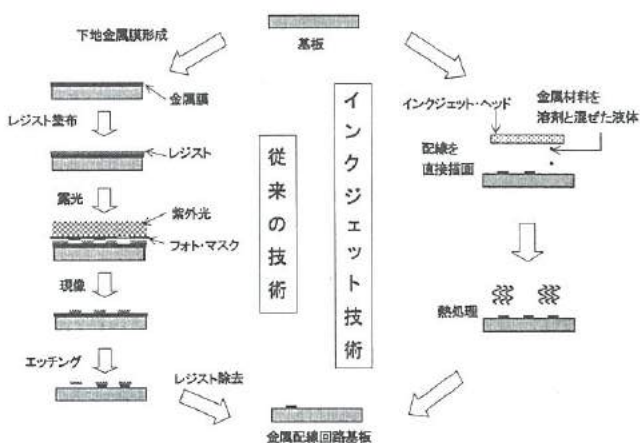


図1 インクジェットで行うメリット (Ag 電極)

Fig.1 Merits of inkjet printing.

< 2. 2 > インクの評価方法

インクの評価としてインクの吐出状態確認及びインクの液滴速度を測定した。評価システム外観を図2に示す。図2の中央部にインクジェットヘッドを取り付け、ここから吐出するインクにストロボを当て、インクジェットヘッドとストロボの発光の周波数を同調させカメラにて画像として取り込む装置である。液滴速度は次のように算出した。

$$V_m = 1 \times 10^{-3} / (t_2 - t_1) \quad [\text{m/s}] \quad (1)$$

* t_1 、 t_2 : 液滴の画面上1mm進む時の DELAY 時間 [μs]

また、粘度計にて作製インクの粘度測定を行った。

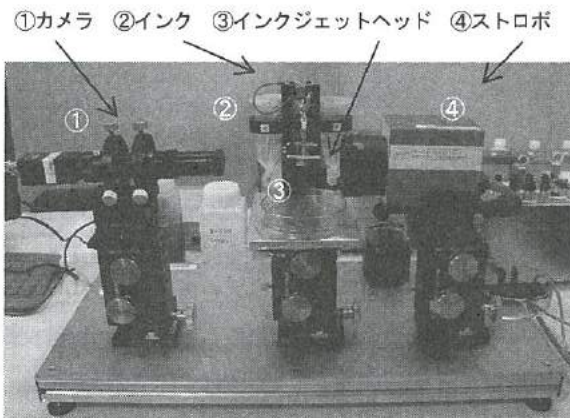


図2 インクジェット評価システム

Fig.2 Photograph of inkjet test system.

< 2. 3 > パターン作製方法

パターンの作製には図3に示す市販のパソコン用インクジェットプリンター、図4に示すようなインクジェットヘッド及びXYステージからなるインクジェットプリンティングシステムを使用した。

市販のパソコン用インクジェットプリンターでの基板への印刷は図3のように CD ラベルを印刷する際に用いる専用のトレイに基板をセットしてインクカートリッジに誘電体材料インクを充填しパターンを描画した。



図3 市販のパソコン用インクジェットプリンター

Fig.3 Photograph of inkjet printer.

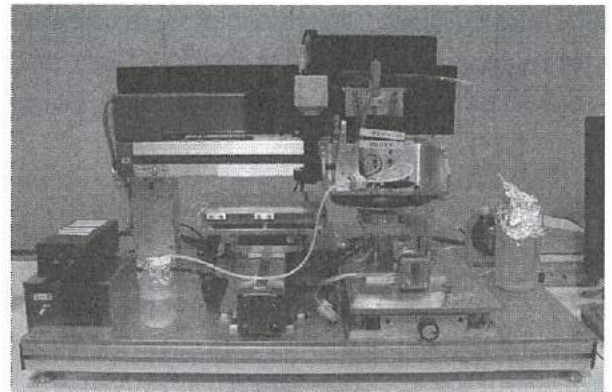


図4 インクジェットプリンティングシステム

Fig.4 Photograph of inkjet print test system.

インクジェットプリンティングシステムは種々の目的のインクに対応したセラミック製ノズルを使用している。X-Y テーブルの繰り返し印刷精度が小さく、電子部品のパターン作製も可能である。この装置も誘電体材料インクをヘッドに充填し、インクジェット用 OHP シート、Si 基板上にドット、ライン、パターン等を描画した。印刷後は 130°C で 5 分乾燥後に所定温度で 1 時間焼成を行った。

3. 実験結果

< 3. 1 > 溶媒及び分散剤の検討

吐出状態の観察、液滴速度、粘度の測定により使用する溶媒の選定を行った。溶媒は 1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、酢酸 2-(2-ブトキシエトキシ) エチル (BCA)、純水の 3 種類において検討した。図5に各溶媒の吐出状態を示す。

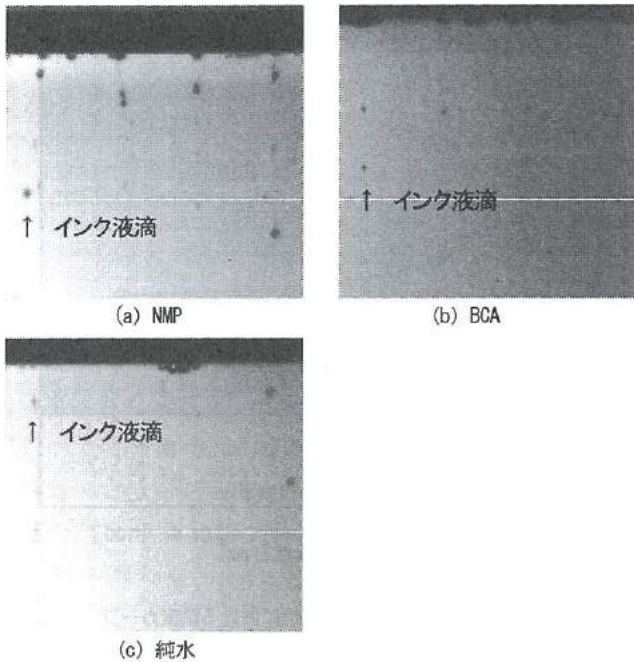


図5 各溶媒の吐出状態

Fig.5 OM images of solvent droplets from inkjet head.

吐出状態は NMP、純水では吐出方向が不安定であったが BCA においては下方方向への安定した吐出が確認できた。

図6に液滴速度測定結果を示す。純水は吐出状態が不安定なことから液滴速度測定はできなかった。NMP では印加電圧 60~70V において測定は可能であり、印加電圧 60V にて液滴が大きく、速度は遅い結果となった。BCA では印加電圧増加に伴い、液滴速度も速くなる傾向が見られた。また、印加電圧 60V において安定な吐出状態が確認された。

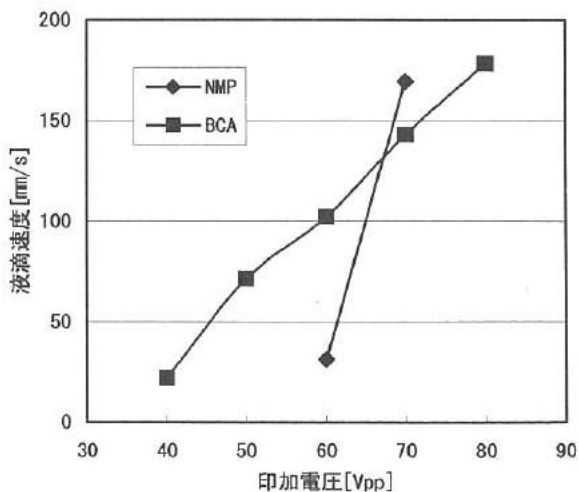


図6 各溶媒における液滴速度の印加電圧依存性

Fig.6 Applied voltage dependence of velocity of solvent droplets.

図7に各溶媒の粘度測定結果を示す。30℃、50rpm での各溶媒の粘度は NMP で 2.8mPa·s、BCA で 4.6mPa·s、純水で 1.7mPa·s であった。吐出状態との関係を見ると、粘度が低い純水で吐出状態が悪く、粘度が高い BCA にて良好であることから、溶媒はある程度の粘度が必要であると考えられる。

次に、インク作製に用いる分散剤の選定を行った。①ポリカルボン酸アミン塩系、②エステル系界面活性剤、③油性ノニオン系の3種類の分散剤について検討を行った。各分散剤を加えたインクを作製し、BaTiO₃ 粉末の沈降速度を比較した結果、分散剤①、③では攪拌後3分で粉末の沈降が見られるが、分散剤②では見られなかった。そこで、分散剤は粉末の沈降時間が遅く分散状態が良好であったエステル系分散剤を使用することとした。

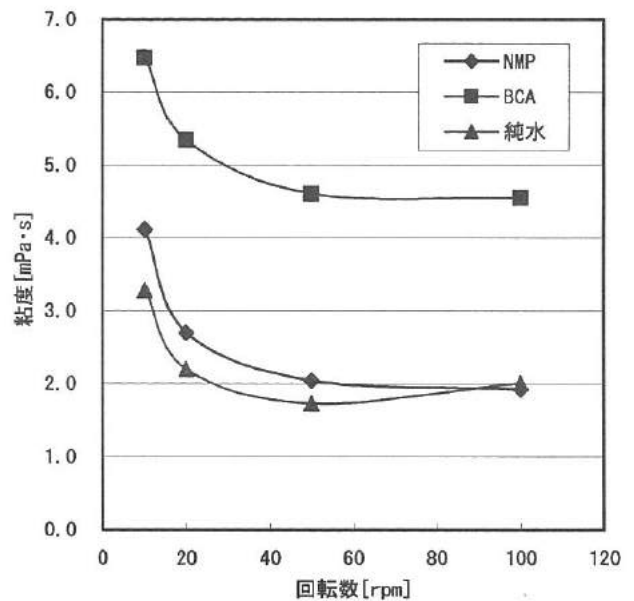


図7 各溶媒の粘度カーブ

Fig.7 Viscosity curves of solvent.

< 3. 2 > BaTiO₃ 粒子濃度の検討

濃度が高い方が1回の印刷で厚みを得られると考えられる。今回は BaTiO₃ 粒子濃度を 1wt%、2wt%、5wt%、10wt% としてインクを作製し、最適粒子濃度の検討を行った。

各濃度のインクを用いて市販のパソコン用インクジェットプリンター及びインクジェットプリンティングシステムにて吐出状態の確認を行った。結果を表1に示す。

表1 BaTiO₃インク濃度と吐出状態の関係

Table1 Relations of inkjet state between BaTiO₃ content.

濃度	粘度	市販のPC用プリンター	インクジェットプリンティングシステム
1wt%	4.6 mPa·s	○	○
2wt%	4.6 mPa·s	○	○
5wt%	5.8 mPa·s	○	○
10wt%	7.2 mPa·s	×	○

* ○:良好、×:かすれ

市販のパソコン用インクジェットプリンターではBaTiO₃濃度1~5wt%のインクは吐出可能であったが、10wt%のインクではヘッドからインクは安定に吐出せずパターンニングは不可能であった。パターンニングが可能な境界がこの間にあると考えられる。一方インクジェットプリンティングシステムでは濃度10wt%のインクにおいても吐出は良好な結果が得られた。

各濃度のインクにおける粘度測定結果を図8に示す。

粘度はBaTiO₃濃度1wt%では4.6mPa·s、5wt%では5.8mPa·s、10wt%では7.2mPa·sであった。濃度が高くなるに伴い粘度も高くなる傾向が見られた。

各濃度のインクにおける液滴速度測定結果を図9に示す。BCAのみの液滴速度は印加電圧60Vで102m/s、BaTiO₃濃度1wt%、5wt%インクで72m/s、10wt%インクで67m/sであった。BaTiO₃微粒子を添加することで液滴速度が遅くなる結果が得られた。また、各濃度のインクにおいても印加電圧増加に伴い液滴速度も速くなる傾向が見られている。

以上の結果より市販のパソコン用インクジェットプリンターでの吐出可能なインクとしてBaTiO₃濃度が5wt%程度、インク粘度は7.2mPa·s程度であると考えられた。

一方インクジェットプリンティングシステムにおいてはBaTiO₃濃度10wt%インクにおいても吐出が可能であり、高濃度インクによる電子部品作製実験が可能であると考えられた。

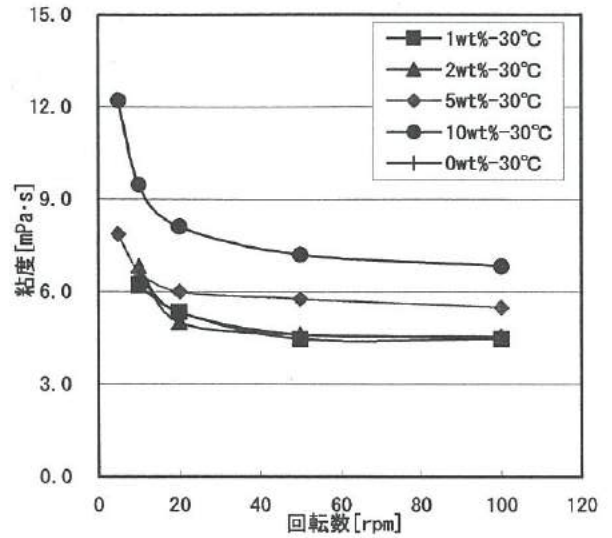


図8 BaTiO₃インク 各濃度における粘度カーブ

Fig.8 Viscosity curves of ink which contains BaTiO₃.

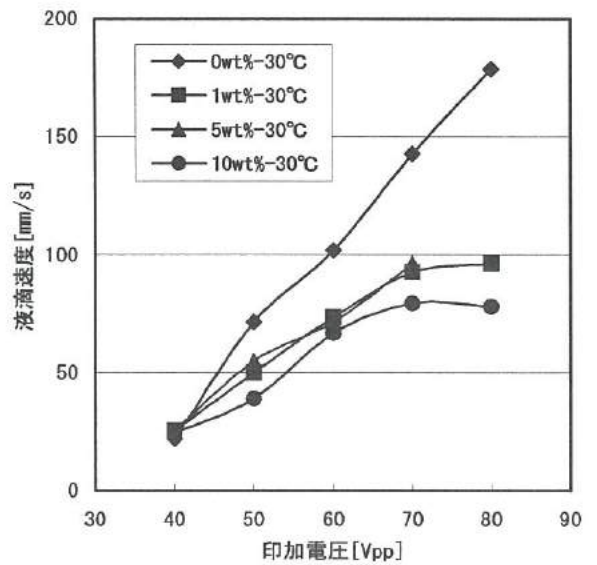


図9 BaTiO₃インクの各濃度における液滴速度の印加電圧依存性

Fig.9 Applied voltage dependence of velocity of ink droplets which contains several concentration of BaTiO₃.

図10にインクジェットプリンティングシステムでのBaTiO₃濃度10wt%インクの印加電圧60V、ヘッド温度60℃時における吐出状態を示す。非常に良好な吐出状態が得られている。また、肉眼で観察したところインクのBaTiO₃濃度が高くなるに伴い、パターンの滲みが減少しており、パターンニングには高濃度インクが適すると思われる。

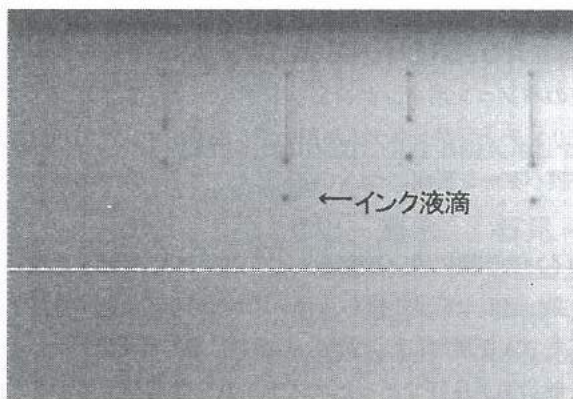


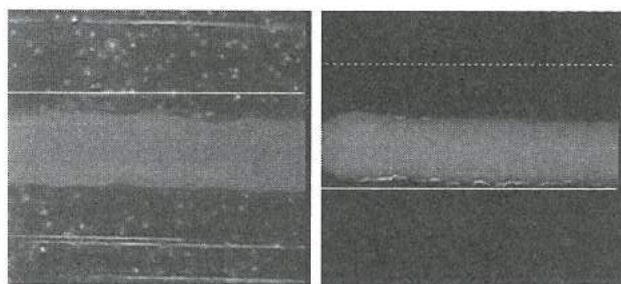
図10 BaTiO₃濃度10%インクの吐出状態

(ヘッド温度:60°C、印加電圧:60V)

Fig.10 OM image of ink droplets from inkjet head.

<3.3>パターニング結果

高濃度インクの吐出が可能であるインクジェットプリンティングシステムでBaTiO₃濃度10wt%インクを用い、吐出状態が良好であった条件(印加電圧60V、ヘッド温度40°C)にてインクジェット用OHPシート及びSi基板上にパターン形成(ライン)を行った。その印刷直後の光学顕微鏡像を図11に示す。



(a) OHPシート上

(b) Si基板上

図11 吐出直後のBaTiO₃インク(10wt%)パターン

Fig.11 OM images of printed pattern on each substrate.

OHPシート、Si基板どちらの形成状態にも大差は見られず、約200μm幅のライン形成となった。スクリーン印刷のようにマスクを使用しなくてもこの程度の印刷はインクジェットにおいて可能である。より小径のヘッドを用いることでさらに細かいパターンの印刷が可能になることが期待される。

また図12には図11(b)の焼成後の断面形状を示す。1層印刷において約0.4μmの膜厚が確認できた。

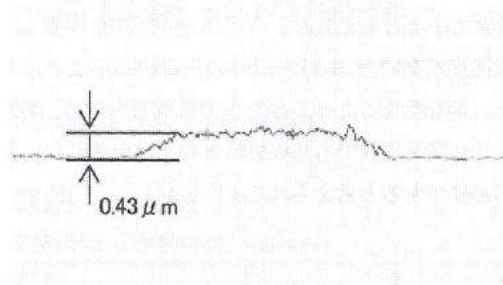
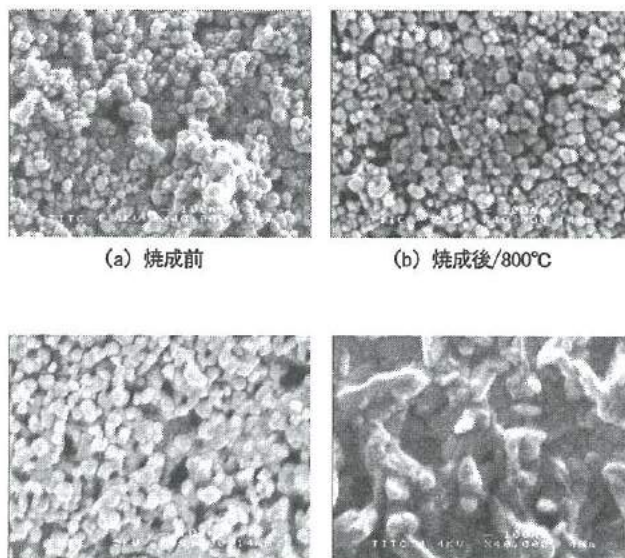


図12 BaTiO₃インク形成パターン断面

Fig.12 Cross section of thick film after firing.

Si基板上に形成したパターンの焼成前後における膜状態を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。図13に観察した膜のSEM写真を示す。図13(a)では径が約80nm程度のBaTiO₃粒子が観察された。焼成温度の上昇にしたがって粒成長が確認できた。1000°Cでは粒成長がかなり進行して空孔が消滅し、ち密な膜が得られた。



(a) 焼成前

(b) 焼成後/800°C

(b) 焼成後/900°C

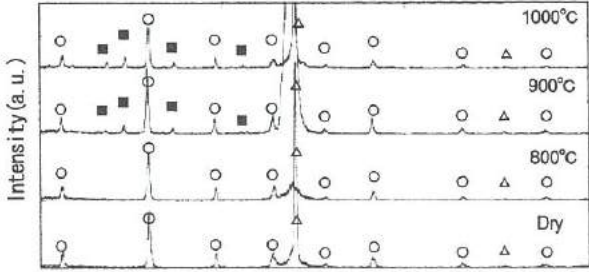
(c) 焼成後/1000°C

図13 BaTiO₃焼成前後の形成膜状態(×40000)

Fig.13 SEM images of surfaces of BaTiO₃.

図14にSi基板上に形成したBaTiO₃膜の焼成温度別X線回折パターンを示す。乾燥後、800°C焼成サンプルには見られていない異相が900°C焼成、1000°C焼成サンプルに確認された。そこで乾燥後及び900°C焼成後の表面をXPSにて分析した。XPS定性スペクトルを図15に示す。乾燥後のサンプルには見られていないSiのピークが、900°C焼成後のサンプルには確認された。

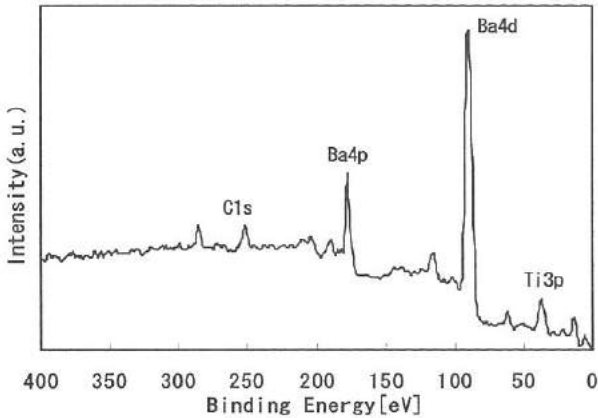
したがって、図 14 で見られた異相のピークは Ba、Ti、Si 及び O の化合物であると考えられ、今回 Si 基板上に作製したサンプルは焼成温度が高いと BaTiO₃ 以外の化合物が形成されることがわかった。高温焼成によって BaTiO₃ の粒成長を進め、ち密な膜が得られ、且つ高温焼成でも基板材料との反応が生じない基板材料の検討が必要であると考えられる。



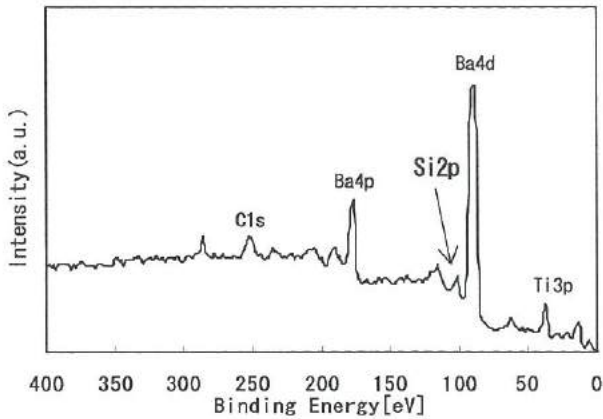
○:BaTiO₃, △:Si, ■:異相

図 14 Si 基板上に形成した膜の焼成温度別 X 線回折パターン

Fig.14 XRD patterns of thick film printed by inkjet.



(a) 乾燥後



(b) 焼成後/900°C

図 15 Si 基板上に形成した膜の XPS 定性スペクトル

Fig.15 XPS spectrum of BaTiO₃ thick films.

4. 結言

本研究では、誘電体材料として BaTiO₃ を用いたインクを作製し、市販のパソコン用インクジェットプリンター及びインクジェットプリンティングシステムを用いて、BaTiO₃ インクの吐出確認及び膜パターン形成について検討したところ、以下の結果が得られた。

- ①インク作製に用いる溶媒として NMP、BCA、純水を比較した結果、適度な粘度を持ち、ヘッドからの吐出状態が良好であった BCA を選定した。また、分散剤は攪拌後沈降しにくく、分散状態が良好であったエステル系分散剤を使用することとした。
- ②市販のパソコン用インクジェットプリンターでのパターンニングは BaTiO₃ 濃度 5wt% インクまで吐出可能であったが、10wt% インクでは吐出不可能であった。インクジェットプリンティングシステムでは BaTiO₃ 濃度 10wt% インクでも吐出可能であり高濃度インクでのパターンニングが可能であった。
- ③高濃度インクの吐出が可能インクジェットプリンティングシステムでは線幅 200 μm 程度のパターンニングが可能であり、BaTiO₃ 濃度 10wt% インク 1 回の印刷で 0.4 μm の膜厚が確認できた。
- ④ BaTiO₃ インクの焼成は 1000°C で行うことでち密な膜が得られることが確認された。しかし、Si 基板上の作製では BaTiO₃ と SiO₂ が反応し、異なる化合物が形成されていることがわかった。Al₂O₃ 基板や ZrO₂ 基板などの Si 基板以外の使用基板の検討が必要である。

文 献

- 1) 関 俊一, 宮下 悟: 応用物理, 第 70 巻, 第 1 号 (2001) 70
- 2) 下田 達也, 川瀬 健夫: 応用物理, 第 70 巻, 第 12 号 (2001) 1452
- 3) S. Okamura et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 6714
- 4) 村田 和広: Material Stage, 2 (8), (2002) 23

IV. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発

Development of Fuel Cell System Using Small Fuel Reformer

澤田 篤宏 石見 雅美 関口 徳朗 山崎 茂一
SAWADA Atsuhiko ISHIMI Masami SEKIGUCHI Noriaki YAMAZAKI Shigekazu
清水 孝晃 角崎 雅博 谷野 克巳
SHIMIZU Takaaki KADOSAKI Masahiro TANINO Katsumi

Abstract

By last year, small passive direct methanol fuel cell (DMFC) using pore filling electrolyte film was produced experimentally, and the power density was obtained at about 40mW/cm². Moreover, the output, the relation to the temperature of the electrode, and the influence of the generation water were examined. As fuel cell system which does not hurt the simplicity of the direct methanol fuel cell, trial manufacture of fuel cell which built in electrolysis reforming equipment of the methanol is tackled in this fiscal year, while it aims at the improvement in an output more and more. In this fuel cell system, the output lowering by the crossover which becomes a problem in the direct methanol is suppressed, and the improvement in an output can be expected. And, the electrolysis reforming technology can also expect the application of this other to the hydrogen utilization field, since it is the comparatively new hydrogen production technology. In this study, electrolysis modified fuel cell using solid polymer electrolytic membrane was produced experimentally, and the action was investigated.

1. 緒言

近年、ノートPC・デジタルカメラ等の携帯情報機器などの高性能化に伴ない、これら機器の消費電力量がますます増加しており、現在のリチウム電池を超える電力供給が可能な新たな電源として小型燃料電池が期待されている。

低温動作が可能な固体高分子型燃料電池は水素を燃料とするが、水素ガスはエネルギー密度が低く貯蔵性に問題があることなどから、エネルギー密度が高く、常温で液体であるメタノールなどの炭化水素系燃料が水素源として有望視されている。

メタノールを燃料とした燃料電池では、改質型燃料電池と、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)の2種類がある。

改質型燃料電池は、改質器を用いてメタノールから水素を生成し、その水素を発電セルに通して電気エネルギーを取り出す方式で高出力が得られる特徴があるが、システムが複雑になり小型化が難しいことや、改質に高温を要し、負荷変動応答性や起動・停止に問題がある。

また、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)は、メタノールから直接水素を取り出し発電する方式で、コンパクトで起動が早く、負荷変動応答性も優れているが、COによる触媒の被毒が起きること、メタノールが電解質膜を透過して漏れること(クロスオーバー)による出力低下の問題がある。

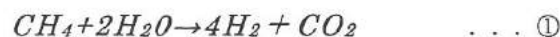
本研究では双方の優れた特徴を有しながら、DMFCの簡便さを損なわないような改質型燃料電池システムとして、「電解改質」装置を組み込んだ燃料電池の試作を行い、その動作を検証した。本燃料電池システムではDMFCで問題となるクロスオーバーによる出力低下が抑制され、出力の向上が期待できる。また、「電解改質」技術は比較的新規な水素製造技術であるため、この他の水素利用分野への応用も期待できる。

2. 電解改質実験

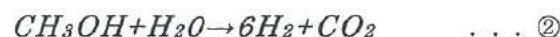
< 2. 1 > 電解改質原理

炭化水素系の化合物から水蒸気改質により水素ガスを得る場合の各種炭化水素での反応の一例を①～③に示す。

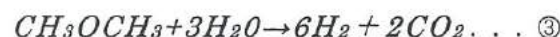
○メタン



○メタノール



○ジメチルエーテル (DME)



①～③の反応は、通常高温で触媒を用いて行われ、効率を上げるため装置も比較的大型となる。また、改質ガスにはCO₂が含まれるため、別途精製装置が必要となる。

また、水の電気分解で水素を得る方法は、常温で比較的簡易な方法で水素ガスが得られるため小型化に適するが、分解電圧が高いため自律的に燃料電池を動作させるための水素製造装置としては適さない。本研究で用いる電解改質の特徴を、図1の水の電気分解とメタノール水溶液の電気分解時の電流-電位特性の模式図に示す。図よりメタノール水溶液を電気分解した場合には、水の電気分解に比べて小さな電圧で水素ガスが得られることがわかる。さらに、図2に示すように電解時に固体高分子電解膜を用いることで、電解時に生成する水素ガスと二酸化炭素ガスを分離することが可能で、燃料電池用に自律的運転が可能となる改質器として期待できる。

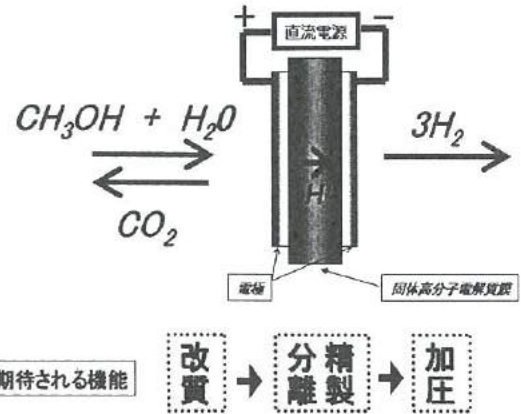


図2 メタノールを用いた電気化学的水素製造の概念図

Fig.2. Concept chart of electrochemical hydrogen manufacturing that uses methanol

< 2. 2 > 実験装置

実験には厚さ 25 μm の細孔充填電解質膜を用いておこない、各電極には反応触媒としてアノード、カソード側ともに Pt-Ru/C 触媒を用い、担持量が 2.4mg/cm² となるようにMEA (Membrane Electrode Assembly) を調製した。MEA を組み込んだセルには 6mol% のメタノール水溶液を供給した。

実験装置の概略図を図3に示す。

< 2. 3 > メタノール改質実験結果

図4に昨年度作成したMEA (MEA①)、本年度作成したMEA (MEA②) での、メタノール水溶液電解時の電流-電圧特性を示す。図より、電流密度 500mA/cm² では電解電圧がMEA①で 811mV、MEA②で 600mV となり、①は②より約 200mV 高い値となった。

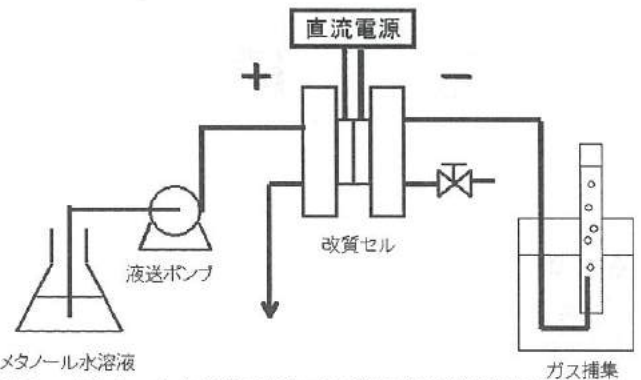


図3 メタノール水溶液を用いた電解改質実験装置の概略図

Fig.3. Outline chart of electrolysis reforming experiment device that uses methanol solution.

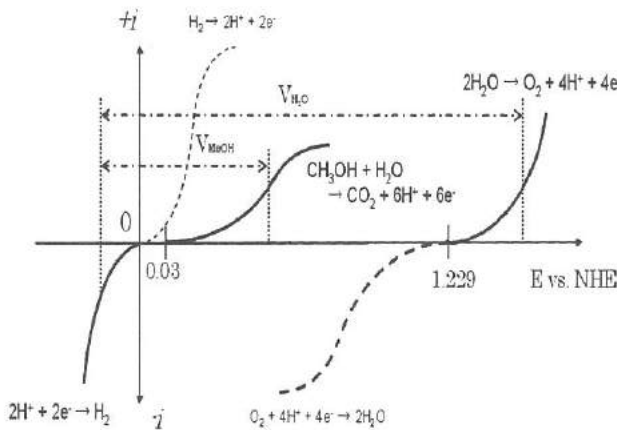


図1 水とメタノール電解を一例とした電流-電位特性 (分極曲線)

Fig.1. Current-potential characteristics in which water and methanol electrolysis are assumed to be one example (polarization curve).

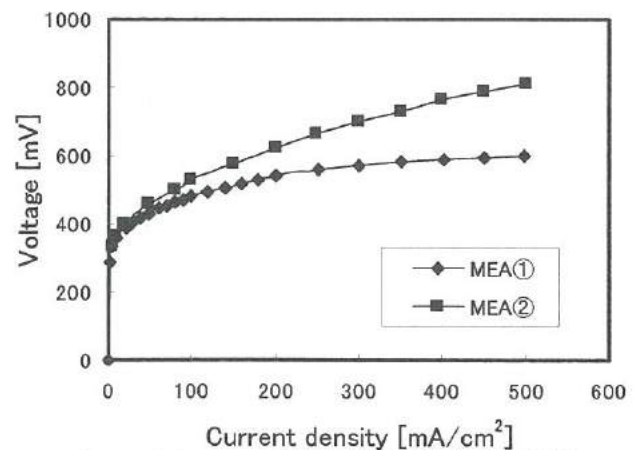


図4 メタノール水溶液電解時の電流-電圧特性

Fig.4. Current-voltage characteristics of electrolyzed methanol solution.

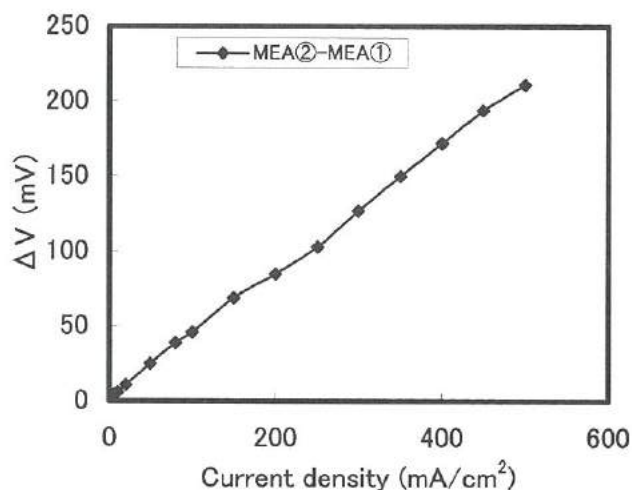


図5 MEAの違いによるメタノール水溶液電解電圧差

Fig.5. Methanol solution electrolysis voltage difference by difference of MEA.

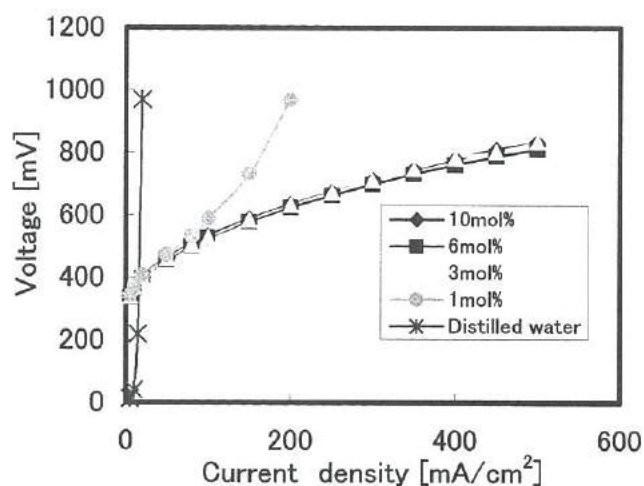


図7 メタノール水溶液濃度と電解電流-電圧特性

Fig.7. Density of methanol solution and electrolytic current-Voltage characteristics.

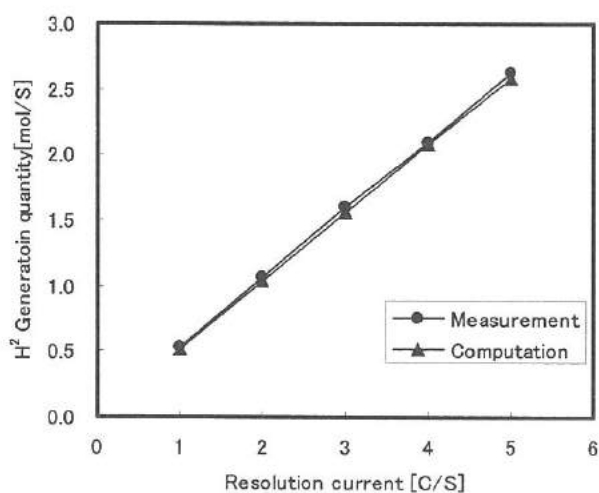


図6 セル電流量と水素ガス発生量の関係

Fig.6. Relation between amount of current of cell and amount of hydrogen gas generation.

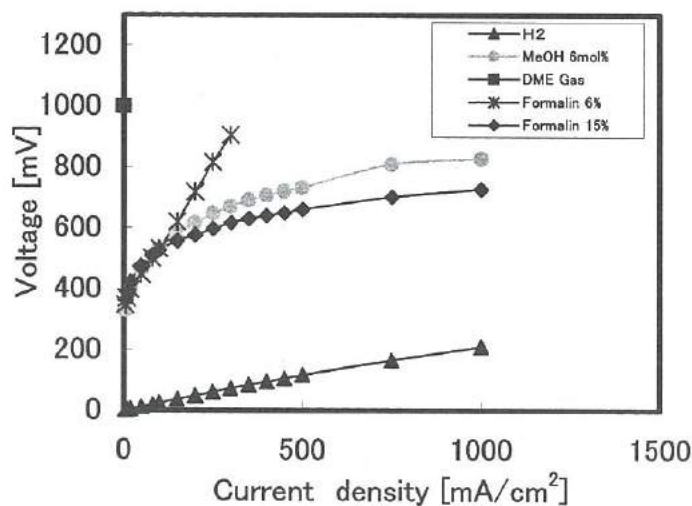


図8 各種炭化水素の電解電流-電圧特性(Pt-Ru)

Fig.8. Electrolytic current-voltage characteristics of various hydrocarbons (using catalyst of Pt-Ru).

図5は図4で示したMEA①と②の電解時の電圧の差を示す。

図5より、電圧差が直線的に表されることから、MEA①と②の性能の差異は抵抗過電圧（導電抵抗）に起因するものと推測された。また、図6はMEA②を用いた場合の、メタノール水溶液10mol%の電解改質から発生する水素量の計算値と実験値の一例を示す。

図より、計算値と実測値はほぼ一致することが確認できた。

< 2. 4 > 各種炭化水素の電解改質実験

図7は濃度 0~10mol%のメタノール水溶液を用いたときの電流-電圧特性を示す。図より、メタノール水溶液3~10mol%では濃度による電解電圧に差がないことが確認できた。また、1mol%では、80mA/cm²から電解電圧の急激な上昇が確認された。これは、電極へのメタノール供給不足による、濃度過電圧が生じたためと考えられる。

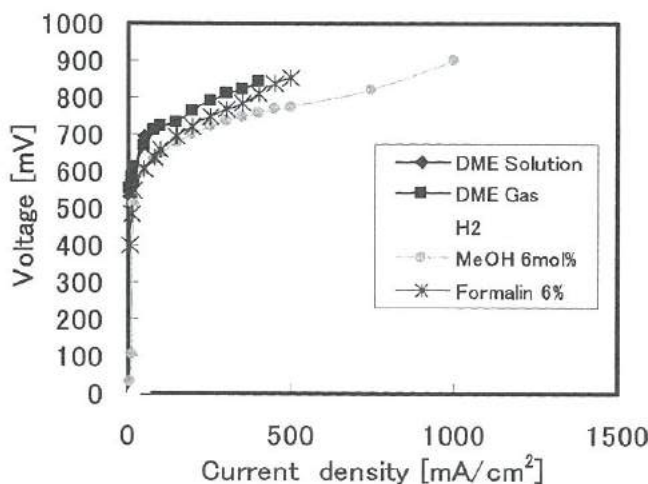


図9 各種炭化水素の電解電流-電圧特性(Pt)

Fig.9. Electrolytic current-voltage characteristics of various hydrocarbons (using catalyst of Pt).

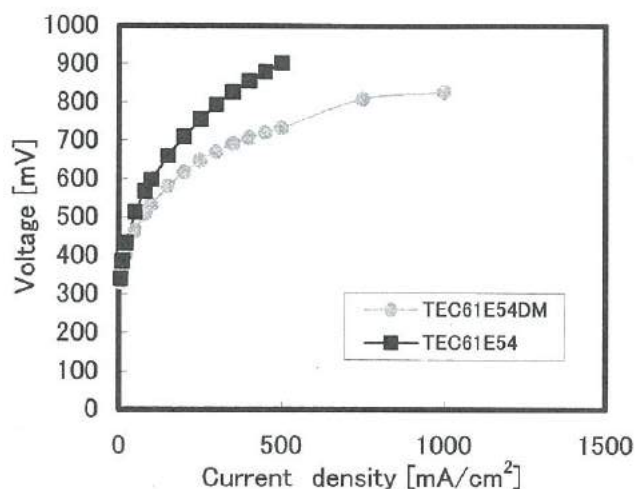


図10 触媒の違いによるメタノール水溶液の電解電流-電圧特性

Fig.10. Electrolytic current-voltage characteristics in methanol solution by difference of catalyst.

図8は、電解改質の燃料としてメタノール、DME、ホルマリンを用い、触媒にPt-Ru合金を用いた時の電流-電圧特性を示す。図より、ホルマリン15%ではメタノール水溶液より良好な電解特性が得られたが、ホルマリン6%では150mA/cm²から電解電圧の上昇が確認された。また、DMEは電解改質当初より急激な電圧上昇を示し改質を行うことができなかった。

図9は電解改質の燃料としてメタノール、DME、ホルマリンを用い、触媒にPtを用いた時の電流-電圧特性を示す。図より、ホルマリン6%、DMEではメタノール水溶液と同等の電解電圧が得られた。また、ホルマリン15%では電解電位が変動し、安定した測定は行えなかった。

< 2. 5 > MEAの改良

図10はMEA触媒に田中貴金属工業(株)製 TEC61E54 (燃料電池用触媒:Pt29.9%, Ru23.2%), TEC61E54DM (DMFC用触媒:Pt29.1%, Ru22.6%, カーボンの最適化、触媒の析出方法の最適化)を用いた際の、電解改質時の電流-電圧特性を示す。図より、TEC61E54DMを使用することで流密度500mA/cm²で約200mVの電解電圧減少が確認できた。これは、反応抵抗が低減されたことによると推測される。

また、MEA作製時のプレス温度を変化させ、膜-電極間の接触による内部抵抗の低減を図る実験を行った。図11はプレス温度を140および160℃とし、水素ポンプとして動作させた場合の電流-電圧特性を示す。図より、160℃でプレスをしたMEA

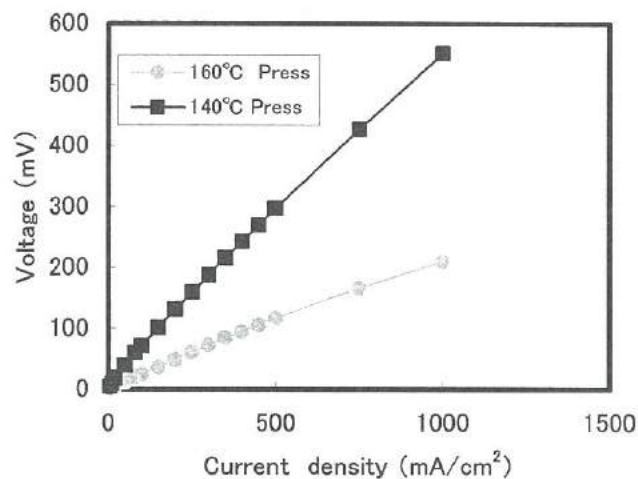


図11 MEAの作製温度の違いによる水素移動時の電流-電圧特性

Fig.11. Current-voltage characteristics in the hydrogen transfer by difference of making temperature of MEA.

においては、電流密度500mA/cm²で約200mVの電圧減少が確認された。このことにより、プレス温度を160℃にすることで膜-電極間の接触抵抗が低減することが推測できる。

図12は、それぞれの温度でプレスしたMEAを用いてメタノール水溶液を電解させた時の電流-電圧特性を示す。図より、160℃で作製したMEAは電解電圧の減少が確認された。

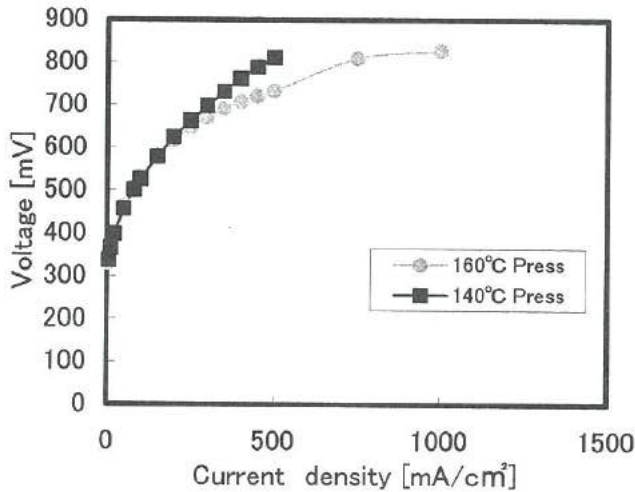


図12 MEAの作製温度の違いによるメタノール水溶液の電解電流—電圧特性

Fig.12. Electrolytic current-voltage characteristics in methanol solution by difference of making temperature of MEA.

これも、プレス温度を160°Cにすることによって、MEAの内部抵抗が低減するものと推測される。

3. 電解改質型燃料電池の試作

< 3. 1 > 実験方法

図13は実験装置の概略図を示す。電解改質型燃料電池は、メタノールを改質し水素を取り出す改質セル、水素と空気で発電する発電セル、ならびにそれらの間に水素ガスが通る分離層で構成される。

改質セルの水素発生側（還元側）と発電セルの水素極（酸化側）は短絡されており、外部出力は、改質セルのメタノール側（酸化側）を負極とし、発電セルの空気極（還元側）を正極として取り出される。

改質セル、発電セルとも、MEAには厚さ25μmの細孔充填電解質膜を用いた。電極の反応触媒としてアノード、カソード側ともにPt-Ru/C触媒を用い、担持量を2.4mg/cm²とした。

MEAを組み込んだ改質セルには6mol%のメタノール水溶液を1.0cc/min供給し、発電セルには、空気を300cc/min供給した。

実験開始時には、分離層内部は外部から導入した水素ガスで置換しており、実験中は外部からの水素ガス導入を止めた。

< 3. 2 > 電解改質型燃料電池セル

当初、図14に示すように、軽量小型化を図るため構造体に樹

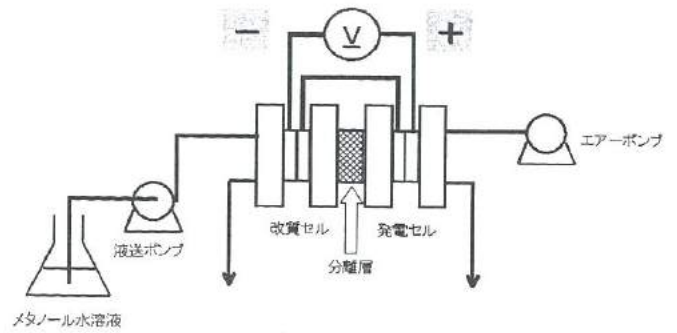


図13 電解改質型燃料電池の実験装置の概略図

Fig.13. Outline chart of experimental apparatus of electrolysis reforming type fuel cell.

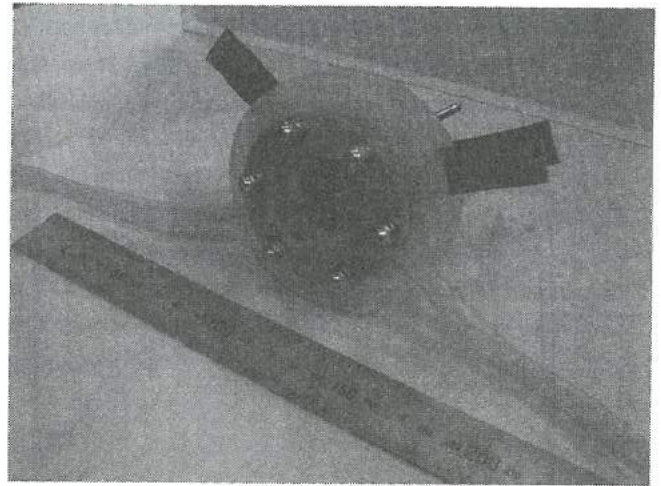


図14 試作した電解改質型燃料電池セル(1)

Fig.14. Electrolysis reforming type fuel cell that makes it for trial purposes (1).

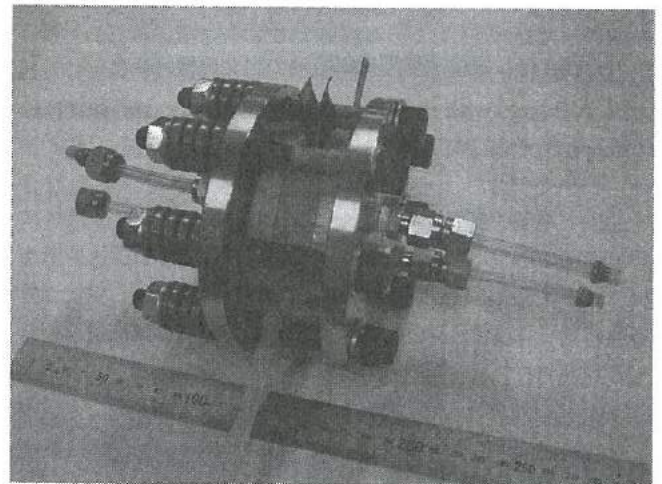


図15 試作した電解改質型燃料電池セル(2)

Fig.15. Electrolysis reforming type fuel cell that makes it for trial purposes (2).

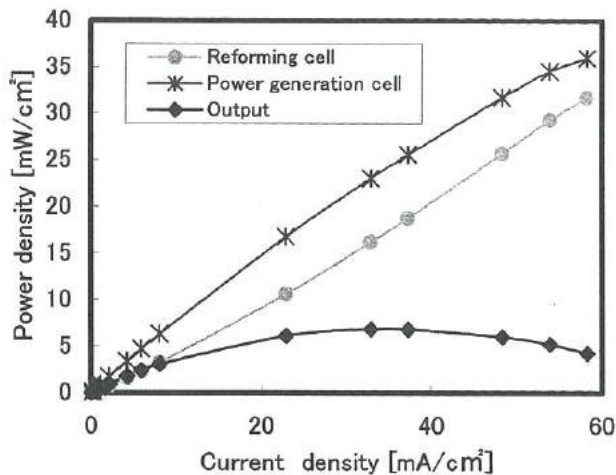


図 16 電解改質型燃料電池の出力密度

Fig.16. Output density of electrolysis reforming type fuel cell.

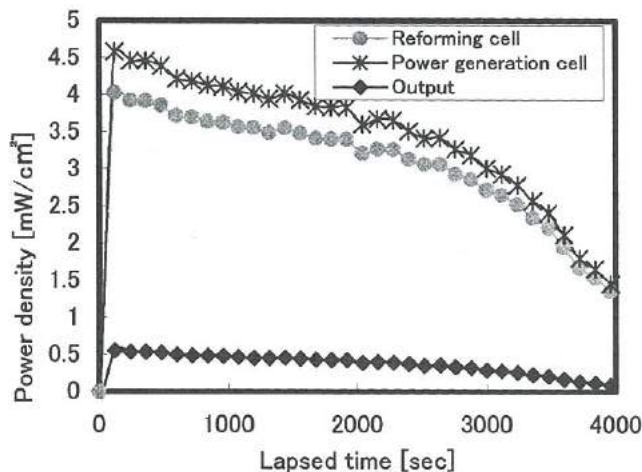


図 17 電解改質型燃料電池の出力の経時変化

Fig.17. A change with the lapse of time of output of electrolysis reforming type fuel cell.

脂を用いて電解改質型燃料電池セルを製作したところ、組み立て時の応力により、シール材であるシリコンゴムのビス取付け穴が変形し、その隙間より水素漏れが発生した。そこで、図 15 に示すように、シリコンゴムの外側でビスの締め付けを行うセル構造で行うこととした。このことにより、水素漏れを止めることができたが、セル自体が大型化したため、分離層部分のシール方法には課題が残った。

< 3. 2 > 発電特性確認実験

図 16 に試作を行った電解改質型燃料電池の、発電セルの発電電力、改質セルの改質電力、外部出力の電力の各々の電力密度と

電流密度の関係を示す。図より、発電電力が改質電力を上回って得られ、外部出力は電流密度 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ で約 $7\text{mW}/\text{cm}^2$ の最大出力が得られた。

< 3. 3 > 電解改質型燃料電池の経時変化

図 17 は電解改質型燃料電池の発電セルの発電電力、改質セルの改質電力、外部出力の電力の各々の経時変化を示す。図より、短絡直後のより緩やかに出力の低下が観察されているが、3000 秒後より出力の低下が急激になる現象が観察された。これは、長時間動作させたときに、分離層からの微量の水素漏れによる水素分圧の低下や、CO など不純ガス濃度の増加によるものと考えられる。

4. 結言

今回の研究では、電解改質型燃料電池の出力向上を目的に、各種炭化水素燃料の改質特性の調査、MEA の特性改善、電解改質型燃料電池セルの試作と評価を行い、以下の結果が得られた。

- ① Pt および Pt-Ru の触媒を用いて、メタノール、DME、ホルマリンの各炭化水素燃料の電解改質特性を調べた結果、いずれの燃料においても本方法で改質が可能であることがわかった。
- ② Pt-Ru 触媒を用いて 15%ホルマリンを改質させた場合が最も良い改質特性を示した。また、メタノール水溶液は濃度や触媒による影響を受けにくく、安定した改質特性が得られることがわかった。
- ③ MEA 作製時のプレス温を 160°C にすることで、膜-電極間の接触抵抗が低減され、改質性能を向上させることがわかった。また、触媒選択により、反応抵抗の低減による改質性能の向上が見られた。ただし、MEA 間の特性のばらつきがあり、今後とも作製方法の改善が必要である。
- ④ 電解改質型燃料電池を試作した結果、本システムは自律的に動作し、外部出力が得られることを確認した。なお、今回試作した電解改質型燃料電池より得られた出力は $7\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度であり、実用に供するには、なお数倍の電力密度が必要と考えられる。MEA の特性改善、セル構造の再検討などが今後の課題である。

文献

- (1) 神谷信行、梅田実：「超小型燃料電池の開発と今後の展望」(2003)、株式会社シーエムシー出版
- (2) 田村英雄、内田裕之、他「電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて」(2003)、株式会社エヌ・ティ・エス
- (3) 関口徳朗、角崎雅博、谷野克己、魚谷一成、石見雅美、升方勝己：「ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発(3)」2004 年若い研究者を育てる会研究論文集

V. 薄膜低温度特性抵抗器の開発 (2)

Preparation of Thin Film Resistance with Low Temperature Coefficient

桑原 大輔 岩坪 聡, 清水 孝晃, 谷野 克巳, 丹保 豊和
KUWAHARA Daisuke, IWATSUBO Satoshi, SHIMIZU Takaaki, TANINO Katsumi, TAMBO Toyokazu

Abstract

Recent electric devices are required high reliability and preciseness. Especially, it is important for developers to realize high stability in severe condition. A resistance is also required with a low temperature coefficient. So far, the resistance is used thick films manufactured by rolling mill process, because the value of thin film resistance strongly depends on the temperature. The TCR (Temperature Coefficient Resistance) of the resistance is higher than 30 ppm/K. The factor may be based on film structure and interface between film and substrate. In this study, to be clear the factor related TCR of the thin film resistance, the effects on TCR by the thermal stress and the distortion of the films have been investigated. Two substrates with different thermal expansion coefficient, silica glass and Al_2O_3 , are used. NiCr films are deposited on them by RF magnetron sputtering and ion beam sputtering. The thickness dependences of TCR and the change of TCR after the annealing process are investigated. TCR of the films deposited by the ion-beam sputtering was higher than that of the RF magnetron sputtering. The thermal stress is estimated using the FEM simulation called MARC. The result of the simulation indicates that the stress of thin film is higher than that of thicker one. The effect is very large at thickness especially below 100 nm. Although the microstructure of films is the same, TCR of the films was experimentally different in the region of thickness below 100 nm. TCR of the films after the annealing process increased in the range of 20 ppm/K. It is found that the TCR strongly depends on the stress from the substrates and the changes of the film structure by the sputtering methods and the annealing process.

1. 緒言

近年、情報通信の発達により電子部品には、より高精度な性能が求められている。その電子部品の一つとして抵抗器は基本的なものであるが、医療機器や精密電子機器、航空、宇宙、あるいは、携帯電話など機能の高度化に伴って、動作環境の厳しい条件での高い信頼性と精度が求められている。その高精度抵抗器に求められる性能としては、抵抗値のばらつきが少ないこと、抵抗の温度係数が0に近いこと、銅熱起電力が小さいこと、さらに特性の経年変化が小さいことが挙げられる。一般的に使用される抵抗材料は、金属バルクの経済性が優先される場合、Fe-Cr、Ni-Cr系材料が用いられているが、金属薄膜では、Ni-Cr、W、Ti系の材料が用いられることが多い。それらの中で、Ni-Cr合金は電気抵抗率が高く、高温での耐酸化性、耐食性、高温強度に優れる特徴を持っているが、それを薄膜に加工した場合、薄膜固有の特性の要因により、ばらつきが大きく抵抗温度係数(TCR)を30 ppm/K以下にすることは、非常に困難であった。そのため実用化されている低温度係数特性抵抗器は厚い金属箔を使用しているのが現状である。しかしながらこの金属箔抵抗器においては、その作製プロセスが複雑であり、高抵抗化や小型化または量産性、コストなどに問題があった。現在、それらの間には市場価格で100倍の差がある。また、金属箔抵抗器においても

基板の違いや接着方法などによって、TCRが変化することが知られている。このことは、TCRの小さな抵抗器を作製する場合、抵抗器本体の温度特性も重要であるが、基板の熱歪・応力によるTCRの効果も無視できないことを示している。

さらに、薄膜抵抗器では微細構造の変化や粒界での電子散乱、基板と膜表面あるいは膜表面での散乱(サイズ効果)などの現象が加わるため、ワイヤーなどのバルクや金属箔に比べてTCRに関する要因が多くなり、低いTCR特性を実現することはより難しくなると考えられる。そこで本研究では、NiCr薄膜抵抗器における温度変化の要因を明確にするために、膜の構造変化と基板との熱歪・応力がTCRに及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、FEMシミュレーションによる熱応力の概算と膜のTCRの膜厚依存性を調べ、その大きさを検討した。また、基板の表面あらかさの効果についても検討し、生産過程で使用される基板のTCRの要因を明確についても検討した。

2. 実験方法

まず、膜と基板に働く応力の影響を明らかにするために、TCRの膜厚依存性と膜と基板にかかる応力を調べた。ここで、膜の構造変化によるTCRの影響を調べるために、RFマグネット

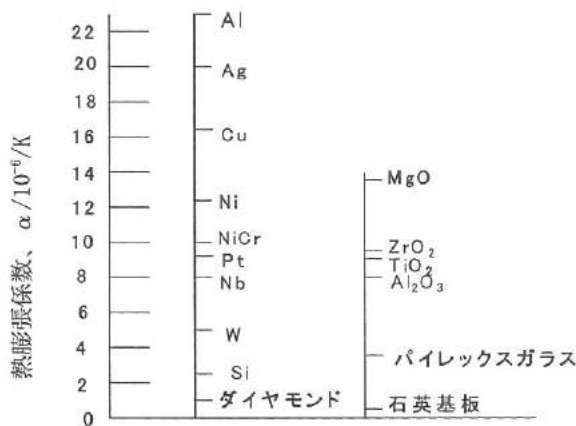
ロンスパッタ法とイオンビームスパッタ法の2種類の作製方法で、NiCr膜を作製した。基板は、鏡面のものを用いた。

膜の構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD) を用いて、作製した膜の抵抗率 ρ と TCR は、Van del Pauw 法を用いて、液体窒素温度の 204 K から 384 K の範囲で測定した。

次に膜と基板の熱歪・応力の効果を調べるためには、熱膨張係数の異なる基板の上に膜を堆積させる必要がある。表 1 にさまざまな材料の熱膨張係数を示す。金属では熱膨張係数が大きい、酸化物になるとその値が急激に小さい傾向を示している。そのため、基板の熱応力の影響を調べるためには金属で最も大きな Al など良い候補として考えられるが、その場合 NiCr 膜との間に絶縁層を挿入する必要があるので不適切である。そこで、本研究では基板として、熱膨張係数が NiCr に近いアルミナと 0 に近い石英基板を選び基板と膜との熱歪・応力の効果を調べた。

表 1. 熱膨張係数表

Table. 1. Thermal expansion coefficient.



ここで TCR(抵抗温度係数)とは、1 K あたりの抵抗値の変化を表し、次の式で定義される。

$$TCR = \frac{R_{High} - R_{Low}}{R_{Low}} \times \frac{1}{T_{High} - T_{Low}} \times 10^6 \text{ (ppm/K)}$$

R_{Low} : 低温における抵抗値、 R_{High} : 高温における抵抗値
 T_{Low} : 低温度、 T_{High} : 高温度

3. 実験結果

< 3. 1 > FEMによる歪・応力シミュレーション

NiCr 膜にかかる応力分布は MARC と呼ばれる FEM シミュレーションを使用して求めた。シミュレーションでは、熱膨張係数を石英基板: $0.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、NiCr: $9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ アルミ

ナ: $7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ として計算した。

応力のシミュレーションするにあたって、基板の厚さは mm オーダーに対して、膜の厚さは nm なので、実際の大きさでは計算することはできない。そこで、実際の状態に近づけるために以下に示すように境界条件を最適化し、NiCr 膜の熱によって発生する応力分布を求めた。基板は膜に対し十分厚いと考えられるので基板の反りは発生しないものと考え、Y 軸の接する部分と X 軸の接する部分を固定した。1 つの例として石英基板上の NiCr 膜厚 t_f が 1000 nm の応力分布を図 1 に示す。モデルの対称性から熱応力は X 方向のみ考察し、X が 0 の X 成分の応力を、膜に働く熱応力 σ_x と考えた。その応力の大きさが色の濃淡として表されており、X が 0 での熱応力の Y 方向の分布が膜に働く熱応力の深さ分布と考えられる。図 2 に石英基板上に堆積された NiCr 膜の熱応力の Y 方向の変化を示す。Y の値が負の領域が基板、0 が基板と膜の界面、正の領域が膜に相当する。そのときの、熱応力を膜厚と基板の違いをパラメータとして計算した結果を図 3 に示す。その結果、膜と基板の熱膨張係数の差が小さなアルミナ基板では、熱応力の大きさは最大 2.4 MPa/K の大きさであり、膜厚 t_f に対する変化は少ない。一方、石英基板での熱応力はアルミナ基板の 3 倍近い値を持っているが、石英基板では膜厚が 100 から 1000 nm の範囲で熱応力が急激に変化する傾向があり、アルミナ基板でもこの領域で変化する傾向にあることがわかった。

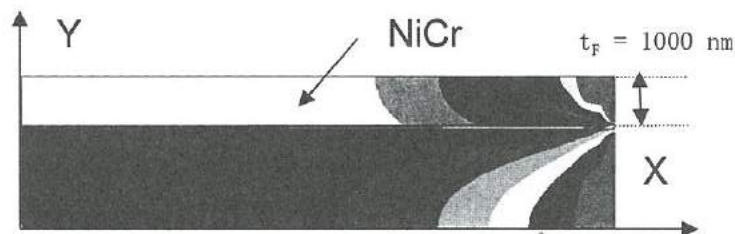


図 1. シミュレーション結果による代表的な応力分布

Fig.1. Distribution of stress calculated by MARC simulation.

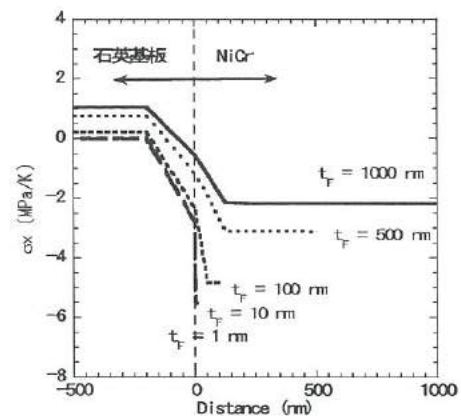


図 2. シミュレーションによる膜と基板の応力変化

Fig. 2. Stress change in NiCr films and substrates.

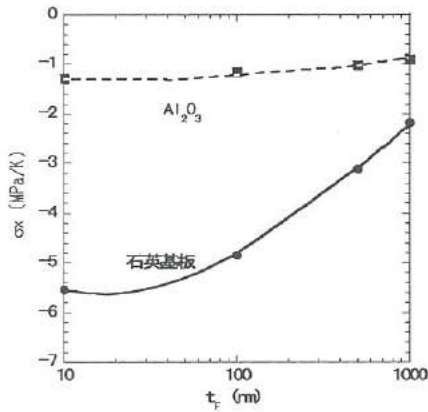


図 3. 2 種類の基板による NiCr 膜の熱応力の膜厚依存性

Fig. 3. Film thickness (t_f) dependence of thermal stress (σ_x) for NiCr films on Al₂O₃ and silica glass.

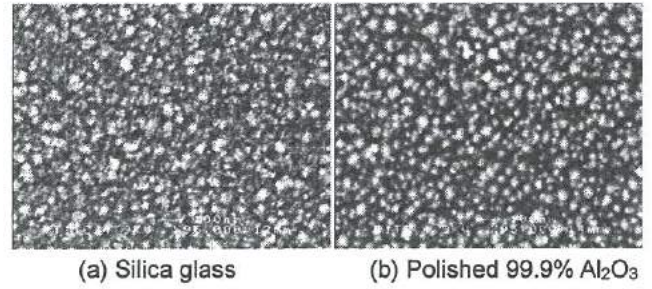
< 3. 2 > RF マグネトロンスパッタで堆積された NiCr 膜の抵抗率と TCR

図 4 に石英基板上とアルミナ基板上に RF マグネトロンスパッタで堆積させた膜厚が 500 nm の膜の表面 SEM 像 (a) と (b) とアルミナ基板の断面 SEM 像を (c) に示す。両者とも、径が約 20 nm 程度の柱状構造を示していた。また、X 線回析の結果では、基板のアルミナのピークが多く観察され、NiCr 膜については Ni (111) と Cr (110) ピークが強く現われるものの、石英ガラス基板のものとは明確な構造変化は確認できなかった。

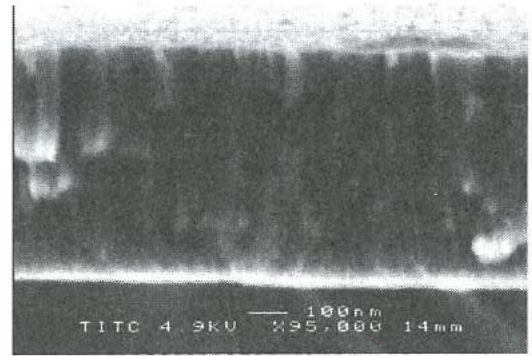
以上の結果から、石英基板上に作製された NiCr 膜とアルミナ基板上に作製された NiCr 膜について両者の間には明確な微細構造変化は無いことが確かめられた。図 5 に抵抗率 ρ の膜厚依存性を示す。バルクの NiCr 合金の抵抗率は約 100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であるが、その約 2 倍の値を示した。石英基板、アルミナ基板とも膜厚が増加するにしたがって ρ が減少する傾向を示した。この部分が、薄膜における電子散乱の効果を示していると考えられる。

図 6 に 220K~380K の範囲で求めた TCR の膜厚依存性を示す。両者とも膜の TCR は膜厚が厚くなるにしたがって、大きくなる傾向を示した。特に、石英基板上の NiCr 膜の TCR は膜厚によって -120 から -30 ppm/K の範囲で大きく変化した。

ここで、熱応力が、膜の TCR に及ぼす影響を調べるため、それらの関係を調べることにした。図 7 にシミュレーションで得られた熱応力の値 σ_x と実験的に測定して得られた TCR の関係を示す。 σ_x と TCR は直線関係にあることがわかった。つまり、圧縮性の熱応力は、TCR を減少させる効果があり、その大きさは数十 ppm/K の大きさで現れることがわかった。したがって、TCR の小さな NiCr などの抵抗体の膜を作製するためには、この効果を十分考慮して、抵抗器を設計しなければならない。



(a) Silica glass (b) Polished 99.9% Al₂O₃



(c) Cross sectional image of 500 nm-NiCr film on Al₂O₃

図 4. RF マグネトロンスパッタで形成された NiCr 膜の SEM 像
Fig. 4. SEM images of NiCr films deposited by RF magnetron sputtering.

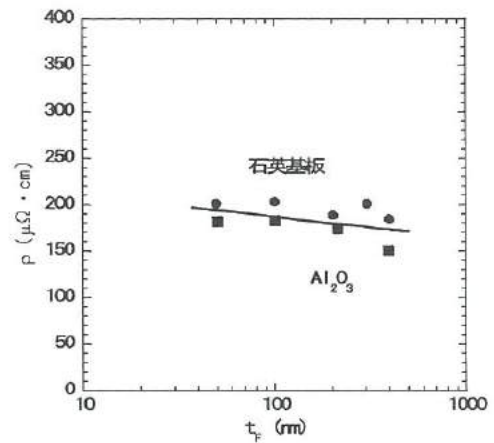


図 5. NiCr 膜抵抗率 ρ の膜厚依存性

Fig. 5. t_f dependence of resistivity for NiCr films.

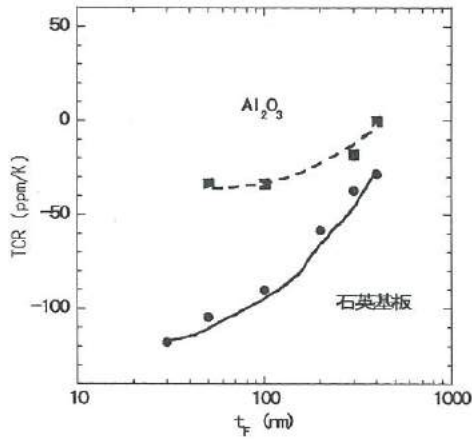


図 6. NiCr 膜 TCR の膜厚依存性

Fig. 6. t_f dependence of TCR for NiCr films deposited on Al_2O_3 and silica glass substrates.

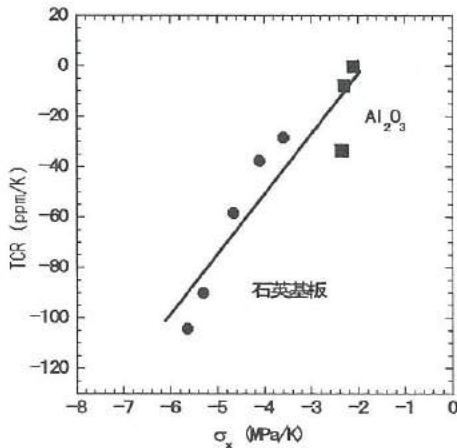


図 7 . 応力 σ_x と TCR の関係

Fig.7. Relationship between σ_x and TCR.

< 3. 4 > RF マグネトロンスパッタで堆積された NiCr 膜の熱処理による TCR 変化

膜の安定性を高めるためには、成膜後の熱処理が不可欠である。一般に、熱処理によって膜の構造変化、応力緩和などが挙げられ、この処理が TCR に及ぼす影響についても調べる必要がある。そこで、作製した NiCr 膜に真空雰囲気での熱処理を 300°C で 1 時間行った。熱処理後の TCR 膜厚依存性を図 8 に示す。熱処理前と比べると石英基板、アルミナともに TCR が上昇していることがわかる。これは熱処理を加えることによって、膜密度が上昇し金属的な特性が強くなるのが原因ではないかと考えられる。熱処理後の TCR とシミュレーション結果を図 9 に示す。この図には熱処理前の結果も示して

ある。熱処理によって TCR が約 20 ppm/K 程度上昇することがわかった。このことは、アニールによって、NiCr 膜の自体の TCR が変化したことを示し、応力による効果はアニールによって変化しないことを示している。

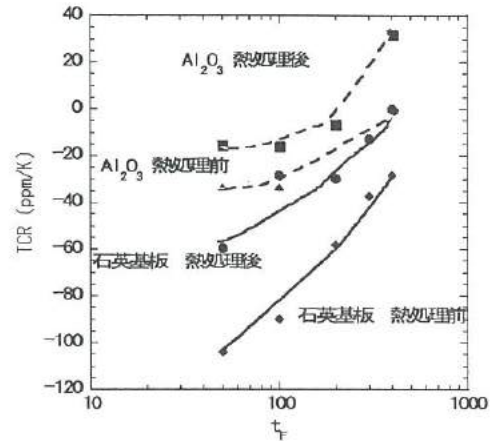


図 8. 熱処理前後での NiCr 膜 TCR の膜厚依存性

Fig. 8. t_f dependence of TCR of NiCr films before and after post annealing.

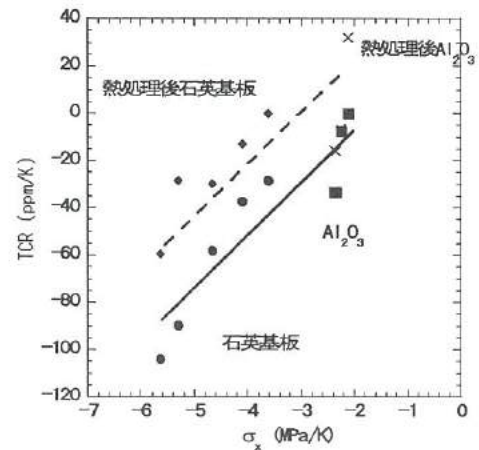


図 9. 熱処理の有無における応力と TCR の関係

Fig. 9. Relationship between σ_x and TCR before and after post annealing.

< 3. 5 > イオンビームスパッタで堆積された NiCr 膜の TCR と熱処理の効果

今までの実験では RF マグネトロンスパッタを使用して NiCr 膜を堆積してきたが、高真空中で膜作製が可能のため緊密な膜が作製できるイオンビームスパッタで作製した膜の TCR

を調べ膜構造変化が TCR に及ぼす影響を調べた。RF マグネトロンスパッタと同様に、イオンビームスパッタで石英基板、アルミナ基板に NiCr 膜を堆積して TCR を測定した結果を図 10 に示す。RF マグネトロンスパッタ結果と比べて TCR は正の方向に移行している。これはより膜が緊密になったことが原因として考えられる。この構造変化は TEM 観察から、RF マグネトロンスパッタでは、10nm 程の大きな粒界が観察されるのに対しイオンビームの膜では均一な構造になっていることから確認できた。図 11 に RF マグネトロンスパッタとイオンビームスパッタそれぞれの応力と TCR の関係を示す。イオンビームのほうが TCR は高くなっているが、その分傾きが緩やかであり、応力 0 すなわちバルク値を予想すると両者とも同じほぼ同じ大きさになることがわかる。この結果は、膜密度の変化により、膜のヤング率が大きく変化している可能性を示している。イオンビームスパッタで堆積された膜を熱処理し、TCR 測定した結果を図 10 に、熱処理前後の応力と TCR の関係を示した図を図 12 に示す。熱処理を加えると RF マグネトロンスパッタ同様 TCR が上昇することがわかった。つまり、熱処理は、TCR を正の方向に移行させる傾向があることが示された。ただし、イオンビームスパッタの場合、RF とは異なり熱処理後は平行に移動しておらず、傾きが異なっている。この原因については、微細構造の解析とナノインデンテーションなどの手法をもちいて、膜の密度、硬度、ヤング率などを詳細に考察する必要がある。

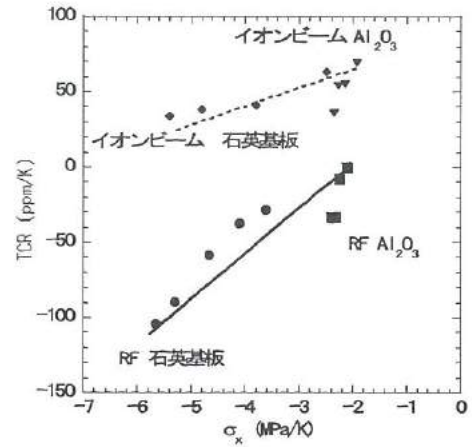


図 11. RF マグネトロンスパッタとイオンビームスパッタで堆積した NiCr 膜の応力 σ_x と TCR の関係

Fig. 11. Relationship between σ_x and TCR of NiCr films deposited by RF magnetron sputtering and ion-beam sputtering.

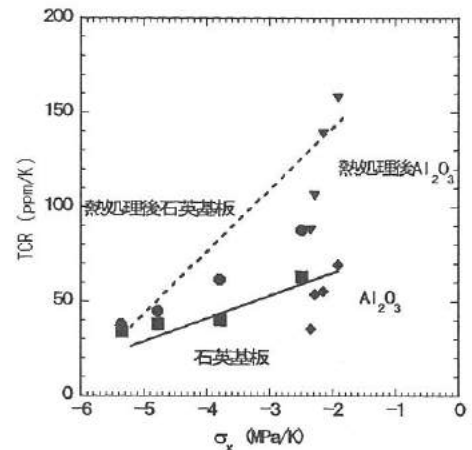


図 12. イオンビームスパッタで堆積した NiCr 膜の TCR の熱処理変化

Fig. 12. Change of TCR of the NiCr films by post annealing.

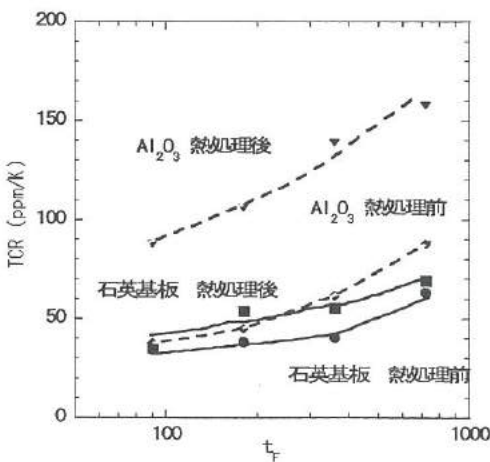


図 10. イオンビームスパッタで堆積した NiCr 膜の TCR の膜厚依存性

Fig. 10. t_f dependence of TCR of NiCr films deposited by ion-beam sputtering.

< 3. 6 > 基板表面あらしの効果

今までの実験では、熱応力と TCR の関係を明らかにするために鏡面の物を使用してきたが、製品化する場合、コストの面から表面のあらい基板の使用も考えられる。そのため、基板の粗さの効果が膜の TCR に及ぼす影響を調べる必要がある。図 13 に表面粗さが異なる鏡面 99.9%アルミナ、99.9%アルミナ、96%アルミナの基板の状態と基板に NiCr 膜を堆積した状態の断面 SEM 像を示す。上段の SEM 像は基板の断面を、下段のものは膜と基板の断面を示している。鏡面アルミナのもの

は一様な膜になっているのに対して、表面の粗いアルミナは表面の凹凸の上に膜が成長しており、膜と膜の間に明確な粒界ができています。この構造変化が TCR に大きな影響を与えていると考えられる。また、膜の凹凸の部分に熱応力が集中することも考えられる。そこでその部分の応力をシミュレーションした。その結果約 2 倍程度の応力集中が起きることが分かった。つまり、基板表面が粗い場合、熱応力による TCR の効果が大きく現れることを示している。

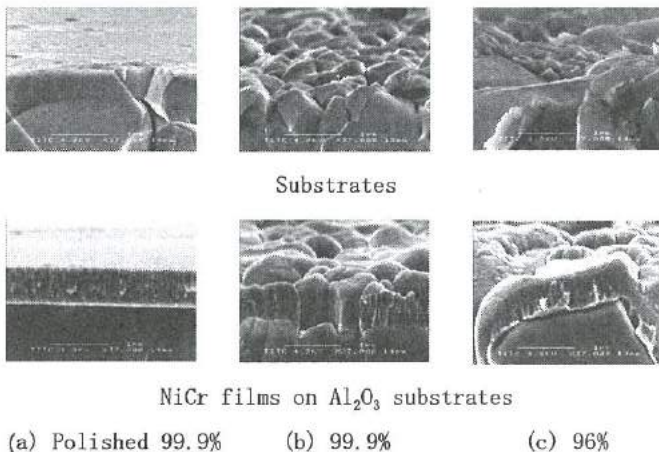


図 13. 表面粗さが異なるアルミナ基板とその基板の上に NiCr 膜を堆積させた SEM 像

Fig.13. SEM images of NiCr films on Al_2O_3 substrates with various roughness.

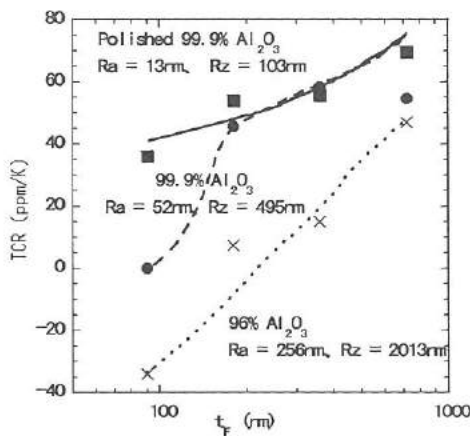


図 14. 表面粗さが異なるアルミナ基板に堆積された NiCr 膜の TCR と膜厚依存性

Fig.14. t_f dependence of TCR for NiCr films on Al_2O_3 substrates with various roughness.

そこで、上記基板の膜の TCR を測定した結果を図 14 に示す。TCR は膜が厚い場合、鏡面基板と同じ傾向を示すが、表面あらかさが膜厚と同程度になってくると、TCR は負の方向に大きく変化することが分かった。特に 100nm 以下の膜厚でその影響が大きい傾向があった。このことは、基板の表面あらかさも、薄膜抵抗器の品質管理上、非常に重要になることを示している。

4. 結言

①基板と膜の熱応力が TCR に 50ppm 程度の影響を及ぼしていることがわかった。そのため、 ± 10 ppm の小さな TCR を目指すためには、その効果を考慮して抵抗器を設計する必要がある。

②コストの面からも表面状態の粗い基板を使用することも考えられるが、基板の表面あらかさによって TCR が大きく変化した。そのため、製品の品質管理上、基板の表面粗さが非常に重要であることがわかった。

③TCR の正の要因としては、熱処理、イオンビームスパッタなどのプロセスが有効であった。負の要因として圧縮性の熱応力による効果有効になることが明らかになった。これらの処理を組み合わせると TCR を調節する必要がある。

④今後、低 TCR の薄膜抵抗器を設計するためには、これらの複雑な圧縮性熱応力の現象を押さえるために、NiCr と熱膨張係数が近い中間層を入れる方法が有効であると考えられる。また、制御性よく TCR を下げる要因として、NiCr に半導体をドーピングする方法についても検討する必要がある。

謝辞

本研究にあたって、薄膜成膜技術について助言を頂いた北陸電気工業(株) 今村 徹治 氏に厚く御礼申し上げます。

文献

- (1) 座間松雄：“金属箔抵抗器およびその製造方法(アルファ・エレクトロニクス)
- (2) 今村徹治、鍋澤浩文、岩坪聡、小幡勤、藤城敏史、丹保豊和：「MEMS を応用した高精度温度センサの開発」2003 年若い研究者を育てる会研究論文集
- (3) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編：薄膜ハンドブック、オーム社
- (4) 金親良一：Ni-Cr 系高精度薄膜抵抗器の研究，電子通信学会論文誌 C, 52, 11, 696 (1969)
- (5) 桑原大輔、岩坪聡、清水孝晃、丹保豊和、谷野克己：「薄膜超低温度特性抵抗器の開発」2004 年若い研究者を育てる会研究論文集
- (6) 桑原大輔、岩坪聡、清水孝晃、谷野克己：「RF マグネトロンスパッタ法で作製された NiCr 膜の熱応力と電気特性変化」平成 16 年度電気関連学会北陸支部連合大会

VI. 環境適応型インテリジェント窓の開発

Development of the Intelligent Window by the Adaptive Control for Environmental Change.

堀 剛文
HORI Takefumi

松田 力
MATSUDA Tsutomu

塚本 吉俊
TSUKAMOTO Yoshitoshi

釣谷 浩之
TSURITANI Hiroyuki

浦上 晃
URAKAMI Akira

藤城 敏史
FUJIKI Satoshi

Abstract

The development of the information communication technology would be able to connect the household electric appliance by communication network. The convenient service in which to control the facility using the portable telephone from the home outside was possible began. Then, the control of household appliance was tried by the network technology in order to realize the home automation system. As the result, the system which controlled the switching of the window using communication technique of the ECHONET standard by the temperature gradient of indoor and outdoor was developed. The system consists of the subsystems which measures the temperature periodically and minutely controls the opening of the window, and coordination action of these subsystems was able to be realized on ECHONET. Cooperative control with other household electric appliance and realization of the home security will be tried, because the base of the communication control technology using ECHONET was established.

1. 緒言

デジタル技術の活用による家電機器の高機能化と情報通信におけるブロードバンド・サービスの普及を背景として、家電機器をネットワークに接続し、それらを連携して動作させたり、携帯電話等を用いて外部ネットワークから操作や制御を可能とするなど、利便性を向上させる新たな商品・サービスの開発が進められている。一方、建築業界では、ピッキング犯罪の増加により窓、玄関等の開口部に対する防犯対策が強く望まれている。

そこで本研究では、窓の開閉といった住宅設備の制御にデジタル技術を適用し、さらにネットワークに接続することにより、エアコンなどの機器と連携して総合的なエネルギー管理を行うとともに、防犯性能の向上をも可能とするホームオートメーションシステムの開発を目指している。

本年度は、家電機器との連携可能なエコーネット規格に準拠し、室内外の温度環境によって窓の開閉を制御するシステムの構築を行った。

2. 開発システムの概要

< 2. 1 > エコーネット

エコーネット (ECHONET) とは Energy Conservation and Homecare Network の頭文字を取ったもので、省エネ

ルギー、セキュリティやホームヘルスケアの高度化、遠隔機器制御・モニター等に活用できるホームネットワークを意味する。

1997年に松下電器産業、日立製作所、東芝、三菱電機が幹事となりエコーネットコンソーシアムを設立し、東京電力とシャープを加えた6社で、異なるメーカーの家電機器を接続し、家屋の新築、既築を問わず敷設の容易な伝送媒体を使用して、様々なサービスを実現するための共通の通信仕様を策定している。この仕様は、エコーネット規格書にまとめられ、エコーネットコンソーシアムのホームページで公開されている⁽¹⁾。

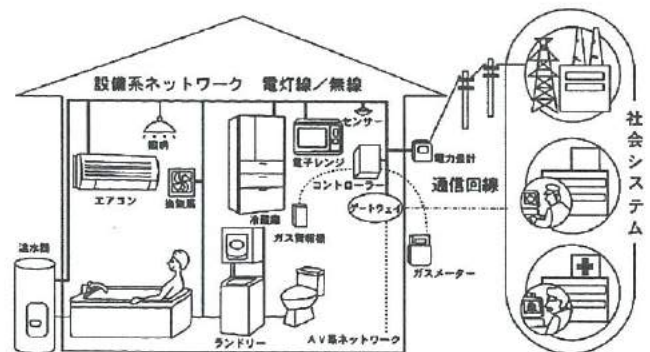


図1 エコーネットのイメージ (出展: コンソーシアム HP)
Fig.1 Outline of ECHONET.

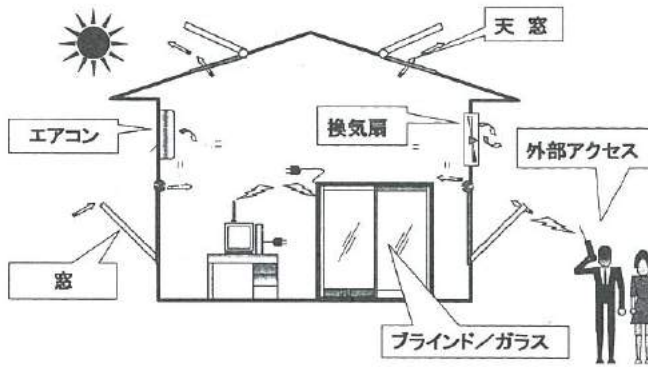


図2 開発システムの概要
Fig.2 Outline of the airconditioning system

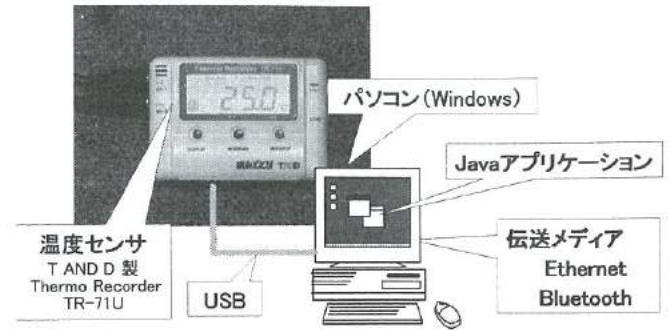


図4 温度センサユニット
Fig.4 Subsystem of temperature sensor unit.

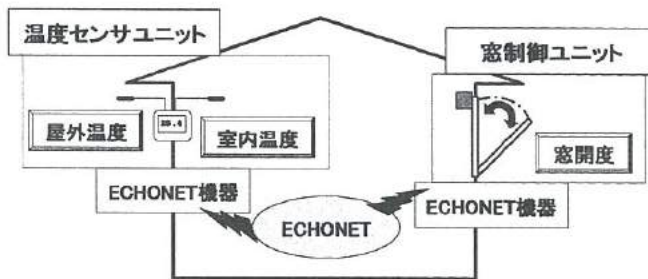


図3 開発システムの構成
Fig.3 Components of the airconditioning system by ECHONET.

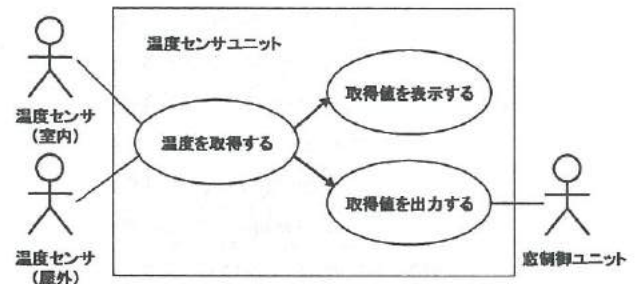


図5 温度センサユニットの機能
Fig.5 Functions of temperature sensor unit

図1は、エコネットコンソーシアムが提唱するエコネットによるホームネットワークのイメージである。

< 2. 2 > 開発モデル

エコネット規格は、主に家電機器の相互接続を対象としているが、本研究では図2に示すとおり住宅設備機器を対象としている。システムの開発要素としては、室内環境の改善という観点から、

- ①日射量をセンシングし、透過率を変化させることによる開口部からの熱取得量の低減
- ②室内外の温度差をセンシングし、窓開度を変化させることによる通気量の調整
- ③エアコン、換気扇など家電製品との連動による効率的な空調と換気

さらに利便性の向上と防犯性能の観点から、

- ④携帯電話など外部からのアクセスによる制御などがあげられる。

この中から、本年度は図3に示すように温度センサユニットと窓制御ユニットで構成され、室内外の温度をセンシングして窓の開閉を制御し、室内環境の最適化を図るシステムの開発に取り組んだ。

只今の温度状況	
室外温度 [°C]	27.4
室内温度 [°C]	29.8
室内外温度差 [°C]	2.4

図6 温度センサユニット画面出力例
Fig.6 Screen output example of the temperature sensor unit.

< 2. 3 > 温度センサユニット

温度センサユニットの構成を図4に、機能を図5に示す。温度センサユニットは、Windows パソコンとデータ交換可能な温度センサ、通信モジュールで構成される。計測された室内と屋外の温度は USB 接続でパソコンに伝送され、現在値とともに室内外の温度差が画面表示される。画面表示の例を図6に示す。

また窓制御ユニットからの温度取得要求に応じ、データ出力する機能を有する。

これら処理プログラムは、今後開発を予定しているイン

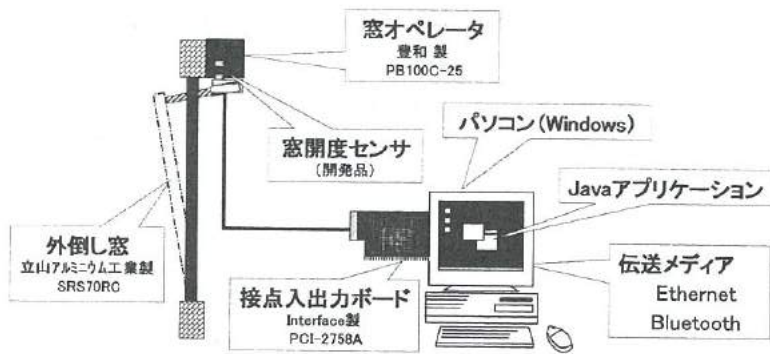


図7 窓制御ユニット
Fig.7 Subsystem of window control unit

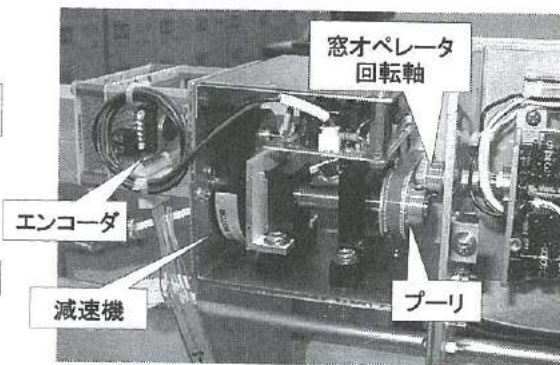
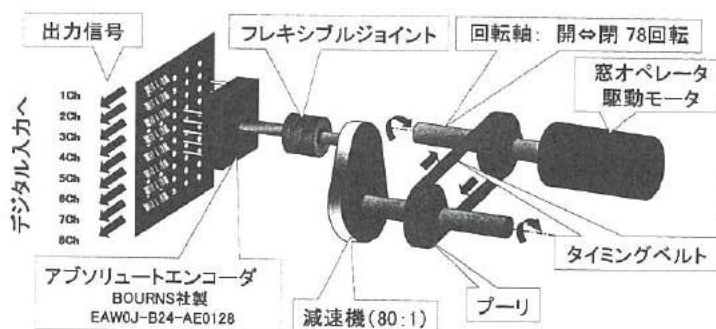
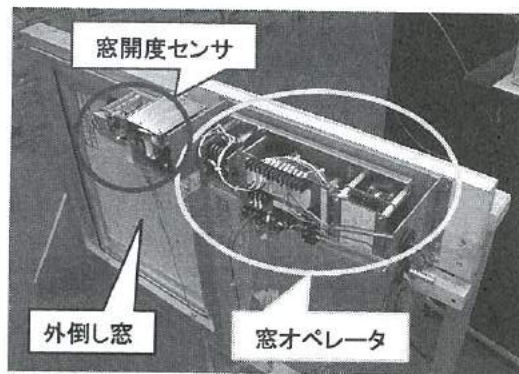


図8 窓開度センサ
Fig.8 Opening angle control mechanism and angle detection sensor of the window.

ターネットサービスとの親和性を考慮して Java で作成した。Java では言語仕様の制約から、USB 接続された機器に直接アクセスすることができないため、温度を取得する処理は C++言語で Dynamic Link Library (DLL) を作成し、Java Native Interface (JNI) を通して DLL の機能を実呼出す方法で実装した⁽²⁾。

< 2. 4 > 窓制御ユニット

窓制御ユニットの構成を図7に示す。窓制御ユニットは、外倒し窓、窓オペレータ、Windows パソコン、通信モジュールで構成される。外倒し窓は、窓の下側の棧を回転軸として外側に倒れるように開く窓で、サイズが(H)600mm×(W)500mm、最大開度が 60 度のものを用いた。窓オペレータは、ボールねじ付きワイヤでモータの回転を直線運動に変え、窓の上棧を押し引きすることで開閉を行うものである。窓オペレータの開閉制御はスイッチで行われており、パソコンのリレー出力ボードと接続してソフトウェア制御を可能とした。

今回使用した窓オペレータは、全閉とそれ以外の状態し

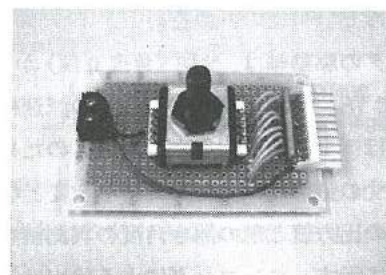


図9 アブソリュートエンコーダ回路
Fig.9 Encoder for detecting an absolute angle.

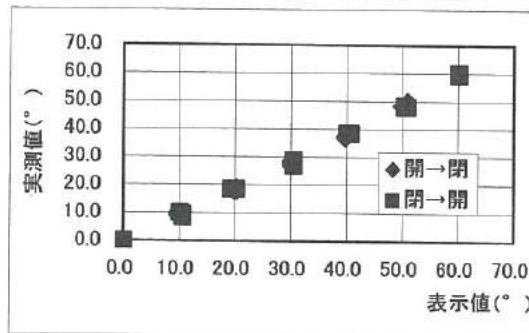


図10 角度検出特性
Fig.10 The relationship between encoder output value and observation angle value.

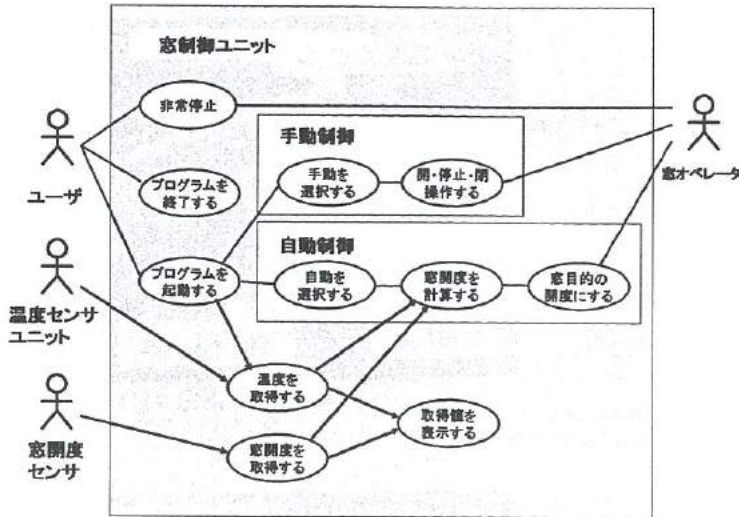


図 11 窓制御ユニットの機能
Fig.11 Functions of window operation unit

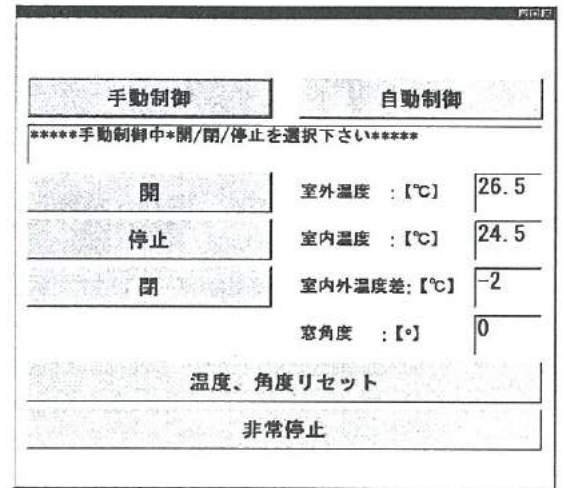


図 12 窓制御ユニット画面出力例
Fig.12 Screen output example of operation unit

か検出できないため、開閉を細かく制御するためには窓の開き角度を検出する必要がある。そこで、図 8 に示す窓開度センサを試作した。

窓オペレータの駆動軸からプリーにより回転を取り出し、減速機を介してアブソリュートエンコーダと接続し、回転位置情報に変換する。試作した窓開度センサのエンコーダ検出部を図 9 に示す。このエンコーダは、回転位置に応じた 7bit のコードを出力するので、これをパソコンの接点入力ボードに入力し、角度の計算を行う。

窓オペレータの駆動軸は、全閉 (角度 0 度) から全開 (角度 60 度) まで 78 回転するため、80 : 1 の減速機を用いてエンコーダのほぼ 1 回転に対応させた。このため、試作した窓開度センサの分解能は、計算上約 0.5 度となる。

エンコーダの出力値と窓の開き角度の実測値を比較した結果を図 10 に示す。エンコーダによる検出は、全開時のワイヤの長さを等分して角度を算出しているため、実際の窓に当てはめた場合、幾何形状誤差とワイヤのたるみにより最大 10% 程度の誤差が生じた。しかしながらエコーネット規格では開度レベルの分解能は最高 8 段階でよく、特に今回は 4 段階で扱うので実用上の問題はない。

窓制御ユニット全体の機能を図 11 に示す。窓制御ユニットは、窓開度センサの検出値と温度センサユニットからの取得値の表示、窓開閉制御の自動/手動の切り替え、及び手動時の開/停止/閉の動作制御を行う。

窓制御ユニットの画面表示の例を図 12 に示す。処理プログラムは Java を用いて作成し、デジタル入出力ボード

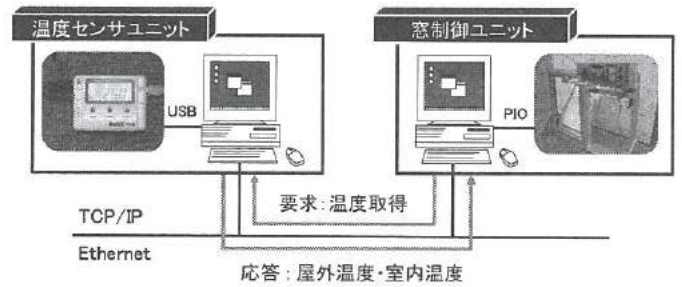


図 13 Ethernet による通信実験
Fig.13 The communication experiment using Ethernet

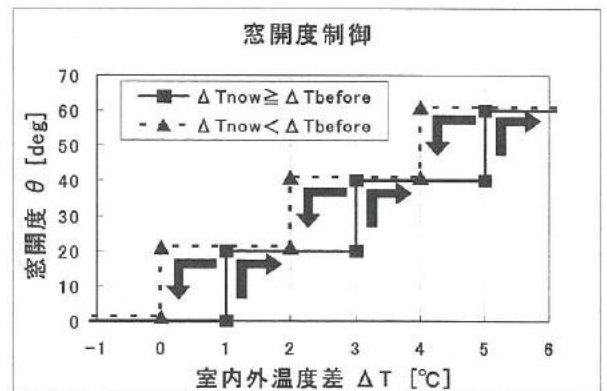


図 14 動作検証用制御ルール
Fig.14 The control diagram for the switching action of the window.

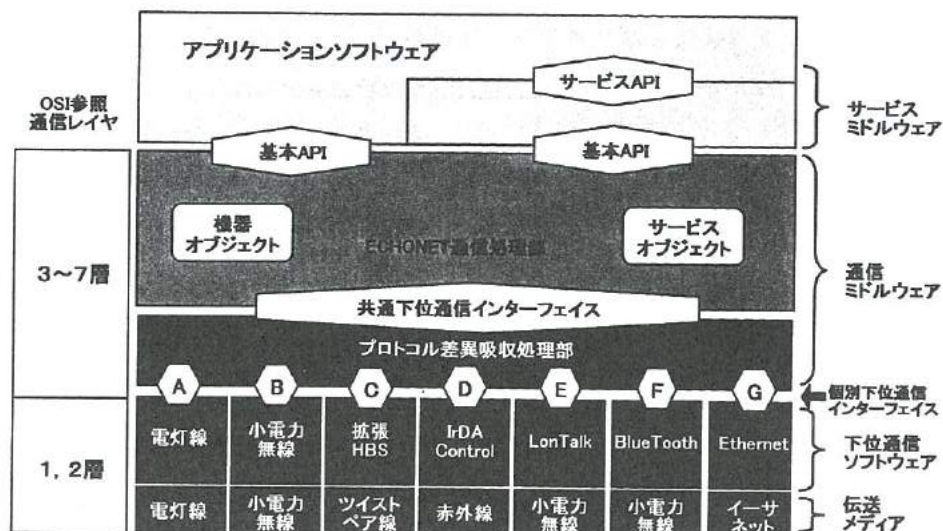


図15 エコーネットの通信レイヤ構成 (出展: エコーネット・コンソーシアム HP)
Fig.15 Construction of ECHONET architecture

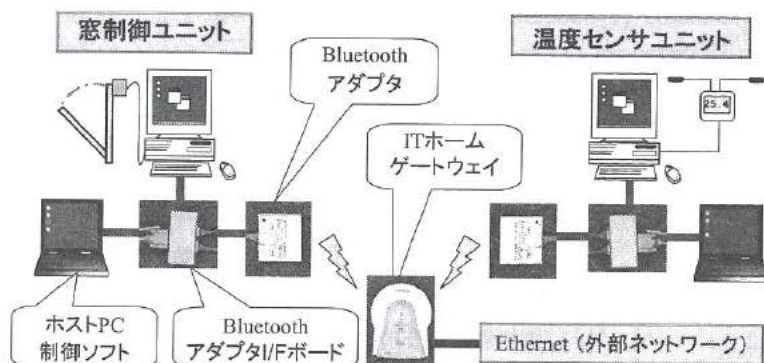


図16 エコーネットソフトウェア開発キット
Fig.16 Window control system using ECHONET SDK-kit and Bluetooth.

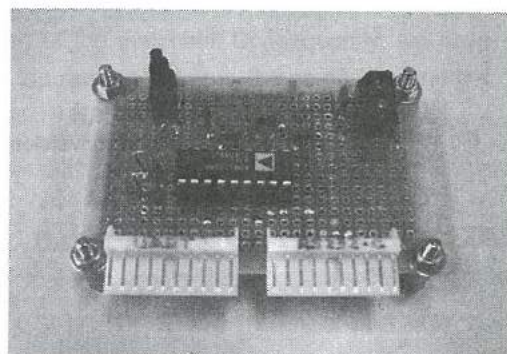


図17 レベル変換回路
Fig.17 Translated parts of voltage level.

の入出力の処理は、C++言語で記述した DLL を JNI を通して呼び出す方式で実装した。

3. 通信実験

< 3. 1 > アプリケーション機能試験

温度センサユニットと窓制御ユニットの連携動作を検証するため、図 13 に示すように各ユニットをイーサネット (LAN ケーブル) で接続し TCP/IP 通信によるデータ転送プログラムを作成し、接続試験を行った⁽³⁾。

動作検証に用いた制御ルールを図 14 に示す。このルールは、外気導入による換気が有効とされる気温が 18℃以上 25℃未満を自動制御の対象範囲とし、夏や冬などのように気温が範囲外の場合は、窓を閉鎖する設定とした。

窓制御ユニットは、自動制御時には室内と室外の温度差 ΔT を算出し、その値に応じた窓開度の制御を行うが、ハ

ンチングを避けるために ΔT が以前の値と比べて大きくなっている場合と ΔT が小さくなっている場合で制御を分けている。

温度センサを変化させ、通信を介したアプリケーション機能試験を行ったところ、良好な動作が確認された。

< 3. 2 > Bluetoothによるエコーネット通信

エコーネット規格では、図 15 に示すように多種の伝送メディアと通信プロトコルを規定しているが、本研究では伝送容量、設置の容易性、通信の秘匿性、開発環境の充実度を考慮して、Bluetooth を使った方式を採用することとした⁽⁴⁾。この方式に対応したエコーネットソフトウェア開発キット (SDK) が東芝から提供されており、付属の Bluetooth 通信アダプタは電波法等の関連法規に適合して

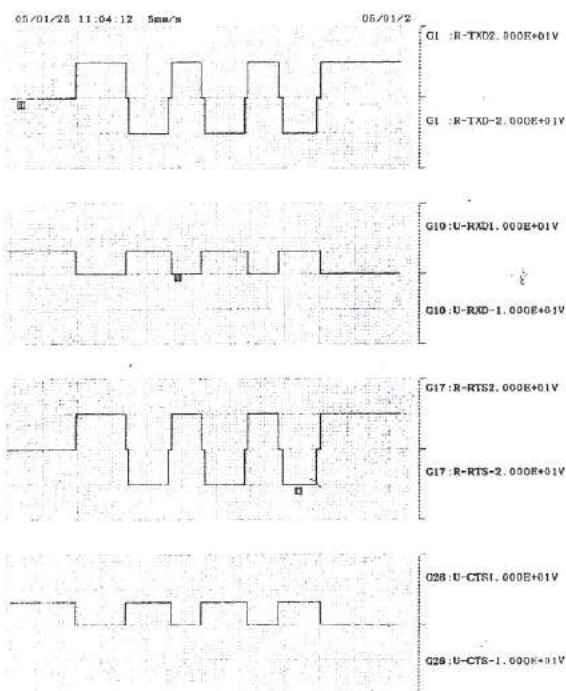


図18 レベル変換動作試験

Fig.18 Voltage waveform of the level conversion action.

おり、すぐに使用が可能となる状態となっている。

SDKは、Bluetoothアダプタ (BTA-1002A)、Bluetoothアダプタ I/F ボード (ECHO-KT-001)、ホスト PC 制御ソフトで構成されている。ホスト PC 制御ソフトは、Bluetooth アダプタとターゲットシステムとの通信のモニタリング、ターゲットシステムの代理応答、エコーネットデータの解析機能を有している。SDK と温度センサユニット及び窓制御ユニットとの接続構成を図 16 に示す。

この SDK では、Bluetooth アダプタと外部システムとは UART (Universal Asynchronous Receiver Transmitter) で接続される仕様となっており、開発中の窓制御ユニットと温度センサユニットはパソコンの RS232C を入出力に用いることから、接続には信号レベルの変換が必要となる。そこで、RS232C ラインドライバ IC (ADM3222 など) を使用したレベル変換回路を製作し、信号レベルの変換を行った。

試作した回路を図 17 に、オシロスコープを用いた動作確認波形を図 18 に示す。図 18 において、R-TXD2 と R-RTS2 が EIA/TIA232 レベルの信号で、それに対応した COMS レベルの信号が U-RXD1 と U-CTS1 である。

レベル変換回路により各ユニットと Bluetooth アダプタ

との接続が可能となり、アダプタとのデータ送受信用のソフトウェアを作成した。ホスト PC 制御ソフトのモニタリング機能とエコーネットデータの解析機能を用いた動作確認により、正常な通信を確認した。

今回使用している SDK は、エコーネット規格に準拠したパラメータを Bluetooth アダプタに送信すれば、エコーネットパケットの生成と通信の処理はアダプタで行われるため、機器のパラメータを集中制御するアプリケーションを開発すれば、エコーネット対応の家電製品等との連携による高度なサービスの開発が期待できる。

4. 結言

本研究では、住宅設備機器を主な対象として、家電機器と連携可能なエコーネット規格に準拠し、室内外の温度環境によって窓の開閉を制御するシステムの開発を行い、次の成果が得られた。

- ①Java を用いた外部機器とのデータ入出力制御の手法を習得し、温度の自動計測と窓の自動開閉を行うシステムを構築した。
- ②ロータリエンコーダを用いて窓開度を検出する機構の設計と製作を行い、センサ応用機器が開発された。
- ③エコーネット対応の通信により、複数のシステムが協調運転するしくみを構築した。

なお、室内環境を最適にするための制御ルールについて、今後、室内外の温度環境と窓開度の関係や、エアコン等の家電製品との協調運転について検証を行う必要がある。

エコーネット規格による機器間の連携が可能な商品開発の基礎が確立されたことにより、他社製品と連動した商品サービスの開発が期待される。

文献

- (1) エコーネット規格書：<http://www.echonet.gr.jp/>
- (2) Beth Stearns: "Trail: Java Native Interface".
<http://java.sun.com/docs/books/tutorial/native1.1/>
- (3) Elliotte Rusty Harold: 「Java ネットワーク プログラミング」：オーム社 (2001)
- (4) 門間信行ほか: 「ネットワーク家電システムにおける ECHONET over Bluetooth の適用および評価」：FIT2003 予稿集 pp85-86(2003)

Ⅶ. 高摩擦係数材料の研究 (3)

Study of High-frictional Materials III

上田 修一 森本 英樹 杉森 博 金丸 亮二 早苗 徳光
UEDA Syuichi MORIMOTO Hideki SUGIMORI Hiroshi KANAMARU Ryoji SANAE Norimitsu

上野 実 山岸 英樹 谷野 克巳 佐山 利彦
UENO Minoru YAMAGISHI Hideki TANINO Katsumi SAYAMA Toshihiko

abstract

Recently, comfortable driving, driving stability, high power, and high mileage have been required for automobile. In order to satisfy these requests, each part of the automobile continued to be improved. It is necessary for drive system parts to be stable and durable under high speed and heavy load conditions. Especially, for smooth shift of manual transmissions, synchronization of shifting gears requires high friction in synchronizer engagement. The challenge of this study is to develop materials with high-friction and long life, which are formed by hot press molding of composite phenolic resin. In order to improve coefficient of kinetic friction and durability, frictional materials with pores under wet condition were been developed by controlling rate of filled material and adding foaming agent. Synchronizer tests were carried out to evaluate the frictional properties of the materials. Consequently, we have reached a material with higher coefficient of kinetic friction by clarified the relation between the coefficient and the pores in the materials.

1. 緒言

近年、自動車の快適性、走行安定性、高出力化、および低燃費化への社会的ニーズに対して、例えば駆動系部品においては、耐久性を維持しつつ、小型化、軽量化、ならびに機能性の向上が図られている。この課題を解決する一助として、従来製品に対し摩擦摺動性に優れた被膜を機能部分に成形するなどのトライボロジー技術が用いられており、各部品において、その点数の増加や大型化などの改善策を伴わない試みが行われている。

これまで、この駆動系部品のうち、マニュアルトランスミッションの歯車式減速機に使用されている同期装置の構成部品の一つであるシンクロナイザーリングを対象とし、同部品のシンクロ(同期)性能向上を主な目的として、この内径摩擦面上への高摩擦係数材料の適用について検討してきた。シンクロナイザーリングの高摩擦係数化には、内径摩擦面の耐摩耗性向上と油中環境下で高周速に回転する相手材(ギヤ)を瞬時に止められる動摩擦係数の両立が重要である。一般的な自動変速機等における湿式摩擦材は、気孔率を重要視した開発が行われている。その理由は、(1)気孔の役割として、摺動面油膜の迅速な排除が行われるため、高摩擦係数化が図れること⁽¹⁾、(2)気孔内に潤滑油を保持、排出(スポンジ効果)を繰り返し、摺動面温度の冷却、摩擦材自身の冷却が得られるため、耐摩耗性向上が図れることである⁽²⁾。そこで、本年度では、気孔を有する摩擦材の作製方法、および気孔がシン

クロ性能におよぼす影響について検討した。

2. 研究方法

<2.1> 摩擦材仕様と作製方法

作製した摩擦材は、フェノール樹脂をベースとした複合樹脂材である。表1は、摩擦材の仕様(配合材料および配合目的)を示す。摩擦材の作製にあたり、まず各種配合材を一定配合比のもとに配合し、ミキサーにて攪拌混合を行った。その後、シンクロナイザー銅基材を成形治具に設置し、内径部分に混合材料を投入した後、成形治具の加圧、加熱によって摩擦材を成形した。図1は、摩擦材成形方法の概要を示す。以上、説明した摩擦材の仕様、および作製方法による摩擦材をベース材と定義する。このベース材をもとに、気孔を有する摩擦材の作製にあたった。

表1 摩擦材の仕様

Table.1 Composition in frictional material

配合材料	配合目的
カーボン材	動摩擦係数向上
固体潤滑材	潤滑性確保
鋳物系繊維	摩擦材強度確保
フェノール樹脂	配合材料のバインダー
金属粉	熱伝導性確保

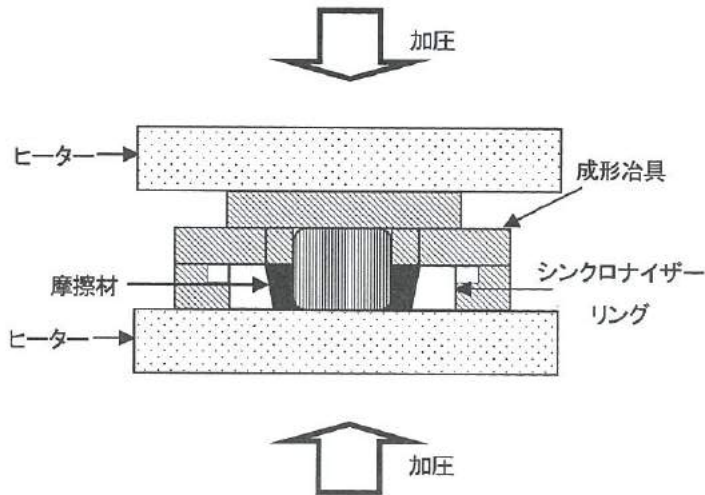


図1 摩擦材成形方法の概要図

Fig.1 Schematic view of molding press frictional material

< 2. 2 > 気孔形成方法の検討

ベース材に対し、次の気孔形成方法の検討を行った。

- (1) 充填率減少による方法
- (2) 発泡剤を使用した方法

(1) の充填率とは、一定体積中に充填する摩擦材の投入量のことである。ベース材を充填率 100%とし、成形の際に摩擦材投入量を減らすことで、充填率を 95、90、85wt%と 3 段階に変化させ、気孔を有する摩擦材を作製した。(2) の方法は、ミキサーによる攪拌混合時に、発泡剤を添加して、気孔を有する摩擦材を作製するものである。

< 2. 3 > 摩擦材気孔率の測定方法

摩擦材の気孔率測定は、摩擦材の断面写真を画像処理して、行った。画像処理による気孔率測定の概要を以下に示す。まず、摩擦材断面を表面研磨し、拡大顕微鏡 (マイクロスコープ SONIC 社製) により摩擦材断面を撮影する。次に、画像処理ソフト (Image Analyzer V10LAB 東洋紡績株式会社製) を使用して、2 値化によって気孔部分とそれ以外の部分とを、区分けし、気孔部分の面積率を算出した。図 2 および 3 は、顕微鏡画像および 2 値化画像の例を示す。

なお、気孔率測定方法には、セラミックス等に一般的に使用されている水銀圧入法がある。画像処理による気孔率測定法の有効性を確認するため、水銀圧入法による気孔率測定結果との比較を行った。図 4 は、画像処理による気孔率測定結果と水銀圧入法による気孔率測定結果との相関を示す。画像処理による気孔率測定結果は、水銀圧入法による気孔率測定結果と完全な一致はしないものの、ほぼ同等の傾向を示した。以下では、画像処理による気孔率測定方法を用いることにした。

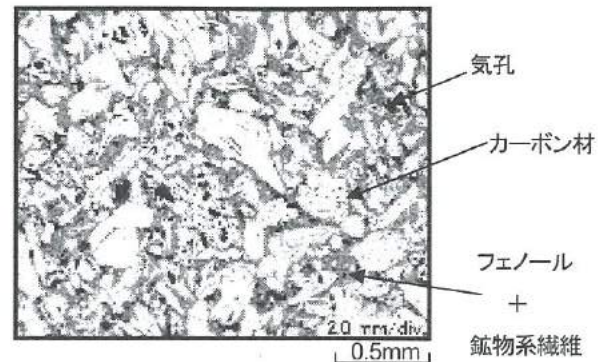


図2 摩擦材断面の顕微鏡画像

Fig.2 Microscopic image of frictional material

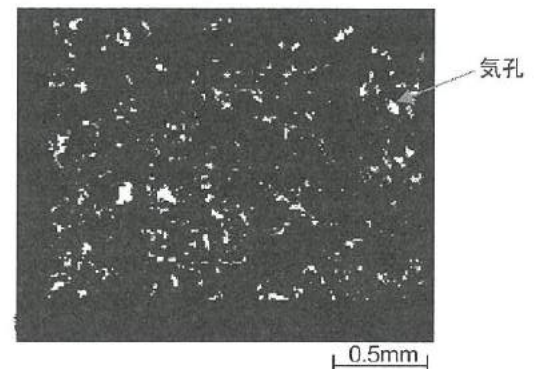


図3 摩擦材断面の2値化画像

Fig.3 Binary image of frictional material

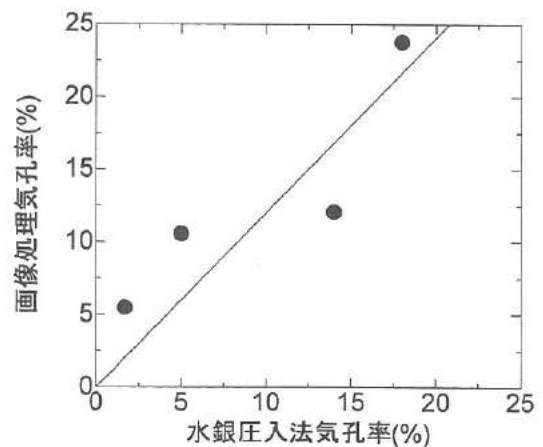


図4 水銀圧入法と画像処理による気孔率の関係

Fig.4. The relationship between mercury press-in method and porosity by image processing.

< 2. 4 > シンクロ性能評価方法

本研究における摩擦材の性能評価は、実際のシンクロ性能評価に使用されている、市販のシンクロ単体試験機(Automax 社製)を使用して行った。図 5 に本試験の概要を示す。試験は、油中環境下にて、相手材(ギヤコーン; SCr 鋼鋼材, 浸炭焼入れ, 研削加工面)を専用治具にて固定、連続回転させる。そこへ、摩擦材を成形したシンクロナイザーリングを荷重制御可能な油圧式アクチュエータにて、ギヤコーン面に押し当て、その時の荷重およびトルクより動摩擦係数を測定するものである。表 2 は、シンクロ性能評価試験の条件を示す。なお、試験条件は、シンクロ性能において要求される耐久性を重要視したもので、過酷耐久条件である。また、図 6 は、1 サイクル試験を行った時の、動摩擦係数の波形の例を示す。

表 2 シンクロ性能評価試験の条件
Table.2 Conditions of synchronizer test

項目	耐久テスト条件
試験サイクル数	500サイクル
ギヤ差回転数rpm	2000rpm
シンクロ押付荷重	700N
押付時間	2sec
サイクル時間	30sec
油種	HONDA MTF・II
油温	80℃
給油量	1.33(cc/sec)

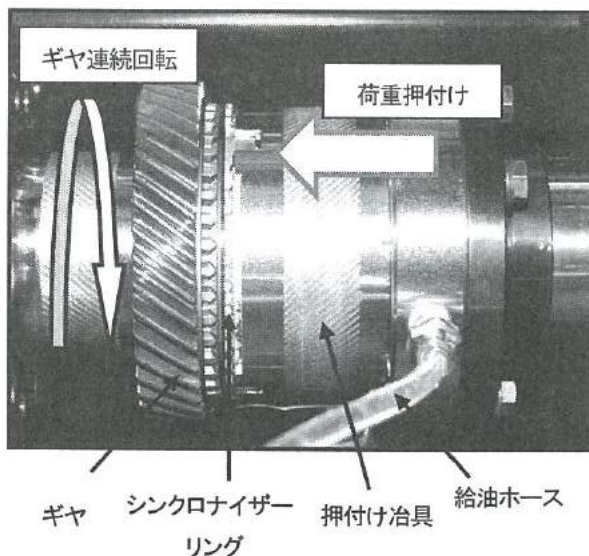


図 5 シンクロ性能評価試験の概要
Fig.5 View of synchronizer test

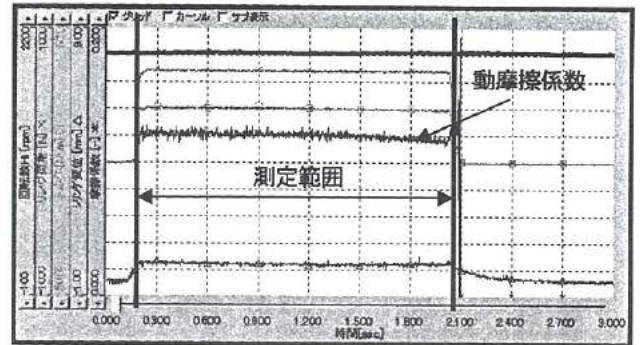


図 6 試験中の動摩擦係数の波形
Fig.6 Measurement result of synchronizer test

3. 研究結果

< 3. 1 > 充填率減少による気孔形成結果

図 7 は、充填率を 4 段階に変化させた摩擦材について画像処理後の断面写真を示す。また、図 8 は充填率と気孔率の関係を示す。無孔質な充填率 100wt% のベース材と比較すると、充填率を減少させた摩擦材には気孔が形成している。また、充填率の減少とともに、気孔率が増加することも確認できた。しかし、充填率 85wt% の摩擦材では、急激に気孔率が増加している。これは、過度の充填不足が原因と考えられる。これより、充填率減少による気孔形成方法は、充填率 90% までを有効と判断した。

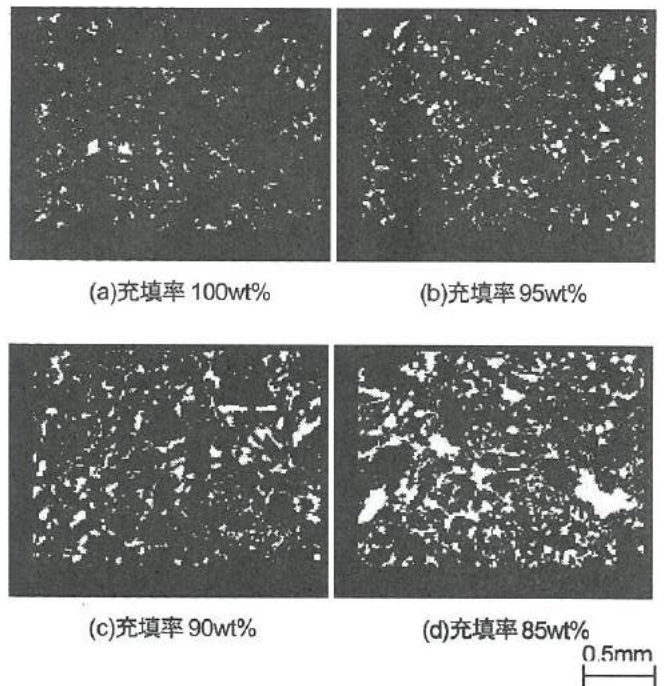


図 7 充填率違いの摩擦材断面
Fig.7 Cross-sectional images of 100,95,90 and 85 wt% filled material

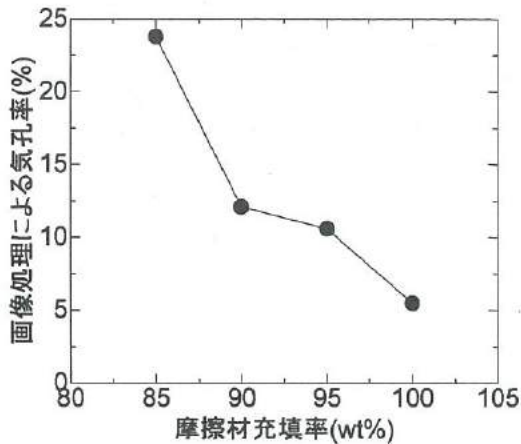
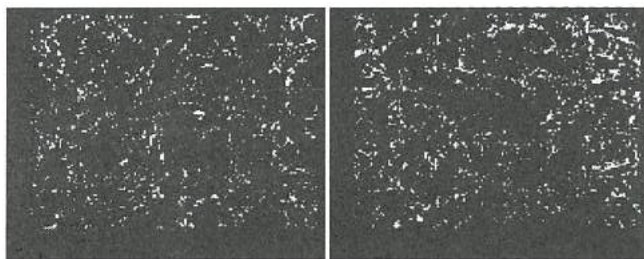


図8 摩擦材の充填率と画像処理による気孔率との関係

Fig.8 Relation between filling ratio of material and pore ratio by image processing

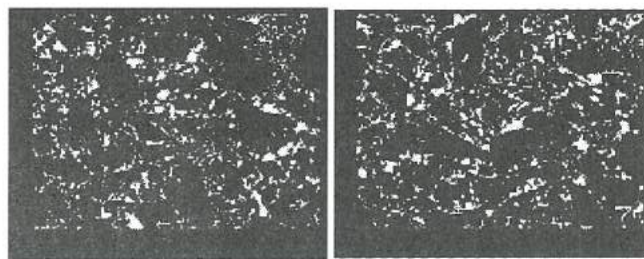
< 3. 2 > 発泡剤を使用した気孔形成結果

図9(a)は、発泡剤を添加した充填率100wt%の摩擦材について画像処理後の断面写真を示す。発泡剤を添加した摩擦材は、微小な気孔が摩擦材断面全体に形成したことが確認され、充填率100wt%のベース材と比較すると、気孔率が4.3%増加した。そこで、気孔率増加を目的とし、充填率を95、90、および85wt%になるように、発泡剤を添加した摩擦材を作製した。



(a) 充填率 100wt%

(b) 充填率 95wt%



(c) 充填率 90wt%

(d) 充填率 85wt%

0.5mm

図9 発泡剤を添加した充填率違いの摩擦材断面

Fig.9 Cross-sectional images of 100,95,90 and 85 wt% filled material with adding foaming agent

図9(b)~(d)は、充填率を95、90、85wt%にして作製した摩擦材について断面画像処理後の断面写真を示す。充填率の減少とともに、気孔部分が増加することが確認できる。また、発泡剤を添加し、充填率を85wt%にした摩擦材では、ベース材を充填率85wt%に減少させた摩擦材に確認された過度な充填不足部分が確認されなかった。図10は、充填率と気孔率との関係を示す。図中には、ベース材の摩擦材充填率と気孔率の関係もあわせて示した。充填率の減少とともに気孔率が増加していることが確認できた。また、発泡剤を添加した摩擦材の気孔率は、ベース材の充填率を減少させた摩擦材と比較すると、過度な充填不足部分が確認された85wt%の摩擦材を除いて、増加することが確認できた。以上より、気孔率を増加させるには、充填率を減少させ、発泡剤を添加することが、有効であるとわかった。

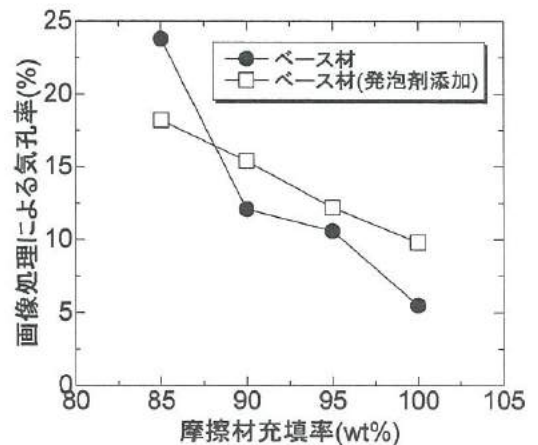


図10 摩擦材の充填率と画像処理による気孔率との関係

Fig.10 Relation between filling ratio of material and pore ratio in the material with adding foaming agent

< 3. 3 > シンクロ性能試験結果と考察

シンクロ性能試験は、無孔質な充填率100wt%のベース材、気孔が形成できた充填率90wt%、および発泡剤を添加し充填率を90wt%に減少させた摩擦材の3水準に対して実施し、気孔が動摩擦係数におよぼす影響を評価した。図11は、試験サイクル数による動摩擦係数の変化を示す。また、図12は、動摩擦係数低下率を示す。初期の20サイクルにおける動摩擦係数の平均値を基準として、最終の20サイクルまでの動摩擦係数の平均値の変動量の比を、低下率として定義する。無孔質な充填率100wt%のベース材と比較すると、充填率を90wt%にした摩擦材は動摩擦係数低下率が増加しており、発泡剤を添加した充填率90wt%の摩擦材は、減少することが確認できた。この原因を明らかにするため、試験後の摩擦材表面を確認した。図13は、試験後の摩擦材表面

写真を示す。充填率を 90wt% にした摩擦材表面は、目潰れを起し鏡面化しているために、動摩擦係数が低下したと考えられる。一方、発泡剤を添加した充填率 90wt% の摩擦材表面は、充填率 90wt% の摩擦材表面同様、目潰れを起し鏡面化しているものの、若干の凹凸部分が確認できた。このため、無孔質な充填率 100wt% のベース材よりも動摩擦係数が向上したと考えられる。以上より、気孔を有する摩擦材の特徴を活かし、高い動摩擦係数を維持するには、摩擦材の目潰れ、鏡面化を防ぐことが重要と考えられる。摩擦材の目潰れ原因は、使用している鉱物系繊維が方向性を持っているからであると考え、次に、鉱物材料の見直しを行った。

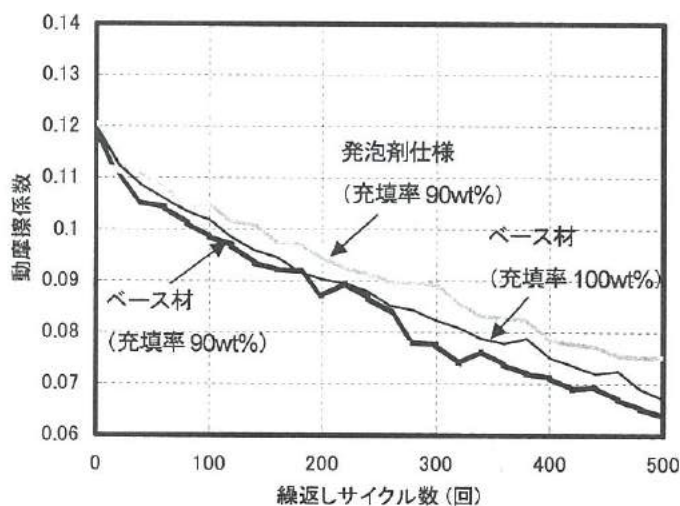


図 11 発泡剤仕様の摩擦材のシンクロ性能試験における動摩擦係数の変化

Fig.11 Coefficient of kinetic friction change of material with adding foaming agent in synchronizer test

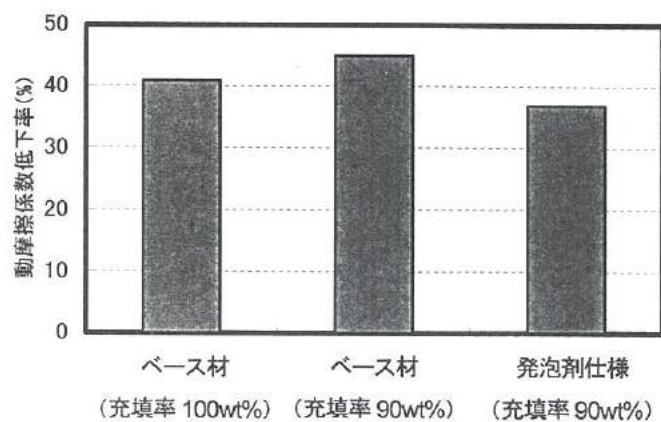
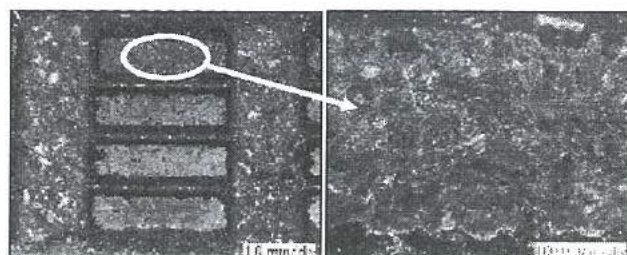
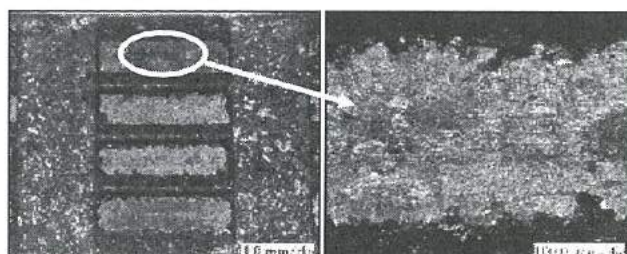


図 12 動摩擦係数の低下率

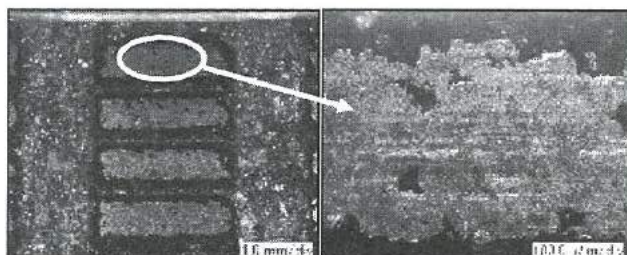
Fig.12 Drop rate of coefficient of kinetic friction



(a)ベース材充填率 100wt%



(b) ベース材充填率 90wt%



(c) 発泡剤仕様充填率 90wt%

1.0mm

0.2mm

図 13 試験後の摩擦材表面

Fig.13 Loaded surface image of frictional material

(a) 100 wt% filled material (b) 90 wt% filled material (c) 90wt% filled material with adding foaming agent

< 3. 4 > 目潰れ対策を行った摩擦材評価

シンクロ性能評価試験における摩擦材の表面目潰れ対策として、ベース材に配合される鉱物系繊維に塊状の鉱物を添加したものをを使用することにした。これは、塊状の鉱物を添加することで、方向性をなくし、摩擦材表面の目潰れを防ぐためである。また、気孔形成に有効な発泡剤を添加し、充填率を 90wt% にして、摩擦材を作製した。なお、摩擦材作製方法は、ベース材と同様の方法である。図 14 は、画像処理後の摩擦材断面写真を示す。この摩擦材断面は、発泡剤のみ添加し充填率を 90wt% にした摩擦材断面と、大きな違いはなく、気孔率は 13.1% であった。この摩擦材に対し、シンクロ性能評価を行った。

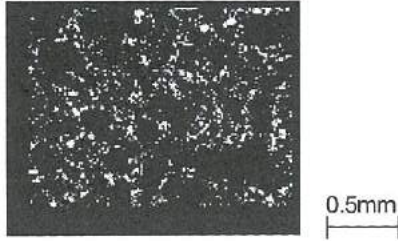


図 14 塊状鉱物、発泡剤を添加した充填率 90wt%の
摩擦材断面

Fig.14 Cross- sectional image of 90wt% filled material with adding massive mineral material and foaming agent

図 15 は、塊状鉱物と発泡剤を添加した摩擦材の試験サイクル数による動摩擦係数の変化を示す。動摩擦係数は、摩擦材表面が目潰れを起こしたベース材（充填率 90wt%）、若干凹凸部分が残った発泡剤仕様（充填率 90wt%）と比較すると、試験の終始にわたって高い値で推移し、動摩擦係数の低下率は 31%であった。また、試験後の摩擦材表面を観察したところ、凹凸部分が確認されたため、他の摩擦材と比較して動摩擦係数が向上したと考えられる。図 16 は、試験後の摩擦材表面写真を示す。これより、無孔質なベース材（充填率 100wt%）と比較すると、気孔を形成させた摩擦材が高摩擦係数材料になるといえる。

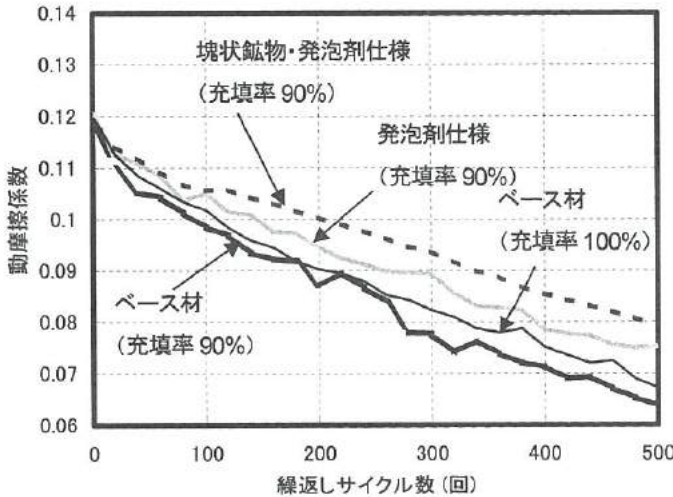


図 15 塊状鉱物および発泡剤を加えた摩擦材のシンクロ性能
試験における動摩擦係数の変化

Fig.15 Coefficient of kinetic friction change of material with adding massive mineral and foaming agent in synchronizer test

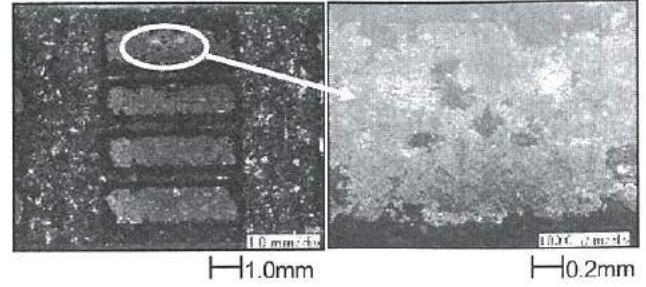


図 16 試験後の摩擦材表面(塊状鉱物・発泡剤仕様充填率 90%)
Fig.16 Loaded surface image of 90wt% filled material with adding massive mineral material and foaming agent

4. 結 言

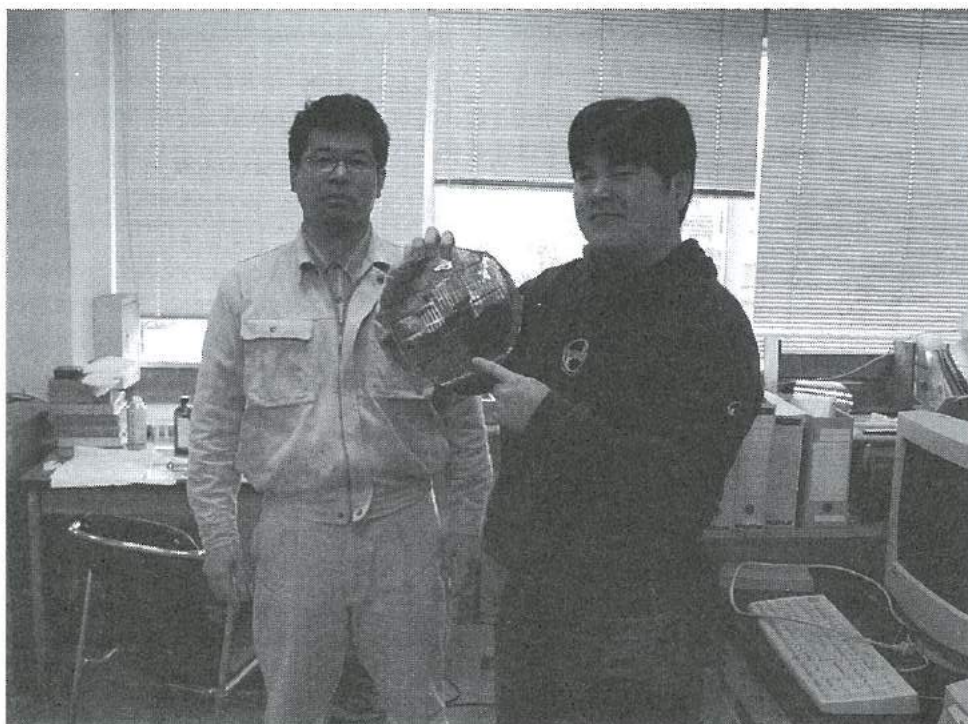
本研究では、シンクロナイザーリングへの適用を目的とし、高摩擦係数材料の作製にあたった。高摩擦係数化に有効と考えられる気孔に着目し、気孔を有する摩擦材の作製方法、および気孔がシンクロ性能におよぼす影響について検討した。以下に示す成果が得られた。

- (1) 充填率を減少させることで、摩擦材の気孔率を増加させることが可能である。
- (2) 発泡剤を添加することで摩擦材に気孔を形成することが可能である。
- (3) 発泡剤を添加した摩擦材は、充填率を変えることで、気孔率を制御することが可能である。
- (4) 充填率を減少させた摩擦材と発泡剤を添加し充填率を減少させた摩擦材のシンクロ性能試験を行ったところ、摩擦材表面が目潰れを起こし、動摩擦係数が低下した。
- (5) 塊状鉱物および発泡剤を添加した摩擦材は、シンクロ性能試験において、試験後の摩擦材表面の凹凸部分が残っており、目潰れが起きず、動摩擦係数低下率が減少した。
- (6) 気孔を形成した摩擦材を活かすには、方向性をもたない塊状鉱物を配合することが有効である。
- (7) 無孔質なベース材（充填率 100%）よりも、気孔を形成した摩擦材の方が、高摩擦係数材料となる。

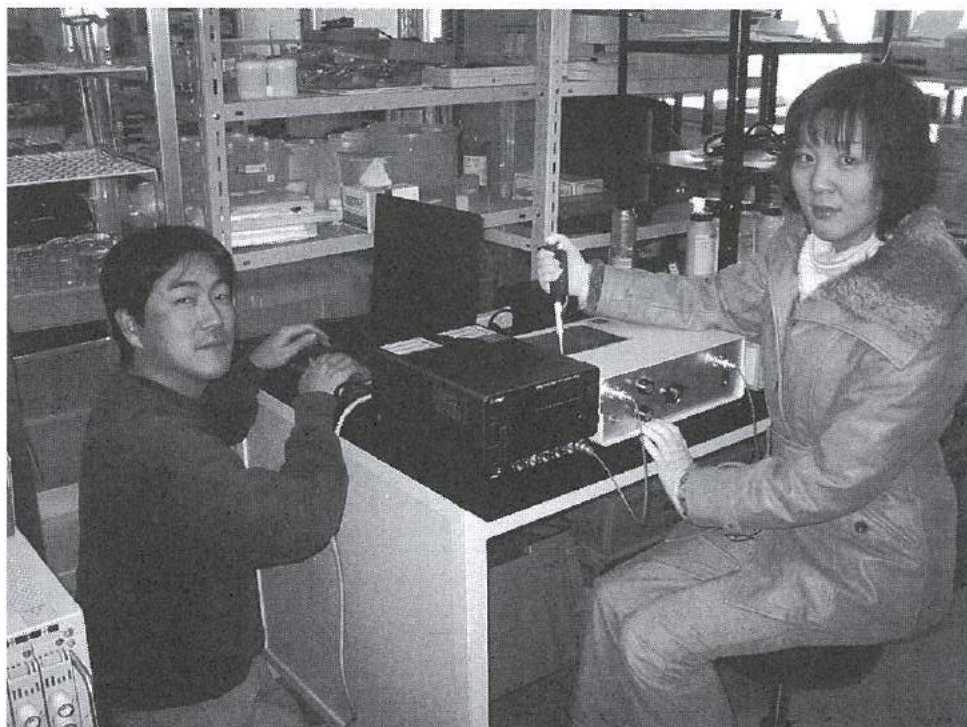
参考文献

- (1) 北原志量・松本堯之：“湿式摩擦材のトライボロジー研究の現状と将来”、トライボロジスト、Vol.39、No12、1003-1007(1994)
- (2) 山本隆司：“湿式摩擦材の現状と将来”、トライボロジスト、Vol.39、No12、1020-1027 (1994)

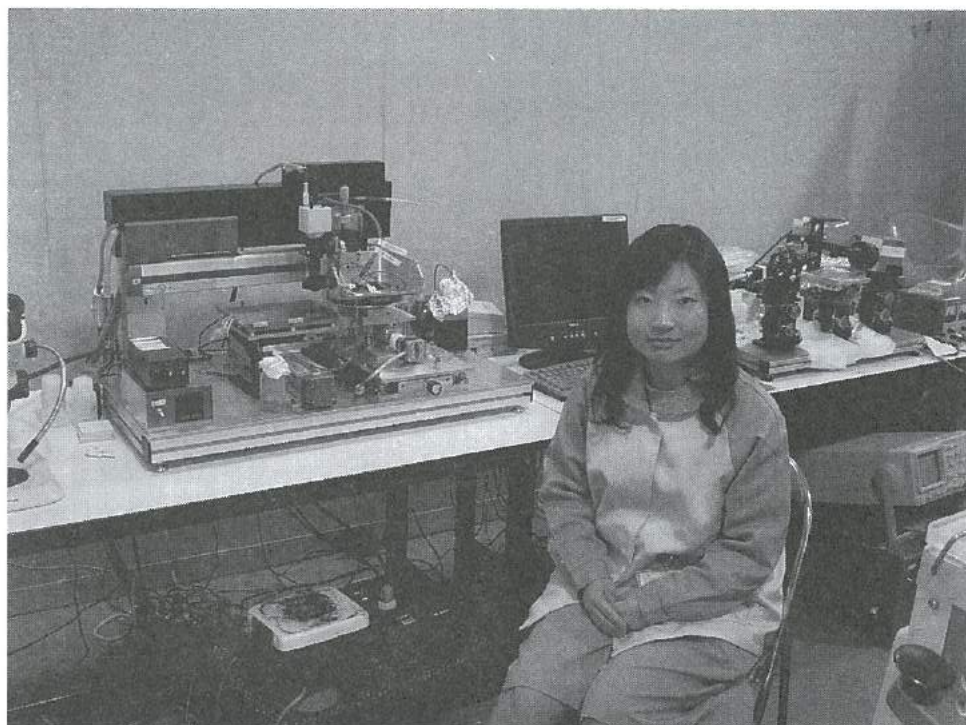
「大型色素増感太陽電池の開発」グループの研究活動風景



「交流法を用いたバイオセンサの開発」グループの研究活動風景



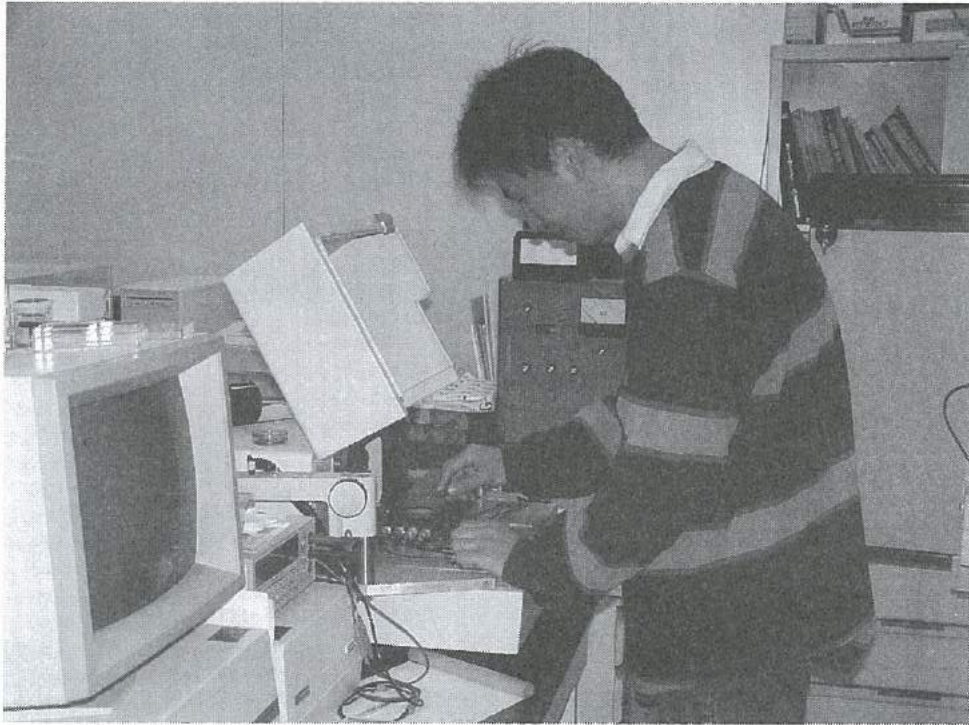
「インクジェット用機能性インクの開発」グループの研究活動風景



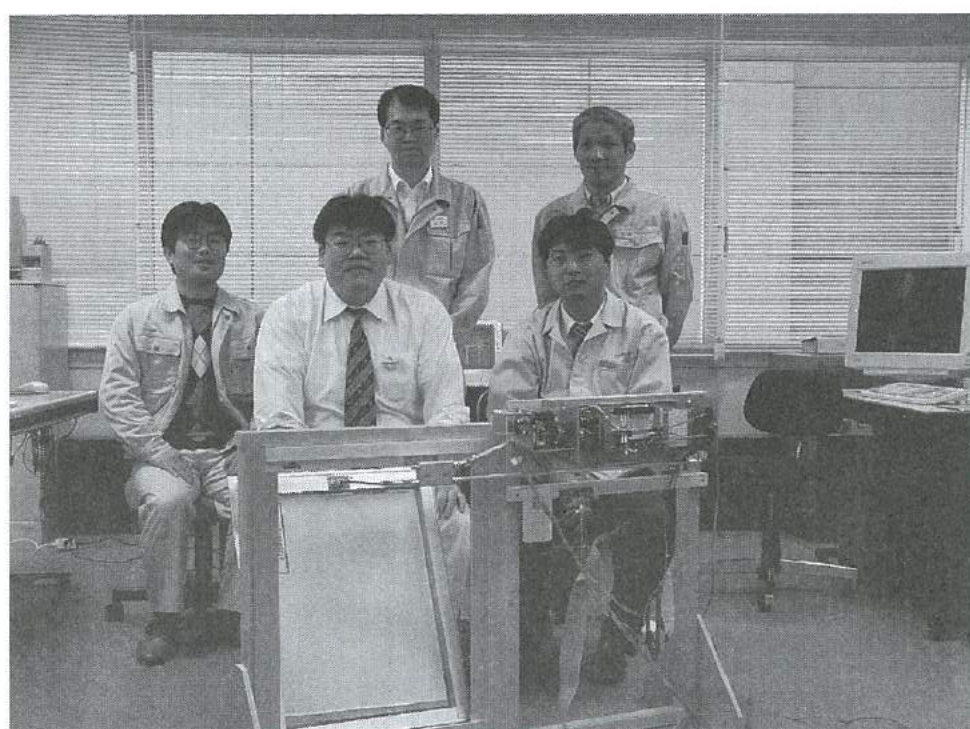
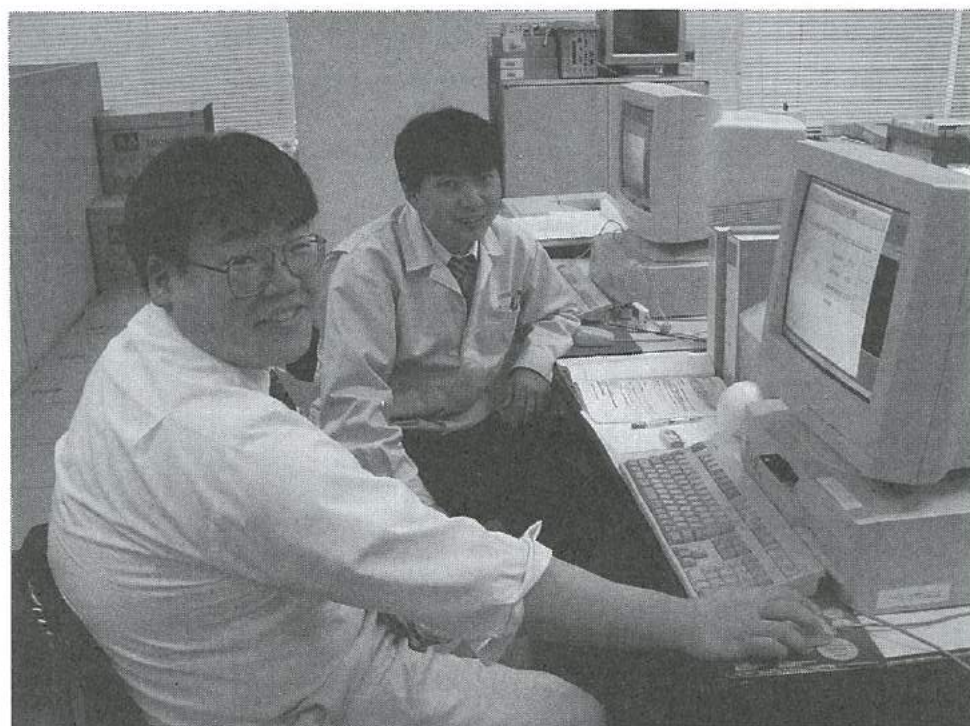
「小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発」グループの研究活動風景



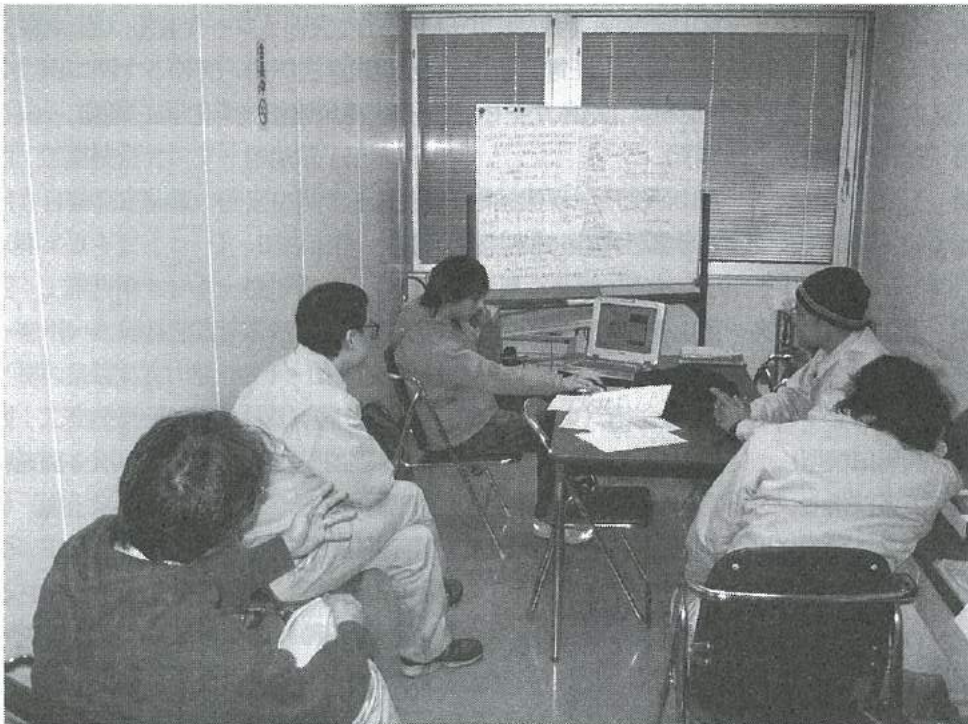
「薄膜超低温度特性抵抗器の開発」グループの研究活動風景



「環境適応型インテリジェント窓の開発」グループの研究活動風景



「高摩擦係数材料の研究」グループの研究活動風景



「若い研究者を育てる会」の研究活動の足跡

- 18年間の研究テーマ数：115テーマ（昭和62年度～平成16年度）
- 参加研究員延べ人数：251名（指導機関の研究員を除く）

☆昭和62年度（第1回）研究テーマと研究参加者（3テーマ、12名）

1. 複合材料の開発—金属粉末・樹脂複合材料による射出成形用簡易金型材料の開発
竹本要一（㈱タカギセイコー）・田上輝次（東洋化工㈱）・長柄 勝（長柄鉄工㈱）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
2. 金属酸化物単結晶の作製とその応用開発—中高温用サーミスタの開発
岡崎誠一（北陸電気工業㈱）・加藤昌憲（日本鋼管㈱）・滝川義弘（燐化学工業㈱）
・堀田 孝章（立山科学工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
3. フレキシブルハンドの開発—介護ロボット用アームの試作
石崎 浩・滝森幸浩（タカノギケン㈱）・茨木正則（北日本電子㈱） ・西田信孝（㈱タカギセイコー）
・山田俊一（エルコー㈱、現コーセル㈱）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）

☆昭和63年度（第2回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、21名）

1. フレキシブルハンドに関する研究—ロボット用アームの試作（Ⅱ）
石崎 浩・滝森幸浩（タカノギケン㈱）・茨木正則（北日本電子㈱）
・窪池義文（エルコー㈱、現コーセル㈱）・滝脇優治（㈱タナカエンジニアリング）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
2. ZnO系セラミックス薄膜に関する研究—圧電音響素子の開発
小西孝浩（タカノギケン㈱）・小町秀彦（㈱タカギセイコー）・滝川義弘（燐化学工業㈱）
・平能 司（㈱和泉電気富山製作所）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
3. Co-Metal系アモルファス軟磁性薄膜に関する研究
越浜哲夫（㈱不二越東富山製鋼所）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
4. 樹脂・ファイバー複合材パネに関する研究
池田秀男（㈱タカギセイコー）・上段一徳（東洋化工㈱）・長柄 勝（長柄鉄工㈱）
・柳原 潔（㈱黒田精型）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
5. Pb系セラミックス薄膜に関する研究—光シャッター及び赤外線センサの開発
中溝佳幸（北陸電気工業㈱）・水谷里志（立山電化工業㈱）・山田義昭（東洋化工㈱）
・宮沢進一（吉田工業㈱、現YKK㈱黒部工場）・山本直樹（NKK（日本鋼管㈱）富山製造所）
◎ 指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
6. 障害者のための学習機能を有するマンマシンシステムの研究—機能的電気刺激のための上肢機能シミュレータの研究開発
古瀬正浩（㈱インテック）・堀井 孝（エルコー㈱、現コーセル㈱）
◎ 指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成1年度(第3回)研究テーマと研究参加者(6テーマ、19名)

1. 樹脂・ファイバー複合材に関する研究

池田秀男・高柳敏信(株)タカギセイコー)・上段一徳(東洋化工(株))・長柄 勝(長柄鉄工(株))
・柳原 潔(株)黒田精型)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. ZnO系セラミックス薄膜に関する研究—圧電薄膜音響光学素子の開発

小西孝浩(タカノギケン(株))・滝川義弘・煙田不二男(燐化学工業(株))・平能 司(株)和泉電気富山製作所)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 焦電型赤外線センサに関する研究—RFマグネトロンスパッタ法によるチタン酸鉛薄膜の作製

山田義昭(東洋化工(株))・吉田孝一(株)タカギセイコー)・吉野正浩(吉田工業(株)、現YKK(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. Co-Nb-Zrアモルファス軟磁性薄膜に関する研究

越浜哲夫(株)不二越)・西田達也(北陸電気工業(株))・前坂昌春(エルコー(株)、現コーセル(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 障害者のための学習機能を有するマンマシンシステムの研究—機能的電気刺激のための上肢機能シミュレータの研究開発

古瀬正浩(株)インテック)・堀井 孝(エルコー(株)、現コーセル(株))

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

6. 超音波メガネの研究

中村 亮(北日本電子(株))・中山正明(株)和泉電気富山製作所)

◎指導機関：富山大学工学部

☆平成2年度(第4回)研究テーマと研究参加者(7テーマ、16名)

1. 磁性薄膜の応用に関する研究—倍周波型磁気センサの開発

越浜哲夫(株)不二越)・高島 誠(エルコー(株)、現コーセル(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 仕上げ面粗さ自動測定装置の開発に関する研究

高柳敏信(株)タカギセイコー)・田村正行(吉田工業(株)、現YKK(株))・柳原 潔(株)黒田精型)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

3. 圧電シートを用いた簡易超音波診断装置の開発に関する研究

尾畑哲史(株)和泉電気富山製作所)・山田義昭(東洋化工(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 拡散型光導波路を用いた音響光学素子に関する研究

煙田不二男(燐化学工業(株))・若林成喜(北陸電気工業(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 画像による寸法計測に関する研究

石黒哲也(株)タナカエンジニアリング)・窪池義文(エルコー(株)、現コーセル(株))

・西浦慎一・村井哲雄(株)タカノギケン)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 超音波杖の開発

中村 亮(北日本電子(株))・堀登紀男(株)和泉電気富山製作所)

◎指導機関：富山大学工学部

7. 障害者のための学習性を有するマンマシンシステムの研究—完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究
土田隆一（立山科学工業㈱）
◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成3年度（第5回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、14名）

1. 強誘電体薄膜の応用に関する研究—光書き込み型メモリの開発
玉川 勤（北陸電気工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
2. 仕上げ面粗さ自動測定装置の開発に関する研究
桜榮和則（㈱タカギセイコー）・田村正行（吉田工業㈱、現YKK㈱）・柳原 潔（㈱黒田精型）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部
3. 画像による円筒内面検査装置の開発に関する研究
荒木満男（㈱タナカエンジニアリング）・西浦慎一（㈱タカノギケン）・山本達生（エルコ㈱、現コーセル㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
4. 圧電シートを用いた簡易超音波診断装置の開発に関する研究
尾畑哲史（㈱和泉電気富山製作所）・山田義昭（東洋化工㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
5. 薄膜微細加工技術の研究
飴井俊裕（エルコー㈱、現コーセル㈱）・竹端精己（㈱不二越）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
6. 視覚障害者のための音声点字変換装置に関する研究
岩田雅明（北日本電子㈱）・島野英明（㈱インテック）
◎指導機関：富山大学工学部
7. 障害者のための学習性を有するマンマシンシステムの研究—完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究
土田隆一（立山科学工業㈱）
◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成4年度（第6回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、12名）

1. マイクロマシンに関する研究
白石信幸（コーセル㈱）・新谷哲也（北陸電気工業㈱）・吉井靖岳（㈱タナカエンジニアリング）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
2. 薄膜微細加工技術の研究—トランスの試作
伊勢寿夫（コーセル㈱）・戸田雅規（㈱不二越）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
3. 形状測定装置の開発に関する研究
野末昌朗（立山アルミニウム工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
4. 透明プラスチック製品の欠陥検査装置の開発
大岩秀徳（三協アルミニウム工業㈱）・長峰浩幸（㈱タカギセイコー）・本堂 裕（㈱斎藤製作所）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
5. 短音節認識による音声一点字変換装置に関する研究
北喜靖規（北日本電子㈱）・島野英明（㈱インテックシステム研究所）
◎指導機関：富山大学工学部

6. 完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究

土田隆一（立山科学工業株）

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成5年度（第7回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、12名）

1. 機能性膜の微細加工に関する研究—磁気式回転センサおよび温度抵抗素子の試作

伊東 守（コーセル株）・森田智之（北陸電気工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. マイクロマシンに関する研究

川西和昭（三協アルミニウム工業株）・後藤 肇（コーセル株）・佐々木啓充（株タナカエンジニアリング）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 有機電子材料に関する研究

雨野孝信（株タカギセイコー）・堀田正人（東洋化工株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. リン酸塩系セラミックス固体電解質に関する研究

黒川寛幸（北陸電気工業株）・山口 睦（磷化学工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. RIMのCAEに関する研究

杉田孝嗣（三協アルミニウム工業株）・中村和禎（株タカギセイコー）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究（I）

五十嵐隆治（立山アルミニウム工業株）

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成6年度（第8回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、16名）

1. 視覚システムを持つ移動ロボットの開発

小山直人（株タカギセイコー）・寺本正夫・杉谷 健（コーセル株）

中村厚平（エヌアイシ・オートテック株）・松田英雄（株タナカエンジニアリング）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 機能性薄膜と半導体の複合素子の開発

高柳 毅（コーセル株）・田村雅英（北陸電気工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. リン酸エッチング液の基礎研究

山口 睦（磷化学工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 傾斜機能膜素子の開発

市川良雄（富山軽金属工業株）・福本 滋（北陸電気工業株）・三松克次（株タカギセイコー）

山下慎也（株タナカエンジニアリング）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 3次元入力デバイスの開発—（バーチャルリアリティ用）

細木文夫（三協アルミニウム工業株）・横山 大（長岡技術科学大学）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究 (2)

五十嵐隆治 (立山アルミニウム工業株)・米谷庄一 (三協アルミニウム工業株)

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成7年度 (第9回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、15名)

1. 視覚システムを持つ移動ロボットの開発 (2)

大浦真司 (三協アルミニウム工業株)・高田謙一 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 金属製品の鍛造成形シミュレーションに関する研究

永森和久 (株タナカエンジニアリング)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 電子回路用ウェットエッチング液の開発

山口 睦 (燐化学工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 形状記憶合金薄膜を用いたマイクロアクチュエータの開発

高橋伸忠 (株タカギセイコー)・能村輝一 (北陸電気工業株)・山下慎也 (株タナカエンジニアリング)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 微動機構による機械の高度化の研究

佐野仁一 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 薄膜超磁歪素子の研究

酒井隆正 (コーセル株)・谷上英樹 (北陸電気工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

7. レドックス型太陽発電システムの開発

市川良雄・大橋伸一 (富山軽金属工業株)・三井清隆 (株タナカエンジニアリング)

長谷川益夫 (富山県林業技術センター・木材試験場)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

8. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究 (3)

五十嵐隆治 (立山アルミニウム工業株)

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成8年度 (第10回) 研究テーマと研究参加者 (6テーマ、15名)

1. 機能性薄膜を用いたマイクロポンプの研究

三松克次・笹島和明 (株タカギセイコー)・田島正康 (株タナカエンジニアリング)・田中 篤 (北陸電気工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 鍛造成形の簡易シミュレーションに関する研究

松井裕昭 (株タナカエンジニアリング)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. レドックス型太陽発電システムの開発 (2)

市川良雄 (富山軽金属工業株)・田畑裕信 (中越合金鑄工株)・三井清隆 (株タナカエンジニアリング)

長谷川益夫 (富山県林業技術センター・木材試験場)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 複数のロボットによる協調制御の研究

金田淳也（コーセル㈱）・森田裕之（立山アルミニウム工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

5. 多孔質シリコンの形成に関する研究

石川秀人（北陸電気工業㈱）・安田純子（コーセル㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 蓄光性蛍光膜の開発

佐野仁一（東洋化工㈱）・二見泰雄（三協アルミニウム工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

☆平成9年度（第11回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、18名）

1. レドックス型太陽発電システムの開発（3）

市川良雄（富山軽金属工業㈱）・田畑裕信（中越合金鋳工㈱）・野中義夫（㈲トヤマ技術開発研究所）

・長谷川益夫（富山県林業技術センター・木材試験場）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 複数のロボットによる協調制御の研究（2）

森田裕之（立山アルミニウム工業㈱）・渡辺暁信（㈱タナカエンジニアリング）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

3. 生活環境用臭センサの開発

垣内由美子（コーセル㈱）・角谷哲哉（北陸電気工業㈱）・小島理敬（三協アルミニウム工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

4. 電力変換用圧電セラミックストランズの開発

堀井一宏（コーセル㈱）・柳川 新（立山科学工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 局所的レーザー処理による形状記憶合金膜アクチュエータの開発

丹保哲也（北陸電気工業㈱）・野上拓也（㈱タナカエンジニアリング）・山田浩美（東洋化工㈱）

滝川健太郎（金沢大学工学部）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 電気自動車の開発

坂本雅美（㈱斉藤製作所）・高橋 聡（㈱タナカエンジニアリング）・藤木和幸（㈱タカギセイコー）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成10年度（第12回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、11名）

1. 圧電素子を用いた制振機構の研究

稲垣 聡（北陸電気工業㈱）・渡辺暁信（田中精密工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. コーティング工具の密着性向上に関する研究

野上拓也（田中精密工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 生活環境用においセンサの開発（2）

星野昌則（コーセル㈱）・南 政克（北陸電気工業㈱）・山田浩美（東洋化工㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

4. 電気自動車の開発 (2)

坂本雅美 (株) 齊藤製作所

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 微細放電加工の研究

太田光則 (株) 齊藤製作所・橋本 明 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

6. 電磁シールド材の基礎研究

高橋伸忠 (株) タカギセイコー・福田隆之 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

☆平成11年度 (第13回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、14名)

1. エンジンの動弁機構における構造解析及び強度評価

島村和彦 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. コーティング工具の密着性向上に関する研究 (2)

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 深層水及び藻類を利用した太陽光発電の基礎研究

東堂浩次 (コーセル株)・坂本雅美 (株) 齊藤製作所・長谷川益夫 (木材試験場)・小善圭一 (水産試験場)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

4. 山岳遭難者探索システムの探索性能向上に関する研究

前田智博 (立山科学工業株)・高瀬 洋 (県警察本部)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

5. インテリジェントにおいセンサの開発

小森一哉 (北陸電気工業株)・石川勝巳 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

6. 微細放電加工の研究 (2)

太田光則 (株) 齊藤製作所

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

7. 機能性高分子を用いたアクチュエータの開発研究

小中稔正 (YKK株)・山田浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

8. プラスチック上のハードコーティング技術の研究

高橋伸忠 (株) タカギセイコー

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

☆平成12年度 (第14回) 研究テーマと研究参加者 (5テーマ、8名)

1. 「ANSYS」を使用した動的機構解析の応用

島村和孝 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. インテリジェントにおいセンサーの開発 (2)

小森一哉 (北陸電気工業株)・谷口真也 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

3. 高摩擦係数材料の開発

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 木粉末を配合したプラスチックリサイクル材の研究

酒井康弘 (株タカギセイコー)・前田健二 (立山アルミニウム工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

5. 低温駆動型小型燃料電池の開発に関する基礎研究

高橋雄一 (コーセル株)・山田浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

☆平成13年度(第15回)研究テーマと研究参加者(8テーマ、14名)

1. 滑雪板(着雪防止版)の開発

河井牧夫 (田中精密工業株)・高橋伸忠 (株タカギセイコー)・野田耕司 (三協アルミニウム工業株)

・石井 雅 (富山県土木部)

◎指導機関：工業技術センターP J・中央研究所

2. 分子機能材料を用いた光電池の研究開発

濱口 誠 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 高摩擦係数材料の研究(2)

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 木粉末を配合したプラスチックリサイクル材料の研究

酒井康弘 (株タカギセイコー)・前田健二 (立山アルミニウム工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所、富山県立大学工学部

5. ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発

小出哲雄 (コーセル株)・坂本雅美 (株齊藤製作所)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所、富山大学工学部

6. 体質診断用DNAチップと測定装置の開発

水島昌徳 (立山科学工業株)・川上浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センターP J・機械電子研究所

7. マイクロマシニング技術による2軸型シリコンピエゾ抵抗式加速度センサの開発

桑原大輔 (北陸電気工業株)

◎指導機関：工業技術センターP J・機械電子研究所、富山大学工学部、J S T

8. アルミ表面解析技術の高度化に関する研究

澤井 崇 (武内プレス工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成14年度(第16回)研究テーマと研究参加者(8テーマ、13名)

1. ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発(2)

石見雅美 (株齊藤製作所)・稲澤直子 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

2. 生活習慣病等体質診断用DNAチップと評価機器の開発 (2)
 碓井洋平 (立山科学工業株)・水原 崇 (コーセル株)・米嶋勝宏 (東洋化工株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・P J・中央研究所
3. MEMSを応用した高精度温度センサの開発
 今村徹治 (北陸電気工業株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・P J、富山大学工学部
4. アルミ飲料容器の形状評価手法の開発
 清水 歩 (武内プレス工業株)
 ◎指導機関：工業技術センター中央研究所・P J
5. 超小型(20cc 前後)4 サイクルエンジンの開発
 杉森雅一 (エヌアイシ・オートテック株)・中西智英 (田中精密工業株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
6. 滑雪機構の改善に関する研究
 河井牧夫 (田中精密工業株)・野田耕司 (三協アルミニウム工業株)
 ◎指導機関：工業技術センターP J・中央研究所
7. 圧電トランスを用いたマイナスイオン発生装置の開発
 山田英子 (立山科学工業株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
8. 有機材料を用いた排ガス吸着材料の検討
 酒井康弘 (株タカギセイコー)
 ◎指導機関：工業技術センター生活工学研究所、機械電子研究所

☆平成15年度 (第17回) 研究テーマと研究参加者 (6テーマ、9名)

1. ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発 (3)
 石見 雅美 (株斎藤製作所)・魚谷 一成 (コーセル株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部
2. 生活習慣病等体質診断用DNAチップの検出精度向上に関する研究 (3)
 碓井 洋平 (立山科学工業株)・中山 均 (コーセル株)・中林 俊幸 (東洋化工株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
3. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発
 桑原 大輔 (北陸電気工業株)
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部
4. 小型穴加工システムの開発
 手嶋 成市 (株タカギセイコー)、
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
5. 超小型4 サイクルエンジンの開発 (2)
 花崎 大 (田中精密工業株)、
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
6. インクジェット法による電子部品作製に関する基礎研究
 増山 智英 (立山科学工業株)、
 ◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成16年度(第18回)研究テーマと研究参加者(7テーマ、12名)

1. 大型色素増感太陽電池の開発

廣田 和也(株)タカギセイコー、

◎指導機関:工業技術センター中央研究所

2. 交流法を用いたバイオセンサの開発

米澤 久恵(田中精密工業(株))、碓井 洋平(立山科学工業(株))、深沢 正樹(立山マシン(株))、
宝泉 重徳(東洋加工(株))

◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所・中央研究所、富山県新世紀産業機構

3. インクジェット用機能性インクの開発

松田 杏子(立山科学工業(株))、

◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所

4. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発

澤田 篤宏(コーセル(株))、石見 雅美(株)斉藤製作所

◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所・中央研究所

5. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発(2)

桑原 大輔(北陸電気工業(株))

◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

6. 環境適応型インテリジェント窓の開発

堀 剛文・松田 力(立山アルミニウム工業(株))

◎指導機関:工業技術センター中央研究所

7. 高摩擦係数材料の研究(3)

上田 修一(田中精密工業(株))

◎指導機関:工業技術センター中央研究所、生活工学研究所、機械電子研究所

第11回『自作ミニチュアマシン・サッカーゲームコンテスト』

1. 競技日：平成16年10月31日(日) 午前10時～午後4時30分
2. 会場：富山産業展示館(テクノホール) 特設会場
3. 主催：若い研究者を育てる会
4. 共催：財団法人富山県新世紀産業機構、富山県工業技術センター
5. 後援：富山県教育委員会、(社)富山県情報産業協会
とやまマルチメディア祭2004実行委員会、(社)富山県機械工業会
6. 参加チーム：24チーム48台(5校53名)
7. ゲーム結果(全チームに賞状、トロフィ、メダル、副賞授与)
テクノ大賞 石倉・福元(富山県立魚津工業高校学校)
自作マシンの愛称：Victorys
優 勝 伊井・高沢(富山県立富山工業高校学校)
自作マシンの愛称：害悪細菌+FREE
次 勝 石倉・福元(富山県立魚津工業高校学校)
自作マシンの愛称：Victorys
技 術 賞 川端・山口(富山県立魚津工業高校学校)
自作マシンの愛称：ケントデリカッターズ
技 術 賞 三守・梅次(富山県立魚津工業高等学校)
自作マシンの愛称：Revolutions
努 力 賞 西部・高橋(富山県立砺波工業高等学校)
自作マシンの愛称：Storm trooper
努 力 賞 中川・石川(富山県立砺波工業高等学校)
自作マシンの愛称：ブリッツBoy's
努 力 賞 朝倉・内田(富山県立砺波工業高等学校)
自作マシンの愛称：虎視眈々
努 力 賞 五十嵐・石黒政(富山県立大沢野工業高等学校)
自作マシンの愛称：Information*
努 力 賞 石黒幹・中村(富山県立大沢野工業高等学校)
自作マシンの愛称：FC
努 力 賞 村上・小林(富山県立大沢野工業高等学校)
自作マシンの愛称：PONY
努 力 賞 内山・草島(富山県立富山工業高等学校)
自作マシンの愛称：YOSHITUNE BENKEI
努 力 賞 谷川・邑上(富山県立富山工業高等学校)
自作マシンの愛称：リアルとマドリード
努 力 賞 竹・長田・山本(富山県立魚津工業高等学校)
自作マシンの愛称：bond
努 力 賞 上田・山下(富山県立魚津工業高等学校)
自作マシンの愛称：頑張れ ファイターズ
努 力 賞 若狭・中島(富山県立魚津工業高等学校)
自作マシンの愛称：零金
努 力 賞 赤尾・荒川・田上(富山県立大沢野工業高等学校)
自作マシンの愛称：テラピコ
努 力 賞 塩田・安川・柞山(富山県立大沢野工業高等学校)
自作マシンの愛称：オタ

- 努力賞 岡崎・藤井（富山県立大沢野工業高等学校）
自作マシンの愛称：リーマン
- 努力賞 竹内・中谷内（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：地球号
- 努力賞 山本・池田（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：A・I
- 努力賞 高田・関守（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：リアルマドリード
- 努力賞 中村・大瀧（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：ふでばこⅡ
- 努力賞 砺波・毛利（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：potato*
- 努力賞 島野快・島野祐・高橋・齊木（富山県立高岡工芸高等学校）
自作マシンの愛称：はっかえびせん

（*印は無線コントロールマシン）

8. 試合方式

- ・ 1チーム2台（攻撃マシンとキーパーマシン）による1試合2チームの対戦方式
- ・ サッカーコート寸法：90×120cm
- ・ マシンの寸法：10cm角以内、無線マシンは12cm角以内
- ・ 試合方式：予選リーグ戦、決勝トーナメント戦、試合時間は5分ハーフの計10分



サッカーゲームコンテストの試合風景

会 員 企 業

平成17年3月11日現在（50音順）

	企 業 名	代表者名	運営委員	電話番号
1	エヌアイシ・オートテック(株)	西川 浩司	西川 武	076-422-2578
2	コーセル(株)	町野 利道	織田 誠二	076-432-8151
3	(株)斉藤製作所	斉藤 恵三	森本 政典	076-468-2727
4	三協アルミニウム工業(株)	川村 人志	宇野 清文	0766-20-2366
5	(株)タカギセイコー	羽場 光明	松島 純治	0766-24-5621
6	タカノギケン(株)	高野 啓良	瀧森 幸浩	076-455-2525
7	武内プレス工業(株)	武内 繁和	駒井 義時	076-441-1856
8	立山アルミニウム工業(株)	要明 英雄	伊藤 房男	0766-64-4419
9	立山科学工業(株)	水口昭一郎	諸橋 康平	076-429-6024
10	田中精密工業(株)	田中 一郎	河本 通郎	076-451-5600
11	東洋化工(株)	中田 守人	村井 文雄	076-475-2125
12	長柄鉄工(株)	長柄 勝	長柄 勝	0766-22-3170
13	北陸電気工業(株)	野村 正也	山本 肇	076-467-3768
14	燐化学工業(株)	藤井 修	小林 強	0766-86-2511

事務局：(財) 富山県新世紀産業機構内 〒930-0866 富山市高田 529 TEL:076-444-5607(長柄)

研究会員（研究幹事）

氏 名	所 属	役 職	学 位	電話番号
角 崎 雅 博	工業技術センター機械電子研究所	電子技術課長	工学博士	076-433-5466
川 越 誠	富山県立大学工学部	教 授	工学博士	0766-56-7500
佐 山 利 彦	工業技術センター機械電子研究所	主任研究員	工学博士	076-433-5466
高 林 外 広	工業技術センター中央研究所	主任研究員	工学博士	0766-21-2121
谷 野 克 巳	富山県理事、工業技術センター	次 長	工学博士	0766-21-2121
丹 保 豊 和	富山大学工学部	助教授	工学博士	076-445-6727
藤 城 敏 史	工業技術センター中央研究所	加工技術課長	工学博士	0766-21-2121
二 口 友 昭	工業技術センター機械電子研究所	主幹研究員	工学博士	076-433-5466
古 田 勲	富山医科薬科大学医学部	教 授	歯学博士	0766-56-7500
升 方 勝 己	富山大学工学部	教 授	工学博士	076-445-6714

○歴代会長（会長人事は会員企業内持ち回り、2代目からは任期2年）

- 初代会長 鮎 久晴（昭和62年度～平成4年度）
- 2代会長 高木 正明（平成5年度～平成6年度）
- 3代会長 中田 守人（平成7年度～平成8年度）
- 4代会長 野村 正也（平成9年度～平成10年度）
- 5代会長 田中 一郎（平成11年度～平成12年度）
- 6代会長 武内 繁和（平成13年度～平成14年度）
- 7代会長 斉藤 恵三（平成15年度～）

○顧 問（50音順）

- 石坂 誠一（(財)化学・バイオつくば財団理事長）
- 植松哲太郎（富山県立大学工学部教授）
- 龍山 智栄（富山大学工学部長）
- 東保喜八郎（(財)富山県新世紀産業機構参与・科学技術コーディネータ）
- 南日 康夫（富山県工業技術センター所長、(財)富山県新世紀産業機構科学技術コーディネータ）
- 宮本 孝（(財)富山県新世紀産業機構専務理事）

(様式1)

「若い研究者を育てる会」入会申込書

企業名（事業所名）	
代表者名	
住所・電話番号・ファクシミリ番号 〒	
	TEL : FAX :
連絡担当者所属・役職・氏名・E-mail address	
上記のとおり貴会へ入会を申し込みます。	
平成 年 月 日	
企業名（事業所名）	印
「若い研究者を育てる会」殿	

◎「若い研究者を育てる会」では会員企業を随時募集しています。

- ・申し込みは郵送またはファクシミリにてお願いします。
- ・申し込み用紙は本票をコピーしてご利用ください。
- ・その他不明な点は事務局へお問合わせください。

☆申し込み先

〒930-0866 富山市高田529

(財) 富山県新世紀産業機構

「若い研究者を育てる会」事務局

TEL 076-444-5607

FAX 076-444-5630

発 行 者	若い研究者を育てる会
	〒930-0866 富山市高田529 (財)富山県新世紀産業機構 プロジェクト推進課内
発行責任者	富山県工業技術センター 藤城 敏史 高林 外広 谷野 克巳
発行年月日	平成17年3月11日
印 刷 所	富山スガキ株式会社

*無断転載を禁ずる。非 売 品。