

平成29年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.15 (2017)

宮城県

MIYAGI Prefectural Government

目次

【研究論文】

1 難加工性材料の精密切削・研削加工技術の開発	1
渡邊 洋一, 家口 心, 吉川 穰, 久田 哲弥, 和嶋 直	
2 微細成形技術を用いた機能性素子の開発 －酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発－	7
阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫	
3 ナノ粒子の合成と機能性薄膜への応用	13
石井 克治	
4 県内シーズを活用したエネルギーハーベスティングおよびセンシングシステムの研究開発	17
小野 仁, 今井 和彦, 太田 晋一, 高田 健一, 中居 倫夫	
5 LED 照明のスイッチングノイズを対象とした EMC 評価手法の確立	23
坂下 雅幸, 佐藤 裕高, 沼山 崇, 高田 健一, 中居 倫夫	
6 小型滅菌装置の高機能化と低コスト化に関する研究開発	28
天本 義己, 阿部 宏之	
7 施設園芸栽培の省力化・高品質化実証研究(被災地における農産物加工技術の実証研究)	35
佐藤 信行, 千葉 直樹, 庄子 真樹, 日向 真理子, 羽生 幸弘, 石川 潤一, 櫻井 晃治, 毛利 哲, 中村 茂雄, 今野 政憲, 畑中 咲子	
8 地域資源微生物の食品加工特性評価	41
石川 潤一, 樋口 敦, 小山 誠司, 畑中 咲子	
9 宮城県産枝豆およびずんだの味・香り等の特性評価	49
日向 真理子, 小山 誠司, 櫻井 晃治	
10 複雑形状金属製品等の非破壊検査に関する技術開発	53
内海 宏和, 氏家 博輝	
11 樹脂・接着剤・塗料等の硬化度評価に関する技術開発	57
鈴木 鋭二, 赤間 鉄宏, 阿部 一彦	
12 製造現場で可能な洗浄度評価方法の開発	63
宮本 達也, 阿部 一彦	

【短報】

1 微小形状の全周囲3次元画像計測及びデータ活用に関する研究	67
太田 晋一, 荒木 武, 今井 和彦, 小野 仁	
2 医療販社との連携による提案型コ・メディカルニーズ製品開発	70
篠塚 慶介, 畠 純子, 伊藤 利憲	
3 未利用熱活用製品およびシステム開発	72
浦 啓祐, 加藤 景輔, 佐藤 勲征, 今野 政憲	
4 水産加工品における機能性油脂の安定化技術実証研究	75
佐藤 信行, 伊藤 淑恵, 櫻井 晃治, 橋本 建哉	
5 仙台味噌における麴等の品質管理技術の確立	78
小山 誠司, 櫻井 晃治, 畑中 咲子	
6 次世代強化繊維の高度利用技術の開発	81
遠藤 崇正, 推野 敦子, 四戸 大希, 佐藤 勲征	
7 セラミックスシンチレータに関する研究開発	85
曾根 宏, 氏家 博輝	
8 機能性コーティング材料の開発	88
佐藤 勲征, 加藤 景輔	

【ノート】

1 プリンテッド・エレクトロニクスのプロセス検討(調査)	90
小松 迅人, 高田 健一	
2 3D3 プロジェクトへの取り組み(全体課題, 地域課題 2)	93
太田 晋一, 篠塚 慶介, 家口 心, 小野 仁, 和嶋 直, 久田 哲弥, 伊藤 克利	

【研究論文】

【研究論文】

【平成25～29年度 地域企業競争力強化支援事業】

難加工性材料の精密切削・研削加工技術の開発

渡邊 洋一, 家口 心, 吉川 穰, 久田 哲弥, 和嶋 直*
自動車産業支援部, (* 現 企画・事業推進部)

自動車産業, 航空機産業では, 軽量化, 高強度化などの理由から新素材の導入が求められている。これらの材料は概ね難加工性材料であり, 高精度・高能率加工を実現する機械加工技術の開発が求められている。本研究では, モリブデン合金, 金属基セラミックス, 高純度チタン合金を供試材としてエンドミルによる切削実験を行い, 各供試材に適する切削工具の選定や最適な切削加工条件の導出を行った。

一方, 難加工な新素材の加工技術と共に, 従来の材料であっても更なる高精度化・高能率化を実現する加工技術の開発も求められており, これらを実現する研削加工技術の開発も行った。

本稿において, 切削加工技術や研削加工技術に関する一連の開発内容について紹介する。

キーワード: モリブデン合金, 金属基セラミックス, 高純度チタン合金, 切削加工, 研削加工

1 モリブデン合金の切削加工技術の開発

1.1 緒言

モリブデン合金材は高融点, 低熱膨張, 高熱伝導性を有するため, 半導体製造装置の光源やパワーエレクトロニクス用の半導体基板に使用される材料であるが, 高脆性の難削材である¹⁾。本研究では半導体製造装置の光源用の小型部品を想定し, 微細工具を用いた切削加工技術の開発を行った。実験ではコーティング材の異なる三種類の切削工具を用いて切削加工実験を実施し, 工具の摩耗状態を評価した。次に最も摩耗量が少ないコーティング材の工具について工具回転数を変化させた場合の工具摩耗量を評価し, 最適加工条件を導出した。また, 半導体製造装置の光源用小型部品を想定し, 試作品を作製した。

1.2 実験方法

本研究では TiAlN, ダイヤモンド, CrTiAlN のコーティング材を使用した三種類の工具を用いて厚さ 0.2mm のモリブデン合金の切削加工実験を行った。工具はいずれも直径 1.0mm のスクエア形状の市販品のエンドミルを使用した。実験は当センター設置の五軸マシニングセンター(アジエ・シャルミー社製 HSM400U-LP)を使用し, 表 1-1 の切削加工条件で実験を行った。

実験後の工具をマイクロSCOPE(キーエンス社製 VHX)にて観察し摩耗状態を比較した後, 最も摩耗量

が少ない工具を選定した。次に選定した工具について, 回転数が低速条件と高速条件の場合で工具摩耗状態を比較した。表 1-2 に切削加工条件を示す。実験後の工具先端部を電子顕微鏡(キーエンス社製 VE-8800)にて観察し, スクイ面部分の摩耗状態を比較した後摩耗量が少ない条件を選定した。

表 1-1 加工条件

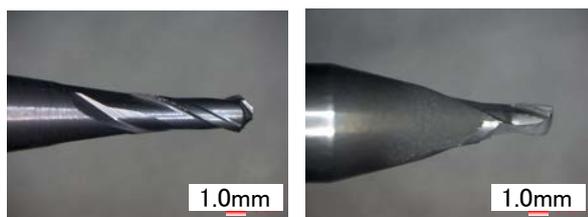
項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	20000
軸方向切り込み量[μm]	5.0
送り速度[mm/min]	200
冷却方法	オイルミスト

表 1-2 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	10000(低速条件) 20000(高速条件)
軸方向切り込み量[μm]	50.0
送り速度[mm/min]	250
冷却方法	オイルミスト
切削方法	溝加工

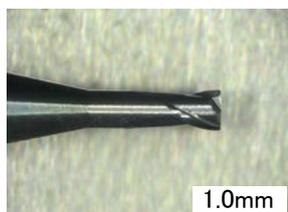
1.3 実験結果

コーティング材の異なる三種類の工具について実験後の工具先端部分を観察した結果を図 1-1 に示す。



a) TiAlN

b) ダイヤモンド



c) CrTiAlN

図 1-1 各コーティング材における工具摩耗状態

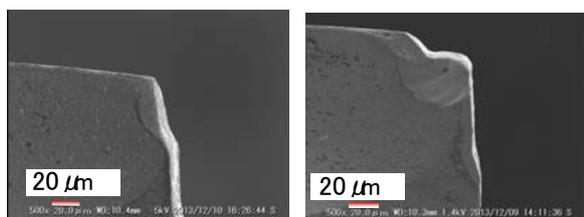
a) 10000min⁻¹b) 20000min⁻¹

図 1-2 各回転数における工具先端摩耗状態

実験の結果、ダイヤモンドコーティング工具は折損、CrTiAlNコーティング工具の摩耗量が最少となり、モリブデン合金の加工に適した工具であることが分かった。

次に選定した CrTiAlN のコーティング工具で低速条件と高速条件で加工した後工具先端のスクイ面を観察した結果を図 1-2 に示す。工具摩耗量に関して、回転数 20000min⁻¹が多く、より低い切削速度となる回転数 10000min⁻¹が少なくなることが分かった。

1.3 まとめ

以上の結果からモリブデン合金の切削では CrTiAlN のコーティング工具を使用し、低い切削速度であれば工具摩耗が抑制されることが判明した。表 1-3 に本実験で得られた結果をもとに直径 1.0mm のエンドミルにてモリブデン合金を切削する際の最適加工条件を示す。

得られた最適加工条件をもとにモリブデン合金の切削加工を実施した。厚さ 0.2mm のモリブデン合金板から直径 5.0mm の円形形状を切り出し、直径 0.2mm の貫通孔を 9 個加工した。

表 1-3 得られた最適加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	10000(低速条件)
軸方向切り込み量[μm]	50.0
送り速度[mm/min]	250
冷却方法	オイルミスト

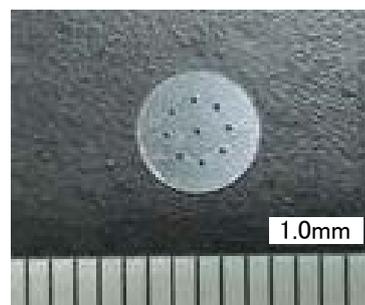


図 1-3 モリブデン合金の切削加工事例

2 金属基セラミックス材の切削加工技術の開発

2.1 緒言

金属基セラミックス材はアルミ合金と炭化ケイ素を混合した複合材であり、アルミ合金と比較して比剛性と熱伝導性が高い、線膨張係数が任意に調整可能などの特長を有する²⁾。これらの特性は炭化ケイ素の体積含有率で変化し、目的に応じて調整する。本研究では車載用電子基板のヒートシンクへの適用を想定し、炭化ケイ素含有率 50%の金属基セラミックス材を使用した。

金属基セラミックス材は金属組織内部に炭化ケイ素などの硬質粒子を含有しているため難加工性を有する³⁾。最適加工条件を導出する事前検討として、硬質材加工に適したダイヤモンドコーティング工具と、さらに硬質な刃先を有する多結晶焼結ダイヤモンド工具を選定し予備実験を実施したところ、ダイヤモンドコーティング工具は工具の摩耗が顕著であり、良好な切削条件が得られなかった。そこで本研究では多結晶焼結ダイヤモンド工具を使用した。実験ははじめに工具切り込み量を変化させた場合の工具摩耗量を評価し、最適な切り込み量を得た後、工具回転数と一刃あたりの送り量と表面粗さの相関を把握し最適加工条件を求めた。

最適加工条件導出後、炭化ケイ素含有率 50%の金属基セラミックス材にヒートシンクモデル形状の試作加工を行った。

2.2 実験方法

本研究では刃先直径 4.0mm の多結晶焼結ダイヤモンド工具を使用し、炭化ケイ素含有率 50%の金属基セラミックス材に対して切削加工実験を実施した。はじめに工具切込み量を表 2-1 の加工条件表に従い変化させた場合の工具摩耗量を評価した。切込み量は工具径方向を ae, 工具軸方向を ap と表記した。摩耗量はマイクロスコープ(キーエンス社製 VHX)にて実験終了後の工具先端のスライ面を観察し摩耗量を比較, 最小となる切込み条件を選定した。

次に工具回転数と一刃あたりの送り量を表 2-2 の加工条件に従い変化させた場合の表面性状の観察と表面粗さを測定することで評価し, 最適な切削条件を選定した。なお, 表面粗さの測定はアメテックテラーホブソン社製フォームタリサーフ PGI1250A を使用した。

得られた最適加工条件から炭化ケイ素含有率 50%の金属基セラミックス材にヒートシンクモデル形状の試作加工を行った。

表 2-1 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	10000
切り込み量 (ap, ae)[mm]	(0.5,1.0) (0.35,1.43), (0.2,2.5)
送り速度[mm/min]	1000
冷却方法	水溶性切削液

表 2-2 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	10000~30000
切り込み量[μm]	(0.2,2.5)
送り量[$\mu\text{m}/\text{刃}$]	10~100
冷却方法	水溶性切削液

2.3 実験結果

切込み量を変化させた場合の工具刃先のスライ面を観察した結果を図 2-1 に示す。軸方向の切込み量(ap)が増加するに従い, 工具側面刃の摩耗は増加するが, 径方向の切込み量(ae)が増加しても底面刃の摩耗量が変化しない結果を得た。このことから ap を少なく, ae は大きな切込み量を設定することで工具摩耗を抑制し高効率で加工可能と思われる。よって本実験では (ap,ae)=(0.2,2.5)を最適切込み量とした。

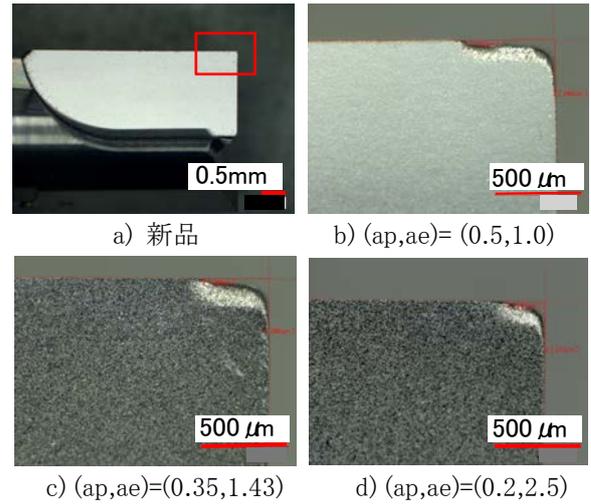


図 2-1 多結晶焼結ダイヤモンド工具の刃先観察結果

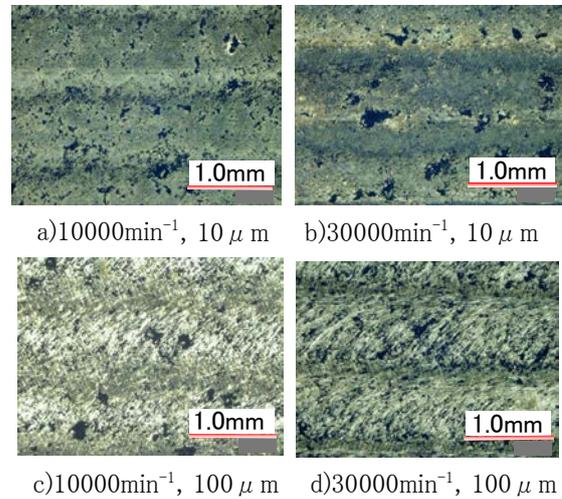


図 2-2 加工表面の観察結果(工具回転数, 送り量)

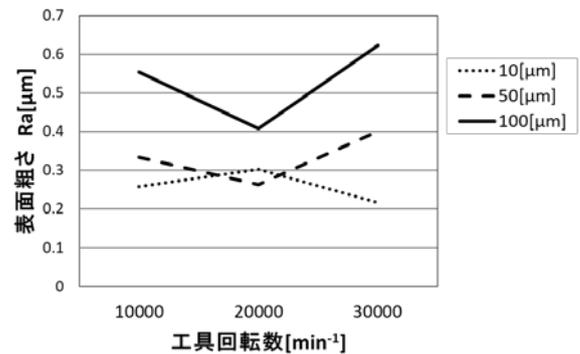


図 2-3 工具回転数と表面粗さの関係

次に, 工具回転数と一刃あたりの送り量を変化させた場合の加工表面の観察結果を図 2-2 に示す。

回転数の変化に対する表面性状の大きな変化は観察されなかった。送り量が小さくなると表面の凹凸が少なくなり, 良好な表面性状が得られた。

次に表面粗さの測定結果を図 2-3 に示す。表面粗さ

Raの値は、一刃あたりの送り量が $100\mu\text{m}$ で大きくなり、送り量が減少すると小さくなる傾向となり、一刃あたりの送り量が $10\mu\text{m}$ 、工具回転数 30000min^{-1} で最小となった。また工具回転数 20000min^{-1} で表面粗さRaの値が小さくなる傾向も得られた。これらの結果から良好な表面粗さが得られる加工条件は、一刃あたりの送り量が $10\mu\text{m}$ 、工具回転数 30000min^{-1} であるが、送り速度が低くなる条件であり効率が悪く、実用的でないため本実験では一刃あたりの送り量 $50\mu\text{m}$ 、回転数 20000min^{-1} を最適加工条件とした。

以上の結果を用いて、直径 3.0mm の多結晶焼結ダイヤモンド工具で炭化ケイ素含有率50%の金属基セラミックス材にヒートシンクモデル形状(直径 2.0mm 高さ 5.0mm の円柱が 3.5mm ピッチで45本加工)の試作加工を行った。図2-4に結果を示す。加工表面を観察したところ、割れや欠けがなく、良好な加工面が得られた。

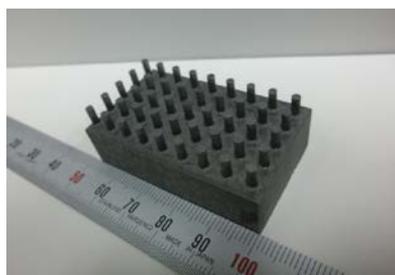


図2-4 金属基セラミックス材の切削加工事例

2.4 まとめ

以上の結果から炭化ケイ素含有率50%の金属基セラミックス材の切削加工においては、硬度の高い多結晶焼結ダイヤモンド工具が適しており、工具の摩耗量はエンドミルの側刃と底刃と比較すると、側刃は切り込み量が大きくなるに従い摩耗量が増加するが、底刃については切り込みによらずほぼ一定になる結果が得られた。また加工表面粗さは工具送り量が増加するに従い大きくなることも明らかになった。

3 高純度チタニウム合金の切削加工技術の開発

3.1 緒言

高強度チタニウム合金(Ti-6Al-4V, 以下Ti合金とする。)は軽量、高強度の性質を持つため航空機の構造部材として使用されている。これらの構造部材は切削加工で加工されているが、Ti合金は熱伝導性が低いため、

加工中の工具刃先温度が上昇し、工具の摩耗を促進させる。そのためTi合金は切削加工において難削性を示す材料特性を有する⁴⁾。本研究ではTi合金材の最適加工条件の導出を目的とし、加工に最適な切削工具をコーティング材の異なる工具の耐摩耗性を比較することで選定した。次に選定した工具を用いて工具回転数を変化させた場合の工具摩耗状態を観察し摩耗量が最小となる工具回転数を選定した。

3.2 実験方法

実験では直径 4.0mm の4枚刃のスクエアエンドミルを4種類使用した。それぞれコーティング材の成分分析を行い、異なるコーティング材の工具について同一の切削加工条件でTi合金を一定体積切削加工した。加工後、工具の先端を観察することで摩耗状態を観察を行い、摩耗量が最小となる工具を選定した。次に、選定した工具について工具回転数を変化させた場合の工具摩耗状態を観察し、摩耗量が最小となる工具回転数を求め、最適加工条件とした。

実験に使用した切削工具の成分は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製SEA6000VX)を使用し、コーティング膜に含まれる元素を定量した。

表3-1 実験に使用した工具のコーティング膜の成分

工具番号	1	2	3	4	
含有 元素 (wt%)	Al	43.27	42.11	16.15	35.03
	Ti	0.96	52.02	48.46	52.24
	Cr	55.77	-	28.66	12.73
	Co	-	5.87	-	-
	Si	-	-	6.72	-

表3-1に実験に使用した切削工具の成分分析結果を示す。含有元素の定量値は重量パーセントで表示した。なお含有量が微量となる元素は無視した。コーティング材は主に窒化物となっており、番号1の工具はCr-Al系、番号2の工具はTi-Al-Co系、番号3の工具はTi-Cr-Al系、番号4の工具はTi-Al-Cr系のコーティングになっていることが分かった。

成分分析を実施した4種類の工具について、切削加工実験を実施した。実験には当センター設置の五軸マシニングセンターを使用した。Ti合金のブロック材を加工機のバイスに固定し、表3-2の切削加工条件にて一定体積(145.4cm^3)切削した。加工後の工具先端をマイ

クロスコープにて観察を行い、摩耗量が最小となる工具を選定した。また、コーティング膜の摩耗状態を電子顕微鏡で観察し、摩耗の進行状態を観察した。

表3-2 切削加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	7000
軸方向切り込み量[mm]	2.0
径方向切り込み量[mm]	0.25
送り速度[mm/min]	500
冷却方法	水溶性冷却水
切削方向	ダウンカット

次に選定された工具を使用し、表3-3の切削加工条件で実験を実施した。異なる工具回転数で一定体積(13.04cm^3)を切削し、加工後の工具先端を電子顕微鏡で観察した。実験後の工具摩耗状態を比較し最適な工具回転数を選定した。

表3-3 切削加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	10000~40000
軸方向切り込み量[mm]	2.0
径方向切り込み量[mm]	0.25
送り量[mm/刃]	0.018

3.3 実験結果

一定体積加工した後の工具側刃先端のニゲ面を観察した結果を図3-1に示す。その結果、工具番号1のAl-Cr系コーティングの摩耗量が最大となり、工具番号2のTi-Al-Co系工具が最小となった。次に、工具番号1と工具番号2の刃先について電子顕微鏡で500倍に拡大し観察した結果を図3-2に示す。工具番号1のコーティング膜は大きく損傷している様子が観察された。一方工具番号2のコーティング膜は被削材との摩擦により摩耗はしているものの、剥離も少なく損傷も少ない。コーティング膜の違いによる工具の耐摩耗性は大きく変化することが確認できた。またTi合金の加工について、工具コーティングの種類はTi-Al-Co系が良好であることが分かった。この結果から工具番号2の工具を選定した。コーティング膜の耐摩耗性に関しては膜の成分や付着力、表面性状などの要因で変化することが考えられるため、今後さらに検討を進める予定である。

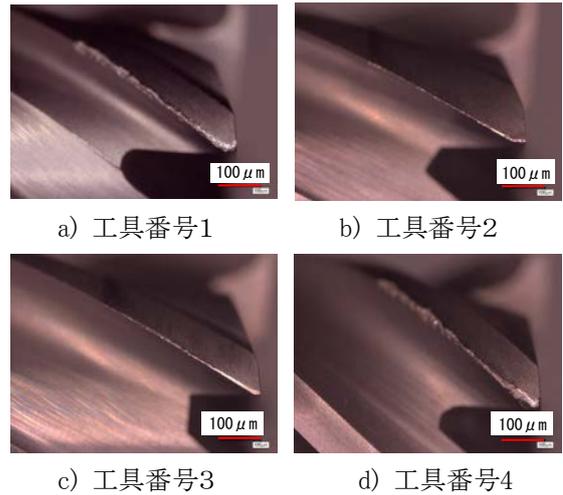


図3-1 工具先端部の観察結果(100倍)

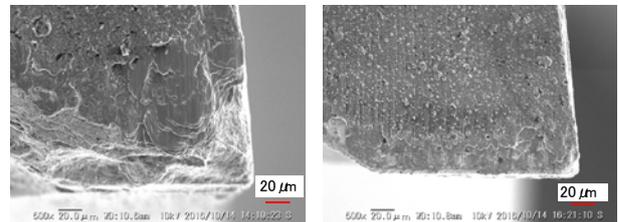


図3-2 工具先端のコーティング損傷状態(500倍)

次に選定した工具番号2を用いて切削加工実験後、工具側刃のニゲ面を電子顕微鏡で観察した結果を図3-3に示す。回転数が上昇するに従い、コーティング膜の損傷も大きくなることが明らかになった。このことから回転数が低い条件での加工条件が最適であることが分かった。

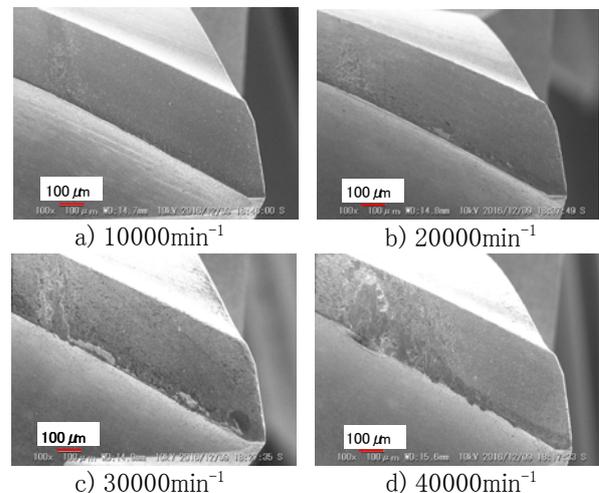


図3-3 工具番号2の先端側刃ニゲ面摩耗(100倍)

本実験から低回転での条件が良好である結果が得られたが、一方で加工能率の低下につながる。そこで高能率な加工を行うには、切込み量を増加させ低速回転で切削する条件が最良の加工条件になるものと考えられる。

3.4 まとめ

以上の結果より、Ti合金材の切削加工においては、Ti-Al-Co系コーティング工具の耐摩耗性が高い。加工条件については、工具回転数が高いと工具の摩耗が促進されるため、低回転数、高切込み量が良好である。

4 高精度・高能率研削加工技術の開発

従来材料ではあるが、加工硬化し易い非磁性ステンレス材料の反り防止薄板研削技術や鉄鋼材料を乾式で高能率に研削する技術を県内企業と共同で開発し、従来以上の高精度化や高能率化を達成した。

5 結言

難加工性材のモリブデン合金、金属基セラミックス、高純度チタン合金について最適切削加工条件の導出を目的とし、工具の選定、切削速度や送り量の最適化、工具摩耗状態の評価を行った結果、以下の知見が得られ、各難加工性材に合わせた最適加工条件を導出した。

また、従来材料であるが、従来以上の高精度化や高能率化を実現する研削加工技術の開発に取り組んだ。

それらの結果、以下の知見が得られた。

(1) モリブデン合金の切削についてはCrTiAlNのコーティング材の工具を使用し、低速回転での加工条件が最適である。

(2) 金属基セラミックス材の切削加工においては、硬度の高い多結晶焼結ダイヤモンド工具が適しており、工具の摩耗量はエンドミルの側刃と底刃で比較すると、側刃は切り込み量が大きくなるに従い摩耗量が増加しているが、底刃については切り込みによらずほぼ一定になる結果が得られた。

(3) Ti合金材の切削加工においてはTi-Al-Co系のコーティング材の工具が適しており、工具回転数が高いと工具の摩耗が促進されるため、切削条件は低回転数、高切込み量が良好である。

(4) 非磁性ステンレス材料の反り防止薄板研削技術と、鉄鋼材料の高能率研削技術を開発した。

謝辞

「4 高精度・高能率研削加工技術の開発」の一部は、公益財団法人JKAの平成28年度機械工業振興補助事業で導入した「精密平面研削盤」を活用し遂行されたものである。ここに謝意を示す。

参考文献

- 1) 狩野勝吉:難削材の加工技術, 工業調査会 P228
- 2) 落合庄治郎ほか:軽金属 Vol.38, No10 685-694 (1988)
- 3) 狩野勝吉:難削材・新素材の切削加工ハンドブック, 工業調査会 p22-32
- 4) 狩野勝吉:難削材・新素材の切削加工ハンドブック, 工業調査会 p287-288

【研究論文】

【平成25～29年度 地域企業競争力強化支援事業】

微細成形技術を用いた機能性素子の開発 —酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発—

阿部 宏之, 馬 騰^{*1}, 但木 大介^{*2}, 平野 愛弓^{*1,2}, 庭野 道夫^{*3}

機械電子情報技術部

*1 東北大学材料科学高等研究所, *2 東北大学電気通信研究所, *3 東北福祉大学感性福祉研究所

本研究では、ガスセンサの感度向上と応答時間、回復時間短縮を実現するため、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスが透過する構造にしたガスセンサを作製する基盤技術を確立し、ガスが透過しない構造である従来のガスセンサよりも応答時間が短いことを初めて実証した。また、原子層堆積法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持できることを示した。さらに、非透過型ガスセンサにおいて、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜に白金微粒子を担持することで、感度が向上し、応答時間が短縮することを示した。

キーワード: 呼気検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, フォトリソグラフィ, 酸化チタンナノチューブ, 多孔質, 原子層堆積法, 触媒, 微粒子

1 緒言

ガスセンサは、窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく、疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され、呼気診断方法とともに数多くの研究が進められている。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには、複数種類の異なるガスが含まれる混合ガスから、特定のガスを高感度に、短時間で検出できることが求められている。

東北大学電気通信研究所 庭野研究室では、ボトムアッププロセスである局所陽極酸化技術と、トップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し¹⁾、ナノスケールのチューブが互いに密着した状態で配列制御した酸化チタンナノチューブ薄膜をガラスやシリコンなどの固体基板上に形成することに成功した²⁾。さらに、この技術をガスセンサへ適用することにより、酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスのセンシング部とする超小型(ミクロンサイズ)・広測定範囲(1ppm～10%)・高感度(最高感度1ppm)の水素ガスセンサを実現した³⁾。

しかしながら、呼気検査装置だけではなく、医療健康分野の製品に適用するには、混合ガス中の特定ガスを検出できない(ガス選択性がない)、ガス検出までの時間(応答時間)、及びガス検出後にセンサ出力が検出

前まで戻る時間(回復時間)が長いという課題があった。

本研究では、(1)検出対象ガスがセンシング部を透過するセンサ構造にする(感度向上, 応答時間短縮), (2)触媒金属微粒子をナノチューブの内壁全面に均一担持する(感度向上, 応答時間短縮, ガス選択性付与), (3)触媒微粒子の金属種を変えた複数のガスセンサを集積化する(ガス選択性付与), (4)紫外線を照射し酸化チタンの光触媒機能を利用する(回復時間短縮)ことで前述の課題を解決する。本稿では、(1)と(2)の成果について報告する。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製するセンサは、検出対象ガスがセンシング部を透過する構造であるため、構造的に脆弱となりやすい酸化チタンナノチューブ薄膜が破損しないプロセスを設計した。図1にガスセンサの作製プロセスを示す。

(a)硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200 μ mのシリコン(100)面基板の片面に300nmの窒化シリコンを化学気相成長法で、反対の面に650nmの酸化シリコンを熱酸化で成膜する。

(b)酸化チタンナノチューブ薄膜の破損を防ぐため、

窒化シリコン膜側に500nmのチタンを先行研究³⁾のセンサ(100nm)よりも厚くスパッタで成膜する。

(c), (d)フォトリソグラフィと市販のウエットエッチング液(和光純薬工業 TCL-2)でチタンをセンサ形状にエッチングする。

(e), (f)裏面の酸化シリコンをフォトリソグラフィと四フッ化炭素(CF₄)と酸素を用いたドライエッチングでシリコン基板が露出するまで加工する。

(g)市販のウエットエッチング液(関東化学 TMAH-25)で窒化シリコン膜に到達するまでシリコンを異方性エッチングする。

(h)センサ形状にパターニングしたチタン薄膜のセンシング部及び電極部以外を酸化シリコン蒸着膜で保護する。

(i)フッ化アンモニウム, エチレングリコール, 水を混合した溶液でセンシング部分のチタン薄膜だけを陽極酸化して, 酸化チタンナノチューブを作製する。

(j)陽極酸化で形成した酸化チタンナノチューブがアモルファス相なので, 大気中で熱処理(450℃, 30分間)して, 触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

(k)四フッ化炭素(CF₄)と酸素, アルゴンの混合ガスを用いたドライエッチングで窒化シリコン膜と酸化チタンナノチューブの底部をエッチングする。

(l)陽極酸化後の酸化チタンナノチューブは, 試験管の様に底部が閉じた形状であるが, ドライエッチングで底部を除去することで両端が開放された筒形状を形成することができる。

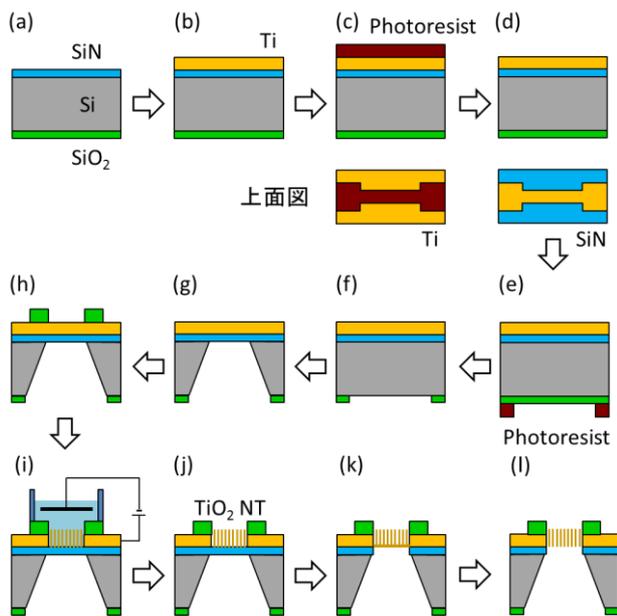


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセス

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。シリコン基板上に線幅100 μ mと1000 μ mのセンサが3組, 配置されている。図中で上側と中央に配置されているセンサは, 図1 (l)に示すように, センシング部の下にある窒化シリコン膜とシリコン基板の一部が除去されているため, 基板の片面から反対面に検出対象ガスが透過可能である(以下, 透過型センサと略記)。一方, 図中で下側に配置されているセンサは, センシング部の下にあるシリコン基板の一部が除去されていないため, 先行研究³⁾のセンサと同様, 検出対象ガスが透過不可能である(以下, 非透過型センサと略記)。透過型と非透過型センサを同一基板上に作製したことによって, 各種ガスに対するそれぞれのガスセンサの出力電流を同時に測定することができる。すなわち, 基板の温度やガス流量, ガスの切り替え時間などを全く同じ条件とした測定が可能である。

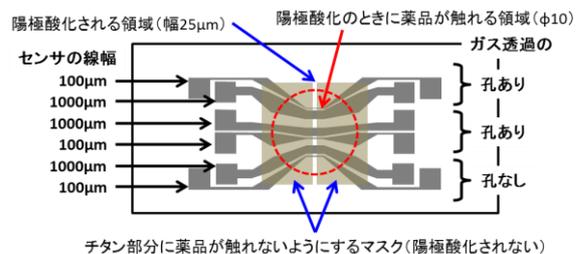


図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

2.2 センサ特性の測定方法

本研究のガスセンサでは, 検出対象ガスに対するセンサの出力電流の変化でセンサ特性を評価する。図3に, 検出対象ガスに対する電流値の変化を測定するために, 作製したセンサ基板を入れる自作の密閉容器(a)とバルブの手動での開閉によって, 密閉容器内にガスを導入・排出させることが可能な自作のガス供給ライン(b)を示した。面積式流量計を使い, 密閉容器内に流す各種ガスの流量を制御する。図3(c)には, 密閉容器内に作製したセンサ基板を設置した様子を示した。センサのセンシング部の両端にある電極に銀線の一端を銀ペーストで接着し, 他端を密閉容器の内壁に取り付けた端子に接着した。基板の下には, セラミックヒーターが設置されており, 測定中に基板を加熱することができる。

アジレント社製半導体パラメータアナライザ(4156C)を用いて, 0.1Vの電圧を印加しながら, ガスセンサの電流値の変化を測定した。具体的には, 密閉容器内を油回転ポンプで10Pa程度に真空引きしながら, 基板を300℃に加熱し, 30分後に真空引きを停止してから密閉容器内に窒素または空気を流して測定を開始し, 電流

値が安定した後に検出対象ガスに切り替えた。その後、検出対象ガスを流す前の出力電流値に戻すための回復ガスとして空気を流した。各ガスの流量を50ml/minとした。

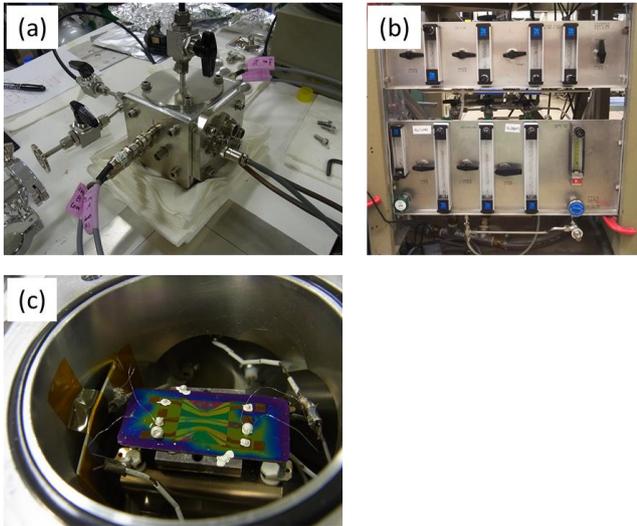


図 3 自作の密閉容器(a)とガス供給ライン(b), 作製したセンサ基板を密閉容器内に設置した様子(c)

3 実験結果及び考察

3.1 作製したガスセンサの構造

図4に、作製したガスセンサの外観写真(a), (a)に赤丸で示した透過型センサのセンシング部をセンサ側(b)とその裏面側(c)から光学顕微鏡で拡大観察した写真を示した。図4(b)と(c)に矢印で示した酸化チタンナノチューブ薄膜が破損することなくガスセンサが作製できていることがわかる。本研究によって初めて検出対象ガスがセンシング部を透過する構造を有した酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの作製が可能となり、透過型ガスセンサ作製に不可欠な基盤技術を確立した。

図5に、透過型センサのセンシング部をセンサ側(a)とその裏面側(b)から観察した走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)像を示した。黒い部分が酸化チタンナノチューブの孔、白い部分が側壁である。SEM像から、酸化チタンナノチューブが厚さ方向に対して貫通していることから、検出対象ガスがセンシング部を透過可能であることがわかる。図5(b)において、酸化チタンナノチューブ間が空壁になっているのは、図1(k)の工程で酸化チタンナノチューブがオーバーエッチングされることが原因であると考えられる。ただし、オーバーエッチングされた膜厚はわずかであり、電気伝導に対す

る影響は小さいと考えられる。

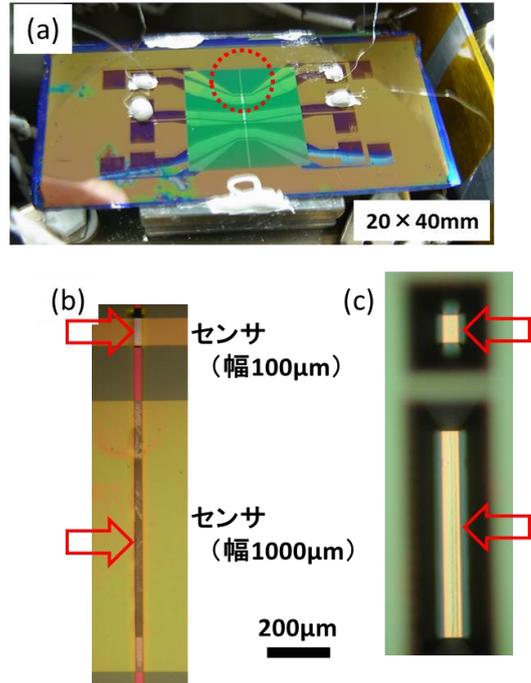


図 4 作製したガスセンサの外観写真(a), 透過型センサのセンシング部をセンサ側(b)とその裏面側(c)を拡大して観察した写真

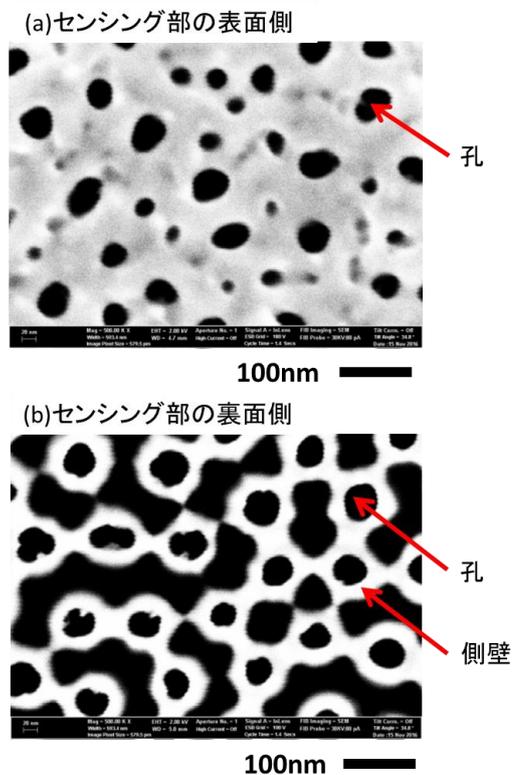


図 5 透過型センサのセンシング部をセンサ側(a)とその裏面側(b)から観察した SEM 像

3.2 透過型センサと非透過型センサの水素に対する応答特性

水素を検出対象ガスとして、透過型センサと非透過型センサとの応答特性の違いを検証した。具体的な測定方法としては、水素5%、水素1%ともに測定開始からの経過時間1000秒に窒素の導入バルブを閉め、水素と窒素の混合ガスの導入バルブを開き、水素に切り替えた。その後、経過時間3000秒(水素5%)、6000秒(水素1%)に水素と窒素の混合ガスの導入バルブを閉じ、空気の導入バルブを開いた。

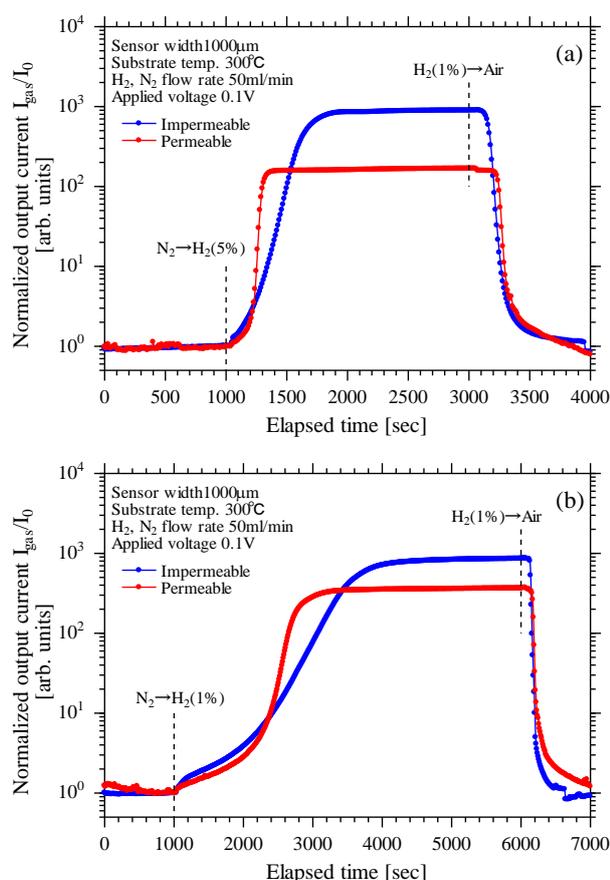


図 6 5% (a)と 1%(b)の水素に対する透過型(赤)と非透過型(青)センサの出力電流値(測定間隔 10 秒)を経過時間 1000 秒での出力電流値で規格化した結果

窒素で希釈された5%と1%の水素に対する透過型と非透過型のセンサの出力電流値(測定間隔10秒)を経過時間1000秒での出力電流値で規格化した結果を図6(a),(b)にそれぞれ示した。図6(a)(b)において、ある程度の水素が密閉容器内に導入されてから電流値が上昇し始め、その時間は1050秒で、透過型と非透過型のセンサで、ほぼ同じであることがわかる。これは、水素が酸化チタンナノチューブ薄膜の表面で検出されたことによる電流値

の上昇であるため、2種類のセンサで違いが現れなかったものと考えられる。その後、時間の経過とともに2種類のセンサで電流値がさらに増加しているが、これは、酸化チタンナノチューブの内部での水素検出に対応した現象であり、水素が内部に入りやすい透過型センサの方が短時間で急峻に電流値が増加したと考えられる。経過時間3000秒でガスセンサに流すガスを空気に切り替えてから、センサの出力電流がガス検出前の値に戻るまでの時間は、透過型と非透過型のセンサで、差が見られなかった。その原因については、現在考察中である。また、水素を検出して出力電流が飽和して一定になるときの出力電流値が、非透過型よりも透過型で小さくなっている。これは、図5(b)に示したように、ナノチューブ間に空壁ができたことによる抵抗値の増加に起因していると考えられる。

3.3 酸化チタンナノチューブ薄膜への触媒微粒子の坦持

酸化チタンナノチューブ型ガスセンサのセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜に触媒となる貴金属を微粒子の形状で坦持することで、感度向上、応答時間短縮、ガス選択性付与といった性能の向上が期待できる。ナノチューブ薄膜の表面だけでなく、ナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に微粒子を坦持できれば、より性能が向上すると考えられる。東北大学の先行研究で用いられたパルスめっき法では、ナノチューブ薄膜の表面及び表面に近いナノチューブ内壁にのみ、微粒子が坦持されることがわかっている。これは、貴金属を含むめっき液が、ナノチューブの内部深くまで入り込めないことが原因と考えられる。

そこで本研究では、パルスめっき法のように液体を用いる手法ではなく、気体を用いる原子層堆積(Atomic Layer Deposition ; ALD)法⁴⁾を採用した。ALD法では、基板を入れた処理室を真空引きしてから、貴金属微粒子の原料となる有機金属ガスを流すため、酸化チタンナノチューブの内部まで有機金属ガスが入り込み、ナノチューブ内壁全面に貴金属微粒子が坦持されると考えられる。本研究では、水素と一酸化炭素に対して触媒効果を示すことが知られている貴金属であり、かつALD法の原料ガスである有機金属ガスが容易に入手できる白金を触媒として選択した。

図1に示したプロセスを経て完成したガスセンサ基板をALD装置の処理室に入れ、酸素プラズマで表面の汚れを除去し、親水化処理した。その後、真空引きしてか

ら、原料ガス(トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金)を導入した。次に、余分な原料ガスを排気してから反応ガスである酸素を導入した。基板表面に吸着したトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金と酸素が反応して白金の微粒子が担持される。原料ガスの導入と排気、反応ガスの導入と排気のサイクルを15回繰り返した。

図7にALD法で白金の微粒子を担持する前(a)(b)と後(c)(d)の酸化チタンナノチューブ薄膜のSEM像を示した。図7(a)と(c)が酸化チタンナノチューブ薄膜の表面を撮影したSEM像で、図7(b)と(d)が酸化チタンナノチューブ薄膜の断面を撮影したSEM像である。これらの図の比較から、ALD法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に白金の微粒子(白いコントラストの粒子)が担持されていることがわかる。また、図7(c)(d)から、白金微粒子の粒径は、5nm程度であることがわかる。

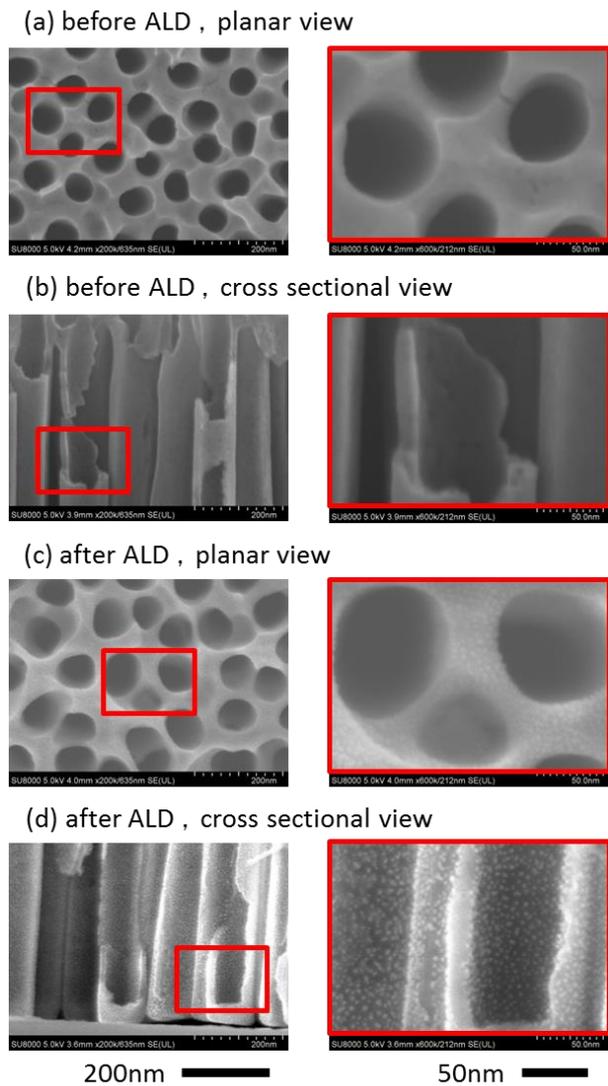


図7 ALD法で白金の微粒子を担持する前(a)(b)と後(c)(d)の酸化チタンナノチューブ薄膜のSEM像

3.4 白金微粒子した非透過型センサの一酸化炭素に対する応答特性

透過型と非透過型のガスセンサを作製し、ALD法で酸化チタンナノチューブ薄膜に白金の微粒子を担持したが、透過型ガスセンサの酸化チタンナノチューブ薄膜に亀裂が入るといった問題が発生した。亀裂が発生しないと考えられる解決策を施した透過型ガスセンサを作製すると、完成まで約1ヶ月の時間を要する。そこで、酸化チタンナノチューブ薄膜に亀裂が生じなかった非透過型センサの一酸化炭素に対する応答特性を測定することで、触媒である白金微粒子の性能向上への効果を検証した。

ガスセンサ作製後、白金微粒子を担持せずに一酸化炭素に対する出力電流値の変化を測定した。その後、ALD法で白金微粒子を担持して、再度一酸化炭素に対する出力電流値の変化を測定した。測定開始からの経過時間50秒に空気の導入バルブを閉め、一酸化炭素と窒素の混合ガスの導入バルブを開き、一酸化炭素に切り替えた。その後、経過時間150秒に一酸化炭素と窒素の混合ガスの導入バルブを閉じ、空気の導入バルブを開いた。

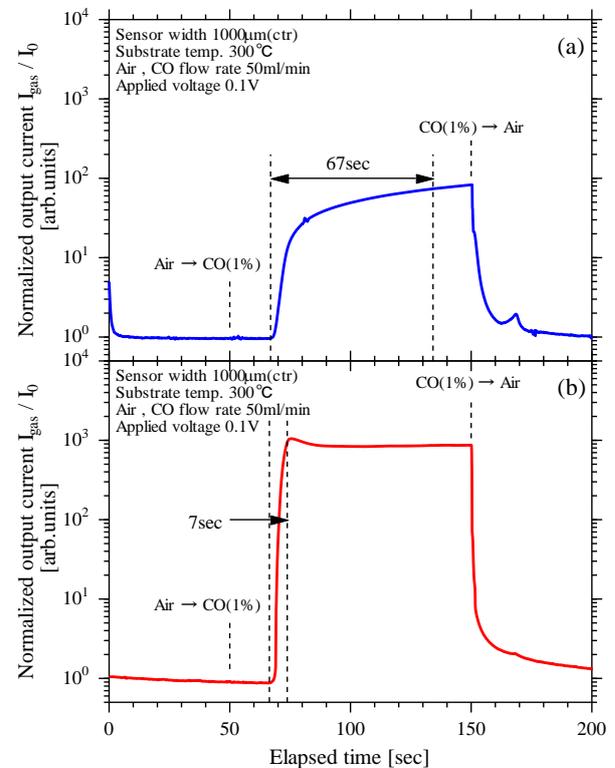


図8 白金微粒子を担持する前(a)と後(b)の非透過型センサの窒素で希釈された1%の一酸化炭素に対する出力電流値を経過時間50秒での出力電流値で規格化した結果

白金微粒子を担持する前と後の非透過型センサの窒素で希釈された1%の一酸化炭素に対する出力電流値(測定間隔0.1秒)を経過時間50秒での出力電流値で規格化した結果を図8(a)(b)にそれぞれ示した。図8(a)(b)から、酸化チタンナノチューブ薄膜に白金微粒子を担持することによって、出力電流値の変化が大きくなり、さらに急激に増加することがわかる。感度を最大の出力電流値と定義すると、白金微粒子を担持したことによって、感度が約13倍に向上した。また、応答時間をセンサからの出力が0%から90%に増加するまでの時間と定義すると、白金微粒子を担持したことによって、応答時間が67秒から7秒、すなわち約1/10に短縮した。したがって、白金微粒子を担持したことによる酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの性能向上を確認することができた。

前述した透過型センサの酸化チタンナノチューブ薄膜に発生した亀裂については、解決策を施し、現在、ガスセンサを作製している。完成後、亀裂が発生しないことを確認する予定である。

4 結言

本研究では、ガスセンサの感度向上と応答時間、回復時間短縮を実現するため、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスが透過する構造にしたガスセンサを作製し、ガスが透過しない構造である従来のガスセンサよりも応答時間が短いことを初めて実証した。また、ALD法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持できることを示した。さらに、非透過型ガスセンサにおいて、白金微粒子を担持することで、感度が向上し、応答時間が短縮することを示した。

今後、ガスセンサとしてのさらなる性能向上を図るとともに、高度で迅速な診断に不可欠な呼気診断等の医療健康機器への応用をめざす予定である。

謝辞

窒化シリコンの化学気相成長法での成膜に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 菊田利行 氏に、ALD法での白金微粒子担持に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 森山雅昭 助手、株式会社テクノファイン 引地 広介 博士に技術的な支援をいただきました。また、酸化チタンナノチューブに担持した白金微粒子のSEM観察に関して

は、東北大学電気通信研究所研究基盤技術センター 阿部 真帆 氏に技術的な支援をいただきました。皆様方に深く感謝いたします。

本研究は、東北大学電気通信研究所附属ナノ・スピンの実験施設及び東北大学マイクロシステム融合研究開発センターで行われました。また、本研究の一部は、JSTマッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」の助成を受けて行われました。

参考文献

- 1) Kimura, Y. ; Itoh, K. ; Yamaguchi, R. ; Ishibashi, K. ; Itaya, K. ; Niwano, M. Room temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process. *App. Phys. Lett.* 2007, 90(9), p. 093119-1-093119-3.
- 2) Ishibashi, K. ; Yamaguchi, R. ; Kimura, Y. ; Niwano, M. Fabrication of titanium oxide nanotubes by rapid and homogeneous anodization in perchloric acid/ethanol mixture. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155(1), p. K10-K14.
- 3) Kimura, Y. ; Kimura, S. ; Kojima, R. ; Bitoh, M. ; Abe, M. ; Niwano M. Micro-scaled hydrogen gas sensors with patterned anodic titanium oxide nanotube film. *Sensors and Actuators B* 2013, 177, p. 1156-1160.
- 4) Garcia-Alonso D. ; Zardetto V. ; Mackus A. J. M. ; De Rossi F. ; Verheijen M. A. ; Brown T. M. ; Kessels W. M. M. ; Creatore M. , Atomic layer deposition of highly transparent platinum counter electrodes for metal /polymer flexible dye - sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.* , 2014, 4, p.1300831.

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

ナノ粒子の合成と機能性薄膜への応用

石井 克治

機械電子情報技術部

粒子径や形態の制御性に優れ、大量合成に向いている液相合成法によって、マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコで調製し、形態観察、磁気特性評価および収量計測を行った。粒子は球状であり、粒子径は平均12.1nm、最大16.2nm、最小8.4nmであった。磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe)から、飽和磁化が66 emu/g、保磁力が1.6 Oeであることを示した。また1回の合成で得られた粒子の総質量は14.7グラムであった。

キーワード: ナノ粒子, 液相合成, 磁気特性, 収量

1 緒言

粒子径がナノメートル(nm)サイズであるナノ粒子は、従来のバルクとは異なる特異な物性を示すため、磁性体や半導体などの電子材料分野で産業利用に向け、研究が活発に行われている。例えば磁性ナノ粒子は、粒子径がナノメートルサイズになると多磁区構造から、単磁区構造となり、急激に保磁力は大きくなる。また、さらに、粒子径が小さくなると、粒子の持つ磁気異方性エネルギーが熱エネルギーよりも小さくなるため、保磁力が急激に小さくなる(この状態を超常磁性という)ことが知られており、電子部品への応用に向けた開発が期待されている^{1) 2)}。一方で、磁性ナノ粒子を応用した電子部品の試作には、数グラム以上の粒子が必要であり、製品開発には、ナノ粒子を数グラム以上調製する技術が必須となる。そこで本研究では、粒子径や形態の制御性に優れ、大量合成に向いている液相合成法によって³⁾、マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコで調製し、形態観察、磁気特性の評価および収量計測を行った。

2 実験方法

2.1 ナノ粒子の調製

マグネタイトナノ粒子は、中谷らより報告されている液相における錯体熱分解法により調製した⁴⁾。この合成手法では、試薬として、有機金属錯体である、鉄アセチルアセトナート($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 関東化学(株))、また、長鎖アルキル鎖を有する保護配位子である、オレイン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 東京化成工

業(株))、およびオレイルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ Sigma-Aldrich)を用いる。保護配位子の存在下において、有機金属錯体を高温で反応をさせるため、個々の粒子の表面に保護配位子が配位することによって、粒子凝集を防ぐことができる。

既報では、100mLフラスコにより、鉄アセチルアセトナート1.18グラム、オレイン酸6.7mL、オレイルアミン10.0mL用いて、合成を行ったため、十分な収量の粒子が得られなかった⁵⁾。そこで、本研究では、反応容器を30倍の容量である3リットルフラスコにスケールアップし、また、用いる試薬の量を、約54倍にして合成を行った。

図1にマグネタイトナノ粒子の調製フロー(a)と合成装置(b)を示す。まず3リットル容量の丸底三口フラスコ中に、鉄アセチルアセトナートを63.57グラム、オレイン酸を360mL、オレイルアミンを540mL入れた。次にフラスコに熱電対、還流管を取り付け、100 Paまで減圧し、窒素置換を一回行った。その後、再び100 Paまで減圧し、溶液を攪拌しながら、9.7°C/minで130°Cまで昇温し、1時間保持した。その後、窒素雰囲気下にした後、5.0°C/minで300°Cまで昇温し、6時間保持することで、反応させた。なお、100 Pa減圧下における130°C 1時間保持を行わずに、窒素雰囲気下で室温から300°Cまで4.6°C/minで昇温した場合、約180°C以上の温度で、非常に激しい突沸や大量の気泡が発生し、反応液が、還流管や還流管に接続したトラップ容器(ナスフラスコ)にまで吹き上がってしまった。その結果、反応液の大部分がトラップ容器に流れ込んでしまい、意図した合成反応が進行できなくなったため、減圧下 130°Cでの1時間保持を省略せずに行うことが肝要である。300°Cで6時間保持し、合

成反応が終了した後、溶液を攪拌したまま室温まで自然放冷した。室温まで放冷後の反応生成物を図2に示す。反応生成物は、エタノール,および少量のヘキサンを加え,遠心洗浄を行った後,得られた粒子をヘキサン中に分散させた。ヘキサン分散液の溶媒を乾燥させて,粉末粒子を作製し,結晶構造解析,磁気特性評価や収量計測に用いた。

(a)

・鉄アセチルアセトナート 63.57g
 ・オレイン酸 360mL
 ・オレイルアミン 540mL

・減圧(100Pa)、窒素置換

・減圧(100Pa)下で
 130°Cまで昇温、1時間保持

・窒素雰囲気
 300°Cまで昇温、6時間反応

・放冷

・遠心・洗浄

・Hexaneに再分散

・マグネタイトナノ粒子

(b)



図1 ナノ粒子の調製フロー(a)と合成装置(b)



図2 ナノ粒子合成反応後の生成物

2.2 形態観察, 結晶構造解析

ナノ粒子の粒子径, 形態は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM, (株)日立ハイテクノロジー製 H-7650) で加速電圧100kV, エミッション電流20 μ Aで観察した。観察試料は, 得られた粒子をヘキサン中に分散させた溶液を用いて, 作製した。TEM観察用支持膜付グリッド(日本電子(株)製, グリッドメッシュは銅製, 150メッシュ)に, 希釈したヘキサン分散液を滴下, 乾燥させて観察試料を作製した。ナノ粒子の結晶構造は, X線回折 (X-Ray Diffraction; XRD, (株)リガク製SmartLab)を用いて, 表1に示す測定条件で解析を行った。なお, 銅(Cu)ターゲットを用い, Cu K α 線を回折に用いた場合, 鉄系試料では蛍光X線に伴うバックグラウンドノイズが大きくなってしまったため, 蛍光X線によるバックグラウンドノイズを低減するために, 検出器設定ではエネルギーモードを蛍光X線低減モードとし, 受光側には散乱防止筒を取り付けて測定を行った。

表1 X線回折 測定条件

ターゲット	銅(Cu)
管電圧	45 kV
管電流	200 mA
測定方法	連続
スキャンスピード	5 deg/min
サンプリング幅	0.02 deg
測定角度範囲	20 ~ 80 deg

2.3 磁気特性評価

磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe)は、振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer;VSM, (株)玉川製作所 製 TM-VSM211483-HGC)を使用した。ゼロ磁場近傍の磁場精度を高めるために、磁場発生においては、強磁場領域は電磁石、弱磁場領域は補助コイルを用いて行い、プロット法により、ゼロ磁場近傍の磁場掃引速度を十分低速にして測定を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 形態観察, 結晶構造解析

図3に、調製したナノ粒子のTEM像を示す。粒子は球状であり、粒子径は平均12.1 nm,最大16.2 nm, 最小8.4 nm, また標準偏差1.1 nmであった。図4に、X線回折のプロファイルを示す。観測された回折ピークは、マグネタイト Fe_3O_4 (ICDD PDF-2 Release2015RDBデータのNo.01-076-7165)に帰属された。

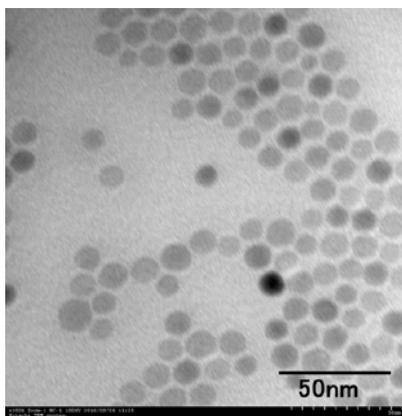


図3 調製したナノ粒子のTEM像
(倍率 100000 倍)

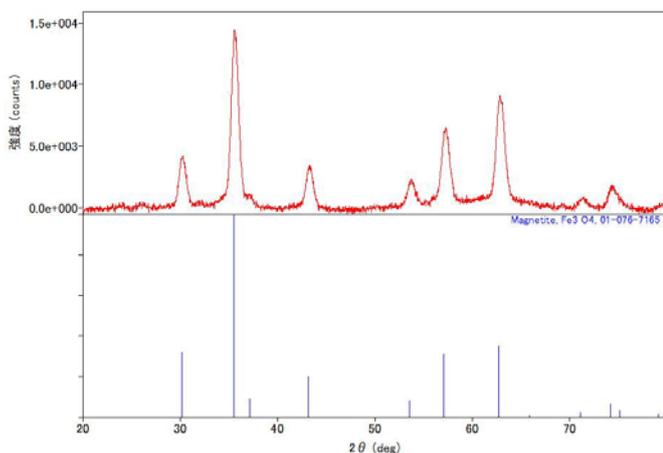


図4 調製したナノ粒子のX線回折プロファイル

3.2 磁気特性評価, 収量計測

図5(a)に、室温における磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe), (b)にゼロ磁場近傍を拡大した磁化曲線を示す。飽和磁化は 66 emu/gであり、先行文献の値^{6) 7)}と同等であった。バルクのマグネタイトの値 92 emu/g⁸⁾と比較して、小さな値となっているのは、ナノ粒子では粒子径が非常に小さく、バルクと比較して表面に位置する原子の割合が増大するためと考えられる⁶⁾。保磁力の値は1.6 Oeであり、先行文献の値と同等の値であった⁷⁾。バルクのマグネタイトの保磁力 10~100 Oe⁹⁾と比較して、小さく、優れた値であった。なお、磁化曲線の測定における外部磁場印加方向は、図6に示す円板状試料(厚さ約0.5mm, 直径約3mm, 質量7.5mg)の面内水平方向とした。また、図7に得られたナノ粒子の写真を示す。ナノ粒子は総質量14.7 グラム得ることができた。

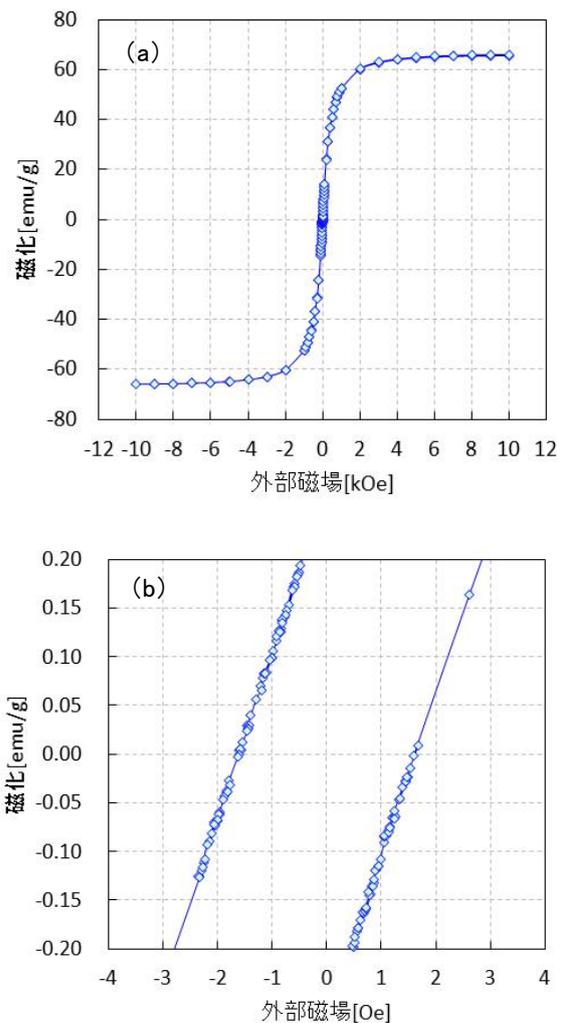


図5 室温における磁化曲線(a)と
ゼロ磁場近傍を拡大した磁化曲線(b)



図 6 磁化曲線の測定試料



図 7 得られたナノ粒子(総量)

曲線(最大印加外部磁場10 kOe)から, 飽和磁化が66 emu/g, 保磁力が1.6 Oeであることを示した。また得られた粒子の総質量は14.7グラムであった。

今後は, マグネタイトナノ粒子を応用した電子部品に関する研究を進める予定である。

謝辞

マグネタイトナノ粒子の液相合成に関して, ご指導いただいた東北大学 多元物質科学研究所 村松研究室の皆様へ深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 寺西利治. ナノコロイド 合成・物性・機能. 近代科学社, 2014, p. 222-232
- 2) 廣田泰丈, 羯磨賢一, 廣岡正剛, 八田貴幸, 特開2011-119661号
- 3) 小泉光恵, 目義雄, 中條澄, 新原皓一. ナノマテリアルの技術. シーエムシー出版, 2007, p.13-15
- 4) Nakaya, M.; Nishida, R ; Muramatsu, A . Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure. Chem. Lett. 2013, 42, p. 863-865.
- 5) 石井克治, 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No.14, 2016, p.62-64
- 6) 戸田俊行, 機能性ナノ粒子の合成と磁性材料への展開, 広島大学博士学位論文, 2009-03-23, p.8-10.
- 7) 岩崎智宏, 特願2009-550513号
- 8) 川西健次, 櫻井良文, 近角聡信. 磁気工学ハンドブック. 朝倉書店, 1998, p.347
- 9) “DOWAエレクトロニクス株式会社 機能材料事業キャリア粉” DOWAエレクトロニクス株式会社HP, http://www.dowa-electronics.co.jp/function/carrier_powder.html

4 結言

マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコを用いて調製し,形態観察,磁気特性評価,および収量計測を行った。粒子は球状であり, 粒子径は平均12.1 nm,最大16.2 nm, 最小8.4 nmであった。磁化

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

県内シーズを活用したエネルギーハーベスティングおよびセンシングシステムの研究開発

小野 仁, 今井 和彦, 太田 晋一*, 高田 健一, 中居 倫夫

機械電子情報技術部 (* 現 新産業振興課)

本研究開発の目的は、宮城県内の新材料、新デバイス、技術シーズ等を活用して、工場の製造工程やインフラ劣化等のモニタリングに利用するための無線センサシステムを開発することである。

無線センサシステムの開発においては、ベースキットとして、コールドスタート機構、マイコン、無線デバイス2種、電子ペーパードライバの、5つのモジュールを開発した。次にこのモジュールを用いて、振動発電が可能な磁歪合金シーズを有する県内企業と共同で、磁歪式振動発電デバイスを用いた無線センサシステムの共同開発を行い、この中で当センターは、加速度・温度複合センサ及びこれを用いた無線センサノードを開発した。さらに、無線センサシステムの主要部分について、回路図とソフトウェアを合わせ、「IoT体験キット」として地域企業への技術移転を開始した。

キーワード: エネルギーハーベスティング, 組込み, マイコン, 省エネルギー, 無線, センサ, M2M, IoT

1 緒言

エネルギーハーベスティングは、周囲の環境から微弱なエネルギーを収穫(ハーベスト)して、電力に変換する技術¹⁾であり、工場の製造工程やインフラ劣化等のモニタリングに利用される無線センサシステム用の電源として活用した場合、軽量化、高耐環境化、電池交換に要するコストの低減等が期待される。

一方で、宮城県内にはエネルギーハーベスティングや無線センサのシステムを構築可能な新材料、新デバイス、技術シーズ等を持つ企業が複数存在する。そこで、このような企業と連携して、エネルギーハーベスティングを応用したセンシングシステムを開発することを試みた。

2 ベースキット開発

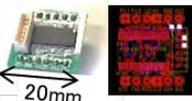
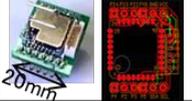
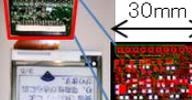
過去の研究結果から、エネルギーハーベスティングに対するコールドスタート機構の有効性、また、これを電源とした無線センサシステム構築に必要なマイコンや無線デバイスについての知見は得られている²⁾。

しかし、これらを組み合わせた回路構成は、エネルギー源の種類、量や、センシングの目的や信号処理方法によって異なるため、無線センサユニットの試作を効率的に行うため、必要最小限の機能について、表1に示すコンセプトに基づき、市販のデバイスを用いて表2に示すモジュール群を開発し、これらの全体をベースキットとして提案した。

表 1 ベースキットのコンセプト

- 適したデバイスを厳選
- ブレッドボード上に配置可能
- ピン数は最大10程度
- モジュール間のバスはI2C or SPI
- オンボードでデバッグ可能
- 発電素子,コンバータ,センサは市販品活用

表 2 開発したベースキット

モジュール名	写真、PCB図面	スペック	特徴、用途
コールドスタート機構		$V_H=3.6V$ $V_L=0.9V$	停止状態からの起動のために必要
マイコン		16ビット CPU8MHz メモリ64KB	デバッグに消費電力表示、FRAM使用
無線デバイス1		802.15.4 2.4GHz帯	技術適合性証明済み、I2C,SPIバス使用可、内部CPUをユーザがプログラム可
無線デバイス2		802.15.4e 920MHz帯	
電子ペーパードライバ		2.7inch 246*176 (電子ペーパー)	電力が必要なのは書き換え時のみ

3 県内企業との共同開発

東北特殊鋼株式会社(本社:宮城県柴田郡村田町)は、自社開発した鉄コバルト系磁歪合金の用途展開の一環として磁歪発電に着目し、当センターと磁歪式振動発電デバイスを用いた無線センサシステムの共同開発を実施中である³⁾⁴⁾⁵⁾。

この中で当センターは、前述のベースキットを活用して、加速度・温度複合センサを利用した無線センサノードを開発した⁵⁾。

3.1 加速度・温度複合センサの作製

東北特殊鋼株式会社の無線センサノードに対する要望は、以下の3つであった。

- ①1つの測定点で数Gまでの3軸加速度振幅と室温程度の温度時間変化の両方を測定可能
- ②測定点は2つで、1m程度離れた箇所に設置可能
- ③センサが被測定物の筐体へねじ止め可能

前記のベースキットはモジュール間のバスとしてI2Cバスが使用可能だが、I2Cバスの特徴として、デバイスの複数接続、信号線の延長が容易であることから、3軸加速度センサ・温度センサともに、I2Cバスに対応したデバイスを使用し、図1に示す加速度・温度複合センサを作製した。

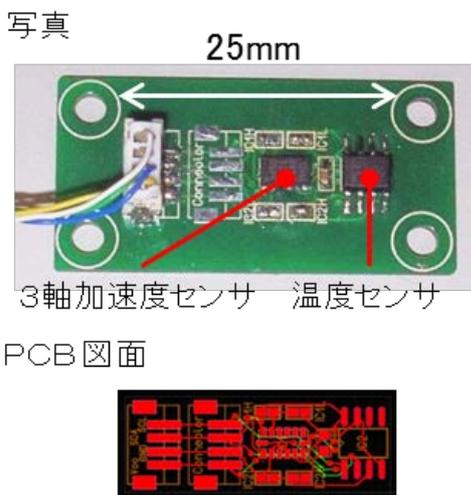


図 1 加速度・温度複合センサの構成

3.2 無線センサノードの開発

東北特殊鋼株式会社の無線センサノードに対する要望は、以下の3つであった。

- ①蓄電デバイスが空の状態(停止状態)からの起動が

可能

- ②数百 μ W以下の消費電力で20秒に1回程度測定データを無線送信可能

- ③無線センサノードの筐体はマッチ箱程度の大きさ
そこで、前記のベースキットのうち、コールドスタート機構、無線デバイス1、マイコンのモジュールを活用し、図2に示す無線センサノードを開発した。

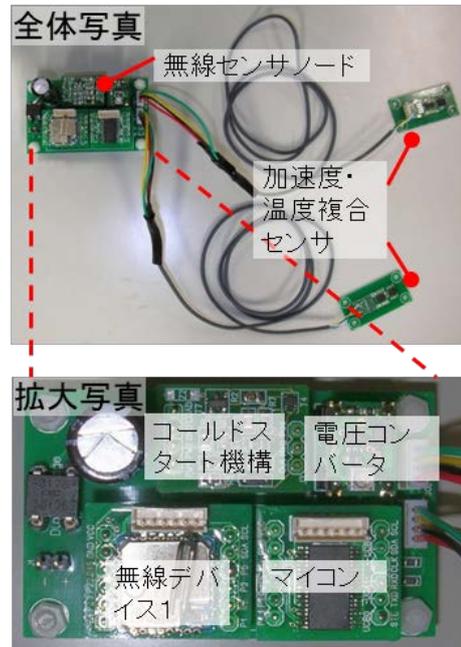


図 2 無線センサノードの構成

図3は、開発した無線センサノードの消費電力及び消費エネルギー累積値の時間変化である。この図に示す通り、無線センサノードが20秒に1回無線送信した場合の平均的な消費電力は約225 μ Wとなった。各デバイスの動作状態と待機状態の時間をソフトウェアにより細かく調整すること(間欠動作)によりこの値を実現している。

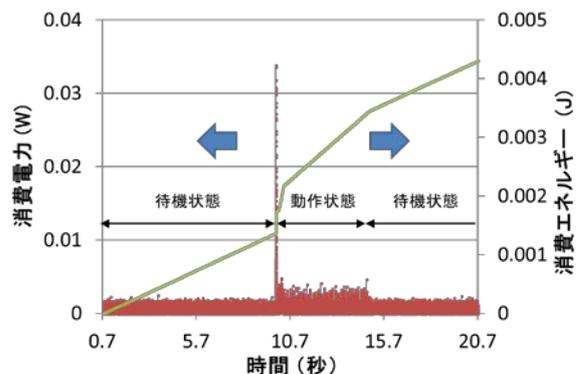


図 3 20 秒に 1 回データ送信した場合の消費電力

3.3 工場内動作試験

今回試作した加速度・温度複合センサと無線センサノードは、東北特殊鋼株式会社が自社開発した磁歪式振動発電デバイスと組み合わせた後、工場内複数箇所で作動作試験中である。

そのうちの1カ所の設置状況を図4に示す。本開発品は、発電デバイス、無線センサノード、センサを一体化せずに配置の自由度を高めたことが特徴である。

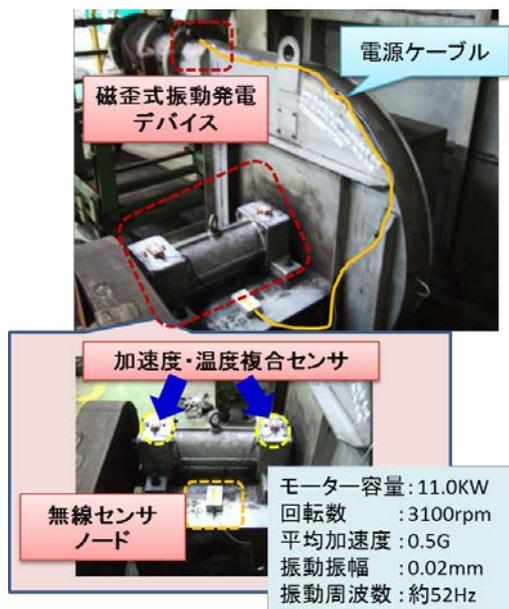


図 4 工場内設置状況(提供:東北特殊鋼株式会社)

また、東北特殊鋼株式会社が開発した表示用ソフトウェア画面に示されたセンシング状況を図5に示す。なお、図5に示された加速度は、簡易的手法²⁾(測定点数を間引くことにより周期的振動の振幅のみを省電力で取得する手法)により得られた加速度振幅である。

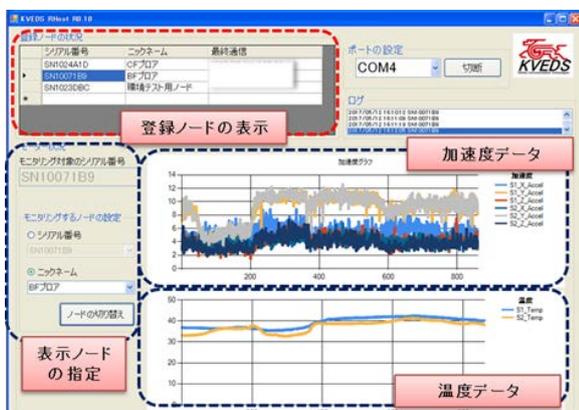


図 5 センシング状況(提供:東北特殊鋼株式会社)

4 「IoT体験キット」の開発

これまでの開発を通じて、当センターには超低消費電力かつ低コストの無線センサシステムを構築するためのノウハウが蓄積した。

そこで、地域企業への技術移転のため、超低消費電力IoT/M2M体験キット(略称「IoT体験キット」)を開発した。

なお、超低消費電力とは、本稿ではエネルギーハーベスティングによって得られる程度の電力(数100 μ W以下)で動作することを指す。

4.1 「IoT体験キット」のコンセプト

IoT体験キットは、工場の設備保全等への応用を可能とするため、また、技術移転を容易にするため、表4に示すコンセプトに基づいて開発した。

なお、IoT体験キットは前記ベースキットを用いて構築したので、表1のコンセプトも継承している。

表 3 IoT 体験キットのコンセプト

- ボタン電池を電源とする
- 超低消費電力かつ低コストの無線センサシステム
- 電圧、温度、湿度、気圧、三軸加速度を計測可能
- 回路図、ソースコード、取扱説明書を含む
- 無線デバイスおよびセンサの変更が容易
- ソフトウェアのメンテナンスが容易

4.2 「IoT体験キット」の構成と回路の仕様

IoT体験キットの基本構成は図6の通り。

図6の①～③(マイコン、無線デバイス1及び無線デバイス2)は、前記ベースキットを使用している。

図6の⑧～⑪(温度センサ、3軸加速度センサ、温湿度・気圧センサ)は市販のデバイスを使用しており、全てI2Cバスによりマイコンから制御される。

図6の⑧電源のコイン電池は一般的なコイン型リチウムイオン一次電池CR2032(公称電圧3.0V)である。

図6の④, ⑤, ⑦(電源電圧測定回路, 抵抗値測定回路, 高め電圧測定回路)は、マイコンに内蔵されたA/D変換器を用いて、超低消費電力で電圧を測定するための回路である。

これらの部品はブレッドボード上に配線されている。

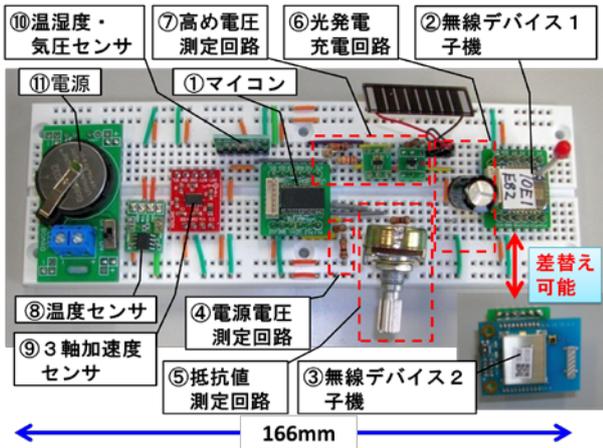


図 6 IoT 体験キットの基本構成

A/D 変換器の参照電圧は 2.5V であり電源電圧より低い
ため、電源電圧を測定するためには、これを分圧する
必要がある。抵抗値を測定する場合も同様である。

電源電圧の分圧には抵抗を用いる(分圧抵抗)が、分
圧抵抗の値を大きくすると、A/D 変換器に十分な電圧
が供給できなくなるため、分圧抵抗は通常 10kΩ 程度で
ある。一方で 10kΩ の抵抗による電力消費は 1mW 程度
であり、超低消費電力機器において大きな問題となる。

そこで、IoT 体験キットでは、図 2 のようにマイコンの
I/O ポートの出力設定を HIGH/LOW することにより、動
作状態の間だけ分圧抵抗に電流を流し、A/D 変換の性
能と超低消費電力を両立させている。

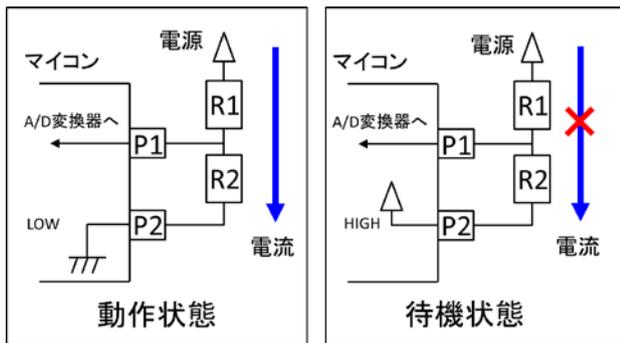


図 7 I/O ポート P2 による分圧抵抗 R1,R2 の制御

測定したい電圧が電源電圧より高い場合、図7の回路
では I/O ポートの出力設定を HIGH にしても I/O ポート
に電流が流れ込んでしまう。そこで、図 6⑦の高め電圧
測定回路では、複数の FET を組み合わせることにより、
この問題を解決している。

なお、図 6⑥の光発電充電回路は、5V の光電池を用
いるため、電源電圧より高い電圧が発生する。

4.3 「IoT体験キット」の特徴

近年の無線デバイスは、図8左側のように、内蔵される
マイコンによりセンサを制御するものが増えている。この
ような無線デバイスは、多種のセンサを制御するための
ソフトウェアがあらかじめ用意されているが、そこに含ま
れないセンサは、センサ制御ソフトウェア(ドライバ)を自
ら作成する必要がある。

一方でIoT/M2Mは通信距離や通信量の違いに応じ
て複数の規格が存在し、同じ規格の中でも複数の無線
デバイスが存在するため、目的にとって最適な無線デ
バイスを選択するために、実際に複数の無線デバイスを
動作させた比較が必要な場合がある。

ところが、無線デバイス内蔵マイコンでセンサを制御
する場合、無線デバイスを交換すると、センサ制御ソフト
ウェアを作り直す必要がある。

センサ制御ソフトウェアは大きいものではない(概ね数
百行以内/センサ)が、確実な動作を要求されること、電
源投入から測定開始までと、測定開始からデータ取得
までの間に時間待ちが必要であり、センサの数が増える
ほど時間制約を守るための作りこみが必要になることか
ら、ソフトウェアの作り直しは大きな労力が必要となる。

そこで、IoT体験キットでは、図8右側のように、無線デ
バイスの他に外付けマイコンを用意し、外付けマイコン
でセンサを制御する。このため、無線デバイスを交換し
てもセンサ周辺のソフトウェアを変更する必要は無い。

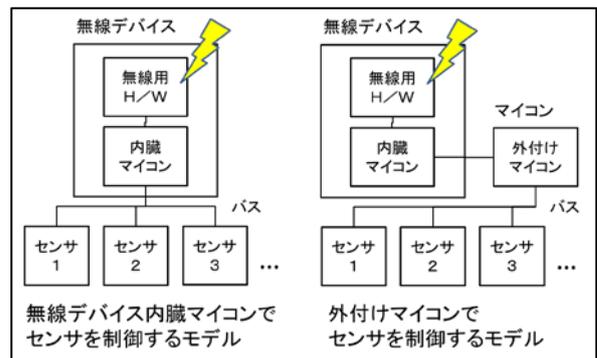


図 8 センサ制御のモデル

IoT体験キットはまた、ソフトウェアを一行書き換えるだ
けで、任意のセンサ構成でのデータ取得を試行できる。
但し、図1の構成に、さらに3軸加速度センサ1個と温度
センサ1個を加えた構成を最大構成とする。

なお、超低消費電力を維持するため、ソフトウェアの変
更に加え、センサの着脱や若干の回路変更が必要だが、
ブレッドボード上なので容易である。

4.4 「IoT体験キット」の評価

IoT体験キットを、図6の構成で無線デバイス1を用い、自家用車のセンターコンソール上に置き、10秒に1回データを送信し、無線デバイス1の受信機を自家用車内に置き、自家用車を標高114mの地点から標高18mの地点まで走行させ、200点の時刻でデータを取得した結果は図9の通りである。

図9には、走行による加速度振幅の変化、空調による車内の気温と湿度の変化、標高による気圧の変化が捉えられている。なお、加速度は、簡易的手法²⁾により取得した。

図6の構成で無線デバイス1を用い、データ送信の時間間隔を変えた場合の消費電力の変化を測定した結果は、表4の通りである。

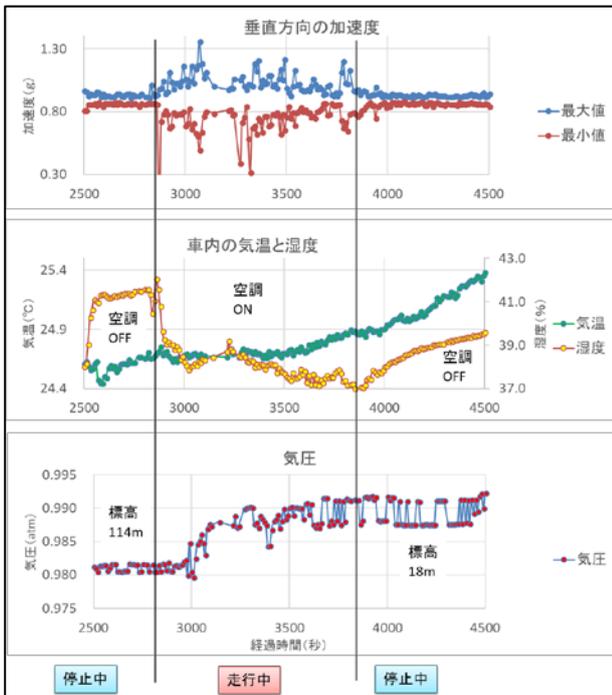


図 9 IoT 体験キットによるデータ取得結果(一部)

表 4 IoT 体験キット(無線デバイス1使用)の消費電力

無線送信の時間間隔	平均消費電力	電力消費比率	
		動作状態	待機状態
10秒	150μW	90%	10%
100秒	30μW	50%	50%
600秒	20μW	20%	80%

図6の構成で無線デバイスを変えた場合の消費電力と、無線デバイスが送信したパケットを受信側で正常に受

信できた距離(パケット到達距離)を比較した結果は表5の通りである。

但し、IoT体験キットの消費電力は全てのデバイスの消費電力の積算であるため、表4及び表5の平均消費電力は、概ね±10%程度の機差がある。

表 5 IoT 体験キットの無線デバイスを変えた比較

使用した無線デバイス	無線デバイス1	無線デバイス2
周波数帯	2.4GHz	920MHz
出力	1.8mW	20mW
平均消費電力(※1)	150μW	800μW
パケット到達距離(※2)	100m程度	300m以上(※3)

※1 図6の構成で10秒に1回のデータ送信を行った場合
 ※2 外付けの半波長ダイポールアンテナを使用し、障害物の無い屋外で、地上1mの地点で、10回試行した結果
 ※3 300m以上はセンターの敷地外のため測定不可

受信側の無線デバイスは、送信側から次々に届くデータを取りこぼさないためのソフトウェア上の手当てが必要である。この手当てを施さない場合、送信台数が2台であってもパケット到達率が大きく低下する場合がある。

IoT体験キットの無線デバイス1では、リングバッファを用いてこの課題を解決している。

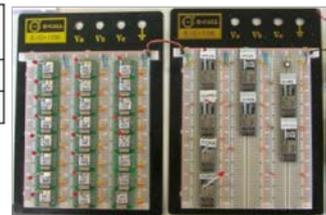
リングバッファは、先入れ先出し(FIFO)のソフトウェア構造である。受信割り込み処理は、受信データをリングバッファに保存するだけとし、後の処理をより優先度の低い割り込み処理に任せることにより、受信割り込み処理に要する時間が減り、受信データの取りこぼしを防ぐことができる。

リングバッファを用いた場合のパケット到達率は送信台数32台で評価を行い、その結果は表6の通りである。

表 6 複数の無線デバイス1による送信結果

台数	時間占有率	パケット到達率
1台	6%	95%
32台	18%	92%

ペイロード長:90バイト
 送信時間/台:5.7ms
 パケット再送信:無
 送信確認:無(ACK確認無し)
 送信距離:10~30cm
 試行回数:230~250回



32台の無線デバイス1(うち8台は形状は異なるが同じもの)

4.5 「IoT体験キット」の提供方法

IoT体験キットの活用形態として、データ取得のみを試みるケースと、ソフトウェアや回路を変更して製品開発を試みるケースの2通りを想定しており、取扱説明書も2通

り用意してある。

IoT体験キットはソースコードと回路図を含むため、NDA(秘密保持契約)を締結した上で、技術改善支援事業等を通してノウハウを提供する。

防保全に寄与する無給電・無配線で稼働するセンサシステムを開発」 配付資料

5 結言

先ず、無線センサユニット開発の土台となる汎用性の高い単機能ベースキットを開発した。ベースキットのモジュールは、コールドスタート機構、マイコン、無線デバイス2種、電子ペーパードライバの、計5種類である。

次に、東北特殊鋼株式会社との共同開発において、加速度・温度複合センサと、前記ベースキットを用いた無線センサノードを開発した。

最後に、地域企業への技術移転のため、前記ベースキットを用いた超低消費電力IoT/M2M体験キット(略称「IoT体験キット」)を開発した。

これらの結果得られたエネルギーハーベスティングおよびセンシングシステム開発技術は、技術改善支援事業等を通じて地域企業に移転する。

なお、本研究開発では発電セルの開発も行っており、こちらは特許申請中である。

謝辞

本稿作成にあたりデータを提供していただき、さらに共同研究中の無線センサノードの機能の一部を「IoT体験キット」として地域企業に展開することにご理解をいただいた東北特殊鋼株式会社様に対し、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) “エネルギーハーベスティングとは” エネルギーハーベスティングコンソーシアム HP, <http://www.keieiken.co.jp/ehc/about/index.html>
- 2) “平成27年度宮城県産業技術総合センター研究報告” HP, http://www.mit.pref.miyagi.jp/kenkyu/Report_No_13.pdf P1-P7
- 3) 東北特殊鋼(株) HP, http://www.tohokusteel.com/pdf2016/press_release_160224.pdf
- 4) 東北特殊鋼(株) 田山巖 「磁歪発電素子を利用した電池や配線不要のセンサシステムの開発」機械設計 第60巻 第16号 2016年 12月号 P33-P37
- 5) 第54回産総研・新技術セミナー 「工場設備の予

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

LED照明のスイッチングノイズを対象としたEMC評価手法の確立

坂下 雅幸, 佐藤 裕高, 沼山 崇, 高田 健一, 中居 倫夫
機械電子情報技術部

LED照明の普及に伴い、LED照明機器に内蔵されているスイッチング電源によるとされる電磁ノイズのEMC (Electro Magnetic Compatibility:電磁両立性) への影響が顕在化しており、LED照明が原因の電波障害の事例が発生するなど、LED照明に携わる地域企業でもEMC試験のニーズが高まっている。照明機器に適用される無線妨害特性の代表的な規格として国際規格CISPR15が存在し、電波暗室での放射妨害波測定などの測定法や限度値などが規定されている。

本研究ではCISPR15第8版で10m法電波暗室での放射妨害波測定の代替測定法として追加された伝導妨害波測定(CDNE法)の有効性の検証およびLED照明からの電磁ノイズ源であるスイッチングノイズを対象に電磁ノイズ低減の対策手法について検証を行った。この結果、CDNE法での測定時にはケーブルの長さが測定値に大きく影響することを実験により見出した。また、スペクトラムアナライザのゼロスパンモードによってノイズ源となっているスイッチング周波数を特定できることが分かった。

キーワード: EMC, LED照明, スwitchingノイズ, CISPR15, CDNE法

1 緒言

省エネルギー・長寿命への関心の高まりに伴い、LED照明機器の利用が拡大し普及している。一方で、LED照明の普及に伴い、LED照明機器に内蔵されているスイッチング電源による電磁ノイズのEMCへの影響が顕在化しており、LED照明機器が原因の電波障害の事例が増加するなど、LED照明に携わる地域企業でもEMC試験のニーズが高くなっている。実際に宮城県内において商店街の照明数十基をLED照明に据え換えたところ、近隣の民家においてラジオやテレビなどで電波障害が発生した¹⁾。これに伴いLED照明機器を製造・販売している県内企業からの放射妨害波測定の問い合わせが急増した。

本研究では、CISPR15第8版²⁾で10m法電波暗室での放射妨害波測定の代替測定法として追加された伝導妨害波測定(CDNE法)の有効性を検証した。CDNE法が有効であることが明確になると、10m法電波暗室という大規模な設備を使用せずに照明機器の無線妨害特性評価を企業支援に展開することが可能となる。また、LED照明からの電磁ノイズ源とされているスイッチングノイズを対象に電磁ノイズ低減の対策手法について検証した。

2 実験方法

2.1 CDNE法の計測

2.1.1 CDNの導入

LED照明機器をCDNE法で計測するにあたり、CISPR15第8版AnnexBで規定されたインピーダンスパラメータを有するCDN(coupling/decoupling network)を導入した。なお、CISPR15第8版AnnexBで規定されているインピーダンスパラメータは国際規格IEC61000-4-6で規定されているものを周波数拡張したものである。表1にインピーダンスパラメータを示す。

表1: CDNのインピーダンスパラメータ

周波数範囲	インピーダンス(コモンモード)
30MHz～300MHz	150Ω

2.1.2 CDNE法での測定配置

CISPR15第8版AnnexBで規定された測定用受信器、CDN、6dB減衰器などを図1のように接続する。照明機器は10(±0.2)cmの高さの2つ以上の非伝導性のブロック上に設置し、そのブロックは照明機器より20cm以上大きい寸法の接地金属板上に配置する。また、照明機

器は20(±10)cmの長さの主電源供給ケーブルを介して適切なCDNに接続する。接地金属板までのケーブルの距離は4(±1)cmであり、同等の高さの非導電支持物を使用することが望ましい。CDNは金属板に接地させる。CDNのRF出力は準ピーク検出器を備えた測定用受信器に6dB50Ωの減衰器を介して接続する。

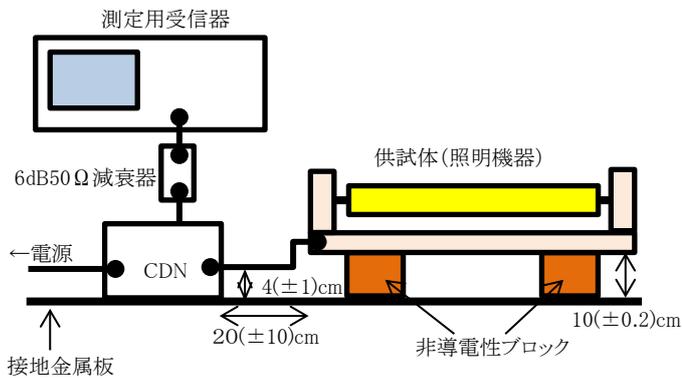


図1 CDNE法の測定設置図

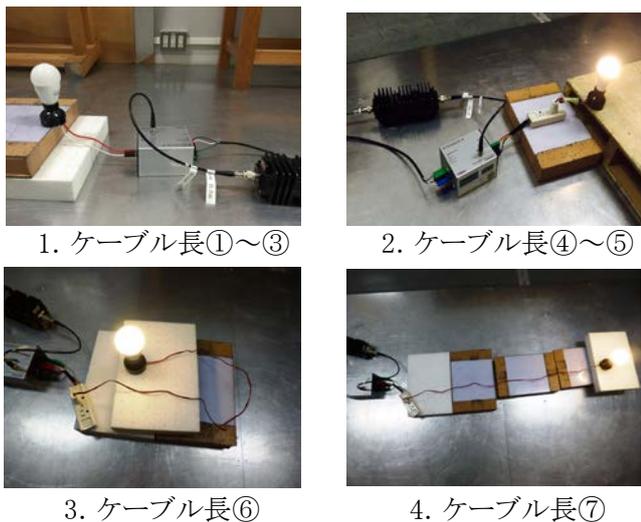


図2 測定環境依存調査の配置概要

2.1.3 CDNE法での測定

図1に示す測定設置図では照明機器の主電源ケーブルの長さは20(±10)cmと規定されている。CISPR15にある照明器具の測定には10m法電波暗室で行う放射妨害波測定のほか、擬似電源回路網を用いた妨害電圧測定が存在する。妨害電圧測定では主電源ケーブル長は0.8m(±20%)となる。ここで、情報機器の国内規格であるVCCIでは電源ケーブルの長さを整える際、指定よりも長いケーブルは30cm程度にケーブルを束ねて長さを調整しても良いとしている。本測定を企業支援に展開することを視野に入れた際、電源ケーブルの処理方法などによる測定環境が及ぼす測定結果の偏差

は重要となるため、規格どおりのケーブル長や妨害電圧測定のように長さ超過分を調整したケーブルなどで実験を行い、測定結果に影響を及ぼすか検証を行った。検証は当センター内シールドルームにて行った。使用した照明機器は電球タイプのLED照明機器であり、以下の7種類のケーブルを用いた。

- ①20cm
 - ②10cm(20cm-10cm)
 - ③30cm(20cm+10cm)
 - ④1mを束ねて10cm+タップ20cm
 - ⑤1mを束ねて10cm+タップ20cm
 - ⑥1mを束ねず供試体とCDNの距離を20cm
 - ⑦1mを束ねず供試体とCDNの距離を1m
- 各ケーブルでの測定の様子を図2に示す。

2.2 各妨害波測定の比較検証

CISPR15で規定されている10m法電波暗室での放射妨害波測定を実施しCDNE法の測定結果と比較する。

10m法電波暗室は茨城県つくば市の(株)トーキンEMCエンジニアリングの1号電波暗室を利用した(図3)。試験対象品として図4に示す3種類のLED照明機器について測定を実施した。

また、当センターで保有している3m法電波暗室でも同様の放射妨害波測定を実施し、比較を行った。

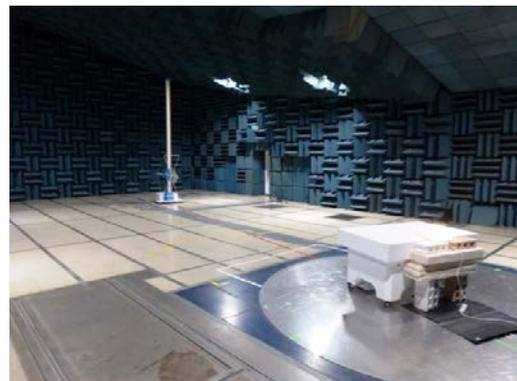


図3 10m法電波暗室



(a)LED電球1 (b)LED電球2 (c)LEDシーリングライト

図4 測定対象としたLED照明機器

※(a)(b):全光束485lmのLED電球

(c):全光束5200lmのLEDシーリングライト

2.3 スイッチングノイズの低減手法の検討

LED照明機器の放射ノイズ測定で計測される電磁ノイズはLED照明機器の電源として多く採用されているスイッチング電源がノイズ源と考えられている。放射妨害波測定では測定アンテナを水平・垂直の2偏波で計測するが、LED照明機器は垂直偏波で高いレベルのノイズを検波する傾向がある。測定テーブルに試験対象となるLED照明機器を設置すると、電源ケーブルを床のコンセントに垂らす必要があり、このとき電源ケーブルが垂直のアンテナとなって垂直偏波の電磁ノイズを放射することとなる(図5)。電源ケーブルから電磁ノイズが放射されるということは、電源ユニットからのノイズが電源ケーブルに流入していると考えられることができる。

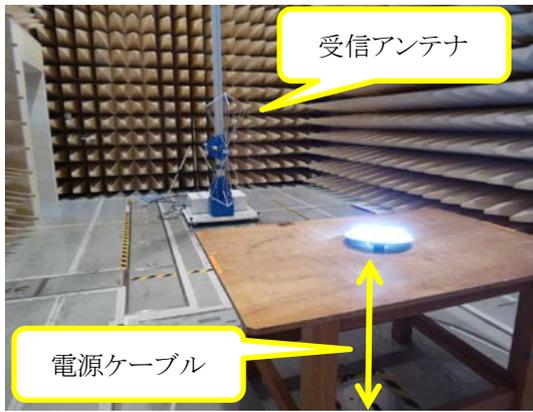


図5 放射ノイズ測定

LED照明で使用されるスイッチング電源のスイッチング周波数は数十kHzから数百kHzであるが、放射妨害波測定では数十MHzから300MHz以下の垂直偏波で高い電磁ノイズを検出することが多く、スイッチングノイズと電磁ノイズの周波数帯の関係性については放射妨害波測定の結果をみただけでは分からない。そこで、放射妨害波測定でノイズレベルが高い周波数に対してスペクトラムアナライザのゼロスパンモードを用い、検出された高ノイズに含まれている周波数成分について調査し、電磁ノイズの原因となるスイッチング周波数を特定し、ノイズ低減の検討を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 CDNE法の計測

CISPR15 第8版 AnnexB で規定されたCDNEを整備し、上記規格に沿った測定方法によりCDNEの電源ケ

ーブルの処理方法などによる測定環境が及ぼす測定結果の偏差について検証した。ケーブル処理ごとの測定結果を図6に示す。また、規格推奨のケーブル長20cmを基準とした測定偏差を図7~9に示す。

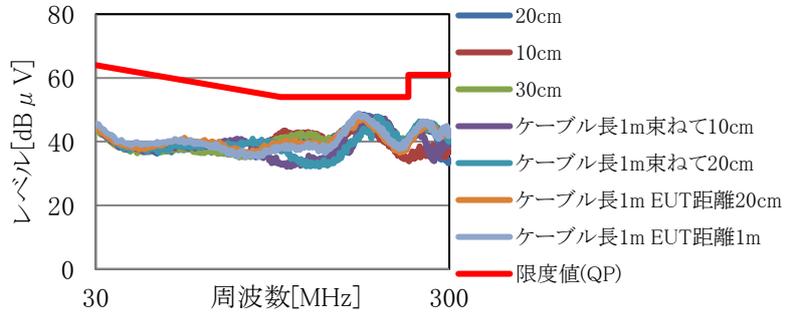


図6 ケーブル処理ごとの測定結果

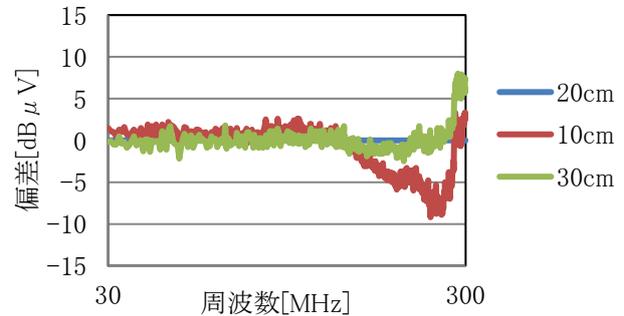


図7 ケーブル長による測定偏差

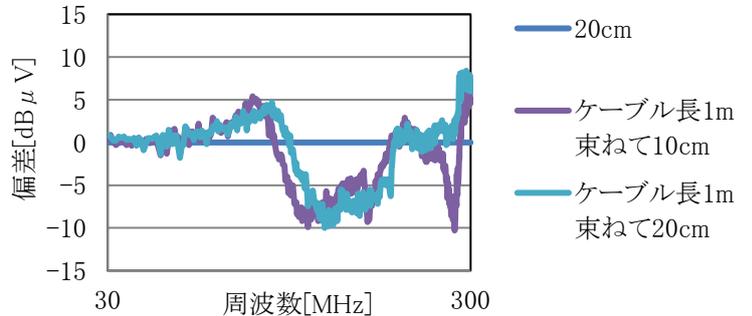


図8 ケーブルの束ね方による測定偏差

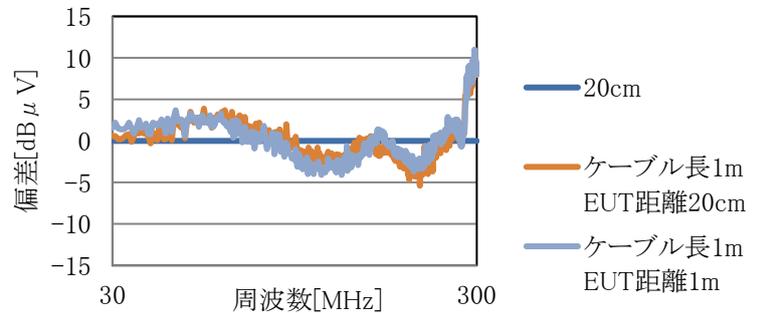


図9 EUTの距離による測定偏差

上記より、ケーブル長1mを束ねたものは基準ケーブル長の結果に比べ±10dB μ V程度の差異が確認できた。また、規格では±10cmまでケーブル長が許容されているが、-10cmでは測定偏差が大きい結果を得た。

規格で定められたケーブル長以外のものを使用すると、ケーブルを束ねて長さを調整しても基準ケーブル長の測定結果と同等の結果を得ることができないことがあるなど、試験実施や試験結果の解釈の際に留意すべき知見を得た。

3.2 各妨害波測定と比較検証

CDNE法、10m法電波暗室での放射妨害波測定、そして3m法電波暗室での放射妨害波測定を実施し、検証を行った。各測定結果を図10～図12に示す。

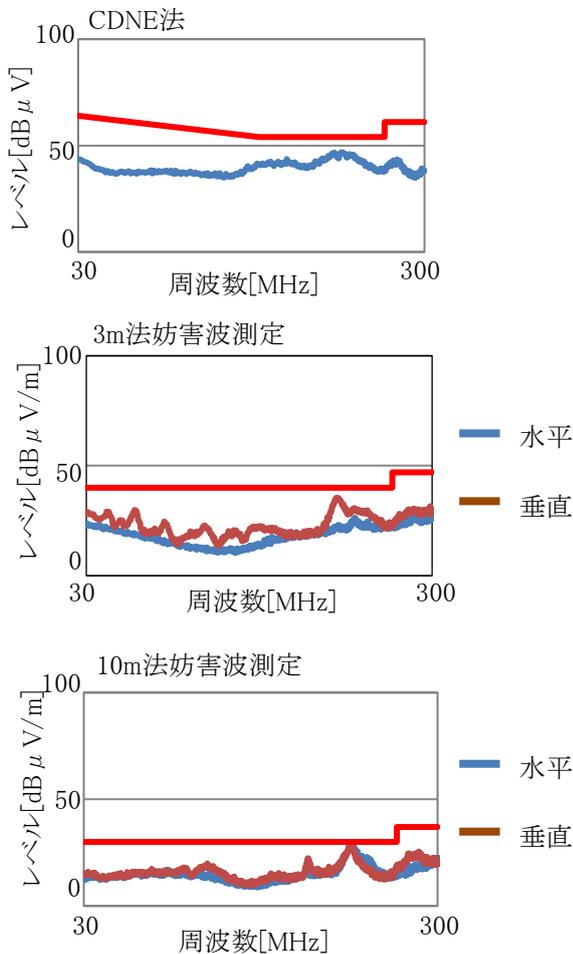


図10 サンプル(a)の各妨害波測定結果

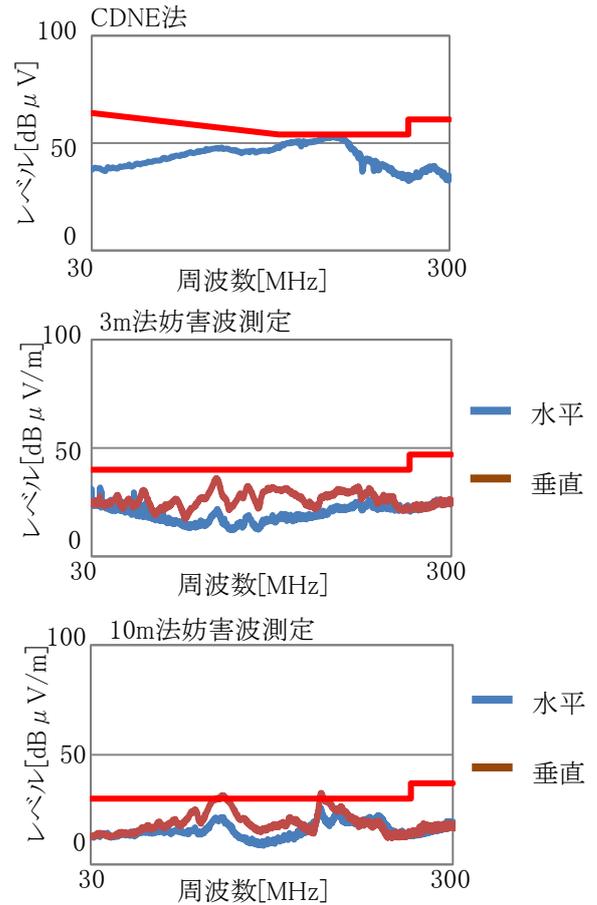


図11 サンプル(b)の各妨害波測定結果

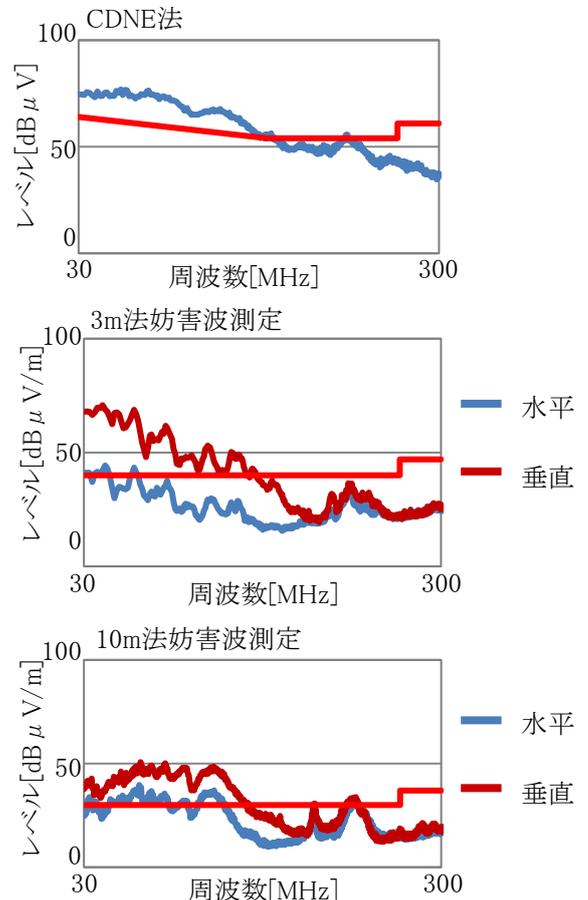


図12 サンプル(c)の各妨害波測定結果

これより、CISPR15に規定されている10m法電波暗室での測定結果とCDNE法および3m法電波暗室での各測定方法での信号レベルの周波数特性の形は概ね合致しているが、各限度値を基準に比較すると、CDNE法と3m法では10m法に対して測定値は比較的低下する傾向がある結果を得た。ただし、CDNE法に比べ3m法の測定結果のほうが10m法での測定結果に近い周波数特性があることが確認できた。

3.3 スwitchングノイズの低減手法の検討

ノイズレベルの高い周波数に対してスペクトラムアナライザのゼロスパンモードを活用し、ノイズ源となっているスイッチング周波数の特定を実施した。検証は実際に市販されているLED照明機器を用いた。このLED照明機器の放射妨害波測定のデータ(垂直偏波)を図13に示す。測定結果では50MHzに高ノイズが検出されたため、50MHzのノイズ時間変化をゼロスパンモードを用いて計測し、スイッチング周波数の特定を実施した。ゼロスパンモードでの計測結果を図14に示す。

50MHzの高ノイズに対してゼロスパンモード測定を実施すると、10 μ s間隔のパルスノイズが発生していることがわかる。周波数に換算すると100kHzとなり、LED照明で使用されているスイッチング周波数と推察でき、このスイッチングノイズが電源ケーブルをアンテナとし、50MHz付近の電磁ノイズとなっていることが観測できた。この方法を用いることで、放射妨害波測定で得られた高ノイズの発生源となるスイッチング周波数を特定することができた。高ノイズの発生源となるスイッチング回路を特定することで、回路改善のデータとなることが期待できる。



図13 サンプルの放射妨害波測定(垂直偏波)

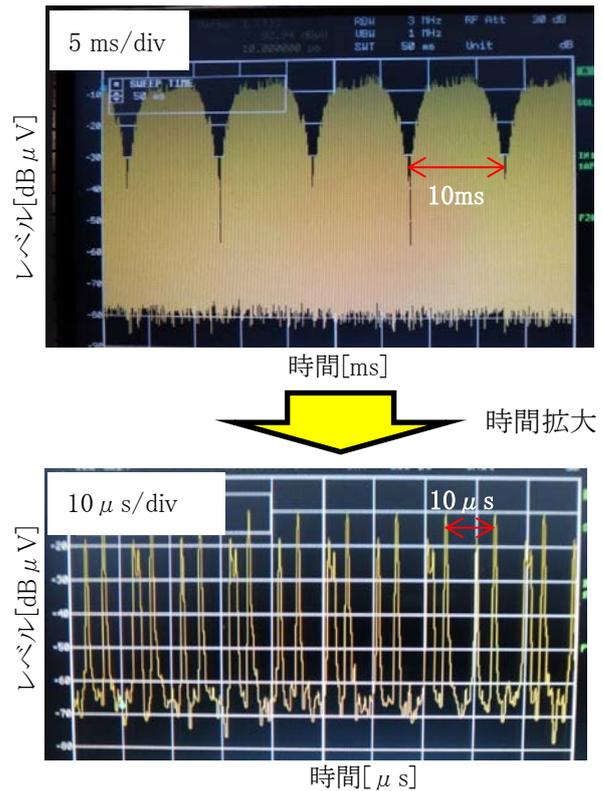


図14 50MHzでのゼロスパンモード測定

4 結言

本研究では、LED照明のスイッチングノイズに対するEMC評価手法について検討を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) CDNE法の検証では測定対象の電源ケーブル長による再現性依存について知見が得られた。
- (2) CDNE法、10m法、3m法の比較検証では、CDNE法に比べ3m法で得られた結果のほうが10m法の測定結果に近い傾向を示すことがわかった。
- (3) スペクトラムアナライザのゼロスパンモードを活用することで、ノイズ源となっているスイッチング周波数の特定が可能となった。

今回の評価手法の検討により、CDNE法による測定の留意点や10m法や3m法での評価との位置づけ、ノイズ源となるスイッチング周波数の特定方法をLED照明のEMC測定を実施する地域企業に展開することが可能となった。

参考文献

- 1) 読売新聞 平成22年4月7日宮城版27面 (2010)
- 2) 国際無線障害特別委員会:CISPR15第8版電気照明及び類似機器の無線妨害特性の限度値及び測定方法 (2013年5月)

【研究論文】

【平成27～29年度 県単研究】

小型滅菌装置の高機能化と低コスト化に関する研究開発

天本 義己, 阿部 宏之
機械電子情報技術部

ヘルスケア関連の感染が病院環境における深刻なリスクとなっている。そして、従来用いられてきた液体洗剤では、細菌除去が不十分、あるいは複雑形状物の洗浄が困難との報告がされている。他方、県内では、病院従事者を対象としたニーズ調査から、災害時・救急医療環境での使用をも想定し、小型・可搬で、短時間に感染予防措置を出来る装置等が求められていることが分かった。

小型・可搬化を可能にする方法として、低温大気圧プラズマやプラズマクラスターイオンがあり得る。前者は、小型・可搬化、簡略化の妨げとなる要因を内包している一方、後者のプラズマクラスターイオンは、寒天平板培地上の細菌コロニー形成に対する一定の抑制効果が報告されているほか、大気を利用する方式のため、特定のガス供給ユーティリティを要しない利点を有する。本研究では、小型・可搬で簡便な装置の低コスト製作の検証を目的として、既存のプラズマクラスターイオン装置を用い、簡易自動送風機能を付属させたプロトタイプ製作を試み、プラズマクラスターイオン照射が寒天平板培地上の大腸菌コロニー形成に与える影響を調べた。プラズマクラスター送風を寒天平板培地上の大腸菌に120秒および1200秒行ったサンプルを、送風をしなかったサンプルとともに、37℃のインキュベーターで24時間培養したところ、その大腸菌コロニーの形成数において、有意な差は認められなかった。

キーワード: プラズマクラスターイオン簡易送風装置, プロトタイプ, 寒天平板培地上大腸菌コロニー,

1 緒言

本テーマは、高圧水蒸気滅菌メーカーと連携の下、県内企業とともに、低コストで高機能な高圧水蒸気小型滅菌器の開発・製造を試み、それをケーススタディとして、医療機器産業への参入に必要な要件を抽出しようとするものであったが、高圧水蒸気滅菌のみに限るのではなく、広く感染防止の観点で、病院やクリニックで求められていることを把握、理解し、その解決に役立つ可能性のある方法を探索し、プロトタイプを製作し、その評価を行うこととした。

2 方法

2.1 調査

2.1.1 動向把握

国内外の研究論文による文献調査を実施。また、日本医療機器学会大会に参加し、講演、シンポジウム、マネジメントセミナー等の聴講による調査を実施した。マネジメントセミナーでは、医療機器とその運用における、感染防止に関する現状ならびに昨今の変化および変質について、大学病院の部門長、医療機器販社、クリニックの歯科医等、それぞれの立場からの報告と提言

がなされたのを傾聴した。

2.1.2 病院ニーズ調査

地域イノベーション戦略支援プログラム(東日本大震災復興支援型)知と医療機器創生宮城県エリアで実施した「医療従事者ニーズ調査」¹⁾の結果をシェアし、そこから、感染防止に関するニーズを抽出した。同調査は、県内42病院、145名の従事者の協力を得て、880件に上るニーズを集めたものである。調査対象者の平均経験年数は20年で、その職種は、理学療法士、臨床検査技師、臨床工学士、放射線技師、薬剤師、看護師、事務職、栄養士、作業療法士、言語聴覚士、となっている。

2.1.3 低温大気圧プラズマとプラズマクラスターイオン

学術論文調査および特許情報調査により、低温大気圧プラズマの有望性と難点を捕捉した。大阪大学大学院工学研究科アトミックデザイン研究センター表面反応制御設計研究部門プラズマ応用設計分野 准教授 北野勝久先生の業績が先進的であるとの判断のもと、その文献²⁾を起点とした調査を行った。

プラズマクラスターイオンに関しては、独立行政法人国立病院機構仙台医療センター臨床研究部ウイルスセ

ンター 医師 西村秀一先生の報告³⁾をよりどころに調査・把握を行った。

2.2 プロトタイプの製作

プラズマクラスターイオン簡易送風装置のプロトタイプの製作では、プラズマクラスターイオン発生装置(シャープ株式会社製 IG-B20)、無線デバイス(モノワイアレス社製, TWE - Lite)、p型MOSFET(IRLML6402)およびn型MOSFET(IRLML6344T)、ブレッドボード、3Vリチウムバッテリー(Golden Power 社, CR2032)、10kΩの抵抗を使用して外部スイッチ回路を作製することで、装置のスイッチング電圧と無線デバイスのスイッチング電圧のマッチング、外部からのリモートON/OFFを可能にする装置の製作を試みた。

2.3 寒天平板培地上大腸菌塗抹試験

2.3.1 寒天平板培地の作製

寒天平板培地は、Soy-Beans Casain Digest(以下、S CDと略する)30gを水1000mlに混合、スターラー攪拌した溶液を作製し、そこに、寒天12gを入れ、軽く振り混合した後、高圧水蒸気滅菌装置に入れ、121℃で15分処置したものを、滅菌シャーレーに9mlずつピペッティングし、室温冷却し、寒天平板培地とした。

2.3.2 大腸菌塗抹サンプルの作製

コールドストックしてあった *Escherichia coli* NBRC3301 100μl をSCD培地10ml に入れ混合し、37℃に設定したインキュベーターに24時間入れた後、0.1% ペプトンを入れた生理食塩水により10倍希釈溶液を作製した。その溶液の一部を用いて、さらに10倍に希釈した溶液を作製した。この10倍希釈の作業を繰り返しながら、希釈度が10倍ずつ増した溶液を、希釈倍率10¹倍から10¹⁰倍まで、10種類用意した。これら希釈倍率の異なる10種類の溶液を、シャーレ中の寒天平板培地に100μl 垂らし、コンラージ棒でならし広げて塗抹サンプルを作製した。同塗抹サンプルは、各希釈倍率毎に4ヶ作製した。

2.3.3 培地表面へのプラズマクラスターイオン送風

2.3.2 で作製した各希釈度毎の4つの塗抹サンプルのうち、2つはプラズマクラスター送風に晒し、残りの2つは送風にあてずに対照とした。それら全てのシャーレを、37℃のインキュベーターで24時間培養した。それ

らの中から、菌コロニー数のカウントに適したサンプル(30 ~ 300コロニー/寒天培地)のデータを採用した。シャーレ内塗抹サンプルにプラズマクラスターイオン送風した様子を図1に示す。大腸菌を塗抹した寒天培地の入ったシャーレを上下逆さまにして保持し、培地表面のおよそ3cm下から、プラズマクラスターイオンを送風した。晒した時間は120秒および1200秒。これらは、陰圧のドラフトチャンバー内で行い、チャンバー内温度は実験開始時に18℃で終了時において16℃であった。



図1 大腸菌を塗抹した寒天培地の入ったシャーレとプラズマクラスターイオン送風装置の位置関係

3 結果

3.1 調査

3.1.1 動向把握

世界保健機関(WHO)によると、ヘルスケア関連感染による罹患は、ヨーロッパで年間約450万人、米国で年間170万人、そのうち、それぞれ10万人と37,000人が死亡していると推定されている⁴⁾。ヘルスケア関連感染は、全世界の病院環境において深刻なリスクとなっている。我が国においても、医療施設における院内感染(病院感染)の防止について、留意事項等の通知⁵⁾が厚生労働省によりなされている。

病院環境における汚染対象表面種および汚染菌種については、床、ベッドレール、リネン、マットレス、患者のガウンや衣服、カーテン、ベッド上のテーブル、コールボタン、コンピュータのキーボード等^{6) 7) 8) 9) 10) 11)}の表面が、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)、クロストリジウム・ディフィシル(*Clostridium difficile*)、バンコマイシン耐性腸球菌属(VRE)、および大腸菌、緑膿菌、肺炎桿菌、およびアシネトバクター・バウマンニなどの多剤耐性グラム陰性菌など¹²⁾によって汚染され、それらが病院環

表 1 医療従事者ニーズ調査¹⁾から抽出した感染防止に関するニーズ

回答者		ニーズ			
施設名	職種	内容	分類		
S病院	看護師	災害時・救急医療環境で滅菌操作できる装置			災害時・救急医療環境
A病院	臨床検査技師	ガス滅菌機器の小型化	簡易・小型		
A病院	臨床検査技師	採尿時における感染対策。手やカップを汚染しない採尿システム	排せつ関連		
T病院	薬剤師	災害現場・救急医療に必要な簡易滅菌器	簡易・小型		災害時・救急医療環境
SS病院	栄養士	導入済みだが、食中毒対策に電解水が有効で生成機を重宝している。		工夫	
SN病院	薬剤師	洗浄・殺菌機能付、感染防止介護トイレ	排せつ関連		
SN病院	看護師	泌尿器で使う陰洗ボトルや排尿処理バケツ等を簡易的に洗浄・乾燥できる機器。感染管理目的。現在は除菌スプレーで消毒・乾燥。時間かかる	排せつ関連		
K病院	看護師	災害時・救急医療環境、短時間で滅菌できる道具や薬剤		短時間、滅菌同等	災害時・救急医療環境
K病院	臨床工学技士	災害時・救急医療環境、感染者の排泄物を簡易に殺菌・消毒できる装置	簡易・小型		災害時・救急医療環境
MS病院	看護師	使用頻度の少ない病院に対応した小型で簡易な滅菌オートクレーブ	簡易・小型		
TS病院	臨床工学技士	既に商品開発を済ませたニーズだが、簡易型無菌テント。 血液透析の場での、インフルエンザ感染防止対策。	簡易・簡便		

境の中で長期間生き残ることが報告されている。

表面除染には、主として、水を含む液体洗剤が使用され、塩素系流体、第4級アンモニウム系化合物、フェノール系物質のほか、最近では、溶解した過酸化水素などの消毒剤が用いられ、前述の細菌をある程度取り除けるようになってきている^{13) 14)}。ハイリスクの医療機器・器具については、高圧水蒸気、エチレンオキシドガス、オゾン滅菌器を使用した除染がされている^{15) 16) 17)}。しかし、これらの除染法のうち後者の2つは、化学物質による健康被害を患者および職員にもたらす欠点がある¹⁸⁾。また、上述の液体系洗剤では、柔らかい家具、ベッドリネン、カーテン、マットレス、布張り家具等の除染が難しく、ベッドフレーム、ロッカー、コールボタンなどの複雑な器物が十分に洗浄しきれない場合がある^{13) 14)}。

また、ここ数年、手術用ロボットが急速に普及したことに伴い、ロボットのパーツ等の洗浄・滅菌に関する講演が日本医療機器学会大会において増えている。複雑でマイクロな構造物を十分に滅菌・洗浄するための方法論の試行錯誤と検討が繰り返されている。

国内のクリニック、特に歯科に関しては、第91回日本医療機器学会大会の歯科セッションにおいて、座長が「感染防止が正式にセッションで取り上げられるようになったことに、隔世の感を抱く。以前なら、とにかくアンタッチャブルで、口にしてはならないとの雰囲気が強かった」とコメントされたことに象徴されるように、これまで「臭いもの、都合の悪いことにはフタ」をしてきた、業界の風潮・文化が、ここに来て、変化しつつあることが感じられる。今後は患者側からの感染予防に対するニーズや期待の増大に伴い、顧客サービスの観点から、クリニック側

が、費用対効果を横目で見ながら、推進あるいは推進を検討するケースが増えることが推察される。関連ビジネスが始まり広がる可能性が推察できる。また、都市型の歯科クリニックは、その経営が立地に依存する度合いが大きいため、家賃の高さが問題になっていて、それとの関係から、狭い空間の有効活用が一つのテーマになっている模様。クリニック内の省スペース、空間合理利用ニーズが潜在・顕在していることが伺われた。

3.1.2 病院ニーズ調査

地域イノベーション戦略支援プログラム(東日本大震災復興支援型)知と医療機器創生宮城県エリア実施の「医療従事者ニーズ調査」¹⁾で得られた全880件のニーズから感染防止に関するニーズ11件を抽出した結果を表1に示す。簡易・小型化を求めるニーズが4件、災害時・救急医療環境でのニーズが5件と多かった。また、食中毒防止や、透析患者のインフルエンザ感染防止など、具体的な症状・状況に特化したニーズに対し、自力対応したり、装置開発したりするなど、現場で高い意識と実行力を有する例のあることがわかった。

3.1.3 低温大気圧プラズマについて

低温大気圧プラズマは、電子、イオン、および反応性および中性分子による電氣的に準中性の「海」で、その状態下での電子/イオン成分は、バックグラウンドガスの電子/イオン成分の100万分の1程度である^{19) 20) 21)}。電子は質量が小さいため、印加電場に反応しやすくなる。このような媒体に電場を印加すると、周囲の「ガス」のイオンおよび中性分子よりはるかに大きなエネルギーを得た

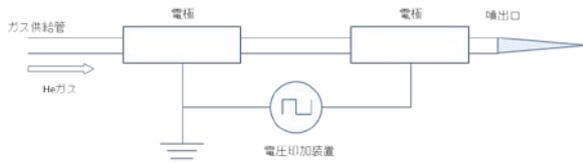


図 2 低周波プラズマジェットの模式図

電子が出現する^{20) 21) 22)}。こうして、電子の平均エネルギー(温度スケールで測定した場合、数万ケルビン)が中性物質、イオンおよびラジカルのエネルギーよりもはるかに大きい非平衡状態が、室温に近いまま達成され、低い平均ガス温度で高温の化学反応や物理反応を促進できる状態になっているため、プラズマに晒される対象物の温度上昇をもたらすことなく、高エネルギー成分を照射することが出来る。

そして、TeschkeとEngemannが、図2に示すような、内径2~5mmの石英パイプにHeガスを通し、電圧印加装置により10kHzほどの低周波のパルス電圧を印加してパルス放電させることで噴出口から細く伸びる、LFプラズマジェット生成方式を提案したことで、アスペクト比の大きい形状のプラズマジェットを、印加する電圧の向きに応じて射出方向を決めて噴出できるようになった²³⁾。媒質ガス流がプラズマ化しているので、対象物に直接的にプラズマ照射することが可能である²⁴⁾。

北野らは、LFプラズマジェットの放電機構を明らかにし、それに基づき、媒質ガス塊中に電場を形成する電場形成要素を備え、幅広いパラメーターで安定したプラズマ流を生じさせることに成功し、その装置と方法について出願し特許されている²⁴⁾。さらに、北野らは、pHを3.5になるよう調整した液体に60秒ほど低温大気圧プラズマを照射することで、その殺菌力を滅菌保証レベル;微

表2 低温大気圧プラズマの評価

項目	調査結果	評価
1. 利点	<ul style="list-style-type: none"> ・処理対象は平面でなくともよい ・アーク放電による放電損傷が少ない ・プラズマ安定 対象による変化少 ・高密度プラズマの利用が可能 	
2. 殺菌効果向上	<ul style="list-style-type: none"> ・PH<4. 8の液体併用で劇的向上(北野ら JP4408957) 	<ul style="list-style-type: none"> ・殺菌有意性大 ・酸性液ダメージが新たな問題(対象物・使用者)
3. 問題点(使用者の立場で)	<ul style="list-style-type: none"> ・紫外線発生 ・オゾン発生 	<ul style="list-style-type: none"> 使用者の健康への悪影響を低減あるいは回避策の併設が課題
4. 不利な点(使用者の立場で)	<ul style="list-style-type: none"> ・ガスボンベ必要 ・電源必要 	<ul style="list-style-type: none"> ・ハンディ化、可搬化に不利 ・とり回し悪し

生物の生存確率 1.0×10^{-6} にまで向上できることを示し、その方法と装置の特許されている²⁵⁾。

このように、LFプラズマジェットは、特定の範囲のpHを有する酸性溶液との組み合わせにより、滅菌法となり得ることが示されており、期待される方法である。

一方、低温大気圧プラズマは生成時に紫外線を放射することが、ヘリウムガスを用いた場合²⁶⁾およびアルゴンガスと窒素ガスを用いた場合²⁷⁾について、それぞれ分光測定結果で示されている。作業や周囲にいる者の目や皮膚への悪影響を避けるための防護策の措置が必要とされる手法である。また、酸素ガス共存下で低温大気圧プラズマを発生させると、オゾンガスの発生が避けられないことから、装置の使用においては、換気を十分に実施すること、作業による吸引の防止に努めることなどが、注意喚起されている²⁸⁾。以上の利点、特質、問題点、不利な点をまとめたのが表2である。

3.1.4 プラズマクラスターイオンについて

西村が、常温・常湿環境下に容積約14.4m³の閉鎖ビニールチャンバー(縦1.8m×横4.0m×高さ2.0m)を用い、同チャンバー内にプラズマクラスターイオン発生装置を空気攪拌用の小型ファンと共に設置し、チャンバー内1mの高さに寒天平板を置き、プラズマクラスターイオンに2時間暴露させた後、37℃のインキュベーター内で24時間培養したところ、一定のコロニー形成抑制効果があったことを報告している。

3.1.5 低温大気圧プラズマとプラズマクラスターイオンの比較

低温大気圧プラズマとプラズマクラスターイオンの比

表3 プロトタイプ製作に向けた、低温大気圧プラとプラズマクラスターイオンの比較

	低温大気圧プラズマ	プラズマクラスター活用
殺菌	◎ 効果有 酸性溶液との組み合わせで効果飛躍的向上	○ 一部効果有
紫外線	× 放射有	◎ ユニット使用で眼への直接入射なし
オゾン	× 発生有り 人体には害、殺菌には功	× 発生有り 人体には害、殺菌には功
ガス ボンベ	× 必須	◎ 不要(大気使用のため)
ガス 価格	× 高価	◎ 無料、同上
ガス 使用量	× 大量	◎ 心配無用、同上
設備、	△ 電源、マスフロー	◎ 市販ユニット活用可
費用	× マスフローが高価で購入困難(予算の制約)	◎ 手ごろな価格の入手可

較を表3に示す。殺菌力については、低温大気圧プラズマが、pH3.5程度の酸性溶液と組み合わせた場合に、滅菌保証同等レベルの性能を有し、優れているが、低温大気圧プラズマは、ガス供給が必要なため、そのユーティリティーが欠かせず、装置・設置が大掛かりになり、また、消耗品経費も掛かる。さらに消耗品ガスが欠けると装置としての用を足さない。また、作業者の健康被害を防止するための策を装置構成や運用においてしなければならない不利がある。一方、プラズマクラスターイオンの方は、特定のガスを要さないため、装置簡略化、操業簡便化において比較優位がある。西村が報告したように³⁾一定の効果があるなら、適用可能性を検討する余地があると考え、プラズマクラスターイオン簡易送風装置を作ることとした。

3.2 プロトタイプ製作

送風される対象物をステージ上に置くと自動で送風が開始されるように製作したプロトタイプを図3に示す。対象物としてスパチュラをステージ上に置いてある。対象物の重量でステージが沈み、スイッチが入り、その信号が無線デバイスを通し、受信側に送られ、外部スイッ

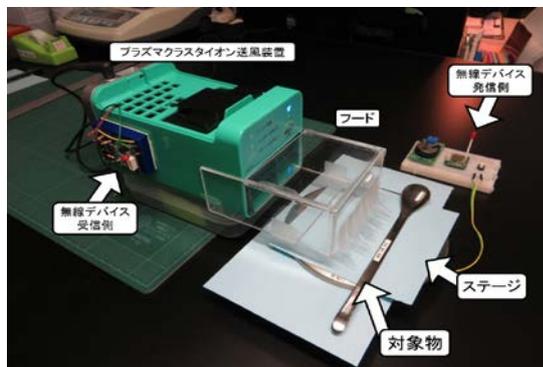


図3 自動送風開始機能を付属させたプラズマクラスターイオン発生プロトタイプ

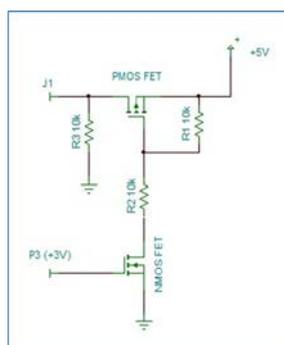


図4 外部スイッチ回路

チ形成回路を通し、本体にONの信号を伝え、送風を開始させる構成となっている。送風口には、風が対象物に向かうようにフードを取り付け、また、風の発生を視認するためにフードに短冊状のフィルを取り付けた。プロト製作は、シャープ株式会社製プラズマクラスターイオン発生装置IG-B20を採用し活用した。同装置がスイッチ端子への接続が可能であったため、外部スイッチを設置することができた。本体のスイッチングが、OFF→弱→強→OFFとトグルする形式だったので、マイコンを用い、ON/OFF作動に単純化する改造をした。改造には無線デバイス中のマイコンプログラムを用いた。外部スイッチ回路は、ブレッドボード、抵抗およびMOSFETを用いて作成した。本体の横に付着している青い部分がそれである。本体のスイッチング電圧5Vと、無線デバイスのスイッチング電圧3.6Vの調整を図っている。その回路を図4に示す。

3.3 寒天平板培地上大腸菌塗抹試験

図5に、寒天平板培地上に塗抹した大腸菌にプラズマクラスターイオンを送風暴露している様子を示す。送風暴露およびインキュベーター中での培養の後、カウントに適したサンプルは、希釈倍率が 10^{-6} のサンプルで、そのコロニー数は、送風なしの場合は127および58で、



図5 寒天平板培地上に塗抹した大腸菌にプラズマクラスターイオンを送風暴露している様子



図6 寒天平板培地試験の一例；プラズマクラスターイオンに120秒晒したサンプル(左)と、0秒晒したサンプル(右)、いずれも希釈倍率 10^5 倍

送風時間120秒の場合は57および42, 送風時間1200秒の場合は26および50であった。送風の有無による有意な差は見られず, 西村の結果³⁾と異なった。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 宮城県産業技術総合センターの小松迅人氏, 小野仁氏および石川潤一氏に多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 地域イノベーション戦略支援プログラム(東日本大震災復興支援型)知と医療機器創生宮城県エリア成果概要 平成24年度～平成28年度 p.387
- 2) 北野勝久:大気圧低温プラズマの新しい応用 ～分析装置から医療～, 大阪大学大学院工学研究科アトミックデザイン研究センターアニュアルレポートVol.1(2014)p.43-47
- 3) 西村秀一:殺菌性能を有する空中浮遊物質の放出を謳う各種電気製品の, 寒天平板培地上の細菌に対する殺菌能の本体についての解析, 感染症学雑誌第86巻第6号(2012)pp.723-733
- 4) Flanagan ME, Welsh CA, Kiess C, et al.:A national collaborative for reducing health care associated infections: current initiatives, challenges, and opportunities. Am J Infect Control 2011; 39 : p. 685-689.
- 5) 厚生労働省: 医療施設における院内感染の防止について
www.mhlw.go.jp/topics/2005/02/tp0202-1.html
- 6) Lu P-L, Siu LK, Chen T-C, et al. : Methicillin-resistant Staphylococcus aureus and Acinetobacter baumannii on computer interface surfaces of hospital wards and association with clinical isolates. BMC Infect Dis 2009; 9: p.164.
- 7) Carducci A, Verani M, Lombardi R, Casini B, Privitera G. : Environmental survey to assess viral contamination of air and surfaces in hospital settings. J Hosp Infect 2011; 77: p. 242-247.
- 8) Cheng KL, Boost MV, Chung JWY. : Study on the effectiveness of disinfection with wipes against methicillin-resistant Staphylococcus aureus and implications for hospital hygiene. Am J Infect Control 2011; 39: p. 577-580.
- 9) Hooker EA, Allen SD, Gray LD. : Terminal cleaning of hospital bed mattresses and bed decks does not eliminate bacterial contamination. Am J Infect Control 2011; 39: p. E23-E24.
- 10) Creamer E, Humphreys H. : The contribution of beds to health care associated infection: the importance of adequate decontamination. J. Hosp. Infect 2008; 69: p. 8-23.
- 11) Morgan DJ, Liang SY, Smith CL, et al. : Frequent multidrug-resistant Acinetobacter baumannii contamination of gloves, gowns, and hands of healthcare workers. Infect. Control. Hosp. Epidemiol. 2010; 31: p. 716-721.
- 12) Otter JA, Yezli S, French GL. : The role played by contaminated surfaces in the transmission of nosocomial pathogens. Infect. Control. Hosp. Epidemiol. 2011; 32: p.687-699.
- 13) Guilhermetti M, Marques Wiirzler LA, Castanheira Facio B, et al. : Antimicrobial efficacy of alcohol-based hand gels. J Hosp. Infect. 2010; 74: p. 219-224.
- 14) Dixon JM, Carver RL. : Daily chlorohexidine gluconate bathing with impregnated cloths results in statistically infections. Am. J. Infect. Control. 2010; 38: p. 817-821.
- 15) Diab-Elschahawi M, Blacky A, Bachhofner N, Koller W. : Lumen claims of the STERRAD 100NX sterilizer: testing performance limits when processing equipment containing long, narrow lumens. Am J Infect Control 2011; 39: p. 770-774.
- 16) Berrington AW, Pedler SJ. : Investigation of gaseous ozone for MRSA decontamination of hospital side-rooms. J. Hosp. Infect. 1998; 40: p. 61-65.
- 17) Saito R, Uetera Y, Saito Y, Okamura N, Moriya K, Koike K. : Evaluation of the efficacy of a low temperature steam and formaldehyde steriliser by using biological indicators. J. Hosp. Infect. 2009; 73: p. 179-180.
- 18) Svrcek J, Marhoul A, Kacer P, Kuzma M, Panek L, Lerveny C. : The influence of operating conditions on the efficiency of vapor phase hydrogen peroxide in the degradation of 4-(dimethylamino) benzaldehyde. Chemosphere 2010; 81: 617.
- 19) Kogelschatz U. : Atmospheric-pressure plasma technology. Plasma Phys. Cont. Fus. 2004; 46: p.

B63-B75.

- 20) Fridman AA, Kennedy LA. : Plasma physics and engineering. Boca Raton: CRC Press; 2004.
- 21) Roth JR. : Industrial plasma engineering: applications to nonthermal plasma processing. Boca Raton: CRC Press; 2001.
- 22) Raizer Y. : Gas discharge physics. Berlin: Springer-Verlag; 1991.
- 23) M. Teschke and J. Engemann Contributions to Plasma Physics, : Piezoelectric Low Voltage Atmospheric Pressure Plasma Sources, 2009; 49(9): p.614-623.
- 24) 日本国特許第4677530号
- 25) 日本国特許第4408957号
- 26) 赤松 浩:プラズマジェットの放電および分光評価, プラズマ応用科学 Vol.17(2) Dec. (2009), p.91-96.
- 27) 湯地敏史, 須崎嘉文, 山脇孝, 松島勇雄, 赤塚洋:大気圧非平衡DCパルス放電プラズマの発光分光計測及びPENフィルムの表面改質, 高温学会誌 33, 3(2997), p.137-141.
- 28) 株式会社アクアWebページ「大気圧プラズマとは」
<https://www.aqa-kyoto-plasma.com/blank>

【研究論文】

【平成24～29年度 受託研究】

施設園芸栽培の省力化・高品質化実証研究(被災地における農産物加工技術の実証研究)

佐藤 信行, 千葉 直樹^{*1}, 庄子 真樹^{*2}, 日向 真理子, 羽生 幸弘, 石川 潤一, 櫻井 晃治^{*1}, 毛利 哲^{*2},
中村 茂雄^{*2}, 今野 政憲^{*3}, 畑中 咲子

食品バイオ技術部

(*1現 農業・園芸総合研究所, *2現 公立大学法人宮城大学, *3現 材料開発・分析技術部)

被災地域の産業振興を目指して、地域農産物を利用した新たな加工品開発に取り組んだ。高付加価値化技術としてマイクロ波減圧乾燥に着目し、地域農産物への適性を確認し絞り込みを行った。イチゴでは、既存の真空凍結乾燥、温風乾燥などの乾燥法との比較からマイクロ波減圧乾燥の特徴を明らかにし、リンゴ、ブドウについても、同様に特性評価を行った。イチゴの長期保存試験では、リナロールなどの香気成分、アスコルビン酸、色調(明度と赤味)が次第に減少していくことを確認した。

キーワード: 高付加価値化, マイクロ波減圧乾燥, イチゴ, リンゴ, ブドウ

1 緒言

宮城県の震災復興計画では、震災前のレベルに戻す単なる復興ではなく、新たな産業振興を目指している。県内の食品企業では、震災後に失った取引先を回復し、さらに新たな取引先を獲得するために魅力的な新商品開発が求められており、独自性・地域性を出せる地域農産物利用や新規技術導入による高付加価値化への関心が高い。

一方、被災地域の農産物の生産体制の整備が進められる中、さらなる収益向上の手段の一つとして、規格外品や未利用部位の有効利用があげられる。

そこで、地域農産物を利用した新たな農産加工品を生み出すことを目指して以下の実証研究を行った。ニーズ調査では、技術調査及び地域農産物・新規技術の現状やニーズについて、農業法人や食品企業の聞き取り調査を行った。また、高付加価値化技術としてマイクロ波減圧乾燥に着目し、イチゴについて他の乾燥法との比較と商品化に向けた長期保存試験を実施した。さらに、対象地域の農産物(リンゴ、ブドウなど)への適性を確認し、特性を評価したので報告する。

2 ニーズ調査

2.1 方法

亘理町、山元町などの被災地域にある施設園芸の農業生産法人7社、一次加工メーカー6社、食品加工メーカー8社に対して、生産される農産物の現状や規格外品の発生状況、加工メーカーでの地域農産物の利用状況や量・スペック、製造技術などについて初年度に聞き取り調査を行った。

2.2 結果

震災後、亘理町や山元町では大規模法人経営の取り組みが増加しており、高品質農産物の生産や安定供給が期待される。同時に、規格外品の発生量も増加するため、加工ニーズが高まることが予想された。一次加工メーカーでは、県産農産物の利用は価格・生産量が課題だが、お土産や外食産業向け一次加工品など、より高価格帯の商品への利用であれば可能性があると思われる。食品加工メーカーでも、地域農産物利用は大

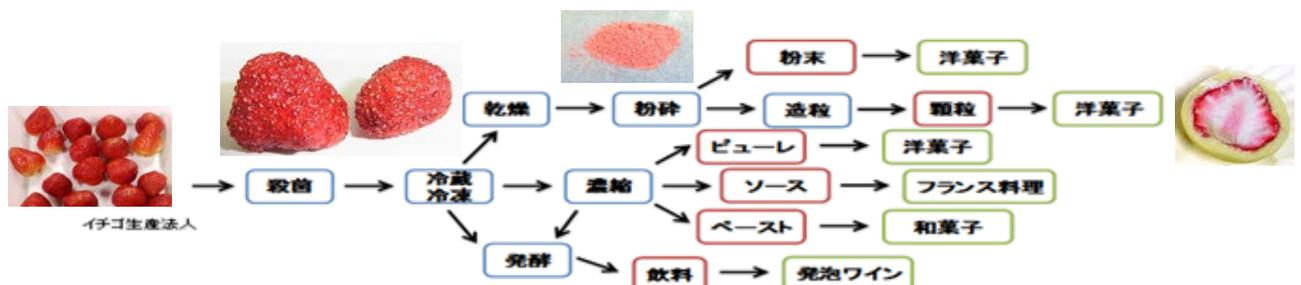


図1 イチゴの高付加価値化加工展開イメージ

企業との差別化要素となるものの、同様に価格・生産量が課題であることがわかった。また、商品の高付加価値化の手段の一つとして高度加工技術の導入も選択肢であることを確認した。

農産物を安定的に生産できる環境が整いつつある中、新規な加工技術を導入してブランド性の強い商品を開発することが、復興の加速化に重要であると考えられた。被災地の代表的な農産物のイチゴについて加工技術と想定商品の展開イメージを作成した(図1)。

3 マイクロ波減圧乾燥によるイチゴ乾燥品の検討

被災地の代表的な農産物であるイチゴ (*Fragaria* × *ananassa*, バラ科) に関して、マイクロ波減圧乾燥法と他の乾燥法との比較により特性を明らかにし、商品化に向け保存試験を行った。

3.1 イチゴ乾燥品の特性評価

3.1.1 方法

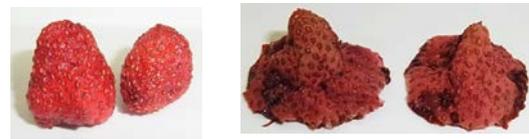
イチゴは品種「もういっこ」を用い、果実重量は平均 9.3g だった。乾燥は、マイクロ波減圧乾燥(西光エンジニアリング(株) MVD-LAB, 40°C, 2時間)、送風乾燥(株)フジマック コンビオーブンFSCCWE61, 10.1kW, 70°C, 16時間)、真空凍結乾燥(株)東京理科機械 FD-550, 30°C, 50時間、以下FD)で冷凍果実を使って行った。

味と香りのマッピングを行うために、味評価装置(ASTREE)と香り評価装置(HERACLES) (アルファモス・ジャパン(株))で測定を行った。香り評価装置では、乾燥イチゴを39倍の水に分散したものを、味評価装置では、金属メッシュ及びろ紙により濾別した液を用いた。味評価装置の半導体膜センサー(7種)の出力、及び香り評価装置の2種のGCカラムのFIDピークの時間及び面積について、AlphaSOFTにより主成分分析を行った¹⁾。色調測定は、乾燥イチゴに蒸留水を加えたペーストについて、色差計(日本電色工業(株)Σ-80)でL*, a*, b*を測定した。アスコルビン酸は、イチゴ乾燥品1gをリン酸水溶液とともに粉砕して抽出後に定容し、RQフレックスアスコルビン酸テスト(MERCK)により実施した²⁾。

3.1.2 結果

マイクロ波減圧乾燥では他の乾燥に比べ乾燥時間が短く、FDと同様に形状が保たれることがわかった

(図2)。イチゴ乾燥品の香り評価の主成分分析では、マイクロ波減圧乾燥は、FDに近い位置に示され(図3)、味評価結果でも同様の傾向がみられた(図4)。



マイクロ波減圧乾燥 70°C温風乾燥

図2 イチゴ乾燥品の比較

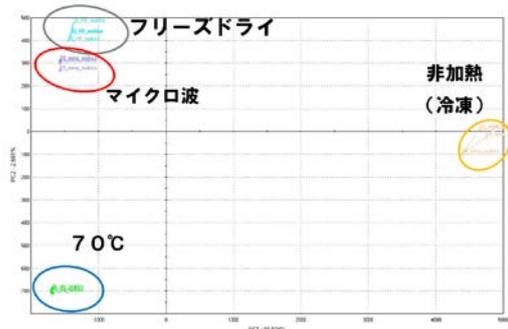


図3 イチゴ乾燥品の香りの主成分分析結果

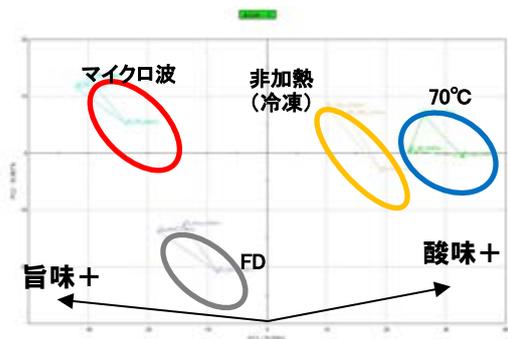


図4 イチゴ乾燥品の味の主成分分析結果

(原点からの実線は第1, 2主成分の算出に用いた固有ベクトル。同一サンプル内の標準偏差の小さいセンサー測定値で解析。)

アスコルビン酸(還元型)は、40°C送風乾燥が最も多く、次いでFDで、70°C送風乾燥が最も少なかった(図5)。

イチゴ乾燥品の色調測定結果について、図6に明度(L*)と赤色度(a*), 図7に黄色度(b*)と赤色度(a*)をプロットした。赤色度は、70°C送風乾燥<40°C送風乾燥<マイクロ波減圧乾燥<冷凍(未乾燥)<FDの順に高くなり、加熱の程度が大きいほど低くなる傾向だった。一方、明度L*は、マイクロ波減圧乾燥が最も高く、70°C送風乾燥やFDで低かった。

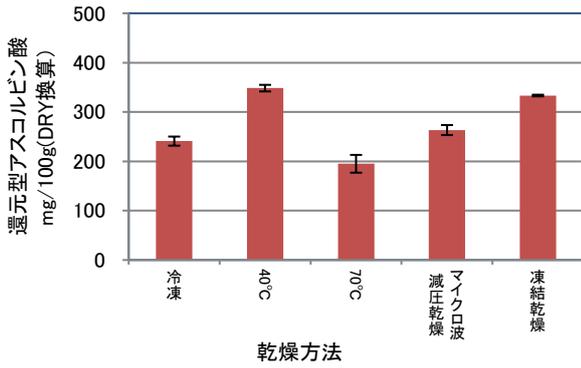


図5 還元型アスコルビン酸のRQフレックス測定結果

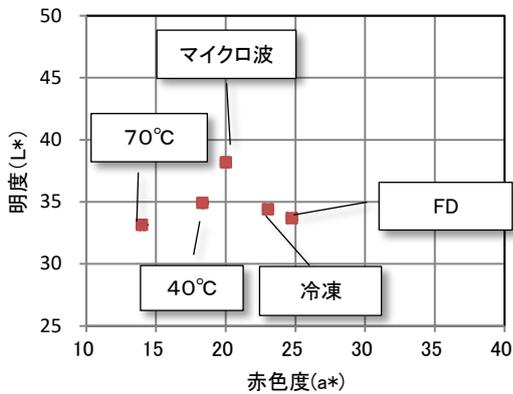


図6 色調測定結果 (明度と赤色の関係)

黄色度(b*)は、70°C送風乾燥>40°C送風乾燥>マイクロ波減圧乾燥>冷凍(未乾燥)>FDの順に低くなり、加熱の程度が大きいほど高くなる傾向だった。

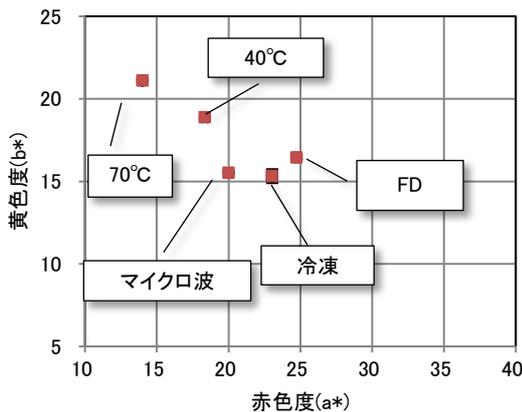


図7 色調測定結果 (黄色度と赤色の関係)

以上の結果から、マイクロ波減圧乾燥では、FDより短時間で、FDに近い形状を保った乾燥イチゴの製造が可能であった。味・香り評価の主成分分析の結果、味・香りともFDに近い位置にプロットされた。

3.2 イチゴ乾燥品の保存試験

イチゴのマイクロ波減圧乾燥品の保存中の品質調査を、マイクロ波減圧乾燥技術の実用化を目指す構成員の(株)はつらつと共同で実施した。産業技術総合センターでは、経時的にアスコルビン酸、色調及びGC/MSによる香り成分の評価を実施した。

3.2.1 方法

「とちおとめ」と「もういっこ」の2品種の冷凍品についてマイクロ波減圧乾燥による乾燥を行った。包装は、表面が透明蒸着PET12μm/CP50μmラミネート、裏面アルミ蒸着PET/CP50μmとした。イチゴ乾燥品10gを乾燥剤(酸化カルシウム5g)とともに上記包材で密封し、恒温恒湿機(タバイエスペック(株)PLATINUS LUCIFER PL3-G)で温度25°C、相対湿度50%の条件で9ヶ月間保存した。定期的に、重量、アスコルビン酸含有量、色調、GC/MSによる香り成分の測定を実施した。香りの評価はGC/MS-QP2010Plus (Sniffer9000付)(株)島津製作所を使用した。試料は乾燥イチゴを蒸留水で19倍希釈した水分散液を用いた。試料水分散液4.5gに、内部標純物質として10ppmシクロヘキサノール水溶液0.5mLを加え、塩化ナトリウム5gを加えた後、40°Cで20分間加熱し、香り成分をSPMEに吸着させ測定を行った。アスコルビン酸測定・色調については、3.1.1と同様の方法で実施した。

3.2.2 結果

イチゴ乾燥品の重量変化の区間ごとの測定結果を図8に示す。

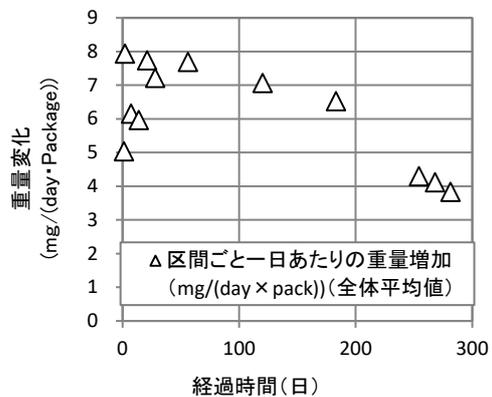


図8 1日・1パッケージあたりの重量変化 (全体平均・区間ごと)

保存試験開始から180日目までは1日あたりの重量変化は漸減したが、240日目に180日目の半以下になることから、乾燥剤による吸湿能力が低下したことが推測された。(株)はつらつの食味試験の結果から、賞味期限は6ヶ月という結果が得られており、重量変化と矛盾しない結果となった。

乾燥品のアスコルビン酸含有量は保存とともに減少していくことがわかった(図9)。GC/MS測定結果では、芳香成分であるリナロール、酢酸イソアミル、酪酸エチルは、保存につれ減少傾向である一方、不快臭成分に分類されるジメチルスルフィドやヘキサナールは増加傾向であった(図10)。

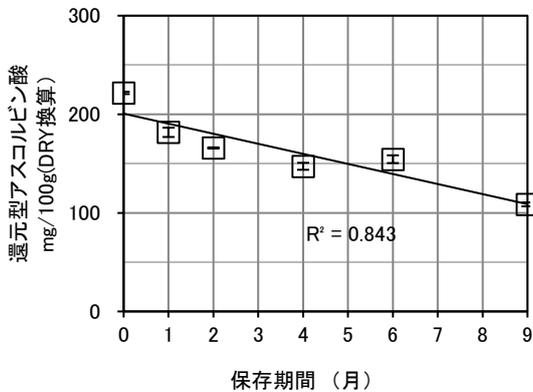


図9 乾燥品の還元型アスコルビン酸の経時変化(もういっこ)

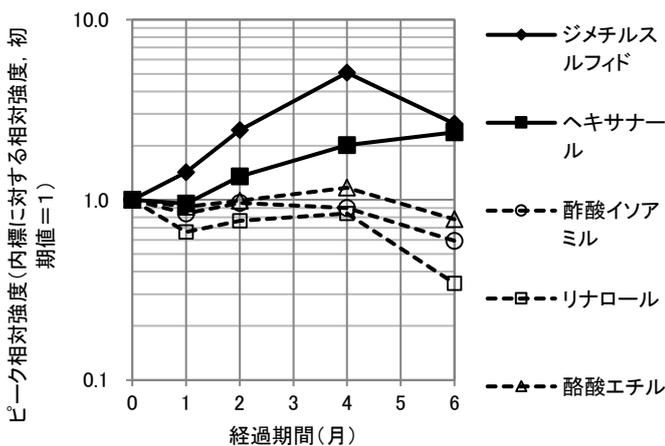


図10 乾燥品の香り成分の経時変化(とちおとめ)

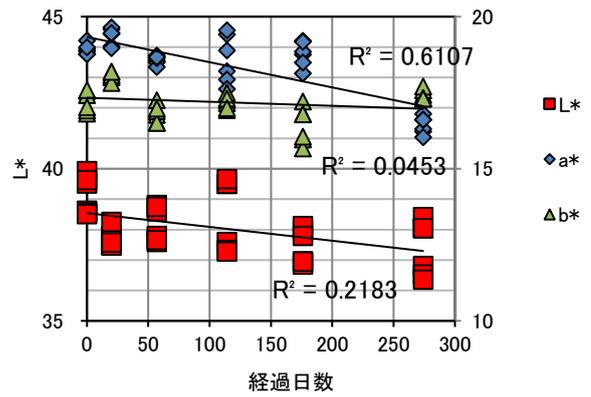


図11 乾燥品の色の経時変化(もういっこ)

色調は、L*,a*が、減少傾向であったが、b*は大きな変動はみられなかった(図11)。

4 その他農産物の乾燥品の検討

被災地域で生産される果実(リンゴ、ブドウ、イチジク等)や野菜(セリ、パクチー、明日葉等)についてマイクロ波減圧乾燥を実施した中で、適性が高いと判断したリンゴ、ブドウについて他の乾燥法との比較を行った。

4.1 リンゴ乾燥品の検討

4.1.1 方法

試料の品種は「ふじ」で、果実重量は約350g、果汁のBrixは11.7であった。皮を剥き、厚さ約1cmのイチヨウ切りにし、1%クエン酸水溶液に浸漬した後、冷凍した。乾燥は、マイクロ波減圧乾燥、熱風乾燥(70℃、24時間)、常温調湿乾燥(㈱サント電業SUNDRY-HPTP、40℃44時間)(以下「調湿」)、真空凍結乾燥(40℃、48時間)(以下「FD」)で行った。図12に乾燥リンゴと原料の冷凍リンゴの写真を示した。



図12 リンゴ乾燥品

乾燥試料及び凍結試料について、味香り評価とGC/MS測定を行った。味香り評価は、3.1.1と同様に実施し、GC/MS測定は、3.2.1と同様に実施した。

4.1.2 結果

味評価の主成分分析結果は、70℃、調湿、マイクロ波、FDが、加熱程度の順に並び、冷凍が離れた位置になった。マイクロ波はFDと最も近い評価結果となった(SPSセンサーを除く6センサーの結果 図13)。

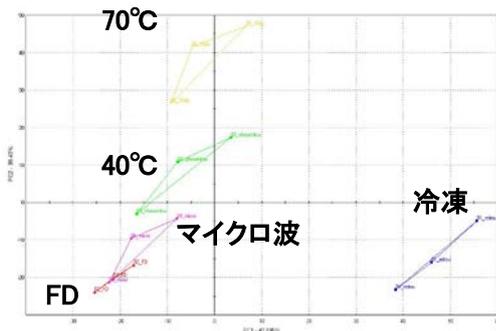


図13 乾燥リンゴの味評価結果

香り評価の主成分分析結果は、70℃、調湿、FDが、加熱程度の順に並び、冷凍が離れた位置になった。FDは冷凍とマイクロ波との間の評価結果となった(識別力0.9以上のピークによる解析結果 図14)。

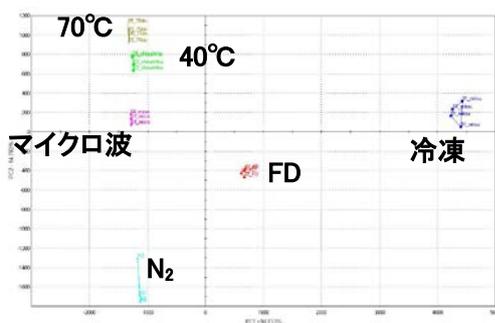


図14 乾燥リンゴの香り評価結果

GC/MSの測定結果によると、冷凍ではn-butylacetate(甘い香り),hexanal(青い草の香り),2-methylbutylacetate(甘い香り),trans-2-hexenal(青い香り),n-hexylacetate(フレッシュグリーン),n-hexylalcohol(青臭い香り)などが観察された。FDでは、n-butylacetate(甘い香り)や、2-methylbutylacetate(甘い香り)が減少し、その他の青い香りが目立つ結果となった。70℃乾燥では、全体に香り成分が少ないが、新たにfulfural(カラメル様の香ばしい香り)が生成していた。

香りのバランスを比較するために、①甘い香り(n-butylacetateと2-methylbutylacetateの面積の和)とマイナス評価の青い香り(hexanalとtrans-2-hexenalの面積の和)の相対値、②香ばしい香り(fulfural)の面積と内部標準(cyclohexanol)の相対値を図15に示した。マイクロ波減圧乾燥は、原料である冷凍に最も近かった。

マイクロ波減圧乾燥による乾燥リンゴの味評価結果は、FDに近く、香り評価結果は、調湿乾燥に近かった。GC/MSによる測定結果では、マイクロ波減圧乾燥は、冷凍に比べて各香りピークが小さいものの、香りのバランスは冷凍に近いという結果になった。

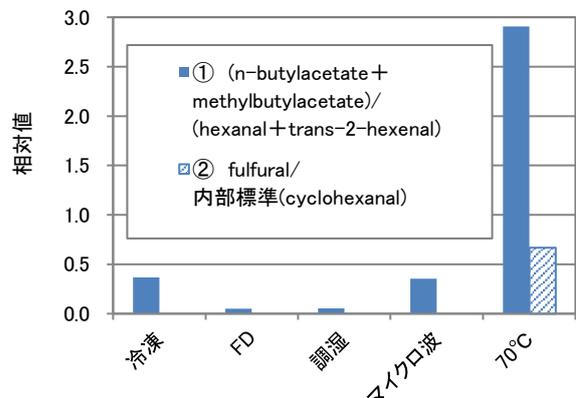


図15 乾燥法の異なるリンゴの香り成分の相対面積

4.2 ブドウ乾燥品の検討

被災地域の山元町では、ブドウ(*Vitis vinifera*,ブドウ科)の栽培がされており、また、近年人気のシャインマスカットの栽培技術について本事業で取り組んでいるためシャインマスカットを試料とした。ブドウでは落粒などの有効活用のために、マイクロ波減圧乾燥の乾燥適性について検討を行った。

4.2.1 方法

試料は、市販シャインマスカット(山梨県産)を用いた。乾燥方法はマイクロ波減圧乾燥(40℃、2時間)、真空凍結乾燥(40℃設定、44時間、以下FD)、送風乾燥(40℃98.6h、70℃14h)で行った。送風乾燥は、アスコルビン酸1%水溶液で5分間のブランチング処理を行った後、乾燥した。香气成分のGC/MSによる分析は、3.2.1と同様に実施し、色調は色差計により乾燥品のL*,a*,b*を測定した。

4.2.2 結果

送風乾燥(40℃, 70℃)はいわゆる干しぶどうの外観・風味となった。FDは鮮やかな色調が残り、萎縮も小さかった。マイクロ波減圧乾燥はFDに次いで色調が残り、萎縮も小さかった(図16)。



真空凍結乾燥 (FD) マイクロ波減圧乾燥 送風乾燥 (40℃) 送風乾燥 (70℃)

図16 ブドウ乾燥品の外観

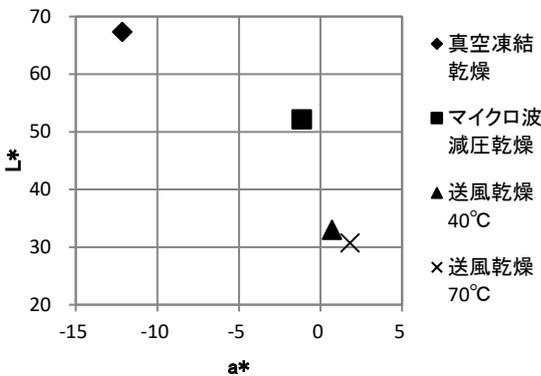


図17 ブドウ乾燥品の色測定結果

ブドウ乾燥品の色測定結果を図17に示す。マイクロ波減圧乾燥のa*の値はマイナスであり緑色が残っていた。最もa*の値が低く緑色が残っているのはFDで、送風乾燥は、40℃も70℃もa*の値はプラスであり、緑色は消失していた。

■ 2-ヘキセナール ■ ヘキサナール
 ■ 1-ヘキサノール ■ リナロール
 ■ ゲラニオール

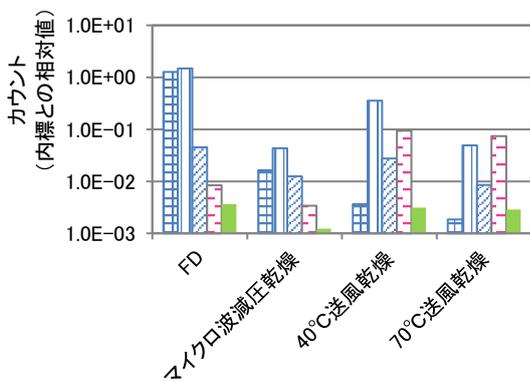


図18 乾燥法の異なるブドウの香り成分

GC/MSによる測定結果では、青臭さの原因となる2-ヘキセナールやヘキサナール、1-ヘキサノールなどがFDでは多かった。芳香成分であるリナロールやマスカット香として知られるゲラニオール³⁾については、マイクロ波減圧乾燥より送風乾燥で多い傾向にあった。(図18)。

5 まとめ

被災地域の産業振興を目指して、地域農産物を利用した新たな加工品開発に取り組んだ。高付加価値化技術としてマイクロ波減圧乾燥に着目し、地域農産物(イチゴ、リンゴ、イチジク、ブドウ、セリ等)への適性を確認し絞り込みを行った。イチゴでは、真空凍結乾燥、温風乾燥など既存の乾燥法との比較を行い、マイクロ波減圧乾燥では、真空凍結乾燥より短時間に形状を保った乾燥イチゴの製造が可能だった。さらに、リンゴ、ブドウについても、同様に特性評価を行った。イチゴの長期保存試験では、リナロールなどの香り成分、アスコルビン酸、色調(明度と赤味)が次第に減少し、ジメチルスルフィドなどの不快臭成分が増加する傾向を確認した。

ブドウ乾燥品では、マイクロ波減圧乾燥で、香りの優位性は確認できなかったものの、緑色の残る新たなブドウ乾燥品の製造の可能性が示唆された。

なお、本研究は農林水産省「食料生産地域再生のための先端技術展開事業」の「被災地における農産物加工技術の実証研究委託事業」(平成24年度から平成27年度まで)及び「施設園芸栽培の省力化・高品質化実証研究委託事業」(平成28年度から平成29年度)により実施した。

参考文献

- 1) 千葉直樹, 櫻井晃治, 佐藤信行, 畑中咲子, 「マイクロ波減圧乾燥により加工したイチゴの味と香り評価」, ニューフードインダストリー, vol.59, No.1(2017)
- 2) 作物の品質判定(茨城県作成)(農林水産省WEBSITE掲載) http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/ibaraki01.html
- 3) 平野健, 安原正幸, 岡本五郎, 「生食用ブドウの香り成分について」, 岡山大農学報, (83), 1-7(1994)

地域資源微生物の食品加工特性評価

石川 潤一, 樋口 敦^{*1}, 小山 誠司^{*2}, 畑中 咲子

食品バイオ技術部

(*1現 新産業振興課, *2現 企画・事業推進部)

発酵食品に欠かせない乳酸菌や酵母は、食品の発酵のみならず機能性成分の産生など、多くの可能性を秘めている。本研究では、これまでに乳酸菌として収集した959菌株の生酸菌の8割の属種を同定するとともに、抗菌物質産生の有無を調査した。次いで、一部の菌株について抗生物質耐性を調べ、食体験のある属種であり、抗菌物質を産生せずかつ抗生物質耐性のなかった菌株を選抜した。更に、これらのうちからヨーグルトおよび漬物への適用を目標に、ヨーグルトスターターとして良好な生酸性、凝乳性に優れた菌株を、なす漬への応用を視野に、官能評価、ガスクロマトグラフ質量分析により香気の優れた菌株を選抜した。

キーワード：乳酸菌、バクテリオシン、抗生物質耐性、香り評価、ガスクロマトグラフ質量分析

1 緒言

味噌、醤油をはじめチーズ、ヨーグルト、漬物等の発酵食品に欠かせない乳酸菌や酵母は、食品の呈味向上、風味向上、保存性向上だけでなく種々の健康機能性成分の産生など、多くの可能性を秘めている。国内においては、酵母や乳酸菌などの有用微生物をその地域の食材や自然界から分離して微生物バンクを構築し、地域の食産業振興に活用する取り組みが増えている。

本県においても、生酸性を指標とし、乳酸菌の取得を目標として被災地域などの地域資源から分離し、微生物バンクを構築、これまでに959菌株の生酸菌を分離してきたが、加工適性に加え食品衛生上の安全性が求められるため、これらを用いた加工食品への利用は必ずしも進んでいなかった。

本研究では、加工食品への適用の観点から、これまでに収集した生酸菌を同定し、抗菌物質産生の有無と抗生物質耐性について調査することで安心して食品加工に使える乳酸菌の選抜を試みた。次に、それらの乳酸菌を応用するため、凝乳性などの特性からヨーグルトスターター株を選抜するとともに、漬物製造への応用を視野に、香り評価による選抜を試みたので報告する。

2 材料と方法

2.1 16S rDNA配列解析による簡易同定

食体験のある菌株を食品加工に用いることで安全性

を確保する観点から、平成16年から平成27年にかけて宮城県内の発酵食品、野菜を中心に植物などから定法を用いて分離した959菌株の生産菌についてDNA配列解析による菌種の簡易同定を行った。30%グリセロールに分散し、-80℃にて保存された各菌株を、MRS Broth(日本ベクトン・ディッキンソン株式会社、東京)にて18h～48h程度静置培養し、塩化ベンジル法¹⁾にて菌体を溶解、エタノール沈殿によりDNAを精製した後、TE緩衝液(pH 8.0)に溶解したものをDNA溶液とした。このDNA溶液を鋳型とし、63fプライマー(5'-CAG GCC TAA CAC ATG CAA GT-3')²⁾および1525rプライマー(5'-AAA GGA GGT GAT CCA GCC-3')³⁾を用いて16S rDNAの全長配列を増幅、ダイナーミネーター法により、GenomeLab™ GeXP Genetic Analysis System(Beckman-Coulter, 米国)にて配列を解析した。得られた16S rDNAの塩基配列について、NCBI(National Center for Biotechnology Information)のBLAST(Basic Local Alignment Search Tool)プログラムにより相同性検索を行い、菌種を推定した。

2.2 抗菌物質産生評価

生酸菌株の抗菌物質産生評価は、産生されるバクテリオシンの抗菌スペクトルを考慮して2種類の菌株を指標菌として用い、*Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* JCM1002^T株(以下、JCM1002^T株)を指標菌としたペニシリンカップ法⁴⁾及び*Bacillus* sp. C107株⁵⁾(以下、C107株)を指標菌としたWST法⁶⁾にて行った。ペニシ

リンカップ法は、指標菌を0.25 %となるよう接種した0.75 % MRS agarにペニシリンカップ(外径8 mm, 内径6 mm)を静置、ペニシリンカップの中に培養上清100 μ Lを添加し、37 $^{\circ}$ Cで一晩培養後、阻止円の直径(mm)を測定した。抗菌の強さを簡易的に示す活性レベルは、抗菌活性を示さなかったものを「0」、ペニシリンカップ内のみ指標菌の生育が抑えられているものを「1」、阻止円の直径が8 mm以上、12 mm未満のものを「2」、阻止円の直径が12 mm以上、18 mm未満のものを「3」、18 mm以上のものを「4」とし、5段階で評価した(図1左)。WST法では、Microbial Viability Assay Kit-WST(株式会社同仁化学研究所, 熊本)を用いた。活性の有無は比色法により判定し、指標菌である*Bacillus* sp. C107株の生育を示す赤褐色の発色を観察することで行った。活性値は、450 nmにおける吸光度が2.0以上のものを「0」、1.0以上、2.0未満のものを「1」、1.0未満のものを「2」とし、3段階で評価した(図1右)。

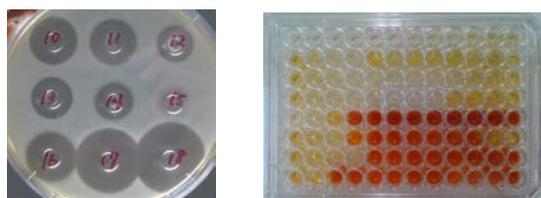


図1 ペニシリンカップ法(左)とWST法(右)による評価の様子

2.3 ディスク拡散法による抗生物質耐性試験

乳酸菌の培養菌液をMRS agarに塗抹し、24 h培養した。次に、2~3コロニーを滅菌生理食塩水に懸濁、標準比濁液を参考にしてマクファーランドNo.0.5となるように調製した。更に滅菌綿棒を用いて菌液を感性ディスク用培地(日水製薬株式会社, 東京)に4方向から均等に塗布し、3 min~5 min静置した。菌を接種した寒天培地に間隔を24 mm以上離して14種のBDセンシディスク™(6 mm)(日本ベクトン・ディッキンソン株式会社, 東京)を置き、35 $^{\circ}$ Cで24 h培養した後、ディスク周辺に形成された阻止円直径を測定した。耐性の有無は、アメリカ臨床・検査標準協会(CLSI: Clinical and Laboratory Standards Institute)の判定基準値に基づき判定した⁷⁾。使用したディスクに含まれる抗生物質とその作用部位について、図2に示したが、菌種により阻止円の大きさが異なる薬剤については、記載されている中で最も厳しい評価のもの(阻止円が小さいもの)をブレイクポイント

(BP)として採用し、「耐性あり」と判断した。

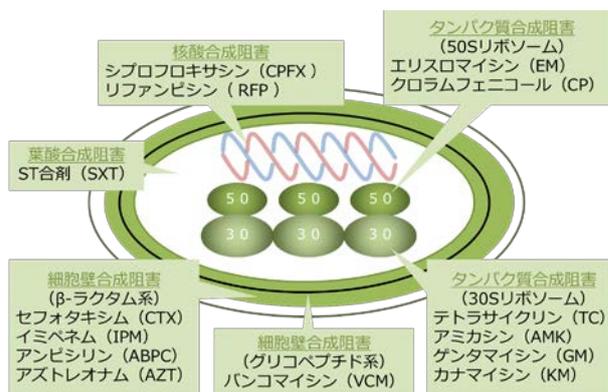


図2 各抗生物質の略号と作用部位

2.4 加工特性による実用株の選抜

2.4.1 ヨーグルト乳酸菌株の選抜

ヨーグルト向け乳酸菌は、保存菌株の中で白石市にある酪農場の草木、あるいは、その酪農場で飼育されている乳牛の生乳から分離した70菌株の生酸菌を候補とした。これらの生酸菌株を、10 %スキムミルク、0.006 %プロモクレゾールパープル(BCP)を含むリトマスミルクに植菌し、37 $^{\circ}$ Cで24 h培養した。リトマスミルクにおける培養で、酸の生成とスキムミルクの凝固が認められた菌株については、前述の手法で16S rDNA配列の相同性解析を行い、属種を簡易同定した。また、抗菌物質産生についてもペニシリンカップ法により安全性を評価した。さらに、選抜した菌株を市販スターととともに市販の牛乳に添加し、40 $^{\circ}$ C、24 h保持してヨーグルトを試作、ヨーグルト製造技術者の官能評価により供試菌株を決定した。

2.4.2 なす漬用乳酸菌の探索

なす漬向け乳酸菌候補株は、保存菌株の中で仙台市にあるナスの圃場のナスの花およびナスの未熟な果実から分離した生酸菌株について、前述の手法で16S rDNA配列の相同性解析を行い、属種を簡易同定した。

なす漬加工適性評価については、生酸菌添加調味液の香り評価と香気成分分析、技術者による官能評価にて行なった。なす漬に使用される調味液およそ50 mLに分離した生酸菌株を 10^5 cfu/mL程度になるように植菌し、10 $^{\circ}$ Cで24 hおよび48 h培養後、2.0 mLを香り分析、

2.7 mLをガスクロマトグラフ質量分析に、残りを官能評価に供した。

香り評価は、香り評価装置 α HERACLES (Alpha MOS, フランス)を使用し、バイアルに注入したサンプルを40 °C保持後、バイアルのヘッドスペースの揮発成分を分析した。分析カラムは、(5 %-フェニル)メチルポリシロキサン無極性汎用カラム(Agilent, 米国)と(14 %-シアノプロピルフェニル)メチルポリシロキサン低—中極性カラム(Agilent, 米国)を使用し、FID検出器により検出した。各ピークの保持時間及び面積についてAlpha SOFT (Alpha MOS, フランス)により主成分分析を行った。

香気成分分析は、GCMS-QP2010 Plus(株式会社島津製作所, 京都)を用いた。バイアルに注入したサンプルに10 ppmシクロヘキサノールを内部標準として添加し、ヘッドスペースの揮発成分をDVB/CAR/PDMS SUPELCO SPMEファイバー(シグマアルドリッチジャパン, 東京)に40 °C, 20 min吸着させた後、直ちにガスクロマトグラフ質量分析装置にスプリットレスモードで注入した。GCカラムはDB-WAX(Agilent, 米国)を60 m使用し、分析時間は40 min, カラムオープン温度は40 °C(0 min)から200 °C(40 min)まで線形変化させた。気化室温度は250 °C, キャリアガスはHeを使用し、圧力は124.9 kPa, カラム流量は3.00 mL/minに設定した。

官能評価は、なす漬製造企業の技術者に協力していただき、サンプルを鼻嗅ぎによりおいを評価し、自由意見にて好ましいフレーバーを選択した。

3 結果と考察

3.1 センター保存生酸菌株の16S rDNA配列に基づく簡易同定

センター保存の生酸菌株を培養したところ、全959菌株中、グリセロールストックからの培養が可能であったのが926菌株、配列解析により属レベルで同定できたのが764菌株であった。同定できた菌株の属割合を図3に示した。乳酸菌と知られている属名が多数を占めたが、乳酸菌に分類されない*Bacillus*属, *Staphylococcus*属がそれぞれ10菌株程度混入していた。乳酸菌の中で、食品に応用可能な、食経験のある属として、*Lactobacillus*属, *Lactococcus*属, *Pediococcus*属が代表として上げられるが、これらの菌株で全体のおよそ60 %であった。また、ヒトを含め広く動物の腸管に生育していることで知られ⁹⁾, 乳酸菌整腸剤としても応用されている*Enterococcus faecalis*, *Ec. faecium*を含む*Enterococcus*属は、9.5 %で

あった。しかしながら、*Enterococcus*属は、病原性を指摘されている種が複数あること¹⁰⁾, *Ec. faecalis*および*Ec. faecium*は、抗生物質耐性遺伝子を含むプラスミドを保有、伝播、プールする可能性があることから¹¹⁾, 食品に応用する場合には完全に殺菌するなど、安全性を十分に確保する必要があると考えられた。

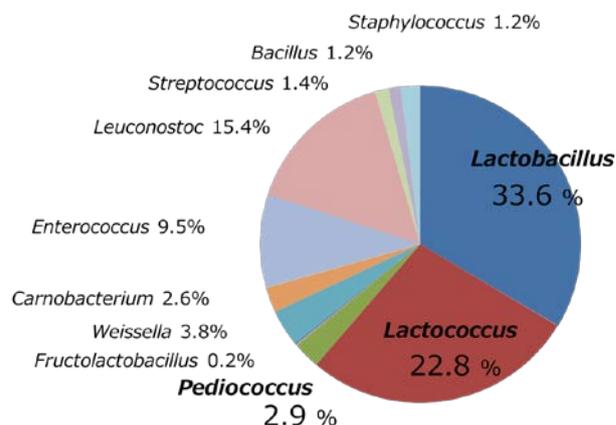


図3 センター保存生酸菌株の属割合

3.2 抗菌物質産生評価

表1に生酸菌培養上清の抗菌活性レベルを調査した結果を示した。調査に供した908菌株のうち、JCM1002^T株に抗菌活性を示した株が全体の41.1 % (373菌株), C107株に抗菌活性を示した株が、全体の50.8 % (461菌株)であった。

表1 センター保存乳酸菌株の抗菌試験

活性レベル	菌株数 ()内は%	
	ベニシリンカップ法 指標菌 <i>Lb. delbrueckii</i> subsp. <i>blugaricus</i> JCM1002 ^T	WST法 指標菌 <i>Bacillus</i> sp.C107
0	535 (58.9)	447 (49.2)
1	248 (27.3)	144 (15.9)
2	96 (10.6)	317 (34.9)
3	19 (2.1)	—
4	10 (1.1)	—
合計	908 (100.0)	908 (100.0)

乳酸菌は、乳酸を含めた有機酸をはじめとする様々な抗菌物質を産生することで知られている。中でも乳酸菌が産生するバクテリオシンは、グラム陽性の類縁菌に対して殺菌的に作用することから、食品分野の保存性向上について応用を検討する研究が盛んに行なわれている^{13) 14) 15)}。当センターの乳酸菌株にも少なからずバクテリオシン産生株があると考えられ、活性レベル2以上の菌株については、明確な抗菌阻止円およびWST法に

おける生育阻止が観察されていることから、バクテリオシン産生株であると推察した。

バクテリオシンは、乳酸菌を含めた真性細菌により産生されること、分子量10,000以下の耐熱性ペプチドであること¹⁶⁾、構造遺伝子がゲノムまたはプラスミド上にあることなどの定義から¹⁷⁾、カビや酵母が産生し、医薬品として応用されている抗生物質とは明確に異なる特徴を持つ。乳酸菌が産生するバクテリオシンの中で、特に *Lactococcus lactis*種が産生するナイシンAは、グラム陽性細菌に対して広範囲に抗菌性を示し、酸や熱に対する高い安定性、たんぱく質分解酵素で容易に失活するという安全性を有している。ナイシンAは、日持ち向上用途での食品添加物として食品への応用が認められた唯一のバクテリオシンである一方、ナイシンAとほぼ同様の抗菌活性を示すナイシンZやその他のバクテリオシンは食品添加物として認められていない。食品中で乳酸菌が活動することで産生されたバクテリオシンは、物質として意図的に添加されたものではないため、食品衛生法による規制の対象外と考えたが、最終製品に存在するバクテリオシンが微生物による産生によるものか、意図して添加されたものかの判別が難しいと想定されるため、安全性の観点からバクテリオシン産生性の乳酸菌は、実用化検討対象から外すこととした。

3.3 ディスク拡散法による薬剤感受性試験

当センターにおいて実用化を検討している

*Lactobacillus*属の抗生物質耐性を表2に示した。*Lactobacillus* sp. A株は、アズトレオナム(AZT)、カナマイシン(KM)に耐性を示し、*Lactobacillus* sp. B株は、AZT、ゲンタマイシン(GM)、KMに耐性を示し、*Lactobacillus* sp. C株は、AZT、GM、KM、リファンピシン(RFP)に耐性を示した。試験に供した実用化候補株には、後天的に獲得したと思われる抗生物質耐性は確認できなかった。しかし、近年、抗生物質耐性遺伝子の伝播により、多剤耐性菌の出現が報告され¹⁸⁾、深刻なリスクとして懸念されている。当センターの微生物バンクに登録されている乳酸菌の後天的な抗生物質耐性の有無については、今後も調査して評価していく必要があると考えられた。

3.4 加工特性による実用株の選抜

3.4.1 ヨーグルトスターター乳酸菌株の選抜

候補株について属種の簡易同定、菌株単体でのスキムミルク凝固性、スターターと共培養した場合の凝固性を調査した結果を表3に示した。いずれの菌株も、リトマスミルク試験において、酸の生成が認められた菌株であったが、菌株単体での凝乳性は認められない株もあった。また、興味深いことに、*Lc. lactis* MBR807株(以下、MBR807株)および*Lc. lactis* MBR808株(以下、MBR808株)は、市販のヨーグルトスターターと共培養しても凝乳性を示さなかった。また、上記2菌株は、ペニシリンカッ

表2 実用化株の抗生物質耐性

	阻止円直径 (mm)													
	ABPC	AMK	AZT	CP	CPF	CTX	EM	GM	IPM	KM	RFP	SXT	TC	VCM
<i>Lactobacillus</i> sp. A株	32	12	7	28	8	33	33	13	31	9	18	7	15	7
<i>Lactobacillus</i> sp. B株	22	10	7	28	7	22	35	12	48	7	18	7	28	7
<i>Lactobacillus</i> sp. C株	18	7	7	14	18	18	14	12	22	12	11	7	18	7
ブレイクポイント阻止円直径 (r_{bp})	13	6	15	12	6	14	6	12	6	13	16	6	11	6

表3 ヨーグルトスターター候補株

株名	分離源	属種 (16S rDNA相同性解析による推定)	株単体での 乳凝固	市販スターターと 同時培養での凝固	抗菌活性
MBR669	クリの花	<i>Lb. sakei</i>	×	○	×
MBR699	生乳	<i>Lb. plantarum</i>	×	○	×
MBR701	生乳	<i>Lb. delbrueckii</i> subsp. <i>delbrueckii</i>	○	○	×
MBR756	生乳	<i>Lb. zeae</i>	○	○	×
MBR761	生乳	<i>Lb. rhamnosus</i>	○	○	×
MBR807	生乳	<i>Lc. lactis</i>	×	×	○
MBR808	生乳	<i>Lc. lactis</i>	×	×	○

プ法による抗菌物質産生試験において、直径18 mmを越える明瞭な生育阻止円が観察された(図4)。

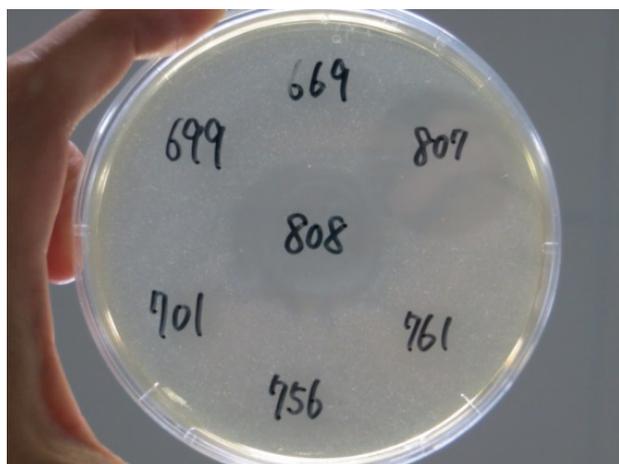


図4 ヨーグルト候補株の抗菌活性試験(ペニシリンカップ法)

ヨーグルトを製造スケールで量産するためには、工程内で安定した凝乳性や、消費期限内において、規定以上の菌数を保持するなど様々な条件が必要であることから、乳酸菌選抜では市販スターターとの共培養で安定した品質を保持できることが重要であると考えた。MBR807株およびMBR808株が市販スターターと共培養した場合でも凝乳性を示さなかった理由として、この2菌株は抗菌物質を産生し、共培養したスターターに含まれる乳酸菌の生育を阻害したため、凝乳性を示さなかったと推察し、今回は使用不能と判断した。

最終的に、製品の安定性、食経験、官能評価による自由意見、分離源のイメージを考慮し、*Lb. sakei* MBR669株をヨーグルトスターター乳酸菌株とした。

3.4.2 なす漬用乳酸菌の探索

表4にナスの圃場から分離した生酸菌の属種の簡易同定結果を示した。ナスの花および果実から分離した17菌株の生酸菌のうち、7菌株が食経験のある乳酸菌と推定された。

作製したなす漬の発酵調味液を香り評価装置に供し、菌株ごとのフレーバーの違いを可視化するため、官能評価と香り成分の消長から主成分分析を行った結果を図5に示した。Controlである調味液と比較すると、香りの傾向は大きく異なることが示唆された。座標の中心部に *Lc. lactis*, *Lb. ozensis*などの多くのサンプルが位置する

グループを形成したが、*Lb. sakei* NA-1, *Lb. plantarum* NA-2, *Lc. lactis* NA-3, *Lb. ozensis* NA-7は、それらのグループとは離れたところに位置し、異なる特徴があることを示した。

表4 ナスの圃場から分離した生酸菌

株名	分離源	属種 (16S rDNA相同性解析による推定)	食経験	香り評価 / GC-MS
NA-1		<i>Lb. sakei</i>	○	○
NA-2		<i>Lb. plantarum</i>	○	○
NA-3		<i>Lc. lactis</i>	○	○
NA-4		<i>Lc. lactis</i>	○	○
NA-5	ナスの花	<i>Lc. gariviae</i>		
NA-6		<i>Lc. gariviae</i>		○
NA-7		<i>Lb. ozensis</i> / <i>Lb. micheneri</i>	△	○
NA-8		<i>Weissella confusa</i>		○
NA-9		<i>Lb. ozensis</i> / <i>Lb. micheneri</i>	△	
NA-10		<i>Enterobacter</i> sp.		○
NB-1		<i>Lc. lactis</i>	○	○
NB-2		<i>Lc. lactis</i>	○	○
NB-3		<i>Lc. lactis</i>	○	○
NB-4	ナスの 未熟な果実	<i>Lc. gariviae</i>		
NB-5		<i>W. confusa</i>		
NB-6		<i>Enterobacter</i> sp.		
NB-7		<i>W. cibaria</i>		

一方、なす漬製造企業の技術者による官能評価の結果は、*Lb. sakei* NA-1, *Lb. plantarum* NA-2, *Lc. lactis* NA-3, *Lb. ozensis* NA-7が特に良好であり、「すっきりしている」「花様の香り」といった評価であった。

図6に各サンプルのガスクロマトグラフ質量分析スペクトルとピークの化学種を同定した結果を示した。各サンプルにおいて、発酵によりピークの消長が確認された。すべてのサンプルにおいて、図中15のピーク(n-デカノール)は消失または減少した。また、*Lc. lactis* NA-4株、*Lc. lactis* NB-1株において、図中14のピーク(2-エチルヘキサノール)が著しく増加するなど、菌株毎に発酵生成物に差異があることが示唆された。今回の試験では、香り評価とガスクロマトグラフ質量分析スペクトルの関連付けはできなかったが、菌株ごとの香りについて、香り評価による主成分分析と官能評価を関連付けることができた。今後は、香り評価の手法を有用菌株選抜に応用したいと考えている。

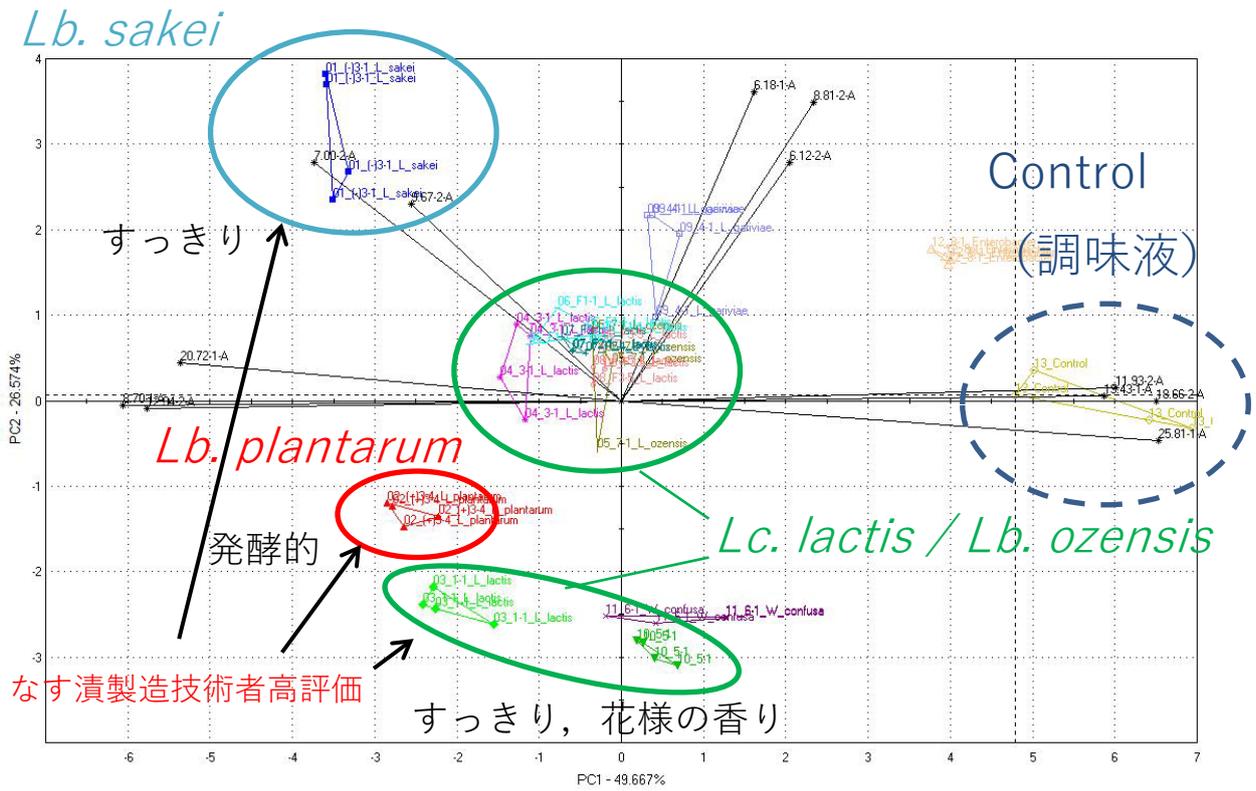


図5 主成分分析による乳酸菌発酵調味液の香り評価

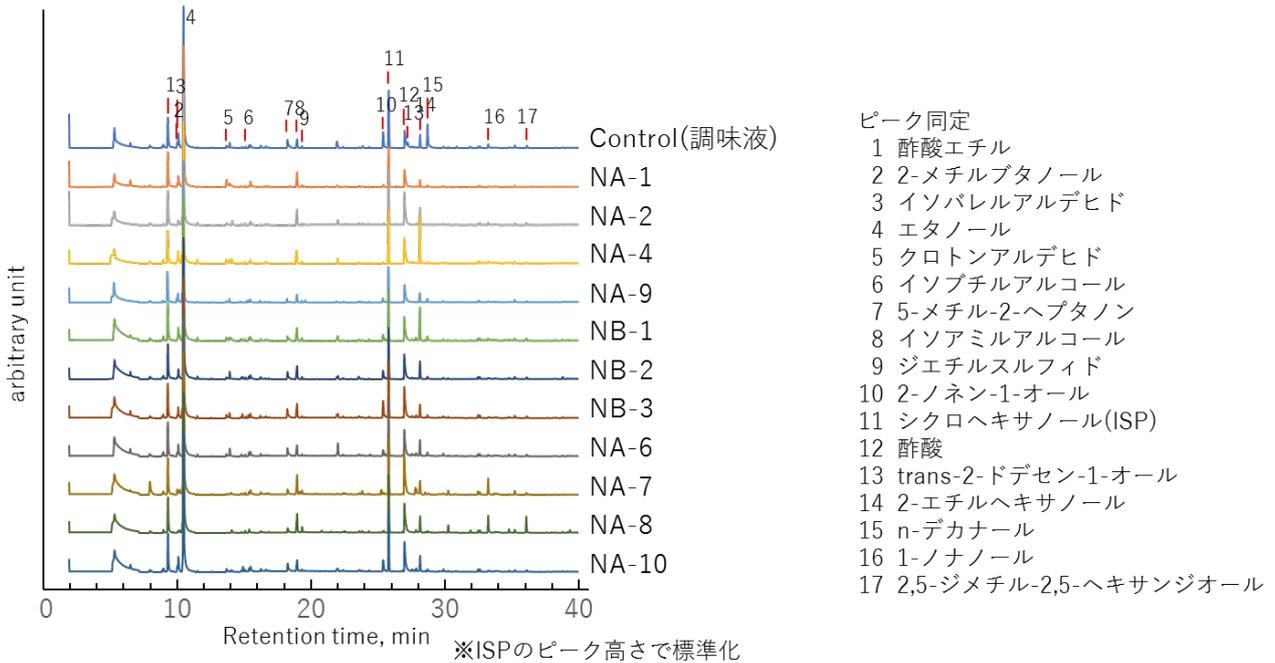


図6 調味液を各乳酸菌株で発酵させた調味液香気成分のGC/MSスペクトルと各ピークの化学種同定

4 結言

本研究をまとめると次のとおりである。

①乳酸菌の安全性調査

- a. センター保有生酸菌 959菌株のうち、約80 %にあたる764菌株が簡易同定された。
- b. 生酸菌908菌株について、抗菌物質の産生の有無を評価した。
- c. 実用化候補の乳酸菌について、後天的に獲得した抗生物質耐性は確認できなかった。

②食品加工への応用

- a. ヨーグルト向け乳酸菌について、リトマスミルク試験と凝乳性から、ヨーグルトスターターとして適した乳酸菌を選抜し、官能評価で実用株を決定した。
- b. なす漬向け乳酸菌について、官能評価と香り評価による菌株のグルーピングにより、なす漬における好ましいフレーバーを有すると思われる乳酸菌候補を選抜した。実用株については、今後試作を進める計画である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、保健環境センター微生物部 有田富和副主任研究員、東海大学農学部バイオサイエンス学科 木下英樹先生から多くの助言を頂きましたので、感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Zhu, H., Qu, F., and Zhu, L.H.: Isolation of genomic DNAs from plants, fungi and bacteria using benzyl chloride. *Nucleic Acids Res.*, **21**, pp. 5279-5280, (1993)
- 2) Marchesi, J.R., Sato, T., Weightman, A.J., Martin, T.A., Fry, J.C., Hiom, S.J., Dymock, D., and Wade, W.G.: Design and evaluation of useful bacterium-specific PCR primers that amplify genes coding for bacterial 16S rRNA. *Appl Environ Microbiol*, **64**, pp. 795-799, (1998)
- 3) Hutter, G., Schlagenhauf, U., Valenza, G., Horn, M., Burgemeister, S., Claus, H., and Vogel, U.: Molecular analysis of bacteria in periodontitis: evaluation of clone libraries, novel phylotypes and putative pathogens. *Microbiology*, **149**, pp. 67-75, (2003)
- 4) Cholden, L.S.: A Simplified Technique for the Agar Cup Assay of Penicillin. *J. Bacteriol.*, **47**, pp. 402-403, (1944)
- 5) 石川潤一, 橋本建哉, 川井泰, 齋藤忠夫, 矢口仁: 笹かまぼこ汚染菌叢の解析と乳酸菌による保存性向上の可能性. 平成 20 年度宮城県産業技術総合センター研究報告, pp. 22-25, (2009)
- 6) Tsukatani, T., Higuchi, T., Suenaga, H., Akao, T., Ishiyama, M., Ezoe, T., and Matsumoto, K.: Colorimetric microbial viability assay based on reduction of water-soluble tetrazolium salts for antimicrobial susceptibility testing and screening of antimicrobial substances. *Anal Biochem*, **393**, pp. 117-125, (2009)
- 7) 日本臨床微生物学会: 「抗菌薬感受性検査のための標準法」, 特定非営利活動法人日本臨床検査標準協議会, (2012)
- 8) Akopyanz, N., Bukanov, N.O., Westblom, T.U., and Berg, D.E.: PCR-based RFLP analysis of DNA sequence diversity in the gastric pathogen *Helicobacter pylori*. *Nucleic Acids Res.*, **20**, pp. 6221-6225, (1992)
- 9) Kanoe, M., Toda, M., Kamikasa, T., and Kudara, Y.: Studies on Enterococci, I. Enterococci in Poikilothermal Animals. *Food Hygiene and Safety Science*, **8**, pp. 513-517, (1967)
- 10) 池康嘉: 腸球菌(Enterococcus)の病原性因子. *日本細菌学雑誌*, **72**, pp. 189-211, (2017)
- 11) Sievert, D.M., Rudrik, J.T., Patel, J.B., McDonald, L.C., Wilkins, M.J., and Hageman, J.C.: Vancomycin-resistant *Staphylococcus aureus* in the United States, 2002-2006. *Clin Infect Dis*, **46**, pp. 668-674, (2008)
- 12) 石川潤一, 木下英樹, 菰田俊一, 須田義人, 石田光晴: 乳酸菌を用いた多剤耐性菌の殺菌効果の検討とプロテアーゼ耐性バクテリオシンの評価. *ミルクサイエンス*, **65**, pp. 179-190, (2016)
- 13) Arakawa, K., Kawai, Y., Iioka, H., Tanioka, M., Nishimura, J., Kitazawa, H., Tsurumi, K., and Saito, T.: Effects of gassericins A and T,

- bacteriocins produced by *Lactobacillus gasseri*, with glycine on custard cream preservation. *J. Dairy Sci.*, **92**, pp. 2365-2372, (2009)
- 14) Hashimoto, K., Bari, M.L., Inatsu, Y., Kawamoto, S., and Shima, J.: Biopreservation of Kamaboko (Steamed Surimi) Using Piscicolin KH1 Produced by *Carnobacterium maltalomaticum* KH1. *Japanese Journal of Food Microbiology*, **28**, pp. 193-200, (2011)
- 15) Nakamura, K., Arakawa, K., Kawai, Y., Yasuta, N., Chujo, T., Watanabe, M., Iioka, H., Tanioka, M., Nishimura, J., Kitazawa, H., Tsurumi, K., and Saito, T.: Food preservative potential of gassericin A-containing concentrate prepared from a cheese whey culture supernatant from *Lactobacillus gasseri* LA39. *Anim Sci J*, **84**, pp. 144-149, (2013)
- 16) Cotter, P.D., Hill, C., and Ross, R.P.: Bacteriocins: developing innate immunity for food. *Nat Rev Microbiol*, **3**, pp. 777-788, (2005)
- 17) Dufour, A., Hindre, T., Haras, D., and Le Pennec, J.P.: The biology of lantibiotics from the lactacin 481 group is coming of age. *FEMS Microbiol. Rev.*, **31**, pp. 134-167, (2007)
- 18) 荒川宜親: 広域β-ラクタム薬耐性に関与するβ-ラクタマーゼの特徴と遺伝的相関. *日本臨床微生物学雑誌*, **13**, pp. 150-161, (2003)

【研究論文】

【平成29年度 県単研究】

宮城県産枝豆およびずんだの味・香り等の特性評価

日向 真理子, 小山 誠司*¹, 櫻井 晃治*²

食品バイオ技術部

(*1現 企画・事業推進部, *2現 農業・園芸総合研究所)

ずんだは枝豆をすりつぶして作る宮城県をはじめとする東北地域の郷土料理として知られているが、郷土料理であるためか十分には研究されていない。そこでずんだの基礎的性状や香り、薄皮の混入比による色調について調査した。市販ずんだ菓子およびずんだ餡は材料である豆が「枝豆のみ」のものと「枝豆+いんげん」の2種類あり、ずんだ菓子においては「枝豆+いんげん」のものが糖度が高く、賞味期限は長めに設定される傾向が見られた。茶豆特有の香り成分の一つとされる2-Acetyl-1-Pyrroline (2AP)が、「枝豆のみ」のずんだ餅のうちいくつかで検出された。茶豆ではない黄大豆系の枝豆数品種からも2APが見られ、それらをずんだ加工した場合でも2APは検出された。また、薄皮を混入させて作った黄大豆系の「湯あがり娘」や青大豆系の「秘伝豆」のずんだは、同様に薄皮を混入させた茶豆系のずんだより色むらが目立たなかった。

キーワード: ずんだ, 枝豆, 餡, 水分活性, 茶豆, 秘伝豆, 湯あがり娘

1 緒言

枝豆は大豆(*Glycine max* (L.) Merr.)を未成熟な状態で若取りして食用とする野菜である。大豆は世界中で広く栽培されているが、若取りした大豆を枝豆として古くから利用している地域は東アジアに限られ、しかも茹でてそのまま食べる習慣は日本だけのものとされている¹⁾。さらに東北地方、中でも仙台藩(現在の岩手県南部から宮城県全域までと福島県新地町)を中心とした地域では、伊達政宗の時代(1600年前後)から莢から出した枝豆の薄皮を剥き、砂糖と少量の塩を加えてすりつぶした「ずんだ」に餅を和えた「ずんだ餅」という郷土料理がある²⁾。近年、枝豆加工を省力化する枝豆の自動莢剥き機の開発³⁾⁴⁾により、枝豆規格外品も含めた枝豆の加工原料化が進んだことなどからずんだの商品開発が進み、現在宮城県ではずんだ餅以外にもずんだシェイクや生クリームを合わせたずんだスイーツなども人気となっている。

このようにずんだ餅は数百年前から続く郷土料理であり、現代ではずんだスイーツなどの新たな分野も誕生しているが、郷土料理であるためかずんだに関する科学的なデータや研究が十分にはされていない。

また、ずんだの原料となる枝豆は、宮城県においてはおおよそ7月から10月まで順次収穫できるように様々な品種が作付けされている。ブランド枝豆としては茶豆系

の「だだちゃ豆」(山形県)等が有名であるが、近年黄大豆系(普通種)の枝豆であっても茶豆風味を有していると考えられる品種が県内でも栽培されているが、これらの品種をずんだに加工した場合の茶豆風味の有無が不明である。また、近年、茶豆品種を薄皮を付けたまま加工したずんだ商品も散見されるが、茶豆系の品種をずんだ加工した場合の色味について検討されていない。

そのため、今回は市販ずんだの基礎的性状(糖度、水分活性等)およびその原料である枝豆について調査を行った。

2 市販品調査

宮城県県内で購入可能なずんだ餅(団子含む)、ずんだ菓子(ずんだを餡とした焼き菓子等)、ずんだ餡等16種類と対照としてつぶあん、ジャム等の4種類の糖度(Brix%)および水分活性(Aw)を測定した(表1, 表2)。糖度は(株)アタゴのポケット糖度計PAL-J、水分活性はロトロニック社製DT型を用いて測定を行った。

市販ずんだ菓子、市販ずんだ餡ともに、材料として使用している豆が「枝豆のみ」のものと「枝豆+いんげん」(枝豆+生餡(いんげん豆)含む)の2種類が認められた。市販ずんだ菓子においては、「枝豆+いんげん」の方が「枝豆のみ」のものより糖度が高いため水分活性を低く保てることから、賞味期限は長めに設定される傾向が

見られた。一方、市販ずんだ餡では糖度は商品によって異なり、材料の豆による糖度の傾向の違いは見られなかった。また、ずんだ餡は他の抹茶あんやつぶあんより糖度が低いものも認められた。

市販ずんだ菓子の水分活性は、0.9前後の値を示し、販売形態が常温の場合は賞味期限が当日、冷凍流通の場合でも解凍後は賞味期限が当日であった。市販ずんだ餡の水分活性は抹茶餡やうぐいす餡、粒あん等と同程度であった。

表1 市販ずんだ餅および菓子の基本性状の比較

会社名	商品名	糖度	Aw	色素	販売形態	豆の種類	賞味期限
A社	ずんだ餅	42.2	0.91	添加	冷凍	枝豆	解凍後冷蔵24時間以内
B社	ずんだ餅	40.2	0.90	-	冷凍	枝豆	解凍後冷蔵24時間以内
C社	ずんだ餅1	37.6	0.90	-	常温	枝豆	当日
C社	ずんだ餅2	41.2	0.91	-	常温	枝豆	当日
D社	ずんだ餅	31.5	0.91	-	常温	枝豆	当日
E社	ずんだ餅	35.7	0.92	添加	常温	枝豆	当日
F社	ずんだ餅	48.1	0.88	-	常温	枝豆	当日
G社	ずんだ餅	60.9	0.86	添加	常温	枝豆+いんげん	製造日より30日
G社	ずんだ菓子	48.2	0.91	添加	冷凍	枝豆+いんげん	解凍後冷蔵48時間以内
H社	ずんだ菓子	70.7	0.85	添加	常温	枝豆+いんげん	製造日より60日

※ずんだ餅にはずんだ団子も含む

表2 市販ずんだ餡の糖度、水分活性等比較

会社名	商品名	糖度	Aw	色素	販売形態	豆の種類
O社	ずんだあん	55.5	0.87	添加有	要冷蔵	枝豆
P社	ずんだあん	51.2	0.91	添加有	常温	枝豆
Q社	ずんだジャム	67.1	0.86	-	常温	枝豆
R社	ずんだあん	54.1	0.89	添加有	常温	枝豆+いんげん
R社	ずんだあん低糖	44.5	0.93	添加有	常温	枝豆+いんげん
S社	ずんだあん	58.6	0.87	添加有	要冷蔵	枝豆+いんげん
X社	抹茶あん	58.0	0.90	添加有	常温	いんげん
X社	うぐいすあん	54.3	0.91	添加有	常温	えんどう
Y社	つぶあん	61.6	0.88	-	常温	小豆
Y社	いちごジャム	46.5	0.88	-	常温	-

※「枝豆+いんげん」には「枝豆+生餡(インゲン豆)」も含む

3 枝豆の香気成分について

枝豆の香気成分として(Z)-3-hexenyl acetate, linalool, acetophenone, cis-jasmoneなどが知られている⁵⁾。この他にも「だだちゃ豆」などの茶豆は香り米の香り成分としても有名な2-Acetyl-1-Pyrroline (2AP)を多く有していることが分かっている⁶⁾。そこで市販ずんだ商品や宮城県内で栽培されている枝豆の2APの有無をガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)を用いて測定した。

3.1 市販ずんだの香気成分について

市販ずんだ商品のずんだを取り出し、ずんだ4.5gに標準物質として10ppmシクロヘキサノール500 μ lを加え、

SPME法により40℃20分インキュベーションしたものを島津製作所GCMS-QP2010 Plusで分析した(表3)。材料の豆が「枝豆のみ」のずんだ菓子の一部商品から2APが確認されたが、材料が「枝豆+いんげん」のずんだ菓子と、全てのずんだ餡からは2APが確認できなかった。

表3 市販ずんだ商品の2APの有無

会社名	商品名	2AP	豆の種類	賞味期限
A社	ずんだ餅	有り	枝豆	解凍後冷蔵24時間以内
B社	ずんだ餅	有り	枝豆	解凍後冷蔵24時間以内
C社	ずんだ餅1	有り	枝豆	当日
C社	ずんだ餅2	-	枝豆	当日
D社	ずんだ餅	-	枝豆	当日
E社	ずんだ餅	有り	枝豆	当日
F社	ずんだ餅	-	枝豆	当日
G社	ずんだ餅	-	枝豆+いんげん	製造日より30日
G社	ずんだ菓子	-	枝豆+いんげん	解凍後冷蔵48時間以内
H社	ずんだ菓子	-	枝豆+いんげん	製造日より60日
O社	ずんだあん	-	枝豆	製造日より90日
P社	ずんだあん	-	枝豆	製造日より60日
Q社	ずんだジャム	-	枝豆	製造日より90日
R社	ずんだあん	-	枝豆+いんげん	製造日より60日
R社	ずんだあん低糖	-	枝豆+いんげん	製造日より60日
S社	ずんだあん	-	枝豆+いんげん	製造日より60日

※ずんだ餅にはずんだ団子も含む

※「枝豆+いんげん」には「枝豆+生餡(インゲン豆)」も含む

3.2 枝豆およびずんだの香気成分について

枝豆は品種により収穫日が異なるため、収穫当日に3分熱湯でブラッシング後、莢ごと-60℃で保存した。流水で解凍後、莢と薄皮を除去しすりつぶした枝豆4.5gを同様に処理し、GCMSで2APの有無を調べた(表4)。「酒の友」「ミヤギシロメ」などからは2APが確認できなかったが、茶豆である「茶香り」「気仙沼茶豆」「だだちゃ豆」「イオン塩味茶豆」、および茶豆ではないが茶豆の風味を有している「湯あがり娘」「ゆかた娘」「秘伝豆」からは2APを確認することができた。

表4 宮城県で栽培される枝豆の2APの有無

品種名	種苗会社	大豆種類	2AP
酒の友	(株)渡辺採種場	黄大豆	-
茶香り	(株)渡辺採種場	茶豆	有り
湯あがり娘	カネコ種苗(株)	黄大豆	有り
ゆかた娘	カネコ種苗(株)	黄大豆	有り
秘伝豆	(株)佐藤政行種苗店	青大豆	有り
ミヤギシロメ	在来	黄大豆	-
気仙沼茶豆	在来(購入品)	茶豆	有り
だだちゃ豆	清川屋(購入品)	茶豆	有り
イオン塩味茶豆	イオン(購入品)	茶豆	有り

また、加熱による2APの消長を確認するために、冷凍保存していた「秘伝豆」(3分ブラッシング済み)を再び

莢ごと熱湯で10分、15分、30分茹で、同様に分析をしたところ、全てで2APが確認できた。

枝豆をずんだに加工した際に2APが残存するかどうかを調べるために、「酒の友」「湯あがり娘」「ゆかた娘」「秘伝豆」「イオン塩味茶豆」について、莢および薄皮を剥いた枝豆100gに対し、砂糖33.3g、塩1.66gの割合で加え、枝豆100g当たり1分攪拌し（fmi社製robot coupe magimix RM-3200FA）、ずんだを作成した。これを同様に分析した結果(表5)、2APが検出された品種の枝豆は、ずんだに加工しても2APが検出された。

表 5 ずんだ加工した場合の 2AP の有無

品種名	種苗会社	大豆種類	2AP	
			枝豆	ずんだ
酒の友	(株)渡辺探種場	黄大豆	－	→
湯あがり娘	カネコ種苗(株)	黄大豆	有り	→ 有り
ゆかた娘	カネコ種苗(株)	黄大豆	有り	→ 有り
秘伝豆	(株)佐藤政行種苗店	青大豆	有り	→ 有り
イオン塩味茶豆	イオン(購入品)	茶豆	有り	→ 有り

4 薄皮の混入程度を変えたずんだの色調

ずんだは基本的に薄皮を剥いて製造するが、薄皮付きの枝豆が混入した状態で製造している商品もある。薄皮の色は黄大豆系、青大豆系、茶豆系で異なることから、それぞれで薄皮が混入した際ずんだの色調にどのような差異を生じるかについて調査を行った。

黄大豆系の「湯あがり娘」、青大豆系の「秘伝豆」、茶豆系の「イオン塩味茶豆」の3品種の枝豆について、薄皮を剥かなかつたもの(薄皮混入100%)、50%の豆の薄皮を残したもの(薄皮混入50%)、20%の豆の薄皮を残したもの(薄皮混入20%)、全量薄皮を剥いたもの(薄皮混

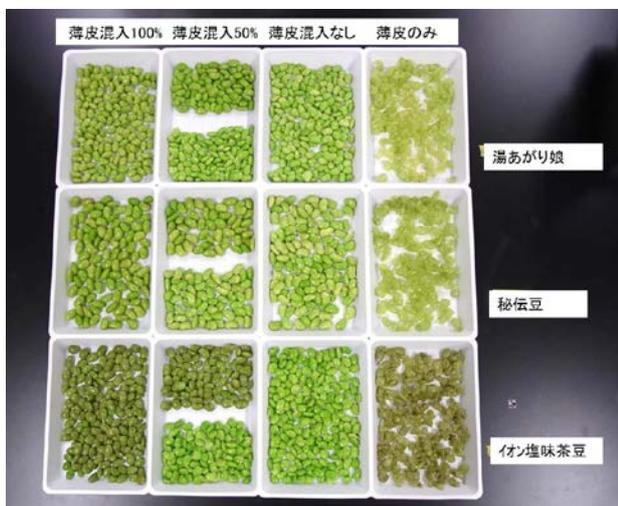


図 1 薄皮を剥いた各品種

入なし)の4区を調整した(図1)。それぞれ枝豆100gに対し砂糖33.3g、塩1.66gの割合で加えた後、枝豆100g当たり1分攪拌(fmi社製robotcoupe magimix RM-3200FA)し、ずんだを作成した。

作成したずんだをスキャンし得た画像データ(図2)をグレースケール化し、得られた画像データ中9cm²を各ヒ



図 2 薄皮の混入程度を変えたずんだの色調 (上から薄皮混入 100%, 薄皮混入 50%, 薄皮混入 20%, 薄皮混入なし)

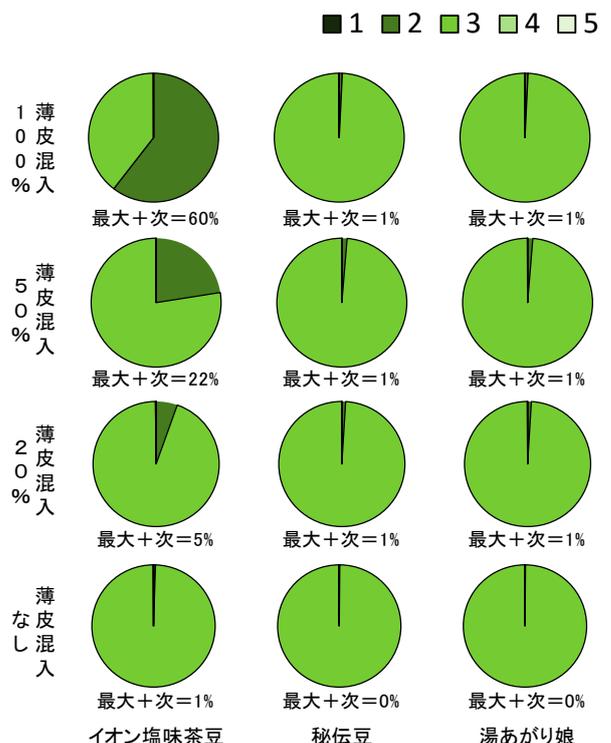


図 3 薄皮の混入程度を変えた場合のずんだの色分布

ストグラムで5分割(濃1→薄5)し各区画の割合を求めた(図3)。また、ヒストグラムの濃い区1とその次に濃い区2を足したもの(最大+次)のヒストグラム割合を算出した。

茶豆系の「イオン塩味茶豆」薄皮混入100%区では、ヒストグラム最大+次の値と、それ以外の区は6:4の割合であったが、薄皮混入50%区、20%区になるにつれ下がり、薄皮の混入により色むらが起こることが確認出来た。また、黄大豆系の「湯あがり娘」、青大豆系の「秘伝豆」の薄皮混入100%区は、茶豆系の「塩味茶豆」薄皮混入なし区と同程度のヒストグラム割合であり、薄皮の混入が目立たないことが分かった。

5 結言

本研究により以下のことが明らかになった。

- (1) 市販品調査により、原材料に枝豆のみのものと枝豆+いんげんのものがあった。枝豆にいんげんを加えたものは、色素の添加はあるものの枝豆のみのずんだよりも糖度が高く、そのため賞味期限も長めの傾向が見られた。
- (2) 茶豆特有の香り成分とされる2APの有無を県内産の枝豆について調べた。茶豆系の「茶香り」「だだちゃ豆」の他、茶豆の風味を有していた黄大豆系の「湯あがり娘」「ゆかた娘」、青大豆系の「秘伝豆」などからも2APが確認できた。また、いくつかの品種をずんだ加工したところ、それらからも2APが検出され、茶豆以外の品種でも2APを含むずんだを作れることが示唆された。
- (3) 茶豆系の「イオン塩味茶豆」と「湯あがり娘」「秘伝豆」をそれぞれ薄皮の配合割合を変えてずんだを作成した。「湯あがり娘」「秘伝豆」では薄皮の混入は、茶豆系の「イオン塩味茶豆」ほど大きな差異を生じなかった。

参考文献

- 1) 廣田智子:地域資源活用 食品加工総覧第10巻素材編, (2000, 追録第6号・2009年), p90の2
- 2) 井上治郎:地域食材大百科第2巻野菜, (2010), p30
- 3) 渥美春人(有限会社プラントサポートサービス):特開2004-222591「豆のさや剥き装置」(2004)
- 4) 今野周, 鬼島直子, 渡部恵美, 今野陽一, 高砂健, 仲野英秋:エダマメ加工を省力化する自動莢剥き機の開発と剥き豆調製技術, 山形県農事研究報告40 (2008), p21-41
- 5) 菅原悦子, 伊東哲雄, 小田切敏, 久保田紀久枝,

小林彰夫:枝豆香氣成分の成熟に伴う変化, 日本農芸化学会誌 62, 2 (1988), p149-155

- 6) 吉橋忠:香り米と茶豆特有の香り成分2APの生成を制御する機構の解明, におい・かおり環境学会誌 42, 4 (2011), p257-264

複雑形状金属製品等の非破壊検査に関する技術開発

内海 宏和*, 氏家 博輝

材料開発・分析技術部, (* 現 自動車産業振興室)

鋳造品の機械加工面に欠陥が発見されると、廃棄または補修が必要となる。加工前に非破壊で欠陥を発見できれば、無駄な工程を回避でき、不良対策にも有効である。近年、超音波による探傷結果を画像化する手法が普及しつつあるが、鋳造品の材質に適した検査条件や検出限界を検討した例は少ない。そこで、最新の超音波検査技術を複雑な形状を持つ製品へ適用するために必要な技術開発を実施する。まずは単純な形状のアルミ鋳造品に人工きずを導入し、検出限界を確認した。さらに実製品、具体的にはアルミ重力鋳造品およびアルミと鋳鉄の鋳ぐるみ接合面への超音波画像検査の適用を試みた。

キーワード：非破壊検査, 超音波, 鋳造, 接合

1 緒言

超音波探傷は、物体の内部に存在するきずを調べる手法で、材質やサイズの制約が少ないことから、様々な製品の品質保証に適用されている。一般的な超音波探傷は一探触子を用いてきず等の反射源から返るエコー波を見てきずの位置や大きさを推定する。これに対して、近年反射エコーの分布を画像化する手法が普及しつつある。当センターでは、超音波による探傷結果を比較的簡便に画像化できる3D超音波検査装置(Matrixeye LT, 東芝電力検査サービス株式会社)を導入し、県内企業に対して技術支援を実施している。

非破壊検査は、どのような手法を用いるにしろ、検出限界を把握して適用する必要がある。しかしながら、用いる装置、検査対象、検査条件によって検出限界は異なると考えられる。そこで、一般的に超音波による検査が難しいとされるアルミニウム鋳造品の内部きずの3D超音波検査装置による検出限界を明らかにすることを目的に、単純な形状の試験片に人工きずを導入し検出限界を確認した。さらに、実製品への超音波画像検査の適用を試みた。

2 アルミニウム鋳造品の適用限界検討

2.1 実験方法

図1に、検出限界確認用の試験片形状を示す。図1に示す金型に所定の温度で鋳込んだ後、約40mm長さの円柱状に切断した。円柱の両端面を旋盤で仕上げた後、片側の端面に人工きずを導入した。形状は直径3mmと直径

1mmの円形で、それぞれ深さ2mmの平底穴とした。材質はAC7A (Al-4Mg), AC4A (Al-9Si-0.5Mg)とした。AC7Aについては、検出限界に与える結晶粒径の影響を調べるため、微細化材(Al-5Ti-1B)の添加と鋳込み温度および金型温度を調整して結晶粒径を100～500 μ m程度としたサンプルを6種類用意した。また、AC4Aについては共晶Siの形状による影響を調べるため、Srを約150ppm添加したサンプルを別に用意した。

表1に、3D超音波探傷装置における探傷条件を示す。得られた人工きず底面を含む領域の探傷像に対して、バックグラウンドときず部のS/N比を算出し、組織の影響と検出限界を確認した。

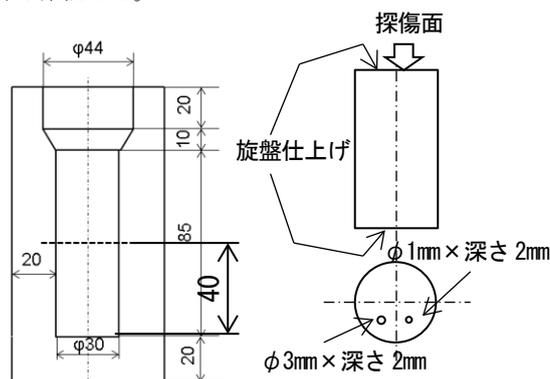


図1 アルミニウム鋳造品試験片の形状

表1 探傷条件

検査方法	水浸法, 垂直探傷
周波数	5MHz
素子数, ピッチ	64, 0.9mm
サンプリング周波数	40MHz
テストピース音速	6400m/sec
Mesh size	0.5mm×0.6mm

2.2 実験結果及び考察

図2に、AC7Aにおける結晶粒径と人工きずのS/N比の関係を示す。結晶粒径が100~500 μm 程度の範囲では、S/N比はほぼ一定であった。図3に、材質によるS/N比の変化を示す。AC7Aと比較すると、AC4AはS/N比が小さかった。Srを添加すると、S/N比が僅かに大きくなった。S/N比が小さくなる要因は超音波の減衰の影響と考えられる。超音波の減衰は、波長と結晶粒径、晶出物の量や形状により変化する。本検討では探傷に用いた周波数が5MHzのみであるため、波長による影響はない。図4に、AC7Aの結晶粒径が異なるサンプルのマイクロ組織を示す。図5に、AC4AとAC4A+Srのマイクロ組織を示す。AC7Aは固溶体であり、若干量の不純物による晶出物が存在するのみで、共晶組織はほとんど認められない。これに対してAC4Aは共晶Siが存在する。これらより、共晶Siにより超音波が減衰し、結果的に人工きずのS/N比が小さくなり検出性が悪化するものの、Sr添加により共晶Siが微細化し、S/N比が改善すると考えられる。

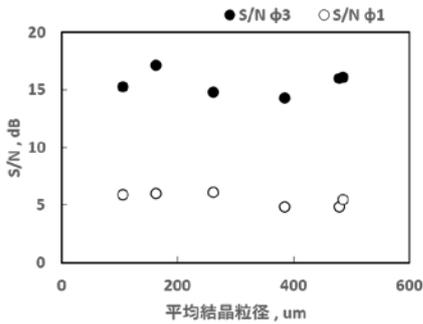


図2 AC7A 材の結晶粒径と人工きず S/N 比の関係

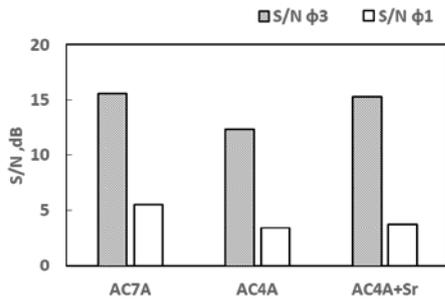


図3 材質による S/N 比の変化

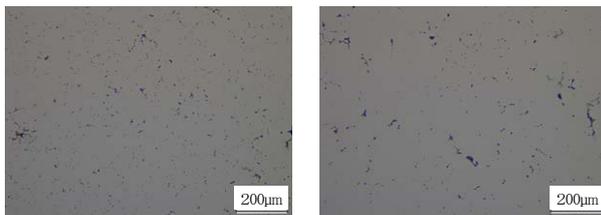


図4 AC7A のマイクロ組織(エッチング無し)

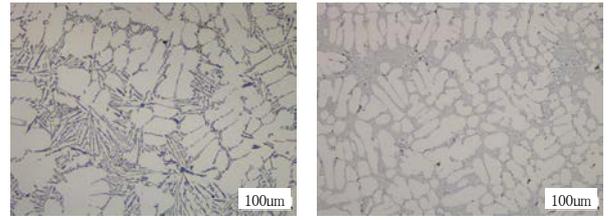


図5 AC4A のマイクロ組織(エッチング無し)

図6に、AC7AとAC4Aについて、3D超音波探傷装置における検出限界を検討した結果を示す。得られた探傷画像から、弁別可能なS/N比を3dBとした。この場合、検出限界はAC7Aで0.5mm、AC4Cで0.9mmと考えられる。図3より、AC4CにSrを添加すると、AC7A程度まで検出限界は向上すると考えられる。

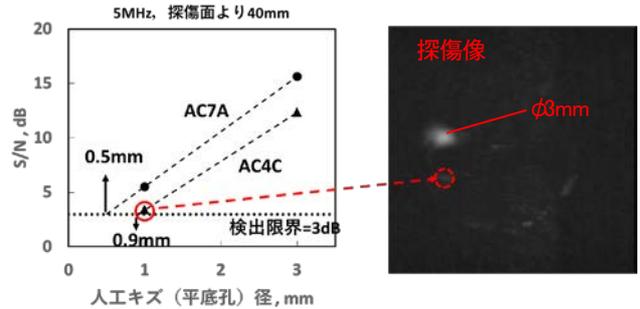


図6 アルミニウム鋳造合金の検出限界

3 実製品への適用例

3.1 アルミニウム重力鋳造品

県内企業が製造するアルミニウム重力鋳造品について、3D超音波探傷装置を用いて内部きずの検出を試みた。図7に探傷の様子を示す。プローブ周波数は15MHzとし、水浸法にてネジ穴加工予定部周辺を探傷した。なお、探傷面は鋳肌のままであり、仕上げ加工は施さなかった。



図7 アルミニウム鋳造品の探傷状況

図8に、探傷像を示す。参考のためX線CTにて撮影した結果を合わせて示す。超音波探傷像とX線CTで確認される内部きずの検出位置はほぼ同じであった。ネジ穴加工位置にきずの反応は認められなかった。本製品の材質はAC4A (Sr添加)であることから、検出限界は0.5mm程度と考えられる。従って本製品を加工した場合、ネジ穴加工部には0.5mm以上のきずは無いと予測できる。

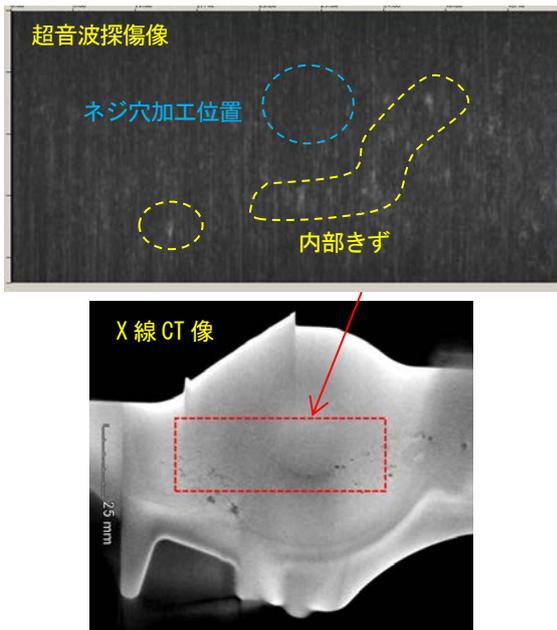


図8 アルミニウム鋳造品の探傷結果

3. 2 アルミと鋳鉄の鋳ぐるみ界面への探傷例

3. 2. 1 背景および目的

外周に突起を持つ鋳鉄パイプをアルミニウムで鋳ぐるんだ製品の鋳鉄とアルミ界面の接合状態は、実際の断面を観察して空孔率を算出する、または実際に接合部を引張試験することで評価していた。これらの評価方法は局所的な評価であること、またコストと時間を要するため、非破壊による評価が望まれている。X線CTは、透過力と検出したい空孔のサイズが両立できず適用が困難である。また、超音波においても接合部が異種材料であること、さらに界面の形状が複雑なことから得られる探傷像の解釈が問題となる。そこで、本検討においては、既存の評価方法である断面観察による空孔率および接合強度と、超音波探傷により得られる空孔率の関係を得ることで、本評価対象について、超音波探傷が工学的に適用可能であるか確認することを目的とした。

3. 2. 2 実験方法

図9に、検討対象の外観と接合界面の断面を示す。異なる接合状態を持つサンプルを得るために、鋳鉄側接合面に樹脂をコートしてアルミニウムで鋳ぐるんだ。通常のダイカストによる鋳ぐるみで、樹脂コート無し、樹脂コート厚さを変えた2種類(15 μ m, 30 μ m)、さらにPFダイカストによる鋳ぐるみで、樹脂コート無しの計4種類のサンプルを作成した。

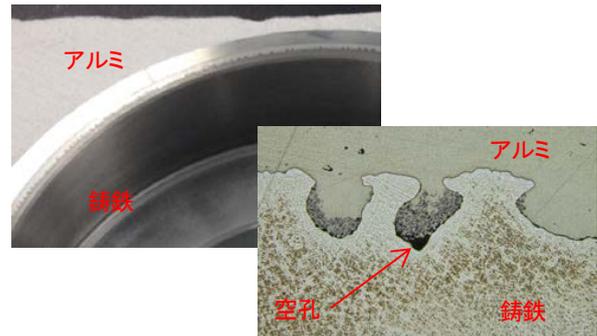


図9 鋳鉄-アルミ鋳ぐるみ品の外観および断面

超音波探傷による接合状態は、全周で得られた探傷像を二値化し、ある閾値以上の面積率を算出することで評価した。探傷条件は、接合状態が悪いと考えられる普通ダイカストの樹脂コート品と、PFダイカストの面積率の比が最も大きくなる条件とした。図10に、探傷状況を示す。図11に、プローブ周波数が評価結果に与える影響を調べた結果を示す。



図10 鋳鉄-アルミ鋳ぐるみ品の超音波探傷状況

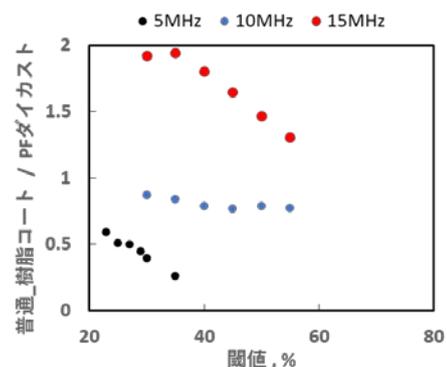


図11 プローブ周波数が評価結果に与える影響

図11より、周波数を大きくすると、実際の接合状況をより反映することがわかった。周波数を上げることで解像度が向上するためと考えられる。これらの検討から、超音波探傷による接合状態の評価は表2に示す方法とした。

表2 鋳鉄-アルミ鋳ぐるみ品の超音波探傷条件

検査方法	水浸法, 垂直探傷 (接触媒質: ミシン油)
周波数	15MHz
素子数, ピッチ	64, 0.4mm
サンプリング周波数	80MHz
テストピース音速	5950m/sec
Mesh size	0.4mm×0.4mm

超音波探傷による評価と比較するため、各サンプルを15°毎に切断して断面を観察し、空孔面積率を算出した。また、切断したサンプルをX線CTで3次元データを得たのち、グレイバリューをアルミ、鋳鉄、空隙部界面に分けて空隙体積率を算出した。なお、樹脂コート品はアルミと鋳鉄の界面に一部樹脂が残存していたことから、上記の空隙率は残存した樹脂を含んだ結果である。さらに、これらの空隙率を算出したサンプル全てについて引張試験を行い、接合強度を測定した。

3.2.2 実験結果および考察

図12に、各サンプルについて、断面観察による空孔面積率、X線CTによる空孔体積率、超音波探傷による評価結果と、接合強度を比較した結果を示す。普通ダイカスト（樹脂コート無し）を1として基準化した。面積率、X線CT、接合強度は測定した結果の平均値である。

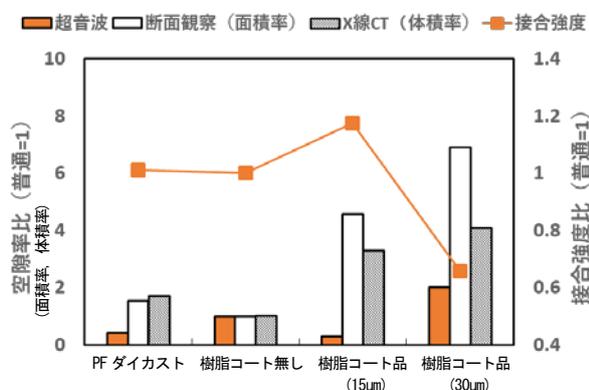


図12 鋳鉄-アルミ鋳ぐるみ品の接合状態評価方法の違いによる比較

樹脂コート品の評価結果について、断面観察による空孔面積率とX線CTによる空孔体積率がコート無し品に比べて大きいものに対し、超音波による評価では、それほど差は生じなかった。しかしながら、接合強度と比較した場合、超音波による評価が最も傾向が合致していた。断面観察またはX線CTによる評価は残存した樹脂も含むため、接合強度との傾向が異なったものと考えられる。なお、樹脂コート30μmは樹脂層が厚いことから、接合強度が大きく低下し、断面観察による空孔面積率、X線CTによる空孔体積率、超音波による空隙率も大きくなったと考えられる。

これらの結果から、本製品のような複雑な形状を持つ接合部に対して、超音波による評価システムが構築可能であると考えられる。ただし、超音波探傷像においてコントラストが強く得られる領域が、実際に存在する空孔を完全に反映しているとは考えにくいことから、空隙率のみで接合強度が決定しないことが示唆された。今後は、超音波により得られる結果の原理的な解釈を検討する必要がある。

4 まとめ

本研究により、以下のことが明らかになった。

- (1) アルミニウム鋳造品について、3D超音波探傷装置を用いて周波数5MHzで探傷する場合、検出限界は材質によって異なり、0.5～1mm程度と考えられる。
- (2) アルミニウム重力鋳造品(金型)の実製品において、探傷面が鋳肌のままでも、内部きずを超音波探傷で検出することができた。
- (3) 外周に突起を持つ鋳鉄パイプをアルミニウムで鋳ぐるんだ製品の鋳鉄とアルミ界面の接合状態を超音波で評価した結果と、接合強度の傾向が合致した。

参考文献

- 1) 坂代一郎, 鋳造工学 No85, vol12(2013), 906-910
- 2) 唐沢博一, 非破壊検査 No56, vol10(2007), 1-5
- 3) 横野泰和, 溶接学会誌, 62(1993), 7, 522-527

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

樹脂・接着剤・塗料等の硬化度評価に関する技術開発

鈴木 鋭二, 赤間 鉄宏, 阿部 一彦
材料開発・分析技術部

県内企業から寄せられる樹脂・接着剤・塗料等の硬化度の分析の要望に応え、広くサービス提供する体制を構築することを目的として、新たな硬化度評価技術の検討を行った。

平成28年度は、硬化度評価技術の習得及び評価精度の確認を目的として、加熱硬化条件がそれぞれ異なる(室温～120℃)熱硬化性のエポキシ樹脂及びエポキシ接着剤の硬化度を評価した。平成29年度は、硬化度評価技術の応用及び発展を目的として、塗料及びUV硬化樹脂の硬化度を評価した。その結果、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)及び熱分析(示差走査熱量計(DSC), 熱重量測定(TG))を用いた硬化度評価技術を習得し、十分な精度があることを確認することができた。また、エポキシ接着剤において評価した硬化度は引張せん断強度との間で正の相関関係が見られた。

キーワード：樹脂, 接着剤, 塗料, 硬化度評価, FT-IR, DSC, TG, 引張せん断強度

1 緒言

近年、熱や光により硬化する樹脂・接着剤・塗料等が自動車・電子部品・家具など様々な分野で使用されており、その硬化度を正確に評価する需要が高まっている。例えば、接着剤の硬化判断は主に接着強度の測定によって行われてきたが、使用目的が接着用途以外にも多様化するなかで、硬化の状態や正確な硬化度合いなどが求められるようになり、接着強度だけでは正確な判断ができなくなっている。そのため、接着剤の硬化過程で起こる現象に着目し、分析装置を用いた評価方法が検討されている¹⁾。そして、接着剤の正確な硬化判断ができることで、接着剤を使用した部品の生産工程の最適化検討が容易になると考えられる。また硬化条件に起因する問題が生じた場合、評価技術を利用して原因究明に役立てることもできる。これは接着剤に限ったことではなく、樹脂や塗料等についても同様の検討がなされている。当センターにおいてもUV硬化塗料の硬化度評価の相談を受けたことがある。しかし、UV硬化塗料の硬化度評価に対する十分な知見が無く、相談者が満足するような情報提供ができなかった。そこで、分析技術力を向上させ顧客の要望に十分に答えていくことができるように、硬化度評価に関する基礎知識・測定技術の習得及び硬化メカニズムの解明を行った。

2 実験方法

熱硬化性の樹脂としてエポキシ樹脂及びエポキシ接着剤、塗料として修正液、UV硬化性の樹脂としてアクリレート樹脂を評価対象の試料として硬度評価方法の検討を行った(表1)。

表1 硬化度評価試料

	硬化剤	標準硬化条件
エポキシ樹脂 1	アミン系	室温 12 時間
エポキシ樹脂 2	酸無水物系	35℃24 時間
エポキシ接着剤 1	アミン系	室温 10 分
エポキシ接着剤 2	アミン系	室温 30 分
エポキシ接着剤 3	アミン系	室温 3 時間
エポキシ接着剤 4	ジシアンジアミド	120℃30 分
修正液	---	室温
UV 硬化樹脂 1	不明	太陽光 3 分
UV 硬化樹脂 2	不明	太陽光 3 分

2.1 FT-IRによる硬化度評価手法の検討

フーリエ変換型赤外分光分析装置(FT/IR-6700 / IRT-7200 日本分光(株))を用いて評価を行った。

2.1.1 エポキシ樹脂及び接着剤

エポキシ樹脂及び硬化剤を混合した試料をKBr板(顕微赤外用KBrプレート ジャスコエンジニアリング(株))で挟みエポキシ基または硬化剤に帰属される吸収ピークの減少を追跡することで硬化度を評価した。試料の加熱は室温またはConstant Temperature Oven DN600 yamato ヤマト科学(株)を用いて行った。

2.1.2 修正液

修正液をアルミ箔に塗布し、溶剤に帰属される吸収ピークの減少を室温で追跡することで硬化度を評価した。

2.1.3 UV硬化樹脂

UV硬化樹脂をKBr板(顕微赤外用KBrプレート ジャスコエンジニアリング(株))で挟み、アクリレートのC=C結合に帰属される吸収ピークの減少を追跡することで硬化度を評価した。UV照射はUVライト 9W Forジェルネイル(385nm, (株)ナチュラルフィールドサプライ)を用いて行った。

2.2 熱分析による硬化度評価手法の検討

示差走査熱量計装置(X-DSC7000 (株)日立ハイテクサイエンス)または熱重量測定装置(TG/DTA7300 (株)日立ハイテクサイエンス)を用いて評価を行った。

2.2.1 DSCによる硬化度評価手法の検討

小澤法^{1,2)}を参考にして、硬化反応の発熱ピークのピーク温度の昇温速度依存性($\Delta 3 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$)から硬化反応の活性化エネルギーを算出した(式1)。

$$-\log B - 0.4567 \Delta E/RT = \text{const} \quad (\text{式1})$$

B:昇温速度, ΔE :活性化エネルギー, R:気体定数,

T:絶対温度

測定温度範囲 $20^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$

2.2.2 TGによる硬化度評価手法の検討

重量減少量から硬化度を評価した。UV照射はUVライト 9W Forジェルネイル(385nm, (株)ナチュラルフィールドサプライ)を用いて行った。

測定温度範囲 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$

昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

2.3 引張せん断接着強度試験手法の検討

引張せん断接着強度試験装置(AG-20kNXPlus (株)島津製作所)を用い、剛性被着材の引張せん断接着強度試験方法(JIS K 6850:1999)を参考に行った(図1)。

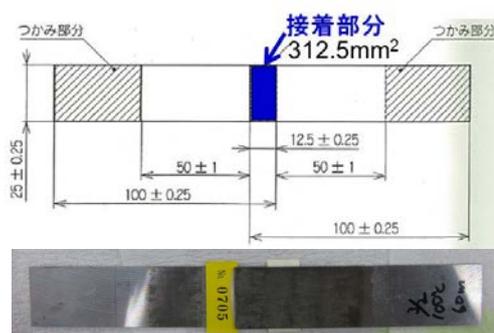


図1 引張せん断試験片:SS400 (一般構造用鉄鋼材)
引張り強さ $400 \sim 510 \text{N}/\text{mm}^2$

3 実験結果及び考察

3.1 FT-IRによる硬化度評価手法の検討

3.1.1 エポキシ樹脂及び接着剤

KBr板で挟んだ試料を室温または所定の温度に加熱して、エポキシ基に帰属されるピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図2)。測定結果をピーク強度が変化しなかったピークで規格化することで、2次の近似曲線を作成することが可能になった(図3)。得られた近似曲線からある反応率になるときの反応時間を推定することができ、測定値とよい相関を示した(図4)。本研究で評価した熱硬化条件がそれぞれ異なる6試料すべてについて、図5に反応率(硬化度)が95%になるときの反応温度と反応時間の関係を示す。 $+ \Delta 10^\circ\text{C}$ で反応速度は約2倍になった。

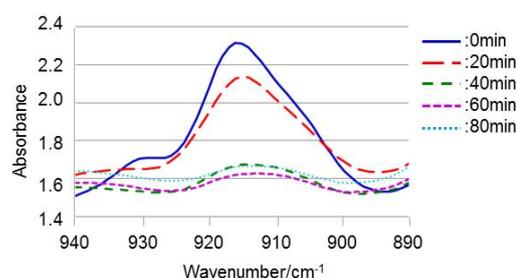


図2 エポキシ基のピーク変化(接着剤 4, 100°C)

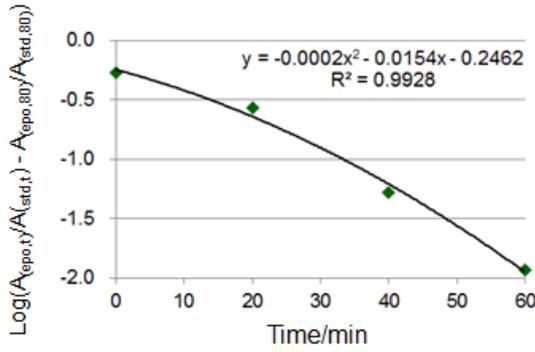


図3 二次の近似曲線(接着剤4, 100°C)

$A_{(epo,t)}$ 及び $A_{(std,t)}$ はそれぞれ、 t 時間におけるエポキシ基に帰属されるピークの吸光度及び t 時間における反応に寄与しない基準となるピークの吸光度を表している。

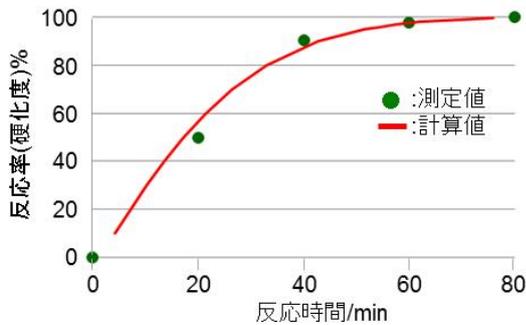


図4 測定値と計算値の比較(接着剤4, 100°C)

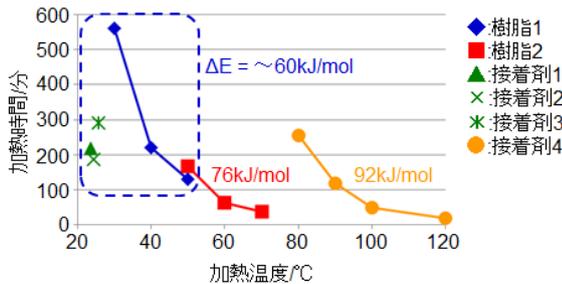


図5 反応率95%になるときの反応時間

3.1.2 修正液

アルミ箔に塗布した試料を室温で静置し、溶剤に帰属される 2900cm^{-1} 付近のピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図6)。ノイズが大きき 2900cm^{-1} 付近の極大値(ピーク1点)での評価が困難だったため、 $2800\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$ の範囲で積算して硬化度を評価した(図7及び8)。時間の経過とともに全体的な吸収強度の減少が観測された。これは、乾燥が進行して膜厚が薄くなり測

定する光路長が短くなったためだと思われる。溶剤の揮発及び樹脂の硬化はどちらも膜厚の低下(密度の増加)に寄与していると考えられる。つまり、膜厚や密度を評価することで塗料の硬化度を評価できると考えられる。

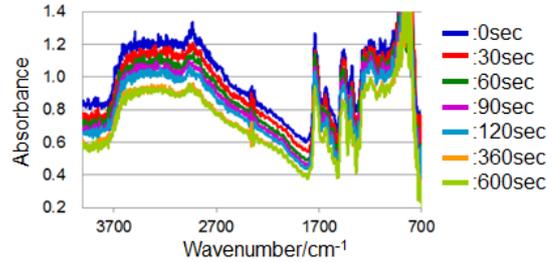


図6 塗料のスペクトル変化(室温)

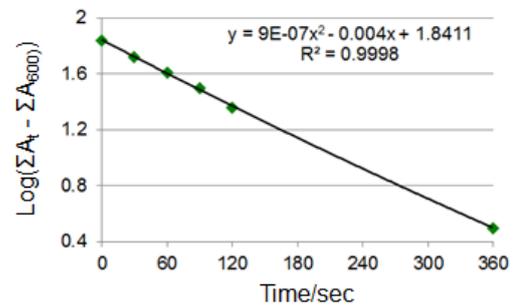


図7 二次の近似曲線(塗料, 室温)

ΣA_t は t 時間における $2800\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$ の範囲の吸光度を積算したものを表している。

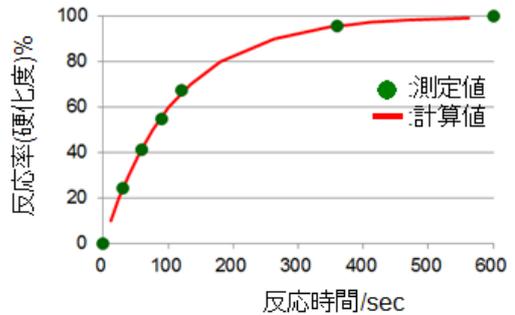


図8 測定値と計算値の比較(塗料, 室温)

3.1.3 UV硬化樹脂

KBr板で挟んだ試料に室温でUV照射して、アクリレート $C=C$ 結合に帰属されるピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図9及び10)。UV硬化樹脂1については測定結果をピーク強度が変化しなかったピークで規格化することで、2次の近似曲線を作成することが可能になった(図11)。得られた近似曲線からある反応率になるときの反応時間を求めることができ、測定値とよい相関を示した(図12)。

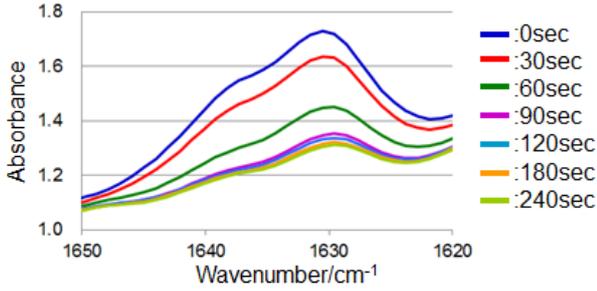


図9 UV硬化樹脂1のスペクトル変化(室温)

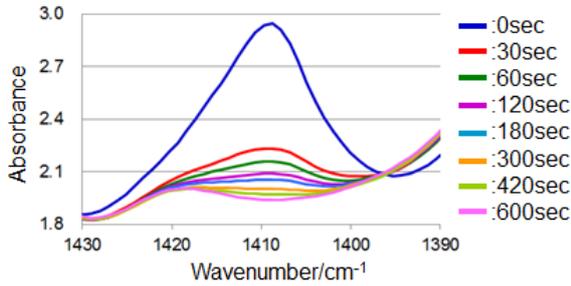


図10 UV硬化樹脂2のスペクトル変化(室温)

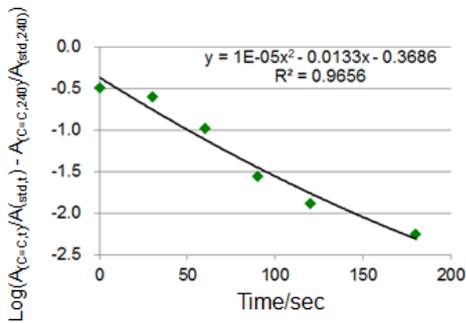


図11 二次の近似曲線(UV 硬化樹脂 1, 室温)

$A_{(C=C,t)}$ はt時間におけるC=C結合に帰属されるピークの吸光度を表している。

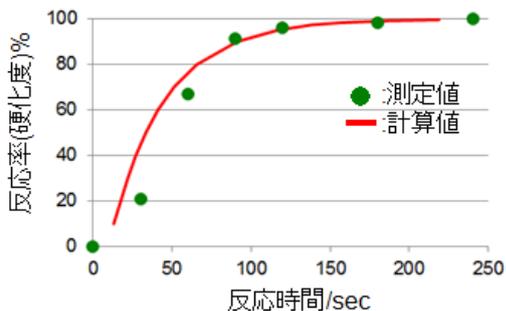


図12 測定値と計算値の比較(UV硬化樹脂1, 室温)

一方、UV硬化樹脂2については近似曲線(図13)からある反応率になるときの反応時間を求めた結果と測定値との相関が悪く、反応率90%よりも上の反応時間を計算することができなかった(図14)。また、反応率0%の時の反応時間が負の値になることから、反応初期の反応速度が早いと2次の近似曲線からはずれる可能性がある。

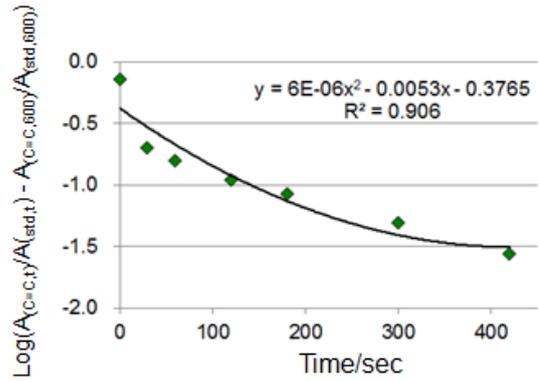


図13 二次の近似曲線(UV硬化樹脂2, 室温)

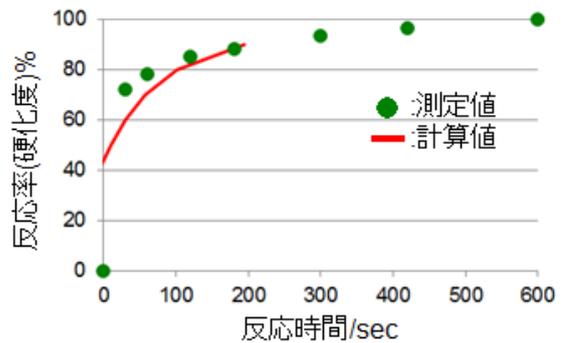


図14 測定値と計算値の比較(UV硬化樹脂2, 室温)

3.2 熱分析による硬化度評価手法の検討

3.2.1 DSCによる硬化度評価手法の検討

エポキシ樹脂及び接着剤について昇温速度を変えてDSC測定を行い(図15)、発熱ピークのピーク温度をアレニウスプロットすることで(図16)、活性化エネルギーを算出した(表2)。硬化反応の反応速度によらずアミン系硬化剤は同程度、酸無水物、ジシアンジアミドは硬化反応の反応速度に依存して活性化エネルギーが増加した(表2, 図5)。

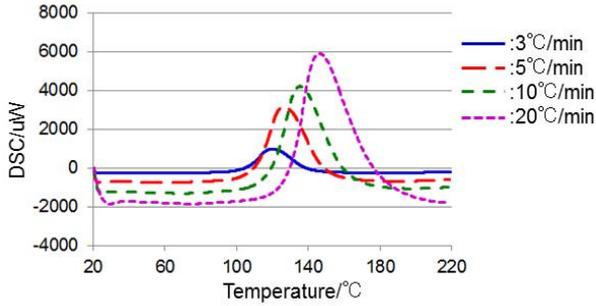


図 15 DSC 昇温速度依存(接着剤 4)

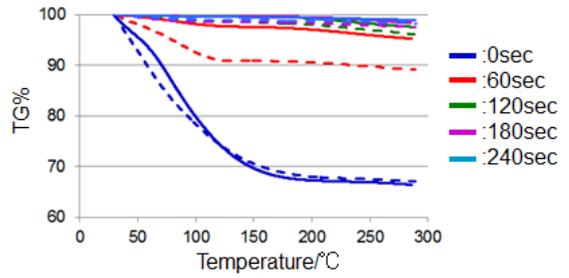


図 17 TG UV照射時間依存(UV硬化樹脂1)

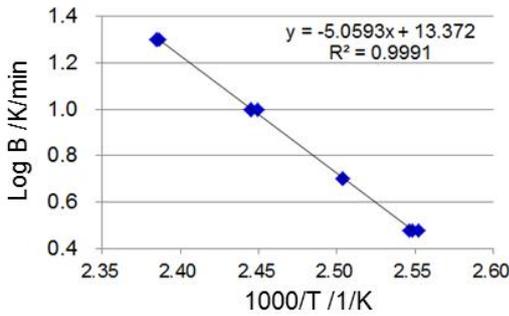


図 16 アレニウスプロット(接着剤 4)

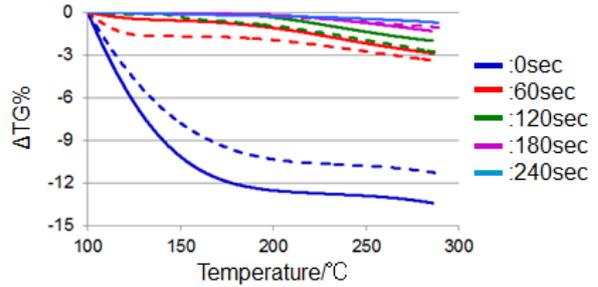


図 18 ΔTG UV照射時間依存(UV硬化樹脂1)

表 2 活性化エネルギー(ΔE)

	ΔE/kJ/mol
エポキシ樹脂1	59.15
エポキシ樹脂2	75.94
エポキシ接着剤1	64.41
エポキシ接着剤2	62.22
エポキシ接着剤3	59.51
エポキシ接着剤4	92.10

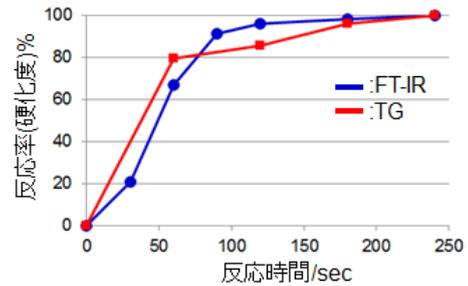


図 19 FT-IRとTGの比較(UV硬化樹脂1)

3.2.2 TGによる硬化度評価手法の検討

UV硬化樹脂については、熱硬化性のエポキシ樹脂や接着剤とは異なり、加熱しても重合反応由来の発熱ピークは観測されなかった。そのため、今回評価したUV硬化樹脂は熱的には硬化反応が進行しないと考えられる。UV硬化樹脂を加熱することでは発熱ピークは観測されなかったが、重量減少が観測された(図17)。そこで、UV照射時間を変えた試料の重量減少により硬化度を評価した。低温での重量減少のバラツキが大きかったため、100°Cから285°Cまでの重量減少率から硬化度を算出した(図18及び19)。重量減少率から求めた硬化度の結果がFT-IRの結果と近いことから、TGでも硬化度を評価できる可能性がある(図19)。

3.3 引張せん断接着強度試験手法の検討

エポキシ接着剤4については、引張せん断接着強度試験も検討した。前述のFT-IRの結果から100°Cでの加熱硬化時間を決定した。反応率95%(加熱時間49分)でメーカー情報25.6N/mm²と同等の接着強度25.38N/mm²が得られた(図20, 表3, n = 2)。

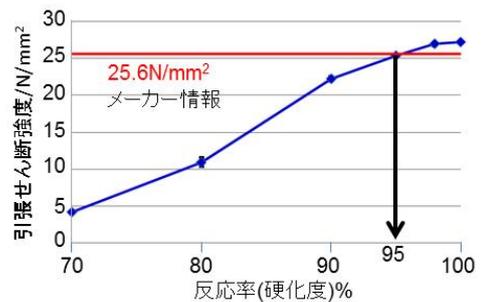


図 20 引張りせん断強度と硬化度との関係(接着剤 4, 100°C)

表 3 反応率(硬化度)と引張せん断接着強度との関係(接着剤 4, 100°C)

加熱時間/min	25	31	41	49	60	80
反応率% (FT-IR)	70	80	90	95	98	100
反応率% (DSC)	75.8	84.4	89.3	93.1	94.5	95.8
引張強度/N/mm ²	4.15	19.94	22.24	25.38	26.95	27.25

不具合発生時における接着剤の硬化度評価を想定して、引張せん断試験後の試験片に付着した接着剤の硬化度をFT-IR及びDSCで評価した(図21, 22, 表3)。

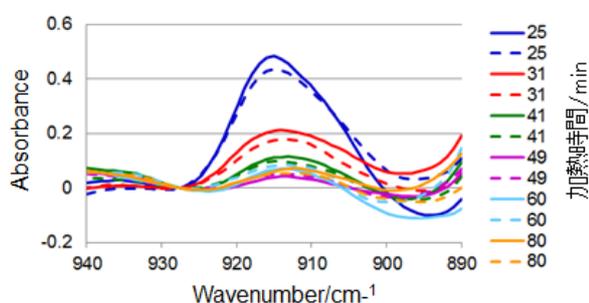


図 21 FT-IR スペクトル(規格化後)

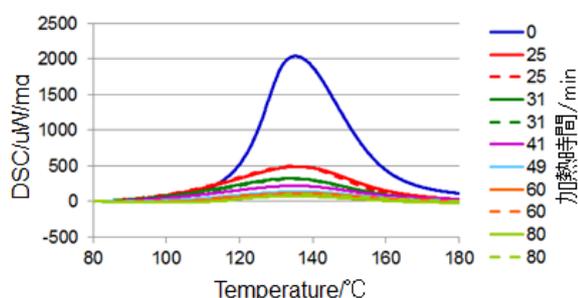


図 22 DSC スペクトル(規格化後)

FT-IR(顕微透過)では、規格化後もスペクトルのバラツキが大きく硬化度を精度良く評価できる結果が得られなかった(図21)。一方、DSCでは規格化することでバラツキの小さい結果が得られた(図22)。

そこで、発熱ピークのピーク強度比から反応率(硬化度)を算出したところFT-IR(反応追跡)の結果と同程度の値だった(表3)。

4 結言

FT-IR, 熱分析(DSC, TG)及び引張せん断接着強度試験による硬化度評価技術を習得した。また、熱硬化

性樹脂・接着剤、塗料及びUV硬化樹脂と、それぞれ硬化条件が異なる様々な試料について硬化度評価が可能であることを見出し、評価精度が十分であることを確認した。今回の評価結果から熱硬化性樹脂・接着剤の硬化度評価において、同一試料で反応を追跡する場合はFT-IR, 異なる試料を比較する場合にはDSCが向いていると考えられる。

本研究により得られたこれらの知見や技術は、県内企業に対する新たな技術支援として展開していく。

参考文献

- 1) 反応性接着剤の分析装置を用いた硬化度合い評価方法, スリーボンド・テクニカルニュース, スリーボンドファインケミカル(株) 研究開発本部 技術サービス部 分析検査課 田中 茂男, 桐生 竜浩, 武部 洋, **2015**, 86。
- 2) (a) A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, T.Ozawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **1965**, Vol.38, No.11, 1881. (b) 小澤丈夫, 熱測定 1,2 (1974)。

【研究論文】

【平成29年度 県単研究】

製造現場で可能な洗浄度評価方法の開発

宮本 達也, 阿部 一彦
材料開発・分析技術部

製造現場で可能な、簡便かつ定量的な洗浄度評価方法として、接触角法に注目した。携帯型と机上型それぞれの接触角計を用いて測定を行い、検討を行った。机上型と同様、携帯型接触角計での洗浄度の評価が可能なこと、接触角測定から清浄度の評価を行うには、数値のばらつきを考慮して、測定箇所を増やして評価を行う必要があることを確認した。

キーワード: 洗浄度評価, 接触角, 携帯

1 緒言

洗浄は産業分野の基盤技術である。昨今、携帯機器用部品や自動車用部品などの要求清浄度が精密洗浄レベル¹⁾まで向上しており、洗浄工程の重要性は増している。また、当センターへの技術相談においても、洗浄不良による製品・部品の不具合に関する相談、あるいは洗浄方法の切り替えに関する相談が目立つ。当センターでは、これまで洗浄技術に関する研究を実施しており、洗浄度評価技術および水系洗浄技術における知見が蓄積されてきた²⁾³⁾⁴⁾。

被洗浄物表面の清浄度の把握には洗浄度、すなわち洗浄前後での汚れの除去の程度の評価が不可欠である。洗浄度の評価には、現場で実施できる簡易的な方法から、各種分析機器を用いた方法がある。簡易的な方法は基本的に目視による判定であり、基本的には定量的ではない⁵⁾⁶⁾⁷⁾。また、最近では自動車や航空機、あるいは屋根、外壁などの建築材料の表面といった大型の部品においても洗浄度の評価が求められている。

ところが、大型の部品では分析機器による評価が困難である。例えば、半導体製造装置において、電解研磨～洗浄工程後の表面の清浄度が、半導体部品のそれと同等の精密洗浄レベルであることを納入先から求められている。

しかし、製造現場では簡便で定量的な洗浄度評価を実施するのは困難で、分析可能な大きさまで加工処理したテストピースを当センターで測定分析を実施しているのが現状である。

本研究では、製造現場において定量的な洗浄度評価が可能な方法を探索する。得られた知見をもとに、宮城県あるいは他地域の洗浄実施企業へ技術的支援を

行うことで、生産性・品質管理の向上に寄与することを目的とした。

2 実験方法

2.1 実験条件について

以前実施した、物理的洗浄研究⁴⁾の際の条件を参考にした。被洗浄物を金属板、落とすべき汚れを油汚れ、そして洗浄方法を超音波併用の水系洗浄と設定した。洗浄実験の条件を表1に示す。ただし、今回は、水の接触角による評価方法の検討に主眼を置くことにし、要求洗浄度の追求は行わなかった。

表1 洗浄実験の条件

被洗浄物	ステンレス板 (SUS304 : 145mm × 111mm × 0.8mm) 銅板(10mm×40mm×0.5mm)
汚れ	自然汚れ, 切削油
超音波周波数	28kHz
洗浄槽容量	500mL ビーカー
液温	室温 (25℃)
洗浄時間	洗浄液 5分 + すすぎ 5分
洗浄剤	アルカリ洗浄剤 (イオン交換水で 10 倍希釈)
洗浄度評価	接触角法による判定
洗浄の目安	接触角: 60° (一般洗浄レベル: 残存汚れ膜厚平均 3nm) ²⁾

2.2 接触角測定について

固体表面の溶媒のぬれ性を定量的に評価できる接触角法は、洗浄度評価においても有用である²⁾。今回は、製造現場での評価が可能か検討するため、携帯型接触角計((株)エキシマ製 Smart Contact Mobile:図1)と従来、ぬれ性の評価に用いていた机上型の接触角計(協和界面科学(株)製 CA-X:図2)をそれぞれ用いて、データを取得し比較を行った。



図1 携帯型接触角計



図2 机上型接触角計

評価試料における洗浄後の表面測定の様子を図3、図4、図5に示す。目視では図3のように水滴の広がり方が確認できる。携帯型の方が水滴の大きさ(量)が大きいことがわかる。接触角計での画面では、携帯型、机上型それぞれ図4、図5のように表示される。携帯型の画面はスマートフォン端末を利用したものである。そこで水滴は図4のように最大拡大表示を行う必要があり、測定にはある程度の慣れが必要である。一方、図5での水滴は大型のモニターに拡大表示されるため、測定は比較的容易である。

3 実験結果

まず、評価試料上の自然汚れの洗浄結果について

述べる。図6にステンレス板上の自然汚れを洗浄した後の接触角測定結果を示す。洗浄前の接触角 $80^{\circ} \sim 90^{\circ}$ に対して、洗浄後では携帯型で平均 28° 、机上型で平均 45° となった。机上型の方が大きな数値を示している。

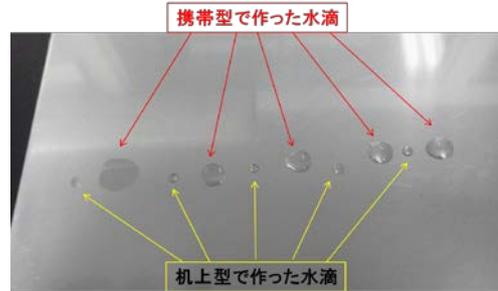


図3 評価試料(ステンレス板)の洗浄後の接触角測定

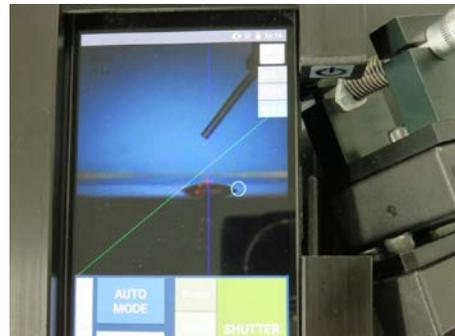


図4 評価試料の接触角画面表示(携帯型)



図5 評価試料の接触角画面表示(机上型)

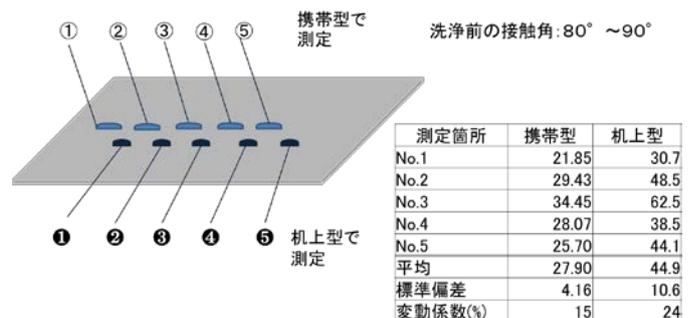


図6 洗浄後の接触角測定結果(ステンレス板)

図7に図6と同様に銅板上の自然汚れを洗浄した後の接触角測定結果を示す。洗浄前の接触角 $90^{\circ} \sim 100^{\circ}$ に対して、洗浄後では携帯型で平均 22° 、机上型で平均 30° となった。ステンレス板での測定と同様に、机上型の方が大きな数値を示している。

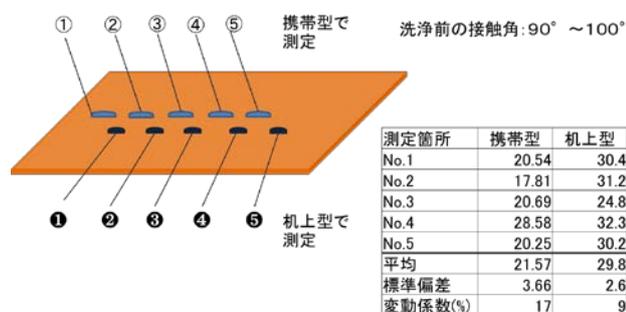


図7 洗浄後の接触角測定結果(銅板)

次に、切削油を塗布した評価試料の洗浄結果について述べる。表2、3にステンレス板、銅板それぞれの洗浄前後での接触角測定結果を示す。

表2 洗浄前後での接触角測定結果(ステンレス板)

測定箇所	洗浄前		洗浄後	
	携帯型	机上型	携帯型	机上型
No.1	94.2	91.6	39.9	64.7
No.2	95.6	96.4	43.1	67.9
No.3	91.9	98.1	60.7	67.9
No.4	90.0	96.2	55.7	71.8
No.5	91.8	95.7	55.5	68.4
平均	92.7	95.6	51.0	68.1
標準偏差	1.98	2.16	8.02	2.25
変動係数(%)	2.1	2.3	15.7	3.3

表3 洗浄前後での接触角測定結果(銅板)

測定箇所	洗浄前		洗浄後	
	携帯型	机上型	携帯型	机上型
No.1	87.3	95.2	52.1	66.1
No.2	88.2	95.1	64.3	59.4
No.3	80.5	95.2	54.8	58.4
No.4	93.4	95.5	63.5	56.4
No.5	95.2	97.8	61.7	58.7
平均	88.9	95.8	59.3	59.8
標準偏差	5.19	1.03	4.91	3.30
変動係数(%)	5.8	1.1	8.3	5.5

4 考察

洗浄前後において、それぞれの評価試料において接触角の数値のばらつきがみられた。これは、洗浄前の自然汚れあるいは塗布された切削油のむら、さらに洗浄のむらを反映していると考えられる。これに対しては、測定箇所をできるだけ増やして評価を行うことが重要である。

接触角測定に関して、机上型の方が携帯型より数値が大きく出る傾向である。これらの違いは、接触させる水滴の大きさが携帯型の方が大きいこと、水滴を水平に真横から映しているかどうか、あるいは画面の解像度の違いに関係していると考えているが、今後検討が必要である。

実際、同じ水滴を携帯型と机上型でそれぞれ測定するのは非常に困難である。特に水滴が広がる、つまり接触角が小さくなるときは、滴下する水滴の大きさを考慮して測定しなければならない。

今回は、製造現場での洗浄度評価は実施できなかったが、対象としている企業に対して、最適な洗浄条件の探索の際に実施の予定である。

5 結言

- (1) 製造現場で可能な、簡便かつ定量的な洗浄度評価方法として、接触角法に注目した。携帯型と机上型それぞれの接触角計を用いて測定を行い、検討を行った。
- (2) 接触角の数値のばらつきは、洗浄前の自然汚れあるいは塗布された油のむら、さらに洗浄のむらを反映していると考えられる。これに対しては、測定箇所をできるだけ増やして評価を行うことが必要である。
- (3) 机上型と同様に、携帯型接触角計での洗浄度の評価が可能であることを確認した。ただし、測定に関しては注意が必要である。

参考文献

- 1) 日本産業洗浄協議会編：現場で役立つ洗浄評価法，p207(2008)
- 2) 伊藤伸広，宮本達也，中塚朝夫：平成14年度宮城県産業技術総合センター研究報告No.1，p15(2002)
- 3) 伊藤伸広，宮本達也，曾根宏，荒砥孝二，中塚朝夫：平成17年度宮城県産業技術総合センター研究報告No.3，p57(2005)

- 4) 宮本達也, 阿部一彦:平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告No.14, p41(2016)
- 5) 大矢勝:図解入門 よくわかる最新洗浄・洗剤の基本と仕組み, p194(2011)
- 6) 三神武文, 三井由香里, 宮川俊介, 小林規矩夫:山梨県産業技術センター平成28年度研究報告No.31(2016)
- 7) 日本産業洗浄協議会洗浄技術委員会編:トコトンやさしい洗浄の本 第2版, p72(2017)

【短報】

【短報】

【平成29～30年度 県単研究】

微小形状の全周囲3次元画像計測及びデータ活用に関する研究

太田 晋一*, 荒木 武, 今井 和彦, 小野 仁
機械電子情報技術部
(* 現 新産業振興課)

現在,ものづくりの開発現場・生産現場では,3次元画像計測が普及してきている。しかしながら,微小形状の3次元画像計測は,現状,1方向から計測した3次元画像計測,いわゆる2.5次元が主流であり,全周囲の3次元画像計測には,対応できていない。そこで,本研究では,全周囲の3次元画像計測データを生成する方法,及び,それらのデータの活用方法についての検討を行う。

本年度は,微小形状を複数方向から計測し,位置合わせすることにより,全周囲の3次元形状データを生成する方法の検討及び精度の検証を行った。

キーワード: 3次元画像処理, 3次元画像計測, 3次元点群処理

1 緒言

近年,3次元デジタイザ等の高精度化・低価格化が進み,ものづくりの開発現場・生産現場では,3次元画像計測が普及してきている。当センターでは,平成21年に3次元デジタイザを導入し,県内モノづくり企業への技術支援に活用している¹⁾。

しかしながら,微小形状の3次元画像計測は,現状,1方向から計測した3次元画像計測,いわゆる2.5次元が主流であり,全周囲の3次元画像計測には,対応できていない。そこで,本研究では,微小形状を複数方向から計測し,位置合わせすることにより,全周囲の3次元形状データを生成する方法の検討及び精度の検証を行った。

2 微小形状の全周囲3次元画像計測の検討

2.1 3次元画像計測方法

微小形状の3次元計測には,ワンショット測定顕微鏡VR-3200(キーエンス社製)を用いた。図1に,測定機の外観を示す。ワンショット測定顕微鏡は,パターン投影方式²⁾により3次元形状を測定することができる装置である。1回の最大測定範囲は,横24mm×縦18mm×高さ10mmである。測定精度は,幅 $\pm 5\mu\text{m}$,高さ $\pm 3\mu\text{m}$ である。

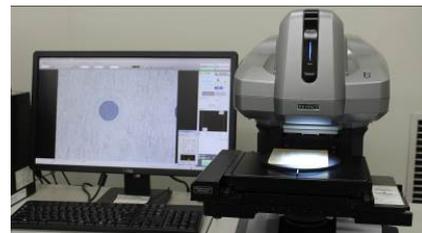


図1 測定機の外観

2.2 全周囲3次元形状データの生成方法

複数方向から計測した3次元画像データを合成して3次元形状データを生成するための基礎検討として,12方向から3次元画像計測を行い,それらのデータに対して,フィルタ処理,位置合わせ,合成処理などを行うことで,全周囲の3次元形状データを生成する方法について実験を行った。

図2に,ワンショット測定顕微鏡を用いて,12方向から撮影した画像データを示す。測定物は,寸法が約 $15\times 7\times 8\text{mm}$ の小型の樹脂成形品である。

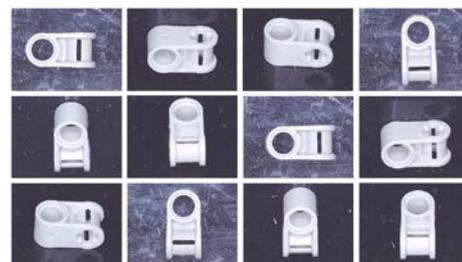


図2 12方向から撮影した画像データ

図3に,12方向からの3次元画像計測データを示す。また図4に,それらを単純に重ね合わせた結果を示す。

12方向からの3次元画像計測データに対して、3次元点群データから法線方向を考慮したメッシュ計算、床面除去、孤立点、不連続点のノイズ除去のフィルタ処理を行った。図5に、フィルタ処理のプロセスを示す。図6に、フィルタ処理の適用後の結果を示す。



図3 12方向からの3次元画像計測データ

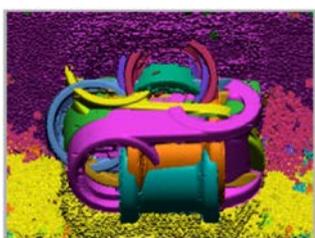


図4 3次元画像計測データを重ね合わせた結果

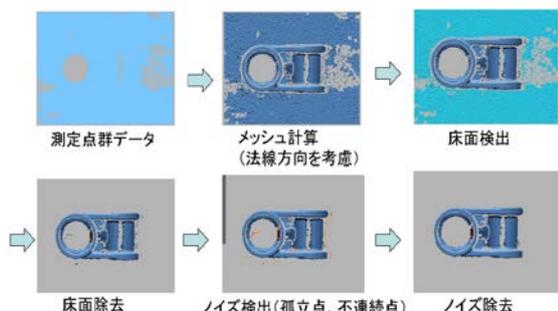


図5 フィルタ処理のプロセス

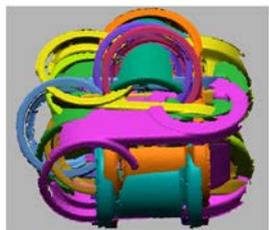


図6 フィルタ処理適用後の結果

次に、最小二乗法で全体の誤差が最小になるベストフィット手法により位置合わせを行った。図7に、位置合わせ後の結果を示す。

図8に示すように、位置合わせの際には、位置合わせのための基準データの選択により、成功するケースと失

敗するケースがあった。位置合わせのための基準データには、多くの向きの面が含まれている測定データを選択することが重要であることが分かった。

図9に、位置合わせ後のデータに対して、合成処理を適用した結果を示す。

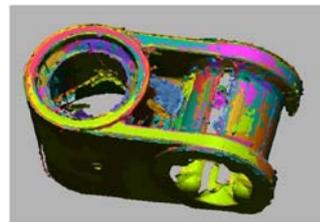


図7 位置合わせ後の結果

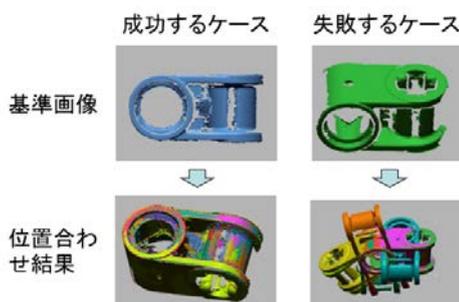


図8 位置合わせで成功するケースと失敗するケース

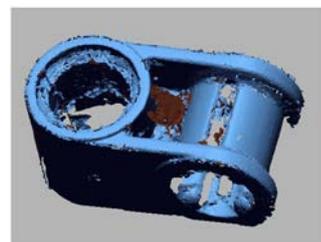


図9 合成処理後の結果

2.3 測定精度の検証

本手法の精度を検証するために、4方向から撮影した画像及び3次元点群を用いて、2.2と同様の手法にて、ブロックゲージを測定した結果を示す。図10に、4方向から撮影した画像データを示す。図11に、合成処理後の結果を示す。ブロックゲージの周囲にあるものは、固定用の粘度塊である。

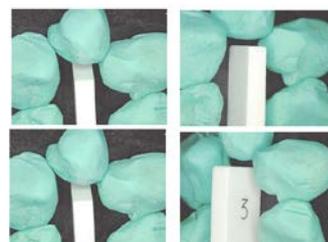


図10 4方向から撮影した画像データ

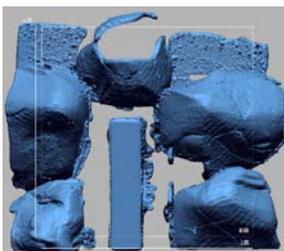


図 11 合成処理後の結果

図12に示すように、ブロックゲージの片側の平面の測定点群に対して、フィッティング平面を生成し、そのフィッティング平面から、反対側の平面の測定点群までの距離(面一点群間距離)の評価を行った。図13に、距離に応じてカラーマップを付加した評価結果を示す。表1に、数値評価結果を示す。基準寸法3mmに対して、標準偏差3.4 μ m, 平均誤差38 μ mの誤差があることが確認できた。

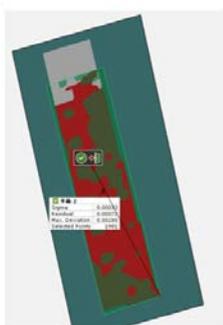


図 12 フィッティング平面の生成

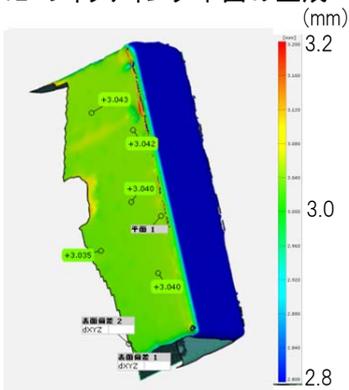


図 13 平面と点群間距離のカラーマップ評価結果
(基準寸法:3mm, 分割範囲 \pm 0.2mm, 分割数 10)

表 1 平面と点群の距離の数値評価結果

評価点数	1653 点
基準寸法	3mm
平均誤差	0.0382mm
標準偏差	0.0034mm
平面度	0.013mm

3 結言

微小形状を複数方向から計測し、位置合わせすることにより、全周囲の3次元形状データを生成する手法の検討及び精度の検証を行った。今後は、測定点群に対して、曲面データを生成するなどの活用方法の検討を行う予定である。

3次元画像計測とデータ活用に関する宮城県内のものづくり企業からのニーズは年々増加している。本研究により得た知見やノウハウを、迅速に実際の県内企業に対する技術支援に活用することで、ものづくりの開発現場・生産現場での生産性向上や不具合低減に寄与したい。

参考文献

- 1) 太田 晋一:“3Dデジタイザの概要(解説記事)”, (公社) 鋳造工学会東北支部 会報2017.3 第52号, 2017.
- 2) 吉澤 徹:「最新 光三次元計測」, 2007.

【短報】

【平成29～30年度 県単研究】

医療販社との連携による提案型コ・メディカルニーズ製品開発

篠塚 慶介, 畠 純子*, 伊藤 利憲

企画・事業推進部

(*現 自動車産業振興室)

少子高齢化に伴う医療・福祉問題は世界中の先進国で抱える大きな問題の一つである。日本においても、国民医療費は増加傾向にあり、それに合わせて医療産業市場が拡大している。経済産業省は、このような社会的背景を元に医療、介護、福祉を取り巻く産業をヘルスケア産業とし¹⁾、各自治体へ医療産業への支援活動を促す施策を出している。

宮城県においても、医療産業を重点市場のひとつと位置づけ、県内企業の市場参入を支援している。その一つとして、平成25年より薬事法に抵触しない範囲の医療現場ニーズ(コ・メディカルニーズ)を収集し、県内企業への情報提供と製品開発支援を行ってきたが、医療機関へのコンタクトの難しさ、医療現場における確度の高いニーズを選別する難しさや、開発後の販路開拓に問題を抱えていた。

そこで本研究では、医療現場・市場を熟知している医療販社と連携することで、医療機関との情報交換、的確なニーズの分析、出口を明確にした製品開発に取り組むものである。

キーワード: コ・メディカル, 医療現場ニーズ, 医療販社

1 緒言

宮城県やみやぎ高度電子機械産業振興協議会(高度電子機械市場における取引創出・拡大を目指す県内企業を会員とした団体²⁾。以下、高電協と略記)でも、県内中小企業の医療関連産業参入を支援するために様々な取り組みを続けている。

これらの支援は、医療現場のニーズ収集と情報提供、調査・開発に関わる助成金面での支援、医療セミナーの開催など多岐にわたり、いくつかの県内会員企業では、医療関連市場に新たな製品を投入するなど、一定程度の成果を挙げた。

その一方で、医療機関と接触し情報交換する機会の不足、ニーズ分析の難しさ、販路開拓の面などで大きな障壁があり、多くの県内企業が簡単に医療関連産業に参入できていない現状もある。

本研究では、医療現場や医療関連市場を熟知している医療販社と連携した製品開発を実践し、県内中小企業の医療関連産業参入を強く後押しするものである。医療販社と連携することで、企業単独では接触しにくい医療機関と密な情報交換を行い、的確にニーズを分析すると共に、出口が明確な製品開発に取り組む。

2 研究の実施体制

図1に本研究の実施体制を示す。医療販社、県内企業、高電協と当センターにて構成され、県内医療機関から提供されたニーズを基に、新たな製品開発を目指す。

医療販社はニーズ分析や市場性の確認、医療機関との窓口としての役割を担う。高電協と当センターから情報・技術面での支援を受けて、県内企業が製品化に取り組む。

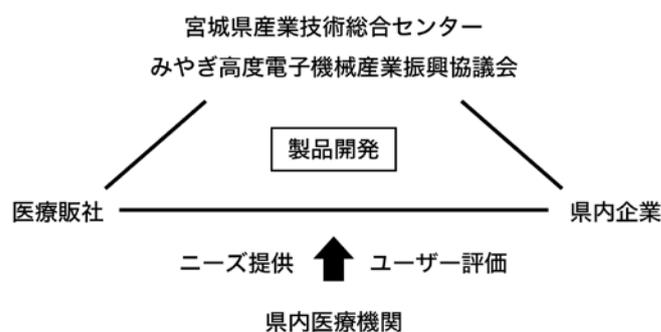


図1 研究の実施体制

3 製品化取り組み事例

本研究にて開発を行った製品のひとつである「松葉杖スタンド」について、ニーズ提供元医療機関、共同開発を行った連携企業、医療機関からのニーズ内容、製品仕様、医療販社との連携、製品化について解説する。

(1)ニーズ提供元

石巻赤十字病院

(2)連携企業

県内製造業C社

(3)ニーズ内容

- ・様々なサイズの松葉杖が一か所に集められており、煩雑になっていて、整理整頓ができていない(図2)。
- ・収納場所の掃除がしにくく、衛生的に問題がある。
- ・杖などを取り出す際も他の杖や松葉杖などに引っかかり、取り出しにくい。



図2 現状の様子

(4)製品仕様

- ・吊り下げタイプのスタンド型にする。
- ・松葉杖が最大26本タイプと16本タイプの2種類展開とする。
- ・移動と設置がしやすいキャスター仕様にする。
- ・松葉杖が省スペースに収納できるデザインとする。
- ・抗菌機能や消臭機能を持った素材を使用する。

(5)医療販社との連携

医療販社が同製品の市場性の調査を行った。各医療機関や個人クリニックからのニーズ調査を実施した結果、開発当初想定していたリハビリテーション現場以外でのニーズも確認できた。新たなニーズ元は整形外科関

連病棟などであり、より省スペースで使える製品が望まれることがわかった。

(6)製品化

図3, 図4に最終製品を示す。医療機関からのニーズを基に、リハビリテーション中に使用する小物類も収納ができる大容量タイプA(図3)と、狭い空間でも効率よく松葉杖を出し入れできる回転スタンドタイプB(図4)を作製した。

また、商品パンフレットを製作し、展示会への出展や医療販社の販路を活用した販売計画を検討した。



図3 大容量タイプA



図4 回転スタンドタイプB

4 結言

本研究では、医療販社と連携し製品開発を行うことで、以下のことが明らかになった。

- (1) 医療機関からより具体的なニーズの収集が可能となり、製品仕様に反映することが出来るようになった。これにより、付加価値の高い製品を開発できるようになった。
- (2) 医療販社が有する販路を活用した販売計画の策定が可能となった。

今後も継続して医療販社との連携を強化し、製品開発を推し進めていく。

参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ「ヘルスケア産業」より
http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/healthcare/
- 2) みやぎ高度電子機械産業振興協議会
<https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/shinsan/shinsan-d-index.html>

【短報】

【平成29～30年度 県単研究】

未利用熱活用製品およびシステム開発

浦 啓祐, 加藤 景輔, 佐藤 勲征, 今野 政憲
材料開発・分析技術部

事業所から発生する熱は未利用のまま排出されているものも多く、未利用熱活用に関心を持っている企業はあるものの、有効利用に繋がっていない。そこで県内事業所が進める熱利用機器の開発を支援した。

一つは、エネルギー関連施設で使用されるガス冷却用熱交換器の開発で、今年度は熱交換器開発に必要な計測・測定・計算を実施し、仕様決定・製作に寄与した。また製作した熱交換器について、性能評価を継続中である。

もう一つは、未利用熱を利用してランキンサイクルを稼働させ、このランキンサイクルから得られた動力を有効活用する熱機関の開発を支援した。熱機関の動作確認を行い、評価試験を継続中である。

平成30年度も継続して、これら熱利用機器の開発について支援する。

キーワード：未利用熱，省エネ，再生可能エネルギー，熱交換器，ランキンサイクル

1 緒言

東日本大震災以降特に再生可能エネルギー・省エネルギーへの意識が高まっている。宮城県には約 760 ヶ所の温泉源泉があるほか、工場・事業所から排出される熱はあるものの、これらの熱エネルギーは必ずしも有効利用されているとは言えない。

これら利用されていないエネルギー（未利用熱）は排出量が多いものの、使用できる条件（温度・時間・場所・用途等）に制約があり、利用が進んでいない。

そこで県内事業所と協働で、熱を有効利用できる機器の開発に取り組んだ。

一つは宮城県内のエネルギー関連施設におけるガス冷却用熱交換器の開発、もう一つは未利用熱を利用してランキンサイクルを稼働させて動力を得る熱機関の開発に関して、設計・開発に必要な測定・計算・試験等を実施した。

2 実施内容

2.1 ガス冷却用熱交換器

宮城県内のエネルギー関連施設では、木質材料から燃料ガスを生成し、ガスを燃焼させて発電している。この時発生する熱は、温水として周辺施設へ提供されている。

しかしながら、ガス中に含まれる成分の影響で腐食や詰まりなどが発生し、発電や熱回収が十分行われていない。そこで、当センターでは、ガス冷却用熱交換器開発について次のような支援を行った。

熱交換器設計に必要なガス量及び必要空気量等について測定及び計算を行い、仕様条件を見いだした。

また、腐食対策として耐食性のある材質へ変更するため、テストピース(SUS304, SUS316, アルミ合金製)を挿入し耐食試験(高温側・低温側に分け)を行った。

この結果、耐食性が良好なSUS304を選定することができた。現在、新しく開発した熱交換器について、冷却能力や耐食性・ガス側圧力損失等について継続評価中である。

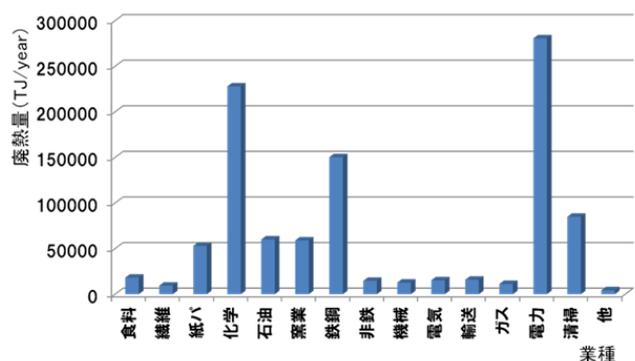


図1 国内の業種別排熱量¹⁾



図2 テストピース(アルミ合金 高温側)

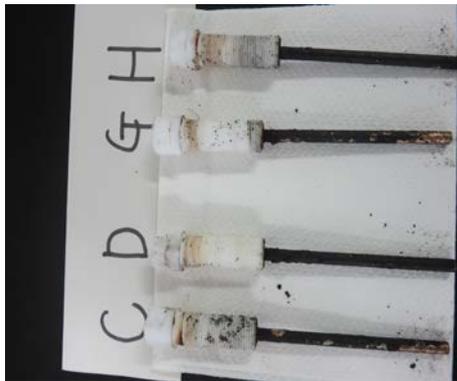


図3 テストピース(アルミ合金 低温側)



図4 テストピース(SUS304・316 高温側)

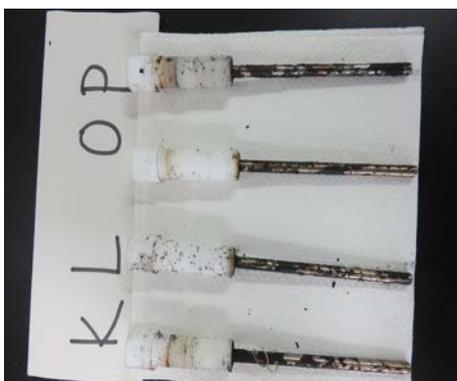


図5 テストピース(SUS304・316 低温側)

2.2 未利用熱を活用したランキンサイクルの応用

未利用熱を有効活用する方法として、バイナリー発電システム²⁾がある。バイナリー発電システムは地熱発電にも用いられる発電方式の1つで、従来方式では蒸気・熱水サイクルのみで構成され、地下から取り出した蒸気で直接タービンを回すのに対し、バイナリー発電では、温泉熱や事業所廃熱で、水より沸点の低い液体(代替フロン、アンモニア・水混合液など)を加熱・蒸発させ、その蒸気でタービン(スクロール)を回す方式である。バイナリー発電システムでは、低沸点媒体を利用することにより、媒体の加熱源に従来方式では利用できない低温の蒸気・熱水(未利用熱)を利用することができるものである。こうしたことから、費用対効果の大きい大型バイナリー発電システムは普及が進んでいる(但し、大規模な熱源が必要となる)。

しかし未利用熱発生事業所の大部分が小規模熱量のものであり、小型バイナリー発電システムも開発されているものの、費用対効果の面でメリットが小さく普及が進みにくい状況にある。そこで、小規模未利用熱を有効活用できるバイナリー発電の原理を応用し、発電しないでランキンサイクルからの動力を有効活用する熱利用機関の開発について、県内事業所と共に検討を行った。

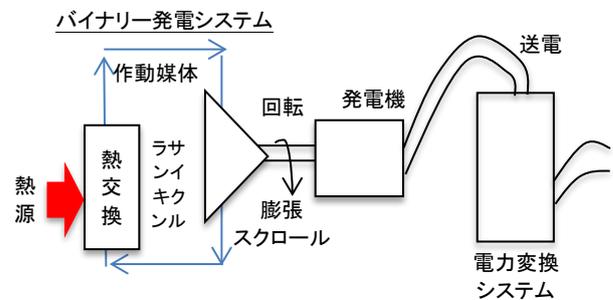


図6 バイナリー発電システム概略図

今回の開発では、図6で示すバイナリー発電システムのランキンサイクルの部分(発電機・電力変換システムを除いて)に着目した結果、膨張スクロール軸出力の直接活用が有効であると判明した。

3 結言

本取組では、県内事業所のエネルギー関連施設におけるガス冷却用熱交換器について、ガス処理量及び耐食性向上に必要な測定・計算を実施し、新しい熱交

換器の開発に寄与した。また、未利用熱を活用したランキンサイクルを応用した新しい熱機関の開発に必要な計測・計算を行った。

(1) ガス冷却用熱交換器設計に必要なガス量等を測定し、仕様条件を決定した。

(2) ガス冷却用熱交換器の耐食性を向上させるため、テストピースを挿入し、材質選定を行った。

結果、高温側・低温側共に耐食性が良好な材料としてSUS304を選定することができた。

(3) 未利用熱を活用した新たな熱機関を開発するため、ランキンサイクルにおける膨張スクロールの軸出力を計測した結果、熱機関に利用できる軸出力であることが判明した。

平成30年度も、今年度作製した熱交換器・未利用熱活用熱機関について、評価を継続して行い、実用化に向けた技術開発支援を実施する。

参考文献

- 1) (財)省エネルギーセンター「工場群の排熱実態調査要約集」
- 2) 化学工学会SCE・Net編:図解 新エネルギーのすべて-, 丸善出版, (2011), p110-111

【短報】

【平成29～30年度 地域企業競争力強化支援事業】

水産加工品における機能性油脂の安定化技術実証研究

佐藤 信行, 伊藤 淑恵^{*1}, 櫻井 晃治^{*2}, 橋本 建哉

食品バイオ技術部

(*1現 企画事業推進部,*2現 農業・園芸総合研究所)

高付加価値の水産加工品の商品化を目指し、東北大学のグループが開発したカプセル化魚油(安定化させたDHAを含む機能性油脂)のカマボコへの添加について検討を行った。カプセル化魚油添加量の異なるカマボコの押し込み試験の破断応力、色などについて検討を行い、試作レベルでの製造条件を設定した。また、官能試験により焼きカマボコや蒸しカマボコと比較して、揚げカマボコにカプセル化魚油を用いた場合に添加による香味食感への影響が最も少ないことが示唆された。

キーワード: DHA, 魚油, カプセル, 水産練り, カマボコ

1 緒言

宮城県の水産加工の中核である練り製品は、東日本大震災により大きな被害を受け、回復基調にはあるものの、出荷量は未だ震災前の7割程度にとどまっており、販売先開拓のための商品開発が急務である。本研究は、東北大学により開発されたDHA(docosahexaenoic acid)を含む機能性油脂の安定化技術(カプセル化魚油)¹⁾を練り製品に応用し、香味食感を保ちながら油脂を安定して保持させる製造技術を確立、高機能練り製品を実現する基盤技術を開発し、商品化を目指す。

初年度である平成29年度は、カマボコへのカプセル化魚油の添加方法の検討と、添加したカマボコの物性の評価を行った。また、異なる加熱方法(蒸し、焼き、揚げ)によるカプセル化魚油を添加したカマボコの食味について検討を行った。

2 カプセル添加によるカマボコ物性への影響の検討

2.1 目的

安定化したDHAを含むカマボコを製造する際の指針とすべく、カマボコにカプセル化魚油を添加した際に物性がどのように変化するかについて検討を行った。

2.2 カマボコの調製

図1に示す製造工程により、すり身、塩、水とカプセル化魚油のみからなるカマボコを調製した。すり身に対す

る水の添加量が同じで、カプセル化魚油を含まない配合を対照として、カプセル化魚油含有量を変えた試験区を設定、比較した。すり身は、オーシャンフェニックス社のSA級を用い、カプセル化魚油は、青葉化成株式会社から「JENO-3」の提供を受け、用いた。

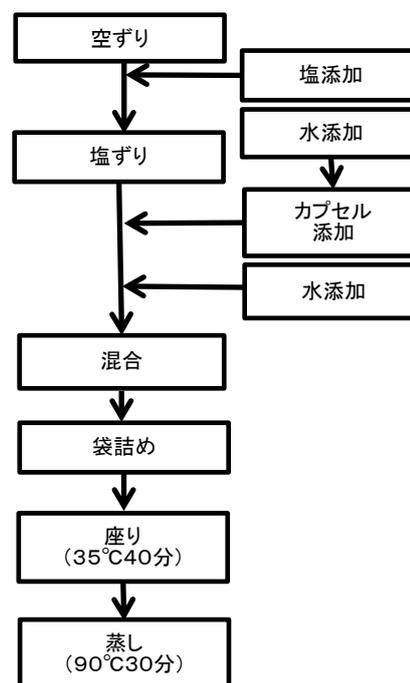


図1 製造工程概要

試作カマボコの配合を表1に示す。冷凍すり身に対する塩化ナトリウム添加量を3%(表1への記載は省略)とし、水添加量は同じく30%とした。DHA添加量は、冷凍すり身の133%(冷凍すり身、塩化ナトリウム、水の重量の和)を基準として、0.1%、0.6%、1.0%とし、カプセル化魚油中のDHA含有量を11%とした。カプセル化魚油に対して4倍

重量の水を添加して膨潤後、塩ずりした冷凍すり身に添加して混合した。

表1 カマボコの原料の配合

	冷凍すり身	カプセル化魚油	水	合計	カプセル化魚油添加率(生地中の割合)
コントロール	400g	0g	120.0g	532.0g	0%
カプセル化魚油添加(DHA0.1%添加)	400g	4.8g	139.3g	556.2g	0.86%
カプセル化魚油添加(DHA0.6%添加)	350g	25.4g	206.6g	592.5g	4.29%
カプセル化魚油添加(DHA1.0%添加)	300g	36.3g	235.1g	580.4g	6.25%
カプセル化魚油無し(DHA0.1%添加相当水分)	400g	0g	139.3g	551.3g	0%
カプセル化魚油無し(DHA0.6%添加相当水分)	350g	0g	206.6g	567.1g	0%
カプセル化魚油無し(DHA1.0%添加相当水分)	300g	0g	235.1g	544.1g	0%

空ずり、塩ずり、混合は、株式会社エフ・エム・アイのロボクーブRM3200VD(スチール刃)で実施した。

空ずり、塩ずり、混合時の品温は、10℃以下となるよう管理した。混合後、3Lの手回し充填機を用いて折径48mmのケーシングに詰めた後、35℃の恒温水槽中で温水に浸漬し、40分間保持した(坐り)。その後、フジマック株式会社製コンビオープンFSCCWE61、10.1kWを用い、スチームモード90℃で30分間蒸しを行った。

蒸したカマボコは、5℃にて一晩保管した後、25℃に設定した恒温水槽に浸漬して室温に戻した。カマボコを厚み25mmに切断したものを試料として、25℃の室内で物性測定を行った。

2.3 カマボコの評価

カマボコ試料の物性測定は押し込み法により行った²⁾。株式会社山電製クリープメーターRE2-33005に2kgf(フルスケール)のロードセルを装着し、5mm球のプランジャーを用い、速度を1mm/secとして測定し、応力と歪率のグラフから破断点を得た。破断点での応力を破断応力、破断点での歪率を破断歪率とし、破断歪率の0%~10%における応力の差と5mm球の投影面積から初期弾性率を求めた。

カマボコの水分率測定は、常圧加熱・乾燥助剤法(105℃,5時間)により行った³⁾。色測定は、25mm厚みに切断したサンプルを用いて日本電色工業株式会社製色差計Σ-80で行い、L*,a*,b*を得た。

水分率測定は2反復、その他の測定はそれぞれ10回以上測定し、その平均値を得た。

2.4 カマボコの評価

カマボコの水分率の測定結果を図2に示す。今回の配合では、カプセル化魚油添加カマボコの水分率は、各試験区においてほぼ一定であった。一方、カプセル化魚油を添加しないカマボコでは、水の添加とともに上昇していた。

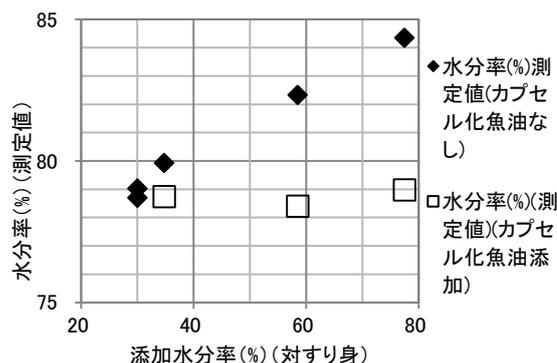


図2 カマボコの水分率の測定結果

カマボコの破断応力の測定結果を図3に示す。今回の実験条件で添加水分率(すり身に対する割合、以下省略)58(DHA添加率0.6%相当)までは、カプセル化魚油の添加の有無に関わらず破断応力は同等となっていた。

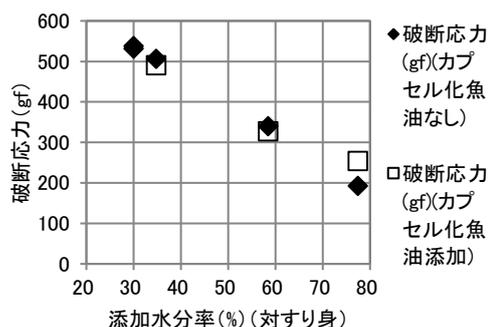


図3 カマボコの破断応力の測定結果

カマボコの破断歪率の測定結果を図4に示す。同じ添加水分率で比較した場合、カプセル化魚油を添加したカマボコは、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較して、破断歪率が小さくなった(小変形で破断した)。

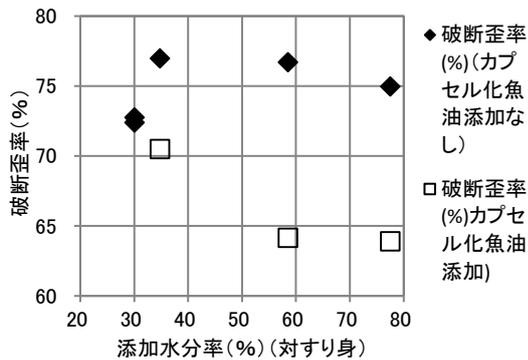


図4 カマボコの破断歪率の測定結果

カマボコの初期弾性率の測定結果を図5に示す。同じ添加水分率で比較した場合、カプセル化魚油を添加したカマボコは、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較して、初期弾性率が大きくなった

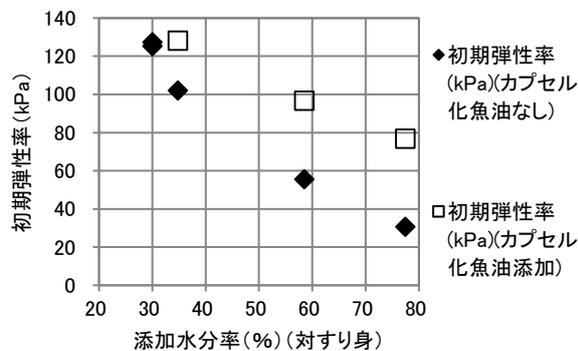


図5 カマボコの初期弾性率の測定結果

カマボコの明度(L*)の測定結果を図6に示す。同じ添加水分率で比較した場合、DHA添加率0.6%以上で、カプセル化魚油を添加したカマボコは、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較して、明度が大きくなった。

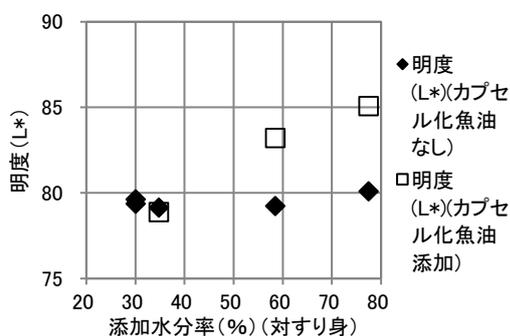


図6 カマボコの明度(L*)の測定結果

3 加熱方法の異なるカマボコの食味の検討

水産技術総合センター 水産加工開発部で、加熱方法の異なるカマボコの試作を行い、カプセル化魚油添加の有無による外観及び食味の違いについて検討を行った。

対冷凍すり身でカプセル化魚油添加率10%(生地中の割合6.4%)のカマボコ生地をサイレントカッターで調製し、蒸し、揚げ、焼きのカマボコを試作して試食検討を行った。

カプセル化魚油添加カマボコは、無添加の場合と比較して、蒸しカマボコは蒸しあがりの色調が黄色く、表面のつやがないという評価だった。焼きカマボコは、カプセル化魚油がカマボコ表面に突起を作る場合があった。揚げカマボコは、外観、香り、及び食味に大きな差異がないという評価だった。

以上から、カプセル化魚油添加カマボコとして、揚げ製品が最も好ましいという判断になった。

4 結言

本研究では、水分率の異なるカマボコを試作し、カプセル化魚油添加カマボコの物性について、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較するとともに、加熱方法の異なるカマボコについてカプセル化魚油の添加の有無による外観、香り、食味の違いについて検討を行い次の結果を得た。

- (1) カプセル化魚油添加カマボコは、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較して、押し込み試験の破断応力は同等だが、破断歪率が小さく、初期弾性率が大きくなった。また、明度L*は大きくなった。
- (2) 蒸しカマボコや焼きカマボコは、カプセル化魚油を添加しないカマボコと比較してカプセル化魚油を添加したカマボコは、外観が異なっていたが、揚げカマボコは、外観、香り、食味ともにカプセル化魚油を添加しないカマボコと違いがないという評価だった。

謝辞

本研究を進めるにあたり東北大学大学院農学研究科 仲川清隆教授をはじめとした研究室の皆様、及び青葉化成株式会社阿久津光紹様には多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) ゼラチンの酵素架橋が粉末魚油の特性に与える影響, 日本食品科学工学会誌, 63, (2016), p209-216
- 2) 山澤正勝, 関信夫, 福田裕 / 編集: かまぼこ その科学と技術, 恒星社厚生閣, (2003), p331
- 3) 財団法人日本食品分析センター / 編集: 分析実務者が書いた五訂日本食費標準成分表分析マニュアルの解説, 中央法規, (2001), p10-28

【短報】

【平成29～30年度 県単研究】

仙台味噌における麴等の品質管理技術の確立

小山 誠司*1, 櫻井 晃治*2, 畑中 咲子

食品バイオ技術部

(*1現 企画・事業推進部, *2現 農業・園芸総合研究所)

長期熟成型の赤色系辛口米味噌である仙台味噌では、他の米味噌に比較して麴歩合が低く、米麴の産生する各種酵素のバランスがより呈味に影響を及ぼすものと推察される。そこで本研究では温度経過の異なる2社の米麴について、製麴工程における各種プロテアーゼ活性を比較した。製麴前半で速やかに40℃以上に達した経過では前半での酸性及び中性プロテアーゼ活性が低く抑えられ、アルカリプロテアーゼは高くなることが認められたが、後半の品温を35℃付近に保持することで酸性及び中性プロテアーゼ活性が経時的に増加するのに対して、アルカリプロテアーゼの増加は緩慢であった。また通常管理指標として用いられることの少ないエキソ型の酵素によるペプチダーゼ活性、特にアミノ酸を2残基毎に遊離させるジペプチジルペプチダーゼ(DPP)活性と3残基毎に遊離させるトリペプチジルペプチダーゼ(TPP)活性に着目、県内12社の味噌用米麴の活性を比較した。

キーワード: 味噌, 米麴, プロテアーゼ, ペプチダーゼ

1 緒言

米味噌は大豆、米麴、塩を原材料として製造される発酵食品である。仙台味噌は赤色系辛口味噌の代表として全国的な知名度があり、宮城県の歴史や地域文化に根ざした特産品の一つとなっている。宮城県味噌醤油工業協同組合がまとめた「本場仙台味噌統一仕込要領」¹⁾によれば、仙台味噌の原料大豆に対する白米の割合は重量換算で60～80%とされており、他の米味噌と比較して麴割合がやや低く、米麴から供給される各種酵素の活性が味噌の品質に大きく影響すると推察される。そこで品温経過の異なる2社の製麴工程における各プロテアーゼ活性の推移を比較した。

基準みそ分析法²⁾ではタンパク質分解酵素(プロテアーゼ)に関しては酸性(pH3.0)、中性(pH6.0)、アルカリ性(pH7.5)の三点におけるカゼイン分解として測定することとしている。プロテアーゼ活性にはタンパク質やペプチドの内部を切断し低分子化するエンド型と呼ばれるプロテイナーゼ活性と、末端に作用してアミノ酸や短鎖ペプチドを遊離するペプチダーゼ活性の二種があり、それぞれ関与する酵素が厳密に区別されるが、この方法ではそれぞれを分別して評価することは出来ない。そこで本研究では味噌用米麴の品質評価指標としてペプチダーゼ、特にジペプチドやトリペプチドとして末端から切り出すDPPとTPPに着目した。醤油醸造においてプロリ

ン特異的なDPPであるX-プロリルジペプチジルペプチダーゼ(DppB)が醤油諸味中で作用し、アミノペプチダーゼが作用しにくいX-Pro配列(Xは任意のアミノ酸)をペプチドの末端から切り出すことでアミノ酸の生産に関与していることが示されている³⁾ことから、味噌でも同様の作用が推察される。そこで味噌用の米麴におけるDPPやTPPの活性測定を試みた。さらに、米麴中の生菌数も品質上重要な因子であることから併せて調査を行った。

2 実験方法

試薬, 器具, 試料

特にことわりがない限り、試薬は特級またはそれに準ずるものを使用した。アミノペプチダーゼ基質(表1)は株式会社ペプチド研究所またはBachem社のものを使用した。無菌操作を要する器具についてはオートクレーブ等による滅菌をあらかじめ行うか、無菌処理済みの使い捨て製品を使用した。米麴試料は県内の味噌製造場が製造したものを扱い、出麴以降-20℃で使用まで保存した。

酵素活性測定

米麴からの酵素抽出法及びプロテアーゼ活性測定法については既報⁴⁾に準じた。アミノペプチダーゼ活性

はp-ニトロアニリン(pNA)が酵素作用で遊離し発色する合成基質(アミノペプチダーゼ基質)を用いて測定した。各基質を10mMとなるようにジメチルスルホキシドに溶解し、これを基質溶液とした。2 μ Lの基質溶液を178 μ Lの測定用緩衝液に混和し、20 μ Lの酵素抽出液を加えて30 $^{\circ}$ Cにおける10分間あたりの400nmでの吸光度の増加として測定した。測定にはTecan社のSparkを使用した。

表1 アミノペプチダーゼ基質

基質	測定対象となる酵素
Leu-pNA	ロイシンアミノペプチダーゼ
Arg-Pro-pNA	DppB
Gly-Phe-pNA	DppE, DppF
Phe-Pro-Ala-pNA	TPP

細菌数測定

米麴中の細菌数の測定については3M社のペトリフィルム培地を使用した。一般生菌数は生菌数測定用ACプレートを、乳酸菌数については乳酸菌数測定用LABプレートをを用いた。米麴の懸濁液として0.1%ペプトン含有生理食塩水を、懸濁液の希釈用として生理食塩水を121 $^{\circ}$ C、20分間オートクレーブ滅菌し使用した。麴菌等の真菌類の増殖を防ぐため、使用直前に1/1000量の0.25%アンホテリシンB及び1/1000量の0.1%シクロヘキシミドを添加した。米麴を10倍量となるよう懸濁し、適宜希釈した。各希釈液1mLをペトリフィルム培地に供して25 $^{\circ}$ C、2日間培養し生じた赤色のコロニーを目視により計数し、米麴に対する希釈倍率を乗じて菌数とした。耐塩性乳酸菌については懸濁液として0.1%ペプトン含有10%食塩水を、懸濁液の希釈用として10%食塩水を使用し、同様の操作を行った。

3 結果と考察

3.1 製麴工程におけるプロテアーゼと生菌数調査

品温経過とプロテアーゼ活性の推移を比較するため、製麴方法の異なる県内2社の味噌製造場から製麴工程上のポイント毎に試料採取し分析を行った(図1)。

A社は送風機や温調設備などを併用し人手による作業を行う全床製麴、B社は専用の品温管理システムにより工程が自動化されている機械製麴であった。

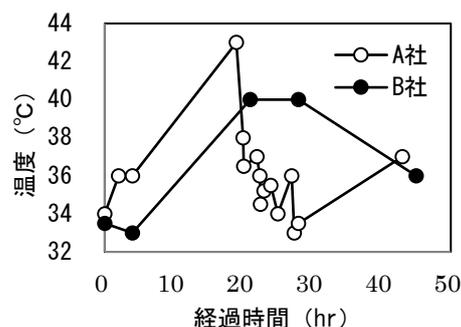


図1 製麴工程中の品温変化

表2 米麴中のプロテアーゼ活性と生菌数の推移

A社	19hr	27hr	出麴
酸性プロテアーゼ	4.0	44.0	95.6
中性プロテアーゼ	9.4	38.7	64.7
アルカリプロテアーゼ	4.9	5.3	5.5
一般生菌数	ND	1.1 $\times 10^4$	1.5 $\times 10^4$
乳酸菌数	ND	1.1 $\times 10^3$	< 10 ²
耐塩性乳酸菌	ND	ND	ND
B社	20hr	28hr	出麴
酸性プロテアーゼ	14.9	18.9	65.6
中性プロテアーゼ	18.0	19.8	46.3
アルカリプロテアーゼ	2.5	2.6	2.7
一般生菌数	< 10 ³	1.3 $\times 10^4$	7.9 $\times 10^5$
乳酸菌数	ND	ND	ND
耐塩性乳酸菌	ND	ND	ND

A社では麴室入れ前(~19hr)までに速やかに40 $^{\circ}$ Cを超える品温に達し、後半は35 $^{\circ}$ C前後で推移させていたのに対し、B社では20~28hrまで40 $^{\circ}$ Cを維持し、その後38 $^{\circ}$ C前後で推移していた。酸性及び中性プロテアーゼ活性は、A社の経過では前半での活性が低く抑えられ、後半の品温を35 $^{\circ}$ C付近に保持することで経時的な増加が認められた。B社では前半での品温経過がA社よりも抑えられ、活性が早い段階で高めだったが、品温が維持された中盤では活性の推移が鈍く、品温低下後活性が上昇したものの、出麴時の活性はA社よりも低いという結果であった。アルカリプロテアーゼ活性は、A社では前半に高くなることが認められたが、後半の増加は緩慢であった。B社では全体的に活性が低調だった。生菌数は、工程を通じ人の手が触れないB社の方がやや高めであったが、酸の生成によるpH低下など酵素作用への影響が懸念される程度ではなかった。また両社とも耐塩性乳酸菌は検出されなかった。

3.2 アミノペプチダーゼ測定

各アミノペプチダーゼの至適条件を確認するためにA社の米麴を使用してpH3.0~8.0間での活性を測定した(図2)。ロイシンアミノペプチダーゼ(LAP)は中性からアルカリ領域、DPPは主に中性領域で活性が高かった。TPPについては中性から酸性領域で活性が高く、味噌の熟成に伴いpHが5付近に低下した状態でも作用している可能性が考えられた。

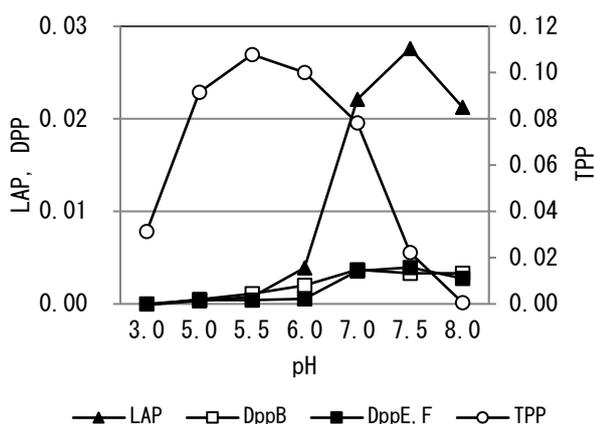


図2 各pHでのペプチダーゼ活性

この結果を踏まえ測定条件をLAPはpH8.0, DPPはpH7.0, そしてTPPはpH5.5とし、県内12社の米麴の活性測定を行ったところ、全ての米麴で活性が確認された(図3)。

一定の傾向は見られなかったものの、LAP活性が高い試料は他のペプチダーゼも高めであり、総合的な酵素生産量の違いによるものと推察され製麴時の品温経過と各ペプチダーゼ活性との関係についてさらに検討が必要と考えられた。また二つのDPP活性を比較した場合では試料により傾向の差も見られた。これらの違いについては、製麴中の温度や製造に用いられた種麴の違い等の影響が推察され、こうした検討も必要と考えられた。TPPは今回の測定条件では他よりも活性が強く表れていたが、高食塩濃度下での作用や大豆タンパク質、ペプチドに対する作用は不明であり、醸造における役割はわかっていない。味噌醸造においてこれらアミノペプチダーゼが呈味に関わるアミノ酸生成にどのように寄与するか、今後の検討課題である。

4 結言

本研究では米麴の品質評価指標としてDPP及びTPP

に着目し、県内12社で製造された味噌用米麴中にDPP, TPPの活性を確認した。

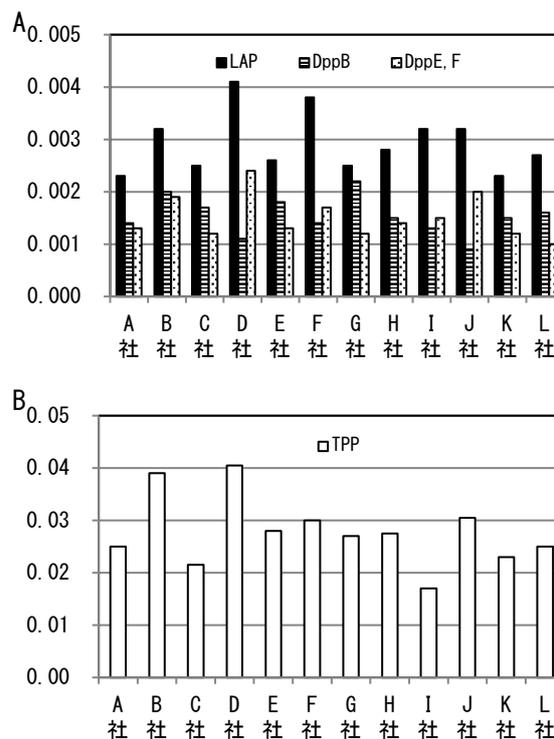


図3 各社の米麴アミノペプチダーゼ活性の比較

謝辞

本研究を進めるにあたり東京農工大学山形洋平教授、前田浩助教にはペプチダーゼ基質の検討について、酒類総合研究所織田主任研究員には関連遺伝子の固相条件での発現状況について、多大なる御助言を頂きました。また、宮城県味噌醤油工業協同組合の技術部部长高橋清氏をはじめとするスタッフ、組合員各社の方々からは米麴試料の取得について惜しみない御協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 宮城県味噌醤油工業協同組合, 「本場仙台味噌統一仕込要領」(2008)
- 2) 全国味噌技術会, 「新・みそ技術ハンドブック 付基準みそ分析法」(2006)
- 3) 館, 醸協 (1998) 93 (4), p307-311
- 4) 小山ら, 宮城県産業技術総合センター研究報告 (2017), p37-40

【短報】

【平成29～31年度 地域企業競争力強化支援事業】

次世代強化繊維の高度利用技術の開発

遠藤 崇正, 推野 敦子, 四戸 大希, 佐藤 勲征

材料開発・分析技術部

入手可能なセルロースナノファイバー(CNF)を用い、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)と水性塗料の原料であるアクリルエマルジョンにそれぞれ添加、混合し、試験片を作製し、その機械的特性を確認した。

その結果、疎水変性CNFを1wt%添加しただけで、PP複合材料は降伏応力を向上させ、降伏後の配向硬化により、引張強さが大きくなった。また、水性アクリルエマルジョンにCNFを添加することで、降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示した。

キーワード: CNF, 熱可塑性樹脂, 水性塗料, ポリプロピレン, アクリルエマルジョン

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースの主要骨格であるセルロースナノファイバー(CNF)を含むナノセルロース(NC)は、非常に細く結晶化度も高いことから、鋼鉄の1/5の軽さで、その5倍以上の強度を有している。この特徴を利用し、樹脂やゴム、塗料などの次世代強化繊維としての活用が注目され、国内外で活発に研究されている¹⁾。

そのような背景の中、我々は地域企業によるCNF活用推進のため、特徴を活かした用途開発、CNF疎水化処理技術開発、CNFならびにCNF複合材料の特性評価技術開発、CNF複合材料のための分散(要素)技術開発を行っている。今回は、入手可能なCNFと我々独自に開発した疎水化CNFを用い、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)と水性塗料の原料であるアクリルエマルジョンにそれぞれ添加、混合し、試験片を作製し、その機械的特性を調べたので報告する。また、PPとの混合については、比較のため、粉末セルロースを用いた調査も実施した。

2 実験方法

2.1 CNFとPPの複合材料の機械的特性

2.1.1 使用材料

CNFとしてダイセルファインケムのセリッシュ KY100G(水分散液)とKY100Gを独自に疎水化した疎水変性ドライCNF、疎水化したCNFが分散されたマスターバッチ(PPマトリックス)を用いた。なお、セリッシュ KY100G(水分散

液)はイオン交換水で1重量%に希釈して用いた。希釈にはマイクロテック・ニチオンのホモジナイザーNS-57Sを用い、8,000rpm, 10分間の条件で行った。比較のための粉末セルロースとして日本製紙のKCフロックW-400Gを、セルロース繊維強化樹脂としてダイセルポリマーのセルブレンPBG150を用いた。PPは、プライムポリマーのプライムポリプロ J-700GP(ホモポリマー)を用いた。

2.1.2 複合材料の作製

実験に用いた複合材料の配合を表1に示した。複合材料の混練には、HAAKE社製Rheomix600p(ニーダー)を用い、190℃150rpmで行った。セリッシュKY100G(1重量%水分散液)は、熔融したPPに滴下することで混合した。混練した複合材料は粉碎し、新興セルビックC.Mobile-0813を用い、樹脂温度210℃ないし220℃で、射出成形によりダンベル試験片と矩形試験片を作製した。

2.1.3 機械的特性の評価

引張試験には島津製作所製精密万能試験機AG-20kNX Plusを用い、チャック間距離25mm、試験速度5mm/minで実施した。曲げ試験には東洋精機製作所製ストログラフV10-Cを用い、支点間距離30mm/min、試験速度1mm/minで実施した。アイゾット衝撃試験にはマイズ試験機製衝撃試験機を用い、ひょう量2.75Jで実施した。

表1 複合材料の配合量

No.	セルロース源	複合材料中セルロース濃度wt%
0	—	0(PP単体)
1	セリッシュ	1
2	疎水変性ドライCNF	1
3	CNFマスターバッチ	1
4		5
5		10
6		20
7		50
8	KCフロック	10
9		20
10		50
11	セルブレン	1
12		5
13		10
14		20
15		50

2.2 CNF とアクリルエマルジョンの複合材料の機械的特性

2.2.1 使用材料

水性アクリルエマルジョンとして DIC 製 CF-6140 (NV:47~49%)を, TEMPO 酸化 CNF として第一製薬工業レオクリスタ I-2AX 希釈品(NV:1.1%), 機械解繊水分散体 CNF としてダイセルファインケム製セリッシュ KY-100G 希釈品(NV:1%)を用いた。また, 造膜助剤としてテキサノールを, 消泡剤として BYK-028 を用いた。

2.2.2 材料の作製

CNF の添加量による機械的特性の効果を確認するための実験に用いた材料の配合を表 2 に示す。表 2 の材料には造膜助剤と消泡剤を配合した。この実験の材料の混合には, プライミクス製ホモディスパー Model2.5 を用い, 900~1400rpm で 10 分間実施した。CNF の種類と混合方法による機械的特性の効果を確認するための実験に用いた材料の配合を表 3 に示す。水性アクリルエマルジョンと CNF 希釈品を同量配合し, ドライ膜中の CNF 濃度を約 1wt%とした。表 3 の材料には造膜助剤と消泡剤を配合していない。この実験の材料の混合には, シンキー製自転公転ミキサー ARE-310 と ARV-310 を用いた。ARE-310 では大気圧環境で公転 2,000rpm (自転 800rpm) で 5 分間, ARV-310 では減圧環境で公転 2,000rpm (自転 1000rpm), 10kPa (0.1 気圧) で 5 分間攪拌した。

機械的特性評価用の試験片は, フィルムアプリーケー

ターを用いて, 乾燥膜厚約 0.1mm のフィルムを作製し, そのフィルムをダンベル形状に打ち抜いて作製した。全ての試験片について, 恒温槽を用いて 50℃2 時間, アニール処理を行った。

表 2 材料配合表(1)

	CF-6140	CNF	ドライ膜中 CNF濃度wt%
CNF4%	20	40	4.38
CNF2%	30	30	2.24
CNF1%	40	20	1.13
Non-CNF	60	0	0

表 3 材料配合表(2)

	CNF種類	混合時環境
TEMPOCNF-E	レオクリスタ	大気圧
TEMPOCNF-V	I-2AX	減圧
M-CNF-E	セリッシュ	大気圧
M-CNF-V	KY-100G	減圧

2.2.3 機械的特性の評価機械的特性の評価

機械的特性評価として引張試験を行った。東洋精機製作所製ストログラフ V10-C を用い, チャック間距離 80mm, 試験速度 50mm/min で実施した。試験 N 数は 2 とした。

3 実験結果及び考察

3.1 CNFとPPの複合材料の機械的特性

配合の試験片外観を図 1 に示した。

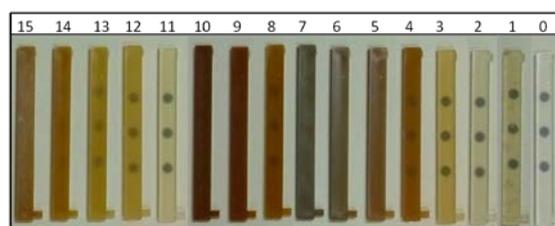


図 1 試験片(矩形)外観

図 1 より, セリッシュ KY100G (1wt%水分散液)を添加した PP では目視で確認できる大きさの CNF の凝集物が確認される。一方, 同じ KY100G を疎水変性したドライ CNF を添加した PP では目視で確認できる大きさの CNF の凝集物は確認されない程度に分散していた。CNF および粉末セルロースを添加した PP は, 添加量と共に茶色を呈していき, CNF およびセルロースの焼けによる着色が強くなる。一方, 市販のセルブレンはこれらに比較し, 色の付き具合が抑えられている。

次に, 機械的特性の評価結果を表 4 にまとめた。

表 4 複合材料の機械的特性の評価結果

No.	引張強さ MPa	曲げ弾性率 GPa	アイゾット衝撃値 kJ/m ²
0	33.0	1.4	2.2
1	27.4	1.7	1.0
2	50.9	1.7	2.0
3	38.5	1.9	2.0
4	50.4	2.2	2.3
5	37.0	2.0	1.5
6	41.1	2.8	1.5
7	46.3	6.0	0.7
8	31.5	1.7	1.4
9	30.7	2.4	1.5
10	25.9	5.5	0.7
11	38.9	1.4	1.6
12	42.0	1.6	1.8
13	35.3	1.7	1.6
14	38.5	2.4	1.6
15	54.4	5.5	1.4

表 4 より、CNF、粉末セルロースの添加により曲げ弾性率は向上し、アイゾット衝撃値は少量添加では PP 単体の値を維持、添加量が増すと低下することがわかった。曲げ弾性率のみを向上させるのであれば、粉末セルロースも十分に使用できる。

CNF が分散されたマスターバッチを使用し CNF 濃度を 1~50wt% になるように調整した PP 複合材料の引張試験により得られる応力-歪曲線を図 2 に示した。図 2 より、CNF 添加により PP の降伏応力が向上しており、CNF20wt% 以上添加すると降伏後ただちに破断していることがわかる。CNF1~10wt% では降伏後、ネッキングを経て、伸びていき、配向硬化により応力が増し、CNF5wt% 添加 PP 複合材料では降伏応力を上回る応力で破断する。今回の検討結果においては、CNF5wt% 添加が最も良い結果となっているが、その要因については今後、破断面観察などを行い考察していく予定である。

CNF 又は粉末セルロースを 1wt% 添加した複合材料の引張試験結果を図 3 に示した。セリッシュ KY100G (1wt% 水分散液) を添加した PP 複合材料では目視で確認できる大きさの CNF の凝集物があることから、そこで応力集中が起こり破壊している。一方、同じ KY100G を疎水変性したドライ CNF を添加した PP 複合材料では、PP 単体よりも降伏応力、伸び、引張(最大)強さ、いずれも上回る結果となった。図 3 より、疎水変性 CNF を添加した PP 複合材料では、降伏後の配向硬化により、引張強さが大きくなったと考察した。市販のセルロース繊維強化樹脂により CNF 濃度 1wt% になるように調整した PP 複合材料や CNF が分散されたマスターバッチにより CNF 濃度 1wt% になるように調整した PP 複合材料でも、同様の傾向を示し

た。これらの要因については今後、破断面観察などを行い考察していく予定である。

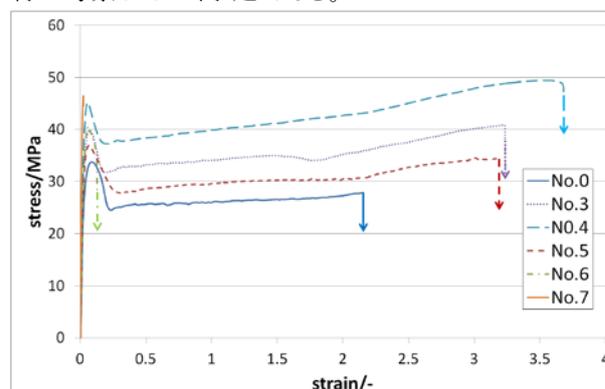


図 2 CNF1~50wt%添加 PP 複合材料の SS 曲線

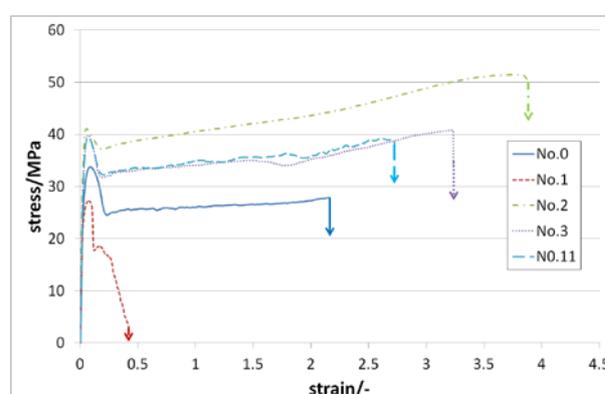


図 3 CNF 又は粉末セルロースを添加した PP 複合材料の SS 曲線

3.2 CNF とアクリルエマルジョンの複合材料の機械的特性

表 3 の材料配合の引張試験のそれぞれのサンプルの代表的な結果を図 4 に示した。図 4 より、CNF 添加により降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示すことがわかった。破断伸びの低下の原因として、CNF の分散不足による凝集物の発生、CNF 添加による攪拌時や製膜時の泡の巻き込みや CNF 添加による増粘などが考えられる。これらの影響を今後検討していく予定である。

次に、表 4 の材料配合のうち大気圧環境で混合したサンプルの引張試験をそれぞれ 2 本ずつ実施した。その引張試験結果を図 5 に示した。図 5 より、レオクリスタ、セリッシュの降伏値相当は同様であるが、機械解繊 CNF であるセリッシュの方が TEMPO 酸化 CNF であるレオクリスタより伸びが大きいことがわかった。表 4 の材料配合では造膜助剤を添加していないので、今後造膜助剤を添加した際の挙動を調査する予定である。

次に、混合時の環境を大気圧と減圧で行ったサンプルの引張試験をそれぞれ 2 本ずつ実施した。その引張試験結果を図 6, 7 に示した。図 6 より、TEMPO 酸化 CNF の場合、わずかであるが減圧混合の方が大気圧混合より伸びが大きい傾向を示し、CNF 添加により巻き込んだ

空気が抜けたことによる影響と考察した。図 7 より、機械解繊 CNF では混合環境に影響は見られなかった。

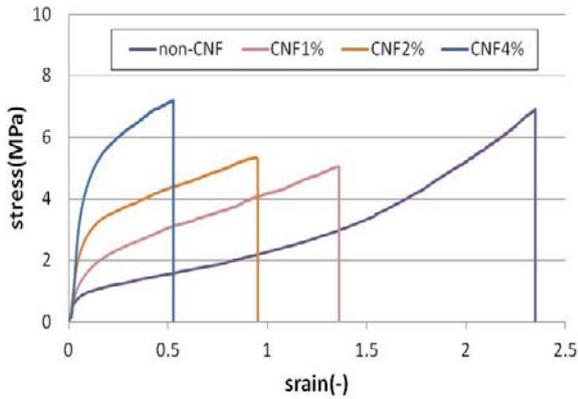


図 4 表 3 の材料配合の引張試験結果

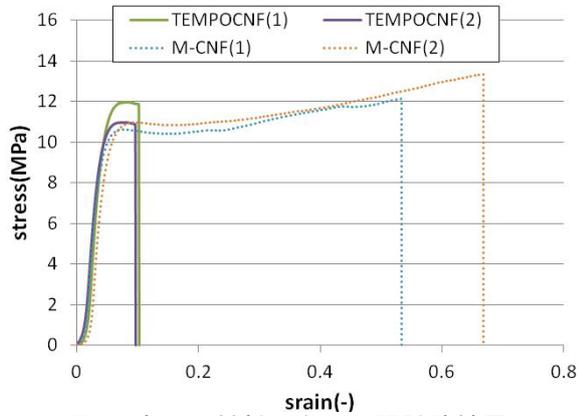


図 5 表 4 の材料配合の引張試験結果

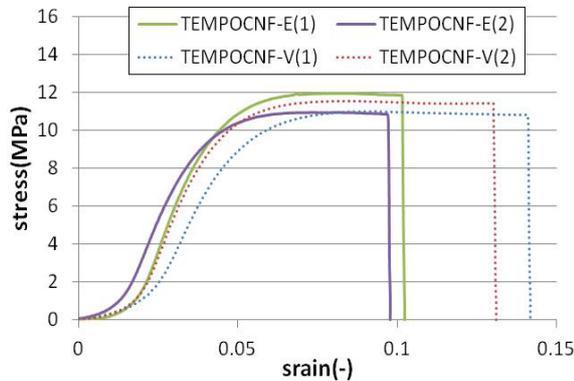


図 6 TEMPOCNF の引張試験結果(混合環境毎)

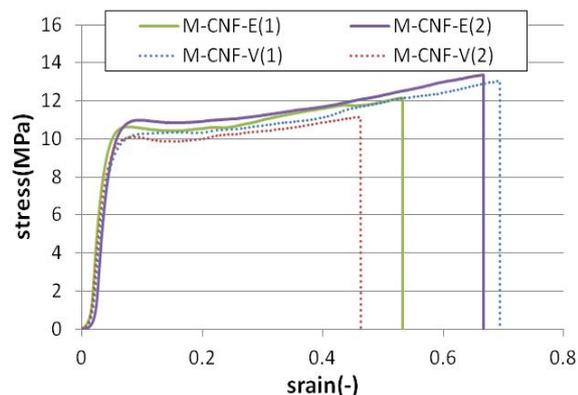


図 7 M-CNF の引張試験結果(混合環境毎)

4 結言

入手可能な CNF を用い、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン (PP) と水性塗料の原料であるアクリルエマルジョンに添加、混合し、試験片を作製し、その機械的特性を調べた結果、以下のことがわかった。

セリッシュ KY100G (1wt%水分散液) そのままでは PP に分散はできず、目視で確認できる大きさの CNF の凝集物が確認され、機械的特性も低下する。一方、同じ KY100G でも疎水変性することで分散性は向上し、機械的特性も向上する。CNF および粉末セルロースを添加することで、添加量と共に茶色を呈していき、曲げ弾性率は向上し、アイゾット衝撃値は少量添加では PP 単体の値を維持、添加量が増すと低下する。曲げ弾性率のみを向上させるのであれば、粉末セルロースでも十分な効果が得られる。

CNF が分散されたマスターバッチを使用し CNF 濃度を 1~50wt% になるように調整した PP 複合材料の引張試験により、CNF 添加により PP の降伏応力が向上していることがわかった。CNF1~10wt% では降伏後、ネッキングを経て、伸びていき、配向硬化により応力が増しく傾向が得られた。

疎水変性 CNF を 1wt% 添加しただけで、PP 複合材料は降伏応力を向上させ、降伏後の配向硬化により、引張強さが大きくなった。市販のセルロース繊維強化樹脂や CNF が分散されたマスターバッチでも同様の傾向を示した。

水性塗料の原料である水性アクリルエマルジョンに CNF を添加することで、降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示すことがわかった。TEMPO 酸化 CNF と機械解繊 CNF で降伏値相当の値は同様であるが、機械解繊 CNF には伸びがあることがわかった。混合時の環境を大気圧と減圧で比較した結果、TEMPO 酸化 CNF の場合、減圧混合の方が伸びが大きい傾向があるが、機械解繊 CNF では混合環境に影響は見られなかった。

参考文献

- 1) 矢野浩之:セルロースナノファイバーとその利用, 日本ゴム協会誌, Vol. 85, No. 12 (2012)

【短報】

【平成29～30年度 県単研究】

セラミックスシンチレータに関する研究開発

曾根 宏, 氏家 博輝

材料開発・分析技術部

近年、シンチレータに用いることができる材料が数十年ぶりに開発され、医療用検査装置のポジトロン放射断層撮影装置に利用されることが期待されているが、材料を単結晶で作らざるを得ず、生産効率と生産コストが問題となっている。平成27年から、生産効率を大幅に向上させつつ生産コストを下げ、且つその材料をポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的として焼結に関する研究を行っている。平成28年までの研究で、パルス通電焼結法を用い、焼結温度等の検討を行ったところ、特定の温度域、加圧域、加熱時間域である程度の透光性が得られることが分かった。一方で焼結型から移行したと考えられる不純物の存在が明らかになり、実用化に関しては新たな課題が出た。本研究では新たな上記課題に加え、発光中心濃度の調整、焼結体中の微小欠陥の解消を課題とし、ポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的とした。平成29年は、焼結時、バリアの配置を最適化することで、不純物の進入を防止する方法を確立した。近い将来、新規シンチレータ材料の透光性セラミックスが実用化されることが期待される

キーワード：焼結, シンチレータ

1 緒言

放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置、X線コンピュータ断層撮影等の核医学装置に多く使われており、次いで、放射線モニタリング等の自然放射線計測分野に使われている。近年では航空機搭乗時の手荷物検査機器等のセキュリティ機器への応用が成長分野になっている他、炭化水素系燃料、鉱物資源探査装置、工業製品、歴史的埋蔵物の非破壊検査装置等広範な分野で応用されている。放射線検出器は、放射線を可視光等の放射線よりも低エネルギーの光に変換するシンチレータとその光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、放射線検出器の応用製品の性能は放射線検出器部分の性能に依存する。

シンチレータは広範な応用を持ち、材料分野で一定程度の安定した市場規模を有する。最初に工業化された Ti:Nal は1948年にHofstadter¹⁾によって発明された。1937年のBGOの発明以降、X線コンピュータ断層撮影装置やポジトロン放射断層撮影装置等の医療画像装置の開発や欧州原子核研究所のLarge Hadron ColliderのCompact Muon Solenoidにおける高精度カロリメータ用のシンチレータの仕様からPWO, GSO, LSO等の新しいシンチレータ材料が開発されてきた。その後、20年程度の停滞期を経て、2011年画期的なシンチレータ材料が

吉川らによって発明された²⁾。

その材料は $\text{Ce:Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (Ce:GAGG)単結晶で、高い化学的安定性を有し、発光量 $56,000\text{photon/MeV}$ 、エネルギー分解能4.6から6.2%という優れたシンチレーション特性を示す上、発光波長が520nmという長波長発光のため、半導体受光素子との組み合わせに優れており、コンプトンカメラや食品放射線モニタ等に用いられ始めている。発明当初は蛍光寿命が90から170nsと他のCe系シンチレータに比して長いこと、時間分解能が悪く放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置が応用の候補になることはなかったが、その後添加剤の工夫により、発光量を損ねることなく蛍光寿命を40ns未満にすることができ、同装置への応用が期待される材料となった。

Ce:GAGGはチョクラルスキー法を用いて単結晶として製造され、放射線量測定装置のガンマ線検出器に応用されている。しかし同法による製造は、Cz装置1台あたり年間で10Lしか製造できない上、貴金属製のルツボを熱負荷の大きい状態で使うことから数回の使用で改鑄することや、材料の融点で長時間保持するためのエネルギー等で高コストである。ポジトロン放射断層撮影装置1台あたり、Ce:GAGGが25L必要とされており、Ce:GAGGのシンチレータとしての性能がポジトロン放射断層撮影装置に利用できるものであっても、工業製品と

して利用するには要求量を安定的に供給する必要がある。

そこで、Ce:GAGGをセラミックスにすることができれば、結晶成長速度に影響されることなく、焼結型や焼結炉の大きさに応じ、単結晶に比較して大量に、安価に供給することができると思われ、平成27年からCe:GAGGの焼結条件を調べることにした。平成27年から平成28年まで行った研究³⁾で透光性があるCe:GAGGが得られたものの焼結型から移行したと考えられる不純物が透光性を阻害していること、焼結体に割れが生じることが明らかになった。また、同研究で発光中心の濃度が製法の違いから単結晶と異なることが分かった。本研究では新たな課題を解決し、Ce:GAGGの発光波長である520nmに透光性があり、高エネルギーの光を520nmの光に変換する特性を維持しているセラミックス、つまりポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質のシンチレーターセラミックスの焼結条件を探索することを目的とした。

2 実験方法

本実験はCe:GAGGの焼結方法を探索することが目的であるので、Ce:GAGGの合成、焼結、Ce:GAGGの透光率測定を行い、透光率を焼結品質の指標とした。

図1にパルス通電焼結装置の概略図を示す。パルス通電焼結法は機械的な加圧とパルス通電加熱とによって、被加工物の焼結・接合・合成を行う加工法で、一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加えて、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを複合的に焼結の駆動力としている点に大きな特徴があると言われている⁴⁾。

本研究では加圧と加熱が同時に行えること、焼結型が加熱するため、ヒーターの損耗がなく、炉体の痛みが少ない特徴を享受するために焼結にはパルス通電焼結法を用いた。Ce:GAGGは絶縁体で、直流パルスもミリ秒単位でのON,OFFなのでCe:GAGGが通電加熱することではなく、パルス通電焼結法で特徴と解説されている例がある自己発熱や粒子間に発生する放電プラズマエネルギー等理解が困難な現象の考慮が不要と考えられ、単に温度、圧力のみをパラメーターとすることができることもパルス通電焼結法を用いた理由である。

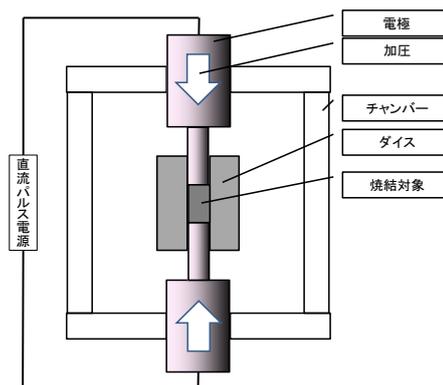


図1 パルス通電焼結装置概略図

2.1 Ce:GAGGの合成

酸化ガリウム、酸化ガドリニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウムをCe:GAGG化学量論比から外れない割合で均一に混合し、その混合体を電気炉内で加熱し、高温合成を行った。これら前駆体固相間の反応は固相内の原子またはイオンの拡散によって成されるため、一般に数百度から千数百度の高温を要する⁵⁾。本実験でも同様の温度帯で加熱した。電気炉はネムス製SS1700B4Sを用い、外部からのガス導入や置換をせず大気雰囲気で行った。

2.2 焼結温度プロファイル

2.1で合成したCe:GAGGを東洋炭素製のISO-68素材、内径20mmのダイス、同素材の直径20mmのパンチを組み合わせ焼結型としたものにパッキングし、パルス通電焼結装置(住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40:図2)に装填した。焼結温度はパルス通電焼結装置の電流量で制御した。焼結温度、加圧力、焼結時間をそれぞれ独立に制御した。各条件で焼結後、焼結サンプルを板状に切断し両面を研磨し、焼結体の亀裂の有無を確認した。



図2 住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40

2.3 不純物バリア

Ce:GAGGを焼結型にパッキングする際、パンチと焼結対象の間に焼結型の主成分である炭素をブロックできるバリアを入れ、そのバリアの結晶構造を焼結前後で分析した。

3 実験結果及び考察

3.1 Ce:GAGGの合成

図3に高温合成前後の試料のX線回折パターンを示す。合成後はガーネット構造単相になっており、Ceを単結晶と同等程度に置換できる量でCe:GAGGを合成することができたと考えられる。

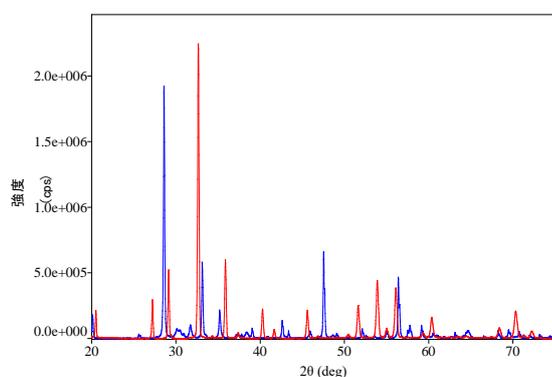


図3 青:高温合成前 XRD パターン
赤:高温合成後 XRD パターン

3.2 焼結温度プロファイル

図4に焼結後の温度コントロールをしたものとしなかった焼結体の写真を示す。

割れのないCe:GAGセラミックスを焼結するための温度プロファイルを得ることができた。



図4 左:温度コントロールなし 右:温度コントロール

3.3 不純物バリア

図5にバリア材料の焼結対象側とパンチ側のXRDパターンを示す。焼結対象側はバリア材料のみが検出さ

れたのに対し、パンチ側はグラファイトとバリア材料の炭化物が検出された。焼結対象側まで炭素が到達していないことから、バリア材料が焼結対象への炭素の侵入を防いでいることが分かった。

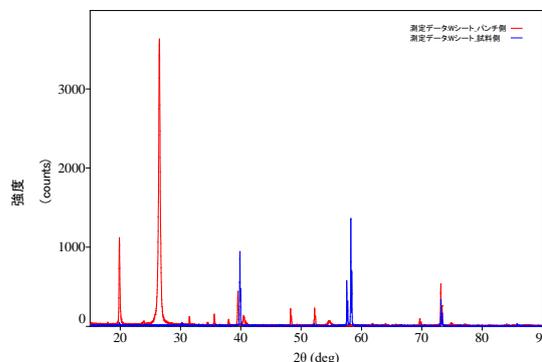


図5 青:焼結対象側 XRD パターン
赤:パンチ側 XRD パターン

4 結言

本研究により、以下のことが明らかになった。

- (1) Ceを単結晶と同程度置換できる量でCe:GAGGを合成できることが分かった。
- (2) 焼結後の温度をコントロールすることで亀裂のないCe:GAGGセラミックスが得られることが分かった。
- (3) 焼結時バリア材料を用いることで焼結型由来の炭素のGAGGへの侵入を防止できることが分かった。金属製密閉容器を用いることでCe:GAGGの原料粉を年単位で保管できることが分かった。

参考文献

- 1) R.Hofstadter, Phys. Rev. 74(1948) 100.
- 2) Joanna Iwanowska, et al. NIMA172(2013) 34.
- 3) 曾根宏 et.al. 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告
- 4) 嶋田正雄 第20回通電焼結研究会 講演要旨集 1.
- 5) (公社)日本セラミックス協会編 セラミック工学ハンドブック第2版 116. 技報堂出版

【短報】

【平成29～31年度 県単研究】

機能性コーティング材料の開発

佐藤 勲征, 加藤 景輔
材料開発・分析技術部

ワックス添加塗料の滑雪機能の現象把握のため、国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの共同研究により、人工降雪装置を用いた低温実験を行った。

その結果、ワックス添加滑雪塗料の滑雪挙動について、いくつかの知見が得られた。4寸勾配の架台に設置した屋根パネルを用いた降雪モード実験の結果、ならびに2寸勾配の架台に設置した屋根パネルの降雪→融雪モード実験の結果、今回調査したワックス添加量の範囲において添加量で、初期の滑雪性能の違いは少ないと考えられた。4寸勾配の架台に設置した屋根パネルの降雪→融雪モード実験の結果、水潤滑により、それほど大きくない抵抗力で滑雪が起こることを確認した。

キーワード: ワックス, 滑雪塗料, 人工降雪装置

1 緒言

輸送機器, 半導体, 土木・建築など各産業界において、様々な表面機能性を持つコーティング材料の開発が求められている。地域企業においても機能性塗料などの開発が進められているが、表面機能を現象でしか捉えておらず、また定量評価、機能発現のメカニズムが明確になっていないことが多い。そのため、競合商品との差別化が弱く、他の用途への横展開がままならないという課題がある。

その中で我々は、車両・土木・建築と広い業界に雪害対策として利用開発な滑雪塗料の開発に取り組んでいる。この内容は地域企業の開発ニーズでもある。これまでの国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの人工降雪装置を用いた低温実験と風洞試験、暴露試験により、ワックスを添加した塗料の滑雪機能の現象把握を行っており、一定の成果を得ている。¹⁾

今年度は、これまでに継続して滑雪塗料の滑雪機能の発現機構(どのような条件で雪が滑り落ちるかなど)を明確にするための実験を実施した。

2 実験方法

国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センター新庄雪氷環境実験所の雪氷防災研究棟にて実験を行った。実験は、既報に従い、屋根パネルから落雪する積雪重量の計測と滑雪の仕方を動画にて観

測することで、滑雪挙動を調査した。調査した塗料と実験条件を表1にまとめた。

表1 調査塗料と実験条件

使用塗料	実験条件		
	モード	屋根勾配	温度変化
ワックス添加塗料(ワックス添加量:多)	降雪	4寸	-2℃一定
		6寸	
	降雪→融解	2寸	-2℃→+2℃
ワックス添加塗料(ワックス添加量:少)	降雪	4寸	-2℃一定
		6寸	
	降雪→融解	2寸	-2℃→+2℃
		4寸	
一液シリコン塗料(一般屋根用塗料)	降雪	6寸	-2℃一定
二液フッ素塗料(耐候性に優れ滑雪性能あり)	降雪	6寸	-2℃一定
	降雪→融解	4寸	-2℃→+2℃

表1の降雪モードの実験は、温度変化がなく風もない環境で、マイナス2℃で雪が降り続けた場合の落雪挙動を、降雪→融解モードの実験は、実験室内の温度をマイナス側からプラス側に変化させ、屋根パネル表面が0℃を超えた場合、すなわち屋根パネル表面と積雪面の間に水が存在した場合の落雪挙動を調査した。なお、今回の実験では球形状の雪を使用した。



図1 二寸勾配, 降雪→融雪モード実験結果

3 実験結果及び考察

ワックス添加量を変えた塗料を塗装した屋根パネルを4寸勾配の架台(約22°)に設置した降雪モード実験を行った結果, ワックス添加量が高い塗料では積雪量56.3kg(積雪深:約25cm)で, ワックス添加量が低い塗料では積雪量80.4kg(積雪深:約33cm)で落雪した。

ワックス添加量で, 滑雪性能の違いは少ないと考えられた。初期の滑雪性能であれば, 有効成分の量を従来検討していた塗料よりも減らしても問題ないことが確認できた。また, 4種類の塗料を塗装した屋根パネルを6寸勾配の架台(約31°)に設置した降雪モード実験を行った結果, パネルの一部に凍結部があったことを考慮しても, ワックス添加塗料が少ない積雪量で落雪することを確認した。

次に, ワックス添加量を変えた屋根パネルを2寸勾配の架台(約11°)に設置した降雪→融雪モード実験を行った結果, 屋根パネルにマイナス2℃で雪を約15cm(積雪重量:43~50kg)積もらせ, 室内をプラス2℃へと変化させたとこころ, 屋根パネルと積雪面の温度が0℃を超え+1℃程度で平衡になったところ, 落雪した(図1参照)。

落雪後の屋根パネル表面にほとんど水滴が確認できなかったことから, 屋根パネル背面からの熱伝導や積雪周辺からの熱伝導により, 雪が溶け水になり, その水が毛细管現象で積雪側に移動することで, 屋根パネルと接触する積雪界面が減少し, また積雪全体の体積の収縮により落雪したものと考察した。

二液フッ素塗料, ワックス添加量を減らした滑雪塗料を塗装した屋根パネルを4寸勾配の架台(約22°)に設置し, 上記同様の実験を行った結果, いずれも屋根パネルと積雪面の温度が0℃を超え+1℃程度になったところ, 積雪深5~10cm(積雪重量:17kg)のわずかな

積雪でも落雪した。屋根パネルと積雪界面に着氷などがなければ, 2)の考察の理由や水潤滑により, それほど大きくない抵抗力で滑雪が起こることを確認した。

4 結言

滑雪塗料の滑雪機能の発現機構を明確にするために国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの人工降雪装置を用いた低温実験を行った結果, 以下の知見が得られた。

- (1) 4寸勾配の架台に設置した屋根パネルを用いた降雪モード実験の結果, ならびに2寸勾配の架台に設置した屋根パネルの降雪→融雪モード実験の結果, 今回調査したワックス添加量の範囲において添加量で, 初期の滑雪性能の違いは少ないと考えられた。
- (2) 4寸勾配の架台に設置した屋根パネルの降雪→融雪モード実験の結果, 水潤滑により, それほど大きくない抵抗力で滑雪が起こることを確認した。

参考文献

- 1) 佐藤勲征, 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告

【ノート】

【ノート】

【平成29年度 県単研究】

プリントド・エレクトロニクスのプロセス検討(調査)

小松 迅人, 高田 健一
機械電子情報技術部

プリントド・エレクトロニクス¹⁾は、印刷プロセスで電子部品や配線に相当する導体材料、絶縁材料、誘電材料や抵抗材料等を用い電子回路やデバイスを形成するもので、有機EL照明、薄膜太陽電池や薄膜バッテリー、ヘルスケア分野でのセンサーデバイス、フレキシブルデバイス、ウェアラブルデバイスなど幅広い応用展開が見込まれ、大幅な伸びが予想されている²⁾。この印刷プロセスを用いた電子回路形成技術は、従来の電子回路形成技術と比較すると、成膜とパターニングが同時に行えることから高スループット化、低コスト化や省資源化などが見込まれ、中小企業にとって比較的、取り組みやすいと考えられるため、本プロセスの導入を検討する際に必要となる情報等について調査を行った。本調査によって、中小企業が印刷プロセスを検討する際およびプロセス検討時に必要な情報およびネットワークを先進機関への調査訪問等により構築することが出来た。これらの調査結果は、県内企業へのプリントド・エレクトロニクスに関する情報提供および今後の展開検討の際に活用されることが期待される。

キーワード：プリントド・エレクトロニクス、印刷プロセス、有機EL(エレクトロルミネッセンス)、太陽電池、バッテリー、ヘルスケア分野、ウェアラブルデバイス

1 緒言

印刷プロセスを用いた回路形成は、メンブレンスイッチやタッチセンサーの一部に採用されているが、印刷手法による有機ELパネルの製造が本格化されたことや大手シンクタンクからはウェアラブル分野・ヘルスケア分野での採用率が伸びるとの調査結果²⁾などから発展が予想される。

プリントド・エレクトロニクスは、印刷技術で電子部品や配線に相当する材料等を用い電子回路を形成する手法であり、成膜とパターニングが同時に行えることから高スループット化や省資源化、比較的高価な装置を必要としないことから低コスト化が見込まれ中小企業が扱うターゲットに想定される。

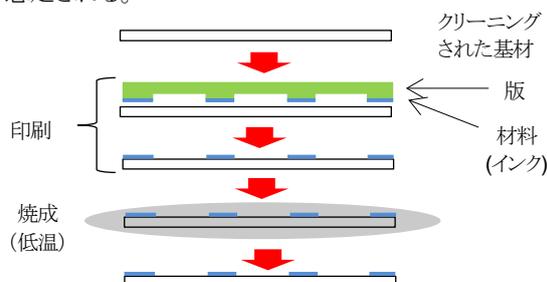


図1 印刷プロセスによるパターニングイメージ

本調査では、地域企業から要望が出てきているプリントド・エレクトロニクスのプロセスおよび材料等について、最近の研究動向を把握し、地域中小企業への展開が可能か否かを先進機関訪問等により行った。

2 調査方法

プリントド・エレクトロニクスは、有機EL、有機半導体を研究している機関でインク材料を独自もしくは材料メーカーと開発し、そのインク材料に合致するプロセスの開発を行っているところを中心に、地域企業の現状も踏まえながら下記のアプローチで調査を実施した。

- 1) 印刷プロセスに興味を持っている地域中小企業からの具体的な検討アイテムや展開可能性の聞き取り調査
- 2) プリントド・エレクトロニクスに関する文献研究
- 3) 先進研究機関訪問調査
 - ・産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター
 - ・山形大学 有機エレクトロニクス研究センター

2.1 プリント基板プロセスとの違いと特徴

プリント基板は、銅張積層板にレジストを塗布し、フォトリソグラフィによるパターン焼き付け、現像、銅箔エッチング、レジスト剥離等のプロセスにより作製される。プリント基板では、回路となる銅箔層形成後にパターンエッチングすることにより配線を形成するので、ほとんどの材料が除去されるが、印刷プロセスの活用では、必要となる部分のみ材料が印刷・塗布されるので省資源化が図れると考えられる。

また、印刷プロセスでは、プリント基板プロセスで必要となる高額な装置や設備を用いないため工程が削減でき、低コスト化、高スループット化が見込まれる(図1, 図2)。

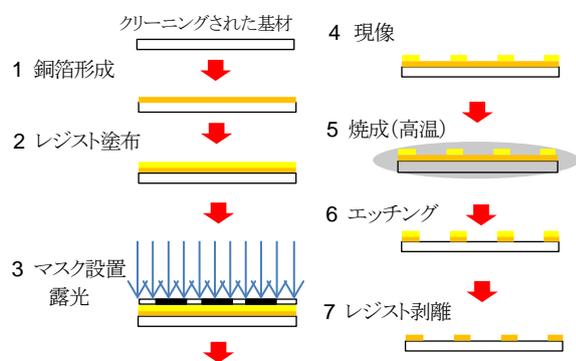


図2 プリント基板のパターニングイメージ

2.2 開発動向

印刷手法を活用したプリントド・エレクトロニクスは、大手企業連合においてディスプレイへの応用、ベンチャー企業や海外ではセンサーデバイス、医療向けセンサーフィルムなどに採用されてきている³⁾。

手法については、スクリーンオフセット方式・マイクロコンタクトプリントによるナノレベルでの転写技術の開発(産業技術総合研究所)^{4) 5)}、応用では、凸版反転印刷法を用いた短チャネル有機薄膜トランジスタの作製(山形大学の時任教授ら)⁶⁾などが報告されている。

3 課題

現在開発されているプリントド・エレクトロニクス用の塗布系材料(金属ペースト、金属ナノインク)を電気電子基板配線として使うには、金属バルクの体積抵抗率(Ωm)と比較すると、有機系溶剤インクでは約100倍、導電性ペーストでは約1000倍と抵抗が高く材料開発が必須⁷⁾となるが、

現在の配線を置き換える場合は、低抵抗化のために配線自体を「短くする」かつ「断面積を大きくする」などの設計変更の対応が考えられる。

プロセス手法に関しては、高精度な印刷装置の導入だけでは回路等の形成は難しく、版の素材やインク材料の最適化、材料メーカー等との印刷調整を行いながら進めていくことが必要となる。

また、中小企業が独自に開発を試みるには並走する機関が必要と考えるが、ネットワークが構築できていない現状がある。

4 結果及び考察

4.1 調査結果

これらの調査から、プリントド・エレクトロニクスプロセスは、馴染みがある印刷手法を用いること、高スループット化、低コスト化や省資源化などが見込まれること、また、多品種少量生産対応、試作段階での対応が可能となるので、中小企業のターゲットになり得る。一方、使用する装置や材料が従来とは異なることを考慮する必要があることも分かった。

今後検討を考えている企業へは、障壁低減に各研究機関からの協力をいただけるネットワークの構築ができたので対応検討ができる体制がひらけた。

4.2 考察

プリントド・エレクトロニクスプロセスは、基材洗浄、印刷と乾燥の3工程となるので設備や工場のスペースも最小限ですむと考えられる。除去加工での形成とは違い、導電性塗布系材料を用いた印刷になるので必要な部分のみの転写になるので材料使用量が削減できると考える。

製品化を行うには、フォトリソグラフィプロセスやプリント基板プロセスと比較して、装置も材料も全く異なるのでデバイスや回路の性質が変わることを念頭におく必要があるため、現在の製品をプリントド・エレクトロニクスを用いてそのまま複製・展開するのは難しく、材料や印刷装置の特徴に合わせた設計に変更することが必須となる。

また、プリントドエレクトロニクスの構築は、今後、有機半導体などの材料やコストが安定してくることを踏まえると親和性があるプロセスでもあるので、中小企業の選択肢の幅を広げるアプローチのひとつとして、有機半導体などが中小企業でも扱える様になった際の準備として、先ず

は実績がある回路形成などから実績を作っていくことも考えられる。

5 結言

プリントド・エレクトロニクスプロセスは、現在の製造プロセスでは除去加工がメインであるので、工程削減などに寄与する可能性があり競争力を高めるひとつになると想定される。また、基材とインクの適正化(ノウハウ)が必要となるので、装置産業に見られる機械があれば直ぐに作られるということが回避され、中小企業の独自性が出るプロセスとしてなり得ると考えられる。

本調査では、各研究機関からの協力をいただけるネットワークも同時に構築でき対応検討体制がひらけたので、地域企業への情報提供および今後の展開検討に活用されることが期待される結果が得られた。

参考文献

- 1) 次世代プリントドエレクトロニクスコンソーシアム (JAPEC): <https://unit.aist.go.jp/flec/consortium/>
- 2) 株式会社富士キメラ総研:『2018 フレキシブル／有機／プリントドエレクトロニクスの将来展望』
<https://www.fcr.co.jp/pr/18010.htm>
- 3) NISSHA株式会社:GSI Technologies, LLCのプリントドエレクトロニクス事業を取得
http://www.nissha.com/news/2017/10/18th_1.html
- 4) 野村健一:スクリーンオフセット印刷を用いた高品質細線形成. 日本印刷学会誌 50(6), 479-483(2013)
- 5) 牛島洋史, 日下靖之 :産総研TODAY 2013-01, 15
- 6) Kenjiro Fukuda , Yudai Yoshimura , Tomoko Okamoto , Yasunori Takeda , Daisuke Kumai , Yoshinori Katayama , and Shizuo Tokito : Reverse-Offset Printing Optimized for Scalable Organic Thin-Film Transistors with Submicrometer Channel Length . Advanced Electronic Materials, 1500145 (2015)
- 7) 日経エレクトロニクス:室温で導通するAgインク, Cuは酸化への対処で競う
<http://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atcl/mag/15/120900085/00002/>
- 8) 高武正義:PE(印刷TFT)への反転オフセット印刷法の適用と機能性インク. 日本写真学会誌77(2), 58-64 (2014)
- 9) 佐野康:PE用高精細スクリーン印刷の課題を解決する「無変形スクリーン版」とペースト粘弾性. 日本写真学会誌77(2), 65-70 (2014)
- 10) 牛島洋史:ディスプレイ/エレクトロニクス部材の印刷形成技術.映像情報メディア学会誌 67(12), 1054-1060(2013)
- 11) 牛島洋史:プリントドエレクトロニクス実現を目指したプロセス技術開発.日本印刷学会誌 50(6), 458-462 (2013)
- 12) 10) 佐野康:プリントドエレクトロニクス製品化を牽引する『第3世代』スクリーン印刷.日本印刷学会誌 50(6), 463-470 (2013)
- 13) 中山真志:Si結晶太陽電池における高精細スクリーン印刷の最新動向.日本印刷学会誌50(6), 471-478 (2013)
- 14) 高武正義:反転オフセット印刷のプリントドエレクトロニクス(印刷TFT)への適用.日本印刷学会誌 50(6), 484-491(2013)
- 15) 小林大介:プリントド・エレクトロニクスにおけるグラビア・オフセット印刷技術活用の薦め.日本印刷学会誌 50(6), 492-495(2013)
- 16) 西眞一:プリントドエレクトロニクスにおける印刷薄膜デバイスの積層プロセス.日本写真学会誌 78 (2), 66-69 (2015)
- 17) 沼倉研史:「よくわかる プリントブル・エレクトロニクスのできるまで(厚膜印刷回路による部品実装技術)」, 日本工業新聞社 (2009)
- 18) 日本印刷学会 P&I 研究会:「次世代プリントドエレクトロニクスへ(印刷による付加型生産技術への転換)」, 印刷学会出版部(2013)

【ノート】

3D3プロジェクトへの取り組み(全体課題, 地域課題2)

太田 晋一, 篠塚 慶介^{*1}, 家口 心^{*2}, 小野 仁, 和嶋 直^{*1}, 久田 哲弥^{*2}, 伊藤 克利^{*1}

機械電子情報技術部

(*1 現 企画・事業推進部, *2 現 自動車産業支援部)

ものづくりの生産性を向上するために、3次元デジタイザやX線CT等の測定データを活用した、クローズドループエンジニアリングに対する期待が高まっている。そのような中、産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D3計測エボリューション(3D3プロジェクト)」に参画し、産総研及び全国公設試と連携し、全体課題及び地域課題2に取組み、クローズドループの実証評価を行った。

キーワード: クローズドループエンジニアリング, 3Dプリンタ, 3Dデジタイザ

1 緒言

ものづくりの生産性を向上するために、3次元デジタイザやX線CT等の測定データを活用した、クローズドループエンジニアリング¹⁾に対する期待が高まっている。そのような中、産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D3計測エボリューション(3D3プロジェクト)」²⁾に参画し、産総研及び全国公設試と連携し、クローズドループの実証評価を行った。

当センターでは、全体課題及び地域課題2に取り組んだ。それらの概要を簡単に紹介する。詳細については、別途、3D3PJ報告書^{3) 4)}を参照頂きたい。

なお、本プロジェクトは、造形、計測、データ解析など幅広い知識が必要となるため、当センターの部門間(企画・事業推進部, 自動車産業支援部及び機械電子情報技術部のメンバー)の連携により実施している。

2 全体課題

全体課題では、迅速に造形できる造形物と汎用測定機を用いて、造形精度の把握と補正データの取得の評価を行った。

造形には光造形方式3DプリンタProjet6000(3DSystem社製)を使用した。図1に、造形物の外観と図面を示す。図2に、測定に用いたデジタルマイクロメータ((株)ミツトヨ社製)と3DデジタイザComet5(東京貿易テクノシステム(株)社製)の外観を示す。

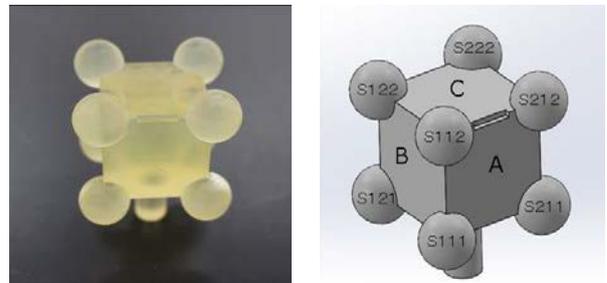


図1 造形物の外観と図面

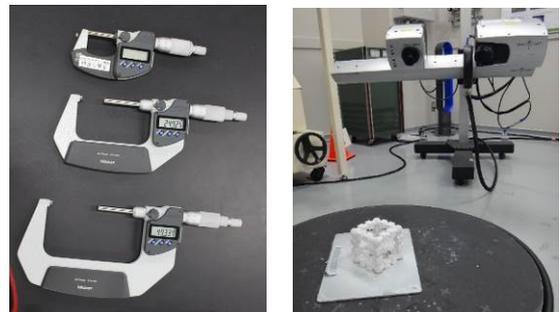


図2 マイクロメータ及び3Dデジタイザの外観

図3に、マイクロメータによる球の最大距離の測定結果を示す。図4に、3Dデジタイザによる球の中心間距離の測定結果を示す。図5に、マイクロメータ及び3Dデジタイザでの球の直径の測定結果を示す。図6に、3Dデジタイザでのカラーマップ評価結果を示す。

これらの結果から、全体的に収縮傾向にあることが分かる。球の最大距離は、Z方向とXY方向とで0.25mm程度の違いがあるが、球の中心間距離は、Z方向とXY方向で大きな違いが無い。球の直径は、マイクロメータでの測定値にはばらつきがある。従って、球が歪んでいる可能性が考えられる。

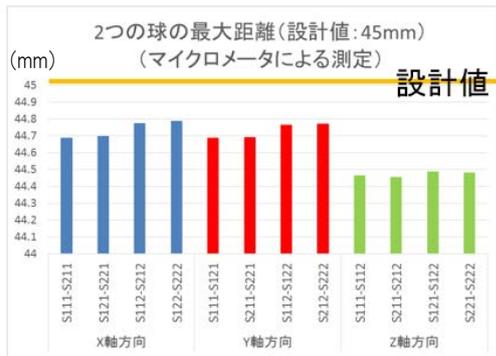


図3 球の最大距離の測定結果

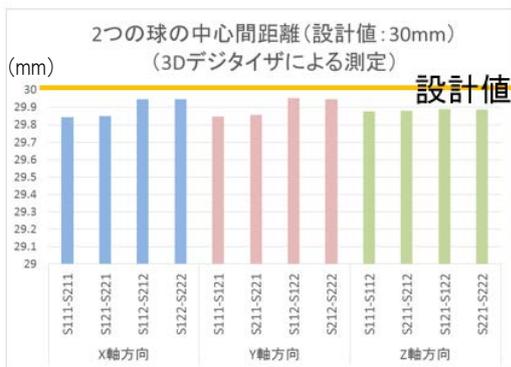


図4 球の中心間距離の測定結果

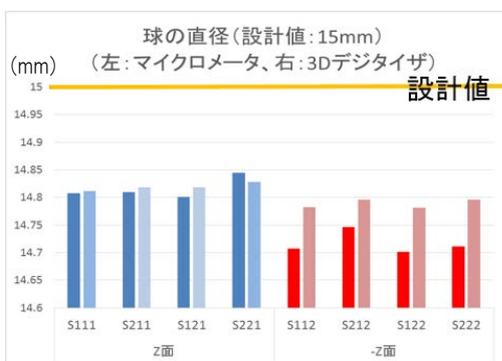


図5 球の直径の測定結果

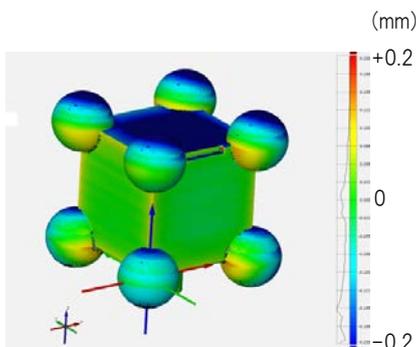


図6 カラーマップ検査結果 (面形状位置合わせ) (分割範囲±0.2mm, 分割数16)

そこで、球の歪み具合を確認するために、球の場所の測定点群にてフィッティング球を作成し、そのフィッティング球に対するカラーマップ評価を行った。図7に、その結果を示す。球の収縮には異方性があり、Z方向の収縮が大きく、局所的に歪んでいることが分かる。

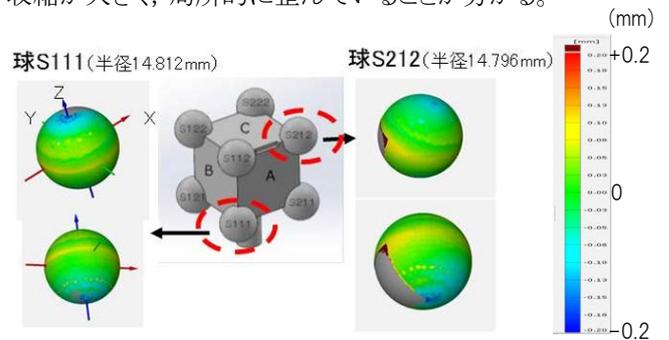


図7 フィッティング球に対するカラーマップ評価結果 (分割範囲±0.2mm, 分割数16)

マイクロメータやノギスのような汎用測定機を用いて、短時間で造形誤差の把握を行う場合には、3Dデジタイザ等を用いて、事前に、造形物の全体的な収縮等の傾向を把握することが効果的である。造形誤差が、全体的な傾向か、今回の球のように局所的な傾向かを把握した上で、造形データの補正や造形機のパラメータ変更を行うことも重要である。

3 地域課題2の取り組み内容

地域課題2では、2次元的な器物によるXY面内の誤差の把握と補正方法について評価を行った。

造形には全体課題と同じ3Dプリンタを使用した。図8に造形物の外観を示す。測定には、ワンショット測定顕微鏡を用いた。図9に、穴測定の例を示す。

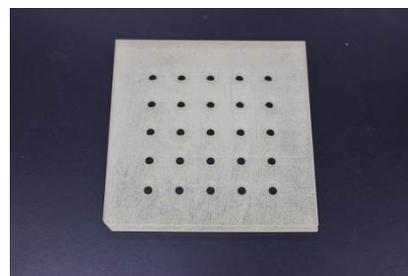


図8 造形物の外観



図9 測定機の外観と穴測定例

初回測定値と設計値の差分を求めて逆算する方法により、補正後の設計値を計算した。補正後の設計値を用いて、再造形を行った。図10に、初回設計値、初回測定値、補正後設計値及び補正後測定値を誤差拡大100倍した結果を示す。補正によって、X方向に改善があまり見られず、Y方向には改善が見られることが分かる。

設計値からの差を更に低減させるためには、3Dプリンタの造形パラメータも含めて、検証する必要があると考えらえる。

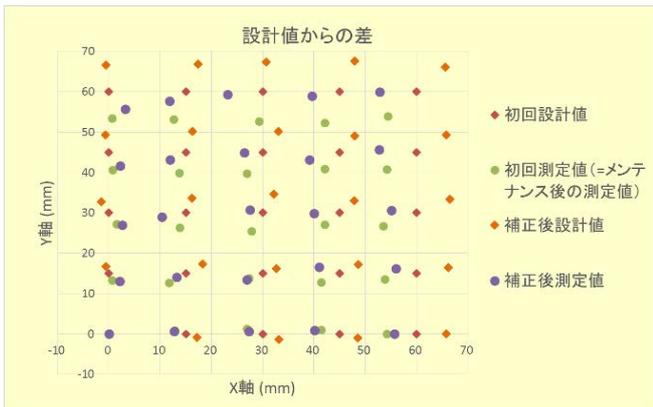


図 10 補正前後での設計値からの差
(誤差拡大 100 倍)

4 結言

産総研、全国公設試及び所内部門間の連携により、3D3プロジェクトに参画し、クローズドループエンジニアリングの実証評価を実施した。

今後、造形精度を向上させるためには、造形誤差が、全体的な傾向か、今回の球のように局所的な傾向かを把握した上で、造形データの補正や造形機のパラメータ変更を行うことが重要であることが分かった。

参考文献

- 1) 鈴木 宏正:“3次元計測とデジタルエンジニアリングの融合”, 精密工学会誌, Vol.70, No.10, pp.1205-1208, 2005.
- 2) 産総研:産総研地域戦略予算プロジェクト「3D計測エボリューション」2017年度 全体課題実施ガイドライン
- 3) 太田 晋一 他:「3D3PJへの取り組み(全体課題)」, 産総研「3D3計測エボリューション」2017年度 最終報告書
- 4) 太田 晋一 他:「3D3PJへの取り組み(地域課題2, 最終報告書)」, 産総研「3D3計測エボリューション」2017年度 最終報告書

宮城県産業技術総合センター研究報告

ISSN 1349-1741

平成29年度 No.15(2017)

平成30年8月発行(年1回発行)

発行

宮城県

(産業技術総合センター)

〒981-3206

宮城県仙台市泉区明通二丁目2番地

TEL 022 - 377 - 8700

FAX 022 - 377 - 8712

URL <http://www.mit.pref.miyagi.jp/>
