

研究報告 2024 目次

【機械・材料技術部】	2
【電子技術部】	11
【情報・生産技術部】	28
【化学技術部】	34
【川崎技術支援部】	39
【抄録】	46

研究報告 2024 目次 【機械・材料技術部】

- ◆湿式成形中の粒子集合構造形成過程のリアルタイム観察・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
高橋 拓実 (機械・材料部 材料物性グループ)

- ◆バイオミメティクスと構造色を組み合わせた陶器の制作・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
小野 洋介 (機械・材料技術部ナノ材料グループ)

- ◆燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結
-焼結助剤が及ぼす機械的特性への影響- ・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
飯塚 隆将、横内 正洋 (機械・材料技術部 材料物性グループ)

湿式成形中の粒子集合構造形成過程のリアルタイム観察

高橋 拓実（機械・材料部 材料物性グループ）

1. はじめに

セラミックス製造は、粉体から焼結体に至るまで多段階の構造変化を伴う複雑な粉体プロセスであり、未だ経験と勘に頼る職人技術の域から脱却できていない。筆者はこのような現状の打開を目指す研究の一環で、光コヒーレンストモグラフィ（Optical Coherence Tomography: OCT）を基盤とする不透明材料の内部構造の非破壊観察技術の開発を進めている¹。本稿では特に、湿式成形に焦点を当てた観察技術について概説する。

湿式成形は、複雑形状のセラミックス製品を製造する成形方法であり、微細粒子を液体（分散媒）に分散させたスラリーを乾燥させて成形体を得る。そのため、製品の機能性や信頼性に直結する微細構造の基となる成形体中の粒子集合構造の的確な制御を実現する上で、スラリーの乾燥現象の実態の理解が不可欠である。スラリーの乾燥は、温度や湿度、加熱方式、表面との濡れ、外場の作用などに加えて、スラリーの構成要素である粒子、分散媒、有機系添加剤など、多様なプロセス因子の複雑な相互作用が粒子スケールから集合体スケールへの時空間的な構造変化を引き起こす現象である。したがって、乾燥現象の実態を明らかにするためにはプロセス因子と構造変化の直接的な接続が必要である。しかし、乾燥中のスラリーの内部構造情報を取得するためには、一般的にスラリーが不透明であること、乾燥に伴って被観察物の構成が大きく変化すること、実際の成形に近い環境下で一貫して観察することなど、様々なハードルをクリアしなければならない。

OCT は医療分野で急速に発展してきた生体計測技術である。被観察物に物質透過性の高い近赤外光を照射して、屈折率が異なる界面からプローブに入った散乱光の内、光干渉により反射直進光のみを選択的に検出する。その結果、深さ方向の信号強度の分布が得られる。この深さ方向スキャンを水平方向に連続して行い、信号強度を2Dでマッピング表示したものがOCT像である。したがって、OCT像の輝度は信号強度と対応する。OCTは光源と信号光の検出方法の違いから種類があるが、マルチスケールの構造変化が短時間で顕著に起こることが想定される場合には高い時空間分解能でのIn-situ観察でなければならない。この点に関して、波長可変レーザー光源を採用したOCT（Swept-Source OCT: SS-OCT）は最適な性能（msオーダーの時間分解能+ μm オーダーの空間分解能）を有している。本研究では、SS-OCTによるスラリーの内部構造のIn-situ観察だけでなく、重量変化、温湿度変化の同時測定によりスラリーの乾燥特性曲線を評価できるシステムを新たに構築することにより、スラリーの乾燥現象の実態を明らかにすることを目的とした。被観察物は、 Al_2O_3 粒子を含む水系スラリーとした。

2. スラリーの乾燥評価システム

表1にOCTの主要スペックを示す。また、本研究で開発したスラリーの乾燥評価システムの概要を図1に示す。スラリーを入れる型（内寸7mm角で撥水コートしたプラスチック容器）は電子天秤に直結する柱の先端に設置した。アクリルボックス内の温湿度が一定（約22℃、24%RH）になるようにクリーンエアシステムを経由してエアークンプレッサーで乾燥空気を導入した。型周辺の湿度が局所的に上昇して乾燥速度に影響しないよう、OCT観察は乾燥空気フロー下で行った。これに伴い、型の周囲には風防を設置して、流入空気による重量測定への影響がないことを確認した。中心波長1700nmのSS-OCT装置（IVS-4000、santec(株)製）のプローブを型の上方に設置した後、スラリーを電動ピペットで分注（0.2ml）して型にいった。図2はOCT観察中の様子である。スラリーの液面に映る赤いラインが観察位置であり、OCT像はライン直下の断

表1. 観察に用いたSS-OCT装置の主要スペック

中心波長	1700 nm
波長掃引幅	> 135 nm
軸方向分解能	9.4 μm (n=1)
横方向分解能	11.8 μm
焦点深さ	0.3 mm
掃引周波数	90 kHz

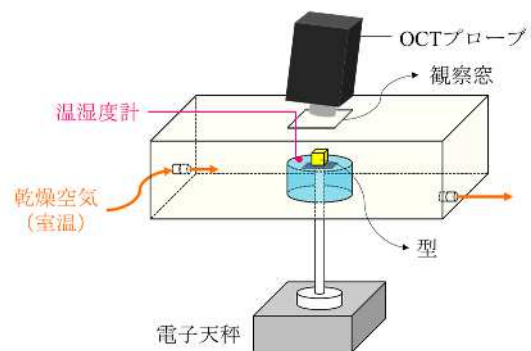


図1. 本研究で構築したスラリーの乾燥評価システム



図2. OCT観察の様子

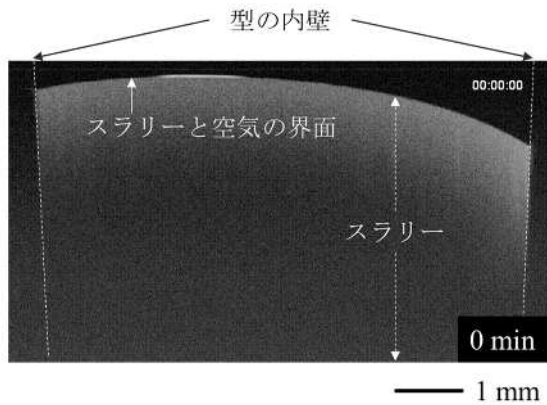


図3. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した $20 \text{ vol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ スラリーの OCT 像 (0 min)

面像となる。また、深さ方向スキャン (A-scan) を水平方向に繰り返す B-scan の範囲は、型の壁とスラリーが視野内に収まる 8 mm とした。撮像は 1 s 間隔で行った。観察と同時に重量測定を開始し、重量変化が一定になった時点で観察と測定を終了した。乾燥体の 3D イメージはボクセルサイズ $8.9 \mu\text{m}$ で取得した。

3. Al_2O_3 スラリーの乾燥過程の内部構造変化の動的観察と乾燥特性

図3は固体濃度 $20 \text{ vol}\%$ 、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した Al_2O_3 水系スラリーの OCT 像である。前述の通り、OCT 像の輝度は信号強度と対応していることから、輝度が高い領域には光を散乱する界面が存在する。例えば、プローブから試料までの間で減衰する要因がなく、屈折率差が大きいスラリーと空気の界面に相当する液面の信号強度は最も高くなるため、OCT 像上では最も輝度が高く表示されている。一方、スラリー内部の輝度は、深さ方向に低下した。これは、スラリー中に多数存在する Al_2O_3 粒子と水の界面に起因した多重散乱や、入射光 (1700 nm) の水に対する吸光による減衰が原因で、信号強度が深い位置では低下するためである。また、図3の OCT 像には分解能以下の微細構造からの信号光同士の干渉によるスペックルパターン (粒状のランダムパターン) も一様に生じている。別報では、スペックルパターンは構造敏感性を活かした定量的な解析も行っているため、興味があれば参照いただきたい²。図4は、図3のスラリーの OCT 観察と同時に測定した重量変化から作成した乾燥特性曲線である。図中の区間 A~D は、図5に示す OCT 像の特徴的な変化に基づいて分類したグループである。以下、各区間で起きている現象について詳細を述べる。

区間 A において、乾燥速度は上昇した後、一定になった。OCT 像ではスラリー内部での信号強度やパターンの激しい変化と、液面高さが徐々に低下する様子が見られた。前者の変化は、 Al_2O_3 粒子のブラウン運動を反映していると考えられる ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ の水中で Al_2O_3 の場合、 $<1 \mu\text{m}$ の粒子で顕在化する)。また、後者の変化から、体積収縮が一

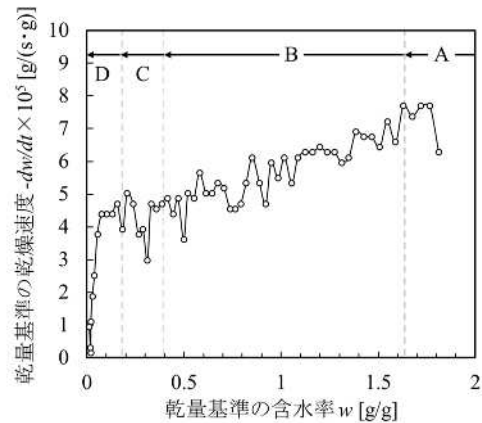


図4. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した $20 \text{ vol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ スラリーの乾燥特性曲線

様に進行していることも分かった。以上のことから、液状水の表面蒸発による体積収縮のみが起きていると考えられ、区間 A は蒸発律速の定率乾燥期間に相当することが分かった。

区間 B の OCT 像ではまず、スペックルパターンが緩やかに変化する層 (例えば、図中の★の範囲) が液面から発生し、内部に拡大していく様子が観察された。これは濃縮層の形成過程が観察されたものと考えられる。濃縮層は、粒子の沈降速度やブラウン運動の拡散速度よりも蒸発速度が速い場合に形成される³ ことから、この段階は蒸発支配の乾燥状態であることがわかった。濃縮層がある程度成長すると体積収縮が進行し、内壁から剥離の様子が観察された。乾燥速度は区間 A から B に移行すると急激に低下したが、これは濃縮層が形成され、液状水の移動が制限されたためと考えられる。以上から、区間 B は、濃縮層の形成と成長により液移動律速になる減率乾燥期間に相当することが分かった。

区間 C では乾燥速度が大きく変化せず、OCT 像では体積収縮が見られなかったため、粒子集合構造の形成と乾燥は区間 B で概ね完了したことが示唆された。したがって、この段階で内部の液状水は不連続になり、局所的な内部蒸発が進行している状態であると考えられる。一方、減衰率が大きい高輝度領域が図中の▼の位置で発生し、水平方向に広がって帯状パターンを形成した後、約 1 h で表面に到達の様子が観察された。また、帯状パターンが形成される過程で、浮き上がる動きも見られた。さらに区間 D の OCT 像では、区間 C と同様、体積収縮は見られなかったが、帯状パターンの下方の輝度が徐々に上昇した。一方、乾燥速度は含水率の低下とともに著しく低下した。また、区間 C で高輝度領域が発生した▼位置と同じ位置に線状の高輝度パターンが観察され、下方の輝度は乾燥体より上方と同等だったことから、 Al_2O_3 粒子層の下方が空洞となっている面状欠陥の形成が示唆された。そこで乾燥体の外観を観察したところ、OCT 像の▼位置は型底面の凸部 (成形体では凹部) に沿ったき裂の進展経路であり、き裂は乾燥体の端部から進展していることが確認された (図 6)。以上の結果から、区間 C から D で観察された OCT 像の変

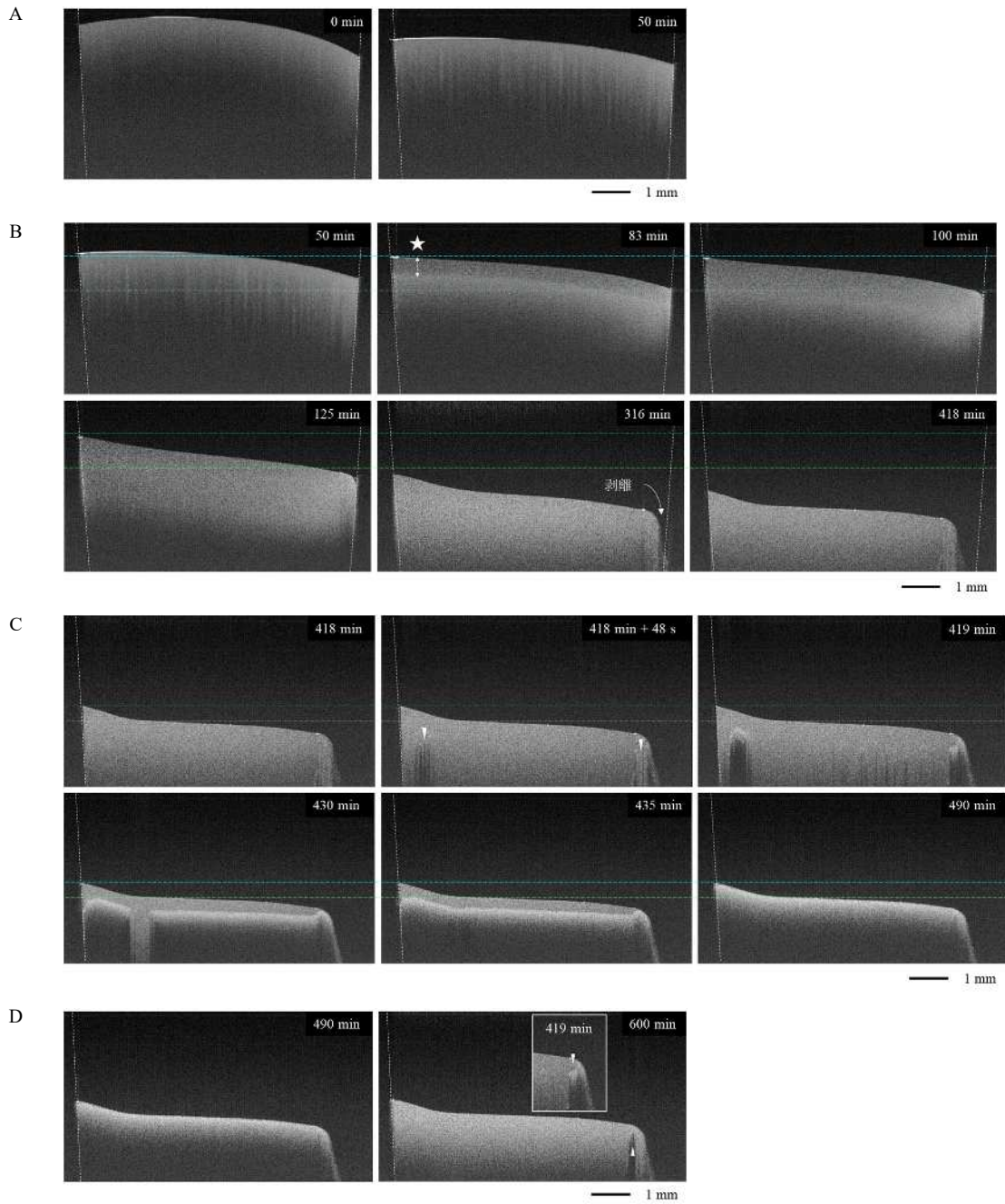


図5. 区間A～DにおけるOCT像の特徴的な変化

化は次のように考えられる。まず、先に離型した端部が入口となって空気が流入する。区間CのOCT像において、高輝度領域の発生は二箇所ではほぼ同時だったことから、空気は型底面の環状の凸部（乾燥体では凹部）に沿って流入し、型から剥離させたと考えられる。さらに流入した空気量がある水準に達すると、乾燥体の凹面を型から剥離させるだけの圧力が作用する。OCT像で見られた浮き上がりは、この過程を反映したと考えられる。一方、乾燥体の凹部では応力集中が生じるため、強度が低い箇所でき裂が発生したと考えられる。乾燥体の下方から流入した空気は、 Al_2O_3 粒子層を經由して上方に拡散する。この時、内部は液状水が不連続になり、局所的な内部蒸発が進行している状態と考えられるが、外部からの低湿度の空気の供給によ

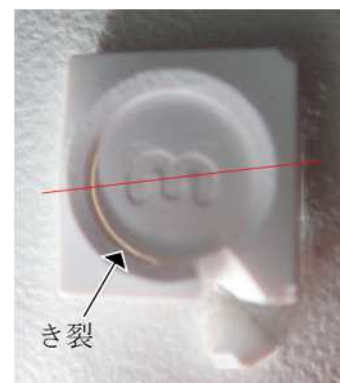


図6. 乾燥体に内在する不均質構造の透過観察像（赤色ラインがOCT観察位置）

り、内部蒸発が促進され、水蒸気（霧粒）が発生した可能性がある。これは、Mie 散乱を起こす界面の数の急激な増加と同義である。すなわち、帯状パターンは内部蒸発で生じた水蒸気による散乱が反映されたものと考えられる。

4. 固体濃度が乾燥過程の内部構造変化と乾燥特性に及ぼす影響

図7は、固体濃度 40 vol% の Al_2O_3 水系スラリー（分散剤の種類と添加量は変更なし）の乾燥特性曲線である。20 vol% と比べると、乾燥速度は顕著に低かった。また、初期には乾燥速度が急激に低下した後に一定になる特徴的な挙動が見られた。

図8は、図7にマーカーで示した乾燥初期の OCT 像の変化である。体積収縮が起こっていない乾燥開始直後から、スペックルパターンが緩やかに変化する層（例えば、図中の★の範囲）の形成が液面から始まり、さらに 20 vol% よりも早く成長する様子が見られた。すなわち、40 vol% の場合は濃縮層の形成が早く、液状水の移動が制限されたことで、定率乾燥期間が現れずに減率乾燥期間が現れたことが明らかとなった。固体濃度が高い方が濃縮層の形成・成長速度が速い理由は、粒子が自由に移動できる空間が少なく、粒子再配列が十分に行われなかったためと考えられる。紙面の制限から割愛するが、濃縮層の信号強度は 20 vol% スラリーの方が高かったことから、40 vol% の濃縮層は疎な構造であることが示唆された。

さらに、濃縮層の形成過程では濃縮層中に高輝度領域が発生（図8の▼位置）した。この高輝度領域は大きく位置を変えることなく、乾燥後も残存した。そこで乾燥体の内部構造を赤外線顕微鏡で透過観察したところ、深さ方向に連続した複雑形状の粗大な空隙であることが分かった（図9）。

5. 今後の展開

本稿では割愛したが、画像相関法などによる濃縮層形成過程の定量的な解析や NIR 分光の同時測定なども進めている。また、本成果の論文化も進めている。

【参考文献】

1. 高橋 拓実, 多々見 純一, 粉体および粉末冶金, **70(10)**, 416-426(2023)
2. H. Kuroda, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, J. Ceram. Soc. Jap., **131(3)**, 37-41(2023)
3. C.M. Cardinal, Y.D. Jung, K.H. Ahn, L.F. Francis, AIChE Journal, **56**, 2769-2780 (2010)

【外部発表】 口頭発表 9 件、 論文発表 4 件

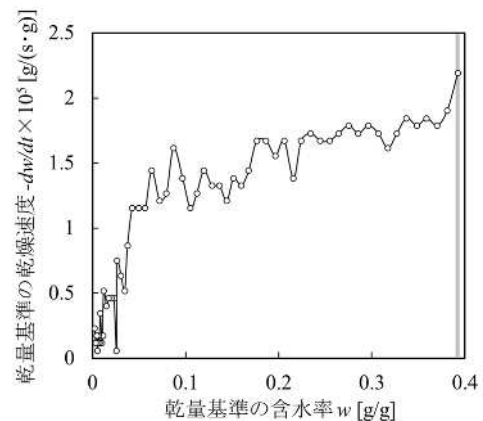


図7. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した 40 vol% Al_2O_3 スラリーの乾燥特性曲線

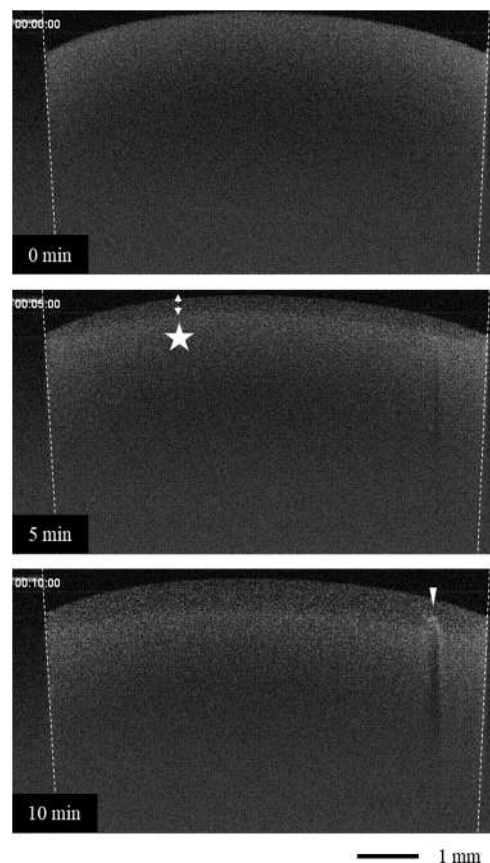


図8. 乾燥初期の OCT 像の変化

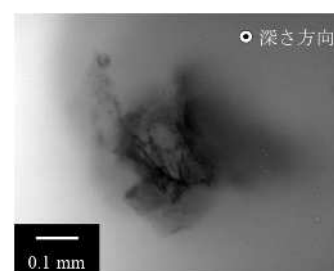


図9. 乾燥体に内在する不均質構造の透過観察像

バイオミメティクスと構造色を組み合わせた陶器の制作

小野 洋介(機械・材料技術部ナノ材料グループ)

1. はじめに

神秘的に輝くオパール虹色は、微細な周期構造が光を強め合うように反射して生じる構造色である(図1)。直径が数百ナノメートルの球状粒子を合成し、規則的に配列させると、人工オパールが得られる(図2)。構造で色を発現する原理上、素材の化学組成に制限がない。例えば、地殻に豊富に存在し耐熱性や耐候性が高い酸化ケイ素を素材とする人工オパールを作ることができる。また、その構造を制御することにより、青、緑、黄、橙、赤などの狙った色を発色させることもできる。従来の無機顔料は、カドミウムイエローやコバルトブルーと呼ばれるように希少・有害な重金属を含有することが多いため、SDGs時代を背景に、これらに置き換わるかたちで人工オパールを普及させるよう研究に取り組んでいる。

広く知られるように、雲の色も色素ではなく光の散乱に起因する。同様に、サンカヨウという植物の花びらは、気泡が光を散乱して白く見える。雨に濡れると透明化してガラス細工のような見た目に変化するため、スケルトンフラワーとも呼ばれる。気泡内に水が浸透すると、花びら全体の屈折率がほぼ均一になる結果、透明化すると考えられている。見方を変えれば、サンカヨウの白色が色素によらないために生じる現象と解釈することもできる。

KISTECでは、構造色技術の可能性を広げるために、サンカヨウ透明化のバイオミメティクスと人工オパールの構造色を組み合わせることを着想した。このコンセプトに基づく陶器製の花器の制作に関する研究発表²⁾は、日本デザイン学会で受賞した。本稿では、花器よりさらに透明化させたエアプランツホルダーの制作について報告する。

2. 実験と結果

サンカヨウに見られる透明化現象を引き起こすには、気泡と同じように人工オパール粒子の内部まで水を浸透させる必要があると考えられる¹⁾。そこで、多孔質な粒子を得るために、試薬の配合比を変えて3種の人工オパール(酸化ケイ素)粒子分散液を合成した²⁾。具体的には、80%エタノール水溶液 25 g に加えるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)と 1 mol/L アンモニア水の比を 6.7 g : 8.0 mL、7.0 g : 7.0 mL、7.3 g : 6.0 mL とした。本研究におけるアンモニアの配合比は、一般的な合成条件に比べ1割以下となる低い水準である。室温で攪拌すると、図3に示す加水分解・脱水縮合反応によって Si-O-Si 結合を形成し、酸化ケイ素粒子が析出して白濁した分散液が得られた。粒子の多孔性は、分散液を蒸発させて得た粉末状の試料を用いて評価した。900°Cで1時間焼成した粉末について、走査電子

顕微鏡(JEOL JSM-IT200)で計測した粒径と比表面積・細孔分布測定装置(MicrotracBEL BELSORP-max II)で測定した比表面積から粒子の多孔性を評価した結果、アンモニア配合比が低いほど多孔性が高いことが分かった。配合比が最も低い 7.3 g : 6.0 mL 条件では、球と仮定した比表面積の計算値が 9 m²/g に対し、実測値は 44 m²/g であった。アンモニア配合比が低いと液中の水酸化物イオン濃度が低く、図3における加水分解反応が十分に進まずに TEOS のエトキシ基の一部が未反応となり、多孔質粒子が生成したと考えられる。3種の分散液を用いて陶器試作品を作製し水で濡らした結果、当初の予想通り、粒子の多孔性が高いほど濡らした時の透明化の度合いが高かった²⁾。

本研究の要であるサンカヨウバイオミメティクスにおいては、濡れる⇄乾くに伴う外観変化が特徴となるため、日常的に水を吹きかけて使用されるエアプランツホルダーを制作することにした。ここで、エアプランツとは、土を必要とせずに霧吹き等で水やりをして育てる植物を指す。透明化現象の様子が分かりやすいように、下地に用い

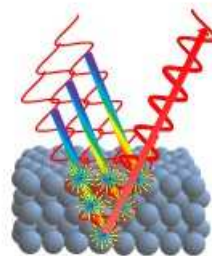


図1 構造発色の原理

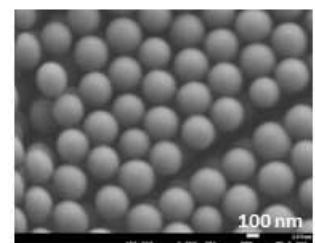


図2 人工オパールのSEM像

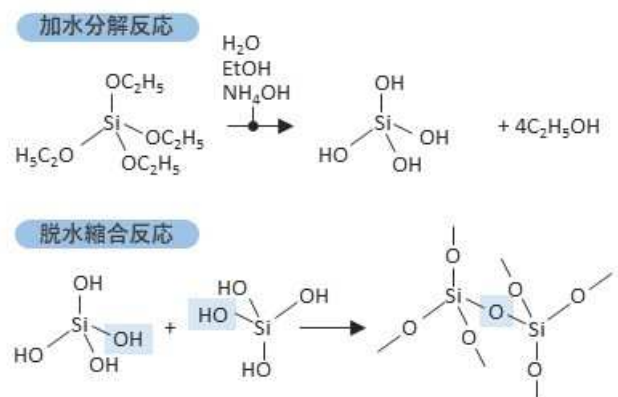


図3 TEOSを原料に用いた人工オパール合成の反応過程



図4 制作した陶器（エアプランツホルダー）を壁に立て掛けて正面からペンライトで照らした様子；赤色の構造色が見える。

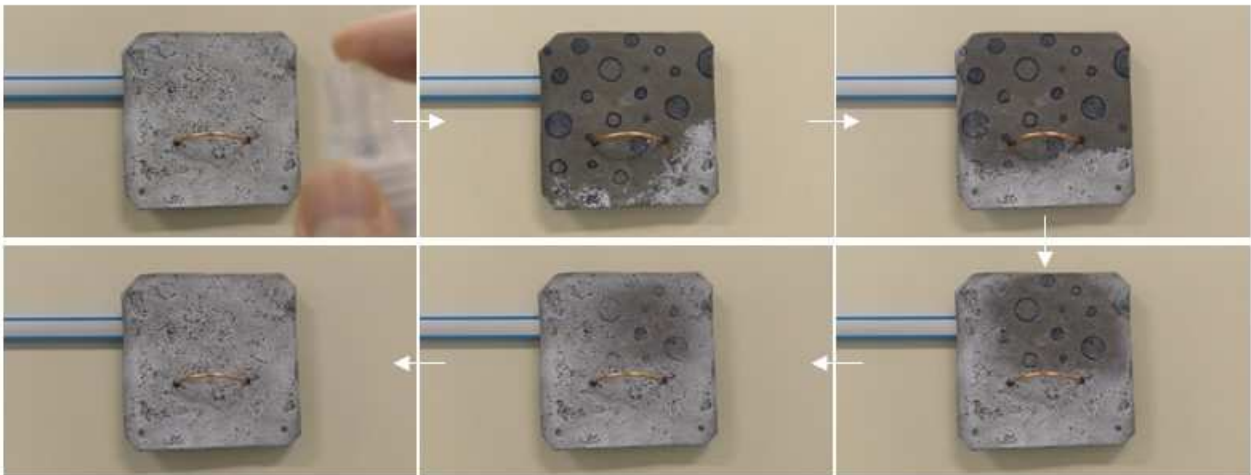


図5 制作した陶器（エアプランツホルダー）にスプレーで水を吹きかけて経時的に乾く様子；濡れると水玉模様が現れ、乾くにつれて元の外観に戻る。

る陶器表面に水玉模様を施すこととし、下地の陶器は陶芸家（満月窯）に外注して制作した。透明化現象を顕著に引き起こすために、3種の人工オパール分散液のうち最も粒子の多孔性が高かった分散液（配合比 7.3 g : 6.0 mL）を下地の水玉模様が見えなくなるまで筆で厚く重ねて塗り、大気中 850°C で 1 時間焼成して陶器を制作した。

陶器をマグネットバーに固定して立て掛け、ペンライトで照射した。撮影した動画から切り取った画像を図4に示す。なお、陶器の中央近傍にある褐色の部品は、エアプランツを固定する想定で取り付けられた銅線である。蛍光灯下では白色の粉っぽい外観であったが、正面からペンライトで照射すると高輝度の赤色が確認された。また、塗りムラがあり、厚く塗られた箇所では擦過に伴い人工オパール層が剥がれてしまった。人工オパール粒子を厚く重ねて塗った結果、陶器表面に概ね 10 層以上の人工オパール粒子が積層しており、多層の粒子に光が散乱されて白く見える一方で、正反射光については多層からの反射が重なって高輝度の赤色に見えたと考えられる。

陶器の正面から市販のスプレーで水を吹きかけ、7分ほど放置して乾くまでの外観変化を図5に示す。本研究のコンセプト通り、濡れると陶器表面に厚く塗られた人工オパール層が瞬時に透明化し、下地の水玉模様が現れた。普遍的な無孔の人工オパール粒子ではなく、本研究で合成した

多孔の人工オパール粒子を使用したため、サンカヨウの花びらの気泡のように粒子内部まで水が浸透し、人工オパール層の屈折率がほぼ均一になって透明化したと考えられる。そして、水が蒸発して乾くにつれて、多層の人工オパール粒子による光散乱によって水玉模様が隠れ、濡らす前の外観に可逆的に戻ったと考えられる。

3. 今後の展望

“水を吹きかけたくなるエアプランツホルダー”を思い描いて、サンカヨウバイオミメティクスとオパールの構造色を組み合わせた陶器を制作した。類似する市販品として、温水や冷水を注ぐと温度変化に伴って外観が変化する食器が販売されているが、本研究で制作した陶器は乾いた状態で構造色を示す点と外観変化が水温によらない点で差別化できたと思う。本稿が、デザインの幅を広げ、製品の高付加価値化を促進する契機になれば幸いである。

【参考文献】

1. Y. Ono, *Journal of Asian Ceramic Societies* **8** 578-585 (2020).
2. 小野洋介, 日本デザイン学会第 71 回研究発表大会 デザイン学研究 **71** 522-523 (2024).

【口頭発表】口頭発表（ポスター） 1 件

燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

-焼結助剤が及ぼす機械的特性への影響-

飯塚 隆将、横内 正洋 (機械・材料技術部 材料物性グループ)

1. はじめに

α -SiAlON は α 型 Si_3N_4 (窒化ケイ素) の Si と N にそれぞれ Al と O が置換固溶した酸窒化物系セラミックスであり、般式は $(\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_{m+n}\text{N}_{16-n})$ ¹⁾ で示される。金属元素 (M) に Y を固溶させた Y- α -SiAlON は高硬度で耐摩耗性に優れる²⁾。他方、 β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z \leq 4.2$))³⁾ は優れた破壊靱性を有する。そこで α -SiAlON と β -SiAlON を複合化することで両特性を併せ持つ SiAlON の開発が進められ⁴⁾、ベアリングボールや切削工具等⁵⁾ に実用化されてきた⁵⁾。近年では Ca- α -SiAlON にユーロピウム (Eu) を固溶させると、黄色から橙色の発光を示すことから、蛍光体材料としても注目が集められている⁶⁾。

一般的な SiAlON 焼結体の製造方法は α - Si_3N_4 、AlN、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 を反応焼結し、Y- α -SiAlON 及び β -SiAlON を合成する。ここで右京らは Si_3N_4 粉末中の酸素は表層に SiO_2 として存在し、酸素濃度の高い液相が焼結後の β -SiAlON 生成量を増加させることを明らかにした⁷⁾。これにより出発原料の組成比を調整することで構成相を積極的に制御し、機械的特性の向上を目指す研究が行われてきた。

燃焼合成法は自己反応熱により化学反応を進行させる合成方法で高純度の酸化物、窒化物、酸窒化物を得ることが出来る⁸⁾。この方法で α -SiAlON 及び β -SiAlON を粉末として得る事が出来る。しかし、粉体合成とその焼結体の機械的特性に関する報告はあるものの、構成相を積極的に制御した研究はほとんど行われていない。右京らが反応焼結法で報告したように、燃焼合成法で作製した粉末でも液相中の酸素濃度により構成相を制御できると考えられる。

そこで本研究では燃焼合成法で作製された Ca- α -SiAlON 粉末へ SiO_2 粉末と AlN 粉末をそれぞれ添加し、ホットプレス焼結で Ca- α -SiAlON 焼結体を作製して、微構造形態と機械的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 燃焼合成 Ca- α -SiAlON 粉末のホットプレス焼結

出発原料として Ca- α -SiAlON 粉末 ((株)燃焼合成 CSAN-S005LG D50=0.4 μm) を用いた。これに対して SiO_2 粉末 ((株)丸釜釜戸製 SNOWMARK SP-10 D50=4.0 μm) と AlN 粉末 ((株)トクヤマ製 E グレード D50=1.0 μm) をそれぞれ 3wt% 添加した。各原料粉末とナイロンボールとイソプロピルアルコールを樹脂製ポットに入れてボールミルで 12 時間混合した。乾燥後、目開き 150 μm の篩で整粒

した。比較として無添加試料も併せて作製した。通篩後の粉末を 40g 秤量し、離型剤 (h-BN) で被覆した焼き上がり寸法 50mm 角のカーボン型に粉末を充填し、ホットプレス (ネムス製 C60-10 \times 10-CC-23 型式) で焼結した。焼結条件は 1800 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持し、プレス圧 40 Mpa、 N_2 (1 atm) 雰囲気とした。

2.2 機械的特性の評価

得られた焼結体はダイヤモンドホイールを用い、研削加工により焼結体表層を除去し、アルキメデス法で密度の測定を行った。強度は各条件の試験片 10 本を四点曲げ (JIS R1601) によって測定した。硬さは JIS R1610 に準じて測定した (荷重 98.1N)。破壊靱性は IF 法 (新原の式⁹⁾、荷重 98.1N) により測定した。

2.3 構成相の同定及び微構造の観察

焼結体組織の微構造観察及び元素分布は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA 日本電子製 JXA-iHP200F) で行った。構成相の同定は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置 (XRD リガク製 Ultima IV) で行った。また α 相から β 相の転移量を計るため、次式によりピーク強度から α 相比率を求めた¹⁰⁾。

$$a \text{ ratio}(\text{mass}\%) = \frac{I\alpha(102) + I\alpha(210)}{I\alpha(102) + I\alpha(210) + I\beta(101) + I\beta(210)}$$

3. 結果と考察

図 1 に燃焼合成 Ca- α -SiAlON 焼結体の XRD 回折パターンを示す。いずれの試料においても Ca- α -SiAlON 及び β -SiAlON 以外のピークは見られなかった。

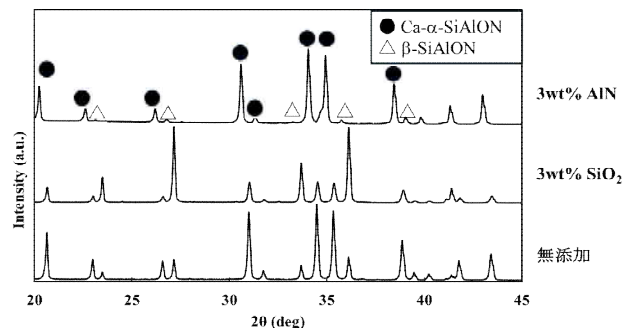


図 1 ホットプレス焼結体の X 線回折パターン

表1 ホットプレス焼結体の機械的特性

試料	α 相比率 (%)	密度 (g/cm^3)	ビッカース硬さ (GPa)	破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	四点曲げ強度 (MPa)
無添加	82	3.16	18.6	5.9	633
3wt% AlN	97	3.18	21.2	4.3	404
3wt% SiO ₂	27	3.15	15.7	6.2	706

表1にホットプレス焼結体の機械的特性を示す。 α 率は AlN 粉末を添加すると Ca- α -SiAlON が増加し、SiO₂ 粉末を添加すると β -SiAlON が増加した。本結果は右京らが反応焼結法で報告した結果と一致する⁷⁾。密度は構成相により変化した。これは Ca- α -SiAlON の密度が 3.215 g/cm^3 (JCPDS No. 42-0252) と β -SiAlON ($z=1$) の密度が 3.151 g/cm^3 ¹¹⁾であることに起因する。硬さは AlN 粉末添加時に最大の 21.2 GPa を示した。これは高硬度の Ca- α -SiAlON 粒子が増加したことに起因する。四点曲げ強度と破壊靱性は β 率の増加に伴い、高強度化及び高靱化した。この因子を詳細に検討するため、焼結体の微構造を観察した。

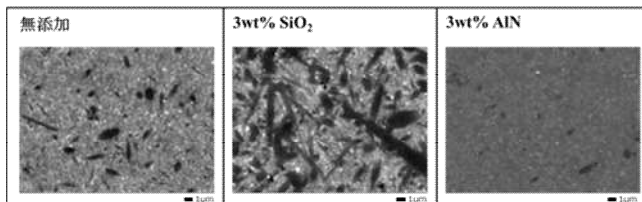


図2 ホットプレス焼結体の反射電子像 (5,000倍)

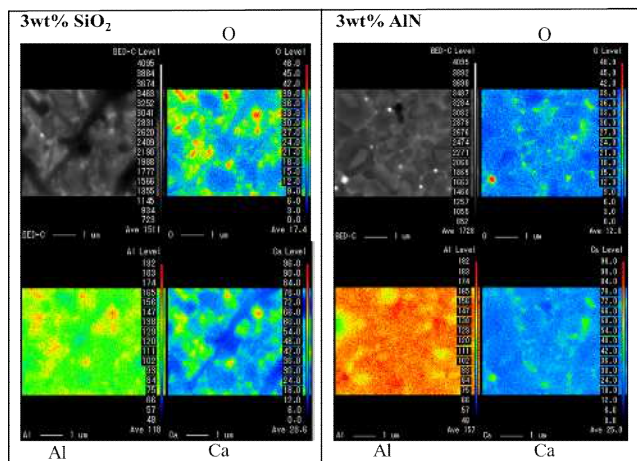


図3 ホットプレス焼結体の EPMA 像 (20,000倍)

図2に焼結体組織の反射電子像を示す。全ての焼結体で等軸状粒子と柱状粒子からなる緻密な微構造が観察された。図3に示した SiO₂ 粉末を添加した焼結体の EPMA 像は等軸状粒子の領域の Ca 濃度は柱状粒子の領域に比べると高い。このことから等軸状粒子が Ca- α -SiAlON であり、柱状粒子は β -SiAlON であると示唆される。 β -SiAlON は SiO₂ 粉末の添加により柱状粒子が増加し、粒子径が大きくなることが分かった。すなわち柱状に成長した β -SiAlON による亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現し、高強度化及び高靱化に寄与したと考えられる。一方、AlN 粉末を添加した焼結体の EPMA 像の粒界は SiO₂ 粉末を添加した

焼結体の EPMA 像と比較し、O 濃度は低く、Al 濃度は顕著に高い。つまり、液相中の O 濃度が高くなると焼結後の β -SiAlON 粒子が増加し、Al 濃度が高くなると焼結後の Ca- α -SiAlON 粒子が増加すると考えられ、結果として、焼結体の機械的特性に影響を与えたと考えられる。

4. まとめ

本研究では、燃焼合成法で作製した Ca- α -SiAlON 粉末に SiO₂ 粉末と AlN 粉末をそれぞれ添加し、ホットプレス焼結で Ca- α -SiAlON 焼結体を作製して、微構造形態および機械的特性の相関関係を明らかにした。具体的には以下の知見を得た。

- (1) SiO₂ 粉末を添加すると、液相中の O 濃度が高くなり β -SiAlON 粒子が増加することが分かった。
- (2) 四点曲げ強度と破壊靱性は SiO₂ 粉末を添加することにより高強度化及び高靱化した。これは柱状に成長した β -SiAlON 粒子による亀裂進展の阻害や引き抜き効果が発現したと考えられる。
- (3) AlN 粉末を添加すると、液相中の Al 濃度が高くなり、Ca- α -SiAlON 粒子が増加することが分かった。

【参考文献】

1. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson, K. H. Jack : Nature, **274** (1978) 880-882.
2. G. Z. Cao, R. Metselaar: J. Am. Chem. Soc., **3** (1991) 242-252.
3. K. H. Jack, W. I. Wilson: Nat. Phys., **238** (1972) 28-29.
4. Y. Ukyo: Toyota Central R&D Review, **27** (1992) 13-22.
5. M. Mitomo, Y. Tajima : The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan, **99** (10) (1991) 1014-1025.
6. S. Yamada, H. Emoto, R. Nonozaki : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **69** (2022) 125-130.
7. Y. Ukyo, A. Suda, H. Masaki, T. Kobayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47** (1999) 257-263.
8. A. G. Merzhanov : Ceramics International, **21** (1995) 371-379.
9. K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman: J. Mater. Sci., Letter, **1** (1982)13-16.
10. K. Yabuta, H. Nishio, K. Uematsu : Journal of the Ceramic Society of Japan, (103) (10) (1995) 1046-1050.
11. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi, H. Suzuki: Yogyo- Kyokai-Shi, **86** (1978) 526-531.

【外部発表】論文掲載 1件 口頭発表 1件

研究報告 2024 目次 【電子技術部】

- ◆プラズモンカラーフィルタの試作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
安井 学, 塩尻 大士, 黒内 正仁, 金子 智, 三橋 雅彦 (電子技術部電子材料グループ)
- ◆電子線リソグラフィによる SiO₂ 基板上の回折光学素子構造の試作・・・・・・・・・・14
黒内 正仁, 安井 学, 塩尻 大士, 金子 智 (電子技術部電子材料グループ)
- ◆高シールド材における電磁波シールド効果測定手法の提案・・・・・・・・・・16
鶴田 誠, 馬場 康壽(電子技術部電子システムグループ)
- ◆デジタル画像相関法を用いたファンアウトウェハレベルパッケージのモールド樹脂反り評価手法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
根本 俊介(電子技術部 電子デバイスグループ)
- ◆酸化物パワー半導体結晶性薄膜の作製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
塩尻 大士, 三橋 雅彦, 安井学, 黒内 正仁, 金子 智 (電子技術部電子材料グループ)
- ◆パワー半導体デバイスの断面観察技術の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
小柴 佳子 (電子技術部電子デバイスグループ)

プラズモンカラーフィルタの試作

安井学，塩尻大士，黒内正仁，金子智，三橋雅彦（電子技術部電子材料グループ）

1. はじめに

ドローンなどを用いて上空から農作物の育成状況を把握する手法として、リモートセンシング技術が研究されている¹⁻⁴。具体的な手法として、農作物の体内の水分状態やミネラル含量と密接な関係をもつ波長 1100nm~2500nm の近赤外光⁵，光合成に必要な葉緑素に関連する波長 400~450nm と 650~700nm の可視光，光エネルギーを吸収するカロテノイドに関連する波長 425~490nm の可視光から得られるスペクトル画像を用いて、農作物の育成状況をマッピングし、成長が遅れている領域や水分が不足している領域などを把握できる。スペクトル画像の取得には、スペクトルカメラが必要であり、市販されているドローンを対象とした小型で軽量なスペクトルカメラの重量は 72g かつ手のひらサイズである⁶。そのため、スペクトルカメラに搭載する分光フィルタも小型・軽量化が求められ、その要求を充たし得るプラズモンカラーフィルタが研究されている⁷⁻⁹。このプラズモンカラーフィルタは、Ebbesen らのグループが発見した“金属ナノ構造から生じる表面プラズモンが異常透過現象”を利用している¹⁰。

我々は、令和 2 年度からのサポイン事業にて“高画質超小型マルチスペクトルカメラの開発”¹¹に取り組み、プラズモンカラーフィルタを試作・評価したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

図 1 にプラズモンカラーフィルタの作成工程図を示す。ガラス基板の上に金属膜を 100nm の厚みで成膜し、その上に SiO₂ 膜を 100nm の厚みで成膜した。そして、電子線描画（株）エリオニクス製、ELS S-50）によりレジストに対し 200, 240, 280, 320, 360, 400, 600, 800nm 周期のホールパターンを形成した。その後、国立研究開発法人産業技術総合研究所が運営するナノプロセッシング施設（NPF）にて、フッ素系ドライエッチングを用いて、レジストホールパターンを SiO₂ に転写して、ハードマスクを形成した。更に、塩素系ドライエッチングを用いて、Al 膜をエッチングし、

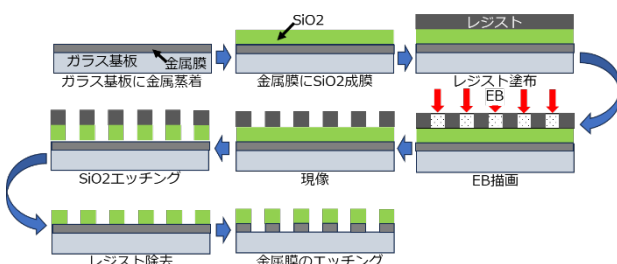


図 1 プラズモンカラーフィルタの作製工程図

SiO₂ から Al にナノホールを転写した。

その後、紫外・可視・近赤外分光光度計（（株）島津製作所製, Solidspec-3700i）にて、分光特性を評価した。

3. 結果及び考察

図 2 に電子線描画で形成した 200, 400, 600, 800nm 周期のナノホールの SEM 像を示す。また、図 3 にドライエッチング後の 200, 400, 600, 800nm 周期の SiO₂ ナノホールの SEM 像を示す。

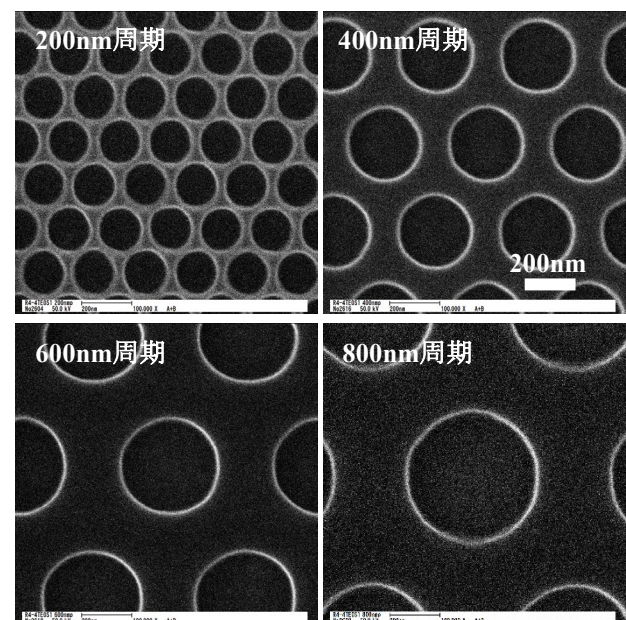


図 2 レジストパターンの SEM 像(200, 400, 600, 800nm)

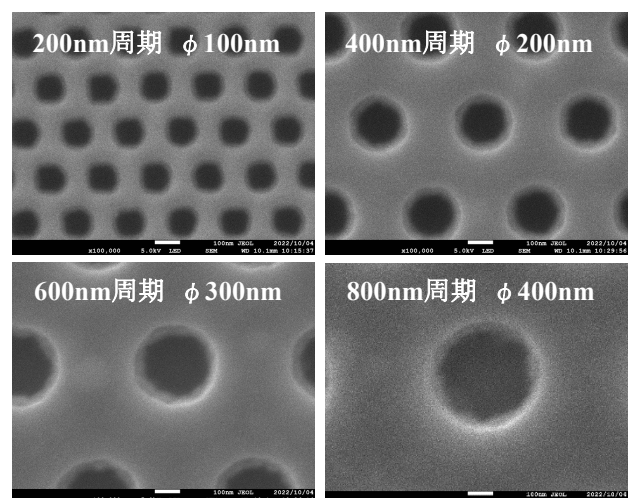


図 3 エッチングパターンの SEM 像
(200, 400, 600, 800nm 周期)

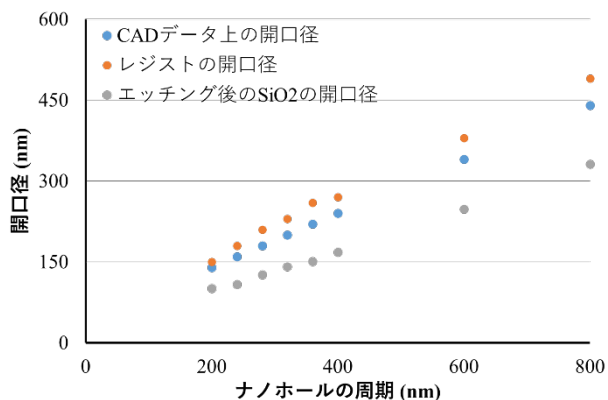


図4 CAD データ、レジスト、ドライエッチング後の各ナノホールの開口径

そして、これらのSEM像から求めたCADデータ上、レジストパターン、ドライエッチング後を3種類の開口径をまとめたグラフを図4に示す。

ホール形状を確実に形成するため、ドーズ量を過剰にしたため、CADデータの開口径に比べて、レジストの開口径が大きくなった。一方、ドライエッチング後の開口径は、CAD、レジストの両方の開口径に比べて7割ほどの大きさであった。これは、AIまでのパターン転写の工程が、レジスト→SiO₂→Alと2段階のドライエッチングを要するため、転写誤差が累積したことが誤差要因の一つと考えられる。

次に、Alナノホールの分光測定結果を図5に示す。スペクトルが透過を示したことから、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を起こしていると考えられる。しかしながら、先行研究で報告されている透過率¹²は数十%であることに比べ、本研究では透過率が数%と低かった。図6、7にAFMで測定した200nm周期と400nm周期の鳥瞰図と断面図を示すが、200nm周期では、ホールの一部が塞がっているため、透過率が下がったと考えられる。また、ホールの形状が開口部から底部に向かってなだらかに傾斜していた。そのため、LSPRによる異常透過現象が起こらず、透過率が低くなったと考えられる。

4. 今後の展開

Alナノホールを試作し、分光特性を評価した結果、透過率が数%と低かった原因として、1) Alナノホールの一部が未貫通であったこと、2) ナノホールの開口部に傾斜

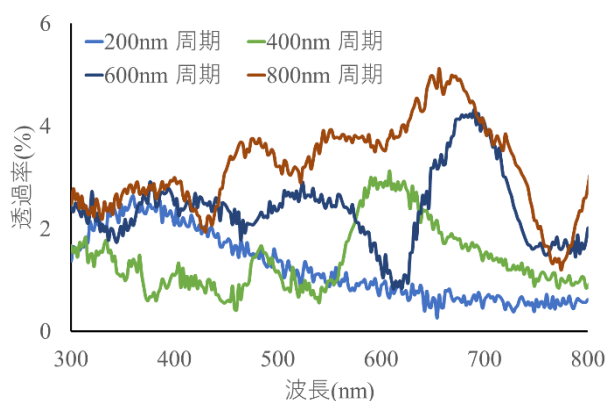


図5 各周期のナノホールの透過率

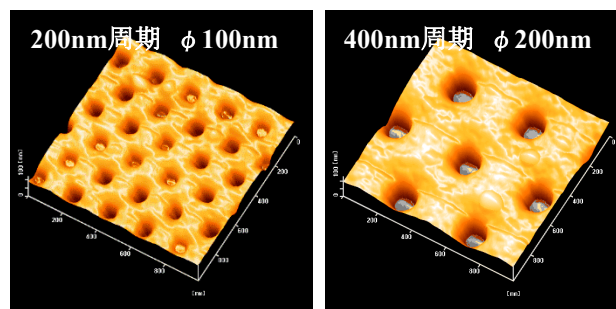


図6 200nm, 400nm 周期の AFM の測定結果 (鳥瞰図)

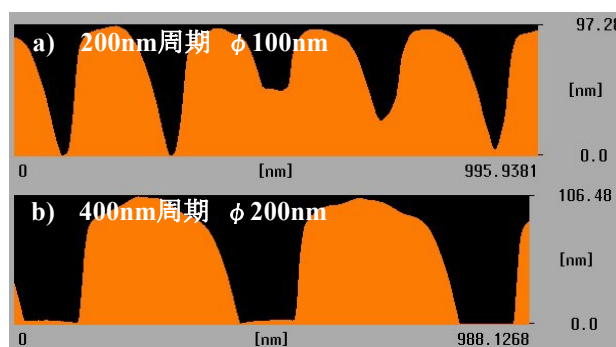


図7 200nm, 400nm 周期の AFM の測定結果 (断面図)

が生じ、LSPRが異常透過現象を起こさなかったことが考えられる。今後、これらの問題点を解決していく。

【参考文献】

1. 大段秀記, 日本画像学会誌, 62(3), 219-224 (2023).
2. 杉浦綾, 日本農薬学会誌, 45(2), 146-149 (2020).
3. 齋藤元也, 石塚直樹, 坂本利弘, 日本リモートセンシング学会誌, 37(3), 193-203 (2017).
4. 井上吉雄, 横山正樹, 精密工学会誌, 85(3), 236-242 (2019).
5. 山本晴彦, 鈴木義則, 小島孝之, 早川誠而, 井上康, 田中宗浩, 日本リモートセンシング学会誌, 14(4), 293-301 (1994).
6. <https://www.hoveringonline.com/products/detail/490>
7. S. P. Burgos, S. Yokogawa, H. A. Atwater, *ACS Nano*, 7(11), 10038–10047 (2013).
8. M. Song, D. Wang, S. Peana, S. Choudhury, P. Nyga, Z. A. Kudyshev, H. Yu, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, A. V. Kildishev, *Appl. Phys. Rev.* 6, 041308 (2019).
9. T. Ellenbogen, K. Seo, K. B. Crozier, *Nano Lett.*, 12(2), 1026–1031 (2012).
10. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio & P. A. Wolff, *Nature*, 391, 667–669 (1998).
11. https://www.kistec.jp/kistec-manage/wp-content/uploads/kistecNews_2021_vol.16.pdf
12. Q. Chen, D. R. S. Cumming, *Opt Express*, 18(13), 14056-62, (2010).

電子線リソグラフィによる SiO₂ 基板上的の 回折光学素子構造の試作

黒内 正仁, 安井 学, 塩尻 大士, 金子 智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

回折光学素子(DOE: Diffractive Optical Element)は光の回折現象を利用した光学素子であり, 光計測や情報通信分野への応用が期待されている¹⁾。電子線描画はレーザービーム直接描画や光リソグラフィよりパターンサイズの小さい DOE を作成するのに適した方法であるが, 電子線レジストの感度特性や近接効果によりパターン形成の影響を受けると考えられる。前回の報告では Si 基板上に簡易的な方法でドーズ量を補正する方法について検討し, 溝の断面形状が鋸歯状である回折格子(ブレード回折格子)パターンの試作を行った²⁾。今回は同様の手法を用いて透明で絶縁性の基板である SiO₂ ガラス基板上にブレード回折格子パターンの試作を行ったので報告する。

2. 実験及び結果

補正に用いる電子線レジストの感度特性を調べるため, PMMA 系ポジ型電子線レジスト gL1000 を約 500nm の膜厚で SiO₂ ガラス基板上に塗布した試料を用意し, 帯電防止膜 Elecra92 を塗布した上で, 電子線描画装置 (ELIONIX 社製, ELS-S50) を用いて加速電圧 50kV にてコントラストカーブ評価用のパターン(矩形 100 μ m \square)を描画した。描画後は現像液(MIBK:IPA = 1:3)に 1 分間浸漬して, 現像を行った後, 描画パターン位置での膜厚を触針式段差計(小坂研究所社製, ET4000AKR)で測定を行い,

電子線レジスト gL1000 の感度特性を調べた。得られたレジストの感度特性は図 1 に示す結果となった。Si 基板と比べて, SiO₂ ガラス基板上的の描画ではしきい値 E_{th} が低ドーズ側にシフトしており, 基板材料の影響が見られた。しかし, SiO₂ ガラス基板上的のコントラストカーブは Si 基板の場合と同様に指数関数を用いた近似曲線でフィッティングが良好に行われることが確認できた。

次にステップ幅 2 μ m とした 8 段階のステップパターンを 20 μ m 周期で作成して, 微細形状における感度特性を確認した。前回の報告で使用した評価項目を図 2 に示す。ステップ深さは未描画部分の膜厚と描画後の膜厚の差に対応するが, 図 2 の深さプロファイルに示すような等間隔な段差をもつ段差形状が得られるように i 番目のステップのドーズ量は図 1 のコントラストカーブからステップ深さに対応するドーズ量 D_i を選択して, $D_1 \sim D_7$ までの組み合わせの基準パターンを設定した。また, この基準パターンのドーズ量を 0.95 \sim 1.1 倍としたパターンも形成し, 得られたパターンのステップ深さ h_i について, AFM(セイコー電子工業社製, SPA-300/SPI-3800)で測定した。この深さ h_i から図 1 により対応するドーズ量(堆積ドーズ量) D_e を換算して, 描画条件 D_i と平均ドーズ量 D_a と比較を行った。

その結果, 図 3 に示すように D_i , D_a , D_e は 1 次平面で

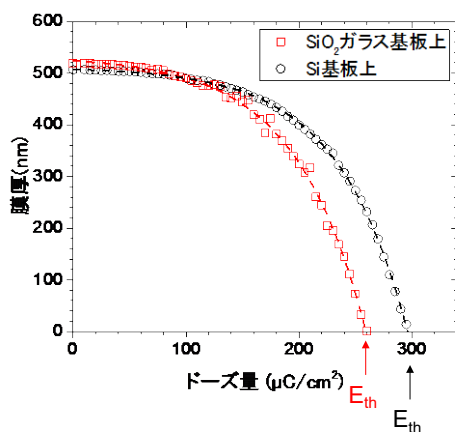


図 1 PMMA 系電子線レジスト gL1000 のコントラストカーブとフィッティング曲線

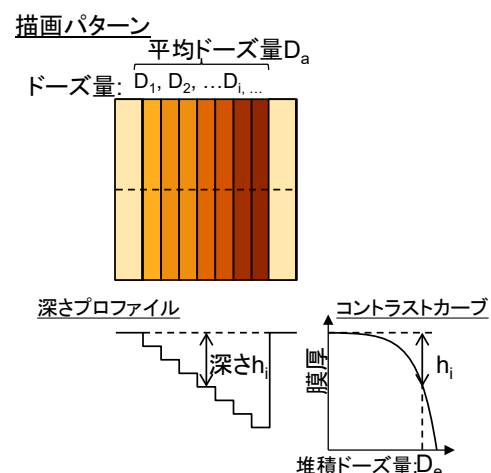


図 2 電子線描画のドーズ量補正の評価項目

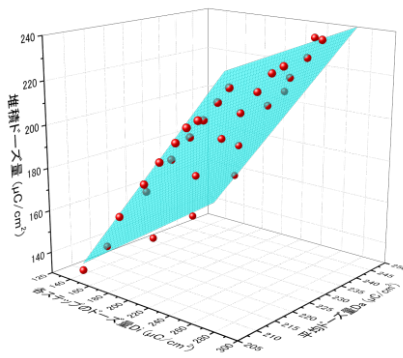


図3 SiO₂基板上におけるステップパターンの各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a と堆積ドーズ量 D_e の関係

近似できることが確認でき、Si基板の場合と同様にSiO₂基板上の描画においてもドーズ量の補正が各ステップのドーズ量 D_i 、パターンの平均ドーズ量 D_a で簡便に行えることが分かった。

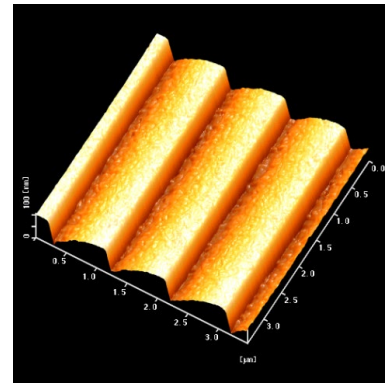
上記の簡易的な補正方法を利用し、SiO₂ガラス基板上に900nmピッチのブレード回折格子パターンの試作を行った。比較のため、ドーズ量の感度補正なしのパターンと、図1に示す感度補正を適用したパターンも作製した。AFMで測定した作製したパターンの表面形状を図4、その断面プロファイルを図5に示す。レジストの感度補正なしのパターンでは図4(a)に示すように斜面部分に歪が生じ、図1に示すレジストの感度補正を適用したパターンは図4(b)のようになり、傾斜部分の歪は改善されていたが、深い部分で若干の歪が残った。図3に示すステップパターン全体のドーズ量を利用する簡便な補正を適用したパターンは図4(c)のようになり、斜面全体にわたって歪が改善されていることが確認でき、この簡便な補正方法を用いることで、SiO₂基板上に歪が小さいブレード回折格子構造を作製できることが確認できた。

3. まとめ

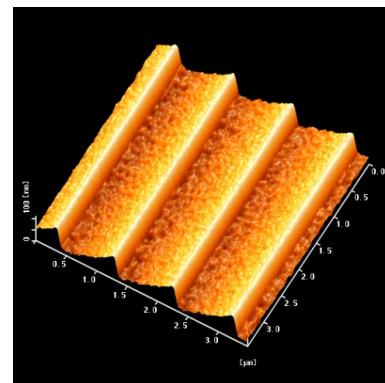
電子線描画によるDOEの試作のため、Si基板上で報告したドーズ量の簡易的な補正方法をSiO₂基板上の電子線描画において試みた。その結果、Si基板の場合と同様に傾斜部の歪が小さいブレードパターンを形成することができることが確認できた。

【参考文献】

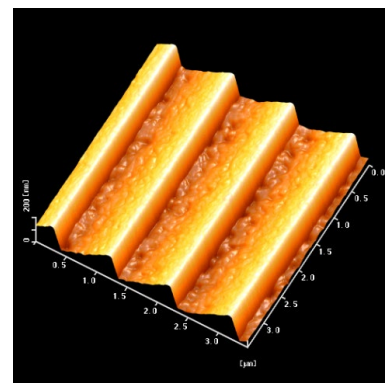
1. 小舘 香椎子, 神谷 武志, 折光学素子の数値解析とその応用, 179-208 (2011).
2. 黒内 正仁, 安井 学, 金子 智, KISTEC 研究報告 2023 (2023) p13.



(a)レジスト感度の補正なし



(b)レジスト感度の補正のみ



(c)レジスト感度の補正とドーズ量補正適用

図4 SiO₂基板上に試作したブレード回折格子構造

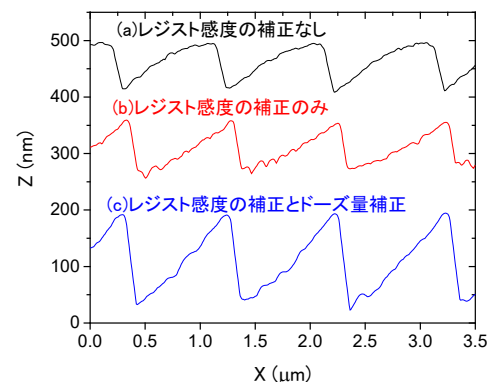


図5 AFMで測定した断面プロファイル

高シールド材における電磁波シールド効果 測定手法の提案

鶴田誠, 馬場康壽(電子技術部電子システムグループ)

1. はじめに

近年, 地球環境の課題に対して, 脱炭素化に向けたカーボンニュートラルの実現の施策が推進されている. 国土交通省の「2020年度温室効果ガス排出量(確報値)概要」^[1]によれば, 自動車・船舶の運輸関連のCO₂排出量は, 日本全体の2割弱を占めている. これらの課題を解決するために, 電気自動車等の技術が注目されている.

電気自動車は, 主に蓄電池・インバータ・電動機・制御ユニット等で構成されている. このために, 車内電気機器に対する影響を鑑み, 電気自動車から発生するノイズ低減が課題となる.

このノイズを低減する方法は, 大きくノイズ発生源におけるノイズ低減・ノイズを外部に漏らさない電磁波シールド等が考えられる. 電磁波シールド効果の測定方法として, KEC^[2]法をはじめとした方法が用いられている. しかし, KEC法を適用して高シールド材を測定する場合, シールド材を通過した電磁波のエネルギーが弱まることにより, 正しく実施できない課題が生じる.

本稿では, 高シールド材のKEC法の測定方法の留意点について検討した結果を報告する.

2. KEC法による高シールド材の測定系の概要

2.1. KEC法の測定系の概要

KEC法の測定系は, 図1に示す通りに構成される. KEC法の測定では, 測定治具内にサンプルを挟んでシールド効果を測定している. 高シールド材になるとシールド効果が高いために, ポート1から入力された電力は, ポート2では大幅に減衰されて出力される.

そのために, KEC法の治具のポート2側と増幅器を接続するケーブルを含む測定系の構成が重要になる.

2.2. 課題の定式化

本報告では, 高シールド材の測定を実施する場合における課題について検討を進める. 高周波の微弱信号を取扱う

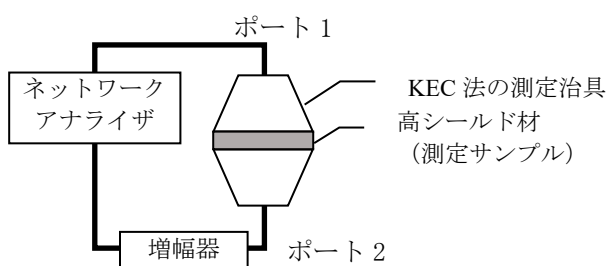


図1. KEC法の測定系

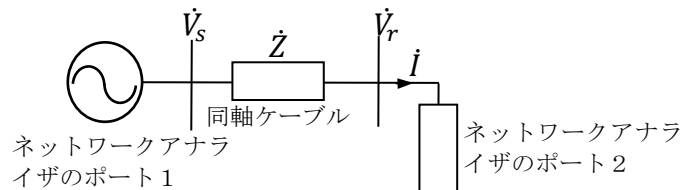


図2. KEC法の測定系のモデル化

場合において, 低CNRあるいは低電力の部分に注意を払う必要がある. そこで, 図1におけるKEC治具のポート2側と電力増幅器の間に関して, 一般性を損なわない範囲で定量的に解析可能な測定系をモデル化した結果を図2に示している. この図2の解析モデルに対して, 入出力の複素電圧を次の通りに定義する.

$$\begin{aligned} \dot{V}_s - \dot{V}_r &= IZ \quad [\text{V}] \\ \dot{V}_s &= V_s e^{j\delta} \quad [\text{V}] \\ \dot{V}_r &= V_r \quad [\text{V}] \end{aligned}$$

ただし, δ は電圧 \dot{V}_s と \dot{V}_r 間の位相差である相差角[rad]とする. また, \dot{V}_r と I の位相差は力率角 θ [rad]とする. また, ()は複素数であることを表す.

次に, ネットワークアナライザのポート2側の電力増幅器の入力端の皮相電力は, 次の通りに定義される.

$$\dot{S} = \dot{I}^* \dot{V}_r \quad [\text{VA}]$$

ただし, ()^{*}は複素共役とする.

2.3. 高シールド材の測定時の力率角の関係

高シールド材の測定においては, KEC法の治具からの出力であるネットワークアナライザのポート2側の電流は, 小さくなる傾向になると想定される. この電流と力率角の関係は, 図3のベクトル図の関係となる. 力率角が遅れている場合は, 図3(a)に図示する通りに, \dot{V}_r に比較して \dot{V}_s の大きさが大きくなる. 他方, 力率角が進んでいる場合は, 図3(b)に図示する通りに, \dot{V}_s に比較して \dot{V}_r が大きくなる. ネットワークアナライザのポート2側に流れる電流が小さい場合においては, 進み位相が想定されて図3(b)のような状況と考えられる. このような現象は, 一般にフェランチ効果(Ferranti Effect)と呼ばれる.

これはネットワークアナライザのポート2側に流れる負荷電流に依存してポート2側の電圧の大きさが変化し, 測定値が正しくなくなる可能性を示唆している. このために, ネットワークアナライザのポート2側の電力増幅器の入力端に接続されている同軸ケーブル区間の検討が重要であると考えられる.

2.4. 同軸ケーブルの取扱いに関する検討

図 4 は KEC 法の測定系の一例を写真で示したものである。今回の解析対象は、高シールド材の測定を前提としているために、前述の議論から図 4 の赤い波線で囲んだ部分となる。一般論の範疇であるが、高周波等のアナログ信号を取扱う場合に信号の弱い部分の取扱いの考え方が重要になる。

KEC 法における高周波を含むアナログ信号を取扱う上での図 4 の赤い波線で囲んだ解析対象として固定減衰器（以下、スペースが少ない場合は固定 ATT と略す）、同軸ケーブル、コア群の区間の取扱いとその影響について検証する。

本検証では、次の条件を与えて検討を進めて高シールド材の測定方法の提案につなげていく。

- ①同軸ケーブルに複数のフェライトコアを不規則に装荷する方法(本手法は現実の選択肢とならないが、あくまでも本検討のリファレンスという位置づけ)
- ②同軸ケーブルからフェライトコアを未装荷とする方法
- ③フェライトコアの未装荷及び KEC 法の治具のポート 2 側の固定減衰器(6[dB]程度)を取外す方法
- ④フェライトコアの未装荷及び KEC 法の治具のポート 2 側の固定減衰器(6[dB]程度)を取外し高周波グランド対策した場合
- ⑤同軸ケーブルにフェライトコアを装荷せずに、固定減衰器を取外して低電力増幅器から高電力増幅器へ置換える方法

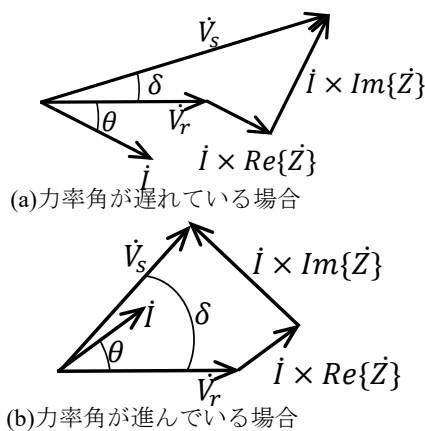


図 3. KEC 法測定におけるベクトル図

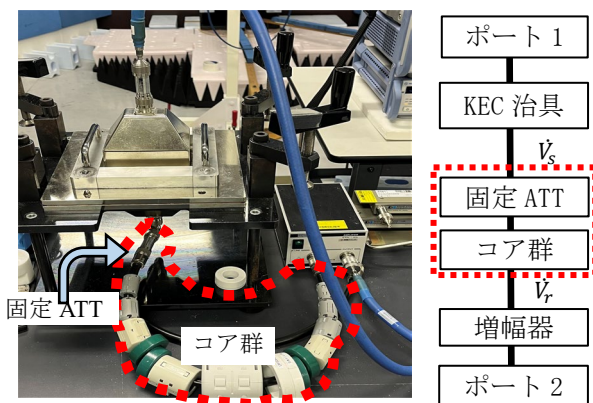


図 4. リファレンスとする KEC 法の測定系

3. 高シールド材の実測における各手法の検証

最初に、同軸ケーブルにフェライトコアを取付けている場合の作用について確認する。図 5 は①と②の方法であり、同軸ケーブルにフェライトコアを装荷/未装荷した場合について比較した結果である。加えて、高シールド環境を模擬する場合において、KEC 法の治具に銅板 1 枚を挟込むのみでは、高シールド材の環境を模擬できない場合がある。このため事前に、高周波電流の伝搬ルートを吟味する必要があることも言及しておく。

フェライトコアが未装荷の場合においては、図 5(a)の低周波数側における低周波帯の S21 で増加していることが確認できる。他方、フェライトコアが装荷の場合において、図 5(a)の低周波数側における低周波帯で S21 が単調減少している要因は、KEC 治具と増幅器を接続している同軸ケーブルにフェライトコアを多量に取付けていることが大きく関連している。この結果のみを考えると①の方法が、適切な対応方法のように理解してしまう可能性がある。つまり、フェライトコアを装荷することにより、一見して正しい処置による結果が得られたとの判断に陥る危険性が内在している。特に、アナログ信号を取扱う場合は、虫の目と鳥の目の視点での評価・解析が大切である。図 4 の写真を直視して図 5 の結果を吟味すれば、一つの考え方として、フェランチ効果が一つの候補となると考えることができる。ところで、この同軸ケーブルは、一般に不平衡伝送線路と考えられており、その特性インピーダンス Z_0 は、

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R+j\omega L}{G+j\omega C}} \quad [\Omega]$$

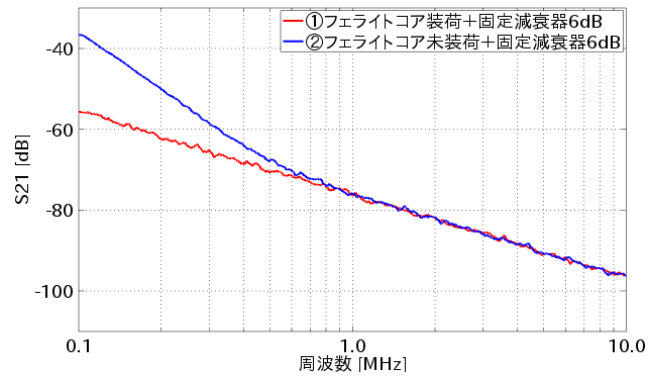
で与えられる。ただし、特性インピーダンス Z_0 の各定数は、同軸ケーブルの直列の往路と復路の電線間の単位長さ当たり一定のインダクタンス $L[H/m]$ と抵抗 $R[\Omega/m]$ 及び、並列の往路と復路の電線間で漏れ電流のもとになる単位長さ当たりのコンダクタンス $G[S/m]$ と、キャパシタンス $C[F/m]$ である。

ここで、 $R \ll j\omega L$ 、 $G \ll j\omega C$ の無損失線路を考えた場合の特性インピーダンス Z_0 は、

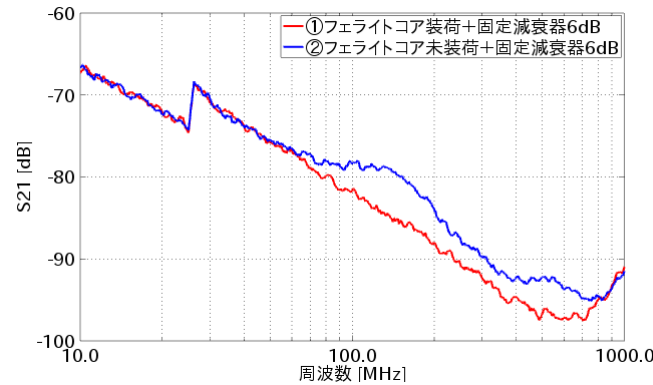
$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad [\Omega]$$

となる。つまり、無損失線路は、インダクタンス $L[H/m]$ とキャパシタンス $C[F/m]$ により伝送路を解析すれば十分であることがわかる。この解析対象となる同軸ケーブルは約 450[mm]であり、図 5 の低周波帯の領域を解析対象とした場合においては当該周波数帯として十分に短いものを使用している。従って、その波長と同軸ケーブル長等の関係から、インダクタンス $L[H/m]$ とキャパシタンス $C[F/m]$ の π 型の等価回路で解析すれば、フェランチ効果が顕著に表れる領域では十分に見通しをつけることができると考えられる。

図 5 の結果の同軸ケーブルにフェライトコア未装荷の場合は、進み電流が増加していると考えられて、 π 型の等価回路において容量性になる。そのために、ネットワーク



(a)低周波側



(b)高周波側

図 5. S21 の測定結果 (フェライトコアの装荷/未装荷)

アナライザのポート 2 側の電圧がネットワークアナライザのポート 1 側に比較して低周波帯において増加すると考えられる。

ここで、図 2 のモデルから電圧 \dot{E}_s 及び $|\dot{E}_r|$ は、次の通りに与えられる。

$$\begin{aligned}\dot{E}_s &= \dot{E}_r + \dot{I}\dot{Z} \quad [\text{V}] \\ \dot{E}_s &= \dot{E}_r + \left(\frac{1 + j\frac{B}{2}r}{r} \dot{E}_r \right) jX \quad [\text{V}] \\ |\dot{E}_r| &= E_r = \frac{E_s}{\sqrt{\left(1 - \frac{BX}{2}\right)^2 + \left(\frac{X}{r}\right)^2}} \quad [\text{V}]\end{aligned}$$

$$X = \omega L \quad [\Omega]$$

$$B = \omega C \quad [\text{S}]$$

ただし、同軸ケーブルに流れる電流を \dot{I} 、ネットワークアナライザのポート 2 側の入力インピーダンスを純抵抗 r と想定している。次に、観測される電力 P_2 の大きさは、

$$P_2 = \frac{E_r^2}{r} = \frac{1}{\left(1 - \frac{BX}{2}\right)^2 + \left(\frac{X}{r}\right)^2} \frac{E_s^2}{r} \quad [\text{W}]$$

で与えられる。つまり、前述の議論と同様にして、電力 P_2 も増加すると考えられる。

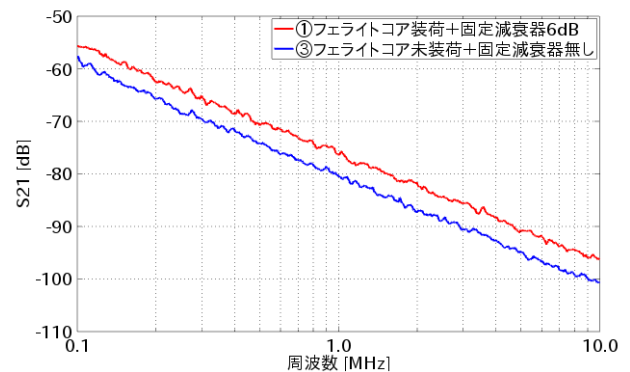
従って、文献[3]のフェライトコア装荷時の同軸ケーブルのインピーダンスモデルを考えると、フェライトコア未装荷時には、S21 が増加したように振る舞うことになる。

この考え方から高シールド材を測定する場合は、 B と X の項の影響を十分に考慮しなければならないことが理解できる。逆に、この観点からフェライトコアを同軸ケーブルに装荷することにより、電力 P_2 が減少することも容易に理解ができる。従って、フェライトコアの装荷は、ノーマルモードの抑制ではなく、 X の項が増加して S21 が抑制される。ここで注意を払わなければならない点は、この議論はあくまでも B, X, r のバランスで決定されるものである。つまり、図 4 のフェライトコアの装着は、現物合わせであって、同軸ケーブルの配置の変更やフェライトコアの偶発的な移動などにより、主に X の項が変化するために不安定性があることを言及しておく。

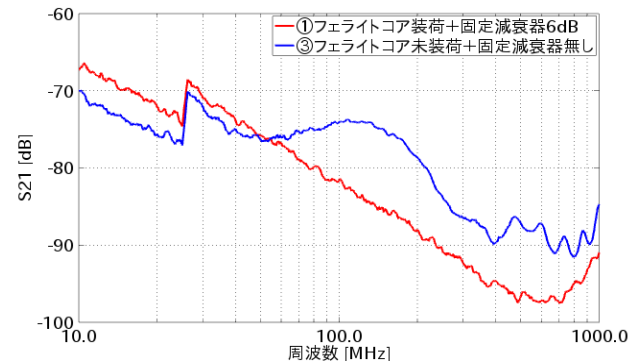
これまでの議論を総合すれば、図 5(a) の低周波数側における低周波帯の S21 の増加は、フェランチ効果と密接に関係していると解釈することができる。この考え方について検証を進める。

ところで、全く別な議論として、図 5(b)の S21 特性に不連続点が確認されるが、これはネットワークアナライザの設定に、主に起因するものである。このネットワークアナライザの設定は、後述する提案方式による KEC 法の測定においては、この不連続点を可能な限り改めるように対応した。

次に、固定減衰器の影響を確認したい。また、前述の議論から図 5(a)の低周波数側における低周波帯の影響の有無は、フェライトコアで変化していた。そこで、フェライトコアの有無と固定減衰器の有無について組み合わせを比較することにする。図 6 の①と③の方法は、同軸ケーブ



(a)低周波側



(b)高周波側

図 6. S21 の測定結果 (フェライトコアと 6[dB]ATT)

ルにフェライトコアを装荷/未装荷+固定減衰器を除去した場合について比較した結果である。

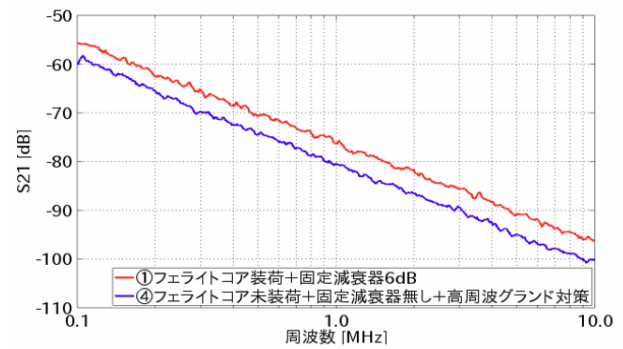
このように固定減衰器を取除くことにより、ネットワークアナライザのポート 2 側に向かって流れる電力が増加すると考えられる。実際に、測定結果である図 6 (a)の低周波数側における低周波帯は、図 5(a)のようなフェランチ効果と考えられる現象による影響は軽減されており、KEC 法の治具の周波数特性が素直に観測されている。逆に、ノーマルモード等に関係する事象であるならば、固定減衰器を取除いたことに起因して低周波帯の増減の説明が十分にできないことを言及しておく(少なくともノーマルモードは関係しないと判断できる)。

一方、次の不可解な現象として、図 5(a)から③の固定減衰器を除去した方が、①の固定減衰器を除去しない方に比べて S21 の値が小さくなっている点に関して注意を払う必要がある。この原因として考えられる要因は、同軸ケーブルが①の場合は、同軸ケーブルの伝送線路に多数のフェライトコアを装荷した場合、インダクタンス $L[H/m]$ が不規則に変化するために、特性インピーダンスが $50[\Omega]$ の線路でなく不連続な線路となることが起因しているのではないかと考えられ、複雑な多重反射等が発生する線路になってしまう。加えて、フェライトコア群は固定されていないために、測定の再現性が損なわれるという技術的な課題も生じる。これまでの議論から明らかなように高周波を取扱う場合において、その測定結果が十分に予測できない量となる場合があることに注意を払わなければならない。

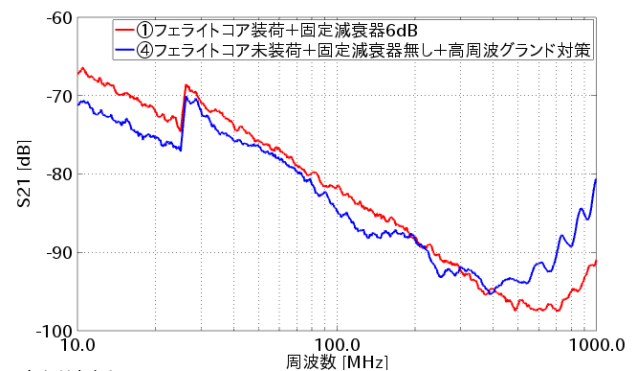
このように KEC 法において測定治具の出力側から電力増幅器までのアナログ系を適切に取扱うことにより、KEC 法の治具を含む測定系が持つ特性が愚直に得られることが確認できた。

一方で、図 6 (b) の高周波数側における高周波帯の S21 特性として増加傾向が確認される。特に注意を払うべきは、図 5 (b)に比較して図 6 (b) の高周波数側における高周波帯の S21 特性の変化が大きくなっている。先にフェランチ効果の議論を展開する際に、同軸ケーブルが短いとしていたが、この周波数の高い領域では、同軸ケーブルの長さに対応が必要になってくる。

この同軸ケーブルとフェライトコアが群をなしている部分は、極めて複雑な物理現象であり高周波グランドとも密接に関係し、測定系及び測定対象のサンプルに依存して、想定外の電流ループが生じると考えられる。当該同軸ケーブルで接続される KEC 法の治具と電力増幅器に対して簡易的な高周波グランド対策を施した結果を図 7 に示す。図 6 (b)の 100[MHz]帯の S21 の盛り上がっている部分が図 7(b)では軽減していることが確認できる。これは高周波グランドを適切に管理することにより、寄生している回路からの電流の流れがコントロールされているからである。このように高周波グランドを施すことにより、不要な電流の経路が軽減されてより正しい測定値を得られる方向に作用することが理解できる。このために、特に高シールド材を測定する場合においては、適切な高周波グランドを施す



(a)低周波側



(b)高周波側

図 7. S21 の測定結果 (フェライトコアと 6[dB]ATT, 高周波グランド対策)

ことが大切になってくる。しかしながら、現時点のセットアップにおいて、高周波帯では、①④ともに高周波グランドに起因する作用が残留している。このために、高電力増幅器を使用した高シールド材を測定対象とする場合は、より理想的な高周波グランド対策等を検討していく必要があることが示された。

さらに、実際の KEC 法の測定では、様々な材料の測定が想定されるために、この事例のような高周波電流の流れを把握するといった測定系の構築・確認が極めて重要になってくる。これを実現するための方策の一つとしては、高電力増幅器と可変減衰器によるきめ細やかな調整が必要になると考えられる。

このように、高シールド材の測定は、ネットワークアナライザのポート 2 側の出力電力が弱まることに起因して、KEC 法の測定系を構築する上で、様々な課題が浮き彫りになった。

4. 高シールド材の実測系の提案方式

高シールド材の測定は、KEC 法治具の出力側の電力が弱い点が本質的な技術的な課題である。これを踏まえて改良点を考慮した高シールド材を測定する KEC 法の測定系の提案と測定の結果を図 8 に示す。

このような構成にすることにより、高シールド材の測定において内在する課題であるフェランチ効果及び高周波側の S21 の期待値から外れるなどの測定誤差を軽減できると考えられる。これに加えて、測定レンジを改善することにより高シールド材の真の能力の評価に迫ることができる。図 8 の測定系を構築する場合の本質的な注意す

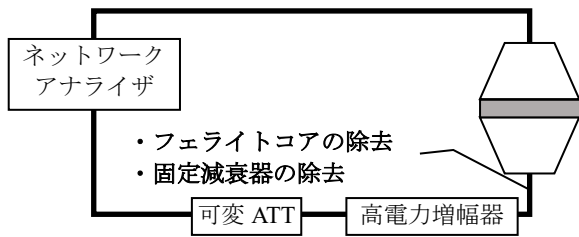


図 8. 提案する KEC 法の測定系

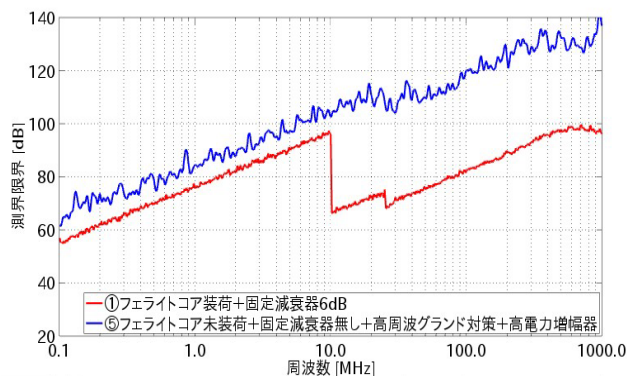
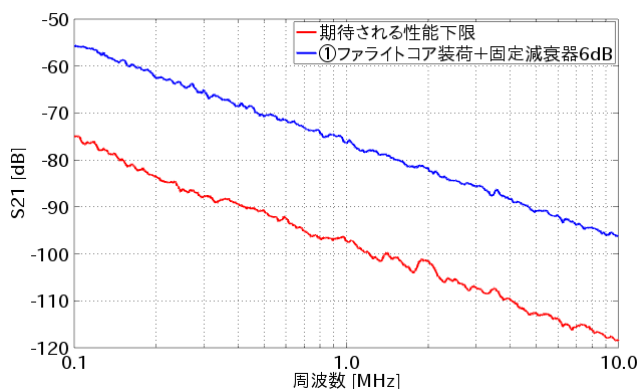
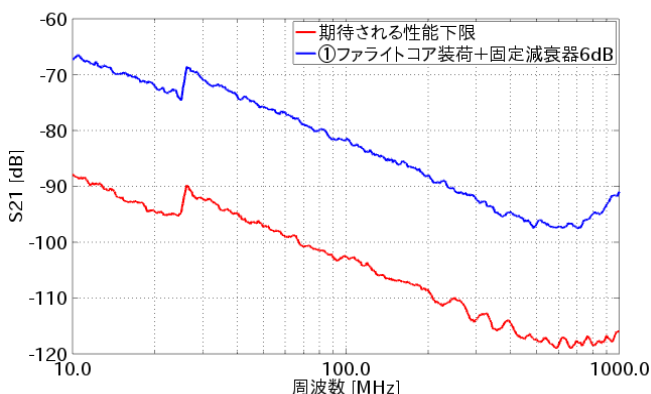


図 9. KEC 法測定における電界測定の限界の比較



(a) 低周波側



(b) 高周波側

図 10. KEC 法測定系の期待される限界性能

べきポイントを下記の通りに整理する。

(a) KEC 法の治具出力と高電力増幅器間の同軸ケーブルは低損失・短長とする(フェライトコア除去・固定減衰器除去)。

(b) 電力増幅器は高利得・低雑音(LNA)の適用

(c) 可変減衰器は高電力増幅器の後ろに設置

図 8 の提案方式の KEC 法の測定系の考え方を適用して電界の測定限界を測定した結果を図 9 に示した(測定器具の関係で対応できる範囲で実験を実施した)。この結果から提案する KEC 法は、全体的に特性が改善していることが確認できる。具体的には、次の通りである。

(a) 低周波帯では約 10[dB]改善された

(b) 高周波帯では約 30[dB]改善された

ただし、図 8 の提案方式で今回の実験に使用した測定器等は、電力増幅等に十分な性能がないために、ネットワークアナライザが本来有する潜在性能には達していないことを触れておく。図 10 は、本検討の環境におけるネットワークアナライザが有する期待される性能の下限である。つまり、図 10 の結果から、さらに 20[dB]を超える性能改善が期待できることがわかる。この結果から推測される期待される改善効果は、

(c) 低周波帯では約 20[dB]の改善が期待される

(d) 高周波帯では約 50[dB]の改善が期待される

となると推察される。残念ながら、現時点の測定用の電力増幅等では、確認することができなかった。もし必要な性能を有する周辺機器を使用すれば解決される問題である。つまり、高電力増幅器と可変減衰器(可変 ATT)、適切な同軸ケーブルが揃うことで、ネットワークアナライザの限界性能までの測定が可能となると考えられる。

5. 結び

本検討では、高シールド材の測定に対する考え方を整理した。そして、理論的・実験的に示してきたように高シールド材を測定するためには、提案方式のような KEC 法の測定環境が必要になることを示した。さらに、測定範囲拡大等につながる可能性が高まることを示した。他方で、本検討の測定系は図 10 からネットワークアナライザの性能を引出した十分な状態とは言えない。そのために、電力増幅器・可変減衰器・同軸ケーブルなどの適切な機材の導入を通して、高シールド材の測定を可能にしていきたい。今後は、シミュレーションを含めた多面的な検証も進めていけるようにできればと考えている。

今後は、ニーズが高まると考えられる高シールド材を含めた測定系の改善と測定技術の向上に努めていきたい。

【参考文献】

1. <https://www.env.go.jp/content/900445424.pdf>
2. 市川武史, et.al., "ノーマルモードノイズの解析," 信学論(B-II), Vol. J81-B-II, No. 4, pp. 327-335.
3. 針谷栄蔵, "電磁波シールド特性評価技術," 繊維消誌, Vol. 40, No. 2, pp. 100-108, 1999.

デジタル画像相関法を用いたファンアウトウェハレベルパッケージのモールド樹脂反り評価手法の検討

根本俊介(電子技術部 電子デバイスグループ)

1. はじめに

近年、電子機器の小型化および高性能化が進む中、半導体パッケージについても、小型化、薄型化、高性能化が求められている。ファンアウトウェハレベルパッケージ(FOWLP)は半導体前工程の製造技術を使用して再配線層をチップ上だけでなくパッケージエリアまで広げて、高集積化、多機能化のための多ピン化を実現する技術であり、次世代半導体への適用において研究開発が活発に実施されている。今後、次世代半導体への適用が進む過程では、半導体作製プロセスに影響するXY方向の変位のみならず、Z方向の変位つまり反りの評価が重要である。

このような半導体のひずみ評価については様々な方法がある中で、例えば熱サイクル中の窒化ケイ素基板をデジタル画像相関法(Digital Image Correlation, DIC)によって評価した事例[1]もあるが、FOWLPのような大型のパッケージにDICによる解析を適用した例は見られない。

本研究では、パッケージ内にSiチップ等を内包しないパッケージ用エポキシ樹脂を使用した6インチサイズの疑似FOWLPを作製し、構造を単純化した疑似FOWLPを用いて評価することでSiチップなどの異種材料起因の反りを排除することを意図している。この疑似FOWLPをDIC解析で評価検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1 樹脂による疑似FOWLPサンプルの作製方法

疑似的なFOWLPの封止樹脂はサンユレック社製一液性半導体封止材EF-300T(以後、モールド樹脂)を用いた。

モールド樹脂は6インチφシリコン型に数mm厚になるように入れ、オープン大気中で100°C-1.5時間、150°C-1時間、モールド樹脂の熱硬化を実施した。

硬化したモールド樹脂による疑似FOWLPサンプル(以後、疑似FOWLPサンプル)の研磨には、GALAXY GREY PEPA 80-100およびGALAXY GREEN FEPA180-320で実施し、研磨紙1200番を用いた。装置は、QATA社製Qpol250 A2 ECOを使用して、樹脂の厚みを2mm以下まで研磨を行った。その後、疑似FOWLPサンプルには、下地を塗装後、ランダムパターンを付与した(図1)。

2.2 DIC解析による反り変位量の評価

本評価で使用するDIC解析の装置は、2台のカメラ、照明から構成されている(図2)。2台のカメラは、1200万

画素(4000×3000ピクセル)で、フレームレートは3FPSとして動画を撮影した。

DIC解析の計算では、西華デジタルイメージ社のsDICを用いた。計算条件は、サブセットサイズ75×75ピクセル、サブセットの移動量は12ピクセルとして、5秒ごとの画像を計算対象とした。計算範囲は、試験片の中心から幅±1300ピクセル、高さ±400ピクセルとして、座標系は幅方向をX軸、高さ方向をY軸、XY平面に対して垂直方向をZ軸とした。なお、Z軸方向に関してはmm単位の精度でキャリブレーションを実施した。DICによる反り変位量の評価は、疑似FOWLPサンプルを室温時にホットプレート上に置き、ホットプレートの温度設定を350°Cとし、室温から350°Cまで温度上昇時の測定を行った。ホットプレートの温度プロファイルについてはDICによる反り変位量の評価とは別に測定を行った。

評価箇所は、疑似FOWLPサンプル中心、端部と中心の間、端部の三点とし、サンプルの中央部を横断するように変位の評価を行った。疑似FOWLPサンプルの形状は、円形であるため、対称性があると仮定し、長方形の範囲で評価をすることで、解析時間を短縮できる。

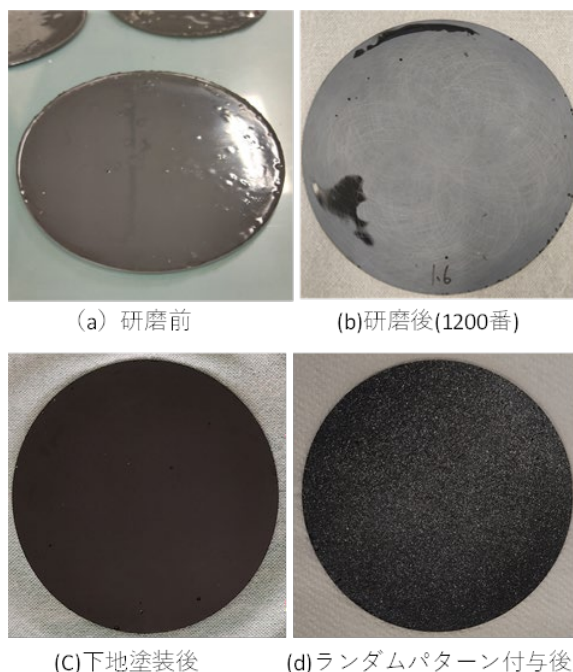


図1 疑似FOWLPランダムパターンの作製方法

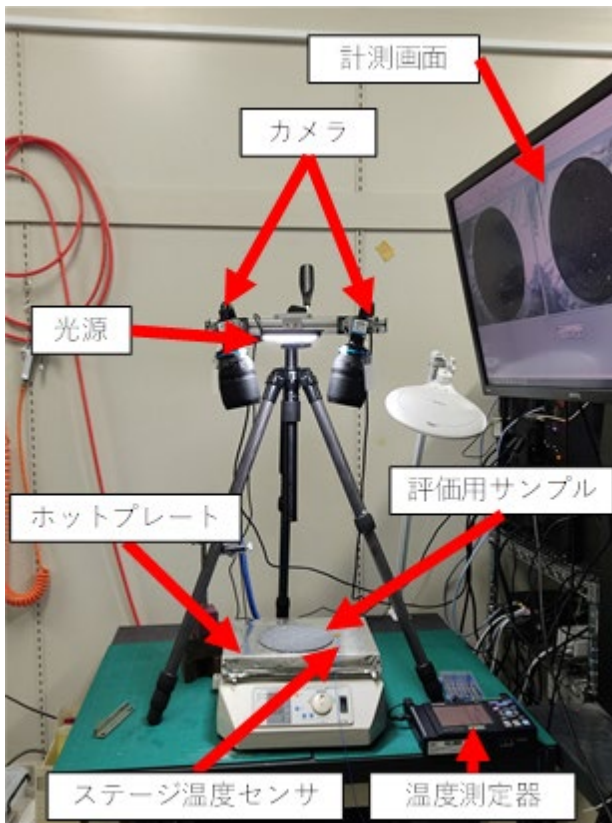


図2 DIC 解析装置の環境

3. 結果及び考察

疑似FOWLPサンプルをそれぞれホットプレート上に設置し、室温から350℃まで加熱した時のZ軸方向の変位を図3に示す。A点は、中央部、B点は中央部と端部の中間、C点は端部である。

その中でC点に注目すると温度350℃において疑似FOWLPサンプルは5mm以上も反ることが分かった。また、変位は加熱開始から400秒後までは変化がなく、その後変位が変化していることに特徴がある。この時間に対応する温度は約140℃であり、これはモールド樹脂の硬化温度が150℃であるため、この温度までは応力緩和方向に働くことで、反りに影響しなかったものと考えられる。150℃を超えた場合は熱膨張し、反りが発生したと思われる。また、この反りが一層、顕著になったのは、ホットプレートによって疑似FOWLPサンプルの裏面から加熱を行っているため表面と裏面で温度差が発生し、表面の温度より裏面の温度が高くなって相対的に裏面の熱膨張が大きくなり、端部が持ち上がる形でスマイル形状に反りが発生したのと考えられる。

反りの変位を確認するためにDICの解析結果をコンター図に示しサンプルの中央部を横断する変位の分布についても確認を行った。図4に疑似FOWLPサンプルの最高変位時の変位分布を示す。これを見ると線分布による計測と解析も有効であることがわかる。

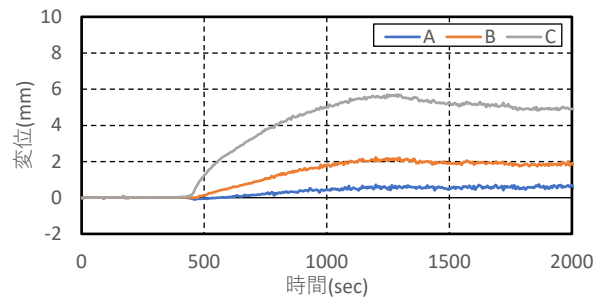


図3 変位の時間依存性 (モールド樹脂)

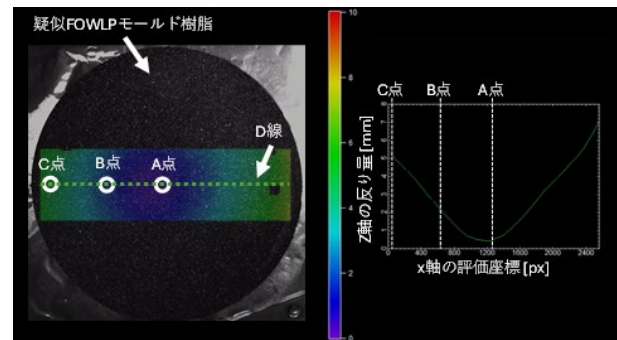


図4 モールド樹脂の最高変位時の変位分布

4. まとめと今後の展開

本研究では、パッケージ内にSiチップ等を内包しない6インチサイズのパッケージ用エポキシ樹脂で疑似FOWLPを作製し、DIC解析によるZ軸方向の変位評価を通して、FOWLPに向けたモールド樹脂のDIC解析を用いた評価手法の検討を行った。疑似FOWLPサンプルにおいて、350℃まで加熱時のDIC解析を行ったが、この結果から、熱のかかる多くの作製プロセス時に発生する変形について、DICによる評価手法が適用可能なことがわかった。DIC解析の特徴としては、面分布による評価であるという優位性があるが、対称性のあるサンプルを評価する場合には、線による評価手法も有効であるため、レーザ変位計などを用いた測定方法も有効な手法の一つと考えられる。

今後は、疑似FOWLPモールド樹脂について、反りを抑制可能なキャリアガラスとの接着に求められる接着強度を検討するため、ヤング率等の機械的評価を実施してゆく予定である。

【参考文献】

1. M.Ngo et al. , 2023 *International Conference on Electronics Packaging (ICEP)*, 19-20 (2023).
2. 根本俊介, 第38回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 38, 263-265 (2023).

【外部発表】 口頭発表 1件

酸化物パワー半導体結晶性薄膜の作製

塩尻大士, 三橋雅彦, 安井学, 黒内正仁, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

ワイドギャップ半導体は高耐電圧性や紫外・可視光領域での高い透過性を兼ね備え、パワーデバイスや透明導電膜、発光素子として実用化がなされてきた。過去数十年間、GaN や SiC などの 3 eV 程度のバンドギャップ (E_g) 幅をもつ材料を中心として基礎学理から実装に至るまで研究が進められてきたが、近年、より高性能な電子デバイスの実現のため、4 eV を超える E_g 幅を持つ半導体についての研究が国内外を問わず国策的・競争的に進められている。

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、 E_g 幅が 4 eV を超えるワイドギャップ半導体として注目されている。 Ga_2O_3 の結晶多形のうち、熱力学的に最安定な単斜晶 β - Ga_2O_3 では、結晶欠陥低減について原理上有利な β - Ga_2O_3 単結晶ウェハ上へのホモエピタキシャル成長だけでなく、 α - Al_2O_3 基板上でのヘテロエピタキシャル成長についても盛んに研究がなされてきた。現段階の技術的興味は、結晶学的に高品質で原子レベルで平滑な β - Ga_2O_3 薄膜の成膜スループットの向上にある。成膜スループットの向上には、作製条件の低温化や大面積化、非真空化が肝要であり、実用化に際して無毒、低毒性なプロセス開発は欠かすことができない。

熱力学的に安定な β - Ga_2O_3 薄膜は各種薄膜プロセスにより、最低でも 400°C 以上で作製されてきた。その薄膜表面の微細構造構築はデバイス応用上で重要だが、低毒性かつ 300°C を下回る低温プロセスの報告は少ない。上記の課題解決には、従来から採用されてきた気相成長法による成膜条件の最適化や大型化の他、結晶性薄膜作製に関わる新規プロセス開拓に関わる基礎研究が求められる。

ガラス基板上へ成膜した非晶質 Si へとレーザーを走査することでガラス基板への熱的影響を最小限にしつつ、Si のみ熔融を行い選択的に結晶化する技術であるエキシマレーザーアニーリング (ELA) は大面積で高速なガラス上の poly-Si 薄膜トランジスタの製造に使用され、20 年以上前から国内外を問わず盛んに研究がなされてきた。

しかし、単結晶基板上でのエピタキシャル結晶成長へ適用した報告については著者が知る限り少ない。特に、 E_g 幅が 5 eV 程度やそれ以上の深紫外光領域に対応した半導体エピタキシャル薄膜作製に関わる報告はなされていない。

本資料では、著者らが開発した ELA 手法による β - Ga_2O_3 エピタキシャル薄膜の作製技術^[1,2]の概要について述べる。

2. 実験及び結果

前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜作製にはパルスレーザー堆積 (PLD) 法を採用した。 β - Ga_2O_3 焼結体表面へレーザーを集光照射し、対向に位置する α - Al_2O_3 (0001) 基板上へ薄膜を作製した。基板温度は室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 非加熱条件とした。装置アライメントは図 1 に、成膜条件について表 1 に示す。

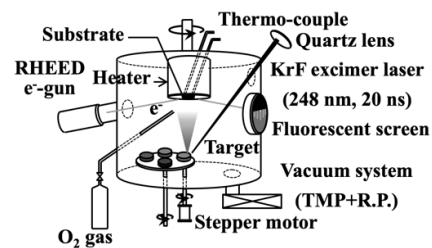


図 1 : PLD 成膜装置。

表 1 : 前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜の成膜条件。

Substrate	stepped α - Al_2O_3 (0001) plane
Target	sintered pellet of α and β - Ga_2O_3
Temperature	room temperature (not heated, $\sim 20^\circ\text{C}$)
Ambience	1.0×10^{-5} Torr O_2 basal pressure: $\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr
Laser repetition	5 Hz (20 nsec., KrF excimer laser)
Laser fluence	$\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$
Film thickness	$\sim 70 \text{ nm}$

KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) エキシマレーザーは光子エネルギーが大きく、Si のみならず E_g が 3 eV を超える材料へも適用が可能であり、表 2 の条件で前駆体薄膜へ ELA を行った。

表 2 : 前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜への ELA 条件。

Laser	Non-focused or focused KrF excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$; 5 eV, 20 nsec.)
Beam size	$10 \times 10 \text{ mm}^2$
Laser fluence	100–250 mJ/cm^2
Temperature	room temperature
Ambience	in air

ELA の結果, 過去の Si などを対象とした数多くの報告と同様に薄膜は一軸優先配向成長した. 図 2 に ELA 後の薄膜表面形状を示す. 面内結晶方位はランダムであり, 結晶粒界に起因して表面形状に荒れ (凹凸) も生じた.

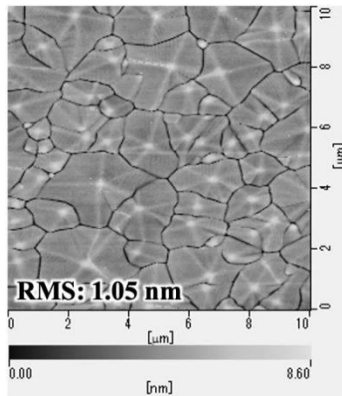


図 2: ELA 後の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜表面形状. 面内でランダムな結晶成長となり, 粒界により表面形状に荒れが生じた.

そこで本研究では基板薄膜間の格子ミスマッチの減少と, 界面でのエキシマレーザー吸収のための酸化ニッケル (NiO) 緩衝層を導入した. NiO 緩衝層は室温条件下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板への室温エピタキシャル成長が可能である.^[3] 酸化ニッケル薄膜の紫外-可視波長における光吸収係数 α と基板薄膜間の格子定数差を各々, 図 3 と図 4 に示す.

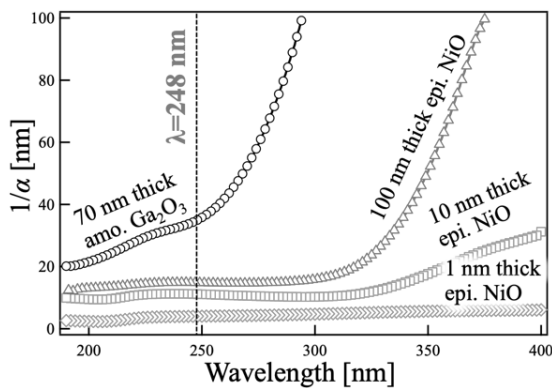


図 3: 酸化ニッケルと非晶質酸化ガリウムの光吸収係数.

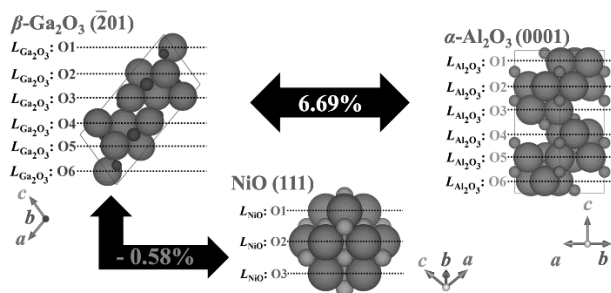


図 4: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板と NiO, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 間の格子定数差.

2 nm の NiO 緩衝層を導入した結果, ELA 後には図 5(a) に示す原子サイズに拮抗する超平滑な表面が得られた. また, 図 5(b) の XRD 回折パターンが示すように, ELA により結晶化した薄膜は面内・面直方位とも基板単結晶に対して特定の配向性を有しており $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜が得られたことが明らかとなった. 本研究は, 非晶質の前駆体薄膜までは真空プロセスで作製し, ELA は大気中で実施をした全室温環境プロセスである.

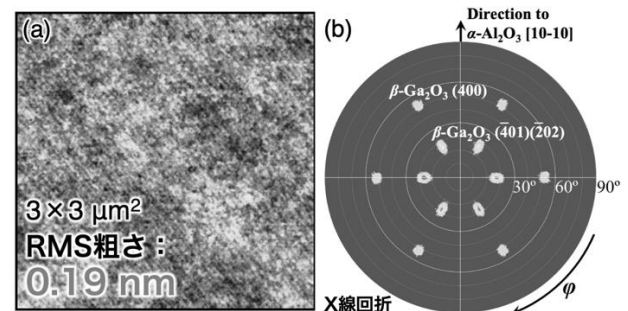


図 5: NiO 緩衝層を導入した ELA 後の (a) 薄膜表面形状と (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜のエピタキシャル成長を示す X 線回折像.

3. 今後の展開

超平滑で結晶学的に高配向な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜を ELA 法により全室温環境で作製した. 現在, 上記結晶成長技術を応用・拡張した技術について下記特許申請をしている. 今後は実用化に資する大面積・高速・低温なウルトラワイドギャップ半導体作製プロセスを構築する.

(筆頭発明者としての特許申請①) 特願 2024-152696.

(筆頭発明者としての特許申請②) 特願 2024-152686.

(Accepted) D. Shiojiri, *et al.*, “Surface patterning of wide-gap semiconducting $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by area selective crystallization via room-temperature excimer laser annealing and low toxic wet-etching processes,” *Applied Physics Express* (2024).

Reference

- [1] D. Shiojiri, *et al.*, “Room-temperature laser annealing for solid-phase epitaxial crystallization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films,” *Applied Physics Express* **9** (2016) 105502-1–105502-(DOI : <https://doi.org/10.7567/APEX.9.105502>)
- [2] D. Shiojiri, *et al.*, “Room-temperature fabrication of highly oriented $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by excimer laser annealing,” *Journal of Crystal Growth* **424** (2015) 38–41. (DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.04.026>)
- [3] Y. Kakehi, *et al.*, “Room-temperature epitaxial growth of NiO(1 1 1) thin films by pulsed laser deposition,” *Journal of Crystal Growth* **237–239** (2002) 591–595.

パワー半導体デバイスの断面観察技術の検討

小柴 佳子（電子技術部電子デバイスグループ）

1. はじめに

パワー半導体デバイスは、電力変換・制御デバイスとして産業機器、電鉄車両、電気自動車などに用いられている。世界的問題である地球温暖化を抑制するためのカーボンニュートラル社会の実現に向けて、効率的なエネルギー利用のためにパワー半導体デバイスの高性能化・高効率化が望まれており、デバイスの半導体素子に従来用いられてきた Si よりも優れた物性を有する SiC や GaN を適用したデバイス開発が行われている。SiC や GaN は Si に対して高耐圧・高耐熱であるために高温動作化が図れることがメリットのひとつである。例として、従来の Si デバイスでは動作温度は 200℃程度であったものの、SiC デバイスでは 250℃程度が想定されている^[1]。図 1 に従来のパワー半導体デバイスの簡易的な断面模式図を示す。Si デバイスにおいては半導体素子と裏面配線との接合部に Sn-Ag-Cu 系はんだが広く用いられているが、SiC デバイスに期待される 250℃動作には Sn-Ag-Cu 系はんだは用いることができず、高耐熱性の接合技術として金属ナノ粒子を用いた接合技術が有望視されており^[1]、Ag や Cu、Ni ナノ粒子を用いた接合技術が研究されている。

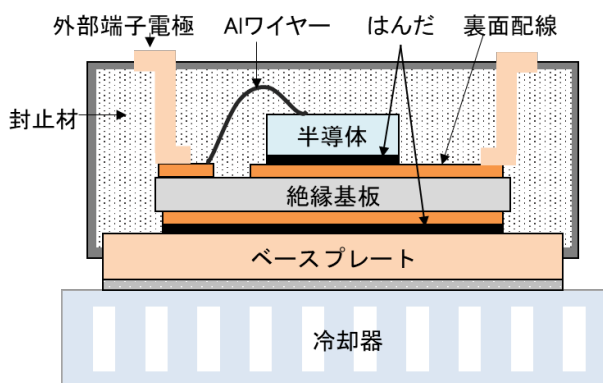


図 1 パワー半導体デバイス断面模式図

新たな接合材料を適用する場合、接合部の機械的強度や電気的特性評価が行われるが、それらには被接合材である基板や半導体素子と接合材との界面状態や接合材内部のマイクロ組織等が影響を及ぼすと考えられるため、接合部の断面観察も必要となる。そのためには機械的研磨による試料作製を行うことになるが、接合部には半導体素子、接合材となる金属、裏面配線の Cu、絶縁基板のセラミックスと、それぞれ硬さが大きく異なる材料で構成され、硬さの異なる材料を均一に研磨することは難しいと考えられる。

機械的研磨による断面観察試料の作製技術は、金属材料のマイクロ組織を観察し、その特性を明らかにするための技術として発達してきた。研磨工程は粗研磨→中間研磨→仕上げ研磨の工程に大別される。粗研磨はヤスリやグラインダー、粗い研磨紙などで観察部位をおおまかに現出させ、試料面を平坦にする作業、中間研磨は#300～1500程度の研磨紙などによる研磨作業、仕上げ研磨は研磨布と金属酸化物やダイヤモンドの研磨砥粒とを用いて、観察面を鏡面にするまでの作業である。各工程において、研磨紙や研磨砥粒の種類や粒度、研磨布の種類、試料にかかる荷重、研磨時間などの条件の調整を行う。顕微鏡によるマイクロ組織観察を可能とするためには、平滑性、平面性を持ち、加工変質層のない仕上がりの試料前処理や研磨作業が求められる。平滑性とは、顕微鏡観察の際に組織の判定に支障をきたす条痕が存在しない観察面に仕上げることであり、平面性とは顕微鏡の焦点深度に関わるものであり、例えば軟質組織中に硬い物質が存在すると、硬い部分が浮彫り状に凸になるため、写真撮影時に全体に焦点を合わせるのが難しくなる。加工変質層とは、試料切断時の機械加工や、研磨時の応力などによって介在物などの脱落が生じたり、研磨面の硬い突起などの影響で本来とは異なる組織が現れたりしてしまうことである^[2]。

研磨条件の選択を誤ると、試料本来の組織・構造を損なうが、材料特性に適した研磨条件を選択できれば硬度の異なる材料で構成される試料のマイクロ観察が可能となる。そこで本研究では、接合材開発過程を想定し、半導体チップと絶縁基板とを金属ナノ粒子接合材で接合した模擬試料について、その断面を顕微鏡で観察可能となるような研磨条件の検討を行った。

2. 実験及び結果

研磨対象となる接合試料として、半導体素子には Si チップ、絶縁基板には窒化アルミニウムに Cu が貼り合せられた DBC(Direct Bonded Copper)基板、接合材には Ni ナノ粒子と別の金属種のマイクロサイズの粒子含む接合材を用い、接合試料を作製した。接合試料を常温硬化性のエポキシ樹脂に包埋し、研磨試料とした。図 2(a)に研磨試料の外観、図 2(b)に断面構造の模式図を示す。

研磨は自動研磨機・ヴァーダー・サイエンティフィック製 Qpol250 を用いて行った。装置外観を図 3 に示す。本装置は研磨盤および試料を装着するヘッドが回転する。図 3(b)のようにヘッドの治具に試料を入れ、試料にピンを押し当てて荷重をかけながら、研磨盤とヘッドを回転させる

機構になっており、研磨盤とヘッドの回転数、試料にかかる荷重を制御することで研磨を行うものである。

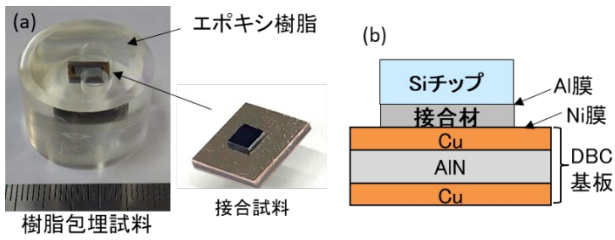


図2 試料概要, (a)試料外観, (b)試料断面構造模式図

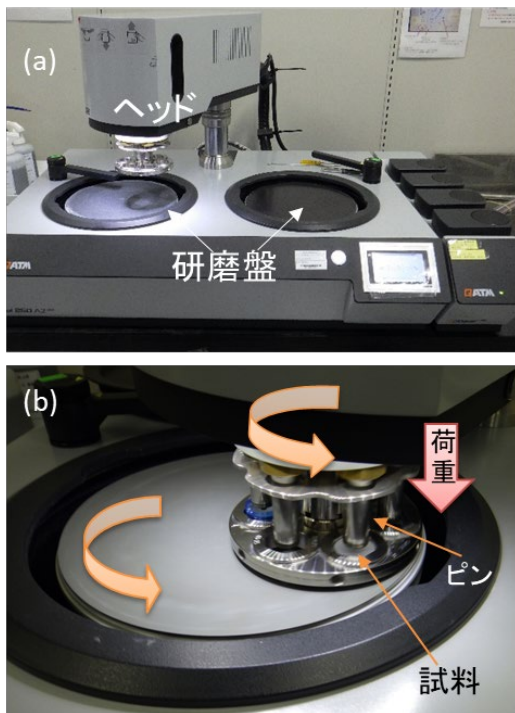


図3 研磨装置外観, (a)全体, (b)ヘッド部分拡大・研磨時の様子

当所では、粗研磨および中間研磨に用いる材料として、耐水研磨紙と研磨ディスクを保有している。図4にそれらの外観写真を示す。耐水研磨紙はSiC砥粒が接着されており、研磨ディスクはダイヤモンド砥粒が接着されているものである。仕上げ研磨に用いる研磨布も複数保有している。保有している一部の研磨布の外観を図5(a)~(c)、拡大観察写真を(d)~(f)に示す。写真からわかるように、用いられる繊維の太さや織り方など様々なものがある。また、研磨布と併用する研磨剤として、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ダイヤモンド砥粒を取り揃えている。本実験では、硬質材料向けの工程を組み合わせた条件A、Cuなどの非鉄金属向けの工程を組み合わせた条件Bで研磨を行った。研磨条件の概要を表1に示す。今回は、接合部内部の構造や界面状態の観察が目的のため、組織現出のためのエッチングは行わなかった。

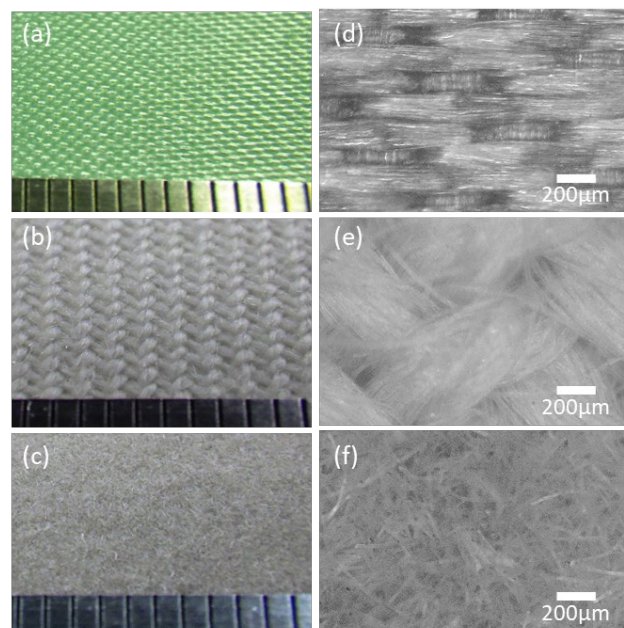


図5 研磨布外観, (a)硬質研磨布, (b)軟質研磨布, (c)軟質研磨布, (d)(a)の拡大観察, (e) (b)の拡大観察, (f)(c)の拡大観察

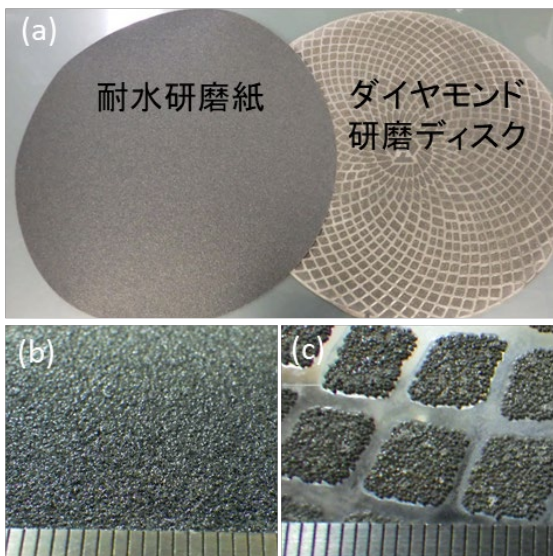


図4 研磨紙および研磨ディスク外観, (a)全体, (b)研磨紙拡大, (c)研磨ディスク拡大

表1 研磨条件概要

	条件A	条件B
粗研磨	ダイヤモンド研磨ディスク	SiC耐水研磨紙 P320
中間研磨 (1)	硬質研磨布 & ダイヤモンド砥粒	SiC耐水研磨紙 P500
中間研磨 (2)	硬質研磨布 & ダイヤモンド砥粒	SiC耐水研磨紙 P1200
中間研磨 (3)	軟質研磨布 & ダイヤモンド砥粒	軟質研磨布 & ダイヤモンド砥粒
仕上げ研磨	軟質研磨布 & 酸化ケイ素砥粒	軟質研磨布 & 酸化ケイ素砥粒

研磨後の試料を、金属顕微鏡・カールツァイス製 Axiolmager M1m を用いてマイクロ観察を行った。図 6(a)に研磨条件 A の試料、図 6(b)に研磨条件 B の試料の接合材およびその周辺の拡大観察結果を示す。図 6(a)では、観察面全体が明瞭で焦点が合っており、平面性が適切に確保されていると言える。Si チップ、接合材、DBC 基板の Cu が鮮明に観察でき、さらに DBC 基板の Ni 膜や、Si チップ下の Al 膜も界面が明瞭である。また、接合材中の粒子も明瞭に観察できる。観察の支障となるような条痕はなく、平滑性の高いマイクロ観察に適した仕上がりとなっていることが分かった。一方、図 6(b)では、写真上方に焦点が合っておらず、DBC 基板の Cu に条痕が見られており、平面性・平滑性が十分ではない仕上がりであると言える。

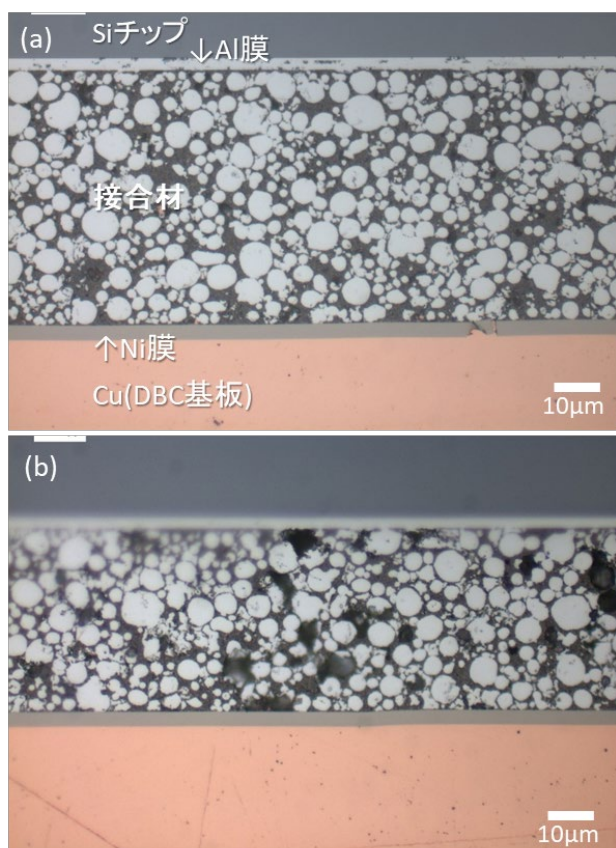


図 6 断面観察写真, (a)研磨条件 A, (b)研磨条件 B

3. 考察及び今後の展開

研磨条件 A および B での比較の結果、Si、AlN、Cu、Ni、Al と硬度の異なる材料で構成される試料断面のマイクロ観察試料作製には、硬質材料向けの研磨条件 A が適していることが明らかとなり、パワー半導体デバイス向けの接合材や構成材料の開発過程に有用な技術を構築できたと言える。

パワー半導体デバイスのみならず、実装基板などほかのエレクトロニクス製品においても、材料開発や信頼性評価において断面観察が必要とされる場合がある。それらも、半導体素子、有機基板や封止樹脂、はんだ、配線

材料や電極などの金属といった硬さの異なる材料の組み合わせであるため、断面観察試料の作製には困難が予想される。本研究では機械研磨による断面観察試料作製を行ったが、機械研磨以外にも電界で加速したイオンを試料に照射して試料表面の原子を弾き飛ばすことで試料を削るイオンミリング法があり、当初でも装置を保有している。今後、機械研磨およびイオンミリングによって、各材料特性に適した断面観察技術を確認していくことで製品開発支援の充実を図っていくことを目指す。

【参考文献】

1. 岩室憲幸 監修, 次世代パワー半導体の高性能化とその産業展開, シーエムシー出版 (2015)
2. 材料技術教育研究会 編, 組織検査用使用のつくり方, 大河出版(2008)

研究報告 2024 目次 【情報・生産技術部】

- ◆小規模工場のスマート化に向けた取り組み
-マイクロサービスで構築する自動化システム- 29

千家 雅之 (情報・生産技術部 システム技術グループ)

- ◆機械学習を用いたレーザー溶接における
溶け込み深さの予測とブローホール検出モデルの構築 31

福山 遼 (情報・生産技術部加工評価グループ)
奥田 誠 (情報・生産技術部システム技術グループ)

小規模工場のスマート化に向けた取り組み —マイクロサービスで構築する自動化システム—

千家 雅之（情報・生産技術部 システム技術グループ）

1. はじめに

近年、スマートファクトリは生産現場と経営層が一体となって事業変革を推し進める枠組みとして期待されており、既存工場のスマート化が大企業を中心に進められている⁽¹⁾。一方、小規模工場のスマート化は積極的に取り組まれているとは言い難く、費用対効果への懸念やデジタル人材不足が障壁になっていると考えられる。システムの委託開発に伴うベンダーロックインがそれらの障壁を強固にしている可能性があり、委託開発と自社開発を容易に使い分けることができればスマート化に着手しにくい状況が改善されるとみられる。そのためには柔軟なシステム構築手法が求められる。その一つにマイクロサービスアーキテクチャがあり、本稿では、一例として外観検査システムを取り上げ、マイクロサービスで構築する自動化システムの可能性検証を行う。

2. マイクロサービスアーキテクチャ

ソフトウェア開発では、大規模で複雑であるほど独立して交換・更新が可能なソフトウェアの部品であるコンポーネントを用いた開発が重要視される。コンポーネント化によってソフトウェアの保守性や拡張性の向上が期待できる。しかし、コンポーネント化されたソフトウェアであっても、開発者に代わって不具合修正や機能拡張に対応するには多くの労力が必要であるため、ベンダーロックインに陥りやすい状況は改善されない。マイクロサービスアーキテクチャは、ソフトウェアからコンポーネントを単独で動作可能なマイクロサービスとして切り出し、そのマイクロサービスを連携させて一つのアプリケーションを実現する形態であり、クラウドベースのアプリケーションでは広く取り入れられている。マイクロサービスアーキテクチャの採用によってアプリケーションが内包する機能の境界が明確になるため、その境界であるインターフェースの規定に従った通信さえできれば、マイクロサービスの中核的なプログラ

ムは自由に作成することができる。つまり、A社が作ったマイクロサービスからB社のものへ変更することが可能になるため、ベンダーロックインの回避が容易になる。

3. ステートレス通信と Web API

マイクロサービスアーキテクチャにおいてマイクロサービスを利用する側（クライアント）とマイクロサービスとの結合度を小さくすることが重要となる。そのためには、クライアントとサーバの通信において、サーバは各リクエストを個別に処理し、前のリクエストの状態を保持しないステートレス通信が求められる。マイクロサービスの API には様々なものが用意されているが、容易にステートレス通信を実現する API として Web API の一種である REST API があり、広く利用されている。

4. 簡易外観検査システムの構築

4.1 前提

外観検査システムとは、カメラや画像処理装置を用いて、製品や部品の表面を確認し、キズ、汚れ、変形、欠け等の外観上の欠陥を検出するためのシステムで、多くの工場で導入されている。本稿における簡易外観検査システムは機能検証用の最小限の構成とし、実装の対象は外観検査システムの中で最も基本的な機能（搬送装置による検査対象物の搬送、カメラによる撮影、画像解析による良否判定、不良品の分別、およびシステム全体の制御）のみとした。

4.2 システム構成

本システムは、備えるべき機能を機器別に分け、1台のシングルボードコンピュータ（以降、SBC）上に下記のマイクロサービスとして搭載する構成とした（図1）。

- (a) ベルトコンベアによる検査対象物の搬送
 - (b) カメラによる撮影、画像解析による良否判定
 - (c) ロボットアームによる不良品の分別（押し出し）
- また、システム全体の制御は Web アプリケーションで行う

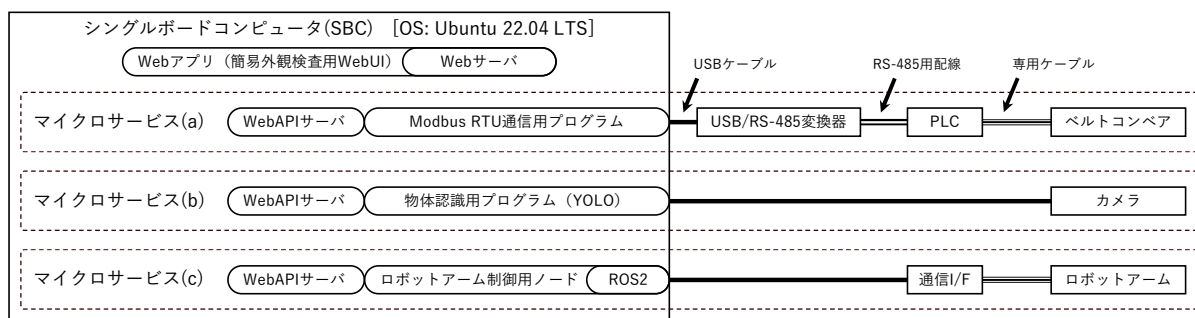


図1 システム構成図

実装とした。Web API には REST API を採用した。

本システムを構成する機器は図2の通りで、ロボットアームに ROBOTIS 社製 OpenMANIPULATOR-X、カメラに DOBOT 社製 DoVision、ベルトコンベアにバイナス社製 BSU-1003 を用いた。また、SBC には NVIDIA 社製 Jetson AGX Orin Dev Kit、PLC には Arduino Opta、USB/RS-485 変換器にはラトックシステム社製 REX-USB70 を使用した。

4.3 各マイクロサービスの詳細

マイクロサービス(a)から(c)に統一的な手段でアクセスするために各マイクロサービスに図3に示す共通のステートマシンを組み込んだ。図3に記載の遷移条件は、例えば Initiated 状態から Ready 状態に遷移するには下記エンドポイントに GET メソッドでアクセスすることを意味する。

```
http://{WebAPI_BASE_URL}/initialize
```

InProgress 状態から Executed 状態への遷移は機器の動作が完了したら自動的に遷移する。また、各マイクロサービスの状態は、/get-state のエンドポイントパスから得られる。これらの共通の API は REST API を構築するためのフレームワークである FastAPI を用いて実装した。

次に各々のマイクロサービスで実行されるプログラムについて説明する。マイクロサービス(a)はベルトコンベアを直接的に制御する PLC 上の制御プログラムと、SBC と PLC 間の Modbus RTU 通信用プログラムにより構成され、それぞれ ST 言語と Python で実装した。マイクロサービス(b)は YOLOv8 を用いた物体検出プログラムと 100 枚のアノテーション済み画像を用いて YOLO8n モデルからファインチューニングしたモデルで構成され、Python で実装した。マイクロサービス(c)はロボット用ミドルウェアである ROS2、その上で動作するロボットアーム制御用ノード、FastAPI と連携するための rosbridge により構成され、ROS2

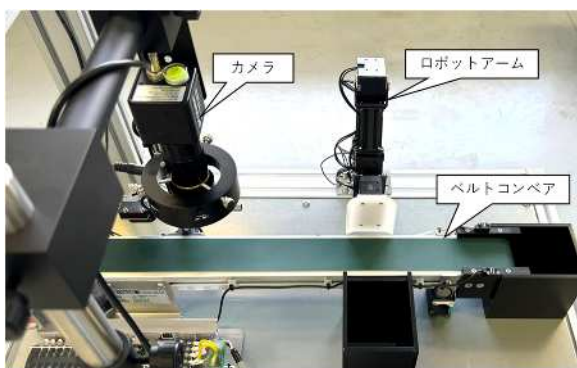


図2 簡易外観検査システムを構成する機器

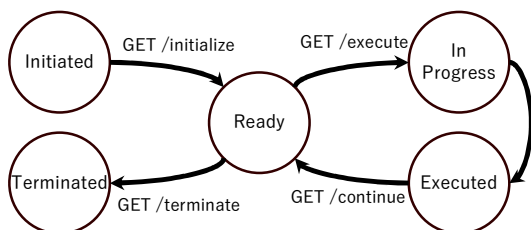


図3 マイクロサービスのステートマシン図

に準じた方法で実装した。

4.4 Web アプリケーション

Web アプリケーションはフロントエンドのビルドツールである Vite と JavaScript ライブラリである React を用いて構築した。図4の操作画面では、各機器の INITIALIZE、CONTINUE、TERMINATE のボタンは図3の /initialize、/continue、/terminate に該当し、押下することで状態を遷移することができる。また、START ボタンを押すと外観検査の一連のプロセス（搬送開始、搬送停止、撮影・画像解析・不良品の分別、搬送開始、…）が実行される。図5は外見検査の実施例であり、ペットボトルキャップの汚れを検出して不良品判定をしている時の画面である。

5. おわりに

本稿ではベンダーロックインを避ける方法の一つとしてマイクロサービスアーキテクチャに着目し、そのアーキテクチャのもとで簡易外観検査システムを構築した。個々のマイクロサービスに機器の状態を表すステートマシンを内包することでステートレス通信でありながら外観検査の一連の動作を実現することができた。特定のベンダーに依存せずにソフトウェアや機器の変更が可能になる仕組みを確認した。この仕組みはマイクロサービス単位で作業を分担させることができるため、中小製造業における複数人での自社開発にも適用可能であると考えられる。

本稿での実装は1台の物理マシンに3個のマイクロサービスが動作する構成であったが、今後は、コンテナ仮想化技術を用いてマイクロサービスをコンテナ化して可搬性を高めて、その有用性や問題点を明らかにする予定である。

【参考文献】

- (1) 経済産業省，厚生労働省，文部科学省：「2024年版ものづくり白書」（2024-5）



図4 Web アプリケーションの操作画面

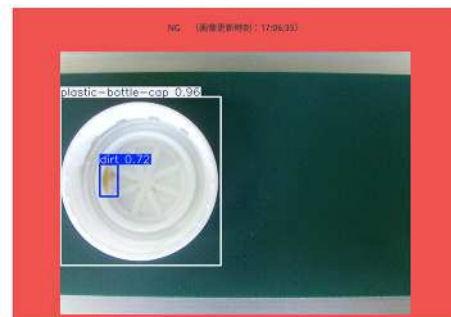


図5 不良品判定時の画面

機械学習を用いたレーザー溶接における

溶け込み深さの予測とブローホール検出モデルの構築

福山 遼（情報・生産技術部加工評価グループ）

奥田 誠（情報・生産技術部システム技術グループ）

1. はじめに

レーザー溶接においては溶接条件に数多くのパラメータがあるため、狙った溶け込み深さの条件選定に多数の試作検証が必要である。さらに、代表的な溶接欠陥であるブローホールは適切な加工条件においても突発的に発生するため後工程での検査が必要である。この検査工数削減のためにインプロセスモニタリングシステムが活用されており、例えばプラズマ光や反射光による発光強度を用いた手法がある¹⁾。

近年ではアルゴリズムやコンピュータの進化によって敷居が低くなってきた機械学習を溶接技術に応用する試みが報告されるようになってきた^{2), 3)}。溶け込み深さの条件選定では、パターンや相関関係を学習したモデルを構築することで実験や試行錯誤が減少し、迅速な条件選定が可能になる。また、ブローホールの検出においては、モニタリングする発光強度から得られる特徴量を機械学習モデルで解析する手法があり⁴⁾、さらなるブローホールの検出精度の向上が求められている。

そこで、本研究では機械学習を用いたレーザー溶接における種々の加工条件を用いた溶け込み深さの予測と、加工時に発生する発光強度のモニタリング信号を用いたブローホール検出モデルの構築を目的とした。

2. 実験及び結果

図1に本研究における実験構成の概略図を示す。レーザーには、波長 1030 nm、定格出力 3 kW のディスクレーザー (TruDisk3006, TRUMPF) を $\phi 0.6$ mm に集光して用いた。供試材には SUS304 の板材 (寸法 75 mm^w × 30 mm^t × 1 mm^d) を用い、2 枚の重ね溶接を行った。レーザー溶接時の発光強度は、レーザーの分岐光学系から光ファイバーを通して、分光光学系により R、G、B、IR のそれぞれの波長ごとにフォトダイオードに取り込み、データロガーを用いて取得した。次に、レーザー溶接の実験条件を表1に示す。レーザー出力やレーザー走査速度のような基本的な加工条件に加え、シールドガス種、ギャップ (板間隙間)、レーザーのデフォーカスや照射角度を変えることで、幅広い条件下での溶け込み深さとブローホールの発生状況のサンプルを全 115 通り取得した。なお、溶け込み深さは溶接中央断面を切断した断面組織写真より測定した。また、ブローホールの位置を特定するアノテーションには図2に示すように放射線透過試験 (RT) を用いた。各サンプルの RT 像より、ブローホ

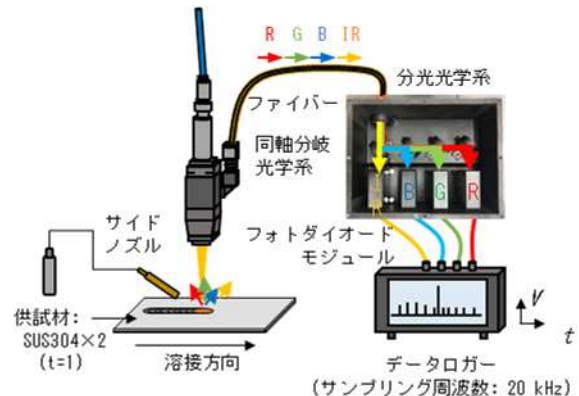


図1. レーザ溶接における発光強度測定システムの概略図

表1. レーザ溶接の実験条件

レーザー出力 [kW]	1-3
レーザー走査速度 [m/min]	1-12
供試材	SUS304
溶接長さ [mm]	50
シールドガス流量 [L/min]	20 (Ar)
	15 (N ₂)
ギャップ [mm]	0.1-0.4
デフォーカス [mm]	-1.8-+1.8
レーザー照射角度 [°]	-15-+15

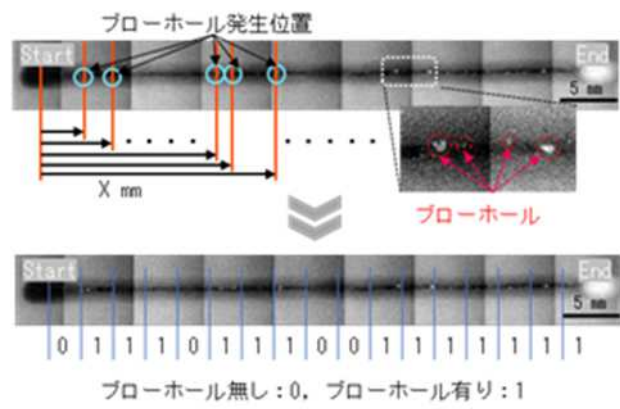


図2. ブローホール位置特定のアノテーション

ールが発生した各点の加工開始点からの距離を算出し、一定長に分割された各エレメントにおいてブローホールの発生有無を判定した。

溶け込み深さの予測については加工条件を説明変数とした。得られたデータの8割を学習用に、2割を評価用としてランダムフォレストによる教師あり学習を行った。また、ブローホール検出モデルについては発光強度の生データを低周波成分と高周波成分にフィルタ処理し、低周波成分では統計量（平均、標準偏差、最大、最小、極大の数、傾きなど）を、高周波成分ではMFCC（メル周波数ケプストラム係数）を機械学習の特徴量とした。これらの特徴量を説明変数とし、ブローホール有無の2クラス分類についてニューラルネットワークによる教師あり学習を行った。

溶け込み深さの予測を機械学習により解析した結果を図3に示す。学習データを青点、評価データを赤点でプロットしており、構築したモデルによる溶け込み深さの予測精度の平均絶対値誤差（MAE）は0.134 mmであった。

次にブローホール検出モデルの2クラス分類を機械学習により解析した評価結果を図4に示す。混合行列内の数値は評価したエレメント数であり、各セルについては左上と右下は正しく予測、右上は過検出、左下は見逃しを表している。評価した2360エレメントの中で正しく予測できているのは1998+203エレメントであり、全体の正答率は93.3%であった。検出システムで重要となるのは見逃しを最小限に抑えることであるが、80件の見逃しであった。また、実際にブローホールがあった中でブローホールが発生した割合である再現率（Recall）は71.7%であった。このとき学習に用いたデータセットは正常データ（ブローホール無し）2077エレメントに対し、異常データ（ブローホール有り）283エレメントであり、正常と異常のエレメント数が不均衡である。学習時にはモデルの過剰適合を抑えるために、溶接ビードの各エレメントに対して取り出す開始位置を前後に最大20 ms ランダムにずらしている。このような手法をエレメント内の異常データのみで改めて複数回適用することで、異常データ数の拡張を行った。拡張時に取り出されたデータは算出される特徴量もわずかに変化するため、全く同じデータの水増しとはならない。したがって、図5に示すように異常データ数を7倍に拡張することで、正常データ2077エレメント、異常データ1981

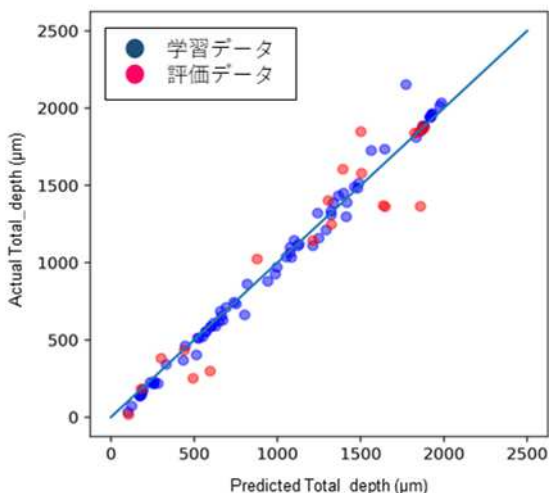


図3. 溶け込み深さの予測結果

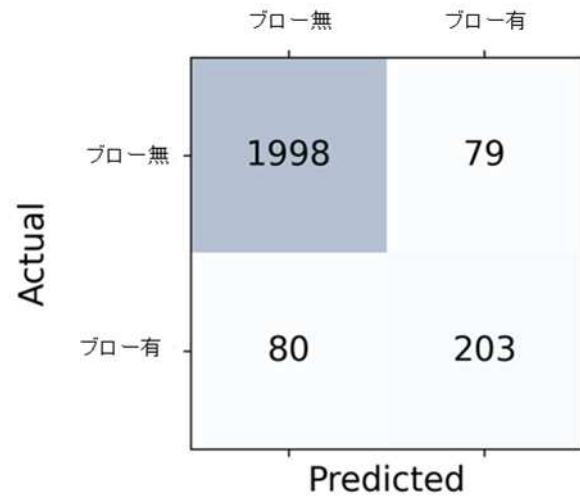


図4. ブローホール有無の2クラス分類の評価結果

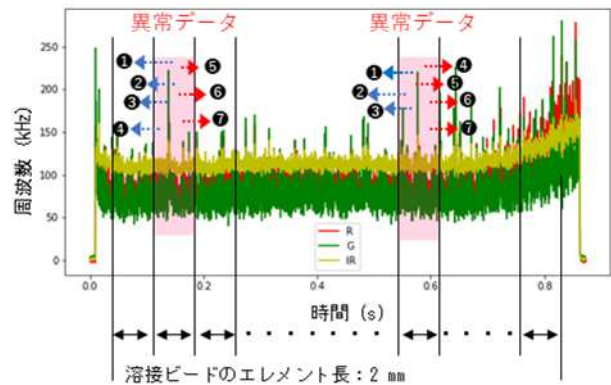


図5. 異常データとなるエレメント数の拡張のイメージ

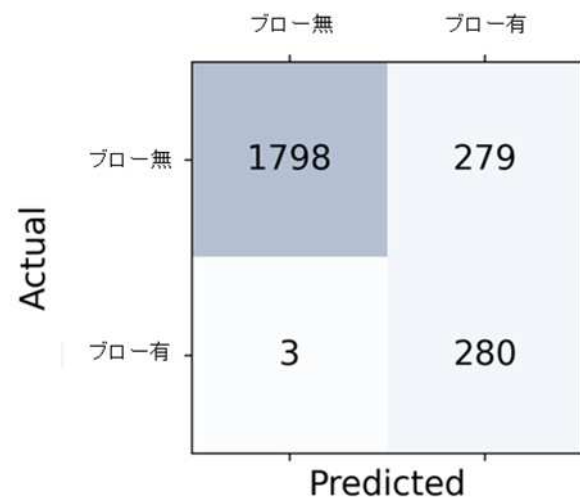


図6. 学習に用いた正常・異常のエレメント数を均衡調整したブローホール有無の2クラス分類の評価結果

張時に取り出されたデータは算出される特徴量もわずかに変化するため、全く同じデータの水増しとはならない。したがって、図5に示すように異常データ数を7倍に拡張することで、正常データ2077エレメント、異常データ1981

エレメントとなり、学習に用いる両者のエレメント数が均衡となるよう調整した。

図6に学習に用いた正常・異常のエレメント数を均衡調整したブローホール有無の2クラス分類の評価結果を示す。全体の正答率は88.1%であり、見逃しは3件に減少し、Recallは98.9%に向上した。

3. おわりに

本研究ではレーザー溶接における種々の加工条件と加工時に発生する発光強度のモニタリング信号を用いた機械学習を行い、以下の結論を得た。

■ 溶け込み深さの予測について

予測精度はMAE=0.134 mmであり、得られた予測精度は実測時の測定誤差を踏まえて、加工条件のみの説明変数で実用に耐えうる十分な予測精度であると考えられる。

■ ブローホールの検出について

予測精度はRecall=98.9%であり、発光強度に含まれる高周波成分が強いためブローホールの検出が可能と考えられる。また、本研究のように正常と異常のデータ数が不均衡の場合、データ拡張によりモデルの過剰適合を抑えられ、汎化性能の向上に有効であると考えられる。その一方

で、さらに多くの教師データを取得する方法の検討と、半教師あり学習などの適応を検討することが課題である。

【参考文献】

1. T. Tarui, K. MoriQuality assurance technology for body laser welding, Automotive Circle International, EALA2014 (2014) .
2. 芦田強、岡本陽、尾崎圭太、飛田正俊、山下隆義：溶接自動化のための画像センサ技術の開発（ディープラーニングによる画像認識）、神戸製鋼技報、68-2(2018)、63-66。
3. Dongsen, Y., Hong, G. S., Zhang, Y., Zhu, K., Hsi Fuh, J. Y.: Defect detection in selective laser melting technology by acoustic signals with deep belief networks, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Feb. (2018) .
4. 森清和、石川毅、薩田寿隆、奥田誠、福山遼、中村紀夫：機械学習によるレーザー溶接モニタリング技術、レーザー加工学会誌、28(2)、99-105 (2021)。

【外部発表】 口頭発表 1件

研究報告 2024 目次 【化学技術部】

- ◆非線形粘弾性指標を用いたゲル化点近傍の曳糸性評価・・・・・・・・・・・・・・・・ 35

武田 理香、津留崎 恭一（化学技術部材料化学グループ）

- ◆線虫(*Caenorhabditis elegans*)を用いたロスマリン酸の抗糖化作用評価・・・・・・・・ 37

瀬戸山 央（化学技術部環境安全・バイオグループ）

非線形粘弾性指標を用いたゲル化点近傍の曳糸性評価

武田 理香、津留崎 恭一（化学技術部材料化学グループ）

1. はじめに

物質が糸を引く性質（曳糸性）は、接着剤をはじめとして化粧品、食品など多くの身近なところでみられる。曳糸性をコントロールする技術は、作業工程の改善やトラブル防止に直結することから多くの業界で望まれているが、学術的な研究が少ないことから試行錯誤で行われているのが実情である。

我々は、ゲル化点（ゾル-ゲル転移）を厳密に評価する方法として非線形粘弾性（Non Linear Viscoelasticity : NLVE）指標を提案した¹⁾。その研究の過程で、ゲル化点近傍において曳糸性が著しく変化することを発見した。

本研究では、ゲル化点と曳糸性変化の関係を見極めるとともに、NLVE 指標 κ によって簡便に曳糸性を評価できるかの検討を行う。これまではレオメーターによる振り歪で測定を行っていたが、今回は曳糸性の伸び方向に合わせて圧縮・引張り方向に稼働する DMA を用いる。

2. 解析方法

正弦波歪、歪速度、応力 (ε , $\dot{\varepsilon}$, σ) の 3 次元リサーチ曲線（図 1 参照 ex ; 硬化剤の配合割合 CR = 0.458）の形状の考察に微分幾何学の知見を使う。規格化した粘弾性測定点 $r = (\varepsilon(t), \dot{\varepsilon}(t), \sigma(t)) = (\sin \omega t, \cos \omega t, \sigma(t))$ の軌跡の曲率 κ は次式で与えられる¹⁻³⁾。

$$\kappa = \sqrt{\omega^2 + \frac{\dot{\sigma}^2}{\omega^2 + \sigma^2}} \frac{\omega}{(\omega^2 + \dot{\sigma}^2)} \quad (1)$$

(ω : 角周波数)

ここで、 σ の上にあるドットは時間微分を意味する。(1) は、NLVE の有無に関わらず成り立つ。

3. 実験方法

試料は、(株)エクシール製 2 液混合型ウレタン樹脂（製品名：人肌のゲル アスカーC0、主剤：ポリオール、硬化剤：イソシアネート）を用い、硬化剤の配合割合 CR (= 硬化剤 / (主剤+硬化剤)) を 0.450 から 0.462 まで変えて作成した。

ゲル化点は、NLVE 指標による評価法¹⁾で求める。装置はレオメーター（TA インストルメント社製 ARES-G2）を使用し、8 mm ϕ の平行プレートに試料を挟み、振り方向の正弦波歪 γ を与え、このときの応力 σ を観測する。 γ が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 1024 点測定した。明確に NLVE が観測できる条件として最大歪 γ_0 は 1000 %、振動数 f は 0.01 Hz に固定した。

曳糸長測定は 2 mm ϕ の円柱を試料から引き上げて糸

引きが切れる長さ（曳糸長）を観測した。観測には動画を使用し、切れる瞬間の長さを計測した。引き上げ速度は 1 mm/s とした。

DMA（TA インストルメント社製 RSA-G2）による NLVE 測定は、8 mm ϕ の平行プレートに試料を挟み、縦方向の正弦波歪 ε を与え、このときの σ を観測した。 ε が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 1024 点測定した。明確に NLVE が観測できる条件として最大歪 ε_0 は 50 %、振動数は 0.1 Hz、測定環境は全て室温とした。

4. 結果と考察

まず、図 2 に NLVE 指標 κ の最小値 κ_{\min} を示す。ゲル化点濃度 (CR*) は、 κ_{\min} の変化点とする¹⁾。今回の測定結果から、CR* は 0.458 付近であると推察する。この値は線形粘弾性指標 G' と G'' の角振動数 ω から求めるゲル化点⁴⁾と一致した。

次に、図 3 に曳糸長の CR 依存性を示す。曳糸長は CR が 0.456 までは大きな変化はないが CR が 0.458 で最も長くなった。この値は CR* と一致する。また、CR が 0.456 までは試料を引き上げると糸の径は細く最後は自重で切れていたが、CR が 0.460 以降は糸の径が太くて切れやすくなり、切れた後はゴムのように戻ることを目視により確認した。このことから曳糸長は CR* で最長となり、ゲル化前後で曳糸性の振舞いが変化することが分かった。

最後に、図 4 に DMA による κ の 1 周期変化を CR ごとに示す。2 s 付近と 4 s 付近にピークが見られるが、このピークは治具で試料を最大まで押し付けたとき、そこから引き上げるときの σ の曲がり具合に相当する。例として図 5 に CR が 0.45 のときの応力-歪のリサーチ曲線を示す。○で囲っている位置で κ が極大となる。図 6 にこの二つのピーク値 ($\kappa_{\max 1}$, $\kappa_{\max 2}$) の CR 依存性を示す。どちらのピーク値も CR が 0.458 で極小となり、この CR 値は CR* と一致した。

理論的には未だ不明であるが、実験的には曳糸長とゲル化点は相関し、更に曳糸長が最大になる点と DMA 測定による κ_{\max} の極小値は一致することが分かった。

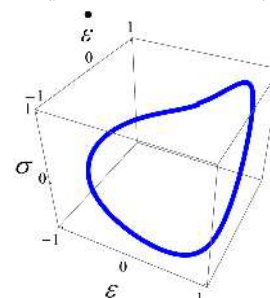


図 1 3次元リサーチ曲線 (CR = 0.458 のとき)

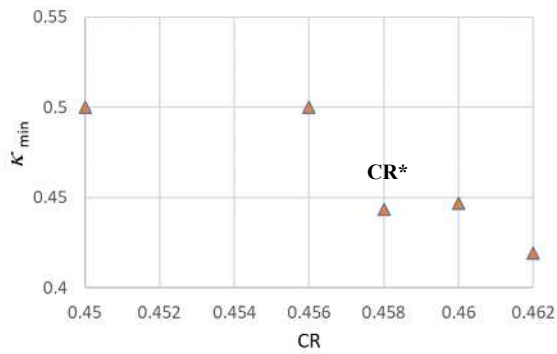


図2 κ_{min} の CR 依存性

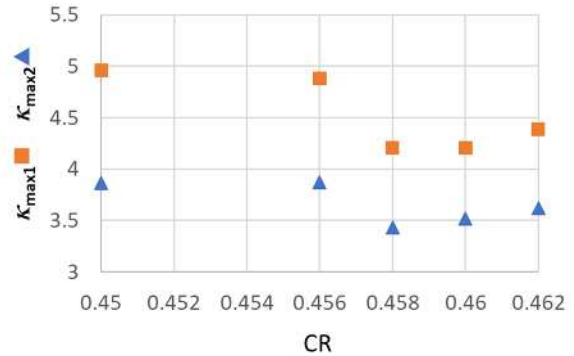


図6 κ_{max} の CR 依存性

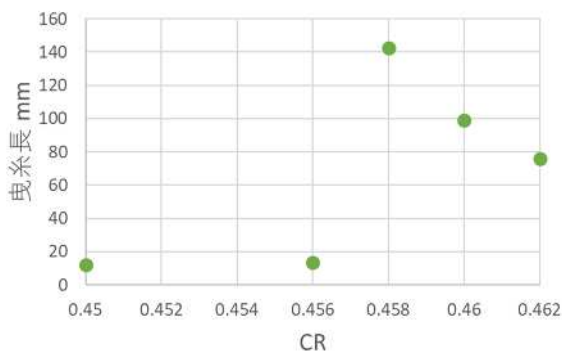


図3 糸長の CR 依存性

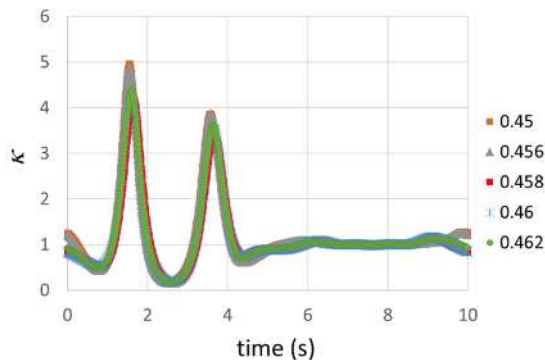


図4 各 CR における κ の 1 周期変化

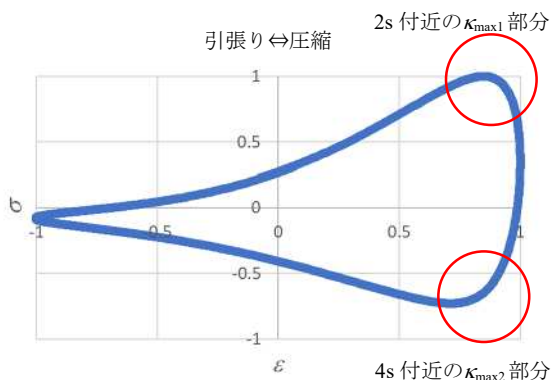


図5 σ - γ リサージュ曲線 (CR = 0.458)

3. まとめと今後の展開

我々の考案した NLVE 指標 κ によって簡便に曳糸性の評価ができるかを検討した。本結果では、ゲル化点と曳糸長が最大になる CR が一致した。また、曳糸長が最大になる CR と DMA による κ_{max} の極小値とも一致した。このことから、レオメーターや DMA から得られる κ_{min} 、 κ_{max} によって曳糸長が最大になる CR を見積もることが出来ると考えられる。但し、今回使用した材料ではゲル化点と最大曳糸長、 κ_{max} は一致したが、他の材料による一般性については今後の課題となる。

実際に試料を引き上げて糸引きの長さや太さを計測するためには、十分なスパンで稼働できる試験機が必要となり、糸がいつ切れたかの判定や試料の取り扱いも含めて大変な作業となる。曳糸性を少量で手軽に評価できるになれば、分子設計でコントロールする指針が得られると考えられる。

DMA で NLVE 領域を測定するとレオメーターのような周期的な σ 応答では無くなる (図5のように圧縮と引張りでリサージュ曲線形状が非対称)。引張り側の σ 値が小さくなるため、結果として κ を過小評価している。今回の解析では、試料を引き上げたときの振舞いで見落としている情報もあり得るため、今後は DMA に対応出来る解析方法の検討も行う。

【参考文献】

1. 武田, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 36 (2023).
2. 武田, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 67 (2020).
3. 武田, 鈴木, 津留崎, *KISTEC 研究報告*, 51 (2021).
4. F. Chambon and H.H. Winter, *J.Rheology*, 31, 683 (1987).

【外部発表】 口頭発表 2 件

線虫(*Caenorhabditis elegans*)を用いた

ロスマリン酸の抗糖化作用評価

瀬戸山 央 (化学技術部環境安全・バイオグループ)

1. はじめに

線虫(*Caenorhabditis elegans*)はモデル実験生物の1つであり、ヒト遺伝子と相同性が高いことが知られている。また近年、哺乳動物の代替として様々な評価系に用いられてきている。KISTECにおいても線虫を用いて食品成分などの抗酸化、抗老化作用評価をこれまで行ってきた。

糖化はアミノ酸やタンパク質と還元糖の非酵素的な反応のことであり、この反応により終末糖化産物(AGEs: Advanced Glycation End Products)が生成する。ヒトの体内ではAGEsが加齢に伴い蓄積し加齢性疾患の一因となることが知られている。糖化による身体へのストレスは糖化ストレスと呼ばれており、近年、糖化ストレスを軽減する作用(抗糖化作用)を有する食品の探索が広く行われている。本研究ではすでに*in vitro*における強い抗糖化作用が報告されているロスマリン酸²⁾に注目し、ロスマリン酸の*in vivo*における抗糖化作用について線虫を用いて評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

ロスマリン酸の*in vitro*抗糖化作用は蛍光性AGEs生成抑制作用測定を行い評価した。タンパク質としてウシ血清アルブミン、還元糖としてグルコースを用いた。ポジティブコントロールとして塩酸アミノグアニジンを用いた。ロスマリン酸および塩酸アミノグアニジンはDMSOに溶解させたものを試料溶液とした。蛍光性AGEs生成抑制作用測定は既報³⁾のとおり行った。

線虫は大腸菌(OP50株)を餌としてNGM培地にて前培養を行った。その後、アルカリブリーチ法により卵を回収した。卵回収日を培養0日目とし、1日目に孵化したL1幼虫を培養フラスコに入れ同調培養を開始した。2日目に次世代の発生を抑制する為、2'-Deoxy-5-fluorouridineを終濃度80 μ Mとなるよう培地に添加した。さらに4日目にロスマリン酸を終濃度180 μ Mとなるよう培地に添加し培養を継続した。培養は20 $^{\circ}$ C、100rpmにて行った。15日目に線虫を回収し、PBSにて洗浄後、RIPA Buffer(ナカライテスク株式会社)を用いて超音波抽出(UR-21P、株式会社トミー精工)を行った。その後、遠心分離を行い回収した上清を線虫抽出液とした。線虫抽出液中のタンパク質濃度測定はBCA法により行った。線虫抽出液中の蛍光性AGEsは励起波長370nm、蛍光波長440nmにおける蛍光強度にて測定した。また線虫抽出液中のAGEsはOxiSelect Advanced Glycation End Product(AGE) Competitive ELISA Kit(CELL

BIOLABS)を用いて測定した。さらに線虫抽出液中の活性酸素種(ROS: Reactive Oxygenspecies)の測定はCM-H₂DCFDA(Thermo Fisher Scientific)を用いて行った。線虫抽出液の蛍光性AGEs、AGEsおよびROSの測定の際は、すべての抽出液のタンパク質濃度が500 μ g/mLとなるように調製した。

3. 結果及び考察

*in vitro*抗糖化作用の測定結果を図1および図2に示す。蛍光性AGEs生成抑制率が50%になるときの試料濃度をIC₅₀値として算出したときロスマリン酸のIC₅₀値は210.8 μ g/mL、塩酸アミノグアニジンのIC₅₀値は544.8 μ g/mLとなった。このことからロスマリン酸はポジティブコントロールである塩酸アミノグアニジンよりも蛍光性AGEs生成抑制作用が強く、高い抗糖化作用を有していることが分かった。

線虫抽出液中の蛍光性AGEsの測定結果を図3に示す。蛍光性AGEs由来の蛍光強度(励起波長370nm、蛍光波長440nm)は、コントロールに比べてロスマリン酸処理で低下する傾向が見られた。このことから、ロスマリン酸は線虫体内の蛍光性AGEsの生成を抑制する可能性が示唆された。さらにELISAを用いた線虫抽出液中のAGEsの測定結果を図4に示す。

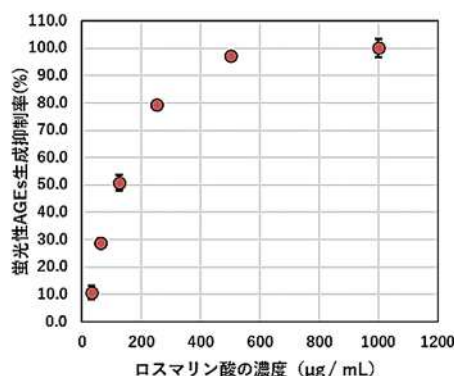


図1 ロスマリン酸の*in vitro*抗糖化作用の結果

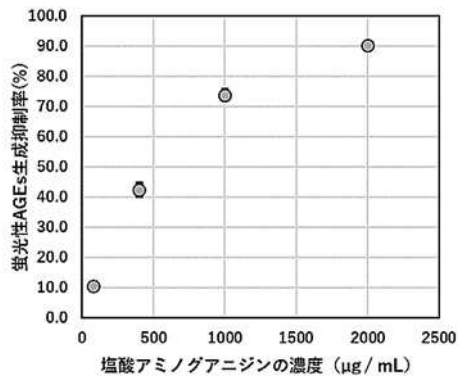


図2 塩酸アミノグアニジンの in vitro 抗糖化作用の結果

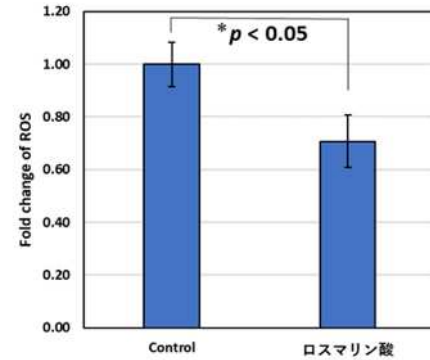


図5 線虫体内の ROS 生成量測定の結果

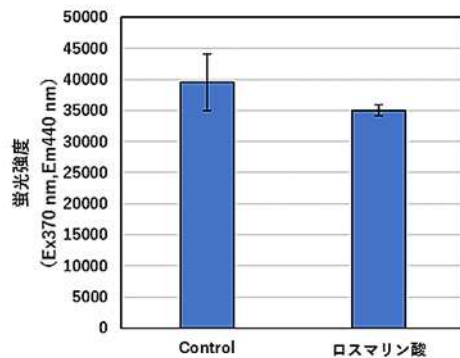


図3 線虫体内の蛍光性 AGEs 測定の結果

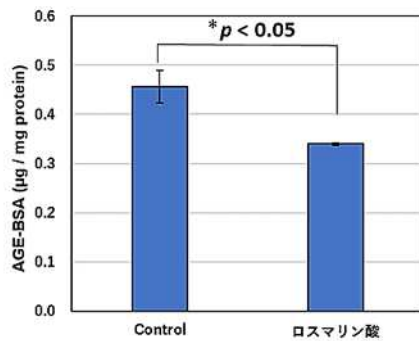


図4 ELISA による線虫体内の AGEs 測定の結果

ELISAにて測定した AGEs 量はコントロールに比べてロスマリン酸処理で有意に低下していることが分かった ($p < 0.05$, t-test)。これらのことからロスマリン酸は線虫体内の蛍光性 AGEs だけでなく非蛍光性 AGEs の生成も抑制することが示唆された。

線虫抽出液中の ROS の測定結果を図5に示す。結果はコントロールの ROS 生成量を1としたときロスマリン酸処理により ROS 生成量は約0.7となり、約30% ROS の生成が有意に抑制された ($p < 0.05$, t-test)。このことからロスマリン酸は線虫体内で ROS 生成を抑制していることが示唆された。

生体内における AGEs の生成には ROS が深くかかわっていることが知られている。今回の結果から、ロスマリン酸は線虫体内の ROS 生成の抑制を介して体内の AGEs の生成を抑制したことが考えられた。

このように本研究ではロスマリン酸を例として線虫を用いた抗糖化作用評価を行ったが、この方法は動物実験をすることなく生体内における抗糖化作用評価が可能な方法である。今後、様々な食品や食品に含まれる生理活性物質についても線虫を用いた抗糖化作用評価を行っていく予定である。

なお本研究は JSPS 科研費 JP21K05495 の助成を受けたものです。

【参考文献】

1. 瀬戸山央, *生物工学会誌*, 96(7), 412 (2018).
2. Ou J, Huang J, Wang M, Ou S, *Food Chem*, 221, 1057-1061 (2017).
3. 瀬戸山央, *食生活研究*, 41(6), 338-346 (2021).

【外部発表】 口頭発表 1件

研究報告 2024 目次 【川崎技術支援部】

- ◆ペロブスカイト太陽電池モジュールの屋外暴露試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
 青木 大輔、戸邊 智之、斎藤 英純、瓦家 正英(川崎技術支援部太陽電池評価グループ)
- ◆RPA の光触媒性能評価への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
 濱田 健吾、落合 剛 (川崎技術支援部 材料解析グループ)
 青木 大輔 (川崎技術支援部 太陽電池評価グループ)
 永井 武、石黒 斉 (研究開発部 次世代ライフサイエンス技術開発プロジェクト)
- ◆KISTEC におけるペロブスカイト太陽電池測定法の国際標準化活動について・・・・・・・・ 44
 戸邊 智之, 青木 大輔, 斎藤 英純, 瓦家 正英, 馬飼野 信一
 川崎技術支援部 太陽電池評価グループ
 産業技術総合研究所
 有機系太陽電池技術研究組合

ペロブスカイト太陽電池モジュールの屋外暴露試験

青木 大輔、戸邊 智之、斎藤 英純、瓦家 正英
(川崎技術支援部 太陽電池評価グループ)

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池（PSC）は、高い光電変換効率と溶液塗布による製造の簡便さから、次世代の太陽電池として注目されている。近年の研究では、セルの光電変換効率が25%を超える成果が相次いで報告されており、さらに大面積化やモジュール化に関する技術開発も進められている^{1,2}。しかし、これらの進展にもかかわらず、PSCの実用化にはまだいくつかの課題が存在する。特に、屋外での長期間の性能評価は、太陽電池が様々な気象条件や環境ストレスにどのように耐えるかを把握するために不可欠である。加えて、屋外での発電性能や耐久性能を詳細に解析し、実際の使用環境における信頼性を確保することが実用化に向けて重要である。本研究では、KISTEC 海老名本部屋上にて PSC モジュールの屋外暴露試験を実施したので紹介する。

2. 実験

KISTEC 海老名本部の屋上にて、PSC モジュールを南西向き 10° と東西南北の各方角に垂直に設置し（図1）、屋外暴露試験を実施した。各 PSC モジュールの屋外測定はリレー方式での電流電圧（I-V）測定を行い、待機時は開放保持とした。さらに、南西向きの平面においては、最大電力点追従（MPPT）制御で最大出力変化を測定した³。定期的に暴露された PSC モジュールを取り外し、ソーラシミュレータを用いて標準試験条件（STC, 100 mW cm^{-2} , 25°C ）下での性能評価を行った。また、日射量を測定するために各方角に日射計を設置した。

3. 結果及び考察

図2に、7月の晴天日における各方角の日射量と PSC モジュールの出力変化を示す。夏季においては、南西向き 10° の日射量が最も大きく、西向き垂直では12時から18時ごろに日射が生じるなど、各方角での時間帯による日射量の差異が観察された。また、I-V 測定で得られた PSC モジュールの出力も、日射の変動に応じて変化することが確認された。図3は曇天日における PSC モジュールの MPPT により得られた出力と日射量の測定例であるが、日射の変化が大きい条件下においても、日射変化に追従した出力応答が得られることが明らかとなった。

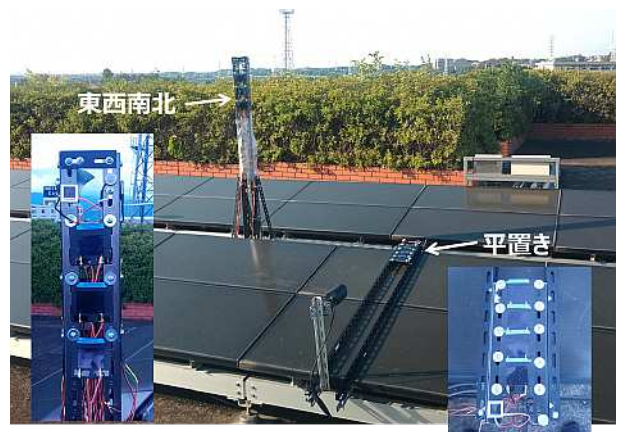


図1. 海老名本屋上におけるPSCモジュール屋外暴露試験の様子

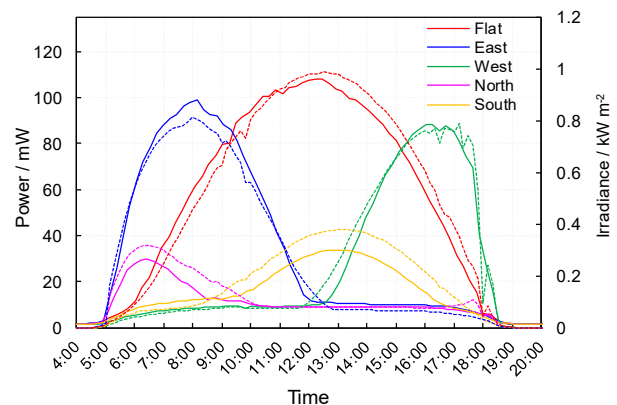


図2. I-V測定から得られたPSCモジュールの最大出力(Pmax, 実線)と各方向の日射量(破線)の比較

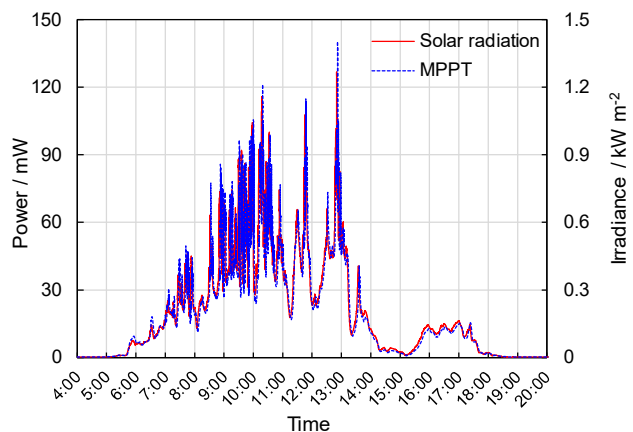


図3. MPPT測定から得られたPSCモジュールの最大出力(Pmax)と日射量の比較

図4に2023年7月末から2024年5月末までの各方向における日射量とPSCモジュールの出力変化を、図5に月別の日射量と発電量の比較を示す。これらのデータからも各方向による時間帯ごとの日射量の差異が観察された。具体的には、南西向き10° (Flat) では夏季に日射量が最大となり、冬季にかけて小さくなった。一方、南向き垂直設置では、冬季の日射量が最も大きくなった。また、I-V測定により得られたPSCモジュールの出力も、日射量の変動に応じて変化することが確認された。

暴露中のモジュールを取り外し、ソーラシミュレータ下でSTC測定した結果を図6に示す。約1年の暴露により、おおよそ積算日射量に応じた出力の低下が確認された。また、サンプル数が少ないため更なる検討が必要であるが、開放保持と比較してMPPT保持では出力の低下が小さい傾向が見られた。

4. まとめ及び今後の展開

本研究では、KISTEC海老名本部屋上にてPSCモジュールの屋外暴露試験を実施した。各方向による時間帯ごとの日射量の差異が観察され、MPPT、I-V測定により得られたPSCモジュールの出力も日射量の変動に応じて変化することが確認できた。さらには、約1年の暴露により、おおよそ積算日射量に応じた出力の低下が確認された。

今後は、長期間にわたる屋外暴露試験を継続し、PSCモジュールの耐久性をより詳細に評価する必要がある。また、屋外暴露試験のデータに基づき、屋内での加速試験との関連性を解析する。これらの取り組みにより、PSCの実用化に向けた信頼性の向上が期待される。

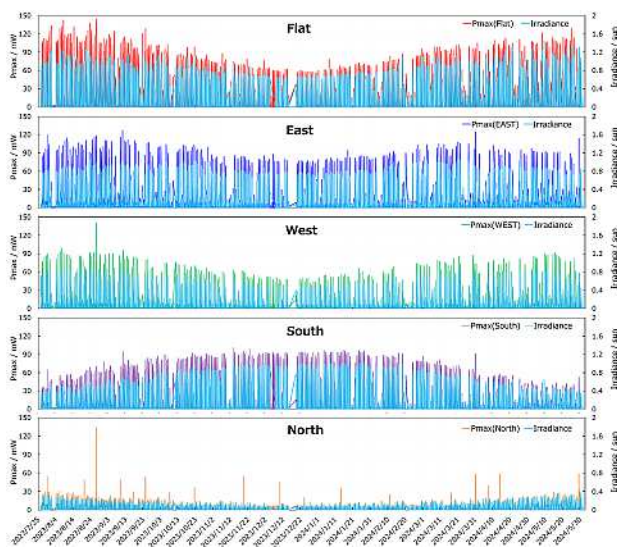


図4. 約1年間における暴露時のI-V測定から得られたPmaxと日射量の比較

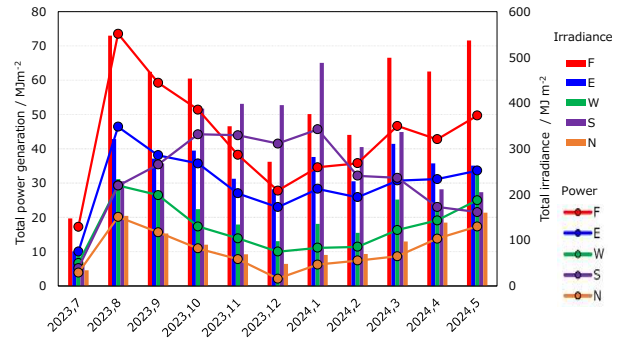


図5. PSCモジュールの月別日射量と発電量

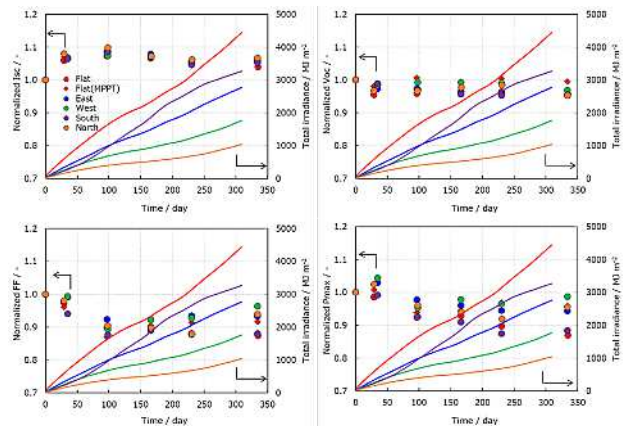


図6. 標準試験条件におけるPSCモジュールの規格化短絡電流(I_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、最大出力(P_{max})の経時変化と積算日射量の比較

【謝辞】本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

【参考文献】

1. National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Best Research Cell Efficiency Chart" <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
2. Green, M.A.; Dunlop, E.D.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Bothe, K. et al., Solar cell efficiency tables (Version 63). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2024, 32 (1), 3 - 13.
3. H. Saito, M. Yoshita, H. Tobita, D. Aoki, T. Tobe, H. Shimura, S. Magaino, Round-Robin Inter-Comparison of Maximum Power Measurement for Metastable Perovskite Solar Cells, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2022 11 055008

【外部発表】 口頭発表 1 件

RPA の光触媒性能評価への応用

濱田 健吾、落合 剛（川崎技術支援部 材料解析グループ）

青木 大輔（川崎技術支援部 太陽電池評価グループ）

永井 武、石黒 斉（研究開発部 次世代ライフサイエンス技術開発プロジェクト）

1. はじめに

現在、少子高齢化にともなう生産年齢人口の低下や働き方改革の推進などの要因から、生産性の向上や人的コストの削減が求められている¹。そのため、デジタル技術の活用による DX の推進が社会的な課題となっている。定型作業を自動化する RPA（Robotic Process Automation）は、人材確保や育成の課題を解決し、かつ業務の効率化による生産性や品質を向上させることが期待されている²。KISTEC が担っている公設試験研究機関としての役割においても、同様の背景から DX の推進によるサポート体制の充実化と技術支援の高品質化が求められる。特に光触媒分野では、新型コロナウイルスの感染拡大など近年の深刻化・多様化する環境汚染に対し、光触媒の酸化分解力を応用した環境浄化への期待が高まっている³。そのため、限られたリソースで最大限のパフォーマンスを発揮するために、RPA を始めとするデジタル技術の活用は急務であるといえる。本報では、DX 推進の一環として開始した計測業務への RPA の導入について、その成果と今後の展望について報告する。

2. RPA (Robotic Process Automation)

RPA (Robotic Process Automation) とは、人間が PC 上で繰り返し行うルーチンワークをソフトウェアロボットによって自動化する技術のことである²。市販の RPA ソフトウェアには、AI による画像認証技術を組み込んだものが多く、ユーザーは GUI (Graphical User Interface) を直観的に操作することで目的のロボットを作成することができる。そのため、専門的なプログラミング技術が不要であり、ユーザーは短期間で業務の効率化を図ることができる。このように RPA は、現場の作業者が自身の仕事を自動化することに特化しており、柔軟に変化し、かつ属人化されやすい研究開発業務への応用が期待されている²。

3. 光触媒性能評価への RPA の適用

本報では、「レザズリンを用いた光触媒性能評価試験」に RPA を適用した。この試験は、光触媒表面のセルフクリーニング性能を評価するもので、ISO21066 に規定される試験である⁴。図 1 に示すように、レザズリンから調製したインクは光触媒によって還元され、色が変化する。この試験では、試料表面に塗布したインクの色変化 (RGB 値) を計測することで光触媒の活性を定量する。具体的には、比較的平滑な光触媒試料の表面にレザズリンインクをバーコーター法で塗布し、紫外線の照射開始からの色の変化を観測するもので、その計測はハンドスキャナーやデジタ

ルカメラによる画像撮影である。撮影した画像からの RGB 値の抽出には、一般的な画像解析ソフト (ImageJ など) を用いることとなっている。試験の構成は、インクの調製に約 1 日を要するものの、作業は塗布、光照射、画像撮影となっており、試験は比較的簡便で、タイマーやタイムラプス機能を使うことで容易に自動化が可能である。また、光触媒活性は RGB 値の変化率であることから、試験結果は直観的で、分かりやすいという特徴がある。しかし、試験では多数の画像を取得するため、RGB 値の抽出と解析の作業には長時間を要した。そこで、撮影した画像からの RGB 値の抽出およびデータ解析を RPA で自動化することにした。

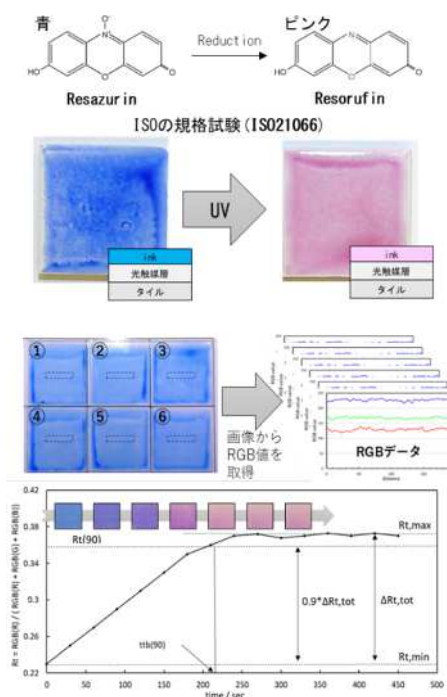


図 1 レザズリンを用いた光触媒性能評価

RPA ソフトウェアの仕様や GUI の操作画面は機種によって異なるが、非 IT 系人材向けに開発されているため、直感性が高く、操作性が良いという特徴がある。クリックやドラッグ・アンド・ドロップなどの代表的な操作は専用のコマンドが準備されており、任意の位置で実施することができる。また、関数を登録することで番号を振ったファイル保存なども可能である。作成した RPA の作業プロセスを図 2 に示す。RPA を稼働すると、まず画像解析ソフト (ImageJ) を起動する。続いて、ImageJ を経由して、画像

が保存されている指定のフォルダにアクセスし、保存されている画像ファイルを昇順に1枚開く。その後、開いた画像の所定の分析箇所のRGB値（線分析または面分析）をCSVファイルとして出力し、CSV保存用の指定フォルダに保存する。なお、分析箇所の指定には、RPAソフトウェアに搭載されている画像認識機能と座標指定を使用した。この操作を画像に含まれるサンプルの数だけ繰り返した（図2では6箇所）。1枚の画像の全ての分析箇所のデータ抽出が完了すると、画像を閉じ、再度、画像が保存されている指定のフォルダにアクセスし、保存されている画像ファイルを昇順に1枚開く。このようにして、フォルダ内の全ての画像および分析箇所に対してRGB値の抽出作業を実施した。最終的にCSV保存用の指定フォルダには画像枚数×分析箇所のファイルが保存されるが、これらのデータを一元化し、グラフ化する過程においてもRPAを活用した。これにより、これまで4時間程度かかっていた解析作業を完全に自動化することができた。また、処理を自動化したことで、データには、人的なミスや意図的な判断が一切含まれない。分析箇所は画像中の座標を指定しているため、手動に比べて再現性も向上した。

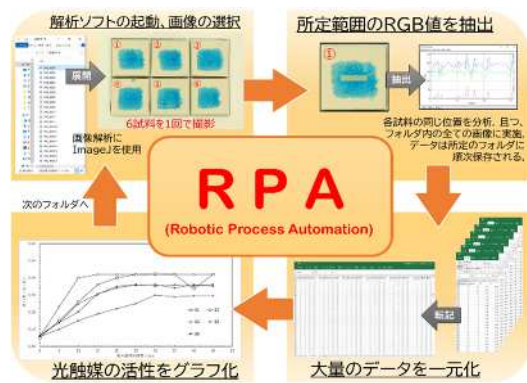


図2 作成したRPAの画像解析プロセス

3. RPAによる公開データの集約

光触媒工業会では、性能や利用方法が適切である製品に対してPIAJ認証マークを付与している⁵。承認された製品の情報や各種JIS試験の結果はHP上で公開されており、これにより健全な市場形成が進んでいる。

今回、RPAの研究開発業務への応用として、光触媒工業会が公開しているデータを使用して各種JIS試験の性能間関係性について解析した。RPAには、PIAJ認証として登録された各製品の情報ページにアクセスし、性能が記載された部分のみを抽出し、これを繰り返すことでデータを集約させた。その結果、図3に示すように、データ数は限られたものの、セルフクリーニング効果と抗菌効果に直線的な相関があることが確認された。この結果から、「抗菌・抗ウイルス製品のためのスクリーニング法の開発」という着想に至った。RPAの解析結果を参考に、より簡便な代替試験法について検討した。その結果、図3のような検量線を作成することで、アセトアルデヒド分解性能試験を抗ウイルス製品のスクリーニング試験として利用できること

を見出した⁶。

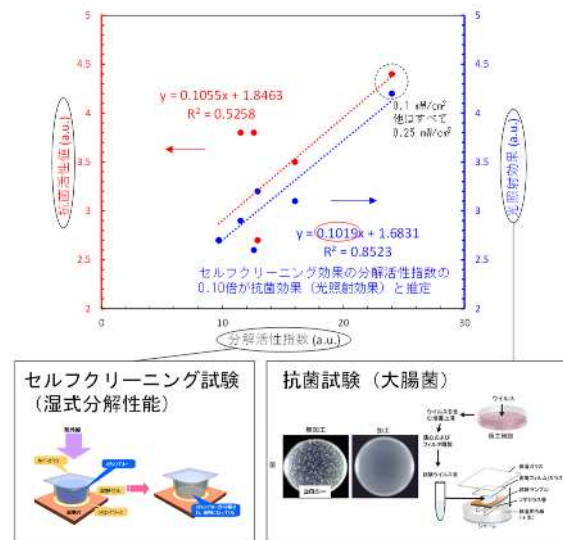


図3 PIAJ認証製品データの調査結果

4. 結論

DX推進の一環として開始した光触媒性能試験へのRPAの適用について、その成果について解説した。RPAの導入により、業務の効率化および品質の向上が確認された。光触媒分野においては、ニーズとシーズをしっかりとマッチングさせた技術支援や研究開発が重要であり、RPAをはじめとするデジタル技術の活用はそれを充実化、高品質化させる有効な手段であると考えられる。

【参考文献】

1. 内閣府(2022)「令和4年版高齢社会白書」
2. 永田純一郎, 濱田健吾. RPAによる研究開発業務の短縮. 実験の自動化・自律化によるR&Dの効率化と運用方法, 技術情報協会, pp. 235-243, 2023.
3. Hamada, K.; Ochiai, T.; Aoki, D.; Akutsu, Y.; Hirabayashi, Y., Decomposition of Gaseous Styrene Using Photocatalyst and Ozone Treatment. Catalysts 2022, 12 (3), 316.
4. ISO 21066:2018(E), Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) Qualitative and semiquantitative assessment of the photocatalytic activities of surfaces by the reduction of resazurin in a deposited ink film.
5. 光触媒工業会. PIAJマーク登録製品と表示一覧表. https://www.piaj.gr.jp/registered_products/
6. Ochiai, T.; Nagai, T.; Hamada, K.; Tobe, T.; Aoki, D.; Sunada, K.; Ishiguro, H. Estimating the Anti-Viral Performance of Photocatalytic Materials: The Correlation between Air Purification Efficiency and Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Inactivation. Catalysts 2024, 14, 163.

【外部発表】 口頭発表6件、論文等発表2件

KISTEC におけるペロブスカイト太陽電池測定法の 国際標準化活動について

戸邊 智之¹, 青木 大輔¹, 斎藤 英純¹, 瓦家 正英^{1,2}, 馬飼野 信一³
川崎技術支援部 太陽電池評価グループ¹
産業技術総合研究所²
有機系太陽電池技術研究組合³

1. はじめに

次世代太陽電池として注目を集めているペロブスカイト太陽電池は、2012年にエネルギー変換効率が10%を超えて以降研究開発が活発化し、近年においては光電変換効率が26%を超える報告も出てきている^{1,2,3}。さらに、大面積化、モジュール化の開発も行われており実用化まであと一歩の所まで研究開発が行われている⁴。実用化のためには評価法の国際標準化が必要不可欠であるが、ペロブスカイト太陽電池のような準安定太陽電池は、現在の太陽電池評価基準である国際電気標準会議(IEC) 60904-1を使用し評価することが困難である。KISTECは有機系太陽電池技術研究組合(RATO)と連携して、経済産業省(METI)の委託事業(2021年~2023年)として国際標準化活動を行った。本稿では、国際標準化活動の一環として行った国際ラウンドロビンテストおよび、IEC-TC82での技術仕様書(Technical Specification: TS)提案、新業務項目提案(New work item Proposal: NP)承認までの経過と今後の予定について述べる。

2. 実験及び結果

一般的に、太陽電池の発電性能は、IEC 60904-1に規定された電流-電圧(I-V)測定によって評価される⁵。この測定法は一定の速度で電圧を変化させそれに対応する電流の変化を求めているが、ペロブスカイト太陽電池の様な準安定太陽電池は図1に示すように、電圧変化に対する電流の応答がシリコン太陽電池と比較して遅いためIEC 60904-1をそのまま適用することは困難である⁶。また、電圧の掃引方向の違いによりヒステリシスが生じることや、光照射・電圧印可・熱履歴などが発電性能に影響するため定常値を得ることが困難である。このような性質があるため、ペロブスカイト太陽電池の特性に合わせた測定法の標準化が望まれている。このような状況を踏まえ、KISTECは世界各国の主要な研究機関と連携したハブ・アンド・スポーク方式(KISTEC: ハブ、各計測機関: スポーク)による国際ラウンドロビンテスト(2023年4月~10月)を実施し、各機関の測定法を相互比較するなど発電性能評価法の標準化にむけた取り組みを進めてきた。国際ラウンドロビンテスト参加機関は、KISTECの他、国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST: 日)、電気安全環境研究所(JET: 日)、フラウンホーファー太陽エネルギー

システム研究所(Fraunhofer ISE: 独)、欧州委員会共同研究センター(JRC: EU)、オーストラリア連邦科学産業研究機構(CSIRO: 豪)、国立再生可能エネルギー研究所(NREL: 米)の7機関である(図2)。

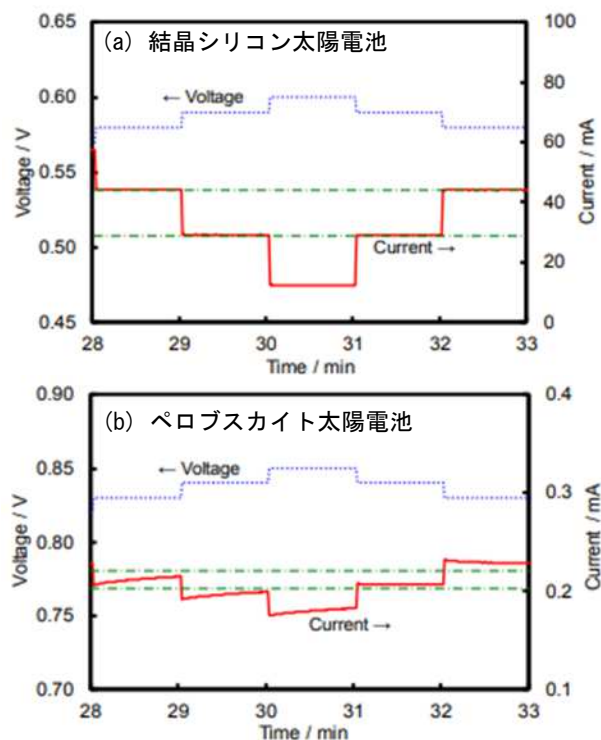


図1 電圧印可後の過渡電流(a)結晶シリコン太陽電池、(b)ペロブスカイト太陽電池



図2 国際ラウンドロビンテスト参加機関(5ヶ国7機関)とハブ・アンド・スポーク方式概略図

実験は以下のような手順ですすめられた。評価デバイスは、封止されたペロブスカイト太陽電池の単セル(ITO / TiO₂ / MAPbI₃ / Spiro-OMeTAD / 金属電極, 受光面積 : 0.0784cm²)を WPVS 型パッケージに搭載し使用した。ハブ機関である KISTEC は 40 個のセルの選定を行い、国際ラウンドロビンテストにおける事前性能評価は、I-V 測定、独自開発した MPPT 法による P_{max} 測定を行い各機関へ試料(2 個)を送付した⁶⁾。各機関では表 1 に示した方法で P_{max} (最大出力)を測定し、測定後 KISTEC にセルを返却した。セルが KISTEC に到着した後、MPPT 法により再度 P_{max} を測定し、劣化のないサンプルを選んで比較した。

表 1 各機関におけるペロブスカイト太陽電池の P_{max} 決定方法

Laboratory	Method
KISTEC	MPPT by using the custom software made by KISTEC.
AIST	MPPT by using the custom software made by AIST.
CSIRO	Dynamic I-V repeated over a small voltage sweep range.
Fraunhofer	MPPT by using the manual method.
JRC	Steady-state I-V and P-V curves measured manually stepwise starting from P_{max} , then I_{SC} , then P_{max} again, then V_{OC} , then P_{max} again.
NREL	Asymptotic P_{max} protocol.
JET	MPPT by using the custom software made by JET.

測定結果は、JAB RL230-2008 (日本適合性協会) に則り、KISTEC と各機関の En 数により各機関との互換性を評価した。図 3 に、KISTEC と各機関での P_{max} 測定結果および En 数を示す。En 数が 1 以下であることから、KISTEC と各機関との P_{max} 測定結果は適合しているといえ、今回用いられた各機関での P_{max} 定常値評価方法が、すべて互換性のある測定法であることが明らかになった。

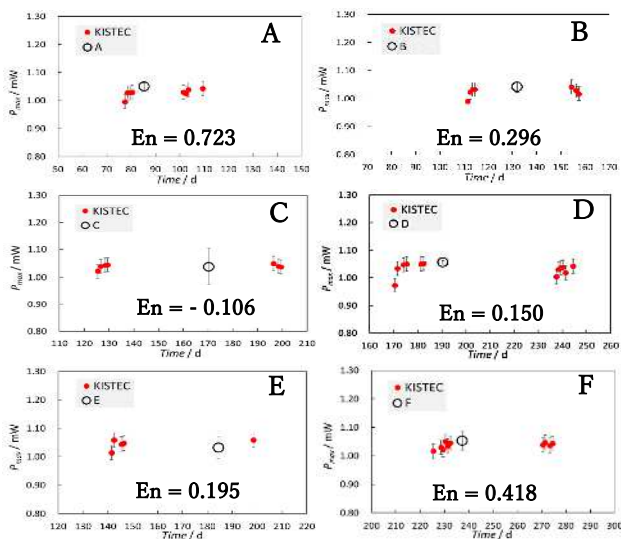


図 3 KISTEC と各機関間の P_{max} および En 数の数値

3. 考察及び今後の展開

各国の太陽電池評価機関においては、ペロブスカイト太陽電池に対して独自に開発した性能評価法を用いて測定を行っているが、各機関が測定した P_{max} が互いに一致するかどうか本事業以前には確認されていなかった。本事業で国際ラウンドロビンテストを実施した結果、参加した各機関で非常によく一致した測定値が得られた。この結果をもとに国際電気標準会議 (IEC) において新業務項目提案 (New work item Proposal : NP) を行い 2024 年 2 月に承認された。KISTEC の国際標準化活動はこの NP 提案承認をもって終了し、産業技術総合研究所 (AIST) に引き継がれたが、今後も技術仕様書 (Technical Specification : TS) の発行を目指して協力していく。

【謝辞】

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) および、経済産業省 (METI) の委託を受けて実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

【参考文献】

1. M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, 338, 643 (2012)
2. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2, 591 (2012)
3. National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Best Research Cell Efficiency Chart”
https://www.nrel.gov/pv/cell_efficiency.html
4. 積水化学株式会社「国内初、ペロブスカイト太陽電池を建物外壁に設置した実証実験開始」2023 年 2 月 13 日
5. IEC 60904-1, “Photovoltaic devices - Part 1: Measurement of photovoltaic current-voltage characteristics: 3rd edition,” 2020
6. H. Saito, D. Aoki, T. Tobe, S. Magaino, *Electrochemistry*, 88, 218223 (2020)

【外部発表】招待講演 2 件

研究報告 2024 目次 【抄録】

企画部

- ◆ Mechanism of Antibacterial Property of Micro Scale Rough Surface Formed by Fine-Particle Bombarding
- ◆ Strawberry water-extract increases cellular dehydrogenase activity in human follicle dermal papilla cells

機械・材料技術部

- ◆ Lotus-root-like titanium dioxide photocatalyst with a hierarchical micro-/meso-/macroporous structure

電子技術部

- ◆ Optical switch by direct modulated laser diode using fiber laser for pulse picking
- ◆ Stability of crystal orientation of magnesium oxide on silicon surface for epitaxial growth
- ◆ 高分子材料の熱粘弾性特性に及ぼす試験片寸法の影響微粒子の合成
- ◆ Red Blood Cell Partitioning Using a Microfluidic Channel with Ladder Structure
- ◆ A Low loss Microstrip Line on Thin Flexible Substrate Film by Defected Ground Structure

化学技術部

- ◆ 市販味噌の抗糖化性と関与成分の推定

◆Mechanism of Antibacterial Property of Micro Scale Rough Surface Formed by Fine-Particle Bombarding

事業化支援部技術相談グループ
廣川隆彦
研究開発部評価センターグループ
石黒斉
株式会社サーフテクノロジー
西谷伴子
関西大学システム理工学部
伊藤健

掲載紙：Science and Technology of Advanced Materials, Vol.25, No.1(2024)

Fine-particle bombardment (FPB) is typically used to modify metal surfaces by bombarding them with fine particles at high speed. FPB is not a coating technique but is used for forming microscale concavities and convexities on a surface. Previously, we reported that an FPB-treated surface showed antibacterial effects; however, the underlying mechanisms remain unclear. We hypothesized that the pitch size of concavity and convexity, and irregular microscale pattern of FPB-treated surfaces might contribute to the antibacterial performance. In this study, we applied FPB to stainless-steel surfaces and evaluated the antibacterial effects of the FPB-treated surfaces based on ISO 22196:2007. The FPB-treated surfaces exhibited antibacterial activity against Escherichia coli, with an antibacterial activity value (R) of two or more. Furthermore, our experiments suggest that the antibacterial mechanism of the FPB-treated surface can be attributed to increased oxidative stress in bacteria owing to physical stress from the rough surface. The antibacterial effect of FPB-treated surfaces offers an effective measure against drug-resistant bacteria.

◆Strawberry water-extract increases cellular dehydrogenase activity in human follicle dermal papilla cells

事業化支援部技術相談グループ
廣川隆彦
化学技術部環境安全・バイオグループ
村上小枝子
近代化学株式会社

宮内勇樹
早稲田大学人間科学学術院人間科学部
原太一
矢野敏史
謝涼晶
馬思慧

掲載紙：Food science and technology research, Vol.30, No.6, pp. 647-659 (2024)

イチゴは抗炎症作用や抗高血圧など、疾患の予防効果や線維芽細胞の増殖を亢進する作用など、アンチエイジング作用を有することが報告されており、化粧品や健康食品への応用が期待されている。本研究では、ヒト毛乳頭細胞(HFDPC)の細胞生存率と育毛関連遺伝子発現に与える影響を調べるとともに、活性成分の推定を行うことによって、イチゴの新規の機能性である育毛効果について検討した。イチゴ水抽出試料がHFDPCの増殖亢進作用を有することが示され、イチゴに微量含まれているペプチドが活性成分であると推定された。ヘアサイクルに関連する3つの主要な遺伝子(FGF7、Versican、TGF- β 2)の遺伝子発現解析を行った結果、全ての遺伝子に対して有意差がなかった。育毛に関するメカニズムについての検討の余地があるものの、イチゴの水抽出試料で見つかったHFDPCの増殖亢進作用は、イチゴのエキスを育毛関連製品として製品化する上で重要な知見であると考えられた。

◆Lotus-root-like titanium dioxide photocatalyst with a hierarchical micro-/meso-/macroporous structure

機械・材料技術部ナノ材料グループ
小野洋介

掲載紙：Ceramics International, Vol.49, pp.33866-33873 (2023)

チタン化合物に水を吹きかけるだけの非常にシンプルな方法で、階層的なマイクロ孔/メソ孔/マクロ孔構造を持つ酸化チタン凝集体を合成した。走査電子顕微鏡による観察から、酸化チタン凝集体は微細なナノ粒子で構成されており、直径1~10 μm の貫通孔を持つことが分かった。また、細孔分布測定の結果から、1 nm以下のマイクロ孔と2~10 nmのメソ孔を持つことが分かった。マクロ孔の

壁面からマイクロ孔やメソ孔に繋がる階層的な細孔構造により、マクロ孔の拡散速度・保水性と、高い比表面積を両立した。大気中で焼成して結晶性及び結晶相、細孔分布を制御した結果、市販品と同等の調湿性能と光触媒活性を併せ持つ試料が得られた。

◆Optical switch by direct modulated laser diode using fiber laser for pulse picking

ファイバーレーザー用パルスピッキングのためのレーザーダイオード直接制御光学スイッチ

電子材料グループ
金子 智
安井 学
黒内正仁
クオークテクノロジー
ヨーク ロバート
萩原夕渚
中村 勝

掲載誌：Journal of Engineering vol.2023 e12228 (2023).

本研究では、光スイッチとして用いられている電気光学素子に変わり、励起レーザーを直接変調する手法を開発した。光スイッチとしてのON/OFF 比率(消光率)として 25dB を確認している。更に、パルスレーザーの繰り返し周波数を変調させ、パルス幅変調によるバーストレーザーの提案を行なっている。KISTEC 事業化促進研究での研究である。

◆Stability of crystal orientation of magnesium oxide on silicon surface for epitaxial growth

エピタキシャル成長のための酸化マグネシウムのシリコン基板上での安定性

電子材料グループ
金子 智
安井 学
黒内正仁
塩尻大士

東北大学
徳増崇
ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ
安原重雄

Radhakrishna Institute of
Technology and Engineering
SAHOO Kumar Sumanta
Istanbul University
CAN mutlu musa
Asia University
YU sung ruei
台湾国立成功大学
SARDAR Kripasindhu
吉村昌弘
東京工業大学
松田晃史
吉本護

掲載誌：Scientific Report Vol.14 10891 (2024).

東北大流体研のスーパーコンピューターを用いて、シリコン基板上での酸化マグネシウムの安定性について検討し、実際の成膜の結果と比較したところ、結晶の成長方向が実験結果と一致した。これまで、熱的安定性のみで評価されてきたシリコン基板上の酸化物合成に、結晶学的考察を加えることが可能となった。

◆高分子材料の熱粘弾性特性に及ぼす試験片寸法の影響微粒子の合成

電子材料グループ
安井 学
近畿大学工学部
伊藤寛明
伏岡拓洋
藤井奨吾

掲載誌：実験力学, Vol. 23, No. 2 pp.126-131(2023).

本研究では、高分子材料の熱粘弾性特性に及ぼす試験片寸法の影響を明らかにするため、高精度な変位分解能を有する熱機械分析装置を用いて 0.5~5 mm の厚さの異なるポリカーボネート (PC) 試験片に対して一軸圧縮クリープ試験を実施した。その結果、直径 3 mm の PC 試験片で

は、厚さ 0.5 mm の薄板状試験片から、厚さ 5 mm のバルク状試験片に至るまで、どの試験片においても熱レオロジー的に単純な材料として取り扱えた。また、試験片厚さは、クリープ関数に影響を与えた。具体的には、そして、有限要素法解析を援用し、試験片厚さが薄いほど接触抵抗の影響を強く受けることを明らかにした。

◆Red Blood Cell Partitioning Using a Microfluidic Channel with Ladder Structure

電子材料グループ
安井 学
横浜国立大学工学部
百武 徹
堤 由奈
三好洋平
水野智輝
館野瑞希

掲載誌：Micromachines, Vol. 14, 1421 (2023).

本研究では、毛細血管の末端付近で観察される梯子構造に特に焦点を当て、毛細血管内での赤血球（RBC）の分配特性を調べた。上流の流路幅、分岐間距離、ヘマトクリット値など、さまざまな因子が分岐流路における赤血球分配に及ぼす影響を評価した。その結果、上流の流路幅が小さくなるにつれて、ヘマトクリット分布の不均一性と分画赤血球フラックスの偏りが増加することが示された。さらに、分岐部間の距離のばらつきが赤血球分布に影響し、距離が小さいほど不均一性が大きくなった。マイクロチャンネル断面における赤血球分布の偏りは、赤血球分配特性に大きな影響を与えた。赤血球分布に対するヘマトクリット値の変動の影響も調査され、ヘマトクリット値が低いほど赤血球分布の偏りが顕著になった。

◆A Low loss Microstrip Line on Thin Flexible Substrate Film by Defected Ground Structure

グラウンドスリット構造を持つ低伝送損失かつ薄型マイクロストリップ線路

電磁環境グループ
土屋 明久

事業化支援部
菅間 秀晃
青山学院大学
山口 裕也
須賀 良介
橋本 修
山下マテリアル
竹田昌弘
稲見英治

掲載誌：IEICE Communication Express
Vo.12, No.1, 1-4 (2023).

本研究では、グラウンドスリット構造を持つ低伝送損失かつ薄型マイクロストリップ線路を開発した。グラウンドスリット構造を利用することで従来型のマイクロストリップ線路に比べ薄い基板上に伝送線路を作製できることを電磁界解析上で確認した。更に実際に基板を作製し、解析について検証し、解析の有効性を明らかにした。KISTEC 事業化促進研究での研究である。

◆市販味噌の抗糖化性と関与成分の推定

科学技術部環境安全・バイオグループ
瀬戸山央
元神奈川県立産業技術総合研究所
化学技術部
橋本知子

掲載誌：食生活研究 Vol.43, No.4,56-69(2023)

市販の米味噌および豆味噌を対象として、味噌の抗糖化性を明らかにし、抗糖化性に寄与する成分の推定を目的として本研究を行った。その結果、米味噌、豆味噌を水およびメタノールで抽出した抽出液に高い抗糖化性があることが明らかとなった。さらに豆味噌のメタノール抽出液における抗糖化性には、ポリフェノール類およびイソフラボン類が関与していることが示唆された。特にイソフラボン類の中でもゲニステイン、ダイゼインの抗糖化性は強く、豆味噌のメタノール抽出液の抗糖化性に対してこれらの成分が関与していることが示唆された。一方、水抽出液における抗糖化性にはポリフェノール類、イソフラボン類以外の関与が示唆された。