

平成 5 年 度

( 第 7 回 )

若い研究者を育てる会研究発表会

# 研 究 論 文 集

平成 6 年 3 月 16 日 (水)

於：富山第一ホテル

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機械電子研究所

富山県高志リハビリテーション病院

富山大学工学部

富山県立大学工学部

# ご あ い さ つ

会長 高木 正 明

会員企業の皆様には益々ご隆昌のことと存じます。

今日、世界の政治経済、社会体制は大きく変化し、時代・世界の人々は変革と改革を求めました。

一方、我が国経済は、平成3年から始まった平成不況が全国的に蔓延し景気回復の兆しがまだ見えない状況下にあります。

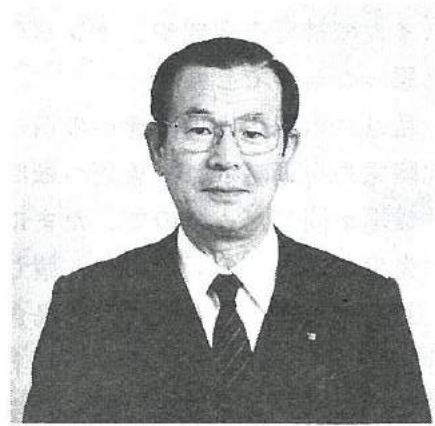
本会は、昭和62年に発足以来、多くの若い研究者がこの会を通して育っていき、各方面で活躍されていることは、大変うれしい限りでございます。

これも研究会員の先生方はじめ、各官学関係の皆様方の絶大なるご支援、ご指導の賜物と感謝いたしております。

本年の研究活動も6件のテーマで行われ、本会の基本的な考え方が各研究活動で生かされ、各企業から参加された研究者の方々が異業種の方々と共同で研究され、自己向上の一環とされたことと信じております。

また、研究者が本会の活動を通して研鑽されたことを、各企業の他の研究者の励みとなり、企業の発展に寄与され、なおかつ、富山県全体の技術向上にもつながっていくことと思います。

関係各位の皆様方には、今後一層のご指導を賜ります様お願い申し上げます。



## 八木寛先生を偲んで

若い研究者を育てる会・前会長

コーセル㈱代表取締役社長 館 久晴

八木先生とは振り返って見ると、随分長いお付き合いをさせて頂きました。

高岡に工学部があった、昭和四十年に四谷先生の所へ助教授として勤務なさり、その後教授となられましたが、電気工学科の中では毛色の変った先生でした。

イカの神経の研究や、トンボの背光特性やら、私から見ると金になりそうにない研究だなと思ったものでした。

私は八木先生との出逢いの前に、先生のお父上と昭和三十七年、東芝に勤務していたころ、北陸電力を退職され、東芝へ顧問としておいでになり、顔見知りになりました。

職場が同じだったので、たまには酒を一緒に飲む機会もあり、酒が入ると自慢の息子（八木先生のこと）の話が出て、嬉しそうな顔が今でも思い出されます。

お父上の好きだった歌は、島倉千代子の「この世の花」、八木先生が飲んだ時の持ち歌は、千昌夫の「北国の春」、レパートリーは多くはなかったように思いますが、若い人と酒を飲み交わすのが大好きで、私も先生と酒を一緒に飲むようになってから、親しくさせて頂きました。

十年程前、先生にお願いして、当社の研究開発テーマの社内募集の審査に立ち合って頂いたことがありました。

私が、「これもだめ、あれもだめ」と研究テーマを捨てていった時、八木先生が「社長、何百件のテーマを募集してもそのやり方ではみんなだめになる。常識で判断するとみんなだめかも知れないが、常識を捨てないと研究テーマを見つけるのに何十年もかかるよ」と叱られたのが今でも頭の中にこびりついています。

若研設立時も、「わかった、協力するちゃ」と心良く御引き受け頂き、亡くなられる前までの七年あまり御指導頂きました。

先生の奥様が告別式の挨拶で、先生が亡くなられる少し前、「俺、車で行く」、「どこへ行くの」、「大学へ行く」と行って亡くなられたそうです。

ガンの告知を受け、限りある命の中で車椅子で講義に出かけ、大学や学生のこと、授業のこと、先生の頭の中には最後まで若い人を育てる使命感に燃えながら、素晴らしい一生を終えられました。

若い研究者を育てる会の皆様共々、八木寛先生に感謝申しあげるとともに、御冥福をお祈り申しあげます。

# 研究の概要

富山県工業技術センター 工学博士 谷野 克巳

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24社）の研究者が6つの研究課題とグループを定め、平成5年4月から富山県工業技術センター機械電子研究所において5グループ（5テーマ）、および富山県高志リハビリテーション病院において1グループ（1テーマ）の計6グループが実施してきた研究の成果をまとめたものであり、まず、富山県工業技術センター機械電子研究所で実施した5グループの研究の概要は次のようなものである。



- ①「機能性膜の微細加工に関する研究」のグループ（参加企業数2社）の研究においては、磁性膜などの機能性膜の形成と微細加工技術の確立を目的として、磁気センサーおよび温度センサーの開発を試みた。機能性膜として主にNi-Fe-Co系の磁気抵抗膜やTi-Fe系の温度抵抗膜について、成膜方法と膜の特性評価法に取り組んだ。次に、センサーとして磁気抵抗効果などの検出感度が大きいパターン形状を検討した。また、薄膜パターン加工ではフォトリソグラフィ法のほか、YAGレーザ加工についても取り組んだ。本報告ではこれらの研究結果について述べている。
- ②「マイクロマシンに関する研究」のグループ（参加企業数3社）の研究においては、産業プラントなどの複雑かつ狭いシステムの内部に入り込み、修理や検査を行う小さな機械（マイクロマシン）の実現を計ることを目的として、昨年度に引き続き、精密工学会主催の「山登りマイクロメカニズムコンテスト」に出場できるマイクロマシン「磁車」の性能向上などの研究を実施した（昨年度は「アイデア賞」を受賞した）。また、新しいメカニズムの開発の試みとして、垂直な崖を登るマイクロマシンの開発も試みた。本報告ではこれらの研究結果について述べている。
- ③「有機電子材料に関する研究」のグループ（参加企業数2社）の研究においては、導電性高分子や高分子半導体などを開発することを目的として、主としてポリチオフェン膜の作製と脱ドーピング、ドーピングなどに検討を加えた。ポリチオフェンの電解重合条件や電氣的脱ドーピングとドーピングなどの実験結果から、 $10^{-6} \text{ S/cm}$ から数 $\text{ S/cm}$ までの広範囲に亘る導電性を示すポリチオフェン膜を得ることが可能となった。本報告ではこれらの研究結果について述べている。
- ④「リン酸塩系セラミックス固体電解質に関する研究」のグループ（参加企業数2社）の研究においては、リン酸塩系ガラスをバッテリーなどの固体電解質として用いることを目的として、Ag-P-O系イオン伝導ガラスなどの開発を試みた。実験の結果、 $\text{ AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ガラスは室温で $10^{-2} \text{ S/cm}$ 程度の高いイオン導電性を示し、また、電極用に開発した $\text{ AgxV}_2\text{O}_5$ セラミックスは $10^{-2} \text{ S/cm}$ レベルの電子伝導性と $10^{-3} \text{ S/cm}$ レベルのイオン伝導性を示した。本報告ではこれらの研究結果について述べている。

⑤「R I MのC A Eに関する研究」のグループ（参加企業数2社）の研究においては、R I M成形品に見られる発泡などの欠陥の発生箇所を金型設計段階で予測することを目的として、金型内の樹脂流動解析プログラムの開発を試みた。樹脂流動状況のシミュレーション結果を実際のR I M金型を用いたショートショット実験と比較した結果、有効性の高い解析モデルおよびプログラムを開発した。また、マーカ法を導入した解析手法により、欠陥の原因となるボイドの移動、滞留状況などを調べることが可能となった。本報告ではこれらの研究結果について述べている。

次に、高志リハビリテーション病院で実施した1グループの研究概要を示す。

高志リハビリテーション病院 理学博士 山本 敏泰

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」のグループ（参加企業数1社）

現在社会において、急速な高齢化現象と共に家庭や就労環境に関する問題に積極的に取り組まれるようになってきたが、その様々な障害に対する工学的支援の方策については今後の大きな課題となっている。これらは、生活の自立支援を目的としており、家庭においては食事、入浴、排泄、整容などの日常生活動作のみならず住宅改造などが対象となる。また、就労の場においては公共的な移動／移乗手段、屋内での作業空間の整備などを改善していくことが重要となってくる。

本研究は、障害者／高齢者のための屋内での軽作業空間を確立していくことを目的に、特に情報機器とのインターフェイスなどについて検討を加えるものである。

本年度においては、企業の視点からの当該分野全体の問題について初期的調査研究を実施した。また、一例として上肢動作や手指の巧緻動作などの障害のある人を対象にしたパソコン操作の改善について検討を試みた。



以上、本書は6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。また、過去7年間で実施した41テーマの成果はすでに関連学会で発表、および一部のものは今年中に発表を予定し、特許は共同で5件出願している。これらの内の幾つかのものは企業化や生産ラインの自動化などに応用されているものもある。従って、これらの研究を遂行する過程で得られた様々な成果は、本会会員企業ならびに本県産業の科学技術力、工業技術力向上と発展などのために十分に役立つものであることを確信している。

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

末筆になりますが、本会発足当初から研究幹事としてご指導いただいていた富山大学工学部の八木寛教授が、今年の1月にご逝去されました。研究幹事の一人として、ここに深く哀悼の意を表します。

（谷野記）

平成6年3月

# 研究グループの構成

## I. 「機能性膜の微細加工に関する研究」グループ

研究担当者	伊東 守 (コーセル㈱)
	森田 智之 (元北陸電気工業㈱、 現県営庄東発電管理所)
研究指導者	浅田 峯夫 (工業技術センター機電研)
	寺沢 孝志 ( " )
	田村 幾夫 ( " )
	松本 岩男 ( " )
	谷野 克巳 (工業技術センター機電研)

## II. 「マイクロマシンに関する研究」グループ

研究担当者	後藤 肇 (コーセル㈱)
	川西 和昭 (三協アルミニウム工業㈱)
	佐々木啓充 (㈱タナカエンジニアリング)
研究指導者	藤城 敏史 (工業技術センター機電研)
	松田 敏弘 ( " )
	高林 外広 ( " )
	鍋澤 浩文 ( " )
	中川 章 (工業技術センター中央研)
	谷野 克巳 (工業技術センター機電研)

## III. 「有機電子材料に関する研究」グループ

研究担当者	雨野 孝信 (㈱タカギセイコー)
	堀田 正人 (東洋化工㈱)
研究指導者	寺沢 孝志 (工業技術センター機電研)
	二口 友昭 ( " )
	松田 敏弘 ( " )
	谷野 克巳 ( " )

#### IV. 「リン酸塩系セラミックス固体電解質に関する研究」グループ

研究担当者 黒川 寛幸（北陸電気工業㈱）  
山口 睦（磷化学工業㈱）  
研究指導者 二口 友昭（工業技術センター機電研）  
寺沢 孝志（ ” ）  
谷野 克巳（ ” ）

#### V. 「R I M成形のC A Eに関する研究」グループ

研究担当者 杉田 孝嗣（三協アルミニウム工業㈱）  
中村 和禎（㈱タカギセイコー）  
研究指導者 佐山 利彦（工業技術センター機電研）  
松本 岩男（ ” ）  
藤城 敏史（ ” ）  
鍋澤 浩文（ ” ）  
谷野 克巳（ ” ）

#### VI. 「障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究（1）」グループ

研究担当者 五十嵐隆治（立山アルミニウム工業㈱）  
研究指導者 山本 敏泰（高志リハビリテーション病院）

註：各グループ中、企業名は50音順



# 目 次

I. 機能性膜の微細加工に関する研究	-----	1
1. 緒 言	-----	1
2. 磁気抵抗素子の開発と実験結果、考察	-----	2
3. 温度抵抗素子の作製	-----	8
4. 結 言	-----	10
II. マイクロマシンに関する研究	-----	11
1. 緒 言	-----	11
2. 磁車の問題点の解明と対策	-----	12
3. 「磁車Ⅱ」の開発	-----	14
4. 崖登りマイクロマシン	-----	17
5. 結 言	-----	19
III. 有機電子材料に関する研究	-----	20
1. 緒 言	-----	20
2. 導電性高分子について	-----	21
3. ポリチオフェン膜の製作と特性	-----	21
4. ポリチオフェンの脱ドーピングおよびドーピング	-----	23
5. 結 言	-----	27
IV. リン酸塩系セラミックス固体電解質に関する研究	-----	28
1. 緒 言	-----	28
2. Agイオン伝導性ガラスの作製と評価	-----	29
3. Agイオン・電子伝導複合伝導体の作製と評価	-----	31
4. Agイオン固体2次電池の作製と評価	-----	32
5. 結 言	-----	34

V. R I MのC A Eに関する研究	-----	3 5
1. 緒    言	-----	3 5
2. R I Mの現状	-----	3 5
3. 樹脂の流動物性	-----	3 7
4. 流動解析モデル	-----	3 9
5. ショートショットによる成形実験	-----	4 1
6. 流動解析シミュレーション結果と考察	-----	4 1
7. 解析モデルの評価	-----	4 4
8. 結    言	-----	4 4
VI. 障害者のための屋内環境制御装置の開発に関する研究（1）	-----	4 5
1. 緒    言	-----	4 5
2. 重度障害者のワープロ作業	-----	4 7
3. 機器全体の構成	-----	5 0
4. 今後の課題	-----	5 0
5. 謝    辞	-----	5 0
○各グループ研究風景	-----	5 3
○会員企業および研究幹事名簿	-----	5 9

# I. 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)

## Study of Microfabrication of Thin Film for Electronic Devices

— Trial manufacturing of magnetic sensor and thermoresistance elements —

伊東 守 ITO Mamoru	森田 智之 MORITA Tomoyuki	浅田 峯夫 ASADA Mineo	田村 幾夫 TAMURA Ikuo
寺沢 孝志 TERASAWA Takashi	松本 岩男 MATSUMOTO Iwao	谷野 克巳 TANINO Katsumi	

### Abstract

Recently, microfabrication technique has been more important with integration of electronic and mechanical parts. In this study, we aim to establish microfabrication technique of thin film for electronic devices, and to apply it for fabrication of a magnetoresistive element and a thermoresistive element. Films were prepared by RF magnetron sputtering method and were fabricated by photolithography and reactive ion etching method.

The results are summarized as follows:

- (1) For Ni-Fe-Co alloy, zero magnetic field resistivity ( $\rho_0$ ) decreased with increase of substrate temperature and Co cocentration, while resistivity changes caused by a magnetic field ( $\Delta\rho$ ) increased with increase of the temperature and has a peak at a certain Co cocentration.
- (2) Anisotory magnetic field  $H_k$  and coercive field  $H_c$  increased as the Co concentration and/or substrate temperature increased.
- (3) We estimated the anisotropic magnetoresistance(MR) effect for thin films of Ni-Fe-Co alloy. The maximum value of MR ratio was 5.2%, it was obtained by  $Ni_{81}Fe_3Co_{16}$  alloy thin films deposited at about 370°C.
- (4) In order to obtain a large MR ratio, it is necessary to control substrate temperature so that the films can have optimum grain size and appropriate  $H_k$ .
- (5) By means of photo-etching and dry-etching processes, Ni-Fe-Co alloy thin films could be fabricated the stripe width of 50  $\mu m$  using  $CCl_4$  as an etching gas.
- (6) A rotational sensor was manufactured for trial using  $Ni_{81}Fe_3Co_{16}$  MR element. And digital electric signals could be clearly detected from its element.
- (7) We estimated TCR of Ni-Fe-Co, Ni-Cr-Fe and Ti-Fe alloy thin films. TCR's increased with increase of substrate temperature and/or Fe concentration.
- (8)  $(Ni_{80}Cr_{20})_{88}Fe_{12}$  films were fabricated by the same etching processes as those used for MR elements. Linear temperature dependence of the resistance were observed in the range of  $-10 \sim +100^\circ C$ .

### 1. 緒言

薄膜微細加工技術について、これまで多層膜コーティング技術や薄膜電極パターンの形成技術に取り組み、高周波用薄膜インダクターや薄膜トランスの製作を試みてきた。今回の研究では、これまでの微細加工技術を応用して、機能性薄膜の作製とその微細加工について検討した。とりあげた機能性膜は Ni-Fe-Co系磁気抵抗膜および Ni-Cr-Fe系と Ti-Fe系温度抵抗膜である。一般に、磁気デバイスを含めた各種薄膜デバイスの微細加工技術は、薄膜デバイスの小型化を図る上で重要な課題であるが、被加工膜上にレジスト膜などの微細マスクパターンを形成する「リソグラフィー技術」と、このマスクパターンを精度良く被加工膜に転写し加工する「エッチング技術」という二つのプロセスから構成される。薄膜デバイスの特性は、パターンの形状やパターン幅、

パターンのファイン化の状態などによって特性が変化することが予想される。そこで、まず最初に薄膜の作製条件の検討とその基本的特性の評価を行った後、これらの薄膜にフォトリソグラフィ技術とドライエッチング技術を組み合わせた微細加工を施し、磁気センサおよび温度抵抗素子を試作してその特性の変化を調べた。さらに、磁気センサについては実際に着磁マグネットロータを回転させ、ロータリーエンコーダとしての可能性についても検討を加えたので、以下に本研究の概要を述べる。

## 2. 磁気抵抗素子の開発と実験結果、考察

磁気抵抗素子は、磁界の強さによってその抵抗値が変化する磁気センサで、MRセンサとも呼ばれている。これにはInSb系半導体を用いたものとNi系強磁性体を用いたものがあるが、強磁性体を用いたものは半導体に比べ、全体的な抵抗値の変化率は小さいが、使用温度範囲が広く、機械的なひずみに強いという利点があり、磁界の強さを検出する用途よりも磁界の変化や方向を検出するのに適している。従って、なるべく小さな磁場でなるべく大きな抵抗値の変化(MR効果)を得ることが課題となっている。そこで、強磁性体の磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗膜をスパッタ法で作製し、MR効果の向上について検討した。これまでの基礎実験<sup>(1)</sup>から、Ni-Fe系のもは小さな磁場でも抵抗値が変化し易く、また、Ni-Co系は抵抗値の変化率が大きいので、両者の特徴を兼ね備えた最良のNi-Fe-Co三元系合金膜を作製することにした。ここで、単にNi-Fe合金にCoを添加していくと、MR比は向上せず、逆に磁界に対する感度( $\Delta\rho/\rho_0-H$ の変化率)が悪くなるという報告がある<sup>(2)</sup>。そこで、今回はFeをCoに置換する方法を採用し、図1に示す二つの系列、①Ni<sub>87</sub>Fe<sub>13-x</sub>Co<sub>x</sub>、②Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19-x</sub>Co<sub>x</sub>において、FeそれぞれCoに徐々に置換し、最大のMR比を持つ領域を見つけることにした。

### 2.1 Ni-Fe-Co磁気抵抗膜の作製とMR比の測定方法

磁気抵抗膜の作製にはRFマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは任意の合金組成比を得やすいように、純NiターゲットにFeやCoチップを配置した複合ターゲット方式とした。スパッタ室内は予め $4 \times 10^{-6}$  Torr程度に排気して残留ガスをなるべく取り除いた後、高純度のArを導入し、ガス圧 $4 \times 10^{-3}$  Torr雰囲気中、投入電力300W(9W/cm<sup>2</sup>)で10分間の着膜操作を施し、ガラス基板上に磁気抵抗膜を成膜した。成膜途中に基板を加熱する場合は370℃一定とした。測定用試料の磁気抵抗パターンは4W×15μで、膜厚は650Å一定である。これらの成膜スパッタ条件および膜厚は基礎実験<sup>(1)</sup>から得た最適条件である。また、磁気異方性の付与は、成膜中におけるチャンバ室内の内部磁

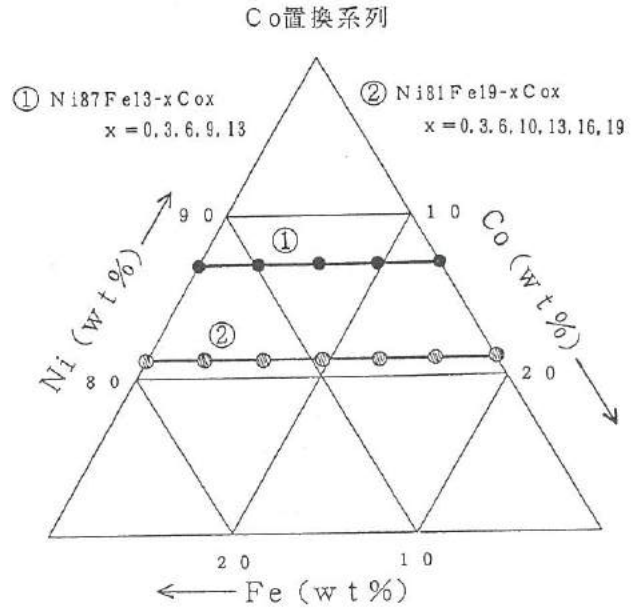
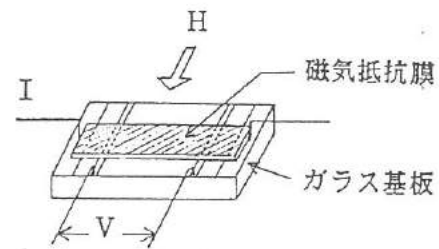
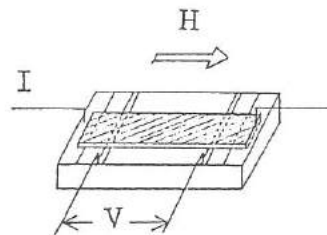


図1 Ni-Fe-Co薄膜の組成

Fig.1. 3 dimension's composition of Ni-Fe-Co alloys.



$$\rho_{\perp} = \frac{V}{I}$$



$$\rho_{\parallel} = \frac{V}{I}$$

図2 MR比の測定方法

Fig.2. Measurement methods for MR-ratio.

界を利用した。

図2はMR比の測定方法の一例を示す。図2に示すように、磁気抵抗効果の測定方法は試料の長軸に流した電流に対して、膜内で磁界を平行および垂直に印加した場合の電気抵抗率の変化の飽和値  $\rho_{//}$  および  $\rho_{\perp}$  を直流四端子法で測定し、次式から求めた。

$$\text{MR比} : \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\rho_{//} / 3 + 2 \rho_{\perp} / 3} \quad \dots (1)$$

ただし、 $\Delta \rho$  は異方性抵抗率、 $\rho_0$  は平均抵抗率、測定電流は1mAである。

また、磁気特性の評価には振動試料型磁化測定装置 (VSM)、膜の組成および構造の評価にはマイクロ蛍光X線分析装置およびX線回折装置を用いた。

## 2.2 実験結果と考察

図3はそれぞれ  $\text{Ni}_{87}\text{Fe}_{13}$  合金 (a.) と  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  合金 (b.) のFeをCoで徐々に置換したときのMR比の変化を示す。図より、いずれもよく似た傾向を示すが、系列① ( $\text{Ni}_{87}\text{Fe}_{13-x}\text{Co}_x$ ) のほうが系列② ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19-x}\text{Co}_x$ ) よりも置換量が大きいため、MR比の変化が大きく現れている。基板加熱しない場合、Co濃度が増加するに従ってMR比が増加した。これは  $\Delta \rho$  の増加と  $\rho_0$  の減少に伴うものである。一方、基板加熱を行った場合は加熱しない場合に比べて  $\rho_0$  は減少し、 $\Delta \rho$  が増加したためにMR比が全体的に増加した。これは基板加熱することによって結晶粒径が増加し、粒界接触による抵抗分が減少したためと考えられる。系列①においては、Coが7wt.%のときにMR比が最大値4.9%を示し、系列②においては、Coが16wt.%のときにMR比が最大値5.2%を示した。そこで、これらの条件で作製した膜に対して微細加工の実験を行った。

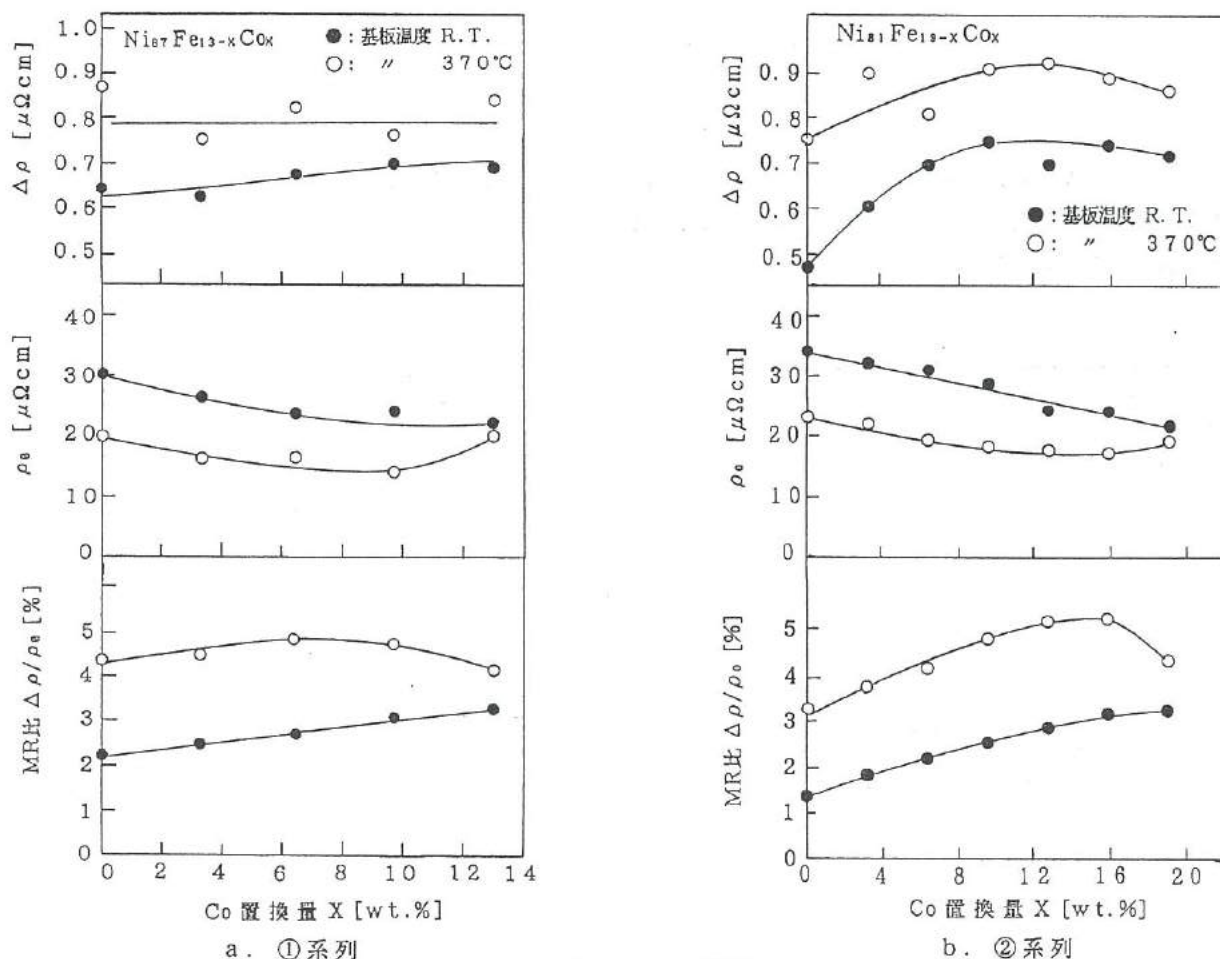


図3 MR比のCo濃度依存性

Fig.3. Co concentration dependence of MR-ratio.

一般に、異方性磁界  $H_k$  は磁性膜の磁化困難軸における最小飽和磁界を示し、 $H_k$  が小さければ小さい程小さな磁界で抵抗変化が飽和することになる。図4は系列①、②の異方性磁界  $H_k$  のCo置換量依存性を示す。図より、 $H_k$  はCo濃度の増加とともに増大するが、系列①の場合、異方性磁界はMR比が最大を示すCo7wt.%付近で13Oeと比較的小さい値を示し、系列②ではMR比が最大を示すCo16wt.%付近で21Oeとやや大きな値を示した。

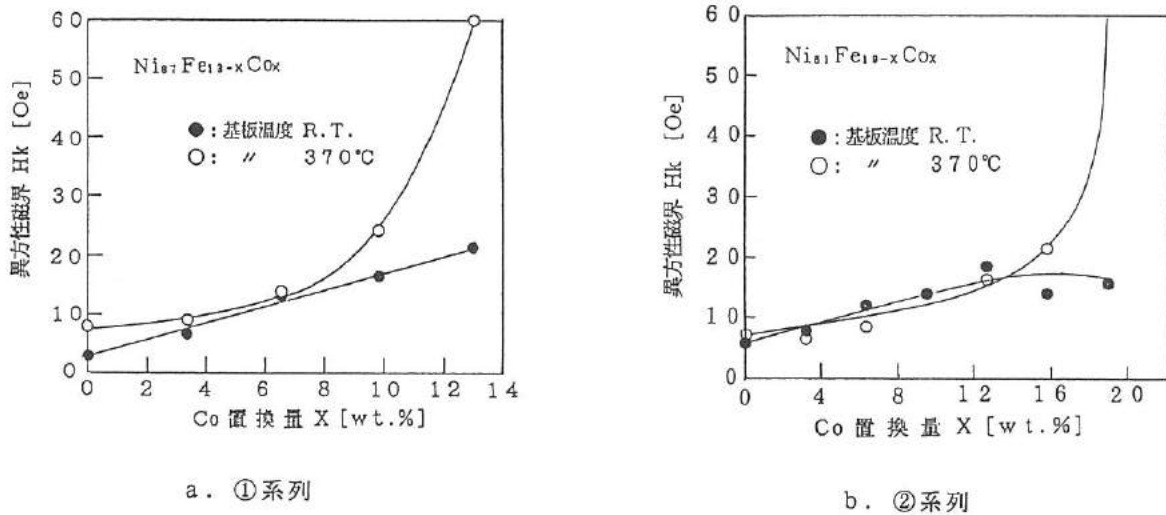


図4 異方性磁界  $H_k$  のCo濃度依存性

Fig.4. Co concentration dependence of anisotropic magnetic field ( $H_k$ ).

図5は保磁力  $H_c$  のCo置換量依存性を示す。保磁力はCo濃度の増加にしたがって増大し、また、基板加熱をすることによってさらに増大する。これは、Coを増やすと磁気異方性が増加し、基板加熱は結晶粒径を増加させるため、磁気異方性をますます助長させる効果が働くものと考えられる。

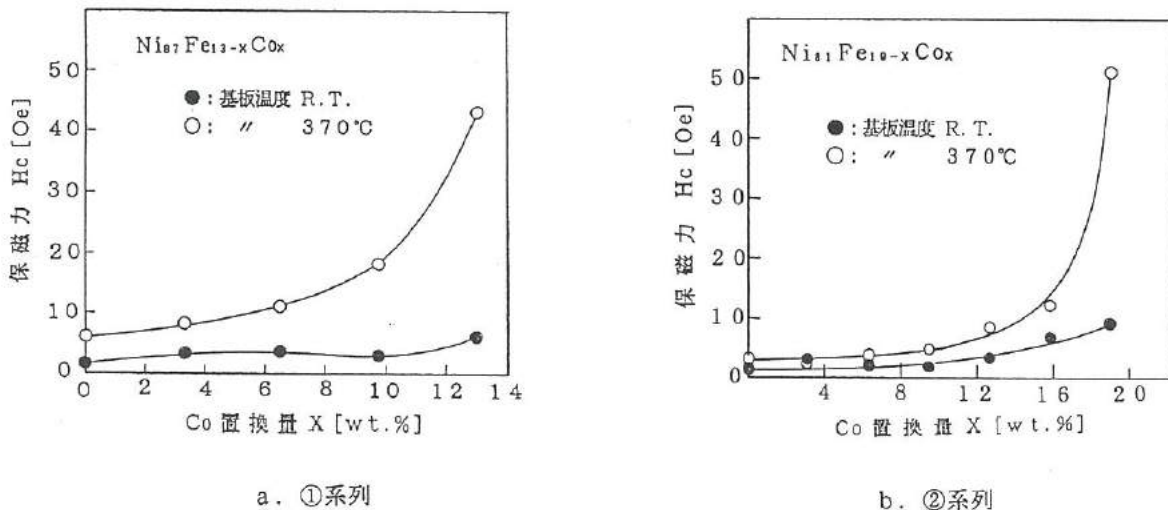


図5 保持力  $H_c$  のCo濃度依存性

Fig.5. Co concentration dependence of coercive force ( $H_c$ ).

図6は磁気抵抗曲線の一例および図7は磁気抵抗曲線のヒステリシス幅とCo量の関係の一例を示す。図5、図7より、保磁力  $H_c$  とヒステリシス幅  $\Delta H$  の Co濃度依存性はよく似た傾向を示すため、保磁力の増加とヒステリシスの増加は同じ要因が寄与していると考えられる。

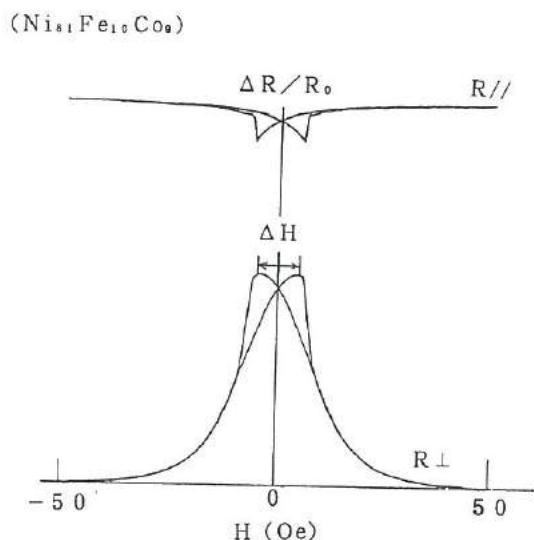


図6 磁気抵抗曲線例

Fig.6. An example of magnetoresistance curve.

図8は系列①でMR比が最大値を示した膜のX線回折図を示す。Ni<sub>(fcc)</sub>の(111)と(200)の回折ピークが観測され、NiにFeとCoがほぼ固溶していることが推察できる。

図9は系列①の抵抗温度係数のCo置換量依存性を示す。図より基板加熱前は2000 ppm/°C前後を示し、基板加熱後は3000 ppm/°C前後に増加した。このため、磁気センサとして使用するためには抵抗膜パターンを工夫する必要が生じた。また、系列①でMR比が最大値を示した膜Ni<sub>87</sub>Fe<sub>6.5</sub>Co<sub>6.5</sub>のキュリー点を測定したところ、510°C付近で磁化がゼロとなり、熱安定性も十分大きいことが分かった。

### 2.3 磁気抵抗薄膜の微細加工

本研究のような薄膜(650 Å)のエッチングにはドライエッチング法が適用できる。特に、異方性を持たせたまま良いエッチング精度を得ることができるため、ここでは過去に実績のある<sup>(3)</sup>反応性イオンエッチング(RIE)技術を利用した。また、微細加工用薄膜は系列①および系列②においてMR比が最大となる条件で作製した。

#### (1) 微細加工方法

図10は、微細加工方法を示す。まず、露光に使うフォトマスクを製作するために、マスクパターンをCADシステムでデザインし、フォトリソグラフィーを用いて感光フィルムに描画して現

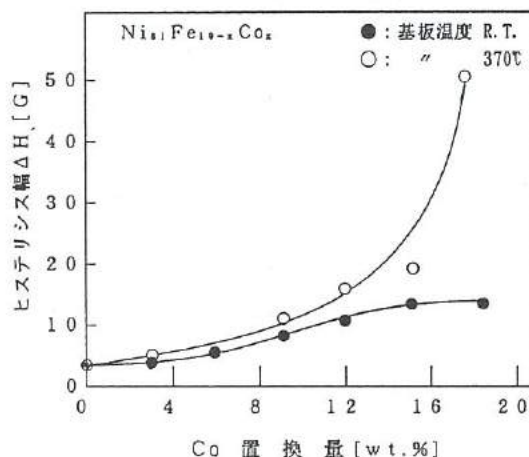


図7 ヒステリシス幅  $\Delta H$  の Co濃度依存性

Fig.7. Co concentration dependence of hysteresis width ( $\Delta H$ ).

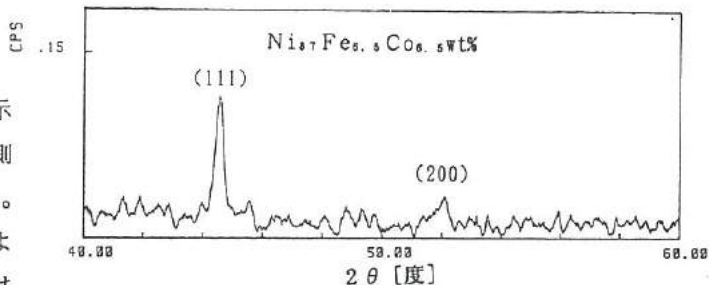


図8 Ni-Fe-Co薄膜のX線回折図

Fig.8. X-ray diffraction pattern of Ni-Fe-Co films.

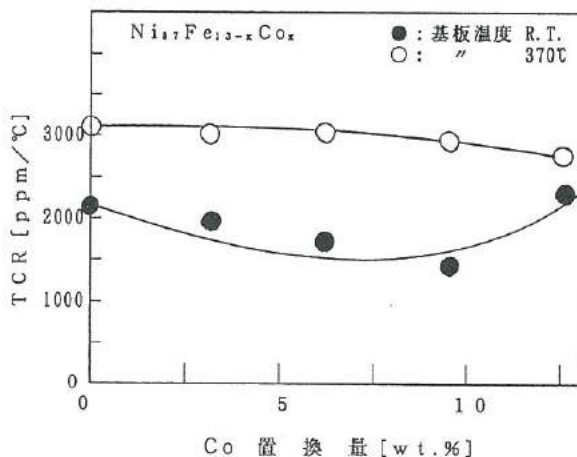


図9 抵抗温度係数(TCR)のCo濃度依存性

Fig.9. Co concentration dependence of temperature coefficient of resistance (TCR).

像した。次に、ガラス基板上に成膜された膜面にスピナーを用いて厚さ約1.5μmのフォトリソを塗布し、プリベークを施した。さらに、マスクアライナ機能を備えた露光器によってUV露光を行った後、現像およびポストベークを施した。この様にして磁気抵抗膜の上にレジストパターンを形成した後、RIE装置を用いて膜のエッチングを行い、残存レジストを有機溶媒で除去した。最初、エッチングガスにSi半導体等でよく使われるフロン系ガスCF<sub>4</sub>を使用したところ、エッチングが進行するに従って、基板の中央部に未エッチングの部分が残ったまま周辺部のレジストがエッチングされてしまい、さらに、ガラス基板が削り取られる不均一なエッチング結果となった。そこで、エッチングガスを塩素系ガスのCCl<sub>4</sub>に変えたところ、抵抗膜のエッチングが終了した時点でほぼ均一に約0.8μmのレジストが残っていた。このことから、Ni-Fe-Co磁性膜のエッチングには塩素系ガスが適していることが分った。また、腐食性ガスの残留を完全除去するために、エッチング後十分に純粋洗浄による後処理を行い、さらに、パターン中のセンサ部(感磁気部)には、酸化を防ぐためにSiO<sub>2</sub>膜のコーティングを施した。

## (2) テストパターンの作製と評価

MR素子のストライプパターンの幅をW、膜厚をtとした場合、パターンに入る有効磁界H<sub>eff</sub>は次式で示される<sup>(4)</sup>。

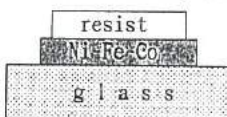
$$H_{eff} = H_{ex} - N \cdot I = H_{ex} - (t/W) \cdot I \quad \dots (2)$$

ここでNは反磁界係数、H<sub>ex</sub>は印加磁界の強さ、Iは磁化の強さである。膜厚が厚いとH<sub>eff</sub>が少なくなり、低磁界でのΔR/Rの値は小さくなる。従って、反磁界だけで考えると膜厚は薄いほうがよいことになるが、薄すぎると表面抵抗の増加によってΔR/Rに値が小さくなるので、最適膜厚が存在することになる。また、パターン幅も狭くすればするほど反磁界を増やすことになり、膜厚との比率を考慮しなければならない。そこで、図11に示すように、幅が0.1~2.0mmの短冊状テストパターン(膜厚650Å)を作製し、MR比の変化を調べた。図12はその結果を示す。図より、パターン幅が0.1mmまではMR比の低下は見られなかった。また、スパッタ時にマスクを基板に密着させて作製したパターンのもとと比較して、微細加工プロセスによって作製したパターンのほうが全体的にMR比が低下した。

### ① 抵抗膜の成膜 (スパッタ法)

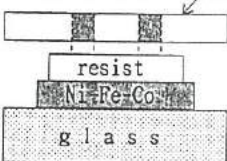


### ② レジストの塗布 (OFPR800(※), 3000rpm, 30分)

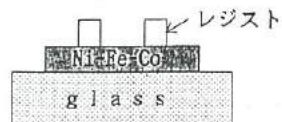


### ③ 乾燥 (pre-bake); 85°C, 30分

### ④ 露光 (60秒) ↓ ↓ ↓ マスク

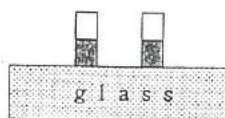


### ⑤ 現像 (NMD-3, 1~2分)



### ⑥ 乾燥 (post-bake); 130°C, 30分

### ⑦ ドライエッチング (CCl<sub>4</sub> ガス, 150W, 16分)



### ⑧ レジスト剥離

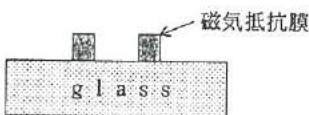


図10 磁気抵抗薄膜の微細加工方法

Fig.10. Patterning process of magnetoresistance elements.

2.0 1.0 0.5 0.1mm

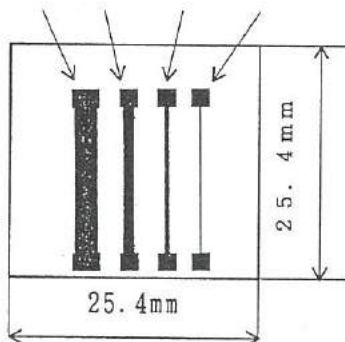


図11 テストパターン

Fig.11. Estimation etching pattern.

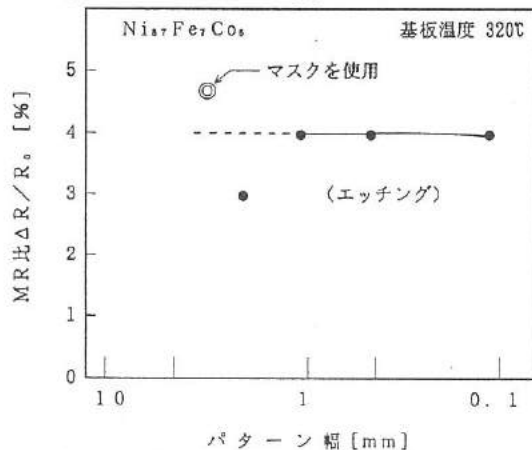


図12 MR比のパターン幅依存性

Fig.12. Pattern width dependence of MR-ratio.



この原因は、パターン端部の形状の乱れによって多くの磁区が生じることによるものと考えられる。

### (3) MR素子の試作

ここでは、磁気式回転センサとして使うMR素子の試作を試みた。前述の結果から、抵抗膜としての温度係数が高いため、1個だけの素子を用いて回転センサとして使用することはできない。そこで、一般によく使われる方法として、温度特性を補償すると同時に外部磁界に対する電圧変化を大きくとる目的で、MR素子を2個直列に接続した構成にしてパターンがお互いに直角になるように配置し、中点を設けた3端子素子とした。また、小型化と高インピーダンス化を図るため、ストライプパターン幅を50 $\mu$ m(膜厚650 $\text{\AA}$ )にした結果、1素子の感磁部の大きさは約2 $\times$ 2mm程度になった。図13は試作したMR素子の概要を示す。一般に、多結晶強磁性体の異方性磁気抵抗効果は次式で表される。

$$R(\theta) = R_{//} \sin^2 \theta + R_{\perp} \cos^2 \theta \quad \dots (3)$$

ここで、 $\theta$ は電流と磁化方向のなす角度、 $R_{//}$ と $R_{\perp}$ は各々 $\theta = 0^\circ$ 、 $\theta = 90^\circ$ のときの電気抵抗を示す。 $R_{//}$ と $R_{\perp}$ の大小は磁性膜にどのように異方性を付与するかによって決まる。表1は、一軸異方性を付与して試作したMR素子の磁気抵抗値を示す。表より、MR比が4~5%の高い値を示すMR素子を試作することができた。

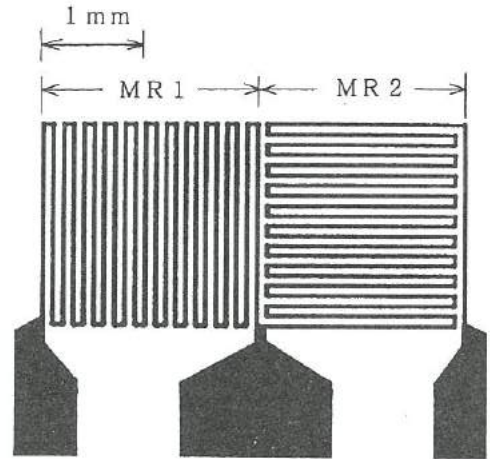


図13 試作したMR素子の概要  
Fig.13. Etching pattern of MR element.

表1 MR素子の磁気抵抗値

Table 1. Magnetoresistance value of MR element.

磁気センサ (MR素子)	ゼロ磁界 $R_0$ [k $\Omega$ ]	水平磁界 $R_{//}$ [k $\Omega$ ]	垂直磁界 $R_{\perp}$ [k $\Omega$ ]	MR比 ( $\Delta R/R_0$ )
MR 1	2. 2 4	2. 2 8	2. 1 7	4. 9 %
MR 2	2. 2 5	2. 2 9	2. 1 9	4. 4 %

(Ni81Fe3Co16wt%膜の微細加工)

### 2. 3 磁気式回転センサの試作

試作したMR素子の回転センサとしての特性を測定するためにセンサ回路を試作し、被検出体には2.8mmピッチの着磁マグネットロータを用いた。センサ回路はMRセンサの中の2個の素子(MR1, MR2)をブリッジ構成とし、差動増幅することによって温度特性を補償した。さらに、コンパレータを使ってデジタル信号にも変換できるようにした。図14はその概要を示す。図15はロータ回転数と検出電圧、図16はマグネット-MRセンサ間のギャップと検出電圧および図17はセンサの検出波形の概要を示す。これらの結果、ロータの回転数が250rpmでも検出電圧の減少は13%程度であり、検出波形の乱れも少なく、回転センサとして十分応用できることが分った。ただし、多少の正弦波形の乱れはMR素子が持つ磁気ヒステリシスが原因と考えられる。

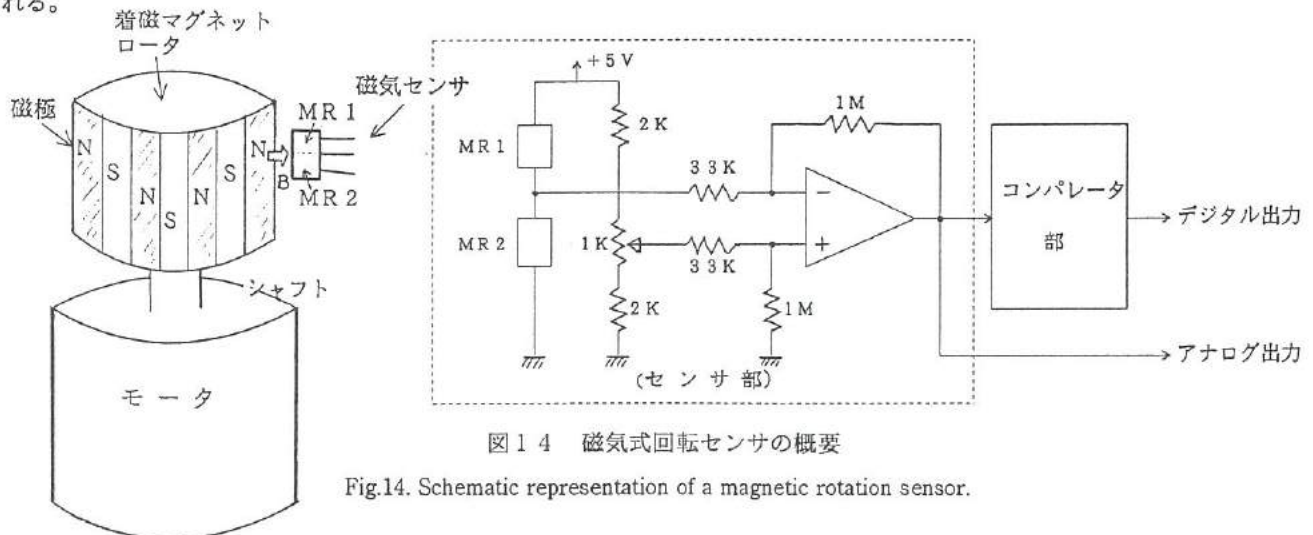


図14 磁気式回転センサの概要

Fig.14. Schematic representation of a magnetic rotation sensor.

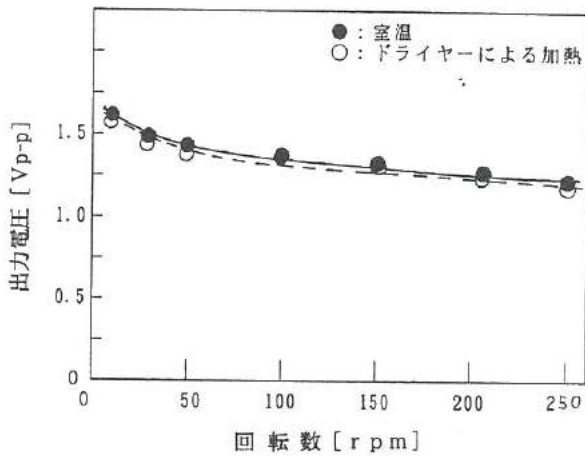


図15 マグネットロータの回転数と出力電圧  
Fig.15. Output voltage vs. revolutions of magnetic rotor.

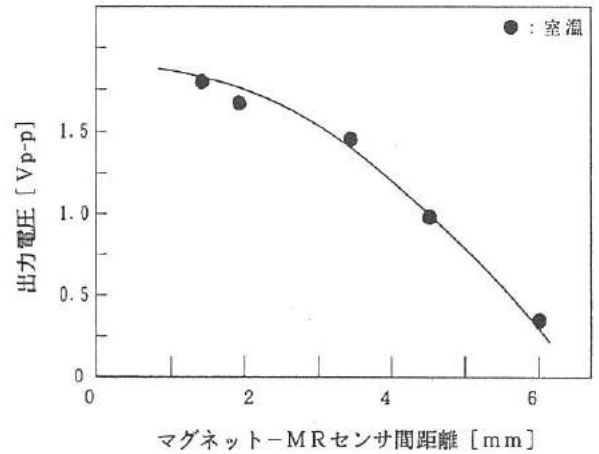


図16 マグネット-MRセンサ間ギャップと出力電圧  
Fig.16. output voltage vs. the distance between the MR-sensors and the magnets.

### 3. 温度抵抗素子の作製

#### 3.1 温度抵抗薄膜の作製

温度抵抗薄膜としてはPt、Niなどがよく知られている。ここでは、抵抗温度係数（以下TCRと略記）は低いが抵抗値は高く、耐酸化性に優れたNi-Cr系のもの、ならびに抵抗値、TCRともに比較的高く、耐食性に優れたTiをベースとして、Feを添加することでTCRを向上させることなどを検討した。温度抵抗薄膜は、前章の磁気抵抗薄膜と同様にマグネトロンスパッタ法で作製した。ターゲットにはディスク状のNi-Cr (Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>)合金およびTiを用い、その上に置くFeチップの数によって組成を変化させた。図18、図19はそれぞれNi-CrおよびTi系のものに対するFe添加量とTCRの関係の一例を示す。

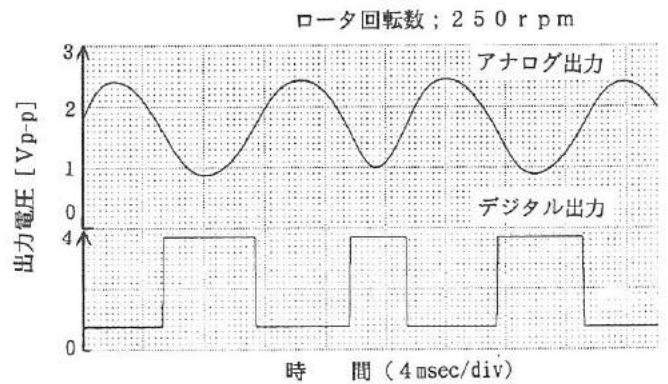


図17 検出電圧波形  
Fig.17. Voltage waveforms of a magnetic rotation sensor.

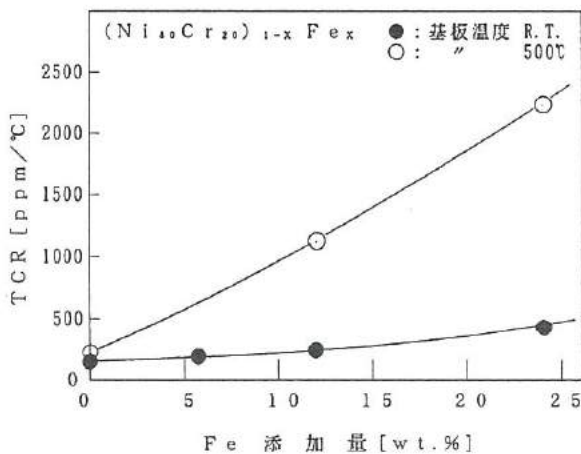


図18 Ni-Cr系のFe添加量とTCRの関係  
Fig.18. Relation between Fe quantity and TCR for Ni-Cr alloy.

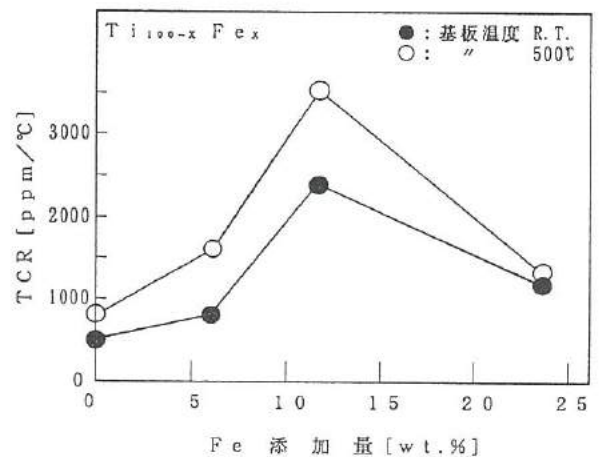


図19 Ti系のFe添加量とTCRの関係  
Fig.19. Relation between Fe quantity and TCR for Ti alloy.

図18、19より、いずれの場合も膜作製時の基板温度が高いほどTCRは大きくなる。これは基板加熱によって結晶粒径が大きくなり、粒界による散乱が減少するためであると考えられる。また、TCRが大きいFeの添加量の増加とともに合金系のTCRは大きくなるが、Ti系の場合、添加量が12wt.%を越えるとTCRの低下が見られた。この原因として、Fe添加量の増加とともに結晶の配向性の乱れが大きくなり、アモルファス状の構造となるため、温度に依存しない電子散乱の寄与が大きくなることがあげられる。

そこで今回の研究では、TCRの値は低い安定性に優れ、温度変化の直線性が良好なNi-Cr系(Fe添加量12wt.%)の抵抗膜を温度抵抗素子として検討することにした。

### 3.2 温度抵抗薄膜の微細加工

温度抵抗薄膜の微細加工には、磁気抵抗薄膜と同じく反応性イオンエッチング法を採用した。今回はNi-Cr系の温度抵抗薄膜を選んだため、磁気抵抗薄膜の成分であるNi、Feは共通で、相違はCoとCrだけであるため、エッチングプロセスや条件は前述の図10と同様である。まずエッチング後の抵抗の温度特性を調べるために、図20に示すような5種類のパターンを作製した。線幅と間隔は、それぞれ、100-100、100-200、100-400、200-200および200-400 $\mu\text{m}$ 、膜厚は500 $\text{\AA}$ 、ならびに全長は34mmである。図21はエッチング後の温度特性の一例を示す。エッチング前と比べて抵抗率、TCRともにほとんど変化はみられなかった。これらの結果をもとに、パターン全体の大きさが2mm $\times$ 3mm以内で、室温での抵抗が10k $\Omega$ 程度になるように、線幅、間隔をともに50 $\mu\text{m}$ として加工を行った。図22は試作した温度抵抗素子(1インチ角の中に25個の素子を含む)の外観を示す。

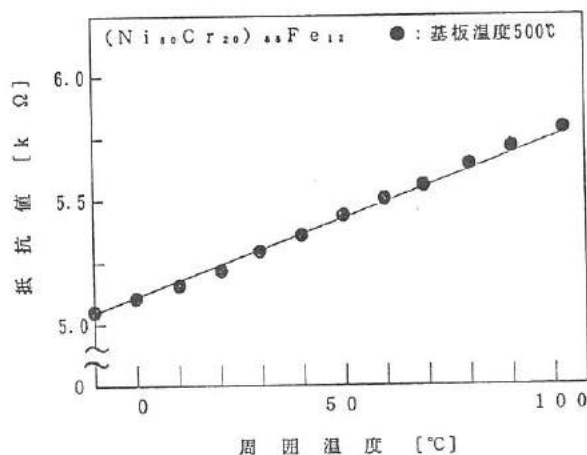
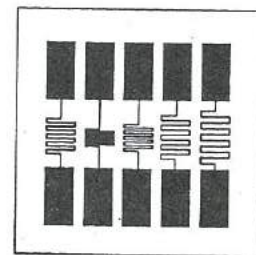
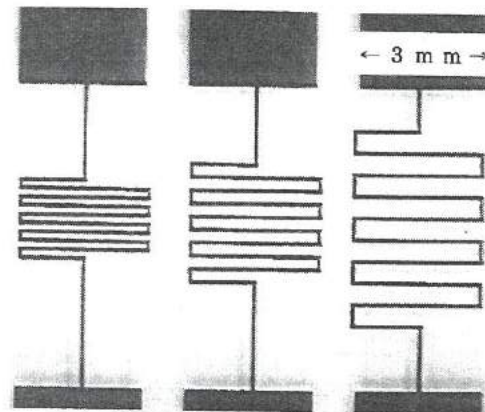


図21 テストパターンの抵抗の温度依存性

Fig.21. Temperature dependence of resistance for the test pattern.

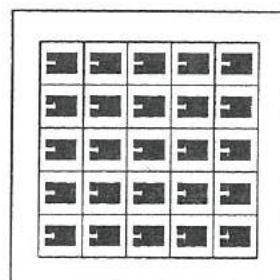


(a) 基板上的パターンの外観

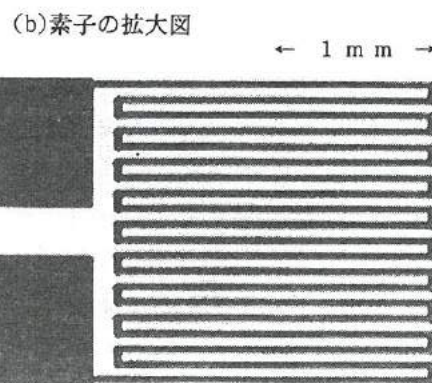


(b) パターンの拡大図

図20 温度抵抗膜の微細加工テストパターン  
Fig.20. Test patterns for microfabrication of thermo-resistance films.



(a) 基板上的素子の外観



(b) 素子の拡大図

図22 試作した温度抵抗素子の外観

Fig.22. Appearance of trial manufactured thermo-resistance elements.

#### 4. 結 言

機能性膜としてNi-Fe-Co系磁気抵抗膜ならびにNi-Cr-Fe系、Ti-Fe系温度抵抗膜をとりあげ、まず最初に薄膜の作製条件とその基本的特性を評価した。さらに、これらの薄膜に対して、フォトリソグラフィ技術とドライエッチングを組み合わせた微細加工を施し、磁気センサなどとしての性能評価を行ったところ、以下のような結果を得た。

- (1) 370℃で基板加熱したNi<sub>81</sub>Fe<sub>9</sub>Co<sub>10</sub>wt.%膜は、MR比が最大5.2%を示した。この時、異方性磁界は210eとやや大きな値を示した。
- (2) MR比を大きくするためには、最適な基板加熱をすることによって適当な大きさの結晶粒径と異方性磁界を形成させ、膜の比抵抗を最小にする必要がある。
- (3) ストライプパターンが50μm(膜厚650Å)で感磁部が2×2mmのMRセンサを試作したところ、MR比が4~5%の高い値を示し、磁気式回転センサとしても十分な検出特性を示した。
- (4) Ni-Cr-Fe系、Ti-Fe系温度抵抗膜のTCRのFe濃度依存性を評価し、安定性と線形性にすぐれたNi-Cr系の抵抗膜を微細加工してセンサに用いたところ、加工による特性変化はほとんど認められなかった。また、そのTCRは1300ppm/℃前後であった。

#### 〈参考文献〉

- (1) 浅田他：平成3，4年度富山県工業技術センター研究報告
- (2) 辰巳他：日本応用磁気学会誌 Vol. 13, No. 2, 237-240(1989)
- (3) 平成3，4年度若い研究者を育てる会研究論文集
- (4) 池田他：日本応用磁気学会誌 Vol. 16, No. 1, 29-35(1992)
- (5) 木下他：日本応用磁気学会セミナー「進歩する磁性薄膜作製法と微細加工技術」89-96(1993)

## Ⅱ. マイクロマシンの研究

### Study of Micromachine

後藤 肇	川西 和昭	佐々木 啓充
GOTOH Hajime	KAWANISHI Kazuaki	SASAKI Hiromitsu
藤城 敏史	松田 敏弘	高林 外広
FUJIKI Satoshi	MATSUDA Toshihiro	TAKABAYASHI Sotohiro
鍋沢 浩文	中川 章	谷野 克巳
NABESAWA Hirofumi	NAKAGAWA Akira	TANINO Katsumi

#### Abstract

Micromachine is a small machine whose size is below 10mm cube. It is expected that one of them comes into human body, and cures. At present, a point of maintaining complex system security, for example an atomic power-station or a chemical plant, small machine has been developed for repairing and inspection of narrow space. In this paper, at the first step of realizing micromachine, a climbing micromachine and a cliff climbing micromachine were fabricated.

The climbing micromachine was named "Jiguruma 2". "Jiguruma2" is a kind of stepping motor, whose rotors are wheels themselves. We also made a winding machine to maintain assembly accuracy. "Jiguruma2" ran at 56 mm/sec and had enough torque to climb a slope of 15 degrees. To obtain higher performance, materials for tire and assembly accuracy are had to make better. "Jiguruma2" will participate "the mountain climbing contest" in the Precision Engineering Conference(March, 1994).

Cliff climbing micromachine has a structure that adsorbs to wall using suckers, and air pressure is used for its power supply. But it was not able to climb a cliff, and has a lot of problems to solve.

#### 1. 緒言

マイクロマシンとは10mm以下の小さな機械で、将来的には分子レベルの小さな機械として人間の体内に入って病気を治療する機械も考えられている。現在は、原子力発電所や化学プラントに代表されるような複雑なシステムの安全性を確保するといった立場から、狭いシステムの内部に入って修理や検査を行う小さな機械の開発が進められている。

昨年度はこのようなマイクロマシンの実現を図るため、自分で動き回ることのできるマイクロマシン（「磁車」と名付けた）の開発を行った。「磁車」の大きさは、精密工学会で実施している「山登りマイクロメカニズムコンテスト」に参加できるように、縦、横、高さがそれぞれ10mm以内のサイズとした。「磁車」は山を登ることのできる性能を有していたが、斜面での旋回性が悪く完走することができなかった。しかし、6個の永久磁石と4つのコイルからなるステッピングモータ方式の駆動方法と、前後に自由に動くことのできる構造などが評価されアイデア賞を得ることができた。

本年度は、さらに性能の良いマイクロマシンを目指して、「磁車」を改良した「磁車Ⅱ」を開発した。また、新しいメカニズムの開発の試みとして、崖を登るマイクロマシンを試作した。

開発の手順を次に示す。

- ① 「磁車」の問題点の解明と対策
- ② 改良型の「磁車Ⅱ」の製作
- ③ 崖登りマイクロマシンの試作

以下に、今年度実施した研究の概要を述べる。

## 2. 磁車の問題点の解明と対策

### 2. 1 山登りマイクロメカニズムコンテスト

山登りマイクロメカニズムコンテストは、精密工学会がマイクロマシン技術の発展のために毎年主催しているイベントである。大きさは、縦、横、高さがそれぞれ10mm以内のマシンで、図1に示す最大傾斜角13度の梨地アルミ製コースを登り、途中3箇所のチェックポイントを通して、ゴール到達までの時間を競うコンテストである。1994年からはゲートが1箇所から3箇所になり、評価の方法もゴールまでの所要時間をT、本体重量をWとして、 $(1/TW)$ の大きさを評価されることになり、さらなる小型軽量化と正確な操縦性能が要求されるようになった。

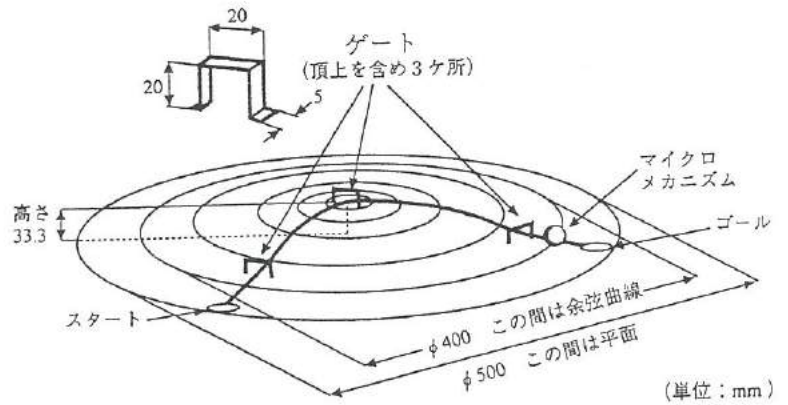


図1 山登りマイクロメカニズムコンテスト用コース

Fig.1. Mountain climbing contest course.

### 2. 2 「磁車」の概略図と性能

図2は「磁車」の概略図を示す。「磁車」はケイ素鋼のフレームを挟む左右2つのステッピングモータで構成され、ロータそのものを車輪として移動する構造である。ロータはサマリウムコバルト磁石を使用した6極構造とし、回転摩擦を小さくするため、ミニチュアベアリングを使用した。また、ステータは、径1.5mmの軟鉄に線径0.1mmのホルマール銅線をそれぞれ150ターンずつ巻いたコイルを配置する4極構造である。

表1は「磁車」の性能を示す。「磁車」はボール紙の平坦面および13度の斜面を走行することが十分に可能であった。走行スピードは平坦面で56mm/秒（内部クロックが8Hz時）である。

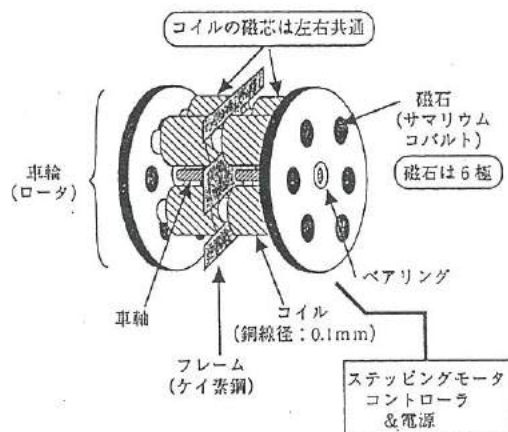


図2 磁車の構造概略図

Fig.2. Draft of "Jiguruma".

表1 磁車の性能

Table 1. Performance of "Jiguruma".

コイル巻数	150ターン
外形寸法	10×10×10mm
駆動方法	2相励磁方式
駆動周波数	32 Hz
駆動電流	0.5 A
走行速度	56mm/秒

### 2. 3 「磁車」の問題点

従来のもより高性能のマイクロマシンを開発するため、「磁車」の問題点とその原因を解明した。表2は解明した結果を示す。いくつかの問題点があるが、コンテストではゲートを通るための方向制御が最大の問題となった。「磁車」の方向制御が困難な原因としては、左右のモータの磁力の干渉とモータに電力を供給するリード線の剛性の影響が挙げられる。

表2 「磁車」の問題点

Table 2. Extracted problems of "Jiguruma".

症状	原因
方向制御が困難	<ul style="list-style-type: none"> <li>・お互いのロータ磁束密度が影響し、左右モータの制御を独立にできない</li> <li>・リード線 (φ0.1mm) の重量や剛性が影響している</li> </ul>
回転にムラがある	<ul style="list-style-type: none"> <li>・加工・組立精度の不足、1パルスあたりの回転角が大きい</li> </ul>
タイヤのスリップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>・自重の不足、タイヤ材料と床面との摩擦が不十分</li> </ul>

図3は左右のコイルに同方向及び反対方向磁界を発生させた時の磁束密度の測定結果の一例を示す。図より、磁界が同方向の場合は相互のコイルの影響はないが、反対方向の場合は極端に磁界を弱め合う。図4はコイルの反対側に永久磁石がある場合の磁束密度を測定した結果を示す。図より、磁界が同方向の場合は磁界は強められるが、反対方向の場合はコイルの極性が反転することがある。直進時は両方のコイルに同方向の磁界が加わるが、旋回時には逆磁界となるので、旋回性が悪かったものと思われる。

回転にムラが生ずる原因としては、車軸を固定していないためロータとステータとのギャップが回転中に変化することが挙げられる。また、車軸とベアリングとの間に遊びがあり、車輪が波を打つように回ることも不安定の要因と思われる。さらに、1パルス当たりの回転角が30度と大きいので、滑らかに回転しない。

タイヤがスリップする原因としては本体の自重が軽いことと、タイヤの材料(シリコン樹脂)と床面との摩擦が不十分のためと思われる。

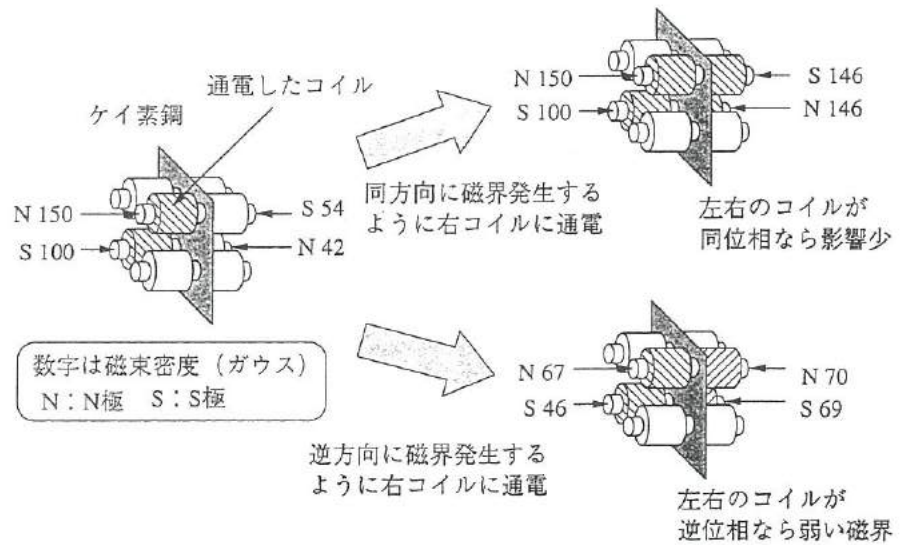


図3 コイルの磁束密度 (反対側のコイルに通電した場合)

Fig.3. Magnetic flux density of coil (Influence of the opposite coil).

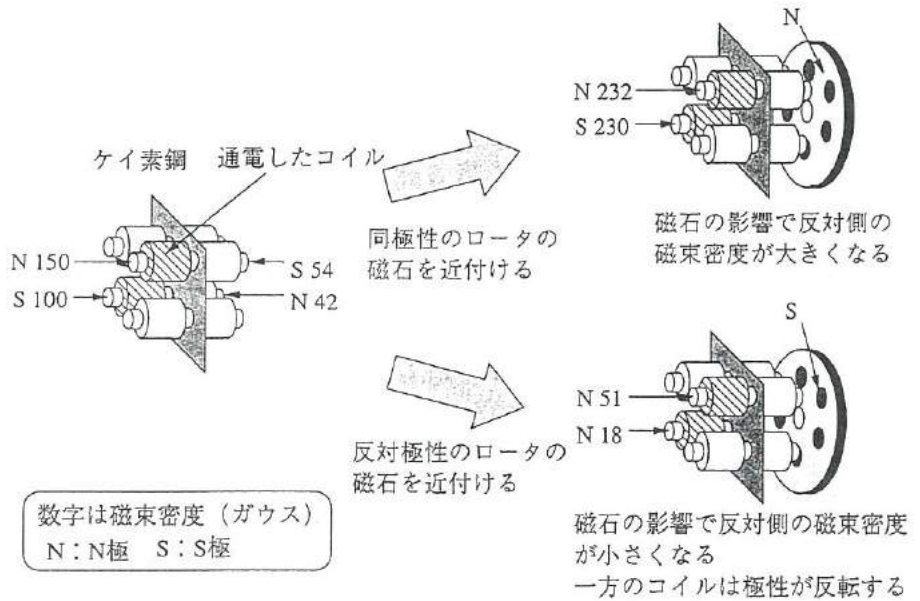


図4 コイルの磁束密度 (反対側に永久磁石がある場合)

Fig.4. Magnetic flux density of coil (Influence of permanent magnet).

## 2. 4 問題点の対策

新しい「磁車」(「磁車Ⅱ」と名付ける)を開発するに当たって、「磁車」の問題点から下記のような対策を立てた。

- ① 方向制御の容易化・・・ステータの左右のコイル軸をずらして取り付ける。これに合わせてフレーム、組立治具も改良したものを製作する。また、リード線の径は、剛性を落とすために細いものにする。
- ② 回転ムラの低減・・・回転分割数を大きくするため、ロータの永久磁石の数を6個から10個に増やす。また、車軸とベアリングとの遊びをなくすために車軸を太いものにし、テーパを付けて、テーパ面にベアリングをはめ込む形にする。また、ギャップの変化を抑えるためスペーサを挿入する。
- ③ タイヤの滑りの低減・・・タイヤの摩擦性能を向上させるため、シリコンチューブを表面加工する。

## 3. 「磁車Ⅱ」の開発

### 3. 1 「磁車Ⅱ」の概要

図5は製作した「磁車Ⅱ」の構造図を示す。「磁車」の問題点を解決するため以下のような仕様とした。

- ① 左右のモータのコイルの軸を一致させない
- ② コイルの線径は0.08mmで250ターンとする
- ③ リード線は0.08mmのホルマール銅線とする
- ④ 10個の永久磁石を持つロータも試作する

また、コイルの製作には、試作した自動コイル巻線機を用い、コイル一本のセッティングから巻き取り終了まで約20分で製作できるようにした。

図6は「磁車Ⅱ」の駆動装置の回路図、図7は製作した駆動装置を示す。「磁車Ⅱ」の操縦性を良くするため、ジョイスティックを接続し、倒した方向へ進む構造とした。またボタンを押すと速度が半分になる。

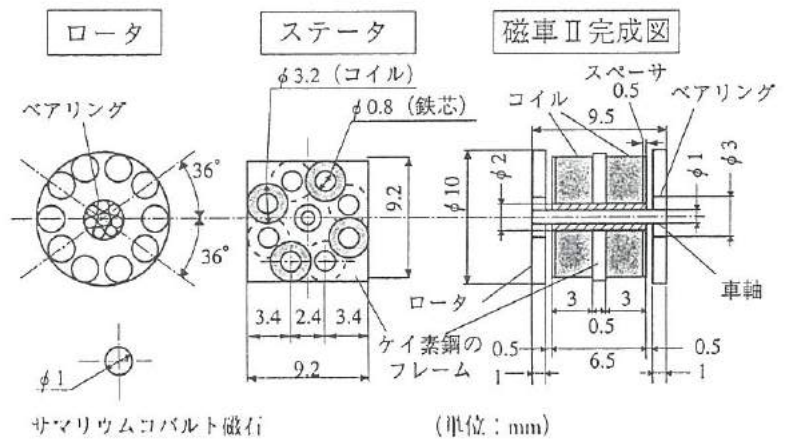


図5 「磁車Ⅱ」の概要図(10極の場合)

Fig.5. Draft of "Jiguruma II".

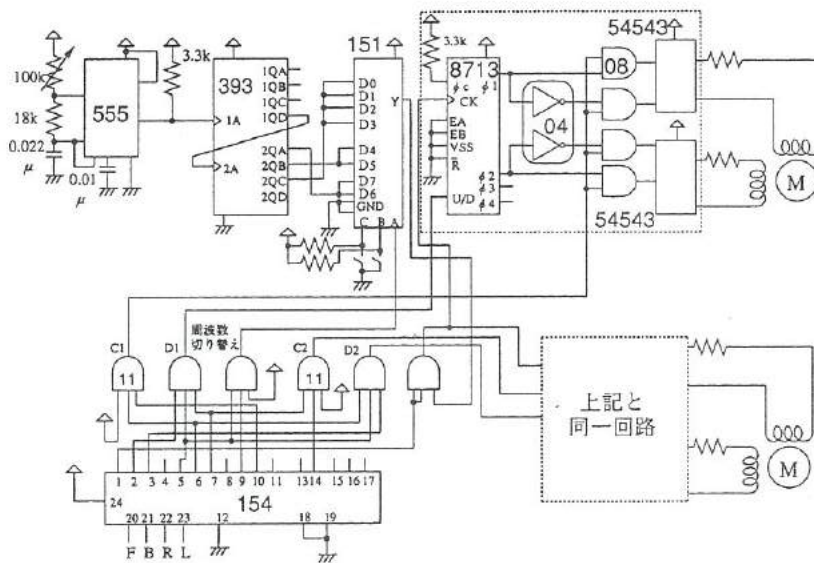


図6 駆動装置の回路図

Fig.6. Diagram of driving circuit.

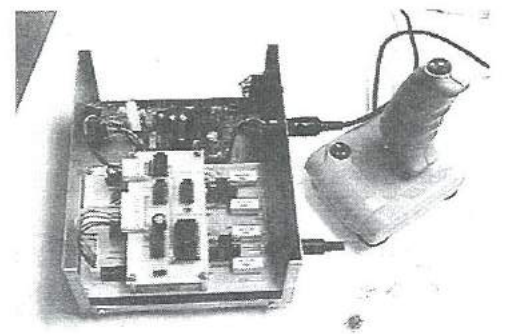


図7 製作した駆動装置

Fig.7. Driving circuit for "Jiguruma II".



### 3. 2 トルクの計算

2相（a相およびb相）駆動のパルスモータのトルクの計算式<sup>(1)</sup>は、

$$\tau = -(e_{ga} \cdot i_a + e_{gb} \cdot i_b) / \dot{\theta}$$

であるが、a相通電時には、b相電流は流れない（ $i_b = 0$ ）。また  $f = 1 / \dot{\theta}$  とすると、

$$\tau = -e_{ga} \cdot i_a \cdot f$$

と表すことができる。

また起電力  $e_{ga}$  は、フレミングの右手の法則より、

$$\begin{aligned} e_{ga} &= -B \cdot L \cdot v \\ &= -B \cdot L \cdot r / f \end{aligned}$$

従って、発生するトルクは、

$$\begin{aligned} \tau &= -e_{ga} \cdot i_a \cdot f \\ &= -(-B \cdot L \cdot r / f) \cdot i_a \cdot f \\ &= r \cdot L \cdot B \cdot i_a \end{aligned}$$

で計算できる。ただし、

$\tau$  : 発生トルク [N・m]

$e_{ga}$  : 永久磁石の磁束がa相コイルと鎖交して発電する電圧

$e_{gb}$  : " b相 "

$i_a$  : a相の電流 (= 0.2 [A])

$i_b$  : b相の電流 (= 0 [A])

$\dot{\theta}$  : ロータの角速度

$f$  : 回転数 (=  $1 / \dot{\theta} = 5$  [Hz])

$B$  : 磁束密度 [T (=  $10^4$  G)]

$L$  : コイル巻線長さ (= 3 [m])

$r$  : ローター中心と永久磁石中心との距離  
(=  $3.25 \times 10^{-3}$  [m])

図8は永久磁石の磁束密度（B）の実測値を示す。

図より、平均ギャップ長が1.5mmとして、

$$B = 76 \text{ [G]} \quad (10\text{極ロータの場合})$$

よって

$$\begin{aligned} \tau &= r \cdot L \cdot B \cdot i_a \\ &= (3.25 \times 10^{-3}) \times 3 \times (76 \times 10^{-4}) \times 0.2 \\ &= 1.48 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

計算から求めたトルクは  $1.48 \times 10^{-5}$  N・m である。従って、この理論的に求めたトルクで登坂できる斜面の最大角度  $\alpha$  は、駆動車輪を2個とし、斜面とタイヤの摩擦係数を1とすると、

$$\begin{aligned} 2\tau &= M \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot r \\ \alpha &= \sin^{-1} \{ 2\tau / (M \cdot g \cdot r) \} \\ &= \sin^{-1} \left\{ \frac{2 \times 1.48 \times 10^{-5}}{(2.4 \times 10^{-3}) \times 9.8 \times (5 \times 10^{-3})} \right\} \\ &= 14.6 \text{ [度]} \end{aligned}$$

となる。ただし、

$M$  : 「磁車II」の重量 =  $2.4 \times 10^{-3}$  [Kg]

$g$  : 重力加速度 = 9.8 [m/sec<sup>2</sup>]

$r$  : ロータの半径 =  $5 \times 10^{-3}$  [m] ③

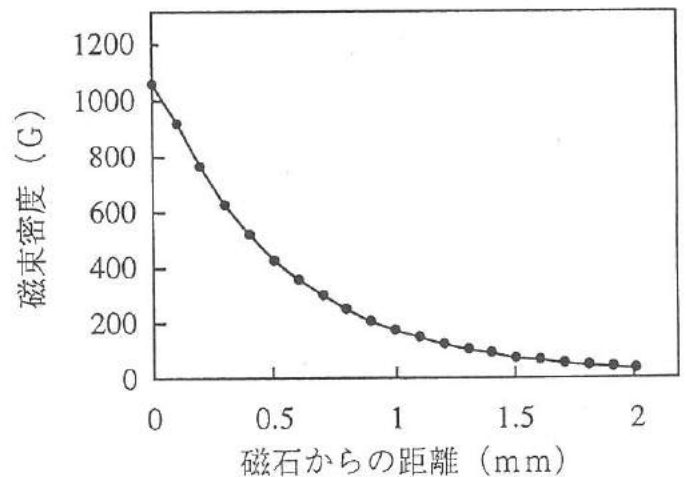


図8 ロータ永久磁石の磁束密度

Fig.8. Magnetic flux density of magnet.

また、ロータが6極の場合、磁束密度は 485 G であったので、同様に計算すると、発生トルクは  $1.49 \times 10^{-4}$  N・m となる。

### 3. 3 「磁車Ⅱ」の製作結果

#### (1) コイルの磁束密度

図9は反対側に永久磁石を置いた場合の coils の磁束密度を測定した一例を示す。測定した結果、左右の coils の軸をずらした構造では、永久磁石による磁束密度の変化はほとんどなかった。また、反対側の coils に通電した場合も、磁束密度の変化がほとんどなかった。

これにより、左右のステッピングモータを独立して動作させることが可能となり、旋回性能の向上が図れた。

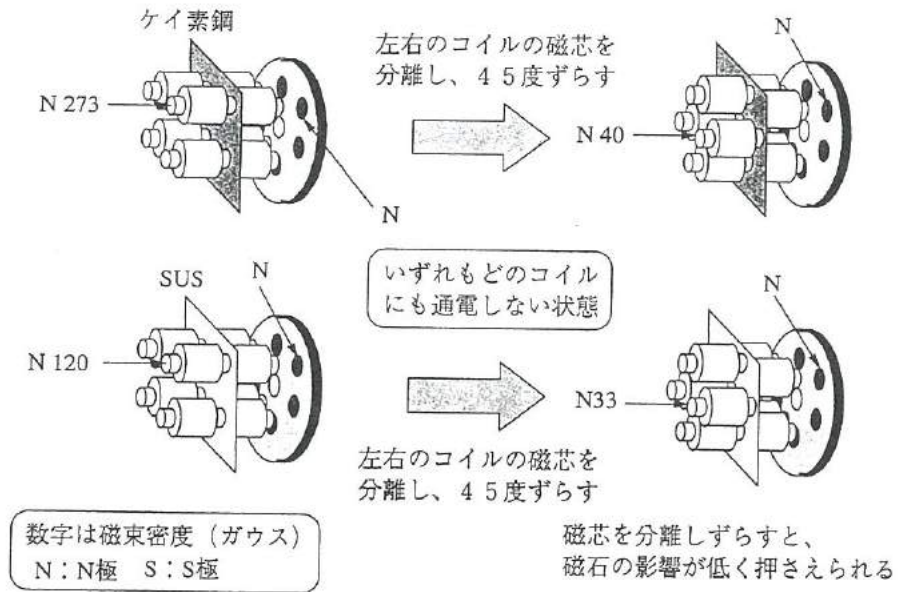


図9 磁束密度 ( coils の軸をずらした場合)

Fig.9. Magnetic flux density of coil.

#### (2) トルク特性

図10は「磁車Ⅱ」のトルク特性を示す。ロータの永久磁石の極数を10個にし、1ステップ角を小さくしたところ、ロータはスムーズに回転するようになった。6極では1ロータ当たりのトルクは  $2.57 \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{m}$ 、10極では、1ロータ当たりのトルクは  $1.53 \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{m}$  であり、6極に比べ小さくなった。これは、1極あたりの永久磁石の体積が減少したためと思われる。

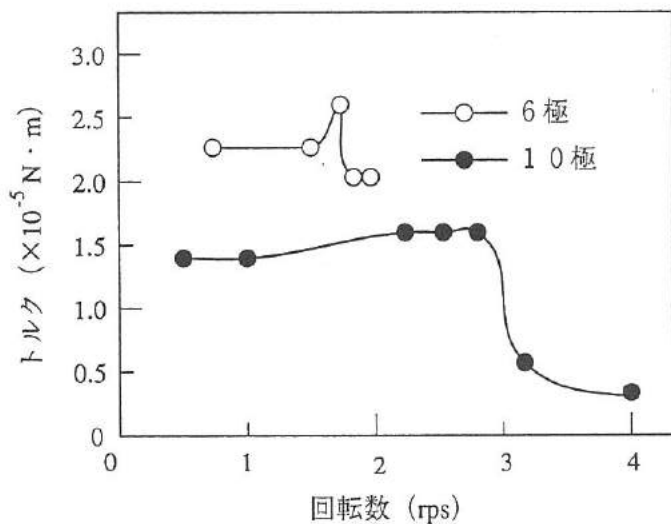


図10 トルク特性

Fig.10. Torque characteristic of "Jiguruma II".

#### (3) タイヤについて

ロータの外周につけるシリコンチューブタイヤに以下のような処理を施し、走行状態を調べた。

- ・カッターによる溝付け
- ・サンドブラスト処理

これらの処理をした結果、走行性能に若干の向上が見られたが、スリップの解消はできなかった。

#### (4) 斜面登坂性能

表3は斜面の各傾斜角における「磁車Ⅱ」の走行状況を調べた結果を示す。走行速度は69mm/秒（駆動時間が50Hz時）である。ロータの極数が6極の「磁車Ⅱ」は15度の斜面を、また、10極の「磁車Ⅱ」は10度の斜面を登坂することができた。斜面の登坂性能はトルクの大きい6極ロータの方が優れているといえる。

前項のトルク測定結果から、両輪で登坂できる最大斜度を計算すると、6極では25.9度、10極では15.1度となる。しかし、実走行では計算値よりも小さい。これは、タイヤのスリップや車軸の摩擦などが原因であると考えられる。

表3 磁車Ⅱの斜面の走行状況  
Table 3. Performance of "Jiguruma Ⅱ".

		0度	5度	10度	15度	20度
10極	登坂（走行）	○	○	○	×	×
	方向転換	○	○	○	×	×
6極	登坂（走行）	○	○	○	○	×
	方向転換	○	○	○	○	×

○ 走行可能、 × 走行不可能

### 3. 4 今後の課題

山登りマイクロメカニズムコンテストで完走可能と思われる性能を持つ「磁車Ⅱ」を製作することができたが、ロータとステータの間隙によっては性能が悪くなることもある。細いシャフトにベアリングを取り付ける方法で、常に最適なギャップを保つにはかなり高度な調整が必要である。従って、ロータの保持方法や組み立て方法について再考する必要がある。

回転をスムーズにするためにロータの永久磁石の数を増加させたが、トルクが低下して良好な結果が得られなかった。これは永久磁石の体積が減少したためで、なるべく永久磁石の体積を減らさずに極数を増加させる方法について検討する必要がある。

タイヤのスリップ防止については、今回はあまり向上させることができなかった。この原因として、接地荷重が小さいことが大きな要因と考えられ、このような走行方式では避けられない現象と考えられる。柔らかいゴムの使用やキャタピラの採用などにより、接地面積を増加させる方法も考えられるが、走行抵抗が増加するため、斜面の走行が困難になるものと思われる。

## 4. 崖登りマイクロマシン

### 4. 1 崖登りマイクロマシンについて

精密工学会で山登りマイクロメカニズムコンテストと同時に開催されるイベントとして、垂直な壁面を50cm登るために要する時間を競う崖登りマイクロメカニズムコンテストがある。壁面はアクリル製（または布製）であり、マイクロマシンのサイズはやはり縦、横、高さそれぞれ10mm以内である。

このような壁を登るには壁に吸着しなければならないが、そのためには以下の方法が考えられる。

- ① 空気圧を利用（吸盤、たこや蠅の足など）
- ② 液体や粘着物などを利用（カタツムリなど）
- ③ 電気力（主に静電気）を利用（自然界にはないが、工業的に利用されている）

また、移動には次の方法が考えられる。

- ① 歩行（手足を順に移動）
- ② 振動（超音波リニアモータなど）
- ③ 回転（タイヤ又はキャタピラなど）

本研究では、これらの組み合わせの内、生物に近い動作が可能と思われる空気圧での歩行方式を採用した。

#### 4. 2 崖登りマイクロマシンの試作

図11は試作した崖登りマイクロマシンの概要を示す。4本の足の先にある吸盤で壁面に吸着し、対角の2本の足を順に前後に移動・吸引を行うことによって進む構造である。なお、足の前後の移動も空気を利用したマイクロシリンダにより行っている。吸盤は既存のもの(φ7mmのシリコンゴム製)を使用した。フレームは0.2mm厚のステンレス材をワイヤ放電加工機で加工した。マイクロシリンダは径の異なるシリコンチューブを組み合わせることで製作した。

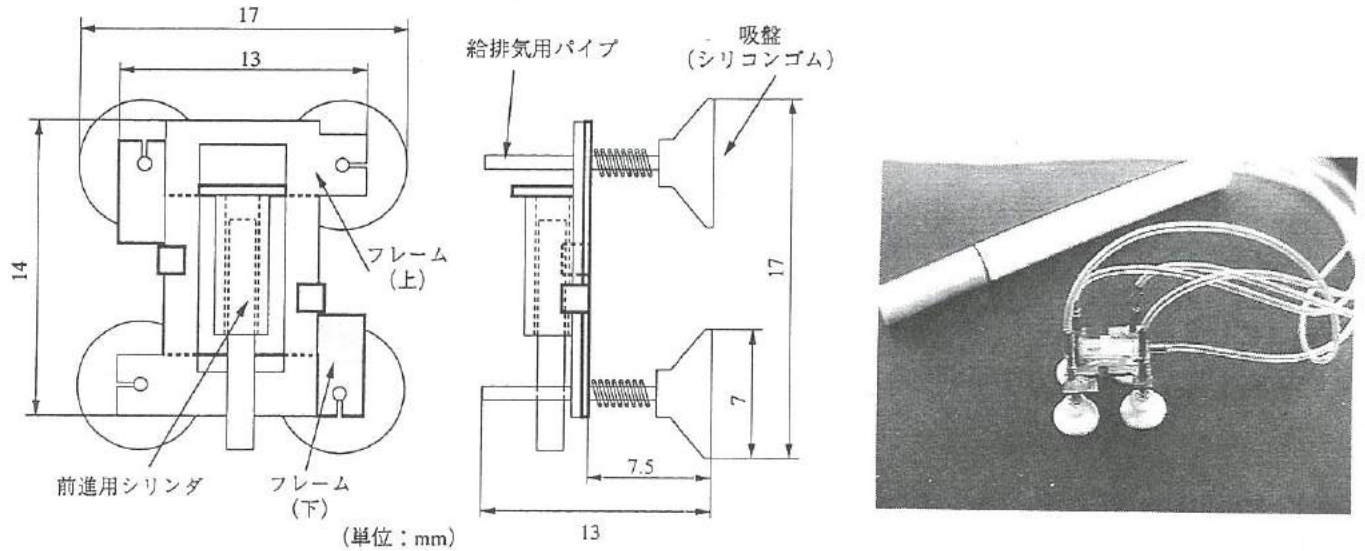


図11 試作した崖登りマイクロマシンの概要

Fig.11. Draft of cliff climbing machine.

図12は崖登りマイクロマシンを動作させるために作製した空気圧回路の概要を示す。回路は吸引ポンプ、吐き出しポンプ、電磁バルブおよび電磁バルブを制御するためのシーケンサより構成されている。シーケンサで電磁バルブの切り替えを制御し、足A、Bの吸着、離反、マイクロシリンダの伸縮を行う。

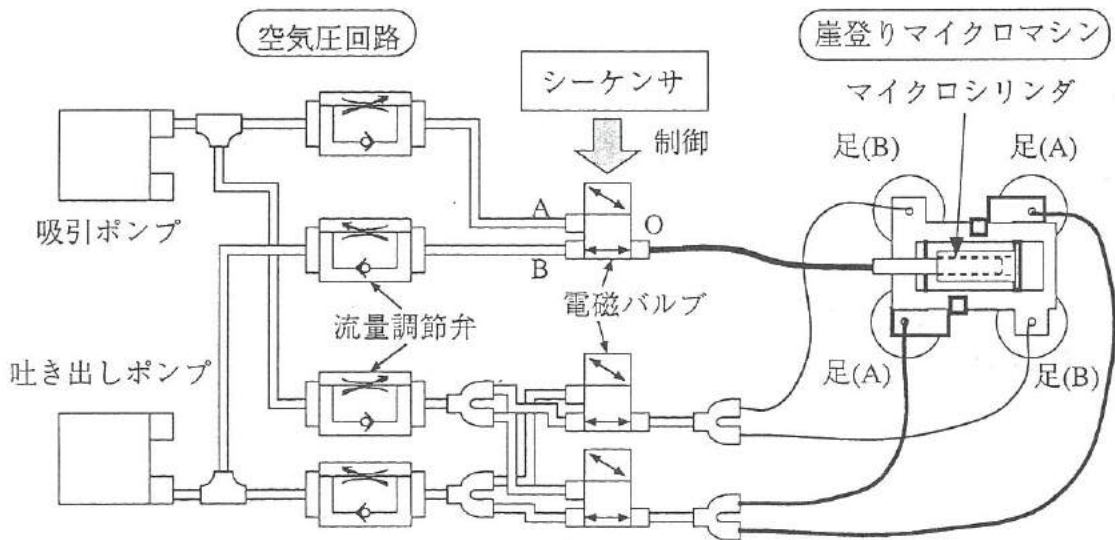


図12 空気圧回路の概要

Fig.12. Diagram of air control unit.

図13は崖登りマイクロマシンの移動方法を示す。最初に足A、Bが共に壁に吸着している(1)。次に、足Bにエアを送ると足Bが壁から離反する(2)。マイクロシリンダのエアを吸引すると足Aが固定されているので、足Bがスライド移動する(3)。足Bを吸引し、足Bを壁に吸着する(4)。足Aにエアを送り、足Aを壁から離反する。マイクロシリンダにエアを送り、足Aをスライドさせる(5)。足Aを吸引し、足Aを壁に吸着させる(6)。以後(1)からの操作を繰り返すことによって、壁面上を移動する。

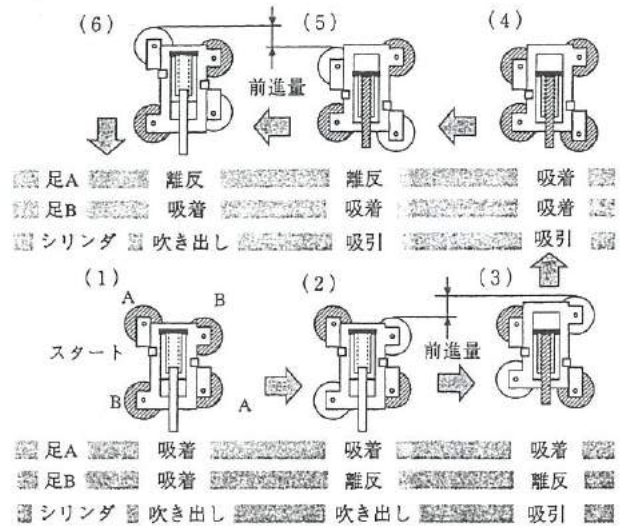


図13 壁登り方法

Fig.13. Method of cliff climbing.

#### 4. 3 崖登りマイクロマシンの試作結果と問題点

崖登りマイクロマシンの組立に先立ち吸盤の吸着力の試験を行ったところ、1 N以上で吸着していることが判った。また、空気圧によるマイクロシリンダの伸縮も可能であった。崖登りマイクロマシンの組立後、静止状態では吸盤の吸引・離脱およびマイクロシリンダによる前後動が可能であった。

崖登りマイクロマシンの当初の設計では、4つの足をフレームに固定する方式であったが、フレームにより吸盤高さが制限されるため、足の移動時にも吸盤が壁に吸着したままとなり、移動が不可能であった。そこで、足の上下運動に余裕を持たせるため足を固定せずに、スプリングで吸盤を押しつける構造にした。しかし、足が固定されないため、吸盤の向きが壁面に垂直にならず、吸引ができないので、ステンレスパイプで足のガイドを製作した。また、吸着力を上げるため、移動と吸着のポンプを独立させた。

以上のような経過で試作を行ったところ、アクリルの壁を1.2mm/3.5秒(1歩)で登ることが可能であった。しかし、この速度で50cmを登るには20分以上かかることになる。速度を早くできない原因としては、シリンダの移動や吸着の安定に時間がかかるためであり、配管系の抵抗を小さくすることにより、改善が可能と思われる。

今後の課題としては、吸盤の吸着を確実にするため、吸引時に吸盤を壁に押しつける構造が必要と考えられ、このような構造を持つ足について検討している。また、今回は直径7mmの吸盤を使用したため、崖登りマイクロマシンの大きさは17×17×13mmで、コンテストの制限である10mmを超えていた。そこで、マシンの小型化を図るため、光造形法を利用して直径3mmの吸盤を製作した。吸盤としての吸着力は0.2N以上あり、足の吸盤として十分に利用できると思われるので、今後、崖登りマイクロマシンへの応用を検討している。

#### 5. 結 言

本研究の結果をまとめると、以下の結果が得られた。

- ① 自走型マイクロマシンである「磁車」を改良し、69mm/秒で走行できる「磁車Ⅱ」を開発した。
- ② 「磁車Ⅱ」は「磁車」より旋回性が良好で、15度の斜面で走行・旋回ができた。
- ③ 崖登りマイクロマシンを試作したところ、アクリルの壁を1.2mm/3.5秒(1歩)で登ることが可能であった。

また、平成6年3月に行われる山登りマイクロメカニズムコンテストに「磁車Ⅱ」を出場させる予定である。

最後に、マイクロ吸盤の製作にご協力をいただいた、憐アイメックの朝内氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- (1) 見城ほか、ステッピング・モータの基礎と応用、昭和54年、総合電子出版社

# Ⅲ. 有機電子材料の研究

## Study of Organic Material for Electronics

雨野 孝信  
AMENO Takanobu

寺沢 孝志  
TERASAWA Takashi

二口 友昭  
FUTAKUCHI Tomoaki

堀田 正人  
HORITA Masato

松田 敏弘  
MATSUDA Toshihiro

谷野 克巳  
TANINO Katsumi

### Abstract

With advance of recent electronics technology, electronic materials and devices are expanding their application fields. Due to their remarkable characteristics, organic materials have got studied closely and have become used in the field of electronics where inorganic materials are dominant as yet. Conducting polymer, one of these organic materials, has extremely wide range of conductivity which covers from metals to insulators. In this study, we examined polythiophene as conducting polymer. The experiment result of its polymerization conditions and conductivity is as follows.

- (1) We fabricated an equipment for electrochemical polymerization of polythiophene and determined the following optimum conditions to get good polythiophene films. That is 0.5 mol/l of the monomer(thiophene) concentration, 1 mol/l of the electrolyte(LiBF<sub>4</sub>) concentration, 5 mA/cm of the polymerization current density and 1 μm/minute of the growth rate.
- (2) The conductivity of the polythiophene film has a positive temperature coefficient from 95K to 400K. The conductivity declines under moisture.
- (3) We experimented on chemical and electric undoping methods for control of the conductivity. After dip in the ammonia for 10 seconds(chemical undoping), conductivity of film changed from 7 S/cm to  $3 \times 10^{-8}$  S/cm according to ammonia concentration (from 0.1mol/l to 14.7 mol/l). After discharge of 540 C/cm<sup>2</sup>(electric undoping), conductivity of film changed from 4 S/cm to  $2 \times 10^{-5}$  S/cm.
- (4) We doped BF<sub>4</sub><sup>-</sup> into the polythiophene film which was undoped by electric method and the conductivity recovered from  $2 \times 10^{-5}$  S/cm to 7 S/cm. The chemically undoped film could not be doped again due to incomplete contact between film and electrode.
- (5) Through film weight analysis, ESCA and Infrared Spectroscopic Analysis, it became clear that the content of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in the polythiophene caused extreme change of film conductivity.

### 1. 緒言

エレクトロニクス全盛の時代と呼ばれる現在、電子材料・デバイスの応用範囲の拡大が続いている。これらの材料には、半導体技術におけるシリコン(Si)に代表されるように、無機系の材料が多く使われている。その一方で、液晶などに見られるように、無機材料にはない機能、特性を持つ有機系の材料やデバイスが注目されている。中でも、導電性高分子は絶縁体領域から金属領域までの広い範囲の導電性を示すため、様々な応用が期待されている<sup>(1)</sup>。

本研究では、代表的な導電性高分子であり、比較的取り扱いも容易なポリチオフェンをとりあげ、その重合方法および導電率などに検討を加えた。以下に研究の手順を示す。

- ①ポリチオフェンの電解重合の最適条件と導電率特性の検討
- ②脱ドーピングと導電率についての検討
- ③ドーピングと導電率についての検討

## 2. 導電性高分子について

導電性高分子とは、高分子自体が導電性を持つ材料として定義される。絶縁性高分子の場合、主鎖（骨格系）が $\sigma$ 結合からなるのに対し、導電性高分子では、容易に励起されかつ遍歴性に富む $\pi$ 電子の共役系の空間的な広がりが導電性を与えている。さらに、ドナー、アクセプターと呼ばれる正、負のイオン（ドーパントと総称する）を導電性高分子へ導入することにより、導電率を大きく変化させることができる。

導電性高分子には多くの種類があり、共役系が1次元（鎖状）に広がっているものの代表例としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンなどがある。また、共役系が2次元的に広がったものとしてはポリアセンなどが挙げられる。図1は導電性高分子の分類例を示す。導電性高分子の導電率は、金属領域 ( $> 10^2 \text{ S/cm}$ ) から絶縁体領域 ( $< 10^{-8} \text{ S/cm}$ ) の値をとることが可能である。しかも、1種類の高分子材料が8~10桁の広い範囲の導電率をカバーできることが大きな特徴である。

このような導電性高分子の特性を生かして、電解コンデンサの電解質への応用や、ポリアセン、ポリアニリンを用いた二次電池などで実用化が行われている。このほかにも、導体としての性質を利用した電磁遮蔽や帯電防止材料、半導体としての性質を利用したダイオードやトランジスタデバイス、光学的性質を利用したディスプレイや光記録デバイスなどへの応用が考えられている。

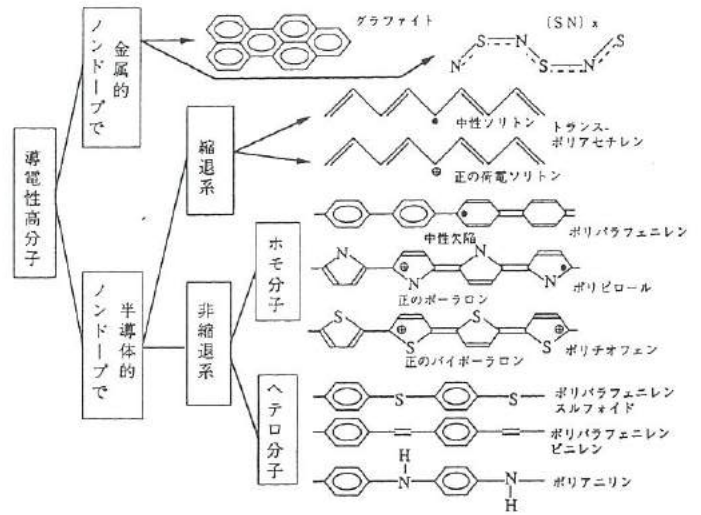


図1 導電性高分子の分類

Fig.1. Classification of conducting polymers

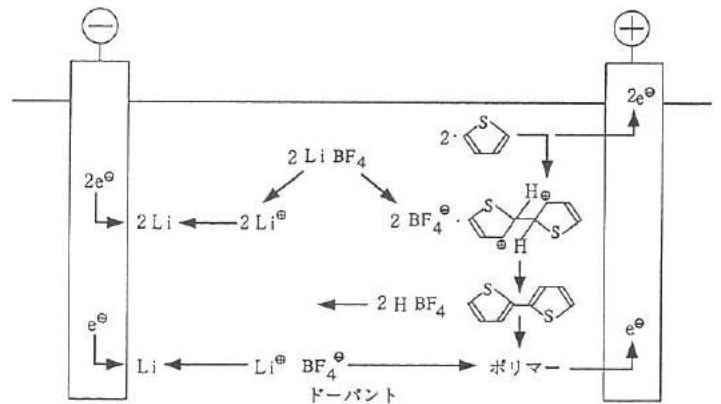


図2 電解重合装置の概略

Fig.2. Schematic of electrochemical polymerization system

## 3. ポリチオフェン膜の製作と特性

### 3. 1 製作方法

ポリチオフェン膜の製作法には電解重合法<sup>(2)</sup>と触媒重合法がある。前者は溶媒中に電解質とモノマーを溶解して電極間に電流を流す方法、後者は  $\text{FeCl}_3$ 等の触媒上にモノマーガスを吹き付ける方法である。本研究では、流した電荷量によって重合反応を制御することができる電解重合法を採用した。図2は本研究で使用した電解重合装置の概略図を示す。溶媒には炭酸プロピレン ( $\text{CH}_2\text{OCCOCH}_2\text{CH}_3$ )、電解質には四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、モノマーにはチオフェン ( $\text{SC}_4\text{H}_4$ )を使用した。チオフェンは揮発性が強く、常温で容易に揮発すること、炭酸プロピレンや  $\text{LiBF}_4$ は吸湿しやすい材料であることなどを考慮し、なるべく狭い窒素雰囲気中で電解重合する装置とした。また、正、負の電極にはステンレス板を使用した。図3はポリチオフェン膜の電解重合反応を示す。正極にはポリチオフェン膜が成長するとともに、電解質中の負イオン ( $\text{BF}_4^-$ )が取り込まれる。負極には  $\text{Li}$ が析出する。

重合したポリチオフェン膜は電極から剥離した後、炭酸プロピレンで洗浄し、70℃で1時間乾燥を行って特性評価用試料とした。導電率は、ポリチオフェン膜の抵抗値と膜厚から換算した。抵抗測定の際の電極には銀ペーストを用い、70℃で30分乾燥させた。

### 3. 2 製作条件の検討

ポリチオフェン膜の製作にあたり、良質の膜が再現性よく得られる条件を検討した。電解重合における成膜を支配するパラメータとしては、電解質とモノマーの濃度、重合電流密度および重合時間が考えられ、それぞれの組み合わせについて実験を行った。表1は重合電流密度を $5\text{ mA/cm}^2$ 、重合時間を20分とした時の電解質およびモノマーの濃度と成膜状態の関係を示す。図4は重合電流密度とポリチオフェン膜の導電率の関係を示す（電解質 $1\text{ mol/l}$ 、モノマー $0.5\text{ mol/l}$ の時）。

これらの実験の結果を以下にまとめて示す。

#### ・電解質濃度Yとモノマー濃度M

電極全面で成膜が可能な電解質濃度とモノマー濃度の組み合わせは、 $0.7 \leq Y \leq 2\text{ mol/l}$ 、 $M = 0.5\text{ mol/l}$ であった（表1）。

#### ・重合電流密度I

$I \leq 1\text{ mA/cm}^2$ では成膜速度が遅く、不均一な膜しか得られなかった。 $I \geq 10\text{ mA/cm}^2$ ではポリチオフェンが粉末状となり、成膜しなかった。 $I = 5\text{ mA/cm}^2$ で、もっとも高い導電率が得られた（図4）。

#### ・膜厚D

適正なIのもとでは、ポリチオフェン膜の厚さは重合時間に比例する。 $I = 5\text{ mA/cm}^2$ の時の成膜速度は $1\text{ }\mu\text{m/分}$ であった。

以上より、最適条件は電解質濃度 $1\text{ mol/l}$ 、モノマー濃度 $0.5\text{ mol/l}$ 、重合電流密度 $5\text{ mA/cm}^2$ であることが判明した。重合時間は $20\text{ }\mu\text{m}$ 前後の膜厚を得るため20分間とした。

表1 電解質・モノマー濃度と成膜状態

Table 1. Film growth with concentration of electrolyte and monomer

		電解質 (mol/l)			
		0.5	0.7	1.0	2.0
モノマー (mol/l)	0.1				×
	0.5		○	○	○
	1.0	△	△	△	△
	2.0		×		

○ : 電極全面に成膜  
 △ : 電極の一部にのみ成膜  
 × : 成膜せず

重合電流 :  $5\text{ mA/cm}^2$   
 重合時間 : 20分

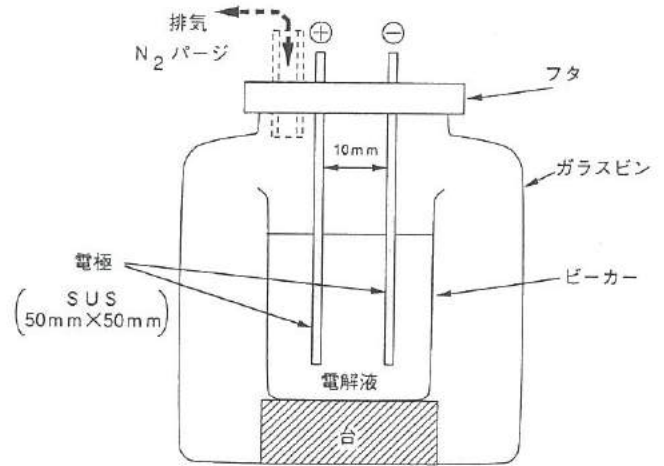


図3 ポリチオフェンの重合反応

Fig.3. Polymerization reaction of polythiophene

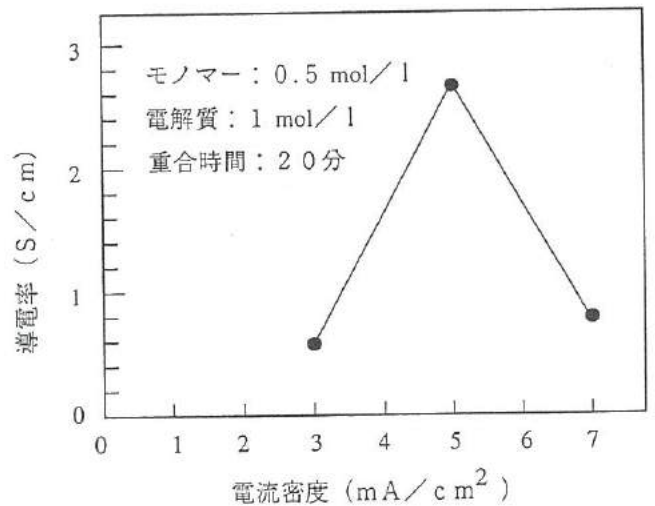


図4 電流密度と導電率の関係

Fig.4. Current density vs. conductivity



### 3.3 ポリチオフェン膜の導電率

前述の条件で重合したポリチオフェン膜の膜厚のバラツキは、膜内で約10%であり、導電率のバラツキも約10%であった。図5は導電率の温度特性を示す。図より、導電率は400K付近までは正の温度係数を持つ。また、水分の影響による導電率の変動が考えられるため、湿度を変えて経時変化を調べた。図6は周囲温度40℃で、湿度が50%RH、70%RH、90%RHでの導電率の経時変化を示す。50%RHと70%RHでは、導電率の変化はほぼ同じ傾向を示すが、90%RHでは大きな変化を示す。90%RHで24時間放置した試料を再度50%RH中にて放置したが、導電率の回復は見られなかったため、不可逆的な変化が起きていると思われる。以下に述べる脱ドーピングおよびドーピングの実験では、試料は当日作製したものを使用し、大気にさらす時間をなるべく短くするように注意した。

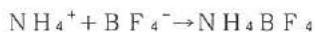
### 4. ポリチオフェンの脱ドーピングおよびドーピング

電解重合後のポリチオフェン膜は、電解質として用いた $\text{BF}_4^-$ をドーパントとして含んでおり、これが電気伝導に大きく関与していると考えられる。 $\text{BF}_4^-$ を何らかの方法で取り除くことによって導電率を低下させることができるが、この操作を脱ドーピングと呼ぶ。また、再度膜中に $\text{BF}_4^-$ を導入することによって導電率を上げることも可能であり、これをドーピングと呼ぶ。図7は脱ドーピングおよびドーピングに関する検討方法を示す。

#### 4.1 脱ドーピング

##### (1) 化学的脱ドーピング

ポリチオフェン膜の化学的脱ドーピング法としては、アンモニア水に浸漬する方法がある。これは、 $\text{BF}_4^-$ がアンモニウムイオンと次のように反応し、ポリチオフェン膜から引き抜かれるためである。



重合したポリチオフェン膜を、異なる濃度のアンモニア水に浸漬することによって、導電率の制御を試みた。なお、浸漬時間は10秒間とした。図8はアンモニア濃度と導電率の関係を示す。アンモニア濃度が高くなるに従って導電率が低くなり、とくに1 mol/l以上では導電率が急激に低下する。

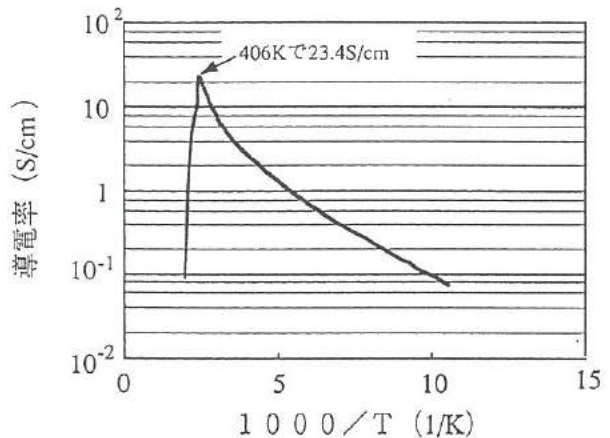


図5 導電率の温度依存性

Fig.5. Temperature dependence of conductivity

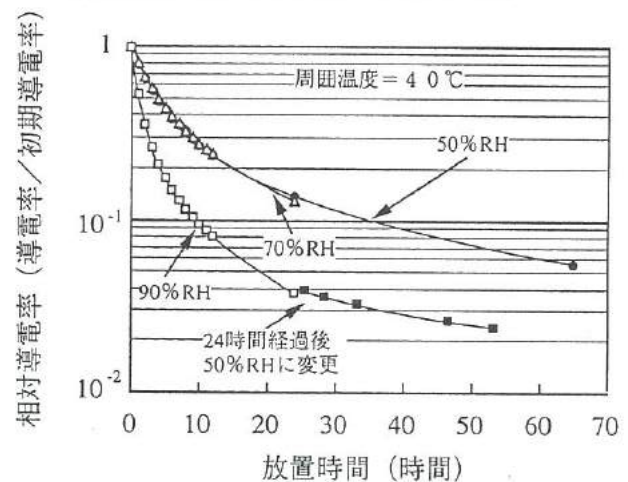


図6 導電率の経時変化

Fig.6. Time dependence of conductivity

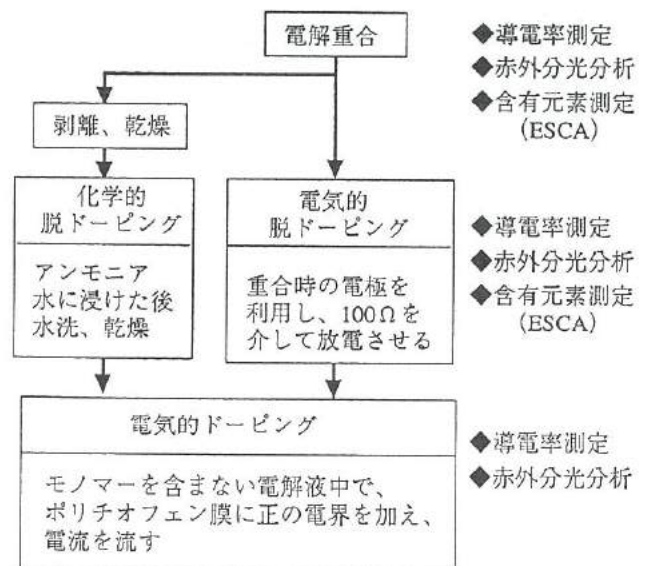
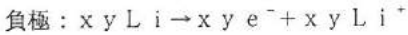
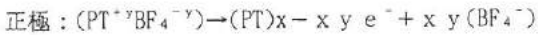


図7 脱ドーピング、ドーピングの検討方法

Fig.7. Examination flow chart of doping and undoping

(2) 電気的脱ドーピング

電解重合でポリチオフェン膜を製作すると、重合の系自体が起電力 4.2 V の二次電池を形成する。これは  $\text{BF}_4^-$  を含んだポリチオフェン膜が正極として働き、重合時に析出した  $\text{Li}$  が負極となるためである。これを放電することによって電気的に脱ドーピングすることができる。すなわち、正極では膜中の  $\text{BF}_4^-$  が電解液に溶け込み、このことによって、ポリチオフェンが正電荷を帯びたところに電極から電子が与えられることになる。この脱ドーピングの過程でポリチオフェン膜中の  $\text{BF}_4^-$  濃度が低くなり、導電率が低下する。正極および負極での反応は、ポリチオフェンを  $(\text{PT})_x$  ( $x$  は平均高分子鎖長)、電気素量を  $e^-$ 、ドーピング量を  $y$  (高分子の繰り返し単位に対する比率) とすると、それぞれ次のようになる。



放電電流の時間変化を記録することにより、放電電荷量、すなわち電解液中に溶け出した  $\text{BF}_4^-$  量が推定できる。実験では、電解重合に使用した系をそのまま利用し、正極と負極を  $100 \Omega$  の抵抗を介して接続して脱ドーピング (放電) を行った。図9は放電電流の変化の一例を示す。図10は放電電荷量と導電率の関係を示す。導電率は  $200 \text{ C/cm}^3$  までは、ほとんど変化はないが、その後急激に低下する。従って、放電時間が10分付近 (放電電荷量  $200 \text{ C/cm}^3$  に対応) から電流が急激に減少することになる (図9)。

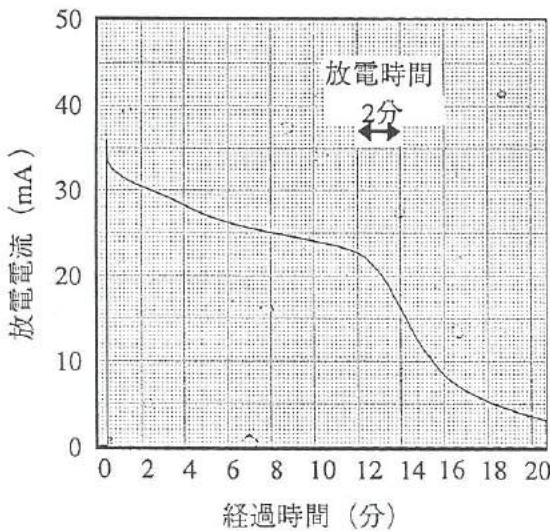


図9 放電電流の例

Fig.9. An example of discharge current

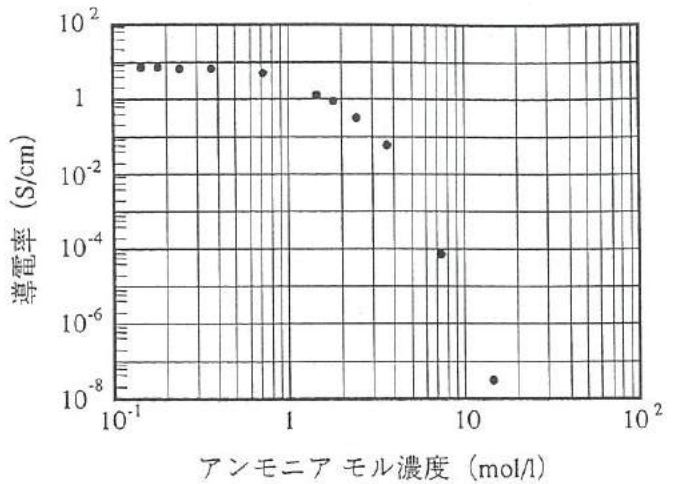


図8 アンモニア濃度と導電率の関係

Fig.8. Concentration of ammonia vs. conductivity

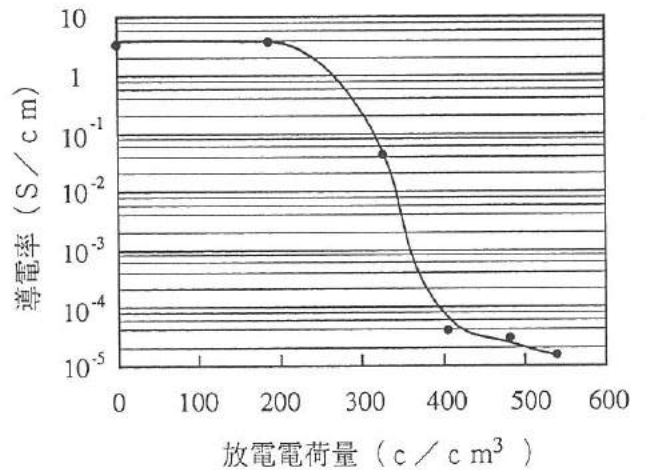


図10 放電電荷量と導電率の関係

Fig.10. Electric charge amount of discharge vs. conductivity

#### 4. 2 ドーピング

##### (1) 化学的に脱ドーピングした膜のドーピング

アンモニア水で脱ドーピングしたポリチオフェン膜のドーピングを試みた<sup>(3)</sup>。図11は実験に使用したドーピングセルの概要を示す。重合電極から剥離したポリチオフェン膜をアンモニア水溶液で脱ドーピングした後、集電体の透明電極（ITO）に貼り付け正極とした。負極もITOとし、シリコンゴムのスペーサを介して正極と対向させ、間隙にはモノマーを含まない電解液（炭酸プロピレン+LiBF<sub>4</sub>（1mol/l））を満たす構造とした。

電極間に0.1~0.4 mA/cm<sup>2</sup>の電流を流してドーピングを試みたが、通電後も導電率に大きな変化は見られなかった。この原因としては、ポリチオフェン膜と電極の密着性が悪く、膜のごく一部だけがドーピングされ電流が一部に集中してしまうことが考えられる。

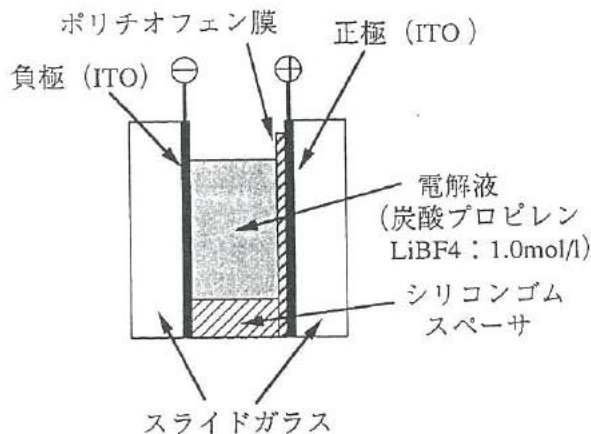


図11 ドーピングセル

Fig.11. Schematic of doping cell

##### (2) 電氣的に脱ドーピングした膜のドーピング

電氣的に脱ドーピングした膜については、重合と脱ドーピングに使用した電極をそのままドーピングにも用いた。この方法では、ポリチオフェン膜と電極の密着性を保ったまま電解液中での放電が可能である。脱ドーピング後の導電率が $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の試料をドーピングした結果、導電率を7 S/cmまで回復させることができた。これは重合直後の値（8 S/cm）とほぼ同等である。

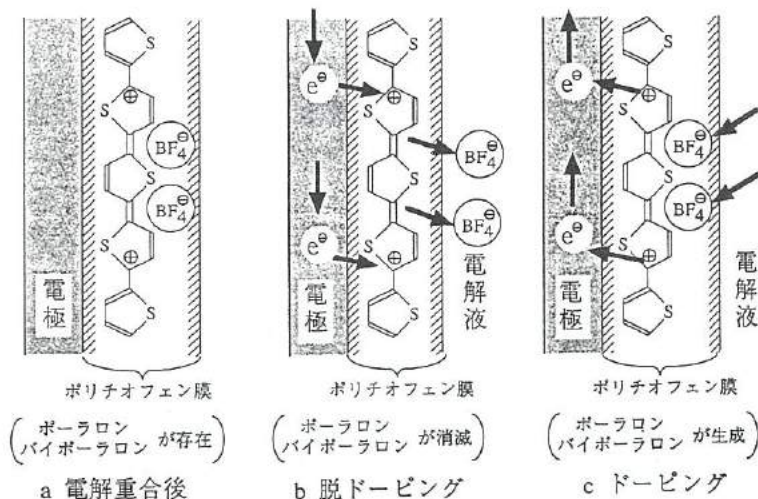


図12 導電性、脱ドーピングおよびドーピングの機構

Fig.12. Mechanism of conduction by undoping and doping

#### 4. 3 脱ドーピングとドーピングに関する考察

図12は重合後のポリチオフェン膜の導電性および脱ドーピングとドーピング機構の概略を示す。電解重合後には、正極の電位によってBF<sub>4</sub><sup>-</sup>がドーパントとしてとりこまれている。その分だけポリチオフェンのπ電子が欠乏した状態となり、格子とドーパントの相互作用を引き起こして、正のポラロン、バイポラロンが生成することになる。この正のポラロンやバイポラロンが伝搬することによって、高い導電性が得られると考えられる（図12のa）。

また、重合時に負極側に析出したLiとポリチオフェン膜とのポテンシャル差で、電極間には起電力が生じる。これを抵抗を介して短絡すれば、図12のbに示すようにポリチオフェン膜中のBF<sub>4</sub><sup>-</sup>は電解液へ溶け出し、残されたポリチオフェンのπ電子の欠乏部分（正に帯電）を電極から供給された電子が埋める。このように、放電反応によって正のポラロンやバイポラロンが消滅するため、導電率が低下し、脱ドーピングが進行する。

さらに、図12のcのようにポリチオフェン膜側を正極として通電すれば、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>が膜に取り込まれ、重合時と同様に正のポラロンやバイポラロンが生成する。これがドーピングであり、脱ドーピングで低下した導電率は再び上昇する。

以上の重合、脱ドーピング、ドーピングの各処理におけるBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の挙動とポリチオフェン膜の状態を確認するため、①各処理段階での膜重量変化の調査、②X線光電子分光分析（ESCA）、③赤外分光分析などを実施した。

表2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の含有量の推移

Table 2. Change of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> content

	重合後	脱ドーピング (電氣的)	ドーピング	脱ドーピング (アンモニア水)
電荷量 (c)	150 (重合電流 全体)	26	22	—
導電率 (S/cm)	8	$2 \times 10^{-5}$	7	$3 \times 10^{-8}$
全体重量 (mg)	82.4	72.5	79.9	71.9
ポリチオフェン重量 (mg)	70.6	71.6	71.0	71.9
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 重量 (mg)	11.8	0.9	8.9	—
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> 重量比 (%)	14.2	1.2	11.1	—

(1) 膜重量とBF<sub>4</sub><sup>-</sup>含有量の推移

表2は各処理段階での膜重量の推移から求めたBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の含有量の変化を示す。いずれの段階でも、ポリチオフェンそのものの重量は71mgで変化しておらず、ポリチオフェンの骨格部分は各処理によって変化しないものと考えられる。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の含有量は、各処理後では大きく異なり、重合後では重量比で14.2%であったものが、脱ドーピング(化学的、電氣的とも)後では1%前後に減少する。また、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>含有量が1桁変化する間に、導電率は9桁低下している。

(2) X線光電子分光分析(ESCA)の結果

図13はESCAを用いて構成元素の化学結合状態を調べた結果を示す。ポリチオフェンの骨格を形成する炭素(C1s)およびイオウ(S2p)、導電性に寄与するBF<sub>4</sub><sup>-</sup>中のフッ素(F1s)を分析した。各元素について重合後と化学的脱ドーピング後の変化を調べた。C1sに対応するピークは、重合後では284.1、286.4 eV、脱ドーピング後では284.8 eVである。導電率の大小に関係なく見られる284 eV付近のピークはポリチオフェンの骨格に対応していると考えられる。また、導電率の大きい重合後の膜に特有の287 eV付近のピークは、ドーパントによる結合状態の変化(ポーラロン、バイポーラロンなど)に対応しているものと考えられる。一方、S2pのピーク的位置、強度は、ほとんど変化していないため、Sの結合状態に変化はないものと考えられる。また、重合後の膜に見られるF1sの685.2 eVのピーク強度は、脱ドーピングによって激減している。このことより、重合膜に取り込まれたBF<sub>4</sub><sup>-</sup>が、脱ドーピングによって抜き取られ、導電率が低下すると考えられる。

(3) 赤外分光分析の結果

脱ドーピング、ドーピングとBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の関係を赤外分光法で調べた。チオフェンは複素五員環構造のモノマーで、特徴的な吸収ピークは1562、1517、1406 cm<sup>-1</sup>にある。一方、完全に脱ドーピングしたポリチオフェンでは、重合による構造および原子間距離の変化によって、吸収ピークが1541、1483、1442 cm<sup>-1</sup>へシフトする。図14は脱ドーピング過程での赤外吸収

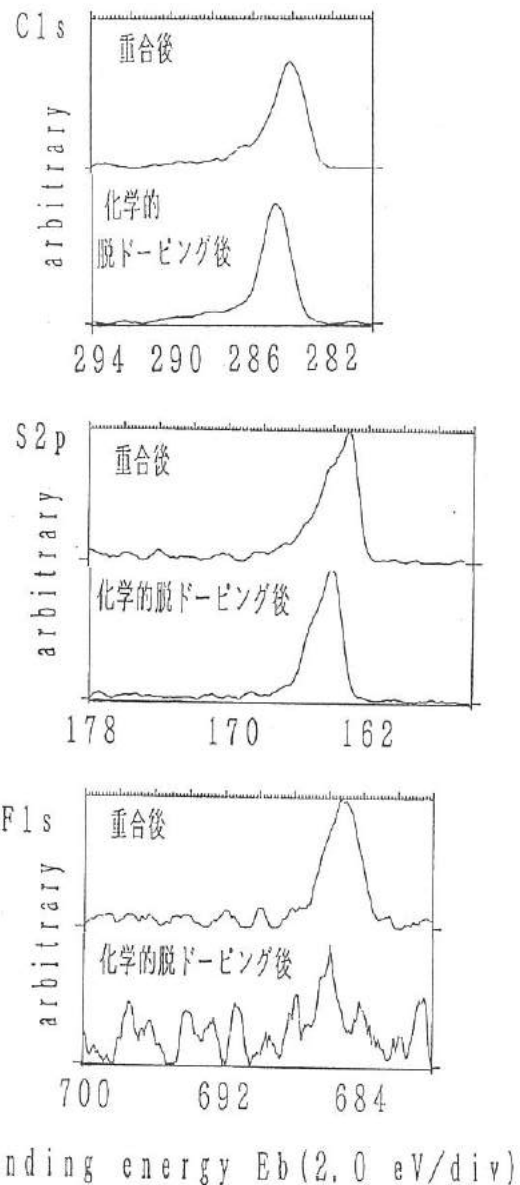


図13 ESCAの分析結果

Fig.13. Result of ESCA

スペクトルを示す。図中の ( ) 内は  $\text{BF}_4^-$  の含有量である。重合膜における骨格の吸収ピークは  $1529$ 、 $1479$ 、 $1427\text{ cm}^{-1}$  にあり、 $\text{BF}_4^-$  が全くないものと比べ、それぞれ  $12$ 、 $4$ 、 $15\text{ cm}^{-1}$  シフトしている。これは、 $\text{BF}_4^-$  の導入によって骨格が歪むことによるものと考えられる。また、ESCAの結果を考慮すると、シフト幅の小さい  $1479\text{ cm}^{-1}$  のピークはSに関係したものと考えられ、他の2ピークはCの $\pi$ 共役系によるものと考えられる。さらに、 $1278\text{ cm}^{-1}$  には  $\text{BF}_4^-$  量を反映して吸収強度が変化するピークが見られた。

以上の3種類の分析によって次のことが確認できた。

- ・重合、脱ドーピング、ドーピングの各処理によって  $\text{BF}_4^-$  の含有量が増減し、導電率を大きく変化させる。
- ・脱ドーピングおよびドーピング処理では、ポリチオフェンの骨格が大きく変わることはないが、 $\text{BF}_4^-$  の存在がC原子の結合状態に影響を与えており、導電率の変化に関与していると考えられる。

今後さらにデータを積み重ねることにより、 $\text{BF}_4^-$  含有量と導電率の定量的な関係を把握することが可能と考えられる。

## 5. 結 言

有機電子材料として導電性高分子のポリチオフェンをとりあげ、その重合方法および導電率の検討を行った。以下に得られた結果を示す。

- (1) ポリチオフェン膜の電解重合装置を作製し、重合条件の確立を行った。モノマーと電解質の濃度はそれぞれ、 $0.5\text{ mol/l}$  と  $1\text{ mol/l}$  とし、重合電流密度は  $5\text{ mA/cm}^2$  とすることによって良好なポリチオフェン膜を得ることができた。このときの重合速度は  $1\text{ }\mu\text{m/分}$  であった。
- (2) 導電率は  $95\text{ K}$  から  $400\text{ K}$  付近の間で正の温度係数を持つ。また、導電率は空気中の水分との反応によって低下する。
- (3) 2種の脱ドーピング方法を用いて導電率の制御を行った。アンモニア水に  $10$  秒浸漬する化学的脱ドーピングでは、 $0.1\text{ mol/l}$  から  $14.7\text{ mol/l}$  のアンモニア濃度に対応して、 $7\text{ S/cm}$  から  $3 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$  の範囲で任意の導電率を得ることができた。電気的脱ドーピングでは  $540\text{ C/cm}^2$  の電荷量を放電させることによって、 $4\text{ S/cm}$  から  $2 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$  の導電率のものを得ることができた。
- (4) 電気的に脱ドーピングしたポリチオフェン膜に対してドーピングの実験を行い、導電率を  $2 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$  から  $7\text{ S/cm}$  に回復させることができた。化学的脱ドーピング膜に対するドーピングはできなかったが、これは膜と電極の密着性の不足が原因と考えられる。
- (5) 膜重量変化の分析、ESCA、赤外分光分析の結果から、 $\text{BF}_4^-$  の含有量の増減が導電率を大きく変化させることを確認した。

## 参考文献

- (1) 吉野：導電性高分子の基礎と応用(1988)
- (2) A. F. Diaz, J. C. LaCroix:高分子, Vol. 36, 278(1987)
- (3) K. Yoshino et al.:J.J.A.P., Vol. 23, No. 12, L899-L900(1984)

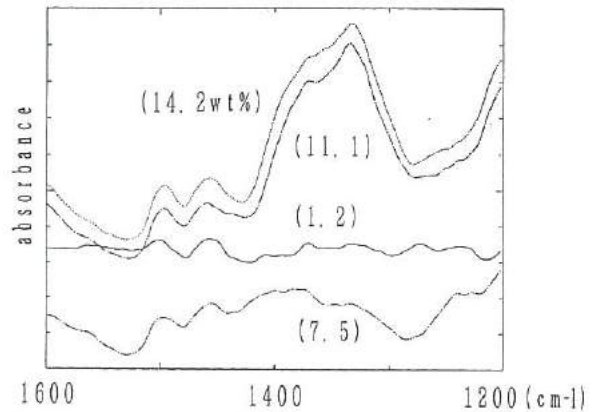


図14 赤外分光分析

Fig.14. Result of Infrared Spectroscopic Analysis

# IV. リン酸塩系セラミックス固体電解質の開発

— Ag イオン固体 2 次電池の試作 —

## Development of Phosphate Ceramic Solid Electrolyte

— Trial production of Ag ion solid state battery —

黒川 寛幸      山口 睦      二口 友昭      寺沢 孝志      谷野 克巳

KUROKAWA Hiroyuki-YAMAGUCHI Mutumi-FUTAKUCHI Tomoaki-TRASAWA Takashi-TANINO Katsumi

### Abstract

There has been many studies on solid state batteries because of their many advantages against liquid systems, such as form—designing variations, small leakage of electrolyte and their wide temperature ranges. Especially lithium batteries have been investigated because of their high voltages and high energy densities. But these batteries are easily damaged in moisture atmosphere. On the other hand, some kind of Ag ion conductor are known to be stable against moisture. So we study the Ag ion conducting glass for the solid electrolyte and conductive ceramics for the electrode.

The results are summarized as follows:

- (1)  $60\text{AgI}-27\text{Ag}_2\text{O}-13\text{P}_2\text{O}_5$  glasses were made by melting raw materials that was mixed AgI powder,  $\text{Ag}_2\text{O}$  powder and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at  $500^\circ\text{C}$  for 2hr. The ionic conductivity of the glass was  $1.36 \times 10^{-2}$  S/cm at room temperature.
- (2) The glass transition temperature of this glass was  $59.3^\circ\text{C}$  and the ionic conductivity was suppressed by the crystallization above  $70^\circ\text{C}$ .
- (3)  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ceramics were made by firing raw materials that was mixed Ag powder and  $\text{V}_2\text{O}_5$  powder at  $600^\circ\text{C}$  for 24hr in  $\text{N}_2$  atmosphere.
- (4)  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ceramics were availability as electrode materials in solid state batteries, because of composite conductor and electro chemical intercalation of Ag ion.
- (5) The mixtures of  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ceramics and  $60\text{AgI}-27\text{Ag}_2\text{O}-13\text{P}_2\text{O}_5$  glasses in the weight ratio 1:1 were used for the electrodes from the balance of mechanical and electrical properties.
- (6) The solid state battery using these materials showed open circuit voltage of 0.42V and discharge current density of  $370 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

### 1. 緒言

固体電解質を用いた全固体電池は、液漏れやガス発生のない高信頼性の電池であり、さらに、薄膜化による小型化や多様な形状設計と広い使用温度範囲などの利点があり、各方面でさかんに研究が行われている。特に、Li 電池は高電圧かつ高エネルギー密度の系として注目されているが、現在のところでは、耐湿性に問題があり、外気を遮断する容器に納める必要がある。このため、薄膜化による小型化や多様な形状設計など、固体であることのメリットを活かしきっていない。

一方、Ag イオン伝導性固体電解質は湿度に対して安定であり、幾つかの Ag イオン伝導性セラミックスやガラスが知られている<sup>(1)</sup>。特にガラスの場合、構造が疎であり隙間が多いため、イオン伝導性が大きく、作製も容易である。しかし、これまでのところ結晶性セラミックスを固体電解質に用いた 2 次電池は報告されているが、ガラスを固体電解質に用いた 2 次電池は報告されていない<sup>(2)</sup>。そこで、本研究では Ag イオン伝導性ガラスを電解質に用い、Ag イオンと電子伝導の複合伝導性を示すセラミックスを電極に用いた全固体型 2 次電池について、作製方法とその特性の検討を行ったので、得られた成果の概要を報告する。

## 2. Agイオン伝導性ガラスの作製と評価

### 2-1. 実験方法

本研究では、Agイオン伝導性ガラスとしてAgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスを用いた。AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスについては、作製方法やイオン伝導性に関する基礎的な研究は行われている。しかし、これらは室温以下のイオン伝導性の評価やガラス転移温度、Agイオン伝導機構に関するものが多く、電池への応用を目的とした室温以上の評価は行われていないのが実状である。

#### 2-1-1. Agイオン伝導性ガラスの作製方法

図1はAgI、Ag<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の配合割合におけるガラス形成範囲を示す<sup>(1)</sup>。図1より、Ag<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比が3になると結晶化するため、Ag<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比が2になるよう配合し、AgIについては、より以上にイオン伝導性を向上させるため、可能な限り多くするための配合比を選んだ。

図2はAgイオン伝導性ガラスの作製手順を示す。AgI粉末、Ag<sub>2</sub>O粉末およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を60AgI-27Ag<sub>2</sub>O-13P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%)になるよう配合した混合物をPyrexビーカーに入れ、電気炉により大気中500℃で2時間の溶解反応操作をした。この溶融物を水に浮かべたステンレスパットに流し込み、ガラスブロックを作製した。このガラスブロックを乳鉢で粉砕し、ガラス粉末(黄色)として使用した。図3は作製したガラスブロックの外観を示す。かなり透明であった。

#### 2-1-2. イオン伝導率の測定

測定用試料は電極材料としてAg粉末を用い、Ag粉末50mgで60AgI-27Ag<sub>2</sub>O-13P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス(以下APガラスと略記)200mgを挟むように配置し、4ton/cm<sup>2</sup>の圧力で10mmφの円盤状に加圧成型した後、上下をAg板で挟みクリップで密着させたものを用いた。この試料の交流(10kHz)電気抵抗をLFインピーダンスアナライザーで測定し、これより全電気伝導率(イオン伝導率+電子伝導率)の算出を行った。次に、Al粉末50mgで200mgのAPガラスを挟むように配置し、4ton/cm<sup>2</sup>の圧力で10mmφの円盤状に加圧成型した試料の直流電気抵抗をデジタルマルチメーターを用いて測定電圧1Vで電子伝導率を算出した。イオン伝導率は全電気伝導率から電子伝導率を引いて求めた。さらに、APガラスのイオン伝導率の温度依存性を求めた。測定温度範囲は室温から50℃及び100℃までとし、交流電気抵抗の変化を5℃ごとに測定してイオン伝導率の算出を行った。

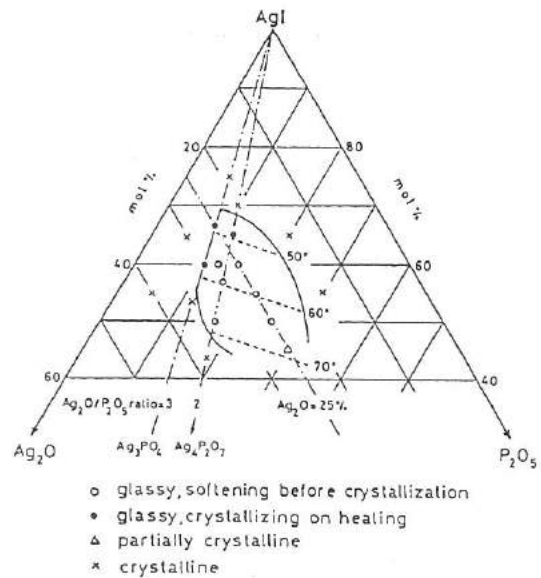


図1 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラス形成範囲

Fig.1. Glass-forming region in the AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

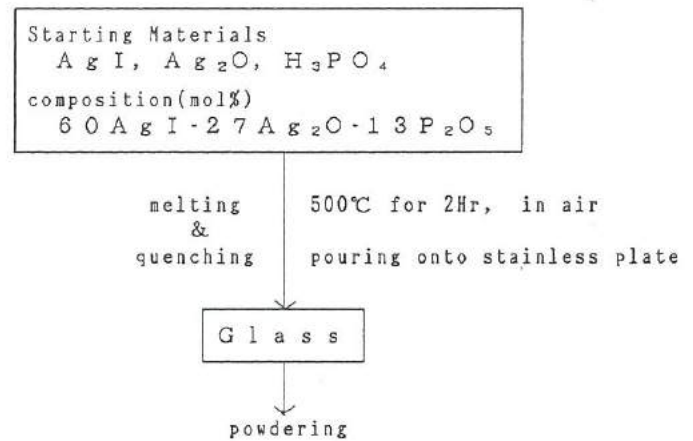


図2 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスの製作手順

Fig.2. Flow sheet of the preparation of AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

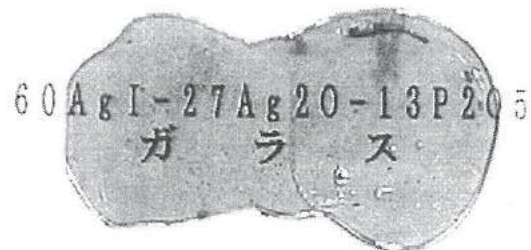


図3 60AgI-27Ag<sub>2</sub>O-13P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスの製作手順

Fig.3. Appearance of 60AgI-27Ag<sub>2</sub>O-13P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

### 2-1-3. 熱分析

作製したガラス粉末は示差走査熱量測定から、ガラス転移温度及び融点などを求めた。

### 2-1-4. X線回折

作製したガラス粉末のガラス化の判定をX線回折により行った。さらに、ガラス粉末を50°C、100°C、150°Cまで昇温し、それぞれの温度範囲でのガラス状態の変化をX線回折から解析した。

### 2-2. 結果と考察

#### 2-2-1. イオン伝導率

交流電気抵抗から求めた全電気伝導率は  $1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  であった。また、直流電気抵抗から求めた電子伝導率は  $6.75 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  であり、全電気伝導率の0.05%にすぎず、このガラスは、ほぼ完全なイオン伝導体であることが確認された。

図4はAPガラスの50°Cまでと100°Cまで昇温させたときのイオン伝導率の温度依存性を示す。温度が高くなるに従ってイオン伝導は大きくなった。50°Cまでは、昇温時、降温時ともほぼ同じ値を示した。100°Cまで昇温させた場合は、70°C付近でイオン伝導の増加が止まり、100°Cまでほぼ一定になり、降温させても初期値に戻らなかった。これは次に述べるように、このガラスは60°C付近にガラス転移点があり、70°C付近から結晶化が始まるため、イオン伝導が増加しなくなるものと考えられる。そして、一度結晶化すると、温度を下げててもその結晶が残るため、イオン伝導率が初期値を示さなくなるものと思われる。

図5はAPガラスの示差走査熱量測定結果を示す。ガラス転移温度は59.3°Cで、その転移熱量は3.36 J/gであった。また、70°C付近から140°C付近にかけて2段階の結晶化による発熱ピークが観測され、153.5°Cから融解が始まり、融解熱は5.91 J/gであった。

図6は所定温度で熱処理したAPガラスのX線回折図を示す。25°Cおよび50°Cのものはほぼ完全にガラス化しているが、100°Cおよび150°Cのものは結晶化しており、150°Cのものはかなりピークがはっきりしていた。これらの結晶相はコンピュータによる検索結果から  $12\text{AgI} \cdot \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  と  $\text{AgI}$  であることが判明した。

以上から、このAPガラスは50°C付近までは安定に使用することができるが、それ以上の高温になった場合には、結晶化によって、イオン伝導率が低下することがわかった。しかし、低下してもかなり大きなイオン伝導率は維持していた。

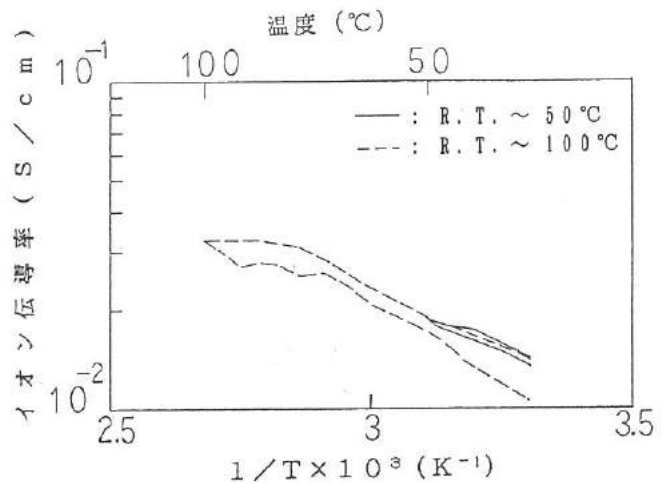


図4 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスのイオン伝導度の温度依存性  
Fig.4. Temperatur dependence of ionic conductivity of AgI-AgO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

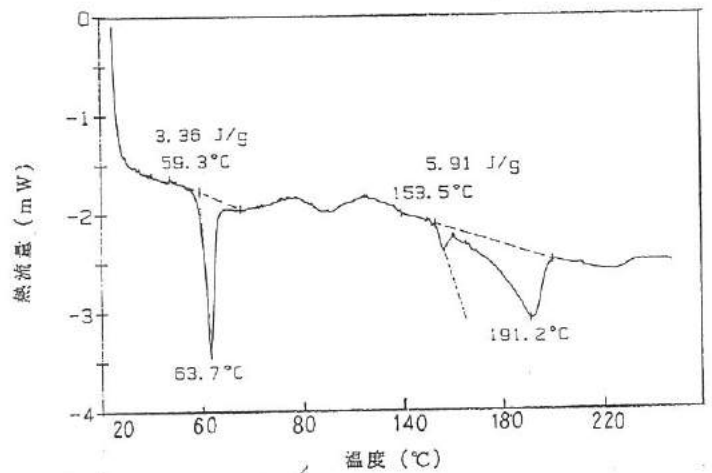


図5 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスの示差走査熱量測定  
Fig.5. differential scanning calarimetry of AgI-AgO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

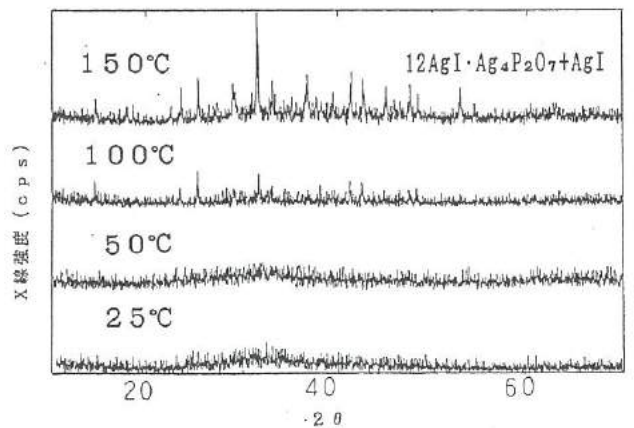


図6 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラスのX線回折図  
Fig.6. X-ray deffraction patterns of AgI-AgO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.



### 3. Ag イオン・電子伝導複合伝導体の作製と評価

#### 3-1. 実験方法

##### 3-1-1. Ag イオン・電子伝導複合伝導体の作製方法

まず、電子伝導体として一般的に知られている  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  ガラスと、イオン伝導性ガラスである AP ガラスの混合伝導性ガラスの検討を行った。作製方法としては、 $AgI$ 、 $Ag_2O$ 、 $V_2O_5$  および  $H_3PO_4$  をそれぞれ適量混合し、電気炉により熔融した。しかし、電子伝導性を大きくするため、 $V_2O_5$  量を増やすと熔融中に  $AgI$  と  $V_2O_5$  とが反応して分解し、紫色のガス（ヨウ素）を発生したため、混合伝導性ガラスの作製を断念した。

次に、結晶性セラミックスを固体電解質に用いた電池では、銀バナジウムブロンズ ( $Ag_xV_2O_5$ ) が優れた電極特性を示す<sup>(1)</sup> ことが知られているので、電極材料として  $Ag_{0.7}V_2O_5$  の検討を行った。

図7は  $\delta$  相の  $Ag_xV_2O_5$  の結晶構造を示す。本研究では、 $VO_5$  八面体が結合して形成される2重のジグザグリボンからなる層間に  $Ag$  が入った形をとり、かつ、この層間の  $Ag$  がイオン化して固体電解質とデインターカレート及びインターカレート反応する  $\delta$  相の  $Ag_xV_2O_5$  を用いることとした。

$Ag_{0.7}V_2O_5$  (以下、7AVと略記) は、 $Ag$  原料粉末と  $V_2O_5$  粉末を所定のモル比で混合し、アルミナルツボに入れて  $700^\circ C$  で20分間焼成して合成した。これを室温まで冷却し、乳鉢で粉砕して使用した。この時、 $Ag$  原料として純銀 ( $Ag$ ) 粉末および  $Ag_2O$  粉末の2種類について、また、焼成雰囲気として大気中 (電気炉) および窒素雰囲気下 (真空高温炉) の2通りについて (計4通り) の合成法を検討した。さらに、 $Ag_xV_2O_5$  ( $x = 0.3, 0.7, 0.9$ ) の焼成温度と時間についての検討も行った。

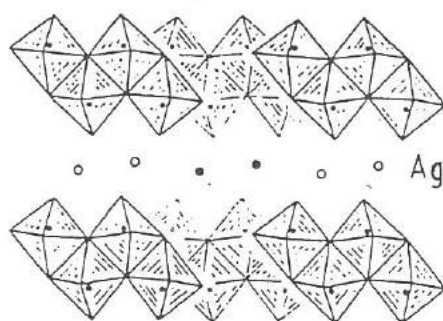


図7  $\delta - Ag_xV_2O_5$  の結晶構造

Fig.7. Crystal structure of  $\delta - Ag_xV_2O_5$ .

##### 3-1-2. 電気伝導率の測定

電極として  $Ag$  粉末  $50\text{ mg}$  で合成した  $Ag_xV_2O_5$  ( $x = 0.3, 0.7, 0.9$ ) 粉末  $500\text{ mg}$  を挟むように配置し、 $4\text{ ton}/\text{cm}^2$  の圧力で  $10\text{ mm}$   $\phi$  の円盤状に加圧成型した後、上下を  $Ag$  板で挟み、クリップで密着させたものを試料とし、直流電気抵抗をデジタルマルチメーターから測定して電子伝導率の算出を行った。

また、イオン伝導率は合成した  $Ag_xV_2O_5$  ( $x=0.3, 0.7, 0.9$ ) 粉末  $200\text{ mg}$  を上下 AP ガラス粉末  $200\text{ mg}$  で挟み、さらに電極として  $Ag$  粉末  $50\text{ mg}$  で挟むように配置し、加圧成型したものを試料とし、このものの直流電気抵抗を測定して求めた。

#### 3-2. 実験結果と考察

##### 3-2-1. X線回折

図8は  $Ag$  原料 ( $Ag$  と  $Ag_2O$ ) および焼成雰囲気 (大気中と  $N_2$  中) をそれぞれ変えて合成した 7AV の X線回折図を示す。図より、 $N_2$  中で  $Ag_2O$  を用いた場合と大気中で  $Ag$  あるいは  $Ag_2O$  を用いた場合については  $\beta$  相の  $Ag_xV_2O_5$  の X線回折パターンと未知ピークが見られ、また  $N_2$  中で  $Ag$  を用いた場合にのみ、 $\delta$  相の X線回折パターンが見られた。

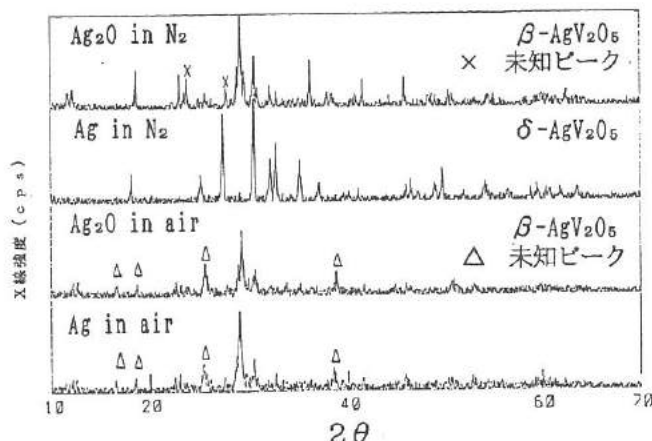


図8  $Ag_{0.7}V_2O_5$  の X線回折図

Fig.8. X-ray diffraction patterns of  $Ag_{0.7}V_2O_5$ .

このことより、7 AVの合成においては $Ag_2O$  および大気中の酸素の存在が7 AVの構造決定に大きく影響することがわかった。そこで、7 AVの合成は、Ag粉末と $V_2O_5$ 粉末の混合物を $N_2$ 中(真空高温炉)で焼成することにした。700°Cで20分間焼成した場合、 $Ag_{0.3}V_2O_5$ (以下、3 AVと略記)では $\beta$ 相と $\delta$ 相との混合状態、 $Ag_{0.9}V_2O_5$ (以下、9 AVと略記)では $\delta$ 相と金属Agの混合状態を示し、焼結が進んで凝集したため、焼成温度を600°Cに下げ、焼成時間を6時間、さらに24時間と長くした。図9はAg粉末と $V_2O_5$ をそれぞれ所定のモル比で混合したものを真空高温炉中600°Cで24時間焼成した $Ag_xV_2O_5$ ( $x=0.3, 0.7, 0.9$ )のX線回折図を示す。その結果、図9より3 AVでは $\beta$ 相、7 AVと9 AVでは $\delta$ 相の結晶構造をとるが、9 AVでは若干金属Agが残ることがわかった。また、7 AVを電池電極として用いて充電した場合、負極側は9 AVとなる方向でAgが析出し、逆に正極側は3 AVとなる方向に反応が進み、 $\delta$ 相から $\beta$ 相へと構造変化することが推測される。

### 3-2-2. 電気伝導率

表1は $Ag_xV_2O_5$ ( $x=0.3, 0.7, 0.9$ )の電子伝導率及びイオン伝導率を示す。表1より、電子伝導率については室温で7 AVが $5.69 \times 10^{-2} S/cm$ であり3 AV、9 AVに比べて最も高い電子伝導性を示すことがわかった。この電子伝導性は、層状構造をとる $Ag_xV_2O_5$ の層間のAgの詰まり具合(空孔状態)に起因するものと考えられ、3 AVではAgが少ないためのキャリア不足、9 AVではAgが析出する程多くなり電子が動きにくくなっており、7 AVが電子の移動にとって適当な空孔状態をとっているためと推測される。これは、イオン伝導性についても同様のことが言えるものと考えられる。

また、図10はそれぞれの電子伝導率の温度依存性を示す。図10より、電子伝導率の温度依存性についてはAPガラスのイオン伝導率の場合と同様に、高温になるほど高くなることがわかった。また、7 AVと9 AVに比べて、3 AVの傾きが大きくなるのは、結晶構造の違いによるものと推測される。

## 4. Agイオン固体2次電池の作製と評価

### 4-1. 電池の原理

図11は、 $Ag_xV_2O_5$ 中におけるAgの割合に対する電位変化を示す。 $\delta$ 相の $Ag_xV_2O_5$ の層間から電気化学的にAgをインターカレートおよびデインターカレートすることにより、 $0.47 \leq x \leq 0.9$ の範囲でほぼ直線的な電位変化、また、 $\beta$ 相の生成が始まる $x \leq 0.47$ で不連続な電位変化を示す。

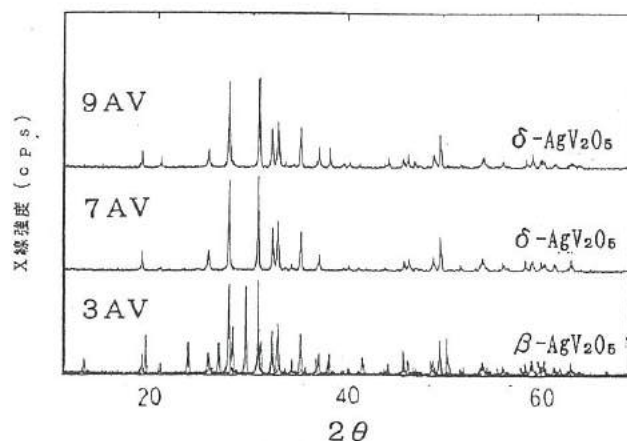


図9  $Ag_xV_2O_5$ のX線回折図

Fig.9. X-ray diffraction patterns of  $Ag_xV_2O_5$ .

表1  $Ag_xV_2O_5$ の電子伝導率およびイオン伝導率

Table 1. Electronic conductivities and ionic conductivities of  $Ag_xV_2O_5$ .

	電子伝導率 (A1電極DC) (S/cm)	イオン伝導率 (AP電極DC) (S/cm)
3 AV	$2.23 \times 10^{-2}$	—
7 AV	$5.69 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-3}$
9 AV	$1.49 \times 10^{-2}$	$7.50 \times 10^{-4}$

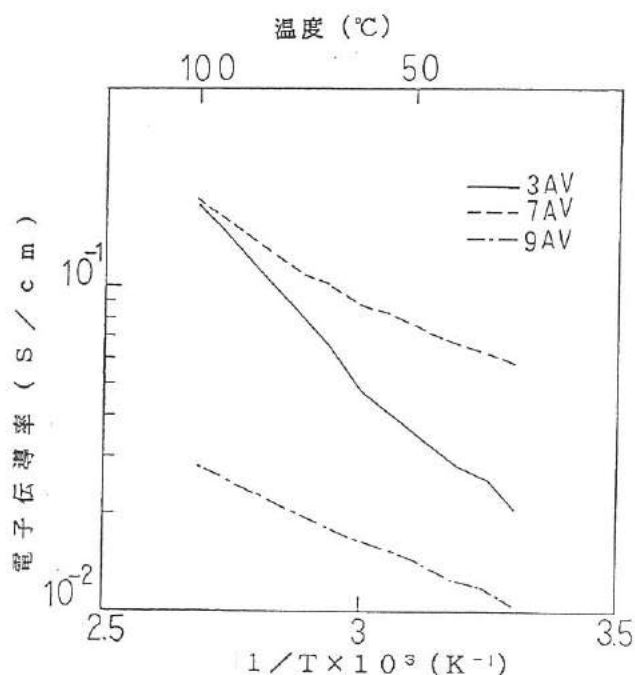


図10  $Ag_xV_2O_5$ の電子伝導率の温度依存性

Fig.10. Temperature dependence of electronic conductivities of  $Ag_xV_2O_5$ .

そして $\delta$ 相の $x=0.8$ 付近と $\beta$ 相の $x=0.4$ 付近では、 $0.4\text{ V}$ の電位差がある。これらの電気化学反応は可逆的に行われるため、 $\delta$ 相の $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ を電池電極材料として用い、 $\text{Ag}$ イオン伝導性固体電解質を介することで全固体型2次電池を構成することが可能となる。すなわち、 $x=0.7$ の $\delta$ 相を体積比1:2の割合で正極および負極に用いて充電させると、正極は $x=0.3$ の $\beta$ 相になり、負極は $x=0.9$ の $\delta$ 相となって起電力を発生させることができる。

#### 4-2. 実験方法

##### 4-2-1. 電極の作製

電極として、7AVにAPガラスを混合することによって、電極/電解質界面が大きくなり、充放電時の $\text{Ag}$ イオンの出入りがし易く、充放電の効率が高まり、さらに7AVだけでは加圧成型しにくいいため、多少粘り気のあるAPガラスを添加することでバインダーの役割を果たし、特性のよい電極が形成されると考えられた。そこで、7AVとAPガラスを混合しても電子伝導性が損なわれない安定な混合比率についての検討を行った。

7AVとAPガラスの混合比率を重量比で1:0、2:1、1:1、1:2とし、これらの比率の混合物200mgをそれぞれA1粉末50mgで挟むように配置し、加圧成型して、直流での電気抵抗を測定し、電子伝導性を求めた。

##### 4-2-2. 電池形成と充放電方法

電極には7AVとAPガラスを重量比で1:1に混合したものを正極として100mg、負極として200mg用い、これらに固体電解質としてAPガラス200mgを介して配置し、さらにその両極にA1粉末50mgで挟むようにし、 $4\text{ ton/cm}^2$ の圧力で一体に加圧成型した後、上下を銀板で挟み、クリップで密着させることで、図12に示すような電池を作製した。

充放電は大気中室温で行った。充電は $0.7\text{ V}$ の定電圧で4時間行い、放電は $1\text{ k}\Omega$ の抵抗を通して行った。

#### 4-3. 実験結果と考察

##### 4-3-1. 電極の作製

表2は、7AVセラミックスとAPガラスの混合比と電子伝導率の関係を示す。APガラスの比率が増加するに従って電子伝導率は低下したが、あまり大きな変化はなく、電子伝導性からは、いずれのものも電極として利用可能であると思われる。これは、この圧縮された成形体では、7AVセラミックスの接触が十分であるためと考えられる。また、7AV:AP比が1:0と2:1のものは成形しにくく割れやすかったが、1:1と1:2のものは成形しやすく、取り扱いも容易であったので、電極としては、混合比が1:1のものを用いることにした。

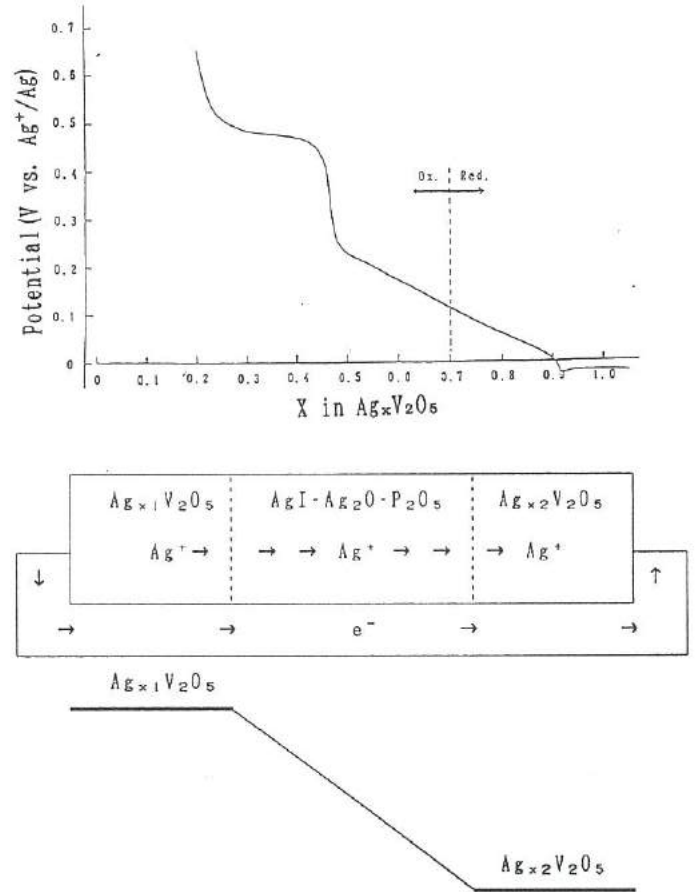


図11  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における組成 $x$ と電位の関係

Fig.11. Potential as a function of composition  $x$  of  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

表2 7AVとAPガラスの混合比と電子伝導率

Table 2. AV:AP ratio and electronic conductivities.

7AV:AP	電子伝導率 ( $\text{S/cm}$ ) (A1電極DC)
1:0	$5.63 \times 10^{-2}$
2:1	$3.25 \times 10^{-2}$
1:1	$2.58 \times 10^{-2}$
1:2	$2.01 \times 10^{-2}$

#### 4-3-2. 電池の作製と評価

図13は作製したAgイオン2次電池の充放電カーブを示す。0.7Vの定電圧充電で0.1V程度の過電圧がかかっていた。充電していくと0.35V（過電圧を引くと0.25V）付近から電圧の上昇がやや急激になっており、これは、この付近から正極にβ相が生成し始めたためと考えられる。充電後に到達した電圧は0.42Vであった。1kΩの抵抗を通して放電できた電流は290μAであり、この放電電流密度は370μA/cm<sup>2</sup>となり、固体電池としてはかなり大きな値であった。

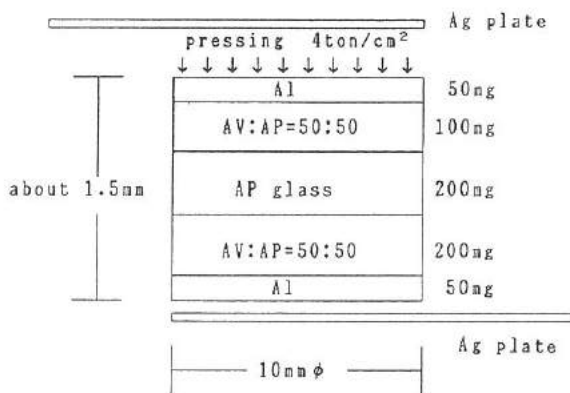


図12 Agイオン2次電池の構造

Fig.12. Structure of Ag ion battery.

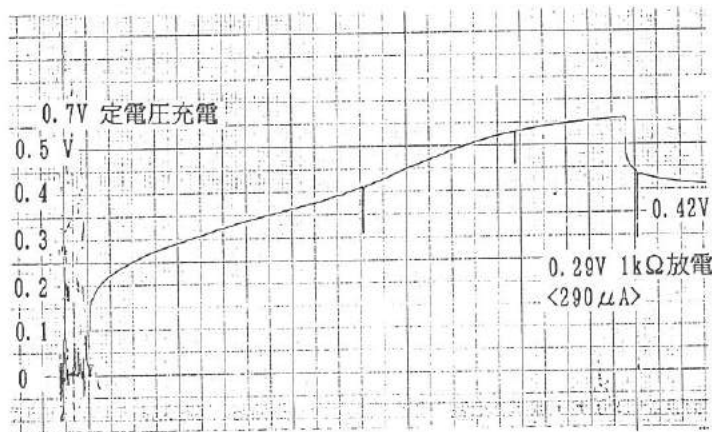


図13 Agイオン2次電池の充放電カーブ

Fig.13. Charge discharge curve of the Ag ion battery.

#### 5. 結言

本研究では、Agイオン伝導性ガラスを電解質に用い、Agイオン・電子伝導複合伝導性セラミックスを電極に用いた全固体型2次電池について、作製方法とその特性などに検討を加えた。その結果を次にまとめて示す。

- (1) 作製したAgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスは、室温で $1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と大きなイオン伝導率を示し、ほぼ完全なイオン伝導体であった。
- (2) このガラスのガラス転移温度は59.3℃であり、70℃以上に昇温させた場合には結晶化によるイオン伝導率の低下が起こることがわかった。
- (3) Ag<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>セラミックスの合成方法を検討した結果、Ag粉末とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を用い、窒素雰囲気中600℃で24時間焼成する方法が良いことがわかった。
- (4) Ag<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>セラミックスは、 $10^{-2} \text{ S/cm}$ レベルの電子伝導率と $10^{-3} \text{ S/cm}$ レベルのイオン伝導率を有するAgイオンと電子伝導との複合伝導体であった。このため、電気化学的にAgをインターカレートおよびデインターカレートすることができ、組成(X値)によりAgイオンの電位が異なるため、2次電池用電極として利用可能となった。
- (5) Ag<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>セラミックスを実際に電極として利用する場合は、APガラスと重量比で1:1に混合して、加圧成型したものが、機械的性質および電子伝導性とも良好であることがわかった。
- (6) この電極とAgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを用いて試作したAgイオン2次電池は、電圧0.42Vで放電電流密度が $370 \mu\text{A/cm}^2$ であった。

#### 参考文献

- (1) T. Minami, Y. Takuma, and M. Tanaka, J. Electrochem. Soc., 124, 1659(1977)
- (2) K. Takada, T. Kanbara, Y. Yamamura, and S. Kondo, Solid State Ionics, 40/41, 988(1990)
- (3) S. Anderson, Acta Chem. Scand. 19, 1371(1965)

# V. R I MのC A Eに関する研究

## Development of Mold Filling Simulation Program for RIM Process

杉田 孝嗣  
SUGITA Takashi

中村 和禎  
NAKAMURA Kazuyoshi

佐山 利彦  
SAYAMA Toshihiko

藤城 敏史  
FUJIKI Satoshi

鍋澤 浩文  
NABESAWA Hirofumi

松本 岩男  
MATSUMOTO Iwao

谷野 克巳  
TANINO Katsumi

### Abstract

Plastic molding products with superior function and light weight have been widely manufactured in the various industries. Especially, RIM has been developed to mold large and complex shape products representing car bumper and become widespread rapidly because of the merits that the cost of equipments including molds and presses were reduced drastically. But comparing with conventional injection molding, there are some serious problems due to using low viscosity resin. Concretely, defects such as lost parts or pinholes appear in the position where the mold has complex shapes or abrupt thickness changes.

In this study, a mold filling simulation program was developed to estimate the defects' position. The results of the simulation were compared with experimental data of short shot using an actual RIM mold and the efficiency of program and analysis model was verified. Marker method was introduced for the flow analysis, as a result, void movement was simulated accurately and also vent position may be determined so as to exclude the voids from the molds. It is expected that this simulation program will be useful to optimize the mold shape and the molding conditions in design phase.

### 1. 緒言

製品の軽量化、高機能化、複数部品の一体化を目的として、部品のプラスチック化が産業界で進んでいる。従来、金属材料が使用されていた大型部品分野にプラスチックを使用する場合、デザインの自由度や耐錆性などが期待される。特に、自動車のバンパや建設機械のカバーなどの超大型部品を成形する場合には、従来の射出成形では、金型やプレス機などの成形設備に高いコスト負担を強いられるため、現在は主にRIM（反応射出成形）が用いられている。RIMは射出成形と比較して、液体状の低粘度樹脂を用いるため、大型で自由な形状の成形品を作製することが可能である。しかし、金型形状の複雑な変化や急激な肉厚変化によってボイドの発生あるいは空気だまりによる欠肉といった欠陥が問題となっており、これらの欠陥に対して、後処理段階でパテ埋めなどの方法で補修を施しているのが現状である。

一般の射出成形では、金型設計の際にこの様な欠陥を事前予測するために、コンピュータ支援（CAE）により金型内の樹脂流動を解析する汎用ソフトウェアが用いられ、ある程度の成果をあげている。しかし、RIMの場合は樹脂の粘度が低く、慣性力や重力の影響を大きく受けることや極端に高い反応性を有することなどの理由によって、金型内での樹脂充填状況を正確にシミュレートすることは非常に困難である。RIMの流動解析CAEは研究段階にあり、金型設計は技術者の試行錯誤により行われている。

本研究は、RIM成形品の欠肉や発泡、ピンホールといった欠陥の発生箇所を金型設計段階において予測し、金型形状および成形条件の最適化を図ることを目的として、RIMの金型内樹脂流動解析プログラムの開発を行ったものである。

### 2. RIMの現状

#### 2.1 RIMの原理および特徴

RIM（Reaction Injection Molding）は2種類の樹脂を金型内に注入し、硬化反応させて成形品を得る方法であり、反応射出

成形とも呼ばれる。図1はRIMの成形原理を、また表1はRIMの特徴を示す。樹脂にはジシクロペンタジエン(DCPD)が使用される。高温、高粘度の熔融樹脂を高圧力で金型内に注入する従来の射出成形法と比較して、この樹脂は非常に低粘度であるため、超大型で複雑形状の成形

品を低圧力で容易に成形することが可能であり、これがRIMの最大の特徴となっている。また、金型材質としては、樹脂、電鋳、アルミ、亜鉛溶射などが使用できるため、金型コストの低減を図ることができる。型締め力も小さいので、大型のプレス機は必要ではなく、設備費も低く抑えることができる。

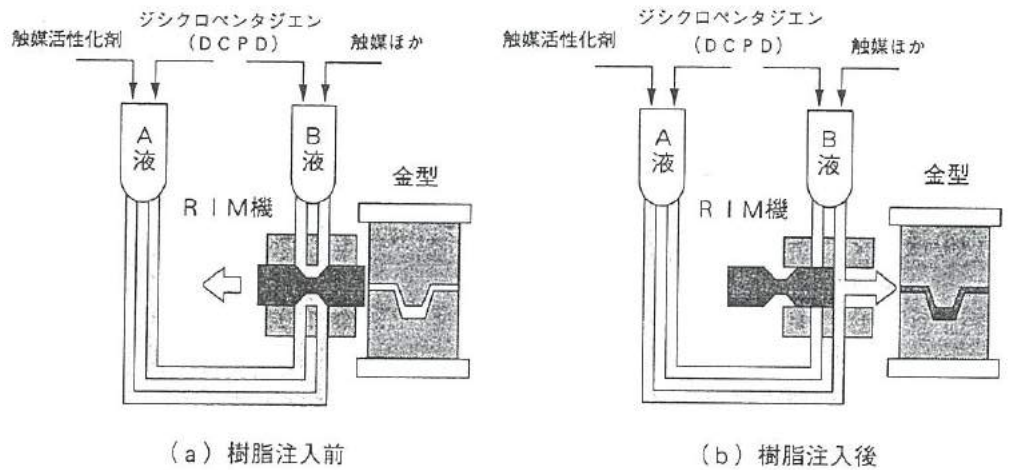


図1 RIMの成形原理

Fig.1. Molding method of RIM.

## 2.2 RIMで発生する欠陥

表2は代表的なRIMの欠陥をまとめたものである。RIMでは樹脂の粘度が非常に低いため、樹脂は高速で型内に充填され、渦流が発生して雰囲気中の窒素を巻き込んでしまうという問題点がある。巻き込まれた窒素が成形品内に閉じこめられた場合には、欠肉やピンホールといった欠陥が発生する。また、2液を十分に攪拌しきれないまま型内に充填すると、色むら(モトル)が発生する。これらの欠陥の中で、特に大きな問題となっているものは欠肉やピンホールといったポイド(泡)によってできる欠陥であり、本シミュレーション開発では、この種の欠陥の改善を対象とした。

表1 RIMの特徴

Table 1. Characteristics of RIM.

	RIM	ハンドレイ	SMC	射出成形
成形品の大きさ	中～大	中～大	中～大	小～中
成形品の数量	少～中	少	多	多
成形品の形状	自由度大	自由度大	制約有り	自由度大
成形温度	低	低	高	高
成形圧力	低	低	高	高
金型費	中	安	高	高
成形設備費	中	安	高	高
成形工数	中	多	小～中	小
後加工	中～多	多	中～多	小
原料費	中～高	安	安	安～高
原料歩留り	中	中～高	中	高

表2 RIMの欠陥

Table 2. Defects of RIM.

欠陥名	特徴	発生原因
欠肉	樹脂の欠損	窒素溜まりによる樹脂の充填不足
ウェルドライン	線状の欠陥	流れ先端部の衝突によって発生
発泡、ピンホール	小さな気泡	主にゲート付近に発生する急激な流速、圧力変化による窒素の巻き込み
モトル	色むら	樹脂の混合不足によって、色の濃い部分と薄い部分ができる
白化	白く変色	型から取り出す時、無理な力を加えた場合に発生

### 2. 3 汎用シミュレーションソフトウェアのRIMへの適応

表3は汎用シミュレーションソフトウェアのRIMへの適応についてまとめたものである。現在、熱可塑性や熱硬化性といった高粘度樹脂を対象として流動解析用ソフトウェアが利用されている。また、粘度が比較的低い鋳物の湯流れ解析用ソフトウェアを転用して、RIMの流動解析を行う試みも検討されている。しかし、いずれのソフトウェアもRIMに対する適応は困難である。

表3 代表的な汎用成形シミュレーションソフトウェア

Table 3. Typical molding simulation softwares.

ソフトウェア名	開発元	RIMへの適応
C-MOLD/C-SET	AC Tech、 コーネル大学	・高粘性の熱硬化性樹脂を取り扱える ・RIMに対する適応は困難
MOLD FLOW	MOLD FLOW	・熱硬化性樹脂の流動解析モジュールを開発中 ・RIMに対する適応は困難
IMAP	豊田中央研究所	・不可（熱可塑性樹脂のみを対象とする）
JMOLD	日本総合研究所	・不可（熱可塑性樹脂のみを対象とする）
TIMON	東レ	・不可（熱可塑性樹脂のみを対象とする）
CAPLAS/M FLOW	キャノン	・不可（熱可塑性樹脂のみを対象とする）
METAL FILL	日本ユニシス	・低粘性金属の流動を取り扱える ・RIMに対する適応を検討中
SOLDIA-FLOW	小松製作所	・低粘性金属の流動を取り扱える ・RIMに対する適応を検討中

### 3. 樹脂の流動物性

#### 3. 1 混合後の粘度および温度変化

RIM用流動解析プログラムの開発に先立って、樹脂混合後の流動物性を知ることは、金型内での樹脂の流動状態を推測するために必要不可欠である。そこで、混合後の温度と粘度の時間的変化を調べた。図2は粘度および温度の計測方法を示す。計測は2液（A液およびB液）を容器に入れて混合し、粘度は回転粘度計を用い、温度は熱電対で計測した。粘度の校正は粘度標準液を用いて行った。

図3は混合後の温度変化を示す。温度の上昇開始時間は、実験室での計測では混合開始後約70秒であるのに対し、生産現場では約30秒と速い。これは、実験室では大気中で硬化反応させたために樹脂が劣化し、反応速度が低下したものと考察される。

金型内に樹脂が充填完了するまでの時間は約10秒であり、化学反応によって温度が急激に変化するまでの時間よりも十分に短い。従って、金型充填中での樹脂の反応による温度変化はほとんど無視することができる。

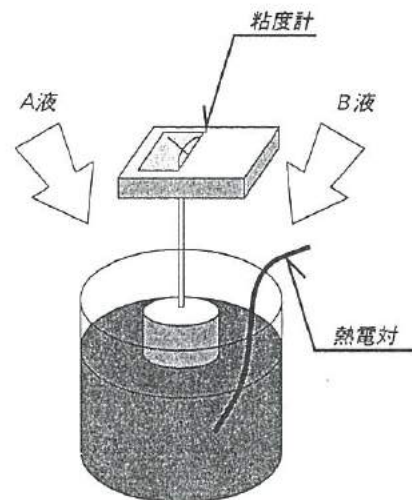


図2 粘度および温度の計測方法

Fig.2. Measurement methods of viscosity and temperature.

図4は混合後の粘度変化を示す。粘度変化についても、金型内に樹脂が充填する時間と化学反応が始まるまでの時間を比較すると、樹脂が充填するまでの時間のほうが短く、金型充填中の樹脂の粘度変化についてもほとんど無視できる。

### 3. 2 樹脂粘度の温度依存性

樹脂の粘度は温度に依存し、キャビティ内へ流入する樹脂の温度によって流動状態が大きく影響を受ける。図5は樹脂粘度の温度依存性を示す。図にはメーカーのカタログデータ、現場での粘度計測値および実験室での粘度計測値を示した。カタログデータと実験室での粘度計測値では、温度に対する粘度の変化の割合がほぼ同じと見なすことができる。しかし、粘性レベルは現場、実験室の順で小さな値となった。ここでは、実際の成形状態に近い現場での計測データを用いて、樹脂粘度の温度依存性を表す次の実験式を得た。

$$\eta = A \exp(T_0/T) \quad (1)$$

ここに、

$T$  (K) = 樹脂温度

$\eta$  (Pa·sec) = 粘性係数

であり、定数Aおよび $T_0$ は図5から、

$$A = 1.12 \times 10^{-4} \text{ (Pa·sec)}$$

$$T_0 = 2.11 \times 10^2 \text{ (K)}$$

とした。流動解析では、式(1)から粘性係数を求めて計算に利用した。

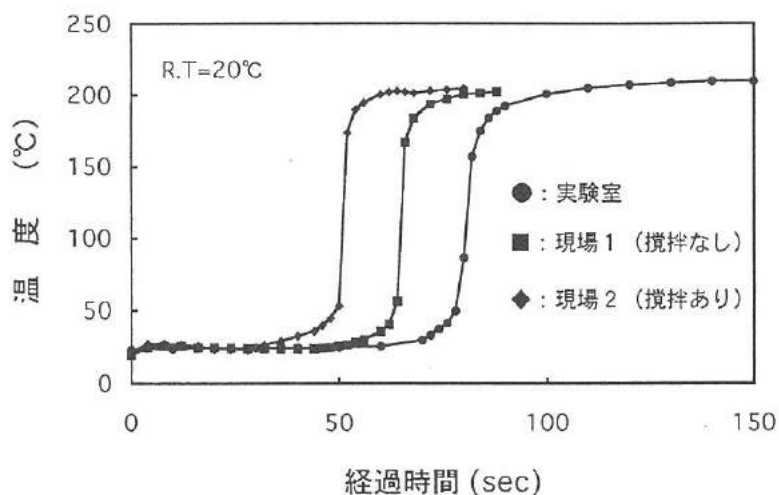


図3 混合後の温度変化

Fig. 3. Temperature change after resin mixing.

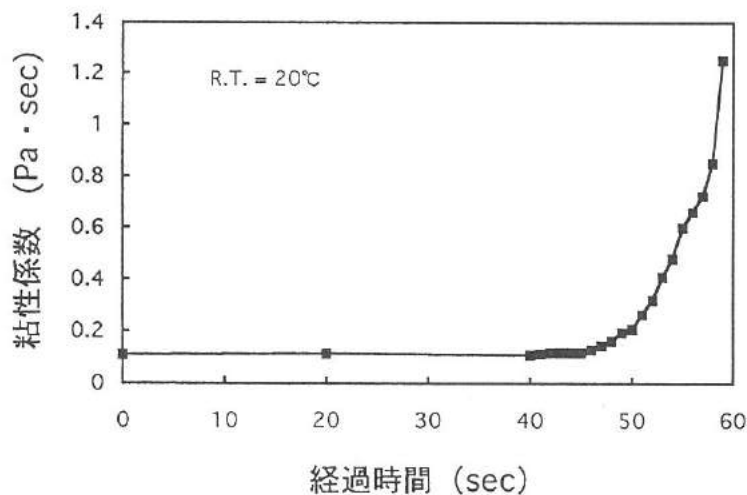


図4 混合後の粘度変化

Fig. 4. Viscosity change after resin mixing.

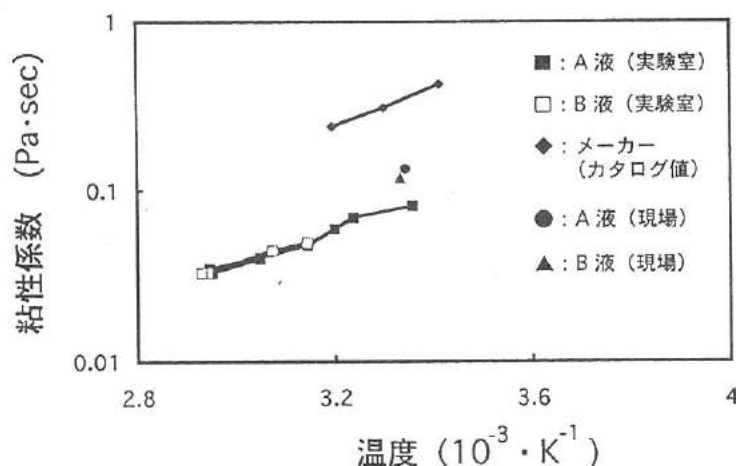


図5 樹脂粘度の温度依存性

Fig. 5. Resin viscosity vs. temperature.



#### 4. 流動解析モデル

##### 4. 1 解析モデルに導入する仮定

RIM金型内の樹脂流動を解析するにあたり、次の3つの仮定を導入した。

###### ① 一定温度、一定粘度

樹脂を金型内に充填する時間よりも、化学反応によって温度および粘度が変化するまでの時間のほうが長く、金型に充填中は樹脂温度および粘度がほとんど変化しないことが明らかとなった。従って、樹脂は一定温度、一定粘度として解析を進めた。ただし、樹脂の粘度は温度の関数であるから、ゲート部での流入温度を与えて式(1)から粘度を算定した。

###### ② 2次元平板流れ

RIMの対象となる超大型成形品は、その代表寸法に比べて板厚が1/100以下と小さいため、金型内での樹脂の流れは金型表面によって構成される平板キャビティ内の2次元流れであると仮定した。すなわち、流れはキャビティ表面と平行な2つの速度成分のみを有するものとした。また、板厚方向の流れは流れ先端部(フローフロントと呼ぶ)においてファウンテンフローとして現れるが、局所的な現象なので金型全体の充填を取り扱う場合には、その影響は微小として無視した。

###### ③ ニュートン流体

RIMに用いる樹脂は、通常の射出成形に用いる熱可塑性樹脂と比較して極端に粘度が小さく、硬化反応前で0.1Pa・sec前後の値であり、油と同程度の粘性を有する流体である。従って、粘度に対するせん断速度の影響は小さいため、ニュートン流体と仮定した。2次元平板流れの仮定を併せて考慮すると、板厚方向の流速分布を放物線として予め設定しておくことが可能であり、平板の中立面上での流速分布のみを対象として2次元流動解析を行った。

##### 4. 2 流れの支配方程式

解析モデルの基礎となる支配方程式は、連続の式および非圧縮性粘性流れのナビエ・ストークスの式(運動方程式)であるが、2次元平板流れの仮定に従い、板厚方向(z方向)に積分した式を用いた。すなわち、平板の面内における流速ベクトル(u, v)を次式のように仮定すると、

$$u(x, y, z, t) \equiv U(x, y, t) \cdot f(z) \quad (2)$$

$$v(x, y, z, t) \equiv V(x, y, t) \cdot f(z) \quad (3)$$

$$f(z) = 1 - \left[ \frac{2z}{h} \right]^2 \quad (4)$$

流れの支配方程式は次のように表される。

(連続の式)

$$\frac{\partial(Ur)}{\partial x} + \frac{\partial(Vr)}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

(ナビエ・ストークスの式)

$$\frac{\partial(Ur)}{\partial t} + \frac{\partial(U^2s)}{\partial x} + \frac{\partial(UVs)}{\partial y} = -\frac{h}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left[ \frac{\partial^2(Ur)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(Ur)}{\partial y^2} \right] + \nu \alpha U + g_x h \quad (6)$$

$$\frac{\partial(Vr)}{\partial t} + \frac{\partial(UVs)}{\partial x} + \frac{\partial(V^2s)}{\partial y} = -\frac{h}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left[ \frac{\partial^2(Vr)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(Vr)}{\partial y^2} \right] + \nu \alpha V + g_y h \quad (7)$$

ここに、pは圧力、hは板厚、ρは密度、νは動粘性係数、(g<sub>x</sub>, g<sub>y</sub>)は重力加速度ベクトルであり、さらにr, s, αは次式で定義される量である。

$$r(x, y) \equiv \int_{-h/2}^{h/2} f(z) dz \quad (8)$$

$$s(x, y) \equiv \int_{-h/2}^{h/2} f(z)^2 dz \quad (9)$$

$$\alpha(x, y) \equiv f'(h/2) - f'(-h/2) \quad (10)$$

#### 4.3 数値解析方法

流れの支配方程式(6)、(7)においては時間に関して差分法を用い、さらにガレルキン法を適用して離散化を行うと次の有限要素関係式が得られる。

$$\bar{M}(\tilde{U}^{(n+1)} - U^n) = -\Delta t_n \cdot F \quad (11)$$

ここに、 $\bar{M}$ は集中化した質量マトリクス、 $U^n$ は時間ステップ  $t_n$  における流速ベクトル、 $F$ は式(6)、(7)の慣性項や粘性項などにより構成される外力ベクトルおよび  $\Delta t_n$ は時間ステップ  $t_n$  における時間増分である。式(11)は、 $t_n$  における流速と圧力の値を用いて、 $t_{(n+1)}$  での量を計算する式となっている。この計算の過程で、次式で定義されるポテンシャル関数  $\phi$  を導入<sup>(1)</sup>する。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = - \left[ \frac{\partial(\tilde{U}^{(n+1)} \cdot r)}{\partial x} + \frac{\partial(\tilde{V}^{(n+1)} \cdot r)}{\partial y} \right] \quad (12)$$

この式は連続の式(5)を満たすための条件でもある。まず、式(11)を解き、時間  $t_{(n+1)}$  における暫定的な流速  $\tilde{U}^{(n+1)}$  を求める。次に、解析領域内に作成される有限要素の各節点で式(12)を連立させてポテンシャル関数  $\phi$  を求める。最後に、暫定的な流速  $\tilde{U}^{(n+1)}$  をポテンシャル関数  $\phi$  によって修正し、時間  $t_{(n+1)}$  での流速と圧力を得る。なお、解析には四辺形要素を用い、流速および座標値は節点での値を双1次式で近似し、圧力は要素内で一定値であると仮定した。

本問題では、ゲートからキャビティ内に樹脂が流入するに従い、解析の対象となる領域が拡大することになる。これは、いわゆる移動境界を伴う流れの問題であり、MAC (Marker And Cell) の手法<sup>(2)</sup>を適用して領域の拡大を取り扱った。これは、流体にマーカと呼ばれる目印をつけ、時間ステップごとの流速計算が終了した段階で、逐次マーカを移動させて解析領域を更新するという手法である。MAC法を利用した解析の流れを図6に、また、模式的なマーカ移動状況を図7に示す。さらに、この手法においては同一のマーカの移動経路を調べることで、マーカを小さなボイドと見立ててその移動や滞留状況を間接的に知ることも可能である。

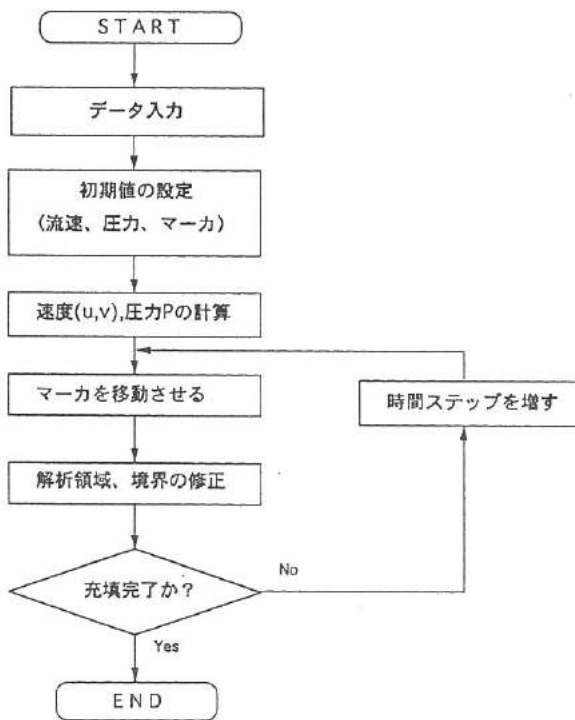


図6 解析の流れ

Fig. 6. Analysis flow.

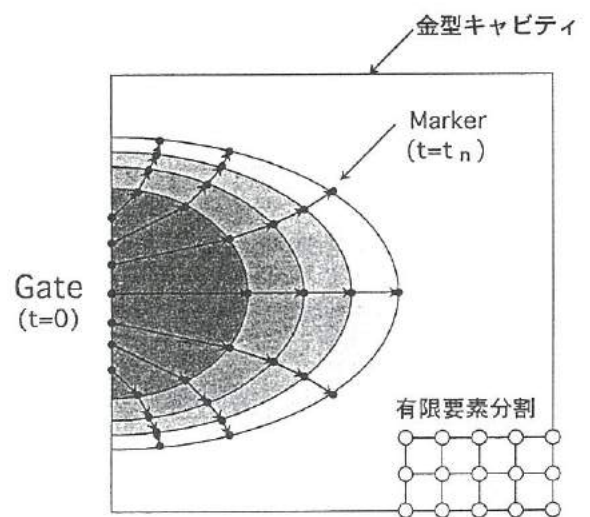


図7 マーカの移動

Fig. 7. Movement of markers.

## 5. ショートショットによる成形実験

流動解析のシミュレーション結果を評価するために、前もってショートショット成形実験を実施した。これは金型内に樹脂を完全充填させる以前の段階で樹脂の注入を打ち切り、ある経過時間までに樹脂が金型内のどの部分まで到達しているのか調べるものである。実験には、図8に示す建設機械のエンジンフードカバーとなる成形品の金型を用いた。また、成形機の設定条件を表4に示す。ゲートはフィルムゲートであり、断面寸法 400mm × 1mm を考慮すると、ゲートからキャビティ内に流入する樹脂の平均初速は約 2.4m/sec である。従って、レイノルズ数  $Re = 130$  となり、十分に整流された状態であれば、樹脂は層流として安定にキャビティ内に流入するものと考えられる。図9にショートショット成形実験結果をシミュレーション結果と併せて示す。かなり速い流速にもかかわらず、キャビティ内では流れが乱れたりフローフロントが波打ったりすることなく、比較的安定に樹脂領域が拡大していることがわかる。

表4 成形条件

Table 4. Molding conditions.

品名	エンジンフード
樹脂材料	ジソロペソタジエソ
成形品総重量	7200g
A液射出圧力	50Kg/cm <sup>2</sup>
B液射出圧力	50Kg/cm <sup>2</sup>
A液温調計温度	35℃
B液温調計温度	35℃
金型コア温度	35℃(実測値)
金型キャビ温度	75℃(実測値)
樹脂充填率(%)	6.6、13.3、20、 40、60、80、100

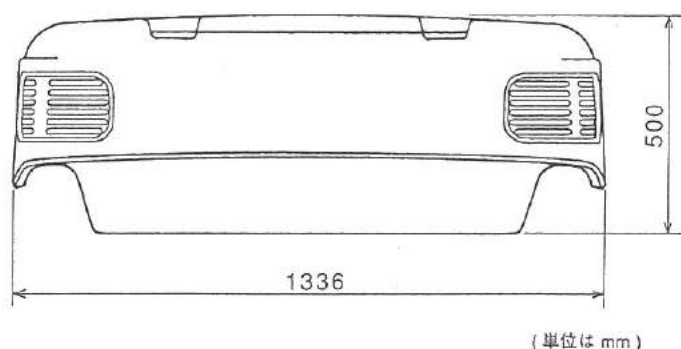


図8 実験に用いた成形品の形状

Fig. 8. Shape of the molding product.

## 6. 流動解析シミュレーション結果と考察

まず、図8に示した成形品に対して四辺形要素を用いてモデル化した。この際、小さな段差、コーナーRやリブなどは省略し、形状の簡略化を行った。さらに、ゲート部要素の節点に対して 2.4m/sec の流速を境界条件として一様に与えて流動解析を実行した。図9は流動解析シミュレーション結果の一例を示す。このモデルにおいて、全要素数は 356、全節点数は 395 であり、1ステップ当たりの時間増分を  $\Delta t = 0.0208$  秒として、全体で 360 ステップ、7.5 秒で充填が完了するように設定した。

キャビティ内の流動状況のシミュレーション結果は、ショートショット実験の結果と概ね一致している。まず、充填率 6.6% の結果と比較すると、実験結果は三日月型の充填状況を示すのに対して、シミュレーション結果はやや平らなフローフロントを与える。これは、ランナがゲート部中央の一点に接続していることを反映し、ゲートからキャビティに流入する樹脂の流速が一様にはならず、中央部では相対的に速い分布形状となっていることによるものと推察する。また、20% の充填率においては、フローフロント中央部が大きく進展しており、シミュレーション実験とは、良く一致している。対象とする成形品の中央部分は補強のため板厚が周囲の2倍になっており、このため、相対的に粘性抵抗が小さくなり、樹脂がこの部分を選択的に流動しやすくなるものと推測される。一方、ゲート部周辺の壁面近くにおける樹脂の流動状況は、両者の間で明らかな差異があり、シミュレーションは実験と比較してフローフロントの進展が遅い結果を与えている。これは、流動解析の壁面においては「滑りなし(no-slip)」の境界条件を与えていることが原因と考えられる。さらに、充填率が 40% においてもシミュレーションは実験結果と良く一致するが、ゲート前方のフローフロント中央部は、ショートショット実験に比べてやや先行している。有限要素モデルでは形状の簡略化により、ゲートからこの部分までがほぼ水平な面として作成されているが、実際の金型面は水平面に対して約 15 度の上向きの傾斜を有しているために、重力の影響によって前方への流れが若干抑制されるものと推測する。

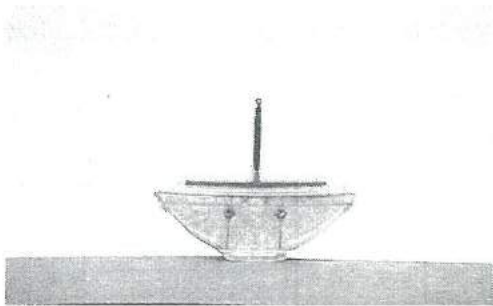
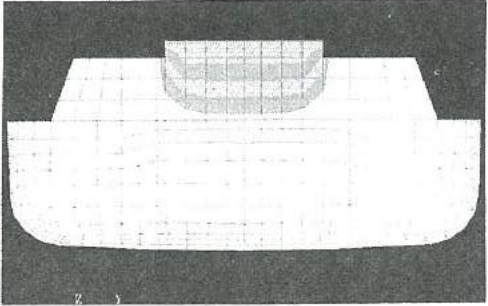
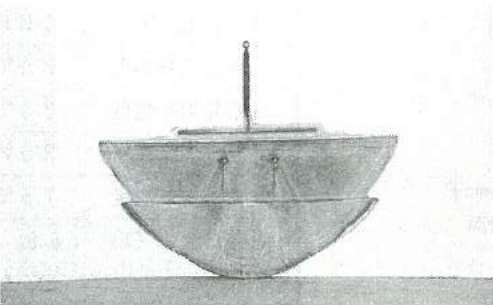
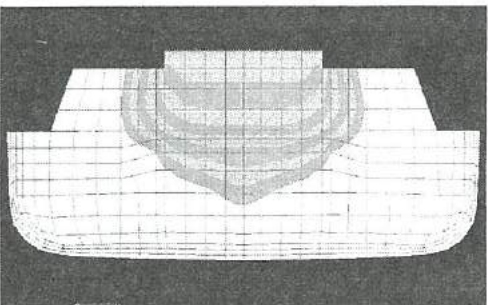
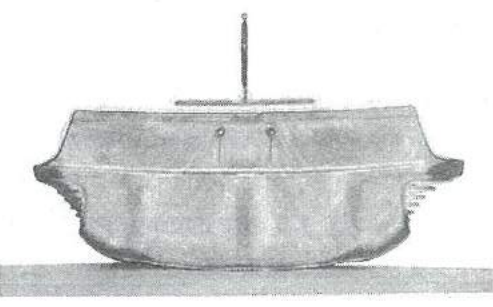
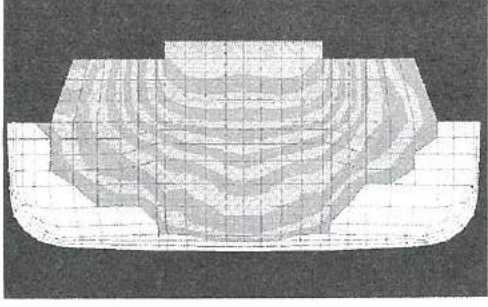
充填率 (経過時間)	成形実験	シミュレーション
6.6% (0.6秒)		
20% (1.5秒)		
40% (3.0秒)		

図9 成形実験結果とシミュレーション結果との比較

Fig. 9. Comparisons between experimental data of short shot and filling simulation results.

次に、欠肉やピンホールなどの欠陥の原因となるボイドを、流動解析シミュレーションによって取り扱う手法について検討した。ボイドは、発生→移動→滞留という過程を経て欠陥となる。まず、発生についてはその発生場所がゲートやランナなどのキャビティ外部である場合と、キャビティ内部である場合とに分けられる。前者については、本流動解析の対象外であり、発生場所や発生状況を知ることは不可能である。後者については、キャビティ内のコーナー部やリブ接合部などに限定され、経験的に予測が可能である。また、流動解析結果を用いても、流速ベクトルが急変する所やうず流が発生する箇所を調べることによって、ボイド発生箇所を推定することが可能である。図10はゲートコーナー部での流速分布を示したものであるが、流速ベクトルの変化が大きく、ボイドの発生が十分に予測される。ボイドの発生箇所を推定あるいは仮定できれば、次のステップではボイドが樹脂充填完了時にキャビティ内のどこまで移動しているか、あるいはそのボイドがベントからキャビティの外に排除可能なものであるかどうか最大の問題となる。すなわち、キャビティ内での流動および滞留状況を適切に把握することが重要となってくる。

本シミュレーションでは次のような手法を用いてボイドの移動状況を追跡した。まず、予めボイドが発生すると思われる箇所を定めておき、流動解析に先立って初期の予測場所にマーカを配置しておく。このマーカをボイドと見立てて流動解析シミュレーションを実行すれば、樹脂の充填に従ってマーカも移動し、その移動経路や充填完了時の最終位置を知ることができる。マーカが集中する箇所はボイドが集中する箇所となるから、この部分にベントを配置すれば効率的なボイドの排除が可能になり、また、ボイドを積極的にある箇所に集中させるような金型設計も可能となる。図11はゲートに配置したマーカについて、流動解析の各時間ステップごとの位置をプロットしたものである。この図から、ボイドの移動経路、滞留状況あるいは充填完了時の位置などを間接的に知ることができる。従って、マーカを用いる手法は、キャビティ内のどの部分で欠肉やピンホールなどの欠陥が現れるかを推定するための非常に有効なものであると言える。

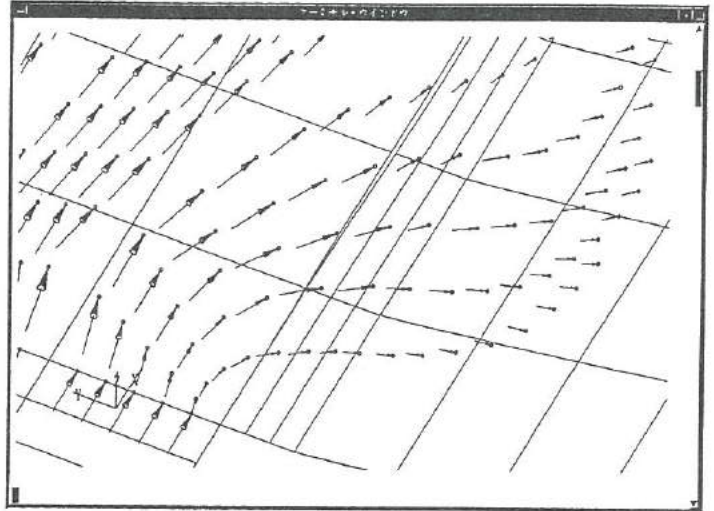


図10 ゲートコーナー部での流速分布

Fig.10. Velocity distribution at the gate corner.

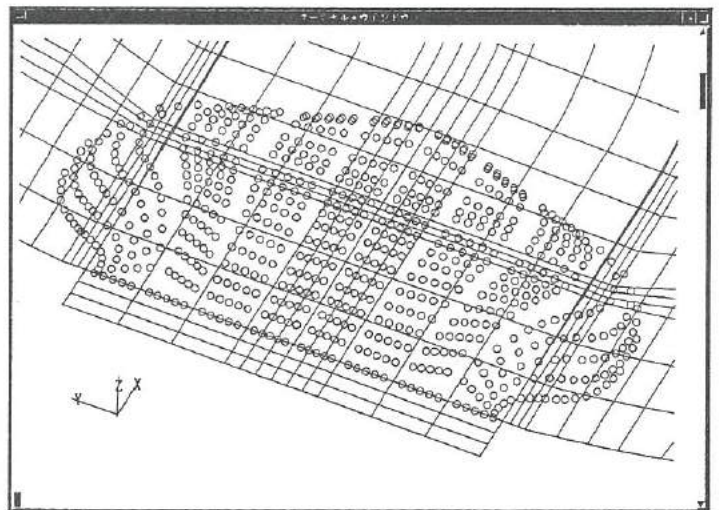


図11 発生ボイドの流路

Fig.11. Flow paths of void.

## 7. 解析モデルの評価

RIMの対象となる超大型成形品に関する、キャビティ内の樹脂流動状況のシミュレーション結果は、ショートショット実験の結果と概ね一致している。従って、解析モデルに導入した仮定には大きな問題はなく、解析モデルの有効性を確認できた。また、キャビティ内でのボイドの移動、滞留状況を調べるために導入したマーカ法は、欠肉やピンホールなどの欠陥の発生場所を推定し、金型に対して効率的にベントを配置することが可能になるという点で、非常に実用的であると言える。また、本解析モデルでは、ボイドの発生を直接求めることは困難であるが、流速ベクトルを調べることによって間接的に推定することが可能である。

## 8. 結 言

RIM成形品に見られる欠肉や発泡、ピンホールといった欠陥の発生箇所を金型設計段階で予測することを目的として、RIM金型内の樹脂流動解析プログラムの開発を試みた。その結果次に示す成果が得られた。

- ① RIM金型内の樹脂流動解析プログラムを開発した。
- ② 樹脂流動状況のシミュレーション結果を実際のRIM金型を用いたショートショット実験の結果と比較することにより、開発した解析モデルおよびプログラムの有効性を確認した。
- ③ マーカ法を導入した解析手法により、欠陥の原因となるボイドの移動、滞留状況を調べることが可能になり、金型設計段階で欠陥の発生箇所を推定し、金型に対して効率的にベントを配置することが可能になりつつある。

## 文 献

- (1) 水上・土屋：第4回流れの有限要素解析シンポジウム報文集、(1983)、89
- (2) F.H. Harlow and J.E. Welch、Phys. Fluids、8 (1965)、2182

# VI. 障害者のための屋内環境制御装置の 開発に関する研究（その1）

## Study of the Total Indoor Environmental Control System for the Disabled and the Elderly

五十嵐 隆治 山本 敏泰

IGARASHI Ryuji · YAMAMOTO Toshiyasu

### Abstract

In recent years, an abrupt population increase of the advanced age has presented the necessity of environmental betterment in the home and the working place. Its object is to support themselves in their lives, in the field of the activities of such daily livings as eating, excretion, and the house remaking in the home. Also it is important to improve the public transport system, and the indoor working place.

In this study, it is the final goal to establish a life betterment in the total indoor environment, especially in the area of man-machine interface of computer information system.

As a first stage of this project, we have inquired and tried to understand what kinds of problems acutually exist in this area. And in an experimental study, we have investigated the joystick unit as an input devise of personal computer for the disabled and the elderly.

#### 1. 緒言

人が生活している室内空間というものは、人間が元気な状態、つまり身体に何も障害を持っていないものと考えて、床、ドア、窓、収納・保管庫、作業空間等が設計、配置されている。これは、普段我々健常者にはほぼ何も問題なく生活できるので気にならない。しかし、もし自分の体に障害があったらどうなるであろう。食事や衣服の着替え、トイレ、入浴、室内での移動など、あらゆることにおいて介助者による援助が必要になり、室内空間に対する考え方も変わってくるはずである。

障害者に対する問題はこれらのほか、いろんな面で山積みとなっている。例えば、車椅子利用者の屋内環境の問題として、出入り口のドア・窓などの開閉とその巾、また段差の解消が検討の対象になる。また空調や室内灯の電源の操作、保管庫への物の出し入れの方法も考慮しなければならない。

車椅子に乗っているときには、その操作性の適合性はもちろんの事であるが、座面材質と形状、リクライニング角度、使用時間等を考慮した姿勢保持方法を障害にうまく適合させる必要がある。

次に、屋内の様々な機器の操作についても目的とする作業に応じた対策が必要である。現在、室内灯のスイッチのオン・オフ操作、テレビのチャンネル選局や音量調節、電動カーテンの開閉などは市販機器により可能になっており、実用化されている。しかしながら、情報機器の操作など比較的広く使われているものについても障害者がアクセスするには非常に問題が多い。

本研究は、以上のような現状において、障害者／高齢者のための屋内での軽作業空間を確立していくことを目的に、情報機器とのインターフェースなどについて検討を加えるものである。特に、ワープロ作業などについての動作について評価検討を加えるとともに、より統合されたシステムを構築することを目指して、いくつかの入出力機器について研究開発を実施する。



### 手指動作の障害

(手指の動作、可動域に障害があり、筋力筋力低下)

18才から69才の全米の就労者のおよそ430万人は、慢性的に手指動作に障害があると報告されている(これ以外の就労者にも、少しばかり、あるいは一時的に、同じような障害を経験する人がいると思われる)。

以下は、このような就労者に対して配慮すべき、コンピュータ、情報提示機器、コミュニケーション機器と操作スイッチの改善項目です。

### コンピュータ

- ① カット・シート・フィーダーなどの、印刷用紙ハンドリング用機器を用意する。
- ② キーボード、書見台などを、快適な高さや角度に設置する。
- ③ 手指による操作を少なくする。フロッピーディスクよりもハードディスクにデータを保存する。又、フロッピーディスクの場合には、ディスク挿入用ガイドを用意する。
- ④ (不要なキーを覆う)キー・カバーまたはキー・ガード(キー・シールド)を用意する。
- ⑤ 大型キーボード、キーボード・エミュレータを用意するか、キー感度を調整する。
- ⑥ キーロック、“シングル・フィンガー”操作用ソフトウェア、足スイッチなどを利用し、同時キー押し下げ動作を取り除く。
- ⑦ 替わりの入力装置を使用する。例えば、(指の動きを少なくするために)小型キーボードや模倣式キーボードを使用する。
- ⑧ マウス、マウス・エミュレータを用意する。
  - ・キーボードの配列を、もっとも効率的なものに再配置する。
  - ・環境制御のための装置やソフトウェアを設ける。
  - ・短縮登録、単語予測、マクロなどの機能を利用し、入力速度を速める。
  - ・イラスト用にグラフィックソフトウェアを用意する。

### 情報提示機器

- ⑨ 電動スクロール機能付き原稿台を利用する。
- ⑩ 複数の資料のために“レーザー・スーザン”(回転盤)式書見台を用意し、資料を理想的な高さ、角度に置く。
- ⑪ マイクロフィルムやコンピュータ情報アクセス(OCCRで文字をスキャンしてディスクに格納する)により書類の取扱いを少なくする。
  - ・精密計測器として“GO/NO-GO”ゲージを用意する。

### コミュニケーション機器

- ⑫ ヘッドセット、スピーカフォンまたは、フック用スイッチをつけた“グズネック”(自在支柱)を用意する。
- ⑬ 短いメッセージには、エンドレス・テープレコーダを用意する。
- ⑭ ノートや書き取りに、メモリアプリンターがついたキーボード、または、カセット・テープ・レコーダなどを用意する。
  - ・自動ダイヤル機能付き電話機を用意する。

### 操作スイッチ

- ⑮ 操作力を0.91kg重(2.04lbf・71=2)以下とし、必要ならばレバーを取りつける。
- ⑯ ホッチキス、レター・オープナー、ネジ回しなど、可能な場所では、動力式の道具を使用する。
- ⑰ 視線、まばたき、顔、舌、眉毛、額、更には足の運動などを利用したスイッチを用意する。

注記：手動操作のかわりに、できるだけリモート制御システムにする。

・自動ドアの感知域に余裕をもたせる。

図1 情報機器入力における作業環境の構成およびその説明<sup>(1)</sup>

Fig.1.1 Interface of information processing system in the work environment.



## 2. 重度障害者のワープロ作業

情報機器入力における作業環境の様子及び説明を図1に示す。

現在の情報機器への入力方法には、キーボード、マウス、トラックボール、ジョイスティックなどがあるが、重度障害者が操作できるものはごく限られている。キーボード、トラックボールは指が動かない人には操作困難であり、マウスは動かすことができてもクリックボタンを押せないことが考えられる。ジョイスティックは障害者が利用している電動車椅子に使われているが、操作する手の動きは不安定である。また、操縦かんのバネの強さによって力のかかる量が違ってくるので、上肢の力が弱い障害者にはバネの強さも考慮しなければならない。

コンピュータ周辺での障害者を支援する改善として考えられることは、情報入力機器を設置する高さ、書見台の角度を快適にしたり、環境制御のための装置やソフトウェアを設けたり、キーの短縮登録などが挙げられる。情報提示機器による支援としては、電動スクロール機能付き原稿台を利用して原稿を手を使わずに扱えるようにしたり、マイクロフィルムやコンピュータ情報アクセスにより書類の取り扱いを少なくなるようにするものがある。コミュニケーション機器では、ヘッドセット、スピーカフォンまたは、フック用スイッチをつけた自在支柱を用意し、短いメッセージにはエンドレス・テープレコーダを用意する。他に自動ダイヤル機能付き電話機を用意する。以上が改善として考えられるが、手動操作のかわりにリモート制御できるものはできるだけリモート制御にする方が望ましいと思われる。

そこで具体的な改善の第一段階として、ジョイスティックを使った赤外線リモコンによるパソコンキー入力方法を検討し、情報機器への入力手段を確保する。

### 2.1 障害者の上肢動作に関する評価

重度障害者の上肢の動きというものは、障害者によって可動範囲や指の動き、力のかかり具合などが違うことから、残存機能を知る手段として評価を行う。評価方法は、上肢運動計測システムにて行う。このシステムは、磁気式3次元一計測装置、3 SPACE [SOTRACK (株)日商エレクトロニクス POLHEMUS)を4台使用している。システム概略図を図2に示す。同期信号は4台の装置を動かすためのもので、現在、最大サンプリング周波数は15 Hz/チャンネルとなっている。ソースは木製の固定台の上に、センサーは身体の肩峰、肘頭上部、前腕遠位背側部、手背部に固定具とともに取り付ける。軸の設定は図3に示すように、上腕、前腕の長軸及び手部の第3指の方向とセンサーのX軸とが一致するように設定されている。センサーの精度は位置・角度について0.32mm、0.12degである。以上がシステム概略である。

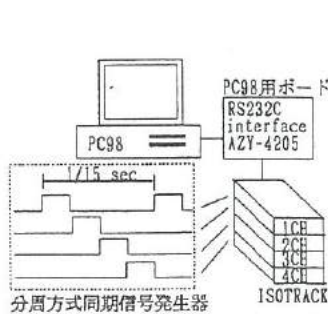


図2 上肢計測装置構成概略図  
Fig.2. Schematic diagram of the measurement system of the upper extremity.

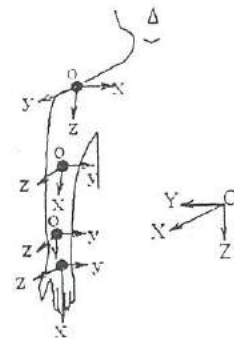


図3 上肢とセンサ座標系 (O-XYZ:ソース、o-xyz:センサ)  
Fig.3. Coordinate system of the arms and sensors.  
(O-XYZ:SOURCE, o-xyz:sensors)

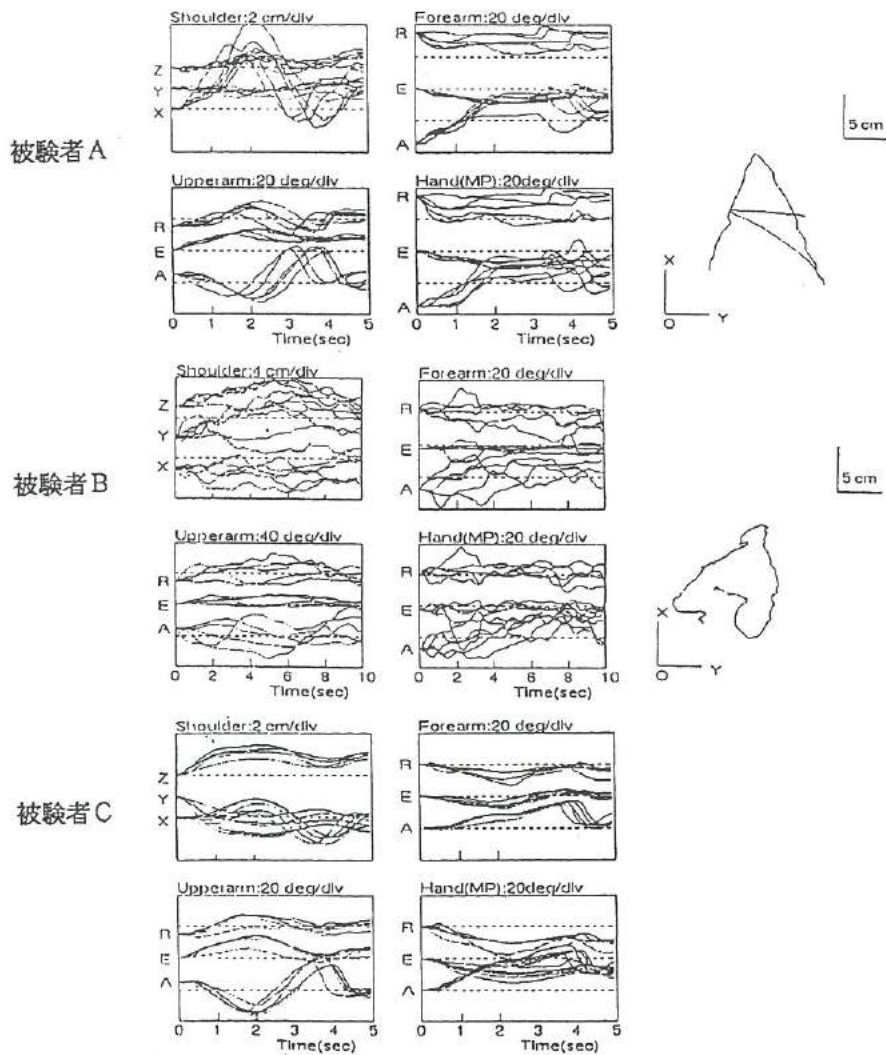


図4 書字動作時の上肢の運動

Fig.4. A result of measured data of the arm movement in writing.

文字は右上肢の前方体幹全面より15cmの机の上に、体幹部は円形に切り込みをいれた机および簡易計測椅子（必要な場合）で固定。

図の文字「A」は手背側部での計測結果を示す。

X, Y, Zは各部位のセンサー部の位置変動成分、A, E, RはそのAzimuth, Elevation, rollの角度の変動成分を示す。

被験者A = 頸髄損傷（C5）不全麻痺、22歳、男性

被験者B = 脳性麻痺、アテトーゼ型（合併症：てんかん）、13歳、男子

被験者C = 健常者、33歳、男性

評価の一例として、高さ150mm、幅130mmの机上の文字「A」をなごった結果を図4に示す。図4は文字手背部におかれたセンサーの(X, Y)座標の値である。上段の図(23歳、男性)は頸髄損傷(C5)不全麻痺、歩行は両杖を利用して可能であり、坐位保持は殆ど支障がない。手指はキーピンチ動作以外は不十分で、手関節掌屈、肘伸展力は相対的に弱い。通常ペンを持ったりしての書字動作には支障がない。中段の図(13歳、男性)はアテトーゼ型の脳性麻痺で、通常足部のキーボードでコミュニケーション・エイド(株 ナムコ)を使っている。坐位保持の必要な例である。計測は処方前の状態で簡便な計測用椅子で実施した。下段の図(33歳、男性)は健常者の例である。

さて、当該頸髄損傷の例では、肩の運動は健常者に比して側方の揺れが大きく体幹を利用しているが、これは体側方向の運動に可動域制限があるためであろう。文字(A)の角ばった特徴は上腕の角度変化に殆どみられないが、前腕、手部と遠位にいくほどサイン様の動きが少なく文字の特性を表現しているといえる。この特徴は健常者と殆ど変わらず、5回の試行に多少ばらつきが多い程度である。

脳性麻痺の事例においては、体幹の保持が悪く、不随意的な揺動が肩の運動にみられる結果となり、手部にもその特徴がよくあらわれている。

以上が上肢動作の一例であるが、これをキーボード、ジョイスティック、トラックボール等についても行わなければならない。前述した通り、残存機能を知った上でどのような操作ができるかを検討するのであるから、評価の時点で操作ができなければその装置によるパソコンキー入力是不可能となるからである。今後はこれらについての評価を行い、障害者がパソコンキー入力ができるかを確かめ、さらなるキー入力方法を改良していくステップにする。

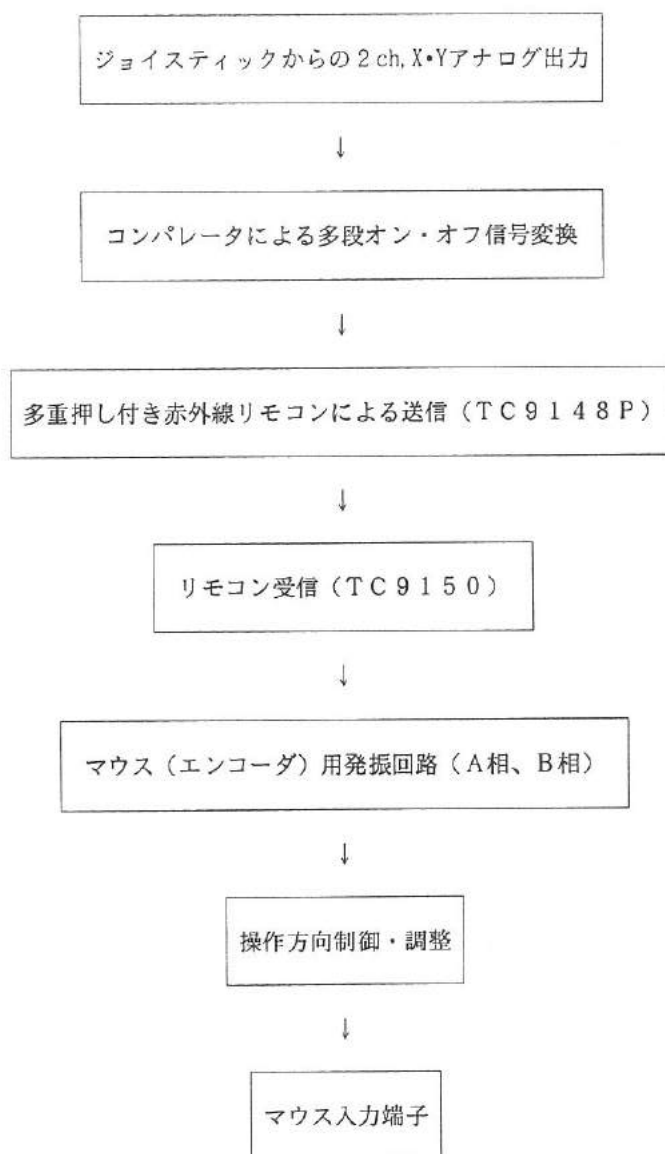


図5 回路機能構成のブロック図概略

Fig.5. Block diagram of the electronic circuit to transform joystick movements into mouse encoder signals.

## 2. 2 電動車椅子用に利用されているジョイスティックによる情報機器への入力方法の改良

ジョイスティックでパソコンのマウスカーソルを動かすには、ジョイスティックから出力されるアナログ信号をマウス入力信号に置き換えなければならない。そこで、信号を置き換えるための回路機能を図5に示す。なお、ジョイスティックからマウス端子までの間を赤外線リモコンで送信することで、その間の信号線による混雑を解消した。障害者が机に向かい、ワープロ作業するときには、ジョイスティックの信号出力を赤外線リモコンの送信機に切り替えるだけでカーソルを動かすことができる。

## 3. 機器全体の構成

障害者が行うパソコンキー入力機器は、パソコン本体、車椅子、赤外線リモコン送受信機、ジョイスティックからの2ch、X、Yアナログ信号出力をマウス入力信号に置き換える回路、そして回路とジョイスティックに使用する電源で構成される。全体の構成図を図6に示す。

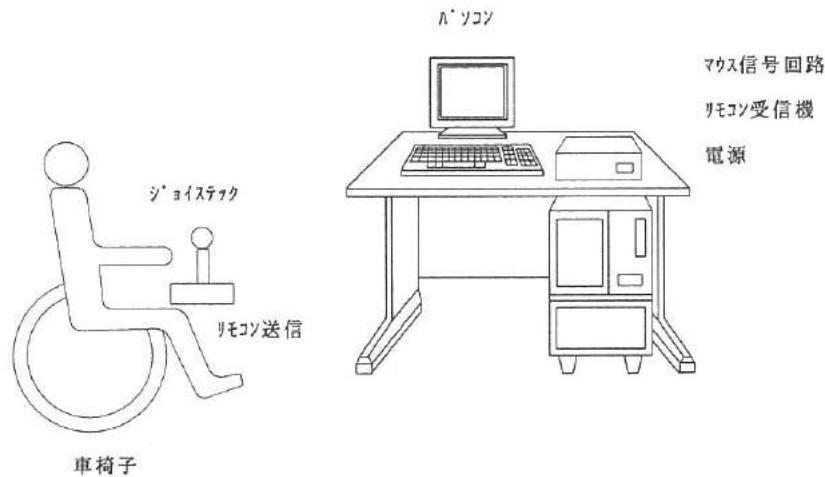


図6 機器全体の構成

Fig.6. A total system of the 1st trial experimental apparatus.

## 4. 今後の課題

今回は、屋内環境制御装置の第一段階として、電動車椅子用のジョイスティックを使ったパソコンキー入力方法を検討した。これについては、実用化に向けた開発を実施していく。さらには、情報機器への入力の際にかかわってくる周辺環境、例えば作業する机の高さの調整、机上に設置されている装置等の最適な配置、パソコンにおけるフロッピーディスクの出し入れ、キーの短縮登録など、障害者が不便と思われることについても改良・改善していく必要がある。

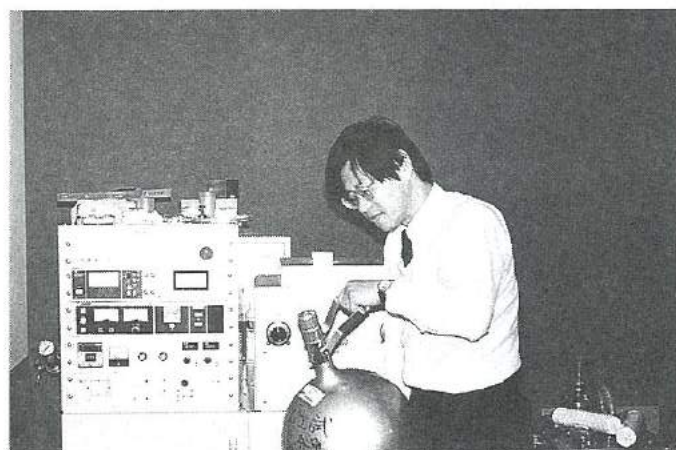
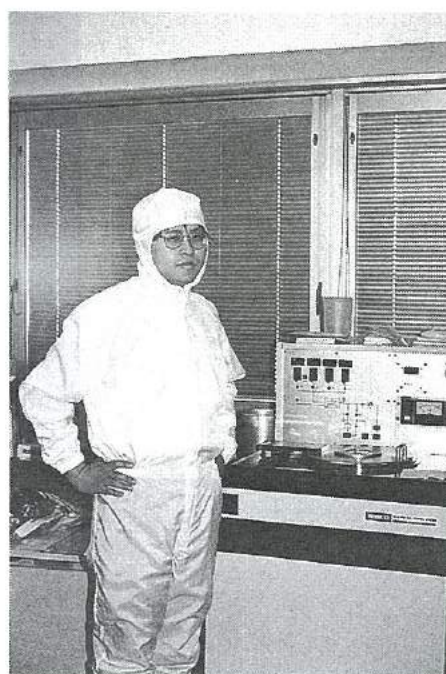
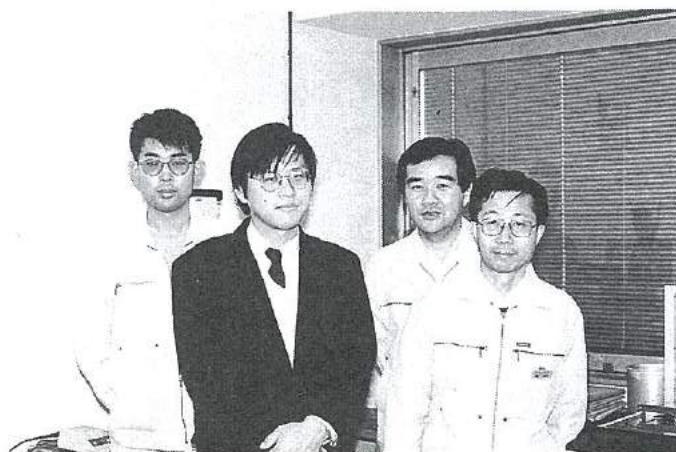
## 5. 謝辞

この研究は、富山県高志リハビリテーション病院研究開発部のみなさんの指導の下で行われた。研究開発部の山本先生並びに大島さん、田村さんに深く感謝致します。

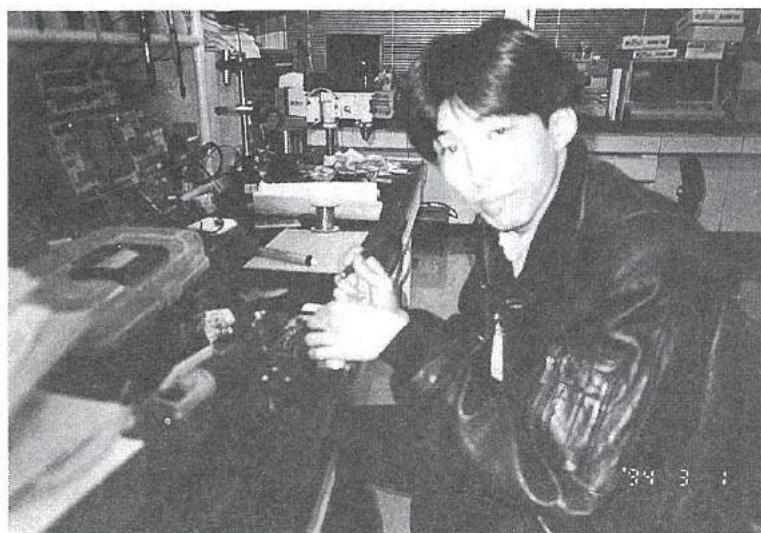
#### 参考文献

- 1) James Mueller(Ed.):訳・監修:末田 統、 翻訳:奥 英久、相良二郎、山本 敏泰、八藤後 猛、“The Workplace Work-book-An Illustration Guide to Workplace Accommodation and Technology”、日本障害者雇用促進協会障害者職業総合センター、79,1993
- 2) 鈴木:「ロボットと人間のかかわりについて -身体障害者入力装置の開発について-」、日産科学振興財団研究報告書、189-192,1991
- 3) 山本 敏泰、大島淳一、山科徹也:「上肢運動機能障害におけるキーボード等の操作特性について(1)」、第8回リハ工学カンファレンス講演論文集、309-312,1993
- 4) 市川 洵、海老名政彦、林 武雄、鈴木 実:「接点入力式電動車椅子操作装置」、第6回リハ工学カンファレンス講演論文集、9-12,1991
- 5) 北風 晴司:「肢体不自由者用情報入力装置「ソフトキーボード」の開発」、第6回リハ工学カンファレンス講演論文集、139-142,1991
- 6) 伊藤 英一、藤井 直人、沖川 悦三、蘭藤 全孝:「押しボタン式マウスの実用化」、第5回リハ工学カンファレンス講演論文集、227-230,1990
- 7) 土肥 徳秀、河村 洋、大島 徹:「ジョイスティック型マウスの試作」、第5回リハ工学カンファレンス講演論文集、231-232,1990

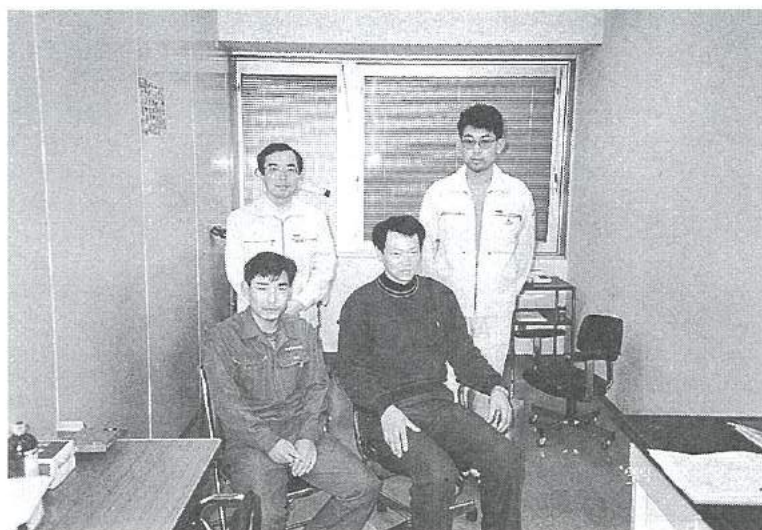
「機能性膜の微細加工の開発」グループの研究活動風景



「マイクロマシンの開発」グループの研究活動風景

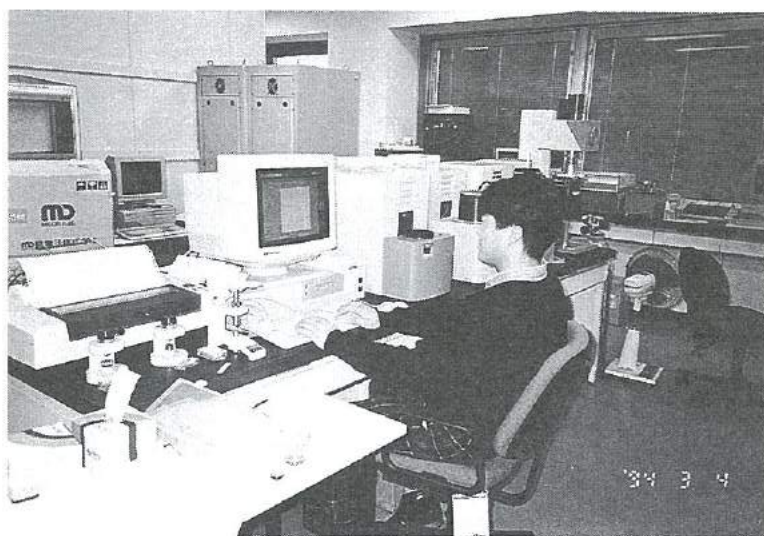
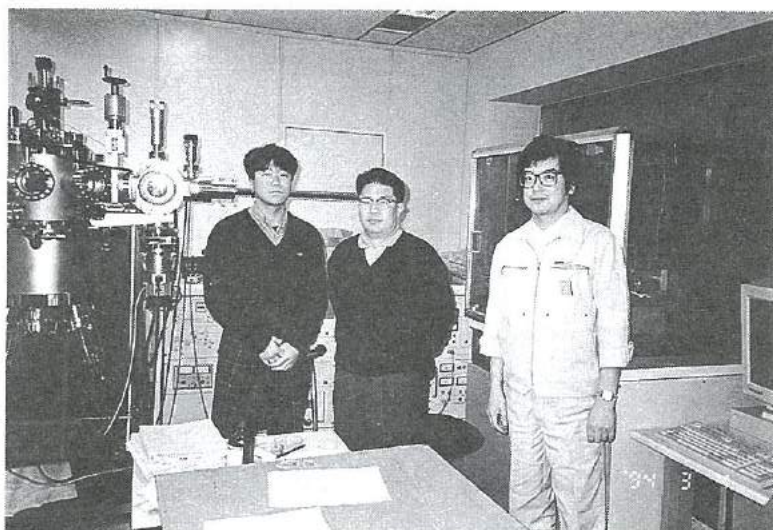


「有機電子材料の開発」グループの研究活動風景

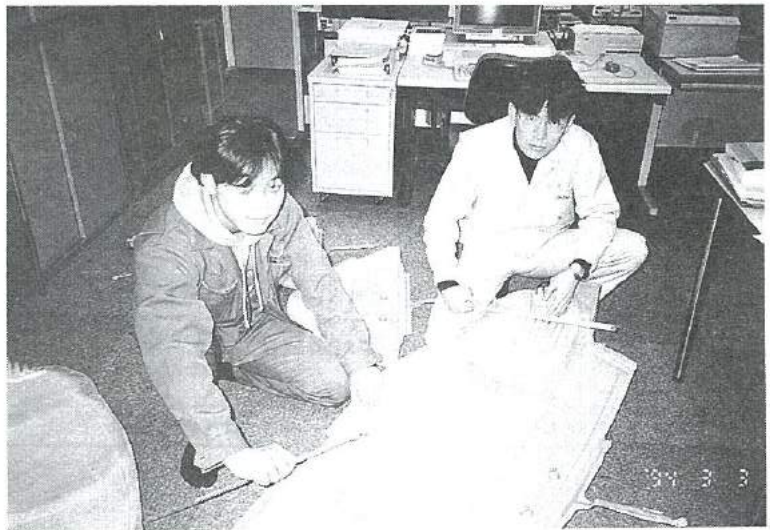
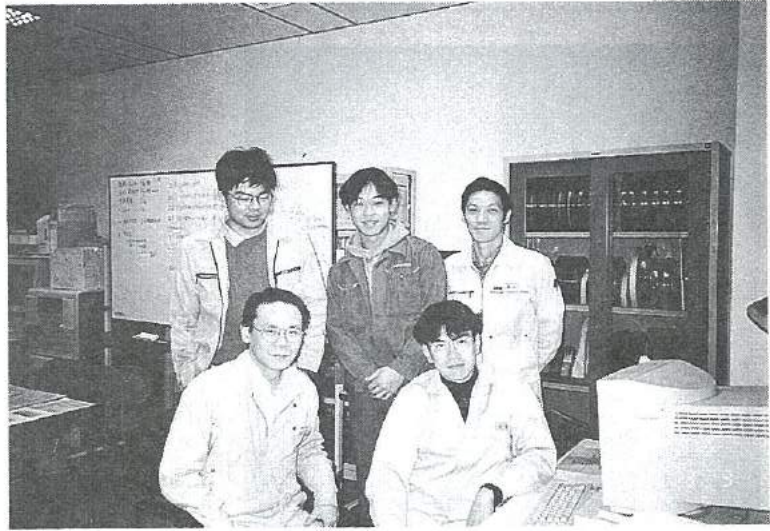




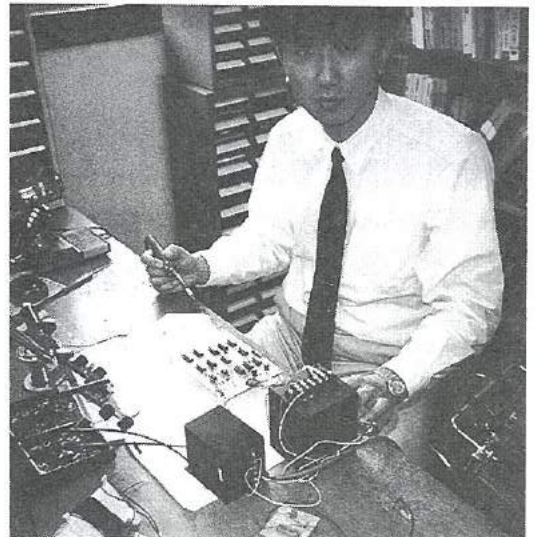
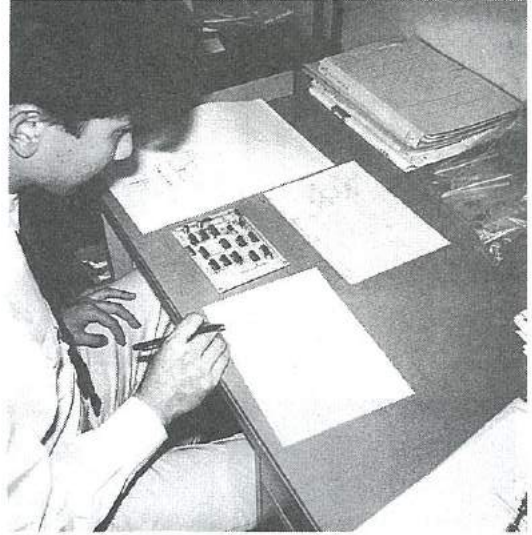
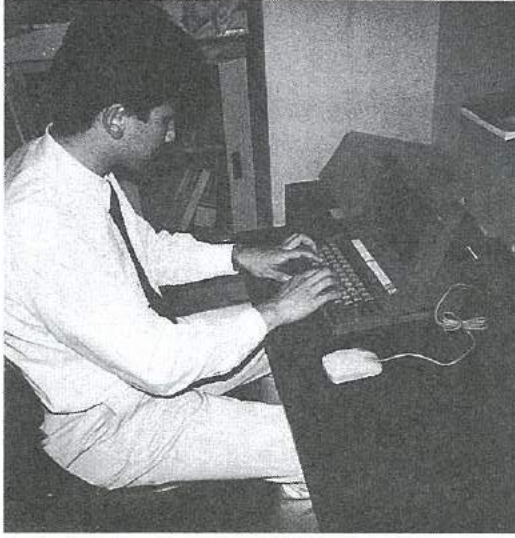
「リン酸塩系固体電解質の開発」グループの研究活動風景



「R I MのC A Eの開発」グループの研究活動風景



「障害者の屋内環境制御装置の開発」グループの研究活動風景



# 会 員 企 業

平成6年3月16日現在（50音順）

	企 業 名	代 表 者 名	当 会 運 営 委 員	電 話
1	(株)和泉電気富山製作所	坂上 勝昭	舟岡 矩夫	0764-69-2151
2	(株)インテック	中尾 哲雄	末岡 宗広	0764-32-5511
3	エヌアイシ・オートテック(株)	西川 健二	西尾 謙夫	0764-91-1877
4	北日本電子(株)	中村 正夫	広野 照二	0764-51-2155
5	コーセル(株)	飴 久晴	町野 利道	0764-32-8151
6	(株)斉藤製作所	斉藤 恵三	森本 政典	0764-68-2727
7	サクセス・マーケティング(株)	鈴木 幸夫	中澤 光典	0764-25-4547
8	三協アルミニウム工業(株)	荒井 久夫	島 勲	0766-20-2366
9	(株)スギノマシン	杉野 芳宏	龍口 幹夫	0765-24-5111
10	ダイヤモンドエンジニアリング(株)	早川 元彦	中里 博吉	0765-24-5670
11	(株)タカギセイコー	高木 正明	松山 英省	0766-84-9261
12	タカノギケン(株)	高野 啓良	杉森 智重	0764-55-2525
13	武内プレス工業(株)	武内 繁和	浅井 吉夫	0764-41-1856
14	立山アルミニウム工業(株)	竹平 栄太郎	松田 利喜男	0766-20-3121
15	立山科学工業(株)	水口 昭一郎	掘田 孝章	0764-29-3588
16	立山製紙(株)	二木 治夫	渡辺 章夫	0764-63-1311
17	立山電化工業(株)	園 晶雄	高嶋 峰雄	0766-23-2377
18	(株)タナカエンジニアリング	田中 儀一郎	杉木 康之	0764-51-5600
19	東洋化工(株)	中田 守人	三田 一夫	0764-75-2125
20	長柄鉄工(株)	長柄 勝	長柄 勝	0766-22-3170
21	北陸電気工業(株)	中村 正夫	若林 守光	0764-67-1111
22	吉田工業(株)黒部事業所	吉田 隆久	竹島 清	0765-57-1111
23	(株)リッチェル	北島 欣二	岩城 隆夫	0764-78-2155
24	磷化学工業(株)	嶋原 佑治	金山 敦	0766-86-2511
事務局：(財)富山技術開発財団内 〒930 富山市高田529 TEL 0764-33-6402				
運営アドバイザー：東保喜八郎 富山県工業技術センター機械電子研究所 機械システム課長				

## 研究会員（研究幹事）

氏 名	所 属 ・ 役 職 ・ 学 位 ・ 電 話
植 松 哲太郎	富山県立大学工学部・教授・工学博士 0766-56-2495
龍 山 智 榮	富山大学工学部・教授・工学博士 0764-41-1271
谷 野 克 巳	工業技術センター機械電子研究所・電子技術課長 工学博士 0764-33-5466
古 田 勲	富山医科薬科大学医学部・教授・歯学博士 0764-34-2281
山 本 敏 泰	高志リハビリテーション病院研究開発部・リハビリテーション工学科長 理学博士 0764-38-2233
山 本 倫 久	富山県立大学工学部・教授・工学博士 0766-56-7500

発 行 者	若い研究者を育てる会
発行者住所	〒930 富山市高田529 (財)富山技術開発財団 富山技術交流センター内
編集責任者	富山県工業技術センター 機械電子研究所 谷野克巳・藤城敏史
発行年月日	平成6年3月16日発行
印刷所	有限会社 新響社

\* 無断転載を禁ずる。非売品。