

ISSN 1343-9391

**REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE**

2004 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目次

研究報告

- 1) マイクロ波技術の高度利用に関する研究(第3報)-----1
－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
- 2) 信号処理を用いた異常診断技術に関する研究(第2報) -----9
平野 真
- 3) 画像処理検査装置のための高速知識処理技術に関する研究 -----13
小川栄司 川崎雅生
- 4) マイクロシステム技術の応用化に関する研究(第2報) ----- 17
－SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発－
今道高志 月瀬寛二 藤井利徳
- 5) 非接触三次元微細形状計測に関する研究(第3報) -----20
－光学ピックアップを用いた低コスト形状測定センサの開発－
深尾典久
- 6) RP(ラピッドプロトタイピング)手法の利用技術研究(第3報) -----26
野上雅彦
- 7) 信楽ブランドづくりに関する研究 ----- 30
山下誠児
- 8) 薄膜技術の電子部材への応用化研究(第2報) -----38
－有機EL用ハイガスバリア薄膜の開発－
佐々木宗生 坂山邦彦
- 9) 無機材料へのセラミックスコーティングによる高機能材料の開発 -----41
－SPSを用いた成膜用ターゲット材料の作製と評価－
安達智彦 佐々木宗生
- 10) 有機無機複合機能性材料の創製に関する研究(第3報) -----45
－制御されたメソ細孔を持つ中空シリカマイクロカプセルの合成－
中田邦彦
- 11) 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース(第2報) -----50
－多孔質ポリ乳酸フィルムの開発研究について－
山中仁敏
- 12) 相変化を伴う保温剤の新しい作成法(第2報) -----55
－酵素重合ポリマーのマイクロカプセル壁への応用に関する検討－
平尾浩一

13) 有害物質捕集高分子の開発(第2報) -----	58
中島啓嗣	
14) 微生物による難分解物質などラジカル反応機構の活用 -----	62
－木材リグニンを白色腐朽菌が分解する能力を簡便に評価する微弱発光観察－	
白井伸明 岡田俊樹	
15) 清酒醸造用酵母の開発と滋賀県産ブランド清酒の開発 -----	67
岡田俊樹 白井伸明	
16) シーケンシャル・ユースの評価手法の開発(第2報) -----	72
－環境分析用産業連関表の応用可能性の検討－	
前川 昭	
17) 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(第2報) -----	75
－試作リン吸着ろ材について－	
(多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究)	
中島 孝 坂山邦彦 前川 昭	
18) ユニバーサルデザイン対応型機能性セラミック材料技術の開発(第2報) -----	78
川口雄司 西尾隆臣 高畑宏亮 大谷哲也 南野 馨	
19) 陶磁器材料への光触媒用二酸化チタンの添加について -----	82
－環境浄化用吸着性多孔質材料の開発－	
中島 孝 宮代雅夫	
20) セラミック材料設計支援ソフトの開発 -----	85
－三角座標描画と技術計算－	
横井川正美	

研究ノート

1) マイクロMIM部品用微細粉末の作製(第2報) -----	88
藤井利徳	
2) 多孔質低透水性軽量陶器の研究 -----	90
－ロシア及びウクライナ産フライアッシュバルーン添加素地の物性について－	
川澄一司 宮代雅夫	
3) ガラスバルーンの製造技術に関する研究 -----	99
－頁岩からガラスバルーンの製造法に関する研究－	
黄瀬栄藏	

研究報告

マイクロ波技術の高度利用に関する研究(第3報)

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 フェイズド・アレイアンテナシステムの簡素化を目的に、移相器の検討を行った。通常、移相器はアレイアンテナ素子数と同数以上必要とする。この移相器の個数を減らすことが出来れば、システムの簡素化が図れる。そこで、本年度は並行に配列した複数のマイクロストリップライン上に配置した誘電体基板の移動によって、複数の伝送ラインの位相を同時に変化させることが可能な移相器を試作し、その評価を行った。その結果、4本の伝送ラインについては、一つの移相器で位相制御出来ることを確認した。これにより、従来伝送ライン(アンテナ)毎に必要であった移相器の数を減らすことが可能となり、フェイズド・アレイアンテナの簡素化が期待できる。

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、電波資源の有効利用が一層重要な課題となってきた。また、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。

フェイズド・アレイアンテナは、基本的には各アンテナで受信された、または各アンテナから送信する電波の位相を移相器にて調整することで、アレイアンテナの指向性を走査する仕組みになっている。現状では、この移相器は、あらかじめ用意された長さの異なる種類の伝送線路をスイッチ等で切り替えることによって移相を行うタイプの移相器が利用されている。例えば、1つの移相器あたり4つの線路を切り替えるタイプの移相器は、4ビット移相器となる。しかしながら、このタイプの移相器では、移相量がとびとびの値となるので、アレイアンテナの指向性もとびとびになってしまう。これを解決するために、強誘電体薄膜を用いた移相量を連続的に変化可能な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¹⁾²⁾³⁾。なお、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となる。このことが、「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は移相器が占める³⁾」とも言われている。従って、現在このシステムは軍用途等のごく限られた領域でしか使用されていない。

これらの問題を解決する手段として、ひとつの移相器で複数の伝送ライン(つまり複数のアンテナ)の移相を制御できる移相器の試作とその評価を行った。

2 フェイズド・アレイアンテナ

2.1 アレイアンテナと移相器

フェイズド・アレイアンテナの原理図を図1に示す。

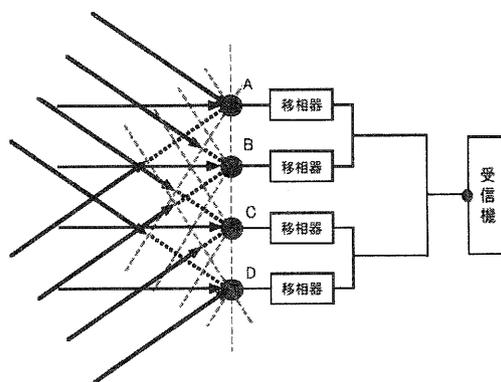


図1 フェイズド・アレイアンテナの原理図

各移相器による移相量が等しい場合は、アレイアンテナの各アンテナ素子(図1のA~D)で同時に受信された電波は、同じタイミングで受信機に伝わり受信可能となる。また、各アンテナで電波が受信される時

* 機械電子担当

間が異なると、受信機で観測される電波のタイミングが異なるので、正しく受信できない。つまり、アレイアンテナに対して正面以外から到来する電波の受信は出来ない（アレイアンテナの指向性が正面に向いている）。アレイアンテナ正面に対して、ある角度で斜めから入射する電波を受信するためには、各アンテナ素子で到来方向に依存して時間ずれを生じて受信される電波を、受信機入力端で時間ずれ（位相ずれ）が起こらないように、各移相器で移相量を調整すれば良い。移相器等で各アンテナからの受信信号の位相を調整して、アレイアンテナの指向性を自由に变化することが出来るものをフェイズド・アレイアンテナと呼ぶ。

3 誘電体基板移動型移相器

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2に示す。

マイクロストリップライン上を伝わる電磁波の波長 λ_g は、真空中の波長よりも短くなり、基板の誘電率によって決まる。

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

ここで、 λ_0 は真空中での波長、 ϵ_r は基板の比誘電率である。

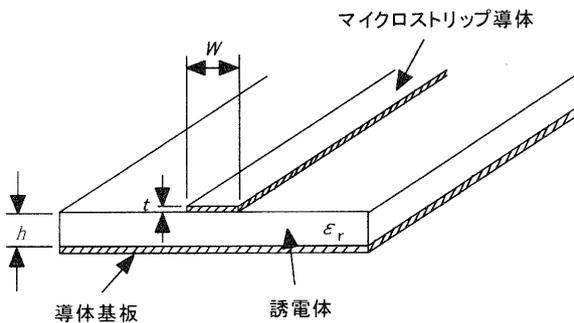


図2 マイクロストリップラインの構造概略図

しかしながら実際には、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 ϵ_r よりも小さくなり、その値は実効誘電率 ϵ_{eff} とされる⁴⁾。

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

よって、(1)式の ϵ_r に(2)式の ϵ_{eff} を代入すると、(1)式は、(3)式のようにあらわされる。

$$\lambda_g = \lambda_0 / \sqrt{[q \epsilon_r + (1 - q) \times \epsilon_{rAIR}] } \quad (3)$$

ここで、 q は充填率である。また ϵ_{rAIR} は空気

の電率で、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(図2中の W)が基板厚さ(図2中の h)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3にマイクロストリップラインの電気力線の様子を示す⁵⁾。

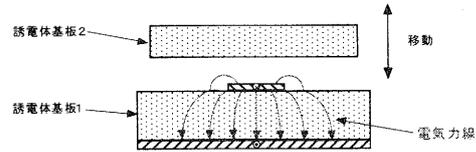


図3 マイクロストリップラインの電気力線の様子

図3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ので、導体上に誘電体基板2(図3中)を近づける(あるいは遠ざける)ことにより、充填率 q の変化、つまり実効誘電率 ϵ_{eff} の変化が起こり、その結果として伝送路上の電磁波の波長 λ_g の変化が期待出来る。波長が変化するという事は、伝送ラインの出力端で見れば、位相が変化することと等価である。

3.2 複数伝送ライン位相制御型移相器の試作

通常、一つの移相器は1本の伝送ラインの移相しか行わない。したがって、前述したように、フェイズド・アレイアンテナの場合、最低でもアンテナ1本につき1個の移相器が必要となり、このことがフェイズド・アレイアンテナが大きさとコストを要する理由の一つであった。そこで、この問題を解決する一つの方法として、一つの移相器で複数の伝送ラインの位相を制御できる移相器を試作した。試作した移相器概略図を図4に、測定系の一部を図5に示す。図4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2枚の別々の誘電体基板を上下させる構造になっている。基板の上下駆動には、バイモルフ型ピエゾトランスデューサ(PET)を用いた。

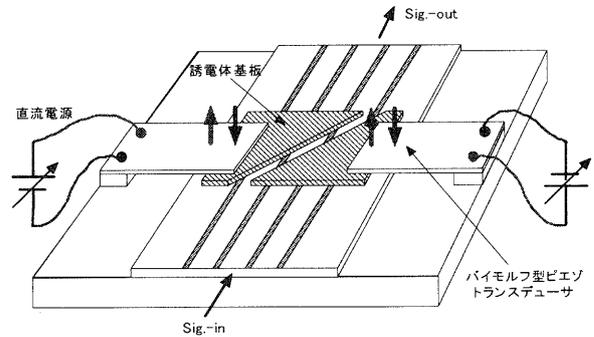


図4 試作した複数伝送ライン制御型移相器

このピエゾトランスデューサは、個別の直流電源に

接続されており、2つの可動誘電体基板を個別に任意の位置に移動させることができる。また、上下移動する2枚の誘電体基板を同一形状にすることにより、直流電圧の増減により、各伝送ラインの移相量を、左右対称になるような構成とした。

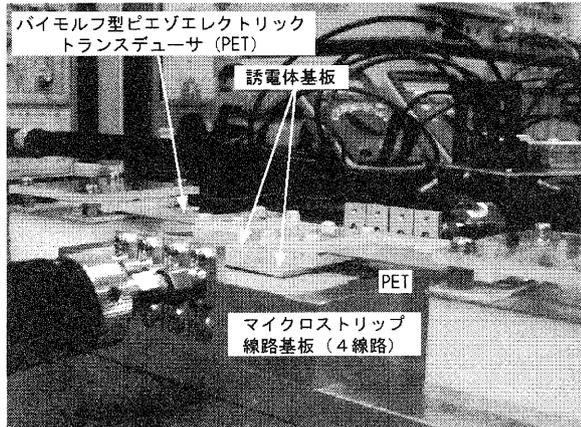


図5 測定系（移相器部分のみ）

4 測定系と結果

4.1 移相量の測定系と最大移相量

移相量の測定系全体を図6に示す。

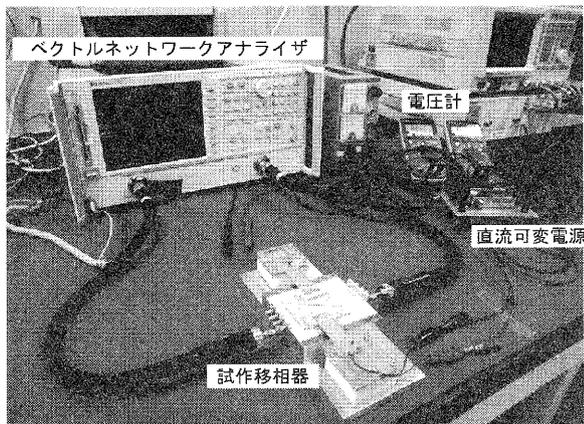


図6 移相量の測定系全体

位相制御用バイモルフ型 piezoelectリック トランスデューサは、2台の直流可変電源にて駆動した。また、移相器による移相量は、ベクトルネットワークアナライザ (8722D: アジレント・テクノロジーズ社) の S21 パラメータにて測定した。

試作移相器の可動誘電体基板と伝送ラインが重なる領域を図7に示す。この伝送ライン上に重なる誘電体基板によって、伝送ライン上を伝搬する電磁波の位相に遅延が生じ、移相が行われる。

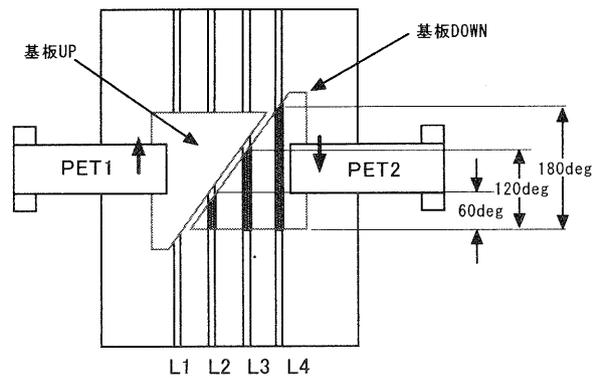


図7 可動誘電体基板と移相量

1枚の可動誘電体基板が重なる3本の伝送ラインの移相量を、Xバンド (10.5GHz) において 60度、120度、180度となるように設計した。これは、アレイアンテナの各アンテナ素子間隔を 10mm にした場合に、±30度のアンテナ指向性の走査が可能となる移相量である。

図6の測定系にて、可動誘電体基板に移動によって生じる各伝送ラインの最大移相量がほぼ設計通りになっていることを確認した。

4.2 指向性の測定系

試作した移相器を、アレイアンテナと組み合わせて、指向性の変化を測定する実験を行った。測定は、電波暗室内で実施した。アンテナ指向性の測定系全体を図8に示す。

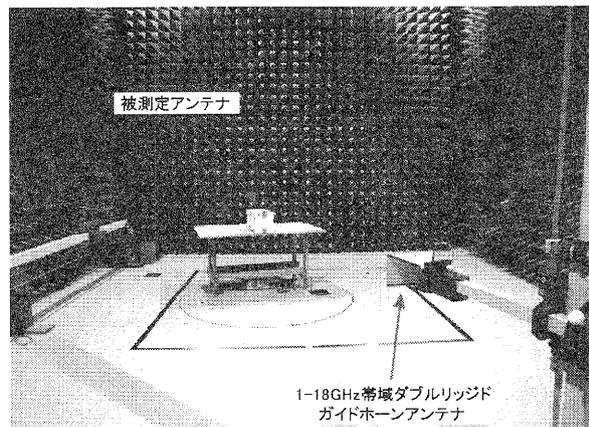


図8 アンテナ指向性の測定系全体

4.3 平面パッチアンテナ1素子の指向性

試作した平面パッチアンテナ (共振周波数 10.7GHz) とその指向性測定系全体を図9に示す。また、この平面パッチアンテナ1素子の指向性測定結果を図10に示す。図10より、1素子の場合には、アンテナ前方に若干の指向性が見られるが、ほぼ無指向性と言って良いアンテナパターンであった。

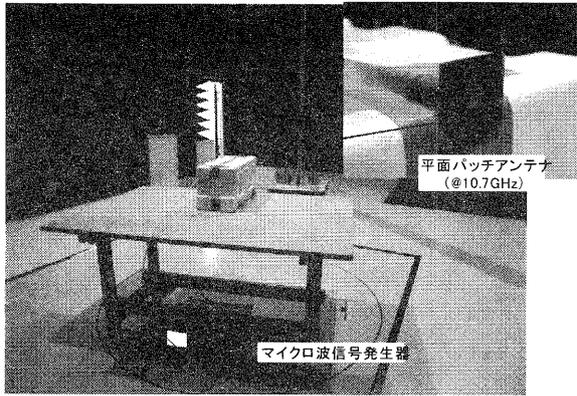


図9 平面パッチアンテナとその指向性の測定系全体

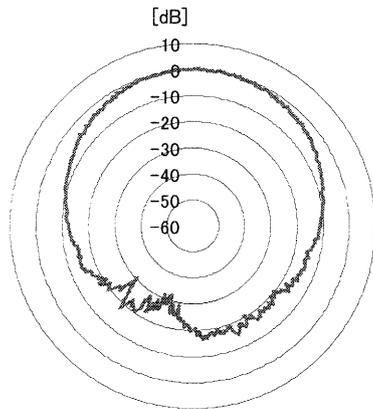


図10 平面パッチアンテナ1素子の指向性測定結果

4.4 4素子平面パッチアレイアンテナの指向性

試作した4素子平面パッチアンテナ（共振周波数10.6GHz）とを図11に示す。

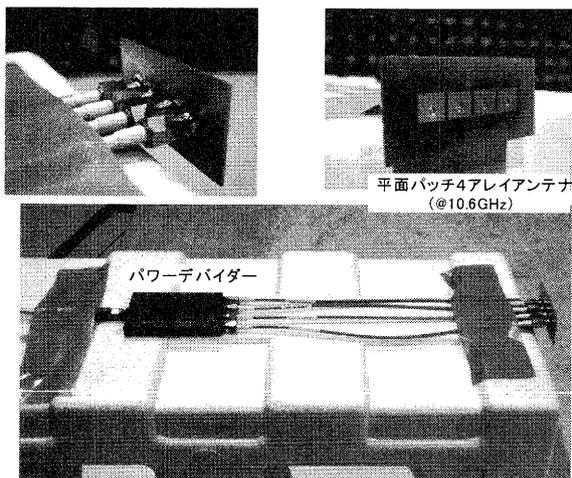


図11 4素子平面パッチアレイアンテナ

試作した4素子アレイアンテナは、1台のマイクロ波信号発生器の出力を、図11にあるパワーバイダーにて分岐して給電した。この場合、各アンテナで励振される信号の位相は同相となる。

4素子アレイアンテナの場合の指向性測定結果を図12に示す。なお、図12は、アンテナ形態の違いによる指向性の違いを把握しやすくするために、アンテナ1素子の指向性結果と4素子アレイアンテナの指向性結果のそれぞれの最大値で正規化した。

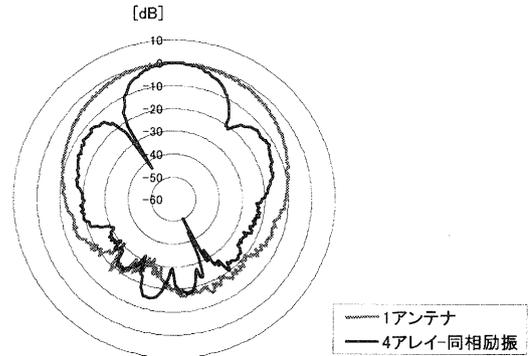


図12 4素子平面パッチアレイアンテナの指向性測定結果

図12から、平面パッチアンテナを4素子アレイ状にすることで、指向性がアンテナ前方に絞られることが分かる。また、各アンテナでの励振信号位相が同相であるため、指向性が最大となるのは、アンテナ正面となる。

4.5 遅延線による位相差励振時の指向性

4素子アレイアンテナの各アンテナに位相差を与えて、指向性の最大方向が変化を測定した。遅延線と指向性の最大方向との関係の概念図を図13に示す。

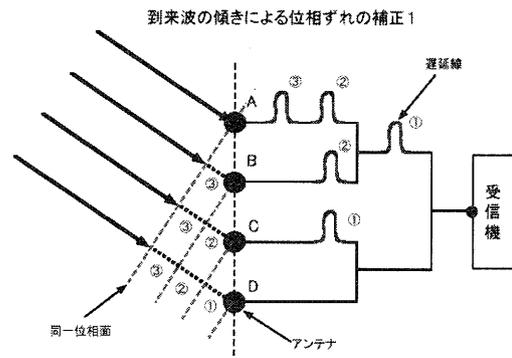


図13 遅延線と指向性最大方向の関係

実際の遅延線の配置を図14に示す。作製した遅延線は、アンテナとパワーバイダー間に配置した。遅

遅線による隣接する各アンテナ間の位相差は等しくなるように設計する。今回は、各アンテナ間の位相差は 60° となるように作製した。これは、指向性の最大方向がアンテナ正面から約 30° 傾く位相差である。

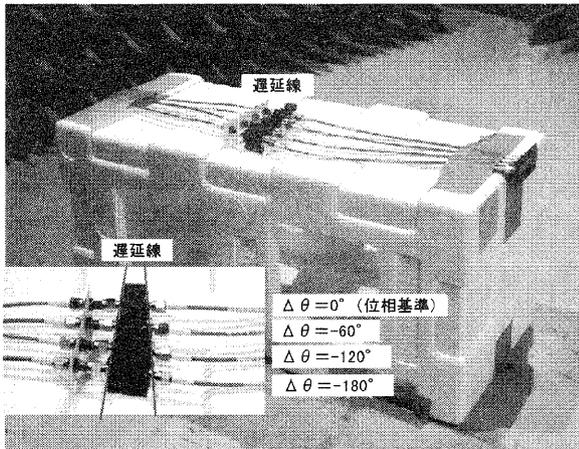


図 14 遅延線の配置

遅延線挿入による指向性測定結果を図 15 に示す。図 15 よりアレイアンテナの指向性最大方向が、アンテナ正面から約 30° 傾いていることが分かる。

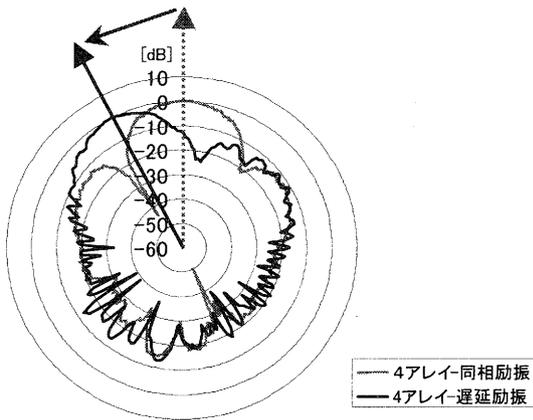


図 15 遅延線挿入による指向性測定結果

4.6 移相器による位相差励振時の指向性

試作した移相器を、アレイアンテナと組み合わせた場合の指向性最大方向の変化を測定した。移相器の配置図を図 16 に示す。また、移相器の拡大図を図 17 に示す。今回の測定では、まず 2 つのバイモルフ型ピエゾトランスデューサ (PET) に最大電圧 (140V) を印加し、2 つの可動誘電体を伝送ラインから離し (このとき、各伝送ラインの位相遅延量は 0 となり、よって各アンテナ励振信号は同位相となる)、その後、片方の PET (図 17 で左側の PET) のみ駆動して、各アンテナに位相差を与えた。

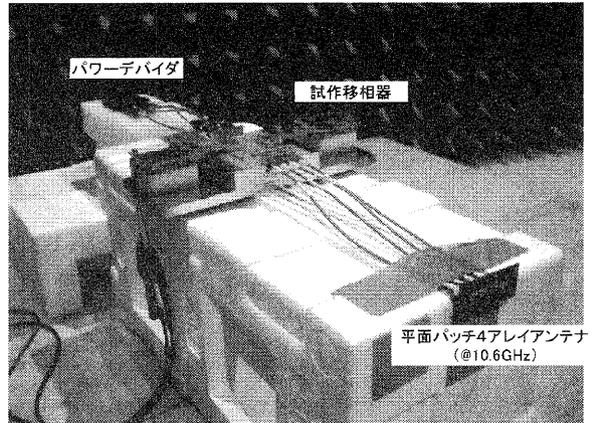


図 16 移相器の配置

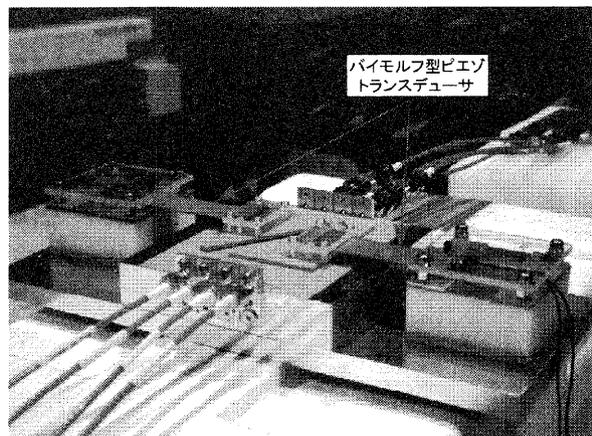


図 17 移相器の配置

試作した移相器による PET への印加電圧と指向性測定結果の関係を図 18 に示す。

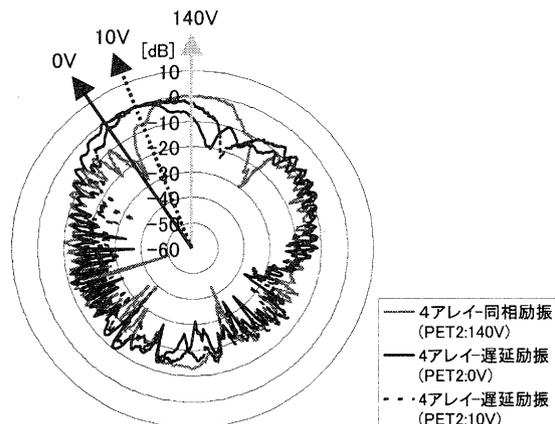


図 18 移相器による指向性測定結果

また、これを X-Y グラフ形式で表現したものを図 19 に示す。図 18, および図 19 から、PET への印加電圧を変化させることで、アレイアンテナの指向性

の最大方向を変化させることができることが実験的に確認できた。

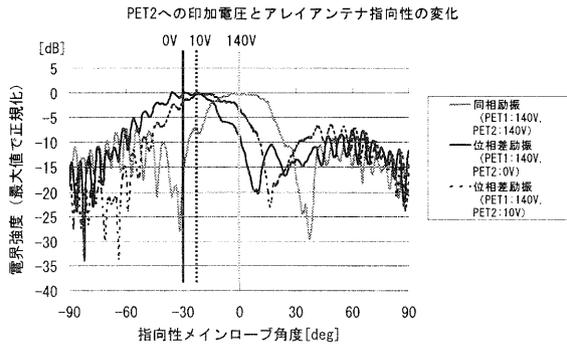


図 19 移相器による指向性測定結果 (X-Y 形式)

4.7 PET 印加電圧と移相量変化

図 6 のベクトルネットワークアナライザを用いた測定系にて、PET への印加電圧を変化させたときの移相量の変化を詳細に測定した。その結果を、図 20、21、および 22 に示す。なお、各図の L2、L3、L4 とは、前述の図 7 における伝送ラインに対応する。また、PET1、および PET2 も同じく図 7 の各 PET に対応する。

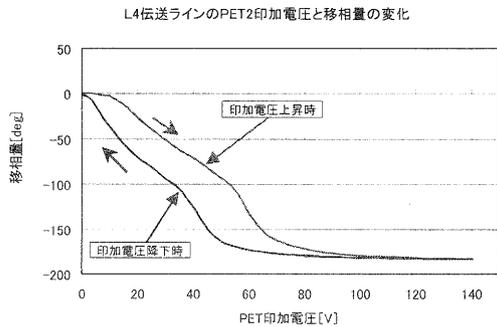


図 20 PET2 への印加電圧と伝送ライン L4 の移相量の関係

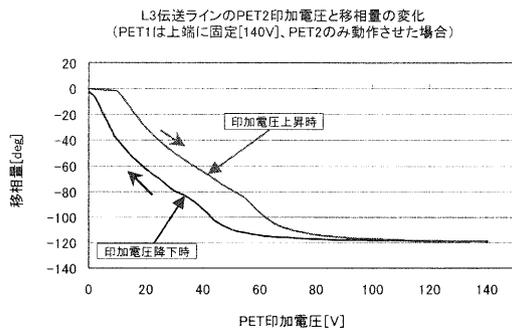


図 21 PET2 への印加電圧と伝送ライン L3 の移相量の関係

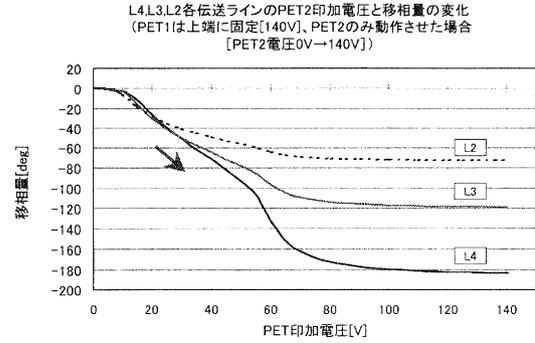


図 22 PET2 への印加電圧と各伝送ライン (L2、L3、L4) の移相量の関係

図 20、および図 21 から PET への印加電圧に対する各伝送ラインの移相量変化は、線形変化でないことが分かる。さらに、移相量の変化は、PET への印加電圧が上昇する際と下降する際とは異なることが分かる。

図 22 からは、PET2 への印加電圧を 0V から上昇させた場合、各伝送ラインの移相は共に 10V 付近で開始され、100V 以降では移相の変化が小さくなっていることが分かる。

4.8 TDR 測定器による伝送ラインの特性インピーダンス測定

伝送ラインの特性インピーダンスを直接的に評価可能な TDR 測定器を用いて、試作した移相器の伝送ラインの特性インピーダンスの評価を行った。その測定系を図 23 に、また、その測定結果を図 24 に示す。

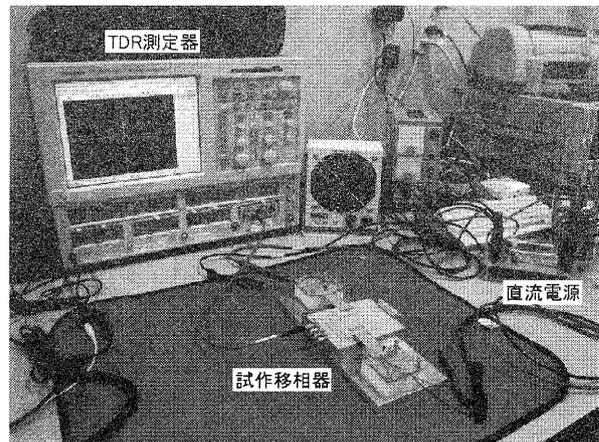


図 23 TDR 測定器による特性インピーダンス測定系全体図

図 24 から、伝送ラインの特性インピーダンスは、可動誘電体が無い部分では、60.02 Ω となっており、可動誘電体が重なっている部分では、これよりも小さな値になっていることが分かる。可動誘電体と伝送ラ

インとの距離により、この部分の特性インピーダンスは変化し、それによって伝送ラインの移相が行われることは第3章で述べたとおりである。

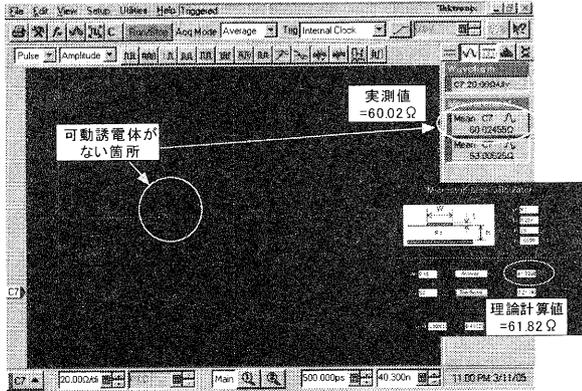


図 2 4 TDR 測定器による特性インピーダンス測定結果

4.9 電磁界シミュレータによる可動誘電体と伝送ライン間距離と特性インピーダンスの解析

有限積分法 (FI 法) を採用した電磁界シミュレータにて、試作した移相器をモデリングし、可動誘電体と伝送ライン間距離と特性インピーダンスの関係を解析的に求めた。試作移相器の解析モデルを図 2 5 に示す。

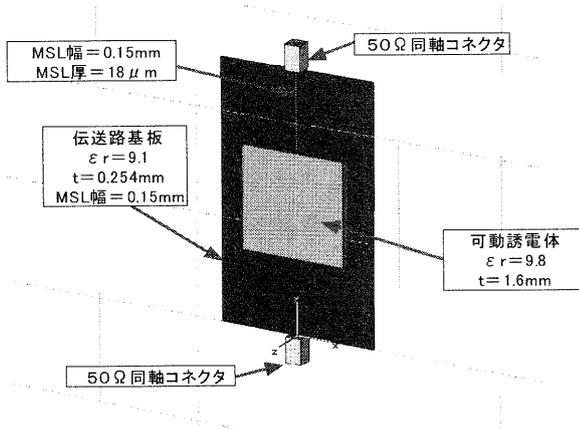


図 2 5 試作移相器の解析モデル

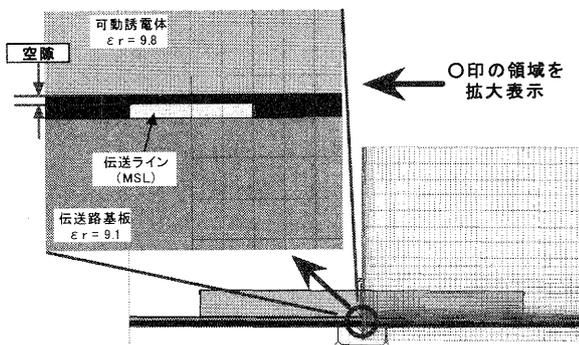


図 2 6 試作移相器の解析モデル拡大図

また、図 2 5 の可動誘電体と伝送ラインが重なる部分の拡大図を図 2 6 に示す。本解析では、図 2 6 にある可動誘電体と伝送ライン間の空隙の値を変化させて、可動誘電体と重なる伝送ラインの特性インピーダンスを求めた。その結果を図 2 7 に示す。

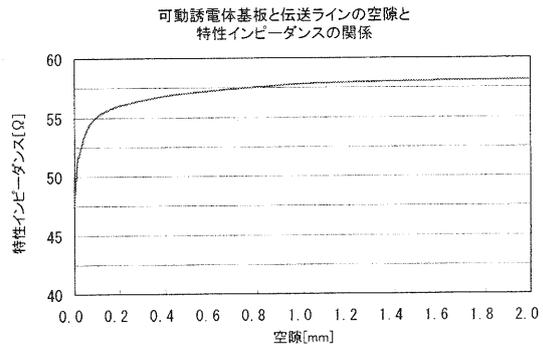


図 2 7 可動誘電体と伝送ライン間の空隙距離と特性インピーダンス

図 2 7 から空隙が 0 から 0.2mm まで変化する領域で、特性インピーダンスが大きく変化することが分かった。

5 まとめと課題

複数伝送ラインの移相が一括制御可能な移相器の試作と評価を行った結果と課題を以下に記す。

(1) 4本の並行配列した伝送ライン上で誘電体基板を移動させることにより、4本の伝送ラインを一括制御できる移相器を用いて、アレイアンテナの指向性の最大方向を変化させることを実現した。しかし、移相器のバイモルフ型 piezoelectric トランスデューサへの印加電圧と指向性最大方向の変化が線形でないため、指向性最大方向の制御には、印加電圧と指向性最大方向の関係をさらに詳細に評価する必要がある。

(2) バイモルフ型 piezoelectric トランスデューサ (PET) への印加電圧に対して、移相器の移相量が線形に変化せず、さらには印加電圧の上昇時と下降時で移相量変化にヒステリシスを持つことが分かった。これは、PET 自体の動作が印加電圧に対してヒステリシスを持つことが原因と考えられる。そのため、PET を可動誘電体を駆動するアクチュエータとして利用して厳密に移相量を制御する場合、PET または可動誘電体の移動距離を別途センシングし、それを制御系にフィードバックする等の機構を要することが課題となる。

(3) 可動誘電体と伝送ライン間距離 (空隙距離) と特性インピーダンスの関係を解析的に求めた結果、その関係が線形でないことが分かった。特に、空隙が 0

から 0.2mm まで変化する領域で、特性インピーダンスが大きく変化することが分かった。逆にこの変化領域をうまく利用することで、可動誘電体を少ない移動で効果的に移相量を得ることができるとも考えられる。

今後は、可動誘電体を駆動するアクチュエータを含めた駆動・制御系の検討を実施する。また、さらなる小型化のために、使用する各誘電体基板の誘電率や厚さ等の検討も進めていく。

参考文献

- 1) B. Acikel, Y. Liu, A. S. Nagra, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "Phase shifters using BaSrTiO₃ thin films on sapphire and glass substrates," in *IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig.*, 2001, pp. 1191-1194.
- 2) B. Acikel, T. R. Taylor, P. J. Hansen, J. S. Speck, and R. A. York, "A new high performance phase shifter using Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films," *IEEE Microwave and Wireless Components Lett.*, Vol.12, No.7, pp. 237-239, July 2002.
- 3) 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.
- 4) 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)
- 5) 本城和彦, "超高周波エレクトロニクス入門", 日刊工業社 (1999)

信号処理を用いた異常診断技術に関する研究（第2報）

平野 真*
Makoto Hirano

要旨 異音診断の精度向上を目的に、背景雑音の分離を試みた。様々な音が同時に発生している環境下では、検査対象外の音が混合する。そこで、混合信号分離技術である独立成分分析を利用して、複数の音の中から対象音のみを抽出することで、パターン認識の前処理を行う。今年度は、まず前年度に聴覚的に明らかに分離していることを確認した結果に対し数値的な評価を行った。次にウェーブレット変換を用いて、異常音が発生するモータの異音成分の抽出を行い、その抽出波形の特徴の一つを数値化した。さらにリアルタイムで音響信号を入出力し分離するソフトウェアの作成を行った。

1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)が発生する。このような音を調べることにより、製品の良否判定を行う技術を異音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野で、コンピュータを用いた異音検査の自動化が試みられている。

しかし、コンピュータを用いて自動化を試みようとしても、このような製造現場では製品のみの音だけではなく、様々な音が混在しているので、正確に異音検出ができず、また過剰検出してしまうこともあり、容易ではない。

そこで、本研究は、異常音の診断に関する前処理という位置付けで音源の分離を試みた。ここでは音源分離技術として独立成分分析を用いている。独立成分分析は人の音声については一般的に研究が行われているが、機械音の分離ではあまり例がない。

今年度は、分離結果の数値的な評価とウェーブレット変換による異音成分の抽出および特徴化、さらにリアルタイム入出力ソフトウェアの作成を行った。

2 混合音の分離

2.1 ブラインド音源分離

音源とマイク間の伝達関数がわかっているならば、逆関数を観測信号に適用することで、源信号が得られる。音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混

合信号のみから複数の音源信号を分離・抽出することができる技術をブラインド音源分離と呼ぶ。本研究では、ブラインド音源分離として独立成分分析(ICA: Independent Component Analysis)の応用を試みる。

2.2 独立成分分析

図1に示すように2つの音源($S = [s_1, s_2]^T$)から同時に音が発生する場合を考える。図1に示すように2本のマイク($X = [x_1, x_2]^T$)を用いて集音する。2つの音源の位置関係や伝搬経路の差異といった物理的な特性の違いにより、マイクには2つの音源の混合信号が微妙に異なって観測されることになる。

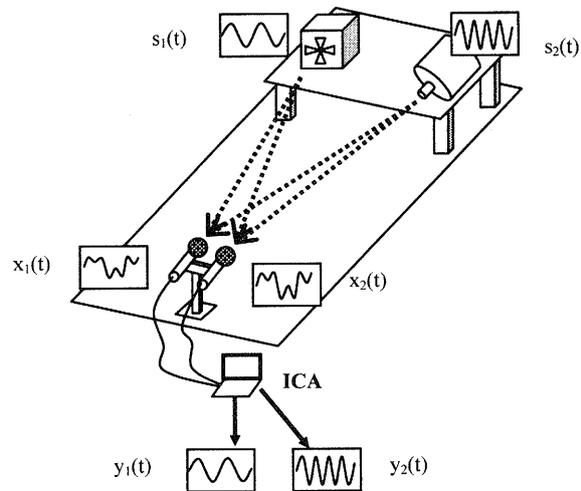


図1 独立成分分析の概略図

2つの音源から2本のマイクにどのように伝達するかを示す混合関数Aがわかれば($X = AS$)、その逆関数 A^{-1} (つまり分離行列)を求めることで、元の2つの音($S = A^{-1}X$)を抽出することができる。しかしながら一般にはこのような混合関数Aは未知であり、従って容易に元の音を抽出することはできない。

* 機械電子担当

独立成分分析は元の2つの音響信号が互いに独立であるということを仮定することで、混合信号を分離しようとするものである。まず、2本のマイクで集音した音響信号 ($X = [x_1, x_2]^T$) に、ある関数 W_1 をかけあわせることで、新たな信号 ($Y = [y_1, y_2]^T$) を作成する ($Y = W_1 X$)。この新たな信号がお互いに独立となるように関数 W_1 の値を繰り返し演算を行うことで更新し、分離関数 W (このとき A^{-1} に等しい) を求めることができる。分離関数が求めれば、混合信号に分離関数をかけあわせる ($Y = WX$) ことで、元の2つの音響信号に分離することができる ($Y = S$)。以上の関係を図2に示す。

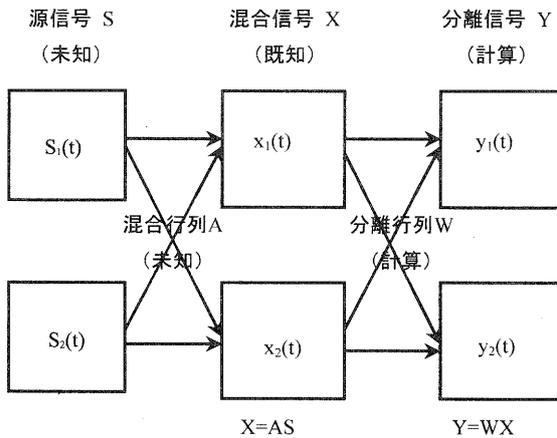


図2 計算式の関係図

このように、独立成分分析を用いれば、音源の位置関係を事前に知らなくても、観測された混合信号のみから元の信号を分離・抽出することができるのである。ただし、一般的に音響信号の混合の場合は、残響による畳み込みを考慮しなければならないため、周波数領域 ICA [1], [2] が用いられる。

3 分離性能の評価

モータと電源ファンの混合音からそれぞれの音を分離した場合に関して、数値的な評価を行った。分離性能の評価尺度として、Noise Reduction Rate (NRR: 出力 SNR[dB] - 入力 SNR[dB]) を用いる。

3.1 分離実験

対象としている音源は下記の2つである。

- ・音源1 : DC モータ (異音発生品)
- ・音源2 : DC 電源

図3に示すように、モータと電源から同時に音を発生させ、16bit、44.1kHz サンプリング、マイク間隔 2cm で実験を行った。周囲の雑音が少ないと思われる電波暗室において録音を行った。分離フィルタ長は 1024 としている。

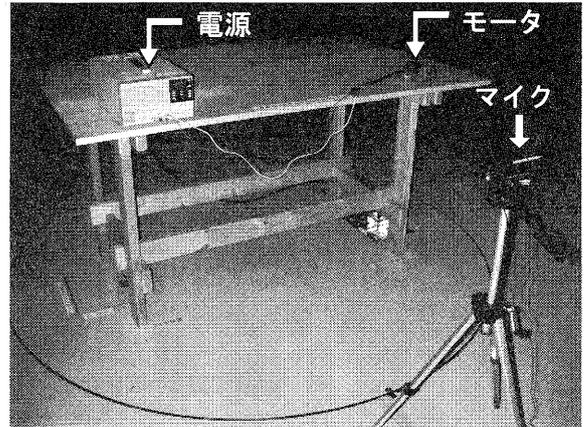


図3 モータと電源

3.2 評価式の定義

分離前の目的信号成分 $ref0(t)$ と雑音信号成分 $ref1(t)$ 、分離後の目的信号成分 $outref0(t)$ と雑音信号成分 $outref1(t)$ とすると、目的信号の入力 SNR、出力 SNR、NRR はそれぞれ、下記のように表される。

$$SNR_{before} = 10 \log_{10}(\langle \{ref0\}^2 \rangle_t / \langle \{ref1\}^2 \rangle_t)$$

$$SNR_{after} = 10 \log_{10}(\langle \{outref0\}^2 \rangle_t / \langle \{outref1\}^2 \rangle_t)$$

$$NRR = SNR_{after} - SNR_{before}$$

3.3 評価値

3.2 の各評価式に基づいて算出した評価値を表1に示す。数値的に明らかに改善していることがわかる。

表1 NRR

	SNR _{before} [dB]	SNR _{after} [dB]	NRR[dB]
電源	5.07	7.56	2.48
モータ	-5.63	1.23	6.86

3.4 周波数別の評価

入力 SNR_{before}、出力 SNR_{after}、NRR の周波数別のグラフを図4～6に示す。元々電源のレベルがモータよりもはるかに上回っている様子がわかる。

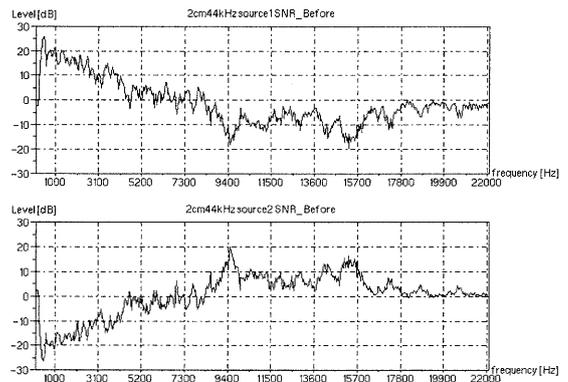


図4 入力 SNR_{before} : 電源 (上) とモータ (下)

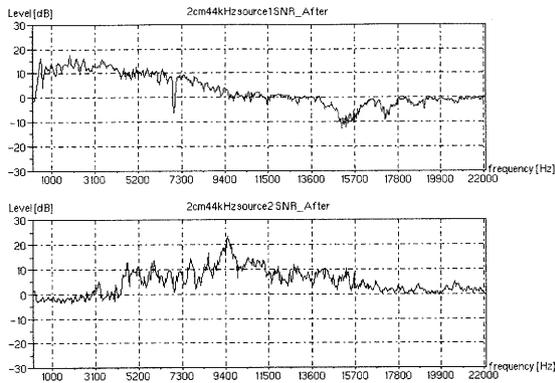


図5 出力 SNR_{after} : 電源 (上) とモータ (下)

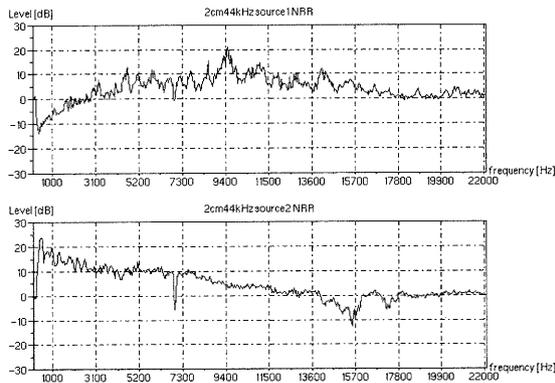


図6 NRR : 電源 (上) とモータ (下)

4 ウェーブレット変換による特徴抽出

4.1 ウェーブレット変換による高周波成分の抽出

3.1 の実験で得られたモータ音、混合音、モータ分離音のそれぞれについてウェーブレット変換による高周波成分の抽出を行った結果を図7~9に示す。いずれにおいても高周波成分を抽出した波形が似通っていることがわかる。これはモータの異音成分であり、もともと電源には高周波成分があまり含まれていないためだと考えられる。

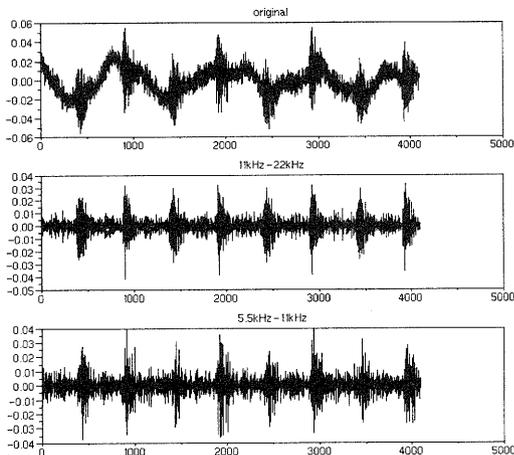


図7 モータ音波形 (上)、
11~22kHz (中)、5.5~11kHz (下)

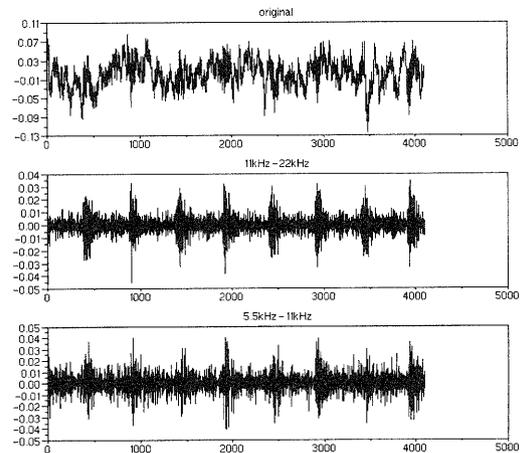


図8 混合音波形 (上)、
11~22kHz (中)、5.5~11kHz (下)

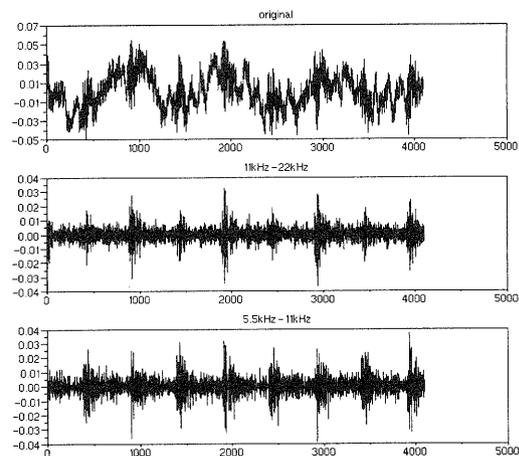


図9 モータ分離音波形 (上)、
11~22kHz (中)、5.5~11kHz (下)

4.2 kurtosis(尖度)の計算

得られた波形を数値的に評価するために、データにおける分布の尖り具合を表す kurtosis (尖度) を利用する。

4.2.1 式の定義

期待値 E 、平均 μ 、標準偏差 σ として、尖度 k は

$$k = E(x - \mu)^4 / \sigma^4$$

とする。その特徴を図10に示す。正規分布の尖度は3となり、正規分布よりも突起した分布は3よりも大きな尖度を持ち、突起していない分布は3よりも小さな尖度をもつ。

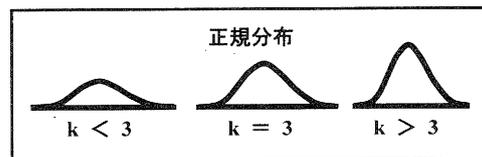


図10 尖度の特徴

4.2.2 計算結果

電源、正常モータ、異常モータ、電源+異常モータの混合とそれぞれの分離音についてウェーブレット変換の前後において、kurtosis の計算を行った結果を表2に示す。異常モータを含むものについては、ウェーブレット変換で抽出された高周波成分についてのkurtosis は著しい違いが出るのがわかった。異音診断に関する閾値を決定する際に有効となると考えられる。

表2 kurtosis (尖度)

	Wavelet 前	Wavelet 後
電源	2.94	3.13
正常モータ	3.03	2.98
異常モータ	3.54	7.12
混合 (異常モータ)	2.95	6.12
電源分離	2.95	3.69
異常モータ分離	3.23	6.04

5 リアルタイム入出力ソフトウェア

リアルタイムで音の入出力をするソフトウェアを作成した。データ収録後、繰り返し学習を行った後に分離フィルタを随時更新する。

5.1 システムの構成

作成したソフトの構成を図11に示す。マイク入力に対してFIRフィルタを通してスピーカ出力を行い、必要に応じて2チャンネルのうち1チャンネルを選択して出力することができる。学習に関しては、マイク入力されたデータを一定時間(例えば3秒間)蓄積し、その後、ICAの学習を行う。フィルタは計算により得られた新しいフィルタに置き換えられる。

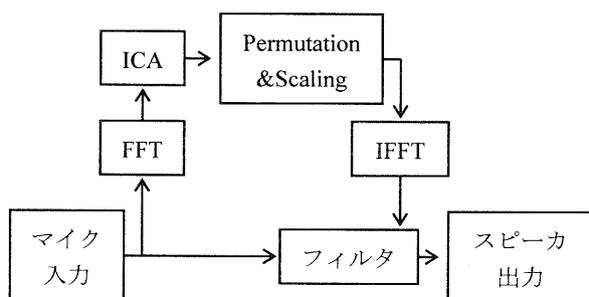


図11 構成図

5.2 音声の分離

対象としている音源は下記の通りである。

- ・音源1: スピーカA
- ・音源2: スピーカB

2音声の同時発話において、16bit、16kHz サンプリング、マイク間隔 4cm で実験を行った。実験は電波暗室で行った。分離フィルタ長は 1024 としている。

残響が少ない環境下であるため、比較的きれいに分離できているのがわかった。実験結果のサンプル音は[3]で聴くことができる。今後は会議室程度の残響下での分離実験を行う必要があるが、フィルタを長くする必要があり処理時間がかかることが課題である。

6 まとめ

本研究は、異常音の診断に関する前処理として独立成分分析による音源分離の適用を試みるものである。本報告では、独立成分分析による分離実験を行った際の実験結果の評価、ウェーブレットによるデータ処理およびリアルタイム入出力ソフトウェアの作成に関するものである。

(1) 分離実験を行った結果に対して数値的な評価を行った。分離前に比べて分離後は大きな改善が見られることを示した。

(2) ウェーブレット変換を用いることで高周波成分を抽出することができた。尖度を導入することで波形の特徴を数値化することができ、異音診断に関する一つのパラメータとして有効になることを示した。

(3) リアルタイムで音の入出力をするソフトウェアを作成した。現在のところ処理時間の都合で 44.1kHzでの分離は難しく、今後の課題である。分離後のデータに関してはリアルタイムでウェーブレット変換・尖度計算をして評価する必要がある。

(4) 今後は、音源分離と異音検査を統合した評価を行う必要がある。サンプル数を増やし、よりシンプルな異音判定を用いて判定率が改善されるかどうかの検討と総合的な評価を行う必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 猿渡洋助教授には、厚く感謝の意を表します。また本実験を行うにあたり御協力頂きました博士課程 西川剛樹氏に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] 猿渡 洋, “アレー信号処理を用いたブラインド音源分離の基礎,” 電子情報通信学会技術報告, SP2001-7, pp.49-56, 2001-4.
- [2] 猿渡 洋, “音声・音響信号を対象としたブラインド音源分離,” 電子情報通信学会技術報告, DSP2001-194, pp.59-66, 2002-3.
- [3] <http://www2.rit.shiga-irc.go.jp/~hirano/ica>

画像処理検査装置のための高速画像処理技術に関する研究

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に伴う検査精度や検査速度の向上への要求に対して、市販の汎用画像処理検査装置ではその対応が困難な場合も多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装置が多方面で利用されている。一方、画像処理検査装置のメーカーにとっては、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と他社製品との差別化が重要な経営戦略の一つともなっている。そこで本研究では、多種多様な検査ニーズへの対応が求められる画像処理検査装置の開発に多大な労力を強いられている中小企業に対し、リコンフィギュラブルなハードウェアとニューラルネットワークの学習機能を活用した画像処理検査装置の開発環境を提供することにより、柔軟な検査環境の実現と検査装置の高付加価値化(高速、知識処理)を図ることを目的とする。今年度は、画像処理結果のモニタや映像アプリケーション向けの出力インタフェースを想定して、NTSCビデオ信号エンコード回路のFPGA上への実装を行った。

1 まえがき

携帯電話に代表されるように、電子機器の小型化・高性能化が飛躍的に進んでいる。これに伴い、製品検査に必要とされる画像処理検査装置の分野においては、多種多様な検査対象や製品の小型化に伴う検査精度や検査速度の向上への要求に対して、市販の汎用画像処理検査装置ではその対応が困難な場合も多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装置が多方面で利用されている。一方、画像処理検査装置のメーカーにとっては、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と他社製品との差別化が重要な経営戦略の一つともなっている。

そこで本研究では、多種多様な検査ニーズへの対応が求められる画像処理検査装置の開発に多大な労力を強いられている中小企業に対し、リコンフィギュラブルなハードウェアとニューラルネットワークの学習機能を活用した画像処理検査装置の開発環境を提供することにより、柔軟な検査環境の実現と検査装置の高付加価値化(高速、知識処理)を図ることを目的とする。

2 画像入出力インタフェース

画像処理検査装置のように画像データを取り扱うアプリケーションにとっては、画像データの入出力インタフェースは必須の機能である。パーソナルコンピュータのような汎用のハードウェアをプラットフォームとして画像処理システムを構築する場合には、

市販の多種多様な入出力インタフェースの中から最適なものを選択して利用することができるが、専用のハードウェアを利用する場合には、何らかの入出力インタフェースを自前で用意する必要がある。

現在の画像入出力インタフェース(ビデオ信号方式)の動向を見てみると、家庭用ビデオ信号においては、NTSCコンポジット信号からデジタルハイビジョン信号へ、コンピュータディスプレイにおいては、VGA信号からDVI信号へと、時代の潮流はアナログからデジタルへと急速に変化しつつある。

しかしながら、世の中のビデオデバイスを見た場合、NTSCコンポジット信号の入出力を備える映像機器やビデオテープ等の映像資産が大量に存在しており、当面の間はNTSC信号方式は主流であり続けるであろうこと、Y/C信号やデジタルハイビジョン信号、VGA信号等も、NTSC信号技術の延長として捉えることができることから、まずNTSCビデオ信号エンコード回路を実装することとした。

3 NTSCビデオ信号方式

NTSC (National Television System Committee) 方式は、1952年に制定された米国のカラーTV放送の標準方式であり、1955年にFCC (Federal Communications Commission: 米国連邦通信委員会) が正式採用している。日本のTV放送でもこのNTSC方式を採用し、日本の他、韓国、台湾、フィリピン、カナダ等でも採用されている。

NTSC方式は、当時放送されていたモノクロ放送と同じ映像帯域で伝送可能であり、完全な互換性(カラー受信機でモノクロ放送をモノクロ画像で受信でき、モノクロ受信機でもカラー放送をモノクロ画像で受信できる)を有している。

* 機械電子担当

** 東北部工業技術センター 機械電子・金属材料担当

NTSC方式の主要なパラメータを、以下に示す。

[タイミング関連]

インターレース走査方式

総走査線数：525本

水平同期周波数 $f_H = f_{SIF} / 286 = 4.5\text{MHz} / 286 = 15.734\text{kHz}$

垂直同期周波数 $f_V = (2/525)f_H = 59.94\text{Hz}$

色差信号副搬送波周波数 $f_{SC} = (455/2)f_H = 3.579545\text{MHz}$

音声搬送波周波数 $f_{SIF} = 4.5\text{MHz}$

輝度信号帯域幅 4.2MHz

色差信号帯域幅 1.5MHz(I信号), 0.5MHz(Q信号)

音声信号帯域幅 0.25MHz

伝送帯域幅 6MHz

[色信号関連]

$Y = +0.587G + 0.114B + 0.299R$

$P_B = -0.587G + 0.886B - 0.299R$

$P_R = -0.587G - 0.114B + 0.701R$

$P_B = PB, 2.03$

$P_R = PR, 1.14$

$I = -0.268P_B + 0.736P_R$

$Q = +0.413P_B + 0.478P_R$

直角2相変調方式

[電圧レベル関連]

絶対値 140IRE = $1V_{pp}$

基準輝度レベル (白) 100IRE (714mV)

セットアップレベル (黒) 0IRE (0mV)

同期信号レベル -40IRE (-286mV)

4 回路設計

NTSC方式によるビデオ信号のエンコード回路をFPGA上に実装するために回路設計を行った。回路設計は、HDL (Hardware Description Language) により行い、言語はverilog-HDLまたはVHDLを使用した。開発ツールには、米Altera社製EDAツールQuartus II 4.2sp1 Web Editionを使用した。

4.1 同期信号発生回路

NTSC方式では、色差信号副搬送波による音声信号搬送波とのビート干渉や輝度信号とのスペクトル相互干渉を防ぐ (周波数インターリーブ) ために、色差信号副搬送波の周波数 f_{SC} が最適値 $(455/2 \times f_H)$ に設定されており、その他も全てこの周波数が基準となり設定されている。

そこで、同期信号発生回路では、色差信号副搬送波周波数 f_{SC} の4倍の周波数 ($4f_{SC} = 4 \times 3.579545\text{MHz} = 14.31818\text{MHz}$) をマスタークロックとして回路設計を行うことにした。マスタークロック (色差信号のサンプリングクロック) の周波数を色差信号副搬送波 f_{SC} の4倍とすることで、色差信号副搬送波が0と±1の振幅のみとなり、変調回路を単純にすることが可能となる。

水平同期信号は、 $4f_{SC} / f_H = 910$ の関係から、910分周カウンタにより発生させた。つまり、1水平期間の全サンプル数は910となる。これは、SMTPE244M規格における $4f_{SC}$ NTSCコンポジットデジタル規格に一致するものであり、同規格では水平有効期間や水平同期期間のサンプル数 (768+142) だけでなく、水平同期期間の信号波形そのものがサンプル値として規定されている。また、910は4で割ると $227+1/2$ となり、走査線ごとにキャリアが反転することがわかる。

垂直同期信号は、水平同期信号の1/2の周期のクロックをもとに525分周のカウンタにより生成した。これにより、垂直同期信号は $262+1/2$ ごとに発生することになり、インターレース走査が実現できることが解る。

その他の同期信号についても、これらのクロックをもとに発生させた。

4.2 色信号マトリクスと変調回路

色信号は、RGB信号に対するマトリクス積和演算 (図1) により、Y信号 (輝度信号) とI信号およびQ信号 (色差信号) を算出した。

算出されたY信号に対し、I信号とQ信号をそれぞれ交互に加減算 (直角2相変調) することにより、コンポジットカラー信号を得ることができる。さらに、得られたコンポジットカラー信号に同期信号を加え合わせることで、NTSC信号を合成することができる。

NTSCエンコーダブロック図を図2に示す。

$$\begin{bmatrix} E_Y \\ E_I \\ E_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.3 & 0.59 & 0.11 \\ 0.6 & -0.28 & -0.32 \\ 0.21 & -0.52 & 0.31 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_R \\ E_G \\ E_B \end{bmatrix}$$

図1 YIQ算出のためのマトリクスの積和演算

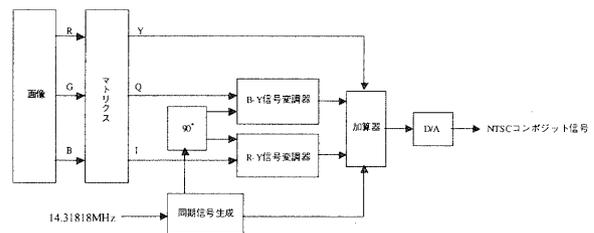


図2 NTSCエンコーダの単純化した系統図

5 実装

5.1 FPGAへの実装

設計したNTSCビデオ信号のエンコード回路を実際のFPGAデバイス上に実装し動作確認を行うために、

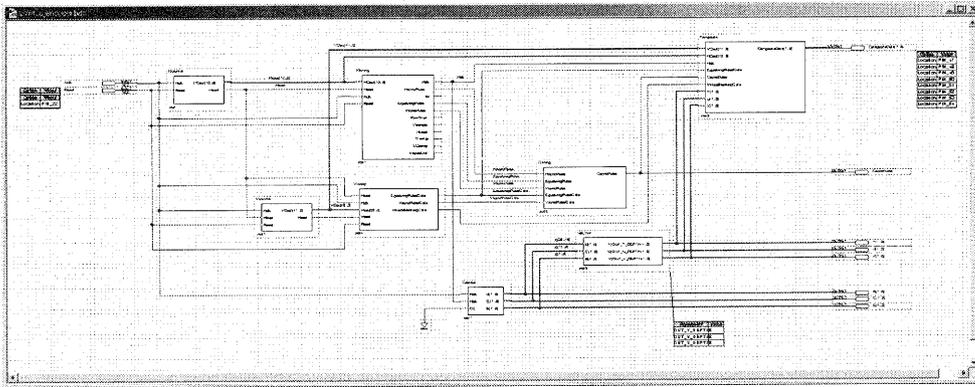


図3 NTSC エンコーダのブロック図

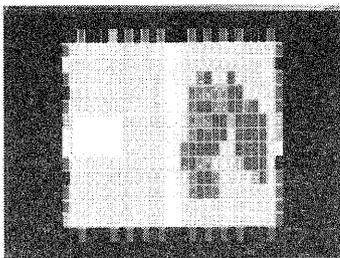


図4 FPGA内部のロジックアレイの利用状況

FPGA開発ツールにより論理合成を行い、米Altera社のCycloneファミリEP1C3T100C8へのプログラミングを行った。回路設計を行った実際のブロック図を図3に、FPGAのロジックアレイの利用状況を図4に示す。

5.2 D/A変換回路

FPGA内部で合成されたNTSCビデオ信号を、アナログ電気信号として取り出すために、R/2R抵抗ラダーによるD/Aコンバータ回路とエミッタフォロワによるインピーダンス変換回路を外付け回路として実装した。試作回路基板を図5に示す。

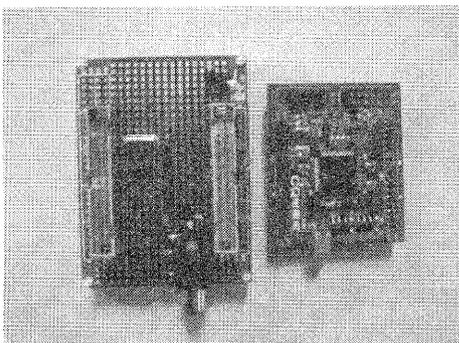


図5 試作回路基板

6 動作確認

FPGA内部にRGBによるカラーバーテスト信号(図6)の発生回路を実装し、これをエンコード回路によりNTSCビデオ信号に変換し出力させた(図7)。

出力したビデオ信号をオシロスコープで観測した結果を図8に示す。

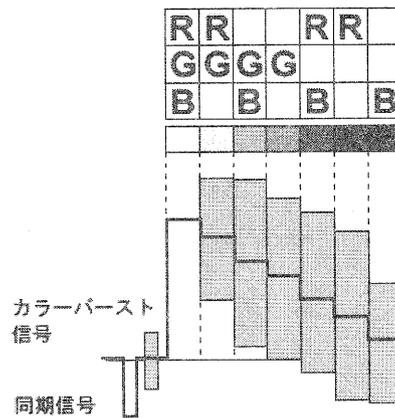


図6 カラーバーテスト信号

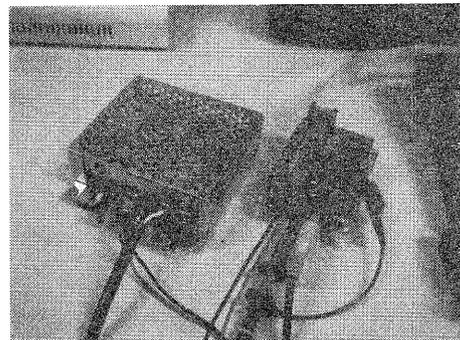


図7 試作基板からのNTSCビデオ信号の取り出し

つぎに、出力されたビデオ信号を、実際の NTSC 信号入力端子を備えたテレビモニタに接続して、出力映像を確認した。その結果を、図9に示す。

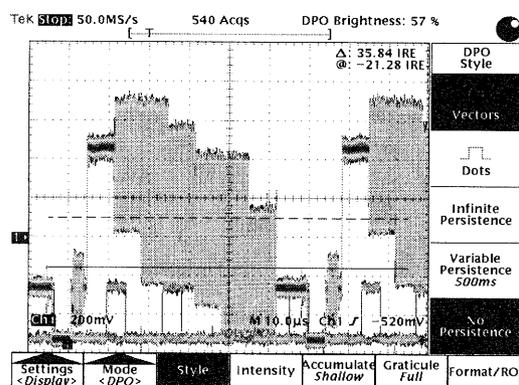


図8 オシロスコープによる NTSC 信号観測波形

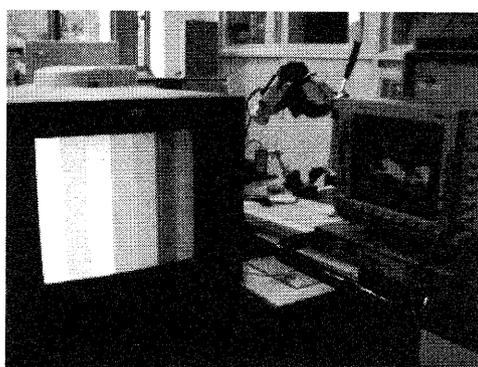


図9 カラーバーテスト信号の観測

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。

リCONFIGUREラブルなハードウェアを活用した画像処理検査装置の開発環境を提供を目指し、今年度は LSI 内部での画像処理結果のモニタや映像アプリケーション向けの出力インタフェースを想定して、NTSC ビデオエンコード回路の設計と実装を行った。

ハードウェア記述言 (VHDL / verilogHDL) により回路設計を行い、米 Altera 社製 EDA ツール Quartus II により開発 (論理合成) を行い、同じく米 Altera 社製 FPGA デバイス Cyclone への実装を行った。

FPGA デバイス内に、同期信号 (水平同期信号 (15.734Hz)、垂直同期信号 (59.94Hz)、カラーバースト信号 (色副搬送波、3.579545MHz)) 発生回路、色空

間の変換 (RGB→Y/I/Q) 回路、カラーサブキャリアの色差信号 (I/Q) による変調 (直角 2 相変調) 回路、コンポジット信号への変換 (同期信号+Y+カラーサブキャリア) 回路を実装し、また FPGA 外部にはディスクリート部品により R/2R ラダーによる D/A 変換回路を実装し、カラーバー信号を発生させて動作確認を行った結果、NTSC ビデオ信号エンコード回路が目的通りに動作することが確認できた。

今後、画像処理検査装置開発支援システムの IP ライブラリとしてハードウェアによる画像処理機能の開発と整備を進めるとともに、これまでのソフトウェアによる画像処理機能との協調処理や最適化を図ることにより、画像処理検査装置の高付加価値化のために有効な開発環境の整備を進める予定である。

参考文献

- 1) MICHAEL ROBIN、MICHEL POULIN、宇野潤三 訳,"スタジオ技術者のためのデジタルテレビジョンの基礎", 兼六館出版株式会社 (2001)
- 2) 今村元一,"ビデオ信号の基礎とその操作法", C&E 基礎解説シリーズ 5, C Q 出版社 (2003)
- 3) "ビデオ信号処理の徹底研究", トランジスタ技術 SPECIAL No.52, C Q 出版社 (1995)
- 4) 西村芳一,"ビデオ用基本機能を IP 化した!", Design Wave Magagine AUG.2000, C Q 出版社 (2000)

マイクロシステム技術の応用化に関する研究(第2報)

SR光リソグラフィーによる電鍍金型用ナノ精度母型の開発

今道 高志*
Takashi Imamichi

月瀬寛二*
Kanji Tsukise

藤井 利徳*
Toshinori Fujii

要旨 本研究は SR 光のもつ直進性と透過性により、高アスペクト比で、機械加工では不可能な形状の超微細形状構造を有するアクリルの超精密金型母型の開発を目的として実施した。その結果、マスクに対して数 μm の誤差、および断面傾斜が生じた形状の PMMA 母型が作製できレジスト厚さ 1200 μm 以上の加工が可能となり、SR 光リソグラフィーが深孔加工への通用が、可能であることを確認できた。

1 はじめに

近年、急速に拡大している情報通信分野に注目し、特に需要が増大している光通信用精密部品を、マイクロ・ナノテク技術^{1)~2)}の超精密加工方法の一つとして注目されている LIGA プロセス⁴⁾により、開発を前年度に引き続き実施する。

前報⁵⁾では、厚みのある PMMA 板を用いた SR 光リソグラフィーにより、加工深さ 800 μm に対して加工幅 80 μm のアスペクト比 (加工幅と深さの比) 10 の柱状構造物の作製を行った。さらに、ピン径 100 μm 、ピンピッチ 340 μm の 15 × 15 の多芯構造物、およびピン径 100 μm 、ピンピッチ 200 μm の 4 × 4 の多芯構造物の作製を行った。

そこで、本研究ではこれまでの結果をもとに、さらに高アスペクト比で、機械加工では不可能な形状の超微細形状構造を有するアクリルの超精密金型母型の開発を目的として実施した。

2 実験方法

SR 光を利用したリソグラフィーは、前報でも示したように直進性・解像度・透過性に優れた SR 光で、微細なパターンを厚さ数百 μm の感光性樹脂 (PMMA) 等のレジストに転写し、現像することによりアスペクト比の大きい PMMA 母型 (微細構造体) を作製する方法である。図 1 に上記の内容を含んだ LIGA プロセスの概略図を示す。

SR 光リソグラフィーに使用する X 線マスクパターンを図 2 に示す。3 つの円の部分を X 線が透過し、PMMA に照射される。この部分以外は Au の X 線吸収膜である。3 つの円の平均半径は 87.0 μm 、円中心間

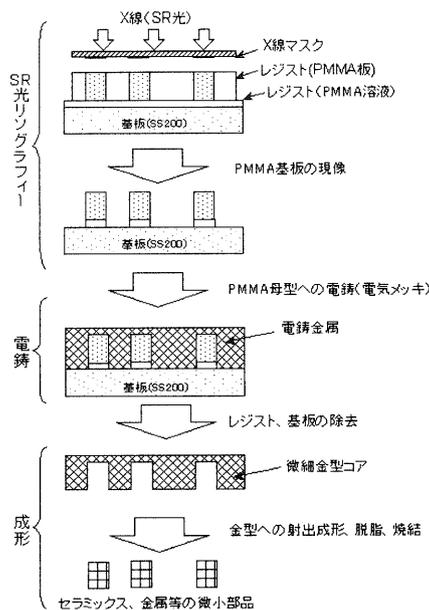


図 1. LIGA プロセス

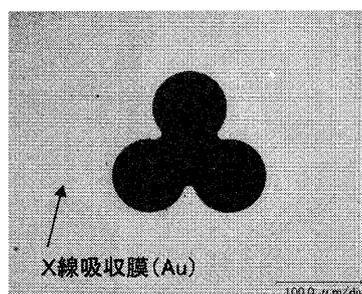


図 2. X 線マスク

距離は 188.5 μm である。

* 機械電子担当

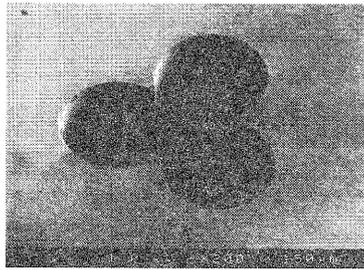
3 実験結果および考察

図3 (a)は、図2を用いて厚さ 855 μm の PMMA レジストに照射 Dose 量および現像を適正な条件で SR 光リソグラフィーを実施後、PMMA 母型を観察した結果である。また、図(b)および(c)は、母型の表面および底面の形状測定を行った結果である。

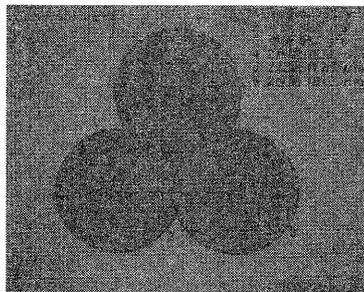
図より、PMMA 母型の円半径および円中心間距離の実測値は、表面では 98.8 μm および 187.9 μm 、底面では円半径 87.7 μm 、円中心間距離 187.5 μm が得られた。円中心間距離についてはほぼ設計どおりで作製できていることが確認できた。

しかし、丸形状は表面と底面では 11.1 μm の差をもつ構造体となっている。このことは、X線マスクとレジスト間のギャップ（隙間）によるX線回折、X線エネルギーの吸収による発熱、現像条件等が影響しているものと考えられる。

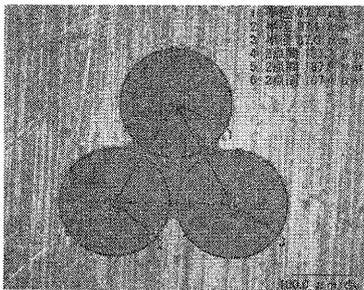
また、マスクの円半径測定値 87.0 μm に対して、底面での誤差 0.8 %で、マスクに対する目標の許容誤差は 0.5%であり、範囲外となっている。今後、より精度良く母型を作製することを目的に、適正な SR 光照射および現像条件の確立を目指す。



(a) 表面



(b) 表面形状測定

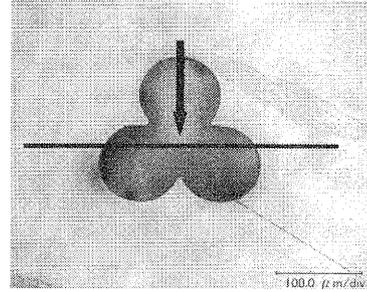


(c) 底面形状測定

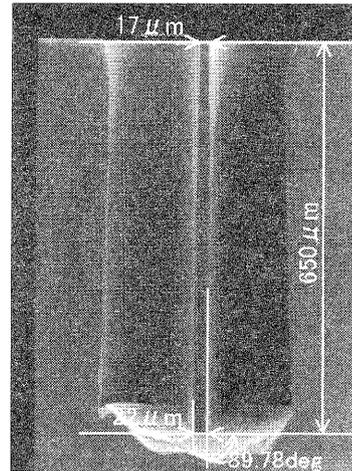
図3. 現像後の母型例

図4に PMMA 母型断面を観察した結果である。切断位置は図(a)の横線の位置で切断・研磨し、矢印の方向から観察を行った結果が図(b)である。なお、図の上部が SR 光装置側である。

図より、SR 光により露光され、現像された部分は表面から約 650 μm である。また、図中央の柱の上部の幅は 17 μm であり、下部は約 22 μm の形状になっており、約 0.22deg.の傾斜をもつ構造になっている。このことは、図3で述べた X 線回折、発熱、現像条件等が影響によると考えられる。



(a) 断面観察方向



(c) 底面形状測定

図4. 母型断面例

次いで、深さ方向の加工について検討するためにテストマスクを用いて厚さ 1575 μm の PMMA レジストに SR 光リソグラフィーを実施後、PMMA 母型の断面を観察した結果が図5である。

図より、1287 μm の加工深さが得られており、SR 光照射により 1000 μm 以上の深孔加工が可能であることがわかった。また、アスペクト比 20 以上の構造物を有した PMMA 母型が作製できている。しかし、PMMA 断面から明らかに表面と底面で傾斜した構造になっていることが観察できる。

4 まとめ

立命館大学に設置されている SR 光装置を活用し、PMMA 母型構造体の作製に必要な露光条件と現像条件を最適化することにより、微細パターン・高アスペクト比の母型作製技術を確立し、アスペクト比の大きな超微細形状構造を有するアクリルの超精密金型母型の開発を目的として実施した。その結果、レジスト厚さ 1200 μm 以上の加工が可能となり、SR 光リソグラフィーが深孔加工への通用が、可能であることを確認できた。しかし、マスクに対して数 μm の誤差、および断面傾斜が生じており、今後、より精度良く母型を作製することを目的に、適正な SR 光照射および現像条件の最適化および再現性の確立を目指す必要がある。

さらに、次年度では SR 光リソグラフィーに続く、PMMA 母型を用いた電鋳、および電鋳型を用いた成形の一連の技術と連携して、実用化を進める予定である。

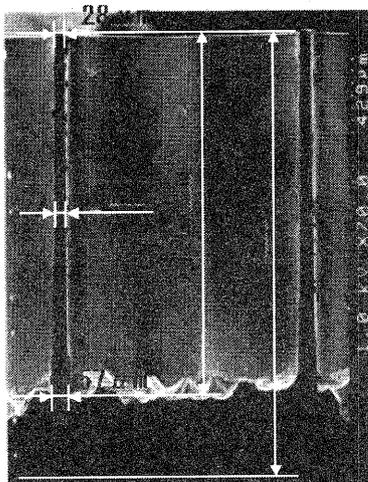


図 5. PMMA母型断面

本研究は(独)中小企業基盤整備機構「戦略的基盤技術力強化事業(金型分野)」より委託された、「先端光学デバイス創製用 SR 光ナノフォーミング金型の開発」(管理人:(学)立命館、総括研究代表者:立命館大学 杉山進教授)の一部として、立命館大学、(株)モールドリサーチ(滋賀県草津市)と共同で遂行したことを付記する。

参考文献

- 1) 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、7章、朝倉書店、(1997)。
- 2) 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)。
- 3) 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)。
- 4) W.Menz、W.Becher、M.Harmening、A.Michel、IEEE Proc.、MEMS、69 (1991)。
- 5) 今道高志、月瀬寛二、藤井利徳、滋賀県工業技術総合センター 2003 研究報告、pp.17(2004)。

非接触三次元微細形状計測に関する研究（第3報） — 光学ピックアップを用いた低コスト形状測定センサの開発 —

深尾 典久*

Norihisa Fukao

要旨： 光学ピックアップを用いることにより、安価で小型・高精度な形状測定用センサを構成できると考えられる。その観点に立ち、本研究では DVD プレーヤー用の光学ピックアップを応用した表面形状計測システムを作製し、二次元および三次元の形状測定によりその有効性を確認した。本年度は、PD フィードバックを用いた計測の高速化とその際に必要となる合焦点判別法、またトラッキングコイルを利用した二次元計測について提案するとともに、実験により有効性を確認した。

1 はじめに

光学部品あるいは半導体部品などの製造に当たっては、従来から幅、厚さ、内外径、などの寸法計測が行われているが、それに加えて最近では三次元形状を精密に計測する重要性が増加している。精密部品の形状を計測する場合、計測速度や損傷を回避するなどの観点から非接触で光学的に行うことが望ましい。

上記の目的に対しては共焦点法や光学干渉に基づく形状測定顕微鏡が有効であり多く市販されている [1][2][3]。それらを用いれば、試料台におかれた微細部品の三次元形状や表面粗さなどを非接触で高速に測定することができる。しかし、測定ヘッドが大きく高価であることから測定に適する対象物には限界がある。小型軽量で微細スポットの三次元位置を計測できるセンサーがあれば、それと三次元テーブルなどを組み合わせて広い範囲での形状測定が可能になると考えられる。

以上の観点に立ち本研究では、家庭用の CD プレーヤーや DVD デッキ、あるいはコンピュータの光ディスクドライブなどに組み込まれ光ディスクの読み出しや書き込みに用いられる光学ピックアップに着目した。光学ピックアップは、回転する光ディスクの微細な情報ビットにレーザのスポットを安定して追従させるためのセンシング機構と対物レンズを動かしてレーザスポットの位置を移動させるためのアクチュエータを持ち、それらの機能は形状計測にも応用できると考えられる。光学ピックアップは、レーザ、光センサ、アクチュエータなど多くの機能が高精度・小型にパッケージングされた機能部品であるが、大量に流通しているため非常に安価に入手が可能である。従って、光学ピックアップを形状計測に応用すれば、小型、高精度で安価な形状測定用センサを実現できると期待される。

光学ピックアップを計測に用いる従来の取り組みとし

て、Fan ら [4] は DVD ピックアップをミラー、CD、シリコンなどの計測に利用し、 $200\mu\text{m}$ の測定レンジに対して $0.2\mu\text{m}$ の精度を実現した。Ehrmann ら [5] は、光学ピックアップ回転させながら計測する方法について提案し、レンズ端部の形状計測を行った。また摂南大学では、CD 用の光学ピックアップを用いた形状測定装置の試作を行った [6]。ただし、これらの研究においては、光学ピックアップで計測が可能な対象物の範囲や高速に計測を行う方法など実用化に当たって必要となる問題の克服が十分になされているとは言い難い。

そこで本研究においては、光学ピックアップを用いた計測の可能性と問題点を把握するとともに、実用化に向けての提案を行った。昨年度までに、DVD 用の光学ピックアップを用いた実験測定装置を作製し、計測を行うことにより光学ピックアップを用いる計測の有効性を確認した。本年度はさらに、高速化のため対物レンズの移動に PD フィードバック制御を取り入れるとともに、トラッキングコイルを利用した高速二次元計測についての提案を行った。

2 実験

2.1 光学ピックアップ

本実験では光学ピックアップとして、松下電器産業（株）DVD プレーヤー用ピックアップ 7.7XL(RD-DDP019) を用いた。その構成を Fig.1 に、主な仕様を Table 1 に示す。

光学ピックアップは、CD や DVD さらに最近では Blu-ray Disc など光ディスクの再生や記録に用いられる光学部品である。光ディスクの情報を読み出すためには、常にレーザの焦点をディスク上の情報ビットに合わせる必要がある。そのため光学ピックアップは、対物レンズをフォーカシング方向（ピックアップとディスクの距離方向）およびトラッキング方向（ディスクの半径方向）に駆動する 2 自由度のアクチュエータ（VCM：ボイスコイルモータ）を

* 機械電子担当

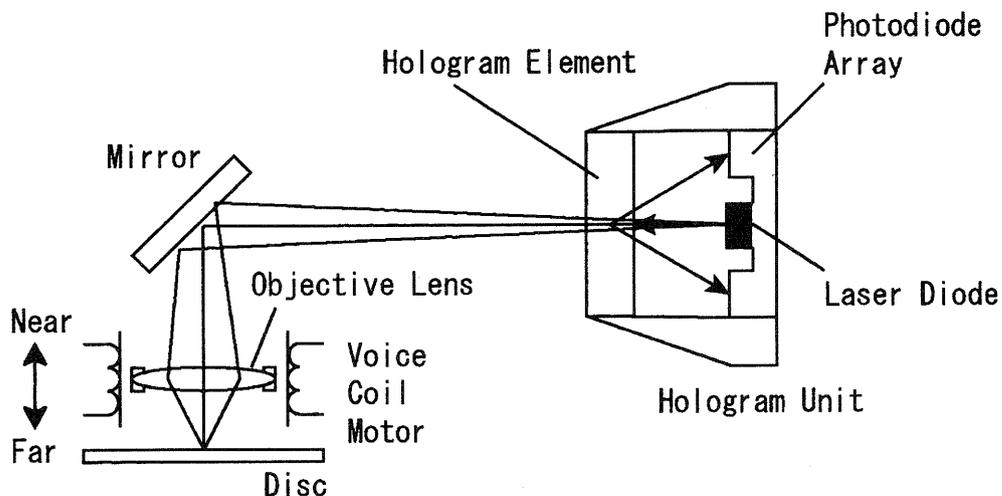


Fig. 1: Schematic of the DVD pickup

Table 1: 光学ピックアップの主な仕様

DVD 作動距離	1.04 mm
フォーカス可動範囲	1.65 mm
DVD フォーカシング	SSD 法 (Spot size detection)
フォーカス直流感度	0.37 ~ 0.69 mm/V (Typ. : 0.53 mm/V)
フォーカス交流感度 (at 500Hz)	6.5 ~ 10.3 m/V (Typ. : 8.4 μm/V)
1次共振周波数	63 ~ 77Hz (Typ. : 70 Hz)

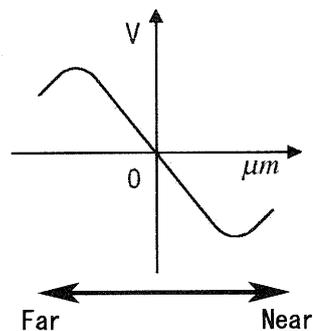


Fig. 2: Shape of the S-curve

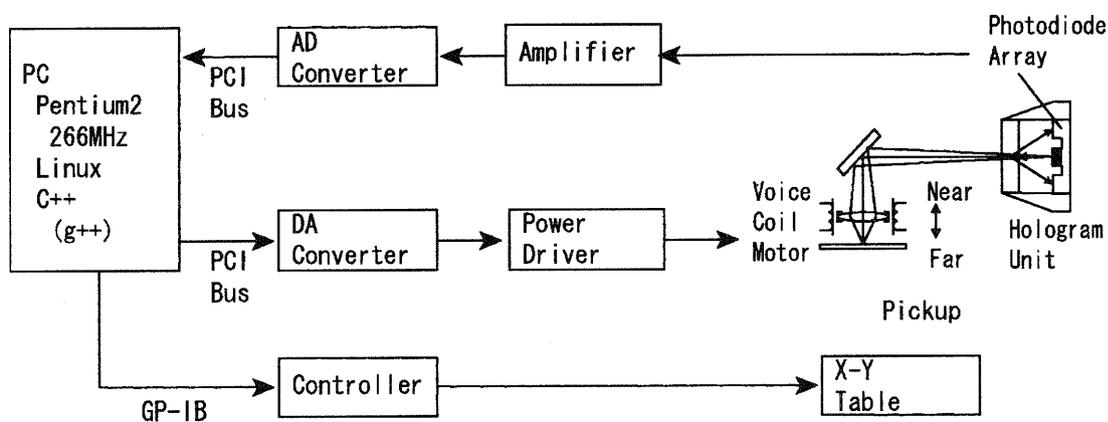


Fig. 3: Experimental system

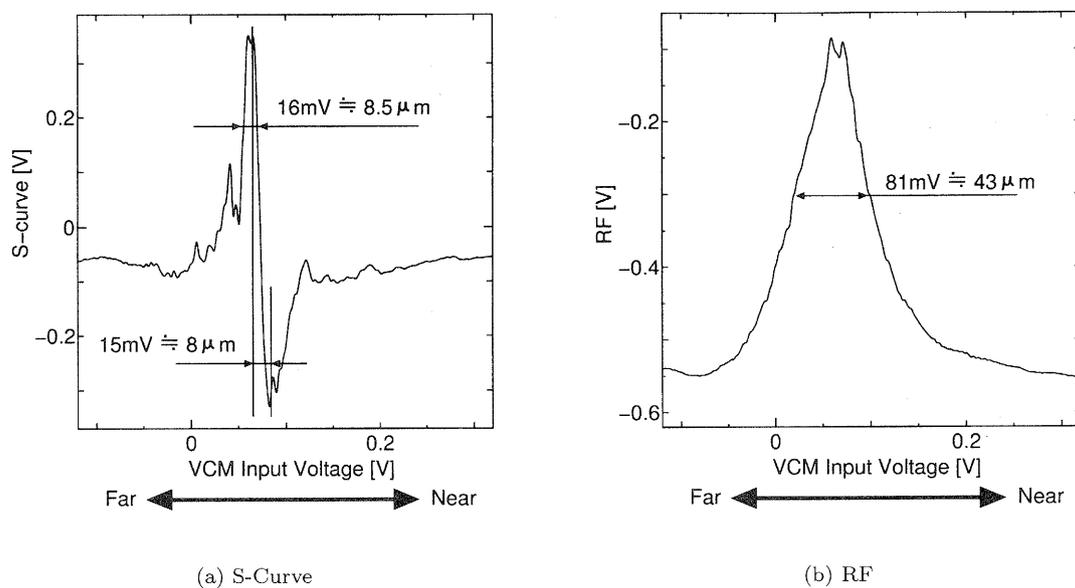


Fig. 4: Measured S-curve and RF value while sweeping of the VCM

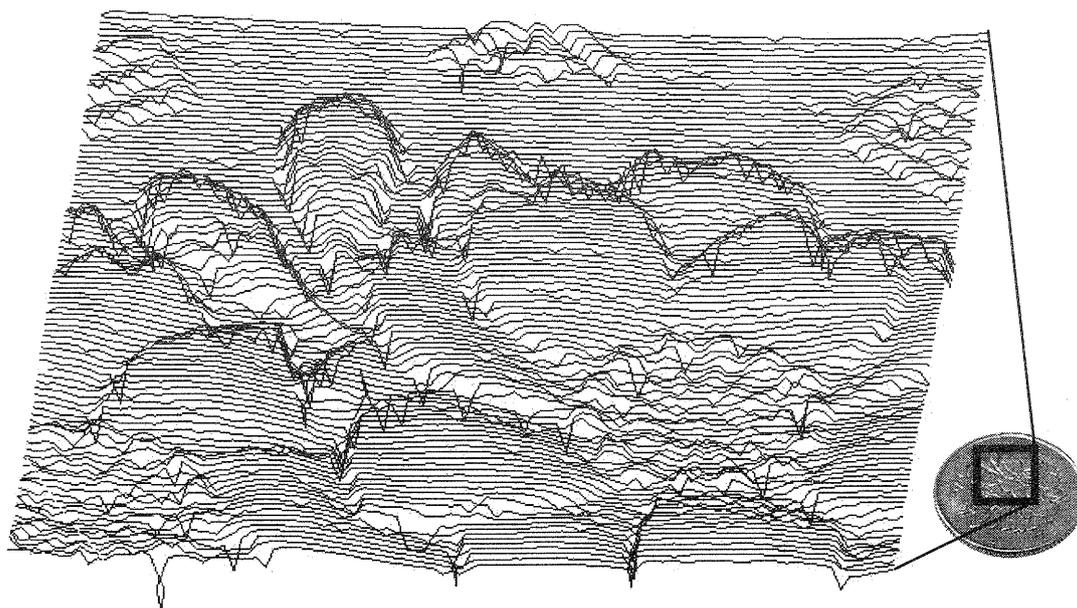
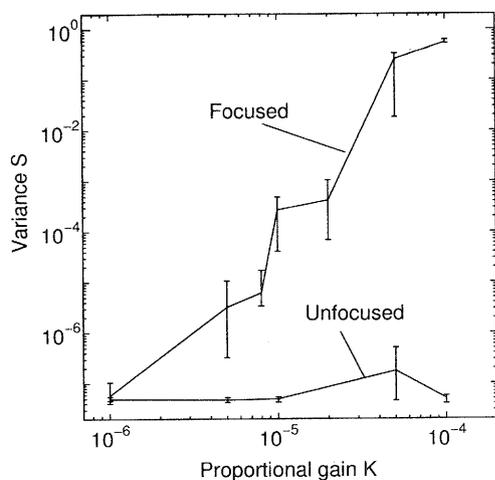


Fig. 5: Surface profile measured by the proposed system

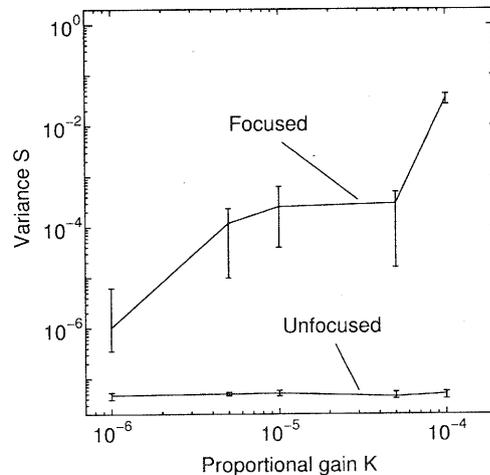
備えている。

焦点位置を検出するためには、非点収差法や本実験で使用したピックアップに用いられる SSD 法などの方法が用

いられおり、フォトダイオードアレイからの出力を用いてフォーカス合焦点近傍で、Fig.2 に示される S 字カーブ信号が得られる。この信号を用いてディスクが対物レンズに



(a) Mirror



(b) Coin

Fig. 6: Variance and the proportional gain

対して遠いか近いかを知ることができる。

本研究では、S字カーブから得られる合焦位置でのVCM指令電圧から対象物測定スポットの位置を知ることができるので、その測定結果を形状計測に応用する。なお、VCMは静定時において指令電圧と位置の間にTable 1のフォーカス直流感度に表示される線形関係があり、その直線性については、0.1%オーダであり十分な精度を有するとの報告がある[4]。

2.2 実験装置

本研究で作製した実験装置の構成をFig.3に示す。本システムにおいては、DAコンバータ、ADコンバータおよびGP-IBカードを取り付けたパソコンを用いて制御を行う。DAコンバータからの出力を非反転増幅に基づくドライバで増幅しVCMへ入力することで、対物レンズを駆動する。また、増幅後ADコンバータへ入力されるS字カーブを合焦の判断に用いる。そして、合焦時の対物レンズの位置すなわちVCM入力電圧を測定値とし、X-Yテーブルを動かしながら計測を行うことにより対象物の形状を得る。なおパソコンのOSにはLinuxを用い、C++言語(g++)によりソフトウェア開発を行った。

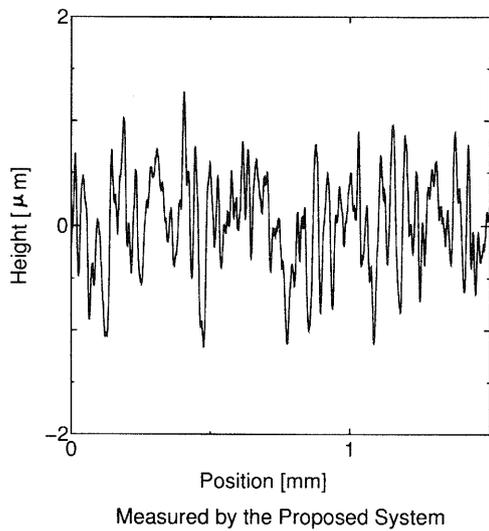
2.3 S字カーブの計測と測定例

金属加工面のS字カーブおよびRF値(光量)の測定例をFig.4に示す。ここで横軸はVCMへの入力でありその

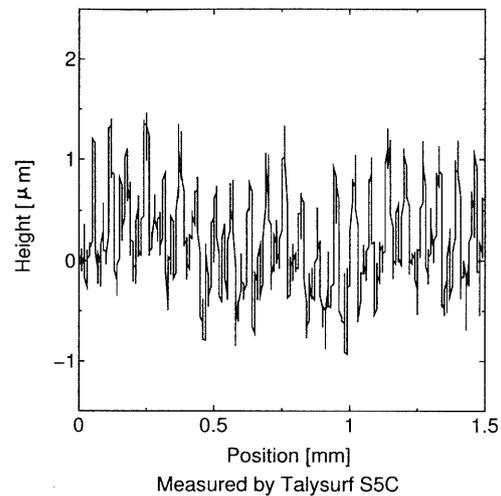
直流感度は、Table 1にあるように、代表値 0.53mm/V ($\text{Min}.0.37, \text{Max}.0.69\text{mm/V}$)である。また、縦軸はS字カーブあるいはRF値の入力電圧である。

Fig.4 S字カーブにおける最大値と最小値の間のVCM入力電圧差は、 15mV であり、直流感度の代表値を用いると約 $8\mu\text{m}$ に対応する。最大値と最小値間のS字カーブはほぼ直線傾向となっていることから、その値が最大-最小置換で基準値を横切る時のVCM入力電圧を計測することによりサブミクロンオーダの距離計測が可能であると考えられる。なお、S字カーブが最大値となる周辺のVCM入力電圧の半値幅は 16mV 、RF値が最大値となる周辺のVCM入力電圧の半値幅は 81mV であった。

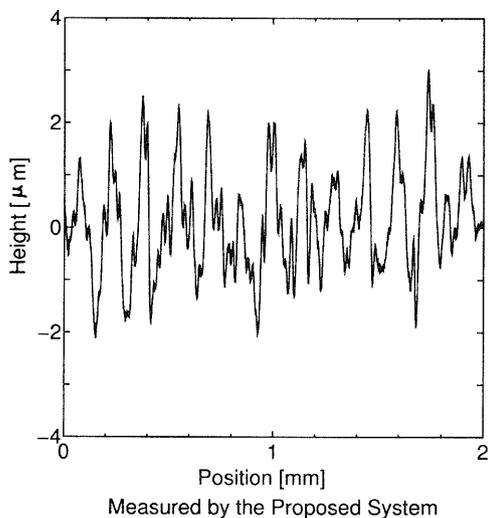
さらに三次元計測の効果を確認するため、X-Yテーブルに取り付けた光学ピックアップを平面走査し面の立体形状を測定した。ここでは100円硬貨の模刻印をサンプルとして用い、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ を 0.1mm ピッチで10000点測定した。測定結果を、Fig.5に示す。これを見ると、概略の形状は計測できており、本計測法の有効性を確認することができた。なお、本計測においては前節までと同様に、測定点各点においてS字カーブを計測し、その合焦位置を高さとしたため、計測時間は約6時間であり、測定の高速度が今後の課題として残される。



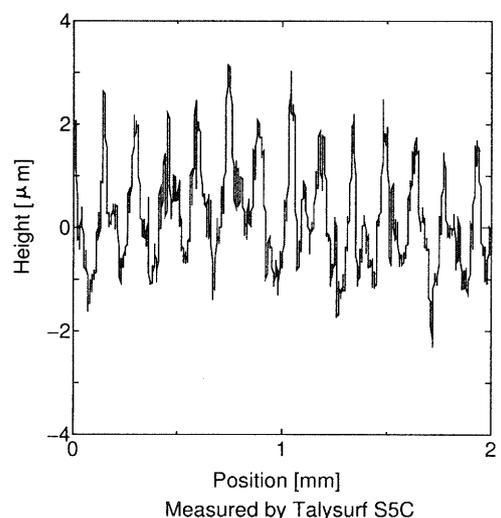
(a) $R_a = 0.4\mu\text{m}$, Proposed system



(b) $R_a = 0.4\mu\text{m}$, Talysurf



(c) $R_a = 0.8\mu\text{m}$, Proposed system



(d) $R_a = 0.8\mu\text{m}$, Talysurf

Fig. 7: Measured by the PD feedback proposed system

2.4 PD フィードバック計測

計測速度の向上のため、PD フィードバックにより制御した。対物レンズと対象物の関係が、S 字カーブの単調減少すなわち合焦範囲に入っている前提で S 字カーブ偏差の比例および微分フィードバックを行った。その場合に、問題となるのは現在状態が合焦であるかどうかである。合焦の範囲、すなわち S 字カーブの VCM 可動範囲に閉める割合は、僅かであり、対象面が VCM 可動範囲にない場合や、

不連続な場合には、非合焦となる。

非合焦の場合にも S 字カーブは合焦時と同様、0V 付近の出力を示すため、合焦であるかどうかを判断する必要がある。そこで、位置フィードバックゲインを大きくするとオーバーシュートすなわち振動性となる。その場合、フィードバック制御されている場合すなわち合焦時に置いては、誤差の分散（あるいは、それに伴い標準偏差）は増加する。このことに注目し、合焦時と非合焦時における比例ゲイン

と誤差の分散を比較した。鏡面および金属表面における比例ゲインと誤差の分散の関係を、Fig.6 に示す。この制御系に置いては、比例ゲイン $K = 10^{-5}$ 程度で分散値から合焦・非合焦を判別できると考えられる。そこでこれを利用して、モードを切り替えて制御を行うこととした。

以上で述べた PD フィードバック制御により計測した結果を、従来の荒さ測定機と比較して Fig.7 に示す。両者は計測位置が厳密に同一ではないので個々の断面形状については比較できないが、高さはピッチなどについては、良好に計測できたといえる。

3 まとめ

本研究では、家庭用の CD プレーヤーや DVD デッキ、あるいはコンピュータの光ディスクドライブなどに組み込まれ光ディスクの再生や記録に用いられる光学ピックアップを用いた形状計測装置を提案した。光学ピックアップは小型の精密光学部品あるが、大量に生産されるため安価に流通している。従って、光学ピックアップの合焦点メカニズムを用いることにより、安価で小型、高精度な非接触形状計測用センサを構成できるのではないかと考えられる。

以上の観点に立ち本研究では、DVD 用光学ピックアップを用いた表面形状計測のための実験システムを作製し、計測実験を行った。その結果、機械加工面や硬貨の刻印形状などの計測を通して有効性を確認するとともに、紙、セラミックなどの非金属や透明な対象物に対しても本方法が適用可能であることを示した。

また本年度は、PD フィードバックによる計測の高速化を提案した。その際、計測の各時点において合焦であるかどうか、すなわち出力が S 字カーブの中に入っているかどうかを検出することが必要となる。そこで、比例ゲインを大きくするとフィードバックが振動性になることを利用して、S 字出力 誤差の分散から合焦・非合焦を判別する方法について提案した。その結果、旋削面の形状を精度良く検出することが可能となった。

参考文献

- [1] 藤井, 河田他 : 新しい光学顕微鏡, 学際企画, 1995.
- [2] 共焦点顕微鏡 たとえば,
<http://www.lasertec.co.jp/products/cslm/>
- [3] 干渉形状測定装置 たとえば,
<http://www.zygo.com/nv5000/nv5000.htm>
- [4] Fan, Chu and Mow : Development of a low-cost autofocusing probe for profile measurement, Meas. Sci. Technol., 12 2037-2146, 2001.
- [5] Ehrmann, Ho and Schindhelm : A 3D optical profilometer using a compact disc reading head, Meas. Sci. Technol., 9 1259-1265, 1998.
- [6] 前川 : コンパクトディスク光ピックアップを利用した走査型レーザ顕微鏡の研究, 摂南大学修士論文, 2002.

RP (ラピッドプロトタイピング)手法の利用技術研究(第3報)

野上雅彦*

Masahiko Nogami

要旨 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) に至るまでの、全ての開発プロセスを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、STLファイルへの出力機能を持たないCAD, CGソフトウェアからでも、RP装置の利用を可能にするため、VRMLからSTLへのファイルコンバータの開発を行った。また、STLモデルデータの最適化機能の開発への取り組みも進めている。

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装置を有効活用するために、効率的なデータの作成方法や、装置の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。

2 RP装置利用の前処理

当センターで導入したRP装置は、熱溶解積層方式である、Stratasys社のFDM-Titan (図1) である。RP装置でモデルを造形するためには、三次元モデルデータを以下のとおり前処理する必要がある。

- (1) 三次元CADソフト等で作成した三次元モデルデータを、ポリゴンデータ形式のSTLファイルで書き出し、前処理ソフトウェア (Insight) で読み込む。
- (2) 積層方向に対して、積層ピッチでスライスした断面形状を生成する。
- (3) 積層造形に必要な支え(サポート)を生成する。
- (4) モデルおよびサポートの断面形状の内部を埋める、経路 (パス) を生成する。
- (5) 生成したパスデータをRP装置へ転送する。

RP装置には様々な方式の装置があるが、どの方式であっても、モデルデータの入力ファイル形式はSTLファイルで共通化されている。このSTLファイルは三次元形状を三角ポリゴンで表現しており、三角ポリゴ

ンの三点のxyz座標と、その面の法線を単純に羅列しただけのものである。主要なCADソフトウェアでは、このSTLファイルの出力が標準でサポートされているが、一部のCADソフトやCGソフトではサポートされていないものがあり、そうしたソフトウェアの利用者がRP装置を利用出来ないという問題点がある。

また、モデルデータの品質の問題もある。STLファイルに重複や交差したような面データがある場合、(2)のスライス処理において断面形状を正常に生成出来ない場合がある。こうした場合、手作業で修正する必要があるが、不具合の程度によっては修正不可能であり、モデルが造形出来ない場合も発生する。

今年度では、この二つの問題点の解決を目標に、ツールプログラムの開発を行った。

3 ツールの設計

3.1 開発環境

ツール開発のための環境構築を行った。OSおよび主なソフトウェアは以下のとおりである。

- (1) Windows98SE, MacOSX 10.3

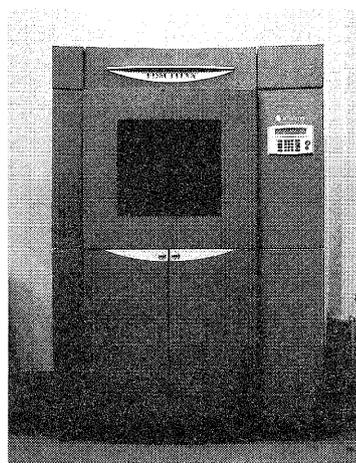


図1 RP装置

* 機械電子担当

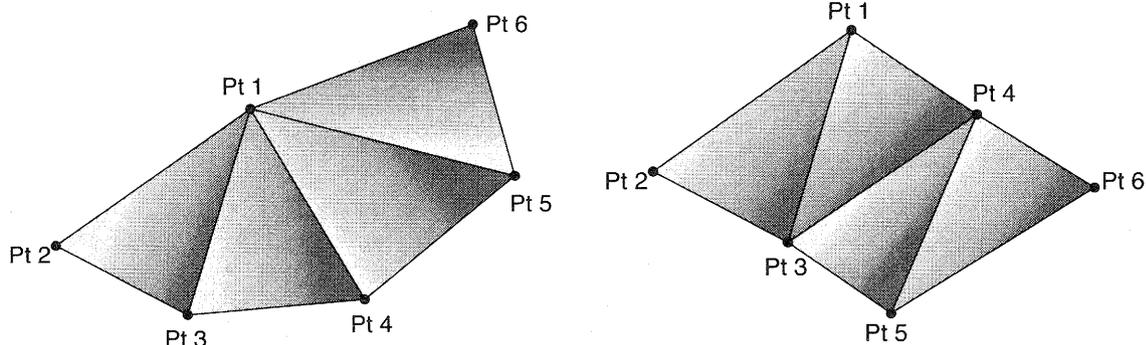


図2 TriangleFanArray(左)とTriangleStripArray(右)の表すポリゴン

- (2) Java2 1.4.2 SDK, Java3D 1.3.1
- (3) eclipse 3.01, VisualEditor 1.02

開発言語にはJava言語と、オープンソースの統合環境として現在最も注目を集めているEclipseを選択し、三次元ライブラリにはJava3Dを選択した。

3.2 機能設計

ツールの開発にあたり、備えるべき機能の抽出を以下のとおり行った。

- (1) VRML, DXF, STLの三種類のファイルの入力と、STLへの出力機能を備える。
- (2) 三次元形状を確認出来る三次元表示機能を備える
- (3) 面の重複、交差のチェック機能を備える。またそれらの適正化機能を備える。

STLファイルの書き出し機能をもたないCAD/CGソフトウェアであっても、VRMLやDXFへのファイル書き出し機能は備えているものがほとんどである。このため、上記三つのファイル入力に対応すれことで、ほとんどのCAD/CGソフトウェアでRP装置の利用を可能にすることが出来る。STLの入力機能を備えるのは、不具合のあるSTLファイルの適正化のためである。

4 ツール開発

4.1 三次元表示

Java3Dのライブラリを利用することで、三次元表示部分のコーディングの大幅な簡略化が可能であった。Java3Dは、VRML97とよく似た構造になっており、あらかじめ用意されたクラスの関連付けだけで、基本的な三次元表示機能が実現できた。

ただし、Windows98SE上で動作確認したところ、三次元表示部の動作が大変不安定で、プルダウンメニューが三次元キャンバスに隠されて操作不能であったり、プログラムの異常終了が多発するなどの症状が発生した。これに対して、MacOSX上でのJava3D

の動作は比較的安定しており、以降の動作確認はMacOSX上で行っている。

4.2 VRMLの読み込み

三次元データの読み込み機能においては、ファイル読み込み用のLoaderインターフェイスが用意されるとともに、各種三次元モデルファイルに対応したLoaderクラスが公開されている。今回は、サンが開発したVrml97Loaderクラスを利用し、テストを行った。

4.3 STLへの出力

STLファイルの構造は、三角ポリゴンの三つの頂点と、そのポリゴン面の法線ベクトルのxyz座標の羅列である。Loaderで読み込んだ三次元モデルからポリゴン座標を取り出し、STLファイルの形式へ書き出す必要があるが、Java3Dではポリゴン形式に以下の四種類がある。

- (1) QuadArray
- (2) TriangleArray
- (3) TriangleFanArray
- (4) TriangleStripArray

QuadArrayは四角ポリゴンの集合であり、4つの頂点座標の羅列になるため、三角ポリゴン二つに分割する必要がある。TriangleArrayは三角ポリゴンの集合であり変換不要であるが、TriangleFanArrayとTriangleStripArrayは連続するポリゴンの集合であり、それぞれ図2の構成の面を表すため、それぞれ単純な頂点の羅列になるように変換する必要がある。これら四種類のポリゴン形式にはそれぞれインデックス形式のクラスもあるため、これらへの対応も行い、出力機能を完成した。

4.4 変換機能の検証

Web上で配布されているVRMLファイルと、STLファイルへの出力機能を持たないCGソフトウェアで

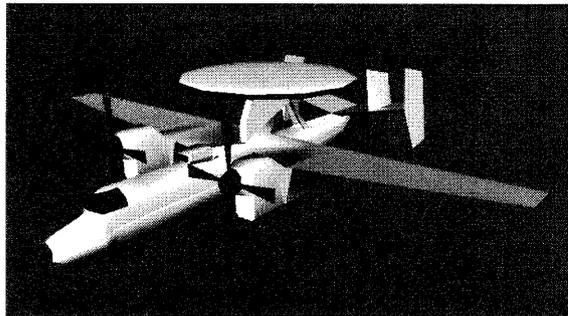


図3 飛行機(左)と恐竜(右)のサンプルモデル

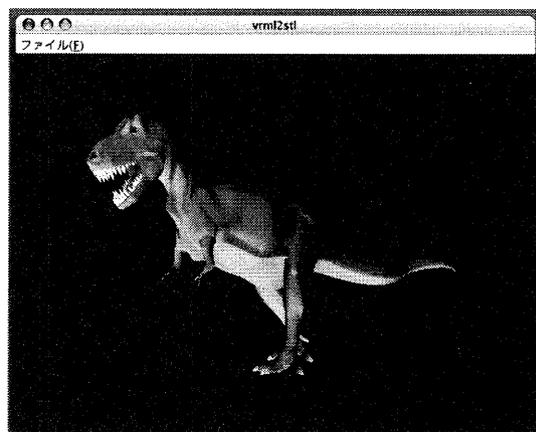
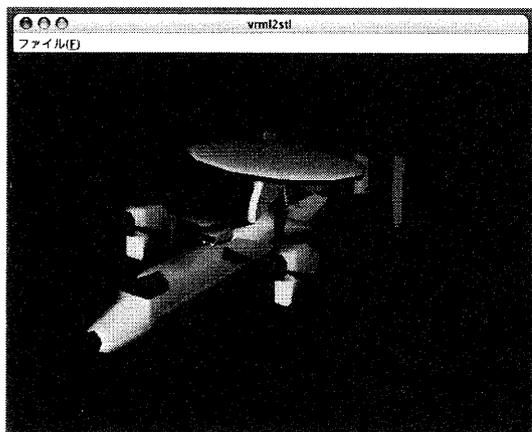


図4 開発したツールで読み込んだサンプルデータ

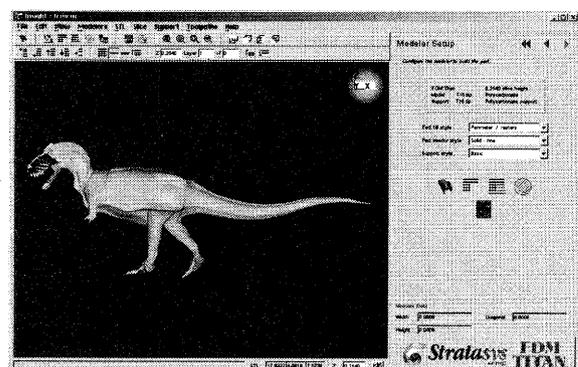
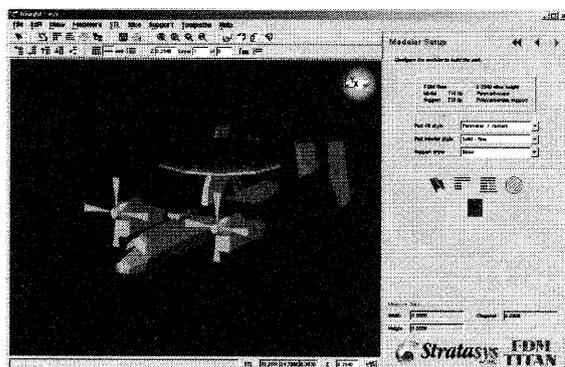


図5 変換したSTLファイルを前処理ソフトウェア(Insight)で読み込む

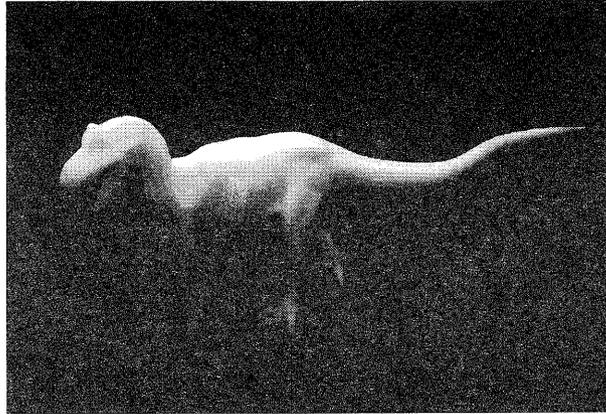


図6 RP装置で作成したモデル

ある「Shade」のサンプルデータを利用して、VRML->STL変換機能を検証した。テストしたデータは、飛行機と恐竜ティラノサウルスのモデルデータである(図3)。これらのVRMLファイルを、作成したツールで読み込み(図4)、STLファイルへ変換を行い、出来上がったSTLファイルをRP装置の前処理ソフトウェアであるInsightで読み込みを行った(図5)。飛行機のモデルは問題なく読み込めるが、恐竜のモデルは面の乱れが一部見受けられた。この恐竜のデータをスライスしたところ、正常に断面形状が生成できない層が1/5ほど発生した。この原因は、このデータがCGのサンプルデータであるため、面が閉じておらず、接合部が正確にモデリングされていないためと考えられる。これらの不具合を修正し、RP装置によるモデル出力を行ったが(図6)、この修正には数時間を要した。今後は、このような修正を必要とするような問題の発生するモデルデータを、自動的に最適化する機能の開発を進める。

4.5 最適化機能の設計

スライス処理で問題の発生する原因として、

- (1) 面に隙間がある。
- (2) 面が二重になっている。
- (3) 面が交差している。

などが予想できる。

これらを解決する機能として、

- (1) 特定の値以下の面の隙間を機能
- (2) 重複面を統合する機能
- (3) 交差した面を整理する機能

が考えられる。今後、これらの機能の開発を進める。

5 まとめ

- (1) 三次元モデル表示が可能になった。これによりモデルデータを画面上で確認、検証することが可能となった。
- (2) VRMLからSTLへの変換が可能になった。これにより、STL書き出し機能を持たないCAD,CGソフトウェアからRP装置の利用が可能となった。

今後は、残された課題であるモデルデータの最適化機能の開発を進める予定である。

ライブラリとして、Java3Dを選択した。OS以外はすべて無料で利用可能なツールであるとともに、これらはすべてeclipse上でシームレスに利用することが可能となっている。

本年度では、この開発環境の構築を完了し、次年度中にはファイルコンバータツールを完成する予定である。

参考文献

- 1) 野上雅彦：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 101-104(2003)
- 2) <http://www.ysflight.com/>

信楽ブランドづくりに関する研究

山下 誠児*

Seiji Yamashita

要 旨 信楽陶器産地の生産額は、平成4年度のピークから半減している。これは、不況による消費の低迷、安価な製品との価格競争による受注単価の下落が大きな原因と考えられる。同産地は、ブランドを再構築することで対抗しようと取組んだが、有効策は見つかっていない。ブランドづくりには、ユーザーから見た信楽、信楽（の人々）が求めるもの、世の中の動向を明確にすることが重要である。まず、ここではユーザーから見た信楽を定義するためアンケート調査とその分析を行った。

1 まえがき

信楽陶器産地の生産額は、平成4年度167.9億円をピークに平成14年度には85.6億円に減少している（平成9年度の151.5億円から5年連続減少）¹⁾。「窯業・土石」の全国生産額（陶磁器以外のものも含む）は、平成3年度の7,707億円をピークに平成14年度には4,113億円となっており、全国各地の陶磁器産地も同様に生産額が減少していると推察できる^{2), 4)}。このような生産額の減少は、不況による消費の低迷、安価な外国製品の流入、ガラスやプラスチック製品などとの価格競争による受注単価の下落が大きな原因になっている^{1), 3)}。

信楽陶器産地では、このような状況を打開するため、信楽焼振興協議会の中で、平成14年度から「信楽焼ブランド再構築事業」に取り組んできたが、ブランドによる有効な打開策は見つかっていないようである。

経済産業省でもブランドを重要な経営資源として捉え、競争力強化に向けたビジネス戦略の展開を提言していることから、ブランド構築による信楽陶器産地の支援は、重要な課題であると考えられる⁵⁾。

そこで本報では、ブランド構築の最初の段階に立ち返り、再度信楽ブランド構築プランを作成、このプランを基に信楽焼振興協議会や産地企業の協力を得ながら信楽陶器産地の活性化と生産額の向上をめざす。

2 事前調査（信楽の特徴）

ブランドは、ユーザーの脳に記憶として存在し、その記憶は、企業が統一された体験（良い商品、良いサービス、美しいロゴやマークなど）を提供し続けることで形成される⁶⁾。

信楽がそのような体験を提供するには、ユーザーから見た信楽、信楽（の人々）が求めるもの、世間の予測を明確に定義することが重要である⁷⁾。

ここでは上記3つの要件を定義するとき、判断の材料とするため、信楽焼振興協議会が「信楽焼ブランド再構築事業」において調査した資料等を参考にして信楽の状態や特徴を示す。

2.1 生産額と就業人口

信楽陶器産地の平成14年度生産額内訳は建材40.53億円、植木鉢9.25億円、エクステリア・インテリア13.05億円、食卓用品11.42億円、花器7.5億円、その他3.87億円である。産地全体の生産額は岐阜県、愛知県、佐賀県につづき4番目である^{1), 9)}。

信楽陶器産地は工業組合に147社、卸商業組合に57社が加盟している。852人が従事しており、陶芸作家が約100人、伝統工芸士が31人いる。信楽町の人口が約14,500人であるから、6%弱が従事していることになる。信楽より生産額の多い岐阜県（美濃焼等、平成16年度）は生産額611億円、従事者数5,296人、愛知県（瀬戸、常滑焼、平成12年度）は生産額280億円超、従事者数1,423人、佐賀県（有田焼等、平成15年度）は生産額282億円、従事者数4,018人となっている^{8), 9), 10), 11)}。

2.2 観光

信楽町内には、信楽陶器に関係する観光スポットに滋賀県立陶芸の森と伝統産業会館があり、それぞれ展示場や研修館などを整備している。また、製陶工場や売店があり、中にはギャラリーや体験工房を併設しているところもある。

自然を楽しむスポットには、畑のしだれ桜、茶園、高野槇（こうやまき）、三筋の滝・鶏鳴の滝（みすじのたき・けいめいのたき）、紅葉がある。

祭りには、火と陶祖に感謝するしがらき火まつり、展示会と即売のしがらき陶器まつり、雨乞いや五穀豊穡を祈る太鼓踊りがあり、食べ物やお土産品では、お茶、茶葉まんじゅう、タヌキまんじゅう、松茸、信楽米などがあがる。

*工業技術総合センター 機械電子担当

その他、紫香楽宮跡、飯道神社、愛宕（あたご）神社、10箇所のゴルフ場、温泉、ミホミュージアムなどもある¹²⁾。

2.3 遺跡と由来

信楽焼は、愛知県の瀬戸、常滑、兵庫県の丹波立杭、福井県の越前、岡山県の備前と並ぶ日本六古窯の一つである。

信楽町内には約200箇所の古窯跡が確認されている。最近では、第2名神高速道路建設現場から3基が出土しており、信楽焼が茶道具を作り始めた16世紀後半頃のものであることが分かっている。

742年に聖武天皇が信楽を都とするため「紫香楽宮」を造営したとされる国指定の遺跡がある。信楽の地名は、この紫香楽が由来とされている。別の説に、木々の繁ったところ「しげき」から「しがらき」になったとも言われている。

2.4 タヌキ

タヌキの焼物は、常滑や備前などでも焼かれており、古くは室町時代から存在する。信楽町内の店先やいたるところにタヌキの焼物が置いてあるため、「信楽焼＝タヌキ」をイメージさせられる。

信楽タヌキが有名になったのは、「昭和26年11月15日、昭和天皇がこの地に行幸された時、沿道に旗をもった陶製狸が並んでお迎えしたことが、天皇のお気に召して「をさなとき あつめしからになつかしも 信楽焼の狸をみれば」と詠われ、それがマスコミにも大きな宣伝効果を与え、以来全国的に信楽タヌキが大流行した切掛となった。（富増純一・記）」とあるように戦後である¹³⁾。

2.5 信楽焼のランキング

日経プラスワン（2001年11月23日）の記事によると、信楽焼は3番目に好まれている焼物である。1番は有田・伊万里焼、2番は九谷焼、4番は備前焼、以降萩焼、益子焼、京焼・清水焼、美濃焼、唐津焼、瀬戸染付焼と続いている（焼物好きや焼物に興味がある人を対象に実施）¹⁴⁾。有田・伊万里焼と九谷焼は磁器であり、信楽焼は陶器では一番目である。

3 アンケートによる調査

信楽町は信楽焼が有名なことは明らかである。町内には、信楽焼以外に自然や祭り、レジャー施設、名産品が沢山あることが分かっているが、信楽焼があまりにも有名のため、他が全く目立ってないように思われる。

そこで、実際信楽焼はどれくらい有名なのか、どのように有名なのかなど、ブランド要件の一つであるユーザーから見た信楽（または信楽焼）を確認するため、別添資料1のアンケートを実施した。

アンケートは、回答者の居住地や年齢性別による傾向や購入経験との関係などを調査するため、回答者の居住地と年齢性別、次に信楽からイメージする

表1 アンケート回答者の年齢性別構成（人）

年齢	20才代	30才代	40才代	50才代	60才代	無記入	合計
男性	14	48	47	73	13	1	196
女性	20	29	15	13	3	1	81

表2 アンケート回答者の都道府県別構成（人）

ブロック	都道府県								合計	
	北海道	青森	秋田	岩手	山形	宮城	福島	新潟		
北海道ブロック	19									19
東北ブロック	2	4	11	1	1	2				21
甲信越・北陸ブロック	1	13	3	9	0	9				35
関東ブロック	16	1	21	3	0	7	4			52
東海ブロック	3	5	1	1						10
近畿ブロック	10	30	14	5	1	1				61
中国ブロック	0	9	0	9	1					19
四国ブロック	1	2	9	11						23
九州ブロック	3	9	0	20	3	1	1	0		37

表3 ブロック別、信楽焼の所有者数と購入者数（人）

ブロック	所有者数	購入者数
北海道	2 (10.5%)	0 (0%)
東北	5 (23.8)	2 (9.5)
甲信越・北陸	7 (20)	8 (22.9)
関東	17 (32.7)	15 (28.8)
東海	6 (60)	7 (70)
近畿	38 (62.3)	34 (55.7)
中国	4 (21.1)	4 (21.1)
四国	3 (13.0)	4 (17.4)
九州	6 (16.2)	6 (16.2)
合計	88 (31.8)	80 (28.9)

事柄と信楽の場所の認知度について、最後に信楽陶器からイメージする事柄とその認知度と購入経験について質問項目を設けた。これらの項目から回答者の居住地や年齢性別での傾向、購入経験との関係などが確認できる。

このアンケートを全国の公設試験研究機関 140 箇所に送付、277 サンプルを得ることができた。

4 アンケートの集計結果

4.1 年齢性別構成

アンケートの質問1では、回答者の居住地を尋ねた。277のサンプル中、男性の回答は196件、女性の回答は81件であった。年齢別構成を表1に示す。

4.2 地域別構成

質問2では年齢と性別を尋ねた。都道府県別の回答数を表2に示す。都道府県別回答数に差があるので、全国を9つのブロックに分けることにし、その集計も示す。

別添資料2では、都道府県別回答数とアンケートに記入された陶磁器産地をマップにしている。

4.3 信楽（所在地）の認知数

質問5「甲賀市信楽町はどこにあるか知っていますか？行ったことがありますか？」では、信楽町の所在地の認知数が分かる。年齢性別の認知数を図1と図2、ブロック別の認知数を図3にまとめ、同時に信楽に訪れた経験の有無についてもまとめている。

男性は、サンプル数196人中115人(58.7%)が信楽の所在地を知っていて、68人(34.7%)が訪れた経験がある。女性は、81人中42人(51.9%)が知っていて、24人(29.6%)が訪問している。全体では、56.7%が所在地を知っていて、33.2%が訪問している。高い年齢ほど知っていて、訪問経験がある傾向を示している。

ブロック別では、近畿から遠くなるほど認知数が下がり、訪問経験も少なくなる傾向を示している。

4.4 信楽焼（陶器）の認知数

質問9「信楽焼を知っていますか？」では、信楽焼の認知数が分かる。図4と図5は、年齢性別の信楽焼認知数と所有者数をまとめ、図6はブロック別の所有者数をまとめたものである。

男性は、信楽焼を88.8%が知っていて、30.1%が所有。女性は、90.1%が知っていて、33.3%が所有している。全体では、89.2%が知っていて、31.0%が所有している。信楽焼の所有者数は、高年齢になるほど高くなる傾向を示しているが、信楽焼の認知数は年齢に関係なく高いことが分かる。

ブロック別では、近畿（信楽町）から遠くなるほど所有者数が少なくなる傾向になっている。

4.5 信楽焼の購入数

質問12では、信楽焼の購入経験を尋ねた。表3はブロック別の所有者数と購入者数をまとめている。

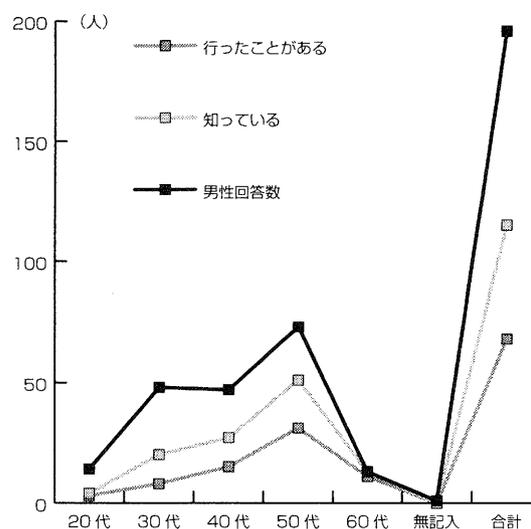


図1 男性の年代別、信楽の認知と訪問経験者数

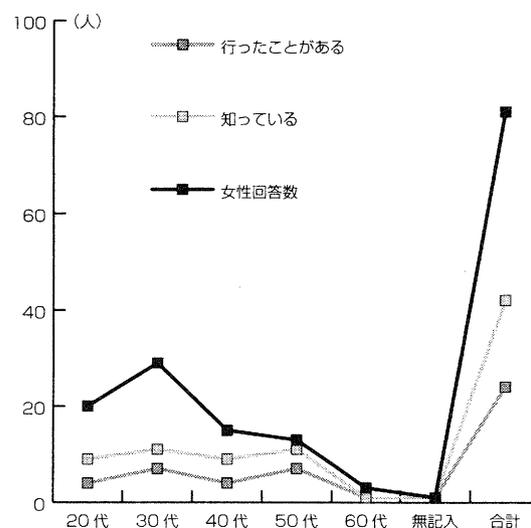


図2 女性の年代別、信楽の認知と訪問経験者数

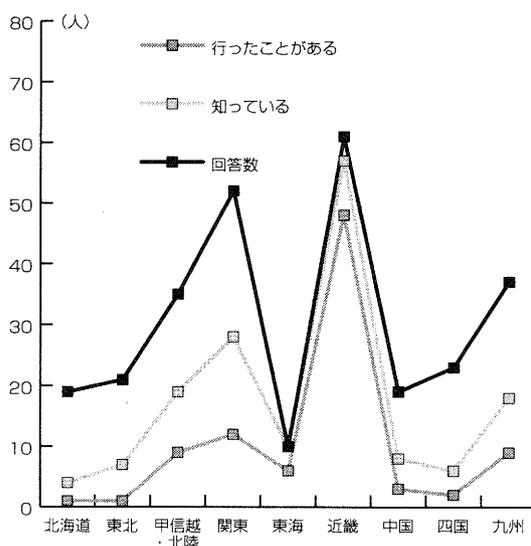


図3 ブロック別、信楽の認知と訪問経験者数

() は回答者に対する割合を示す。

購入経験がない人が所有しているのは、回答者の家族が購入または贈答によるものと考えられる。所有者数と購入者数が逆転しているのは、贈答用に購入または割れるなどして現在は所有していないと考えられる。

性別による購入者数は、男性56人（男性回答者数の割合は28.6%）、女性24人（女性回答者数の割合は29.6%）となっており、目立った傾向は見られない。

この質問12には、購入経験がない理由に「売っている場所がない、見かけない、買う機会がない」などの注目すべき記述があり、その記述数をブロック別にまとめてみると、表4のようになる。この表から、全国の13.3%の人（約7.5人に1人、近畿を除いた場合16.6%の約6人に1人）は、信楽焼が売られている場所を知らない、または近所で見かけないために、信楽焼を所有する機会を失っている可能性があると考えられる。

4.6 信楽または信楽焼のイメージ

質問3では「信楽」から最初にイメージする事柄、質問4では、次イメージする事柄を尋ねた。表5は事柄とその数を抜き出したものである。

最初に陶器類をイメージする人が88.4%もあり、信楽町の自然を楽しむ観光スポットに挙げた、畑のしだれ桜、高野槇、三筋の滝・鶏鳴の滝、紅葉は回答がなく、祭りでは陶器まつりが1人、食べ物ではお茶が4人の結果になっている。

信楽焼（陶器類）をイメージする理由は、「テレビや雑誌などに取り上げられ有名だから」「居酒屋などの店先でタヌキをよく見かけるから」が多く、また、信楽を訪れた人は、「タヌキが店先に沢山並んでいるから」と回答している。さらに、質問6では信楽町に行ってみたくて回答した116人の内、そのほとんどが「陶器の購入」「窯元巡り」「焼物体験」を理由にしていることから信楽焼のイメージが強いことが分かる。

質問7、8では、「信楽焼」からイメージする事柄を尋ねた。56.0%にあたる155人が、最初にタヌキと回答し、48人が花器、壺、茶器、湯呑み、傘立てなどを回答している。ユーザーから見た信楽焼を明確にするには、少数回答であるが、信楽焼を形容する単語の抜き出しが重要と考え、それをまとめたものが表6である。

これらの結果から「信楽=信楽焼」は成立するが、前述した「信楽焼=タヌキ」は成立しないと考えられる。ユーザーは、信楽焼タヌキをマスコットやキャラクターのようにイメージし、タヌキ以外の信楽焼は素朴で高級な陶器だとイメージしていると考えられる。

4.7 陶器と磁器のイメージ

質問10、11では、信楽焼を好きかどうかと、信楽焼より好きな焼物を尋ねた。28.5%にあたる79人が

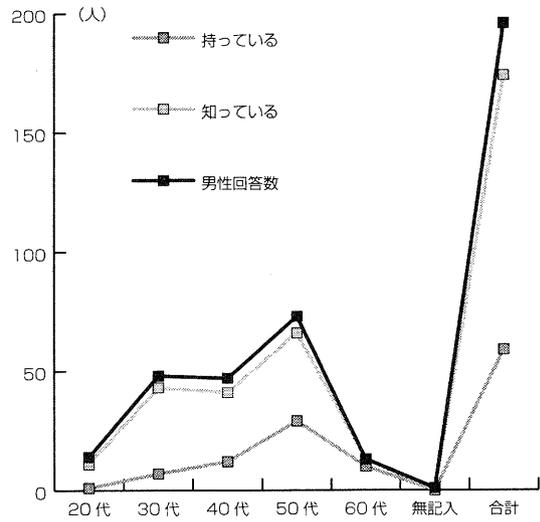


図4 男性の年代別、信楽焼の認知と所有者数

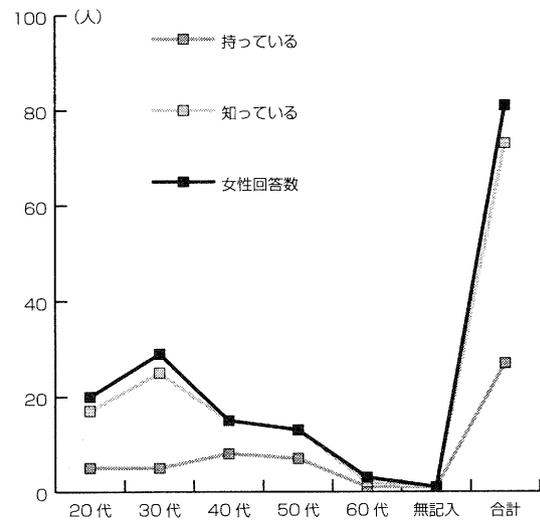


図5 女性の年代別、信楽焼の認知と所有者数

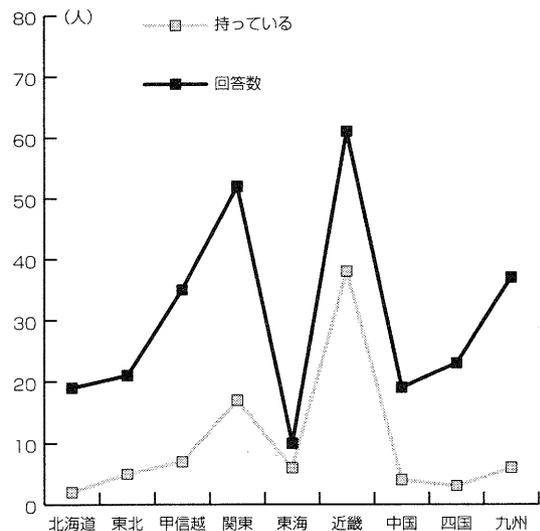


図6 ブロック別、信楽焼の所有者数

信楽焼を好きと回答、その内の35人(44.3%)は信楽焼より好きな焼物があると回答している。

また、質問10、11では、それぞれの焼物を好きな理由も尋ねている。表8は、信楽焼が好きな理由と嫌いな理由をまとめ、表9は、信楽焼より好きな焼物を回答数の多い順に並べ、その理由からイメージをまとめたものである。焼物のイメージを特定できないところは「？」を記す。

上から有田・伊万里焼、備前焼、砥部焼、益子焼、萩焼、九谷焼と日経プラスワンの焼物ランキング上位に入る陶磁器が並んでいる。ユーザーが持っているイメージをまとめると、信楽焼のような陶器のイメージは、「自然・質素・素朴」であり、磁器のイメージは、「洗練・清潔・繊細」であると考えられる。

5 まとめ

5.1 ユーザーから見た信楽

ユーザーは、テレビや雑誌などのマスコミを通じ、信楽は信楽焼の産地であることを知っているが、信楽焼以外のイメージほとんどないことが分かる。

また、タヌキの焼物は信楽だけが作っているかのように認識しており、タヌキ以外の信楽焼には、陶器の持つ「自然・質素・素朴」に加え、特徴として「高級」なイメージを持っていると考えられる。

5.2 ブランディングの仮説

現段階で信楽焼のブランディングは、愛嬌があり福を招くタヌキを前面に押し出したもの、逆にタヌキとは切り離して、信楽陶器の持つ「自然・質素・素朴・高級」を核にしたものの2つの方向を思いつく。それぞれ観光などと融合した戦略プランを立てると、信楽焼の範囲を広げた信楽地域のブランディングになる。

しかし、「観光と融合したブランディングには、人をスムーズに誘導する土地の象徴や目印といったランドマークが必要である(京都工芸繊維大学、福田教授・弁)」と言うように、信楽にはランドマークがない。滋賀県立陶芸の森や高原鉄道の信楽駅をランドマークにするにしても、最初の何度かは不安を抱えながら移動することになる。つまり、ユーザーの脳にブランドとして記憶させる体験をスムーズに行えないのである。

ブランドを成功させる鍵がランドマークにあるとするならば、一企業ではできない話である。

5.3 今後の課題と目標

ブランディングでの3つの要件のうち、残り2つの信楽(の人々)が求めるもの、世間の予測を明確にしなければならない。そこで、まず初めに信楽町内に働く人々の意識を調査する。これには今回使用したアンケートを修正し、実施する予定である。企業へ足を運び、自身の目で確認しながら実施することが重要と考えている。その後、調査の中からモデ

表4 ブロック別、「売っている場所がない、見かけない、買う機会がない」などの回答数(人)

ブロック	回答数	比率(%)
北海道	5	26.3
東北	2	9.5
甲信越・北陸	2	5.7
関東	6	11.5
東海	1	10.0
近畿	1	1.6
中国	8	42.1
四国	4	17.4
九州	8	21.6
合計	37	13.3

表5 「信楽」からイメージされた事柄と数(人)

事柄	質問3の回答	質問4の回答
ない	16	149
信楽焼、焼物陶器、陶磁器、タヌキ、花器、器	245 (タヌキ66)	30 (タヌキ22)
鉄道(事故含む)	7	45
忍者	2	6
信楽宮	0	7
陶芸の森	3	3
茶	0	4
山	0	4
高原	0	3
美術館	0	3
六古窯	1	2
2人が回答したキーワード	陶器の町、田舎、ゴルフ場、滋賀、琵琶湖、他	
1人が回答したキーワード	陶器市、博覧会、緑、福祉、ガラス、温泉、底冷え、商売繁盛、他	

表6 質問7、8で回答された「信楽焼」を形容する単語と数(人)

単語	質問7、8の回答
素朴	5
高価、高級な	3
白い	2
ぶつぶつ	2
実用的でない	2
1人が回答したキーワード	ざらざら、粗い、無地な、シンプル、地味な、重厚な、伝統的な、芸術的な、上品な、しっとりした、やさしい、品質が良い、贈物に良い、リーズナブル
タヌキから	かわいい3、珍しい1、アイドル1

ルとなる企業を選び、協力してブランド戦略プランを作成する。

ランドマークの設置が必要なように、ブランディングは沢山の資金と労力が必要になるケースが多い。しかし、今後のブランディングは一企業の負担を小さくする手法が求められるのではないかと考えている。そこで、これから作成するブランド戦略プランでは、アプリケーションに頼らず、企業に働く人のサービスによって構築できる手法の確立を目標に考えている。

謝辞

全国公設試のみなさまを始め、信楽に関するアンケートにご協力いただいたみなさま、ならびに、ご助言いただきました福田民郎教授（京都工芸繊維大学工学部造形工学科）に感謝します。

参考文献

- 1) 滋賀県商工観光労働部、平成 15 年度版滋賀県の商工業、80-81 (2004)
- 2) <http://www.yakimono.net/monthly/keizai/keizai023.html>、(株) イースト・ミート・ウエスト
- 3) <http://kyushu.yomiuri.co.jp/magazine/ruupo/ruupo05/ruupo050209.htm>、読売新聞西部本社
- 4) <http://www.hokkoku.co.jp/f-mail/back/terai/20021128.txt>、北国新聞
- 5) 経済産業省、戦略的デザイン活用研究報告書 (2003)
- 6) 山田敦郎、探求メジャーブランドへの道、税務経理協会、15 (2004)
- 7) 石澤昭彦、売れるブランドのつくり方、阪急コミュニケーションズ、101-112 (2004)
- 8) 信楽焼振興協議会、21 世紀信楽第 1 回展ご案内マニュアル (2003)
- 9) 中小企業庁、平成 12 年度全国公設機関現況他資料 (2000)
- 10) <http://www.pref.gifu.lg.jp/pref/s24807/17data/mokuji.htm>、岐阜県東濃地域農林商工事務所
- 11) <http://www.toukei.pref.saga.jp>、佐賀県
- 12) <http://www.e-shigaraki.org/index.html>、信楽観光協会
- 13) <http://www.shigaraki.org/faq/tanuki.html>、富増純一記、信楽タヌキ
- 14) 日経プラスワン 好きな焼き物なんでもランキング (2001.11.23)

表 7 質問 10 の回答結果 (人)

	回答数
信楽焼が好き	79
どちらでもない	192
信楽焼が嫌い	5
無回答	1

表 8 信楽焼を好きな理由、嫌いな理由

<p>信楽焼を好きな理由</p> <p>素朴、質素、自然な、土臭い、洪い、暖かい、野性的、手に馴染む、自然釉、落ち着く、歴史、伝統、古典的な、ぶつぶつ、ざらざら、ごつごつ、つやつや、ザクツとして、ユニーク、縁起が良い、親しみ、愛嬌</p>
<p>信楽焼を嫌いな理由</p> <p>使いづらそう、文化的でない、泥臭い、タヌキしかイメージがない</p>
<p>どちらでもない理由</p> <p>陶磁器に興味がない、分からない、ブランドにこだわらない、</p>

表 9 信楽焼より好きな焼物とイメージ

焼物の種類	回答数 (人)	イメージ
有田・伊万里焼	43	洗練、光沢、完成、派手
備前焼	29	自然、素朴、質素
砥部焼	10	のびのび、奇麗、シンプル
益子焼	10	素朴
萩焼	8	ほのほの、土
九谷焼	6	柄美
笠間焼	5	?
唐津焼	5	?
丹波立杭焼	5	質素
清水焼	5	繊細、清潔、上品、奇麗
越前焼	4	素朴
小鹿田焼	4	?
瀬戸焼	3	洗練、実用
波佐見焼	3	?
美濃焼	2	?
織部焼	2	?
<p>1 人が回答</p> <p>川辺焼、布引焼、高取焼、大谷焼、鍛冶丁焼、小砂焼、三川内焼、三島焼、楽焼、ロイヤルコペンハーゲン、マイセン、ボンチャイナ、コレール、粉引、青磁、白磁</p>		

滋賀県工業技術総合センターでは「^{しがらき}信楽ブランドづくりに関する研究」に取り組んでいます。「^{しがらき}信楽」がどのように思われているのかアンケート調査して、上記研究の資料に利用しますのでご協力をお願いします。
※該当する項目の□に✓をつけ、()にご記入ください。

■ 回答者（あなた）について、質問します。

- 1 _ どこに、住んでいますか？
 甲賀市信楽町内 その他 都道府県 ()
- 2 _ 年齢と性別を教えてください。
 男性（年齢 _____ 歳） 女性（年齢 _____ 歳）

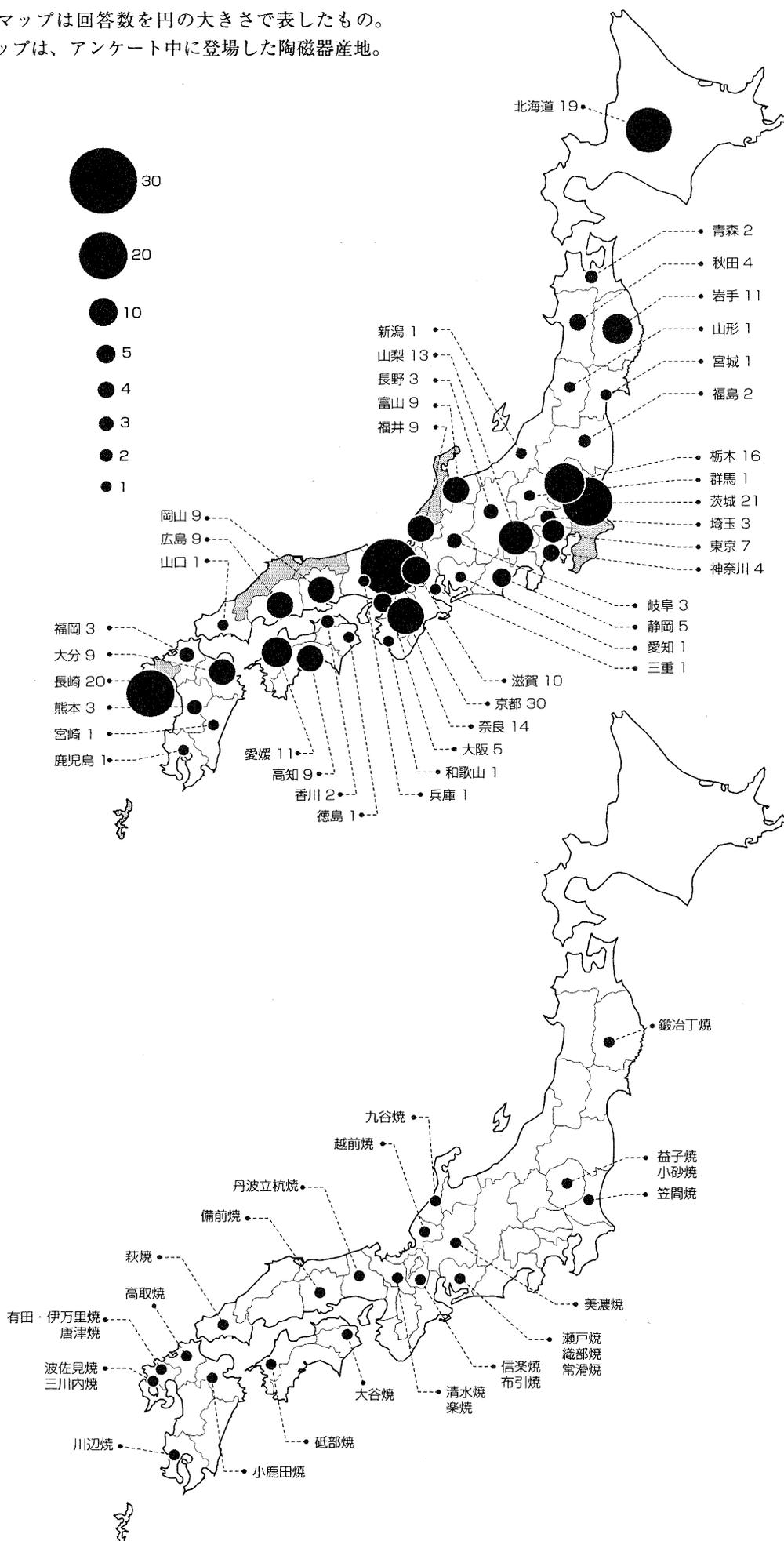
■ ^{しがらき}信楽について、質問します。

- 3 _ 「^{しがらき}信楽」と聞いて、なにを思い浮かべますか？ なぜそう思いますか？
() その理由は ()
- 4 _ 他に、思い浮かべるものはありますか？
()
- 5 _ 甲賀市信楽町はどこにあるか知っていますか？行ったことがありますか？（甲賀市信楽町内の方回答不要）
 知っている。 行ったことがある。回数 (_____ 回)
 知らない。 行ったことがない。
- 6 _ 甲賀市信楽町に行ってみたいですか？または、もう一度行きますか？（甲賀市信楽町内の方回答不要）
 行ってみたい。その目的は (_____)
 どちらでもない。
 行きたくない。その理由は (_____)

■ 信楽の陶器（信楽焼）について、質問します。

- 7 _ 「信楽焼」と聞いて、なにを思い浮かべますか？ なぜそう思いますか？
() その理由は ()
- 8 _ 他に、思い浮かべるものはありますか？
()
- 9 _ 「信楽焼」を知っていますか？（甲賀市信楽町内の方回答不要）
 知っている。 持っている。種類 (_____ 種)・数 (_____ 個)
 知らない。 持っていない。
- 10 _ 「信楽焼」は好きですか？
 好き。その理由は (_____)
 どちらでもない。
 嫌い。その理由は (_____)
- 11 _ 「信楽焼」より好きな焼き物はなんですか？（陶器や磁器なんでも）
() その理由は ()
- 12 _ 「信楽焼」を買ったことがありますか？
 ある。その目的は (_____)
 ない。その理由は (_____)

上のマップは回答数を円の大きさで表したものの。
 下のマップは、アンケート中に登場した陶磁器産地。



薄膜技術の電子部材への応用化研究（第2報）

有機 EL 用ハイガスバリア薄膜の開発

佐々木 宗生*
Muneo Sasaki

坂山 邦彦*
Kunihiko Sakayama

要旨 有機 EL 素子を樹脂フィルムに構築する上で、最も重要となる酸素および水蒸気バリア膜に関する研究を行った。有機 EL 素子に用いられるガスバリア膜には、非常に高いガスバリア性が求められる。本研究では、Si 系薄膜と Al 系薄膜の検討を行った。ガスバリア膜はマグネトロンスパッタリング法により、樹脂フィルム上に作製し、水蒸気バリア性に関する評価を行った。その結果、ガス透過率測定装置検出限界のハイガスバリア膜の開発に成功した。

1 はじめに

情報端末の普及によりディスプレイの省力化・省スペース化が大きな問題となっており、画面の明るさ、応答速度の速さ、形状の薄さからエレクトロルミネッセンス(EL)素子が注目を集めている。EL 素子の中でも、有機 EL 素子は軽量化、合成の容易さからその実用化が望まれている。現在、実用化に向けて EL そのものの耐久性の改善・長寿命化、色合いの改善などの研究が盛んに行われている。開発技術の中でも、有機 EL が水分に非常に弱いという特質から、重要な技術として水蒸気封止技術が上げられる。水蒸気封止技術を開発することにより、有機 EL ディスプレイの実用化が加速され、大きな市場となることが予測されている。特に有機 EL は薄型・小型・フレキシブル性を特徴としており、実用化が進むと携帯電話や情報端末など現在液晶ディスプレイがカバーしている小型ディスプレイのシェアは予測以上に有機 EL ディスプレイに移行するものと考えられる。滋賀県には液晶関連産業、特に小型液晶ディスプレイ関連産業が集積しており、有機 EL 関連技術を開発することは必要となりつつある。

水蒸気封止技術の中で、フレキシブル性に着目したものとして、水蒸気バリア膜の開発が盛んである。現在ガスバリア膜の研究として、食品関連では SiO₂ や Al₂O₃ 系材料が用いられている¹⁾。液晶用および有機 EL 用ガスバリア膜で研究が盛んな材料として SiON 系材料が挙げられる^{2),3)}が、いずれの材料も十分なガスバリア性を得られてはいない。

本研究では、スパッタリング法および CVD 法によりガスバリア膜と電極材料を成膜することにより、有機

EL に必要なガス封止性と透明性をもったガスバリアフィルムを開発することを目標とする。また有機 EL のフレキシブル性の検討として、有機・無機複合膜が検討されており、本研究においても、これらの膜のガスバリア性についても検討を行う。

今年度は、スパッタリング法によるガスバリア膜単層の開発を行った。

2 実験

2.1 ガスバリア膜の作製

ガスバリア膜は、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、作製した。基板には厚さ 15 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム及び 200 μm のポリカーボネート (PC) フィルムを用い、スパッタリング用ターゲットとして、純度 99.99% の Si 及び Al ターゲットを用いた。

表 1 ガスバリア膜の成膜条件

Sputtering Target (RF magnetron)	Si 純度 99.99% Al 純度 99.99%
Sputtering Power	Al 150W, Si 75W Al 75W, Si 150W
Sputtering Gas	Ar 6SCCM (Al, Si 各々)
Reactive Gas	O ₂ 2~6SCCM N ₂ 1~2SCCM
Sputtering Time	20min

スパッタリングガスには、純度 99.995% の Ar ガス、反応性ガスとして、純度 99.995% の O₂ ガス及び N₂ ガスを用いた。各試料の成膜条件を表 1 に示す。基板温度はすべて制御せず、室温とし、基板-ターゲット間距離を 200mm とした。高周波マグネトロンスパッタリング装置の概略図を図 1 に示す。本装置は、スパッ

* 機能材料担当

タリングに用いるプラズマが、ターゲット近傍で発生する構造となっており、基板となる PC や PET へのプラズマの影響を極力抑える構造となっている。

昨年度、本研究の成果より、反応性ガスの流量が 4 SCCM の時、シリコン-アルミ複合酸化物の水蒸気バリア性が最大 ($0.2\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$) となることがわかっている⁴⁾。このことから、本年度は、反応性ガス流量を固定し、ガス種を O_2 、 N_2 の両方を同時に導入して成膜を行った。

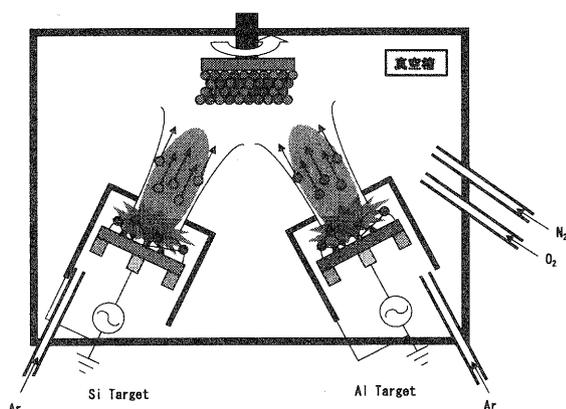


図1 高周波マグネトロンスパッタリング装置（高周波誘導結合型マグネトロンスパッタリング装置）の概略図

2.2 水蒸気透湿度の測定

作製したバリア膜の水蒸気透湿度を、ガスクロマトグラフ式ガス透過率測定装置（差圧法）で測定した。

水蒸気透湿度は、透過セル温度 40°C 、湿度 90% で行った。測定は、各試料 1 時間、2 時間、3 時間のガス透過時間に対して行い、それぞれのガス透過時間の透過量から平均の透湿度を求めた

2.3 その他の評価

作製したバリア膜の可視光透過率は紫外・可視分光光度計により、可視光領域の光透過率を測定した。膜厚はエリプソメータで測定し、表面観察は電界放出型走査型電子顕微鏡、元素分析は電子線マイクロアナライザ (EPMA) および X 線光電子分光法 (XPS) により行なった。

3 結果と考察

作製したバリア膜の膜厚は、エリプソメータによる測定の結果、 80nm であった。

表 2 に Si と Al の複合酸化物の水蒸気透湿度を示す。ターゲット電力 Al 150W、Si 75W、 O_2 流量 4SCCM の成膜条件で、透湿度 $0.048\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ が得られた。

図 2 にその膜の、走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) を示す。SEM は Au-Pd コーティング後、10 万倍で観察した。膜表面は、基板の PC と差異が見られず、割れも確認されなかった。バリア性が、昨年の研究で得られた結果より、大幅に改善された理由として、成膜時間、Ar ガス流量を変化させ、膜厚を薄くした結果、屈曲性が向上し、割れが減少したためと考えられる。透湿度は、酸素流量 4SCCM で最小値を示し、酸素流量に依存性が見られる。酸素流量の大小に関わりなく 4SCCM よりずれると水蒸気バリア性は悪くなることから、スパッタリング中の全圧ではなく、酸素分圧に依存していると考えられる。これは、酸素分圧により、膜中の元素の組成比が変化するためであり、特に酸素の欠陥等による、 SiO_2 系のネットワークの変化が関係していると考えられる。Al と Si のターゲットに印加するスパッタリング電力を Si に大きく印加すると、ガスバリア性は全体として悪くなる傾向がある。このことも、上述の SiO_2 系ネットワークに関係していると考えられる。XPS、EPMA (エネルギー分散型) により、膜の組成比を解析したが、どの膜もほとんど変化が見られず、有用な結果が得られなかった。

表 2 Al, Si の複合酸化物の水蒸気透湿度

試料	電力(W)		流量 (SCCM)		透湿度 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$)	透過率 (%)
	Al	Si	Ar	O_2		
Al2	150	75	6	2	1.178	85%以上
Al3	150	75	6	3	0.179	85%以上
Al4	150	75	6	4	0.048	85%以上
Al5	150	75	6	5	0.160	85%以上
Al6	150	75	6	6	0.061	85%以上
Si2	75	150	6	2	0.361	85%以上
Si4	75	150	6	4	0.169	85%以上
Si10	75	150	0	10	13.43	85%以上

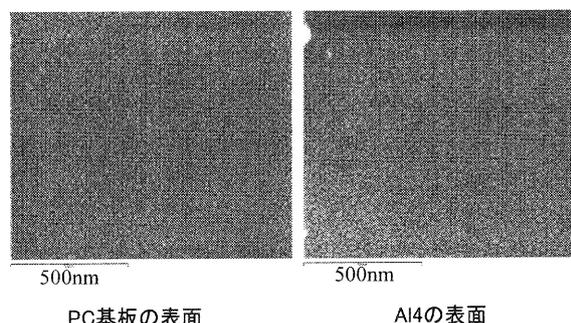


図2 基板とバリア膜 (Al4) の走査型電子顕微鏡像

図 3 に X 線回折パターンを示す。作製したバリア膜がアモルファスであることがわかる。図中に見られるピークはすべて、試料保持用の粘土を示すピークである。光透過率は波長 $300\text{nm} \sim 700\text{nm}$ の平均の透過率

を求めた。いずれの試料についても 85%以上の透過率が得られた。

上記の結果をもとに、反応性ガスとして、酸素と窒素を同時に導入して成膜を行った。その結果を表 3

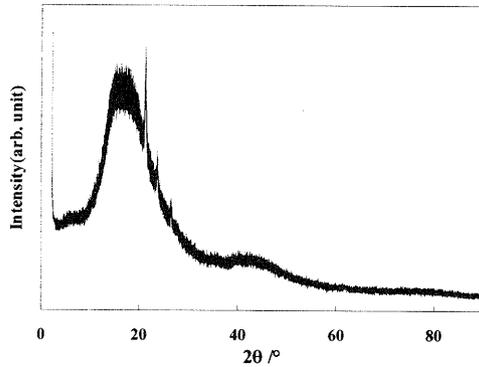


図3 Al4膜のX線回折パターン

に示す。Si,Al の複合酸化物バリア膜において、酸素流量が 4SCCM でバリア性が最大となったため、酸素、窒素の反応性ガスの総流量を 4SCCM とした。スパッタガスである Ar は 6SCCM とした。

表3 Al, Si の複合酸化物の水蒸気透湿度

試料	電力(W)		流量 (SCCM)		透湿度 (g/m ² ・day)	透過率 (%)
			N ₂	O ₂		
N1	150	75	2	2	0.046	85%以上
N2	150	75	1	3	0.012	85%以上

表 3 に示すように、窒素流量 1 SCCM、酸素流量 3 SCCM で成膜した SiAlON 膜 (表中の N2 膜) で、透湿度 0.012 (g/m²・day) を得ることができた。本研究で用いたガス透過率測定装置は、透湿度で検出下限が 0.01 (g/m²・day) であることから、装置のほぼ検出下限までバリア性を向上することができた。作製されたガスバリア膜は、X 線回折の結果より、図 3 に示した Al4 膜と同じくアモルファス状態であった。また波長 300nm~700nm の平均の光透過率は 85%以上であった。電子顕微鏡により、ガスバリア膜の表面状態を 10 万倍で観察したところ、表面には割れ等の異常は認められなかった。表 3 より窒素量を増加させると、透湿度も増加している。一般に、SiO よりも SiN が水蒸気バリア性が良好であると言われている³⁾。酸窒化物では、SiO の靱性と SiN のバリア性から、N₂ : O₂ = 1 : 3 が最適であることがわかった。表 3 中の N1 は SiN の低靱性から少量の割れか、組成に関係する要因により、ガスバリア性が低下したものと考えるられる。

5 まとめ

本研究では、40℃、90%RH でガス透過率測定装置の測定下限である 0.01 g/m²・day に匹敵する 0.012 g/m²・day の水蒸気バリア膜を開発した。本研究より、酸化物および酸窒化物水蒸気バリア膜において、酸素分圧がバリア性に強く関連することが分かった。しかし、有機 EL で求められる水蒸気バリア性は 10⁻⁶g/m²・day 以下であり、今回の研究では、必要はガスバリア性まで到達することはできていない。複合単層膜で、ガス透過率測定装置の測定下限まで到達したことから、今後は、積層膜、無機-有機複合膜等により、さらに高水蒸気バリア膜を開発する必要がある。積層化、無機-有機複合膜は、膜の割れ対策として効果があると考えられる。またバリア性が装置の測定下限に到達したため、高感度の新規バリア性評価技術の開発が急務となる。評価技術の開発と同時に、バリア膜を有機 EL 素子に組み込んだ、実物での試験が必要と考える。

参考文献

- 1) 21世紀包装研究協会 編：機能性包装入門，日刊工業新聞社（2002）
- 2) 城戸淳二：有機 EL のすべて，日本実業出版社（2003）
- 3) 宮寺敏之，吉田綾子，杉本晃，宮口敏：月刊ディスプレイ 12 月増刊 有機 EL ディスプレイ技術，63-67，テクノタイムズ社（2001）
- 4) 滋賀県工業技術総合センター2003 年度研究報告

無機材料へのセラミックスコーティングによる高機能性材料の開発

SPS を用いた成膜用ターゲット材料の作製と評価

安達 智彦*
Tomohiko Adachi

佐々木 宗生*
Muneo Sasaki

要旨 スパッタリングやアブレーションを用いて高品質な薄膜を作製するには、組織が微細でかつ均一な緻密なターゲットが不可欠である。そこで、従来の常圧焼結やホットプレスに比べて、短時間で緻密な焼結体を作製できる放電プラズマ焼結法を用いて、イットリア安定化ジルコニア焼結体を作製・評価した。その結果、イットリア安定化ジルコニアの場合、焼結温度が1300℃、保持時間が1minの条件においても、緻密な焼結体が得られることが分かった。また、焼結体の組織の微細化・均一性を評価するために粒子径分布を測定した結果、常圧焼結体と比較して、放電プラズマ焼結体が小さく揃った粒子径分布を持ち、高品質なターゲット材料としての応用により適していることが示唆された。

1 はじめに

スパッタリングやアブレーションに代表される物理的な成膜においては、得られる薄膜の品質やターゲットの寿命等は、使用するターゲットの組織の均一性・微細さ、密度等に大きく依存する。1)ターゲット表面の気孔や不純物等のような組織の不均一性は、成膜時の異常な放電現象や粒子の脱落等を引き起こす原因となり、成膜ムラやドロップレットの発生を招く。その結果、得られた薄膜の品質と歩留まりが低下するだけでなく、ターゲット表面の荒れや劣化によってターゲット寿命が短くなる。特筆すべきことは、ターゲットの組織が粗大になるほど欠陥の規模が大きくなり、表面の荒れや劣化の程度が増すことである。このような問題を解決するには、欠陥や不純物をターゲットより極力減らすことが不可欠である。

セラミックス製ターゲットの場合、不純物の問題は高純度の原料粉末を用いることで対応することができるが、気孔などの欠陥を減らしつつ微細な組織を得ることは容易ではない。その理由は、セラミックスの緻密化には高温での焼結が必要なために、気孔の無い緻密な焼結体を作製する段階で、個々の粒子が粒成長し組織が粗大になるためである。一方、粒成長を避けるために単純に焼結温度を低下させると、緻密化が進まずに欠陥（気孔）が多い低密度なターゲットとなりかねない。さらに、焼結温度を低下させるための焼結助剤の添加についても、ターゲット中の不純物の増加や異常粒成長の発生など組織の均一性を損なう恐れがあり好ましい方法とは言えない。このような事情があ

り、これまで一般的に用いられてきた「常圧焼結」や「ホットプレス」などの従来の焼結方法を用いたターゲット作製においては、欠陥の低減（緻密化）と組織の微細化の両立は困難であった。

そこで本研究では、放電プラズマ焼結（SPS：Spark Plasma Sintering）法を用いて、緻密化と微細化が両立されたターゲットの作製を試みた。SPS法は、原料粉末を充填したダイスをパルス通電により直接加熱するために、100℃/minを超える昇降温度速度を実現でき、短時間で緻密な焼結体を得ることが可能な焼結方法である。2)そのために高密度を達成できる一方で、それに続く粒成長を抑制できることが知られている。

本報ではジルコニアを例として、SPS法により焼結体を作製し、ターゲットとしての利用に向けて評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 ターゲットの作製

成膜用ターゲットとして用いるジルコニア焼結体はSPS法により作製した。原料粉末として、ZrO₂ (0Y)、3mol%のY₂O₃ドープしたZrO₂ (3Y)と8mol%のY₂O₃をドープしたZrO₂ (8Y)を使用した。それぞれの粉末を60g秤量した後に、約100℃で十分乾燥し、穴径φ50mmカーボンダイスに充填した。なお、焼結体とダイスとの融着を防ぐ目的で、粉末とダイスの間にグラファイトシートを挟み込んだ。その模式図を図1に示す。

焼結処理はSPS装置（Dr. Sinter[®] Model SPS-2080：住友石炭鉱業㈱）を用いて行った。原料粉末を充填したダイスを、サンプルへの加圧力が30MPaとなる加熱し、所定の温度にて5minもしくは1min保持し

* 機能材料担当

た。保持後、炉冷にて冷却しながら、800℃にて圧力を解放し、室温でサンプルを取り出した。なお、焼結はアルゴンの不活性雰囲気中で行い、测温はカーボンダイス表面の光温度計の値を用いた。それぞれのSPS条件を表1にまとめる。

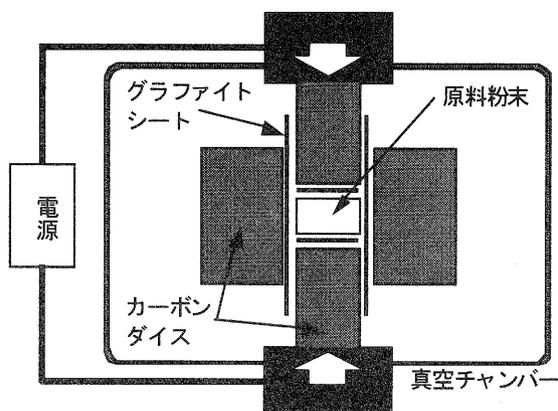


図1 SPS装置の模式図

表1 サンプルのSPS条件

サンプル	焼結温度 (°C)	保持時間 (min)	圧力 (MPa)	減圧温度 (°C)
0Y -1	1400	5	30	800
0Y -2	1300	5	30	800
0Y -3	1300	1	30	800
3Y -1	1400	5	30	800
3Y -2	1300	5	30	800
3Y -3	1300	1	30	800
8Y -1	1400	5	30	800
8Y -2	1300	5	30	800
8Y -3	1300	1	30	800

得られた焼結体の厚みは約5mmであり、平面研削、ダイヤモンドスラリーによる研磨により鏡面加工した。また、焼結中のカーボンダイス等による酸素欠陥で黒変した一部のサンプルについては、酸素欠陥を除くために、大気炉にて1000℃で24時間のアニール処理を行った。

2.2 物性評価

作製したターゲットは、光学顕微鏡等により割れや傷の確認をした後に、トルエンを用いたアルキメデス法によりかさ密度の測定を行った。また、3Y、8Yそれぞれの理論密度を6.08g/cm³、5.97g/cm³として相対密度を計算により求めた。結晶構造の同定には、X線回折装置(XRD)を用いた。

ターゲットを構成する個々のセラミックス粒子の直径は、あらかじめ1350℃で5分間の熱エッチングしたターゲットの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、統計処理により平均粒子径と粒径分布を得た。

3 結果と考察

3.1 SPS焼結体の結晶構造

図2に本研究で作製した焼結体の一例として、アニール前後の3Y-3、8Y-3の焼結体の様子を示す。これらの焼結体はY₂O₃が安定化剤として働くために緻密な焼結体を得られたが、0Yは冷却中の単斜晶への変態に伴う体積膨張のために焼結後に粉々に割れており、焼結体としての評価はできなかった。

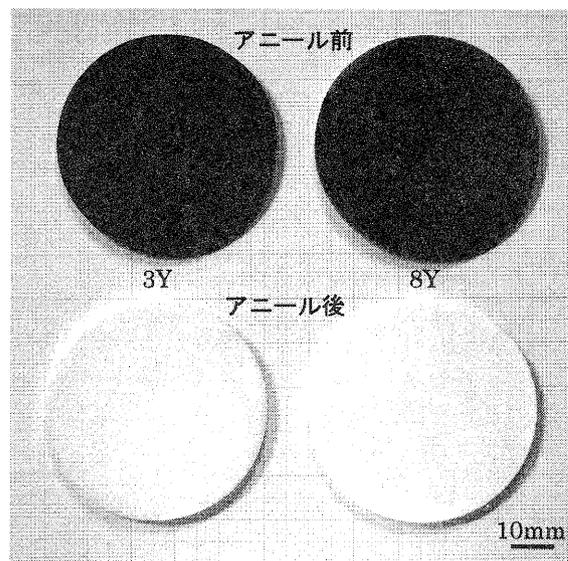


図2 アニール前後の3Y-3及び8Y-3の様子

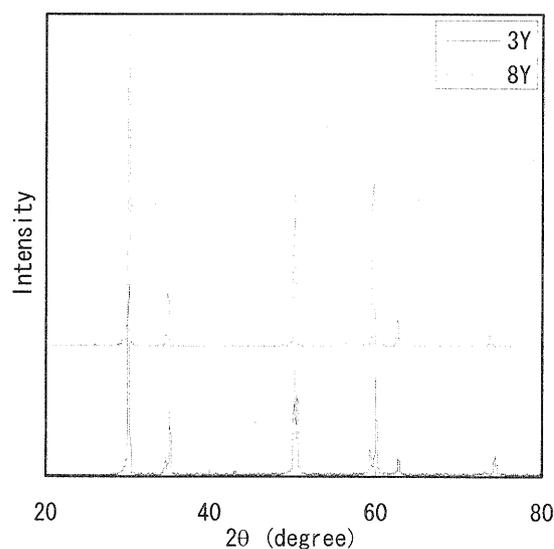


図3 3Y-1及び8Y-1のXRDチャート

図3に3Y-1及び8Y-1のXRDチャートを示す。3Y、8Y焼結体のいずれもが、それぞれ典型的な部分安定化ジルコニア(PSZ)、安定化ジルコニア(YSZ)のピークだけからなり、不純物に由来するピーク等は観察されなかった。

3.2 SPS 焼結体の焼結挙動

図 4 に、1300°C、5min 保持条件で SPS 焼結した時の、3Y-2 焼結体の経過時間に対するダイス表面温度と加圧方向の変位のチャートを一例として示す。この変位量には、サンプルの変位以外にもカーボンダイスの熱膨張・熱収縮が含まれているものの、チャートの上に行くに従って収縮していることを示している。変位量は焼結開始後の熱膨張とともに一度膨張した後、約 950°C から約 1250°C にかけて急激に収縮しており、この温度域で焼結が進行し、1250°C では焼結がほぼ終了していることを示している。また 8Y についてもほぼ同様の焼結挙動を示した。

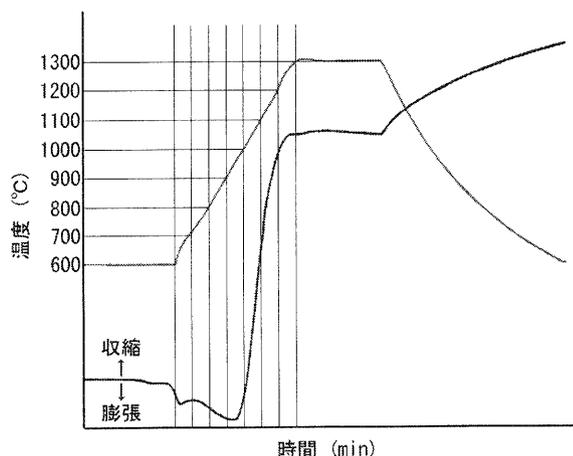


図 4 3Y-2 の焼結挙動
赤：時間-温度、青：時間-Z 軸方向変位

そこで、これらの焼結挙動をふまえ、焼結温度と保持時間を変えた場合の、3Y と 8Y 焼結体のかさ密度と相対密度を表 2 に示す。3Y、8Y ともに、焼結温度の低下や保持時間の短縮によって相対密度がやや低下したものの、いずれの焼結条件においても 98%以上の高密度焼結体が得られることが分かった。

表 2 SPS 焼結体のかさ密度と相対密度

サンプル	かさ密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)
3Y-1	6.08	100.0
3Y-2	6.06	99.6
3Y-3	5.97	98.2
8Y-1	5.97	100.0
8Y-2	5.97	100.0
8Y-3	5.94	99.5

3.3 SPS 焼結体の粒成長挙動

SPS 焼結体の粒成長挙動を調べるために、エッチング後の 3Y 焼結体表面の走査型電子顕微鏡写真を図 5 に示す。また、これらの写真より測定した平均粒子径を表 3 に示す。なお、同じ 3Y ジルコニア粉末を 1500°C で 2 時間常圧焼結したサンプル(PL1500_2h：相対密

度 99%以上)の平均粒子径も、参考として併せて表中に併記する。

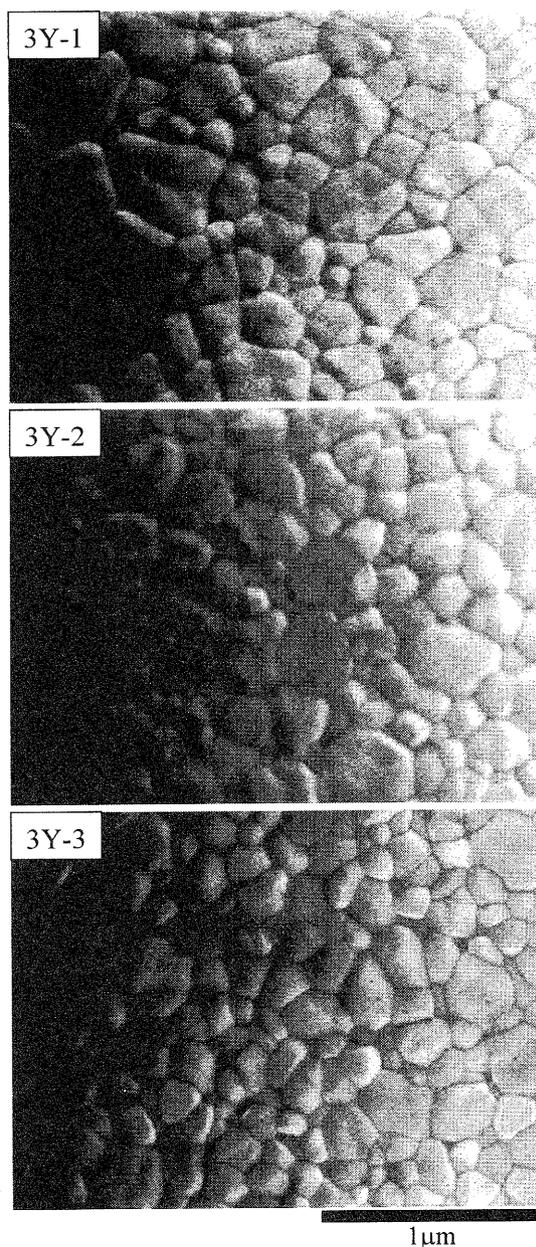


図 5 エッチング後の 3Y 表面の電子顕微鏡観察像

表 3 常圧及び SPS 焼結体の平均粒子径

サンプル	平均粒子径 (nm)
3Y-1	313
3Y-2	268
3Y-3	234
PL1500_2h	777

焼結条件が異なるために単純に比較はできないものの、SPS 焼結体の平均粒子径（直径約 234~313nm）

は常圧焼結体（直径 777nm）に比べて、遙かに小さいことが分かった。また、同じ SPS 焼結であっても、焼結温度の低下と保持時間の短縮によって、緻密でありながら 234nm まで粒子径を小さくすることができた。

図 6 には、走査型電子顕微鏡写真（図 5）より統計処理により求めたそれぞれの焼結体の粒径分布を示す。SPS 焼結と常圧焼結を比較すると、SPS がより狭い粒子径分布を持つことが分かる。また SPS 焼結体を比較すると、保持時間の増大（3Y-2 と 3Y-3）では粒子径分布が大きく変わらない一方で、焼結温度の上昇（3Y-1 と 3Y-2）では直径 200~300nm の割合が大きく低下し、400nm 以上の割合が増加する様子が見られる。このことは、粒成長には保持時間よりも焼結温度がより強く寄与していることを示している。

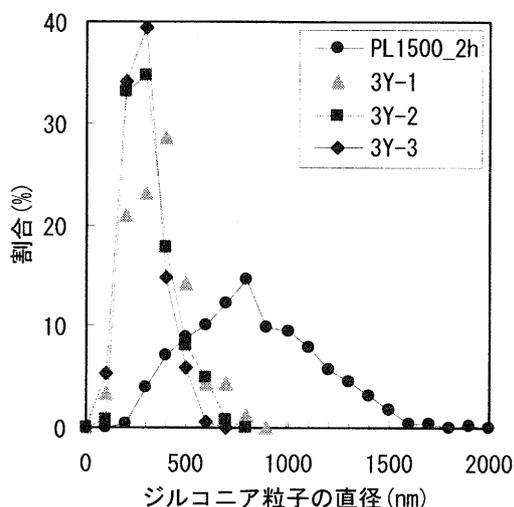


図 6 常圧及び SPS 焼結体の粒子径分布

5 まとめ

本研究では、成膜用ターゲットとしての応用に向けて、SPS 法により作製した焼結体と従来の焼結法で作製した焼結体との違いを評価・検討した。

その結果、SPS 法により作製した焼結体では 1300°C、1min でほぼ緻密（相対密度 98%以上）な焼結体を得られることが分かった。またこの条件で作製した焼結体が、他の焼結条件と比較して最も平均粒子径が小さくなることが分かり、その値は約 200nm であった。一般的なジルコニアの常圧焼結温度が 1500°C程度であり、その時の平均粒子径・粒子径分布を考慮すると、SPS を用いることで、平均粒子径を小さくでき、粒子径分布も狭くできることが分かった。これは優れた成膜用ターゲットに必要な「組織の微細さ・均一性」の観点からも、SPS が常圧焼結より優れていることを示している。

今後は、SPS で作製したターゲットを用いての成膜実験と膜の評価を行い、従来のターゲットとの比較を

行う必要がある。また、本研究で作製したターゲットの大きさが 50mm（約 2 inch）と一般的な成膜用ターゲットに比べて小さく、SPS により大きなターゲットを作製した場合に生じる問題点などの検討も課題の一つである。

参考文献

- 1) 吉川 一男, 大西 隆: 神戸製鋼技報, Vol. 52 No. 2 (2002)
- 2) 三宅 正司ら: セラミックスの高速焼結技術-セラミックス電磁プロセッシング-, 楸TIC (1998)
- 3) 宗宮 重行ら: セラミックスの変態強化, 301-2, 内田老鶴園 (1992)

有機無機複合機能性材料の創製に関する研究(第3報)

制御されたメソ細孔を持つ中空シリカマイクロカプセルの合成

中田 邦彦*

Kunihiko Nakata

要旨 界面反応法で作製した中空シリカマイクロカプセルを 550 °C、12 時間焼成後、アルカリ性条件での界面活性剤を鋳型にした変成処理を行うことにより、メソ細孔制御された中空シリカマイクロカプセルを合成することに成功した。前記の中空シリカマイクロカプセルは数ナノメートルの均一な細孔直径を有する。空シリカマイクロカプセルの細孔直径は鋳型となる界面活性剤のサイズを変える、対称性の良い膨潤剤(メシチレン、トリブチルベンゼン等)を添加することにより、細孔径を2nm~8nmまで自由に制御することが可能であることがわかった。本技術を用いることにより内包物の放出速度を自由に制御することが可能となり、ドラッグデリバリーシステム(DDS)等の実現に大いに寄与することが期待される。

1 緒言

一般に中空シリカマイクロカプセルは、生体や環境への負荷がほとんどない素材であり、形状が球状(カプセル状)であり、人体への有害が指摘される繊維状や板状でなく、700°C以上の耐熱性を有し熱的、光的にも安定な無機物質である。また、シリカはガラス材料、吸着剤等として人類に最もなじみの深い材料の一つであり、無数の実用品が存在している。そのようなありふれた素材にもかかわらず、未だに活発な研究開発の対象となっている。また直径が数 μm から数百 μm で、壁の厚さが1 μm 程度の微小な球形容器で、その内部に液体や固体を内包可能なものをいい、1)それは内包物質を外部環境から保護する機能を有するもの(例えば感圧複写紙、感圧型接着剤)や、2)内包物質を外部環境に放出できるような機能を有するもの(例えば、持続放出性医薬品、持効性農薬、化粧品、芳香剤はじめ、染料、顔料、殺虫剤、塗料、インク等)などに実用化されている。

今日まで、中空シリカマイクロカプセルは、例えば、アルカリ金属の珪酸塩の少なくとも1種を含む水溶液に、有機溶剤及び界面活性剤を混合してW/O型乳濁液を得る工程、得られる乳濁液に、無機酸、有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩及びアルカリ金属の炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種であって且つ上記アルカリ金属珪酸塩との水溶液反応によって水不溶性の沈殿を形成し得る化合物の水溶液を混合して、中空シリカマイクロカプセルを形成する工程、形成された中空シリカマイクロカ

セルをアルコール洗浄及び水洗した後、乾燥する工程を経て製造されている。(界面反応法)¹⁾²⁾

中空シリカマイクロカプセル内に微粒子・材料および分子を内包させる方法として、マイクロカプセル合成時に物質を直接内包させる方法³⁾と一度合成したマイクロカプセルに壁の細孔を通じて物質を内包させる方法⁴⁾の二つに大別される。

中空シリカマイクロカプセルはその壁材の細孔を通じて内包物を放出するが、上記方法で得られた中空シリカマイクロカプセルの細孔直径を精密に制御することができず、広い細孔直径分布を有する中空シリカマイクロカプセルが得られるに過ぎない。⁵⁾

このような中空シリカマイクロカプセルでは、例えば、内包物質を外部に放出する際の放出速度を制御することが困難になり、医薬品、農薬等の効果持続性が短期に終わる等の効能の持続性において問題が生ずる。⁶⁾

中空シリカマイクロカプセルの壁材の細孔直径を均一に制御できると、内包物質を外部に放出する際の放出速度を自由に制御することが容易になり、医薬品、農薬等に優れた効果持続性を付与することができる。また、ドラッグデリバリーシステム(DDS)の実現に大いに寄与することが可能となる。⁷⁾

そのため、狭い細孔直径分布を有する中空シリカマイクロカプセルの開発が切望されている。

近年、2-10nmの細孔が規則的に並んだ「規則性ナノ空間物質」⁸⁾⁹⁾の登場以来、これまでのゼオライトや不規則性空間物質では成し得なかった様々な新機能の開拓が試みられている。この細孔体は、大表面積、均一な規則性細孔、細孔径を任意に制御可能という特徴を持っている。これらの特徴をそのまま利用することも

*機能材料担当

もちろん可能であるが、さらに以下の二つの特性を本物質に特有なものとして導き出すことが出来る。(1) 壁の厚さは1-2nm程度であり、酸化物格子数層分にしか相当しない。ほとんどすべての原子が表面ないしは表面近傍に位置している特殊な物質、(2) 細孔内壁はほぼ「均一な表面」と見なすことができる。すなわちナノオーダーの規則的な空間と微小な球形容器内のマクロ空間が融合した特性を活かした新規な機能材料創出も期待される。(Fig.1参照)

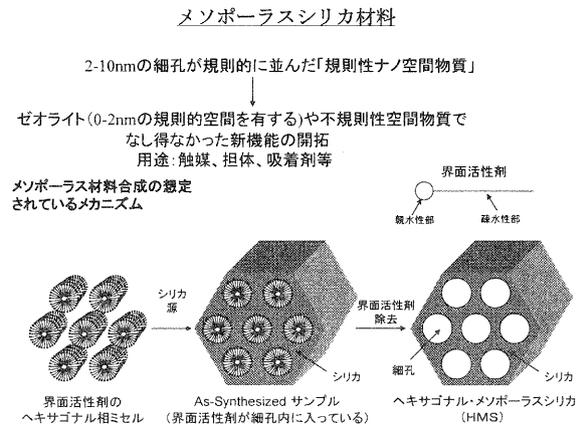


Fig.1 メソポーラスシリカ材料

本研究では、規則的に制御されたメソ細孔^{10) - 22)} (2-8nm)壁を持つ中空シリカマイクロカプセルを合成することを検討し、成功したので報告する。²³⁾

2 実験方法

(中空シリカマイクロカプセルの合成、Fig.2参照)

珪酸ナトリウムの4mol/l (SiO₂含有量として) 水溶液10mlと非イオン系界面活性剤(Span-60とTween-80とを重量比1対2に混合)18~21g/lヘキササン溶液30mlとをビーカーに入れ、ホモジナイザーを用いて毎分16000rpm、1分間乳化しW/O型エマルジョン(水中油滴型)を調製した。このエマルジョンを攪拌されている炭酸水素アンモニウム1.5mol/l水溶液100ml中へ注入し、2時間攪拌を行い、生成した沈殿をろ過によって分離し、水洗を行い、120℃にて12時間乾燥を行った。得られた中空シリカマイクロカプセルを550℃で12時間焼成を行うことにより、未反応のシラノール基を完全に加水分解、縮合して完全に反応させ三次元シロキサン結合とし壁材の機械的強度を高めた中空シリカマイクロカプセルを作製した。

(制御されたメソ細孔を持つ中空シリカマイクロカプセルの合成)

得られた中空シリカマイクロカプセル：水酸化ナトリウム：鋳型剤(界面活性剤：セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)：水=1：0.25：0.1：20(モル比)になるように調合した溶液を2時間攪拌し、テフ

水相1と油相を混ぜ、この際、ホモジナイザー、乳化分散装置、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル、超音波乳化装置等で激しく乳化させる。(W/O型エマルジョン)
約1分間乳化後、すばやくこの溶液を水相2に加える。
この際の攪拌は、通常の攪拌機で行う。
徐々に沈殿が生成し、シリカ・マイクロカプセルが得られる。

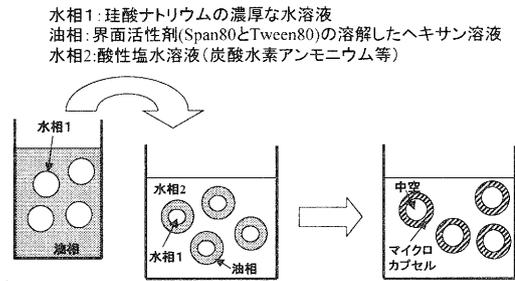


Fig.2 中空シリカマイクロカプセル作製方法(界面反応法)

ロン容器に入れ、蓋をし、ステンレス製の密閉容器に入れた後に120℃、96時間水熱合成を行った。(変成処理)その後、550℃、12時間焼成を行うことにより鋳型剤を除去し目的の中空シリカマイクロカプセルを得た。

ここで、作製した制御されたメソ細孔とは、Fig.1のように界面活性剤が特異的にヘキサゴナル相のミセルを形成する条件に調整し、シリカ源となる元を加えることにより、界面活性剤を鋳型としたヘキサゴナル・メソポーラスシリカを形成する。鋳型として界面活性剤のサイズを調整することにより、2-8nmの細孔範囲で自由に制御することが可能である。メソポーラスシリカはゼオライト(0-2nmの規則的空間を有する)や不規則性空間物質でなし得なかった新機能の開拓が期待されている材料で広く研究されている。

(比較実験、MCM-41の合成)

シリカゲル：水酸化ナトリウム：鋳型剤(セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)：水=1：0.25：0.1：20(モル比)になるように調合した溶液を6時間、室温で攪拌した。その後、テフロン容器に入れ、蓋をし、ステンレス製の密閉容器に入れた後に120℃、24時間水熱合成を行った。その後、550℃、12時間焼成を行うことにより鋳型剤を除去しMCM-41を得た。

(評価)

得られた中空シリカマイクロカプセルの評価として、中空シリカマイクロカプセル観察を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所、S-650)で、構造をX線回折装置(理学電機株式会社、RINT2500VHF)により、比表面積及び細孔分布は自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル株式会社、BELSORP-mini)で、粒径分布測定を動的光散乱式粒径分布測定装置(株式会社堀場製作所 LB-550)により測定した。MCM-41の評価は同様に構造をX線回折装置、比表面積及び細孔分布を測定した。

3 結果および考察

Fig. 3に変成前の中空シリカマイクロカプセルの N_2 吸脱着等温線、Fig. 4に変成処理後の中空シリカマイクロカプセルの N_2 ガス吸脱着等温線とFig. 5にXRDパターンを示す。変成処理前の中空シリカマイクロカプセルは P/P_0 が0.7~0.9に急激な立ち上がりを示す N_2 ガス吸脱着等温線に対して、変成処理後の中空シリカマイクロカプセルの N_2 ガス吸脱着等温線はメソポーラス材料に特有のIV型に分類される N_2 吸着等温線と周期的なメソ構造に起因する低角のピークがXRDパターンにおいて観測された。比較実験で作製した典型的なメソポーラスシリカで知られるMCM-41のX線回

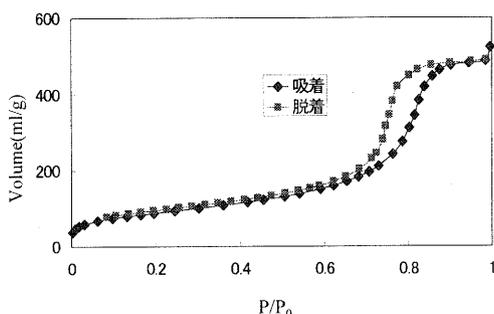


Fig.3 中空シリカマイクロカプセル(変成前)の N_2 吸脱着等温線

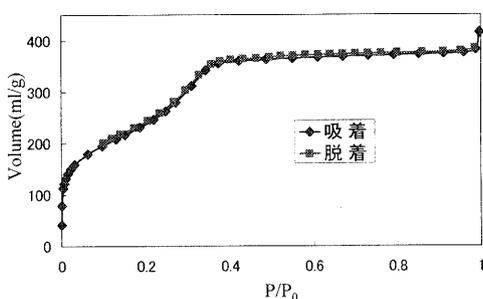


Fig.4 変成処理後中空シリカマイクロカプセルの N_2 吸脱着等温線

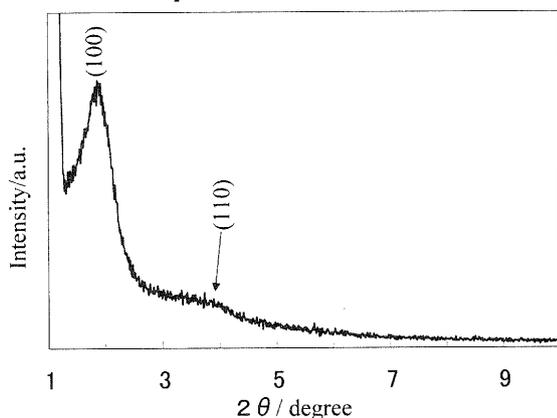


Fig.5 変成処理後中空シリカマイクロカプセルのXRDパターン

折図をFig. 6に示す。通常のMCM-41では、Fig. 6

に示すように、(100)面以外に(110)面、(200)面、(210)面のピークがはっきりと観測され、明確なヘキサゴナル構造を取っている。一方、本研究の制御されたメソ細孔を持つ中空シリカマイクロカプセルは、(100)面のピークははっきりと観測されるが、それ以外のピークは、(110)面が弱いピークで観測されるが、(200)面、(210)面のピークは観測されない。これは、MCM-41と較べてヘキサゴナル相の結晶性が低下していることを示しており、細孔が規則的でなくややランダム状に虫穴構造(wormhole-like structure)となっていると推定される。

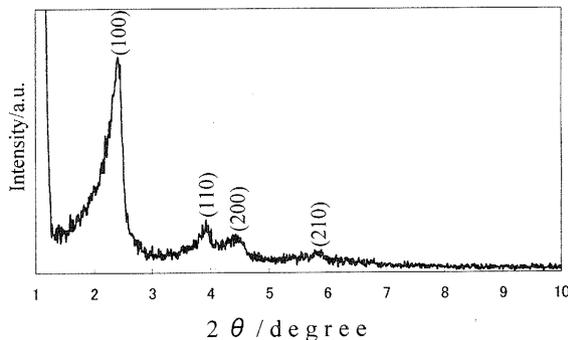
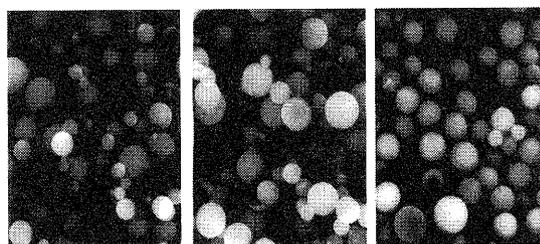


Fig.6 MCM-41のXRDパターン

Fig. 7に中空シリカマイクロカプセルのSEM像を示す。左から合成後、純水洗浄、120℃乾燥後の中空シリカマイクロカプセル、550℃、12時間焼成後の中空シリカマイクロカプセル、変成処理後の中空シリカマイクロカプセルのSEM像である。中空シリカマイクロカプセルを550℃、12時間焼成後、変成処理後もマイクロカプセルは壊れずに構造を保持していることがわかる。

SEM観察(倍率:3000倍)



中空シリカマイクロカプセル (合成後、純水洗浄、120℃乾燥後) 中空シリカマイクロカプセル (550℃、12時間焼成) 中空シリカマイクロカプセル (変成処理後)

Fig. 7 中空シリカマイクロカプセルのSEM像

以上のことから中空シリカマイクロカプセルの形状を保持した状態で壁材が制御されたメソ細孔(メソ構造)を形成していることがわかった。

Fig. 3およびFig. 4の吸脱着等温線を元にDH法により、細孔直径分布を求め、Fig. 8に示す。Fig. 8の細孔直径分布から変成処理前の中空シリカマイクロカプセルの壁材の平均細孔直径が約11nmでブロードな分布に対して、変成処理後の中空シリカマイクロカプセルの壁材の平均細孔直径は約2.8nmでシャープな分布であ

折図をFig. 6に示す。通常のMCM-41では、Fig. 6

る。実用用途として、十分な細孔直径の均一性を有していることがわかる。

Fig. 9には、変成処理前の中空シリカマイクロカプセル

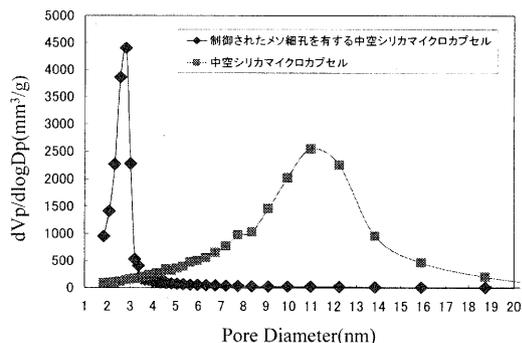


Fig.8 変成処理前後の中空シリカマイクロカプセルの細孔直径分布

セルと変成処理後の中空シリカマイクロカプセルの粒度分布を示している。変成処理前の中空シリカマイクロカプセルの平均粒径が4.6ミクロンに対し、変成処理後には4.4ミクロンとなり、少し小さくなっていることがわかる。これは、Fig. 10に示すように変成処理前の中空シリカマイクロカプセルの平均細孔直径が約11nmから変成処理後に約2.8nmに小さくなり、細孔の数は増えることになる。その結果、増えた細孔数の間隙(壁)が増えるため、細孔間隙(壁)を埋めるシリカが新たに必要になってくる。シリカカプセルの粒径を小さくすることによりシリカを供給していると推定される。

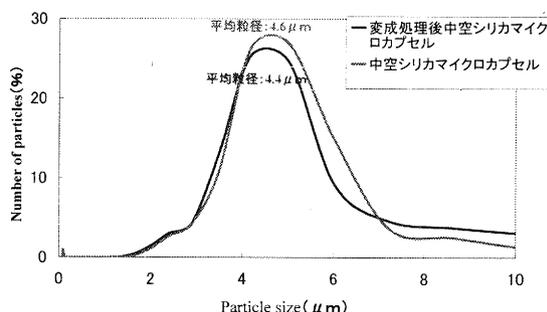


Fig.9 中空シリカマイクロカプセル(変成処理前後)の粒度分布

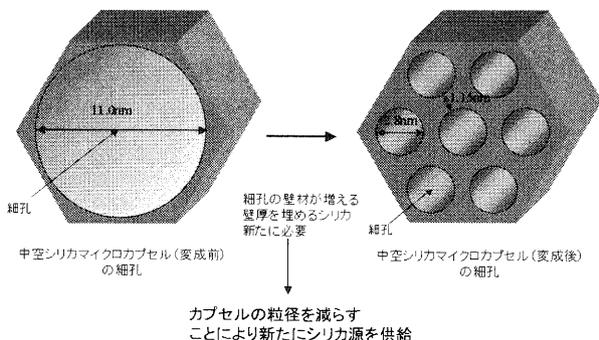


Fig.10 中空シリカマイクロカプセルの細孔が変化するメカニズム

また、Fig. 11に变成処理前後の物性値をまとめると、変成処理により細孔容積が減少し、BET比表面積が大きくなっている。これは、一つの細孔から複数の細孔

が形成される過程で、細孔数が増える結果、表面積が増大し、細孔壁が増える。それに伴い、細孔容積は減少していくと推定される。

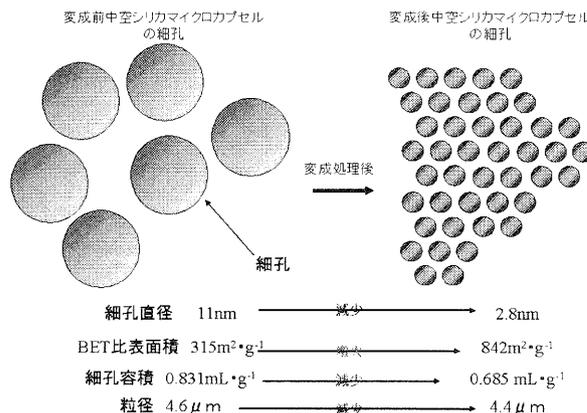


Fig.11 変成処理前後の中空シリカマイクロカプセルの物性値

Fig. 12には鑄型剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロמידよりサイズが小さいドデシルトリメチルアンモニウムブロミドを利用して同様に变成処理を施した中空シリカマイクロカプセルのXRDパターンを示す。周期的なメソ構造に起因する(100)面のピークが同様に観察され、N₂吸脱着等温線から平均細孔直径は約2.2nmであることがわかった。Fig. 13にはセチルトリメチルアンモニウムブロמידよりサイズが大きいオクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドを利用して同様に变成処理を施した中空シリカマイクロカプセルのXRDパターンを示す。周期的なメソ構造に起因する(100)面のピークが同様に観

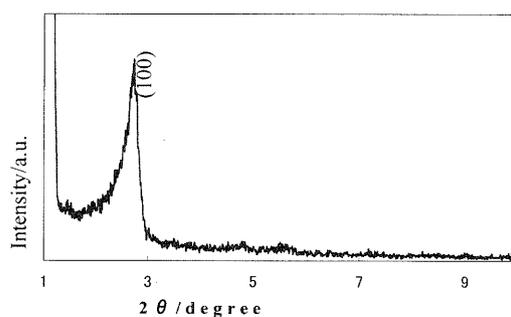


Fig.12 変成処理後の中空シリカマイクロカプセルのXRDパターン(鑄型剤:ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド)

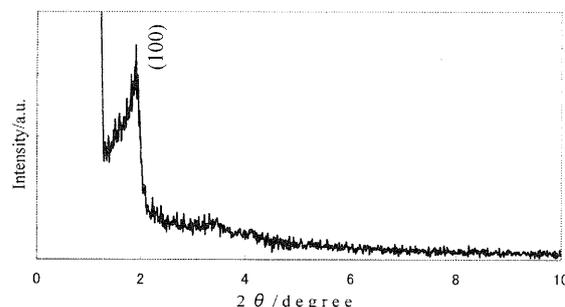


Fig.13 変成処理後の中空シリカマイクロカプセルのXRDパターン(鑄型剤:オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド)

察され、 N_2 吸脱着等温線から平均細孔直径は約3.8 nmである。

また、膨潤剤としてトリブチルベンゼンを利用することにより、中空シリカマイクロカプセルの構造を保持した状態で平均細孔直径を8nmまで制御することが可能であることがわかった。つまり、鑄型となる界面活性剤のサイズを変える、対称性の良い膨潤剤（メシチレン、トリブチルベンゼン等）を添加することにより、細孔直径を2nm~8nmまで自由に制御することが可能であることがわかった。中空シリカマイクロカプセルに入れる内包物のサイズによって、最適の細孔直径を選択することが本技術を用いることにより可能となり、内包物の放出速度を自由に制御する画期的な技術となる。今後、内包物の放出性能について評価していく予定である。

4 特許

- ・メソ細孔壁を有する中空シリカマイクロカプセル及びその製造方法（特願平2004-290334）

5 まとめ

1. 界面反応法により合成される中空シリカマイクロカプセルを焼成処理、およびアルカリ性条件での界面活性剤を鑄型にした変成処理を施した。これにより数ナノメートルの均一な細孔直径を有し、制御されたメソ細孔を持つ（ややランダム状に虫穴(wormhole-like)）中空シリカマイクロカプセルを合成することに成功した。
2. 中空シリカマイクロカプセルの細孔直径は鑄型となる界面活性剤の長さを変える、対称性の良い膨潤剤（メシチレン、トリブチルベンゼン等）を添加することにより、細孔径を2nm~8nmまで自由に制御することが可能であることがわかった。

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独立行政法人産業技術総合研究所関西センター 藤原正浩主任研究員に心から謝意を表します。

参考文献

- 1) Y. Nakahara, M. Mizuguchi, K. Miyata, J. Colloid Interface Sci., **68**, 401 (1979); 中原佳子「乳化・分散技術応用ハンドブック」(刈米孝夫、小石眞純、日高徹編)、150頁、サイエンスフォーラム(1987)。
- 2) M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Tanaka, Y. Nakahara, Chem. Mater., **16**, 5420(2004)。
- 3) 中原佳子、表面、**25**, 578 (1987); 中原佳子、粉体工学誌、**32**, 97 (1995)。
- 4) 中原佳子、色材、**59**, 543(1986); 田中裕子、中原

- 佳子、高分子論文集、**45**, 765 (1988)。
- 5) 中原佳子ら、材料技術、**5**, 231 (1987)。
- 6) 大阪工業技術試験所季報、**40**(4),8(1989)
- 7) M. Vallet-Regi, A. Ramila, R. P. del Real, J. Perez-Pariente, Chem. Mater., **13**, 308 (2001)。
- 8) 規則性ナノ空間を利用した新しい触媒化学、岩本正和、触媒、**41**, 31 (1999)。
- 9) 規則性メソ細孔の特性を生かした新しい固体触媒反応系の開拓、岩本正和、田中康裕、化学、**55**(5), 64 (2000)。
- 10) Kresge, T.C., et al.: Nature, **359**(1992),710-712.
- 11) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K.: J. Chem. Soc., Chem. Comm., No.8(1993), 680.
- 12) K. Moller, T. Bein, Chem. Mater., **10**, 2950(1998); A. Stein, Adv. Mater., **15**, 763(2003)。
- 13) Ying, J.Y., Mehnert, C.P. & Wong, M.S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. Angew. Chem. Int. Edn Engl. **38**, 56-77 (1999)。
- 14) Stein, A., Melde, B. J. & Schroden, R.C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-Nanoscope reactors coming of age. Adv. Mater. **12**, 1403-1419 (2000)。
- 15) Davis, M.E. Ordered porous materials for emerging applications. Nature **417**, 813-821(2002)。
- 16) Maschmeyer, T., Rey, F., Sanker, G. & Thomas, J.M. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. Nature **378**, 159-162(1995)。
- 17) Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chem. Rev. **97**, 2373-2419(1997)。
- 18) Nguyen, T.Q., Wu, J.J., Doan, V., Schwartz, B.J. & Tolbert, S.H. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. Science **288**, 652-656(2000)。
- 19) Ganschow, M., Wark, M., Wohrle, D. & Schulz-Ekloff, G. Anchoring of functional dye molecules in MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal co-condensation. Angew. Chem. Int. Edn Engl. **39**, 161-163(2000)。
- 20) Wu, C.G. & Bein, T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. Science **264**, 1757-1759(1994)。
- 21) Zhou, W.Z. et al. Ordering of ruthenium cluster carbonyls in mesoporous silica. Science **280**, 705-708(1998)。
- 22) Kageyama, K., Tamazawa, J. & Aida, T. Extrusion polymerization: Catalyzed synthesis of crystalline linear polyethylene nanofibers within a mesoporous silica. Science **285**, 2113-2115(1999)。
- 23) 中田邦彦、藤原正浩、第23回無機高分子研究討論会講演要旨集、**3**(2004)。

超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース(第2報)

多孔質ポリ乳酸フィルムの開発研究について

山中仁敏*

Masatoshi Yamanaka

要旨 新規の成型法や製造技術を応用した新しいプラスチックリサイクル方法の研究として、連続気泡を有したプラスチック多孔質フィルムの開発を行っている。今年度はポリ乳酸と水溶性樹脂(ポリ乳酸との親和性を向上するためにポリ乳酸で変性したポリエチレングリコール)を溶媒に溶解する方法でブレンドしてアロイ樹脂を作成した。それをキャスト法でフィルム化し、水で煮沸処理を行うことで連続気泡ポリ乳酸フィルムの作成を行った。その結果、孔径が数 μm の連続気泡があり、柔軟性の大きなフィルムの作成ができた。また製造条件を調整することで孔径の大きさを制御して作成できることが分かった。

1 まえがき

環境保全と経済発展を両立しうる環境調和型産業システムは産業界だけにおよばず今後の社会の重要な課題である。このためには工場の産業廃棄物や家庭のゴミの対策は重要な課題のひとつであり、特にプラスチック材料のリサイクル技術の確立は急務な課題になっている。

そこで、プラスチックリサイクルとして、新しい成型方法や製造技術を導入することにより、リサイクル製品を元のものより高機能化し、リサイクル製品の利用範囲の拡大をはかる手法での新しいプラスチックリサイクル方法に取り組んでいる。

連続気泡多孔質高分子フィルムは、フィルター等の分離膜、バイオリアクター等の幅広い使用用途が考えられ、新規の製品開発につながる可能性を秘めた素材である。特に孔径が数 μm の連続気泡フィルムは通気性大きく、菌や花粉等の分離に応用できるフィルターには最適である。

また、ポリ乳酸等の生分解性プラスチックはバイオマスの有効利用等の環境負荷の小さい材料として注目を受けており、今後、ますます使用量が増加するプラスチック素材として考えられている。それに伴いこのポリ乳酸の廃棄物の増加が考えられる。生分解する素材ではあるが、環境付加の面から考慮し分解する前にもう一度有用なもととして利用するシーケンシャルユースの手法を開発することも必要である。

そこで、ポリ乳酸のシーケンシャルユースとして連続気泡多孔質フィルムの作成方法の開発に取り組んでいる。ポリ乳酸に水溶性樹脂をブレンドし水溶性樹脂

を取り除くことで連続気泡体をつくる方法で開発を実施しており、昨年度までの研究により、ポリ乳酸と PEG(ポリエチレングリコール)との混練性の向上を見出した。しかし、ポリ乳酸と PEG との変性や共重合することによりポリ乳酸自体の分子量が低下し混合物の熱溶解粘度が著しい低下を引き起こし、フィルム化が困難であった。そこで今年度は、ポリ乳酸はそのまま使用し、PEG を変性して混練性を高め、ポリ乳酸の力学的特性を低下を小さくする連続気泡フィルムの作製方法について検討した。

2 実験

2.1 試料

使用したポリ乳酸は(株)カネボウ製ラクترونであり、PEG としては(株)和光純薬製の PEG6000 を使用した。

2.2 PEGと乳酸の共重合体(PLA変性PEG)の合成方法

PEG への乳酸付加は下記の方法により行った。

- ・窒素置換下した三口フラスコにPEGを500g入れ、140 $^{\circ}\text{C}$ で加熱攪拌して溶解する。
- ・そこにラクチドを所定量(PEG重量の20、30%)投入し、加熱攪拌を行いラクチドを溶解する。
- ・ラクチド量の0.5%のテトラフェニルスズを重合触媒を加え、140 $^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら24時間反応させた。
- ・反応物を冷却して固化し、粉碎した。

2.3 ポリ乳酸と PLA 変性 PEG との熱溶解混練

・ポリ乳酸と PLA 変性 PEG を所定量(ポリ乳酸90~70%で PLA 変性 PEG 10~30%)二軸押出混練機を使用して、190~210 $^{\circ}\text{C}$ の温度で混練してペレット化した。

* 機能材料担当

・混練したペレットは押出成形機を使用し、約200℃でT型ダイスを使用しフィルム化を行った。

2.4 ポリ乳酸とPLA変性PEGとのキャスト法による混練

PLA 変性 PEG およびポリ乳酸それぞれをクロロホルムに15% (w/v)で溶解し、所定量 (PLA 変性 PEG10~50%、ポリ乳酸90~50%)を混合した。これをスピコート機でガラス板の上に製膜し、常圧乾燥のち60℃で2時間減圧乾燥を行い溶解溶媒を取り除いた。

2.5 混練フィルムの煮沸によるPLA変性PEGの除去

フィルム化した試料を蒸留水に入れ常温から加熱し1時間煮沸し、混練したPLA変性PEGを取り除いた。

2.6 混練フィルムの物性試験

混練フィルムの濁度をスガ試験器製ヘーズメーターで測定した。

また引張試験は、温度23±1℃、湿度50±5%の恒温恒湿下で、エントデー社製 TENSILON を使用し、幅10mm長さ50mmの試料を引張速度20mm/minで測定した。

3結果と考察

3.1 PLA変性PEGの合成

図1に昨年の研究で使用したラクチドとPEGを共重合体(PEG変性PLA)と今年度使用したPLA変性PEGの模式図を示す。昨年度は、PEG変性PLAとPEGを混練しフィルム化を行おうとしたが、ポリ乳酸の重合度の低下や20%以上のPEG混練ができず方針を変更し、今年度はポリ乳酸の分子量の低下を防ぐため、ポリ乳酸は市販のものをそのまま使用しPLA変性PEGと混合してフィルム化を行った。

今回のラクチドとPEGの混合比で20%ラクチドを加えたもので、PEGの両端に平均で7~8個乳酸が重合したポリ乳酸が付加した状態のPLA変性PEGが合成されていると考えられる。合成物の赤外分析を行ったところポリ乳酸のピークが観測できポリ乳酸の重合を確認できている。しかし、上記どおりの分子構造で存在していることは考えずく、ポリ乳酸の重合数が違ったものや、PEGの片側だけに付加したもの、PEGと反応していないポリ乳酸だけの化合物のもの、またPEG変性PLA

PLA変性PEG

.....

————— PEG

..... ポリ乳酸

図1 混練剤の模式図

未反応のラクチドおよびラクチド開環物が混在していると考えられる。しかし、PLA 変性 PEG とこれらの副産物を分離することが困難なことや、今後の操作に大きな影響を与えないと考え、この混合物をそのまま使用した。

また、PLA 変性 PEG への PLA 付加量は、付加量を大きくすると水への溶解性が低下するため50%を最大値とした。

3.2 ポリ乳酸とPLA変性PEGの混合およびフィルム化

キャスト法による混練ではポリ乳酸とPLA変性PEGの混合比にかかわらず、均一に混合でき、そのフィルムも一定の厚みものが作れた。フィルムの厚さは、PLA 変性 PEG の混合比が大きくなるほど、溶液粘度低下により薄くなり、ポリ乳酸単独で28μm、PLA 変性 PEG が10%もので25μm、20%で23μm、30%で20μm、40%で18μm、50%で16μmであった。しかしPLA 変性 PEG の混合比が40%を超えてくるとガラスとの剥離性が低下してきた。またフィルムは溶媒が揮発するときに発生すると考えられる内部応力により60℃を超えると収縮がおこり、PLA 変性 PEG の混合比が高いほど大きく収縮した。

2軸押出機を使用した熱溶融による混練では、PLA 変性 PEG の混合比を大きくするほど溶融状態の混合物の粘度が大きく低下し、混合比が30%を超えると混合は不可能になった。また、PLA 変性 PEG を20%以上の混練したペレットをホットプレス(190℃で加圧)でフィルム化したが、冷却時間が長いためポリ乳酸とPLA 変性 PEG の融点の違いからポリ乳酸が早く固化し分離してフィルムにならなかったため、押出機を使用して急冷する方法でフィルム化を行ったが均一な厚さのものは作成できなかった。

3.3 キャスト法による混練フィルムの物性

図2にPLAを20%付加したPLA変性PEGの含有率とヘーズ値の関係を示す。図から分かるように含有量が増えるほど、ヘーズ値も増加しているが、30%

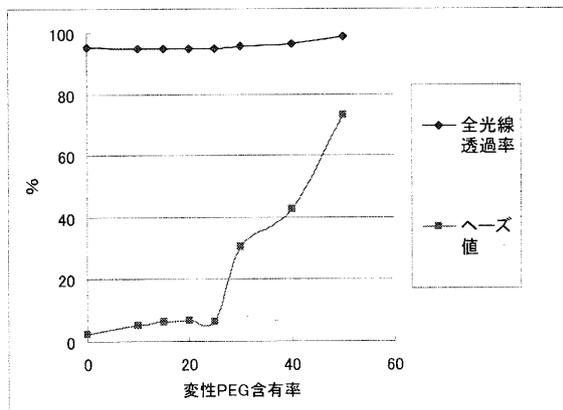


図2 PLA 変性 PEG 含有率と混練フィルムのヘーズ値の関係

表1 混練フィルムの引張強度

	最大応力 (MPa)	弾性率 (MPa)	伸度 (%)
PLA	49.4	2223	11.2 (最大 14)
変成PEG 20%	21.0	1298	68.6 (最大125)
変成PEG 30%	15.3	976	104.8 (最大145)

から大きくヘーズ値が増加している。目視でも含有量が25%未満では、フィルムは透明性あるが30%を超えると白濁していることを確認できた。また PLA を30%付加した PLA 変性 PEG では、含有率30%までは透明性があるがこれ以上のものは白濁した。この白濁は、種類の違う樹脂を混練すると混練樹脂が海島構造を形成することが知られておる。PLA 変性 PEG の含有量を多くすると解け合っていたポリ乳酸と PLA 変性 PEG が分離が起り始め、析出してきた樹脂が海構造を形成し、光の散乱が起こったためと考えられる。今回の場合は、PLA 変性 PEG の含有量が30%を超えると析出が多く起り始めたと考えられる。また付加量が多くなるほど PLA 変性 PEG とポリ乳酸の混練性が向上するため、白濁の発現する含有量に違いがあったと考えられる。

表1に混練フィルムの引張試験結果を図3に代表的な応力-ひずみ曲線を示す。PLA 変性 PEG を混練することにより最大強度および弾性率は、20%混練のもので57%・42%、30%混練のもので70%・56%の低下があった。PLA 変性 PEG の力学的強度を0としても複合測より大きな強度低下を示した。これは、混練物の海島構造の組織により起こったと考えられる。しかし破壊伸度は大きくなり、20%混練のもので約6倍、30%混練のもので約9倍に増加し、ポリ乳酸の靱性が低い欠点を改善できたフィルムが作成できた。

また、熱溶融法で混練したものは、均一なフィルムができなかったため、引張試験はできなかったがフィルムの柔軟性はポリ乳酸単独のものよりすこし向上し

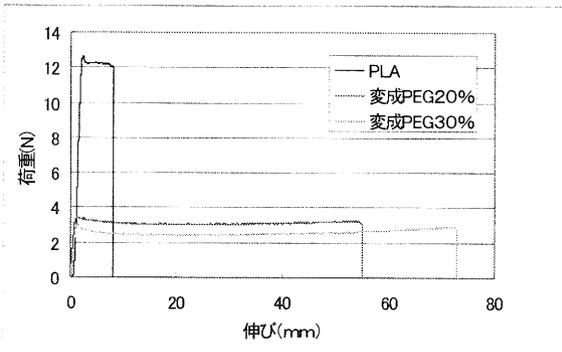
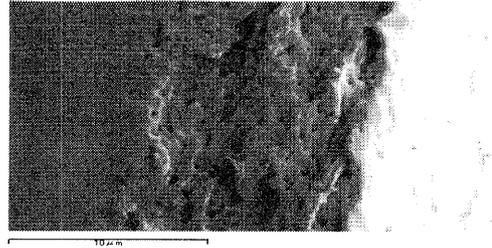
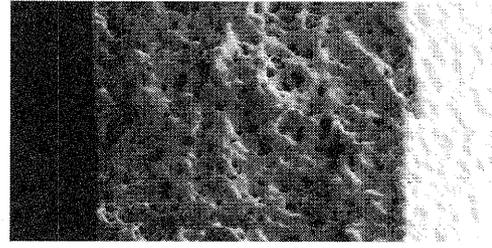


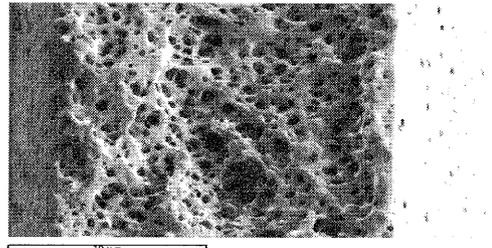
図3 混練フィルムの応力-ひずみ曲線



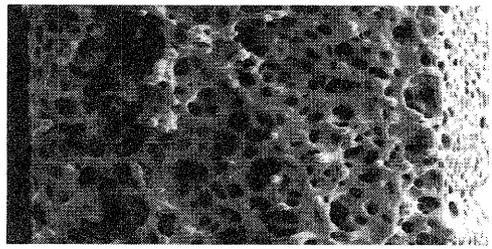
① PLA 変性 PEG 10%混練



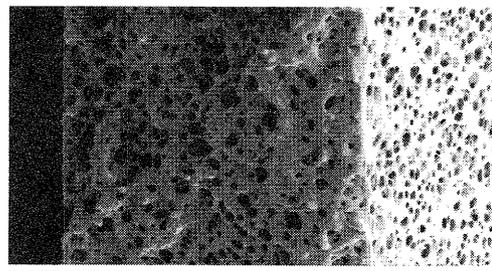
② PLA 変性 PEG 20%混練



③ PLA 変性 PEG 30%混練



④ PLA 変性 PEG 40%混練



⑤ PLA 変性 PEG 50%混練

図4 キャスト法-多孔質フィルムの断面写真

たが、伸度小さいものであった。これは、キャスト法と熱溶融法では混練物の組織構造が違うためと考えられる。

3.4 混練フィルムの多孔質化

図4にキャスト法で作成した混練フィルムを煮沸を行い PLA 変性 PEG を除去したポリ乳酸フィルムの断面写真示す。PLA 変性 PEG の含有量が20%以下で混練フィルムが透明な試料では、煮沸により白濁し透明感はなくなった。断面写真では、独立で存在している孔径が1 μ m以下の空洞が独立し存在しており、連続気泡体にはなっていない。しかし含有量が30%以上で混練フィルムが白濁していた試料では、煮沸により白濁がより進行した。また断面写真で孔径が1~3 μ mの繋がった空洞が確認でき、フィルム表面まで連続している連続気泡フィルムであった。空洞は基本的に球形であり、その周りに線状やフィルム上のポリ乳酸がある状態の断面を形成していた。平均孔径は PLA 変性 PEG の含有量が多いほど大きな孔を形成しているが同一試料内での孔径の大きさは比較的均一であった。

また、煮沸処理したフィルムは PLA 変性 PEG が抜けほぼポリ乳酸だけで構成されているのかかわらずポリ乳酸単独フィルムに比べ柔軟性の高いものであった。

図5に熱溶融法で作成した PLA 変性 PEG 含有量が20%のフィルムを煮沸処理したものの断面写真を示す。煮沸処理により PLA 変性 PEG が抜けた空洞が蟻の巣状のように観察でき、連続気泡体を形成している。残ったポリ乳酸も球体をつなぎ合わせた形態であった。また、煮沸したフィルムは柔軟性が乏しいものであった。

キャスト法で作成したフィルムも熱溶融法で作成したフィルムも、煮沸処理により連続気泡体が形成できたが、連続気泡体の構造は違ったものになった。これは、違った樹脂を混練してアロイ化すると海島構造の構造体ができるが、今回の実験では図6の模式図のようにキャスト法ではポリ乳酸が海になり PLA 変性 PEG が島になる構造なり、熱溶融法では逆にポリ乳酸

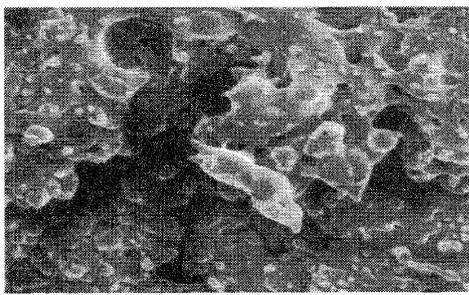


図5 熱溶融法一多孔質フィルムの断面写真

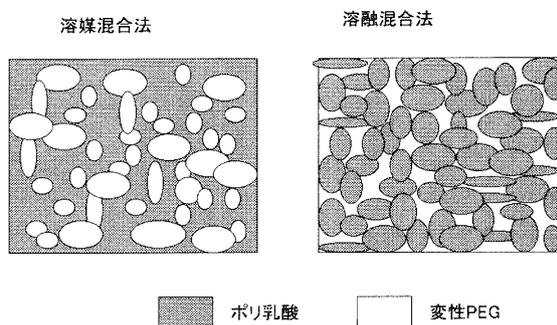


図6 混練フィルムの海島構造の模式図

が島になり PLA 変性 PEG が海になる構造になったためと考えられる。

この海島構造の違いは、キャスト法では使用した溶媒への溶解の違いにより溶解性が低いと考えられる PLA 変性 PEG が溶媒の蒸発とにより先に析出し島構造を形成し、その間にポリ乳酸ある構造になったため起こったと考えられる。また溶融混練法では、ポリ乳酸（融点171 $^{\circ}$ C）と PLA 変性 PEG（融点約60 $^{\circ}$ C）との融点違いにより、冷却固化の段階で融点が高いポリ乳酸が先に析出し島構造を形成したためと考えられる。この構造の違いが混練フィルムや多孔質フィルムの力学的物性に影響を与えたものと考えられる。

また、キャスト法で作成した連続気泡ポリ乳酸フィルムの孔径は、先に述べたように PLA 変性 PEG の含有量に影響を受けるが、PLA 変性 PEG の PLA 変性量、使用する溶媒の種類やフィルム化してからの熱処理温度時間でも影響を受ける可能性がある。これらの条件を操作することにより孔径を制御した多孔質フィルムの作成が可能になり利用価値も大きくなると考えられたため、孔径を制御し連続気泡フィルムを作成する開発研究に繋げていきたい。

4まとめ

ポリ乳酸と PLA 変性 PEG をキャスト法で混練し、煮沸処理で PLA 変性 PEG を取り除くことで連続気泡ポリ乳酸フィルムを作成することができた。この研究開発により下記のような結果を得た。

- 1) ポリ乳酸と PLA 変性 PEG の混練方法（キャスト法と溶融混練法）の違いにより、作成される混練フィルムの構造が違う。
- 2) キャスト法で作成したフィルムの方が溶融混練法で作成したものより柔軟性の大きなものができる。
- 3) 連続気泡フィルムの孔径は1~5 μ mであり、比較的均一な値を示した。また孔径は PLA 変性 PEG の含有量の違いにより大きさが違うものが作成できる。

謝辞

本研究を進行するにあたり研究のご指導をいただいた滋賀県地域結集型共同研究研究リーダー京都大学教

授大嶋正裕先生に感謝します。

参考文献

- 1) 大嶋正裕：日本エネルギー学会誌、第 79 巻第 10 号、984-991 (2000)
- 2) 大嶋正裕：プラスチック成形加工学科誌、第 65 巻第 6 号、289-292 (2000)
- 3) 土肥義治他：生分解性プラスチックハンドブック、p256 (1995)

相変化を伴う保温剤の新しい作成法（第2報）

酵素重合ポリマーのマイクロカプセル壁への応用に関する検討

平尾 浩一*
Koichi Hirao

要旨 酵素を用いたメタクリル樹脂の合成により相変化物質を内包するマイクロカプセルの外壁を作成することについて検討した。昨年度は、その第一ステップとして酵素（ラッカーゼ）を用いてポリマーを効率よく重合する条件について検討を行った。本年度は、得られたポリマーの分子構造と熱物性について調べたので報告する。

1 はじめに

相変化を利用した保温剤のマイクロカプセルは、衣料、省エネハウス、定温輸送などにおいて利用が検討されている。そのカプセル壁としてメラミン樹脂を用いたものが報告されているが¹、メラミン樹脂は作成時に過剰のホルムアルデヒドを用いるため、製品にホルムアルデヒドが残る。ホルムアルデヒドは、シックハウスの原因物質であることから、特に保温性を高めた衣料や省エネハウスなどの利用を考えたときには望ましくない。

そこで、より人体、環境に優しいマイクロカプセル壁を作成するため、マイクロカプセル壁として酵素で重合したメタクリル樹脂を利用することについて検討を行った。昨年度は、その第一ステップとして、酵素によるメタクリル酸メチルの重合について、得られるポリマーの収率を上げる条件について検討を行った。その結果、ラッカーゼ（大和化成株式会社製）を用い、ジエチレングリコールジメチルエーテル、tween20、ポリビニルアルコールの水溶液中で重合を行うことにより高い収率でポリ（メタクリル酸メチル）が得られた²。

本年度は、得られたポリ（メタクリル酸メチル）の① 立体構造と、② 熱物性について調べ、得られたポリマーの利用可能性について検討を行った。

2 実験

2.1 試料

バイアルに溶媒（イオン交換水：有機溶媒=3：1 または界面活性剤の1wt%水溶液）10ml と MMA1ml を加え、溶存酵素を除くために10分間、乾燥窒素によ

りバブリングを行った。その後、ラッカーゼの8%水溶液を1ml添加した。反応は60℃で16時間行い、約10倍量のメタノールで停止し、ろ過によりポリマーの回収を行った。ポリマーは60℃、減圧下で12時間以上乾燥させたのち重量測定を行った。

2.2 核磁気共鳴

プロトンの核磁気共鳴測定は、日立製作所社製 R-90H を用いて行った。試料約10mgを0.7ccの重水素化したクロロホルムに溶解した。内部標準として、TMSを用いた。パルス幅と観測繰り返し時間は、それぞれ5 μ s、5sとした。

2.3 DSC 測定

DSC 測定は、TA instruments 社製 DSC2920 を用いて行った。室温から250℃まで毎分10℃で昇温を行った。

3 結果と考察

3.1 核磁気共鳴測定

図1に1%Tween20水溶液中で重合して得られたポリ（メタクリル酸メチル）の¹H-NMR スペクトルを示した。図2に示したように、一般にビニル化合物、メタクリル化合物などの重合体において、隣同士のモノマーユニットが同じ方向を向いている場合（メソ）と反対側を向いている場合（ラセモ）があり、両隣のモノマーユニットがメソであるものをイソタクティック、両隣のモノマーユニットがラセモであるものをシンジオタクティック、両隣のモノマーユニットがメソとラセモであるものをヘテロタクティックという。図1に示したように、ポリメタクリル酸メチルの場合、¹H-NMR 測定では α メチルのケミカルシフトがタクティシティーによって変化するため、それらの割合を求めることができる³。

* 機能材料担当

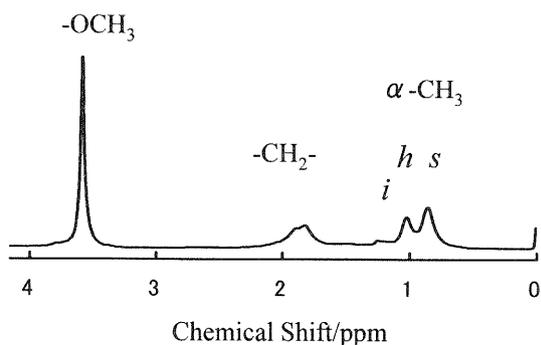


図1. 1%Tween20水溶液10mlに1mlのメタクリル酸メチル、8%ラッカーゼ水溶液を添加して60°Cで16時間の反応により得られたサンプルの¹H-NMRスペクトル。0.5-1.3ppm、1.7-2.1ppm、3.5ppmのピークはそれぞれ α -CH₃、-CH₂-、-OCH₃に帰属される。また、 α -CH₃の3つのピークは低磁場側からそれぞれ*i*(イソタクチック)、*h*(ヘテロタクティック)、*s*(シンジオタクティック)に帰属される。

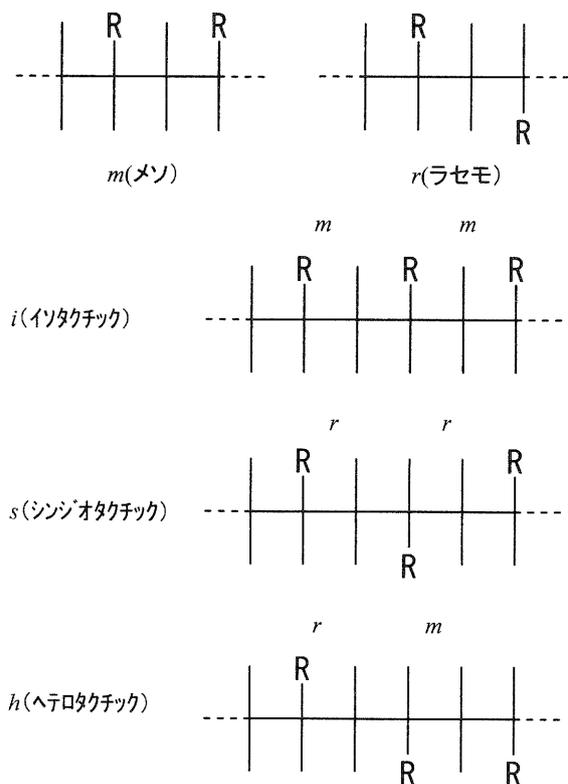


図2. ビニルポリマー、メタクリルポリマーの立体構造。2つのモノマーユニット間の立体配置(ダイアッド)と3つのモノマーユニット間の立体配置(トリアッド)の種類と名前

種々の溶媒、界面活性剤水溶液中で重合して得られたポリ(メタクリル酸メチル)について、それぞれのタクティシティーの割合を¹H-NMR測定により求め、その結果を表1にまとめた。

メタクリル酸メチルの重合は触媒の種類により、得られるポリマーのタクティシティーが影響を受ける。その中で、フリーラジカル重合開始剤を用いた場合に得られるポリマーの各タクティシティーの割合は、実測、計算などによりこれまでに求められた例が多く示されており、おおよその割合として、 $i/h/s=4:32:64$ 程度(溶媒により数%の違いあり⁴)である。今回得られた結果は、フリーラジカル重合開始剤を用いた重合により得られるポリマーの立体規則性とほぼ同じであることから、酵素による重合はフリーラジカル重合で行われたと推定され、工業的に用いられている、フリーラジカル重合により得られたポリマーと同程度の物性を持つと推定される。

3.2 熱分析

図3に水、25%ジオキササン水溶液、25%ジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液、1%Tween20水溶液、1%ポリビニルアルコール水溶液中で重合して得られたポリマーのDSCのチャートを示した。ポリメタクリル酸メチルは、非晶性の高分子であるため観測さ

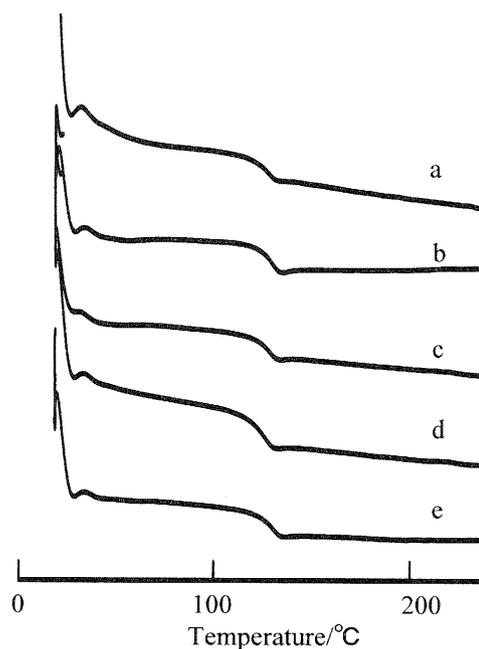


図3. 酵素を用いて合成したポリメタクリル酸メチルのDSCチャート。合成に用いた溶媒は、水(a)、25%ジオキササン水溶液(b)、ジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液(c)、1%Tween20水溶液(d)、1%ポリビニルアルコール水溶液(e)である。

表1. 種々の溶媒中で酵素(ラッカーゼ)を用いて重合して得られたポリメタクリル酸メチルの分子量、立体規則性、ガラス転移温度

solvent	yield/%	Mn × 10 ⁵	Mw/Mn	tacticity			T _g /°C
				mm	mr	rr	
distilled water	20	1.1	9.4	3	33	63	127
25% acetone	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25% polyethylene glycol	31	3.2	1.6	5	38	57	123
25% tetrahydrofurane	35	1.2	3.3	3	35	62	129
25% dioxane	78	2.7	1.6	4	35	60	129
25% diethylene glycol dimethyl ether	84	2.4	1.7	5	37	58	129
1% DBSNa	0	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1% Tween20	98	2.6	1.6	3	35	62	126
1% polyvinyl alcohol	58	>4.0	N.D.	3	32	65	130
1% poly(methacryl acid)	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

れるのはガラス転移のみで、結晶による発熱や融解による吸熱は観測されない。

各測定により得られたガラス転移温度を表1にまとめた。何れの試料もガラス転移温度が約128°C程度であり、文献値とほぼ同じであった。ポリエチレングリコールを用いたサンプルについては若干ガラス転移温度が低く観測された。NMRにより、溶媒は観測されなかったが、若干のポリエチレングリコールがポリマーに残っている可能性が考えられる。

3.3 ポリビニルアルコール水溶液中で酵素により重合を行ったポリマーについて

得られたポリマーの中で、1%ポリビニルアルコール水溶液中で重合して得られたポリマーのみが著しく高い分子量を持ち、ガラス転移温度も高かった。(4.0は用いたカラムの排除限界以上の意)これは、他の重合が溶液重合であるのに対して、ポリビニルアルコール水溶液を溶媒とする重合が乳化重合で進んだためであると考えられる。

確かに、界面活性剤としてTween20により、高い収率でポリマーが得られたが、ガラス転移温度は高いとは言えず、また、分子量も他の溶媒中で得られたポリマーと大きな違いは観測されなかった。これは、Tween20により、メタクリル酸メチルモノマー及びポリマーが乳化するには至らず、通常の溶液重合となったことが原因であると考えられる。

4 まとめ

今回の研究により、以下の結果が得られた。

- 種々の有機/水混合溶媒、及び、界面活性剤水溶

液中で酵素(ラッカーゼ)を用いて得られたポリマーのトリアドを調べた結果、イソタクティク:ヘテロタクティク:シンジオタクティク=3~5:32~38:57~65であった。この比率は、フリーラジカル触媒を用いた重合により得られたポリマーの立体規則性と同等であることから、酵素を用いたメタクリル酸メチルの重合もフリーラジカルにより重合が進んだことが推定された。

- ・ポリビニルアルコール水溶液を用いて、酵素により重合し、得られたポリメタクリル酸メチルは、他の溶液重合により得られたポリメタクリル酸メチルと比較して、分子量が高く、ガラス転移温度も高い値が得られた。これより、酵素を触媒としても乳化重合がなされたと考えられる。また、この酵素を用いた乳化重合により、ポリマーの微粒子、マイクロカプセルなどができると考えられる。

参考文献

- 1) 日本特許公報 特開 平5-163486号
- 2) 滋賀県工業技術総合センター 平成15年度研究報告
- 3) 新高分子実験学1 高分子実験の基礎 分子特性解析 高分子学会編 p319
- 4) 新高分子実験学2 高分子の合成・反応(1) 付加系高分子の合成 高分子学会編 p69

有害物質捕集高分子の開発 (第2報)

中島啓嗣*
Keiji Nakajima

要旨 リビングカチオン重合によりメトキシビニルエーテル (MOVE) をモノマーに用いて感熱応答性を付与した直鎖状および星型ポリマーを合成した。その結果、 M_w / M_n はいずれも約 1.2~1.3 となり、分子量の揃ったポリマーが得られた。直鎖状ポリマー水溶液を 80°C に加熱すると、鋭敏な可逆的相分離挙動を示し、水溶液は均一に白濁した。一方、星型ポリマー水溶液は加熱により白濁し、その後分子が凝集・沈殿した。遠心分離により沈殿物を分離したところ、加熱により 30~75% のポリマーの除去が可能であることがわかった。また、星型ポリマーの arm の長さを短くすることにより、分離効率が向上することもわかった。

1 目的

一般に工場廃水処理では、廃水に含まれる有害物質によって異なるが、凝集剤、キレート樹脂等を用いた処理がされている⁽¹⁾。しかし、この処理により発生したスラッジ等は再び廃棄物となってしまう、処理システム全体で考えると環境負荷が低減されていると言いつても難しい。そのため、廃棄物の排出を抑えた処理システムの構築が求められている。

リビング重合では、非常に分子量分布が狭い、つまり分子量がそろったポリマーの合成が可能である。その結果、各分子の分子特性が等しいポリマーを得ることができる。また、リビング重合の特徴として、反応を停止しない限り反応末端は活性を保つということが挙げられる。そのため、重合の開始点となる開始種の数に対する初期モノマー数を計算した上で反応を開始することにより、最終的に得られるポリマーの分子量を容易にコントロール出来る。刺激応答性を持つモノマーを用い、リビングカチオン重合で合成したホモ・ブロックポリマーは、温度などの刺激に対し非常に敏感で可逆的な応答を示すことが報告されている⁽²⁾⁽³⁾。

このような高い刺激応答性を持ち、かつ、可逆的な挙動を示す材料を廃水処理に用いることができれば、非常にエネルギー損失の少ない有害物質除去システムの構築が可能であると考えられる。

本研究ではリビングカチオン重合により感熱応答性を付与したポリマーを合成し、その特性を調べた。

2 実験

2.1 試薬

モノマーはメトキシビニルエーテル (MOVE 丸善

石油化学提供) を用いた。ルイス塩基、カップリング剤にはそれぞれ酢酸エチル (和光純薬)、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (DV シグマアルドリッチ) を用いた。開始種は 2-イソブトキシエチルアセテート (IBEA) を合成し用いた。溶媒はトルエン (和光純薬) を用いた。

開始剤は市販の 2M エチルアルミニウムセスキクロライド / トルエン溶液 ($Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ シグマアルドリッチ) を脱水精製した n-ヘキサン (和光純薬) で 1M に希釈し、アンプルに密封保存したものを用いた。

試薬の精製方法、合成方法は前報⁽⁴⁾のとおりとした。

2.2 重合

重合は乾燥させた三方コック付きシュレンク管内、乾燥窒素雰囲気下で行った。反応温度は 0 °C (氷冷) とした。反応は冷却した約 0.3wt% アンモニア / メタノール溶液を添加することにより停止した。試薬の取り扱いには注射器を用いた。重合は乾燥トルエン中で行った。

三方コック付きシュレンク管に MOVE、酢酸エチル、開始種 (IBEA)、トルエンを添加し、攪拌後、氷冷した。この溶液に、トルエンで 200mM に希釈した $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 溶液を加え、氷冷下で重合を開始した。試薬量を表 1 に示す。直鎖状ポリマー (arm) は重合開始から 1 時間後、反応を停止した。星型ポリマー (star) は重合開始から 1 時間後に DV/トルエン溶液を加えた。DV 添加後、約 12 時間後に反応を停止した。

重合停止後の反応液を、ジクロロメタンで希釈後、0.6N HCl 水溶液で 3 回、イオン交換水で 1 回、0.6N NaOH 水溶液で 1 回洗浄後、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。洗浄後の水溶液をロータリーエバポレータで濃縮後、減圧乾燥した。

* 機能材料担当

表 1 poly (MOVE) 合成試薬量

サンプル名		MOVE	酢酸エチル	200mM IBEA	200mM Et _{1.5} AlCl _{1.5}	1.0M DV
MOVE100	-arm	0.58ml (5.0mmol)	0.50ml (5.0mmol)	0.25ml (0.05mmol)	0.50ml (0.10mmol)	—
	-star					0.50ml (0.50mmol)
MOVE200	-arm	1.15ml (10.0mmol)	0.50ml (5.0mmol)	0.25ml (0.05mmol)	0.50ml (0.10mmol)	—
	-star					0.50ml (0.50mmol)
MOVE300	-arm	1.74ml (15.0mmol)	0.50ml (5.0mmol)	0.25ml (0.05mmol)	0.50ml (0.10mmol)	—
	-star					0.50ml (0.50mmol)

2.3 相分離によるポリマー分離

精製後のポリマーに蒸留水を加え 1.0wt%に調整したポリマー水溶液 1.5ml を 80℃の水浴中で約 1 分間加熱した。水浴から取り出した後、すぐに室温で約1分間遠心分離し、上澄み液と沈殿物を分離した。

上澄み液は室温で数時間保持した後、分光光度計で吸光度を測定した。沈殿物は 105℃で 1 時間乾燥後、真空デシケーター内(室温)で一昼夜放置した後、電子天秤で秤量した。

2.4 装置

分子量分布測定はゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC、島津製作所製 LC-VP Series (RI 検出器 : RID-10Avp、UV 検出器 : SPD-10Avp) を用いた。カラムは PL-gel MIXED-C 5 μ m (Polymer Laboratories 社製) を使用した。カラム温度、流速はそれぞれ 40℃、1.0 ml / min とした。移動相にはクロロホルムを用いた。また分子量はポリスチレン換算により求めた。

水溶液中のポリマー濃度測定には分光光度計 (島津製作所製 UV-3100PC) を用いた。定量に用いた波長は 275nm とした。

表 2 重合結果

サンプル名	Mn / 10 ⁻⁴	Mw / Mn
MOVE100-arm	1.43	1.31
MOVE100-star	16.5	1.25
MOVE200-arm	2.52	1.34
MOVE200-star	31.3	1.22
MOVE300-arm	3.68	1.32
MOVE300-star	44.9	1.23

3. 結果及び考察

MOVE の重合結果を表 2 に示す。MOVE100、200、300 量体をそれぞれ MOVE100、MOVE200、MOVE300 と表す。いずれの結果も M_w / M_n が約 1.2~1.3 となり、若干分布は広いものの、リビング性は保っている結果が得られた。また、直鎖ポリマーおよび星型ポリマーの分子量から、星型ポリマーはいずれも約 12 本の arm を有することがわかった。

リビングカチオン重合により合成した MOVE ポリマーは水溶液中で LCST 相分離挙動を示し、その相分離温度は約 63℃であることが報告されている⁽⁵⁾。

直鎖状ポリマーと星型ポリマー各 1.0wt%水溶液の種々の温度に置ける状態を図 1 に示す。

直鎖状ポリマー水溶液は室温ではほぼ透明であった (a-i)。これを 80℃に加熱することにより非常に高感度な相分離挙動を示し、その結果、溶液は均一に白濁した (a-ii)。先にも述べたが、水溶液写真は水浴から取り出し、室温で撮影した。そのため直鎖状ポ

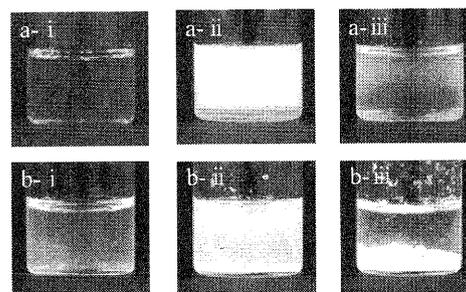


図 1 1wt% MOVE ポリマー水溶液写真
(a) MOVE100-arm、(b) MOVE100-star (i: 室温、ii: 80℃、iii: 加熱後、室温で 10 秒放置した状態)

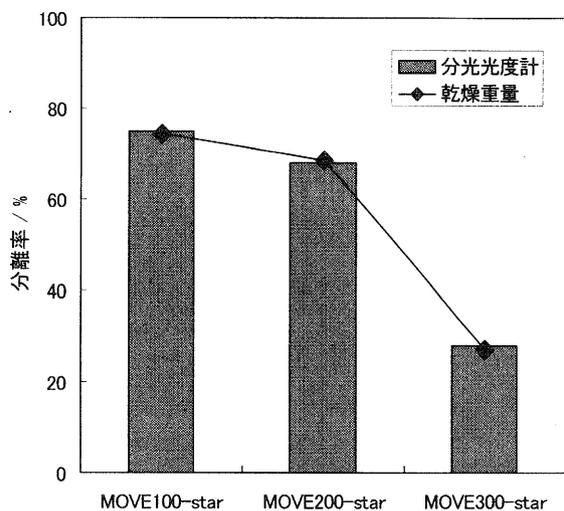


図2 星型ポリマーの加熱による水からの分離率

リマー水溶液は水浴から取り出してから 10 秒程度で外気に触れる外側から透明になり (a-iii)、20~30 秒で完全に透明に戻った。

一方、星型ポリマー水溶液は直鎖状ポリマーに比べ分子量が高く、且つ中心部に疎水性の高い部位を持つため、室温では若干白濁していた (b-i)。これを 80℃に加熱することにより、直鎖状ポリマー同様、相分離挙動を示し (b-ii)、しばらくすると分子が凝集・沈殿した (b-iii)。

星型ポリマーが直鎖状ポリマーと異なり加熱により凝集・沈殿したことに注目し、種々の arm の長さを持つ星型ポリマーの温度刺激による水からの分離について検討した。

水浴で加熱した水溶液を、遠心分離により上澄み液と沈殿物に分離した。取り出した上澄み液中の残存ポリマー量を分光光度測定により算出した。初期のポリマー濃度 (1.0wt%) を基準とし上澄み残存ポリマー量から計算したポリマー分離率、および乾燥沈殿物重量から算出したポリマー分離率を図 2 に示す。Arm の長さが短くなるのに伴い、ポリマー分離率は向上した。また、MOVE100-star、MOVE200-star の分離率は 75% 程度であったのに対し、MOVE300-star の分離率は 30% 程度にとどまった。前述したが、直鎖状ポリマーは非常に敏感な可逆的相分離挙動を示す。そのため、高温で白濁した状態の直鎖状ポリマー水溶液を室温で冷却すると直ちに可溶化し、透明に戻る。星型ポリマーは arm が長くなると、相分離の際の分子挙動に及ぼす疎水部 (コア部) の寄与が低下し、直鎖状ポリマーと同じように敏感な相分離挙動を示していると考えられる。そのため、MOVE300-star は直鎖状ポリマー同様、室温で遠心分離している際に再び可溶化する率が高く、その結果、分離率が低下したと考えられる。星型ポリマーの arm の長さ、分離方法の検討により更なる分離効率の向上が期待できると考えられる。

ポリマーの持つ官能基 (捕集サイト) により水中で効率的な物質捕集を行なう場合、捕集サイトができるだけ水と接する状態をつくる必要がある。そのため、捕集材の形態としては、可能な限りサイズを小さくし表面積を広くする方がよい。一方、水中で用いる材料であるため、捕集材には高い親水性も必要となる。その結果、特に捕集材のサイズを小さくすると、使用 (捕集) 後の捕集材自身を液中から分離することが困難になってしまう。

その点から考えると、感熱応答性星型ポリマーは低温では 1 分子レベルで水に分散するため、arm に官能基を導入することにより効率的な捕集が期待できる。また、今回の研究により明らかとなった感熱応答性星型ポリマー特有の凝集・分離挙動は、使用 (捕集) 後に捕集材を水から分離する際に非常に有用であると考えられる。

今回用いた MOVE ポリマーの相分離温度は約 63℃程度であるが、相分離温度が低いモノマー (例えば側鎖の末端アルキル基が長いもの) を用いれば、エネルギー損失の少ない除去システムへの利用が可能かつ現実的になると思われる。

なお、本研究は滋賀県地域結集型共同研究の一環として取り組んでいる。

4.まとめ

リビングカチオン重合により MOVE をモノマーに用いて感熱応答性を付与した直鎖状および星型ポリマーを合成した。その結果、 M_w/M_n はいずれも約 1.2~1.3 となり、分子量の揃ったポリマーが得られた。直鎖状ポリマー水溶液を 80℃に加熱すると、鋭敏な可逆的相分離挙動を示し、水溶液は均一に白濁した。一方、星型ポリマー水溶液は加熱により白濁し、その後分子が凝集・沈殿した。遠心分離により沈殿物を分離したところ、加熱により 30~75% のポリマーの除去が可能であることがわかった。また、星型ポリマーの arm の長さを短くすることにより、分離効率が向上することもわかった。

謝辞

大阪大学大学院青島貞人先生、金岡鐘局先生のご指導に感謝します。また、的確なご意見をくださった (財) 滋賀県産業支援プラザ地域結集型共同研究事業主任研究員上坂貴広さんに感謝します。

参考文献

- 1) 三好康彦: 汚水・廃水処理の知識と技術, オーム社出版
- 2) S. Aoshima, H. Oda, E. Kobayashi, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 30, 2407 (1992)

- 3) S.Aoshima, K.Hashimoto, J. Polym. Sci.,
A:Polym. Chem., 39, 746(2001)
- 4) 中島啓嗣：滋賀県工業技術総合センター研究報
告, 44-47(2003)
- 5) 杉原伸治, 青島貞人, 高分子論文集 58, 304
(2001)

微生物による難分解物質分解などラジカル反応機構の活用

木材リグニンを白色腐朽菌が分解する能力を簡便に評価する微弱発光観察

白井 伸明*、 岡田 俊樹*
Nobuaki Shirai, Toshiki Okada

要旨 生物には極めて高度に発達した化学反応系が存在し、一般に利用が困難な物質でもそれを利用することは生存のために非常に有利となるため、うまく処理する機構をもつ生物が出現・進化する。例えば、木材中のリグニンは極めて難分解性であるが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することは、その反応機構や活用方法について注目に値する。本研究では、リグニン分解能力が高い菌株を得ることの重要性は知られながら木材中のリグニン含量を測定法が煩雑であるために優良な菌株の選抜には多大な手間とコストを要していることから、これを飛躍的に改善するため微弱発光を観察することで微生物のリグニン分解能力を迅速・簡便かつ多検体を同時に評価する方法を開発したので報告する。

1 まえがき

1.1 微生物の難分解物質分解とラジカル反応

自然界では通常、生物による物質循環がうまく完結している。例えば、木材は建材や家具、様々な木工材料として利用されているが条件によっては数百年以上の保存に耐える。しかし森の中で生育した樹木は蓄積せず、倒木・枯れ木はずっと早い時間で分解され、他の生物に利用される物質循環が行われている。木材が他の生物材料に比べて長期間安定に存在する一つの理由は、難分解成分のリグニンを含むためである。後述するようにその構造の多様性から単純な化学反応では分解がむつかしくラジカル反応が中心とされている。この難分解なリグニンの初期分解を担当する微生物が白色腐朽菌である。分類学的には担子菌類に属するキノコの仲間であり、シイタケやエリンギも白色腐朽菌の一種であると聞くと身近に感じられるであろう。



多糖	セルロース	40~55%
	ヘミセルロース	25~35%
	リグニン	20~30%
	その他(灰分等)	~5%

Fig.1 木材の細胞構造と主要な組成

木材の組成は、繊維質を作る多糖(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。リグニンは、重量の20-30%を占め、その丈夫で複雑な化学構造のため分解が困難である。木材は地上で我々が利用できる最大の生物材料とされる。

1.2 木材を資源として生産する利点

木材は、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、ヘミ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⁽¹⁾ (Fig. 1)。

セルロースは、グルコースが β -1,4結合で重合した多糖であり、加水分解酵素であるセルラーゼで分解すると糖となる。これを直接に利用するか、発酵によりアルコール燃料や生分解性プ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として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⁽²⁾。よってリグニンは、バイオマスとしてはセルロースについて安定かつ大量に供給される物質であ

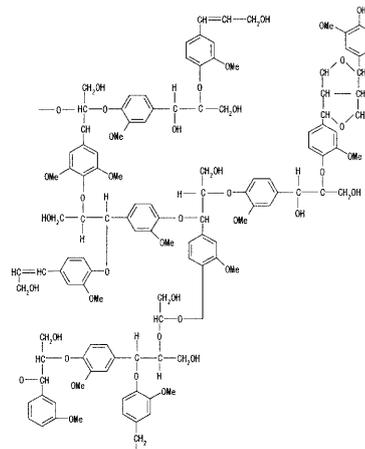


Fig.2 リグニンのモデル構造式

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る。

* 機能材料担当

る。しかし、その化学構造は、フェニルプロパン (C6-C3) を基本として、構成成分が様でなく、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⁽³⁾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、例えば製紙のためのパルプ製造においては、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 (Fig. 3)。クラフト法と呼ばれるパルプ化法では、薬剤 (硫化ソーダと苛性ソーダ) を投入して 160~170℃ 程度の高温で 2 時間程度処理しており、除去リグニンや副産物の処理が問題となることもある。また、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。そこで、薬剤とエネルギーの大量消費を改善する新しい産業技術の開発が望まれている。

つまり、パルプ工場に保管中の木材チップに白色腐朽菌を植え付けて部分的にリグニンを分解すると、パルプ化工程で投入される薬剤、石油、時間が節約でき、さらにリグニン分解物も新規化合物の宝庫として利用できるようになる (Fig. 3)。ここで、重要なのは白色腐朽菌のリグニン分解能力が十分に高いことである。

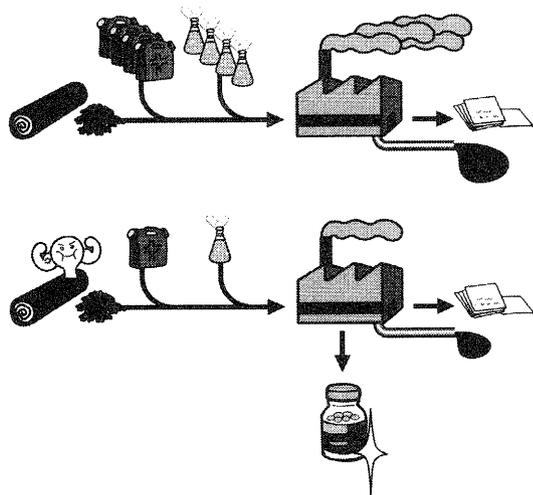


Fig3 パルプ工場と白色腐朽菌の活用
上: 木材チップを材料に石油と薬剤を大量に投入しリグニンを溶かしてパルプ(紙)を製造する。下: 木材チップに白色腐朽菌を生育させ、リグニンを部分的に分解すると、石油や薬剤の使用量が削減でき、廃棄物が減量される。さらに、穏やかに分解されたリグニン成分より新しい機能性材料などが得られる。よって、省エネ・省資源、低環境負荷、高付加価値材料の作成が期待できる。

1.3 リグニンを分解する微生物

リグニンの構成構造を見ると、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。そこで、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、これを見事にやっける生物が先に紹介した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。

1.4 白色腐朽菌とリグニン分解機構について

白色腐朽菌とは、腐朽後期に木材が白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ある。腐朽に伴い木材が白くなるのは、褐色のリグニンが分解されるためである。白色腐朽菌が木材を分解することは古くから知られていたが、どの様にしてリグニン分解を行っているかについては、未解明な部分が多い。ラッカーゼなどの酵素が重要な役割を果たしていることが理解され、酵素による非常に反応性の高いラジカル反応の関与が指摘された。遺伝子組換え技術を利用して酵素の活性中心構造と機能や基質からの電子引き抜き機構を推定する研究も行われている。

1.5 リグニン分解のラジカル反応について

現在、白色腐朽菌によるリグニン分解には酵素としてはリグニネルオキシダーゼ (LiP)、マンガンペルオキシダーゼ (MnP)、ラッカーゼ (Lac) が主役とされ、これらは強力な酸化酵素である^(11, 12)。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。ペルオキシダーゼなどの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^(5, 6)。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と考える。

また近年、担子菌類でも遺伝子組換え技術が利用できるようになり、遺伝子を導入・改変してリグニン分解速度を早める、あるいはセルロース分解を抑制するための試みもある。その際、リグニン分解に関連する酵素の活性や生産量を強化することも有効だが、劇的に分解能力が高まるとは限らない。そこで、酵素活性、ラジカル発生、阻害作用、ラジカルの運搬などリグニンを分解するために巧妙に進化したメカニズムを理解することが重要であり、最も効率的な応用法開発を助けることとなる。

1.6 リグニン分解能力の評価方法の必要性

白色腐朽菌による木材中リグニン分解能力を測定するには、いくつもの方法が考案されている。

例えば、リグニン以外の多糖を硫酸のような強い酸などで分解し、残った重量をリグニン量として測定する方法や、放射性同位体炭素でラベルしたリグニンを培地に加え、可溶化あるいは CO₂ などとして蒸散した残量を計測する方法が一般的である。

原理は簡単であるがその測定方法には熟練を要することや放射性同位体を扱うために特別な施設を要することなどの問題点がある。この様な欠点を補う簡便な

評価方法の開発が必要であり、それにより、リグニンを効果的に分解する微生物を取得し、産業応用されることが期待される。

2 実験材料と方法

2.1 培地

白色腐朽菌の植継ぎ培養や植菌材料の作成にはポテトデキストロース寒天培地 (PDA、日水製薬製) を使用し、白色腐朽菌によるリグニンの分解率や酵素活性を測定する材料には、ブナ木材を使用した。木材は秤量後にオートクレーブにて滅菌し、1 g につき 3 ml の滅菌蒸留水を添加することを標準条件とした。

2.2 微生物

白色腐朽菌には、*C. 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

植継ぎ培養にはポテトデキストロース寒天培地 pH6 にて 7~10 日間の前培養の後、直径 8mm の円形に打ち抜いたものを種菌とした。木材 1 g につき 1ヶを植菌した。

2.4 酵素活性測定用の抽出

回収した培養後サンプルに木材 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、ろ過を行いさらに遠心操作により残渣を除去したものを粗抽出液とした。

2.5 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、リグニンが残ることを利用し測定する。硫酸未溶解部分の重量を正確に求める必要があり、その操作は以下の通りとした⁽¹⁰⁾。

木材を 0.35 g 程度を正確に秤量し、これに 7.2% 濃度の硫酸を 4.5 ml 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 17.1 ml を加えて希硫酸中にけん濁状態としてオートクレーブで熱反応 (121°C, 30 min) 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 45 mm) 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, 16 hr) 正確な重量を測定した。

2.6 酵素活性の測定

リグニン分解にかかわるとされる酵素活性は、表 1 の様に反応液を調製し、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) とマンガン非依存性ペルオキシダーゼ (MiP) 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式 1 にしたがった。一方、ラッカーゼは反応系に Mn、H₂O₂ ともに含まない系から求めた。表 1 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 の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 MnSO4	100	-	-
1mM H2O2	100	100	-
H2O	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

2.7 微弱発光の超高感度観察

木材など対象材料となるものを透明なシャーレに置きこれに前述と同様に培養した白色腐朽菌などを植菌した。生育中に光電子増倍管あるいは、イメージインテンシファイアーを持つ超高感度 CCD カメラ (浜松フotonクス ARGUS-50/VIM システム) を装備した暗箱に置き、フォトンカウンティングモードによって微弱な発光を測定した。測定後、対象とする木材部分に検出されたフォトン値を測定時間で除した値を発光強度とした。

3 結果と考察

3.1 リグニン分解能力の測定

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。一般的に、木材での生育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、Fig.3 で紹介したパルプ製造など産業的に利用するにはある程度の期間にリグニンを選択的に分解する菌株が好ましい。

ブナ木材を培地として、23.5°C で 4 週間培養したところ、菌株により様々な生育特徴が見られた。つまり、早期から生育するものや菌糸の生育密度の程度

(つまり菌糸が多量に見られるものと、そうでないものの差)などが大きく異なった。これまでに報告している様に各菌株の菌糸成長の程度からリグニン分解能力を推定することは出来ないことが分かっている。Klason 法でリグニン含有率を測定したところ、比較的長期の培養により5~30%の範囲で様々な分解率を示した。このなかで *C. subvermispora* のリグニン分解能力が高いことが確認された。次にリグニン分解に関連する酵素活性を調べたところペルオキシダーゼ活性は菌種により、またサンプリング時期により大きく変化することが判明した(データは示さず)。これは、リグニン分解能力を酵素活性を調べることで評価するには活性の強い時期を選ぶ必要があることを示している。

3.2 酵素活性とリグニン分解率の比較

白色腐朽菌によるリグニン分解反応には、微生物が持つ3つの酵素が主役とされている。その酵素とは、リグニンペルオキシダーゼ (Lip)、マンガンペルオキシダーゼ (Mnp) それにラッカーゼ (Lac) であり、酵素反応により生じるラジカルがリグニン分解をおこなうと考えられている。しかし、キノコより酵素を取り出して木材に作用させてもリグニン分解はほとんど起こらず、リグニンのモデル化合物を使った実験でも Lip 以外はリグニン中の主要で強い結合 (β -O-4 結合、Fig 2〇部分の構造)を切断することができない。

我々の実験では、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であるペルオキシダーゼの活性測定を行った。*C. subvermispora* では、2~3週間の成育期間にペルオキシダーゼ活性が最高となることが判明し、他の種を含め合計10菌株について同じ培養期間で比較を行ったがペルオキシダーゼ活性とリグニン分解率に関連は見られなかった。

(Fig. 5) つまり、白色腐朽菌によるリグニン分解のメカニズムには、まだ発見されていない重要な物質や機構が存在し、白色腐朽菌のリグニン分解能力を評価するには酵素活性を測定するだけでは単純には評価出来ないようである。

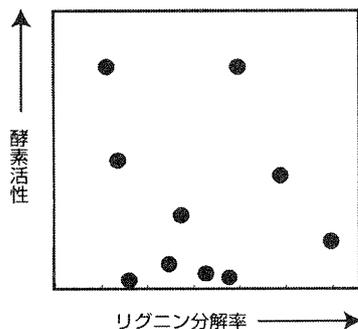


Fig. 5 酵素活性とリグニン分解率の比較
木材に白色腐朽菌を生育させ、酵素(Lac)活性とリグニン分解率には相関がなかった。

3.2 木材生育中の白色腐朽菌による微弱発光

木材に *C. subvermispora* などいくつかの強いリグニン分解能力を持つことが知られる白色腐朽菌を植菌し生育中に光子1つを検出できるレベルの観察を行ったところ、微弱ではあるが明らかな発光反応があることを見いだした。(Fig. 6A) これは、超高感度の測定装置の利用によって初めて検出可能になった新しい生物発光現象であり、光子1つを検出できるレベルでの微弱な発光反応であるが、木材部分の画像解析を行うことで発光強度を比較可能となる。

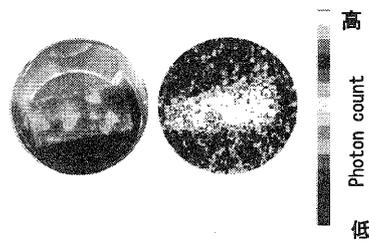


Fig. 6 白色腐朽菌による微弱な発光現象
木材に白色腐朽菌を植菌し(左)光子1つを検出することができる超高感度のカメラで観察すると生育中にこれまで知られていない微弱な発光現象が観察された。

3.3 白色腐朽菌の木材分解能力と微弱発光強度

木材生育中の白色腐朽菌が微弱な発光を行うことを発見したことにより、リグニン分解能力の簡便な評価方法の開発を目指して、次のようなアイデアを検討した。白色腐朽菌によるリグニン分解の初期反応は、酵素によるラジカル反応とされ、その反応中に様々なラジカル種などの生成と分子内でのエネルギー移動が起きている。ここには微弱な発光をともなう可能性があると考え、リグニン分解のための反応の有無を非侵傷的に調べることに利用した。

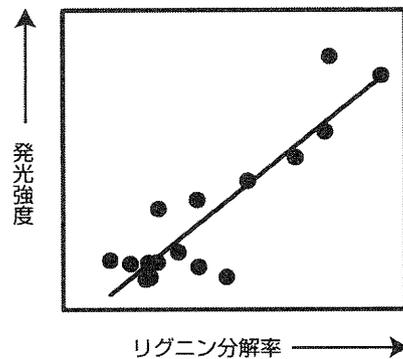


Fig. 7 微弱な発光強度とリグニン分解能力
木材に多数の白色腐朽菌などの分離菌株を個々に木材に生育させたと、発光強度(縦軸)とリグニン分解率(横軸)には相関関係が見られた。つまり、微弱発光を測定することでリグニン分解能力を簡便に評価することが可能となった。

多数の白色腐朽菌などを木材に生育させ前述のとおり超高感度の CCD カメラで観察すると、やはりリグニン分解能力が高いとされる菌株には微弱な発光現象

が見られた。そこで、培養後に木材のリグニン分解率を Klason リグニン法により調べグラフにすると、リグニン分解率と発光強度には相関があることが明らかになった (Fig. 6)。

リグニン分解反応をラジカル反応の一形態であり高エネルギーな分子が存在すると仮定するとリグニン分解に併せて発光現象が観察されることは理解しやすい。しかし、本当のメカニズムはリグニン分解自体に伴う反応か、関係のない副反応か高エネルギー分子の存在か、その本質については今後の解明が期待される課題として残された。

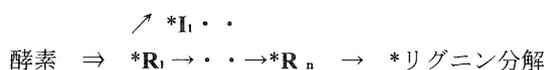


Fig. 7 リグニン分解と微弱発光を結びつける分子の存在
木材に生育中の白色腐朽菌が光子1つを検出可能な超高感度カメラでようやく検出できる微弱な発光をしていることを見いだしたが、リグニン分解に関する強力な酸化酵素 (Lip, Lac, MnP など) の働きで作られるラジカル物質などがその連鎖の中で発光すると考えるとリグニン分解との相関が理解しやすい。

4 まとめ

木材を培地として白色腐朽菌 *C. subvermispora* などを再現性良く培養する条件を確立し、複数の菌株についてリグニン分解能力を調べた。一般にリグニンの含量は、klason 法により測定することで評価するが操作には熟練を要し、手作業による分析であるため多数の分析が行いにくく誤差が生じやすい。そこで、リグニン含量を直接調べずにより簡便な方法でリグニン分解能力を評価するためにリグニン分解に関する酵素の活性を測定したが、サンプリング時期により大きく異なり指標とはならないことが分かった。次に木材に生育中の白色腐朽菌が微弱な発光をすることを発見し、多数の菌株を用いてリグニン分解能力と発光強度を比較した結果、これらが相関することを見いだした。

これにより、木材利用の一つのカギとなるリグニン分解を微生物により行うために必要な有用微生物の探索・育成に活用できる簡便な技術を提供できるようになった。

謝辞

本研究は、京都大学生存圏研究所 バイオマス変換研究室 渡邊隆司教授との共同研究をおこなった成果です。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、本研究は 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成果を含みます。

参考文献

- 1) B. L. Browning, Chemistry of Wood, 60 (1963)
- 2) E. Hägglund, 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) TAPPI standrds T222 om-88
- 11) Kirk, T. K. & Farrell, R. L., Annu. Tev. Microbiol., 41,465-505 (1987)
- 12) Orth A. B., Toyse,D.J., Tiem M., Appl. Environ. Microbiol., 59, 4017-(1993)

清酒醸造用酵母の開発と滋賀県産ブランド清酒の開発

岡田 俊樹*
Toshiki Okada

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

要旨 県内酒造業界の活性化策の一つとして、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、保存菌株からアルコール耐性、低温耐性（発酵）酵母の選抜や優良酵母の造成のための細胞融合用マーカーの取得を行い各候補株を得た。次いで取得株の小仕込み醸造試験を実施したところ、醪発酵期間中発酵力は高く、醪末期の日本酒度の切れがよい酵母を取得した。さらに、選抜株を用いて普通酒レベルでの実地醸造試験を実施したところ2株で良好な結果を得た。

1. はじめに

清酒は、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あるが、近年、清酒の消費量は減少傾向にある。この要因としては、若者の清酒離れ、高アルコール濃度、清酒表示の不明瞭、他アルコール飲料の高品質化や機能性向上、現代の食生活様式との関係等様々である。

しかしながら、地方の中小地酒メーカーでは、少量生産で高品質な清酒製造、個性豊かな新製品開発には熱心である。

清酒は、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、麹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に大きく関わっている。¹⁾

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。²⁾

滋賀県においては、50数社の清酒製造会社がある。差別化、個性化が求められている時代にあって県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。

本開発は、県産酒の活性化策の一環で、香りや味に特徴を持つ清酒造りを可能とする酵母、ならびにアルコール耐性、低温耐性酵母等の取得を目的に実施し、各社での製品開発に役立てるほか、滋賀の観光・物産振興に寄与するねらいがある。これまでに、醪もろみや酒母しゅぼから酵母菌株の分離を行い、収集した各株

の特性について調べた。³⁾ 次に、これら分離酵母で比較的発酵力や香気生成が高いものから、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母の造成を行い候補株を取得した。⁴⁾ 一方、実用的な優良清酒酵母の融合を行うにあたり、炭素源の資化性の検討や栄養要求性マーカーの付与を行った。⁴⁾

次に、アルコール耐性酵母、低温耐性（発酵）酵母で選抜された候補菌株の評価および栄養要求性マーカーの付与を行い取得菌株の評価を行うため小仕込みの醸造試験を行った。⁵⁾

本報では、小仕込み試験で選抜した2株について普通酒レベルでの実地醸造試験を実施したので報告する。

2. 実験材料および方法

2.1 醸造試験 1

2.1.1 供試菌株

前報^{4,5)}の低温耐性およびアルコール耐性試験で選抜したIRCS-AT1K01-1を供試した。

2.1.2 仕込

仕込は、総米300kg、麴歩合23%、汲水歩合117%の三段仕込で行った(Table 1)。麴は精米歩合60%の山田錦、掛米は精米歩合70%の日本晴を使用した。酵母は一般的な速醸タイプで14日間程度の仕上げとし、本仕込は酒母歩合7%、発酵期間は25日から30日程度の中期醪で最高品温15℃を予定した。

2.1.3 成分分析

発酵期間中は、品温、ホーメまたは日本酒度（比重）、酸度、アルコール濃度、アミノ酸度の一般分析を常法⁶⁾に従い分析した。また、香気成分につい

* 機能材料担当

Table 1 実地醸造試験1の仕込み配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(kg)	21	55	90	134	300
蒸米(kg)	13	39	70	109	231
麴米(kg)	8	16	20	25	69
汲水(L)	24	60	96	170	350

酒母歩合：7.0%、麴歩合：23.0%、汲水歩合：117.0%

Table 2 実地醸造試験2の仕込み配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(kg)	45	122	238	345	750
蒸米(kg)	30	85	190	285	590
麴米(kg)	15	37	48	60	160
汲水(L)	50	130	310	530	1050

酒母歩合：6.0%、麴歩合：21.3%、汲水歩合：140%

ては、前報^{4,5)}と同様に酢酸エチル、酢酸イソアミルアルコール、カプロン酸エチル、イソアミルアルコールを分析した。

2.1.4 官能評価

生成酒の官能評価試験をブラインド方式で滋賀県酒造技術研究会会員18名で行った。試験項目は、香り、味、総合評価について、評価は5点法で行った。香りの特性は調和、上立ち香、含み香、ソフト、華やか、優雅、個性的を、指摘は不調和、酸臭、ツワリ、木香、酢エチ臭、ろ過臭、生老香を求めた。味の特性はふくらみ、濃醇、軽快、きれい、なめらか、後味良、適熟を、指摘はうすい、くどい、雑味、酸うく、渋味、苦味、甘ダレを求めた。

2.2 醸造試験2

2.2.1 供試菌株

前報^{4,5)}の低温耐性およびアルコール耐性試験で選抜したIRCS-SY-045LT2を供試した。

2.2.2 仕込

仕込は、総米750kg、麴歩合21.3%、汲水歩合140%の三段仕込で行った(Table 2)。麴米および掛米は、精米歩合60%の県内産吟吹雪を使用した。酒母は一般的な速醸タイプで14日間程度の仕上げとし、本仕込は酒母歩合6%、発酵期間は25日程度の中期醪で最高品温14℃を予定した。

2.2.3 成分分析

前述2.1.3 同様行った。

2.2.4 官能評価

前述2.1.4 同様行った。

3. 実験結果

3.1 醸造試験1

これまでに酵母の各種性質の耐性強化等造成を行い選抜してきた酵母が、スケールアップをおこなってもアルコール生産をはじめ主要な性質を保持し、市販酒として有効なものなのか実地で評価を行った。

まず、酒母は15日間を要し、使用時のボーメは3、アルコール濃度12.8%、酸度5.8だった。これは、実地試験企業では通常の範囲だった。

本仕込の醪発酵経過中の各分析結果をFig. 1 に示した。最高品温は6日目、14℃で、醪日数は27日間を要した。発酵期間中は、発酵力が高くボーメの切れも速く進み、醪品温を抑えるのに苦労した。今回は、普通酒レベルの製造試験を行っており、比較的高温経過をとっていたため、今後は低温経過醪を検討したい。

上槽後の各分析値をTable 3に示した。アルコール濃度は18.1%、日本酒度は+3、香气成分は、酢酸イソアミルアルコールが9.5ppmと高かった。上槽時の酵母の死滅率を測定したところ、1.0%程度と低く、アルコール耐性が付与されていると考えられた。

官能評価の結果をTable 5 に示した。香りは、特性に上立ち香、含み香を挙げたパネラーが3名づつ、味では渋みを指摘したパネラーが3名程度いた。また、今回データは示していないが、Table 5に記載した実地醸造試験3、4は、使用酵母が異なり純米中吟醸

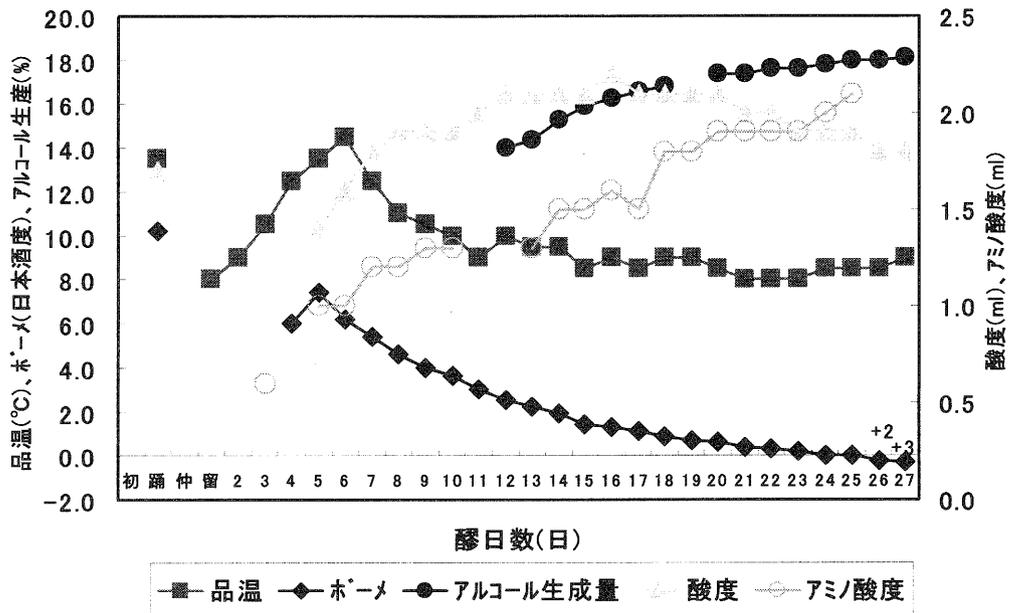


Fig.1 実地試験醸造1の各成分変化

IRCS-ATIKO1-1

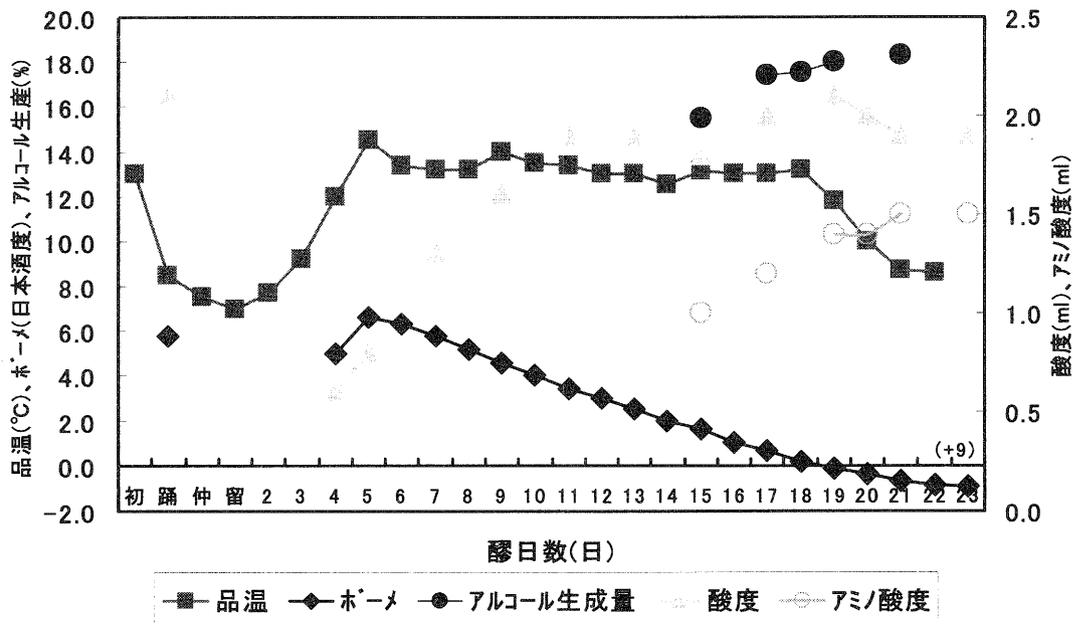


Fig.2 実地試験醸造2の各成分変化

IRCS-SY-045LT2

Table 3 実地醸造試験1の各種成分分析

供試菌株	アルコール濃度 (%)		日本酒度	酸度 (ml)	アミノ酸度 (ml)	
AT1K01-1	18.1		3.0	1.8	2.1	
	EAc	i-AmOAc	CaOEt	I-AmOH	E/A	C/A
	120	9.5	3.0	180	5.3	1.7
	上槽時の酵母数 (cells/ml)		死滅率 (%)	生成数量 (L)	粕歩合 (%)	
	4.80 × 10 ⁸		1.0	550	33	

EAc:ethyl acetate, i-AmOAc:isoamyl acetate, CaOEt:etyle n-caproate,
i-AmOH :isoamyl alcohol
E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100, C/A:CaOEt/i-AmOH × 100

Table 4 実地醸造試験2の各種成分分析

供試菌株	アルコール濃度 (%)		日本酒度	酸度 (ml)	アミノ酸度 (ml)	
SY-045LT2	18.3		9.0	1.9	1.6	
	EAc	i-AmOAc	CaOEt	I-AmOH	E/A	C/A
	108	6.0	2.1	152	3.9	1.4
	上槽時の酵母数 (cells/ml)		死滅率 (%)	生成数量 (L)	粕歩合 (%)	
	2.80 × 10 ⁸		3.6	-	34	

EAc:ethyl acetate, i-AmOAc:isoamyl acetate, CaOEt:etyle n-caproate,
i-AmOH :isoamyl alcohol
E/A: i-AmOAc/i-AmOH × 100, C/A:CaOEt/i-AmOH × 100

Table 5 官能評価試験結果

	総合評価	香り	味
実地醸造試験1	2.5	2.5 特性 (上立香、含み香)	2.6 指摘 (酸うく、渋味)
実地醸造試験2	2.4	2.5 特性 (含み香、調和)	2.5 特性 (軽快、ふくらみ) 指摘 (苦み)
実地醸造試験3 (純米酒)	2.6	2.6 特性 (上立香、ソフト)	2.8 特性 (きれい、軽快) 指摘 (うすい)
実地醸造試験4 (純米酒)	2.8	2.9 特性 (上立香、ソフト)	3.0 特性 (きれい、軽快) 指摘 (うすい、甘ダレ)
市販酒3 (本醸酒)	3.6	3.6 特性 (個性的) 指摘 (老香)	3.4 特性 (濃醇) 指摘 (雑味、渋味、苦み)

* 1:すばらしい、2:良好、3:無難、4:やや難点、5:難点

n=18

* 各特性と指摘の括弧は、パネラー3名以上が指示した

レベルの醸造試験の結果で、全体的に評価はこれらよりも高く本酵母の有用性を示唆した。また、本清酒の全体的な評価は、含み香が高く、味はやや旨味を感じる清酒に仕上がっていた。

3.2 醸造試験2

3.1同様、市販酒として有効なものなのか実施で評価を行った。

まず、酒母は12日間を要し、使用時のポーメは5.4、酸度6.6だった。

本仕込の醪発酵経過中の各分析結果をFig.2 に示した。最高品温は5日目、14.5℃で、醪日数は23日間を要した。発酵期間中は、発酵力が高くポーメの切れも速く進んだが特に苦労はなかった。

上槽後の各分析値をTable 4に示した。アルコール濃度は18.3%、日本酒度は+9、香気成分は、酢酸イソアミルアルコールが6ppmとやや高めだった。上槽時の酵母の死滅率を測定したところ、3.6%程度と低く、アルコール耐性が付与されたと考えられた。

官能評価では、香りでは特性に含み香が5名、調和を4名挙げ、味では特性として軽快やふくらみに、苦味を指摘したパネラーが3名程度いた(Table 5)。本清酒は、香りに吟醸香と酢酸イソアミルアルコール等の成分とのバランスがよく、すっきりとした清酒に仕上がっていた。

4. まとめと課題

これまでに酵母のアルコール耐性、低温耐性(発酵)の強化造成を行い、段階的にスケールアップしながら小仕込み醸造試験をおこなってきた。本報では、さらに選抜酵母の評価を行うため2種類の酵母について県内の清酒製造企業で普通酒レベルでの実地醸造試験を実施した。

その結果、IRCS-AT1K01-1は、発酵力が高くポーメの切れも速く、香気成分は酢酸イソアミルアルコールを主体とし、吟醸香も感じさせ旨味も感じる酵母だった。

一方、IRCS-SY-045LT2は、同様に発酵は強く、香味のバランスがとれる、すっきりとした清酒となる酵母だった。

今後は、今回使用した2株については中吟醸クラスの実地醸造試験を予定し、一方では清酒における滋賀県ブランド化構築に向け検討していく予定である。

本研究は、滋賀県酒造技術研究会会員企業並びに県内清酒製造企業と共同で実施しているものである。

- 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
- 3) 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) 992)
- 4) 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, 55-60 (2002)
- 5) 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, 65-71 (2003)
- 6) 注解編集委員会編：第四回改正国税庁所定分析法注解(1993)

参考文献

シーケンシャル・ユースの評価手法の開発(第2報)

環境分析用産業連関表の応用可能性の検討

前川 昭*

Maegawa Akira

要旨 本研究では資源の有効活用を図り、廃棄物処理やリサイクル時の環境負荷を最小限化するためのシーケンシャル・ユースの評価手法として環境分析用産業連関表を開発するための前段階として、実際の廃棄物処理プロセスについてマテリアルフローとライフサイクルアセスメントのインベントリ分析を実施した。その結果、県内の自治体等の一般廃棄物の処理施設について、廃棄物処理プロセスのマテリアルフローと CO2 排出量および発生する熱量を明らかにした。

1 まえがき

資源循環型社会において、産業廃棄物や使用後の製品のリサイクル処理により、有用資源に転換することが行われているが、有用資源に転換する際のエネルギー消費量などの多くの環境負荷を発生している例が多い。また、過度の「ゼロエミッション」を追求するために、転換効率を無視した処理が行われる例など、トータルとしての環境負荷の観点からは、逆効果という場合すらある。このため、リサイクル処理においては、環境負荷やリスクのライフサイクルを通じたトータルミニマイズを図ることが重要である。このためのライフサイクルアセスメント(LCA)の重要な目的は、製品などのライフサイクル全体を見渡すことによって、環境負荷低減のために必要な具体的目標を明確にして、全体としての環境負荷低減を可能とすることにある。そこで、本検討は昨年度に引き続いて、地域の産業間の資源のシーケンシャル・ユースによる地域としての環境負荷量を定量的に把握し、環境施策や産業施策に活用するために開発が進められている環境分析用産業連関表を地域の環境負荷を削減するための廃棄物低減施策に応用するために、県内の自治体等の一般廃棄物の処理施設における再利用可能な資源や熱量の状況やマテリアルフローおよび環境負荷量の把握を目的とした。

2 評価方法

2.1 評価範囲

本検討では、県内の市町村および広域行政事務組合の一般廃棄物処理施設の協力を得て、県内の一般廃棄物の処理プロセスを評価対象とした。評価対象とした一般廃棄物処理施設の一般廃棄物の処理方法は、ほとんどがリサイクル可能な資源を回収後、焼却する方法である。また、評価した期間は、平成15年4月から

平成16年3月の1カ年間とした。

評価対象の一般廃棄物処理施設名	
1	大津市清掃工場 大津市再資源化施設
2	栗東市環境センター
3	草津市立クリーンセンター
4	守山市環境センター
5	近江八幡市第2クリーンセンター
6	彦根市清掃センター
7	大津市志賀町行政事務組合クリーンセンター
8	野洲クリーンセンター
9	中部清掃組合
10	湖北広域行政事務センタークリスタルプラザ 湖北広域行政事務センタークリーンプラント
11	伊香クリーンプラザ
12	湖西広域環境センター
13	甲賀広域行政組合衛生センター
14	湖東広域衛生管理組合

図1 廃棄物処理プロセスの評価範囲

2.2 環境負荷項目および発生熱量の計算方法

2.2.1 マテリアルフロー

今回検討した廃棄物処理プロセスのマテリアルフローは、評価対象の一般廃棄物処理施設から関連データの提供を受け、集計した。

2.2.2 対象とした環境負荷項目

今回の検討で評価した環境負荷項目は CO2 排出量を対象とした。通常のライフサイクルアセスメントの評価においては、廃棄物の燃焼処理により排出される CO2 排出量は対象外にされているが、今回の検討においては、廃棄物処理プロセスの全体の環境負荷と使用素材等のユーティリティーにかかる環境負荷の双方を明らかにすることを目的としているので、燃焼処理により排出される CO2 排出量も検討した。

環境負荷の算出については、ある製品の原料の採掘から廃棄までのすべてのプロセスでの環境負荷を集計する、ライフサイクルインベントリ概念を用いて分析を行った。

2.2.3 CO2 排出量について

CO2 排出量は運用時に使用される電力、灯油、消石灰などの素材毎の CO2 排出原単位に、プロセス内での使用量に乗ずることにより算出した。また燃焼処理

* 機能材料担当

により排出される CO2 排出量は、排気ガスの濃度と排気量から計算した。

各インベントリデータは、LCA 計算ソフト”NIRE-LCA Ver3”を用い、エネルギー、燃料の使用時の CO2 排出量は、「通知（滋賀県大気環境への負荷の低減に関する条例の施行について）」の温暖効果ガスの排出原単位等一覧表（平成 12 年度版）により計算した。なお、インベントリデータが得られていないものについては、代替物質等のデータから推定した。

2.2.4 発生熱量について

廃棄物の焼却時には、廃棄物の有機成分や燃料の燃焼により熱量が発生する。発生する熱量を燃料分は熱量換算表、廃棄物分は低位発熱量を用いて計算した。

3 評価結果および考察

3.1 マテリアルフロー

検討した一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスのマテリアルフローを図 2 に示す。

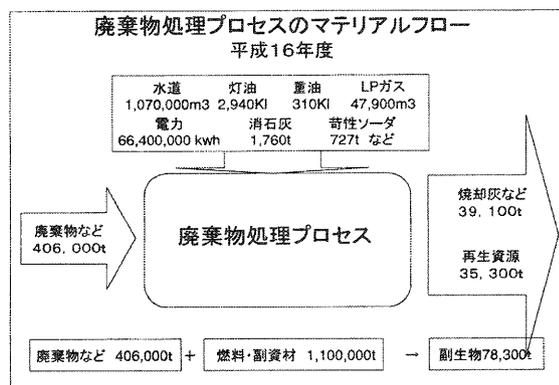


図2. 廃棄物処理のマテリアルフロー

また、一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスの廃棄物 1t あたりの素材使用量を計算した。今回検討

使用素材	単位		* 東京都清掃局
電力	kWh/t	83.41-475.36	171.44-209.54
水道および井水	m3/t	0.04-12.28	0.30-1.05
都市ガス	m3/t	1.38-946.68	0.06-14.60
灯油	l/t	0.08-88.38	1.34
重油	l/t	0.38-2.80	
軽油	l/t	1.01	0.94
消石灰	kg/t	2.53-11.57	0.92-5.09
アンモニア水	kg/t	0.03-1.43	0.86-2.20
苛性ソーダ	kg/t	0.04-12.94	2.16-8.39
キレート剤	kg/t	0.31-2.95	0.22-3.11
セメント	kg/t	4.05-10.02	3.60-18.27
PAC	kg/t	0.66	
活性炭	kg/t	0.88	

表1 廃棄物1tあたりの素材使用量

した一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスの素材使用の状況を検討するために、他の同様な廃棄物処理プロセスと比較した。その結果を表 1 に示した。

比較した廃棄物処理プロセスは、田原¹⁾により評価された東京都の廃棄物処理プロセスであり、処理能力は 600t/日であった。この表の素材使用量の違いは規模の大きさに加えて、リサイクルプロセスの有無の違いなどによるものと考えられる。さらに、詳細な検討が必要である。

3.2 CO2 排出量

CO2 排出量をゴミと燃料の燃焼による直接的排出量と燃料以外の使用素材ユーティリティーから間接的排出量を計算した結果を表 2 に示した。

滋賀県内の全一般廃棄物処理場のCO2排出量 平成15年4月～平成16年3月(1年分)	
直接的排出量 (排ガス濃度および排ガス量から計算)	CO2: 429,000t (内 燃料分: 8,400t)
間接的排出量	CO2: 27,700t 電力: 25,500t 苛性ソーダ: 36t 消石灰: 1,400t
総排出量	CO2: 456,700t

表2 廃棄物処理プロセスのCO2排出量

この廃棄物処理プロセスからの CO2 排出量は直接的排出量に比較して間接的排出量が数%程度であり、直接的排出量を低減することが重要であることがわかった。また、ゴミ 1t あたりの CO2 排出量は 1.1t/t であった。

3.3 発生する熱量について

今回検討した一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスで発生する熱量を廃棄物の発生熱量と燃料の発熱量から計算した。

一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスにより発生する熱量は 3,400TJ、原油換算 87,600kl となり、県のしが新エネルギー導入プラン²⁾の全目標値 71,000kl よりも大きな熱量が発生しているが、ほとんど利用されていない現状であった。

また、前回の検討³⁾により石油由来の CO2 排出量が全 CO2 排出量の約 40%と見積もられ、その熱量の約 60%が非石油由来と考えられ、この点からもさらなる利用が必要である。

3.4 焼却廃棄物の処理効率

今回検討した一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスの施設別の焼却廃棄物 1t あたりの CO2 排出量(t)を、焼却廃棄物の処理効率として計算した。その結果を図 3 に示した。

この結果から、その処理効率は最大値と最小値では約 2 倍の差があった。今回検討した一般廃棄物処理施設の廃棄物処理プロセスは、いくつかのプロセスの違いがあり、これらのプロセスの違いも、これらの差の原因になったと考えられるが、地球温暖化防止対策の観点から CO2 排出量の抑制のために、プロセスの違

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(第2報) —試作リン吸着ろ材について—

(多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究)

中島 孝* 坂山 邦彦** 前川 昭**
Takashi Nakajima Kunihiko Sakayama Akira Maegawa

要旨 現在、湖沼や河川の富栄養化の原因のひとつであるリンの対策は重要な課題である。また、リン資源についても世界的に枯渇化が進んでおり対策が講じられてきている。

これらの課題対策のため、水和酸化鉄のリン酸の吸脱着特性を使用したシステム開発を平成14年度に地域新生コンソーシアム研究開発事業として、産官学の共同研究を行ないました。

本報告では、平成15年度にフォローアップ研究として量産化実験で試作し、現地実験に使用した吸着ろ材(ビーズ)について、バッチ式の吸着性能比較での吸着量の違いや現地実験での吸着性能の低下の原因究明のため、表面観察および吸着層の各分析評価を行なった。その結果、吸着層の量や粒度、結晶性などに違いがあることが分かった。

1 まえがき

琵琶湖を抱える本県のみならず、湖沼や河川の富栄養化は国内外で大きな問題となっている。その主たる原因の中でも、リン・窒素の水域での増加が富栄養化を進行させており、リン・窒素対策は重要な課題である。しかしながら、これら除去するには大がかりなシステムが必要であるため、小規模排水や農業排水等については、ほとんど対策がなされていないのが現状である。また、リン資源については、日本は100%輸入しているが、世界的に枯渇化が進んでおり、欧米先進国では、輸出規制や回収・リサイクル等の対策が講じられてきている。

本研究は、これらの課題対策として、平成14年度に平成13年度(第1次補正予算)地域新生コンソーシアム研究開発事業として、産官学の共同研究を行なってきました。

平成15年度には、共同研究者関係企業による量産化の可能性について確認できたとともに、滋賀大学教育学部の農業排水池に吸脱着装置を設置し、吸着性能評価を行った。

本報告では、平成15年度にフォローアップ研究として量産化実験で試作し、現地実験に使用した吸着ろ材(ビーズ)について、平成14年度の地域新生コンソーシアム研究開発事業でリンの吸着性能が確認されている使用済み除鉄ろ材と比較しながら、平成15年度の研究でのバッチ式の吸着性能比較での吸着量の違いや現地実験での吸着性能の低下の原因の検討のた

め、表面観察およびその吸着層の付着量の測定、粒度分析、定性分析などの分析評価を行なった。

2 実験と結果

2.1 表面付着生成物一量比較

試作吸着ろ材について、未使用の吸着ろ材と現地実験での使用後の吸着ビーズ、さらにリン酸の吸着効果を確認している使用済み除鉄ろ材について、110℃乾燥試料、各10gをプラスチックビーカー中で水道水約100gと共に入れ、超音波洗浄器で約5分間、表面の吸着層の剥離を行なった。その後、懸濁物を傾斜排水により分離し、残った心材(シャモット)を乾燥後、秤量した。試料の観察および測定結果を表1に示す。

その結果より、試作吸着ろ材については、その吸着層のほとんどが超音波洗浄により剥離したが、自然堆積した使用済み除鉄ろ材は、その表面色から、まだ付着物または除鉄効果得るための初期コーティングが残っているものと分かり、表面に約30%以上の付着生成物があることが確認された。

表1 剥離状態と付着量

	初期試料 (g)	剥離試料 (g)	減量割合 (付着量)
試作吸着ろ材 (未使用)	10	8.31	17%
試作吸着ろ材 (使用後)	10	8.52	15%
使用済み除鉄ろ材	10	6.79	32%

* 信楽窯業技術試験場セラミック材料担当

** 機能材料担当

また、試作吸着ろ材については、剥離物の重量から使用済み除鉄ろ材の約半分程度の約 15 ~ 17 %の吸着層である。未使用と使用後の比較では、約 2 %の未使用の吸着ろ材の方が多い。これは、現地実験での吸着層の剥離が考えられる。しかし、未使用の吸着ろ材にはコーティング工程で反応生成する硫酸ナトリウムが含まれていることからすると、剥離量はそれほど多くないものと考えられる。

2.2 吸着材—表面+断面 SEM 観察比較

前記各試料の 110 °C、15 時間乾燥試料について、電子顕微鏡 (SEM) の反射電子像により、表面と断面の観察を行なった。その結果を図 1 に示す。

未使用と使用後の試作吸着ろ材では、表面は比較的ザラザラで、微粒子が厚さ約 10 μm 程度の積層し、使用済み除鉄ろ材については、表面は平滑で微粒子が約 20 ~ 50 μm の厚さで積層していることが分かる。

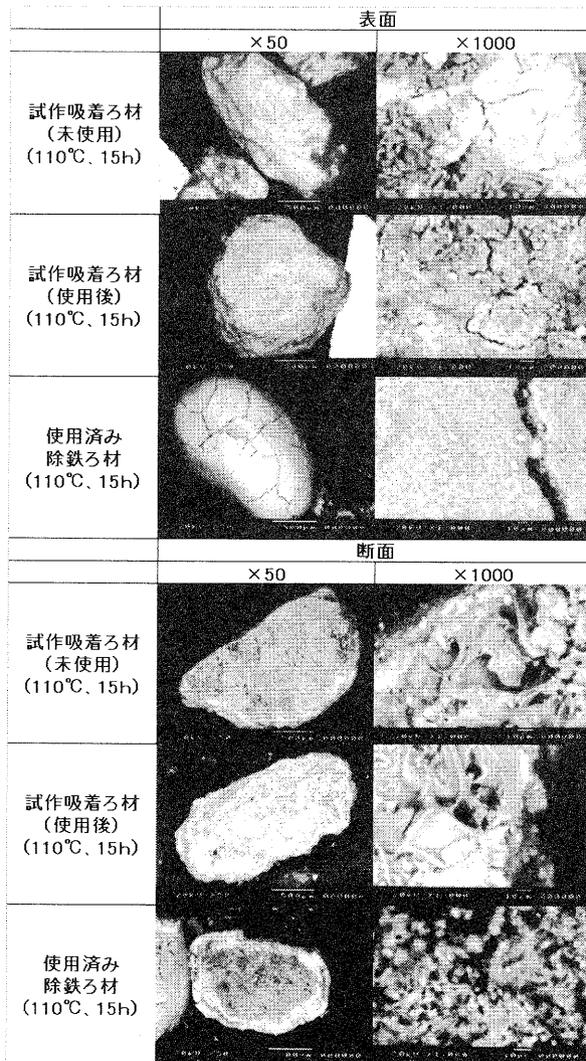


図 1 表面+断面 SEM 画像

2.3 表面付着生成物—粒度比較

2.1 で剥離した表面付着生成物について、その粒度をレーザー回折式の粒度分析装置 (島津製作所 SALD-3000) で測定した。その結果を図 2 に示す。

未使用の試作吸着ろ材については、約 2 ~ 3 μm に粒径のピークがあり、使用済み除鉄ろ材については、それより小さな約 0.8 ~ 1.0 μm にピークがある。時間をかけて自然堆積 (吸着) した方が細かい粒子であることが分かる。

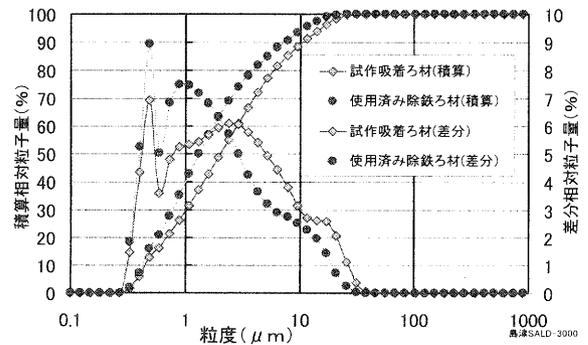


図 2 付着物の粒度分布

2.4 表面付着生成物—結晶性比較

2.1 で剥離した表面付着生成物および水和酸化鉄の試薬 γ -FeOOH と α -FeOOH (株高純度科学研究所) について、X 線回折装置 (理学電気 RINT-2500VHF) で結晶の同定測定を行なった。その結果を図 3 に示す。

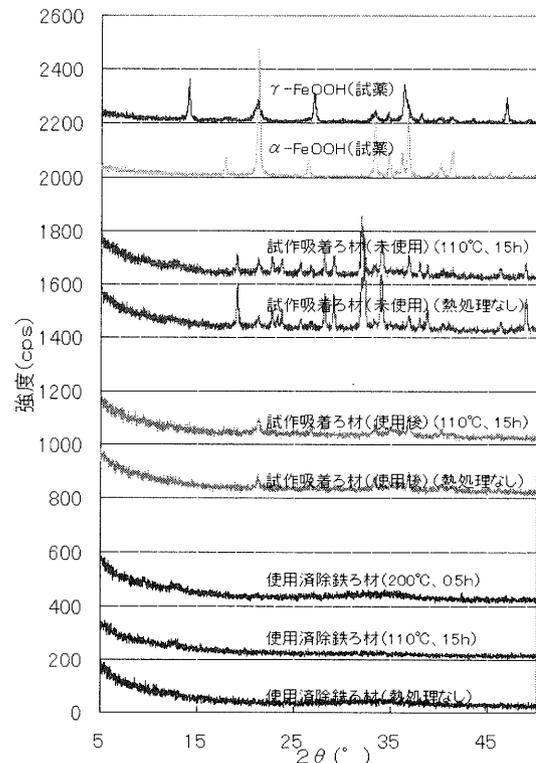


図 3 付着物の X 線回折チャート

未使用の試作吸着ろ材については、硫酸ナトリウムと α -FeOOHが確認される。使用後の試作吸着ろ材については、 α -FeOOHが確認される。しかし、使用済み除鉄ろ材については、非晶質であった。また、すべての加熱試料について、結晶性の変化はなかった。

3 考察

平成15年度の研究でのバッチ式の吸着性能比較での吸着量の違いや現地実験での吸着性能の低下の原因について、使用済み除鉄ろ材と比較しながら検討した結果、表面吸着層の付着量が使用済み除鉄ろ材の約半分程度であることやその吸着層の粒子径が使用済み除鉄ろ材の約2倍以上大きかったり、結晶性が高いことなどが、吸着性能が低くなっている原因のひとつと考えられる。

そこで吸着材の吸着性能の向上のためには、吸着層を厚くしたり、結晶性を低くし生成粒子径を小さくすることがひとつの方法と考えられる。そのためには製造工程において温度調節や濃度変化により生成反応速度を遅くしたり、反応を複数回に分けて積層することなどが考えられる。また、付着強度を高めるためには、平成14年度に検討した内容をもとに改良し、安定した製造工程の確立が必要である。

さらに事業化には、実地試験の繰り返しと共に個別ニーズや使用環境に応じた運転条件の検討なども必要である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、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渡辺浩三氏、松本宏之氏、(株)京阪水工の竹ノ内良造氏、東洋紡テクノサービス(株)進藤昭次氏に対し深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 前川昭ほか、滋賀県工業技術総合センター研究報告、20- (1995、H7)
- 2) 坂山邦彦ほか、滋賀県工業技術総合センター研究報告、18-22 (2002、H14)
- 3) 中島孝ほか、滋賀県工業技術総合センター研究報告、68-75 (2002、H14)
- 4) 中島孝ほか、滋賀県工業技術総合センター研究報告、98-100 (2003、H15)

ユニバーサルデザイン対応型機能性セラミック材料技術の開発 (第2報)

川口雄司* 西尾隆臣* 高畑宏亮* 大谷哲也* 南野馨**
Yuji Kawaguchi Takatomi Nishio Hiroaki Takahata Tetsuya Otani Kaoru Minamino

要旨 昨年度に引き続き、陶磁器製品におけるユニバーサルデザイン (UD) について研究、試作を行った。単に色、形を変えるだけでなく、土、釉薬等の素材から設計を見直すことで、新たな機能、特性を持つ UD 製品の開発を行った。

これらの結果を「信楽土まつり」の開催にあわせ、関係業界及び一般に展示発表した。

1 まえがき

ユニバーサルという概念を取り入れたモノづくりが急速に普及し始めている。道具にとって普遍的であったり、一般的であるということは当然求められることであるが、使い勝手が悪かったり子供や高齢者には難しかったり危険であったりすることは多々見受けられる。陶磁器製品はパソコンや自動車、携帯電話等に比べると仕組みも単純で昔から日常の道具として使われてきた。あえてユニバーサルといわなくても飯碗や湯飲み等はある意味で普遍性や一般性を持った道具と言える。しかし、軽量化や断熱化等の新しい素材や技術の付与、構造の工夫は新たな機能や道具としての価値を生み出し、年齢や障害の有無に関わらず、より豊かな生活や利便性を提供する。このような観点からユニバーサルデザイン対応陶製品の開発研究を行い、試作品を展示発表した。

2 素材・技術・試作品の開発

本研究は平成 15 年度より 2 年計画で取り組んだ。15 年度は、製品開発に必要な素材・技術の開発を中心に研究を進めた。本年度は、15 年度の成果を元により市場に近い試作品の開発を行うことで普及にも勤めた。また、新たな素材の開発も行い、それらについても試作品を制作し、4 件の特許出願を行った。

2.1 軽量土鍋

信楽焼の土鍋はザックリとした土味が特徴である。そのザックリ感を残しつつ軽量化することを目標に土鍋素地を開発した。

従来の土鍋素地のかさ比重は大体 2.0 程度であるが

軽量土鍋素地のかさ比重は 1.35 で、約 2/3 の重さになっている。

陶器を軽量化する方法は様々であるが、ここでは土鍋を軽量化するために、中空樹脂粉末という直径数十ミクロンの球状カプセルを坯土に混入している。中空樹脂粉末は焼成時に燃えてなくなり、素地はスポンジ状 (多孔質) になる。

多孔質素地は吸水しやすいため、湯が沸きにくくなる。この問題を解決するために素地の原料を細かく粉砕し、できるだけ吸水しないようにしている。また、ザックリとした土味を出すために粒の大きい原料を混入しているが、それらも吸水を大きくする原因となる。そこで、ザックリ感がでる必要最小限の量を混入し、できるだけ吸水しないようにした。

また、吸水率を下げるために、製品はできるだけ底面まで釉薬を施した。

なお、この軽量化技術は 当場が保有する特許技術「中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器 (日本国特許登録番号 3273310)」を基本に開発を行った。



図 1. 軽量土鍋

2.2 キャンドルスタンド

コンビニエンスストア等でも販売されている安価で入手しやすい蝋燭を安全に使用するためのキャンドルスタンドの開発を行った。

蝋燭をキャンドルスタンドに固定する方法として、

* 陶磁器デザイン担当

** デザイン嘱託

容器の中を水で満たし、その中央部に蝋燭を浮かす方法を採った。

万が一、倒してしまった場合は中に満たされた水で消火されるためとても安全である。

キャンドルスタンドをケース部分とインナー部分に分け、インナー部分を交換することにより、直径や長さの異なる蝋燭に対応できるよう工夫した。

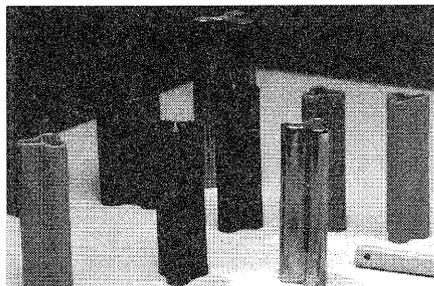


図 2. キャンドルスタンド

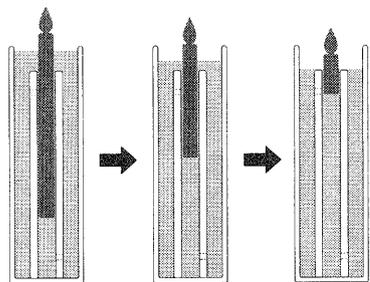


図 3. 蝋燭が燃える様子

2.3 空中の野菜畑

近年、植物を通して心身のリフレッシュを図る園芸療法が世界的に広がりを見せている。国内においては、高齢者福祉施設や障害者福祉施設などで広く普及している。そこで、信楽焼の新たな製品を目指し、園芸療法で使用できる陶器製品を開発した。

この野菜用植木鉢は、土地が狭い場所でも使用できるように立体的に鉢が置ける。また、座った状態（車イス）や立った状態での使用を想定して、高さを調整できるように設計した。使用する植木鉢は、野菜の種類に合わせ鉢の深さを変えることができる。また、この鉢が何を植え込む鉢かがわかるように野菜の絵を施している。

この製品は持ち運びしやすいように、大型軽量陶器製品用に開発した石灰質素地を使用している。この軽量素地は、廃棄物である砂利の集塵粉を 57% 混入している。また、石灰石については、伊吹山で産出する県内産原料を使用している。この軽量素地の特徴は、950℃から 1100℃で焼固し、焼成時の収縮がほとんど無いことである。また重量は、従来の 2/3 程度に軽量化した。

(特許出願中)

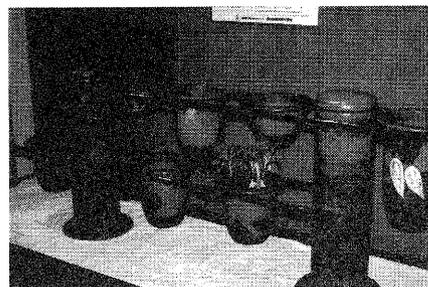


図 3. 空中の野菜畑（全体）

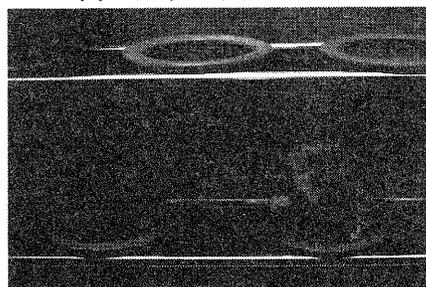


図 4. 空中の野菜畑（部分）

表 1. 石灰質素地の物性

	大型陶器製品用市販土	大型陶器製品用軽量土
焼成条件	1250℃ 酸化雰囲気	1000℃ 酸化雰囲気
乾燥収縮率(%)	6.7	4.2
焼成収縮率(%)	6.8	0.5
全体収縮率(%)	13.5	4.7
曲げ強さ(Mpa)	11.0	18.8
かさ比重	1.9	1.4
吸水率(%)	10.7	28.0

2.4 高齢者にやさしい食器

おいしく食べること、それは健康的で楽しい日常生活の基本である。高齢者、病人、障害者等、握力の低下やハンディキャップのある人たちにとって、使いやすく食べやすい食器で楽しく食事をする事ができる食器の提案を行った。

デザインは「収納性」「すくいやすさ」「持ちやすさ」「飲みやすさ」に配慮し、さらに高強度および軽量の食器を開発した。

基本原料は地域資源のアブライトを使用し、強度を上げるために、アルミナを添加した。さらに平均粒径 5 μ m の中空樹脂粉末を使用し比重の軽い素材を開発した。

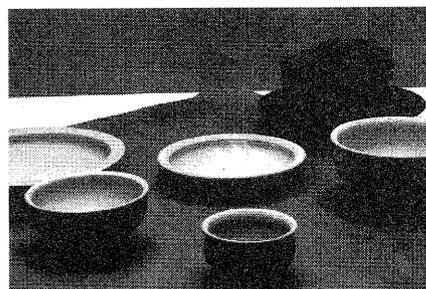


図 5. 高齢者に優しい食器

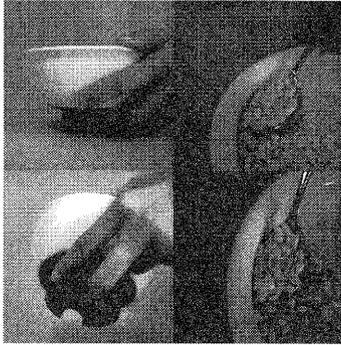


図 6. 高齢者に優しい食器（使用例）

2.5 水やりを軽減できる植木鉢

ガーデニングなどの普及で植物を育てる人が増加している。また、これから植物を育ててみたいという人も多い。しかし、はじめて植物を育てる人がよく失敗するのが、水やりを忘れて枯らしてしまうということである。夏期において鉢植えの植物は、1日1～2回水やりをする必要があるが、この植木鉢は水やりを3日に1回程度ですむように開発した。

植木鉢を二重にし、外側の鉢と内側の鉢の間に水を溜める構造に設計している。形状も、水を入れやすいようにデザインした。この水を陶器素地の揚水性を利用し、鉢の中の土に上部より少しずつ浸透することで乾燥を遅らせるようにした。

(特許出願中)

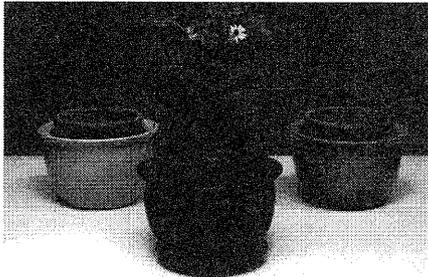


図 6. 水やりを軽減できる植木鉢



図 7. 比較試験（数日間放置）

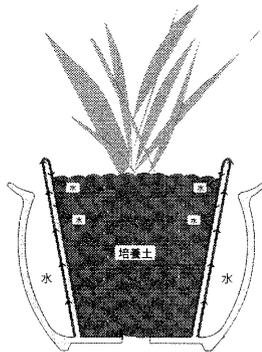


図 8. 構造図

2.6 水琴窟の音色を奏でる植木鉢

この植木鉢は、水やりをすると水琴窟が楽しめる。

水琴窟の音を聞くとアルファ波が出てリラックス効果があると言われている。植物を育てながらリラックスできるこの植木鉢は、水やりがとても楽しくなるのではないだろうか。

また、植物の手入れ時に座った状態（車イス）や立った状態で作業しやすい高さに設計している。また、花台部分を水琴窟の音が共鳴しやすい形にしており、底には常に一定の水がたまるようにしている。落下する水滴は、散水後の水が鉢底から出るときに水滴の形になる仕組みにした。

(特許出願中)

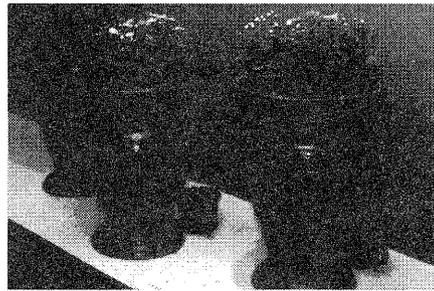


図 9. 水やりを軽減できる植木鉢

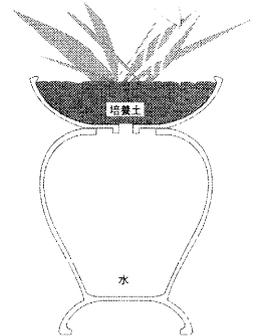


図 10. 水やりを軽減できる植木鉢（構造図）

2.7 断熱陶器

従来の陶磁器製容器、特に湯呑みや徳利等に熱いお茶等を入れると容器の表面が熱くなり、持つときに注意が必要であった。そこで、熱いお茶等を入れても容器表面が熱くならないくい陶磁器製品の開発研究を行った。

陶磁器製容器の表面等に熱伝導の低い発泡性化粧を施すことにより、熱い液体を入れても容器表面が熱くならないくしたものである。

発泡性素地をそのまま焼くと、素地が膨張し形状維持が非常に難しいものであるが、発泡性素地を化粧泥として使うと、どんな形でも形状維持ができ、さらに、この素地の特徴である断熱性の機能を発揮することが出来た。今回は発泡性化粧に着色するとともに、持ちやすいように凹凸状に加飾した。

(特許出願中)



図 11. 断熱性陶器

表 2. 熱伝導率 (比較)

試料	比重	熱伝導率(W/(m.k))
従来陶器素地	1.85	0.90
発泡性素地	0.79	0.41
発泡ポリエチレン	0.03	0.03

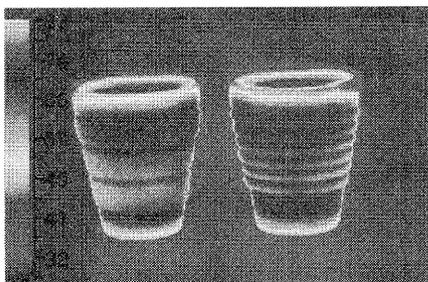


図 12. 断熱性陶器 (サーモグラフ)

2.7 クーリングフラワーベース

夏場の気温の高い日は、室内の花瓶でも、花がすぐに枯れてしまう。そこで、水の気化熱を利用して、花瓶と中の水を冷却し、切花を長持ちさせる花瓶を提案した。

花瓶の内側から水を徐々に浸みださせ、表面で気化させることで、表面やその周りを冷却させるとともに中の水も冷却し、花を長持ちさせる効果が期待できる。

気温や湿度によって異なるが、花瓶の表面温度で約 4～8℃、水温で約 3～7℃冷却させるところができる。(水の気化熱は、約 540cal/g である。これは 1cc の水が気化したときに、約 540cc の水を 1℃下げられるエネルギーに相当する。)

原料と焼成温度、構造の調整により、陶器の吸水性と浸透性をコントロールできるようにした。

さらに、容器内の水が減っても、揚水性に優れた化粧を内面に施すことで常に容器全面から水を蒸散することができ、冷却効果の持続が可能になった。

(特許出願中)

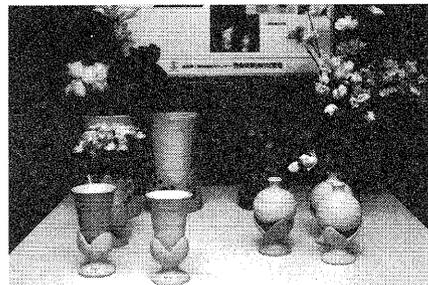


図 13. クーリングフラワーベース

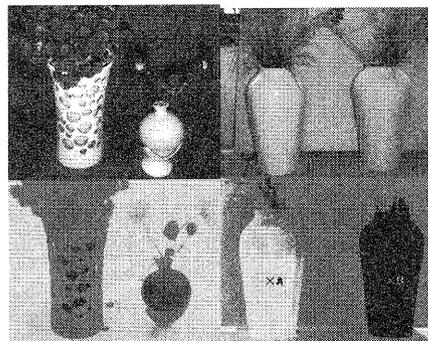


図 14. 一般陶器との比較 (サーモグラフ)

3. 展示発表

研究成果を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。

「ユニバーサルデザイン対応型陶器製品の開発」展
 会期:平成 15 年 10 月 11 日(土)～11 月 9 日(日)
 会場:滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
 主催:滋賀県工業技術総合センター
 信楽窯業技術試験場

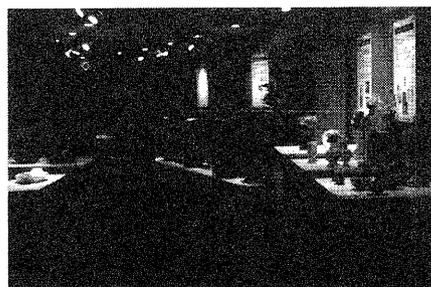


図 15. 展示風景

4 まとめ

UD という切り口からの陶磁器製品へのアプローチは大変有意義であった。視点を変えることから生まれた製品は素材・機能・意匠ともに従来の陶磁器製品の枠を広げることになったと感じる。

また、いくつかの特許技術が生まれたことも大きな成果である。

今後、経常研究の中でさらにブラッシュアップを行い、普及、商品化に勤め産地の活性化につなげて行く。

陶磁器材料への光触媒用二酸化チタンの添加について

—環境浄化用吸着性多孔質材料の開発—

中島 孝*
Takashi Nakajima

宮代雅夫*
Masao Miyadai

要旨 現在、光触媒に関連した材料や製品は数多く開発販売されている。しかしながら、さらに大きな市場があるものとされ機能製品の開発や機能向上が行なわれています。

本報告では、陶磁器・セラミック製品における浄化機能を持つ素材開発を目的とし、陶磁器材料への数種類の光触媒用二酸化チタンの添加と焼成による固定化、メチレンブルー溶液による分解効果を検討し、その退色効果を確認した。

1 まえがき

現在、環境関連産業の中でも光触媒に関連した材料や製品は数多く開発販売されている。しかしながら、光触媒の固定方法などにより、その触媒性能が十分に生かされていないものも少なくない。また、陶磁器・セラミック分野においても、防汚や抗菌、分解、親水などの効果を利用した建材や住宅設備などに使われるものの、さらに大きな市場があるものとされ機能製品の開発や機能向上が行なわれています。

また、現在景気が低迷する中、県内企業においても数多く、環境や光触媒の関連技術に取り組みられています。

本報告では、陶磁器・セラミック製品における浄化機能を持つ素材開発を目的とし、陶磁器材料への数種類の光触媒用二酸化チタンの添加とメチレンブルー溶液による分解効果を検討し、その退色効果を確認した。

2 実験と結果

2.1 試料作成

光触媒の反応は光エネルギー、多くは紫外線により極表面で起こることから、光触媒自体が釉薬などのガラス層や固体に覆われることで効果が低下すると考えられる。ここでは粘土の素焼きによる固化特性を利用し、コーティング材とすることとした。表1に示す配合により一般的な陶磁器に使用される水ひ粘土粉末と長石粉末に対して、数種類の光触媒用二酸化チタンを添加し、混合したスラリーをスライドガラス(約 2.6 × 1.5cm)に 0.1 ~ 0.4g 塗布し、小型電気炉により一般的な陶磁器の素焼き温度であり、スライドガラスの軟化最低温度付近でもある 750 °C (昇温時間 5 h、保

持時間 10min.)にて焼成し、実験試料とした。ここで基材をスライドガラスにしたのは、基材の吸着による影響を考慮し、使用したものである。また、(6)の塗布量の多い試料については、乾燥収縮により亀裂が生じたがそのまま比較試料とした。

表1 配合および塗布量

(固形分)	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(基礎材料)											
粘土粉末	30	30	30	30	30	←	←	30	←	30	30
長石粉末	70	70	70	70	70	←	←	70	←	70	70
バインダー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	←	←	0.5	←	0.5	0.5
水	200	200	200	200	←	←	200	←	160	200	
(光触媒材料)											
A社TiO ₂ スラリー (3.6%)		278									
B社TiO ₂ 粉末			10								
C社TiO ₂ 粉末				10							
D社TiO ₂ 粉末					10	←	←	20	←		
D社TiO ₂ ゾル (20%)										50	
E社TiO ₂ 粉末											10
塗布量 (g)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.40	0.20	0.10	0.20	0.20

2.2 吸着分解実験 1

試料の吸着と分解を同時に検討するために、2.1で作成した各試料について、図1に示すようにガラス容器(50ml、胴径 35mm × 高さ 78mm)の中に入れ、0.02mmol/Lのメチレンブルー(以下、MB)溶液10mlに浸漬し、ロッカー内の暗条件と約 1.0mw/cm²の紫外線強度(290nm ~ 390nm)のブラックライトによる照射条件により、24時間後のMB溶液の濃度を測定し、暗条件の試料の入っていないMB溶液に対する退色率とした。結果を表2に示す。



図1 ブラックライトによる照射条件

* 信楽窯業技術試験場セラミック材料担当

その結果、暗条件については、光触媒無添加の(0)で37%の退色率であり、光触媒添加の試料はどれも試料条件により若干異なるものの40~50%の退色率を示した。(4)(5)(6)と(7)(8)の塗布量の違いにより脱色率に3~12%程度、塗布量の多い方が高まった。また、照射条件においては、光触媒無添加の(0)でも76%と向上し、光触媒添加の試料はどれも、92%以上の退色率を示した。塗布量の違いでは、脱色率に1~3%程度の違いがあったが、光触媒添加量による明確な傾向は示さなかった。

表2 2.2の各試料の退色率

	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
暗条件	37%	41%	41%	49%	46%	41%	53%	47%	44%	40%	42%
照射条件	76%	93%	92%	93%	94%	95%	96%	95%	92%	93%	94%

次に、各試料の表面をガラス容器の中に入れた状態で裏向け、底面からスキャナーを使用し読み取った。その画像を図2に示す。また、ここでは相対的な色の評価として Adobe Photoshop の機能により各試料の中心付近の L*a*b*値を求め、表3に示す。(L*a*b*表色系では、明度を L* (0~100) 値、緑から赤の色度を a*、青から黄の色度 b* の2つの色彩値 (-50~50) で表します。)

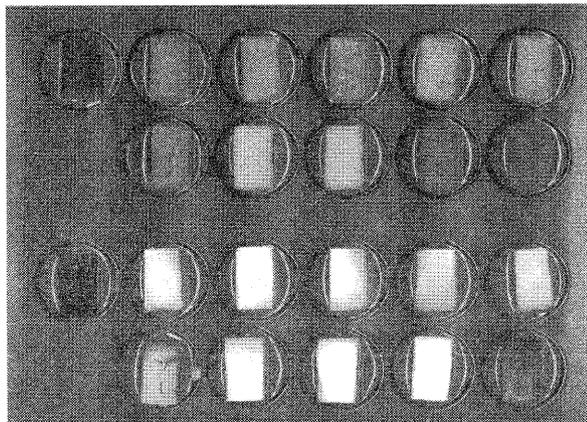


図2 各試料のスキャナー画像

(上段：暗条件、下段：照射条件、左上(0)から右下(10))

表3 2.2の各試料の表面色

		(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
暗条件	L*	44	63	65	62	66	65	62	72	72	58	54
	a*	19	13	13	15	14	14	15	1	10	15	18
	b*	-57	-50	-53	-56	-51	-53	-53	-43	-43	-54	-58
照射条件	L*	40	92	97	94	80	88	77	92	97	98	55
	a*	22	0	2	2	8	4	9	1	-1	-1	23
	b*	-60	4	2	-2	-19	-9	-19	-8	-2	12	-46
色差	ΔL*	-4	29	32	32	14	23	15	20	25	40	1
	Δa*	3	-13	-11	-13	-6	-10	-6	0	-11	-16	5
	Δb*	-3	54	55	54	32	44	34	35	41	66	12
	ΔE*	5.8	62.7	64.6	64.1	35.4	50.6	37.6	40.3	49.3	78.8	13.0

その結果、光触媒無添加の(0)では、暗条件より照射条件の方が L*値が小さく、若干多く吸着している。光触媒添加の試料については、ほとんどで L*値が大きくなり吸着した MB が分解・退色したものと考えられる。塗布量の違いにより L*値に 7~11%程度の違いがあったが、塗布量が多い方が L*値は小さく、MB が多く残っているものと考えられる。

2.3 吸着分解実験2

次に分解効果による MB 溶液の退色のみを検討するため、2.2 で暗条件に使用した各試料について、さらに 0.02mmol/L の MB 溶液 30ml に 5 日間浸漬し、予備吸着させたすべての試料について残留 MB の濃度が 0.01mmol/L 以上になっていたことを確認した後、0.01mmol/L の MB 溶液 20ml に浸漬し、約 1.0mw/cm² の紫外線強度のブラックライトによる照射条件により、24 時間後の MB 溶液の濃度を測定し、退色率を求めた。結果を表4に示す。

表4 2.3の各試料の退色率

	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
照射条件	15%	78%	74%	72%	77%	82%	75%	73%	75%	75%	68%

その結果、光触媒無添加の(0)で15%の退色率であり、光触媒添加の試料はどれも試料条件により異なるものの68~82%の退色率を示した。塗布量については、少ない方が高い退色率を示した。添加量についても、少ない方が高い退色率を示した。

また、先ほどと同じく各試料の表面をスキャナーを使用し読み取った。その画像を図3と4に示し、L*a*b*値を表5に示す。ただし、ここでは2.2の値とは、読み取り条件が異なるため、違った値を示した。

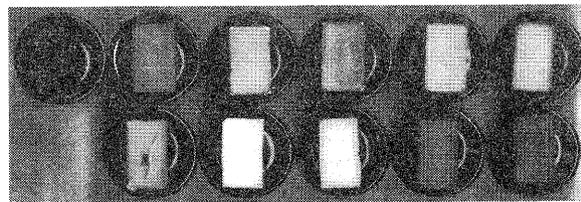


図3 予備吸着後の各試料のスキャナー画像

(左上(0)から右下(10))

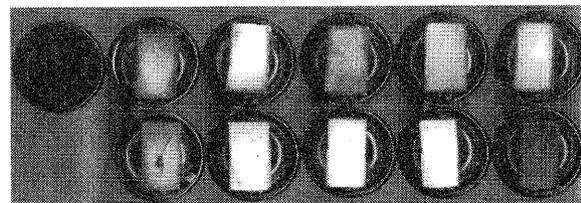


図4 照射条件実験後の各試料のスキャナー画像

(左上(0)から右下(10))

表5 2.2の各試料の表面色

		(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
実験前 (予備吸着後)	L*	40	64	81	66	85	84	74	97	95	56	49
	a*	44	9	-17	3	-19	-18	-6	-14	-24	20	30
	b*	-94	-56	-29	-52	-23	-25	-40	-5	-8	-69	-80
実験後	L*	34	66	92	65	80	90	64	99	99	96	47
	a*	42	16	-8	14	5	-3	17	-2	-1	-10	30
	b*	-88	-52	-12	-53	-31	-16	-55	0	0	-7	-74
色差	ΔL^*	-6	2	11	-1	-5	6	-10	2	4	40	-2
	Δa^*	-2	7	9	11	24	15	23	12	23	-30	0
	Δb^*	6	4	17	-1	-8	9	-15	5	8	62	6
	ΔE^*	8.7	8.3	22.2	11.1	25.8	18.5	29.2	13.2	24.7	79.6	6.3

照射条件により光触媒無添加の(0)ではL*値で6下がり、吸着傾向を示した。光触媒添加の試料はどれも試料条件により異なるものの-10～40の変化を示した。塗布量については、多いほどマイナス値を示し、吸着傾向がある。光触媒添加量については、多いほど変化は小さかった。また、(9)のゾルについては、L*値の差が最も大きかった。

3 考察

光触媒の性能評価方法については、各団体などにより幾つか提案されているが、その中でもここでは比較的多く用いられているメチレンブルーの退色を利用し、陶磁器材料への光触媒の添加による吸着と分解を同時に評価検討した。その結果より次のことが分かった。

・評価方法について

MBの退色による吸着分解の同時評価については、

2.2の実験は比較的实际的な方法ではあるが、今回の条件のMBの濃度測定だけでは、吸着力が大きい場合には光触媒の性能に差が出にくかった。さらに初期条件や測定回数などの検討が必要である。

吸着して分解されずに残っているMBの量を同時評価する方法が必要である。試料の表面色による評価は、見た目に分かりやすく、効果的であるが材料の表面色により評価が難しくなる欠点が考えられる。

また、2.3の予備吸着による実験では、塗布量の違いにより吸着物の分解が先に起こるため、光触媒の評価に影響が出る傾向があった。

素材の予備評価として、ここで行った方法はある程度有用であると考えているが、最終的には実際の使用条件下での評価が重要になってくると考える。

・光触媒無添加試料の吸着・分解特性について

どちらの実験においても、照射条件でMB溶液の退色と吸着が認められた。この原因については、今後の課題であるが、ブラックライトによる温度などの影響が考えられる。

・光触媒用二酸化チタンの種類について

粉末およびスラリー試料については、条件の違いに

より変化するもののMB溶液の退色率で数%の差が確認できた。いずれも同じ塗布量で、2.2の実験では92～94%、2.3では68～78%の退色率を示し、その中でもA社の(1)やD社の(4)が比較的高かった。

(9)のゾル試料については、MB溶液の退色率ではスラリーや粉末試料とはあまり差はないものの、表面色のL*値の差ではどちらも40ほどの大きな色差の変化を示した。

・陶磁器材料+光触媒の塗布量について

2.2の実験の暗条件の結果より、塗布量が多くなれば、吸着量は増加するものの、照射条件では、傾向を示さなかった。また、予備吸着した2.2の実験では吸着したMBのためか、塗布量が多いほど退色率は小さくなった。また、塗布量が多い場合には亀裂の発生に注意が必要となる。

・光触媒の添加量について

添加量を増やすことで、2.2の実験より吸着量が若干増加し、MB溶液の退色率も0.2g塗布では増加傾向である。また、試料の表面色ではL*値が大きくなり、退色が進んだ。

・固定化について

MB溶液中での実験でもほとんどの試料について崩壊することなく、手で擦っても粉落ちしない程度であった。しかし、塗布量の多い(6)については、発生した亀裂から一部剥離が起こった。

今後さらに、今回得られた結果をもとに評価方法の検討や市販コーティング材料との比較、光触媒性能の向上などと共に、その機能を生かした製品提案についても行う予定です。

セラミック材料設計支援ソフトの開発

三角座標描画と技術計算

横井川 正美*

Masami Yokoigawa

要旨 ワープロ、表計算などのアプリケーションソフト、さらにはメールやインターネットなどパソコンを利用しない日はもはや考えられない。しかしながら、特殊な分野においてはそれぞれ専門分野に詳しい人間が自分局にソフトやフォームを作り、利用しているのが現状である。

そこで、関連業界やセラミック研究者の日常業務の効率化が図れるような内容のソフトを開発することにした。本年度は、三角座標の描画と三角調合計算について、過去に作成したアプリケーションを新たな環境で再構築することを目標とした。

1 はじめに

近年のパソコンハードウェアの高性能化は著しい。CPUの周波数は3GHz後半に達し、記憶媒体であるハードディスクは数百GBが普通になっている。ただ、仕事で使うパソコンは相変わらず、ワープロ、表計算、メール、インターネットが主用途と思われる。もちろん、これだけでも十分なのだが、技術的な仕事をしていると、こんなことがパソコンでできないかな、あるいは手間がかかるなあ、と思うことがしばしば生じる。その例として、三角座標に調合点をプロットすることやゼーゲル式の計算などである。前者については、以前釉薬のテストピースの台紙に調合点を表示するために特注のはんこまで作ったことがあった。後者については、プログラムできる機械がポケットコンピュータしかなかった20年余り前から取り組んでいる。

過去の文献から、筆者の取り組んだ技術計算ソフトを見ると、1985年¹⁾にBASIC言語(N88-BASIC?)で三角座標や $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 座標のポイントを動かすことで計算をするというイベントドリブンという新しい手法を導入している。当時は、数字を入力して答えを表示するというのが一般的であり、かなり斬新であった。1994年²⁾には、再度このゼーゲル計算に挑戦している。このときの環境は、OSにMS-Windows Ver.3.1、開発言語にBorland C++ Ver.4.0Jを用いている。驚くことに、C言語でクラスライブラリーを用いずに画面設計やコントロール処理を行っている。

それから、10年。CPUの速度やハードディスクの容量はそれぞれ100倍になっている。プログラミングは相変わらず頭腦の特殊な部分を使う難しい作業であ

るが、今回使用した開発言語であるDelphi(Object Pascal言語)はコンポーネント(コントロール)を標準で実装しているため、そのプロパティ(基礎パラメータ)の設定とイベント(マウスやキーボードの操作)に対する処理の記述のみでアプリケーションが開発できるので、作業量は大幅に軽減化し、バグ取りもやりやすくなった。

2 開発環境

2.1 言語の選択

ソフトウェアを開発する場合に、どの言語を用いるかは非常に難しい問題である。これは開発者のレベル、すなわち、これから始めようとする人、ある程度プログラミングを経験した人では異なるからである。また、情報量の多寡(ユーザー数)、言語仕様の難度(習得の容易さ)、作成ソフトの品位(速度、制約)なども大きな要素となる。なぜ、筆者がDelphi言語を選択したかということ、Visual Basic言語に対するいくつかの優位性(速度、ランタイム)、C言語よりわかりやすいなどの点、さらに過去にDelphiで電磁波吸収壁シミュレーションソフトを開発した経験を考慮し、最も開発効率が良いと考えたからである。

2.2 開発環境

本開発については、下記のような環境を用いた。開発にはWindowsMeを使用しているが、もちろんWindowsXPでの動作に問題はない。

OS : Windows Me (Microsoft)
開発言語 : Delphi7 Professional (Borland)
CPU : Athlon XP-M 2600+(AMD)
RAM : 512MB
HDD : 120GB

* セラミック材料担当

3 開発内容

3.1 三角座標の描画

3種の原料を用いてその割合を変化させるという試験は、素地や釉薬の試験でよく行われる。いわゆる三角調合という手法であり、原料の分析値など基礎データがなくても容易にでき、それぞれの原料の多寡が性状にどのように影響するかを把握しやすいメリットがある。三角座標はその調合点を表示する方法であり、その座標内の位置から調合割合を知ることができる。当場の研修生は、素地では珪石-長石-粘土系、釉薬では長石-土灰-わら灰系などでそれぞれの基礎実習を行っている。なお、試験結果については台紙に張って整理したり、レポートにまとめることになっている。ただ、これらに調合ポイントを三角座標を使って書くことは困難で、従来はその対策として特注のハンコを使っていたが、やはりパソコンの文書に使うには不向きであった。

その対策として、筆者は図1に示す三角座標描画ソフトを平成9年に開発し、研修生や関連業界の方に使っていた。

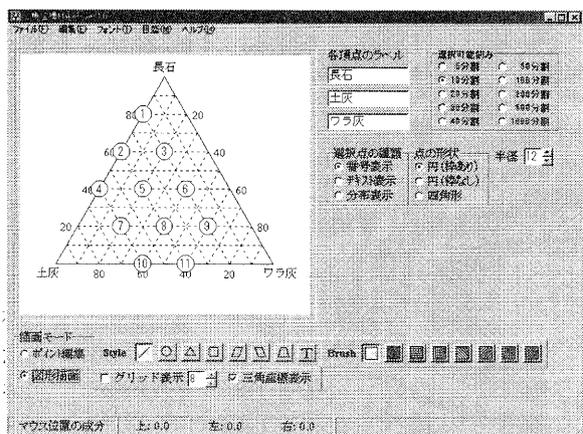


図1. 三角座標 Maker Ver1.0

このソフトは三角座標上の調合点をマウスクリックにすことで、順にポイントが付けられ、ワープロや表計算ソフトに画像の品位を落とさずコピーできる点にあった。以下、その特長を列記する。

- ・クリックの順番に符号が付く
- ・ポイントの位置は、刻み幅に応じて自動的に適切な位置になる。
- ・ポイントの形状は円、四角、なしが選択でき、サイズも変更できる。
- ・ポイントにテキストが表示できる。
- ・ポイントのキャラクターが○●◎△▲・・・などに変更できる。
- ・三角座標上にマウスを置くと、自動的に各成分が表示される。
- ・目盛り、目盛り線の間隔やパターンを変更できる。
- ・頂点の成分、目盛り、選択点などのフォントの種類

やサイズが変更できる。

- ・図形描画モードで、直線、三角、円、四角、テキストなどが座標の上に付け加えられる。
- ・グリッド表示（間隔可変）により、位置あわせをしやすくしている。
- ・図形のブラシを8種類用意している。
- ・他ソフトに張り付けた場合、形式をメタファイルにしているため画質が落ちない。

これだけの機能を有しているため、現状のままでも十分使用できる。ただ、筆者の眼からすると開発から7年も経過しており、下記のような問題点が目に付いた。

- ・白黒のみ対応の対応で、カラー表示できない。
- ・アナログ入力のみ対応であるため、成分の数値入力ができない。
- ・座標表示範囲が固定であるため、指定範囲のみの表示ができない。
- ・座標の辺の部分にポイントがあると、目盛りが隠れる。
- ・描画モードのグリッドが前面のため、見難い。
- ・自由線の描画ができない。
- ・選択点の近くにラベルが入力が手動である。
- ・編集状態で三角座標の拡大縮小ができない。

これらの問題点の解決と使い易さの向上を目指してプログラムソースを一から書き直した。まだ、バグもあるかもしれないが、その外観は図2であり、細かい設定を別ウィンドウの環境設定に独立させ、初期画面をシンプルにしている。

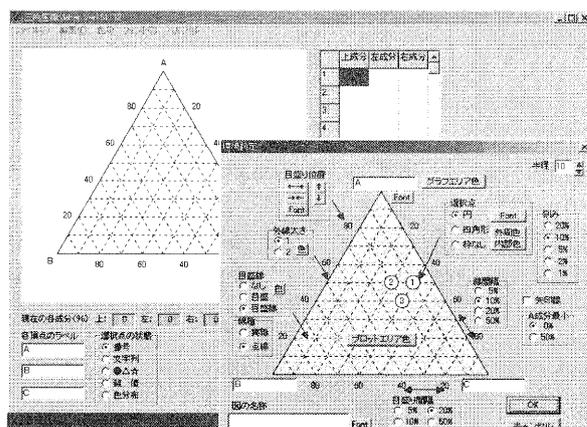


図2. 新しい三角座標描画ソフト

3.2 三角座標による釉薬調合

窯業計算の代表的なものにゼーゲル計算ある。これはドイツのゼーゲル博士が考案した方法で、釉薬の組成を構成する酸化物のモル比で表す。この式のことをゼーゲル式と言い、この式の数値やその比でおおよその釉薬の性状が把握できるという便利なものである。釉薬を学術的に勉強をする人には避けて通れない理論であり、ゼーゲル式から調合割合を求めたり、調合割合からゼーゲル式に変換したりすることで、釉薬が理

解しやすくなると言われている。今回は三角座標描画ソフトの延長として、使用する原料を入力すれば、三角座標上にマウスを動かすことにより、自動的にゼーゲル式が表示できるソフトを開発することにした。その外観を図3に示す。

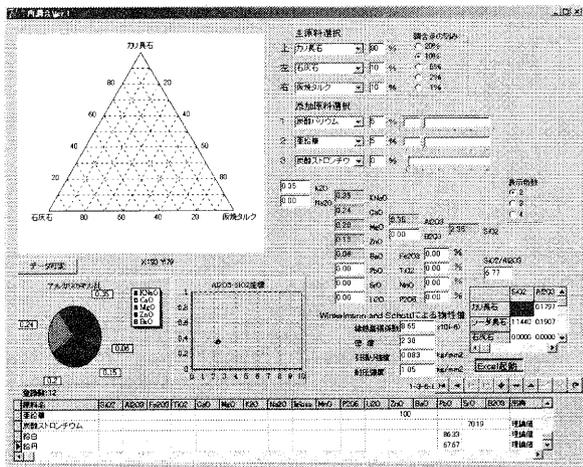


図3. 三角調合ゼーゲル計算ソフト

データベースに登録できる成分は、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、Ig.loss、MnO、P₂O₅、Li₂O、ZnO、BaO、PbO、SrO、B₂O₃とした。計算結果の表示には K₂O と Na₂O の合計の KNaO や SiO₂/Al₂O₃ の値を付け加えた。釉薬の物理特性の評価には、文献4の Winkelmann&Schott のデータを用いたが、これについては検討の余地がある。表1にこの値を示す。

表1. 物理特性計算のための因子

成分 (%)	体熱膨張係数 (x10 ⁻⁷)	密度	引張り強度 (MPa)	耐圧強度 (MPa)
SiO ₂	0.8	2.3	0.9	12.3
Al ₂ O ₃	5.0	4.1	0.5	10.0
K ₂ O	8.5	2.8	0.1	0.5
Na ₂ O	10.0	2.6	0.2	5.2
CaO	5.0	3.3	2.0	2.0
MgO	0.1	3.8	0.1	11.0
ZnO	1.8	5.9	1.5	6.0
BaO	3.0	7.0	0.5	6.5
PbO	3.0	9.6	0.25	4.8
B ₂ O ₃	0.1	1.9	0.65	9.0

本ソフトで実現した主な機能を下記に示す。

- データベースに登録された原料は三角座標のいずれの頂点でも、添加原料としても選択できる。
- 三角座標上はマウスを移動させるとリアルタイムでゼーゲル式が表示される。
- 三角座標上のポイントは、刻みの設定で切りに良い数字だけに移動できる。例えば、10%おきなど。
- データベース機能により、多くの原料の分析値が登録（削除、追加、修正）できる。

- 3成分のほかに、外割の添加原料を3種選択することができる。
- 添加原料の量をトラックバーで変更してリアルタイムのゼーゲル計算が可能。（三角座標位置固定）
- 刻み範囲設定で全調合のゼーゲル式計算結果をExcelに出力できる。
- Winkelmann&Schott の物理特性パラメータにより、熱膨張係数や密度などのおおよその値がわかる。
- アルカリ成分の割合は、円グラフで表示される。
- アルミナ、シリカ成分は SiO₂-Al₂O₃ 座標（L座標）上にポイントが表示される。

4 まとめ

現在の情報化社会においては、情報を取得することに追われ、新たな創造という面は意外におろそかになってはいないだろうか。ソフトウェアの開発は大きな経済的価値を生み出すわけであり、最近では著作権だけではなく、特許権も主張できる時代になった。さらに、比較的狭い分野のソフトはまだ十分ではなく、今回のような開発で日常の仕事を豊かなものになる可能性がある。また、ソフトを使うことでその分野の理解が深まるという学習効果も工夫することで期待できる。「こんなことできたらいいな」というスタンスを日頃から持つことが、ソフト開発の対象の発掘に結びつくのである。まだまだ、日常の仕事でパソコンが活躍できる分野はあるはずである。

今後は、作成したソフトウェアを広く使っていただくためにホームページ上に掲載したり、普及講習会の開催により、多数の人の意見を聞き、改善していきたい。

参考文献

- 1) 横井川正美：信楽窯業試験場業務報告，20-21（1985）
- 2) 横井川正美：滋賀県工業技術総合センター研究報告，65-68（1994）
- 3) 宮代雅夫、横井川正美：滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場研究報告，26-31（1999）
- 4) 河西朝雄：Delphi 2.0，ナツメ社
- 5) 藤本彦：Delphi で作る Windows プログラム，サイエンス社
- 6) 青山学：Delphi 入門，ソフトバンク
- 7) 大野元久：Delphi Q&A120 選，ポーランド
- 8) 小出俊夫：Delphi リファレンスガイド，秀和システム
- 9) 素木洋一：セラミック手帳，技報堂
- 10) 加藤悦三：釉調合の基本，窯技社
- 11) 素木洋一：陶芸のための科学，建設総合資料社
- 12) 高嶋廣夫：陶磁器釉の科学，内田老鶴圃

研究ノート

マイクロ MIM 部品用微細粉末の作製 (第 2 報)

藤井 利徳*

Toshinori FUJII

要 旨 小型・精密部品の金属粉末射出成形 (MIM) に用いる金属微細粉末の作製について検討した。作製する金属には、MIM 製品によく利用されているステンレスの SUS304 を選定した。原料粉末である SUS304 粉末を粉砕用ポットに充填し、転動式ボールミルで 1000 時間のメカニカルミリング処理を施した。処理粉末に種々の条件で熱処理し、硫酸によるエッチングにより微細粉末の作製を試みた。その結果、粒径 0.8 μ m 程度の粉末が得られた。

1 まえがき

金属粉末射出成形 (Metal Injection Mold : MIM) は、金属粉末を混合した樹脂を金型に射出成形した後、脱脂・焼結することで金属製品を製造する方法である。複雑形状の製品を大量生産できる利点がある。しかしながら、高い表面精度が必要な部品の場合、切削・研削などの 2 次加工を必要とし、製品コストを押し上げているのが現状である。そこで、2 次加工が不要な高精度の製品を製造する方法が研究されている。MIM 製品の表面精度は、基本的に使用する粉末の粒径に依存することから、微細な粉末を使用すれば製品の表面精度を改善することが可能である¹⁾。実際に、セラミックを原料とした部品の場合、数十 nm の粉末を用いた射出成形が行われ、フェルールなどの高精度な製品が製造されている。一方で、金属粉末をもちいた精密部品の場合、MIM 製品の原料としてよく利用されるステンレスやチタンなどにおいて、サブミクロンサイズの粉末の製造が難しく、入手困難であることから、2 次加工が必要な場合が多い。

本研究では、粉末に強加工を加えることのできるメカニカルミリング処理を用いて、小型・精密 MIM 製品を製造するための原料となるサブミクロンサイズのステンレス微細粉末の作製を試みた。

2 実験方法

2.1 粉末の作製条件

本研究の出発材料として、高純度化学 (株) 製の SUS304L を用いた。

上記原料粉末 200g を SUS304 ボール (1 個 3.6g) 200 個とともに粉砕用ポットに充填し、転動式ボールミルにて 1000 時間のメカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 処理を行った。

2.2 MM 粉末の熱処理条件

MM 粉末に種々の条件で熱処理を施した。温度は、600 $^{\circ}$ C \sim 1000 $^{\circ}$ C で、時間は 30 もしくは 60 分である。これらの粉末について、X 線回折 (XRD) を用いて組織の同定を行った。

2.3 MM 粉末のエッチング条件

熱処理粉末から微細粉末を取り出すために、エッチングを行った。使用する酸は、硝酸水溶液および硫酸水溶液を使用した。これらの粉末の評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 各種粉末の X 線回折結果

図 1 に、原料粉末、MM 粉末の X 線回折結果を示す。原料粉末は、オーステナイト単相であるが、MM 処理することでマルテンサイト相が生成している。これは、ミリング処理中にひずみが導入されることで、加工誘起マルテンサイト変態が起こったためである。

図 2 に、MM 粉末を 600 $^{\circ}$ C から 1000 $^{\circ}$ C までの各温度で熱処理した粉末の X 線回折結果を示す。熱処理することで、再度オーステナイト相の割合が増加し、800 $^{\circ}$ C 以上ではほぼオーステナイト単相になっている。

今回の熱処理の目的は、オーステナイト相とフェライト相の混合組織にすること、さらに、オーステナイト相の割合を多くすることである。したがって、エッチングには 600 $^{\circ}$ C の熱処理粉末を用いることにした。

3.2 エッチングによる微細粉末の作製

熱処理粉末を硝酸および硫酸水溶液を用いて、エッチングを行った。5%、10%硫酸水溶液では、エッチング可能であったが、5%、10%硝酸水溶液ではエッチングされなかった。

図 3 に、熱処理粉末 10%硫酸水溶液でエッチングして得られた粉末の電子顕微鏡写真を示す。0.8 μ m 程度の粉末が確認された。

* 機械電子担当

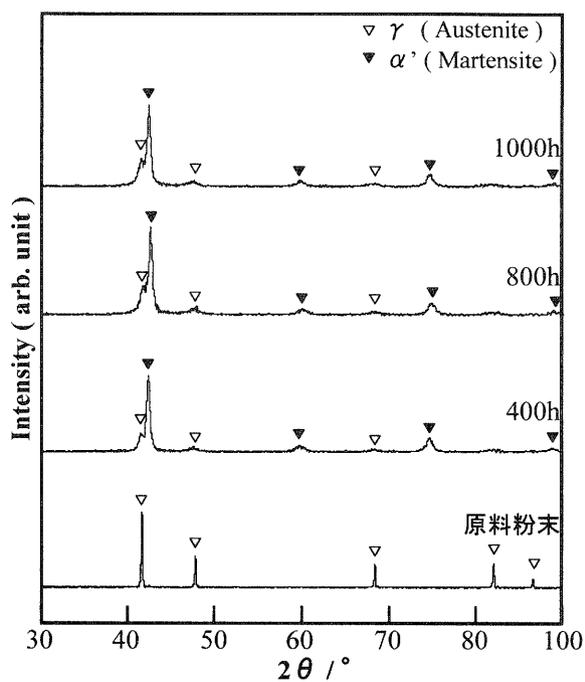


図1 MM粉末のXRD結果

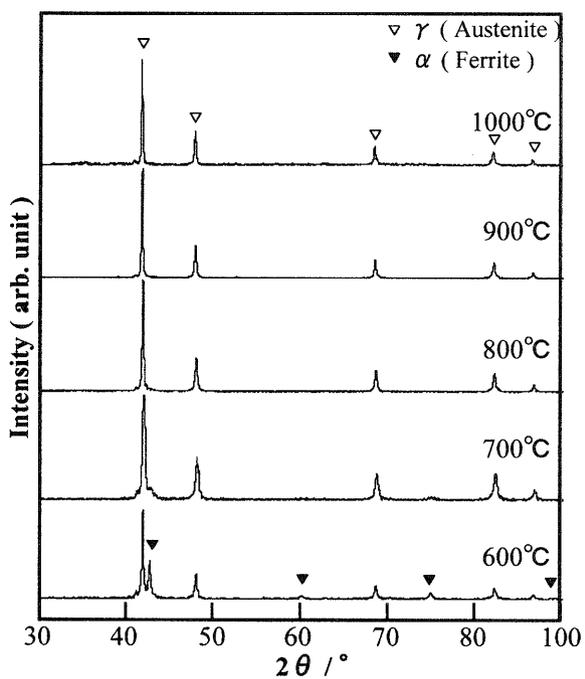


図2 熱処理粉末のXRD結果

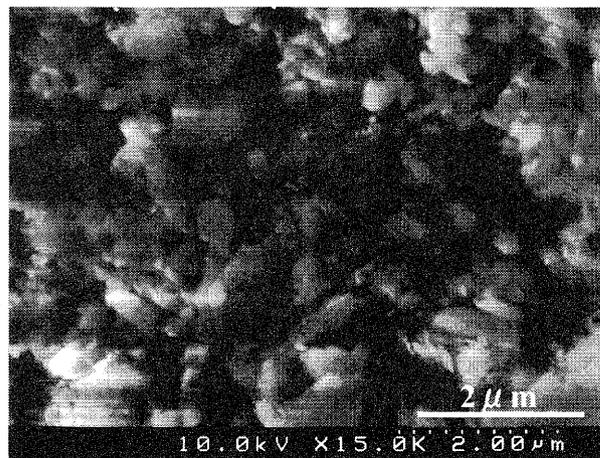


図3 エッチングにより作製した粉末のSEM写真

4 まとめ

SUS304L を MM 処理し、熱処理した粉末をエッチングすることにより、サブミクロンサイズの粉末が作製できた。

参考文献

- (1) 三浦 立：「金属粉末射出成形法」工業材料，第 39 巻，第 12 号，18 (1991)

多孔質低透水性軽量陶器の研究

ロシア及びウクライナ産フライアッシュバルーン添加素地の物性について

川澄一司*
KAWASUMI Kazushi

宮代雅夫*
MIYADAI Masao

要旨 火力発電所において石炭を燃焼させるとフライアッシュという灰が発生する。フライアッシュの中にはフライアッシュバルーン（以下 FAB と略す）と呼ばれる無機中空体の粒子が若干量含まれている。この FAB を窯業原料に添加して焼成すると独立気孔を有する多孔質軽量陶器素地を得ることができる。近年、ロシア及びウクライナ産 FAB の入手が可能となった。そこでロシア及びウクライナ産 FAB を添加した陶器素地の物性を試験した。また、その他の国の FAB を添加した素地の基本的な物性を資料としてまとめた。

1 はじめに

当試験場における FAB を利用した多孔質軽量陶器の研究として、参考文献 1) と 2) がある。当時は FAB 添加素地を主として軽量食器用に開発していた。しかし食器には比較的高い強度が要求されるため、粒径が細かく高価なオーストラリア産の FAB を使用せざるを得なかった。また FAB をそのまま添加した素地を焼成すると FAB 粒子の一部が破裂し素地表面にクレーター状のピンホールが発生する。それゆえ予め FAB を假焼し破裂する粒子を消滅させてから使用していた。このように経費と手間がかかる材料であったため、特許技術¹⁾であるにもかかわらず FAB 添加素地の軽量食器への応用はさほど進展しなかった。ところで近年、ロシア及びウクライナ産 FAB の入手が可能となった。それらの FAB は粒径が比較的に粗いため強度が高い素地の形成には向いていない。また鉄分が多いため繊細な外観が要求される食器等の素地にも不向きである。

しかしロシア及びウクライナ産 FAB は安価であるため建築材料陶器を量産する原料として有望である。また遠くから眺める製品に利用するのであれば素地表面に発生するピンホールもさほど気にならず假焼も不要である。近年は高气密性住宅内の結露防止や冷暖房エネルギー削減のため外断熱タイルに対する要望が高まっている。本研究においてはロシア及びウクライナ産 FAB を軽量な外断熱タイルの原料として使用することを目的として素地の物性を試験した。

2 原料

2.1 使用したフライアッシュバルーン

気孔形成材の FAB としてロシア連邦ノヴォシビルスク産、同ハヴァロフスク産、ウクライナ共和国産の 3 種類を使用した。また、オーストラリア産 3 種、イギリス産 2 種、中国産 2 種の FAB を比較対象とした。基本的な物性の一部を表に示す。

Table I 使用した FAB の粒度等

記号	精製地	分析	粒度 (μm)	浮遊率	充填密度
N	ノヴォシビルスク	カタログ記載値	見かけは粗い	99.3	
K	ハヴァロフスク	カタログ記載値	75~150 72.7%	98 以上	
U	ウクライナ	湿式レーザーでは分析不可	見かけは粗い		
A1	オーストラリア	カタログ記載値	50%D130		
A2	オーストラリア	カタログ記載値	50%D 45		
A3	オーストラリア	乾式レーザー (京工試)	50%D 36.6		0.37
B1	イギリス	乾式レーザー (京工試)	5-150 50%D88.9		0.41
B2	イギリス	乾式レーザー (京工試)	5-300 50%D130.6		0.41
C1	中国	湿式レーザーでは分析不可	見かけは粗い		
C2	中国	乾式レーザー (京工試)	50%D161.8		0.43

*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

Table II FABの化学分析値

記号	分析	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
N	カタログ記載値	67.0	18.0	4.7	—	4.3	0.43	3.0	0.71
	バルク FP 法	59.5	20.2	6.76	1.34	4.71	1.23	3.88	1.86
K	カタログ記載値	57.0	26.0	4.5	—	2.5	0.12	7.0	0.68
	バルク FP 法	54.8	24.6	6.34	1.19	3.54	0.76	6.15	1.84
U	バルク FP 法	52.9	26.6	5.04	1.67	5.04	5.04	1.65	1.94
A1	カタログ記載値	59.7	38.3	0.40	1.09	—	—	0.20	—
A2									
A3	参考文献 1)	49.9	41.7	3.47	0.87	0.24	0.31	0.75	0.57
B1	参考文献 1)	55.4	31.2	4.54	0.86	4.67	4.67	0.41	0.63
B2	参考文献 1)	56.1	30.2	4.58	0.86	4.64	0.95	0.66	1.65
C1	バルク FP 法	53.5	35.5	3.63	1.77	2.71	0.38	1.35	0.58
C2	参考文献 1)	58.2	26.8	3.72	0.73	4.21	1.29	1.12	1.64
	バルク FP 法	55.0	27.7	5.46	1.04	5.56	1.39	1.51	1.82

2.2 FABの化学分析値

波長分散型蛍光 X 線装置ⁱⁱ⁾のバルク FP 法により化学分析値を求めた。Table II から読み取れるように、ロシア及びウクライナ産 FAB の Al₂O₃ は比較的少ない。鉄分は比較的多く、塩基性成分も多めである。特にハヴァロフスク産 FAB の CaO は非常に高い値である。ロシア産 FAB の分析値は中国産 C2 と若干似ており、ウクライナ産 FAB にはオーストラリア及びイギリス産 FAB と似たところがある。

2.3 FABの鉱物組成

FAB の鉱物組成を X 線回折装置ⁱⁱⁱ⁾により試験した。いずれの FAB のプロファイルも Quartz とピークが一致した。ウクライナ産とノヴォシビルスク産 FAB は Mullite と一致した、特にウクライナ産は Mullite の生成が顕著であった。過去に假焼後の FAB の鉱物組成を試験した結果に鑑みると、一般的に Quartz のみで Mullite が生成されていない FAB は焼成後に熱膨張が大きい Cristobalite が多く生成するため、一般的な陶磁器用原料としては使用が困難である。

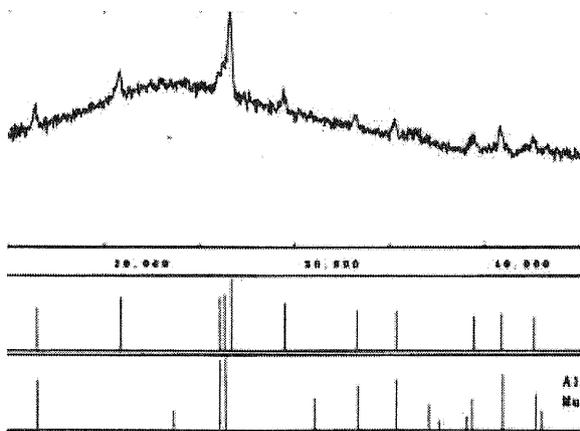


fig 1. ウクライナ産 FAB の X 線回折プロファイル

2.4 FABからのイオン溶出試験

窯業原料を水系の湿式で使用する際には、原料からのイオンの溶出が問題となることが多い。Ca、Al、Fe 等の陽イオンが溶出すると坯土及び泥漿が凝集し成形が困難となる。また Ca や硫酸根による白華現象は製品の欠点となる。そこでロシア及びウクライナ産の FAB50g を 100cc の純水で煮沸し、水が 50cc まで蒸発した時点でフィルターに通し、ろ過液を分析した。

pH、Ca²⁺、Ca 硬度、Al³⁺ はハヴァロフスク産が高い値を示した。今回の試験ではいずれの FAB から硫酸イオンは検出されなかった。

Table III. 溶出試験

試験項目と方法	N	K	U	単位
pHハックテスト	7.5	8.5	8	
pH計	7.5	8	7.8	
Ca ²⁺ ハックテスト	8	15	10	ppm
Ca硬度滴定	35	60	45	ppm
Al ³⁺ 試験紙	1.5	2	1.5	ppm
鉄イオンハックテスト	0.3	0.3	0.3	ppm
UV残留塩素計	0.07			ppm
Nitrate試験紙	12	12	12	mg/l NO ³⁻

3 試料の作成方法

3.1 試料の作成条件

いずれの試料の試験片も Table IV の重量百分率により調合した。乾燥粉末状態で混合した後、硬さが耳たぶ程度となるように水を噴霧し坯土を混練した。

100×30mm の金型に離型材として不織布を敷き、坯土 50g を型に指で押し込み手動式の油圧プレス機により成形した。

焼成は電気炉iv酸化雰囲気、1200℃、1250℃、1300℃を最高温度とした。室温から 1000℃までは 1 時間に 200℃の割合、1000℃から最高温度までは 1 時間 100℃

の割合で昇温させ、最高温度にて 30 分保持した後、炉内で自然放冷した。

Table IV. 坯土の調合

原料名	重量百分率
各FAB	35
霞石閃長岩 ^v	25
水簾蛙目粘土 ^{vi}	35
ベントナイト ^{vii}	5

3.2 成形時の問題

ロシア産の FAB を添加した坯土には混練後数時間で凝集する傾向が見られた。特にハヴァロフスク産 FAB を添加した坯土はセメントのように硬化するので可使用時間が短い。

4 評価試験

4.1 全収縮率

FAB を添加した素地の全収縮率は体積当たりには占める粗粒な骨材の量が多いため比較的低い。しかしいずれの焼成温度においてもロシア・ウクライナ産 FAB に関してはハヴァロフスク産 FAB を添加した素地が高い収縮率の値を示し、ノヴォシビルスク産がそれに次ぎ、ウクライナ産 FAB を添加した素地が比較的低い値を示した。ロシア産 FAB は塩基性成分が多いため耐火度が低く、特にハヴァロフスク産 FAB は Ca が多いため融け易いものと考えられる。

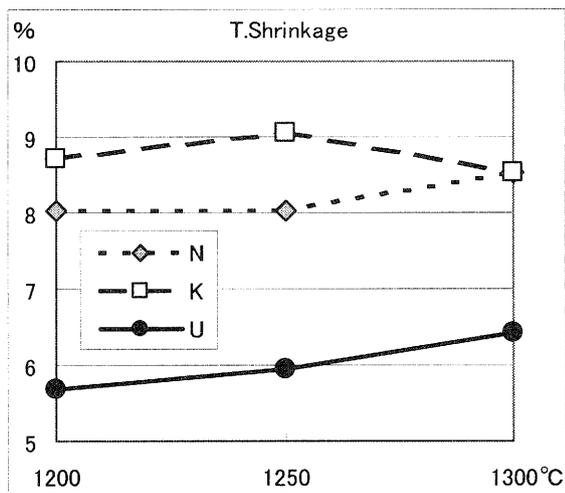


Fig.2. 全収縮率

4.2 吸水率

ロシア産 FAB を添加した素地は耐火度が低いため吸水率が低く、焼成温度を高くすると吸水率がより低

くなる。ウクライナ産 FAB を添加した素地は焼き締まり難いため吸水率が高い。

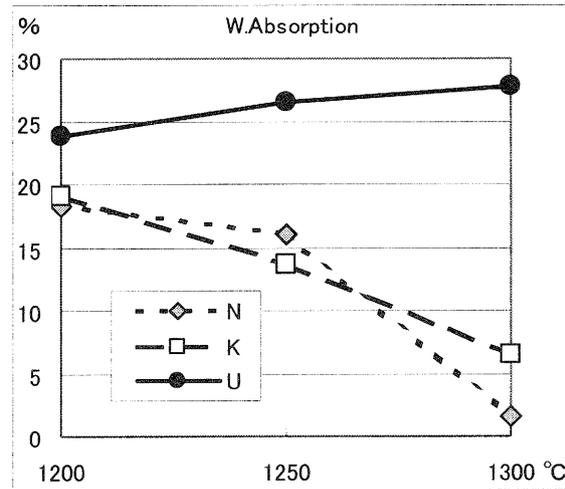


Fig.3. 吸水率

4.3 見かけ気孔率

水中重量法により見かけ気孔率を求めた。見かけ気孔率も吸水率とほぼ同様な傾向を示す。

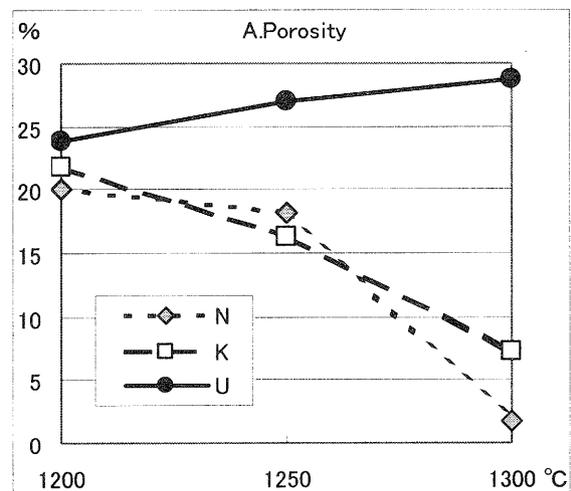


Fig.4. 見かけ気孔率

4.6 かさ比重

水中重量法によりかさ比重を求めた。ウクライナ産 FAB を添加した素地のかさ比重が低い。いずれの素地もかさ比重が 1 以下の水に浮く陶器とはなっていない。ノヴォシビルスク産とウクライナ産 FAB を添加した素地は焼成温度が高いほど素地のマトリックス部分が焼き締まるためかさ比重が高くなる。ハヴァロフスク産 FAB を添加した素地のかさ比重が 1300°C 焼成で低下している原因としては、マトリックス部分の発泡が想定される。

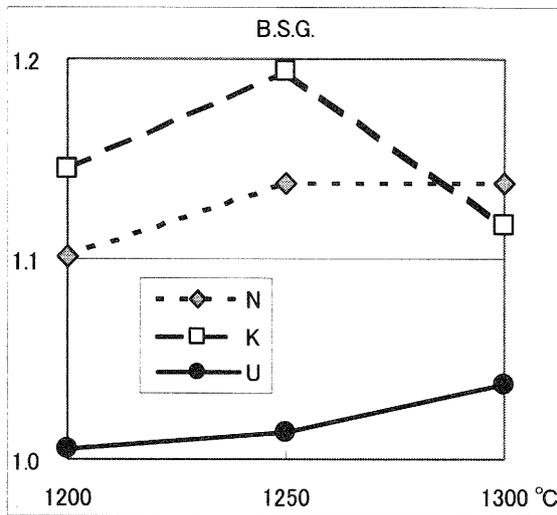


Fig. 5. かさ比重

4.6 見かけ比重

ロシア産 FAB を添加した素地は 1300°C で見かけ比重が最も低くなる。その原因として、FAB 自体が高温で熔化し、独立気孔が連続気孔に変化したことが考えられる。逆にウクライナ産 FAB を添加した素地はマトリックス部分の焼結が進むため焼成温度が高いほど見かけ比重が高い。

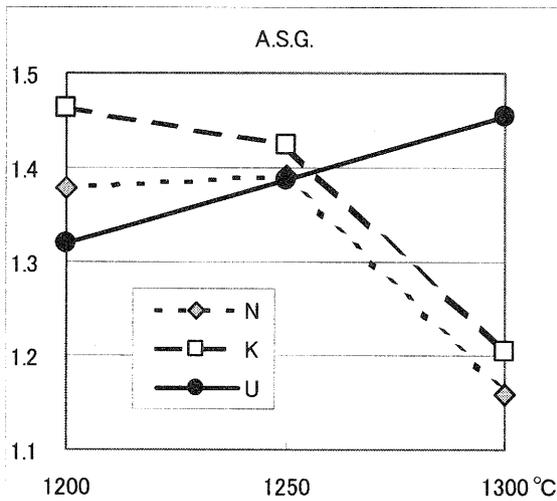


Fig. 6. 見かけ比重

4.7 曲げ強さ

JIS R 1601 に準拠し、FAB 添加素地の曲げ強さを測定した。ノヴォシビルスク産とウクライナ産 FAB を添加した素地は焼成温度が高いほど焼結が進行し曲げ強さが高くなる。逆にハヴァロフスク産 FAB を添加した素地は 1300°C で焼成すると過焼結のため曲げ強さが低くなる。1250°C 焼成で 140MPa 前後の曲げ強さは信楽焼の狸の置物の素地^{viii}とほぼ同等である。

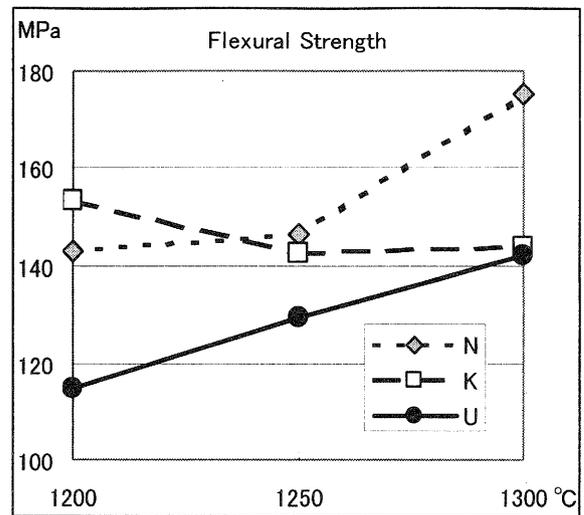


Fig. 7. 曲げ強さ

4.8 比強度

曲げ強さの値をかさ比重の値で割り比強度を求めた。比強度の傾向は曲げ強さの傾向とさほど大きくは変わらないが、ウクライナ産 FAB を添加した素地の成績が良くなり、ハヴァロフスク産 FAB を添加した素地の成績が悪くなっている。

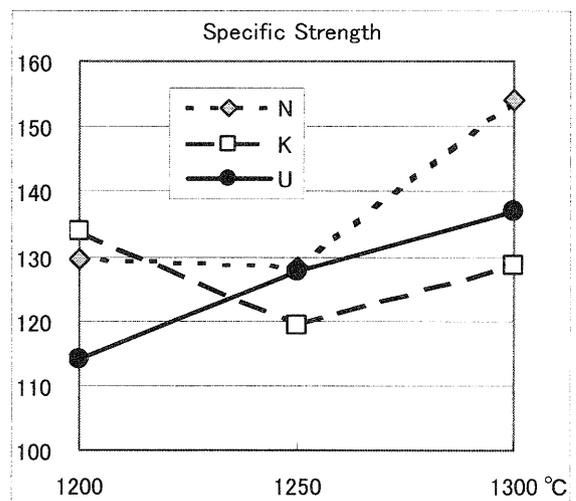


Fig. 8. 比強度

4.9 熱膨張

FAB 添加素地の熱膨張^xを測定した。1 分間に 10°C の速度で昇温させたが、ハヴァロフスク産 FAB を添加した素地は炉の中で FAB が破裂するため測定不能であった。いずれの線膨張曲線も石英の転移点ではさほど大きな変化が見られなかった。600°C における線熱膨張係数は 4.7 から 4.95 の間、1000°C における係数は 4.9 から 5.5 の範囲内であった。これは陶磁器素地としては低めの部類である。FAB に含まれるムライトが影響しているものと考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり有限会社アークスネットの片山啓孜氏から原料を提供していただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

Table V. 600°Cにおける平均線熱膨張係数

	1200	1250	1300
N	4.73	4.93	4.71
U	4.70	4.86	4.79

Table VI. 1000°Cにおける平均線熱膨張係数

	1200	1250	1300
N	4.90	5.17	5.42
U	5.32	5.15	5.47

8 今後の課題

本年度は小型の試験片を作成したのみであるが、どれだけ大きな品物を作ることが可能であるか試作を実施する必要がある。また、可塑成形だけではなく、乾式の圧縮成形が可能であるかどうかとも試験する余地がある。

今回は FAB 以外の原料の調合を一律にしたが、耐火度が低いロシア産には耐火度が高くなる調合、ムライトを多く含むウクライナ産には塩基成分を増やし耐火度が低くなる調合とすべきである。

本研究は安価なロシア及びウクライナ産 FAB を軽量化外断熱タイルの原料として使用することを目的としている。大型の試験片を作成し熱伝導率を測定する必要がある。また、製品の強度を高めるために多層構造の素地とすることや、外断熱タイルとして優れた特性を有する低熱膨張率の釉薬を開発することが課題である。

9 まとめ

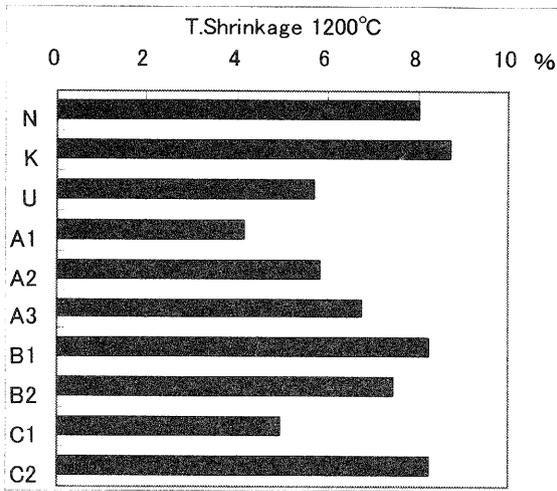
ロシア産 FAB は耐火度が低い型であり、ウクライナ産 FAB はムライトを含む耐火度が高い型のものであった。ロシア産は焼成温度が低い製品向け、ウクライナ産は焼成温度が高い製品向けと考えることもできる。素地の調合を工夫することにより吸水率と見かけ気孔率を下げればウクライナ産 FAB が最も扱い易い。曲げ強さに関しても他国産の FAB を添加した素地と遜色の無いものとなるはずである。

ハヴァロフスク産 FAB は Ca 等の溶出成分が多いため水系で使用する際には凝集等の問題が起きる。また、焼成時に FAB 粒子の一部が破裂し素地表面にクレーター状のピンホールが発生するため、窯業用としては非常に扱い難い。

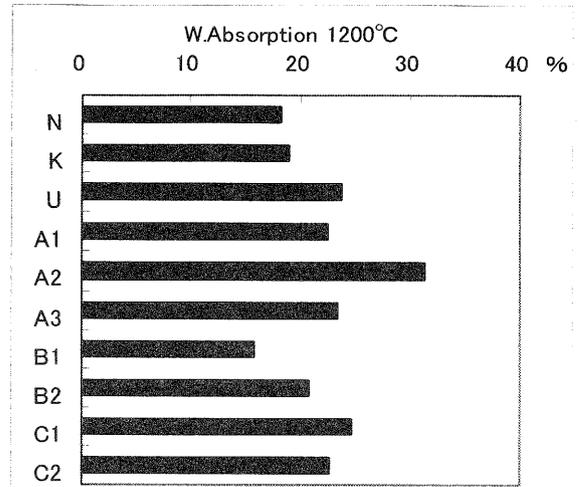
ノヴォシビルスク産 FAB は大まかに言えばハヴァロフスク産とウクライナ産の中間的な性質である。原価と用途によっては窯業用としても使用可能な原料である。

以上の試験を通じ、安価なロシア及びウクライナ産 FAB であっても窯業用として利用可能なものがあることが明らかとなった。

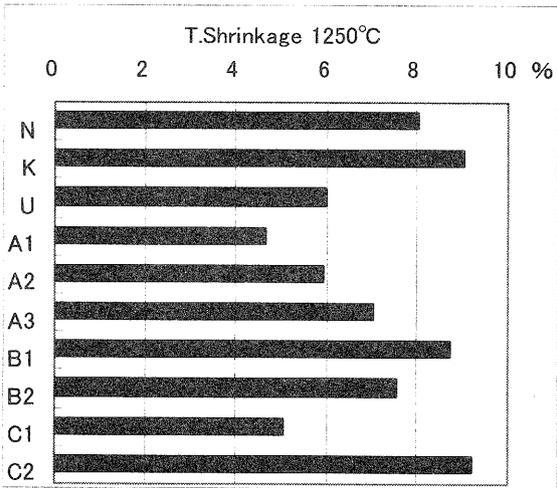
資料 FAB を添加した素地の物性グラフ一覧



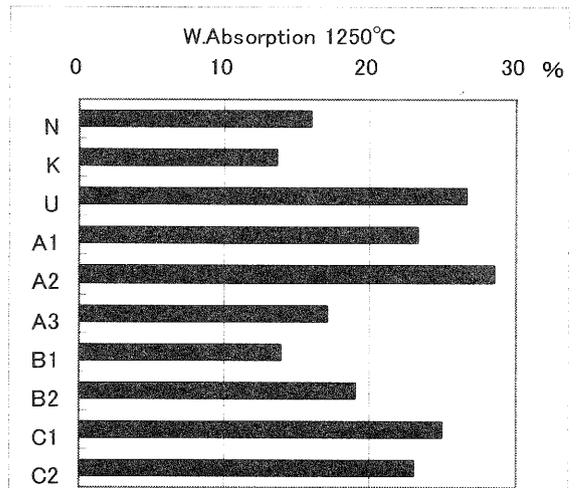
1200°C焼成素地 全収縮率



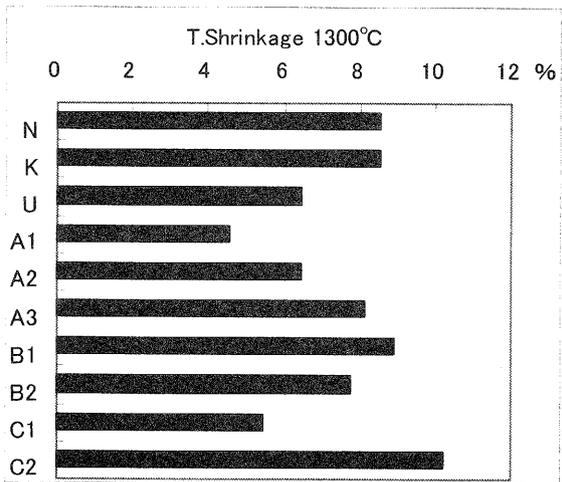
1200°C焼成素地 吸水率



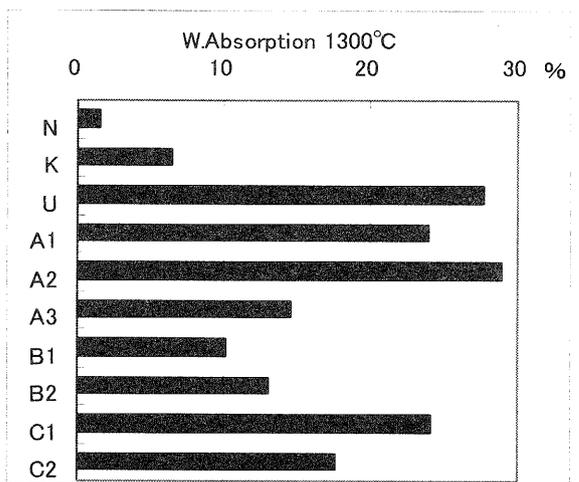
1250°C焼成素地 全収縮率



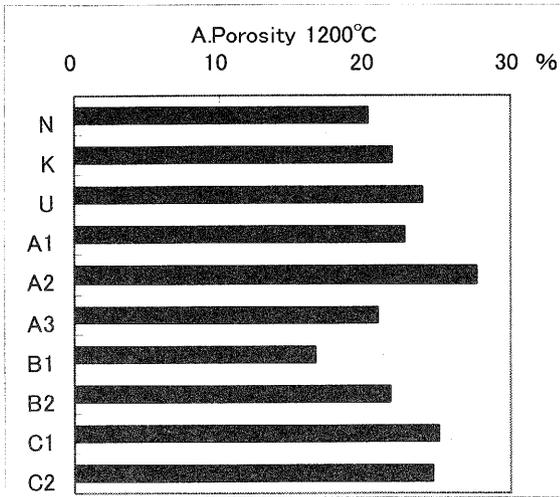
1250°C焼成素地 吸水率



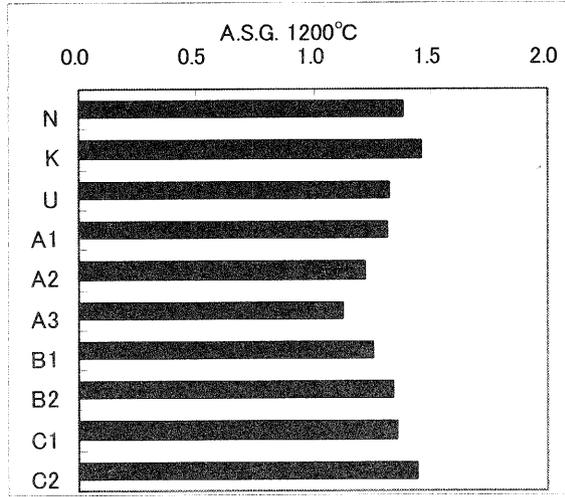
1300°C焼成素地 全収縮率



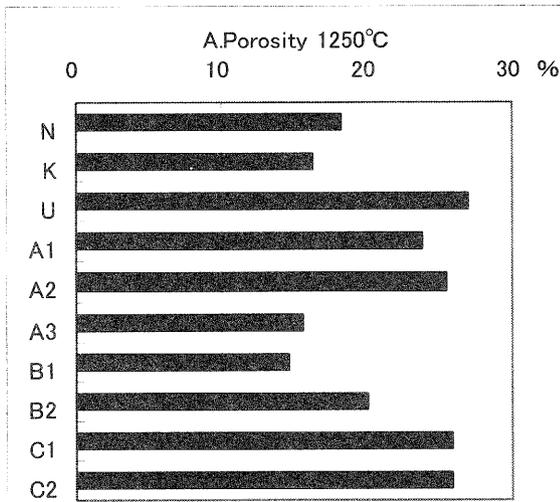
1300°C焼成素地 吸水率



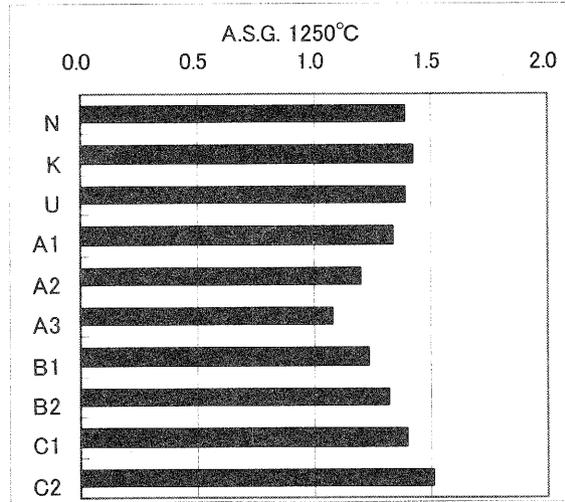
1200°C焼成素地 見かけ気孔率



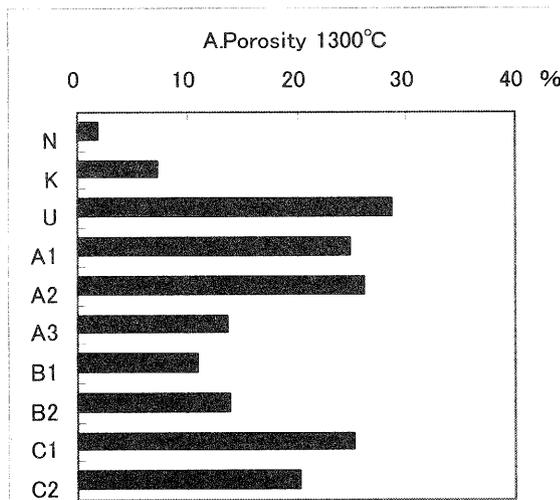
1200°C焼成素地 見かけ比重



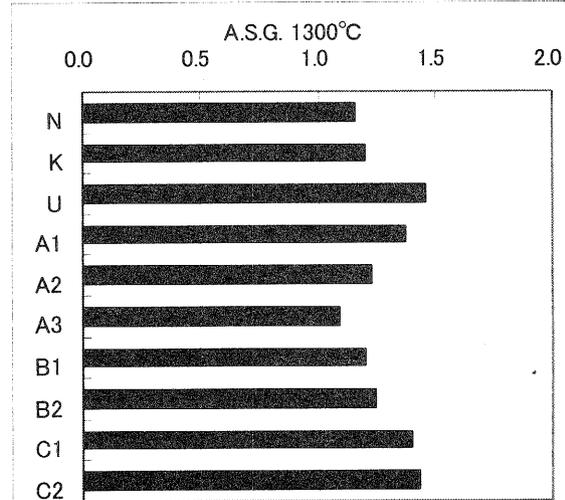
1250°C焼成素地 見かけ気孔率



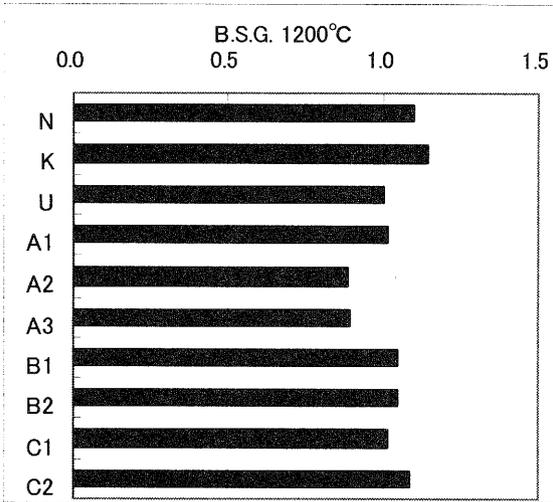
1250°C焼成素地 見かけ比重



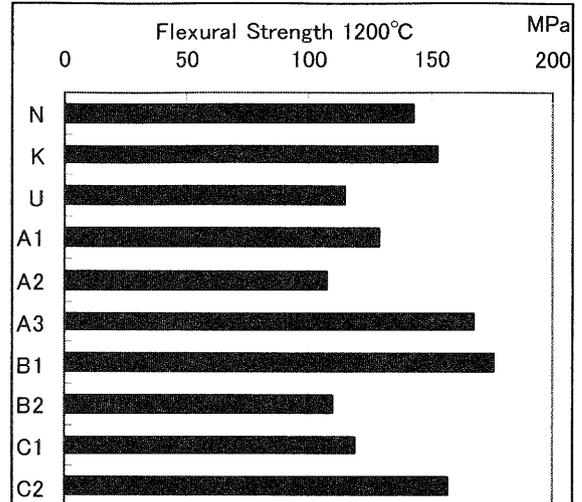
1300°C焼成素地 見かけ気孔率



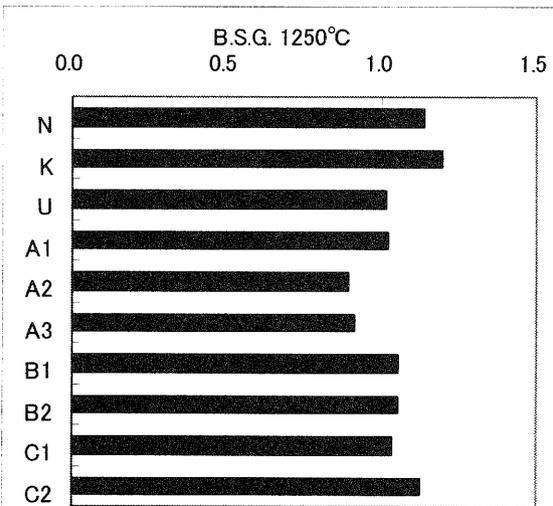
1300°C焼成素地 見かけ比重



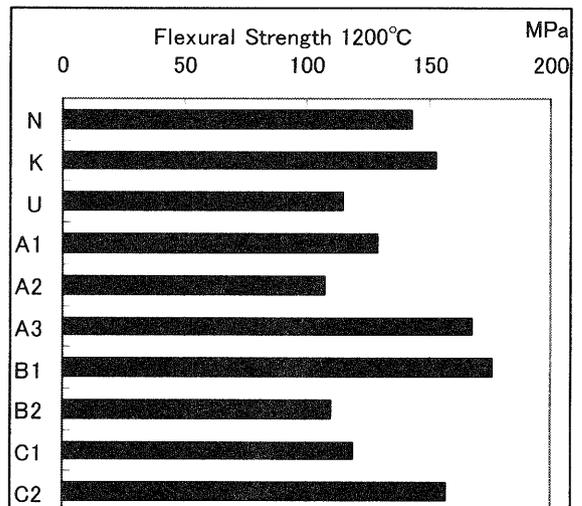
1200°C焼成素地 かさ比重



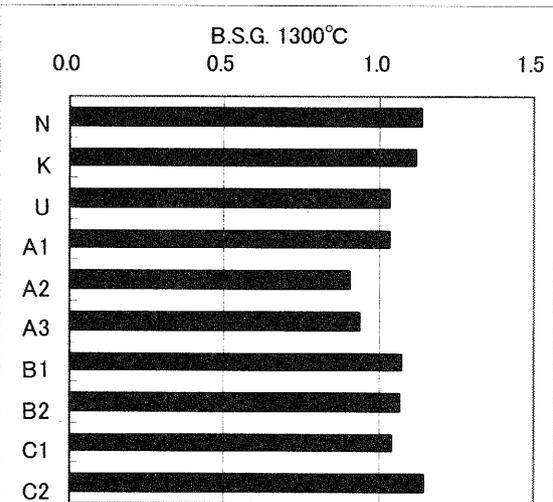
1200°C焼成素地 曲げ強さ



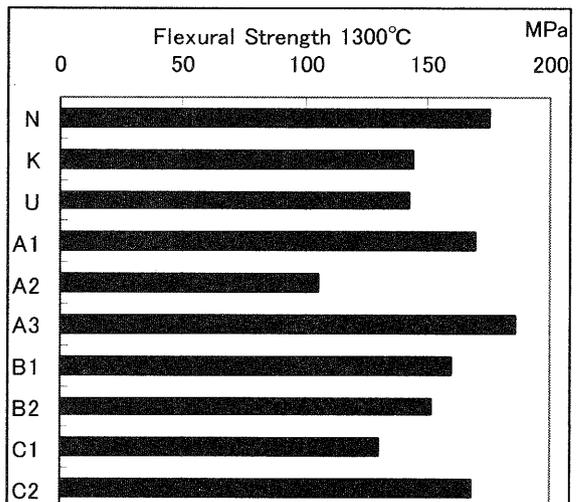
1250°C焼成素地 かさ比重



1250°C焼成素地 曲げ強さ



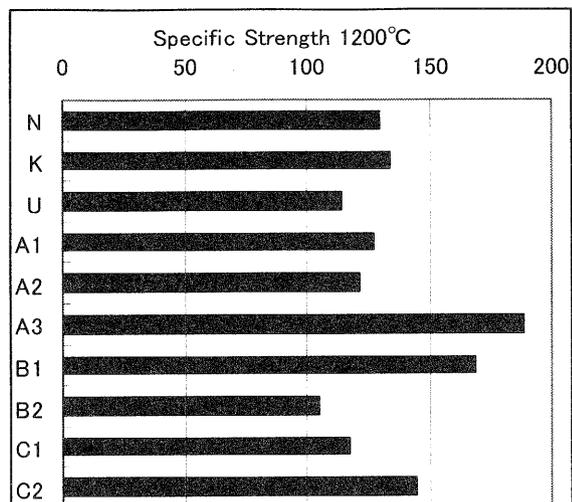
1300°C焼成素地 かさ比重



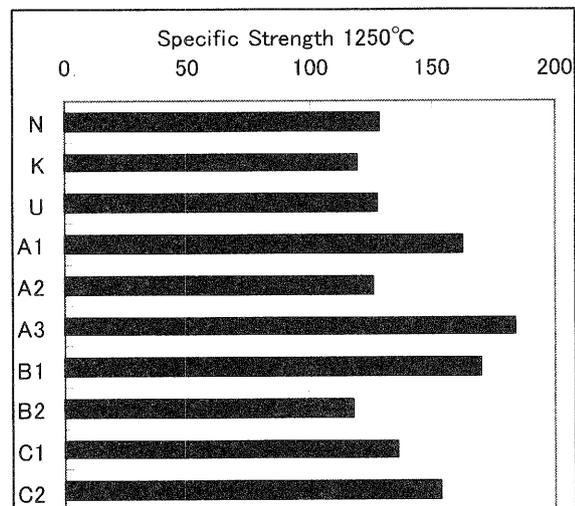
1300°C焼成素地 曲げ強さ

参考文献

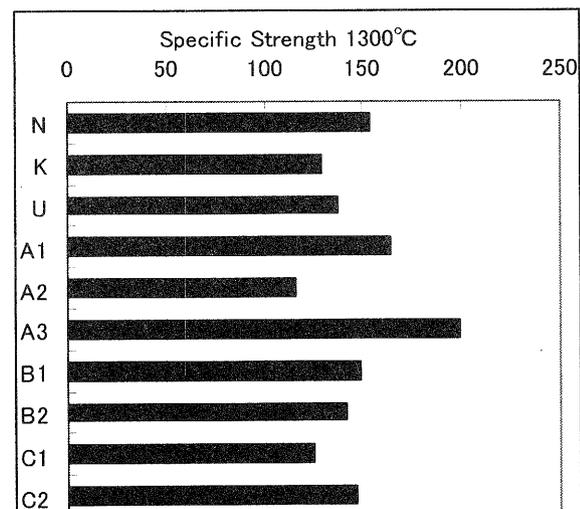
- 1) 信楽窯業技術試験場 H8 (1996) 年度研究報告
『軽量陶器の開発研究「無機中空体(フライアッシュバルーン)を利用した軽量化」(第1報)』
(宮代雅夫他)
- 2) 信楽窯業技術試験場 H9 (1997) 年度研究報告
『軽量陶器の開発研究「無機中空体(フライアッシュバルーン)を利用した軽量化」(第2報)』
(宮代雅夫他)



1200°C焼成素地 比強度



1250°C焼成素地 比強度



1300°C焼成素地 比強度

- i 特許登録番号 3541215 号
- ii 株式会社理学電機製 SYSTEM-3270E
- iii 株式会社リガク製 RINT-2500V
- iv 株式会社モトヤマ製 スーパーバーン
- v Canadian nepheline syenite Spectrum A-270
- vi 本山人節粘土
- vii 米国ワイオミング州産 豊順洋行 Super bond
- viii 信楽陶器工業協同組合 ロット土
- ix MAC Science 社製 TD5000S

ガラスバルーンの製造技術に関する研究

(頁岩からガラスバルーンの製造法に関する研究)

黄瀬 栄藏

EIZO KISE

要旨 各種材料の断熱性、軽量化の素材としてバルーンが使用されている、陶製品の軽量化にもバルーンが使用され、水に浮く製品も開発されている。滋賀県南東部には古琵琶湖の湖底に堆積した頁岩質粘土が多量に埋蔵されている、頁岩質粘土を 1300 °C 以上の温度で焼成すると発泡化する。そこで、この頁岩質粘土を発泡させてガラスバルーンを作る試験を行った。

1. まえがき

軽量化、断熱性の付与材として使用されているバルーン古琵琶湖層に産する頁岩質粘土は、主成分として、カオリナイト、石英、長石などを含んでいるが、化学組成として鉄分を 3 ~ 6 % 含み、焼成呈色は茶色及び焦げ茶色で、耐火度も SK14 番前後と低く、焼き物の用途としては瓦の原料、着色材、焼結材として少し使用されている状態です。

2. 試験方法

2.1 粉碎試験

微細 (10 μm 以下) のバルーンを作るために、原料の頁岩をより微細な粒度にする必要がある、原料の頁岩を微細化するため、最初に、試料に含まれる粘土分の乾燥時の固化を防ぐために、原料の頁岩を電気炉で 800 °C の温度で焼成し、粗砕物をポットミルで湿式粉碎を行った。

粉碎物中に混在する粗粒子分を取り除くため、粉碎した試料から水篩操作により 3 μm 以下の粒子を取り出し、乾燥後試料とした。試料の粒度分布は

$$10\%D = 0.703 \mu\text{m}$$

$$50\%D = 2.102 \mu\text{m}$$

$$90\%D = 4.703 \mu\text{m}$$

$$\text{モード径} = 2.672 \mu\text{m}$$

平均値 = 1.939 μm

図-1 水篩試料の粒度

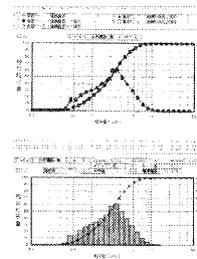
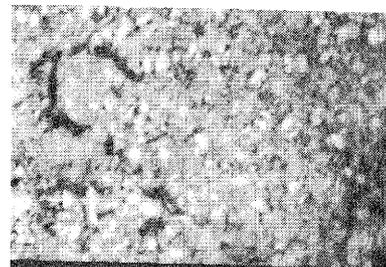


写真-1 水篩試料

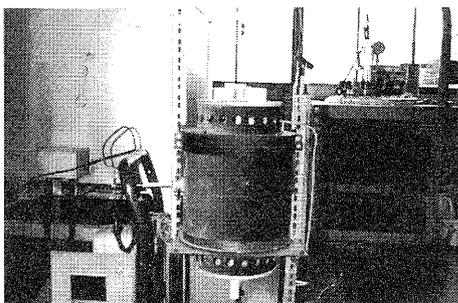


2.2 発泡化試験

発泡可能温度の予備試験として、試料をルツボに入れて、電気炉で焼成した結果、1300 °C 以上の焼成温度で発泡の現象が見られた。そこで、発泡化は SiC を発熱体に使った縦型管状電気炉を使用し、加熱温度は 1400 °C で行った。試料の溶着と団粒かを防ぐため、試料の投入には粉末用の噴霧器を使用し、管状炉の上面から吹き込み、

自然沈降後、下部に設置した容器に回収した。

写真-2 縦型電気炉

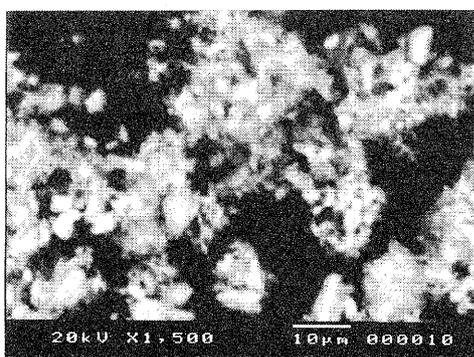
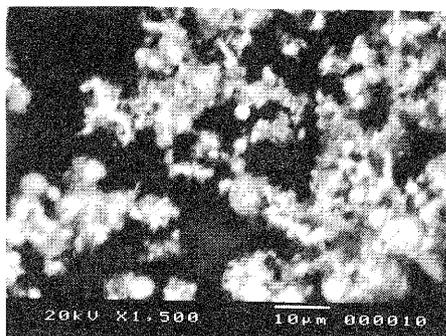


3. 結果

3.1 加熱品のSEM観察

焼成品の写真から球状粒子が確認でき
1400℃の焼成で軟化球状化は確認できた
が、球状粒子が少なく、バルーン化の確認
はできなかった。

写真-3 1400℃焼成品



4. 今後の課題

発泡率の向上とバルーン化粒子の分離が
今後の課題である。

参考文献

日本の窯業原料 1992 工業技術連絡会議
窯業連合部会 編

工業技術総合センター研究報告

第19号

平成17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

印刷 (株)スマイ印刷工業