

平成 19 年 度

(第 21 回)

若い研究者を育てる会研究発表会

# 研究論文集

平成 20 年 3 月 14 日 (金)

於：名鉄トヤマホテル

若い研究者を育てる会

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



本書は下記の研究機関の指導のもとに作成された。

記

富山県工業技術センター  
富山大学芸術文化学部  
富山大学大学院理工学研究部  
富山県立大学工学部



## ごあいさつ

会長 町野利道

昨年は「若い研究者を育てる会」にとって、節目の年となりました。「20周年記念講演会」も開催され、また「富山県功労表彰」を受賞し、その活動成果が認められるところとなりました。これもひとえに、長きにわたる産学官関係者のご尽力の賜物と深く感謝申し上げます。

今年度も県内各企業から選出された若き精鋭達が、大学の先生方、工業技術センター、県新世紀産業機構の方々のご指導のもと、研究テーマに真正面から取り組んできました。そしてここに「研究論文集」として研究成果をまとめる運びとなりましたことに対し、関係各位に重ねて感謝申し上げます。

昨今のサブプライムローン問題でもわかりますように、経済は既に一國で論ずる時代ではありませんが、ビジネスそして技術開発においても、新興国を巻き込んだグローバル競争時代に入っています。また足元を見れば、若者の理工系離れが進み、技術立国を目指す日本にとり、そしてモノづくり産業が重要な経済基盤をなす富山県にとり、環境は非常に厳しく、これに立ち向かう技術者の育成がますます重要になってきています。このような状況下、この「若い技術者を育てる会」からより多くのより熱い研究者を輩出し、その輪が県内企業にさらに大きく広がることを期待しています。また全国的にも個性あるこの取り組みが他県にも影響し技術立国日本に少しでも貢献できればと願うばかりです。今後とも皆様方のご支援ご協力をお願い申し上げます。



## 研究の概要

本書は、『若い研究者を育てる会』に参加する企業（会員企業数14社）の研究者が8つの研究課題とグループを定め、平成19年5月から富山県工業技術センターにおいて、8グループ（8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、8テーマの内2テーマについては、富山大学芸術文化学部並びに富山県立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8テーマの研究概要を論文集掲載順に述べる。

富山県立大学工学部 工学博士 松田 敏弘

①「電子回路用ウェットエッチング液の研究」の研究グループ（参加企業1社）では、液晶の配線として用いる積層膜（Mo-Al-Mo）の1液でのウェットエッチングに関して、リン酸-硝酸-酢酸系エッチング液の液組成および浴温の変化が、エッチングレートや断面形状に及ぼす影響を検討し、以下のような結果を得た。(1) 積層膜のテーパ角度は、エッチング液が40℃の時、硝酸と酢酸の濃度を変えることで制御可能である、(2) エッチングレートは、エッチング液に硝酸を添加するか、または、液温を上げると上昇する、(3) エッチングレートは、エッチング液に水を添加すると、遅くなる、(4) 金属膜とエッチング液の反応で発生する泡の数は、酢酸の添加量と共に多くなる、(5) エッチング液へ水を添加すると、フォトレジストは、ダメージを受ける、などの結果を得た。今後の課題としては、テーパ角の精密なコントロールやエッチング機構の詳細の解明などが挙げられる。



富山大学芸術文化学部 工学博士 長柄 毅一

②「肉盛りステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究」の研究グループ（参加企業2社）では、構造用合金鋼の耐摩耗性の向上を目的として、アセチレンガス溶接法によるステライト肉盛に関する研究を行った。基材と肉盛材の熱膨張率や基材の $\gamma$ - $\alpha$ 変態における体積膨張を考慮し、肉盛後の最適冷却条件を見出すことができた。その結果、(1) 冷却時における肉盛層の割れを防止し、微細な炭化物が均質に分布する組織を得ることができた、(2) 従来法で得られる肉盛層の硬さ 630HV に対し、本研究により試みた方法では730HV まで硬さを向上させることができ、軟質材料を相手材とした磨耗試験の結果、耐摩耗性が向上することを確認した、(3) 硬質材を相手材としたところ、磨耗モードの変化により、耐摩耗性が却って低下してしまう現象が認められた、などの結果を得た。なお、本研究を通じて1件の特許出願を行ったほか、4月に溶接学会全国大会での発表を予定している。



富山県工業技術センター中央研究所 工学博士 二口 友昭

③「インクジェット法を用いたアンテナの作製」の研究グループ（参加企業1社）では、Pd含有活性化インクでのインクジェット印刷と無電解銅めっきによるRFID用アンテナパターン作製の研究を行った。その結果、(1) 印刷時のドットピッチが100 $\mu$ mの場合に均一にめっきが可能であり、(2) 得られた銅めっきの体積抵抗率は2.56 $\mu\Omega\cdot$ cmであったこと、また、(3) アンテナのインダクタンスは、理論値とほぼ同等の値が得られ、(4) 作製したアンテナを用いて、送信側のリーダライタと受信側のRFIDカードでの通信を行ったところ、データを送受信することに成功し、アンテナが13.56MHzで共振していることを確認したこと、などの成果を得た。





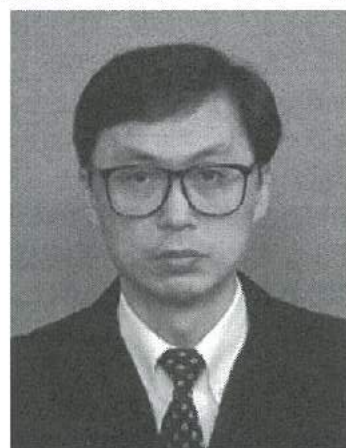
富山県工業技術センター機械電子研究所 工学博士 角崎 雅博

④「燃料電池用超小型水素発生器の開発」の研究グループ（参加企業2社）では、アルミニウムと固体高分子電解質を複合させ、純水中での電気化学反応により水素を発生させるシステムを検討した。その結果、(1) 陽極のAl電極に電子伝導性とイオン伝導性を持たせた複合電極を試作してMEAを形成し陽極酸化させたところ、硫酸水溶液中での実験と同様に、陽極酸化電流を流すことが可能である、(2) 固体高分子電解質を用いた場合、動作温度により大きく特性が変化する、(3) 電解質膜の膜厚や陰極への触媒添加効果は少ない、(4) 電極中のAl粒径を $5\mu\text{m}$ にした場合陽極酸化特性が著しく向上し、温度を上昇させると逆にMEAの特性が低下し、Al複合電極より発泡する、などの知見を得た。



富山県工業技術センター企画管理部 工学博士 杉森 博

⑤「三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究」の研究グループ（参加企業1社）では、三次元測定機における測定の信頼性向上を目的として、円筒ゲージの幾何偏差測定に複数測定戦略による不確かさ評価方法を適用し、その結果について検討した。その結果、(1) 複数測定戦略による円筒ゲージの幾何偏差測定における不確かさは、上位測定機の真円度測定機の結果と比べて整合性は低かった、(2) プローブ姿勢変更時の誤差、プローブの測定方向による誤差、プローブ先端球のぼらつきなどのプローブの誤差を考慮に入れることで、幾何偏差測定における不確かさが適正になることがわかった、などの成果を得た。



富山県工業技術センター中央研究所 工学博士 岩坪 聡

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(2)」の研究グループ（参加企業1社）では、ガスセンサーの高性能化と低コスト化を目指し、ゾルゲル法での膜作製とその感度上昇のためのポーラス構造の膜を作製する技術を開発した。まず、安価な塩化錫を原材料とした加水分解が完全に起こっていない状態の前駆体溶液を作製し、それにOH基を含む有機物、ベンゼン環を含む有機物、さらに、それらの重合度により大きさの異なる添加剤を加えた場合の膜の構造変化を調べた。その結果、(1) 添加剤の分子のサイズよりもそのサイズによる融点の上昇による熱的特性変化が、母材となる膜の固化過程に影響を及ぼし、様々な構造の膜が作製できること、(2) OH基が存在する添加剤は前駆体の加水分解を促進する傾向があり、結果として膜に大きな収縮が発生し、微細なクラックが入った構造の膜が作製できることが分かった。膜の表面積が増加するこの構造が、最もガス感度の向上が見込める、などの結果を得た。





⑦「陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究」の研究グループ（参加企業1社）では、前年度に陽極酸化皮膜を用いてナノ構造体を作製出来ることを報告したが、本年度は環境負荷の大きいクロム酸を使用しない陽極酸化皮膜の作成方法の開発とナノ構造体の応用研究を行った。その結果、(1) アルミニウム（A1050材）のリン酸陽極酸化皮膜のポアワイドニング処理のみで、直立したナノ構造体が得られるため、構造体柱底部径を太くするための工程（皮膜溶解・再陽極酸化、クロム酸処理）は不要である、(2) 熱可塑性樹脂のポリスチレン樹脂シートで直立ナノ構造体を得られ、樹脂注入・硬化工程が省略でき、作製時間が大幅に短縮できること、などの結果を得た。



⑧「マイクロTASチップの開発（2）」の研究グループ（参加企業1社）では、反応時間の短縮、温度・反応の効率の向上、試料・薬液の少量化などを一枚のチップ上で実現するため、 $\mu$ TASチップの構成要素の開発および評価を行った。その結果、(1) 機械加工によって、アクリル板表面に、流路、ポンプ、ミキサーを有する $\mu$ TASチップを製作した、(2) 制限酵素処理の温度保持が可能な小型ヒータを製作した、(3) 電気泳動条件について検討し、適切な電気泳動バッファ濃度および電圧条件を求めた、(4) 制限酵素処理チップによる制限酵素処理実験を行ったところ、市販の標準キットの1/10の試薬量で電気泳動が可能となった、(5) 一般的なアガロース電気泳動に比べ、切出しサンプル体積を少なくすることで、電気泳動による分離長さを短くでき、装置の小型化が可能である、などの成果を得た。

以上、本書は8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21年間で実施した139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应用されている。従って、これらの研究を遂行する過程で得られた様々な成果は、本会会員企業ならびに本県産業の科学技術力、工業技術力向上と発展などのために十分に役立つものであることを確信している。

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

平成20年3月（谷野記）



# 研究グループの構成

## I. 電子回路用ウェットエッチング液の研究グループ

研究担当者 曾根 宏信 (燐化学工業(株))  
○小幡 勤 (工業技術センター中央研究所)  
石黒 智明 (工業技術センター中央研究所)  
山崎 茂一 (工業技術センター中央研究所)  
☆松田 敏弘 (富山県立大学工学部)

## II. 肉盛りステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究グループ

研究担当者 田中 隆尚 (田中精密工業(株))  
長柄 大介 (長柄鉄工(株))  
○山岸 英樹 (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PJ推進)  
林 千歳 (工業技術センター中央研究所)  
佐々木克浩 (工業技術センター中央研究所)  
☆長柄 毅一 (富山大学芸術文化学部)

## III. インクジェット法を用いたアンテナの作製グループ

研究担当者 廣島 大三 (立山科学工業(株))  
○坂井 雄一 (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)  
☆二口 友昭 (工業技術センター中央研究所)

## IV. 燃料電池用超小型水素発生器の開発グループ

研究担当者 川端 基裕 (コーセル(株))  
遠藤 亮 (三協立山アルミ(株))  
○関口 徳朗 (工業技術センター機械電子研)  
佐伯 和光 (工業技術センター機械電子研)  
☆角崎 雅博 (工業技術センター機械電子研)

## V. 三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究グループ

研究担当者 中橋 秀記 (立山マシン(株))  
○吉田 勉 (工業技術センター中央研究所)  
森本 英樹 (工業技術センター中央研究所)  
☆杉森 博 (工業技術センター企画管理部)



VI. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究（2）グループ

研究担当者 石橋 孝裕（北陸電気工業株）

○岩坪 聡（工業技術センター中央研究所）

坂井 雄一（工業技術センター機械電子研）

☆岩坪 聡（工業技術センター中央研究所）

VII. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究グループ

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）

氷見 清和（工業技術センターPJ推進）

柿内 茂樹（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. マイクロTASチップの開発（2）グループ

研究担当者 石村 和雄（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（工業技術センター生活工学研）

釣谷 浩之（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）

佐々木克浩（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）

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. 電子回路用ウェットエッチング液の研究           | 1  |
| 1. 緒 言                          | 1  |
| 2. 実験方法                         | 2  |
| 3. 結果および考察                      | 3  |
| 4. 結 言                          | 6  |
| 5. 今後の課題                        | 6  |
| II. 肉盛りステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究   | 7  |
| 1. 緒 言                          | 7  |
| 2. 実験方法                         | 8  |
| 3. 実験結果および考察                    | 9  |
| 4. 結 言                          | 12 |
| III. インクジェット法を用いたアンテナの作製        | 13 |
| 1. 緒 言                          | 13 |
| 2. 実験方法                         | 13 |
| 3. 実験結果                         | 15 |
| 4. 結 言                          | 18 |
| IV. 燃料電池用超小型水素発生器の開発            | 19 |
| 1. 緒 言                          | 19 |
| 2. 実験方法および結果                    | 20 |
| 3. 結 言                          | 24 |
| V. 三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究    | 25 |
| 1. 緒 言                          | 25 |
| 2. 実験方法                         | 25 |
| 3. 実験結果および考察                    | 27 |
| 4. 結 言                          | 30 |
| VI. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究(2) | 31 |
| 1. 緒 言                          | 31 |
| 2. 実験方法                         | 31 |
| 3. 実験結果                         | 34 |



|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| 4. 結 言                           | 3 6  |
| <b>VII. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究</b> | 3 7  |
| 1. 緒 言                           | 3 7  |
| 2. ナノ構造体作製プロセスの改善                | 3 8  |
| 3. ナノ構造体の応用                      | 4 0  |
| 4. 結 言                           | 4 2  |
| <b>VIII. マイクロTASチップの開発（2）</b>    | 4 3  |
| 1. 緒 言                           | 4 3  |
| 2. 標準的な制限処理実験プロセス                | 4 3  |
| 3. チップの製作方法                      | 4 4  |
| 4. チップの構成要素の検討                   | 4 4  |
| 5. 電機泳動実験および結果                   | 4 5  |
| 6. 制限酵素処理チップの製作と実験               | 4 7  |
| 7. 市販の電気泳動槽地との比較                 | 4 8  |
| 8. 結 言                           | 4 8  |
| <br>                             |      |
| ○各研究グループの研究風景                    | 付- 1 |
| ○「若い研究者を育てる会」21年間の研究活動の足跡        | 付- 9 |
| ○会員企業および研究幹事名簿                   | 付-21 |
| ○入会申込書                           | 付-22 |



# I. 電子回路用ウエットエッチング液の研究

## A Study of Wet Etching for Electronic Circuits

曾根 宏信 小幡 勤 石黒 智明 山崎 茂一 松田 敏弘

SONE Hironobu OBATA Tsutomu ISHIKURO Tomoaki YAMAZAKI Shigekazu MATSUDA Toshihiro

### Abstract

Wet etching is widely used to produce metal wiring patterns of electronic circuits(ex.TFT-LCD). Mixed solution of  $H_3PO_4$ - $HNO_3$ - $CH_3COOH$  is commonly employed for wet etching of aluminum and molybdenum. The composition and temperature of solution affect the etching rate and taper angle.

We study to find the most suitable etching solution and to discuss the mechanism of wet etching of stacked film(Mo-Al-Mo).

The results are summarized as follows;

- (1) The taper angle could be realized by varying of  $HNO_3$  and  $CH_3COOH$  concentration when the temperature of etching was  $40^\circ C$ .
- (2) The etching rate increased with addition of  $HNO_3$  or by heating bath.
- (3) The etching rate decreased with addition of  $H_2O$ .
- (4) The number of bubbles increased with addition of  $CH_3COOH$ .
- (5) The photo resist were damaged with addition of  $H_2O$ .

### 1. 緒言

一般に、半導体デバイスや液晶パネルを製造する時には、不純物のドーピング、成膜、フォトリソグラフィ、及び、エッチングなどの工程が必要である。このうち、エッチング工程は、金属膜や絶縁膜を成膜した後、フォトレジストで膜表面を部分的にマスキングし、ガスや薬液により、マスキングされていない部分の膜を除去する工程のことを言う。

エッチングには、大別して、ドライエッチングとウエットエッチングがある。このうち、ドライエッチングはガスを使用するエッチング方法であり、代表的なものとして、RIE (Reactive Ion Etching) がある。RIEは、ガスを使用し活性種を電界で加速させて膜をエッチングする方法であり、一方向に向かってエッチングが進む異方性エッチングとなる。一方、ウエットエッチングは、薬液を使用するエッチング方法である。この場合、エッチングがランダムな方向に進む等方性エッチングとなる。

ウエットエッチングは、上述の通り、等方性エッチングであるので、微細加工には限界がある。一般に、ウエットエッチングの最小加工線幅は数 $\mu m$ と言われている。しかし、ウエットエッチングはドライエッチングと比較して、高スループット(単位時間あたりの処理量が多い)、装置が安価、基板へのダメージが少ないなどの利点がある。

液晶分野では半導体分野と比較して、最小加工線幅が広い

め、ウエットエッチングが多用されている。代表的な例として、TFT(Thin Film Transistor)の電極形成がある。TFTの電極には、ヒロック(加熱工程で配線膜表面に形成される微細な突起)の発生抑制に優れている Al-Nd 系合金が使用される場合が多い。しかし、安価な配線膜として積層膜(Mo-Al-Mo)の採用も考えられており一部で使用されている。この場合、Al配線の上下を高融点金属のMoでガードしヒロックの発生を抑制する。

積層膜(Mo-Al-Mo)のエッチングは、MoとAlの各エッチング液を用意し、上層から順番にエッチングするのが一般的である。しかし、この方法を採用した場合、エッチングと水洗を3回実施する必要がある。このため、積層膜のエッチングが1液で行うことができれば、大幅な工程短縮につながる。

また、エッチング後の、配線膜の断面は、テーパ形状であることが求められている。これは、配線膜の上部に膜を重ねる際、ステップカバレッジ(段差被覆性)を良くするために必要である。この他に、液晶ディスプレイの使用時、配線膜の電流密度を設計値の範囲内とするために、サイドエッチ(横方向からのエッチング)量の低減も求められている。

本研究では、液晶分野の積層膜(Mo-Al-Mo)を1液でウエットエッチングすることに関連して、リン酸-硝酸-酢酸系エッチング液の液組成および浴温の変化が、エッチングレートや断面形状に及ぼす影響などに関する基礎的な検討を行った。



## 2. 実験方法

### (1) 実験手順

図1は本研究の実験手順を示す。

基板の上に DC マグネトロンスパッタリング法を用いて積層膜 (Mo—Al—Mo) を成膜した。膜厚は、410nm (Mo (上層) : 80nm、Al : 220nm、Mo (下層) : 110nm) に調製した。

基板には、1 インチ角の酸化膜付きシリコン基板を用いた。

ターゲットは、純アルミニウムと純モリブデンを使用した。スパッタリング条件は、Ar ガス圧が 0.35Pa、出力は 100W とした。成膜時間は、Mo (上層及び下層) で 15 分、Al で 30 分とした。膜厚は、微細形状測定装置 (段差計) で測定した。

積層膜上にポジ型フォトリソレジスト (TSMR-8800BE、35cP) をスピコート法で塗布し、ホットプレートで 110°C、90 秒の熱処理 (プリバーク) を施した後、テストパターンを使用し、紫外線 (g 線 : 436nm) を 5~7 秒間照射して露光した。露光後、現像液 (NMD-3) に 1~2 分間浸せきし、純水でリンス処理を行い、再びホットプレートで 120°C、90 秒の熱処理 (ポストバーク) を施した。さらに、プラズマエッチング装置で、ライトアッシング (100W、30 秒) を行った。

エッチング液は、リン酸、硝酸、酢酸および水を所定の配合比に調製し、ホットプレートで昇温した。文献<sup>(1)</sup>より、配合比の基本組成は、リン酸 (85wt%) : 硝酸 (60wt%) : 酢酸 : 水 = 16:1:1:2 (容積比) とした。エッチングは、シリコン基板を無攪拌のエッチング液に浸せきさせる静止浸せき法で行った。エッチング後、水洗、乾燥を施した。

また、上記と同様の方法で、Al や Mo の単層膜のエッチング試験も行った。

### (2) エッチングレートの算出方法

シリコン基板を、エッチング液に浸せきした後、エッチング終点までの時間を測定し、下記の計算方法から求めた。

エッチングレート (nm/min)

= 積層膜の膜厚 (nm) / エッチング時間 (min)

※エッチング終点は、目視で判断した。

### (3) 断面形状の観察

シリコン基板を、積層膜のエッチング終点まで、エッチング液に浸せきした。この後、シリコン基板をへき開し、断面を SEM で観察した。

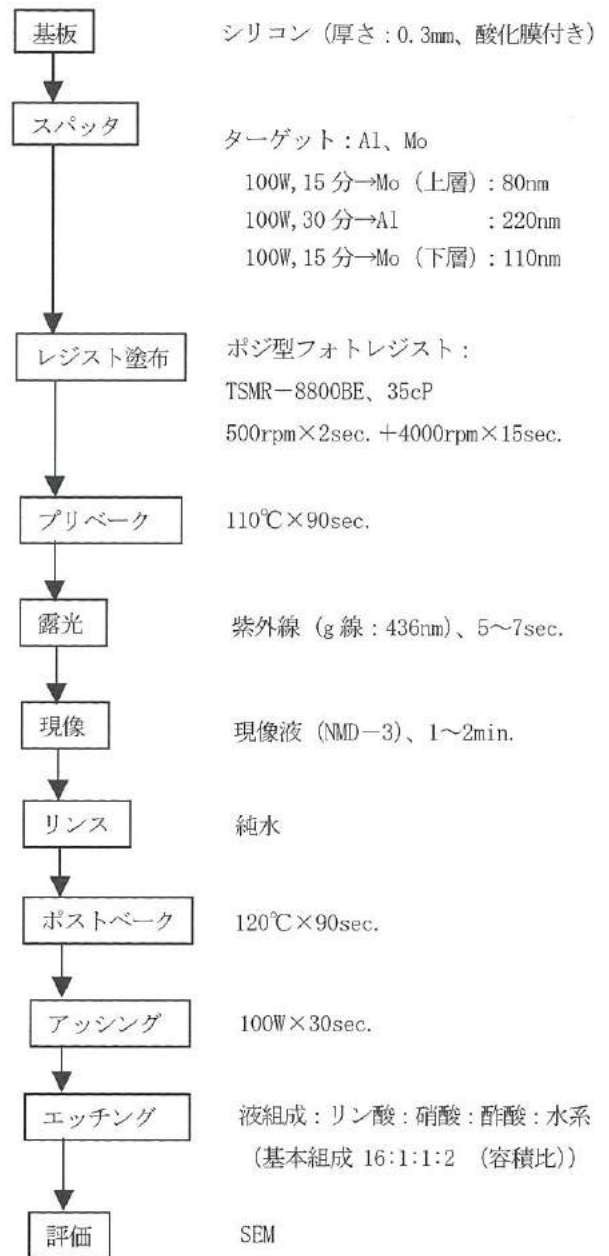


図1 実験手順  
Fig.1. Experimental process.

### 3. 結果および考察

#### (1) 単層膜でのエッチング試験

表1 AlとMoのエッチレート  
Table1 Etch rates of Al and Mo

| No. | リン酸 | 硝酸   | 酢酸  | 水 | Alのエッチレート<br>(nm/min) | Moのエッチレート<br>(nm/min) |
|-----|-----|------|-----|---|-----------------------|-----------------------|
| 1   | 16  | 1    | 1   | 2 | 290                   | 1100                  |
| 2   | 16  | 0.5  | 1   | 2 | 264                   | 1320                  |
| 3   | 16  | 0.5  | 0   | 2 | 293                   | 1320                  |
| 4   | 16  | 0.25 | 2.5 | 1 | 240                   | 165                   |
| 5   | 16  | 0.25 | 0.5 | 1 | 264                   | 264                   |
| 6   | 16  | 0    | 1   | 2 | 203                   | <22                   |
| 7   | 16  | 0    | 0   | 2 | 165                   | <22                   |

※上記の配合比は、容積比である。

※すべての配合比で、エッチング液の温度は40℃である。

硝酸の添加量を多くすると、AlやMoのエッチレートが増す。特に、Moの場合は顕著に現れる。文献<sup>2)</sup>より、Moは硝酸(酸化剤)によりエッチングされることが記載されており、この検討により、確認ができた。

また、文献<sup>1)</sup>には、Alが硝酸により酸化しAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となり、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がリン酸によりエッチングされると記載されている。しかし、Alは硝酸が含まれていない液でもエッチングされることから、リン酸がAlの溶解作用を持つことが分かった。

#### (2) 積層膜でのエッチング試験

##### (a) 硝酸濃度の影響

###### ・酢酸の添加量が少ない場合

(図2(b)、図2(d)、図4を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：x：1：0)

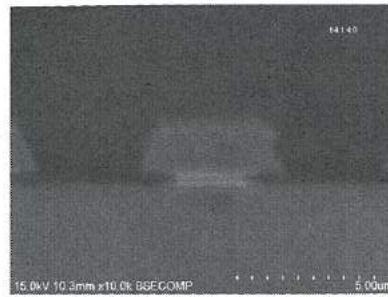
硝酸の添加量(容積比)が1.5および3で、それぞれテーパ角が60°と30°を達成した。

エッチングは、積層膜上部のMoから行われるが、Moのエッチレートが速ければAlは上方向と横方向からエッチングされる。このため、Moのエッチレートが速くなることで、膜上部でのサイドエッチ量が大きくなり、テーパ角が低くなったと考える。

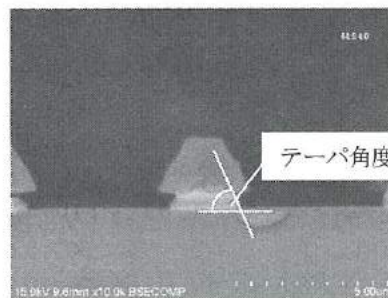
###### ・酢酸の添加量が多い場合(図5を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：x：8：1)

酢酸が多い状態で硝酸の添加量が増えると、上層のMoでサイドエッチ量が増し断面形状は階段状となった。エッチング液の硝酸の添加量が多くなることで、上層のMoのエッチレートが速くなったためと考える。



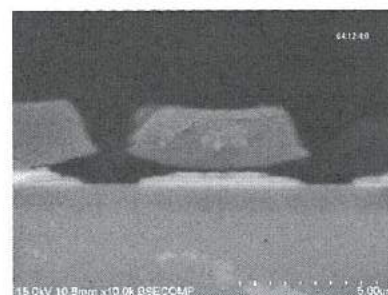
(a) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 16 : 0.25 : 1 : 0 (at 40℃)



(b) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 16 : 1.5 : 1 : 0 (at 40℃)



(c) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 16 : 2.25 : 1 : 0 (at 40℃)



(d) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 16 : 3 : 1 : 0 (at 40℃)

図2 エッチング断面のSEM写真

Fig.2. SEM photographs of cross section of etched films.



(b) 酢酸濃度の影響

- ・酢酸や水の添加量が多い場合 (図 3(c)、図 6 を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：0.5：y：(17-y))

酢酸の添加量 (容積比) が 17 で、テーパ角が  $60^\circ$  を達成した。この液組成で、酢酸は、金属膜とエッチング液の反応で発生するガス (泡) を微細化し、効率良く金属表面から離脱させることが分かった。

このため、酢酸の添加量が多いほど反応が進みやすく、積層膜上部のサイドエッチ量が大きくなり、テーパ角が低くなったと考える。

但し、その添加量から、酢酸は、硝酸よりもテーパ角に与える影響力は小さい。

- ・酢酸や水の添加量が少ない場合 (図 7 を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：1：y：1)

酢酸の添加量 (容積比) が 1 で、テーパ角が  $60^\circ$  を達成した。また、酢酸の添加量を多くすると、積層膜の断面形状は階段状となった。

これらより、酢酸はエッチング液の濡れ性を改善し、その量が多いと、Mo (上層) のエッチングが進みすぎると考える。

(c) 水の添加量の影響 (図 8 を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：1：1：z)

水を添加すると、エッチレートを遅くすることができた。また、水の添加量を多くするとレジストの変形や剥離が起きることが分かった。これは、水の添加により、液の酸化力が増すためだと考える。

このため、希釈剤として水を添加する場合は、酢酸との併用が望ましいと考える。

(d) 浴温の影響 (図 9 を参照)

(液組成：リン酸：硝酸：酢酸：水=16：1：1：1)

液温が  $30^\circ\text{C}$  の時に階段状となるが、液温が  $40^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  の時にテーパ形状となりテーパ角は液温と共に大きくなった。また、液温の上昇と共に、エッチレートを向上し、単位時間あたりの泡の発生量は増加した。

これらより、断面形状は金属膜とエッチング液の反応で発生する単位時間あたりの泡の発生量に起因すると考える。単位時間あたりの泡の発生量が減ると、金属膜の断面付近の泡の密度は低いので濡れ性が向上する。逆に、単位時間あたり

の泡の発生量が多くなると濡れ性が低下する。この結果、前述の断面形状となったと考える。

また、エッチング液の温度依存性も関係したのではないかと考える。リン酸による Al のエッチングが硝酸による Mo のエッチングよりも温度依存性が高ければ、前述の断面形状となったことが理解できる。



(a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 16 : 0.5 : 4.25 : 12.75  
(at  $40^\circ\text{C}$ )



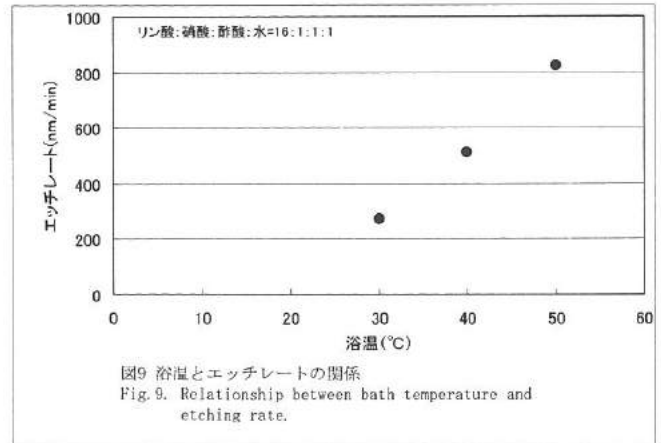
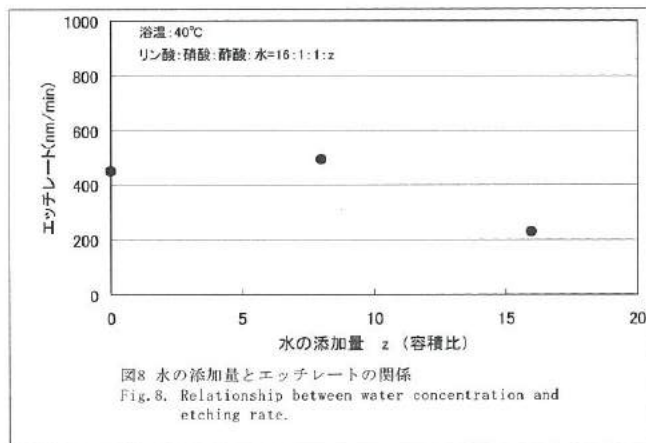
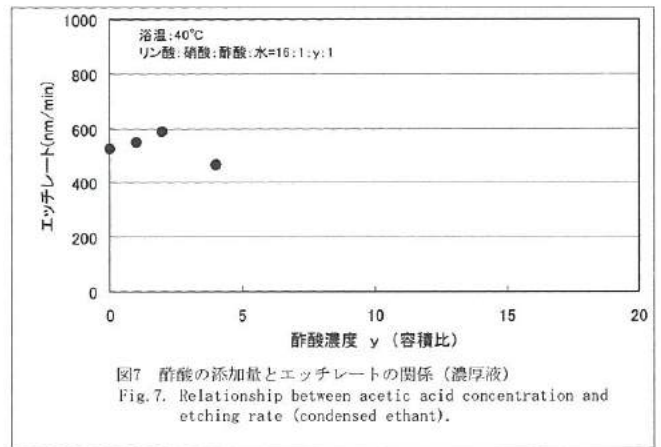
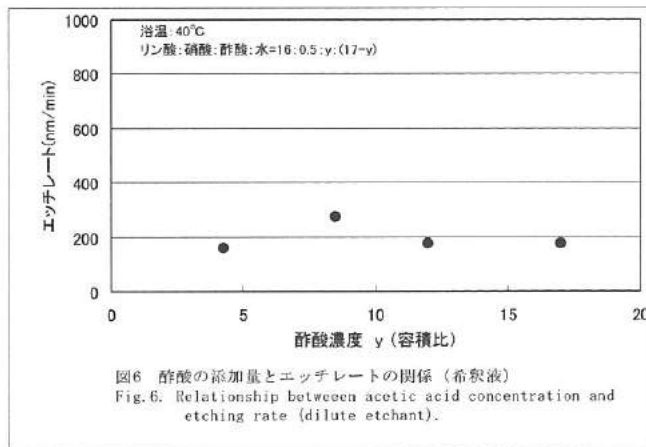
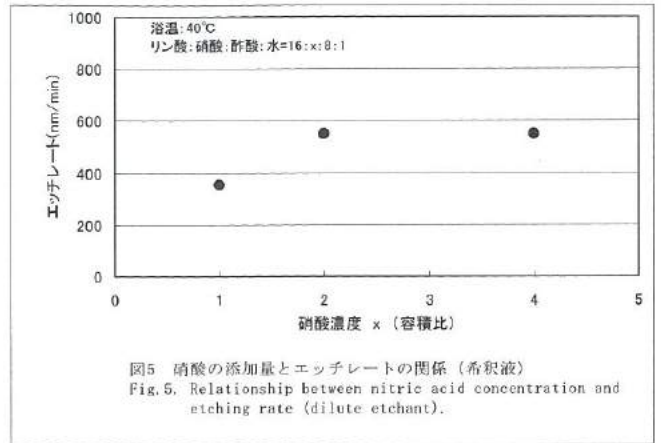
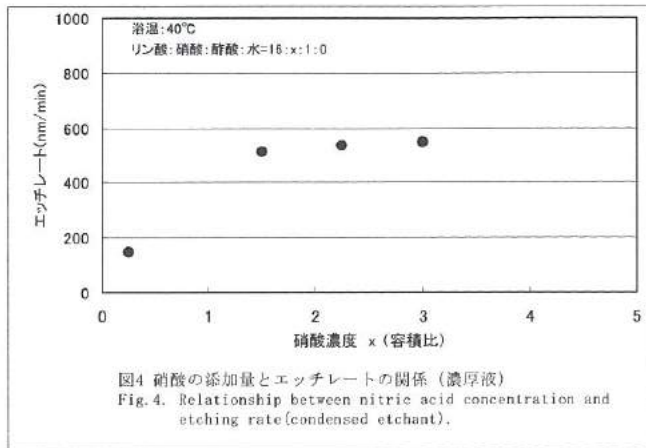
(b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 16 : 0.5 : 8.5 : 8.5  
(at  $40^\circ\text{C}$ )



(c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 16 : 0.5 : 17 : 0  
(at  $40^\circ\text{C}$ )

図 3 エッチング断面の SEM 写真

Fig.3. SEM photographs of cross section of etched films.





### (3) ガス分析

#### (a) 目的

エッチング時に発生しているガスの成分を把握し、エッチングメカニズムを解明する。

#### (b) 材料

AlやMoの蒸着源

#### (c) 方法

- ・液に、AlやMoの蒸着源を入れる。
- ・発生するガスを、サンプリングする。
- ・サンプリングしたガスをガスクロマトグラフ (GC) と熱伝導度検出器(TCD)で分析する。または、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析する。

※液：85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、60% $\text{HNO}_3$ 、エッチング液

※エッチング液の組成 (容積比)

85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ :60% $\text{HNO}_3$ : $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{H}_2\text{O}$ =16:1:1:1

※液温：40°C

#### (d) 結果と考察

- ・Alと85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ の反応では、 $\text{H}_2$ を検出した。これより、リン酸の弱い酸化力で、Alが溶解することが分かった。
- ・Moと60% $\text{HNO}_3$ の反応では、 $\text{NO}_x$ を検出した。しかし、 $\text{HNO}_3$ 自体から $\text{NO}_x$ が発生するので、金属と液との反応で生成したとは言えない。
- ・エッチング液でAlやMoを溶解させると、 $\text{NO}_x$ や $\text{CH}_3\text{COOH}$ を検出した。しかし、液成分に $\text{HNO}_3$ や $\text{CH}_3\text{COOH}$ が含まれているので、金属と液との反応で生成したとは言えない。

#### (e) 結論

今回は、ガス分析から明確な結果は得られなかった。

## 4. 結言

本研究では、液晶分野の積層膜 (Mo—Al—Mo) を1液でウエットエッチングすることに関連して、リン酸—硝酸—酢酸系エッチング液の液組成および浴温の変化が、エッチングレートや断面形状に及ぼす影響を検討した。その結果を、次にまとめて示す。

- ①積層膜のテーパ角度は、エッチング液が40°Cの時、硝酸と酢酸の濃度で変えることで制御することができる。
- ②エッチレートは、エッチング液の硝酸の添加量を多くするか、または、液温を上げることで速くすることができる。

③エッチレートは、エッチング液の水の添加量を多くすると遅くなる。

④金属膜とエッチング液の反応で発生する泡の数は、酢酸の添加量と共に多くなる。

⑤エッチング液へ水を添加すると、フォトレジストは、ダメージを受ける。

## 5. 今後の課題

- ①テーパ角を任意の角度にコントロールできるようにする。このために、Moのエッチレートをコントロールしやすくする必要がある。
- ②メカニズム解明のため、エッチングで発生するガスの分析をさらに進める。
  - ・異なったエッチング条件で発生したガスの分析を行う。
- ③電池反応がエッチングに与える影響を検証する。
  - ・模倣的にMoとAlが電極の電池を作り、その起電力、電流値及び電極の溶解量を把握する。この時、電解液はリン酸系のエッチング液とする。
  - ・膜厚の異なった積層膜を使用して、エッチング試験を行い、断面形状を比較する。
- ④液寿命を把握する。
- ⑤高融点金属が変わった場合 (Ti等) の液組成を検討する。

## 文献

- (1) Kirt R. Williams and Richard S. Muller, "Etch Rates for Micromachining Processing", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.5, No.4, December 1996, pp.256-269.
- (2) 千谷 利三, 新版 無機化学 (中巻), 産業図書, 1959, p.865.

## II. 肉盛ステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究

### Welding conditions for hardening of the stellite deposited layer

田中 隆尚, 長柄 大介, 富田 正吾, 林 千歳,  
TANAKA Takanao, NAGAE Daisuke, TOMIDA Shogo, HAYASHI Chitoshi

山岸 英樹, 佐々木 克浩, 長柄 毅一  
YAMAGISHI Hideki, SASAKI Katsuhiko NAGAE Takekazu

#### Abstract

A quenching process using salt bath has been applied to an acetylene welding method which is used for deposit welding of stellite on steel. The quenching process is as follows: As soon as depositing, specimen is put into salt bath at a temperature of 850 °C at which is slightly higher than the low alloy steel transformation point. And then it is cooled slowly to room temperature in a furnace.

As a result, there is no crack in the stellite layer, and its microstructure has become much finer than a diatomite cooled one. Moreover, hardness of that layer has increased by 100 HV to the diatomite cooled one. Frictional wear resistance of the stellite layer with salt bath cooling has improved than that of the diatomite cooling one under a condition of adhesion wear with Ogoshi-type testing machine.

*Key Words: stellite, acetylene welding, hardness, wear rate, carbide, precipitation*

#### 1 緒言

近年、機械設備・製品の高性能化に伴い、高摺動環境下で使用される機械部品が増加の一途を辿っており、それに対応した耐磨耗性に優れた部品のニーズが広がっている。機械部品に使用される一般的な材料である構造用合金鋼の場合、摺動面の耐磨耗性を確保するための表面改質手法としては、浸炭、窒化、或いは鍍金処理などが一般的に用いられているが、耐磨耗合金を肉盛する手法もまた広く用いられる。

耐磨耗性肉盛材としては、ステライトが古くから使用されている。これは、Co を主成分とし 30%程度の Cr のほか、W、Mo などを含む合金で、研磨面の摩擦係数が小さく、耐磨耗性に富んでおり、また硬さの温度依存性が小さいという特徴がある。ステライト肉盛の施工法は用途に応じて様々であるが、中でもアセチレンガス溶接法は基材の熔け込みが少なく、最も硬い肉盛層が得られる手法であり、高機能肉盛層の創製には有利な手法といえる。しかしアセチレンガス溶接法による肉盛は手作業で行われ、その施工には高度な技能を要するため生産性が悪く、また品質の安定化も容易ではない。

アセチレンガス溶接法による鋼へのステライト肉盛の工程を説明する<sup>1)</sup>。肉盛を行う場合、火炎形態はアセチレン過剰炎を使用する。アセチレン過剰炎は比較的低温の低い外炎、未燃焼炭素を含む比較的高温(約 2500 °C)のアセチレンフェザー、さらに高温(約 3600 °C)の芯炎で構成される。初めに外炎を用いて基材を赤熱するまで加熱する。つぎに肉盛面をアセチレンフェザーにて加熱することで基材表面に薄い熔融層、いわゆる「汗ばみ」を発生させる。汗ばみとはアセチレンフェザーの未燃焼炭素が基材表面に侵入することで表層のみ融点が下がり熔融する現象で、肉盛材との接合は汗ばみ層と熔融した肉盛材との冶金結合にて行われるため、十分な接合強度を有している。通常、肉盛を行った部材は、割れを防ぐために肉盛材滴下直後から熔融池をアセチレンフェザーで均熱後、火炎を徐々に遠ざけながら凝固させ、その後、珪藻土中にて常温まで徐冷される。

一連の作業の中で肉盛層の性質に大きく影響を与えるのは、基材の熔け込み深さと冷却速度である。ステライトは基材に希釈されることにより硬さが低下するため<sup>2)</sup>、熔け込みが深いと基材がステライトに熔け込むことにより硬さが低下する。汗ば



みの制御は高度な技能を要し、また施工者による差が出やすく品質のパラツキを生じやすい。ただし汗ばみ層の厚さは一般的に 20 $\mu\text{m}$  程度<sup>1)</sup>であり、接合面から摺動面として使用する面までの距離を十分保てば、実用上問題はないと考えられる。

通常、割れの懸念から肉盛後は徐冷されるが、冷却速度が肉盛層の性質に与える影響は大きく、冷却方法を変えることで肉盛層の性質は大きく変化する。肉盛後のステライトの組織は Co を主成分とするマトリクスに Cr 炭化物等が析出している組織となるが、冷却速度を極めて速くすることで固溶強化、及び結晶粒微細化による機械的性質の向上が期待できる。また徐冷時に基材中の Fe がステライト中へ拡散することを抑えることで、希釈による硬さ低下を防ぐことができる。

しかし、肉盛後直ちに水冷すると、ステライトに割れが発生することが多い。割れの原因として第一に考えられるのは、冷却時のステライトと基材の収縮量の違いによるものである。基材、ステライトともに常温からステライトの融点との間に変態点が存在しており、その温度域でそれぞれの線膨張係数が大きく異なるときに急激に応力が生じ、割れが発生すると考えられる。

そこで本研究では、アセチレンガス溶接法による肉盛工程において、冷却速度を速くすることにより微細結晶粒肉盛層を創製することを目的とし、冷却媒体に熔融塩を用いて凝固点付近を急速に通過させ、変態点付近で徐冷することにより、割れを

ともなわず機械的性質に優れた肉盛層の創製を試みることにした。

## 2 実験方法

### <2.1> 供試品

本研究で用いた基材は構造用合金鋼 SNCM815、肉盛材はステライト No.1 の溶加棒である。それぞれの化学成分、各種性質を Table 1、2 に示す。

### <2.2> 基材および肉盛材の熱膨張の測定

肉盛実験に先立ち基材および肉盛材料の熱膨張量を熱機械分析装置 (TMA, SII 社製, SS6300) を用いて確認した。測定は、基材、肉盛材をそれぞれ 3×3×15mm、 $\phi 4 \times 15\text{mm}$  に切り出し、Ar ガス雰囲気中で室温から 1000 $^{\circ}\text{C}$  までを 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で昇温させて行った。これにより冷却時の肉盛材と基材の温度と歪みの関係を評価した。

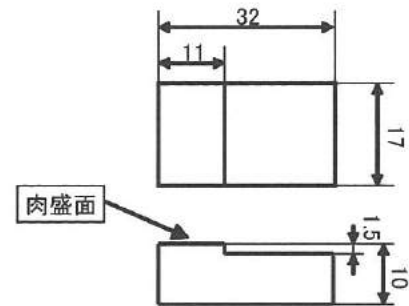


Fig. 1 Specimen configuration

Table 1 Chemical composition of materials

|               | Co   | Ni       | Cr   | W  | Mo   | Fe       | C    | Si   | Mn   |
|---------------|------|----------|------|----|------|----------|------|------|------|
| Stellite No.1 | Bal. | $\leq 3$ | 30   | 12 | -    | $\leq 3$ | 2.5  | -    | -    |
| SNCM815       | -    | 4.25     | 0.85 | -  | 0.23 | Bal.     | 0.15 | 0.25 | 0.45 |

Table 2 Physical properties of materials

|               | 融点( $^{\circ}\text{C}$ ) | ヤング率(GPa) | 引張強さ(MPa) | 線膨張係数( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) |
|---------------|--------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| Stellite No.1 | 1320                     | 249       | 760       | 13.1(50~600 $^{\circ}\text{C}$ )    |
| SNCM815       | 1530                     | 206       | 1080      | 10.8                                |

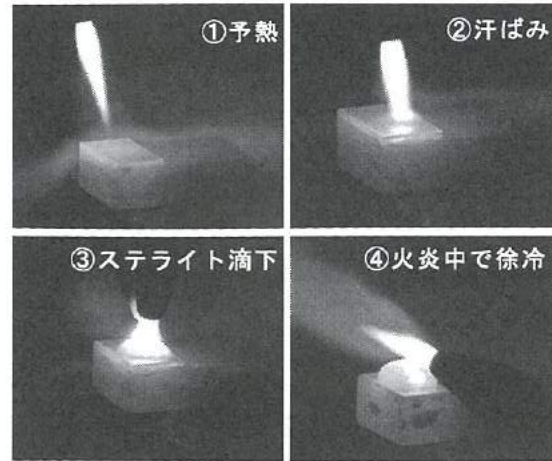


Fig. 2 Schematic diagram of depositing processes

## <2. 3> 熔融塩中にて急冷した試験片の作成および評価

### (1) 施工方法

肉盛試験に用いた試験片形状を Fig. 1 に示す。Fig. 2 に肉盛工程の概略を示す。肉盛は、基材の肉盛面をアセチレンの外炎で十分赤熱するまで予熱した後、アセチレンフェーザーで汗ばみを生じさせ、熔融したステライト No.1 を 0.3 mL 程度滴下し、2・2 節に示した熱膨張の評価により決定された温度に保持した熔融塩中に投入する。熔融塩材料には塩化ナトリウム（融点 800.4 °C）を使用した。投入した試験片が熔融塩保持温度まで冷却された時点で熔融塩より取り出し、常温まで炉冷した。

また、比較対象として珪藻土中で徐冷された試験片も作成した。

### (2) 評価項目

作成した試験片の肉盛層において組織、内部硬さ、耐摩耗性の 3 項目の評価は、肉盛した試験片を Fig. 3 に示す A-A 断面で切り出し、鏡面研磨後、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所製, S-3400N) 及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS, 堀場製作所製, EMAX) により組織観察を行うとともに、マトリクスおよび析出物の化学成分を、さらにステライト層における接合面からの Fe 濃度分布を分析した。

次に、硬さをマイクロピッカース硬さ計 (アカシ社製, AAV-4M) を用いて試験荷重は 2.94N で測定した。測定位置は、接合面からの距離 0.1-1.0 mm の間を 0.1 mm 間隔で 10 箇所×3 ライン測定した。

さらに、硝酸、塩酸、塩化鉄(III)からなる腐食液にて常温で

60s 程度腐食し、光学顕微鏡 (OM, オリンパス社製, AX-70) を用いて組織観察を行った。

また、耐摩耗性は大越式迅速磨耗試験機 (東京衡機社製) を用いて常温・乾燥環境下にて評価した。試験片は界面から 1 mm の位置まで研磨したものをを用いた。なお、研磨面の表面粗さ Ra は 0.33  $\mu\text{m}$  である。試験条件は、周速 1.15 m/s、摺動距離 100 m、最終荷重 172.6 N とし、相手材の回転円盤は、球状化焼なまし及び焼入れ焼戻しを実施した SUJ2 鋼を用い、これらのロックウエル硬さはそれぞれ HRC20、HRC53 であった。

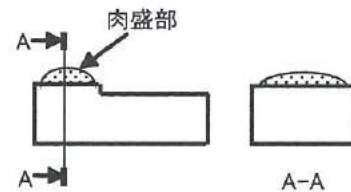


Fig. 3 Cross section for microstructure observation and vickers hardness test

## 3 実験結果および考察

### <3. 1> 肉盛材料及基材の温度と歪との関係

Fig. 4 に基材及び肉盛材の TMA による結果を示す。肉盛材は温度の上昇に従い、連続的に膨張しているのに対し、基材は 700 °C までは連続的に膨張しているが、700-800 °C の間で大きく収縮した後、再び膨張していることが分かるが、これは基材の  $\alpha$  相が  $\gamma$  相に変態したことによるものである。このことから、凝固時には逆にこの温度域で基材が急激に膨張するため、肉盛材に引張応力が作用し、割れが発生することが考えられる。



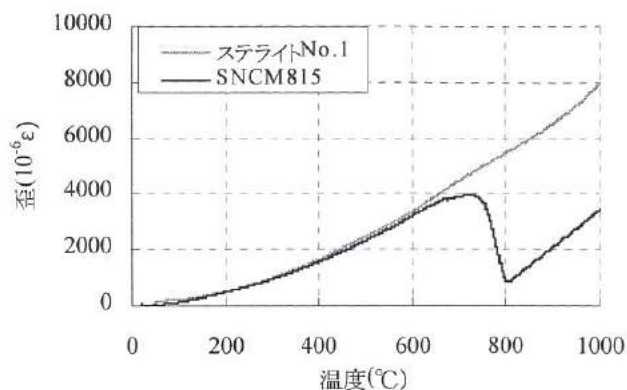


Fig. 4 Thermal expansion of the specimens

### <3. 2> 肉盛層の機械的性質の評価

Fig. 5にOM及びSEMにて観察した肉盛層の組織を示す。珪藻土中にて冷却した肉盛層の組織は、EDSによる分析の結果マトリクス中にCr系炭化物とW系炭化物が析出した組織であることがわかった。Table 3にマトリクスおよび各析出物の化学成分を示す。なお、析出物には相当量のCが検出されたが、EDSによるCの定量分析値は信頼性が低いため除外した。

塩浴中で冷却した試験片は珪藻土中で冷却したものとは比べ、微細な組織であり、炭化物も非常に微細で均一に析出している。

凝固温度付近の冷却速度を速めたことにより、結晶粒がより微細で、炭化物の成長が抑制されており、Cr、Wがマトリクス中に過飽和に固溶した組織であることが期待できる。

Table 3 Chemical compositions of matrix and precipitates

|        | mass% |      |      |     |
|--------|-------|------|------|-----|
|        | Co    | Cr   | W    | Fe  |
| Cr系炭化物 | 14.4  | 71.9 | 9.2  | 4.6 |
| W系炭化物  | 22.7  | 16.9 | 57.8 | 2.6 |
| マトリクス  | 59.2  | 22.1 | 13.8 | 4.9 |

Fig. 6に硬さの分布を示す。珪藻土中で冷却したものとは比べ、熔融塩中で冷却したものは100HV程度向上している。結晶粒微細化と固溶強化により硬さが向上したと考えられる。また、珪藻土中で冷却した試験片に見られる硬さのバラツキは、析出した炭化物によるものと考えられるが、熔融塩中で冷却したものは急冷による炭化物の微細な分散のため、硬さのバラツキが小さくなっている。また、珪藻土中で冷却したものは、界面付近で硬さの低下傾向が見られる。これはステライト層へのFeの拡散によるものと考えられる。

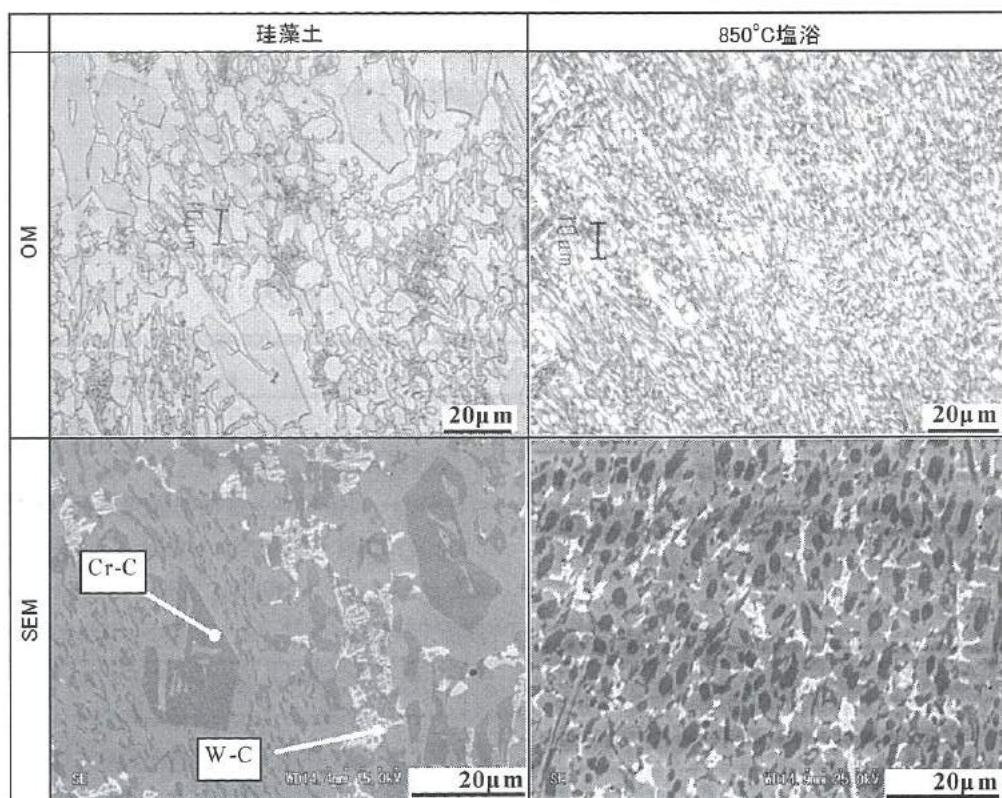


Fig. 5 Microstructures of deposited stellite layer

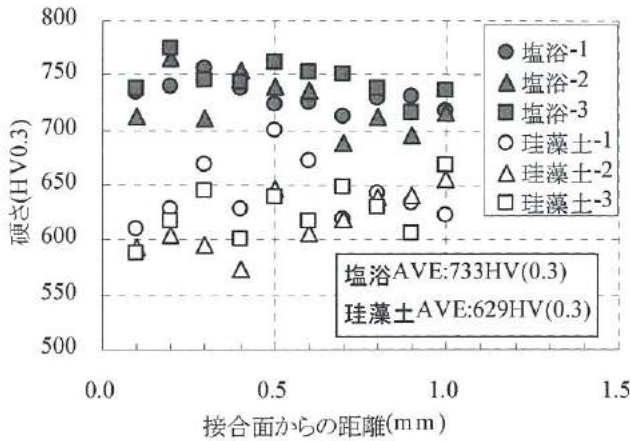


Fig. 6 Hardness distribution from interface

Fig. 7 に肉盛層における界面からの Fe 濃度分布の測定結果を示す。珪藻土中で冷却した試験片は、界面付近の基材側での Fe 濃度がやや高くなっている。これは肉盛後の冷却速度が遅いため、Fe の拡散が生じたと考えられる。一方、塩浴中で冷却したものは、界面付近でも Fe の濃度上昇は認められない。

Fig. 8 に摩擦磨耗試験後の外観を示す。これにより軟質(HRC 20)の相手材の摩擦モードは凝着磨耗、硬質(HRC 53)のものは引掻き磨耗・凝着磨耗の混合モードであることがわかる。

また、Fig. 9 に磨耗痕から計算によって求められた比磨耗量を示す。相手材が軟質の場合、従来法である珪藻土法に比べて塩浴法により硬さが増加した肉盛層の方が耐磨耗性は向上した。一方、相手材が硬質の場合、逆に、塩浴法の方が耐磨耗性は低下する結果となった。このことは、相手材が軟質の場合では磨耗モードが凝着磨耗のため、肉盛層の硬さの増加により相手材との相互移着が妨げられ耐磨耗性が向上したと考えられる。一方、相手材が硬質の場合では磨耗モードが引掻き磨耗・凝着磨耗の混合モードに変化したため、塩浴法の肉盛層では炭化物の微細化により磨耗に対するピン止め効果が低下し、比磨耗量が増加したものと考えられる。

以上のように、相手材の硬さにより磨耗モードが変化するため、肉盛部の耐磨耗性は異なる結果となった。凝着モードにおいては、本研究で提案した塩浴法による組織制御方法が有効であることが示された。一方、引掻きモードにおいては、VC 等の硬質な炭化物を添加<sup>4,6)</sup>することによって補完することにより、高機能なステライト肉盛層を得ることが可能になると考えられる。

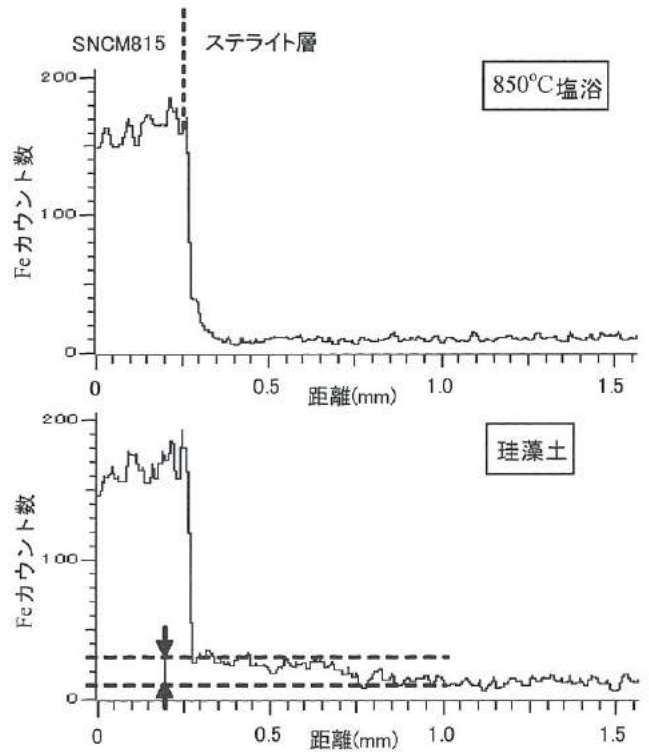


Fig. 7 Fe distribution of boundary vicinity

Above: quenched in salt bath, Bellow: cooled into diatom earth

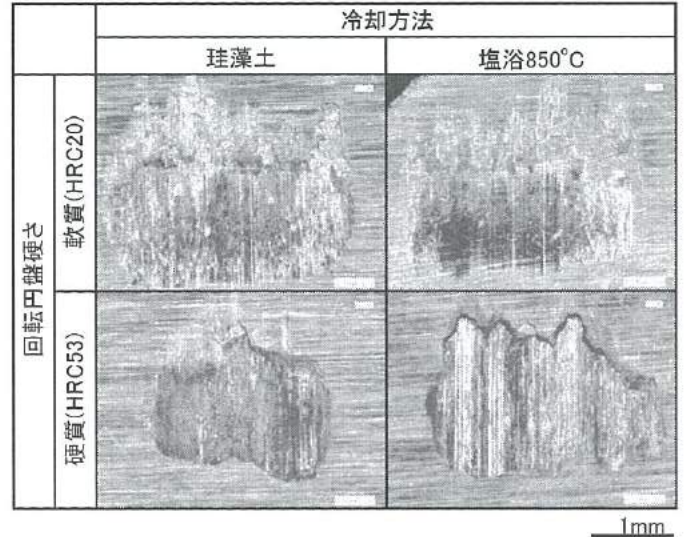


Fig. 8 Appearance of wear tested specimen



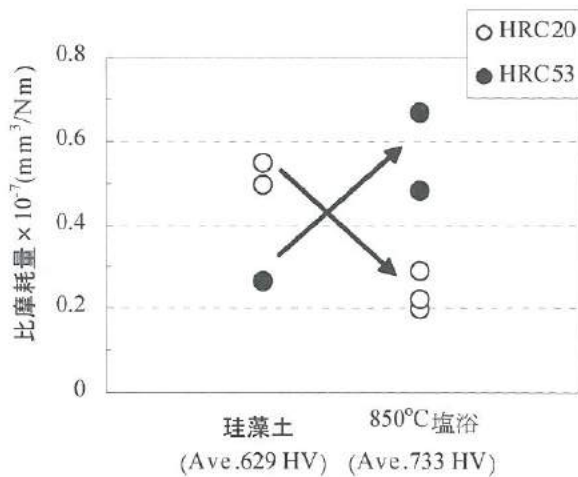


Fig. 9 Specific wear rate

#### 4 結言

アセチレンガス溶接法による肉盛工程において、冷却速度を速くすることにより高機能肉盛層を形成することを目的とし、冷却媒体に熔融塩を用いて肉盛層組織に大きく影響する凝固点付近の温度域を急冷し、割れ発生温度域を徐冷することにより、割れをとまわず機械的性質に優れた肉盛層の形成を試みた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) SNCM815材にステライト No.1 を肉盛した際の高温割れの原因は、800-700 °C の間で生じる SNCM815 材の相変態に伴う膨張により、ステライト No.1 に急激な引張応力が発生するためであることが分かった。
- (2) 上記温度領域の急冷を避けるため、850 °C 塩浴中で冷却することにより、割れを発生させず急冷組織を得ることができた。急冷組織は珪藻土中で徐冷したものに比べ、結晶粒、析出炭化物が微細であった。
- (3) 850 °C 塩浴中で冷却したステライト肉盛層は珪藻土中で冷却した物に比べ、100 HV 程度硬さが向上した。耐磨耗性においては、比較的柔らかな相手材に対しては急冷による耐磨耗性の改善効果が認められたが、硬い相手材に対しては逆に耐磨耗性が低下した。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、株式会社中川製作所に多大な協力をいただいた。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 蓮井淳、森垣脩：肉盛溶接・溶射、産報、pp.48-49 (1978)
- 2) 蓮井淳、森垣脩：肉盛溶接・溶射、産報、p.20 (1978)
- 3) 田部博輔：工具鋼の基礎から実用まで 型技術第 19 巻第 9 号 pp. 70-75(2004)
- 4) 徐国健、沓名宗春、山田勝重：12%Cr 鋼へのステライト 6 合金の TIG 及びレーザー肉盛に関する研究 溶接学会論文集第 23 巻第 2 号 pp. 286-295 (2005)
- 5) G. J. Xu and M. Kutsuna : Cladding with Stellite 6 + WC using YAG laser robot system, Surface Engineering Vol. 22 No. 5 pp. 346-352 (2006)
- 6) 片岡義博、芦中辰也、宮崎俊行、梅田高照：WC を分散したステライトの炭素鋼へのレーザー肉盛特性 鑄造工学第 72 巻第 9 号 pp. 615-620(2000)

# Ⅲ. インクジェット法を用いたアンテナの作製

## Preparation of RFID Antenna Patterns by Inkjet Printing

廣島 大三, 坂井 雄一, 浅田 峯夫, 二口 友昭  
HIROSHIMA Daizo, SAKAI Yuichi, ASADA Mineo, FUTAKUCHI Tomoaki,

### Abstract

Inkjet technology is a method of ejecting a small amount of liquid from a small nozzle. 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, copper patterns were prepared on polyimide films by using ink contained palladium activator for electroless copper plating. The relationship of printing condition to the shape of the plated copper was investigated. Electric properties of plated copper patterns on polyimide films were examined. Resistivity of plated copper was approximately  $2.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . The cross section of the plated copper on polyimide films with improved layer was analyzed by FIB-SIM and EPMA. The diffusion of palladium to the improved layer was confirmed. The prepared copper patterns were applied to the RFID antenna. Response signals from prepared antennas to the reader/writer were measured.

### 1. 緒言

インクジェット技術ではマスクレスで非接触のパターニング、且つ局所的に材料を塗布することができる。これを産業応答する事で材料のロスが少なく、作業工程も削減できる<sup>1-2)</sup>。パターンを直接描画を行うため、マスクの製作が不要で様々なパターンを試す試作に向いている。さらに製造設備としても材料費削減による低コスト化が期待でき、近年インクジェット技術による産業用途を中心とした応用製品が注目を浴びている。その中で、今回はアンテナパターンの形成について着目した。近年、RFID(Radio Frequency Identification)分野に代表される非接触認証技術が発展してきている。RFIDは従来のバーコードと比較して、汚れや障害物がある場合や、複数のタグ・カードでも読取可能で、多量の情報蓄積が可能といった特徴がある。現在、タグ・カードの内部に形成されているアンテナはウエットエッチングによるパターン形成が一般的であるがインクジェット法を用いれば上記のメリットが期待できる。インクジェット法による配線描画は、主に金属ナノ粒子を分散させたインクを用いて取り組まれているが、形成膜厚が薄く、抵抗が高いという問題がある。しかし、めっきの活性化液をインクとしてパターニングした後、無電解銅めっきを行うと膜厚が厚く、抵抗も低くなることが期待される。そこで本研究では低抵抗のRFID用アンテナをインクジェット法を用いて作製し、その諸特性の評価を行った。

### 2. 実験内容

#### <2. 1>ポリイミドフィルム上へのCuパターン作製

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銅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。

#### <2. 1. 1>無電解Cuめっき

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金属銅が析出する<sup>3)</sup>。

本実験では、高速度・厚付け用の無電解銅めっき液を検討し液温65℃で攪拌を行いながら、めっきを施した。

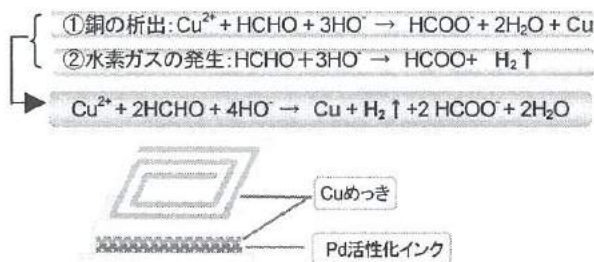


図1. 無電解銅めっきの反応機構

Fig.1.Schematic image of electroless Cu plating.



<2. 1. 2>インクの作製方法

ポリイミドフィルム印刷用インクとして、乾燥性が良いエチレングリコール(EG)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、エチレングリコールとメタノールを混合させた溶液に混ぜ合わせる。それを攪拌分散させ、Pd濃度0.25mol/lの活性化インクを作製した。評価として、粘度測定を行った。

<2. 1. 3>ポリイミドフィルム表面改質

ポリイミドフィルムはインク受容層が設けられていない。そのためそのまま印刷するとインクに、はじき、にじみが発生しポリイミドフィルムにパターン形成ができない。そこでインクを付着しやすいようにポリイミドの表面改質を行った。

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。そこで、アルカリ溶液として水酸化カリウム水溶液(KOH)を使用し、ポリイミドフィルムの表面改質処理を行った。

<2. 1. 4>作製プロセス

作製フローを図2に示す。アセトンで脱脂洗浄したポリイミドフィルムを液温45℃のKOH水溶液に10分間浸漬した。これにより改質層が形成されたポリイミドフィルムができる。次に印刷工程として、実験用のインクジェットプリンタでポリイミドフィルム上にPd活性化インクを印刷しパターン形成を行う。この時、ポリイミドフィルムを乗せるインクジェットプリンタのステージは100℃に加熱した。印刷後、めっき形成の安定化を図るためPdの還元処理を行う。還元剤にはジメチルアミノボラン液(DMAB:0.1mol/l)を使用し、条件は液温60℃、浸漬時間5minで処理を行った。その後、水洗した後、液温65℃のめっき液に40分間浸漬した。

<2. 1. 5>印刷条件の検討

ポリイミドフィルム上の印刷パターンが不適切であるとめっきを均一に形成できない。本研究ではドットピッチの最適化を図り、めっき皮膜を均一に形成する検討を行った。印刷条件は図3に示す。数値はドットピッチ(インクを塗布する間隔)を示しており、図3の①~⑤の5種類から、それぞれの印刷パターンおよびめっきパターンを評価した。

<2. 1. 6>めっき皮膜の評価

アルカリ処理により改質層を形成したポリイミドフィルム上のめっき皮膜について、銅めっきとポリイミドフィルムの界面付近での断面解析を行った。作製した銅めっきとポリイミドフィルムを集束イオンビーム(FIB)で加工し、断面を走査イオン顕微

鏡(SIM)で観察を行った。さらにポリイミドと銅めっき界面に対してEPMA(電子線プローブマイクロアナリシス)分析による改質層の元素分布を評価した。

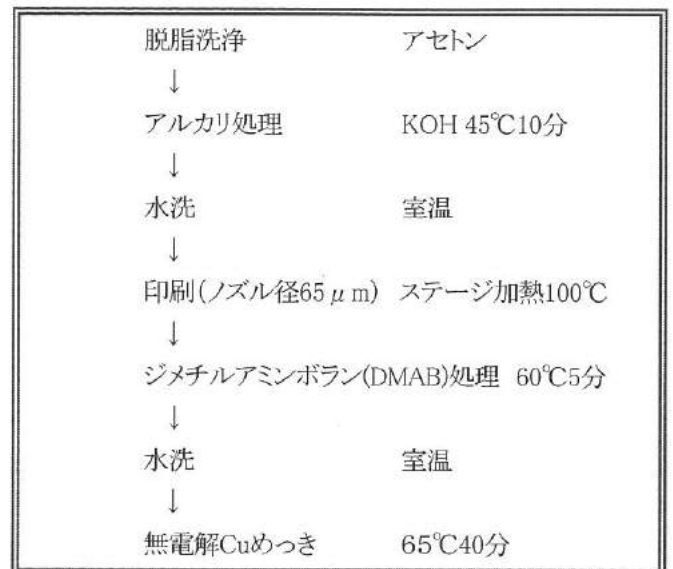


図2. 作製プロセス

Fig. 2. Preparation process of Cu plating.

|   |                              |  |
|---|------------------------------|--|
| ① | 200 μm                       |  |
| ② | 200 μm+200 μm<br>(100 μmずらし) |  |
| ③ | 150 μm                       |  |
| ④ | 100 μm                       |  |
| ⑤ | 50 μm                        |  |

図3. 印刷条件概要

Fig. 3. Schematic image of printing condition.

<2. 2>RFIDアンテナの作製

本研究ではインクジェット法を用いRFIDアンテナを作製した。RFIDに関する特徴とアンテナパターン評価について下記に記す。

<2. 2. 1>RFIDの概要と利用周波数の選択

RFIDとはRadio Frequency Identificationの略称であり、「無線認証」と呼ばれている。現在では電車やバスの改札口での自動通過・清算、コンビニでの自動清算が可能なパスモ・スイカなどに導入されており、非接触式認証技術発展の代表的なものに

挙げられる。また現在の無線認証であるバーコードと比較して、汚れや障害物があっても、また複数のタグでも同時に読取可能であり、RFIDタグ内部のICにより情報を多く蓄積することができる<sup>4-5)</sup>。

RFIDの種類および特性は表1に示す。

RFIDは、パッシブタイプとアクティブタイプに分けられる。パッシブタイプはリーダライタなどの外部からエネルギーを供給して信号を送受信させる。特徴は制御部がない分、小型化ができ、低価格化が可能である。アクティブタイプは、タグ自体にバッテリーおよび制御部を内蔵している。特徴は通信距離が長い、バッテリー搭載などにより高価格になること等である。

周波数帯域は135kHz帯、13.56MHz帯、UHF波帯(860~960MHz)、2.45GHz帯に大別しており、その中でも13.56MHz帯は非接触ICカードと同様の利用周波数であり、ほとんどの国で使用可能である。また135kHz以下ほどではないが、比較的周辺の金属や、水、人体の影響を受けにくい<sup>6)</sup>。下記の特性も考慮し、本研究では13.56MHz帯のパッシブタイプを選択した。

| 種類       | 構成           | 特徴          |
|----------|--------------|-------------|
| パッシブタイプ  | 外部からエネルギーを供給 | 小型化、低価格が可能  |
| アクティブタイプ | タグにバッテリー内蔵   | 通信距離が長い、高価格 |

| 項目        | ~135kHz | 13.56MHz | UHF 波帯 | 2.45GHz |
|-----------|---------|----------|--------|---------|
| 通信距離      | 数10cm   | 60cm 前後  | 5m 前後  | 1.5m 前後 |
| 指向性       | 広い      | 中        | 中      | 狭い      |
| 水や人体からの影響 | ○       | ○        | ○      | ×       |

表1. RFIDの種類および特性  
Table1. Characteristics of RFID.

### <2. 2. 2>アンテナパターンの作製

本研究ではインクジェット技術と無電解銅めっきでアンテナパターンを作製した。一般的な導体パターン形成では、ナノサイズ金属微粒子インクでの配線直接描画が行われているが、パターン上の膜が薄く、抵抗も高いことからアンテナ感度が悪くなる事が予想される。我々は、めっき活性化インクでアンテナパターンを印刷後、無電解銅めっきにより、パターンニングされた銅パターンを作製した。この手法では厚膜化による低抵抗化が図られ、アンテナ感度の向上も期待される。今回は、ライン幅を拡張させるため、ドットピッチ100μmのラインを4本パターンニングした。ライン間のスペースは100μmに設定した。

### <2. 2. 3>アンテナパターンの評価方法

アンテナパターン評価方法の模式図を図4に示す。送信部のリーダライタと受信部のアンテナの応答信号測定を行った。アンテナ

の応答信号はループアンテナを介して、リアルタイムスペクトルアナライザ(RSA3308A、日本テクトロニクス社)で取得、共振周波数を測定した。さらに、インピーダンスアナライザにより13.56MHzのインダクタンスを測定し理論値と実測値を比較した。

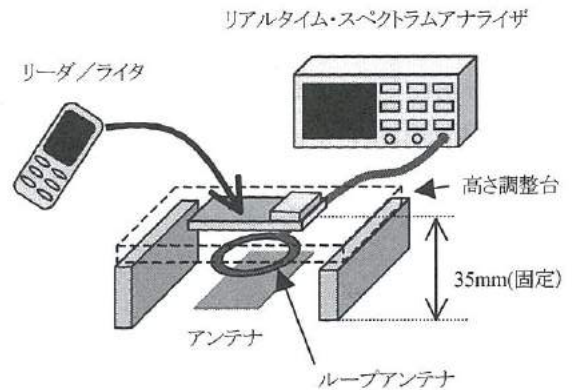


図4. 測定方法の模式図

Fig. 4. Schematic image of measuring response signal from prepared antenna.

## 3. 実験結果

### <3. 1>ポリイミドフィルム上へのCuパターン作製

#### <3. 1. 1>作製インクの評価

作製したインクの粘度測定結果を図5に示す。インクの粘度は6~9mPa・sであり、インクジェットで塗出可能な2~15mPa・s以内であった。また回転数5rpm以上でも10mPa・s以下で安定していた。

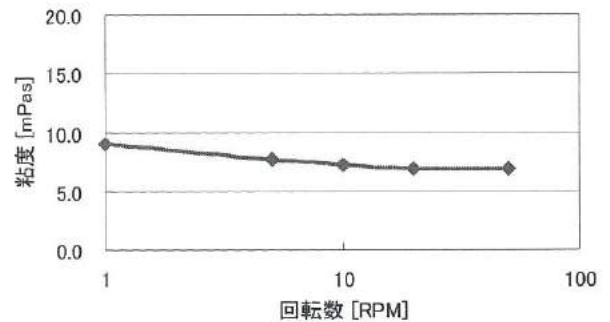


図5. インクの粘度カーブ

Fig. 5. Viscosity curve of prepared ink.

### <3. 1. 2>印刷条件の検討

印刷条件を変えた時の印刷直後およびめっき後の光学顕微鏡写真を図6に示す。左図は印刷直後のパターン、右図はめっき後のパターンを示す。(a)はドットピッチ200μm、(c)はド



ットピッチ $150\mu\text{m}$ 、(d)はドットピッチ $100\mu\text{m}$ 、(e)はドットピッチ $50\mu\text{m}$ で印刷した。(b)はドットピッチ $200\mu\text{m}$ で印刷しインクが乾燥した後、 $100\mu\text{m}$ ずらして再度 $200\mu\text{m}$ のドットピッチで印刷した。(a)の印刷パターンは隣のインクに重なっておらず、液滴が独立した状態でめっきされている。(b)の印刷パターンは幅にムラがあり、めっきが均一でない。(c)の印刷パターンは歪みがあり、めっきパターンの幅に多少ムラがある。(d)の印刷パターンはインクが均一に塗布され印刷ムラも生じてない。めっき後のパターン幅も均一であった。(e)では印刷パターンにムラがある。めっき、ライン中にホールやひび割れが生じおり、パターンが均一に形成してなかった。以上の結果から、印刷時のドットピッチが $100\mu\text{m}$ で均一にめっきが可能であることが分かった。

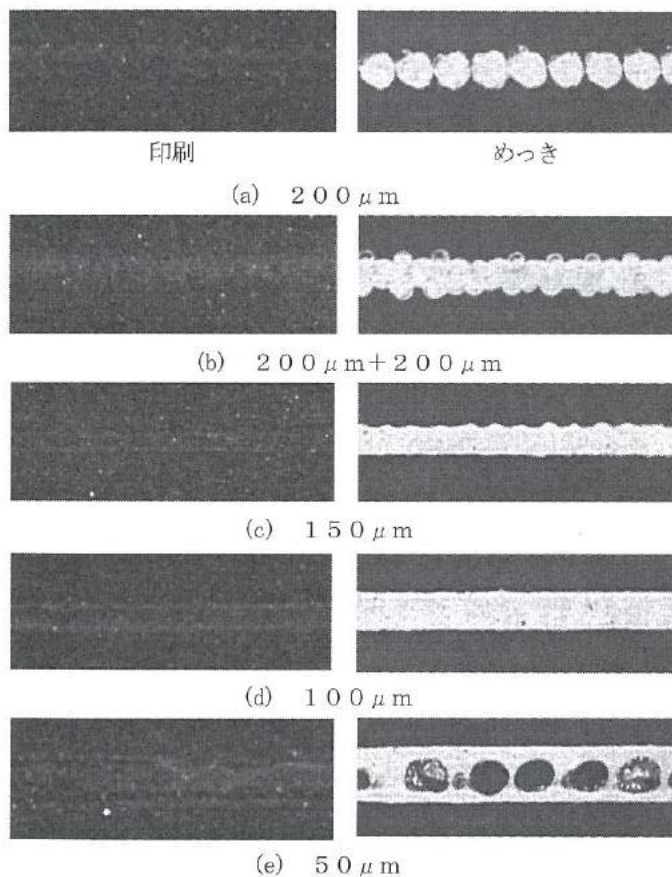


図6 印刷後およびめっき後の写真

Fig. 6. OM images of printed patterns and plated Cu patterns for different printing condition.

印刷条件によるめっき形状の相違についての模式図を図7に示す。印刷工程は図2に表記したとおり、ステージ加熱を $100^{\circ}\text{C}$ に設定した状態で加熱印刷を行っている。ドットピッチが広すぎる場合、ポリイミドフィルム上に着弾した液滴が、隣の液滴と十

分に重ならないため、図6 (a)に見られるように独立したパターンとなったり、図6 (c)に見られるようにパターン幅にばらつきが生じる。ドットピッチが狭すぎる場合、着弾した液滴が、隣の液滴と重なり、大きくなり、液だまりができやすく、乾燥までの間の液滴の流動が多い。この液だまりから、溶媒が蒸発し乾燥する際、溶媒に溶解していた溶質 (Pd) がパターン周縁部に集積し、パターンは中央部と比べて多くのPdが付着する。これはコーヒーステイン現象と呼ばれており、ポリイミドフィルムに広がったパターン周縁部の蒸発量がほかの部分よりも多いため、それを補うように液が周縁部に向かって流れ、その結果、乾燥後、周縁部に盛り上がった膜が形成される現象である<sup>7)</sup>。この現象により、Pd付着量の少ない中央部ではめっきが形成されず、ホールやムラのあるめっきパターンが形成される。

上記の中間にある場合、適切な距離で吐出していくので周縁部に集積される前に乾燥し均一な印刷パターンが形成される。さらにPdが均等に付着しているため、めっきでは均一な皮膜形成が可能となる。

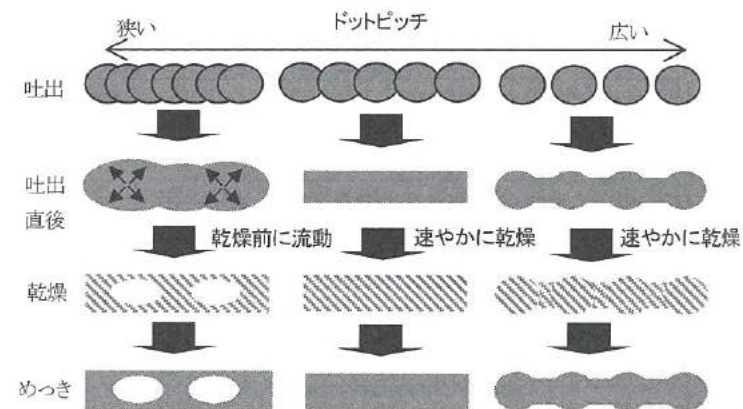


図7. めっき形状の相違についての模式図

Fig. 7. Schematic images of behavior of printed ink

### <3. 1. 3>めっき皮膜の評価

作製した銅パターンの膜厚は $1.7\mu\text{m}$ 、ライン幅は $500\mu\text{m}$ 、体積抵抗率は $2.56\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。これは銅の体積抵抗率 $1.86\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の約1.5倍の値であった。めっき皮膜の断面SIM像を図8に示す。銅めっきの上部はFIB加工で銅めっきを保護するための保護膜(カーボン)である。銅めっきとポリイミドの間に約 $1\mu\text{m}$ の層があり改質層が形成されていることが確認できた。改質後のポリイミドフィルムの断面SIM像を図9に示す。保護膜とポリイミドの間に $1\mu\text{m}$ の層があり改質層が形成されていた。上記のめっき皮膜とポリイミドで観察された層と厚みが同程度であることが確認できた。

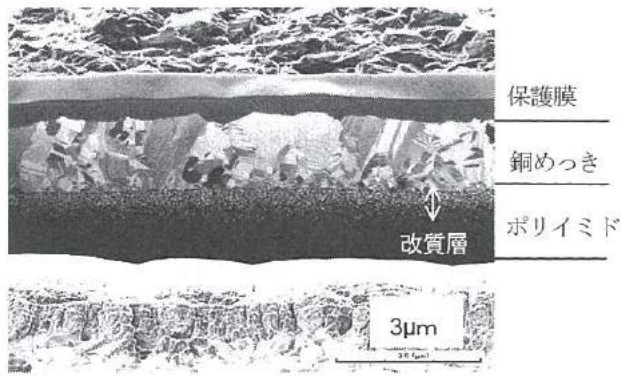


図 8. めっき皮膜の断面図

Fig. 8. Cross sectional SIM image of plated Cu on polyimide film.

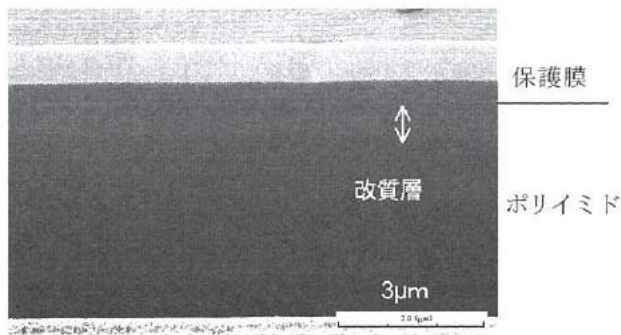


図 9. ポリイミドフィルムの断面図

Fig. 9. Cross sectional SIM image of polyimide film with improved surface.

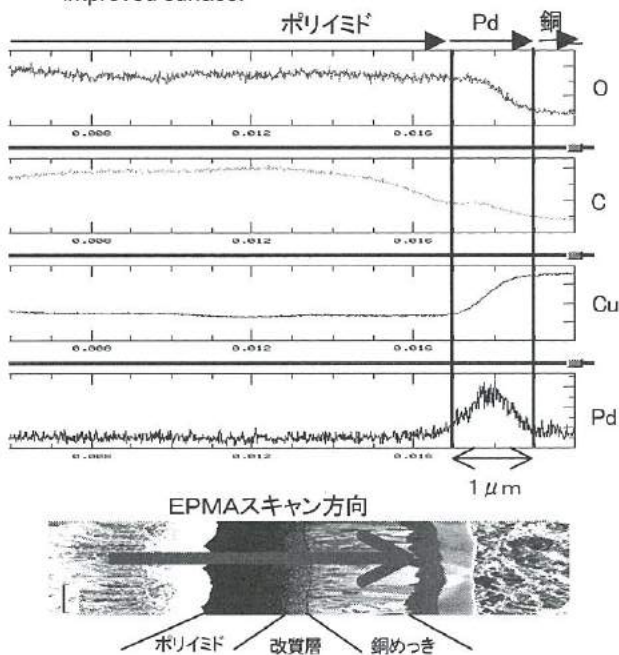


図 10. EPMA分析によるラインプロファイル

Fig. 10. Elemental line profile of cross section of plated Cu on polyimide film.

ポリイミドフィルムと銅めっきの界面をEPMAでライン分析した結果を図10に示す。約1 μmのPd層が観察され前述の改質層厚み1 μmとほぼ合致していた。このことからめっき皮膜とポリイミドの間の改質層にはPdが拡散しているものと推察される。このことにより、めっきパターン良好的な密着性が保たれているものと考えられる。

### < 3. 2 > RFID用アンテナの作製

#### < 3. 2. 1 > パターン評価

ポリイミドフィルムに形成した13.56MHz帯RFID用アンテナパターンを図11に示す。

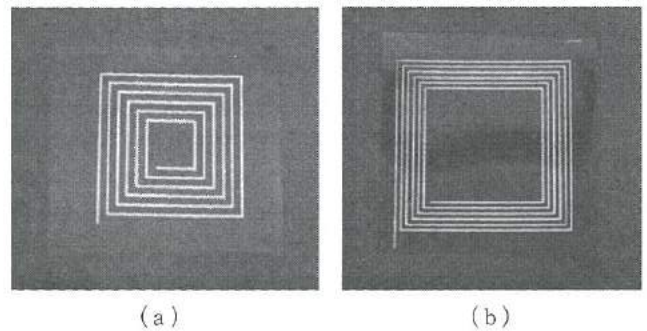


図 11. 13.56MHz 帯RFIDアンテナ

Fig. 11. OM images of prepared antenna pattern.

作製した銅パターンの膜厚は約1.7 μm、ライン幅は約490 μmであった。ループアンテナのインダクタンスは次式で表されることが知られている<sup>8)</sup>。図12はループアンテナの模式図を示す。

$$L = 0.141 \times a \times n^3 \log_{10} \frac{8a}{c} \quad \left[ a = \frac{D_i + D_o}{4} \quad c = \frac{D_o - D_i}{2} \right]$$

L: インダクタンス (H)    n: ループアンテナの巻数

D<sub>i</sub>: 内寸 (μm)    D<sub>o</sub>: 外寸 (μm)

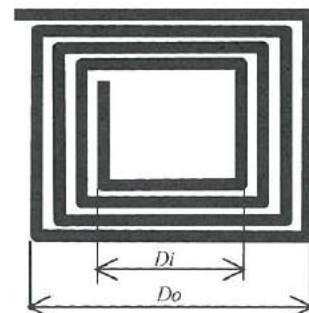


図 12. ループアンテナ模式図

Fig.12. Schematic image of the loop antenna

図13にインダクタンスの実測値と理論値を比較した結果を示す。(a)の5巻パターンアンテナは理論値が697nHに対し、実測値は725nHであった。(b)の6巻パターンアンテナは



理論値  $2.09 \mu\text{H}$  に対し、実測値も  $2.09 \mu\text{H}$  であった。両アンテナとも理論値とほぼ同等の値を得ることができた。

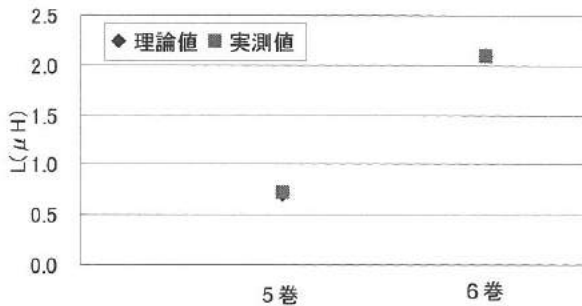


図13 試作アンテナのインダクタンス測定結果及び計算結果  
Fig. 13. Measured and calculated inductance of prepared antenna.

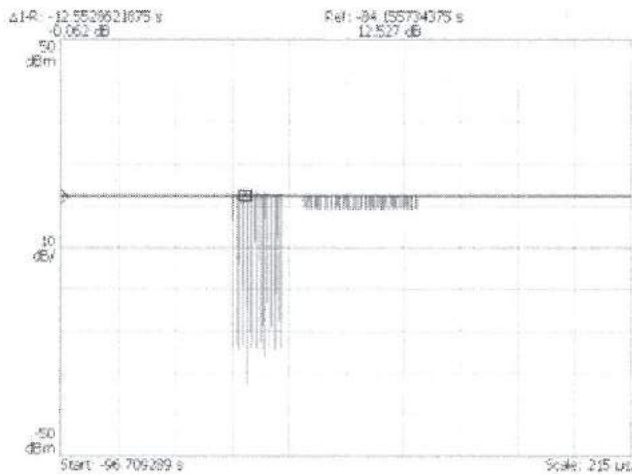


図. 14 アンテナ応答信号

Fig. 14. Response signal from prepared antenna to reader/writer

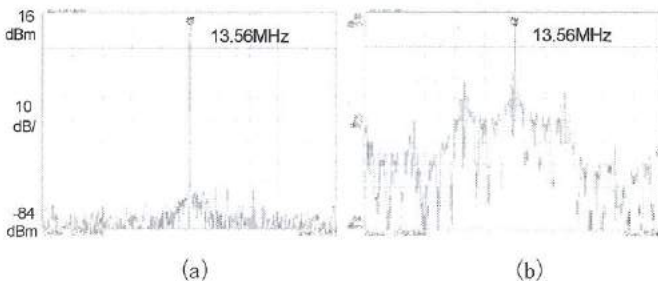


図. 15 周波数スペクトル

- (a) リーダライタ装置からのRFキャリア
- (b) アンテナからの応答信号

Fig. 15. Frequency spectra from (a) reader/writer and (b) prepared antenna

### < 3. 2. 2 > RFID特性

リーダライタ装置とアンテナの応答信号の測定結果を図14に示す。図の左側の波形は、リーダライタの問い合わせ（ポーリング）信号、図の右側はアンテナの応答信号を示す。図15（a）はリーダライタ装置から常に送信されているRFキャリア信号、（b）はアンテナの応答信号の周波数スペクトルを示す。図より、各スペクトルのピーク値が  $13.56 \text{MHz}$  と一致することから、通信はスムーズに行われていることが確認できた。実験の結果、リーダライタ装置はアンテナのID番号を確実に認識することから、作製したアンテナはRFIDアンテナとして有効に動作していることが確認できた。

## 4. 結 言

Pd含有活性化インクでのインクジェット印刷と無電解銅めっきによるRFID用アンテナパターンを作製したところ、以下の結果を得られた。

- ① 印刷時のドットピッチが  $100 \mu\text{m}$  で均一にめっきが可能であることが分かった。
- ② インクジェット印刷と無電解銅めっきにより銅パターンを作製した。得られた銅めっきの体積抵抗率は  $2.56 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であった。
- ③ めっきとポリイミドフィルムの界面付近の断面分析によりポリイミド改質層へのPdの拡散とその上部への銅めっき皮膜形成を確認した。
- ④ アンテナのインダクタンスを測定した結果、理論値とほぼ同等の値を得られた。
- ⑤ 作製したアンテナについて、送信側のリーダライタと受信側のRFIDアンテナでの通信確認を行ったところ、データを送受信することに成功し、アンテナが  $13.56 \text{MHz}$  で共振していることを確認した。

## 参 考 文 献

- (1) 村田和広：エレクトロニクス実装学会 7, 6(2004)487
- (2) 小岩井孝二 他：MES2006, P. 99
- (3) 篠原おりえ 他：第20回若い研究者を育てる会研究論文集P. 49
- (4) 三次仁：電気学会誌2006. Vol. 126, P. 521
- (5) 宇佐美光雄 他：ユビキタス技術 ICタグ オーム社
- (6) CQ出版社 Design wave Magazine 2005. 7月号
- (7) 池川正人：特開2005-161245号公報
- (8) 藤沢和男：改版マイクロ波回路 コロナ社

# IV. 燃料電池用超小型水素発生器の開発

## Development of Compact Hydrogen Generator for Fuel Cell System

川端 基裕  
KAWAHATA Motohiro

遠藤 亮  
ENDO Ryo

関口 徳朗  
SEKIGUCI Noriaki

佐伯 和光  
SAEKI Kazumitsui

角崎 雅博  
KADOSAKI Masahiro

### Abstract

A fuel cell which can be continuously used by supply of fuel and air is focused as substitution battery of lithium ion secondary battery.

The fuel cell employing hydrogen, methanol or formic acid is proposed and it is known that an output of the fuel cell for the hydrogen is highest of ones for these fuels. However, hydrogen is usually gaseous, so it is difficult to convey and to store. Furthermore, methods for decomposing methanol are proposed in order to obtain hydrogen, but there is a problem to safety and toxicity.

Therefore, method in which metallic materials such as the aluminum and pure water react is being tried because of high safety and less toxicity. Volume hydrogen density and weight hydrogen density are nearly equal to the decomposition of formic acid and high pressure tank, when the aluminum was made to react with pure water. It may be able to be used as hydrogen gas supply source which has high safety and less toxicity.

Until now, method using a mechanochemical reaction, an alloy with Mg, Ga, Hg and a calcium oxide are proposed.

In this study, electrochemical methods such as anodic oxidation were focused in order to obtain hydrogen with aluminum. Then, whether it is possible to produce the hydrogen in the pure water by combining the aluminum and a solid polymer was examined.

### 1. 緒言

近年、パソコン、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である電池には、さらなる小型化、高容量化が要望されている。現在、リチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源としての需要が増大している。一方、燃料電池は、燃料および酸素の供給により、連続的に使用することが可能であり、正極活物質に空気中の酸素を用いるため、リチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度が高い電池として注目されている。

燃料電池に用いる燃料は、水素、メタノールなどが提案され、種々開発が行われているが、高エネルギー密度化が可能な点で、水素を燃料とするPEFCが期待されている。

小型燃料電池に水素を供給する手法としては、高圧水素やメタノールなどの有機物を分解する方法が提案されているが、水素密度や安全性など実用性に問題がある。そのため本研究では、常温常圧で水素生成が可能で、安全で毒性が少ない金属を用いた水素生成について試みた。

表1 水素密度の比較

Table.1 Comparison of hydrogen densities for various samples.

| 水素源                        | 水                | メタノール              | ホルムアルデヒド<br>(37%水溶液) | ギ酸     | 高圧タンク<br>(35MPa) | アルミニウム               |
|----------------------------|------------------|--------------------|----------------------|--------|------------------|----------------------|
| 化学式                        | H <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> OH | HCHO                 | HCOOH  | H <sub>2</sub>   | Al+3H <sub>2</sub> O |
| 分子量(g/mol)                 | 18.02            | 32.04              | 30.03                | 46.03  | -                | -                    |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )     | 1.00             | 0.79               | 1.10                 | 1.22   | -                | -                    |
| 容積水素密度(Kg/m <sup>3</sup> ) | 111.9            | 99.6               | 27.3                 | 53.4   | 10~30            | 47.0                 |
| 重量水素密度(wt%)                | 11.2             | 12.6               | 2.5                  | 4.4    | 4~10             | 3.7                  |
| 理論電解電圧(V)                  | 1.23             | 0.016              | -0.142               | -0.251 | -                | -                    |



金属アルミニウムを用いた水素生成は、表1に示すように、容積水素密度や重量水素密度に関して、高压タンクやギ酸などに匹敵し、充分小型水素供給源となることが期待できる。

これまで、純水と金属アルミを用いた水素生成技術には、メカノケミカル反応を用いたもの<sup>1)</sup>、In や Ga、Hg などとの合金を用いたもの<sup>2) 3)</sup>、酸化カルシウムなどと混合したもの<sup>4)</sup>などが提案されている。

本研究では、アルミニウムと純水から水素を生成させるため、陽極酸化などの電気化学的方法に着目した。そしてアルミニウムと固体高分子電解質とを組み合わせ、純水中での水素生成が可能か検討した。

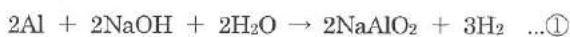
## 2. 実験方法および結果

### <2. 1> アルカリ水溶液中での水素生成

#### <2. 1. 1> 実験方法

アルミニウムの溶解による水素発生量を確認した。

アルミニウムと水酸化ナトリウムの反応式は



で表され、アルミニウム 1g から標準状態で約 1.25L の水素ガスが得られることになる。

実験は Al 箔 (厚さ 10 μm) 1g を、20% 水酸化ナトリウム溶液 100ml 中に入れ、図1に示すような水上置換で発生量を計測した。

#### <2. 1. 2> 実験結果

実験結果を図2に示す。アルミニウムの反応が終了するまで約 400 分必要とし、そのときの水素発生量は 1.36L であった。このことより式1)の反応式どおりの水素が得られることがわかった。

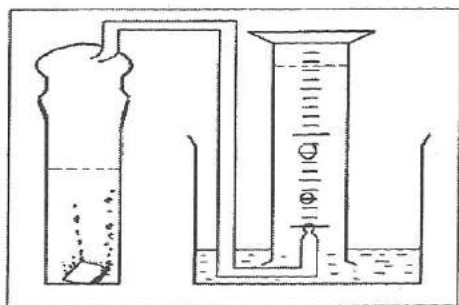


図1 実験装置の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

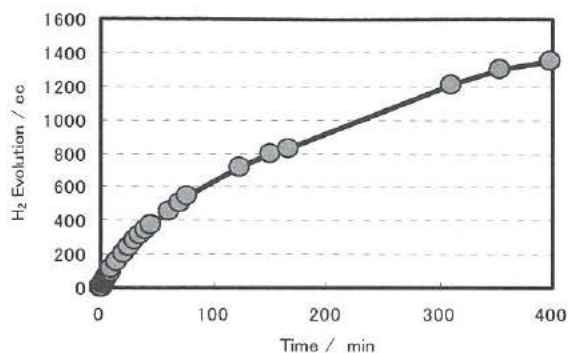
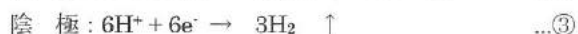


図2 水素発生量の時間変化

Fig.2 Amount of hydrogen generation as a function of time.

### <2. 2> 陽極酸化を用いた水素生成

アルミニウムの陽極酸化反応は以下の化学式で表される。



この反応により、陰極で水素ガスを発生させることができる。

#### <2. 2. 1> 陽極材料形状による特性変化

陽極として箔状と粉末状のアルミニウムを使用し、陽極酸化特性の相違点を検討した。Al 箔は厚さ 10 μm のものを用い、直径 φ35.7mm に切断した。Al 粉末は平均粒径 100 μm のもの 5g を用い、図3のように内部にカーボンファイバーを導電線として導入した。これを 140℃、300kgf/cm<sup>2</sup>、5min でホットプレスし、直径 φ35.7mm のペレットを形成した。

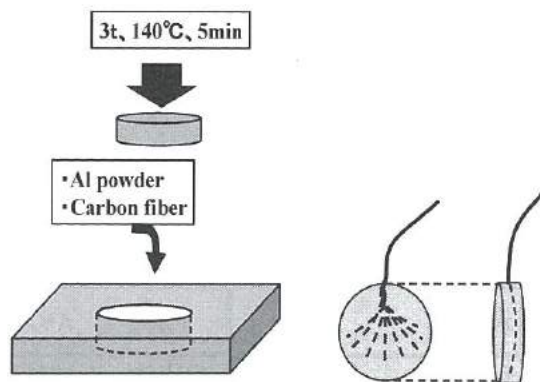


図3 Al 粉末電極の作製方法

Fig.3 Molding process of electrode from Al powder.

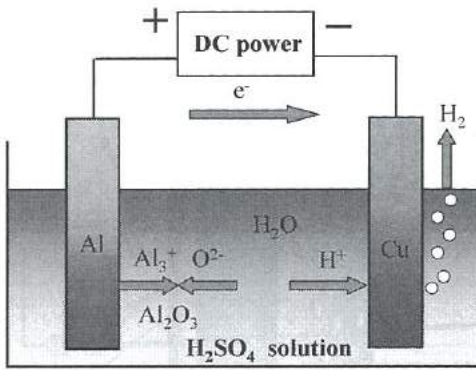


図4 陽極酸化反応の概略図

Fig.4 Schematic diagram of anodic oxidation reaction.

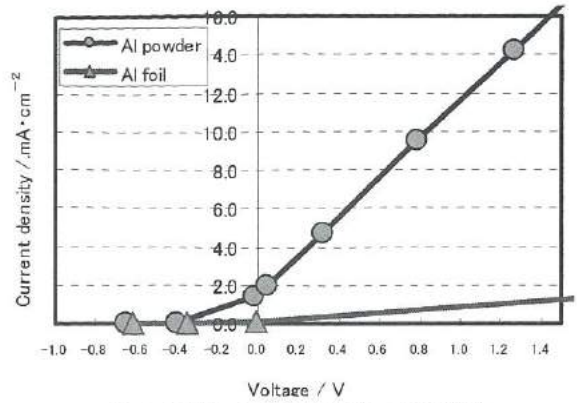


図6 低印加電圧時の電流－電圧特性

Fig.6 Current –Voltage characteristic at low applied voltage.

陰極は厚さ 100 μm の銅箔を直径 φ35.7mm に加工し用いた。

これらの電極を 20% 硫酸溶液に入れ、直流電源により電圧を印加し、流れる電流値を計測した。実験装置の概略図を図4に示す。実験結果を図5に示す。図より陽極に Al 箔より Al 粉末を用いた電極において、高い陽極酸化電流が得られた。これは反応表面積が増えたことによることが原因であると推測できる。また、このとき陰極の銅箔には気泡の発生が認められた。

また、図6に低印加電圧時の特性を示す。いずれも溶液中に浸漬した状態での開回路時の端子電圧は-0.6V 近辺を示し、電池を形成していることがわかる。また、端子を短絡した状態で、Al 粉末を用いた場合、約 2mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れており、微小ではあるが陽極酸化が自発的に進行することがわかった。

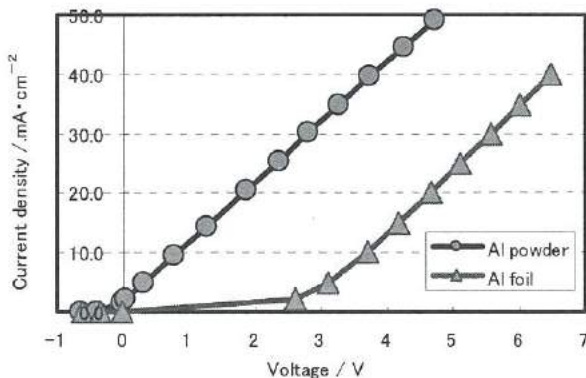


図5 陽極材料形状による電流－電圧特性

Fig.5 Current –Voltage characteristic by anode shape change.

### <2. 2. 2> 陰極材料による特性変化

陰極材料にガス透過性のあるカーボン電極を用いた場合の陽極酸化の特性変化を調べた。カーボン電極には、厚み 270 μm のカーボンガス拡散電極 LT1200W (E-TEK 製) を用いた。陽極は <2.2.1> で作成した Al 粉の成形体を用いた。図7に実験結果を示す。図より、電流特性は Cu に若干劣るが、十分陰極材料として用いられることがわかった。

### <2. 2. 3> 陽極材料へのIn添加による特性変化

合金化により酸化膜の影響を受けず、Al と水の連続的反応が可能<sup>2)</sup> といわれる In を陽極に混合した場合の特性変化について調べた。Al 粉末に In 粉末を 10,50 重量% 混合したものと In 粉末のみを用いたもので実験をおこなった。図8に実験結果を示す。図よりいずれの陽極材料でも違いは見られなかった。これは、Al と In が十分に合金化されていないことが原因であると推測された。

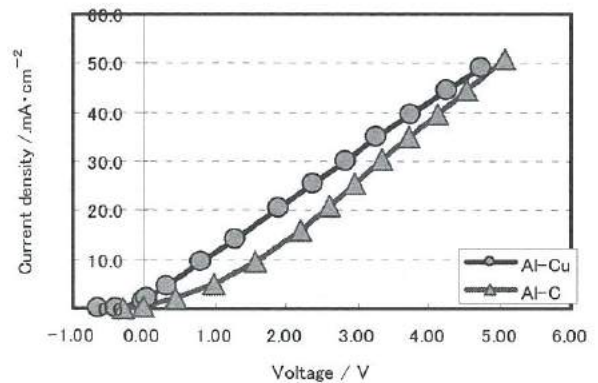


図7 陰極材料による電流－電圧特性

Fig.7 Current –Voltage characteristic by cathode material.



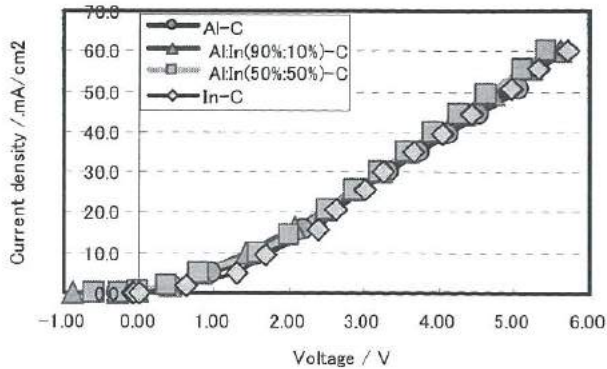


図 8 In 添加による電流-電圧特性

Fig.8 Current -Voltage characteristic by In addition.

### <2. 3> 固体高分子電解質を用いた純水中での水素生成

これまで、硫酸溶液で行った陽極酸化反応を、固体高分子電解質を用いて純水中にて行った。

この方法は、硫酸水溶液の代わりに固体高分子電解質を用い、プロトンのイオン伝導を行うものである。この手法では硫酸溶液を用いず純水のみを用いるため、操作性と安全性が格段に向上することが期待できる。

本手法の概念図を図 9 に示す。陽極である Al 電極は電子伝導性とイオン伝導性を持たせた複合電極とし、陰極との間をイオン導電性を持つ固体高分子電解質で接合してある。電子は外部回路を通して陰極へ至り水素を発生させるものである。

陽極の Al 電極に電子伝導性とイオン伝導性を持たせる Al 複合電極は、Al 粉末に Nafion 樹脂とアセチレンブラックを混合したものをを用いた。配合比は Al 粉末 5g に対して、5%Nafion 溶液を 150ml、アセチレンブラックを 0.8g とした。これらを混合した後乾燥させ、再度乳鉢で粉砕した後、図 10 に示すように、Nafion 膜とカーボンガス拡散電極を 140°C、300kgf/cm<sup>2</sup> で 5 分間ホットプレスにより加圧して一体化させ、Al 複合電極の MEA (膜・電極接合体) を作製した。試作した MEA の断面の SEM 写真を図 11 に示す。図より Al 複合電極と電解質膜、ガス拡散電極が良好に接合されていることがわかる。

#### <2. 3. 1> 温度による特性変化

試作した MEA を 300ml の純水中に入れ、陽極酸化を試みた。実験結果を図 1 2 に示す。図より水温が 15°C の場合はほとんど電流が流れなかったが、水温を 60,80°C にすることにより陽極酸化電流が流れるようになった。このことにより、本 MEA での陽極酸化は可能であることがわかった。

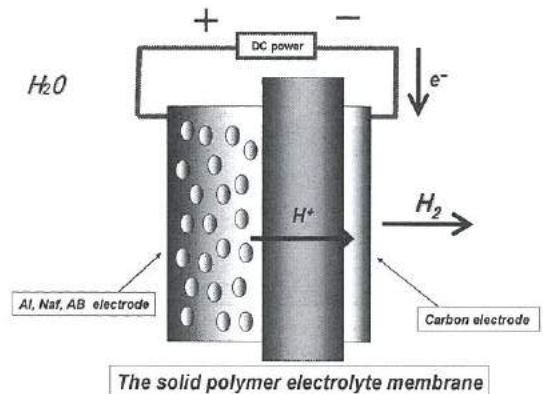


図 9 固体高分子電解質膜を用いた水素生成モデル

Fig.9 Reaction model by solid polymer electrolyte membrane.

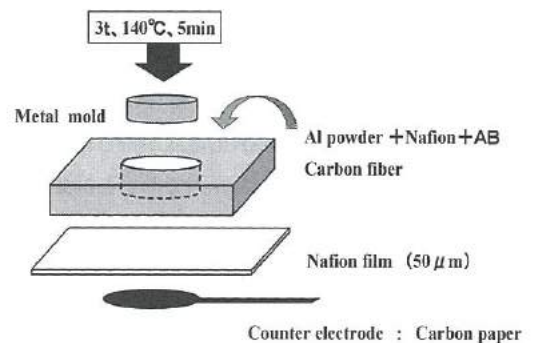


図 10 Al 複合電極を用いた MEA 作製方法

Fig.10 Molding process of MEA from Al composite electrode.

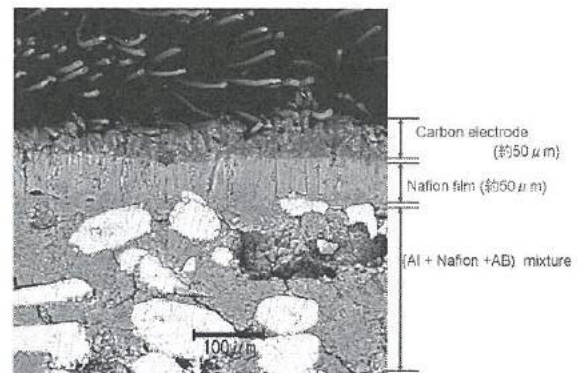


図 11 試作した MEA の断面写真

Fig.11 Cross section photograph of MEA

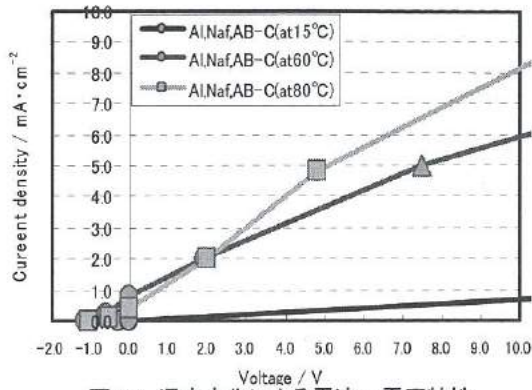


図 12 温度変化による電流-電圧特性

Fig.12 Current - Voltage characteristic by difference of temperature.

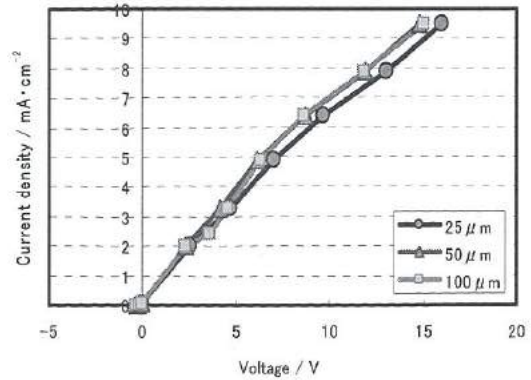


図 14 膜厚変化による電流-電圧特性

Fig.14 Current - Voltage characteristic by difference of film thickness.

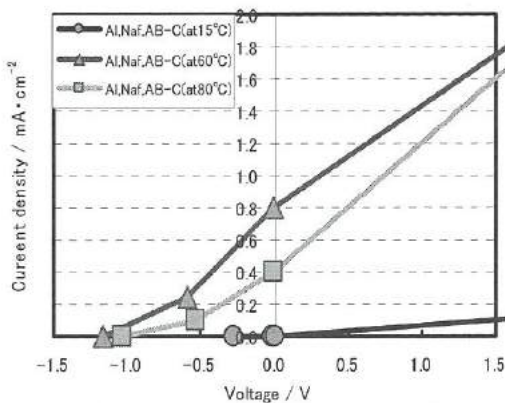


図 13 低印加電圧時の電流-電圧特性

Fig.13 Current - Voltage characteristic at low applied voltage.

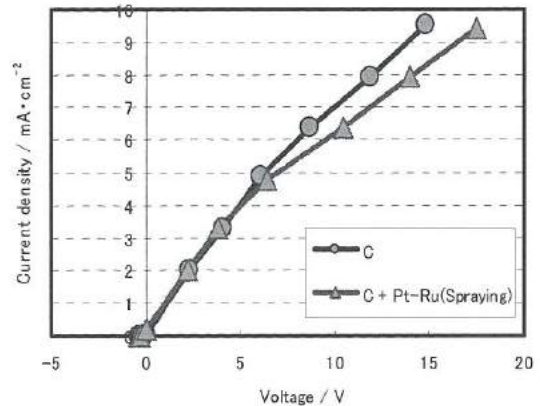


図 15 陰極への触媒付加による電流-電圧特性

Fig.15 Current - Voltage characteristic by catalyst addition to cathode.

また、図 13 に低印加電圧時の特性を示す。開回路時の電圧は 60°C の時がもっとも低い -1.1V を示し、80°C では -1.0V、15°C では -0.2V であった。また、端子を短絡した状態で、60°C のときに 0.8mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れており、硫酸溶液の場合と同様に微小ではあるが陽極酸化が自発的に進行することがわかった。

### <2. 3. 2> 膜厚による特性変化

MEA の固体電解質膜の膜厚を変えて、陽極酸化特性の変化があるか実験を行った。膜厚を 25,50,100 μm の 3 種類で行った。実験結果を図 14 に示す。図よりいずれの膜厚でも陽極酸化特性に差異は見られなかった。

### <2. 3. 3> 陰極への触媒付加による特性変化

水素イオンの還元を容易にすることが期待できる Pt 触媒を陰極に付加したときに、陽極酸化特性に違いがあるかどうか検討した。陰極のカーボン電極に Pt-Ru/C 触媒を 1.0mg/cm<sup>2</sup> の濃度となるようにスプレーにて吹き付け、触媒層を付与し MEA を作製した。図 15 に実験結果を示す。図より陰極への触媒の付与による陽極酸化特性の改善は見られなかった。

### <2. 3. 4> アルミ粒径による特性変化

Al 複合電極中の Al 粒径が陽極酸化特性におよぼす影響について実験した。



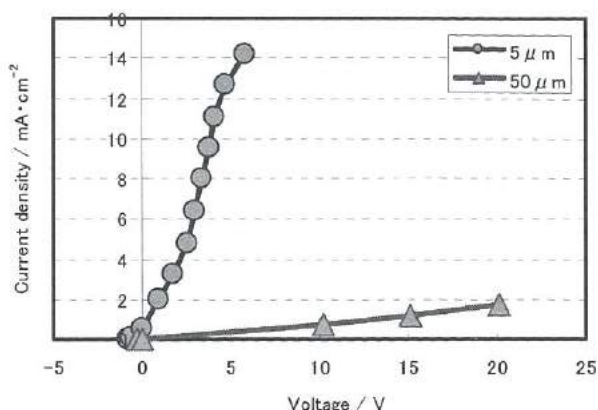


図 16 Al 粉末の粒径変化による電流－電圧特性  
Fig.16 Current –Voltage characteristic by difference of Al particle size.

実験では、これまで用いてきたアルミ粉末（平均粒径  $50\mu\text{m}$ ）と平均粒径  $5\mu\text{m}$ （ミナルコ㈱）の粉末を比較検討した。

実験結果を図 16 に示す。図より粒径が  $5\mu\text{m}$  の複合電極で著しい特性の改善が見られた。これは反応表面積の増加が寄与していると考えられる。

### <2.3.5> 小粒径アルミを用いたときの温度による特性変化

Al 複合電極中の Al 粒径を  $5\mu\text{m}$  にしたときの水温による特性変化について実験を行った。

実験結果を図 17 に示す。図より温度上昇につれて陽極酸化特性が極端に低下することがわかる。これは<2.3.1>の実験結果と異

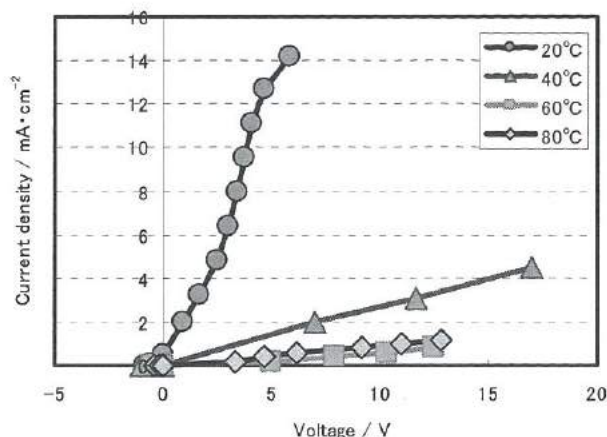


図 17 温度変化による電流－電圧特性 (Al 粒径  $5\mu\text{m}$ )  
Fig.17 Current – Voltage characteristic by difference of temperature. (particle size:  $5\mu\text{m}$ )

なる傾向を示している。

ただし、今回の実験中  $40^\circ\text{C}$  付近より、Al 複合電極より激しく発泡する現象が観察されており、これが陽極酸化特性に影響を与えたものと考えられる。

### 3. 結言

アルミニウムと固体高分子電解質を複合させ、純水中での電気化学反応により水素を発生させるシステムを検討し、以下の知見を得た。

1. 陽極の Al 電極に電子伝導性とイオン伝導性を持たせた複合電極を試作して MEA を形成し陽極酸化させたところ、硫酸水溶液中での実験と同様に、陽極酸化電流を流すことがわかった。
2. 固体高分子電解質を用いた場合、動作温度により大きく特性が変化することがわかった。
3. 電解質膜の膜厚や陰極への触媒添加の効果は少なかった。
4. 電極中の Al 粒径を  $5\mu\text{m}$  にした場合に、陽極酸化特性が著しく向上した。逆に、温度を上昇させると MEA の特性が低下することが確認された。また、温度上昇に伴い Al 複合電極より発泡現象が観察された。

今回の実験では、当初外部回路を用いて陽極酸化反応による水素生成を期待されたが、実験に用いた Al 複合電極中には、固体電解質や陰極材料であるカーボンが含まれており、当初より電極内部に微細な局部電池が形成された状態となり、外部回路を経由する反応に優先して、電極内での反応が自発的に進んでいることが推測された。内部で局部電池反応が起こっていると仮定すると、生成するガスは水素であると考えられる。

今回の実験では  $40^\circ\text{C}$  付近の低温において発泡現象が観察されていることから、今回試作した Al 複合電極は、MEA の形成を必要としない水素生成ペレットとなる可能性があり、水素生成方法としてさらに簡便な手法になると期待される。

今後、Al 複合電極の特性の詳細な調査が必要であると考えられる。

### 参考文献

- 1) 杉岡正敏 他 7 名、室工大紀要第 56 号(2006) 35～39
- 2) 日本特許(特開)：2002-161325
- 3) 松山政夫 他 3 名、富山大学水素同位体機能研究センター研究報告 12(1992) 49～58
- 4) 日本特許(特開)：2006-306700

# V. 三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究

## A Study on the Improvement of the Measuring Reliability with CMM(Coordinate Measuring Machine)

中橋 秀記, 吉田 勉, 森本 英樹, 杉森 博

*Hidenori Nakahashi, Tsutomu Yoshida, Hideki Morimoto, Hiroshi Sugimori*

### Abstract

As the causes of the measurement uncertainty of CMM, the geometric errors and probing errors of CMM, measurement environment, form errors and roughness of workpiece and measurement strategy exist. But, it is too difficult to estimate it, because they affect each other complicatedly. As the evaluating method of measurement uncertainty of CMM, the method of multiple measurement strategy are discussed for the standardization of (ISO 15530-2,-6). In this study, the method of multiple measurements strategy was applied to estimate the measurement uncertainties of geometric deviations about cylindrical gauge. It was found that the measurement uncertainties became more accurate because of correcting the probing errors.

### 1. 緒言

高精度の加工や組み付けを行う際、ワークの三次元的な寸法、形状を知ることは重要である。三次元的な形状を測定するものに三次元測定機(CMM: Coordinate Measuring Machine)がある。

三次元測定機はワーク表面の測定点を指示するプローブ系、プローブ移動用のガイドと測定点の座標値を示すガイド・スケール系、座標値を演算処理するコンピュータ系で成り立っている。三次元測定機による高精度の寸法、形状測定を行う際、必要とされる寸法公差に対して十分な精度を持つことが必要となる。

三次元測定機の測定誤差に影響を及ぼすものに、三次元測定機本体の X 軸方向、Y 軸方向、Z 軸方向の並進誤差、ヨーイング、ピッチング、ローリングの回転誤差があり、これらに各軸間の直角度誤差 3 種類を含めると計 21 種類の運動誤差がある。そのほかにもプローブ系、環境、測定物、測定戦略等による測定誤差がある。正確な測定のためには、これらの誤差を小さくすることによる高精度化と、測定の不確かさを評価し把握することが必要である。

全体の不確かさ算出の為にはそれぞれの要因についての評価、計算を行う必要があるが、実際の測定ではそれらが複雑に絡み合い厳密に算出することは容易ではない。ブロックゲージなどの一部限られた測定対象については、比較測定による方法として測定不確かさ算出方法が確立されているが、それ以外は確立されていない<sup>(1)</sup>。

現在、一般的に市販されている三次元測定機の JIS 規格上の指示精度は 0.5~5 $\mu$ m 程度である。測定物の寸法公差がこの指示精度を超えた 5~10 $\mu$ m 程度であれば、三次元測定機の測定値としては妥当な測定結果であろうと判断されている。しかし、測定不確かさは不明であるため、測定値の保証ができない、測定精度を

上げることができない、などの問題がある。

そこで、本研究では現在 ISO、(独)産業技術総合研究所で規格化に向けて検討されている、複数測定戦略による不確かさ評価方法を適用し、三次元測定機の測定不確かさ算出の妥当性について検討する<sup>(1)(2)</sup>。

### 2. 実験方法

三次元測定機固有の不確かさを明らかにするために、三次元測定機より高精度な円筒ゲージに複数測定戦略を適用し、不確かさ評価を行った。複数測定戦略とは、測定物の姿勢や測定点を変えて複数回測定を行い、その測定の不確かさを評価するものである。

図 1 に実験に使用した円筒ゲージを示す。円筒ゲージの姿勢を変え、複数回測定した結果から三次元測定機の不確かさを算出した。

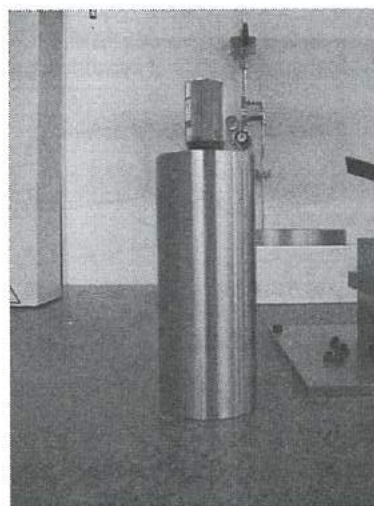


図 1 円筒ゲージ  
Fig.1 Cylindrical gauge



< 2. 1 > 測定条件

測定は富山県工業技術センター中央研究所 精密測定室内で行った。精密測定室内の温度は  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  となる様に温度調整されているが、確認のために測定の前後に測定物周辺の温度測定を行った。測定条件の詳細を以下に示す。

測定条件

- ・精密測定室仕様  
温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  湿度  $50 \pm 10\%$
- ・温度計 測温抵抗体(Pt100  $\Omega$ ) 測定精度  $\pm 0.3^\circ\text{C}$   
TR-81(T&D corporation)
- ・三次元測定機  
HYPER KN807(Mitutoyo)  $U3=2.0+2.0L/1000 \leq 3.0 \mu\text{m}$ 以下
- ・プローブ(タッチプローブ)  
TP200(レニショー)
- ・円筒ゲージ  
JIS1 級円筒スコヤ 直角度  $2+L/200 \mu\text{m}$ 以下

< 2. 2 > 円筒ゲージ測定方法

図2に円筒ゲージの測定箇所を示す。円筒ゲージの端面では平面Aの測定を行い、円1から円4の測定を行った。幾何偏差(平面度、真円度、円筒度、同軸度、直角度)は平面Aや円1から円4の測定結果をもとに算出されている。円筒ゲージの各幾何偏差算出のための測定要素、データムを表1に示す。図3に示すように円筒ゲージの姿勢を4通りに変え、測定を行った。その際、同じ条件で5回測定を行っている。ここでのXYZ座標は三次元測定機の機械座標系である。

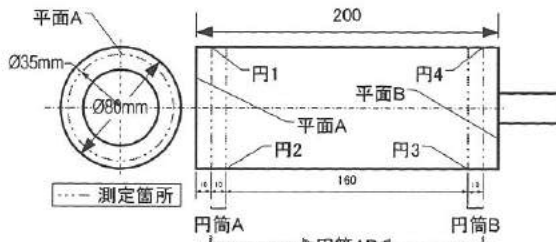


図2 円筒ゲージ測定箇所  
Fig.2 Measuring points of cylindrical gauge

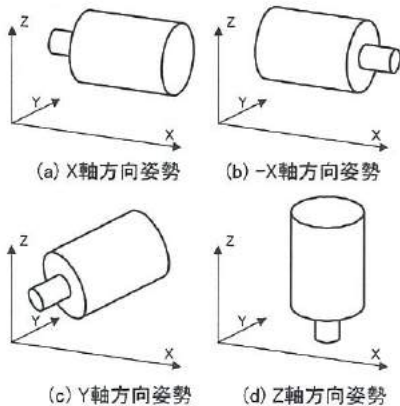


図3 円筒ゲージの測定姿勢  
Fig.3 Positions of cylindrical gauge on CMM

表1 円筒ゲージ測定要素  
Table.1 Measuring items of cylindrical gauge

| 項目  | 測定要素         | データム |
|-----|--------------|------|
| 平面度 | 平面A          |      |
| 真円度 | 円2、円3        |      |
| 円筒度 | 円筒A、円筒B、円筒AB |      |
| 同軸度 | 円筒A          | 円筒B  |
| 直角度 | 円筒A、円筒B、円筒AB | 平面A  |

図4に測定の際のプローブ姿勢とプローブの接触方向を示す。プローブの接触方向は、測定点の法線方向とした。円筒ゲージをX、-X、Y、Z軸方向姿勢とした時の平面Aの測定はプローブをそれぞれX、X、-Y、-Z軸方向に向け行った。図5に平面Aの測定方法を示す。測定No1スタート点から20度間隔で1周18点の測定を行う。次の測定開始点であるNo2スタート点はNo1スタート点から4度進んだ位置としており、以降同様に測定開始点を4度ずつずらして5回測定した。円測定も平面測定と同様の測定方法(測定間隔、測定開始点)として5回行った。なお、その際プローブは180度ごとに姿勢を変えて行った。

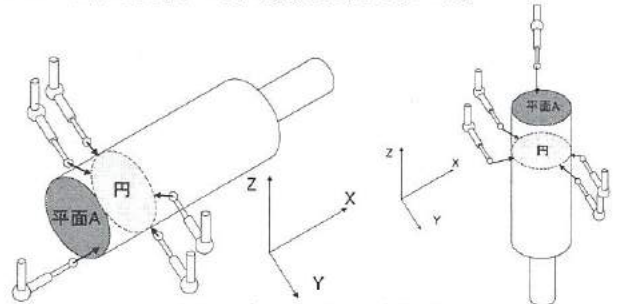


図4 プローブ姿勢と測定方向  
Fig.4 Positions of stylus and probing directions

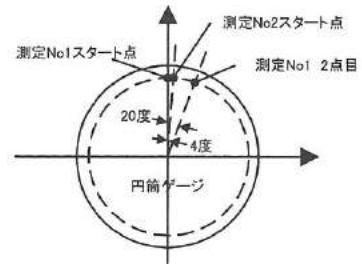


図5 平面測定方法  
Fig.5 Measuring method of flatness of the gauge

測定を容易に行うため、極力円筒ゲージの中心位置を変えずに姿勢を変えることができ、プローブの接触が容易なゲージクランプ用の治具を作成した。円筒ゲージクランプ用治具を図6に示す。円筒ゲージを高さ159mmの場所でクランプする。クランプを組み替えることで円筒ゲージをX軸方向、-X軸方向、Y軸方向、-Y軸方向、Z軸方向に容易に姿勢を変えてクランプすることができる。このような治具を用い、実験では、傾きが  $0.1\text{mm}/200\text{mm}$  以内となるよう調整し、円筒ゲージを固定した。また、測定を手動で行うと、測定点、測定スピード、測定方向で個人差が生じる。

このため、パートプログラムを作成し、自動測定を行うこととした。

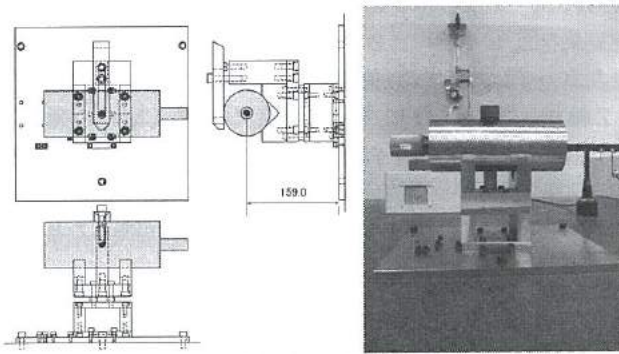


図6 円筒ゲージクランプ用治具  
Fig.6 Jig for fixing cylindrical gauge to CMM

### < 2. 3 > 不確かさの算出

幾何偏差測定におけるISO15530-2(あるワークピースを1回測定した場合の不確かさ)による不確かさ  $U_2$  は式(1)で与えられる<sup>(1)</sup>。

$$U_2 = k \times \sqrt{u_{rep}^2 + u_{geo}^2} \quad \dots(1)$$

$u_{rep}$  : 繰り返しの不確かさ  
 $u_{geo}$  : 幾何学形状の標準不確かさ  
 $k$  : 包括係数

幾何偏差測定におけるISO15530-6(マスターピース校正による不確かさ)による不確かさ  $U_6$  は式(2)で与えられる<sup>(1)</sup>。

$$U_6 = k \times \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{n_1} + \frac{u_{geo}^2}{n_2}} \quad \dots(2)$$

$n_1$  : 繰り返し回数  
 $n_2$  : 測定する姿勢の数

### < 2. 4 > 不確かさ妥当性の評価

不確かさの妥当性を評価するものとして  $E_n$  値を用いる<sup>(1)</sup>。  $E_n$  値の算出式を式(3)に示す。

$$E_n = \frac{y_{mes} - y_{corr}}{\sqrt{U_{mes}^2 + U_{corr}^2}} \quad \dots(3)$$

$y_{mes}$  : 測定値  
 $y_{corr}$  : 上位測定機による測定値  
 $U_{mes}$  : 測定不確かさ  
 $U_{corr}$  : 上位測定機の不確かさ

上位測定機には真円度測定機(ケラーホフ社リロント® 290RSU 回転精度 (R、Z)  $0.06 \mu m$  以下 コラム平行度  $0.2 \mu m/500mm$ )を用いた。この  $E_n$  値は測定不確かさに対する誤差の割合となる。即ち、 $|E_n| \leq 1$  の時、測定不確かさと上位測定機の測定値、及び

不確かさとの整合性がとれたことが言える。そこで、実験で得られた測定値と不確かさから  $E_n$  値を算出し、 $E_n$  値の分布から、不確かさの妥当性の評価を行うこととした。

## 3. 実験結果及び考察

### < 3. 1 > 円筒ゲージ測定結果

幾何偏差測定における不確かさ算出結果、及び真円度測定機による測定結果を表2に示す。ここで、幾何偏差測定の校正値は測定結果の平均とした。

表2 不確かさ算出結果  
Table.2. Calculated uncertainties by multiple measurements

|     | 対象   | データム | 三次元測定機による測定     |                   |                   | 真円度測定機による測定 ( $\mu m$ ) |
|-----|------|------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
|     |      |      | 校正値 ( $\mu m$ ) | $U_2$ ( $\mu m$ ) | $U_6$ ( $\mu m$ ) |                         |
| 平面度 | 平面A  |      | 0.760           | 0.730             | 0.362             | 0.480                   |
| 真円度 | 円2   |      | 3.775           | 2.630             | 1.298             | 0.570                   |
|     | 円3   |      | 4.070           | 3.303             | 1.636             | 0.540                   |
| 円筒度 | 円筒A  |      | 4.255           | 2.353             | 1.156             | 1.030                   |
|     | 円筒B  |      | 4.265           | 3.260             | 1.618             | 0.960                   |
|     | 円筒AB |      | 5.110           | 2.908             | 1.435             | 1.900                   |
| 同軸度 | 円筒A  | 円筒B  | 11.895          | 13.385            | 6.525             | 0.590                   |
|     | 円筒A  | 平面A  | 0.485           | 0.359             | 0.167             | 0.040                   |
| 直角度 | 円筒B  | 平面A  | 0.335           | 0.363             | 0.175             | 0.150                   |
|     | 円筒AB | 平面A  | 1.570           | 0.360             | 0.171             | 0.160                   |

図7、図8にそれぞれ平面Aの平面度、円2の真円度の測定回数、測定姿勢ごとの  $E_n$  値を示す。

また、表3に円筒ゲージの測定により算出した校正値と不確かさ  $U_6$  より  $E_n$  値を算出した結果を示す。

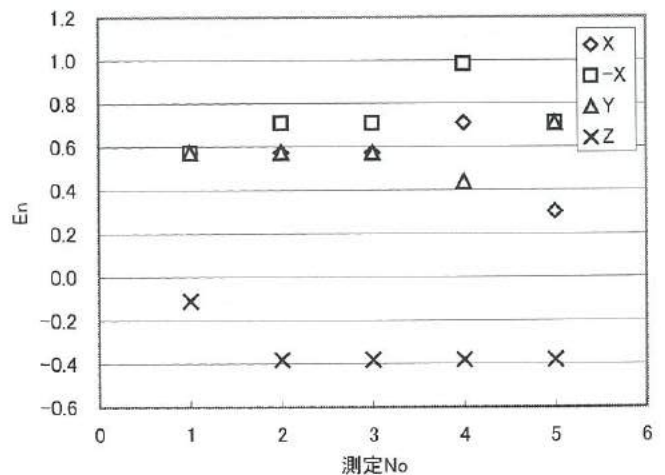


図7  $E_n$  算出結果(平面Aの平面度)  
Fig.7 Calculated  $E_n$  about flatness of surface A.



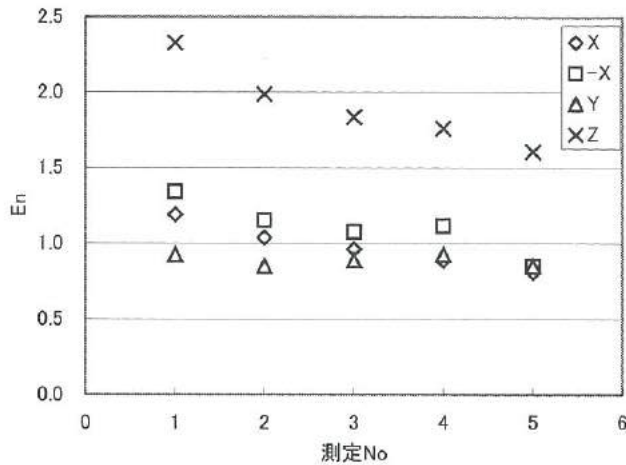


図8 En算出結果(円2の真円度)  
Fig.8. Calculated En about roundness of circle2.

表3 U6に対するEn算出結果  
Table.3. Results of calculated En about U6

|     | 対象   | データム | U6<br>に対するEn |
|-----|------|------|--------------|
| 平面度 | 平面A  |      | 0.76         |
| 真円度 | 円2   |      | 2.46         |
|     | 円3   |      | 2.15         |
| 円筒度 | 円筒A  |      | 2.70         |
|     | 円筒B  |      | 2.01         |
|     | 円筒AB |      | 2.19         |
| 同軸度 | 円筒A  | 円筒B  | 1.73         |
| 直角度 | 円筒A  | 平面A  | -2.17        |
|     | 円筒B  | 平面A  | -0.18        |
|     | 円筒AB | 平面A  | 0.94         |

### < 3. 2 > 円筒ゲージ測定結果についての考察

平面 A の平面度については  $U_2$ 、 $U_6$  に対する  $E_n$  値が全て  $|E_n| < 1$  となっている。よって平面度については正しい不確かさが算出されていると考えられる。しかし、真円度、円筒度、同軸度、直角度に関しては  $U_2$ 、 $U_6$  に対する  $E_n$  値が  $|E_n| > 1$  となる場合が多い。そのため、式(1)、式(2)により算出された不確かさの妥当性は低いと考えられる。

図9は、円筒ゲージをZ軸方向に平行に設置した場合の円2の測定点をプロットしたものである。図9より上と下の半円が左右にずれたような測定結果になっている。真円度測定機による真円度測定結果が  $0.5 \mu\text{m}$  程度であることから、このずれは測定誤差と考えられる。プローブの姿勢を切り替えたところで左右のズレが見られることから、プローブの角度位置決め誤差が円測定時の誤差となって現れていることが考えられる。このような傾向は特に円筒ゲージがZ軸方向姿勢時に大きく表れる。これより、垂直

方向のプローブ角度ズレよりも水平方向の角度ズレが大きいと考えられる。円筒ゲージをY軸方向に平行に設置した場合の円測定結果を図10に示す。Z軸方向に平行に設置した場合に見られた左右のズレが少なく、偏差が小さくなっている。測定値はX軸、Z軸方向で大きくなり、これは円筒ゲージをCMMのX軸に平行に設置した場合でも、同様な傾向が見られた。いずれの姿勢においても、プローブ方向に対して特定の位置に測定誤差が顕著に表れることから、プローブの検出性能に方向性があることが考えられる。

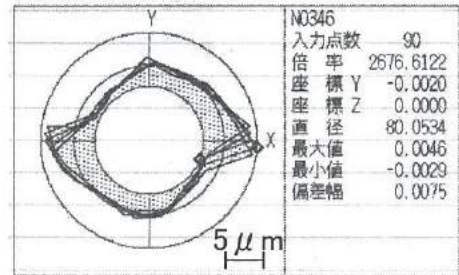


図9 Z軸方向姿勢時の円2測定結果  
Fig.9.Results of measuring circle2 (cylindrical gauge position is parallel to Z-axis of CMM).

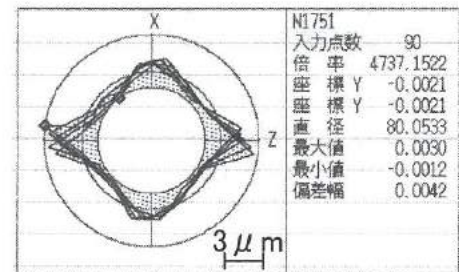


図10 Y軸方向姿勢時の円2測定結果  
Fig.10.Results of measuring circle2 (cylindrical gauge position is parallel to Y-axis of CMM).

これらの測定誤差はプローブの姿勢変更、測定方向等により偏りを生じるため、正確な不確かさ算出のためにはこの偏りに対する不確かさを考慮するか、または測定時にこの偏りをキャンセルする必要がある。そこで、プローブの姿勢変更による測定誤差やプローブの測定方向による測定誤差などを考慮に入れて、測定の不確かさを算出することとした。

### < 3. 3 > プローブ姿勢変更時の測定誤差 $U_{m1}$

プローブの姿勢を変更後基準点を測定し、その測定結果によりプローブ姿勢変更による測定誤差  $U_{m1}$  を算出する。基準点は三次元測定機のマスターボールの中心位置とする。

図11に、プローブ姿勢変更による誤差の評価実験方法を示す。それぞれの姿勢において、異なる4つの姿勢に変更した後、姿勢を戻し、マスターボールを測定する。測定は、それぞれ5回ずつ行い、その平均を求め1回の測定結果とした。測定結果の最大偏差をプローブ姿勢変更時の誤差  $U_{m1}$  とする。

表4に、測定結果及び算出した誤差  $U_{m1}$  を示す。

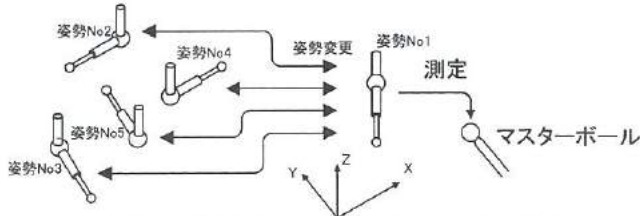


図11 プローブ姿勢変更による誤差の評価実験方法  
Fig.11. Experimental method of evaluating errors caused by changing stylus position.

表4 プローブ姿勢変更による誤差

Table.4. Measuring error of master-ball caused by changing stylus position.

| 測定前<br>姿勢No | 測定値 (mm) |        |        |        |        |
|-------------|----------|--------|--------|--------|--------|
|             | 測定姿勢No   |        |        |        |        |
|             | 1        | 2      | 3      | 4      | 5      |
| 1           |          | 0.0108 | 0.0094 | 0.0068 | 0.0087 |
| 2           | 0.0188   |        | 0.0097 | 0.0069 | 0.0088 |
| 3           | 0.0170   | 0.0109 |        | 0.0067 | 0.0085 |
| 4           | 0.0172   | 0.0108 | 0.0093 |        | 0.0085 |
| 5           | 0.0172   | 0.0107 | 0.0094 | 0.0065 |        |
| MAX         | 0.0172   | 0.0109 | 0.0097 | 0.0069 | 0.0088 |
| MIN         | 0.0168   | 0.0107 | 0.0093 | 0.0065 | 0.0085 |
| MAX-MIN     | 0.0005   | 0.0002 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0002 |

|                                   |
|-----------------------------------|
| プローブ姿勢変更による誤差U <sub>m1</sub> (mm) |
| 0.0005                            |

< 3. 4 > プローブの測定方向による測定誤差 U<sub>m2</sub>

三次元測定機により基準球を測定し、その測定結果からプローブの測定方向による測定誤差を算出する。基準球には、三次元測定機のマスターボールを用いた。

図12に、プローブ姿勢がZ方向における、プローブの測定方向による誤差の評価実験方法を示す。三次元測定機のXZ面に平行な経線に沿い、赤道下8度の位置から、4度の等間隔で45点マスターボールを測定する。この測定を緯度22.5度ずつ変え、0~157.5度まで8回行った。さらに、同様の手順でX方向、-Y方向にプローブ姿勢を変えて、それぞれ2回ずつ測定を行った。測定点からマスターボール中心位置までの距離の偏差を各測定ごとに算出し、その平均値からマスターボールの偏差を除いたものをプローブ測定方向による誤差 U<sub>m2</sub> とする。

表5に、各測定で算出した偏差及び誤差 U<sub>m2</sub> 算出結果を示す。

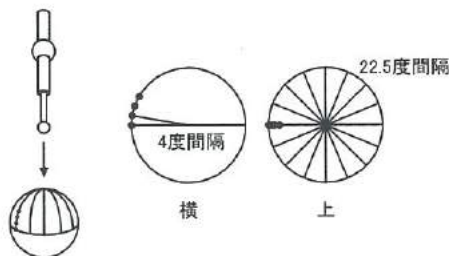


図12 プローブの測定方向による誤差の評価実験方法

Fig.12. Experimental method of evaluating errors caused by different probing directions

表5 プローブ測定方向による誤差

Table.5. Results of calculated errors caused by different probing directions

| 測定<br>角度 | プローブ姿勢ごとの測定値 (mm) |        |        |        |        |        |
|----------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | Z軸方向              |        | -X軸方向  |        | -Y軸方向  |        |
|          | 1回目               | 2回目    | 1回目    | 2回目    | 1回目    | 2回目    |
| 0.0      | 0.0029            | 0.0041 | 0.0043 | 0.0027 | 0.0054 | 0.0032 |
| 22.5     | 0.0032            | 0.0055 | 0.0069 | 0.0035 | 0.0059 | 0.0049 |
| 45.0     | 0.0024            | 0.0039 | 0.0051 | 0.0035 | 0.0052 | 0.0039 |
| 67.5     | 0.0031            | 0.0030 | 0.0058 | 0.0045 | 0.0050 | 0.0048 |
| 90.0     | 0.0080            | 0.0034 | 0.0061 | 0.0036 | 0.0050 | 0.0052 |
| 112.5    | 0.0076            | 0.0043 | 0.0103 | 0.0030 | 0.0048 | 0.0077 |
| 135.0    | 0.0041            | 0.0161 | 0.0064 | 0.0029 | 0.0055 | 0.0091 |
| 157.5    | 0.0150            | 0.0088 | 0.0084 | 0.0042 | 0.0067 | 0.0085 |

|            |   |                                   |
|------------|---|-----------------------------------|
| 偏差の平均 (mm) | - | マスターボールの偏差 (mm)                   |
| 0.0056     |   | 0.0009                            |
| =          |   | プローブ測定方向による誤差U <sub>m2</sub> (mm) |
|            |   | 0.0047                            |

< 3. 5 > チップ径のばらつきによる測定誤差 U<sub>m3</sub>

チップ径のばらつきによる誤差 U<sub>m3</sub> は、マスターボールによるチップ測定により算出されるチップ径のばらつきの大きさとする。測定結果より、U<sub>m3</sub>=1.2 μmであった。

< 3. 6 > 誤差 U<sub>m1</sub>、U<sub>m2</sub>、U<sub>m3</sub> を含めた不確かさ算出

平面度測定では、プローブ姿勢の変更、プローブ測定方向の変化が測定中全くない。一方、その他の幾何偏差測定では、プローブ姿勢の変更、プローブ測定方向の変化が生じている。

そこで、平面度を除く全ての幾何偏差について、プローブ姿勢の変更、プローブの測定方向、チップ径のばらつきによるそれぞれの誤差 U<sub>m1</sub>、U<sub>m2</sub>、U<sub>m3</sub> を、式(1)、式(2)で算出される不確かさに加えて求めた U<sub>2</sub>、U<sub>6</sub> を表6に示す。

表6 測定不確かさ算出結果 2

Table.6. Results of recalculated uncertainties

|     | 対象   | データム | 三次元測定機による測定 |                        |                        | 真円度<br>測定機<br>による測定<br>(μm) |
|-----|------|------|-------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
|     |      |      | 校正値<br>(μm) | U <sub>2</sub><br>(μm) | U <sub>6</sub><br>(μm) |                             |
| 平面度 | 平面A  |      | 0.760       | 0.730                  | 0.362                  | 0.480                       |
| 真円度 | 円2   |      | 3.775       | 9.030                  | 7.698                  | 0.570                       |
|     | 円3   |      | 4.070       | 9.703                  | 8.036                  | 0.540                       |
| 円筒度 | 円筒A  |      | 4.255       | 8.753                  | 7.556                  | 1.030                       |
|     | 円筒B  |      | 4.265       | 9.660                  | 8.018                  | 0.960                       |
|     | 円筒AB |      | 5.110       | 9.308                  | 7.835                  | 1.900                       |
| 同軸度 | 円筒A  | 円筒B  | 11.895      | 19.785                 | 12.925                 | 0.590                       |
| 直角度 | 円筒A  | 平面A  | 0.465       | 6.759                  | 6.567                  | 0.040                       |
|     | 円筒B  | 平面A  | 0.335       | 6.763                  | 6.575                  | 0.150                       |
|     | 円筒AB | 平面A  | 1.570       | 6.760                  | 6.571                  | 0.160                       |

円2の真円度測定について、不確かさ U<sub>2</sub> の妥当性をあらわす E<sub>n</sub> 値を算出した結果を図13に示す。また、不確かさ U<sub>6</sub> の妥当性をあらわす E<sub>n</sub> 値を算出した結果を表7に示す。全ての測定値において |E<sub>n</sub>| < 1 となった。



(1) NMIJ/AIST : ISO15530-2,-6 アセスメント測定 Final Report,(2006)

(2) 和合 健、米倉 勇雄、鄭 鋼 : ISO15530-2,-6(アセスメント測定)による CMM 測定の不確かさ算出,(2006)

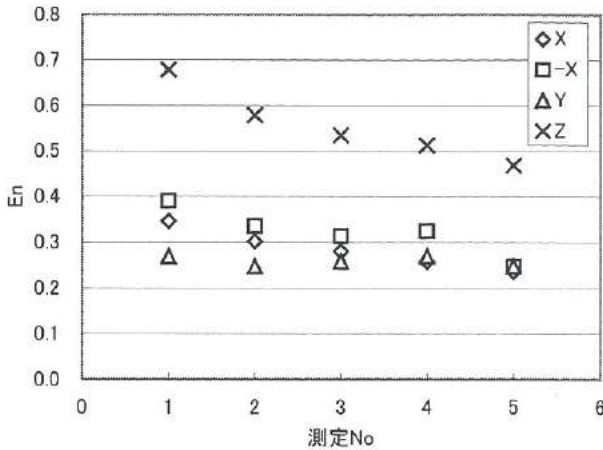


図 13 En 算出結果 2(円 2 の真円度)  
Fig.13. Recalculated En of roundness on circle2

表 7 U6 に対する En 算出結果 2  
Table.7. Results of recalculated En about U6

|     | 対象   | データム | U6 に対するEn |
|-----|------|------|-----------|
| 平面度 | 平面A  |      | 0.76      |
| 真円度 | 円2   |      | 0.42      |
|     | 円3   |      | 0.44      |
| 円筒度 | 円筒A  |      | 0.43      |
|     | 円筒B  |      | 0.41      |
|     | 円筒AB |      | 0.41      |
| 同軸度 | 円筒A  | 円筒B  | 0.87      |
| 直角度 | 円筒A  | 平面A  | 0.06      |
|     | 円筒B  | 平面A  | 0.03      |
|     | 円筒AB | 平面A  | 0.21      |

### < 3. 7 > 実験のまとめ

誤差  $U_{m1}$ 、 $U_{m2}$ 、 $U_{m3}$  を考慮することにより、真円度、円筒度、同軸度、直角度の測定不確かさ  $U_2$ 、 $U_6$  が、真円度測定機による測定結果との整合性がとれた。これより、式(1)、式(2)で算出される複数測定戦略による不確かさに、プローブ誤差等を不確かさに加味することが有効であると考えられた。

### 4. 結 言

本研究では、三次元座標測定機における測定信頼性向上を目的として、円筒ゲージに対して三次元測定機の複数測定戦略による不確かさ評価方法を適用し、検討したところ、以下の結果を得た。

- ①複数測定戦略による不確かさ算出は、幾何偏差測定の場合、妥当性は低かった。
- ②誤差  $U_{m1}$ 、 $U_{m2}$ 、 $U_{m3}$  を考慮すると、幾何偏差測定の不確かさが全て適正になることを確認した。

# VI. ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究(2)

## Preparation of Nanoporous Film and Application to Sensor (2)

石橋 孝裕、岩坪 聡、坂井 雄一

*Ishibashi Takahiro, IWATSUBO Satoshi, Sakai Yuuichi*

### Abstract

Recently, a demand of high sensitivity of sensor to monitor the air pollution has been raised. Higher sensitivity, selectivity and reliability and the lower power consumption of the sensor have been required in the market. For the sensitivity, large reactive surface and sensitive grains of oxide semiconductor such as  $\text{SnO}_2$ . Nanoporous structure has very large surface. The structure may drastically improve the sensitivity. However, a low cost process to control the structure has not been developed yet. So  $\text{SnO}_2$  precursor solution was prepared from  $\text{SnCl}_4$ . So mixture between the solution and additional solution (polyethylene glycol (PEG), styrene, h-hepta decane) to porous structure were used. The structure and the sensing properties of the films were investigated. For  $\text{SnO}_2$  precursor, PEG is suitable to form the porous structure. We developed the technique to manufacture the sensor with nanoporous structure.

### 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  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、可燃性気体である  $\text{CH}_4$  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  $\text{SnO}_2$  等の薄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  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  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  $10\ \text{nm}$  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> $\text{SnO}_2$ 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  $\text{SnO}_2$  薄膜を使用した。 $\text{SnO}_2$  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り結晶化可能な湿式のゾル-ゲル法を用いて  $\text{SnO}_2$  薄膜を作製することにした。以下に  $\text{SnO}_2$  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> $\text{SnO}_2$ 前駆体溶液の調整方法

図 1 に  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液の作製フローチャートを示す。出発材料には  $\text{SnCl}_4$  を用いた。 $\text{SnCl}_4$  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、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、 $1.0\ \text{mol/l}$  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  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液とし、さらにヘキサン:IPA=1:3 の希釈液で希釈したものをを用いた。



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  $\text{SnCl}_4$  を使用したことである。通常のゾル-ゲル法では  $\text{Sn}$  のアルコキシドである  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  を出発材料として用いるが、 $\text{SnCl}_4$  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。

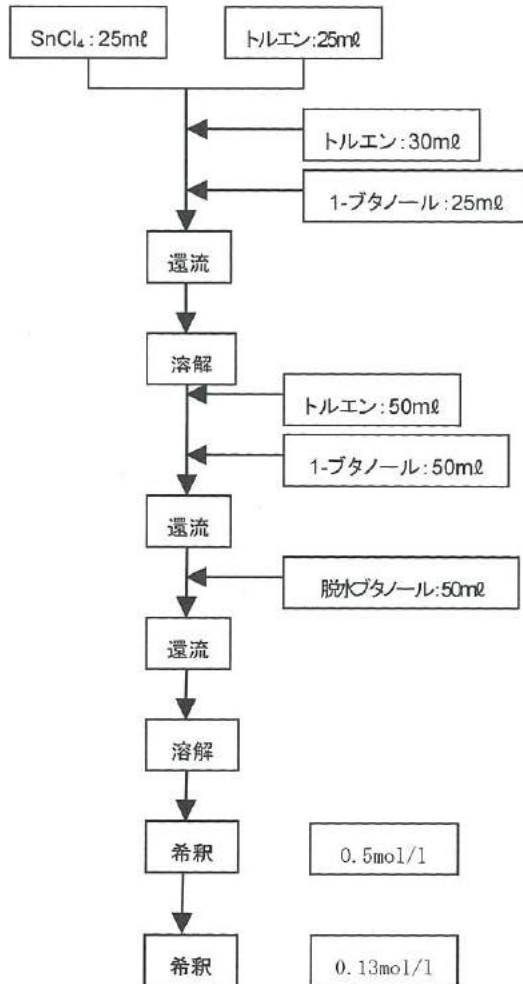


図 1  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液の作製フローチャート

Fig.1 Flow chart of preparation of  $\text{SnO}_2$  precursor solution.

表 1  $\text{SnO}_2$  前駆体材料の価格の比較

Table 1 Comparison of prices of  $\text{SnO}_2$  materials.

| $\text{SnO}_2$ の出発材料                 | 価格 (10g あたり) |
|--------------------------------------|--------------|
| $\text{SnCl}_4$                      | ¥2,500       |
| $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | ¥42,000      |

### <2.1.2> $\text{SnO}_2$ 前駆体溶液の特徴

本研究の  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$  クラスターを形成させ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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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。このため、加水分解が不足した状態のため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。

### <2.2> $\text{SnO}_2$ ゾル-ゲル膜の作製方法と評価方法

本研究では、Si ウエハーを基材としたガスセンサー素子基板に  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液を塗布した後（前年度の結果よりコート回数は最もガス感度が出た 2 層とした。）スピコートした。作製した  $\text{SnO}_2$  ゾル-ゲル膜の作製条件を表 2 に示す。熱分析は溶液を  $120^\circ\text{C}$  で乾燥させた試料を用いて評価した。膜構造は、走査型顕微鏡 (SEM) を用いた。

表 2  $\text{SnO}_2$  ゾル-ゲル膜の作製条件

Table 2 Preparation conditions of  $\text{SnO}_2$  sol-gel films.

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| 基板                      | Si ウエハー<br>ガスセンサー素子基板        |
| $\text{SnO}_2$ 前駆体溶液の濃度 | 0.13 mol/l                   |
| 薄膜作成方法                  | スピコート法<br>1000 rpm · 1 min   |
| 乾燥温度 · 時間               | $200^\circ\text{C}$ · 1 hour |
| 焼成温度 · 時間               | $600^\circ\text{C}$ · 1 hour |

### <2.3> ガスセンサー素子の作製

酸化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  $200\sim 400^\circ\text{C}$  に設定し、ガスセンシングを行う。本研究のガスセンサー素子においては、ヒータ用の Pt 電極を膜の下に設けた。

図 2 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  $400\text{ nm}$  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  $1\ \mu\text{m}$  堆積させた。その上に Au 薄膜をスパッタ法により  $600\ \text{nm}$  堆積させて、フォトリソグラフィにより電極間距離が  $0.25\ \text{mm}$  の楕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  $3\text{mm}\times 3\text{mm}$  サイズにダイシングして、ガスセンサー素子基板とした。

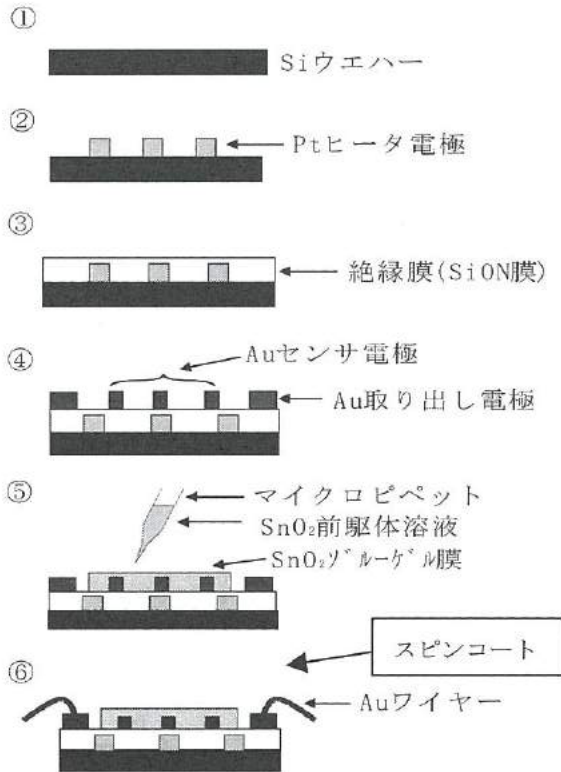


図2 ガスセンサー素子の作製方法

Fig. 2 Preparation process of gas sensor tip.

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  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液を約  $0.5\ \mu\text{l}$  垂らした。 $\text{SnO}_2$  前駆体溶液は<2.2>で示すように  $200^\circ\text{C}$  で1時間乾燥後、 $600^\circ\text{C}$  の焼成炉内で1時間焼成して  $\text{SnO}_2$  ガスセンサー膜を作製した。ガスセンサー素子は、図3に示すように4つの電極ピンを有するステムに Au ワイヤ ( $\phi 25\ \mu\text{m}$ ) でボンディングして宙吊りにしてある。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。

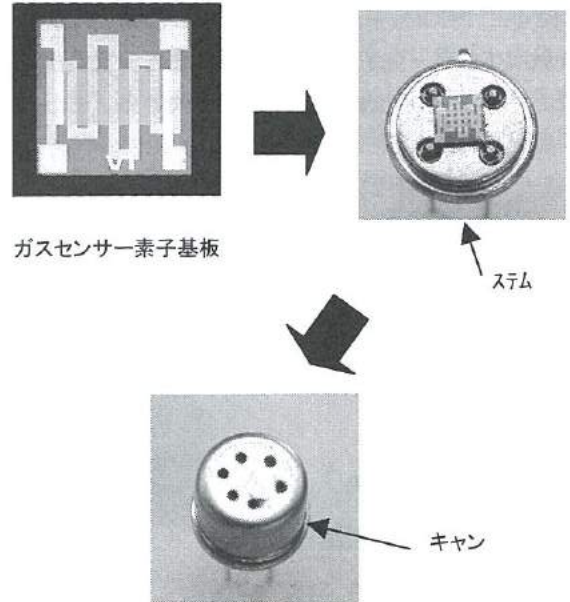


図3 本研究で作製したガスセンサー素子  
Fig. 3 Gas sensor prepared in this study.

#### <2.4> ガスセンサー素子の評価方法

表3にガスセンサー素子の測定条件を示す。一般的に、ガスセンサー感度を評価する指標として、式(1)で定義されるガス感度を用いる。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る。そのため、 $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$  が小さくなるほどセンサー感度が高くなることを示している。

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

$R_{\text{gas}}$  : ガス中のセンサー抵抗値、

$R_{\text{air}}$  : 空気中のセンサー抵抗値

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) | $400^\circ\text{C}$ (7.7V) |
| 測定ガス            | CO                         |

#### <2.5> ナノポーラス膜の作製と評価

##### <2.5.1> ナノポーラス薄膜の構造

今回、 $\text{SnO}_2$  ゼル・ゲル膜のナノポーラス構造の作製は、ポリエチレングリコール(PEG)などの低沸点の溶液を  $\text{SnO}_2$  前駆体溶液に混入させて膜を焼結させる方法で実現する。



図4に PEG(分子量：600)を混入した場合の膜の模式図を示す。PEG が一分子ずつ分散していると仮定すれば、この添加によって、膜には約 3nm の細孔ができる。また、熱的特性が異なる添加剤を使用することでゲル化の過程制御による構造変化も期待できる。

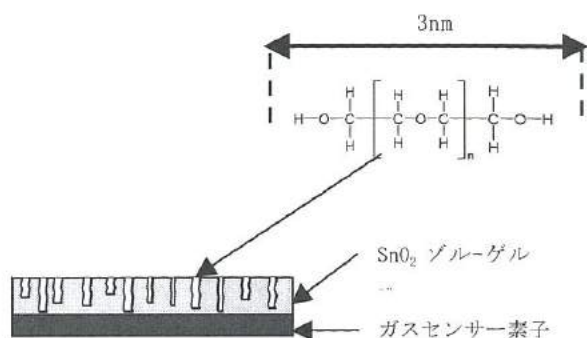


図4 SnO<sub>2</sub>膜の模式図

#### 〈2.5.2〉ナノポーラス膜の作製

ナノポーラス膜を作製するために、まず OH 基を含む有機物、ベンゼン環を含む有機物、さらに、それらの重合度により大きさの異なる添加剤を加えた場合の膜の構造変化を調べる。そのため以下の溶液を添加液として SnO<sub>2</sub> 前駆体溶液に 1 mol% 加えた溶液を作製した。膜は基板に塗布した後、乾燥・焼成した。表4と5に本研究で使用した添加剤の物性値と構造式を示す。PEG は OH 基を持ち、n-ヘプタデカン は OH 基を持たない構造である。またスチレンモノマーはベンゼン環を持っている構造である。

表4 添加液の物性値

Table 4 Physical constants of additional solutions.

|          | 分子量    | 沸点  | ポーラス径<br>(nm・理論値) |
|----------|--------|-----|-------------------|
| PEG200   | 200    | 200 | 2.11              |
| PEG600   | 600    | 260 | 6.87              |
| n-ヘプタデカン | 240.47 | 303 | 2.86              |
| スチレンモノマー | 104.15 | 145 | 1.12              |

表5 添加液の構造式

Table 5 Structural formula of additional solutions.

|          |  |
|----------|--|
| PEG      | $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ |
| n-ヘプタデカン | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$     |
| スチレンモノマー | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$    |

### 3. 実験結果

#### 〈3.1〉SnO<sub>2</sub>膜の熱分析

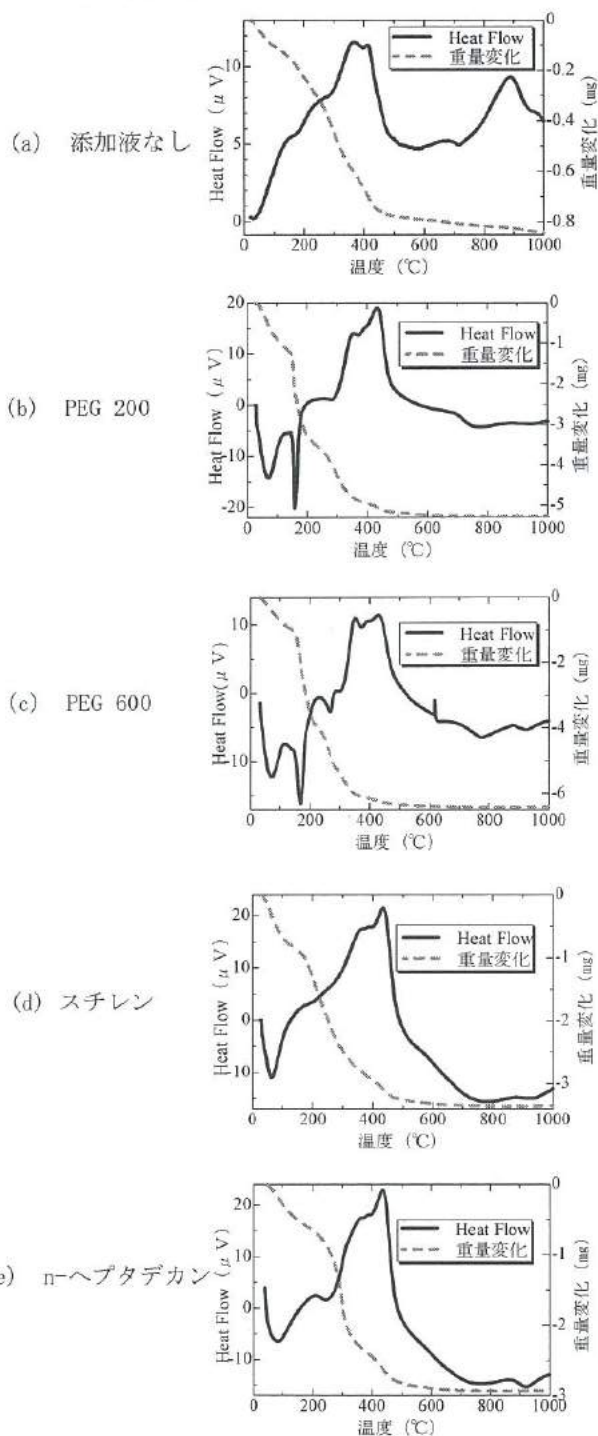


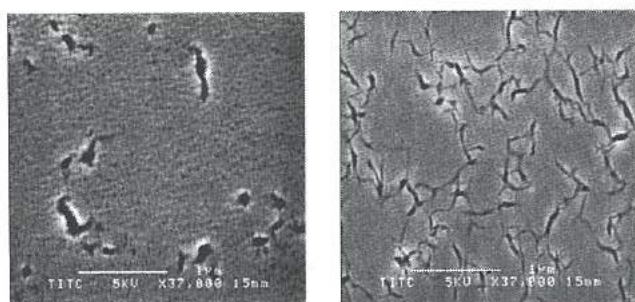
図5 各種前駆体溶液の熱分析(TG/DTA)結果

Fig. 5 Results of thermal analysis (Thermogravimetry; TG / Differential Thermal Analysis; DTA) for various precursor solutions.

図5に、各添加液を混合した溶液で作製した膜の熱分析結果を示す。(a)の添加剤なしの場合と比較して、(b)と(c)のPEG200とPEG600の場合、150℃~200℃の温度範囲で吸熱反応ピークがあり、また激しい重量変化が起きていることが分かった。これは、PEGがOH基を持つため加水分解反応が生じた水が取り込まれた水和物によるものであると考えられる。また、すべての添加剤の沸点付近で重量変化の勾配が(a)に比べて急になっていることから、添加液の沸点付近の気化に伴う膨張による状態変化の影響で、膜の表面積が増加するためと考えられる。この温度領域においては、前駆体のゲル化も始まっており、粘土もかなり異なっていると考えられる。そのため、気化する温度で大幅な膜の構造変化が期待できる。

### <3. 2>膜表面のSEM像

図6に前駆体溶液を基板に垂らした後、スピコートして過剰な液をとばした場合と、そのままの状態では焼成した場合の膜表面のSEM像を示す。スピコートしない場合は膜表面に幅が約30nmのクラックが生じていた。このように過剰な溶液による厚い膜の場合、全体としての収縮が大きくなるために、膜に多くクラックが発生したと考えることができる。この手法もある意味、ポーラス化の一つの手段と考えることができる。



(a) スピコートあり (b) スピコートなし

図6 スピコートによる膜表面SEM像

Fig. 6 SEM images of SnO<sub>2</sub> films by spin coated process.

図7に、各添加液を加えた場合の膜表面のSEM像を示す。OH基を持っているPEG200とPEG600には微細なクラックが生じたが、そうでないものにはクラックは入らなかった。これは、PEGのOH基がゾル-ゲル前駆体と加水分解反応を起こしたのが原因と考えられる。また、PEG200とスチレンモノマーは孔の形が歪で、PEG600とn-ヘプタデカン

形の孔が形成されていた。この形態変化は、約100~300℃の温度で前駆体がゾル状態からゲル状態、さらに焼結し固体へと構造が変化する過程を経るが、沸点の低い添加液は粘度の低いゲル状態の時に気化するのに対し、沸点の高い添加液はかなり固化が進んだ段階で気化することが原因である。

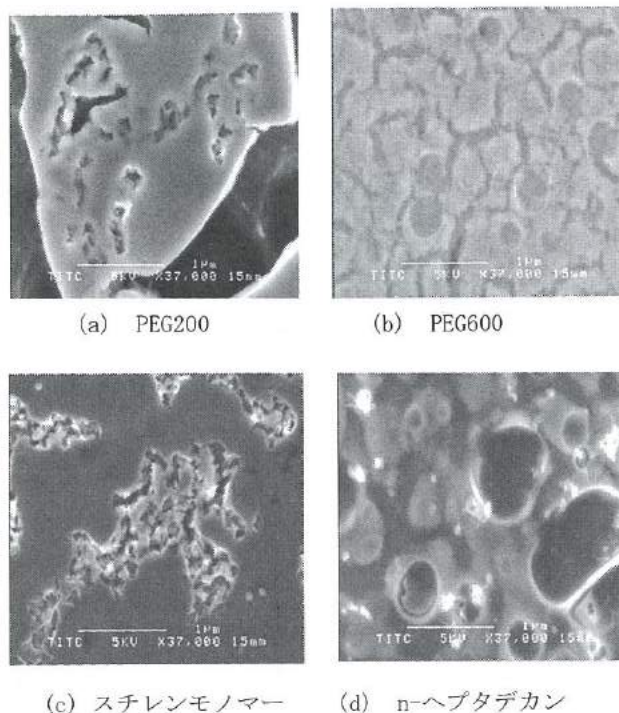


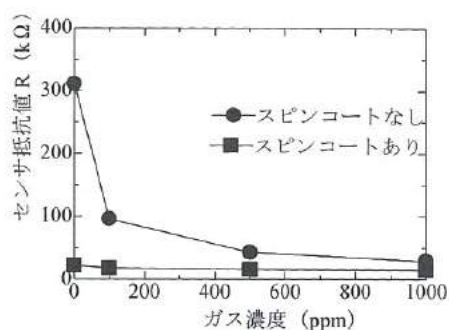
図7 添加剤を混合した前駆体溶液を用いた膜表面のSEM像  
Fig. 7 SEM images of SnO<sub>2</sub> films prepared by precursors with various additional solutions.

### <3. 3>ガスセンサー素子の電気的特性

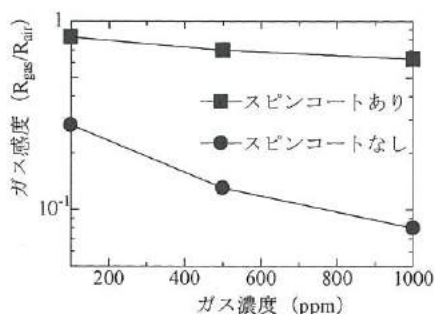
センサー素子は表2の膜作製プロセスを2回して作製した。このときのセンサーの膜厚は約100nmで、測定温度は400℃である。

図8に、スピコートした場合としない場合の素子の電気的特性を示す。(a)は抵抗、(b)はガス感度を示している。スピコートした膜は30kのほぼ一定の値を示したが、スピコートした膜は、0ppmで300kと大きな抵抗値を示した。そのスピコートした膜の抵抗値は、ポーラス構造のベースに適した比較的低い値であった。その抵抗値はガス濃度が100ppm以下の範囲で、その増加とともに、急激な抵抗の減少がみられた。この傾向は、ガス濃度が100ppm以下で、膜とガスとの酸化還元反応が飽和することを示唆している。一方、ガス感度は、0ppmの抵抗値を基準とするため、徐々に減少した。





(a) 抵抗



(b) ガス感度

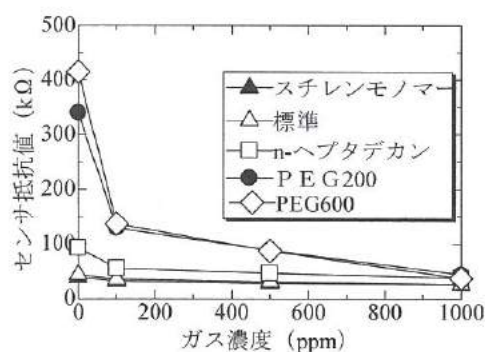
図8 センサー素子の電気的特性

Fig. 8 Electrical properties of sensor prepared by spin-coated process.

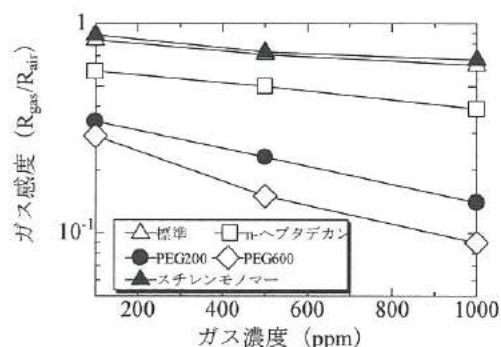
### < 3. 4 > ナノポーラス化による電気的特性の変化

図9に添加液を加えたときのセンサー素子の電気的特性を示す。前と同様に(a)は抵抗、(b)はガス感度を示している。この場合も、100 ppm以下のガス濃度で、急激に抵抗が上昇することが分かる。PEG600で420 k、PEG200で330 k、n-ヘプタデカンで、120 k、スチレンで、添加しないものとはほぼ同じ30 kの値を示していた。どの膜も、ガス濃度が100 ppm以下の範囲で、その増加とともに、抵抗値が急激に減少する傾向があった。添加剤としてPEGを使用した方が高い抵抗値を示すことが分かった。この値は、スピコートせずクラックを発生させた膜の抵抗値よりも大きな値である。この原因は微細なクラックの数によるものと考えられる。一方、ガス濃度の増加とともに、ガス感度は徐々に減少した。

以上の結果から、膜厚が薄い100 nmと薄く、数十 nmの微細なクラックを利用した場合、効率的に膜のセンサーとして機能するのは、ガス濃度が100 ppm以下の場合であると考えられる。今後、微細なクラックなどのポアな部分に触媒となるナノ粒子を埋め込み、さらなる感度上昇とガス選択性を高めて行く予定である。



(a) 抵抗



(b) ガス感度

図9 ナノポーラス化による電気的特性の変化

Fig. 9 Electrical properties of sensor prepared by precursors with various additional solutions.

## 4. 結言

ナノポーラス構造薄膜の母材となる SnO<sub>2</sub> 薄膜作製とその膜をセンサー素子として使用したときのガス感度特性を評価し、以下の知見を得た。

- (1) ポーラス構造に適した比較的抵抗の低い酸化物の膜が SnCl<sub>4</sub> を原料とするゾル-ゲル法を用いて作製することができた。
- (2) 添加液の沸点がポーラスの大きさや形状に影響を与えていた。
- (3) OH基を持つ添加液を使用すると数十 nmの微細なクラックが発生し、ガス感度が上昇することが分かった。

## 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中村先生とセンサー素子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。

# Ⅶ. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究

## The applied research of the nano structure object using the anodic oxide film

清水 裕也 石黒 智明 氷見 清和 柿内 茂樹 藤城 敏史  
SHIMIZU Yuuya ISHIKURO Tomoaki HIMI Kiyokazu KAKIUCHI Shigeki 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. A cylindrical structure which has a nano meter size hole at the center grows perpendicularly from the aluminum surface. Since wear resistance and hardness of this film is generally 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. is examined. Moreover, by adjusting anodizing conditions or forcing a nano dot array mold on the aluminum surface, the pore of the anodic oxide film can be uniformly distributed. By means of these techniques, a high activity photocatalyst, a high capacity magnetic memory, etc. is expected.

In the previous report, the production method of the upright nano structure was shown. According to this method, an aluminum plate is re-anodized, after the anodized aluminum is immersed in the acidic solution containing chromic acid. Then, anodized aluminum is dipped in sulfuric acidic solution in order to enlarge a pore diameter and this specimen is embedded into an epoxy resin. The nano structure object is acquired by dissolving the anodic film in alkaline solution.

In this report, we show the technique of producing a nano structure object more simply and of not using chromic acid which has a bad influence on environment. Moreover, the experimental result about the water repellence characteristic and the structural color of a nano structure is shown.

### 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伸びた構造をとっている<sup>1)</sup>。図1に陽極酸化皮膜の構造モデルを示す。一般には、陽極酸化皮膜は、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、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。また、陽極酸化条件を調整して作製したり、規則的なナノサイズの突起を有する型を高純度アルミニウムに押しつけた後に陽極酸化することで、孔が高規則に分布した皮膜が得られている。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<sup>2)</sup>、高密度な垂直磁気記録媒体<sup>3)</sup>などへの応用が期待されている。

本研究においては、陽極酸化皮膜を型として用いることで、簡便なナノ構造体の作製について検討を進めており、既報<sup>4)</sup>に示したように、陽極酸化皮膜の孔内へエポキシ樹脂を注入し皮膜を除

去することで直立した樹脂製ナノ柱状構造体の作製に成功した。しかし、環境負荷の大きいクロム酸を用いること、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などの問題を抱えている。そこで、これら問題点を解決したナノ構造体作製プロセスの開発、および、作製したナノ構造体による高い撥水性を有した材料(高防汚性材料)や樹脂表面への干渉色付与による高意匠性材料などへの応用研究を行った。

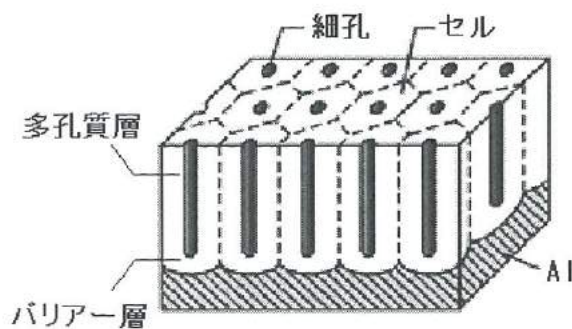


図1 陽極酸化皮膜の構造モデル  
Fig.1 Structure model of anodic oxide film.



## 2. ナノ構造体作製プロセスの改善

### < 2. 1 > 皮膜溶解・再陽極酸化工程の省略

既報<sup>4)</sup>の直立ナノ構造体作製プロセスを図2に示す。

既報では、直立したナノ構造体作製のための陽極酸化皮膜は、生成した陽極酸化皮膜を一旦溶解し、再陽極酸化処理することで作製された。これにより、図2の2のような細い皮膜表面孔が図2の4のように調整され、転写された構造体の柱底部径を太くすることが可能となる。しかし、皮膜の溶解にクロム酸を用いることから環境負荷が大きく、環境負荷低減のために皮膜溶解→再陽極酸化工程の省略可能性について検討を行った。

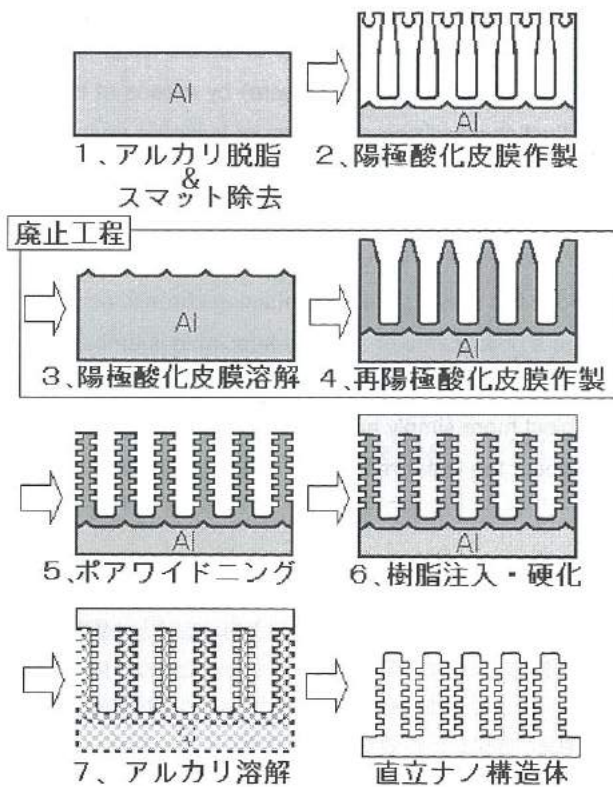


図2 ナノ構造体の作製プロセス

Fig.2 The production process of nano structure object.

図3は、A1050材を5°C4%リン酸水溶液中195V・60minの陽極酸化（以下、標準陽極酸化条件と示す。）した後、皮膜溶解→再陽極酸化工程を省略、40°C1N硫酸水溶液中240minのポアワイドニング処理皮膜を型として作製したナノ構造体であるが、既報と同様に直立したナノ構造体を得られている。一方、高純度Alを用いてナノ構造体を作製した場合、ポアワイドニング処理によっても得られるナノ構造体表面には突起が生成せず直立した構造体は得られなかった。これらのことはすなわち、ナノ構造体の直立へは、構造体の根元の細い太いよりも、構造体を構成する柱側面の突起の有無の方が効果が大きいことを示している。そして、

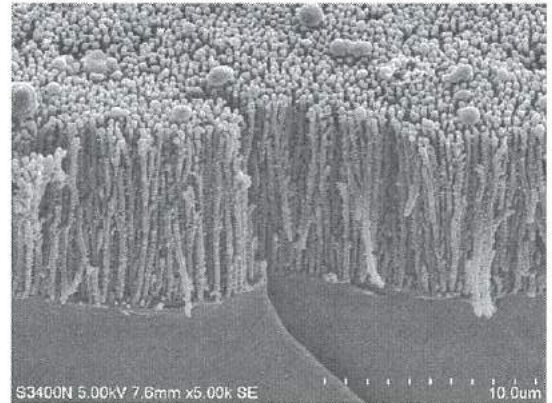


図3 皮膜溶解・再陽極酸化工程を省いたナノ構造体

Fig.3 The nano structure object which excluded the anodic oxide film dissolution and re-anodization process.

て、皮膜溶解→再陽極酸化工程は省略可能であり、環境負荷の大きいクロム酸を用いなくてもよいこと、また、工程削減による作製時間短縮が可能となった。

### < 2. 2 > 樹脂注入・硬化時間の短縮

既報のナノ構造体の作製では、陽極酸化皮膜細孔形態の転写性を配慮し流動性の高いエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）を使用することで直立したナノ構造体の作製に成功した。しかし、この場合、樹脂注入減圧脱気（樹脂の細孔内流入を阻害する空気除去）に約10分、樹脂完全硬化（室温）に約8時間と長時間かかった。そこでこれら工程にかかる時間の短縮を図るために熱可塑性樹脂を用いたナノ構造体の作製を試みた。

#### < 2. 2. 1 > 熱可塑性樹脂でのナノ構造体の作製工程

熱可塑性樹脂の代表的な成形方法として射出成形が挙げられる。この方法では、型内に陽極酸化処理Al材を固定し、その表面に樹脂を均一に射出するための金型や射出成形機が必要なことなどから大がかりである。そこで、熱板上に陽極酸化Al材とナノ構造体材となる熱可塑性樹脂シートを重ねて置き、プレスする方法（ホットプレス法）について検討を進めた。図4にホットプレスによるナノ構造体作製のイメージを示すが、工程も簡便である上に設備も手軽である。

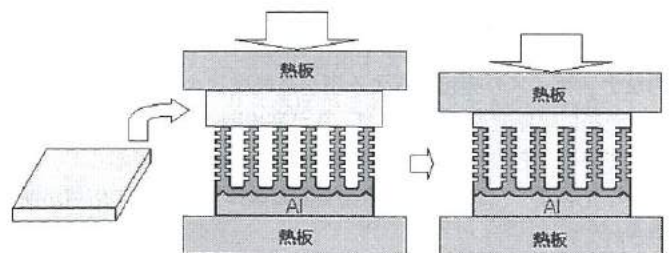


図4 ホットプレスによるナノ構造体作製

Fig.4 The nano structure object manufacture by the hot-press.



< 2. 2. 2 > 転写可能温度の確認

用いた樹脂シートの材質は、A-PET、PS、PMMA、PC、PP、PA の 6 種であり、前者の 4 つは非晶性樹脂で、残りの樹脂は結晶性樹脂である。これら樹脂のガラス転移点 (T<sub>g</sub>) および融点 (T<sub>m</sub>) の DSC による測定結果を表 1 にまとめる。

表 1 使用樹脂のガラス転移点・融点  
Table 1 Thermal properties of used plastics.

| 樹脂    | ガラス転移点 (°C) | 融点 (°C) |
|-------|-------------|---------|
| A-PET | 66.5        | -       |
| PS    | 84.1        | -       |
| PMMA  | 96.6        | -       |
| PC    | 147.3       | -       |
| PP    | (-10)       | 150.0   |
| PA    | (50)        | 204.1   |

ホットプレスの温度条件としては、ナノインプリントに関する文献<sup>5)</sup>を参考に、各樹脂のガラス転移点 T<sub>g</sub>+30°C を最低ホットプレス温度とした。そして、ホットプレス・冷却・皮膜溶解後の樹脂の転写状態を SEM により確認しながら、皮膜全面が転写されない場合は熱板温度を 10°C 上げ、全面的転写が可能となる温度 (転写可能温度) を調べた。なお、ホットプレスは、10min の予備加熱 (無加圧) 後、圧力: 0.5MPa・加圧保持時間: 1min で行った。型の陽極酸化皮膜には、加圧によっても皮膜破損が起こりにくいように、ポアワイドニング処理時間を 2 時間としたものを用いた。

各樹脂の転写可能温度で作製した構造体の SEM 写真を図 5 に示す。

表 1 と図 5 より、全面転写は、非結晶性樹脂の場合は T<sub>g</sub>+50 ~ 80°C から、結晶性樹脂の場合は T<sub>m</sub> 付近であることがわかった。

< 2. 2. 3 > 熱可塑性樹脂での直立ナノ構造体

より温度を高くした場合、図 6 に示すようにナノ構造体にライン状の構造物が見られる場合もあった。

これは、温度が高くなるほど、皮膜と素地 Al の熱膨張差により皮膜にかかる熱応力が大きくなること、さらに、流動性の小さい樹脂では変形抵抗が大きいこと、プレス時に皮膜に大きな力がかかってしまうことにより、皮膜にクラックが発生し、そこへ樹脂が流れ込み生成したものと考えられる。

すなわち、直立したナノ構造体の作製では、<2.2.2> の場合より、ポアワイドニング処理時間の長い陽極酸化皮膜 (細孔、細孔内の窪みを拡張したもので、孔壁は薄い) を用いることになるため、いっそう亀裂が入り易い皮膜であるものと予想される。

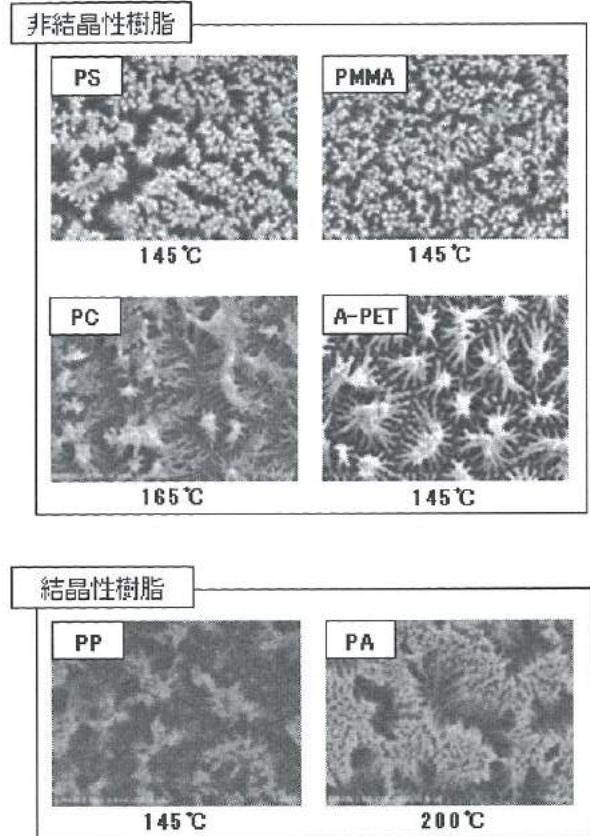


図 5 転写可能温度でのナノ構造体の SEM 写真  
Fig.5 The SEM photographs of the nano structure object in the temperature which can be transferred.

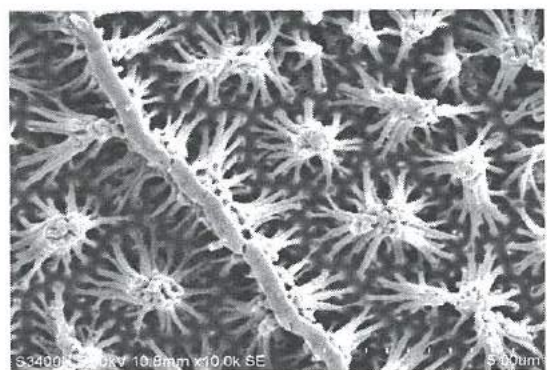


図 6 皮膜の亀裂に樹脂が流れた様子  
Fig.6 Signs that resin flowed at the crack of a anodic oxide film.

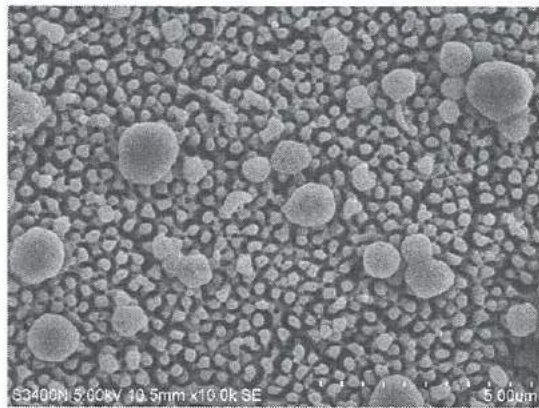
よって、直立ナノ構造体の作製用熱可塑性樹脂には、極力 T<sub>g</sub> が低い、低温でも良好な流動性が得られる樹脂を選定する必要がある。そこで、150°C 以下で良好な転写が見られ、かつ、T<sub>g</sub> が比較的低いポリスチレン樹脂を使用し直立したナノ構造体の作製



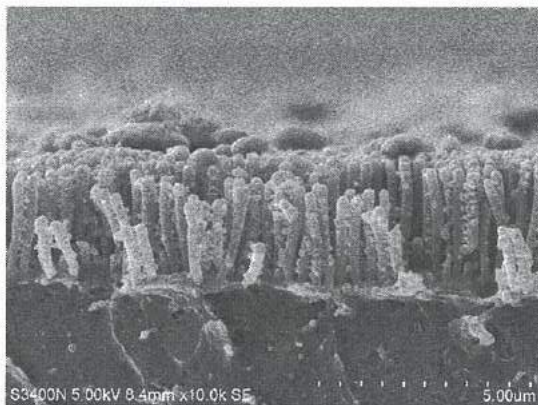
を試みた。

直立したナノ構造体を作製するため、ポアワイドニング処理時間が4時間の皮膜とポリスチレン樹脂シートを重ねてホットプレスし、皮膜溶解して得られたナノ構造体の直立状態をSEMにより確認した(図7)。

図7のように、得られたナノ構造体は直立しており、また、ポアワイドニングにより生じた孔底部の素地溶解部にまで樹脂が入っており、良好な転写性を示した。また、ナノ構造体には、皮膜のクラックに起因する壁は確認されない。



a) 表面



b) 側面

図7 ナノ構造体のSEM写真

Fig.7 SEM photographs of the nano structure object.

### 3. ナノ構造体の応用

直立したナノ構造体の柱構造に着目して高撥水材料、光の干渉性を利用した高意匠性材料への応用可能性について検討した。

#### < 3. 1 > 撥水性

直立したナノ構造体の柱の形状を利用すれば、水との接触が点接触に近くなるため高い撥水性が得られる可能性がある。

#### < 3. 1. 1 > ナノ構造体への撥水性の付与および評価

標準条件で陽極酸化し、ポアワイドニング処理を4時間行った

皮膜を型としてエポキシ製ナノ構造体(PA60)を作製した。引き続き、作製ナノ構造体を、100℃のフッ素化合物(1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチトリメトキシシラン)の蒸気雰囲気中にさらした。その後、水接触角を測定して撥水性を評価した。また、ガラス、鏡面研磨したエポキシ樹脂も同様の撥水処理を行い、水接触角を測定し比較した。

水接触角は、図8に示すように、ガラス、鏡面研磨エポキシ樹脂と直立ナノ構造体の測定結果を比較すると、後者の値が約130°とかなり高い値を示し、ナノ構造体の柱の効果により高撥水性材料が得られることが確認された。

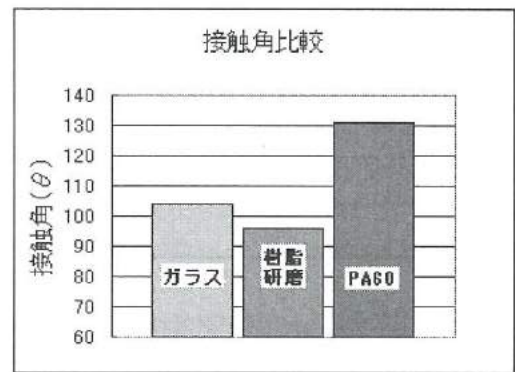


図8 材料の違いによる水接触角の比較

Fig.8 Comparison of the water contact angle by the difference in material.

#### < 3. 1. 2 > ナノ構造体の撥水性能の改善

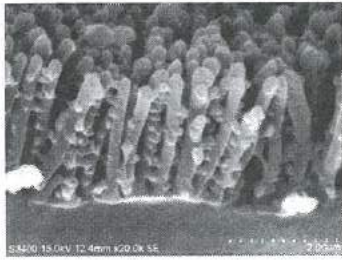
ナノ構造体の撥水性を改善するため、ナノ構造体柱の先端を尖らせ、水との接触面積を減らすことを試みた。

ナノ構造体柱の先端を鋭角にするための型となる陽極酸化皮膜の作製は、標準条件で陽極酸化後、4時間ポアワイドニング処理を行った上で、さらに、同条件で5min、および、10minの陽極酸化処理を行った。2回目の陽極酸化処理によりポアワイドニング処理された陽極酸化皮膜孔底から細孔が生成するため、構造体先端に鋭角な突起が生成することになる。

図9の作製した直立ナノ構造体の断面SEM写真より、2回目の陽極酸化処理を施した皮膜を用いたナノ構造体の先端には、突起の生成が確認できる。

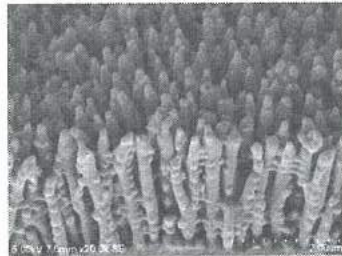
3種類のナノ構造体を撥水処理し、水接触角を測定・比較した。

その結果、図10のようにナノ構造体の柱先端に突起を生成させ水との接触面積を減らしたものが高い撥水性を示し、ナノ構造体の先端の調整で撥水性能が改善できることが確認された。また、2回目の陽極酸化時間が、5min、10minと異なる構造体では、先端の突起形状がほぼ同等であり(長さのみが異なる)、撥水性もほぼ同等を示すことが確認され、撥水性能が突起物の長さよりも形状に左右されることが分かった。



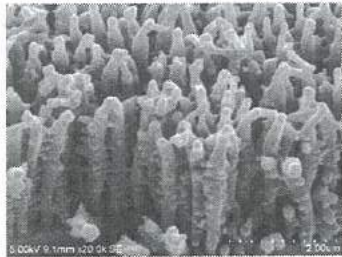
a) PA60

皮膜作製条件  
陽極酸化時間：60min  
↓  
エッチング：4h



b) PA60+PA5

皮膜作製条件  
陽極酸化時間：60min  
↓  
エッチング：4h  
↓  
陽極酸化時間：5min



c) PA60+PA10

陽極酸化条件 (5°C4%リン酸水溶液、陽極酸化電圧 195V)

図9 陽極酸化条件とナノ構造体の SEM 写真  
Fig.9 The anodic oxide conditions and SEM photographs of a pillar of a nano structure object.

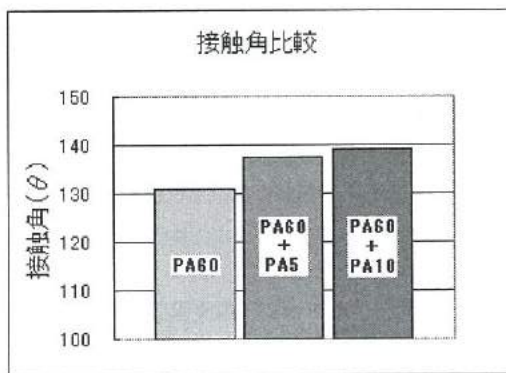


図10 ナノ構造体の撥水性の改善

Fig.10 The water-repellent improvement of a nano structure object.

### <3. 2>構造色

代表的な構造色の例として、モルフォ蝶の羽があげられ、その鱗粉の表面構造は図11のようにになっている。すなわち、棚板が約  $0.2\mu\text{m}$  間隔で両側へ多数枚張り出した構造体（鱗粉上に直立しておらず、少し傾いている）があり、これが  $1\mu\text{m}$  間隔で並んでいる。そして、少し傾いている不規則な棚板の間隔や高さのズレと規則的に並んだ羽の筋により光の干渉が起こり、特異的な構造色を生み出している。

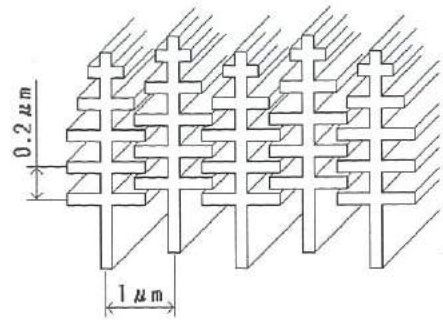


図11 モルフォ蝶鱗粉構造

Fig.11 Structure of the Morpho butterfly scale.

### <3. 2. 1>ナノ構造体の構造色

直立したナノ構造体の柱形状を利用した構造色について検討した。図7に示すナノ構造体においても見る角度によって光が分光され色が変化することは確認された（構造色の発現が確認された）。さらに構造をモルフォ蝶の鱗粉に近づけ、ナノ構造体が層構造になるように陽極酸化時に図12に示すように電圧を変化させた。

この結果、図13のようなナノ構造体が作製でき、図12の条件では、一層ではあるが層構造化が可能であることがわかった。図13では、SEM写真とともに図12の電流電圧変化から求めた

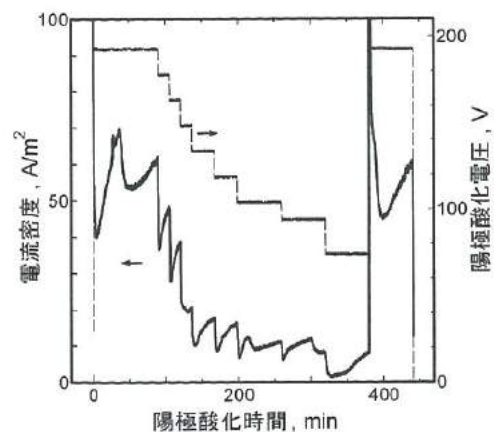


図12 陽極酸化時の電圧・電流の変化

Fig.12 Change of the voltage and current at the time of anode oxidization.



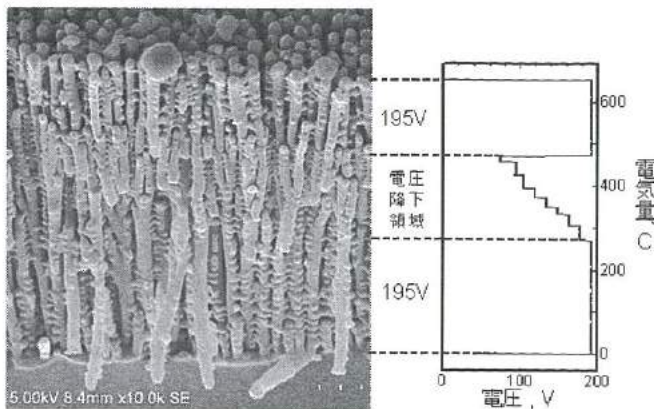


図13 陽極酸化時に電圧を変化させた陽極酸化皮膜  
 Fig.13 The anodic oxide film which changed voltage during anodization.

電流量（電流の時間積分値）の電圧による変化の図も併記した。SEM写真と比較すると、電圧が構造体密度と電流量が膜厚と非常によくマッチしていることがわかる。しかしながら、見る角度によって若干色が変わる程度で、モルフォ蝶のようなはっきりとした構造色を得ることが出来なかった。

また、図12の条件を繰り返して、図13のようなナノ構造体の層を1層から3層に増やし構造色の確認を行ったが、結果は変わらなかった。

#### 4. 結言

本研究では、昨年までの研究で得られた陽極酸化皮膜を型として用いたナノ構造体の作製プロセスの改善、ナノ構造体の応用について検討した。その結果得られた知見を以下にまとめる。

##### ナノ構造体作製プロセスの改善

###### ①皮膜溶解・再陽極酸化工程の省略

アルミニウム（A1050材）のリン酸陽極酸化皮膜のポアウイドニング処理のみで、直立したナノ構造体が得られるため、構造体柱底部径を太くするための工程（皮膜溶解・再陽極酸化）は不要なことがわかった。このため、環境負荷の大きいクロム酸は不要で、かつ、作製時間の短縮が可能となった。

###### ②樹脂注入・硬化時間の短縮

熱可塑性樹脂のポリスチレン樹脂シートと陽極酸化皮膜を重ね、145℃・10minの予備加熱（無加圧）→同温度で0.5MPa・1minのホットプレス→冷却により樹脂固化体を得られる。そして、アルカリ溶解により、エポキシ樹脂を用いて作製したものと同様の直立ナノ構造体を得られることを確認した。このため、樹脂注入・硬化工程が省略でき、作製時間が大幅に短縮できた。また、熱可塑性樹脂を用いることでリサイクルが可能となった。

#### ナノ構造体の応用

##### ①撥水性材料への応用

フッ素処理したエポキシ樹脂製直立ナノ構造体の水接触角値は、フッ素処理した鏡面研磨エポキシ樹脂の値よりかなり大きく、前者が131°であったのに対し、後者は96°であった。また、水との接触面積をさらに減らせるように、ナノ構造体先端に突起が生成するよう陽極酸化皮膜作製条件を調節して作製した直立ナノ構造体に同様にフッ素処理したものは、138°の水接触角を示すようになり、撥水性能の改善に成功した。

##### ②ナノ構造体の構造色

陽極酸化処理中に電圧を変化させることで、直立したナノ構造体の柱の数や太さを変えることができ、ナノ構造体は層構造となった。しかし、鮮やかな発色を示す構造色を得ることは至らなかった。

陽極酸化皮膜は、陽極酸化条件（溶液、電圧、時間）やポアウイドニング処理条件、或いは、これらを組み合わせることによって皮膜構造を調整できるため、いろいろな形態のナノ構造体が作製できる。そして、構造体を化学的に修飾したりすることで、表面に高い機能性を付与した製品開発も期待できることがわかった。

#### 文献

- 1) 河合 慧”アルミニウム電解カラー技術とその応用”(1990),p18
- 2) 松本泰道,石川善恵,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
- 3) 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
- 4) 清水裕也,石黒智明,松井明,長柄毅一,氷見清和,藤城敏史”陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の開発”若い研究者を育てる会研究論文集, Vol20 (2007), pp43-48
- 5) 前田龍太郎編”ナノインプリントのはなし”(2005),p18

# VIII. マイクロTASチップの開発 (2)

## Development of micro TAS Chip (2)

石村 和雄, 森本 英樹, 塚本 吉俊, 釣谷 浩之,  
*ISHIMURA Kazuo, MORIMOTO Hideki, TSUKAMOTO Yoshitoshi, TSURITANI Hiroyuki,*  
川堰 宣隆, 佐々木 克浩, 佐藤 一男, 藤城 敏史  
*KAWASEGI Noritaka, SASAKI Katsuhiko, SATOH Kazuo, FUJIKI Satoshi*

### Abstract

The miniaturization of components in the chemical and biological fields is necessary because it can improve performances; e.g. reaction speed, thermal conductance, and quantity of the sample. Therefore,  $\mu$ TAS (micro total analysis system) or Lab on chip (laboratory on chip), which integrated chemical reactor, detection and other elements into several centimeter areas, have been developed. In the last year's investigation, the micromixer which is an element of  $\mu$ TAS was developed by applying the mechanical machining method and enabled to mix fluids efficiently. In the current investigation, a novel  $\mu$ TAS chip which has various functions of channel, pump, valve, mixer and heater will be developed. Concretely, considering application of biotechnology field, we aim to fabricate the  $\mu$ TAS system which includes the gene cutting process by restricted enzyme and separating process to several patterns by cataphoresis. As a result, we fabricated the  $\mu$ TAS chip which can detect the DNA band patterns with smaller quantity of samples and shorter time.

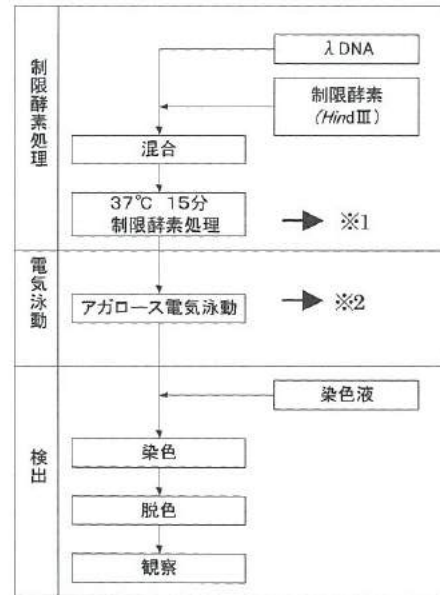
### 1. 緒言

化学/バイオ分野において、素子・要素の小型化は、①反応時間の短縮、②温度・反応の効率の向上、③試料・薬液の少量化などのメリットがある。このため、反応装置・要素の構造を小型化し反応検出を1枚のチップ上で行う $\mu$ TASチップ<sup>1)</sup>(またはLab-on-Chip)の開発が進められている。そこで、 $\mu$ TASチップの開発(1)では、TASチップの構成要素の一つであるミキサーについて検討し、効率的な攪拌反応チャンネルを機械加工で作製した<sup>2)</sup>。

今回、マイクロポンプ、マイクロバルブ、マイクロミキサー・検出などの他の要素も組み込んだ $\mu$ TASチップシステムの開発を行った。具体的には、バイオ分野への応用を考え、DNAの制限酵素処理及び電気泳動分離を、チップ上で行うことを目標とした。これによって、食品のDNA検査などに用いられる制限酵素断片長多型(DNA塩基配列の違いを、制限酵素処理によって生じる断片の長さの違いに基づいて検出する方法)による検出方法の迅速化・低コスト化が可能となると考えられる。

### 2. 標準的な制限処理実験プロセス

図1は、標準的な制限酵素処理(実験キット:ニッポンジーン製Drジーン2 アガロース電気泳動)における手順を示す<sup>3)</sup>。制限酵素HindIIIと $\lambda$ DNA溶液を混合し、37°Cで15min制限酵素処理後に、(サンプル量は10 $\mu$ l)アガロースゲル電気泳動<sup>4)</sup>を行う。次に、ゲルの染色・脱色を行い、DNAバンドパターンを検出する。



※1: 制限酵素 HindIIIは $\lambda$ DNA(48502bp)を7箇所切断し、切断後の断片長さは、23130、9417、6557、4361、2322、2027、563、125bpとなる。

※2: 高分子ゲル(アガロース)を用いた電気泳動によって、長さの異なるDNAを分離する方法。

図1  $\lambda$ DNAの制限酵素による切断と検出工程

Fig. 1. The gene cutting process by restricted enzyme and separating to several patterns by cataphoresis.



### 3. チップの製作方法

図2は、 $\mu$ TASチップ製作方法を示す。チップは、3D-CAD/CAMで設計したマイクロ流路をアクリル板（縦×横×厚み 50×50×5mm）表面に機械加工（卓上型マシニングセンタ：切削加工）することで製作した。次にマイクロ流路の試薬漏れ防止のためシリコンシート（厚み0.05mm）にてシールを行い、サンプル供給孔等の穴をあけ、 $\mu$ TASチップとした。

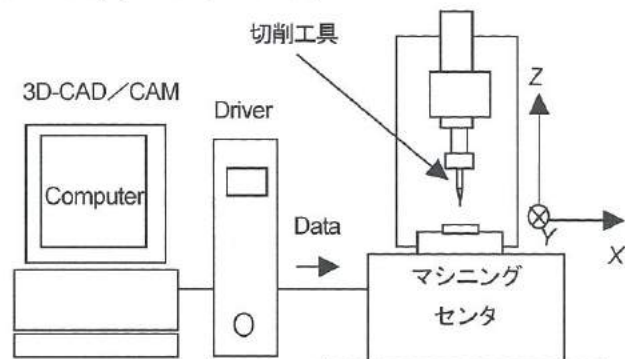


図2  $\mu$ TASチップ加工用CNCマシニングセンタ

Fig. 2. Schema of CNC machining center for fabricating  $\mu$ TAS chip.

### 4. チップの構成要素の検討

図1に示した操作を1枚のチップ上で行うために、流路、ポンプ、ヒータ、ミキサー、電気泳動流路の各要素を以下のように検討した。なお、標準工程で行われるゲルの染色・脱色<sup>3)</sup>は行わず、電気泳動前のDNAに蛍光染色を行い、直後に蛍光顕微鏡（LEICA DM6000 B）で観察を行った。蛍光試薬にはAMRESCO社：Envisionを用いた。また顕微鏡画像から画像処理により蛍光強度を算出することで、電気泳動バンド位置の定量化（蛍光強度と電気泳動距離の関係のグラフ化）を行った。

#### < 4. 1 > 流路

流路寸法は、送液操作が行いやすい事、蛍光顕微鏡観察時の蛍光強度の観点から、流路幅×深さを0.3×0.3mmとした。

#### < 4. 2 > ヒータ

制限酵素処理を行うため、標準条件では37°Cで15minの保持が推奨されている。このため、ヒータの検討を行った。

図3は、製作した小型ヒータを示す。47 $\Omega$ チップ抵抗4個と36 $\Omega$ カーボン抵抗1個からなるヒータを製作した。

図4は、製作したヒータとチップ間に熱電対を挟み、直流電圧5V印加した時の温度変化を、箔熱電対（K種）で測定した結果を示す。なおこの時のチップ温度は20°C（室温）である。図にみられるように、5V印加後、3minで36°Cに達し、20min経過時で約38°C程度になり、ほぼ標準工程温度の条件を与えることが可能となった。

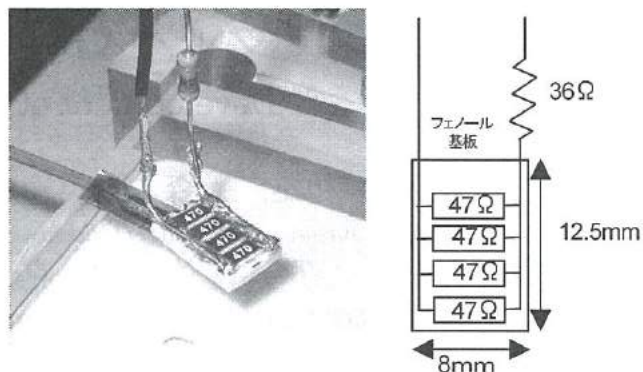


図3 製作したヒータの温度測定

Fig. 3. Temp measurement of the heater.

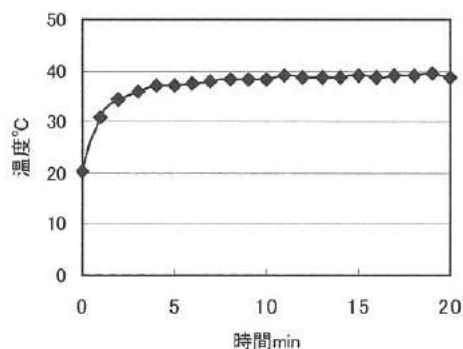


図4 直流電圧5V印加時の過熱特性

Fig. 4. Heating performance of applying 5 DC voltage.

#### < 4. 3 > ポンプ

ポンプは、試薬の損失がないこと、送液速度が速いこと、攪拌操作の際に往復操作などが可能なことなどの点から空気圧送液方法を採用した。さらにチップ上でポンプ操作が可能のように、チップ上にダイヤフラム方式のポンプを作製した。図5は、製作したダイヤフラム式ポンプの動作図を示す。ダイヤフラムは、流路シールに用いるシリコンゴムシートが可動部となっており、ダイヤフラム上部からねじを手動で回してダイヤフラムシートを押込むことで送液を行う。またネジのねじ込み・戻しによってサンプルや試薬の往復送液も可能となった。

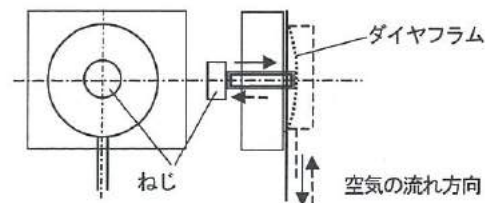


図5 ねじの押込みを利用したダイヤフラム方式ポンプ

Fig. 5. Schema of diafram pump.

< 4. 4 > マイクロミキサー

本実験では、DNAの存在を確認するために蛍光色素を用いており、DNAに蛍光色素を結合させる必要がある。標準的な結合方法では、30秒間ヴォルテックス（渦巻き）混合した蛍光色素にDNAサンプルに加えた後、さらに30秒ヴォルテック混合する必要がある。この工程をチップ内で行うため、昨年度検討したマイクロミキサー<sup>2)</sup>を利用した。

図6は、製作したマイクロミキサーを示す。寸法は、液溜まりの起こらない寸法（主流路深さ0.3mm、副流路深さ0.15mm）とした。主流路の周りに製作した副流路のピッチは0.6mm、本数は20本である。また、ミキサー部の全長は12mmである。本ミキサーでは流体が流動方向に回転を伴いながら流れる<sup>2)</sup>ため、ヴォルテックス混合と同様な効果が期待できると考えた。攪拌・混合条件は、おおよそ1往復1秒の往復速度で30往復とした。

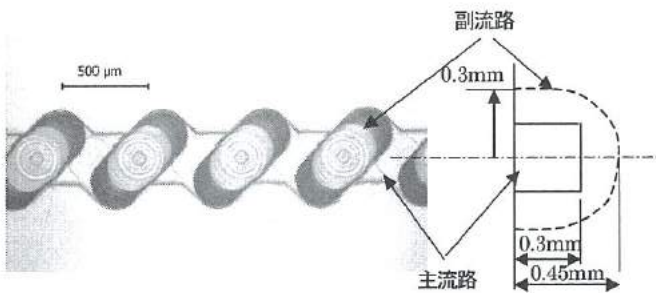


図6 マイクロミキサー  
Fig. 6. Schema of micromixer.

< 4. 5 > 電気泳動流路

図7は、電気泳動流路を示す。電気泳動流路は、送液流路と直交する流路であり、流路両端に直流電圧を印加するための電極穴（φ0.5mm）をあけてある。流路交差部以外の電気泳動流路内には、1%アガロースゲルを充填してある。図8はサンプルの切出し方法である。流路交差部に送液されたサンプルを泳動初期に電圧印加によってサンプルを正極方向に移動させ、一旦電圧印加を止めてサンプルを排出し、導電性であるTAEバッファを送液流路に充填する。これによって、電圧印加時の不要な残留サンプルの電気泳動流路への流入を防ぐことができる。

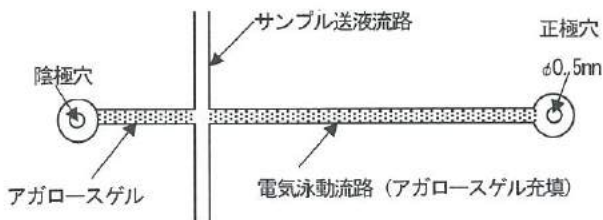


図7 電気泳動流路  
Fig. 7. Schema of cataphoresis channel.

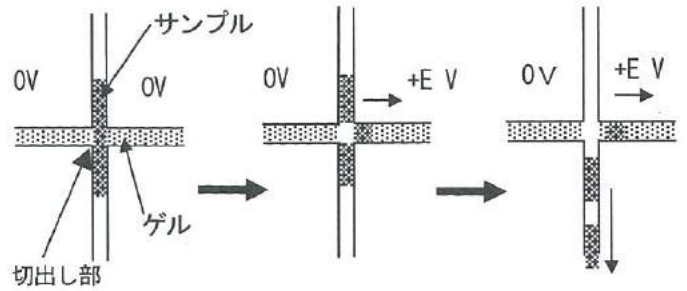


図8 電圧印加によるサンプル切出し  
Fig. 8. Sample separation method at crossing.

5. 電気泳動実験および結果

本研究では、蛍光試薬と混合したDNAをマイクロ流路内で電気泳動を行い、その移動距離から、DNAの塩基長さの推定を行う。このため、移動距離が明確に分かる電気泳動条件を設定する必要がある。そこで、塩基長さの分かっている標準DNAサンプル（Embitec社：SmartMark 1kbp 塩基長さ1kbp～15kbp、1kbpごとに15本）と蛍光色素を混合（市販ミキサー使用）して電気泳動を行い、電気泳動後に塩基長さに応じて表れる帯状パターンが明確にわかる電気泳動条件を検討した。表1は、主に検討した電気泳動条件を示す。本論文では、その中でも影響の大きいと判断したアガロースゲル作製時のTAE濃度、および印加電圧の影響の結果を示す。

表1 電気泳動条件

Table 1. Conditions of cataphoresis.

| サンプル    | 標準DNA溶液         | SmartMark (EmbiTec社製)<br>1~15kbp                     |
|---------|-----------------|--|
| 検出試薬    | 蛍光試薬            | Envision (AMRESCO社製)<br>(DNAに結合し、紫外光照射にて蛍光発光)        |
| 混合      | 市販ミキサー          | TUBE MIXER TRIO HM-2F<br>加速度：3.6m/s <sup>2</sup> (*) |
| 電気泳動    | アガロースゲル         | TAE (バッファ)<br>0.5×~3.0×                              |
|         | ゲル濃度            | 1wt%   |
|         | 流路・溝寸法<br>mm    | 0.3×0.3×0.3  |
|         | 電極間距離 mm        | 25   |
|         | 電極              | 白金 φ0.5  |
| 印加電圧・時間 | 15~60V 1.5~6min |  |

(\*) 加速度計による測定値



図9は、電気泳動画像に及ぼすTAEバッファ希釈倍率の影響を示す。標準条件では1×である。希釈倍率0.5倍から2倍まで検討した結果、希釈倍率2×で最も明瞭なバンドが現れた。一方、希釈倍率0.5×および1×では、バンド分離は不明瞭であった。なお、3×においてもバンドは不明瞭であった。

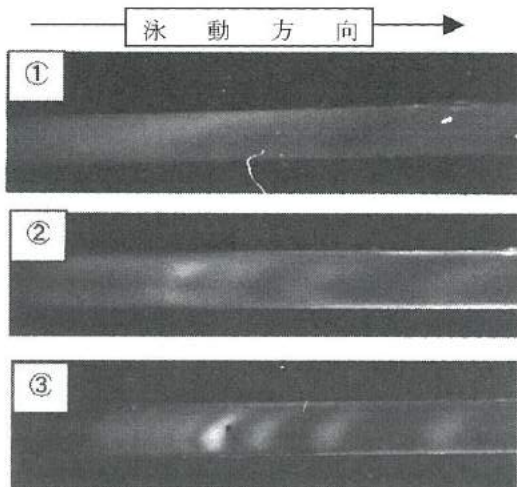


図9 電気泳動画像に及ぼすゲルTAE濃度の影響  
(①: 0.5× ②: 1× ③: 2× 印加電圧 15V-10min)  
Fig. 9. Effect of TAE buffer concentration on band image.

図10は、電気泳動画像に及ぼす印加電圧時間の影響を示す。印加電圧を15、30、60V、印加時間はそれぞれ6min、3min、1.5minとした。その結果、電圧が高いほどバンド形状が不明瞭になった。明確な電気泳動画像を得るため、本実験では、15V-6minを標準電気泳動条件とした。

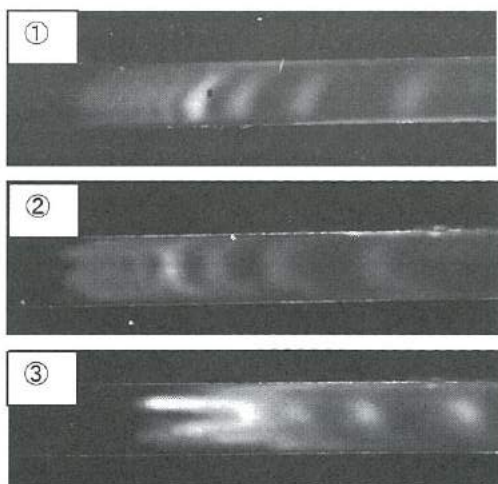


図10 電気泳動結果に及ぼす印加電圧の影響  
(①: 15V-6min ②: 30V-3min  
③: 60V-1.5min TAE2×, 1%ゲル)

Fig. 10. Effect of applying voltage on band image.

次に、本研究で得られた適切な電気泳動条件 (TAE2×、15V-6min) で得られた電気泳動画像と標準DNAラダーの電気泳動画像との比較を示す。図11は、試作したマイクロ流路での電気泳動画像(①)と標準DNAラダー画像<sup>4)</sup>(②)、および画像処理(横850×縦5ピクセル範囲の画像)によって得られたグラフを示す。電気泳動画像①は長3.3mmの領域を850ピクセルの画素数で切り出している。一方、電気泳動画像②は、バンド全体が画像①と同様の大きさに収まるよう縮小し、画像を切り出した。また、表2は、画像①と②の電気泳動移動度の比較を示す。電気泳動移動度は、電気泳動開始位置から先頭ピーク(塩基長さ1kbp)までの移動量(画素数)を10としたときの続くバンドピーク移動割合を示したものである。表の比較から分かるように、試作したμTASチップでの電気泳動移動度は、標準品に比べ小さくなっていることが分かる。これは、電気泳動における移動度にTAE希釈倍率の影響、すなわち、希釈倍率が高い場合、電気泳動移動度は小さくなることが指摘されており<sup>5)</sup>、本結果はそれを示すものと考えられる。

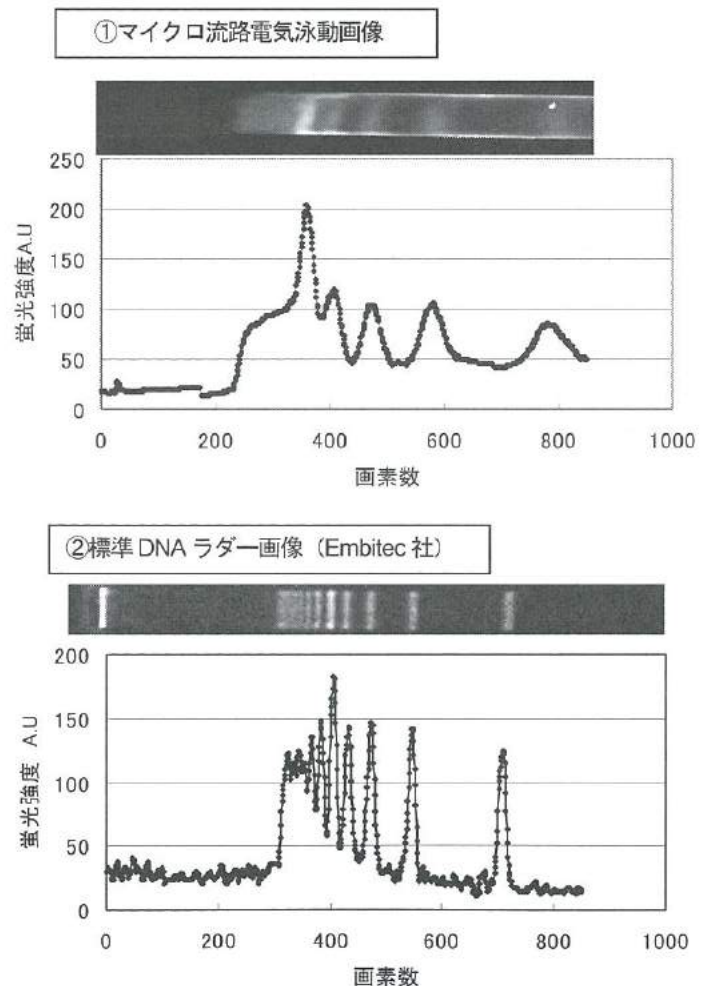


図11 電気泳動画像の比較  
Fig. 11. Comparison of Images of cataphoresis.

表2 電気泳動移動度の比較

Table 2. Comparison of cataphoretic mobility.

| 塩基数  | ①製作チップ移動度 | ②移動度 (メーカー画像) |
|------|-----------|---------------|
| 1000 | 10.000    | 10.000        |
| 2000 | 7.408     | 7.718         |
| 3000 | 6.061     | 6.676         |
| 4000 | 5.197     | 6.113         |
| 5000 | 4.562     | 5.732         |

以上の検討の結果、サンプル供給から検出までの各工程について、構成要素（流路、ポンプ、ミキサー）の検討、電気泳動条件の選定ができた。

### 6. 制限酵素処理チップの製作と実験

図12は、製作した制限酵素処理チップを示す。チップはこれまで検討してきた、ポンプ(A)、流路ミキサー(B)、電気泳動流路(C)それぞれを流路で連結した構造とした。

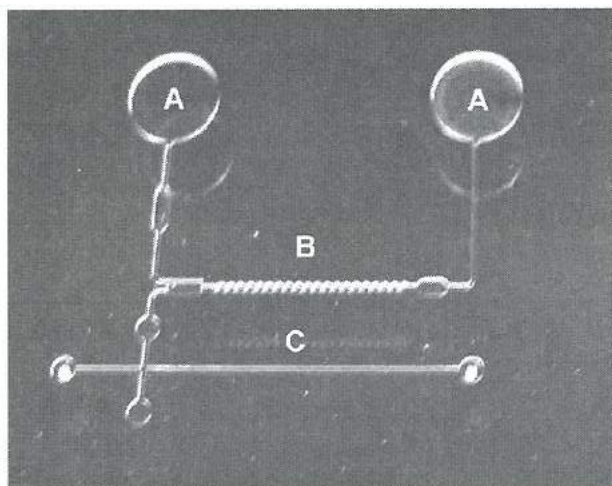


図12 製作したμTASチップ  
Fig. 12. Fabricated μTAS-chip.

図13は、チップ機能図を示す。このチップを使って、以下に示す工程1～工程8で制限処理および電気泳動処理を行った。

- 工程1. ①に制限酵素 *Hind*III 0.2μl を加え、続いて λ DNA 溶液 0.8μl を加える。(サンプル量 計 1μl)
- 工程2. 供給孔をシリコンゴムシートでシールし、ヒータを接触させて、15min 保持する。
- 工程3. ②に蛍光試薬を 1.2μl 供給し、ポンプ2を使って流路ミキサー往復攪拌する。往復回数は30回とする。

- 工程4. ③で、DNA サンプルと蛍光試薬を合流させ、流路ミキサー一部で往復混合する。
- 工程5. 混合後のサンプルを電気泳動部まで送液する。
- 工程6. 電気泳動電圧を 15V 印加し、電気泳動を開始する。
- 工程7. サンプル切出し具合を見計らって (1min 後)、電気泳動を一旦停止し、不用サンプルを排出する。
- 工程8. 流路に TAE バッファを満たし、10min 電気泳動を行う。

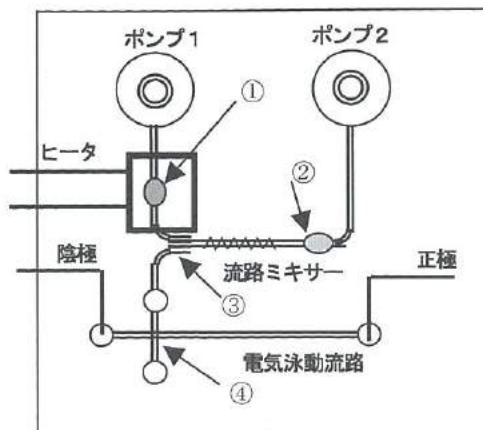


図13 μTASチップの機能図  
Fig. 13. Actuation image of μTAS chip.

図14は、以上の工程で得られた電気泳動画像および画像から得られたグラフを示す。推奨された制限酵素処理温度および標準時間で処理することで、電気泳動バンドが明確にわかる結果が得られた。

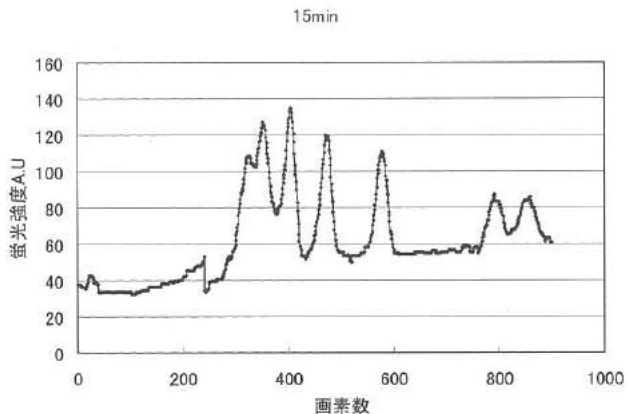
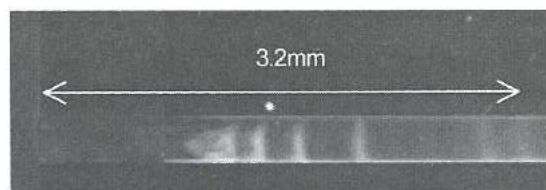


図14 μTASチップによる電気泳動画像  
Fig. 14. Image of cataphoresis with μTAS chip.



表3は、図14の画像から得られた電気泳動移動度とメーカーマニュアルから計算された移動度の比較を示す。先に記した標準DNAラダーの結果と同様に、本研究での移動度が低くなっていることが分かる。この原因として、ゲルバッファであるTAEの希釈率の影響が考えられる。

表3 実験画像とメーカー提供画像の移動度の比較

Table 3 Comparison of mobility between experimental image and standard image.

| 塩基の長さ[bp] | $\mu$ TAS | メーカー標準品 |
|-----------|-----------|---------|
| 2072      | 10.000    | 10.000  |
| 2322      | 9.209     | 9.706   |
| 4361      | 6.744     | 7.647   |
| 6557      | 5.535     | 6.471   |
| 9417      | 4.721     | 5.588   |
| 23130     | 4.140     | 4.706   |

## 7. 市販の電気泳動装置との比較

ここでは、標準的な電気泳動実験である電気泳動実験キット<sup>®</sup>(コスモバイオ社：アガロース電気泳動キット)による実験を行い、 $\mu$ TASチップとの比較を行った。この実験キットでは、DNAサンプルとして、 $\lambda$  DNAを制限酵素 *Hind*III で切断処理したサンプルが用いられている。市販の電気泳動装置にセットしたアガロースゲルへサンプルを 10 $\mu$ l 供給し、100V・20min 電気泳動を行った。更に、染色・脱色後にDNAバンドパターンの検出を行った。電気泳動距離は、約 15mm である。一方、試作した  $\mu$ TAS チップでの電気泳動距離は、約 3mm である。 $\mu$ TAS 化によって、バンド分離に要する電気泳動長さの短縮効果が確認された。これは、サンプル供給孔サイズの影響と考えられる。すなわち、 $\mu$ TAS 内で電気泳動を行い、サンプル分離開始時の幅を短くする場合、分離に要する長さも短くできることがわかる。

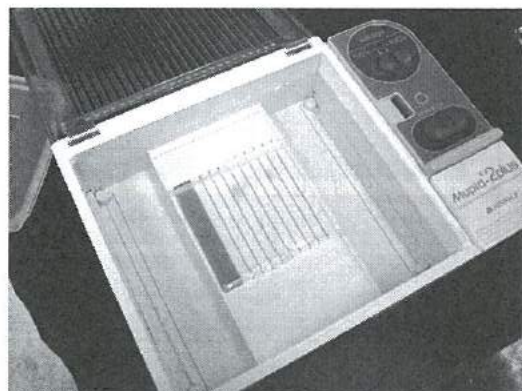


図15 市販の電気泳動装置 (Mupid 2 plus)

Fig. 15. Commercially electrophoresis apparatus.

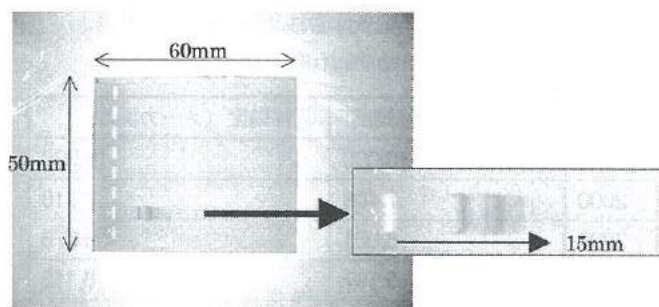


図16 一般的なアガロース電気泳動画像

Fig. 16. Image of general agarose electrophoresis.

## 8. 結言

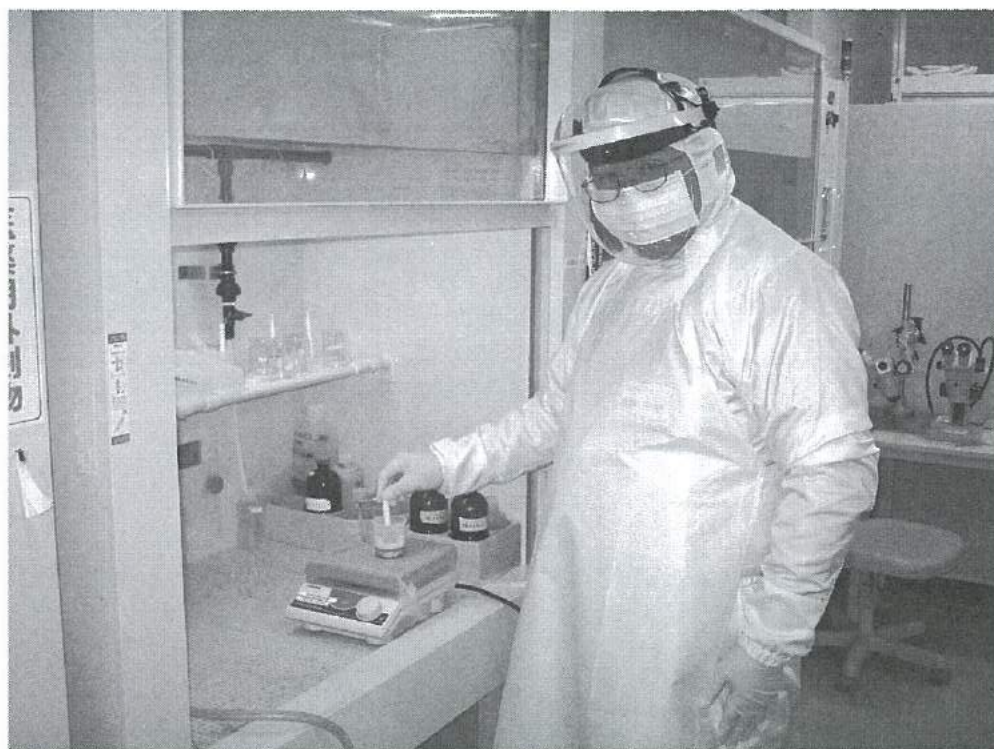
$\mu$ TASチップのバイオ分野への応用を考え、DNAの制限酵素処理チップの開発を検討した結果、以下の結果が得られた。

- ①機械加工によって、アクリル板表面に、流路、ポンプ、ミキサーを有する  $\mu$ TAS チップの製作を行った。
- ②制限酵素処理の温度保持が可能な小型ヒータを製作した。
- ③電気泳動条件について検討し、適切な電気泳動バッファ濃度および電圧条件を求めた。
- ④制限酵素処理チップによる制限酵素処理実験を行ったところ、市販の標準キットの 1/10 の試薬量で電気泳動が可能となった。
- ⑤一般的なアガロース電気泳動に比べ、切出しサンプル体積を少なくすることで、電気泳動による分離長さを短くでき、この結果、装置の小型化が可能となることを示した。

## 文献

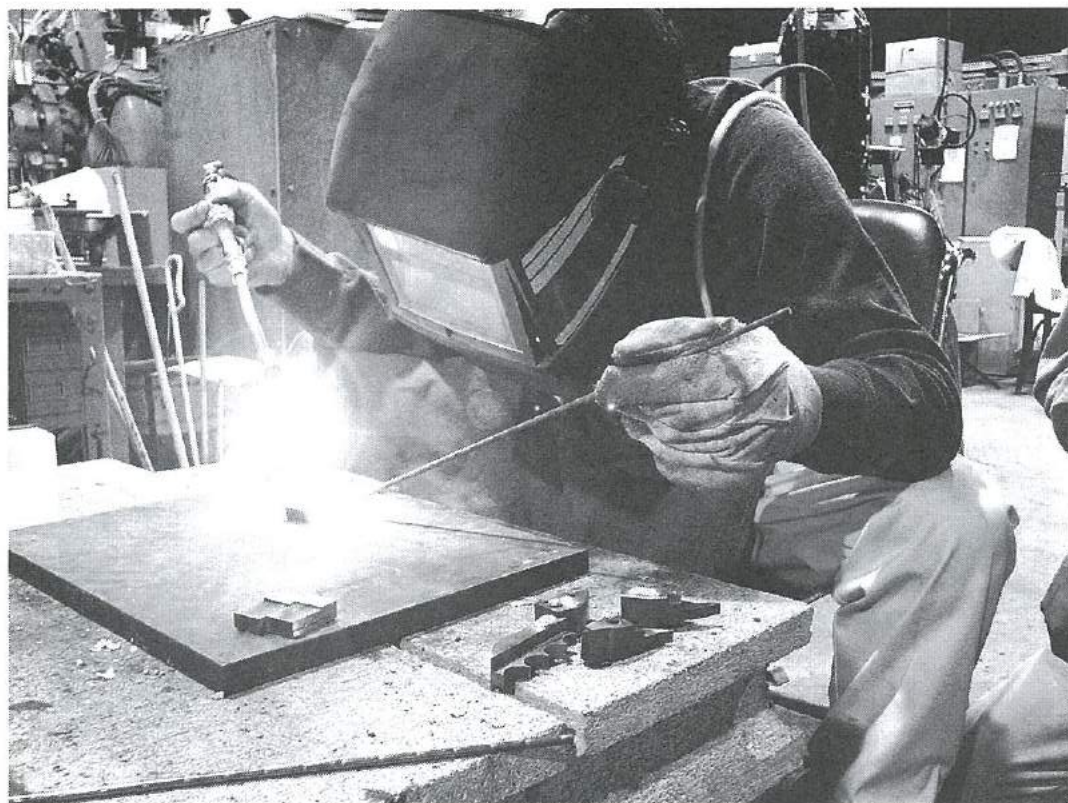
- (1) 軽部征夫監修、バイオセンサ・ケミカルセンサ辞典、(株)テクノシステム、(2008)
- (2) 嶋将伸、森本英樹、塚本吉俊、富田正吾、釣谷浩之、山岸英樹、川堰宣隆、松井明、佐藤一男、藤城敏史：「 $\mu$ TASチップの開発」平成18年度若い研究者を育てる会研究論文集(2007)37
- (3) Dr. ジーン 2 アガロース電気泳動キット 取扱説明書 第7版、(株)ニッポンジーン
- (4) Embitec社HP、<http://dnaelectrophoresis.com/gelGallery/>
- (5) 大藤道衛、電気泳動なるほどQ&A、羊土社、(2005)
- (6) DNA電気泳動キット 取扱説明書ver1.2、コスモバイオ社

「電子回路用ウェットエッチング液の研究」グループの研究活動風景

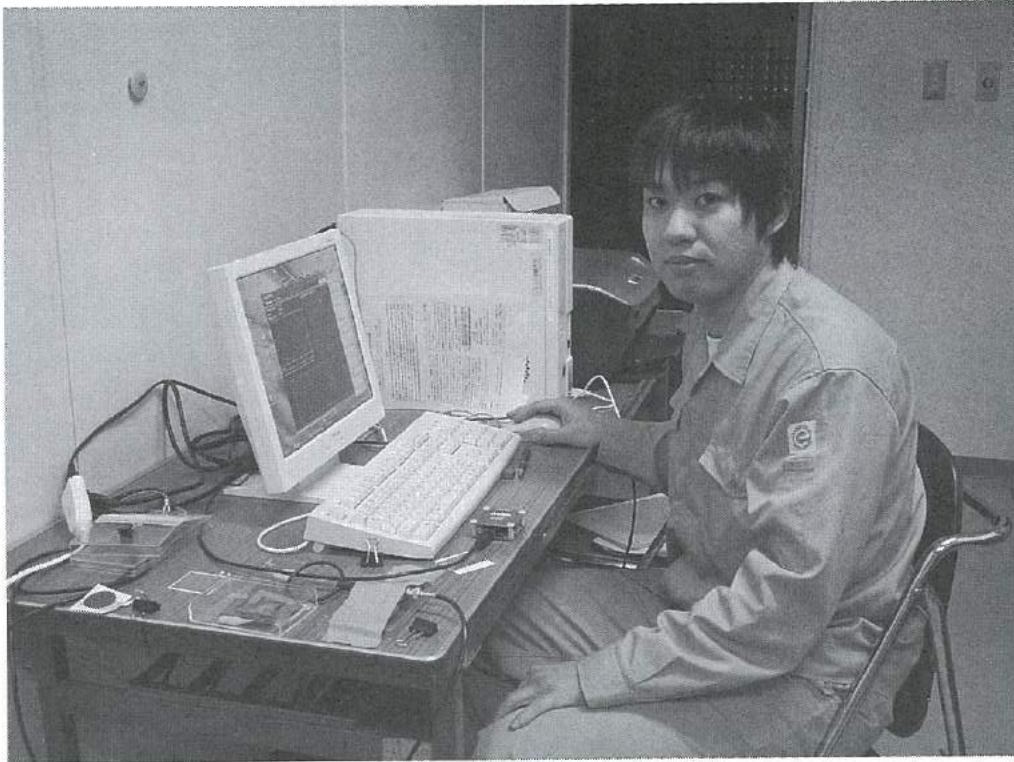




「肉盛りステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究」グループの研究活動風景



「インクジェット法を用いたアンテナの作製」グループの研究活動風景

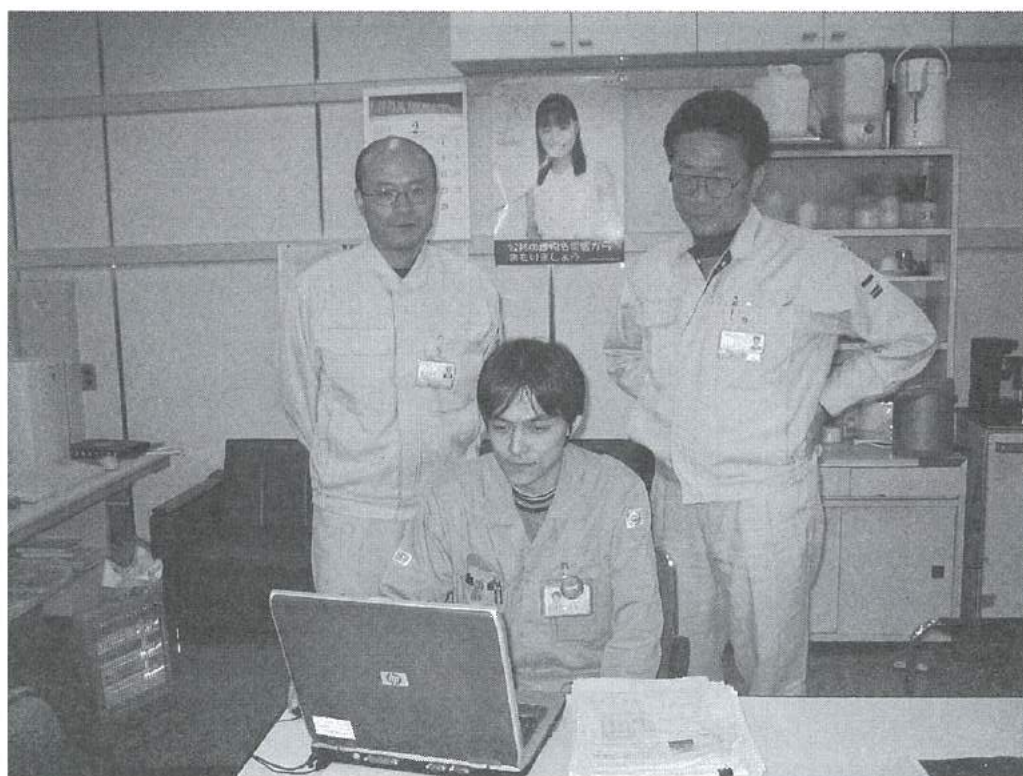
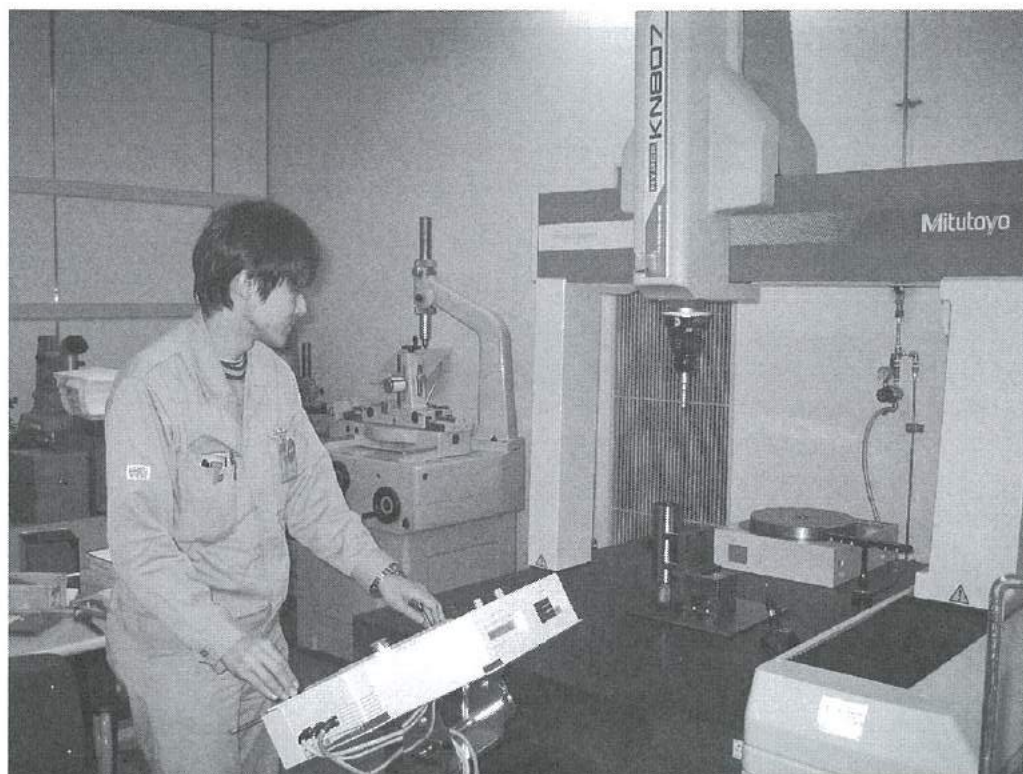




「燃料電池用超小型水素発生器の開発」グループの研究活動風景

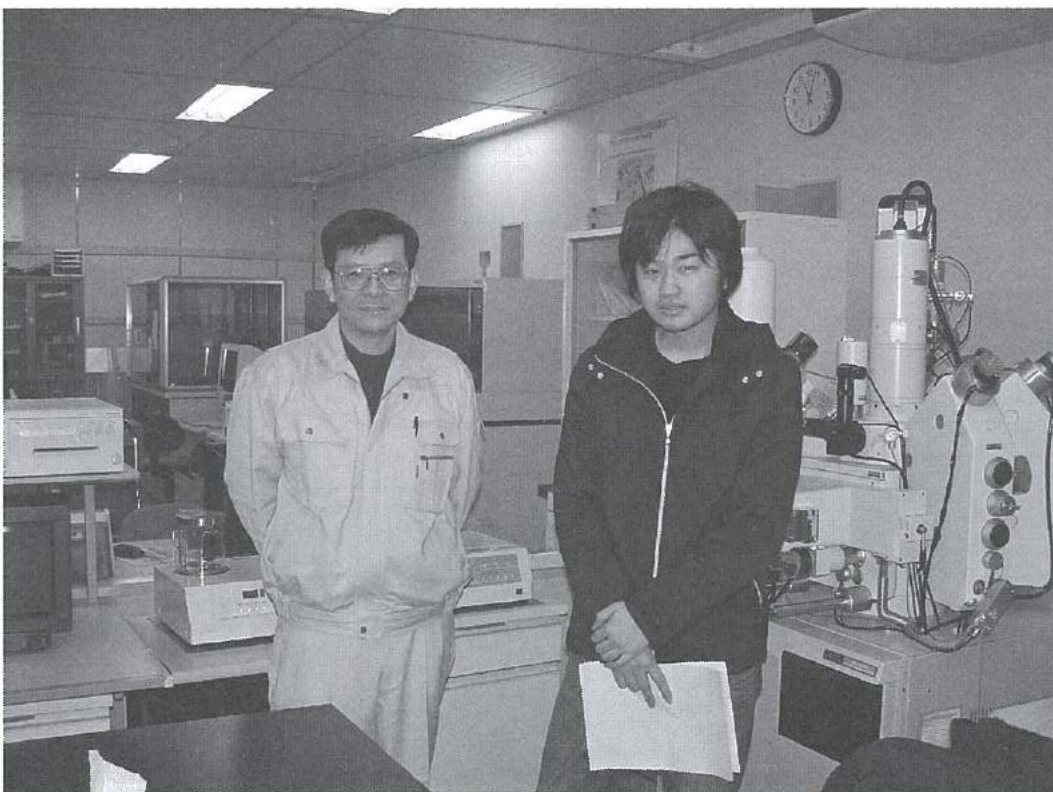
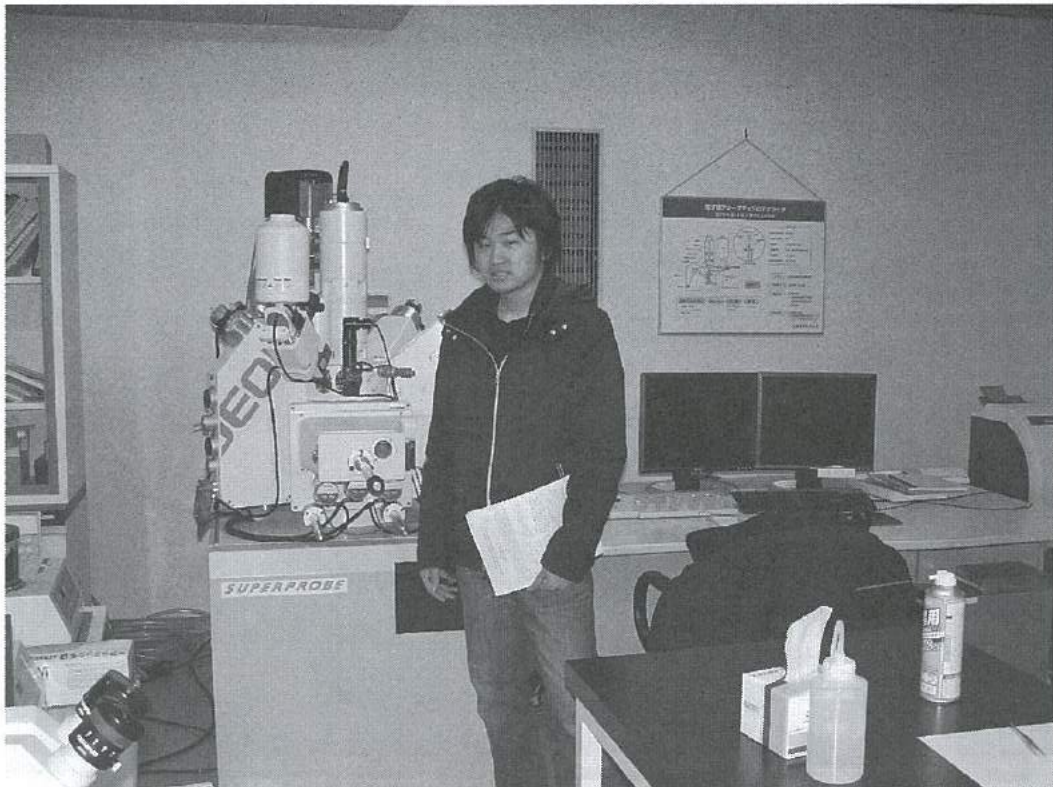


「三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究」グループの研究活動風景

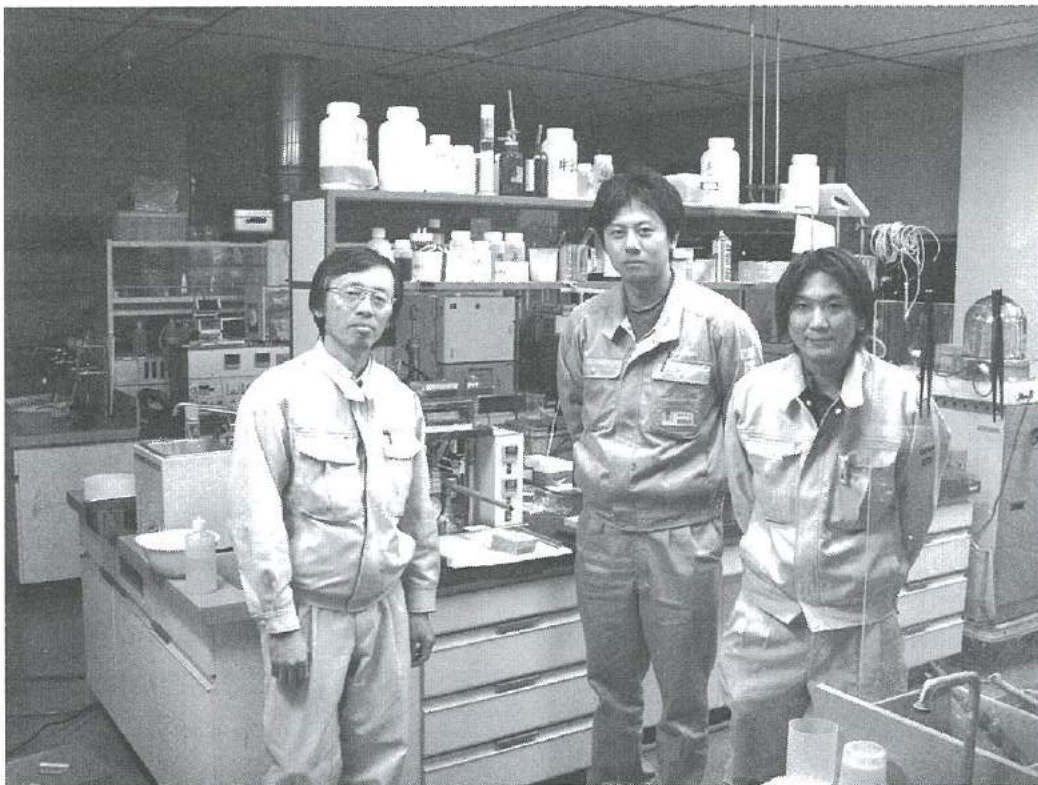




「ナノポーラス構造薄膜の作製とセンサーへの応用研究(2)」グループの研究活動風景

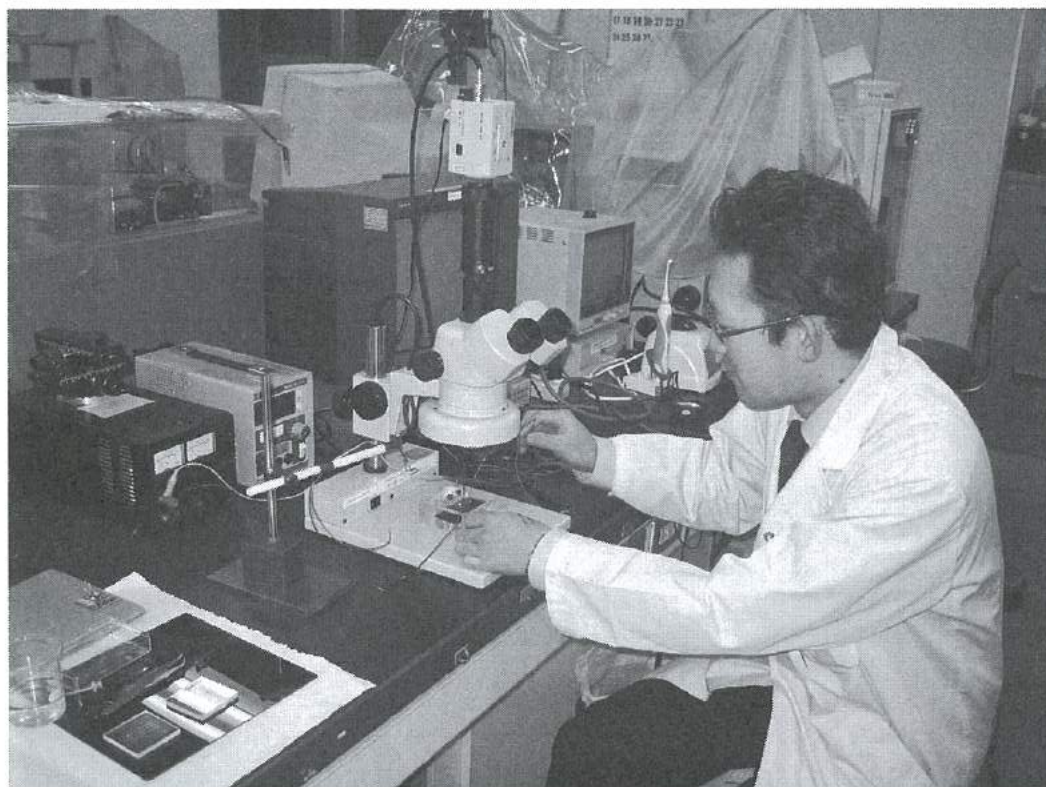


「陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究」グループの研究活動風景





「マイクロTASチップの開発(2)」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

- 21年間の研究テーマ数：139テーマ（昭和62年度～平成19年度）
- 参加研究員延べ人数：282名（指導機関の研究員を除く）

### ☆昭和62年度（第1回）研究テーマと研究参加者（3テーマ、12名）

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

### ☆昭和63年度（第2回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、21名）

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



☆平成1年度(第3回)研究テーマと研究参加者(6テーマ、19名)

1. 樹脂・ファイバー複合材に関する研究

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. ZnO系セラミックス薄膜に関する研究—圧電薄膜音響光学素子の開発

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

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

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. Co-Nb-Zrアモルファス軟磁性薄膜に関する研究

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

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

古瀬正浩(株)インテック、堀井 孝(エルコー(株)、現コーセル(株))

◎指導機関：高志リハビリテーション病院

6. 超音波メガネの研究

中村 亮(北日本電子(株))、中山正明(株)和泉電気富山製作所

◎指導機関：富山大学工学部

☆平成2年度(第4回)研究テーマと研究参加者(7テーマ、16名)

1. 磁性薄膜の応用に関する研究—倍周波型磁気センサの開発

越浜哲夫(株)不二越、高島 誠(エルコー(株)、現コーセル(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

2. 仕上げ面粗さ自動測定装置の開発に関する研究

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

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

3. 圧電シートを用いた簡易超音波診断装置の開発に関する研究

尾畑哲史(株)和泉電気富山製作所、山田義昭(東洋化工(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 拡散型光導波路を用いた音響光学素子に関する研究

煙田不二男(燐化学工業(株))、若林成喜(北陸電気工業(株))

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

5. 画像による寸法計測に関する研究

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

・西浦慎一・村井哲雄(株)タカノギケン

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

6. 超音波杖の開発

中村 亮(北日本電子(株))、堀登紀男(株)和泉電気富山製作所

◎指導機関：富山大学工学部

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

☆平成3年度（第5回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、14名）

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

☆平成4年度（第6回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、12名）

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



6. 完全埋め込み型機能的電気刺激システムの研究

土田隆一（立山科学工業(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（(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. 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（(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

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 (磷化学工業株)

◎指導機関: 工業技術センター機械電子研究所

4. 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（コーセル株式会社）、森田裕之（立山アルミニウム工業株式会社）  
◎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（北陸電気工業株式会社）、安田純子（コーセル株式会社）  
◎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（東洋化工株式会社）、二見泰雄（三協アルミニウム工業株式会社）  
◎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（富山軽金属工業株式会社）、田畑裕信（中越合金鋳造株式会社）、野中義夫（㈲トヤマ技術開発研究所）  
長谷川益夫（富山県林業技術センター木材試験場）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
2. 複数のロボットによる協調制御の研究（2）  
森田裕之（立山アルミニウム工業株式会社）、渡辺暁信（㈱タナカエンジニアリング）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部
3. 生活環境用臭センサの開発  
垣内由美子（コーセル株式会社）、角谷哲哉（北陸電気工業株式会社）、小島理敬（三協アルミニウム工業株式会社）  
◎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ソンの開発  
堀井一宏（コーセル株式会社）、柳川 新（立山科学工業株式会社）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
5. 局部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（北陸電気工業株式会社）、野上拓也（㈱タナカエンジニアリング）、山田浩美（東洋化工株式会社）  
滝川健太郎（金沢大学工学部）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所
6. 電気自動車の開発  
坂本雅美（㈱斉藤製作所）、高橋 聡（㈱タナカエンジニアリング）、藤木和幸（㈱タカギセイコー）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成10年度（第12回）研究テーマと研究参加者（6テーマ、11名）

1. 圧電素子を用いた制振機構の研究  
稲垣 聡（北陸電気工業株式会社）、渡辺暁信（田中精密工業株式会社）  
◎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（田中精密工業株式会社）  
◎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（コーセル株式会社）、南 政克（北陸電気工業株式会社）、山田浩美（東洋化工株式会社）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

#### 4. 電気自動車の開発 (2)

坂本雅美 (株齊藤製作所)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

#### 5. 微細放電加工の研究

太田光則 (株齊藤製作所)、橋本 明 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

#### 6. 電磁シールド材の基礎研究

高橋伸忠 (株タカギセイコー)、福田隆之 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

### ☆平成11年度 (第13回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、14名)

#### 1. エンジンの動弁機構における構造解析及び強度評価

島村和彦 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

#### 2. コーティング工具の密着性向上に関する研究 (2)

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

#### 3. 深層水及び藻類を利用した太陽光発電の基礎研究

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

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

#### 4. 山岳遭難者探索システムの探索性能向上に関する研究

前田智博 (立山科学工業株)、高瀬 洋 (県警察本部)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

#### 5. インテリジェントにおいセンサの開発

小森一哉 (北陸電気工業株)、石川勝巳 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部

#### 6. 微細放電加工の研究 (2)

太田光則 (株齊藤製作所)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山県立大学工学部

#### 7. 機能性高分子を用いたアクチュエータの開発研究

小中稔正 (YKK株)、山田浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

#### 8. プラスチック上のハードコーティング技術の研究

高橋伸忠 (株タカギセイコー)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

### ☆平成12年度 (第14回) 研究テーマと研究参加者 (5テーマ、8名)

#### 1. 「ANSYS」を使用した動的機構解析の応用

島村和孝 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

#### 2. インテリジェントにおいセンサーの開発 (2)

小森一哉 (北陸電気工業株)、谷口真也 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部



3. 高摩擦係数材料の開発

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 木粉末を配合したプラスチックスリサイクル材の研究

酒井康弘 (株)タカギセイコー、前田健二 (立山アルミニウム工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

5. 低温駆動型小型燃料電池の開発に関する基礎研究

高橋雄一 (コーセル株)、山田浩美 (東洋化工株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

☆平成13年度 (第15回) 研究テーマと研究参加者 (8テーマ、14名)

1. 滑雪板 (着雪防止版) の開発

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

石井 雅 (富山県土木部)

◎指導機関：工業技術センターP J・中央研究所

2. 分子機能材料を用いた光電池の研究開発

濱口 誠 (コーセル株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

3. 高摩擦係数材料の研究 (2)

高田智哉 (田中精密工業株)

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 木粉末を配合したプラスチックリサイクル材料の研究

酒井康弘 (株)タカギセイコー、前田健二 (立山アルミニウム工業株)

◎指導機関：工業技術センター中央研究所、富山県立大学工学部

5. ダイレクトメタノール小型燃料電池の開発

小出哲雄 (コーセル株)、坂本雅美 (株)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 (株)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（株斎藤製作所）、魚谷一成（コーセル株）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部
2. 生活習慣病等体質診断用DNAチップの検出精度向上に関する研究（3）  
碓井洋平（立山科学工業株）、中山 均（コーセル株）、中林俊幸（東洋化工株）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
3. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発  
桑原大輔（北陸電気工業株）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所、富山大学工学部
4. 小型穴加工システムの開発  
手嶋成市（株タカギセイコー）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
5. 超小型4サイクルエンジンの開発（2）  
花崎 大（田中精密工業株）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
6. インクジェット法による電子部品作製に関する基礎研究  
増山智英（立山科学工業株）  
◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

☆平成16年度（第18回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、12名）

1. 大型色素増感太陽電池の開発  
廣田和也（株タカギセイコー）  
◎指導機関：工業技術センター中央研究所



2. 交流法を用いたバイオセンサの開発

米澤久恵（コーセル㈱）、碓井洋平（立山科学工業㈱）、深沢正樹（立山マシン㈱）  
宝泉重徳（東洋化工㈱）

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

3. インクジェット用機能性インクの開発

松田杏子（立山科学工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所

4. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発

澤田篤宏（コーセル㈱）、石見雅美（㈱斉藤製作所）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所

5. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発（2）

桑原大輔（北陸電気工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所、富山大学工学部

6. 環境適応型インテリジェント窓の開発

堀 剛文・松田 力（立山アルミニウム工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

7. 高摩擦係数材料の研究（3）

上田修一（田中精密工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・生活工学研究所・機械電子研究所

☆平成17年度（第19回）研究テーマと研究参加者（7テーマ、10名）

1. 小型燃料改質器を用いた燃料電池の開発（2）

小杉京平（コーセル㈱）、太田光則（㈱斉藤製作所）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・中央研究所

2. 交流法を用いたバイオセンサの開発（2）

上谷聡史（コーセル㈱）、深沢正樹（立山マシン㈱）、中田守人（東洋化工㈱）

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

3. 薄膜超低温度特性抵抗器の開発（Ⅲ）

津幡 健（北陸電気工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所、富山大学工学部

4. 圧電材料による起電力素子の研究

猪田明宏（立山科学工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所

5. 高摩擦係数材料の研究（Ⅳ）

山下剛史（田中精密工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター機械電子研究所・生活工学研究所・中央研究所

6. インクジェット技術の応用研究

田中裕美（立山科学工業㈱）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所・機械電子研究所

7. 大型色素増感太陽電池の開発（2）

廣田和也（㈱タカギセイコー）

◎指導機関：工業技術センター中央研究所

☆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・PJ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・PJ推進担当
4. インクジェット法による電子回路パターン作製の作製  
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PJ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・機械電子研究所
8. 超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・中央研究所・PJ推進担当

☆平成19年度（第21回）研究テーマと研究参加者（8テーマ、10名）

1. 電子回路用ウェットエッチング液の研究  
曾根宏信（燐化学工業株）  
◎指導機関：富山県立大学工学部、工業技術センター中央研究所
2. 肉盛りステライトの硬さに影響を与える溶接条件の研究  
田中隆尚（田中精密工業株）、長柄大介（長柄鉄工株）  
◎国立大学法人富山大学芸術文化学部、富山県工業技術センター中央研究所・PJ推進担当
3. インクジェット法を用いたアンテナの作製  
廣島大三（立山科学工業株）  
◎富山県工業技術センター機械電子研究所・中央研究所
4. 燃料電池用超小型水素発生器の開発  
川端基裕（コーセル株）、遠藤 亮（三協立山アルミ株）  
◎富山県工業技術センター機械電子研究所
5. 三次元座標測定機における測定信頼性向上に関する研究  
中橋秀記（立山マシン株）



◎富山県工業技術センター中央研究所・企画管理部

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 (2)

石橋孝裕 (北陸電気工業株)

◎富山県工業技術センター中央研究所・機械電子研究所

7. 陽極酸化皮膜を用いたナノ構造体の応用研究

清水裕也 ((株)タカギセイコー)

◎富山県工業技術センター中央研究所・機械電子研究所・PJ推進担当

8. マイクロTASチップの開発 (2)

石村和雄 (コーセル株)

◎富山県工業技術センター中央研究所・機械電子研究所・生活工学研究所

○ 会 員 企 業

平成20年3月14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㈱ | 西川 浩司 | 西川 武  | 076-422-2578 |
| 2  | コーセル㈱         | 町野 利道 | 福村 恵一 | 076-432-8963 |
| 3  | ㈱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㈱      | 川村 人志 | 宇野 清文 | 0766-20-2366 |
| 5  | ㈱タカギセイコー      | 笠井 千秋 | 松島 純治 | 0766-24-5621 |
| 6  | タカノギケン㈱       | 高野 啓良 | 瀧森 幸浩 | 076-455-2525 |
| 7  | 武内プレス工業㈱      | 武内 繁和 | 駒井 義時 | 076-441-1856 |
| 8  | 立山科学工業㈱       | 水口昭一郎 | 森 喜代志 | 076-429-2128 |
| 9  | 立山マシン㈱        | 宮野 兼美 | 能島 信行 | 076-483-4130 |
| 10 | 田中精密工業㈱       | 田中 一郎 | 河本 通郎 | 076-451-5600 |
| 11 | 東洋化工㈱         | 中田 守人 | 村井 文雄 | 076-475-2125 |
| 12 | 長柄鉄工㈱         | 長柄 勝  | 長柄 勝  | 0766-22-3170 |
| 13 | 北陸電気工業㈱       | 津田 信治 | 山本 肇  | 076-467-3768 |
| 14 | 燐化学工業㈱        | 皆川 淳  | 大深 哲也 | 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         |
|---------------|-----------------|----------|------|--------------|
| <b>統括研究幹事</b> |                 |          |      |              |
| 谷 野 克 巳       | 工業技術センター        | 所 長      | 工学博士 | 0766-21-2121 |
| <b>研究幹事</b>   |                 |          |      |              |
| 岩 坪 聡         | 工業技術センター中央研究所   | 副主幹研究員   | 工学博士 | 0766-21-2121 |
| 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 |
| 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 |
| 杉 森 博         | 工業技術センター企画管理部   | 主幹研究員    | 工学博士 | 0766-21-2121 |
| 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       | 富山大学大学院理工学研究部   | 准教授      | 工学博士 | 076-445-6727 |
| 長 柄 毅 一       | 富山大学芸術文化学部      | 准教授      | 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   | 材料技術課長   | 工学博士 | 0766-21-2121 |
| 升 方 勝 己       | 富山大学大学院理工学研究部   | 教 授      | 工学博士 | 076-445-6714 |
| 松 田 敏 弘       | 富山県立大学工学部       | 教 授      | 工学博士 | 0766-56-7500 |

○ 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 鈴木 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～平成18年度) |
| 9代会長 町野 利道 (平成19年度～)       |                            |

○ 顧 問 (50音順)

- 石坂 誠一 (富山国際大学・名誉学長)
- 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 (国立大学法人富山大学理事・副学長)
- 東保喜八郎 ((財) 富山県新世紀産業機構参与)
- 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)
- 宮本 孝 ((財) 富山県新世紀産業機構専務理事)



(様式1)

## 「若い研究者を育てる会」入会申込書

|   |
|---|
| 企業名（事業所名）   |
| 代表者名  |
| 住所・電話番号・ファクシミリ番号<br>〒<br><br><b>TEL :</b><br><b>FAX :</b>     |
| 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。<br><br>平成 年 月 日<br><br>企業名（事業所名）<br><br>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<br>(財)富山県新世紀産業機構<br>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<br>藤城 敏史<br>谷野 克巳                     |
| 発行年月日 | 平成20年3月14日  |
| 印 刷 所 | 富山スガキ株式会社   |

\*無断転載を禁ずる。非 売 品。