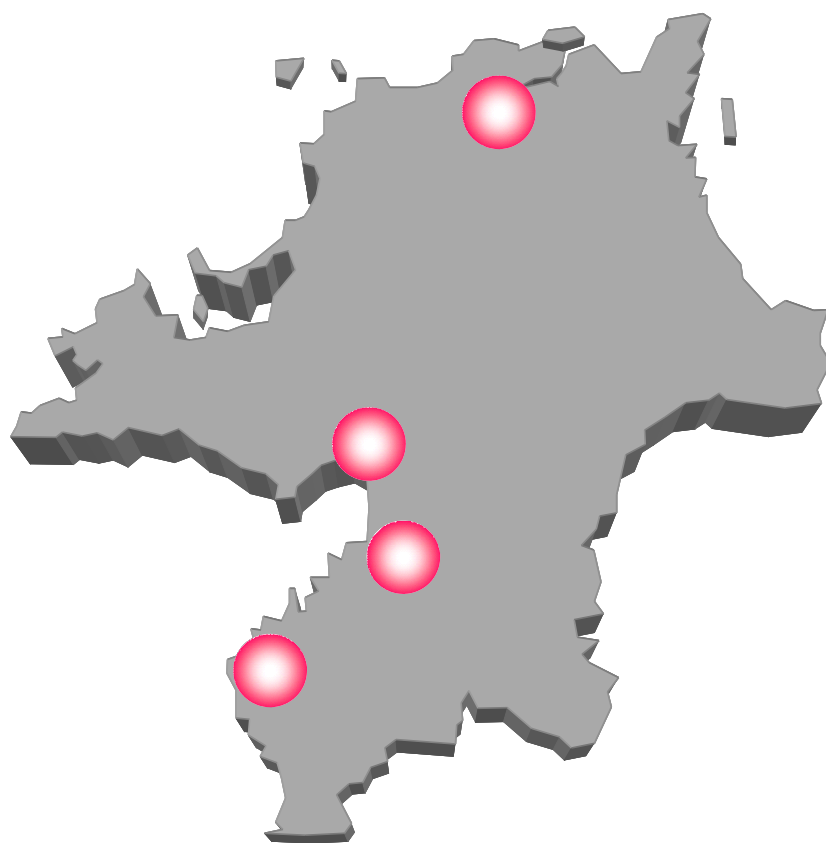


No.21(2011)

# 研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

絹セリシンパイル織シーツの機能評価.....	1
田村 貞明, 堂ノ脇 靖巳, 泊 有佐, 清水 宏昭, 森下 浩光	
錯体溶液を利用した超硬合金用途金属炭化物ナノ粒子の開発.....	5
山下 洋子, 原田 智洋, 上野 修司, 前田 祐	
カキ廃棄物の有効利用法に関する研究 ーカキ廃棄物の粉碎・乾燥方法に関する研究ー.....	8
藤吉 国孝, 林 伊久, 樋口 智子, 佐保 清貴, 平川 篤	
インジウムフリー透明導電膜の開発 ーニオブドープ酸化チタン薄膜の構造と抵抗に関する研究ー.....	12
藤吉 国孝, 中田 邦彦, 下岡 弘和, 岡島 敏浩	
ICパッケージ内蔵用薄膜コンデンサの開発 ーリフトオフ法を用いた薄膜コンデンサのパターニングー.....	16
有村 雅司, 牧野 晃久, 藤吉 国孝, 若杉 雄彦, 土屋 忠明	
新規光計測によるプラスチック精密識別リサイクルシステムの構築.....	20
蓮尾 東海, 野見山 加寿子, 齋田 真吾, 河津 博文, 土田 保雄, 土田 哲大, 有方 和義, 石田 正美, 熊丸 友幸	
ジアゾール構造を有する蛍光試薬の光物性に関する研究.....	24
齋田 真吾, 井手 誠二, 野見山 加寿子, 大崎 徹郎, 磯部 信一郎	
納豆における原料ダイズの遺伝子組換え判定.....	27
奥村 史朗, 執行 修司, 富岡 寛治	
清酒関連分析・評価技術に関する研究 ー吟醸酒の成分についてー.....	31
末永 光, 一松 時生, 大場 孝宏	
福岡県特産高菜漬の乳酸発酵特性解明のための調査(第2報) ー漬樽の素材が発酵経過に及ぼす影響ー.....	35
樋口 智子, 平野 吉男, 塚谷 忠之	
豆乳及び大豆飲料を利用した加工食品の開発.....	37
古田 正範, 塚谷 忠之, 樋口 智子	
福祉家具の評価基準に関する研究.....	39
西村 博之	
学童椅子用座具に関する研究開発.....	43
友延 憲幸, 河原 雅典, 梶嶋 隆, 石川 弘之, 本 明子	

人工杻目模様による木材の高付加価値化(第1報) —スギ板材の表層部に対する選択的な圧縮—	46 楠本 幸裕, 竹内 和敏
人工杻目模様による木材の高付加価値化(第2報) —人工杻目模様の多様化—	49 楠本 幸裕, 竹内 和敏
3次元成形可能な天然木化粧材料の開発(II)	51 竹内 和敏
固相窒素吸収法による炭素含有 Ni-free 高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の創製と衝撃破壊	55 小野本 達郎, 阿部 幸佑
2-プロパノール・水混合溶液を用いた Ni 微粒子の低温合成	59 中野 賢三
机上計測による自動補正型成形研削システムの開発	62 竹下 朋春, 本田 敏文, 秋吉 直
非定常熱線法における試験体形状及び異方性が与える熱伝導率への影響	65 山本 圭一朗, 周善寺 清隆
変電所における『電池レス無線通信式電圧電流監視装置』の開発	68 林 宏充
<b>◆◆学協会誌掲載論文の概要◆◆</b>	
超音速ジェット気流を利用した新規湿式分散装置によるナノ粒子の分散	73 牧野 晃久, 周善寺 清隆, 波多 英寛, 森光 孝典, 加藤 隆司
パラスポリン4の作用機構解明	75 奥村 史朗, 斎藤 浩之, 石川 智之, 井上 國世, 水城 英一
ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド(DDAB)は ヒト白血病HL-60細胞にカスパーゼ依存性アポトーシスを誘導する	77 楠本 賢一, 石川 智之
水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物代謝活性測定法による水溶性ビタミン類の定量	79 塚谷 忠之, 末永 光, 石山 宗孝, 江副 公俊, 松本 清
nMOSFETのDC特性における1軸応力効果の実験的評価上	81 小金丸 正明, 池田 徹, 宮崎 則幸, 友景 肇

# 研究報告

# 絹セリシンプイル織シートの機能評価

田村 貞明\*1 堂ノ脇 靖巳\*1 泊 有佐\*1 清水 宏昭\*1 森下 浩光\*2

## Functional Evaluation of Sericin Attached Pile-woven Silk Sheets

Sadaaki Tamura, Kiyoshi Donowaki, Arisa Tomari, Hiroaki Shimizu and Hiromitsu Morishita

森博多織（株）では平成22年度新事業活動促進支援補助金（地域資源活用売れる商品づくり支援事業）において『生糸の特徴を活かした絹セリシンプイル織の開発，商品化と拡販事業』が採択された。事業では，地域産業資源，博多織の特長である先染めの絹糸を扱う技術を活かして，絹糸によるパイル製品（シート）を森博多織の保有する独自の技術で開発する。生糸は2本のフィブロイン繊維をセリシンが取り囲むような構造をしているが，通常セリシンは精練によって除去され，フィブロイン繊維のみが絹糸として使用されている。しかし近年セリシンが保温性や保湿性といったさまざまな機能性を有することが明らかとなっている。そこで工業技術センターは森博多織からの受託研究として，開発品の機能性を評価し，新商品としての訴求点を明らかとした。

### 1 はじめに

森博多織（株）では平成 22 年度新事業活動促進支援補助金（地域資源活用売れる商品づくり支援事業）において『生糸の特徴を活かした絹セリシンプイル織の開発，商品化と拡販事業』が採択された。事業では，地域産業資源，博多織の特長である先染めの絹糸を扱う技術を活かして，絹糸によるパイル製品（シート）を森博多織（株）独自の技術で開発する。

### 2 目的

工業技術センターでは，技術的な支援として，開発品（シート）の人間工学的評価，熱特性試験，水分特性試験などを行い，新商品としてのアピールできる機能性を明らかとする。

### 3 材料

評価材料として，絹セリシンプイル織（以下，絹パイルと略），綿パイル織（以下，綿パイル），平織（絹パイルのたて糸（パイル糸）が立っていないもの）の 3 種に加え，綿ガーゼ（評価材料のカバーとして寝床実験に使用），比較用サンプルとして綿（染色堅ろう度用添付白布 3-1 号）及び絹（染色堅ろう度用添付白布 2-2 号）を用いた。それぞれの目付および厚さを表 1，絹パイル，綿パイルの外観を図 1 に示す。平織については，厚みが薄いため 2 枚重ねて各実験に用いた。

表1 評価材料の目付と厚さ

	絹パイル	綿パイル	平織（二重）	綿ガーゼ	綿（添付）	絹（添付）
目付 (g/m <sup>2</sup> )	189	212	178	131	92	59
厚さ (mm)	3.60	1.55	0.64	0.49	0.24	0.13

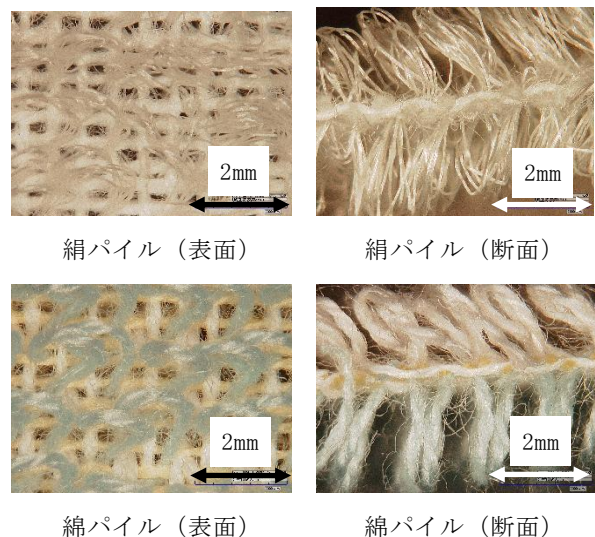


図1 パイル織（外観，すべて同倍率）

### 4 実験

寝床内温度変化，保温性，熱伝導率，接触冷温感，透湿度及び通気度について検討した。

寝床内温度変化は，簡易ベッドの上に材料 3 種（絹

\*1 化学繊維研究所

\*2 森博多織（株）

パイル、綿パイル、平織)を置き、その上にカバーとして綿ガーゼを被せ、敷き布団とした。掛け布団には毛布と風除け用のフィルムを用いた(図2)。環境は恒温恒湿室で温度23℃、湿度50%RHに設定した。被験者は成人男性3名とし、入床後の温度を背中、腰、足(ふくらはぎ)部位で評価材料の上(体の下)、評価材料の下(体の上)1点の計7点について50分間、10秒毎に記録した。

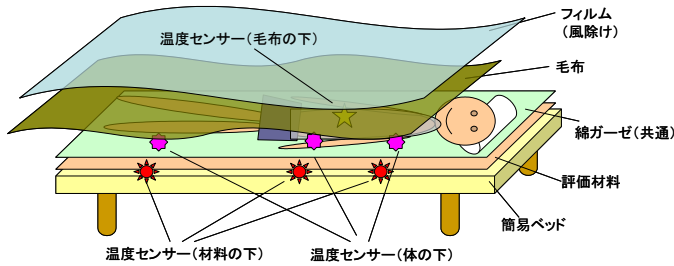


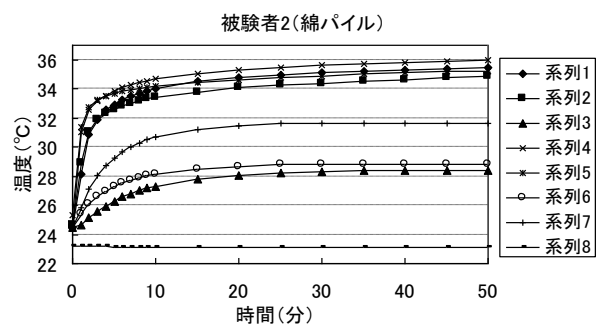
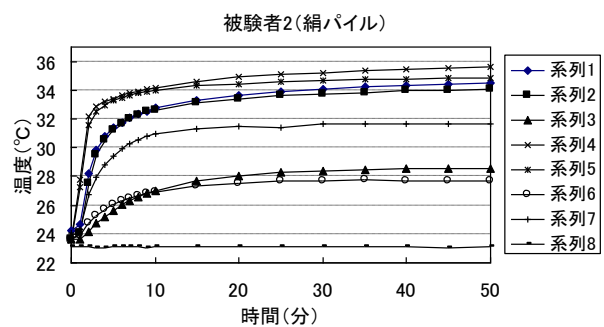
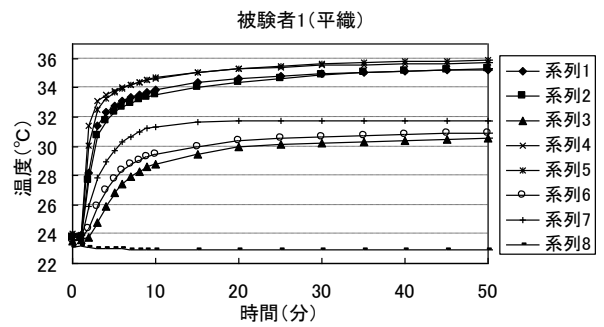
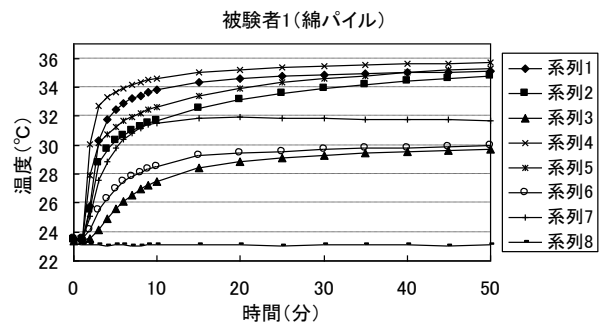
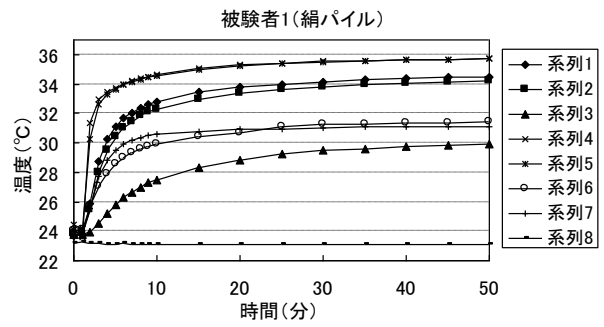
図2 寝床実験の様子

保温性、熱伝導率及び接触冷温感については、カーテック株式会社製、精密迅速熱物性測定装置 KES-F7 (サーモラボII型)で測定した。保温性はドライコンタクト法を用い、熱板面積は100cm<sup>2</sup>、熱板温度は室温+10℃で行った。熱伝導率は熱板面積25cm<sup>2</sup>、温度差10℃、接触冷温感は熱板面積9cm<sup>2</sup>、温度差10℃で実験を行った。透湿度はJIS L 1099, A-1法(塩化カルシウム法)によって測定した。通気度は、JIS L 1096, A法(フラジール形法)により測定した。

## 5 結果

### 5-1 寝床実験

寝床内温度変化を図3に示す。背中部位・評価材料の上下(系列1と4)および腰部位・評価材料の上下(系列2と5)の温度差が、絹パイルが最も大きく、次いで綿パイル、平織の順になる傾向が見られた。このことから、評価材料のシートとしての断熱性は、絹パイル、綿パイル、平織の順に高いことが分かった。しかしながら、素材としての熱伝導率測定結果(5-3に示す)はこのような傾向は示さず、実験系により結果が異なる場合があることが示唆された。



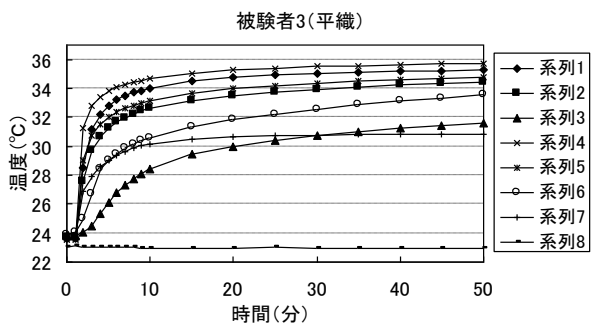
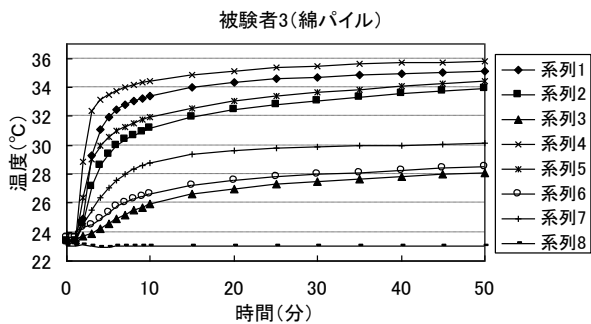
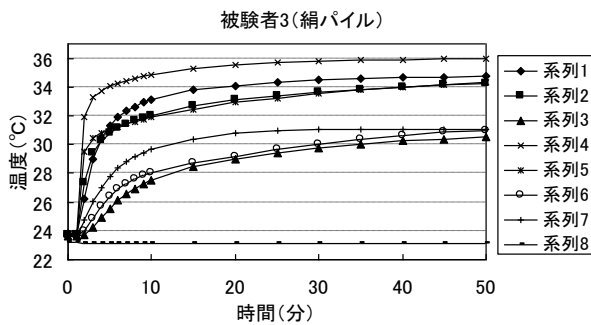
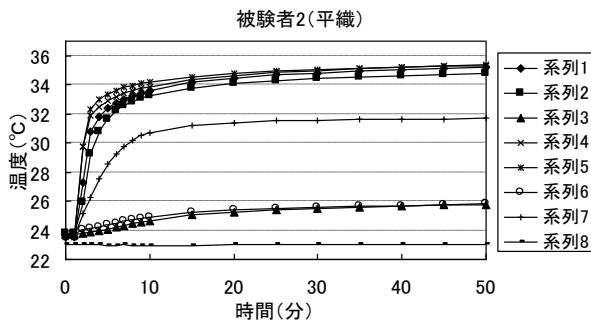


図3 寝床実験結果 (温度変化)

- 系列1: 背中 (評価材料の下)
- 系列2: 腰 (評価材料の下)
- 系列3: 足 (評価材料の下)
- 系列4: 背中 (評価材料の上)
- 系列5: 腰 (評価材料の上)
- 系列6: 足 (評価材料の上)
- 系列7: 腹 (体の上)
- 系列8: 室温

## 5-2 保温性

保温性の結果を図4に示す。保温性は試料を通して空気中に逃げていく熱量(熱放散)をブランク(試料なし)から算出して数値(%)で示し、大きいほど保温性が高い。風速 0.3m/s, 1.0m/s のいずれも同じような傾向を示し、絹、綿ともにパイル織が約45%と高く、平織で約30%, ガーゼは約20%だった。

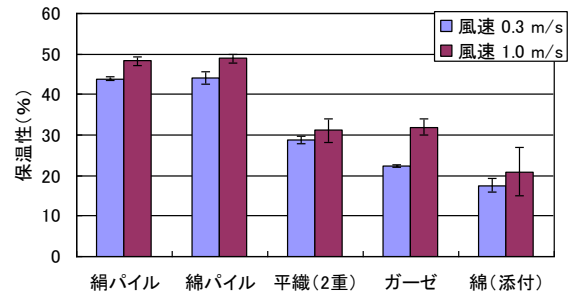


図4 保温性試験結果

## 5-3 熱伝導率

熱伝導率の結果を図5に示す。熱伝導率は熱の伝わりやすさを数値で示し、数値が大きいほど熱伝導率が高く、小さいほど低い(断熱性がある)と言える。熱伝導率は算出式に厚みのファクターがはいるため、パイル織の場合、厚さの測定法によって変動が大きい。今回は約7gf/cm<sup>2</sup>程度の小さい荷重で測定した。結果は綿パイルが0.024と一番小さく、絹パイル, 平織ではほぼ差がなかった。

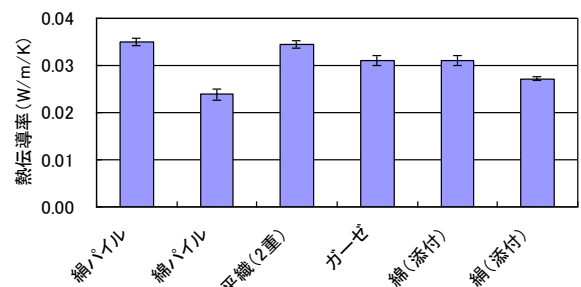


図5 熱伝導率試験結果

## 5-4 接触冷温感

接触冷温感の結果を図6に示す。接触冷温感は人間が物に触れた瞬間に感じる温かさ, 冷たさを数値によって表し, 大きいほど冷たく, 小さいほど温かく感じ

ることを示す。その結果、絹パイルが一番小さく、触れた瞬間にもっとも温かく感じる事が分かった。

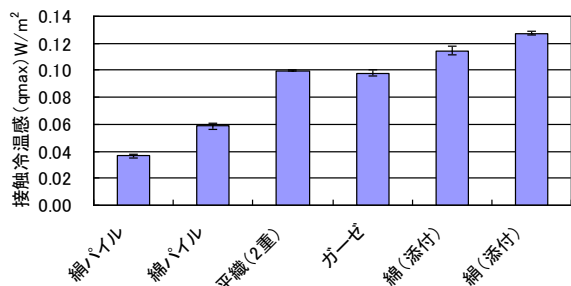


図6 接触冷温感試験結果

### 5-5 透湿度

透湿度試験の結果を図7に示す。透湿度は1m<sup>2</sup>, 1時間当たり試料を通過して吸湿材に吸収される水分量を表し、大きいほど透湿性がある。いずれのサンプルも250~350g/m<sup>2</sup>/hであり、特に差は見られなかった。

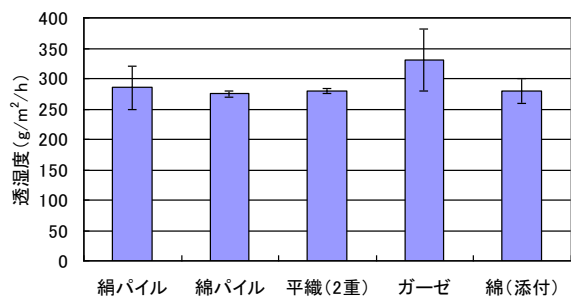


図7 透湿度試験結果

### 5-6 通気度

通気度試験の結果を図8に示す。通気性はガーゼが一番高く、綿パイル、絹パイルの順で、平織(2重)が最も小さかった。

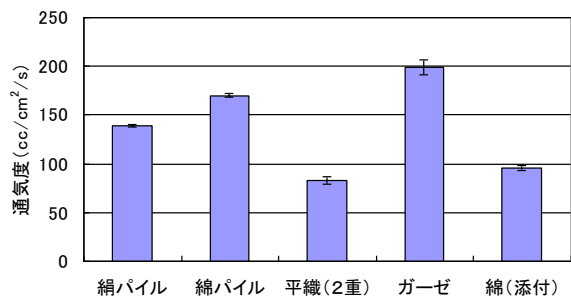


図8 通気度試験結果

## 6 考察

今回、セリシン絹パイル織の布地をシートとしての機能を評価するに当たり、まず熱特性に注目した。寝床実験では、絹、綿、平の順に評価材料の上と下で温度差が大きい、すなわち断熱性が高い傾向が見られた。保温性では、ループ糸を有し、空気層が多いパイル織が高い結果を示した。接触冷温感においても保温性と同じ理由でパイル織は温かく感じる事が分かった。熱伝導率、透湿度は特に差はなく、通気度はガーゼには及ばないものの、パイル織は高い性能を示した。用途をシートと考えた場合、想定する季節によっても、評価基準が異なると考えられるが、断熱性が高く、触れたときに温かく感じることで、冬の使用に向いている事が分かった。

今後は風合いについて、数値化し客観的評価を行うほか、セリシンによる消臭機能についても検討する必要があると考えられる。



# 錯体溶液を利用した超硬合金用途金属炭化物ナノ粒子の開発

山下 洋子\*1 原田 智洋\*1 上野 修司\*2 前田 祐\*2

## Development of the Nano-sized Metal Carbide Particles Used for Carbide Alloy by Complex Solution Process

Yoko Yamashita, Tomohiro Harada, Shuji Ueno and Yu Maeda

最も安価なタングステン原料であるパラタングステン酸アンモニウム (APT) とクエン酸とアンモニア水溶液を用いて、W-O-C 結合を含む錯体を液相合成し、乾燥させた後に、Ar 気流下において 1473K で熱処理する簡便なプロセスで、炭化タングステン (WC) ナノ粉末の合成に成功した。APT の溶解度向上には、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸水溶液に溶かすことが効果的で、高濃度の W 錯体溶液を調製できた。本製法を他金属炭化物作製に応用し、超硬合金の粒成長抑制剤として広く使われている炭化バナジウム ( $V_8C_7$ ) 粉末のナノ粉末を作製することができた。

### 1 はじめに

炭化タングステン (WC) は、切削工具や金型・耐摩耗部材として使われている WC-Co 系の超硬合金や WC 焼結体の主成分である。超硬合金や WC 焼結体の硬度は焼結体組織が微粒化するほど向上するため、微細な WC 粉末の開発が期待されている。我々はこれまでに、液相法による W 錯体合成と焼成を組み合わせる手法を検討し、タングステン酸 ( $H_2WO_4$ ) とクエン酸とアンモニア水を原料として用いて W 錯体溶液を合成し、乾燥させた後に Ar 気流下で熱処理するだけの簡素なプロセスで不純物であるフリーカーボンを殆ど含まない約 100nm の高純度な WC ナノ粉末を作製することに成功した<sup>1,2)</sup>。本報では、量産化を目指して行った 4 つの検討課題について報告する。①原料のコストダウンを図るため、最も安価なタングステン原料であるパラタングステン酸アンモニウム (APT) での合成方法を確立する。②生産効率を上げるために、錯体溶液の高濃度化を図る。③工業生産に即したプロセスにするため、乾燥工程にはスプレードライヤーを使用する。④WC 以外の金属炭化物作製に本製法が適用できるかを調べるため、超硬合金の粒成長抑制剤として工業的に広く用いられている炭化バナジウムナノ粉末の作製方法を検討する。

### 2 実験方法

#### 2-1 WC 粉末作製方法

WC 粉末の作製手順を図 1 に示す。ナスフラスコに蒸留水と攪拌子を投入しマグネチックスターラーで攪拌

させながら、クエン酸一水和物を添加し、クエン酸が溶解した後に APT ( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ ) を添加し攪拌を続けた後、28%アンモニア水を添加する方法で W 錯体溶液を作製した。ビュッヒ製スプレードライヤー B290 を用いて錯体溶液を噴霧乾燥することで W 錯体粉末を調製した。W 錯体粉末を黒鉛製のるつぼに入れ、Ar 気流下において 1423K で 4 時間の熱処理を行うことで焼成粉末を得た。

#### 2-2 評価方法

錯体粉末と熱処理粉末の結晶構造は粉末 X 線回折 (XRD: パナリティカル製 X'Pert Pro) 測定装置を用いて測定を行った。焼成粉末の表面は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立ハイテクノロジー製 S-4800) により観察した。WC 粉末の粒子径分布は、WC

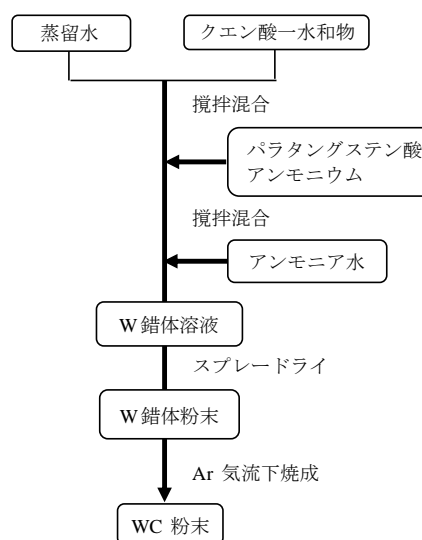


図 1 炭化タングステン粉末の作製方法

\*1 化学繊維研究所

\*2 日本タングステン (株)

粉末をメタノールに入れ、ホモジナイザーで分散処理を行い、動的光散乱法の粒度分布測定装置（マルバーン製 Zetasizer Nano ZS）を用いて測定した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 パラタングステン酸アンモニウム(APT)の溶解性

前報<sup>1,2)</sup>ではW原料として比較的安価なタングステン酸を用いたが、今回は最も安価なW原料であるAPTに変更することで原料コストの抑制を試みた。しかしながら、APTの水への溶解度は4%(at 293K, W換算で約0.15mol/L)<sup>3)</sup>と低い。タングステン酸を用いる場合は、タングステン酸のアンモニア水への溶解度が高いため、アンモニア水にタングステン酸を添加し、最後にC源となるクエン酸を添加することで0.6mol/L以上の高濃度のW錯体溶液が得られていたが、APTはアンモニア水への溶解度も低い。液相法を利用して粉末を作製する場合、溶液濃度は生産性に大きく影響する。例えば、一般的にゾルゲル法等で行われている液相合成は0.1mol/L以下の低濃度であることが多いが、これを本研究に当てはめて計算すると、1Lの溶液からWC粉末は26.1gしか得られないことになる。生産性を上げるために、種々の酸を用いてAPTの溶解度を上げる方法を検討した。その結果、無機酸の塩酸と硝酸やキレートを形成しない有機酸の酢酸等の水溶液に対するAPTの溶解度は低かった。一方、クエン酸、酒石酸、シュウ酸を始めとした錯体を形成しやすいヒドロキシカルボン酸やジカルボン酸を用いると、APTの溶解度が大幅に向上することが判明した。クエン酸はヒドロキシカルボン酸の中でも、極めて安価で安全であり、本製法では元々C源として使用していたため、C源とAPTの溶解度向上をかねてクエン酸水溶液を調製し、APTを添加し、錯体形成後にアンモニア水を加える方法（図1）にすることで1.4mol/L以上のW錯体溶液を調製することが可能となった。

#### 3-2 スプレードライヤーによる錯体溶液の乾燥

本法において錯体溶液を乾燥させる際には、水の除去だけではなくタングステン酸イオンの脱水縮合反応も起こっているため、乾燥方法を制御することは重要である。W錯体溶液を、エバポレーターで濃縮した後413Kの乾燥機で乾燥して得られた粉末とスプレードライヤーで乾燥した粉末のXRD測定結果をそれぞれ図2(a)(b)に示す。乾燥機を用いて徐々に乾燥した試料

では、得られる錯体が結晶性となり、スプレードライヤーのような瞬時での乾燥ではアモルファスの粉末が得られた。いずれの乾燥方法でも、原料の配合比率を最適化することで、焼成粉末中の全炭素量を制御できた。しかしながら、乾燥機を用いて乾燥する場合、乾燥機内での設置位置によって温度のムラが発生しやすい懸念がある上に、乾燥物はバルク状であるため乾燥物を粉砕する必要がある。一方、スプレードライヤーは、スラリー等の造粒装置として、広く工業生産に用いられている乾燥機であり、乾燥と造粒を一度に行える。本研究では、前報<sup>1,2)</sup>の錯体溶液をエバポレーターで濃縮し、乾燥機で乾燥させる工程からスプレードライヤーを用いた乾燥に変更することで、生産効率と再現性の向上を達成した。

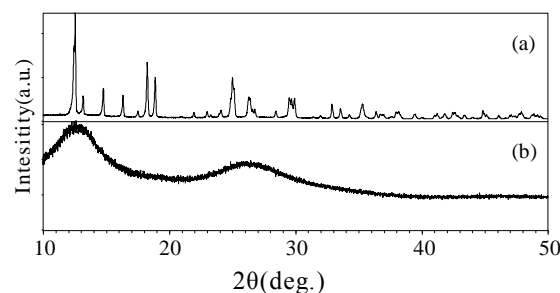


図2 W 錯体の粉末 X線回折結果  
(a) 乾燥機, (b) スプレードライヤー

#### 3-3 WC粉末

錯体粉末をAr気流下において1423Kで4時間熱処理して得られたWC粉末のSEM写真を図3に示す。異常粒成長した粒子や不定形の未反応物は見られず、粒子径は100nm程度でありサイズは揃っており、タングステン酸を用いた場合とほぼ同じ結果が得られた。WC粉末をメタノールに入れ、ホモジナイザーで分散し、動的光散乱法による粒子径分布を測定した結果を図4示す。SEM観察の結果と同様に100nm付近に最大頻度をもつ粒子径分布となっており、メタノールへの分散性は良好であった。

#### 3-4 炭化バナジウムナノ粉末の作製

バナジウム(V)原料には、安価で水及びクエン酸水溶液に高い溶解度を示すメタバナジン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)を用いた。WCと同様の実験方法(図1)で、呈色反応が見られ、未溶解物はなくV錯体形成が確認できた。乾燥させたV錯体粉末をAr気流下において

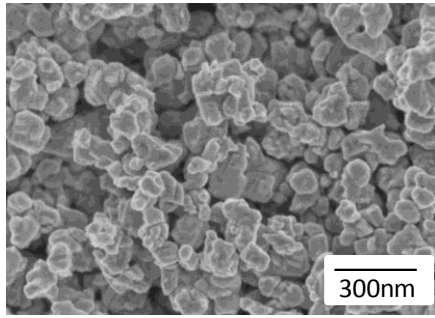


図3 炭化タングステン粉末のSEM写真

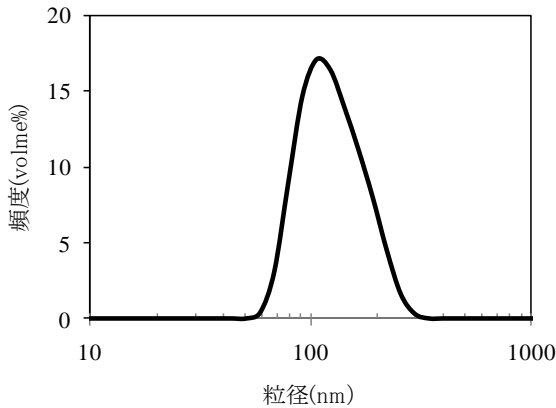


図4 炭化タングステン粉末の粒度分布

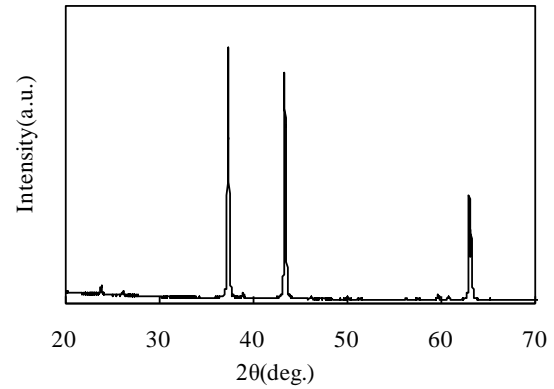


図5 炭化バナジウム粉末の粉末X線回折測定結果

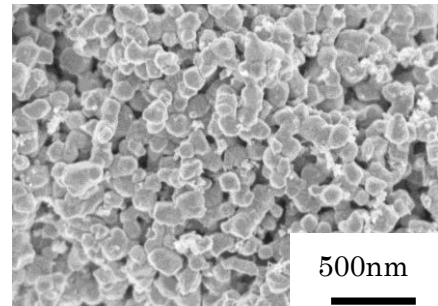


図6 炭化バナジウム粉末のSEM写真

1423Kで4時間焼成して得られた粉末のXRD測定結果を図5に示す。結晶相は $V_8C_7$ に帰属した。炭化バナジウムには、組成比が異なるものが多数存在するなかで、 $V_8C_7$ は代表的な組成であり、粒成長抑制剤として広く使用されている。焼成粉末のSEM写真を図6に示す。粒子径は200nm程度で比較的揃っており、WCよりは大きい市販粉末の約1/4と大幅な微粒化を達成できた。本製法は、錯体溶液を経由する手法で従来の金属または金属酸化物とカーボン粉末を混合し、還元及び炭化する手法に比べてより微細な粉末が得られ、WCに限定されることなく $V_8C_7$ の作製にも適用可能であることを実証することができた。

#### 4 まとめ

これまでにタングステン酸とクエン酸とアンモニア水を用いて W 錯体溶液を調製し、乾燥させ、Ar 気流下で熱処理することで WC ナノ粉末を作製する方法を報告してきた。本報では、原料コストの低減及び生産性の向上を目指して検討した成果を報告する。

①W 原料をタングステン酸からより安価な APT に変更しても約 100nm の WC ナノ粉末を作製することができた。②水への溶解度の低い APT を用いても

1.4mol/L の高濃度な W 錯体溶液を調製する方法を確立した。③乾燥機を用いた乾燥方法からスプレードライヤーに切り替えることで生産効率と再現性の向上を図ることができた。④WC 作製と同様の手法を適用し、超硬合金の粒成長抑制剤として広く使われている  $V_8C_7$  粉末の微粒化に成功した。

#### 5 参考文献

- 1) 山下洋子ら:福岡県工業技術センター研究報告, No.20, p.77 (2010)
- 2) 山下洋子ら:粉体および粉末冶金, Vol.57, No.5, p.348 (2010)
- 3) 関東化学(株), MSDS

# カキ廃棄物の有効利用法に関する研究

## －カキ廃棄物の粉碎・乾燥方法に関する研究－

藤吉 国孝\*1 林 伊久\*2 樋口 智子\*3 佐保 清貴\*4 平川 篤\*5

### Study on Recycle of Oyster Wastes

#### - Study on Grind and Dry Method of Oyster Wastes -

Kunitaka Fujiyoshi, Tadahisa Hayashi, Tomoko Higuchi, Kiyotaka Saho and Atsushi Hirakawa

近年、福岡県の糸島地区でカキ養殖が盛んになってきており、それに伴い、大量のカキ廃棄物が排出されている。本研究では、含水率が高く、これまでリサイクルされずに溶融処理されていた、フジツボやイガイ等の付着生物の付いた斃死カキ殻や、小型のカキ等のカキ廃棄物を、粉碎・乾燥する方法について検討した。その結果、含水率約30%までの試料であれば、熱風発生機を併設したチェーン式粉碎・乾燥機により、含水率約2%の粉末状とすることができた。

#### 1 はじめに

近年、福岡県の西に位置する糸島地区でカキ養殖が盛んになっており、養殖量、カキ小屋数ともに、年々増大し、福岡県の重要産業となっている。糸島地区では、漁港近くのカキ小屋にて網焼きで提供するスタイルであり、大量の焼カキ殻が排出されている。また、フジツボやイガイ等の付着生物などを除去し、洗浄後、大型のカキをブランド品として提供するため、付着生物、斃死したカキや小型のカキ（以下、カキ廃棄物と呼ぶ）も廃棄物として排出されている。

糸島地区でのカキ養殖事業に伴い発生した廃棄物は平成21年度では約600tであり、うちカキ小屋から排出された焼カキ殻は約80t（約13%）、カキ廃棄物は約520t（約87%）であった。この中で、含水率の低い焼カキ殻は、土壌改良材として、既にリサイクルがすすめられている。具体的には、焼カキ殻を漁業者が分別回収し、石灰製造販売業者にて粉碎・乾燥処理後、袋詰めし、土壌改良材“シーライム”として販売されている。

一方、カキ廃棄物は、含水率が高い等の理由でリサイクルされていない。現在は主に、一般廃棄物として回収・運搬し、クリーンセンターで溶融処理しており、この処理に多額の費用が発生している。このカキ廃棄物を粉碎・乾燥して粉体にする如果能够できれば、土壌

改良材等としてのリサイクルがスムーズに行えると考えられる。そこで本研究では、代表的なカキ廃棄物である付着生物付き斃死殻および付着生物付き小型カキの粉碎・乾燥方法について検討した。

#### 2 研究、実験方法

##### 2-1 試料

本研究では、福岡県糸島市沖合にて養殖し、平成22年度に水揚げされた斃死殻および小型カキを使用した。いずれも、フジツボ等の付着生物の除去を行わず、水揚げされたままのものを試料として使用した。なお、斃死殻中には貝肉はみられず、小型カキは水揚げされたその日のうちに試料として使用した。

##### 2-2 粉碎・乾燥方法

粉碎・乾燥には、テクニカル機工（株）製の縦型チェーン式粉碎機または、熱風発生機併設した横型チェーン式粉碎機を使用した。横型の内部写真を図1に示す。試料は高速回転しているハンマー付きチェーンによって衝撃粉碎され、粉碎時の摩擦熱や機械熱等で装

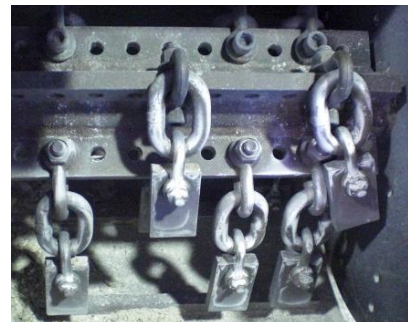


図1 チェーン式粉碎機の内部写真

\*1 化学繊維研究所  
\*2 機械電子研究所  
\*3 生物食品研究所  
\*4 チクシ電気(株)  
\*5 テクニカル機工(株)

置内が高温になることで乾燥する。縦型の場合は、斃死殻のみテストした。試料を手動で投入口に投入し、回転数を 900rpm, 1,200rpm, 1,500rpm, 1,800rpm と変えて粉碎後の粉末をそれぞれ採取した。横型の場合は、試料投入口のサイズが小さかったため、試料の予備破碎を行った。斃死殻は、あらかじめ金槌で数 cm 角に粗破碎してから投入し、小型カキは、同様に数 cm に粗破碎した後、家庭用洗濯機を用いて簡易脱水を行ったものを投入した。回転数は 1,800rpm に固定し、試料を手動で投入し、粉碎・乾燥後の粉末を回収した。

### 2-3 含水率測定

試料の重量を正確に量り取り、105~110℃に設定しておいた恒温乾燥機に入れ、恒量になるまで乾燥させた後、デシケーター中で室温まで冷却後、重量を量った。含水率は式(1)によって有効数字 2 桁で算出した。ここで、A：含水率(%)、 $M_2$ ：乾燥後の重量(g)、 $M_1$ ：試料の重量(g)とした。

$$A = (1 - M_2/M_1) \times 100 \quad (1)$$

### 2-4 かさ比重測定

斃死殻を 23.0cm×18.5cm×21.5cm の段ボール箱に入れ、重量を体積で除することで、粉碎前斃死殻のかさ比重を算出した。また、粉碎後の粉末は 500mL の比重用メスシリンダー(アズワン製)に投入し、重量を体積で除することで、かさ比重を算出した。

### 2-5 粒度分布測定

静かにふるいを回しながら、粉碎した試料約 30g を通過させた後、片手で 10 秒間に約 25 回の速さでふるい枠をたたき、1 分間の各ふるいの通過量が 0.1g 以下となった時ふるいをやめて、ふるい上残分の重量を量り、貝殻重量の百分率を式(2)によって小数点以下 1 桁まで算出した。なお、ふるいには、東京スクリーン製の目開き寸法 9.5mm, 4.0mm, 1.7mm, 0.6mm, の網ふるいを順に用いた。ここで、P：貝殻重量百分率(%),  $M_3$ ：ふるい上残分の重量(g),  $M_4$ ：試料の重量(g)とした。

$$P = (1 - M_3/M_4) \times 100 \quad (2)$$

### 2-6 粉碎後粉末のアルカリ分の測定

肥料分析法 4.5.2.1 塩酸法に準拠し、分析試料 100 部を中和するのに要する標準塩酸液の量に相当する標

準水酸化ナトリウム液の量を算出し、その量を酸化カルシウムの量に換算してアルカリ分とした。

### 2-7 粉碎・乾燥時の熱量測定

熱風発生機を併設した横型チェーン式粉碎機を用いて、斃死殻を粉碎・乾燥処理する際に、吸排気量および温度、投入前および粉碎・乾燥後の試料温度を測定し、投入電力量が装置内部で粉碎によって摩擦熱に変換されると仮定し、熱量収支計算を行い、粉碎・乾燥状態を調べた。

### 2-8 粉碎・乾燥粉末の一般生菌数測定

試料 1g を生理食塩水 9ml に懸濁したものを 10 倍希釈サンプルとし、生理食塩水で  $10^{10}$  倍まで希釈列を作製し一般生菌数測定サンプルとした。培地は標準寒天培地「ニッスイ」(日水製薬(株)製)を用い 37℃ で 48 時間混釈法で培養した。プレート 1 枚あたり 30 個~300 個程度コロニーが出現したものについてコロニーカウントを行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 カキ殻およびカキ廃棄物の特性把握

付着生物付き斃死殻の寸法および含水率について調査したところ、含水率約 8~17%、寸法は短約 5cm、長約 10cm であったが、天然物なのでバラツキが大きかった。付着生物付き小型カキもバラツキがあり、寸法は上述した斃死殻と同等で、含水率約 30% であった。小型カキやフジツボ等の付着生物は腐敗しやすく、また、かさばることから、このままの状態では保存および運搬が困難であるため、粉碎および乾燥が必要である。更に、土壌改良材として応用するには、肥料取締法の規定から、全体が 1.7mm 未満かつ 0.6mm 未満が 85% 以上の寸法にする必要がある。含水率には明確な規定は無いが、本研究では 5% 以下とすることを目標とした。

### 3-2 粉碎・乾燥方法の選定

斃死殻および小型カキを粉碎・乾燥処理する装置について、カタログ等で調査したところ、粉碎方法、乾燥方法ともに、上述の寸法および含水率の目標値を達成できる種々の方法があった。一般的には、ロータリーキルン等の乾燥機で乾燥させた後、ハンマーミルの粉碎機で粉碎処理することになるが、腐敗臭が排出されるという問題と、装置に多額の費用がかかるという問題点があった。腐敗臭は、排出されたカキ廃棄物をストックヤードに保管しておく段階で発生し、乾燥工

程で大量の腐敗臭が排出されることになるが、粉碎・乾燥後の粉末中の腐敗臭は完全には除去されない。そこで、排出されたカキ廃棄物を、腐敗する前に粉碎・乾燥させてしまうシステムが最も適していると判断した。そのためには、できるだけ小型で安価な装置を、廃棄物が排出される漁港等の近くに設置するのが有効と考え、各種粉碎・乾燥機について調査した。その結果、粉碎と同時に乾燥が可能なチェーン式粉碎機に着目し、以下の検討を行った。

### 3-3 縦型チェーン式粉碎機の検討

チェーン式粉碎機には、主に粗粉碎に使用する縦型と、微粉碎および乾燥が可能な横型があるが、まず、縦型（図2）を用いた斃死殻の粉碎について検討した。

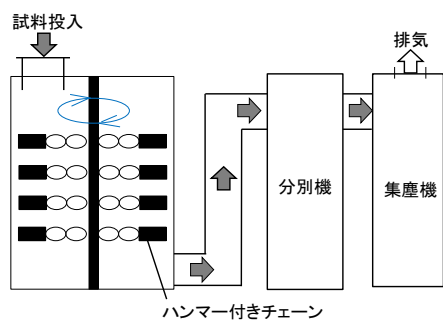


図2 縦型チェーン式粉碎機の装置概要図

表1 縦型での回転数と斃死殻のかさ比重と含水率

回転数 (rpm)	かさ比重	含水率 (%)
未粉碎	0.17	—
900	0.95	11
1,200	1.0	9.4
1,500	1.0	7.7
1,800	0.98	6.2

表2 縦型での回転数と斃死殻粉碎物の粒度分布

粒度	粒度分布 (重量%)			
	900 rpm	1,200 rpm	1,500 rpm	1,800 rpm
9.5mm以上	13	4	1	1
4~9.5mm	31	21	12	4
1.7~4mm	21	26	20	12
0.6~1.7mm	19	27	37	51
~0.6mm	17	23	31	32

その結果、かさ比重は回転数にかかわらず粉碎によって、運搬時に問題無い程度まで向上し（表1）、含水率は回転数の増加に伴い減少し、1,800rpmで6.2%となった（表1）。粒度分布を表2に示すが、回転数の増加に伴い、微粒のものが多くなった。更に、処理能力について大まかに計算したところ、1t/hであった。

以上の結果から、縦型では、付着生物付き斃死殻の粗粉碎および簡易乾燥は可能であるが、そのまま土壤改良材として用いるには、更に含水率の低減および微粒化が必要であることが明らかとなった。

また、付着生物付き小型カキでは、同様の粗粉碎は期待できるが、含水率はカキ殻の場合よりも高くなると予想される。よって次に、更なる微粒化および含水率の低下が期待できる横型について検討した。

### 3-4 横型チェーン式粉碎機の検討

#### 3-4-1 粉碎・乾燥の検討

前述した縦型では、試料が落下する際に、高速回転しているハンマー付きチェーンの衝突によって粉碎される。よって、単位時間当たりの処理量は多くなるが、微粒化および含水率低減の点では難がある。一方、横型（図3）では、投入された試料は粉碎後に風力によって分別機まで移動するため、粉碎装置内での滞在時間が長くなる。よって、単位時間当たりの処理量は少なくなるものの、微粒化および含水率低減が期待できる。また、横型チェーン式粉碎機では、含水率16%の卵殻の粉碎・乾燥装置として実績があり、熱風発生機を併設することで1.7mm以下の微粒化および含水率5%以下の乾燥を可能としている。

そこで本研究では、付着生物付き斃死殻および付着生物付き小型カキを、熱風発生機を併設した横型チェーン式粉碎機に投入し、粉碎・乾燥テストを実施した。その結果、付着生物付き斃死殻の含水率を20%から0.62%へと大幅に低減することができた（表3）。なお、

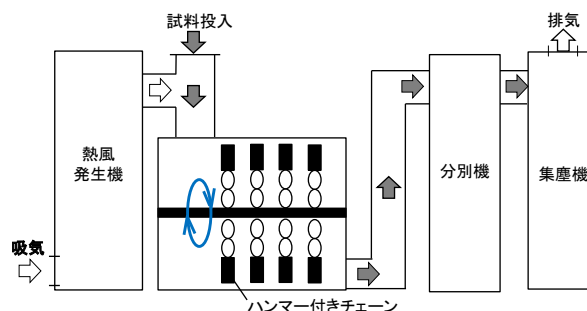


図3 横型チェーン式粉碎・乾燥機の装置概要図

大まかな処理能力は約430kg/hであった。

付着生物付き小型カキについては、初期の含水率が41%のものを一旦簡易脱水して31%となったものを粉碎・乾燥したが（表3）、含水率は1.6%へと大幅に低減することができた（表3）。なお、大まかな処理能力は約150kg/hであった。処理能力は今回の試験での実測値であり、実際には装置等の最適化により、かなり向上させることができると考えられる。

粒度分布を表4に示すが、90重量%以上を0.6mm未満とすることができた。1.7mm以上のものが若干含まれたが、フィルターを設置したり、試料投入のタイミングを工夫する等で対処できると考えられる。

表3 横型での粉碎後試料のかさ比重および含水率

試料		かさ比重	含水率 (%)
斃死殻	初期	—	20
	粉碎後	0.95	0.62
小型カキ	初期	—	41
	脱水後	—	31
	粉碎後	0.95	1.6

表4 横型での粉碎後試料の粒度分布

粒度	粒度分布 (重量%)	
	斃死殻	小型カキ
9.5mm以上	0	0
4~9.5mm	0	1
1.7~4mm	2	3
0.6~1.7mm	4	5
~0.6mm	94	90

### 3-4-2 アルカリ分の検討

田畑で作物を育てると土壌が徐々に酸性になるため、一般的には石灰質肥料等の散布により中和し土壌を改良している。肥料分析法ではアルカリ分という指標が規定されており、アルカリ分が高い方が土壌改良効果に優れる。そこで、付着生物付き斃死殻粉末および付着生物付き小型カキ粉末についてアルカリ分を測定したところ、共に52であり、市販品（シタマ石灰製有機石灰）のアルカリ分51と同等であった。

### 3-4-3 粉碎・乾燥時の熱量の検討

上述の様に、熱風発生機を併設した横型チェーン式

粉碎机で処理すれば、粉碎と同時に乾燥が可能で、含水率が大幅に低下した。そこで、粉碎・乾燥時の熱量測定を基に収支計算を行い、粉碎・乾燥状態を調べた。

その結果、運転時の装置内部は約150℃に到達していることが明らかとなった。装置内部が150℃と比較的高温で、かつ風量も比較的多いことから、装置内への投入熱量が多いことが確認でき、粉碎時の摩擦による熱量が加わることにより、含水率が短時間で大幅に減少したのと考えられる。

### 3-4-4 粉碎乾燥粉末の一般生菌数の検討

カキ殻粉末および付着生物付き小型カキ粉末について一般生菌数を測定したところ、それぞれ $22 \times 10^2$ 個/gおよび $260 \times 10^2$ 個/gであった。一般的な食品の汚染の指標としては $10^5$ 個/g以下であることが必須であるが、今回のサンプルについては問題ないと思われる。これは、粉碎・乾燥時に試料が150℃まで到達することにより殺菌されたためであると考えられる。また、菌数が少ないことから、粉碎・乾燥粉末中の臭いも減少していると考えられる。

## 4 まとめ

カキ養殖に伴い排出されるカキ廃棄物（フジツボ等の付着生物、斃死貝、小型カキ）の有効利用法の開発を目的に、付着生物付き斃死殻および付着生物付き小型カキの粉碎・乾燥方法について検討した。その結果、含水率約30%までの試料であれば、熱風発生機を併設したチェーン式粉碎・乾燥機により、含水率約2%の粉末状とすることができた。

本装置は比較的小型・安価であり、カキ廃棄物が腐敗する前に粉碎・乾燥させることで、異臭等の問題を発生させずにリサイクルすることが期待できる。

## 謝辞

本研究は、（財）福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センター平成22年度研究会事業である「糸島地区カキ殻リサイクル研究会」において行われたものです。本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました。（財）福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センター、糸島漁業共同組合、糸島市、シタマ石灰（有）、福岡県水産海洋技術センター、チクシ電気（株）ならびにテクニカル機工（株）の関係各位に深く感謝致します。

# インジウムフリー透明導電膜の開発

## —ニオブドープ酸化チタン薄膜の構造と抵抗に関する研究—

藤吉 国孝\*1 中田 邦彦\*2 下岡 弘和\*3 岡島 敏浩\*4

### Development of Indium Free Transparent Conductive Film

- Study on Structure and Resistivity of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin film -

Kunitaka Fujiyoshi, Kunihiko Nakata, Hirokazu Shimooka and Toshihiro Okajima

近年見出された透明導電体であるニオブドープ酸化チタンは還元アニーリングすると導電性が発現するが、出発原料が同一の組成でも、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きく変化する。そこで本研究では、同一組成で条件を変えてニオブドープ酸化チタン薄膜を作製し、薄膜の XRD 測定、ラマン分光分析、XAFS 測定等を実施し、薄膜の構造解析を行った。その結果、シート抵抗が極端に大きな薄膜では結晶性があまり良くなく、結晶化した部分においてもアナターゼ型と共に、導電性に劣るルチル型が共存していた。一方、シート抵抗が低い薄膜では結晶性が高く、導電性に優れるアナターゼ型酸化チタンであり、また、導電性に寄与する酸素欠損量の導入量が多いことが示唆された。

#### 1 はじめに

透明導電膜は高い透明性と低い電気抵抗率を有する薄膜であり、その用途は、フラットパネルディスプレイ、LED、太陽電池、帯電防止フィルム、熱線反射ガラスやタッチパネル等、多岐に渡っている。現在、透明導電膜の材料としては、酸化インジウムに錫をドープしたITOが主流であるが、インジウムはレアメタルであり、高騰・枯渇が懸念されることから、代替材料の開発が望まれている。

そこで、インジウムを用いない透明導電膜として、アルミドープ酸化亜鉛 (AZO) やガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) 等が検討されているが、これらは化学的に弱いためエッチング加工がしづらいという問題がある。

一方、古林らは、パルスレーザーデポジション法やスパッタ法を用い、成膜後還元アニーリングしてアナターゼ型のニオブドープ酸化チタン (Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) エピタキシャル薄膜を作製しており、この薄膜が低い抵抗率と高い可視光透過性を有し、ITOに匹敵する透明導電体であることを報告している<sup>1)</sup>。Tiは地球上に豊富に存在し(クラーク数第10位)、安価かつ安定に供給可能であり、かつTiO<sub>2</sub>は毒性が無く、環境に優しい

といった特徴を有している。そこでTiO<sub>2</sub>を母材とした透明導電体が開発されれば、ITO代替材料の有力候補となり得るであろう。

しかし実際にニオブドープ酸化チタン薄膜を作製すると、出発原料が同一の組成でも、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きく変化する。そこで本研究では、同一組成で条件を変えてニオブドープ酸化チタン薄膜を作製し、薄膜のXRD測定、ラマン分光分析、XAFS測定等を実施し、薄膜の構造と抵抗の関係について解析を行った。

#### 2 研究, 実験方法

##### 2-1 試料

本研究で用いた試料は、基板 (50mm×50mm×1mm) 上に成膜後、還元アニーリング (水素100%雰囲気中 600°C, 30min) して作製したNbドープ酸化チタン薄膜であり、住友化学 (株) にて作製されたものである。ガラス基板または石英基板上に、作製条件を変えて膜厚約60nmのニオブドープ酸化チタン (Ti<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>) 薄膜を作製し、シート抵抗を測定した。このうち、ガラス上に作製したシート抵抗300 Ω/sqの試料 (試料番号: TN-1)、1,500 Ω/sqの試料 (試料番号: TN-2)、10<sup>9</sup> Ω/sqの試料 (試料番号: TN-3)、石英上に作製したシート抵抗1,500 Ω/sqの試料 (試料番号: TN-6)、300 Ω/sqの試料 (試料番号: TN-7) の5種類について、以下の分析、評価を実施した。なお、いずれの試料で

\*1 化学繊維研究所

\*2 住友化学(株)

\*3 九州工業大学

\*4 九州シンクロトン光研究センター



も可視光（400～800nmの平均）透過率は90%以上で透明であった。

## 2-2 分析・評価

### 2-2-1 X線回折(XRD)測定

パナリティカル製X'Pert PROを用い、銅ターゲット、45kV、40mAの条件で薄膜面に対して $0.5^\circ$ の低角度でX線を照射し、検出器をスキャンすることでX線回折(XRD)測定を行った。

### 2-2-2 ラマン分光分析

日本分光（株）製レーザーラマン分光分析装置NRS3100を用い、励起波長532nm、対物レンズ100倍の条件でラマンスペクトル測定を行った。

### 2-2-3 XAFS測定・解析

TN-1, TN-2, TN-3について、蛍光X線検出器を用いてTi K端のXAFS測定を行った。TN-6, TN-7について、転換電子収量法を用いてTi K端のXAFS測定を行った。また、市販の酸化チタン粉末（石原産業（株）製ST-01）を窒化ホウ素と混合してペレット状にしたものについて、透過法を用いてTi K端のXAFS測定を行った。いずれの測定も、SAGA-LS11ビームラインを使用した。Ti K端のEXAFSスペクトルは、（株）リガク製のREX2000を用いて、バックグラウンド処理し、EXAFS振動データを抽出し、 $k^2$ の重み付けをした。更に、第一近接ピークを抽出し、最小二乗法によるフィッティングを行い、構造因子である隣接原子間距離、デバイワラー因子を求めた。

## 3 結果と考察

### 3-1 XRD測定

TN-1, TN-2, TN-3についてXRD測定を実施した。 $2\theta - \theta$ 測定では微小な回折ピークしか得られなかったため、薄膜用の平行光学系で測定したところ、回折ピークが見られた（図1）。TN-1とTN-2では、アナターゼ型酸化チタン由来の回折パターンが得られ、シート抵抗の小さなTN-1の方が強度は大きかった。また、図1中のTN-1とTN-2と同一の条件でTN-3の測定を実施したが、微小なピークしか得られなかったため、測定時間を約6.5倍にしたところ回折ピークが現れ（図1中TN-3）、アナターゼ型の他にルチル型と考えられるショルダーが見られた。ここで、同じニオブドープ酸化チタンでも、アナターゼ型ではシート抵抗が小さいが、ルチル型ではシート抵抗が大きいことが知られている。

よってTN-3では、薄膜作製時の何らかのプロセスが要因で結晶化があまり進行しておらず、また結晶化した部分においてもアナターゼ型と共に、導電性に劣るルチル型も共存しているため、シート抵抗が大きくなっているものと考えられる。

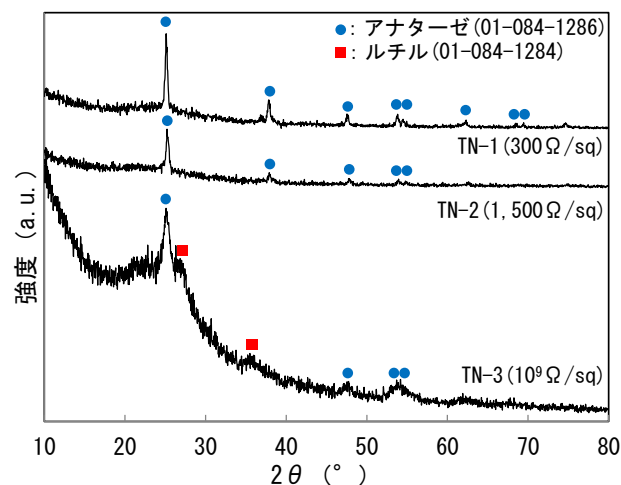


図1 ガラス基板上 $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜のX線回折パターン（平行光学系；TN-3はTN-1, TN-2に比べて約6.5倍の時間で測定）

### 3-2 ラマン測定

X線回折測定で僅かにルチル型酸化チタンの存在も示唆されたことから、より微細な領域、微細な構造についての情報が得られる、レーザーラマン分光分析を実施した（図2）。なお、比較のために、ガラス基板、 $TiO_2$ （アナターゼ）のスペクトルも図2中に示した。TN-1とTN-2では、アナターゼ型酸化チタン由来のピークが見られ、シート抵抗の小さなTN-1の方が強度は大

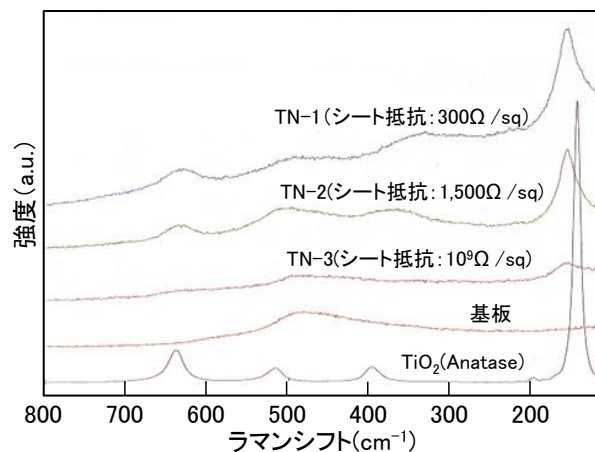


図2 ガラス基板上 $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜のラマンスペクトル

きかった。TN-3では強度は小さいものの、アナターゼ型酸化チタン由来のピークとルチル型酸化チタン由来のピークが見られた。よって、TN-3は結晶化があまり進行しておらず、導電性の良くないルチル型も存在していることからシート抵抗が大きいと考えられる。また、面内の異なる部位(a), (b)についてラマン分光分析を行ったところ、TN-3ではスペクトルが面内で異なり、部分的にルチル型が多い場所が存在することが明らかとなった(図3)。

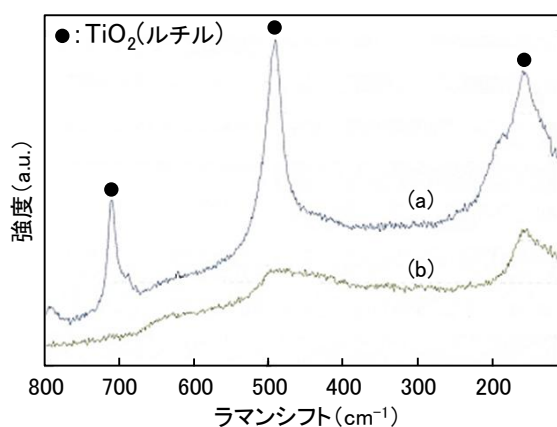


図3 ガラス基板上 $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜TN-3内の異なる部位(a), (b)のラマンスペクトル

### 3-3 XAFS測定・解析

ニオブドープ酸化チタン薄膜の構造について、更に詳しく分析するために、注目原子周囲の局所構造に関する情報が得られるXAFS測定を行い、薄膜の構造解析を行った。TN-1, TN-2とTN-3のTi K端のXANESスペクトルを図4に示す。TN-1では、4,970eV付近にプリエッジピークと、4,975~5,010eVにブロードなピークが見られた。TN-2はTN-1と類似したスペクトルであったが、シート抵抗が大きなTN-3では、4,990eVにもピークが見られた。

ここで、酸化チタンのTi K端のXANESスペクトルにおいて、アナターゼ型では4,990eV付近のピークは小さいが、ルチル型では大きいことが報告されている<sup>2)</sup>。よって、TN-3ではルチル型が若干存在することでシート抵抗が大きくなっているものと考えられる。

なお、TN-1~3のNb K端のXAFSスペクトル測定も行ったが、信号強度が小さく、測定できなかった。また、ガラス基板中に微量に含まれていたBaの $L_{III}$ 端の吸収がTi K端のEXAFS領域に見られたことから、Ti K端の

EXAFS解析はできなかった。

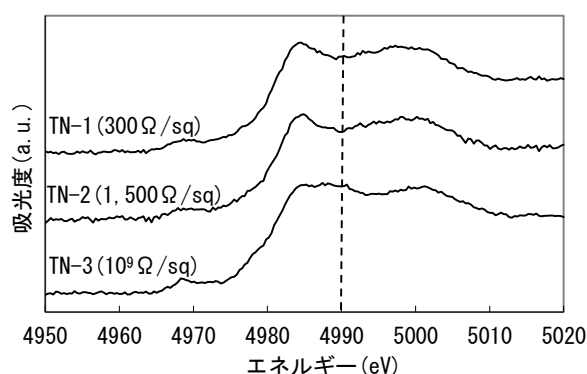


図4 ガラス基板上 $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜のTi K端のXANESスペクトル

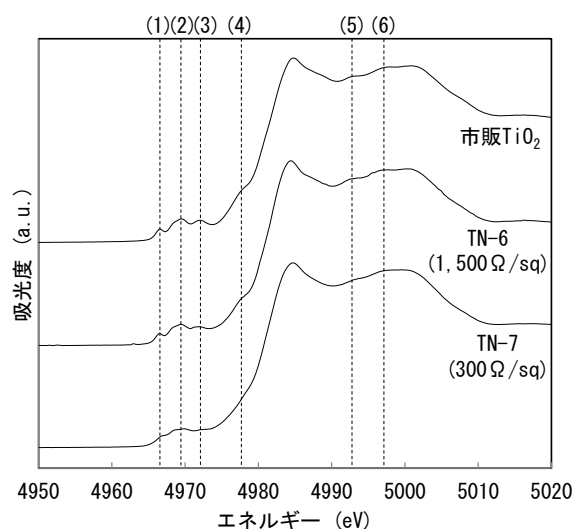


図5 石英基板上 $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜のTi K端のXANESスペクトル

そこで、Baを含まない石英基板上に $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜を作製し、Ti K端のEXAFS解析を実施した。市販 $TiO_2$ 粉末、TN-6とTN-7のTi K端のXANESスペクトルを図5に示す。全ての試料で、4,965eV~4,975eVにプリエッジピークと、4,975~5,010eVにブロードなピークが見られた。TN-1とTN-7, TN-2とTN-6は、基板が異なるだけで同様に作製した $Ti_{0.8}Nb_{0.2}O_2$ 薄膜であるが、図4と図5では若干異なっている。これは、検出器が異なるためであり、図5の方が微細なピーク形状まで測定できている。4,975~5,010eVのブロードなピークに着目すると、市販 $TiO_2$ 粉末とTN-6のスペクトルには、4,978eV(図5(4))、4,993eV(図5(5))と4,997eV(図5(6))にショルダーが見られるが、TN-7では見られなかった。

プリエッジピークに着目すると、市販TiO<sub>2</sub>粉末とTN-6のスペクトルには、Tiの6配位構造に由来する4,967eV (図5(1)), 4,969eV (図5(2)), 4,972eV (図5(3)) に3つのピークが見られた。一方、TN-7のスペクトルではなだらかになっており、明確な3つのピークは見られなかった。これは、Tiの6配位構造が一部崩れていることを意味しており、その原因として、薄膜中に酸素欠損が導入されたためだと推察される。透明導電体では、酸素欠損もキャリアとして導電性に寄与するため、TN-7は低抵抗であると考えられる。

次に、市販TiO<sub>2</sub>粉末、TN-6とTN-7のTi K端のEXAFSスペクトルから導出した動径構造関数を図6に示す。図6中、約1.5Åの極大ピーク、即ち、第一近接原子間距離に大きな違いは見られなかった。一方、図6中、約2.5Åの極大ピーク、即ち、第二近接原子の形状に違いが見られ、ニオブドープの影響が推察される。

更に、Ti K端のEXAFSスペクトルから第一近接ピークを抽出し、最小二乗法によるフィッティングを行い、構造パラメータである隣接原子間距離、配位数やデバイワラー因子を求めた (表1)。有効数字等の解析が不十分な点があるが、TN-6とTN-7では隣接原子間距離やデバイワラー因子はほぼ同じであるが、TN-7では配位数が減少していた。これは、TN-7では導電性に寄与する酸素欠損が導入された結果、シート抵抗が低下したものと推察される。

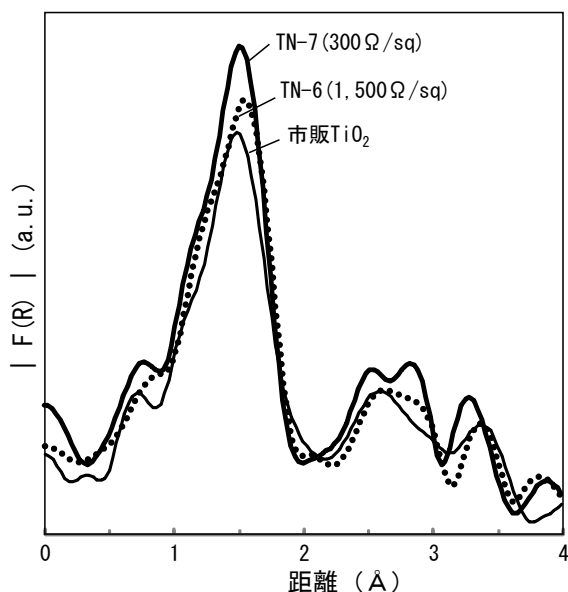


図6 石英基板上Ti<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>薄膜のTi K端のEXAFSスペクトルから導出した動径構造関数

表1 市販TiO<sub>2</sub>, TN-6とTN-7の構造パラメータ

試料	シート抵抗 (Ω/sq)	配位数	隣接原子間距離 (Å)
市販TiO <sub>2</sub>	—	6(固定)	1.97
TN-6	1,500	5.99	1.99
TN-7	300	5.84	1.99

#### 4 まとめ

近年見出された透明導電体であるニオブドープ酸化チタンは還元アニリングすると導電性が発現するが、出発原料が同一の組成でも、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きく変化する。そこで本研究では、同一組成で条件を変えてニオブドープ酸化チタン薄膜を作製し、薄膜のXRD測定、ラマン分光分析、XAFS測定等を実施し、薄膜の構造解析を行った。その結果、シート抵抗が極端に大きな薄膜では結晶性があまり良くなか、結晶化した酸化チタンにおいてもアナターゼ型と共に、導電性に劣るルチル型が共存していた。一方、シート抵抗が低い薄膜では結晶性が高く、導電性に優れるアナターゼ型酸化チタンであり、また、導電性に寄与する酸素欠損量の導入量が多いことが示唆された。

#### 謝辞

レーザーラマン分光分析に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました日本分光(株)の関係各位に深く感謝致します。

#### 5 参考文献

- 1) 古林寛, 一杉太郎: 日本物理学会誌, 61巻, pp. 589-593 (2006)
- 2) M. F. Ruiz-Lopez and A. Munoz-Paez: J. Phys. Condens. Mater., vol. 3, pp. 8981-8990 (1991)

# ICパッケージ内蔵用薄膜コンデンサの開発 —リフトオフ法を用いた薄膜コンデンサのパターニング—

有村 雅司\*1 牧野 晃久\*1 藤吉 国孝\*1 若杉 雄彦\*2 土屋 忠明\*2

## Development of Thin Film Capacitor Embedded IC Package - Patterning of Thin Film Capacitor by Lift-Off Method -

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Kunitaka Fujiyoshi, Katsuhiko Wakasugi and Tadaaki Tsuchiya

携帯通信機器の更なる小型・高機能化のため、従来、ICパッケージと個別に実装されていたコンデンサをパッケージ内部へ形成する技術が必要とされている。本研究では、チタン酸バリウムナノ粒子分散液の塗布による誘電体薄膜形成技術と半導体プロセスで利用されるリフトオフ法によるパターニングを組み合わせた手法により、ICパッケージの土台となるリードフレーム上へ、パターン化薄膜コンデンサの一括形成を検討した。パターン再現性は、最小で0.5mm角が得られ、形状、膜厚およびコンデンサ容量が整った数百個のパターン化薄膜コンデンサの一括形成が可能となった。

### 1 はじめに

今後、更に続くと予想される携帯通信機器の小型・高機能化へ対応するため、電子機器の組立方式を従来の個別の電子部品を実装する形態から、プリント基板あるいは各種パッケージへ直接素子を作り込む形態への移行が必要とされている<sup>1)</sup>。電子機器の各種機能を担っているICパッケージの周辺には、ICへ安定した電圧を供給するためのバイパスコンデンサが必要不可欠であるが、コンデンサは受動素子であり、これ自身が特有の機能を出力できるわけではなく、いたずらに実装面積および部品点数が増大している。ICパッケージには、パッケージの土台となるリードフレーム上へICチップ等の部品が搭載されているが、フレーム上には空き領域が存在する場合があります。この領域へ薄膜コンデンサ素子を形成することで、コンデンサの部品点数の削減が可能となる。加えて、IC-コンデンサ間の配線長を著しく短縮できるため、ノイズ除去効果も高まることを期待できる<sup>1)</sup> (図1)。

著者らはこれまで、プリント基板へ内蔵可能な薄膜コンデンサの実現を目的として、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )ナノ粒子(BT-NP)の分散液の塗布を基本とした誘電体薄膜形成技術を確立し、 $200^\circ\text{C}$ 以下の低温プロセスで比較的高い容量密度を有する誘電体薄膜を実現してきている<sup>2)</sup>。この技術を応用することでリード

フレーム上への薄膜コンデンサの形成が可能と考えられるが、リードフレームは、通常図2の様に数百枚が連結された状態で供給されるため、パターン化した薄膜コンデンサを各ダイパッドへ一括して形成する技術が新たに必要となる。そこで本研究では、BT-NP分散液の塗布による誘電体薄膜形成技術と半導体プロセスで利用されるリフトオフ法<sup>3)</sup>によるパターニングを組み合わせた手法により、パターン化薄膜コンデンサの一括形成を試みた。

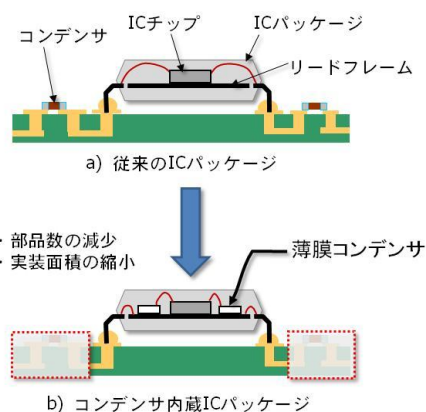


図1 コンデンサ内蔵ICパッケージの効果の概略図

### 2 実験

#### 2-1 高濃度ゾルゲル法によるBT-NP分散液の調製<sup>4)</sup>

乾燥窒素雰囲気中において、等モルのバリウムジエトキンド ( $(\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , 高純度化学研究所) とチタン

\*1 化学繊維研究所

\*2 株式会社ロジック・リサーチ

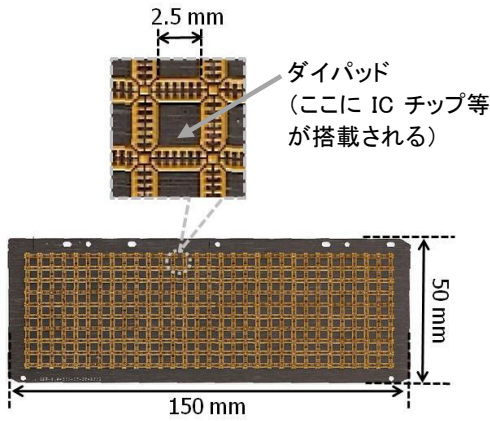


図2 リードフレームの外観写真

テトライソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{O}(\text{iC}_3\text{H}_7)_2)_4$ , 高純度化学研究所) を, メタノールとエチレングリコールモノメチルエーテル (EGMME) の混合溶媒へ溶解させ, 0.5mol/L の前駆体溶液を調製した。前駆体溶液を $-30^\circ\text{C}$ まで冷却した後, 攪拌しながら所定量の水/メタノール混合溶液 (体積比1:1) を滴下し, 加水分解を行った。加水分解時の水添加量は, 前駆体溶液のチタン量に対して, モル比で30倍とした。加水分解後,  $30^\circ\text{C}$ で5日間のエージングを行い, 一次粒子径が約30nmの結晶化したBT-NPを得た。得られたBT-NPをEGMME中に投入して, 超音波照射によるBT-NPの解砕および分散処理を行い, 約30wt%のBT-NP分散液を調製した。

## 2-2 リフトオフ法によるパターン化薄膜コンデンサの形成

リフトオフ法によるパターン化薄膜コンデンサ形成のフローチャートを図3に示す。リフトオフに用いるフォトレジストは, BT-NP分散液に対して耐性がある材料について調査を行い, 富士薬品工業株式会社のFDER-A15SEを選択した。金属基材上へフォトレジストをスピコートし,  $90^\circ\text{C}$ 2分間のプレバークを行うことで厚さが約 $10\ \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。所定の薄膜コンデンサのパターンを印刷したPETフィルムをレジスト膜に密着させ, UV露光機 (BOX-S3000, サンハヤト) により30秒のUV露光を行った。約0.2%の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液で現像を行い, 薄膜コンデンサ形成箇所のレジストを除去した。レジスト膜へBT-NP分散液に対する耐性を付与するため,  $180^\circ\text{C}$ のポストバークを行った。その後, BT-NP分散液およびエポキシ樹脂溶液のスピコートを行い,  $150^\circ\text{C}$ の熱処理を施すことで, 全面に誘電体薄膜を形成した。上部電極として誘電体薄膜上へア

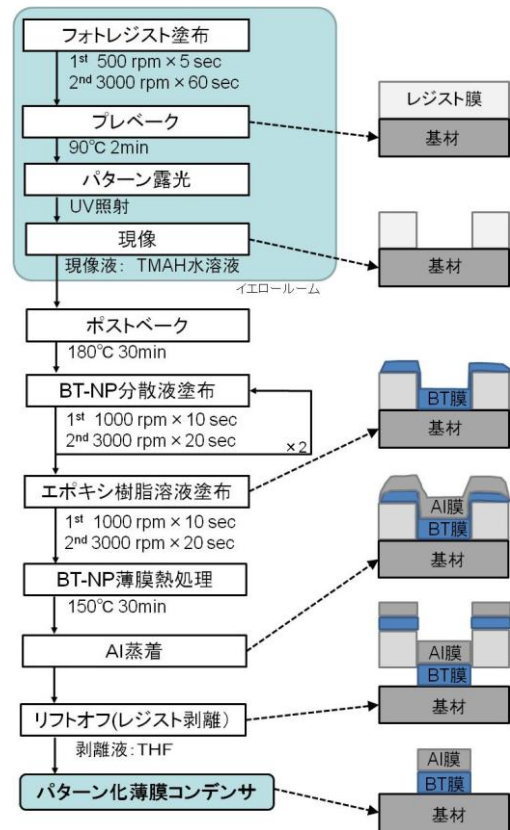


図3 リフトオフ法によるパターン化薄膜コンデンサの形成フロー図

ルミの真空蒸着を行い MIM(金属-誘電体-金属)構造の薄膜コンデンサを形成した。薄膜コンデンサの形成後, テトロヒドロフラン (THF) へ浸漬することでレジストを剥離し(リフトオフ), パターン化した薄膜コンデンサを得た。

## 2-3 パターン化薄膜コンデンサの評価

パターン化薄膜コンデンサの表面および断面の形態を SEM (S-4800, 日立) によって観察した。薄膜コンデンサ中の元素分析を微小部蛍光 X 線分析装置 (Orbis PC, アメテックス) および SEM-EDX により行った。誘電体薄膜に含まれるバリウムの蛍光 X 線強度から, 膜厚既知の BT-NP 薄膜の標準サンプルの蛍光 X 線強度を用いて誘電体薄膜の膜厚を算出した。薄膜コンデンサの静電容量およびリーク電流特性を, インピーダンスアナライザー (HP4192A, アジレント) および pA メータ (HP4140B, アジレント) によって評価した。

## 3 結果

### 3-1 リフトオフ法によるパターンニング精度

リフトオフ法によるパターンニング精度を確認するために, 図4左に示した $0.25\sim 2\text{mm}$ 角のパターンをPETフ

フィルム上へ印刷してマスクを作製し、パターン化薄膜コンデンサの作製に用いた。作製したパターン化薄膜コンデンサの外観および拡大写真も合わせて図4に示す。この図から分かるように、0.5~2mm角のパターンは、概ねマスクどおり再現できていた。0.25mm角のパターンは、同図の拡大図から分かるように形状が丸くなる傾向が認められた。本研究では、ホビー用途のプリント基板の配線パターン形成に用いられる様な簡便な実験系を用いたが、この様な簡便な実験系でも0.5mm角程度のパターン化薄膜コンデンサの形成が可能であることが確認された。また、薄膜コンデンサのサイズと容量は、図5に示す様に比例関係があり、各サイズについて比較的正確にパターンの形状（面積）を再現出来ていることに加えて、膜厚および薄膜コンデンサの構造が均一になっているといえる。

### 3-2 パターン化薄膜コンデンサの構造

図6には、パターン化薄膜コンデンサのエッジ部側面のSEM像(二次電子像)とバリウムとアルミの元素マッピング結果を示す。この図から、得られた薄膜コンデンサは、BT-NPで構成される誘電体薄膜上へアルミ

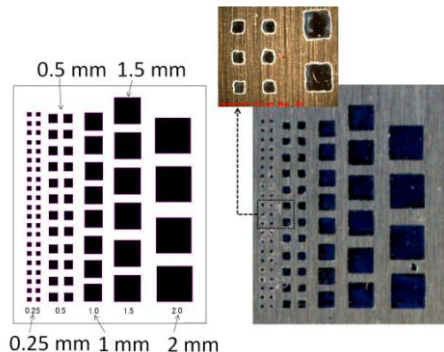


図4 マスクパターン(左)および同マスクを用いて作製したパターン化薄膜コンデンサの写真(右)

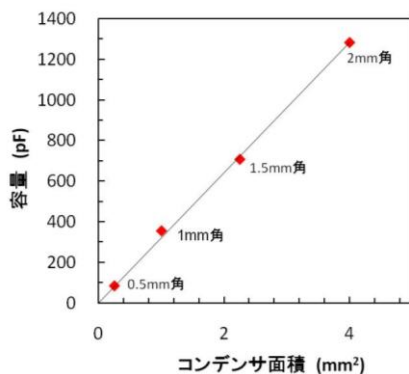


図5 コンデンサ面積とコンデンサ容量の関係

の蒸着膜が形成されている積層構造になっており、誘電体薄膜とアルミ蒸着膜のエッジは概ね揃っていることが分かる。図7には、図4の1mm角のパターン化薄膜コンデンサ表面のバリウムとアルミの元素ライン分析の結果を示す。薄膜コンデンサの形成箇所の全体にバリウムの蛍光X線が検出され、この強度が薄膜コンデンサ部で概ね一定であることから、誘電体薄膜の膜厚は均一になっていると考えられる。また、薄膜コンデンサエッジ部におけるバリウムとアルミの蛍光X線強度の立ち上がり、同時かつ急峻であることから、薄膜コンデンサのエッジが立っており、誘電体薄膜とアルミの端面が整っていることが、この図からも分かる。

### 3-3 リードフレーム上への薄膜コンデンサの一括形成

図2のリードフレームの各ダイパッド上への薄膜コンデンサの一括形成を検討するために、図8に示すパターンをPETフィルム上へ印刷してマスクを作製し、リードフレーム全面へ30×9個のパターン化薄膜コンデンサの形成を行った。作製したパターン化薄膜コンデンサの外観写真を図9に示すが、リードフレーム全体にわたって所望のパターンの薄膜コンデンサが得ら

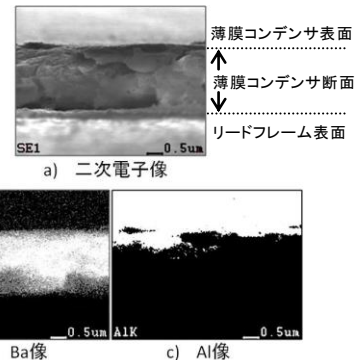


図6 薄膜コンデンサのエッジ部側面の a) 二次電子像, および b) バリウムと c) アルミの元素マッピング像

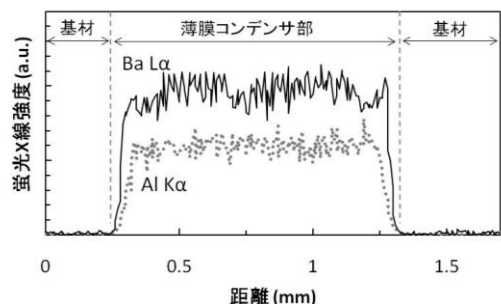


図7 1mm角のパターン化薄膜コンデンサ表面のバリウムとアルミのライン分析結果

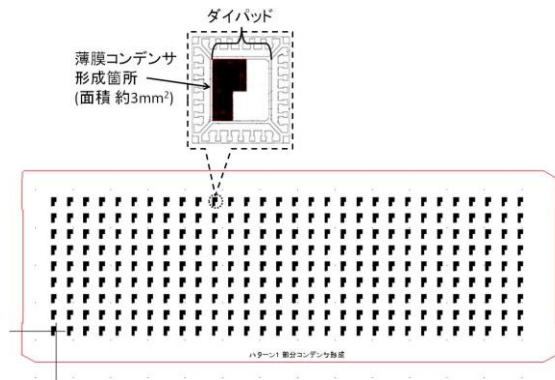


図 8 リードフレーム上へ形成した薄膜コンデンサのパターン

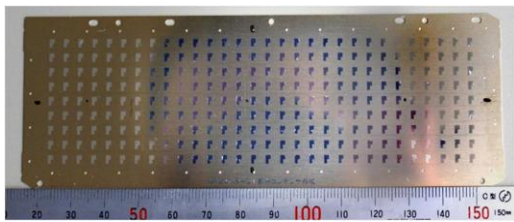


図 9 リードフレーム上へ一括形成したパターン化薄膜コンデンサの外観

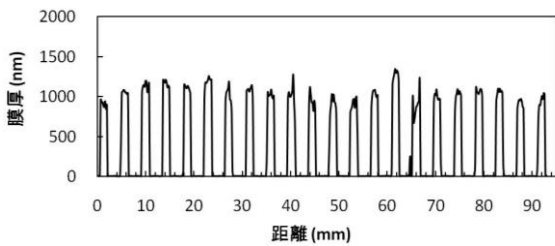


図 10 一括形成した各パターン化薄膜コンデンサの誘電体薄膜の膜厚分布 (測定範囲は、図 9 の中央部長手方向約 10cm の範囲)

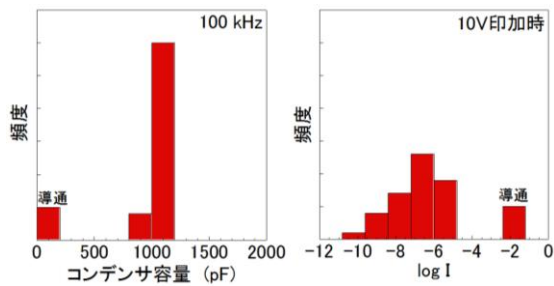


図 11 リードフレーム上へ一括形成した薄膜コンデンサの容量(左)とリーク電流 (右)の分布

れていた。図 10 にリードフレーム中央付近長手方向約 10cm の範囲における各薄膜コンデンサの誘電体薄膜の膜厚分布を示すが、それぞれ約  $1\mu\text{m}$  の厚みで概ね均一であった。

図 11 に、図 9 のパターン化薄膜コンデンサの容量

およびリーク電流の分布を示す。コンデンサの容量は、各誘電体薄膜の膜厚が均一であることを反映して、 $1000\text{pF}$  付近でシャープな分布となっていた。リーク電流は、半数以上がマイクロアンペアのオーダー以下であったが、比較的リーク電流の大きな箇所、および導通箇所もあり、今後絶縁性の改善が必要と考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、BT-NP分散液の塗布による誘電体薄膜形成技術と半導体プロセスで利用されるリフトオフ法によるパターニングを組み合わせた手法による、パターン化薄膜コンデンサの形成方法について検討を行い、リードフレーム上へコンデンサ容量が比較的整った数百個の薄膜コンデンサの一括形成を実現した。薄膜コンデンサのサイズは、 $0.5\sim$ 数mm角まで形成可能である。

#### 謝辞

本研究の一部は、平成22年度経済産業省補助事業「中小企業等の研究開発力向上及び実用化推進のための支援事業」を受けて実施した成果です。フォトレジストは、富士薬品工業株式会社より提供されたものです。また、リードフレームは株式会社デンケンより提供されたものです。

#### 5 参考文献

- 1) 菅谷康博：Materials Integration, Vol.23(12), pp.10-21(2010)
- 2) 藤吉国孝ら：エレクトロニクス実装学会誌, Vol.13(1), pp.52-56(2010)
- 3) S.M.Sze：SEMICONDUCTOR DEVICES, pp.363-399, 産業図書(2010)
- 4) 有村雅司ら：Materials Integration, Vol.23(12), pp.48-54(2010)

# 新規光計測によるプラスチック精密識別リサイクルシステムの構築

蓮尾 東海\*1 野見山 加寿子\*1 齋田 真吾\*1 河津 博文\*2  
土田 保雄\*3 土田 哲大\*3 有方 和義\*3 石田 正美\*4 熊丸 友幸\*4

## Development of High-Performance Recycling System of Discarded Plastics

Haruumi Hasuo, Kazuko Nomiyama, Shingo Saita, Hirofumi Kawazumi,  
Yasuo Tsuchida, Akihiro Tuschida, Kazuyoshi Arikata, Masami Ishida and Tomoyuki Kumamaru

分別が困難であることより十分な再利用がされていないプラスチック廃棄物（雑プラ）を高速・高精度に分別することは、水平リサイクル（製品から製品に戻す）の観点からも重要な技術である。本研究は、ラマン散乱を識別原理とした識別・分別システムの構築を目的に、各種標準試料の作製による識別用データベースの拡充を図った。その結果、従来技術では困難であった黒色プラスチックも識別可能であることが明らかとなった。また、実際の家電由来廃プラスチックからラマン識別装置を使用してPP、PS、ABSの3種に識別・分別し、それぞれの廃プラスチックについて組成、及び強度等物性の評価も行った。

### 1 はじめに

家電や他のリサイクル事業等で排出される粉碎混合プラスチック（雑プラ）は、様々な材料が混在した選別困難な形態であるため、これまで再利用・資源化には全く手が付けられていない。しかし、省資源・省エネルギーの観点からもこれらの雑プラからプラスチック種別毎に選別・回収することが要求される。これまでに（株）サイム、近畿大学との共同でラマン散乱を識別原理に利用したプラスチック識別・分別装置の開発を行ってきており、本技術が従来技術の約100倍の処理能力を有する事を見出している<sup>1,2)</sup>。しかし、水平リサイクルのような高度なりサイクルを行うためには、樹脂種選別のみでなく充填材種による識別や臭素系難燃剤含有樹脂の除去などのより精密な識別・分別技術の確立が要求される。本研究では、ラマン識別装置の更なる高精度化を目的とし、様々な条件で作製した標準試料による識別用データベースの拡充を行った。また、実際の家電由来廃プラスチックからラマン識別装置を使用して識別・分別された廃プラスチックの組成・物性等データ収集も行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 データベース拡充用標準試料の作製

精密識別を目的としたデータベース拡充用標準試料の作製は、試験用混練装置PL2100（ブラベンダー社製）

を用い、混練温度：ポリプロピレン（以下PP）190℃、ポリスチレン（以下PS）200℃、ABS樹脂210℃で行った。臭素系難燃剤としては、DecaBromo-DiPhenyl-Ether（以下DeBDE）、黒色着色剤としてカーボンブラック（以下CB）を使用し、重量換算で所定量添加することにより作製した。作製した標準試料の赤外分光分析（FT-IR：Nicolet6700/Continuumサーモフィッシャーサイエンティフィック社製）は、全反射（ATR）法により行った。

また、高分子劣化状態判別用の標準試料は、PP、PS、ABS樹脂の他に高密度ポリエチレン（以下HDPE）、及びアクリロニトリル-スチレン（以下AS）樹脂の板状試料をキセノンフェードメーターSC-700-FA（スガ試験機社製）により150W/m<sup>2</sup>-63℃の条件で促進暴露し、所定の照射エネルギー暴露後随時サンプリングすることにより作製した。作製した標準試料の評価は、FT-IR分析、及びGPC分析により行った。

#### 2-2 識別・分別した実廃プラスチックの評価

家電由来の実廃プラスチック（PP、PS、ABS）は、押出機によりペレット化した材料を用いて射出成形機で各種物性評価用試験片を作製し、各種分析、試験に使用した。組成分析は、熱分析装置TG/DTA6300（SIINT社製）により灰分量、蛍光X線分析System3270E（理学社製）により含有元素の定性を行った。各種物性の評価は、メルトインデックスL243-1531（テクノセブン社製）、万能試験機RTA1350（A&D社製）、アイゾット衝撃試験機195-R（安田精機製作所社製）、HDT試験装置No148

\*1 化学繊維研究所、\*2 近畿大学産業理工学部  
\*3 株式会社サイム、\*4 九州計測器株式会社



HD (安田精機製作所社製), ロックウェル硬度計 (イマイ科学社製) を用いて行った。

### 3 結果, 及び考察

#### 3-1 黒色プラスチック標準試料の作製とFT-IR分析

一般に着色剤としてカーボンブラック (以下CB) を含む黒色プラスチックは, 光を吸収するためラマン散乱のような光を利用した識別は困難と考えられる。しかし, 黒色プラスチックは様々な製品に使用されており, リサイクル率向上には黒色プラスチックの識別・分別を実現する必要がある。

黒色廃プラスチックの識別を目的に, まず実際の廃家電リサイクル等に含まれるプラスチック中のCB量を熱分析 (TG-DTA) により調べたところ, CB添加量は最大でも3.3mass%であった (表1参照)。そこで, CBを3.0mass%含有するPP, PS, ABS標準試料を作製し, FT-IR測定を行った。図1に示すように, いずれのプラスチックにおいてもCBの影響は見られず, プラスチック種の特定が可能である事が明らかとなった。この事は, 着色剤程度の添加量であればラマンによる識別が可能である事を示唆している。

表1 廃家電由来黒色プラスチックの組成

	樹脂種	組成[%]			
		添加剤	樹脂	CB	無機物
テレビ①	PP	11.6	86.2	1.1	1.1
テレビ②	PS	3.6	93	3.3	0.1
フロッピーディスク	PS	2.5	95.9	1.2	0.4
CDケース	PS	1.1	98.8	0.1	0

次に黒色プラスチックで且つ臭素系難燃剤DeBDEを含有するPP標準試料を作製し, FT-IR分析を行った (図2参照)。CBを3.0mass%含む黒色プラスチックにおいても, DeBDE由来の吸収が確認された。更に, 難燃剤由来ピーク高さ比と実際の添加量の間には比例関係が得られることが明らかとなり, これまで識別・分別が困難と考えられてきた黒色プラスチックにおいても, 着色剤程度のCB添加量であれば樹脂種の識別のみでなく, 臭素系難燃剤の有無, 及び添加量に応じた識別・分別も可能であると推察される。

#### 3-2 劣化状態判断用標準試料の作製とFT-IR分析

図2に各種樹脂の促進劣化による表面のIRスペクトルの経時変化を示す。オレフィン系樹脂 (PE, PP) では, PEでは変化がほとんど見られないのに対して, PPは暴露初期段階で酸化劣化に起因するカルボニルの吸収 ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) が確認され, 更に照射エネルギーの増加に従い吸収ピーク高さが増大した。この劣化進行の差は, 高分子の構造に起因し, 第三級炭素 (分岐構造) を有するPPの方が第二級炭素から構成されるPEよりも水素引き抜きが起こりやすく酸化劣化を受けやすいためと推察される。

スチレン系樹脂 (PS, AS, ABS) では, ABS樹脂が暴露初期でカルボニル由来の吸収が現れ, 照射エネルギー増加に従いピーク高さが増大している。また, IRスペクトルを詳細にみると, カルボニルの吸収の増大と共に炭素-炭素二重結合由来の吸収 ( $970\text{cm}^{-1}$ 付近) の

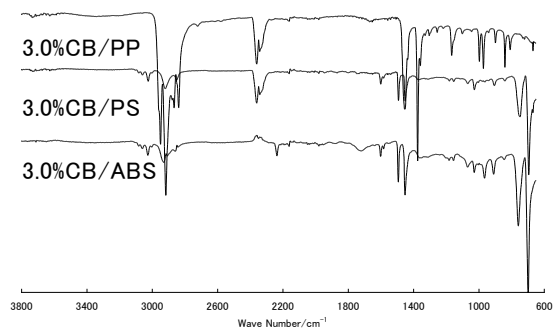


図1 CB含有黒色プラスチック標準試料のIRスペクトル

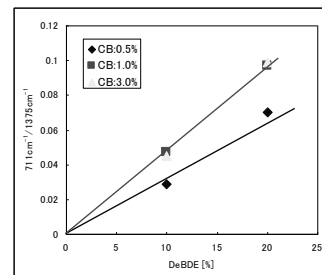
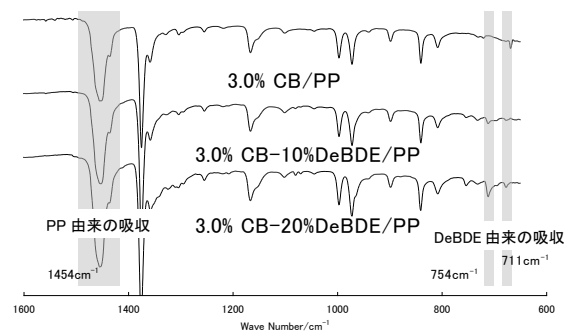


図2 DeBDE含有黒色PP標準試料のIRスペクトル, 及び充填量/ピーク高さ比の相関

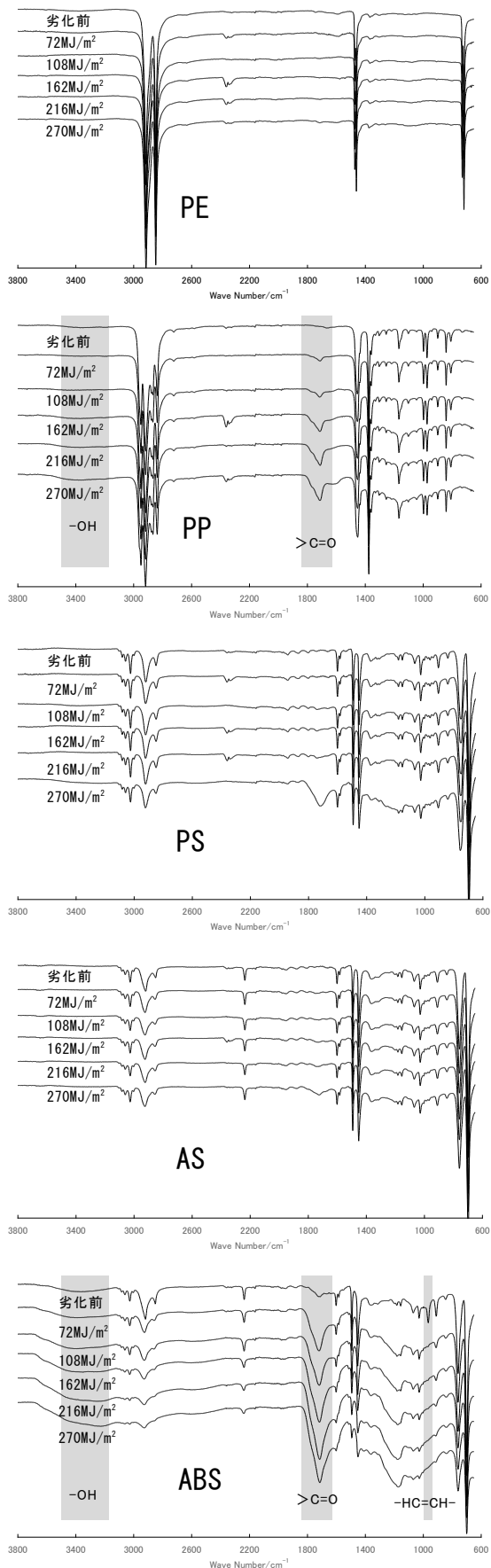


図3 各種プラスチックの促進劣化によるIRスペクトル経時変化

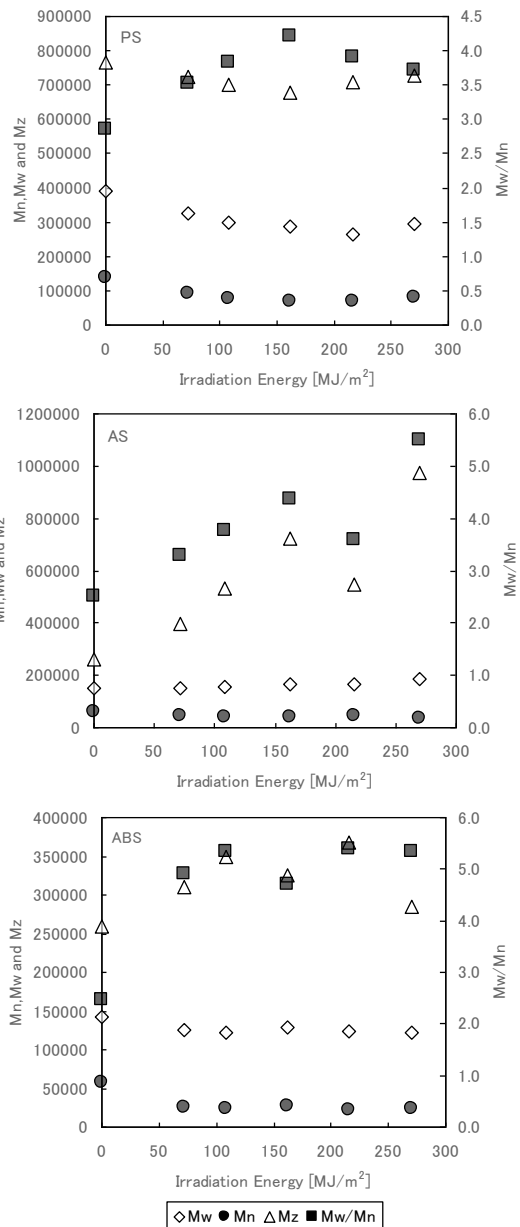


図4 スチレン系プラスチック促進劣化試料のGPC測定結果

消失が確認された。前述の結果と PS, AS での劣化が遅いことを加味すると、ABS 樹脂における早期劣化は、ブタジエン二重結合部の酸化劣化に起因していると考えられる。

今回作製した促進劣化標準試料のうちスチレン系樹脂について、GPC による分子量測定を行ったところ (図 4 参照), IR で容易に劣化の確認ができた ABS だけでなく、IR スペクトル上変化の少なかった PS, AS 樹脂においても、数平均分子量 (Mn) の低下、分散比 (Mw/Mn) の増加が確認され、高分子鎖の開裂の可能性が示唆された。上記の結果は、IR あるいはラマン等光計測のみでなく分子量低下と物性の相関も合わせて評価する必要がある事を示唆しており、相関を明らかに出来れば

表2 識別廃プラスチックの各種物性

	樹脂種			備考(試験規格、条件等)
	PP	PS	ABS	
色調	薄いグレー	薄いグレー	薄いグレー	
灰分[%]	2.1	1.4	2.8	熱分析(TG/DTA)
主成分元素	Ti,Ca,Si,Zn, Br,Mg	Ti,Br,Cl,Zn, Ca,Fe	Ti,Fe,Ca,Zn, Mg,S	蛍光X線分析(XRF)
曲げ強さ[MPa]	34.2	49.5	66.9	試験規格: JIS K 7171 試験速度: 2mm/min 支点間距離: 64mm
曲げ弾性率[MPa]	1240	2260	2230	
引張強さ[MPa]	23.9	25.3	36.5	試験規格: JIS K 7113 1号形試験片 試験速度: 5mm/min 標線間距離: 50mm
引張伸び[%]	22	24	10	
引張弾性率[MPa]	1380	2990	2260	
アイゾット衝撃値[kJ/m <sup>2</sup> ]	6.2	4.7	6.0	試験規格: JIS K 7110 タイプ1試験片、タイプAノッチ
ロックウェル硬度[HRR]	79	100	96	試験規格: JIS K 7202-2
荷重たわみ温度[°C]	53.7	75.2	78.3	試験規格: JIS K 7191-2 フラットワイズ、応力: 1.8MPa
MFR[g/10min]	24(230/2.16)	5.4(200/5.0)	26(220/10.0)	試験規格: JIS K 7210

ラマン識別による劣化判断が可能と推察される。

### 3-3 識別・分別された実廃プラスチックの評価

家電由来の実廃プラスチックより、図5に示すスキームにより分別されたPP, PS, ABSの3種のプラスチックを、押出機により均質化・ペレット化した試料について、各種分析・試験を行った。

まず、各種プラスチックのTG/DTA分析を行った(表4参照)ところ、それぞれのプラスチック中の灰分(無機充填材等)はPPが2.1%, PSが1.4%, ABSが2.8%含まれていた。次に、識別廃プラスチックの蛍光X線分析(XRF)を行った。何れの識別廃プラスチックも樹脂中主成分元素はTiで、その他Mg, Si, Ca, Ti, Zn, Br等の元素が含まれていた。この結果より、家電由来廃プラスチック中には、白色顔料であるチタニア(TiO<sub>2</sub>)をはじめ、タルク(Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)や炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)等のフィラーが含まれていると推察される。また、全ての識別プラスチックからBrが検出されており(ABSでは微量)、家電由来の廃プラスチック中にも臭素系難燃剤が配合されたプラスチックが含まれることが明らかとなった。Rohs

等規制を考慮すると、今後臭素含有量の低減が必要であり、拡充データベースによる臭素含有廃プラスチックの識別・除去条件の確立が期待される。

次に、各種識別廃プラスチックの物性試験の結果を表2に示す。比較となるバージン材が入手不可能であるため物性低下等の評価は出来ないが、一般的な各種プラスチックの物性値から見るとやや劣っていることより、リサイクル利用のためにはバージン材との混合が必要であると考えられる。

### 4 まとめ

家電系廃プラスチックに含まれる黒色含量(カーボンブラック)は約3%程度であり、このレベルの添加量では、IR分析による樹脂種、及びDeBDE添加の有無が判別可能であることより、ラマンによる識別が可能であると推察される。

劣化状態の判別は、IR分析では表面のカルボニル由来の吸収を検出する事により可能であるが、使用不可の判断を行うためには、今後物性との関連を明らかにする必要がある。

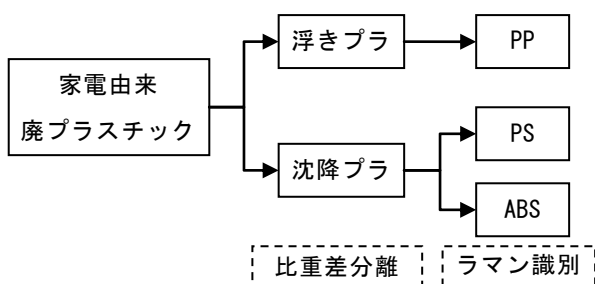


図5 家電由来プラスチックの分別スキーム

### 謝辞

本研究は九州経済産業局の地域イノベーション創出研究開発事業において実施したものである。

### 5 参考文献

- 1) 特許 4203916
- 2) 特許 4260205

# ジアゾール構造を有する蛍光試薬の光物性に関する研究

齋田 真吾\*1 井手 誠二\*1 野見山 加寿子\*1 大崎 徹郎\*1 磯部 信一郎\*2

## Optical Properties of Fluorescence Dye with Diazole Unit

Shingo Saita, Seiji Ide, Kazuko Nomiyama, Tetsuro Osaki and Shin-ichiro Isobe

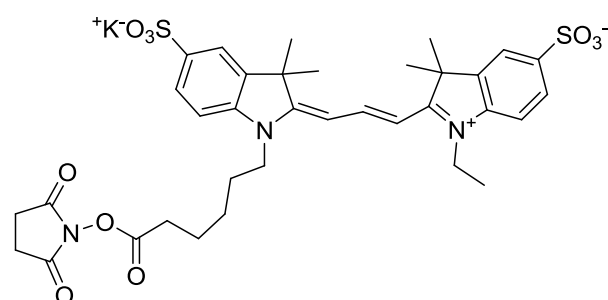
ジアゾール骨格を有する蛍光色素は、従来から存在する蛍光標識試薬であるCy色素やFITC色素などに比べ、温度、光およびpH安定性が非常に高く、乾燥条件下でも強く蛍光を示すため、多くの基盤技術への応用が期待される。また、本蛍光試薬は高いエネルギーの電子線に暴露されても比較的安定であることから、これまでに存在しないアプリケーションが見いだせる可能性も秘めている。本研究では、電子線の照射に伴う蛍光強度の変化を測定することで、ジアゾール誘導体が従来のCy3色素に比べて電子線に対して安定であることが明らかとなった。

### 1 はじめに

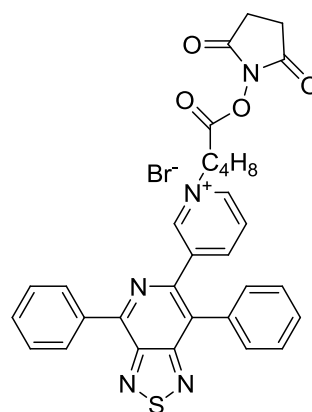
ヒトゲノムの全容が明らかにされ、遺伝子治療、遺伝子診断などを目的とした研究が行われている。DNA解析は、DNAマイクロアレイ基盤上に固定化されたプローブDNAと蛍光色素等で標識されたサンプルDNAとをハイブリダイズさせてサンプルDNAの検出をおこなっている。標識には、蛍光色素が広く使用されており、Cy3やCy5などと呼ばれる蛍光標識試薬が使用されている。しかし、光による退色が起こるなど安定性の面での課題もあり、測定における作業性に問題がある。

近年、強い蛍光を発するベンゾチアジアゾール骨格を有する色素が有機発光素子材料などへの応用を目指して広く研究されている<sup>1)</sup>。これらの色素は導入する置換基の種類により発する蛍光の波長域をコントロールすることが可能であり、化学的な修飾のバリエーションが豊富である。さらに、安定性に優れ、発光効率の高い化合物も開発されており、有機発光素子として注目を集めている。

また、SEMと光学顕微鏡を組み合わせることにより、蛍光色素に標識された生体組織からなる試料の分析点の形態的特徴と同定が同時に行うことができる<sup>2)</sup>。これらの蛍光顕微鏡像とSEM像を組み合わせた画像を得るために、電子線を照射しても強い蛍光を発する蛍光標識試薬が必要である。本研究では、高い安定性を有するジアゾール型有機EL系色素の電子線に対する耐久性について検討を行った。



2



1

図1 蛍光試薬

## 2 研究, 実験方法

### 2-1 装置等

吸光スペクトルの測定には、日立製作所(株)製U-3500を使用し、蛍光スペクトルの測定にはパーキンエルマー製LS50Bを用いた。電子線の照射には、電界放

\*1 化学繊維研究所

\*2 九州産業大学

射型電子顕微鏡 (FE-SEM) として日立ハイテクノロジー製S-4800を使用した。

## 2-2 合成

ジアゾール構造を有する蛍光色素として、図1に示す化合物1の合成を行った<sup>3)</sup>。合成した化合物は<sup>1</sup>H-NMRおよびMassスペクトルにより同定した。また、比較用の試薬として、図1に示す化合物2 (Cy3・市販品) を使用した。

## 2-3 蛍光スペクトルの測定

$1 \times 10^{-6}$ Mの濃度の各蛍光色素を含む水溶液について、光路長1cmの石英セルを用いることで測定を行った。各励起波長は、化合物1については370nm, 化合物2については480nmとして測定を行った。ポリビニルアルコール (PVA) 膜の測定についても各化合物について水溶液と同様の励起波長を用いた。

## 2-4 電子線に対する耐久性評価

### 2-4-1 コーティング液の調整

30%PVA (平均重合度約3100~3900, 部分けん化型) 水溶液に、色素を5wt%添加したものをコーティング溶液とした。

### 2-4-2 コーティング膜の作成

76mm×26mm×1mmのスライドガラスに上記のコーティング液をバーコートにて塗布した。これを、室温にて乾燥後、真空下において3時間乾燥させた。

### 2-4-3 電子線の照射

上記で得られたコーティング膜に、加速電圧15kV, エミッション電流 $10 \mu$ Aの条件にてFE-SEMを用い照射した。各PVA膜への電子線の照射時間は10分間とした。

## 3 結果と考察

### 3-1 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

各種蛍光色素の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを図2, 3に示す。各種蛍光試薬を含む水溶液に紫外光や可視光を照射することで蛍光を発することが確認できた。また、吸収極大波長および蛍光極大波長を表1に示す。

化合物1および化合物2は水中とPVA膜中において蛍光極大波長がシフトしていることが確認された。化合物1は媒体を水からPVAに変えることで短波長側へシフトし、化合物2は水からPVAに変えることで長波長側へ

シフトした。化合物1のほうが化合物2に比べて、大きくシフトしており、励起状態において溶媒効果や媒体の硬さ等の影響を受けやすくなっているものと考えることができる。

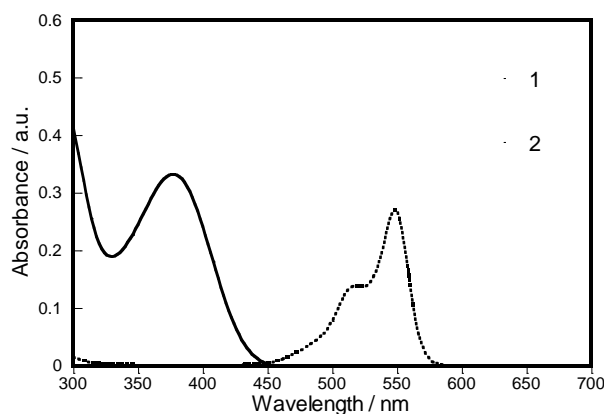


図2 吸収スペクトル (水中)

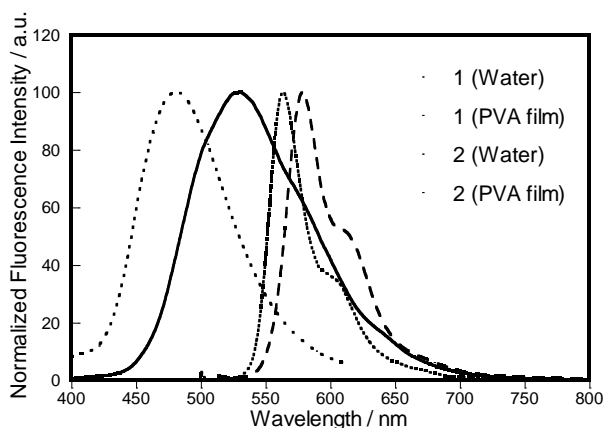


図3 蛍光スペクトル

表1 光学的物性値

	吸収極大波長 (nm)		蛍光極大波長 (nm)	
	(水溶液)		水溶液	膜
化合物 1	377		530	480
化合物 2	548		563	578

### 3-2 電子線に対する耐久性

蛍光色素を含む各PVA膜に電子線を一定時間照射し、照射前後の蛍光強度の変化を測定した。電子線照射前の蛍光強度を1とした場合の相対強度を表2に示す。

Cy3色素である化合物2を含む膜の蛍光強度は電子線照射前に比べ、20%程度の低下が見られた。しかし、

ジアゾール骨格を有する化合物1を含む膜の蛍光強度の低下はほとんど見られなかった。これらのことから、Cy3色素は電子線の照射により劣化反応等が起こり、蛍光を発しなくなるものと考えられる。それに対して、ジアゾール骨格を有する化合物1は電子線に対しても高い耐久性を有しており、蛍光強度が維持されていると考えられる。

表2 蛍光強度の変化

	照射前	照射後
化合物 1	1.0	0.8
化合物 2	1.0	1.0

#### 4 まとめ

ジアゾール骨格を有する蛍光色素の水溶液は紫外光を照射することで、強い蛍光を示した。また、この色素は乾燥状態においても強い蛍光が確認され、固体状態でも強い蛍光を発することが明らかとなった。

Cy3色素に電子線を照射すると蛍光強度は次第に低下していく傾向が見られた。それに対して、ジアゾール骨格を有する蛍光色素は電子線を照射しても、蛍光強度が弱まることがなかった。これらの結果から、ジアゾール誘導体はCy3に比べて電子線に対する高い耐久性を有する蛍光色素であることが明らかとなった。今後、蛍光電子顕微鏡への応用が期待される。

#### 謝辞

本研究は文部科学省による地域イノベーションクラスタプログラム事業による助成を受け実施されております。

#### 5 参考文献

- 1)Huang J, et al. : Macromolecules, Vol.35, pp. 6080-6082(2002)
- 2)特開2010-8406
- 3)特開2010-37511

# 納豆における原料ダイズの遺伝子組換え判定

奥村 史朗\*<sup>1</sup> 執行 修司\*<sup>2</sup> 富岡 寛治\*<sup>2</sup>

## Detection of Gene-modified Soybean of Natto

Shiro Okumura, Shuji Shigyo and Kanji Tomioka

現在日本においては6種類の遺伝子組換えダイズが認可されている。遺伝子組換えに対する消費者の関心は高く、多くの遺伝子組換え判定の需要があり、JASが定めた規定法により判定されているが、納豆においてはこの規定法で判定できない場合が多く報告されている。そこで納豆の遺伝子組換えダイズの高感度判定キットの開発を最終的な目的とし、納豆においてJAS規定法で判定できない原因について検討を行った。その結果、納豆からのDNA抽出物にはダイズのDNAだけでなく、納豆菌由来のDNAが含まれており、この納豆菌由来DNAがダイズDNA検出のためのPCR反応を阻害していることが確認された。

### 1 はじめに

現在日本においては、ジャガイモ、ダイズ、てんさい、トウモロコシ、なたね、わた、アルファルファ、食品添加物について、合計98種類の遺伝子組換え作物および食品が認可されている<sup>1)</sup>。これらの遺伝子組換え作物については、安全性が確認されているにもかかわらず、いまだ国内では生産されておらず、もっぱら輸入されたものが市場に流通し消費されている。このうちダイズについては、国内生産割合が全消費量の約5%と低く、その多くが輸入されており、輸入先はアメリカ合衆国、ブラジル、カナダの3カ国で98%を占めている。特にアメリカからの輸入は70%と突出しているが、アメリカにおいては生産されているダイズの大半が遺伝子組換え作物となっており、2005年には生産量の93%が遺伝子組換え作物であった。輸入された遺伝子組換えダイズの大半は搾油用途で、みそ、醤油、豆腐、納豆などの形で消費されるものについては非組換えダイズが主体と考えられているが、組換えダイズを使用している場合も法的には表示義務はない。このため、多くの遺伝子組換えダイズが加工食品に使われている可能性が指摘されており、これらのダイズ加工食品に対する消費者の遺伝子組換え判定について多くの需要がある。遺伝子組換え作物の組換え判定についてはPCR法によるJASの規定<sup>2)</sup>が定められているが、特に納豆については、遺伝子判定が困難なことが知られており<sup>3)</sup>、遺伝子組換え判定を行った場合20~40%で判

定できないと言われている。そこで、納豆原料における遺伝子組換えの高感度判定キットを開発することを目的とし、まずは、納豆においてJAS法による遺伝子組換え判定が困難な理由について検討を行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 材料・機器

遺伝子組換えダイズおよび非組換えダイズについては、遺伝子組換え大豆検査GMOシリーズ(Strategic Diagnostics Inc.)の大豆定量用参照標準セット(組換えダイズであるラウンドアップレディダイズ(除草剤耐性の遺伝子組換えダイズ)混入率がそれぞれ0%, 0.3%, 1.25%, 2.5%の4種類を含むセット)および遺伝子組換えダイズを95%以上使用した納豆である「納豆のススメ」(有限会社A-Hit Bio)を用いた。JAS法によるラウンドアップレディダイズの判定は、ニッポンジーンの内在性遺伝子(Lel1)検知用、NOS terminator検知用のプライマーを用いた。内在性遺伝子(Lel1)はダイズが本来持っている遺伝子で非組換え体ダイズの検知に、NOS terminatorは組換え体ダイズの挿入遺伝子の終端部分で組換え体ダイズの検知に用いた。また判定用PCRにおいては、ポジティブコントロール(内在性遺伝子(Lel1)およびNOS terminator検知用の両方のプライマーのテンプレートとなる配列を備えたプラスミド:ニッポンジーン)を用いた。PCR反応においては試薬にTakara EX Taq(タカラバイオ)を、実験装置にTakara PCR Thermal Cycler MP(タカラバイオ)を用いた。リアルタイムPCR反応においては試薬にTakara EX Taqを、実験装置にLightCycler ST300(ロシュ・ア

\*1 生物食品研究所

\*2 国立久留米工業高等専門学校

プライド・サイエンス)を用いた。

## 2-2 納豆からの納豆菌由来DNAの検出

納豆菌由来の遺伝子を検出するためにナットウキナーゼ (Genbank No. FJ374767.1) の遺伝子に対して増幅物をつくるプライマーをPrimer3を用いて4種類設計し(表1), これを用いて納豆から抽出したDNAに納豆菌由来のDNAが含まれているかどうかを検討した。

表1 納豆菌由来DNA検出用プライマー一覧

名称	配列	増幅物の長さ
NK1F	5'-GGGCCATTTCCAACAATATG-3'	249 bp
NK1R	5'-AGCTCAGAACCTACGCTGGA-3'	
NK2F	5'-TGCGCAATCTGTTCTTATG-3'	249 bp
NK2R	5'-CCCAGAACACCGATTGAGTT-3'	
NK3F	5'-GGGCCATTTCCAACAATAT-3'	250 bp
NK3R	5'-AGCTCAGAACCTACGCTGGA-3'	
NK4F	5'-CCATCCAAAGCACACTTCCT-3'	216 bp
NK4R	5'-ATTGTGCAGCTGCTTGACG-3'	

肉エキス培地(1% Defco Beef Extract, 1% ポリペプトン, 0.2% NaCl, pH7.6)で培養した納豆菌(*Bacillus natto* strain *Naruse*), 2.5%のラウンドアップレディダイズを含むダイズ粉末, 流水でよく洗浄した納豆(納豆のススめ)からDNeasy Maxi Plant Kit(キアゲン)を用いてDNAを抽出し, これをテンプレートとして, 表1のプライマーを用いて, Takara EX Taqを用いてPCRを行った。PCR反応は95°C 5min加熱後に94°C 30s, 55°C 30s, 72°C 30sの処理を35サイクル繰り返した。PCR反応液はNovex 20% TBE Gel(インビトロジェン)で電気泳動し, エチジウムブロマイドで蛍光染色して解析した。

## 2-3 ダイズDNAの検出における納豆菌DNAによる阻害

ニッポンジーンのパジティブコントロールをテンプレートとして用意し, これに培養した納豆菌から得た納豆菌由来のDNAを添加して, 内在性遺伝子(Le1)検知用およびNOS terminator検知用のプライマーを用いてTakara EX TaqでPCR反応を行った。添加する納豆菌由来DNAは18.6  $\mu$ g/mLで用意し, 3倍希釈で5段階用意した。パジティブコントロールは内在性遺伝子検知では5.2ng/mLで, NOS terminator検知では3.3e-10ng/mLで用いた。PCR反応は95°C 5min加熱後に94°C 30s, 63°C

30s, 72°C 30sの処理を40サイクル繰り返した。PCR反応液はNovex 20% TBE Gelで電気泳動し, エチジウムブロマイドで蛍光染色して解析した。

さらに, 同様の検討をTakara EX Taqを用いて, リアルタイムPCR法を用いて行った。PCR反応全量 20  $\mu$ Lで行い, 95°C 1min加熱後に95°C 10s, 60°C 10s, 72°C 10sの処理を75サイクル繰り返した。添加する納豆菌由来DNAは18.6  $\mu$ g/mLで用意し, 1, 2, 3, 9, 27倍希釈で5段階用意した。

## 3 結果と考察

### 3-1 納豆からの納豆菌由来DNAの検出

納豆菌, 納豆, ダイズから抽出したDNAをテンプレートとして, 表1に示したプライマーセットを用いてそれぞれに納豆菌由来のDNAが含まれているかどうかを検討したところ, 納豆菌と納豆からは納豆菌由来のDNAが検出されたが, ダイズからは検出されなかった(図1)。納豆については, JAS法<sup>2)</sup>に基づき流水で十分に洗浄したものをサンプルとして用いたが, 洗浄にかかわらず, 納豆菌由来のDNAが含まれていることが確認できた。

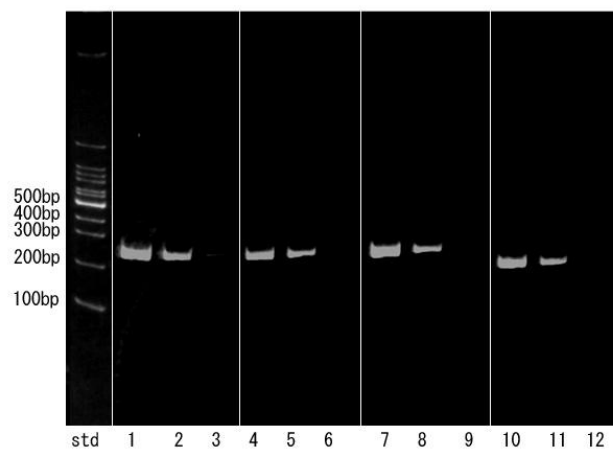


図1 納豆菌, 納豆, ダイズから抽出したDNAをテンプレートとした納豆菌由来遺伝子の検出: 1~3はNK1, 4~6はNK2, 7~9はNK3, 10~12はNK4をプライマーとして用いた。1, 4, 7, 10は納豆菌から得たDNA抽出物を, 2, 5, 8, 11は納豆から得たDNA抽出物を, 3, 6, 9, 12はダイズから得たDNA抽出物をテンプレートとしてPCR反応を行い, 20%アクリルアミドゲルで電気泳動を行った。



### 3-2 ダイズDNAの検出における納豆菌DNAによる阻害

ニッポンジーンのパジティブコントロールをテンプレートとして、内在性遺伝子 (Le1) 検知用およびNOS terminator検知用のプライマーを用いてPCR反応を行い、その際にPCR反応阻害物として納豆菌由来のDNAを濃度を変えて添加した。それぞれの反応液を20%アクリルアミドゲルで電気泳動して解析したところ、納豆菌由来DNAを原液で添加したサンプルについては、所定の増幅物が得られなかった(図2)。このことは、納豆菌由来DNAがダイズ遺伝子検出のためのPCR反応を阻害していることを示している。

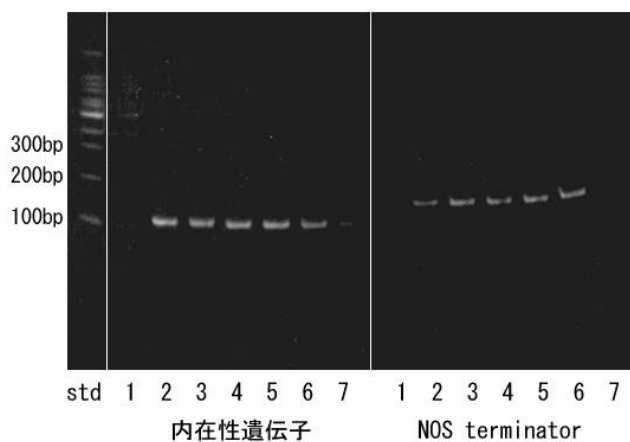


図2 ダイズの内在性遺伝子およびNOS terminator検知用プライマーによるPCR反応の納豆菌DNAによる阻害効果：1~5は納豆菌由来DNAを1, 3, 9, 27, 81倍希釈して添加したもの。6は納豆菌由来DNAを添加していないもの。7はテンプレートを加えていないもの。

### 3-3 リアルタイムPCRによる阻害の解析

3-2で示したダイズ由来DNAの検出における納豆菌由来DNAによる阻害を、リアルタイムPCR法により遺伝子の増幅を経時的に測定して解析した。図3はダイズ内在性遺伝子 (Le1) 検知用プライマーを用いた場合の遺伝子増幅の様子を示している。阻害の目的で納豆菌由来DNAを希釈なしに用いた場合、75サイクルまで遺伝子の増幅が見られなかった。3-2の試験においては3倍希釈から81倍希釈までの範囲で遺伝子増幅量の差が不明であったが、リアルタイムPCRによる解析により、加えた納豆菌由来DNAが多いほど、遺伝子の増幅が遅くなることが示された。

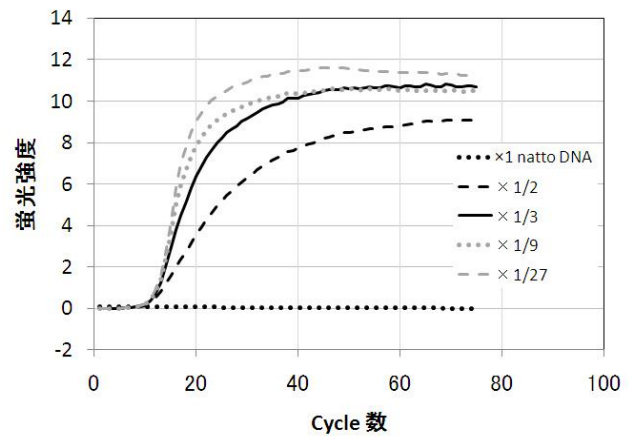


図3 ダイズ内在性遺伝子 (Le1) 検知用プライマーを用いた遺伝子増幅における納豆菌由来DNAの阻害効果

組換え体ダイズの遺伝子組換え部分であるNOS terminatorを検出するプライマーを用いて、同様にリアルタイムPCRで検討したところ、ダイズ内在性遺伝子 (Le1) 検知用プライマーを用いた場合に比較して、より低い納豆菌由来DNAの濃度で大きな阻害を示すことが判明した(図4)。

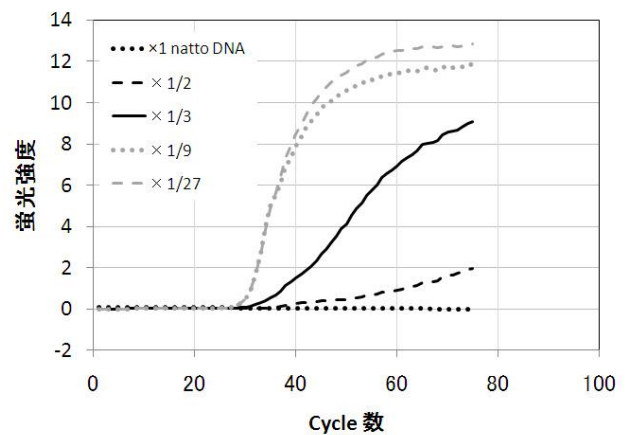


図4 NOS terminator検知用プライマーを用いた遺伝子増幅における納豆菌由来DNAの阻害効果

PCR反応に用いるプライマーは、完全一致する配列にのみ結合することを想定しがちだが、実際には若干配列が異なる部分にも結合が起こる。この場合、完全一致の配列に対して結合力および結合量は低くなると考えられるが、テンプレートに含まれるゲノムの種類が増えると、一部配列が異なる配列の種類も増えることから、完全一致の配列以外にもプライマーが結合する配列が多くなる。こうした目的外の配列に少しずつ

プライマーが結合すると、結果として目的の配列に結合するプライマーの量が不十分となり、PCR反応が阻害されるものと考えられる。こうした阻害はプライマー濃度を上げることで回避が可能のように思われるが、実際には、プライマー濃度を上げると、非特異的な増幅物が増加して、判定がさらに困難になる場合がほとんどである。このため、目的の配列に対する増幅物を確実に得るためには、テンプレートに含まれる目的外のDNAを取り除く必要があると考えられる。

#### 4 まとめ

JAS法で納豆における原料の遺伝子組換え判定を行う際に判定不能に陥る原因について検討を行い、納豆から抽出したDNAサンプル中に含まれる納豆菌由来のDNAがダイズ由来の遺伝子判定を阻害することを示した。今後は納豆におけるダイズ遺伝子の判定のために、納豆由来のDNAから納豆菌由来のDNAを取り除き、ダイズ由来のDNAのみを特異的に抽出する手法の開発し、判定不能率の改善を行う手法に取り組んでいく。

#### 5 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部：安全性審査の継続を経た遺伝子組換え食品及び添加物一覧(2008)
- 2) 独立行政法人農林水産消費技術センター：JAS分析試験ハンドブック遺伝子組換え食品検査・分析マニュアル改訂第2版(2002)
- 3) 松岡猛，日野明寛：食糧－その科学と技術－，42，pp. 55-71(2004)

# 清酒関連分析・評価技術に関する研究 －吟醸酒の成分について－

末永 光\*<sup>1</sup> 一松 時生 \*<sup>1</sup> 大場 孝宏\*<sup>1</sup>

## Analysis and Evaluation Technology of the Sake

－Component Analysis of Japanese Sake－

Hikaru Suenaga, Tokio Ichimatsu and Takahiro Ohba

吟醸酒の各種成分と酒質の相関を検討することを目的とし、当研究所で開催される春と秋の吟醸酒・純米酒研究会の出品酒（各社最低1品）の成分分析を行っている。今回、平成22年3月25日と9月17日に開催された吟醸酒研究会の成分分析を行った。その結果、吟醸酒（新酒）では、酢酸イソアミル、イソアミルアルコールについては負の相関を認めた。

### 1 はじめに

吟醸酒・純米研究会（福岡県酒造組合主催）と連携して研究会の成績と成分分析の相関について検討している。

H21 酒造年度の吟醸酒・純米酒について、平成 22 年 3 月 25 日及び平成 22 年 9 月 17 日に行われた上記研究会の出品酒の成分分析を行った。

そのデータと官能検査の結果について報告する。

### 2 方法

吟醸酒の成分分析は、国税庁所定分析法で行った。平成 22 年 3 月 25 日の研究会の出品状況は、場数 36 場、吟醸酒 131 点であった。平成 22 年 9 月 17 日の研究会の出品状況は、場数 35 場、吟醸酒 105 点、純米酒 58 点（計 163 点）であった。

#### 2-1 官能評価

酒造メーカー含め、計 10 名のパネラーで審査を行った。審査は、吟醸酒は、アンバーグラスを、純米酒はきき猪口を用い、1 審で約半数に絞り込み、次に決審を行った。審査は 3 点法で行い、1 点：優、2 点：良、3 点：可とし、パネラー 10 名の合計点数で評価した。

#### 2-2 サンプルング

分析サンプルは、官能評価の点数に基づき、3 区分（上位・中位・下位）に分けて行った。上位は、決審の点数の少ないもの、中位は決審の点数の多いもの、下位は一審の点数の多いものをそれぞれ 10 品以上

となるように選んだ。

### 2-3 成分分析

有機酸は、高速液体クロマトグラフ（島津有機酸分析システム、使用カラム：Shim-pack SCR-102H），糖は、高速液体クロマトグラフ（Tosoh 8010、使用カラム：Aminex HPX-87H Ion Exclusion Column, Bio-rad）にて分析した。香気成分<sup>1)</sup>は、ガスクロマトグラフ（Hewlett Packard 5890 Series II，使用カラム：TC-WAX, GL Sciences），ヘッドスペース法にて分析した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 吟醸酒(H22.3.25)新酒の成分分析結果

有機酸は、リン酸、クエン酸、ピルビン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酢酸、ピログルタミン酸の8成分を定量し、総酸も算出した。香気成分は、酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、n-プロパノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの6成分を定量した。糖は、グルコースとグリセリンの2成分を定量した。

上位、中位、下位の3区分それぞれでヒストグラム（度数分布）を作成した（図1、2）。縦軸に頻度（該当したサンプル数）、横軸に、各種成分濃度（ppm）で示している。これらのグラフにより、上位、中位、下位それぞれの分布の傾向が観察できる。図1の酢酸のグラフでは、上位・中位が、15ppm以下に分布し、下位は、すべての濃度に広く分布していた。

香気成分（図2）では、上位のサンプルはイソアミルアルコールが少ない傾向であった。糖（図2）につ

\*1 生物食品研究所

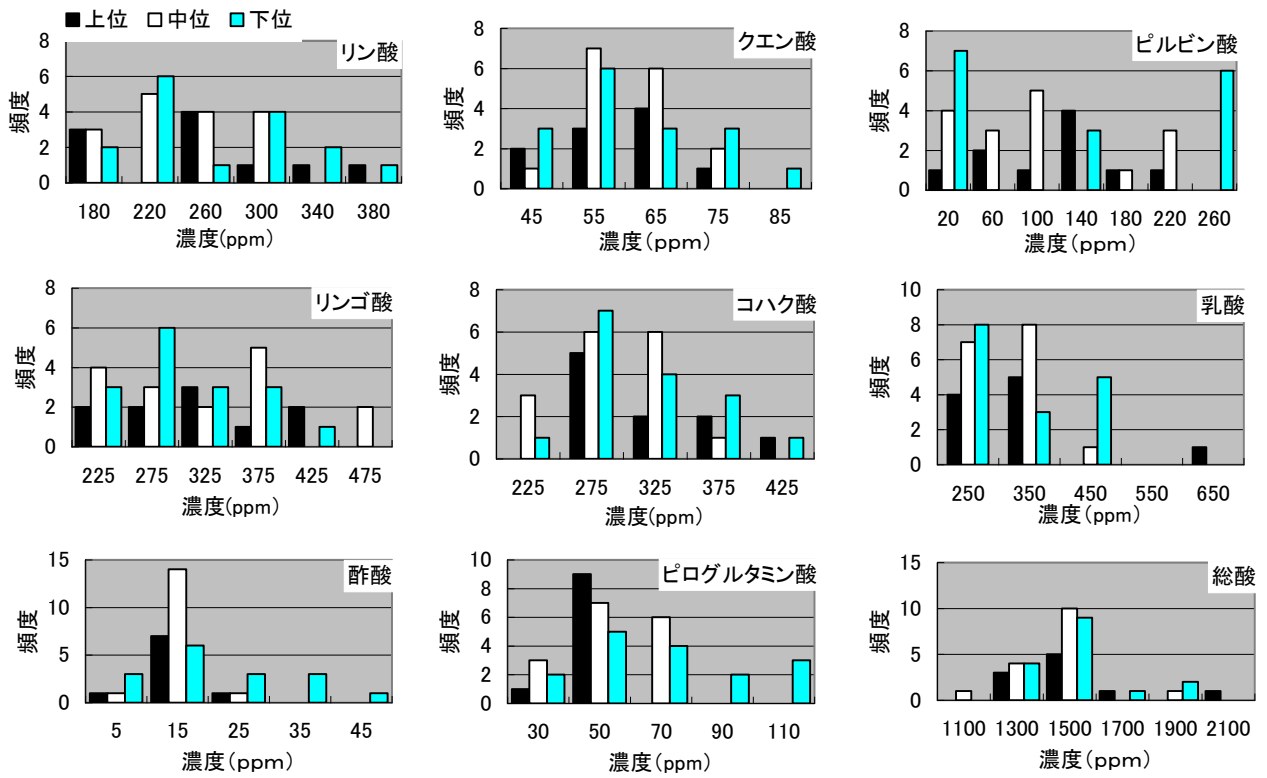


図1 H22.3.25研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

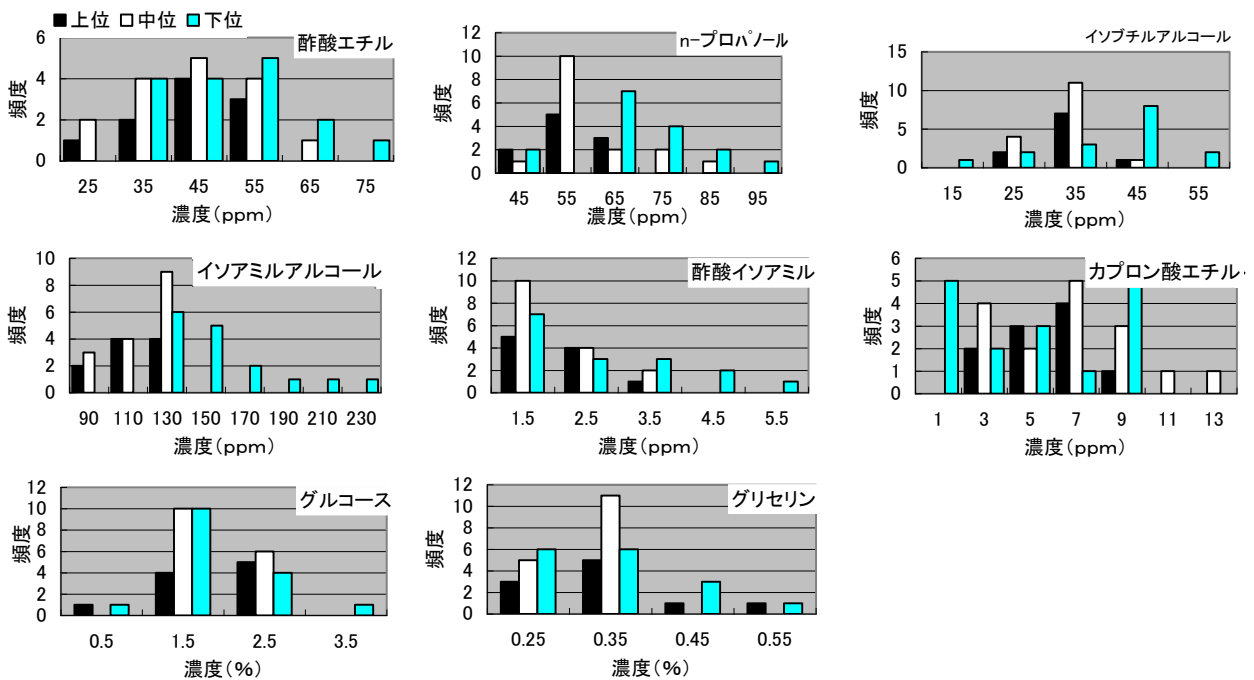


図2 H22.3.25研究会 吟醸酒 香気成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

いては、グルコース・グリセリンとも、特に傾向はみられなかった。

### 3-2 吟醸酒(H22.9.17)の成分分析結果

有機酸，香気成分，糖は上記(3-1)成分を定量した。結果を図3，4に示す。

リン酸(図3)において，上位のサンプルの濃度は低い傾向であった。香気成分(図4)では，上位のサンプルのイソアミルアルコール濃度が低い傾向であった。糖では，グルコースが1.5%前後，グリセリンは上位で0.35%以下で少ない傾向であった。

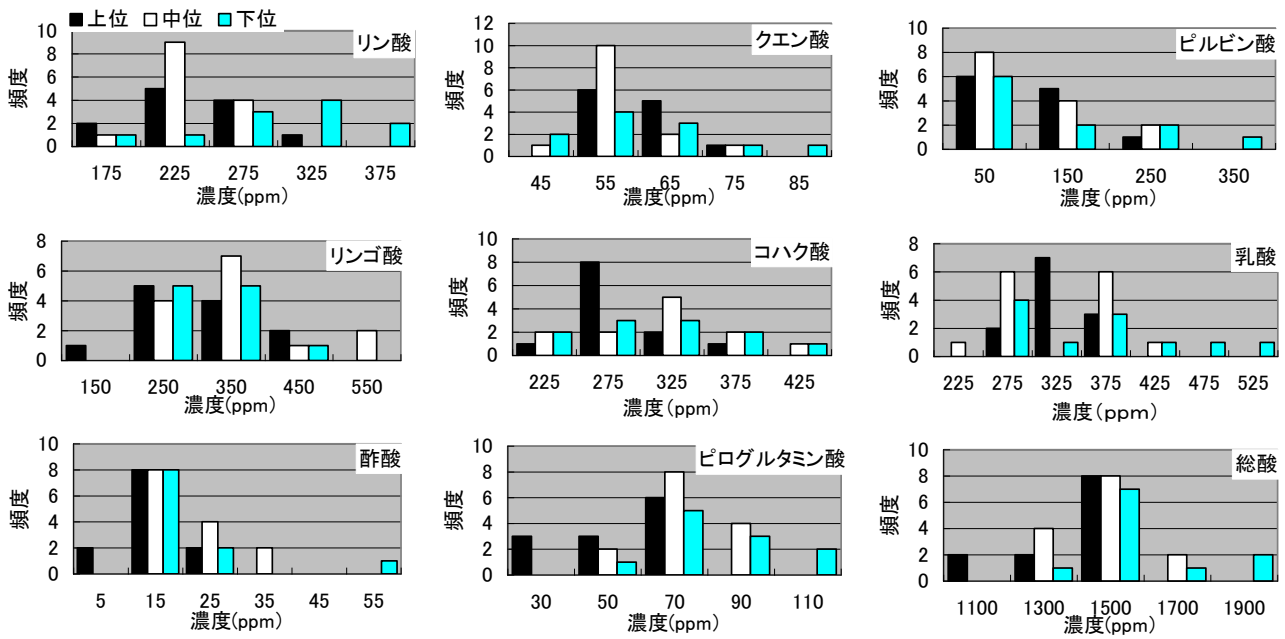


図3 H22.9.17研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

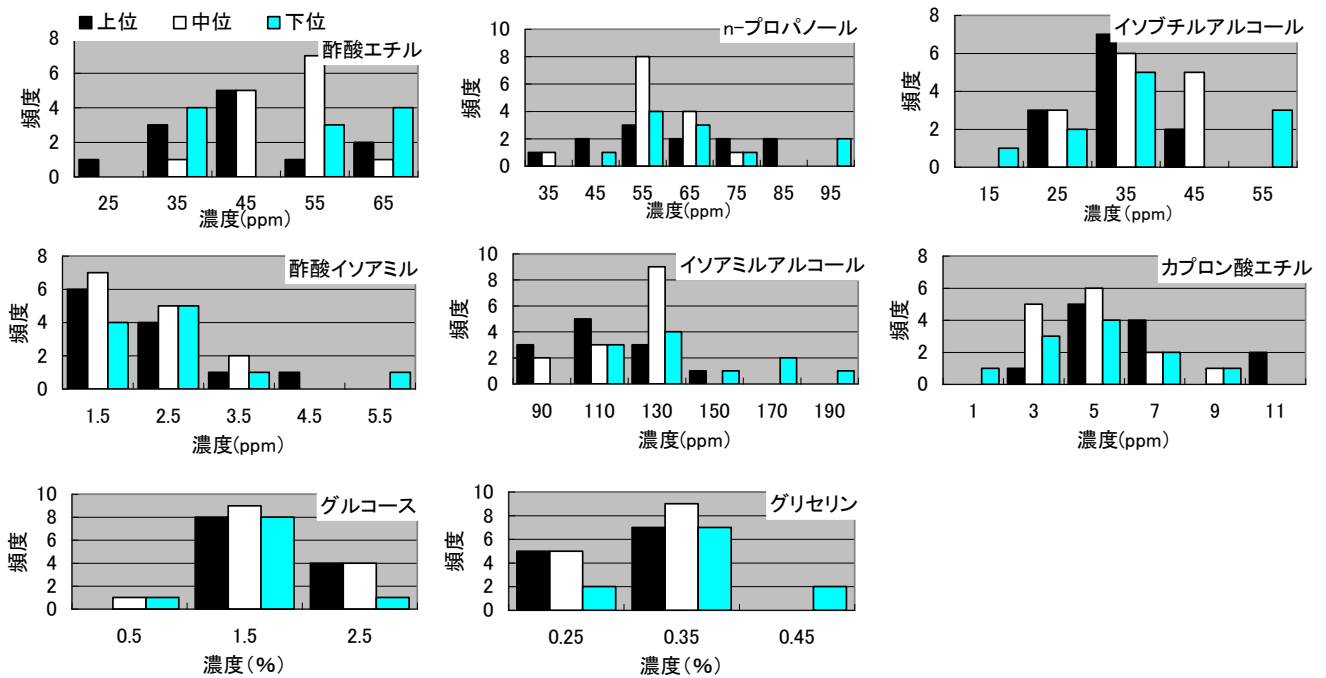


図4 H22.9.17研究会 吟醸酒 香気成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

### 3-3 純米酒(H22.9.17)の成分分析結果

有機酸，糖は上記(3-1)成分を定量した。図5に結果を示す。

上位のサンプルではコハク酸，乳酸の濃度は，450ppm以下であった。他の成分では，特に傾向が見られなかった。

### 4 まとめ

有機酸，香気成分，糖成分濃度と官能評価との相関

を検討した。官能評価の成績で，上位・中位・下位に分類し，それらの結果を度数分布（ヒストグラム）で示した。その結果，吟醸酒においては，香気成分では上位は，酢酸イソアミル，イソアミルアルコールが少ない傾向にあった。有機酸では，上位は，酢酸，ピログルタミン酸が少ない傾向にあった。

純米酒においても有機酸では，酢酸が少ない傾向にあった。

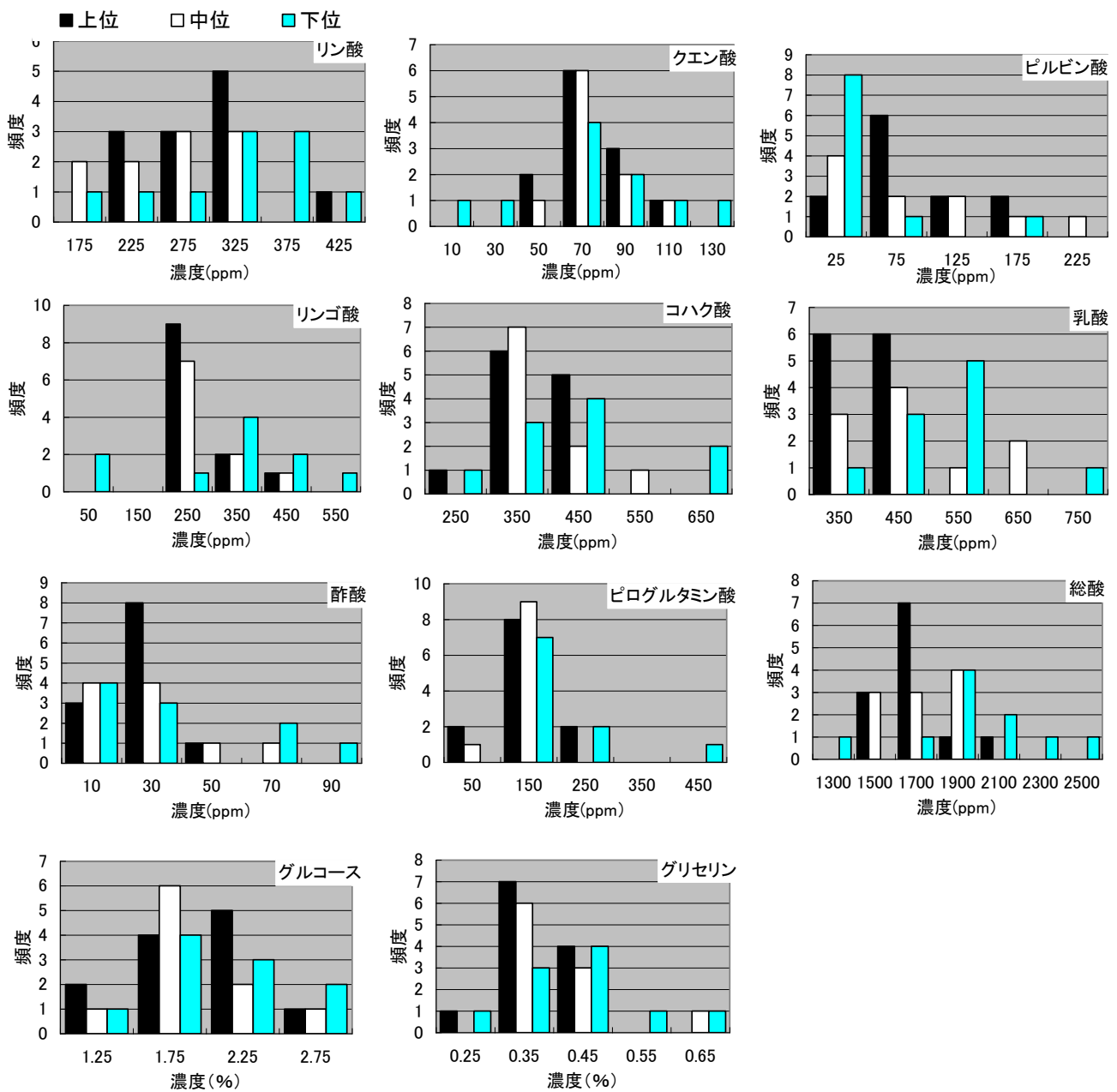


図5 H22.9.17研究会 純米酒 有機酸と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

## 5 参考文献

- 1) 酒類総合研究所報告, 178号, pp.1-12 (2006)

# 福岡県特産高菜漬の乳酸発酵特性解明のための調査(第2報)

## —漬樽の素材が発酵経過に及ぼす影響—

樋口 智子\*1 平野 吉男\*1 塚谷 忠之\*1

### Research of Lactic Acid Fermentation of Traditional Pickles in Fukuoka Prefecture, “Takana-zuke” (2<sup>nd</sup> report)

- The Influence of the Tank Material to the Fermentation Profile -

Tomoko Higuchi, Yoshio Hirano and Tadayuki Tsukatani

瀬高地区の3つの高菜漬製造業社の工場漬樽(木製樽1基およびコンクリートタンク2基)よりサンプリングを行い、乳酸菌の生育速度経過を調査した。最終到達菌濃度は3基ともほぼ同程度であったが、木製樽で仕込んだ高菜漬の方がコンクリート製タンクに比べて約2ヶ月早く最終菌濃度に達することが明らかとなった。

#### 1 はじめに

高菜はアブラナ科アブラナ属カラシナの変種であり広く西日本で栽培されるが、高菜漬としては主に三池高菜と阿蘇高菜が用いられる。阿蘇高菜は熊本県の阿蘇地方で栽培される品種で、平成19年4月に地域団体商標制度に「阿蘇たかな漬」が熊本県の阿蘇たかな漬共同組合より登録されている。一方、福岡県の特産である高菜漬は三池高菜を用いて製造される。三池高菜は根元が広く肉厚であることが特徴で、特に福岡県南の瀬高地区で栽培が盛んである。3月ごろに収穫された三池高菜を塩とウコン、鷹の爪等と交互に仕込み重石をかけ、半年から1年の熟成のち出荷される。工業規模で生産される高菜漬の漬け樽は、半地下に埋め込まれることで樽内部温度を一定に保ち、古くは木樽を用いることで木樽表面に優良乳酸菌が棲みつき、安定した乳酸発酵が行われてきたと考えられる。しかしながら最近では、木樽は貴重となり、一般的には表面加工を施したコンクリート製のタンクが用いられるようになってきた。こうしたタンクは四角い形状なので無駄なく高菜を漬けることができるという利点があるが、常住乳酸菌による安定した乳酸発酵は期待できない。

現在も昔ながらの木樽を所有し、使用している例は少なくなっており、新規導入の際はコンクリートタンクへ移行せざるを得ない。これまでと同様な品質を維持、さらには向上させるためには、実際の高菜漬生産における乳酸発酵特性を明らかにする必要がある。

今回、瀬高地区の3つの高菜漬製造業社の工場漬樽(木製樽1基およびコンクリートタンク2基)よりサンプリングを行い、乳酸菌数を計測し、製造タンクの素材の違いによる生育経過の比較を行ったので報告する。

#### 2 研究, 実験方法

##### 2-1 サンプルの採取

瀬高地区の3つの高菜漬製造業社の工場漬樽をピックアップした。1社はすべて木製樽を使用しており、この木製樽よりサンプリングを行った。2社は木製樽と表面加工コンクリートタンクの併用で生産していたためコンクリートタンクよりサンプリングを行った。各タンクより計時的にサンプリングを行った。タンク上部より滅菌ピペットを挿入し上部液面より約30cmのところよりサンプルを採取した。

##### 2-2 乳酸菌数の計測

乳酸菌数の計測は乳酸菌実験マニュアル<sup>1)</sup>を参考に、サンプルを滅菌生理食塩水で10倍ずつの希釈列を作成し白垂寒天MRS培地：Difco Lactobacilli MRS Broth (Difco製) 55g/L, アジ化ナトリウム (和光純薬) 50ppm, シクロヘキシミド (和光純薬) 10ppm, 炭酸カルシウム (和光純薬) 5.0g/L, 細菌培地用寒天 (和光純薬) 15g/Lを用い、混釈法で30℃, 2日間培養しコロニーカウントを行った。

#### 3 結果と考察

木製樽1基(A社;●)および表面加工コンクリートタンク2基(B社;△およびC社;□)より採取した漬け汁の乳酸菌数計時変化を図1に示した。3基のタンク

\*1 生物食品研究所

の乳酸菌数は最終的には $10^6$ CFU/mLレベルに達したが、木製樽ではコンクリートタンクと比べて約2ヶ月早く最高菌数に達した。

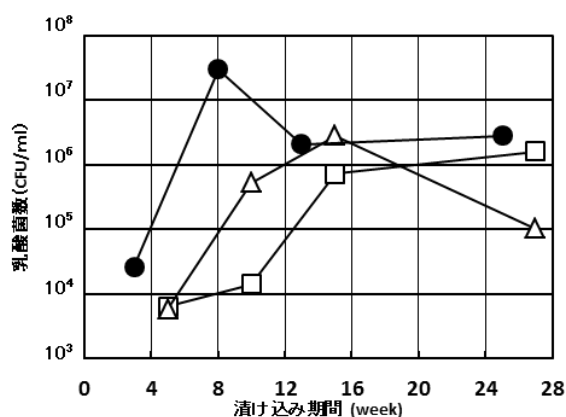


図1 乳酸菌数の計時変化  
木製樽1基 (A社; ●)  
コンクリートタンク2基 (B社; △, C社; □)

微生物の増殖速度 (単位時間当たりの菌体数変化;  $dX/dt$ ) は、その時に存在する菌体数 ( $X$ ) に比例し、次のように与えられる<sup>2)</sup>。

$$dX/dt = \mu \cdot X$$

$\mu$  ; 比増殖速度 (時間<sup>-1</sup>)

今回調査を行った発酵タンクにおける対数増殖期をA社で3週目~8週目、B社で5週目~10週目、C社で10週目~15週目とし、比増殖速度を算出した(表1)。

表1 対数増殖期の比増殖速度の比較

	比増殖速度 $\mu$ (week <sup>-1</sup> )
A社;木製樽(●)	0.612
B社;コンクリートタンク(△)	0.391
C社;コンクリートタンク(□)	0.342

表1に示す通り、比増殖速度も木製樽のほうが高い値を示した。

長年使用されてきた木製樽は表面に優良乳酸菌が棲みついていると考えられ、その乳酸菌がスターターとなり漬け込み初期の乳酸菌増殖が速やかに進むと考えられる。表1に示すとおり、速度論的にも乳酸菌の立

ち上がりにおける木製樽の有効性は明らかであり、結果として安定した漬物発酵につながっていたと考えられる。

#### 4 まとめ

以前は木樽表面に棲みついた乳酸菌がスターターとなり速やかな乳酸菌の増殖および乳酸の生産によるpHの低下により雑菌汚染を抑え、安定した熟成環境により一定の品質の高菜漬が安定生産できていたと考えられる。しかしながら近年、木樽は貴重となり、表面加工を施したコンクリートタンクが一般的となっており、製造管理を強化しなければ乳酸菌の増殖pHの速やかな低下が起こる前に雑菌汚染により熟成環境が乱れる危険性が増していると思われる。また、新たに木樽を導入する場合でも表面に棲みつく菌相が優良乳酸菌であるという保証はない。こうした場合は人為的に優良乳酸菌をスターターとして添加する製造法を確立することが望ましい。

#### 謝辞

本調査は福岡県漬物工業協同組合ならびに同組合加入漬物製造所の方々のご協力により行うことができました。ここに謝意を表します。

#### 5 参考文献

- 1) 小崎道雄監修：乳酸菌実験マニュアル 一分離から同定まで-, pp. 6-20, 朝倉書店(1992)
- 2) 生物学実験書 改訂版 日本生物工学会編, p. 309, 培風館(2002)



# 豆乳及び大豆飲料を利用した加工食品の開発

古田 正範\*<sup>1</sup> 塚谷 忠之\*<sup>1</sup> 樋口 智子\*<sup>1</sup>

## Development of Processed Food Using Soy Milk and Soybean Drink

Masanori Furuta, Tadayuki Tsukatani and Tomoko Higuchi

豆乳及び大豆飲料の消費及び販路拡大を目的に、これらを利用した加工食品の開発を検討した。その一環として乳酸菌を利用したヨーグルト様食品を試作した。官能試験の結果「まあまあ美味しい」と評価されたが、現在、商品化までには至っていない。本ヨーグルト様食品は健康機能性が高く、また高齢者にも食べやすいので、更に味づくりに工夫すれば商品化は可能と考えられた。

### 1 はじめに

豆乳（調整，無調整）及び大豆飲料は、主成分であるタンパク質をはじめ、イソフラボン，サポニン，レシチン，オリゴ糖，フィチン酸など機能性を有する成分を含み、これらは生活習慣病の予防，更年期障害の軽減，骨粗鬆の防止，美肌，ダイエットなど，たくさんの機能を持っている。また体内での消化吸収がよいという利点があり老人食にも適し高齢化社会に対応した食品素材と考えられる。豆乳及び大豆飲料は牛乳代替の植物性蛋白飲料としての用途が主であるが，消費及び販路拡大の観点からこれらを利用した様々な加工食品の開発が望まれている。そこで，本研究では，中小零細企業でも製造可能な方法による豆乳及び大豆飲料を用いたヨーグルト様飲食品の開発を試みた。

### 2 研究，実験方法

#### 2-1 ヨーグルト様大豆食品の製造法の検討

従来，ヨーグルトの製造には原料タンク，混合機，殺菌機，発酵槽等高価な設備投資が必要であるが，これら設備投資が難しい中小零細企業でも可能な，冷凍・耐湯性のヒートシールバッグを用いた製造法を検討した。バッグは（株）山本製作所製を使用した。

#### 2-2 使用した乳酸菌株とスターターの調製

本研究以前に実施した豆乳の加工試験で，ラクトコッカス・ラクチス NBRC12007 株の利用で，比較的，マイルドな酸味のヨーグルト様発酵食品を作れる可能性が示唆されたので，本乳酸菌を用いることとした。

培養基については，みそ製造業において排出され現

在は廃棄処分されている大豆煮汁<sup>1)</sup>や，市販のソイペプトン（nacalai tesque 社製）を用いてスターターの調製を検討した。

#### 2-3 ヨーグルト様大豆食品の試作

ゼラチン，寒天，砂糖，蜂蜜，還元水飴，乳化剤，乳酸カルシウム，炭酸ナトリウム，炭酸水素ナトリウム，ジャム等添加物の利用及び添加量について検討し試作，官能検査を繰り返してレシピをまとめた。

### 3 結果と考察

#### 3-1 ヨーグルト様大豆食品の製造法

冷凍・耐湯性のヒートシールバッグを用いることで，嫌気培養条件を実現でき簡易な設備でヨーグルト様食品を製造出来ることを確認した。

#### 3-2 使用した乳酸菌株とスターターの調製

培養基について検討した結果，大豆煮汁の利用は可能であるが，味噌工場からの入手，殺菌保存，無菌的取り扱いが難しく，最終的には取り扱いが容易な市販培地を利用することにした。ソイペプトン5g，砂糖30g，食塩1gを水1Lに溶かした培地でラクトコッカス・ラクチスNBRC12007株が増殖可能であることがわかった。本培養基をオートクレーブ（121℃，20min）した後に，冷凍・耐湯のヒートシールバッグ（次亜塩素水で殺菌後，水道水で洗浄）に入れ，-80℃で冷凍保存している乳酸菌液1.5mlを植菌後，ヒートシールして37℃で24時間培養しマザースターターを調製した。調製したマザースターターは10～15℃で1ヵ月は保存可能であった。マザースターターを原料である豆乳，調整豆乳，大豆飲料に対し10%量（w/w）添加，同様に培養しバルクスターターを調製した。

\*1 生物食品研究所

### 3-3 ヨーグルト様大豆食品の試作

試作と官能検査を繰り返し行った結果、最終的に次に示すレシピをまとめた。

#### ヨーグルト様加工食品調製レシピ (1kg仕込み)

原料

- 豆乳 703 g (調整豆乳, 大豆飲料 (Bx7))
- 砂糖 132 g
- 水 残量 約 147 g

以上を容器に入れる (栓ができ, 耐高温高圧性のフラスコ等使用)

↓

80℃達温後, 20 分間放置 (芽胞菌発芽誘導条件)<sup>2)</sup>

↓

121℃, 5 分オートクレーブ後 (完全殺菌), 冷却

↓

- ゼラチン 6g (新田ゼラチン (株) 製, G 微粉末)
- マザースターター<sup>1)</sup> 12g<sup>\*</sup>

を添加, 混合 (マザースターターの臭いが残るようであれば更にバルクスターター<sup>2)</sup>を調整して使用)

↓

冷凍・耐湯性ヒートシール袋<sup>3)</sup>に移し空気が出来るだけ入らないようにしてヒートシール

↓

37℃保温, 発酵 18~20 h (pH4.5±0.5 位まで発酵)

(シール袋の隅を切り発酵液をサンプリング後ハンディ pH メーターで確認)

↓

開封しヨーグルトフレーバー10 滴程添加 (富士香料

\*1: マザースターター (NBRC12007ラクチス乳酸菌培養液) ……大豆ペプトン5 g (nacalai tesque社製 ソイペプトン), 砂糖30g, 塩化ナトリウム1 g に水1リッターを加えオートクレーブして冷却した培地に凍結保存菌 (1.5mlエッペンチューブ<sup>®</sup>で冷凍保存) を, 植菌し, 37℃で24時間培養調製。

\*2: バルクスターター (NBRC12007 ラクチス乳酸菌培養液) ……マザースターター<sup>\*1)</sup>10g を原料 90 g に植菌し 37℃で 24 時間培養調製したヨーグルト様発酵食品を本バルクスターターとする。

\*3: ヒートシール袋 (耐湯・耐冷凍バッグ) ……中に次亜塩素水を浸し殺菌した後, 水道水でよく洗い流しておく

化工 (株) 製 8543), よく混合。再度シール後以下のとおり保存。または殺菌したプリンカップ等容器に充填。

↓

4℃以下冷蔵保存 (非殺菌)

2-3の試作の項で述べたように色々な添加物を利用し試作, 官能試験を繰り返し行ったが, 最終的には添加物の利用を出来る限り抑えたプレーンに近いヨーグルト様食品を試作した。しかし, ゼラチンとヨーグルトフレーバーの使用は最小限必要と考えられた。豆乳を原料に試作したヨーグルト様発酵食品を図1に示す。マイルドな酸味のヨーグルト様食品を調製できた。



図1 試作品 (豆乳, 調整豆乳使用) の写真

### 4 まとめ

豆乳等を利用した加工食品の開発を目的にヨーグルト様食品を試作した。官能試験の結果「まあまあ美味しい」と評価されたが, 現在商品化までには至っていない。本ヨーグルト様食品は健康機能性が高く, また高齢者にも食べやすいので, 更に味つけに工夫すれば商品化は可能と考えられた。

### 謝辞

本研究にあたりゼラチン, 香料, 大豆飲料を提供頂いた, 新田ゼラチン (株), 富士香料化工 (株), がんばる大豆 (株) に謝意を表す

### 5 参考文献

- 1) 古田正範 他7名: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 19, p. 129-130 (2009)
- 2) 河端俊治編: 新訂加工食品と食品衛生新思潮社 (1984)

# 福祉家具の評価基準に関する研究

西村 博之\*1

## Study on Evaluation Standard of the Welfare Furniture

Hiroyuki Nishimura

本研究では、「大川福祉家具研究開発協議会」で開発された、高齢者や障害者が自立して生活しやすいような自立支援家具（福祉家具）を評価することを目的としている。福祉家具には、立ち上がり易いイスや伝い歩きしやすいテーブルなど、高齢者や障害者の低下した身体的機能を手助けする機能が付加されている。本年度は、立ち上がり易さを評価するために、立ち上がり時の脚部の筋電図測定や動作解析を行った。その結果、動作解析を用いれば、被験者に負担無く、立ち上がり易さが評価できることがわかった。

### 1 はじめに

近年、高齢社会が進展し、2010年には高齢者（65歳以上）の人口が約2,960万人で、総人口に対する割合が23.1%となり、超高齢社会を迎えている<sup>1)</sup>。それに伴い介護サービスの受給者も年々増加し、2009年度で約380万人となっている<sup>2)</sup>。また、介護に要する費用も約6,800億円と受給者数に比例して増大し、社会的・構造的な問題となってきている。高齢者は一度介護が必要な状態になると、リハビリ等を行っても以前の状態に回復することは非常に困難であり、できるだけ要介護にならないようにする介護予防が重要となっている。

そこで、少し身体機能が低下してきた高齢者や障害者が自立して生活しやすいような自立支援家具（福祉家具）を研究開発するために産学官連携で「大川福祉家具研究開発協議会」が発足した。日本の家具は、さまざまな身体的機能が低下した人には使いにくいものが多いため、立ち上がり易いイスや伝い歩きしやすいテーブルなど、高齢者や障害者の視点に立った家具を開発し、なおかつ健常者にも使い易くしていく必要がある。また、自力で生活できる能力を高めることで、高コストの人的介護費用も削減でき、上記問題の解決の一助になる。

本研究では、協議会で研究開発された福祉家具を人間工学的に評価することを目的としている。そこで、本年度は、筋電図測定と動作解析を用いて、立ち上がり易さの評価について検証した。

### 2 実験方法

#### 2-1 筋電図測定による立ち上がり易さ評価

筋収縮が起こると、体表から測定可能なマイクロボルトレベルの電気信号が筋内に発生する。この電位を皮膚上から測定し、筋活動の指標とする方法を表面筋電図（SEMG）と言う。筋の収縮力と筋電図の振幅の間にはほぼ比例的な関係が成立するので、収録した筋電図の振幅の絶対値をその筋が動いた時間での積分値をもって、その動作の筋負担とする。この筋負担が少ない方が、立ち上がり易いであろうと推察し、立ち上がり時の筋電図を測定した。測定条件を下記に示す。

〈測定条件〉

被験者：成人男性3名（32歳～42歳）

成人女性3名（21歳～46歳）

測定箇所：表面筋電図3か所（図1）

大腿直筋，外側広筋，内側広筋

測定装置：EMG計測システム SX230-1000型

EMG解析プログラム TRIAS

（いずれも株式会社ディケイエイチ製）

使用イス：開発品（図2）

測定手順：両手を膝の上に添え肘掛けを使用しない状態と、肘掛けに手を掛けて使用した状態からの2通りの立ち上がり動作を行った。何回か立ち上がり練習をした後、測定を開始した。筋電図は、立ちはじめから真っ直ぐ立つまでの間で測定した。

\*1 インテリア研究所

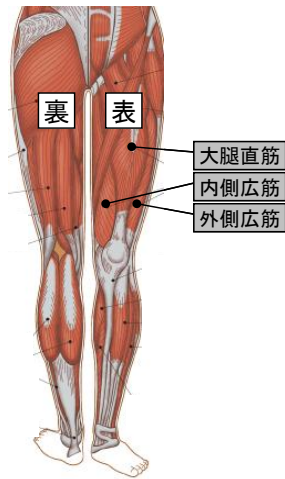


図1 表面筋電図の測定部位



図2 実験に使用した開発品

## 2-2 動作解析による立ち上がり易さ評価

筋電図測定は、センサーを被験者の皮膚に直接テープで貼り付けるため、センサーをはがす際に痛みが生じる可能性がある。高齢者にとっては、測定の際の負担が大きいと考え、高齢者の被験者に対しては衣服の上からマーカを取り付け、ビデオカメラで撮影するだけで簡単に測定できる動作解析を行った。測定条件を下記に示す。

〈測定条件〉

被験者：高齢者女性5名（83歳～93歳）

測定箇所：頭頂部，肩，腰，膝，肘の5か所（図3）にマーカを装着した

測定装置：HDDムービー GZ-MG980

（日本ビクター株式会社製）

ビデオ動作解析システム Frame-DIASIV

（株式会社ディケイエイチ製）

使用いす：開発品（図2）

測定手順：両手を膝の上に添え肘掛けを使用しない状態と、肘掛けに手を掛けて使用した状態からの2通りの立ち上がり動作を行った。何回か立ち上がり練習をした後、測定を開始した。立ちはじめから真っ直ぐ立つまでの動作を3回測定した。

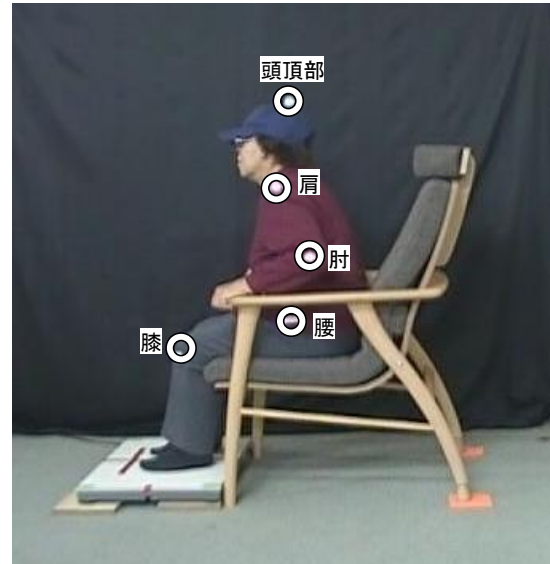


図3 実験の様子とマーカ的位置

## 3 結果と考察

### 3-1 筋電測定結果

肘掛けを使用しない状態と肘掛けを使用した状態の立ち上がり時の筋電図の積分値を比較した。各測定部位における結果を図4～図6に示す。肘掛けを使用して立ち上がった方が、多少筋負担が少なくなる傾向があるが、あまり大きな差は見られなかった。これは、被験者が成人（非高齢者）の男性と女性であるため、まだ足腰が弱っておらず、肘掛けを使用しなくても立ち上がり動作が身体的負担となっていないと考えられる。

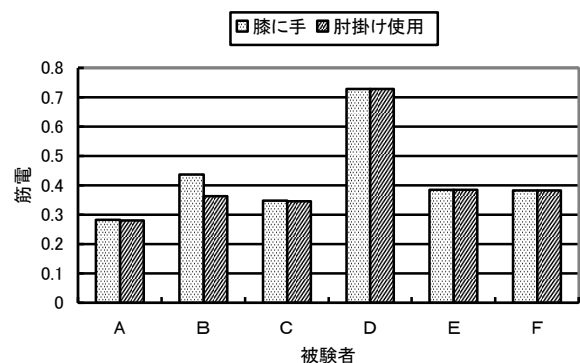


図4 大腿直筋の筋電図

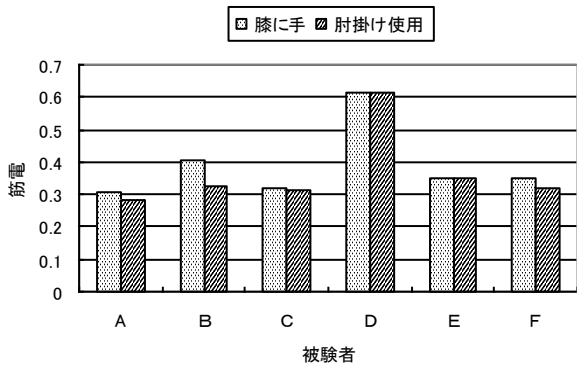


図5 外側広筋の筋電図

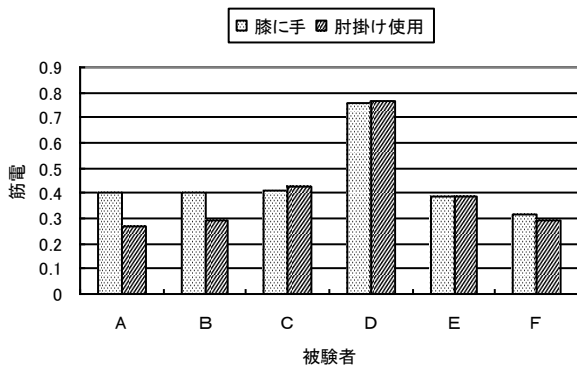


図6 内側広筋の筋電図

### 3-2 動作解析測定結果

1名の被験者の動作解析結果を図7～図10に示す。肘掛けを使用した場合は、頭頂部の水平方向の移動は前方のみで移動量も約30cmであるのに対し、両手を膝の上に添えて立ち上がった場合は、一度後方に頭を動かして前方に動かし、移動量も60cm近くになっていることがわかる。また、頭頂部の水平方向の速度についても同様のことがいえる。これは、肘掛けを使用しないで立ち上がる際には、一度体を後方に動かして、勢いを付けないと立ち上がれないことを示している。

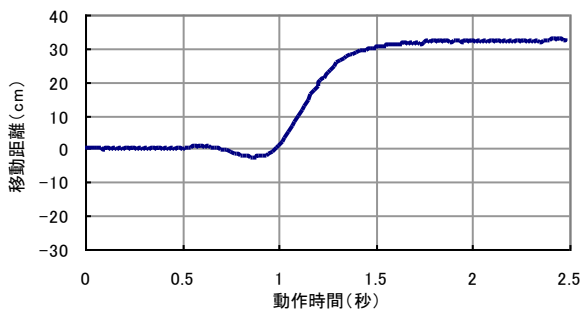


図7 肘掛けを使用した場合の頭頂部の水平方向移動量

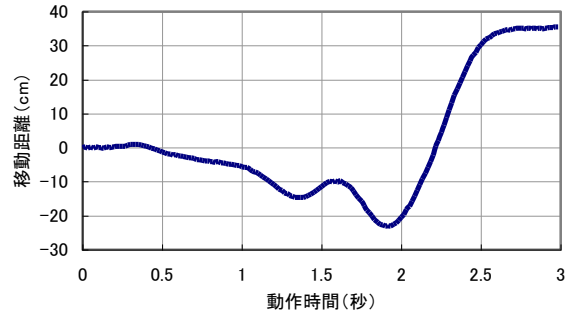


図8 両手を膝の上に添えた場合の頭頂部の水平方向移動量

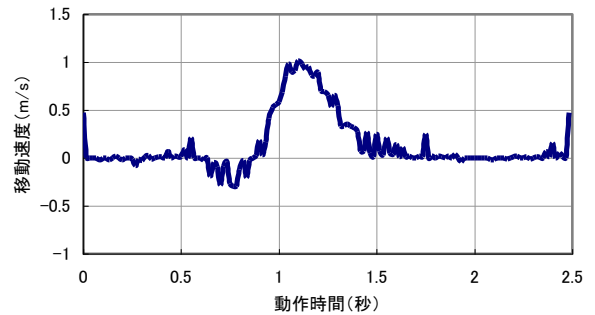


図9 肘掛けを使用した場合の頭頂部の水平方向速度

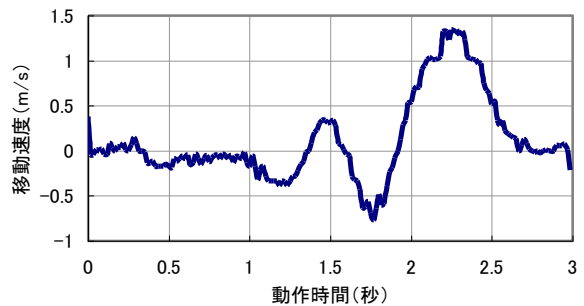


図10 両手を膝の上に添えた場合の頭頂部の水平方向速度

3回の立ち上がり動作における被験者の頭頂部の水平方向の変位量と速度の平均値を図11、図12に示す。

各被験者において、肘掛けを使用した方が頭頂部の水平方向の移動量、速度共に減少しており、立ち上がり易くなっていることがわかる。この結果から、動作解析において、頭頂部の水平方向の移動量や速度を用いれば、被験者の負担が少なく、立ち上がり易さを評価できることがわかった。

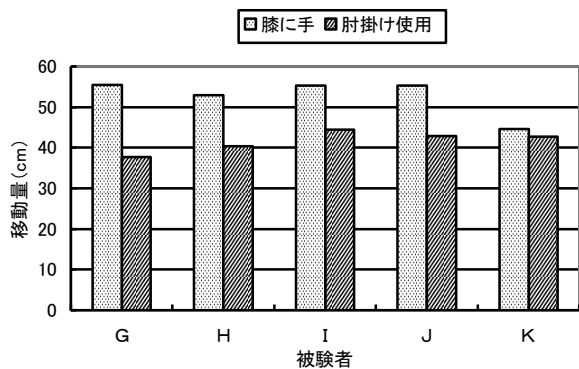


図11 頭頂部の水平方向移動量

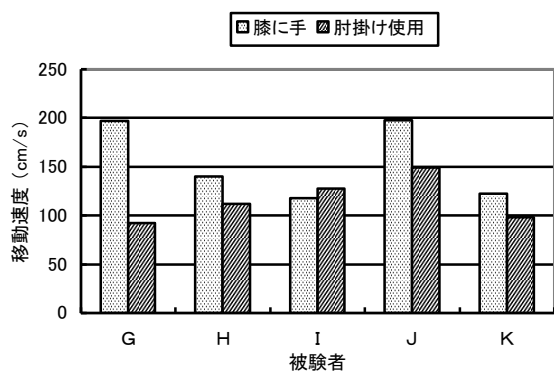


図12 頭頂部の水平方向移動量

#### 4 まとめ

本年度の研究では、両手を膝の上に添えた状態と肘掛けを使用した状態からの2通りの立ち上がり動作を筋電図と動作解析の2種類の方法で客観的に評価できるか検証した。実施した実験より、立ち上がり動作の評価について得られた知見は以下の通りである。

- 1) 下肢の表面筋電図を測定する方法では、立ち上がり易さを評価できるほど有意な差が無く、高齢者にとっても負担の大きい測定方法であること。
- 2) 動作解析を用いれば、身体的負担が少なく、容易に立ち上がり動作を計測することが可能であること。
- 3) 動作解析を用いる方法では、頭頂部の移動量や速度から立ち上がり易さの比較評価が可能であること。

#### 5 参考文献

- 1) 総務省統計局：人口推計，平成23年4月報
- 2) 厚生労働省：平成21年度 介護給付費実態調査結果の概況

# 学童椅子用座具に関する研究開発

友延 憲幸\*1 河原 雅典\*2 椛嶋 隆\*3 石川 弘之\*1 本 明子\*1

## The Study of a Cushion for School Chair

Noriyuki Tomonobu, Masanori Kawahara, Takashi Kabashima, Hiroyuki Ishikawa and Akiko Moto

座る姿勢は子どもの頃に身につくため、子どもたちが座る椅子は自然と正しい姿勢に導くような形状である必要がある。しかし現状において使用されている学童椅子は、安定感が得られず、また坐骨を中心に臀部の痛みを引き起こしやすい、座面と背もたれがフラットで硬い木製の椅子が大半である。そこで我々は県内の小学校に協力を依頼して、授業中の児童らの姿勢を調査し、学童椅子に取付け可能な正しい座位姿勢に導く座具の開発を行った。ここでは、座具の導入前と導入後の児童らの姿勢の変化により座具の有用性について報告する。

### 1 はじめに

担任の教師の話を知ったり、ノートに書いたりするとき、背中が曲がったり、左右どちらかに傾いていたりするなど、「姿勢が悪い小学生が増えている」と教師が感じる小学校が7割以上にのぼっている<sup>1)</sup>。姿勢が悪い要因として、座位姿勢を保つ力が発達していないこと、生活環境の変化、姿勢に関する教育がほとんどないこと、さらに“正しく座る”には不適切なフラットで硬い木製の学童椅子を使用していることが挙げられる。ここでいう“正しく座る”とは、臀部と足部が接地面（座面や床）にしっかりと接地し、上半身を支えることである。上半身の中でも頭部は全体重の約1/8程度とも言われており、頭部を支える土台となる骨盤から腰椎、脊椎、頸椎までの骨格が正しい位置に保たれていないと、余計な筋力を使って疲れやすくなり、やる気や集中力まで失ってしまう。しかし、児童らが座る学童椅子の形状、材質は何十年も前からほとんど変わらず座面や背もたれは合成ベニアで脚は金属製である。JISが製品規格として存在しているためメーカーは指定の規格商品をいかに安く作るかだけ考え児童の使い勝手や機能性は価格政策の範囲内に収められてしまう<sup>2)</sup>。我々の経験からも分かるように、学童椅子は座ったとき安定感が得られず、臀部に痛みを起しやすいため、上半身を安定して支持するには不適切な椅子と考えられる。

そこで本研究では、学童椅子に取付けることで正しい座位姿勢に導くことができる学童椅子用座具の開発

に取り組んだ。座具の有用性については、県内の小学校に協力を依頼し、座具導入前後の姿勢の調査、および担任の教師、実際に使用した児童らの意見を聞き取り、検討した。

### 2 研究計画

#### 2-1 座具導入前の姿勢調査

平成21年9月中旬より、授業中の児童ら（小学5年生37名）の姿勢調査を実施した。

#### 2-2 座具の検討と製作

2-1の調査を受けて、正しい姿勢に導く座具の形状、また学童椅子に取付け可能な座具を検討し、製作した。（平成22年1月～平成22年6月）

#### 2-3 座具導入後の姿勢調査

平成22年7月より導入前に調査を実施した児童ら（小学6年生37名）に座具を導入し、姿勢調査を実施した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 座具導入前の姿勢

授業中に児童らがとる姿勢は、主に写真1に示す6つの姿勢であった。特に教師の話を知るとき「臀部の前すべり」、「頬づえ」やノートに書くときの「頭下げ+背の丸め」はほとんどの児童が長い時間とる姿勢であった。さらに、臀部の圧迫感や不安定性が起因すると考えられる「横座り」、「体のねじれ」もよく見受けられた。（図1）

その他、主に気づいた点を以下に示す。

・1時限目から2時限目、3時限目と授業が進むごとに

\*1 インテリア研究所

\*2 富山大学芸術文化学部

\*3(株)イケヒコ・コーポレーション

児童らの姿勢は悪くなる。

・児童らの姿勢変化は、ほとんど“姿勢を崩す”ための姿勢変化である。

・1時限通して正しい姿勢で授業を受けている児童は皆無である。



臀部の前すべり



頬づえ



頭下げ+背丸め



倒れ込み



横座り



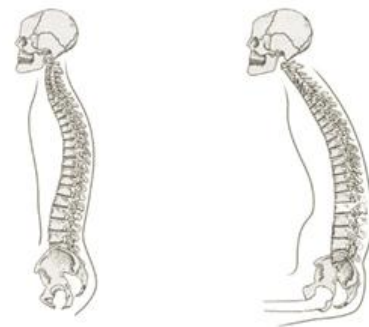
体のねじれ

図1 座具導入前の児童の典型的な姿勢

### 3-2 座具の検討と製作

3-1の調査結果から、教師の話を書くときの「臀部の前すべり」、ノートに書くときの「頭下げ+背丸め」への対応が最重要課題であることが分かった。さらに臀部の圧迫感や不安定性さが起因すると考えられ

る「横座り」、「体のねじれ」を回避することも必要と考えられた。この中で「臀部の前すべり」および「頭下げ+背丸め」は、骨盤の後傾が原因である。骨盤の後傾とは、骨盤が後ろに倒れた（回転した）状態で座位時に生じる典型的な骨格であり、これによって脊柱の彎曲が消失し（図2）、上半身、特に頭部の安定した支持が困難となる。全身が下半身で垂直に維持され上半身を体重保持の役割から開放する立位姿勢<sup>3)</sup>と比較して座位姿勢は上半身を支えるための負荷が大きくなる。



立位時の骨格

座位時の骨格

図2 立位時と座位時の骨格の違い

したがって、座具には骨盤の後傾を防ぎ、立位時に近い骨格になるような骨盤への支持を特徴とした形状を施し、上半身の安定性、負荷軽減を目指した。座具は、骨盤の中でも触指できる坐骨と仙骨に着目し、座位時の坐骨前方と仙骨に当たるような凸状の起伏を設けたことを特徴としている（図3）。

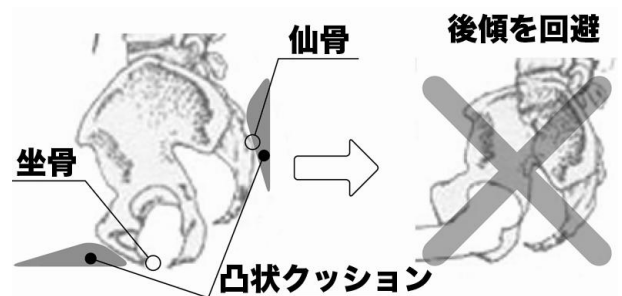


図3 骨盤支持のコンセプト

その他、身長にあわせて学童椅子のサイズはJISにおいて規格化されているため、そのサイズを変えないような（特に座面高と座面奥行き）座具の厚みとすること、また学童椅子に取付けやすい形状とすること、





図4 製作した座具

体型の個人差にも対応できることなどを考慮し座具の製作を行った(図4)。

### 3-3 座具導入後の姿勢

座具は平成22年7月に導入し、その後、平成23年3月まで約9ヶ月間使用した(夏休み・冬休み期間は不使用)。導入から1ヶ月間程度は座具による不快感を訴える児童が多く、担任の教師からも姿勢の改善について報告はなかった。その後、徐々に座具への慣れが出てきたことにより不快感は消失し、それとともに正しい姿勢への改善が見られるようになった。導入から2ヶ月あまりは、担任の教師から直接改善の報告がなかったことから、徐々に正しい姿勢に改善されたと考えられる。改善された児童らの姿勢を写真3に示す。図5は平成22年10月、導入から4ヶ月後(夏休み期間を挟む)に撮影した写真である。導入直後に児童らが訴え



図5 児童らの姿勢が改善された様子

た不快感は、恐らく導入前までにとっていた姿勢がとりづらくなったこと、正しい姿勢をとることに慣れていなかったことが原因の1つとして考えられる。

## 4 まとめ

今回の学童椅子用座具の導入により、児童からは「座具を敷いていると、自然に姿勢がよくなった」、「前より疲れにくくなった」や「今は座具がない方が気持ち悪い」など好意的な意見が得られた<sup>3)</sup>。また、担任の教師は「以前は『姿勢を正して』と言っても、ちゃんとした姿勢がとれなかった。座具で正しい姿勢が身につく、集中力がついたと思う」と座具の効果を認めている<sup>3)</sup>。その他、外部関係者からも座具を導入した児童らの姿勢の良さを指摘する声もあり、開発した学童椅子用座具の有用性について一定の効果が得られたと考える。

## 5 参考文献

- 1) 日本経済新聞「あしたのスクリーン(『姿勢悪い子増加』小学校75%)」,(2010.5.31[夕刊])
- 2) 藤村盛造: POSTURE, vol. 15, pp. 32-41(2000)
- 3) 佐藤方彦ら: 人間工学概論, pp. 119-129(1971)
- 4) 朝日新聞「教育の現場から(背筋ピン 授業集中)」,(2011.1.24[朝刊])

# 人工杻目模様による木材の高付加価値化(第1報)

## —スギ板材の表層部に対する選択的な圧縮—

楠本 幸裕\*1 竹内 和敏\*1

### Heightening the Added Value of Wood by the Artificial Figured Grain

#### - Selective Compression into the Surface of Board of Sugi -

Yukihiro Kusumoto and Kazutoshi Takeuchi

本研究は、板目や柾目等のいわゆる一般的な木の板材に対し、希少価値の高い天然の杻目材の様な模様を人工的に付与した「人工杻目板材」に関する研究である。板材の表面を部分的に切削する事でその模様は変化し、切削によって生じた表面の凹凸を圧縮により平滑化する事で、人工杻目板材を得る。圧縮の工程で一般的な手法を用いると、板全体が圧縮されるため、凹凸を平滑にするためには圧縮率が50%以上必要である。しかし50%以上の圧縮率で圧縮された板は、比重が過度に高くなっているため、家具の材料として利用するには難がある。そこで本研究では、家具の材料として利用可能な人工杻目板材を開発するために、表層部だけを選択的に圧縮させることで、凹凸を平滑にしながらも、全体の圧縮率を低減させる手法を開発し、実験によりその効果を確認した。

#### 1 はじめに

樹木から切り出された板材は、その模様により大きく板目、柾目、杻目の3種類に分類される。その中において杻目は、その独特な模様と限られた樹種からしか採取できない希少性から、高級材料として大変珍重されている<sup>1-2)</sup>。しかし近年の木材資源の枯渇化に伴い、杻目板材の入手は次第に困難になっている。このような背景を受け本研究では、板目や柾目の板材に加工を施し、人工的に杻目模様を付与し高付加価値化した「人工杻目板材」を得ることを目的とした。得られる人工杻目板材を家具に加工すれば、家具自体も意匠性が向上し価値も上がるため、当研究所が抱える大川地域の家具業界に対しても貢献できる。その大川地域では現在、近隣の八女地域から採れるスギやヒノキの利用促進、及びこれらを使った新しいスタイルの家具(大川ブランド)の開発プロジェクトが進行中である。人工杻目板材を得ようとする技術はこれまでも研究<sup>3)</sup>がなされているが、既存の手法では50%以上の圧縮率での圧縮を必要とするため、得られる人工杻目板材は比重が過度に高くなり、密度の増加や2次加工時の切削難を伴い、家具の材料としての利用には難がある。そこで本研究では、圧縮が必要である凹凸の表層部だけを選択的に圧縮することで、板全体の圧縮率を低減させた人工杻目板材の製造を目指した。今回その

方法として、表層部に水分と熱を与えることで、板材の表層部だけを選択的に軟化・圧縮する処理方法について検討し、スギの板目材を試料として用いた実験により、その効果を検証した。

#### 2 実験方法

##### 2-1 人工杻目板材の製造工程

まずは本研究で行った人工杻目板材の製造工程を図1に示す。予め含水率10%未満まで乾燥させた板材(a)の片側の表面を部分的に切削した(b)。切削方法として図1の場合は、ボールエンドミルを用いて板材の繊維方向に対して直交する7本の溝を彫った。

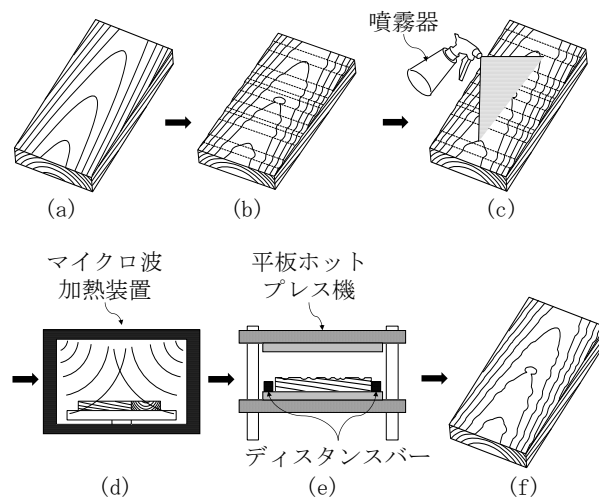


図1 人工杻目板材の製造工程

続いて噴霧器を用いて切削した側の表面に水を噴霧し(c)、マイクロ波を照射して加熱軟化した(d)。最後に平板ホットプレスを用いて圧縮し、切削による凹凸を平滑化した(e)。この時、凹凸側の軟化作用をより効果的に得るために、凹凸側と接する方の定盤だけを120℃に加熱した。また圧縮の際はディスタンスバーを同時に挟み、圧縮後の厚さを調整した。これらの工程の中で、(c)～(e)が選択的圧縮処理に該当する。

## 2-2 含水率の違いによる軟化作用の検証

実験に先立ち、まず含水率とマイクロ波が木材に与える軟化作用<sup>4)</sup>について検証した。

### 2-2-1 検証の目的

選択的な圧縮を実現するには、圧縮させたい範囲だけに選択的に軟化作用を生じさせることが、不可欠である。従って木材に対し軟化作用を生じさせる要因を検証しておく必要がある。

### 2-2-2 検証方法

検証方法は、含水率の異なる3つのスギの板材(105℃で乾燥、気乾、飽水)を用意し、同じ条件でマイクロ波を照射(1.5kW×90秒)した後、平板プレス機で2.5MPaで圧縮し、圧縮後の厚さの違いを比較した。

### 2-2-3 検証結果

検証の結果を表1に示す。この結果を比較すると、同じ条件でマイクロ波を照射し圧縮しても、含水率が高い方が高圧縮率であることを示しており、このことから含水率が高い方が軟化され易いことが示された。以上から、表層部だけが高含水率となる状況を実現すれば、マイクロ波を照射した際に表層部だけに対する選択的な軟化が可能であることが分かった。

表1 含水率の違いによる軟化作用の検証結果

	105℃乾燥	気乾状態	飽水状態
表面含水率	3.7%	15.9%	42.3%
厚さ(圧縮前)	25.0mm		
厚さ(圧縮後)	24.7mm	22.7mm	18.9mm
圧縮率	1.2%	9.2%	24.4%

## 2-3 平滑化に必要な圧縮率の検証

次に、凹凸を平滑化するために必要となる圧縮率についての検証を行った。

### 2-3-1 検証の目的

人工柾目板材を家具等の材料として利用するためには、部分的な切削によって凹凸となった表面を圧縮によって平滑化する必要がある。圧縮の際の圧縮率が低すぎると凹凸は平滑化されず、逆に高すぎると表層部以外の範囲でも圧縮作用が起きる。従って必要十分な圧縮率を検証しておく必要がある。

### 2-3-2 検証方法

検証方法は、表面を深さ2mmで部分切削し凹凸形状を持たせたスギの板材に対し、前節で得られた検証結果を基に水噴霧とマイクロ波で表層部を選択的に軟化させ、凹凸が平滑化されるまで圧縮を続け、その時の厚さから必要な圧縮率を求めた。

### 2-3-3 検証結果

平滑化の判別は、目視と触感により行った。15%以下の圧縮率の場合は、触感により凹凸感が認められていたが、16%を超える圧縮率の場合は、板材として使用が十分可能な程度の平滑面が得られた。従って圧縮率が16%以上となる圧縮であれば、凹凸を平滑化できることが分かった。同時にこれ以上の圧縮率は、表層部以外の範囲に対しても圧縮作用を生じさせる恐れがあるため、不要である。

## 2-4 表層部への選択的圧縮実験

以上より得られた検証結果を基に、表層部に対する選択的な圧縮の実験を行った。

### 2-4-1 試料

実験の試料には、繊維方向200mm×接線方向100mm×厚さ25mmのスギの板目材に対し、半径14mmのボールエンドミルで深さ2mmの溝を木表側に彫った物を用いた。

### 2-4-2 実験方法

実験方法として、以下の工程で圧縮を行った。

- ①切削した側の表面に水を噴霧
- ②マイクロ波を照射して表層部を選択的に加熱軟化
- ③圧縮率が16%となる厚さまで圧縮

また、加熱軟化、及び圧縮に関するその他の条件は、表2に示す通りである。

表2 圧縮実験条件

マイクロ波	1.5kW, 150秒
圧縮率	16%
定盤温度	120℃
圧縮時間	5時間

### 3 結果と考察

圧縮実験後の試料は、家具等の材料として使用が十分可能な程度の、良好な平滑面を得ていた。そこで次にその断面を観察し、表層部だけに対して選択的に圧縮が行われているかを、以下の2種類の方法により検証した。

#### 3-1 木口断面の比較

図2に圧縮の前後で木口面を比較した写真を示す。この写真を観察すると、圧縮後に一年輪の厚さが薄くなった年輪、つまり圧縮された年輪が、木表側(被切削側)に集中していた。そこで各年輪に木表側から順に番号を振り、それらの圧縮率を圧縮前後の年輪の厚さからそれぞれ算出し比較した。その結果をグラフにして図3に示す。このグラフから、木表側の表層部にある4年輪のみが圧縮されていることが分かった。

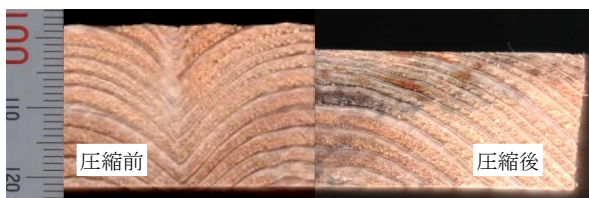


図2 圧縮前後での木口面の比較

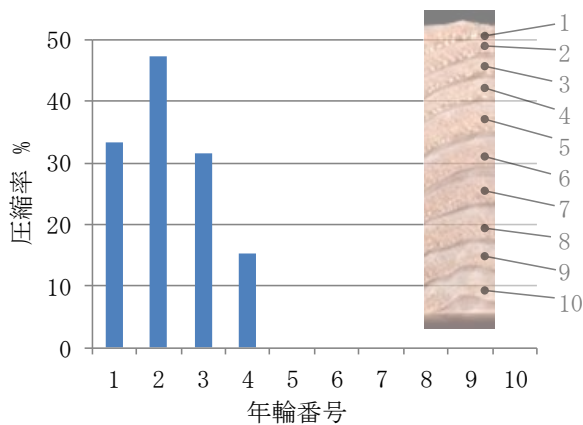


図3 各年輪における圧縮率の比較

#### 3-2 組織観察

続いてデジタルマイクロスコープを用いて、木口面の組織の観察を行った。その時の写真を図4に示す。その結果、木表側から4年輪内においてのみに、圧縮層が確認された。

### 4 まとめ

表層部への選択的圧縮実験の結果、スギの板目材の表面を選択的に軟化・圧縮させることで、人工柵目模様を付与するために部分切削によって凹凸となった表面を、平滑化させることに成功した。また写真による圧縮前後での木口面の比較と、デジタルマイクロスコープによる圧縮後の組織の観察結果から、圧縮を表層部だけに対し選択的に行えていることを確認した。また実験による圧縮率は16%であり、従来手法より低い圧縮率で凹凸を平滑化させることができた。

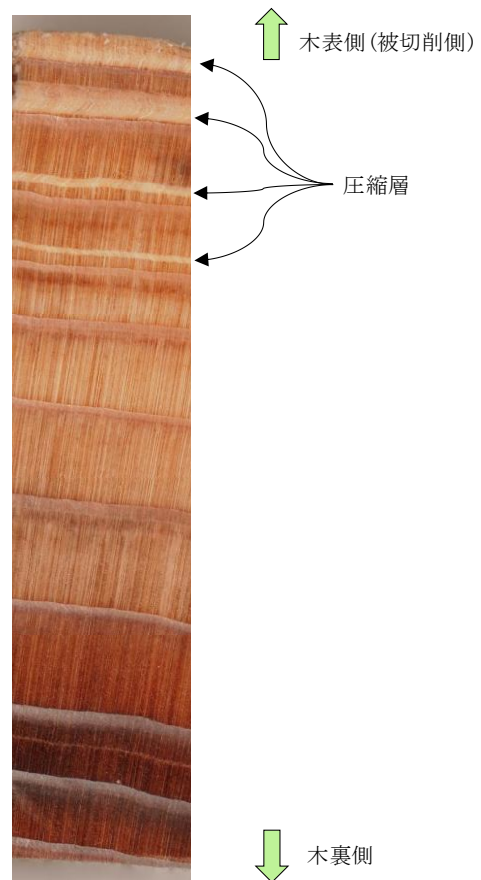


図4 圧縮後の木口断面の組織観察写真

### 5 参考文献

- 1) 足立匡広 他：木のデザイン図鑑，エクスナレッジムック (2001)
- 2) 日本木材学会：木質の物理，文永堂出版 (2007)
- 3) 特開平11-226945
- 4) 伏谷賢美 他：木材の物理，文永堂出版 (1985)

# 人工杻目模様による木材の高付加価値化(第2報)

## —人工杻目模様の多様化—

楠本 幸裕\*1 竹内 和敏\*1

### Heightening the Added Value of Wood by the Artificial Figured Grain

#### - Diversification of the Pattern of Artificial Figured Grain -

Yukihiro Kusumoto and Kazutoshi Takeuchi

本研究は、板目や柾目等のいわゆる一般的な木の板材に対し、希少価値の高い天然の杻目材の様な模様を人工的に付与した「人工杻目板材」に関する研究である。板材の表面を部分的に切削する事でその模様は変化し、切削によって生じた表面の凹凸を圧縮により平滑化する事で、人工杻目板材を得る。部分的な切削によって模様に変化する事で得られる人工杻目模様は、ベースとなる板材の模様が同じであっても、切削に使用する刃物の形状や切削の深さ、パターンが変われば異なる。本研究ではこの点に着目し、刃物の形状や切削の深さは同一とし、パターンに異なる数種類を用いた人工杻目材をそれぞれ作製し、その時に得られた人工杻目模様について考察した。

#### 1 はじめに

樹木から切り出された板材は、その模様により大きく板目、柾目、杻目の3種類に分類される。その中において杻目は、その独特な模様と限られた樹種からしか採取できない希少性から、高級材料として大変珍重されている<sup>1-2)</sup>。しかしながら近年の木材資源の枯渇化に伴い、杻目板材の入手は次第に困難になっている。このような背景を受け本研究では、板目や柾目の板材に加工を施し、人工的に杻目模様を付与し高付加価値化した「人工杻目板材」を得ることを目的とした。

本研究では既に、表層部が選択的に圧縮された人工杻目板材について報告している<sup>3)</sup>。本研究による人工杻目板材の製造方法では、ベースとなる板材の木目模様が同じであっても、切削によって形成する凹部の形状や深さ等によって得られる人工杻目模様が異なる為、簡単に人工杻目模様のバリエーションを増加出来る事が特徴である。そこで本報では、一般的なスギの板目材に対し、様々なパターンでの切削を試み、そこから得られる人工杻目模様を比較し、意匠性の高い切削パターンについて考察した。

#### 2 実験方法

##### 2-1 試料

実験の試料のベース材として、繊維方向200mm×接線方向100mmのスギの板目材を用い、木表側に対して

部分切削を行い、人工杻目模様を付与した。

##### 2-2 切削

切削のパターンには、繊維方向に直交する等間隔の直線群等、合計7種類を用いた。その詳細については、次章にて示す。切削には半径14mmのボールエンドミルを使用し、その深さは最深部で3mmとした。

##### 2-3 圧縮

平滑化のための圧縮には、別報<sup>1)</sup>の選択的圧縮実験と同じ手法・条件を用いた。

#### 3 結果と考察

##### 3-1 等間隔の直線群

繊維方向に直交する等間隔の直線群を切削パターンに用いて得られた人工杻目模様を図1に示す。ここで得られた人工杻目模様は変化が単調で、機械的な規則性を持った模様であった。

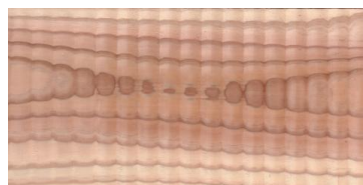


図1 等間隔の直線群

##### 3-2 等間隔の曲線群

次に等間隔の曲線を切削パターンに用いた2種類の人工杻目模様を、図2及び3に示す。左からベースの模

\*1 インテリア研究所

様，切削パターン，得られた人工杳目模様を示している。等間隔の直線群に比べ，変化に富んだ模様となった。一方で変化に規則性が見られ不自然な印象が残る。

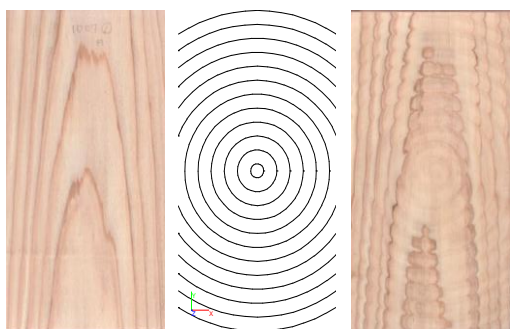


図2 同心円をベースとした等間隔の曲線群

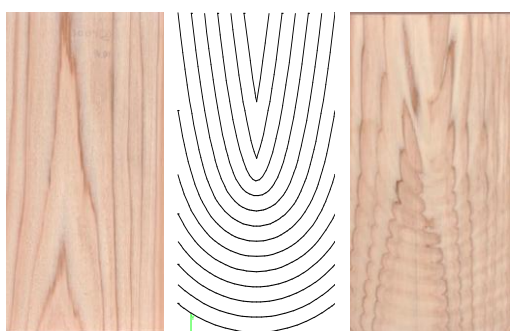


図3 放物線をベースとした等間隔の曲線群

### 3-3 不等間隔の曲線群

続いて曲線と曲線との間隔を不等間隔にし，ランダム性を持たせた切削パターンによる人工杳目模様を試みた。図4～7にその結果を図示する。間隔が不等間隔となったことで，規則性が消え自然な変化が得られた。なお図7に示す試料では，あえて節のある材を選んだが，表層部の選択的な圧縮には影響は無かった。

## 4 まとめ

今回の実験で得られた人工杳目模様を比較検証すると，間隔を不等間隔としランダム性を持たせた曲線群

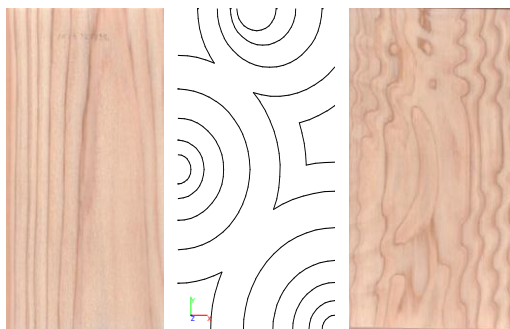


図4 円弧をベースとした不等間隔の曲線群

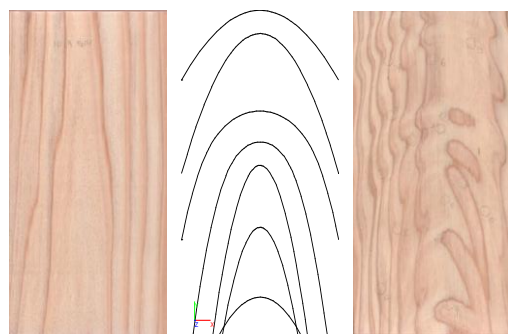


図5 放物線をベースとした不等間隔の曲線群

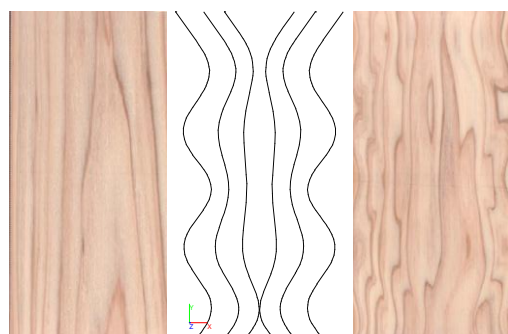


図6 sin曲線をベースとした不等間隔の曲線群

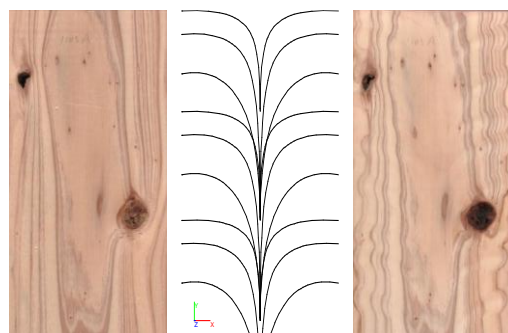


図7 指数曲線をベースとした不等間隔の曲線群

による切削パターンが，意匠性の高い人工杳目模様を得られる切削パターンであることが分かった。

## 5 参考文献

- 1) 足立匡広 他：木のデザイン図鑑，エクスナレッジ（2001）
- 2) 日本木材学会：木質の物理，文永堂出版（2007）
- 3) 楠本幸裕，竹内和敏：第61回日本木材学会大会研究発表要旨集（CD-ROM），F18-02-1700（2011）
- 4) 田中千秋 他：木材科学講座6切削加工，青海社（1993）

# 3次元成形可能な天然木化粧材料の開発(II)

竹内 和敏\*1

## Development of Sliced Natural Wood Material for Three-dimensional Molding(II)

Kazutoshi Takeuchi

本研究では、伸び性に優れた天然木化粧材料の開発を目的として、木材の繊維直交方向および繊維方向に圧縮変形を与えることで伸びの向上を試みた。繊維直交方向および繊維方向それぞれに圧縮した木材から試験体を作製し、圧縮方向の引張り試験を行い、伸びを評価した。その結果、繊維直交方向、繊維方向いずれも圧縮変形を与えた試料では無処理材と比較して伸びの増大が確認された。

### 1 はじめに

天然木化粧材料（突板）は木材を薄くスライスしたシート状の材料で、基材表面に貼り付け、製品への意匠性付与を目的として用いられる。天然木化粧材料を使用した製品は、フローリング材、壁材、天井材などの住宅用内装部材、ステアリングやオーナメントパネルなどの自動車用内装部材、家具や家電製品の外装部材として幅広く利用されている。しかしながら天然木化粧材料は伸縮性に乏しい材料であり、曲面基材に貼り付ける場合、引張りの応力を受ける部分では割れが、圧縮の応力を受ける部分では皺が生じ易い。そのため貼り付けの対象となる基材は平面に近い形状のものに限られている。一方で、多様なデザインの製品に天然木の意匠性を活かしたいというニーズは多く、曲面を持った基材に貼り付け可能な天然木化粧材料の開発が望まれている。

木材は多孔質材料であるため、容易に圧縮変形を与えることが可能である。適当な条件で木材を圧縮すると細胞壁が破壊することなく座屈することが知られている。このような性質を利用し、これまでも木材をあらかじめ縦圧縮することで成形性を向上させ、木材を曲げ加工する研究<sup>1-4)</sup>や、横圧縮した木材を用いた3次元成形の研究<sup>5)</sup>が行われてきた。このような圧縮木材から圧縮方向と平行に薄板を切削すると、細胞壁が座屈した細胞から構成される天然木化粧材料を得ることが出来る。これを圧縮方向に引張ると、圧縮により座屈していた細胞壁が伸展することで、伸びが向上すると考えられる。そこで、木材の繊維方向および繊維直交方向それぞれに圧縮変形（縦圧縮／横圧縮）を与

えれば、あらゆる方向の伸びが向上した天然木化粧材料が得られると期待される。

本研究では伸縮性に優れた天然木化粧材料の開発を目的とし、試験体に対して繊維方向と繊維直行方向の2方向から圧縮変形を与え、圧縮した木材から薄板を切削し、圧縮方向の伸びの向上について検討を行った。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 横圧縮材

供試樹木として、スギ、ブナ、ウォルナット、メープルを用いた。気乾比重はそれぞれ0.38, 0.76, 0.62, 0.84であった。試料の寸法はスギでは繊維方向300mm×放射方向60mm×接線方向20mm, ブナ, ウォルナット, メープルでは繊維方向200mm×放射方向20mm×接線方向60mmとし、次の手順で横圧縮を行った。まず飽水状態の試料を80℃の温水中で軟化させた。次に80℃に加熱した金型に試料を入れ、熱盤プレスを用いてスギは放射方向に、ブナ, ウォルナット, メープルは接線方向に圧縮した。圧縮した状態で試料温度を80℃に保持して試料を乾燥させ、冷却した後に金型から取り出した。横圧縮の模式図を図1に示す。取り出した試料の

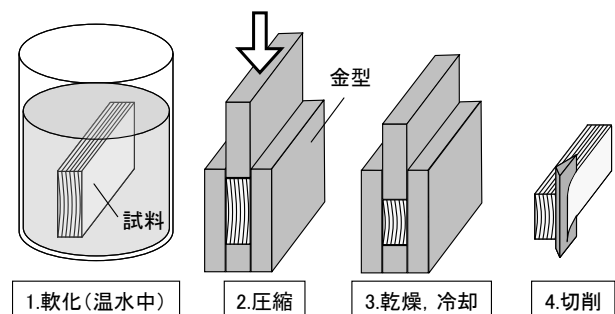


図1 横圧縮の模式図

\*1 インテリア研究所

圧縮率はスギが65.4%，ブナ，ウォルナット，メープルはそれぞれ23.6%，21.9%，27.7%であった。このようにして得られた圧縮木材から，スギでは柾目面，ブナ，ウォルナット，メープルでは板目面の薄板を採取し，引張り試験の試験体とした。

## 2-2 縦圧縮材

木材を横圧縮と同様に金型を用いて縦圧縮すると，図2に示すように巨視的な座屈破壊が発生し，意匠性に問題が生じる。木材を座屈破壊させずに繊維方向に圧縮する方法としてはトーネット法やコンプウッドが実用化されている<sup>6)</sup>。本研究では木材に縦圧縮変形を与える手段としてトーネット法<sup>7)</sup>を用いた。トーネット法による縦圧縮の模式図を図3に示す。供試樹木にはブナを用い，試料の寸法は繊維方向300mm×放射方向15mm×接線方向15mmとした。飽水状態の試料をポリ塩化ビニリデンフィルムで包み，出力600Wのマイクロ波を用いて60秒加熱し，軟化処理を行った(1)。この

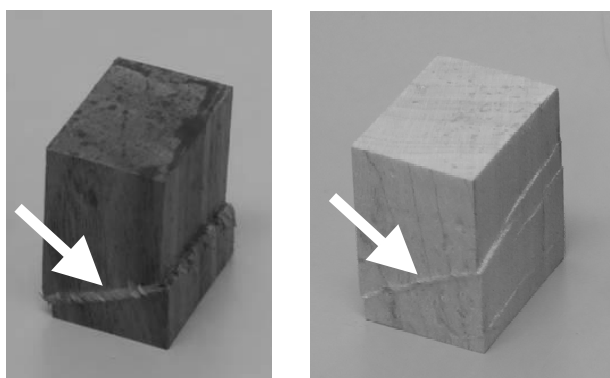


図2 縦圧縮による座屈破壊（左：ウォルナット，右：メープル）

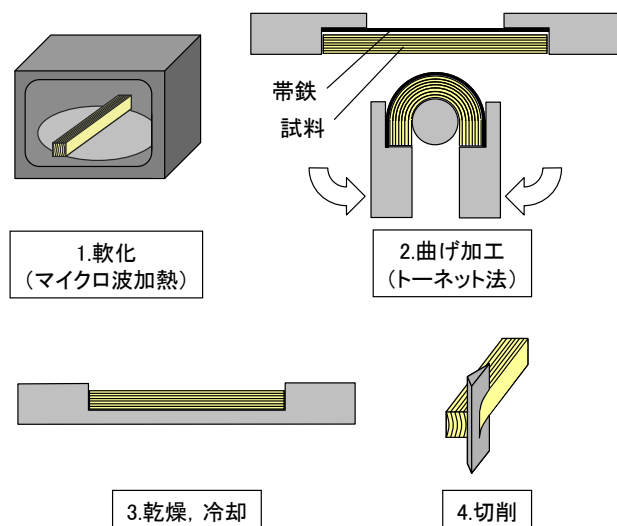


図3 縦圧縮の模式図

試料をステンレス製の帯鉄を用いて治具に沿って曲げ

(2)，この曲げを帯鉄に接する面を変えて繰り返し，木材に圧縮変形を与えた。与えた圧縮変形が戻らないように，繊維方向を拘束した状態で80℃で乾燥させて

(3) 縦圧縮木材を作製した。このときの圧縮率は5.6%であった。この縦圧縮木材から板目面の薄板を採取し(4)，引張り試験の試験体とした。

## 2-3 引張り試験

横圧縮材および縦圧縮材から採取した試験体の両端部をシアノアクリレート系接着剤で治具に固定し，材料試験機（島津製作所製オートグラフAG-100kNX）を用いて，横圧縮材ではスギは放射方向に，ブナ，ウォルナット，メープルは接線方向に引張り試験を行い，縦圧縮材では繊維方向に引張り試験を行った。試験速度は2mm/minとし，試験体数はそれぞれ5個とした。

## 3 結果と考察

### 3-1 横圧縮材の伸び

図4にスギ横圧縮材と無処理材の引張り試験結果を示す。無処理材では伸びと応力はほぼ比例関係にあり，破断時の応力は2.8MPa，伸びは5.6%であった。横圧縮材では無処理材と比較して同じ応力で伸びが大きく，応力と伸びの関係は曲線で表された。破断時の応力は1.0MPa，伸びは54.9%で，無処理材と比較して10倍近い伸びの増大が確認された。横圧縮材での大きな伸びの増大は圧縮処理により座屈した細胞壁が伸展することで得られたと推察される。ここで，圧縮率65.4%に圧縮していた試料が圧縮前の寸法まで伸びていたと仮定すると，その時の伸びは189.4%となる。それに対し

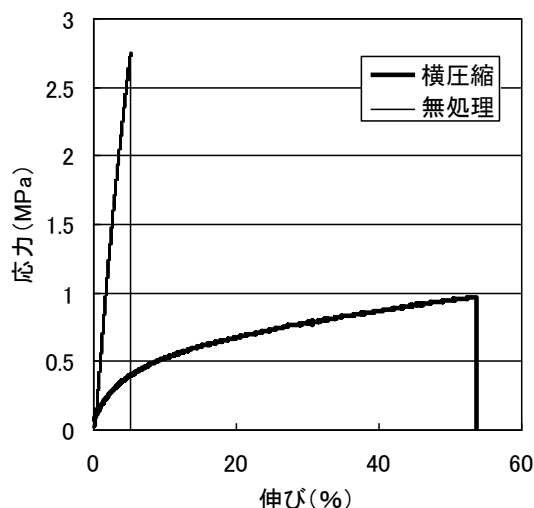


図4 スギの引張り試験結果



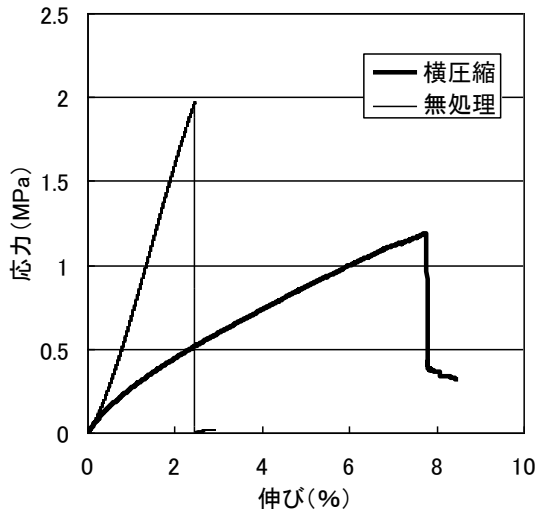


図5 ブナの引張り試験結果

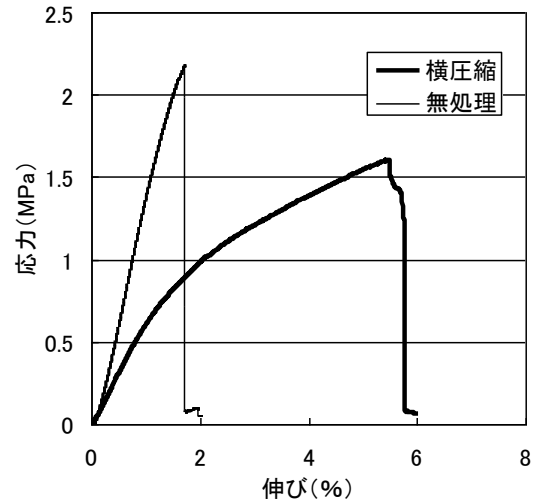


図7 メープルの引張り試験結果

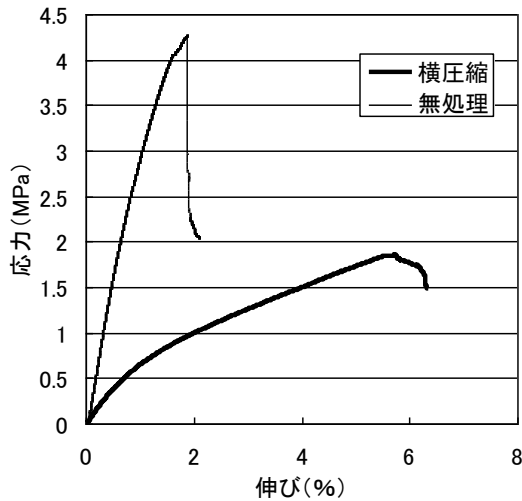


図6 ウォルナットの引張り試験結果

表1 引張り試験による破断時の伸びの平均値

	破断時の伸び(%)	
	無処理材	横圧縮材
スギ	3.7	46.3
ブナ	2.2	7.2
ウォルナット	1.9	6.3
メープル	1.4	3.8

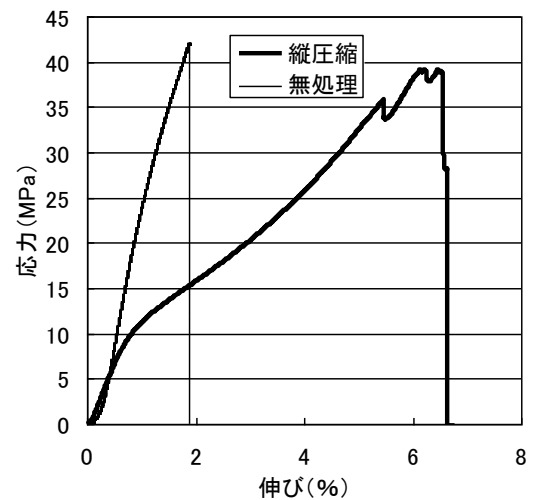


図8 ブナの引張り試験結果

実際の試験での伸びは54.9%であったため、試料は圧縮前の寸法まで伸展する前に破断したと考えられる。図5にブナ横圧縮材と無処理材の引張り試験結果を示す。無処理材ではスギと同様に伸びの増加とともに直線的に応力が増加し、応力は2.0MPa、伸びは2.9%で破断した。横圧縮材の破断時の応力は1.2MPa、伸びは8.5%であり、スギと同様に無処理材と比較して応力の減少と伸びの増大が確認された。図6、図7にウォルナットとメープルの引張り試験結果を示す。どちらも圧縮材では破断時の応力の減少と伸びの増大が認められた。破断時の応力と伸びはウォルナットの無処理材でそれぞれ4.3MPaと2.1%、横圧縮材で1.9MPaと6.4%であり、メープルの無処理材でそれぞれ2.2MPaと2.0%、横圧縮材で1.6MPaと6.0%であった。

それぞれの樹種の無処理材と横圧縮材における破断

時の伸びの平均値を表1に示す。スギ、ブナ、ウォルナット、メープルいずれの樹種においても横圧縮によって引張りの伸びの向上が確認され、横圧縮は伸びの向上のために有効であると考えられる。ブナ、ウォルナット、メープルでは圧縮による伸びの向上の効果はスギと比べると小さかった。これは圧縮率がスギと比べて小さかったこと、径の大きな細胞である導管を持つ広葉樹では面内の空隙が欠陥となり、導管を起点に

破断する傾向があったことが原因として考えられる。

### 3-2 縦圧縮材の伸び

図8に縦圧縮したブナ材の繊維方向の引張り試験結果を示す。無処理材では伸びの増加とともに応力も増加し、破断時の応力は42.1MPa、伸びは2.0%であった。縦圧縮材では無処理材と比較して伸びの増加に対する応力の増加の割合が小さくなり、破断時の応力は39.2MPa、伸びは6.8%であった。縦圧縮材でも無処理材と比較して破断時の応力の低下と伸びの増加が認められた。このことから繊維方向に縦圧縮変形を与えることは、繊維方向の伸びの向上に効果があるといえる。なお破断時の伸びの平均値は無処理材で2.1%、縦圧縮材で6.0%であった。

## 4 まとめ

伸縮性に優れた天然木化粧材料の開発を目的とし、木材に圧縮変形を与え、圧縮した木材から薄板を切削し、繊維直交方向と繊維方向それぞれの圧縮方向の伸びの向上について検討を行った。繊維直交方向にはスギ、ブナ、ウォルナット、メープルの4樹種について金型を用いてプレスで横圧縮を行い、すべての樹種で横圧縮材の伸びの向上を確認した。繊維方向にはブナにトーネット法で縦圧縮を行い、繊維方向の伸びの向上を確認した。繊維直交方向、繊維方向いずれも圧縮変形を与えることで伸びの向上が可能であり、これらの手段を用いることで伸縮性に優れた天然木化粧材料を作製できると考えられる。

## 5 参考文献

- 1) 波崎安治, 有賀康弘, 高橋民雄: 岩手県工業技術センター研究報告, 第9号, pp. 83-86 (2002)
- 2) 篠原速都, 鶴田望, 関田寿一, 宇賀敏雄, 平井雅人, 金川靖: 高知県工業技術センター研究報告, 第33号, pp. 47-56 (2002)
- 3) 山田順治, 住友将洋: 徳島県立工業技術センター研究報告, vol. 13, pp. 14-18 (2004)
- 4) 山田順治, 住友将洋, 安永真也: 徳島県立工業技術センター研究報告, vol. 14, pp. 21-24 (2005)
- 5) 中村晋平, 二村伸一, 前野和也, 葭谷耕三, 棚橋光彦: 木材学会誌, 55巻2号, pp. 77-84 (2009)
- 6) 岡野健, 祖父江信夫: 木材科学ハンドブック 朝倉書店, pp. 266-269 (2006)

7) 森林総合研究所: 木材工業ハンドブック 丸善, pp. 354-357 (2004)

# 固相窒素吸収法による炭素含有 Ni-free高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の創製と衝撃破壊

小野本 達郎\*<sup>1</sup> 阿部 幸佑\*<sup>1</sup>

## Creation and Impact Fracture of Carbon Added Ni-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel by Solution Nitriding

Tatsuro Onomoto and Kosuke Abe

高窒素オーステナイト（以下、 $\gamma$ ）鋼は面心立方金属でありながら低温になると脆性的な破壊を示す。この特異な現象は、降伏応力が体心立方金属のように温度低下に伴い増大することと密接に関連しており、その程度は窒素濃度の増加に伴い顕著になることから、低温脆性の改善には窒素濃度の低減が有効であると考えられる。本研究では、窒素と同様に $\gamma$ 安定化元素である炭素を窒素と複合添加することで鋼中の平衡窒素濃度の低減を図った高窒素 $\gamma$ 鋼を固相窒素吸収法で創製し、窒素と炭素の複合添加が高窒素 $\gamma$ 鋼における低温脆性改善に効果があることを確認した。

### 1 はじめに

$\gamma$ 系ステンレス鋼に含まれるニッケル（Ni）は、価格変動が激しい<sup>1)</sup> 国家備蓄レアメタルであることや医療分野における金属アレルギー発症の危険性<sup>2)</sup> から、Niを資源豊富な窒素（N）で代替したNi-free高窒素 $\gamma$ 系ステンレス鋼（以下、Ni-free高窒素 $\gamma$ 鋼）の開発が注目されている。通常、室温で $\gamma$ 組織を得るには高濃度のNi添加が必要であるが、窒素はNiと同様に熱力学的に $\gamma$ 安定化作用が強く、著者らはFe-25mass%Crフェライト（以下、 $\alpha$ ）合金に固相窒素吸収法を適用して約1.1 mass%（以下、%）の窒素を鋼中に吸収させ、室温でも安定な $\gamma$ 単相組織が得られることを報告している<sup>3)</sup>。本鋼種は非磁性でかつ窒素の大きな固溶強化・加工硬化能により、通常のNi含有 $\gamma$ 系ステンレス鋼（SUS304、316等）と比べて格段に高い強度を有し、優れた耐食性も兼備している。しかし、高窒素 $\gamma$ 鋼は「環境と人に優しく、高付加価値な次世代材料」として大きな可能性を秘める一方で、低温になると脆性的な破壊を示す<sup>4-6)</sup>といった従来の $\gamma$ 鋼にはない特異な現象が確認されており、その改善が大きな課題となっている。図1<sup>4-7)</sup>は各種 $\gamma$ 鋼の衝撃値と試験温度の関係を示す。窒素を殆ど含まないSUS304は低温でも容易に塑性変形が可能であるため低温脆性を示さないが、窒素含有 $\gamma$ 鋼はある臨界温度以下で脆性的な破壊を示すようになる。この臨界温度を延性-脆性遷移温度（Ductile-Brittle Transition

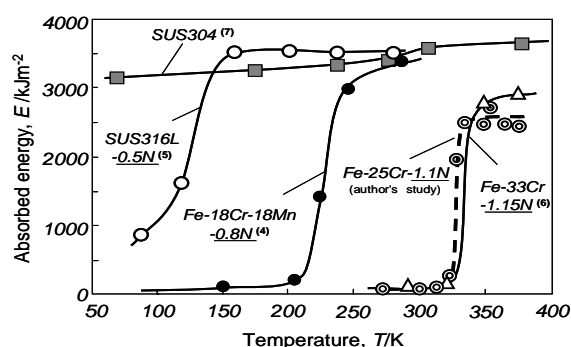


図1 高窒素 $\gamma$ 鋼の延性-脆性遷移挙動

Temperature:以下、DBTT)といい、DBTTは窒素濃度の増大に伴い上昇し、Fe-25Cr-1.1N( $\gamma$ )合金のように窒素が1%以上も含まれる超高窒素 $\gamma$ 鋼のDBTTは、室温以上にまで上昇してしまう。低温脆性改善の有効な手法は窒素濃度の低減と思われるが、安易な窒素濃度の低減は熱力学的に $\gamma$ 不安定化を招くだけでなく、窒素の固溶強化などの魅力を大幅に削ることになる。解決策として窒素と同様に $\gamma$ 安定化元素で固溶強化能が大きい炭素（C）を窒素と複合添加すれば、あまり強度を低下させずに熱力学的 $\gamma$ 安定化に必要な窒素濃度の低減が期待できる。最近の研究でGavriljukら<sup>8)</sup>は、 $\gamma$ 鋼に窒素と炭素を複合添加すると、各自を単独添加する場合に比べて自由電子濃度が増大し、原子間結合がより金属的になるため優れた加工性や靱性を維持したまま高強度化できると報告している。以上を踏まえて、本研究では、高窒素 $\gamma$ 鋼の低温脆性改善に向けた基礎的な試みとして、固相窒素吸収法で炭素含有Ni-free高窒素 $\gamma$ 鋼を創製し、衝撃破壊に及ぼす（N

\*1 機械電子研究所

+C) 複合添加の影響について調査した。

## 2 実験方法

### 2-1 供試材の作製

供試材は、Fe-25Cr( $\alpha$ )合金とCr濃度は25%で一定として炭素濃度を変化させたFe-25Cr-0.3C( $\alpha$ )合金およびFe-25Cr-0.6C( $\alpha$ )合金の3鋼種とした。炭素含有材は、Fe-25Cr( $\alpha$ )合金と高純度Fe-2C合金、金属クロム(>99.99%)を秤量してアーク溶解で約80gを溶製準備した。得られた鋼塊は、1173~1273Kの温度域で所定の厚さ(3.5<sup>t</sup>又は1.5<sup>t</sup>mm)まで熱間圧延した後、研削加工で厚さが3<sup>t</sup>又は1<sup>t</sup>mmの板材とした。なお、供試材の炭素濃度は、予めThermo-Calcで計算した種々のFe-Cr-C-N 4元系縦断面状態図を用いて、 $\gamma$ 相の存在域を十分に検討して選定した。

### 2-2 固相窒素吸収処理

図2は固相窒素吸収処理に使用したガス雰囲気炉の概略図を示す。炉内の窒素分圧は、窒素ガスとアルゴンガスの流量比を調節して任意に設定できる。供試材は、窒素-アルゴンガス気流中(窒素分圧:0.01~0.1MPa)にて、1423~1523Kで鋼中の窒素濃度が平衡濃度に到達するまで固相窒素吸収処理を施した後水冷した。

### 2-3 各種分析および衝撃試験

窒素と炭素濃度の定量は燃焼法で行い、相の同定はX線回折法(Co-K $\alpha$ )で行った。衝撃試験は、JISに準拠したVノッチ試験片(試験片幅:3mm)を用いて、室温にてシャルピー衝撃試験機で行った。破断面の観察は肉眼あるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で行った。

## 3 結果および考察

### 3-1 (N+C)複合添加型Ni-free高窒素 $\gamma$ 鋼の創製

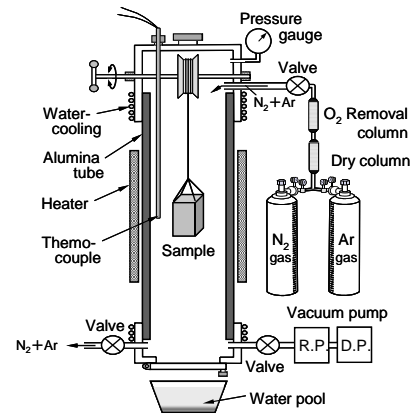


図2 窒素ガス縦型雰囲気炉の概略図

図3はThermo-Calcを用いて計算した3種類のFe-Cr-C-N 4元系縦断面状態図を示す。各図中の灰色部が $\gamma$ 単相域を示しているが、炭素濃度の増大(図3(a)→(b)→(c))に伴い $\gamma$ 単相域は低窒素濃度側に拡大している。これは、高炭素化すれば低い窒素濃度でも $\gamma$ 単相組織が得られることを意味している。以前の研究<sup>3)</sup>でFe-25Cr-0C-N(a)の1473K-0.1MPa( $N_2$ )における鋼中の平衡窒素濃度は約1.1%であることは明らかであるが、Fe-25Cr-0.3C-N(b)およびFe-25Cr-0.6C-N(c)については、固相窒素吸収処理条件を種々変化させた熱処理実験を行い、各条件に応じた平衡窒素濃度を把握する必要がある。図4は実験の一例として、Fe-25Cr-0.3C( $\alpha$ )合金およびFe-25Cr-0.6C( $\alpha$ )合金にそれぞれ1423K, 1473Kで雰囲気ガスの窒素分圧を種々変化させて、固相窒素吸収処理を施した際の平衡窒素濃度[%N]と窒素分圧( $P_{N_2}$ )の関係を示している。鋼への窒素の固溶は、ガス雰囲気中の窒素分子が鋼表面で2個の窒素原子に解離するという式(1)

$$1/2N_2 = [N] \cdots \cdots (1)$$

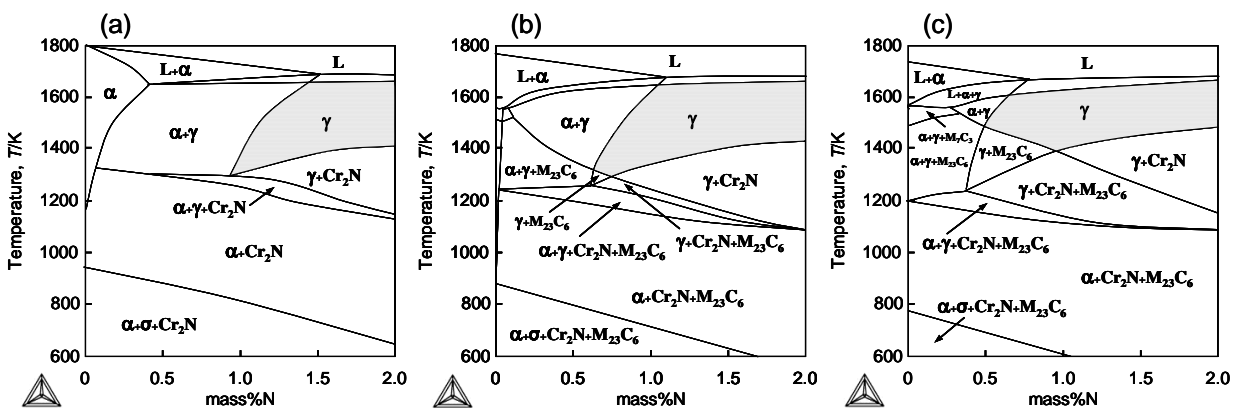


図3 Fe-Cr-C-N 4元系縦断面状態図 (Fe-25Cr-0C-N (a), Fe-25Cr-0.3C-N (b), Fe-25Cr-0.6C-N (c))

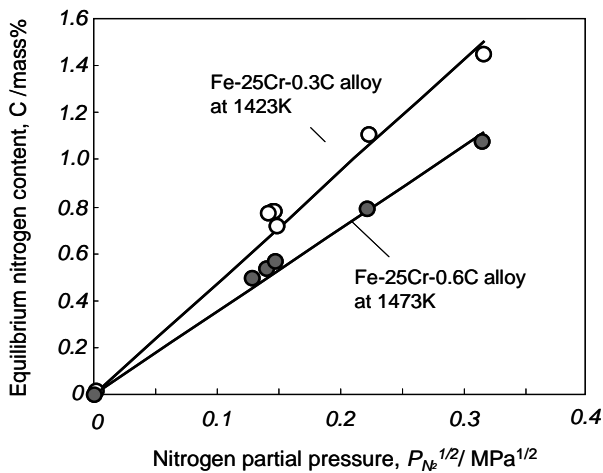


図4 平衡窒素濃度と窒素分圧の関係

に従って進行し、鋼表面で式(1)の界面平衡が成立している場合、平衡窒素濃度と窒素分圧の間には、式(2)で示す Sievelts 則が成立する。但し、 $K'$  は鋼の結晶構造や成分、温度に依存した定数である。

$$[\%N] = K' \cdot P_{N_2}^{1/2} \dots \dots (2)$$

このように平衡窒素濃度と窒素分圧の平方根は直線関係にあるので、各鋼種について種々の温度における式(2)を用いれば、雰囲気ガスの窒素分圧を制御するだけで鋼中の平衡窒素濃度を任意に制御することが可能である。本研究では、式(2)で示される平衡窒素濃度と窒素分圧の関係および前掲図3で示した計算状態図を用いて各供試材に対して固相窒素吸収処理条件を実験的に検討しているが、表1は、 $(N+C) \approx 1.1\%$ の $\gamma$ 単相組織を得るために実施した固相窒素吸収処理条件の一例を示す。表中には得られた試料の炭素および窒素濃度の定量値も示しているが、いずれも $(N+C)$ 量は約1.1%に制御された良好な結果が得ら

表1  $(N+C) \approx 1.1\%$ を得るための固相窒素吸収処理条件

Steels	Nitrogen partial pressure (MPa)	Temp. (K)	C content (mass%)	N content (mass%)
Fe-25Cr-1.1N	0.10	1473	0.002	1.09
Fe-25Cr-0.3C-0.8N	0.02	1423	0.29	0.78
Fe-25Cr-0.6C-0.5N	0.02	1493	0.61	0.52

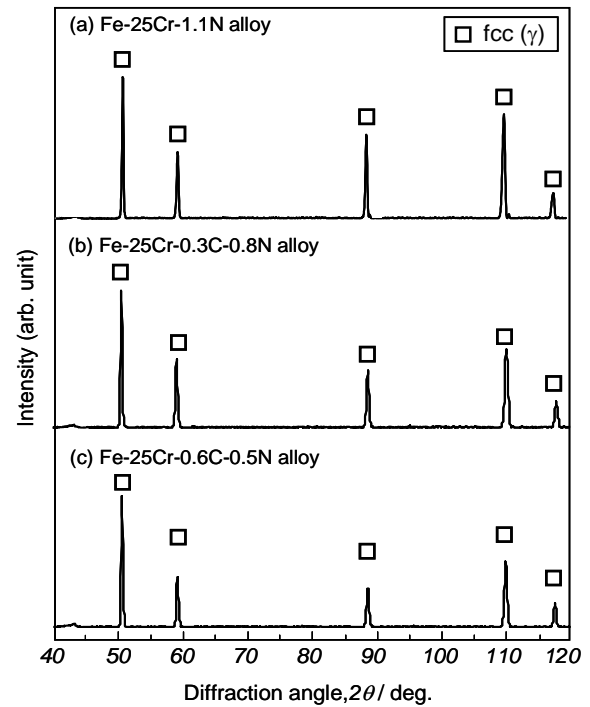


図5 X線回折パターン

れている。図5はこれらの各試料におけるX線回折パターンを示す。各試料ともに面心立方格子構造 (Face-centered cubic lattice ; Fcc), すなわち $\gamma$ 相の回折ピークのみが検出されたことから、合金設計を考慮して固相窒素吸収処理条件を最適に制御すれば、炭素含有Ni-free高窒素 $\gamma$ 鋼の創製は可能である。

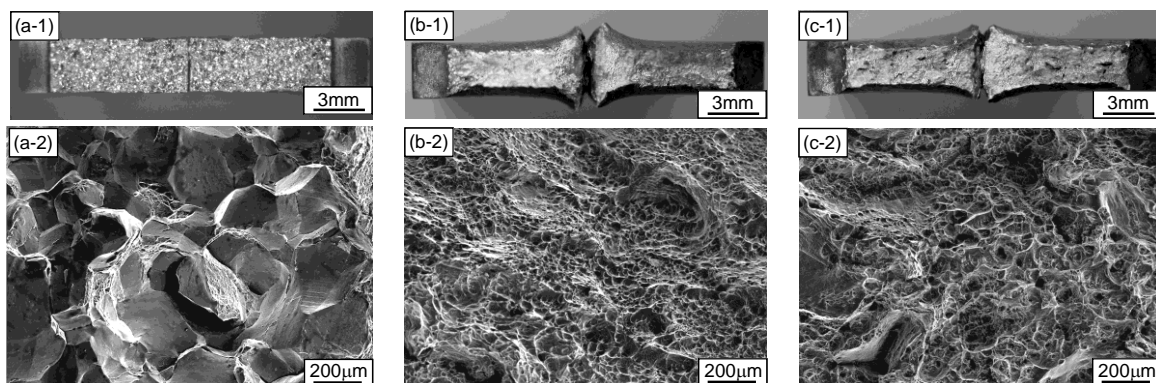


図6 室温での衝撃試験後の破断面マクロ写真(上段)およびSEM像(下段)

(Fe-25Cr-1.1N( $\gamma$ )合金 (a-1, 2), Fe-25Cr-0.3C-0.8N( $\gamma$ )合金 (b-1, 2), Fe-25Cr-0.6C-0.5N( $\gamma$ )合金 (c-1, 2))

### 3-2 室温での衝撃破壊

図6は各試料における室温での衝撃試験後の破断面を示す。Fe-25Cr-1.1N( $\gamma$ )合金(a-1)は塑性変形を殆ど伴わずに脆性的に破壊しており、その破面は典型的な粒界破面を呈している(a-2)。一方で窒素と炭素を複合添加したFe-25Cr-0.3C-0.8N( $\gamma$ )合金(b-1)およびFe-25Cr-0.6C-0.5N( $\gamma$ )合金(c-1)はいずれも大きな塑性変形を伴い延性的に破壊しており、その破面(b-2, c-2)はいずれもディンプルを呈するまで脆性破壊が改善されている。

### 4 まとめ

高窒素 $\gamma$ 鋼における低温脆性の改善に向けた基礎的な検討として、本研究では窒素と同様に強力な $\gamma$ 安定化元素である炭素を窒素と複合添加することで鋼中の平衡窒素濃度の低減を図ったFe-25Cr-1.1(N+C)組成のNi-free高窒素 $\gamma$ 鋼を固相窒素吸収法で創製した。室温での衝撃試験において、炭素を殆ど含有しないFe-25Cr-1.1N( $\gamma$ )合金は顕著な脆性破壊を示したが、炭素と窒素を複合添加したFe-25Cr-0.3C-0.8N( $\gamma$ )合金およびFe-25Cr-0.6C-0.5N( $\gamma$ )合金は、いずれも脆性破壊が著しく改善されて破面はディンプルを呈する延性破壊を示したことから、Gavriljukら<sup>8)</sup>の研究が示唆している通り高窒素 $\gamma$ 鋼の低温脆性改善に向けて炭素と窒素の複合添加は非常に有効であることが確認された。

今後は、炭素と窒素の総量や割合の観点から高窒素 $\gamma$ 鋼のDBTTに及ぼす(N+C)複合添加の影響について、低温脆性改善のメカニズムも含めて詳しく検討し、さらに引張特性や成形性(例えば、伸線加工や曲げ加工)など工業的に重要な力学特性への影響も系統的に調査する予定である。また、実用化に向けては、著者らが過去の報告<sup>9, 10)</sup>で紹介している高窒素鋼線材の連続製造装置を用いて炭素含有Ni-free高窒素 $\gamma$ 鋼線の製造を試みたい。

### 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人池谷科学技術振興財団の平成22年度「単年度研究助成」により実施したものであり、ここに謝意を表す。

### 5 参考文献

1) London Metal Exchange, <http://www.lme.co.uk/nickel>.

asp(3.Oct. 2008)

- 2) J.Menzel, W.Kirschner and G.Stein: ISIJ Int., 36, p.893 (1996)
- 3) T.Onomoto, Y.Terazawa, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Int., 49, pp.1246-1252 (2009)
- 4) M.Ojima, K.Ikeda, Y.Tomota, T.Kamiyama, Y.Adachi and Y.Katada: Proc. of ICASS, Gyeongju, Korea, p.614 (2006)
- 5) Y.Tomota, J.Nakano, Y.Xia and K.Inoue, Acta Mater., 46, pp.3099-3018 (1998)
- 6) U.K.Mudali and B.Ray: High Nitrogen Stainless and Steels, Alpha Science, p.238 (2004)
- 7) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, p.600 (2003)
- 8) V.G.Gavriljuk, B.D.Shanina and H.Berns: Mater. Sci. Eng. A, 481-482, pp.707-711 (2008)
- 9) 山口淳二, 荒木信仁, 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄: CAMP-ISIJ., 22, pp.1127-1129 (2009)
- 10) 小野本達郎, 山口淳二, 荒木信仁, 土山聡宏, 高木節雄: 福岡県工業技術センター研究報告, No.20, pp.59-61 (2010)

# 2-プロパノール・水混合溶液を用いたNi微粒子の低温合成

中野 賢三\*1

## Synthesis of Nickel Fine Particles at Low Temperature by Using 2-Propanol Solution

Kenzo Nakano

本研究では、液相法による100nmのNi微粒子の合成を目的として、原料NiCl<sub>2</sub>、還元剤N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、2-プロパノール・水混合溶液を用いた還元法により、室温付近の低温でNi微粒子を合成した。XRD測定およびSEM観察の結果、合成した微粒子は金属Ni単相であり、約12nmの結晶子からなる粒子径100nm程度の球状粒子であることがわかった。

### 1 はじめに

Ni微粒子は、導電ペースト、二次電池材料、触媒、積層セラミックコンデンサの内部電極材料等、様々な分野で利用されている。特に、セラミックコンデンサの分野では電子機器の小型、薄型化に伴い、要求されるNi微粒子の粒径は現在の主流である200~400nmから100nmへの小径化が検討される<sup>1)</sup>など、100nmの微粒子へのニーズが高まっている。Ni微粒子の製造プロセスについては、CVD法や気相還元法等の気相法<sup>1)</sup>、NaBH<sub>4</sub><sup>2)</sup>やN<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>3-7)</sup>等の還元剤による還元法やポリオール法<sup>4)</sup>等の液相法などがある。特に、液中における金属イオンの還元によって金属原子を取り出す液相法は、簡便であり、かつ原料が安価な金属塩であるため広く研究開発されており、このうち、還元剤にN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を用いた還元法はホウ素等の不純物が混入することがなく、また、ポリオール法と比べて還元反応後に溶媒を留去しやすいなどの利点がある<sup>8)</sup>。

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を還元剤として用いたNi微粒子の合成については、水溶液中での合成に関する報告例が多く、これらの合成には一般的に60~100℃の比較的高温の加熱が必要となる<sup>9)</sup>。一方、Kimら<sup>5)</sup>は水溶液にアルコール（エタノール、1-プロパノールあるいは1-ブタノール）を40vol%混合した溶液中でNi微粒子の合成を行っており、このうちエタノール・水混合溶液では合成温度を80℃から40℃まで変化させることで、平均粒径を500nmから160nmまで微粒子化している。また、Zhengら<sup>6)</sup>はエタノール・水混合溶液を用いることで、室温で、平均粒径70nmのNi微粒子を合成している。このように、アルコール・水混合溶液を用いた室温付近での低温合成は、100nm程度のNi微粒子の製造に適していると考えられ

る。

そこで、本研究では、安価、かつ環境負荷が小さいため取り扱いが容易な2-プロパノールに着目し、2-プロパノール・水混合溶液中でのNi微粒子の低温合成について検討を行った。

### 2 研究, 実験方法

図1にNi微粒子合成のフローチャートを示す。原料としてNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを用いて蒸留水中に溶解した。一方で、NiCl<sub>2</sub>の5倍モル量のN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oを2-プロパノール溶媒中に溶解した。次に、NiCl<sub>2</sub>水溶液をN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>2-プロパノール溶液中に室温で添加して数分間攪拌することにより、紫色のスラリーを得た。さらに、KOH水溶液を加えて1時間攪拌することにより、黒色の沈殿物を得た。なお、KOH水溶液の添加直後、2-プロパノール・水混合溶液(2-プロパノール:60vol%)の液温は34℃であった。沈殿物について蒸留水およびエタノールでそれぞれ洗浄と遠心分離を繰り返した後、室温で乾燥することにより

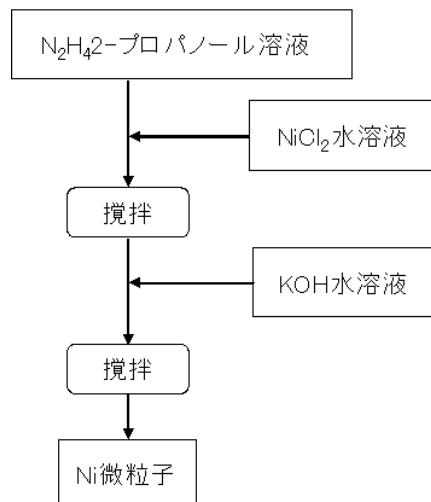


図1 Ni 微粒子合成フローチャート

\*1 機械電子研究所

黒色の粉末を得た。

得られた粉末の結晶構造解析にはX線回折装置(XRD) (RINT 3300, (株) リガク) を用いた。粉末の結晶子径は, XRDパターンの(111)ピークを用いて, 以下のScherrerの式(1)より算出した。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで, L: 結晶子径, K: Scherrer 定数 (0.9),  $\lambda$ : X線の波長 (1.7889 Å),  $\beta$ : 半価幅,  $\theta$ : Bragg角とした。

粉末の形態観察および成分分析には走査電子顕微鏡 (SEM) (ERA-8800, (株) エリオニクス) - X線分析装置 (EDX) (EDAX32, エダックスジャパン (株)) を用いた。また, 粉末の熱重量測定には, 熱分析装置 (TG/DTA 320, セイコー電子工業 (株)) を用いた。

### 3 結果と考察

図2に2-プロパノール・水混合溶液を用いて合成した粉末のXRDパターンを示す。得られた粉末は金属Ni単相を示した。また, Scherrerの式(1)より算出した結晶子径は約12nmであった。

図3に2-プロパノール・水混合溶液を用いて合成した粉末のSEM画像を示す。得られた粉末は, 粒子径100nm程度の球状粒子であることがわかった。また, EDX分析の結果, Niピーク以外には微小なOピークのみが検出されたことから, 若干の表面酸化はあるものの, 不純物の少ないNi微粒子が得られたことがわかった。

Ni微粒子の反応機構については, 以下のように推察される。NiCl<sub>2</sub>水溶液をN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・2-プロパノール溶液に添加した際, 緑色の析出物が生成し, 瞬時に紫色に変化した。添加直後の緑色の生成物は2-プロパノール溶液中で析出したNiCl<sub>2</sub>であり, その後, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の配位によりNi(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, あるいは[Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>の様なニッケル錯塩が生成し<sup>3)</sup>, 紫色のスラリーに変化したと考えられる。次に, KOH水溶液の添加に伴ってN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の還元力が高まり, 析出状態のニッケル錯塩が還元されて黒色のNi微粒子が生成したと考えられる。

Kimら<sup>5)</sup>の報告によると, エタノール・水混合溶液において, エタノール/水の体積比を増加させることにより溶液の誘電率が低下すると, Ni微粒子の平均粒径は減少する傾向を示す。低誘電率溶液中ではニッケル錯塩の溶解度が低く溶存ニッケルイオンが少ないため,

析出状態にあるニッケル錯塩の還元により生成したNi粒子核上において, 溶存ニッケルイオンの還元による粒成長が起きにくく, 本研究で用いた2-プロパノール・水混合溶液は誘電率が低いいため, 微粒子が得られたと推察される。

図4に2-プロパノール・水混合溶液を用いて合成した粉末のTG曲線を示す。250°C付近から重量増加が開始し, 400°C付近でおよそ17.5%まで増加した。このことからNiの熱酸化によるNiOの生成が示唆される。Kimら<sup>5)</sup>は, 300°C付近でNi微粒子表面に生成したNi(OH)<sub>2</sub>層の分解による重量減少が起こると報告しているが, 本研究で合成したNi微粒子では重量減少は現れなかった。このことから, 本研究で合成したNi微粒子表面には水酸化物層ではなく酸化物層が形成されている可能性があると考えられる。

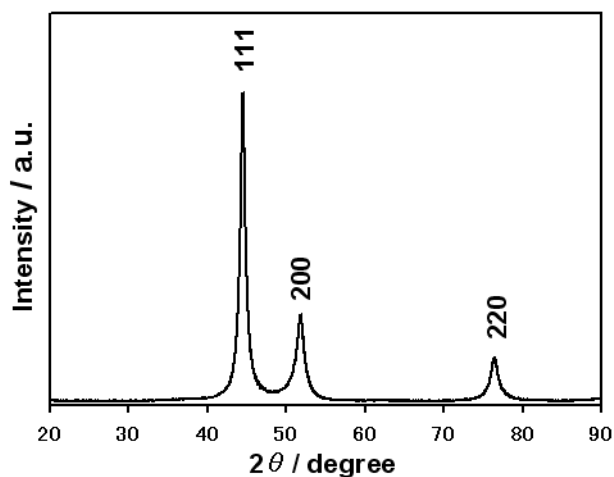


図2 合成した粉末の XRD パターン

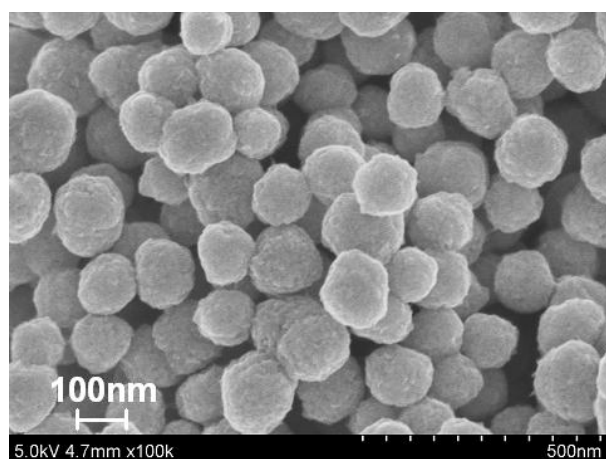


図3 合成した粉末の SEM 画像



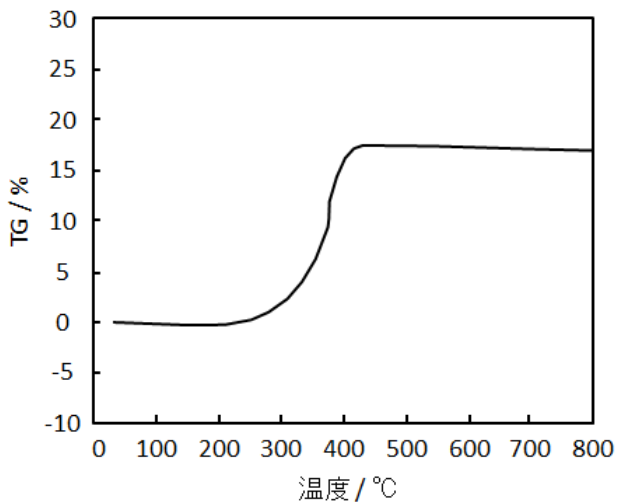


図4 合成した粉末のTG曲線

#### 4 まとめ

本研究では、原料NiCl<sub>2</sub>、還元剤N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、2-プロパノール・水混合溶液を用いた還元法によるNi微粒子の合成について検討した。

その結果、室温付近の低温でNi微粒子が得られ、これはおよそ12nmの結晶子からなる粒子径100nm程度の球状粒子であることがわかった。また、粒子表面は酸化しているものの不純物の少ない微粒子であることがわかった。

今後の展開として、積層セラミックコンデンサ等への応用には、導電ペースト用溶媒にNi微粒子を単分散させる必要がある。本研究におけるNi微粒子は凝集しやすいため、ポリビニルピロリドン等の高分子保護剤の添加による単分散微粒子合成についても検討を行い、安価かつ簡便なNi微粒子合成技術の開発を進める予定である。

#### 5 参考文献

- 1) K. Onabe, H. Kamata, R. Kikutake, K. Goto, S. Ajimura and T. Saitoh: フジクラ技報, No. 107, pp. 64-67 (2004)
- 2) M. A. Harrad, P. Valerga, M. C. Puerta, I. Houssini, M. A. Ali, L. E. Firdoussi and A. Karim: Molecules, Vol. 16, pp. 367-372 (2011)
- 3) J. W. Park, E. H. Chae, S. H. Kim, J. H. Lee, J. W. Kim, S. M. Yoon and J. Y. Choi, : Materials Chemistry and Physics, Vol. 97, pp. 371-378 (2006)

- 4) K. Yu, D. J. Kim, H. S. Chung, and H. Liang: Materials Letters, Vol. 57, pp. 3992-3997 (2003)
- 5) K. H. Kim, Y. B. Lee, E. Y. Choi, H. C. Park and S. S. Park: Materials Chemistry and Physics, Vol. 86, pp. 420-424 (2004)
- 6) H. Zheng, J. Liang, J. Zeng and Y. Qian: Materials Research Bulletin, Vol. 36, pp. 947-952 (2001)
- 7) J. Gao, F. Guan, Y. Zhao, W. Yang, Y. Ma, X. Lu, J. Hou and J. Kang: Materials Chemistry and Physics, Vol. 71, pp. 215-219 (2001)
- 8) 米澤徹: 表面技術, Vol. 59, pp. 712-717 (2008)
- 9) D. V. Goia and E. Matijevic: New J. Chem., Vol. 71, pp. 1203-1215 (1998)

# 機上計測による自動補正型成形研削システムの開発

竹下 朋春\*1 本田 敏文\*2 秋吉 直\*3

## Development of Auto-Correction Type Surface Grinder System Using on-Machine Measurement

Tomoharu Takeshita, Toshifumi Honda and Tadashi Akiyoshi

日本におけるものづくりは、アジア諸国とのコスト競争の時代を経て、さらに高付加価値な特長のある技術が求められている。製品の製作には金型が不可欠で、金型の製造も高度な技術が必要となっている。金型の製造では、依然としてアナログ的で熟練工に依存している製造分野に「成形研削加工」がある。成形研削加工は熟練工の五感に依存する職人的な加工領域にあり、研削加工の無人化を実現するNC及びCAMシステムが普及していない状況にある。今後アジア諸国との競争で優位に立つためにも成形研削加工におけるナノ加工用のNC化、計測自動化、CAM化が必要である。本研究では、作業工程の検査と追込み加工が可能な自動補正型の成形研削システムの開発を行った。

### 1 はじめに

日本のものづくりを代表する金型産業は中国を含むアジア諸国とのコスト競争で空洞化が目立ち、川下企業による生産拠点の海外シフトは中小や零細企業が大半の金型産業にとって深刻な課題として取り上げられている。また、現在の金型製造は「高度な設計技術と加工技術の合体」「職人芸と近代設備の融合」等複雑な環境で製造されており、世界に誇る国内の金型技術の維持発展は、新たな支援技術の実現によるものが大きいと推測される。そうした中、金型加工においてアナログ的で熟練工に依存している分野に「成形研削加工」がある。成形研削加工は熟練工の五感に依存する職人的な加工領域にあり、切削加工に比べNCの利用及びCAMシステムが十分に普及していない状況にある。成形研削加工は金型加工の最終工程（仕上工程）に位置し、研削加工の出来ばえで金型の品質や性能が決まるといっても過言ではなく、今後アジア諸国との競争で優位に立つためには省力化・省人化、デジタル化、高精度、超微細化の実現がキーワードであることから、これらを実現する成形研削加工のNC化、計測の自動化、CAM化、自動追込み加工化が必要である。本研究では、作業工程の検査と追込み加工が可能な自動補正型の成形研削システムの開発を行ったので報告する。

### 2 機上計測システムの開発

#### 2-1 目的

前述した課題を解決するために、超精密加工を可能にする成形研削盤本体、ワーク（加工物）を脱着せず1チャッキング研削を可能にする機上計測システム、さらにはそれらを有機的に結合した自動補正加工システムの開発を行う。このことにより図1に示すような成形研削加工の大幅な時間短縮と超精密化加工を実現し、金型部品加工におけるアジア諸国との競争優位性を確保するとともに、熟練工不足を補う、キャリアレスマニュファクチャリングの実現に寄与することで、高精度、短納期、低コストな金型供給を目指すものである。



図1 本研究開発の目的

\*1 機械電子研究所  
\*2 (株)三井ハイテック  
\*3 (株)C&Gシステムズ

#### 2-2 成形研削盤本体

成形研削盤本体は、操作性、デザイン性を考慮した

機械で、さらに機上計測システムの搭載を可能とする新規仕様設計、開発を行った。図2に研削盤本体の外観を示す。



図2 研削盤本体外観

### 2-3 画像計測装置

研削加工物の計測には投影機による加工物の拡大像と拡大された原図による照合（目視）が一般的である。この場合、従来の横型研削盤では、機械テーブル上から一度加工物を取り外さないといけない。そのため、照合した後、再度加工物を研削盤に取り付ける必要がある、ワーク位置の復元に時間や熟練を要する。また目視であるため、ヒューマンエラーの可能性が内在している。そこで本機は機械上に投影機に代わる新たな画像計測装置（機上計測システム）を開発した。図3にその装置の外観を示す。研削盤主軸を挟むように左側に照明部、右側にカメラを配している。計測時には、Mコードにより計測装置部が自動昇降し、加工物の輪郭形状の計測が可能となっている。

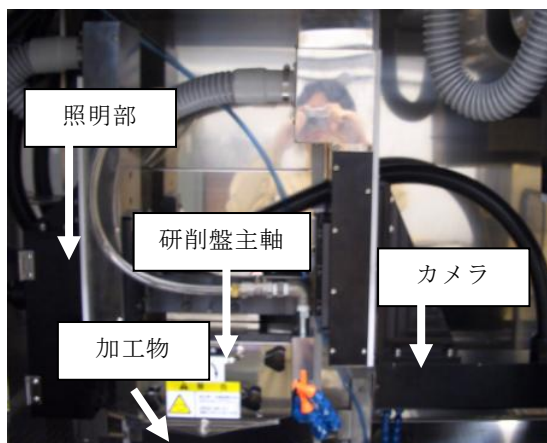


図3 機上計測システム

### 2-4 自動補正加工システム

自動補正加工システムは、図4に示すように前述したオンマシン画像計測システム内で取得した公差範囲外（削り残し部分）の計測データと加工前にCAMで発生させたNCデータの加工ピッチを同期させ、追い込み加工が必要な要素部分のNCデータに対し自動補正をかけることで、新たな再加工NCデータを自動的に作成し、これを繰り返し自動循環させてヒューマンレスで仕上げ加工を行うシステムである。

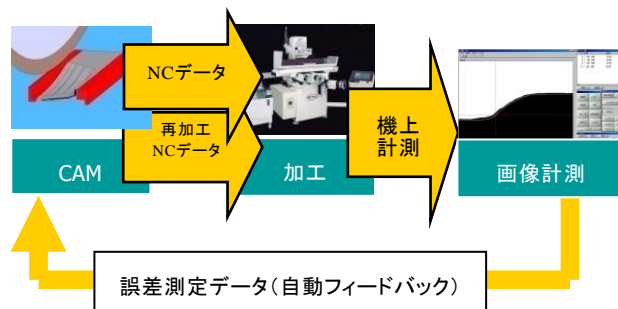


図4 自動補正加工システムの概略

### 3 結果と考察

図5は自動補正加工後にオンマシン画像計測システムにて取得した画像である。画像エッジラインを挟んで外側がプラス公差、内側がマイナス公差となりそれぞれ1ミクロンの幅を持つ。エッジラインよりはみ出したひげ状の線分が削り残し部で、内側に入った線分が削り込み部分をあらわしているがいずれも公差範囲内（公差±1ミクロン以内）にて追い込み研削加工が可能であることが確認できた。

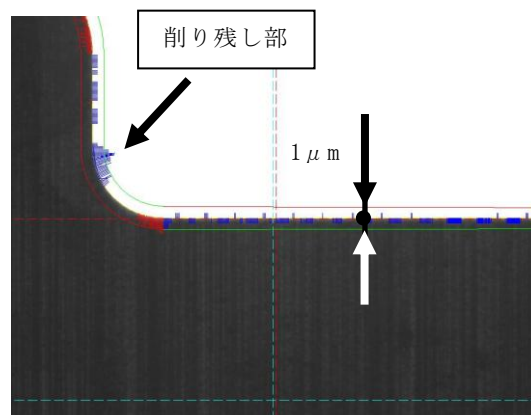


図5 補正加工結果

自動補正加工システムの開発により、通常3回（スタート加工1回+追い込み加工2回）の加工回数を2回

に削減でき、各追い込み加工において削り残り部分以外の仕上がった箇所の加工スピードを向上させることによる時間短縮が実現し、従来加工方法と比較し約38%の加工時間短縮（表1）を図ることができた。

表1 各作業項目における従来との比較

作業項目	従来	本システム
追込研削加工 (1回目)	30分	25分
ワーク取り外し	5分	—
計測	15分	10分
ワーク取り付け	5分	—
追込研削加工 (2回目)	30分	20分
ワーク取り外し	5分	—
計測	15分	10分
<b>合計</b>	<b>105分</b>	<b>65分</b>

#### 4 まとめ

今回は、自動車部品の地場製造にとって欠くことのできない金型の製造に対して、革新的な技術力向上を提供する加工装置に取り組んできた。金型産業において、切削加工及び放電加工のNC化は進んでいるが、研削加工の数値制御化は進んでいない。しかし、金型に用いられる自動車用部品の小型化、高精度化に伴い、ミクロン精度からさらにサブミクロンの精度の加工を要求される部品が増加しつつある。このような部品加工に研削加工は不可欠なもので、熟練工による加工では多くの時間が必要とされていた。さらに熟練工が大量に定年退職する2007年問題から熟練工が不足し若手技能者の育成が急務となっているが、人材育成には多くの時間と労力が必要である。そこで、暗黙知とされていた部分を数値化し、加工中のワークの加工状況について加工ワークを取り外すことなく計測するオンマシン自動計測をキーテクノロジーとして、市場性を持った装置の研究開発を行うことができた。

本装置は精密プレス金型に不可欠なダイやパンチの研削加工を主目的にしており、ターゲットとなる業界としてはモータコア、ICリードフレーム、精密コネクタ等が挙げられる。今後、本研究開発により海外製品

に負けない高付加価値製品の製造が、短納期、低コストで実現されることを期待したい。

#### 謝辞

本研究は、平成19年度地域新生コンソーシアム研究開発事業（経済産業省）及び平成20年度地域イノベーション創出研究開発事業（経済産業省）により実施したものであり、ここに謝意を表す。

# 非定常熱線法における試験体形状及び異方性が与える熱伝導率への影響

山本 圭一朗\*1 周善寺 清隆\*1

## Effect of Material Size and Anisotropy on Thermal Conductivity Measured by Transient Hot-wire Method

Keiichiro Yamamoto and Kiyotaka Shuzenji

非定常熱線法は定常法と比べて短時間で熱伝導率を測定できることから、断熱材製造時の検査に利用されている。非定常熱線法における試験体厚さによる熱伝導率への影響を評価した結果、試験体サイズが縦100mm、横50mm以上で熱伝導率0.25W/(m・K)の断熱材では、少なくとも5mm以上の厚さがあれば、精度良く測定できることが明らかになった。また、フェノール樹脂とガラス繊維から構成される断熱材を非定常熱線法と定常法である熱流計法で測定した結果、ガラス繊維の配向性により熱伝導率に異方性が生じ、非定常熱線法では測定精度が低下することがわかった。異方性を有する断熱材の熱伝導率は定常法で測定する必要がある。

### 1 はじめに

低コスト化及びCO<sub>2</sub>排出量削減への取り組みから、製造プロセスの省エネルギー化が推進されており、高性能な断熱材が求められている。断熱材製造時には品質管理が厳しく求められ、所定の性能を有しているかを検査する熱伝導率の測定が非常に重要となる。

熱伝導率の測定方法としては、定常法及び非定常法があり、非定常法の一つとして非定常熱線法<sup>1)</sup>がある。この方法は、製造時の品質管理を行う上で、定常法に比べ短時間で測定できる利点がある。しかしながら、非定常熱線法では比較的大きなサイズの試料が必要で、当所で保有する京都電子工業(株)製の迅速熱伝導率計QTM-500では、縦100mm、横50mm、厚さ20mm以上、かつ均一な試験体であることが求められる。試験体の要求サイズを確保出来ない場合や材料が不均一で異方性を有する場合における熱伝導率への影響については評価されていない。

そこで、本研究では熱流体解析ソフトを用いて、非定常熱線法における試験体形状が熱伝導率へ及ぼす影響を明らかにするとともに、異方性を有する材料の熱伝導率を非定常熱線法で測定し、定常法である熱流計法と比較した。

## 2 実験方法及び解析方法

### 2-1 試験体厚さによる熱伝導率の影響評価

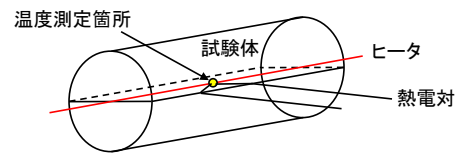


図1 非定常熱線法

#### 2-1-1 非定常熱線法の測定原理

図1に示すように無限に大きな試験体中に細いヒータ線を置き、一定の熱量を加え続けると、ヒータ線は時間とともに温度が上昇する。非定常熱線法は時間に対するヒータ線の温度上昇の傾きから熱伝導率を算出する方法であり、ヒータの単位長さ当たりの発熱量を $Q$ [W/m]とすると、熱伝導率 $\lambda$ [W/(m・K)]は式(1)のように表される。ここで、 $t_1$ 、 $t_2$ は測定時刻[s]であり、 $T_1$ 、 $T_2$ は時刻 $t_1$ 、 $t_2$ における温度[°C]である。

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \times \frac{\ln(t_2/t_1)}{(T_2 - T_1)} \quad \dots (1)$$

#### 2-1-2 非定常熱線法による測定と解析条件

図2に迅速熱伝導率計QTM-500を示す。

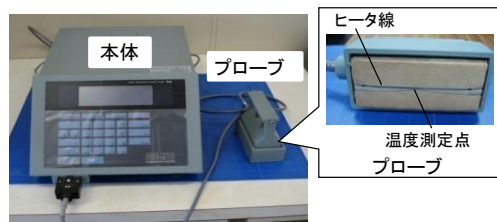


図2 迅速熱伝導率計 QTM-500

\*1 機械電子研究所

本装置は本体とヒータ線を内蔵したプローブから構成され、試験体にプローブを置き、ヒータ線の温度上昇を熱電対で測定し、熱伝導率を評価する。今回、試験体にはシリコンゴム ( $\lambda=0.25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、縦幅150mm、横幅60mm、厚さ20mm)を用いた。

図3に時間に対するヒータ線温度の測定結果を示す。解析に用いるヒータ線(長さ95mm、幅1.5mm、厚さ0.3mm)の発熱量は、測定したヒータ線の温度上昇曲線と同等となるように設定した。

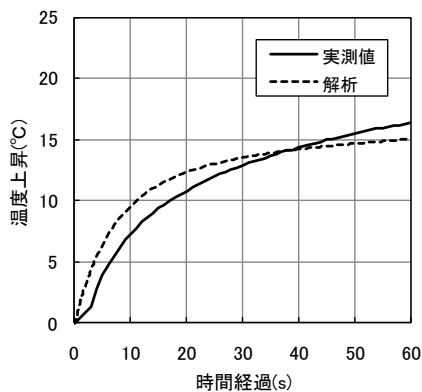


図3 ヒータ線温度の時間変化

図4に解析モデルを示す。開放空間(縦幅300mm、横幅150mm、高さ200mm)に試験体(縦幅150mm、横幅60mm、厚さ20mm)とプローブ(縦幅95mm、横幅50mm、厚さ20mm)を設置したモデルとし、ヒータ線の温度評価点はヒータ線中央とした。尚、Z軸最小面(Zmin面)は断熱境界とし、プローブに用いる断熱材は発泡ポリエチレン ( $\lambda=0.036\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )とした。

試験体の厚さをパラメータとし、市販汎用ソフトで

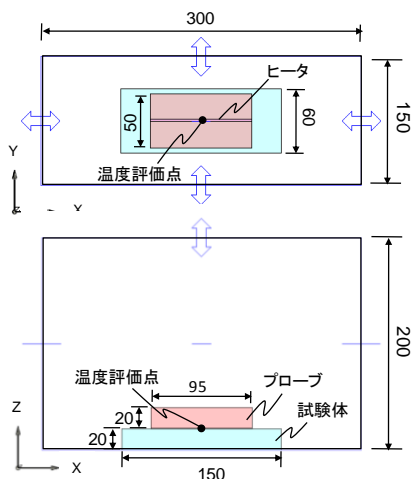


図4 解析モデル

ある(株)ソフトウェアクレイドルのSTREAMを用いて解析を行った。

## 2-2 異方性材料の試験体

フェノール樹脂とガラス繊維から構成され、熱流計法(測定装置: HLOMETRIX社製熱伝導率測定装置RAPID-K)で測定した $\lambda$ が $0.3\sim 0.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である断熱材のサンプルA, B(縦300mm、横300mm、厚さ25mm)を非定常熱線法で測定する試験体とした。図5に示すようにサンプルAはガラス繊維が積層化されておらず、規則的な配向がないのに対し、サンプルBはガラス繊維をマット状にし、積層化したものである。

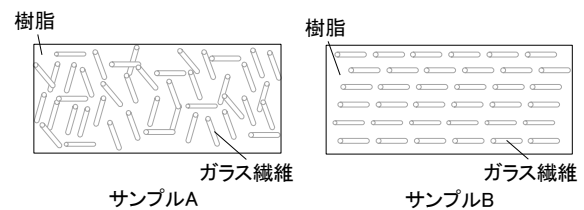


図5 断熱材サンプルA, Bの組成モデル

## 3 結果と考察

### 3-1 試験体厚さによる熱伝導率の影響評価

#### 3-1-1 解析結果

図6に、試験体の厚さを20mm、5mm、1mmに設定した場合のヒータ線加熱開始60秒後の温度分布を示す。

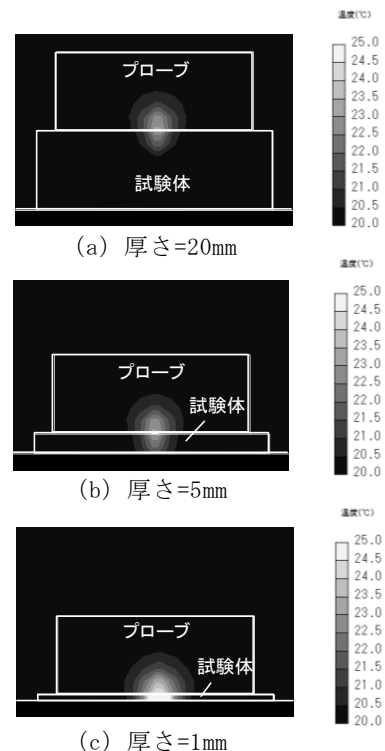


図6 試験体の厚さによる温度分布の解析結果

試験体の厚さ5mmでは20mmとほぼ同等の温度分布を示したが、厚さが1mmになると、ヒータ回りの温度が著しく上昇した。

### 3-1-2 熱伝導率評価

解析結果より得られたヒータ線の温度上昇曲線から、式(1)を用いて熱伝導率を求めた。ここで、評価に用いた $t_1$ 、 $t_2$ は5秒、60秒とした。試験体の厚さが20mmでの熱伝導率を基準とし、厚さに対する熱伝導率の偏差を図7に示す。試験体の厚さが5mm以下となると、Zmin面の断熱境界の影響を受け、偏差が急激に大きくなった。

このことから、迅速熱伝導率計QTM-500を用いて、熱伝導率 $0.25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の試験体の熱伝導率を非定常熱線法により測定する場合、厚さが5mm以上であれば精度良く測定できることが明らかになった。

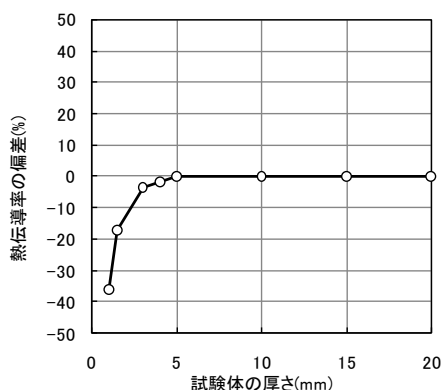


図7 試験体の厚さによる熱伝導率への影響

### 3-2 異方性材料の熱伝導率評価

サンプルA、Bについて、熱流計法で測定した熱伝導率を基準とし、非定常熱線法での偏差を図8に示す。サンプルAは非定常熱線法と熱流計法との偏差は3%であり、ほぼ同等の測定結果が得られた。一方、サンプルBの測定結果は偏差が30%と大きく、測定方法による違いが顕著であった。

熱流計法は試験体の厚さ方向のみの熱伝導率を測定するが、非定常熱線法は、厚さ方向と水平方向を区別して熱伝導率を測定することは出来ないため、サンプルBの断熱材を測定すると、樹脂よりも熱伝導率の高いガラス繊維により、水平方向に熱が拡散し、熱流計法よりも熱伝導率が高く測定されたと考えられる。

これらのことから、ガラス繊維が積層化されておらず、規則的な配向がないサンプルAのような性状の断

熱材であれば、製造時の熱伝導率の検査として、非定常熱線法を用いた測定を行うことが可能である。一方、サンプルBのような異方性のある断熱材では非定常熱線法を用いた場合、正確な値が得られないため、熱流計法のような定常法による測定が必要である。

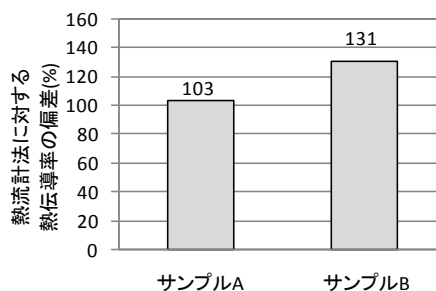


図8 非定常熱線法の熱流計法に対する熱伝導率の偏差

## 4 まとめ

非定常熱線法における試験体厚さによる熱伝導率への影響を評価した結果、試験体サイズが縦100mm、横50mm以上で熱伝導率 $0.25\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の断熱材では、5mm以上の厚さがあれば、精度良く測定できることが明らかになった。また、規則的な配向がない断熱材では、製造時の熱伝導率の検査として、非定常熱線法を用いた測定を行うことが可能である。一方、異方性のある断熱材については非定常法を用いた場合、正確な値が得られないため、熱流計法のような定常法による測定が必要である。

## 5 参考文献

- 1) 日本熱物性学会編：熱物性ハンドブック，pp. 550-551，養賢堂(1990)

# 変電所における『電池レス無線通信式電圧電流監視装置』の開発

林 宏充\*1

## Development of a Battery-less Measurement System for Voltage and Current

Hiromitsu Hayashi

電力の安定供給のためには、変電所における電力線接合部の溶断の予防が重要である。そのため、現在は示温材の目視巡回による温度監視を6年毎に行っているが、溶断の防止に十分に対応できていない状況である。そのため電力線接合部の電圧電流を常時監視して、接触抵抗を算出することによって溶断を予測するニーズが高まってきている。しかし、電力設備用の電圧計や電流計は、絶縁のため大型化され電力線接合部への取り付けが不可能である。

本研究では、まず電力線接合部の溶断の予防のために、光計測を応用することによって絶縁が容易で小型化が可能な電圧の測定装置を開発する。

### 1 はじめに

電力の安定供給のためには、変電所における電力線接合部の溶断の予防が重要である。そのため、現在は示温材の目視巡回による温度監視を6年毎に行っているが、溶断の防止に十分に対応できていない状況である。そのため、電力線接合部の温度の常時監視を目的に、『電池レス無線式の温度監視装置<sup>1)</sup>』を研究開発してきた。本研究では、その装置の高度化のために、『電池レス無線通信式電圧電流監視装置』を開発する。本装置を用いることによって、接触抵抗が演算可能となるため、天候などの外乱を受け難いデータで溶断の予測が可能となり、更に電圧電流の位相や振幅から漏電事故の位置や方向が検知できるため、漏電事故の迅速な復旧も可能となる。しかし、電力設備用の電圧計や電流計は、絶縁のため大型化され電力線接合部への取り付けが不可能である。本研究では、まず電力線接合部の溶断の予防のために、光計測を応用することによって絶縁が容易で小型化が可能な電圧の測定装置を開発する。

### 2 測定方法

図1に測定原理図を示す。センサーとして板バネ状の導体を、電力線接合部に取り付ける。電圧がかかるとセンサーが帯電し、発生するクーロン力によってセンサーが変位する。その変位量を光の強弱として読み取ることによって、電圧を測定することができる。光学的に測定することで、高電圧環境から電子回路を離

隔し、測定機器の絶縁を確保することで電圧測定装置の安定動作が期待できる。

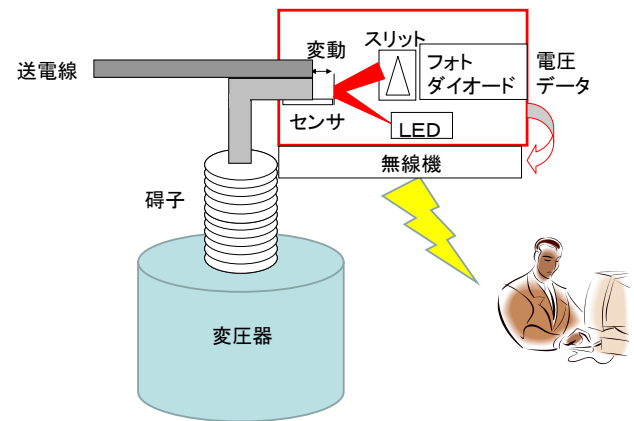


図1 電圧測定原理

### 3 実験

開発した電圧測定装置の性能を検証するために、直流高電圧測定、交流低電圧測定、周波数特性測定、温度湿度特性の解析を行った。

#### 3-1 直流高電圧測定実験

本装置の高電圧側の上限を検討するため、直流の高電圧測定実験を行った。対象は電力系統の中で最も適用範囲の広い交流60000Vであるが、「交流60000Vの電源が準備できなかったこと」、「周波数が60Hzと低周波であること」、「周波数が上がった時には感度が下がること」等から、直流の高電圧測定でも測定可能な最大電圧の検証はできるとして、交流ではなく直流で高電圧測定実験を行った。

図2に実験装置の構成図を示す。図3に示した「DC電源」、「ブロッキングオシレータ」、「コッククロフト・

\*1 機械電子研究所



ウォルトン型降圧回路」の構成で15000Vの直流高電圧を発生することができる。高電圧が印加されたセンサーを図4に示すようにレーザ距離計で読み取ることによって、電圧を測定することができる。図5に実験で得られた直流電圧－変位量特性の測定結果を示す。

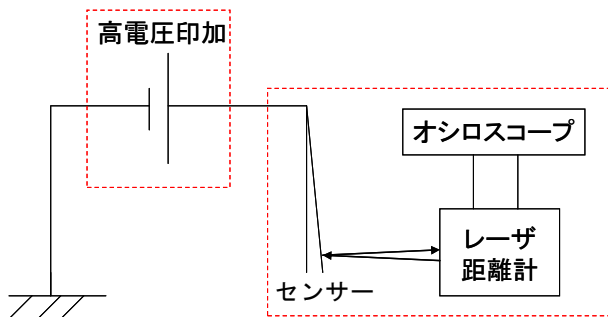


図2 直流高電圧測定実験の装置構成図

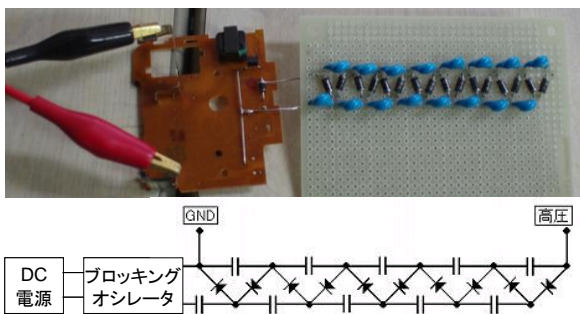


図3 高電圧発生器

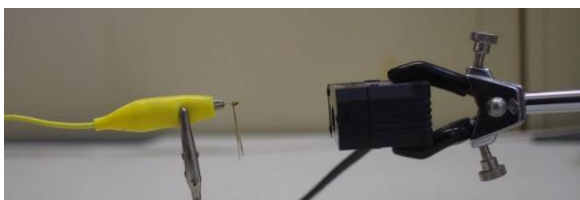


図4 レーザ距離計

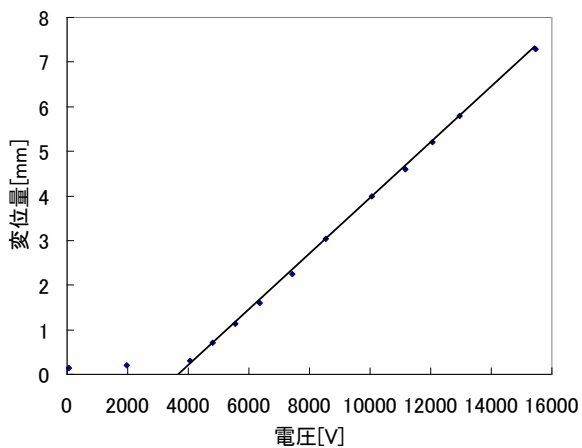


図5 直流電圧－変位量特性測定結果

横軸が印加電圧，縦軸が変位量である。0Vから2000Vまでは変位量が小さく，4000Vから15000Vまでは変位量が大きくなり，変位量に電圧が比例していた。結果として，15000Vの直流高電圧を測定することができたので，目標の交流60000V測定への見通しを得ることができた。

### 3-2 交流低電圧測定実験

直流高電圧測定実験によって，高電圧測定の上限を検討することができたが，交流測定手法と測定電圧の測定分解能について検討する必要がある。交流電圧測定装置の構成図を図6に示す。測定電圧に直流電圧を印加しているのは，交流電圧波形の極性情報を含めて測定するためである。直流電圧をかけずに交流電圧を測定した場合，測定結果は図7の太点線で示すように電圧波形の絶対値をとった波形となり，極性の判断ができないが，測定電圧の最大値以上の直流電圧を印加することによって，図7の細点線で表すような本来の波形が得られる。これを基に印加した直流電圧との差をとることで，極性情報まで含まれた電圧（図7の太実線）を得ることが出来る。

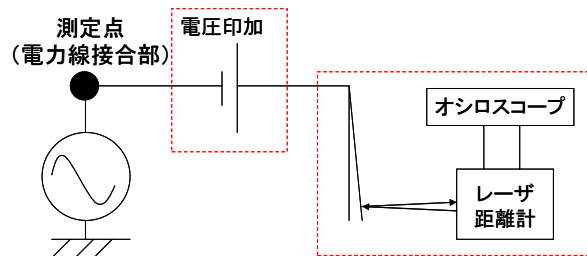


図6 交流電圧測定実験装置構成図

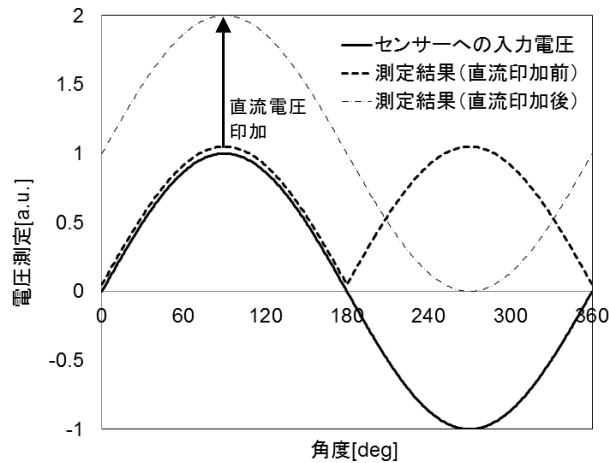


図7 直流印加電圧について

また、図5に示すように直流電圧測定では4000V以上から感度が上昇し電圧に比例した出力になることが分かる。その2点の結果より「交流電圧波形の極性情報を含めて測定するため」と、「測定感度を改善するため」に、直流4000Vを印加して交流電圧測定を行った。開発した電圧測定装置を使用して交流20Hz実効電圧180Vを測定した結果を図8に示す。交流電圧が符号情報も含めて測定できていることが読み取れる。通常、静電型の電圧計は1000V以上の高電圧測定にしか用いられないが、この方法によって180V程度の実効電圧を精度良く測定できることが分かった。

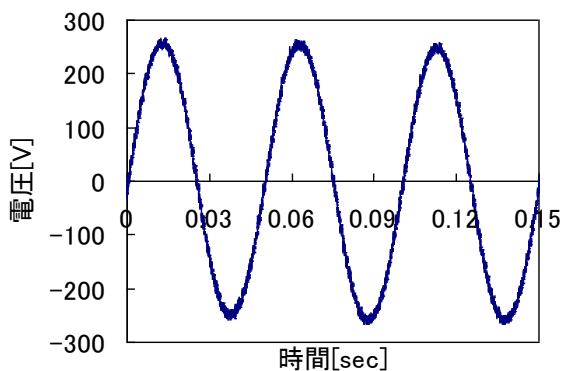


図8 交流20Hz180V測定結果

次に50Hz180Vを測定した結果を図9に示す。測定結果より、50Hz180Vの実効電圧を測定できていることが分かる。この条件を測定分解能とする。

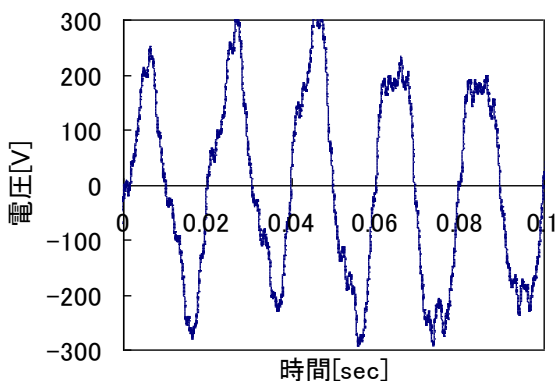


図9 交流50Hz180V測定結果

### 3-3 周波数特性測定実験

交流60Hzにおける本開発装置の測定感度を検証するために、周波数特性測定実験を行った。本開発装置に20Hzから50Hzまでの交流180Vを印加した時、レーザ距

離計から出力される電圧の振幅をセンサー出力電圧とした。横軸を周波数、縦軸をセンサー出力電圧として、片対数グラフにプロットしたものを図10に示す。各データが直線状に配置されていることが読み取れる。この直線の式を算出すると「 $y=0.8503\exp(-0.1063x)$ 」となり、周波数 $x$ に60Hzを代入するとセンサー出力 $y$ が1.45mVと算出される。この結果より、60Hzにおいては50Hzの29%の感度になることが分かり、60Hzにおける測定分解能は622Vと予想される。交流60000V測定において622Vの測定分解能は1%程度であり、計器用変圧器の等級に換算すると1P級となり、十分な性能であることが分かった。

また、直流における電圧の分解能は0.9Vであった。送電線に100Aの電流が流れていた場合、電力線接合部の電圧が0.9Vの時、そこで消費される電力は90Wしかない、したがって、溶断の予防という観点からは十分な電圧の測定分解能であった。数V～数10V測定ができ、尚且つ電力線接合部の接触抵抗にかかる電圧を整流して直流電圧で測ることができれば、十分な性能と言うことになる。

しかし、本装置は接触抵抗の検査項目を測定することが目的であるため、数10 $\mu\Omega$ の抵抗を測る必要があり、電圧に換算すると数mVである。そのため、更なる感度の改善が必要である。

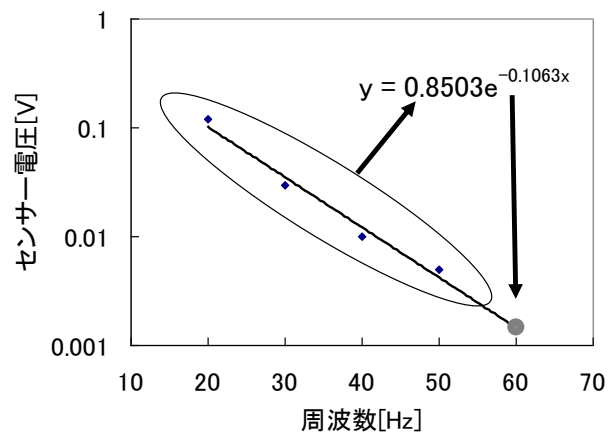


図10 測定感度-周波数特性測定結果

### 3-4 温度湿度特性の算出

図11に温度や湿度によって測定電圧の誤差がどの程度生じるかシミュレーションした結果を示す。導体の材質の熱による膨張や、湿度による空気誘電率の変化により、測定電圧の誤差が生じるが、その大きさは、

演算結果より温度-20～60℃，湿度0～100%の範囲において，最大で1%弱と微々たるものであることが分かった。

## 5 参考文献

1) 特開2008-311323

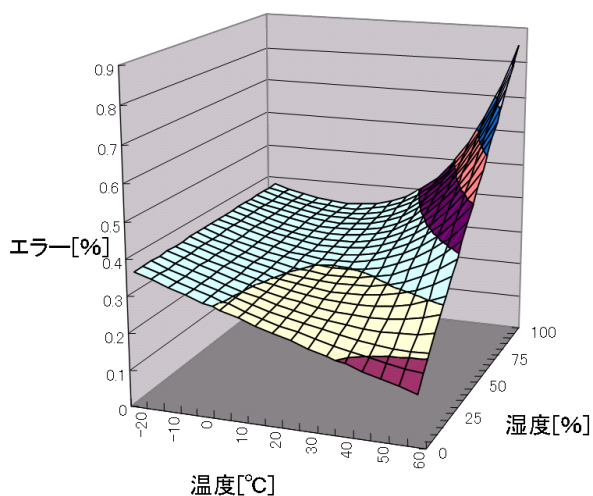


図11 温度湿度による測定電圧誤差の演算結果

## 4 まとめ

開発した測定センサーの性能を検証するために，直流高電圧測定，交流低電圧測定，周波数特性測定，温度特性の解析などを行った。

本装置の高電圧側の上限を検討するため，直流の高電圧測定実験を行った。対象は電力系統の中でもっとも適用範囲の広い交流60000Vであるが，「交流60000Vの電源が準備できなかったこと」，「周波数が60Hzと低周波であること」，「周波数が上がった時には感度が下がること」等から，直流の高電圧測定でも相関は取れるとして実験を行った。その結果，15000Vの直流高電圧を測定することができたので，目標の交流60000V測定への見通しを得ることができた。

交流電圧測定手法の確立と測定電圧の測定分解能について検討する必要があるため，交流低電圧測定実験を行った。その結果，交流電圧を測定することが可能となり，その測定分解能は50Hz180Vであった。

60Hzにおける感度の検証のため，周波数特性測定実験を行った。また，直流での感度についても，検証した。結果として，交流60Hzにおける測定分解能は622Vであり，60Hz60000Vの計器用変圧器としては十分な性能を示した。また，直流電圧の感度は0.9Vであり，溶断の予防に用いるには十分な性能であった。しかし，接触抵抗の検査項目を測定するためには数mVの測定が必要であるため，更なる感度の改善が必要である。

学協会誌  
掲載論文の概要

# 超音速ジェット気流を利用した新規湿式分散装置によるナノ粒子の分散

牧野 晃久\*1 周善寺 清隆\*2 波多 英寛\*3 森光 孝典\*4 加藤 隆司\*4

## Dispersion of Nanoparticles by Novel Wet-type Pulverizer Utilized Supersonic Jet Flow Teruhisa Makino, Kiyotaka Shuzenji, Hidehiro Hata, Takanori Morimitsu and Takashi Kato

超音速ジェット気流を利用した新規湿式分散装置（超音速湿式ジェットミル：SSJM）によりチタン酸バリウムナノ粒子（BT-NP）の分散を行い、分散に及ぼすエア圧力と処理回数の影響を評価した。過剰なエネルギー（エア圧力や処理回数）が投入されると、BT-NPは過粉碎され再凝集した。最適化条件では、ほとんどのBT-NPが一次粒子分散したスラリーが得られた。

### 1 はじめに

ナノ粒子は電子材料や二次電池材料、触媒など多くの分野でニーズが高まっている。ナノ粒子の特性を活かすためには、スラリー中のナノ粒子の分散、凝集挙動をコントロールすることが重要となる。しかしながらナノ粒子は、ミクロンサイズの粒子に比べてより容易に、より強固に凝集しやすく、凝集したナノ粒子は容易に分離できないといった特徴がある。それゆえ、ナノ粒子を完全に分散させることは極めて困難であり、ナノ粒子を産業応用する上でナノ粒子のハンドリングが一つの重要な基礎技術となっている。

これまでに、ビーズミルや高压ジェットミルによりナノ粒子が一次粒子分散した例が報告されているが、筆者らは新たな分散手法として超音速ジェット気流を利用した湿式分散機（超音速湿式ジェットミル：SSJM）を開発した。本研究ではSSJMを用いてチタン酸バリウムナノ粒子（BT-NP）の分散テストを行い、SSJMを利用した場合のナノ粒子分散に与えるエア圧力と処理回数の影響を評価した。

### 2 実験方法

図1はSSJMの装置概要図（左）とノズル断面図をノズル内の圧力、速度、温度の挙動と併せて示したものの（右）である。圧縮空気がノズル上部から供給され、ノズル内部で超音速にまで加速される。空気は加速と同時に断熱膨張により冷却されるため、分散に伴う発熱がないことが本装置の大きな特長の一つである。こ

のノズルに供給されたスラリーはノズル内の断熱膨張により液滴化するとともに超音速にまで加速され、衝突板に衝突することにより分散する。ほとんどのスラリーは下部の処理タンクに回収されるが、一部はジェット気流とともに排出されるため、溶媒回収タンクにより回収できる機構となっている。

本研究では表1に示す2種類のBT-NPスラリーの分散を行った。分散テストはスラリー組成、スラリー供給速度、エア圧力、衝突回数を種々変更して行った。

ジェットミル処理したスラリーの凝集状態は動的光散乱法による粒度分布測定と走査電子顕微鏡による形態観察により評価した。BT-NPの誘電率はインピーダンスアナライザにより測定した。

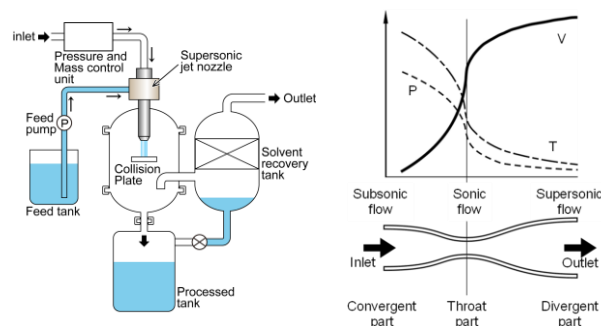


図1 SSJM装置概要図（左）とノズル断面図（右）

表1 BT-NPスラリー組成

BT-NP 合成法	一次粒径	溶媒	分散剤
ゾルゲル	30 nm	*EGMME	なし
水熱	100 nm	水	**PAA-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

\* EGMME: エチレングリコールモノメチルエーテル

\*\* PAA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: ポリアクリル酸アンモニウム塩

\*1 化学繊維研究所

\*2 機械電子研究所

\*3 熊本大学

\*4 リックス株式会社

### 3 結果

図 2 にゾルゲル法で合成した BT-NP の処理回数に伴う平均粒径 ( $D_A$ ) と粒子誘電率 ( $\epsilon$ ) の変化を示す。エア供給圧 ( $P_{air}$ ) が 0.3 MPa の場合、処理回数の増加に伴い  $D_A$  は小さくなり、5 回処理において一次粒子径とほぼ同じ 35 nm まで分散し、さらに処理を重ねると  $D_A$  は再び大きくなった。一方、 $P_{air}$  が 0.4, 0.6 MPa の場合、一次粒子まで分散が進む前に  $D_A$  が増大した。 $P_{air}$  が 0.6 MPa の BT-NP を TEM 観察したところ (図 3), 1 回処理したスラリーには初期粒径よりも明らかに微細な 10 nm 以下の粒子が存在しており、過粉碎した粒子が再凝集したと推察している。BT-NP の  $\epsilon$  には粒径依存性があるが、一次粒子分散した 0.3 MPa の処理では  $\epsilon$  はほとんど変わらなかったのに対し、過粉碎した 0.6 MPa の処理では  $\epsilon$  が処理回数とともに大きく低下しており、30 nm の粒子が粉碎されたことを裏付ける結果となった。

図 4 に水熱法で合成された BT-NP の処理回数に伴う  $D_A$  とスラリー温度の変化を示す。処理回数の増加に伴い  $D_A$  は小さくなり、 $P_{air}$  が高い条件において  $D_A$  はより小さくなる傾向にあった。また、処理前に 25°C で

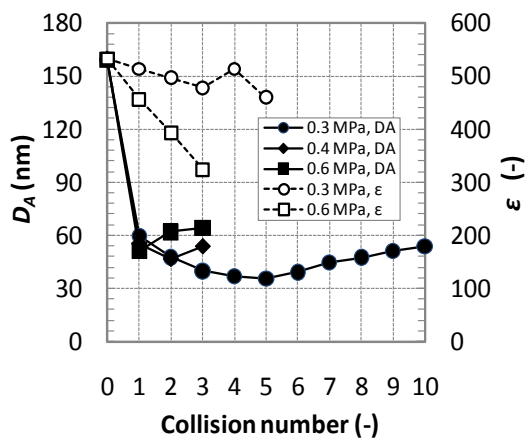


図 2 種々の  $P_{air}$  でジェットミル処理したゾルゲル BT-NP の処理回数に伴う  $D_A$  と  $\epsilon$  の変化

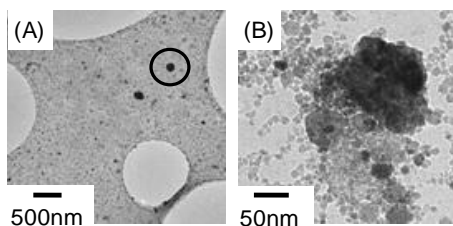


図 3 ゾルゲル BT-NP の TEM 写真: (A)  $P_{air}=0.6$  MPa, 1 回処理, (B) (A) 中マーカ領域拡大写真

あったスラリー温度は処理回数とともに低下し 15°C 以下となっており、分散処理に伴う発熱がなく冷却装置を不要にできる。図 5 に  $P_{air}=0.6$  MPa で処理した水熱 BT-NP の粒度分布の処理回数に伴う変化を示す。 $P_{air}=0.6$  MPa における  $D_A$  の低下 (図 4) は、一次粒子よりも細かい 10 nm 程度の粒子の増加によるものであった。また、5 回処理により再凝集も確認された。過剰な  $P_{air}$  では粒子表面が削られるように細かい粒子が発生し、100 nm 程度の粒子も表面活性が高い状態となって再凝集した可能性がある。SSJM は材料に応じてエア供給圧を設定することにより過粉碎を抑え、一次粒子径近くまで分散することができる。

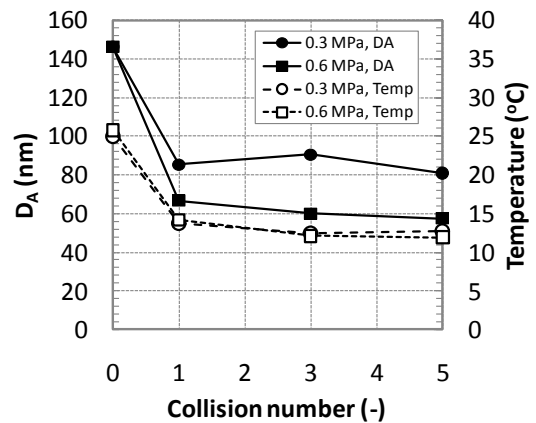


図 4 種々の  $P_{air}$  でジェットミル処理した水熱 BT-NP の  $D_A$  とスラリー温度の処理回数に伴う変化

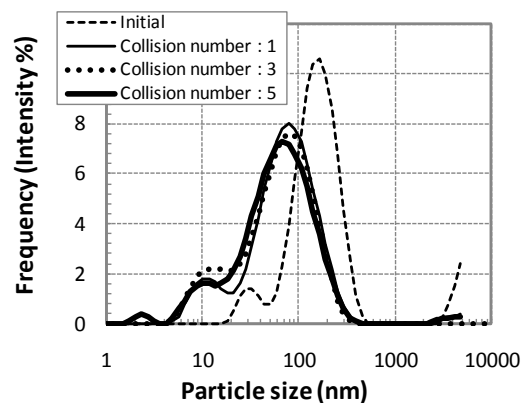


図 5 水熱 BT-NP の粒度分布の処理回数に伴う変化 ( $P_{air}=0.6$  MPa)

### 4 掲載論文

IOP Conf. : Mater. Sci. Eng., accepted

# パラスポリン4の作用機構解明

奥村 史朗\*<sup>1</sup> 斎藤 浩之\*<sup>1</sup> 石川 智之\*<sup>1</sup> 井上 國世\*<sup>2</sup> 水城 英一\*<sup>1</sup>

## Mode of Action of Parasporin-4, a Cytocidal Protein from *Bacillus thuringiensis*

Shiro Okumura, Hiroyuki Saitoh, Tomoyuki Ishikawa, Kuniyo Inouye and Eiichi Mizuki

*Bacillus thuringiensis* A1470株が産生するパラスポリン4 (PS4) はいくつかのヒト培養ガン細胞に対して細胞破壊活性を示すが、ヒトT細胞などの正常細胞には作用を示さないことから、ガン細胞特異的なトキシンとしてその応用が期待されている。PSI-BLAST法によりPS4と相同性のあるタンパク質の検索を行うと、多くの膜孔形成型のタンパク質トキシンが検索されることから、PS4の作用機構が膜孔形成型であると仮定して、その作用機構を検討した。細胞質のLDH漏れ出し、蛍光修飾デキストランの細胞内への流入、エフェクター・カスパーゼの活性、コレステロールを除去した細胞に対する細胞傷害活性などを検討した結果、PS4はコレステロール非依存型の $\beta$ -pore-forming toxinと考えられた。

### 1 はじめに

*B. thuringiensis* (BT) は、孢子形成時にパラスポールインクルージョン (PI) と呼ばれる封入体のタンパク質を産生し、このPIが特定の昆虫に対して殺虫活性を示すことで知られている。BTはホ乳類、鳥類、爬虫類などには病原性を示さず、このためPIから得られた殺虫活性を持つタンパク質はしばしば遺伝子組換え作物に応用されている。近年殺虫活性を持たないPIからガン細胞特異的に細胞傷害活性を示すタンパク質が発見されパラスポリンと命名されている。PS4は4番目に発見されたパラスポリンである。

PS4はBTのA1470株が産生するPIに含まれており、プロテアーゼ処理により活性化すると、大腸がん由来のCACO-2、子宮がん由来のSawano、白血病細胞由来のMOLT-4などのヒト培養ガン細胞に対して細胞傷害活性を示すが、溶血活性は示さない。またヒトT細胞などの正常細胞には作用を示さないことから、ガン細胞特異的なトキシンとして期待されている。

PSI-BLAST法によりPS4と相同性のあるタンパク質の検索を行うと、Cry15, Cry33, CryET33といった*B. thuringiensis*由来の殺虫性のトキシンの他に、クロストリジウムの $\alpha$ -toxinや $\epsilon$ -toxin, アエロモナスのaerolysinなどの $\beta$ -pore-forming toxinと呼ばれている膜孔形成型のタンパク質トキシンが検索される。これらのことから、PS4の作用機構が膜孔形成型である

と仮定して、その作用機構を検討した。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 ヒト培養細胞がん細胞

CACO-2, HeLa, MOLT-4およびK562細胞を理研バイオリソースセンターから入手し、推奨されている方法に従って培養して実験に用いた。CACO-2とMOLT-4はPS4に感受性のある細胞の代表として、HeLaとK562は非感受性の細胞の代表として用いた。

#### 2-2 細胞質のLDH漏れ出し

CACO-2, HeLaおよびMOLT-4細胞を96wellのプレートで培養し、これらに終濃度として0.1, 0.3, 1.0  $\mu$ g/mLのPS4を投与し、6時間にわたって培地中のLDHの活性を測定した。培地にはLDHは含まれておらず、観察されたLDH活性はPS4の作用により細胞内から漏れ出したものと考えられる。

#### 2-3 細胞外からの蛍光修飾デキストランの流入

MOLT-4およびK562細胞を96wellのプレートで培養し、培地にFITC修飾したデキストランをFITC濃度として終濃度で50  $\mu$ M添加し、これに2  $\mu$ g/mLのPS4を添加した。細胞を37°Cで60min培養後、細胞を10%ホルマリン-PBSで10min固定化し、1% BSAおよび0.05% sodium azideを含むPBS (BSA-PBS) で洗浄し、Epics XL フローサイトメトリー (ベックマンコールター) で各細胞の蛍光強度分布を測定した。

#### 2-4 細胞へのPS4の結合

HeLa, MOLT-4およびK562細胞を培養し、BSA-PBSで洗浄後、10%ホルマリン-PBSで10min固定化し、終濃度

\*1 生物食品研究所

\*2 京都大学大学院農学研究科

で10  $\mu$ g/mLのPS4溶液 (in BSA-PBS) 中で1hインキュベートした。この細胞をBSA-PBSで洗浄し、ウサギ抗PS4抗血清で1h, Alexa-488修飾した抗ウサギ抗体 (プロメガ) で1hインキュベートし、Epics XL フローサイトメトリーで蛍光強度を測定した。

## 2-5 細胞膜におけるPS4多量体の形成

CACO-2, HeLaおよびMOLT-4細胞を96wellのプレートで培養し、終濃度で4  $\mu$ g/mLのPS4を加えて、37°Cで3~60minインキュベートした。細胞をBSA-PBSで3回洗浄し、50  $\mu$ LのSDSサンプルbufferを加えてよく攪拌した後、溶液を回収して95°Cで5min加熱した。このサンプルを3~10%のアクリルアミドグラジエントゲルを用いて電気泳動し、PVDF膜に転写して、ウサギ抗PS4抗血清およびHRP修飾した抗ウサギ抗体 (ダコ) で処理し、SuperSignal West Femto Maximum Sensitivity Substrate (サーモフィッシャーサイエンティフィック) を基質として化学発光させて、PS4を検出した。

## 2-6 PS4によるカスパーゼ3/7の活性化

PS4による細胞へのアポトーシスの誘導を調べるために、MOLT-4についてエフェクター・カスパーゼであるカスパーゼ3/7の活性をCaspase GLOキット (プロメガ) を用いて測定した。

## 2-7 コレステロール除去がPS4の作用に及ぼす影響

CACO-2細胞を4  $\mu$ M ロバスタチンと0.25mM メバロン酸存在下でコレステロールの合成を阻害して48h培養し、細胞膜のコレステロールを10mM シクロデキストリンで80min処理して取り除いた。こうしてコレステロールを除去したCACO-2と通常通り培養したCACO-2とに対してPS4を作用させてMTTアッセイにより細胞傷害活性を測定した。

## 3 結果と考察

LDHの漏れ出しについては、PS4に対する感受性細胞であるCACO-2およびMOLT-4細胞においてはPS4濃度に応じた漏れ出しが観察されたが、非感受性細胞であるHeLaでは観察されなかった。また、FITC修飾デキストランのPS4の作用による細胞内への流入についてフローサイトメトリーにより測定したところ、感受性細胞であるMOLT-4細胞については、計測したすべての分子量のデキストランについて細胞内への流入が観察されたが、非感受性細胞であるK562細胞においては観察されなかった。PS4の細胞への結合については、感受性

か非感受性かにかかわらず測定したすべての細胞について結合が観察されたが、PS4多量体の形成については感受性細胞であるCACO-2とMOLT-4細胞についてのみ観察された。また、感受性細胞であるMOLT-4細胞においてPS4によるエフェクター・カスパーゼの活性を測定したところ、活性の上昇は見られなかった。

これらのことからPS4は予想したとおり膜孔形成トキシシンであると考えられた。PS4はどの細胞に対しても結合したが、多量体の形成については感受性細胞においてのみであったことから、PS4が細胞膜に結合した後で、細胞膜上のなんらかのレセプターと相互作用することでPS4多量体が形成され、この多量体が細胞膜に細孔を形成すると考えられた。PS4の円二色性スペクトルを解析したところ、 $\alpha$ ヘリックスが2%、 $\beta$ 構造が51%で、 $\beta$ 構造主体の2次構造を持つことが判明した。従ってPS4はaerolysinなどに代表される $\beta$ -pore-forming toxinと同様な作用機構を持つと考えられた。多くの $\beta$ -pore-forming toxinは細胞膜上のコレステロール依存的に作用することが知られているが、PS4はコレステロールを除去したCACO-2細胞に対しても除去しない細胞とほとんど同じ細胞傷害活性を示し、他の $\beta$ -pore-forming toxinとは異なった性質を持つことが判明した。

## 4 まとめ

PS4に対する感受性細胞と非感受性細胞を用いているいろいろな検討を行い、PS4が $\beta$ -pore-forming toxinであることを示した。今後はPS4のレセプターや立体構造を解明していくとともに、PS4の生体に対するがん治療効果を検討していく予定である。

## 5 掲載論文

Biochim. Biophys. Acta, Vol.1808 (6), pp.1476-1482 (2011)



# ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド(DDAB)は ヒト白血病HL-60細胞にカスパーゼ依存性アポトーシスを誘導する

楠本 賢一\*1 石川 智之\*1

## Didodecyldimethylammonium Bromide (DDAB) Induces Caspase-mediated Apoptosis in Human Leukemia HL-60 Cells

Ken-ichi Kusumoto and Tomoyuki Ishikawa

ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド (DDAB) は哺乳動物細胞を対象としたデリバリーシステムの効果的なキャリア剤として幅広く利用されている。しかしながら、哺乳動物細胞への直接的な DDAB の生物活性は未だ理解されていない。本研究では、DDAB が多種類の腫瘍細胞に対して細胞死誘導剤として機能すること、特に白血病細胞と神経芽細胞腫に対しては上皮性悪性腫瘍細胞と比べ高い活性を示すことを報告する。さらに、HL-60 細胞への DDAB 刺激が高いカスパーゼ 3 活性を誘導すること、それらの細胞応答が細胞膜のポア形成とカスパーゼ 8 の活性化を介して実行されることを明らかにした。これらの結果は、DDAB がカスパーゼ依存性アポトーシス経路の誘導剤として機能していることを示している。

### 1 はじめに

哺乳動物細胞を対象とした遺伝子デリバリーシステムには、脂質やアミノデンドリマーなど多くの人工分子材料が利用されている。最近、これらの材料を基盤に構築されたデリバリーシステムが治療法への有効性が知られるようになった。脂質材料を用いる利点は遺伝子や薬剤を分解から保護し、非病原性や免疫応答の回避などである。カチオン性脂質材料である DDAB についても、多くの研究報告から、哺乳動物細胞への遺伝子や薬剤を効果的に運ぶことができる有用なキャリア剤として実証されてきた。一方、これまでの我々の研究では、DDAB 単独で細胞内に遺伝子を導入できないことを明らかにしている。哺乳動物細胞に対する DDAB 脂質化合物が示す生物活性は未だ明確ではない。

カスパーゼの活性化はアポトーシスのシグナル経路において重要な役割を担っている。カスパーゼ依存性アポトーシスは、ミトコンドリアや細胞膜からの刺激によりイニシエーターカスパーゼからエフェクターカスパーゼの順で活性化され誘導される。様々なカチオン性脂質材料は医療分野で注目され、ドラッグデリバリーシステムでの応用が期待されている中、各脂質材料が持つ多面的なバイオ機能（例えばアポトーシス誘導活性）を調査した報告は少ない。哺乳動物細胞に対してカチオン性脂質材料の持つバイオ機能の知見を蓄

積することは、創薬研究やドラッグデリバリーシステムなどの治療法の開発のために有効な手段である。本研究では、哺乳動物細胞に対して DDAB 化合物が持つ本来のバイオ機能を明らかにするために、様々な腫瘍細胞株を用いて DDAB の生物活性を評価した。

### 2 方法

#### 2-1 細胞株と細胞培養

本試験で使用した腫瘍細胞株：HL-60, K-562, Jurkat, U-937, MOLT-4, PFSK-1, LNCaP, NB-1, A-172, A549, HepG2, HeLa, NIH/3T3, 3T3-L1, L6, COS-7, T98G, MG-63, MCF7, PA-1, HEK293, Neuro2a, MDCK, Caco-2, PC-3, C6, PC-12, P19, CHO 細胞。各種細胞は牛胎児血清を添加した基本培地で培養した。

#### 2-2 細胞生存率の測定法

HL-60 細胞 ( $2 \times 10^4$  cells/well) を 96-well plate で前培養を行い、翌日、DDAB 水溶液 (1 mM) を各 well に加えインキュベートした。次に、WST-8 試薬を加え、450 nm 吸光度を測定し、生存率を求めた。

#### 2-3 カスパーゼ 3 活性の測定法

HL-60 細胞を 96-well plate で前培養を行い、DDAB を各 well に加えインキュベートした。回収した細胞の溶解液とカスパーゼ 3 の基質 (Ac-DEVD-pNA) を 30 分間反応させ、遊離したルシフェリン量をマイクロルミネーターにより測定し、カスパーゼ活性を求めた。

#### 2-4 カスパーゼ阻害剤の試験法

\*1 生物食品研究所

HL-60細胞を96-well plateで前培養を行い、50  $\mu$ Mのカスパーゼ阻害剤（カスパーゼ3, Z-DEVD-FMK；カスパーゼ4, Z-LEVD-FMK；カスパーゼ8, Z-IETD-FMK；カスパーゼ9, Z-LEHD-FMK）を加え30分間、次いでDDAB（15  $\mu$ M）を加えインキュベート、各試験区での生存率とカスパーゼ3活性を測定した。

### 2-5 ポリエチレングリコール(PEG)による阻害試験法

HL-60細胞を96-well plateで前培養を行い、分子量1,000から4,000までのPEG（5 mM）を加え30分間、次にDDAB（15  $\mu$ M）を加え、各試験区での生存率とカスパーゼ3活性を測定した。

## 3 結果と考察

DDABのバイオ機能を明らかにするために、まず我々は様々な腫瘍細胞の生存率に対するDDABの影響を調べた。DDABは試験したすべての細胞株（白血病、神経芽腫、グリア芽腫、上皮性悪性腫瘍、奇形腫、骨肉腫）に対して細胞死を誘導することが分かった（図1）。特に白血病細胞HL-60やU-937、神経芽細胞腫Neuro2aに対しては高い細胞死誘導活性を示した。この活性は界面活性剤SDSの細胞毒性（ $EC_{50}=191 \pm 26.2 \mu$ M, HL-60）と比較しても高い値であり、DDABは何らかの細胞死の経路を積極的に誘導していることが示唆された。

次に、我々はDDABのHL-60細胞に対する高い細胞死誘導活性に着目して、アポトーシスの実行因子であるカスパーゼ3の活性測定試験を実施した。DDABを5-10  $\mu$ Mで24時間処理した場合、アクチノマイシンDの誘導活性と比較して、高いカスパーゼ3の活性化を導いた。この濃度で処理されたHL-60細胞の99.6%がアポトーシス細胞であった。さらに、DDABの1時間処理でカスパーゼ3の活性化が起こることから、DDABは積極的にアポトーシス経路の活性化を導く機能を持っていた。

DDABによるカスパーゼ3の活性化には、どのようなシグナル経路が関与しているのか？カスパーゼファミリー（外因性経路のカスパーゼ8や内因性経路のカスパーゼ9）の阻害剤を用いて評価した。カスパーゼ8の阻害剤は、顕著にDDAB存在下でのHL-60細胞の生存率を回復させた。また、他のカスパーゼ阻害剤ではDDABの細胞死誘導を止めることができなかった。これらの結果は、HL-60細胞において、外因性のカスパーゼ8がDDABのアポトーシス経路上で重要な役割を担うことが示唆された。

外からの様々な刺激は、細胞膜にポア（穴）を形成させることが知られている。本研究においても、DDAB刺激により細胞膜のポア形成が行われると仮定して、連続した分子サイズのPEGにより実証試験を行った。PEG 1000（分子量1000）やPEG 1500の存在下では、DDABはカスパーゼ3の活性化を誘導できたが、PEG 2000以上の分子量では顕著にカスパーゼ3の活性化が阻害された。これらの結果は、細胞膜上でのポア形成がDDABによるカスパーゼ3活性化に重要な役割を担っていることを示している。PEG 1500とPEG 2000の平均粒子サイズは、それぞれ $3.09 \pm 0.41 \text{ nm}$ と $4.27 \pm 0.46 \text{ nm}$ であることから（DLS測定）、DDAB刺激により形成されるポアサイズは $4.27 \text{ nm}$ 以下であると考えられる。

Cell lines	$EC_{50}$	Cell lines	$EC_{50}$
HL-60	$2.21 \pm 1.22$	PC-3	$8.80 \pm 1.10$
K-562	$6.14 \pm 1.74$	PA-1	$3.88 \pm 2.25$
Jurkat	$3.06 \pm 0.23$	HEK293	$7.65 \pm 1.29$
U-937	$2.12 \pm 0.22$	MG-63	$6.90 \pm 1.14$
MOLT-4	$3.46 \pm 0.25$	P19	$3.27 \pm 0.37$
NB-1	$5.71 \pm 1.99$	Neuro2a	$0.64 \pm 0.34$
A-172	$15.0 \pm 2.01$	NIH/3T3	$7.08 \pm 0.43$
T98G	$4.60 \pm 1.11$	3T3-L1	$7.32 \pm 0.18$
PFSK-1	$5.49 \pm 0.37$	C6	$6.61 \pm 0.37$
A549	$10.6 \pm 2.29$	PC-12	$4.58 \pm 0.43$
MCF7	$9.63 \pm 4.11$	L6	$5.81 \pm 1.53$
HepG2	$13.4 \pm 0.80$	COS-7	$12.5 \pm 4.88$
HeLa	$7.22 \pm 0.60$	MDCK	$21.4 \pm 3.44$
Caco-2	$11.4 \pm 1.14$	CHO-K1	$4.56 \pm 0.97$
LNCaP	$8.97 \pm 0.66$		

図1 様々な腫瘍細胞に対するDDABの細胞毒性活性  
 $EC_{50}$ は24時間処理後の生存率50%減少効果濃度

## 4 まとめ

本研究は、DDABが多種多様な腫瘍細胞に対して細胞死の誘導剤として機能することを報告し、その細胞死機構は細胞膜のポア形成に続いてカスパーゼ8とカスパーゼ3を介したアポトーシス経路が関与することを明らかにした。哺乳動物細胞に対するDDABのバイオ機能を理解することは、基礎から治療研究における新たな人工脂質材料の発展に寄与すると期待できる。

## 5 掲載論文

*J. Control. Release*, Vol. 147(2), pp. 246-252 (2011)

# 水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物代謝活性測定法による 水溶性ビタミン類の定量

塚谷 忠之\*1 末永 光\*1 石山 宗孝\*2 江副 公俊\*2 松本 清\*3

## Determination of Water-soluble Vitamins Using a Colorimetric Microbial Viability Assay Based on the Reduction of Water-soluble Tetrazolium Salts

Tadayuki Tsukatani, Hikaru Suenaga, Munetaka Ishiyama, Takatoshi Ezoe and Kiyoshi Matsumoto

天然物中の水溶性ビタミン類の測定法としては微生物定量法が汎用されている。しかし、従来の微生物定量法ではビタミン濃度に比例して増殖した微生物量を濁度で測定しているため、測定の高感度化（迅速化）に限界があった。そこで、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物代謝活性測定法を水溶性ビタミン類（ビタミン B<sub>6</sub>、ビオチン、葉酸、ナイアシン、パントテン酸）の微生物定量へ適用し、その有効性を検証した。本法では 24 時間の反応でビタミン濃度と吸光度との間に相関係数 0.99 以上の直線関係が得られた。一方、従来法においては 24 時間では測定感度が不十分であり、48 時間の培養が必要であった。また、本法は従来法に比べて感度及び再現性の面で優れていた。さらに、本法を食品中のビタミン B<sub>6</sub> の定量へ適用したところ、従来法と良好な一致が見られた。

### 1 はじめに

水溶性ビタミン類のうち、ビタミン B<sub>1</sub> 及び B<sub>2</sub> を除く成分の測定には微生物定量法が採用されている。この定量法は通常試験管で行われるが、最近では多検体処理が可能なマイクロプレート法が開発され、利用されるようになってきている。しかし、マイクロプレート法では多検体処理が可能である反面、測定時間が 2 日間程度必要というデメリットがある。また、試験管法、マイクロプレート法いずれにおいても濁度測定を採用していることから、再現性に乏しく、高感度化にも限界があるといった欠点がある。そこで、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法（本法）を水溶性ビタミン類（ビタミン B<sub>6</sub>、ビオチン、ナイアシン、葉酸、パントテン酸）のマイクロプレート／微生物定量法へ適用し、その有効性を検証した。

### 2 実験方法

#### 2-1 微生物検出試薬

電子メデイエータ 2-methyl-1,4-naphthoquinone 及び水溶性テトラゾリウム塩 WST-8 を 10% DMSO 水溶液に溶解し、検出試薬とした。

#### 2-2 接種用菌体の調製

表 1 に示す各水溶性ビタミン要求性微生物の前培養

液から遠心により上清を除いた後、滅菌生理食塩水で 2 度洗浄した。さらに、表 1 に示す McFarland 相当の密度になるように滅菌生理食塩水で希釈して接種用菌体液とした。

表 1 水溶性ビタミン類の測定条件

水溶性ビタミン	ビタミン要求性微生物	調製密度 (McFarland)	温度 (°C)	標準物質
ビタミン B <sub>6</sub>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC9080	1×1/10	30	ピリドキシン塩酸塩
ビオチン	<i>Lactobacillus plantarum</i> ATCC8014	0.5	30	(+) ビオチン
葉酸	<i>Enterococcus hirae</i> ATCC8043	1	37	葉酸
ナイアシン	<i>Lactobacillus plantarum</i> ATCC8014	0.5	30	ニコチン酸
パントテン酸	<i>Lactobacillus plantarum</i> ATCC8014	0.5	30	(+) パントテン酸カルシウム

#### 2-3 水溶性ビタミン類の微生物定量

96 ウェルマイクロプレートに分注した各水溶性ビタミン定量用基礎培地 100  $\mu$  l に標準液あるいは試料溶液を 100  $\mu$  l 加え、さらに各水溶性ビタミン要求性微生物 10  $\mu$  l 及び検出試薬 10  $\mu$  l を添加した。次に、30°C あるいは 37°C で一定時間静置培養した後、460nm における吸光度を測定した。一方、従来法は検出試薬を添加せず、630nm の吸光度（濁度）を測定した。

#### 2-4 試料調製 (ビタミン B<sub>6</sub>)

試料 1g に 0.055N HCl を 180ml 加え、121°C で 4 時間オートクレーブした。冷却後、8N NaOH で pH5.0 に調製し、純水で 200ml に定容した。さらに、0.2  $\mu$  m フィルターでろ過滅菌した後、50mM NaCl 水溶液を用いて希釈して分析用試料とした。

\*1 生物食品研究所、\*2 (株) 同仁化学研究所

\*3 九州大学

### 3 結果と考察

#### 3-1 各種水溶性ビタミンの定量

ビタミンB<sub>6</sub>、ビオチン、ナイアシン、葉酸及びパントテン酸の微生物定量を実施した。表2は水溶性ビタミン類の定量パラメータを本法と従来法（濁度法）で比較したものである。本法ではいずれの水溶性ビタミンにおいても24時間で良好な直線性が得られた。一方、従来法では葉酸を除いて直線性を得るには48時間の培養が必要であった。測定可能範囲と感度に関しては、ビタミンB<sub>6</sub>では同等であるが、ビオチン、ナイアシン、葉酸及びパントテン酸では高感度化が可能になった。相対標準偏差（RSD）、すなわち再現性はすべてにおいて大幅な改善が見られた。以上の結果より、本法により測定の迅速性、感度、再現性の向上が可能になった。

#### 3-2 実試料の測定

次に、本法を食品中のビタミンB<sub>6</sub>の定量へ適用し、

従来法（濁度法、48時間）との比較を行った。表3は本法と従来法で測定した様々な食品中のビタミンB<sub>6</sub>含量を比較したものである。両者には比較的良好な一致が見られた。さらに、データは示していないが、ピスタチオ及び鶏レバーを用いて回収率の検討を行ったところ、ほぼ100%に近い回収率が得られた。

### 4 まとめ

本法は食品中の水溶性ビタミン類の迅速かつ正確な測定を可能としたものであり、様々な水溶性ビタミンの定量に利用可能であると考えられる。

### 5 掲載文献

- 1) Food Chemistry, Vol.127, pp.711-715 (2011).

表2 水溶性ビタミン類の定量パラメータ

	Vitamin B <sub>6</sub>		Biotin		Folic acid	
	Present method	Conventional method	Present method	Conventional method	Present method	Conventional method
Linear range (ng/ml)	0.02 - 1	0.1 - 0.8	0.001 - 0.015	0.01 - 0.1	0.002 - 0.1	0.2 - 1.0
Correlation coefficient	0.998	0.986	0.995	0.989	0.996	0.987
Sensitivity (Δabs./ng/ml)	0.639	0.625	26.6	3.1	7.98	0.65
RSD(%), n=12	3.28	6.02	3.47	11.07	3.39	4.06
Incubation time (h)	24	48	24	48	24	24

	Niacin (Nicotinic acid)		Pantothenic acid	
	Present method	Conventional method	Present method	Conventional method
Linear range (ng/ml)	0.2 - 3.0	3 - 20	0.5 - 12	15 - 80
Correlation coefficient	0.996	0.986	0.998	0.981
Sensitivity (Δabs./ng/ml)	0.141	0.014	0.047	0.004
RSD(%), n=12	3.82	12.66	3.73	10.38
Incubation time (h)	24	48	24	48

表3 食品中のビタミン B<sub>6</sub> 定量

Sample	Present method	Conventional method	Sample	Present method	Conventional method
Plant food			Animal food		
Apple	0.04	0.05	Beef	0.56	0.68
Banana	0.36	0.35	Chicken	1.00	1.05
Orange	0.11	0.13	Chicken liver	0.96	0.97
Garlic	1.27	1.32	Pork	0.33	0.37
Paprika (red)	0.28	0.29	Bonito	0.69	0.82
Tomato	0.16	0.21	Salmon	0.56	0.59
Rice	0.06	0.07	Sardine	0.81	0.72
Soybean	0.33	0.35	Tuna	1.07	1.29
Wheat	0.05	0.05	Drink		
Pistachio	1.50	1.46	Green tea	0.09	0.11
Shiitake mushroom	0.88	0.91	Milk	0.03	0.03
			Red wine	0.01	0.02

(mg/100g)

# nMOSFETのDC特性における1軸応力効果の実験的評価

小金丸 正明<sup>\*1</sup> 池田 徹<sup>\*2</sup> 宮崎 則幸<sup>\*2</sup> 友景 肇<sup>\*3</sup>

## Experimental Study of Uniaxial-Stress Effects on DC Characteristics of nMOSFETs

Masaaki Koganemaru, Toru Ikeda, Noriyuki Miyazaki and Hajime Tomokage

本研究では、4点曲げ法を用いてnMOSFET（n型絶縁ゲート型電界効果トランジスタ）における1軸応力効果を評価した。4点曲げ法による評価の結果、nMOSFETの1軸応力感度における負荷方向依存性、およびゲート長さ依存性が計測された。負荷方向依存性については電子有効質量の変化に起因していることが示唆され、ゲート長さ依存性については寄生抵抗の影響であることが分かった。

### 1 はじめに

樹脂封止等の電子パッケージ実装工程においては、しばしば大きな残留応力が発生することが知られている。この半導体チップ（デバイス）に生じた残留応力（ひずみ）は、半導体デバイスの電気的な特性を変動させ、最終電子製品の不具合の原因となる。したがって、機械的応力と半導体デバイスの電気特性変動の関係を適切に見積もることが必要となっている。

本研究では、4点曲げ法を用いてnMOSFET（n-type絶縁ゲート型電界効果トランジスタ）における1軸応力効果に関する研究を行った。具体的には、nMOSFETの1軸応力感度について、その負荷方向依存性およびゲート長さ依存性について評価した。

### 2 実験

4点曲げジグを用いてnMOSFETの電流方向（Si<110>方向）、および電流方向と垂直方向に1軸応力を負荷し、その際の電気特性（ドレイン電流および相互コンダクタンス）を計測した。

計測の結果、電流方向と1軸負荷方向が平行な場合が、垂直な場合に比較して応力感度が大きくなった。すなわち、1軸応力感度における負荷方向依存性が計測された。また、ゲート長さが短くなると（ $<5\mu\text{m}$ ）、応力感度が減少することが分かった。すなわち、本研究で用いたnMOSFETには、1軸応力感度におけるゲート長さ依存性が存在した。

### 3 応力感度の影響因子評価

実験で得られたゲート長さ依存性における影響因子を解明するため、nMOSFETのソース・ドレイン部分の寄生抵抗を簡易的に評価する手法を新たに示した。この手法を用いて実験で得られたnMOSFETの電気特性における寄生抵抗値を補正した結果、ゲート長さ依存性の主因が寄生抵抗の影響であることが明らかとなった。

### 4 電子移動度における1軸応力効果

トランジスタにおける1軸応力効果の物理現象を解明するため、1軸負荷による電子移動度の変化に関して考察を行った。すなわち、応力（ひずみ）に起因する電子存在確率の変化が考慮された電子移動度モデルを用いて応力効果を評価し、実験結果と比較・検証した。その結果、負荷方向依存性についての考察から、1軸負荷により電子の有効質量が変化していることが示唆された。すなわち、<110>方向への1軸負荷では、せん断変形による有効質量の異方的変化を考慮する必要があると考えられる。

### 5 まとめ

本研究で得られた知見は、半導体デバイスにおける応力効果を汎用的に評価するためのシミュレーションモデル構築に活用できる。

### 6 掲載論文

IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 33, No. 2, pp. 278-286 (2010).

\*1 機械電子研究所

\*2 京都大学

\*3 福岡大学

## 連絡先

福岡県工業技術センター	
企画管理部 (情報交流課)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 TEL:092-925-5977 FAX:092-925-7724
化学繊維研究所 (技術総合支援室)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 TEL:092-925-7402 FAX:092-925-7724
生物食品研究所 (技術総合支援室)	〒839-0861 久留米市合川町 1465-5 TEL:0942-30-6644 FAX:0942-30-7244
インテリア研究所 (技術総合支援室)	〒831-0031 大川市上巻 405-3 TEL:0944-86-3259 FAX:0944-86-4744
機械電子研究所 (技術総合支援室)	〒807-0831 北九州市八幡西区則松 3-6-1 TEL:093-691-0231 FAX:093-691-0252

研究報告の内容については、各研究所(技術総合支援室)までお問い合わせください。



ISSN 0916-8230

### 福岡県工業技術センター研究報告

No. 21 (2011)

平成23年10月発行

発行：福岡県工業技術センター  
〒818-8540 福岡県筑紫野市上古賀 3-2-1  
TEL 092-925-5977  
FAX 092-925-7724  
<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>

印刷：福田印刷

無断複写・転載を禁じます。

