

REPORTS  
OF  
THE  
INDUSTRIAL  
RESEARCH  
CENTER  
OF  
SHIGA  
PREFECTURE

**2002 研究報告**

滋賀県工業技術総合センター

# 目 次

## 研究報告

- 1) 画像処理検査装置開発支援システムに関する研究 (第2報) ..... 1  
小川栄司 川崎雅生
- 2) マイクロ波技術の高度利用に関する研究 ..... 5  
－位相制御によるマイクロ波の能動的制御に関する研究－  
山本典央
- 3) ダイヤモンド研磨用砥石の開発 (第3報) ..... 12  
藤井利徳
- 4) 富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発 ..... 18  
－地域新生コンソーシアム研究開発事業－  
坂山邦彦 中島 孝 前川 昭
- 5) 薄膜による新素材開発に関する研究 ..... 23  
－薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発 (第4報) －  
坂山邦彦 佐々木宗生 花元克己 青井芳史 堀内千尋  
中山康之 上條榮治
- 6) 有機無機複合化機能性材料の創製に関する研究 ..... 28  
中田邦彦
- 7) 非対称ダイマー液晶物質の開発とその応用利用に関する研究 ..... 34  
－メソゲン基に求電子基を導入した非対称ダイマー液晶の特性の影響について－  
山中仁敏
- 8) 可逆的ゾルーゲル移転のコントロールに関する研究 (第2報) ..... 38  
－天然高分子の力学物性に関する研究－  
中島啓嗣
- 9) 地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギーおよび  
工業原材料の開発に関する研究 (2) ..... 42  
－超臨界流体を応用したセルロース系バイオマスの分解技術  
および植物有用成分の分離技術の開発－  
松本 正 白井伸明 岡田俊樹
- 10) 白色腐朽菌によるラジカル反応機構の解明とその応用 (第1報) ..... 48  
－腐朽菌種によるリグニン分解能力の測定と関連酵素の調製－  
白井伸明 岡田俊樹 松本 正
- 11) 清酒醸造用酵母の開発 (第2報) ..... 55  
－優良酵母の選択および造成－  
岡田俊樹 白井伸明 松本 正
- 12) 電磁波吸収材料の開発 (第2報) ..... 61  
宮代雅夫 廣瀬敬太

|   |    |
|---|----|
| 13) 窯業系廃棄物の再利用に関する研究 .....  | 63 |
| 黄瀬栄藏  |    |
| 14) 無機系廃棄物の再資源化に関する研究 .....   | 65 |
| － S i O <sub>2</sub> · A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系組成における発泡現象－ |    |
| 横井川正美   |    |
| 15) 鉄系リン酸イオン吸着材の高機能化に関する研究 .....                                    | 68 |
| －吸着心材と製造プロセスについて－   |    |
| 中島 孝   坂山邦彦   前川 昭  |    |

## 技術開発報告

|  |    |
|--|----|
| 1) RP (ラピッドプロトタイピング) 手法の利用技術研究 (第1報) ..... | 76 |
| 野上雅彦                                       |    |
| 2) シャワーキャリーの製品開発 .....                     | 80 |
| 山下誠児                                       |    |
| 3) 新分野創造陶製品の開発研究 (第2報) .....               | 84 |
| 川口雄司   伊藤公一   西尾隆臣   高畑宏亮   大谷哲也           |    |
| 社頭脩久                                       |    |
| 4) 発泡飲料用泡立て器具の開発 .....                     | 89 |
| 高畑宏亮   大谷貴美子                               |    |
| 5) 信楽焼バーチャル資料館の構築 .....                    | 91 |
| 月瀬寛二   野上雅彦   伊藤公一   鉤 真一                  |    |

## 実験レポート

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1) 非接触による三次元微細形状計測に関する調査研究 ..... | 94 |
| 深尾典久                             |    |
| 2) 薄膜による新素材開発に関する研究 .....        | 98 |
| － L I G Aプロセスを利用した超微細加工技術の開発－    |    |
| 今道高志                             |    |

# 研 究 報 告

## 画像処理検査装置開発支援システムに関する研究(第2報)

小川 栄司\*  
Eiji Ogawa

川崎 雅生\*\*  
Masao Kawasaki

**要旨** 多種多様な検査対象や製品の小型化・高精度化に伴う検査精度や処理速度向上への要求に対し、大量生産された市販の汎用画像処理検査装置のみでは十分な対応が困難な場合も多く、個々の検査対象に適合させた専用の画像処理検査装置が多方面で利用されている。画像処理検査装置の開発メーカーでは、専用の検査装置を如何に効率よく開発するかが共通の課題であるとともに、ユーザの個別ニーズへのきめ細やかな対応が重要な経営戦略の一つとなっている。そこで本研究では、画像処理検査装置の分野において、開発資産の再利用を進めるための「汎用化」と、他社製品との差別化を図るための「専用化」という相矛盾する課題を同時に克服するための新しいシステム技術による「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内中小企業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援する。今年度は、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」によるソフトウェア開発環境の整備を中心にシステム開発を行い、試作評価用システムが目的どおりに動作することを確認した。

### 1 まえがき

携帯電話、デジタルカメラ、ノートパソコンなどに見られるように、電子機器の小型化・高性能化・低価格化が飛躍的に進んでいる。これらは、大手電子機器メーカーが大量生産・大量消費を背景に、システムLSIに代表される最新の半導体技術を導入するとともに、莫大な開発費用とマンパワーを投入し、製品開発を進めてきた成果である。これに対し、中小企業では大量生産を前提に製品開発が行われることは少なく、小ロット製品の開発が大部分であるとともに、きめ細やかな個別ニーズへの対応が重要な経営戦略の一つとなっている。

このような中小企業における開発状況の中にあつては、システムLSI化技術のように電子機器の高付加価値化のためには非常に魅力的な技術であっても、新製品開発に伴う投資とリスクの大きさやマンパワーから生じる制約などによって、その導入に踏み切れないケースも多い。また、たとえ少量生産であっても、ハードウェアやソフトウェアの開発に要する労力とコストは大量生産の場合とほぼ同様であり、開発コストの回収の面からも非常に不利な状況にあると言える。

このような中小企業が、上記のようなハンディキャップを払拭し、自社製品の市場での競争力を強化するためには、

- 1)ハードウェアやソフトウェアなど開発資産を最大限に再利用することによって、都度開発を必要最小限とし、開発効率の向上とコストの削減を図る。
- 2)市場の個別ニーズに合致した仕様の実現と、製品の小型化・高性能化・低価格化を実現し、他社製品との差別化と製品の高付加価値化を図る。

\* 機械電子担当

\*\* 新産業振興課 技術振興室

という、「汎用化」と「専用化」という相矛盾する課題を同時に克服することが必要となる。

特に、画像処理検査装置の分野では、多種多様な検査対象や製品の小型化・高精度化に伴う検査精度や処理速度向上への要求に対して、大量生産された市販の汎用画像処理検査装置のみでは十分な対応が困難な場合が多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装置を如何に効率よく開発できるかが、中小製造業および画像処理検査装置メーカー共通の課題である。

画像処理システムの開発を支援する汎用的なツールとして代表的なものに、HALCON<sup>(1)</sup>がある。HALCONは、ミュンヘン工科大学において蓄積された画像処理技術を市場に提供することを目的として1996年に創業されたベンチャー企業のMVTec社によって製品化されたものであり、1,000を超える画像処理アルゴリズムのライブラリを対話処理形式で組み合わせることで画像処理システムを構築することができる。作成したスクリプト型プログラムは、Visual C++やVisual Basic等のコードへの自動変換が可能であり、GUIなどの機能を追加して専用の画像処理システムに組み込むことができる。

しかしながら、汎用的なプラットフォーム(PC/AT互換パーソナルコンピュータおよびMicrosoft Windows)上への画像処理システムの構築を念頭においた開発ツールであり、検査対象に最適化された専用のハードウェア上で動作するシステムや、ハードウェアとソフトウェアの協調処理によって高性能化を目指すシステムの開発に対しては、十分な機能を備えているとは言い難い。

そこで本研究では、画像処理検査装置の分野において、中小企業の抱える上記の課題を克服するために、その基盤となる新しいシステム技術を開発し、同システム技術による「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内中小企業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援することを目的とする。

## 2 画像処理検査装置開発支援システム

本研究において開発を進める「画像処理検査装置開発支援システム」は、大きく二つの要素から構成される。

一つは、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」であり、画像処理検査装置の基本部分として必要なハードウェアおよびソフトウェアを汎用的なものとしてあらかじめ備えつつ、必要に応じて機能のカスタマイズを可能とするものである。

もう一つは、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」であり、汎用的な画像処理関数を任意に組み合わせることで実行できる機能と、ニューラルネットワークによる高度な学習・判別機能を組み合わせることによって、各種画像処理検査に必要なソフトウェアを簡便に開発できる環境を提供しようとするものである。

「画像処理検査装置開発支援システム」は、両者を有機的に結びつけることによって、専用の画像処理検査装置を簡便に開発可能とする環境を実現し、県内中小企業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化の支援を目指すものである<sup>(2)</sup>。

「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」のシステム開発状況を図1に、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」の画面例を図2に示す。

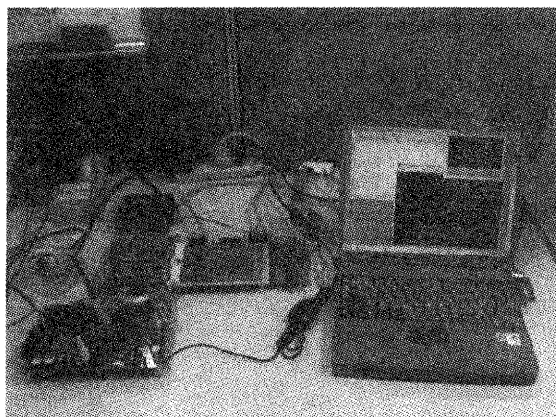


図1 システム開発状況

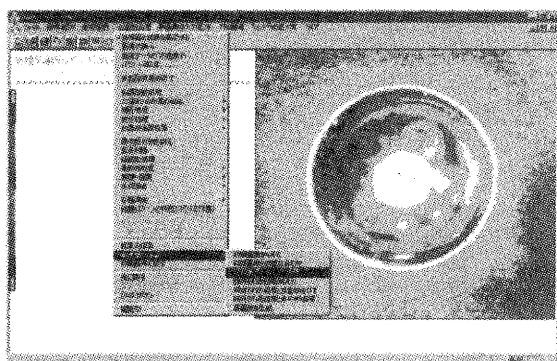


図2 対話型画像処理検査装置開発支援プログラムの画面例

## 3 対話型画像処理検査装置開発支援プログラム

一昨年度まで開発を行ってきた「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」の前身のシステムでは、汎用的な画像処理システムの開発を目指す点では現在のシステムと同じであるが、同システムによって開発された画像処理プログラムは同システム上でのみ動作する閉じたシステムであった。

ところが、同システムによって開発された画像処理機能を他のシステム上へ移植したいとする企業は多く、これらの企業への技術移転をきっかけとして、一連の画像処理手順をマクロとして登録し、これをC言語のプログラムソースとして簡易的に変換する機能の実装を試験的に行ってきた<sup>(3)</sup>。

今回開発を進める「画像処理検査装置開発支援システム」は、このプログラムソースの変換機能をより積極的に活用し、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」をはじめとする各種のシステム上で動作する画像処理プログラムをより簡便に実現するために、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」をクロス開発環境として最適化を図ろうとするものである。

## 4 プログラムソース出力機能

「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」では、画面上で動作を確認しながら開発した画像処理手順をマクロとして登録し、これをもとに一連の画像処理手順のC言語プログラムソースを出力できる。画像処理手順のマクロへの登録画面例を図3に、C言語プログラムソースの出力画面例を図4に示す。

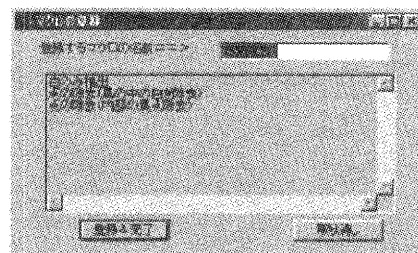


図3 マクロ登録画面の例

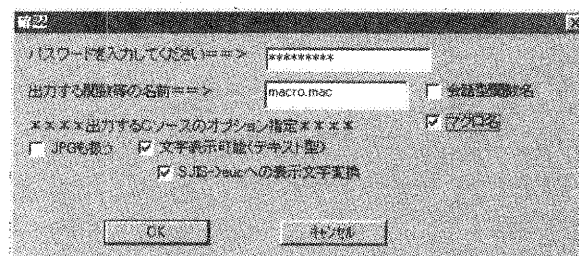


図4 C言語プログラムソース出力画面例

これにより、ircs\_SJIS.c または ircs\_euc.c という名前のC言語プログラムソースファイルが出力される。出力されたプログラムソースの例を図5に示す。

```

main(argc, argv)
int argc;
char      *argv[];
{
    doc_init();
    InitDocument();
    view_init();
    if(argc>1)
        strcpy(pdDoc->m_cfile, argv[1]);

    if(argc>2)
        strcpy(pdDoc->m_coutgazou, argv[2]);
    OnHanten();
    OnNiti();
}

```

図4 C言語プログラムソースの例(一部)

### 5 プログラムソースの動作確認

図4に示すプログラムソースは、UNIXやWindowsなど開発用コンピュータのOS上でデバッグが可能なよう、デフォルトでは main() 関数より一連の画像処理プログラムが呼び出され動作するようになっている。

このプログラムを Soraris 上において gcc によってコンパイルし、画像処理の動作確認を行った。画像処理前と処理後の画像をそれぞれ図5と図6に示す。

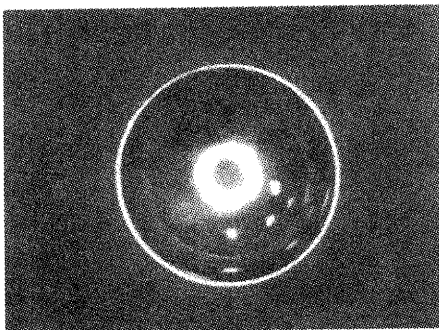


図6 画像処理前の画像例



図7 画像処理後の画像例(濃淡反転十二値化)

### 6 プログラマブル画像処理検査装置プラットフォームへの移植

昨年度に開発した「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」上での「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」が出力する画像処理プログラムの動作検証を行うため、移植のために必要となるC言語プログラムソースの変更点の洗い出しを行った。おもな変更点は以下の通りである。

- 1) ビデオフレームメモリからの入出力関数の開発
- 2) 処理対象画像の入出力をファイルからメモリに
- 3) 「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」に合わせた各種変数の初期化関数の開発
- 4) 画像処理関数の呼出しをmain()関数から汎用的に

これらの調査結果に基づいて、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」への画像処理プログラムの試験的な移植のため、プログラムソースの修正を手作業で行い、昨年度に準備したSH3-DSP(SH7727)用のクロス開発環境(Windows98 + Cygwin)を利用して、RTOS(TOPPERS/JSP)とともにコンパイルし動作確認を行った。画像処理前のカラー画像を図7に、グレースケール処理を行った画像を図8に、二値化処理を行った画像を図9に示す。

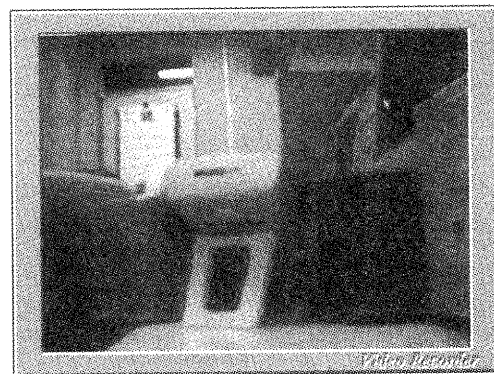


図7 画像処理前の画像(カラー画像)



図8 グレースケール処理後の画像

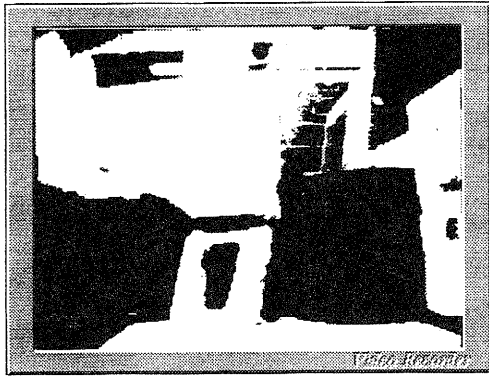


図9 二値化処理後の画像

前述の動作確認プログラムでは、JSP付属のオリジナルのサンプルプログラムに加えて、評価ボード上の7セグメントLEDの表示を1秒ごとに順次切り替えていく周期起床タスク、および500ミリ秒ごとにカメラ(ビデオフレームメモリ)より取り込んだ画像に対し画像処理を施してモニタ(ビデオフレームメモリ)に出力する周期起床タスクを並列起動し動作させている。

## 7 まとめ

画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を目指した「画像処理検査装置開発支援システム」の開発を進めている。

前報では、(株)日立製作所製のRISCマイクロプロセッサであるSH7727の搭載された評価ボードへのビデオ入出力回路やビデオメモリ回路の拡張と、クロスソフトウェア開発環境の構築、およびTOPPERSプロジェクトの開発する $\mu$ ITRON4.0準拠のカーネルであるJSPの移植を行い、「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」試作評価システムが目的通りに動作することを確認した。

そこで、本研究では第二段階として、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」が出力するC言語プログラムソースを、昨年度開発した「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」試作評価システム上で動作させるために必要な技術的項目の洗い出しと試験的な移植を行い、簡単な画像処理プログラムがほぼ目的どおりに動作することを確認した。

しかしながら、「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」が出力するプログラムソースを、移植対象システムのハードウェアの仕様に合わせてコードサイズやアルゴリズムを最適化させる必要があるなど、実用化に向けての課題はまだ多い。

今後、各種ミドルウェアの開発とともに、プログラムソースの最適化やハードウェアとの協調処理のためのライブラリの整備など、開発環境のさらなる整備を進めていく予定である。

## 参考文献

- (1) <http://www.mvtec.com/halcon/>
- (2) 小川栄司、川崎雅生, "画像処理検査装置開発支援システムの開発(第1報)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2001)
- (3) 川崎雅生, "画像処理を応用した多目的検査システムの開発(第2報)", 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)



# マイクロ波技術の高度利用に関する研究

## 位相制御によるマイクロ波の能動的制御に関する研究

山本 典央\*  
Norio Yamamoto

**要旨** マイクロストリップラインと、その上に傾斜角をつけて配置した回転する円形誘電体基板との組み合わせによる新しい移相器の試作し、評価を行った。この移相器は、円形誘電体基板が回転することによりマイクロストリップラインの実効誘電率に変化を生じ、その結果位相が連続的に変化する構造である。ここでは、回転誘電体基板の傾斜角、および回転誘電体基板と重なるマイクロストリップラインのパターン形状の検討を行った。その結果、円形誘電体基板の傾斜角が  $1^\circ$ 、マイクロストリップラインのパターン形状を円弧状にすることにより、最大  $60^\circ$  (5GHz 時) の移相量が得られた。誘電体基板にアルミナ等の高誘電率材料を用いると、さらに大きな移相量が期待できる。

### 1 まえがき

近年、携帯電話や無線 LAN をはじめとするワイヤレス機器の普及によって、電波需要が飛躍的に増大してきており、電波の有効利用が一層重要な課題となってきた。また、一方、防犯対策や高齢者の安全対策等、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、より高度で簡便に利用できる電波センサが求められている。電波資源の有効活用、および電波センサーの高機能・高精度化には、電波の送受信エリアを空間的に分割することが可能なフェイズド・アレイアンテナを用いることが非常に有効な手段となる。しかし、フェイズド・アレイアンテナには、多数のアンテナが必要なことは当然のことながら、それらのアンテナと同数以上に移相器が必要である。現状の移相器は高価であるために、「フェイズド・アレイアンテナシステム全体の費用の約半分を移相器が占める<sup>(1)</sup><sup>(2)</sup>」とも言われている。従って、現在このシステムは軍用等のごく限られた領域でしか使用されていない。

低価格で高機能なフェイズド・アレイアンテナが開発されれば民生用途の利用が広まるものと考えられる。そこで、本研究ではフェイズド・アレイアンテナのキーデバイスである移相器の試作とその評価を行った。なお、圧電アクチュエータや強誘電体薄膜を用いた新しいタイプの移相器に関する研究が、米国を中心に盛んに行われている<sup>(3)</sup><sup>(4)</sup><sup>(5)</sup>。

## 2 フェイズド・アレイアンテナの原理

### 2.1 アレイアンテナと遅延線

アレイアンテナに垂直に到来した電波を受信する場合

合の概念図を、図 1 に示す。この場合、各アンテナで受信した信号が、受信機に同位相で入力されるので、問題なく受信できる。

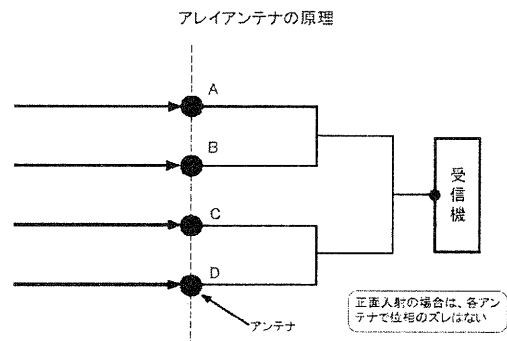


図 1 垂直入射電波受信の場合

次に、到来波がアレイアンテナの配列に対して垂直方向から傾きを持って入射する場合を図 2 に示す。

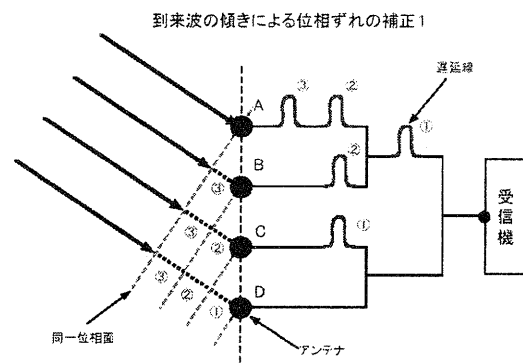


図 2 傾きを持って入射する場合の位相補正

\*機械電子担当

図2の場合、図1の回路構成のままでは、各アンテナで受信された電波の位相が、受信機入力端で揃わないために、受信信号の強度が小さくなる、あるいは受信できなくなる。そのため、受信機入力端で各アンテナからの電波の位相を揃えるために、遅延線という素子を回路に付け加える。この遅延線と呼ばれるある長さの伝送路を回路上に挿入することによって、その伝送路長と電波の波長の関係から求まる分の位相を遅らせることができる。従って、最も到来波が遅く入射するアンテナ素子（図2の場合はアンテナ素子D）からの電波の位相に合うように、残りのアンテナ素子からの電波の位相を遅延線により適切に遅らせることによって、最終的には受信機入力端で各アンテナ素子からの受信電波の位相が揃い、到来波の受信が可能となる。

## 2.2 アレイアンテナと移相器

前述の図2に示した遅延線の代わりに、アレイアンテナの各アンテナ素子に移相器とよばれる「位相を移す」ことができる素子を接続することで、アレイアンテナの指向性を自由に変化することが出来る。これをフェイズド・アレイアンテナと呼ぶ。図3にフェイズド・アレイアンテナの概略図を示す。

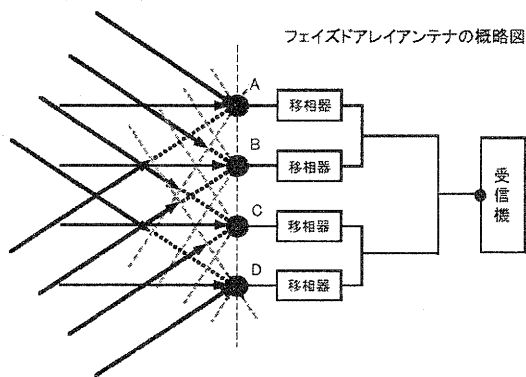


図3 フェイズド・アレイアンテナの概略図

## 3 誘電体基板回転型移相器の構造

### 3.1 動作原理

試作した移相器の伝送路形態は、マイクロストリップラインである。マイクロストリップラインの構造を図4に示す。

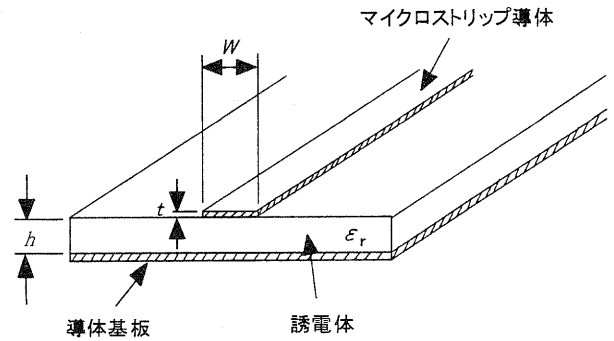


図4 マイクロストリップラインの構造概略図

マイクロストリップライン上を伝わる電磁波の波長 $\lambda$ は、基板の誘電率で決まる。

$$\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_0$ は真空中での波長、 $\epsilon_r$ は基板の比誘電率である。

しかしながら実際は、マイクロストリップ導体の片側にしか誘電体が無いため、誘電率は $\epsilon_r$ よりも小さくなり、その値は実効誘電率 $\epsilon_{\text{eff}}$ とされる<sup>(6)</sup>。

$$\epsilon_{\text{eff}} = q \epsilon_r + (1 - q) \times \epsilon_{\text{AIR}} \quad (2)$$

ここで、 $q$ は充填率である。また $\epsilon_{\text{AIR}}$ は空気の比誘電率で、この値はほぼ1である。この充填率は、マイクロストリップ導体幅が基板厚さに対して十分に広い場合には1となり、逆に導体幅が極限まで小さい場合には0.5となる。

図5にマイクロストリップラインの電気力線の様子を示す<sup>(7)</sup>。

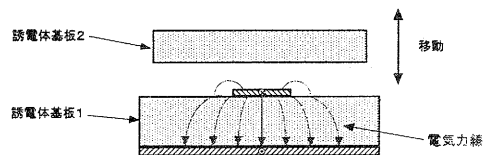


図5 マイクロストリップラインの電気力線の様子

図5からマイクロストリップ導体から空气中に若干電気力線が漏れていることが分かる。したがって、導体上に誘電体基板2（図5）を近づける（あるいは遠ざける）ことによって、実効誘電率 $\epsilon_{\text{eff}}$ の変化、つまり伝送路上の電磁波の波長の変化が期待される。波長が変化するという事は、伝送ラインの出力端でみれば、位相が変化することと等価である。

試作した移相器概略図を図6および図7に示す。図

6および図7の移相器は、伝送路がマイクロストリップライン構造となっており、その伝送路上で誘電体基板を回転させる構造になっている。また、基板の回転には、ロータリーエンコーダ付超音波モータを用いた。なお、この回転する基板には、水平方向からわずかに傾斜角がつけられている。

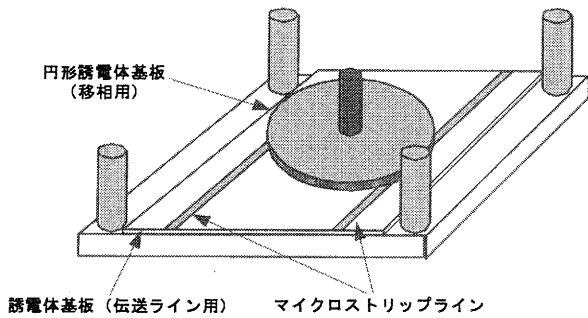


図6 誘電体基板回転型移相器概略図1

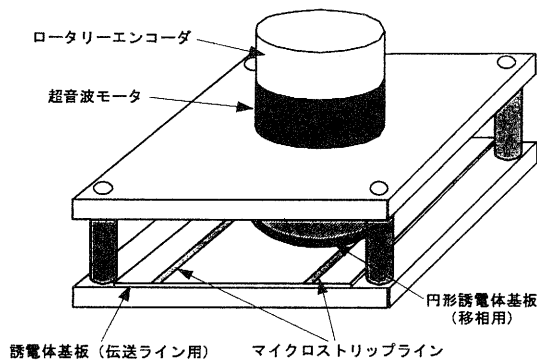


図7 誘電体基板回転型移相器概略図2

ここで、図8に移相動作原理図を示す。

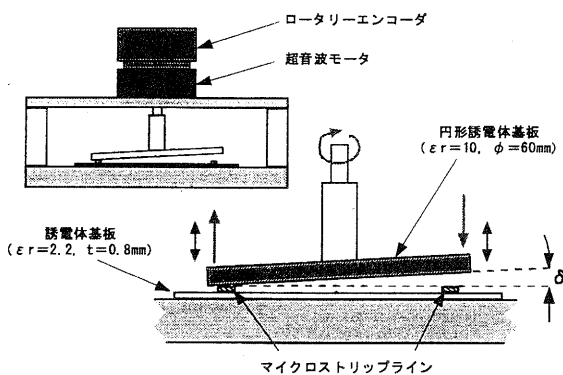


図8 誘電体基板回転型移相器の動作原理図

図8から分かるように、回転誘電体基板は水平方向

から傾斜角  $\delta$  の状態で回転する。そのため、回転基板と回転基板下の伝送路（マイクロストリップライン）の距離は、基板が回転することによって変化する仕組みとなっている。この距離の変化で、伝送路であるマイクロストリップラインの実効誘電率を変化させることが出来ると期待できる。図9に試作した移相器の写真を示す。また、図10に回転基板を伝送路の位置関係を示す。

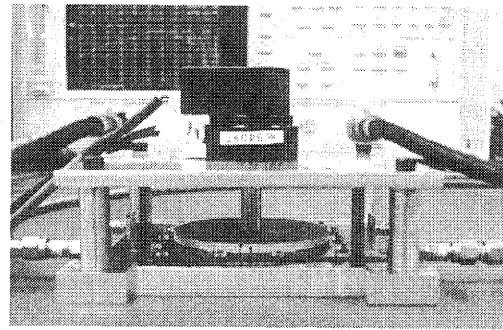


図9 試作した誘電体基板回転型移相器写真

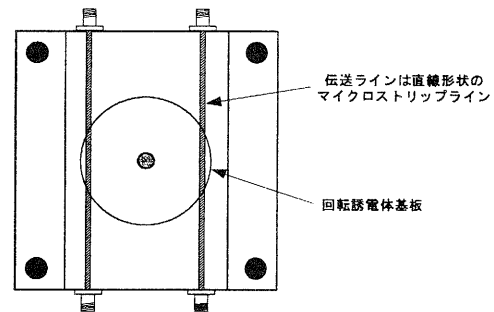


図10 伝送路と回転基板の配置図

### 3. 2 回転基板の傾斜角度による移相量比較

図10の伝送路形状で、回転誘電体基板の角度  $\delta$  (図8) が異なる2種類の移相器を試作した。具体的には、 $\delta = 3.8^\circ$  のものと  $\delta = 1^\circ$  のものを作製し比較を行った。

### 3. 3 円弧型伝送ライン移相器

図10の直線パターンの伝送ラインとは異なり、回転基板と重なる伝送ライン部分を回転基板の円弧に沿った形状にしたものも試作した。図11に、この円弧型伝送ライン移相器の伝送路と回転基板の配置図を示

す。また、この円弧型伝送ライン基板写真を図 1 2 に、さらに回転基板と伝送ライン基板を分解した写真を図 1 3 に示す。

## 4 測定系

### 4. 1 測定系

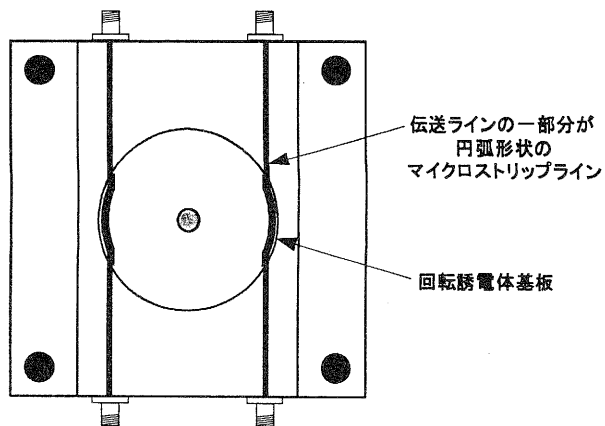


図 1 1 円弧型伝送ライン移相器の伝送路と回転基板の配置図

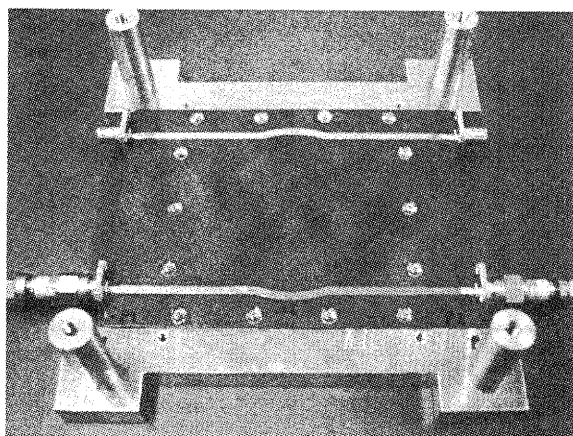


図 1 2 円弧型伝送ライン基板写真

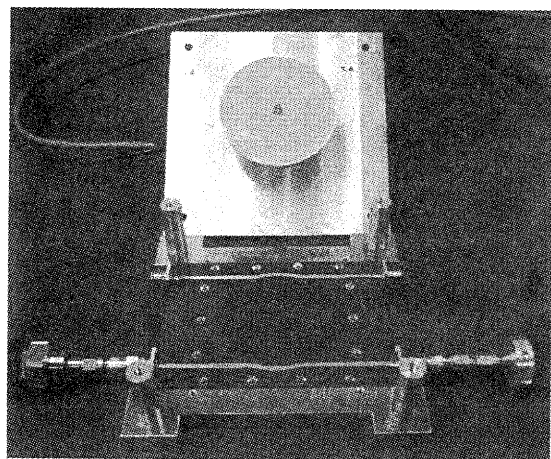


図 1 3 回転基板と伝送ライン基板の分解写真

測定系概略図を図 1 4 に、測定系全体写真を図 1 5 示す。円形の回転誘電体は、ARLON 社の AR1000 (誘電率 10, 厚さ 3.2mm)、伝送ライン基板は Rogers 社の RT/Duroid5880 (誘電率 2.2, 厚さ 0.8mm) である。円形誘電体の回転は超音波モータで行い、そのモータは専用ドライバで駆動される。この専用ドライバに、パルスジェネレータ (MG412B : アンリツ) から出力されるパルス波形を印加し、超音波モータをステップング駆動させることで、回転誘電体の角度とその時の移相量を測定した。超音波モータに直結されたロータリーエンコーダ (500 パルス / 1 回転) の出力パルスを、ユニバーサルカウンタ (SC-7204 : 岩崎通信機) でカウントすることで行った。

なお、移相量はベクトルネットワークアナライザ (8722D : アジレント・テクノロジー) を使用した S21 パラメータの測定で評価した。また、パルス発生器から出力されるパルス波形のモニタ用に、デジタルオシロスコープ (TDS3054 : テクトロニクス) を使用した。

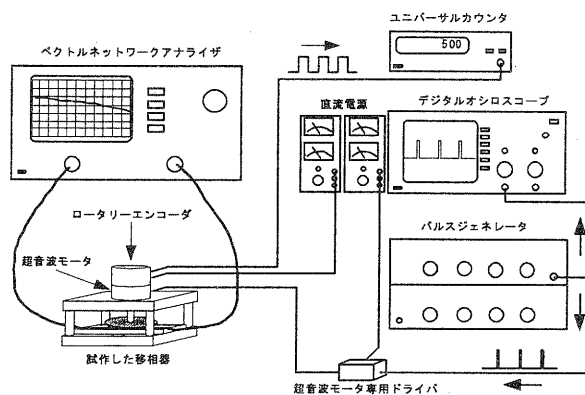


図 1 4 測定系概略図

## 5 結果

### 5.1 回転基板の傾斜と移相量の関係

回転誘電体基板の傾斜角  $\delta$  が  $3.8^\circ$  および  $1^\circ$  の場合の2種類の移相器における移相量比較を、図18に示す。このときの測定周波数は5GHzである。なお、回転基板の回転角  $\theta$  は、回転基板が伝送ラインに最も近づいたときに  $0^\circ$ 、最も離れたときに  $180^\circ$  とする。回転基板の傾斜角が  $3.8^\circ$  の場合、回転角  $\theta$  が  $90^\circ$  から  $270^\circ$  の間では、ほとんど移相量の変化が無く、その結果移相量が大きくとれないことが分かる。一方、傾斜角  $1^\circ$  の場合は、回転角全域にわたって移相量に変化が見られる。移相量も傾斜角  $\delta$  が  $3.8^\circ$  の場合に比べて、約2倍多く得られていることが分かる。この結果から、これ以後の全ての結果は、移相量が大きくとれる傾斜角  $1^\circ$  の場合のみを測定したものである。

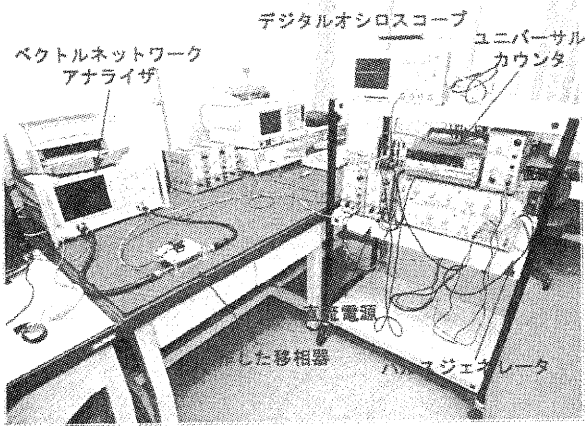


図15 測定系全体写真写真

回転誘電体基板が伝送ラインに最も近づいた場合の移相器写真を図16に、それとは逆に最も離れた場合の写真を図17に示す。

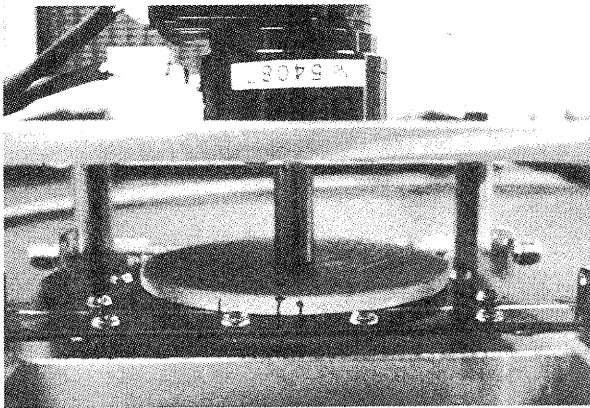


図16 回転誘電体基板が最も伝送ラインに近づいた場合の移相器写真

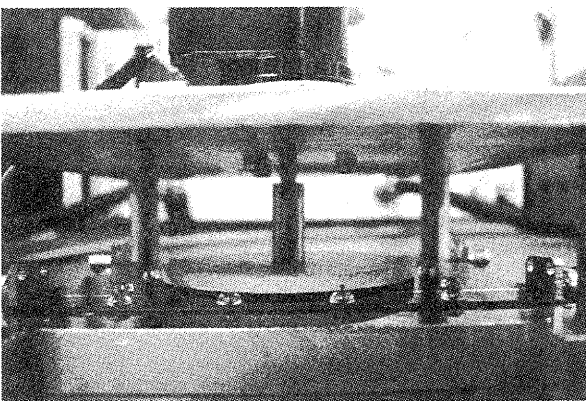


図17 回転誘電体基板が最も伝送ラインに離れた場合の移相器写真

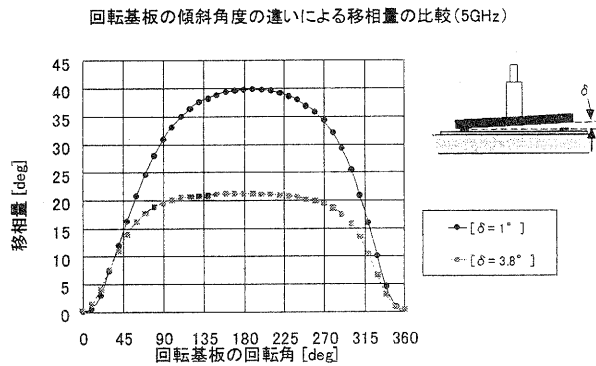


図18 回転基板の傾斜角度の違いによる移相量の比較

### 5.2 周波数と移相量の角度依存性

回転基板の回転角とその時の移相量の関係を周波数毎に測定した結果を図19に示す。この結果から、移相量は、周波数にほぼ比例した移相量が見られることが分かる。

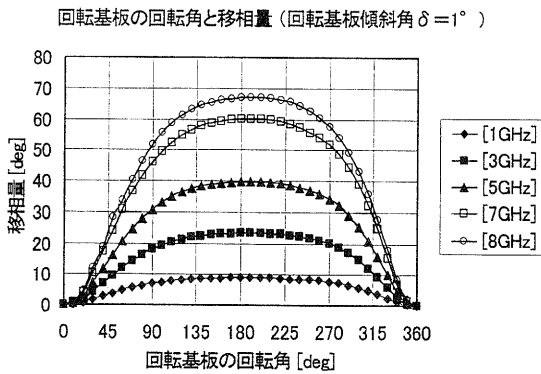


図 19 回転基板の回転角と移相量の関係

### 5. 3 伝送ラインの形状の違いによる移相量比較

前述の結果で使用した直線形状のマイクロストリップライン伝送ライン (図 1 0) と、図 1 1 に示す円弧型伝送ライン基板を用いた移相器における移相量の比較を図 2 0 に示す。図 2 0 から分かるように、円弧状伝送ラインを採用した移相器の方が、直線状伝送ラインのものよりも、最大約 1.5 倍の移相量が得られている。これは、円弧状伝送ライン型の方が、回転誘電体基板と重なる伝送ライン部分が、直線状伝送ライン型のものよりも多くなるためと考えられる。

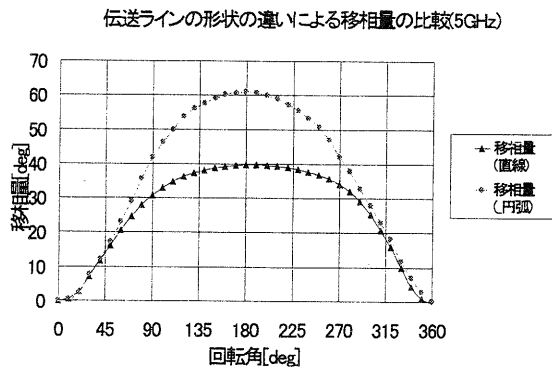


図 2 0 直線状伝送ラインと円弧状伝送ラインにおける移相量の比較

### 5. 4 試作移相器の伝送特性

試作した円弧状伝送ライン型誘電体回転型移相器の伝送特性 (S21) を図 2 1 および図 2 2 に示す。なお、図 2 1 は回転誘電体基板が伝送線路から最も離れた状

態 (回転角  $\theta = 180^\circ$ ) における S21、また図 2 2 は回転誘電体基板が最も伝送ラインに近づいた状態 (回転角  $\theta = 0^\circ$ ) における S21 の測定結果である。

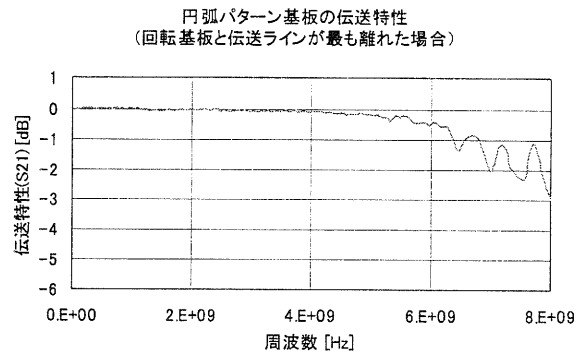


図 2 1 円弧パターン伝送ライン型移相器における回転基板が伝送線路から最も離れた状態 (回転角  $\theta = 180^\circ$ ) の S21

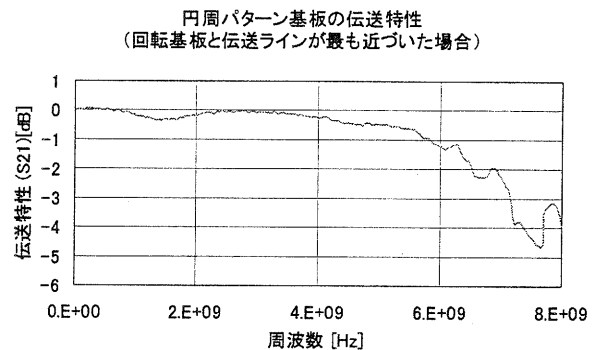


図 2 2 円弧パターン伝送ライン型移相器における回転基板が最も伝送ラインに近づいた状態 (回転角  $\theta = 0^\circ$ ) の S21

この結果から、6GHz までであれば回転誘電体基板が伝送線路から最も離れた場合と近づいた場合の挿入損失の差が約 1dB 以内であることが分かる。

なお、6GHz 以上の周波数については、図 2 2 の結果では、挿入損失が増加傾向にあるが、これは図 2 1 の結果に見られるように、回転誘電体基板が最も伝送ラインから離れている場合であっても、挿入損失が増加していくことから、伝送ラインに接近する回転誘電体基板の影響による挿入損失のみではなく、基板に接続した同軸コネクタによる反射 (インピーダンス・ミスマッチング) や、ベクトルネットワークアナライザの校正方法 (本報告では、フル 2 ポート校正を実施) によるものも含まれるのではないかと考えられる。校正に関しては、基板に接続した同軸コネクタのマッ

ングの影響を取り除くことが出来る THRU-REFLECT-LINE (TRL) 校正を採用した方が、コネクタでのミスマッチングを減少させることが可能であるため、今後の検討課題である。

## 6 まとめ

フェイズド・アレイアンテナのキーデバイスである可変移相器の試作と評価を行い、以下の結果を得た。

- (1) マイクロストリップライン上で、水平方向から傾きを持たせた誘電体基板を回転させることで、伝送線路に位相変化を与えられることが分かった。
- (2) 回転させる誘電体基板の傾斜角度が  $3.8^\circ$  の場合、移相量がほぼ一定になってしまう回転角があり、その改善方法として、傾斜角をさらに小さくすることが有効であることが分かった。本研究では、傾斜角  $1^\circ$  が最適であった。
- (3) 試作した誘電体基板回転型移相器の場合、伝送ラインの形状は直線状ではなく、回転基板と重なる部分が多くなるような円弧状の伝送路形状の方が、直線状パターンに比べて最大 1.5 倍の移相量が得られることが分かった。

今後はさらに大きな移相量を得るために、基板の傾斜角や誘電率の最適化をはかるとともに、マイクロストリップライン以外の形状の伝送線路についても検討を行う。また、移相器の小型化も重要な課題である。

## 参考文献

- (1) Tae-Yeoul Yun and Kai Chang, "A bi-directionally steering phased array antenna controlled by dual piezoelectric transducers," *IEEE Int. Microwave Symp.*, Phoenix, USA, May 2001.
- (2) R.A. York, A.S. Nagra, Y. Liu, E. Erker, T. Taylor, P. Padmini and J.S. Speck, "Thin-film phase shifters for low-cost phased arrays", presented at *URSI Conference* (Salt Lake City, Utah), July, 2000
- (3) Sang-Gyu Kim, Tae-Yeoul Yun, and Kai Chang, "Time-delay phase shifter controlled by piezoelectric transducer on coplanar waveguide," *IEEE Microwave and Wireless Components Lett.*, Vol.10, No.1, pp. 19-20, Jan. 2003.
- (4) B. Acikel, Y. Liu, A. S. Nagra, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "Phase shifters using BaSrTiO<sub>3</sub> thin films on sapphire and glass substrates," in *IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig.*, 2001, pp. 1191-1194.
- (5) B. Acikel, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "A new high performance phase shifter using

- BaSrTiO<sub>3</sub> thin films," *IEEE Microwave and Wireless Components Lett.*, Vol.12, No.7, pp. 237-239, July 2002.
- (6) Joseph F. White (鴻巣己之介 訳), "マイクロ波半導体応用工学", CQ 出版社 (1985)
  - (7) 本城和彦, "超高周波エレクトロニクス入門", 日刊工業社 (1999)

# ダイヤモンド研磨用砥石の開発（第3報）

藤井 利徳 \*  
Toshinori FUJII

**要旨** SUS304 を母材としてセラミック粒子を分散させた金属製砥石を作製し、砥石の単結晶ダイヤモンド研磨特性を検討した。研磨実験に使用した砥石は、目的組成に秤量した原料粉末をメカニカルアロイングした後、放電プラズマ焼結装置で固化成形して作製したものである。作製した砥石でダイヤモンドの研磨実験を行った結果、SUS304 の砥石と比較して、最大で約 1.8 倍の研磨効率が得られた。さらに、砥石に押しつけたダイヤモンドを揺動させることで、研磨面の表面粗さが改善できた。

## 1 まえがき

ダイヤモンドは地球上でもっとも硬い物質であることから、宝飾品としてだけでなく、工業用として切削工具や研削工具、耐磨部材などへ応用されている。とくに、ダイヤモンド切削工具は、アルミニウム合金や銅合金などの非鉄金属の切削において鏡面加工が可能であるため広く利用されている。熱伝導特性も良好で、半導体用のヒートシンクにも用いられている。最近では、ダイヤモンドを半導体材料などの電子材料に利用するための研究が多くなされている。ダイヤモンドは、禁制帯幅（価電子帯と伝導帯とのギャップ）が広く、熱伝導率も大きいことから、シリコンでは使用できないような、高温でも動作可能な半導体素子をつくることが可能であると言われている。さらに、ダイヤモンド半導体は高速、高周波、高電圧・高電力素子としての利用が期待されている。

このように、多くの優れた特性を持つダイヤモンドであるが、使用する際には目的に応じた加工が必要である。たとえば、切削工具に用いる場合、刃先形状を精密に加工しなければならない。ダイヤモンド薄膜においては、表面を平滑にするための研磨が重要な工程の一つとなる。現在、ダイヤモンドの加工にはダイヤモンド微粒子や、それをバインダで固めた砥石が用いられている。ダイヤモンド微粒子を用いた加工は、高精度な加工が可能であるが、加工時間が長いことが短所であると言われている。そこで、効率よくダイヤモンドが研磨可能な砥石の開発が求められている。たとえば、複数の研究者によって、ステンレス合金でダイヤモンドが効率よく研磨できることが報告されている<sup>1)</sup>。また、森ら<sup>2)</sup>は、ステンレスとセラミックを交互に配した砥石を開発し、それを使ってツルーイング・ドレッシングしたダイヤモンド砥石で、鉄系合金の鏡面研磨が可能であると報告している。さらに、阿部ら<sup>3)</sup>

は Ti-Al 合金でダイヤモンド薄膜を短時間に研磨できることを報告している。

本研究では、効率よくダイヤモンドが研磨可能な砥石の開発を目的に、セラミック粒子分散 SUS304 砥石を作製した。セラミック粒子の割合や焼結温度などの条件の異なる種々の砥石を用いて研磨実験を行い、セラミック粒子の割合や砥石の組織がダイヤモンド研磨特性に及ぼす影響について検討した。また、研磨面の表面粗さの改善方法について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 実験用ダイヤモンド

本実験に使用したダイヤモンドは、住友電気工業（株）製工業用人工単結晶ダイヤモンド「スミクリスタル」である。形状は一辺約 3.5mm、厚さ 1.2mm の四角柱である。研磨実験ではダイヤモンドの (100) 面に次節で作製した砥石の外周を接触させた。

### 2.2 砥石の作製方法

表 1 に、本実験で作製した砥石の一覧と作製条件を示す。比較材として、ダイヤモンドが効率よく研磨できると報告されている SUS304 溶製材<sup>1)</sup>を用いた。表 1 に示す砥石は、後述するが、上から順に SUS304 溶製材よりも良好な研磨特性を示したものである。ここで、分散させるセラミック粒子として炭化チタン (TiC) を選択した。その理由として、チタンは SUS304 の主成分である鉄、クロム、ニッケルよりも炭素との結合力が強く、母相に影響を及ぼすことなくセラミック粒子として析出しやすいのではないかと考えたからである。

図 1 に、砥石の作製方法を示す。本実験では、メカニカルアロイング (Mechanical alloying : MA) 法という手法を用い、砥石の原料となる粉末を作製した。MA 法は、2 種類以上の金属粉末を硬質ボールとともにボ

\* 機械電子担当



表 1 砥石の一覧と作製条件

| 砥石番号  | セラミックの割合 | 原料             | カーボンの添加   | 焼結温度  | 後熱処理           |
|-------|----------|----------------|-----------|-------|----------------|
| No. 1 | 20vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | n-heptane | 1123K |                |
| No. 2 | 20vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | n-heptane | 1173K |                |
| No. 3 | 20vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | n-heptane | 1273K |                |
| No. 4 | 20vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | C powder  | 1223K |                |
| No. 5 | 10vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | n-heptane | 1223K | 1173K - 10.8ks |
| No. 6 | 20vol%   | SUS304L, Ti    | n-heptane | 1223K |                |
| No. 7 | 20vol%   | SUS304L, Ti    | C powder  | 1223K |                |
| No. 8 | 10vol%   | Fe, Cr, Ni, Ti | n-heptane | 1123K |                |
| No. 9 |          | 溶製材            |           |       |                |

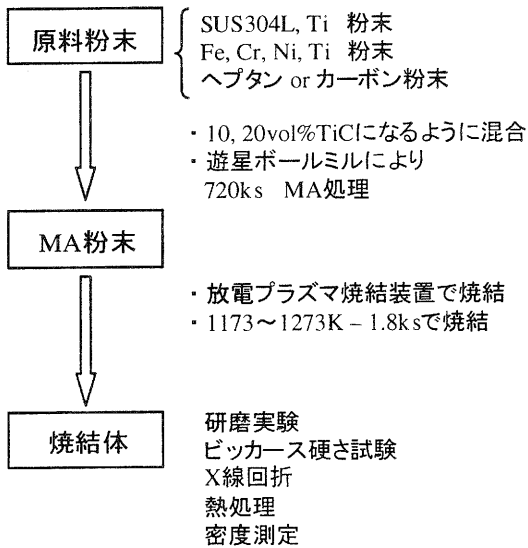


図 1 砥石の作製方法

ットに充填し、ボールミル装置を用いて粉末に強加工を施し、合金粉末を作製する方法である。比重が大きく異なる金属同士の合金粉末やアモルファス合金、超微細結晶粒組織を有する金属粉末が容易に作製できる。

まず、ダイヤモンド研磨特性に及ぼす原料の影響を検討するために、SUS304L 粉末と TiC の原料であるチタン粉末を混合したものと、SUS304 の主成分である鉄 (Fe)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni) 粉末を Fe: 74wt%、Cr: 18wt%、Ni: 8wt% になるように秤量し、Ti 粉末と混合したものの 2 種類を準備した。また、分散させる TiC の炭素の供給源として、有機溶剤であるヘプタンと炭素粉末の 2 種類を使用した。

分散するセラミック粒子の量が及ぼす影響について検討するために、TiC の割合が体積率で 10%と 20% になるように上記の粉末を混合した。その後遊星型ボールミルを用い、それらの粉末に 720ks の MA 処理を施

した。

できあがった粉末をカーボン製のダイに充填し、放電プラズマ焼結装置を用いて焼結した。焼結温度の影響を検討するために、1123K から 1273K の種々の温度、48.5N/mm<sup>2</sup> の圧力で 1.8ks 保持した。作製した砥石は、直径 30mm、高さ約 10mm の円盤形状である。

作製した砥石について、X 線回折、ピッカース硬さ試験、アルキメデス法による密度測定を行い、ダイヤモンド研磨実験に供した。

### 2.3 研磨実験方法

図 2 に、ダイヤモンドの研磨実験方法の模式図を示す。本実験には工具研削盤を用い、図のように砥石外周とダイヤモンドの (100) 面を接触させる方法で研磨実験を行った。回転主軸に取り付けた砥石は、インバータで調節することにより回転数を任意に変更できる。図 2 のように、研削盤ステージに、しゅうどう方向と垂直に移動可能なステージを取り付け、その上に単結晶ダイヤモンドを接着するための L 字治具をを設けた。ステージは針金を介しておもりで引っ張られ、おもりを調節することにより任意の圧力で砥石外周とダイヤ

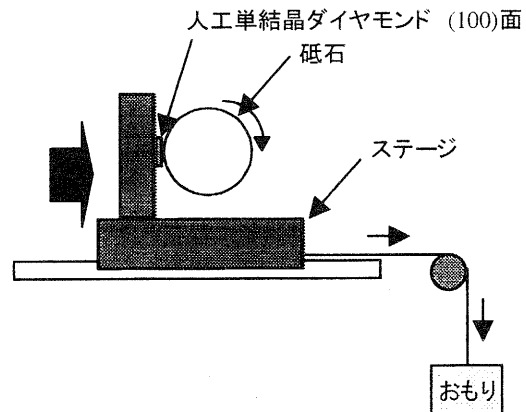


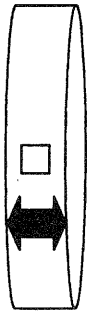
図 2 ダイヤモンド研磨実験方法の模式図

表2 ダイヤモンド研磨条件

| 使用機器   | 工具研削盤              |
|--------|--------------------|
| 砥石速度   | 377m/min (4000rpm) |
| 押しつけ荷重 | 49 N               |
| 冷却水    | なし                 |
| 研磨時間   | 600 s              |

モンド面が接触する。砥石を主軸に取り付けた際、前加工として芯だしのための切削を行い、その後、320番の研磨紙で外周表面を研磨した。表2に、研磨実験の条件を示す。砥石周速 377m/min (回転数 4000rpm)、押しつけ荷重 49N で 600s 間ダイヤモンドと接触させた。

また、研磨後のダイヤモンド表面の粗さを改善するために、ダイヤモンドを揺動させて研磨実験を行った。その実験方法の模式図を図3に示す。ダイヤモンドの揺動は、ダイヤモンドが取り付けられている工具研削盤のステージを、手で左右に移動させることで行った。



砥石の幅の範囲で左右方向にダイヤを移動させる。

図3 揺動研磨実験方法の模式図

#### 2.4 研磨特性評価方法

図4に研磨特性評価方法の模式図を示す。研磨実験後のダイヤモンド表面には、図4の左図のような研磨溝ができる。研磨量は、表面粗さ測定機を用い、溝と垂直に触針を移動させてその断面形状を得た後、断面の面積を計算することで算出した。それぞれの砥石の研磨特性は研磨されたダイヤモンドの量で評価した。すなわち、この研磨量が多いほど、砥石の研磨特性がよいことを示している。また、研磨溝と平行に触針を移動させることで、研磨後の表面粗さを評価した。カットオフ値 0.25mm、評価長さ 1.25mm の条件で平均粗さ (Ra) および最大粗さ (Ry) を算出した。

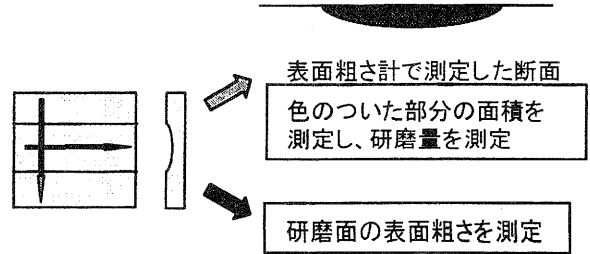


図4 研磨特性評価方法の模式図

### 3 実験結果

#### 3.1 各砥石によるダイヤモンド研磨実験結果

図5に、今回開発した No. 2 の砥石および比較材として用いた No. 9 (溶製材) の各砥石を用いた場合の研磨後のダイヤモンド表面の断面形状を示す。この図は、深さ方向の倍率が大きいため、凹型の形状になっているが、実際は砥石の外周と同じ曲率の溝形状に加工される。No. 2 の砥石で研磨した結果は、深さ 79.8  $\mu$  m、研磨量 0.184mm<sup>2</sup>、No. 9 の砥石ではそれぞれ 59.4  $\mu$  m、0.109mm<sup>2</sup> であった。この図から、本実験で作製した No. 2 の砥石が No. 9 の SUS304 溶製材よりも良好な研磨特性を示していることがわかる。

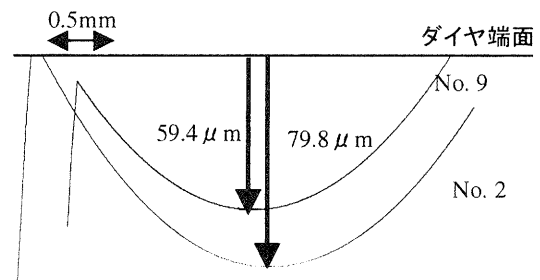


図5 研磨後のダイヤモンド表面の断面形状

図6に、No. 1 から No. 9 までの各砥石を用いた研磨実験における研磨量を示す。先にも述べたように、ここに挙げている砥石は、No. 9 (溶製材) よりも良好な研磨特性を示したものである。もっとも研磨量が多かった No. 1 の砥石は、SUS304 溶製材に比べて約 1.8 倍良好な研磨特性を示した。表1の砥石一覧より、TiC 粒子の割合が 20vol% であるもの、さらに原料粉末として Fe、Cr、Ni 粉末を用いたもののほうが比較的良好的な研磨特性を示していることがわかる。また、研磨後のダイヤモンド表面の表面粗さは、Ra で 0.055  $\mu$  m から 0.173  $\mu$  m と、研磨前 (Ra : 0.003  $\mu$  m) に比べて粗くなっていた。

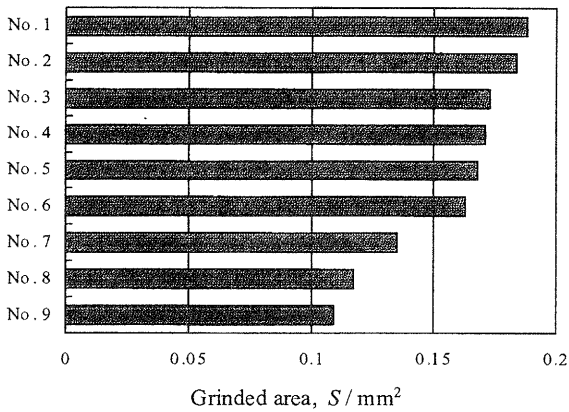


図6 各砥石の研磨量

### 3.2 砥石のX線回折結果

図7に、各砥石のX線回折結果を示す。記載はしていないが、No. 9のSUS304溶製材については、ごく少量のフェライト( $\alpha$ )相を含むオーステナイト( $\gamma$ )相であった。No. 1からNo. 8のすべての砥石は、 $\gamma$ 相と $\alpha$ 相にTiCが含まれている組織であることがわかる。さらに、不明の回折ピークがいくつかあるが、クロムの炭化物の可能性が考えられる。原料粉末などの作製条件の違いによる組織の相違は確認できなかった。

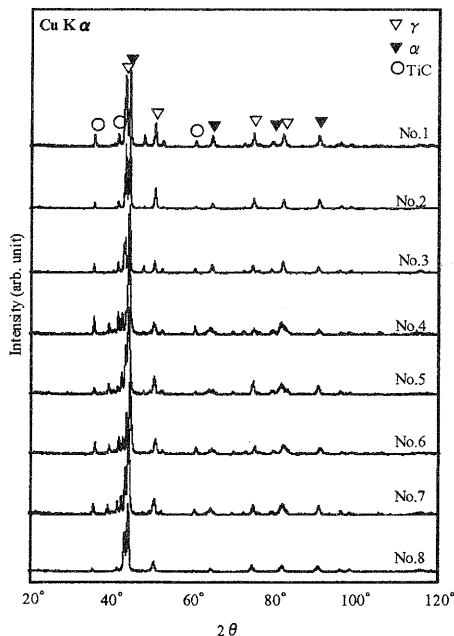


図7 各砥石のX線回折結果

SUS304でダイヤモンドが効率よく研磨できる原因として、SUS304がオーステナイト系のステンレスであることが挙げられる。西田らは、黒鉛と炭素鋼の固相接合において、オーステナイト組織と炭素が結合しやすいことを報告している<sup>5)</sup>。また、鉄の炭素の状態図からも、 $\alpha$ 相が炭素をほとんど固溶しない(約

0.02wt%)のに対し、 $\gamma$ 相は最大で約2wt%の炭素を固溶することができる。このように、 $\gamma$ 相は炭素との親和性が良好なことから、ダイヤモンド研磨の際にも大きな影響を与えていると考えられる。

このような理由から、当初から $\gamma$ 単相の母相中にTiCが析出している組織を作製することを目標としていた。しかしながら、今回作製した砥石のほとんどは、 $\gamma$ 相と $\alpha$ 相が混在した組織となっていた。それらの砥石においても、SUS304溶製材よりも良好な研磨特性を示していた。このことから、 $\gamma$ 単相にTiCを分散させた砥石を作製することができれば、さらに研磨特性の向上が見込める。

### 3.3 砥石の硬さ試験結果

図8に、各砥石のピッカース硬さ試験結果を示す。No. 9の溶製材と比較して、すべての砥石で硬さが上昇しているのがわかる。これは、TiC粒子の分散ならびに、TiC粒子の分散による結晶粒径抑制効果が起因していると考えられる。しかしながら、セラミック粒子の割合が増えると硬さが増加するとは限らない。また、硬さと研磨量のあいだには明確な相関関係は認められなかった。

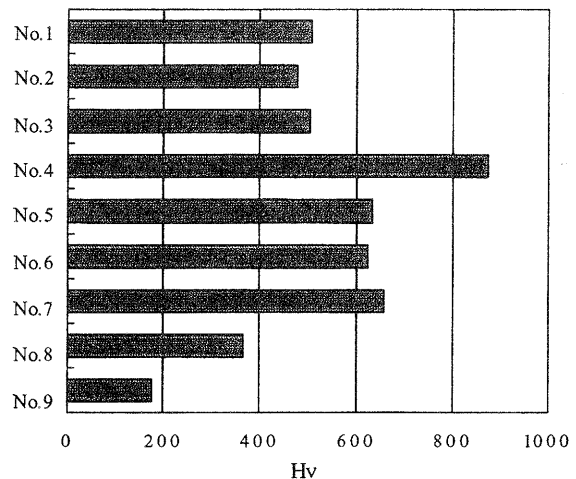


図8 各砥石の硬さ試験結果

### 3.4 砥石の密度測定結果

図9に、アルキメデス法を用いた各砥石の密度測定結果を示す。測定結果として、アルキメデス法で測定した密度を理論密度で割った相対密度を用いた。各砥石とも相対密度で87%以上を示している。相対密度においても、研磨量とのあいだに相関関係は認められなかった。

### 3.5 ダイヤモンドが研磨される条件の考察

鈴木ら<sup>1)</sup>は、金属製回転砥石を用いてダイヤモンドの研磨実験を行った結果、他の鉄系合金と比較してSUS304で単結晶ダイヤモンドが効率よく研磨可能で

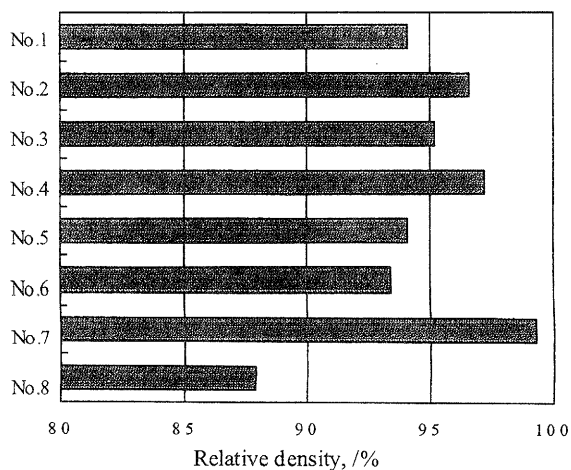


図9 各砥石の密度測定結果

あることを報告している。研磨可能な条件として、100MPa以上の面圧が必要であり、また、その原因がダイヤモンドと砥石の接触による発熱であること、SUS304の熱伝導がよくないことと説明している。

さらに、阿部ら<sup>4)</sup>はTi-Al系合金を砥石として利用することで、ダイヤモンド薄膜を短時間で鏡面研磨できることを報告している。ここでは、Ti-Al合金とダイヤモンドの接触熱でTiCが生成し、それを取り除きながら研磨が進行すると説明している。

どちらの場合も、ダイヤモンドと砥石の接触による発熱が影響していると報告している。本研究で温度の測定は行っていないが、研磨実験中にダイヤモンドと砥石が発熱した。このことから本研究においても、同じように発熱がダイヤモンド研磨に大きく関与していると考えられる。当初、セラミック粒子を分散させる目的としては、砥石の金属成分がダイヤモンド表面に付着するのを妨げるためであった。しかしながら、TiCは熱伝導度が小さいため、TiCを加えたことにより砥石からの放熱が少なくなり、砥石温度の上昇に影響を与え、研磨特性が向上したと考えられる。したがって、TiCの割合が多い20vol%の砥石のほうが良好な研磨特性を示した。

### 3.6 表面粗さの改善

3.1でも述べたが、研磨実験をした後のダイヤモンド表面は、研磨前よりもかなり粗くなっていた。これは、砥石側面の形状を転写しているためであると考えられる。したがって、砥石の表面をきれいに仕上げることで、ダイヤモンド表面の粗さを改善させることができると考えられる。しかしながら、鏡面まで仕上げるのはかなり時間がかかる作業である。

そこで、先に述べた図3の方法でダイヤモンドを揺動させながら研磨実験を行った。図10に、無揺動研磨後、揺動研磨後、研磨前のダイヤモンド表面の粗さ

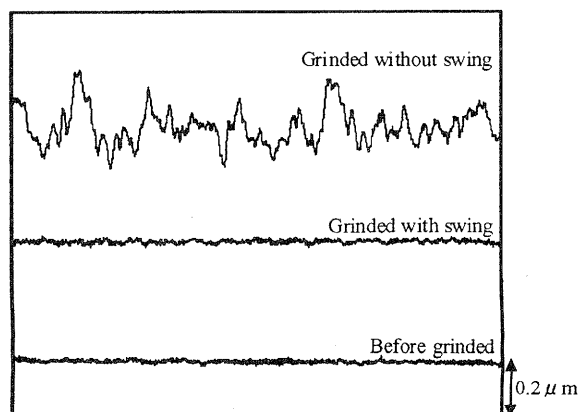


図10 揺動研磨のダイヤモンド表面の粗さ

表3 揺動研磨のダイヤモンド表面粗さ

|      | (μm)     |          |
|------|----------|----------|
|      | 平均粗さ(Ra) | 最大粗さ(Ry) |
| 揺動なし | 0.0467   | 0.322    |
| 揺動あり | 0.0073   | 0.0627   |
| 研磨前  | 0.0034   | 0.0295   |

曲線、表3に表面粗さ測定結果をそれぞれ示す。使用したのは、No. 3の砥石である。ダイヤモンドを揺動させることで、表面粗さの悪化が約1/6程度に抑えることができ、研磨前のダイヤモンド表面に比べても、約2倍の粗さに押さえることができた。砥石表面を過剰に仕上げることなく、良好な研磨表面を得ることができた。

### 4 まとめ

SUS304を母材としてセラミック粒子を分散させた金属製砥石を作製し、砥石のダイヤモンド研磨特性を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 本実験で作製した砥石のダイヤモンド研磨特性は、SUS304よりも最大で約1.8倍の研磨効率を示した。
- (2) 砥石とダイヤモンドを接触させたときの発熱および砥石の熱伝導度がダイヤモンド研磨特性に影響を及ぼす。その際、熱の放出の少ない熱伝導度の小さい砥石のほうが研磨量が多くなる。
- (3) ダイヤモンドを揺動させながら研磨することで、ダイヤモンドの研磨後の表面粗さが改善できた。

## 参考文献

- (1) 鈴木清：機械と工具 No. 5, 9 (1998)
- (2) 餅田正秋、守屋茂、島宗勉ら：精密工学会誌 vol. 67, No. 4, 597 (2001)
- (3) 森由喜男、和嶋直：公的試験研究機関成功事例集 (2000)
- (4) 阿部利彦、橋本等、武田修一、西村一仁：まてりあ vol. 40, No. 4, 395 (2001)
- (5) 西田智幸、末吉秀一：日本金属学会誌 第 63 卷, No. 9, 1212 (1999)

# 富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発

—地域新生コンソーシアム研究開発事業—

坂山 邦彦\*

中島 孝\*\*

前川 昭\*

Kunihiko Sakayama

Takashi Nakajima

Akira Maegawa

**要 旨** 水和酸化鉄コーティングビーズを吸着材に用い、排水中のリン酸イオンをpH調整することによって吸着、脱着をして、リンの再資源化するシステムを開発することを目的とした。本事業は、関西日本技術コンサルタント、京阪水工(株)、滋賀大学教育学部附属環境教育湖沼実習センターと当センターで実施した。吸着能力として、70~80%の吸着率が確認されたが、合成ゼオライトを心材とした場合、時間の経過とともにpHが上がり、吸着能力が劣化する等の問題があった。また、除鉄材の廃材利用では、pHの上昇はみられなかったが、安定して均一なものが多量に確保できるか等の課題が残った。回収方法としては、塩化カルシウムによる可能性が確認された。

## 1 まえがき

湖沼の富栄養化問題は、国内外で大きな問題であり、本年11月に開催された第9回世界湖沼会議においても、重点的に取り上げられ、その解決は緊急課題である。栄養塩類の閉鎖性水域への過剰負荷が主たる原因であるが、中でも、リン・窒素の水域での増加が富栄養化を進行させている。水質汚濁防止法においてCODが指定項目であるが、その削減を図り水質を改善していくためには、内部生産CODを抑制するために、リン・窒素対策が重要である。一方、リン資源の枯渇問題も、農業生産や生命体の維持に深く関わり社会・経済活動の面からも大きな問題である。特に、我が国は100%のリンを輸入に頼っており、再資源化は重要なテーマである。欧州先進国においてはいち早くこの問題に取り組み、下水からのリンの回収・リサイクルが検討されている。我が国においても、地域の事情に適した水質浄化(リンの水域への負荷削減)と資源の再生(リンの再資源化)の両方を満たすシステム作りが緊急かつ重要な課題である。こういった緊急かつ重要な課題の解決のために、株式会社西日本技術コンサルタント、京阪水工株式会社、滋賀大学教育学部附属環境教育湖沼実習センターと当センターで研究開発を実施した。

当事業は水和酸化鉄コーティングビーズを吸着材に用い、低コストで、環境に配慮した方法で、排水中のリン酸イオンを吸着した後、簡易な方法で脱着し<sup>(1)</sup>、リンの再資源化システムに寄与する装置を開発することを目的にした。このうち、当センターの研究分担課題としてリン酸イオン吸着材の高機能化に関する研究を行った。この研究は、1995年度に行われた当センターと龍谷大学、滋賀大学に関するゼオライト系多孔質材料の共同研究<sup>(2)</sup>において、リン酸イオンの吸着特性が確認された吸着材について、さらに実用化に向けた研究を行い、高機能化、長寿命化に関する技術開発を行うことである。

## 2 実験および結果

### 2-1 水和酸化鉄の材質について

前川ら(滋賀県工業技術総合センター)の報告結果より(表1)、 $\gamma$ -FeOOHがリン酸イオンの吸着除去に優れていると考えられる<sup>(2)</sup>。よって、まず $\gamma$ -FeOOHの特性と作製条件、ビーズへの固定などを検討した。

表1 各水和酸化鉄のリン酸イオンの吸脱着特性

|                 | 吸着率  | 脱着率  | 吸着率  |
|-----------------|------|------|------|
| Fe OH           | 60.2 | 63.3 | 47.4 |
| $\alpha$ -FeOOH | 32.9 | 43.1 | 25.5 |
| $\gamma$ -FeOOH | 92.5 | 68.3 | 87.5 |

(単位:%)

#### 1) FeOOH 粉末の熱的性質

$\gamma$ -および $\alpha$ -FeOOH(どちらも(株)高純度化学研究所製99%以上)について、熱分析装置(TG:熱重量変化、DTA:示差熱)(フルカー・エイックスエス、旧マック・サイエンス社製)およびX線回折装置(理学電機社製RINT-2500VHF)で測定評価した。

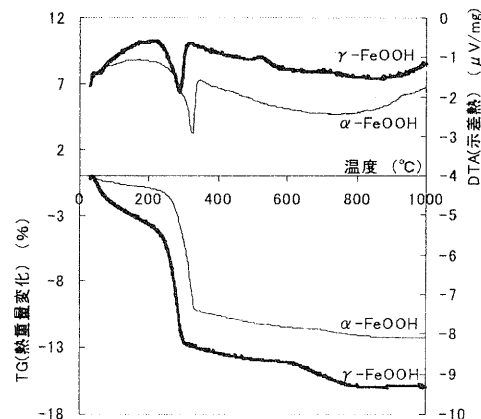


図1 熱分析結果

\* 機能材料担当

\*\* 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

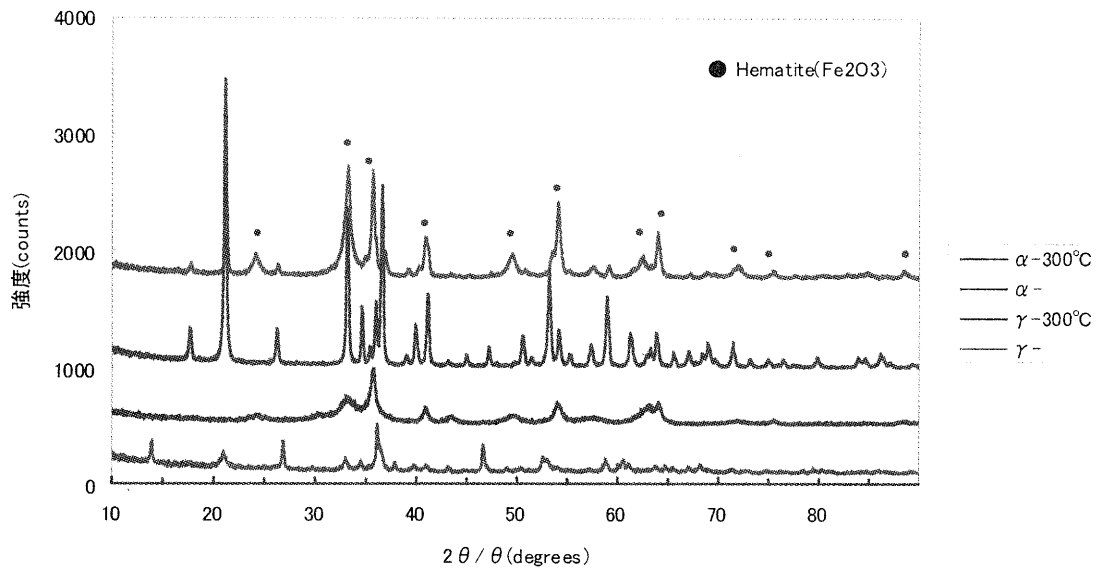


図 2 水和酸化鉄粉末および熱処理後(300°C)のX線回折チャート

図1に熱分析結果、図2に、各粉末を未処理のものと300°Cで30分間熱処理した後のX線回折チャートを示す。

これらの結果より、 $\alpha$ -FeOOHは約320°Cで酸化鉄(ヘマタイト:Hematite)に変化しており、300°Cで熱処理しても一部 $\alpha$ -FeOOHが残っていることが分かった。 $\gamma$ -FeOOHは約280°Cで変化し、300°Cの熱処理で完全に酸化鉄に変わったが、約230°Cまでは、大きく変化しないものと考えられる。

## 2) $\gamma$ -FeOOH粉末の作製

原料として、硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )あるいは塩化鉄(II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )を用いて作製した。図3-3には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を原料に用いた場合のフローシートを示す<sup>(3)</sup>。

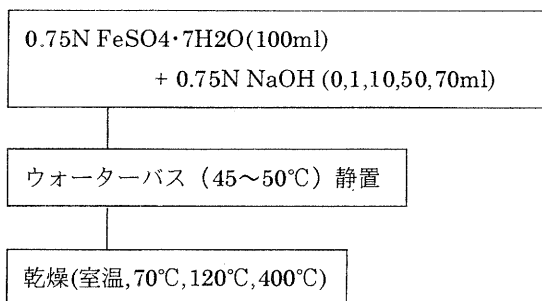


図 3 鉄系沈殿物の作製方法

鉄塩の溶液はアルカリ性にすることによって水和酸化鉄が生成するので、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶液に対して適量の水酸化ナトリウムを添加し、ウォーターバス中(45~50°C)で恒温に保って水和酸化鉄の作製を行った。水酸化ナトリウムを0、1、10mL添加した場合は、溶液の色が濁るだけでほとんど沈殿はできなかったが、50、70mL加えた場合は青緑から紺色の沈殿ができた。沈殿は、図3に示した各温度で乾燥し、X線回折装置で評価した。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の場合も同様の操作で沈殿を作製し、水酸化ナトリウムの添加量が50、70、90mLのものについてX線回折装置で評価した。

この結果、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を原料に使用した場合は、結晶性は良くなく明確な同定は難しかった。また、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を原料として用いた場合は、水酸化ナトリウムの添加量が50、70mLで作製すると、 $\alpha$ -や $\gamma$ -FeOOHが出来ているようであるが、塩化ナトリウムが支配的になってしまった。水酸化ナトリウムの添加量が90mLの場合は、マグネタイトになっていた。よって、塩化ナトリウムを洗浄等で除去出来れば、これも吸着材として利用できると考えられる。

## 2-2 ゼオライトによるリン吸着材の作製

前川らの研究より、図4に示す方法で吸着材の作製を行った。この方法は、市販の合成ゼオライトから溶出してくるアルカリ分を利用し、特に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加せず、鉄塩の溶液にゼオライトを入れるだけで水和酸化鉄を作製するというもので、簡単に生産できる方法である。なお、ゼオライトは、当初2.36~4.75mmの粒径のもで行っていたが、カラム等に充填することを考慮し、0.50~1.18

mmのものに変更した。

作製した吸着ビーズは試料名:細粒ゼオライトとして、滋賀大学および西日本技術コンサルタントの吸着実験に供した。

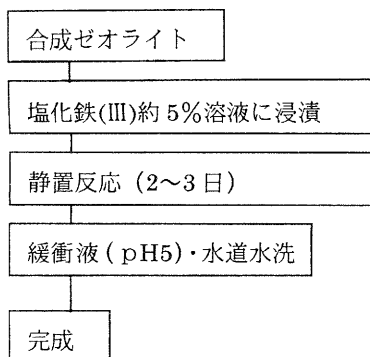


図4 ゼオライト系リン吸着材の作製(従来法)

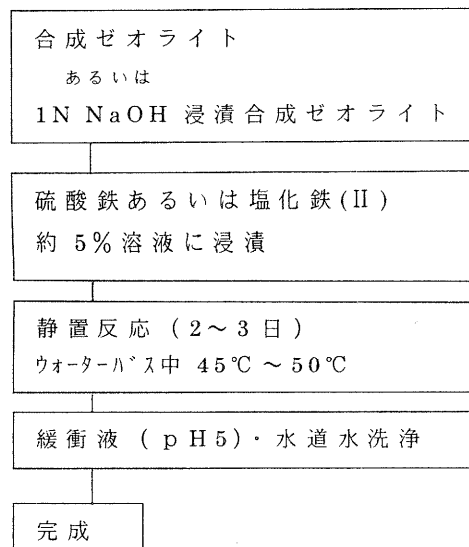


図5 Fe<sup>2+</sup>によるリン吸着ゼオライトビーズの作製方法

### 1) Fe<sup>2+</sup>によるゼオライト系リン吸着材の作製

原料としては、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>OあるいはFeCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを用いた。図5に示すように、あらかじめ合成ゼオライトを1N水酸化ナトリウムに浸漬した場合と、浸漬しない場合の両方で作製をした。また、作製後、熱処理を行ったものを行わないものについて、リン酸イオンの吸着実験を簡易リン酸イオン濃度試験(パックテスト: 共立理化学研究所)で行った。ここでは、特にpHの調整をせず、10ppmのリン酸溶液50mlに5gの吸着材を入れ、1時間攪拌し、30分静置後にリン酸イオンの簡易測定を行った。表2に示すように、合成ゼオライトをあらかじめ水酸化ナトリウムに浸漬しない方が良く、また2価の鉄塩溶液で作製したものの方が良い結果であった。

そこでコストも考慮して、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oで吸着ビーズを作製した。作製後、熱処理なし、70°C、120°Cでの熱処理の3種類(試料名:F9-SO、F9-SO-70、F9-SO-120)を用意し、西日本技術コンサルタントの吸着実験に供した。その結果、70°C熱処理が吸着能は良いもののその差はほとんど無く、120°Cでも性能低下はほとんど無かった。

表2 各吸着材のリン酸イオン吸着性能(簡易リン濃度試験)

| 原料            | FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O |       |      |      | FeCl <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O |       |               |      | FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O |      | 従来            |      |
|---------------|--------------------------------------|-------|------|------|--------------------------------------|-------|---------------|------|--------------------------------------|------|---------------|------|
|               | 1N-NaOHの浸漬の有無                        |       | 熱処理  |      | リン酸イオン濃度(ppm)                        |       | リン酸イオン濃度(ppm) |      | リン酸イオン濃度(ppm)                        |      | リン酸イオン濃度(ppm) |      |
| 1N-NaOHの浸漬の有無 | -                                    |       | ○    |      | -                                    |       | ○             |      | -                                    |      | -             |      |
| 熱処理           | -                                    | 70°C  | -    | 70°C | -                                    | 70°C  | -             | 70°C | -                                    | 70°C | -             | 70°C |
| リン酸イオン濃度(ppm) | 1~2                                  | 0.5~1 | 5~10 | 5~10 | 1~2                                  | 0.5~1 | 5~10          | 5~10 | 2~5                                  | 1~2  | 5~10          | 5~10 |



## 2) 市販除鉄炉材の使用済みビーズ評価

市販除鉄炉材とは、排水中等の鉄イオンを除去するために用いられているもので、使用済みビーズには、十分、水和酸化鉄が付着しているものと考えられる。よって、この廃材となるビーズ(試料名: F-1、F-2、F-4、FU-1、FU-2)は、リンの吸着ビーズとして利用できる可能性がある。よって、使用済の除鉄ろ材とその心材のシャモットについてX

表3 吸着量評価

試料3.0g (wet)/300ml リン酸溶液(初期濃度=15mg/L、初期pH=3.0)

| 吸着材<br>( )内は粒径 | 心材    | pH 変化 |     |     | 吸着率(%) |    |    |
|----------------|-------|-------|-----|-----|--------|----|----|
|                |       | 1h    | 2h  | 3h  | 1h     | 2h | 3h |
| 細粒ゼオライト        | ゼオライト | 4.1   | 4.9 | 5.3 | 52     | 66 | 72 |
| F9-14-0        | ゼオライト | 4.0   | 4.1 | 4.2 | 62     | 73 | 82 |
| F9-14-1        | ゼオライト | 3.9   | 4.1 | 4.2 | 62     | 73 | 81 |
| F9-14-2        | ゼオライト | 3.9   | 4.1 | 4.2 | 61     | 71 | 79 |
| F-1            | シャモット | 3.5   |     | 4.5 | 21     |    | 35 |
| F-4            | シャモット | 3.1   |     | 3.2 | 23     |    | 39 |
| F-2            | シャモット | 3.1   |     | 3.1 | 9      |    | 21 |
| FU-1           | シャモット | 3.4   | 3.4 | 3.5 | 36     | 77 | 86 |
| FU-2           | シャモット | 3.4   |     | 4.1 | 38     |    | 73 |

線回折分析を行なった。結果、使用済の除鉄ろ材については、ほとんどが非晶質であり、シャモットに含まれると思われる石英や長石等のピークしか見られなかった。

## 2-3 吸着試験結果

表3、4 に作製した吸着ビーズおよび使用済み除鉄ろ材の吸着性能の結果を示す。

表4 吸着量評価

試料3.0g (wet)/300mlリン酸溶液(初期濃度=30mg/L、初期pH=1.5)

| 吸着材<br>( )内は粒径 | 心材    | pH 変化 |     |     | 吸着率(%) |    |    |
|----------------|-------|-------|-----|-----|--------|----|----|
|                |       | 1h    | 2h  | 3h  | 1h     | 2h | 3h |
| 細粒ゼオライト        | ゼオライト | 2.0   | 2.4 | 2.7 | 42     | 53 | 68 |
| F9-SO          | ゼオライト | 3.1   | 3.3 | 3.4 | 30     | 43 | 51 |
| F9-SO-70       | ゼオライト | 3.0   | 3.2 | 3.3 | 45     | 53 | 54 |
| F9-SO-120      | ゼオライト | 2.8   | 3.1 | 3.2 | 40     | 47 | 51 |
| F9-14-0        | ゼオライト | 2.9   | 3.3 | 3.4 | 35     | 41 | 57 |
| F9-14-1        | ゼオライト | 2.5   | 3.1 | 3.3 | 36     | 42 | 59 |
| F9-14-2        | ゼオライト | 2.3   | 2.9 | 3.2 | 33     | 37 | 55 |

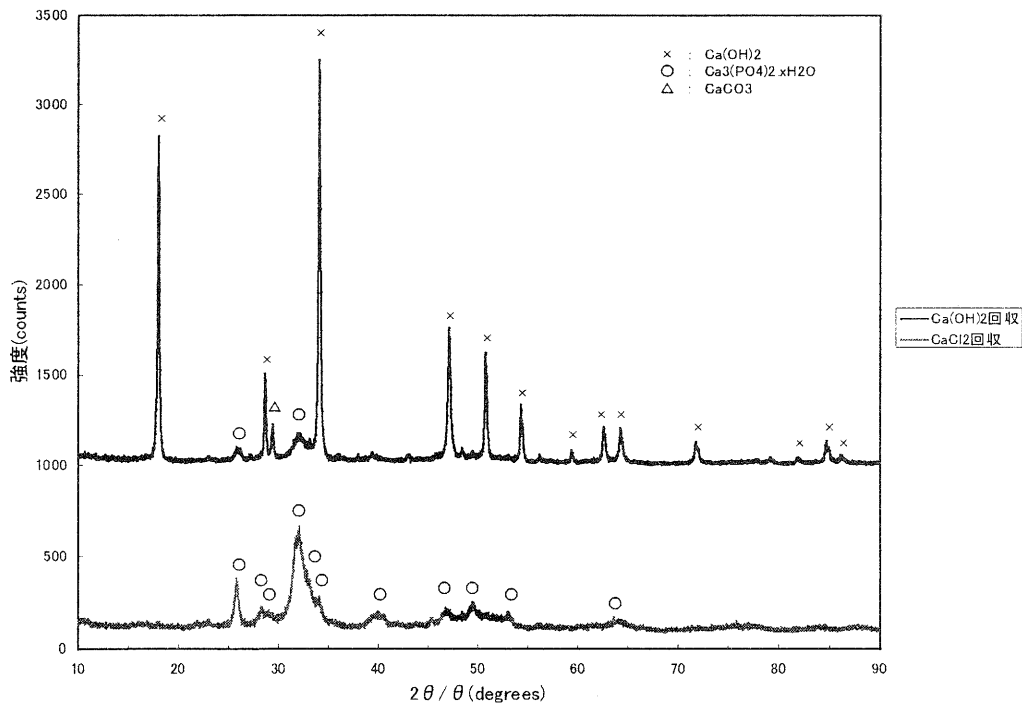


図6 Ca(OH)<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>沈殿物のXRD

表3、4より、吸着能力としては70～80%を示したが、心材にゼオライトを使用したものは、pHが時間と共に上昇し、ビーズの劣化が考えられる。使用済の除鉄ろ材は、pHの上昇はみられないが、大量のビーズを安定して供給できるかの問題がある。

#### 2-4 リンの回収について

吸着したリンイオンの回収には、カルシウム塩を添加することでリン酸カルシウムとして回収できないかの検討をおこなった。リン酸標準液に当量のCaCl<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加し晶析させた沈殿物についてX線回折装置で評価した。

図6の通り、CaCl<sub>2</sub>の添加ではほぼリン酸カルシウム系の沈殿物が生成するが、Ca(OH)<sub>2</sub>の添加では、沈殿物中にCa(OH)<sub>2</sub>が大量に残存していた。CaCl<sub>2</sub>添加することによって、リン酸を回収できる可能性が確認された。

### 3 まとめ

原料については、コストの面から硫酸鉄が良いと考える。製造過程での酸化処理や熱処理等は、再度、検討が必要だが、最終段階での熱処理は、あまり温度をあげると吸着能力が下がるように思われる。また、ゼオライトを用いて作製した吸着ビーズよりも、コスト面や吸着操作過程でpHが大きくなる等より、使用済み除鉄ろ材が良いと考えられるが、大量に安定した供給が可能かが課題となる。このため、使用済み除鉄ろ材に関しては表面処理等で品質の安定化を図る必要がある。吸着ビーズの作製においては、ゼオライトに代わる心材等の検討を要する。回収については、CaCl<sub>2</sub>で回収できる可能性が確認された。

### 謝 辞

本実験の遂行にあたり、ご指導、ご協力をいただいた滋賀大学教育学部の川嶋宗継教授、(株)西日本技術コンサルタントの進藤昭次氏、渡辺浩三氏、松本宏之氏、(株)京阪水工の竹ノ内良造氏、(財)滋賀県産業支援プラザの中山氏、酒井氏ならびに研究推進委員会の委員の皆様に対し深く感謝いたします。

### 文 献

- 1) 特開平10-192845
- 2) 滋賀県工業技術センター研究報告書(1995)
- 3) 橋本甲四郎, 佐藤孝順, 戸田善朝, 窯業協会誌, 86 [9] 1987

# 薄膜による新素材開発に関する研究

## — 薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発(第4報) —

坂山 邦彦\* 佐々木 宗生\* 花元克巳\*\* 青井 芳史\*\*\*

堀内千尋\*\*\*\* 中山康之\*\*\*\* 上條榮治\*\*\*

Kunihiko Sakayama, Muneo Sasaki, Katsumi Hanamoto, Yoshifumi Aoi,  
Chiro Kaito Yasuyuki Nakayama, Eiji Kamijo

**要旨** 平成10年度中小企業事業団委託事業「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタリング装置をはじめとする成膜装置を用いて、ダイヤモンドに匹敵する硬さを持つと考えられている窒化炭素膜に関する研究を行った。本年度は窒素ガス中で、金属と同時に高周波マグネトロンスパッタリングにより成膜を行った。成膜後の処理として、大気圧窒素中での熱処理と、ITO 透明導電膜や昨年の窒化炭素で照射効果が確認されている放射光照射を行った。

### 1 はじめに

本研究では、1989年にLiuとCohen<sup>1)</sup>らにより、理論計算上硬度がダイヤモンドに匹敵すると提唱された窒化炭素( $\beta$ - $C_3N_4$ )に関する研究を行ってきた。

$\beta$ - $C_3N_4$ は、前述のLinとCohenが、固体の構造と電子的性質を疑似ポテンシャル法により計算するためのモデル構造として $\beta$ - $Si_3N_4$ 型構造を採用して計算した理論上の物質である。SiとCを置き換えることによりこの仮想物質の体積弾性率を計算し、ダイヤモンドの443GPaに匹敵する427GPaという高い計算値を得た。窒化炭素の作製には薄膜作製技術が用いられ、主にスパッタリング法やレーザーアブレーションなどが用いられてきた。しかし、多くの研究者により作製が試みられてきたが、現在に至るまで $\beta$ - $C_3N_4$ の作製に成功した例は報告されていない。微結晶として存在しているという報告は数例報告されているが、多結晶や固体としての作製には成功していない。また窒化炭素膜は硬さだけでなく、その半導体的な特性にも着目されており、今後の応用が期待できる材料である。

本県は彦根にバルブの産地を持つなど、金属材料に関連する産業が多く存在する。バルブ、金型などは耐摩耗性、耐食性、摺動性が求められる。従来の硬質メッキなどに変わり、現在では、ダイヤモンドライクカーボンや窒化チタン、

窒化クロムなどの薄膜材料が表面処理として多く用いられるようになってきた。しかし、硬度、耐摩耗性などには、まだ多くの問題点が残されており、より高性能の薄膜材料の開発が期待されている。

本研究では、上述した窒化炭素膜をこれらの機械部品の表面処理剤として開発し、応用することを目的として研究開発を行ってきた。 $\beta$ - $C_3N_4$ の作製が実現されていないことから本研究においても $\beta$ - $C_3N_4$ を作製することを主目的として研究を行ってきたが、昨年までの研究において $\beta$ - $C_3N_4$ を作製するには至っていない<sup>2), 3)</sup>。通常の成膜方法では $\beta$ - $C_3N_4$ 薄膜を作製することが困難なことから、本年度は炭素系材料で用いられることが多い、遷移金属元素を触媒とした窒化炭素の作製を行った。成膜後の処理として昨年同様、通常とは異なる反応過程(内殻励起反応)が期待できる放射光(SR)照射を行い、比較として窒素大気圧中での熱処理を行った。放射光照射技術は昨年までのインジウム・スズ酸化物薄膜(ITO薄膜)、炭化窒素膜への照射効果に関する研究<sup>3), 4), 5), 6)</sup>で、通常では得られない効果が得られることが判明している。この技術を窒化炭素膜に適応することにより、より高硬度、耐摩耗性が期待できる $\beta$ - $C_3N_4$ 薄膜の作製を試みた。

\* 機能材料担当

\*\* 岡山大学医学部

\*\*\* 龍谷大学理工学部

\*\*\*\* 立命館大学

## 2 実験

窒化炭素膜は表1に示すように、高周波マグネトロンスパッタリング装置(日本真空技術製)および高周波スパッタリング装置(真空機工製)で作製した。基板には、石英ガラスを用い、ターゲットとしてグラファイト(C)およびニッケル(Ni)を用いた。CとNiの同時スパッタ膜およびCとNiの積層膜を作製した。積層膜は基板側から Ni/窒化炭素(CN)/Ni/CNの順で成膜し、Ni層ではArガスのみ、CN層ではN<sub>2</sub>ガスのみで成膜を行った。各成膜条件を表1に示す。

表1. 窒化炭素膜の作製条件 窒化炭素膜の作製条件を示す。表中のRMSは高周波マグネトロンスパッタリング、RSは高周波スパッタリングを示す。基板温度のRTは室温を示す。CNは窒化炭素膜を示す。

| 試料    | 使用装置 | 基板               | 成膜条件  |
|-------|------|------------------|---|
| CN+Ni | MRS  | SiO <sub>2</sub> | Target : C, Ni<br>Power : C 150W, Ni 15W<br>成膜時間 : 180分<br>ガス圧 : 0.2Pa<br>Ar 流量 : C 5sccm<br>Ni 2sccm<br>N <sub>2</sub> 流量 : 8sccm<br>基板温度 : RT                                       |
| CN/Ni | RS   | SiO <sub>2</sub> | Target : C, Ni<br>膜構成 : Ni/CN/Ni/CN<br>スパッタガス : Ar/N <sub>2</sub> /Ar/N <sub>2</sub><br>ガス圧(Pa) : 0.4/2.0/0.4/2.0<br>Power : 各層 200W<br>基板温度 : RT/350/RT/350(°C)<br>成膜時間 : 2/30/1/10分 |

表2. SR照射条件および熱処理条件 SR照射には全試料ともシリンドリカルミラーを用い、400μm×30mmに集光したビームを用いた。照射量の基準として蓄積電流の積算量を用いた。照射はすべて試料を走査して行った。

| 試料                     | その他の条件  |
|------------------------|---|
| CN/SiO <sub>2</sub>    | スキャンスピード: 28 μm/s   |
| CN+Ni/SiO <sub>2</sub> | 照射量: 0.04, 0.084, 0.157 mA·h<br>蓄積電流量: 約280mA<br>照射雰囲気: 真空(10 <sup>-6</sup> Pa台)<br>使用ミラー: シリンドリカルミラー |
| CN+Ni/SiO <sub>2</sub> | 熱処理温度: 500°C  |
| CN/SiO <sub>2</sub>    | 雰囲気ガス・圧力: N <sub>2</sub> 、大気圧   |

作製した薄膜の成膜後の処理条件を、表2に示す。成膜後の処理として放射光(SR)照射および熱処理を行った。SR照射中の試料温度は制御せず、高真空中(10<sup>-6</sup>Pa台)で照射した。

照射装置には立命館大学SRセンターの小型SR装置(Rits SR 蓄積エネルギー575MeV 住友重機械工業製)のビームライン14(BL-14)を用いた。図1にBL-14の概略図を示す。BL-14はミラー槽、作動排気槽、ロードロック付き試料槽からなり、到達真空度は10<sup>-7</sup>Pa台まで到達する。ミラー槽にはシリンドリカルミラーおよびトロイダルミラーが装着されており、ミラーホルダーを上下させることにより一方を選択できる構造になっている<sup>7)</sup>。本研究ではトロイダルミラーでは光強度が強すぎ、光励起脱離が激しく起こるため、シリンドリカルミラーを用いた。

熱処理には真空熱処理炉(島津メクテムVHLgr20/20/20)を用いて行った。熱処理前に、炉内真空度を10<sup>-4</sup>Pa台まで真空引きを行い、その後、N<sub>2</sub>ガス(99.999%)を大気圧まで導入した。熱処理温度は500°Cとした。熱処理中N<sub>2</sub>ガスはフローさせ続けた。

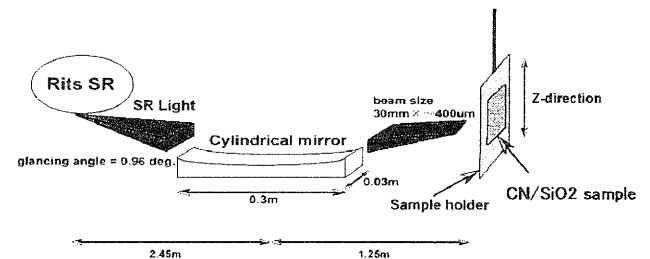


図1. 立命館大学BL-14の概略図 sample holderを上下させることにより試料全面に放射光を照射することができる。

照射試料は、X線回折(XRD: Cu Kα, Rigaku RINT2500)により構造解析、X線光電子分光法(XPS: Mg Kα, アルバックファイ ESCA5400)により結合状態の評価を行った。

## 3 実験結果と考察

表3に各窒化炭素膜の窒素/炭素比(N/C)を示す。N/CはX線光電子分光の強度から求めた。表中のas depoは未処理の膜を、SRはSR照射、500°C annealはN<sub>2</sub>大気圧中500°C熱処理を示す。表よりSR照射によりN/C比が減少していることがわかる。このことから、窒化炭素膜中の窒

素がSR照射により脱離していることがわかる。また、成膜後の熱処理によっても窒素含有量が減少することがわかる。このことから、室温で成膜した窒化炭素膜はas depoではいずれも窒素が炭素と結合せず、窒素が単独で存在していると考えられる。成膜中に基板温度を 350°Cにしている窒化炭素膜は N/C 比が多いことから、温度により窒素と炭素が結合して含有量が増加したと考えられる。しかし、成膜後の熱処理では、窒素含有量は減少していることから、成膜中のプラズマによる窒素のイオン化が炭素窒素の結合を増加させると考えられる。

表3. 成膜後処理による窒化炭素膜中の C/N 比 C/N 比は X 線光電子分光分析の強度から求めた。CN/SiO<sub>2</sub> は窒化炭素単層膜、CN+Ni/SiO<sub>2</sub> は炭素・ニッケル同時スパッタ膜、CN/Ni multi は窒化炭素・ニッケル多層膜を示す。

| 窒化炭素膜の種類               |             | N/C  |
|------------------------|-------------|------|
| CN/SiO <sub>2</sub>    | as depo     | 0.42 |
|                        | SR          | 0.17 |
|                        | 500°CAnneal | 0.28 |
| CN+Ni/SiO <sub>2</sub> | as depo     | 0.47 |
|                        | SR          | 0.16 |
|                        | 500°CAnneal | 0.19 |
| CN/SiO <sub>2</sub>    | 350°C成膜     | 0.52 |
| CN/Ni multi            | as depo     | 0.54 |

表4. 成膜後処理による窒化炭素膜中の XPS での N1s のピーク分離したときの強度比 Peak I は sp<sup>2</sup> 混成の結合を、Peak II は窒素-窒素結合を示す。窒化炭素膜の種類を表3と同じである。

| 窒化炭素膜の種類               |             | Peak I / Peak II |
|------------------------|-------------|------------------|
| CN/SiO <sub>2</sub>    | as depo     | 0.78             |
|                        | SR          | 1.44             |
|                        | 500°CAnneal | 1.00             |
| CN+Ni/SiO <sub>2</sub> | as depo     | 1.14             |
|                        | SR          | 2.73             |
|                        | 500°CAnneal | 2.80             |
| CN/SiO <sub>2</sub>    | 350°C成膜     | 2.17             |
| CN/Ni multi            | as depo     | 2.51             |

表4、5に各窒化炭素膜の窒素と炭素の結合状態を示す。表4中の Peak I、II は窒素元素のそれぞれ窒素-炭素の sp<sup>2</sup> 混成の結合、窒素-窒素結合を表す。また表5中の Peak I、Peak II は炭素元素のそれぞれ、炭素-炭素結合、炭素-窒素の sp<sup>3</sup> 混成の結合を表す。表4の Peak I、表5

の Peak II は窒化炭素の結合に由来することから、SR照射、熱処理、基板温度高温での成膜のいずれも膜中での窒化炭素を示す結合が増加していることがわかる。

表5. 成膜後処理による窒化炭素膜中の XPS での C1s のピーク分離したときの強度比 Peak I は炭素-炭素結合を、Peak II は sp<sup>3</sup> 混成の結合を示す。窒化炭素膜の種類を表3と同じである。

| 窒化炭素膜の種類               |             | Peak II / Peak I |
|------------------------|-------------|------------------|
| CN/SiO <sub>2</sub>    | as depo     | 0.20             |
|                        | SR          | 0.69             |
|                        | 500°CAnneal | 1.28             |
| CN+Ni/SiO <sub>2</sub> | as depo     | 0.70             |
|                        | SR          | 1.23             |
|                        | 500°CAnneal | 1.32             |
| CN/SiO <sub>2</sub>    | 350°C成膜     | 2.02             |
| CN/Ni multi            | as depo     | 2.42             |

SR照射および熱処理では N/C 比が減少していることから、膜中で結合していない窒素が脱離したために、相対的に窒化炭素に由来する結合が増えたように見える。しかし、単に窒素の脱離現象だけでは、炭素-炭素の結合は増加する。C1s および N1s の XPS ピーク分離より窒化炭素に由来する sp<sup>2</sup>-N、sp<sup>3</sup>-C の結合が増加していることから、窒素の脱離だけではなく、膜中で炭素と窒素の反応が起きていると考えられる。SR照射は試料表面温度が 200°C 以下であることは実験的に分かっていることから、比較的低温で窒化炭素結合を持つ薄膜を作製することができることがわかった。SR照射等の成膜以外の処理を行っていない薄膜においても窒化炭素膜に関する結合が Ni の有無で違いがあることがわかる。Ni を同時もしくは多層化した膜の窒化炭素に由来する結合の割合は Ni が存在しない膜の結合の割合と比較して明らかに増加していることがわかる。このことから、Ni は膜中で C と N を結合させる触媒的な働きをしていると考えられ、他の炭素系材料と同じく、Ni 等の遷移金属が窒化炭素の作製においても有用であることがわかった。また、表3、4、5の結果より成膜中の基板温度を高温に設定すること、遷移金属である Ni と CN を多層化することにより、窒素含有量と窒化炭素の窒素炭素結合を増加させることができることがわかった。

図2に窒化炭素膜の結晶構造の成膜後の処理依存性を示す。室温で成膜した窒化炭素膜はいずれも結晶化しておらず、CN/Ni の多層膜のみが結晶化していることがわかる。また 500°C で熱処理した炭素・ニッケル同時スパッタ膜も結晶

化していることがわかる。このX線回折ピークは Ni(111)、Ni<sub>3</sub>C(113)、C(101)のピークが考えられるが、350°Cで成膜したCN/Ni多層膜の他のピークからNi<sub>3</sub>CかC(グラファイト)であるとえられる。表4、表5から結晶化が進んでいる薄膜は、他の膜と比べて相対的に窒化炭素に由来する結合が増加していることから、窒化炭素の作製には、先に述べたように他の炭素材料と同じく、Niなどの遷移金属による触媒作用と結晶化が関係していると考えられる。

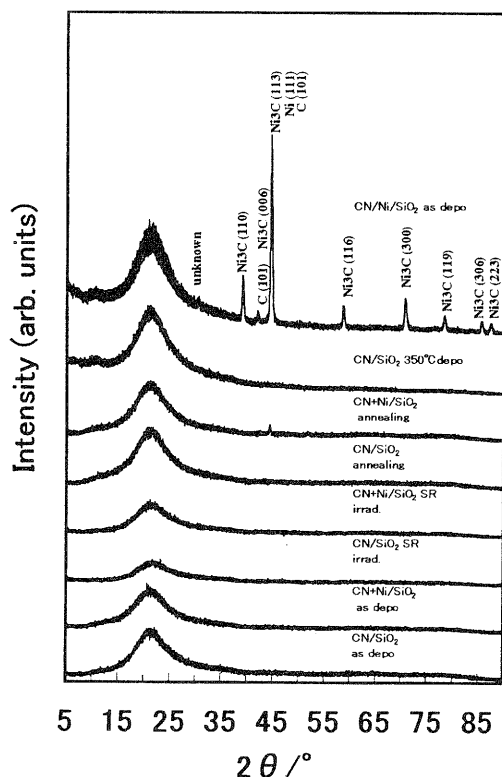


図2. 成膜後に各処理を行った窒化炭素膜の X 線回折パターン  
 図中の試料表記は表3の窒化炭素膜の種類表記に同じ。図中のミラー指数付けは JCPDS カードより決定。また unknown は JCPDS カードより指数付けできなかったピークを示す。

#### 4 まとめ

本研究では、窒化炭素膜の作製に Ni 等の遷移金属が触媒として有用であるか、成膜後の処理が窒化炭素膜にどのように作用するかを検討した。

窒素含有量については、Ni の有無に関係なく、 $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の組成比となる N/C=1.33 には至らなかった。成膜中の基板温度を高温に設定することにより、若干の増加は見られたが、目的とする  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の組成比には至らなかった。

次に Ni の膜中での炭素と窒素の結合状態への効果につ

いて調べた。作製した各試料の XPS 測定を行い、 $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に由来すると考えられる sp<sup>2</sup>-N と sp<sup>3</sup>-C の結合の割合を調べた。その結果、室温で成膜した試料において、Ni が存在する窒化炭素膜では sp<sup>2</sup>-N と sp<sup>3</sup>-C の結合の割合が増加することがわかり、Ni 等の遷移金属が  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜の形成に有用であることがわかった。

窒化炭素膜への成膜後の処理として、大気圧窒素中での 500°C 熱処理、放射光照射を行った。その結果、N/C 比は大幅に減少し、成膜時に膜中に取り込まれた窒素が脱離することがわかった。しかし、XPS による結合状態の解析より、脱離後に膜中に残存している窒素と炭素は処理前の窒素炭素結合と比較して、sp<sup>2</sup>-N と sp<sup>3</sup>-C の結合が増加しており、窒化炭素膜の作製にこれらの処理が有用であることがわかった。また、Ni が存在する膜では、Ni が存在しない膜と比較してこれらの結合の増加が顕著であることから、Ni は、成膜後の後処理を効率よく行うことができる触媒的な働きをしていると考えられる。

触媒作用を期待した Ni と窒化炭素膜を積層化する試みを行った。積層化により、窒素含有量および窒化炭素の結合の割合などは増加した。しかし、同じ温度で作製した窒化炭素単層膜のそれらの割合とはほぼ同等であったことから、成膜時の基板温度の影響の方が大きいことがわかった。

今回の実験では時間の関係から、それぞれの膜について統一した後処理が行えなかった。しかし、今回の研究で、成膜後に熱、光などの処理を行っても大きな効果が得られなかったことから、窒化炭素膜の作製には、成膜時の基板温度と成膜中にプラズマでイオン化される N イオンが窒化炭素膜作製には重要であると考えられる。また Ni の膜中での効果は、基板温度の高低にかかわらず非常に大きいと考えられる。窒素含有量・化学結合状態・結晶化などで Ni の有無で大きな違いが現れていることから、今後これらの膜の系統的な作製と評価を行っていく必要がある。また、今回は装置の不具合で測定ができなかったラマン分光と微小硬度については引き続き評価する。特にラマン分光は窒化炭素膜の結合状態を知る上で非常に大きな手がかりとなると考えている。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご助言をいただきました立命館大学工学部三木秀二郎教授、難波秀利教授に心から謝意を表します。本研究に協力いただきました立命館大学物理科学科の皆様、龍谷大学上條研究室の卒業生

の皆様、住友重機械工業株式会社加藤隆典氏、立命館大学SRセンターの皆様にご感謝いたします。最後に、本研究は立命館大学ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの課題として行われました。ここに関係諸機関の方々に謝意を表します。

#### 参考文献

- (1) A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* 245, 841 (1989)
- (2) 坂山邦彦, 佐々木宗生, 滋賀県工業技術総合センター1999年度研究報告 (2000)
- (3) 坂山邦彦, 佐々木宗生, 花元克巳, 青井芳史, 堀内千尋, 中山康之, 上條榮治, 滋賀県工業技術総合センター2001年度研究報告 (2002)
- (4) 佐々木宗生, 花元克巳, 中山康之, 滋賀県工業技術総合センター1999年度研究報告 (2000)
- (5) 佐々木宗生, 花元克巳, 木村勇氣, 堀内千尋, 中山康之, 滋賀県工業技術総合センター2000年度研究報告 (2001)
- (6) M. Sasaki, K. Hanamoto, Y. Kimura, C. Kaito, H. Miki and Y. Nakayama, *Rev. Sci. Instr.* 73, 3, 1384 (2002)
- (7) 加藤隆典, 学位論文, 立命館大学 (1999)

# 有機無機複合化機能性材料の創製に関する研究

中田 邦彦\*

Kunihiko Nakata

## 要 旨

液相析出法を応用して有機無機複合化について調べた。その結果、アルキル基含有シラン、極性基含有シランを使用して金属フルオロ錯体を利用する従来の液相析出法とは異なる低温液相析出法を見出した。アルキル基含有シラン系は薄膜表面が荒れており、平滑化する必要がある。一方、極性基含有シラン系は平滑で透明性も高く、亀裂の発生もない厚膜を形成できることがわかった。又、従来の液相析出法と金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法を融合化することにより、亀裂の発生を抑制かつ微細にすることが出来た。

## 1. 緒言

近年、有機無機複合化機能性材料は、無機材料及び有機材料の両者の特徴的な機能を兼ね備えた材料として注目を集め、様々なアプローチで研究されている。とりわけ有機無機複合化機能性薄膜の応用が広く期待されている。

一般的に各種機能が見い出された化合物が材料として用いられるには、その形状が重要であり、研究開発過程においては目的形状化が大きな課題である。有機材料は、融点あるいは軟化点が比較的低温であり、溶媒に可溶な場合、薄膜化、繊維化、微粒化等の形状化が比較的容易である。しかし、無機材料の場合、ガラス材料を除くと通常は結晶質であるため、融点が高く、その可塑性、形状の選択が限られている。そのため、合成段階からの目的に応じた形状化が望まれるが、一般的には粉体焼成、焼結によるセラミックス成形、成形体の切削、研磨などの方法が用いられている。とりわけ、近年、エレクトロニクスを中心とした微細化の傾向により、機能性材料の形状として強く望まれている薄膜については、比較的厚い膜についてはスピンコーティングなどによる塗布法も用いられるが、薄い膜の製膜には、CVD法やめっきに見られるような合成過程でマトリクス基板の表面形状に沿って成膜するオン・サーフェイス・プロセス (on surface process) が一般的である。これら機能性薄膜の製膜法としては、大別して蒸着法、スパッターに代表される物理的製膜法とCVD、ゾルゲル法、電着法に代表される化学的製膜法に大別される。前者の物理的製膜法では、高価で特殊な装置を必要とするため、薄膜形成コストが高くなったり、装置の制約から大面積の薄膜形成が困難だったり、エネルギーの観点からも好ましくない。後者の製膜法中で溶液を経由する湿式法は大きなエネルギーを必要とせず、環境にソフト（環境に対する負荷が小さい）であることから、最近「ソフトプロセス」と呼ばれ、環境・エネルギー問題への関心の高まりとともに注目を集めるようになってきた。

しかし、ディップコーティングやスピンコーティングを用いたゾルゲル法などの液相法は複雑形状の薄膜作製が困難な

上、結晶化のための熱処理過程が不可欠であり、熱膨張による薄膜の変形や亀裂が生じる原因となる。また、有機物と複合化することも可能であるが、有機物の耐熱性の観点から十分な熱処理をすることが出来ない問題がある。

そこで、本研究で着目した液相析出法 (Liquid Phase Deposition - LPD法)<sup>1)~6)</sup>は、水溶液内の平衡反応を利用した自己析出・成長型の金属酸化物薄膜形成法であり、水溶液中にマトリクス基板を浸漬させるだけで製膜することができる。

このLPD法の大きな特徴として、プロセスの低温化、基板への形状追随性、形成薄膜の密着性などの点で優れており、ゾルゲル法で問題となる金属アルコキシドや有機溶媒などの不純物混入がなく、それらを揮散させたり、結晶化のために熱処理工程もない。そこで、本方法を利用すれば耐熱性に問題がある有機材料とも複合化することも可能となると考えられる。また、基板を選ばず、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック材料などの表面にも、板状、粉体、繊維などの形状に拘わらず均一に製膜することの出来る製膜法である。また、水溶液という典型的な均一、多成分系からの析出であることから溶液混合により、多成分系酸化物薄膜、有機ポリマー複合薄膜、ドーピング薄膜などの製膜も比較的容易である。

従って、低温プロセスで有機無機複合化が可能となり例えば従来耐熱性が低くて利用出来なかった樹脂基板等にも製膜することが可能となる。

そこで、本研究は液相析出法を応用することによる有機無機複合化により、ガラス基板のような耐熱性基板等関係なく、亀裂の発生もない機械的強度等の特性を備えた薄膜を 100℃以下の熱履歴プロセス (低温プロセス) で作製することを目的とする。実用用途として、耐熱性が低い基板にも適用可能なハードコートが主なターゲットであり具体的には、携帯電話プラスチック液晶用ハードコート、眼鏡レンズ用ハードコート、ATM等タッチパネル用ハードコート、自動車フロントガラスプラスチック代替化ハードコート等が挙げられる。

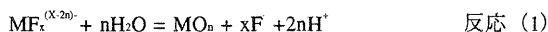
\*機能材料担当



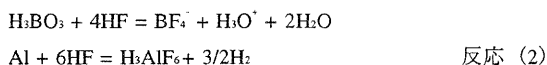
## 2. 液相析出法のメカニズム

液相析出法は、処理溶液中に基板を浸漬させるだけで、水溶液中から酸化物を以下の2種類の水溶液反応を用いて均一の薄膜を成長させる製膜法である。

・金属フルオロ錯体 ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ 等) の加水分解平衡反応:



・より安定な金属フルオロ錯体を形成する第3物質 (金属 Al, ホウ酸等) 添加による平衡反応シフト:



通常、前者反応 (1) を析出反応、後者反応 (2) を駆動反応と呼ぶ。両反応の組み合わせにより製膜する。水溶液中での短い平均自由行程の中での物質移動であるため、薄膜は、表面積、表面形状に拘わらず溶液と濡れた基板表面に均一に且つ安定に析出する特徴を有する製膜法である。

欠点として、反応が非常に遅い (1 時間に薄膜成長速度は室温~40℃で数nm、80℃でも数十nm)。膜厚が厚くなると、亀裂が入りやすいという点が挙げられる。また、最近の環境問題から、金属フルオロ錯体を使用している関係上、フッ素を用いた溶液となるので、使用後の溶液処理等の問題となりやすい。そこで、本研究では、まず、金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法の可能性について検討した。その後、従来の液相析出法と金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法を組み合わせることによる効果を評価した。

## 3. 実験

### 3.1 実験方法

試薬等を所定比で混合した溶液を、その溶液中に基板を浸漬し、所定の温度、所定の時間放置することにより薄膜を得た。

得られた膜の評価として、膜観察をSEM(株式会社 日立製作所 S-650)で、成分の同定を波長分散型蛍光X線分析装置(株式会社 島津製作所 XRF-1700)、フーリエ変換赤外分光分析装置(株式会社 パーキンエルマー、Spectrum One)、X線回折装置(理学電機株式会社、RINT2500VHF)により、膜厚を曲面微細形状測定システム(テーラーホブソン株式会社 ランクテーラーホブソン S-5C)で調べた。透過率は自記分光光度計(株式会社 島津製作所 UV-3100PC)より測定した。

### 3.2 基板

ガラスとして、ソーダライムガラス(岩城硝子株式会社)及びプラスチック材料としてポリカーボネート板(帝人化成株式会社)を使用した。使用する前には、アルカリ洗剤(第一工業製

業株式会社 スキャット 20-X)で洗浄し、超音波処理により表面を清純な状態にした。

### 3.3 金属フルオロ錯体を利用しない液相析出法

#### 3.3.1 アルキル基含有シラン系

出発試薬として、ビニルトリメトキシシラン ( $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ )、メチルトリメトキシシラン ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )、オクチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$ )、フェニルトリクロロシラン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ) (すべて信越化学工業株式会社)、比較としてテトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (和光純薬工業株式会社) を 0.3mol/l の濃度になるように、純水を加え、攪拌して加水分解した溶液を作製した。又、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) (和光純薬工業株式会社) 及び塩酸 ( $\text{HCl}$ ) (和光純薬工業株式会社) を添加剤として加えた。下記の表1の所定の組成になるように溶液調製した。他に浸漬温度、浸漬時間、膜厚も示す。

表1

| 溶液条件  | 浸漬温度(°C) | 浸漬時間(hr) | 膜厚(μm) |
|---|----------|----------|--------|
| $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3/\text{HCl}$<br>0.15mol/l, 1.5mol/l       | 40°C     | 約24hr    | 0.15   |
| $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3/\text{HCl}$<br>0.15mol/l, 1.5mol/l       | 60°C     | 約24hr    | 0.31   |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{HCl}$<br>0.15mol/l, 1.5mol/l          | 40°C     | 約20hr    | 0.12   |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{HCl}$<br>0.15mol/l, 1.5mol/l          | 60°C     | 約20hr    | 0.24   |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{NH}_4\text{F}$<br>0.03mol/l, 1.5mol/l | 40°C     | 約20hr    | 0.6    |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{NH}_4\text{F}$<br>0.03mol/l, 1.5mol/l | 60°C     | 約20hr    | 0.5    |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{NH}_4\text{F}$<br>0.03mol/l, 1.5mol/l | 80°C     | 約20hr    | 0.6    |
| $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3/\text{HCl}$<br>0.03mol/l, 1.5mol/l          | 60°C     | 約20hr    | 0.26   |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$<br>0.1mol/l                             | 40°C     | 約20hr    | 0.05   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$<br>0.1mol/l                                   | 40°C     | 約20hr    | 0.05   |
| $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$<br>0.2mol/l                                  | 40°C     | 約30hr    | 膜形成出来ず |

#### 3.3.2 極性基含有シラン系

出発試薬として、 $\text{R}_1\text{Si}(\text{OR}_2)_3\text{R}_1$  はエポキシ基含有部位、アミノ基含有部位、メルカプト基含有部位等、 $\text{R}_2$  はアルキル基であるシランカップリング剤を用いた。 $\text{R}_1$  がエポキシ基含有部位である化合物として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\text{R}_1$  がアミノ基含有部位である化合物として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\text{R}_1$  がメルカプト基含有部位である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いた。各々 0.3mol/l の濃度になるように、純水を加え、攪拌して加水分解した溶液を作製した。又、添加剤効果を調べるため、フッ化アンモニウム及び各種酸を用いた。ここで、各種酸として、塩酸、酢酸、シュウ酸、硝酸、硫酸、リン酸を使用した。下記の表2、表3、表4の所定の組成になるように純水で希釈し、各々溶液を調製した。他に温度、浸漬時間、膜厚も示す。

表2 R<sub>1</sub>がアミノ基含有の場合

| 3-アミノプロピルトリメトキシシラン<br>(ampSi)<br>(H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , mol/l) | 塩酸<br>(HCl, mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) |
|---|--------------------|------------|--------------|------------|
| 0.15  | 0                  | 40         | 約20          | 0          |
| 0.15  | 1                  | 40         | 約20          | 0.08       |
| 0.03  | 1                  | 40         | 約20          | 0.08       |
| 0.15  | 0.2                | 40         | 約20          | 0.1        |
| 0.15  | 0.5                | 40         | 約20          | 0.1        |

表3 R<sub>1</sub>がメルカプト基含有の場合

| 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン<br>(mpSi)<br>(HSC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , mol/l) | 塩酸<br>(HCl, mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) |
|--|--------------------|------------|--------------|------------|
| 0.15   | 0                  | 40         | 約20          | 0          |
| 0.15   | 1                  | 40         | 約20          | 0.15       |
| 0.03   | 1                  | 40         | 約20          | 0.08       |
| 0.15   | 0.2                | 40         | 約20          | 0.1        |
| 0.15   | 0.5                | 40         | 約20          | 0.1        |

表4 R<sub>1</sub>がエポキシ基含有の場合

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>(glypSi)<br>(CH <sub>2</sub> (O)CHCH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , mol/l) | 塩酸<br>(HCl, mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) | 透過率<br>(600nm, %) |
|---|--------------------|------------|--------------|------------|-------------------|
| 0.15  | 0                  | 40         | 約20          | 0          | —                 |
| 0.15  | 1                  | 40         | 約20          | 12         | 95                |
| 0.03  | 1                  | 40         | 約20          | 3.2        | 98                |
| 0.15  | 0.2                | 40         | 約20          | 8.4        | 98                |
| 0.15  | 0.5                | 40         | 約20          | 7.8        | 97                |

### 3. 4 従来の液相析出法と金属フルオロ錯体を利用しない液相析出法の融合化

#### 3.4.1 ヘキサフルオロケイ酸/ホウ酸/ビニルトリメトキシシラン系

ヘキサフルオロケイ酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)を 0.3mol/l、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)を 0.5mol/l、ビニルトリメトキシシラン(CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)原液を下記の表 5 の所定の組成になるように純水で希釈し、溶液を調製した。他に温度、浸漬時間、膜厚を示す。

表5

| ヘキサフルオロケイ酸<br>(H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )<br>(mol/l) | ホウ酸<br>(H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )<br>(mol/l) | ビニルトリメトキシシラン<br>(CH <sub>2</sub> =CHSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )<br>(mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) | 備考    |
|---|---|---|------------|--------------|------------|-------|
| 0.1   | 0.2   | 0.3   | 40         | 約20          | 1.4        |       |
| 0.1   | 0.2   | 0.5   | 40         | 約20          | 2.1        |       |
| 0.1   | 0.2   | 0.7   | 40         | 約20          | 2.3        |       |
| 0.1   | 0.2   | 1   | 40         | 約20          |            | 液がゲル化 |

#### 3.4.2 ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム/ホウ酸/3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/酢酸系

ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)0.5mol/l、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)0.5mol/l、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン((CH<sub>2</sub>(O)CHCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mol/l)原液及び酢酸を用いて下記の表 6 の所定の組成になるように純水で希釈し、溶液を調製した。温度、浸漬時間も示す。

表6

| 試料 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub><br>(mol/l) | ホウ酸<br>(H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )<br>(mol/l) | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>(glypSi)<br>(CH <sub>2</sub> (O)CHCH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , mol/l) | 酢酸<br>(CH <sub>3</sub> COOH, mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) |
|----|--|---|---|-------------------------------------|------------|--------------|
| 1  | 0.08   | 0.16  | 0   | 0                                   | 40         | 約20          |
| 2  | 0.08   | 0.16  | 0.12  | 1.66                                | 40         | 約20          |
| 3  | 0.08   | 0.16  | 0.09  | 0.4                                 | 40         | 約20          |
| 4  | 0.2  | 0.4   | 0.07  | 0                                   | 40         | 約20          |
| 5  | 0.2  | 0.4   | 0.07  | 0.97                                | 40         | 約20          |
| 6  | 0.2  | 0.4   | 0.14  | 0.97                                | 40         | 約20          |
| 7  | 0.2  | 0.4   | 0.18  | 0.97                                | 40         | 約20          |
| 8  | 0.2  | 0.4   | 0.28  | 0.97                                | 40         | 約20          |

## 4. 結果および考察

### 4.1 アルキル基含有シラン系

表 1 に膜厚を示しているようにアルキル基含有シラン系では浸漬時間が長く、浸漬温度が高くなるほど、膜厚が厚くなるのがわかった。アルキル基含有シランがビニルトリメトキシシラン(CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の場合、波長分散型蛍光X線分析装置からCが検出されまた、赤外線吸収からはビニル基の吸収に相当するピークが検出されたことから膜中にビニルトリメトキシシラン(CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の加水分解物(ビニルケイ酸)が膜の形成に寄与していることがわかる。また、ビニルトリメトキシシラン(CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の含有量が多くなるほど膜厚が厚くなった。

NH<sub>4</sub>F 添加はメチルトリメトキシシラン(CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の場合、膜厚の成長速度が速くなる効果があることがわかった。また、形成した薄膜を蛍光X線分析装置で分析したところ、NH<sub>4</sub>F 添加した溶液では、フッ素(F)、塩酸(HCl)添加した溶液では、塩素(Cl)は検出されず、Si、O、Cが検出された。

従って、薄膜中には、溶液からフッ素(F)、塩素(Cl)を取り込んでいないことがわかる。一例として表 1 の CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>F(0.03mol/l, 1.5mol/l)の組成の溶液から形成された薄膜の表面をSEMで観察した写真を図 1 に示す。

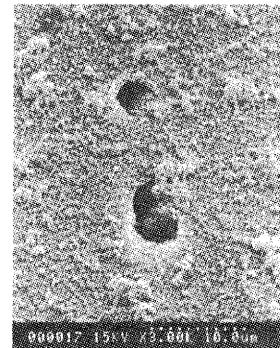


図1 CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>F(0.03mol/l, 1.5mol/l)の組成から形成された薄膜表面SEM写真(倍率: 3000倍)

表面の凹凸はあるが、亀裂の発生はなく 600nm の分光透過率は 85%(膜厚:0.6 μm)で表面凹凸に起因する散乱による光損失が透過率低下の原因と考えられる。これ以外の他の組成から得られた薄膜の表面状態もこれと同様に表面凹凸がある。

又、この系ではいずれのアルキル基含有シランの含有量が多くなると、溶液が白濁してきた。これは、溶液調製初期に、アルキル基含有シランの加水分解物の急速な重合による沈殿生成

が起こるが、沈殿量はその後、時間経過してもほとんど増加しないことから、溶液中には、重合度の低いアルキルケイ酸が残存しており、それが薄膜形成に寄与していると考えられる。

テトラエトキシシランを利用して薄膜形成可能であるか試みたが、膜をうまく形成することは出来なかった。従って、シリカ系薄膜を液相析出法で形成できるのは  $RSiX_3$  (R:炭化水素基, X:アルコキシ基あるいはハロゲン) を前駆体として利用したものでないと形成出来ないことがわかった。一般的にゾルゲル法では、テトラエトキシシランを用いて加水分解、重縮合させてシリカ薄膜を形成できるが、今回の場合のように低温(40℃)では膜の形成は出来なかった。

#### 4.2 極性基含有シラン系

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシメトキシシランについて、各々表2, 表3, 表4に示す。表2の3-アミノプロピルトリメトキシシラン系は3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び塩酸濃度に膜厚成長速度は特に依存していない。3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン系も同様に濃度依存性はなく、膜厚成長速度も非常に遅かった。

ところが、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン系は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び塩酸の含有量が多いほど、膜厚が大きくなるのがわかる。また、塩酸を添加しないと膜を形成することはなかった。この系の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)/塩酸(HCl)=(0.15mol/l, 1mol/l)の組成の表面SEM写真を図2に示す。一部膜が剥がれている部分はあるが、亀裂の発生もなく、表面状態も平滑であり、膜厚は12μmとなった。



図2 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)/塩酸(0.15mol/l, 1mol/l)の組成から形成された薄膜表面SEM写真(倍率:60倍)

#### 4.3 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン系のさらなる検討

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン系が非常に膜

厚が大きく、亀裂の発生もない膜を形成できることからさらに組成検討を行った。下記の表7に示すように、さらに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)及び塩酸(HCl)の含有量を変えて膜厚、表面観察を行った。温度、浸漬時間、膜厚、透過率も示す。

表7

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)<br>( $(CH_2(O)CHCH_2OC_2H_5Si(OCH_3)_3$ , mol/l) | 塩酸(HCl, mol/l) | 温度(°C) | 浸漬時間(hr) | 膜厚(μm) | 透過率(600nm, %) |
|--|----------------|--------|----------|--------|---------------|
| 0.15   | 1.15           | 40     | 約20      | 20     | 95            |
| 0.18   | 1.25           | 40     | 約20      | 19     | 95            |
| 0.18   | 1.34           | 40     | 約20      | 40     | 94            |
| 0.2  | 1.62           | 40     | 約20      | 50     | 94            |
| 0.24   | 1.92           | 40     | 約20      | 75     | 93            |

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)及び塩酸(HCl)の含有量が高くなるにつれて、膜厚が厚くなるのがわかる。また、透過率から透明性も極めて高い薄膜であることもわかる。

また、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)/HCl(0.24mol/l, 1.92mol/l)の組成の表面SEM写真を示す。極めて平滑で、亀裂の発生のない薄膜を形成することが出来た。

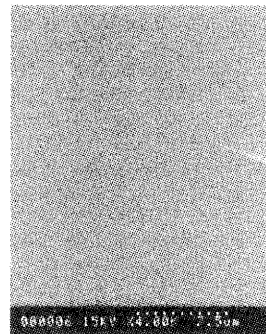


図3 glypSi/HCl(0.24mol/l, 1.92mol/l)の組成から形成された薄膜表面SEM写真(倍率:4000倍)

#### 4.4 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン/添加(各種酸)系について

酢酸、シュウ酸、硝酸、硫酸、リン酸について、酸の種類による相違、pHによる相違が膜厚成長に及ぼす影響について調べた。結果をそれぞれ以下の表8, 9, 10, 11, 12に示す。温度、浸漬時間、膜厚、透過率も示す。

表8. 酢酸添加系

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)<br>( $(CH_2(O)CHCH_2OC_2H_5Si(OCH_3)_3$ , mol/l) | 酢酸( $CH_3COOH$ , mol/l) | 温度(°C) | 浸漬時間(hr) | 膜厚(μm) | 透過率(600nm, %) |
|--|-------------------------|--------|----------|--------|---------------|
| 0.15   | 1.15                    | 40     | 約20      | 16     | 96            |
| 0.18   | 1.25                    | 40     | 約20      | 20     | 96            |
| 0.18   | 1.34                    | 40     | 約20      | 28     | 94            |
| 0.2  | 1.62                    | 40     | 約20      | 30     | 94            |
| 0.24   | 1.92                    | 40     | 約20      | 40     | 94            |

表9. シュウ酸添加系

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)<br>( $(CH_2(O)CHCH_2OC_2H_5Si(OCH_3)_3$ , mol/l) | シュウ酸( $(COOH)_2$ , mol/l) | 温度(°C) | 浸漬時間(hr) | 膜厚(μm) | 透過率(600nm, %) |
|--|---------------------------|--------|----------|--------|---------------|
| 0.15   | 1.15                      | 40     | 約20      | 0.2    | 98            |
| 0.18   | 1.25                      | 40     | 約20      | 0.21   | 98            |
| 0.18   | 1.34                      | 40     | 約20      | 0.3    | 98            |
| 0.2  | 1.62                      | 40     | 約20      | 0.4    | 98            |
| 0.24   | 1.92                      | 40     | 約20      | 0.6    | 98            |

表10. 硝酸添加系

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>(glypSi)<br>(CH <sub>2</sub> (O)CHCH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .mol/l) | 硝酸<br>(HNO <sub>3</sub> .mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) | 透過率<br>(600nm,%) |
|--|---------------------------------|------------|--------------|------------|------------------|
| 0.15   | 1.15                            | 40         | 約20          | 0.14       | 94               |
| 0.18   | 1.25                            | 40         | 約20          | 0.22       | 94               |
| 0.18   | 1.34                            | 40         | 約20          | 0.18       | 93               |
| 0.2  | 1.62                            | 40         | 約20          | 0.16       | 94               |
| 0.24   | 1.92                            | 40         | 約20          | 0.16       | 94               |

表11. 硫酸添加系

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>(glypSi)<br>(CH <sub>2</sub> (O)CHCH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .mol/l) | 硫酸<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) | 透過率<br>(600nm,%) |
|--|---|------------|--------------|------------|------------------|
| 0.15   | 1.15  | 40         | 約20          | 0.32       | 94               |
| 0.18   | 1.25  | 40         | 約20          | 0.18       | 94               |
| 0.18   | 1.34  | 40         | 約20          | 0.54       | 93               |
| 0.2  | 1.62  | 40         | 約20          | 0.2        | 94               |
| 0.24   | 1.92  | 40         | 約20          | 0.34       | 94               |

表12. リン酸添加系

| 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>(glypSi)<br>(CH <sub>2</sub> (O)CHCH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .mol/l) | リン酸<br>(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .mol/l) | 温度<br>(°C) | 浸漬時間<br>(hr) | 膜厚<br>(μm) | 透過率<br>(600nm,%) |
|--|--|------------|--------------|------------|------------------|
| 0.15   | 1.15   | 40         | 約20          | 0.14       | 97               |
| 0.18   | 1.25   | 40         | 約20          | 0.07       | 97               |
| 0.18   | 1.34   | 40         | 約20          | 0.12       | 97               |
| 0.2  | 1.62   | 40         | 約20          | 0.13       | 98               |
| 0.24   | 1.92   | 40         | 約20          | 0.16       | 98               |

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン／各種酸の組成は同じで酸の種類だけを変えた。酢酸添加系以外は、膜厚の成長速度が非常に遅くなるのがわかる。酢酸添加系は膜の透過率も高く極めて優れている。また、硫酸添加系は膜が黄変し、透過率が低下した。液性として pH 試験紙により調べたが、酢酸及びシュウ酸添加系は pH が1~2の範囲で大きな差はなく、硝酸、リン酸及び硫酸添加系は pH は0.5~1の範囲であることから、酸性が強くなると、膜の成長速度が遅くなると考えられる。しかし、酢酸系とシュウ酸系では液性には大きな相違はないにも関わらず、膜の成長速度には大きな違いがあることから、液性だけではなく、他のパラメーターが影響していると考えられる。今後、さらに検討をしていく。

#### 4.5 従来の液相析出法と金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法の融合化

##### 4.5.1 ヘキサフルオロケイ酸／ホウ酸／ビニルトリメトキシシラン系

これまでの検討から金属のフルオロ錯体を使用しなくても、液相から40℃の温度で有機無機複合化膜を成長できることがわかった。ここで、従来の液相析出法と融合化することができると検討した。融合化することにより、膜中の無機成分の比率を少しでも大きくし、機械的強度があり亀裂の発生のない膜を作製するのが目的である。

表5に示されているように、アルキル基含有シランとしてビニルトリメトキシシランを用いた。ビニルトリメトキシシランの含有量が高くなると、溶液が不安定になりゲル化した。この溶液の液性はヘキサフルオロケイ酸が強酸であるため、液のpHが低く、溶液の液性を制御することが困難であると思われる。しかし、ビニルトリメトキシシランの含有量が大きくなると膜厚成長速度は大きくなった。蛍光X線分析結果から、シリコン、フッ素、赤外線吸収からビニル基が検出さ

れたことから膜中にビニルトリメトキシシラン及びヘキサフルオロケイ酸が取り込まれていることがわかる。表面SEM写真を図4に示す。

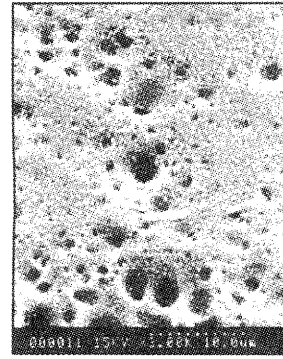


図4. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>=(0.1mol/l,0.2mol/l,0.7mol/l)の組成から形成された薄膜表面SEM写真(倍率:3000倍)

亀裂の発生はないが、凹凸が激しく表面状態を平滑にすることが課題である。

##### 4.5.2 ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム／ホウ酸／3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)/酢酸系

4.5.1の結果から、ヘキサフルオロケイ酸を用いると、液性が強酸になり、溶液中のアルキル基含有シランが不安定になることから、金属フルオロ錯体として中性であるヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを用いた。膜厚と透過率の結果を下記の表13に示す。試料番号は表6の試料番号と対応する。

表13

| 試料 | 膜厚<br>(μm) | 透過率<br>(600nm,%) |
|----|------------|------------------|
| 1  | 0.13       | 48               |
| 2  | 0.5        | 54               |
| 3  | 0.4        | 63               |
| 4  | 0.3        | 67               |
| 5  | 0.6        | 74               |
| 6  | 0.5        | 70               |
| 7  | 0.5        | 74               |
| 8  | 0.5        | 78               |

比較のために、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)を添加しない場合(試料1)も示す。glypSiの含有量が多くなると、膜厚の成長速度が大きくなるのがわかる。蛍光X線分析から、C, O, Tiが、赤外線吸収からglypSi、X線回折から酸化チタンのアナターゼ型の結晶ピークが検出されたことから、酸化チタンとglypSiが膜中で融合化していることがわかる。表面状態の写真を図5(試料1)、図6(試料2)、図7(試料7)、図8(試料8)に示す。

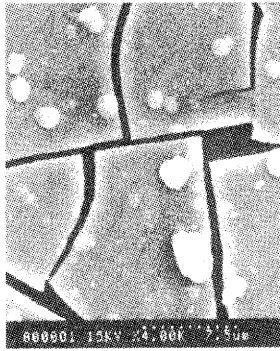


図5 試料1

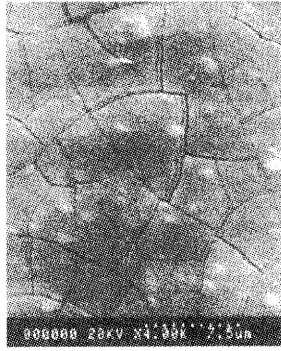


図6 試料2

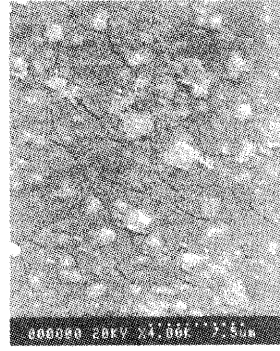


図7 試料7

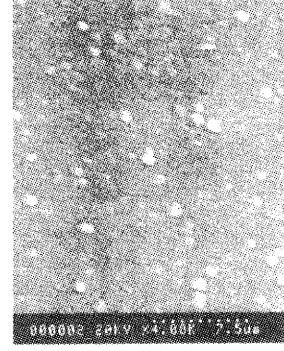


図8 試料8

図5～図8にかけて glypSi の含有量が多くなるにつれて、亀裂が減り、亀裂自身の大きさも小さくなっていることがわかる。表 13 に 600nm の透過率も示すが、亀裂が小さくなるにつれて、亀裂による光の散乱による損失が減り、透過率が高くなっている。今後さらに完全に亀裂が入らない膜を作製することが出来れば、透明性が高い膜を作製できると考えられる。今後、最適組成、条件の検討を進めていく。

## 5. まとめ

1. 金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法として、アルキル基含有シラン、極性基含有シランを用いて低温 (40℃)でも薄膜成長させることが可能であることを見出した。
2. アルキル基含有シランは表面状態が荒れており、平滑化するためにさらなる検討が必要であることがわかった。
3. 極性基含有シランの中で、特に 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)は平滑で透明性が高く亀裂の発生もなく厚膜が形成出来ることがわかった。
4. 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(glypSi)を用いて従来の金属フルオロ錯体を用いる液相析出法と融合化することにより、亀裂の発生が減り、亀裂自身の大きさを小さくすることが出来た。

今後の展開として、透明性が高く、亀裂の発生がない薄膜の機械的特性 (硬度、密着性等) の評価を行っていき、ハードコートとして実用に耐える膜作製の最適条件をさらに検討していく。

また、金属フルオロ錯体を使用しない液相析出法による膜成長メカニズムの解明、検討をしていく。

## 6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言を頂きました龍谷大学理工学部青井芳史助手、また、SEMで表面観察をして頂きました奥村治一郎氏に心から謝意を表します。

## 7. 参考文献

1. Ming-Kwei Lee, Ching-Hsing Lin, Ching-Nan Yang and Chi-Da Yang, Jpn. Appl. Phys. Vol.37(1998), p.L682-p.L683.
2. Seiji Nitta and Yuji Kimura, J.Soc.Mat.Sci., Japan, Vol.43, No.494, p1437-p1443, Nov. 1994.
3. Akihiro Hishinuma, Takuji GOda, Masaki Kitaoka, Shigeo Hayashi and Hideo Kawahara, Applied Surface Science 48/49(1991) p405-p408.
4. C.J. Huang, M.P. Houg, Y.H. Wang and N.F. Wang J. Vac. Sci. Technol. A16(4), Jul/Aug 1998, p2646-p2652.
5. 出来成人、青井芳史、表面技術、第 49 巻 第 1 号(1998), p30-p34.
6. 青井芳史、博士論文 (神戸大学)、1997.

# 非対称ダイマー液晶物質の開発とその応用利用に関する研究 —メソゲン基に求電子基を導入した非対称ダイマー液晶の特性の影響について—

山中 仁敏\*  
Masatoshi Yamanaka

**要 旨** 高性能な液晶開発を目的に、新しい分子形状を有する非対称ダイマー液晶の開発研究を行っている。今年度は使用しているメソゲン基を換え、液晶形成能力の向上と液晶形成温度の低温化をめざし新しい非対称ダイマー液晶を合成した。その結果、新しいメソゲン(4-安息香酸 4-フルオロフェニル)は、1置換液晶において以前使用していたものに比較し、高い液晶形成能力を有していた。このメソゲンを使用した非対称ダイマー液晶はフッ素の導入による液晶粘度の低下により液晶形成温度が低下し、常温(17℃～56℃)で液晶形成することができた。しかし、メソゲン間の液晶形成温度が近づいたことや分子内分極が大きいため液晶を形成できる温度範囲は小さくなった。

## 1 はじめに

液晶物質は温度もしくは濃度のある範囲で固体相と液体相の中間の性質を持つ液晶相を有する物質で、その特性を利用し液晶ディスプレイ等の表示デバイスやセンサー等に利用されている [1]。しかし液晶ディスプレイなど現在使用されている液晶物質は、液晶形成温度の範囲・応答速度などに問題を残している [1]。

液晶の基本構造は図1に示したように剛直なメソゲン基と柔軟なメチレン鎖を結合した1置換構造であり、種々メソゲンとメチレン鎖とを組み合わせ、多種の液晶物質が合成されている [2]。しかし、メチレン鎖の両端に異なるメソゲン基を備えた新しい構造の液晶物質が考えられる [3]。このような非対称に違ったメソゲンを有する液晶物質は、各々のメソゲンの影響により液晶状態にある温度範囲が従来の液晶に比較し大きいと考えられる。そこで新規の構造を有する非対称ダイマー液晶を合成し、より高機能・高性能の液晶開発を行った。

前年度までの研究により、非対称ダイマー液晶は同じメソゲンを含む液晶物質より広い温度範囲で液晶形成能力を有していることが分かった [4]。しかし、使用しているメソゲン基では液晶形成能力が低く、また形成温度も高いため、メソゲン基を変化させればより高機能な液晶の開発につながる考えられる。そこで今年度は、昨

年まで使用したメソゲン基にフッ素を導入し液晶形成温度の低温化および分子の剛直化による液晶形成能力の向上した非対称ダイマー液晶(EBBCh-a-8)を合成し、液晶特性について調べた。

## 2 実験

### 2-1 合成

今回合成した化合物は、図2に示す非対称ダイマー液晶(EBBCh-a-8)と比較対照として1置換液晶(EBB-8)である。使用したメソゲン基は昨使用した4-(4'ベンジルオキシ)ビフェニル基のエーテル結合をエステル結合に換え分子の剛直化とフッ素を導入による液晶形成温度の低温下を目的に4-安息香酸 4-フルオロフェニルを使用した。また、EBBCh-a-8の合成は、図3の手順で行った。

#### 2-1-1 4-安息香酸 4-フルオロフェニルの成

4-フルオロフェニル 1.0g (9mmol) をトルエン 500ml に溶解し、1時間加熱環流する。そこに4-安息香酸フェニル 0.7g (3.2mmol) と濃硫酸 0.1ml を加え60時間環流した。反応物を飽和炭酸水素ナトリウム溶液つづいて水(3回)で洗浄した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で脱水し、溶媒を取り除いた。この粗結晶をジクロロメタン-酢酸エチル(2:1)混合溶液を使用しシリカゲルでカラムクロマトグラフィーで分離し酢酸エチルに溶解後ヘキサンを使用する再沈殿法で精製した。次に減圧下 100℃で残留している4-フルオロフェニルを取り除いた。

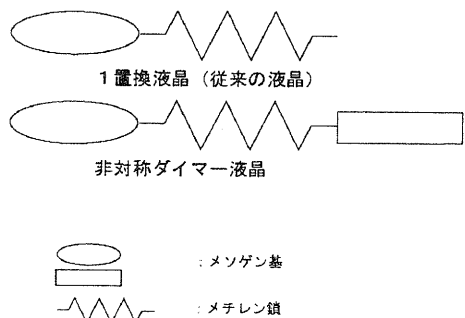


図1 液晶構造の種類

\*機能材料担当

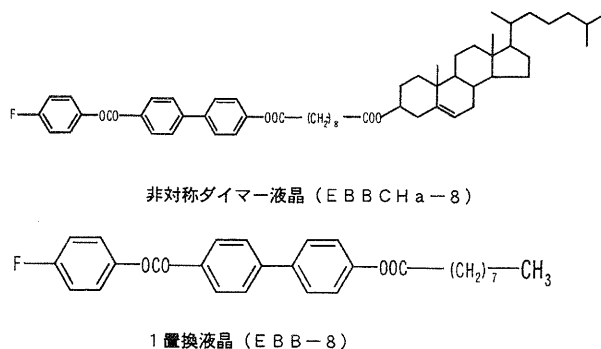


図2 今回合成した液晶

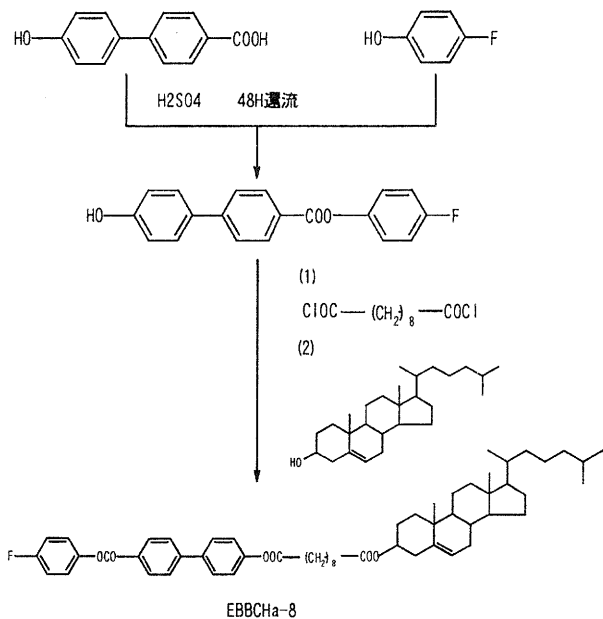


図3 EBBChA-8の合成経路

#### 2-1-2 EBBChA-8の合成

セバシ酸ジクロリド 0.07g (0.3mmol) をジクロロメタン 500ml に溶解し環流する。そこに 4-安息香酸 4'-フルオロフェニル酸フェニル 0.1g (0.32mmol) とピリジン 0.03g (0.32mmol) をジクロロメタン 50ml に溶解しものを滴下し、その後 48 時間環流した。それに引き続きコレステロール 0.12g (3.1mmol) とピリジン 0.03g (3.2mmol) をジクロロメタン 50ml に溶解し滴下した後 24 時間環流した。生成物 4N 塩酸および水で洗浄した後 (3 回)、飽和炭酸水素ナトリウムおよび水で洗浄し (3 回)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で脱水してから溶媒を取り除いて粗結晶を得た。この粗結晶をジクロロメタン-ヘキサン混合溶液を使用しシリカゲルでカラムクロマトグラフィーで分離した。この分離では、副生成物であるジコレステリルが分離しづらいためジクロロメタン-ヘキサンの再沈殿法でジコレステリルを取り除き合成物を得た。

図4 EBBChA-8のNMR分析結果

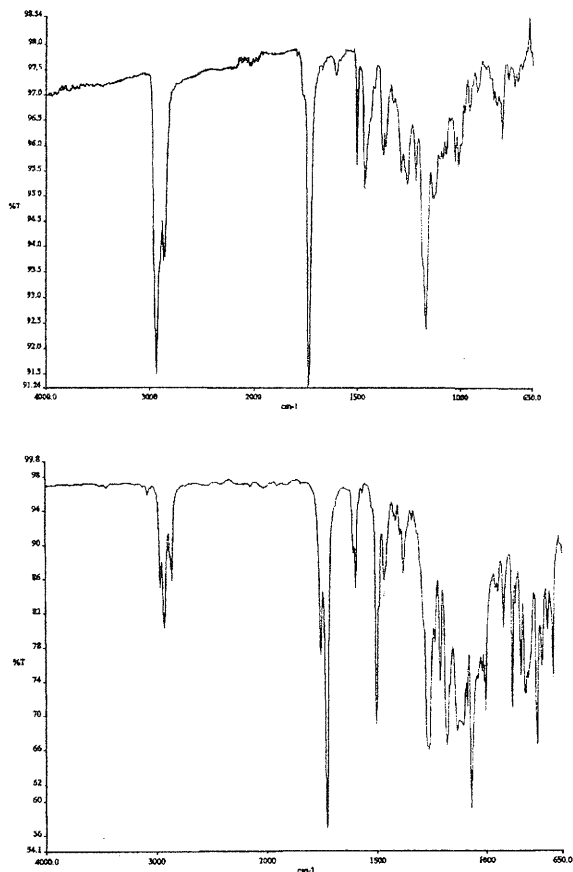
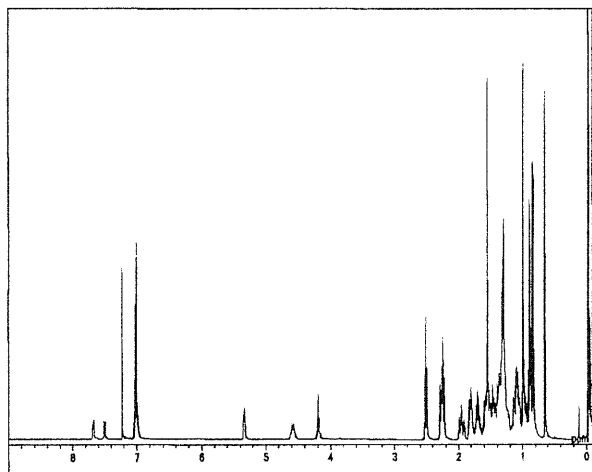


図5 合成した液晶の赤外分光分析結果  
(上: EBBChA-8 下 EBB-8)

#### 2-1-3 EBB-8の合成

ペラルゴン酸クロリド 0.015g (0.09mmol) をジクロロメタン 500ml に溶解し環流する。そこに 4'-フルオロフェニル 4-安息香酸フェニル 0.03g (0.1mmol) とピリジン 0.01g (0.1mmol) をジクロロメタン 50ml に溶解しものを滴下し、その後 48 時間環流した。生成物 4N 塩酸および水で洗浄した後 (3 回)、飽和炭酸水素ナトリウムおよび水で洗浄し (3 回)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で脱水してから溶媒を取り除いて粗結晶を得た。この粗結晶をジクロロメタン-ヘキサン混合溶液を使用しシリカゲルでカラムクロマトグラフィーで分離し合成物を得た。

合成物は NMR および赤外分光光度計で分析を行い合成物を検証した。NMR スペクトルのチャートを図4に赤外吸収スペクトルのチャートを図5に示す。

#### 2-2 相転移挙動の観測

相転移挙動は、DSC 測定と偏光顕微鏡観察により決定した。両測定とも、温度条件は昇温  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で透明点温度より約  $10^\circ\text{C}$  上昇させ、5 分間その温度を維持し、その後  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で降温し、融点より  $10^\circ\text{C}$  以下まで温度を低下させ 5 分間その温度を維持した。この温度サイクルを 2 回半繰り返し、第 1 降温と第 2 降温また第 2 昇温と第 3 昇温が同じであることを確認して相転移挙動を決

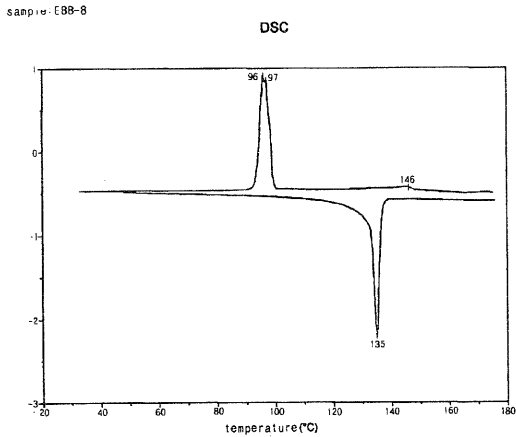


図6 EBB-8のDSC曲線

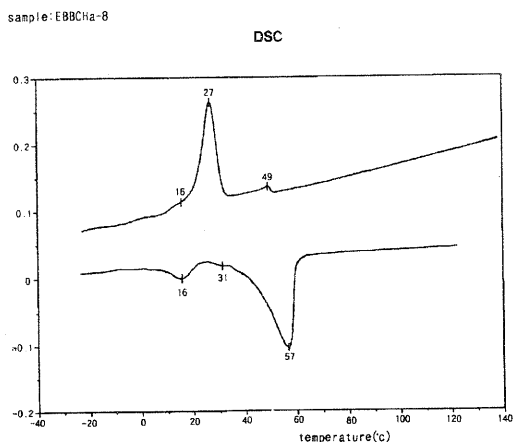


図7 EBBCHa-8のDSC曲線

定した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 EBB-8、EBBCHa-8の相転移挙動

EBB-8のDSC測定の結果を図6、EBBCHa-8の結果を図7に示す。昇温行程でEBB-8は、最初135°Cで融点である吸熱ピークを観測した。降温時では、146°C、97°C、96°Cで発熱ピークが観測され、偏光顕微鏡で観察した結果、最初の146°Cで、メソチック-A相(SA相)が出現し、97°Cで液晶-液晶転移により別のメソチック相(相の出現温度範囲が狭いためメソチック-C相と考えられるが、確認できなかった：SX相)が出現した。その後96°Cで結晶化した。

次にEBBCHa-8は、昇温行程で16°C、31°Cおよび57°Cに吸熱ピークを示した。偏光顕微鏡で観察した結果16°C、31°Cで2回結晶-結晶転移があり、57°Cで等方性液体(透明点)になった。また降温行程で49°C、27°C、および16°Cに発熱ピークを示した。57°Cで等方性液体がSA相に、また26°CでSA相がSX相に液晶-液晶転移し、16°Cで結晶化した。

以上の結果のように、EBB-8は降温時146~76°Cの間

でSA相およびSX相を、またEBBCHa-8も降温時の57~16°Cの間にSA相とSX相の液晶を形成した。

#### 3-2 メソゲンの違いによる液晶形成能力

EBB-8、EBBCHa-8、メソゲンとして4-ベンジル-4'-ヒドロキシビフェニルを使用して昨年合成した1置換液晶BB-8、非対称ダイマー液晶BBCHa-8、およびコレステロールを使用した1置換液晶CHa-8の相転移挙動を表1に示す。

BB-8は液晶を形成しないのに比較し、今回のメソゲン基として4-安息香酸4'-フルオロフェニルフェニルを導入した化合物は、降温時だけでも液晶を形成する能力を有している。これは、メソゲン基分子の剛直性が増加したためと考えられる。

しかし、EBBCHa-8はBBCHa-8に比較して、低温での液晶形成能力はあるが、液晶を形成する温度範囲が狭くなった。液晶形成温度の低下は、フッ素基を導入したことによる融点の低下および液晶自体の粘性の低下により起こったと考えられる。

BBCHa-8の場合、非対称ダイマーの分子構造を有することで、メソゲン基としてコレステロール基(低温部)およびビフェニル基(高温部)がそれぞれ作り出す液晶形成温度とその間の温度領域でも相互作用により液晶を形成し、広い温度範囲で液晶を形成していると考えられるが、EBBCHa-8はメソゲンとして4-安息香酸4'-フルオロフェニル基は単体では4-(4'ベンジルオキシ)ビフェニルより高い液晶形成能力を有しているが液晶形成温度低くコレステロール基の液晶形成温度に近づくために温度範囲を狭くしたと考えられる。また、4-安息香酸4'-フルオロフェニル基はフッ素基を導入することにより粘度の低下により液晶形成温度の低下

表1 液晶の相転移挙動

| 化合物      | 相転移挙動 (数字は温度を示す(°C))   |
|----------|--|
| EBB-8    | 結晶 $\xrightarrow{135}$ 等方性液体<br>結晶 $\xrightarrow{96}$ SX $\xleftarrow{97}$ SA $\xleftarrow{146}$ 等方性液体   |
| EBBCHa-8 | 結晶 $\xrightarrow{57}$ 等方性液体<br>結晶 $\xrightarrow{16}$ SX $\xleftarrow{31}$ SA $\xleftarrow{49}$ 等方性液体   |
| BB-8     | 結晶 $\xrightarrow{125}$ 結晶' $\xrightarrow{139}$ 結晶'' $\xrightarrow{146}$ 等方性液体<br>結晶 $\xrightarrow{84}$ 結晶' $\xrightarrow{139}$ 結晶'' $\xrightarrow{145}$ 等方性液体              |
| CHa-8    | 結晶 $\xrightarrow{78}$ Ch $\xrightarrow{92}$ 等方性液体<br>結晶 $\xrightarrow{38}$ SA $\xleftarrow{74}$ Ch $\xleftarrow{91}$ 等方性液体   |
| BBCHa-8  | 結晶 $\xrightarrow{121}$ SA $\xrightarrow{150}$ Ch $\xrightarrow{177}$ 等方性液体<br>結晶 $\xrightarrow{77}$ SX $\xleftarrow{93}$ SA $\xleftarrow{145}$ Ch $\xleftarrow{177}$ 等方性液体 |



させる効果をもたらしたが、分子内で分極が大きく液晶を形成する際の分子間に電気的相互作用が働き、非対称ダイマー液晶の液晶形成に悪影響を与えたとも考えられる。

#### 4 まとめ

セハ<sup>+</sup>シン酸(4-安息香酸 4'-フルオロフェニルフェニル)コルステリル(EBBCHa-8)である非対称ダイマー液晶およびペラルゴン酸(4-安息香酸 4'-フルオロフェニルフェニル)(EBB-8)である1置換液晶を合成し、相転移挙動をについて検討し下記の結果を得た。

・1置換液晶の場合、メソゲンの違いによる液晶形成能力は今回合成した4-安息香酸 4'-フルオロフェニルフェニルを用いたほうが以前使用していた4-ベンジル-4'-ヒドロキシフェニルを用いたものより高い。

・非対称ダイマー液晶 EBBCHa-8 はフッ素の導入による液晶粘度の低下により BBCHa-8 より低い温度で液晶を形成する。

・EBBCHa-8 の液晶形成温度の範囲は、4-安息香酸 4'-フルオロフェニルフェニル基による液晶形成温度の低温化や分子内分極の影響により BBCHa-8 よりも狭いものになった。

#### 5 謝辞

本研究について、ご指導頂きました立命館大学中村尚武教授および花崎知則助教授に深謝いたします。

#### 6 参考文献

- 1)例えば、松本正一、角田市良共著、「液晶の基礎と応用」、工業調査会、1992
- 2)For example,G.S.Attard,R.W.Date,C.T.Imrie,G.R.Luck-hurst,S.J.Roskilly,and L.Taylor,*Liq. Cryst.*,**16**,529(1994)
- 3)A.T.M.Marcelis,A.Koujdijis,and E.J.R.Sudholter,*J.Mater. Chem.*,**6**,1469(1996)
- 4)山中仁敏：滋賀県工業技術総合センター研究報告（平成13年度）、27(2002)

# 可逆的ゾルーゲル転移のコントロールに関する研究 (第2報)

## (天然高分子の力学物性に関する研究)

中島 啓嗣\*

Keiji Nakajima

### 要 旨

ゼラン水溶液にアルミナ粒子を添加することにより、白色沈殿が生じ、その際の上澄み液について調べた。アルミナ粒子の添加量が増加するに伴い、 $T_G$ は低温側にシフトし、ゲルの  $G'$  と  $G''$  の値はともに低下した。これはゼラン分子の架橋に關するゼラン量が減少しているためであると考えられる。

また、試料の白濁の程度、 $T_G$ 、弾性率のすべての性質においてアルミナ添加濃度が 0.10wt% 以下の試料と 0.50wt% 以上の試料で大きな違いがあった。これらの結果からゼラン水溶液はアルミナ添加量により、2種の異なった分散状態をとっていると考えられる。

### 1. 緒言

合成高分子は今や日常生活に欠かせない存在となっているが、資源の枯渇、環境・人体への影響など多くの問題を抱えている。そのため資源の安定供給が可能で、環境・人体への負荷も少ない天然高分子の利用が見直されている。また、天然高分子は古来、紙をはじめとした広い用途で用いられている。近年、合成高分子にはない興味深い特性を持つため、機能性材料としての注目も集めている。

天然高分子は合成高分子に比べ非常に複雑な構造をとるため、高分子としての挙動も非常に複雑であり、未だ明らかになっていない部分は多く残されている。したがって、天然高分子の物性を詳しく調べることにより、さらなる優れた性質を見いだす可能性は十分にある。

一般に高分子溶液は、溶媒に高分子が均一に存在した粘調な溶液(ゾル)状態をとる。天然高分子溶液の中には温度変化などの諸条件により分子間でネットワークを形成し、溶媒を含んだ柔らかい固体(ゲル)状態をとるものがある<sup>[1]</sup>。本研究はこのような天然高分子溶液のゾル・ゲルの状態変化(ゾルーゲル転移)に注目し、温度可逆的なゾルーゲル転移のコントロールを目的とする。

本研究では天然高分子として微生物(*Pseudomonas elodea*)由来の高分子多糖の一種であるゼランを用いた。ゼランは 1,3- $\beta$ -D-グルコース、1,4- $\beta$ -D-グルクロン酸、1,4- $\beta$ -D-グルコース、1,4- $\alpha$ -L-ラムノースを繰り替えし単位とした構造を持つ(図1)。図1中の  $M^+$  は含有金属イオンを示す。ゼラン分子は水溶液中、高温でランダムコイル構造をとり、低温では2重らせん構造をとる。また、一定濃度以上のゼラン水溶液は高温でゾル状態、低温でゲル状態をとり、このゾルーゲル転移が 40°C 付近で温度可逆的に起こることが知られている

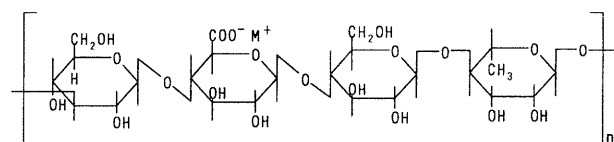


図1. ジェランの構造式  $M^+$ : 含有金属イオン。

[2]。

また、溶液中の金属イオンが、ゼラン分子のカルボキシル基との相互作用により、ゲル化温度 ( $T_G$ ) や弾性率などの水溶液の物性に大きな影響を与えることが知られている<sup>[3, 4]</sup>。

本研究では金属イオンの代わりに金属酸化物粒子をゼラン水溶液に添加した系について調べた。金属酸化物を水に浸した場合、金属酸化物表面には水分子が水和し、同時に水和した水分子が解離するため、酸化物粒子は水中において電荷を帯びた状態で存在する。そのため、ゼラン水溶液に金属酸化物を添加した場合、ゼラン分子と金属酸化物粒子間にも電気的相互作用が存在すると考えられる。この相互作用は酸化物表面における水を介した相互作用であり、金属イオンとの相互作用とは異なると予想されるため、水溶液の物性に及ぼす影響も金属イオンの場合とは異なると考えられる。

昨年度の研究結果より、アルミナを添加することにより主成分がアルミナである白色沈殿が生成することがわかり、沈殿物生成過程の溶液についての報告をした。また、その上澄み液中には少量ではあるが沈殿するまでに至らない大きさのアルミナ粒子がゼラン分子とともに分散していることがわかった<sup>[5]</sup>。

今年度は沈殿物を取り除いた上澄み液、つまりゼランとアルミナ粒子が比較的安定した状態で分散した系

\*機能材料担当

について調べた結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

ジェランは Kelco gel(三栄源 F.F.I.)を精製せずにそのまま使用した。溶液に添加する金属酸化物粒子はアルミナ粒子(日本アエロジル)を用いた。粒子の粒径は約 13nm である。

蒸留水にアルミナ粒子を添加した後、約 30 分間超音波処理を行い、粒子を分散させた。この分散液を 90°C の水浴中で加熱した後、ジェランを添加し約 30 分間加熱、攪拌してジェランを溶解させた。ジェラン濃度は 1.0wt%とした。アルミナ粒子濃度は 0.05、0.10、0.50、1.00wt%およびアルミナ粒子を添加しない系の計 5 点とした。

これらの溶液を、何も添加しないジェラン濃度 1.0wt% 試料のゲル化温度以上の温度である 45°Cで一昼夜保持し、沈殿を生成させた。その後、上澄み液を取り出し、これを測定試料として用いた。

### 2.2 測定方法

#### 2.2.1 示差走査熱量(DSC)測定

測定装置には T.A.Instrument 社の DSC2920 を使用した。試料パンはアルミ製の密閉式容器を用いた。試料作製後の熱履歴を消すために、試料を 90°Cまで加熱し約 10分保持した後、10°Cまで冷却した。冷却速度は 5 °C/minとした。測定は窒素雰囲気下で行った。

#### 2.2.3 粘弾性測定

測定装置には Rheometric Scientific 社製の ARES を用いた。治具には 50mmφの平行プレートを用い、ギャップは約 1mmとした。試料は作製後 90°Cに再加熱し、それまでの熱履歴を消去した後、室温まで徐冷し一昼夜保持したものをを用いた。

粘弾性測定は室温(約 18°C)で行った。動的粘弾性測定に関しては、角周波数、ひずみはそれぞれ 10 rad/s、0.01とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 作製試料の状態

作製した試料を 45°Cで約一日保持した状態の写真を図 2 に示す。添加アルミナ濃度が 0.01~0.10wt%の系の上澄み液は、添加量の増加に伴い白濁が強くなった。それに対し、添加アルミナ濃度が 0.50、1.00wt%の系の上澄み液はほぼ透明となった。また、生成した沈殿物量は添加アルミナ量の増加に伴い、増加しているように観察された。アルミナを添加しない系の試料はほぼ透明であった。

昨年度の研究報告ではジェラン濃度が希薄な領域(0.0~0.7wt%)で溶液中のジェラン及びアルミナ粒子の

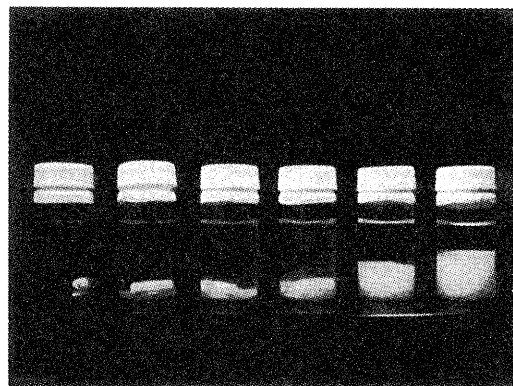


図 2 1.0wt%ジェラン水溶液写真。左から添加アルミナ濃度 0.00wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.10wt%、0.50wt%、1.00wt%。

分散量を評価した。その結果、添加アルミナ量(0.10wt%)が一定の場合、試料作製時のジェランの濃度が高くなるに伴い、沈殿生成後の上澄み液中のアルミナ量は増加することがわかり、さらに高濃度側ではアルミナ分散量は一定値に漸近すると予想された。

一方、今回の系については、結果は示していないが、試料を窒素雰囲気下でジェランが分解する約 600°Cまで加熱した際の残渣量から試料中のアルミナ分散量を概算したところ、アルミナの添加量による違いはほとんど見られなかった。このことから、添加アルミナ濃度 0.01~0.10wt%試料で見られる白濁はジェラン分子およびアルミナ粒子からなる凝集体によるものであり、沈降しないサイズを形づくっていると考えられる。添加量 0.50、1.00wt%水溶液においても上澄み液中のアルミナ分散量は変わらず、同様の凝集は起こっているかもしれないが、その大きさが非常に小さいため、透明に見えているのではないかと考えられる。また、沈殿成分の多くはアルミナであることがわかった。

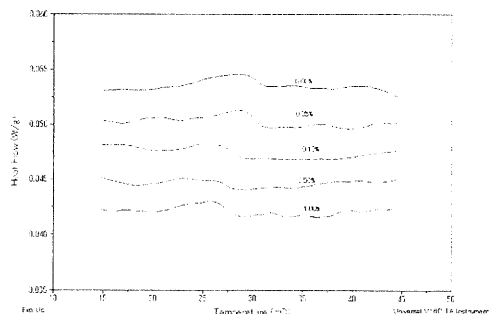


図 3 DSC 測定結果。曲線上から添加アルミナ濃度 0.00wt%、0.05wt%、0.10wt%、0.50wt%、1.00wt%。

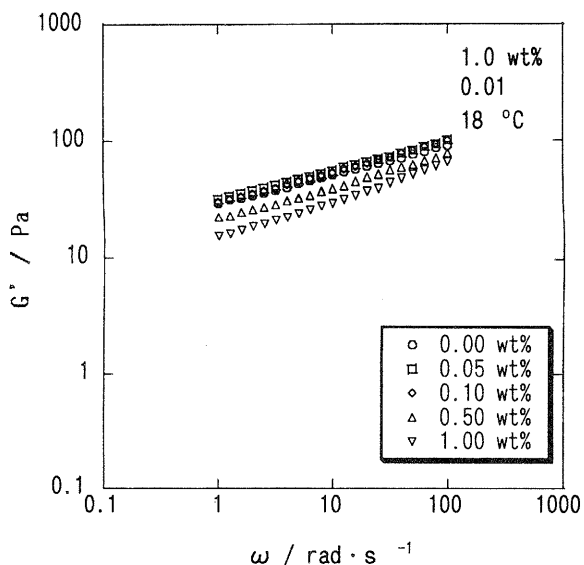


図4 貯蔵弾性率  $G'$  の周波数依存性曲線

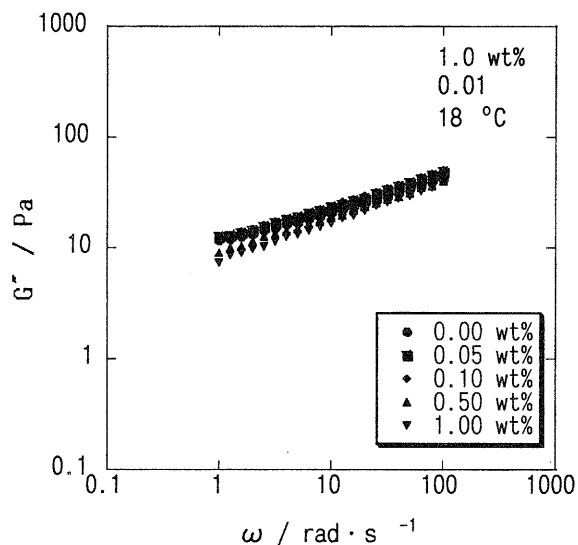


図5 損失弾性率  $G''$  の周波数依存性曲線

### 3.2 ゲル化温度 ( $T_g$ ) および弾性率に及ぼす添加アルミナ量の影響

DSC 測定結果を図3に示す。すべての試料において、温度の低下に伴い約  $30^{\circ}\text{C}$  付近に発熱ピークがみられた。これは試料のゲル化に伴う発熱反応によるピークと考えられる。また、アルミナの添加量が増加するにつれて、 $T_g$  は低温側にシフトした。昨年度の研究報告で示した動的粘弾性測定による温度依存性測定から得られた  $T_g$  より今回の DSC 測定による  $T_g$  のほうが低温となった。しかし、どちらの測定の場合もアルミナを添加することによりゲル化温度が低下する結果が得られた。

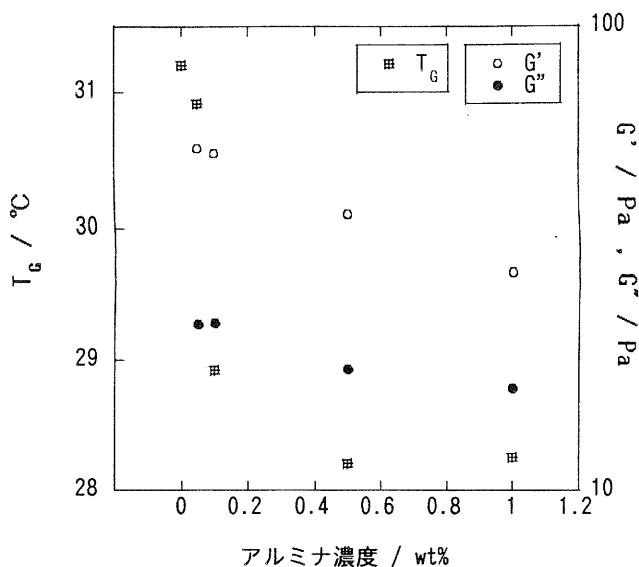


図6 ゲル化温度 ( $T_g$ ) および弾性率にアルミナの添加が及ぼす影響

次に、動的粘弾性測定による貯蔵弾性率  $G'$  の周波数依存性曲線を図4に、損失弾性率  $G''$  の周波数依存性曲線を図5に示す。すべての試料において系全体にネットワークが形成しゲル化しているため、 $G'$  は  $G''$  よりも大きい値をとり、また  $G'$  と  $G''$  は周波数にほぼ依存しない結果が得られた。また、添加アルミナ濃度が  $1.0\text{wt}\%$  以下の系については、すべての周波数範囲において  $G'$  と  $G''$  はアルミナ添加量の増加に伴い、若干低下しているものの、ほぼ近い値を示した。それに対し、それ以上の濃度の系についてはアルミナ粒子添加量の増加に伴い  $G'$  と  $G''$  はともに明らかに低下していることがわかる。添加量の増加に伴う弾性率の低下は  $G'$  のほうが顕著にみられた。

一般的にある材料にそれよりも弾性率の高い材料を加えると、その複合材料の弾性率は増加する。今回の系についても、アルミナ添加によりジェラン水溶液の弾性率は増加すると予想した。しかし、実験結果からは、弾性率は増加せず、逆に若干ではあるが減少した結果が得られた。アルミナ無添加系に比べ、アルミナ添加系の弾性率が低下したのは、沈殿生成の際、微量のジェラン分子がアルミナ粒子と共沈し、上澄み液中のジェラン濃度の低下が影響しているかもしれない。また、溶液中のアルミナ粒子の有無の影響も加わり、結果、アルミナ添加系の弾性率はアルミナ無添加系に比べ若干低下した結果となったと考えられる。しかし、アルミナ添加系について比較すると、上澄み液中のジェラン量及びアルミナ量は、3.1にも述べたが、大差がなかった。したがってアルミナ添加系における弾性率の違いは、前述したアルミナ添加・無添加系の場合と同じ要因ではなく、分散・

凝集状態の影響ではないかと考えられる。

DSC測定より得られた $T_G$ 、および粘弾性測定から得られた $G'$ と $G''$ ( $\omega=10s^{-1}$ )を添加アルミナ濃度に対してプロットしたものを図6に示す。添加アルミナ量の増加に伴い $T_G$ 、 $G'$ および $G''$ はともに減少した。 $T_G$ については、添加アルミナ量の増加に伴い、緩やかに減少し、0.10wt%付近で急激に減少した後、再び緩やかに減少した。 $G'$ と $G''$ については添加アルミナ量が少ない系(<0.1wt%)はほぼ同じ値を示した。また、先にも述べたが $G'$ と $G''$ はアルミナ添加量が増えるに伴い低い値を示したが、添加濃度が0.1wt%以下の系についてはかなり近い値を示した。

図2に示した写真においても、添加アルミナ量によって上澄み液の白濁の程度が異なり、その違いは0.10wt%と0.50wt%との間で明確である。

以上のことから0.10wt%以下の試料と0.50wt%以上の試料とではジェラン分子及びアルミナ粒子が異なった分散状態をとっていると予想される。また、沈殿成分の多くがアルミナであったことから、上澄み液中に分散している凝集体もアルミナ粒子が凝集し、その周りをジェラン分子が覆い安定化していると考えられる。アルミナ添加量が多い系(>0.1wt%)では、アルミナ粒子の凝集体が小さいため、凝集体が大きい場合に比べ単位体積あたりの表面積が広く、周りを覆うジェラン量が多くなり、その結果架橋に関与するジェラン量が減少したため $T_G$ が低下したと考えられる。

#### 4. 結論

ジェラン水溶液にアルミナ粒子を添加することにより、白色沈殿が生じ、その際の上澄み液について調べた。

アルミナ粒子の添加量が増加するに伴い、 $T_G$ は低温側にシフトし、ゲルの $G'$ と $G''$ の値はともに低下した。これはジェラン分子の架橋に関与するジェラン量が減少しているためであると考えられる。

また、試料の白濁の程度、 $T_G$ 、弾性率のすべての性質においてアルミナ添加濃度が0.10wt%以下の試料と0.50wt%以上の試料で大きな違いがあった。これらの結果からジェラン水溶液はアルミナ添加量により、2種の異なった分散状態をとっていると考えられる。

今後、多くの検討の余地はあるが、天然高分子を用いた分散質の凝集剤、あるいは条件を変えることにより安定剤として応用できると考えられる。

#### 5. 参考文献

1. 萩野一善ら, ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用—, 産業図書(1991)
2. Gunning AP, Morris VJ (1990) Int J Biol Macromol 12: 338
3. Miyoshi E, Takaya T, Nishinari K (1994) Food Hydrocolloids 8: 505
4. Miyoshi E, Nishinari K (1999) Progr Colloid Polym Sci 114: 68
5. 中島啓嗣, 滋賀県工業技術総合センター2001年度研究報告(2002)

# 地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギー および工業原材料の開発に関する研究(2) —超臨界流体を応用したセルロース系バイオマスの分解技術 および植物有用成分の分離技術の開発—

松 本 正\*      白 井 伸 明\*      岡 田 俊 樹\*  
Tadashi Matsumoto,      Nobuaki Shirai,      Toshiki Okada

要旨：地球レベルの環境問題や石油資源の枯渇問題に対応するため、地域に存在するバイオマスを有効に利用し、セルロース系バイオマスより発酵性の糖類を得ることと、植物より機能性成分を抽出することを目的に超臨界流体の応用を検討することとした。本年度はそのために必要な超臨界反応システムの設計と予備的試験を実施した。その結果、超臨界反応システムについては、今後の研究に必要な条件を仕様に取り込むことができた。予備試験においては、可溶性デンプンの分解試験および茶葉からの有用成分の抽出試験において、分解条件、抽出条件等に関し2, 3の知見を得た。本研究が成功すれば、地域に大量に存在する廃木材や間伐材、稲ワラ等を発酵が可能な糖類に変換することができ、これら発酵性の糖類は、酵母や細菌によりエタノールや乳酸など燃料や生分解性プラスチック原料に変換することが可能である。

## 1. 緒 言

近年、石油資源の枯渇が問題になるとともに、石油資源の大量消費に起因する地球温暖化現象や酸性雨など地球レベルの環境問題がクローズアップされている。石油資源はエネルギー源とともにプラスチックや合成繊維、塗料、電子部品等各種工業製品の原料であり、人類が豊かな生活を続けるためには、石油のような良質の資源は工業原料として次世代に残すよう、出きる限りセーブする必要がある。また、燃料として使用すると大気中の二酸化炭素を増加させるため、環境保護の立場からも使用を控えることが重要である。このため、自動車やボイラーの燃料等のエネルギー源としては、地域に存在するバイオマス等を利用した環境に優しいリサイクル可能な代替エネルギーを使用することが望ましく、これの開発が緊急の課題となっている。一方、地域に廃棄物として存在する廃食油、廃木材、水草等のバイオマスの有効利用法の開発は環境保全の立場からも必要不可欠であり、本研究は環境保全、資源開発の両面から必要性が高い。

そこで、本研究においては、廃食油、ナタネ、ひまわり、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草（ココナダモ等）、ビール粕、キノコ培養粕等滋賀県に大量に存在するバイオマス資源を有効に利用し、これを環境に優しい生化学的手法や物理化学的手法により、地域エネルギーや工業原材料、食品素材、医薬品原料等に変換する技術を開発するための基礎として、バイオマスの変換や

分解処理について検討を実施している<sup>1)~2)</sup>。

昨年度までは、主として酵素法により植物油をバイオディーゼル燃料に変換する技術の開発を実施してきたが、実用化についての一定の目処がついたので、本年度は超臨界流体を利用したバイオマスの分解およびバイオマスからの有用成分の抽出技術の開発について、検討を実施することとした。

超臨界状態とは、気体と液体が共存できる限界の温度と圧力（臨界点）を超え、気体と液体の密度が同じになり2相が区別できなくなった状態のことで、超臨界状態で生じる特殊な流体を超臨界流体と言う。この時の温度と圧力をそれぞれ臨界温度、臨界圧力と呼び、水の場合は温度が374℃で、圧力が22.1メガパスカル（約220気圧）、炭酸ガスの場合は温度が約31℃、圧力が約7.4メガパスカル（約74気圧）である。

超臨界流体は、気体の拡散性と液体の物質溶解性を合わせ持っているため、ターゲットとなる物質の内部まで浸透しやすく、何でも良く溶かす性質を持っている。流体が水の場合は、これに加え高温・高圧になるため、流体分子の持つ運動エネルギーが大きく、分解しにくい物質も良く分解する性質が備わる。すなわち、超臨界水は小さな細孔にも容易に浸透しやすく、大きな運動エネルギーを有しているために、バイオマスやプラスチックの中に侵入してその化学結合を切断し、小さな分子へと分解する作用があり、バイオマスやプラスチックを超臨界水で処理すれば、水以外の触媒や試薬を一切使用せずに分解することができる。

\*機能材料担当

流体が炭酸ガスの場合は、物質の溶解力が非常に大きくなるため、未利用バイオマスからビタミン類やポリフェノール類等の有用な成分を抽出することができる。逆に、原料中に含まれる有害な成分の抽出除去も可能であり、コーヒー豆からカフェインを除去するという実用化の事例がある。

本研究においては、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草等のセルロース系バイオマスを超臨界水により分解する技術およびお茶や植物類等からビタミン類やカテキン類等有用物質を抽出する技術の開発に必要な超臨界反応システムの設計を実施するとともに、これらに関連する研究事例調査およびシステムの試運転および予備試験とするため、バイオマスの分解や抽出について2、3の検討を実施したので報告する。

## 2. 超臨界反応システムの設計・製作

超臨界流体によるバイオマスの分解およびバイオマスからの有用成分の抽出技術の開発を有効に実施するため、次の条件によりシステムの構成や仕様を考案し、図1のとおり設計した。実際に導入されたシステムの外観を図2に示す。

- ① 出来る限り構成部品の点数を少なくすることにより、シンプル化とコストの低減を図ることとした。しかし、併せて、必要な性能を保持していくための条件や設備開放の際の利便性を考慮した。
- ② 本装置は、水および炭酸ガスの超臨界状態を配管内や分解容器内、抽出容器内に形成するための装置であるが、水と炭酸ガスでは流体としての性質や臨界点が著しく異なるため、超臨界水反応部と超臨界炭酸ガス反応部の2つの部分に分けて装置を構成した。
- ④ 装置の基本的構成は、超臨界状態の形成に必要な圧力を付与するポンプ、圧力を制御する自動圧力制御装置、温度を付与する加熱槽、反応容器（抽出容器）、バルブ類、配管類から構成した。それぞれの装置・部品は、

高温・高圧の超臨界流体を維持でき、システムとして十分な性能を得られる仕様とした。

- ⑤ 研究開発や設備使用における安全性の確保の観点から、安全弁等のバルブ類を必要箇所に設置した。
- ⑥ 超臨界水反応部においては、秒単位で分解が進行するため、極短時間の分解時間が制御できるよう、スラリー送液ポンプによりスラリー状の試料を配管内で分解できる機構にした。  
(流速および配管長さの調整により分解時間を制御することができるようにする。)
- ⑦ 分解産物により配管が目詰まりを起こさないよう固液分離槽を設けた。
- ⑧ 反応後は速やかに温度が低下できるよう冷却槽を設けた。
- ⑨ 固体試料に対しても分解試験ができるよう耐圧容器を設けた。
- ⑩ 装置内の状態がモニタリングできるよう、熱電対温度計と圧力計を設けた。
- ⑪ 超臨界炭酸ガス反応部においては、モディファイア(メタノール、エタノール等)を少量添加することにより、抽出特性が大きく変化することからモディファイが送液できるよう専用のポンプを設置した。
- ⑫ 抽出成分の定量や同定をリアルタイムで行う必要があることから、フォトダイオードアレイ方式のマルチチャンネル検出器およびデータ処理装置を設置した。

## 3. 超臨界流体の応用事例

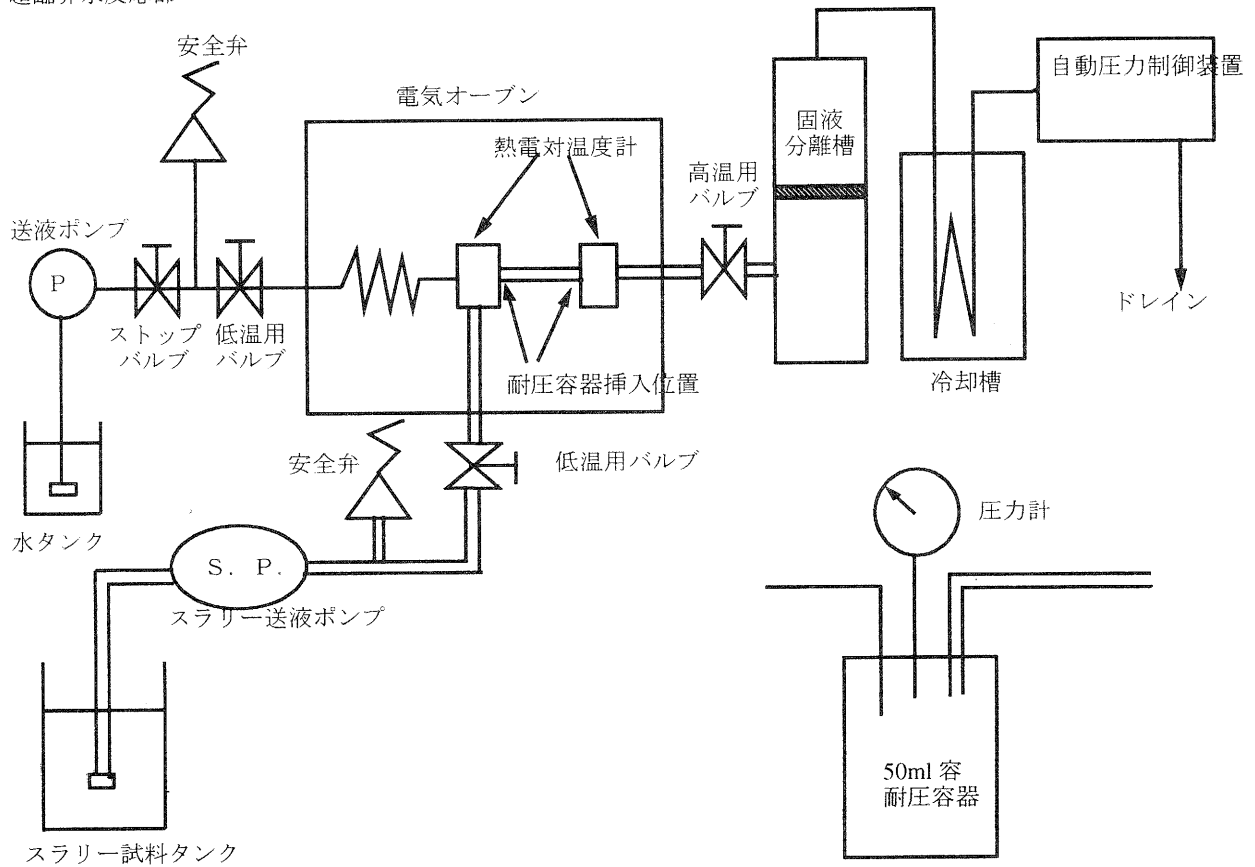
近年、超臨界流体の応用は種々の技術分野において活発に検討がなされている。

その応用事例を、超臨界水と超臨界炭酸ガスに区分して記載すると表1のとおりとなる。

表1 超臨界流体の応用途

| 超臨界水   | 超臨界炭酸ガス   |
|--|---|
| 分解 : バイオマス、下水汚泥、ダイオキシン、PCB等の分解<br>抽出 : アミノ酸、リン酸、タンパク質等<br>合成 : ポリマー、金属酸化物微粒子等の合成<br>反応 : カルボニル反応、無触媒反応等<br>リサイクル : PET、ウレタン樹脂の分解、原料化 | 分離・抽出・濃縮 : ビタミン類、色素類等植物機能性成分の分離、抽出、濃縮<br>反応、合成、分解 : 触媒反応、酵素反応の場合<br>染色 : ポリマー繊維の染色<br>殺菌 : 食品、飲料の殺菌<br>微粒子製造 : ミクロン、サブミクロンの微粒子の製造、医薬品、化粧品等の製造<br>材料加工、改質 : 高分子材料の発泡、軽量化 |

超臨界水反応部



超臨界炭酸ガス反応部

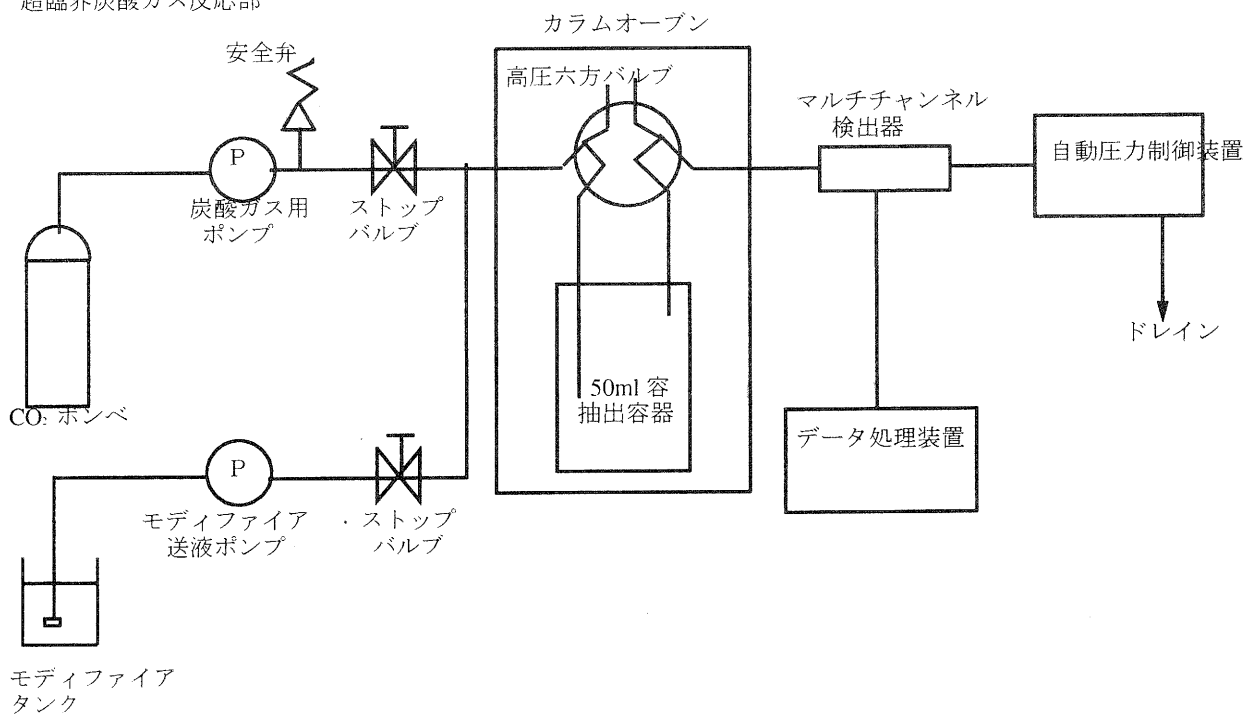
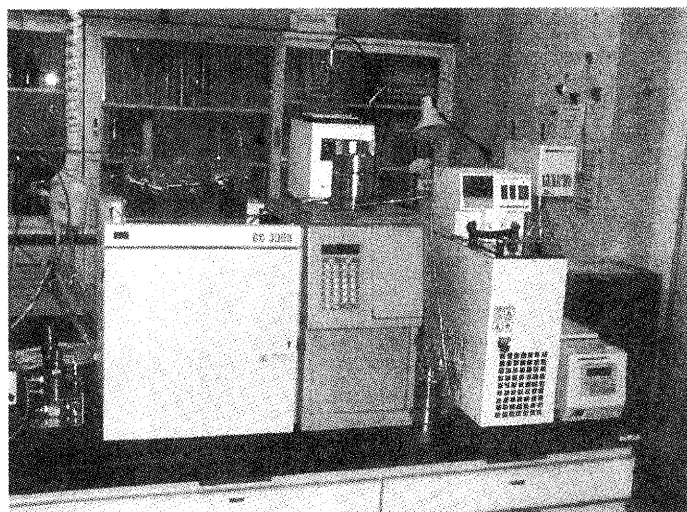
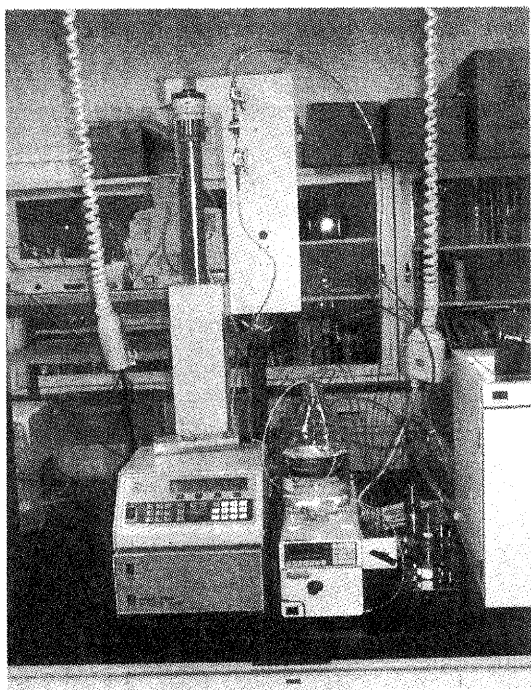


図1 超臨界反応システムの構成図



## 超臨界水反応部



## 超臨界炭酸ガス反応部

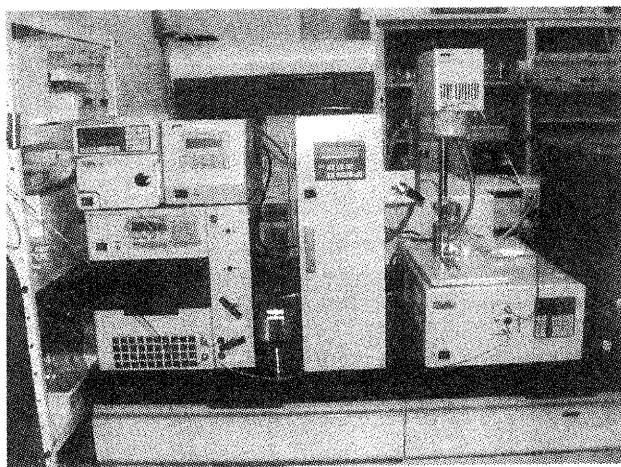


図2 超臨界反応システムの外観

## 4. 実験材料および実験方法

### 4.1 実験材料

#### ①超臨界水によるデンプンの分解試験

ナカライテスク（株）製の可溶性デンプンを用いた。可溶性デンプンは蒸留水に対し10%の濃度になるよう加熱溶解（一部スラリー状）して用いた。

#### ②超臨界炭酸ガスによる抽出試験

成分抽出試料として、市販のコーヒー、紅茶、緑茶を

そのまま用いた。

### 4.2 実験方法

#### ①超臨界水によるデンプンの分解試験

温度はオープン（日本分光（株）GC390B OVEN）により240～400℃まで数段階に分けて変化させた。超臨界状態を形成するための水は、液体クロマトグラフ用ポンプ（日本分光（株）PU-2086）により、流速 1ml/min

で送液し、オープン内でシリンジポンプ（日科機バイオス（株）260D）により送液した可溶性デンプンスラリーと混合した。可溶性デンプンスラリーの流速は、1ml/minに設定した。圧力は、背圧調整弁（日本分光（株）SCF-Bpg）により25MPaに設定した。

#### ②超臨界炭酸ガスによる抽出試験

温度はカラムオープン（日本分光（株）Co-2060）により精密に制御した。超臨界状態を形成するための炭酸ガスは、液化炭酸送液ポンプ（日本分光（株）SCF-Get）によりサイホン式炭酸ガスポンベから汲み上げ送液した。有用成分の抽出を行うバイオマス試料は50ml容の抽出容器（日本分光（株）EV-3）に入れて、超臨界状態の炭酸ガスを通わせることにより行った。この際、抽出容器の入り口側ノズルに、テフロンチューブを取り付けることによる効果を調べた。炭酸ガスの流速は、2～5ml/minの範囲で変化させた。圧力は、背圧調整弁（日本分光（株）SCF-Bpg）により20MPaに設定した。抽出された有効成分は、フォトダイオードアレイ方式のマルチチャンネル検出器（日本分光（株）MD-2015）により、モニターを実施した。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 超臨界水によるデンプンの分解

廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草等セルロース系バイオマスを超臨界水を利用して分解するための手法を検討するため、可溶性デンプンスラリーを試料として実験を実施した。

バイオマスを超臨界水で分解する場合、分解試料をあらかじめ反応容器に封入しておき分解容器の中に超臨界水を通す方法と、配管のなかで液体あるいはスラリー状の試料を混合して連続して分解する手法の2つが考えられる。分解容器を用いる手法は、バイオマスの断片など主に固体の分解に適しており、スラリー状試料を用いた場合、どの段階で分解反応が起こるか等の判断が困難であった。また、試料が長時間超臨界水にさらされるため分解しすぎる傾向があることがわかった。

そこで、配管のなかで混合を行い分解する手法を主に検討した。水に10%可溶性デンプンのスラリー試料を1:1の流速で混合し圧力を25MPaに保ちながら温度200℃から徐々に上昇させていった。その結果、アッペ屈折計を用いた屈折率の測定により280℃付近で分解生成物の流出が確認され、温度の上昇とともに分解が進行する様子が確認されたが、350℃を超えるあたりから流出液の褐変現象が確認された。すなわち、デンプンの場合には、超臨界状態よりも温度の低い亜臨界状態で反応を行った方が、きれいな分解産物が得られることが判明した。

今回、検討する時間がとれなかったが、平成15年度においてはセルロースおよびセルロース系バイオマスから発酵性糖類を得るための最適条件の検討を実施してい

きたい。

#### 4.2 超臨界炭酸ガスによる茶成分の抽出

超臨界炭酸ガスによる植物成分の抽出を実施するための予備試験として、温度・圧力条件が茶成分の抽出に及ぼす影響について検討を実施した。5gの茶葉を試料として、温度圧力条件を変化させ抽出される成分の量を調べた。抽出物は、5mlのエタノールに溶解し10倍希釈後、吸収スペクトルのピークとなる415nmおよび272nmの吸光度を測定し抽出量を比較した。

その結果、図3に示すように40℃までは温度の上昇とともに、吸光度が著しく増加したが50℃では逆に30℃と同レベルまで低下した。また、40℃では272nmにピークを持つ成分の抽出量が著しく増加した。

次に、圧力の影響を検討した結果、図4に示すとおり圧力の増加に伴い抽出量が増加した。10MPaでは、272nmにピークを持つ成分の抽出量は、さほど低下しなかったが、415nmにピークを持つ成分はほとんど抽出されなかった。

これらの実験結果から、茶葉の成分抽出を実施する場合、温度40℃、圧力20MPaで実施するのが効率的であることが判明した。

### 5. 結 言

酸性雨や地球温暖化現象など地球レベルでの環境問題や化石燃料の枯渇に対応するため、県内に大量に存在する廃食油、なたね、ひまわり、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草（コカナダモ等）、ビール粕、キノコ培養粕等のバイオマス資源を有効に利用する技術について検討を実施している。昨年度までは、主に酵素法による植物油のバイオディーゼル燃料への変換についてミニプラントを構築して検討した結果、実用化の可能性のあることを見出した。

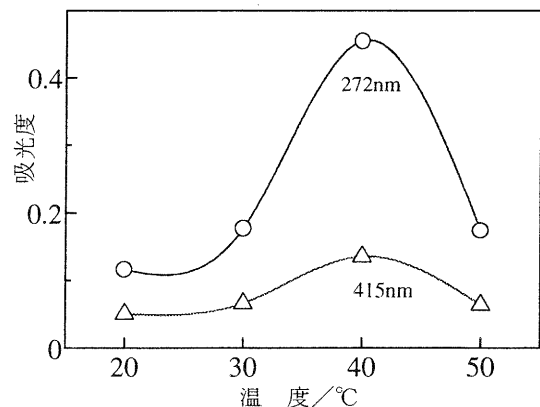


図3 超臨界炭酸ガスによる茶葉成分の抽出における温度の影響

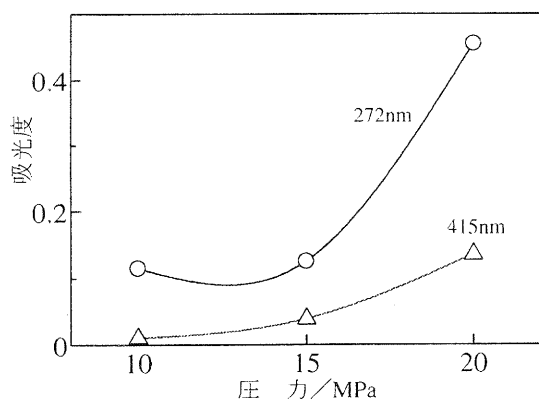


図4 超臨界炭酸ガスによる茶葉成分の抽出における圧力の影響

そこで、平成14年度から15年度にかけて、セルロース系バイオマスより発酵性の糖類を得ることと、植物より機能性成分を抽出することを目的に超臨界流体の応用を検討することとした。そして、本年度はそのために必要な超臨界反応システムの設計と予備的試験を実施した。その結果、超臨界反応システムについては、今後の研究に必要な条件を仕様盛り込むことができた。予備試験においては、可溶性デンプンの分解試験および茶葉からの有用成分の抽出試験において、分解条件、抽出条件等に関し2, 3の知見を得た。本年度については、大半がシステムの導入のみで終了したが、今後、平成15年度においては、本年度設計・導入した装置を駆使し、当初の目的の研究を遂行していく予定である。

本研究が成功すれば、地域に大量に存在する廃木材や

間伐材、稲ワラ等を発酵が可能な糖類に変換することができる。発酵性の糖類は、酵母や細菌によりエタノールに変換することが可能である。すなわち、地域に存在するバイオマスを自動車の燃料等に変換することが可能である。アメリカでは、既に年間450万キロリットルのエタノールがガソリンに混合（混合物：ガソール）され、自動車の燃料として用いられている。また、ブラジルでは同様に1200万キロリットルのエタノールが使用されている。現在、日本では燃料としてのエタノールはほとんど利用されていないが、中東情勢など産油地域の不安定要因などもあり、今後ガソリン等燃料の供給不足と価格高騰が懸念されることから、需要は急速に進展するものと考えられる。必要になったときにはすぐにも供給ができるよう、地域としてのエネルギー開発に貢献していきたい。

#### 参考文献

- 1) 松本 正, 白井伸明, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **14**, 116 (2000).
- 2) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **15**, 24 (2001).
- 3) 松本 正, 白井伸明, 岡田俊樹, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, **15**, 24 (2001).

# 白色腐朽菌によるラジカル反応機構の解明とその応用（第1報）

## 腐朽菌種によるリグニン分解能力の測定と関連酵素の調製

白井伸明\*、岡田俊樹\*、松本 正\*

Nobuaki Shirai、Toshiki Okada、Tadashi Matsumoto

要 旨 近年、環境意識の高まりにより再生産可能な資源が求められ、古来より人類が利用してきた木材に再注目がなされている。しかし、木材重量の 20-30%をしめるリグニンは比較的使用が進んでおらず、化学的に取り出すには大量の薬剤とエネルギーを投入する必要がある。

我々はキノコの仲間である白色腐朽菌がリグニンを効果的に分解・利用することに着目し、これが環境調和型産業に必要なグリーンケミストリー技術に活用されると期待されるため、酵素反応などその巧妙な機構を研究することとした。本年は、木材に微生物を育成させる条件ごとに、どの程度リグニンが分解されたかを硫酸処理法により判定し、リグニン分解に関連する酵素活性の比較も行った。一方、菌体が育成中のサンプルには、あまりにも多くの反応系が混在しているために実験条件の設定や機構解明に困難である。そこで、試験管内で条件を一定にし分子レベルからの検討を行うために必要な酵素の精製もおこなったので、これらの結果を報告する。

### 1 まえがき

#### 1.1 再生産可能資源としての木質（木材）

産業革命以来、人類が消費する資源・エネルギーは爆発的に増加し、その多くを石油などの再生できない資源に頼っている。今後も継続可能な産業構造を求めらば、再生産可能資源を有効に利用することが必要となる。再生産可能資源としては、いくつもの候補があげられている。例えば、植物や食品廃棄物から微生物を使ってプラスチックなどを生産する方法や、地球内部の温度と化学エネルギーの高い環境に生息する超好熱菌によりメタンや石油その他の有機物質を生産する方法も考えられる。あるいは、人工的な光合成システムの開発がクリーンな資源・エネルギーの生産法となるかもしれない。将来は、複数の方法を組み合わせる無理のない供給と需用が成り立つ社会を構築せねばならないが、現在は数多くの技術について精力的な研究が進められている段階である。

#### 1.2 木材を資源として生産する利点

木材は、計画的植林により再生産が可能となるばかりでなく、植物が太陽からの光エネルギーを利用してCO<sub>2</sub>を固定して有機物を合成するため、これまでに石油など化石燃料のように一方的にCO<sub>2</sub>を排出して温暖化を招くようなことがなく、物質の循環が完成する。木材の構造を拡大して見てみると、植物の細胞内部が乾燥したものであり、主に細胞壁で囲まれた空間が残が中空構造である（Fig.1）。

その主要な構成成分は細胞壁を作る構造材料としてのセルロースなどの多糖と接着剤としてのリグニンである<sup>(1)</sup>（Fig. 1）。

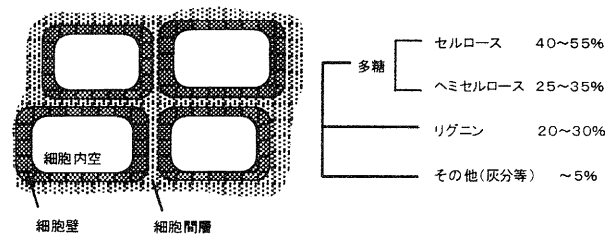


Fig.1 木材の細胞構造と主要な組成

木材は細胞内部が乾燥して内空をもつ構造である。その組成は、繊維質を作る多糖であるセルロースとヘミセルロースと細胞壁や細胞間層で接着剤の役割を果たすリグニンが主成分である。

#### 1.3 木材の利用の現状

我が国での木材の利用法は、約6割が建材や合板等に使用されるが、4割弱は紙の原料としてパルプ化されるため、リグニン部分は溶かして燃やすなどして廃棄されておりほとんど利用されない。また、海外では焼畑農業や焚き木として使用されることもあり、木材に含まれる灰分あるいはエネルギーのみとして利用されるにとどまっており、高度な活用を検討する必要がある。

#### 1.4 木材の化学構造

セルロースは、グルコースが $\beta$ -1,4結合で重合した繰り返しの多い高分子であり、加水分解酵素であるセルラーゼで分解すると可溶性の糖となる。これを直接利用するか、発酵によりアルコール燃料や生分解性ブ

\*機能材料担当

ラスチックなどの工業材料の初発物質とすることも出来るため、近い将来に利用されるバイオマスと最重要視されている。一方、リグニンには細胞壁やその間をつなぐ接着剤としての働きをしており、木材重量の20-30%を占める<sup>(2)</sup>。よって、バイオマスとしては安定かつ大量に供給されている物質である。しかし、その化学構造は、フェニルプロパン(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>)を基本とするが、構成成分が一様でなく、それらがエーテル結合などの多様な結合様式により結びついた<sup>(3)</sup>非常に丈夫な高分子である(Fig.2)。これまでリグニンはあまり有効に利用されているとは言い難く、製紙のためのパルプ化においては、薬剤やエネルギーを大量に投入して分解・溶解・除去を行っている。クラフト法と呼ばれるパルプ化法では、硫化物を薬剤として投入して160-170℃程度の高温で処理しており、除去リグニンや副産物の処理が問題となることもある<sup>(4)</sup>。また、分解されたリグニンの一部は合板製造やバニラエッセンスの製造原料とする程度の利用はあるが、大半は焼却されている。

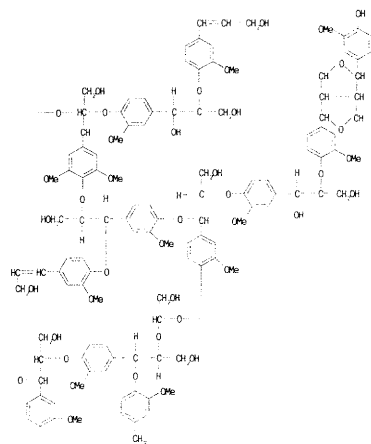


Fig.2 リグニンのモデル構造式

リグニンは、ベンゼン環をもつ基本骨格同士が炭素-炭素結合あるいはエーテル結合などにより結びついた高分子である。ここからも難分解性であることがわかり、適切な分解を行えば多様な石油代替化合物などが得られると予想される。

### 1.5 リグニンを穏やかに分解する必要性

リグニンの構成構造を見ると、ベンゼン骨格に官能基が付いたものが目に付き、適切な分解によってフェノール成分などを化学工業の原料とする事が出来ると期待される。それには、この丈夫で複雑な構造を多量の薬品やエネルギーを使用せずに分解して取り出すことが必要だが、非常に困難であるように思える。しかし、これを見事にやってのける生物が森に存在する。それは白色腐朽菌と呼ばれる微生物であり、木々が倒れた後に木材を分解し、土にかえす作用の一端を担っている。

### 1.6 白色腐朽菌

白色腐朽菌とは、腐朽後期に木材が白っぽくなることから与えられた微生物の総称であり、分類学的に担子菌類に属するものがほとんどで、キノコ的一种と言えば分かりやすい。例えば、食卓にならぶシイタケやエリンギも白色腐朽菌の一種である。腐朽に伴い木材が白っぽくなるのは、褐色のリグニンを分解する能力が強いためである。エネルギーと薬剤を投入して高温でリグニンを処理する化学的な方法に比べて、穏やかな条件で分解してしまう反応機構は非常に興味深く、応用が期待できる魅力的な研究材料である。

### 1.7 リグニン分解についての知見

白色腐朽菌がどのようにしてリグニン分解を行っているかについては、世界中で活発な研究が行われているが、未解明な部分が多い。これまでに理解されている部分をごく簡単に紹介すると、セルロース分解酵素であるセルラーゼのように、高分子リグニンを直接に分解する酵素によるものではなさそうである。これは、構成構造もそれら間の結合様式も多様なため、一つの酵素で対処することは不可能であるためであろう。では、どのような分解を行うのかというと、ペルオキシダーゼやラッカーゼとよばれる酸化酵素によりラジカルを発生し、恐らくそれをうまくリグニン分解に向かわせる化合物との共同作業によると推定される<sup>(5,6)</sup>。

現在、リグニン分解を行う酸化酵素としてはリグニンペルオキシダーゼ(LiP)、マンガニペルオキシダーゼ(MnP)、ラッカーゼ(Lac)が主役とされている<sup>(12,13)</sup>。しかし、菌体から酵素を取り出して木材に作用させてもリグニン分解が起こるとは限らず、またリグニン分解に直接作用しているいわば"はさみ"となる分子についても推定されているが決定されていない。つまり、基礎および応用のどちらから見ても重要である研究課題が残っている。

### 1.8 非選択的分解と選択的分解

また、白色腐朽菌がリグニンを分解する様式には、非選択的分解と選択的分解との2つがある。非選択的分解は、木材の細胞壁を壊して菌体や酵素が侵入する様式でありセルロース繊維の破壊も起こっている<sup>(1)</sup>(Fig. 3 右)。これは、木材を炭素循環に向かわせる重要な反応と言える<sup>(12)</sup>。他方、選択的分解では菌体や酵素から離れた位置で細胞間の接着部位を分解する<sup>(4,5)</sup>(Fig. 3 左)。これは、一部の白色腐朽菌による特殊な能力であり、通常は制御が困難なラジカル反応をリグニンにのみ向かわせている「選択性」と、酵素から離れた位置で反応する「運搬性」について非常に興味深い作用である<sup>(7,9)</sup>。

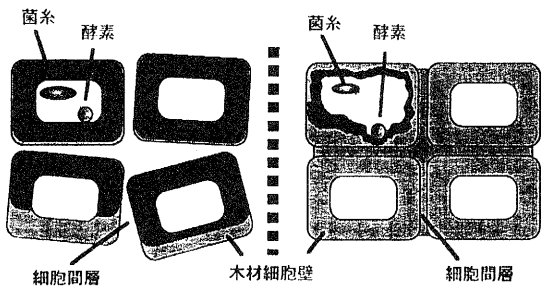


Fig.3 選択的と非選択的のリグニン分解  
白色腐朽菌にはリグニン分解を選択的に行うことができる菌種(左)と非選択的なもの(右)が存在する

### 1.9 リグニン分解機構について研究の重要性と応用

白色腐朽菌のもつリグニン分解能力を産業へ応用すると、省エネルギーや木材からの有用物質生産に役立てることが出来る。そのためには、より早く処理できるように効率を高め、またセルロースやリグニン中の利用しようとする構造にダメージを与えないように分解をコントロールする必要がある。

また、他にもリグニン分解機構を利用する場面がある。たとえば、繊維産業では色移りを防ぐために酸素系・塩素系の漂白剤を使ってきたが、環境負荷を低減するためにラッカーゼなどの酵素を利用し始めている。これは、アゾ染料に代表される染料化合物を酸化して発色構造を"分解する"ことで脱色を行っているが、セルロースをはじめ繊維素材にはダメージが少ないほど良い。また近年、PCBなどの難分解物質を生物的に分解処理しようとする研究も行われている<sup>(9)</sup>。

## 2 実験材料と方法

### 2.1 培地

リグニンの分解について研究を行う材料および白色腐朽菌の培地には、木材としてブナ材を使用した。木粉として使用する際には、チップパーにより数 mm 厚としたあと、グラインドミルにより粉碎処理を行った。木粉は、"ふるい"にかけサイズを調整したが、特に断らない限り 16-32 メッシュを使用した。

培養条件を検討する際には、木粉を基本として、木粉にふすまを 10% 加えたもの、あるいはふすまを使用した。固形分 5 g につき 15 ml の蒸留水あるいは、栄養価を高めるため 4.6% グルコース、4.6% コーンステイプリカーを含む液体培地を添加し、オートクレーブにて滅菌後に使用した。

### 2.2 微生物

白色腐朽菌には、*Ceriporiopsis subvermispora* CBS347.63、*C. subvermispora* FP-90031、*Coriolus hirsutus* K2617、*Dichomitus squalens* CBS432.34、*Phanerochaete chrysosporium* ATCC34541、*Phanerochaete sodida* ATCC90628、*Phlebia radiata* ATCC52891、*Pleurotus ostreatus* ATCC66376、*Pycnoporus cinnabarinus* IFO31165、*Coriolus versicolor* K2615、*Lentinus edodes* IFO6654 を用いた。

### 2.3 培養

培養はポテトデキストロース寒天培地 pH6 (PDA、日水製薬製) にて 7-10 日間前培養して直径 8mm の円形に打ち抜いたものを種菌とし、培地固形分 5 g につき 4ヶを植菌した。培養温度は 23.5℃ あるいは 28℃ に保った。

### 2.4 酵素活性の測定

リグニン分解に関わるとされる重要な酵素であるペルオキシダーゼおよびラッカーゼ活性は、下記の様に基質 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) の酸化を吸光度 (470nm) の増加により測定した。ペルオキシダーゼの中でも、マンガンペルオキシダーゼ (MnP: manganese peroxidase) とマンガン非依存性ペルオキシダーゼ (MiP: manganese independent peroxidase) 活性は、反応系に 0.5mM の Mn を加えるか否かによって求めた測定結果により以下の式にしたがった。一方、ラッカーゼは反応系に Mn、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ともに含まない系から求めた。下記に実際の反応系を示す。なお、活性単位(U)は、1 分間に 1 μmol の基質を酸化する酵素量とする。ここでは、2,6-DMP 酸化物のモル吸光係数を ε=10,000 とする。

| Table 1                           | Assay 1 | Assay 2 | Assay 3 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| 4mM 2,6-DMP                       |         | 50      |         |
| 0.1M Na-tartrate (pH4.5)          |         | 250     |         |
| 5mM MnSO <sub>4</sub>             | 100     | -       | -       |
| 1mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 100     | 100     | -       |
| H <sub>2</sub> O                  | 400     | 500     | 600     |
| Sample enzyme                     | 100     | 100     | 100     |
|                                   |         | 1000    | (μl)    |

| Table 2                | 酵素活性測定法           |
|------------------------|-------------------|
| マンガンペルオキシダーゼ (MnP)     | = Assay1 - Assay2 |
| マンガン非依存性ペルオキシダーゼ (MiP) | = Assay2 - Assay3 |
| ラッカーゼ (Lac)            | = Assay 3         |

### 2.5 酵素の抽出

酵素の抽出は、回収したサンプルに培地固形分 1 g につき蒸留水 8 ml を加え攪拌、脱気状態で 1 時間の抽出後、ろ過後に遠心操作により残渣を除去したものの

を粗抽出酵素液とした。ことわらない限り14日間の培養を基本とした。

## 2.6 リグニン含量の測定

木材中リグニン量の測定は、セルロースが硫酸により加水分解されて溶解し、リグニンの多くが残ることを利用し測定した<sup>(10)</sup>。硫酸未溶解部分の重量を正確に求める必要があり、その操作は文献<sup>(11)</sup>での方法を改良した以下の通りとした。

木粉 0.3-0.35g を正確に秤量し、これに 72 %濃度の硫酸を 4.5ml 加え、ガラス棒で十分になじませた後、2.5 時間攪拌しながら反応させ、さらに蒸留水 171ml を加えて希硫酸中にけん濁された状態としてオートクレーブで熱反応 (121 °C, 30min) を行った。放冷後に、溶液に残る褐色の浮遊物がリグニン (klason リグニンあるいは硫酸リグニン) であり、ガラスフィルター (GA-100, φ 45mm) 上に吸引ろ過と熱水での洗い込みをおこない回収した。リグニンを含むフィルターを乾燥し (105 °C, 16hr) 正確な重量を測定した。

## 2.7 酵素精製

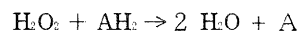
培養は 300 ml の三角フラスコを用い、5 g の木粉と 0.5 g のふすま、15 ml の 0.1mM の MnSO<sub>2</sub> を含む蒸留水を培地とした。培養条件は温度 28 °C、湿度 75 % の恒温恒湿環境で行い、開始から7日目より、一部をサンプリングし酵素活性 (MnP、MiP、Lac) の存在を確認した。15日目に全てを回収し、蒸留水を加えて流水ポンプにより脱気を行い、ガーゼと濾紙でのろ過で木粉等の大きなものを、遠心操作 (11,000g x 20min) により小さな残渣などを除いた。上清には、硫酸沈澱のため、細かく砕いた硫酸アンモニウムを 60 %飽和まで加え一晩おいた。塩析した微結晶は遠心分離操作(11,000g x 15min)により沈澱とし、少量のコハク酸 Na 緩衝液 (20mM, pH4.5) を加え、透析膜を交換しながら1昼夜の透析をおこなった。ゲルろ過は、高速液体クロマトグラフィシステムにコハク酸 Na 緩衝液 (20mM, 100mM NaCl, pH4.5) カラム (HiLoad 16/60 Superdex 75pg, Amersham Biosciences) を流量 4ml/min にて接続し、5ml の試料を供した。吸光度 (280nm) をモニターしながら溶出画分を集め、ヘムに由来する 407nm により酵素を含む画分を推定し、酵素活性を測定して確認した。次に陰イオン交換クロマトグラフィーには 10mM 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH6.0) にて平衡化したオープンカラム (DEAE-Sepharose CL-6B, φ 26mm, 70ml gel bed) に試料を供し、0.1M、0.25M、0.35M、0.5M の NaCl 含む緩衝液にて段階的に溶出した。活性を持つ画分は高流速型の陰イオン交換カラム (POROS HQ4.6x100, Applied Biosystems) に供し、20mM 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH6.0) にて一定速度で 0.12M まで NaCl 濃度を

高めて溶出を行った。溶出はゲルろ過時と同様、吸光度 (280nm、407nm) でモニターし、酵素活性測定により必要な画分を集めた。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 培養条件と酵素活性パターン

白色腐朽菌による木材中のリグニン分解には、幾つかの酵素が作用しているとされる。これまで多くの研究者の報告からペルオキシダーゼとラッカーゼが中心であるとされている。ペルオキシダーゼは、



の反応、つまり過酸化水素を利用して水素を引き抜く反応をおこなう。ここで、どのような化合物を電子供与体として利用するかにより、幾つかの名称が与えられる。例えば、マンガンを利用するマンガンペルオキシダーゼ (MnP) やマンガンを利用しないマンガン非依存性ペルオキシダーゼ (MiP) がある。しかし、作用条件により Mn を必要としない例や、酸化出来る基質も変わる例が見つかり、名称が厳密に作用を示すとは限らない。ここでは、酵素活性測定に 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) を基質とした条件を定め、このときに Mn を要求するか否かによって MnP か MiP を分けている。他方、ラッカーゼはジフェノールなどを酸素 O<sub>2</sub> により酸化する反応をおこなうことから、過酸化水素を含まない反応系により活性を求めた。

培地条件を変えて、木材などに白色腐朽菌を生育させたときの酵素活性の発現を調べると、木材のみでは MnP と MiP が発現していた。ここに 10%のフスマを添加したものでは、両方の活性が高まった (Fig. 4)。

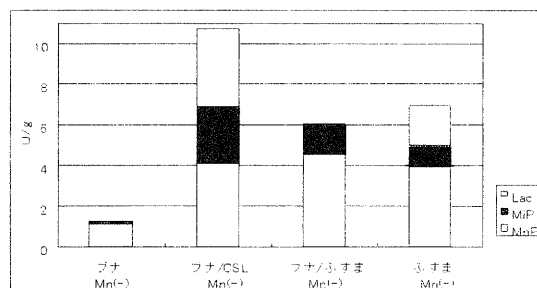


Fig.4 培養条件による酵素活性の発現パターン

白色腐朽菌が生育中に、リグニン分解に関する酵素活性は培地条件により全く異なった様相となる。酵素の活性パターンを比較した。培養温度は28°C、酵素の抽出と活性測定は方法のとおりである。ここで、CSL: コーンステイプリカー+グルコース、MnP: マンガンペルオキシダーゼ、MiP: マンガン非依存性ペルオキシダーゼ、Lac: ラッカーゼ。例えば、木粉のみではラッカーゼの作用がほとんどない作用条件とすることができる。

また、木粉にコーンステイプリカーとグルコースを

液体培地として添加し栄養価を高めた場合にも MnP と MiP の活性が高まるが、同時に強い Lac の活性が発現された。フスマだけでも、同様に MnP と MiP の活性の他に顕著な Lac 活性が発現した。

### 3.2 温度の影響

培養温度によっても、酵素活性は変化した。例えば、木粉培地では 23℃ から 28℃ に移すと、全体的に活性は高くなるが、Lac 活性は見られず、酵素活性のパターンには変化がなかった (Fig. 5)。このことから、今回の培養条件では、温度の影響は増殖速度の違いとして現れるが、酵素発現に大きな変化を与えないことを示している。

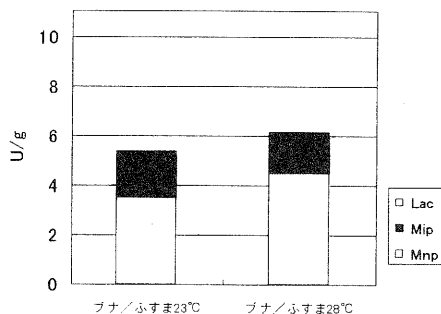


Fig. 5 温度による酵素活性の発現パターン  
温度が23℃から28℃と変化するると菌体増殖の速度の違いと思われる活性の上昇が見られたが、Lac活性が見られないなどパターンには変化がなかった。ここで、MnP, MiP, LacはFig. 4に同じ。

### 3.3 Mn の効果

MnSO<sub>4</sub> を添加すると 0 ~ 0.5mM までで約 1.3 倍に MnP と MiP の両方の活性上昇が見られたが、2.5mM では、特に MnP の活性が低下し、酸化活性全体は Mn を添加しないときと同程度となった。現在、これらの酵素活性の変化と関連する他の表現系の検索を行っている。

### 3.4 酵素生産のための培養条件

ここまでの培養条件と酵素活性発現パターンについての結果をまとめると、培地成分と培養期間により MnP, MiP, Lac 各酵素活性の比が異なることが分かった。これにより、木材中で酵素活性をコントロールして、リグニン分解能力に差が生じるかを調べる条件が整った。例えば、白色腐朽菌を木材に生育させて起こる反応を調べるときには、23.5℃あるいは28℃で再現性がよく、また、温度による影響は増殖の速度であり酵素活性のパターンには差が少なかった。さらに試験管内 (In vitro) でのラジカル反応の再構成試験に必要な酵素を取得するために、最適な培養条件を決定することが可能となった。特に本研究では MnP に注目した研究を進めているため、酵素の取得には木材

とフスマの混合培地が適切であり、Mn 添加も有効であった。

### 3.5 菌種によるリグニン分解能力

白色腐朽菌は木材中のリグニンを好んで分解することが出来る微生物であり、その多くは担子菌類に属する。これまでに、リグニン分解能力などの特性について多くの研究がなされているが、近年では PCB、合成性ホルモンやダイオキシンをはじめとした環境汚染物質などを分解することが出来ることから注目され、多数の菌株が研究に利用されている。ここで、どれも同じ能力を持つわけでない。自然界で生育していた木の種類や環境などが異なることから当然である。多くは、木材での発生初期からリグニン分解をおこない、同時にセルロースも分解しながら生育を続けるようであるが、パルプ産業などで利用するにはある程度の期間にリグニン分解能力を集中して発揮する菌株が好ましい。昨年度までに木粉などを培地として白色腐朽菌の生育と酵素活性発現が再現性あるデータとなるように条件を定めてきた。そこで本年は、白色腐朽菌のなかで、分類上で属・種が異なる複数の菌株を同じ条件でリグニン分解能力の比較を行った。

ブナ木粉を培地として、23.5℃で4週間培養した後、菌糸の成長が大きく異なる状態となったところで培養を終え、安全キャビネット内で16時間程度風乾し、サンプルの水分率を求めると3~8%程度であった。硫酸によりセルロースを溶解し Klason リグニンとしてリグニン含有率を測定したところ、ブナ木粉には24%程度のリグニンが含まれることが確認されたのでこれをコントロールとして、白色腐朽菌を培養したサンプルでのリグニン分解率を求めた。4週間の比較的長期の培養では5~30%の様々な分解率を示した (Fig. 6)。

この結果から、本研究でリグニンの選択的分解を行うモデル生物としている *C. subvermispora* のリグニン分解能力が高いことが確認された。さらに、他の菌株ではリグニン分解率が低いものもいくつか見いだされたことから、リグニン分解に関連する酵素活性を調べて分解能力との比較をすることとした。

### 3.6 リグニン分解率と酵素活性

今後、リグニン分解能力を評価するために、今回おこなった硫酸による不溶分を調べる以外に、より簡便な評価方法が求められる。例えば、菌糸の生育も重要であろうため、様子を見ると、菌糸が木粉培地内部に多量に生育する *L. edodes* の様なものと、極めて密度が薄く見える *P. sodida* のような菌株もあった。菌糸成長を培養開始時からの重量減少を指標として比較しても、菌糸成長とリグニン分解率には相関がなかった。

そこで、上記のリグニン分解率の測定と同時にまっ



たく同じ条件で植菌・培養をおこなったサンプルを用いてリグニン分解の重要な酵素とされるラッカーゼとペルオキシダーゼの活性測定を行った。*C. subvermispora* はでは、成育、リグニン分解の進行によりラッカーゼ活性が発現する傾向にあるが、他10菌株について、同じ培養期間で比較を行ってもラッカーゼ活性とリグニン分解率に関連はない (Fig. 6)。

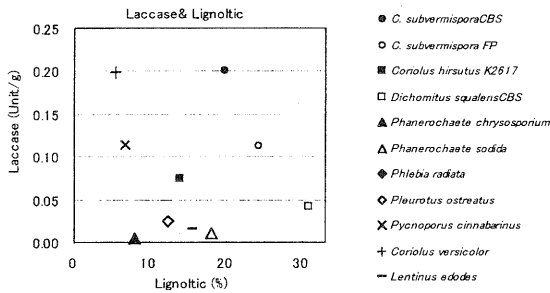


Fig.6 各種白色腐朽菌のリグニン分解能とラッカーゼ活性  
ブナ木粉を培地として4週間培養後にリグニン分解率を求めた。ブナ木粉のリグニン含量から分解率を計算した。

ところで、今回行ったリグニン分解率の測定方法は塩酸を使った方法などに比べて簡便とされるが、実際には実験操作にはかなりの慎重さを要し、さらに多くの測定を一度に行うことが出来ないという問題点がある。これは、今後、難分解物を分解する能力の高い菌株のスクリーニングや、担子菌類でも遺伝子組換え技術の導入された際に、例えば我々の研究により明らかになるラジカルをコントロールする機能が強化された組換え体の能力を評価するような場合にも、測定方法に工夫が必要である。

### 3.7 大量培養と酵素精製

精製酵素の取得までを順に概説する。3000mlのフラスコ100本に木粉とフスマを培地として培養を行ったところ、MnPの活性は培養7日目でもすでに活性は発現されるが、その後活性は高まりおよそ14日程度までにピークをむかえ、その後はおだやかに活性の減少が起こる。そこで、15日で培養を終え全てを回収した。

回収した試料は粗抽出酵素液とした後、60%飽和硫酸アンモニウムで塩析、ゲルろ過、と2つのイオン交換クロマトグラフィーにより精製をおこなった。結果、精製程度の指標となるヘム構造に由来する407nmでの吸光度とタンパク質の存在を示す280nmでの比(Abs407nm/Abs280nm)が3.8となるまで精製された。最終的に得られた画分は、限外ろ過により緩衝液の交換し、30U/mlの高濃度まで濃縮を行った。この状態で、凍結保存が可能であった。

## 4. まとめと課題

本研究では、リグニン分解など難分解物質をラジカル反応により分解する機構について知見を得るために、白色腐朽菌を実験モデルとして使用することとした。はじめに材料や実験方法の共通化をおこなうことで結果を統一的に解釈できるようにした。この中で、白色腐朽菌の培養条件を変えて、リグニン分解に関する重要な酵素の活性パターンが変わる場合と、再現性よく変わらない条件を整えた。このような単純な条件設定と思われる作業は、面倒ではあるが生物を研究材料とする場合にさけて通ることは出来ない。

具体的には、リグニン分解に中心的に関与する酵素はペルオキシダーゼとラッカーゼであるとされているが、我々は、このうちマンガンペルオキシダーゼ(MnP)、マンガン非依存型ペルオキシダーゼ(MiP)、ラッカーゼ(Lac)の活性を調べた。培地の成分により酵素活性パターンは大きく変えることができ、一方、温度による活性パターンの変化は少なく、23.5℃と28℃では増殖速度が異なるものの培養期間によっては、酵素活性パターンが同じようにコントロールできることがわかった。

この白色腐朽菌を再現性良く培養する条件により、10種の白色腐朽菌を4週間の培養を行い、*C. subvermispora*のリグニン分解能力は高いこと、属・種によりリグニン分解能力は5~30%と大きく異なるが、リグニン分解に関与する酵素ラッカーゼ活性との相関は見られないことが分かった。今後、ラジカル反応やそれに伴う副次的反応・物質の異なる部分を調べ、何が効率的な分解反応に関与しているのかについて、現象面から、および精製酵素を用いた“試験管内”での分子レベルからの両面からアプローチしていく。

一方、産業的な面に目を移すと、木材を資源として高度に利用するためには、白色腐朽菌により処理を行った木材から抗酸化剤などある程度付加価値を持った有用物質が得られることで、コストをかけて処理を行うことが出来るようになると思われる。微生物処理を行った木材からは、リグニンの分解物など極めて多くの成分が得られると考えられるので、今後迅速に評価できる測定方法を確立し、有用物質の検索を行う。

### 謝辞

本研究は、京都大学木質科学研究所バイオマス変換研究室 渡邊教授との共同研究をおこなったものです。ご指導、ご助言をいただきました渡邊隆司教授ならびに同研究室の皆様へ深謝いたします。

なお、この研究はNEDO「産業技術研究助成事業」よりの研究費をうけて実施したものです。

## 文献

- 1) B. L. Browning, *Chemistry of Wood*, 60(1963)
- 2) E. Häggglund, *Chemistry of Wood*, 351(1951)
- 3) 右田伸彦、米沢保正、近藤民雄編、*木材化学共立出版* (1968)
- 4) 木材科学研究所木悠会編、*木材なんでも小事典*、講談社、ブルーバック B-1350 (2001)
- 5) K. Messner, E. Sresotnik, *FEMS Microbiol. Rrview*, 13, 351(1994)
- 6) Enoki M, Watanabe T, Nakagame S, Koller K, Messner K, Honda Y, Kuwahara M. *FEMS Microbiol Lett.*, 180(2):205-(1999)
- 7) E. Srebotnik, K. Messner, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 1383-(1994)
- 8) 伊藤弘道、桑原正章、*白色腐朽菌による環境汚染物質の分解*、「*BIO INDUSTRY*」、シーエムシー出版(1998)
- 9) M, Watanabe T, Nakagame S, Koller K, Messner K, Honda Y, Kuwahara M. *FEMS Microbiol Lett.*, 180(2):205-(1999)
- 10) Lai, Y. Z., Sarkanen K. V., *Isolation and structural studies in Lignin*, Wiley-Interxience, New York (1971)
- 11) TAPPI standrds T222 om-88
- 12) Kirk, T. K. & Farrell, R. L., *Annu. Tev. Microbiol.*, 41,465-505(1987)
- 13) Orth A. B., Toyse,D.J., Tiem M., *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 4017-(1993)

# 清酒醸造用酵母の開発（第2報）

## 優良酵母の選択および造成

岡田 俊樹\*、 白井 伸明\*、 松本 正\*

Toshiki Okada, Nobuaki Shirai, Tadashi Matsumoto

### 要 旨

県内酒造業界の活性化策の一環で、香りや味に特徴を持たせた清酒造りが可能な酵母の取得を目的に、清酒醸造用酵母の開発を実施した。これまでに、醪や酒母から酵母菌株の分離を行い、麴汁培地で発酵力、各種香気成分、総酸量を調べ、既存の醸造用酵母より高い発酵力や香気生成能を示すものを選抜した。本年度は、選抜株を用いてアルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の選抜および優良酵母の造成のための細胞融合用マーカーの検討をおこなった。

### 1. はじめに

清酒は、古来から日本人にとって親しまれてきたアルコール飲料の一つで、現在も日本全土にわたり製造され販売、消費されている。中でも地酒と言われているものは、その地方地方で特徴づけられ、話題にのぼることも多い。しかしながら、近年清酒の消費量は、減少傾向にあることから地方の地酒メーカーでは少量生産で高品質な清酒製造が望まれる。

清酒は、特に品質を決める要因が多く、原料米の品種や産地、その精米歩合と処理法、麴菌や酵母等の微生物の種類、発酵経過とその管理方法、熟成方法とその条件等多岐にわたる。その中でも、アルコール生産を担う酵母の役割は大きく、香りの特徴付ける各種香気成分の生成や味に関与する有機酸の生成等大きく関わっている。<sup>1)</sup>

現在の清酒醸造における酵母は、大手酒造会社では自社で育種・開発されたものが用いられているが、中小企業においては、主に日本醸造協会等が分譲している協会酵母や各地方自治体で開発されたものが使用されている。<sup>2)</sup>

清酒酵母の開発法としては、アミノ酸等のアナログ耐性菌<sup>3)4)</sup>や薬剤耐性菌等<sup>2)5)6)</sup>の取得、また、これらを得るための薬剤や紫外線を使用した変異処理、既存菌株の優良性質を交雑により育種する手法<sup>7)</sup>等が報告されている。

滋賀県においては、約60社の清酒製造会社がある。現在、差別化、個性化が求められている時代にあって独自の酵母の開発に期待が寄せられているところである。県内酒造業者に期待する酵母開発について調査したところ、①「高い吟醸香があって味切れするもの」が最も多く、次に②「アルコール生産は高くなくても

味がしっかりとした、また酸のきれいなもの」、次いで③「アルコール耐性があり、高生産なもの」、「低温でよく発酵するもの」と続いた。

そこで本開発は、県産酒の活性化を図ることを目的に香りや味に特徴を持つ清酒造りを可能とする酵母等の開発を実施するため、前報<sup>8)</sup>では、醪や酒母から酵母菌株の分離をおこない、収集した各株の特性について調べた。

今回は、これら分離酵母を用いてアルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の候補株の選抜や取得した酵母を用いて実用的な優良清酒酵母の造成をおこなうにあたり、炭素源の資化性の検討や栄養要求性マーカーの付与をおこなったので報告する。

### 2. 実験材料および方法

#### 2.1 低温耐性酵母の選抜

##### 2.1.1 供試菌株

分離菌株<sup>8)</sup>のうち比較的酢酸イオンや70℃の酸度の香気生成が高かった SY-023、SY-045、SY-051、SYAP-037、発酵性が高かった SYAC-006、SYAP-059 の6株を用いた。

##### 2.1.2 培地の調製および培養

前報<sup>8)</sup>と同様に調製したpH 10.0の麴汁液体培地 10ml を試験管に入れ常報のとおり殺菌後、各供試菌株を1白金耳接種して 28℃、48～72hr、80rpm の条件で培養をおこなった。培養終了後、培養液から 2ul を新たな麴汁液体培地に接種して、この操作を 10 回繰り返した。培養終了後、本培養液を用いて、丸型シャ

\*機能材料担当

ーレに予め作成しておいたホーメ(Be) 10.0 の麴汁寒天培地(寒天濃度 1.8%)に適宜滅菌水で希釈して塗抹し、10℃で、約1週間培養してから出現するコロニーの大きいものを低温でもよく増殖する菌株として選択した。

さらに自然変異誘発を進めるため、前述の一連の操作をアルコール濃度 10%含有麴汁液体培地で5回繰り返し、低温でプレート展開後、さらに、もう一度この1連の操作をおこなった。なお、アルコール濃度 10%での培養は、3～4日程度を必要とした。最終的に、プレートで増殖が速いコロニーを低温耐性株として選択した。

## 2.2 アルコール耐性酵母の選抜

### 2.2.1 供試菌株

分離菌株<sup>9)</sup>のうち香気生成が高かった SYAC-006LT1、SY-051、SYCA-032、酸生産力が高かった SY-007、その他保存菌株から SMIX-1、SMIX-2 の6株を用いた。

### 2.2.2 培地の調製および培養

方法は、原ら<sup>9)</sup>の方法を参考にしておこなった。つまり、ホーメ(Be) 6.0 の麴汁培地 10ml に各供試菌株を接種し、20℃で5日間培養し、遠心分離器(3000rpm.,15min.)で集菌後、酵母菌体を滅菌水で2回洗浄した。次に、0.05M 酢酸緩衝液(pH4.2) 3.5ml に懸濁した。これに 0.2 M 酢酸緩衝液(pH4.2)および2%グルコース含有 40%エタノール溶液を 3.5ml 添加して 15℃で7日間放置して自己消化した。次に、懸濁液を適宜滅菌水で希釈して、予め加熱溶解した改変 Hayduck 寒天培地(glucose 10g, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, アスパラギン 2.5g, リン酸ナトリウム 2mg, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1.5g, 寒天 12g, 蒸留水 1L)に混釈して 20℃で3～4日培養して出現した大きめのコロニーを選択した。選択したコロニーは、先の一連の自己消化の操作を再度おこないアルコール耐性酵母として選抜した。

## 2.3 酵母の融合用マーカーの選択

### 2.3.1 炭素源の資化性<sup>10)</sup>

#### 2.3.1-1 供試菌株

分離菌株<sup>9)</sup>の中から、SYAC-006(発酵性高い、香り低い)と SYAP-008(発酵性低い、香り高い)、SYZ-007(発酵性高い、酸高い)と SY-051(発酵性低い、香り高い)等の酵母の融合を検討する菌株および、SYCA-019, K-9, K-14, SY-045 を用いた。

#### 2.3.1-2 培地の調製および培養

### ①前培養

オートクレーブ滅菌(121℃、15min.)した 10ml の GYP 培地(グルコース:2%, 酵母エキス:1%, ホリパプトン:1%)で、25℃、36時間培養をおこなった。

### ②炭素源の資化性試験培地

Yeast Nitrogen Base(Difco)と寒天をオートクレーブ滅菌(121℃、15min.)して、別に炭素源の溶液(グルコース、ガラクトース、フラクトース、マルトース、スクロース、ラクトース、ラフィノース、 $\alpha$ -メチルグルコシド、セロビオース、メリビオース、メリツトース、リビトール)をそれぞれ 100℃、30min.殺菌してから両溶液を混合後、殺菌済みプラスチックシャーレに 15ml ずつ分注し固化した。なお、培地の最終濃度は、炭素源 1.0%、YNB 0.67%、寒天 1.5%にした。

### ③資化性試験

前培養溶液を遠心分離器(3000rpm.,5min.)で集菌後、10ml の滅菌水で2回洗浄後、10ml の滅菌水で復元した。その後、白金耳で資化性試験培地に画線して 25℃で14日間培養した。培養後生育の有無を肉眼観察して資化能を調べた。

また、併せて、各酵母菌株の炭素源の発酵性試験および形態観察を実施した。なお、発酵性試験に供試した炭素源は、グルコース、ガラクトース、フラクトース、マルトース、スクロース、ラクトース、ラフィノース、 $\alpha$ -メチルグルコシド、セロビオースを用いた。

## 2.3.2 栄養要求性マーカーの付与

### 2.3.2-1 供試菌株

先の 2.3.1-1 供試菌株と同様。

### 2.3.2-2 培地の調製および培養

#### ①変異株の作成<sup>11,12)</sup>

オートクレーブ滅菌(121℃、15min.)した 10ml の GYP 培地(グルコース:2%, 酵母エキス:1%, ホリパプトン:1%)で前培養した菌体を、GYP 培地 10ml に植菌し 30℃で16時間振とう培養をおこない、遠心分離(3000rpm.,15min.)により集菌して、滅菌水で菌体を洗浄した。次に 0.1M リン酸緩衝液(pH7.0) 10ml に懸濁後、ethyl methanesulfonate (EMS:SIGMA) 0.3ml～0.5ml を添加して、30℃で、45分～70分間、85rpm.の緩やかな振とうで変異処理をおこなった。次に、遠心器(3000rpm.,5min.)より集菌した菌体を 5% 酢酸ナトリウム溶液 10ml で1回中和洗浄し、次に滅菌水で2回洗浄して、再び滅菌水 10ml に復元した。

#### ②ウラシル要求性酵母の取得

J.D.Boeke の報告<sup>13)</sup>および北本ら<sup>14)</sup>の方法を参考におこなった。

i. 使用培地

次に示した培地を用いた。

FOA 培地

5-フルクトシ酸 50mg, YNB W/O アミノ酸 0.67g, ウラシル 5mg, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml (pH5-7)

YNB W/O アミノ酸 : イーストジエンペーアミノ酸フリー

SD 培地 (最小培地)

YNB W/O アミノ酸 0.67g, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml

SD + Ura 培地 (ウラシルを添加した最小培地)

ウラシル 5mg, YNB W/O アミノ酸 0.67g, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml

ii. 変異株の分離

先に変異処理をおこなった懸濁液を FOA 培地に 400ul 塗布して 30 °C で約 1 週間培養してから、出現したコロニーを FOA 培地で純化した。次に、SD 培地と SD+Ura 培地それぞれに接種し、SD 培地で生育できず SD+Ura 培地でのみに生育する株をウラシル要求性変異株として選択した。なお、得られたウラシル要求性変異株は、麴汁液体培地等富栄養培地で 10 回程度植え換えを続け、再び SD 培地で生育できず、SD+Ura 培地で生育する株だけを選出した。

③リジン要求性酵母の取得

Sherman の報告<sup>15)</sup>および北本ら<sup>16)</sup>の方法を参考におこなった。

i. 使用培地

次に示した培地を用いた。

AA 培地

α-アミノアジピン酸 20mg, YNB W/O アミノ酸 硫酸アノモニウム 0.67g, L-リジン 3mg, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml (pH5-7)

YNB W/O アミノ酸, 硫酸アノモニウム : イーストジエンペーアミノ酸, 硫酸アノモニウムフリー

SD 培地 (最小培地)

YNB W/O アミノ酸 0.67g, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml

SD + Lys 培地 (リジンを添加した最小培地)

L-リジン 3mg, YNB W/O アミノ酸 0.67g, グルコース 2g, 寒天 1.8g, 蒸留水 100 ml

ii. 変異株の分離

先に変異処理をおこなった懸濁液を AA 培地に 400ul 塗布して 30 °C で約 1 週間培養してから、出現したコロニーを AA 培地で純化した。次に、SD 培地と SD+Lys 培地それぞれに接種して SD 培地で生育できず SD+Lys 培地でのみに生育する株をリジン要求性変異株として選択した。なお、得られたリジン要求性変異株は、麴汁液体培地等富栄養培地で 10 回程度植え換えを続け、再び SD 培地で生育できず、SD+Lys 培地で生育する株だけを選出した。

3. 実験結果

3.1 低温耐性酵母の選抜

結果を Table 1-1 ~ 1-3 に示した。低温 10 °C でコロニーの形成が速く、かつ増殖のよいものを選出した。3 回の試験区とも、コロニーは出現するものの、形成のスピードは株によって異なっていた。第 3 回目の試験では、コロニーの大きさの平均が 1.4mm 程度だったので、一部を除きこれより大きい 2.0mm 以上のものを目安に選抜した。これら選抜株は、発酵試験を実施して低温耐性 (発酵) 株を選抜する予定である。

Table 1-1 第 1 回 自然変異誘発低温耐性試験

| 出現コロニー (CFU/ml) |                       |
|-----------------|-----------------------|
| SY-023          | 4.6 × 10 <sup>8</sup> |
| SY-045          | 4.0 × 10 <sup>8</sup> |
| SY-051          | 2.4 × 10 <sup>4</sup> |
| SYAP-037        | 8.0 × 10 <sup>6</sup> |
| SYAC-006        | 2.2 × 10 <sup>7</sup> |
| SYAP-059        | 2.2 × 10 <sup>8</sup> |

Table 1-2 第 2 回 自然変異誘発低温耐性試験

| 出現コロニー (CFU/ml) |                       |                       |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| SY-023          | 3.1 × 10 <sup>8</sup> | 9.8 × 10 <sup>8</sup> |
| SY-045          | 7.0 × 10 <sup>8</sup> | 4.0 × 10 <sup>8</sup> |
| SY-051          | 5.0 × 10 <sup>7</sup> | 3.0 × 10 <sup>1</sup> |
| SYAP-037        | 2.6 × 10 <sup>8</sup> | 6.0 × 10 <sup>8</sup> |
| SYAC-006        | 9.6 × 10 <sup>8</sup> | 6.0 × 10 <sup>8</sup> |
| SYAP-059        | 7.0 × 10 <sup>8</sup> | 1.0 × 10 <sup>9</sup> |

Table 1-3 第 3 回 自然変異誘発低温耐性試験

| 出現コロニー (CFU/ml)           |                               |                               |  |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| SY-023                    | 1.3 × 10 <sup>7</sup> [2.0mm] | 2.5 × 10 <sup>7</sup> [2.5mm] |  |
| SY-045                    | 2.1 × 10 <sup>7</sup> [2.1mm] | 3.0 × 10 <sup>2</sup> [1.5mm] |  |
| SY-051                    | —                             | —                             |  |
| SYAP-037                  | 2.0 × 10 <sup>6</sup> [1.5mm] | 3.0 × 10 <sup>4</sup> [1.7mm] |  |
| SYAC-006                  | 3.1 × 10 <sup>7</sup> [2.0mm] | 1.0 × 10 <sup>7</sup> [2.1mm] |  |
| SYAP-059                  | 1.3 × 10 <sup>7</sup> [2.7mm] | 4.0 × 10 <sup>6</sup> [2.9mm] |  |
| (コロニーの直径: mm / 平均: 1.4mm) |                               |                               |  |

[ ] : 選抜した株のコロニーの直径

Table 2-1 第1回アルコール耐性酵母造成試験

|                  | 開始時の菌体量                  | 反応後の生菌数                  | 生存率(%) | 取得株                    |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------|------------------------|
| AT-1:SYAC-006LT1 | $8.8 \times 10^8$ CFU/ml | $5.0 \times 10^6$ CFU/ml | 0.57   | AT1K01, AT1T05, AT1T06 |
| AT-2:SY-051      | $1.9 \times 10^9$ CFU/ml | $4.0 \times 10^6$ CFU/ml | 0.21   | AT2K02, AT2T07, AT2T08 |
| AT-3:SYCA-032    | $8.6 \times 10^8$ CFU/ml | $4.8 \times 10^5$ CFU/ml | 0.06   | AT3T09, AT3T10         |
| AT-4:SY-007      | $7.2 \times 10^8$ CFU/ml | —                        | —      | —                      |
| AT-5:SMIX-1      | $1.0 \times 10^8$ CFU/ml | $6.1 \times 10^5$ CFU/ml | 0.61   | AT5K03, AT5T11, AT5T12 |
| AT-6:SMIX-2      | $9.4 \times 10^8$ CFU/ml | $4.8 \times 10^4$ CFU/ml | 0.01   | AT6K04                 |

Table 2-2 第2回アルコール耐性酵母造成試験

|                  | 開始時の菌体量                  | 反応後の生菌数                  | 生存率(%) | 取得株                 |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------|---------------------|
| AT-1:SYAC-006LT1 |                          |                          |        |                     |
| AT1K01           | $9.8 \times 10^7$ CFU/ml | $6.2 \times 10^6$ CFU/ml | 1.22   | AT1K01-1, AT1K01-2  |
| AT1T05           | $8.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT1T06           | $1.8 \times 10^8$ CFU/ml | $5.0 \times 10^6$ CFU/ml | 2.78   | AT1T06-7, AT1T06-8  |
| AT-2:SY-051      |                          |                          |        |                     |
| AT2K02           | $7.8 \times 10^7$ CFU/ml | $8.8 \times 10^5$ CFU/ml | 1.13   | AT2K02-3, AT2K02-4  |
| AT2T07           | $9.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT2T08           | $9.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT-3:SYCA-032    |                          |                          |        |                     |
| AT3T09           | $6.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT3T10           | $5.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT-5:SMIX-1      |                          |                          |        |                     |
| AT5K03           | $8.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT5T11           | $6.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.4 \times 10^6$ CFU/ml | 2.06   | AT5T11-9, AT5T11-10 |
| AT5T12           | $9.8 \times 10^7$ CFU/ml | $1.0 \times 10^9$ CFU/ml | —      | —                   |
| AT-6:SMIX-2      |                          |                          |        |                     |
| AT6K04           | $5.8 \times 10^7$ CFU/ml | $6.2 \times 10^5$ CFU/ml | 1.07   | AT6K04-5, AT6K04-6  |

## 3.2 アルコール耐性酵母の選抜

結果を Table 2-1 ~ 2-2 に示した。

第1回目の自己消化試験では、酸生産力が高かった SY-007 は生存が確認できなかった。その他の菌では生存が確認できたが、生存率が全て 1%以下だった。それぞれ生育の良好なコロニーを選出し、再び同様の自己消化試験をおこなったところ、1 ~ 3 %程度まで生存率は上昇した。出現したコロニーから大きめのコロニーを選出してストックした。これら選抜株は、発酵試験を実施してアルコール耐性株を選抜する予定である。

## 3.3 酵母の融合用マーカーの検討

## 3.3.1 炭素源の資化生

酵母間で細胞融合をおこなう場合は、交雑株の判定に用いる何らかのマーカーとなるものを持ち備えてなくてはならない。そのため、まずは、炭素源の資化性を検討した。その結果、Table 3-1 に示すとおり、どの菌株も交雑株が判別できる炭素源は見あたらなかった。したがって、次に栄養要求性で検討することにした。参考までに炭素源の発酵性を Table 3-2、光学顕微鏡による形態観察の結果を Table 3-3 に示した。

Table 3-1 炭素化合物の資化性結果

|          | Glu | Gal | Fru | Mal | Suc | Lac | Raf | $\alpha$ -MG | Cel | Mel | Mele | Rib | No add |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|-----|-----|------|-----|--------|
| SYAC-006 | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | -   | -   | +    | -   | -      |
| SY-051   | +   | -   | +   | -   | +   | -   | -   | -            | -   | -   | -    | -   | -      |
| SYAP-008 | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | -   | -   | +    | -   | -      |
| SYZ-007  | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | -   | -   | +    | -   | -      |
| SYCA-019 | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | -   | -   | +    | -   | -      |
| K-9      | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | +   | -   | +    | ±   | -      |
| K-14     | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | +   | -   | +    | ±   | -      |
| SY-045   | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +   | +            | -   | -   | +    | -   | -      |

Glu:glucose, Gal:galactose, Fru:fructose Mal:maltose, Suc:sucrose, Lac:lactose, Raf:raffinose,  $\alpha$ -MG:  $\alpha$ -methyl glucoside, Cel:cellulose, Mel:melibiose, Mele:melezitose, Rib:ribitol

Table 3-2 炭素化合物の発酵性結果

|          | Glu | Gal | Fru | Mal | Suc | Lac | Raf  | $\alpha$ -MG | Cel | No add |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|--------------|-----|--------|
| SYAC-006 | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| SY-051   | +   | -   | +   | -   | +   | -   | -    | -            | -   | -      |
| SYAP-008 | +   | +   | +   | -   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| SYZ-007  | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| SYCA-019 | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| K-9      | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| K-14     | +   | -   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |
| SY-045   | +   | +   | +   | +   | +   | -   | +1/3 | +            | -   | -      |

Glu:glucose, Gal:galactose, Fru:fructose Mal:maltose, Suc:sucrose, Lac:lactose, Raf:raffinose,  $\alpha$ -MG: $\alpha$ -methyl glucoside, Cel:cellulose

Table 3-3 形態観察

|          | 形態    | 大きさ ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ) |
|----------|-------|--|
| SYAC-006 | 球形～卵形 | 6.0 $\times$ 9.4                         |
| SY-051   | 球形～卵形 | 5.0 $\times$ 7.2                         |
| SYAP-008 | 球形～卵形 | 5.0 $\times$ 7.0                         |
| SYZ-007  | 球形～卵形 | 5.1 $\times$ 8.2                         |
| SYCA-019 | 球形～卵形 | 6.0 $\times$ 9.0                         |
| K-9      | 球形～卵形 | 6.0 $\times$ 9.4                         |
| K-14     | 球形～卵形 | 5.8 $\times$ 9.2                         |
| SY-045   | 球形～卵形 | 6.0 $\times$ 9.0                         |

Table 4 栄養要求性の取得菌株数

|          | EMS処理前<br>の菌体数<br>(CFU/ml) | EMS処理後<br>の菌体数<br>(CFU/ml) | 生存率<br>(%) | FOA生育株数 | ウラシル要求性株数 | AA生育株数 | リゾニン要求性株数 |
|----------|----------------------------|----------------------------|------------|---------|-----------|--------|-----------|
| SYAC-006 | $1.6 \times 10^8$          | $3.2 \times 10^7$          | 20.0       | 10      | 8         | 10     | 6         |
| SY-051   | $9.8 \times 10^7$          | $8.5 \times 10^6$          | 8.7        | 2       | 1         | 2      | 0         |
| SYAP-008 | $8.8 \times 10^7$          | $1.8 \times 10^7$          | 20.5       | 0       | -         | 4      | 3         |
| SYZ-007  | $1.8 \times 10^8$          | $7.3 \times 10^7$          | 23.9       | 3       | 0         | 5      | 4         |
| SYCA-019 | $1.0 \times 10^8$          | $9.5 \times 10^6$          | 9.5        | 10      | 0         | 0      | -         |
| K-9      | $2.0 \times 10^8$          | $3.0 \times 10^7$          | 15.0       | 8       | 0         | 7      | 5         |
| K-14     | $1.2 \times 10^8$          | $2.5 \times 10^7$          | 20.8       | 7       | 4         | 7      | 3         |
| SY-054   | $2.2 \times 10^8$          | $2.5 \times 10^7$          | 11.4       | 8       | 0         | 6      | 4         |

### 3.3.2 酵母の栄養要求性マーカーの付与

栄養要求性取得株の結果を Table 4 に示した。まず、栄養要求性変異株の取得のため、EMS を用いて変異株の取得のため処理をおこなった。処理前後の生存率は、菌株によって異なるが、10 ~ 20%程度と比較的高い生存率で、緩やかな変異処理だった。次に、変異菌株を用いてウラシルおよびリゾニン要求性の選択培地を用いて検討した。ウラシル要求性の取得では、FOA 培地で、SYAP-007 以外の 7 株で数コロニー出現した。しかし、富栄養培地で植え継いでいくうちに最終的に 3 株の取得に止まった。また、リゾニン要求性の取得では、AA 培地で、SYCA-019 以外の 7 株で数コロニー出現した

が、富栄養培地で植え継いでいくうちに最終的に 6 株の取得ができた。両者とも取得したのが、SYAC-006 と K-14 の 2 株、両者とも得ることができなかったものが、SYCA-019 の 1 株だった。これら取得株は、発酵性試験を実施してマーカー付与前の性質を持ち備えているのか確認した後、細胞融合等に用いる予定である。

### 3. まとめと課題

今回は、これまでに醗等から分離した醸造用酵母より比較的高い発酵力や香气生成能を示した分離菌株を用いて、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母

の選抜および優良清酒酵母の造成をおこなう酵母の細胞融合のためのマーカーの検討をおこなった。アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の選抜は、それぞれ候補となる菌株が得られ、順次、発酵試験をおこなう予定である。また、酵母間の融合をおこなうにあたり栄養要求性の付与が可能だったため、それぞれ交雑をおこない優良清酒酵母の造成を進める予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) 財団法人日本醸造協会編：醸造物の成分 (1999)
- 2) 清酒酵母研究会編：清酒酵母の研究, p79-138 (1992)
- 3) S.Ashida, E.Ichikawa, K.Suginami and S.Imayasu:  
*Agric. Biol. Chem.*, 51, 2061 (1987)
- 4) 秋田修：醸協, 84,(2),96-99 (1989)
- 5) 吉田 清、稲橋 正明、中村 欽一、野白 喜久雄：  
醸協, 88,(8),645-647 (1993)
- 6) 吉田 清：醸協, 90,(10),751-758 (1995)
- 7) 原昌道、若井芳則、嶋崎孝行、北野一好：  
醸協, 78,(6),449-452 (1983)
- 8) 岡田俊樹、白井伸明、松本正：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 41-44 (2001)
- 9) 原昌道、佐々木雅晴、小幡孝之、野白喜久雄：醸協, 71,(4),301-304 (1976)
- 10) 長谷川武治著編：微生物の分類と同定（上）,  
p176-181 (1975)
- 11) 高木正道監訳：酵母の実験技術, p90-96 (1994)
- 12) 大嶋泰治編著：酵母の分子遺伝学実験法, p67-75  
(1996)
- 13) J.D. BOEKE *et al.*: *Mol. Gen. Genet.*, 197, 345 (1984)
- 14) 北本勝ひこ：醸協, 84,(12),849-853 (1989)
- 15) F. SHERMAN *et al.*: *Genetics*, 93, 51 (1979)
- 16) 北本勝ひこ：醸協, 84,(1),34-37 (1989)



# 電磁波吸収材料の開発 (第2報)

宮代 雅夫\*・廣瀬 敬太\*\*

Miyadai Masao Hirose Keita

**要 旨** 移動体通信やデジタル医療機器の普及に伴い、多重反射による符号誤りや誤動作などの問題が顕在化しつつある。その対策の一つとして電磁波吸収材の利用が考えられる。陶磁器素材の特徴である安価で不燃性の電磁波吸収材料の開発を行った。その結果は平成11年度に報告したが、本報では①新たに開発した多孔性セラミックスを片面から燻化して炭素を傾斜させたもの、②多量のコークスを含む素地を片面から酸化させて炭素を傾斜させたものについて、その物性値と電磁波吸収特性値を測定したので報告する。

## 1. はじめに

平成11年度に報告<sup>1)</sup>したように以下のコンセプトに基づいて材料設計と開発を行った。

- ①電磁波は電気特性の異なるものに当たると反射される性質を持っている。出来るだけ空気に近い材料（比重が小さく誘電率が1に近いもの）によって電磁波を反射させずに取り込んでやる。
- ②次ぎに徐々に材料の誘電損失を大きくして入射してきた電磁波を減衰させる。
- ③減衰しきれない電磁波は材料裏面で入射方向へ反射させる（透過させない）。

裏面で反射した電磁波は表面に出るまでには100%減衰していることが望ましい。

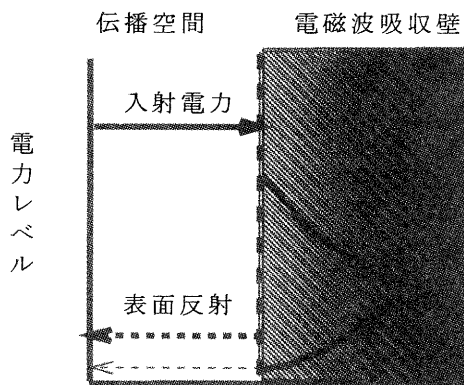


図1. 電磁波吸収壁模式図

## 2. 試験方法と結果

### 2.1 燻化焼成による方法

多孔質セラミックスを燻化すると燻化面は炭素膜が厚く形成され内部に行くに従って炭素膜は薄くなる。結果的に一つの材料中で導電・誘電損失の大きい状態から小さな状態へと変化させること

\*セラミック材料担当 \*\*立命館大学理工学部電気電子工学科北澤教室

ができる。今回は珪長石をSiC微粉末で発泡させた素材（比重0.6, 粒子径2~5mm）を用い多孔性セラミックスを作成した。この粒子にガラス粉末、粘土等のバインダーを塗り、振動プレス成形より、600mm×500×30mmの成型体を得た。これを一度1150℃で焼成し、次に燻化条件を変えながら焼成を行い試料とした。

### 2.2 酸化焼成による方法

コークス粉末が重量比で40%含む素地をロール成形し、500×500×30mmの陶板を得た。乾燥後、周囲をマスキングして通常電気炉で条件を変えさせ酸化焼成した。素地表面近くのコークス粒子は酸化焼失して空孔が形成され、セッター面に行くほど酸素の拡散が不十分でコークスが残留する。その結果、気孔ならびに炭素濃度が傾斜した多孔質セラミックが得られた。これら2系の試料について電磁波反射特性を測るとともに、試料を4層にスライスして各層に含まれる炭素量をCS分析装置で定量し、炭素濃度の傾斜度合いを測った。さらに嵩比重と曲げ強さについても比較した。

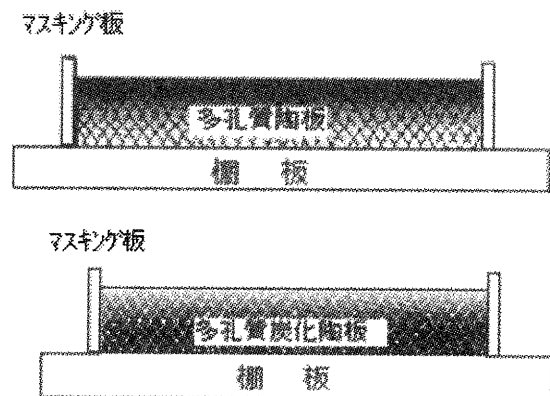


図2. 燻化焼成（上）と酸化焼成（下）

### 3. 結果

#### 3.1 燻化焼成の結果

前報における試料は灯油による燻化を行っていたが、定性に疑問を生じた。12年度からはLPGによる燻化焼成を行い、確認と燻化の条件（ガス圧ならびに時間）確認と安定性について試験を行った。その結果、今回開発した多孔質材料については燻化ガス圧力2KPa、15分の条件が最も適正で、-16dbの電磁波吸収特性値が得られた。物性値は嵩比重0.48、曲げ強さは2.35Mpaの物が得られた。

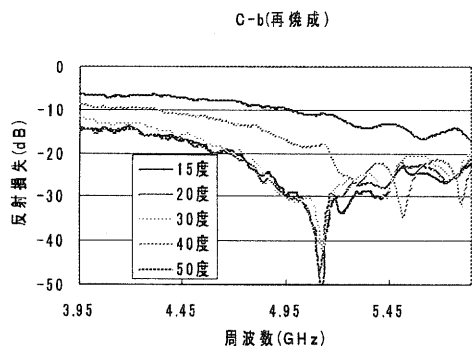
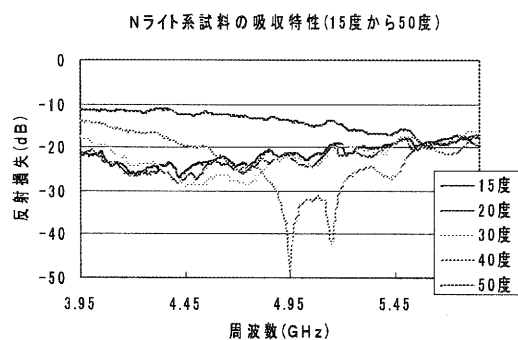


図3-1,2 各試料の反射損失パターン  
燻化試料（上）酸化試料（下）

#### 3.2 酸化焼成による方法

焼成は20KW電気炉で昇温速度100℃/hr. 最高温度1150℃で行った。反射損失を測定したところ数dBの値しか得られなかった。同一試料を同条件で再焼成した結果図3-2.に示すようにある程度の反射損失のあるものが得られた。

両方法で得られた材料について4層にスライスし、層ごとの炭素量を比較したところ下図に示すようであった。燻化試料については主として粒子の表面に導電性炭素膜炭素膜が存在しており、全重量に対する比率は非常に少ない。一方、コークス系の表面は殆ど酸化され炭素が焼失しているが、セッター側は配合割合に近い値(38%)で残留していることが確認された。

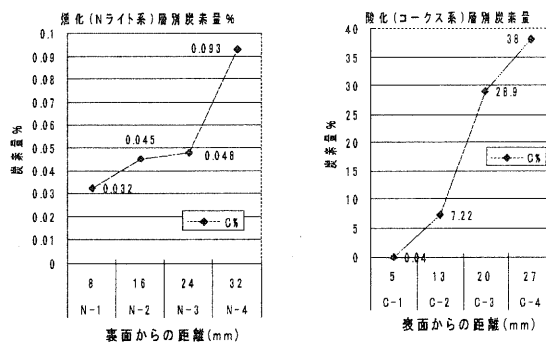


図4. 各試料の層別炭素濃度

表1. 各試料の層別物性値

|      | 位置 (mm) | かさ比重 | 曲げ強さ (Mpa) | 体積抵抗率 (Ω)            | 表面抵抗率 (Ω/cm <sup>2</sup> ) |
|------|---------|------|------------|----------------------|----------------------------|
| Nライト | 全体      | 0.48 | 2.35       | *3.63×10             | *3.63×10 <sup>-2</sup>     |
| C-1  | 0~5     | 0.55 | 1.36       |                      |                            |
| C-2  | 5~13    | 0.54 | 1.04       |                      |                            |
| C-3  | 13~20   | 0.73 | 1.02       |                      |                            |
| C-4  | 20~27   | 0.82 | 1.55       | 6.05×10 <sup>2</sup> | 3.6×10 <sup>2</sup>        |

\*印は燻化カーボン膜の測定値

#### 4. まとめ

燻化焼成ではほぼ実用レベルのものが得られた。酸化焼成のものは燻化と比較するとあまり良い特性は得られていない。曲げ強さ、嵩密度とも劣っているが、コークスの代わりとして廃木材チップ炭や粉炭、各種粉炭、廃活性炭等、様々のものが使える可能性があり、今後の課題である。当然のことながらそれらの粒度、燃え易さ等により、焼成後の残留炭素量や傾斜度合い、導電率・誘電特性等の電気的性質も変化すると思われる、変動ファクターが多くなることに注意すべきであろう。

#### 謝辞

本研究は立命館大学理工学部北澤教室・大塚オミ陶業(株)と共同で行ったものです。反射損失測定に協力頂いた大塚の松尾氏や北澤教室の皆様へ感謝します。

#### 参考文献

- 1) 宮代、北澤外、電磁波吸収材料の開発  
滋賀県工業技術総合センター研究報告、p26(1999)

# 窯業系廃棄物の再利用に関する研究

黄瀬 栄蔵

Eizou Kise

**要旨** 近年は環境の時代といわれ、ゴミ処理も廃棄から分別回収による再資源化が叫ばれ、粗大ゴミもリサイクル法による収集と回収等、メーカーによる資源の再利用及びリサイクルが整備されつつある。

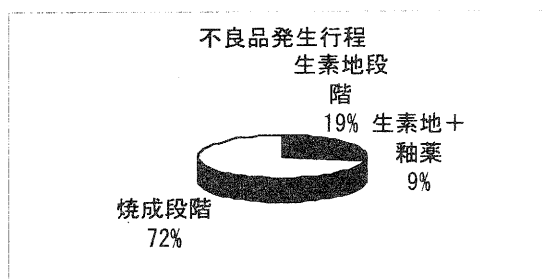
陶器業界でも資源の枯渇化、廃棄物処理場の問題等から、陶製品のリサイクル再資源化が求められている。そこで業界での不良品発生状況と再利用試験の結果を報告する。

## 1 不良品発生状況

信楽陶器工業協同組合の調査による企業での不良品発生率の実態を表-2に示す。また発生量をその発生した製造工程と比較すると次のようである。

表-1 不良品の工程別発生比

| 発生工程   | 比率 (%) |
|--------|--------|
| 生素地段階  | 19     |
| 生素地+釉薬 | 9      |
| 焼成段階   | 72     |



施釉及び焼成前の陶器であれば、水分を加えれば坯土としてそのまま再使用できるものが多い。しかし不良品の72%が焼成された物であり、これの再利用が課題となる。焼成品は粉碎して水分を加えても成形性(可塑性)が無く、そのままでは坯土として使用出来ない。そこで可塑剤の添加が必要となる。

表-2 不良品の発生実態

年間生産量に占める不良品発生率と企業率

| 不良品率       | 企業別含 (%) |
|------------|----------|
| 0.1%未満     | 6.3      |
| 0.1~0.5%未満 | 12.7     |
| 0.5~1.0%未満 | 25.0     |
| 1.0~2.0%未満 | 17.5     |
| 2.0~3.0%未満 | 9.5      |
| 3.0~5.0%未満 | 14.3     |
| 5.0%以上     | 14.3     |

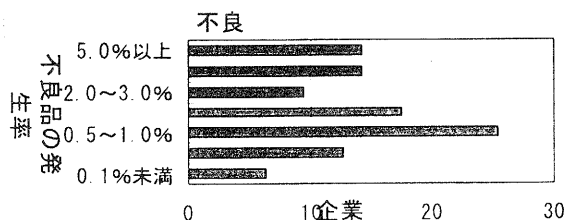


表-3 陶器不良品(焼成品)の廃棄量(年間)

| 廃棄量        | 調査企業全体% |
|------------|---------|
| 0.5ト未満     | 35.3    |
| 0.5~1.0ト未満 | 22.1    |
| 1.0~2.0ト未満 | 16.2    |
| 2.0~5.0ト未満 | 1.5     |
| 5~10ト未満    | 4.4     |
| 10~20ト未満   | 0       |
| 20~50ト未満   | 3       |
| 50ト以上      | 3       |
| 不明         | 14.7    |

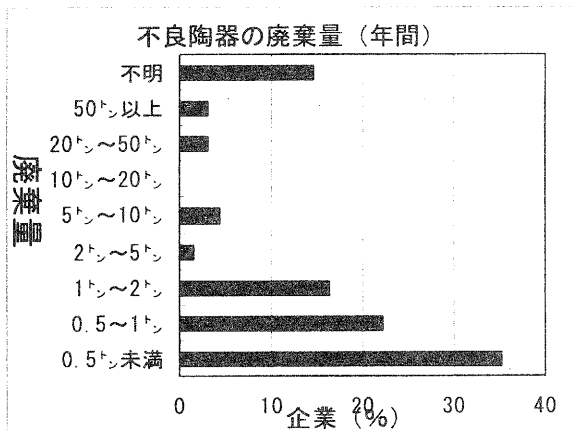
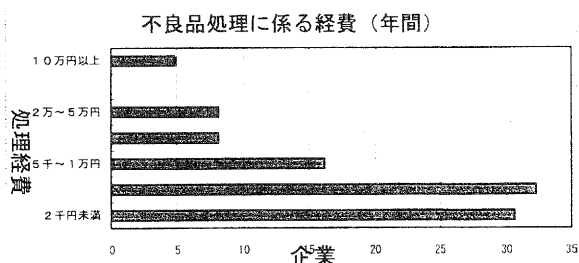


表-4 不良陶器処理にかかる費用(年間)

| 処理経費      | 企業割合 (%) |
|-----------|----------|
| 2千円未満     | 30.6     |
| 2千~5千円未満  | 32.3     |
| 5千~1万円未満  | 16.1     |
| 1万~2万円未満  | 8.1      |
| 2万~5万円未満  | 8.1      |
| 5万~10万円未満 | 0        |
| 10万円以上    | 4.8      |



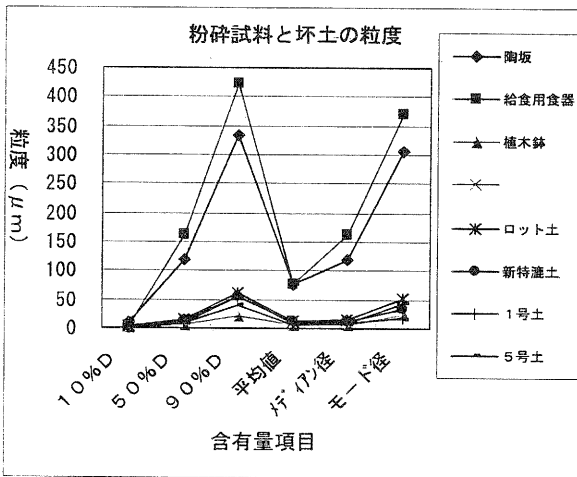
## 2. 不良品の粉砕試験

原料となる焼成不用陶器を陶器、半磁器、磁器と材質別に分け、それぞれ乾式粉砕\*した後の粒度分布を測定\*\*し、工業組合製坯土の粒度分布と比較した。

表-5 不良品粉砕物と坯土の粒度分布 (μm)

| 材質      | 試料名  | 10%D | 50%D  | 90%D  |
|---------|------|------|-------|-------|
| 半磁器     | 陶板   | 8.6  | 118   | 334   |
| 磁器      | 食器   | 2.7  | 161.9 | 422.4 |
| 陶器      | 植木鉢  | 1.0  | 5.5   | 22.9  |
| 工業組合製坯土 |      |      |       |       |
| 大物用     | ロット土 | 1.8  | 13.8  | 60.7  |
| 小物用     | 新特漉土 | 1.7  | 12.0  | 54.9  |
| 〃       | 1号土  | 1.4  | 9.9   | 56    |
| 植木鉢用    | 5号土  | 0.9  | 8.8   | 40.2  |

| 材質      | 平均値  | メディアン径 | モード径 |
|---------|------|--------|------|
| 半磁器     | 76.6 | 8.6    | 118  |
| 磁器      | 76.7 | 2.7    | 162  |
| 陶器      | 5.1  | 1.0    | 5.5  |
| 工業組合製坯土 |      |        |      |
| 大物用     | 11.8 | 1.8    | 13.8 |
| 小物用     | 10.8 | 1.7    | 12.0 |
| 〃       | 9.5  | 1.4    | 9.9  |
| 植木鉢用    | 7.3  | 0.9    | 8.8  |



図一不良品粉砕品と坯土の粒度分布 (μm)

各粉砕品と市販坯土との粒度分布を比較すると、粉砕品は粗粒になるほどその含有量が多くなっている

\* 乾式連続粉砕機チューブミル使用

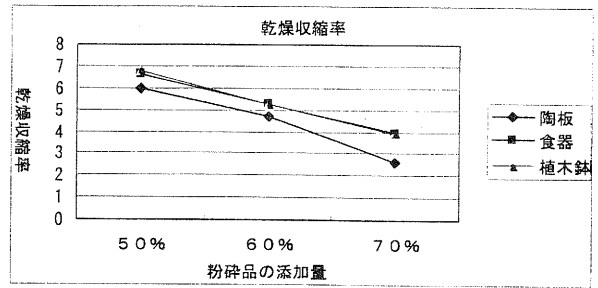
\*\* 島津製作所製粒度分布測定装置SALD-3000で測定

## 3 粉砕品を使用した坯土試験

不良品は焼成工程で粘土分が分解しており、その粉砕物に水だけを加えても粘性（可塑性）を發揮しない。今回は粘性材として木節粘土の水籤粉末を30~50%加え成形した。

以下にその物性を示す。

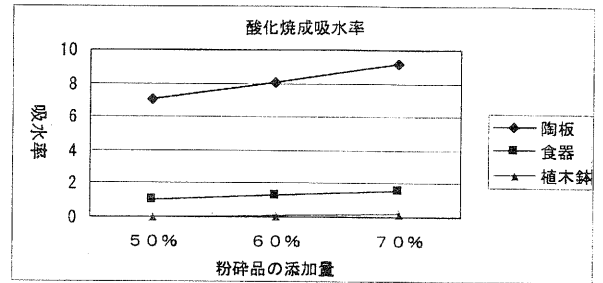
### 1. 乾燥収縮率



図一粉砕品の添加量と乾燥収縮率

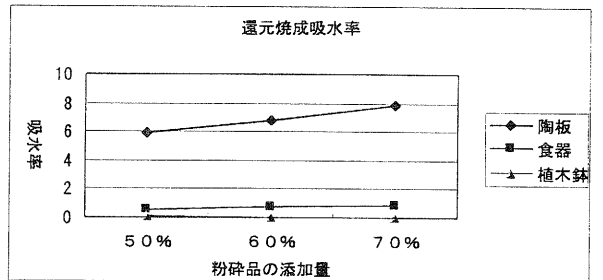
### 2. 焼成品の吸水率

#### ①酸化焼成品



図一粉砕品添加素地の酸化焼成品の吸水率

#### ②還元焼成品



図一粉砕品添加素地の還元焼成品の吸水率

乾燥収縮率は木節粘土量の増加に伴って増加し、逆に吸水率は少なくなる。

## まとめ

陶器製品は色と形状だけでなく、材質も多岐にわたる。再生品の性状又呈色には自ずと制限も有るが資源としての有効性が確かめられている。粗粒のものについても昭和59年と60年の当該業務報告書に記載の透水タイルの製造法にすでにその利用が報告されている。産地製造業者内のリサイクルは勿論であるが今後は消費者からの不用陶器収集とリサイクルのシステムを早急に整える必要がある。

## 参考文献

- (1) 信楽陶器工業協同組合報告書 (平成13年3月)
- (2) 信楽窯業試験場業務報告 (昭和59年、60年)

# 無機系廃棄物の再資源化に関する研究

## SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux系組成における発泡現象

横井川 正美\*

Masami Yokoigawa

**要旨** 無機系廃棄物を発泡セラミックスとして再資源化するための基礎試験として、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux系における発泡現象について検討した。Flux成分については種々考えるが、本年度は無機系廃棄物に多く含まれるCaOを選択し、ガス発生源にはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。調合は、酸化鉄の含有量の少ない畑長石、石灰石、NZカオリンを用い、酸化鉄を外割りで添加した。各調合物を1150~1300℃の範囲で酸化焼成した結果、この系の発泡現象にはCaOが発泡を阻害する因子として働くことがわかった。

### 1 まえがき

近年、地球規模での環境問題が大きくクローズアップされる中で、家庭生活や事業活動から排出される廃棄物はうまくリサイクルされているものもあるが、多くの無機系廃棄物は埋め立て処理されており、その適切な処理や有効利用が行政課題になっている。

従来、これらの利用法として焼成固化によりタイルやブロックする研究が広く行われていたが、本研究ではセラミックの組織を孔の多い軽量な状態に加工し高度利用しようとするものである。

このような発泡セラミックスについては、過去にもSiCやアルミ残灰を利用したものについて研究した<sup>1),2),3)</sup>が、本年度は廃棄物の不純物としてよく混入するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が発泡材として働く系とした。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux系組成における発泡現象については古くから経験的に知られ、Rileyの発泡範囲(図1の斜線部)というものが示されていたが、Flux成分の種類に関する情報までわからない。

そこで、本年度はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux系について、純度の高い原料を用いて調合し、Flux成分の種類が発泡に及ぼす影響について検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料

使用原料については、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が少なく、50%径が10μm以下のものを選択した。畑長石は新陶産業(株)のMK-H(以下APで示す)、石灰石は近江鉱業(株)のLP-300(以下LSで示す)、NZカオリンはN.Z. CHINA CLAYS LTD.のPREMIUM(以下NZKで示す)を用いた。また、酸化鉄は戸田ピグメント製TODA COLOR 120R(以下FEで示す)、炭化珪素は昭和電工製のGC#4000(以下SiCで示す)を用いた。なお、構成鉱物は、APがQuartz, Albite, Orthoclase, (mica)、LSがCalcite, (Dolomite, Quartzs)、NZKがHalloysite、(Quartz, Cristobalite)であった。

\*セラミック材料担当

また、前三者のガラスビードー検量線法で測定した化学分析値は表1に示す。

表1. 主原料の化学分析値(wt%)

|        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Ig.loss |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|---------|
| 畑長石    | 77.3             | 12.8                           | 0.15                           | 0.03             | 0.40 | 0.00 | 4.63             | 3.56              | 0.51    |
| 石灰石    | 0.53             | 0.05                           | 0.05                           | 0.01             | 55.2 | 0.63 | 0.00             | 0.00              | 43.4    |
| NZカオリン | 49.7             | 35.9                           | 0.23                           | 0.09             | 0.01 | 0.01 | 0.00             | 0.03              | 14.2    |

#### 2.2 調合割合

図1の発泡範囲を考慮して調合範囲を決めた。AP、LS、NZKを主原料とし、発泡材として働くFEを1%,2%,4%と変化させた。なお、比較のため、無添加とSiCを0.5%添加したものについても試験した。主原料の配合割合は、表2のようにAP 60~100%、LS 0~20%、NZK 0~20%の範囲とした。

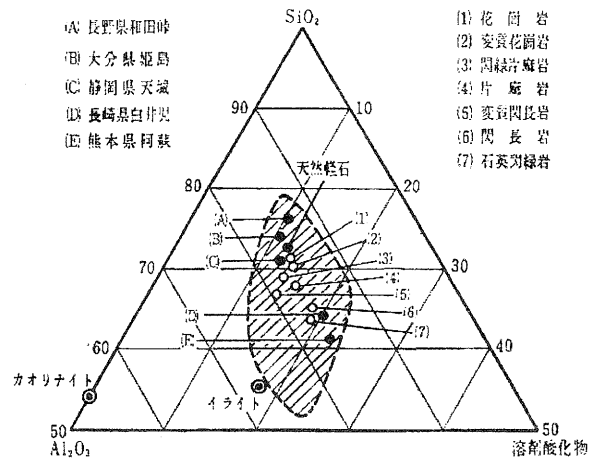


図1. Rileyの発泡範囲と各種土石組成<sup>1)</sup>

表2. 調合割合 (wt%)

|        | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|--------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 畑長石    | 100 | 90 | 80 | 90 | 80 | 70 | 80 | 70 | 60 |
| 石灰石    | 0   | 0  | 0  | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| NZカオリン | 0   | 10 | 20 | 0  | 10 | 20 | 0  | 10 | 20 |

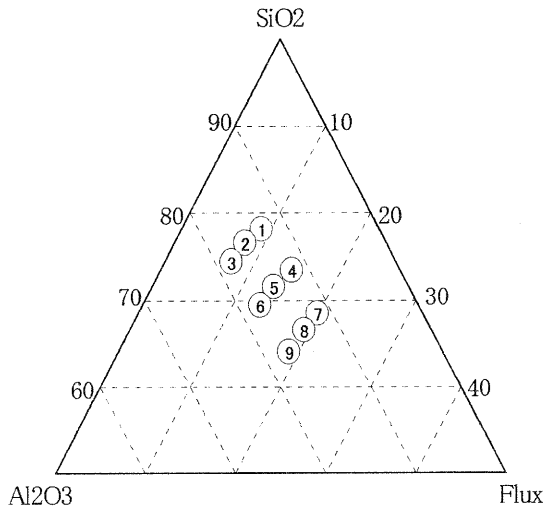


図2. 各調合物のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux座標上における位置

図2は各調合物SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux座標上における位置をプロットしたものである。FEを添加した調合については、Flux頂点方向にほぼ添加した量分だけ移動する。

### 2.3 試験体作製方法

今回は物理特性の評価より、むしろ数多くの調合の外観観察を主眼においたので、簡易な鋳込み成形法を採用した。

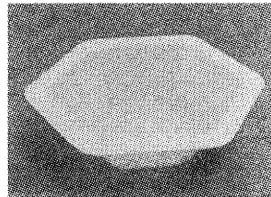


図3. 使用したプラスチックケース

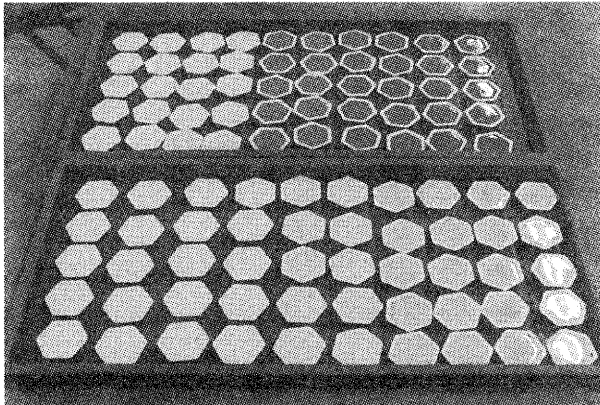


図4. 鋳込み成形後の状態

作製手順は以下のとおりである。まず、主原料である3つの原料を合計1kgを自動乳鉢で10分間混合し、そこから混合粉末150gを採取した。その粉末に外割り原料(FE,SiC)、水35~40%、分散剤ポリカルボン酸アンモニウム塩D305を0.5%を加えて攪拌、さらにバインダーとしてワックスエマルジョンWA-310を1%加えてスラリーを作製した。スラリーの種類は、基本調合9種に対し、添加物の種類や量が5パターンで合計45である。

図4のように鋳込んだあと、2日間自然乾燥し、成形

体を得た。

焼成は(株)モトヤマ製の大型電気炉を用い、1100~1300℃の範囲で行った。昇温速度は1000℃まで200℃/min、最高温度まで100℃/minとし、最高温度で30min保持した後、炉冷した。なお、試料はアルミナパウダーを数mm敷いた匣鉢に入れて付着しないようにした。

### 2.4 評価方法

評価については、外観観察を中心に行った。なお、一部試料では、かさ比重の測定も行った。

外観については、5つの状態に分類した。図5の左から、未焼結(N)、焼結(S)、ガラス化(G)、熔融(M)、発泡(B)である。

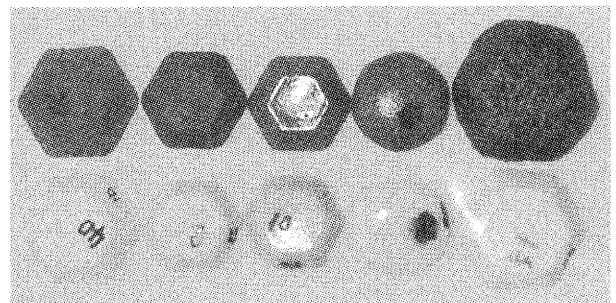


図5. 焼成体の状態の分類

焼成呈色については、日本色研事業の標準色カード230で表すことにした。

## 3 結果

### 3.1 1100℃焼成体

この温度では、ほとんどの調合で未焼結である。外観色は、FEの量によりオールドローズ→テラコッタ→紅柄色に変化している。無添加やSiC0.5%はピンクホワイトである。調合4のFE2%、調合7のFE4%あたりが焼結し、調合4のFE4%はガラス化してアンティックブラウンに近い色になった。

### 3.2 1150℃焼成体

この温度で、調合による外観の差異はFEを含むもので著しくなった。すなわち、赤茶系統と暗緑色系統に二分された。LSを10%,20%含む調合はNZK20%の調合6を除き、緑かかった色(調合4のFE4%でブロンズ)、LSを含まないものは茶色かかった色である。ガラス化は、調合4,5,7でよく進行し、SiC0.5%のものは発泡、色はシルバークレイになった。

### 3.3 1200℃焼成体

LSを含む調合では、調合6と調合7の無添加とFE1%を除き、試験体の角がなくなり、基石状になった。また、

SiC0.5%も試験体内部が黒色化した。これに対し、LSを含まない調合1,2,3のSiC0.5%は良好な発泡体となっている。ただ、この温度ではまだFE系の発泡は見られない。

### 3.4 1250°C焼成体

LSを含む調合4,5,7,8,9はすでに過焼状態になるので、調合1,2,3,6のみ焼成した。この温度になると、調合1,2のFE2%やFE4%で発泡による体積膨張が見られるようになる。発泡率は、NZKを10%置換した調合2が良い。なお、FE4%での色は調合1がマルーン、調合2がアンティックブラウンであった。

### 3.5 1300°C焼成体

調合1,2,3のみ焼成したが、この温度においては調合1,2のFE2%が良好な発泡体になる。FE4%は気孔が巨大化して不揃いになる。

### 3.6 各温度での焼成体の状態

各温度での焼成状態を表2に示す。左から、1100°C、1150°C、1200°C、1250°C、1300°Cで、それぞれの記号は2.4で述べたように未焼結(N)、焼結(S)、ガラス化(G)、溶融(M)、発泡(B)である。LSを置換した系では、FEは発泡材として働かない。

表2. 焼成状態のまとめ

| 調合番号 | Si C<br>0.5% | 無添加   | FE<br>1% | FE<br>2% | FE<br>4% |
|------|--------------|-------|----------|----------|----------|
| 1    | NNBBB        | NNSGG | NSGGG    | NSGBB    | NSGBB    |
| 2    | NNBBB        | NNSGG | NNSGG    | NSGBB    | NSGBB    |
| 3    | NNBBB        | NNSSG | NNSGH    | NNSBB    | NSSBB    |
| 4    | NBM--        | NSMM- | NGM--    | NGM--    | GMM--    |
| 5    | NBM--        | NSMM- | NGM--    | NGM--    | SGM--    |
| 6    | NNB--        | NNSG- | NNGG-    | NSGG-    | NSGB-    |
| 7    | NBM--        | NSMM- | NSM--    | NSM--    | SGM--    |
| 8    | NNM--        | NNMM- | NNM--    | NSM--    | NMM--    |
| 9    | NNB--        | NNMM- | NNM--    | NSM--    | NGM--    |

### 3.7 代表組成のかさ比重

LSを置換しない調合1,2,3のかさ比重を表3に示す。FEを発泡材として用いると、調合3のようなNZKの多い組成では発泡しにくい。

表3.代表組成のかさ比重

| 調合番号     |        | 1    | 2    | 3    |
|----------|--------|------|------|------|
| SiC 0.5% | 1250°C | 1.02 | 0.98 | 1.13 |
| SiC 0.5% | 1300°C | 0.87 | 0.74 | 0.85 |
| FE 4%    | 1250°C | 1.34 | 1.01 | 1.59 |
| FE 4%    | 1300°C | 0.72 | 0.70 | 1.48 |

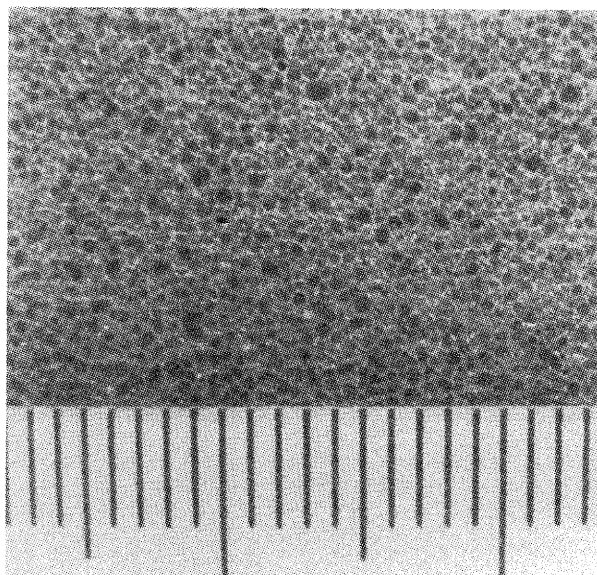


図6.発泡体切断面の組織写真(調合2-FE4%-1300°C)

## 4 まとめ

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flux系における発泡現象について、Flux成分を畑長石からのK<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>Oと石灰石からのCaOし、酸化鉄を発泡材とした組成について検討した結果、下記の知見が得られた。

- ・長石の主体の組成では酸化鉄は発泡材として働くが、石灰石を置換した長石石灰釉の組成では鉄はガラスに取り込まれ、発泡材として働かない。このときの鉄の発色は、長石のみの組成では茶色に、石灰を置換すると緑になる。
- ・カオリンの置換量については10%は発泡に有利であるが、20%になると発泡を阻害する。
- ・良好な発泡体を得るにはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を2%以上とし、1250°C以上で焼く必要がある。

今後の組成面での課題として、MgO成分の導入や信楽産Na系長石の利用、長石-石灰石の共融の極小点を越えたCaOリッチな組成などがある。また、天然のガラス岩を使用した場合より、焼成温度は高いのも欠点のひとつであり、廃ガラスの一部利用も考えている。

無機系廃棄物の化学分析、バルク体や造粒体の試作などを並行して進め、特性評価についても既存のものとは孔の構造など機能面で差別化したものの開発のため、物理試験を中心に実施する予定である。

## 文献

- 1)横井川正美：工業技術総合センター研究報告,62-65(1998)
- 2)横井川正美：工業技術総合センター研究報告,29-32(1999)
- 3)横井川ほか：工業技術総合センター研究報告,23-25(2000)
- 4)吉木文平：鉱物工学,449(1959)

# 鉄系リン酸イオン吸着材の高機能化に関する研究

## 吸着心材と製造プロセスについて

中島孝\*・坂山邦彦\*\*・前川昭\*\*

Takashi Nakajima・Kunihiko Sakayama・Akira Maegawa

**要 旨** 本研究は、平成 13 年度（一次補正予算）即効性地域新生コンソーシアム研究開発事業「富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発」の一環として行った研究開発であり、湖沼の富栄養化問題の原因でもある排水中のリン酸イオンを水和酸化鉄の吸着特性を利用した吸着材により吸着除去し、その吸着材からリンを回収し、再資源化するシステムを開発することを全体の目的とするものである。また、リン酸イオンの吸着材の開発としては、平成 7 年度（1995）に行われた滋賀県工業技術総合センターと龍谷大学、滋賀大学に関するゼオライト系多孔質材料の共同研究において、リン酸イオンの吸着特性が確認された。

ここでは、その吸着材について、さらに実用化のために、比較的安価で入手可能な無機多孔質材料の利用活用とその吸水特性を利用した半湿式による製造プロセス開発を行い、その有効性を見出すことができた。

## 1 まえがき

湖沼における富栄養化問題は、国内外で大きな環境問題であり、その解決は緊急課題である。中でもリンや窒素の増加は、富栄養化を進行させている。一方、リン資源の枯渇問題も、農業生産や生命体の維持に深く関わり社会・経済活動の面からも大きな問題である。特に、我が国は 100%のリンを輸入に頼っており、再資源化は重要なテーマである。欧州先進国においては、いち早くこの問題に取り組み、下水からのリンの回収・リサイクルが検討されている。我が国においても、地域の事情に適した水質浄化（リンの水域への負荷削減）と資源の再生（リンの再資源化）の両方を満たすシステム作りが緊急かつ重要な課題である。

そこで、平成 13 年度（一次補正予算）即効性地域新生コンソーシアム研究開発事業として産（株式会社 西日本技術コンサルタント、京阪水工株式会社）、学（滋賀大学教育学部附属環境教育湖沼実習センター）の研究、官（滋賀県工業技術総合センター）の連携のもと「富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発」を実施した。

この研究開発では、リン酸イオンを水和酸化鉄の吸着特性を利用した吸着材により吸着除去し、その吸着材からリンを簡易な方法で回収し、再資源化するシステムを開発することを全体の目的とし、実用化を目標とするものである。

また、リン酸イオンの吸着材の開発としては、平成 7 年度（1995）に行われた滋賀県工業技術総合センターと龍谷大学、滋賀大学に関するゼオライト系多孔質材料の共同研究において、リン酸イオンの吸着特性が確認された。

本研究では、その吸着材について、さらに実用化のために、比較的安価で入手可能な無機多孔質材料の利用活用の検討とその吸水特性を利用した半湿式による製造プロセス開発を行った。

\*セラミック材料担当 \*\*機能材料担当

## 2 代替心材の検討

ゼオライト系リン酸イオン吸着材におけるリンの吸着は、ゼオライト中のイオン交換した鉄（Ⅲ）イオンによる吸着と表面に付着生成した水和酸化鉄（Ⅲ）による吸着である。

リン酸イオンの吸着材の心材として、その吸着特性の利用などから合成ゼオライトビーズを実験的に使用してきた。しかし、ここでは、その製造コストや安定供給、アルカリ溶出特性などの課題から代替心材の検討を行なった。

心材として必要と考えられる特性として、以下が考えられる。

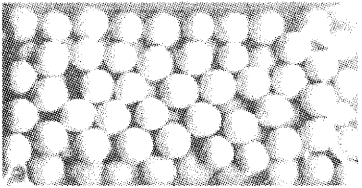
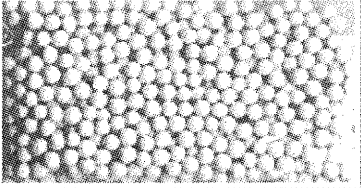
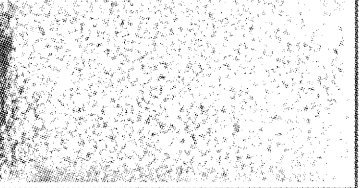
- ・ろ過充填材としての粒形状  
(用途により適当な粒径制御が可能)
- ・水和酸化鉄を多く担持させるため表面及び内部に開気孔を多く持つこと
- ・安価なこと (数十円～数百円/k g)
- ・水中で安定なこと  
(崩壊しない強度と酸やアルカリ溶出ししない)


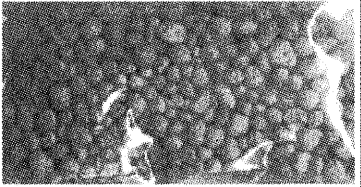
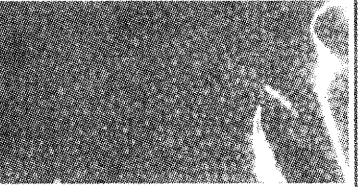
そこで、環境中で比較的安定な無機素材として製造市販されており、コストや製造量の点で、次の 4 種類について検討した。当初は、①粘土系多孔体（土壌改良材）、②長石系発泡体（軽量骨材）、③ガラス系発泡体（軽量骨材）について検討したが、途中から④ろ過材用シャモット（天然ガラス質多孔体）を追加した。図 1 に検討した心材の写真を示す。また、その走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子社製 JOEL2300LV）による拡大観察結果を図 2 に示す。

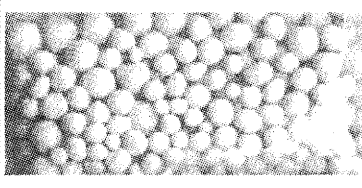
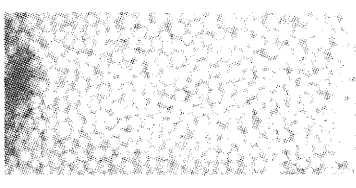
浸水 24 時間後の吸水率とその後、乾燥機で 105℃で 3 時間後の吸水率、pH 変化（試験紙）、かさ比重などについて合成ゼオライトと比較測定した。次の表 1 に示す。

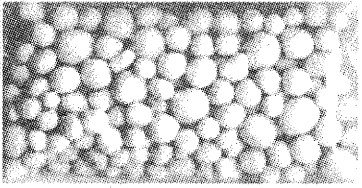
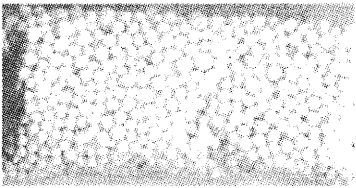
ここで吸水特性を測定したのは、水和酸化鉄を担持コーティングさせるのに心材の吸水性及その気孔を利用するためである。また、吸着カラム中での鉄担持量を多くできる心材を検討するため、かさ容積当りの吸水率を計算した。



|   |   |  |
|---|---|--|
| 合成ゼオライト   | 合成ゼオライト   | 合成ゼオライト  |
| 4-8   | 8-12  | 14-30  |
| 2.36~4.75mm   | 1.40~2.36mm   | 0.50~1.18mm  |
|  |  |  |

|   |   |  |
|---|---|--|
| ①粘土系多孔体   | ①粘土系多孔体   | ①粘土系多孔体  |
| S5  | S2  | S1   |
| 2.8~8.0mm   | 1.7~2.8mm   | 0.5~1.7mm  |
|  |  |  |

|   |   |
|---|---|
| ②長石系発泡体   | ②長石系発泡体   |
| N2  | N1  |
|  |  |

|   |   |
|---|---|
| ③ガラス系発泡体  | ③ガラス系発泡体  |
| G3  | G2  |
| 2.5~5.0mm   | 1.5~2.5mm   |
|  |  |

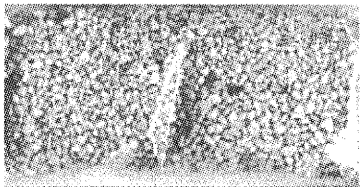
|   |
|---|
| ④濾過材用シャモット  |
| シャモット   |
| 0.6mm   |
|  |

図1 各検討心材 (実物大)

表1 各検討心材の物性値

|    | 代替心材       | 品名 品番     | 粒径                    | 吸水率<br>(24h) | pH  | 吸水率<br>(105℃:3h) | かさ比重 | 容積当りの吸水率<br>(24h吸水*かさ比<br>重) |
|----|------------|-----------|-----------------------|--------------|-----|------------------|------|------------------------------|
| 1  | 合成ゼオライト    | F-9 4-8   | 4~8mesh 2.36~4.75mm   | 48%          | 8   | 48%              | 0.64 | 31%                          |
| 2  | 合成ゼオライト    | F-9 8-12  | 8~12mesh 1.40~2.36mm  | 45%          | 8   | 48%              | 0.75 | 34%                          |
| 3  | 合成ゼオライト    | F-9 14-30 | 14~30mesh 0.50~1.18mm | 54%          | 8   | -                | 0.72 | 38%                          |
| 4  | ①粘土系多孔体    | S5        | 2.8~8.0mm             | 18%          | 6.5 | 22%              | 0.94 | 17%                          |
| 5  | ①粘土系多孔体    | S2        | 1.7~2.8mm             | 18%          | 6.5 | 20%              | 1.06 | 19%                          |
| 6  | ①粘土系多孔体    | S1        | 0.5~1.7mm             | 29%          | 6.5 | -                | 0.99 | 29%                          |
| 7  | ②長石系発泡体    | N2        |                       | 32%          | 7   | 36%              | 0.40 | 12%                          |
| 8  | ②長石系発泡体    | N1        |                       | 19%          | 7   | 48%              | 0.31 | 6%                           |
| 9  | ③ガラス系発泡体   | G3        | 2.5~5.0mm             | 30%          | 10  | 99%              | 0.35 | 11%                          |
| 10 | ③ガラス系発泡体   | G2        | 1.5~2.5mm             | 22%          | 10  | 63%              | 0.38 | 8%                           |
| 11 | ④濾過材用シャモット | LS4       | 0.6mm                 | 47%          | 7   | -                | 0.72 | 34%                          |

これらの値およびその他予備実験から、各試料の特徴を次のようにまとめることができる。

○合成ゼオライト(吸着脱水材):吸水率:約50%、かさ比重:約0.7、(アルカリ溶出、pH上昇)、球状および破砕形状

①粘土系多孔体(改良材):吸水率:約20~30%、かさ比重:約1.0(リン少量溶出、pH安定)、造粒球状

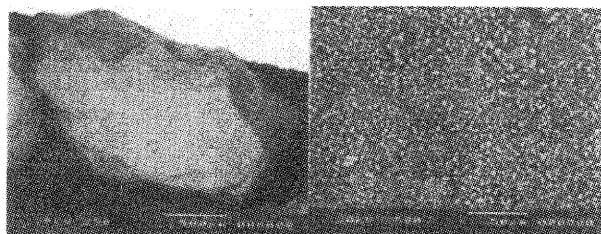
②長石系発泡体(軽量骨材):吸水率:約20~30%、かさ比重:0.3~0.4(途中、安定供給が困難)、発泡球状

③ガラス系発泡体(軽量骨材):吸水率:約20~100%、かさ比重:0.35~0.40(吸水が遅い、アルカリ(CaO:発泡材)溶出)、発泡球状

④ろ過材用シャモット(天然ガラス質多孔体):吸水率:約50%弱、かさ比重:0.7、破砕形状

長石系発泡体やガラス系発泡体については、比較的吸水率は大きいですが、かさ比重は小さく、閉気孔や吸水性の悪い気孔が多いため、かさ容積当りの吸水率(24時間)は小さい。かさ容積当りの吸水率(24時間)が大きな検討心材は、合成ゼオライトで次いで若干の差でろ過材用シャモット、粘土系多孔体、長石系発泡体、ガラス系発泡体の順である。以上の特性より、ろ過材用シャモットおよび粘土系多孔体について、水和酸化鉄のコーティングプロセスの検討を行った。

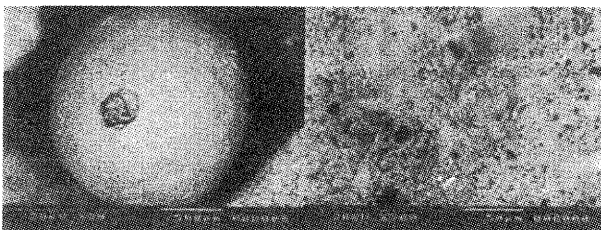
(3 合成ゼオライト)



(6 粘土系多孔体)



(10 ガラス系発泡体)



(11 ろ過材用シャモット)

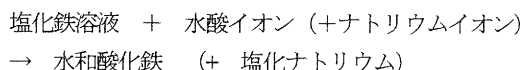


図2 各検討心材のSEM画像(左:50倍、右:500倍)

### 3 製造プロセスの検討

ゼオライト-鉄系吸着材のリン酸の吸着については、多くは表面に付着生成した水和酸化鉄の効果によるものと考えられる。ここでは、代替心材の吸水性を利用し、心材表面及び内部に水和酸化鉄(III)を反応生成させることによって、溶液及び洗浄水の量を減らすことと製造プロセスの簡略化を検討した。

従来プロセスでの塩化鉄溶液中の合成ゼオライトビーズの表面では、



が起こっていたと考えられ、溶出してきた水酸イオンが順次、鉄イオンと反応し表面に水和酸化鉄を生成した。その湿式製造のプロセスは次の図3のとおりである。

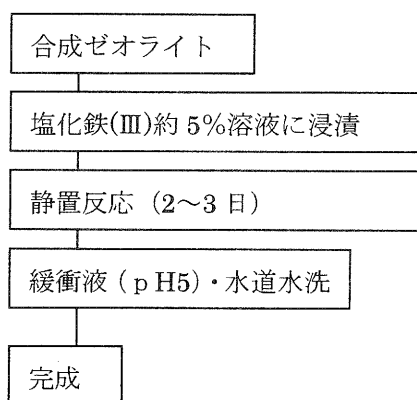
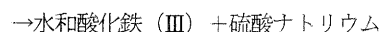
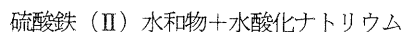


図3 従来、湿式プロセス

#### 3.1 製造プロセス (1)

ここで検討する代替心材 (ろ過材用シャモットおよび粘土系多孔体) ではアルカリ成分の溶出が無い場合、水酸化ナトリウムにより反応生成させることとした。また、鉄イオンを含む水

溶液に使用する原料としては、生成する水和酸化鉄(III)がγ型の方がリン吸着には有効との考えから、生成条件及びコストを考慮して硫酸鉄(II)を使用した。



心材の吸水性を利用するため、硫酸鉄(II)溶液の添加量は、使用する心材の吸水率により任意に決めた。その半湿式プロセスを図4に、配合割合を表2に示す。また、比較のため同様のプロセスで、合成ゼオライトを心材に使用し、水酸化ナトリウムの割合を変化させて作製した。

まず、作製した各試料のリン吸着能の簡易試験を水洗の無しと有り (軽く攪拌しながら、蒸留水約50mlにより懸濁上水を除去:5回) について行なった。10ppmリン酸溶液を50mLに各試料0.5g浸漬し、24時間後の濃度変化を簡易リン濃度試験 (パックテスト: 共立理化学研究所) によって測定した。結果を表3に示す。

さらに、西日本技術コンサルタントにおいても、バッチ式でリン吸着性能評価を行なった。その結果を表4、5に示す。

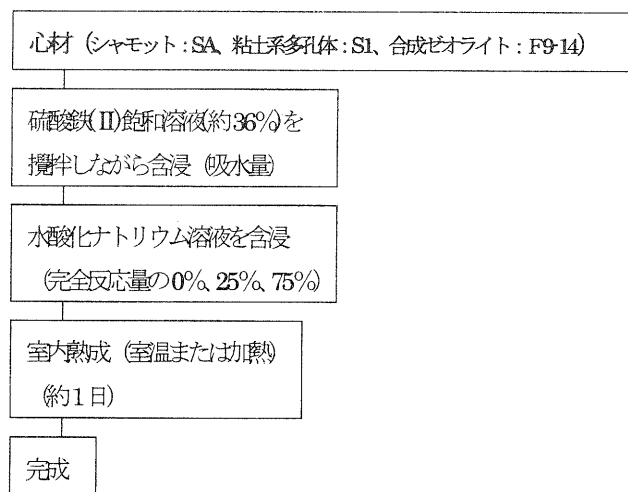


図4 プロセス (1): Na①

表2 各吸着材の配合割合 (重量比)

| 試料名   | SA-1      | S1-1                | S2-2                | 試料名   | F9-14-0            | F9-14-1            | F9-14-2            | F9-8-2            |
|---|-----------|---------------------|---------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 検討プロセス  | Na①       | Na①                 | Na①                 | 検討プロセス  | Na①                | Na①                | Na①                | Na①               |
| 心材種類  | 濾過材用シャモット | 粘土系多孔体 S1 (0.5-1.7) | 粘土系多孔体 S2 (1.7-2.8) | 心材種類  | 合成ゼオライト F-9(14-30) | 合成ゼオライト F-9(14-30) | 合成ゼオライト F-9(14-30) | 合成ゼオライト F-9(8-12) |
| 心材量   | 100.0     | 100.0               | 100.0               | 心材量   | 100.0              | 100.0              | 100.0              | 100.0             |
| ①FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O溶液 (約2ml/L:約36%) | 20.0      | 20.0                | 20.0                | ①FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O溶液 (約2ml/L:約36%) | 50.0               | 50.0               | 50.0               | 50.0              |
| ②NaOH溶液 (15.4%:75%反応量)                                | 11.5      | 11.5                | 11.5                | ②NaOH溶液 (6.0%:25%反応量)                                 | 0.0                | 21.3               | 21.3               | 21.3              |
|   | 加熱:60°C   | 加熱:60°C             | 加熱:60°C             |   | 室温保存               | 室温保存               | 加熱:60°C            | 加熱:60°C           |

表3 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (簡易リン濃度試験)

| 試料名 | SA-1 | S1-1 | S2-2 | 試料名 | F9-14-0 | F9-14-1 | F9-14-2 | F9-8-2 |
|-----|------|------|------|-----|---------|---------|---------|--------|
| 無水洗 | 1    | 1    | 1    | 無水洗 | 1       | 1       | 1       | 2      |
| 水洗  | 7    | 7    | -    | 水洗  | -       | -       | -       | -      |

表4 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (西日本技術コンサルタント) (\*細粒ゼオライト:従来プロセス、F-9(14-30))

試料3.0g (wet)/300mlリン酸溶液(初期濃度=15mg/L、初期pH=7.0)

| 試料名     | 心材     | pH変化 |    |     | 吸着量(mg/g-R) |    |      | 吸着率(%) |    |    |
|---------|--------|------|----|-----|-------------|----|------|--------|----|----|
|         |        | 1h   | 2h | 3h  | 1h          | 2h | 3h   | 1h     | 2h | 3h |
| 細粒ゼオライト | ゼオライト  | 6.6  |    | 6.7 | 0.44        |    | 0.68 | 30     |    | 48 |
| S1-1    | 粘土系多孔体 | 6.1  |    | 6.0 | 0.72        |    | 1.25 | 50     |    | 87 |
| S1-1、水洗 | 粘土系多孔体 | 6.7  |    | 6.6 | 0.22        |    | 0.37 | 15     |    | 26 |
| SA-1    | シャモット  | 5.9  |    | 5.4 | 1.23        |    | 1.29 | 84     |    | 89 |
| SA-1、水洗 | シャモット  | 7.1  |    | 7.2 | 0.35        |    | 0.53 | 24     |    | 37 |

表5 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (西日本技術コンサルタント)

試料3.0g (wet)/300mlリン酸溶液(初期濃度=15mg/L、初期pH=3.0)

| 試料名     | 心材     | pH変化 |     |     | 吸着量(mg/g-R) |      |      | 吸着率(%) |    |    |
|---------|--------|------|-----|-----|-------------|------|------|--------|----|----|
|         |        | 1h   | 2h  | 3h  | 1h          | 2h   | 3h   | 1h     | 2h | 3h |
| 細粒ゼオライト | ゼオライト  | 4.1  | 4.9 | 5.3 | 0.75        | 0.95 | 1.03 | 52     | 66 | 72 |
| F9-14-0 | ゼオライト  | 4.0  | 4.1 | 4.2 | 0.91        | 1.08 | 1.21 | 62     | 73 | 82 |
| F9-14-1 | ゼオライト  | 3.9  | 4.1 | 4.2 | 0.91        | 1.07 | 1.19 | 62     | 73 | 81 |
| F9-14-2 | ゼオライト  | 3.9  | 4.1 | 4.2 | 0.91        | 1.05 | 1.16 | 61     | 71 | 79 |
| F9-8-2  | ゼオライト  | 3.3  | 3.4 | 3.5 | 0.25        | 0.20 | 0.22 | 17     | 13 | 15 |
| S1-1    | 粘土系多孔体 | 3.1  | 3.2 | 3.2 | 0.31        | 0.42 | 0.50 | 22     | 31 | 37 |
| S2-2    | 粘土系多孔体 | 3.0  | 3.0 | 3.1 | 0.23        | 0.18 | 0.20 | 16     | 12 | 14 |

これらの結果より、このプロセスによりリン酸の吸着能を示す水和酸化鉄は生成させるものの、ろ過材用シャモット (SA) および粘土系多孔体 (S1、S2) では水和酸化鉄微粒子が表面に充分定着していないため、水洗によって多くの水和酸化鉄が剥離し、吸着能は低下したものと考えられる。また、心材に合成ゼオライトを使用したものについては、従来プロセスで作製した細粒ゼオライト吸着材と比較して、若干低い値であったが十分な吸着性能が確認できた。しかし、熱処理や水酸化ナトリウムによる優位差は確認できなかった。どの心材についても、粒径の違いによる吸着能の差は大きく、接触面積の影響が大きいものと考えられる。

### 3.2 製造プロセス (2)

次に代替心材の表面に生成した水和酸化鉄 (III) を固定化させるために、水酸化ナトリウムの代わりに比較的安価な原料である水ガラス(珪酸ナトリウム:3号、Na<sub>2</sub>O:9~10%、SiO<sub>2</sub>:28~30%)を使用したゾルゲル法を検討した。また、ここでは、次の図5のように、硫酸鉄 (II) と水ガラスの添加の順番を変えて3種類の検討を行なった。配合割合は、表6、7のとおりである。

上記のプロセスで作製した各試料についても同様に、リン吸着能の簡易試験を行なった。結果は表8、9に示す。

さらに、西日本技術コンサルタントにおいても、バッチ式でリン吸着性能評価を行なった。その結果を表10に示す。

これらの結果、水ガラスの使用と添加工程の検討により、リン吸着能をもつ水和酸化鉄 (III) が生成したと考えられ、剥離の少ない吸着材の製造の可能性が確認できた。全体的な評価より吸着能を示す数値としては、SA・Si③の試料が比較的良好な結果であった。しかし、添加量の違いにより添加手順と吸着能の関係が逆転した。これは混合状態から推察すると、心材の吸水特性や気孔形状に関係するものと考えられる。さらに安定した製造条件を検討する必要がある。

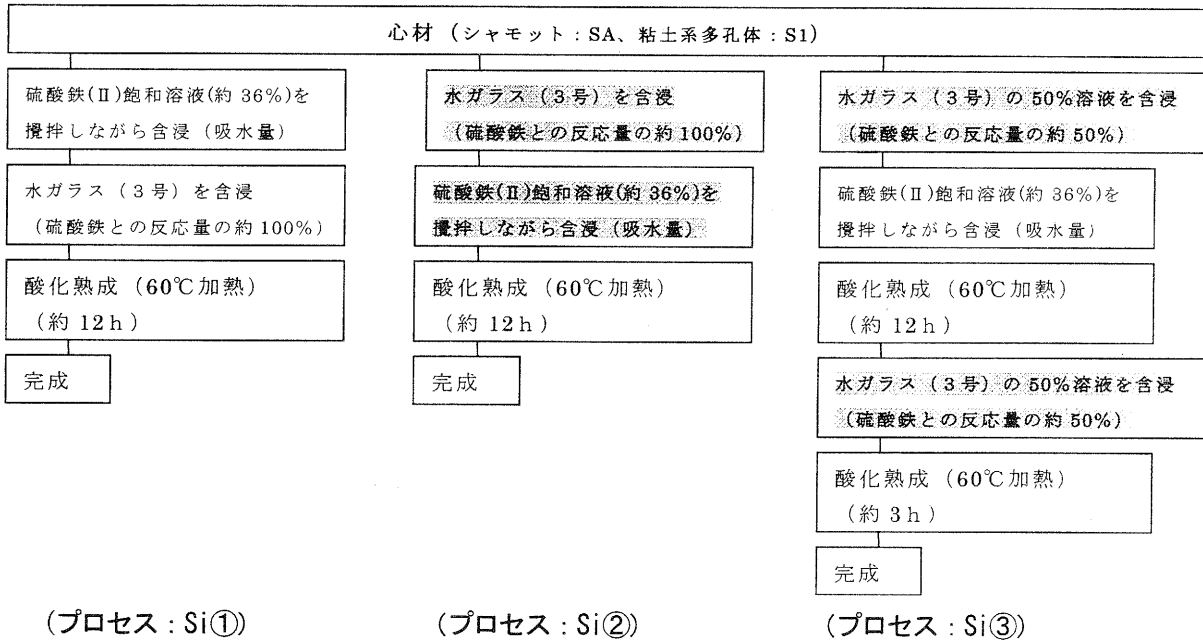


図5 プロセス(2) Si①~③

表6 各吸着材の配合割合(重量比)

| 試料名  | SA-Si①        | SA-Si②        | SA-Si③                                     | SA-Si④        | SA-Si⑤        |
|--|---------------|---------------|--|---------------|---------------|
| 検討プロセス   | Si①           | Si②           | Si③  | Si①           | Si②           |
| 心材種類   | ろ過材用<br>シャモット | ろ過材用<br>シャモット | ろ過材用<br>シャモット                              | ろ過材用<br>シャモット | ろ過材用<br>シャモット |
| 心材量  | 100.0         | 100.0         | 100.0                                      | 100.0         | 100.0         |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O溶液<br>(約2mol/L:約36%) | 40.0          | 40.0          | 40.0                                       | 20.0          | 20.0          |
| 水ガラス(3号)<br>Na量で換算<br>(100%反応量)                          | 32.0          | 32.0          | 1回目:16.0<br>(50%溶液)<br>2回目:16.0<br>(50%溶液) | 16.0          | 16.0          |

表7 各吸着材の配合割合(重量比)

| 試料名  | PS1-Si①      | PS1-Si②      | PS1-Si③                                    |
|--|--------------|--------------|--|
| 検討プロセス   | Si①          | Si②          | Si③  |
| 心材種類   | 粘土系多孔体<br>S1 | 粘土系多孔体<br>S1 | 粘土系多孔体<br>S1                               |
| 心材量  | 100.0        | 100.0        | 100.0                                      |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O溶液<br>(約2mol/L:約36%) | 20.0         | 20.0         | 20.0                                       |
| 水ガラス(3号)<br>Na量で換算<br>(100%反応量)                          | 16.0         | 16.0         | 1回目:16.0<br>(50%溶液)<br>2回目:16.0<br>(50%溶液) |

表8 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (簡易リン濃度試験)

| 試料名 | SA-Si① | SA-Si② | SA-Si③ | SA-Si④ | SA-Si⑤ |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 無水洗 | 1      | 2      | 3      | 2      | 1      |
| 水洗  | 7      | 5      | 3      | 3      | 7      |

各試料0.5g/10ppmリン酸溶液50cc、約24時間後

表9 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (簡易リン濃度試験)

| 試料名 | PS1-Si① | PS1-Si② | PS1-Si③ |
|-----|---------|---------|---------|
| 無水洗 | 2       | 2       | 2       |
| 水洗  | 3       | 7       | 3       |

各試料0.5g/10ppmリン酸溶液50cc、約24時間後

表10 各吸着材のリン酸イオン吸着性能 (西日本技術コンサルタント) (\*Fu-2, y: 使用済みの除鉄用材)

試料1.0g (wet)/300mlリン酸溶液(初期リン酸濃度=15mg/L、初期pH=3.0)

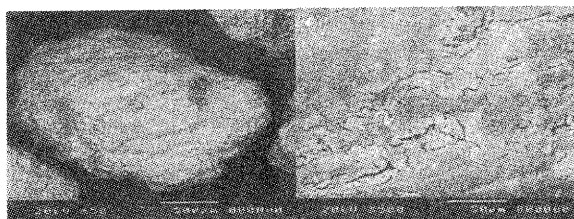
| 試料名<br>( )内は粒径mm | 心材     | pH変化 |    |     | 吸着量(mg/g-R) |    |      | 吸着率(%) |    |    |
|------------------|--------|------|----|-----|-------------|----|------|--------|----|----|
|                  |        | 1h   | 2h | 3h  | 1h          | 2h | 3h   | 1h     | 2h | 3h |
| 細粒ゼオライト          | ゼオライト  | 3.3  |    | 3.5 | 0.58        |    | 1.26 | 13     |    | 28 |
| FU-2(0.5~1.0)    | シャモット  | 3.2  |    | 3.4 | 0.87        |    | 1.98 | 19     |    | 44 |
| FU-2(1.0~2.0)    | シャモット  | 3.2  |    | 3.4 | 0.84        |    | 1.70 | 18     |    | 37 |
| FU-y(0.5~1.0)    | シャモット  | 3.2  |    | 3.2 |             |    | 1.78 |        |    | 38 |
| SA-Si①           | シャモット  | 3.1  |    | 3.1 |             |    | 0.54 |        |    | 12 |
| SA-Si②           | シャモット  | 3.2  |    | 3.2 |             |    | 1.17 |        |    | 25 |
| SA-Si③           | シャモット  | 3.2  |    | 3.2 |             |    | 1.63 |        |    | 35 |
| SA-Si④           | シャモット  |      |    | 3.1 |             |    | 1.21 |        |    | 27 |
| SA-Si⑤           | シャモット  |      |    | 3.2 |             |    | 0.76 |        |    | 17 |
| S1-Si①           | 粘土系多孔体 |      |    | 3.2 |             |    | 0.59 |        |    | 13 |
| S1-Si②           | 粘土系多孔体 |      |    | 3.2 |             |    | 0.16 |        |    | 4  |
| S1-Si③           | 粘土系多孔体 |      |    | 3.1 |             |    | 0.42 |        |    | 9  |

### 3.3 表面状態について

ここで検討した製造プロセス(1)と(2)による吸着材SA-1およびSA-Si③について、その表面状態の観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行なった。その結果を図6に示す。

観察の結果この倍率では、製造プロセス(1)については少しの亀裂は確認できるものかなり細かい粒子が生成付着している。一方、製造プロセス(2)は亀裂や気孔を持った状態で生成付着していることがわかる。プロセス(2)の吸着材SA-Si③では、吸着試験における耐久性は比較的良好であったものの、この亀裂については改善が必要と考えられる。

プロセス(1): SA-1



プロセス(2): SA-Si③



図6 製造プロセス(1)と(2)による吸着材のSEM画像  
(左: 50倍、右: 500倍)

## 4 まとめ

### 1) 吸着材の吸着力を向上するための検討について

- ・使用原料における吸着能への影響は、鉄(Ⅱ)と鉄(Ⅲ)を用いた場合での明確な違いは無かったが、コスト等からの硫酸鉄(Ⅱ)あるいは塩化鉄(Ⅱ)の方が良いと考えられる。
- ・製造途中の加熱や酸化処理などの有用性は再度検討が必要である。
- ・吸着材の粒径は、小さいほど吸着性能は高く、接触面積の影響が大きい。

### 2) 吸脱着システムで使用する吸着材の製造プロセスを検討について

- ・コストなどに課題のある合成ゼオライトに換わる吸着材の心材として、無機素材で安価なシャモットや粘土系多孔体の使用が可能である。
- ・多孔質心材の吸水性を利用した半湿式プロセスの可能性の確認できた。

### 3) 吸着材の物理的・化学的強度を向上するための検討について

- ・半湿式プロセスにおける生成する水和酸化鉄の固定化については、水ガラスの使用によりリン吸着性能を有する水和酸化鉄粒子の固定化の可能性が確認できた。

本研究により、安価な無機多孔質材料の利用と半湿式による製造プロセスの開発におけるその可能性を見出すことができた。しかし、その性能の安定性や更なる吸着能や強度の向上、脱着時の耐久性などの課題がある。これには反応機構の解明や生成物の分析、製造プロセスの改良などが必要と考える。

## 謝辞

本研究は、平成13年度(一次補正予算)即効性地域新生コンソーシアム研究開発事業として、(財)滋賀県産業支援プラザを管理法人に置き、産(株式会社 西日本技術コンサルタント、京阪水工株式会社)、学(滋賀大学教育学部附属環境教育湖沼実習センター)、官(滋賀県工業技術総合センター)の連携のもと「富栄養化防止のためのリンの回収および再資源化システムの開発」で実施した内容であり、その成果は共同研究者に帰属します。

また、本研究の遂行にあたり、ご指導、ご協力いただいた滋賀大学 川嶋宗継教授をはじめ、株式会社 西日本技術コンサルタント、京阪水工株式会社の共同研究でご参加いただいた方々に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 前川昭、松川、水質浄化用ゼオライト系多孔質材料の美用化研究、滋賀県工業技術総合センター研究報告、p.20 (1995)

# 技術開発報告



# RP(ラピッドプロトタイピング)手法の利用技術研究(第1報)

野上 雅彦\*  
Masahiko Nogami

現在製造業では、新製品の試作開発の手法として、CAD/CAMからラピッドプロトタイピング(RP)手法まで、開発プロセスのデジタル化による効率化・短期間化が注目されている。本研究ではRP手法の有効活用を図るため、効率的なデータの作成方法や利用方法などを検証するとともに、データおよびツール類を整備、開発することを目的としている。

本研究では、RP装置を利用した陶磁器のためのケース型作成システム構築のため、UIコンポーネントとポリゴン分割機能のプログラム開発を行い、使いやすさを向上した。また、RP装置によるサンプル出力および課題抽出を行った。

## 1 まえがき

現在製造業では、多様に変化する市場ニーズへの迅速かつ柔軟な対応が要求されている。それに対応するひとつの手法として、CAD/CAMからラピッドプロトタイピング(RP)手法までの開発プロセスをすべてデジタル化することによる効率化・短期間化が注目されている。

本研究では、RP装置のための効率的なデータの作成方法・利用方法などを検証するとともに、データ・ツール類の整備・開発などを行う。

前報[1]では、「信楽陶器CGシミュレーションシステム」で作成した三次元モデルデータを用い、RP装置から陶磁器用のケース型を出力し、その有効性を確認した。今年度では、ケース型作成システムの開発を継続するとともに、あたらしいRP利用技術の課題抽出を行った。

## 2 RPによるケース型作成システム

前報で開発した「信楽陶器CGシミュレーションシステム」を拡張し、RP装置によるケース型作成機能の開発を行った。

### 2.1 UIコンポーネントの開発

「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の開発で

は、開発環境(Symantec社製VisualCafe)に付属のユーザインターフェイス(UI)コンポーネントを利用していた。しかし、機能的に不十分な点が多く、今回独自のUIコンポーネントの開発を行い、システムの改良を行った。

開発したコンポーネントを図1に示す。使用言語はJava言語で、コンポーネントはJavaBeansとして開発を行った。Beansとして開発したコンポーネントは、一般的なJavaのRADツールで利用が可能であり、再利用性を高くすることが出来る。Beansの数は20種、クラスやインターフェイスは合計64種の開発を行った。

この開発により、アイコンリストのアイコンサイズの拡大や、タブパネルのタブ文字数拡大が可能となり、使いやすさを向上させることが出来た(図2)。

### 2.2 ポリゴン(ポリライン)分割機能の開発

RP装置に転送するモデルデータはSTLファイルと呼ばれる形式に変換する必要がある。このデータはポリゴンデータであり、曲面は細かい平面に分割する必要がある。この分割数が不適切な場合、ポリゴンの目立つなめらかさに欠ける曲面になってしまう。

このポリゴン(ポリライン)を曲率に応じて適切に生成するプログラムの開発を行った。

分割数を曲率に応じて変化させるために、ある分割数で求めた二つの点の midpoint と、その二つの点をさらに分割した曲線上の点との距離を利用した。(図3)

この距離が設定値以上の場合、分割数を倍にし、再

\*機械電子担当

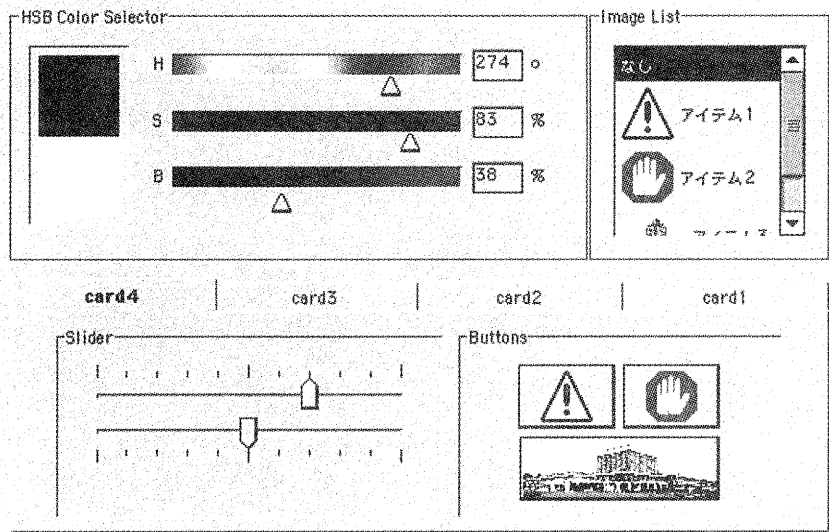
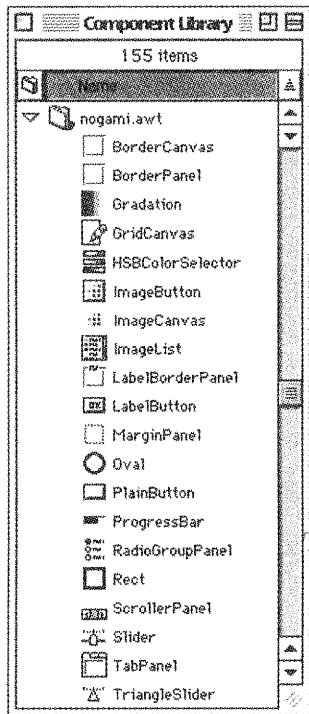


図1 開発したBeansとサンプル画面

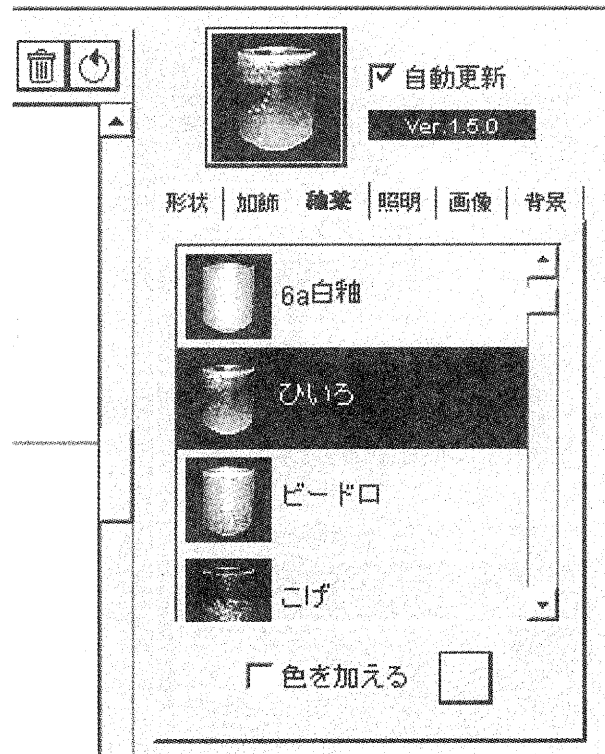
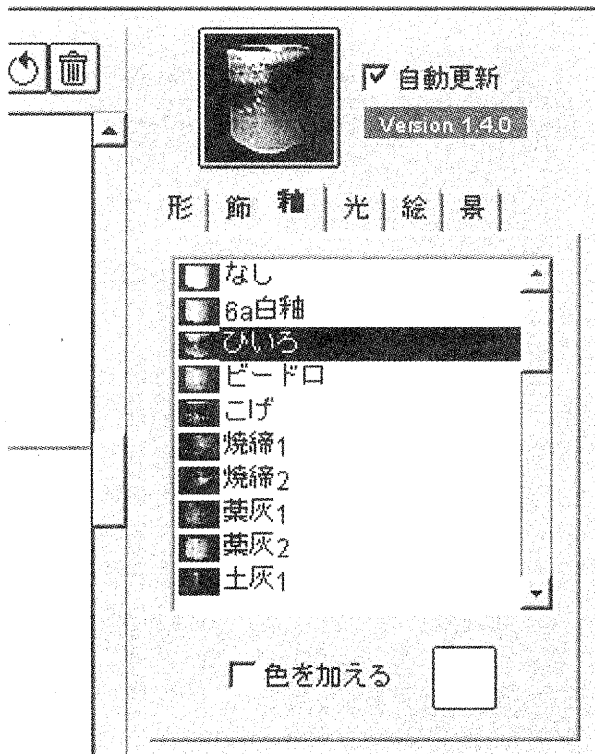


図2 旧システム(左)と新システム(右)の比較

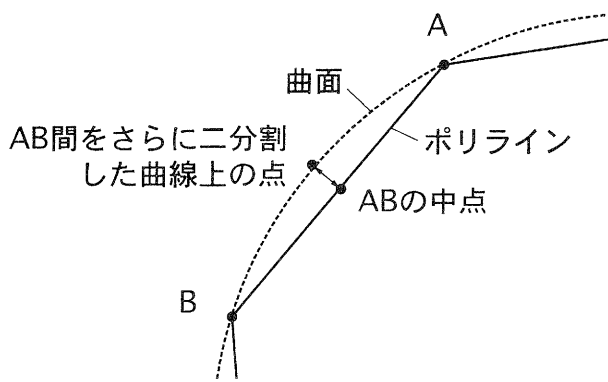


図3 ポリゴン(ポリライン)の分割数評価方法

評価し設定値以下になるまで分割数を増やす。また、評価が設定値以下の場合、逆に分割数を2分の一にし再評価する。このくり返しで最適な分割をダイナミックに行うようにした。

このプログラムで生成した曲線を図4に示す。分割点を小さな十字で表示しているが、曲率に応じて分割数がうまく調整出来ているのがわかる。

このポリライン分割を発展させることで、ポリゴン分割の最適化が可能となる。

### 2.3 システム化

本年度開発したUIコンポーネントおよびポリゴン分割機能を組み合わせ、RP装置によるケース型作成機能のシステム化を進める予定である。

## 3 RP装置からのサンプル出力

### 3.1 導入した装置の概要

本年度導入したRP装置の概要を図5に示す。

RP装置にはいくつかの方式があり、各方式の特徴を図6に示す。今回、熱溶解積層方式の機種を選定したが、その大きなメリットは、ランニングコストの低さと、出来上がったモデルの強度の高さである。

今回導入した装置では、ABS樹脂とポリカーボネートの二種類がモデル材料として利用可能である。この二つの材料でサンプルを出力し簡単に比較したところ、表面のなめらかさと強度においてポリカーボネートのほうが優れており、価格は2割程度高価であるが、それ以上のメリットがあると思われる。

来年度は、このABS樹脂とポリカーボネートの二種類で、RP装置および射出成形機によりサンプルを出力し、強度試験を実施しデータの蓄積を行う予定である。

### 3.2 STLファイルの作成

サンプルデータの作成には、主にIDEASを利用した。IDEASで作成したモデルは、カットやブーリアン演算をくり返したものであっても良好な結果が得られた。しかし、CGソフトウェアであるAliasで同じ形状のモデルを作成したところ、面データが乱れてしまい使い物にならないSTLファイルしか生成できなかった。RP装置利用の前提であるSTLファイルの作成には、前記のように三次元CADが最適なのは明らかであるが、価格や操作修得の難しさから敷居が高い。簡

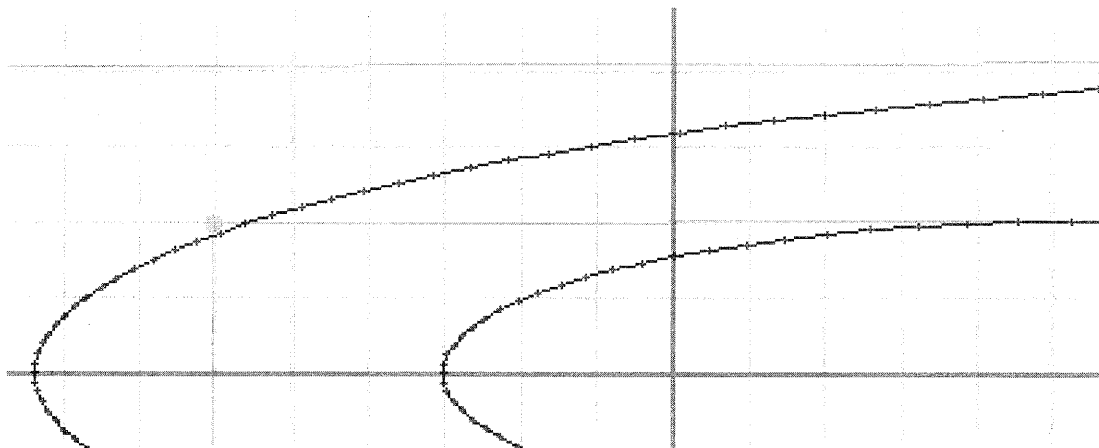
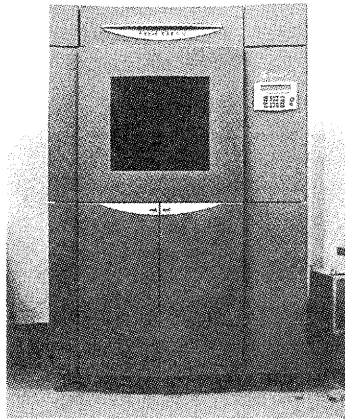


図4 ポリラインの生成例



メーカー/型式 米Stratasys社 TITAN  
 最大モデルサイズ 355(W)×406(D)×406(H)mm  
 造形材料 ポリカーボネート  
 積層ピッチ 0.25mm

図5 導入したRP装置の概要

|       | 熱溶解積層方式   | 光造形方式  | 粉体造形方式  | シート積層方式  | インクジェット方式  |
|-------|---|--|---|--|--|
| 造形方式  | 加熱して溶かした樹脂を、細いノズルの先から少しずつ出し、その樹脂を積み重ねながら形状を作成するタイプの方法   | 光にあたって硬化する液状の樹脂に、レーザー光などを照射して三次元形状を作成する方法  | 粉末状の樹脂などを原料にして、高出力なレーザー光線で熱し固める方法   | 紙1枚をRPの1層分に見立てて、紙をレーザーやカッターで切り抜いて、積み重ねることでモデルを作成する方法   | インクジェットプリンタと同じ要領で、ヘッド部から微小な樹脂や接着剤などを噴射しながらモデルを作成していく方法   |
| メーカー名 | Stratasys   | 3D Systems<br>NTTデータシーメット<br>ディーマック<br>帝人精機 他  | DTM<br>Electro Optical Systems  | Helisys<br>キラ<br>コーポレーション  | 3D Systems<br>Sanders Prototype  |
| 長所/短所 | <ul style="list-style-type: none"> <li>●ABSやポリカーボネートなど製品と同様の材料が利用可能</li> <li>●サポートの除去が容易</li> <li>▲光造形に比べると精度が粗い</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>●高精細なモデルが作成可能</li> <li>▲造形後の後処理（洗浄、再硬化）が必要</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>●樹脂、金属、砂など様々な材料が利用可能で、金型や鑄型などを直接作成できる</li> <li>●材料の粉がサポートの役割を果たすので、特別なサポートは必要ない</li> <li>▲光造形に比べると精度が粗い</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>●材料が紙なので、入手しやすく、かつ扱いやすい</li> <li>▲不要部分（サポート）の除去が困難</li> <li>▲後処理（表面コート）が必要</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>●高速にモデルを作ることができる</li> <li>●小型でオフィス環境でも使える製品が多い</li> <li>▲モデルの強度が弱い</li> </ul> |

図6 RP装置の比較

易・安価なCGソフトウェアは、その価格や操作の手軽さから捨てがたいものがあり、こうしたソフトウェアでRP用のモデルデータ作成が可能になれば、RP装置の利用促進を進めることが可能になると思われる。しかし、「Shade」のような簡易なCGソフトウェアは、STLファイルの出力機能は持っていない場合がほとんどである。しかし、VRMLの出力機能は逆にほとんどのソフトウェアが備えており、どちらもポリゴンデータであるという点では同じである。このVRML->STLのコンバータを開発すれば、RP出力のためのモデル作成の裾野が広がる。ただし、VRMLデータは面の整合性など、精度の点で不十分なものであると予想される。来年度は、こうした面の整合性を改善しながらコンバートプログラムの開発を行う予定である。

## 4 まとめ

本研究により、以下の成果が得られた。

- (1) UIコンポーネントの開発により、システムの使いやすさの向上。
- (2) 曲面の曲率に応じた最適なポリゴン分割プログラムの開発

## 参考文献

- [1] 野上雅彦, 大谷哲也: 滋賀県工業技術総合センター 研究報告(2001).

# シャワーキャリーの製品開発

山下 誠児\*  
Seiji Yamashita

**要旨** 2025年には4人に1人が65才以上の超高齢化社会になると予想されており、多くの企業が健康福祉分野の市場性に期待を寄せている。このような背景のもと本開発は、下肢に障害のある人だけでなく手すりや杖を利用することにより移動できる人もターゲットにしたシャワーキャリー（入浴用移動椅子）の開発と改良を試みた。その結果、プラスチック歯車による駆動により防水の必要性が軽減、プッシュベアリングの使用や左右同部品の使用によるコストダウン、分解組立の簡略化による工程の短縮など、商品化へ向けて十分な改良を加えることができた。本開発は、家庭浴室だけでなくリゾート地の大浴場、スポーツセンターのプールサイドまでもが使用される場所となり、将来は、浜辺などの移動用具にも発展できる可能性があることが分かった。

## 1 まえがき

日本は2025年には4人に1人が65才以上の超高齢化社会になると予想されており、多くの企業がその市場性に期待を寄せている。これまで健康福祉分野のものづくりは障害者を対象とした介護用製品、介助者視点の製品等が多く見うけられるが、今後日本の超高齢化社会を考慮すると、元気な高齢者を対象にするようなものづくりの姿勢も重要になる。

前報<sup>1)</sup>では、下肢に障害のある人ではなく、手すりや杖を利用することにより移動できる人をターゲットに、このターゲットが快適に楽しく、入浴やシャワーができる自走式シャワーキャリー（入浴用移動椅子）の開発を試みた（図1）。

シャワーキャリーは水場で使用することから、金属製品では錆の心配があるため、樹脂を使うことが望ましい。また、ユーザーが限定され、大量に使用されるとは考えにくい。そこで、本開発ではこれまでに試作したシャワーキャリーをブロー成形技術によって製品化することを目的とした。つまり、ブロー成形では高価な金型を必要とする射出成形にくらべ、よりリーズナブルに商品を提供できると考えられ、多品種少量生産が求められる健康福祉用具の製品化には適していると思われる。

製品化を試みるシャワーキャリーは家庭での入浴に限らず、リゾート地の大浴場やスポーツセンター等のプールサイド、さらに将来的には海辺等でも使用することが考えられる。これにより、高齢者にとって躊躇しがちな水とふれ合う行動を起こさせ、コミュニケーションの場や新しい生活シーンを提案できると考えられる。

## 2 開発方法

### (1) デザイン提案

「家庭浴室だけでなく、リゾート地の大浴場、スポーツセンター等のプールサイド、さらに将来的に発展していけば海辺等で使用することも考えたシャワーキャリー」をコンセプトとして提案した。

ハンドル、駆動輪および駆動歯車、歯車のカバー、座面、フットレスト、それを支える軸が部品となり、そのほとんどをブロー成形技術で加工可能な形状にしている。

### (2) 各部品の設計

コストダウンのため、部品の内、ハンドルと駆動輪、駆動歯車と歯車カバーを左右どちらにも使用できる形状にしている。

駆動系歯車はリブ等を入れることで強度を持たせ、簡単に加工できる歯車が設計できた。

### (3) 製品試作および組立

設計した部品は塩ビシートをマシニングで削り出して試作した。キャスターは市販品を使用し、軸と背もたれ部の試作はステンレス材を使用している。

## 3 結果と考察

### (1) デザイン提案

以下に示すように、基本的な考え方は13年度までの研究によって完成している。

\*1 機械電子担当

- ①衛生面の対策として操作ハンドルと駆動輪は分ける。
- ②ハンドルの操作量に対して1倍から1.2倍の移動ができる比率が感覚的に良い。
- ③力加減はハンドル操作量と移動距離を1.2倍に設定しても違和感なく操作できる。
- ④操作位置は座面より40mm高く、座面中心より前方に100mmが良い。
- ⑤駆動輪は後輪を選択するのが望ましい。

しかし、この段階では自由な発想ということも考慮しながら、前述のコンセプトでアイデアスケッチを行った(図2)。

## (2) 各部位の設計

商品化試作するにあたり、ブロー成形による加工に適していると思われる形状を3点に絞り、最終的には図3に示した形状に到った。

決めては部品それぞれが小さく軽快感があることが一番の理由である。また、ブロー成形品は中空なのでそのままでは強度が弱くなりがちで、反りなどの変形が生じやすい。そこでリブ等で補強することになった場合、このような対策のしやすさも考慮に入れている。

デザイン提案と製品の妥当性を検討した後、各部品を図面にし、試作方法について検討した。軸および背もたれは金属による試作とし、その他は塩ビシート削りだしとした。金型の節約などによる商品化のコストを下げるために、駆動輪、ハンドル、駆動歯車、歯車カバーは左右どちらにも使用できるように設計し、今回キャスターは市販品を流用した。

## (3) 製品試作および組立

前試作のシャワーキャリー(図1)は駆動伝達をチェーンで行っており、錆の発生を防ぐため、伝達部分に水が入らないように防水処理を施す必要があった。しかし、本試作ではプラスチック歯車による伝達方式にすることで完璧な防水処理の必要性がなくなった。

本試作は伝達用歯車に特徴がある。ブロー成形したプラスチック歯車の強度を出すために歯と歯の間にリブを入れて強度を出すこともできたが、ここでは歯車を2枚併せたような二重構造にしている。これにより、径が小さくても歯が大きく歯数の多い歯車にすることができる。また、歯がお互いを支え合い、ずれないような構造になっており、ブロー成形による加工が複雑になることもなく、十分な強度が得られた(図4)。

さらに本試作は組立が簡単にできることが、特徴としてあげられる。組立は、軸に座面とフットレストをはめ込み、その外側にあらかじめ組んでおいたハンドル、駆動輪、歯車、歯車カバー部品(図5)を取り付けて、キャップをすると出来上がる。これは、使用を重ねて髪の毛などのゴミが付着した場合、ユーザーが分解して洗浄することを可能にし、ユーザーができない場合でも代

理店等がメンテナンスを簡単にできるように配慮している。また、組立が簡単にできることは出荷までの作業工程が短縮され、コスト削減にもつながる。

## 4 まとめ

このシャワーキャリーは高齢者をターゲットにしているが、下肢の不自由な障害者(特に水遊びの好きな少年少女)もターゲットになりえる。ユニバーサルデザイン的な考え方で商品にすれば、家庭浴室だけでなく、リゾート地の大浴場、スポーツセンターのプールサイドまでもが使用される場所となり、市場になってくる。

今回の開発ではチェーン駆動をプラスチック歯車に変えることで防水の必要性が軽減、ブッシュベアリングの使用や左右同部品の使用によるコストダウン、分解組立の簡略化による工程の短縮など、商品化へ向けて十分な改良を加えることができた。将来は、浜辺などの移動用具にも発展できる可能性がある。参考のため本開発のターゲットプロフィールを図6に示した。

## 謝辞

本開発に協力いただきました技術相談役の平澤逸氏、試作協力いただきました株式会社利川プラスチックに感謝します。

## 参考文献

- 1) シャワーキャリーの開発研究、工業技術総合センター デザイングループ 山下誠児他、2001

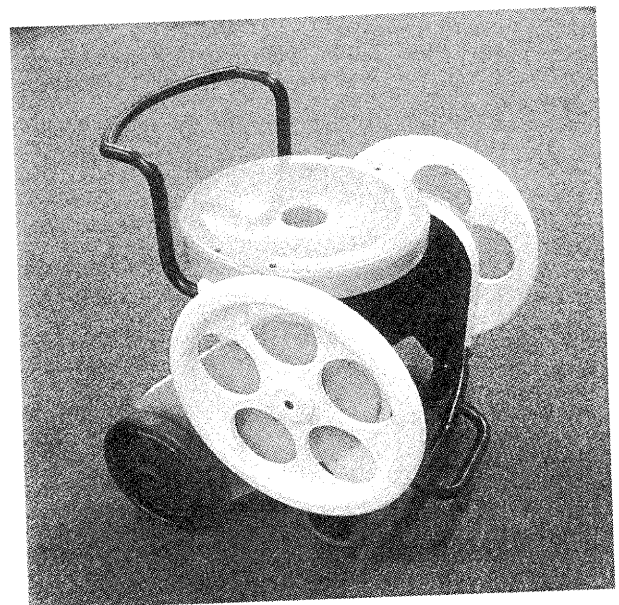


図1 チェーン駆動を使用したシャワーキャリーの試作

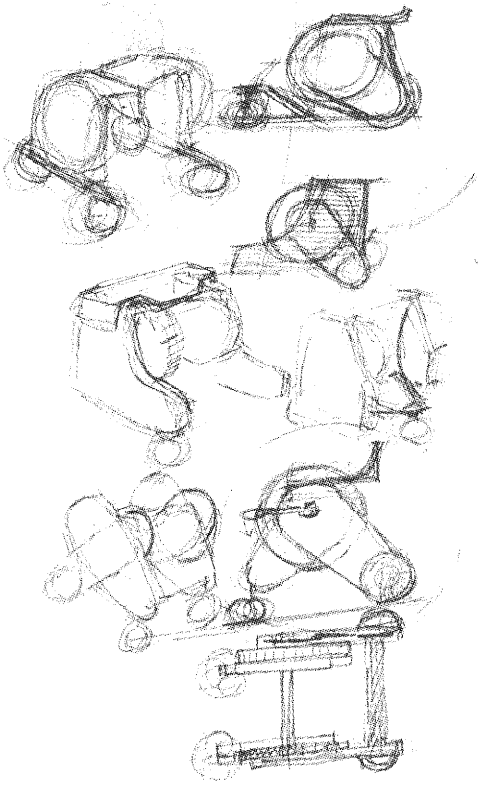


図2 アイデアスケッチ

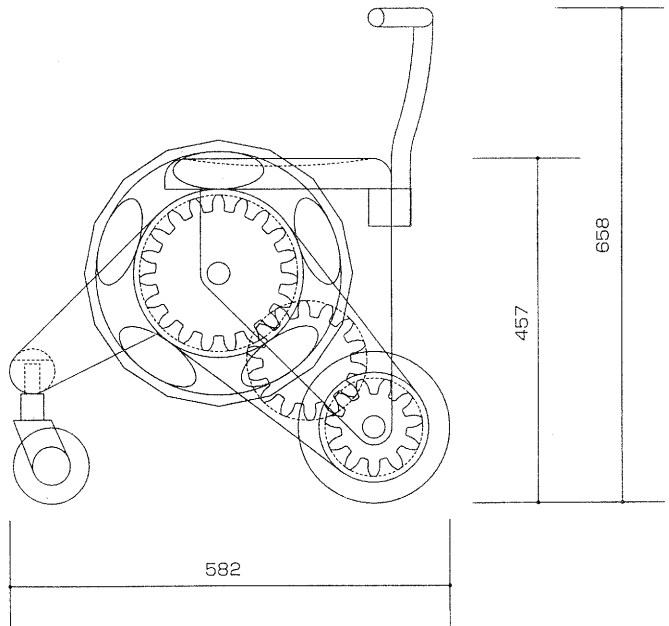
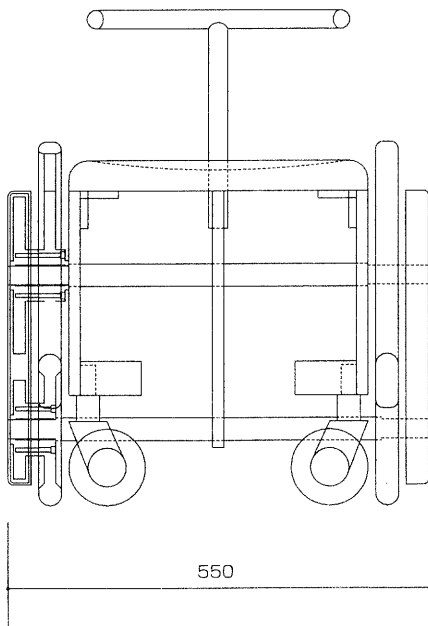
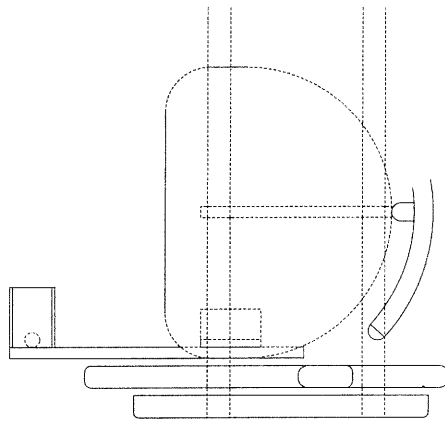


図3 プラスチック歯車を駆動に使用した試作品全体図

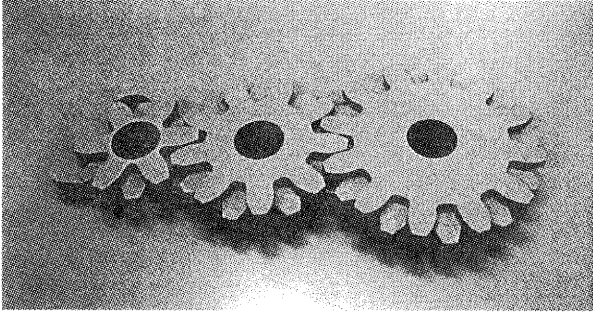


図4 二重構造の歯車

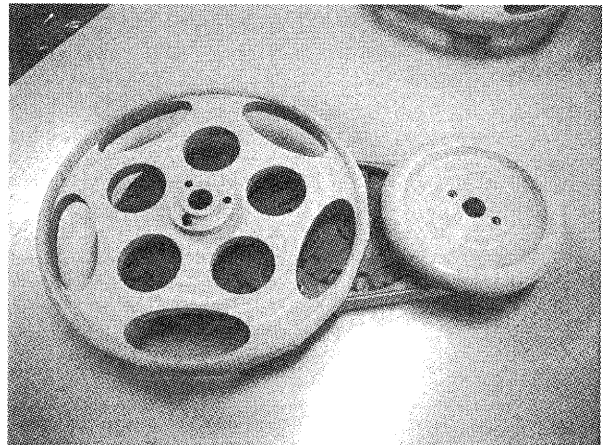
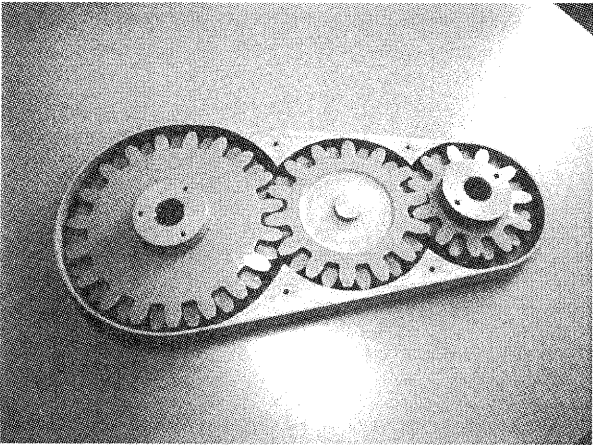


図5 駆動部分

## ターゲットプロフィール

|                       |                          |                      |                      |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
|                       | <p>健康<br/>高齢者<br/>市場</p> |                      |                      |
| <p>マーケットセグメンテーション</p> |                          |                      |                      |
|                       |                          | <p>スペースセグメンテーション</p> | <p>ユーザーセグメンテーション</p> |

図6 ターゲットプロフィール



# 新分野創造陶製品の開発研究(第2報)

川口雄司\*  
Yuuji Kawaguchi

伊藤公一\*  
Koichi Ito

西尾隆臣\*  
Takatomi Nishio

高畑宏亮\*  
Hiroaki Takahata

大谷哲也\*  
Tetsuya Otani

社頭脩久\*\*  
Nobuhisa Shato

都市部を中心としたヒートアイランド現象対策の一つとして注目を集めている屋上緑化に対応した陶器製品の開発を行った。同時に、屋上緑化陶製品に求められる機能を検討し、新たな素材と機構の開発を行い、製品の性能を評価した。

上記の結果を「信楽土まつり」の開催にあわせ、関係業界および一般に展示発表した。

## 1 まえがき

屋上を緑化することによって、最上階の冷暖房費の削減や紫外線遮断による建物の劣化防止、都市部のヒートアイランド現象の解消などの効果がある。

また、地球温暖化対策の一環として、国や各自治体では緑化の推進に向けての取り組みも広がっている。

ところが、市場に目を向けると屋上緑化に特化した陶器製品は十分に流通していないのが現状である。この研究では産地業界支援を目的に、屋上緑化で利用できる陶器製品の開発を行った。

## 2 屋上緑化に求められること

屋上緑化用陶製品の開発において最初に求められるのは、軽量(屋上の重量負荷の軽減)であるということである。建築基準法の積載荷重の目安は、オフィスで180kg/m<sup>2</sup>、学校・デパートで300kg/m<sup>2</sup>(床部分)となっている。

ここで提案する素材は、すべて軽量化されている。軽量化の方法は樹脂バルーンやコークスといった可燃物を素地に混入しそれらを焼失させて軽量化するという方法である。

また、可燃物が焼失した孔はスポンジ状になり、素地に吸水性を付与する。その結果、素地が保水し水の蒸散作用により気化熱が奪われ、周辺の大気を冷やす効果がある。

## 3 素材の開発

最終的な製品によって、求められる機能や性質が異なるため、この研究では3種類の素地の開発を行った。

### 3.1 中空樹脂粉末を利用した軽量坯土

この坯土は、信楽陶器工業協同組合の市販土に、中空樹脂粉末を8%混入し、従来の坯土に比べ約60%の軽量化を図っている。

自動吸水式プランター用として、できるだけ水漏れをせず吸水し、鉢内の土に一定の水分を与え続けられる性能を求めた。

また、焼成温度の違いで、吸水性を調節することができた。以下に、焼成温度の違いによる吸水率の値を示す。(表1)

表1 中空樹脂粉末を利用した軽量坯土

| 焼成条件      | 1170℃ OF | 1200℃ OF | 1230℃ OF |
|-----------|----------|----------|----------|
| 全収縮率(%)   | 10.8     | 11.1     | 11.7     |
| 曲げ強度(MPa) | 11.2     | 12.8     | 14.8     |
| 吸水率 (%)   | 17.0     | 14.3     | 11.9     |
| かさ比重      | 1.3      | 1.4      | 1.5      |

### 3.2 コークスを利用した軽量坯土

軽量化の方法として、いままでにも、コーヒー豆滓や脱脂糠、ビール滓炭などを利用した軽量化の研究を行ってきた。混入する可燃物の粒形や粒度によって、得られる多孔体の性質が異なってくる。

信楽焼きの土モノらしい風合いを表現するには、中空樹脂粉末では細かすぎる。また、粒度の違いによる成形性の良し悪しを検証するためにも、この研究で

\*陶磁器デザイン担当  
\*\*デザイン嘱託

は、安価に入手でき湿式粉碎で粒度の調整が容易にできる軽量材として、コークスを選定した。以下に植木鉢等に使用される市販坯土との比較を示す。(表2)

表2 コークスを利用した軽量坯土

| 焼成条件      | 市販素地     |          | コークス素地   |
|-----------|----------|----------|----------|
|           | 1250℃ OF | 1200℃ OF | 1200℃ OF |
| 全収縮率(%)   | 12.5     | 12.0     | 12.5     |
| 曲げ強度(MPa) | 11.3     | 9.7      | 13.6     |
| 吸水率 (%)   | 10.7     | 12.5     | 30.3     |
| かさ比重      | 1.9      | 1.9      | 1.4      |

### 3.3 大物製品用軽量坯土

大物製品を作る上で特に問題になるのは、乾燥時、焼成時における土の収縮である。不均一な収縮は、歪や亀裂を生じるからである。そこでこの研究では、焼成時の収縮を抑えるように坯土を調合した。

また、大物製品焼成の冷却時に起こる“冷め割れ”を防ぐために熱膨張の小さな原料を使用した。

この坯土は、中空樹脂粉末によって軽量化し、従来に比べ約2/3の重さになっている。以下に市販土との収縮の比較を示す。(表3)

表3 大物製品用軽量坯土

|           | 市販土(細)   | 市販土(荒)   | 大物軽量土    |
|-----------|----------|----------|----------|
| 焼成条件      | 1200℃ OF | 1200℃ OF | 1200℃ OF |
| 乾燥収縮率(%)  | 7.2      | 6.6      | 5.8      |
| 焼成収縮率(%)  | 4.3      | 5.9      | 2.0      |
| 全収縮率(%)   | 11.2     | 12.1     | 7.6      |
| 曲げ強度(MPa) | 19.8     | 9.7      | 11.1     |
| 吸水率 (%)   | 10.8     | 12.5     | 29.6     |
| かさ比重      | 1.9      | 1.9      | 1.2      |

## 4 機能の評価

製品に吸い上げられた水の蒸散作用によって周辺の大気が冷却される効果を確認するために、試験場の屋上に自動吸水式プランターを並べ、植栽し冷却効果の測定と評価を行った。

なお測定は、日本アビオニクス株式会社製の赤外線温度分布測定装置NEO THERMO(TVS-620)を利用した。

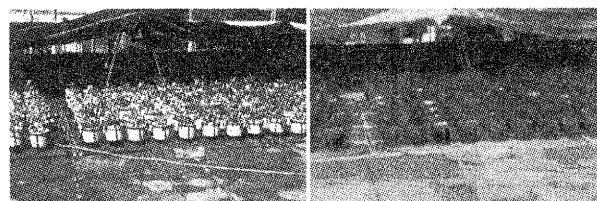


図1 屋上に植栽した植木鉢を並べた様子  
図2 サーモグラフでは手前は約45℃、植木鉢を並べた場所は35℃となった

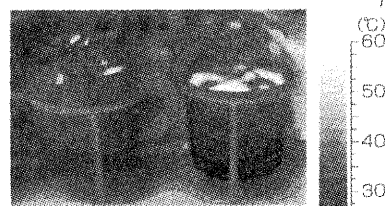


図3 植木鉢周辺部分の温度も下がっている様子が分かる

## 5 製品の開発

先述の3種の軽量坯土素材と、気化熱を利用した冷却機能を利用して屋上緑化用陶器製品の試作を行った。

尚、浮き草用ボーダーは、浮かしておく性質上、吸水性のない独立気孔を持つSiCによる発泡軽量素地を使用した。

試作品と使用素地は以下の通りである。

軽量樹脂粉末を利用した坯土

- ・自動吸水プランター
- ・ユニット鉢
- ・陶製庭石
- ・壁面タイル
- ・風見鶏
- ・日時計

コークスを利用した軽量坯土

- ・陶製フェンス

・テーブルセット

大物製品用軽量坏土

・大型軽量プランター

・歩道タイル

### 5.1 自動吸水式プランター

鉢の底部は、水を溜めておくタンクになっており、溜まった水は中央の筒内の土と、鉢の吸水性を利用して上部の培養土へ吸い上げられる。このため、給水装置を取り付け通水管から水を補充することにより、植物のメンテナンスがほとんど不要になる。

また、直植えと違い、植木鉢式なので施工後の移動が可能である。

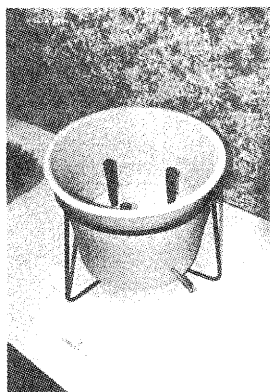
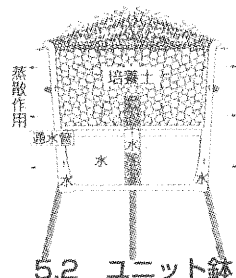


図4 自動吸水プランター



5.2 ユニット鉢

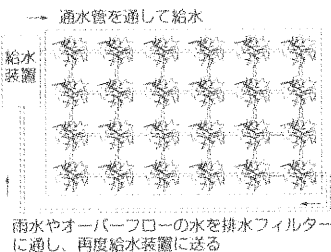


図5 施工例

図4 構造図  
四方に、鉢と鉢がかみ合っけて繋がるようにキーが施されている。そのキーによって鉢をつなぎ合わせていくことで、緑化部分のレイアウトを自由に構成することができる。

また、植栽にはセダムを選んだ。セダムは、薄層の土でも良く育ち、水管理や刈り込みなどのメンテナンスが少なくて済む、屋上緑化に適した植物である。

### 5.3 陶製庭石・壁面タイル

本体は中空樹脂粉末を利用した軽量素材からなっており、コケ等の植物の根が絡

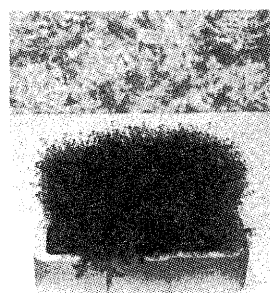


図6 ユニット鉢

み付き易いよう、表面には米ぬかを混入した化粧泥で加飾し亀裂が施されてある。

陶製庭石は、水の中に少し沈めたり、土の中に少し埋めると、そこから水を吸い上げ蒸散作用による冷却効果や緑化が期待できる。

壁面タイルも保水性がよく、壁面からの冷却効果が期待できる。また、いろいろな模様溝にコケ等を植えサインにも利用できるよう緑化の提案をした。

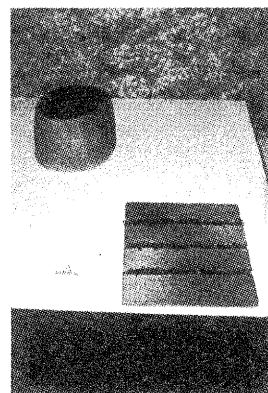


図7 陶製庭石  
壁面タイル

### 5.4 風見鶏

屋上の風を利用した「風見鶏」はユニークな動きで風の強さや方向を知ることができ「緑化シンボル」として提案した。

また、屋上を緑化し、菜園、花壇、果樹園として活用する場合に、せっかく育てた果実や野菜の鳥害対策として活用することも兼ね合わせた提案である。

上部の鳥と中段の鉢に、樹脂粉末を利用した軽量土を使用した。



図8 風見鶏

### 5.5 日時計

正確な日時計は、太陽の動きを時刻として表すため、それを設置する場所の経緯度ごとに、時計目盛の複雑な計算が欠かせない。そのため一つ一つが手作りである。また、屋外に置かれるため強い日差しや風雨に耐えられる材質が求められる。

「日時計A」水平型日時計

日時計の複雑な計算はコンピュータで行い、そのデータをコンピュータグラフィックス技術やカッティングプロッター出力等を利用してレリーフや描画等の型に移し換えた。

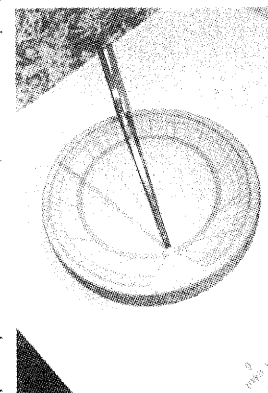


図9 日時計A

「日時計B」置物日時計

簡易な日時計の機能を持つガーデンアクセサリである。庭のシンボルとなる造形物としての可能性を探った。

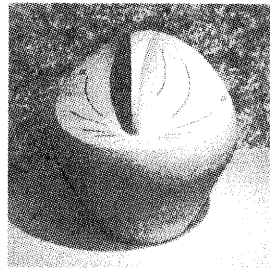


図9 日時計B

5.6 陶製フェンス・テーブルセット

土に混ぜたコークスが焼失して軽量化する素地を使用している。コークスは安価で、陶器の風合いや、成形性の良さを出すために必要な粒度の調整が湿式粉砕によって容易に行える。

図11のように雨水を内部のタンクにためておくことで、スポンジ状の軽量素地が水を吸い上げ、その水が外側に染み出してくる。それが蒸発する際の気化熱の冷却効果により、周辺の大気を冷やす効果が期待できる。

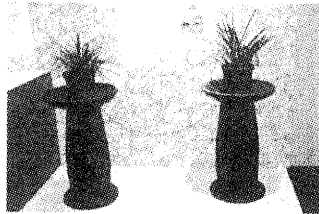


図9 陶製フェンス

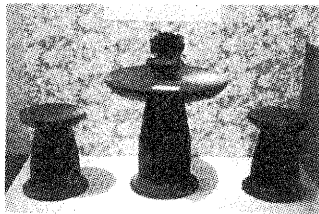


図10 テーブルセット

5.7 大型軽量プランター

プランターは大物成形用に調合された坯土(以下、大物用軽量土)で製作した。

大物用軽量土は、中空樹脂粉末によって軽量化し、従来に較べ約2/3の重さになっている。

大物製品を作る上で特に問題になるのは、乾燥時、焼成時における土の収縮である。素地が縮むと歪や亀裂が生じるからである。この土は、焼成時の収縮を抑えるように調合されている。

また、熱膨張の小さな原料を使用していたため、大物製品

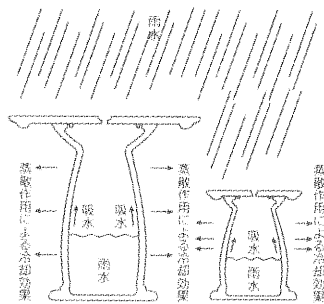


図11 テーブルセットの断面図

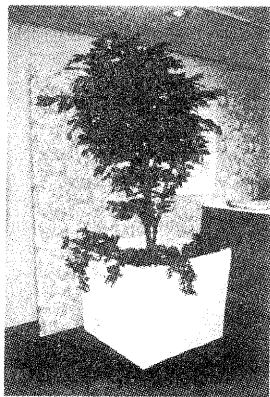
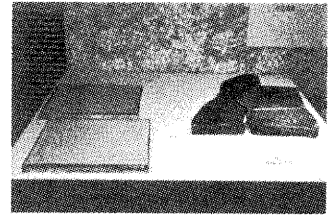


図11 大型軽量プランター

焼成の冷却時に起こりやすい“冷め割れ”も少ない。

5.8 歩道タイル

大物用軽量土で成形を行った、地面に敷き詰めるタイル2種を製作した。左側は、30cmの方形で右側は、大きなうねりを持った歩道を作り、そこから切り出されたタイルの一部である。

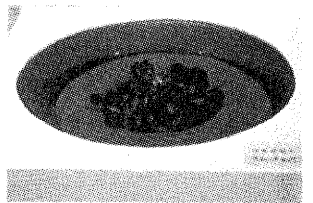


これらは、従来のタイルの2/3の重量である。

また、吸水性を持った図12 歩道タイルめ、冷却効果がある。

5.9 浮き草用ボーダー

SiCなどによって発泡させた軽量素地は、閉じた気孔を持つ構造となり吸水性がない。比重が水より小さく、水に浮く植木鉢も製作可能になる。



このボーダーでは池や噴水でを使用することを想定している。水草は、放置しておくとも池全体に繁殖する恐れがあるため、それを防ぐ役目もある。

内部には布袋草を浮かしてある。

図12 浮き草用ボーダー

6 展示発表

研究成果を、産地業界及び一般に対して、展示形式で発表を行い、アンケートを実施することで見学者に意見を求めた。

また、試作品の単独展示では解りにくいタイルや組み合わせの必要な製品が多数あることから、緑化施工後の屋上全体の様子をジオラマを使って説明した。このジオラマ

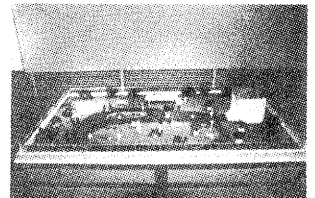


図12 ジオラマ

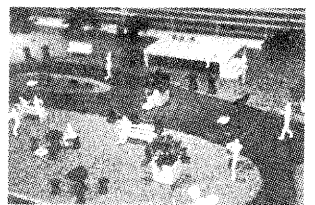


図13 ジオラマ拡大

は、実物の1/20の大きさを、作られている。

なお会場、会期は以下の通りであった。

「屋上緑化用陶器製品」展

会期：平成14年10月12日～11月10日

会場：滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館

## 7 まとめ

本事業は、環境をキーワードに平成13年度、14年度の2年間取り組み、成果を発表した。

発表は信楽陶器祭の開催に合わせ、約1ヶ月の会期で陶芸の森で実施した。この間の入場者数は、陶器祭開催中、3日間で7～8千人、2年間で業界関係者・一般合わせて2万6千人の入館者があった。これらの入館者によるアンケート調査を実施した結果、多くの入館者から好評を得た。また、これら展示品の販売価格等の問い合わせや成果普及の要望も多く聞かれた。

平成15年度は、業界支援を目的とした産学官連携による研究会の立ち上げを予定している。

# 発泡飲料用泡立て器具の開発(共同研究)

高畑 宏亮\*・大谷 貴美子\*\*  
Hiroaki Takahata・Kimiko Ootani

**要旨** 信楽焼産地では景気の低迷の中、新製品の開発が急務となっている。一方、発泡飲料(ビールなど)の泡をきめ細かく注ぎ美味しく飲める手段としてビールサーバーがよく使われている。本研究では、陶製品を使い発泡飲料(ビール)の泡を極め細かく注ぐことができる器具の開発を行うとともに、泡発生部の表面状態や組成等について検討した。この結果、表面の凹凸状態等で泡発生量のコントロールができることが確認できた。

## 1 まえがき

発泡飲料とくにビールは、容器の約2割の泡を上部に長時間残すことにより、炭酸ガスや冷気の放出、酸化による味の低下を防ぐなどの効果があるとされている。また、発泡飲料(ビール)を注ぐ手段として使われている、ビールサーバーは、きめ細かい泡が注げ、美味しくビールが飲める。しかし、炭酸ガスボンベ等を含め装置が必要とされる。

そこで京都府立大学大谷助教授らと、平成10年度から共同研究を行い、平成12年度には「泡文字の浮き出る器」を開発した。この成果を活用してビールサーバーから注ぐ泡と同じような泡が、ビール瓶からでも注げる泡立て器具の開発と試作を行った。

## 2 試験について

### 2.1 試験と結果

サンドブラスト処理によるガラス製器具と、表面粗さを調整した陶製器具をそれぞれビール瓶の口部に付け容器に静かに注ぎ、ビールの泡発生量(泡発生量/容器体積)と消失速度(泡発生量/消失時間)を、5分間隔で繰り返し注いだ時の評価を行った。また、ビールサーバーについても従来の使い方での泡の評価を行った。

ビールサーバーの泡は安定しているが、ガラス製器具は初回の泡発生量は良いが、繰り返し注いだ時は泡発生量は低下する。陶製器具は数回繰り返し注いでもビールサーバーのようなきめ細かい泡で良好な結果を得るものがあった。

\* 陶磁器デザイン担当

\*\* 京都府立大学人間環境学部

表1 試料

| 試料           | 最大粒径(μ) | 釉薬 | 壁面凹凸度(μ) |
|--------------|---------|----|----------|
| 粗い素地(ロット土)   | 710     | 無  | 98.5     |
| 粗い素地(ロット土)   | 710     | 有  | 0        |
| 細かい素地(特選土)   | 186     | 無  | 22.4     |
| 細かい素地(特選土)   | 186     | 有  | 0        |
| ガラス          | —       | —  | 0        |
| ガラス(200ブラスト) | —       | —  | 24.4     |
| ビールサーバー      | —       | —  | —        |

表2 発生量と消失速度

| 試料           | 釉薬 | 泡発生量(vol%) | 泡消失速度(ml/sec) |
|--------------|----|------------|---------------|
| 粗い素地(ロット土)   | 無  | 43         | 0.40          |
| 粗い素地(ロット土)   | 有  | 0          | 0             |
| 細かい素地(特選土)   | 無  | 35         | 0.28          |
| 細かい素地(特選土)   | 有  | 0          | 0             |
| ガラス          | —  | 0          | 0             |
| ガラス(200ブラスト) | —  | 30         | 0.36          |
| ビールサーバー      | —  | 26         | 0.23          |

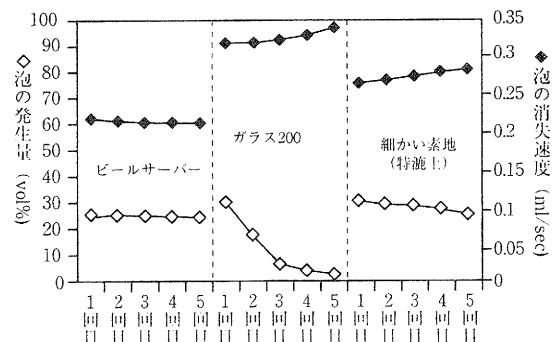


図1 繰り返し注いだビールの発生量と消失速度

### 3まとめ

陶製器具のある一定の粗面からはビールサーバーのような微細な泡が注がれることが分かり、また、釉の掛かっている滑面と無釉部の粗面の器具に設けることで、泡量をコントロールすることが確認できた。さらに、ガラス製などの気孔のないものは、繰り返し使うと泡立ちが悪くなることも確認できた。

#### 共同特許出願

出願日：平成14年8月8日

出願番号：特願2002-231113

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただいた京都府立大学人間環境学部大谷貴美子助教授に心より感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 尾崎彩子 神田真由美 南出隆久 大谷貴美子 (京都府立大学)1999年日本調理科学会研究報告書
- 2) 大谷貴美子 尾崎彩子 南出隆久 (京都府立大学)2000年日本家政学会研究報告書

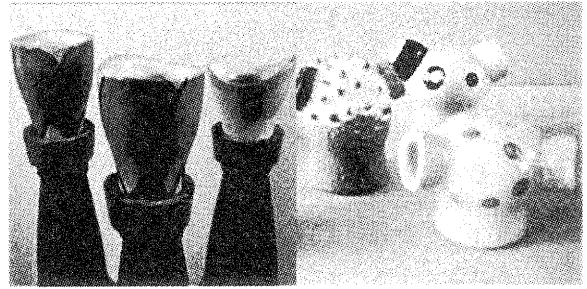


図3 試作器具の一部

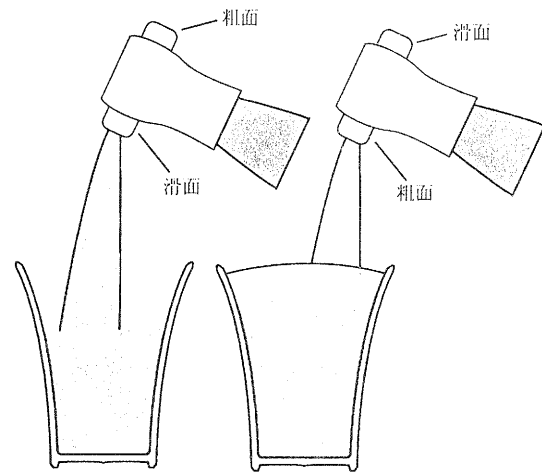


図4 器具の使い方

# 信楽焼バーチャル資料館の構築

月瀬 寛二<sup>\*1</sup>・野上 雅彦<sup>\*1</sup>・伊藤 公一<sup>\*2</sup>・鉤 真一<sup>\*3</sup>

Kanji Tsukise, Masahiko Nogami, Kouichi Itou and Shinichi Magari

**要旨** 滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場が保有する多数の陶磁器試作品について、個々の試作品の製作データ等を整理編集し、コンピュータ上で検索するシステムを構築し、企業への陶磁器デザイン企画などの参考資料として提供すると共に、センターとしての技術蓄積を行った。信楽焼バーチャル資料館として構築した陶磁器データベースおよび検索システムは、「滋賀県立陶芸の森」で開催されたギャラリー企画展に展示した。

## 1 はじめに

滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場は、昭和2年に滋賀県窯業試験場として設立され、これまでの試作開発や技術研究の過程で数多くの試作品を製作してきた。これら試作品は、約1000点以上が現存、保存されており、歴史資料的価値が高いものや企業が開発を進める上での参考となるものも多い。しかし、企業などからの閲覧や貸出に対応するためには、試作品とその試作データの系統的な調査と整理が必要であった。

そこで、これまでの試作品を系統的に整理し、その形状、技法、釉薬、焼成条件等のデータベース化を行った。あわせて、実際の試作品とデータベースとの整合性を図り、整理保管することとした。これによって、形状、技法、釉薬、焼成条件等による検索と視覚的な試作品の提示や、企業からの閲覧要請への対応、優れた資料の保存が可能となるとともに、信楽焼の技術の変遷の一端を明らかにすることができた。

## 2 試作品のデータ収集

資料価値や制作年代、製品分野、制作者などの観点から400点程度を選択し、バーチャル資料館として

データベース化を行った。今回のバーチャル資料館の構築では、検索機能や操作性などの基本機能を整えることに重点を置き、収蔵試作品数や収集データの充実度はある程度限定的なものとした。

各試作品に対して、次のデータを収集した。ただ、制作年(代)の早いものなどは、OB職員の記憶に頼る項目も多く、一部収集できなかった項目もある。

### ◇収集データ

制作年(代)

品名(分野)

:食器、花器、照明、植木鉢、タイル

寸法 :高さ、巾、奥行、口径、底径・・・

釉薬

素地

成形法

加飾技法

焼成法:温度、雰囲気

異素材

窯

図面の有無

制作者

出品歴

\*1 機械電子担当

\*2 陶磁器デザイン担当

\*3 滋賀県立陶芸の森 学芸課



### 3 試作品のデジタル画像撮影

資料価値や制作年代、製品分野、制作者などの観点から400点程度を選択した中から、大型で倉庫に保管されていない試作品(試験場敷地などに屋外展示)や、撮影スペースの関係から撮影困難な大きさの試作品、破損品などを除いた約360点の試作品デジタル画像を撮影した。

デジタル画像の撮影は、

1. 試作品の搬出
2. 試作品の洗浄
3. 乾燥
4. 撮影
5. 試作品番号貼付
6. 梱包
7. プラスチック収納ケースに保管

の手順で行った。バーチャル資料館の検索ソフト上で収蔵品を特定すれば、その試作品番号から試作品収納ケースを特定し実際の試作品を取り出せるようにした。また、通常の閲覧はバーチャル資料館で行うことを前提とし、試作品は梱包しケースに保管する形態で整理することで、試作品の破損の危険性の低減を図った。

### 4 バーチャル資料館閲覧ソフト開発

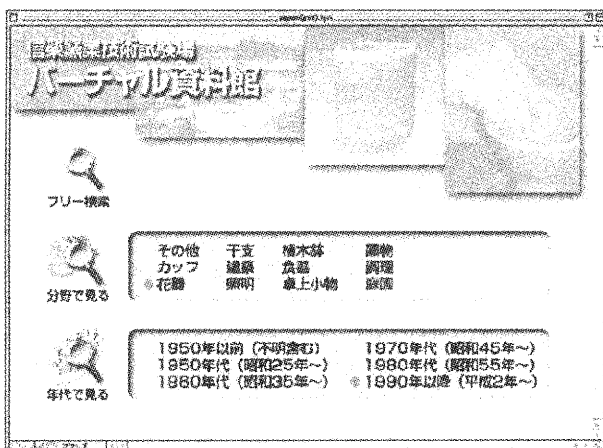


図1 バーチャル資料館メイン画面

バーチャル資料館は、信楽窯業技術試験場の技術および信楽焼産地の技術、生産品の変遷などを蓄積したデータベースで、企業の新製品開発時のヒントや技術相談時などの試作例の提示などの用途が見込まれる。また、信楽焼のPR資料としても有効なものと考えられる。

そこで、広く企業の方々の利用を想定し、特に操作説明が無くとも検索できることと、マウスのみで操作できることを基本とした。検索項目は、年代別、分野別を基本とし、フリー検索としてデータ収集全項目の検索も可能とした。閲覧ソフトは、FileMaker<sup>\*4</sup>にて開発した。

図1のメイン画面で検索条件を決めると、図2の検索結果が一覧表示形式で表示される。その中で、さらに詳しいデータ参照やより大きな画像を見たい場合には、



のアイコン選択で詳細表示(カード表示)となる。(図3)

一方、フリー検索では、図4の条件入力画面となり、各条件を設定し(複数の条件設定はAND)検索すると、図2の一覧表示となる。各検索条件は、データ収集内容から作成した項目を、プルダウン表示し選択する方式とした。操作性の面から、任意文字列での検索機能は盛り込まなかった。

また、画像をクリックすることで、960Pixel × 960Pixel以上の詳細な画像を表示することが出来る。

\*4 FileMaker : 米国 FileMaker, Inc.

## 5 陶芸の森企画展に出展

滋賀県立陶芸の森での特別展「暮らしに美を求めて—陶磁器試験場の技術とデザイン」(平成 14 年 9 月 15 日(日)から 11 月 24 日(日)まで開催)に信楽窯業技術試験場から出展した作品 70 余点の選定と、陶芸の森への貸出しにバーチャル資料館を効果的に活用した。また、同時期に陶芸館ギャラリー企画展「信楽窯業技術試験場 75 年のあゆみ—技術資料を中心として」が開催され、この企画展の出展品目の一つとして、今回構築した信楽焼バーチャル資料館を展示紹介した。

出展に際しては、パーソナルコンピュータに来場者が手を触れなくとも多くの資料を見ることが出来るように、図3のカード形式画面を自動的に順次表示した。

当企画展には、展示スペースの関係からわずかの技術資料(収藏品)しか出展できなかったが、信楽焼バーチャル資料館によって体系的に試験場の技術資料を紹介でき、会期中の一人余の入場者におおむね好評であった。

## 6 まとめ

信楽焼バーチャル資料館の構築により、信楽窯業技術試験場の試作品を主体とした収藏品の整理と、技術相談などへの効率的な対応が可能となった。また、信楽焼を広くアピールするツールとしての活用も期待できる。

今後は、技術的および伝統的参考資料としての利用価値を高めるために、CD-ROM 化や Web での公開などの取り組みを進める。

また、今回信楽焼バーチャル資料館に収集した試作品は約 350 点にとどまったが、残りの資料も含め全作品のバーチャル資料館への収集を進める。

最後に試作品のデジタル画像撮影に際して、窯業技術者養成事業研修生デザイン科の小山麻祐子氏、原田聡美氏、および滋賀県立陶芸の森次長の福村哲氏には、多大なご協力を頂き謝意を表する。

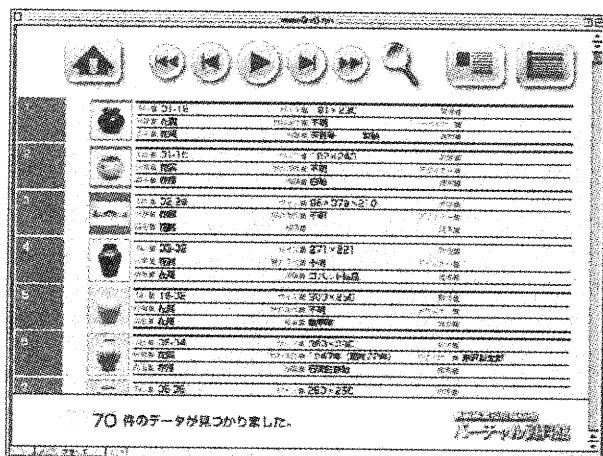


図2 検索結果 (一覧表示)

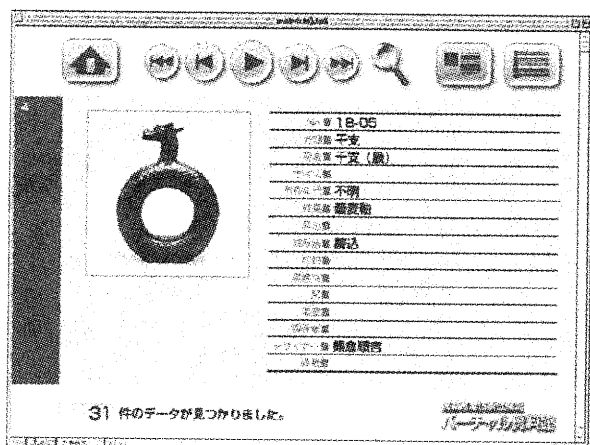


図3 詳細表示 (カード形式表示)

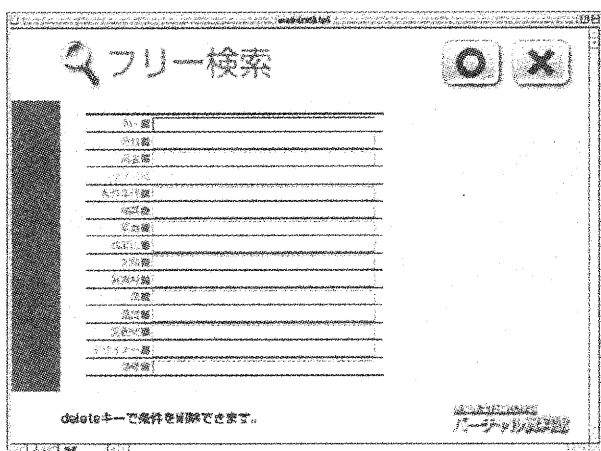


図4 フリー条件検索

# 実験レポート

# 非接触による三次元微細形状計測に関する調査研究

深尾 典久\*  
Nori-hisa Fukao

**要 旨** : 機械・電子部品等の製造に当たっては、製品表面の微細形状評価が必要となる場合が多くある。共焦点顕微鏡は、対象物の立体形状を非接触・高精度に計測する方法のひとつであるが、これを三次元座標測定機等の測定範囲の広い計測機のセンサとして用いることにより、大きな対象物の立体形状を計測することが期待できる。そこで本研究では、光ファイバを用いて対物レンズ部を主光学系から分離した共焦点センサの開発を目指す。ここでは、予備研究として、共焦点光学系および共焦点光学系と光ファイバの組み合わせに関する確認実験を行った。その結果、分離された対物レンズ部を座標測定機の測定センサとして用いることで大きな対象物の立体形状の計測が可能となると考えられた。

## 1 はじめに

ベアリングなどの精密機械、半導体部品などの電子部品あるいは射出成型品などの製造に当たっては、従来から、幅、円内外径、ピッチなどの寸法計測が行われているが、それに加えて面形状の評価が重要となる事例も多く存在する。

機械部品の三次元形状の計測法としては、

- (1) 三次元座標測定機等を用いる接触ならぬ測定、
- (2) スリット光投影あるいはステレオ画像等による方法、
- (3) 共焦点光学系を用いる方法

等が考えられる。(1)は接触による方法であり、(2)および(3)の2つは光学系を用いる非接触による方法である。光学系を用いる方法は、接触による方法と比較して、柔らかい対象物に対しても用いることができる、対象物の表面を痛めない、高速な測定が可能である、等の利点がある。また(2)の方法は一般にプレス品や射出成型品あるいは人体の輪郭などの比較的大きな対象物の形状の高速計測に用いられることが多い。それに対し(3)の共焦点光学系による方法は、電子部品や細胞など小さな対象物を高倍率で測定する顕微鏡として用いられることが多い[1]。本研究では、共焦点光学系を用い機械電子部品等の三次元形状を精密に計測するセンサの開発を目指す。

## 2 共焦点光学系

共焦点光学系は、顕微鏡として多数商品化されており、エレクトロニクス、材料開発、生物、医療用等様々な用途に使用されている。それらは、高倍率で形状を精度良く観察することができる反面、対物レンズの開口率が精度に影響することなどから大きな視野での計測が難しい。これに対して、共焦点光

学系を三次元座標測定機等の測定ヘッド部に取り付け、平行移動・回転させることができれば、座標測定機の出力を大域座標系、光学系の出力を局所座標系として座標変換を行うことにより広い測定範囲での精密測定を実現できる。

そのためには、光学系を座標測定機のセンサ部に取り付け移動を行えることが必要である。一般に、共焦点顕微鏡はレーザー光源の他、走査のためのガルバノミラー等精密光学部品を使用しているため、座標測定機などの駆動部に取り付けることは望ましくない。これについては、レーザー光源などの主光学系と対物レンズ部を光ファイバを用いて分離する方法が提案されている[2]。その方法を用いることにより大きく振動に敏感な光学系を分離し対物レンズ系のみを可動部に取り付けることが可能となる。

ここでは、予備研究として共焦点光学系における共焦点効果を確認するとともに、光ファイバを用いた光学系の分離について検討を行った。

## 3 実験 共焦点光学系

共焦点光学系におけるオプティカルセクショニングの効果を確認するため、Fig. 1、Table 2に示す構成の光学系を用いて実験を行った。実験方法としては、対物レンズの光軸方向にパルスステージを用いて測定サンプルを $2\mu\text{m}$ ピッチで移動させ、移動量と光パワーメータによる光量との関係を計測した。測定対象に、白および黒のスチール板を用いた場合の結果を、Fig. 2およびFig. 3に示す。

実験結果からは、白板および黒板の測定対象ともに光軸方向の距離にしたがって光パワーのピークが見られ、オプティカルセクショニングの効果を確認することができた。本実験における受光量のピーク強度は、白板の場合 $32\text{nW}$ であり、黒板ではその約 $1/35$ の $0.92\text{nW}$ であった。本実験で用いた受光セ

\* 機械電子担当

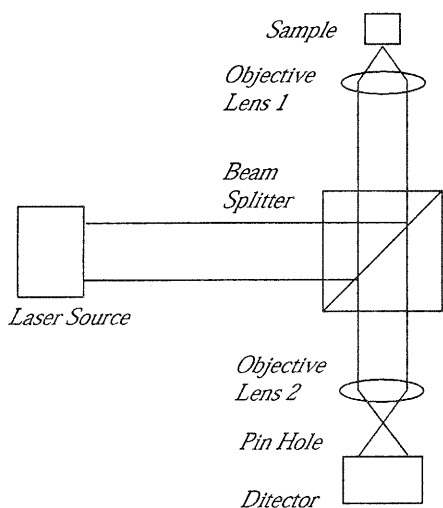


Fig. 1: 共焦点光学系

Table 1: 実験光学系の概要

|                  |  |
|------------------|--|
| Laser Source     | He-Ne Laser 5mW and Spatial filter           |
| Objective Lens 1 | ×25 (NA 0.4)                                 |
| Objective Lens 2 | ×10  |
| Pin Hole         | 25 $\mu$ m                                   |
| Detector         | Optical power sensor MA9802A (Anritsu Corp.) |
| Sample           | White and Black Steel board                  |

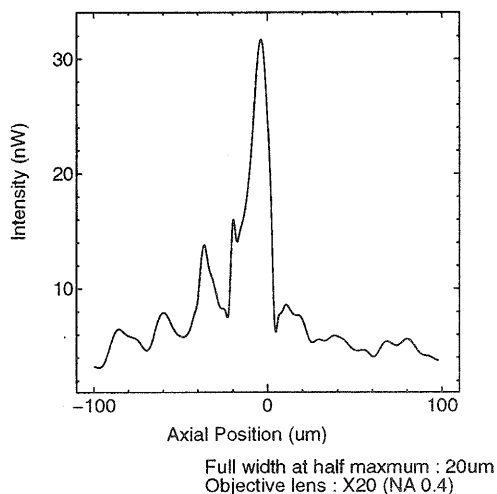


Fig. 2: 位置-光強度 対象物:白板

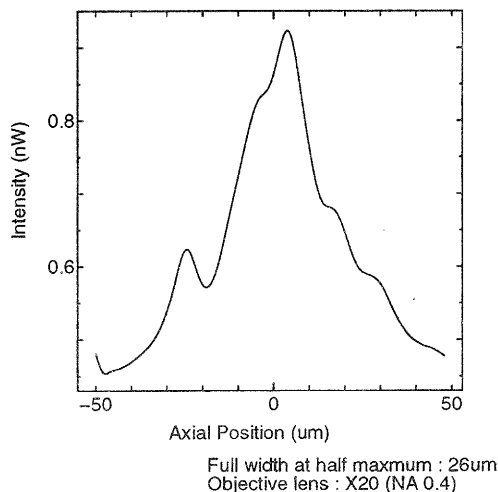


Fig. 3: 位置-光強度 対象物:黒板

ンサ MA9802A(Anritsu Corp.) の最小測定範囲は 0.3nW であり、本実験における黒板の場合の結果はその測定下限であった。

本実験での、白板および黒板における半値全幅は、20 $\mu$ m および 26 $\mu$ m であった。共焦点光学系における理論上の焦点深度は、

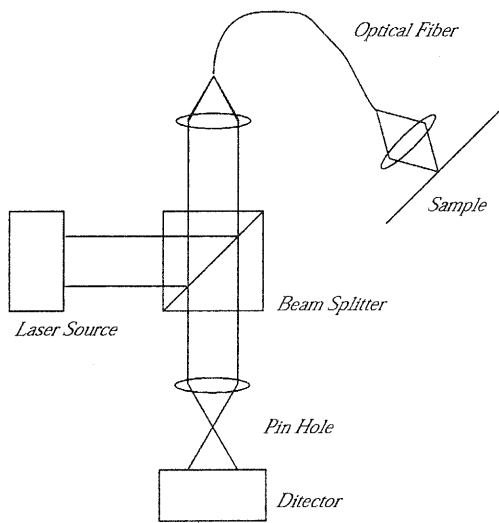
$$Z_0 = \frac{\lambda}{4} \frac{1}{1 - \sqrt{1 - NA^2}} \quad (1)$$

( $Z_0$  : 焦点深度,  $\lambda$  : 波長,  $NA$  : 開口数) であり [3], ここから計算した本実験における光学系の焦点深度は、約 4 $\mu$ m である。したがって半値全幅で比較した本実験の結果は、理論値と比較してかな

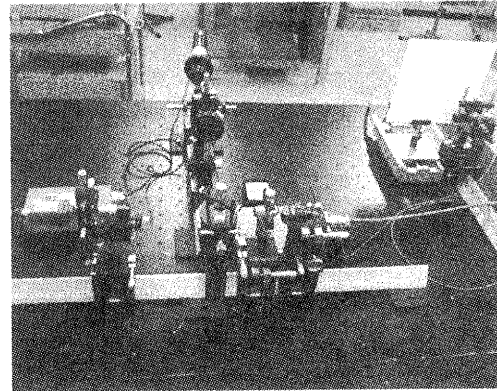
り劣る。これについては、光軸のくずれ、レンズ収差、レンズやピンホールなどの工學部品の選定等の問題が考えらる。また、本実験では受光センサの測定下限付近を使用したことから、その信頼性についても検討が必要である。

#### 4 実験 ファイバ共焦点光学系

本節では、1章で記した測定センサの小型化を目的として、共焦点光学系における対物レンズ部と主光学系を光ファイバで接続した場合の、共焦点効果を確認する。



(a) 構成



(b) 外観

Fig. 4: ファイバ共焦点光学系

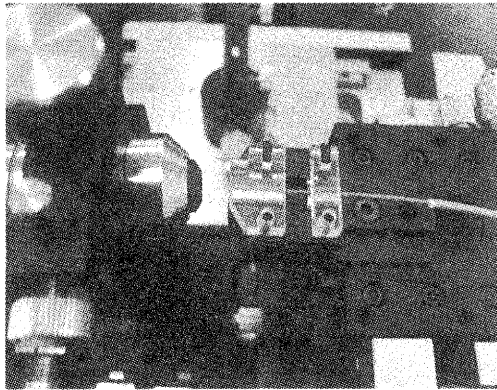


Fig. 5: 光ファイバ入光部

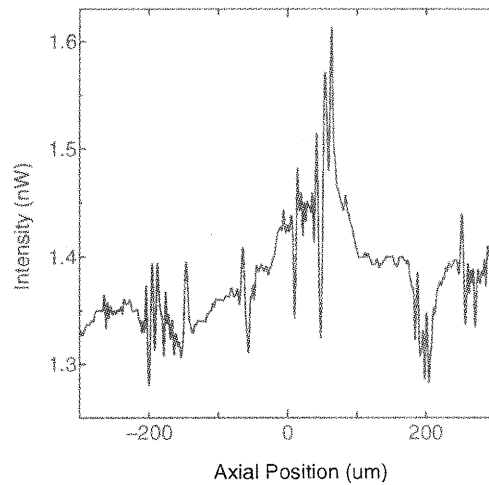


Fig. 6: 位置-光強度 ファイバ共焦点光学系

実験光学系の構成および外観を Fig.4 に示す。この光学系においては、前節の実験で用いた光学系における測定サンプル側の対物レンズ焦点位置に光ファイバ端部を配置してレーザー光を入光する。光ファイバ端面は、Fig. 5 に示すようにクリーブしたベアファイバをホルダにより固定した。光ファイバには、コア径  $50\mu\text{m}$  の GI 型マルチモードファイバを用いた。また、光ファイバ他端にはコリメートレンズおよび対物レンズをおき、測定サンプル表面で集光する

共焦点光学系を構成する。前節と同様に、パルスステージを用いて測定サンプルの白板を対物レンズ光軸方向に移動したときの位置と光量の関係を、Fig.6 に示す。

前章 Fig.2 に示される、光ファイバを用いず同じ白板の対象物を用いた結果と比較すると、本実験での光量の最大値は、前節の結果の  $1/20$  の  $1.6\text{nW}$  となっている。また、距離方向に対してノイズと見られる高周波成分が多く見られた。また、本実験では

光量の点から GI 型のマルチモードファイバを用いたが、その高次モードがこのノイズに関係していることも考えられる。また、光ファイバへの集光には、ホルダを用いてベアファイバを固定したが、これについても検討を行う必要がある。

ただし、位置と光量の関係にはピークが見られることから、この方法を用いての表面形状の計測に用いることは可能であると考えられる。

## 5 まとめ

共焦点光学系の対物レンズ部を小型化すれば、座標測定機のセンサヘッドとして用いることにより大きな対象物の形状計測が可能となる。その観点に立ち、本研究では光ファイバを利用するなどの方法で小型センサの開発を目指す。

本年度は予備研究として、光学ユニットを用いて共焦点光学系構成するとともに、構成した光学系と光ファイバを組み合わせてファイバ共焦点光学系を構成し、確認実験を行った。その結果、3章の共焦点光学系に関しては共焦点効果による光軸方向の距離に依存する光量のピークが見られ、効果を確認することができた。4章の光ファイバと共焦点光学系の組み合わせについては、光量のピークは見られたものの、光ファイバを用いない場合と比較して光量が少なくノイズも多く見られたため、安定した計測を行うためにはさらに検討が必要である。

以上の観点から、今後は安価で安定的な計測が行える光学系について検討を行う。本年度は光学ユニットを用いて実験を行った。しかし、最近では高速光通信や CD、DVD 等光記録メディアの発達により、ピグテイルデバイス、光ファイバビームスプリッタ等の専用部品が数多く提供されている。そこで来年度は、入手可能なデバイスについて調査を行い、それらを用いた光学系の設計および実験を行う。

## 参考文献

- [1] 藤井他：新しい光学顕微鏡，学際企画，1995.
- [2] Juskaitis, Rea and Wilson : Fibre-optic based confocal microscopy using laser detection, Optics Comm, Vol.99 105-113, 1993.
- [3] 門藤他：半導体部品の三次元形状計測技術の開発，広島県東部工業技術センター研究報告，1999-2001.

# 薄膜による新素材開発に関する研究 —LIGAプロセスを利用した超微細加工技術の開発—

今道 高志\*  
Takashi Imamichi

**要 旨** X線源として高強度で透過性・指向性の良い放射(SR)光を用いることにより、アスペクト比の大きな形状のマイクロ部品を作製し、量産化を可能とするLIGAプロセスの確立を目的としている。LIGAプロセスにおいて部品の量産化に必要な成形技術として、X線リソグラフィ後のPMMA構造物にアルミナ( $Al_2O_3$ )セラミックスのスラリーを成形し、焼結することにより微細な構造物を作製した。マスクの逆形状のセラミックス構造物側面には、PMMA構造に見られた細かい凹凸(深さ方向の筋)が明瞭に再現された。セラミックススラリーの成形・焼結により微細な構造物の作製が可能であることが明らかとなった。

## 1 はじめに

マイクロメートル程度の微細な加工は、これまで研削、切削、研磨などの機械加工により行われてきたが、特殊なノウハウの蓄積・熟練が必要であった。さらに、情報通信分野、医療福祉分野、環境、バイオなど<sup>1)~4)</sup>の分野に用いられる製品はますます高機能化するのに伴い、より精密、より複雑な部品が求められている。

シンクロトロン放射光(SR光)を利用するLIGAプロセス<sup>5)~7)</sup>は、精度良く超精密金型の製造が可能となり、これに射出成形法によりセラミックス、金属およびプラスチックなどの微細構造体を成形することによって連続的に部品の量産が可能となることから、微小部品を作るための超微細加工技術の一つであると期待されている。しかし、金型の高寿命化、超精密金型への成形法の確立といった課題がある。

したがって、本研究ではこれら課題の解決を目標とし、本年度は製品の量産化に必要な成形技術について研究を実施した。

## 2 実験方法および結果

直進性・解像度・透過性などに優れるSR光を利用したLIGAプロセスは、既報<sup>8)</sup>に示すようにSR光で得られるX線を使ったリソグラフィと電鍍で微細なパターンを有する金型を製作し、成形によってプラスチック、セラミックス、金属等の各種材料の微細部品等を製作する技術である。

本実験でX線リソグラフィには厚さ200 $\mu$ mのポリメタクリル酸メチル(PMMA)シート、およびX線マスクとして幅約30 $\mu$ mのハニカム状のCuメッシュを用いた。

照射後のレジストの現像には現像液{テトラヒド

ロ-1,4-オキザジン(20vol%)、2-アミノエタノール(5vol%)、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール(60vol%)および純水(15vol%)}および停止液{2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール(80vol%)および純水(20vol%)}を用いて、現像液(37 $^{\circ}$ C、120分)→純水洗浄→停止液(37 $^{\circ}$ C、60分)→純水洗浄→乾燥の順序で実施することにより、微細なパターン形状を持つPMMA構造物を作製した。

さらに、LIGAプロセスでは次に電鍍を行うが、本実験では現像後のPMMA構造に平均粒径0.22 $\mu$ mの $Al_2O_3$ セラミックスのスラリー(下記成形材料)を遠心(加圧) casting<sup>9)</sup>により成形し、乾燥・焼結することにより微細な構造物を作製した。焼成は乾燥(50 $^{\circ}$ C、6hr)→仮焼成(500 $^{\circ}$ C、2hr)→本焼成(1400 $^{\circ}$ C、7hr)および炉冷の条件で実施した。

成形材料

- 原料粉末(75%mass)  
アルミナ( $Al_2O_3$ )粉末 平均粒径0.22 $\mu$ m  
純度 99.99%
- 分散剤(0.6%mass)  
ポリカルボン酸アンモニウム
- 結合剤(0.1%mass)  
アクリルポリマー
- イオン交換水(25%mass)

図1はハニカム形状のマスクを用いて、SR光照射実験を行い、現像後のPMMAを用いてスラリー成形及び焼結を行った結果である。図(a)よりハニカム形状が明瞭に再現されていることが分かる。また、マスクの細かい凹凸(深さ方向の筋)が認められる。さらに、このPMMA型にセラミックススラリーを成形し観察した物が図(b)である。図(c)は前述の方法で焼結した成形品である。図(b)、(c)よりPMMA型が焼失することにより、図(a)と逆の形状が再現されている。図(d)は拡大観察をしたもので、上部にかけた部分が認められるが、側面にはPMMA型に認め

\*機械電子担当



られた細かい凹凸が見ることが出来る。このことはスラリー成形により再現良く、成形し、焼結できることが明かである。

さらに、同様にプラスチック歯車を用いてスラリー成形の有効性のみを確認するために実験した物が図2である。図1同様、表面の凹凸が見られるが、形状については再現できている。

また、図3は直径約20 $\mu\text{m}$ の歯車形状の構造物にスラリー成形を行い、焼結し観察した図である。図(a)より不完全であるが、数 $\mu\text{m}$ 程度の歯車が観察できる。図3(b)はさらに拡大した物で、表面に細かい凹凸が観察でき、このことは焼結方法(温度、時間等の条件)に問題があると思われる。また、セラミックス微粉末の平均粒径が0.22 $\mu\text{m}$ であり、数 $\mu\text{m}$ 程度の構造部を作製するにはサイズが大きいため、さらに超微粉末の成形材料の開発がマイクロ・ナノ構造物の成形には必要と思われる。

### 3 まとめ

LIGAプロセスの実用化を目標に、これまでSR光(X線)リソグラフィ、電鋳および成形技術について検討を行い、マイクロ・ナノ微細加工へのSR光の利用が、十分有効であることが確認できた。また、リソグラフィ後の型へ電鋳についても再現性良く可能である。電鋳品を部品とする場合は、この工程までで十分であるが、コストが高く、実用化には不向きである。

成形工程の確立により、安定的にマイクロ・ナノ部品が量産化できることが、実用化の鍵である。本年度は成形について研究を進め、リソグラフィから成形工程へ行く方法を用いた結果、セラミックススラリー成形で再現良く、成形品ができることが確認できた。しかし、この方法でもコストに対して、十分でない。また、成形する微粉末の開発についても、LIGAプロセスの確立と同様、重要な要素である。

最後に、本研究を進めるにあたり、研究のご指導をいただきました立命館大学 杉山教進教授、実験を行うに際しご協力をいただきました杉山研究室の方々に、深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 藤田博之、マイクロマシンの世界、工業調査会、(1992)。
- 2) 五十嵐伊勢美、江刺正喜、藤田博之編、マイクロオプトメカトロニクスハンドブック、朝倉書店、(1997)、7章。
- 3) 川合知二監修、図解ナノテクノロジーのすべて、工業調査会、(2001)。

- 4) 川合知二監修、図解ナノテク活用技術のすべて、工業調査会、(2002)。
- 5) W. Menz, W. Becher, M. Harmening and A. Michel, IEEE Proc., MEMS, (1991)、69。
- 6) 保坂 誠、張 延平、上野 洋、井上泰伸、杉山 進、立命館大学理工学研究所紀要、55、(1996)、155。
- 7) R. Kondo, S. Takimoto, K. Suzuki and S. Sugiyama, Microsystem Technologies, 6, 6 (2000)、218。
- 8) 例えば、今道高志、滋賀県工業技術総合センター研究報告、17、(2001)、55。
- 9) 例えば、田島俊造、鈴木裕之、黒木英憲、粉体および粉末、40、1 (1993)、3。

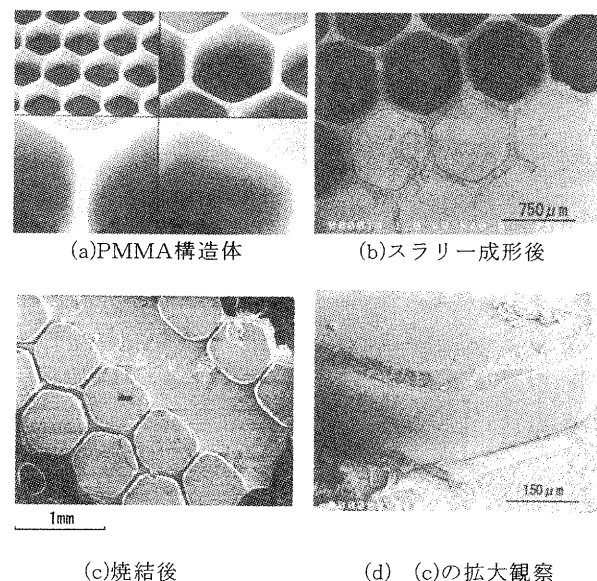


図1. 成形した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成形品

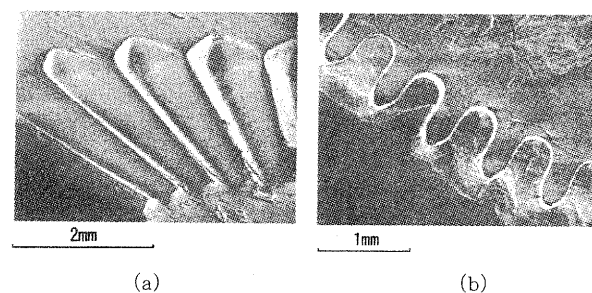


図2. 成形した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成形品

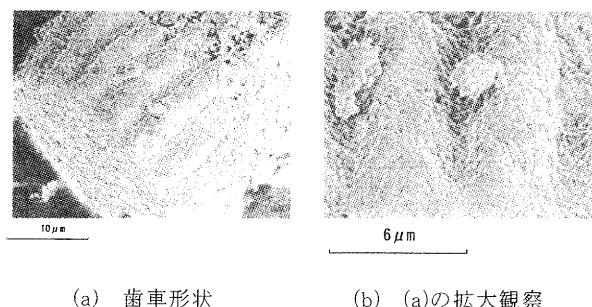


図3. 成形品

## 工業技術総合センター研究報告

第 17 号

平成15年 9 月 印刷発行

発 行 滋賀県工業技術総合センター  
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232  
TEL 077-558-1500  
FAX 077-558-1373  
インターネットホームページアドレス  
<http://www.shiga-irc.go.jp/>  
電子メールアドレス  
[info@rit.shiga-irc.go.jp](mailto:info@rit.shiga-irc.go.jp)

印 刷 (株)スマイ印刷工業