

平成 18 年 度

(第 20 回)

若い研究者を育てる会研究発表会

研究論文集

平成19年3月20日 (火)

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県内の産学官関係者が協力し、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20年になりました。今年1月には、これを記念した20周年記念講演会も開催しております。

これまでの研究テーマ数は131件、企業から参加した若手技術者は延べ272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、その結果を発表して参りました。また、その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。とりわけ「モノづくり」産業集積地である富山県にとりましても、さらなる技術革新が求められ、その中核となる技術者の育成が大変重要な課題だと感じております。このような中、20周年を期に「若い研究者を育てる会」の目的を再認識すると共に、この会がこれらの一助となり、また、明日を担う優秀な技術者を多く輩出し、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御願い申し上げます。



研究の概要

本書は、『若い研究者を育てる会』に参加する企業（会員企業数14社）の研究者が9つの研究課題とグループを定め、平成18年5月から富山県工業技術センターにおいて、9グループ（9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、9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9テーマの研究概要を論文集掲載順に述べる。

富山大学工学部 工学博士 丹保 豊和

①「ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサへの応用研究」の研究グループ（参加企業1社）では、近年関心の高いガスセンサの低コスト化と高性能化を目指し、ゾルゲル法での膜作製とナノポーラス構造の導入を検討している。本年はその基礎研究として、(1) 代表的なセンサ材料である酸化錫 (SnO_2) をゾルゲル法で作製し、(2) ドーパントとして SbCl_5 を混入して抵抗値を制御し、(3) デバイス化し、(4) 一酸化炭素 (CO) に対する感度を測定した。また、(5) 膜厚による感度の測定も行った。これらを検討した結果、課題として SbCl_5 を混入による感度の低下や膜厚が厚すぎると感度が低下するなどが挙げられた。ただし、本研究によってゾルゲル法を採用することで低コストへの道が開かれることが確認できた。次にこの低コスト薄膜にナノポーラス構造導入をすることによって、表面積の増加やセンサ感度の増加を調査し、デバイス化を検討する。



富山県工業技術センター中央研究所 工学博士 二口 友昭

②「高温耐熱型サーミスタの開発」の研究グループ（参加企業1社）では、Y系ペロブスカイト構造を用いた組成にてバルクサーミスタおよびビードサーミスタの作製を行った。その結果、(1) YCrO_3 ペロブスカイトのCrの一部をMnに置換することで焼結性、密度が大きく向上し、(2) YCrO_3 のYの一部をCaに置換することで抵抗値が大きく低下した。(3) YCrO_3 の一部をMn、Caに同時置換することで25～1000℃まで抵抗値、B定数ともに良好な特性を得ることができた。そして(4) 粘度を調整したペーストにより安定したディスプレイ塗布を行うことができ、ビードサーミスタが作製できた。さらに(5) 保護ガラスをディップ法にて形成し、焼成条件を最適化することで、ビード表面のガラス封止を行うことができ、(6) ガラス封止後において、耐熱温度800℃で100hまで抵抗値変化率が±2%以内であったこと、などの結果を得た。



③「インクジェット法による電子回路パターンの作製」の研究グループ（参加企業1社）では、インクジェット法を利用した銅配線パターン形成として、Pd含有活性化インクをインクジェット印刷し、活性化部分に無電解銅めっきにてパターン形成する方法を検討した。その結果、(1) PEG系インクを使用し、市販のインクジェット用PETフィルムに銅パターン形成することができる(2) EG系インクを使用し、表面改質、加熱印刷、DMAB処理を行うことで、ポリイミドフィルムへ銅パターン形成することができる(3) ポリイミドの表面改質は、KOH処理により親水性が向上し、KOH濃度5 mol/l液による処理が最適である。(4) DMAB処理により、Pdが還元され、めっきが付き易くなる(5) ポリイミドフィルムへの銅パターン形成では、液温75℃、めっき時間15 min以上で良好な銅パターンを得ることができ、膜特性を変えずに、簡単にパターンを変更することができる、などの結果を得た。

③「低域UHF帯用小型指向性アンテナの開発」の研究グループ（参加企業1社）では、低域UHF帯における小型の単方向指向性アンテナを開発することを目的に、高誘電率基板を用いたパッチアンテナについて検討した。その結果、(1) パッチアンテナの放射面の大きさと共振周波数についてFDTD解析し、この結果に基づいてアンテナを試作したところ、推定結果とほぼ一致した、(2) 地板面の大きさを200×200 mmから365×400 mmに大きくすると、主偏波面においてアンテナ利得が最大で2dB、FB比が最大で8dB向上した、などの成果を得た。なお、パッチアンテナの指向性を示す前後比を改善するための最適な地板の大きさや広帯域化を図るためのアンテナ構造の検討などが今後の課題として残った。



⑤「小径穴仕上げ加工」の研究グループ（参加企業1社）では、小径穴のエッジ仕上げと穴内面の研磨を行う方法として、油に砥粒を懸濁させた研磨液を小径穴内部に流しながら強力な超音波を付加させる加工法を考案し、その性能評価を行った。その結果、(1) 油に砥粒を懸濁させた研磨液を小径穴内部に流しながら強力超音波を付加させることで、小径穴のエッジ仕上げと穴内面の研磨を行うことが可能となった、(2) スラリーを両側から交互に流すことで高効率な仕上げが可能となった、(3) 低粘度の油を用いることで加工能率は上がったが、粘度が低くなりすぎると砥粒の沈降が速くなり、加工が難しくなった、などの成果を得た。

④「機械部品の洗浄に関する研究」の研究グループ（参加企業1社）では、機械部品の洗浄に必要とされる乾燥性能向上を目指し、洗浄室と乾燥室とを一体化した簡易な流れモデルを用い、流れを可視化することによって、種々の設計条件についてそれらの影響度を評価し、設計条件決定の指針を得た。その結果、(1)単一穴ノズルは、複数穴ノズルよりも流れの干渉が少なく、上面の乾燥能力が高いこと、(2)被洗浄物の上面間隔が狭い場合は、側面で水滴流速が速くなり乾燥能力が高いこと、(3)上面の乾燥能力については、ノズル穴面積が大きい場合、中心部に滞留ができるものの乾燥可能面積は広くなる、他方ノズル穴面積が小さい場合、中央部は乾燥できるが、周辺に乾燥できない部分が残ること、(4)空気の供給圧力は、上面の乾燥性能に大きな影響を与えないこと、などの成果を得た。



⑥「メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発」の研究グループ（参加企業2社）では、メタボリック症候群に関連する遺伝子と考えられている、 β_3 アドレナリン受容体、PPAR γ_2 、アディポネクチン45、アディポネクチン276の4つの遺伝子に対して、交流インピーダンス法を適用し、遺伝子の型の判別と、複数の遺伝子を同時（連続）に測定可能な遺伝子検出システムの開発試作を行った。その結果、(1)検出部としてa-cellを開発し、このセルにより前述の4種類のDNAの遺伝子の型およびSNPsが判別できた、(2)判別式を用いることにより、検出結果を明確に表示できることを示すとともに、4種類遺伝子情報の同時表示法も提案した、(3) β_3 において、判別結果の再現性を調べたところ、良好な再現性を示した、(4)複数の遺伝子を、同時に測定可能な遺伝子検出システムを試作した、などの成果を得た。



⑦「マイクロTASチップの開発」の研究グループ(参加企業1社)では、乱流が起こりにくいマイクロ流路において、溶液の流動抵抗が少なく効率的に混合を行うマイクロミキサーを開発することを目的に、機械加工により、マイクロチャンネルの主流流路に別の連続的な支流流路(らせん溝)を形成し、主流と支流が流れ方向に大きく交互に流体移動を繰り返すマイクロミキサーを製作した。その結果、(1)Y字ミキサーに製作したらせん溝が、マイクロ混合に効果的であることが分かった、(2)形状パラメータ(Y字溝・らせん溝の深さ寸法)に適切な条件が存在し、Y字溝の溝幅 $200\mu\text{m}$ に対して、Y字溝深さ $d=50\mu\text{m}$ 、らせん溝深さ $s_d=100\mu\text{m}$ において最も効率よく混合した、(3)混合への形状パラメータの影響が大きく、流動速度の影響は小さいこと、などの成果を得た。



⑧「陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発」の研究グループ(参加企業1社)では、バイオや化学・光学分野で利用できる規則的なナノレベルの構造を持つ高分子などのナノ構造体を作成する方法として、アルミニウム陽極酸化皮膜を用いる方法について検討を加えた。その結果、(1)ナノ構造体作製の型として用いた陽極酸化皮膜は陽極酸化時の溶液・電圧・時間により調整が可能であり、樹脂への転写性も良好で、設計した形状のナノ構造体を得ることができた、(2)皮膜溶解→再陽極酸化およびボアワイドニングによる孔の拡大により直立したナノ構造体を得ることができた、(3)孔径の細かいシユウ酸陽極酸化皮膜と太いリン酸陽極酸化皮膜との複合化により細い柱のナノ構造体も直立に近い状態で保持できた、などの成果を得た。

以上、本書は9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20年間で実施した131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、自動車のシンクロナイザーリングに用いる高摩擦係数材料など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、ご助言を賜わったことに対しまして、深く感謝の意を表します。

平成19年3月(谷野記)

研究グループの構成

I. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究グループ

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

II. 高温耐熱型サーミスタの開発グループ

研究担当者 山野 博 (立山科学工業株)
○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)

III. 低域UHF帯用小型指向性アンテナの開発グループ

研究担当者 徳島 達也 (立山科学工業株)
○浅田 峯夫 (工業技術センター機械電子研)
塚本 吉俊 (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)

IV. 機械部品の洗浄に関する研究グループ

研究担当者 杉森 雅一 (エヌアイシ・オートテック株)
○清水 孝晃 (工業技術センター機械電子研)
杉森 博 (工業技術センター企画管理部)
☆佐山 利彦 (工業技術センター機械電子研)

V. 小径穴の仕上げ加工グループ

研究担当者 高岡 利尚 (田中精密工業株)
○杉森 博 (工業技術センター企画管理部)
川堰 宣隆 (工業技術センター中央研究所)
上野 実 (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)

VI. メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発グループ

研究担当者 深沢 正樹 (立山マシン株)
三宅 正浩 (コーセル株)
○寺澤 孝志 (工業技術センター機械電子研)
中川 由美 (工業技術センター機械電子研)
横山 義之 (工業技術センター機械電子研)
清水 孝晃 (工業技術センター機械電子研)
坂井 雄一 (工業技術センター機械電子研)

鍋澤 浩文 (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)
 上野 実 (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 (工業技術センター機械電子研)
 谷野 克巳 (工業技術センター)
 常川 直子 (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)

VII. マイクロTASチップの開発グループ

研究担当者 嶋 将伸 (コーセル株)
 ○森本 英樹 (工業技術センター中央研究所)
 塚本 吉俊 (工業技術センター中央研究所)
 富田 正吾 (工業技術センター中央研究所)
 釣谷 浩之 (工業技術センター中央研究所)
 山岸 英樹 (工業技術センター中央研究所)
 川堰 宣隆 (工業技術センター中央研究所)
 松井 明 (工業技術センター中央研究所)
 佐藤 一男 (工業技術センター中央研究所)
 ☆藤城 敏史 (工業技術センター機械電子研)

VIII. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発グループ

研究担当者 清水 裕也 (株タカギセイコー)
 ○石黒 智明 (工業技術センター中央研究所)
 松井 明 (工業技術センター中央研究所)
 長柄 毅一 (工業技術センター中央研究所)
 水見 清和 (工業技術センター中央研究所)
 ☆藤城 敏史 (工業技術センター機械電子研)

IX. インクジェット法による電子回路パターンの作製グループ

研究担当者 篠原 おりえ (立山科学工業株)
 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)
 角田 龍則 (工業技術センター機械電子研)
 本保 栄治 (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)

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. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサへの応用研究	1
1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
3. 実験結果	4
4. 膜のナノポーラス構造	6
5. 結 言	6
II. 高温耐熱型サーミスタの開発	7
1. 緒 言	7
2. セラミックス組成の検討	7
3. ビートサーミスタの作製	10
4. 結 言	12
III. 低域 UHF 帯用小型指向性アンテナの開発	13
1. 緒 言	13
2. パッチアンテナの構造と原理	13
3. FDTD 法プログラミング	14
4. パッチアンテナの解析および試作	15
5. パッチアンテナの指向性	17
6. 結 言	18
IV. 機械部品の洗浄に関する研究	19
1. 緒 言	19
2. 対象とする洗浄および乾燥機構	19
3. 可視化方法	20
4. 設計条件の検討	20
5. 設計条件の決定	24
6. 結 言	24
V. 小径穴の仕上げ加工	25
1. 緒 言	25
2. 実験方法	25
3. ホーンの設計と評価	26
4. 加工による形状の変化	27

5. 加工中の状況の可視化	27
6. 加工条件依存性	28
7. 結 言	30
VI. メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発	31
1. 緒 言	31
2. 実験方法	31
3. 実験結果	33
4. 考 察	35
5. 結 言	36
VII. マイクロTASチップの開発	37
1. 緒 言	37
2. 実験方法	37
3. 実験結果および考察	39
4. 結 言	42
VIII. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発	43
1. 緒 言	43
2. 実験結果および考察	43
3. 結 言	48
IX. インクジェット法による電子回路パターンの作製	49
1. 緒 言	49
2. 実験内容	49
3. 実験結果	50
4. 結 言	54
○各研究グループの研究風景	付- 1
○「若い研究者を育てる会」20年間の研究活動の足跡	付- 10
○「若い研究者を育てる会」20周年記念事業(平成19年1月20日)	付- 21
○会員企業および研究幹事名簿	付- 23
○入会申込書	付- 24

I. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究

Preparation of Nanoporous Film and Application to Sensor

中野 貴之, 岩坪 聡, 清水 孝晃, 丹保 豊和

TAKAYUKI Nakano, IWATSUBO Satoshi, SHIMIZU Takaaki, TAMBO Toyokazu

Abstract

An interest for environment problem has been raised recently, so a demand of high sensitivity of sensor to monitor the air pollution has been raised too. Higher sensitivity, selectivity and reliability and the lower power consumption of the sensor have been required in the market. So far the sensor are prepared by thick film using oxide semiconductor. Nanoporous structure with a very large surface can be applied as the sensing surface. The structure may drastically improve the sensitivity. However, a low cost process to control the structure has not been developed yet. So SnO₂ solution was prepared from SnCl₄. The structure and the sensing properties of the films were investigated. We developed the technique to manufacture the sensor using nanoporous oxide film by chemical solution deposition (CSD) such as a sol-gel method of a low cost.

1. 緒言

近年環境に対する関心が高まり、空気質をモニタリングするガスセンサーの需要が高くなっている。中でも、人命の保護や人体の健康維持を目的に、不完全燃焼物質であるCOや大気汚染物質のNO_x、SO_x、可燃性気体であるCH₄などを検出する各種のガスセンサーが開発されているが、さらなるセンサー感度と選択性の向上、消費電力の低減化などの更なる性能の向上が求められている。

現在、上記のようなガスセンサーとして、酸化物半導体を利用したセンサーが実用化されているが、このガスセンサーの材料としては、一般的に機能性酸化物であるSnO₂等の厚膜焼結体が用いられている。しかしながら、その焼結体の結晶粒子サイズは、直径が約数10~100μmと比較的大きなため、それがセンサー感度を低下させている要因となっている。そのため結晶粒子サイズが数10nmと微細な構造を持つ薄膜をセンサー膜に利用して、センサーを高感度化させる研究が精力的に行われている。また、薄膜化によるセンサー素子の低消費電力化の要求も強く、薄膜化による小型省電力センサーのニーズも高い。

一方、ナノポーラス構造を有する薄膜は、その表面積の大きさから触媒、顔料、エレクトロニクス材料など広範な応用が可能であるために脚光を浴びている。しかしながら、安価に構造を制御する技術は確立していない。特に、酸化スズ、酸化亜鉛、ジルコニアなどセンサー用の機能性酸化物薄膜をナノポーラス化することは、大幅な表面積の増加が見込めるためにセンサーとしての大幅な特性向上が期待できる。

そこで研究では、コスト的に安価な湿式のプロセスであるゾルゲル法を用いた酸化物半導体薄膜の作製技術とその膜のナノポーラス化技術を確立し、高性能ガスセンサー用材料開発を目指す。

2. 実験方法

<2.1> SnO₂前駆体溶液の作製

本研究ではナノポーラス膜の母材となる薄膜にSnO₂薄膜を使用した。SnO₂はn型の半導体物質であり、現在ガスセンサー用の材料として最も広く用いられている。また本研究では安価で低温焼成による結晶化可能な湿式のゾルゲル法を用いてSnO₂薄膜を作製することにした。以下にSnO₂膜の作製に用いる前駆体溶液の調整方法とその特徴について述べる。

<2.1.1> SnO₂前駆体溶液の調整方法

図1にSnO₂前駆体溶液の作製フローチャートを示す。出発材料にはSnCl₄を用いた。SnCl₄は疎水性溶媒であるトルエンと混ぜ合わせた。その溶液に更にトルエンを加え、脱水した1-ブタノールを混合させて、24時間還流した。その後、溶液にトルエンと脱水した1-ブタノールを1:1の割合で溶媒に加え、更に1時間還流した。さらにその後、加水分解、縮重合反応を促進させるため、親水性溶媒の含水ブタノールを加えた。含水ブタノール中の濃度は、1.0 mol/lになるように純水を加えたものである。最後に8時間還流した溶液を濃縮し、希釈溶液としてトルエンとブタノールを1:1の割合で溶媒に加えて、これをSnO₂前駆体溶液とした。

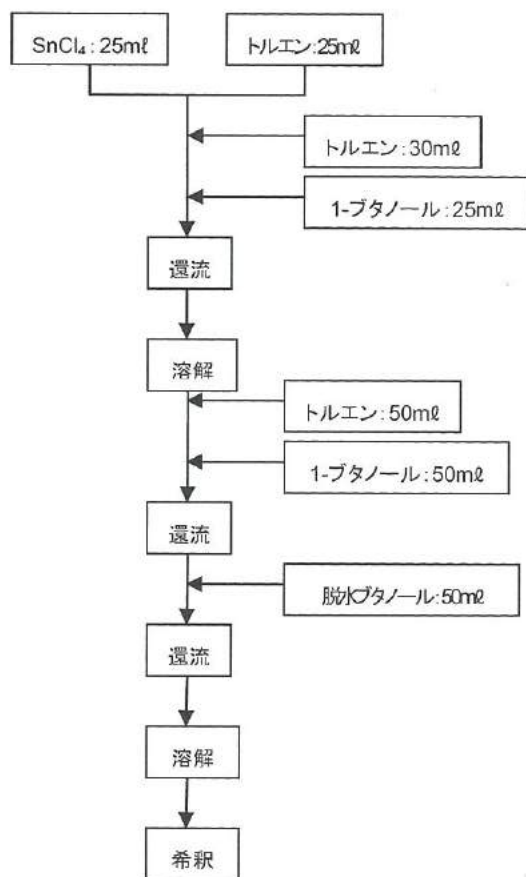


図1 SnO₂ 前駆体溶液の作製フローチャート

Fig.1 Flow chart of preparation of SnO₂ precursor solution.

本研究で用いたゾルゲル法の注目すべき特長は、出発材料に SnCl₄ を使用したことである。通常のゾルゲル法では Sn のアルコキシドである Sn(OC₂H₅)₂ を出発材料として用いるが、SnCl₄ を使用すると表 1 に示すように価格が約 1/17 と低く抑えられるために、工業的な利点は高い。

表 1 SnO₂ 前駆体材料の価格の比較

Table 1 The comparison of prices of SnO₂ materials.

SnO ₂ の出発材料	価格 (10g あたり)
SnCl ₄	¥2,500
Sn(OC ₂ H ₅) ₂	¥42,000

<2.1.2> SnO₂ 前駆体溶液の特徴

本研究で使用した SnO₂ 前駆体溶液では、疎水性溶媒と親水性溶媒の混合溶媒を用い、その混合溶媒中で加水分解、及び縮重合反応を促進させて SnO₂ クラスターを形成させる。本研究では疎水性溶媒にトルエン、親水性溶媒に 1-脱水ブタノール

を使用する。ここに H₂O を溶解させたアルコールを加えると、アルコキシドの加水分解が行われる。しかしこのアルコキシドには疎水性溶媒と親水性溶媒が配位しているため、親水性溶媒側では H₂O がクラスター内に入って OR 基を OH 基が置換するが、疎水性溶媒側では疎水性溶媒が H₂O をブロックして OR 基のまま存在することができる。つまりアルコキシドの一部のみが OH 基となるので、過剰な加水分解反応を防いでくれることになる。この反応の様子を図 2 のモデル図に示した。このため、均一なネットワーク化によって溶液がゲル化することなく長期保存が可能になるとともに、製膜した場合においても、上記の理由により均一な薄膜が形成できることになる。

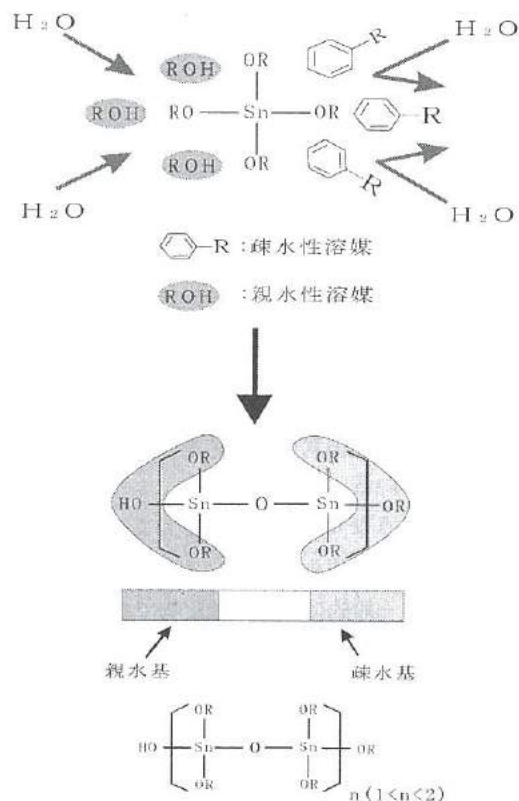


図 2 SnO₂ アルコキシド溶媒と加水分解の反応モデル

Fig. 2 The reactive model of SnO₂ alkoxide hydrolysis and polymerization.

<2. 2> SnO₂ ゼルゲル膜の作製方法と評価方法

SnO₂ などの酸化物半導体をガスセンサーなどのデバイスに応用する場合には、その最適な抵抗値は、数十から百 k Ω であるが、酸化錫単体では絶縁体に近いために、Sb や In などの価数の異なる元素 (ドーパント) の添加による価電子制御を行い、抵抗値を低下させることが必要になる。本研究では、

SnO₂ 前駆体溶液中に所定の量のドーパントとなる SbCl₅ を混入して膜の抵抗値低下を図った。本研究で作製した SnO₂ゾルゲル膜の作製条件を表 2 に示す。作製した SnO₂ゾルゲル膜は SEM、X 線回折による膜構造の評価と、ファン・デル・パウ法により、その電気特性を評価した。

表 2 SnO₂ゾルゲル膜の作製条件

Table 2 Preparation condition of SnO₂ sol-gel films.

基板	Si ウエハー ガスセンサー素子基板
SnO ₂ 前駆体溶液の濃度	0.13 mol/l
SnO ₂ に対する SbCl ₅ の添加量	0~3.5 mol%
薄膜作成方法	ディップ法
乾燥温度・時間	200 °C・1 hour
焼成温度・時間	600 °C・1 hour

< 2. 3 > ガスセンサー素子の作製

酸化物半導体方式のガスセンサーは、膜表面で酸素の乖離と吸着反応を盛んにするためその膜の温度を 200~400°C、ガスセンシングを行う。そのため本研究のガスセンサー素子においてヒータ用の Pt 電極を膜の下に設けた。

図 3 に本研究のガスセンサー素子の作製方法を示す。スパッタ法により Si ウエハー上に Pt 薄膜を 400 nm 堆積させ、その後フォトリソグラフィ法により、Pt ヒータ電極パターンを形成した。そして CVD 法により、Pt ヒータ電極上に絶縁層である SiON 膜を 1 μm 堆積させた。その上に Au 薄膜をスパッタ法により 600 nm 堆積させて、フォトリソグラフィ法により電極間距離が 0.25 mm の櫛型電極パターンを形成し、電極パターンが形成された Si ウエハーを 3mm×3mm サイズにダイシングして、ガスセンサー素子基板とした。次に素子の Au センサー電極部に、マイクロピペットを用いて SnO₂ 前駆体溶液を約 0.5 μl ディップした。SnO₂ 前駆体溶液は<2. 2>で示したように 200°C で 1 時間乾燥後、600°C の焼成炉内で 1 時間焼成して SnO₂ ガスセンサー膜を得た。図 4 に示すようにガスセンサー素子は、4 つの電極ピンを有するステムに Au ワイヤ (φ25 μm) でボンディングして宙吊りにした。これはヒータによって熱せられた素子が、金属製のステムと接触して放熱するのを防ぐためである。そして素子を取り付けたステム上にキャンを被せて、ガスセンサー素子とした。なお本研究で使用したステムとキャンは、市販されているガスセンサーで使用されているものと、ほぼ同等のサイズと形状である。

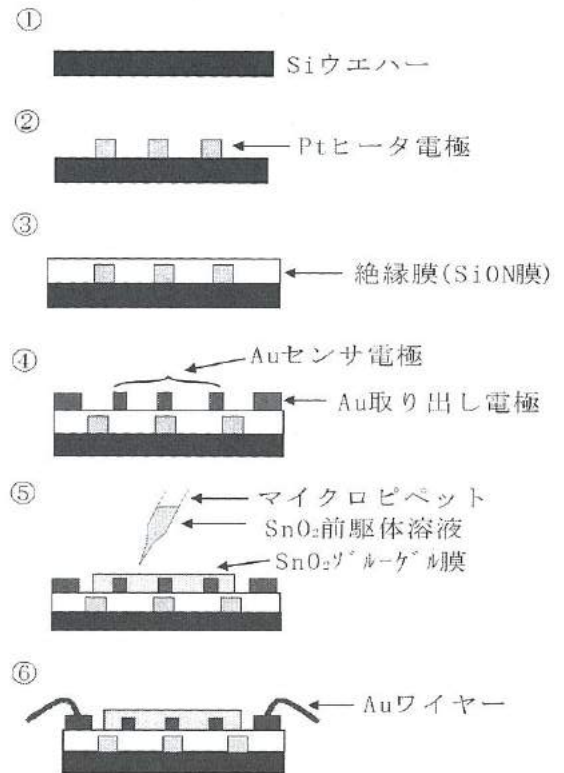


図 3 ガスセンサー素子の作製方法
Fig. 3 Preparation process of gas sensor tip.

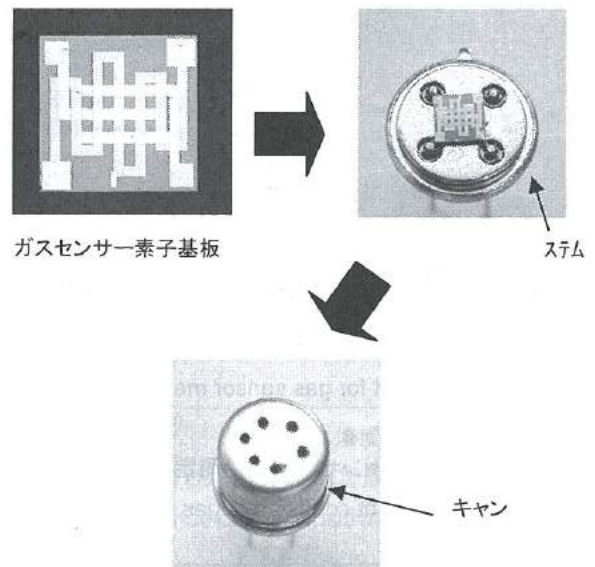


図 4 本研究で作製したガスセンサー素子
Fig. 4 Gas sensor device prepared in this study.

＜2. 4＞ ガスセンサー素子の評価方法

図5に本研究で使用したガスセンサー素子の評価装置を示す。アクリル製のガスセンサー評価ボックス内に素子をセットした後、ボックスを密閉して所定の量のガスを注入口より導入し、栓をした。また測定中は常にファンを回転させてボックス内の空気を攪拌するようにした。

本研究ではガスセンサー膜の抵抗値測定用と、素子のヒータ電圧のモニター用に2つのデジタルマルチメータを用いた。またヒータ電圧印加用とファン駆動用に、直流電源をそれぞれ用いた。表3にガスセンサー素子の測定条件を示した。一般的に、ガスセンサー感度を評価する指標として、式(1)を用いる。本研究では測定ガスにCOを用いたが、COのような還元性ガスにセンサー膜が曝露されると、センサーの抵抗値は空気中の抵抗値より小さくなり、 R_{gas}/R_{air} が小さくなるほど抵抗値の変化が大きいため、センサー感度は高いことになる。

$$\text{ガスセンサー感度} = R_{gas}/R_{air} \quad (1)$$

R_{gas} : ガス中のセンサー抵抗値、

R_{air} : 空気中のセンサー抵抗値

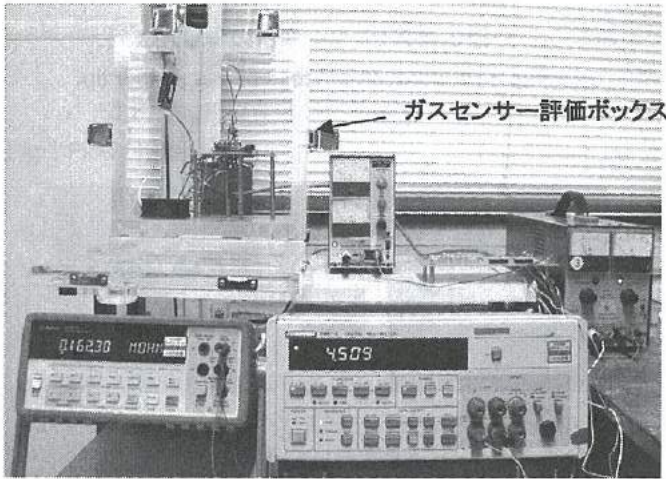


図5 ガスセンサー評価装置

Fig. 5 Equipment for gas sensor measurement.

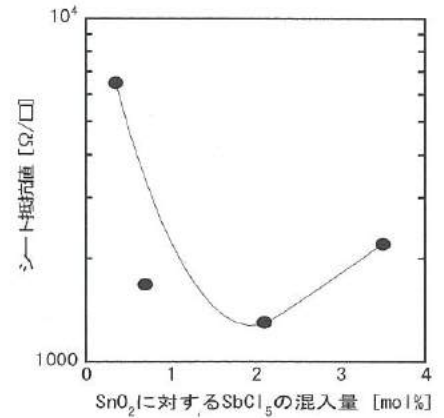
表3 ガスセンサー素子の測定条件

Table 3 Measurement condition of gas sensor device.

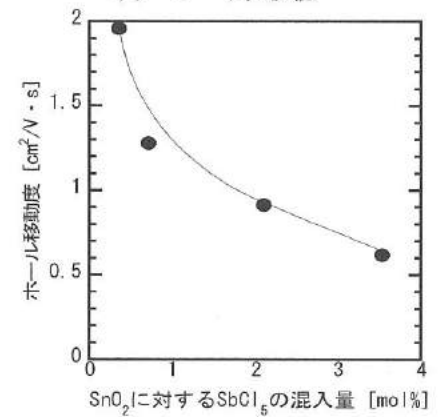
センサー素子温度(ヒータ電圧)	400°C (7.7V)
測定ガス	CO
ガス濃度	100, 500, 1000 ppm

3. 実験結果

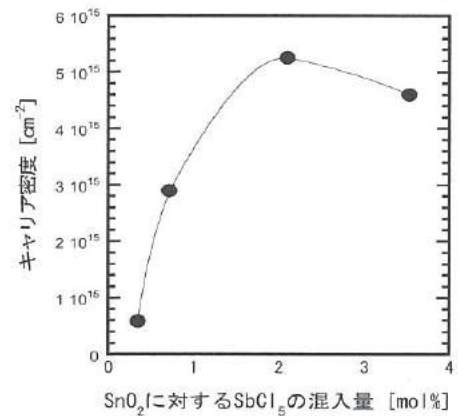
＜3. 1＞ $SbCl_5$ を混入した SnO_2 ゾルゲル膜の特性



(a) シート抵抗値



(b) ホール移動度



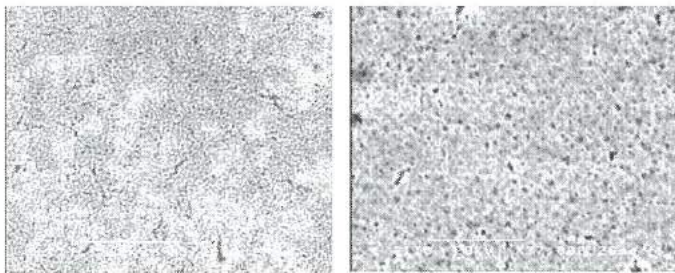
(c) キャリア密度

図6 膜の電気特性の $SbCl_5$ 混入量依存性

Fig. 6 Dependence of electric properties on concentration of $SbCl_5$.

図6に、Si ウエハー上に SbCl_5 を混入した SnO_2 ゼルゲル膜の電気特性を示す。シート抵抗値は SbCl_5 を混入することで低下し、2.1(mol%)混入時に $1.3 \times 10^3 (\Omega/\square)$ と最も低くなった。なお SbCl_5 を全く混入していない膜のシート抵抗値は $10^6 (\Omega/\square)$ 以上になり、正確な測定が出来なかった。ホール移動度に関しては、 SbCl_5 の混入量を増加させるに従って単調に減少しており、これは結晶性の劣化がその要因と考えられた。またキャリア密度は、 SbCl_5 を混入すると増加し、2.1(mol%)混入時に $5.3 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$ と最も高い値を示した。抵抗率(ρ)、ホール移動度(μ)、キャリア密度(n)には式(2)の関係があるが、 SbCl_5 を混入したことで抵抗値が低下したのは、キャリア密度の増加がもっとも大きな要因である。

$$\rho = \frac{1}{e\mu n} \quad (2)$$



(a) SbCl_5 : 0 mol%, (b) SbCl_5 : 2.1 mol%

図7 膜のSEM像

Fig. 7 SEM images of films.

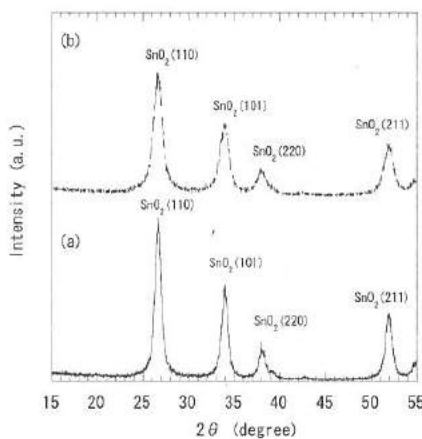


図8 膜のXRDパターン

(a) SbCl_5 : 0 mol%, (b) SbCl_5 : 2.1 mol%

Fig. 8 XRD patterns of films.

図7(b)と図8(b)に、最もシート抵抗値が低かった SbCl_5 を

2.1(mol%)混入した SnO_2 ゼルゲル膜のSEM写真とXRDパターンをそれぞれ示す。比較のために SbCl_5 を全く混入していない SnO_2 ゼルゲル膜のデータも併せて示した。SEM写真より SbCl_5 を2.1(mol%)混入した SnO_2 ゼルゲル膜と、 SbCl_5 を全く混入していない SnO_2 ゼルゲル膜では粒子サイズがそれぞれ直径約40 nm、20 nmであり、 SbCl_5 を混入することで粒子が大きくなることが確認された。また図8のXRDパターンでは、両方の膜で SnO_2 のピークが見られ配向性に大きな差は見られなかった。

< 3. 2 > ガスセンサー素子の特性

<3.2.1> SbCl_5 を混入した SnO_2 ガスセンサー素子の特性

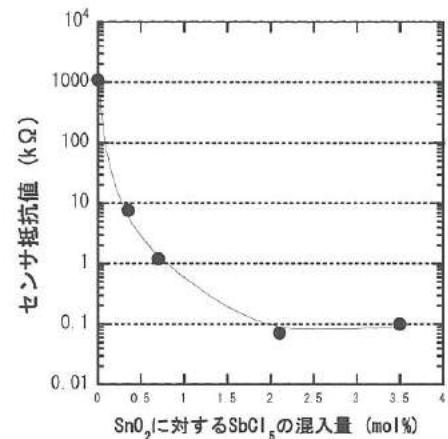


図9 空気中の素子の抵抗値の SbCl_5 混入量依存性

Fig.9 Dependence of resistivity on concentration of SbCl_5 .

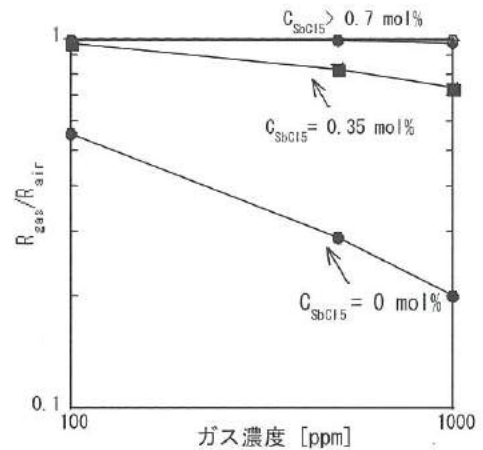


図10 CO感度の SbCl_5 混入量依存性

Fig.10 Dependence of CO sensitivity on concentration of SbCl_5 C_{SbCl_5} .

図7に SbCl_5 の混入量を変えた SnO_2 ガスセンサー素子の空気中における抵抗値を示す。ガスセンサー素子にした場合においてセンサー抵抗値は、 SbCl_5 混入量が2.1(mol%)時に、最

も低下した。図8にSnCl₅を混入させたときのCOに対するガス感度特性を示す。SnCl₅の混入量を増加させることで、COに対するガス感度が低下していくことが分かる。またSnO₂に対してSnCl₅を0.7 mol%以上添加させた素子では、COに対する感度が全く見られなかった。これはSnCl₅を混入したことで抵抗値が低くなり、抵抗値の変化がモニター出来なくなったことが要因である。

3.2.2 ガス感度の膜厚(ディップ回数)依存性

ガス感度の膜厚依存性を調べてセンサー膜のガス拡散距離を調べることは、薄膜のナノポーラス化を行うにあたり非常に重要である。センサー膜の膜厚は、ディップ回数を変えることで制御した。なお膜厚は1回のディップで約25 nmになる。またここではCO感度が最も高かったSnCl₅を全く混入していないSnO₂ゾルゲル膜のガスセンサー素子を評価した。

図11に、ディップ回数を1~4回と変えたガスセンサー素子のCO感度特性を示す。ディップ回数が2回の膜の感度が最高になった。このことはナノポーラス化して感度の向上が期待される膜厚は50 nm以上であることを示している。

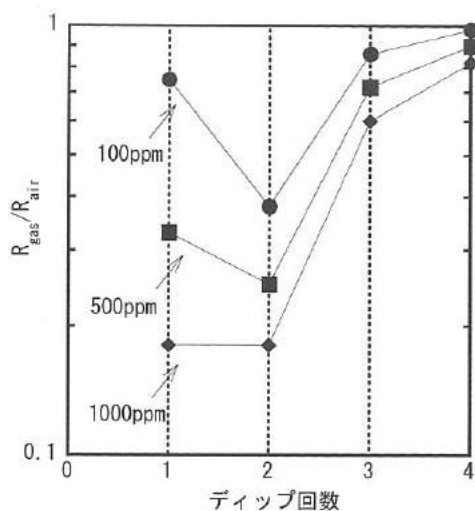


図11 CO感度のディップ回数依存性

Fig. 11 Dependence of CO sensitivity on dipping cycles.

4. 膜のナノポーラス構造

これまで述べてきたように、本年度はナノポーラス化の前段階として、単層膜としてのSnO₂ゾルゲル膜の作製方法とガスセンサー特性について評価した。今後はSnO₂ゾルゲル膜をナノポーラス化して、ガス感度の向上を目指して研究を進める予定である。

SnO₂ゾルゲル膜のナノポーラス化は、ポリエチレングリコール(PEG)をSnO₂前駆体溶液に混入させて膜を焼結させる方法で行うことを検討している。なおこの方法でTiO₂膜をナノ

ポーラス化して膜の表面積を増大させ、光触媒効果の向上を行った研究報告例がある[1]。図12にPEG(MW:4,000)を混入してナノポーラス化したSnO₂ゾルゲル膜の模式図を示す。この表面積の増大による感度の改善について検討していく。

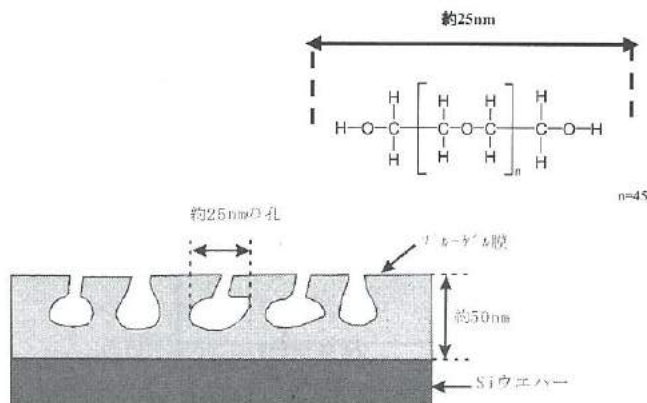


図12 ナノポーラス化したSnO₂膜の模式図

Fig. 12 Illustration of nanoporous SnO₂ film.

5. 結言

ナノポーラス構造薄膜の母材となるSnO₂薄膜作製とSnO₂ガスセンサー素子の特性について評価し、以下の知見を得た。

- ① SnO₂ゾルゲル膜にSbCl₅を混入することで抵抗値が低下することを確認した。
- ② SbCl₅を混入することでガスセンサー素子の抵抗値は低下するが、COに対する感度は劣化していた。CO感度を維持した状態でガスセンサー素子の抵抗値を低下させるには、例えば筒型電極のギャップ間距離を狭めるなどのセンサー電極構造の微細化が有効であると考えられた。
- ③ SnO₂前駆体溶液のディップ回数を変えたガスセンサー素子において、ディップ回数が2回(推定膜厚50 nm)のときCO感度が最大であった。ナノポーラス化して感度の向上が期待されるSnO₂ゾルゲル膜の膜厚は50 nm以上であると推察された。

謝辞

本研究にあたって、ゾルゲル膜の作製にご助言頂いた富山大学の蓮覚寺先生と中村先生に感謝致します。並びにガスセンサー素子基板の作製にご協力頂いた北陸電気工業(株)今村氏に感謝致します。

文献

- (1) K. Kato et al, "Microstructure and Crystallographic Orientation of Anatase Coatings Produced from Chemically Modified Titanium Tetraisopropoxide", Journal of American Ceramics Society, 79 [6] pp.1483-1488 (1996)

Ⅱ. 高温耐熱型サーミスタの開発

Development of the high-temperature thermistor

山野 博, 角田 龍則, 二口 友昭
YAMANO Hiroshi, KAKUDA Tatsunori, FUTAKUCHI Tomoaki

abstract

Now, the thermistor (thermally sensitive resistor) is used for the temperature detection as general temperature sensor. The characteristic of the thermistor is roughly classified into the NTC (negative temperature coefficient) and the PTC(positive temperature coefficient). Generally, the range of use of thermistor is limited from -30 to about 400°C. The purpose of this research is to make the thermistor that can be measured from 0 to 1000°C, and to evaluate it.

The properties of thermistor are resistance, B constant, and thermal time constant, etc. The properties can be selected by powder composition and element structure, etc. The general NTC thermistors consist of Mn, Co, Fe, and Ni oxide. The crystal structure is a spinel type. However, in these composition, the properties of thermistor are not reliable in the temperature of 400°C or more. Moreover, because they have large B constant, they show high resistance in low temperature, low resistance in high temperature, and they are easy to receive the influence of the measurement noise etc. Therefore, they are unsuitable to wide-ranging use from 0 to 1000°C.

We made and evaluated the bead type thermistor with composition of Y based Perovskite structure. The bead type thermistor is advantageous in productivity and reduction of material loss compare to the bulk type thermistor. In the result, resistance and B constants were obtained for the measurement from 25 to 1000°C by substituting a part of YCrO₃ for Mn and Ca. We were also able to make the bead type thermistor that to be used up to 800°C after the glass coating.

1. 緒言

現在、一般的な温度検出にはサーミスタが利用されている。サーミスタの特性は大きく分けてNTC、PTCサーミスタがある。一般的なサーミスタの使用範囲は-30°C~400°C前後までに制限されている。本研究の目的は、より広い使用範囲 0°C~1000°Cのサーミスタ素子を作製し、評価を行うことである。

サーミスタの特性には、抵抗値、B定数、熱時定数等がある。その特性は粉末組成や素子構造等により選定することが可能である。一般的なNTCサーミスタの組成には、Mn、Co、Fe、Ni系が用いられている。その結晶構造はスピネル構造である。しかし、これらの組成では400°C以上高温域では信頼性に欠ける。また、B定数が高いため、低温時には抵抗値が高く、高温時には低く計測ノイズ等の影響を受けやすい。そのため0°C~1000°Cの広範囲の使用に適さない。

また、サーミスタ素子の構造はバルク型サーミスタが広く用いられている。しかし、生産性、材料のロス、カスタムメイドの面ではビード型サーミスタが有効である。

そこで、本研究では、Y系ペロブスカイト構造を用いた組成にて0°C~1000°Cで1MΩ~1kΩ前後の抵抗値をとるビードサーミスタの作製、評価の検討を行った。

2. セラミックス組成の検討

<2.1>材料系の選定

表1. 従来の高温用サーミスタの電気特性

Table 1. Electrical properties of high-temperature thermistors.

組成	形態	抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ (1000°C)	B定数 (°K)
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	焼結体	54	1800(400~600°C), 5600(600°C~)
	単結晶	26	11000(400~600°C), 5900(600°C~)
MgO-Al ₂ O ₃ (Co)	焼結体	7.2×10 ⁵	29900
	単結晶	7.1×10 ⁵	29900
Mg-Al-Fe-Cr-O(9,0.5,0.5)	焼結体	4.8×10 ⁴	12200(870~1160°C)
Mg-Al-Fe-Cr-O (4,4,2)	焼結体	5.0×10 ²	8900(870~1160°C)
Al ₂ O ₃ (Cr)	焼結体	7.0×10 ⁵	23900
	単結晶	7.0×10 ⁵	23900
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	焼結体	2.0×10 ⁵	14000
	単結晶	8.2×10 ⁵	13100

表1は従来の高温サーミスタの組成と特性を示す¹⁾。これらは第1回の若研で検討していた $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ 系、 $MgCr_2O_4$ 系、 ZrO_2 系であり、結晶相はそれぞれ、コランダム型、スピネル型、ホタル石型である。 $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$ 系と $MgCr_2O_4$ 系は、抵抗率、B 定数とも大きいため、高温域でのみ使用可能である。また、 ZrO_2 系は、酸素イオン伝導型であるため、これも使用が高温域に限定される。

一方、近年自動車用の温度センサとして、 $YCrO_3$ 系のものが開発されている²⁾。この材料系では抵抗値と B 定数は比較的小さいことが知られており、 $YCrO_3$ 系で目標値を満たす可能性が高いと考えられる。そこで、 Y_2O_3 と Cr_2O_3 を混合し、 $YCrO_3$ を合成し、評価をすすめることとした。材料評価の面で当初はバルク型で材料組成の検討を行い、組成が決定後、ビード型サーミスタの試作を行うこととした。

ペロブスカイトは図1のような結晶構造をとり、 ABO_3 で表される。 $YCrO_3$ では、立方体の中央に Cr、頂点に Y、それぞれの面の中央に O をとる構造となる。また、ペロブスカイト構造は、A、B サイトのイオンを置換することが容易な結晶構造である。そのため超伝導セラミックスや強誘電体セラミックス等の幅広い分野でイオンを置換したものが利用されている

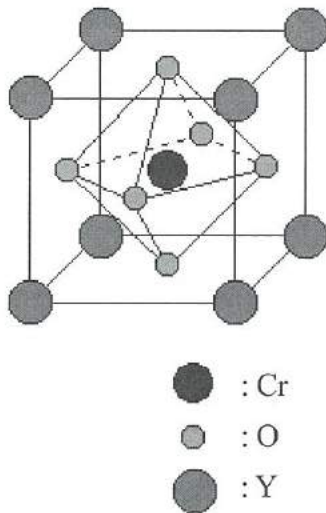


図1. ペロブスカイト構造

Fig.1. Perovskite structure.

< 2. 2 > 実験方法

バルクサーミスタの作製は、通常のセラミックス作製プロセスにより行った。はじめに所定の比率になるように原料酸化物を秤量し、遊星ミルにて湿式混合した。その後、 $1000^{\circ}C-2h$ の仮焼を行い再度微粉碎し、サーミスタ粉末を作製した。これをプレス成形後 $1550^{\circ}C-2h$ 焼成し、ダイシングにより所定のサイズに切り出し、バルク材を得た。電極は、Pt ペーストを塗布後、 $1300^{\circ}C-2h$ で焼き付けて形成した。抵抗の温度特性の測定は、試料を電気炉

中で室温~ $1000^{\circ}C$ について降温させながらデジタルマルチメータで行った。サーミスタ化合物の同定を X 線回折で行い、微細構造の観察を SEM で行った。

< 2. 3 > 実験結果

< 2. 3. 1 > $YCrO_3$ 系 Ca, Mn 置換

図2は作製した $YCrO_3$ 系サーミスタ粉末の粒度分布を、図3は $YCrO_3$ 系サーミスタ粉末の SEM 写真を示す。平均粒径 $0.58\mu m$ の粒度の整った安定した粉末を作製することができた。

771名	200606151550970	比表面積	110066 (cm ² /cm ³)
ID#	3	メジアン径	0.575 (μm)
循環速度	09:11 (3)	算術平均径	0.622908 (μm)
超音波	79.5 (%)	モード径	0.552442 (μm)
透過率(L)	75.0 (%)		
透過率(H)			
粒子径基準	体積		
相対屈折率	140A0001		
試料名	YCrO3		
物質名	YCrO3		
分散媒	water		

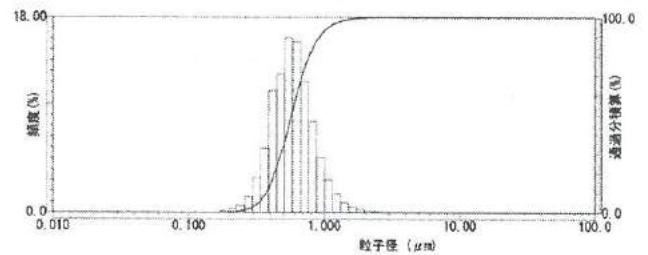


図2. $YCrO_3$ 粒度分布

Fig.2. Particle-size distribution of $YCrO_3$.

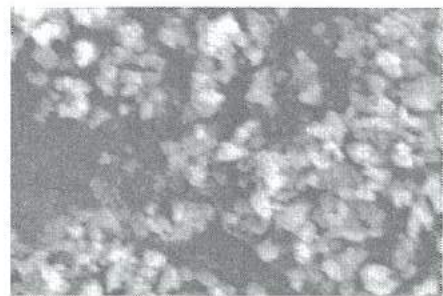


図3. $YCrO_3$ 系 SEM 粒度観察

Fig.3. SEM image of $YCrO_3$ particle.

表2 $YCrO_3$ 系バルクサーミスタの特性

Table.2. Properties of $YCrO_3$ based bulk ceramics.

	密度(g/cm ³)	抵抗率(Ω·cm)		B 定数	
		ρ ₂₅	ρ ₁₀₀₀	B _{25/400}	B _{400/1000}
$YCrO_3$	2.727	3000000	150.69	7104	5262
$Y_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$	3.159	585	7.04	1558	2299
$YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	5.343	357000	99.13	3481	2714
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	5.136	4943	54.85	1795	1695
目標値		50000	100.00	2500	2500

表2は作製したバルクサーミスタの特性を示す。YCrO₃の一部をCaで置換したものでは抵抗率の低下、B定数の低下が見られた。一部をMnで置換したものは密度が上昇し、焼結性の改善がみられた。

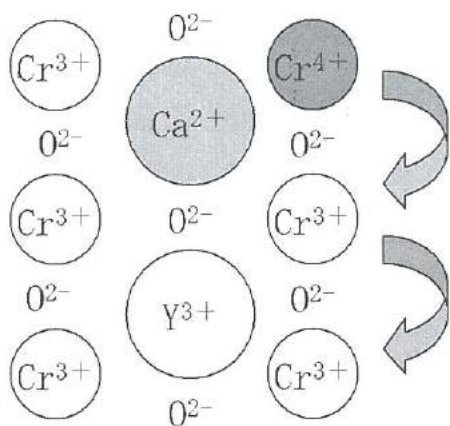


図4. (Y_{1-x}Ca_x)(Cr³⁺_{1-x}Cr⁴⁺)_xO₃の電気伝導機構図
Fig.4. Conduction Mechanism of (Y_{1-x}Ca_x)(Cr³⁺_{1-x}Cr⁴⁺)_xO₃.

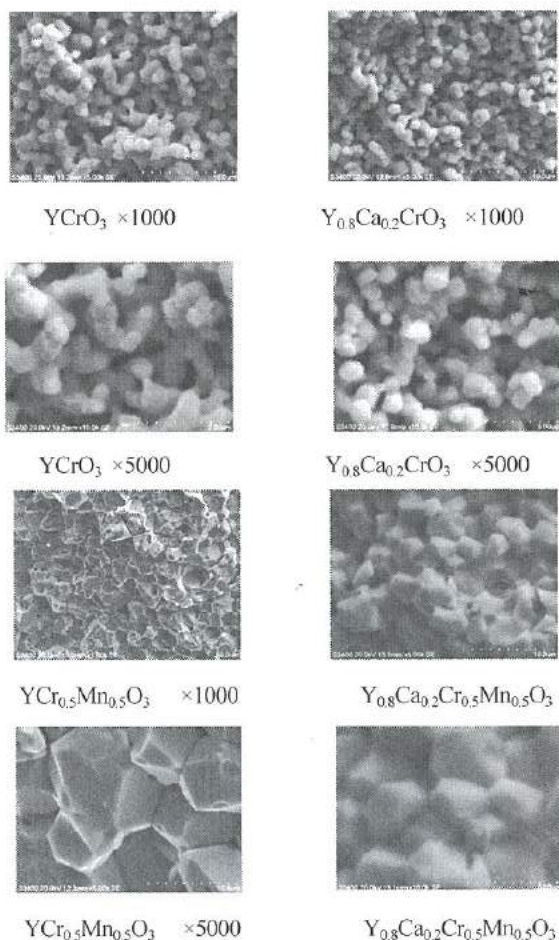


図5. YCrO₃系バルク焼結体の断面SEM写真
Fig.5. SEM images of bulk ceramics.

図4はCa置換ペロブスカイトの電気伝導機構図を示す。Crの一部をCa置換した場合、Y³⁺Cr³⁺O₃の一部がCa²⁺Cr⁴⁺O₃となる。3価のCrイオンの一部が4価となることで電荷の不正が補償され、4価のCrイオンと3価のCrイオンの間を正孔が比較的容易にホッピング伝導により、動くことができるようになる。そのため、抵抗値が低下すると考えられる。

図5はバルク焼結体の断面SEM写真を示す。Caで置換したものは焼結性の改善が見られなかった。また、Mnで置換したものでは粒成長がみられ、焼結性が改善された。CaとMnの両者で置換したものにおいても焼結性の改善が見られた。

図6は作製したバルクサーミスタの温度特性を示す。目標値と比較して抵抗値はMn置換したものが近い値を示した。しかし、これは高温域と低温域でのB定数の変化が大きいため、広範囲に使用する温度センサとしては不適である。そこで、温度変化に対して、ほぼ一定のB定数を示すCYMC(Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃)をベースに材料開発を進めることにした。

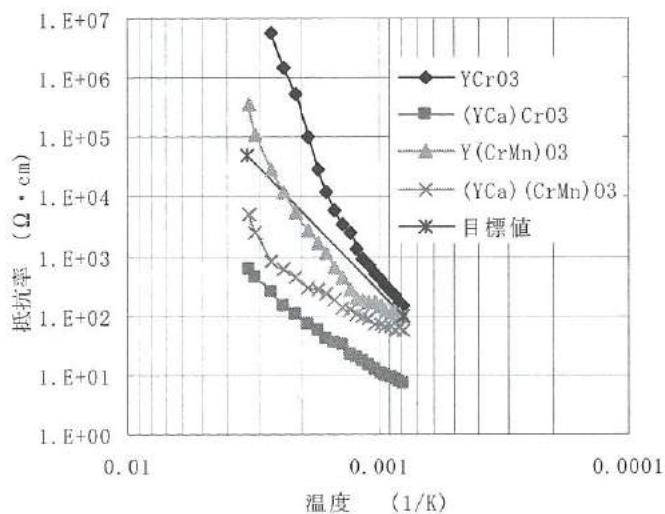


図6. YCrO₃系バルクサーミスタの温度特性
Fig.6. Temperature-characteristics of YCrO₃ based bulk thermistor.

< 2. 3. 2 > CYMC-Y₂O₃ 複合化

抵抗値とB定数を高くし、目標値に近づけるために、CYMC系ペロブスカイトと絶縁体であるY₂O₃を混合したバルク焼結体の検討を行った。

表3はxCYMC-(1-x)Y₂O₃系セラミックスの特性を示す。CYMC(Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃)ペロブスカイト混合量の減少に伴い、抵抗値、B定数の上昇が見られた。また、CYMCペロブスカイト17%にて目標値を満たすことができた。

表 3. xCYMC-(1-x) Y₂O₃ 系セラミックスの特性
 Table.3. Properties of xCYMC □(1-x) Y₂O₃ ceramics.
 (CYMC= Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃)

	密度(g/cm ³)	抵抗率(Ω・cm)			
		P ₂₅	P ₁₀₀₀	B _{25/400}	B _{400/1000}
x=10	4.903	-	141533.24	-	15004
x=17	5.051	55845	186.37	2220	2337
x=25	5.087	11961	70.00	2029	1387
x=50	5.086	10171	35.03	2127	2163
x=100	5.136	4943	54.85	1795	1695
目標値		50000	100.00	2500	2500

図7はxCYMC-(1-x) Y₂O₃系セラミックスのSEM写真を示す。SEM観察においても焼結性、密度は全てのバルクで良好であった。

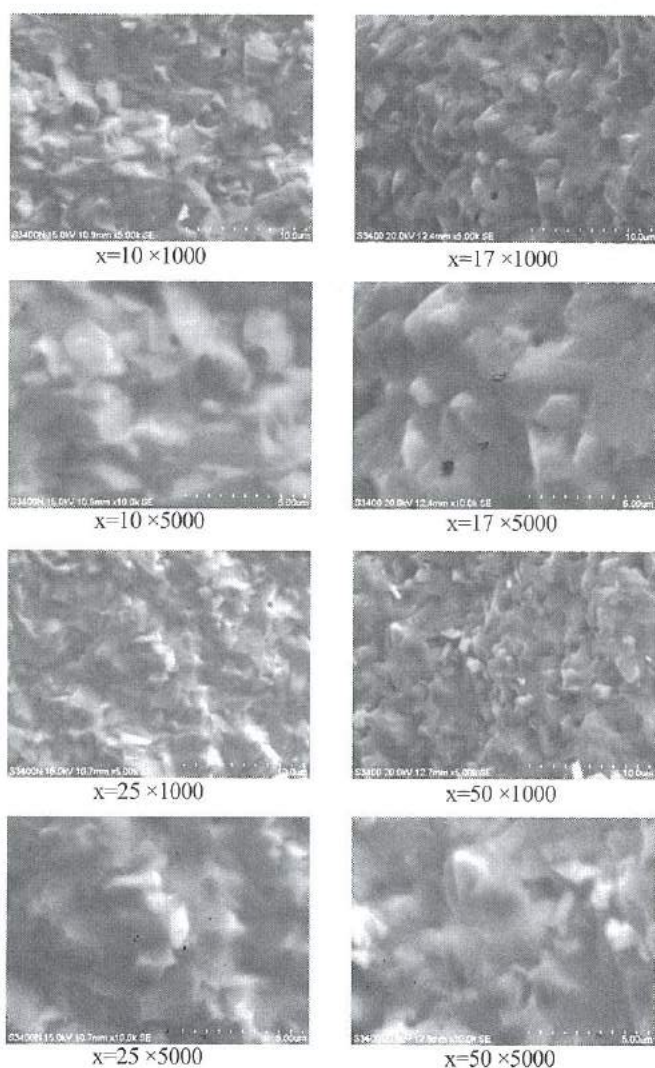


図 7. xCYMC-(1-x) Y₂O₃ 系セラミックスの SEM 写真
 Fig.7. SEM images of xCYMC □(1-x) Y₂O₃ ceramics.

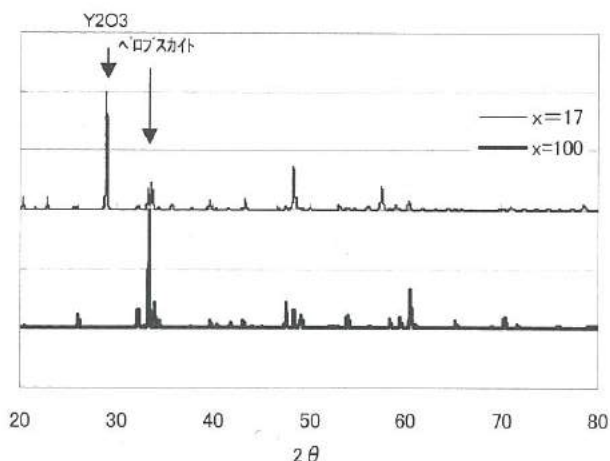


図 8. xCYMC-(1-x) Y₂O₃ 系セラミックスのX線回折図
 Fig.8. XRD Pattern of xCYMC □(1-x) Y₂O₃ ceramics.

図 8 はX線回折結果を示す。CYMC100 は全てペロブスカイトのピークであり、CYMC17 では、Y₂O₃ コランダムとペロブスカイトのピークが確認できた。

3. ビードサーミスタの作製

< 3. 1 > 実験方法

ビード型サーミスタは、サーミスタ粉末と有機バインダ、有機溶剤を混合しペーストを作製した。その後、サーミスタペーストをPt線にディスペンサで塗布し、乾燥、焼成することによって作製した。

< 3. 2 > 実験結果

< 3. 2. 1 > ディスペンス塗布性

サーミスタペースト塗布、乾燥後のビードサーミスタの写真を図9に示す。サーミスタペーストの粘度の調整により形状の安定した塗布量のバラツキの少ないビードサーミスタを得ることができた。またペーストの連続塗布性についても 1000 回以上安定に塗布することができた。

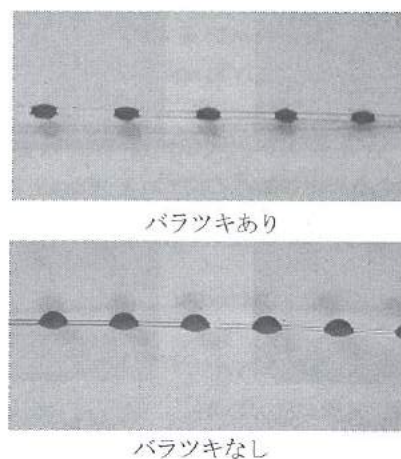
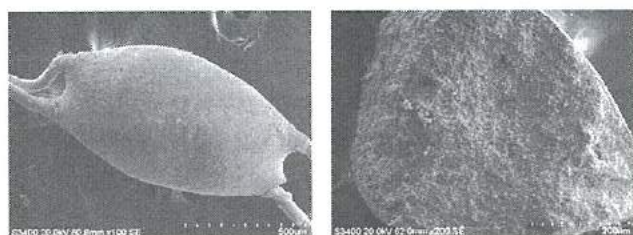


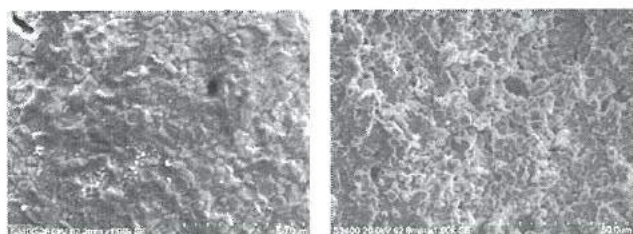
図 9. 塗布乾燥後のビードサーミスタ
 Fig.9. Photo images of bead type thermistor.

図10はディスペンス塗布後、焼成したビードサーミスタのSEM写真を示す。ディスペンスによる形成においても緻密な焼結体が得られていることが確認できた。



表面 ×100

断面 ×200



表面 ×1000

断面 ×1000

図 10. ビードサーミスタの SEM 観察

Fig.10. SEM images of bead type

< 3. 2. 2 > ガラス封止

信頼性を確保するため、焼成したビードサーミスタのガラス封止の検討を行った。ガラスペーストは高融点ガラス粉末と有機バインダ、有機溶剤を混合し作製した。焼成したビードサーミスタに、ガラスペーストをディップ塗布し、焼成することによってガラス保護膜を形成した。図 11 はガラスペーストおよび、ディップ後、乾燥したサンプルの写真を示す。

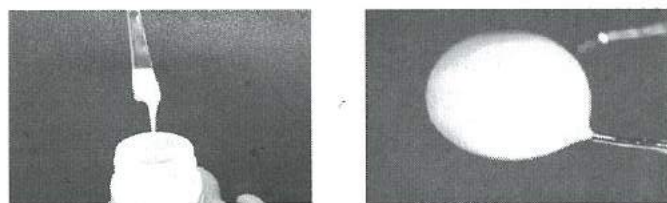


図 11. ガラスペースト、ディップ写真

Fig.11. Photo images of glass paste and dip coated thermistor.

図 12 はガラス焼成後の写真を示す。封止温度が低温または封止時間が短い場合、ガラスの白濁化や気泡が残る結果となった。しかし、焼成条件を最適化することで透明なガラス封止を行うことができた。

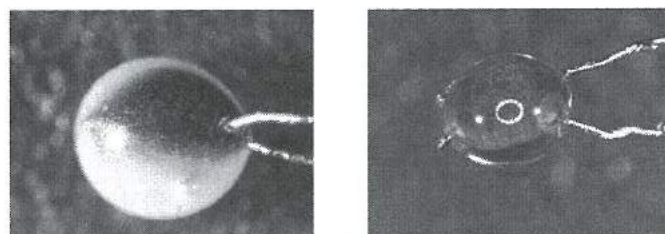


図 12. ガラス封止写真

Fig.12. Photo images of glass coating

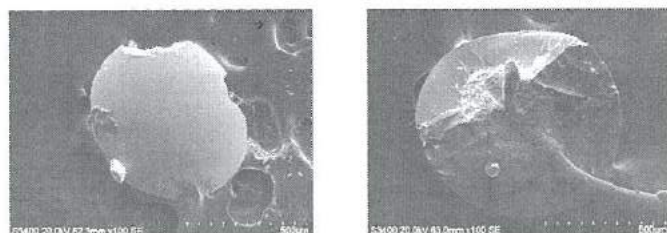
表 4 はビードサーミスタの特性を示す。同組成のバルクサーミスタに比べて、B 定数が大きくなり、温度変化も少しある結果となった。これは、Pt 線との反応の影響によるものと考えられる。

表 4. ビードサーミスタの特性

Table.4. Characteristics of bead type thermistor.

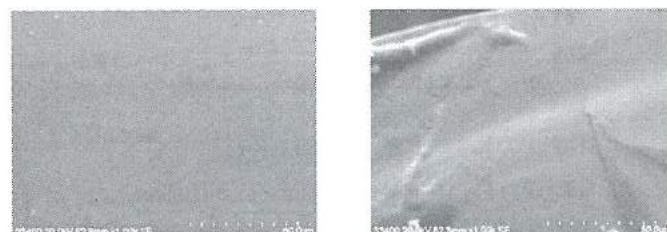
	抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		B 定数	
	ρ_{25}	ρ_{1000}	$B_{25/400}$	$B_{400/1000}$
ビードサーミスタ	98000	104	2550	2651
バルクサーミスタ	55845	186	2220	2337

図 13 はガラス封止後の SEM 写真を示す。封止ガラスの中央にサーミスタがあり、ガラス膜厚のパラツキがなく均一にガラスが形成されていることが確認できた。またガラス膜厚は $200\mu\text{m}$ 程度であり、気泡の無い緻密な膜が形成されていることが確認できた。



表面 ×100

断面 ×100



表面 ×1000

断面 ×1000

図 13. ガラス封止 SEM 観察

Fig.13. SEM images of glass coating thermistor.

図14はガラス封止前後の温度特性を示す。ガラス封止後において抵抗値が低下したため、下方方向にシフトした温度特性となった。B定数の変化は見られなかった。

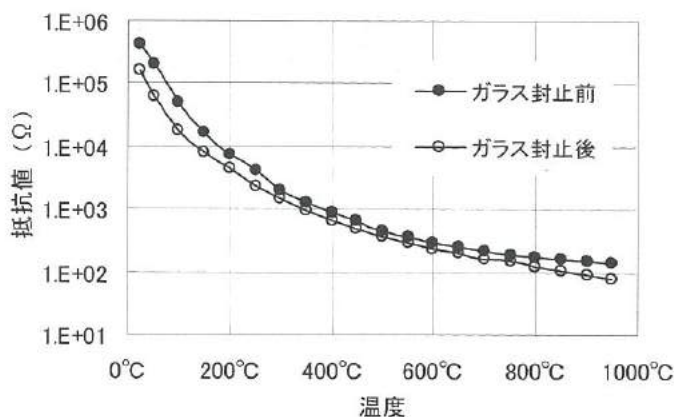


図14. ガラス封止前後の抵抗温度特性

Fig.14. Difference in Temperature-characteristics of resistance after glass coating.

< 3. 2. 3 >耐熱性試験

熱に対する安定性の確認のため、耐熱性試験を行った。耐熱温度 800°C、1000°Cでの経時変化の確認を行った。図15は耐熱性試験結果を示す。試験温度 800°Cでは 100h まで変化率が±2%以内であり変化は見られなかった。試験温度 1000°Cでは、20h では-2.4%であったが、100h では封止ガラスの白濁化が見られ、抵抗値が大きく上昇し+1100%となった。

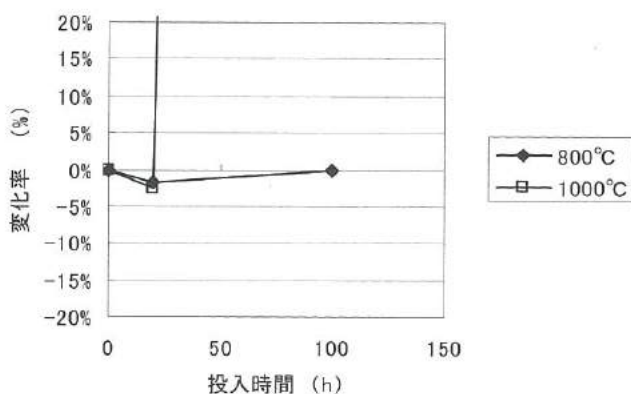
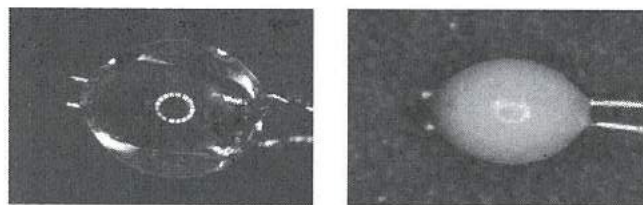


図15. 耐熱性試験

Fig.15. Heat resistance examination.

図16は耐熱性試験後のビードサーミスタの素子外觀写真を示す。800°C-100h 後では試験投入前と変化は見られなかった。1000°C-100h 後では封止ガラスとサーミスタまたは敷台のMgO板との反応によると思われる白濁化が見られた。



800°C-100h 後 1000°C-100h 後

図16. 耐熱性試験後の素子外觀

Fig.16. Photo images of bead thermistor after heat resistance examination.

4. 結言

本研究では、Y系ペロブスカイト構造を用いた組成にてバルクサーミスタおよびビードサーミスタの作製を行ったところ以下の結果が得られた。

- ① YCrO₃ペロブスカイトのCrの一部をMnに置換することで焼結性、密度が大きく向上した。
- ② YCrO₃のYの一部をCaに置換することで抵抗値が大きく低下した。
- ③ YCrO₃の一部をMn、Caに同時置換することで25~1000°Cまで抵抗値、B定数ともに良好な特性を得ることができた。
- ④ 粘度を調整したペーストにより安定したディスペンス塗布を行うことができ、ビードサーミスタが作製できた。
- ⑤ 保護ガラスをディップ法にて形成し、焼成条件を最適化することで、ビード表面のガラス封止を行うことができた。
- ⑥ ガラス封止後において、耐熱温度 800°Cで 100h まで抵抗値変化率±2%以内であった。

文献

- (1) 加藤昌憲、滝川義弘、岡崎誠一、堀田孝章、二口友昭、高林外広：「酸化物単結晶の作製とその応用開発」昭和63年若い研究者を育てる会研究論文集
- (2) 岩谷雅規、林 恭平、早川 賢、長曾我部孝昭、山田直樹：「ペロブスカイト型希土類酸化物を利用した広範囲・高精度排気温度センサ」自動車技術会 学術講演会前刷集

Ⅲ. 低域 UHF 帯用小型指向性アンテナの開発

Development of Small and Directional Antenna

徳島 達也, 浅田 峯夫, 塚本 吉俊, 谷野 克巳

Tokushima Tatsuya, Mineo Asada, Yoshitoshi Tsukamoto, Katsumi Tanino

Abstract

By the development of recent information communication technology, the wireless system is used in various application fields. Especially, the specified low power radio stations and the extremely low power radio stations are popular for the reasons that the license is unnecessary. However, because of the wavelength in the low-pass UHF band, the antenna size tends to become large usually. Therefore we develop the small and directional antenna that can expect to suppress interference in radio waves and improve in the communication distance. In this study, from the typical miniaturized antennas, we chose the patch antenna.

The results were as follows. (1) The radiation plane size and the optimal feeding position were able to be decided on the basis of the calculation result of the FDTD method. (2) When the size of the ground plane was enlarged with 365×400mm from 200×200mm, the antenna gain improved by 2dB and the front to back ratio improved by 9dB at the maximum.

1. 緒言

近年の無線通信技術の急速な発展によって、あらゆる場所や用途で無線を用いたシステムが開発されている。その中で、比較的近距离範囲内で用いられる 430MHz 帯特定小電力無線や 300MHz 帯微弱無線といった簡易無線局は、免許や資格が無くとも使用できるという点で需要は高い。しかし、これらの無線局を多数用いてシステム構築する際、局所的に多くの電波が混在し、通信品質の低下が問題となっている。そこで、通信品質の向上のために複数の周波数を用いる周波数分割多元接続や、送信時間制限する時分割多元接続があるが、増大する無線局の数や電波の効率的利用という点から問題がある。そのため、多重波伝播環境において干渉波の抑圧および主放射方向での利得の向上が期待される、単方向に指向性を持ったアンテナが重要視されている。一般にアンテナの形状は波長によって決まり、特定小電力無線や微弱無線が用いる 300~430 MHz の周波数帯域の波長は 0.7~1.0 m と長いため、この周波数帯においては小型化された単方向指向性アンテナはほとんど無いのが現状である。

そこで本研究では、低域 UHF 帯における小型の単方向指向性アンテナを開発することを目的に、高誘電率基板を用いたパッチアンテナについて検討した。パッチアンテナは、誘電体を用いることで物理的小型化が図られる平面、利得や帯域幅などの劣化が懸念されたため、アンテナ諸特性を総合的に評価する必要がある。そこで FDTD 法 (有限時間領域差分法) による電磁界解析手法を導入し、まず、特性が既知のアンテナを解析し、理論値と比較検討することで作成した FDTD プログラムの有効性を検証した。次に、パッチアンテナを解析し、それに基づいて試作したアンテナについて諸特性の評価を行った。

2. パッチアンテナの構造と原理

低域 UHF 帯で用いられる単方向指向性アンテナとしては、テレビ用の八木・宇田アンテナや反射板を用いるレフレクタアンテナがある。しかし、放射素子として半波長ダイポールアンテナを用いるため大型で、立体構造となる。一方、パッチアンテナは、薄型・平面構造であり、指向性は広角であるが背面方向への放射は抑えられる。また、放射面寸法は誘電体材料により小型化が可能とされている⁽¹⁾。図1にパッチアンテナの構造を示す。アンテナは、放射素子 (導体)、誘電体基板、地板 (導体) の3層からなり、放射面の中央付近に給電すると放射面端部に磁流が発生する。そこで、給電点位置を x 軸方向は中心 ($W/2$) に、y 軸方向は中心 ($L/2$) より偏移させると、y 軸に沿う辺では端部に発生する磁流が打ち消されるのに対し、x 軸に沿う辺では同方向の磁流が流れる。この磁流の関係によって、放射面から主に y 軸方

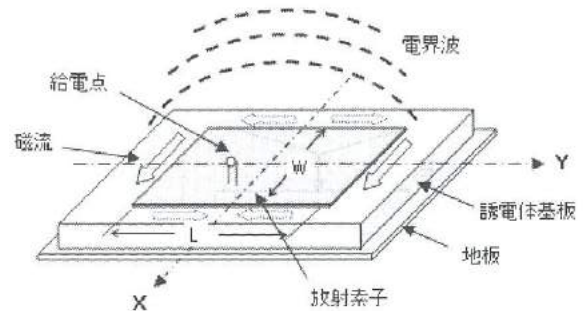


図1 パッチアンテナの構造

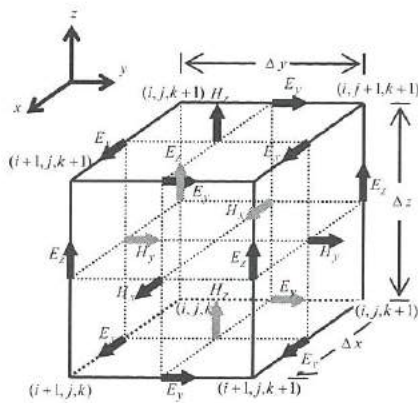
Fig.1. The structure of patch antenna.

向に偏波面を持つ電波が空中に放射する⁽²⁾。

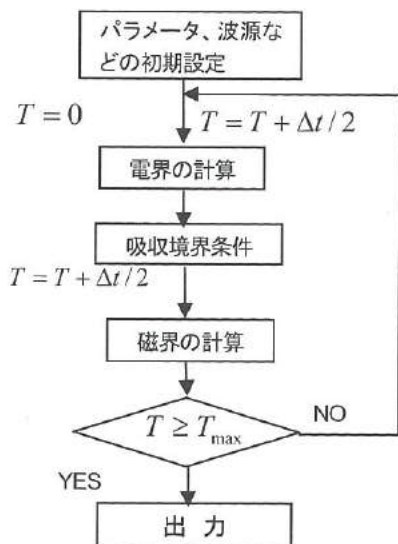
一般に、パッチアンテナの共振周波数 (f_0) は放射面の長さ L および誘電体基板の実効誘電率によって決まり、式(1)によって表される。また、放射面の幅 W は帯域幅に影響する。式(1)より、誘電体基板の誘電率が大きくなるにしたがってアンテナの小型化が可能となる。

$$f_0 = \frac{c_0}{2L\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1)$$

ただし、 L : 放射面の長さ、 ϵ_r : 実効誘電率、 c_0 : 真空中の光速。



(a) 3次元 FDTD 単位セル



(b) 計算フローチャート

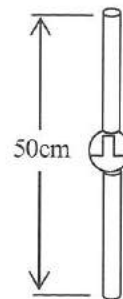
図2 FDTD 法の概要

Fig.2. 3D unit cell and flow chart of FDTD method.

3. FDTD 法プログラミング

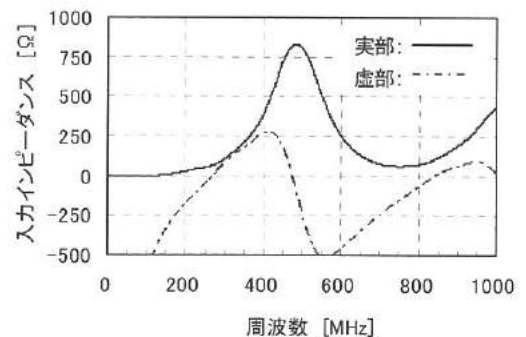
アンテナ解析には様々な手法があるが、その中でも FDTD 法は 3次元構造の解析に有効、メモリの利用効率が良い、プログラミングがし易いといった特徴を持つ⁽³⁾。図2に、3次元 FDTD 単位セルおよび計算フローチャートを示す。FDTD 法は、電磁界を表すマクスウェルの方程式を時間的および空間的に離散化し、Yee アルゴリズムを適用することで、電界と磁界を順次計算していく方法である⁽⁴⁾。

まず、開発したプログラムの有効性を検証するため、長さ 50cm の半波長ダイポールアンテナの入力インピーダンスについて、FDTD 解析値と起電力法⁽⁵⁾による理論計算値を比較した。図3に半波長ダイポールアンテナの FDTD 法解析モデルと入力インピーダンス特性の計算結果を示す。図より、FDTD 解析による共振周波数(入力インピーダンスの虚部がゼロ)は 271 MHz、それに対して理論計算による共振周波数は 289 MHz となり、18 MHz の差があった。この差異は、起電力法による計算ではアンテナを半径 1 mm の円柱導体とし、FDTD 法による解析ではアンテナ導体の太さを無視したことが考えられるが、解析セルサイズを小さくするに従って差も縮小することから、作成した FDTD プログラムは有効であると考えた。



- ・解析領域 : 80×80×80セル
- ・セルサイズ : Δx=Δy=Δz=20mm
- ・タイムステップ : Δt=38.517psec
- ・吸収境界条件 : Mur2次
- ・給電方法 : ガウシアンパルスによるギャップ給電法

(a) 半波長ダイポールアンテナの FDTD 解析モデル



(b) 入力インピーダンス特性

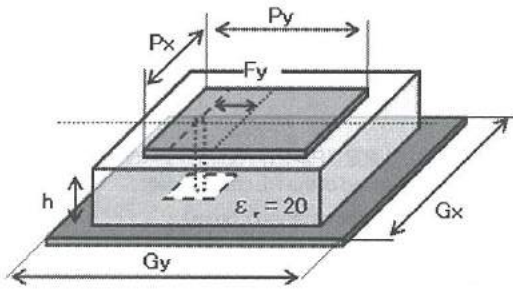
図3 半波長ダイポールアンテナの FDTD 解析

Fig.3. The input impedance characteristic of half wavelength dipole antenna calculated by the FDTD simulation.

4. パッチアンテナの解析および試作

<4. 1> FDTD 解析

今回のパッチアンテナは、最も構造が簡易で、試作しやすいことから各層を正方形とし、給電方法は給電線による損失や放射を考慮し背面給電とした。図4はFDTD法による解析モデルを示す。まず、アンテナの放射素子となる導体面の大きさについて検討した。地板の寸法を $G_x = G_y = 200\text{ mm}$ 、給電点位置 (F_y) が中心から 15 mm のとき、導体面寸法 $P_y (= P_x)$ を変化させ、入力インピーダンス特性において虚部がゼロとなる共振周波数 (f_0) を求めた。その結果を図5に示す。図より、 $P_y (= P_x)$ が 75 mm のときに共振周波数が 433 MHz となり、目標とする低域UHF帯特定小電力無線で主に用いられる 430 MHz 帯に最も近くなった。



- ・解析領域 : $150 \times 150 \times 150$ セル
- ・セルサイズ : $\Delta x = \Delta y = 2.5\text{ mm}$, $\Delta z = 1.0\text{ mm}$
- ・タイムステップ : $\Delta t = 2.9033\text{ psec}$
- ・吸収境界条件 : Mur2次
- ・給電方法 : ガウシアンパルスによるギャップ給電法
- ・基板の誘電率 : $\epsilon_r = 20$
- ・誘電体寸法 : $100 \times 100\text{ mm}$
- ・誘電体の厚さ : $h = 8\text{ mm}$

図4 パッチアンテナ FDTD 解析モデル

Fig.4. The patch antenna model for FDTD analysis.

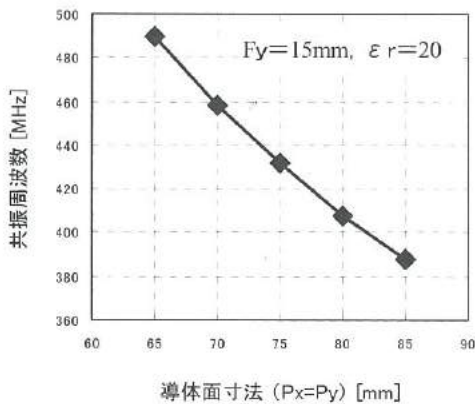


図5 導体面寸法による共振周波数の変化

Fig.5. Change of resonance frequency depended on the radiation plane size.

次に、アンテナを $50\ \Omega$ に整合させるために給電点位置の最適化を行った。図6は、 $P_y (= P_x)$ が 75 mm のとき、給電点位置 F_y を変化させたときの共振周波数での入力インピーダンスの実部 (R_i) の変化を示す。この結果、 F_y が 15 mm のときに R_i が $45\ \Omega$ となり、同軸給電線の特性インピーダンスである $50\ \Omega$ に最も近くなることが確認できた。

そこで、放射素子の最適形状を $P_x = P_y = 75\text{ mm}$, $F_y = 17.5\text{ mm}$ とし、このときの整合状態を評価しやすいよう、式(2)によって計算される反射損失 (RL) の解析を行った。図7は反射損失の周波数特性を示す。図より、周波数 433 MHz のとき反射損失は -39 dB となった。

$$RL = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_i - Z_0}{Z_i + Z_0} \right| \quad (2)$$

ただし、 Z_i : 入力インピーダンス, Z_0 : 特性インピーダンス $50\ \Omega$.

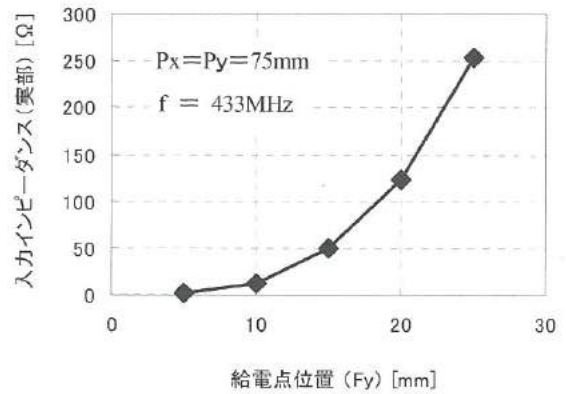


図6 給電点位置による入力抵抗の変化

Fig.6. Real part of input impedance depended on the feeding position.

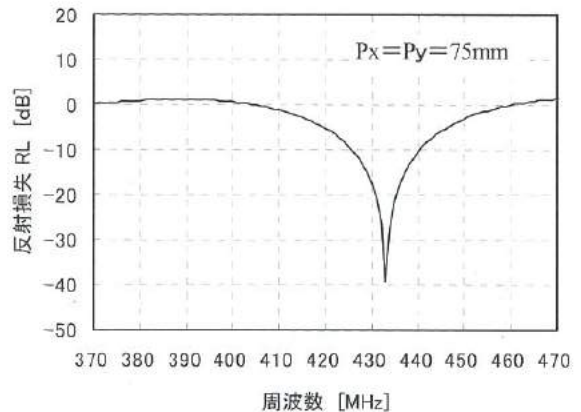


図7 反射損失の FDTD 解析結果

Fig.7. The RL characteristic calculated by the FDTD simulation.

< 4. 2 > 実験方法および結果

前項の FDTD 解析によって求められた結果に基づき、パッチアンテナを試作した。図 8 は試作したパッチアンテナの外観を示す。誘電体基板として、厚み 8mm、大きさ 100×100mm、比誘電率 20 の高誘電率プラスチック（ポリプラスチック㈱、商品名：フレクティス）を用い、基板の表面には導電性粘着材付銅箔シート（厚さ 70μm）を用いて大きさが 75×75 mm の放射素子を形成した。また、地板には厚み 0.5 mm の銅板を用い、地板と誘電体基板間は導電性粘着材付銅箔シートによって密着させ電気的な接触を保った。図 9 に、反射損失の測定に用いたネットワークアナライザ及び S パラメータテストセットを示す。

図 10 は、試作したパッチアンテナの測定結果を示す。図より共振周波数 428 MHz において反射損失が -4 dB となった。この結果、共振周波数は目標値付近であったが、反射損失の大きさが小さく、共振が得られていないことが分かった。

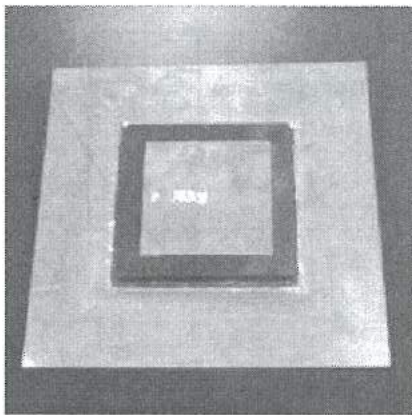


図8 試作アンテナの外観
Fig.8. Appearance of experimental antenna.



図9 反射損失の測定
Fig.9. RL measuring method.

そこで、50Ω系で共振が得られるよう給電点位置の最適化を行った。その結果、Fy が 11 mm のとき反射損失は -34 dB、共振周波数が 428 MHz となった。図 11 は、最適化を行ったアンテナの反射損失測定結果を示す。



図10 反射損失の測定 (Px=Py=75mm, Fy=15mm)
Fig.11. Measuring of the RL characteristic.
(Px=Py=75mm, Fy=17.5mm)

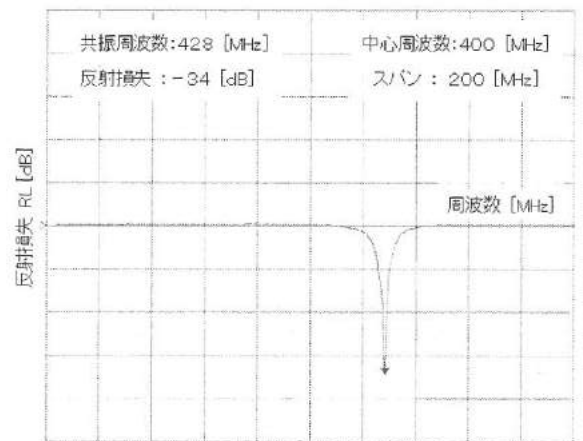


図11 反射損失の測定 (Px=Py=75mm, Fy=11mm)
Fig.11. Measuring of the RL characteristic.
(Px=Py=75mm, Fy=11mm).

表1 アンテナ特性の FDTD 法解析結果と実測値との比較
Table 1. Comparison of the measured antenna characteristics with the one calculated by the FDTD simulation.

	設計値 [MHz]	f ₀ [MHz]	RL [dB]	帯域幅 [MHz]
FDTD 解析値	430	433	-39	7
実測値 (Fy=17.5mm)		428	-4	-
実測値 (Fy=11mm)		428	-34	4

表1は解析結果と測定値の比較を示す。帯域幅は反射損失が-15 dB以下となる周波数帯幅を示した。共振周波数が解析値に比べ実測値が低くなったのは、パッチアンテナの放射面端部での電界の漏れ出し(フリッジング効果)によるものと推測する。また、給電点位置の解析値と実測値の差異は、高誘電率基板を用いたことで帯域幅が狭くなり、解析誤差が大きく影響したものと推測される。今後の課題として、解析誤差を軽減するより精度の高い給電方法や吸収境界の検討する必要がある。

5. パッチアンテナの指向性

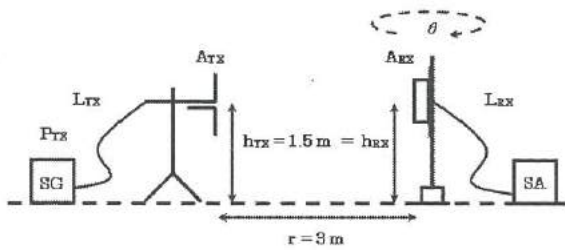
<5. 1> 試作アンテナの指向性測定

給電点の最適化を行ったアンテナについて、電力指向性の測定を行った。図12は測定の概要を示す。送信及び受信アンテナの位置関係は、CISPRの3m法規格に基づいた。シグナルジェネレータからの信号を半波長ダイポールアンテナで送信し、各方向でのパッチアンテナの受信レベルをスペクトラムアナライザで測定した。

図13及び表2に測定結果を示す。送信アンテナと受信アンテナが同じ偏波面のときを主偏波面とし、異なるときを交差偏波面とした。アンテナの放射(受信)能力を評価するアンテナ絶対利得は、式(3)から計算した。

$$G_{RX} = \left(\frac{\lambda}{4\pi r} \right)^2 \frac{P_{RX} + L_{RX}}{G_{TX} \cdot (P_{TX} - L_{TX})} \quad (3)$$

ただし、 G_{RX} : 受信アンテナ利得、 r : 送信・受信アンテナ間距離、 P_{RX} : 受信電力、 L_{TX} 、 L_{RX} : ケーブル損、 P_{TX} : 送信電力、 G_{TX} : 送信アンテナ利得。

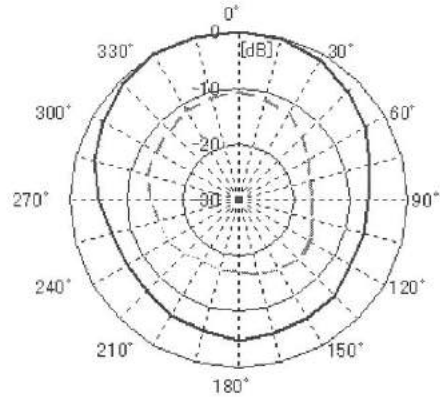


送信出力 P_{TX} -40 dBm
 ケーブル損 L_{TX} , L_{RX} 2 dB
 送信アンテナ A_{TX} 半波長ダイポール
 受信アンテナ A_{RX} 被測定アンテナ
 測定角度 θ $0^\circ \sim 345^\circ$ (15° 毎)

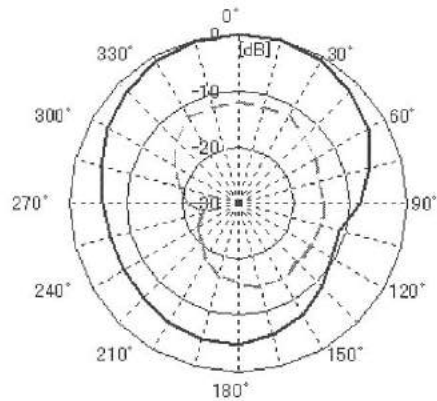
図12 指向性の測定方法

Fig.12. Measuring method of directivity.

アンテナの指向性の鋭さを表す前後比は、前方(0° 方向)と後方($120^\circ \sim 240^\circ$)の最大値の比によって計算した。その結果、試作したアンテナは垂直主偏波および水平主偏波で絶対利得が-3dBi、前後比が5dBとなった。



— 主偏波 — 交差偏波
 (a) Patch Antenna X-Z Plane



— 主偏波 — 交差偏波
 (b) Patch Antenna Y-Z Plane

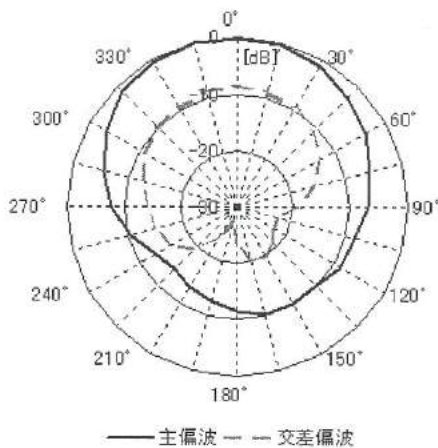
図13 指向性測定結果 ($G_x=G_y=200\text{mm}$)
 Fig.13. Radiation pattern of the patch antenna.
 ($G_x=G_y=200\text{mm}$).

表2 利得・前後比測定結果 ($G_x=G_y=200\text{mm}$)
 Table 2. Gain and front to back ratio. ($G_x=G_y=200\text{mm}$)

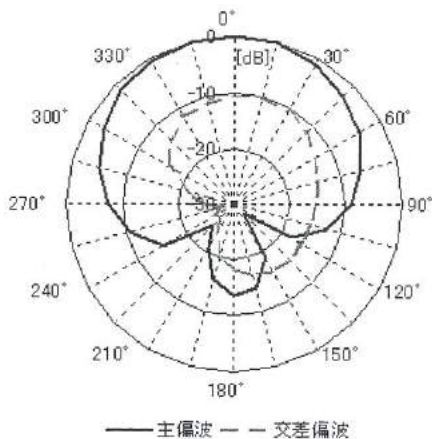
偏波面		絶対利得 [dBi]	前後比 [dB]
垂直	主偏波	-3	5
	交差偏波	-14	4
水平	主偏波	-3	5
	交差偏波	-12	2

< 5. 2 > 地板面の大きさの検討

利得および前後比の改善を図るために、地板を $G_x=365\text{mm}$, $G_y=400\text{mm}$ と大きくした。図 14 および表 3 は、利得および前後比の測定結果を示す。この結果、主偏波面で絶対利得は $-1 \sim -2\text{dBi}$ 、前後比は $9 \sim 14\text{dB}$ となり、地板面を大きくすることで前後比が改善され、利得が向上することが確認できた。これは地板を大きくすることで、地板の反射板としての効果が大きくなり、後方への放射が抑制され、前方での利得が向上したと考えられる。今後、地板の大きさや構造の最適化をすることで、アンテナ特性の向上および構造の小型化を検討する予定である。



(a) Patch Antenna X-Z Plane



(b) Patch Antenna Y-Z Plane

図 14 指向性測定結果 ($G_x=365\text{mm}$, $G_y=400\text{mm}$)
Fig.14. Radiation pattern of the patch antenna.
($G_x=365\text{mm}$, $G_y=400\text{mm}$).

表 3 利得・前後比測定結果 ($G_x=365\text{mm}$, $G_y=400\text{mm}$)
Table 3. Gain and front to back ratio.
($G_x=365\text{mm}$, $G_y=400\text{mm}$)

偏波面		絶対利得 [dBi]	前後比 [dB]
垂直	主偏波	-2	9
	交差偏波	-10	8
水平	主偏波	-1	14
	交差偏波	-12	5

6. 結 言

本研究では、低域 UHF 帯における小型指向性アンテナの開発を目的として、FDTD 法による電磁界解析を用いて、高誘電率基板によるパッチアンテナの小型化を検討したところ、以下の結果を得た。

- ① まず、作成した FDTD 法プログラムを特性が既知のアンテナへ適用した結果、解析プログラムは有効であることが確認できた。
- ② パッチアンテナの放射面の大きさと共振周波数について FDTD 解析し、この結果に基づいてアンテナを試作したところ、推定結果とほぼ一致した。しかし、最適な給電点位置については、推定結果と差異が生じた。
- ③ 地板面の大きさを $200 \times 200\text{mm}$ から $365 \times 400\text{mm}$ に大きくすると、主偏波面においてアンテナ利得は最大で 2dB 、前後比は最大で 9dB 向上した。今後の課題として、前後比を改善するための最適な地板の大きさや広帯域化を図るためのアンテナ構造の検討などを検討する必要がある。

謝辞 本研究に使用した高誘電率プラスチック（ポリプラスチック(株)製）をご紹介します三光合成(株)森井信之次長に感謝します。

文 献

- (1) 後藤尚久 図説アンテナ 電気情報通信学会 1995
- (2) 電気通信学会 アンテナ工学ハンドブック オーム社 1980
- (3) 羽石操 小型・平面アンテナ 電気情報通信学会 1996
- (4) 宇野亨 FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析 コロナ社 1999
- (5) 新井宏之 新アンテナ工学 総合電子出版社 1996

IV. 機械部品の洗浄に関する研究

Research for cleaning machine for mechanical parts

杉森 雅一, 清水 孝晃, 杉森 博, 佐山 利彦

Masakazu Sugimori Takaaki Shimizu Hiroshi Sugimori Toshihiko Sayama

Abstract

Industry cleaning is one of the most important processes for the fabrication of mechanical parts. Especially, dry performance in the cleaning process is strongly required, because insufficient dry process causes the serious problems in the following processes. In this work, influences of various design parameters on the performance are evaluated based on a simple flow model, and the results lead to the design guidelines of cleaning machine. The flow model is characterized by the integration space of cleaning and drying. Air is introduced from the top nozzles and flows down to the cleaning objects. The design parameters are shape of nozzle holes, total area of nozzle holes, work gap, air pressure and so on. The influences of these parameters were evaluated by the visualization of air flow around the cleaning objects. Visualization of air flow on the side surface of the object is carried out by high-speed camera. The moving speed of dewdrops on the side surface was calculated by the obtained video images. On the top surface of the objects, dry performance was evaluated in such a way that jet is pasted on the surface uniformly and then the removed rate is calculated. The following results were obtained. (1)A single hole nozzle is superior for drying to multi-hole nozzle in the point of less interferenced flow. (2)High speed of dewdrops was observed on the side surface in the case of smaller gap on the top surface. (3)The larger area of nozzle hole enables the larger removal area on the top surface, but unremoved region is left at the center on the surface. (4)Supplied air pressure has less influence on removed region on the top surface.

1. 緒言

洗浄は、産業界において、電器電子部品、エレクトロニクス、精密機器、自動車・自動車部品、金属加工などに使用される機械加工後の部品に対して行われる重要な生産工程の一つである。主な用途としては、機械加工後の後工程に必要とされる脱脂・異物除去やメッキ・塗装前処理の表面清浄等である。洗浄は溶剤、薬液、水などの液体を用い、その特性である溶解力や浸透力を利用することにより汚染物や不用物を除去するものである。通常の機械部品に対して行われる洗浄方法は、洗浄用液体を用いて浸漬、スプレー、シャワーで行うだけでなく、超音波や高圧噴射などで強制的に汚染物を除去することも行われる。さらに、洗浄後は、洗浄液除去のため乾燥が必要になる。乾燥方法に関しては、完全に水分を蒸発させてしまう熱風乾燥装置や、液体自身を移動させ取り除く水切り乾燥等がある。不完全な乾燥により、後工程に重大な問題を引き起こす。例えば、検査、加工、組立工程においては、センサーの誤作動により生産性の低下を引き起こすので、高い乾燥性能が求められる。

本研究では、機械部品の洗浄機に必要とされる乾燥性能を向上させることを目指し、簡単なモデルを用いて種々の設計

条件を変えた場合の影響度を調査し、その結果を洗浄機の設計に役立たせることを目的とした。

2. 対象とする洗浄および乾燥機構

洗浄機では洗浄室と乾燥室が分かれて構成されるのが一般的である。そのために、洗浄機の装置自体が大型化せざるを得ない。また洗浄乾燥装置には、洗浄液の大量使用を抑制するために、より少ない洗浄液で行い、洗浄剤の再利用といった経済性を考慮し効率化を図る必要がある。これらの課題を解決するため、次のような洗浄および乾燥のモデルを考案した。

図1は、研究の対象とした洗浄および乾燥モデルを示す。洗浄室と乾燥室が一体となったところに大きな特徴がある。洗浄液の使用量を減らすために、被洗浄物と洗浄室の空間を狭くした。また、使用後の洗浄液はフィルタを介し再利用することとした。乾燥は、機械部品を扱うほとんど生産工場において、エアーの供給源があることから特別な装置を必要としないエアブロー法とした。

洗浄・乾燥における行程をみていくと、洗浄・乾燥室の上方にあるノズル穴から洗浄液が入り、下から洗浄液を排出さ

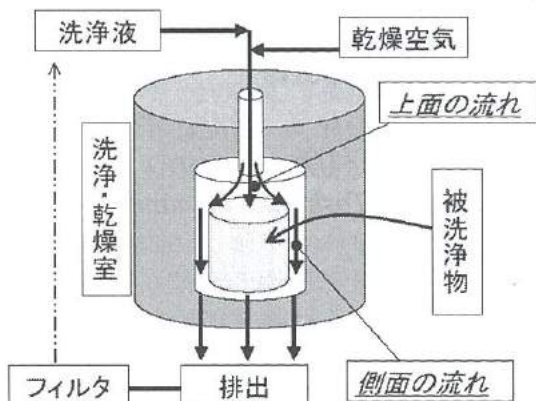


図1. 洗浄および乾燥のモデル

Fig.1 Modeling of cleaning and drying.

せる。フィルタを介して洗浄液を回収し、消費量を抑える。洗浄の終了後、同様にノズル穴から乾燥空気を導入し、洗浄後の被洗浄物に付着する液体を吹き飛ばし、水切り乾燥を行う。

3. 可視化方法

図1に基づいて、種々の設計条件に対する影響度を調べる実験を行い、その結果を洗浄機の設計に反映させる。ノズル穴の形状、ノズル穴の全断面積などの各条件での違いを確認するため、本研究の実験ではエアブロー時の被洗浄物まわりの流れの可視化を行った。立体的な流れの可視化は困難であるため、図1に示すように被洗浄物上の流れを上面および側面の流れに分けて行った。

<3. 1>側面流れの可視化法

被洗浄物の側面流れは、被洗浄物の側面に対し平行な流れを形成することが予測できるため、高速度カメラを用いて観測した。手順方法を以下に示す。最初に被洗浄物を洗浄後の状態にするため、被洗浄物の側面に液体を塗布する。洗浄および乾燥室に被洗浄物を入れ、エアブローを行っている様子を、照明をあてて高速度カメラで撮影する。図2は、実際の試験装置を示す。撮影した可視化画像から側面を流れる水滴の速度 $u(\text{m/s})$ を計算する。この流速が速いと、被洗浄物に付着する多くの液体を移動させることが可能であると考えられるため、乾燥性能が上がると予測できる。

塗布する液体には水を用いた。表面張力が高く玉状になりやすいこと、低粘度で流動性が良いことから、流れの観察が行いやすいと判断し、これを採用した。

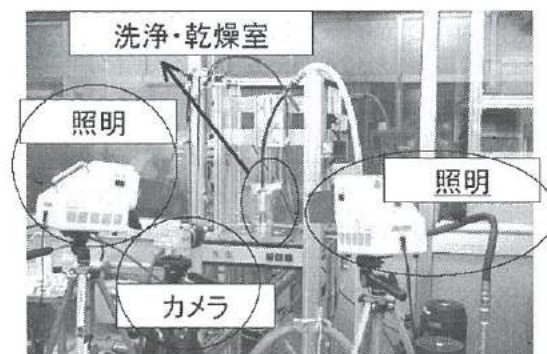


図2. 側面流れの観察装置

Fig.2 Observation system to visualize the side flow.

<3. 2>上面流れの可視化

図1に示すノズル穴から流入する流れは、被洗浄物の上面に衝突するため、複雑な衝突噴流を形成すると考えられる。したがって、図2のような被洗浄物の側面からの観測では、流れを平面的に可視化することは困難である。加えて、今回提案した洗浄および乾燥の機構では、上方にカメラを設置できないことから、側面流れと同様の可視化方法は使えない。

そこで、エアブロー後の被洗浄物上面に流れの痕跡を残す方法を考えた。粘度の高いジェル状液体を使用し、この一部を除去することで痕跡を残すこととした。可視化手順は、ジェル状液体を被洗浄物の上面に一樣に塗布する。洗浄・乾燥室に被洗浄物を入れ、エアブローを行う。エアブローを行った後の被洗浄物を取り出し、被洗浄物の上面をカメラで撮影する。撮影した可視化画像から、上面からジェル状液体が取り除かれた面積を画像解析装置で測定する。この結果から上面面積に対する除去面積の割合を除去率 R として計算する。除去率が高ければ、より多くの液体の除去が可能のため、乾燥性能が上がると考えられる。

4. 設計条件の検討

<4. 1>実験方法

<4. 1. 1>ノズル穴の形状条件

図3は、今回実験した設計条件であるノズル穴の形状条件を示す。ノズルに穴が1つだけ空いている単一穴ノズルと複数の穴を空けた複数穴ノズルの違いを調べた。

<4. 1. 2>ノズル穴の全断面積の条件

次に、ノズル穴の全断面積を単一穴ノズルに関して影響を調べて傾向をみた。表1は、実験で使用したノズル形状の穴径 $D_1(\text{mm})$ 、 $D_2(\text{mm})$ と全穴断面積 $A(\text{mm}^2)$ をまとめたものを示す。これらのノズルを用いて空気の供給圧力 0.3MPa でエアブローを行った。

表1 ノズル穴寸法

Table1 Dimensions of nozzle holes

ノズル形状	ノズル径	ノズル径	ノズル全断面面積
	D ₁ (mm)	D ₂ (mm)	A(mm ²)
単一穴ノズル	2.5	7.5	4.91
	7.5		44.16
	12.5		122.66
複数穴ノズル	2.5	1.2(3 holes)	8.30

表2 間隔寸法

Table2 Dimensions of gaps

上面の間隔 h(mm)	2、3、4、5、6、7
側面の間隔 r(mm)	0.5(=const.)

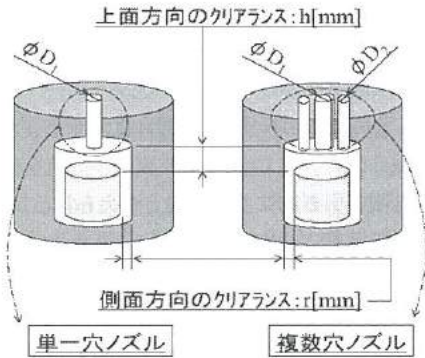


図3. ノズルモデル

Fig.3 Types of Nozzle holes

< 4. 1. 3 > 間隔条件

図1に示すように、乾燥室と被洗浄物とのすき間は、被洗浄物の上面と側面とに分けられる。被洗浄物の側面においては、流速を大きくするため、その間隔は、0.5mmとした。被洗浄物の上面の空間を通る流れは、下流である被洗浄物の側面の流れに影響を与える。そこで、上面の間隔を表2に示した値で実験を行い、その影響を調べた。

< 4. 1. 4 > 供給圧力

空気の供給圧力を0.1、0.2、0.3、0.4、0.5(MPa)の範囲で変え、エアブローを行った。圧力が高いほど乾燥効果は期待できるが、空気の供給源による制限やランニングコストの観点から最大0.5MPaまでで検討を行うこととした。

< 4. 2 > 実験結果

図4は、被洗浄物側面を流れる水滴の映像から求めた流速 u (m/s)と上面の間隔 h (mm)の関係を示す。図5は、ジェル状

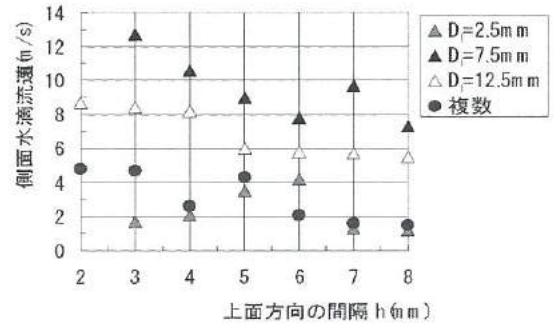


図4 側面水滴流速と上面方向の間隔との関係

Fig.4 Relation between How speed of side surface u (m/s) and gap of top surface h (mm)

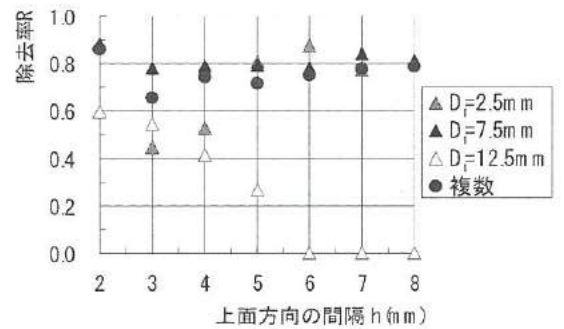


図5 除去率と上面方向の間隔との関係

Fig.5 Relation between removal ratio of top of surface R and gap of top surface h (mm)

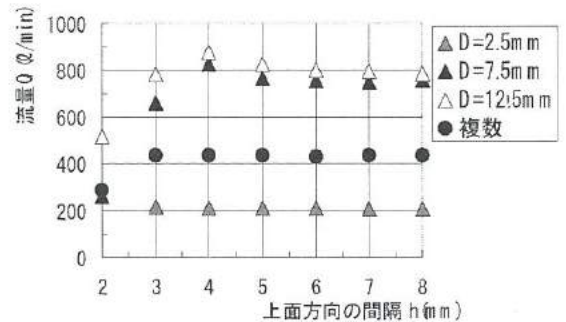
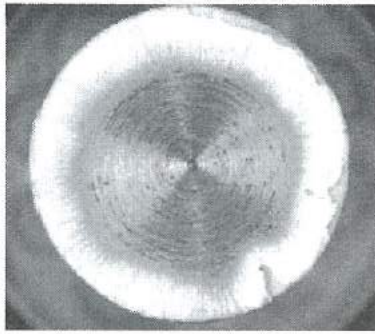


図6 流量と上面方向の間隔との関係

Fig.6 Relation between flow rate Q (l/min) and gap of top surface h (mm)

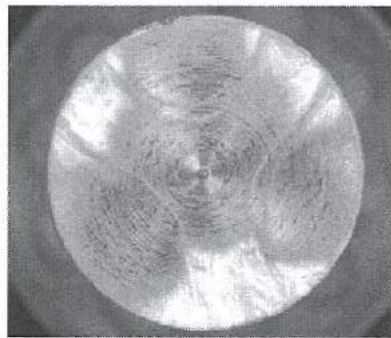
液体の除去面積から求めた除去率 R と上面の間隔 h (mm)との関係を示す。さらに、図6は、空気の流量 Q (l/min)と被洗浄物の上面の間隔 h (mm)との関係を示す。



単一穴ノズル($h=3\text{mm}$)

図 7-1 単一穴ノズルでの除去跡

Fig.7-1 Jel removal on the top surface using single hole nozzle.



複数穴ノズル($h=3\text{mm}$)

図 7-2 複数穴ノズルでの除去跡

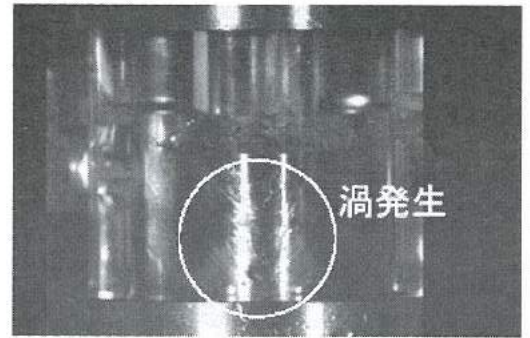
Fig.7-2 Jel removal on the top surface using multi-hole nozzle.

< 4. 2. 1 > ノズル穴の形状条件の影響

図 7-1 は、単一穴ノズルの、図 7-2 は、複数穴ノズルでの除去後の状態を示す。単一穴ノズルでは、ジェル状流体が中心から円形状に除去されているのに対し、複数穴ノズルの場合、変則的な跡を残す。これは、それぞれの穴からの流れが干渉しているために除去される場所とされない場所が現れることから発生すると考えられる。単一穴ノズルを用いるのが望ましいと言える。

< 4. 2. 2 > ノズル穴の全断面積の影響

ノズル穴の全断面積の大きさと被洗浄物側面の流れの関係について考察する。図 4 からノズル穴断面積が小さい穴径 $D_1 = 2.5\text{mm}$ に比べ、 $D_1 = 7.5\text{mm}$ 、 12.5mm では側面を流れる水滴流速 u が速くなる。したがって、穴断面積を大きくすると



単一穴ノズル: $\phi D_1=12.5\text{mm}$ 、 $h=3\text{mm}$

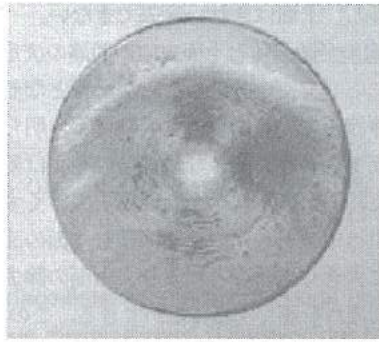
図 8 側面における空気の流れ

Fig.8 Air-flow on the side surface using a single hole nozzle 12.5mm in diameter.

乾燥性能が上がると思われる。ただし、側面水滴流速 u が最大値をとるのは、 $D_1=7.5\text{mm}$ のものであるから穴の全断面積と側面の水滴流れが比例しないことが分かる。他方、 $D_1=12.5\text{mm}$ での流れの状態では、図 8 に示すような渦を形成する現象が見られた。この渦により流れが抵抗を受け、側面水滴流速の制限を引き起こしたものと考えられる。

まず、空気の流量について考察する。図 6 からノズルの断面積を広げると流量は増加する。ただし、ノズルの穴断面積 $D_1 = 7.5\text{mm}$ と $D_1 = 12.5\text{mm}$ を比較すると流量の変化はほとんどみられない。したがって、ノズル穴断面積をある面積まで広げると流量は一定になると考えられる。また、被洗浄物と乾燥室の上面間隔 $h(\text{mm})$ と流量の関係を見ると、いずれのノズルの場合も $h = 4\text{mm}$ 以上の大きさでは変化がないことがわかる。

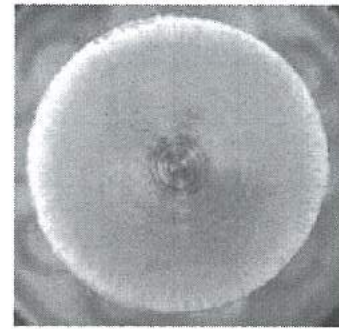
さらに、空気の流量と側面を流れる水滴流速について考察する。図 4 からノズル穴の全断面積を大きくして空気の流量を上げると、水滴流速も上がることが確認できる。 $D_1 = 12.5\text{mm}$ の場合には空気の流量が大きくならないため、ノズル穴断面積が大きくなっても水滴流速が上がらない。 $D_1 = 12.5\text{mm}$ では、図 8 に示すように渦を形成するようになる。これが流れの抵抗となり $D_1 = 7.5\text{mm}$ より流速が低くなると考えられる。流量の制限は、ノズルからの流入面積が、被洗浄物の側面からの流出面積を超えたことにある。ノズル穴径 $D_1 = 7.5\text{mm}$ の場合、流入面積である穴断面積は、表 1 より $44.2 (\text{mm}^2)$ となる。流出面積は被洗浄物の側面側にある空間の断面積より求めると、 $46.3 (\text{mm}^2)$ となりほぼ同じになる。一方、 $D_1 = 12.5\text{mm}$ の場合は、流入面積は $122.7 (\text{mm}^2)$ となり流出面積と比較するとほぼ 3 倍の値になる。連続の式から考えると 3 倍の流速でないとならないことになり、しかし、



単一穴ノズル
($\phi D_1=7.5\text{mm}$ 、 $h=3\text{mm}$)

図9 穴径 7.5mm ノズルでの除去跡

Fig.9. Jel removal on the top surface using a single nozzle 7.5mm in diameter.



単一穴ノズル
($\phi D_1=2.5\text{mm}$ 、 $h=7\text{mm}$)

図10. 上部間隔 7mm での除去跡

Fig.10 Jel removal on the top surface using a single nozzle 7mm in gap

気体の流速には、音速の限界があることから、流速が音速に近づいたため流量の制限を引き起こしたものと考えられる。次に、ノズル穴の全断面積の大きさと被洗浄物上面の流れの関係について考察する。図9は、ノズル穴の全断面積が大きい穴径 $D_1=7.5\text{mm}$ の上面におけるジェル状液体除去後の状態を示す。一方、ノズル穴の全断面積が小さい穴径 $D_1=2.5\text{mm}$ では、図7-1に示すとおりである。なお、上面の間隔は共に $h=3\text{mm}$ である。図から、流れの特徴としては、穴断面積が小さい場合、図7-1より、空気は被洗浄物の中心から外側に放射線状に流れており、ジェルを除去できない外縁部分において被洗浄物上面から剥離しているのが分かる。一方、穴断面積が大きい場合は、図9より除去範囲は広いが、被洗浄物の上面中央部分にジェル状液体が残る。この現象は、ノズル穴直下は被洗浄物上面近傍の速度は、上面に対し垂直速度成分のみで平行な速度成分がほとんどないためと考えられる。平行な速度成分が無いと被洗浄物上に流れが存在しない。よってノズル穴断面積が大きい物は、小さい物に比べ、平行な速度成分がない領域が増えたために中央部分が除去できなかったと考えられる。

最後に、穴径と除去面積の関係を考察する。図5より、穴径 $D_1=2.5\text{mm}$ に比べ、ノズル穴断面積が大きい穴径 $D_1=7.5\text{mm}$ や複数穴ノズルの場合には、除去率が大きく上面方向の間隔の影響を受けず、ほぼ一定になる。さらに、穴断面積を大きくした穴径 $D_1=12.5\text{mm}$ の場合、ほぼ全範囲において除去率が下回ることから乾燥効果がない。他方、穴断面積が一番小さい $D_1=2.5\text{mm}$ の場合、上面の間隔が 5mm 以上になると、十分な除去率が得られていることがわかる。

< 4. 2. 3 > 上面方向の間隔の影響

まず、上面の間隔 $h(\text{mm})$ と側面水滴流速 $u(\text{m/s})$ との関係について考察する。図4より、 $D_1=2.5\text{mm}$ の小さいノズル径を除いて、上面の間隔を広げると側面水滴流速 $u(\text{m/s})$ が減少していくのが分かる。 $h=2\text{mm}$ では、 $D_1=2.5, 7.5\text{mm}$ において被洗浄物が上方方向に持ち上げられ、乾燥室の上面の壁に付着した状態になる現象が起きる。この現象は、狭い空間に速い流体が流れることから圧力が低くなることが原因であると考えられる。

除去率 R は、図5から $D_1=2.5\text{mm}$ の場合、 $h(\text{mm})$ を大きくすれば除去率 R は増大し、 $D_1=7.5\text{mm}$ や複数穴ノズルの場合では変化しない。 $D_1=12.5\text{mm}$ では $h(\text{mm})$ の増大により除去率 R は減少し $h=6\text{mm}$ 以上では除去率 $R=0$ となった。図10は、 $D_1=2.5\text{mm}$ 、 $h=7\text{mm}$ の条件でジェル除去後の状態を示す。これより、 $h=3\text{mm}$ の図7-1に比べ、上面の除去面積が大きくなっていることが分かる。

これらの画像を比較すると、除去率が高くなる $h=7\text{mm}$ では、ジェル状液体は、完全には除去できずに、薄く残っていることが確認できる。上面に薄く残る試験結果は、通常の洗浄液を使用する場合、洗浄液の粘性は高くないので完全に除去でき、問題はないと考える。よって広い面積の乾燥が行えるため、上面の間隔は広くすれば良いことがわかる。

< 4. 2. 4 > 圧力条件の影響

図11は、 $D_1=2.5\text{mm}$ での圧力 $P(\text{MPa})$ と除去率 R の関係を示す。圧力の上昇とともに除去率も向上している。しかし、 $D_1=7.5\text{mm}$ と比較して最大レベルは、0.7 と低いことがわかる。なお、除去跡は放射状となり、良好であった。他方、 $D_1=7.5\text{mm}$ の場合、0.1MPa では $h=4.5\text{mm}$ では表面に薄くジェルが残り

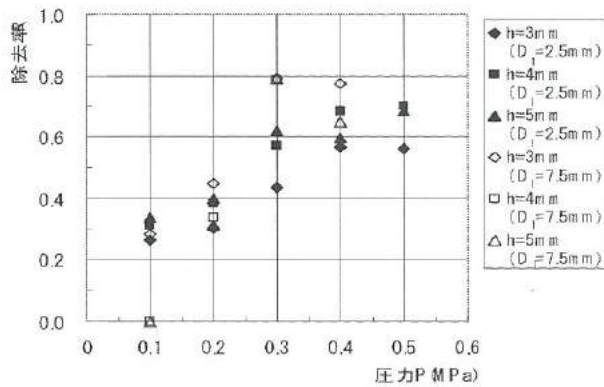


図 11. 圧力と除去率の関係

Fig. 11 Relation between air-pressure and removal ratio on the top surface.

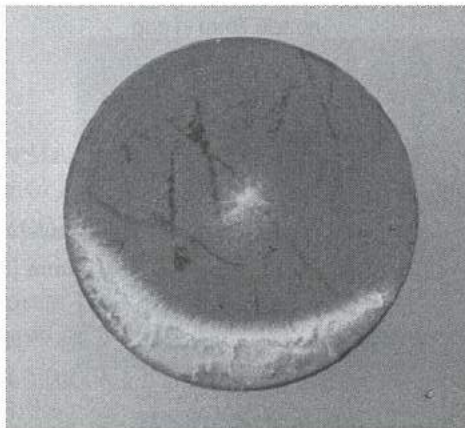


図 12. 圧力 0.4MPa での除去跡 ($D_1=7.5\text{mm}$)

Fig. 12 Jel removal on the top surface using a single nozzle 7.5mm in diameter under the pressure 0.4MPa.

除去しきれなかった。0.4MPa では 0.3MPa と比較し改善は見られなかった。また、図 12 は、0.4MPa、 $h=5\text{mm}$ での除去跡を示すが、中央部のジェルの取り残りは存在していることがわかる。以上より、 $D_1=2.5\text{mm}$ では除去率 R はそれより大きな穴径のノズルに劣るが、 $D_1=7.5\text{mm}$ では依然、中央部の取り残しが存在する。したがって、圧力を上昇させることは、上面除去率向上の有効な解決策とならないといえる。実用的な圧力レベルとしては、0.3MPa で十分といえる。

5. 設計条件の決定

モデルに基づいた設計条件の影響度評価から、洗浄機の設計条件決定の指針設定についての考察を行う。

(1)ノズルは、単一穴ノズルを使う。複数穴ノズルを用いると流れが干渉し、上面はきれい除去できない。

(2)ノズル穴の全断面積と上面方向の間隔の決定については洗浄機仕様に応じて使い分けが必要となる。通常の粘性が低い洗浄液を用いる場合、本実験により明らかとなった被洗浄物上面中央が除去できない部分の発生は無視できると考えられるため、ノズル穴の全断面積を大きくすることが可能となる。よってノズル穴の全断面積を側面の流路面積を超えない程度に大きくすることにより、上面の除去範囲を広げ、かつ、側面流れを速くすることができる。この場合 h の大きさに u 、 R 、 Q とともに依存しないため、被洗浄物の上面の間隔 h は小さくとって側面流れを速くするのがよい。

(3)被洗浄物上面中央に除去できない領域が残る問題の場合には、穴断面積を小さくすることが必要である。ここで被洗浄物の上面の間隔を小さくすれば、被洗浄物上面は完全に除去できる。一方、上面方向の間隔を大きく取れば、除去面積を拡大できる。

(4)実際の洗浄機では、被洗浄物が比較的小さくて単純な形ばかりでないため、被洗浄物の除去面積を広げて複雑な形を洗浄しなければならない。そこで、考察した設計条件を適用してノズルや被洗浄物の相対的な移動を行えば良いと考える。

6. 結 言

機械部品の洗浄に必要とされる乾燥性能向上を目指し、我々が提案した簡単なモデルを用いて、設計条件の影響度を調べた。ノズル形状の違いとして単一穴ノズルと複数穴ノズルの形状の違いによる影響、穴断面積の違いによる影響、乾燥室と被洗浄物との間隔の違いとして被洗浄物の上面方向への間隔の違いによる影響を調べ、以下の結論を得た。

- ① 単一穴ノズルと複数穴ノズルを比較した結果、複数穴ノズルにおいて、流れが干渉した跡がみられたことから、単一穴ノズルを使用するのが望ましい。
- ② 全断面積が小さい場合、上面の除去様子は円の外側に除去できない部分が残るのに対し、穴の全断面積が大きい場合、中心部に除去できない部分ができるが、除去範囲は広い。
- ③ 被洗浄物の上面方向の間隔が狭い場合、側面水滴流速は速くなる。上面方向の間隔が広い場合、側面の水滴流れは遅くなる。ノズル穴の全面積が小さい場合に限り、被洗浄物の上面の除去面積は大きい。
- ④ 空気の供給圧力を増大させても、上面における乾燥性能に改善は見られない。

V. 小径穴仕上げ加工

Surface Finishing of Small Hole

高岡 利尚, 杉森 博, 川堰 宣隆, 上野 実, 谷野 克巳

TAKAOKA Toshinao, SUGIMORI Hiroshi, KAWASEGI Noritaka, UENO Minoru, TANINO Katsumi

Abstract

Surface finishing method for edge and inside of small holes is necessary because it can improve performances of various machine parts. However, for the smaller hole, it is difficult to finish the inner wall due to its small hole diameter, and the surface finishing method of small hole has been demanded. This study demonstrates a high-efficient surface finishing for small holes with a diameter of several hundreds micrometers. This method can machine an inner wall of small hole by flowing slurry, including oil and grains, with a sonication. The observation of the machined area by a high-speed camera enables to realize that the flowing slurry is accelerated and vibrated by the sonication, and the abrasive grain can machine the inner wall efficiently. To realize the machinability, the shape and surface roughness dependences on machining parameters were investigated. It was found that the machinability can be improved by applying vibrator with high-power. The surface roughness depends significantly on the species of oil, which has different viscosities. The high-efficient machining was achieved by machining from both side of the hole. These results indicate the potential use of this method for novel finishing method of small holes.

1. 緒言

線引きダイスや化繊紡糸ノズル、燃料噴射ノズル、ウォータージェットノズルなど、各種流体が流れる部位で用いられる部品は、穴内面の状態や穴への流入部分の形状が、その性能に大きな影響を与える。これらの部品にあげられている小径穴には、細径化、深穴化、高品位化など様々な要求があり、各種加工方法によって対応されている。小径穴の加工は、主にドリルによる機械加工と放電加工によって行われている。最近、工具や工作機械の性能が向上して、ドリル加工によって小径穴加工が行われるケースが増えてきてはいるものの、工具剛性の問題、切りくず処理の問題があり、放電加工による穴加工が多用されている。放電加工は、ドリル加工に見られるような問題はないが、その加工面は梨地状の面を呈している。このため、放電加工後には研磨加工などの後加工を行い、穴内面を平滑にする必要がある。穴内面の研磨方法には、ホーニング加工や磁気研磨、化学研磨、電解研磨などがあるが、穴のサイズが小さくなるにつれて、これら従来の加工方法では対応できなくなる。しかし、穴が小径になるに従って、穴のエッジ仕上げ、穴内面の平滑化は難しくなっていく。

本研究では、油に砥粒を懸濁させた研磨液を小径穴内部に流しながら強力な超音波振動を付加させることで、小径穴のエッジ仕上げと穴内面の研磨を行う方法を考案し、その性能評価を行った。

2. 実験方法

< 2. 1 > 研磨装置 (原理)

図1は実験装置の概要である。加工液には油にアルミナ砥粒を

懸濁させたスラリーを用いた。スラリーは密閉された加工室にポンプを用いて送液されている。被加工試料には $\phi 0.1\text{mm}$ の小径穴があげられている。加工室は流入した加工液がこの小径穴を通過して加工室から流出するよう密閉されている。加工室内部には被加工試料に対向するように超音波振動ホーンが配置されており、穴の軸方向に加工液中で超音波振動を作用させている。加工液はこの超音波振動を受けながら、試料の小径穴内部を流動している。

加工液に超音波振動を付加させることにより加工液中の砥粒分散を良くする効果と超音波の放射エネルギーによって小径穴内部での流動性を良くする効果をねらっている。加工液が小径穴内部を流動するときに、加工液を構成している砥粒の擦過作用によって穴のエッジ及び穴内面を削っている。

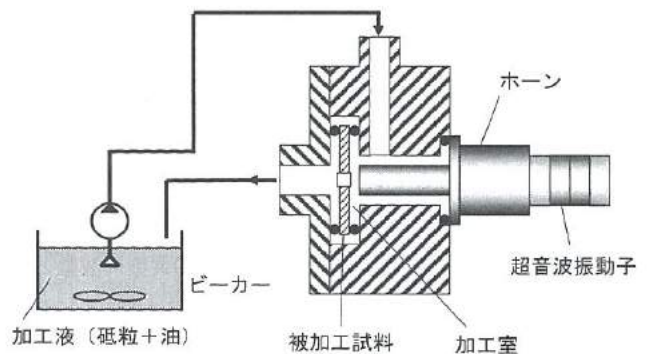


図1 実験装置の概要

Fig.1 Outline of the experimental equipment

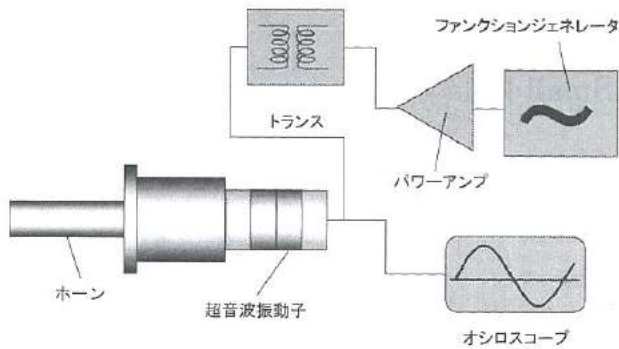


図2 システムの概要

Fig.2 Electrical system of an ultrasonic vibrator

表1 加工条件

Table 1 Experimental conditions

試料 穴直径 (表) (裏) 板厚 (穴の深さ)	SUS304 φ 0.106mm φ 0.096mm 0.5mm	
超音波振動部 振動子最大入力 共振周波数 ホーン先端振幅 (p-p) (無負荷時)	30W 39.7kHz 64μm (電流 0.3A)	250W 37.8 kHz 48μm (電流 0.7A)
加工液 供給量 砥粒 濃度 加工液	5cc/min WA #800 (平均粒径 18μm) 15wt.% オリーブ油	
加工時間	10~60min	

< 2. 2 > システムについて

超音波振動は、大きな振動振幅を得るために電気的、機械的な共振現象を用いて発生させている。このため、駆動源である超音波振動子の共振周波数と振動子に流れる電流を調整する必要がある。

図2は超音波発生部分の駆動電源部分のシステムの概要である。まずファンクションジェネレータによって 40kHz 前後の正弦波（振動子の共振周波数）を発生させ、これをパワーアンプによって電力増幅する。その後トランスによって電圧を増幅させて超音波振動子にパワーを供給している。研磨加工中は、超音波振動ホーンに作用する負荷によって超音波振動子の共振周波数と振動子に流れる電流は変動する。このため、実験中は振動子に流れる電流をカレントトランスを介してデジタルオシロスコープによってモニタしながら振動子に印加する電圧の値と周波数を調整して、変化する共振周波数を追尾しながら一定電流になるよう制御している。

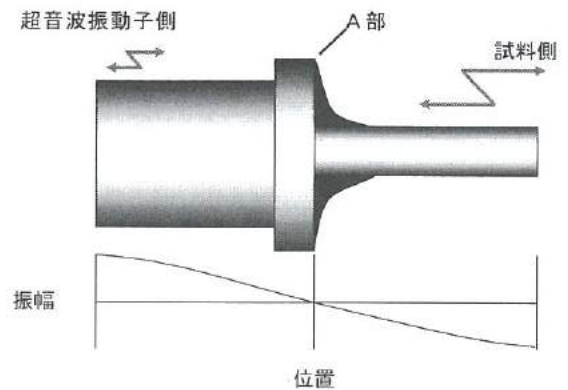


図3 ホーンと振幅の関係

Fig.3 Relation between shape of horn and amplitude

< 2. 3 > 実験条件及び評価方法

実験条件を表1に示す。研磨する被加工試料には厚さ 0.5mm のステンレス鋼 (SUS304) を用い、これに放電エネルギーの小さい微細放電加工機によって φ0.1mm の小径穴加工を行っている。穴の寸法は非接触画像三次元測定機によって測定しており、直径の公差が ±0.01mm 以内のものを使用した。

穴の評価は以下のとおり行った。研磨前後の穴端面近傍の状態観察には作動距離が大きくとれる、焦点深度の深い走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。穴内面の状態は、研磨後に穴中心で放電加工によって切断し、穴内面を露出して焦点深度の深い光学顕微鏡画像が得られる共焦点顕微鏡を用いて観察した。また、穴内面の表面粗さの測定は顕微鏡によって測定位置を確認できる触針式の微細形状測定機を用いて行った。

3. ホーンの設計と評価

超音波振動ホーンは超音波振動子で発生した振動の振幅を機械的に拡大する目的で振動子に接合される。このため、ホーンの共振周波数を振動子と同一にすること、振幅の最大位置 (腹) を振動子と接合する部分と振動を作用させる部分にするなどの条件を満たすよう設計する必要がある。ここではホーン形状に振幅拡大率の高いステップホーン型を採用した。図3にホーンと伝播される振動の振幅の関係を示す。ホーンの設計要件として、振幅は被加工試料側端面 (超音波を作用させる側) の振幅がホーン振動子側端面の振幅の約 10 倍となり、図中 A 部の振幅が 0 (節) となるようにした。またホーンの機械的な共振周波数は振動子と同一周波数になるようにした。ホーンの設計には ANSYS-ED (振動解析ソフトウェア) を使用して軸対称モデルでシミュレーションを行った。図4はシミュレーション結果を示す。設計結果をもとにホーンを試作して性能評価を行った。評価方法としては振動子に流れる電流を変化させ、そのときの振動の速度をレーザード

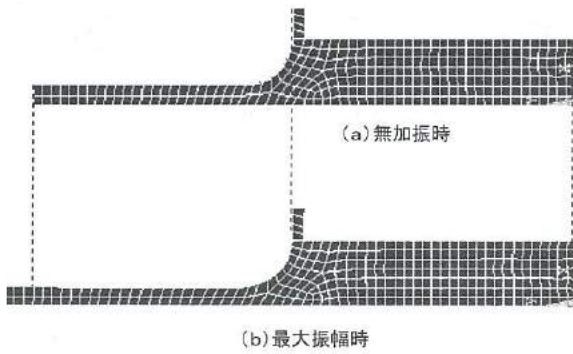


図4 シミュレーション結果
Fig.4 Simulation results of a horn

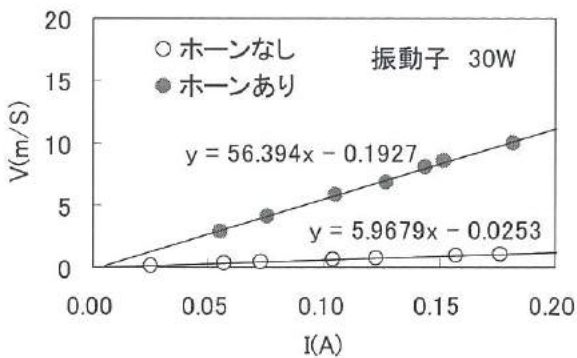


図5 ホーン有無による速度と電流の関係
Fig.5 Comparison of the velocity between with and without horn

超音波振動計にて計測した。この方法でホーンの有無による振動の振幅拡大率と共振周波数の評価を行った。図5はホーンの有無（振動子単体の場合と振動子にホーンを接合した場合）による速度と電流の関係を示す。ホーンの有無にかかわらず電流と振動の速度は比例の関係を示した。また、ホーンを接合させることにより速度（振幅）が約10倍となった。共振周波数は、振動子単体では38.9kHzであるが、ホーンを接合すると38.2kHzに低減した。以上の結果から、ほぼ設計どおりにホーンを製作することができた。

4. 加工による形状の変化

まず加工前後における小径穴の形状変化を観察した。超音波振動子は最大入力30Wのものを用いて行った。図6は60分間加工した穴端面のSEM写真と穴内面の光学顕微鏡写真を示す。加工を行うことでスラリーの流入側（超音波振動付加側）の穴のエッジが丸くなった。一方、スラリーの流出側の穴エッジ部は角が立ったままの状態であった。また、穴内面を見ると表面に形成されていた放電痕（前加工面）が消失しはじめていくことがわかる。

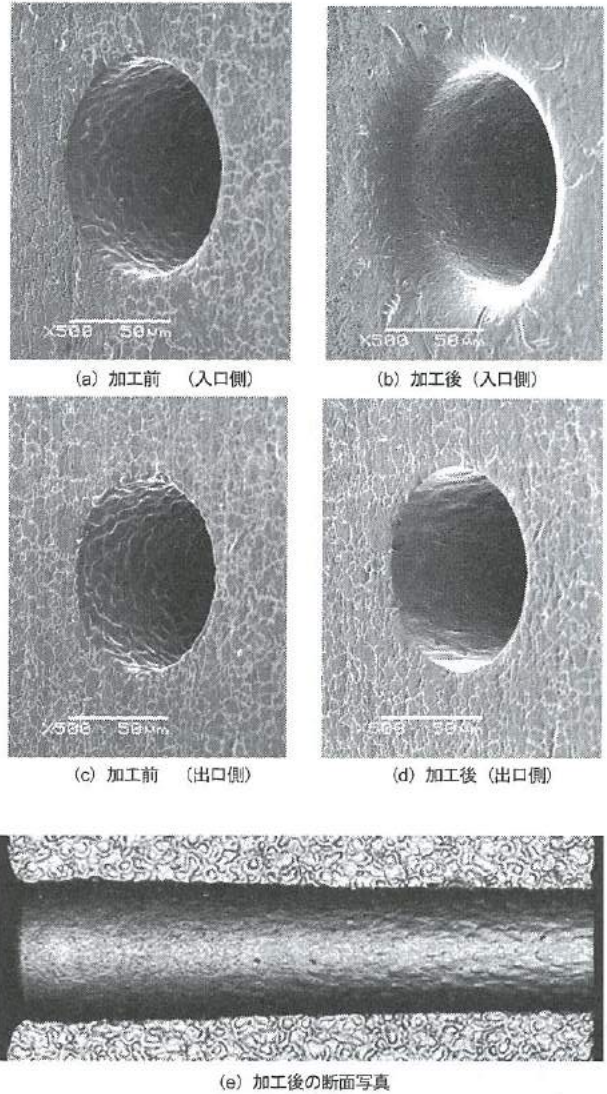


図6 加工前後の穴端面及び加工後の穴内部の写真
Fig.6 Change in shape of small hole after machining

出口側と比較して入口側の研磨加工が進行している。以上のことから本加工方法を用いることで小径穴の仕上げ加工が可能であることがわかった。

5. 加工中の状況の可視化

ここでは、超音波付加の有無による穴内部での加工液の挙動変化について検討した。図7はハイスピードカメラによる観察の様子を示す。試料には厚さ1mmのアクリル板にφ0.3mmの穴をドリル加工によってあけたものを用いた。穴内部での流体の流れを可視化するためシリコン油（無色透明）に桃の種の粉末（平均粒径88μm）を混入した流体を用い、この液体の穴内部での流れの様子をハイスピードカメラ（フォトン製FASTCAM-APX RS 250K）によってフレームレート50,000fpsの条件で観察した。

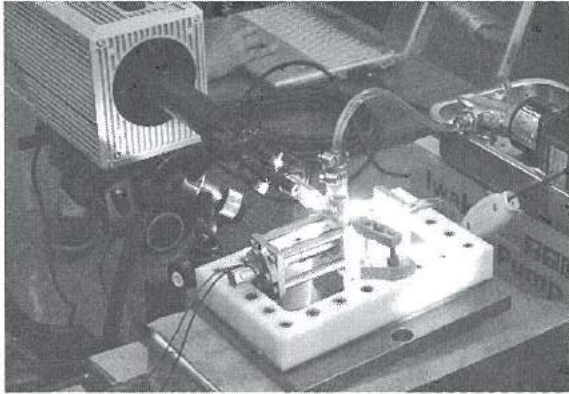
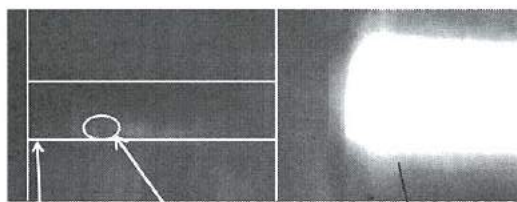


図7 高速度カメラによる観察風景

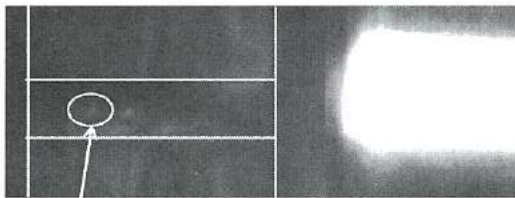
Fig.7 Experimental system of machining for the observation using high-speed camera



試料 (穴) 桃の種

ホーン

(a) 超音波なし



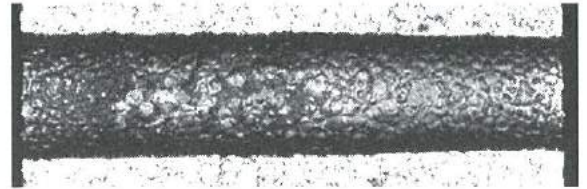
気泡

(b) 超音波あり

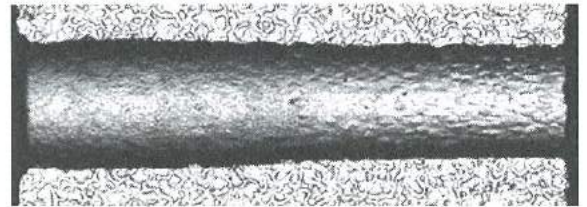
図8 穴内部の液体の様子

Fig.8 Difference in flowing behavior on the machined area observed using high-speed camera

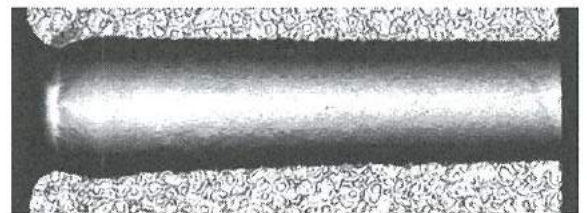
図8は穴内部の観察結果を示す。超音波を付加しない場合は穴内部の流体は乱れなく流れ(流速:約5m/s)ていたが、超音波を付加させると流速が増し(流速:約50m/sを超える)、キャビテーションが発生した。キャビテーションによって発生した気泡が穴内部に流れ込み、流れが乱れた状態(乱流)になった。流体の流れがハイスピードビデオのフレームレート以上の流速になったため、粒子(桃の種の粉末)の挙動までは観察できなかったが、超音波を付加することで穴内部での流体の流れの様子が変化することがわかった。



(a) 研磨前



(b) 30分研磨後(振動子30W)



(c) 30分研磨後(振動子250W)

0.1mm

図9 穴内面の光学顕微鏡写真

Fig.9 The cross-section in small holes machined with the difference between electric powers

6. 加工条件依存性

<6.1> 振動子のパワーアップの影響

ここでは、振動子の大きさを変えて、研磨特性に与える影響について検討した。図9は使用する振動子を最大入力30W及び250Wとして30分間研磨した後の穴内面の光学顕微鏡写真を示す。研磨前の穴内面に形成されていた放電加工による放電痕は、いずれの振動子を用いても消失していた。2つの振動子を比較すると明らかに250Wの振動子を用いた方が前加工面の消失が進んでおり、研磨能率が向上している。また、250Wの振動子を用いた場合は穴の入口付近が窄んでいる。パワーの弱い30Wの振動子を使用した場合、密閉した加工室内部の圧力に抗することが難しく、ホーン先端の振動の振幅が小さくなっているためと考える。一方250Wではこの影響は小さく、これを用いることによって高能率な加工が可能となったことがわかる。しかし、振動子のパワーを上げることで、穴入口近傍の穴内面の形状のゆがみが顕著になった。これは流体が広い断面積のところから狭い断面積の場所に流入する際に発生する流れ(縮流)の影響で生じたものと考えられる。

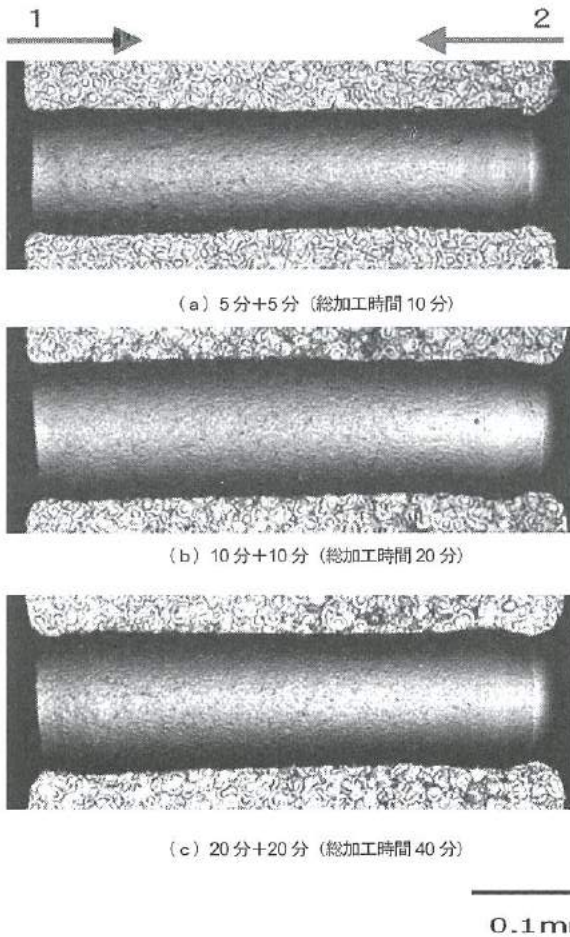


図 10 双方向の穴内面の光学顕微鏡

Fig.10 Cross-section of small holes machined from both side of holes

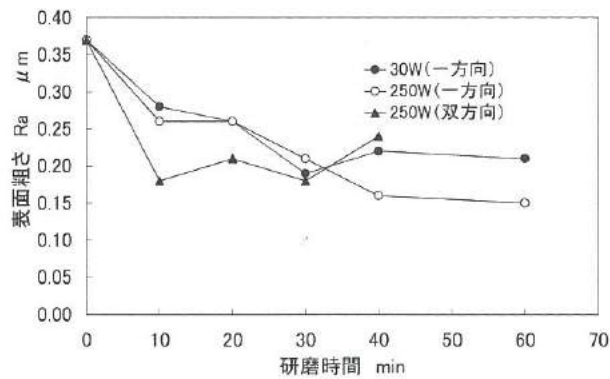


図 11 研磨時間と表面粗さの関係

Fig.11 Relation between machining time and surface roughness

< 6. 2 > 双方向からの加工

スラリーを片側から流した場合、スラリーの流入側から研磨が進むことから、穴全体を能率よく研磨するにはスラリーを両側から交互に流す方が高効率な研磨が可能であることが予想される。

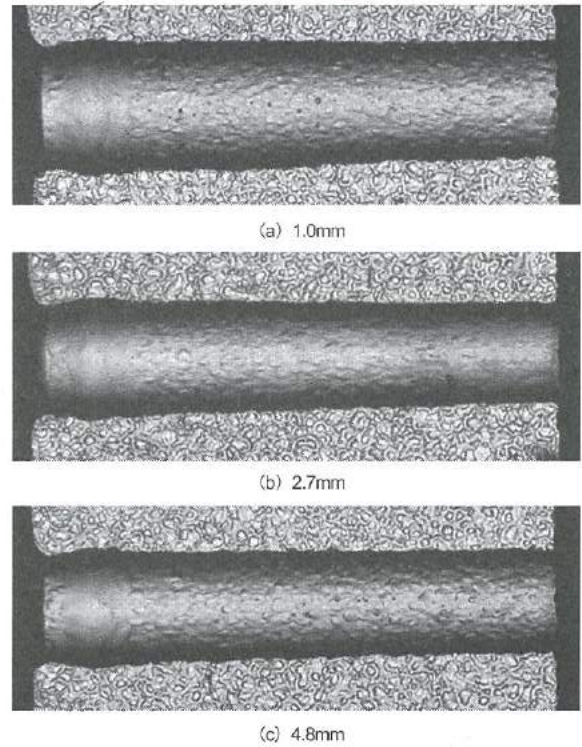


図 12 試料とホーン距離違いによる穴内面光学顕微鏡写真

Fig.12 Cross-section of small holes machined with changing distance between horn and sample

そこで、双方向からの加工について検討した。超音波振動子を最大入力 250W のものを用いて一定時間研磨を行った後、試料を反転してセットし、再度同じ時間研磨を行った。図 10 は双方向から研磨した後の穴内面の光学顕微鏡写真を示す。片側から 5 分ずつ計 10 分研磨を行っただけで前加工面（放電加工面）が消失しているように見える。そこで穴内面の表面粗さについて評価することとした。比較のため、これまでの研磨実験結果も検討した。図 11 にこれまでの 3 つの研磨方法（最大入力 30W の振動子による片側からの研磨、最大入力 250W の振動子による片側からの研磨、最大入力 250W の振動子を用いた双方向からの研磨）で研磨した場合の研磨時間と表面粗さ（基準長さ 0.08mm、評価長さ 0.16mm）の関係を示す。振動子のパワーを大きくして、双方向から研磨した方が短時間で表面粗さの低減が図られ、研磨能率が向上することがわかる。

< 6. 3 > 試料とホーンの距離の影響

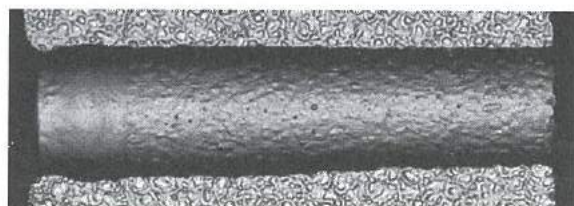
試料とホーンの距離による研磨能率への影響が考えられたので、これについて検討した。加工条件は最大入力 250W の超音波振動子を用い、試料とホーンの間を距離を 1mm～4.8mm の範囲で変化させて実験を行った。図 12 は 20 分間研磨を行った穴内面の光学顕微鏡写真を示す。4.8mm と大きく離すと出口側に前加工の放電痕が残る。また、入口側の窄む傾向には距離を変えても変化

は見られない。これは、超音波の液体中を伝播する際の減衰⁽¹⁾の影響が表れているものと思われる。

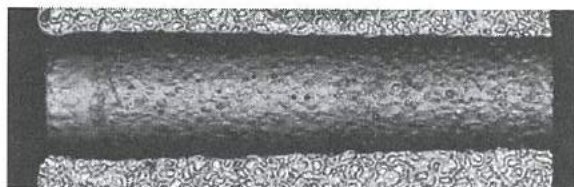
表2 使用した油と砥粒の一覧

Table 2 Oils and grains used in machining experiment.

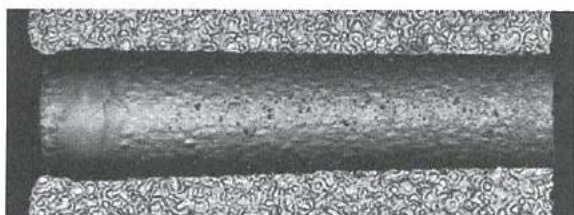
種類		粘度 (mPa・s)	砥粒
植物油	オリーブ油	80	WA#800
鉱物油	Nカット Y-145	182.5	
	PEC SF-145H	75	WA#3000
	PEC SF-152	20	



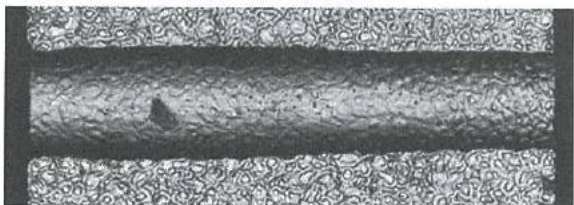
(a) オリーブ油



(b) Nカット Y-145



(c) PEC SF-145H



(d) PEC SF-152

図13 加工液の違いによる穴内面の光学顕微鏡写真

Fig.13 Cross-section of small holes machined using various oils.

<6. 4>加工油の影響

加工液による穴内面仕上げの影響について検討した。使用した油を表2に示す。低粘度の油(PEC SF-152)も用意したが、これに砥粒を混ぜた場合、沈降が速く加工室に流入する前に沈降した。そこで、PEC SF-152の場合は砥粒の沈降を抑える目的で混入する砥粒の粒度を細かく(WA#800からWA#3000に変更)して研磨実験を行った。図13は20分間研磨を行った穴内面の光学顕微鏡写真を示す。使用した油のうちPEC SF-145Hはオリーブ油の粘度とほぼ同等であったため、同一研磨時間での仕上げ面の状態もほぼ同等の状態であった。粘度の高いNカットY-145油とPEC SF-145H油を比較すると粘度の低いほうが研磨が進んでいるように見える。油の粘度が高くなると超音波伝播における減衰が大きくなるため、加工液の流れにも影響し、このような結果となったものと考えられる。

7. 結言

超音波振動を用いた小径穴仕上げ方法を新たに考案し、その性能評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

- (1) 油に砥粒を懸濁させた研磨液を小径穴内部に流しながら強力な超音波を付加させることで、小径穴のエッジ仕上げ・穴内面の研磨を行うことが可能となった。
- (2) 高出力の超音波振動子を用いることにより、高能率な加工が可能となった。
- (3) スラリーを両側から交互に流すことで高効率な仕上げが可能となった。
- (4) 低粘度の油を用いることで加工能率が上がったが、粘度が小さくなりすぎると砥粒の沈降が速くなり、加工が難しくなった。

謝辞

ハイスピードカメラによる可視化では株式会社フォトロンのご協力を賜った。また、油はタイユ株式会社から提供いただいた。記して感謝いたします。

文献

- (1) 島川正憲：超音波工学，工業調査会（1975）

VI. メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発

Development of Equipment Detect Genes concerning Metabolic Syndrome

深沢 正樹 三宅 正浩 寺澤 孝志 中川 由美 常川 直子
FUKAZAWA Masaki MIYAKE Masahiro TERASAWA Takashi NAKAGAWA Yumi TSUNEKAWA Naoko
横山 義之 清水 孝晃 牧村 めぐみ 坂井 雄一 鍋澤 浩文
YOKOYAMA Yoshiyuki SHIMIZU Takaaki MAKIMURA Megumi SAKAI Yuichi NABESAWA Hirofumi
上野 実 浅田 峯夫 角崎 雅博 藤城 敏史 谷野 克巳
UENO Minoru ASADA Mineo KADOSAKI Masahiro FUJIKI Satoshi TANINO Katsumi

Abstract

The risk of arteriosclerotic disease is increased very much, when a few diseases such as obesity, diabetes mellitus, hypertension, etc. are developed. It is called metabolic syndrome, which becomes a large social problem now. The involvement of genes has been reported.

The purpose of this study is to develop the apparatus which detects single nucleotide polymorphisms(SNP's) concerning metabolic syndrome. People can know their own genetic information and predispositions by using it in advance, which enables them to prevent it. Four kinds of genes were examined. We developed the new detector consisted of two Au-rods and PTFE cell parts. It is called a-cell. The a.c. impedance was measured to detect SNP's. It is possible to distinguish genotypes by comparing the values of a.c. impedance. The repeatability was also confirmed. In addition, the apparatus which examines some SNP's simultaneously by measuring a.c. impedance was developed on trial. It can save time for the examination dramatically.

1. 緒言

近年、肥満、糖尿病、高脂血症や高血圧症などいわゆる生活習慣病を複数持つ事で、動脈硬化性疾患のリスクが非常に高まる事が指摘されている。これらはメタボリック症候群(内臓脂肪症候群)と呼ばれ、厚生労働省でも2005年4月に、早期の健康診断と保健指導を徹底する体制を整備する方針を打ち出した。メタボリック症候群の診断基準や、予防・改善策が示され、社会的に浸透、認知されつつある。

生活習慣病は、運動不足・栄養過多などによる内臓脂肪の蓄積が主原因と考えられている。この内臓脂肪蓄積の程度や代謝には個人差がある。運動不足・栄養過多は、各自の管理に負う所が大きい。遺伝子が関与する部分においては、各人が自分の体質や遺伝子情報を事前に把握しておき、疾病予防や健康管理に積極的に役立てることが望まれている。

一方で、バイオセンシング技術の開発が盛んになっており、体質診断や免疫機能診断などで、遺伝子情報やタンパク質・糖鎖情報が容易に検出可能になってきている。

本研究では、メタボリック症候群に関連すると考えられている複数の遺伝子について、交流インピーダンス法により電

気化学的に検出する装置の開発を行った。さらに、複数の遺伝子を同時に検出するシステムの構築を行った。¹⁻³⁾

2. 実験方法

<2. 1> 検出部 a-cell の作製

本研究で開発した、遺伝子(DNA)の検出部である a-cell を図1に示す。下段の溶液保持槽と、上段の電極保持部からなり、ともにフッ素樹脂(PTFE)製である。電極は、金の棒(Au-rod: $\phi 2\text{mm} \times 50\text{mm}$)を用い、測定では、電極面積が一定となるように下端から5.0mmまでの部分を用いた。

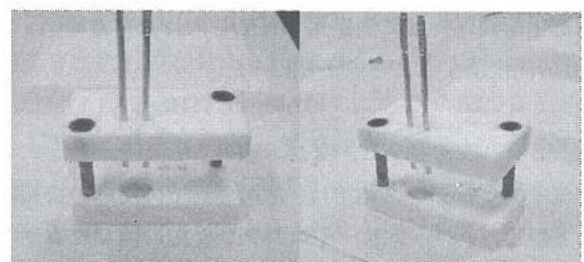


図1. a-cell の外観

Fig.1. Appearance of a-cell.

< 2. 2 > メタボリック症候群関連遺伝子

使用した DNA は、肥満や糖尿病への関与が指摘されている DNA である。DNA の配列に変異があれば、たとえ 1 塩基の違い (SNP's: Single Nucleotide Polymorphisms) であっても、結果として翻訳される蛋白質の機能に差が現れる可能性が高い。この差により肥満や糖尿病になるリスクが高まることもある。以下に使用した 4 種類の DNA (SNP's 部位を中心に 21 塩基) を示す。

β3Adrenegic receptor (β3)

5' -GGCCATCGCC(C or T)GGACTCCGAG-3'

Peroxisome Proliferator-activated receptor γ2(γ2)

5' -TCCTATTGAC(G or C)CAGAAAGCGA-3'

Adiponectin(adipo.)

45: 5' -CTCTGCCCGG(G or T)CATGACCAGG-3'

276: 5' -CTATATGAAG(T or G)CATTGATTAT-3'

< 2. 3 > DNA の PCR(polymerase chain reaction)増幅

増幅させたい部分の前後に、この前後の部分と相補的な塩基配列を持つ十数塩基程度のプライマーを結合させて、増幅したい部分を確定させてから PCR により DNA の増幅を行う。プライマーを適切に設計することにより、SNP's 部位の有無によって DNA 増幅が行われるかどうかを制御できる。プライマーにチオール基(-SH)を組み込むことで、増幅した DNA にチオール基を付加した。その結果、Au-S 結合を用いて、増幅された DNA は金電極へ固定でき、PCR 増幅の有無を金電極表面のインピーダンス変化で捉えることができる。

< 2. 4 > DNA の固定化

PCR 産物は、ミリポアフィルターで精製して、測定用 DNA とした。濃度は、PCR で増幅されるものは全て 15.0ng/μL に、増幅されなかったものはそのまま使用した。調整にはリン酸バッファー(67mmol/L)を用いた。濃度の測定は、ナノドロップ(nano drop technologies)を用い、固定化は a-cell の固定化溶液保持槽に測定用 DNA を入れ、金電極(Au-rod)を 10 分間浸漬することにより行った。

< 2. 5 > 交流インピーダンス法

交流インピーダンス測定は、電極界面での反応の情報を得ることができ、バッテリーやコンデンサ等の開発に有用な手法である。メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の検出部の開発では、金電極上の DNA の有無を、インピーダンスの変化として捉えることとした。測定条件は以下のとおりである。

電極面積は 0.34cm²、周波数範囲は 100kHz~10Hz、波形は振幅 20mV の sin 波、測定溶液は、K₃[Fe(CN)₆]と K₄[Fe(CN)₆]とが、それぞれを 20mmol/L となるようリン酸バッファーで調整したものである。

< 2. 6 > DNA 検出の原理

交流の印加により、金電極-溶液界面に電気二重層が形成される。この厚さはリン酸バッファーの濃度にもよるが、数~数十 nm 程度である。電極に DNA を固定化することにより、この電気二重層に変化が起き、インピーダンスの変化として現れる。このインピーダンスは、次項に示すように簡易的に二重層容量と電荷移動抵抗との並列接続に帰着できる。

< 2. 7 > a-cell の等価回路

図 2 に、a-cell の等価回路を示す。(a)は電極間の様子である。インピーダンスは、電極-溶液界面に形成される電気二重層の容量(C_{dl})、電荷移動抵抗(r)、および溶液抵抗(R_{sol})から構成される。(b)の回路近似を経て、(c)の回路で表すことができる。C_{dl}^{*}、r^{*}は、それぞれ合成後の電気二重層の容量、電荷移動抵抗である。

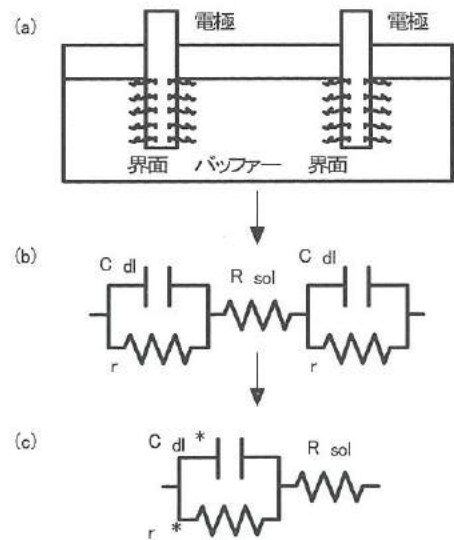


図 2. a-cell の等価回路

Fig.2. Equivalent circuit of a-cell.

全インピーダンスは、次式(1)である。

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

ここで、 $\omega (=2\pi f)$ は角周波数である。

< 2. 8 > コール・コールプロット

図 3 に示すように、交流インピーダンスはコール・コール

プロット表示ができ、横軸はインピーダンスの実部(Z')、縦軸は虚部(Z'')である。電荷移動抵抗 r は、直径に相当する。直径が大きいことは r が大きいことを意味する。電極界面に DNA が結合すると、電極への電荷の移動が行われにくくなるため、電荷移動抵抗 r は大きくなる。逆に、界面に物質が結合していないと電荷が移動し易くなり、電荷移動抵抗 r は小さくなる。この r の変化から DNA の検出を行う。

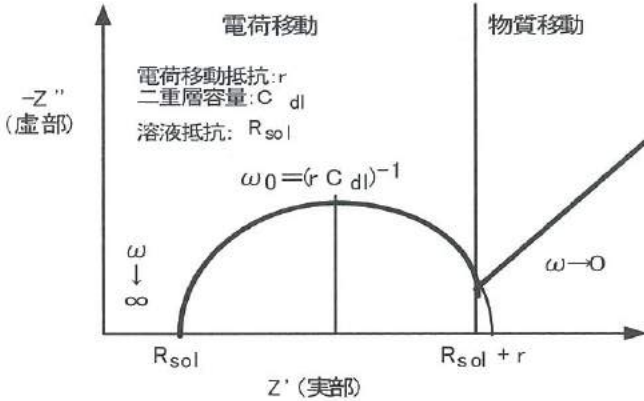


図 3. コール・コールプロット解析

Fig.3. Analysis of Cole-Cole plot.

< 2. 9 > メタボリック関連遺伝子マルチ測定装置の開発
 異なったメタボリック症候群関連遺伝子を、連続測定できる装置の開発を行った。一つの遺伝子の型の判定には、2種類のプライマーを用いた2回の測定が必要であり、複数の遺伝子の測定では、洗浄時間も含めると数時間もかかる。また、固定化や測定の条件を一定にし、バラツキを抑えるという観点から、複数の測定を連続にできることが望ましい。複数の遺伝子の交流インピーダンスを、連続的に測定するためにリレー切替え回路を作製し、メタボリック関連遺伝子マルチ測定装置を試作した。

3. 実験結果

< 3. 1 > PCR 増幅

測定には、<2.2>の DNA を PCR 増幅して用いた。PCR 増幅は、一般に DNA の型(wild, hetero, homo の3種)に応じて、増幅、または増幅しないように設計した2種類のプライマー (w-p, m-p) を用いて行う。w-p は wild 型を、m-p は homo 型をそれぞれ増幅し、hetero 型は w-p, m-p 双方で増幅する。この増幅量の違いを、電荷移動抵抗 r の大小として捉えた。表 1 に使用した DNA と DNA の型、SNP's、プライマー、電荷移動抵抗(r)の関係を示す。

表 1. DNA の型、プライマー、電荷移動抵抗(r)の関係

Table 1. Relationship between genotype, primer and r .

DNA	型	wild	hetero	homo
$\beta 3$	SNP's塩基	T	T	C
	プライマー	w	m	w
	r の大小	大	小	大
$\gamma 2$	SNP's塩基	C	C	G
	プライマー	w	m	w
	r の大小	大	小	大
adipo.45	SNP's塩基	T	T	G
	プライマー	w	m	w
	r の大小	大	小	大
adipo.276	SNP's塩基	G	G	T
	プライマー	w	m	w
	r の大小	大	小	大

< 3. 2 > 交流インピーダンス測定

a-cell を用いて、メタボリック関連遺伝子の交流インピーダンス測定を行った。図 4 に、 $\beta 3$ の測定結果のコール・コールプロットを示す。

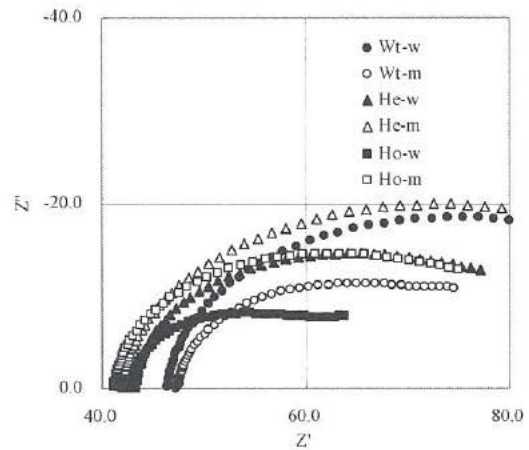


図 4. DNA ($\beta 3$) のコール・コールプロット

Fig.4. Cole-Cole plot of DNA ($\beta 3$).

wild 型では、w-p 増幅したもので r が 46.9Ω と大きく、m-p では r が 28.0Ω と小さかった。w-p の使用で DNA がより増幅されたものと考えられる。hetero 型では w-p 増幅したもので r が 35.8Ω 、m-p 増幅したもので 52.0Ω とどちらの r も大きくなった。homo 型では w-p 増幅したもので r が 19.0Ω と小さく、m-p 増幅したもので 35.7Ω と大きくなった。DNA ($\beta 3$) において、6 つのコール・コールプロットから 3 つの型が判別可能であり、表 1 から予想される結果と良好な一致を見た。図 5 に、 $\gamma 2$ の測定結果を示す。4 つのコール・コールプロットから 2 つの型が判別可能であった。

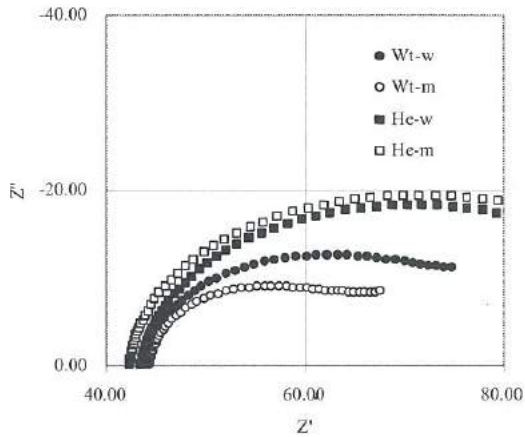


図 5. DNA($\gamma 2$)のコール・コールプロット
Fig.5. Cole-Cole plot of DNA($\gamma 2$).

図 6 に、アデポネクチンの測定結果を示す。(a)は adipo.45、(b)は adipo.276 の結果である。どちらも 6 つのコール・コールプロットから 3 つの型が判別可能であった。

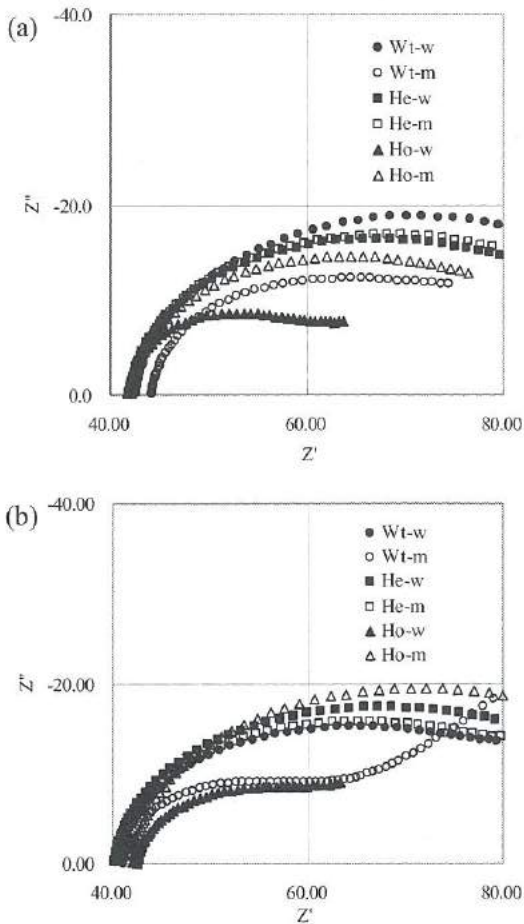


図 6. DNA(アデポネクチン)のコール・コールプロット
Fig.6. Cole-Cole plot of DNA(adiponectin).

以上のように 4 種類の DNA ($\beta 3$, $\gamma 2$, adipo.45, adipo.276) の全てにおいて、交流インピーダンス法を用いて DNA の判別が可能であった。

< 3. 3 > メタボリック関連遺伝子マルチ測定装置

図 7、および図 8 に、試作したメタボリック症候群関連遺伝子マルチ測定装置の外観と構成を示す。装置は、DNA チップ(検出部)、電極切り替えリレー回路ユニット、インピーダンスメータ、および制御 PC により構成した。なお、検出部には平成 17 年度開発のバイオチップを用いた。¹⁾



図 7. 遺伝子同時測定装置の外観

Fig.7. Appearance of gene simultaneous measurement equipment.

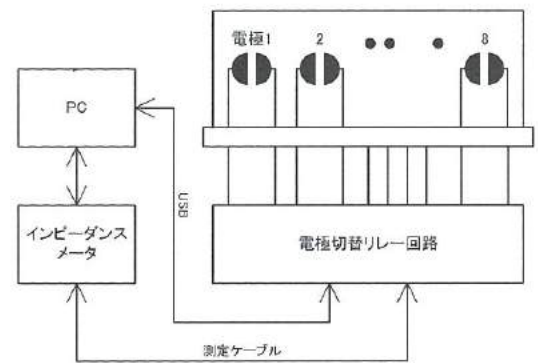


図 8. 遺伝子同時測定装置の構成

Fig.8. Composition of the gene simultaneous measurement equipment.

電極切り替えリレーの制御、およびインピーダンスメータとの通信のために、PC 上にプログラムを作成した。このプログラムの仕様は以下のとおりである。

- ① 電極選択 (切り替え) 動作を行う。
- ② インピーダンス測定のパラメータ設定を行う。
- ③ コール・コールプロットの円近似を行い、 r を求める。

これにより、従来の 1 測定から、最大 8 測定ができるようになり、DNA 検出のスループットが大幅に向上した。

4. 考察

<4. 1> DNA 検出精度の向上

上記<3・2>では、単純な r の比較では、判別しにくいので、次式(2)の判別式を導入して判定を試みた。

$$D = (r_w - r_m) / (r_w + r_m) \quad (2)$$

ここで、 r_w 、 r_m は、交流インピーダンス法により求めた電荷移動抵抗 r であり、添字の w 、 m は使用したプライマーを示す。例えば、 $\beta 3$ の wild 型(塩基が T-T)の場合、2つの $r_w (=46.9\Omega)$ 、 $r_m (=28.0\Omega)$ から(2)式により値 0.25 を得る。図9に $\beta 3$ の3つの型の判別結果を示す。wild 型では+の値、hetero 型では0付近の値、homo 型では-の値であり、視覚的にも明確に判別できることが判る。

図10に、 $\gamma 2$ の2つの型の判別結果を示す。wild 型では+の値、hetero 型では0付近の値であり、明確に判別できた。

同様に、図11に、アデポネクチンの判別結果を示す。(a)は adipo.45、(b)は adipo.276 の結果である。

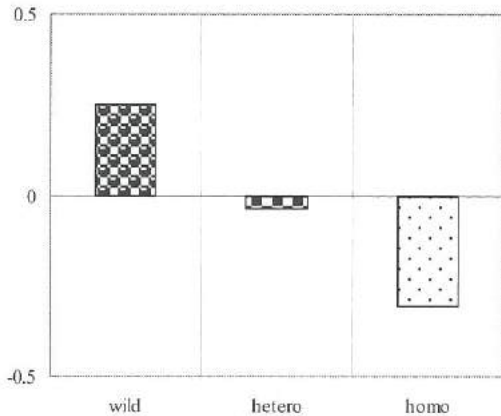


図9. DNA($\beta 3$)の判別結果

Fig.9. Discriminant result of DNA($\beta 3$).

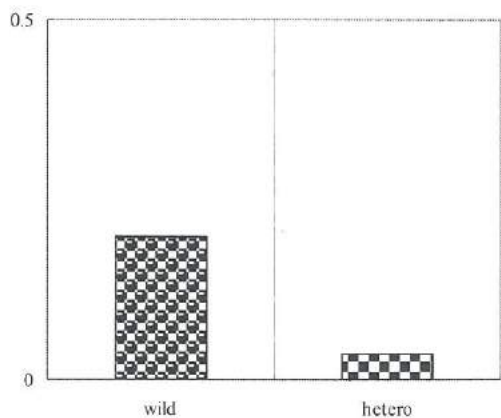


図10. DNA($\gamma 2$)の判別結果

Fig.10. Discriminant result of DNA($\gamma 2$).

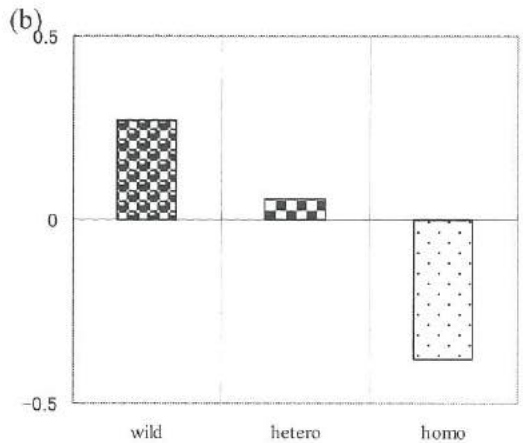
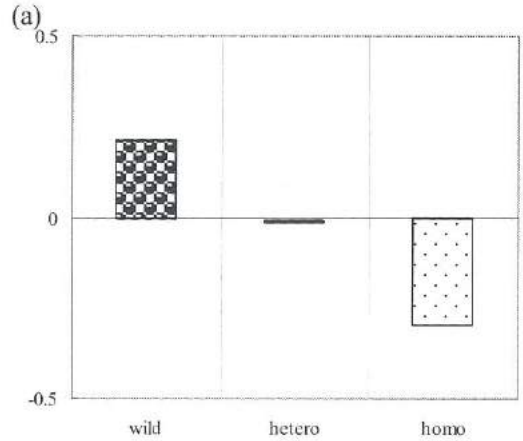


図11. DNA(アデポネクチン)の判別結果

(a) adipo.45, (b) adipo.276

Fig.11. Discriminant result of DNA(adiponectin).

以上のように4種類のDNA($\beta 3$ 、 $\gamma 2$ 、adipo.45、adipo.276)の全てにおいて、判別式を用いることにより、明確に表示できることが判った。

<4. 2> DNA 検出の信頼性の向上

測定の信頼性を確認するため、 $\beta 3$ において各タイプの試料数を3として測定を行った。図12は3つの試料の判別式による、wild 型、hetero 型、homo 型の判別結果を示す。データに若干のバラツキはあるが、その値は3つの型でオーバーラップすることはなく、明確に識別することができた。サンプル数はまだ少ないが、再現性も確認することができた。

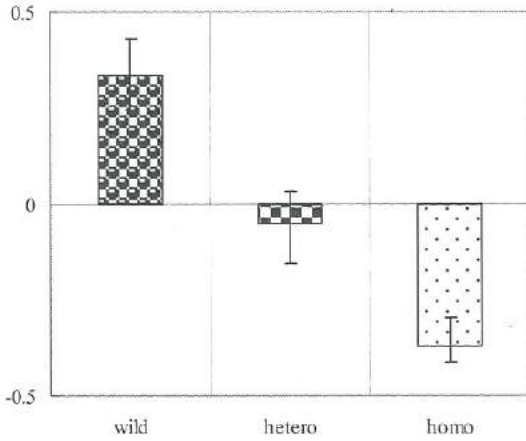


図 12. DNA($\beta 3$)の判別式の再現性:($n=3$)

Fig.12. Reproducibility of $\beta 3$ discriminant: ($n=3$)

< 4. 3 > メタボリック関連遺伝子のマルチ検出

試作したメタボリック症候群関連遺伝子マルチ測定装置を用いて、遺伝子の検出を検証した。図 13 に、その結果を示す。指定した電極において、インピーダンス測定を行い、コール・コールプロットを描かせ、円フィット機能により、電荷移動抵抗 r を求めた。使用した DNA は $\beta 3$ である。wild 型では、w-p 増幅したもので r が 3100Ω と大きく、m-p では 1100Ω と小さかった。w-p の使用で DNA がより増幅されたものと考えられる。hetero 型では w-p 増幅したもので 2900Ω 、m-p 増幅したもので 2700Ω とどちらの r も大きくなった。homo 型では w-p 増幅したもので 900Ω と小さく、m-p 増幅したもので 2300Ω と大きくなった。以上のように、6 つのプロットから 3 つの型の判別が可能である。

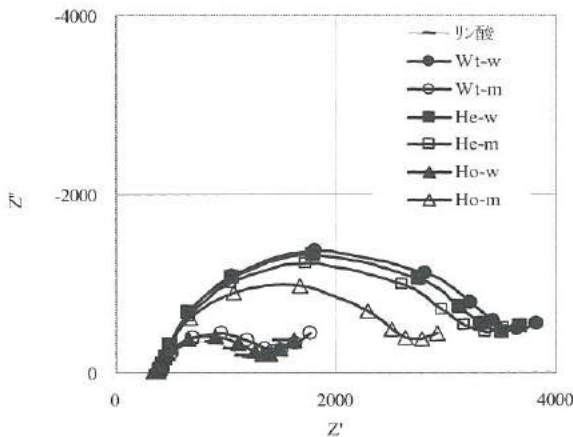


図 13. 遺伝子同時測定装置を用いて測定した DNA($\beta 3$)のコール・コールプロット

Fig.13. Cole-Cole plot of DNA($\beta 3$) using gene simultaneous measurement equipment.

5. 結 言

本研究において、メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発を行ったところ以下の結果が得られた。

- ① 検出部として<a-cell>を開発し、交流インピーダンス法により、メタボリック症候群関連遺伝子を測定した。
- ② 4 種のメタボリック症候群関連遺伝子 ($\beta 3$ 、 $\gamma 2$ 、adipo. 45、adipo. 276) において、遺伝子の型、および SNP's を、交流インピーダンス法で測定した。
- ③ さらに、判別式 D を用いることにより、遺伝子の型を明確に判別できることを示した。
- ④ $\beta 3$ において、判別結果の再現性を調べたところ、良好な再現性を示すことを確認した。
- ⑤ 複数のメタボリック症候群関連遺伝子を連続に検出できる装置を試作した。
- ⑥ この装置を用いて、 $\beta 3$ 遺伝子の型の違いを検出することができた。

参考文献

- (1) 上谷聡史、深沢正樹、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(2)」平成 17 年度 若い研究者を育てる会研究論文集
- 2) T. Terasawa, K. Yoshino, K. Tanino, A. Nakagawa, S. Fujiki, S. Yamazaki, H. Turitani, M. Mizushima, H. Yamada, "Electrochemical Detection of Oligo-DNA only with Difference of Single Nucleotide Polymorphisms Using Polyaniline Intercalator", *J.Soc.Elect.Mat.Eng.* **10**(2001)No.2, 27.
- 3) T. Terasawa, K. Tanino, S. Fujiki, "Development of Biosensore for Detection of Gene concerning Lifestyle Related Disease and Sensitization by Aniline Blue", *Ext. Abstr. (2007);Japan Society of Applied Physics, Division of M&BE*, 1p-14.

Ⅶ. μ TAS チップの開発

A Development of μ TAS Chip

嶋 将伸, 森本 英樹, 塚本 吉俊, 富田 正吾, 釣谷 浩之

SHIMA Masanobu, MORIMOTO Hideki, TSUKAMOTO Yoshitoshi, TOMIDA Syogo, TSURITANI Hiroyuki

山岸 英樹, 川堰 宣隆, 松井 明, 佐藤 一男, 藤城 敏史

YAMAGISHI Hideki, KAWASEGI Noritaka, MATSUI Akira, SATOH Kazuo, FUJIKI Satoshi

Abstract

This study aims to design and fabricate a fluid channel that can achieve high efficient fluid mixture for micro TAS. Among the several micro mixers, we selected the static mixer because of mixing under laminar flow condition, smaller pressure drop and ease of manufacturing. The chaotic mixer that has grooves on the walls of the channel with an oblique angle was referenced. The grooves enable to generate traversing flows in micro channels and accelerate the mixing of liquids. In order to increase the mixing performance, a new micro mixer, which consists of main- and sub-channels, was designed, and the effects of channel dimensions and flowing rate conditions on the mixing performance was researched. In the result, it was found that there is an effectual dimensional ratio between main- and sub-channels for efficient mixing. However, the flowing rate has little influence on the mixing efficiency. Under the effectual dimensional ratio of both channels, the mixing performance of micro mixer proposed in this study was better than that of the conventional micro mixer.

1. 緒言

近年、化学分析装置、生化学分析装置等の小型化を目的とした μ TAS (Micro Total Analysis System) ¹⁾が注目され、遺伝子解析チップ、化学合成チップ、生化学合成チップ、環境分析チップ等への応用が期待されている。 μ TAS とは、微細加工技術を利用してガラスやプラスチックの基板上に溶液が流れる微小な溝 (チャンネル) のネットワークを作成し、実験室で行うような生化学・化学の操作や検出を1枚のチップ上に集積化・小型化したものを指す。これらの小型化が実現すると、従来の分析装置と比較して試料、試薬、廃液等の少量化、測定時間の短縮、システム全体の消費電力の低減、低コスト化、携帯性等の有益性が期待される。

これらの分析システムの一構成要素として、微小領域で混合を行うためのマイクロミキサがある。一方、マイクロ流路 (マイクロチャンネル) では、チャンネルの寸法、流速が共に小さいことから、レイノルズ数が200以下程度である事例が多い。レイノルズ数が小さい場合、マイクロチャンネル内において乱流が起りにくく、層流が支配的となる。したがって、流体の混合は、流体同士の接触界面による拡散混合が主となり、完全に混合させるためには一般的に長い流路が必要となる。これは、希少な試料サンプル量の増量や流動摩擦抵抗の増大、チップの小型化への要求などの点から好ましくなく、なるべく短い流路長さで所定の混合効果をあげることが望まれる。また遺伝子解析においては、層流状態下での取り扱いが有望であること (流れ速度勾配をもつ粘性流体特性が

遺伝子の伸長を誘起し、その結果、特異的な反応性を発現できる可能性) が指摘されている²⁾。

以上のことから、本研究では層流状態下でより混合が起こりやすいマイクロミキサの開発を行っている。従来の効率的な混合を行うミキサには、多孔フィルタを用いたミキサ、多層流路ミキサ、らせん流れによるカオスマキサ等の多種多様なマイクロミキサがある¹⁾。多孔フィルタを用いたミキサや多層流路では流動抵抗が大きいという問題がある。らせん流れによるカオスマキサには、マイクロ流路の底面・側面に斜めの凹凸を配置した流路によって流体の回転を生み出すもの³⁾があるが、断続的に形成された凹凸溝のみでは混合効率が小さいという問題がある。

そこで本研究は、さらなる混合効率の向上を目指し、マイクロチャンネルの主流流路に別の連続的な支流流路 (らせん溝) を形成し、主流と支流が流れ方向に大きく交互に流体移動を繰り返すマイクロミキサを提案・製作し、その混合性能の評価を行った。

2. 実験方法

実験行程を3種類の工程 (①マイクロ混合流路の設計・製作、②流動実験、③混合程度の定量評価) に分けて述べる。

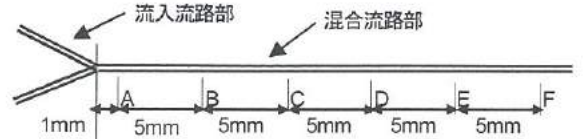
工程①では、マイクロ混合流路の設計・製作を行う。図1に、製作に使用したCNCマシニングセンタの構成図を示す。加工にはCNCマシニングセンタ (PMT社製、MC-2) を使用し、3次元CAD (ライノセラス)、3次元CAM (クラフトミル) によって加工NCデータを作成した。加工素材のアクリルを、 $\phi 0.1\text{mm}$ の2

枚刃小径エンドミルによって溝加工を行う（主軸回転数 40,000rpm、送り速度 100 μ m/s）。

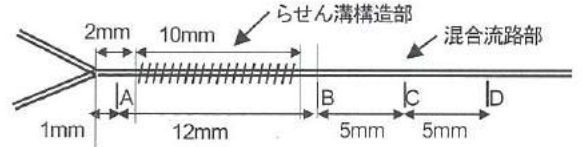
図2に、設計した各種混合流路を示す。本研究では、2液の混合を促進させるため、基本流路に支流流路（以下、らせん溝とよぶ）を付加加工した流路を提案する。基本となる混合溝形態は2本の流入流路を1本に合流するY字混合流路であり、2種類の液体を2本の入り口から流入させ、1本に合流させて混合し、全長30mmの混合流路部を経て、排出するものである。2本の流入流路の溝幅はそれぞれ100 μ mで、合流後は2倍の溝幅200 μ mの混合流路を混合液が流れるようにした。Y字溝の深さは50、100 μ mである。らせん溝構造部は全長10mmで、2本の流路のY字合流点から2mm離れた位置から始まる。なお流路の下流にかけて、一定間隔ごとに位置マーカを作製し、合流点以降の混合経過を調べるための観測点とした（図中、BからF点）。製作した溝は、研磨剤（アクリサンダー）でバリを除去し、溝をシリコンフィルム（厚さ0.05mm）でシールし、さらに上部よりカバー板で押さえ固定することで、流路からの漏れをなくすようにした。

工程②では、作製した流路を用いて流動実験を行う。図3に、マイクロ混合装置とマイクロチャネルの構成図を示す。2箇所の流入流路にそれぞれシリンジポンプを接続し、同量の流量の液を流した。混合性能の評価を行うため、流体には白色と赤色の水溶液（絵の具 1g に対し水 9g）を用いた。また混合溝内部の流動挙動の観察には、 ϕ 1 μ mのラテックスビーズを混合した水溶液を用いた。

工程③では、混合程度の定量評価を行う。図4に、マイクロ流動観察システムの構成図を示す。流路の観察画像を CCD カメラでビデオ録画し、画像処理をすることで混合程度の定量化を行った。定量化には、混合部での色の入れ替わり（回転）を調べる方法と Y 字ミキサ各観測点の色画像を評価する方法³⁾を用いた。図5に色画像評価の流れについて示す。CCD カメラで撮影した流路を流れる水溶液の表面観測画像を、各観測点で流路幅領域（44 \times



(a) Y字混合流路



(b) らせん溝付加混合流路

図2 製作した各種混合流路
Fig.2. Schema of shape of flow channel

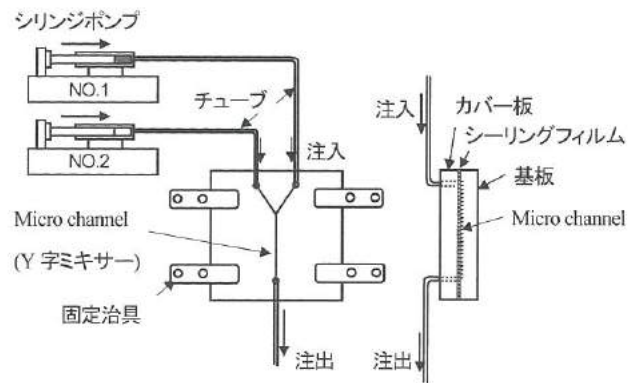


図3 流体混合実験の構成図
Fig.3. Experimental set up of fluid mixing

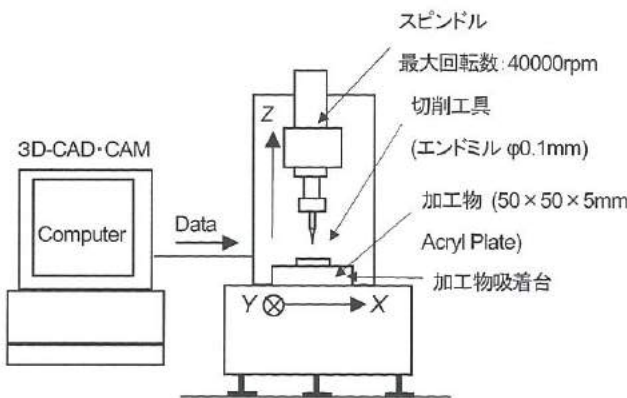


図1 CNC マシニングセンタ(PMT 製 MC-2)
Fig.1. Schema of CNC machining center

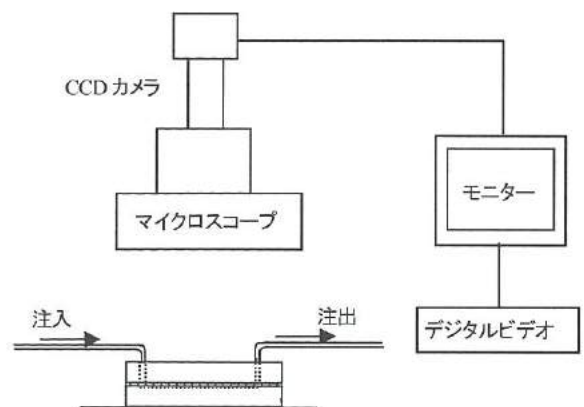


図4 マイクロ混合の観察方法
Fig.4. Observation method of micro flowing

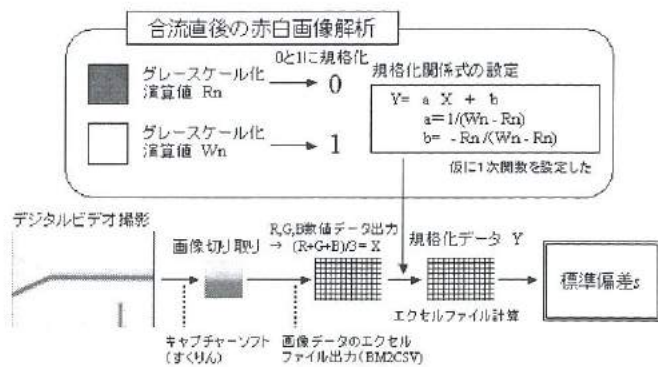


図5 色画像評価の流れ

Fig.5. Evaluation method of mixing rate

44pixel) で切り取り、RGB の数値データ化を行う。これを単純平均法でグレースケール化することで1pixel 当たり1個の数値データに置き換わる。観測点A点での、グレースケール化した最小値(赤色)を0、最大値(白色)を1に規格化し、他の各観測点に反映させる。赤・白の単色の割合がほとんど(2液が分離状態)の場合、規格化された数値データの標準偏差 s は0.5に近い値を示し、完全に混合した場合は規格化された数値データが平均化されるため標準偏差 s は0に近い値となる。すなわち混合が進むと小さい値となる。この数値を比較・検討することで、混合程度を評価した。

3. 実験結果および考察

< 3. 1 > Y字混合流路の流動実験

まず、Y字流路における混合性能の評価を行った。流路の深さは100 μm のものを使用し、2本の流入流路からそれぞれ流量13 mm^3/min の流体を流入させ、混合流路部での流量が26 mm^3/min になるようにした。この流量から算出される混合流路内での平均流速は、約21.7 mm/s である。

図6に、Y字混合流路の流動実験を行ったときの各観測点の顕微鏡写真を示す。観測画像から、Y字混合流路では合流した2液は平行に流れ、どの観測点でも常に層流を保った状態となっていることが確認できる。本実験条件におけるレイノルズ数は約1.9であり、非常に乱流が起こりにくい条件であるといえる。観測画像より、流体が合流点から離れるにしたがって2液の接触界面で僅かな色の混合が認められ、溝幅方向へ水溶液が拡散していることがわかる。標準偏差 s は2液が合流点から離れるにしたがって減少し、観測点A点の0.35からF点の0.21まで減少した。Y字混合流路において完全に混合が達成される距離 Δy は $\Delta y = UW^2/(8D)$ の式³⁾ (流路幅寸法 $W=0.2\text{mm}$ 、流速 $U=21.7\text{mm}/\text{s}$ 、拡散係数 $D=0.001\text{mm}^2/\text{s}$) で表すことができ、本流路形状では $\Delta y =$

108.5 mm となる。作製した混合流路部の全長は30 mm であるため、理論上は完全混合の約28%混合しているといえる。

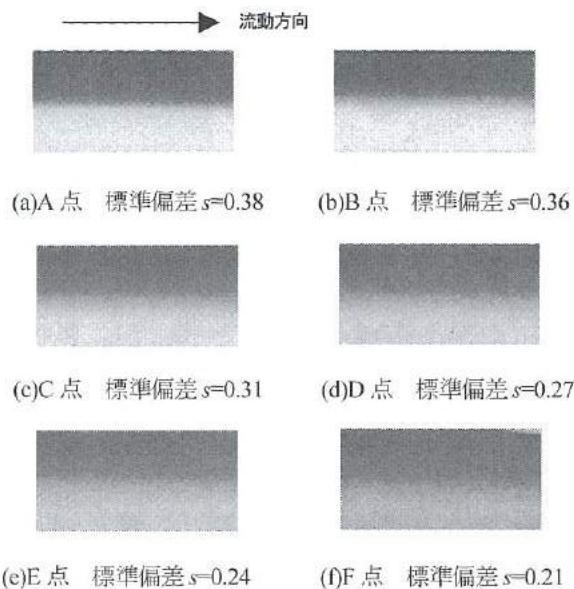


図6 各観測点での混合程度(Y字混合流路)

Fig.6. Mixing rate of fluids at each observation points

< 3. 2 > らせん溝付加混合流路の流動実験

つぎにY字混合流路よりさらに混合効率を高めるために、Y字混合流路を主流溝とし、その周りに支流溝であるらせん溝を形成した。図7は、マイクロチャンネルらせん溝部の概要図および寸法を示す。らせん溝は常らせん(半径0.15 mm 、ピッチ0.5 mm)を10 mm 長さ分切削して製作した。実験ではY字流路幅 $w1$ およびらせん構造の幅 $w2$ 、 $w3$ を一定として、Y字流路深さ y_d およびらせん溝深さ s_d が混合程度に及ぼす影響について検討した。図8に、作製したらせん溝部の共焦点顕微鏡画像を示す。機械加工を適用することで、複雑な形状を持ったらせん溝の製作が可能であった。

上記のらせん溝を付加した流路を用いて流動実験を行い、その基礎的な流動特性について検討した。ここでの流路形状は、Y字溝深さ $y_d=50\mu\text{m}$ 、らせん溝深さ $s_d=100\mu\text{m}$ とした。各シリンジポンプの流量は、13 mm^3/min である。

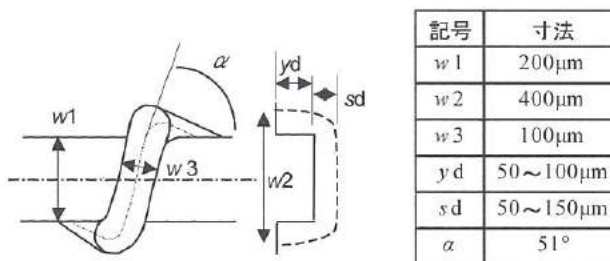


図7 マイクロチャンネルらせん溝構造部の概要図および寸法

Fig.7. Shape of spiral type micro channel

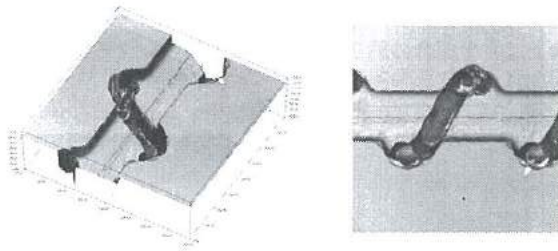


図8 マイクロチャネルらせん溝構造部(共焦点顕微鏡画像)
Fig.8. Shape of micro channel observed by confocal microscope

図9に、そのときのらせん溝部の混合状態を示し、図10にY字混合流路とらせん溝付加混合流路の合流点からの距離と標準偏差 s の関係を示す。図9より、シリンジポンプから押し出された2種類の水溶液は、Y字混合流路の場合と同様に層流となってらせん溝が加工された所へ達する。本実験では白色の水溶液が先にらせん溝の流入口に到達するため、白色の水溶液がらせん溝に沿って流路底面を流れ、赤色の水溶液の周りを回りこんでいく。この操作が何度か繰り返される間に2液は位置を反転し、回転するようになる。図9では、3番目の溝で赤色と白色が入れ替わっていることから、3番目の溝で反転したといえる。またY字のみの溝構造とらせん溝を付加した場合との混合程度を比較した結果、図10から分かるように、らせん溝加工を行った流路では、15mm地点で標準偏差 $s=0.03$ となり、格段に混合が促進したといえる。



図9 らせん溝部の混合状態($y_d=50\mu\text{m}$, $s_d=100\mu\text{m}$)
Fig.9. Micro Channel Mixing

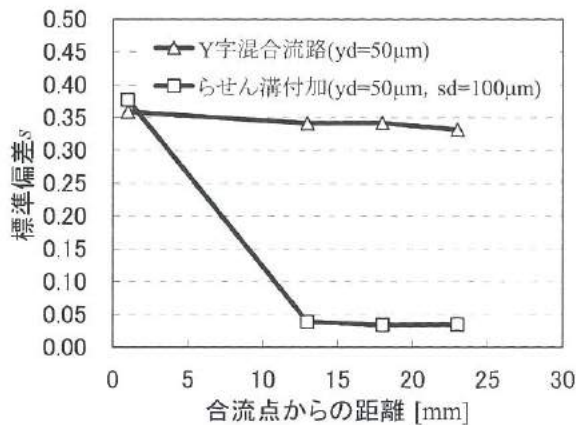


図10 混合距離と標準偏差 s の関係
Fig.10. Relationship mixing length and standard deviation

<3. 3> らせん溝内部流れ挙動観察

らせん溝内部で水溶液がどのように回り込み・回転作用を生み出すか明らかにするため、 $\phi 1\mu\text{m}$ のラテックスビーズを流し、流れの挙動観察を行った。実験に用いたマイクロチャネルは3.2の流動実験に用いたものと同様なものである。各シリンジポンプの流量は $0.3\text{mm}^3/\text{min}$ としている。

図11にらせん溝内部の流れの観察画像を示す。らせん溝に流れこむ大半の流れは白色の実線のように流れ、らせん溝によって流れの向きを変えている。今回のらせん溝の深さの場合では、らせん溝の流入口に先に到達する水溶液の大部分はらせん溝に流れこんでいることが確認された。またその一部は、破線のようにらせん構造から何本もの層流となって漏れ出していた。このことかららせん溝構造内部では、元々1本の層流の流れがらせん溝構造によって多層に分断されていることが分かった。

以上の結果より、2液が回転していく仕組みをつぎのよう考えられる。まず1番目の溝にらせん溝の流入口に先に到達する水溶液がらせん溝の形に沿って流れ込む。そのままらせん溝内部を通過してきた水溶液はやがてらせん溝の出口から出て、そのままY字流路の底面を流れる。らせん溝に流れ込まなかったもう一方の水溶液は、前者の液に押出される形で溝深さの浅い領域で横に広がる(1番目と2番目の溝の間で起こる)。Y字流路の底面を流れる水溶液は、次の2番目のらせん溝に到達し、1番目のらせん溝のときと同様にらせん溝の形に沿って流れ込んでいく。2番目のらせん溝の出口では、溝深さの浅い領域を流れていた水溶液を押し退け、Y字流路上面にまで持ち上がってくる。これと同時に、押し退けられたそれまで溝深さの浅い領域を流れていた水溶液は3番目のらせん溝の流入口側(図11(c)、下方向)へ追いやられ、らせん溝に到達するとらせん溝の形に沿って深い領域に流れ込む。結果的に2液が回転することになる。

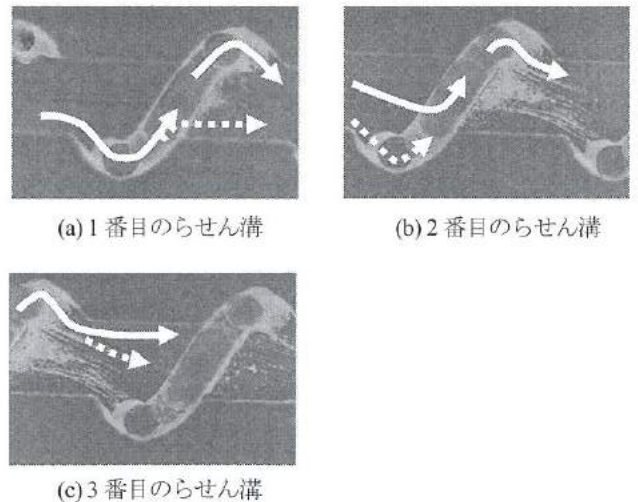


図11 らせん溝内部流れの観察画像($y_d=50\mu\text{m}$, $s_d=100\mu\text{m}$)
Fig.11. Observation of fluid flow in spiral structure

< 3. 4 > 溝寸法による混合効果の影響

< 3. 4. 1 > 溝深さの組合せ効果

Y字溝の深さ y_d とらせん溝の深さ s_d の組み合わせの違いが、混合効率に及ぼす影響について検討した。Y字溝の深さ y_d とらせん溝の深さ s_d の組合せ実験表を表1に示す。溝の形状は、Y字溝の深さ y_d を $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、らせん溝の深さ s_d を $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ とした。流量は $26\text{mm}^3/\text{min}$ の一定条件で前述した赤白の溶液を流し、主流溝の周りに形成したらせん溝の混合効果（色混合の定量化と回転程度）を調べた。回転数は、らせん溝付加混合流路を上から観察し、赤溶液と白溶液の位置が入れ替わる（反転する）ときのらせん溝の数から求めた。表2は、赤と白の位置が入れ替わるまでのらせん溝数を、図12は、 y_d と s_d の組み合わせと標準偏差の関係を示す。表2よりらせん溝が深くなるにしたがって、赤溶液と白溶液の位置が入れ替わるまでに必要ならせん溝数が少なくなるということがいえる。このことから、らせん溝の深さパラメータがらせん溝内部の回転効果に大きく影響すると考えられる。また図12にみられるように、 $y_d=50\mu\text{m}$ 、 $s_d=100\mu\text{m}$ が最も混合していることが分かる。一方、 $y_d=100\mu\text{m}$ 、 $s_d=50\mu\text{m}$ では混合程度が進まない。この s_d/y_d の比をみると、 $s_d/y_d > 1.5$ が望ましいと考えられる。

表1 Y字溝の深さ y_d とらせん溝の深さ s_d の実験条件

Table 1 Experimental condition depths of Y-channel and spiral channel

	$s_d=50$	$s_d=100$	$s_d=150$
$y_d=50$	①	②	③
$y_d=100$	④	⑤	⑥

表2 赤と白の位置が入れ替わるまでのらせん溝数

Table 2 Number of spiral grooves needed for reversing colors position

	$s_d=50$	$s_d=100$	$s_d=150$	単位: 個
$y_d=50$	4	3	2	
$y_d=100$	12	6	4	

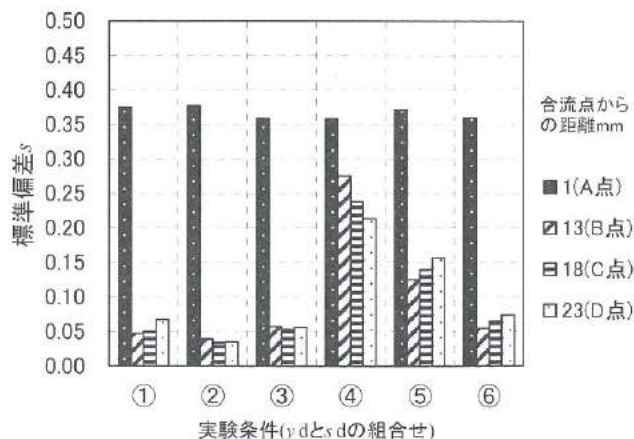


図12 y_d と s_d の組み合わせと標準偏差の関係

Fig.12. Relationship depths of channels and standard deviation

< 3. 4. 2 > 溝内部流速の影響

一定流量の条件で、 y_d と s_d の溝深さのパラメータを振った場合、流路の断面積が異なるため、水溶液の流速も同時に変化する。そのため、図12の結果は溝内部流速と溝深さ寸法効果の二つの影響が含まれると考えられる。そこでまず溝内部の流速による影響を調べるために $y_d=50\mu\text{m}$ 、 $s_d=100\mu\text{m}$ の条件について、Y字溝内部を流れる水溶液の流速を $4.3\sim 216.7\text{mm/s}$ まで変化させたときの混合程度を調べた。図13に示すように、それぞれの流速における各観測点での標準偏差 s の数値にほとんど差がみられなかった。また別に、 $y_d=100\mu\text{m}$ 、 $s_d=100\mu\text{m}$ の条件でもほとんど差がみられなかった。このことから、この範囲での流速変化では、混合程度にほとんど影響はないことが判明した。

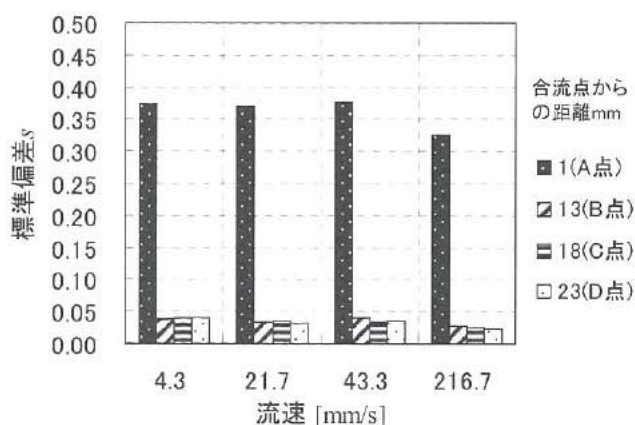


図13 混合程度に及ぼす流速の影響 ($y_d=50\mu\text{m}$ 、 $s_d=100\mu\text{m}$)

Fig.13. Effect of flow rate on the degree of mixing

< 3. 4. 3 > 溝深さ寸法効果の影響

つぎに、溝深さ寸法による影響を調べるために、溝内部を流れる水溶液の流速が同じになるよう流量条件を変え、混合程度の比較を行った。図14に、流速が同一条件 (21.7mm/s および 43.3mm/s) で、それぞれ溝深さ寸法を変化させたときの標準偏差 s の結果を示す。図にみられるように、どちらの速度条件においても、溝深さ寸法が混合程度に大きく影響を及ぼすことが判明した。

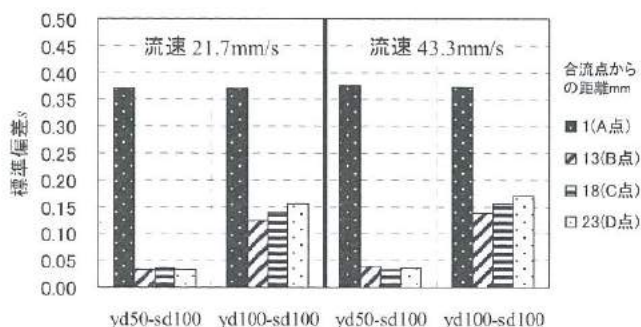


図14 溝深さ寸法効果の影響

Fig.14. Effect of depths of both channels on the degree of mixing

< 3. 6 > 混合メカニズム

図 15 は、以上の流動観察結果および実験結果から考察された混合メカニズムを示す。最もよく混合した条件 ($y_d=50\mu\text{m}$, $sd=100\mu\text{m}$) で、図 15 に示す流動断面 1 および流動断面 2 は、図 16 に示す断面 1 および断面 2 に相当すると考えられる。混合過程では、らせん溝による同様の断面変化が下流に向けて続くため、図 15 に示す断面 3 以降の変化となる。このように、流体要素が伸ばしと回転折り返しを受けて、指数関数的に層間距離を小さくしていくことが示される。このモデルでは、1 回の作用により $1/2$ ずつ縮小するので、 n 回では、 $(1/2)^n$ となる。断面 6 では $n=5$ となり、 $(1/2)^5=1/32$ となる。

以上のように、流体要素は伸張と回転を受けて重なりつつ、次第に層間距離を縮小し、接触面積の増大と拡散距離の減少を進め、混合が促進されることが混合メカニズムとして考察される。

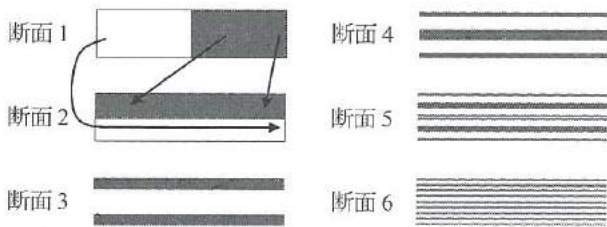
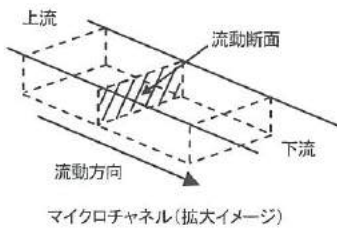


図 15 流動断面変化モデル [断面 1 の着色域(赤)は横に伸縮し、断面 2 の着色域に配置する。断面 1 の無着色域(白)は横に伸縮後 180° 回転して断面 2 の無着色域に配置する]

Fig.15. Model of changing cross sectional of flowing direction

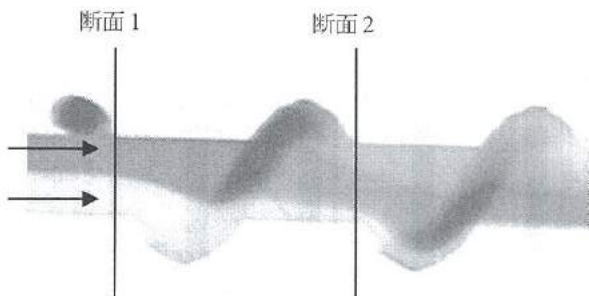


図 16 らせん溝部の混合状態 ($y_d=50\mu\text{m}$, $sd=100\mu\text{m}$)

Fig.16 mixing condition passing through the spiral channel

4. 結 言

μTAS において要求される効率的な混合を達成するためのマイクロミキサ (層流状態で混合を行うミキサ) について検討を行った。その結果、以下の結果が得られた。

- ① 3 次元構造を持つマイクロミキサを機械加工によって迅速に製作できた。
- ② Y 字ミキサに製作したらせん溝が、マイクロ混合に効果的であることが分かった。
- ③ 形状パラメータ (Y 字溝・らせん溝の深さ寸法) に適切な条件が存在し、Y 字流路の溝幅 $200\mu\text{m}$ に対して、Y 字流路深さ $y_d=50\mu\text{m}$ 、らせん流路深さ $sd=100\mu\text{m}$ において最も効率よく混合することが判明した。
- ④ 混合への形状パラメータの影響が大きく、流動速度の影響は小さいことが判明した。

文 献

- (1) 丸山茂夫 他, マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック, 株式会社 エス・ティー・エス (2006), 139~154.
- (2) 前田英明, マイクロリアクタテクノロジー, 株式会社 エス・ティー・エス (2005) 92.
- (3) A. D.Stoock et al., Chaotic mixer for microchannels, Science, 295 (2002) 647.
- (4) H. Sato et al., PDMS microchannels with slanted grooves embedded in the three walls to realized efficient spiral flow, Sensors Actuators A, 119 (2005) 365.

VIII. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発

Development of the nano structure object using an anodic oxide film

清水 裕也 石黒 智明 松井 明 長柄 毅一 氷見 清和 藤城敏史

SHIMIZU Yuya ISHIKURO Tomoaki MATSUI Akira NAGAE Takehito HIMI Kiyokazu FUJIKI Satoshi

Abstract

The aluminum anodic oxide film was prepared by anodizing in aqueous acid solution, such as sulfuric acid, oxalic acid, and phosphoric acid. The cylindrical structure which has pores of nano meter size in diameter at the center has grown perpendicularly from the surface. And generally, since wear resistance and hardness of this film is larger than aluminum substrate, it is used abundantly as a surface improvement method of products, such as a sash and a pan. In recent years, the structure of anodic oxide film is used effectively, and production of the nano structure object (nano porous material, nano tube, nano wire) by means of the sol gel process, the electro-forming method, etc. are examined. And, by means of these technologies, a high activity photocatalyst, and a high capacity magnetic memory, etc. are expected. In this research, we tried the preparation of nano structure object which used the anodic oxide films. As a result, when anodic oxide film produced in the following procedure was used as a mold, the good nano structure object was obtained. That is, an aluminum plate (A1050) is anodized in phosphoric acid, and this anodic oxide film is removed. The remained aluminum plate was re-anodized, and pore-widening treatment was carried out, and this film used as a mold. The applications of this structure shown below are considered. For example, it has the material which controlled the discharge characteristic of a chemical component, improvement in the design performance in a structure color etc.

1. 緒言

アルミニウム陽極酸化皮膜は、硫酸、シュウ酸、リン酸などの水溶液中でアルミニウムを陽極酸化することにより生成し、中心にナノサイズの微細孔のあるサブミクロンサイズの柱状組織が表面から垂直に延びた構造をとっている。そして、一般には、アルミニウム素地より硬質で耐摩耗性が大きいことから、サッシや鍋といった製品の表面改質法として多用されている。

近年は、この特異的な陽極酸化皮膜の構造を有効に活用し、ゾル・ゲル法や電析法などの技術と組み合わせることによるナノ構造体（ナノポーラス、ナノチューブ、ナノワイヤー）の作製が試みられている。そして、孔内に析出させる材料の特性に応じて、高活性な光触媒¹⁾、高密度な垂直磁気記録媒体²⁾などへの応用が期待されている。

本研究では、陽極酸化皮膜を型として使い、孔内へ樹脂を注入し皮膜を除去することで樹脂製ナノ構造体の作製を試みた。これは、例えば、化学物質の放出特性を制御した材料、樹脂表面へ干渉色を付与することによる意匠性の改善、撥水性を有し防汚性の高い材料への応用などが期待される。

2. 実験および考察

< 2. 1 > 陽極酸化皮膜の作製および皮膜の形態

ナノ構造体作製の型に用いた陽極酸化皮膜は、図1の構造モデルに示したように、多孔質層とバリアー層からなる。また、ナノ構造体の柱の径や長さをコントロールするには、型となる陽極酸化皮膜の膜厚、細孔サイズと電解条件の関係を知る必要がある。そこで、膜厚と電解時間の関係、電圧と細孔サイズの関係、溶液の種類による細孔サイズの違いを調べた。

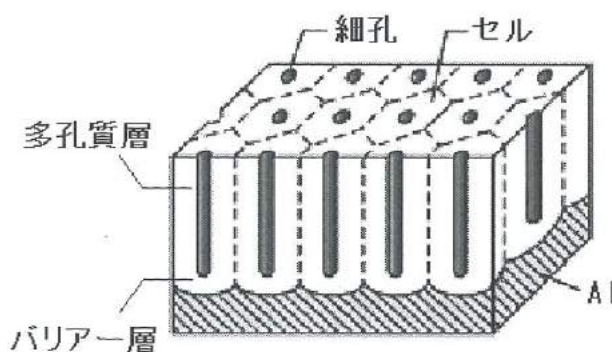


図1 陽極酸化皮膜の構造モデル³⁾

Fig.1 Structure model of anodic oxide film.

本研究で用いた陽極酸化皮膜は、20mm²に切り出したアルミニウム (A1050) 板を、10%NaOH 水溶液中でのアルカリ脱脂→10倍希釈硝酸水溶液中でのスマット除去→シュウ酸水溶液又はリン酸水溶液中で陽極とした電解により作製した。そして、皮膜の細孔サイズは皮膜断面のSEM観察により、膜厚は渦電流式膜厚計により評価した。

液温5℃の水溶液中で作製した皮膜の断面SEM写真を図2に、シュウ酸陽極酸化皮膜厚と陽極酸化時間の関係を図3に示す。シュウ酸陽極酸化皮膜、リン酸陽極酸化皮膜ともに電圧の上昇にともない細孔サイズの増大が確認できた。また、電圧増加により陽極酸化電流値が大きくなるため、同じ陽極酸化時間では皮膜は厚くなる。

陽極酸化皮膜は、図3に示すように、初期には時間に比例して厚くなるが、時間とともに傾斜が緩くなっている。そして、十分な長い時間では飽和値に達することが知られている⁴⁾。このことは、本方法で作製するナノ構造体の長さには限界のあることを示唆している。

これらの結果から、陽極酸化皮膜をナノ構造体作製の型とする

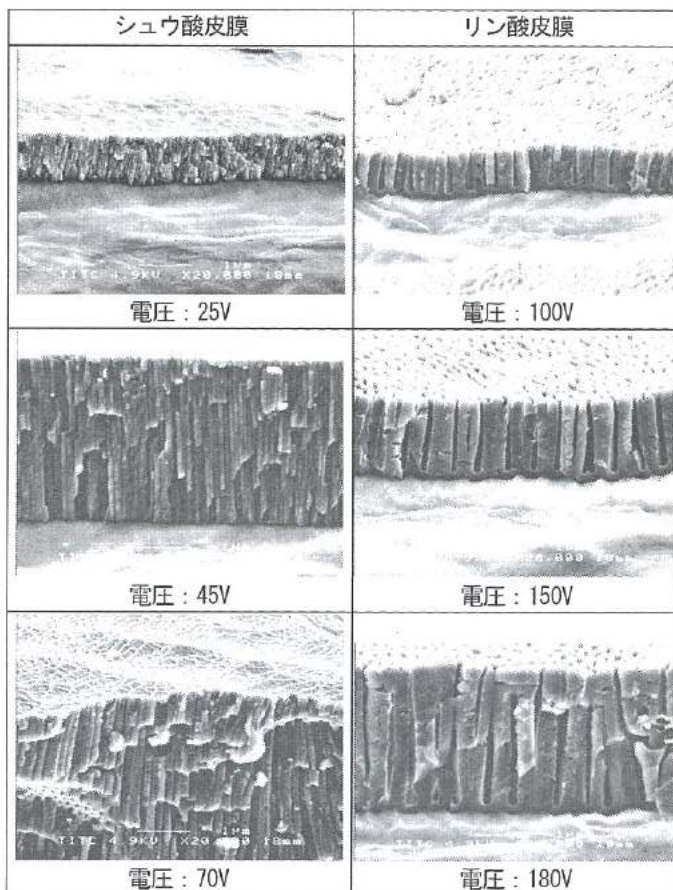


図2 電圧と細孔サイズの関係
Fig.2 Relation between voltage and pore size.

場合、ナノ構造体の柱の径、長さは陽極酸化時の電圧や時間の調整とその電圧に適した溶液を選択することでコントロールできることを確認した。

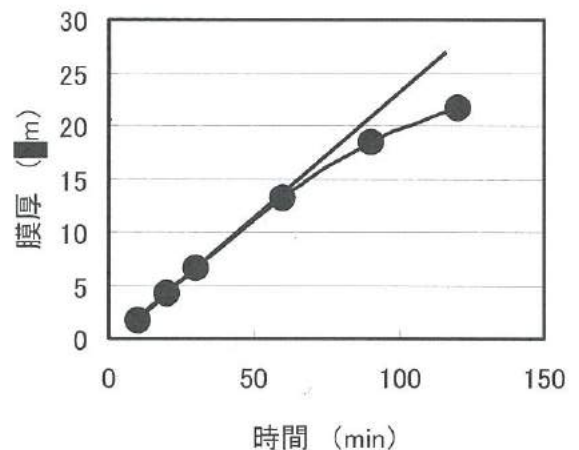


図3 膜厚と陽極酸化時間の関係
Fig.3 Relation between film thickness and anodizing time.

< 2. 2 > ナノ構造体の作製方法

図4に示す流れでナノ構造体を作製した。すなわち、樹脂注入(流動性の高いエポキシ系樹脂を使用)→減圧脱気(樹脂の細孔内流入を阻害する空気除去)→夜間放置(樹脂の完全硬化)→陽極酸化皮膜およびアルミニウム素地のNaOH水溶液によるアルカリ溶解→洗浄・乾燥しナノ構造体を得た。

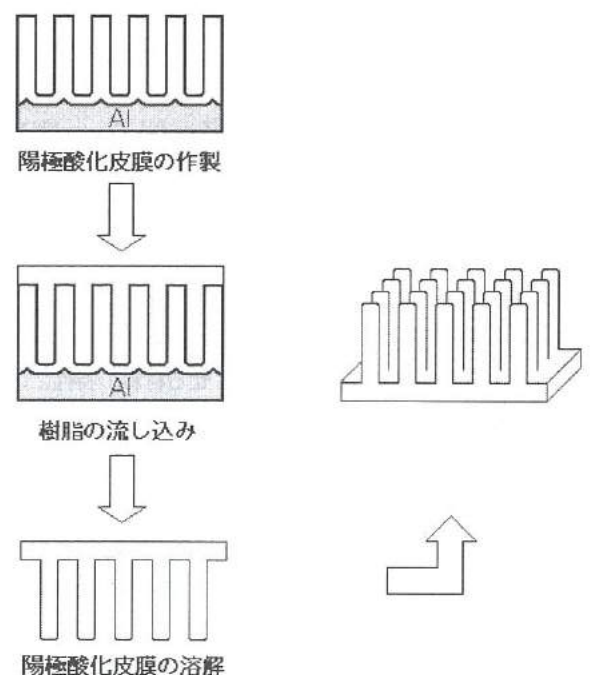


図4 ナノ構造体の作製のプロセス
Fig.4 Process of nano structure object.

< 2. 3 > 陽極酸化皮膜を型にして作製したナノ構造体

型として使用した陽極酸化皮膜の作製条件とその断面 SEM 写真、および、得られたナノ構造体の SEM 写真を示す。

< 2. 3. 1 > シュウ酸陽極酸化皮膜

図5 a) b) は、型としたシュウ酸陽極酸化皮膜の断面 SEM 写真とその型を用いて得たナノ構造体の SEM 写真である。

図5 b) より、シュウ酸陽極酸化皮膜のような細い細孔においても、孔底まで樹脂が流入することが確認できた。しかし、柱が細く強度がないため、直立した柱からなるナノ構造体は得られなかった。柱が倒れた原因として、アルカリ溶解後の乾燥時に、水の表面張力によりナノ構造体が凝集したことが考えられる。

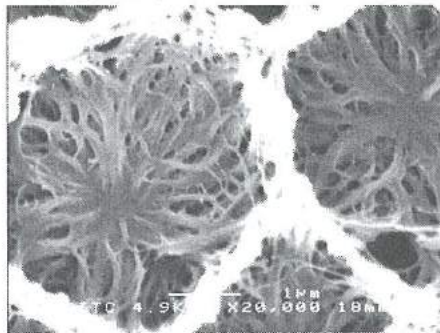
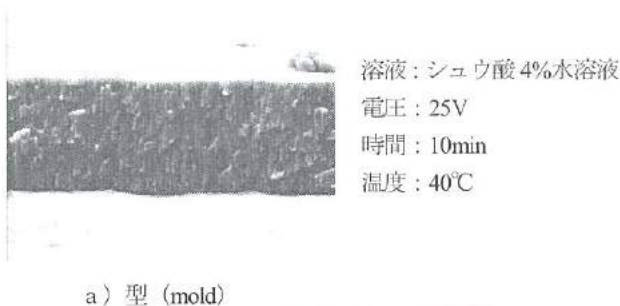
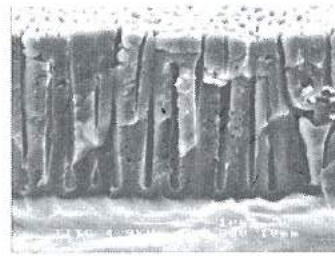


図5 型に用いたシュウ酸陽極酸化皮膜と得られたナノ構造体
Fig.5 Anodic oxide film used for the model, and obtained nano structure object.

< 2. 3. 2 > リン酸陽極酸化皮膜

図6 a)、b) に型としたリン酸陽極酸化皮膜の断面 SEM 写真とその型を用いて得たナノ構造体の SEM 写真を示す。

図6 a) の薄いリン酸陽極酸化皮膜を型として用いた場合、ナノ構造体の柱は太く短いため強度も期待できるが、図6 b) のように柱が倒れる結果となった。乾燥時の水の表面張力による凝集も原因と考えられるが、作製ナノ構造体写真を詳細に観察すると柱の根元が細く、すなわち、陽極酸化皮膜表面の細孔入口が細くなっている (図6 a) ことも、倒れた原因として考えられる。



溶液：リン酸 4%水溶液
電圧：180V
時間：60min
温度：5°C

a) 型 (mold)

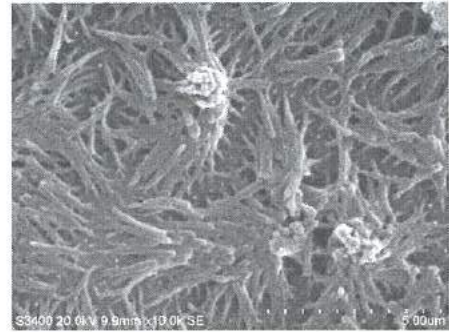


図6 型に用いたリン酸陽極酸化皮膜と得られたナノ構造体
Fig.6 Anodic oxide film used for the model, and obtained nano structure object.

< 2. 4 > 自立したナノ構造体の作製

< 2. 4. 1 > 再陽極酸化

陽極酸化皮膜は、初期にできた孔の中の幾つかが安定に伸びることで成長する。このため、陽極酸化初期は孔数が多く、孔径は安定成長時と比べて細くなる。

そこで、作製した陽極酸化皮膜のみをリン酸クロム酸溶液により一度溶解した後、再度陽極酸化する方法を試みた(図7)。これにより、図7に示すように1回目の陽極酸化皮膜孔底の凹凸が起点となって2回目の陽極酸化皮膜が成長するため、入口の細くない陽極酸化皮膜が得られる可能性がある。

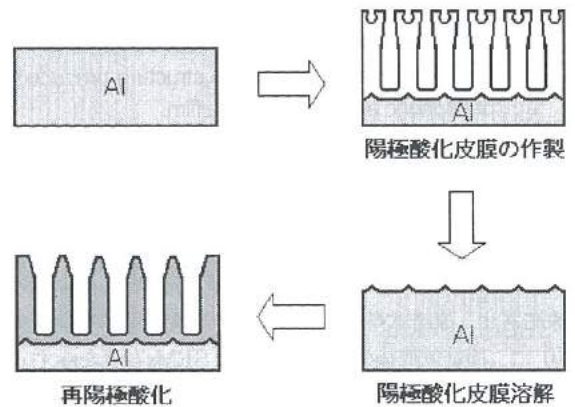


図7 再陽極酸化の流れ
Fig.7 Procedure of re-anodizing.

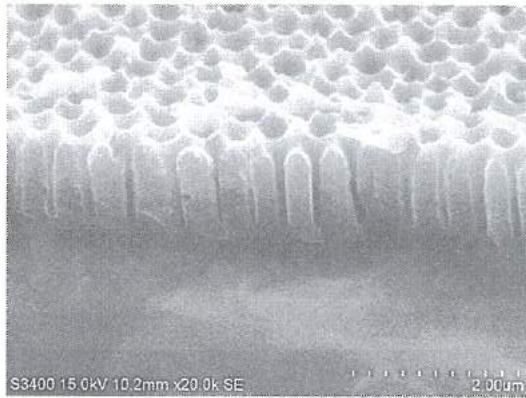


図8 再陽極酸化したリン酸陽極酸化皮膜
Fig.8 Re-anodized phosphoric acid anodic oxide film.

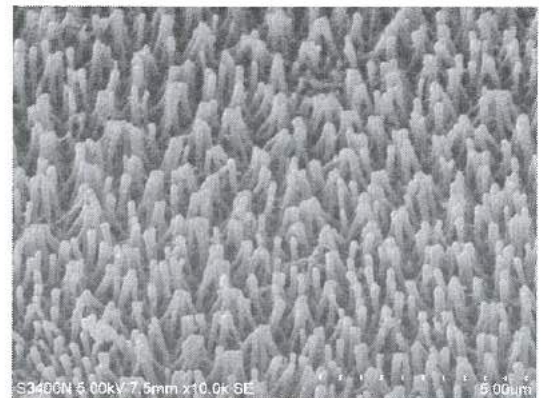


図10 凍結乾燥したナノ構造体
Fig.10 Freeze-dried nano structure.

図8 に再陽極酸化皮膜の SEM 写真を、図9 に図8の陽極酸化皮膜を型としたナノ構造体の SEM 写真を示す。

再陽極酸化により皮膜の細孔入口が狭くなっておらず、再陽極酸化の効果が確認された。また、図9 より柱の根元部は細くなっていないが、このナノ構造体においても水の表面張力による凝集を防ぐことができず、柱は傾倒している。しかし、柱の根元を太くしたことで根元が細いナノ構造体と比べて自立傾向が見られ、再陽極酸化の有効性が判断できた。

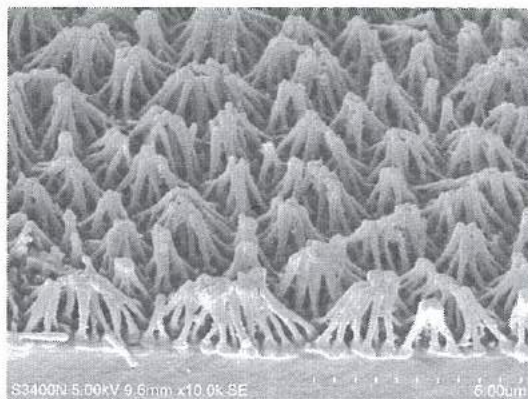


図9 リン酸再陽極酸化皮膜より作製したナノ構造体
Fig.9 SEM photograph of the nano structure produced from phosphoric acid anodic oxide film.

< 2. 4. 2 > 凍結乾燥 (フリーズドライ)

乾燥時の水の表面張力の影響を最小限にするために凍結乾燥を試みた。凍結乾燥では、アルカリ溶解・洗浄後に水に漬けた状態で凍結させ、凍結試料を真空下に置き氷を昇華させた。

図10 に、凍結乾燥後のナノ構造体の SEM 写真を示す。図10 では図9 に比べて、ナノ構造体の柱が自立しているものも見られ、凍結乾燥の効果が確認できたが完全とは言えない。

< 2. 4. 3 > ポアワイドニング

再陽極酸化させて細孔の入口を太くしたものを、さらに硫酸エッチングし細孔径をより太くした (ポアワイドニング)。これにより、得られるナノ構造体の柱も太くなり強度向上が図られ、水の表面張力による凝集に対抗できることが期待される。図11 にポアワイドニングの模式図を示す。

まず、ポアワイドニング処理の時間を決めるために、硫酸浸漬による膜厚の変化を渦電流式膜厚計により測定した。

図12 に、シュウ酸溶液中40V で陽極酸化した皮膜、および、リン酸溶液中195V で陽極酸化した皮膜において、皮膜厚の浸漬時間に伴う変化を示す。図12からわかるように、シュウ酸およびリン酸陽極酸化皮膜ともに同様の変化を示し、皮膜厚は初期にはゆっくりと低下するが途中から急激に低下し、充分長い浸漬により完全に溶解しほぼ0 μm となる変化を示した。しかしながら、シュウ酸皮膜がリン酸皮膜より低下が短時間で進行しており、孔壁の厚さが影響しているものと考えられる。

この変化は、図13 に示したモデルのように進行しているものと考えられる。陽極酸化皮膜は、多かれ少なかれ陽極酸化時に溶液による溶解により、表面ほど孔が大きい構造となっている。そして、ポアワイドニング時の溶解は皮膜表面と孔内部の双方から同時に進んで行く。このため、表面孔壁が残っている間は、膜厚変化は表面からの浸食のみによって決まる。しかしながら、上部から孔壁が溶解してくると急激な膜厚低下が生じる。そして、最終的に皮膜が消滅してしまう。

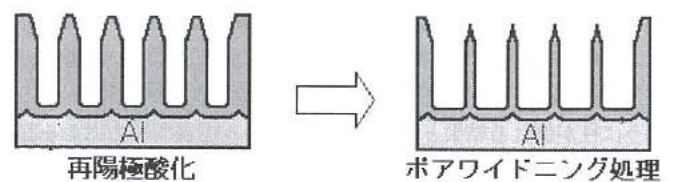


図11 ポアワイドニング処理の流れ
Fig.11 Procedure of pore widening.

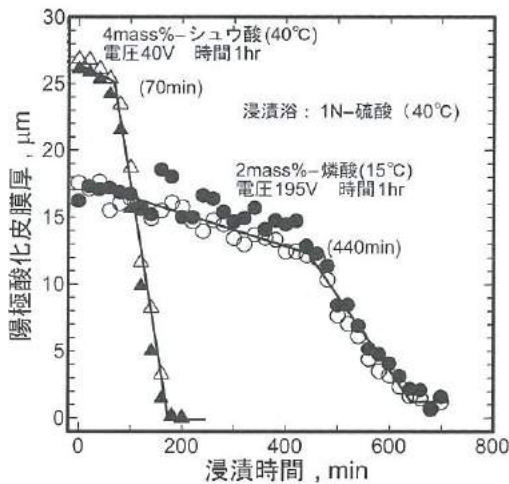


図12 浸漬時間と膜厚の関係

Fig.12 Relation between immersion time and film thickness.

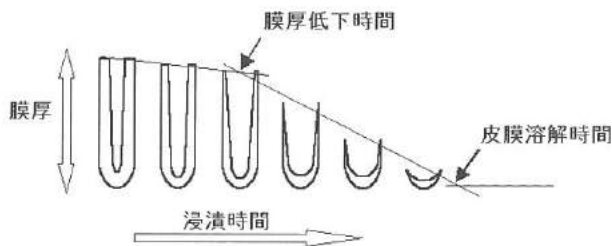


図13 溶解進行モデル

Fig.13 Dissolution advance model.

図12より、用いたリン酸皮膜ではポアワイドニングの時間を4時間とした。図14に、4時間のポアワイドニング処理後の皮膜SEM写真を、図15に図14の陽極酸化皮膜を型として作製したナノ構造体のSEM写真を示す。図14より、細孔が硫酸によりエッチングされ拡幅されていることが確認できる。また、細孔の拡幅に伴い細孔壁に横方向の窪みが見られるようになった。原因として、陽極酸化時に生成した窪みの溶解拡大・明確化や陽極酸化皮膜中の不純物の硫酸による溶解などが考えられる。

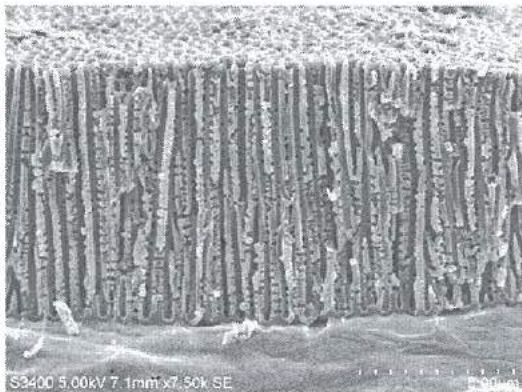


図14 細孔を拡幅させたリン酸陽極酸化皮膜

Fig.14 Phosphoric acid anodic oxide film after pore widening treatment.



図15 直立したナノ構造体

Fig.15 Upright nano structure.

再陽極酸化リン酸皮膜をポアワイドニング処理した型より作製したナノ構造体のSEM写真を図15に示す。図より、作製したナノ構造体は、乾燥時に凝集することもなく柱が直立していることがわかる(アスペクト比:30~40)。これは、柱が大きくなったことに加えて、ポアワイドニングにより形成されたナノ構造体側壁の小さな突起の寄与が考えられる。このような表面突起の存在は、柱を直立させるためには極めて重要であり、かなりアスペクト比の大きい構造体も直立可能であるものと期待できる。

< 2. 4. 4 > 陽極酸化皮膜の複合化

前節でポアワイドニングしたリン酸陽極酸化皮膜より、直立したナノ構造体が作製できることがわかった。そこで、細孔サイズの小さいシュウ酸陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体を直立させるために、リン酸陽極酸化皮膜との複合を考えた。複合化させポアワイドニングすることで、図16に示すような柱の頭部が太く突起のあるナノ構造体とできれば柱の傾倒防止が予想される。そして、細く柱と柱との間隔が狭い直立したナノ構造体が作製できる可能性がある。

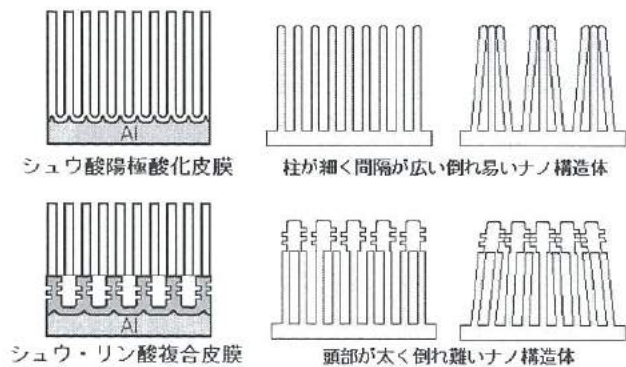


図16 複合陽極酸化皮膜

Fig.16 Model of double anodic oxide film.

図17はポアワイドニング後の複合化陽極酸化皮膜、図18は複合化陽極酸化皮膜から得られたナノ構造体である。

図17より、上側がシュウ酸陽極酸化皮膜で下側がリン酸陽極酸化皮膜である複合化皮膜となっていることが確認できる。また、ポアワイドニングによりリン酸陽極酸化皮膜壁の窪みも確認できる。

図18より、複合化皮膜においても樹脂は孔底まで流れ込み、得られたナノ構造体は下部が細く上部が太い柱からなる構造体となった。また、期待されたように、上部のリン酸陽極酸化皮膜からのナノ構造体の効果により、下部のシュウ酸陽極酸化皮膜からなるナノ構造体の柱が直立傾向にあることが確認できた。

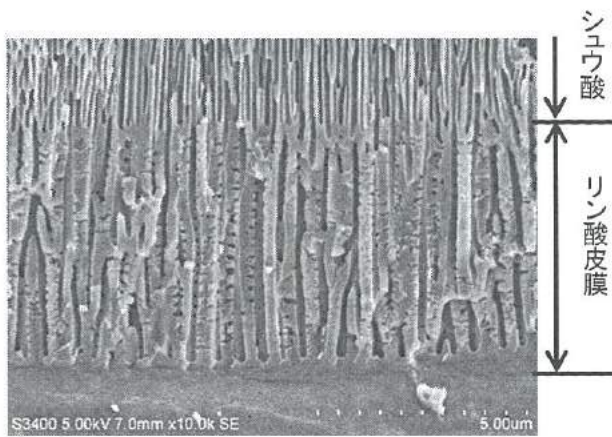


図17 シュウ酸リン酸複合皮膜

Fig.17 SEM photograph of produced double anodic oxide film.

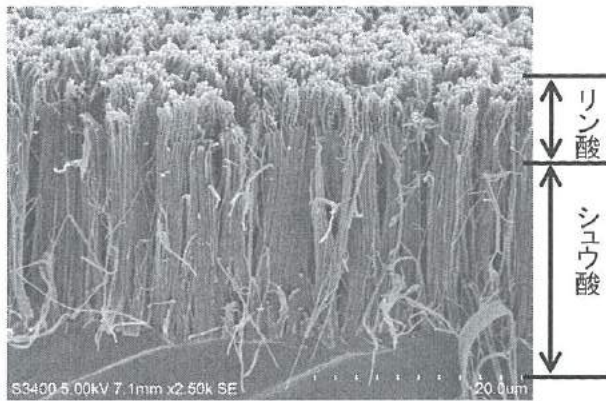


図18 複合ナノ構造体

Fig.18 Nano structure object produced from double anodic oxide film.

3. 結言

本研究では、陽極酸化皮膜を型として用いたナノ構造体の作製を試みた。その結果得られた知見を以下にまとめる。

① ナノ構造体の柱の径・長さの制御および樹脂の転写性

ナノ構造体作製用の型として用いた陽極酸化皮膜は、陽極酸化時の溶液・電圧・時間により調整できることを確認した。ま

た、ナノ構造体作製に用いたエポキシ系樹脂は、皮膜のナノサイズの細孔底まで流れ込むことが確認でき、転写性が非常に良好なことがわかった。すなわち、作製した陽極酸化皮膜に応じた径・長さを有するナノ構造体を得ることが可能である。

② 直立したナノ構造体の作製

エポキシ系樹脂により作製したナノ構造体は、皮膜とアルミニウムのアルカリ溶解後の乾燥時に、水の表面張力により凝集・傾倒し易い。このため、直立した陽極酸化皮膜を得るには、皮膜溶解→再陽極酸化による皮膜表面孔径の調整（柱底部径を太くする）→ポアワイドニングによる孔の拡幅（柱径を太くする）といった処理が必要であることがわかった。

特に、アルミニウム A1050材のリン酸陽極酸化皮膜では、ポアワイドニング時に生成する細孔壁表面の窪みによりナノ構造体柱表面に突起ができ、柱を直立させるために非常に有効に寄与することがわかった。

③ 陽極酸化皮膜の複合化

孔径の細いシュウ酸陽極酸化皮膜と太いリン酸陽極酸化皮膜との複合化により、②に示した構造体表面の突起の効果により、直立が難しいとされた細い柱のナノ構造体も直立に近い状態で保持できることを確認した。

以上より、Al材やリン酸陽極酸化処理・ポアワイドニング処理などの組み合わせで、容易に直立ナノ構造体が作製できることを把握した。しかし、上記手順では、エポキシ樹脂の硬化や皮膜・素地のアルカリ溶解に時間がかかること、環境負荷の大きいクロム酸を用いるなどの問題がある。このため、例えば、固化時間短縮のためエポキシ系樹脂に代わり熱可塑性樹脂を用いる、アルミニウム表面に皮膜成長の起点を型押しの手法により作製するなどの改善が必要である。

また、直立ナノ構造体の作製法が把握できたことから、その機能性の評価も必要である。特に、陽極酸化条件の調整や型押しなどの手法により高規則性の多孔質構造を作製する手法も確立されつつあり⁵⁾、陽極酸化条件を複合化するなどの技術とも組み合わせることで、表面により高機能性を付与した製品開発も期待できる。

文献

- 1) 松本泰道,石川善忠,八代伸光"アルマイト光触媒基材の開発"工業材料, Vol.47, No.9(1999), pp43-47
- 2) 荒井賢一,石山和志"アルマイト垂直磁気記録媒体"表面技術, Vol.42(1991), pp.21-26
- 3) 河合 慧"アルミニウム電解カラー技術とその応用"(1990), p18
- 4) 星野重夫,今村武夫,松本誠臣"アルミニウム陽極酸化皮膜の限界膜厚"金属表面技術, Vol.36(1985), pp.335-339
- 5) Sun-Kyu Hwang "Fabrication of Highly Ordered Pore Array in Anodic Aluminum Oxide" Korean J.Chem.Eng. Vol.19(2002), pp467-473

Ⅹ. インクジェット法による電子回路パターンの作製

Preparation of Electric Circuits by inkjet Printing

篠原 おりえ, 田中 裕美, 坂井 雄一, 角田 龍則, 本保 栄治, 二口 友昭
SHINOHARA Ori, TANAKA Hiromi, SAKAI Yuichi, KAKUDA Tatsunri, HONBO Eiji, FUTAKUCHI Tomoaki,

Abstract

Applied studies of inkjet technology for the industrial fabrication of electric devices have been advanced. In those studies, fabrications of electric circuits using inkjet ink contained nano-sized metal have been mainly reported. In this study, preparation of copper circuits by using ink contained activator for electroless copper plating on polyimide films was investigated. Activate ink contained Pd was prepared. After printing of activate ink onto PET film suitable for inkjet printing on market, electroless copper plating process was performed. Plated copper pattern was in shape. For the polyimide film, surface treatment by KOH was performed to improve printed shapes of ink. As a result of investigation of activation processes, reduction of Pd⁺⁺ by solution of water and Dimethylamine-Borane was needed after printing. Plated copper patterns on polyimide were also in shape. Electric properties of plated copper patterns on polyimide films were examined.

1. 緒言

インクジェット技術は、マスクレスで非接触且つ狙った場所に狙った量だけ材料を塗布でき、材料のロス削減、工程数の削減ができる。また、CADデータを直接描画ができること、少ない設備投資とわずかな設備スペースで生産できることより、少量多品種生産が可能である。このような理由により、低環境負荷、低コストのプロセスとして注目されており、近年では産業応用が進められている¹⁾。

配線形成において、従来のプロセスは、銅箔とポリイミドを接合し、有機レジストを用いて回路部以外の銅を溶解除去した後、レジストを剥離してプリント配線とするのが一般的であるが、微細化への対応に技術的限界があり、インクジェット法による配線描画についての検討がなされている²⁻⁴⁾。

インクジェット法による配線描画では、主に金属ナノ粒子を分散させたインクを用いた直接配線形成について取り組まれているが、形成膜厚が薄く、抵抗が高いといった問題がある。

本研究では、めっきの活性化液をインクとして用い、パターンニング後、無電解銅めっきを施し、活性化部分のみにめっきを析出させる方法で抵抗値の低い配線パターン形成の検討を行った。

2. 実験内容

<2. 1> 無電解めっきについて

無電解めっきでは、還元剤が酸化されたときに放出される電子

により金属イオンが還元され、めっき皮膜として析出する。今回の無電解銅めっきでは、銅イオンのアルカリ溶液からホルムアルデヒドで還元された金属銅が触媒金属上に析出する。基本的な反応機構を図1に示す。この反応式により電気なしで、Pd活性化インク上のみに金属銅が析出する。

本実験では、高速度・厚付け用の無電解銅めっき液を使用し、図1の装置を用い液温75℃でエアおよび上下振動による攪拌を行いながら、めっきを行った。

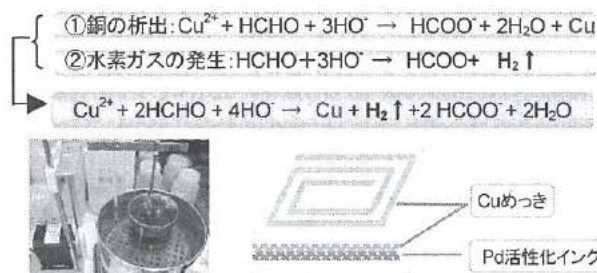


図1. 無電解銅めっきの反応機構とめっき装置
Fig. 1. Schemes of electroless Cu plating.

<2. 2> PETフィルムへの銅パターン形成

始めに、めっきの活性化インクにてパターン形成後、無電解銅めっきにて配線形成する方法が可能か確認するために、処理層が設けられておりパターンニング性に優れた市販のインクジェット用のPETフィルムへのインク塗布と無電解銅めっきによる銅パターンの形成を行い、形成膜の評価を行った。

○インクの作製方法

PET フィルム印刷用インクとして、ポリエチレングリコール (PEG) 系パラジウム塩活性化インクを作製した。酢酸パラジウムをアセトンに溶かし、ポリエチレングリコール300、純水、分散剤を混ぜたビーカーに入れ、超音波にて分散させた後、メタノールを入れ、Pd 濃度 0.5 mol/l の活性化インクを作製した。

作製したインクの粘度は、回転数 5rpm 以降 9mPa・s 程度とインクジェットで吐出可能範囲 2~1.5mPa・s の範囲内であり、問題無く吐出することができた。⁵⁾

○サンプル作製条件と評価内容

作製したサンプルは、めっき条件を 60℃で 10min、75℃で 10、30、60、90min と変えた 5 種類である。市販のインクジェット用 PET フィルムにインクジェット印刷を行い、90℃/1h の乾燥後、無電解銅めっきにて銅めっきパターン形成を行った。作製したサンプルに対し、顕微鏡観察、SEM 観察、X線回折測定、膜厚測定、ライン幅測定、抵抗率測定を行った。

<2. 3>ポリイミドフィルムへの銅パターン形成

フレキシブルかつ耐熱性、誘電特性に優れた材料であるポリイミドフィルムへのパターン形成について検討した。今回の実験ではカプトン 200EN (東レ・デュポン) を用いた。

○インク作製条件と評価内容

ポリイミドフィルムは、市販のインクジェット用 PET フィルムのようにインク受容層がないため、乾燥性の改善について検討した。インクは、PET フィルム用の PEG 系 Pd 活性化インクから、乾燥性が良いエチレングリコール (EG) 系 Pd 活性化インクへの変更を行った。

インクの作製方法は、アセトンに酢酸パラジウムを溶かし、エチレングリコールとメタノールを混ぜたビーカーに入れ、攪拌分散させ、Pd 濃度 0.25 mol/l のインクを作製した。評価として、粘度測定、熱分析を行った。

○ポリイミド表面改質と評価内容

また、市販のインクジェット用 PET フィルムでは、直接パターン形成が可能であったが、インク受容層が設けられていないポリイミドフィルムでは、インクはじきやにじみが発生し、パターン形成ができなかったため、ポリイミド表面改質を行うこととした。

ポリイミド系樹脂は一般に化学的安定性に優れているが、アルカリ加水分解によりイミド環が開裂することが知られており、アルカリ溶液に浸漬することで、樹脂表面に改質層が形成される⁶⁾。そこで、ポリイミドフィルムを KOH 液に浸漬する方法でポリイミドフィルム表面処理を行うこととし、KOH 濃度を 3、5、7 mol/l にてパターン性の確認を行い、KOH 濃度を決定した。

○プロセス検討と評価方法

図 2 に示すように、パターンニング性の向上とめっき形成の安定化という 2 つの観点から作製プロセスの検討を行った。パターンニング性の向上検討では、ポリイミドフィルム表面の KOH 処理有無比較、インクの速乾を行うため印刷ステージを加熱 (100℃) して印刷を行う加熱印刷の検討を行い、めっき形成の安定化では、乾燥工程 (160℃/1h) の有無比較、パラジウムの還元工程としてジメチルアミンボラン (DMAB) による処理 (0.1 mol/l, 60℃, 5min) の検討を行った。各工程で目視によりパターンニング性、めっき付着の確認を行い、最適なプロセスを検討した。また、DMAB 処理に関しては、DMAB 処理前後の試料についての XPS により分析を行い、効果の確認を行った。

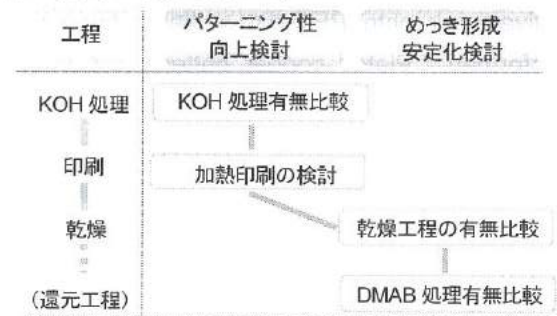


図2. めっき前プロセス

Fig. 2. Flow chart of process before plating.

○作製サンプル作製条件と評価内容

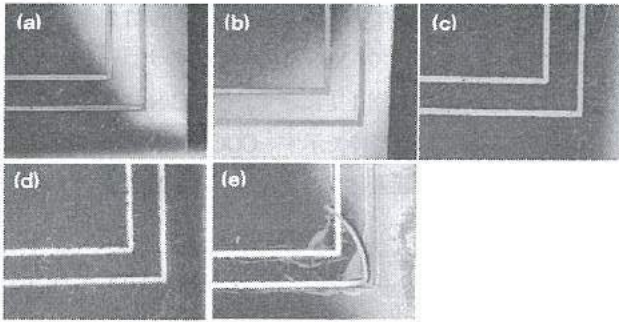
初めに最適なめっき条件を確認するため、めっき条件を 75℃で 5、10、15、20、30min と時間を変えた 5 種類を作製した。作製したサンプルに対し、顕微鏡観察、SEM 観察、膜厚測定、抵抗率測定、X線回折測定を行った。

次に最適な条件で、銅による渦パターンを作製し、インダクタンス測定を行った。3 種類のパターンでサンプル作製を行い、2mm ピッチで、2 巻パターン (外寸 10mm□)、4 巻パターン (外寸 18mm□)、6 巻パターン (外寸 26mm□) を形成した。

3. 実験結果

<3. 1>PET フィルムに形成した銅パターン評価

インクジェット用 PET フィルムに形成した銅パターンの光学顕微鏡写真を図 3 に示す。めっき温度 60℃(a)と 75℃(b)を比較すると、60℃の膜色は黒っぽく、膜状態が悪い。また、時間の比較を行うと、時間が長くなるにつれ、膜色が明るくなり Cu の赤褐色になっているが、60min 以上ではめっき膜が剥離した。温度は 75℃の方が良好で、時間は 60min 以下で良好な膜を得る事ができる。

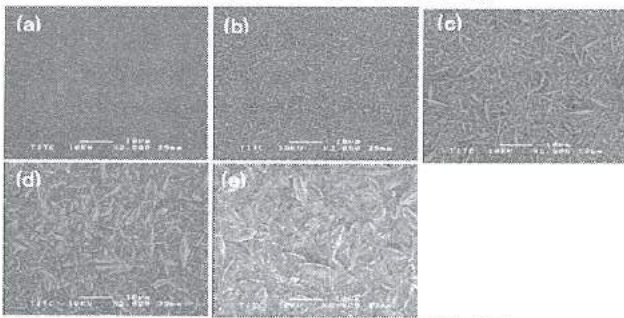


(a) 60°C/10min (b) 75°C/10min (c) 75°C/30min
(d) 75°C/60min (e) 75°C/90min

図3. PETフィルムへ形成したCu膜の光学顕微鏡写真

Fig. 3. OM images of Cu patterns on PET films suitable for inkjet.

無電解銅めっき後のSEM写真を図4に示す。PETフィルムに形成された銅めっき膜表面は針状のような結晶を示し、温度が高いほど、まためっき時間が長いほど結晶サイズが大きくなっており、より緻密な膜が形成されていると考えられる。



(a) 60°C/10min (b) 75°C/10min (c) 75°C/30min
(d) 75°C/60min (e) 75°C/90min

図4. PETフィルムへ形成したCu膜のSEM写真

Fig. 4 SEM images of Cu plated under different conditions.

めっき条件75°C/30min サンプルのX線回折測定結果を図5に示す。全てのサンプルで差はなくCuのピークを確認することができ、配向は見られない。Alのピークが見られるが、これは試料ステージまでX線が通過したことによるものと考えられる。

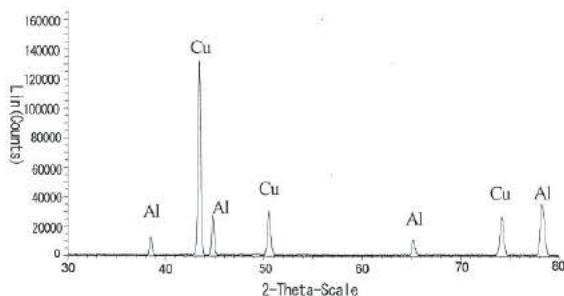


図5. X線回折パターン(めっき条件75°C/30min)

Fig. 5 XRD patterns of plated Cu.

種々の条件でのめっき後の銅の膜厚測定結果を図6に示す。温度が高く時間が長い方が厚く、75°C/30minで10~15μm

程度の値を示した。また、めっき膜が剥離した60minでは20μm程度の膜厚を示し、応力が大きくなり剥離を起こしたと考えられる。めっき膜の断面形状はフラットではなく、端部分が厚く中央部分が薄い状態であった。乾燥時にPdの偏りが起こったためと考えられる。ライン幅は、温度で差は見られないが、時間が長いほど大きく、75°C/30minで0.18mmの値を示した。

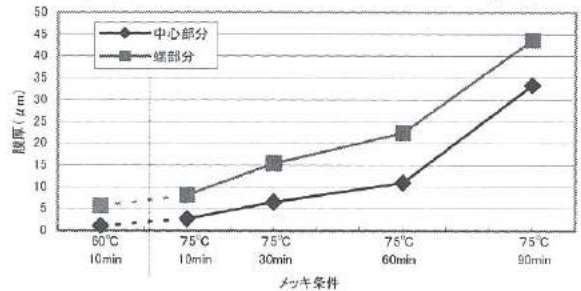


図6. PETフィルムへ形成したCu膜の膜厚測定結果

Fig. 6. Thickness of Cu plated under different condition.

抵抗値測定結果を図7に示す。めっき温度が高い方が低い抵抗値を示した。また、めっき時間30minまでは低下傾向、30min以降安定している。体積抵抗率は、90minサンプルを除いては3~4μΩ・cmであり、Cuめっきの体積抵抗率(1.9μΩ・cm)の約2倍の値を示した。90minサンプルのみ10μΩ・cmと大きな値を示したが、めっき膜のクラックによる影響が考えられる。

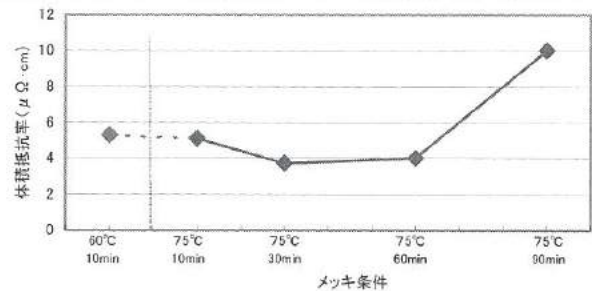


図7. PETフィルムへ形成したCu膜の抵抗値測定結果

Fig. 7 Resistivities of plated Cu for different conditions.

以上の結果より、最も良好な膜状態を得られたのは、めっき条件75°C/30minであり、活性化インクの印刷によるPETフィルムへの銅めっきパターン形成が可能であることが確認できた。

<3. 2>ポリイミドフィルム用活性化インクの検討

ポリイミドフィルムではインクの速乾性を考え、PEG系インクからEG系インクに変更した。インク改良前後のTG-DTAを図8に示す。180°Cでの重量減少は、PEGインク40%に対し、EGインク90%とEGインクの方が乾きやすいことが確認できた。乾きやすいEGインクを使用することで、パターンにじみの減少とPd偏り防止になり、パターンニング性の向上に寄与する。

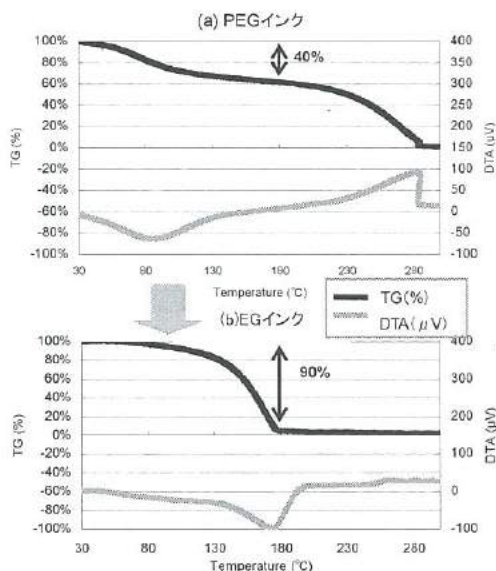


図8. インク改良前後の熱分析結果

Fig. 8 TG-DTA Curves of (a)PEG based ink and (b)EG based ink.

作製した EG インクの粘度を図9に示す。インクの粘度は9~12 mPa·s であり、インクジェットで吐出可能な2~15 mPa·s 範囲内だった。また、インクジェットで吐出する場合、回転数50 rpm 程度の粘度と言われており、50 rpm の粘度は10 mPa·s の値を示した。

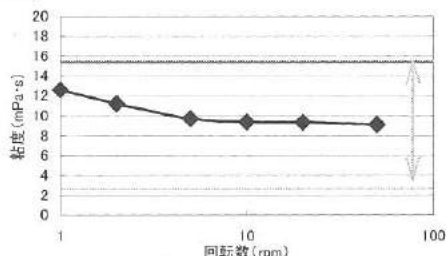


図9. ポリイミド用インクの粘度測定結果

Fig. 9 Viscosity Curve of EG based ink.

< 3. 3 > ポリイミドフィルムの表面改質

パターン印刷に適したポリイミドフィルム表面処理の KOH 濃度を決定するため、KOH 濃度を変えてパターン性の確認を行った。図10に各条件で表面処理を行ったときの印刷状態写真を示す。KOH 濃度 5 mol/l が最も良好なパターン性を示したため、ポリイミドフィルムの表面改質の KOH 濃度は、5 mol/l に決定した。

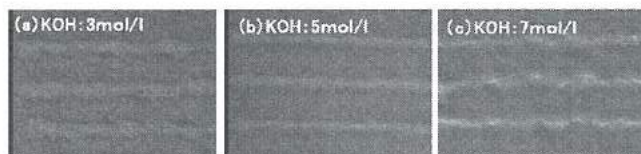
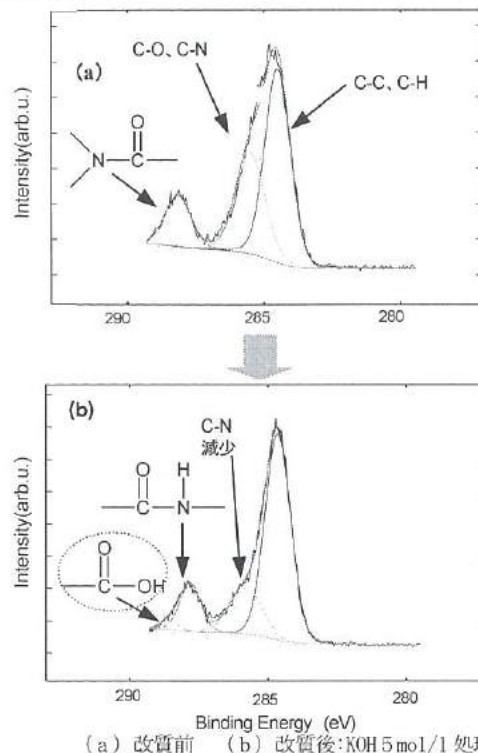


図10. KOH 濃度と印刷状態

Fig. 10 OM images of printed ink on PI film treated by (a) 3M KOH, (b) 5M KOH and (c) 7M KOH solution.

次にパターン性が良好であった KOH 濃度 5 mol/l 処理のポリイミドフィルム表面について、XPS により C_{1s} のナローズペクトルを測定した。その結果を図11に示す。C-O, C-N によるピークが大きく減少し、新たに点線枠で示す -COOH によるピークが見られた。この親水性の官能基によりフィルムの親水性が向上したと考えられる。



(a) 改質前 (b) 改質後: KOH 5 mol/l 処理

図11. KOH 処理前後における C_{1s} の XPS ナローズペクトル
Fig. 11 XPS narrow spectra for C_{1s} rEGion of PI (a) before and (b) after treatment.

< 3. 4 > プロセスの検討

さらにパターン性を向上させるため、加熱印刷の検討を行った。加熱印刷を行うことで、インクが速乾するため、パターンにじみが減少しパターン性を向上することができた。

また、加熱印刷をした場合、印刷直後にインクが乾いているため、乾燥工程を省略し、めっき工程を行うことができる。

次に、Pd 表面の酸化膜を除去することでめっき形成を安定化できると考え、加熱印刷後、DMAB 処理を行った。処理なしの場合、めっき付着にむらがあるのに対し、処理を行った場合、安定しためっき膜を得ることができた。

図12に DMAB 処理前後の XPS 分析結果を示す。DMAB 処理により Pd 量が増加しており、印刷後 0.1 atomic% に対し DMAB 処理後 1.2 atomic% に増加している。これは DMAB 処理により Pd が還元され、Pd が表面に露出し、めっきが付き易い状態になったと考えられる。

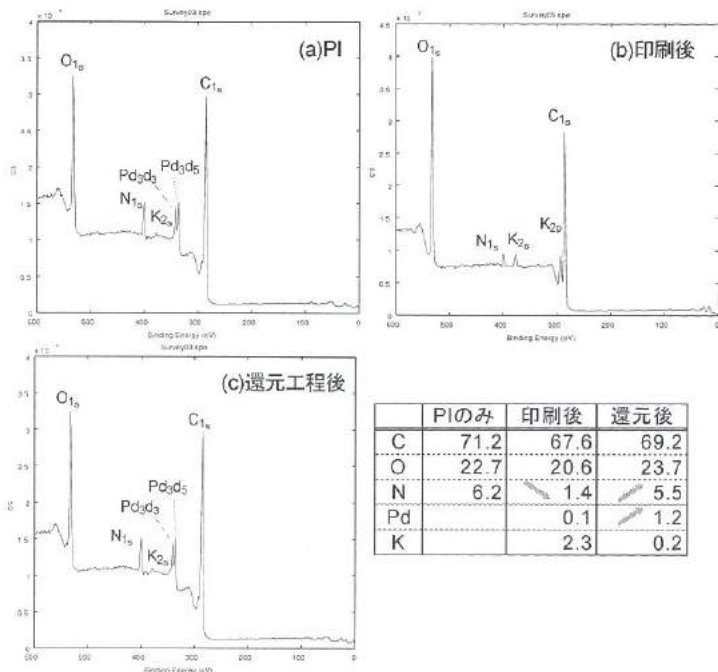


図12. DMAB 処理前後の XPS 分析

Fig. 12 XPS survey spectra of (a)PI film, (b)PI film after printing and (c)PI film after DMAB process.

以上の結果より、ポリイミドフィルムへの銅パターン形成プロセスは図 1 3 に示す通りとした。

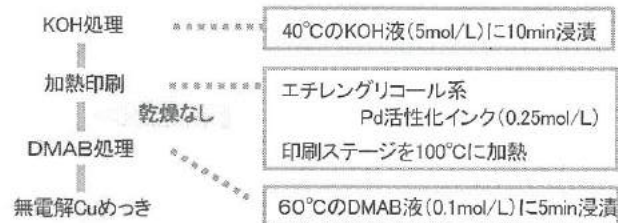
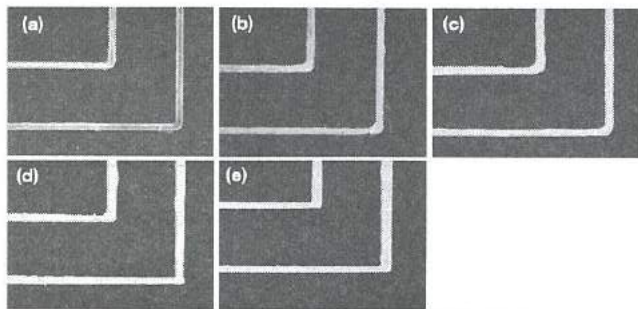


図13. 作製フロー

Fig. 13 Flow chart of preparation of Cu patterns.

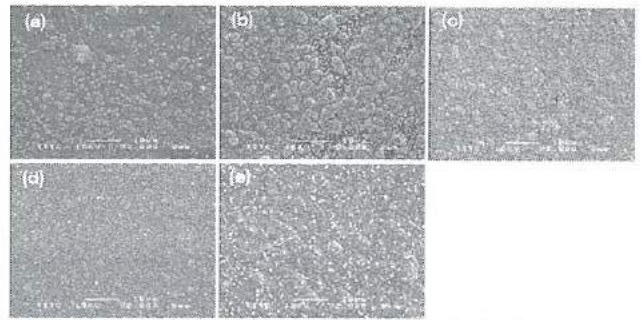
< 3. 5 > ポリイミドフィルムに形成した銅パターン評価

ポリイミドフィルムに形成した銅パターンの光学顕微鏡写真を図 1 4 に、SEM 写真を図 1 5 に示す。



(a) 75°C/5min (b) 75°C/10min (c) 75°C/15min
(d) 75°C/20min (e) 75°C/30min

図14. ポリイミドフィルムへ形成した Cu 膜の光学顕微鏡写真
Fig. 14 OM images of Cu patterns on PI films.



(a) 60°C/10min (b) 75°C/10min (c) 75°C/30min
(d) 75°C/60min (e) 75°C/90min

図15. ポリイミドフィルムへ形成した Cu 膜の SEM 写真

Fig. 15 SEM images of plated Cu on PI films under different condition.

図 1 4 に示した光学顕微鏡写真では、めっき時間 1 0min までは膜色が黒っぽく、ポーラスな状態である。1 5min 以降で明るい膜色になり、緻密な膜になっている。また、図 1 5 の SEM 写真でも、めっき時間 1 0min まではポーラスで下地が見えており、1 5min 以降で全面にめっきが付着し、時間の増加とともに緻密な膜になっている。よって、ポリイミドフィルムへの銅めっき形成は、めっき時間 1 5min 以上で、緻密で良好な膜を得ることができる。

ポリイミドフィルムに形成した膜断面を図 1 6 に示す。PET フィルムの場合と違い、厚みむらの少ないフラットな形状を示し、めっき時間 3 0min で、膜厚が約 3 μm、ライン幅が約 2 5 0 μm であった。インクジェットヘッドのノズルの微細化や印刷条件の最適化によりさらに微細なライン形成も可能であると考えられる。

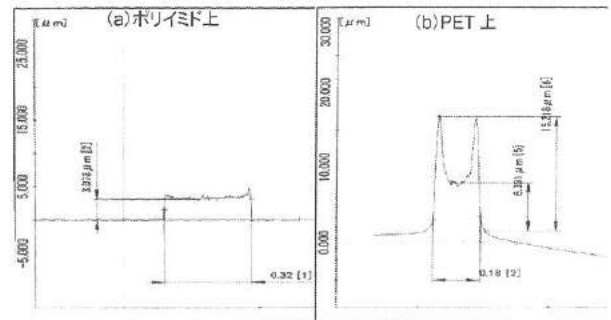


図16. ポリイミドフィルムへ形成した Cu 膜の断面形状

Fig. 16. Cross section of plated Cu on (a)PI and (b)PET films.

作製したサンプルの体積抵抗率を図 1 7 に示す。体積抵抗率は、1 5min までは時間の経過とともに減少するが、1 5min 以降で安定し、約 4 μΩ・cm の値を示した。これは、銅の体積抵抗率 1. 9 μΩ・cm の約 2 倍の値であるが、PET フィルムへ形成した銅めっき膜と同等の値である。

図 1 8 に X 線回折の測定結果を示す。銅のピークのみが観察され、配向は見られない。

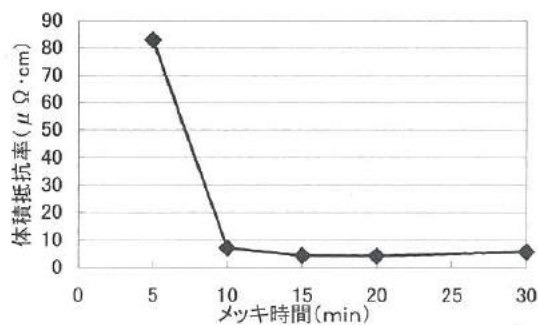


図17. めっき時間と体積抵抗率

Fig. 17 Plating time dependence of resistivity of plated Cu.

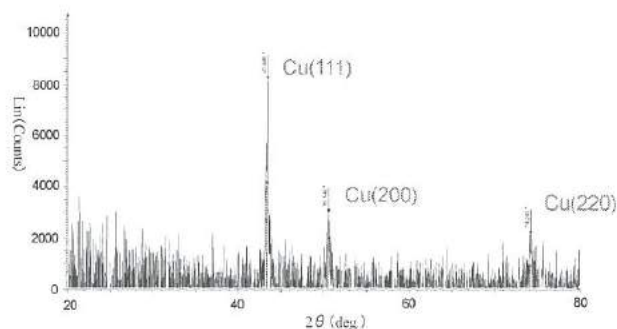


図18. ポリイミドフィルムへ形成しためっき皮膜の X線回折パターン

Fig. 18 XRD pattern of plated Cu on PI film.

決定した作製フロー(図13)で、最も良好なめっき膜が得られためっき条件7.5℃/30minで銅の渦パターンサンプルを作製し、インダクタンスの測定を行った。図19に作製したサンプルのサンプル外観、図20にインダクタンス測定結果を示す。

図19に示すように、ポリイミドフィルムに巻数を変えた3種類の銅パターンを形成することができた。作製したサンプルの膜厚は約4μm、ライン幅は約0.25mm、体積抵抗率は4.8μΩ·cmであり、全ての渦パターンで同等な値を示した。インクジェット法により、簡単に膜特性を変えずにパターン作製できる。

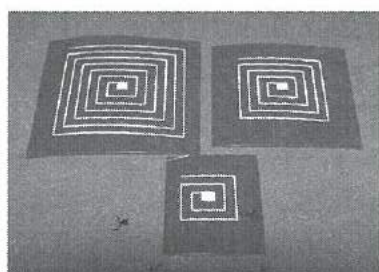


図19. サンプル外観

Fig. 19. OM image of plated Cu on PI films.

作製したサンプルのインダクタンスは、図20に示すように、巻数の増加にともない大きくなり、6巻の渦パターンは1MHzで約700nHの値を示した。100kHzについては、1MHz

の場合とほぼ同等なインダクタンスを示した。

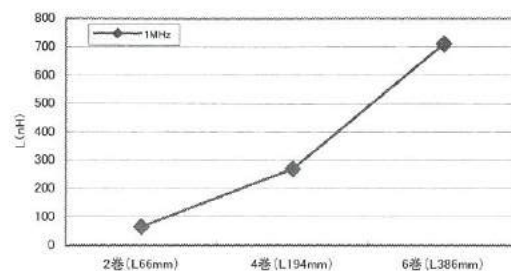


図20. インダクタンス測定結果

Fig. 20. Inductance of plated Cu patterns on PI films.

4. 結言

インクジェット法を利用した銅配線パターン形成として、Pd含有活性化インクをインクジェット印刷し、活性化部分に無電解銅めっきにてパターン形成する方法を検討したところ、以下の結果が得られた。

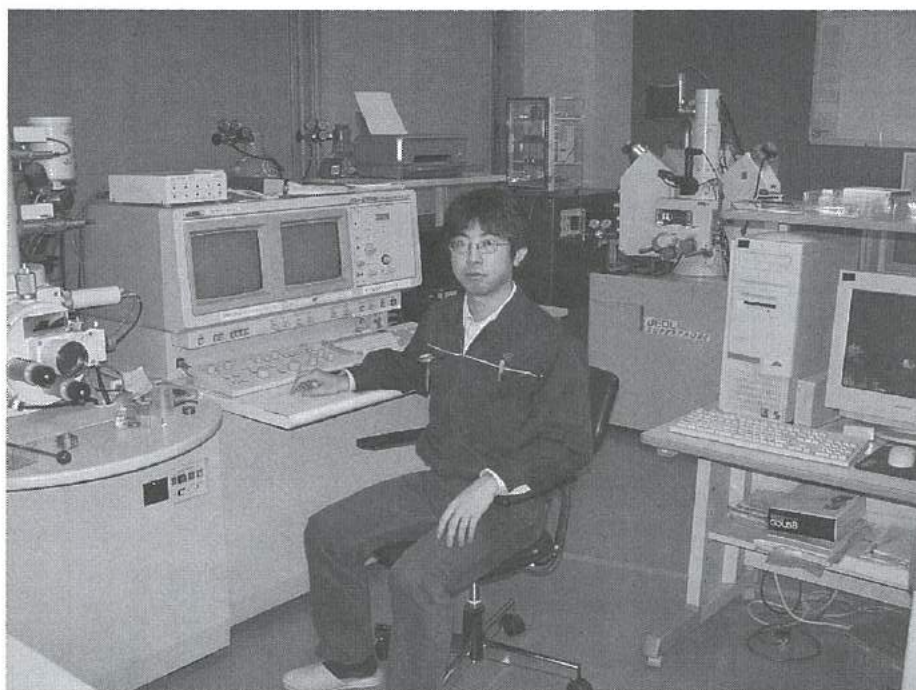
- ① PEG系インクを使用して、市販のインクジェット用PETフィルムに銅パターン形成することができる。
- ② PETフィルムへの銅パターン形成では、液温7.5℃、めっき時間30minが最も良好な銅パターンを得ることができ、めっき時間60min以上で、めっき膜剥離が発生する。
- ③ EG系インクを使用し、表面改質、加熱印刷、DMAB処理を行うことで、ポリイミドフィルムへ銅パターン形成することができる。
- ④ ポリイミドの表面改質は、KOH処理により親水性が向上し、KOH濃度5mol/l液による処理が最適である。
- ⑤ DMAB処理により、Pdが還元され、めっきが付き易くなる。
- ⑥ ポリイミドフィルムへの銅パターン形成では、液温7.5℃、めっき時間15min以上で良好な銅パターンを得ることができる。また、膜特性を変えずに、簡単にパターンを変更することができる。

今後、インクおよびめっき液の最適化により、短時間でさらに厚く抵抗率の低い膜を得ることも可能と考えられる。また、表面改質とインクの調整により、PETやポリイミド以外の基材にも、銅パターン形成可能と考えられる。

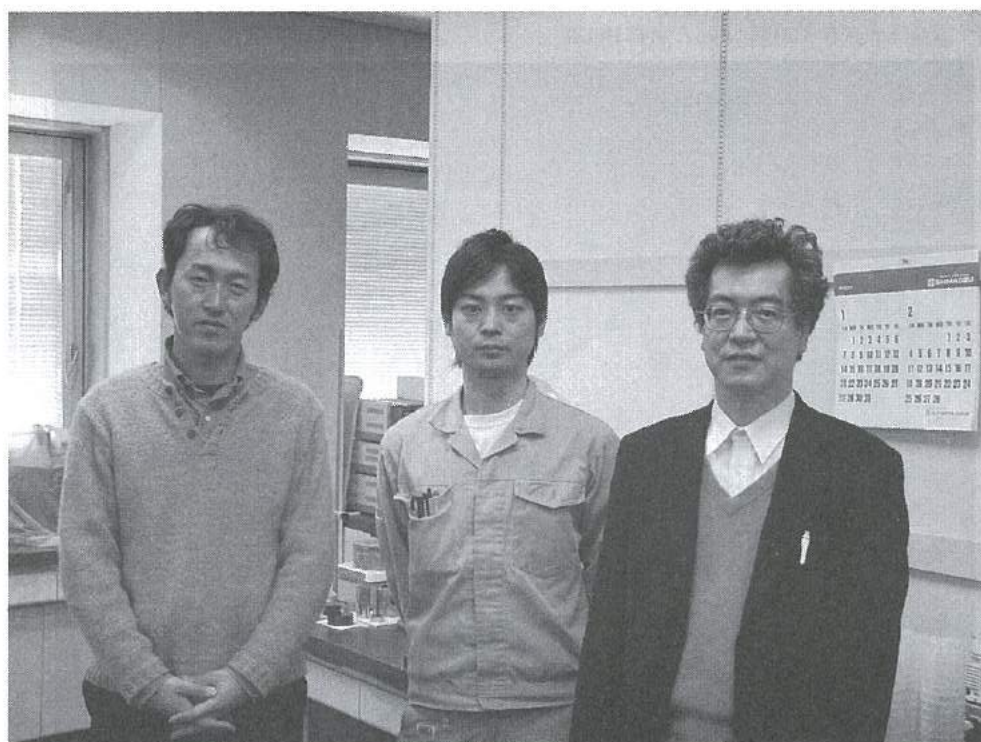
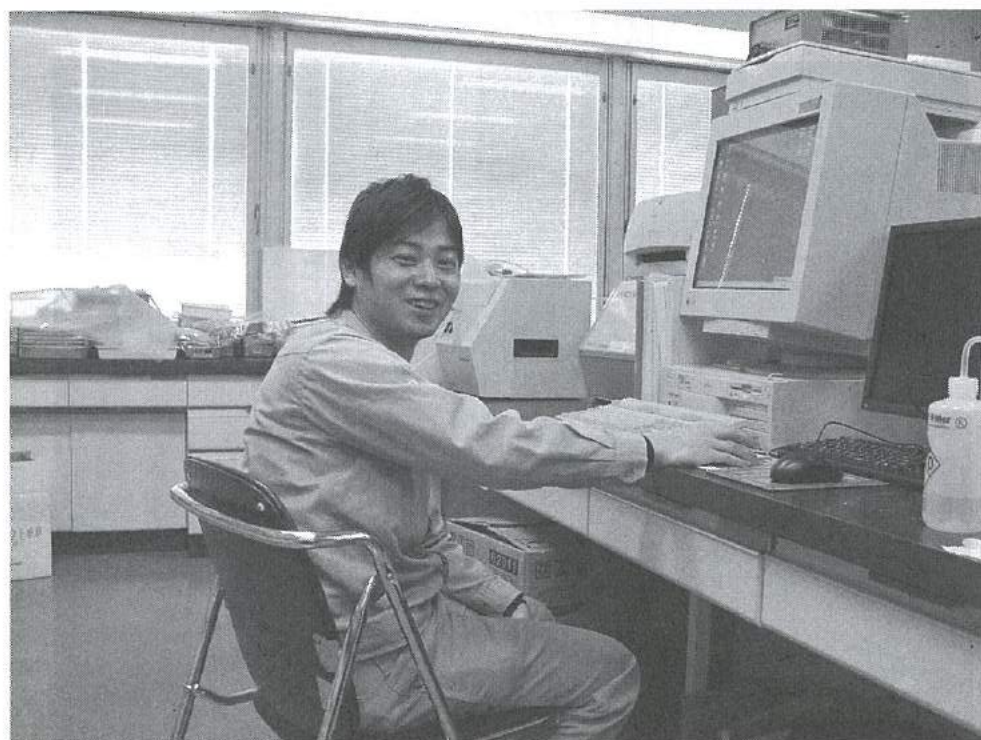
参考文献

- (1) H.Sirringhaus et al.: Science 290 (2000) 2123.
- (2) 村田和広: エレクトロニクス実装学会 7, 6 (2004) 487
- (3) 小岩井孝二 他: MES2006, P. 99
- (4) 水垣浩一 他: エレクトロニクス実装学会 9, 7 (2006) 546
- (5) 田中裕美 他: 第19回若い研究者を育てる会研究論文集 P. 31
- (6) 池田慎吾 他: 第11回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 P. 407

「ナノポーラス薄膜とセンサーへの応用研究」グループの研究活動風景



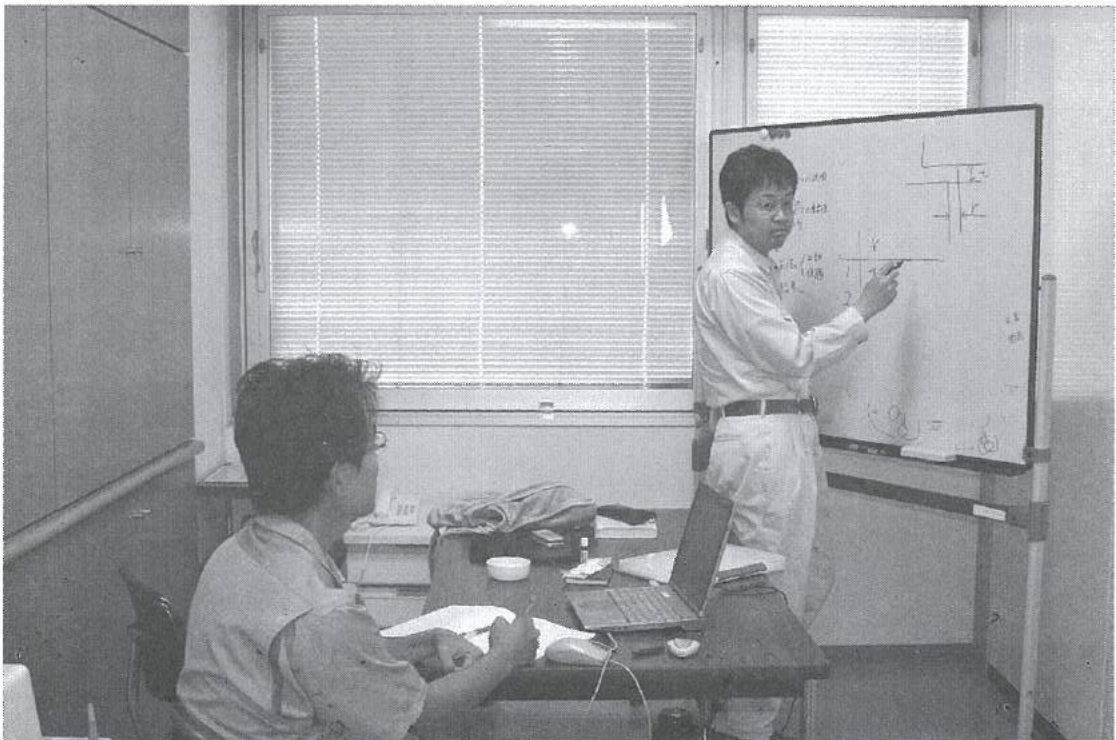
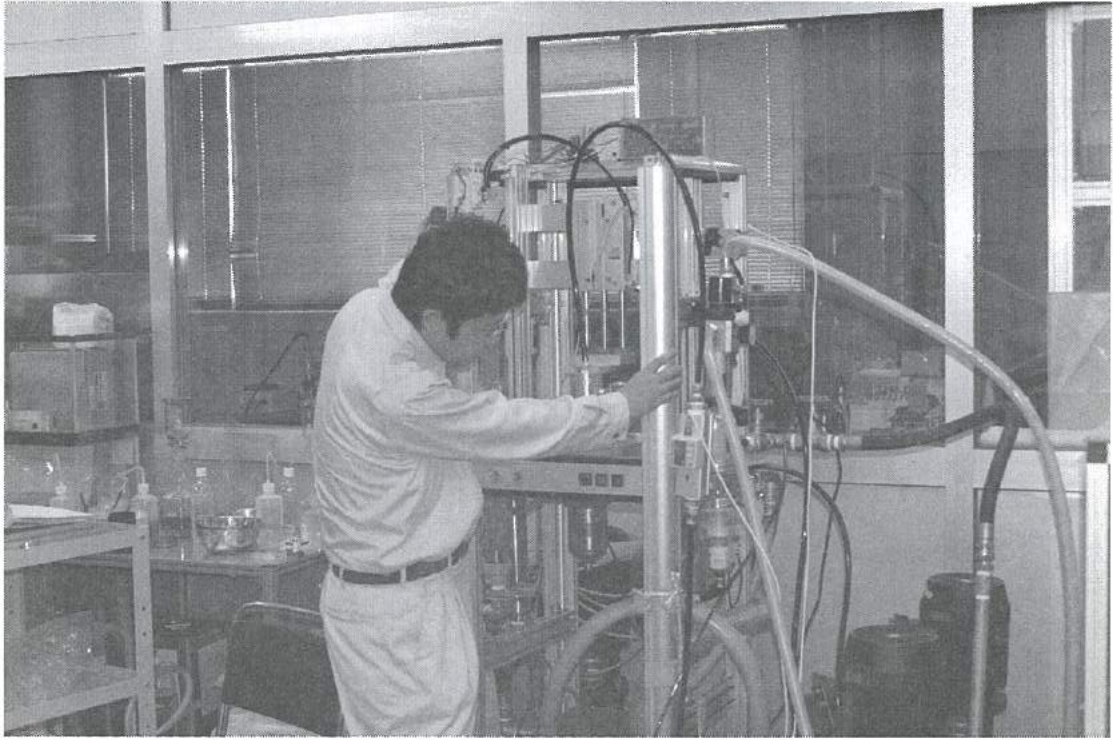
「高温耐熱型サーミスタの開発」グループの研究活動風景



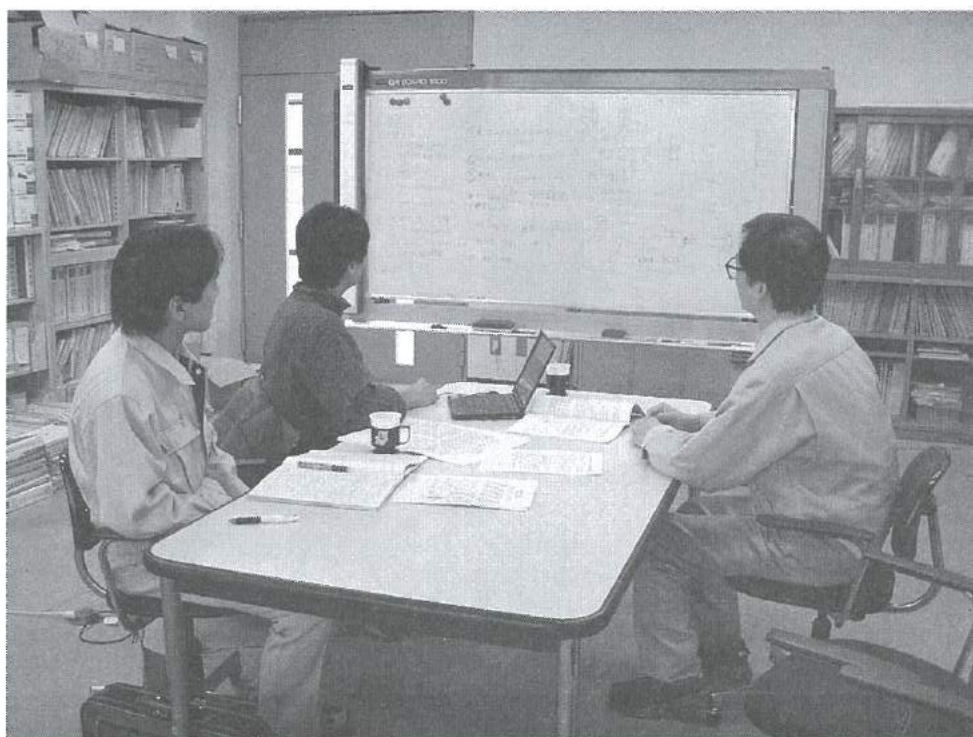
「低域UHF帯用小型指向性アンテナの開発」グループの研究活動風景



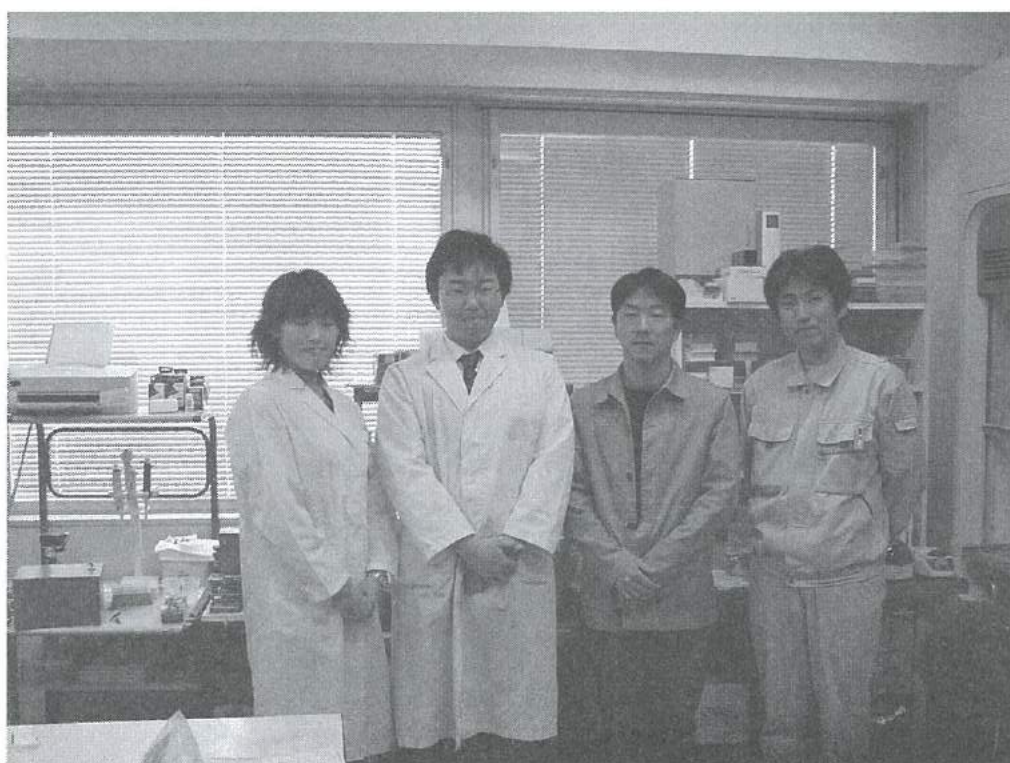
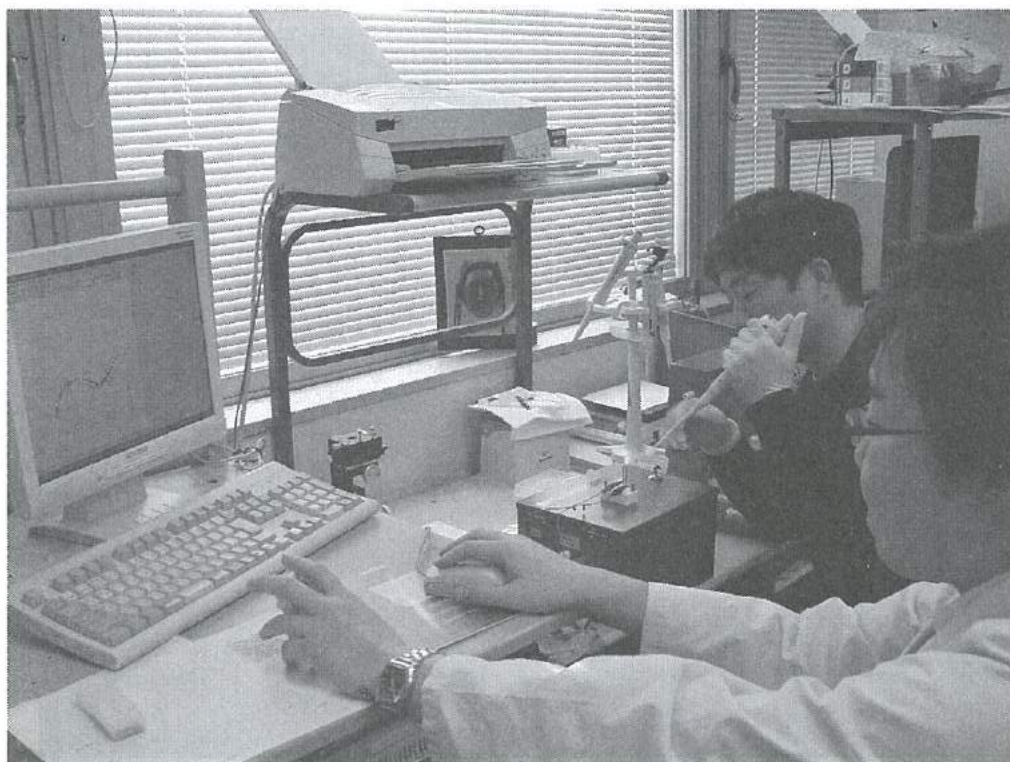
「機械部品の洗浄に関する研究」グループの研究活動風景



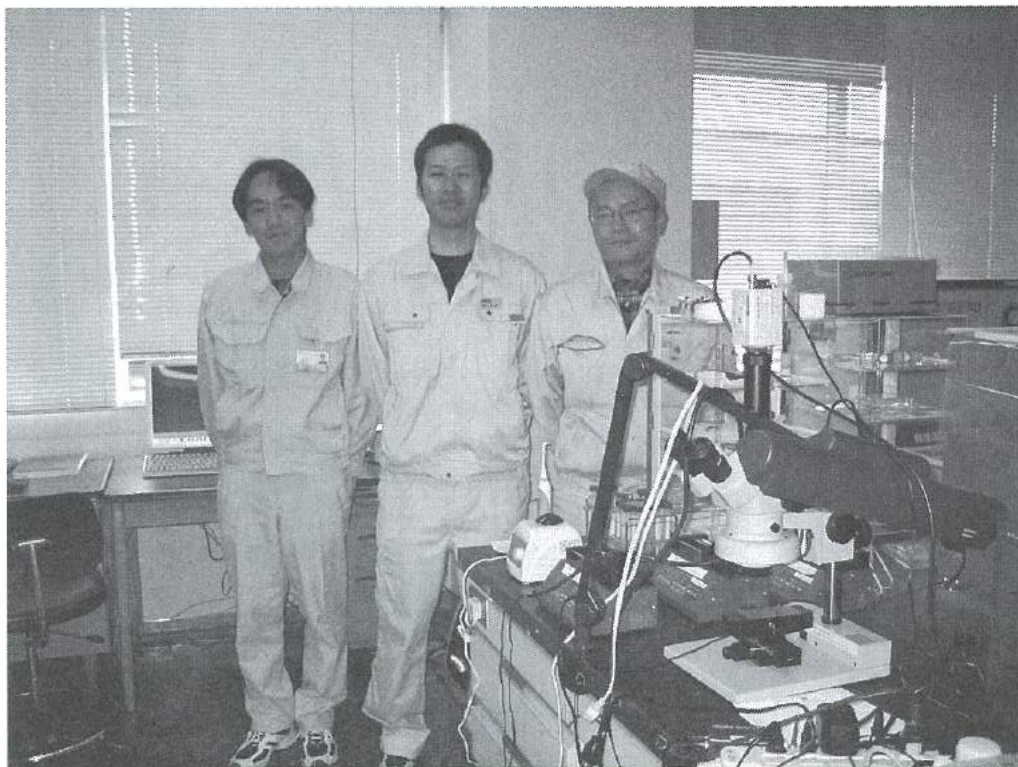
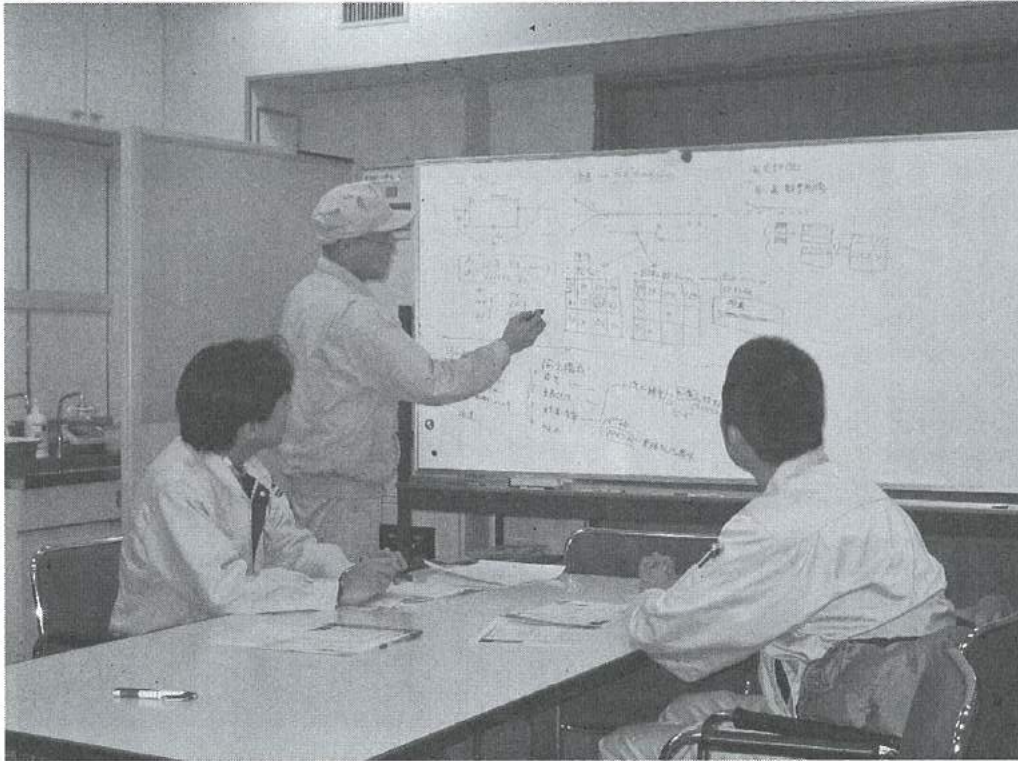
「小径穴の仕上げ加工」グループの研究活動風景



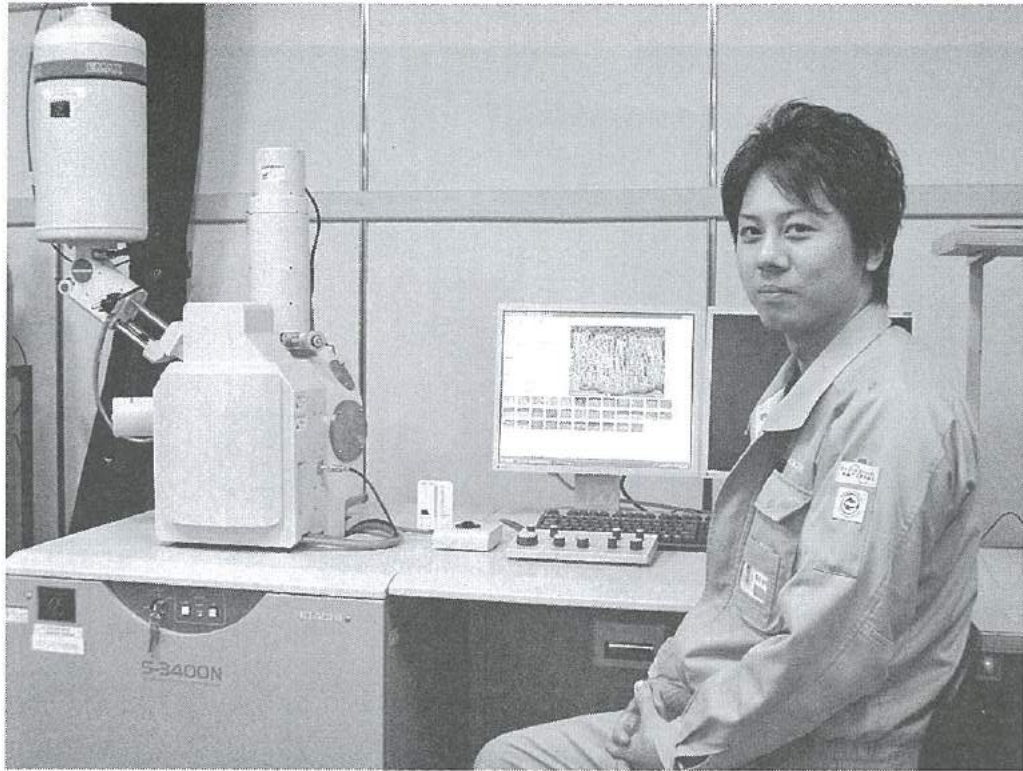
「メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発」グループの研究活動風景



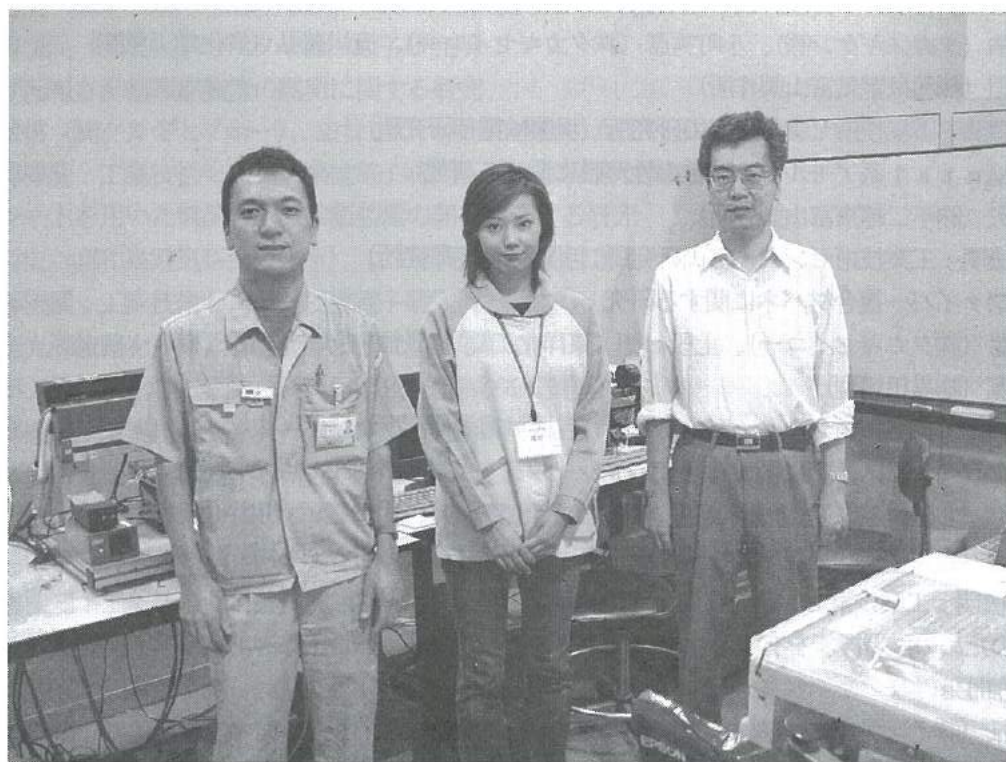
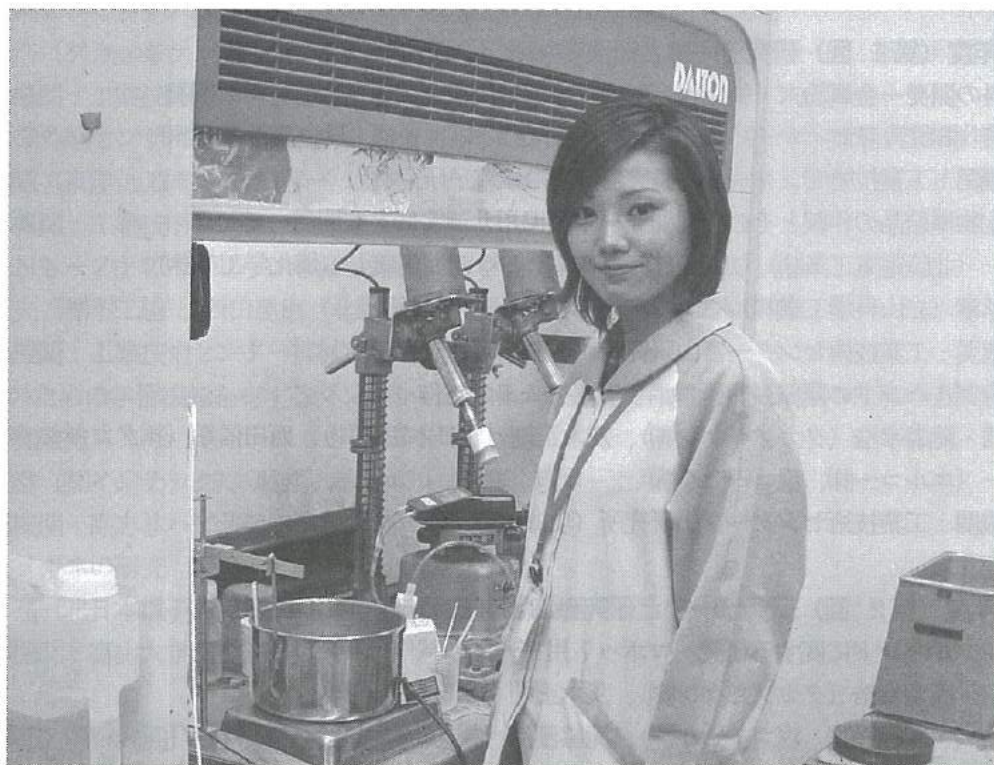
「マイクロTASチップの開発」グループの研究活動風景



「陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発」グループの研究活動風景



「インクジェット法による電子回路パターンの作製」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

- 20年間の研究テーマ数：131テーマ（昭和62年度～平成18年度）
- 参加研究員延べ人数：272名（指導機関の研究員を除く）

☆昭和62年度（第1回）研究テーマと研究参加者（3テーマ、12名）

1. 複合材料の開発—金属粉末・樹脂複合材料による射出成形用簡易金型材料の開発
竹本要一（㈱タカギセイコー）、田上輝次（東洋化工株）、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（㈱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（㈱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（㈱タカギセイコー）、滝川義弘（燐化学工業株）
平能 司（㈱和泉電気富山製作所）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
3. Co-Metal系アモルファス軟磁性薄膜に関する研究
越浜哲夫（㈱不二越東富山製鋼所）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
4. 樹脂・ファイバー複合材バネに関する研究
池田秀男（㈱タカギセイコー）、上段一徳（東洋化工株）、長柄 勝（長柄鉄工株）
柳原 潔（㈱黒田精型）
◎指導機関：工業技術センター富山研究所（現機械電子研究所）
5. Pb系セラミックス薄膜に関する研究—光シャッター及び赤外線センサの開発
中溝佳幸（北陸電気工業株）、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㈱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（㈱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㈱）
◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成3年度（第5回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、14名）

1. 強誘電体薄膜の応用に関する研究—光書き込み型メモリの開発
玉川 勤（北陸電気工業㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
2. 仕上げ面粗さ自動測定装置の開発に関する研究
桜栄和則（㈱タカギセイコー）、田村正行（吉田工業㈱、現YKK㈱）、柳原 潔（㈱黒田精型）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部
3. 画像による円筒内面検査装置の開発に関する研究
荒木満男（㈱タナカエンジニアリング）、西浦真一（㈱タカノギケン）、
山本達生（エルコー㈱、現コーセル㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
4. 圧電シートを用いた簡易超音波診断装置の開発に関する研究
尾畑哲史（㈱和泉電気富山製作所）、山田義昭（東洋化工㈱）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
5. 薄膜微細加工技術の研究
飴井俊裕（エルコー㈱、現コーセル㈱）、竹端精己（㈱不二越）
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
6. 視覚障害者のための音声点字変換装置に関する研究
岩田雅明（北日本電子㈱）、島野英明（㈱インテック）
◎指導機関：富山大学工学部
7. 障害者のための学習性を有するマンマシンシステムの研究—完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究
土田隆一（立山科学工業㈱）
◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成4年度（第6回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、12名）

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

6. 完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究

土田隆一（立山科学工業株）

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成5年度（第7回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、12名）

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

伊東 守（コーセル株）、森田智之（北陸電気工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. マイクロマシンに関する研究

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 有機電子材料に関する研究

雨野孝信（株タカギセイコー）、堀田正人（東洋化工株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. リン酸塩系セラミックス固体電解質に関する研究

黒川寛幸（北陸電気工業株）、山口 睦（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

5. RIMのCAEに関する研究

杉田孝嗣（三協アルミニウム工業株）、中村和禎（株タカギセイコー）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究（I）

五十嵐隆治（立山アルミニウム工業株）

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成6年度（第8回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、16名）

1. 視覚システムを持つ移動ロボットの開発

小山直人（株タカギセイコー）、寺本正夫・杉谷 健（コーセル株）

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 機能性薄膜と半導体の複合素子の開発

高柳 毅（コーセル株）、田村雅英（北陸電気工業株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. リン酸エッチング液の基礎研究

山口 睦（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. 傾斜機能膜素子の開発

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

山下慎也（株タナカエンジニアリング）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 3次元入力デバイスの開発—（バーチャルリアリティ用）

細木文夫（三協アルミニウム工業株）、横山 大（長岡技術科学大学）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究 (2)

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

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

☆平成7年度 (第9回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、15名)

1. 視覚システムを持つ移動ロボットの開発 (2)

大浦真司 (三協アルミニウム工業株)、高田謙一 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 金属製品の鍛造成形シミュレーションに関する研究

永森和久 (株タナカエンジニアリング)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 電子回路用ウ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（コーセル株）、森田裕之（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、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（北陸電気工業株）、安田純子（コーセル株）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 蓄光性蛍光膜の開発

佐野仁一（東洋化工株）、二見泰雄（三協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、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（富山軽金属工業株）、田畑裕信（中越合金鋳工株）、野中義夫（有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株）、渡辺暁信（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、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（コーセル株）、角谷哲哉（北陸電気工業株）、小島理敬（三協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、富山大学工学部

4. 電力変換用圧電セラミックストランスの開発

堀井一宏（コーセル株）、柳川 新（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

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（北陸電気工業株）、野上拓也（株タナカエンジニアリング）、山田浩美（東洋化工株）

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（株斉藤製作所）、高橋 聡（株タナカエンジニアリング）、藤木和幸（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

☆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（北陸電気工業株）、渡辺暁信（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

野上拓也（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. 生活環境用においセンサの開発（2）

星野昌則（コーセル株）、南 政克（北陸電気工業株）、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、富山大学工学部

4. 電気自動車の開発 (2)

坂本雅美 (㈱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 (㈱齊藤製作所)、橋本 明 (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、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 (㈱タカギセイコー)、福田隆之 (コーセル㈱)

◎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㈱)

◎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㈱)

◎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㈱)、坂本雅美 (㈱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㈱)、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㈱)、石川勝巳 (コーセル㈱)

◎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 (㈱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㈱)、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

8. プラスチックス上のハードコーティング技術の研究

高橋伸忠 (㈱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㈱)

◎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㈱)、谷口真也 (コーセル㈱)

◎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 (㈱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 (㈱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 (㈱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 (㈱斉藤製作所)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所、富山大学工学部

6. 体質診断用DNAチップと測定装置の開発

水島昌徳 (立山科学工業株)、川上浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センターP J・機械電子研究所

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

桑原大輔 (北陸電気工業株)

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

8. アルミ表面解析技術の高度化に関する研究

澤井 崇 (武内プレス工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成14年度 (第16回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、13名)

1. ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発 (2)

石見雅美 (㈱斉藤製作所)、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（株齊藤製作所）、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 (コーセル株)、碓井洋平 (立山科学工業株)、深沢正樹 (立山マシン株)
宝泉重徳 (東洋化工株)

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

3. インクジェット用機能性インクの開発

松田杏子 (立山科学工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発

澤田篤宏 (コーセル株)、石見雅美 (株齊藤製作所)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所

5. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発 (2)

桑原大輔 (北陸電気工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・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株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

7. 高摩擦係数材料の研究 (3)

上田修一 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・生活工学研究所・機械電子研究所

☆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 (コーセル株)、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・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 (コーセル株)、深沢正樹 (立山マシン株)、中田守人 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・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 (北陸電気工業株)

◎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 (立山科学工業株)

◎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 (田中精密工業株)

◎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 (立山科学工業株)

◎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 (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18年度(第20回)研究テーマと研究参加者(9テーマ、11名)

1. メタボリック症候群関連遺伝子検出装置の開発
三宅正浩(コーセル株)、深沢正樹(立山マシン株)
◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所、富山県新世紀産業機構
2. マイクロTASチップの開発
嶋 将伸(コーセル株)
◎指導機関:工業技術センター中央研究所・P J推進担当・機械電子研究所
3. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発
清水裕也(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・機械電子研究所・P J推進担当
4. インクジェット法による電子回路パターンの作製
篠原おりえ、田中裕美(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・中央研究所
5. 小径穴の仕上げ加工
高岡利尚(田中精密工業株)
◎指導機関:工業技術センターP J推進担当・中央研究所・機械電子研究所
6. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究
中野貴之(北陸電気工業株)
◎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
7. 高温耐熱型サーミスタの開発
山野 博(立山科学工業株)
◎指導機関:工業技術センター中央研究所
8. 低域UHF帯用小型指向性アンテナの開発
徳島達也(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・中央研究所
9. 機械部品の洗浄に関する研究
杉森雅一(エヌアイシ・オートテック株)
◎指導機関:工業技術センター機械電子研究所・P J推進担当

「若い研究者を育てる会」20周年記念会の概要

1. 開催日時：平成19年1月20日（土） 午後2時から5時まで

2. 開催場所：名鉄富山ホテル 4F 瑞雲の間

3. 参加人数：188名

4. 講演テーマ、講師および講演要旨

- ・ テーマ「スーパーカミオカンデのお話」

講師：鈴木洋一郎 氏（東京大学教授、宇宙線研究所・神岡宇宙素粒子研究施設長）
平成元年より東京大学宇宙線研究所（千葉県柏市）に勤務し、平成8年からは東京大学宇宙線研究所神岡素粒子研究施設（岐阜県飛騨市）にてスーパーカミオカンデ実験代表者として、主に超新星爆発、太陽及び大気等により発生するニュートリノの研究を行っている。

要旨：スーパーカミオカンデはニュートリノと呼ばれる素粒子を観測するための施設で、ニュートリノを研究することで宇宙と素粒子の解明を行っている。スーパーカミオカンデでは、1987年の大マゼラン星雲の超新星爆発によるニュートリノを観測、また1988年には太陽からのニュートリノ観測を成功させ、世界な評価を受けるに至っている。

5. パネルディスカッション

- ・ テーマ「若い研究者が育ち、活きる富山」

パネラー：町野利道 氏（コーセル株式会社代表取締役社長）、斉藤恵三 氏（株式会社斉藤製作所代表取締役社長）、田中一郎 氏（田中精密工業株式会社代表取締役社長）、龍山智榮 氏（富山大学理事・副学長）、谷野克巳 氏（富山県工業技術センター所長）

モデレータ：東保喜八郎 氏（財団法人富山県新世紀産業機構参与）

要旨：「若い研究者を育てる会」は昭和60年に富山県工業試験場富山分室（現富山県工業技術センター機械電子研究所）に所属していた谷野主任研究員（現富山県工業技術センター所長）が北陸電気工業(株)との共同研究の成果について工学博士号を受けたことを契機に設立された。共同研究活動を通じ、科学技術に対する強い探求心と豊かな創造力を持った若い研究者を育てることを目的に活動を行っており、昭和61年の設立以来、実施した共同研究テーマは131名、共同研究に参加した研究者は延べ272名にのぼる。

6. 懇親会

講演会終了後、同ホテル4F祥雲の間に於いて懇親会を開催した。懇親会出席者は124名。

20周年記念会の風景



水口会長の開催の挨拶



高校生も多数参加



鈴木先生の基調講演



パネルディスカッションの風景



交流会には石井知事も参加



若研OBも多数参加

○ 会 員 企 業

平成18年10月1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	福村 恵一	076-432-8963
3	(株)斉藤製作所	斉藤 恵三	岡島恵美子	076-468-2727
4	三協立山アルミ(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	立山科学工業(株)	水口昭一郎	森 喜代志	076-429-2128
9	立山マシン(株)	宮野 兼美	能島 信行	076-483-4130
10	田中精密工業(株)	田中 一郎	河本 通郎	076-451-5600
11	東洋化工(株)	中田 守人	村井 文雄	076-475-2125
12	長柄鉄工(株)	長柄 勝	長柄 勝	0766-22-3170
13	北陸電気工業(株)	野村 正也	山本 肇	076-467-3768
14	燐化学工業(株)	藤井 修	小林 強	0766-86-2511

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

○ 研 究 会 員

氏 名	所 属	役 職	学 位	電話番号
統括研究幹事 谷 野 克 巳	工業技術センター	所 長	工学博士	0766-21-2121
研究幹事 角 崎 雅 博	工業技術センター機械電子研究所	機械システム課長	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	副主幹研究員	工学博士	076-433-5466
高 林 外 広	県商工労働部商工企画課	副主幹	工学博士	076-444-3245
丹 保 豊 和	富山大学工学部	助教授	工学博士	076-445-6727
長 柄 毅 一	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
藤 城 敏 史	工業技術センター機械電子研究所	所 長	工学博士	076-433-5466
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・知的クラスター創生事業科学技術コーディネータ)
- 南日 康夫 ((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)
- 森 克徳 (富山大学理工学教育部長・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 谷野 克巳
発行年月日	平成19年3月20日
印 刷 所	富山スガキ株式会社

*無断転載を禁ずる. 非 売 品.