

Research Reports of Nagoya  
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333  
CODEN:NASKAR

名古屋市工業研究所  
研究報告  
No.102

2 0 1 7

名古屋市工業研究所

# 名古屋市工業研究所 研究報告

No. 102(平成 29 年)

## 目次

### 論文

1. 熱・構造特性評価技術の開発  
..... 梶田欣、村田真伸、斉藤直希、近藤光一郎 ..... 1
2. 電子機器の信頼性評価技術の開発  
..... 梶田欣、井谷久博、岩間由希、村瀬真、立松昌 ..... 5
3. 数種の試料の共同分析結果 (第 39 報)  
..... 大橋芳明、酒井光生、野々部恵美子、柴田信行 ..... 9
4. 高機能皮膜の作製と応用技術開発  
..... 加藤雅章、三宅猛司、松本宏紀、大橋芳明、橋井光弥、毛利猛、岡東寿明、松井則男、  
山田隆志、高橋敏次、八木橋信 ..... 15
5. ポリマーブレンド検出用新規添加剤の開発  
..... 林英樹 ..... 19
6. 酸化チタン光触媒粉体を用いたコンクリートブロックの防汚コーティング  
..... 小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏 ..... 23
7. ドロマイトの共同分析結果  
..... 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ ..... 29

### 技術ノート

1. インテリジェントな動的接触角測定システムの開発  
..... 八木橋信 ..... 33
2. 変性ナノセルロースの分散性・撥水性の評価  
..... 高木康雄、山中基資 ..... 36

## 既発表論文抄録

1. 蛍光スペクトルの測定によるプラスチックブレンドの相溶性の評価  
林英樹、前田雅将、久野順平、鳴尾泰希、廣田弘記、原田征、飯田浩史、尾之内千夫、平野幸治 …… 39
2. N-置換型フェノチアジンオキシドの合成と電気化学挙動  
…………… 林英樹、小泉武昭 …… 40

## 特許抄録

1. 金属酸化物の等電点を变化させる方法、及びこの方法で処理された金属酸化物  
…………… 岡真佐人、浅野浩志、伊藤美智子、浅見悦男、高島成剛、青木猛、山口浩一、村瀬由明 …… 41
2. 燃料電池用セパレータ、その製造方法、及び燃料電池  
…………… 宮田康史、大川正人 …… 42
3. リチウム二次電池用負極及びその製造方法  
…………… 宮田康史、伊豆原浩一、大福誠 …… 43
4. パーフルオロポリエーテル油の拡散防止剤、並びにフッ素系潤滑剤  
…………… 山中基資、中野万敬、松村裕介、棚橋徹彦 …… 44
5. エレクトロクロミック化合物、及び有機機能性素子  
…………… 兵藤裕一、犬塚稔、鎌田健一、林英樹 …… 45
6. コーティング用組成物及びその製造方法並びにコーティング方法  
…………… 小野さとみ、柘植弘安、三谷昌巳 …… 46
7. 撥水剤組成物、撥水層付基材の製造方法、撥水層形成用塗布液及び撥水加工紙  
…………… 中野万敬、山中基資 …… 47
8. プラズマ処理装置及び処理方法  
…………… 村瀬由明、山口浩一、高島成剛、伊藤美智子 …… 48

Research Reports  
of  
Nagoya Municipal  
Industrial Research Institute

No. 102 (2017)

CONTENTS

Papers

1. Development of Thermal-Structure Characteristic Evaluation  
..... Yasushi KAJITA, Masanobu MURATA, Naoki SAITO and Kouichiro KONDO ..... 1
2. Development of Reliability Evaluation Technology of Electronic Devices  
..... Yasushi KAJITA, Hisahiro ITANI, Yuki IWAMA, Makoto MURASE and Masashi TATEMATSU ..... 5
3. Result of Co-operative Analysis (Part 39)  
..... Yoshiaki OHASHI, Mitsuo SAKAI, Emiko NONOBE and Nobuyui SHIBATA ..... 9
4. Development of Highly Functional Films and their Application  
Masaaki KATO, Takeshi MIYAKE, Hiroki MATSUMOTO, Yoshiaki OHASHI, Mitsuya HASHII, Takeshi MOHRI,  
Kazuaki OKATO, Norio MATSUI, Takashi YAMADA, Koji TAKAHASHI and Makoto YAGIHASHI ..... 15
5. Development of Novel Functional Additives for Estimation of Polymer Blend  
..... Hideki HAYASHI ..... 19
6. Anti-dirt Coating on Concrete Block Using Titanium Oxide Photocatalytic Powder  
..... Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Narihiro ASANO ..... 23
7. Results of Co-operative Analysis of Dolomite  
..... Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO ..... 29

Technical Note

1. Development of Intelligent Dynamic Contact Angle Measuring System  
..... Makoto YAGIHASHI ..... 33
2. Dispersibility, Water-repellent Evaluation of Chemically Modified Nano-cellulose  
..... Yasuo TAKAGI and Motoshi YAMANAKA ..... 36

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Estimation of the Compatibility of Blend Composites of Resins by Measuring the Fluorescent Spectra  
Hideki HAYASHI, Masanobu MAEDA, Junpei KUNO, Taiki NARUO, Hiroki HIROTA, Masaki HARADA,  
Koji IIDA, Yukio ONOUCHI and Koji HIRANO ..... 39
2. Preparation and Electrochemical Behavior of *N*-substituted Phenothiazine Oxide  
..... Hideki HAYASHI and Takeaki KOIZUMI ..... 40

## Abstracts of Patents

1. Method of Altering Isoelectric Point of Metal Oxide, and Metal Oxide Treated by This Method  
..... Masato OKA, Hiroyuki ASANO, Michiko ITO, Etsuo ASAMI, Seigo TAKASHIMA,  
Takeshi AOKI, Koichi YAMAGUCHI and Yoshiaki MURASE ..... 41
1. Method of Manufacturing Fuel Cell Separator and Fuel Cell  
..... Yasushi MIYATA and Masato OOKAWA ..... 42
3. Negative Electrode for Lithium-ion Secondary Cell and Method for Manufacturing Same  
..... Yasushi MIYATA, Kouichi IZUHARA and Makoto DAIFUKU ..... 43
4. Diffusion Preventing Agent for Perfluoropolyether oils  
..... Motoshi YAMANAKA, Kazunori NAKANO, Yusuke MATSUMURA and Tetsuhiko TANAHASHI ..... 44
5. Electrochromic Compound, and Organic Functional Element  
..... Yuichi HYODO, Minoru INUDUKA, Kenichi KAMATA and Hideki HAYASHI ..... 45
6. Coating Composition and Method for Producing the Same, and Coating Method  
..... Satomi ONO, Hiroyasu TSUGE and Masami MIYA ..... 46
7. Water Repellent Products Made from Coating Solution Involving Water Repellent Compositions  
..... Kazunori NAKANO and Motoshi YAMANAKA ..... 47
8. Plasma Treatment Apparatus and Treatment Method  
..... Yoshiaki MURASE, Koichi YAMAGUCHI, Seigo TAKASHIMA and Michiko ITO ..... 48

# 熱・構造特性評価技術の開発

梶田欣、村田真伸、斉藤直希、近藤光一郎

Development of Thermal-Structure Characteristic Evaluation

Yasushi KAJITA, Masanobu MURATA, Naoki SAITO and Kouichiro KONDO

Abstract : It is important to effectively utilize CAE in product design. However, it is difficult to calculate complex analysis of various fields, and it is not very popular. In this research, we studied on coupled analysis of heat and structure. Simultaneous measurement of stress, strain, strain rate and temperature was carried out to measure the physical property values required for coupled analysis. By using these techniques, it is expected that further advanced analysis will be performed.

## 1. 緒言

製品設計の早期化と高度化が求められるようになり、設計において CAE の果たす役割が大きくなっている<sup>1)</sup>。これは製品の機能・強度・耐久性・耐熱性、あるいは製造工程における様々な課題について、シミュレーションを用いて事前に検討することによって設計の効率化が期待できるからである。コンピュータの大容量化、高速化、そしてソフトウェアの進歩によって、CAE はある程度まで実用レベルで活用できるようになってきた。しかし、材料物性に関する情報が不十分なこと、あるいは計算における境界条件の設定やメッシュの取り扱いが難しいなどの理由によって、必ずしも適切な計算結果が得られているとは限らない。また、複合的な物理現象を同時に扱わなければ解けない問題もあり(連成解析)、ソフトウェアの機能としてはあるものの、実用的に活用するには難易度が高く、広く普及するには至っていない。そのような状況において、当所では構造解析、熱解析をはじめ射出成形、電磁界解析など多岐にわたるシミュレーションを活用しながら、測定技術の開発を含め、多くの製品設計の支援を行ってきた。

本研究では、複数の物理現象を同時に扱うマルチフィジクス解析の高度化と汎用化を目指すとともに、これらのシミュレーションを行う上で重要な各種の物性値を測定する技術の開発を行った。

## 2. 物性測定

### 2.1 材料物性測定

自動車をはじめとする輸送機器には軽量化が求められ

ており、金属材料の代替として樹脂材料の適用が考えられている。樹脂は成形する形状の自由度が高いため意匠部品に使われることが多くあるが、現在では強度が重要となる部品への利用も拡大している。例えば、自動車の燃料タンクは、金属から樹脂に置き換わっている。しかし、樹脂材料は金属材料に比べて、計算手法が十分に確立されておらず、材料物性に関するデータも不足しているため、シミュレーションは金属材料ほど活用されていない。一例として、金属プレス成形部品の圧縮試験と解析の比較を図1に示す。この例では、シミュレーション結果と実験結果は良く一致している。これは精度の良い材料物性と計算手法が確立されているためである。同様に、樹脂射出成形BOXの圧縮試験と解析の比較を図2に示す。金属プレスの場合より簡単な形状になっているにもかかわらず、シミュレーション結果と実験結果は大きく異なっている。この原因の1つに、材料物性(この場合は応力-ひずみ曲線)の精度が高くないことがあげられる。樹脂材料の引張試験が難しい理由は以下の通りである。

- ・激しいネッキングを伴う
- ・ひずみが不均一であり、通常の伸び計では計測できない
- ・ひずみ速度(変形速度)が一定ではなく、物性が測定中に変化する
- ・ネッキングの進行に伴い発熱し、物性が測定中に変化する

これらの課題を解決するために、DIC(デジタル画像相

関法) とサーモグラフィを同期させて、樹脂の引張試験におけるネッキング部の応力、ひずみ、ひずみ速度、温度を同時計測する手法を開発した<sup>2)</sup>。なお、ネッキング中心の温度に追従する必要があるため、DIC の座標系にサーモグラフィの温度をマッピングすることによって、ひずみの計測位置と同じ位置の温度履歴を測定した。

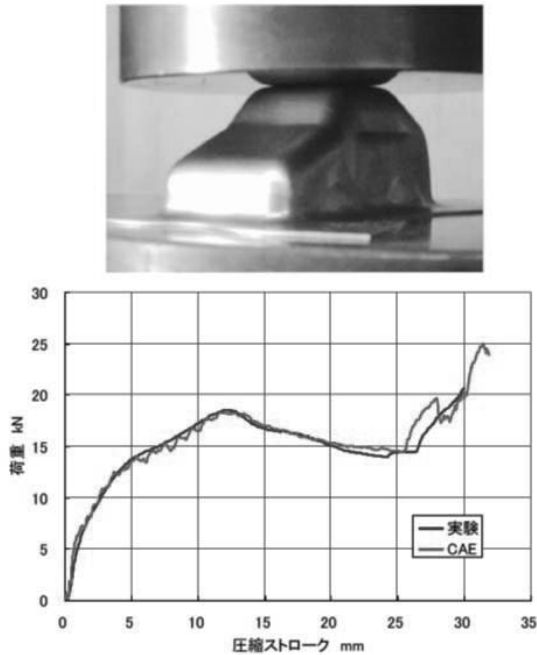


図1 金属プレス成形部品の圧縮試験と解析

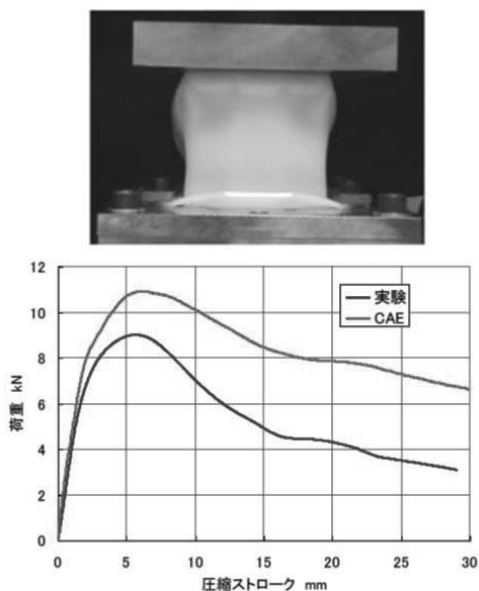


図2 樹脂射出成形BOXの圧縮試験と解析

測定の様子を図3に示す。ひずみ分布を図4、温度分布を図5に示す。ひずみ分布の連続測定からはネッキング部のひずみ分布とひずみ速度が、また、温度分布の連

続測定では、ネッキング部の温度履歴が測定できる。今回は23℃から最大44℃まで温度が上昇した。これらの測定結果から両者の同期をとることができた。

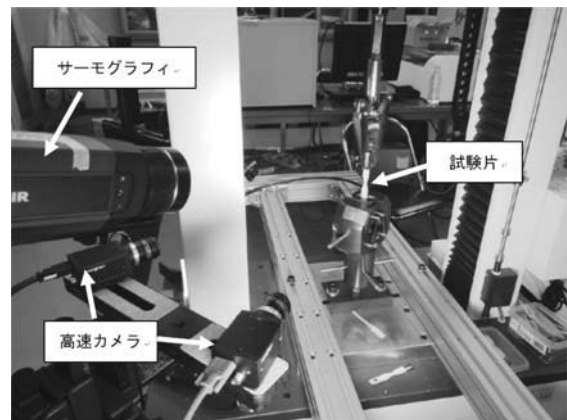


図3 測定の様子

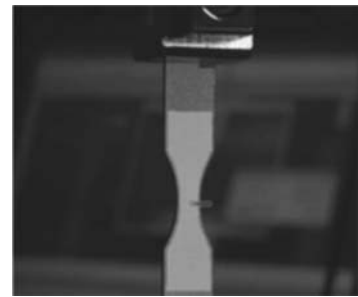


図4 ひずみ分布

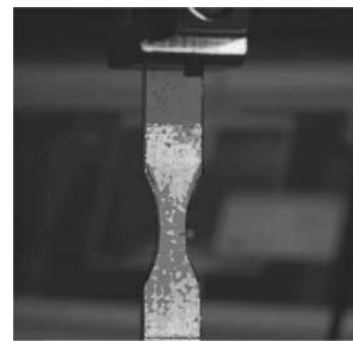


図5 温度分布

このように、ネッキング部の応力、ひずみ、ひずみ速度、温度を同時に計測することができるようになった。今後は、計測したデータをシミュレーションの入力値として使用できるように加工するとともに、計測データから温度やひずみ速度の影響を分離する手法の開発を進める予定である。

## 2.2 熱物性測定

熱に関する解析では、熱伝導率が重要な入力値である。単一材料は文献値を使用する、あるいはフラッシュ法<sup>3)</sup>

等による測定が可能である。しかし、近年は材料の複合化が進んでおり、単一材料を前提としたフラッシュ法では測定が難しい場合が増えている。これらの課題を解決するために、定常法による熱伝導率測定手法の開発を行った<sup>2,4)</sup>。

測定原理を図6に示す。この測定法では、ヒータから冷却ブロックまで熱が一次的に流れるように配置し、試料の上下面の温度差 ( $T_{hot} - T_{cool}$ ) と試料を通過する熱量から、試料の熱抵抗を求める。なお、試料の上下面の温度差は、銅ブロックに入れた熱電対の温度を銅ブロックと試料の界面まで外挿することによって求めることができる。また、試料の厚さを測定すれば熱伝導率を求めることができる。なお、試料にかかる荷重によって熱抵抗が変化することがあるため、図7のように重りを置いて荷重を変化できるようにした。

熱流センサは、(株) デンソー製半導体式センサ RAFESPA を使用した。従来の熱流センサに比べて感度が高く(約10倍)、厚みは薄く(0.3mm以下)、高耐圧性(4MPa)であるため、本測定には適していると判断した。図8に熱流センサを示す。今回の治具には右側の□40mmのセンサを利用しており、1Wあたり約70mVが出力される。今回は、加熱側と冷却側で2枚の熱流センサを利用した。

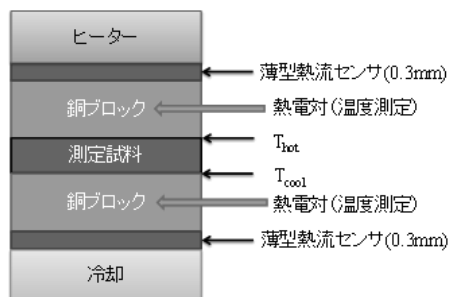


図6 熱抵抗測定原理

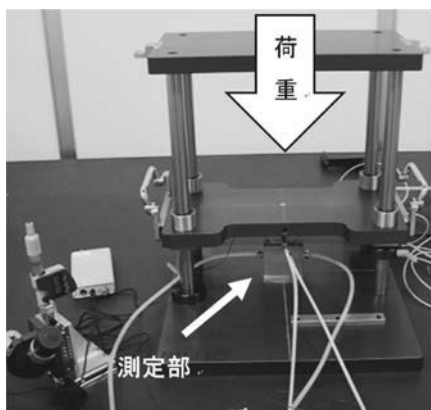


図7 熱抵抗測定治具

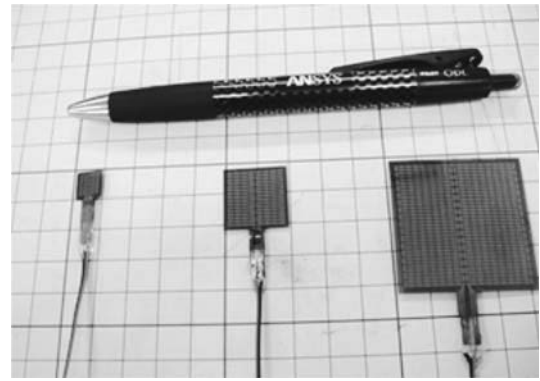


図8 熱流センサ (右端が□40mm)

一例として、熱解析で重要となる放熱シートの測定結果を図9に示す。測定対象は富士高分子工業(株)製サーコン GR14A と GR25A である。それぞれ厚みの異なるシートを用意し、界面の接触熱抵抗が同じになるよう同じ加重で測定した。いずれもよい線形性を示し、上下の熱流センサの差は1%以下であった。なお、熱伝導率は GR14A が 1.7W/(mK)、GR25A が 3.1W/(mK) となった。

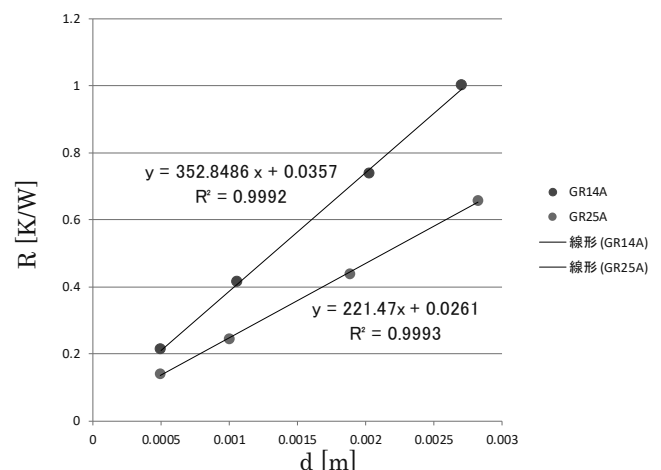


図9 放熱シートの熱抵抗測定結果

### 3. 熱・構造連成解析

熱と構造を連成させた解析の一例として、射出成形用金型の変形を解析した事例を示す。金型は成形部品を囲んで凸部と凹部に分割される。凸部をコア、凹部をキャビティと呼ぶ。この2つの金型の形状は成形において非常に重要となり、しばしば熱変形が問題になる。

ここでは、成形する材料は熔融ポリプロピレンとし、樹脂温度を 250℃、冷却水は初期温度 50℃で流入すると仮定した。モデルの形状を図10に示す。今回は、熱による変形を求めることを目的としており、はじめに金型



の温度分布を計算した。おおよその温度を求めるには、流体温度と境界の熱伝達率を一定とすることも可能であるが、ここでは冷却水の流れ・温度変化、金型周囲の熱流体を同時に計算して詳細な温度分布を求めた。これは、わずかな熱変形を計算するためには、詳細な温度分布が必要になるためである。

金型の温度分布の解析結果を図1-1に示す。樹脂の熱が金型に伝わり、凸部の先端が高温になる様子がわかる。この解析では、固体の熱伝導だけではなく周囲の空気の流れによる自然対流熱伝達(図1-2)、冷却水の温度上昇を同時に計算しているため、放熱の様子がわかりやすい。

次にこれらの金型の温度分布をインプットとして熱変形の計算を行った。計算結果を図1-3に示す。今回の計算結果では、突起部の変位がもっとも大きく0.15mmであった。一般的には変位量は0.1mm以下が望ましいとされ、今回の例では改善が必要といえる。なお、図1-1から金型内の温度分布が大きいことがわかり、これを改善するために冷却水配管の変更が有効と推測される。

#### 4. 結言

CAEを製品開発に有効に活用することを目標として、熱・構造連成解析の実施を試みた。この手法を用いれば、複数の物理現象を同時に扱うマルチフィジクス解析によって複合的な課題に取り組むことができる。また、これらの計算を行うために必要となる物性値を測定する手法の開発を行った。熱伝導率測定は、本研究で開発した測定手法が有効であり、実用化できると考える。また、ひずみと温度の同時計測では、得られたデータをもとにCAEに入力できる形に加工するとともに、それぞれの影響を分離する手法を開発する予定である。

#### 参考文献

- 1) 例えば、熱設計・熱対策シンポジウム予稿集、(一社) 団法人日本能率協会 (2017) など。
- 2) 名古屋市工業研究所：CAE活用事例集、pp.4-12 (2017)。
- 3) 日本工業規格 JIR R 1611 「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」(2010)。
- 4) 名古屋市工業研究所：月刊名工研・技術情報 [782], p.3 (2017)。

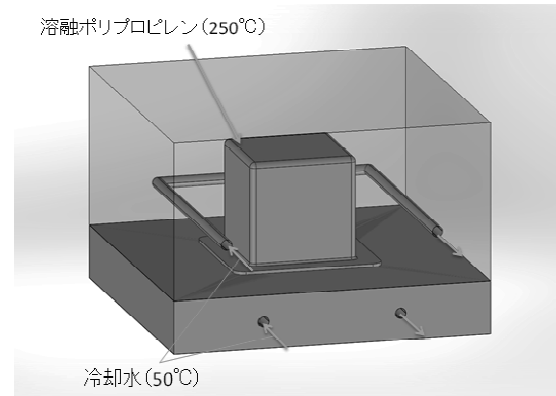


図1-0 金型熱変形解析モデル

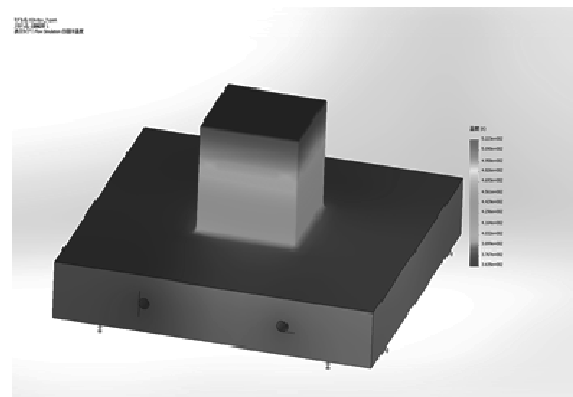


図1-1 金型の温度分布

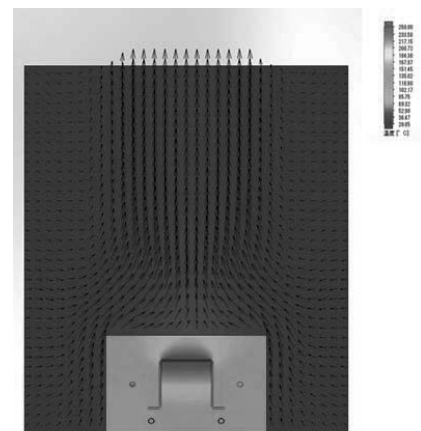


図1-2 金型周囲の自然対流

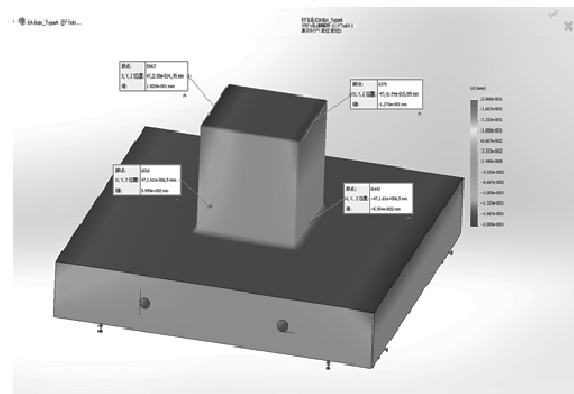


図1-3 変位量の分布

# 電子機器の信頼性評価技術の開発

梶田欣、井谷久博、岩間由希、村瀬真、立松昌

Development of Reliability Evaluation Technology of Electronic Devices

Yasushi KAJITA, Hisahiro ITANI, Yuki IWAMA, Makoto MURASE and Masashi TATEMATSU

Abstract : In this study, we evaluated applicability of power cycle test to semiconductor parts. Though heat cycle test takes long time, it is widely used to evaluate lifespan of semiconductor parts. Power cycle test, which repeats turn ON/OFF the power frequently, takes shorter time than heat cycle test. And we evaluated not only electrically ruptured or not, but also the degree of degradation by using the thermal structure functions.

## 1. 緒言

昨今はハイブリッドカー、電気自動車等が急速に普及し、電子機器は非常に多く利用されている。自動車等輸送機器は高度な安全性が求められるため、誤動作・故障の対策が重要である。一般に電子部品、電気部品は熱には弱いものが多い。一方でMOSFETやIGBTを利用して大電流を流すことが多くなってきたため、それら自身が多く熱を発生させ(自己発熱)、それによって誤動作や故障を引き起こすことが懸念される<sup>1)</sup>。すぐに故障にいたらないとしても、厳しい環境の中で過酷な動作をするため長期的な信頼性に対して不安が大きい。

これまでに長期信頼性に関する試験としてヒートサイクル試験が行われてきた。この方法は従来から伝統ある評価方法として広く認知されている。しかし、昨今の電子機器の厳しい使用方法を考慮すると、実際の使用環境に試験環境がそぐわない点がある。また、試験時間が長期にわたること、製品の劣化の度合いがわかりにくいなどの問題がある。

そこで、電子機器開発を行っているメーカーを中心に関心が高まっているパワーサイクル試験を行い、ヒートサイクル試験と比較した。そして、劣化については過渡熱測定を行い、構造関数の変化から評価できることを確認した。

## 2. 試験方法

ヒートサイクル試験とパワーサイクル試験の試験方法の概要を述べる。

ヒートサイクル試験は、図1に示すように試験体をヒートサイクル試験機の中に入れ、雰囲気温度を高温と低温に繰り返し変化させて試験を行うものである。試験体の表面から熱の出入りがあり、試験体の温度は比較的均一といえる。ただし、そのような環境の中で試験体に電流を流す試験も行われることがあるが、一定の電圧をかけるなど定常状態になっていることが多い。そのため、試験体の温度分布は室温のときと大きくは異ならず単に基準温度(室温)が異なるだけと考えられる。また、ヒートサイクル試験機の中は空気の流れが速く、放熱が促進されるため、無風の室温に置くよりも条件が緩くなる可能性も考えられる。なお、この試験は電氣的に動作しない試験体(例えば塗料、樹脂材料単体等)に対しても行うことができるという点では、次に述べるパワーサイクル試験より適用範囲が広いといえる。

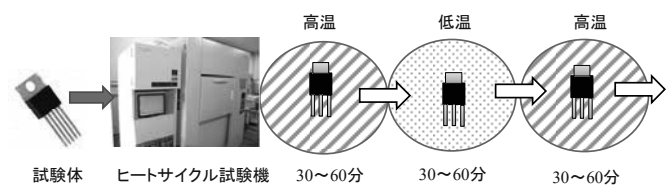


図1 ヒートサイクル試験の概要

これに対してパワーサイクル試験は、図2に示すように試験体を電氣的に動作させ、そのON/OFFを繰り返す。このため試験対象が電子部品・電気部品に限られてしまう。ただし、放熱シートや熱伝導グリースのように電子部品と一体となって使用するものに関しては適用の可能

性が高い。パワーサイクル試験では、一般的に電子部品をコールドプレートのような放熱部品に取り付けることが多く、例えば、T0220 パッケージのような部品はフレーム側をコールドプレートに接触させるため、この部分に放熱シートなどを取り付けることが可能である。

この試験は大電流を流して加熱し、電流を止めて冷却することを繰り返す。この冷却時に発熱が無視できる程度の小さい電流を流して温度変化を測定することが可能である。これは半導体に定電流を流したとき、温度上昇に対して電圧がリニアに小さくなるという性質を利用できるからである。この温度変化から数学的演算を利用して熱構造関数(熱抵抗 vs 熱容量)に変換することができる。この一連の測定を過渡熱測定<sup>2)</sup>といい、図3に示す。図3の熱構造関数は電子部品の各材料の領域に対応しており(ただし完全に一致ではなく、その領域が多いという解釈が正確である)、図4に示すような電子部品の構造(図はトランジスタ)と比較すると放熱の経路として理解しやすい。

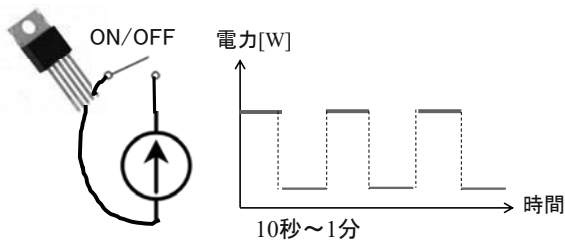


図2 パワーサイクル試験概要

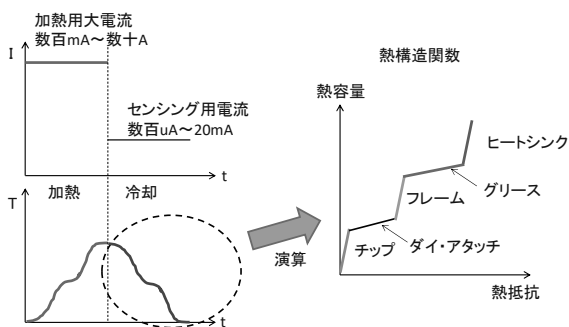


図3 過渡熱測定

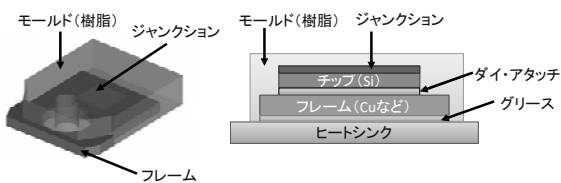


図4 トランジスタの構造

この熱構造関数を見ることによって部品内の熱抵抗の大きさを判断することができ、そこから部品の劣化の度合いを調べることができる。一般的に部品の劣化は図4に示すダイアタッチの部分の剥離が進み、その熱抵抗が大きくなることが多い。また、試験時に放熱シートなどを合わせて取り付けると、その部分の熱抵抗をみることができるため(図3ではグリースに相当)、電子部品だけでなく放熱材料の評価にも使用できる可能性が高い。

### 3. ヒートサイクル試験

IGBT を試験体としてヒートサイクル試験を行った。ヒートサイクル試験機の中に IGBT を入れ、庫内温度 125°C 30 分、-40°C 30 分のサイクルを繰り返した。ただし、移行時間が数分程度あるため、1 サイクルにかかる時間は 60 分より長くなった。

今回は 200 サイクル毎に試験体を取り出し、過渡熱測定を行って劣化の進み具合を調べた。熱構造関数を図5に示す。熱抵抗が 0.14 K/W 以上の領域は主にグリース、ヒートシンクの熱抵抗を示す領域であり、測定ごとに若干取り付け状態が変わるため変化しており、この領域は重要ではない。注目するのはダイアタッチに相当する領域が 0.04 K/W 付近であり、最初はほとんど変化がなかった。この領域での熱抵抗の変化が図5のグラフからは読み取りにくいので、C(熱容量)をR(熱抵抗)で微分したグラフを図6に示す。この縦軸  $\partial C / \partial R$  は物理的な意味はないが、変化が強調されるため、材料領域の変化を判断するのに有効である。図6から 2,400 サイクルまでは熱抵抗に変化はなく 2,600 サイクルでダイアタッチの領域の熱抵抗が少し大きくなったことがわかる。以降、2,800 サイクル、3,000 サイクルと少しずつ熱抵抗が大きくなり、3,000 サイクルで試験を終了した。この試験には3ヵ月以上かかった。

今回は 200 サイクル毎に過渡熱測定を行っていたため、IGBT 内部のダイアタッチの劣化(剥離)を調べることができたが、通常の電気的な試験ではこの劣化をみつけることができない。なぜなら 3,000 サイクルを終えた試験体でも電気的には問題なく動作しているからである。動作電圧に若干の変動がある可能性はあるが、使用したマルチメータの分解能では判断することができなかった。この点において、過渡熱測定は部品の劣化を調べるのに有効であると考えられる。

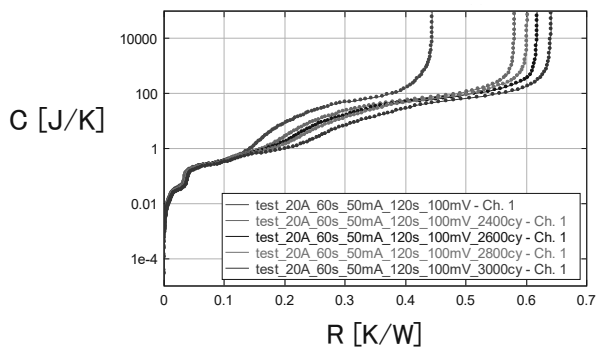


図5 熱構造関数の変化

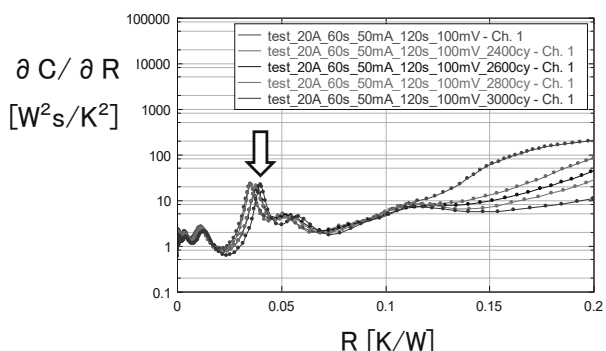


図6 熱構造関数(微分型)の変化

#### 4. パワーサイクル試験

前節と同じ型番の IGBT (同時期に入手した別個体) を試験体としてパワーサイクル試験を行った。コールドプレートの上に IGBT を載せ、電流の ON/OFF を繰り返した。1 サイクルあたり 10 秒で終わるようにして試験を行った。

この試験では 597,000 回のときに通電なくなり、試験を中止した。この原因を探るため、別個体を使用してパワーサイクル試験を途中まで進めて内部を調査した。内部の写真写真を写真 1 に示す。チップが 2 個並列に入っており、ワイヤを複数使って配線していた。チップ 1 の拡大写真を写真 2 に示す。矢印で示すワイヤが断線していた。ワイヤが 1 本切れると、他のワイヤに流れる電流が大きくなり 1 本あたりの負担が増えて切れやすくなる。それによって次々に断線していったものと推測できる。

今回は試験状態を再現する 3 次元熱解析<sup>3)</sup>を合わせて行った。一定電力を与えて温度上昇を計算する非定常解析となり、加熱途中の温度分布を図 7 に示す。非定常計算は計算回数が多くなるため、重要な伝熱現象を逃さない範囲でモデルを簡略化した<sup>4),5)</sup>。そして、この計算ではこれらの温度変化から過渡熱測定と同様に構造関数を求めることができる。なお、図 3 に示すように加熱と冷

却の温度変化は対称になっているが、測定は冷却時しか行えない。しかし、計算では全データを取得することが可能であるため、計算時間短縮のために温度上昇時の解析を行った。

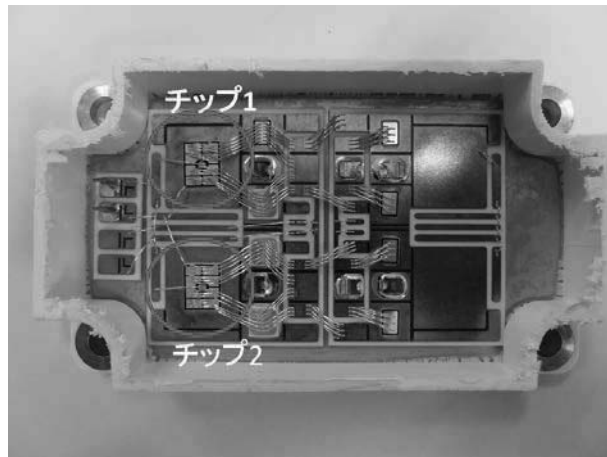


写真1 IGBT 内部

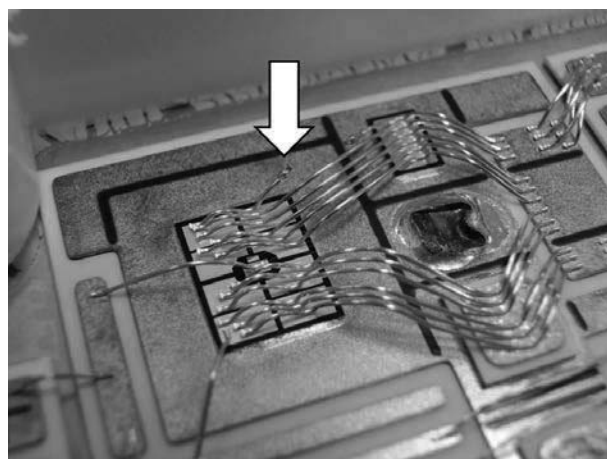


写真2 チップ1 拡大

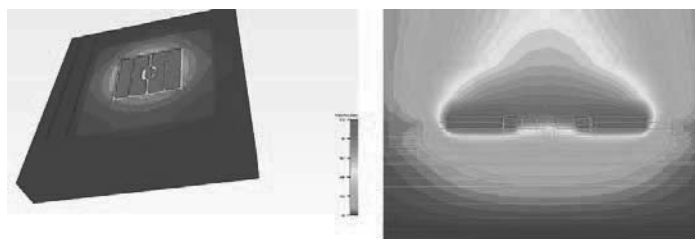


図7 加熱中の IGBT 温度分布 (熱解析より)

測定および解析から得られた構造関数を図 8 に示す。測定データは 2,000 回毎に取得しているが、ほぼ重なっているため、試験前、500,000 回、596,000 回の結果を示す。また、前節と同様にダイアタッチ付近について微分型の熱構造関数を図 9 に示す。図よりダイアタッチ付近

の熱抵抗が大きくなっていくことがわかる。また、部品内部に対応した部分 ( $R < 0.14 \text{ K/W}$ ) の解析は、測定をよく再現している。解析ではダイアタッチの領域の熱抵抗を大きくしただけであり、このことから試験中にダイアタッチの領域が劣化していることがわかる。なお、この試験は1ヵ月以内に終了することができた。また、ヒートサイクル試験のように試験機から試験体を取り出して配線等をやり直す必要がないため、測定誤差における人的要因をほぼ排除できる。

ここでは加熱時に比較的大きな一定電流を使い続けた試験の例を示したが、温度上昇が一定になるようなパワーサイクル試験も併せて行った。その結果、断線は起こらずに、ダイアタッチ部分の劣化が進行していったという結果を得た。試験条件、試験体によって故障する箇所が異なってくるため、製品の使用方法を考慮して試験条件を決める必要がある。

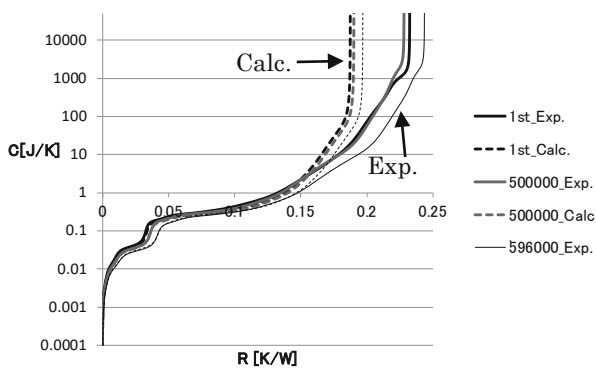


図8 熱構造関数の変化 (測定と解析)

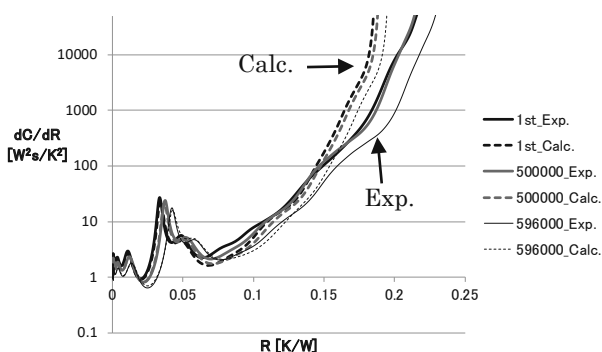


図9 熱構造関数の変化 (微分型、測定と解析)

## 5. 考察

ヒートサイクル試験では試験体に通電せずに試験を行えるため、今回のパワーサイクル試験のようにワイヤの断線という故障は生じない。しかし、実際の製品の故障

モードとして断線も想定され、その点で両者の違いがでた。

パワーサイクル試験は図7に示すように部品内の温度分布が大きいため、ヒートサイクル試験よりも厳しい試験になると考えられる。また、それは実際の使用状況に近く、その結果として比較的早く劣化が進行する。また、試験中の配線がそのまま過渡熱測定に使えるため、随時劣化の度合いを調査するという長所がある。その一方で、パワーサイクル試験は試験体それぞれに通電しなくてはならないため、数多くの個体を同時に試験することは難しい。これに対して、ヒートサイクル試験は装置内に入る個体数を同時に試験することができる。

## 6. 結言

IGBTを対象として、ヒートサイクル試験とパワーサイクル試験で信頼性評価を行った。劣化の評価は過渡熱測定を利用して、ダイアタッチの熱抵抗が大きくなることが確認できた。パワーサイクル試験ではワイヤの断線などヒートサイクル試験ではおこりにくい故障があった。そして、ヒートサイクル試験よりも短時間で試験を終えることができた。また、これらの現象を解析でうまく再現することができ、劣化の箇所を特定するのにシミュレーションが有効に活用できたといえる。

### 参考文献

- 1) 国峰尚樹, “電子機器の熱流体解析入門”, 日刊工業新聞社, 2009.
- 2) JESD51-14, “Transient Dual Interface Test Method for the Measurement of the Thermal Resistance Junction to Case of Semiconductor Devices with Heat Flow Through a single Path”, JEDEC (2010).
- 3) 羅垂非, 梶田欣, 島山友行, 中川慎二, 石塚勝, エレクトロニクス実装学会誌, 18 [3], pp161~166 (2015).
- 4) 中部エレクトロニクス振興会, 名古屋市工業研究所, “電子機器の熱設計に関する研究~シミュレーションモデルの簡略化に関する検討~ (2008).
- 5) 中部エレクトロニクス振興会, 名古屋市工業研究所, “電子機器の熱設計に関する研究~シミュレーションモデルの簡略化に関する検討II~ (2011).

# 数種の試料の共同分析結果(第 39 報)

大橋芳明、酒井光生、野々部恵美子、柴田信行

Result of Co-operative Analysis (Part39)

Yoshiaki OHASHI, Mitsuo SAKAI, Emiko NONOBE and Nobuyui SHIBATA

Abstract: Co-operative analysis of lead-free solder, aluminium-zinc alloy, and titanium alloy has been carried out. Principal components of alloys were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

## 1. 緒言

2009年3月から2013年3月まで東海無機分析化学研究会の金属部会において行った共同分析のうち、名古屋市工業研究所提供の鉛フリーはんだ、チタン合金、日本軽金属(株)提供のアルミニウム亜鉛合金の3種類の分析結果について報告する。参加機関は愛知製鋼(株)、三重県工業研究所金属研究室、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)、日鉄住金テクノロジー(株)、JFEテクノロジー(株)、(株)ユニケミー、あいち産業科学技術総合センター、トヨタ自動車(株)および名古屋市工業研究所の11機関である。なお名古屋市工業研究所は銘々が別個に分析結果を報告したので総データ数は11を超える場合がある。また元素によっては不参加の機関があるため、総データ数が異なる場合がある。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

## 2. 結果と考察

### 2.1 鉛フリーはんだ(表1)

#### 2.1.1 概要

Ag、Cu、Pb、Sb、Bi、In、Fe、As、Zn、Al、Cdの11元素を対象として2009年3月から2012年7月まで11回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

この試料は銀を含有するため塩酸を含む混酸で分解すると塩化銀が沈殿する。また主成分がスズであるため硝酸のみで分解するとメタスズ酸が沈殿する。そのため銀

以外の測定では混酸(塩酸1硝酸1水2)、混酸(塩酸3硝酸1水4)、混酸(硫酸5硝酸2水5)等を用いて分解し、塩化銀を濾別した後にICP発光法等で測定する方法が多く用いられた。

塩化銀は6M以上の塩酸には錯イオンを形成して再溶解することから、はんだ用混酸(塩酸85硝酸10水5)を用いて全元素を同一溶液で測定した機関もあった。

#### 2.1.2 分析方法

##### 銀

ICP発光法が8機関あり328.07nm、338.29nmで測定した。チオシアン酸カリウム滴定法が3機関あった。原子吸光法が1機関あり328.1nmで測定した。硝酸分解した際のメタスズ酸沈殿には銀が吸着しているため、保温状態のまま温硝酸で充分洗浄する必要があると報告があった。CV値は1.28%で良好な分析結果となった。

##### 銅

ICP発光法が13機関あり324.75nm、327.40nm、224.76nm、324.85nmで測定した。CV値は1.63%で良好な分析結果となった。

##### 鉛

ICP発光法が13機関あり220.353nm、220.42nmで測定した。検量線のマトリックス合わせに使用するスズは、99.99%の特級品でも鉛、アンチモン、ビスマス、鉄、ヒ素等が無視できないため、99.999%クラスの高純度品あるいは特級品の塩化スズ(IV)五水和物を用いるのが望ましいと報告があった。CV値は1.28%で良好な分析結果と

なった。

#### アンチモン

ICP 発光法が 13 機関あり 217.58nm、217.59nm、217.65nm、206.83nm、206.84nm、231.15nm で測定した。CV 値は 3.91% で、やや良好な分析結果となった。

#### ビスマス

ICP 発光法が 13 機関あり 223.06nm、223.16nm で測定した。CV 値は含有量が低いため 6.79% で、ややばらついた分析結果となった。

#### インジウム

ICP 発光法が 13 機関あり 325.01nm、230.61nm、325.70nm で測定した。スズの加水分解による沈殿を防ぐためにシユウ酸を添加した報告があった。CV 値は含有量が低いため 5.50% で、ややばらついた分析結果となった。

#### 鉄

ICP 発光法が 12 機関あり 259.94nm、238.20nm、260.02nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 248.3nm で測定した。微量のためガラスへの吸着が無視できないと報告があった。内部標準元素にはイットリウムが安定で良いと報告があった。CV 値は含有量が低いため 25.6% で、ばらついた分析結果となった。

#### ヒ素

ICP 発光法が 9 機関あり 193.70nm、189.04nm、193.76nm で測定した。抽出分離モリブデン青吸光光度法が 1 機関あった。試料溶液に酒石酸、塩化ヒドロキシルアンモニウム、(1+1)塩酸、モリブデン酸アンモニウムを添加し酢酸イソブチルで抽出する。水層を 1-ブタノールで抽出し 0.3N 硫酸で洗浄する。塩化スズ(II)でヒ素を還元しエタノールで定容として 740nm で測定する。CV 値は含有量が低いため 11.2% で、ばらついた分析結果となった。

#### 亜鉛

ICP 発光法が 10 機関あり 213.86nm、206.20nm、206.27nm で測定した。原子吸光法が 2 機関あり 213.9nm で測定した。CV 値は含有量が低いため 25.6% で、ばらついた分析結果となった。

#### アルミニウム

ICP 発光法が 10 機関あり 193.70nm、189.04nm、193.76nm

で測定した。臭化水素の共存下で硫酸白煙を発生し、スズを揮散させる濃縮方法の報告があった。インジウム、亜鉛、カドミウムにも適用できる。CV 値は含有量が低いいため 30.5% で、ばらついた分析結果となった。

#### カドミウム

ICP 発光法が 8 機関あり 226.50nm、228.80nm で測定した。原子吸光法が 2 機関あり 228.8nm で測定した。CV 値は含有量が低いため 121% でばらついた分析結果となった。

## 2.2 アルミニウム亜鉛合金(表2)

### 2.2.1 概要

Si、Fe、Cu、Zn、Cr、Mn、Mg、Ti、Ni の 9 元素を対象として、2010 年 3 月から 2012 年 7 月まで 8 回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

この試料は酸分解ではケイ素が完全に分解しないため、ケイ素の測定では水酸化ナトリウム分解法が用いられた。他の元素の測定では塩酸+硝酸あるいは塩酸+過酸化水素で分解し、濾過した後に ICP 発光法等で測定した機関が多かった。またアルカリ分解溶液で全元素を測定した報告もあった。

### 2.2.2 分析方法

#### ケイ素

ICP 発光法が 6 機関あり 251.61nm で測定した。モリブデン黄吸光光度法が 6 機関あり 420nm、400nm で測定した。CV 値は 0.53 で非常に良好な分析結果となった。

#### 鉄

ICP 発光法が 10 機関あり 259.94nm、238.20nm で測定した。1,10-フェナントロリン吸光光度法が 3 機関あり 510nm で測定した。CV 値は 2.24% で、やや良好な分析結果となった。

#### 銅

ICP 発光法が 12 機関あり 327.40nm、324.75nm で測定した。ネオクプロイン吸光光度法が 1 機関あり 450nm で測定した。CV 値は 1.00% で良好な分析結果となった。

## 亜鉛

ICP発光法が11機関あり213.86nm、202.55nm、206.19nm、405.10nmで測定した。抽出分離EDTA滴定法が1機関あった。試料溶液をアンモニア水で中和し硫酸で弱酸性とする。チオシアン酸アンモニウムを添加しメチルイソブチルケトンで抽出する。有機層をチオシアン酸アンモニウム溶液で洗浄する。逆抽出した水層にシアン化カリウム、エリオクロムブラックT、ホルマリンを添加し亜鉛を遊離させEDTAで滴定する。CV値は0.29%で非常に良好な分析結果となった。

## クロム

ICP発光法が12機関あり267.72nmで測定した。ジフェニルカルバジド吸光光度法が1機関あり540nmで測定した。CV値は1.87%で良好な分析結果となった。

## マンガン

ICP発光法が10機関あり257.61nm、257.69nmで測定した。過ヨウ素酸ナトリウム酸化吸光光度法が2機関あり530nm、545nmで測定した。CV値は1.80%で良好な分析結果となった。

## マグネシウム

ICP発光法が10機関あり279.55nm、279.64nmで測定した。原子吸光法が2機関あり285.2nmで測定した。CV値は含有量が低いため25.6%で、ばらついた分析結果となった。

## チタン

ICP発光法が10機関あり334.94nmで測定した。ジアンチピリルメタン吸光光度法が3機関あり385nm、390nmで測定した。CV値は1.68%で良好な分析結果となった。

## ニッケル

ICP発光法が11機関あり231.60nm、231.68nmで測定した。原子吸光法が1機関あり232.0nmで測定した。ジメチルグリオキシム吸光光度法が1機関あり470nmで測定した。CV値は2.31%で、やや良好な分析結果となった。

## 2.3 チタン合金(表3)

### 2.3.1 概要

Ti、Al、V、Fe、Ca、Mg、Mn、Ni、Si、Znの10元素を

対象として、2010年12月から2013年3月まで8回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

この試料は酸分解が容易ではないため、使用する酸の種類について検討された。硫酸+塩酸、硫酸+フッ化水素酸+硝酸、硝酸+フッ化水素酸、王水+硫酸などが報告された。

### 2.3.2 分析方法

#### チタン

ICP発光法が10機関あり334.94nm、337.28nm、335.04nm、336.12nmで測定した。CV値は0.916%で非常に良好な分析結果となった。

#### アルミニウム

ICP発光法が11機関あり396.15nm、394.40nm、237.32nm、396.26nmで測定した。内部標準測定にイットリウムの2次発光線を使用した報告があった。CV値は1.35%で良好な分析結果となった。

#### バナジウム

ICP発光法が10機関あり309.31nm、311.074nm、290.88nm、390.40nm、311.23nmで測定した。ジフェニルアミンスルホン酸吸光光度法が1機関あり570nmで測定した。CV値は1.48%で良好な分析結果となった。

#### 鉄

ICP発光法が10機関あり259.94nm、238.20nm、260.02nmで測定した。1,10-フェナントロリン吸光光度法が1機関あり510nmで測定した。CV値は3.54%で、やや良好な分析結果となった。

#### カルシウム

ICP発光法が6機関あり393.37nm、393.48nmで測定した。原子吸光法が2機関あり422.7nmで測定した。CV値は含有量が低いため79.0%で、ばらついた分析結果となった。

#### マグネシウム

ICP発光法が8機関あり279.55nm、279.64nm、285.21nmで測定した。原子吸光法が2機関あり285.2nmで測定した。CV値は含有量が低いため38.0%で、ばらついた分析



結果となった。

#### マンガン

ICP 発光法が 10 機関あり 257.61nm、257.68nm で測定した。内部標準元素としてイットリウムのような希土類を用いるとフッ化物沈殿を生じる恐れがあるため、コバルトを使用した報告があった。CV 値は含有量が低いため 10.1%で、ばらついた分析結果となった。

#### ニッケル

ICP 発光法が 10 機関あり 231.60nm、221.72nm で測定した。JIS H1622「チタン合金—アルミニウム定量方法」に準拠した硫酸+フッ化水素酸+硝酸分解法による報告があった。CV 値は含有量が低いため 7.33%で、ややばらついた分析結果となった。

#### ケイ素

ICP 発光法が 6 機関あり 251.611nm で測定した。モリブデン青吸光度法が 1 機関あり 810nm で測定した。二酸化ケイ素重量法が 1 機関あった。塩酸+硝酸+フッ化水素酸で分解しマスキング剤として塩化ナトリウムを添加した報告があった。CV 値は含有量が低いため 10.5%で、ばらついた分析結果となった。

#### 亜鉛

ICP 発光法が 7 機関あり 213.86nm、202.55nm、202.61nm、206.20nm で測定した。原子吸光法が 3 機関あり 213.9nm で測定した。CV 値は含有量が低いため 32.5%で、ばらついた分析結果となった。

### 3. 結 語

今回の試料はいずれも試料分解が容易ではないため、使用する酸やアルカリの種類や量に関する検討が盛んに行われた。鉛フリーはんだやアルミニウム亜鉛合金のように、測定成分によって分解方法を変えなければならない場合も多い。当研究会の共同分析活動は技術情報の共有や継承に非常に有益であると思われる。

報告の終わりに当たり、試料提供および共同分析実施にご協力くださいました会員各機関の皆様に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS Z-3910「はんだ分析方法」など
- 2) 日本工業規格 JIS H-1351「アルミニウム及びアルミニウム合金分析法通則」など
- 3) 日本工業規格 JIS H-1611「チタン及びチタン合金分析法通則」など

表1 鉛フリーはんだ (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	In
A	2.92 I	0.497 I	0.0131 I	0.0116 I	0.0066 I	0.0028 I
B	3.00 I	0.496 I	0.0139 I	0.0106 I	0.0069 I	0.0030 I
C	3.03 I	0.512 I	0.0147 I	0.0120 I	0.0059 I	0.0030 I
D	2.97 滴	0.513 I	0.0145 I	0.0116 I	0.0064 I	0.0030 I
E	2.98 I	0.491 I	0.0146 I	0.0112 I	0.0065 I	0.0027 I
F	2.97 I	0.495 I	0.0142 I	0.0119 I	0.0060 I	0.0027 I
G	2.97 原	0.501 I	0.0149 I	0.0110 I	0.0068 I	0.0031 I
H	2.97 I	0.507 I	0.0127 I	0.0119 I	0.0057 I	0.0028 I
I	3.06 I	0.513 I	0.0139 I	0.0117 I	0.0073 I	0.0028 I
J	3.03 I	0.501 I	0.0134 I	0.0118 I	0.0064 I	0.0028 I
K	3.05 I	0.495 I	0.012 I	0.012 I	0.0064 I	0.0031 I
L	2.99 滴	0.491 I	0.0132 I	0.0119 I	0.0066 I	0.0032 I
M	2.98 滴	0.495 I	0.0151 I	0.0122 I	0.0069 I	0.0028 I
平均値	2.994	0.501	0.0139	0.0116	0.00650	0.00291
標準偏差	0.0382	0.0081	0.0009	0.00046	0.00044	0.00016
CV(%)	1.28	1.63	6.73	3.91	6.79	5.50

	Fe	As	Zn	Al	Cd
A	0.0005 I	0.0018 I	0.0002 I	<0.0001 I	<0.0001 I
B	0.0006 I	-	0.00019 I	-	-
C	0.0004 I	0.0015 I	0.00015 I	<0.0001 I	<0.0001 I
D	0.0006 I	0.0018 I	0.00011 原	0.00011 I	0.00001 原
E	0.0003 I	0.0017 I	0.00018 I	0.00013 I	0.00001 I
F	0.0006 I	0.0015 I	0.00009 I	0.00005 I	0.00001 I
G	0.0004 原	0.0020 吸	0.00011 原	0.0001 I	0.00005 原
H	0.0007 I	0.0015 I	-	0.00012 I	0.00000 I
I	0.0005 I	0.0017 I	0.0001 I	-	<0.0001 I
J	0.0004 I	0.0014 I	0.0002 I	<0.0001 I	<0.0001 I
K	0.0007 I	0.0018 I	0.00018 I	<0.0001 I	<0.0001 I
L	0.0004 I	-	<0.0001 I	-	-
M	0.0004 I	-	<0.0001 I	<0.0001 I	-
平均値	0.00050	0.00167	0.00015	0.00010	0.00002
標準偏差	0.00013	0.00018	0.00004	0.000031	0.000019
CV(%)	25.60	11.24	25.60	30.53	121.8

I : ICP発光法 滴 : 滴定法 原 : 原子吸光法 吸 : 吸光光度法

表2 アルミニウム亜鉛合金 (日本軽金属(株)提供)

単位 (%)

	Si	Fe	Cu	Zn	Cr	Mn	Mg	Ti	Ni
A	0.814 I	0.292 I	0.801 I	5.06 I	0.287 I	0.103 I	0.0005 I	0.190 I	0.194 I
B	0.822 I	0.290 I	0.802 I	5.04 I	0.296 I	0.103 I	0.0006 I	0.195 I	0.207 I
C	0.816 吸	0.289 I	0.812 I	5.06 I	0.296 I	0.106 I	0.0007 I	0.198 I	0.203 I
D	0.814 吸	0.289 吸	0.797 I	5.07 I	0.291 I	0.104 I	0.0005 I	0.196 吸	0.203 I
E	0.815 吸	0.290 I	0.797 I	5.06 I	0.288 I	0.100 I	0.0006 I	0.189 I	0.207 I
F	0.812 I	0.287 I	0.791 I	5.05 I	0.298 I	0.101 I	0.0009 I	0.189 I	0.197 I
G	0.817 吸	0.294 吸	0.810 I	-	0.294 I	0.101 吸	0.0009 原	0.191 吸	0.205 原
H	0.805 I	0.291 I	0.790 I	5.03 I	0.293 I	0.100 I	<0.001 I	0.192 I	0.198 I
I	0.813 吸	0.293 吸	0.797 吸	5.05 滴	0.306 吸	0.102 吸	-	0.195 吸	0.209 吸
J	0.820 I	0.284 I	0.791 I	5.04 I	0.298 I	0.102 I	0.0006 I	0.193 I	0.201 I
K	0.814 吸	0.287 I	0.809 I	5.03 I	0.295 I	0.101 I	0.0005 I	0.192 I	0.207 I
L	-	0.311 I	0.801 I	5.04 I	0.287 I	-	-	0.191 I	0.198 I
M	0.812 I	0.291 I	0.812 I	5.04 I	0.288 I	0.100 I	0.0006 I	0.199 I	0.206 I
平均値	0.8145	0.2913	0.8007	5.047	0.2936	0.1019	0.0006	0.1930	0.2027
標準偏差	0.043	0.0065	0.0080	0.0144	0.0055	0.00184	0.00013	0.00325	0.00467
CV(%)	0.53	2.24	1.00	0.29	1.87	1.80	21.4	1.68	2.31

I : ICP発光法 吸 : 吸光度法 滴 : 滴定法 原 : 原子吸光法

表3 チタン合金 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Ti	Al	V	Fe	Ca	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
A	94.5 I	2.98 I	2.45 I	0.200 I	0.0001 I	0.0001 I	0.0007 I	0.014 I	0.026 I	0.0003 I
B	94.8 I	3.04 I	2.48 I	0.202 I	0.0004 I	0.0002 I	0.0009 I	0.014 I	0.026 I	0.0004 I
C	94.2 I	3.00 I	2.50 I	0.196 I	0.0002 I	0.0001 I	0.0008 I	0.014 I	0.021 I	0.0003 I
D	94.7 I	3.01 I	2.52 吸	0.211 吸	0.0001 原	0.0001 原	0.0009 I	0.014 I	0.024 吸	0.0001 原
E	94.7 I	2.91 I	2.48 I	0.215 I	0.0007 I	0.0003 I	0.0008 I	0.014 I	0.019 I	0.0004 I
F	93.6 I	3.01 I	2.51 I	0.208 I	0.0001 I	0.0003 I	0.0009 I	0.013 I	0.022 I	0.0003 I
G	96.3 I	2.94 I	2.45 I	0.200 I	-	-	-	-	-	-
H	-	2.99 I	2.49 I	0.213 I	-	0.0002 I	0.0008 I	0.015 I	-	<0.0002 I
I	94.1 I	3.05 I	2.49 I	0.206 I	0.0002 原	0.0002 原	0.0009 I	0.014 I	0.022 重	0.0003 原
J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	93.0 I	2.97 I	2.41 I	0.192 I	0.0005 I	0.0002 I	0.0007 I	0.011 I	-	0.0002 I
L	94.5 I	2.99 I	2.54 I	0.207 I	-	<0.0002 I	0.0007 I	0.014 I	0.023 I	0.0003 原
平均値	94.43	2.990	2.484	0.205	0.00028	0.00019	0.00081	0.0136	0.0229	0.00029
標準偏差	0.8645	0.0403	0.0368	0.0072	0.00022	0.000076	0.000082	0.00100	0.0024	0.000093
CV(%)	0.9155	1.348	1.480	3.536	78.97	38.02	10.13	7.33	10.49	32.49

I : ICP発光法 吸 : 吸光度法 原 : 原子吸光法 重 : 重量法

# 高機能皮膜の作製と応用技術開発

加藤雅章、三宅猛司、松本宏紀、大橋芳明、橋井光弥、毛利猛、  
岡東寿明、松井則男、山田隆志、高橋鋳次、八木橋信

Development of Highly Functional Films and their Application

Masaaki KATO, Takeshi MIYAKE, Hiroki MATSUMOTO, Yoshiaki OHASHI, Mitsuya HASHII,  
Takeshi MOHRI, Kazuaki OKATO, Norio MATSUI, Takashi YAMADA, Koji TAKAHASHI and  
Makoto YAGIHASHI

Abstract : The alternative coatings for chromate were formed on zinc plated steel by the electrolyte solution containing aluminium nitrate, sodium nitrate, and gluconic acid. The coatings deposited by cathode electrolysis showed the glossy surface and their first appearance time of white corrosion products on the surface of coating were up to 56 hours in the salt spray test. X-ray photoelectron spectroscopy indicated that complex oxide coatings of aluminum and zinc had been formed by reduction of the nitrate ion.

## 1. 緒言

亜鉛めっきは鉄鋼製品への犠牲防食皮膜として幅広い製品に利用されている。亜鉛めっきには耐食性や装飾性などの様々な機能を付与する目的で、6価クロムを含む処理液への浸漬によるクロメート処理が施される。得られるクロメート皮膜は性能・作業性に優れるが、廃棄されるなどして雨ざらしの状態では放置されたりすると、皮膜中に含まれる6価クロムが環境中に溶出し、人体や環境に悪影響を及ぼすことが懸念されており、ELV指令、RoHSやWEEEなどの規制の対象物質となっている<sup>1,2)</sup>。そのため、6価クロムを用いない代替技術の開発が精力的に行われている。その中でも3価クロムを主成分とする3価クロメートが開発され、自動車部品を中心に代替技術として広く置き換わっている<sup>3)</sup>。しかしながら、この3価クロメートはクロム成分を含むことから、クロムの酸化状態の違い(6価なのか3価なのか)を簡易に分析するのは困難であること、酸化して6価クロムになってしまう可能性があることが問題になっている。また、3価クロメート液に含まれるコバルト塩が新たに規制対象になったことから、クロムを含まないクロムフリーの後処理の開発が望まれている。

クロムフリーの後処理皮膜としてはクロムと同族のモリブデン系やタングステン系の皮膜やシリカ系の皮膜が検討されているが<sup>4,5)</sup>、薬剤コストが高いことや、摩擦などの機械的な特性や導電性などの電気的な特性など、クロメート皮膜が持つ有益な特性を持ち合わせた後処理皮膜はない。薬剤コストの観点からは、アルミニウム系、マンガン系が有効であると考えられるが、これらの元素を主とした酸化皮膜についてはあまり検討されていない。特にアルミニウムについては溶融亜鉛アルミニウム合金めっきにおいて生成する腐食生成物が優れた耐食性を有することが知られており<sup>6)</sup>、これを積極的に利用した複合酸化皮膜を亜鉛めっき上に均質に形成させることによってクロメート代替皮膜として利用できる可能性がある。均質に酸化皮膜を形成させる方法として、近年、硝酸塩を含む酸化還元反応を利用した複合酸化物形成技術が注目されており、酸化亜鉛と硝酸塩を含む溶液で陰極電解することで、均質な酸化亜鉛層が形成されることが知られている<sup>7,8)</sup>。陰極電解法は膜厚の成長速度の制御が容易で平滑で緻密な皮膜を形成できると考えられる。そこで本研究は硝酸塩を利用した陰極電解法による亜鉛めっき

上のアルミニウム複合酸化膜の作製とクロメート代替技術としての可能性について検証した。

### 2. 実験方法

鋼板 (SPCC:30×15×1mm<sup>3</sup>) にジンケート浴で膜厚 10μm の亜鉛めっきを施したものをサンプルとした。1% 硝酸に 5sec 浸漬の条件で活性化処理した亜鉛めっき鋼板を陰極にして 0.2~0.8A/dm<sup>2</sup> の電流密度で電解処理することでアルミニウムと亜鉛を含む複合酸化皮膜を作製した。陽極には白金板を使用した。処理液の液組成は硝酸アルミニウム 0.2N、硝酸ナトリウム 0.1N、グルコン酸ナトリウム 0.05N として、pH を水酸化ナトリウム溶液で 3.6±0.2 に調整した電解液を用いた。

皮膜の分析は走査電子顕微鏡 (S-4800:日立ハイテク、EDX) および光電子分光 (X-tool:アルバック・ファイ) により行い、耐食性の評価には中性塩水噴霧試験を用いた。

### 3. 実験結果および考察

図 1 に得られた皮膜の膜厚と電解時間の関係を示す。電解せずに浸漬した場合でも酸化皮膜の形成が確認される。浸漬のみの場合は処理時間に対して膜成長がほとんど見られないのに対して、陰極電解処理した場合には処理時間とともに膜厚が増加する傾向が見られた。膜厚  $d$  の成長速度はおおよそ  $d^2=kt$  で表すことができる。0.4A/dm<sup>2</sup> までは膜厚の増加が見られたが、0.8A/dm<sup>2</sup> では膜成長速度は減少した。亜鉛めっきの膜厚減少が見られると亜鉛の溶解反応が促進されたものと推測される。

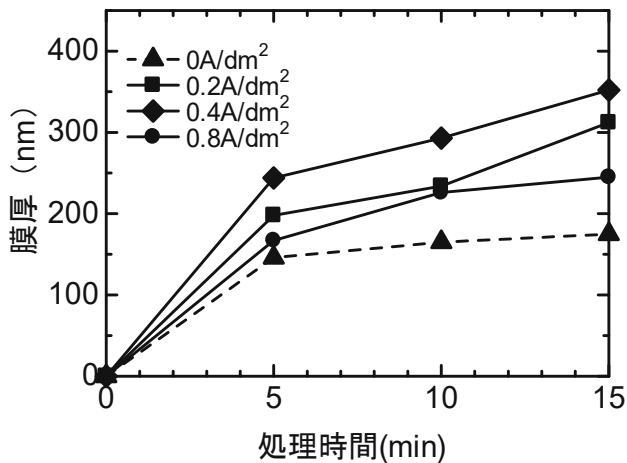


図 1 処理時間と膜厚の関係

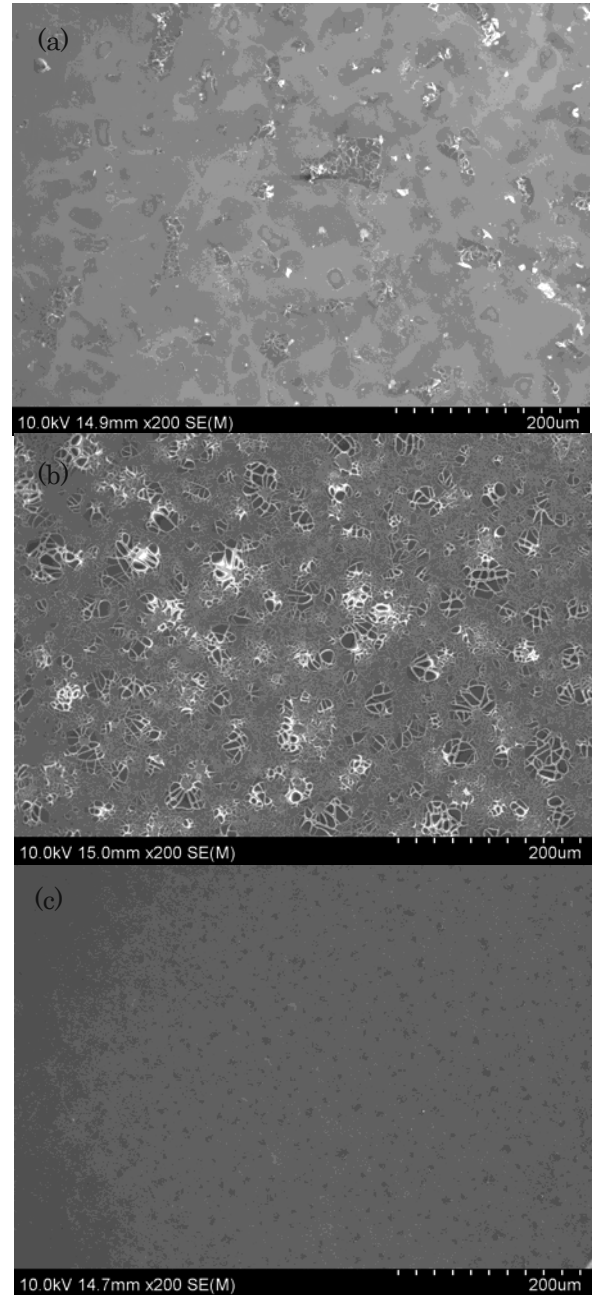


図 2 アルミニウム複合酸化皮膜の表面形態  
処理時間 15min、(a)0A/dm<sup>2</sup> (浸漬)、  
(b) 0.2A/dm<sup>2</sup> (c) 0.4A/dm<sup>2</sup>

図 2 は処理時間を 15 分として各電流密度で形成された酸化皮膜の表面形態を走査電子顕微鏡で観察した結果である。浸漬のみの場合、皮膜に部分的な剥離が散見された。これは乾燥時の収縮によるものと推測される。電解処理したものでは電流密度が低いものでは局所的にクラックの多い部分が島状に点在していた (図 2(b))。走査電子顕微鏡による分析から、酸化膜が比較的厚く析出し

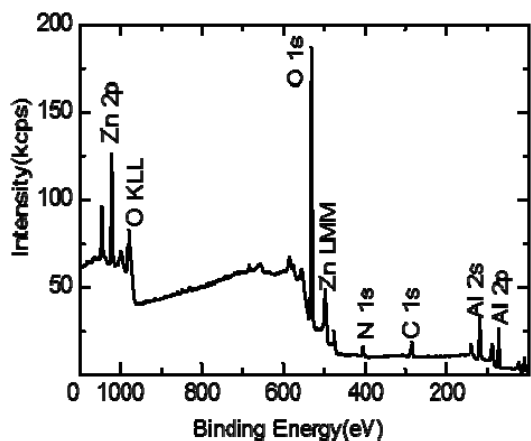


図3 アルミニウム複合酸化皮膜の光電子分光スペクトル 電解条件  $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ 、15min

ている部分に対応していた。電流密度が  $0.4\text{A}/\text{dm}^2$  以上になると島状の異常析出が少なくなり（図 2(c)）、皮膜は平滑で均質なものとなった。

作製した皮膜の耐食性は塩水噴霧試験により評価した。浸漬のみのもものでは4時間で白錆の発生が認められた。図 2(a)で示したように酸化皮膜が剥離しており、ほぼ裸の亜鉛めっきに近い状態であることに起因していると考えられる。一方、 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$  で15minの電解処理によって作製したものでは白錆発生までの時間が56時間であった。装飾クロメートと同程度の耐食性を有する皮膜が得られた。クロメート代替には不十分であり、ジルコニウム等の第3元素の添加等による改善を試みたが、今ところ著しく耐食性を向上させる元素は見出せなかった。

図3は $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ で15min間の電解処理で得られた皮膜の最表面を光電子分光分析装置により分析した結果である。皮膜からはアルミニウムと亜鉛、酸素が主に検出され、亜鉛とアルミニウムの複合酸化皮膜が形成していることが分かった。また微量の窒素と炭素を含んでいた。窒素は硝酸塩に、炭素は有機酸塩に起因していると考えられる。図4はアルゴンスパッタによるエッチングと分析を繰り返しながら深さ方向に元素分布を分析した結果である。本研究で導入した光電子分光装置はアルゴンスパッタの加速電圧を1~5kVで変化させることが可能で、2kVの場合、1分あたりの削り量は $\text{SiO}_2$ 換算で5.15nmとなる。光電子分光による膜厚は $\text{SiO}_2$ 換算値であるため、図1の膜厚とは値が異なるので注意する必要がある。

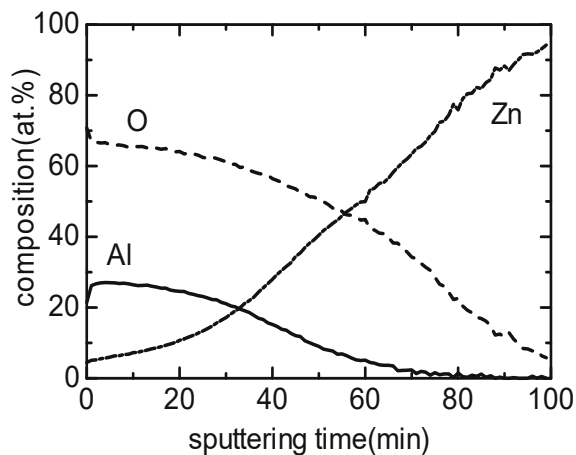


図4 アルミニウム複合酸化皮膜の深さ方

アルミニウム複合酸化皮膜では $\text{SiO}_2$ 換算値のおおよそ0.8倍が実際の膜厚となる。深さ方向分析の結果、酸素は80回あたりで弱くなるので、膜厚は400nmと見積もられる。アルミは表層に高濃度に分布し、酸化膜の中間の40回付近から次第に濃度が低下した。逆に亜鉛濃度は表層から緩やかに増加していき、80回程度で80%を超えた。これから、表層から0~40回がアルミと亜鉛の複合酸化皮膜が形成され、40~80回までは酸化亜鉛層となり、組成が膜厚とともに変化する組成傾斜した皮膜になっていることが分かった。

図5に深さ方向分析における各元素の部分スペクトルを示す。凡例の数字はスパッタリングによるエッチングの回数である。亜鉛では1~60回において1022.2eVにピークを示しており、酸化亜鉛( $\text{Zn}^{2+}$ )で存在していることを示している<sup>9)</sup>。60回以上になると次第にピークが低エネルギー側にシフトし、80回では1021.6eVにピークを示す。これは亜鉛が金属( $\text{Zn}^0$ )として存在していることを示しており、亜鉛めっきに到達したものと考えられる。アルミニウムについては表層から40回までは73.6eVにピークを示しており、酸化アルミニウム( $\text{Al}^{3+}$ )で存在しているが、それ以上にエッチングするとピークは高エネルギー側にシフトしていき、60回では74.5eVにピークを示す。これはアルミの濃度が減少し周囲に亜鉛イオンが配位して亜鉛とアルミ酸化化合物を形成していることを示唆している。

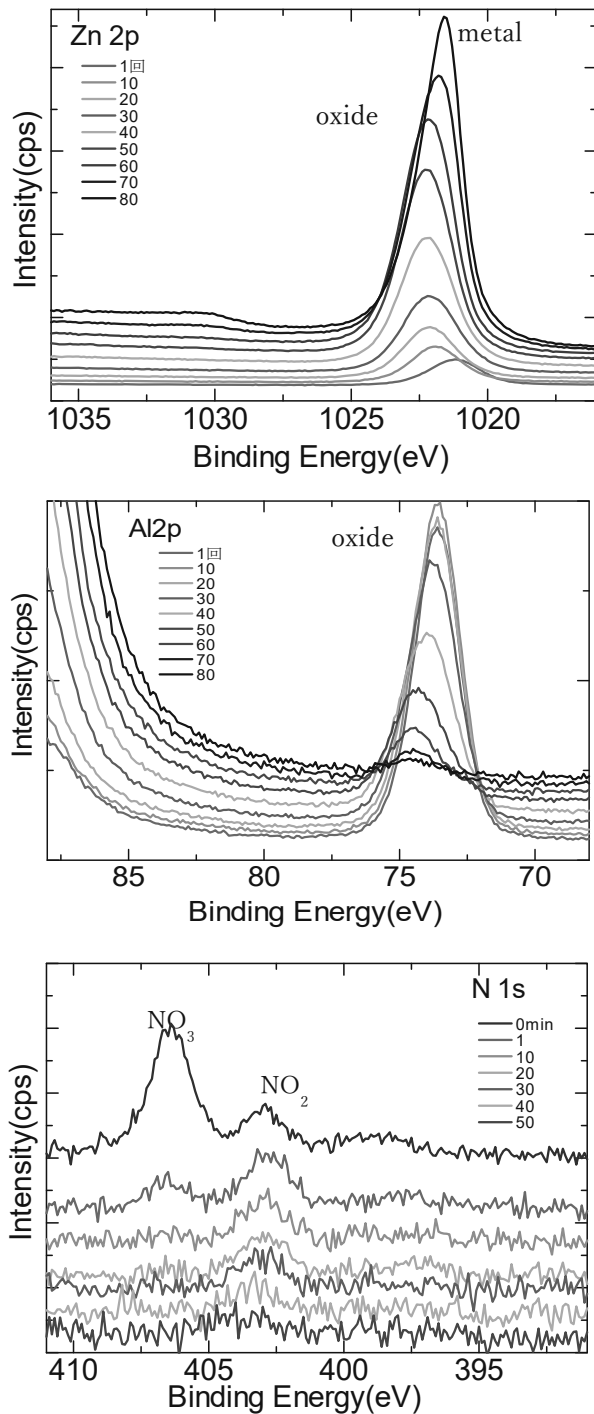


図5 アルミニウム複合酸化被膜の各元素の部分スペクトルの変化 上: Zn2p、中: Al2p、下: N1s

窒素は最表層 (0 回) と 1 回については 406.4eV と 402.9eV に 2 本のピークが、それ以上にエッチングされると 406.4eV のピークが消失し、402.9eV のみとなり、40 回以上になると 402.9eV のピークも消失する。406.4eV は NO<sub>3</sub> の 402.9eV は NO<sub>2</sub> の窒素であることを示している。

表層の NO<sub>3</sub> は処理液の残渣に由来するものと推測されるが、内部の NO<sub>2</sub> は硝酸イオンが還元されて皮膜中に取り込まれたものと考えられる。陰極電解によっては硝酸イオンが還元され、それに伴って電極上で pH が上昇し、アルミニウムの析出が促進されていると考えられる。

#### 4. 結言

硝酸アルミニウムを含有する電解液で陰極電解法により亜鉛めっき上にアルミ亜鉛複合酸化皮膜を形成させることができた。塩水噴霧試験での耐食性評価において 48 時間で白錆発生が認められない皮膜を生成できた。

#### 参考文献

- 1) 野口裕臣: 表面技術 **53**, p. 364 (2002).
- 2) 星野重夫編: 環境対応型表面処理技術, テクノシテム, p. 193 (2005)
- 3) 藤原裕、小林靖之: 表面技術 **57**, p. 855 (2006).
- 4) G. D. Wilcox, D. R. Gabe and M. E. Warwick: Corrosion Science, **28**, p577 (2008).
- 5) 川舟功朗、吉川修一: 表面技術 **59**, p. 44 (2013).
- 6) 表面技術協会編: 表面技術便覧、日刊工業新聞社, p. 1383, (1998).
- 7) M. Izaki, T. Om: Appl. Phys. Lett., **68**, p. 2439, (1996)
- 8) 品川勉、伊崎昌伸: 表面技術 **64**, p. 14 (2013).
- 9) ULVAC-PHI: HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, p. 43, 55, 89 (1995).

# ポリマーブレンド検出用新規添加剤の開発

林英樹

Development of Novel Functional Additives for Estimation of Polymer Blend

Hideki HAYASHI

**Abstract :** As development of novel functional additives for estimation of polymer blend, the methods using Raman spectra and fluorescent spectra were developed. For the method using Raman spectrometer, investigations of distribution of the carbon-carbon triple bond in the moldings were carried out. The moldings were prepared by reactive processing of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), bis(4-hydroxymethylphenyl)acetylene (SU) and multifunctional isocyanates (MFI). The signal derived from SU was found to change by the addition method of MFI. Comparison of the peak areas derived from SU and PCL suggested that dispersibility of SU depends on added MFI and the preparation method of the moldings. For the method using fluorescent spectrometer, the effects of addition of desipramine-containing fluorescence polymer (PAzep-FI) in two kinds of resins (poly(lactic acid) and PCL)/ lysine triisocyanate (LTI) blend were investigated. The addition of LTI to resins/PAzep-FI blend composites afforded shorter wavelength shift of fluorescence  $\lambda_{\max}$  due to the release of aggregation of PAzep-FI by LTI. This fluorescent behavior suggested that compatibility of two kinds of resins could be estimated by this simple method.

## 1. 緒言

樹脂材料は単独で使われることよりも、使用目的に応じて何種類かの樹脂をブレンドさせてポリマーブレンドとして用いることが多い。そのため、ブレンド状態の評価は重要な技術となる。従来、ポリマーブレンドの状態は、電子顕微鏡観察などの高度な技術を必要としたり、強度測定などの評価法を用いたりして調べることが多かった。例えば、筆者らは、ポリ乳酸 (PLA) に対し、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン) (PCL) やポリ(ブチレンサクシネート) を相容化剤 (LTI) 存在下でブレンドする(リアクティブブレンド:RB) ことによりポリ乳酸の耐衝撃性の向上に成功している<sup>1,2)</sup>が、この時の相容性の評価は顕微鏡観察や物性測定によるものであった。

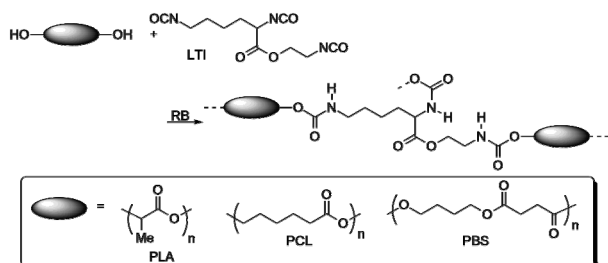


図1 RBのスキーム<sup>1,2)</sup>

そこで、空間分解能が高いことが知られているラマンスペクトル測定<sup>3)</sup>や、感度の高いことが知られている蛍光スペクト

ル測定<sup>4)</sup>といった分光測定による評価ができないかと考えた。本研究においては、非破壊かつ簡便な手法でのポリマーブレンドにおける相容性評価法の開発を目指した。

## 2. 顕微ラマン法による添加剤分布の観察

### 2.1 ラマンスペクトル測定による分析

ラマンスペクトルのピーク波数は、応力に応じて変わることが知られており<sup>3)</sup>、これを用いたセンシング材料についての研究がなされている<sup>5-7)</sup>。その中で、図2に示したアセチレンジオールを含むポリウレタン系材料が、顕微ラマン法によるひずみ検出のための材料として有効であることが示されている<sup>8)</sup>。ここで、機能を発する部位が塗布膜や成形体のどこにあるかを調べることは、ポリマーのブレンド状態の検出に役立つ。

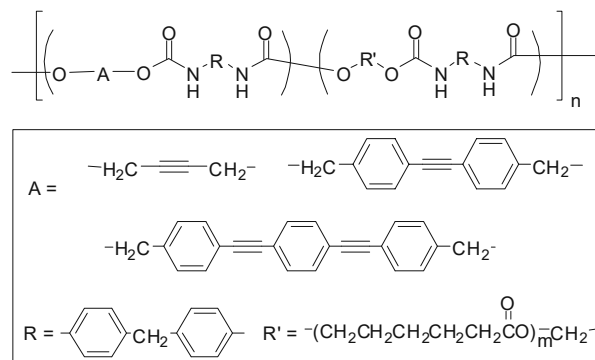


図2 ひずみ検出に用いたポリマー<sup>8)</sup>



つと考えられる。

図 2 のポリマーは、アセチレン部位由来のピーク波数のシグナルを調べることによりセンシングを行っている。一般に、アセチレンユニットに基づく特徴的なシグナルは  $2200\text{cm}^{-1}$  付近に現れ、検出部位として有効であると考えられる。そこで、上記アセチレン含有樹脂材料において、従来報告している塗布膜<sup>8)</sup>と同じ成分である PCL の固体ペレットをマトリクスとしてアセチレンユニットを組み込んだ成形体を作製し、そのアセチレン構造が成形体表面にどのような分布をしているかを顕微ラマン法で調べた。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬とサンプル作製

使用した試薬および成形方法を図3に示す。ビス(4-ヒドロキシメチルフェニル)アセチレン (SU, 図3(a)) は文献<sup>9)</sup>を参考に合成した。成形体の作製は図3(b)に示した三通りの方法で行った。Method-1で得られたPCL-SU-MFI-1は、PCLとSUとMFIを同時に混練機に投入し、成形体を作製したものである。Method-2で得られたPCL-SU-MFI-2は、SUとMFIとのモル比1:2の反応により調製したプレポリマー(Prep)をPCLに加え、成形体の作製を行ったものである。比較として、MFIを加えない成形も行った(Method 3, PCL-SU)。ブレンド比を表1に示す。まず、作製した成形体(PCL-SU-MFI-n-aおよびPCL-SU-a)をそのまま用いてラマンスペクトルの測定を行った。また、作製した成形体のマイクロームによる面出し処理を行ったサンプル(PCL-SU-MFI-n-bおよびPCL-SU-b)のラマンスペクトル測定を行う事により、機能性添加剤の分布における表面の平滑化の効果を調べた。

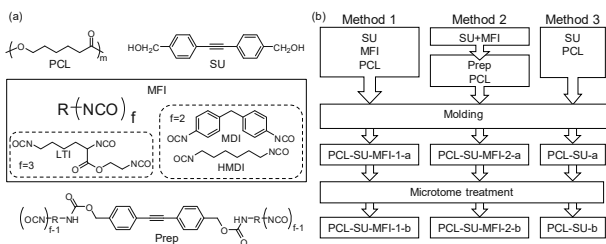


図 3 (a) 用いた試薬の化学構造および(b) サンプルの作製スキーム

表 1 作製した成形体の配合

Sample	作成方法	用いた MFI	MFI 添加量 / phr	SU 添加量 / phr
PCL-SU-MDI-1	Method 1	MDI	1.0	0.5
PCL-SU-MDI-2	Method 2	MDI	1.1	0.5
PCL-SU-HMDI-1	Method 1	HMDI	1.0	0.5
PCL-SU-HMDI-2	Method 2	HMDI	0.7	0.5
PCL-SU-LTI-1	Method 1	LTI	1.0	0.5
PCL-SU-LTI-2	Method 2	LTI	1.1	0.5
PCL-SU	Method 3	-	0	0.5

### 2.2.2 ラマンスペクトル測定

堀場製作所製 Super Labram および日本分光(株)製 NRS-5100 を用い、ラマンスペクトル測定を行った。

試料上の  $3 \times 100 \mu\text{m}$  の範囲を、 $1 \mu\text{m}$  間隔でラマンスペクトルの測定を行い、三重結合由来のピークの面積(A0, 図4)をメチル及びメチレン基に基づくピークの面積(A1, 図4)で割ることによりS値を求め( $S = A0/A1$ )、成形体中のアセチレンユニットの分布を調べた。また、S値の平均値を  $S_{Ave}$  とした。

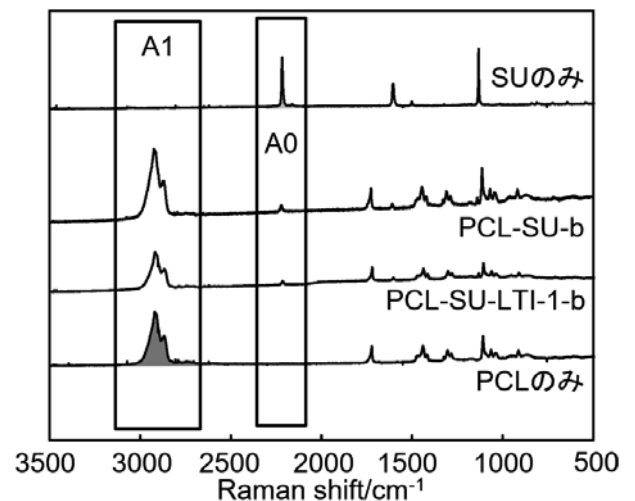


図 4 SU および相容化剤を添加した PCL のラマンスペクトル

## 2.3 結果と考察

SU と PCL のラマンスペクトルを図 4 に示す。図に示したとおり、SU は、メチルおよびメチレン領域にシグナルがなく、また、PCL は、アセチレン領域にシグナルがない。そこで、成形の方法によりアセチレンの分布状態に差があるかを調べるため、顕微ラマン測定による成形体の評価を行った。成形体の作製方法により、三重結合の見え方の再現性に変化が見られた。PCL-SU-MFI-1 および PCL-SU については、成形体中のアセチレンユニットが再現性よく観測されたものの、PCL-SU-MFI-2 においてはアセチレンユニットが観測されない場合があった。これは、PCL-SU-MFI-2 においては、調製した Prep が剛直な構造を示すことから、図 5 に示した水素結合<sup>9)</sup>や  $\pi$ スタッキング<sup>10)</sup>によって凝集することにより、成形体表面においてアセチレンユニットが偏在するのに対し、プレ

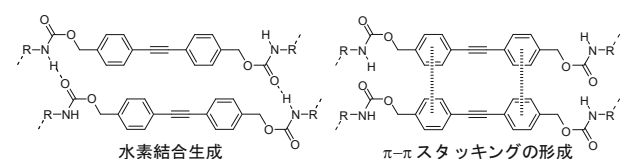


図 5 Prep の凝集

表 2 成形体の S 値の比較

Sample	$S_{Ave}/10^{-2}$	$S_{SD}/10^{-2}$	$S_{SD}/S_{Ave}$	$S_{max}/10^{-2}$	$S_{min}/10^{-2}$	$S_{max}/S_{min}$
PCL-SU-MDI-1-a	2.57	0.65	0.251	5.2	1.484	3.5
PCL-SU-MDI-1-b	2.94	0.73	0.249	6.3	1.719	3.7
PCL-SU-MDI-2-a	0.48	0.25	0.517	2.0	0.116	17.1
PCL-SU-MDI-2-b	0.45	0.22	0.493	1.4	0.086	16.2
PCL-SU-HMDI-1-a	1.73	0.37	0.212	3.1	1.039	3.0
PCL-SU-HMDI-1-b	3.00	0.49	0.163	5.0	2.006	2.5
PCL-SU-HMDI-2-a	1.12	0.93	0.833	6.0	0.074	82.1
PCL-SU-HMDI-2-b	1.60	0.81	0.508	5.9	0.339	17.3
PCL-SU-LTI-1-a	2.24	0.82	0.166	7.5	1.909	3.0
PCL-SU-LTI-1-b	3.65	0.82	0.223	7.5	1.909	3.9
PCL-SU-LTI-2-a	0.61	0.56	0.916	3.7	0.020	186.1
PCL-SU-LTI-2-b	3.68	4.18	1.138	17.3	0.087	198.7
PCL-SU-a	30.59	32.26	1.055	225.8	3.850	58.6
PCL-SU-b	6.68	19.44	2.912	226.7	1.596	142.0

ポリマーを経ないで作製した成形体(PCL-SU-MFI-1)については、観察表面全体にSUが分布しているものと考えられる。

SUのアセチレンユニット由来のシグナルの面積(A0)をPCLのメチレン基に基づくシグナルの面積(A1)で割ってS値を求め、アセチレンユニットの存在比の規格化を行った。各サンプルにおけるS値の比較の結果を表2に示す。

同じMFIを用いた場合、PCL-SU-MFI-1-bの $S_{Ave}$ とPCL-SU-MFI-2-bの $S_{Ave}$ は、ほぼ同じか、PCL-SU-MFI-1-bの方が大きくなる傾向があった。また、この時のS値の標準偏差( $S_{SD}$ )との割合( $S_{SD}/S_{Ave}$ )を比較すると、PCL-SU-MFI-2-bの $S_{SD}/S_{Ave}$ の方がPCL-SU-MFI-1-bのそれよりも大きくなっていった。さらに、サンプル中のS値の最大値( $S_{max}$ )と最小値( $S_{min}$ )の比( $S_{max}/S_{min}$ )を比較したところ、PCL-SU-MFI-2-bの $S_{max}/S_{min}$ がPCL-SU-MFI-1-bのそれよりも大きくなっていった。これらの結果は、先に示したSUの分散状態の記述を支持するものである。PCL-SU-MFI-2-bにおけるSUの分布の偏りは、図5に示したPrep同士の凝集が起こることによるものと考えられる。しかしながら、PCL-SU-LTI-1-bとPCL-SU-LTI-2-bでは $S_{Ave}$ にほとんど違いが無かった。これは以下のような理由が考えられる。Prep合成は、SUとMFIとのモル比が1:2で行っているため、Prep-3( $f=3$ のMFIを使用)中の末端イソシアネートの数が $f=2$ のMFIを使用したPrep-1およびPrep-2よりも多くなる。そのため、Prep-3はPCLとの反応が起こりやすくなり、PCL-SU-LTI-2においては、図5に示したポリウレタンの凝集に加え、この反応が起こる事により、成形体の内部にSUがさらに凝集すると考えられる。そのため、他のPCL-SU-MFI-2-bの場合と比べてPCL-SU-LTI-2-bでは $S_{Ave}$ が大きくなったものと考えられる。

続いて、面出し処理の効果を調べた。PCL-SU-aの方がPCL-SU-bよりも大きな $S_{Ave}$ を示したのに対し、PCL-SU-MFI-n-aは、PCL-SU-MFI-n-bよりも $S_{Ave}$ がほぼ同じか小さくなっていった。マイクロームを用いる面出し処理は、

サンプル表面を削り取ることによる表面の平滑化である。すなわち、PCL-SUにおいては、SUが成形体の表面に多く分散していると考えられる。これに対し、PCL-SU-MFI-nにおいては、PCLとSUがMFIを介して化学結合するため、SUの成形体表面への移動が抑制されるため、PCL-SU-MFI-n-bの $S_{Ave}$ が大きくなったと考えられる。本系においてはPCL-SU-LTI-2を用いた場合に $S_{Ave}$ の値の大きな減少が確認できた。この減少については、Prep-3中の末端イソシアネートの数が他のPrep-1およびPrep-2よりも多くなるため、Prep-3はPCLとの反応が起こりやすくなり、成形体の内部にSUがさらに凝集すると考えられるため、PCL-SU-LTI-2-aの $S_{Ave}$ の値はPCL-SU-LTI-2-bの $S_{Ave}$ の値よりも大きく減少したと考えられる。

これらをまとめると、成形体におけるSUの分布は図6のように想定される。PCL-SU-MFI-1においては、成形体全体にSUが分布しているのに対し、PCL-SU-MFI-2では、SUが組み込まれたプレポリマー同士が凝集していると考えられる。さらに、PCL-SUにおいては、PCLとSUとの相容性が悪く、PCLの表面にSUが多く分布していると考えられる。

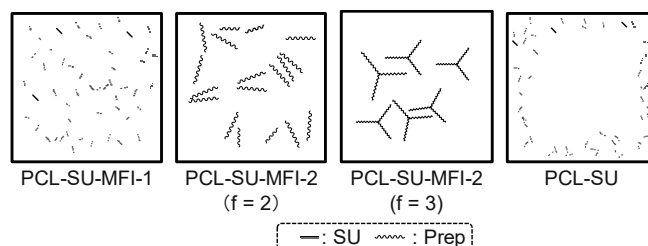


図 6 考えられる成形体中のSUの分布

### 3. 蛍光法によるポリマーブレンドの相容性の評価

#### 3.1 蛍光性添加剤について

一般に、蛍光測定は、感度に優れていることが知られている。そこで、蛍光測定によるポリマーブレンドの相容性の評価を試みたところ、架橋ジフェニルアミン系ポリマーが樹脂材料に蛍光特性を与えることを見出している<sup>4,11)</sup>。さらに、図7(a)に示したフェナザシリン含有ポリマー(PPhenazとPAR)をプラスチックブレンドに同時に添加した場合の蛍光挙動を調べることに伴って相容性評価を行っている<sup>4)</sup>。この手法は、PPhenazからPARへの励起エネルギー移動を評価するものであり、相容化剤の有無による蛍光挙動の変化を調べるものであった。

しかしながら、この手法は、二種の蛍光性添加剤を必要と

するため、さらなるプロセスの簡略化が望まれる。そこで、添加する蛍光性添加剤を一種類にして、相容性の評価ができるかを調べた。

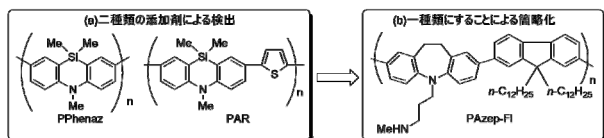


図7 相容性の検出に用いたポリマー

### 3.2 実験

蛍光性添加剤として、図7(b)のPAzep-FI ( $M_n = 3.6 \times 10^3$ )を文献<sup>12)</sup>に従い合成した。ブレンドする樹脂としては図1のPLAとPCLを、相容化剤としては、図1のLTIを用い、表3の割合でブレンドして成形した。

表3 PAzep-FI含有樹脂の蛍光特性

サンプル	PLA wt%	PCL wt%	PAzep-FI 添加量 / phr	LTI 添加量 / phr	蛍光極大波長 / nm <sup>a</sup>
PLA-1	100	0	0.01	0	412
PCL-1	0	100	0.01	0	435
PLA-L1	100	0	0.01	0.5	405
PCL-L1	0	100	0.01	0.5	415
Blend-1	90	10	0.01	0	426
Blend-2	85	15	0.01	0	432
Blend-3	70	30	0.01	0	429
Blend-L1	90	10	0.01	0.5	413
Blend-L2	85	15	0.01	0.5	413
Blend-L3	70	30	0.01	0.5	415

<sup>a</sup> PAzep-FIのクロロホルム溶液の吸収極大波長で測定

### 3.3 結果と考察

成形体の蛍光特性を表3に示す。相容化剤を添加していない成形体はPAzep-FIのキャストフィルム(436 nm)に相当する波長に、添加した成形体はクロロホルム溶液(418 nm)に相当する波長に蛍光極大を示した。このことは、PAzep-FIを検出用添加剤として用いることにより、簡便かつ非破壊でのポリマーブレンドの相容性の評価が可能となったことを意味する。このように蛍光極大の波長が変化した原因は、LTIを添加していない場合にはPAzep-FIが2で示したPCL中のSUの分布と同様な凝集をするのに対し、LTIを加えた場合は成形体全体に分散したためであると考えられる。

### 4. まとめ

$\pi$ 共役化合物のポリマーへのブレンドにより、添加剤の分布およびブレンド状態を非破壊かつ簡便に調べることができた。しかしながら、本系の結果は、相容化剤と添加剤との化学結合生成を利用するものであり、適応範囲における改善の余地がある。今後は、添加剤の化学構造を変えることにより、適応範囲を広げることができると考えている。

### 謝辞

本論文の結果は、公益財団法人 内藤科学技術振興財団、公益財団法人 JKA、および物質・デバイス領域共同研究拠点事業の助成によるものです。

本研究を遂行するにあたり、愛知工業大学の尾之内千夫教授、鳴尾泰希氏、前田雅将氏、久野順平氏、廣田弘記氏、名古屋市工業研究所の平野幸治氏の多大なご助力を頂きました。ラマン分光測定に関して、岐阜大学の三宅卓志教授、あいち産業科学技術総合センターの福田徳生氏、水野二郎氏、名古屋市工業研究所の二村道也氏のご協力を頂きました。成形に関しては名古屋市工業研究所の飯田浩史氏、原田征氏のご協力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

### 参考文献

- 1) M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, and H. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106** [3], pp. 1813-1820. (2007).
- 2) M. Harada, K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi, and K. Hirano, *Polym. Eng. Sci.*, **48** [7], pp. 1359-1368 (2008).
- 3) 三宅卓志, 日本接着学会誌, **44** [7], pp. 264-271 (2008).
- 4) 林英樹, 中尾秀信, 飯田浩史, 分析化学, **60** [3], pp. 215-222 (2011).
- 5) X. Hu, J. L. Stanford, R. J. Day and R. J. Young, *Macromolecules*, **25** [2], pp. 684-691 (1992).
- 6) X. Hu, R. J. Day, J. L. Stanford and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **27** [21], pp. 5958-5964 (1992).
- 7) 二村道也, 林英樹, 平野幸治, 三宅卓志, 材料, **59** [6], pp. 462-467 (2010).
- 8) 林英樹, 山田剛史, 鬼頭明生, 水谷好孝, 二村道也, 尾之内千夫, 平野幸治, 三宅卓志, 日本接着学会誌, **48** [3], pp. 103-107 (2012).
- 9) 松浦義勝, 日本接着学会誌, **26** [10], pp. 381-385 (1990).
- 10) T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **25** [8], pp. 703-704 (1996).
- 11) H. Hayashi, K. Murakami, H. Inoue, H. Hirota, M. Harada, K. Iida, Y. Onouchi, and K. Hirano, *Curr. Trends Polym. Sci.*, **14**, pp. 11-20 (2010).
- 12) H. Hayashi, Y. Ishigaki, J. Kuno, T. Naruo, H. Hiorota, T. Ogawa, H. Hattori, H. Seno, Y. Onouchi, and M. Oda, *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **51** [S1], pp. 298-305 (2015).

# 酸化チタン光触媒粉体を用いた コンクリートブロックの防汚コーティング

小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏

Anti-dirt Coating on Concrete Block using Titanium Oxide Photocatalytic Powder

Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Narihiro ASANO

Abstract : Titanium oxide photocatalytic powder was prepared from titanium tetraisopropoxide, ethanol and water. The photocatalytic activity was evaluated by the methylene blue decomposition test. The anti-dirt ability was also estimated by stained degree by methylene blue in the coated film after the test. We examined photocatalytic activity of titanium oxide powders prepared in various volume ratios of water to ethanol. In the result, we found out that the volume ratio of water to ethanol in hydrolysis was an important factor in preparing high activity powder. The optimum volume ratio of water to ethanol was 1.4. The prepared titanium oxide powder has about 80% photocatalytic activity of Aeroxide® P25. Concrete block was coated by titanium oxide powder mixed with methyltriethoxysilane binder including cement. Addition of cement into binder was useful for giving anti-dirt ability to film surface. The coated concrete block had good anti-dirt properties and photocatalytic activity, in the film composition 30 mass% titanium oxide, 30 mass% cement and 40 mass% binder.

## 1. 緒言

酸化チタンは、紫外光を照射するとそのエネルギーにより水を水素と酸素に分解するという本多・藤嶋効果<sup>1),2)</sup>の発見より注目されはじめ、その後、有機物の酸化分解や超親水性などの性能を有する光触媒として広く知られることとなった。有機物の酸化分解<sup>3)-5)</sup>は空気浄化・水処理などで、また、超親水性<sup>6)</sup>は窓ガラスのセルフクリーニングなどで既に実用化されているが、最近では、医療<sup>7)</sup>や農業<sup>8)</sup>の分野でも様々な製品の中で利用されている。当所においても、名古屋市の堀川護岸に多く見られる黒ずみが、酸化チタン光触媒を用いたセルフクリーニング機能により防ぐことが可能であるかどうかを調べるため、様々な酸化チタン光触媒塗装したコンクリート基材を堀川護岸の満潮時に川の中に水没する位置に設置して、汚れの程度を評価する実地試験を行い、酸化チタン光触媒が防汚性能に寄与する結果が得られている。<sup>9)-11)</sup>

本研究では、チタニウムテトライソプロポキシド (Ti(OiPr)<sub>4</sub>)、エタノール、水を出発原料として、防汚を目的とした酸化チタン光触媒粉体の安価な合成法とコーティング方法を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 酸化チタン粉体の合成

Ti(OiPr)<sub>4</sub> (97 %) のエタノール溶液 (0.4 mol/L) をエタノール溶媒の体積に対して体積比 0.2~5 倍の様々な体積の水中に滴下して加水分解を行った。30 分攪拌 (500 rpm) して一昼夜静置した後、生成した白色沈殿を吸引ろ過 (5C のろ紙) により分離した。得られた沈殿を 110 °C で 2 時間加熱処理して乾燥させた後、乳鉢で均一な前駆体粉体とした。前駆体粉体をマッフル炉により 600 °C で加熱処理して結晶化した酸化チタン粉体を合成した。このとき、前駆体粉体と加熱後の粉体重量の変化より (1) 式を用いて重量減少率を算出した。

$$(m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \% \dots (1)$$

前駆体粉体の重量 : m<sub>1</sub> g、加熱後の粉体重量 : m<sub>2</sub> g

### 2.2 酸化チタン粉体の評価

酸化チタン粉体の結晶性評価は X 線回折測定により行った。得られたスペクトルを化合物同定検索用データベース (PDF) と照合することにより結晶構造を同定した。結晶子サイズはアナタースのスペクトル中で最も強い回折強度を示す (101) のピークの半値幅より求めた。粉体

の粒子径については、高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)観察で得たSEM写真を用いて、おおよその粒子径を見積もり、小角散乱測定により得られた粒径と比較した。

酸化チタン粉体の光触媒性能はメチレンブルー (MB) 分解試験により評価した。MB水溶液 150 mL (6 ppm) 中に粉体試料 15.0 mg を添加して、超音波分散により懸濁させた。暗所にてマグネチックスターラー (300 rpm) で 16 時間以上攪拌して、粉体への MB の吸着を飽和させた後、ブラックライト蛍光灯 (FL20S BL-B) により  $1.0 \text{ mW cm}^{-2}$  の照射強度で紫外光を照射した。照射開始 0 時間より 0.5 時間毎に 2.5 時間まで、各 2 mL ずつ採取し、遠心分離 (10,000 rpm) で粉体を分離して得られた上澄みの吸光度 (664 nm) を分光光度計で測定した。得られたデータは、(2) 式を用いて、横軸に時間、縦軸に  $\ln(c/c_0)$  をプロットし、最小自乗法で求めた直線の傾きより反応速度定数  $k$  を算出した。

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad \dots (2)$$

ここで、 $c$  は紫外光照射後の MB 濃度、 $c_0$  は初期の MB 濃度、 $t$  は紫外光照射時間である。

本試験で得られた MB 分解の反応速度定数  $k$  を光触媒活性の指標として、各酸化チタン粉体の性能を比較した。

合成した酸化チタン粉体の光触媒性能の比較対照として、触媒学会で配布している酸化チタン参照触媒<sup>12)</sup> (JRC-TiO-4(2)) や Aeroxide®P25 (日本アエロジル)<sup>13)</sup>、試薬として市販されているオルトチタン酸及びメタチタン酸 (キシダ化学) を加熱処理して合成した酸化チタン粉体についても、同様に MB 分解試験により光触媒性能を調べた。

## 2.3 酸化チタンコート試料の作製と評価

### 2.3.1 透明無機バインダーの調製

透明無機バインダーは、メチルトリエトキシシラン (MTES)、硝酸、水を混合溶解してから、ポリビニルブチラール (PVB) を固形分比率 (PVB/( $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  + PVB)  $\times$  100 (mass%)) で 15mass% 添加して、常温下で透明溶液になるまで 12 時間以上攪拌して調製した。

### 2.3.2 酸化チタンコート試料の作製

表 1 に示した配合により、メチルトリエトキシシラン

より合成した無機バインダーに酸化チタン粉体 (JRC-TiO-4(2)、Aeroxide®P25、水 1.4 倍)、ポルトランドセメントを配合してコート剤を調製し、コンクリートブロック (50mm $\times$ 100mm $\times$ 10mm) 大有コンクリート工業 (株) 製) 上にコートを行い、1 昼夜常温下で乾燥後、12 時間以上水中に浸漬し、6 日間程度風乾した。

表 1 コート剤の配合

配合 (mass%)	配合量10	配合15	配合20
水	10	10	10
セメント	20	15	10
酸化チタン	10	15	20
バインダー	60	60	60
合計	100	100	100

## 2.4 コート試料の MB 分解試験

MB 溶液 : 150mL (3ppm) を入れたスチロール角型ケース (120mm $\times$ 120mm $\times$ 32mm) にコート試料を浸漬し、16 時間以上、攪拌 (300rpm) して MB の吸着を飽和させた後、新しい MB 溶液 (3ppm) に交換して試験を行った。サンプリング量を 1.5mL として、0.5 時間毎に 2.5 時間まで採取し、(2) 式より反応速度係数を計算して求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 酸化チタン合成粉体の光触媒活性の評価

Ti(OiPr)<sub>4</sub> のエタノール溶液を水中に滴下するとき、エタノール溶媒に対して様々な体積比 (0.2~5 倍) の水を用いて加水分解することにより、ろ過・乾燥を経た後に、脱水縮合状態の異なる前駆体粉体が得られる。これらの前駆体粉体を 600 °C で加熱処理して合成した酸化チタン粉体の光触媒活性 ( $k/k_{\text{TiO-4}}$ ) を調べて、それぞれの重量減少率に対してプロットしたところ、図 1 に示すような結果が得られた。全体的に光触媒活性のばらつきは見られるが、重量減少率が 25 $\pm$ 5% の領域で高い光触媒活性を示す粉体が存在していることがわかる。合成粉体の光

触媒活性は加熱処理温度や時間によっても変化するが、600°Cが最適な加熱処理温度であり、加熱処理時間は処理する粉体量により調整した。

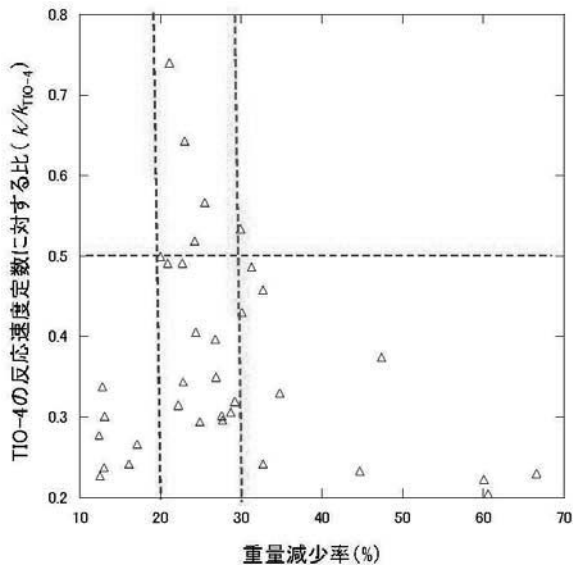


図1 合成粉体の重量減少率と光触媒活性

酸化チタン粉体合成における脱水縮合及び結晶化に伴う重量変化について図2に示す。出発原料である $Ti(OiPr)_4$ は加水分解後、加熱による脱水縮合により、水酸化チタン含水物⇒オルトチタン酸⇒メタチタン酸⇒酸化チタンと脱水縮合反応が進む。よって、加熱による重量減少が脱水によるものだけであると仮定すると、加熱処理後に重量減少率を知ることより、前駆体粉体がどのような脱水縮合状態であったのかを推定することができる。図1で示された高活性粉体の重量減少率 $25 \pm 5\%$ とは、オルトチタン酸とメタチタン酸の間の脱水縮合状態、図2で「高活性粉体の前駆体」と示した領域で、この領域の脱水縮合状態の前駆体が高い光触媒性能を有する酸化チタン粉体を合成する上で好ましいと考えられる。

表2に、水の体積比0.2、1、1.4、2倍で合成した酸化チタン粉体及びオルトチタン酸とメタチタン酸を加熱処理して得た酸化チタン粉体について、光触媒活性、重量減少率、粒子径、結晶子サイズ、結晶構造を調べた結果をまとめた。参照試料としては、JRC-TiO-4 (2) (TiO-4)

とAeroxide®P25 (P25)を用いた。合成粉体の中では、重量減少率が21.1%で粒子径が比較的小さい水1.4倍で作製した粉体がTiO-4の約70%を示す最も高い光触媒活性(0.74)を示した。これは、オルトチタン酸やメタチタン酸を加熱処理して合成した酸化チタン粉体よりも高い値である。結晶子サイズでは、TiO-4とP25が18.3 nm、18.6 nmであったのに対して、合成粉体(水0.2、1、1.4、2倍)、オルトチタン酸、メタチタン酸では、25.9~32.6 nmと1.4~1.8倍大きい値を示した。TiO-4とP25が高い光触媒活性を示すのは、他の合成粉体に比べて極めて小さい粒子径と結晶子サイズを有するためと考えられる。

表2 酸化チタン粉体の粒子径・結晶性・光触媒活性

試料	重量減少率 (%)	粒径 (nm)	結晶子サイズ (nm)	結晶構造	光触媒活性 ( $k/k_{TiO-4}$ )
TiO-4	—	15~25	18.3	アナターズ、ルチル	1
P25	—	15~25	18.6	アナターズ、ルチル	0.90
水0.2倍	44.7	25~65	30.2	アナターズ	0.23
水1倍	12.8	50~90	30.2	アナターズ、ルチル	0.34
水1.4倍	21.1	20~50	32.2	アナターズ、ルチル	0.74
水2倍	29.2	40~80	25.9	アナターズ	0.32
オルトチタン酸	34.7	20~40	26.5	アナターズ	0.09
メタチタン酸	20.3	20~40	32.6	アナターズ、ルチル	0.18

図3にP25、酸化チタン合成粉体(水1.4倍)、オルトチタン酸及びメタチタン酸を加熱処理して合成した酸化チタン粉体のXRDスペクトル、また、図4にそれらのSEM写真を示す。P25の結晶構造はアナターズとルチルで(図3(a))、煙霧状の微粒子である(図4(a))。酸化チタン合成粉体(水1.4倍)の結晶構造はアナターズとルチル(図3(b))、数十nmの粒子からなっている(図4(b))。一方、オルトチタン酸から合成した粉体の結晶構造はアナターズでメタチタン酸から合成した粉体はアナターズとルチルであるが(図3(c)、(d))これらの粉体は全体が凝集して、明確な粒子としての判別は困難である(図4(c)、(d))。オルトチタン酸やメタチタン酸から合成した粉体の光触媒活性が著しく低いのは、このように粒子が凝集してしまっているためではないかと考えられる。

小角散乱測定から得られた P25 の粒径は 22 nm であった。この値は文献値(約 21 nm)<sup>12)</sup> や SEM 写真から得られた値(約 20 nm) と一致した。一方、合成粉体で小角散乱測定より得られた粒径は 24nm であった。これは、SEM 写真(20~50 nm) で得られた値の範囲内ではあるが SEM 写真(20~50 nm) で分かるように粒径のばらつきが大きいため、粒径の不均一性により小さく見積もられたのではないかと考えられる。合成粉体の光触媒活性は P25 の 80%程度を示したが、これは、窒素吸着法で測定した合成粉体の比表面積が約 33m<sup>2</sup>/g で、P25 の比表面積約 50 m<sup>2</sup>/g<sup>13)</sup> の 66%であることより、比表面積の違いが光触媒活性に大きく影響していると考えられる。

### 3.2 酸化チタンコート試料の作製と評価

図5にメチレンブルー分解試験前後の配合10、配合15、配合20の試料写真を示す。表3にコート試料の評価結果をまとめた。コート剤の配合では、セメント、水、バインダーのみでは直ぐに固化し、配合6、10では乾燥直後に亀裂と剥離が発生した。これは、水の添加量が多いためであり、添加する水の適量は、水/(セメント+酸化チタン) ≤1/3であることが分かった。合成粉体を配合したコート剤の方が P25 配合のコート剤より粘性が低く塗布し易かった。

配合10(図5(a))や配合20(図5(c))では、皮膜に亀裂や剥離が見られたが、配合15(図5(b))では、皮膜に亀裂や剥離は見られなかった。よって、密着性の良い皮膜を作製するのに適したコート剤は配合15であり、皮膜中の酸化チタン含有率は30%程度であることが分かった。コート試料の示す光触媒性能は皮膜の酸化チタン含有率に依存し、含有率が高いほど高い光触媒活性を示した。

コート剤にセメントを配合することにより、皮膜表面の撥水性を高め、色素吸着を低減させ、防汚性を向上させることが分かった。合成粉体コート試料(図5(b)下)の光触媒活性は P25 コート試料(図5(b)上)の30%程度ではあるものの、防汚性能では、メチレンブルー分解試験後の色素沈着が P25 コート試料(図5(b)上)と比較して明らかに少なく、優れていることが分かった。

以上の結果より、酸化チタン含有率及びセメント含有率がともに30%、バインダー含有率が40%の皮膜組成において、防汚性能と水浄化性能を合わせ持つ亀裂や剥離のない密着性の良い皮膜が作製できることが分かった。

表3 酸化チタンコート試料の評価結果のまとめ

試料	皮膜組成 (mass%)			皮膜状態	光触媒活性 (k)	防汚性	総合評価	
	酸化チタン	セメント	バインダー					
配合20	P25	40	20	40	亀裂少 剥離なし	0.54 (1)	×	△
	合成粉体				亀裂少 剥離なし	0.18 (0.3)	△	△
配合15	P25	30	30	40	亀裂なし 剥離なし	0.38 (1)	△	○
	合成粉体				亀裂なし 剥離なし	0.12 (0.3)	○	○
配合10	P25	20	40	40	亀裂多 剥離あり	0.29 (1)	○	×
	合成粉体				亀裂多 剥離あり	0.08 (0.3)	○	×

## 4. 結論

Ti(OiPr)<sub>4</sub>、エタノール、水を出発原料とした簡易で安価な酸化チタン光触媒粉体の合成法を確立した。エタノールと水の体積比を変えて脱水縮合状態の異なる前駆体粉体を調製し、600℃で加熱処理して得られた酸化チタン粉体の光触媒活性を調べた結果、エタノールに対して体積比1.4倍の水により加水分解して合成した酸化チタン粉体が、Aeroxide®P25の80%程度の光触媒性能を有していた。

合成した酸化チタン粉体とセメントをメチルトリエトキシシランバインダーと混合してコンクリートブロック表面にコーティングした。コート試料が示す光触媒性能は皮膜中の酸化チタン含有率に依存し、含有率が高いほど、高い光触媒活性を示した。また、コート剤にセメントを配合することにより、皮膜表面の撥水性を高め、色素吸着を低減させ、防汚性が向上することが分かった。コンクリート表面に亀裂や剥離なく、密着性の良い皮膜を作製するのに適した皮膜中の酸化チタン含有率は30%程度であり、酸化チタン:30%、セメント:30%、バインダー:40%の皮膜組成において防汚性と光触媒活性を合わせ持つ皮膜が作製できた。

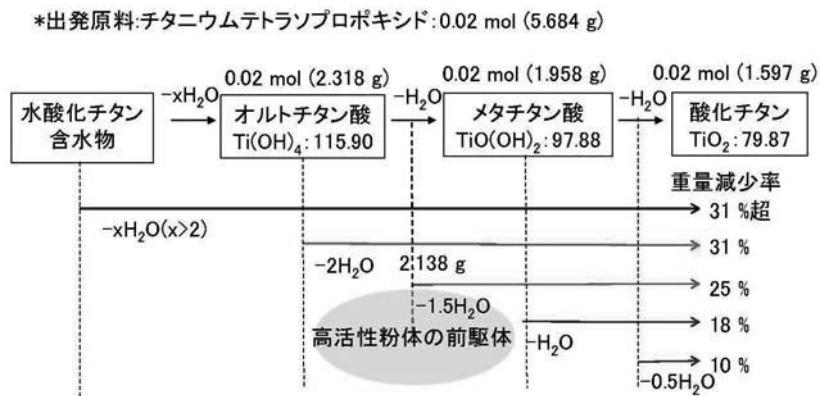


図2 酸化チタン粉体合成における脱水縮合及び結晶化に伴う重量変化

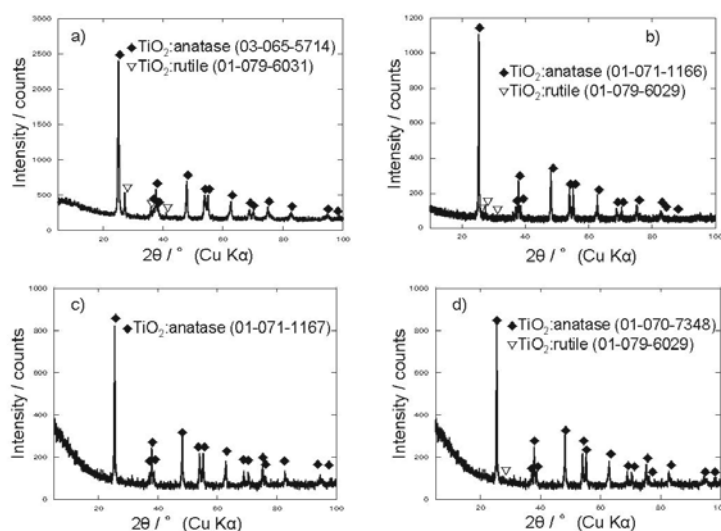


図3 酸化チタン粉体のXRDスペクトル、a)P25、b)合成粉体（水1.4倍）、c)オルトチタン酸からの合成粉体、d)メタチタン酸からの合成粉体

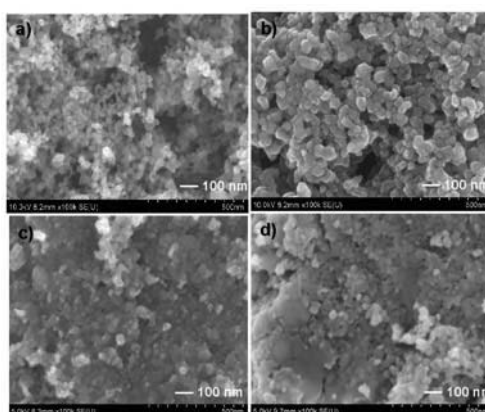


図4 酸化チタン粉体のSEM写真、a)P25、b)合成粉体（水1.4倍）、c)オルトチタン酸からの合成粉体、d)メタチタン酸からの合成粉体



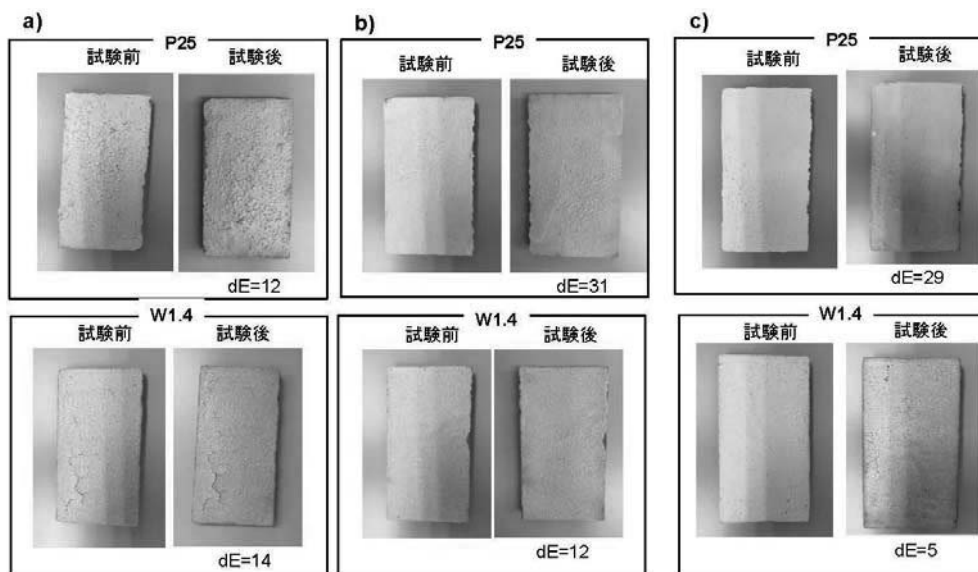


図5 メチレンブルー分解試験前後の配合10、配合15、配合20の試料写真、a)配合10、b)配合15、c)配合20、それぞれ、上:P25、下:合成粉体(水1.4倍)

#### 参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, p. 1148 (1971).
- 2) A. Fujishima, K. Honda: *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 3) 窪川裕、安保正一: *触媒*, **23**, p. 189 (1981).
- 4) 西本清一、大谷文章、坂本章、鍵谷勤: *日本化学会誌*, **2**, p. 246 (1984).
- 5) 山口経一、佐藤真理: *日本化学会誌*, **2**, p. 258 (1984).
- 6) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe: *Nature*, **388**, p. 431 (1997).
- 7) 中田一弥、寺島千晶、勝又健一、池北雅彦、藤嶋昭: *表面技術*, **67**[6], p. 290 (2016).
- 8) 農作物栽培用隔離床容器、特許第5691025号.
- 9) 小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、柘植弘安、安田良: *名古屋市工業研究所研究報告*, **96**, p. 28 (2011).
- 10) 小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、柘植弘安: *名古屋市工業研究所研究報告*, **99**, p. 25 (2014).
- 11) 第19回資源循環型ものづくりシンポジウム, **78** (2014).
- 12) 触媒学会参照触媒部会: 参照触媒 WEB  
<http://www.shokubai.org/com/sansyo/titania.html>
- 13) “AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst”: EVONIC INC., Technical Information 1243, pp. 5~6.
- 14) O. Prieto-Mahaney, N. Murakami, R. Abe and B. Ohtani: *Chemistry Letters*, **38**[3], p. 238 (2009).

# ドロマイトの共同分析結果\*

野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ

Results of Co-operative Analysis of Dolomite

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of dolomite has been carried out. The analyzed components were CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, S and LOI. There was good correspondence among the analytical results obtained by various procedures in all components. Some problems in the analytical methods have been discussed.

## 1. 緒言

東海無機分析化学研究会のセラミックス部会では、2014年12月から2016年7月まで6回にわたり、ドロマイトの共同分析を行った。

ドロマイトは、苦灰石または白雲石と呼ばれており、化学式はCa・Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。石灰石(CaCO<sub>3</sub>)とマグネサイト(菱苦土石:MgCO<sub>3</sub>)の中間の鉱石で、石灰石に含まれるカルシウムの一部がマグネシウムに置き換わったものである。主に、製鉄・製鋼用や排煙脱硫用に使われている。

製造される鉄製品の品質管理のため、近年では製鉄に使用される原料の品質管理も問われている。そのため、ドロマイトについても、含有元素の分析が必要とされている。そこで、今回はドロマイトを共同分析試料として採り上げることにした。

共同分析参加機関は、(株)大同分析リサーチ、(株)ノリタケカンパニーリミテド、日本軽金属(株)グループ技術センター、(株)矢作分析センター、日鉄住金テクノロジー(株)、(株)ユニケミー、岐阜県セラミックス研究所、JFE テクノリサーチ(株)、三重県工業研究所、(株)日本環境アセス、YKK(株)および名古屋市工業研究所の12機関である。共同分析参加機関のうち、7機関からデータの提出があった。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者3名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は9である。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

## 2. 関連する規格、参考文献および標準物質

ドロマイトの分析方法は、JIS M 8851「ドロマイトの分析方法」<sup>1)</sup>およびJIS R 2212-4「耐火物製品の化学分析方法—第4部:マグネシア及びドロマイト質耐火物」<sup>2)</sup>に規定されている。また、関連する規格として、JIS R 9011「石灰の試験方法」<sup>3)</sup>がある。

JIS M 8851は、1983年に改正されたため、分析方法は、重量法や吸光光度法、原子吸光法、滴定法が定められている。JIS R 9011は、2006年に改正され、比較的新しい規格のため、酸化アルミニウム、酸化第二鉄、酸化マグネシウム、五酸化リンの分析に発光分光分析法が採用されている。JIS R 2212-4にも、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化リン、酸化ホウ素の分析にICP発光分光分析法が採用されている。発光分光分析法は、微量成分の分析に適しており、多元素同時定量が可能であるため、米国や欧米の規格でも適用が進んでいる。

上記のように、ICP発光分光分析法の利用が進んでおり、今回の共同分析でも多くの元素分析で主に使用されているが、含有量の多い酸化カルシウム、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素では、全機関が滴定法や重量法で分析を行っている。滴定法は、日常業務では行っていない分析機関もあったため、文献等<sup>4)</sup>を参考にして共同分析の検討会の中で勉強会を行いながら、共同分析を進めた。酸化カルシウムや酸化マグネシウムはEDTA滴定法で行うため、指示薬の種類や終点の色の変化および妨害イオンのマスク剤等が重要になる。これらの事項について、重点的に検討を行った。

\* 本論文を「数種の試料の共同分析結果(第40報)」とする。

### 3. 共同分析結果および討議内容

共同分析項目は、JIS M8851 に規定されている酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化リン ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、全硫黄 (S)、強熱減量 (LOI) および JIS R2212-4 に規定されている分析項目のうち蛍光 X 線分析法による予備測定で検出された酸化マンガン (MnO)、酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) を合わせた 12 項目とした。第 1 回目の検討会の分析項目を CaO、MgO、 $\text{SiO}_2$ 、LOI、第 2 回目の新規の分析項目を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、S、第 3 回目の新規の分析項目を MnO、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  として、新規の分析項目と前回までの検討会での分析項目の再分析を並行して進めた。

共同分析結果を表 1-1 (酸化カルシウム～酸化マンガ) および表 1-2 (酸化リン～強熱減量) に示す。

#### 酸化カルシウム

データ数は 8 で、分析方法は滴定法が 7 件で ICP 発光法が 1 件である。すべてのデータの試料溶液調整方法は、二酸化ケイ素分析後の残留物を混合融剤 (炭酸ナトリウム + ホウ酸) で融解後、塩酸 (1+1) 等で溶解し、二酸化ケイ素分析時に保存しておいたろ液と合わせて定容する方法である。滴定法はすべて EDTA 滴定法である。妨害元素のマスキング剤には、三価の金属イオン用には、トリエタノールアミンを使用し、二価の金属イオン用には、硫化ナトリウムを使用している<sup>4)</sup>。以前は、二価の金属イオン用にシアン化カリウムを使用する場合もあったが、シアン化カリウムは有害物質であり、JIS も改定されているため、シアン化カリウムを使用する分析機関はなかった。硫化ナトリウムを使用すると、硫化水素が少量発生するため、室内の換気に注意が必要である。酸化マンガン を 0.1% 以上含む場合は、JIS M8851 の備考に記載されているように、酸化マンガンや酸化鉄 (III) を臭素水とアンモニア水で水酸化物として沈殿分離することが必要である。今回の試料の酸化マンガンの含有量は約 0.07% であるため 0.1% 以上には該当しないが、沈殿分離の処理を行った分析機関もあった。EDTA の滴定の指示薬として、JIS M8851 および JIS R2212-4 ではカルセインを、JIS R9011 では NN 指示薬が規定されている。今回の共同分析でもどちらかの指示薬が使用された。どちらの指示薬でも終点の判別に注意が必要である。カルセインの場合は、黒色紙上で行うことや NN 指示薬の場合は、タングステン

ランプの光を通すことなどが有効である。検討会では、炭酸カルシウムで終点の見極めの練習をすると良いという意見があった。EDTA 滴定を行ったすべての分析機関では、JIS M8851 や JIS R9011 に規定されている濃度 0.02mol EDTA 標準溶液を使用した。この濃度の EDTA 標準溶液を使用すると、ビュレット一滴の液量が 0.05mL として、一滴あたりが試料中のカルシウム量 0.14% に相当する。つまり、一滴分ずれると 0.14% の誤差が生じるため、終点近くでは慎重に作業を行う必要がある。

データは比較的そろっているが、今後、滴定法については、熟練を要すると思われる。

#### 酸化マグネシウム

データ数は 8 で、分析方法は滴定法が 7 件で ICP 発光法が 1 件である。試料溶液調整方法は、酸化カルシウムと同じである。滴定法は酸化カルシウムと同じくすべて EDTA 滴定法である。緩衝液を加えて、pH10 付近で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を滴定し、先に求めた酸化カルシウムを差し引いている。酸化カルシウムの滴定および pH10 付近での含量の滴定それぞれで 1 滴分ずれると、最大 0.20% の誤差が生じることになるため、注意が必要である。

データは比較的そろっているが、酸化カルシウムの誤差も含むため、CV 値が少し大きくなっている。

#### 酸化ケイ素

データ数は 8 で、分析方法はすべて JIS M8851 に準じた過塩素酸脱水重量法である。過塩素酸脱水重量法では、不溶解物の洗浄が不十分であると、ろ紙の灰化時に爆発飛散するおそれがあるので、十分に洗浄を行う必要がある。

データはそろっており、特に問題はなかった。

#### 酸化アルミニウム

データ数は 8 で、分析方法は ICP 発光法が 6 件で、原子吸光法が 2 件である。試料溶液調整方法は、酸化カルシウムと同じである。ICP 発光法では、標準添加法で測定したところがあった。原子吸光法の検量線のマトリックス溶液は、JIS M8851 に記載されている方法で、炭酸カルシウム、金属マグネシウムおよび混合融剤より調製したものをを使用した。酸化アルミニウムは、酸化ケイ素分析時の不溶解残さの構成成分として 3~6% 含まれているため、二酸化ケイ素分析時のろ液のみで測定するのではなく、二酸化ケイ素分析後の残留物を融解処理し、ろ液と合わせた試料溶液で測定する必要がある。今回の共

表 1-1 共同分析結果

単位%

	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
A	33.60 滴	17.42 滴	2.65 重	0.226 原	0.199 吸	0.0738 I
B	—	—	—	—	—	—
C	33.38 I	17.09 I	2.58 重	0.234 I	0.186 I	0.068 I
D	33.56 滴	17.18 滴	2.52 重	0.220 I	0.208 I	0.0695 I
E	33.20 滴	17.29 滴	2.55 重	0.271 I	0.190 I	0.068 I
F	33.07 滴	17.60 滴	2.63 重	0.247 原	0.188 I	0.0664 I
G	33.68 滴	17.28 滴	2.62 重	0.230 I	0.196 I	0.0791 I
H	32.95 滴	17.61 滴	2.62 重	0.246 I	0.203 I	0.0672 I
I	33.55 滴	17.48 滴	2.55 重	0.242 I	0.194 I	0.0770 I
平均	33.37	17.37	2.59	0.240	0.196	0.0711
標準偏差	0.271	0.191	0.047	0.016	0.008	0.005
CV%	0.8	1.1	1.8	6.7	3.9	6.8

滴：滴定法、I：ICP 発光法、重：重量法、原：原子吸光法、吸：吸光光度法

表 1-2 共同分析結果

単位%

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	S	LOI
A	0.0683 吸	0.0425 原	0.0125 I	0.0103 原	0.001 燃	45.31 重
B	—	—	—	—	—	44.9 重
C	0.065 I	0.053 原	0.020 I	0.012 原	0.002 燃	44.97 重
D	0.0718 I	0.049 I	0.0148 I	0.0112 I	—	44.86 重
E	0.074 I	0.051 炎	0.018 I	0.014 炎	<0.005 燃	45.02 重
F	0.062 I	0.0578 原	0.0164 I	0.0177 原	0.002 滴	45.05 重
G	0.0725 I	0.0521 I	0.0161 I	0.012 I	—	45.20 重
H	0.0645 I	0.0424 I	0.0202 I	0.0164 I	<0.001 燃	45.21 重
I	0.0695 I	<0.1 I	0.0149 I	0.0110 I	—	45.25 重
平均	0.0685	0.0497	0.0166	0.0130	0.002	45.09
標準偏差	0.004	0.006	0.003	0.003	0.001	0.162
CV%	6.3	11.3	16.0	20.9	34.6	0.4

吸：吸光光度法、I：ICP 発光法、原：原子吸光法、炎：炎光光度法、燃：燃焼赤外線吸収法、滴：滴定法、重：重量法

同分析でも、酸化アルミニウムの第1回目の検討会で、ろ液のみを測定した分析所では、平均値より低い値を報告した。不溶解残さを融解処理して再分析を行うと、平均値に近い値が得られた。

### 酸化鉄

データ数は8である。分析方法はICP 発光法が7件で、1,10-フェナントロリン吸光光度法が1件である。試料溶液調整方法は、酸化カルシウムと同じである。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

### 酸化マンガン

データ数は8である。分析方法はすべて ICP 発光法である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

### 酸化リン

データ数は8である。分析方法は ICP 発光法が7件で、モリブデン青吸光度法が1件である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

### 酸化カリウム

データ数は8である。分析方法は ICP 発光法が4件で、原子吸光法が3件、炎光光度法が1件である。ナトリウムと一緒に測定していることが多く、炭酸ナトリウムで融解した試料溶液は使用できないため、新たに試料調製を行った。試料の分解方法は、塩酸のみで行ったところが1件、塩酸と過塩素酸を使用し過したところが1件、その他は硝酸、フッ酸、過塩素酸を使用し白煙処理後、塩酸で溶解する方法を使用した。ICP 発光法では感度が悪く、定量下限以下とした分析機関もあった。

酸化カリウムが低感度であることにも起因して、若干分析値のばらつきが見られた。

### 酸化チタン

データ数は8である。分析方法はすべて ICP 発光法である。酸化チタンは酸化アルミニウムと同じく、酸化ケイ素分析時の不溶解残さの構成成分に含まれているため、二酸化ケイ素分析後の残留物を融解処理し、ろ液と合わせた試料溶液で測定する必要がある。今回の共同分析でも、酸化チタンの第1回目の検討会で、ろ液のみを測定した分析所では、平均値よりかなり低い値を報告した。不溶解残さを融解処理して再分析を行うことにより、平均値に近い値が得られた。

### 酸化ナトリウム

データ数は8である。分析方法は ICP 発光法が4件で、原子吸光法が3件、炎光光度法が1件である。試料調製方法は、酸化カリウムと同じである。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

### 硫黄

データ数は5である。分析方法は燃焼赤外線吸収法が4件で、滴定法が1件である。滴定法は、ヨウ素酸カリウム滴定法である。微量のため、検出下限以下としたところもあった。

### LOI

前回の共同分析試料であるリモナイト<sup>5)</sup>と比較して、

データのばらつきが少なかった。この理由として、ドロマイトの強熱減量は、主に炭酸塩の熱分解によって発生する二酸化炭素の減量であることが挙げられる。ドロマイトの熱分析結果を図1に示す。

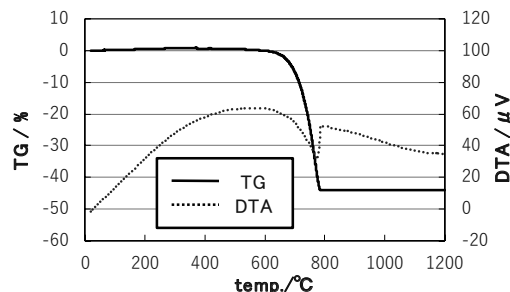


図1 ドロマイトの熱分析結果

図1の結果より、約780°C以上では、TGの値が一定で減量が見られないことがわかった。このため、強熱温度のずれによる影響も少なく、データのばらつきが小さいと考えられる。

## 4. 結言

今回の共同分析では、ドロマイトを共同分析試料として採り上げて検討を行った。最近では、滴定法や重量法などの湿式分析を行う機会が減少している。しかし、蛍光X線分析等の機器での定量分析に必要な標準物質の値付けや、主成分の分析では、滴定法や重量法が必須である。東海無機分析化学研究会の共同分析では、今後も滴定法や重量法などの基準分析法での分析を行う機会を設けて行きたいと考えている。

### 謝辞

日常業務でお忙しい中、共同分析にご参加いただき、また、共同分析の検討会において非常に有用なご意見をいただきました東海無機分析化学研究会の各機関の皆様にご心から感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS M 8851:1983「ドロマイトの分析方法」
- 2) 日本工業規格 JIS R 2212-4:2006「耐火物製品の化学分析方法—第4部：マグネシア及びドロマイト質耐火物」
- 3) 日本工業規格 JIS G 9011:2006「石灰の試験方法」
- 4) 日本分析化学会編：“分析化学便覧 改訂六版” p612, p634, 丸善出版(2011)
- 5) 野々部恵美子, 大橋芳明, 柴田信行, 小野さとみ：名古屋市工業研究所報告, **101**, pp. 24-29(2016)

# インテリジェントな動的接触角測定システムの開発

八木橋信

Development of Intelligent Dynamic Contact Angle Measuring System

Makoto YAGIHASHI

## 1. 緒言

接触角とは、図1に示すように固体表面に液滴を滴下して、固体、液体および気体の接する部位から液体の曲面に接線を引いた時、この接線と固体表面のなす角である。接触角は材料のごく最表面(～1 nm)の特性を反映しており、接着性や液滴の滑落性、防汚性、耐食性などを評価する重要な評価基準となる。近年は、フォトマスク、ディスプレイ、磁気ディスクに用いられるガラス基板、金属、樹脂等へ、機能性を付与するため有機シラン等を用いた表面修飾が広くおこなわれている。その修飾された表面の機能を評価する指標の一つとして「ぬれ性」が用いられる<sup>1)</sup>。ぬれ性は、水や油など、実用化する際に対象となる液体をプローブとして、その接触角を計測することにより評価する。固体表面に液滴を静置した際の接触角は特に静的接触角(以下、 $\theta_s$ と示す)という。水をプローブに用いる場合、通常、 $0^\circ < \theta_s < 90^\circ$ の場合を親水性といい、 $\theta_s$ が $0^\circ$ に近い場合を超親水性という。 $\theta_s > 90^\circ$ の場合をはっ水性といい、 $\theta_s > 150^\circ$ の場合には学術的な定義はあいまいなものの、超はっ水性と呼ばれる。蓮の葉の表面のように、はっ水性と $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ オーダーの凹凸が組合わさると $\theta_s$ が $150^\circ$ 以上となり、水滴が玉の様になり表面をころころと容易に転がり落ちるようになる。静的接触角 $\theta_s$ を測定する「ぬれ性」の測定は、JIS R 3257などで一部規格化されているが、実際の生産現場では接触角が大きくばらつくため、材料表面の特性を適切に計測できないという問題が生じている。

産業界では従来、塗装面やコーティング面の評価に静的接触角である $\theta_s$ が用いられてきた。ところが企業からは $\theta_s$ では固体表面からの液滴の除去性能が適切に評価

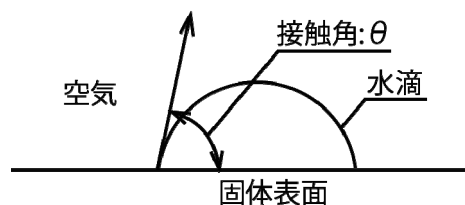


図1 接触角の定義

できないという声も多い。これは例えば、車のフロントガラスにはっ水加工を施した際、雨滴が玉状になっても(平滑面では $\theta_s = 120^\circ$ 程度が限界)ガラス面に付着したまま、滑落せず表面に留まる現象などがあげられる。つまり、 $\theta_s$ の高低と液滴の除去性能などに相関がみられないのである。そこで、固体表面上での液滴の挙動を評価するため、動的接触角が近年注目されるようになってきた。動的接触角とは、液滴が濡れ広がる時に、液滴と材料表面との接触線が前進する際の接触角である前進接触角(Advancing contact angle, 以下、 $\theta_A$ と示す)と、逆に液滴が収縮し接触線が後退する際の後退接触角(Receding contact angle, 以下、 $\theta_R$ と示す)によって決定される。動的接触角の計測には、(1)拡張収縮法、(2)滑落法(転落法)、(3)Wilhelmy法(垂直板法)があるが、計測用の試料の自由度や再現性の高さから、製品開発の現場では(1)の拡張収縮法が利用しやすい。

拡張収縮法では、固体表面に滴下した液滴にシリンジの針をさして、液体を注入したり吸引したりすることで、動的接触角( $\theta_A$ と $\theta_R$ )を計測する。図2に示すように、液体を注意深く注入していくと、液滴の3相接触線は動かないまま徐々に接触角が増加していき、ある時点を通

ぎると、一定の接触角を維持したまま3相接触線が前進する。これを $\theta_A$ と呼ぶ。反対に、液滴を収縮させていき、3相接触線が一定の接触角を維持したまま後退する際の接触角を $\theta_R$ と呼ぶ。この $\theta_A$ と $\theta_R$ の差は接触角ヒステリシス( $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$ )として定義され、 $\Delta\theta$ が小さい程、固体表面と液滴との相互作用は小さい。これは直観的には図3のような液滴が滑落する際、 $\Delta\theta$ が大きくなるほど、液滴を固体表面に固定する力が接触線で働き、滑落しづらくなる現象として理解できる。

拡張収縮法による動的接触角の計測は既に国内外の数社から自動化したシステムも含む製品が発売されているが、従来のシステムでは液滴の大きさを単純に一定の早さで拡張/収縮したものを連続画像として取り込み、各時点での接触角を単純に計測するものである。実際の計測では、固体表面上で拡張/収縮をする液滴の接触角は、液滴が表面にひっかかる現象であるスティックスリップ等の影響を受け、単調な液滴の拡張/収縮をおこなうと接触角の値がいつまでも安定しない。最終的にどの時点での接触角を採用するかは測定者の主観に任されている。熟練した測定者が液滴の状態の変化を注意深く観察しながら液滴の大きさを変化させて測定する場合と比較すると、従来の自動測定では動的接触角のばらつきが大きくなり、安定したぬれ性の評価や比較が困難であった。

本研究開発では熟練した測定者のように液滴の形状画像を理解し、液滴の大きさを制御し、動的接触角を自動的に計測するシステムの開発を当初の目的とした。

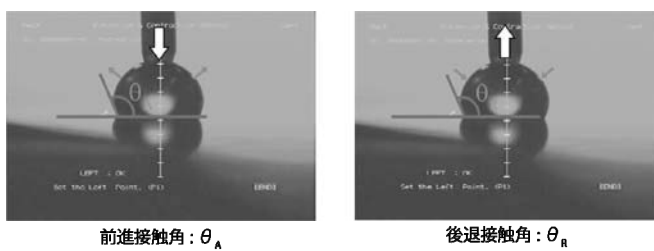


図2 動的接触角

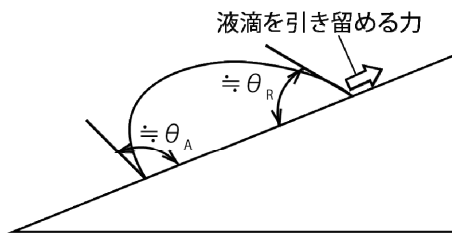


図3 液滴の滑落と動的接触角の関係

## 2. 開発した装置

本研究で開発したシステム構成の写真を図4に示す。開発する動的接触角計測システムは、1. 液滴の大きさを制御するシリンジ、2. 試料台、3. テレセントリック光源、4. テレセントリックレンズを装着したカメラ、これらと処理用コンピュータ、により構成した。テレセントリック光学系と1/6000秒以下の露出時間により、液滴の形状を高精度にブレを抑えて撮像できる環境を実現した。

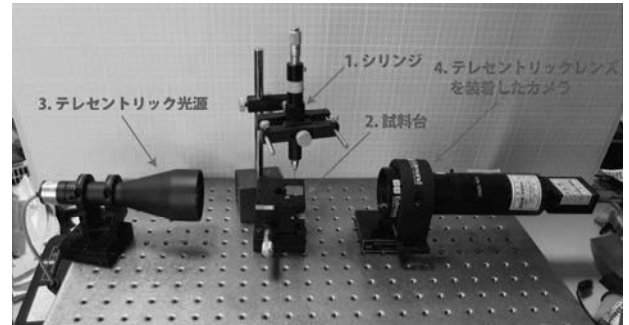
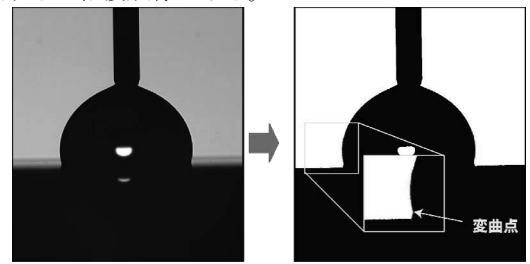


図4 開発した装置

光源には、白色のLED光源の光をTSテレセントリックバックライト・イルミネーター(エドモンド・オプティクス・ジャパン(株)製)によってコリメートしたものを用いた。液滴形状の撮影には2048×2048画素(90FPS max)のモノクロ CCDカメラ Grasshopper3 4.1 MP Mono USB3 Vision(Point Grey社製)を用い、レンズは高性能5メガピクセル対応テレセントリックレンズ x0.9(エドモンド・オプティクス・ジャパン(株)製)を用いた。カメラと処理用コンピュータはUSB3.0により接続した。

撮像した画像はまず二値化し、図5のように基板周囲のエッジを検出した。エッジの検出は画像底部の黒い領域の内部から探索して、基板表面から液滴の輪郭(と今回の場合は基板表面に写り込んだ液滴の鏡像も含む)を追跡した。基板表面から見て、最初の変曲点を、接触角を測定する点とした。この点がつまり、液滴が基板表面に接触する三相接触線となる。



元画像 二値化してエッジを検出した画像  
図5 二値化処理とエッジ検出

二値化の処理でも光学系の設計の優位性がでており、元画像のエッジが明確であるため、閾値を設定するだけの単純な二値化により、複数の条件下でもエッジを一意に検出することができる。

接触角の算出には、左右の三相接触線近傍の曲線が真円の円弧の一部であると仮定して接触角を求める接線法を用いた。平面上で1直線上に存在しない3つの点P1(x1, y1), P2(x2, y2), P3(x3, y3)を通る円は一意に決まり(図6)、中心座標C(xc, yc)と半径rも一意に決定される。三相接触線は左右で2つあるため、左右の接触線近傍の3点を含む円を算出し、接触線における円の接線の傾きを求めることで、接触角を算出した。接触角は左右独立して求め、平均をとり接触角とした。基板の傾きは左右の平均をとることで相殺されるため、基板の傾きによる接触角の補正は行わなかった。

### 3. 開発した装置の検証

接触角を測定する基板には、20 x 20 mm 角のシリコンウェハを (heptadecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrodecyl) trimethoxy silane (FAS17)などの有機シランで処理したものをを用いた。基板の準備は、まずシリコンウェハの表面を真空紫外光で酸化・洗浄し、処理する有機シランとともに窒素雰囲気下でPFA製の容器へ封入し、150℃で3日間放置した。これにより、シリコンウェハ表面には有機シランの自己組織化により、特別なコントロールがなくても膜厚が安定した分子膜が形成される。この皮膜は処理する有機シランの分子の長さ程度の厚みしかなく、非常に薄いもの(～1nm)、表面は露出するCH<sub>3</sub>やCF<sub>3</sub>などの官能基の性質によって撥水性を示す。

準備した基板を本研究で開発した装置で接触角を計測した結果の一部を図7に示す。

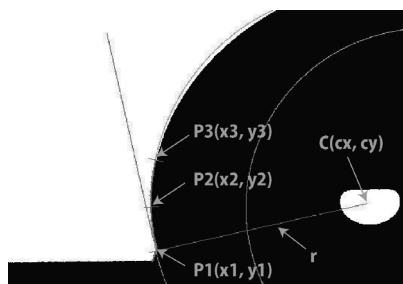


図6 3点を通る円の導出

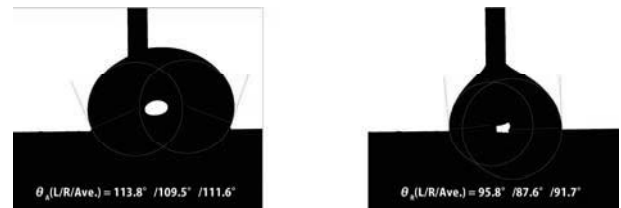


図7 動的接触角測定結果(FAS17 から一部)

分布が正規分布に近いと仮定すると、FAS17の基板で $\theta_L/\theta_R = 113.3^\circ \pm 1.6^\circ / 91.7^\circ \pm 0.1^\circ$  ( $p = 0.95$ )となった。このバラつきは熟練した測定者が従来の手動による測定をおこなった場合と比較しても安定しており、本研究で開発したシステムは現状でも十分に安定した動的接触角の測定が可能であることがわかった。

### 4. 結言

本研究において開発したシステムは、動的接触角を自動測定する以外にも、液滴形状を高精度に歪みなく撮像できる特徴を持つ。現状で「ぬれ性」の指標として用いられている接触角は、重力による変形の影響を受け、液滴が大きくなると角度が低下するなどの問題がある。液滴の平衡状態の形状は、ラプラス圧と重力、液滴と基板表面の三相接触線に生じる力のバランスによって決定される。そのため、実際に撮像した液滴形状へ重なるようにパラメータを調整した液滴形状を算出できれば、間接的に三相接触線に働く力を数値化できるものと考えられる。今後は複雑な非線形方程式により決定される液滴形状のシミュレーションを進め、新たな「ぬれ性」の評価指標の開発を目指したい。なお、本研究の一部は平成25年度人工知能研究振興財団研究助成(人工知能研究振興財団)の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- 1) 「平成28年度人工知能研究成果発表会資料」, 公益財団法人人工知能研究振興財団, pp 1~16.



# 変性ナノセルロースの分散性・撥水性の評価

高木康雄, 山中基資

Dispersibility, Water-repellent Evaluation of Chemically Modified Nano-cellulose

Yasuo TAKAGI and Motoshi YAMANAKA

## 1. 緒言

地球上で豊富に存在するセルロースは、その優れた特性を利用して、ろ過材、ろ過助剤、イオン交換体の担体、クロマトグラフィー用充填材、ゴム・プラスチックの配合用充填剤等としての工業上の用途や、口紅、粉末化粧品及び乳化化粧品等の化粧品の配合成分として使用されている。また、水系分散性に優れているので食品、化粧品または塗料等の粘度の保持、食品原料生地の強化、水分の保持、食品安定性向上、低カロリー添加物または乳化安定化助剤といった用途にも使われてきた。さらに最近では、セルロースの繊維束を人工的にナノサイズに解繊したナノセルロース (NC) が新素材としても注目されている。ナノサイズとしての特性等を引き出すことができれば鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍の強度、低熱膨張性、高いガスバリアー性等の性質<sup>1)</sup>を有しているからである。NCには、形状や製法からいろいろな種類があり、例えば、①酸処理で作られる長さ 150nm 以下の棒状あるいは紡錘形をしたもの (CNC)、②物理的に解繊したミクロンレベルの長さを含む繊維状のセルロースナノファイバー (CNF)、③触媒酸化により解繊した TEMPO 酸化セルロース等がある。

これらの NC はそれぞれ特長があり、新素材への展開として、高分子複合材料の補強材や高機能部材としての用途が望まれている。しかしながら、セルロースは構造単位であるグルコースに水酸基を 3 つ有していることから、親水性の傾向が強く、多くの疎水性であるゴム・プラスチック成形品等の配合材料では、界面剥離による強度の低下や、表面からの水分の浸透によって部材表面が白化すること、凍結による劣化、耐カビ性の低下等の問題がある。これらの対策として、セルロースは数多くの化学反応を中心とした疎水化が行われてきた。今回、我々は NC の産業利用への足掛かりとして、NC 表面に化学修飾を行い、それらの有機溶媒への分散性と撥水性を調

べる実験を行った。

## 2. 実験

### 1. 試験試料

#### 1-1. TEMPO 酸化ナノセルロース

マイクロフィブリル化セルロース WG-100 (日本製紙 (株) 製) 30 g を純水 3L に十分に懸濁した後、TEMPO 試薬 0.45g (3mmol)、NaBr 3g (30mmol) を加え、スターラーで攪拌しながら、12% NaClO 水溶液 75ml を滴下した。反応中、0.1M HCl と 0.1M NaOH を必要量加えることで pH9.8 付近に調節し、酸化触媒反応を進行させた。反応の停止はエタノールを必要量加えることによって行った。反応後の水溶液はろ過により固形物を分離し、十分な水洗を行った。得られた反応固形物はおおよそ 15% の懸濁液にして、ホモジナイザーで攪拌し、解繊処理を行った<sup>2,3)</sup>。

#### 1-2. ナノセルロースのマレイン酸処理

機械摩砕 NC (モリマシナリー (株) 製) を含水状態で 50g 量り取り、ジメチルスルホキシドに浸漬して膨潤させた後に圧搾することを 2 回繰り返した。その後、無水マレイン酸 22 g をジメチルスルホキシド 500ml に溶解させた溶液とピリジン 0.5ml を加えて、室温で攪拌しながら 24 時間反応させた。

反応の進行を赤外スペクトルにて確認した後、溶媒と副生成物を水洗して除去し、エステル化物を精製した。

#### 1-3. ナノセルロースの化学修飾

##### 1-3-1. ナノセルロースのアセチルエステル化

機械摩砕 NC (モリマシナリー (株) 製) を含水状態で 50g 量り取り、アセトンに浸漬して膨潤させた後に圧搾することを 2 回繰り返した。その後、アセトンを 500ml に懸濁し、無水酢酸 25 g、ピリジン 1ml を加えて、攪拌しながら 24 時間、室温で反応させた。反応の進行を赤外スペクトル測定して確認した後、溶媒と副生成物を水洗

して除去し、エステル化物を精製した。

### 1-3-2. ナノセルロースのプロピオニルエステル化

機械摩砕NCを含水状態で50g量り取り、アセトンに浸漬して膨潤させた後に圧搾することを2回繰り返した。その後、アセトン500mlとジメチルスルホキシド200mlの混合溶媒に懸濁し、無水プロピオン酸29g、ピリジン1mlを加えて、油浴中80°Cで還流、攪拌しながら24時間、反応させた。反応の進行を赤外スペクトル測定して確認した後、溶媒と副生成物を水洗して除去し、エステル化物を精製した。

### 1-3-3. ナノセルロースのブタノイルエステル化

上記実験と同様の方法で、無水酪酸36g、ピリジン1mlを使用して24時間、反応させた。ただし、油浴温度は100°Cで還流、攪拌しながら行った。

### 1-3-4. ナノセルロースのベンゾイルエステル化

機械摩砕NC繊維を反応性水酸基あたり2当量の水酸化カリウム水溶液に膨潤させた後、ろ過して繊維状態を取り出し、アセトンに懸濁してから2当量のベンゾイルクロライドと5時間、室温で反応させた。反応後、溶媒と副反応物を除き、精製した。反応生成物は赤外スペクトルを測定して化学修飾されているのを確認した。

## 2. 変性ナノセルロースの有機溶媒への分散性

各種の変性NC0.2g(含水3wt%)をガラス製サンプルチューブに入れてテトラヒドロフラン4mlを加え、ホモジナイザーで3分間分散処理を行った。その後、3時間静置して分散状態を観察・撮影した。

## 3. 変性セルロースの撥水性評価

撥水性の評価には接触角を用いた。各種の変性NC0.5g(含水3wt%)を5mlの水で5分間、ホモジナイザー分散処理した後、それらの溶液をよく洗浄したガラス製プレートに広げ、自然乾燥してコーティングサンプルを作製した。これらサンプル上に水5 $\mu$ lを滴下して観察される液滴を水平方向からCCDカメラでイメージとして取り込み、形状から接触角を画像解析により算出した。

## 4. 機器分析

赤外分光スペクトル測定はDIGILAB社製FTS3000MXを使用して測定した。材料表面と液体とのなす角度(接触角)の測定はKSV Instruments社製CAM200を使用して行

った。

## 3. 結果

### 1. 変性セルロースの調製

図1にATR法で測定したTEMPO酸化セルロース及びマレイン酸処理セルロースの赤外スペクトルを示す。

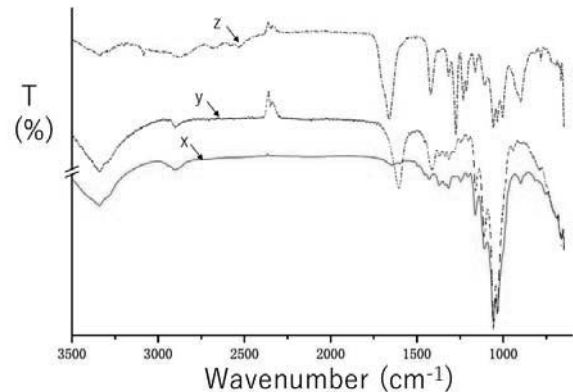


図1 各種セルロースのFT-IRスペクトル  
(x)無処理セルロース、(y)TEMPO酸化セルロース、  
(z)マレイン酸処理セルロース

TEMPO酸化はマイクロフィブリル表面に露出するC6位の1級水酸基のみを選択的にカルボキシル基に変換するものである。それにより負の電荷を帯びたマイクロフィブリルに静電的な反発力が生まれ、解繊が促進されるものである。よって、赤外スペクトルでは1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近の酸化されたカルボン酸基に由来するピークが増大している。マレイン酸処理では2つのカルボン酸からの1つが反応したアシル基(1730 $\text{cm}^{-1}$ 付近)と未反応のカルボン酸基(1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近)のピークが重なっていた。

図2にATR法で測定した化学修飾NCの赤外スペクトルを示す。

化学修飾はすべてOH基へのエステル化反応であり、

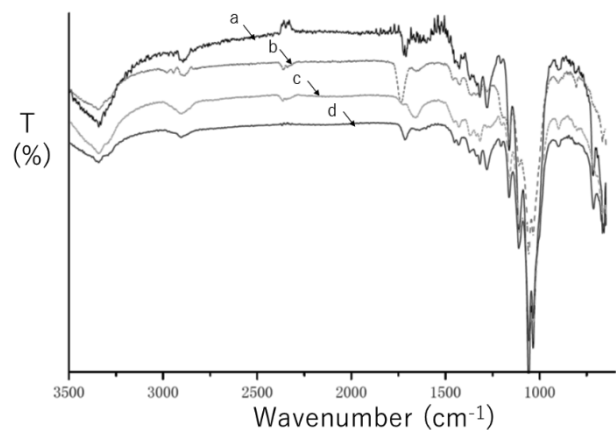


図2 化学修飾セルロースのFT-IRスペクトル  
(a)アセチル化、(b)プロピオニル化、(c)ブタノイル化、  
(d)ベンゾイル化

赤外スペクトルの  $1730\text{cm}^{-1}$  付近にアシル基の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動由来のピークが確認されることから機械摩砕ナノセルロースがエステル化されたことが確認された。スペクトルで比較すると各エステル化で差があるのは、反応基の分子の大きさに差があるため、反応性が異なるものと推測される。

## 2. 各種セルロースの有機溶媒への分散性

写真1に機械摩砕ナノセルロース(A)、TEMPO酸化セルロース(B)、マレイン酸処理ナノセルロース(C)のテトラヒドロフラン溶媒への分散状態を示す。

いずれもテトラヒドロフランには完全に分散できず、分散性は  $\text{C} > \text{A} > \text{B}$  という結果と考えられた。化学処理によりサンプルB、Cともにカ

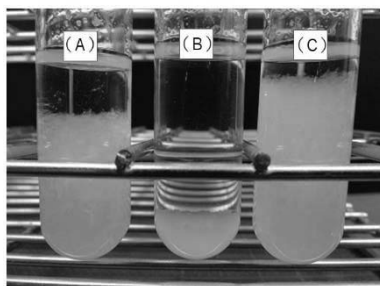


写真1 テトラヒドロフランへの分散性  
(A)ナノセルロース、(B)TEMPO酸化処理、  
(C)マレイン酸処理

ルボン酸基を有しているが、サンプルCはC6位の1級水酸基にエステル結合で嵩のあるマレイン酸が主として反応していると考えられるため、疎水性が非修飾のサンプルAより改良されたものと推測された。

写真2にアセチル化(D)、プロピオニル化(E)、ブタノイル化(F)、ベンゾイル化(G)されたナノセルロースのテトラヒドロフラン溶媒の分散状態を示す。

分散は  $\text{E} \approx \text{G} > \text{F} > \text{D}$  の順になっており、この系ではアセチル化NCは不完全な分散が観察された。このことはアセチル化では疎水化が不十

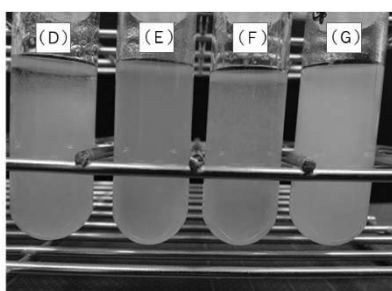


写真2 テトラヒドロフランへの分散性  
(D)アセチル化、(E)プロピオニル化、(F)ブタノイル化、  
(G)ベンゾイル化

分であるか、反応が不十分であったと考えられた。

## 3. 各種セルロースの接触角測定

表1に各種セルロースの接触角を示す。撥水性の指標の一つである接触角を写真1にあるサンプルA～Cで比較すると分散性と接触角の大きさは、相関がなかった。

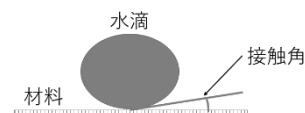
親水性のカルボン酸を含むマレイン酸処理セルロース

は撥水性が低かったが、同様なTEMPO酸化セルロースは高く、この相反現象はTEMPO酸化では繊維の幅が数nmとなっていることからサンプルの厚みが影響した可能性や規則性のある配列で疎水面が形成されたことが考えられた。

写真2の化学修飾したサンプルD～Gの比較では、分散性と撥水性は相関が見られ、有機溶媒への分散が良好であったサンプルE、Gは接触角が大きかった。

表1 各種ナノセルロースの接触角(°)

A	B	C	D	E	F	G
48.5	64.5	30.3	48.6	77.5	53.5	63.6



## 4. 考察

ナノセルロースについて、化学修飾により疎水化して有機溶媒に均一に分散させることができた。これは、加工や製造の際、疎水性を必要とする塗料や構造材料等への用途を広げるものである。有機溶媒はテトラヒドロフランの他にもメタノールやクロロホルムでも分散が可能であり、数日を経過しても沈降・分離はおきないものもあった。一方、セルロース分子中にカルボン酸が存在すると、アシル化反応で官能基を化学修飾しても親水性となる傾向が見られた。つまり、予想されたように有機溶媒への分散性は、水酸基へ化学修飾により疎水性の強い官能基を多く反応させれば向上する傾向があった。

疎水化を目的としたナノセルロースへの疎水性基の化学修飾においては、有機溶媒への分散性と撥水性は相関があることが確認された。したがって、セルロースの疎水化反応を検討する場合、反応進行中に一部のサンプルを赤外分光スペクトルのATR測定用に製膜し、接触角測定を行うことが疎水化検討のスクリーニングとして有用であると考えられる。

### 参考文献

- 1) H. Yano : *Nanocellulose Symposium 2014* pp1-17(2014)
- 2) A. Isogai *Gendaikagaku*, 525(12), p44(2014)
- 3) T. Saito and A. Isogai : *Biomacromolecules*, 5(5), pp1983-1989(2004)

## 蛍光スペクトルの測定による プラスチックブレンドの相溶性の評価

林英樹、前田雅将\*、久野順平\*、鳴尾泰希\*、廣田弘記\*  
原田征、飯田浩史、尾之内千夫\*、平野幸治

プラスチック材料は、添加剤を用いて高機能化高性能化が図られる。そのため、数多くの添加剤の開発が行われている。例えば、末端が-OHのプラスチック材料のブレンドに、相容化剤として多官能性イソシアネート(MFI)を加えて成形するリアクティブブレンド(RB)により、耐衝撃性が向上すること、架橋ジフェニルアミン系ポリマーがプラスチック材料に蛍光特性を与える添加剤として有効であること、などが知られている。そこで、イソシアネートと反応する二級アミンを持つ架橋ジフェニルアミン系ポリマー(PAzep-FI, 図1)の蛍光性添加剤としての展開を試みた。プラスチックにはポリ乳酸(PLA)およびポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)(PCL)を、MFIには2官能性( $f=2$ )および3官能性( $f=3$ )のイソシアネートを用いた(図1)。

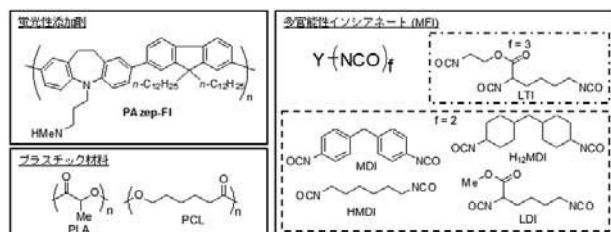


図1 用いた化合物の化学構造

まず、PAzep-FIがPLAへの蛍光性添加剤として有効かどうかを調べた。その結果、成形体の蛍光極大波長は、PAzep-FIのクロロホルム溶液のそれに相当していた。これは、PAzep-FIがPLA中に分散性良く混ざっていることを示している。さらに、PLA/MFI ( $f=2$ )/PAzep-FIのブレンドで成形を行い、特性評価を行った。蛍光極大波長は、MFIの添加によってもほとんど変化しなかった。そこで成形体の分子量を比較したところ、ブレンド体の構成がPLA/MFI/PAzep-FI > PLA/MFI > PLA/PAzep-FIの順に分子量が大きくなっていった。通常のRBでは、プラスチックとMFIとの反応により、図2に示したウレタン結合が生成し、成形体の分子量が増加する。また、本系においては、PAzep-FIの二級アミンとMFIとの反応によりウレア結合も生成し、さらなる分子量の増加が起こったと考えられる(図2)。その一方で、PCLにPAzep-FIを加えた成形体の

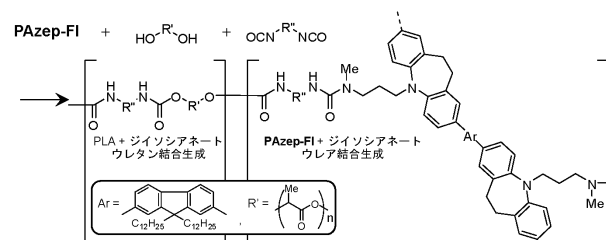


図2 PLA/ジイソシアネート/PAzep-FIのRBの反応機構

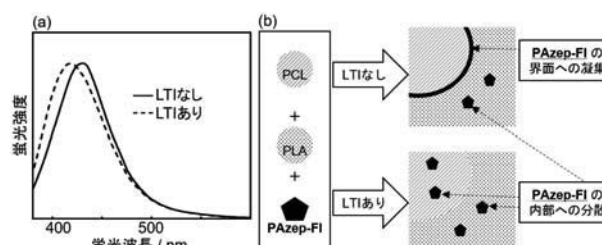


図3 (a)PLA/PCL/PAzep-FI ブレンドへのLTIの添加による蛍光スペクトルの変化および(b)想定されるPAzep-FIの成形体内での分散挙動

蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光極大波長はPAzep-FIのキャストフィルムのそれに相当するものであったが、MFIの添加により短波長側にシフトした。これは、MFIの添加によりPAzep-FIのPCLへの分散状態が変化したためと考えられる。

続いて、PLA/PCL/LTIブレンドにPAzep-FIを加えた時の蛍光極大波長に対するLTIの添加効果を調べた。その結果、図3(a)に示したように、LTIを添加すると、蛍光極大波長が短波長側にシフトした。これは、図3(b)に示したように、PAzep-FIの分散挙動がLTIの添加により変化したためと考えられる。これらの結果は、蛍光測定という非破壊かつ簡便な手法による相溶性の評価が行えたことを意味している。

謝辞：本論文の内容の一部は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の助成を受けたものです。

掲載誌：Analytical Sciences 32 [11], pp. 1251~1256 (2016)  
Estimation of the Compatibility of Blend Composites of Resins by Measuring the Fluorescent Spectra

Hideki HAYASHI, Masanobu MAEDA, Junpei KUNO, Taiki NARUO, Hiroki HIROTA, Masaki HARADA, Kouji IIDA, Yukio ONOUCHI, and Koji HIRANO

\*愛知工業大学

## N-置換型フェノチアジンオキシドの合成と電気化学挙動

林英樹、小泉武昭\*

架橋構造を持つジフェニルアミン系ポリマーは、機能的な材料として期待できる化合物であり、様々な化合物が報告されている。筆者らは、架橋ジフェニルアミン系ポリマーの合成の一環として、エチレン（ジベンズアゼピン）および硫黄（フェノチアジン）で架橋されたジフェニルアミンの酸化重合を試みている（図1）。その結果、ジベンズアゼピンは酸化重合によりポリマーが得られたが、同じ条件でフェノチアジンの酸化重合を試みたところ、重合は進行せず、S-オキシド体が生成した。

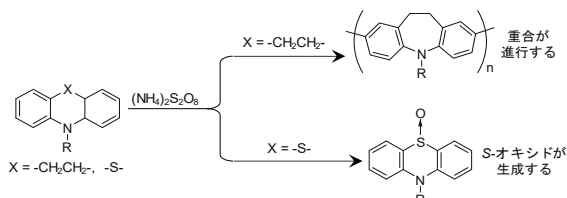


図1 架橋ジフェニルアミンの酸化重合の試み

本研究では、N-位の置換基として 3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル基を持つプロマジジン (Prom) に着目した。Promは酸化反応により S-オキシド体を、ヨウ化メチルとの反応によりアンモニウム塩をそれぞれ与えた。そこで、Promから得られたこれらの誘導体について、特性比較を行った。

各化合物の合成経路を図2に示す。市販のプロマジジン塩酸塩 (Prom-HCl) を出発物質として、Prom-MeI、Prom-O、Prom-O-MeIを合成した。

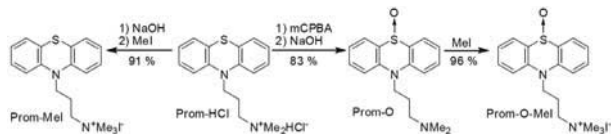


図2 Prom-MeI および Prom-O-MeI の合成経路

合成した各化合物の特性の比較を行った。Prom-MeI および Prom-O-MeI のサイクリックボルタンモグラムの (CV) を図3に示す。酸化側への掃引は複雑な応答を示し、詳細な解析ができなかった。これは、I<sup>-</sup>の酸化電位とプロマジジンの酸化電位が重なったためと考えられる。一方、還元側への掃引では、Prom-MeI では見られなかった還元側の応答が Prom-O-MeI では観測された。これは、導入された酸素原子が電子吸引性置換基として作用しているためであると考えられる。

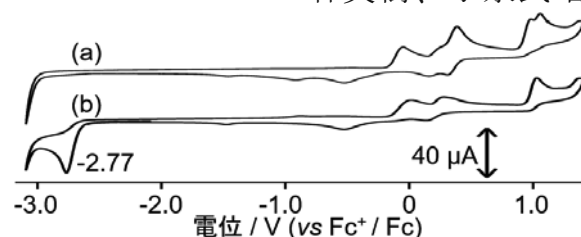


図3 (a) Prom-MeI および (b) Prom-O-MeI の CV

次に、分光特性を比較した。各化合物のクロロホルム溶液の吸収および蛍光スペクトルを図4に、特性を表1にまとめた。S-オキシド化により、吸収極大波長が長波長側にシフトした。この結果は、バンドギャップが狭くなっていることを示唆しており、CV測定の結果と合致する。また、Prom-MeIの溶液は蛍光を示さなかったのに対し、Prom-O-MeIは蛍光を発した。PromとProm-Oの比較においても同様の挙動を示したことから、クロロホルム溶液においては、Promからプロマジジンオキシドへの変換により蛍光特性を示すようになると思われる。

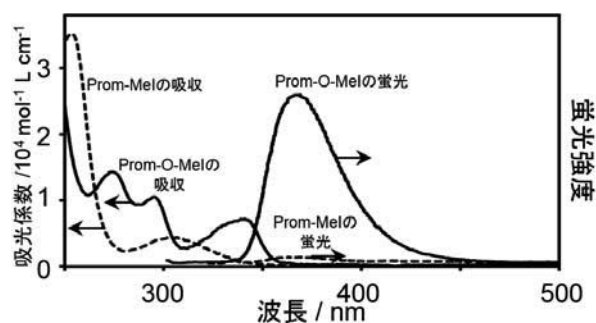


図4 Prom-MeI (---) および Prom-O-MeI (—) のクロロホルム溶液の吸収および蛍光スペクトル

表1 Prom-MeI および Prom-O-MeI のクロロホルム溶液の分光特性

化合物	吸収極大波長 / nm	蛍光極大波長 / nm
Prom-MeI	307, 254	a
Prom-O-MeI	341, 295, 275	369

a 蛍光は非常に弱かった

—謝辞—

本論文の成果は、物質・デバイス領域共同研究拠点事業の助成を受けたものです。

掲載誌: *HETEROCYCLES*, **92** [8], pp. 1441~1449 (2016)

Preparation and Electrochemical Behavior of N-substituted Phenothiazine Oxide

Hideki HAYASHI and Takeaki KOIZUMI

\*東京工業大学

## 金属酸化物の等電点を变化させる方法、 及びこの方法で処理された金属酸化物

岡真佐人\*\*、浅野浩志\*\*、伊藤美智子\*、浅見悦男\*  
高島成剛\*、青木猛\*、山口浩一、村瀬由明

金属酸化物の微粒子は化粧品、電子材料、触媒、顔料、インクなど幅広い分野で利用されている。溶液中の金属酸化物には固体と液体の間にゼータ電位と呼ばれる電位差が生じる。ゼータ電位はその表面状態と溶液の pH に依存し、それがゼロになる溶液の pH を等電点という。等電点よりも低い pH の溶液中では金属酸化物のゼータ電位はプラスに、等電点よりも高い pH ではマイナスになる。微粒子の懸濁溶液の場合、微粒子のゼータ電位の絶対値が大きければ微粒子間の静電反発力が大きくなるため分散性が向上する。一方、ゼータ電位がゼロに近ければ微粒子は凝集体を形成して沈降する。このように等電点は溶液中の微粒子の分散挙動を制御する上で重要な因子である。

本発明は水中に存在する金属酸化物に対して液面プラズマを照射することで金属酸化物の等電点を变化させる技術に関する。

図 1 に液面プラズマ処理装置の概略図を示す。一對の電極に高電圧を印加すると気中電極の先端と液面の間でプラズマが発生する。このプラズマ処理により金属酸化物の表面が改質され、等電点が变化する。

図 2 は微粒子酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の懸濁水溶液を超音波処理のみ、空気雰囲気または Ar 雰囲気で液面プラズマ処理して得られた分散液についてゼータ電位の pH 変化を示す。この図から等電点を見積もったところ、超音波処理のみで調製した分散液では 5.4 であり、TiO<sub>2</sub>の等電点の文献値とほぼ一致している。これに対して、空気雰囲気でプラズマ処理した場合には 9.3、Ar 雰囲気でも 8.0 と上昇し、プラズマ処理による等電点が变化することを確認した。以前、我々は液面プラズマにより分散剤を用いることなく微粒子 TiO<sub>2</sub>の水分散液 (pH 5~6) が調製できることを見出している(特許第 5851755 号)。これはプラズマ処理により等電点が増加したことで中性領域でも微粒

子が帯電するためと言える。

本発明の技術により、TiO<sub>2</sub>以外にも様々な金属酸化物の等電点を变化させることが可能である。

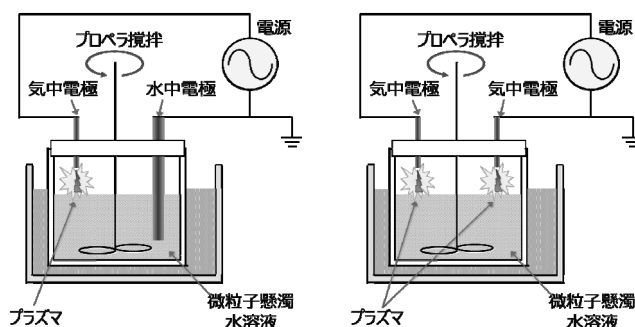


図 1 液面プラズマ処理装置の概略図

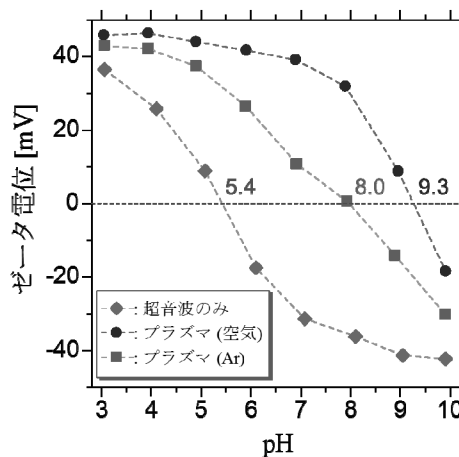


図 2 微粒子 TiO<sub>2</sub>水分散液の pH タイトレーション

出願番号：2012-159339 (出願日：2012年7月18日)

特許番号：6093518 (登録日：2017年2月17日)

出願人：日本メナード化粧品株式会社、公益財団法人名古屋産業振興公社、名古屋市

\* (公財)名古屋産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター

\*\* 日本メナード化粧品株式会社

# 燃料電池用セパレータ、その製造方法、及び燃料電池

宮田康史、大川正人\*

## 1. 発明の背景

二酸化炭素を排出しない高効率発電装置として固体高分子形燃料電池が実用化されている。この燃料電池は、図1に示すように固体電解質膜の両側に空気極及び燃料極を配置して単位セルとし、さらにこの単位セルの両側をガス供給と電気の取り出しを可能とするセパレータで挟んで構成される。図2に示すように電極にガスを供給するためにセパレータの表面には、空気や水素を供給するための溝形状のガス流路が形成される。燃料電池の発電状態では、電気化学反応で生じた水が、電極からセパレータの溝を介して排出されないとガス流路が水で閉塞しガス供給が滞る危険があるため、溝の表面に撥水性を付与し排水性を良好にする必要がある（目的1）。

加えてセパレータは単セルで発電された電気を取り出すために電子伝導性が求められており、空気極及び燃料極とセパレータの接触面では接触抵抗が小さいことが必要である（目的2）。

また、セパレータ材料としてステンレスなど金属を用いる場合には耐蝕性を付与する表面処理が必要である（目的3）。

本発明は、この三点を同時に満たすセパレータの表面処理法を提供する技術である。

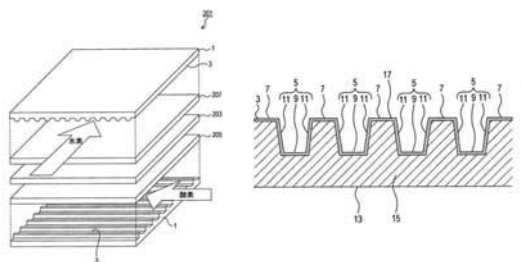


図1 燃料電池単セルの構成

図2 セパレータの断面図

## 2. 発明の内容

本発明の燃料電池用セパレータは、ガス流路であ

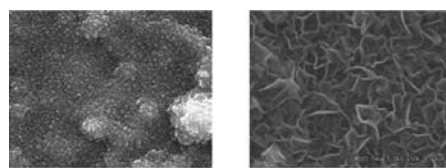
\* 株式会社 東郷製作所

る凹凸面を有する金属基材に対し一度の工程で、凸部には電子伝導抵抗が小さい粒状炭素膜を形成し、凹部には撥水性のある垂直に立ったシート状炭素膜を同時に形成することを特徴としている。

炭素膜の作製にはプラズマを利用する気相成長法を用い、装置および成膜条件を工夫することにより凸部と凹部に異なる種類の炭素膜を同時に作製することが可能となった。

凸部に形成された炭素膜は、図3(a)に示すようにナノメートル単位の微細な粒状の構造を有し、燃料電池の空気極電極や燃料極電極との接触抵抗が小さいが、化学的に安定で金属基材の腐食を防ぐことができる。耐蝕性は金メッキと同等程度であることを別途、耐蝕試験で確認した。

一方、図3(b)に示す凹部に形成された炭素膜は、垂直に立ったシート状の構造を有し、ロータス効果などにより撥水性を有している。そのため、燃料電池の発電過程で生じる水や、燃料電池に供給される水素や酸素に含まれている水蒸気に起因する結露が凹部内に生じたとしても、それらを迅速に排除することができる。その結果、水素や酸素の流路の閉塞を防ぐことができた。



(a) 凸部  
(炭素微粒子による低抵抗薄膜)  
(b) 凹部  
(垂直に立つ炭素シートによる撥水性薄膜)

図3 凸部および凹部に作製した炭素膜の電子顕微鏡観察結果（5万倍観察）

これらの技術開発により、前述の目的1から3を満たすセパレータの表面処理が可能となった。

出願番号：2012-71395（出願日：2012年3月27日）

特許番号：5934535（登録日：2016年5月13日）

出願人：株式会社東郷製作所、名古屋市

# リチウム二次電池用負極及びその製造方法 (Negative Electrode for Lithium-ion Secondary Cell and Method for Manufacturing Same)

宮田康史、伊豆原浩一\*、大福誠\*

## 1. 発明の目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は、スマートフォンやノートパソコンといった携帯型電子機器や車などにおいて駆動電源としてエネルギー密度の向上が求められている。LIBでは正極に $\text{LiCoO}_2$ など、負極には黒鉛といった炭素材料が用いられている。負極材料と正極材料との間に、非水溶媒とリチウム塩が溶解した電解液またはリチウム固体電解質を備え、リチウムイオンが負極活物質と正極活物質との間を往復移動し、負極の集電基板に塗布された活物質にインターカレートされ、充放電が可能となる。

当研究グループでは炭素電極の開発として、プラズマ化学蒸着成膜(P-CVD)法を用いナノレベルで構造制御されたナノカーボンを金属基板に密着させて作製し、高容量化とサイクル特性に優れたLIB負極を得ることを目的とした。充放電の際に炭素負極にはリチウムイオンが吸蔵または放出されるため膨張収縮による体積変化が起こる。ナノカーボン面を様々な方向に向けイオン吸蔵量を増すとともに応力を緩和することで耐久性を確保でき、ナノカーボンが有する細孔や表面へのリチウムイオン吸脱着にも期待して、高容量化を実現することを目的に開発を行った。

## 2. 発明の内容

本発明のLIB負極は、ステンレス材などの基板の上にP-CVD法にて作製したナノカーボン電極に特徴がある。本発明の実施においてはSUS316基板を用い、基板温度を $750^\circ\text{C}$ に保ちながら水素とメタンの混合ガスを供給し、プロセス圧力を0.1torr(13.3Pa)に設定した。13.56MHzの高周波を印加し、P-CVD法にてナノカーボンを得た。得られたカーボン試料表面の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。カーボンナノウォールに特徴的な平坦なカーボン結晶が観察されているが、これまで知られているカーボンナノウォールと異なり、その成長方向は基板に対して垂直ではなく、成長したフレーク状の炭素微結晶がランダムな方向を向いている。薄膜層の断面を電子顕微

鏡で観察して得られたカーボンナノチップ層の高さ(電極厚さ)は、約100nmであった。

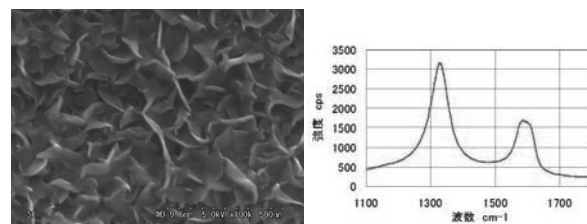


図1 試作したナノカーボンの電子顕微鏡写真  
図2 試作したカーボンのラマン測定結果

顕微レーザーラマン分光装置(Horiba LabRAMHR-800)を用い、この試料のラマンスペクトルを測定した。図2に示すように得られたナノカーボンの結晶性は一般的な黒鉛よりも低いことがわかった。このナノカーボン構造体をカーボンナノチップスと名付け、LIB負極電極として充放電特性評価を行った。電極面積 $1.8\text{cm}^2$ に対し、充電容量が $2,280\mu\text{Ah}$ 、放電容量が $1,869\mu\text{Ah}$ となり、優れた充放電特性が得られた。電子顕微鏡観察結果から見積もった炭素の体積値と充放電容量から算出した単位体積当たりの充放電容量は炭素結晶(グラファイト)の理論容量を超えており、目的としたナノカーボンが有する細孔や表面へのリチウムイオン吸脱着による容量増加効果が確認された。

本発明によるカーボンナノチップス負極では、ナノカーボンの特異な性質によりLIBの充放電容量を増大させ、様々な向きのカーボン面による応力緩和と構造による耐久性の向上といった特徴を持つLIBを実現することが可能となる。

出願番号: 2012-238289 (出願日: 2012年10月29日)

国際出願番号: PCT/JP2013/078737

(出願日: 2013年10月23日)

米国特許番号: US 9,520,595 B2

(登録日: 2016年12月13日)

出願人: 株式会社 三五、名古屋市

\* 株式会社 三五



## パーフルオロポリエーテル油の拡散防止剤、 並びにフッ素系潤滑剤

山中基資、中野万敬、松村裕介\*、棚橋徹彦\*

代表的なフッ素油として知られるパーフルオロポリエーテル油に、増ちょう剤として例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を加えたグリースをフッ素グリースと呼ぶ。フッ素グリースは、その基油に由来する潤滑性、耐熱性、酸化安定性、対樹脂性、対ゴム性、耐薬品性等の特性において、非常に優れた機能を発揮する。そのためフッ素グリースは、家電製品等の精密でデリケートな部分に使用されることが多い。

しかしながら、フッ素グリースは上記のように優れた性質を持つものの、汎用で使用される石鹸グリースに比べて、油拡散 (油しみ) が大きいといった欠点を有している。この油拡散によって電気接点部位や光学レンズ部位に油が付着すると、動作不良等のトラブル要因となる。そのため、これまでにフッ素油の油拡散の抑制を目的とした拡散防止剤が探索されてきたが、要求を十分に満たすものは見つかっていなかった。我々は、分子内にパーフルオロエーテル鎖を有する種々の低分子化合物を拡散防止剤としてフッ素グリースに添加することで、基油の油拡散を効果的に抑制できることを見出した。

具体的な例として、拡散防止剤の一例を図 1 に示す。また、フッ素グリースの拡散性試験の結果を表 1 に示す。試験方法は、# 2000 のラッピングペーパー上に調製した各グリースを直径 16 mm、高さ 2 mm の円柱状に塗布し、60°C の恒温槽内で 24 時間静置して、円柱状のグリース外周部から外側にしみ出した油の端部までの平均距離を求めた。拡散防止剤を含まないフッ素グリース (比較例) は油の拡散距離が 26.3 mm であったのに対し、本拡散防止剤を加えたフッ素グリースは油のしみ出しが著しく抑えられた。また、低濃度で十分な効果があり、1wt% 以上の添加量で全く油のしみ出しがみられず、0.1wt% でも拡散距離は半分以下となった。

本特許の拡散防止剤をフッ素グリースに配合することによって、従来成し得なかったパーフルオロポリエーテル油の拡散を効果的に防止する機能を付与することがで

きる。これにより、フッ素グリースの高い性能を維持しつつ、基油の油拡散が嫌われる部位 (例えば電気接点部位やレンズ部位等) に対しても好適に用いることができる。

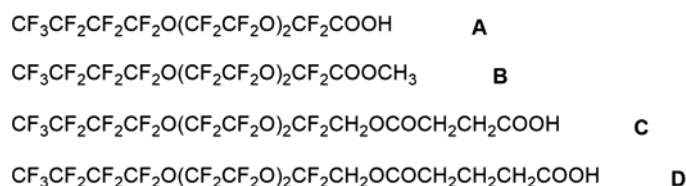


図 1 拡散防止剤の化学構造式

表 1 フッ素グリースの拡散性試験とその配合量<sup>a)</sup>

原料	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
基油 <sup>b)</sup>	72.9	72.0	70.0	72.9	72.0	70.0
PTFE	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
<b>A</b>	0.1	1.0	3.0	-	-	-
<b>B</b>	-	-	-	0.1	1.0	3.0
拡散距離 (mm)	3.5	0	0	4.5	0	0

原料	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	比較例
基油	72.9	72.0	70.0	72.9	72.0	70.0	73.0
PTFE	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
<b>C</b>	0.1	1.0	3.0	-	-	-	-
<b>D</b>	-	-	-	0.1	1.0	3.0	-
拡散距離 (mm)	10.8	0	0	12.5	0	0	26.3

<sup>a)</sup> 配合量 : wt%

<sup>b)</sup> 基油: デムナム S-65 (ダイキン工業株式会社製)

出願番号: 2013-112164 (出願日: 2013 年 5 月 28 日)

特許番号: 6028200 (登録日: 2016 年 10 月 28 日)

出願番号: 2013-112173 (出願日: 2013 年 5 月 28 日)

特許番号: 6028201 (登録日: 2016 年 10 月 28 日)

出願人: 名古屋市、住鋳潤滑剤株式会社

\* 住鋳潤滑剤株式会社

## エレクトロクロミック化合物、及び有機機能性素子

兵藤裕一\*、犬塚稔\*、鎌田健一\*、林英樹

電圧を印加することにより色調が変化する材料をエレクトロクロミック材料といい、これを有する素子をエレクトロクロミック素子という。このような素子は、電圧印加の順電圧/逆電圧により発色/消色が行われるため、電子ペーパーや遮光手段等に利用される。エレクトロクロミック材料に有機材料を使用することにより、軽量化やフレキシビリティの付与が期待される。

エレクトロクロミック材料に有機材料を用いた有機機能性素子をカラー表示装置に利用しようとする場合には種々の色が必要となる。また、従来のエレクトロクロミック性を有する有機機能性素子は、電圧の印加を止めてしまうと直ちに消色へ向かってしまうことが多く、発色を維持するためには電圧を印加させ続ける必要があった。このため、カラー表示装置に利用できるような色を発色することのできるエレクトロクロミック材料や、電圧の印加を止めてもある程度の期間、発色が好適に維持されるようなメモリー性を有したエレクトロクロミック材料が求められている。

本発明はこのような従来技術の問題点に鑑み、エレクトロクロミズム現象を生じる新規なエレクトロクロミック化合物を提供すること、さらには電圧の印加を止めても、ある程度の期間、発色が好適に維持されるようなメモリー性を有したエレクトロクロミック化合物を提供することを技術課題とする。また、このようなエレクトロクロミック化合物を用いて得られる有機機能性素子を提供することを技術課題とする。

本発明にて作製した素子の構造を図1に示す。電極には透明電極を、電解質層にはイオンを含有する樹脂を用いた。エレクトロクロミック層として、図2に示した2-位にトリフェニルアミンユニットを持つベンズイミダゾール系化合物を新規に合成した。図2(b)のポリマーは図2(a)のモノマーから誘導されるものであり、ジフェニルアミンのベンゼン環同士の架橋ユニット(R<sub>1</sub>)、ベンズイミダゾール上の置換基(R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>)および共重合の相手(Ar)によって特性を変えることが可能である。図2(a)と図2(b)のどちらの化合物をエレクトロクロミック層に用いても素子作製は可能である。

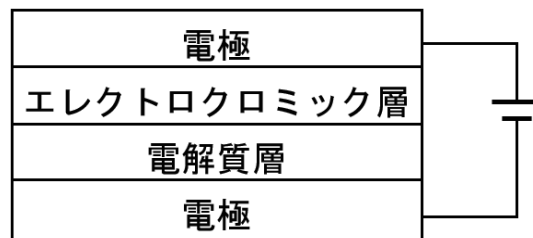


図1 本発明におけるエレクトロクロミック素子の構造

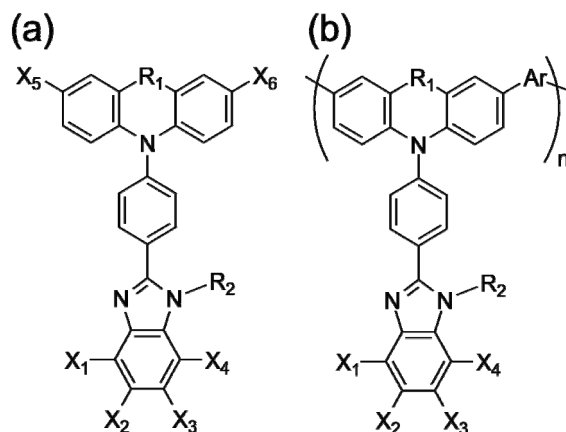


図2 エレクトロクロミック層に用いた化合物  
(a)モノマー材料 (b)ポリマー材料

作製した図1の素子に対し、順電圧(+2.5 V)および逆電圧(-2.5 V)を印加することによりエレクトロクロミック特性を評価した。その結果、置換基及び重合度により、黄緑～緑～褐色と多彩な色調を示させることが可能であり、可逆な色調の変化を示した。

得られた有機機能性素子に電圧(順電圧 +2.5 V)を印加し、発色の色相を目視にて確認した後、電圧の印加をやめ、10分後の素子の色濃度を調べることにより、メモリー性の評価を行った。その結果、本素子についてはモノマー材料およびポリマー材料の両方においてメモリー性の発現が見られた。

本実施例のベンズイミダゾール系化合物は構造の違いにより種々の色を作り出すことが可能なエレクトロクロミック材料であることが確認された。また、このような新規なエレクトロクロミック材料はメモリー性があることが確認された。

出願番号：2012-177151 (出願日：2012年8月9日)

特許番号：6063171 (登録日：2016年12月22日)

出願人：名古屋市、株式会社ニデック

\*株式会社ニデック

## コーティング用組成物及びその製造方法並びに コーティング方法

小野さとみ、柘植弘安、三谷昌巳\*

本発明は、90%以上木質を含む成形体（以下木質成形体）上に低温加熱により成膜可能で、密着性、耐水性および耐候性に優れた皮膜を作製することに適した、新規のクリアハードコート剤の製造方法とそのコーティング方法に関するものである。

安価なシラン化合物としては一般的にテトラエトキシシランやメチルトリエトキシシラン等が良く知られているが、これらのシラン化合物を適度な条件で加水分解すると、透明で均一なコート剤が作製できる。これらのコート剤を用いても、木質成形体にクリアハードコートを施すことはできたが、耐水性を向上させることはできなかった。そこで、様々なシラン化合物について調べた結果、トリメトキシビニルシランを加水分解して調製した透明で均一なコート剤をベースとして、ポリビニルブチラール樹脂（PVB）及びチタニアゾルを所定の割合で配合して調製したコート剤が、木質成形体のクリアハードコート剤として好適であることを見出した。

図1に15mass% PVB含有ビニルシランコート剤（ビニルシランコート剤）で木質成形体（朱肉入れ）をコートして作製したクリアハードコート品の煮沸試験結果を示す。チタニアゾル無添加のビニルシランコート剤を用い、60℃で30分加熱処理して作製したクリアハードコート品は煮沸試験後に脱色、皮膜の剥離による試料の破壊が起きた（図1（a））。また、チタニアゾルを1mol%添加したビニルシランコート剤で3回コートし、60℃で60分加熱処理して作製したクリアハードコート品では、煮沸による脱色および皮膜の剥離は見られなかったが、皮膜の白濁が見られた（図1（b））。それに対して、チタニアゾルを1mol%添加したビニルシランコート剤により、110℃で30分加熱処理して作製したクリアハードコート品では、密着性、耐水性で最も優れた性質を示した（図1（c））。

図2にチタニアゾル配合ビニルシランコート剤を用い

て、2回および3回コートにより作製したクリアハードコート品の耐候試験結果を示す。両者ともサンシャインウェザーメーターによる耐候試験（70時間照射）で退色や皮膜の剥離等の劣化は全く見られなかった。

以上、チタニアゾルを1mol%添加したビニルシランコート剤を用いて、木質成形体（朱肉入れ）に2回以上コートし、110℃で30分加熱処理することにより、密着性、耐水性、耐候性の優れたクリアコート品を作製できることが明らかとなった。

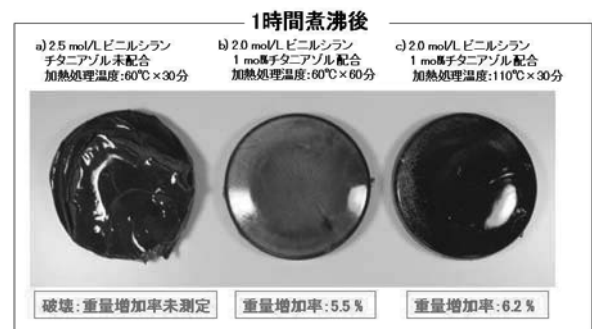


図1 クリアハードコート品の煮沸試験結果

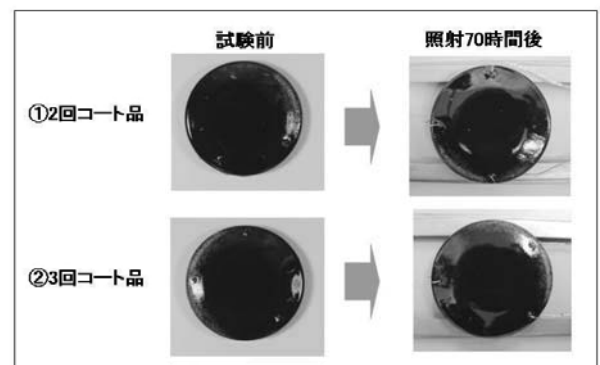


図2 クリアハードコート品の耐候試験結果

出願番号：2011-147144（出願日：2011年7月1日）  
特許番号：6014814（登録日：2016年10月7日）  
出願人：名古屋市、シヤチハタ株式会社

## 撥水剤組成物、撥水層付基材の製造方法、 撥水層形成用塗布液及び撥水加工紙

中野万敬、山中基資

一般に、固体表面に対して  $150^\circ$  以上の静的接触角で水滴が接する現象を超撥水と呼んでいる。超撥水表面を作製するためには、疎水成分に加え、ナノ・マイクロメートルスケールの微細な粗さが必要である。最近、さまざまな超撥水表面の作製法が見つけられているが、時間やコストがかかる、大がかりな装置を必要とする、などの課題があった。我々は、低分子ゲル化剤として知られているカルボン酸アルミニウム塩と長鎖アルキルカルボン酸との混合物を用いると簡単に超撥水表面が作製できることを見出した。

カルボン酸アルミニウム塩の一つであるジステアリン酸アルミニウム塩 (AIDS) を *n*-ヘプタンに加熱溶解し、ガラス板に塗布し常温で乾燥させると、接触角  $109^\circ$  の均一な撥水膜が形成した。一方、AIDSに長鎖アルキルカルボン酸の一つであるステアリン酸 (SA) を加えて塗布すると、両者の重量比 (SA/AIDS) が  $0.8 \sim 60$  の時に接触角  $150^\circ$  以上の超撥水膜が得られることがわかった

(表1、図1)。一方、重量比が60を超えた混合物や、SAのみからは超撥水膜は得られなかった。つまり、AIDSとSAとの適切な混合物を用いることにより、超撥水膜形成が可能であった。

次に、他のカルボン酸とAIDSとの混合物から被膜作製を試みたところ、炭素数が10以上であるモノカルボン酸やジカルボン酸を用いると特定の混合割合で超撥水表面が得られた。また、AIDSの代わりに2-エチルヘキサン酸アルミニウム塩など他のカルボン酸アルミニウム塩を用いても超撥水表面を得ることができた。

このような超撥水表面の形成機構を調べるため、撥水膜の電子顕微鏡観察を行った。AIDSのみから作製した皮膜は平坦であったが、SAとの混合物から作製した皮膜はナノ・マイクロスケールの凹凸が見られた(図2)。一方、SAのみから作製した皮膜は、ミリスケールの大きな結晶が存在し不均一であった。以上の結果から、カルボン酸アルミニウム塩の皮膜形成と炭素数が10以上であるカルボン酸の結晶形成が合わさることにより超撥水性が発現することがわかった。

表1 混合物から作製した被膜の接触角

No	カルボン酸	重量比 <sup>1)</sup>	接触角 ( $^\circ$ )
1	ステアリン酸	0.4	130
2	ステアリン酸	0.8	151
3	ステアリン酸	8	160
4	ステアリン酸	60	153
5	ステアリン酸	300	137
6	べヘン酸	8	162
7	ドデカン二酸	4	156

<sup>1)</sup>重量比 = (カルボン酸重量) / (カルボン酸アルミニウム塩重量)

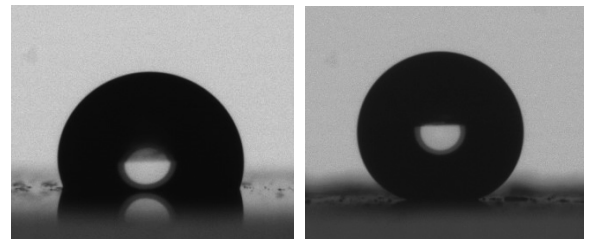


図1 AIDS (左)、SA/AIDS=0.8の混合物 (右) から作製した撥水皮膜上の水滴

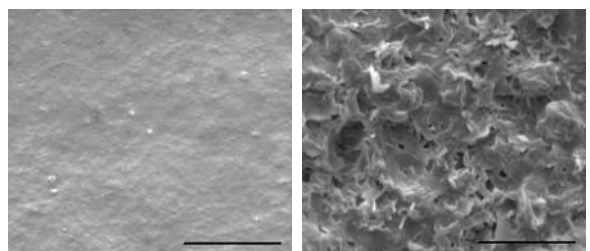


図2 AIDS (左)、SA/AIDS=0.8の混合物 (右) から作製した撥水皮膜の電子顕微鏡写真 (スケールバーは  $10 \mu\text{m}$ )

出願番号: 2012-187378 (出願日: 2012年8月28日)

特許番号: 5994078 (登録日: 2016年9月2日)

出願人: 名古屋市

# プラズマ処理装置及び処理方法

村瀬由明、山口浩一、高島成剛\*、伊藤美智子\*

工場や下水から排出される廃水の処理では廃水中に含まれる有害物質を二酸化炭素など環境に比較的影響の少ない物質に分解処理するため、オゾン酸化や生物処理が用いられている。難分解性物質を含む廃水には過酸化水素と鉄などの遷移金属によるフェントン反応が用いられている。近年では、溶液中で放電生成するプラズマを利用した方法が知られている。これらの方法はともに生成するヒドロキシルラジカルの強力な酸化力を利用して有害物質を分解処理している。

廃水処理における既存の手法は、オゾンの有毒性、処理槽内での生物の維持や薬剤の注入管理が必要であるなど、労力を要するという問題がある。また、溶液プラズマではエネルギー的にプラズマの発生が効率的ではないという課題を有している。

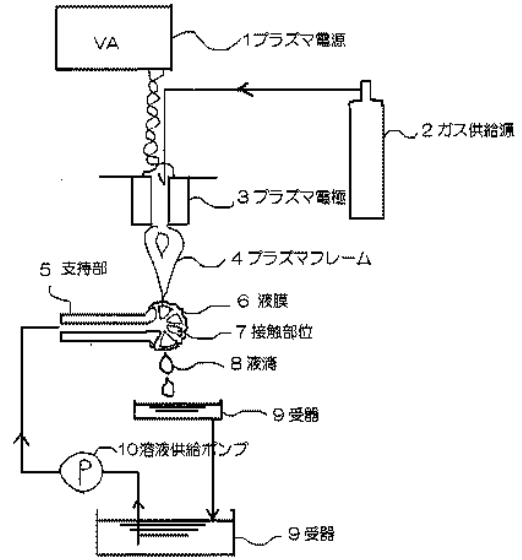
本発明の目的は、気相中で容易に生成できる熱非平衡大気圧プラズマ装置を使用して、溶液状の有害物質を分解できる、簡単な構成の廃水処理用の分解処理装置の実現にある。

本発明に基づく有害物質の分解処理装置は、熱非平衡大気圧プラズマで発生させたプラズマフレームに晒される位置に配置される接触部位と、そこに被分解物質を含む溶液を液膜状として供給するための手段とを有することを特徴としている。図1は本発明の実施形態を示す模式図である。

処理対象物質は、下水処理場で排出される、フミン酸やタンニンなどのポリフェノール類があげられる。これらは下水処理において難分解性であるために廃水に着色やBODの増加をきたすものである。

図2、図3は本発明の装置による分解処理の実施例である。図2はプロトカテク酸水溶液、図3はフェノール水溶液を用いている。どちらもプラズマ処理時間の経過とともに基質の分解が進行していることがわかる。溶液プラズマでは放電が不安定になることがあるが、本装置は長時間にわたり、安定して稼働可能である。

本発明は工場や下水処理場等から排出される廃水など、難分解性物質を含む廃水の処理に利用することができる。



【図1】

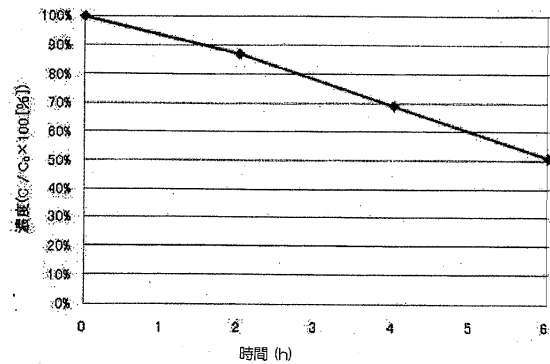


図2 プロトカテク酸濃度の変化 (HPLC測定)

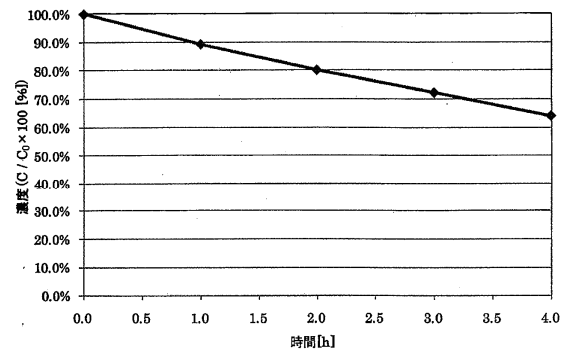


図3 フェノール濃度の経時変化 (HPLC測定)

出願番号：2011-149950 (出願日：2011年7月6日)  
 特許番号：5948531 (登録日：2016年6月17日)  
 出願人：名古屋市

\*公益財団法人名古屋産業振興公社

名古屋市工業研究所研究報告No.102

平成29年12月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所  
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号  
TEL 〈052〉 661-3161 (代表)  
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室



