

平成17年度

(第19回)

若い研究者を育てる会研究発表会

研究論文集

平成18年3月17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 医 学 部

富 山 大 学 工 学 部

富 山 県 立 大 学 工 学 部

ごあいさつ

会長 水口 昭一郎

将来を担う若手技術者を育成しようと産学官の一貫した考えのもとに、活動して参りました「若い研究者を育てる会」も発足して今年で19年になりました。

その間の研究テーマ数は122件、企業から参加した若手技術者は延べ261名にのぼっています。

今年度も県内の各企業から選出された若い研究者が大学の先生方や、工業技術センター、県新世紀産業機構の方々のご指導を受けて、新しい研究テーマに挑戦し、その成果を発表して参りました。研究成果のまとめとしてここに「研究論文集」を発行する運びになりました。これも一重に関係各位のご協力の賜物と深く感謝申し上げます。

21世紀に入り、産業界の技術革新のスピードは益々速くなり、また高度化し、競争もさらに厳しくなっています。このような中、富山県の製造業にとりましても技術者の育成が大変重要な課題と考えています。産学官で活動する「若い研究者を育てる会」がこれらの一助となり、この会から明日を担う優秀な技術者を数多く輩出し、また企業内でもその実力を発揮して富山発の新しい製品が次々と生まれることを期待しています。

今後とも皆様方のご支援とご協力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15社）の研究者が7つの研究課題とグループを定め、平成17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 工学博士 谷野 克巳

①「小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発（2）」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に、電解質膜の検討、ギ酸を用いた発電、水素生成特性、触媒などの検討を行った。その結果、(1) これまで用いてきた細孔充填電解質膜は市販の30 μ m電解質膜とほぼ同等の性能が得られる、(2) Pd触媒を用いたダイレクトギ酸型燃料電池はダイレクトメタノール燃料電池より高出力が得られる。また、出力にギ酸の濃度依存性は観察されない、(3) ギ酸の電解では、Au-Pd触媒を還元側にした場合はPd触媒を還元側にした場合より低電圧で電解でき、長時間の電解でも安定しており、電位振動は観察されなかった、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 角崎 雅博

②「交流法を用いたバイオセンサの開発（2）」の研究グループ（参加企業2社）では、安価で操作が簡単なバイオセンサの開発を目指し、交流インピーダンス法を用いてDNAの検出を行う手法の検討とその測定装置の試作を行った。その結果、(1) ライゲーション反応と交流インピーダンス法を組み合わせる手法がDNA検出に有効であることを検証した、(2) 上記手法にて測定できるように、多段階で且つ連続して温度制御できるDNA検出装置及びその装置に最適な検出チップを試作した、(3) 開発試作した装置及びバイオチップを用いてライゲーション反応が進行していることを確認すると共に、装置の性能評価を行い、バイオセンサシステムとして有効であることを確認した、などの成果を得た。



富山大学工学部 工学博士 丹保 豊和

③「薄膜超低温度特性抵抗器の開発（3）」の研究グループ（参加企業1社）では、3年に渡り超低温度特性を持つ抵抗器の開発のため、基礎的な解明と応用のための研究開発を進めてきた。これまでの研究で、NiCrと基板との間の熱歪やNiCr薄膜の構造に抵抗の温度係数が敏感であることを示してきた。本年度はマグネトロスピタリング法でNiCr薄膜を作成し、生産のコスト減を測るための汎用アルミナ基板の採用や、歪緩和のためのZrO₂バッファ層の採用、抵抗温度係数制御のためのSiドーピングの採用、実用化のための試作などを行った。その結果、(1) 基板表面の粗さにはあまり影響を受けないこと、(2) バッファ層を入れることの優位性、(3) Siドーピング量と抵抗温度係数の関係、そして実用化への課題を明らかにした。



④「圧電材料による起電力素子の研究」の研究グループ（参加企業1社）

では、圧電セラミックス材料を使った片持ち梁構造素子の研究を行い、材料、振動系を検討した。その結果、(1) Sr 置換 PZT 系材料において、圧電定数 d_{31} が 300pC/N のものを作製したこと、(2) 片持ち梁構造素子の発電効率が約 2.5~3.0%の変換効率であることを確認したこと、(3) 振動系における各パラメータと共振周波数の関係を調査しこれに基づき、ばね材（SK 材）基板を用い、基板厚 0.2mm、基板長 105mm、支点位置 10mm、重り 1.25 g の条件とすることで共振周波数が 8Hz で、出力電圧が約 20V の素子が得られたこと、(4) 発生電荷をコンデンサに蓄積することにより 4 分間の振動で約 $3500\mu\text{C}$ の電荷量が蓄積されることを確認したこと、などの成果を得た。



⑤「高摩擦係数材料の研究（4）」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を対象とし、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た。その結果、(1) 摩擦材料に含まれるカーボン材の粒径を大きくし、かつ揃えることにより、気孔の平均径を大きくすることができた。このときのシンクロ性能試験では、動摩擦係数の低下率を低く抑えることができた、(2) また、発砲剤を用いることによっても、気孔率と気孔径の制御が可能となった。しかし、この方法では、動摩擦係数の低下率に大きな影響は見られなかった。



⑥「インクジェット技術の応用研究」の研究グループ（参加企業1社）

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インクとして BaTiO_3 を含む水系のインク、及び抵抗体材料インクとして RuO_2 を含む水系インクを開発し、インクジェットプリンティングシステムで誘電体膜、抵抗体膜の作製を行った。インクの構成要素、インクの作製方法およびインクジェットヘッド駆動条件について検討した。その結果、(1) BaTiO_3 膜では、周波数 1kHz ~ 1MHz にて、比誘電率 ϵ_r が約 2400、 $\tan \delta$ が 0.037 のものが得られ、(2) 作製した BaTiO_3 インクを用いて、インクジェットプリンティング法で、一般的なコンデンサとしての電気特性が得られ、(3) RuO_2 膜では、 RuO_2 にガラスを添加したインクで、T.C.R.が改善され、密着強度も向上し、T.C.R.が $\pm 150\text{ppm}$ 、体積抵抗率が $36\Omega \cdot \text{cm}$ のものが得られた。



⑦「大型色素増感太陽電池の開発（２）」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。昨年度は、ガラス基板上に成膜された酸化チタン膜は微細な柱状構造となり、大きなラフネスファクターが得られた。本年度は、ガラスおよびPET（ポリエチレンテレフタレート）基板上に反応性スパッタリング法により柱状酸化チタン電極を作製し、これを用いた大型100mm□の色素増感太陽電池のアッセンブル技術について検討した。その結果、(1) PET基板の封止には溶着およびホットメルト型シール材と両面テープの併用が最適である、(2) 電解液の注入は予め基板に微小な穴を空けておき、全ての封止が完了した後にシリンジで行うのが良い、(3) カソードのPtパターンを楕型にすることで、集電効率が向上した、(4) PET基板で作製したDSCに大きな変形を加えても液漏れ等の破損はなく、フレキシブルである、(5) ガラス基板セルに比べ、PET基板セルの重量は約1/10の5g（100mm□）と軽量化できた、(6) PETセルを24枚組み合わせ、大面積モジュールを製作したところ、太陽光下において携帯電話への充電を確認した。



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19年間で実施した122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18年3月

研究グループの構成

I. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発（2）グループ

研究担当者 小杉 京平（コーセル㈱）
太田 光則（㈱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）

II. 交流法を用いたバイオセンサの開発（2）グループ

研究担当者 上谷 聡史（コーセル㈱）
深沢 正樹（立山マシン㈱）
中田 守人（東洋化工㈱）
○横山 義之（工業技術センター機械電子研）
牧村めぐみ（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）
上野 実（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）
浅田 峯夫（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. 薄膜超低温特性抵抗器の開発（3）グループ

研究担当者 津幡 健（北陸電気工業㈱）
○岩坪 聡（工業技術センター中央研究所）
田村 幾夫（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）
谷野 克巳（工業技術センター）
☆丹保 豊和（富山大学工学部）

IV. 圧電材料による起電力素子の研究グループ

研究担当者 猪田 明宏 (立山科学工業株)
○角田 龍則 (工業技術センター中央研究所)
坂井 雄一 (工業技術センター機械電子研)
☆二口 友昭 (工業技術センター中央研究所)

V. 高摩擦係数材料の研究 (4) グループ

研究担当者 山下 剛史 (田中精密工業株)
○上野 実 (工業技術センター機械電子研)
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)
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)

VI. インクジェット技術の応用研究グループ

研究担当者 田中 裕美 (立山科学工業株)
○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)
角田 龍則 (工業技術センター中央研究所)
☆二口 友昭 (工業技術センター中央研究所)

VII. 大型色素増感太陽電池の開発 (2) グループ

研究担当者 廣田 和也 (株タカギセイコー)
☆○高林 外広 (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)
本保 栄治 (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)

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. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発 (2)	1
1. 緒 言	1
2. 実験および考察	1
3. 結 言	6
II. 交流法を用いたバイオセンサの開発 (2)	7
1. 緒 言	7
2. 交流インピーダンス法	7
3. DNA とライゲーション	8
4. バイオセンサ部、反応装置の開発	9
5. 作製した装置を用いたライゲーション反応	10
6. 結 言	12
III. 薄膜超低温特性抵抗器の開発 (3)	13
1. 緒 言	13
2. 実験方法	14
3. 実験結果	14
4. 結 言	18
IV. 圧電材料による起電力素子の研究	19
1. 緒 言	19
2. セラミックス塑性の検討	19
3. 起電力素子としての評価	20
4. 結 言	24
V. 高摩擦係数材料の研究 (4)	25
1. 緒 言	25
2. 研究方法	25
3. 研究結果	27
4. 結 言	30

VI. インクジェット技術の応用研究	3 1
1. 緒 言	3 1
2. 実験方法	3 1
3. 実験結果	3 2
4. 結 言	3 6
VII. 大型色素増感太陽電池の開発（2）	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」19年間の研究活動の足跡	付- 8
○会員企業および研究幹事名簿	付- 18
○入会申込書	付- 19

I. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発 (2)

The Development of The Fuel Cell System Using The Small Fuel Reformer(2)

小杉 京平 太田 光則 関口 徳朗 山崎 茂一
KOSUGI Kyouhei OHTA Mitsunori SEKIGUCI Noriaki YAMAZAKI Shigekazu
清水 孝晃 角崎 雅博 谷野 克巳
SHIMIZI Takaaki KADOSAKI Masahiro TANINO Katsumi

Abstract

Last year, we tried to make experimentally an electric reforming fuel cell incorporating electrolytic methanol reformer as a new fuel cell system, which does not lose the handiness of DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), and evaluated the cell. In addition, we investigated the efficiency of electrolysis of various fuels. This year, we have examined the preparation method of MEA (Membrane Electrode Assembly) to improve the output of the electrolytic reforming fuel cell. In addition, we have investigated the performance of the direct formic acid fuel cell, and the mechanism of hydrogen production of the cell.

As a result, we have found that the MEA using ePTFE (expanded PolyTetraFluoroEthylene) of 25 μ m thickness could be reduced the thickness of electrolyte layer to 10 μ m through press process, and the MEA showed comparable internal resistance with commercially available membrane of 25 μ m thickness. We also have found that the direct formic acid fuel cell gave higher output than DMFC by using Pd catalyst. We observed electric potential vibration during the production of hydrogen by dehydrogenation of formic acid in the case of Pd catalyst at reduction electrode. We have found that the use of Au-Pd catalyst instead of Pd catalyst could suppress the electric potential vibration.

1. 緒言

小型携帯情報機器などに用いるマイクロ燃料電池には、従来の充電式電池に匹敵する出力密度の達成が求められている。

携帯型燃料電池の燃料源としては、エネルギー密度が高く、取り扱いが容易な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。

ダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) は、エネルギー密度が高く、携帯機器用途に有望視されている。現状では常温・常圧で動作するパッシブ型DMFCの出力密度は10~50mW/cm²の範囲内であり、今後、高機能化や消費電力の増大が見込まれる携帯機器に対応するためには、100mW/cm²以上の出力密度の達成が目標となっている¹⁾。このため、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) による出力低下を防ぐための電解質膜の改良や高性能触媒の探索がされている。また、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る方式もあるが、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。

一方、最近ではDMFCの代替として燃料にギ酸を用いる、ダイレクトギ酸型燃料電池 (DFAFC) が注目されている。DFAFCの出力密度はDMFCの数倍となる可能性があるといわれている。

本研究では、超小型燃料電池の性能向上を図るために、各種電解質膜を評価すると共に、ギ酸を用いた燃料電池や水素生成の実験を行い、電解改質を用いた超小型燃料電池の可能性を検討した。

2. 実験および考察

<2. 1> 電解質膜の性能評価

燃料電池性能を向上させる要因として、電解質に起因する内部抵抗の低減が挙げられる。内部抵抗を低減するためには樹脂のイオン伝導度を向上させるとともに、膜厚を薄くすることが有効である。近年、膜厚が25~35 μ mの電解質膜が市販されてきた。これら市販膜と、昨年まで用いてきた細孔充填電解質膜との内部抵抗の比較をした。電解膜の内部抵抗は水素ポンプ動作時の抵抗で比較した。実験装置を図1に示す。電解質膜には、市販のNRE-211CS (膜厚30 μ m) および、NRE-212CS (膜厚50 μ m) と、ePTFE細孔充填電解質膜 (ePTFE膜厚25 μ m、気孔率80%) を用いた。

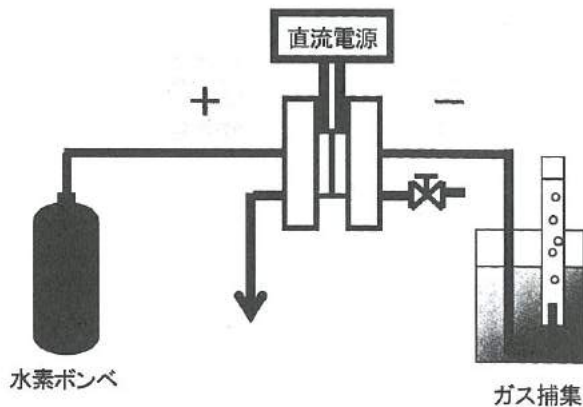


図1 水素ポンプ実験装置の概略図

Fig.1. Experiment outline chart of hydrogen pump.

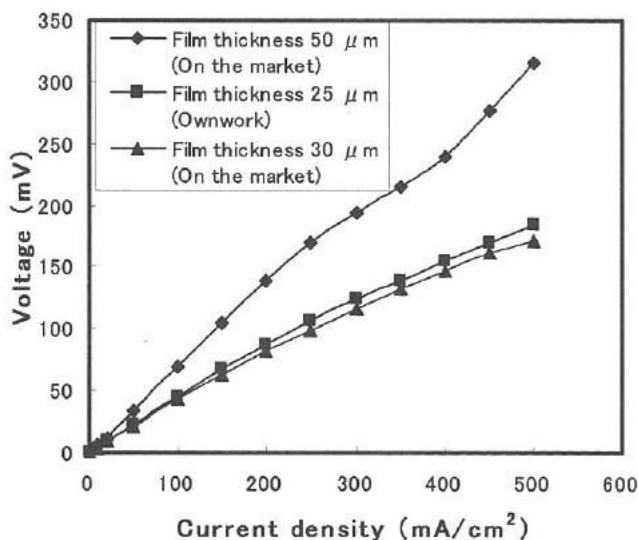


図2 水素ポンプの電流密度-電圧特性

Fig.2. Current density - Voltage characteristics of Hydrogen pump.

いずれの電解質膜にも、Pd/C触媒をPdが2.0mg/cm²となるように電極形成し、140°C、5MpaでプレスしてMEA(Membrane Electrode Assembly)を調製した。

図2はこのMEAをセルにセットし、水素ポンプとして動作させたときの電流密度と電極電圧の関係を示す。

図より、50μmの膜はイオン伝導度が0.45Ωcm²と大きく、30μm膜と細孔充填電解質膜がそれぞれ0.34Ωcm²、0.33Ωcm²とほぼ同等の内部抵抗を示した。

図3、図4は30μm膜と細孔充填電解質膜の断面写真の一例をそれぞれ示す。

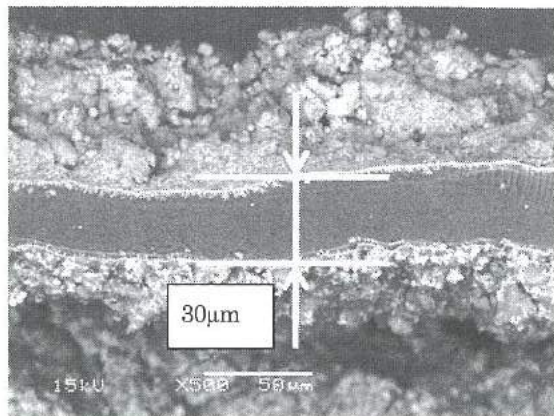


図3 30μm電解質膜を用いたMEA断面写真

Fig.3. Cross section photograph of MEA using the 30 μm electrolyte film.

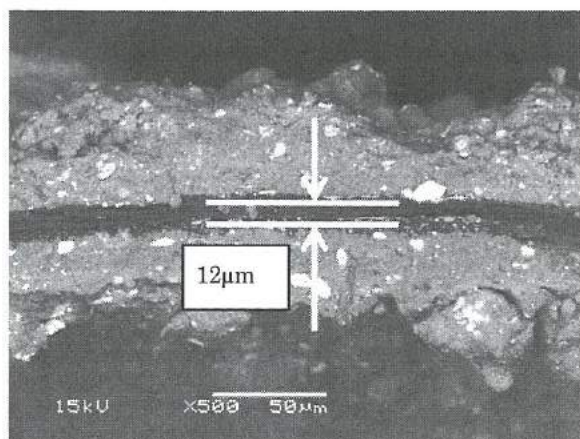


図4 細孔充填電解質膜を用いたMEA断面写真

Fig.4. Cross section photograph of MEA using the pore filling electrolyte film.

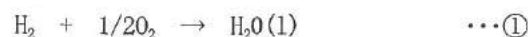
図より30μm膜はMEA形成後も膜厚を保っているが、細孔充填電解質膜は膜厚が12μmまで圧縮されているのがわかる。

このことにより、内部に骨格があり内部抵抗の増大が不利であるにもかかわらず、膜厚が薄く形成されている細孔充填電解質膜は、市販膜と同等の性能を示すことがわかった。

<2.2> ダイレクトギ酸型燃料電池

①~③は水素、メタノール、ギ酸を燃料とした場合の反応式と自由エネルギー変化、理論起電圧を示す。

[水素]



$$\Delta G^0 = -237 \text{ KJ/mol}, \text{ 理論起電圧} = 1.23\text{V}$$

[メタノール]



$$\Delta G^0 = -702 \text{ KJ/mol}, \text{ 理論起電圧} = 1.21\text{V}$$

[ギ酸]



$\Delta G^0 = -285 \text{ KJ/mol}$ 、理論起電圧 = 1.48V

これらの燃料を用いた場合の燃料電池の出力特性を計測した。

実験は細孔充填電解質膜を用いて実施し、水素とメタノールの反応触媒はアノード、カソード側ともに Pt-Ru/C 触媒を用い、ギ酸の反応触媒は活性が報告されている²⁾ Pd/C 触媒をアノード、カソード側両方に用い、それぞれ担持量が 2.4 mg/cm^2 となるように MEA を調製した。燃料には純水素 (99.9%)、メタノール水溶液 (10mol%)、ギ酸水溶液 (6, 10, 15mol%) を用いた。

図5は各燃料での電流-電圧特性、図6は電流-出力特性を示す。図より、水素を用いた場合が最も高い出力特性を示しているが、ギ酸を用いた場合はメタノールより高い出力特性を示すことがわかる。なお、ギ酸濃度による特性の違いは見られなかった。

また、ギ酸を燃料に用いた場合、実験後、空気極側をパージする際にギ酸臭があることからギ酸のクロスオーバーが推測された。これは、開放電圧が $750 \sim 800 \text{ mV}$ と理論起電圧より小さいことから、ギ酸のクロスオーバーが示唆される。

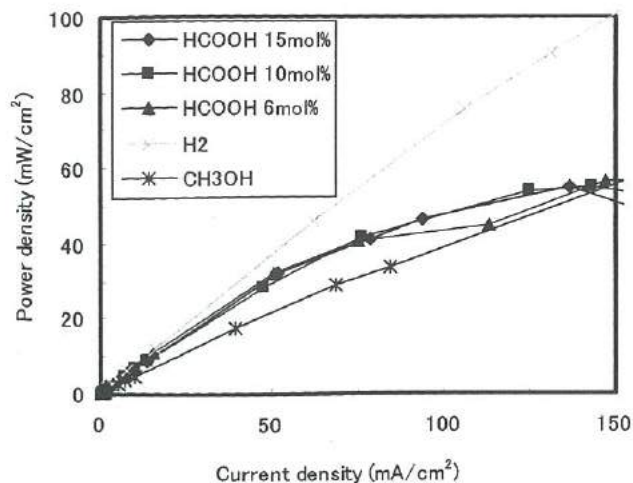


図6 ギ酸燃料電池の出力密度

Fig.6. Output characteristics of fuel cell of formic acid.

< 2. 3 > ギ酸を用いた水素生成

ギ酸を用いた場合でもクロスオーバーが発生することから、電解による水素生成によりこれを回避できる可能性があるため、ギ酸の電解による水素生成について実験をした。

④、⑤はメタノールおよびギ酸を用いた場合の電解による水素生成反応式と自由エネルギー変化、理論分解電圧を示す。

[メタノール]



$\Delta G^0 = 9.13 \text{ KJ/mol}$ 、理論分解電圧 = 0.016V

[ギ酸]



$\Delta G^0 = -48.4 \text{ KJ/mol}$ 、理論分解電圧 = -0.25V

⑤式から、ギ酸の水素生成は吸熱反応であり、かつ自発的に分解が進行することがわかる。

実際に、10mol%のギ酸水溶液 3ml に 10mg の Pd/C 触媒を混合し、自発的なギ酸の分解を確認する実験をした。その結果、触媒を混合した直後から盛んに気泡を発生はじめ分解が進行するのを確認した。図7は分解時の写真を示す。なお時間経過と共に気泡の発生は緩やかとなり5時間後に気泡は発生しなくなった。

< 2. 4 > 電解によるギ酸からの水素生成

Pd 触媒を用いた MEA でギ酸の電解を行った。図8はギ酸およびメタノールを電解し水素を発生させたときの電流-電圧特性を示す。図より、ギ酸の電解時にはメタノールのように低電流時からの分解電圧の急激な上昇は観察されず、比較的緩やかに上昇していく。また、同一の電流密度の場合でもギ酸の方がメタノールよりも低い分解電圧であることがわかる。

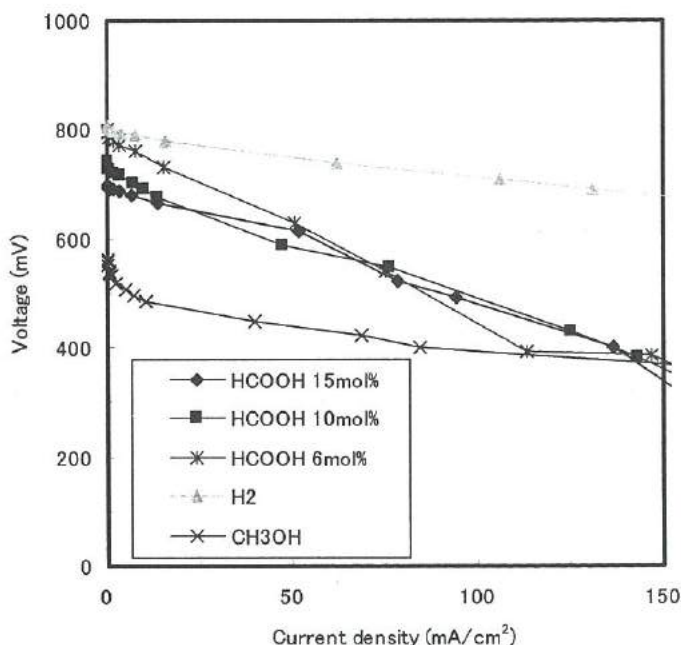


図5 ギ酸燃料電池の電流密度-電圧特性

Fig.5. Current density - Voltage characteristics of DHAFC.

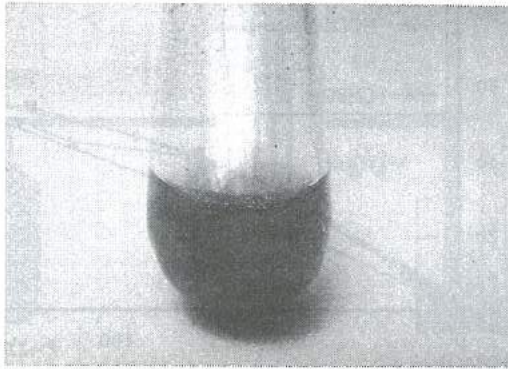


図7 Pd触媒によるギ酸の分解

Fig.7. The decomposition of the formic acid by Pd catalytic.

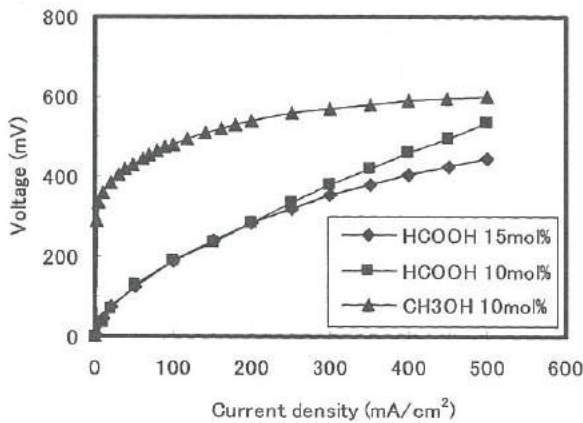


図8 ギ酸とメタノールの電解特性

Fig.8. The electrolytic property of formic acid and methanol.

また、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度の場合に10mol%より15mol%のほうが分解電圧が低くなる傾向が見られ、濃度依存性があることがわかった。

図9はギ酸を電解した際の電流量と水素発生量の関係を示す。

図よりほぼ理論値に近い水素の発生が確認された。

次に、図10は本実験でのギ酸とメタノールの電解エネルギーと水素製造効率(LHV基準)の関係を示す。図より、電解に要するエネルギーが増加するにつれていずれも効率は下がる傾向にある。しかし、メタノールを用いた場合の生成効率は70~77%の付近であるのに対し、ギ酸を用いた場合は80%以上の生成効率を示し、高いエネルギー効率で水素を生成できることが分かった。ここで、水素製造効率(%) = $[\text{生成水素量}(\text{mol}) \times \text{水素低位発熱量}(\text{J}/\text{mol})] / [\text{消費メタノール量 or 消費ギ酸量}(\text{mol}) \times \text{燃料低位発熱量}(\text{J}/\text{mol}) + \text{電解消費電力}(\text{J})]$ である。

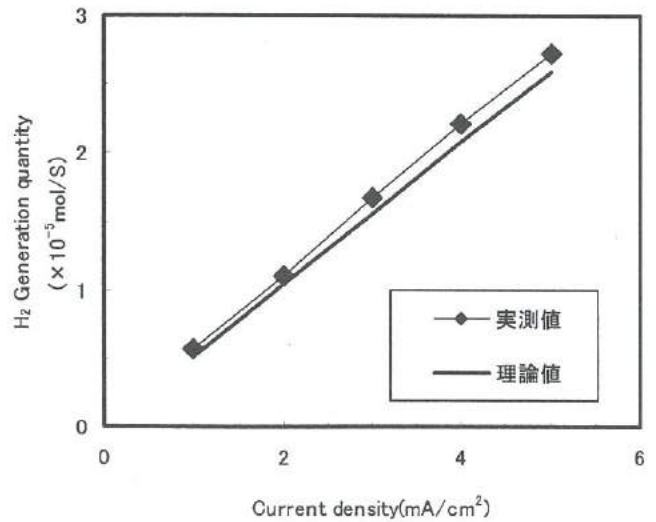


図9 セル電流量と水素発生量の関係

Fig.9. Relations between amount of current of cell and amount of hydrogen generation.

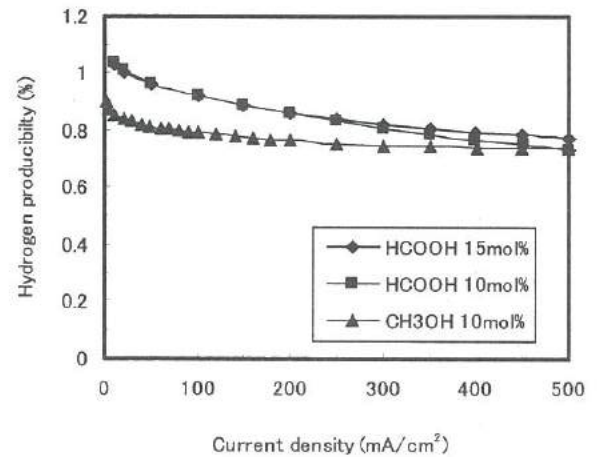


図10 水素生成時のエネルギー効率

Fig.10. Relation between current density and hydrogen producibility.(the LHV standard)

また、本セルでギ酸の長時間電解を行うと電解電圧がふらつく現象が観察された。図11は電源電圧を1.27V一定にした場合の電極電圧の変動を示す。図より、周期的に電圧が振れていることがわかる。なお、ギ酸濃度によってその振動周期も変化することがわかる。この時、電解電流もあわせて変化しているため、この現象を電極間の抵抗で表現したものを図12に示す。図より、電極間の抵抗は200~1500 Ω の間で大きく変化していることがわかる。

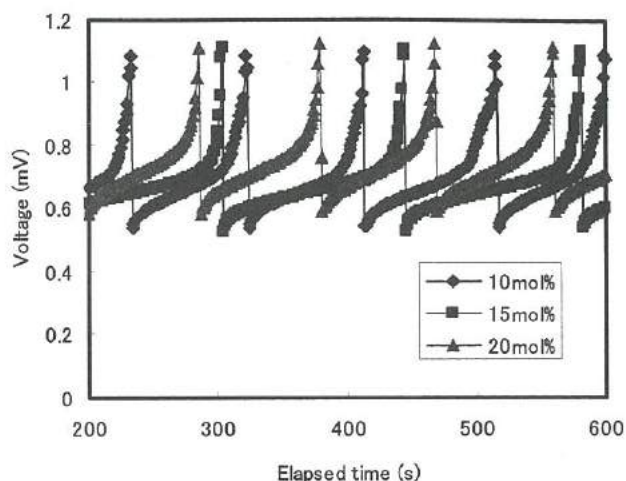


図 11 ギ酸電解時の電位振動

Fig.11. Potential oscillation in formic acid electrolysis (Elapsed time-voltage characteristic).

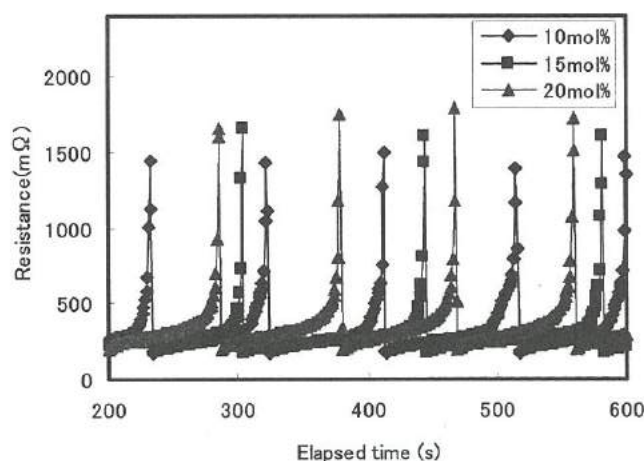


図 12 ギ酸電解時の電位振動 (時間-抵抗)

Fig.12. Potential oscillation in formic acid electrolysis (Elapsed time-resistance characteristics).

< 2. 5 > Au-Pd 触媒の合成

電解時に振動が生じる現象は、Pd 触媒の被毒によることが考えられた。このため、Pd 触媒より高活性が示唆されている Au-Pd 触媒³⁾を試みることにした。

Au-Pd/C 触媒は市販されていないため、Au-Pd コロイドを文献記載の方法⁴⁾で次のように合成した。塩化金酸 (HAuCl_4 , 0.412 g, 1.00 mmol) と硝酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0.426 g, 1.85 mmol) を、1.3L のイオン交換水に加え攪拌した。これは、金とパラジウムの重量比が 50:50 となり、かつ水溶液中の総金属固形分が 0.03wt% となるように調製したものである。しかし、このとき用いた硝酸パラジウムに不溶成分があり、一部溶けきらず沈殿して残ったので、沈殿物をろ過して取り除いた。沈殿物の乾燥重量を秤量し、

溶けているパラジウムの量を計算したところ、水溶液中の金とパラジウムの重量比はおよそ 60:40 になっているものと推察された。この水溶液に、金属成分に対し等モル量のクエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 (0.838 g, 2.85 mmol) を加えた。この水溶液を 40°C に加温し、水素化ほう素ナトリウムを金属成分に対し 0.5 モル量 (0.054 g, 1.43 mmol) 溶解した水溶液を 5 分間かけて滴下した。

反応溶液を 40°C に保ったまま 30 分間攪拌することで、Au-Pd コロイドを得た。この Au-Pd コロイド液を室温に戻した後、アセチレンブラックを金属成分に対し等重量 (0.394 g) 加え、3 時間攪拌した。この液中の沈殿物を、孔径 1 μm のフィルターを用いる過、水洗後、デシケーター中で真空乾燥することで、金属成分が担持されたアセチレンブラックを 0.447g 得た。孔径 1 μm のフィルターを用いた場合、アセチレンブラックは、一部フィルターを通り抜けているのが観察された。

図 13 は得られた Au-Pd/C 触媒を EDX (エネルギー分散型 X 線分析) 分析した結果を示す。図より、C, Au, Pd のみ検出されており、ナトリウムや塩素などの不純物は検出されなかった。また、ZAF 法による定量分析では、Au: Pd=2:1 の重量比の合金触媒であることがわかり、全体としては Au-Pd:C=15:85 の担持触媒となっていることがわかった。

< 2. 6 > Au-Pd 触媒を用いたギ酸の電解

< 2. 5 > で得られた Au-Pd 触媒を用いて MEA を形成しギ酸の電解を試みた。MEA は片面に今回試作した Au-Pd/C 触媒を 0.8mg/cm² となるように、一方の面に Pd/C 触媒が 2.4mg/cm² となるように担持させた。ギ酸の電解は、燃料側 (酸化側) と水素発生側 (還元側) において実施した。電解に用いたギ酸水溶液は 20mol% である。

図 14 はこの MEA を用いたときの電解方向の違いによる電流-電圧特性を示す。図より、Au-Pd 触媒を還元側にした場合、電解電圧が小さくなることがわかる。

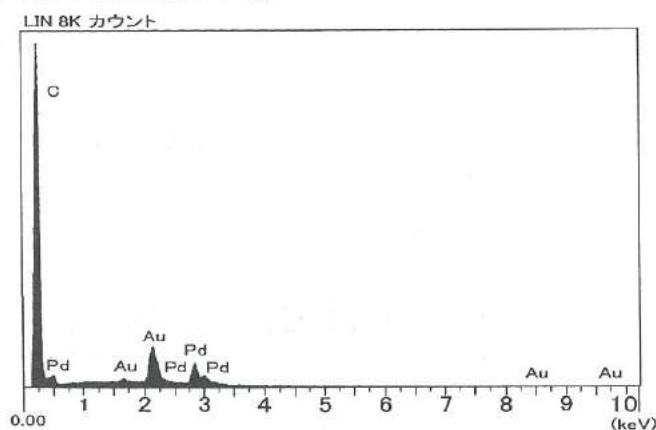


図 13 Au-Pd/C 触媒の EDX 分析結果

Fig.13. Au-Pd/C Catalytic EDX result of analysis.

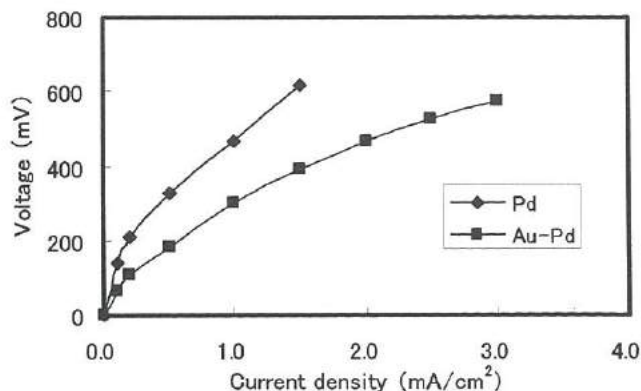


図 14 還元側触媒の違いと電解特性の関係

Fig.14. The electrolytic property by the difference between reducing side catalytic.

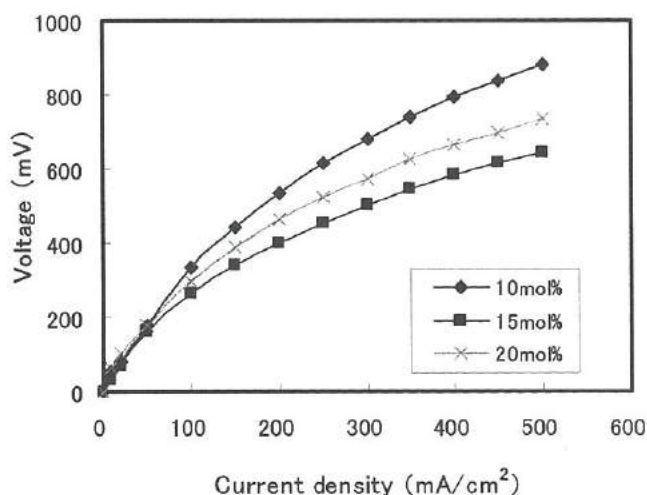


図 15 ギ酸濃度と電解特性変化の関係

Fig.15. The electrolytic property by the formic acid concentration.

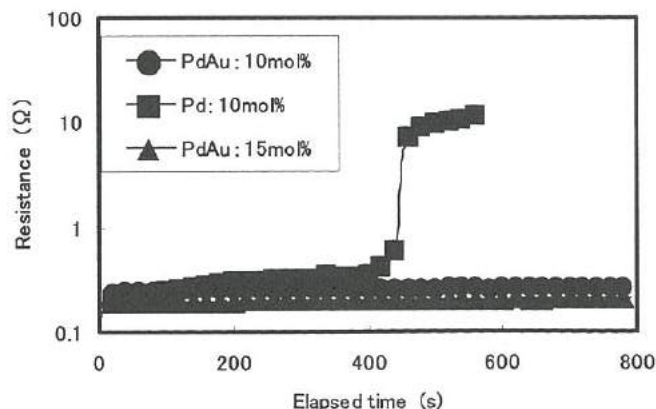


図 16 ギ酸電解における膜抵抗の経時変化

Fig.16. The aging variation of film resistance in the formic acid electrolysis.

また、図 15 は Au-Pd 触媒を還元側にした場合の分解電圧のギ酸濃度依存性を示す。図よりギ酸濃度が 15mol% の時電解電圧は最小となっている。

次に図 16 は、Au-Pd/C、Pd/C、のそれぞれを還元側にしたときの電解時の膜抵抗の経時変化を示す。図より、Pd 触媒を還元側にした場合には 400 秒後に膜抵抗の急激な増大が観察された。このとき電位の復元はなく電位振動現象は観察されなかった。また、Au-Pd 触媒を還元側にした場合には膜抵抗の変化はほとんど観察されず、長時間に渡って安定した電解挙動を示した。

3. 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、電解質膜の検討、ギ酸を用いた発電、水素生成特性、ならびに触媒の検討を行い、以下の結果が得られた。

- ① 市販の 30 μm 電解質膜とこれまで用いてきた細孔充填電解質膜を水素ポンプ試験で内部抵抗を比較した結果、ほぼ同等の性能が得られていることがわかった。
- ② Pd 触媒を用いてダイレクトギ酸型燃料電池を試作した結果、ダイレクトメタノール燃料電池より高出力が得られることがわかった。また、このときに出力にギ酸の濃度依存性は観察されなかった。
- ③ 燃料にギ酸を使用したときもクロスオーバーによる出力低下が観察された。
- ③ Pd 触媒を用いたギ酸の電解による水素生成は、メタノールの電解よりも低電圧で行え、生成効率も 80% 以上であることがわかった。このとき、長時間の電解を行うと電位振動が観察された。
- ④ Au-Pd 触媒を還元側にした場合、Pd 触媒を還元側にした場合より低電圧で電解でき、長時間の電解でも安定しており、電位振動は観察されなかった。

文 献

- (1) NEDO技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部：「燃料電池・水素技術開発ロードマップ DMFC編」,2005
- (2) S. HA, R. LARSEN , R. I. MASEL, 「Performance Characterization of Pd/C Nanocatalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells」, J. Power Sources, 2005, 144,(1), 28-34
- (3) MASEL RICHARD I (US); LARSEN ROBERT (US); HA SU YUN (US) ,WO2005081706
- (4) 柳澤、木下、住友大阪セメント TECHNICAL REPORT, 2004, 14.

Ⅱ. 交流法を用いたバイオセンサの開発(2)

Development of Biosensor using the Electrochemical Impedance Spectroscopy (2)

深沢 正樹 上谷 聡史 牧村 めぐみ 横山 義之 赤木 良教
FUKAZAWA Masaki UETANI Satoshi MAKIMURA Megumi YOKOYAMA Yoshiyuki AKAGI Yoshinori
清水 孝晃 寺澤 孝志 藤城 敏史 角崎 雅博 谷野 克己
SHIMIZU Takaaki TERASAWA Takashi FUJIKI Satoshi KADOSAKI Masahiro TANINO Katsumi

Abstract

Recently, some kinds of biosensor were developed for clinical diagnostics as well as forensic and biomedical applications. Electrochemical concepts provide simple, rapid, label-free and low-cost detection of biomaterials. Electrochemical impedance spectroscopy has been shown to be very effective and sensitive for characterization of biomaterial-functionalized electrodes and biocatalytic transformation at electrode surfaces.

This study is a further investigation of applications using the Electrochemical impedance measurement to detect the targeted biomaterials, especially, single nucleotide polymorphisms (SNP's). In this research, we have proposed DNA ligation methods using an enzyme in order to enhance the sensor's detection sensitivity, drastically. And we were also assembled a DNA measurement device with a temperature control unit to be able to perform the DNA ligation on the DNA chip.

1. 緒言

近年、生活習慣病や体質診断、免疫機能診断などの医療分野において、個人がそれぞれ持っている生体情報（遺伝子やタンパク質）を用いて高精度な診断を目指すバイオセンシング技術の研究が盛んになってきている。特に、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により、病気の予防ができる可能性が示唆されている。

しかしながら、検出対象となる遺伝子は、非常に少量かつ小さいため、現状の測定装置は高価となっており、また、その操作も複雑となっている。そこで、本研究では、“安価で操作が簡単なバイオセンサ”の開発を目指し、簡便な測定法の一つである交流インピーダンス法を用いて、目標物質（DNA）の検出を行う手法の開発と、測定装置の作製を行った。

2. 交流インピーダンス法

交流インピーダンス測定は、電極界面で起きている反応（電子やイオンの移動）に関する情報を詳細に得ることができ、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おいても、目的物質の存在の有無を、電極反応の微小な変化として捕らえることを試みている。

< 2. 1 > 電気2重層について

電極/電解液界面における電荷の分布について、図1に示す。(a)は、対向する2つの電極を電解液中に挿入したときの溶液全体の電荷分布であり、電荷は、そのほとんどが電極界面に分布している。(b)に、電極/電解液界面の詳細な断面を示す。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、層を形成している。この層は、電気2重層と呼ばれ、厚さわずか数~数十nm程度の厚みであり、電荷を溜める事から、キャパシタのような性質を持っている。

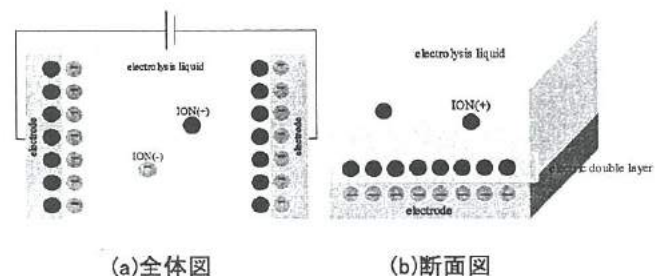


図1. 電極/電解液における電荷分布
Fig.1. Distribution map of electrical charge at electrode / electrolyte interface.

< 2. 2 > バイオチップの等価回路について

図2に、対向する2つの電極から構成されるバイオチップの電氣的等価回路図を示す。(a)は、DNA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に形成される電気2重層の静電容量 C_{dl} と、電気2重層と電極間の電荷移動を表す電荷移動抵抗 r と、電解液中のイオンの移動を表す溶液抵抗 R_{sol} から構成され、(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。よって、系全体のインピーダンスは、式(1)として得られる。

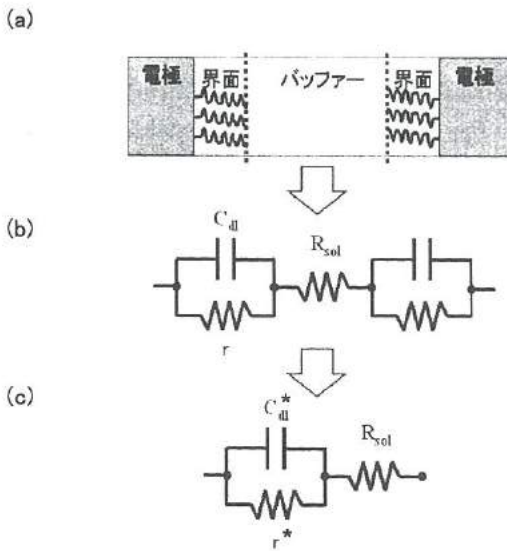


図2. バイオチップの等価回路と交流測定概要
Fig.2. Equivalent circuit of bio chip.

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

電極界面に目的物質(DNA)が結合すると、電気2重層と電極間の電荷の移動が行われにくくなるため、電荷移動抵抗 r が大きくなる。逆に、電極界面に物質が結合していないと電荷の移動が行われ易くなり、電荷移動抵抗 r は小さくなる。この電気2重層と電極間の電荷移動抵抗 r が変化することに着目し、DNAの検出を行った。この検出の際、交流インピーダンス測定から得られるコール・コールプロットを利用し、電荷移動抵抗 r を求めた。

< 2. 3 > コール・コールプロットについて

図3に、コール・コールプロットの概要を示す。横軸に測定で得られたインピーダンスの実数成分、縦軸に虚数成分を示している。本研究で着目する電荷移動抵抗 r は、図3に示されている半円の直径に相当する。電荷移動抵抗 r が大きくなると、直径が大きくなり、逆に電荷移動抵抗 r が小さくなると、直径が小さく表れるといった特徴がある。

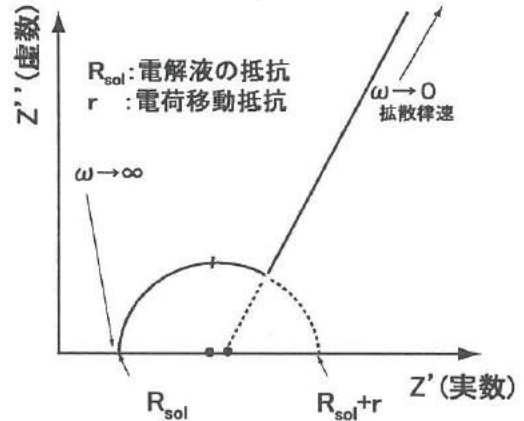


図3. バイオチップにおけるコール・コールプロット
Fig.3. Cole-Cole plot of the bio chip.

3. DNAとライゲーション

< 3. 1 > DNAとSNP'sについて

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、通常、2本のポリヌクレオチドが相補的に塩基部分で結合し2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本鎖のポリヌクレオチドに、他の1本鎖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。

また、遺伝子異常のうち、1塩基の違いを持つ遺伝子を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。この僅か1塩基違いの遺伝子異常をいかに高精度に見分けるかが、バイオセンサでは、重要な課題となっている。

<3. 2>ライゲーションについて

ライゲーションとは、酵素の働きによって、DNAの塩基間の連結を行う反応である。本研究では、DNA検出感度の向上を目的として、電極チップ上で、ライゲーション反応を行わせることを試みた。その概要を図4に示す。

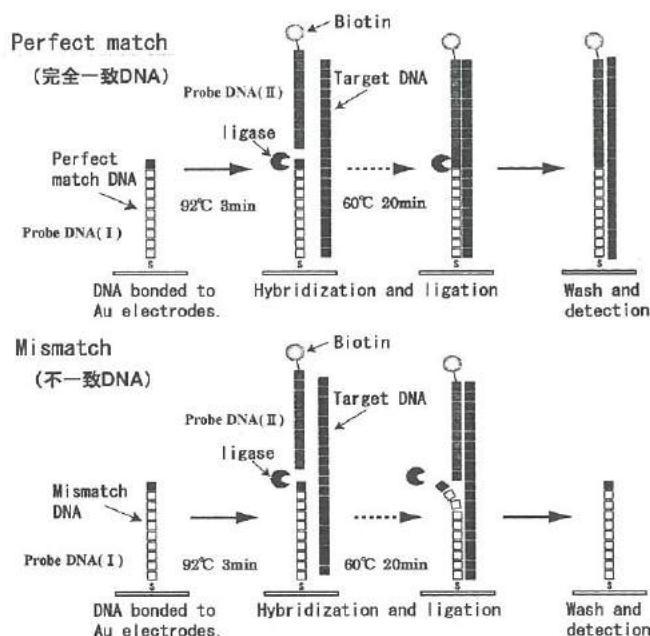


図4. ライゲーション反応概要
Fig.4. Scheme of ligation.

はじめに、一旦、チップ全体を92℃で3分間加熱処理を行い、もともと2本鎖状態の調べたいDNA（ターゲットDNA）を1本鎖に解離させる。次に、60℃で20分間チップを保持し、プローブDNA（I）およびプローブDNA（II）と、1本鎖となったターゲットDNAを、ハイブリダイゼーションさせる。さらに、リガーゼと呼ばれる酵素によって、プローブDNA（I）とプローブDNA（II）を化学的に連結し、両者が繋がれた長いプローブDNAを形成する。ここでターゲットDNAの塩基配列に異常がなければ、リガーゼによる結合反応が正しく行われるが、塩基配列に異常があった場合、リガーゼがうまく働くことができず、結合反応が行われず。

本状態で室温に戻すと、連結によってできた長いプローブDNAとターゲットDNAの場合は、ハイブリダイゼーションを維持し続けるが（図4上）、遺伝子異常のため、連結が

起きなかった短いままのプローブDNA（I）（II）と、ターゲットDNAの場合は、ハイブリダイゼーションを維持し続けられず、解離してしまうものが多く存在すると考えられる（図4下）。ライゲーションによる連結反応が起こった時の電荷移動抵抗を大きく増加させる目的で、プローブDNA（II）に、ビオチンと呼ばれる化合物を修飾しておく、ターゲットDNAが、正常な配列だったか、異常な配列だったかによって、電荷移動抵抗に大きな差が発生することになる。

4. バイオセンサ部、反応装置の開発

<4. 1> バイオチップの作製

測定に用いたバイオチップの外観を、図5に示す。電極は、対向する2つの電極（電極面積=1.4mm²/片側）を1インチ角のパイレックスガラス基板（1mm厚）上に平面的に8組配置しており、同時に8つの反応を可能とした。作製プロセスは、まずスパッタによりCr、Auの順で基板の上に成膜を行なった。ここで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70nm程度である。また、Au膜厚は200nmとした。次に電極形成では、レジスト（OMR85-30cp）をエッチングマスクとして用い、Cr、Auそれぞれのエッチング液にて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（=3：1）溶液でレジストを除去し、電極部を作製した。

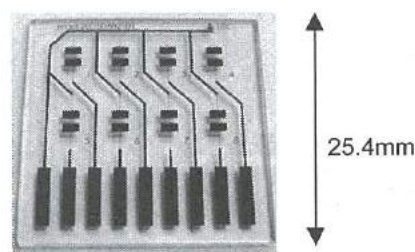


図5. バイオチップ部
Fig.5. Bio chip

また、本測定法では、電極上でライゲーション反応（溶液反応）を行い、測定時にも電解液を用いる。そのため、センサ部全体としては、バイオチップと液溜め層、それらを挟み込む治具により構成されている。センサ部の外観を、図6に示す。シリコンゴム製の液溜め層を作製し、チップ上に配置した後、穴の開いたジュラコン樹脂と、アルミのベースプレートにより挟み込む事で、液漏れを防ぐ構造とした。

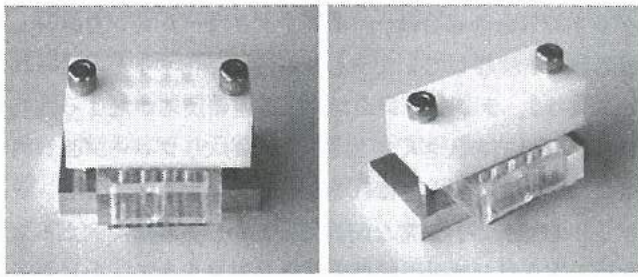


図6. バイオセンサ部
Fig.6. Bio sensor

< 4. 2 > ライゲーション反応装置

バイオチップ上でライゲーション反応を行うためには、チップ温度を多段階（室温→9.2℃→6.0℃→室温）に制御する必要がある。ここまでの実験では、測定に必要な試薬をチップ上加えた後、一旦、市販の温度制御ステージにセットしライゲーション反応を行わせ、その後、交流インピーダンス測定装置にチップを再セットし、測定を行っていた。そこで今回、ライゲーション反応を行なった後、そのまま連続して交流インピーダンス測定が行えるように、温度制御機構を組み込んだライゲーション反応装置の作製を目指した。作製した装置の外観を図7に、構成を図8に示す。

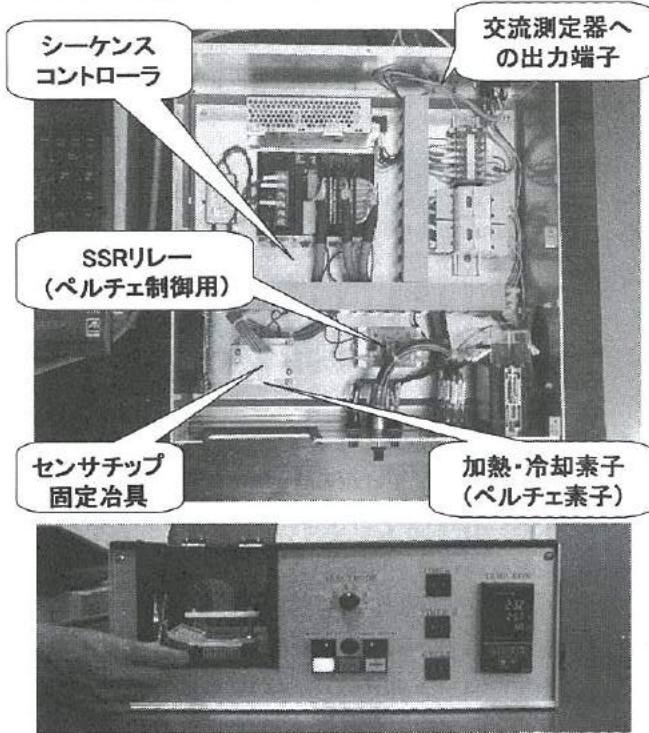


図7. ライゲーション反応装置の外観
Fig.7. Ligation unit.

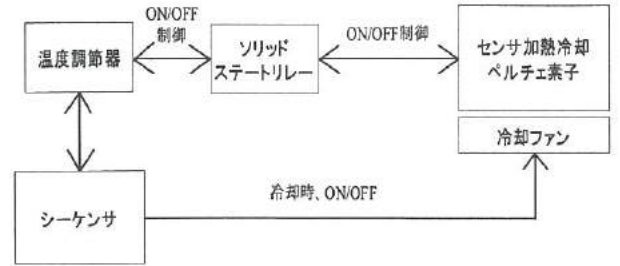


図8. ライゲーション反応装置の構成
Fig.8. Equipment component of ligation unit.

装置は、センサ取付部と制御部で構成されている。センサ取付部には、温度制御素子であるペルチェ素子を取り付け、センサ全体の温度を制御可能とした。また、これらペルチェ素子のオン/オフ制御や温度設定、反応時間といったパラメータ設定等は、シーケンサーを用いて制御を行っており、ライゲーション反応に必要な多段階温度制御を完全自動化かつ高精度に実現している。

< 4. 3 > 反応装置の温度制御試験

作製したライゲーション反応装置を用いて、温度制御試験を行なった。その結果を図9に示す。温度制御試験は、センサ取付部には何もせない状態で行った。はじめに、室温28℃の状態から9.4℃まで昇温後、3分間保持した。次に、6.2℃に冷却後、3分間保持し、その後、室温に戻した。図9の結果より、この加熱冷却1サイクルに要した時間は、約11分間であった。ライゲーション反応のための保持時間6分間（9.4℃度3分、6.2℃3分）の他に、加熱冷却時間として、5分かかる事が分かった。

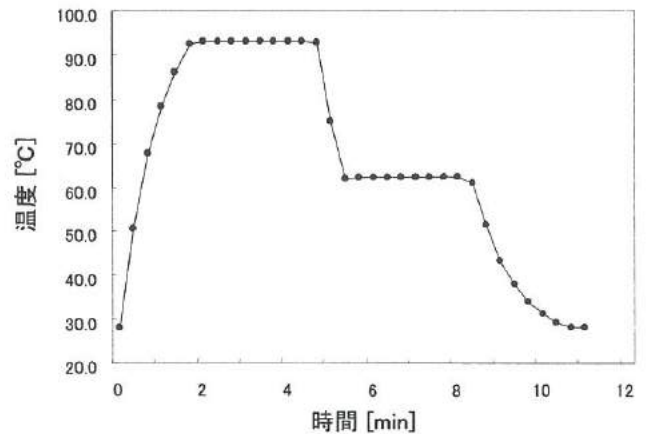


図9. 反応装置温度試験
Fig.9. Temperature control using ligation unit.

5. 作製した装置を用いたライゲーション反応

<5. 1> ライゲーション実験

作製したライゲーション反応装置を用いて、チップ上でライゲーション反応を行い、交流インピーダンス測定によって、電極界面の電荷移動抵抗の変化を測定した。実験対象DNAとしては、生活習慣病(メタボリックシンドローム)の要因の1つと考えられるインシュリン抵抗性を持つPPAR γ 2遺伝子SNP'sの中のPr o 1 2 A l aを使用した。

以下に実験手順を示す。

- ① 硫酸：過酸化水素水 (= 3 : 1) 溶液によるチップ洗浄を行う。
- ② センサ部へ、チップを組み込む。
- ③ 10 μ MプローブDNA (I) をチップ上に滴下し、30分間反応させ、金電極表面にプローブDNA (I) を固定化させる。
- ④ 2.5 U/ μ Lリガーゼ、10 μ Mビオチン修飾プローブDNA (II)、10 μ MターゲットDNAをそれぞれ滴下する。
- ⑤ 作製したライゲーション反応装置に、センサ部をセットし、ライゲーションプロセスを行う。
- ⑥ 5 mMフェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウム (1 : 1) を溶解させた0.1 Mリン酸バッファを測定溶液として滴下する。
- ⑦ 5分間安定させた後、ソーラトロン製電気化学測定装置 (S I 1 2 6 0 + S I 1 2 8 7) に接続し、測定する。

測定は室温下で行い、測定周波数は10 Hz ~ 100 kHz、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 (50 mV) とした。

<5. 2> ライゲーション反応の結果 (1)

図10に、ライゲーション反応装置を用いて、ライゲーション反応を行った電極と、何も結合していない初期の状態の金電極に対して、交流インピーダンス測定を行った結果をそれぞれ示す。また、プローブDNA (I) を固定化しなかった電極に対して、ライゲーション反応と同様の処理を行った電極の結果も併せて示す。

ライゲーション反応を行った電極では、電荷移動抵抗 (半円の直径に相当) は、約29000 Ω となった。それに対して、金電極のみの電荷移動抵抗は、約7000 Ω を示した。また、プローブDNA (I) を固定化しなかった電極の電荷移動抵抗は、同様に約7000 Ω を示した。

ライゲーション反応後の電極では、リガーゼによって、電極に固定化されているプローブDNA (I) と、ビオチン修飾プローブDNA (II) の連結が起こり、測定時にも、ハイブリダイゼーションしているターゲットDNAと共に電極上に保持されていると考えられる。その結果、電極/電気2重層間の電荷移動が大きく妨げられ、その抵抗が大きくなり、金電極のみの電荷移動抵抗と比較すると、約22000 Ω の差が生じたと考えられる。

また、プローブDNA (I) を固定化しなかった電極と、金電極のみの電荷移動抵抗には差がないことから、プローブ (II) とターゲットDNAだけでは、ライゲーション反応は進行せず、さらには、金表面への非特異的な吸着・結合もほとんど起きていないことがわかった。

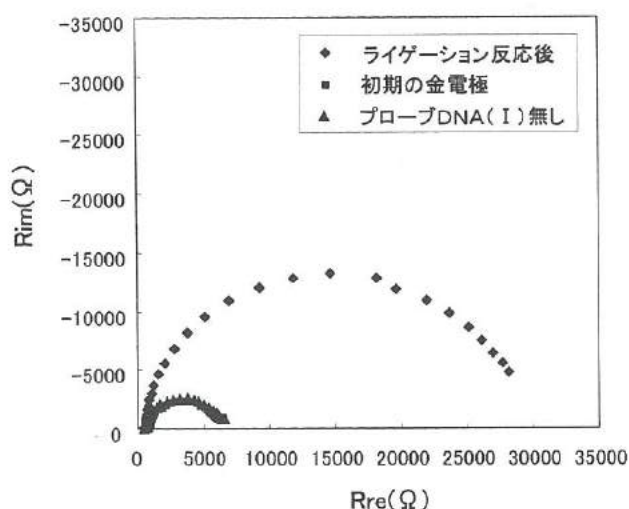


図10. ライゲーション反応後の交流インピーダンス測定結果(1)

Fig.10. Electrochemical impedance measurement of bio chip after ligation (1).

< 5. 3 >ライゲーション反応の結果(2)

次に、< 5. 2 >におけるライゲーション反応後の電荷移動抵抗の大幅な増加が、プローブDNA (I) と (II) の連結によるものかを確実に検証するために、ライゲーション反応を行う酵素 (リガーゼ) の有無による実験を行なった。測定結果を図 11 に示す。リガーゼを加えた電極では、電荷移動抵抗は約 30000 Ω となった。リガーゼを加えなかった電極では、電荷移動抵抗は約 9000 Ω となった。また、金電極のみでは、電荷移動抵抗は約 8000 Ω となった。

リガーゼを加えなかった電極では、電極に固定化されているプローブDNA (I) と、ビオチン修飾プローブDNA (II) の連結が起こらない。短いままのプローブDNA とターゲットDNA は、測定時には、ハイブリダイゼーションを維持し続けられず、電極界面から解離しているものが多数存在すると考えられる。その結果、電極/電気 2 重層間の電荷移動は、ほとんど妨げられることがなく、その抵抗は小さいままで、リガーゼ有りの電極と比較すると、約 21000 Ω の差が生じたと考えられる。

また、金電極のみの電極と、リガーゼを加えなかった電極を比較すると、電荷移動抵抗の差は、約 1000 Ω となった。リガーゼを加えなかった金表面には、プローブDNA (I) だけはしっかりと結合しているため、何も結合していない金電極のみよりは、僅かながら大きな電荷移動抵抗を示したものと考えられる。

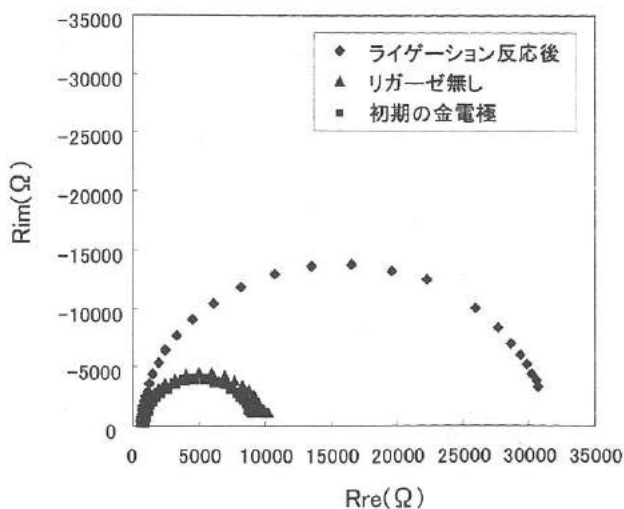


図 11. ライゲーション反応後の交流インピーダンス測定結果(2)

Fig.10. Electrochemical impedance measurement of bio chip after ligation (2).

6. 結 言

本研究では、交流法を用いたバイオセンサの開発を行ない、センサチップの作製、ライゲーション反応装置の開発、及びライゲーション反応の実験を行なった。その結果、ライゲーション反応に必要な多段階の温度制御を連続して行える反応装置を作製することができ、また、作製した装置を用いて、バイオチップ上でのライゲーション反応の進行を確認することができた。

参考文献

- (1) 米澤久恵、碓井洋平、深沢正樹、宝泉重徳、牧村めぐみ、横山義之、赤木良教、清水孝晃、寺澤孝志、藤城俊史、角崎雅博、谷野克巳：「交流法を用いたバイオセンサの開発」 2005 年度 若い研究者を育てる会研究論文集
- (2) Fei Yan, et.al., "Enzyme-Modulated Cleavage of dsDNA for Supramolecular Design of Biosensors", *Anal. Chem.* (2001), 73, 5272-5280
- (3) Fernando Patosky, et.al., "Electronic Transduction of DNA Sensing Processes on Surface: Amplification of DNA Detection and Analysis of Single-Base Mismatches by Tagged Liposomes", *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123,5194-5205

Ⅲ. 薄膜低温特性抵抗器の開発 (3)

Preparation of Thin Film Resistance with Low Temperature Coefficient (3)

津幡 健, 岩坪 聡, 清水 孝晃,
TSUBATA Ken, IWATSUBO Satoshi, SHIMIZU Takaaki,
田村 幾夫, 丹保 豊和, 谷野 克巳
IKUO Tamura, TAMBO Toyokazu, TANINO Katsumi

Abstract

Recent electric devices are required a high reliability and preciseness. Especially, it is important to realize high stability of the electric devices in severe condition. A resistance is an important part of the devices, and a low temperature coefficient for the properties is required. So far, the thick film manufactured by rolling mill process was used, because the value of thin film resistance strongly depends on the temperature. TCR (Temperature Coefficient Resistance) of the resistance lower of the thin film than 30 ppm/K could not be prepared. The factor of TCR may be based on film structure and thermal strain between film and substrate. In this study, the effect of the film structure and the thermal strain has been investigated. It was found that the effect of the strain was in the range of about 100 ppm/K and the strain of the films could not be neglected to the preparation of thin film resistance with TCR around 0. So, the resistance with buffer layer to relax the thermal strain is a good structure for a precise resistance. The buffer layer of ZrO_2 with similar the value of thermal expansion coefficient to NiCr was prepared by a sputtering and a sol-gel method. The dependence of TCR properties on the film thickness and the process of the preparations were investigated. The buffer layer drastically improved the value and linearity of TCR of the resistance. The structure with the buffer layer was useful for the film resistance with low TCR.

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。その高精度抵抗体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、対銅熱起電力が小さいこと、ノイズが少ないこと、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30ppm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温度係数特性抵抗器は金属箔抵抗になっているのが現状である。しかしながらこの金属箔抵抗体は、その作製プロセスが複雑で、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約100倍の差がある。また、金属箔抵抗体においても基板の違いや接着方法などによって、TCRが大きく変化

することが知られている。このことは、TCRの小さな抵抗体を作製する場合に抵抗体本体と基板の熱歪・応力の効果が無視できないことを示している。

さらに、薄膜抵抗体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、金属箔に比べてTCRに関する要因がバルクより多くなり、低いTCR特性を実現することは難しくなると考えられる。そこで、これまで本研究では、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してきた。^{4) 5)}その結果、基板と膜との熱応力、基板の表面粗さがNiCrの膜の厚みに依存し、TCRが大きく変化することが分かった。TCRを正の方向に変化させるためには、イオンビームスパッタ(IBS)法を用いて膜を作製することや、膜に熱処理を施すなど膜を緻密にする製造方法が有効であることが分かった。一方、TCRを負の方向に変化させるためには、膜を密度の低い柱状構造やポーラス構造にし、圧縮性の熱応力の影響を受けやすくすればよいことが分かった。

そこで、低温温度係数の薄膜抵抗体を作製するには、以上の影響を考慮して抵抗体を設計することが重要であり、その方法を検討した。

2. 実験方法

NiCr 系の抵抗体膜は、RF マグネトロンスパッタ (RFMS) 法により作製し、作製した膜について評価を行った。膜の構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて調べた。また作製した膜の抵抗率 ρ と TCR は、4 端子法を用いて 220 K から 380 K の範囲で測定した。

TCR (抵抗温度係数) とは、1 °C (1 K) 当りの抵抗値の変化量を表すもので、以下のような式で示される。ここで TCR が 0 というのは温度変化に対して抵抗値の変化がないことを示す。

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

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

表 1 に基板の単価、表 2 に各種材料についての熱膨張係数を示す。実験で使用した基板は、抵抗体として用いた NiCr の熱膨張係数に近い値を持つ Al_2O_3 、 ZrO_2 を用いた。また基板の熱応力の影響を調べるために熱膨張係数が 0 に近い石英も使用し、それらの値を比較した。

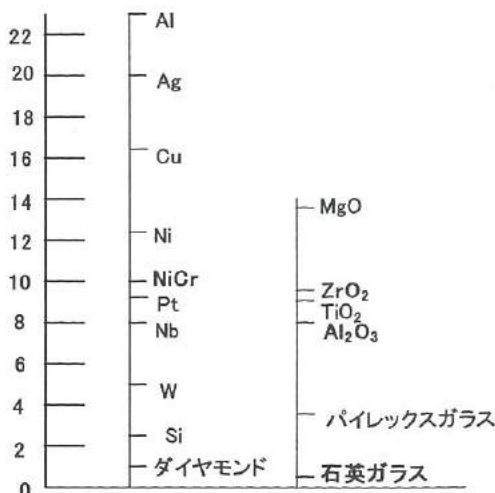
表 1. 基板の単価

Table 1. Unit price of substrates.

96% Al_2O_3	50 円/枚
99% Al_2O_3	1000 円/枚
99% Al_2O_3 表面研磨有り	1900 円/枚
石英ガラス	4000 円/枚
YSZ	アルミナ基板の 10 倍程度

表 2. 熱膨張係数表

Table 2. Thermal expansion coefficient.



3. 実験結果

< 3. 1 > 基板表面粗さの効果

これまでの研究では、熱応力と TCR の関係を明らかにするために主に鏡面の基板を使用してきた。製品化を検討した場合、コスト面から表面の粗い基板を用いることも考えられる。そのため、基板の表面粗さが膜の TCR に及ぼす影響について詳細に調べる必要がある。昨年度では、イオンビームスパッタ (IBS) 法を用いて作製した NiCr 膜について調べたが、本年度は低真空度で量産性に適した RF マグネトロンスパッタ (RFMS) 法においてもその影響を調べた。

図 1 と図 2 に表面粗さが異なる基板 (鏡面 99 % Al_2O_3 、99 % Al_2O_3 、96 % Al_2O_3) 上に IBS 法と RFMS 法で作製した NiCr 膜の TCR の膜厚依存性を示す。図 2 では、TCR は膜厚の増加と共に大きくなる傾向を示した。この傾向はどの基板を用いてもほぼ同等な変化を示した。このことから、RFMS 法により膜を作製した場合、IBS 法と異なり TCR 変化は基板の影響を受けにくいことが分かった。図 3 に IBS 法と RFMS 法で作製した NiCr 膜の SEM 像を示す。RFMS 法では膜は基板の凹凸表面に成長し、谷の部分に粒界が形成されていた。一方 IBS 法では、この膜の凹凸部分で膜厚分布にむらが生じ、熱応力が集中するため TCR は表面粗さの影響を受けたと考えられる。このことは RFMS 法では、膜作製時のガス圧が高いためスパッタ粒子の方向性が失われ、膜の凹凸でも自己陰影効果を受けにくい状態で膜が成長し、熱応力の集中を受けにくい。このため、表面粗さによる応力の影響が小さいものと考えられる。

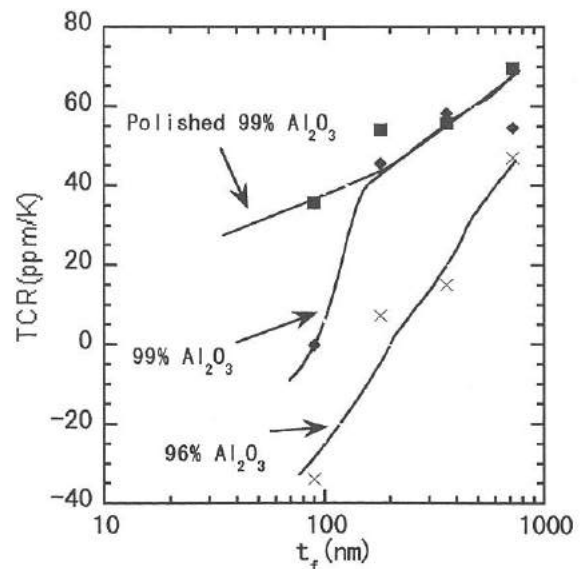


図 1. 表面粗さが異なるアルミナ基板上に IBS 法で堆積した NiCr 膜における TCR の膜厚依存性

Fig. 1. t_f dependence of TCR for NiCr films deposited by IBS on Al_2O_3 substrates with various roughness.

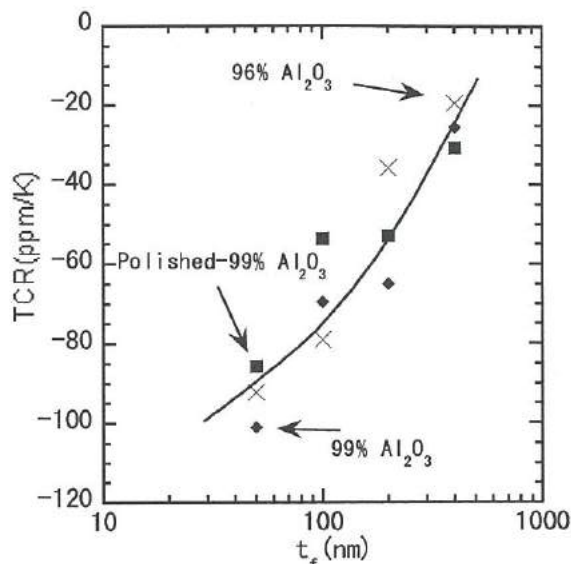


図2. 表面粗さが異なるアルミナ基板にRFMS法で堆積したNiCr膜におけるTCRの膜厚依存性
 Fig.2. t_f dependence of TCR for NiCr films deposited by RFMS on Al_2O_3 substrates with various roughness.

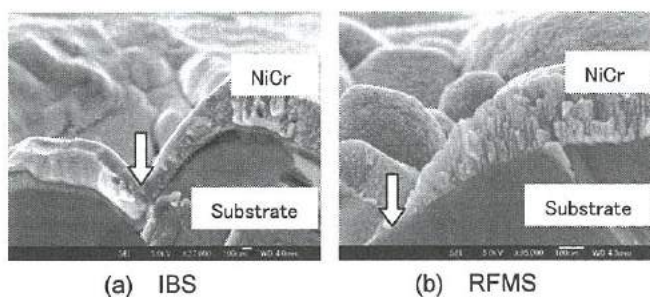


図3. IBS法とRFMS法で堆積したNiCr膜のSEM像
 Fig. 3. SEM images of NiCr films deposited by IBS and RFMS.

＜3. 2＞中間層挿入によるNiCr膜のTCR特性変化

これまでの研究から、NiCr膜のTCRは熱応力の影響を受けて大きく変化することが分かった。そこで温度変化に対して安定なTCR特性を持つ抵抗体を作製していくためには、この影響を抑えることが必要であり、熱応力を緩和させる中間層が有効であると考えられる。

図4に低TCRの抵抗器の構造概念を示す。基板とNiCr膜との間に歪を緩和させるような中間層を設け、発生する熱応力を抑えることを目的とするため、中間層の材料にはNiCrに熱膨張係数が近い ZrO_2 を採用した。

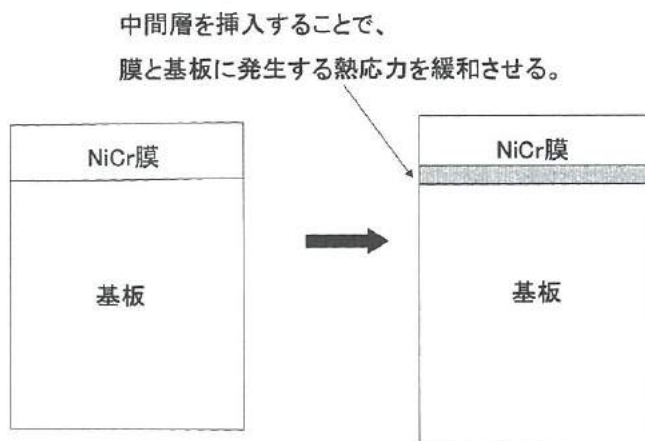


図4. 膜構造の概念

Fig. 4. Outline of film substructure.

＜3. 2. 1＞RFMSスパッタ法で作製した ZrO_2 中間層の効果
 RFMS法により鏡面99% Al_2O_3 上に ZrO_2 の中間層を作製し、その上にNiCr膜を堆積させ、TCRの測定を行った。図5は膜厚が200nmのNiCrを堆積した抵抗体のTCRの ZrO_2 膜厚依存性、図6は50nmのNiCrを堆積した抵抗体のTCRの ZrO_2 膜厚依存性を示す。どちらの膜も ZrO_2 の中間層を設けることで、TCRは60～120ppm/K程正の方向に増加した。また中間層の厚みを膜厚30nm以上とするとTCRは0近くで一定となり、安定なTCR特性を示した。このことは、 ZrO_2 中間層は熱応力の影響を抑える効果があることを示している。

図7は膜構成がNiCr/ Al_2O_3 とNiCr/ ZrO_2 / Al_2O_3 での抵抗値の温度依存性を示す。得られた関係式の係数を比較すると、

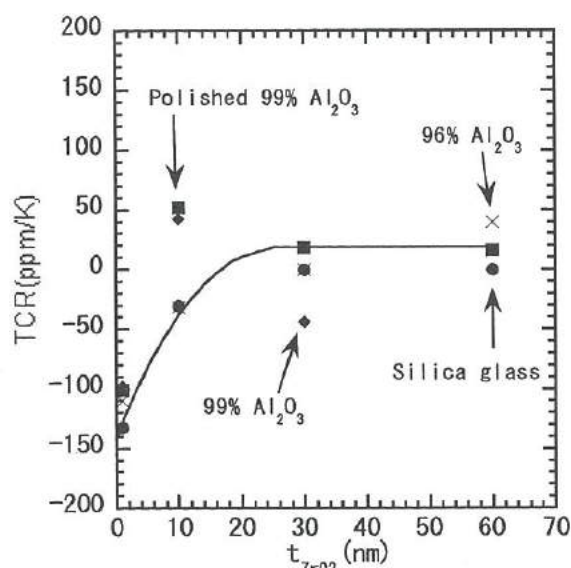


図5. NiCr(200nm)TCRの膜厚依存性

Fig. 5. t_{ZrO_2} dependence of TCR for NiCr(200nm) films.

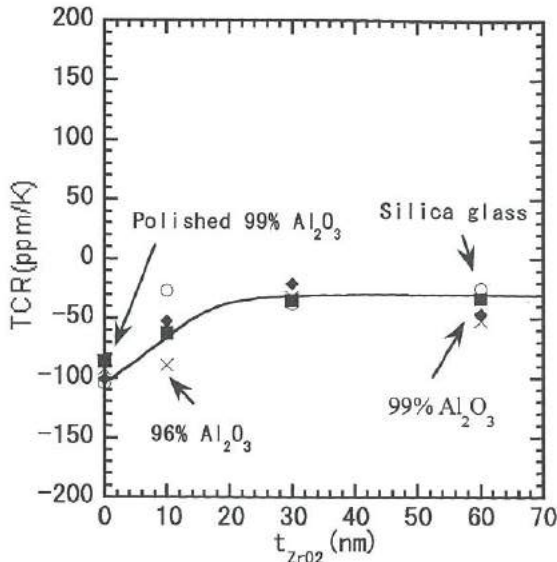


図 6. NiCr(50 nm)TCR の膜厚依存性

Fig. 6. t_{ZrO_2} dependence of TCR for NiCr(50nm) films.

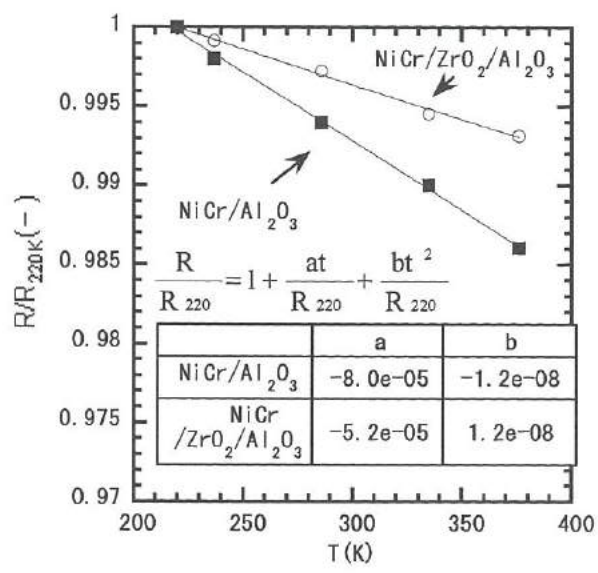


図 7. NiCr(50nm)における抵抗値の温度依存性

Fig. 7. Temperature dependence of resistance for NiCr films.

NiCr/ZrO₂/Al₂O₃ では一次係数が小さく、TCR 変化は温度変化に対して安定な特性を示すことが分かり、スパッタ法で作製した ZrO₂ 中間層の効果を確認した。

< 3. 2. 2 >ゾルゲル法で作製した ZrO₂ 中間層の効果

ゾルゲル法は、製膜が容易で、コストも安価である。表 3 はゾルゲル膜の各焼成温度と膜のマルテンズ硬さ HM の関係を示す。ZrO₂ のバルクの硬さは 12 GPa、スパッタ膜の硬さは 8 GPa である。これに対して、ゾルゲル膜の硬さは最大でも 3.5 GPa

と柔らかく、熱応力を抑える中間層として用いることは期待が持てる。そこで、この方法を用いて中間層の検討を行った。

製膜法はスピンコート法を用いた。膜の焼結温度を 200 °C ~ 800 °C と変えて、各焼結温度でのゾルゲル膜中の成分の濃度分布を調べた。その結果、Zr 濃度が最も高く C や O といった不純物が最も低くなるような焼結温度は 600 °C であり、この温度を焼結温度として用いた。

図 8 に薄膜抵抗体の膜構造を示す。図 9 にはそれぞれの膜構造についての TCR の温度依存性を示す。基板に熱膨張係数が NiCr に近い YSZ を用いた場合の TCR 特性は、温度変化に対して安定であった。しかしながら、この基板はコストも高く、製品化を考えた場合には適さない。ZrO₂ のスパッタ膜の TCR 特性も、温度変化に対しては安定な変化を示す。

一方で、ゾルゲル膜を中間層として使用したものについては、温度変化に対して TCR の変化幅も大きく、安定した TCR 特性がこれまでのところ得られていない。その中でも、現状の製膜方法 (2 回塗布 (厚み 80 nm)、600 °C 焼成) では、高温側に対しての TCR 特性は、YSZ 基板、ZrO₂ スパッタ膜を中間層として使用したものとはほぼ同等な変化を示した。しかし、低温側では大きく負の TCR 値をとり、安定な特性は得られていない。この原因は、XPS などの組成分析の結果から、中間層膜中に含まれる C、あるいは溶媒といった不純物の影響が考えられるが、今後、プロセスの改善を通してこの影響の対策を考えていく必要があると考えられる。

表 3. ゾルゲル膜の焼結温度 T_A と硬さ

Table 3. Relationship between T_A and hardness of sol-gel films.

T _A	200°C	400°C	600°C	800°C
HM(GPa)	1	1.3	2	2.5

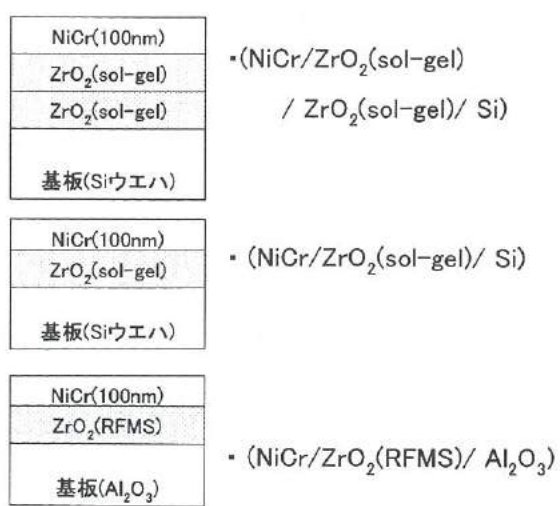


図 8. ZrO₂ 中間層を持つ NiCr 抵抗体の構造図

Fig. 8. Film substructure as a parameter of buffer layer.

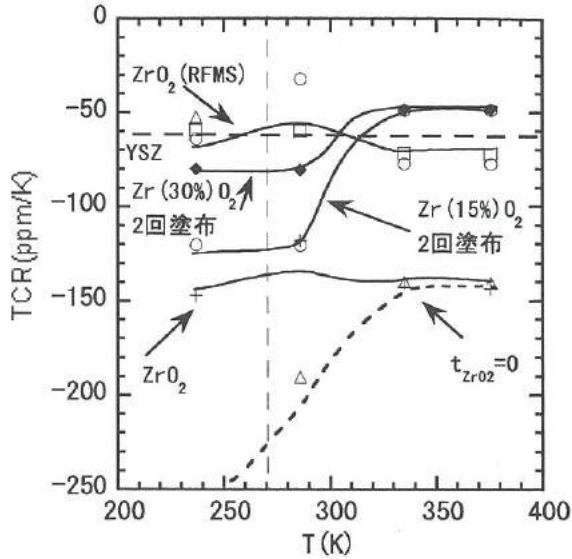


図 9. 各中間層と TCR 変化

Fig. 9. Temperature dependence of TCR with various buffer layers.

< 3. 3 > Si ドープによる TCR 制御

これまで示してきた中間層の挿入は、TCR を正の方向に制御できる。また熱処理工程も TCR を正の方向に制御できる。真空中で 300 °C 1 時間の熱処理を膜に施した場合、TCR は +20 ppm/K 増加するという結果を得ている。そこで、抵抗器作製全体のフローを考えた場合、予め任意の TCR 値を得ることができるような材料組成の制御方法が必要である。この方法として、NiCr 膜中に半導体物質 Si を添加する方法を検討した。Si の添加(ドープ)方法は、NiCr ターゲット上に Si チップを並べる複合ターゲットで作製した。

作製した膜は XPS により濃度分析を行い、XRD により構造解析も行った。回折ピークは、全体的にブロードなものでありはっきりとしたピークは観測されなかった。膜には微細な結晶が形成されているものと考えられる。

図 10 は作製した膜の抵抗率の Si 濃度依存性、図 11 は TCR の Si 濃度依存性を示す。基板は、熱膨張係数の異なる石英と Al₂O₃ 基板を用いた。両者共に ρ は Si 添加の濃度増加と共に大きく増加する傾向が得られた。この増加は、TEM 観察から結晶が微細化し、自由電子の平均自由工程と比較できる程度に粒界が狭まったことによる電子の散乱が原因であることが分かった。TCR は Si 濃度の増加と共に、負方向に変化する傾向が得られ、Si 濃度と TCR との関係式を得た。ここで基板の種類によって TCR の変化に違いがあることが分かった。

表 4 は NiCr-Si 系薄膜のマルテンズ硬さ HM を示す。アニール後は、3.4 GPa と構造変化により膜が硬くなった。逆に Si をドープした場合の膜の硬さは 2.8 GPa と小さく、膜質は柔らかくなった。この傾向は Si 濃度の増加と共に大きくなる

表 4. NiCr-Si 系薄膜の硬さ

Table. 4. Hardness for NiCr-Si.

	As depo.	Annealed	+Si3 at.%
HM(GPa)	3.1	3.4	2.8

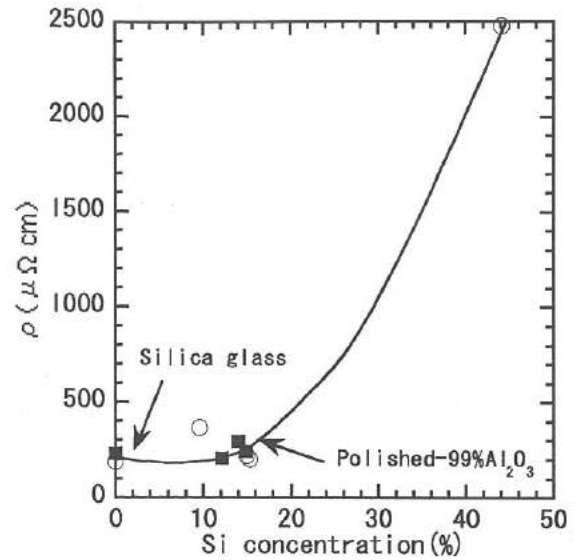


図 10. NiCr-Si 膜における ρ の Si 濃度依存性

Fig. 10. Si concentration dependence of resistivity ρ for NiCr-Si.

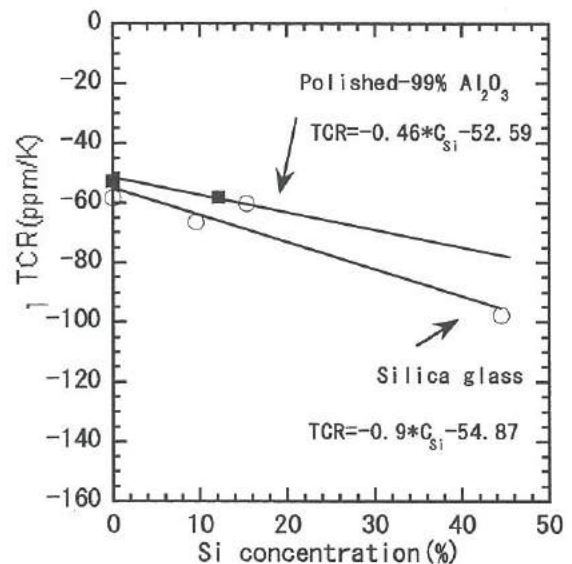


図 11. NiCr-Si 膜における TCR の膜厚依存性

Fig. 11. Si concentration dependence of TCR for NiCr-Si.

ものと考えられる。以上の結果より、柔らかい膜は基板による歪みを受けやすいことから、図 11 での TCR 変化と基板によるそれらの違いは、基板と膜との硬さの違いが影響しているものと考えられる。

< 3. 4 > エッチングと微細加工による TCR 変化

これまで明らかにしてきた知見をもとに抵抗器作製へ向けての検討を行った。今回作製した素子を図 12 に示す。

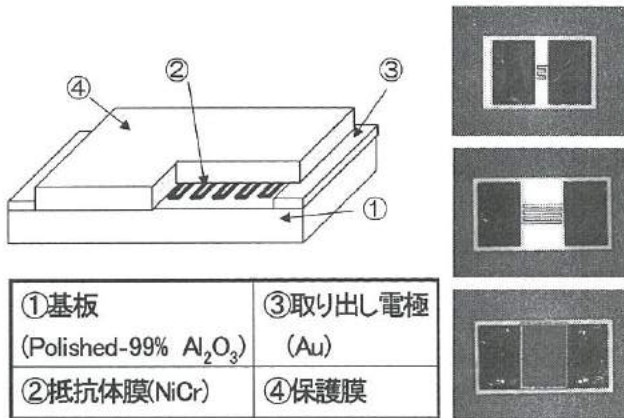


図 12. 作製したサンプルの構造と外観

Fig. 12. Photo images and substructure of resistor.

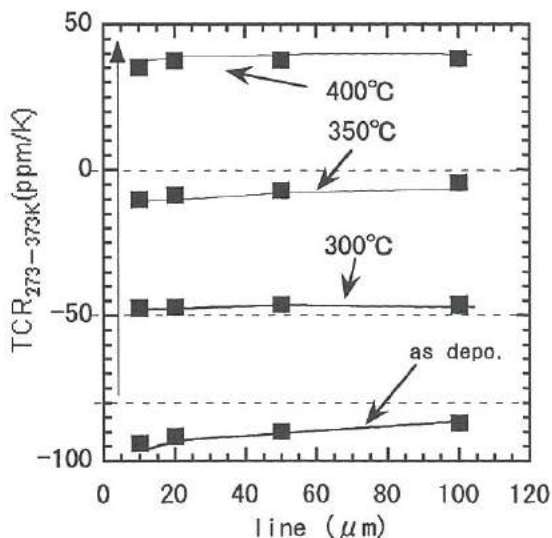


図 13. NiCr(100nm)抵抗体サンプルの TCR 変化

Fig. 13. TCR changes for NiCr(100nm) resistor.

図 13 は、抵抗体のパターン線幅と TCR の関係、保護膜形成などの熱処理工程後での TCR 変化を示す。

TCR の変化に対しては線幅依存が見られた。熱処理工程後では、TCR は正方向に大きく増加した。これは、熱処理を施

したことによる NiCr 膜の密度が高くなったことが原因と考えられる。今後熱処理を施すことによる NiCr 膜の密度や硬さと、それに対する下地基板の影響を調べていく必要がある。また抵抗器を作製していく上では、このような影響に対する TCR 変化も考慮していかなければならない。

4. 結 言

低温係数抵抗体の作製プロセスと TCR の要因について検討した。

①RF マグネトロンスパッタ法により膜を作製した場合、TCR 変化は基板の表面粗さによる影響を受けにくい。

②中間層の挿入についてスパッタ法とゾルゲル法による ZrO₂ 膜の作製と最適化を行った。

スパッタ法を用いた場合には、膜厚が 30 nm 以上の ZrO₂ を設けることで安定な TCR 特性を示した。

ゾルゲル膜の場合については膜の製膜条件を検討している段階である。膜中に含まれる C、あるいは溶媒といった不純物の影響に対する対策を考えていく必要がある。

③TCR 値を制御する方法について確立できた。

NiCr 膜中に半導体物質 Si を微量に添加するといった方法により、材料自身の TCR が負になるような組成を明らかにした。Si 添加の濃度の増加と共に、TCR は一方向になる傾向が得られ、Si 濃度と TCR との関係式を得た。

④抵抗体サンプルの作製を行い微細加工による TCR 変化について調べ、パターン線幅による TCR 変化を確認した。作製上の各工程では TCR は変化した。熱処理過程での NiCr 膜の構造変化が影響している。今後、これらの影響も考慮して抵抗器の作製を行う必要がある。

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) 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
- (3) 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)
- (4) 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」2005 年若い研究者を育てる会研究論文集
- (5) 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 年度電気関係学会北陸支部連合大会
- (6) 津幡健、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した NiCr 膜の熱処理による膜構造と TCR の変化」平成 17 年度電気関係学会北陸支部連合大会

IV. 圧電材料による起電力素子の研究

Research of the Piezoelectric Device to Generate Electricity

猪田 明宏, 角田 龍則, 二口 友昭
INODA Akihiro, KAKUDA Tatsunori, FUTAKUCHI Tomoaki

abstract

Piezoelectric ceramics is commercialized in many fields of electronic device, by using the piezoelectric characteristics. One of the piezoelectric characteristics is to transform of stress to voltage. In this study, by using the characteristic, we develop the system applying piezoelectric ceramics to a power supply of an electric apparatus.

The electric generation of piezoelectric ceramics is different from an electric battery, because of the getting energy from vibration by itself. Miniaturization is possible, a use place is not limited. Garbage and waste with generation is not discharged at all. Therefore, it does not have an impact on environment.

At first, we made the piezoelectric ceramics sheets with improved d_{31} by Sr substitution in PZT. The constant d_{31} is an index constant of the generation efficiency. As a result, the characteristic was same level in comparison with a sheet on a market. Next, we made the bimorph of the simple cantilever structure, and measured the generated voltage by controlling quantity of displacement and frequency with a fatigue test machine. We confirmed that the generated voltage increased in proportion to quantity of displacement and frequency. Third, we dropped an iron ball on an edge of cantilever, and calculated it from the lost potential energy and output voltage. The conversion efficiency was about 2.5%. Last, we confirmed that the output voltage becomes biggest at the resonance state that displacement of vibration is the biggest. And, we did a trial that we rectified the electric charge that occurred with piezoelectric ceramics in diodes, and charged in a capacitor.

1. 緒 言

現在、電子部品の分野において、数多く商品化されている圧電セラミックスは、多くの特異な特性を持っている。その特性の最も代表的なもの1つに、セラミックスに加わった変位を電圧へ変換する圧電特性がある。本研究の目的は、この特性を利用して、圧電セラミックス材料を使った起電力素子を作製し、電子機器の電源として応用することである。

冒頭に、圧電セラミックスによる発電の長所をあげる。圧電セラミックスによる発電は、それ自身の振動からエネルギーを得るため、小型化が可能であり、使用場所の制限も受けない。生成による廃棄物やゴミは、まったく放出されず、環境に影響を及ぼさないものである。しかし、長時間にわたって電力を取り出すためには、常にセラミックスに動的な変位を加える必要がある。

そこで本研究では、片持ち梁構造圧電セラミックス素子の固有振動数で共振を持続させ、効率良く電力を取り出す方法を検討した。

2. セラミックス組成の検討

<2. 1>概 要

まず、歪みを電位に変換する圧電体のセラミックス組成の検討を行った。

式①は圧電方程式を示す。大きな d 定数を持つ圧電セラミックスを使用すれば、同じ応力で大きな電荷を得ることができる。式①からわかるとおり、圧電定数 d は、応力に対する発生電荷の比率を決める定数である。

$$D = dT \quad \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

但し、 D : 電束密度 (発生電荷) T : 応力

そこで、圧電セラミックスとして、全般的に優れた圧電特性を有するチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 系圧電セラミックスを選択し、 d 定数を向上させるため、 Pb に対して Sr を数 $mol\%$ 置換した組成を検討することとした。ただし、副作用としてキュリー点が下がることが知られているので、その温度特性も確認した。

< 2. 2 > 実験方法

主要元素のモル比率より、その酸化物の分子量から、重量比を計算して、自動乳鉢で30分混合した。Sr置換量はPbに対して0、4、8mol%の3種類を作製した。プレス成形、900℃2時間で仮焼成後、ボールミルで微粉砕を行い、バインダーを加えて、シート成形を行った。130℃30分で仮乾燥後、1150℃で120分本焼成した。ダイサーで3×10mmの形状に切断後、スパッタ法によってPt/Cu/Ti電極を付け、シリコンオイル中90℃で、電界強度20kV/cmにて分極処理をした。その後、各圧電定数を、インピーダンスアナライザを用いて測定し、共振法(EMAS-6100)によって算出した。また、残留分極Prの温度特性を測定することによって、キュリー点を測定した。

< 2. 3 > 結果

表1からわかるように、Sr置換量mを増加すると、比誘電率は5620、圧電定数 d_{31} は約-300 pC/Nまで上昇した。この値は市場で使用されているアクチュエータ用PZT(約-280~-300 pC/N)と比較しても同等以上の値である。

しかし、Sr置換によって、 Q_m とキュリー点は低下している。 Q_m は機械的振動の鋭さを表す係数であり、大きな Q_m を持つ材料は共振周波数付近でのみ大きく振動する。今回の構造では、ガラエポ基板の Q_m が支配的で、セラミックスの Q_m は全体の Q_m にあまり寄与しないため、 Q_m の低下はあまりマイナスの要因とはならない。また、キュリー点の低下によって、圧電特性が劣化しやすくなる点については、熱処理工程を分極の前に変更し、分極後は熱処理をしないことで、特性の劣化を防ぐこととした。

表1. $[Pb_{1-m}Sr_m][(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.38}Zr_{0.25}Ti_{0.37}]O_3$ セラミックスの圧電特性

Table 1. Piezoelectric properties of $[Pb_{1-m}Sr_m][(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.38}Zr_{0.25}Ti_{0.37}]O_3$ ceramics

Sr置換量 (Pbに対する mol比率)m	K_{31} 電気機械 結合係数	比誘電率	圧電定数 d_{31} (pC/N) 共振法	圧電定数 d_{31} (pC/N) 直説法	Q_m 機械的品質係数	キュリー 点 (°C)
0.00	0.38	1740	-180	—	79	—
0.04	0.36	2660	-240	-250	77	190
0.08	0.30	5620	-300	-305	35	130

3. 起電力素子としての評価

< 3. 1 > 強制振動による出力電圧

図1のような両面に圧電体セラミックスを貼り付けた片持ち梁構造における強制振動による、起電力素子の出力電圧を検討した。

両面Cu貼り基板に導電性接着剤で圧電体セラミックスを貼り付け、負荷抵抗をはんだ付けし、片方を治具で固定し、固定端と

発生する電圧を測定した。

図2は、圧電セラミックスの変位と出力電圧、図3は、強制振動の周波数と出力電圧の関係を示す。出力電圧は、変位と周波数に比例して大きくなるのがわかる。

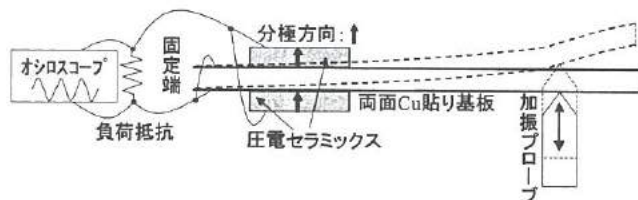


図1. 強制振動による片持ち梁構造の発生電圧測定

Fig.1. Measurement of the output voltage of cantilever structure by the forced vibration

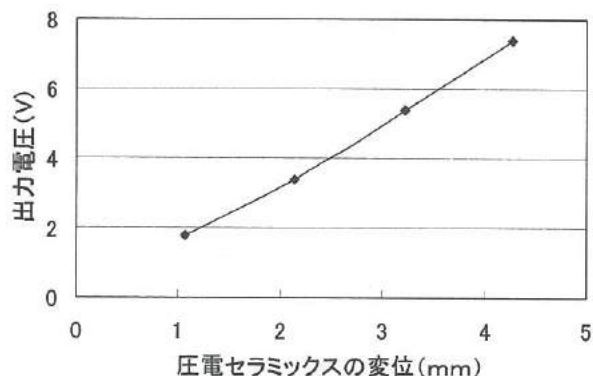


図2. 圧電セラミックスの変位と出力電圧

Fig.2. Output voltage as a function of piezo ceramics displacement

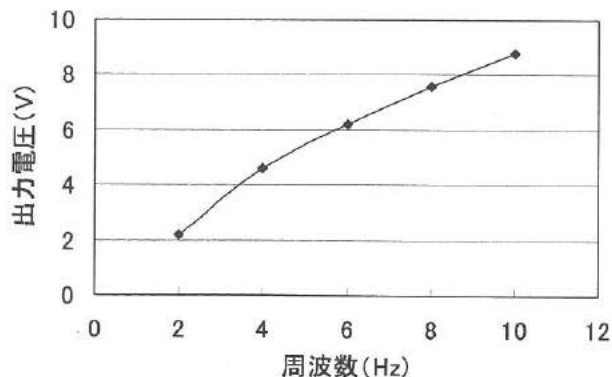


図3. 振動の周波数と出力電圧

Fig.3. Output voltage as a function of vibration frequency

< 3. 2 > 発電効率

片持ち梁構造での発電効率を考察した。圧電セラミックスによる発電効率の定義は、確立されたものがなく、サンプル形状や加える応力によって、様々な方法¹²⁾で測定されている。

今回のような片持ち梁構造の場合、もっとも効率が高いと考えられるのは、片持ち梁の固有振動数で振動している場合と考えられる。そこで、片持ち梁の先端に約 10g の重りを落下させ、その時失われた位置エネルギーを、この発電構造に与えたエネルギーとした。図 4 はその模式図である。片持ち梁の固有振動によって発生する圧電セラミックスの歪みが、圧電素子によって変換され、図 5 のような交流電圧として測定できる。式②に従って、この電圧を電力に換算し積分して、発生した電気エネルギーとした。

なお、図 6 から、最も大きな電力が得られる負荷抵抗は 100 kΩ であり、電圧の測定には、この抵抗値を使用することにした。

$$\text{変換効率 } \eta = \frac{\text{電力の積分値} = \int (\text{発生電圧 } V^2 / \text{抵抗 } R)}{Mg(h_1 - h_2)} \dots\dots ②$$

出力電圧 V は 1 自由度系の減衰振動として、式③で近似した。

$$V = e^{-\varepsilon t} (V_0 \cos \omega_d t) \dots\dots ③$$

但し、 V_0 : 初期電圧 ε : 減衰比 ω_d : 固有角振動数

3 回の実験を行い、その数値計算の結果、2.5~3.0% の変換効率が得られた。エネルギーのほとんどはガラエポ基板の振動エネルギーとして消費され、圧電セラミックスの歪みから、電圧に変換されるエネルギーは僅かである。しかし、出力電圧を電力換算した結果から、セラミックスを貼り付けたガラエポ基板を、その固有振動数で振動させつづけることができれば、数 m ワットの交流電圧を得続けることが可能であることがわかった。

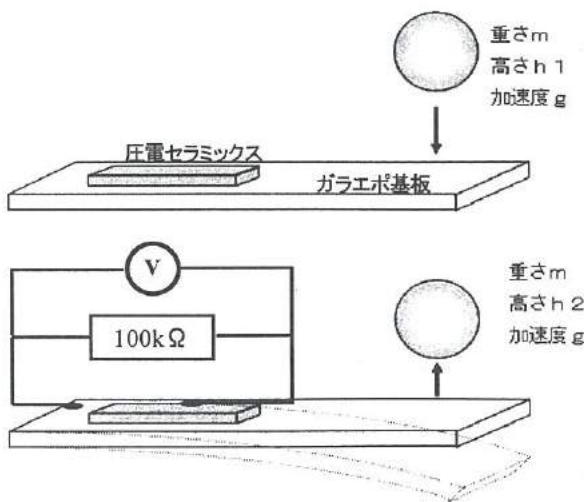


図 4. 片持ち梁構造の出力電圧測定

Fig.4. Measurement of the output voltage of cantilever structure

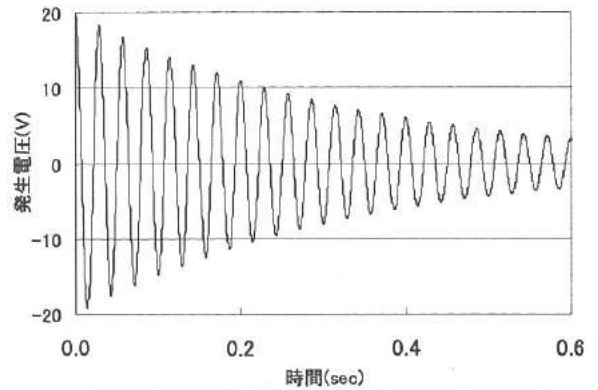


図 5. 固有振動数で減衰振動している状態の出力電圧

Fig.5. Output voltage in the state of vibratory attenuation on the eigen frequency

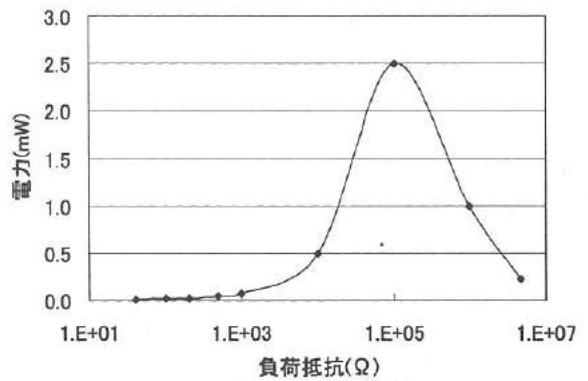


図 6. 負荷抵抗と電力

Fig.6. Output power as a function of load resistance

< 3. 3 > 共振状態における出力電圧

セラミックスを振動させ続ける機械的手段として振動試験機を使用した。振動系は発電効率を求めた方法と同様の片持ち梁構造とした。図 7 はその測定方法の概略図、図 8、9 はその写真である。圧電セラミックスの両端には 100 kΩ の負荷抵抗を付け、周波数と出力電圧の関係を測定した。

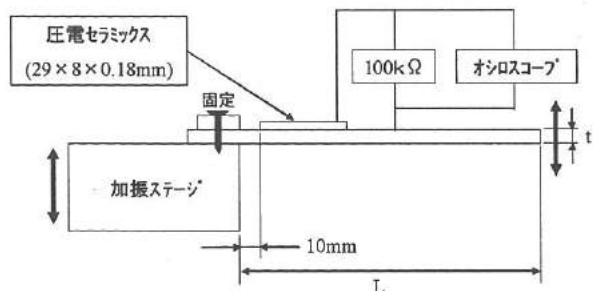


図 7. 出力電圧の測定方法の概略図

Fig.7. Schematic view of measurement method of output voltage

図10は周波数と出力電圧の関係を示す。共振周波数が34Hzで、出力電圧は31.1Vという結果が得られた。基板の基板長は173mm、幅は10mm、厚みは1.6mm、ヤング率は150GPaである。

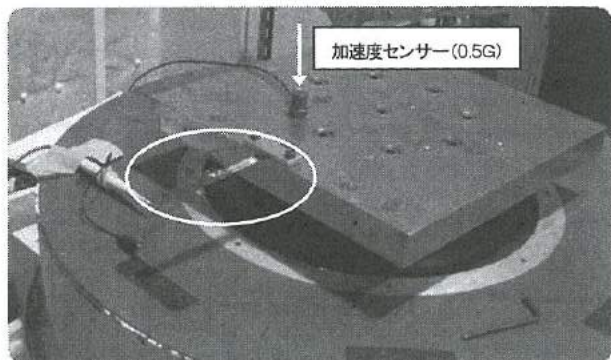


図8. 出力電圧の測定(振動試験機にセットした状態)
Fig.8. Photograph of measurement method of output voltage
(in the state of setting on the vibration examination machine)

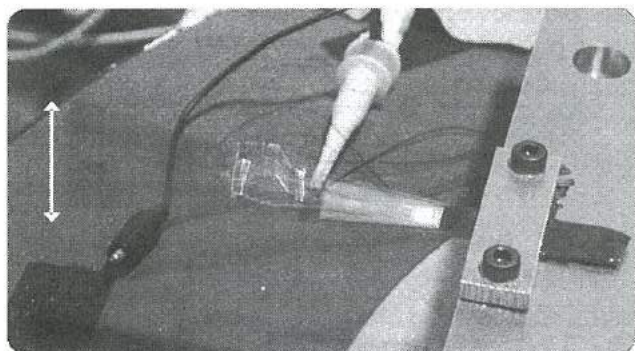


図9. 出力電圧の測定方法(共振状態)
Fig.9. Photograph of measurement method of output voltage
(in the resonance state)

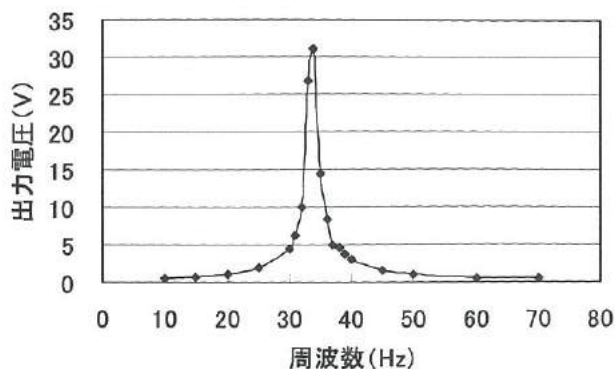


図10. 周波数と出力電圧(ガラエポ基板)
Fig.10. Output voltage as a function of frequency (Glass—epoxy board)

<3. 4>共振周波数の低減(基板材料の検討)

例えば、歩行時の振動は数 Hz であり、この振動をエネルギー源として効率良く取り出す場合、共振周波数を数 Hz 程度まで下げる必要がある。

共振周波数を下げる手段としてガラエポ基板をばね材(SK材)に変え、同様の実験を行った。図11は周波数と出力電圧の関係を示す。出力電圧はガラエポ基板と比較して1/4程度に低下しているが、共振周波数は8.3Hzまで下げることが可能となった。37Hz付近に次の共振点があることも確認される。ばね材の基板長は163mm、幅は10mm、厚みは0.2mm、ヤング率は206GPaである。

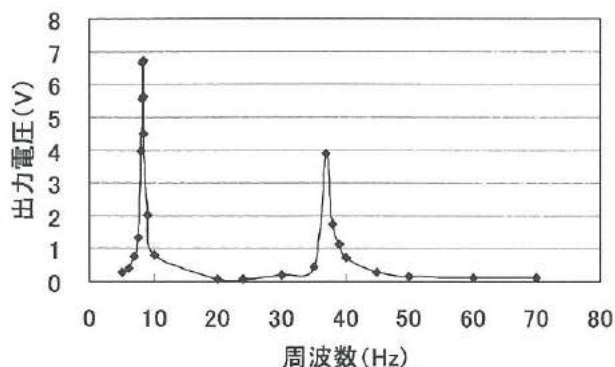


図11. 周波数と出力電圧(ばね材)
Fig.11. Output voltage as a function of frequency
(Spring material's board)

<3. 5>共振周波数の低減(寸法の検討)

身に付けて発電するためには、形状は小型であることが望ましい。そこで、上記実験で使用した基板を10mmずつ切断し、基板長を短くしていき、周波数と出力電圧の関係を調査した。

片持ち梁構造の共振周波数は、式④で表せることがわかっている³⁾。基板長を短くすると、共振周波数は基板長の2乗分の1に比例して大きくなることが予想される。

$$f_1 = 1/(2\pi) \times \sqrt{(E/3\rho) \times (1.76t/l^3)} \quad \dots \text{④}$$

但し、E:ヤング率 ρ :ばね材の密度
t:ばね材の厚み、l:ばね材の長さ

図12は基板長と出力電圧の関係を示す。基板長を短くすることにより、予想通り共振周波数は大きくなった。また、出力電圧も、大きくなることを確認した。

表2は共振周波数の計算値と実測値のずれを示す。基板長が短くなるにつれて計算値とのずれが大きくなっている。これは圧電セラミックスのヤング率の影響が無視できなくなったためと考えられる。

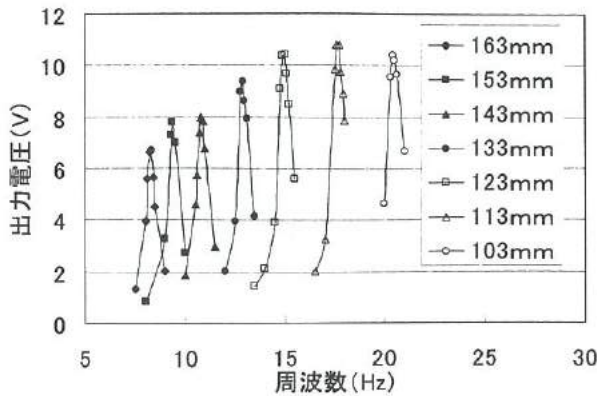


図 12. 周波数と出力電圧(ばね材基板長変更)

Fig.12. Output voltage as a function of frequency
(Spring material's board changed with several length)

表 2. 共振周波数の計算値と実測値の比較

Table2. Comparison of calculated value and measured value of resonance frequency

基板長(mm)	163	153	143	133	123	113	103
計算値(Hz)	6.3	7.1	8.1	9.4	11.0	13.0	15.7
実測値(Hz)	8.3	9.4	10.8	12.9	15.0	17.6	20.4
実測値- 計算値(Hz)	2.0	2.3	2.7	3.5	4.0	4.6	4.7

< 3. 6 > 共振周波数の低減 (構造の検討)

次に基板長 100mm を基準として、支点位置、ばね材厚み、重りなどの手段で、共振周波数を現状の約 20Hz から 10Hz 以下に低減する検討を行った。

ばね材の先端に重りを付けた時の共振周波数は式⑤で表される³⁾。

$$f_2 = 1 / (2\pi) \times \sqrt{(Ewt^3 / 4ml^3)} \quad \dots \textcircled{5}$$

但し、w : ばね材の幅

m : ばね材の先端に取り付ける重りの重量

図 13 は、支点位置を変更した時の周波数と出力電圧の関係を、図 14 は、基板厚みを変更した時の周波数と出力電圧の関係を、図 15 は、重りを変更した時の周波数と出力電圧の関係をそれぞれ示す。

支点位置を長く取る (= 基板長が長くなる) こと、ばね材厚みを薄くすること、重りを重くすること等により、共振周波数が下がることを確認した。

出力電圧は、共振周波数が下がることで小さくなるが、重りを付けることにより大きくすることが出来ることわかる。最後に最も共振周波数が小さくなるように、それぞれのパラメータを設

定した結果、共振周波数 8Hz、出力電圧約 20V を得ることを確認した。同様な方法で、歩行以外の振動源を想定する場合においても、各パラメータを、対象とする振動源の周波数に調整することで、エネルギーを効率良く取り出せることになる。

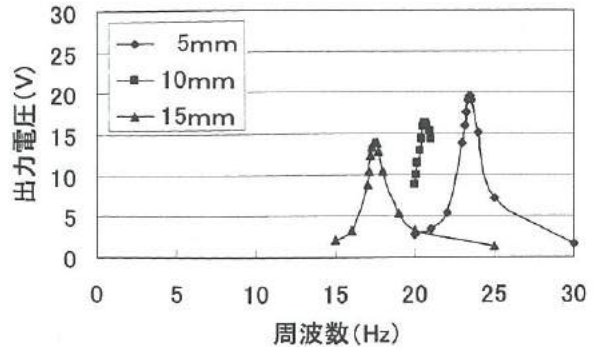


図 13. 周波数と出力電圧(支点位置変更)

Fig.13. Output voltage as a function of frequency
(Fulcrum position changed)

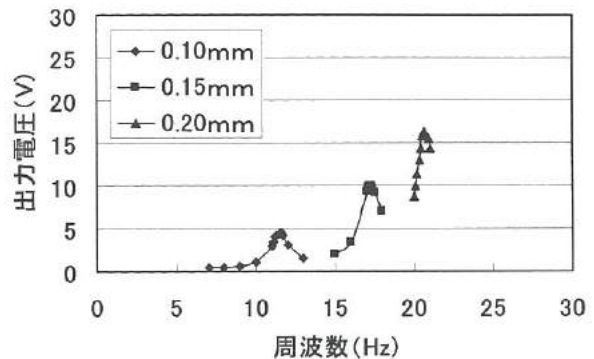


図 14. 周波数と出力電圧(基板厚変更)

Fig.14. Output voltage as a function of frequency
(Board thickness changed)

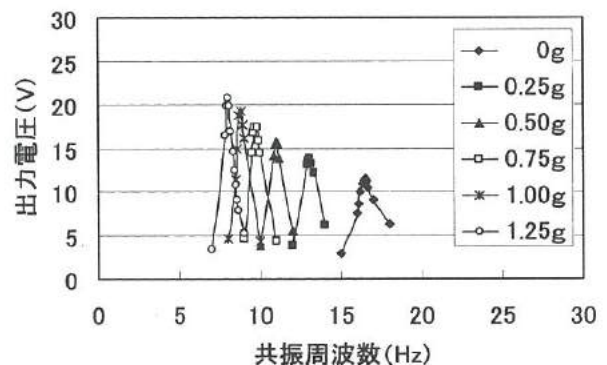


図 15. 周波数と出力電圧(重り変更)

Fig.15. Output voltage as a function frequency (Weight changed)

< 3. 7 > 発生電荷量のコンデンサによる蓄積

これまでの実験は負荷抵抗による出力電圧を確認する方法を進めてきたが、最後に、数 Hz の振動を想定した時の発生電荷量を蓄積することを検討した。条件は 0.2mm のばね材を使用し、基板長は 100mm、幅は 10mm、重りは 1.0 g、共振周波数は 9.2Hz である。

図 16 は蓄積電荷の測定回路図である。発生電荷は一般的なブリッジ整流器 (General Semiconductor 製) で整流し、コンデンサに蓄え、コンデンサの両端電圧から蓄積電荷量を求めた。コンデンサの容量は 235 μF とした。

図 17 は、振動時間と蓄積電荷量の関係を示す。4 分間の振動で 15.3V、約 3500 μC の電荷量が蓄積できることが確認された。

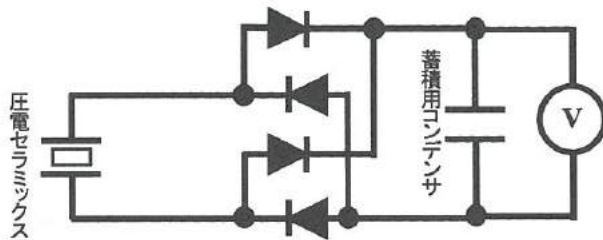


図 16. 蓄積電荷量の測定回路

Fig.16. Measurement circuit of stored electric charge

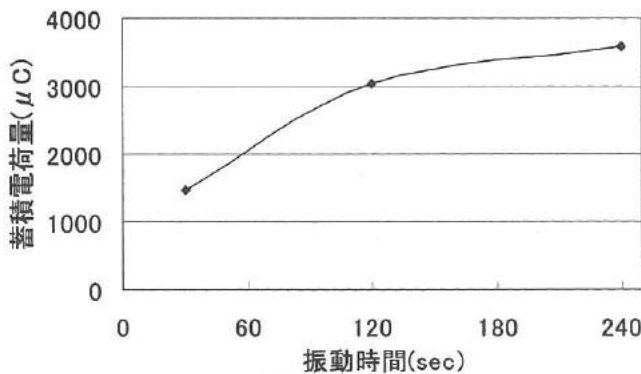


図 17. 振動時間と蓄積電荷量

Fig.17. Stored electric charge as a function of vibration time

< 3. 8 > 起電力素子の可能性

このような起電力素子によって蓄積された電荷が、どの位のエネルギーに相当するのかアクティブ型の RFID タグの送信を例に考えてみた。RFCode 社製のシステムではリーダーがタグの ID を認識するためには電圧約 3V、必要電力 20~30 μW 、供給時間 2sec 程度の電源が供給されれば良い⁴⁾。30 μW で計算すると 1 回送信するための消費電荷は $10 \mu\text{A} \times 2\text{s} = 20 \mu\text{A} \cdot \text{s}$ となる。従って、約 2 秒の振動によって、送信が可能ということになる。

4. 結 言

本研究では、圧電セラミックス材料を使った起電力素子の研究を行い、材料、振動系を検討した結果、以下の成果が得られた。

- ① 圧電セラミックスの組成は PZT 系の $[\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x] [(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.38}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.37}] \text{O}_3$ とし、Sr を Pb に対して数 mol% 置換することにより、 d_{31} 特性は約 300 pC/N まで上昇し、市場で使用されている PZT と同等以上の性能を得ることが出来た。
- ② Sr の置換量は d_{31} 特性を向上させる効果がある一方で、キュリー点を低下させる副作用がある。キュリー点に影響を与えない置換量として 4mol% が適当であることを確認した。
- ③ 試作した圧電セラミックスをガラエポ基板に貼りつけ、片持ち梁構造とし、基板端に鉄球を落下させ鉄球の位置エネルギーを変換する方法で発電効率を確認したところ約 2.5~3.0% の変換効率であることを確認した。
- ④ 基材をばね材 (SK 材) にし、基板厚 0.2mm、基板長 105mm、支点位置 10mm、重り 1.25 g の条件とすることで共振周波数を 8Hz まで低減させることが可能となり、その時の出力電圧は約 20V であった。
- ⑤ 数 Hz の共振周波数 (実験では 9.2Hz) の条件における振動時間と蓄積電荷量の関係を調査し、4 分間の振動で約 3500 μC の電荷量が蓄積されることが確認された。

文 献

- (5) 梅田幹雄 "圧電素子を用いた衝撃・振動による自己発電型ドアアラームシステム" *IEEE Trans. SM* Vol.123 No.12 2003
- (6) 金子誠 "圧電発光型視線誘導標の開発" *NEC TOKIN Technical Review* Vol.30 2003
- (7) 宇藤泰久 "微小な摩擦力の測定方法" *トライボロジスト* Vol.43.No.7(1998)P.587-592
- (8) 竹内正男、松澤悟志 "圧電発電と RFID タグを用いた会議室利用システム" *Proc.Symp.Ultrason*, Vol.26,(2005)pp.81-82
16-18 November,2005

V. 高摩擦係数材料の研究（４）

Study of high-frictional materials（４）

山下 剛史 上野 実 杉森 博 金丸 亮二
YAMASHITA Takafumi UENO Minoru SUGIMORI Hiroshi KANAMARU Ryoji

早苗 徳光 佐山 利彦 谷野 克巳
SANAE Norimitsu SAYAMA Toshihiko TANINO Katsumi

abstract

In transmission of auto mobile, compactness, light weight, quietness, high capacity and high efficiency are required as well as smooth acceleration and operability in changing gears. For instance, in synchronizer ring, material with high coefficient of friction is used to improve the operability and to absorb energy, because the load tends to increase as making bigger clutches for the high output engine. Recently, frictional materials under wet condition have been developed to improve coefficient of friction and durability. The challenge of this study is to develop new frictional materials containing pores and to investigate the influence that pore ratio or pore diameter exerts on the performance. The pores are introduced by molding process with the use of carbon material in uniform particle size or of foaming agent. Consequently, the frictional material with carbon material in particle size 500 μ m to 1.0mm led to the increase in the coefficient of kinetic friction, but the pores generated by the foaming agent brought slight change of frictional properties.

1. 緒 言

近年、自動車の開発においては、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、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。例えば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構成部品の一つであるシンクロナイザーリングでは、銅合金のシングルコーンが一般的に使用されてきたが、エンジン的高出力化に伴うクラッチの大型化によるシンクロナイザーリングへの負荷増加への対応、また操作性の向上を目的として、マルチコーンシンクロが開発された。しかし、マルチコーンシンクロは小型化、軽量化が伴わず、さらにコストはシングルコーンに比べ数倍となる。この課題を解決する一助として、従来のシングルコーンに対し、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技術を適用する試みが行われている。

これまで行ってきた一連の高摩擦係数材料の研究においては、シンクロナイザーリングを対象とし、そのシンクロ（同期）性能向上を目的としてきた。本年度の研究では、湿式摩擦材においては気孔率が摩擦係数や、耐久性向上を目的とするうえで重要視して開発される傾向にあることから、気孔を有する摩擦材を開発し、気孔率あるいは気孔径が性能におよぼす影響について調べた。

2. 研究方法

<2. 1> 摩擦材仕様と成形方法

本研究で作製した摩擦材は、熱硬化性の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、各種配合材料を一定配合比のもとに配合し、ミキサにて攪拌混合を行った。その後、シンクロナイザ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、および成形方法による摩擦材を「ベース材」と定義する。このベース材を基準として、種々の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
鉱物系繊維	摩擦材強度確保
フェノール樹脂	配合材料のバインダ
金属粉	熱伝導性確保

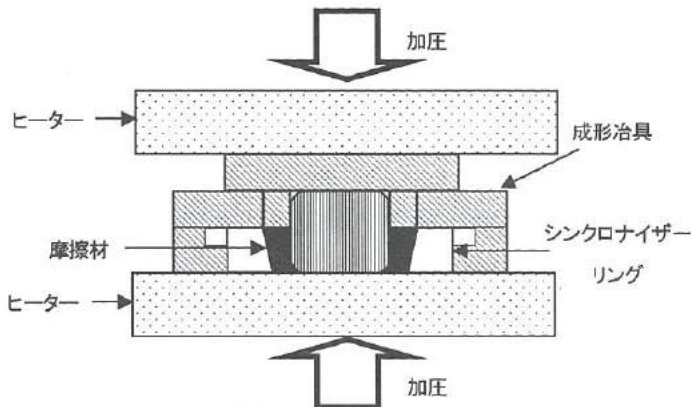


図1 摩擦材成形方法の概要図

Fig.1 Schematic view of molding press of frictional material

< 2. 2 > 摩擦材の作製

ベース材を基準として、次の2種類の方法で摩擦材を製造し、評価を行った。

- (1) 粒径を揃えたカーボン材を使用した摩擦材
- (2) 発泡剤を使用して気孔を形成した摩擦材

(1)の方法は、粒径を揃えたカーボン材をミキサーによる攪拌混合時に投入して作製した。すなわち、カーボン材の粒径を $53\mu\text{m}$ 、 $106\mu\text{m}\sim 125\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ の4パターンに篩い分けし、他材料とミキサーにて攪拌混合を行った。(2)の方法は、ベース材のミキサーによる攪拌混合時に発泡剤(主剤+助剤)を添加して、バインダ部に気孔を形成した。本研究で用いた発泡剤は、主剤と助剤の2種類を混合して用いた。主剤は発泡する材料で、助剤は発泡温度を下げる材料である。助剤は尿素系と有機酸系の2種類で効果を確認した。

< 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方法の概要を以下に示す。まず、摩擦材断面を表面研磨し、光学顕微鏡 (SONIC 社製 SONIC BS-D8000 II) により摩擦材断面を撮影する。次に、画像処理ソフト (東洋紡績株式会社製 Image Analyzer V10) を使用して、2値化によって気孔部分とそれ以外の部分を区分けし、気孔部分の面積率および気孔径を算出した。図2および3は、ベース材の充填率100wt%における光学顕微鏡画像および2値化画像の例を示す。2値化画像の白い部分が気孔を表している。

< 2. 4 > 発泡剤での発泡状態の確認方法

発泡状態の確認は、図4に示した方法で行った。以下に概要を示す。フェノールと発泡剤の混合材を容器に入れ、フタをする。そして、容器を加熱し発泡作用による発泡量(フタが上昇する移動高さ)を測定した。また、示差走査熱量測定(以下 DSC)を用いて発泡温度の確認も併せて行った。

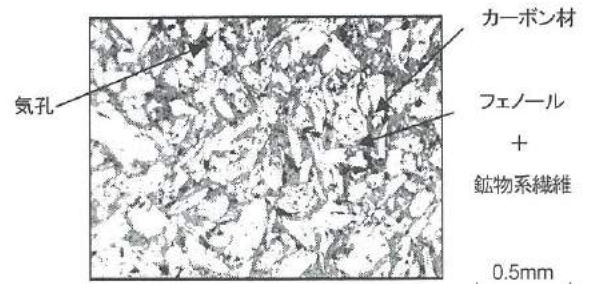


図2 摩擦材断面の顕微鏡画像

Fig.2 Microscopic cross-sectional image of frictional material

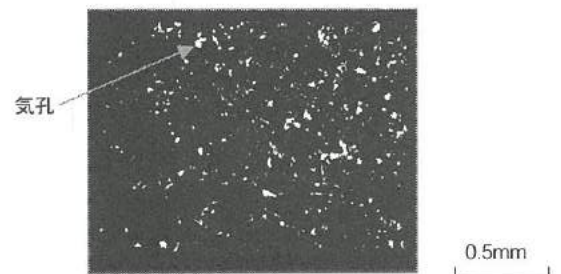


図3 摩擦材断面の2値化画像(ベース材)

Fig.3 Binary cross-sectional image of frictional material

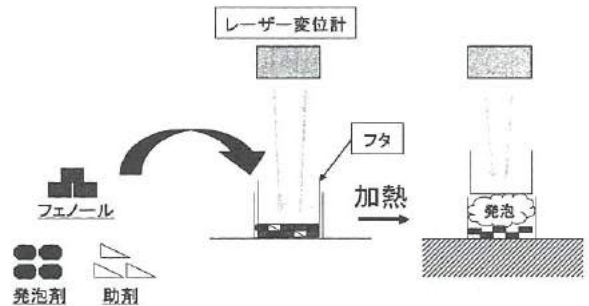


図4 発泡状態の評価方法

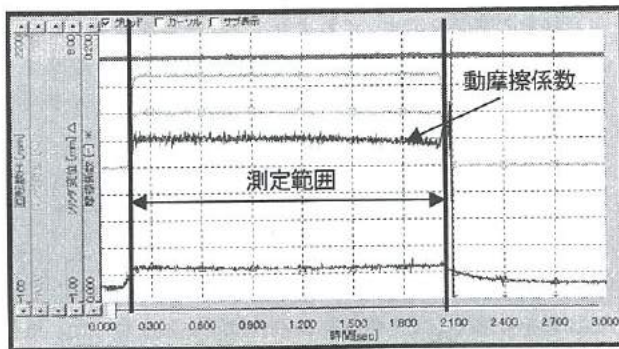
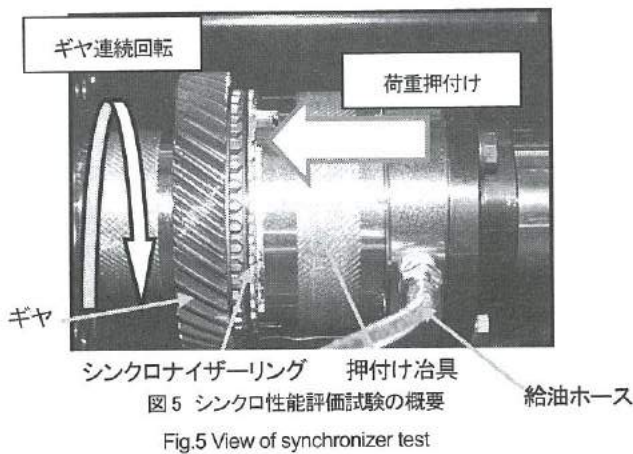
Fig.4 Evaluation method of foaming process

< 2. 5 > 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は、シンクロ性能評価試験の概要を示す。まず油中環境下にて、相手材 (ギャコーン; SCr 鋼鋼材、浸炭焼入れ、研削加工面) を専用治具にて固定し、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、ギャ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。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視し、過酷な耐久条件とした。また、図6は、試験中における動摩擦係数の測定波形の例を示す。

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	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	1.33cc/sec

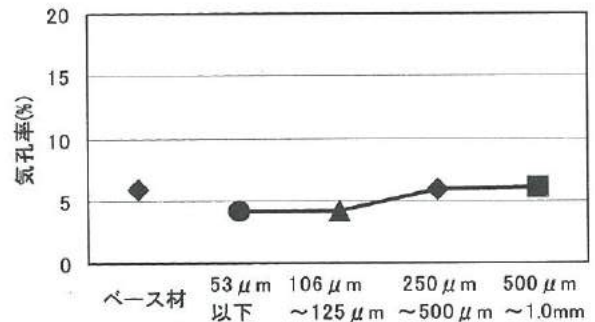
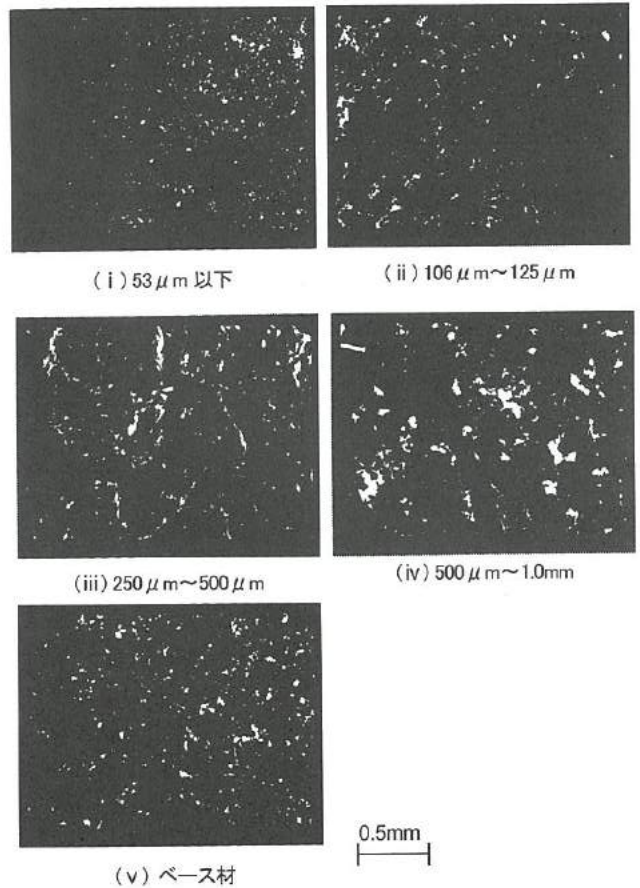


3. 研究結果

<3. 1> カーボン材の粒径を揃えた摩擦材の気孔形成結果

図7は、ベース材とカーボン材の粒径を4段階に変化させた摩擦材について気孔を抽出した2値化断面画像を示す。また、図8はカーボン材の粒径と気孔率との関係を、図9はカーボン材の粒径と気孔径との関係を示す。ベース材と比較すると、カーボン材粒径が大きくても気孔率に大きな違いは確認されなかったが、

カーボン材粒径が大きいほど気孔径の大きいものが増えていくことが確認できた。



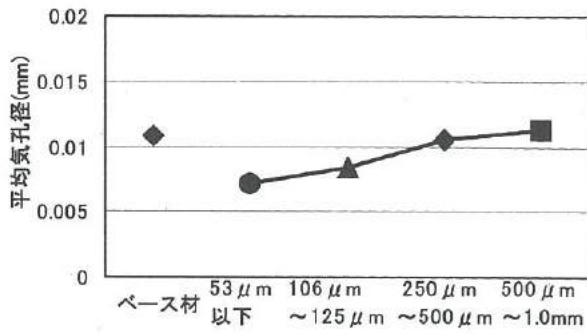


図9 カーボン材の粒径と気孔径との関係

Fig.9 Relation between particle size of carbon material and pore diameter

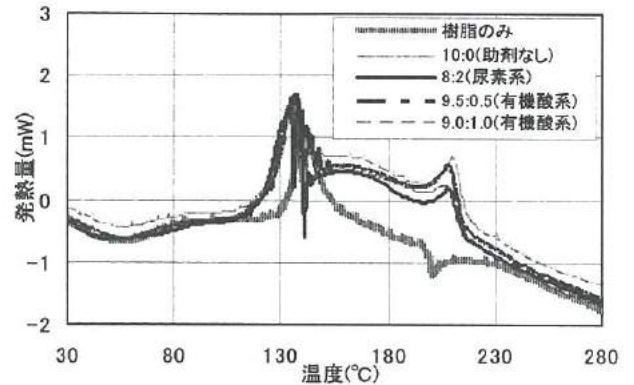


図11 発泡温度と熱量の関係

Fig.11 Relation between foaming temperature and heat flow

< 3. 2 > 発泡剤の添加量の検討

< 3. 2. 1 > 助剤の検討

図10は、発泡助剤の違いによる発泡状態の変化を示す。すなわち、フェノール樹脂のみの場合、フェノール樹脂に対して10wt%の主剤のみを添加した場合、主剤8wt%と尿素系助剤2wt%を添加した場合、主剤9.5wt%と有機酸系助剤0.5wt%を添加した場合、および主剤9.0wt%と有機酸系助剤1.0wt%を添加した場合について発泡温度に対する発泡量(フタが上昇する移動高さ)の変化を示す。また、図11は、発泡助剤の違いによるDSCの結果を示す。これより、フェノール樹脂のみでも発泡作用があることが確認された。発泡剤を投入することで発泡温度が低下することが確認された。さらに、フェノール樹脂硬化前に発泡させるために発泡温度を下げる助剤を添加したが、種類や添加量の有無に関わらず発泡温度や発泡量はほとんど変わらないことが確認された。しかし、パラフィンに混ぜて発泡温度を確認すると、助剤添加量が増えるほど発泡温度が低下する。これは、本研究で用いた樹脂の硬化剤と主剤の成分が似ているため、助剤よりも含有量の多い硬化剤と反応したものと推測される。

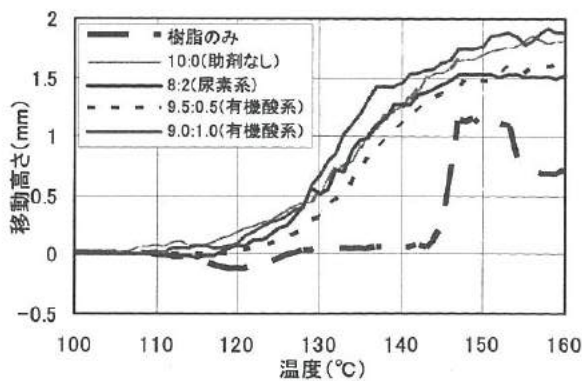


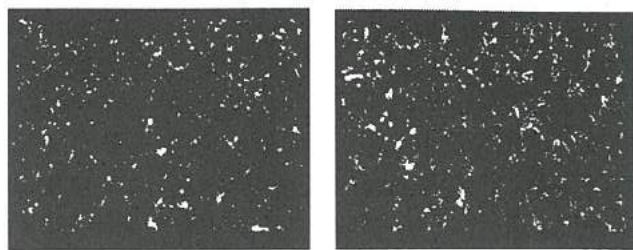
図10 発泡温度と発泡量の関係

Fig.10 Relation between foaming temperature and foaming quantity

< 3. 2. 2 > 主剤投入量の検討

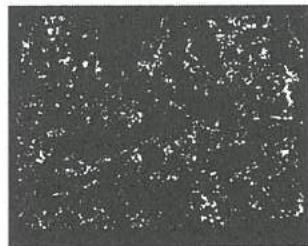
フェノール樹脂に対して単に発泡剤を添加した場合は、発泡作用により成形治具から材料が押し出されたので、発泡剤を増量するためには他材料の投入量を減らす必要があると考えた。摩擦性能を左右するカーボン材の減量は難しいので、フェノールの配合量を減らして、より多くの気孔を形成させることにした。

図12は、フェノール樹脂の重量に対して主剤9.0wt%と有機酸系助剤1.0wt%を1倍として2倍、4倍、6倍の4段階で添加した摩擦材と、フェノールを減らし発泡剤を同じく1倍、2倍、4倍添加した摩擦材について、2値化した断面画像を示す。また図13は、発泡剤添加量と気孔率との関係を、図14は、発泡剤添加量と気孔径との関係を示す。これよりフェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材断面では、発泡剤を単に添加した摩擦材より気孔が多く確認された。また、発泡剤を単に添加した摩擦材の気孔率は、添加量が4倍以上では増加しなかった。摩擦材には割れの発生が確認された。これは、摩擦材成形時の発泡作用により治具からフェノール樹脂が押し出され内部の結合力が不足したためと考えられる。フェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材は、添加量が2倍以上で気孔率が増加しなくなったが、発泡剤の添加量を4倍にしても摩擦材に割れは発生しなかった。気孔径については、発泡剤を単に添加した摩擦材では添加量に関わらず同等レベルであったが、フェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材では、添加量4倍で気孔径が小さくなった。そこで、フェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材について、気孔が占有する面積と気孔径との関係を確認した。図15は、フェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材の各気孔径に対する占有面積率の分布を示す。添加量1倍と2倍では、2倍のほうが全体的に気孔径の大きいものが多い。しかし、4倍は気孔の数は多いが小さい径の気孔が多くなった。

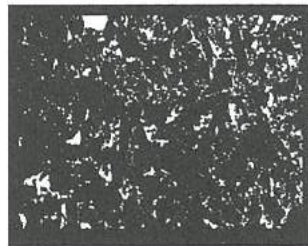


(i) 発泡剤 1 倍添加

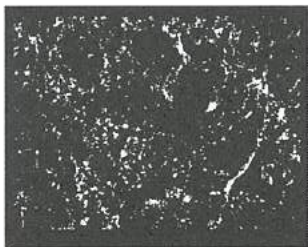
(ii) フェノールを減らして
発泡剤 1 倍添加



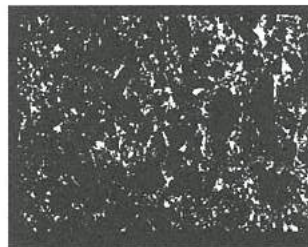
(iii) 発泡剤 2 倍添加



(iv) フェノールを減らして
発泡剤 2 倍添加



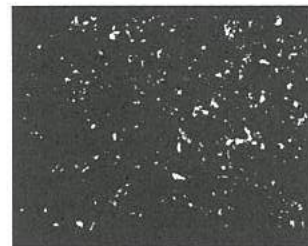
(v) 発泡剤 4 倍添加



(vi) フェノールを減らして
発泡剤 4 倍添加



(vii) 発泡剤 6 倍添加



(viii) ベース材

0.5mm

図 12 単純に発泡剤の添加量を変えた摩擦材

およびフェノールを減らして発泡剤を添加した摩擦材の断面

Fig.12 Binary cross-sectional images of frictional material with simply adding foaming agent and with adding foaming agent under decreased phenol matrix condition

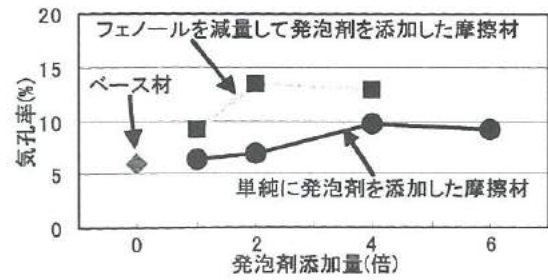


図 13 発泡剤添加量と気孔率の関係

Fig.13 Relation between foaming agent quantity and pore ratio

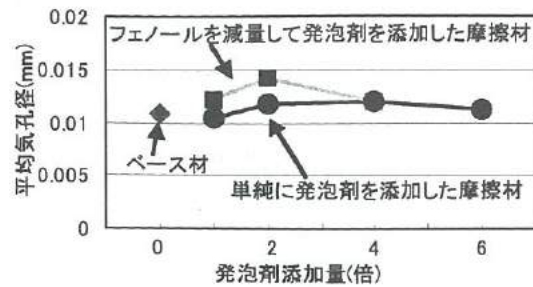


図 14 発泡剤添加量と気孔径の関係

Fig.14 Relation between foaming agent quantity and pore diameter

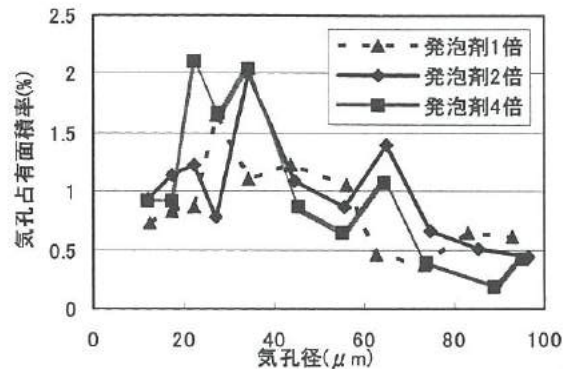


図 15 フェノールを減量して発泡剤を添加した摩擦材の各気孔径に対する占有面積率の分布

Fig.15 Pore area ratio distribution of frictional materials with adding foaming agent under decreased phenol matrix condition

< 3. 3 > シンクロ性能試験結果と考察

シンクロ性能試験は、ベース材、カーボン粒径 $53 \mu\text{m}$ 以下の摩擦材、カーボン粒径 $500 \mu\text{m} \sim 1.0\text{mm}$ の摩擦材、発泡剤を単純に 2 倍添加した摩擦材および、フェノールを減らして発泡剤を 4 倍添加した摩擦材の 5 水準に対して実施し、カーボン粒径および気孔が動摩擦係数におよぼす影響を評価した。図 16 は、シンクロ性能評価試験における動摩擦係数の変化を示す。また図 17 は、動摩擦係数低下率を示す。ここに、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動摩擦係数低下率として定義する。

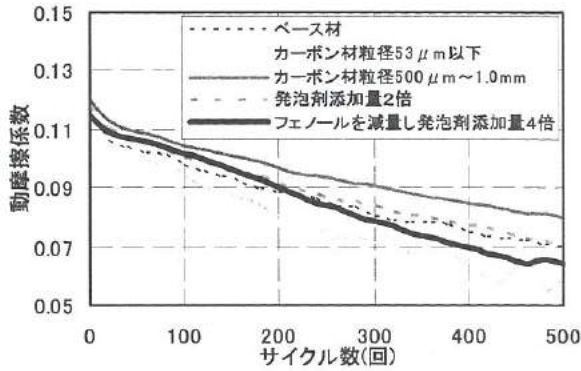


図 16 シンクロ性能試験における動摩擦係数の変化

Fig.16 Coefficient of kinetic friction change in synchronizer tests

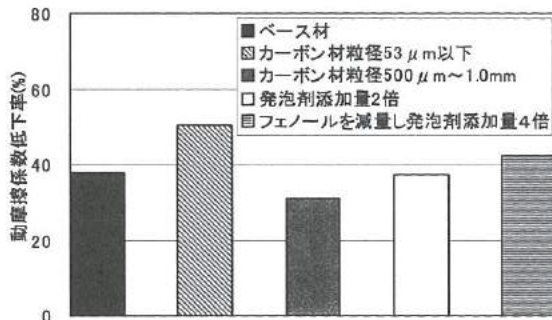


図 17 動摩擦係数の低下率

Fig.17 Drop rate of coefficient of kinetic friction

ベース材と動摩擦係数の低下率の比較を行うと、カーボン材粒径 $53\mu\text{m}$ 以下の摩擦材は動摩擦係数低下率が大きくなった。発泡剤を単純に 2 倍添加した摩擦材、およびフェノールを減らして発泡剤を 4 倍添加した摩擦材はベース材とほぼ同等であり、カーボン材粒径 $500\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ は小さいことが確認できた。また、耐久試験後の摩擦面への影響を確認するため、試験後の摩擦材表面を観察した。図 18 は、試験後における摩擦材表面の光学金属顕微鏡写真を示す。性能がベース材同等以下であったカーボン材粒径 $53\mu\text{m}$ 以下の摩擦材表面では、目潰れを起し鏡面化していることから、動摩擦係数が低下したのと考えられる。一方、カーボン材粒径 $500\mu\text{m}\sim 1.0\text{mm}$ では、多少目潰れを起し鏡面化しているものの、凹凸部分が若干残っていることが確認できた。このため、ベース材より動摩擦係数低下率が低かったのと考えられる。

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、気孔を有する摩擦材について開発を行い、気孔率あるいは気孔径が性能におよぼす影響を調べた。以下に示す成果が得られた。

- (1) カーボン材粒径を大きく、かつ揃えることで摩擦材の気孔径を大きくすることができた。
- (2) 発泡剤を多量に添加すると摩擦材に割れが発生するが、金型に投入する材料を減らすことで成形できた。
- (3) フェノールを減らして発泡剤を添加することで気孔率の増

加、および気孔径を大きくすることができた。

- (4) カーボン粒径を揃えた摩擦材のシンクロ性能試験では、粒径が細かいほど摩擦材表面が目潰れを起こし、動摩擦係数が低下した。粒径が大きいほど試験後の摩擦材表面の凹凸部分が残っており動摩擦係数の低下率も少ない。
- (5) 発泡剤を用いて気孔を作ることで、気孔率と気孔径の制御が可能となったが、この範囲では動摩擦係数低下率に大きな影響を及ぼさない。

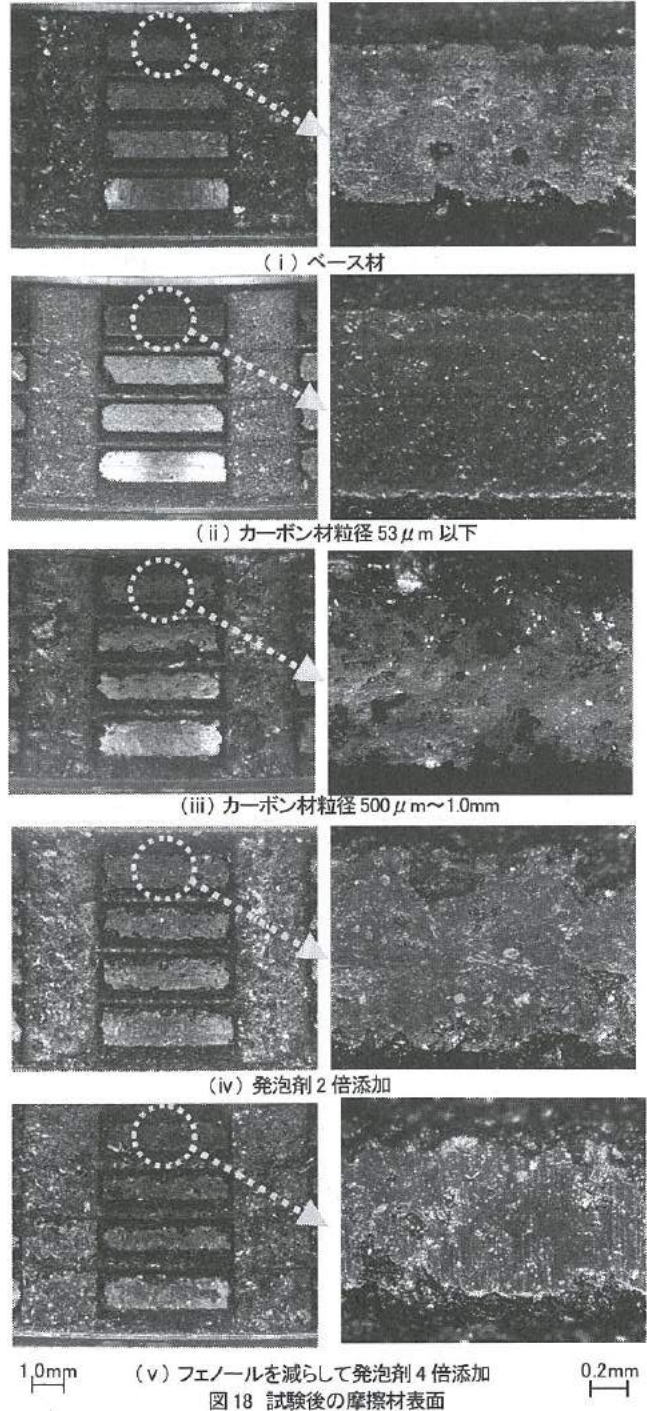


図 18 試験後の摩擦材表面

Fig.18 Loaded surface images of frictional materials

VI. インクジェット技術の応用研究

Applied Study of Ink-Jet Printing to Fabrication of Electric Devices

田中 裕美,
TANAKA Yumi,

坂井 雄一,
SAKAI Yuichi,

二口 友昭,
FUTAKUCHI Tomoaki,

氷見 清和
HIMI Kiyokazu

abstract

The inkjet technology can be characterized as providing required resources in the required amount. This means that the inkjet method is an environment-friendly technology in terms of resources and energy savings. Recently, inkjet technology is used for industry, because it has such merits. Applied studies of inkjet technology for the industrial fabrication of electric devices have been advanced. In those studies, fabrications of Ag circuits using inkjet printing have been mainly reported. In this study, the water based inks containing BaTiO₃ or RuO₂ powders were prepared. It is known that BaTiO₃ and RuO₂ films are used as capacitors and film resistors, respectively. Amount of dispersant, polyethylene glycol and methyl alcohol added in ink was evaluated by measuring viscosity, particle size distribution and contact angle of ink. Driving conditions of inkjet head were evaluated by observation of ink droplet above the substrate. BaTiO₃ films or RuO₂ films were prepared by the inkjet method. Dielectric constant and tan δ of BaTiO₃ film were 2700 and 0.037, respectively. T.C.R. and volume resistivity of film resistors prepared were 150ppm and 36 $\Omega \cdot \text{cm}$, respectively.

1. 緒言

インクジェットプリンティング法は、画像出力やマーキング用として普及している。近年、電子部品の作成、産業用での利用が始まっており、有機EL¹⁾、塗染²⁾、バイオチップへの応用、Ag配線^{3,4)}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。また、スクリーン印刷のようなマスクは不要であり、CADデータを直接描画でき、少量多品種の生産が可能である。そして、少ない設備投資とわずかな設置スペースで生産できる。

しかし、インクジェット用インクとしてAu、Agなどのナノ粒子含有インクを用いた配線描画が主として行われており、電子部品に応用可能な機能性を持ったインクの作製やインクジェット法による膜形成はあまりなされていない。

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インクとしてBaTiO₃を含む水系のインク、及び抵抗体材料インクとしてRuO₂を含む水系インクの開発をし、インクジェットプリンティングシステムで誘電体膜、抵抗体膜の作製を行った。

BaTiO₃インクで形成したBaTiO₃膜はコンデンサ、RuO₂インクで形成したRuO₂膜は抵抗として機能する。

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、ポリカルボン酸アンモニウム系分散剤を水系の溶媒に添加して作製した。ピーカにBaTiO₃、溶媒、分散剤を入れ、超音波にて分散させた。

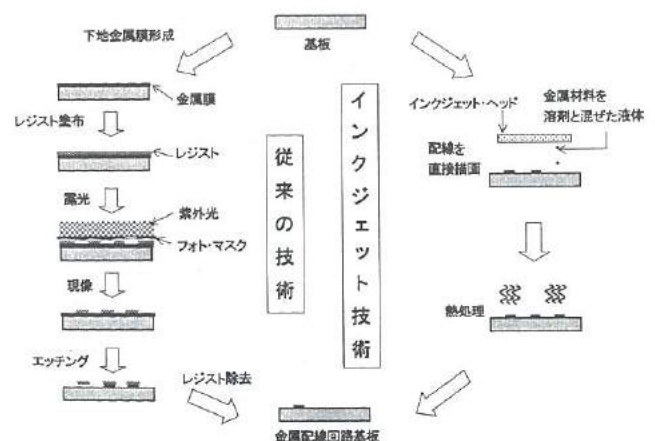


図1. インクジェットで行うメリット (Ag電極)

Fig. 1. Merits of inkjet printing.

また、抵抗体材料として市販の RuO_2 粉末（粒径： $3\mu\text{m}$ ）を遊星ミルにて $0.3\mu\text{m}$ に粉碎したもの、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラス（粒径： $2.5\mu\text{m}$ ）を遊星ミルにて $1.2\mu\text{m}$ に粉碎したものを使用した。

作製方法は、誘電体インクと同様であるが、抵抗体材料インクでは、 RuO_2 の沈降が見られたので、超音波にかけた後、更に、回転数 550rpm で 10 分遊星ミルにかけ、沈降をなくしたものを抵抗体インクとした。

<2. 2>インクの評価方法

作製したインクは、インクに含まれている酸化物粒子の粒度分布測定、粘度測定、沈降安定性、基板への濡れ性により評価を行った。

<2. 3>膜の作製方法

図2に膜の作製フローチャートを示す。 BaTiO_3 膜は、図2(a)に示すように、下部電極に白金電極ペーストを用いて、スクリーン印刷にて形成し、 130°C で30分乾燥後、 1370°C で1時間焼成した。そして、作製した誘電体インクを用いてインクジェットプリンティング法にて、 BaTiO_3 膜を形成し、 130°C で30分乾燥後(3回繰り返す)、 1340°C で1時間焼成した。その後、スクリーン印刷にて、上部電極を金電極ペーストにて形成し、 130°C で30分乾燥後、 850°C で1時間焼成した。

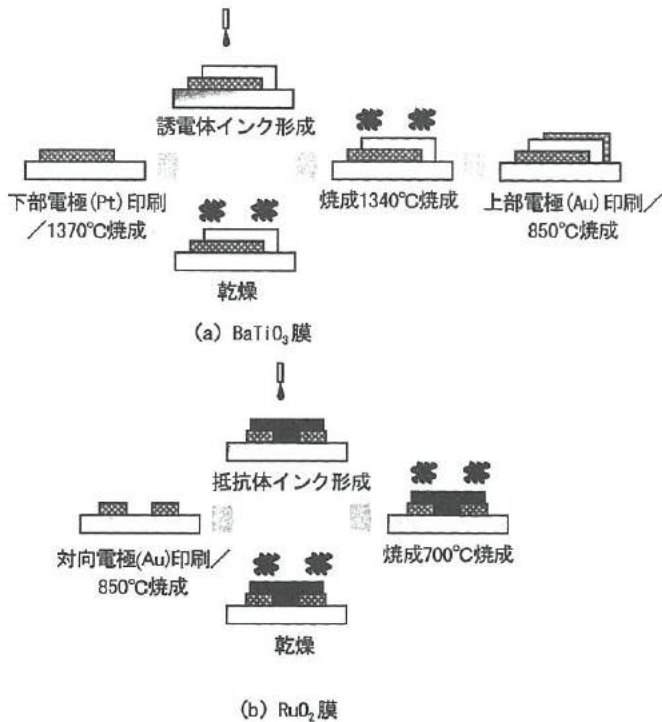


図2. サンプル作製のフローチャート

Fig.2. Flow charts of preparation of film.

RuO_2 膜は、図2(b)に示すように、対向電極に金電極ペーストを用いて、スクリーン印刷にて形成し、 130°C で30分乾燥後、 850°C で1時間焼成した。その後、作製した抵抗体インクを用いてインクジェットプリンティング法にて、 RuO_2 膜を形成し、 130°C で30分乾燥後(3回繰り返す)、 700°C で1時間焼成した。更に、オーバーコート塗布し、 200°C で30分硬化させた。

<2. 4>特性の評価方法

インクジェットプリンティング法で作製した BaTiO_3 膜と RuO_2 膜の特性評価として、 BaTiO_3 膜はインピーダンスアナライザにより、比誘電率 ϵ_r と $\tan \delta$ を測定した。また、 RuO_2 膜は、オーバーコート形成前に体積抵抗率の測定を行い、形成後オイルパス中での、T.C.R. 測定を行った。

3. 実験結果

<3. 1>分散時間及び分散剤添加量の検討

インクの BaTiO_3 濃度は $10\text{wt}\%$ とし、溶媒には純水を使用した。インクに含まれている酸化物粒子の粒径、沈降安定性、粘度測定により、溶媒と BaTiO_3 粉末混合後の超音波ホモジナイザーによる最適分散処理時間及び溶媒に添加する最適分散剤添加量の検討を行った。分散時間は、0分、1分、3分、5分、7分とし、分散剤添加量は、 $0\text{wt}\%$ 、 $0.5\text{wt}\%$ 、 $1\text{wt}\%$ 、 $2\text{wt}\%$ 、 $3\text{wt}\%$ 、 $5\text{wt}\%$ 、 $10\text{wt}\%$ とし、検討を行った。図3に超音波ホモジナイザーによる分散時間と平均粒径の関係を示す。インクの平均粒径は、0分では $0.53\mu\text{m}$ であり、1分では $0.28\mu\text{m}$ と分散しきれていない事が伺える。3分では、 $0.15\mu\text{m}$ であり、元々の粒径に近くなり、また、それ以上では $0.13\mu\text{m}$ 程度で安定となっている。

図4に分散時間と1週間静置した後の沈降状態を示す。1週間静置した後の沈降状態から、分散時間が0分、1分では、1週

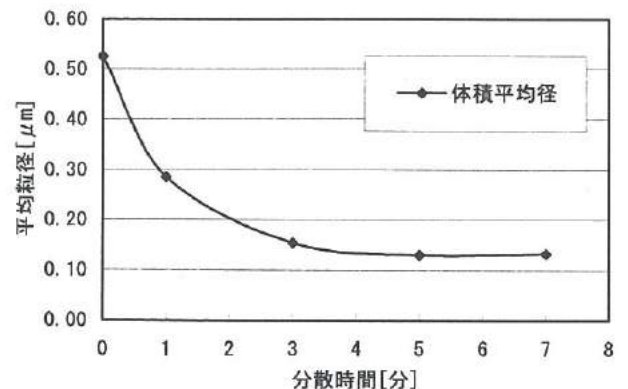


図3. 超音波による BaTiO_3 粒子の分散時間と平均粒径

Fig.3. Average particle size in ink as a function of dispersant time by ultra-sonic wave.

間で沈降が見られ、3分以上からは、沈降があまり見られず、安定した分散状態となっている事が確認できる。そこで、最適分散処理時間は、3分以上とした。

図5に分散剤添加量と30℃、10rpmにおける粘度の関係を示す。分散剤添加量が2wt%以上の添加では、粘度が下がり、数mPa・sとなった。また、2wt%未満では、粘度が高く、インクジェットヘッドからの吐出ができなかった。

図6に分散剤添加量と1週間静置した後の沈降状態を示す。1週間静置した後の沈降状態から、分散剤添加量が0wt%、0.5wt%では、1週間で沈降が見られ、1wt%も若干沈降が見られる。2wt%以上からは、あまり沈降は見られず、ほぼ同様になっている事が確認できる。そこで、最適分散剤添加量は、2wt%以上とした。



図4. 分散時間と1週間静置した後の沈降状態

Fig. 4. DM image of ink with dispersion time after 1 week.

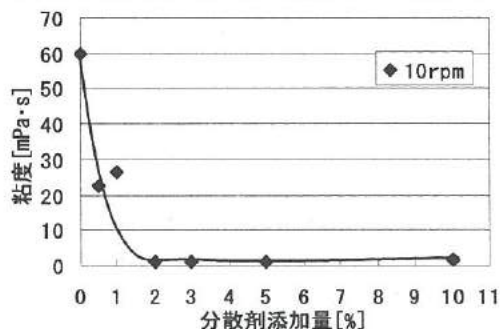


図5. 分散剤添加量と粘度

Fig. 5. Ink viscosity as a function of amount of dispersant in ink.



図6. 分散剤添加量と1週間静置した後の沈降状態

Fig. 6. DM image of ink after 1 week with several amount of dispersant

<3. 2>粘度調整及び濡れ性の検討

作製したBaTiO₃インクについて、ヘッドからの吐出状態を確認したところ、安定した吐出が出来なかった。そこで、溶媒にポリエチレングリコールの添加を検討した。表1にポリエチレングリコール添加による30℃、20rpmにおける粘度測定結果を示す。また、図7にポリエチレングリコール添加による吐出速度を示す。

ポリエチレングリコール添加によるインクの粘度と吐出速度から、PEG:純水=20:80~60:40の範囲であれば、安定した吐出が可能であった。表1より、0:100~10:90では粘度が2mPa・sと低い。ポリエチレングリコールの添加のないBaTiO₃インクは、粘度が低すぎた為に、吐出しなかったと考えられる。一方、70:30以上でも吐出せず、粘度は高すぎても吐出しないと考えられる。図8は、ポリエチレングリコールを添加したインクを1週間静置した後の写真を示す。

1週間静置した後の沈降状態から、ポリエチレングリコールを40wt%以上添加しているものは沈降が見られない。インク吐出実験及び粒子の沈降安定性から、ポリエチレングリコールと純水の比率は、PEG:純水=40:60~60:40の範囲が望ましい。

表1. ポリエチレングリコール添加によるインク粘度

Table 1. Viscosity of ink with several amount of polyethylene glycol.

PEG:純水 (重量比)	0:100	5:95	10:90	20:80	30:70
粘度[mPa·s]	1.2	1.5	1.3	2.3	3.2
PEG:純水 (重量比)	40:60	50:50	60:40	70:30	90:10
粘度[mPa·s]	4.2	6.5	10.1	16.2	30.0

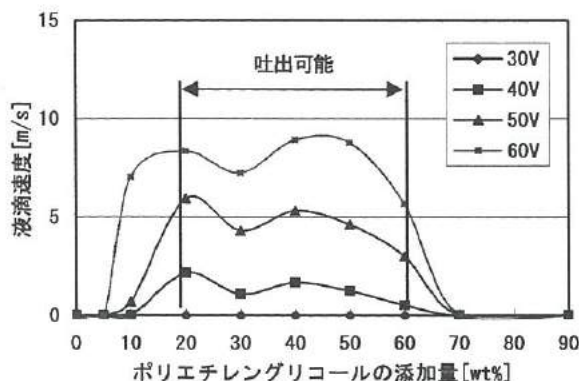


図7. ポリエチレングリコール添加によるヘッド駆動電圧毎の吐出速度

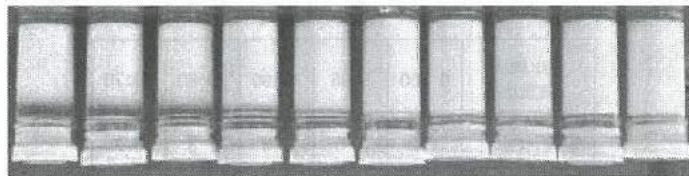
Fig. 7. Relationship of amount of polyethylene glycol and ink velocity.

ポリエチレングリコールの添加により、粘度を改善し、吐出状態も安定したインクにて基板へのパターンニングを行ったが、インクをはじき、パターン印刷できなかつた(図9(a))。そこで、インクの表面張力と接触角を抑える為に、メタノールの添加を検討した。評価は、パターンニング状態、接触角、表面張力の測定により行った。図9にメタノールを添加していないもの及び添加したものをそれぞれのインクについて、パターン印刷直後の光学顕微鏡写真を示す。

図9(b)に見られるように、メタノールの添加により、良好なパターンニングが可能となった。図10に、メタノールを添加していないもの及び添加したもののそれぞれのインクについての接触角を示す。この時の表面張力は、メタノール無しで、50.1mN/m、メタノール有りで、44.0mN/mであった。メタノールの添加により、表面張力が抑えられた事で、濡れ性が向上したと考えられる。

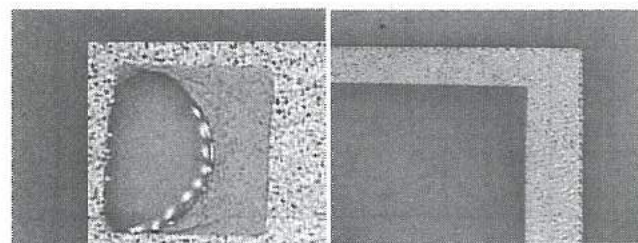
図11に、メタノール有り及びメタノール無しの誘電体インクの30°Cにおける粘度カーブを示す。

高濃度の方がより密な膜ができる事やより安定な吐出状態であった事から、BaTiO₃濃度は20wt%とした。図11についてメタノールの有無による粘度を比較すると、メタノールの添加により、粘度が下がり、吐出可能な粘度範囲(2.3~10.1mPa·s)に入っている。



0:100 5:95 10:90 20:80 30:70 40:60 50:50 60:40 70:30 0:100

図8. ポリエチレングリコール添加による1週間静置した後の沈降状態
Fig. 8. OM image of ink after 1week with several amount of polyethylene glycol

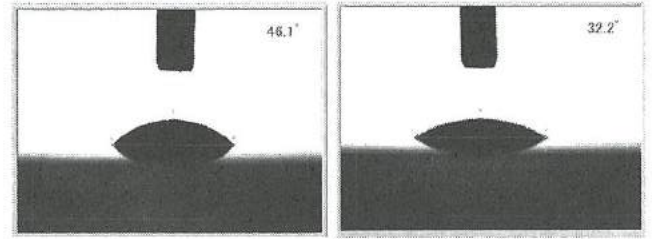


(a) メタノール無 (b) メタノール添加

図9. パターンニング状態

Fig. 9. OM image of printed ink on Pt electrode.

((a)without methyl alcohol (b)with methyl alcohol)



(a) メタノール無 (b) メタノール有

図10. 接触角

Fig. 10. Contact angle of ink.

((a)without methyl alcohol (b)with methyl alcohol)

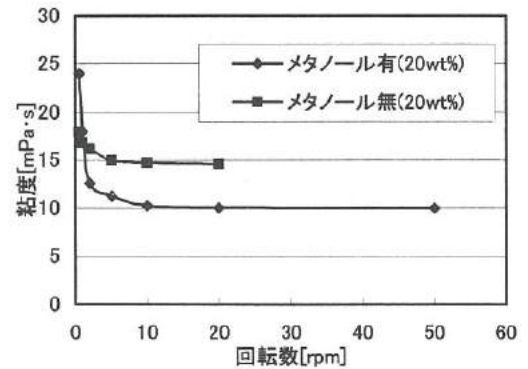


図11. 誘電体インクの粘度カーブ

Fig. 11. Viscosity curve of ink containing BaTiO₃.

< 3. 3 > ヘッド駆動条件の検討

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、作製したBaTiO₃濃度20wt%インクを用い、ヘッドの駆動条件とインクの飛翔形状を観察した。

図12にヘッド駆動電圧別のインク飛翔形状と塗布形状を示す。

一般的に、きちんと液切れができていると、ヘッド付近の飛翔形状は、柱状の形状を示す。この場合、40Vでの飛翔形状は、柱状ではなく液滴であり、また、斜めに飛翔している液滴もあり良好でない。55V、70Vでは良好な飛翔形状である。しかし、基板付近の飛翔形状を観察した結果、70Vでは、斜めに飛翔したり、液滴が分かれたりしていた。70Vでは、基板にされたパターンニングはラインが2本になっており、駆動電圧が高すぎて飛翔形状が不安定な為と考えられる。以上より、今回作製したBaTiO₃インクでは、ヘッドの駆動電圧が55V程度で、良好なパターンニング性が得られる事が分かった。

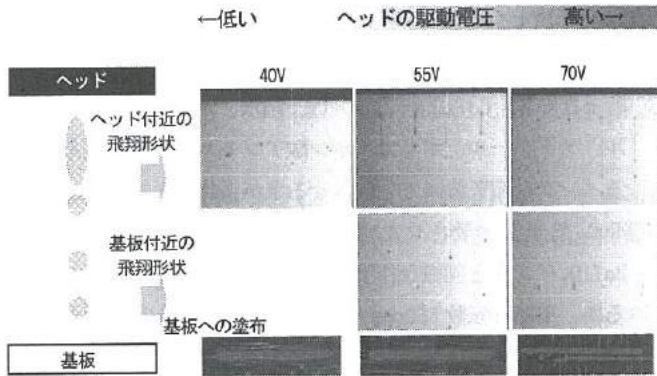


図 12. ヘッド駆動条件

Fig. 12. OM image of ink droplets and printed line.

< 3. 4 > インクジェット法で作製した BaTiO₃ 膜の評価

図 13 にインクジェットプリンティング法で作製した BaTiO₃ 膜の厚みプロファイルを示す。BaTiO₃ 膜の形成を 3 回繰り返して約 25 μm であった。図 14 に作製した BaTiO₃ 膜の完成写真を示す。

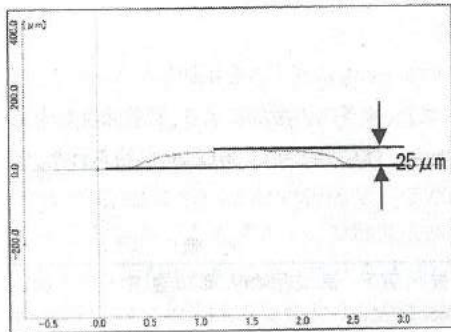


図 13. BaTiO₃ 膜の厚みプロファイル

Fig. 13. Cross-sectional profile of BaTiO₃ film.

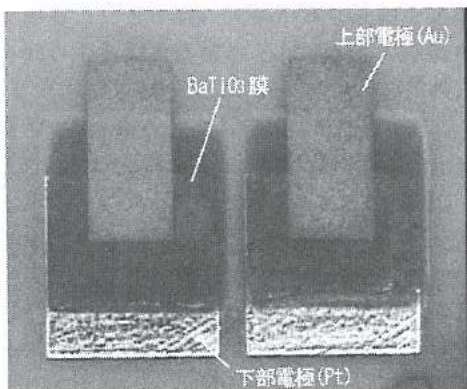


図 14. BaTiO₃ 膜

Fig. 14. OM image of BaTiO₃ films.

膜の電気特性においては、周波数 1kHz~1MHz にて、比誘電率 図 15 に作製した BaTiO₃ 膜の電気特性を示す。作製した BaTiO₃ ϵ_r が約 2400、 $\tan \delta$ は、0.037 であった。これは、一般的な BaTiO₃ パルクの値とあまり変わらないものであった。インクジェットプリンティング法により、作製した BaTiO₃ インクにて、一般的なコンデンサとしての電気特性が得られる事が分かった。

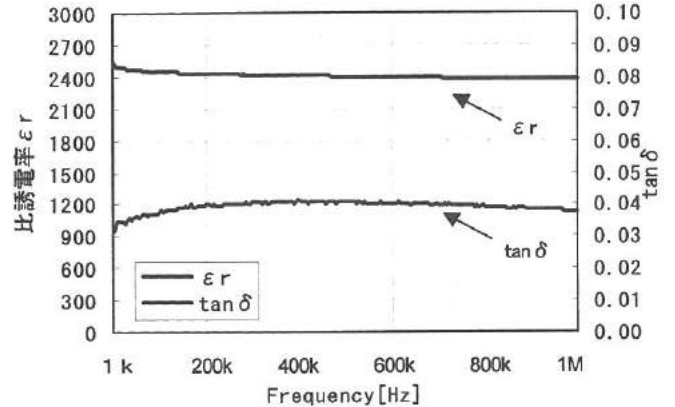


図 15. BaTiO₃ 膜の電気特性

Fig. 15. Frequency dependence of dielectric constant and $\tan \delta$.

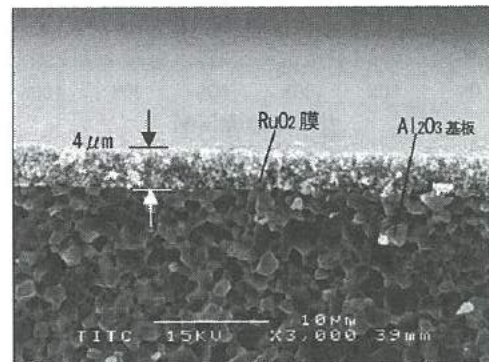


図 16. 作製した RuO₂ 膜の断面 SEM 写真

Fig. 16. SEM image of the cross section of RuO₂ film.

< 3. 5 > インクジェット法で作製した RuO₂ 膜の評価

ガラス粉末を重量比で 0%、33%、50%、66%、75% となるように混合し、混合粉末がインクに対して 10wt% となるようなインクをそれぞれ作製し、インクジェットプリンティングシステムで膜形成を行い、膜の SEM 観察、特性確認を行った。図 16 に作製した RuO₂ 膜の SEM 観察結果を示す。RuO₂ 膜の印刷、乾燥を 3 回繰り返して約 4 μm の厚みであり、比較的均一な膜状態であった。

また、図 17 にインク塗布直後の RuO₂ 膜の光学顕微鏡写真を示す。滲みなどが無い長方形パターンが形成されている。

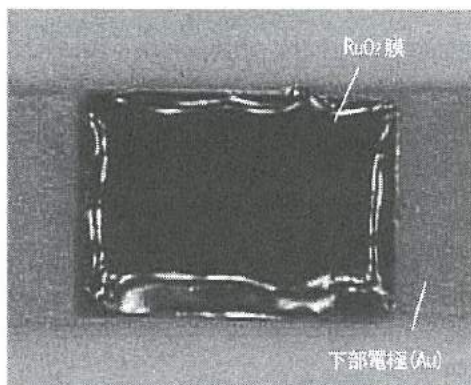


図 17. RuO₂ 膜の光学顕微鏡写真

Fig. 17. OM image of RuO₂ film after printing.

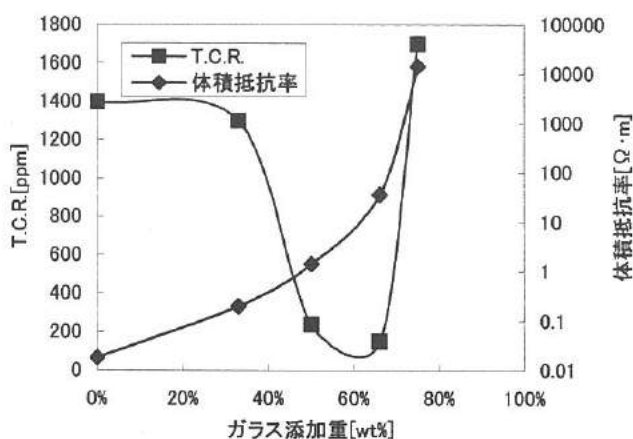


図 18. RuO₂ 膜の電気特性

Fig. 18. Electric properties of RuO₂ films.

図 18 に作製した RuO₂ 膜の電気特性結果を示す。RuO₂ 単体のインクにガラスを添加する事で、T. C. R. が改善され、ガラス粉末重量比 66% の時、T. C. R. が ±150ppm、体積抵抗率は 36 Ω・cm が得られた。また、体積抵抗率は大きくなった。ガラスなしの膜は、ピンセットなどで触るとすぐに剥離したのに対し、ガラス入りでは、容易に剥離せず、密着強度も向上した。ガラス添加量等のより詳細な検討によって、更なる特性の向上が期待できる。

4. 結 言

誘電体材料として BaTiO₃ を用いたインクを作製し、また、抵抗体材料として RuO₂ を用いたインクを作製し、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、RuO₂ 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 BaTiO₃ 粉末を分散させた水系インクの出吐方法について、沈降安定性、パターンニング性、ヘッドからの吐出性について検討を行った結果、BaTiO₃ 粉末 20wt%、純水、ポリエチレングリコール、メタノール、ポリカルボン酸アンモニウム系分散剤からなるインクを超音波にて分散させる事が良好であると分かった。
- ② RuO₂ 粉末を分散させた水系インクの出吐方法については、BaTiO₃ インクと同様な出吐方法であるが、RuO₂ の沈降が見られる為、更に回転数 550rpm で 10 分遊星ミルにかけ分散させた。また、RuO₂ 濃度は 10wt% とした。
- ③ ヘッドの駆動電圧別インク飛翔形状、塗布状態について検討した結果、55V のヘッド駆動電圧が良好である事が分かった。
- ④ 作製した BaTiO₃ インク、RuO₂ インクはパターン描画が可能である事を確認した。
- ⑤ 作製した膜について、電気特性を確認した。

BaTiO₃ 膜では、周波数 1kHz~1MHz にて、比誘電率 ϵ_r が約 2400、 $\tan \delta$ は、0.037 であった。一般的な BaTiO₃ パルクの値とあまり変わらず、インクジェットプリンティング法により、作製した BaTiO₃ インクにて、一般的なコンデンサとしての電気特性が得られる事が分かった。

RuO₂ 膜では、RuO₂ にガラスを添加したインクで、T. C. R. が改善された。また、ガラスの添加により、密着強度も向上した。T. C. R. が ±150ppm、体積抵抗率は 36 Ω・cm が得られた。

文 献

- (1) 関 俊一, 宮下 悟: 応用物理, 第 70 巻, 第 1 号 (2001) 70
- (2) 高橋恭介 他, 「インクジェットプリンターの応用と材料」シーエムシー出版
- (3) 村田 和広: Material Stage, 2 (8), (2002) 23
- (4) 小岩井孝二 他: MES 2005, p. 245

VII. 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、高林 外広、本保 栄治、山崎 茂一、谷野 克巳

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

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.

In this study, we fabricated DSC using the columnar TiO₂ electrode deposited by the reactive sputtering method. Furthermore, we try to establish the assembly technique. The results are as follows.

1. For the encapsulation of the electrolytic solution, welding, resin for DSC and both sides tape are effective.
2. It is a simple and sure method that the injection of the electrolytic solution uses the syringe.
3. The power collection efficiency is improved by making the Pt comb-electrode.
4. The charge to portable telephone is confirmed under the solar light, when the large module is fabricated with 24 cells .

1. 結 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。太陽電池が普及し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、一般商用電力に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、光電変換効率は低くシリコン太陽電池にはまだ及ばない。M.Grätzelらは10%を報告しているが^{(3)~(5)}、実際のセルを作製すると10%にははるかに及ばない。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TiO₂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、TiO₂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TiO₂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。このことから反応性スパッタリング法を用いることで、大面積でフレキシブルを持ち、さらに高い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を目的とし、昨年度より研究を行ってきた。昨年度はFTO(フッ素ドーパ酸化スズ)膜およびITO(スズドーパ酸化インジウム)膜付きガラス基板を用いて、TiO₂膜厚および色素吸着時間の最適化を図り、電極面積10mm²において光電変換効率2.9%が得られた。

本年度は、大面積(100mm²)セルの試作を行うことで、大型化に伴う問題点の洗い出しおよび組み立てのための要素技術を開発する。さらに、軽量化およびフレキシブル化のため、ITO膜付PET(ポリエチレンテレフタレート)基板

を用い、これを用いたモジュールを組み立て、携帯電話の充電器を試作することを目的とした。

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TiO₂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。

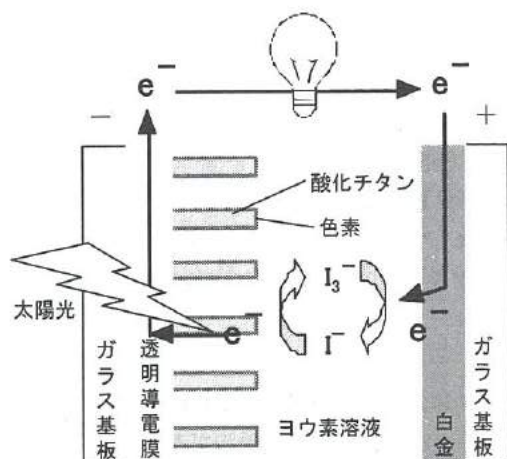


図1 色素増感太陽電池の構造

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

3. 実験方法

図2に樹脂基板を用いた大型色素増感太陽電池の作製フローを示す。

< 3. 1 > 基板の切り出し

基板にはITO(スズドープ酸化インジウム)膜付きPETフィルム(株式会社トービ製 OTEC 110B-N125N幅250mm)のシートロールから、100mm□を切り出した。なお、この表面抵抗は10Ω/□である。

< 3. 2 > 基板洗浄

TiO₂膜とITO膜との密着性を向上させるため、基板をアルコールにより十分に洗浄した。

< 3. 3 > 反応性スパッタリングによるカソードの成膜

TiO₂の成膜は、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)により行った。この装置のチャンパー内には、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

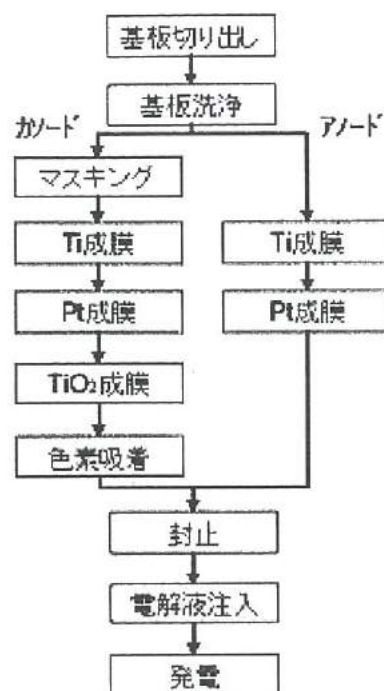


図2 大型色素増感太陽電池作製フローチャート

Fig2. Process flow for large DSC.

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。成膜中に、スパッタリング粒子や反跳粒子の衝突による基板の上昇が起こるが、この条件では基板温度は100℃以下であり、PET基板の劣化は起こらなかった。成膜速度は120nm/hrで、膜厚はスパッタリング時間により調整した。

< 3. 4 > カソードの下部電極およびアノードの成膜

カソードの下部電極およびアノードに用いた金属膜の作製には、DC/RFマグネトロンスパッタ装置(ULVAC SH-250)を用いた。

カソードは基板側からITO膜上にTi(膜厚5nm)、Pt(膜

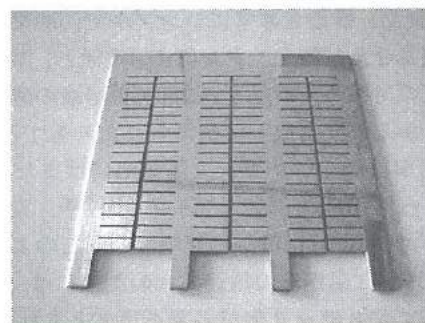


図3 櫛型白金パターン用マスク

Fig.3 Photograph of a mask for Pt sputtering.

厚 100nm)、TiO₂ (膜厚 1.5 μm) の 3 層構造とした。Pt は電解液であるヨウ素に対する耐食性に優れており、集電効果を高めるために用いた。Ti は PET 上の ITO 膜と Pt との密着性向上のために用いた。Pt 電極のパターンは、0.5mm 厚のステンレス板をワイヤーカット放電加工機により切り出し、これを PET 基板上に被せて Pt の成膜を行った(図 3)。アノードは ITO 膜上に Ti (膜厚 5nm)、Pt (膜厚 100nm) の順に成膜した。

< 3. 5 > 色素の吸着

TiO₂ 膜の表面に色素を吸着させる前に、十分な紫外線照射を行った。これは TiO₂ の光触媒性能による自己洗浄を目的としたものである。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、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 色素溶液として用いた。Ru 色素溶液に所定の時間、基板を浸漬させて、Ru 色素を TiO₂ 表面へ吸着させた。昨年の研究結果では浸漬時間が 6hr の時、最も高い光電変換効率を示したことから 6hr とした。6h 経過後は、アルコール中に基板ごと 12hr 以上浸して余分な色素を除去した。

< 3. 6 > セルの封止と電解液注入

セルの封止と電解液注入については後ほど詳細に述べる。

< 3. 7 > 光電変換効率の測定

作製した太陽電池セルの評価として光電変換効率測定を行った。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。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。また、照射面積が 1 cm² となるようにマスキングを行い、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。

4. 実験結果

< 4. 1 > シール方法

アノードとカソードのシール方法は DSC を組み立てる上で極めて重要である。DSC が実用化に至らない原因の一つとして、長期使用による液漏れの発生が挙げられる。このため、シール方法やシール材の開発とともに、液漏れのない固体電解質の開発も急務となっている。

シール材に求められる性能としては、大きく分けて密着力、耐薬品 (ヨウ素) 性および耐久性の 3 点である。今回の実験で使用したシール材は、一般的な二液硬化性エポキシ樹脂、ホットメルト型シール剤 (11X・128 TheeBond 社製 キュア

温度 100°C) および両面テープ (NITTO No.5015) の 3 種類を評価した。

ガラス基板における評価結果を表 1 に示す。エポキシ樹脂は入手しやすく、コスト面でも安価であるが、電解液であるヨウ素溶液と反応し、数日で液漏れが発生してしまった。ホットメルト型シール剤は、耐薬品性に非常に優れており、ガラスとの接着性にも優れている。両面テープは、初期の接着力は優れているが、電解液注入後は剥がれてしまった。以上の結果から、ガラス基板にはホットメルト型シール剤が適している。

表 1 ガラス基板におけるシール材比較評価結果

Table1 Test results of seal material (glass substrate)

	接着力	耐薬品	耐久性	コスト	入手
エポキシ樹脂	○	×	×	○	○
ホットメルト型シール材	○	○	○	—	△
両面テープ	△	×	—	○	○

表 2 PET 基板におけるシール材比較評価結果

Table1 Test results of seal material (PET substrate)

	接着力	耐薬品	耐久性	コスト	入手
エポキシ樹脂	△	×	×	○	○
ホットメルト型シール材	△	○	×	—	△
両面テープ	○	×	—	○	○
ホットメルト型シール材(内側)+ 両面テープ (外側)	○	○	○	—	△
溶着	○	○	○	○	○

次に、PET 基板における結果を表 2 に示す。ホットメルト型シール剤は、PET 基板との密着力が小さく、封止後すぐに剥がれてしまった。両面テープを実験したところ初期密着は良いものの、電解液注入後は液漏れが発生した。

次に、接着剤に代わる封止技術として溶着を検討した。溶着は接着剤などを用いず、PET 素材を溶かして接着するため、密着性、耐薬品性、耐久性に優れている手法である。今回用いた溶着装置は、溶着幅が約 5 mm である。ITO が付いている部分では溶着できないため、エッチングによって PET 上の ITO を除去した後、溶着した。ITO の除去に用いたエッチング液は HCl:HNO₃:H₂O=1:0.08:1 (体積比) の王水系混合液であり、エッチング時間は 60 秒間とした。エッ

チングが不要な部分はカプトンテープによりマスキングした。Pt 電極部分も溶着できないため、その部分はホットメルト型シール剤を用いたが、密着力が不足しているため、ホットメルト型シール剤の外側を両面テープで補強することにした。電解液を注入したところ、溶着部からの液漏れはがなく確実に封止された。Pt 電極部もホットメルト型シール剤および両面テープによって電解液が封止された。また、試作したセルに繰り返し変形を加えたところ液漏れはなかった。以上の結果から、PET 基板セルの封止には、溶着と（両面テープ+ホットメルト型シール剤）とを併用することにした。

< 4. 2 > 電解液の注入方法

ガラス基板への電解液注入は、注入部（5mm 幅）以外を封止した後、注射器を用いた。注入後、注入部はエポキシ樹脂により封止した。しかし、この部分から電解液の漏れおよび蒸発が発生した。

PET 基板では、予めアノード側の基板に針で微小な穴を開けておき、4 辺を封止した後、その穴から注射針（ステンレス製 0.35 mm φ）によって電解液を注入した。なお、注入した後の穴は液漏れのないようカプトンテープで塞いだ。

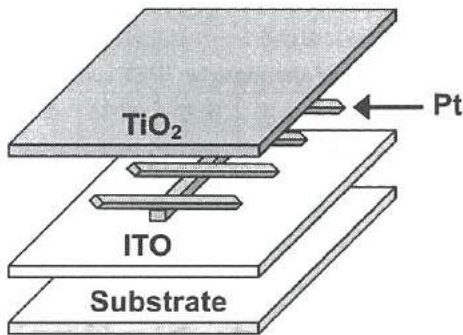


図 4 櫛形電極カソードの概略図

Fig.4 Schematic representation of cathode.

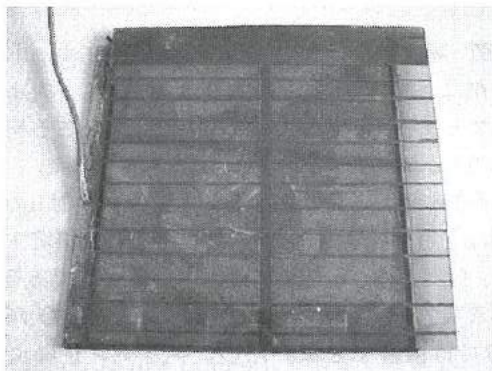


図 5 櫛型電極の DSC(ガラス基板)

Fig.5 Photograph of a comb-electrode DSC(glass).

< 4. 3 > カソードの検討

3.3 で述べたようにカソードは基板上的 ITO 膜の上に Ti、Pt、TiO₂ の順に成膜した。Ti は密着性向上、Pt は集電効果の向上を目的としたものである。ここでは、より高い光電変換効率を得るため、集電用電極パターン設計を行った。

まず始めに図 4 に示すような構成でセルを作製した（櫛型電極セル）。電極幅は、中央部が 1mm、櫛部が 0.5mm である。実際に作製したガラスセルを図 5 に示す。また、屋外において、DC マイクロモータ（FAULHABER 社製 1219N 015G：定格電圧 15V、端子間抵抗 131Ω、最大出力 0.41W、最大効率 70%）の動作確認したところ、晴天時では動作したが、曇天下では動作しなかった。これはセルの起電力（開放電圧）は、晴天時は 0.5V 以上得られたものの、曇天時には 0.3V 以下に降下したためである。そこで、曇天時にも高い電圧を得るため、セルを分割し、取り出し電圧を高めることを試みた。

図 6 に 3 分割カソードの概略図を示す。これは、同一基板上でセルを 3 分割し、これを直列に繋ぐことによって、取り出し電圧の向上を図ったものである。図 7 に実際に作製したセルを示す。3 分割セルと櫛型電極セルを同じ条件下（曇天

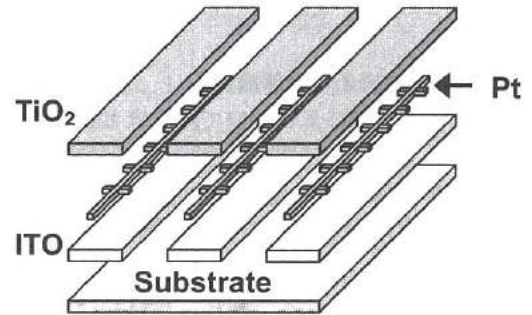


図 6 改良したカソードの概略図

Fig.6 Schematic representation of improved cathode.

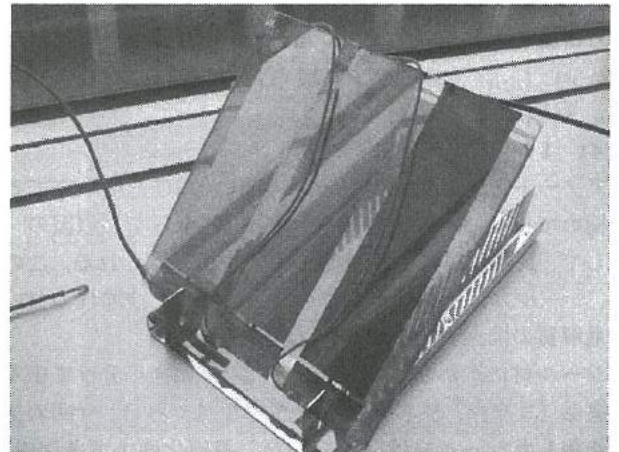


図 7 3 分割セルと電線(アノード側)

Fig.7 3-division DSC and wires (anode side).

下)でDCマイクロモータに繋ぎ、動作確認を行ったところ、楕型セルでは動作しなかったが、3分割セルは動作を確認できた。このことから、3分割セルは電圧降下の改善に対して効果があることが分かった。なお、晴天下における開放電圧は、楕型電極セルは0.5V、3分割セルはその3倍の1.5Vであった。

＜4.4＞コードレス化の検討

4.3において、同一基板上でセルを分割し、これを直列に配線することで直射日光下において開放電圧1.5Vが得られた。しかし、このセルは電極間を繋ぐためのコードが必要となるため、実使用時の障害となる。

このため、セル内の電極パターンを改良し、1.5V用コードレスセルを設計した(図8)。これは、両端のセルと中心のセルとの向きを逆にし、アノード側のPt電極の一部を隣のセルにかかるとすることで、3つのセルを直列化したものである。実際にこれを組み立てたところ、直射日光下において短絡電流が1mA以下となった。これは、セル電極同士の接触抵抗が大きいため、電流値が小さくなったものと考えられる。接触抵抗を下げるために、金属箔等の挿入を試みたが、電解液漏れの原因となった。

このことから、一つのセル内でセルを分割することは内部抵抗の上昇につながり、また液漏れの原因をとまなることから、大面積モジュールの組み立てには、より簡単な構造の楕形セル(単セル)を組み合わせることにした。

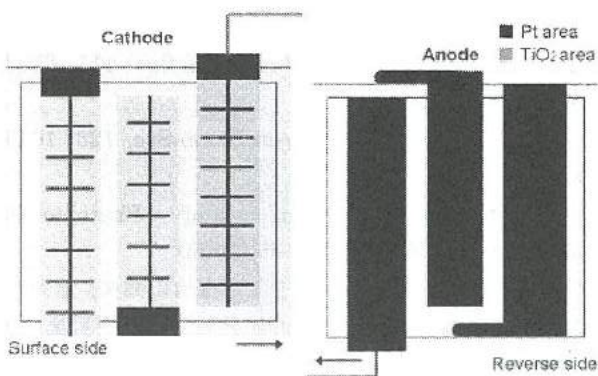


図8 コードレスセルの概略図

Fig.8 Schematic representation of DSC without line.

5. 大型モジュールの作製

最後に、プラスチックセルを用いた携帯電話充電器の試作を行った。携帯電話の充電には3.7V程度は必要であるため、複数のセルを直列に接続して対応することにした。また、コードレス分割セルは、短絡電流値が極めて低いことから、楕形セルを複数、直列・並列に接続して大型モジュールを製

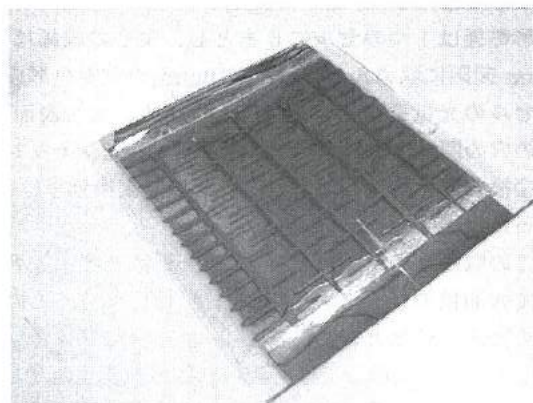


図9 最終仕様のDSC(PET)

Fig.9 Photograph of final type of DSC(PET).

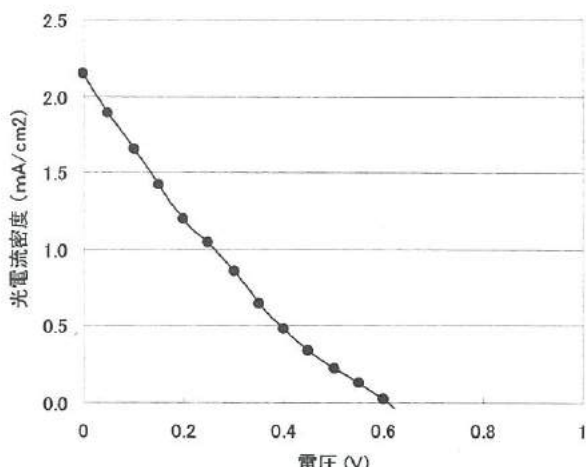


図10 PET基板セルのI-V特性図

Fig.10 Relationship between voltage and current density

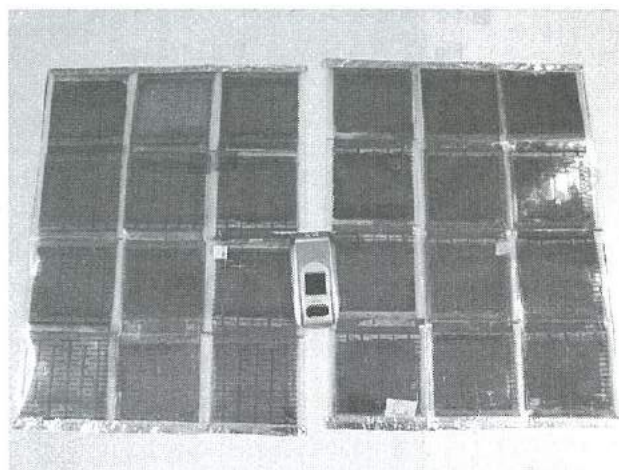


図11 直列に4枚、並列に3枚繋げたDSC

Fig.11 DSC module for Portable telephone battery charger.

作することにした。図9に、PETフィルム楕形セルを示す。楕形電極は1つのセルに5本とし、中心の線幅は1mmで5mm間隔に幅0.5mm、長さ10mmの電極を形成した。このセルの光電変換効率を測定するため、セル表面を10mm口の穴の開いたマスクにより覆い、太陽光シミュレーターで光変換効率を測定したところ、その光変換効率は約0.4%であった(図10)。

この楕形セルを24枚作製し、直列に4枚、並列に3枚繋げて大面積モジュールを作製した(図11)。このセルを大きく変形させたところ(図12)、十分なフレキシブル性を有しており、変形した後も液漏れ等は確認されていない。また、セル1枚の重量は4.5gと、ガラス基板を用いたセルの重量の1/10程度に軽量化できた。セル間の接続部にはアルミ箔をインサートし、セロハンテープによって固定した。このモジュールを太陽光充電器(バイオレットソーラーギア:(株)太陽工房)に接続し、直射日光下に設置したところ、携帯電話への充電を確認した。

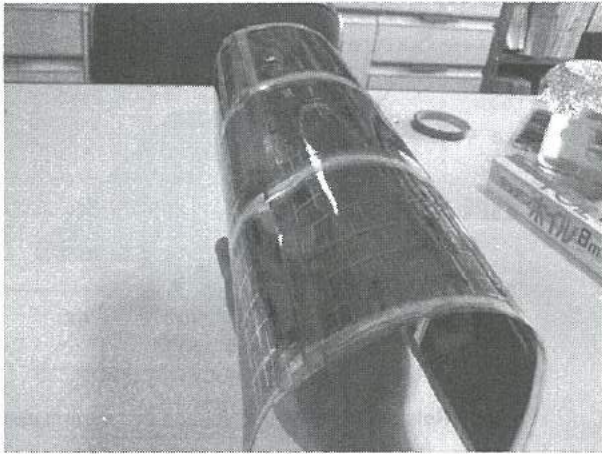


図12 DSCモジュールのフレキシブル性
Fig.12 Flexibility of DSC module

6. 結 言

本研究では、ガラスおよびPET基板上に反応性スパッタリング法により柱状酸化チタン電極を作製し、これを用いた大型の色素増感太陽電池のアッセンブル技術について検討した。その結果を以下にまとめる。

(1) 封止

PET基板の封止には溶着とDSC用シール材を併用するのが最適であった。DSC用シール材を使用する際には、両面テープで補強することによって耐久性が大きく向上することがわかった。

(2) 電解液の注入方法

電解液の注入は予め基板に微小な穴を空けておき、全ての封止が完了した後に注射器で行うのが最も簡単で確実な方法であった。

(3) カソードの構成

光電変換効率向上のために、カソード構成の検討を重ねた。その結果、Ptパターンを楕型にすることによって集電効果が向上し、さらに、同一基板上でセルを3分割することによって電圧を約3倍まで上げることができた。しかし、分割セルの場合、電極での接触抵抗が大きいため、電流値が大幅に減少した。

(4) フレキシビリティ

PET基板で作製したDSCに大きな変形を加えたところ、液漏れ等の破損は見られなかった。

(5) 携帯電話の充電

楕形セルを24枚組み合わせ、大面積モジュールを作製したところ、太陽光下において携帯電話への充電を確認した。

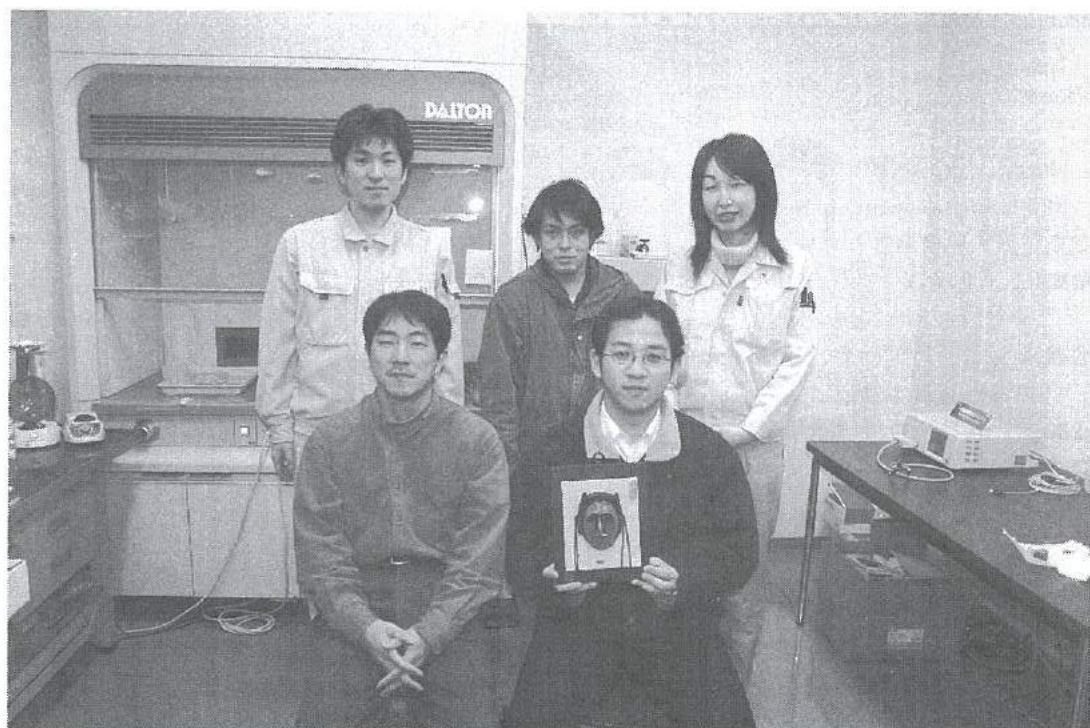
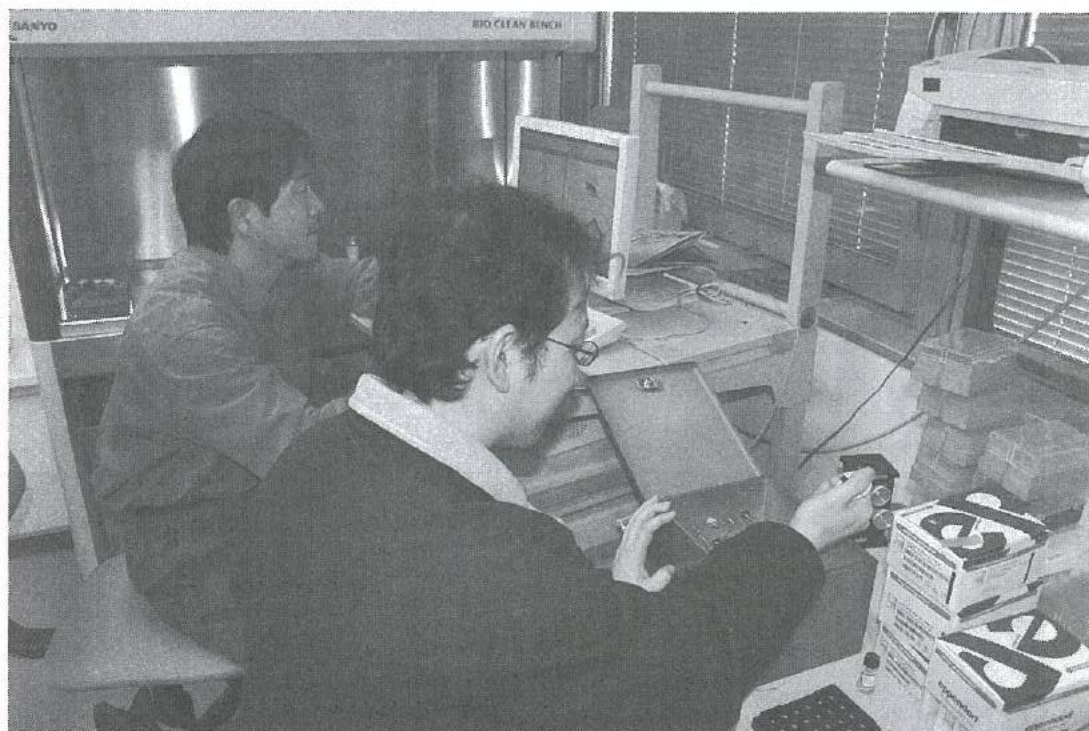
参考文献

- (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) 廣田和也, 平成16年度若い研究者を育てる会研究論文集, 1-6

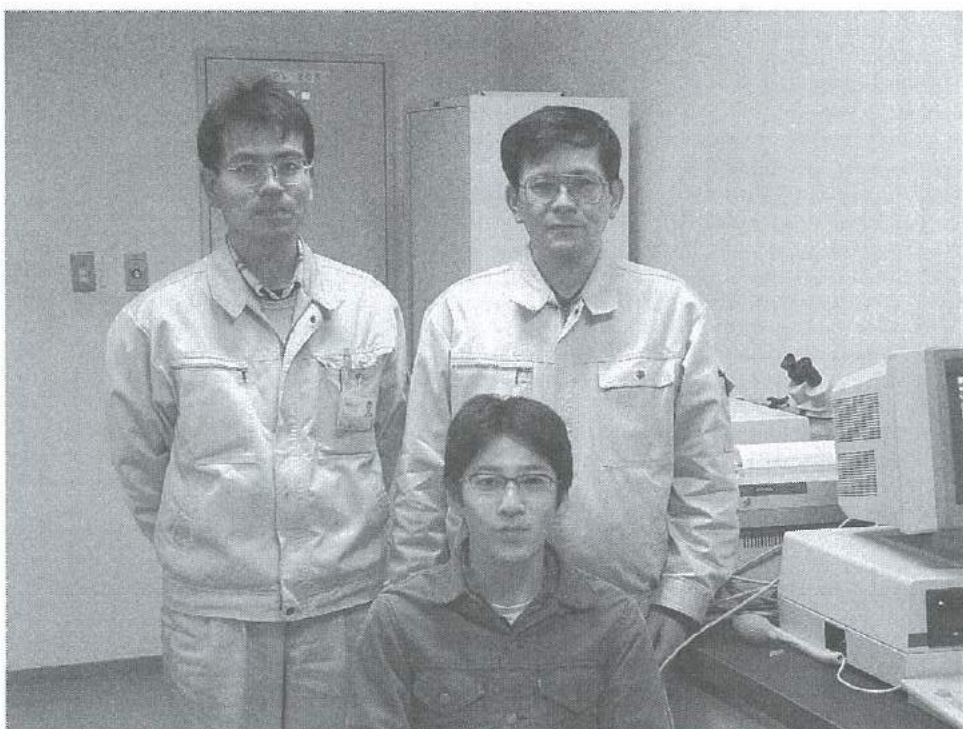
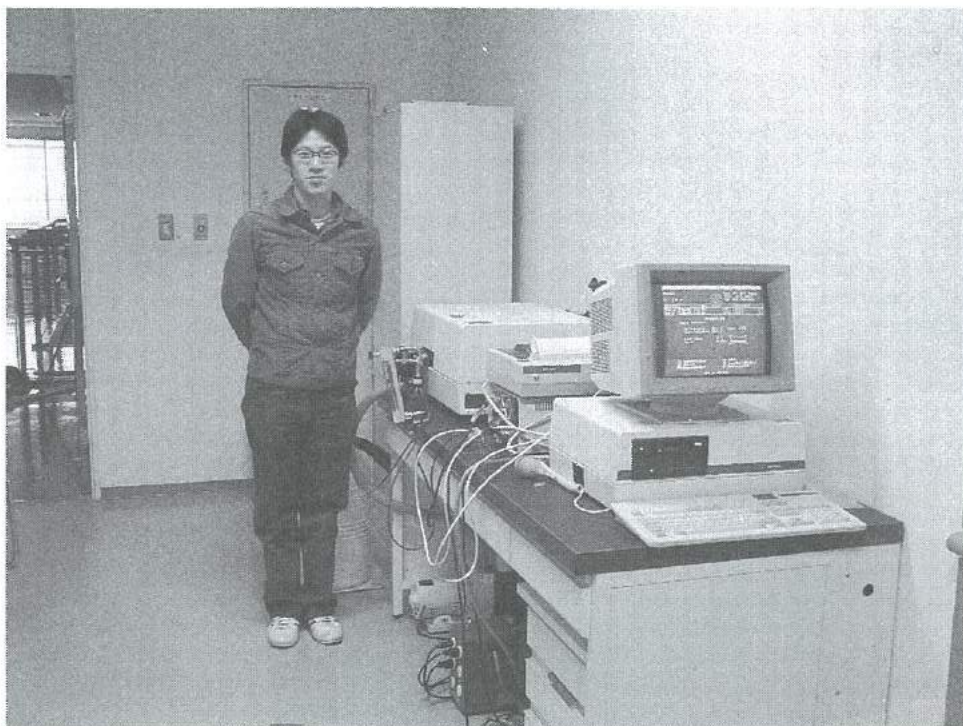
「小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発」グループの研究活動風景



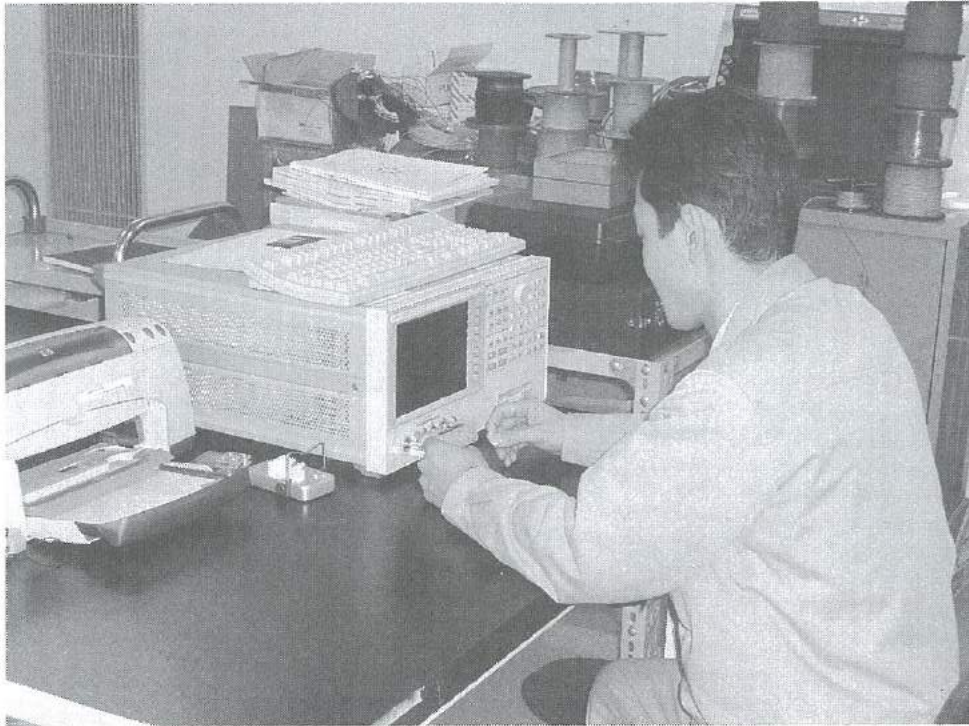
「交流法を用いたバイオセンサの開発」グループの研究活動風景



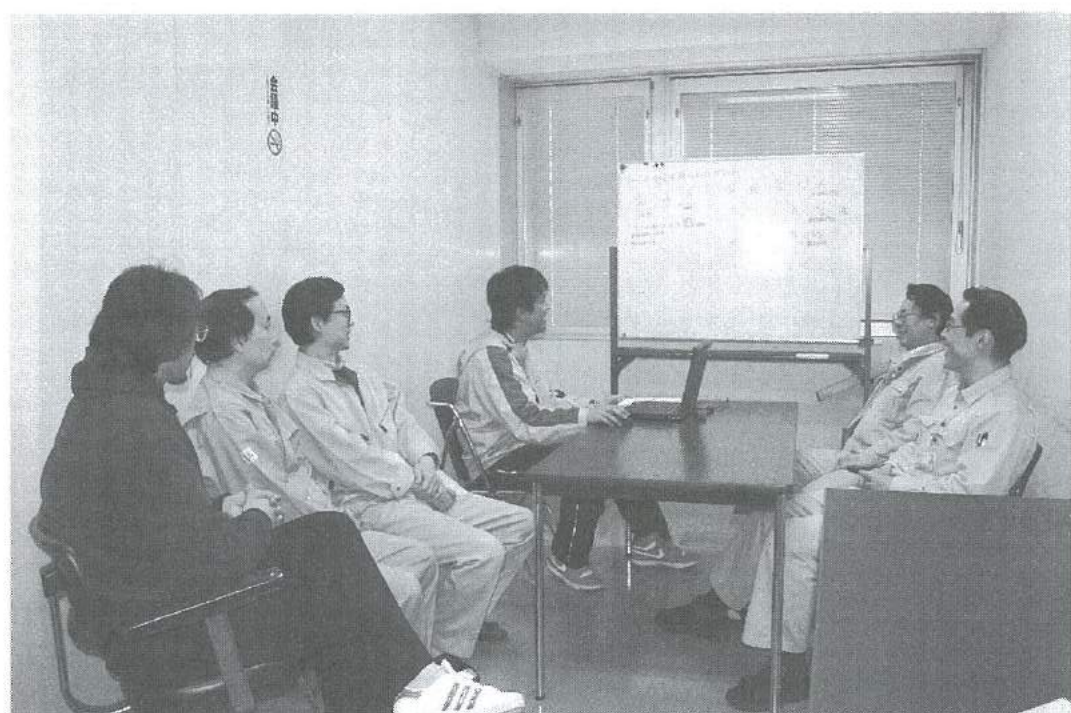
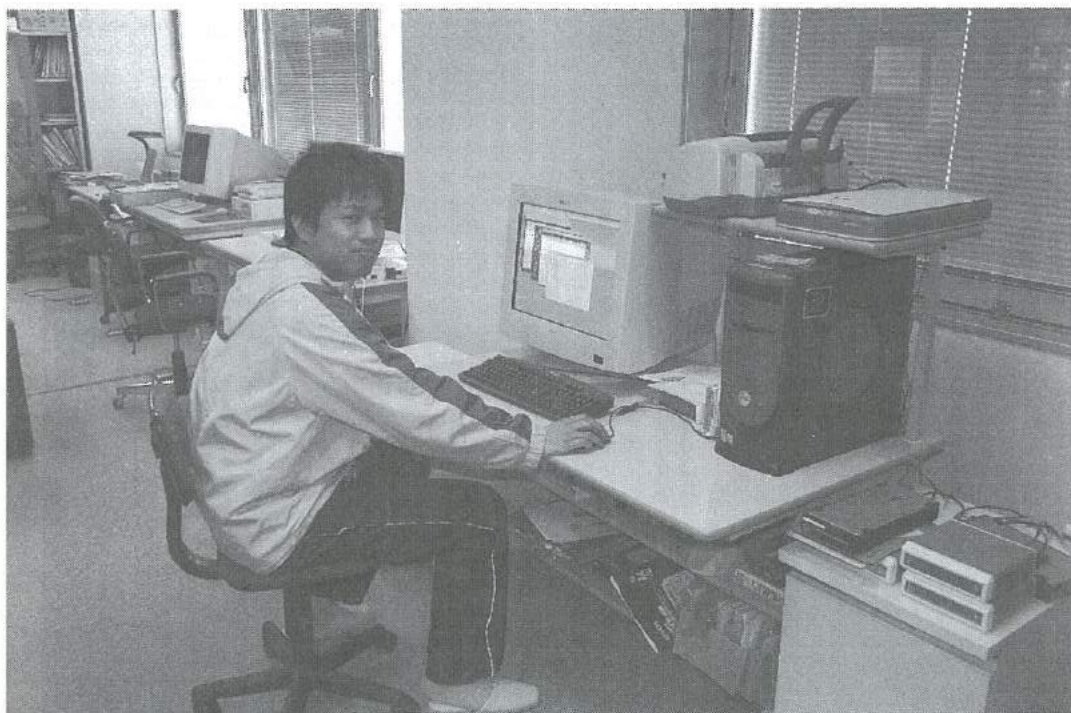
「薄膜超低温特性抵抗器の開発」グループの研究活動風景



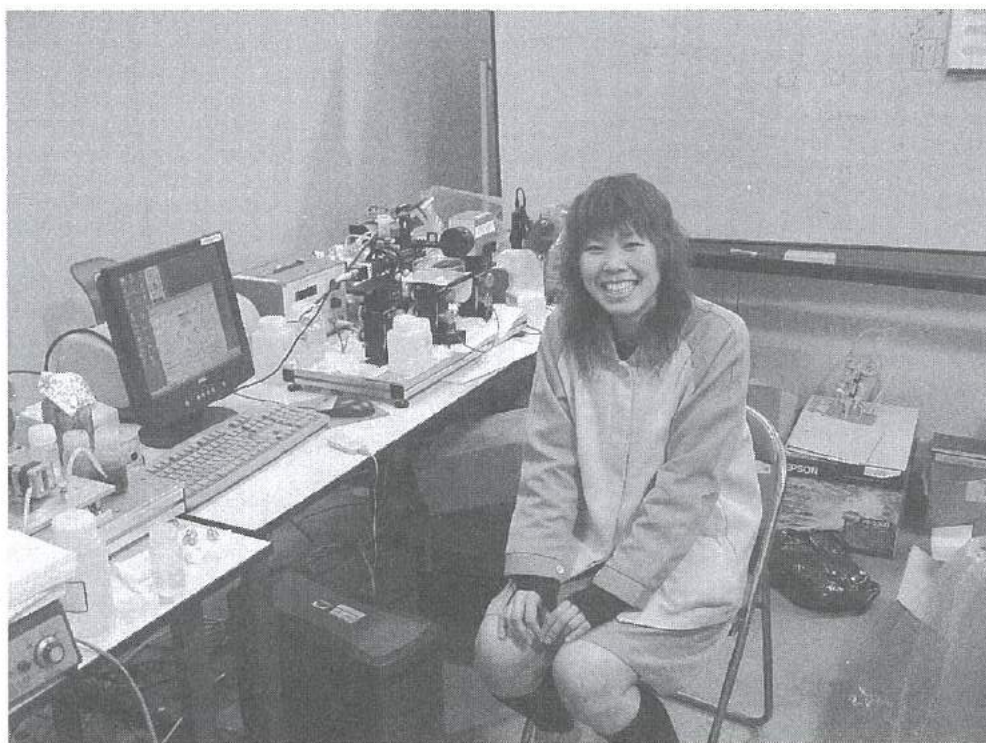
「圧電材料による起電力素子の研究」グループの研究活動風景



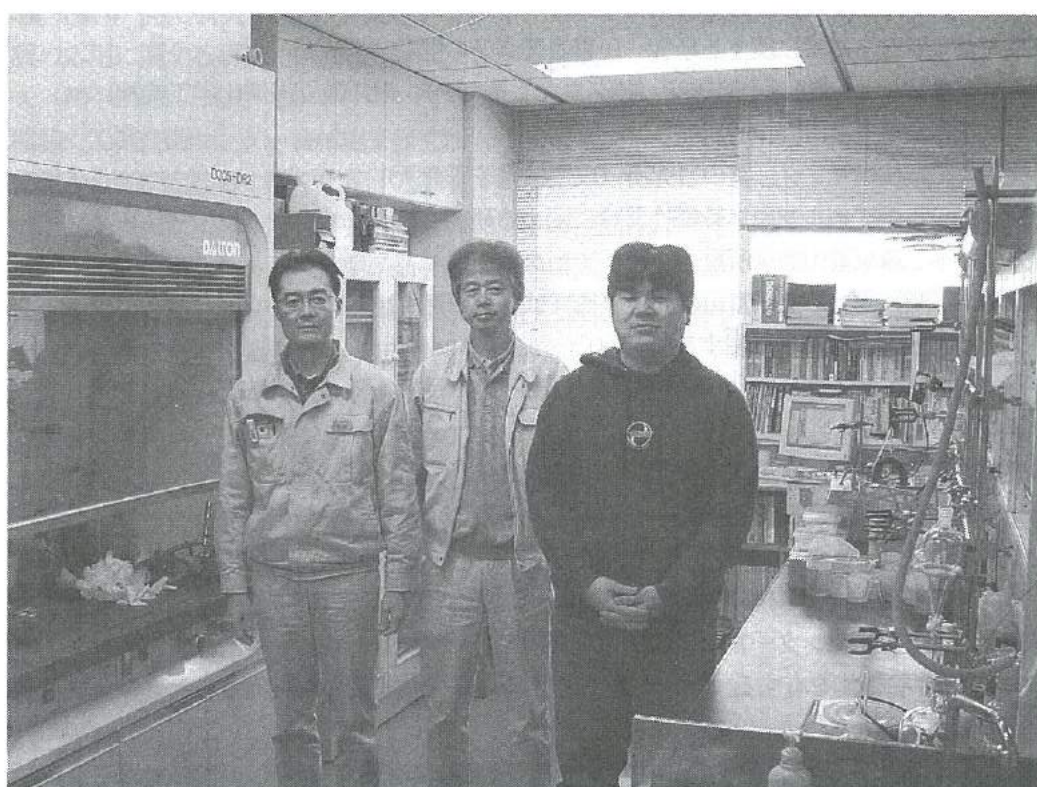
「高摩擦係数材料の研究」グループの研究活動風景



「インクジェット技術の応用研究」グループの研究活動風景



「大型色素増感太陽電池の開発」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

- 19年間の研究テーマ数：122テーマ（昭和62年度～平成17年度）
- 参加研究員延べ人数：261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（株タカギセイコー）、田上輝次（東洋化工株）、長柄 勝（長柄鉄工株）
◎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（北陸電気工業株）、加藤昌憲（日本鋼管株）、滝川義弘（燐化学工業株）
堀田 孝章（立山科学工業株）
◎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（タカノギケン株）、茨木正則（北日本電子株）、西田信孝（株タカギセイコー）
山田俊一（エルコー株、現コーセル株）
◎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（タカノギケン株）、茨木正則（北日本電子株）
窪池義文（エルコー株、現コーセル株）、滝脇優治（株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（タカノギケン株）、小町秀彦（株タカギセイコー）、滝川義弘（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（株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・ファイバー複合材バネに関する研究
池田秀男（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（北陸電気工業株）、水谷里志（立山電化工業株）、山田義昭（東洋化工株）
宮沢進一（吉田工業株、現YKK株黒部工場）、山本直樹（NKK（日本鋼管株）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（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

☆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（立山科学工業株）
◎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
桜栄和則（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. 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（株タナカエンジニアリング）、西浦慎一（株タカノギケン）、山本達生（エルコ株、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
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（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
5. 薄膜微細加工技術の研究
鈴木俊裕（エルコー株、現コーセル株）、竹端精己（株不二越）
◎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（北日本電子株）、島野英明（株インテック）
◎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（立山科学工業株）
◎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（コーセル株）、新谷哲也（北陸電気工業株）、吉井靖岳（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. 薄膜微細加工技術の研究—トランスの試作
伊勢寿夫（コーセル株）、戸田雅規（株不二越）
◎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株）
◎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株）、長峰浩幸（株タカギセイコー）、本堂 裕（株斎藤製作所）
◎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（北日本電子株）、島野英明（株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㈱）

◎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㈱）、森田智之（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. 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㈱）、後藤 肇（コーセル㈱）、佐々木啓充（㈱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（㈱タカギセイコー）、堀田正人（東洋化工㈱）

◎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㈱）、山口 睦（燐化学工業㈱）

◎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㈱）、中村和禎（㈱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㈱）

◎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（㈱タカギセイコー）、寺本正夫・杉谷 健（コーセル㈱）

中村厚平（エヌアイシ・オートテック㈱）、松田英雄（㈱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㈱）、田村雅英（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

3. リン酸エッチング液の基礎研究

山口 睦（燐化学工業㈱）

◎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㈱）、福本 滋（北陸電気工業㈱）、三松克次（㈱タカギセイコー）

山下慎也（㈱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㈱）、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. 電子回路用ウエ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 (中越合金鋳工株)、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(株斎藤製作所)

◎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、JST

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(株斎藤製作所)、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（コーセル㈱）、碓井洋平（立山科学工業㈱）、深沢正樹（立山マシン㈱）
宝泉重徳（東洋化工㈱）
◎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㈱）
◎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㈱）、石見雅美（㈱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㈱）
◎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. 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㈱）
◎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㈱）
◎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

☆平成17年度（第19回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、10名）

1. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発（2）
小杉京平（コーセル㈱）、太田光則（㈱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
2. 交流法を用いたバイオセンサの開発（2）
上谷聡史（コーセル㈱）、深沢正樹（立山マシン㈱）、中田守人（東洋化工㈱）
◎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. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発（Ⅲ）
津幡 健（北陸電気工業㈱）
◎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
4. 圧電材料による起電力素子の研究
猪田明宏（立山科学工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所
5. 高摩擦係数材料の研究（Ⅳ）
山下剛史（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・生活工学研究所中央研究所
6. インクジェット技術の応用研究
田中裕美（立山科学工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所
7. 大型色素増感太陽電池の開発（2）
廣田和也（㈱タカギセイコー）
◎指導機関：工業技術センター中央研究所

会 員 企 業

平成18年3月17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	斉藤 恵三	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	立山マシン(株)	宮野 兼美	能島 信行	076-445-6714
11	田中精密工業(株)	田中 一郎	河本 通郎	076-451-5600
12	東洋化工(株)	中田 守人	村井 文雄	076-475-2125
13	長柄鉄工(株)	長柄 勝	長柄 勝	0766-22-3170
14	北陸電気工業(株)	野村 正也	山本 肇	076-467-3768
15	磷化学工業(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	工業技術センター中央研究所	評価技術課長	工学博士	0766-21-2121
古 田 勲	富山大学医学部	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～平成16年度)
- 8代会長 水口昭一郎 (平成17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 ((財)富山県新世紀産業機構産学官連携推進センター長)
- 龍山 智榮 (富山大学理事・副学長)
- 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、富山大学理事)
- 宮本 孝 ((財) 富山県新世紀産業機構専務理事)
- 米田 政明 (富山大学工学部長)

(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18年3月17日
印 刷 所	富山スガキ株式会社

*無断転載を禁ずる。非 売 品。