

熊本県産業技術センター

研 究 報 告

第 51 号 平成 24 年度

.....
REPORTS OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH
INSTITUTE
No.51 2012.4-2013.3
.....

平成 26 年 3 月

熊本県産業技術センター
〒862-0901 熊本市東区東町 3-11-38

Published by
Kumamoto Industrial Research Institute
3-11-38, Higashi-machi, Higashi-Ku, Kumamoto 862-0901 Japan

熊本県産業技術センター研究報告

第 51 号 (平成 24 年度)

目 次

【論 文】

意匠性に優れた硬質アルマイト皮膜形成技術の開発

- アルマイト皮膜・染色条件の安定化- 永田正典 1
納寄克也
馬場知幸
連川貞弘

酸化亜鉛を用いたフレキシブル太陽電池および

- カラム型色素増感太陽電池セルの開発 永岡昭二 9
城崎智洋
堀川真希
永田正典
米川裕基
伊原博隆

車載等半導体パワーデバイス用大電流対応型接触子の開発

- 耐久試験及び金属中間金属層の効果- 末永知子 13
甲斐 彰
坪田敏樹
長畑博之
久米祐介

【技術資料】

ワイヤレスセンサネットワーク (WSN) 技術を活用した

- 環境計測システムの開発 道野隆二 20
黒田修平
城戸浩一

高品位・高付加価値部品製造のための加工技術に関する研究開発

- 濱嶋英樹 25
川村浩二
村井 満
上村 誠

瞬間的高圧処理による米粉の品質評価

- 工藤康文 31
三牧奈美

CGM を活用した商品開発支援に関する研究

- 消費者レビューのテキストマイニングによる消費動向の調査- 佐藤達哉 36

【研究ノート】

県産発酵食品等の抗酸化能に関する検討	林田安生	41
デザイン普及事業に関する取り組み -オンリーワン、ナンバーワンの商品開発-	石橋伸介	45
IC リードフレーム製造履歴データベースの開発	城戸浩一 菊野敏博	47
再生可能エネルギーシステムの新技术に関する調査研究	森山芳生 上村 誠 重森清史 石松賢治 城戸浩一 川村浩二 甲斐 彰 濱嶋英樹 村井 満 松枝 寛 百田 寛 齋藤幸雄	49
農産物の品質低下を検知する カラーイメージングセンサ開発のための基盤技術	佐藤崇雄 齋田佳菜子 大坪路弘 西山勝彦 松田茂樹	51

REPORT OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

Vol. 51 (2012. 4–2013. 3)

CONTENTS

【Original papers】

- Development of Hard Anodized Aluminum Layer Forming Technique for Excellent Design
– Stabilization of Anodized Aluminum Layer and Dyeing Condition –
Masanori NAGATA, Katsuya NOUZAKI, Tomoyuki BABA and Sadahiro TSUREKAWA 1
- Column type DSSCs using ZnO₂ Nano-particles
Shoji NAGAOKA, Tomohiro SHIROSAKI, Maki HORIKAWA, Masanori NAGATA,
Hiroki YONEKAWA and Hirotaka IHARA 9
- Development of Contact Probe to Correspond High Current for Automotive etc Power Device to
Semiconductor Inspection Equipment
– An Endurance Test and Effect Intermediate Metal Layer
Tomoko SUENAGA, Akira KAI, Toshiki TSUBOTA ,Hiroyuki NAGAHATA and Yusuke KUME 13

【Technical Reports】

- Design of an Environment Measuring System by Using Wireless Sensor Network
Ryuji MICHINO, Syuhei KURODA and Koichi KIDO 20
- Research and Development of Processing Technique for High-quality and High-value-added Products
Hideki HAMASHIMA, Kohji KAWAMURA, Mitsuru MURAI and Makoto UEMURA 25
- Quality Evaluation of the Rice Flour by Momentary Hi-pressure Processing
Yasufumi KUDOH and Nami MIMAKI 31
- Case Study of Product Development Support with CGM Analysis
– Survey of Consumption Trends by Text Mining from Consumer Reviews –
Tatsuya SATO 36

【Technical Note】

- Anti-oxidative Activity of Domestic Fermented Foods
Yasuo HAYASHIDA 41
- Approach on the Design Dissemination Activities
– Develop Products of the Only One, Number One –
Shinsuke ISHIBASHI 45
- Development of IC Lead Frame Manufacturing Historical Database
Koichi KIDO and Toshihiro KIKUNO 47

Research about the New Technology of the Renewable Energy System
Yoshio MORIYAMA ,Makoto UEMURA , Kiyoshi SHIGEMORI, Kenji ISHIMATSU, Koichi KIDO,
Kohji KAWAMURA, Akira KAI, Hideki HAMASHIMA, Mitsuru MURAI, Hiroshi MATSUEDA,
Hiroshi MOMOTA and Sachio SAITOU 49

Basic Technology to Develop Color Imaging Sensor for Detecting Deterioration of Agricultural Products
Takao SATOH, Kanako SAITA, Michihiro OHTSUBO, Katsuhiko NISHIYAMA
and Shigeki MATSUDA 51

意匠性に優れた硬質アルマイト皮膜形成技術の開発

- アルマイト皮膜・染色条件の安定化 -

永田 正典*・納寄 克也*・馬場 知幸**・連川 貞弘***

* 材料・地域資源室、** (株)熊防メタル、*** 熊本大学工学部

Development of Hard Anodized Aluminum Layer forming Technique for Excellent Design

- Stabilization of Anodized Aluminum Layer and Dyeing Condition -

Masanori NAGATA*, Katsuya NOUZAKI* Tomoyuki BABA and Sadahiro TSUREKAWA***

硬質アルマイト皮膜への染色技術開発を目的に、アルマイト（アルミニウム陽極酸化）皮膜構造および膜厚のばらつき抑制（±5%以内）を目指し、アルミニウム板状試料表面の電流・電位分布、膜厚分布と陽極酸化条件について検討し、さらにアルマイト染色試料の耐光性など耐環境性を評価した。15wt% 硫酸溶液中、純アルミニウム板を陽極とした定電位電解では面内電流分布は小さく、一方、定電流電解では、試料面中央部の電位は低いが、周辺部および低温になるほど電位が高くなった。また、膜厚分布は液温、電流密度の影響を受け、低温かつ電流密度が大きくなるにしたがって、ばらつきが大きくなる傾向にあった。なお、市販酸性染料の染色速度は大きく、3分以内で飽和染着量の50%に達した。染色・封孔後、紫外線（UVB-313）照射による耐光性を評価した結果、赤色染色試料に色落ちが認められた。

1. はじめに

携帯電話やデジタルカメラなどの電子機器の筐体には軽量であり、傷がはいりにくく、多彩なカラーバリエーションに対応することなどが求められている。そのため、筐体に使用されている素材にはプラスチック、アルミ等が用いられており、特にアルミ素材は軽量でありリサイクルが容易などの長所があり、かつ表面をアルマイト処理することで耐食性・装飾（着色）性に優れるようになるので、モバイル機器の急速な普及とともに、カラーアルマイト品の利用拡大が期待されている¹⁾。

そこで、本研究では傷が入りにくい硬質アルマイト処理モバイル機器筐体表面等への装飾技術を確立することを目的に、戦略的基盤技術高度化支援事業（国補；経済産業省）の一環として平成22年度から24年度の3年間実施した（事業主体；熊本県中小企業団体中央会、共同研究機関；当センター、(株)熊防メタル、熊本大学工学部）。

なお、カラーアルマイトは、硫酸水溶液を電解質として、アルミ素材を陽極酸化することでアルミ素材表面に形成する微細孔（数nm）の中に、染料分子を吸着固定化させる装飾法である。しかし、今回対象としている硬質アルマイト皮膜は傷が入りにくいが、現在装飾に使用されている普通アルマイトに比べ、単位面積あたりの細孔数が少ない。そのため、

硬質アルマイト皮膜の色調を安定させるためには、アルマイト皮膜構造を均一にする必要がある。

そこで、本研究ではアルミ素材の陽極酸化条件の最適化を図ることにより、特に、設定膜厚に対するばらつきの低減「±5%以内」と染色条件の安定化および染料廃液の回収と排水の効果的リサイクル化技術の確立を目標とした。特に、当センターでは以下に述べる①、②、③の分担課題を担当した。

① アルマイト皮膜の安定化

アルマイト皮膜の膜厚ばらつきを評価する一環として、アルミ板試料表面の電流・電圧分布をポテンシオスタットで、表面をメッシュ分けして調べる。さらに、実際、陽極酸化条件（温度、時間等）を変えたアルマイト基礎実験を行って膜厚分布を検証し電流・電圧分布の影響を評価し、最適条件を見いだす。

② 染色条件の安定化

アルマイト処理後の染色、および封孔条件について調査し、得られた染色試料の耐アルカリ性、紫外線照射による耐光性の環境評価を行う。

③ 染色排水リサイクル技術の確立

染色廃液の膜分離法による染料の回収および回収水のリサイクル化技術に関して(株)熊防メタルに指導・助言を行う。

本報告では①、②について実施した研究成果について述べる。

2. 実験方法

2.1 アルマイト実験及び評価方法

2.1.1 陽極酸化時の電流・電位分布測定

まず、純アルミニウム板；25×40 mm(0.1 dm²)、50×60 mm(0.3 dm²)の2種類（ともに(株)山本鍍金試験器製市販品）について、アルマイト面以外テープシールした。次に、試料板を脱脂(市販脱脂液60℃, 5分)、水洗、活性化(市販アルカリ活性化液50℃, 30秒)、水洗の順で前処理した。

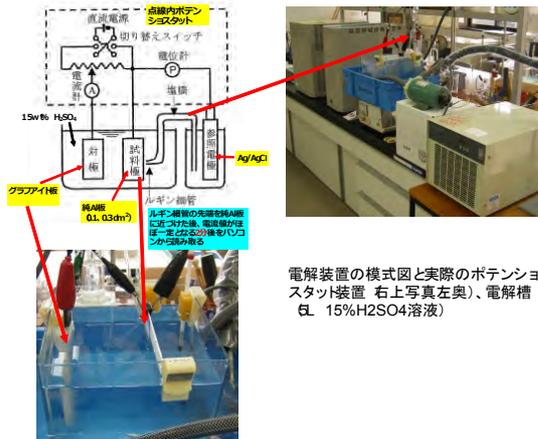


図1 電解装置とポテンシostatの模式図と概観写真

前処理した試験片を図1に示す電解槽に浸せきし、ポテンシostat（北斗電工(株)製 電気化学システム HZ-5000型）に結線した後、定電位または定電流電解を行った。なお、ポテンシostatの対極；グラフアイト板、作用極；純アルミニウム試料板、極間距離；10 cm、電解液；15wt%, H₂SO₄ 8 Lとし、電解時スターラーで攪拌し電解液濃度を一定に保った。なお、ガラス製電解槽を水槽に浸せきし、水槽を投げ込み式冷凍装置(ADVATEC製 TBC230DA型)で冷却させることで、電解液を所定温度に保持した。

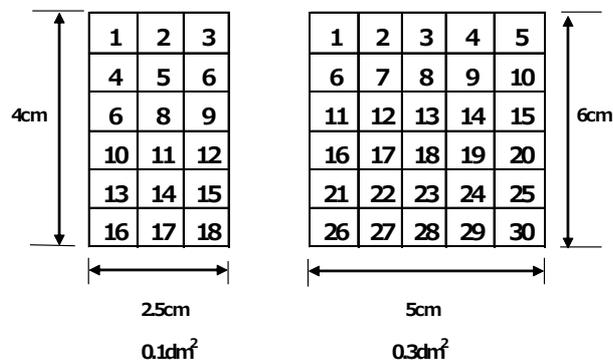


図2 電流・電位分布測定試料（数字は測定位置）

電解開始時はポテンシostatの電位・電流値の振れが大きいので、ほぼ一定となる時点(0.1 dm²;320秒、0.3 dm²;1760秒)から、ルギン管の先端を図2に示した試料面の各測定点ごく近傍に近づけ、2分間隔でPC上から電流・電圧値を読み取った。

2.1.2 アルマイト試験

図1に示したポテンシostatの最大印加電圧は10 Vと、実際のアルマイト処理電圧(10数V以上)より低く、特に硬質アルマイト処理に適用するような電圧(15~25 V)を印可できない。そこで、温度変化等をとまなうアルマイト実験では、通常の直流電源(3 A, 30 V)装置を使用した。

アルマイトの膜厚は渦電流方式膜厚測定器((株)サンコウ電子研究所製SWT-8000 II N型)を使用し、標準膜厚試料(50 μm)で校正後、測定した。

アルマイト処理した表面の微細構造は、あらかじめアルマイト表面をオスニウム蒸着(約10 Å)を行って導電化処理した後、電界放射走査型電子顕微鏡(日立製 SU8000型)で調べた。

2.2 染色実験

2.2.1 染料液分析方法

アルマイト処理表面のゼータ電位²⁾はプラスになるといわれているので、酸性側で染料分子がマイナス錯イオンとなり染色が良好になると期待できる「酸性染料」を使用した。酸性染料としては奥野製薬工業(株)製 TAC-Yellow(黄色)、TAC-Blue(青色)、TAC-Red(赤色)の3種類について染色試験に供した。また、アルマイト層中の染料吸着量は以下のとおり分析した。

図2の0.1 dm²試料板両面(0.2 dm²)にアルマイト処理し、さらに両面染色後、0.3% NaOH水溶液100 mlに浸せきして染料分子を溶出させ、分光光度計(日本分光(株)製V-560型)を使用して、吸光度法により溶出液の吸光度を測定し、検量線法から染料含有量を求めた³⁾。なお、検量線は各染料液の最大吸収波長をUV-Visスペクトルから求め、次いで最大吸収波長に固定し既知濃度の吸光度を測定して作成した。

2.2.2 染色と染色試料の評価方法

(1) 染色方法

各染料を所定量秤量後、あらかじめ60℃程度に加温した純水に溶解し、pH調整剤でpH5~6に調整した。次いで染料液を55℃に加温しながらアルマイト処理した試料板を所定時間浸せきした。なお、染色時スターラー攪拌を行い染料濃度の均一化を図った。染色後、

水道水・純水の順に水洗し乾燥した。また、封孔処理する場合、染色した試料板を、97°C以上の純水を用いた沸騰水、あるいは酢酸ニッケル(5.6 g/L)、酢酸コバルト(1 g/L)およびホウ酸(8.2 g/L)の混合液 (pH 5.6) を97°C以上の沸騰状態とした後、染色試料を浸せきした。後述のとおり、30分より長時間浸せきすると染色表面に「粉噴き」現象が現れた。そのため、通常は30分封孔処理することにした。

(2) 染色試料の評価方法

染色試料の光反射率は、前記の分光光度計に反射率測定用治具を取り付け、850~250 nmで測定した。

また、染色後封孔処理した試料板を0.1wt% NaOHに所定時間浸せきし、染料溶出液濃度を吸光度法で分析して耐アルカリ性を評価した。

染色試料表面の耐光性を評価するため、Q-パネル社製QUV装置を使用し、紫外線(UVB313)照射強度; 3.17 mW/cm²で約200時間照射し、染色表面の脱色具合を目視で観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 アルマイト皮膜の安定化

0.1 dm²アルミニウム板を用いて定電流、定電位電解を行い表面の電位分布および電流分布を調べた結果を図3に示す。

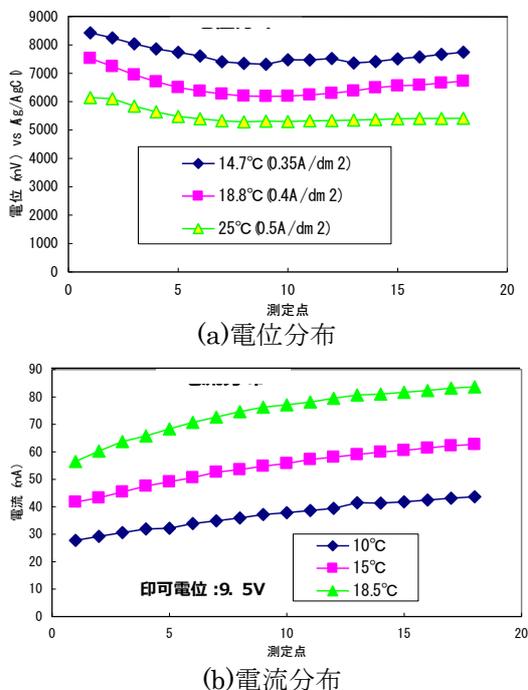


図3 試料表面(0.1 dm²)各点の電位・電流分布

電位分布(図3(a))に示すとおり、アルミニウム板上部(図2左の測定点1~5)に比べ、中央部を中心

として電位のばらつきは小さくなっている。また、電解液温度が高いほど、高電流密度でも電位のばらつきは小さく一定となった。一方、電位を一定(+9.5 V)にして定電位電解(図3(b))すると、電解液温度が高いほど電流れやすく、測定点とともに暫時電流値は上昇した。なお、通常の工場レベルで行われているアルマイト処理電圧は10数V必要とされているが、本実験に用いたポテンシostat装置に印加できる最大電圧は±10 Vである。そのため、ポテンシostatへの印加電圧を限界に近い+9.5 Vとした結果、アルマイト層の厚みは数μmであった。後述の染色実験では、実用化に近づけるため最大30 V直流電源(電流3 A)を使用することにした。

同様にアルミニウム面積を大きくした場合の電流・電位分布を調べるため、0.3 dm²の純アルミニウム板を用いてポテンシostatによる定電位・定電流電解を行った。図4に定電位(+9.5 V vs. Ag/AgCl)電解を行った場合の面内電流分布を示す。

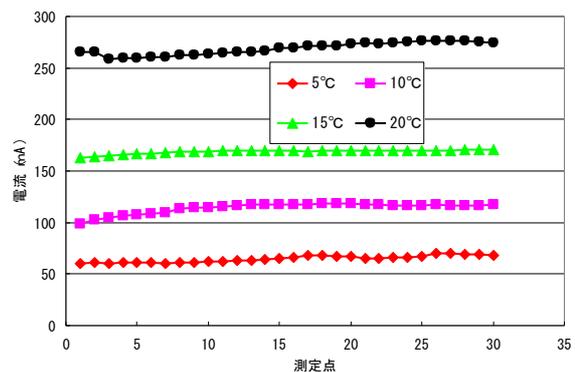


図4 試料表面(0.3 dm²)各点電流分布
印加電位; +9.5 V (vs Ag/AgCl)

図4の電流値は電解開始後1750秒(30分20秒)経過した時点から、図3と同様にして測定した値である。0.1 dm²で見られた測定点が増えるごとの電流値の増加(図3(b))はほとんど見られず、ほぼ一定であった。また、電解液の温度が低下すると電流が流れにくくなっている様子がわかる。

一方、所定温度で電流密度を一定にして定電流電解を行い、各測定点における電位変化を調べた結果を図5に示す。図5から、試料面上端部付近の電位変化が大きいが分かる。特に5°Cの場合、試料面上端から中央部端(図2右図の1~15)にかけて電位が暫時減少しており、アルマイト層の膜厚分布が生じ

る恐れが考えられる。

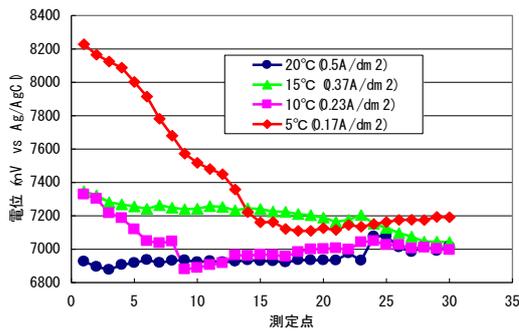


図5 一定電流・温度下におけるアルミニウム表面各点の電位変化

そこで、実際のアルマイト処理に用いられる電圧（10数V）で0.3 dm²純アルミニウム試料板への陽極酸化を行い、電流密度とアルマイト皮膜の膜厚分布の関係を調査した。5°Cでの膜厚データを表1、試料表面各地点の膜厚分布を図6に示す。

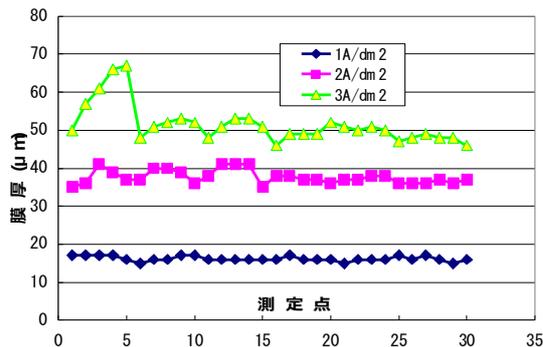


図6 電流密度と膜厚分布の関係
電解液温度；5°C，電解時間；60分

図6より、電流密度が大きくなるほどアルマイト層の膜厚分布が大きくなる傾向が見られる。ただ、電流密度が2 A/dm²の場合、表1に示すように平均膜厚は37.7 μmとなり、膜厚ばらつき度合いの目標である平均膜厚の5%以内をほぼ満足している。逆に、3 A/dm²では試料板上部の膜厚変化が大きくなっている様子（図6 3 A/dm²）が分かる。一方、1 A/dm²では、膜厚のばらつきは小さいが、成膜速度も10~20 μm/時と小さく、生産性を考慮すると実用的な電流密度といえない。そこで、以降の陽極酸化と陽極酸

化皮膜に対する染色実験では、電流密度を2 A/dm²とすることにした。

表1 電流密度変化による膜厚データ

電流密度(A/dm ²)	1	2	3
平均膜厚(μm)	16.2	37.7	51.5
最大膜厚(μm)	17	41	67
最小膜厚(μm)	15	35	46
膜厚ばらつき±5%	0.81	1.88	2.58

5°C 1時間

なお、実際の硬質アルマイト工程では、電解液温度は2°C程度の低温下でなされる。そこで、電流密度；2 A/dm²，電解液温度2°Cに保って、陽極酸化時間による膜厚の面内分布について調べた。実際小物向けの硬質アルマイト処理を想定して、0.1 dm²試料板について陽極酸化実験を行い、図7に示す陽極酸化時間と面内膜厚分布の結果が得られた。

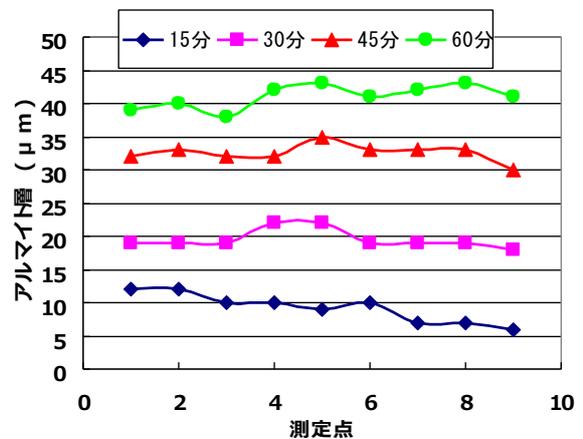


図7 陽極酸化時間と硬質アルマイト皮膜面内膜厚分布の関係 電流密度；2 A/dm²，電解液温度；2°C

陽極酸化時間30分が比較的良好な膜厚分布となっており、平均膜厚は21.4 μm(+1.6~-1.4 μm: +7.47~-6.54%)と、目標とする膜厚ばらつき(±5%以内)にほぼ近くなった。今後、電解液の攪拌等による試料表面における電解液(硫酸)濃度の揺らぎが膜厚分布に及ぼす影響⁴⁾など諸条件について検討し、膜厚分布の低減を目指す。

3.2 染色条件の安定化

3.2.1 染料の染着性能評価

0.1 dm²純アルミニウム板を電流密度2 A/dm²、30分間各温度で陽極酸化したのち、黄色染料 (TAC-Yellow)、青 (TAC-Blue)、赤色 (TAC-Red)について染料の染着性能評価を行った。黄色染料について、染着速度、染料吸着等温線、陽極酸化時間ともなう染着量変化、および陽極酸化温度と染着量との関係を求めた結果を図8に示す。同様に、青色、赤色染料に関する結果を図9に示す。

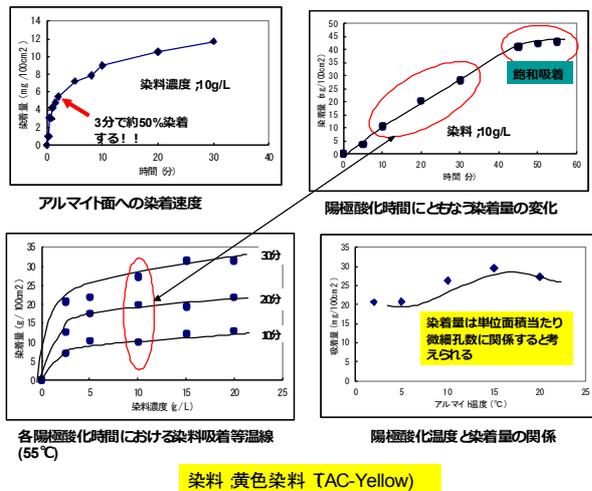


図8 黄色染料のアルマイト層への染着性能評価結果

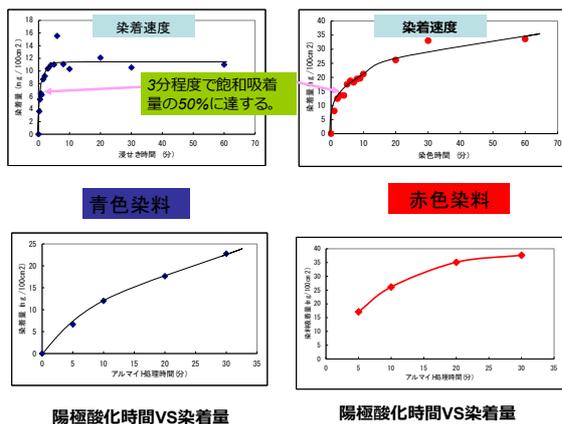


図9 青・赤色染料のアルマイト層への染着性能評価結果

図8、図9に示す各染料の染着速度から明らかとなり、アルマイト表面に対する染着速度は大きく、いずれも約3分で飽和吸着量の50%程度に達している。

このことについて、染着量が約半分となる半染色時間 ($t_{1/2}$) と染料分子の拡散係数(D)との間には(1)式が成り立つ (a; 円筒の半径で本研究の場合、陽極酸化表面の微細孔径) といわれている⁵⁾。

$$t_{1/2} = 0.02251 a^2 / D \quad (1)$$

図8の吸着速度より、 $t_{1/2}$; 3分、a; 2×10^{-4} cm (20 nm) として(1)式に代入してDを求めると、黄色染料の拡散係数は 1.69×10^{-6} cm²/分となる。また、55°Cでの染料吸着等温線の形状から、染料分子の吸着はラングミュア型であり、染料濃度10g/Lまでは増加し、それ以降では飽和している。また、陽極酸化時間と染着量との関係に関して、陽極酸化時間とともに染着量は増加するが40分過ぎると飽和している。一方、陽極酸化温度との関係から、温度が下がるに従って染着量は減少していく様子が分かる。これらのことから、染料分子の吸着はアルマイト層内で起こっていると考えられる。

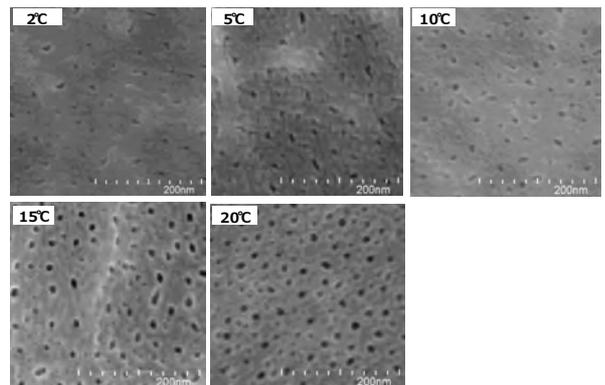


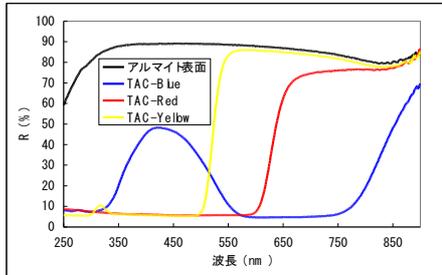
図10 各温度で陽極酸化した表面の微細構造 (SEM像) スケール; 200 nm, 孔径は20 nm以下

なお、図10の陽極酸化温度と微細孔数、孔径との関係を示したSEM像から、陽極酸化温度が高くなるにしたがい孔径、単位面積あたりの孔数ともに増加していく様子が分かる。また、アルマイト表面のゼータ電位²⁾は+30 mV前後であるといわれており、表面は+に帯電していると考えられ、今回使用した黄色を含む3種類の染料は酸性染料でpH5.3前後の弱酸性域では、染料分子は容易に負の錯イオンに解離するので、アルマイト表面 (+荷電) に静電引力で吸着したり、さらに微細孔内に拡散後、孔壁に静電

吸着していると推定できる。

すなわち、アルマイト表面 (+) と染料 (-) 間の静電引力により、吸着 (染色) 速度が大きく、染色は良好 (よく染まる) になったと考えられる。

次に、染色後の光沢を評価するため染色表面の光反射率を測定した。図10に反射スペクトルを示す。



染色表面 (表面) の反射スペクトル
アルマイト:19% H_2SO_4 20℃, 30分, 電流密度 2A/100cm²
染色条件 濃度10g/L, pH5, 1L, 20分間染色

図11 染色表面の光反射スペクトル

図11の光反射スペクトルから、黄色染色表面では750~550 nm域で反射率は約80%台と高く、550 nmから急激に減少する様子が分かる。一方、赤色は反射率が黄色より小さく、かつ約100 nm長波長側の650 nm付近から急激に減少している。さらに、青色は850 nmより長波長域から減少し750~560 nmでは10%以下となり、再び560 nmから増加し、450 nm付近で極大となっている。しかし、極大値を示す450 nm付近での反射率は約40%であった。なお、黄色染料で染色した試料は赤、青色に比べ色調がよく鮮やかな黄金食を呈した。このことについて黄色染色試料の場合、光吸収が始まる550 nm付近の光反射率(80%台)が大きいことに起因していると考えられる。なお、下地の表面粗さが反射率に影響する(図示していないが、下地の表面粗さの違いによって3色とも反射率が大きく異なり、研磨面が明らかに色調は良好であった)。このことは、陽極酸化を行う前処理として下地の表面研磨加工が色調の安定化を図る上で重要であることを示唆している。

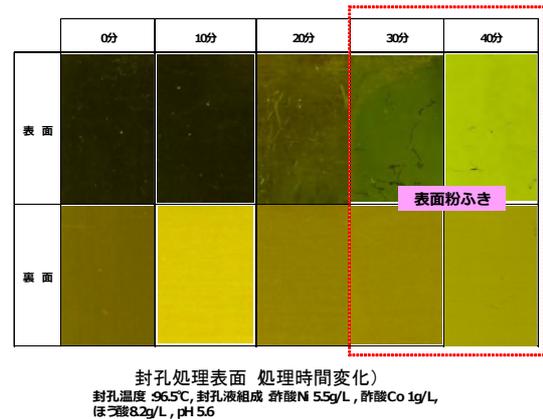
3.3 染色試料の封孔処理と環境評価結果

3.3.1 封孔処理

アルマイト処理工程では陽極酸化後、沸騰水や金

属酢酸錯塩の沸騰液に浸せきして微細孔を封止する、いわゆる封孔処理が行われている。封孔処理により微細孔内に吸着した染料分子の脱離防止や耐光性など耐環境性の向上につながると期待される。そこで、耐環境性を評価する前に、染色後、封孔処理を行った。

反射率が高く(図10)、鮮やかな黄金色を呈する黄色染色試料を対象に金属酢酸塩(酢酸ニッケル、酢酸コバルト)とホウ酸の混合液で封孔処理した際の、封孔時間にもなう染色表面の変化を図12に示す。図12から、封孔時間が長くなるに従い、黄色から緑色状に変化し、30分以上になると表面に「粉吹き」が認められた。赤、青色染料の場合もほぼ同様な現象であった。したがって染色試料の場合、色調変化が現れない20分程度の封孔時間が望ましいと考えられる。



封孔処理表面 処理時間変化)
封孔温度 96.5℃, 封孔液組成 酢酸Ni 5.5g/L, 酢酸Co 1g/L,
ほう酸8.2g/L, pH 5.6

図12 封孔時間にもなう染色表面の色調変化 (黄色染料)

3.3.2 耐アルカリ評価

前述のとおり、0.3%NaOH液に浸せきするとアルマイト層が溶解するとともに染料も溶出した。このことは、染色試料は耐アルカリ性に課題があることを示唆している。封孔処理による耐アルカリ効果を調べた。完全にアルマイト層が溶出した0.3wt%より希薄な0.1wt%NaOH溶液を用いて耐アルカリ効果を評価した。封孔時間と染料溶出量の関係を図12に示す。未封孔(0分)に対して、酢酸ニッケル・コバルト系沸騰液または沸騰水に浸せきして封孔処理を行う

と、染料溶出は封孔時間とともに減少している。また、酢酸ニッケル・コバルト系のほうが染料溶出率は小さく封孔効果が高いことが認められた。しかし、40分（図12では粉噴き現象が見られる）でも染料溶出が続いており、アルカリ環境下では封孔処理によって完全に染料溶出を防止することはできないことが分かった。なお、青・赤色染料の場合も図13とほぼ同様な傾向を示しており、今後、封孔処理剤を含めた染料溶出防止について研究する。

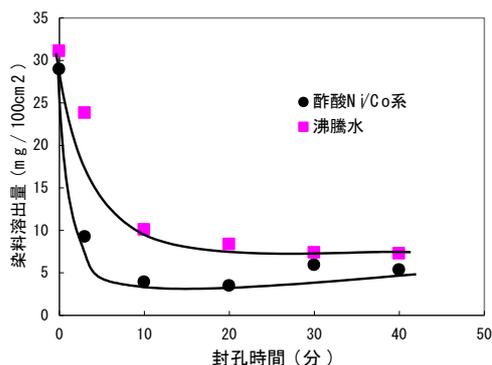


図13 封孔による耐アルカリ効果

・溶出液；0.1% NaOH, 100 ml , ・染料；黄色

3.3.3 耐光性評価

封孔処理試料について、耐光性を評価するため、Qパネル社製QUV装置を使用して紫外線照射による促進劣化試験を行った結果を図14に示す。なお、UVB313ランプ照射エネルギー(3.13 mW/cm²)から、本県におけるUVB313に関する気象データ⁶⁾から換算すると、1時間照射は、8時間屋外暴露に相当する。109時間で赤色染色試料表面にわずかな脱色が認められ、209時間では脱色が明瞭となった。一方、黄・青色染色試料表面は、109時間経過時では変化しないが、209時間後、いずれも若干の脱色が認められた。このことについて、図11の光反射スペクトルに示したとおり、各染料とも350 nm以下の紫外域では、反射率は10%程度と小さく、ほとんど吸収される。したがって紫外線(UVB)によって、染料分子が光化学反応を受け、光分解したことなどが考えられる。紫外線による脱色防止を目指し、紫外線反射カット効果のある酸化チタン等を組み合わせた封孔処理について研究する必要がある、今後の研究課題でもある。

照射時間 (h)	赤色	黄色	青色
0			
109			
209			

図14 耐光性試験結果

紫外線；UVB313(3.13 mW/cm²)

4. おわりに

硬質アルマイト皮膜への染色技術開発を目的に、アルマイト皮膜構造の安定化、膜厚ばらつきの制御、および染色条件の安定化について、研究した結果は下記のとおりである。

- (1) 15wt% 硫酸溶液中、純アルミニウム板を陽極として定電位電解を行うと、面内電流分布は小さく、液温が高くなるにしたがって電流密度は上昇した。一方、一定電流下では、試料面中央部の電位分布は小さいが、上部および低温になるほど電位が高くなった。
- (2) 膜厚分布は、液温、電流密度の影響を受け、低温かつ電流密度が大きくなるにしたがって、膜厚のばらつきは大きくなる傾向にあった。
- (3) 市販酸性染料の染着速度は大きく、3分以内で飽和染着量の50%に達した。染色・封孔後、耐アルカリ性、紫外線による耐光性を評価した結果、封孔効果は向上したが、どの染料もアルカリ溶出し、紫外線によると思われる脱色が、特に赤色染色試料に認められた。

参考文献

- 1) アルミニウムの染色と耐光性, 原健二, Vol. 61, pp. 473-476, 2010

- 2) アルミニウム陽極酸化皮膜の電位と染色性について, 黒田孝一, 宇治邦彦, 金属表面技術, Vol.18(7), pp. 169-175, 1967
- 3) 陽極酸化皮膜の染料吸着性について, 大久保啓吾, 金属表面技術, 20(11), pp.563-568, 1969
- 4) 微小めっきプロセスのモデリングとシミュレーション, 青柿良一, 表面技術, 59(10), pp682-686, 2008
- 5) 堀川寿一, 染色加工学, 酒井書店・育英堂, pp.21, 2005
- 6) 熊本県宇土市におけるA領域及びB領域紫外線量(平成13年度), 上野一憲, 福島宏暢, 熊本県保健環境科学研究所報31号, pp.73-75, 2001

酸化亜鉛を用いたフレキシブル太陽電池および

カラム型色素増感太陽電池セルの開発

永岡 昭二*・城崎 智洋*・堀川 真希*・永田 正典*・米川 裕基**・伊原 博隆**

* 材料・地域資源室, ** 熊本大学大学院自然科学研究科

Column type DSSCs using ZnO₂ Nano-particles

Shoji NAGAOKA*, Tomohiro SHIROSAKI*, Maki HORIKAWA*, Masanori NAGATA*,
Hiroki YONEKAWA** and Hirotaka IHARA**

フレキシブル太陽電池を作製するために、酸化亜鉛に着目し、酸化亜鉛微粒子の熱に対する特性と色素増感太陽電池の特性に及ぼす、効果を調査した。焼結に伴い、粒子径の増大が生じ、色素吸着容量が低下することが確認された。アニーリングの最適温度を調査したところ、100℃程度の加熱で、変換効率が最大になり、それを超えると、変換効率の低下が生じることが確認された。このことにより、加熱を要するチタニア太陽電池では、耐熱性に問題があるため、使用できなかったITO薄膜が使用可能であることが確認され、酸化亜鉛の特徴を生かした太陽電池の低温作製技術を確認することができた。応用として、プラスチックフィルムからのZnO微粒子を用いたカラム型色素増感太陽電池モデルを検討した。

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSSCs)は、1)透明導電膜基板、2)ポーラスチタニア、3)色素、4)電解液、5)対極、6)封止の設計・組立によって作製される。

電極に関して、ナノ結晶からなるアナターゼTiO₂薄膜電極は、多孔質性と色素分子の吸着に利用できる高い表面積を有するため、DSSCsに用いられることが多い半導体電極である。同時に、半導体-増感剤色素界面の相対的なエネルギー準位が適切である、すなわち、TiO₂の伝導帯バンド端の位置が、色素の励起状態エネルギー準位より低いため、励起電子を半導体に効率的に注入させることができる¹⁾。

これまでに、非アナターゼTiO₂光電極として、ルチル-TiO₂、SnO₂、In₂O₃、Nb₂O₅、ZnOなどの様々な酸化物半導体が検討されてきた。その中でも、ZnOは、TiO₂とよく似たエネルギーバンド構造や物理的特性を有する広バンドギャップ半導体であり、電子輸送に適した高い電子移動度をもっているため、DSSCsに用いた際の再結合ロスを抑止することができる。さらに、TiO₂よりも高いフラットバンド電位を有するZnOは、セルの開放電圧を高めることにも都合が良い²⁾。したがって、ZnOは、DSSCsの優れた代替電極材料であると考えられている。また、低温で、結晶性が高い構造を形成することができるため、耐熱性に乏しいプラスチックを利用したフレキシブルな太陽電池を作成可能とすることが期待できる。そこで、本研究では、ZnO微粒子を成膜した際の熱に対する太

陽電池光電極としての特性を評価し、カラム型色素増感太陽電池モデルの検討を行った。

2. 実験

2.1 光電極の作製

多孔質膜電極を作製するために、本研究ではドクターブレード法を用いた³⁾。平均粒径 20 nm の ZnO ナノ粒子 0.5 g と水/エタノール混合溶液(水/エタノール = 1:2) 2.0 g をサンプル管に混ぜ、ボルテック スミキサーを用いて分散させた。

超純水、アセトン、エタノールでそれぞれ 10 分間超音波洗浄した、5 mm x 30 mm の 6 つの FTO ガラス (12 ~ 13 W/sq.) を並列に並べ、中央部分を 5 mm 空けて、スパーサーとしての役割を果たすメンディングテープ (厚み 58 mm) を貼付し、マスキングを行った。同じ厚さの膜を作製するために、ドクターブレード法を採用した。得られたペーストを FTO 露出部分に添加し、ガラス棒を用いて 1 度均一に広げ、風乾した。乾燥後、メンディングテープを外し、ペーストでコーティングされた FTO ガラスを電気炉において、それぞれ 100、200、300、400 および 500 °C で 1 時間アニーリングを行った。得られた膜を Ruthenizer 535 bis-TBA (N719, 0.3 mM) のエタノール溶液中に、室温 (25 °C) で 3 時間浸漬した。余分な色素溶液をエタノールで洗浄、除去し、乾燥させることにより、光電極を得た。

2.2 色素増感太陽電池の作製

短絡を避けるために、作製した電極とPt板(対極)の間にスペーサーフィルム(厚み: 約 50 μm)を挟んで固定した。アセトニトリル中に、0.5 M LiI、0.05 M I₂、0.06 M 2,3-ジメチル-3-メチルイミダゾリウムヨード、0.1 M 4-tert-ブチルピリジンを含む電解質溶液を光電極と対極間の隙間に注入し、DSSCsを得た。

2.3 評価

構造位相解析はX線回折(X-ray diffraction: XRD)法により、行った。

膜表面の観察は、電界放射型走査型電子顕微鏡(Field emission scanning electron microscopy: FE-SEM)により行い、膜厚は、コンフォーカル顕微鏡で計測した。酸化亜鉛粒子の比表面積はBrunauer-Emmett-Teller(BET)法により、測定した。

ZnO膜の色素吸着量を定量するために、増感光電極をそれぞれ、混合溶媒(水/エタノール = 1:1)の0.1 M NaOH溶液に浸漬し、多孔質電極からN719を脱着させ、得られた溶液の吸収スペクトルはUV-vis分光光度計によって測定した。色素吸着量は既報のとおり⁴⁾、515 nmのモル吸光係数 $1.41 \times 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ によって決定した。

2.4 DSSCs 特性試験

作製した色素増感太陽電池の電流-電圧(I-V)特性を、100 mW/cm²のソーラーシミュレーターによる光照射下で測定した。変換効率は、以下の式によって算出される。

ここで、短絡電流密度(J_{sc})とは、電圧が0 Vのときの電流値であり、開放電圧(V_{oc})とは、電流が0 mAのときの電圧値である。また、太陽電池の出力は、設定された電圧に対して発生する電流をかけた値(図の青色部分の面積)で表され、最大出力 P_{max} (mW/cm²)は、最大面積をとりうる時の出力である。

本研究において、太陽電池のセル面積は0.25 cm²、ソーラーシミュレーターの照射強度(P_{in})は100 mW/cm²である。

$$\begin{aligned} \text{Conversion Efficiency } (\eta\%) &= \frac{P_{max} \text{ (mW/cm}^2\text{)}}{P_{in} \text{ (mW/cm}^2\text{)}} \times 100 \\ &= \frac{J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} \times V_{oc} \text{ (V)}}{100 \text{ (mW/cm}^2\text{)}} \times \text{FF} \times 100 \end{aligned}$$

式1 変換効率の算出

3. 結果および考察

3.1 X線回折

図1に異なる温度でアニールしたZnOナノ粒子のXRDパターンを示した。本研究で用いたZnOナノ粒子に関する全ての回折ピークは、六方晶ウルツ鉱型ZnO(JCPDS, No. 75-576)と索引され、高い結晶性を示していることが示唆された。異なる温度でアニールしたZnOナノ粒子の回折パターンは、本研究で用いたナノ粒子のパターンと類似しており、このことから、多孔質膜のZnOの結晶相は、六方晶のままであることを示している。

ZnOの(101)回折ピークが、300から500°Cへアニリング温度が上昇するとともに、よりシャープで強くなる。これは、ZnOナノ粒子のサイズや結晶性が増加していることに起因する。アニリング温度の上昇とともに、ZnO粒子のサイズが増加していることを示唆している。

このことは、図2に示すように、比表面積やN719の色素吸着量の減少からも確認できた。結晶性の向上は、迅速な電子移動を可能にするため、DSSCsの特

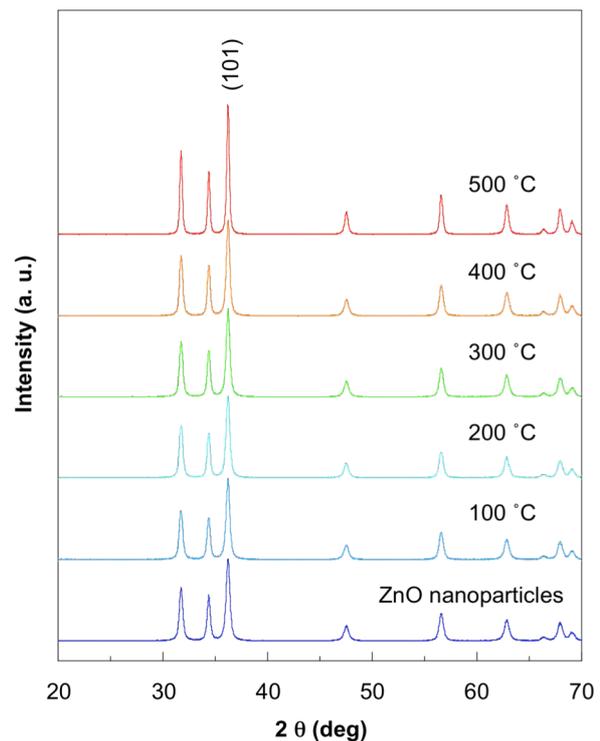
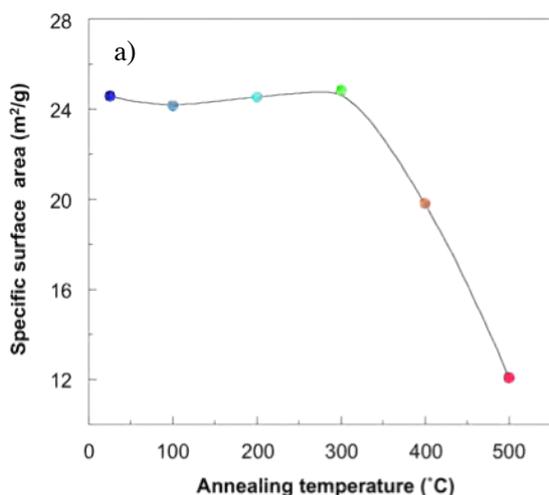
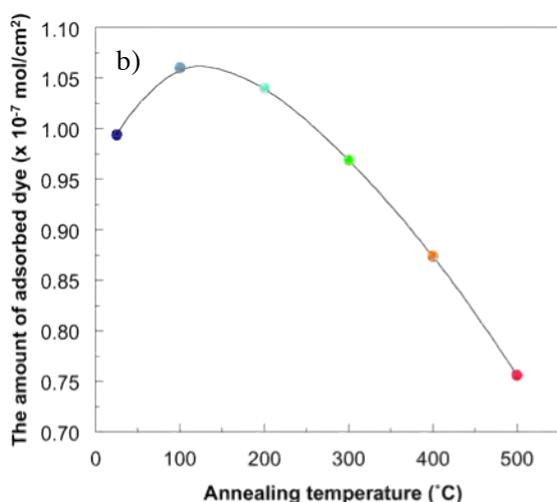


図1 加熱処理によるZnOのXRDの変化

性においては有利に働くと考えられるが、内部表面積やN719の吸着量の減少は集光効率が低下させるため、 J_{sc} に低下傾向を与えると考えられる。Scherrerの式によるXRDパターンのウルツ鉱(101)ピークの線広がりから推定される平均微結晶サイズ(19.3 nm)



a) 比表面積



b) 色素吸着容量

図2 酸化亜鉛の色素吸着能力とのアニール温度

と非常に近い。400、500°Cでアニールした ZnO 膜の FE-SEM 画像から、粒子サイズが 21.2nm、23.9 nm と大きくなっていることが確認された。膜の粒子サイズの増加は、アニーリング工程中に、小さい粒子が融着したことに起因する。粒子サイズの増大に伴い、図 2-a) に示すように、比表面積が減少した。一方、図 2-b) に示すように、表面積の減少によって、色素の吸着量が減少していることも確認された。

3.2 酸化物半導体光電極作製時のアニーリング温度の影響評価

1) 酸化亜鉛球状ナノ粒子をエタノール/水混合溶媒中に分散させることにより、ペースト化し、2) 透明電極基板に塗布し、熱アニーリングを行い、3) 色素を複合化させて、太陽電池セルを組み、4) 疑似太陽光の照射下で光電変換効率等の測定を行った。図 3 に示すように、熱処理の温度を室温～500°C まで変化させたところ、チタニアの場合と異なり、300

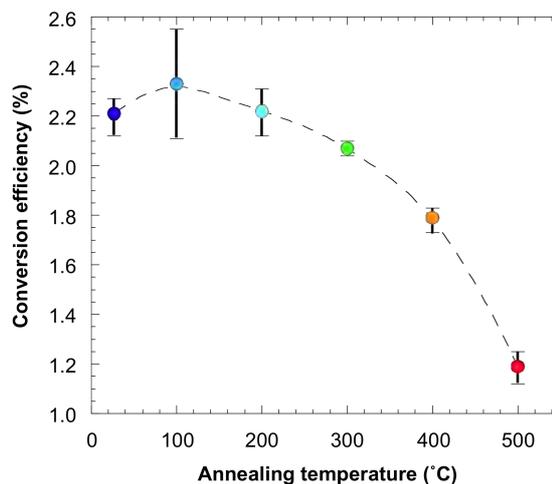


図3 アニーリング温度と光電変換効率の関係

表1 熱処理温度と太陽電池セルの性能

Photoelectrode (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Non-annealing	7.10	0.616	0.520	2.27
100	8.30	0.612	0.503	2.55
200	6.21	0.626	0.595	2.31
300	5.88	0.629	0.569	2.10
400	5.81	0.621	0.508	1.83
500	4.60	0.679	0.399	1.25

°C 以下において、性能が高い太陽電池が得られた。とくに100°Cで熱処理したセルが、光電変換効率が最も高いことが確認された

このことから、酸化亜鉛微粒子を用いることにより、高温での熱処理に不適なプラスチックや紙を基板として利用できることが示唆された。さらに最終目的であるカラム型太陽電池のカラム材料としても、プラスチックフィルムを使用することが可能となった。

一方、電極に関しては性能は高いが、熱に弱い特性を有する ITO 薄膜を用いることも可能となる。本研究において、FTO フィルムを用い、作製したセルにおいては、1.4%の光電変換効率のセルしか得られていなかったのに対し、3.2%の変換効率のセルを得ることができた

3.3 カラム太陽電池

さらに ITO-PEN フィルムをカラム状に加工し、色素を複合化させた酸化亜鉛微粒子を充填し、カラム型太陽電池を作製した(図 4)。セルの通電を確認することができ、また、光照射によって抵抗が生じることが確認された。今回得られた知見は、封止材が不要なカラム型太陽電池の作製が可能であることが示唆され、今後の研究の展開に期待できる。



図4 カラム型色素増感太陽電池のモデル

4. おわりに

酸化亜鉛微粒子の熱に対する特性とDSSCsの特性に及ぼす、効果を調査した結果、焼結すると粒子径の増大が生じ、色素吸着容量が低下することが確認された。アニーリングの最適温度を調査したところ、100°C以上、温度を上昇させると変換効率の低下が生じるが、100°C程度の加熱で、変換効率が最大になることが確認された。

一方、透明導電膜には太陽電池には導電性が高く、透明性が高い、インジウム錫酸化物(ITO)が使用されるが、耐熱性に問題があり、500°C程度の加熱処理が必要なチタニア系太陽電池においては、使用することができないため、フッ素ドープ型の錫酸化物薄膜が用いられる。これは、導電性が低く、透明性が低いため、光電変換効率を低下させる。しかしながら、今回、酸化亜鉛を用いれば、ITO薄膜が使用できることが確認され、酸化亜鉛の特徴を生かした、プラスチックフィルムに適応できる太陽電池の低温作製が可能であることが示唆された。

なお、本研究は日本学術振興会科学研究補助金基盤研究Bの助成を受けて研究を実施しました。PHOENICSの装置を利用し、研究を実施しました。

参考文献

- 1) J. Nelson, R. E. Chandler, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 248, No. 13-14, 1181-1194, 2004.
- 2) Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou and G. Cao., Advanced Materials, 21, 4087-4108, 2009.
- 3) M. Saito and S. Fujihara, Energy & Environmental Science, 1, 280-283, 2008.
- 4) Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Araka

車載等半導体パワーデバイス用大電流対応型接触子の開発

-耐久試験及び金属中間金属層の効果-

末永 知子*・甲斐 彰**・坪田 敏樹***・長畑 博之****・久米 祐介*****

*材料・地域資源室、**ものづくり室、***九州工業大学工学部、****サンユー工業(株)
***** (株)ケイエムテック

Development of Contact Probe to correspond High Current for Automotive etc Power Device to Semiconductor Inspection Equipment

- An Endurance Test and Effect Intermediate Metal Layer

Tomoko SUENAGA*, Akira KAI**, Toshiki TSUBOTA***, Hiroyuki NAGAHATA****
And Yusuke KUME*****

前報¹⁾で我々は接触子に導電性ダイヤモンド薄膜を合成する技術を確認し、導電性ダイヤモンド薄膜の上に、金めっきを被覆して100万回の繰り返し試験を行い、ダイヤモンドの被覆がはんだ層の凝着を防ぐのに効果的であることを確認したが、電気抵抗値に既存の製品との差異が見られなかった。そこで、本研究では導電性ダイヤモンド薄膜を合成した接触子で2万回の耐久試験を行った。その結果、ダイヤモンド薄膜の接触子に半田の大きな付着は見られなかった。しかし、2万回の繰り返し試験ですべての接触子の抵抗値が100 mΩ以上となった。これは前報と同様半田が粒子間に堆積していたためと、接触子の素材がタングステンのため、繰り返し試験過程で接触子裏面が、基板を摩耗したことによると考えられた。また、接触子の素材に多く使用されている銅合金系や鉄系の素材とダイヤモンド薄膜との界面に高融点金属薄膜の中間層を製膜した。その結果、金属種によって数μm~100 nm以下のダイヤモンド粒子が生成した。熱フィラメントCVD法による、熱衝撃による素材の硬度変化では、銅合金で約39%低下し、タングステンでは2~8%低下した。

1. はじめに

現在、使用されている半導体の電気回路検査用接触子は、表面に酸化防止のために金を被覆している。しかし、接触子は非常に微小(数十μm)で、数十万~百万回のコンタクト操作を行うため、摩耗が激しく、電極層や半田が付着する等の課題がある。製品管理の安定性が重要視される今日、検査用接触子の交換期間が短くなることは、交換作業による一時中断や交換要員の確保を伴うため、経済損失が大きい。我々は前報¹⁾にて、2hで合成した試料の接触状態における系全体の電気抵抗値は実用で要求される条件を満たしている事を確認した。また、使用する接触子のLコンタクトの接触状態はすべり機構を含んでいると推測される事を明らかとした。

前報では接触子にダイヤモンド薄膜を合成した後、接触子全体に金めっきをした試料で100万回の繰り返し試験を行った。ダイヤモンド薄膜の効果

として、半田付着が抑制された事が確認されたが、電気抵抗値に差異が認められなかった。

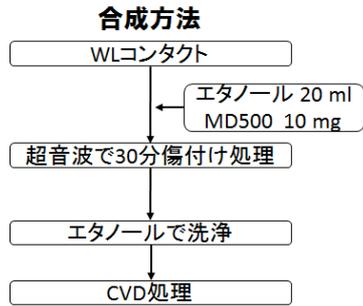
本研究では、接触子に導電性ダイヤモンド薄膜のみを被覆した、接触子の2万回の繰り返しの耐久試験を行った。さらに、熱フィラメントCVD法ではダイヤモンドが合成される温度が1000℃前後といわれている²⁾。したがって、通常使用される銅合金素材の融点に近い場合、熱衝撃でダイヤモンド薄膜の生成ができない。そこで、ダイヤモンド薄膜との界面に高融点の金属薄膜を中間層として製膜したときのダイヤモンド薄膜の解析を行った。同様に鉄系素材についても検討した。また、熱フィラメントCVD法による熱衝撃で接触子素材の銅合金やタングステンへの影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 導電性ダイヤモンド薄膜の作製

前報と同様の方法で作製した。

図1に熱フィラメントCVD法による導電性ダイヤモンド薄膜の合成方法及び合成条件を示し、図2に熱フィラメントの概略図を示す。



合成条件

H ₂	100-200 ccm
CH ₄	2-5 ccm
TMB(1010 ppm)/H ₂	20 ccm
B/C	3600-8900 ppm
基板	BeCu 合金
フィラメント	Ta(φ0.25 mm) Φ2.5 mm×7 turns
Φ2.5 mm×7 turns	4-7 mm
距離	80 Torr
圧力	250 W
出力	1-4 h

図1 導電性ダイヤモンド薄膜合成法と作製条件

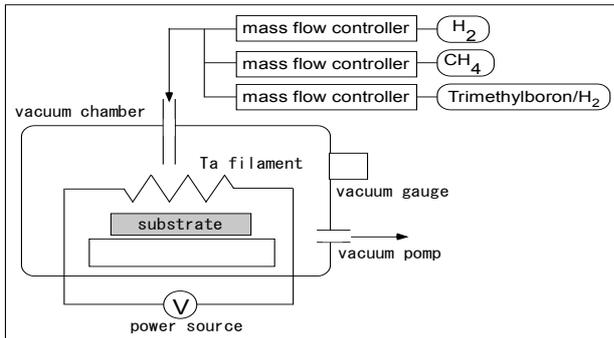


図2 熱フィラメントCVD装置

2.2 接触子の形状

図3に接触子の形状を示す。接触子の素材はタングステンである。図に示すように幅2 mm、縦1.25 mm厚さ0.2 mmの非常に小さい形状であるため、接触子を碇子で挟み込んで真上からガスを流し合成した。ピンとフィラメントの間は6 mmとした。

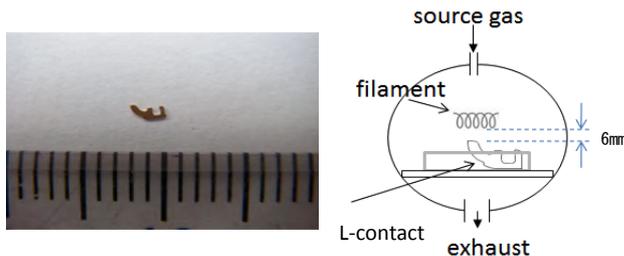


図3 接触子の形状・ダイヤモンド薄膜合成法

2.3 ダイヤモンドコーティング接触子の耐久試験

タングステン接触子に導電性ダイヤモンド薄膜を合成した接触子(合成時間1~4時間)の中から、SEM観察やラマン分光によってダイヤモンド薄膜を確認した接触子を選択し、金めっきの接触子を対照試料として耐久試験を行った。耐久試験は日本計測システム(株)製荷重試験装置 (MAX-1KN-S)で行った。コンタクト対象はスズ銀プレートで2回/秒の試験速度で行い、荷重測定と接触抵抗を測定した。得られた試験片は表面観察と走査型電子顕微鏡(日立製S-4000)で評価した。

2.4 金属中間層の検討

接触子の素材は一般的に加工のしやすさや電気抵抗値の面から銅合金系材料が使用されている。熱フィラメント法によるダイヤモンド合成は、通常1000℃前後の高温で生成する。そこで、銅合金系素材とダイヤモンド薄膜の界面に高融点の金属薄膜を中間層として作製する事を検討した。更に、銅合金系素材よりコスト的に安価な鉄系 (SK5)についても検討した。

金属薄膜の作製は高周波スパッタリング装置(大阪ガス製)を用いた。試験片は5 mm×5 mm×0.25 mmの平板を用いた。平板の表面を逆スパッタで2分間行い、表面を清浄にした後それぞれの金属の製膜を行った。製膜時のアルゴン流量は30 ccm、製膜時の圧力は10 Pa、出力(Pf)は100~200 W、反射波(Pr)は5~25、製膜時間は5~30分とした。

得られた金属薄膜の平板にダイヤモンド薄膜を同一条件で作製し、SEM及びEDXで評価した。

2.5 熱衝撃による硬度の影響

熱による素材の硬度の影響を調べる為、ビッカース硬度計(明石製作所製 MVK-D)で調べた。硬度測定はダイヤモンドを製膜した平板(5 mm×5 mm×0.25 mm)の裏面に負荷をかけて調べた。尚、銅合金系素材では荷重は200 g、タングステン素材では荷重1000 gとした。

3. 結果及び考察

3.1 接触子の寿命試験

タングステン接触子の耐久試験を行った。その結果図4に示す。メタン濃度0.89%、出力250 W、

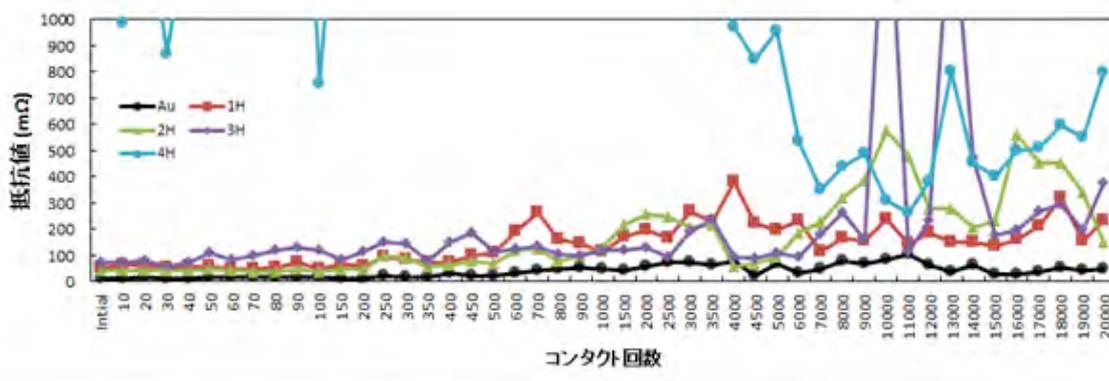


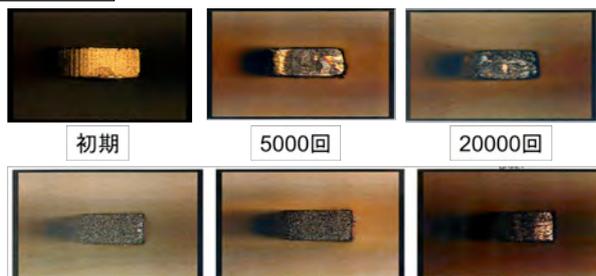
図4 導電性ダイヤモンド接触子の耐久試験

トリメチルボロン濃度20 ccmで合成時間1～4時間のタングステン接触子各2本と金めっき接触子を対照試験片として繰り返し試験20000回を行った。その結果のまとめを表1に示す。初期値において2hの試験片で使用可能(50 mΩ以下)、1hと3hの試験片においては使用限界の範囲(100 mΩ以下)を示した。20000回測定後では全てのサンプルで使用不可(100 mΩ以上)となった。

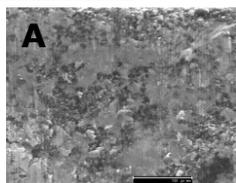
表1 導電性ダイヤモンド接触性の抵抗値変化

	初期値	20000回測定後
AuめっきLiコン	13.9mΩ	44.5mΩ
合成1h	56.2mΩ	231.5mΩ
合成2h	45.7mΩ	151.3mΩ
合成3h	72.6mΩ	374.9mΩ
合成4h	1458.4mΩ	794.4mΩ

金めっき膜



ダイヤモンド膜
(2時間製膜)



10 μm

図5 導電性ダイヤモンド接触子の表面観察
A:2万回ダイヤモンド薄膜拡大

図5に繰り返し試験5000回及び20000回の光学顕微鏡写真を示す。図から金めっき試験片は5000回半田の付着が見られ、20000回では全面に半田が付着した。一方2hr製膜したダイヤモンド薄膜の試験片は半田付着が見られなかった。

しかし、SEMで拡大して観察すると、ダイヤモンド粒子間に半田が積層している事がわかった。これは本接触子の抵抗測定では基板に滑らせて抵抗値を測定するため、柔らかい半田がダイヤモンド粒子間に堆積したものと考えられる。



図6 接触子裏面が接した基板表面写真

導電性ダイヤモンド薄膜の接触子に半田付着が多くみられないが、抵抗値が大きくなっている原因を把握するため、接触子裏面が接する基板を観察した写真が図6である。基板の両端は擦れが少ない。これは、接触子全体を金めっきした接触子が接した基板面であり、その他はダイヤモンド薄膜で被覆した接触子の裏面はタングステン素材がむき出しとなっているため、基板の摩耗が大きい。繰り返し試験では、荷重をかけながら抵抗値を測定するが、そのときの荷重値が金めっきの場合50～60 gfに対して、本接触子では52～106 gfとバラツキが大きく、摩耗の影響を受けていることが分かった。

3.2 金属中間層の検討

熱フィラメントCVD法でのダイヤモンド合成温度は1000℃前後であるため、銅の融点に近い。こ

のため、ダイヤモンド薄膜を合成する過程で熱衝撃によって、基板が歪んだり、ダイヤモンドが合成できない等の現象が見られた。そこで、銅合金とダイヤモンド薄膜との界面に導電性が高く、融点の高い金属を選択して高周波スパッタ法を表2の条件によって製膜し、その後導電性ダイヤモンド薄膜を作製した。

表2 金属元素による高周波スパッタ法の製膜条件

元素名	アルゴン	圧力 (Pa)	出力 Pf (W)	反射波 Pr (W)	製膜 時間 (min)
	流量 (ccm)				
白金	30	10	100	5	5
銀	30	10	150	10	10
クロム	30	10	150	10	30
ジルコ ニウム	30	10	200	25	30
ニオブ	30	10	200	23	20

得られたダイヤモンド薄膜のSEM及びEDXの結果を図7、8に示す。

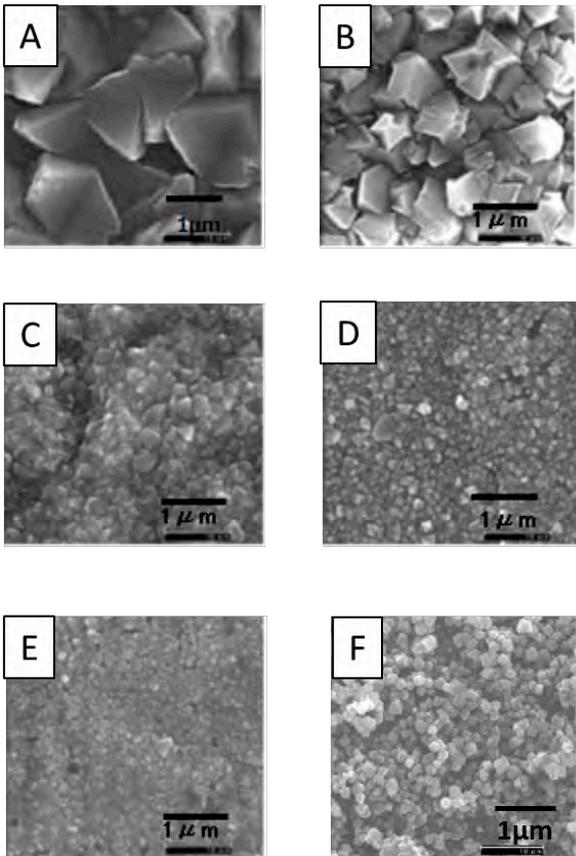


図7 金属スパッタ膜上のダイヤモンド薄膜のSEM
A : タングステン素材 B : 白金 C : 銀
D : クロム E : ジルコニウム F : ニオブ

EDXの主なデータを図8に示す。

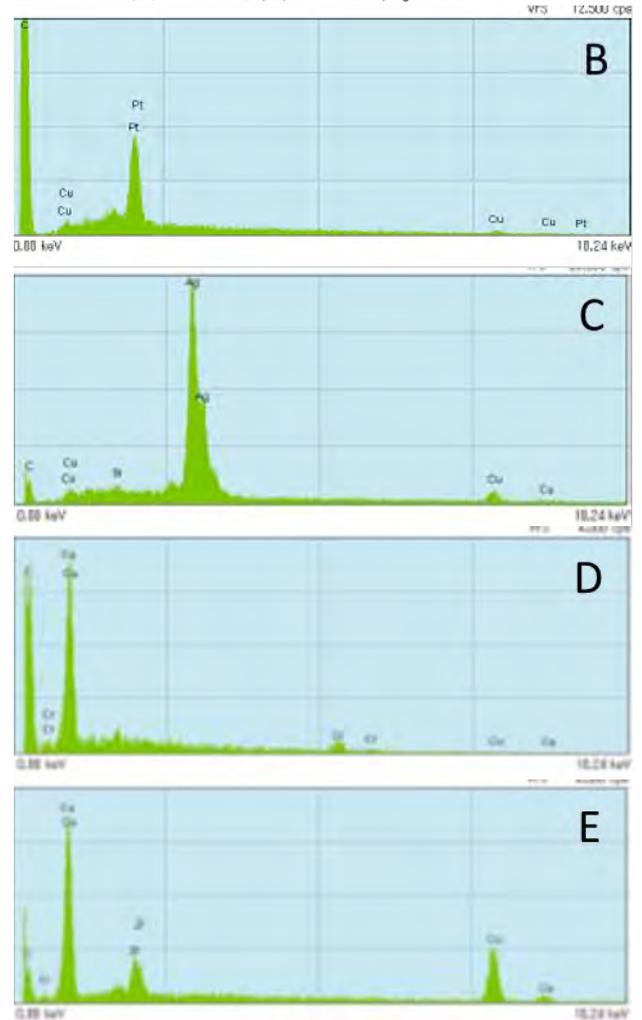


図8 金属薄膜試験片のEDX分析

走査型電子顕微鏡での観察の結果中間層のないタングステン基板へ成膜したダイヤモンド粒子は、数 μm の大きさに対して、すべての中間層のある金属膜上のダイヤモンド粒子は小さい。特にジルコニウム膜上のダイヤモンド粒子は百nm以下で有ることが分かる。一般的に薄膜成膜における膜の性状は、基板と膜との親和性や成膜時の条件に大きく依存する事が言われている。ダイヤモンド成膜の条件は同一であるため、ダイヤモンド粒子が大きく変化する事の要因は、中間層の金属による基板とダイヤモンドの親和性が関係すると考えられる。しかし、高周波スッタリングによって金属薄膜を作製する際の出力等が異なるため、基板温度も異なっている事が考えられる。このことは金属スパッタにおける、金属粒子のサイズにも影響するため、今後、金属薄膜の表面観察と表面粗さ等の測定が必要と考えられる。

3.3 金属クロム中間層の断面

中間層の効果は熱衝撃の低減のほかに素材とダイヤモンド薄膜の密着性も高める効果も期待できる。そこで、金属薄膜の製膜法として、めっき法等の安価な方法で製膜できる事も考慮してクロム基板上的ダイヤモンド薄膜の断面を調査した。その結果を図9に示す。

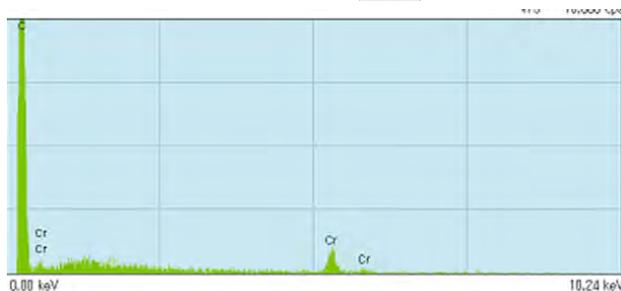
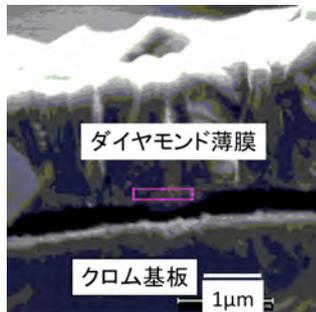


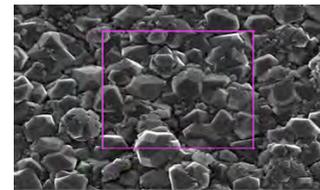
図9 クロム基板上的ダイヤモンド薄膜断面のSEM、EDX

SEM 写真からクロム基板とダイヤモンド薄膜の界面はダイヤモンド薄膜とは異なった結晶をしており、その厚さは100~200 nmであった。EDXでの分析の結果、炭素、クロムが検出され基板とダイヤモンドの化合物ができていていると考えられる。600℃以上で生成する炭化クロム(Cr₃C₂等)³⁾ではないかと考えられ、クロム中間層との密着性は高いと考えられる。

3.4 鉄系素材と中間層の作製

銅合金系の素材は融点が低いため、熱フィラメントCVD法では熱による歪みが生じる。またコスト的にも安価な鉄系素材でのダイヤモンド薄膜の合成を行った。鉄系金属(SK5)にダイヤモンド合成を行うと、炭素と結合しセメンタイトFe₃C₃を形成する³⁾。そこで、中間層に金属チタンを高周波スパッタ法で製膜し、ダイヤモンド薄膜を作製した試験片のSEM、EDX及びラマン測定結果を図10に示す。

SEM像よりダイヤモンド粒子は数μmであることがわかる。ラマン分光測定からタングステン上のダイヤモンド薄膜測定結果と同様に、500 cm⁻¹と



中間層:チタン 10μm

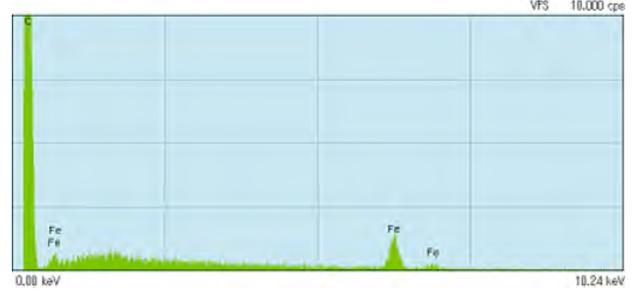
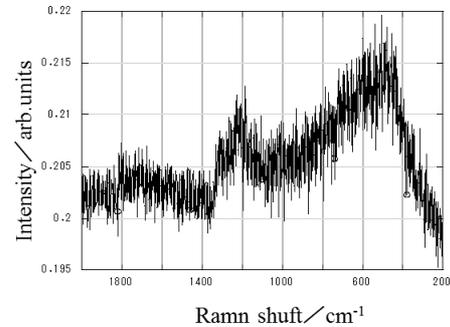


図10 鉄系合金へのダイヤモンド薄膜のSEM、EDX、ラマン測定

1200cm⁻¹にボロンドープによるダイヤモンド特有のピークが検出された。また、1335 cm⁻¹にダイヤモンド由来のピークが検出された。EDX分析では下地の鉄が検出された。鉄系素材にチタン金属を中間層として、製膜すると導電性ダイヤモンド薄膜が作製する事が確認された。この事は一般的に使用される銅合金に代わって、コストが低く加工性のある鉄素材が使用できる事が実用的に大きい効果がある。今後、ダイヤモンド薄膜と鉄との密着力等を調べる必要がある。

3.5 ビッカース硬度計による硬度試験

熱衝撃による接触子素材の影響を調べた。試験は銅合金及びタングステンの平板でダイヤモンド薄膜の合成条件を表3、4に示す。測定はダイヤモンド薄膜の裏面を5回測定し、その平均をとった。結果を図11に示す。

銅合金試料は、ダイヤモンド薄膜を合成していないNo1に対して、合成した試料はすべて硬度が低下した。フィラメントと試料間距離4~7mmにおい

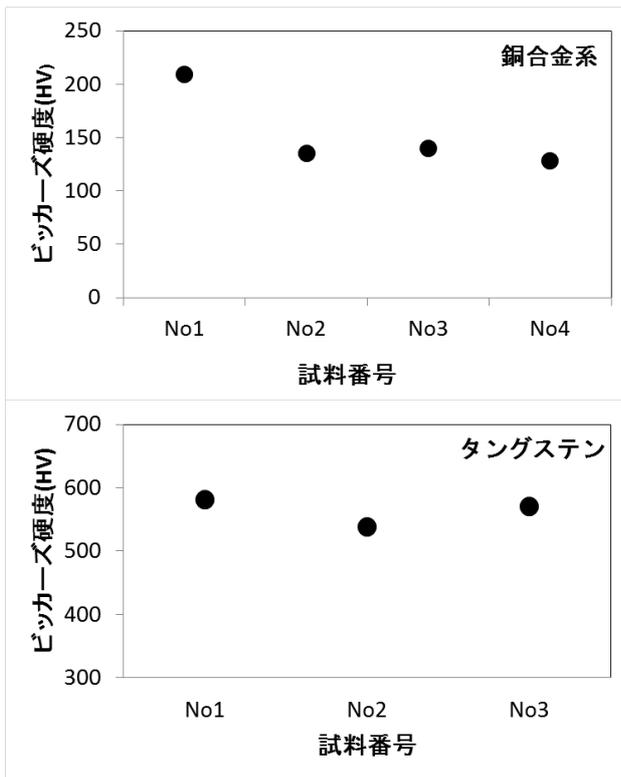


図11 ダイヤモンド製膜した銅合金・タングステンの平板の硬度測定

表3 銅合金系試料 荷重：200 g

試料番号	合成条件	
No1	Be-Cu合金平板	
No2	フィラメント距離7mm	
No3	フィラメント距離6mm	白金中間層あり
No4	フィラメント距離4mm	

表4 タングステン試料 荷重：1000 g

試料番号	合成条件	
No1	タングステン平板	
No2	フィラメント距離6mm	合成時間2時間
No3	フィラメント距離6mm	合成時間6時間

でも大きな変化はなかった。白金を中間層として製膜した試料は若干硬度の低下が抑えられた。

この中間層の膜厚は非常に薄い事が考えられるため、膜厚の検討が必要である。因みに銅系合金試料の合成時間はすべて2時間とし、硬度測定荷重は200 gとした。融点の高いタングステンはフィラメントと試料間距離を6 mmと固定して、合成時間を2時間、6時間で検討した。タングステンは融点3380℃と非常に高いため、ダイヤモンド薄膜を合成していない試料HV=581 に対してHV=531、HV=571と2～8%の低下で熱衝撃の素材への影響は少ない

事がわかった。タングステンの硬度測定時の荷重は1000 gで行った。

以上の結果から、銅合金系は導電性ダイヤモンドを合成するときの熱で硬度が約40%低下することがわかった。耐久試験に用いたLコンタクトのような面をこするタイプの形状の接触子では硬度低下の影響は比較的少ないが、突き刺すタイプの接触子においては母材のつぶれを誘発し、膜が剥離する可能性がある。製品化においては中間層の挿入による熱衝撃の緩和、フィラメント-基板間距離を長くする等の成膜条件を検討するとともに、低温化で導電性ダイヤモンド薄膜を合成する条件を見出すか、合成する表面以外を冷却する機構を検討する必要がある。タングステンの場合は硬度の変化は僅かであり、製品化に問題はないと思われる。

4. まとめ

半導体の電気回路検査用接触子に半田等の異物の付着が少なく、耐摩耗性があり、高い熱伝導率でホウ素をドーピングする事で導電性が得られる導電性ダイヤモンド薄膜を接触子表面に熱フィラメントCVD法によって、合成し耐久試験を行った。

その結果以下の事が明らかとなった。

(1)20000回の繰り返し試験の結果ダイヤモンドを合成した接触子では、大きな転写は見られなかった。

一方金めっきした既存の接触子では目視で確認できるほどの大きな転写及び半田の付着が見られた。

(2)ダイヤモンド薄膜の初期値の試験片は2hの製膜時間で使用可能(50 mΩ以下)、1hと3hの試験片においては使用限界の範囲(100 mΩ以下)を示した。

(3)20000回の繰り返し試験の結果、全てのサンプルで使用不可(100 mΩ以上)となった。この要因として、ダイヤモンド粒子間に柔らかい半田が堆積している。また、試験片の裏面に金めっきしていないダイヤモンド薄膜は素材がタングステンであるため、基板を摩耗した事によると考えられた。

今後、摩耗が少ない銅合金系接触子やタングステンであれば、裏面の対応が必要である。

さらに、金属薄膜による中間層の検討では

(4)銅合金素材に白金、銀、ニオブ、クロム、ジルコニウムの金属スパッタを行った結果、すべての金属上にダイヤモンド薄膜が合成でき、金属種によって、ダイヤモンド粒子の大きさが異なった。

また、クロムはダイヤモンド薄膜と界面で結合していると考えられた。

(5) 炭素鋼のSK材へは中間層にチタン金属をスパッタするとダイヤモンド薄膜が製膜できた。

(6) 銅合金系素材は熱フィラメントCVD法による、熱衝撃による硬度の低下が約40%見られたが、タンゲステン素材は熱衝撃による大きな変化は見られなかった。

参考文献

- 1) 天野博士, 坪田敏樹, 村上直也, 横野照尚, 澤田, 末永知子, 長畑博之, 半導体検査装置のコンタクトプローブへの応用を目指した BeCu 合金基材への導電性ダイヤモンド膜の合成, 熊本県産業技術センター研究報告第 49 号, pp. 7-13, 2011
- 2) K. Yamazaki, K. Furuichi, I. Tsumura, Y. Takagi, J. Cryst. Growth, 310, pp. 1019-1022, 2008
- 3) 伊藤尚, 金属通論, 実教出版(株), pp. 77-78, 1983

ワイヤレスセンサネットワーク (WSN) 技術を活用した

環境計測システムの開発

道野 隆二*・黒田 修平*・城戸 浩一**

*技術交流企画室、**ものづくり室

Design of an Environment Measuring System by Using Wireless Sensor Network

Ryuji MICHINO*, Syuhei KURODA* and Koichi KIDO**

ワイヤレスセンサネットワーク (WSN) とは、複数のセンサを無線ネットワーク化し、データを収集するものである。そのため WSN では、センサや通信機器をバッテリーで駆動させることで、電源線や信号線の配線が不要となり、センサ設置の自由度が上がる。また、中継用のルータを複数設置することで計測範囲を広げることが可能であり、さらにルータに搭載された通信プロトコルにより、あるルータが中継不能になっても別のルータを介してデータの中継することが可能である。本研究では、こうした特徴を持つ WSN 技術を活用して農業用ハウスをターゲットに環境計測システムを開発する。

1. はじめに

ワイヤレスセンサネットワーク (以下、WSN) とは、複数のセンサを無線ネットワーク化し、データを収集するものであり、計測データ通信のための配線の必要がなく設置場所の制約を緩和でき、コストの削減が可能なセンサネットワークである。この WSN は、広範囲な分野への利用が期待されており、近年、省エネ・エコなシステムとして研究開発されているスマートグリッドや HEMS (Home Energy Management System) 等への利用、さらに農場の環境計測にも利用されている。この農業への利用では、農業従事者の高齢化や従事人口の減少という問題を抱える農業の IT 化、および精密農業の一手法として、注目されている。現在、農業用に研究開発されている環境計測システムは、画像等の比較的大きなデータをネットワークにのせて、リアルタイムで農場の状況をインターネット上で確認することができる大変便利なものである^{1,2)}。しかし、画像を転送するため高速通信が必要で、機器の規模が大きくなり、かつコストが高い。県内の農家に尋ねてみたところ、常に温度をモニタリングする必要はなく、温度異常のときのみわかれば十分とのことであり、一番の導入制約はコストとのことであった。そのようなことから、温度のみのデータを通信する低コストを目的とした WSN システムの開発事例も発表されている³⁾。このシステムは安価な PIC マイコンを使い、7~8 万円程度にコストを抑えているが、鉛蓄電池を用いているため筐体が大きくなり、かつ連続駆動も 1 週間程度であった。

そこで、本研究開発では、一般の農家での利用も

考え、低コスト、コンパクト、長寿命、簡単利用を目的とした無線環境システムを構築した。利用環境は、施設園芸農業 (ハウス栽培) を想定している。計測するデータは、農家の方の要望や低コスト化の観点から、温湿度のみとする。また、常に温湿度をモニタリングする必要はないということで、モジュールのスリープ機能を活用して、省電力の工夫をしている。さらに、コンパクトに扱いやすくするために、バッテリーは市販の乾電池を利用しており、一つの作物の育成に大体 3 カ月程度かかるということから、モジュール寿命も 100 日を目標としている。

2. システム概要

2.1 システム全体構想

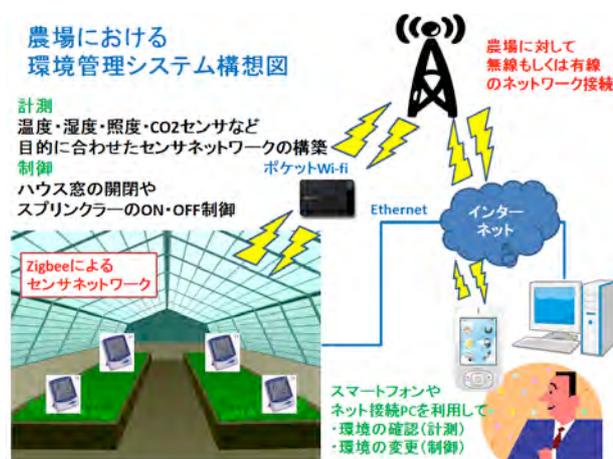


図1 システム全体構想図

図1にシステム全体の構想図を示す。ハウス内は省電力でセンサネットワークに適したZigBee⁴⁾を利用し、収集したデータをゲートウェイを介して、無線もしくは有線にてインターネット上のデータベースに蓄積する。ユーザは、PCもしくはスマートフォンを用いてインターネット上のWEBサーバを経由して蓄積されたデータの閲覧を可能とするシステムである。今回の開発では、環境情報のセンシング及び情報閲覧までのシステムを構築した。

2.2 無線温湿度計測モジュール

植物の育成では、温度・湿度・照度・CO₂濃度など様々な要因が影響し、それらを把握し的確に制御することで、高品質で高収穫を達成することができる。その中でも、温度・湿度は基本的なパラメータであることおよび低コスト化の観点から、まずは温湿度のみ計測する無線環境計測モジュールを作製した。ハウス内では電源の確保が難しいこと、簡単に設置できかつハウス内の温湿度分布も取れるように、電池駆動でコンパクトにどこにでも設置できるようにモジュールを構成した。図2に本研究で製作した無線温湿度計測モジュールの写真を示す。

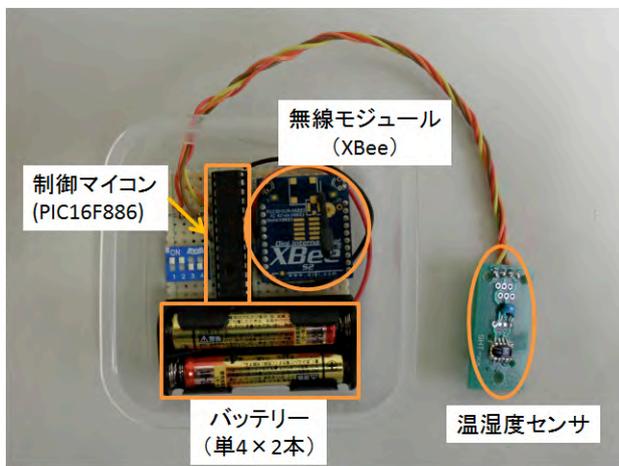


図2 無線温湿度計測モジュール

また、表1にそのモジュールの構成部品を示す。温湿度センサは、電池電圧の変化を受けないデジタル出力のSHT11を利用した。また、電池駆動ということで、駆動時間が一番の問題になるが、単4電池2本で1分間隔で温湿度データを送信した場合約10日、5分間隔でデータを送信した場合約50日動作することを実験で確認した。すなわち、送信間隔を10分間にすることで100日程度

の寿命が見込める。また、単3電池等の容量の大きな電池に置き換えることで簡単に寿命を延ばすことができる。無線モジュールと温湿度センサの制御はPICマイコンで実施しており、省電力性を達成するため、無線通信時以外は、無線モジュールと温湿度センサをスリープ状態にし、消費電力を節約している。

表1 無線温湿度モジュール部品表

部品名	型式	機能
PICマイコン	PIC16F886 (Microchip Technology Inc.)	無線モジュールと温湿度センサの制御
無線モジュール	XBee ZB XB24-Z7CIT-004 (Digi international Inc.)	IDと温湿度データを無線送信
温湿度センサ	SHT11 (センシリオン株式会社)	温湿度の計測
ID設定スイッチ	DIPスイッチ 4P	モジュールのID設定
電源	単4形電池 × 2	3V電源

2.3 ゲートウェイ

無線温湿度計測モジュールから得られたデータをTCP/IPネットワーク上のデータベースに蓄積するゲートウェイ「Zigger」を開発した。無線温湿度計測モジュールの通信はこのZigBeeが担っているが、リアルタイムにインターネットを通じてユーザにデータを示すためには、ZigBeeのネットワークをTCP/IPネットワークに接続する必要がある。

Ziggerは、ZigBeeのネットワークを介して無線温湿度計測モジュールから受け取ったデータを、同一TCP/IPネットワーク上に存在するデータベースに格納するシンプルなソフトウェアである。無線温湿度計測モジュールからZigBeeのAPIモードの packets を受け取ると、受け取った packets から送信元や温湿度データを解析し、時間情報を付加してPostgreSQL⁵⁾で管理されているデータベースに格納する。

Ziggerの主な仕様を表2に示す。開発言語にはRuby⁶⁾を用いた。Rubyを利用することで、シンプルな記述で豊富な機能を実現でき、開発効率の向上が達成できる。Ziggerでは、pgやserialportなどのライブラリを活用している。

表2 ゲートウェイ Zigger の主な仕様

項目	バージョンなど
OS	Linux 2.6.32
プログラム名	ziggerd
実行形態	デーモンプログラム
プログラム言語	Ruby 1.9
ライブラリ環境	RubyGems 1.8.23
	Logger 1.2.8
	pg 0.13.2
	serialport 1.0.4

2.4 WEBアプリケーション

ユーザがインターネット経由で無線温湿度計測モジュールから得られたデータを閲覧するために、WEB アプリケーション「熊本県産業技術センターセンサーネットワークシステム」（以下、センサーネットワークシステム）を開発した。



図3 WEB アプリケーション画面

センサーネットワークシステムの画面を図3に、主な仕様を表3に示す。センサーネットワークシステムは、ゲートウェイ経由でデータベースに蓄積されたデータを読み込み、グラフや数値で表示する。センサーネットワークシステムにより、無線温湿度計測モジュールから得られる温湿度データがWEBを介してリアルタイムにPCやスマートフォンから閲覧可能になった。

また、センサーネットワークシステムは無線温湿度計測モジュールに位置情報を付加できる。位置情報を付加することで、データと位置の関係をより直感的に捉えることが可能になる。また、無線温湿度計測モジュールを多数設置した場合の

管理、運用が容易になる。

センサーネットワークシステムの開発環境には、WEB アプリケーションフレームワーク Ruby on Railsを採用した。また、Google Map API を利用することで、簡易に位置情報の地図上へ表示を実現している。

表3 WEB アプリケーションの主な仕様

項目	バージョンなど
CPU	Pentium4 2.4GHz
RAM	1024MB
OS	Linux Kernel 2.6.32 (CentOS 6.2 i386)
プログラム言語	Ruby 1.8.7
WEB Server	Apache 2.2
DBMS	PostgreSQL 8.4.9
Webアプリケーションフレームワーク	Ruby on Rails 3.1.3
Google Map API	Version 3

3. 適用事例

ここでは、開発した無線環境計測システムを当センター内実験棟の温湿度計測、および熊本県農業研究センターい業研究所（八代市）のい草乾燥作業における温湿度計測に適用した事例を紹介する。

3.1 実験棟温湿度計測事例

図4に温湿度計測実験を実施した際の、モジュールの配置を示す。

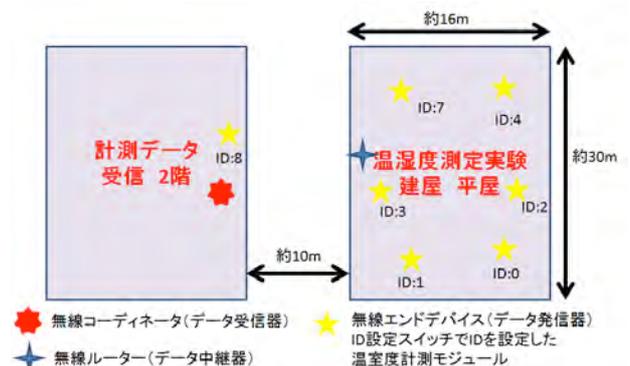


図4 実験棟温湿度計測モジュール配置

計測対象の建物は、金属加工等を行う加工機器が設置されている平屋の建物である。幅約16メートル、奥行き約30メートルの大きさであり、少し小さめのハウス程度の大きさである。温湿度データを受信するコーディネータは、隣の建物の2階に設置し、直接

PCに接続しデータを蓄積している。温湿度を計測するモジュールは建屋内にちりばめており、距離的に直接コーディネータまでデータを送信することができないため、建屋の1か所にルータを設置し、そのルータを介して、建屋内のすべての温湿度データをコーディネータに送信するようにしている。図5に測定画面を示す。

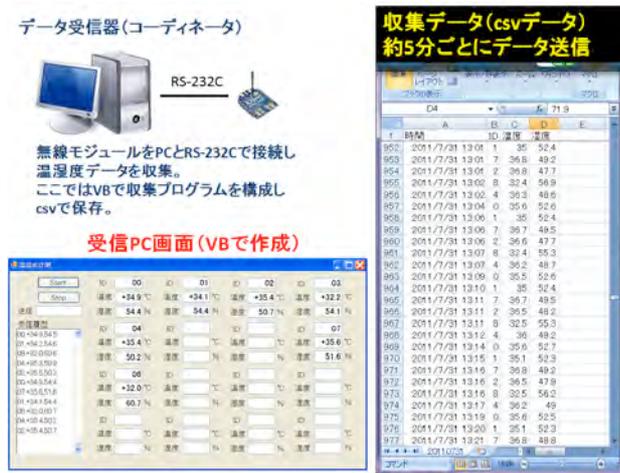


図5 測定画面

図5は、VBで作成したインターフェース画面を表示している。今回のようにデータを確認する地点が計測地点の近くであり、その場でのみ（ローカル）で確認する場合は、特にネットワーク機器の設置する必要がなく、ローカルでの環境測定が可能である。その場合、サーバとしてLinuxマシンを用意する必要がなく、VB上が動作できる既存のWindowsマシンで対応が可能であり、サーバ設置分のコストを抑えることができる。本実験で、計測データを1分間隔で送信した場合約10日間、5分間隔で送信した場合約50日間連続駆動したことを確認している。

3.2 い草乾燥作業への適用事例

熊本県南部はい草の産地であり、毎年梅雨前にい草の刈り取りが行われる。い草は刈り取り後、乾燥する前に「泥付け」という作業をする必要がある。これは、刈り取ったい草を、専用の薬品に浸す作業である。この泥付けを行わずに乾燥を行うと、畳独特の優しい香りが失われ、さらに鮮やかな緑の色合いも損なわれ、枯れ草のように茶色く変色してしまう。この泥付け後は、乾燥室で熱風を当て乾燥作業を行い、畳が編まれる。

熊本県農業研究センターには、畳・い草産業の振興を主目的とするい草研究所がある。ここでは、毎年い草を生育し乾燥させ畳・い草製品の開発等を行

っているが、その乾燥作業においてい草が乾燥するまでに予想以上の熱量（燃料）を消費する問題が起こっていた。そのため、乾燥作業中に手動で温度測定をたびたび行って原因を調査していたが、(1)定期的に温度を測定するのは困難、(2)夜間の測定が基本的に不可能、(3)測定時に乾燥室の扉を開けるため熱が逃げる、などいくつかの問題が挙がっていた。そのようなことから、今回開発した無線温湿度計測システムを利用して、乾燥作業中定期的に人の手を使わずに温湿度の計測を実現した。図6に乾燥室周辺の図を示す。

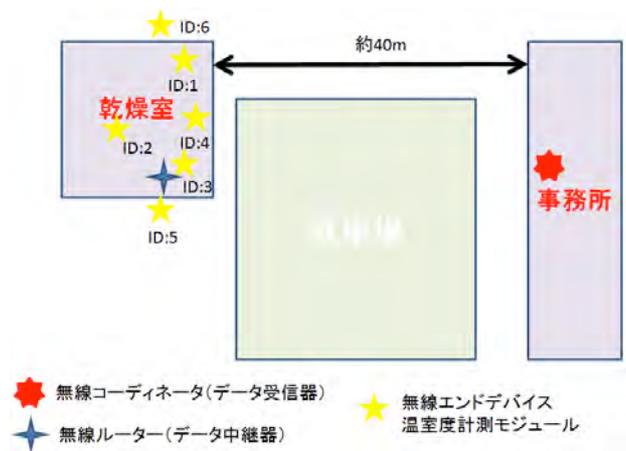


図6 乾燥室計測モジュール配置

乾燥室から研究員等が作業をする事務所の間に駐車場があり、直線距離で40メートルほど離れている。乾燥室の右下隅が実際に熱風を送る個室が仕切っており、い草はその部屋内のコンテナに入れて、コンテナの下方から熱風入れることで乾燥する(図7参照)。そのコンテナ内にID4、個室にID5の温湿度センサを配置し、他のセンサは暖房機の傍や外気温を測るように設置した。



図7 乾燥室（個室）風景

コーディネータは事務所に設置し、県のネットワークにつなげて、遠隔地から状況を確認できるようにしている。設置テストにて確認した計測画面を図8に示す。

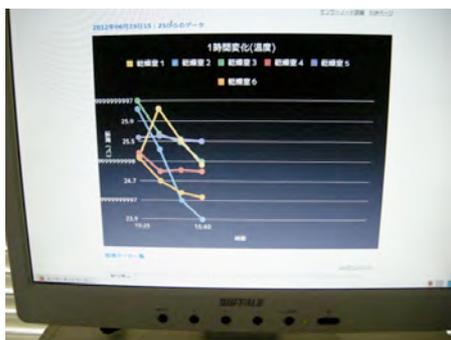


図8 乾燥室温湿度分布表示画面

ここでは、ネットワークを経由してのサーバへのアクセスにより、試験地は八代であるが、熊本市東町にある産業技術センターからも図8と同様の画面により、温湿度の状況を確認することができた。また、温湿度測定の実自動化により、これまで人が行ってきた作業の手間の削減と定期的な温湿度測定による分析性能の向上に大きく貢献した。

4. おわりに

本報告では、一般の農家での利用も考えた低コスト、コンパクト、長寿命、簡単利用を目的として構築した無線温湿度計測システムを紹介した。低コストは、ネット等でも簡単に手に入れることができる安価な部品を利用することで可能となり、コンパクト化はバッテリーを電池駆動にすることで実現している。電池駆動でも、単4電池2本、5分間隔の計測で約50日の寿命であり、電池を大きくするもしくは計測間隔を広げることで寿命を簡単に延ばすことができる。また設置方法も、置くだけであり、電子機器等に慣れていない方にも簡単に利用できるようにしている。加えて、遠隔地でも温湿度の状況が分かるように、ネットワークにも繋げられる仕様であり、インターネットを介して現在の状況の確認やcsv形式で過去のデータを取り出すことで測定データの分析も可能である。実際の作物育成への適用はまだ行っていないが、実験棟の温度分布の確認試験、い草の乾燥作業に適用し、50日程度の長期間の運用確認を行い、その有効性を確認した。

参考文献

- 1) 斎藤保典, 小林一樹, 鈴木剛伸, 平藤雅之, 木浦卓治, 深津時広, アグリサーバ: 実時間圃場センシングネットワークの構築と取得データの利活用, 農業情報研究, Vol. 22, No. 1, pp. 1-11, 2013
- 2) 橋本仁, 内海富博, 行松健一, 独立電源と無線LAN技術

を用いた広域農地での情報ネットワーク構築に関する検討, 農業情報研究, Vol. 16, No. 1, pp. 9-21, 2007

- 3) 松生秀正, 農業用無線センサネットワークシステムの開発, 愛知県産業技術研究所研究報告, 2006
- 4) ZigBee Alliance ホームページ、<http://www.zigbee.org/>
- 5) PostgreSQL ホームページ、<http://www.postgresql.org/>
- 6) Ruby ホームページ、<http://www.ruby-lang.org/ja/>

高品位・高付加価値部品製造のための加工技術に関する研究開発

濱嶋 英樹*・川村 浩二*・村井 満*・上村 誠*

*ものづくり室

Research and Development of Processing Technique for High-quality and High-value-added Products

Hideki HAMASHIMA*, Kohji KAWAMURA*, Mitsuru MURAI* and Makoto UEMURA*

本研究ではコスト競争に打ち勝つ高品位・高付加価値部品の製造を目指した加工技術を開発するため、切削加工及びプレス加工に関する研究を行った。切削加工においては、ステンレス鋼及び機械構造用合金鋼のTiAlNコーテッド超硬エンドミルによる切削加工試験を行い、最適な切削加工条件を得ることができた。また、プレス加工においては、フッ素樹脂膜塗装金型を用いたチタン板及びマグネシウム合金板の無潤滑絞り加工が可能であることが分かった。

1. はじめに

世界的な資源・エネルギー需要の増大により、環境・エネルギー問題が取りざたされている。また、産業界においては、国際的な金融危機が起きている中での事業を展開するにあたり、高付加価値化や差別化などの日本の強みを活かした競争力強化が不可欠となっている。しかしながら、県内企業においては資金難や人材不足により、ものづくり産業として重要な加工技術における研究開発が進まず、事業拡大や新規参入に遅れをとっている。

特に、県内企業の競争力向上のためには、環境負荷低減や高付加価値化を目的として、軽さや高強度などの特徴を持つ高機能性材料の加工技術の確立及び生産コスト低減のための不良率の改善が必要不可欠である。

本研究では、軽量・高強度、環境負荷低減など優れた性質を有し、今後の半導体製造装置、太陽光発電製造装置産業等を視野に入れた部品供給が期待されている、ステンレス鋼、機械構造用合金鋼、純チタン及びマグネシウム合金等に関する加工技術の開発を行った。コスト競争に打ち勝つ高品位・高付加価値部品の製造を目指した加工技術を開発するため、ステンレス鋼及び機械構造用合金鋼に関しては、切削加工試験を行い、最適加工条件に関する研究を行った¹⁻³⁾。また、純チタン及びマグネシウム合金に関してはプレス加工試験を行い、フッ素樹脂塗装金型を用いた無潤滑絞り成形に関する研究を行った。これらの結果について、切削加工試験及びプレス加工試験と分けて報告する。

2. 切削加工試験

本切削加工試験は、熊本県、長崎県、大分県、及び鹿児島県が参加した九州知事会共同研究「難削性金属材料の精密切削加工技術の開発(H22-H24)」の中でH22-H23年度に実施したものであり、従来の切削加工法における切削抵抗・工具摩耗・加工面粗さ・形状精度・冷却方法等の比較検討を行い、切削加工時間の短縮、生産コストの削減、安全性及び環境への配慮など、最適な加工条件の確立に関する研究を行った。この中で、熊本県ではステンレス鋼(SUS420J2, SUS304)と機械構造用合金鋼(SCM420)に関する超硬エンドミルの側面切削加工を担当した。また、この結果をもとに県内機械加工業に技術移転するための技術指導や技術普及講習会を実施し、県内中小企業における切削加工技術の高度化を図った。

2.1 切削加工試験の条件

今回の切削加工試験で設定した試験条件を表1に示す。ここでは、工具メーカー推奨の高速条件(カタログ値参照)から切削速度Vのみ変化させた。なお、被削材料の硬度は実測値4箇所(平均値でHRB83.6(SUS420J2)、HRB84.5(SUS304))であった。

2.2 試験機器

今回の切削加工試験で使用した機器の名称、メーカー及び型式を表2に示す。

表 1 試験条件

被削材料	材料	SUS420J2 H22	SUS304 H22	SCM 420 H23
	形状	W 100×T60×H60		
	前加工	フライス切削		
エンドミル	材質 製品名)	TANコーテッド超硬		
	工具径(D)	φ8mm		
	刃数	4枚		
切削条件	切削方式	側面切削 ダウンカット		
	切削液	乾式(エアブロー)、セミドライ(MQL)		
	軸方向切込み(A _d)	10mm		
	半径方向切込み(R _d)	0.05D=0.4mm		
	切削速度(V)	80.160m/m in	40.80m/m in	100.200m/m in
	切削送り(f)	0.05mm/tooth		0.07mm/tooth
	ホルダー	BIG HSK-A63-MEGA 20D-90		
	コレット	OCA-20-8		
	工具突き出し	39.0mm		
	工具メーカー推奨高速条件	切削速度	80m/m in	100m/m in
切削送り		0.05mm/tooth		0.07mm/tooth
半径方向切込み(R _d)		0.1D=0.8mm		

表 2 本試験における使用機器

機器名称	メーカー及び型式	設置年月日
マシニングセンター	牧野フライス製作所 V33	H14.3.20
表面粗さ測定機	東京精密 SURFCOM 130A	H19.8.27
マイクロスコープ	オムロン VC100 3D	H5.11.15
MQL装置	ブルーベ FK33-MFV-33	H14.3.20
ロックウェル硬度計	明石製作所 ATK-F300	H1.3.27

2.3 試験方法

2.3.1 試験概要

図1に本切削加工試験における装置概要図を示す。

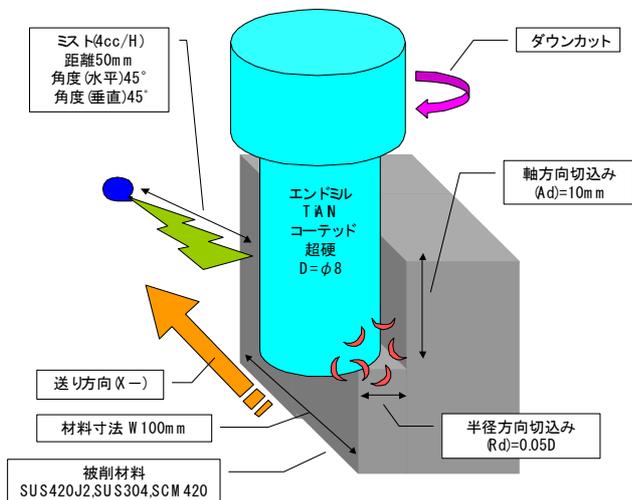


図 1 試験装置概要図

2.3.2 測定項目及び測定方法

表2における計測機器を用いて、停止パス（1 Pass : 100mm）ごとに以下に示す①～④の試験項目の測定・観察を行った。

停止Pass : 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400

計10回

[各停止Passでの測定項目]

- ① 切削面表面粗さ(Ra, Rz) 終了前0.5Adの位置
- ② 工具逃げ面摩耗 刃数3カ所平均
- ③ 工具最大チップング幅
- ④ 切り屑の観察

2.3.3 試験終了条件

本切削加工試験において、工具メーカーで再研磨が必要とされる工具摩耗条件を参考に、各停止パスにおける以下の4つの条件を1つでも満足したとき、試験を終了した。

- ① 工具逃げ面摩耗 平均0.1mm以上
- ② 工具最大チップング幅 0.2mm以上
- ③ 送り方向切削距離 40.0m (400Pass)以上
- ④ 停止パス以外での異常音・異常振動発生時

2.4 試験結果及び考察

今回の切削加工試験では、平成22年度に一般的に要望が多いステンレス鋼(SUS420J2, SUS304)の試験を実施し、平成23年度に県内企業Y社から要望があった機械構造用合金鋼(SCM420)の試験を実施した。その結果を以下に示す。

2.4.1 ステンレス鋼における切削距離と逃げ面摩耗量の関係

図2にステンレス鋼(SUS420J2, SUS304)の切削加工試験で得られた切削距離と逃げ面摩耗量の関係を示す。図2の結果より、乾式加工の切削距離40mにおける逃げ面摩耗量は、SUS304>SUS420J2の順で大きくなった。また、SUS420J2の切削加工に関して、試験終了条件(切削距離40m)までチップングの発生はなく、工具及び切り屑の状態とも良好な状態であった。

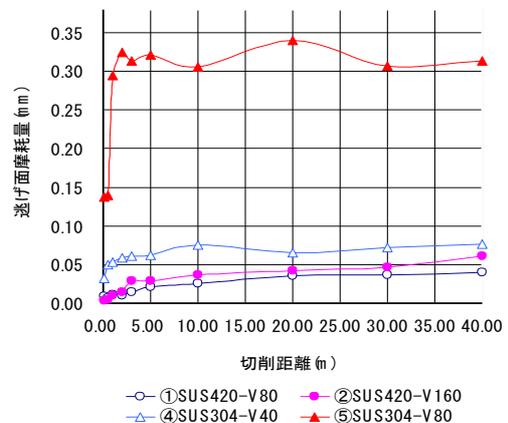


図 2 SUS420J2, SUS304 における切削距離と逃げ面摩耗量の関係

2.4.2 工具摩耗状況及び切り屑の状態

図3にSUS304の切削距離1mにおける工具摩耗状況及び切り屑の状態を観察したものを示す。図3より、切削距離1mで大きなチッピングが発生し、メーカー推奨の高速条件(80m/min)での切削加工が適していないことがわかった。



図3 SUS304における工具摩耗状況及び切り屑の状態
(⑤V80-f0.05-乾式 切削距離 1m での例)

2.4.3 機械構造用合金鋼における切削距離と逃げ面摩耗量の関係

図4に機械構造用合金鋼(SCM420)の切削加工試験で得られた切削距離と逃げ面摩耗量の関係を示す。図4の結果より、同一切削条件V200-f0.07で切削油剤の効果を比較すると、水溶性>乾式>MQLの順で逃げ面摩耗量が大きくなった。このことは、水溶性切削液を使用すると切削熱で高温に過熱された切れ刃が強制冷却され熱疲労クラックが発生し、工具摩耗が進行したと考えられる。

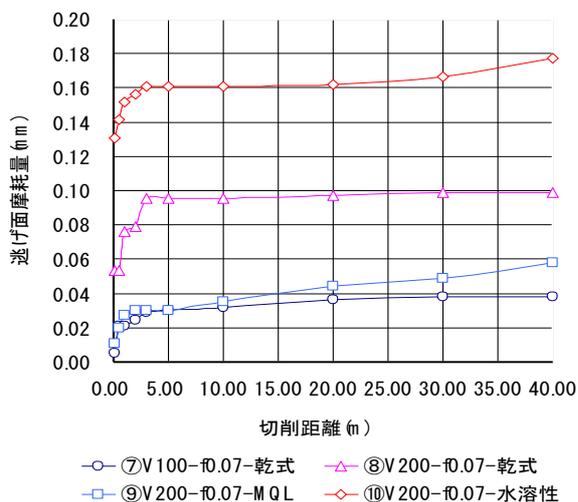


図4 SCM420における切削距離と逃げ面摩耗量の関係

2.5 本研究における研究成果の普及拡大

本研究成果をもとに、県内企業への切削加工技術高度化の普及活動として2件の技術研修とともに、県内企業Y社に対して加工技術高度化に関する技術支援1件を実施した。その成果を以下に示す。

(1) 「現場で役立つ加工・計測セミナー」

日時：H22/7/8-9(2日間) 参加実績 35名

(2) 「マシニングセンタによる高能率部品の加工技術セミナー」

日時：H24/3/8-9(2日間) 参加実績 56名



図5 技術普及講習会の実施状況

(3) 「県内企業Y社への技術支援」

支援実績：生産工程の効率化及びコストダウン(工具費約 50%ダウン)を達成することができた。

3. プレス加工試験

チタンは比強度が高く、耐食性及び耐熱性に優れているため、比強度・耐熱性を必要とする航空宇宙機器、耐食性を必要とする船舶、化学工業、製鉄所などの産業機器、近年では、医療用機器、スポーツ・レジャー製品、腕時計メガネなどの民生品など、様々な用途で使用されている。特に、耐食性とともにより軽量化を期待出来るため、二輪バイクのマフラーや四輪のエンジン部品などの輸送機器への適用が増加している。しかしながら、チタンは他の金属との親和力が強く、成形時の工具との焼付きが起こりやすい。特に深絞り加工では、純チタン板の焼付き防止法として、二硫化モリブデン、ポリエチレンフィルム、無機塩系プレコートなどの潤滑剤系や、チタンの酸化皮膜処理が有効であると報告されている^{4) 5)}が、地球環境問題、すなわち環境負荷低減やコスト削減への対策として、無潤滑での加工方法が求められている。一方、マグネシウム合金は、軽量で比強度が高いため、軽量化が要求される携帯電話、福祉機器あるいは自動車関連部品などへの用途が期待されている。それに対して、マグネシウム合金の絞り加工に関しては、常温での延性が乏しいため、一般にプレコートタイプの潤滑剤やテフロンシートを用いて200℃程度の温間加工が行われている。しかし、二硫化モリブデンなどの耐熱性潤滑剤は環境や衛生

適応性が悪いという問題があり、環境負荷低減やコスト削減への対策として、無潤滑での加工方法が求められている。

そこで、本研究では、フッ素樹脂膜をコーティングした金型を用いて、一般に市販されている純チタン板、AZ31マグネシウム合金板材と難燃性のAMCa602マグネシウム合金板材⁶⁾の無潤滑絞り加工についての検討を行った。

3.1 供試材及び試験方法

供試材には、板厚0.8mmの純チタン板2種(TP340C)、マグネシウム合金AZ31、難燃性マグネシウム合金AMCa602を用いた。難燃性の特徴を持つCaを添加したAMCa602材はAZ31材に比べ延性がない。供試材の圧延方向に対して0°と90°方向の表面粗さを表3に示す。

図6に無潤滑絞り加工部の模式図を示す。ダイスとブランクホルダーが供試材と接触する金型表面に、フッ素樹脂膜(日建塗装工業株製、PTFE樹脂)のコーティングを行った。使用した金型基材は、SKD11(HRC60)であり、ダイス肩はR4のダイスを使用した。また、フッ素膜の耐久性を向上させるため、金型基材の表面は10~25μmの表面粗さ(Rz)にショットブラスト処理をした。

試験装置はインナー最大荷重790kN、アウター及びダイクッション最大荷重490kNの油圧式プレス装置(アミノコーポレーション社製:TM080K)を用いた。試験は室温で行い、いずれも無潤滑条件下で行った。その試験条件を表4に示す。

表3 純チタン及びマグネシウム合金板の表面粗さ

供試材	圧延方向	
	0°	90°
純チタン	4.7	5.2
AZ31	4.44	11.09
AMCa602	2.87	4.87

[μmRzmax]

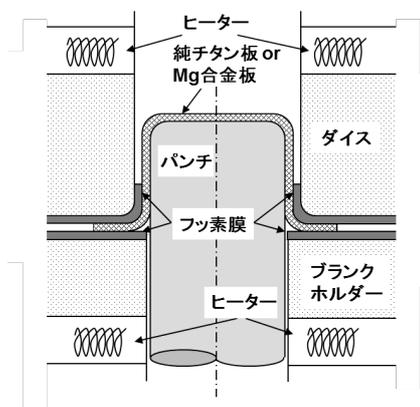


図6 絞り加工装置の模式図

表4 試験条件

供試材	材質	純チタン(TP340C)、AZ31、AMCa602
	直径	46mm、48 mm、50 mm(純チタン) 48 mm、50 mm(AZ31、AMCa602)
	板厚	0.8 mm
試験温度		室温(20°C)
ダイス	加工部表面	フッ素樹脂膜
	ダイス径	25.0 mm
	肩 R	6.0 mm(純チタン) 4.0 mm(AZ31、AMCa602)
パンチ	材質	SUS304
	肩 R	4.0 mm
	パンチ径	23.0 mm
	温度	室温(20°C)
加工速度		5 mm/min

3.2 試験結果及び考察

純チタン板の無潤滑絞り成形加工の絞り比についての結果を表5に示す。本試験においては、ヒータのスイッチを切って室温にて成形試験を行い、絞り比が2.2まで成形可能であった。マグネシウム合金板の温間無潤滑絞り成形加工についての結果を表6に示す。マグネシウム合金の絞り加工は、常温では成形加工が困難なため、供試材温度を180、200、230、250°Cとし、成形試験を行った。本試験においては、AZ31材、AMCa602材ともに絞り比が2.2まで成形可能であった。図7に示すように、フッ素樹脂が潤滑剤と同等の機能を持ち、金型表面の微細な凹凸部の中にフッ素膜が保持されるため、耐摩耗性が向上したからと考えられる。本試験では金型の制約により、限界絞り比(LDR)が2.2の試験となったが、純チタン板はポリシートを用いた場合にはLDR2.7以上の深絞り加工が可能であり⁴⁾、AZ31材は潤滑剤を用いた場合はLDR2.5、テフロンシートを用いるとLDR2.8まで加工可能であり⁷⁾、本試験においてもLDR2.3以上の加工の可能性も考えられる。

また、AMCa602材の絞り加工はCVDダイヤモンド被膜をコーティングした金型⁸⁾やDLC被膜をコーティングした金型⁹⁾に比べると30°C程度低い温度でも絞り加工が可能になった。本絞り加工試験に用いたフッ素樹脂PTFEの連続使用温度は260°Cであるため、今回の試験では250°Cまでの条件しか行わなかった。

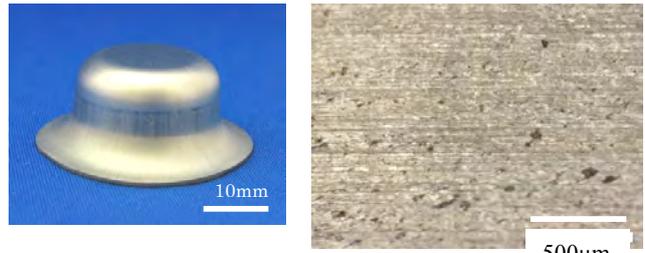
表5 純チタン板の無潤滑絞り成形加工の結果

試料	膜・ダイス肩R	ブランク径 絞り比)		
		46 (2.0)	48 (2.1)	50 (2.2)
TP340C	フッ素樹脂 R6	○	○	○

表6 マグネシウム合金板の無潤滑絞り成形加工の結果

試料	径(絞り比)	温度(°C)			
		180	200	230	250
AZ31	48 (2.1)	○	○	○	○
	50 (2.2)	×	○	○	—
AMCa602	48 (2.1)	—	×	○	○
	50 (2.2)	—	×	○	○

○ 成功 × 破断 — 未試験



表面粗さ (Rz) : 7.0µm (0°)、7.5µm (90°)

図8 チタン合金板の無潤滑絞り成形加工の結果

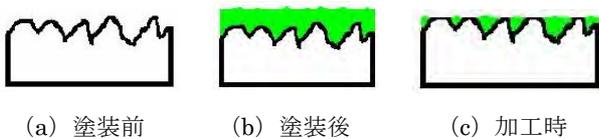


図7 フッ素樹脂塗装金型の表面状況の模式図

加工後の成形カップの外観と、円筒部の表面写真ならびにその絞り方向に対して0°と90°方向の表面粗さの測定値を図8に示す。表面粗さ(Rz)は、0°、90°それぞれ供試材より約2µm程度大きくなっており、絞り方向に筋が発生していたため、基材凸部の膜が一部剥離していることも考えられるが、割れが発生する様子はいかががえなかった。

絞り加工を100回行ったときの成形カップ側面の面粗さの変化を図9に示す。100枚程度の絞り加工であれば、表面粗さ(Rz)は数µm程度であり、フッ素樹脂の潤滑特性が維持されていると考えられる。

加工後の成形カップの外観を図10に示す。図10(a)のAZ31材は100回目の供試材の加工後写真である。AZ31材においては100枚絞り加工を行ったが、ダイスR面へのマグネシウムの凝着は認められなかった。AMCa602材の表面粗さ(Rz)は、0°、90°それぞれ供試材より4µm、2µm程度大きくなっており、圧延時のロール目は認められず平坦な外観を示している。このことから、AMCa602材のLDRは大きくはならないと予測される。

本試験の結果により、フッ素膜をコーティングした金型を用いた純チタン板及びマグネシウム合金板の無潤滑絞り加工は、少量数の場合であれば可能であるという結論を得た。

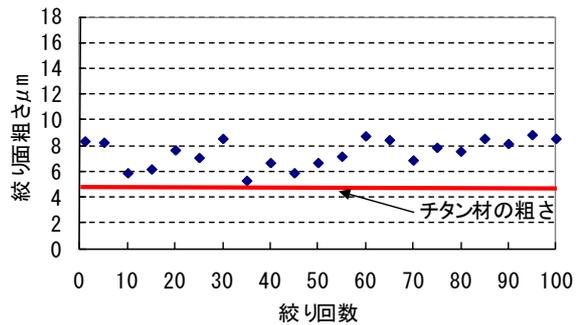
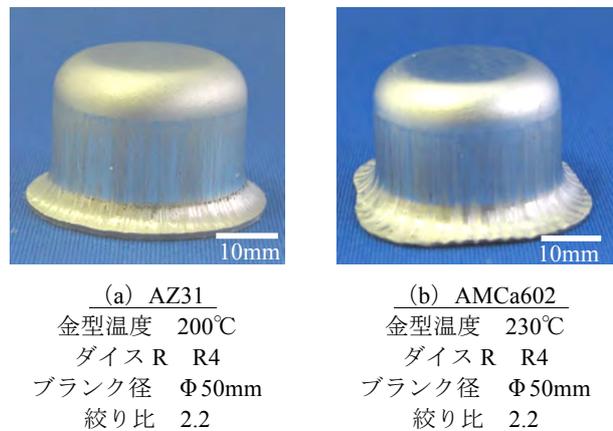


図9 絞り成形加工の絞り表面粗さ (Rz) の結果



(a) AZ31
金型温度 200°C
ダイス R R4
プランク径 Φ50mm
絞り比 2.2

(b) AMCa602
金型温度 230°C
ダイス R R4
プランク径 Φ50mm
絞り比 2.2

図10 絞り加工後のマグネシウム合金カップの外観

4. おわりに

高品位・高付加価値部品の製造を目指した加工技術を開発するため、切削加工試験及びプレス加工試験を行った。切削加工試験において、ステンレス鋼及び機械構造用合金鋼のTiAlNコーテッド超硬エンドミルによる切削加工試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) SUS420J2に関して、メーカー推奨の高速条件の全てにおいて切削性は良好であった。
- (2) SUS304に関して、メーカー推奨の高速条件での

加工は適していないことがわかった。

- (3) SCM420に関して、同一条件で切削油剤の効果を比較すると水溶性<乾式<MQLの順で切削性に改善効果がみられた。

プレス加工試験において、フッ素樹脂膜塗装金型を用いた純チタン板及びマグネシウム合金板の無潤滑絞り加工の可能性を調べるために加工試験を行った。100回程度の加工であれば、連続して無潤滑で絞り加工が出来ることが分かった。数千回、数万回、数百万回と連続した加工においての実用化・量産化への課題はあるが、フッ素膜をコーティングした金型は純チタン板及びマグネシウム合金板の無潤滑絞り加工が可能であり、今後の実用化が示唆された。

参考文献

- 1) 川村浩二ほか, ステンレス鋼及び超耐熱鋼のエンドミル切削, (独)産業技術総合研究所中国センター平成 16 年度共同加工試験報告書, pp. 64-69, 2005. 2
- 2) 川村浩二ほか, ステンレス鋼及び超耐熱鋼のエンドミル切削, (独)産業技術総合研究所中国センター平成 17 年度共同加工試験報告書, pp. 56-68, 2006. 3
- 3) (独)産業技術総合研究所中国センター各種材料の加工データ, <http://unit.aist.go.jp/chugoku/mon/da.html>
- 4) (社)日本チタン協会編:チタンの加工技術、(1992)
- 5) 日本塑性加工学会編:チタンの基礎と加工、(2008)
- 6) 坂本 満ほか: 鋳造工学、69(3)、(1997)、227
- 7) 古閑 伸裕: 塑性と加工、44-506、(2003)、56
- 8) 基 昭夫ほか: 平成20年度塑性加工学会春季講演会論文集、(2008)、367
- 9) 濱嶋 英樹ほか: 平成21年度塑性加工学会春季講演会論文集、(2009)、277

瞬間的高圧処理による米粉の品質評価

工藤 康文*・三牧 奈美**

*食品加工技術室、**農業研究センター生産環境研究所（元食品加工技術室）

Quality Evaluation of the Rice Flour by Momentary Hi-pressure Processing

Yasufumi KUDOH* and Nami MIMAKI**

瞬間的高圧処理米粉は、一次加工特性のうち、損傷デンプン率及びアルファ化度については、同じ乾式の気流式粉碎米粉よりも低く、湿式の市販パン用米粉よりは高くなった。また、色調は市販パン用米粉や気流式粉碎機の米粉に比べて暗く黄味が強いことが確認された。

栄養成分は他の製粉方式による米粉に比べて、タンパク質、脂質及び灰分が多く、炭水化物が少なくなった。

このことから、本研究で使用した瞬間的高圧処理米粉は、相対的にデンプン含量が少なくタンパク質等が多い白米の外周部分由来の米粉が多いと思われる。したがって、瞬間的高圧処理装置をさらに改良して、白米の全粒に処理することにより、他の米粉と同様の栄養成分組成の米粉が製造できると思われる。

1. はじめに

コメの微細粉化のために各種の製粉法が開発され実用化^{1~4)}されているが、その多くは原料に吸水させて柔らかくしてから、気流式粉碎机やピンミル式粉碎机で粉碎する湿式製粉法である。このような湿式製粉法は、乾燥工程を必要とするので装置が大型化し高コストである。

熊本大学で開発された瞬間的高圧処理装置は、原料米に吸水させることなく、低コストで高品質な米粉を製造できる可能性があるとして農林水産省の「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」に採択され、熊本大学で平成21~23年度の3年間「米粉の低コスト製造を可能にする瞬間的高圧処理システムの実用化研究」として実施された。本報告はこの3年間、熊本大学から委託を受けた小課題「瞬間的高圧処理による米粉の品質評価」の結果である。

2. 材料及び方法

2.1 製粉法

1) 使用した製粉機

瞬間的高圧処理米粉は、熊本大学で作成された衝撃波発生装置を用いて製粉した。

比較対照の気流粉碎米粉は小型の旋回気流式微粉碎机（株式会社山本製作所製、MP2-350YS2）を用いて製粉を行った。

2.2 米粉の品質評価

1) 損傷澱粉率の測定法

米粉の澱粉損傷率は、STARCH DAMAGE ASSAY KIT (Megazyme 社製) を用いて測定した。

2) α 化度の測定法

米粉の α 化度は、貝沼らの β -アミラーゼ・プルラーゼ法⁵⁾に準じて測定した。なお、 β -アミラーゼ（大麦由来、43units/mg）は和光純薬工業(株)製、プルラーゼ（*Aerobacter aerogenes* 由来、2000units/g）は林原生物化学研究所製のものを用いた。

3) 水分

米粉 3g を予め恒量を求めたアルミカップに精秤し、135°C・1時間乾燥後、デシケーター中で30分間放冷して精秤し、乾燥前後の重量の差を水分とした。

4) 米粉の色調

米粉を測定用セル（内径 30mm、深さ 13mm）に詰め、測色色差計（日本電色工業(株)製、ZE-2000）を用いて、L値、a値及びb値を測定した。

5) 米粉の糊化特性

米粉に水を加え、10% (W/W) 濃度でラピッドビスコアライザー（NEWPORT SCIENTIFIC RVA Super3）を用いて、最高粘度、ブレイクダウン値を測定した。

2.3 米粉食パンの製法及び品質評価

1) 米粉食パンの製造法

市販の米粉ベーカリー（サンヨー社製、SPM-KP10）を用いた。すなわち、米粉 240g にグルテン 60g、水 200g を加え、さらに食塩 4g、砂糖 20g、スキムミルク 10g、バター 20g、ドライイースト 4g を加え、食

パンコースで生地を捏ねた(16分)。生地のうち450gを、ベンチタイム(20分)後、食パン型に成形し、発酵(40℃・60分)、焼成(200℃・20分)した。

2) 米粉食パンの品質評価

焼成後、室温で1時間放冷し、食パンの重量を求めた。また、食パンの体積を菜種置換法で測定して、上述の食パン重量で除して、食パンの比容積を求めた。

3. 結果

3.1 瞬間的高圧処理米粉の損傷デンプン率及びアルファ化度

表1に損傷デンプン率及びアルファ化度を示した。瞬間的高圧処理米粉(RF1)の損傷デンプン率は供試年による変動がみられたが、各供試年とも同じ乾式である気流式粉碎機による米粉(RF2)に比べて低かった。しかしながら、湿式製粉の市販パン用米粉(RF3)より高かった。

アルファ化度も損傷デンプン率と同様に供試年による変動がみられたが、RF1はRF2より低く、RF3より高かった。

3.2 瞬間的高圧処理米粉の色調

表2に測色値を示した。瞬間的高圧処理米粉(RF1)の測色値は、他の製粉方式による米粉に比べて、a値は大差なかったが、L値が低く、b値が大きかった。すなわち、瞬間的高圧処理米粉の色調は、他の米粉に比べて暗く黄味がかかった色調であった。測色値には大きな年次変動は認められなかった。

3.3 瞬間的高圧処理米粉の糊化特性

表3に糊化特性を示した。瞬間的高圧処理米粉(RF1)の最高粘度およびブレイクダウンは、気流式粉碎米粉(RF2)及び湿式製粉の市販パン用米粉(RF3)に比べて極めて低かった。また、最高粘度およびブレイクダウンともに年次変動が認められたが、RF1<RF2<RF3という関係は変らなかった。

表1 瞬間的高圧処理米粉の損傷デンプン率及びアルファ化度

サンプル名	製粉方式	損傷デンプン率 (%)			アルファ化度 (%)		
		H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年
RF1	瞬間的高圧処理(乾式)	4.9	5.3	9.8	7.2	16.4	24.0
RF2	気流式粉碎(乾式)	9.2	6.6	10.3	24.3	28.0	32.2
RF3	市販パン用米粉(湿式)	—	3.3	2.6	—	5.6	5.7

* : RF1及びRF2の品種はあきまさり、RF3は不明である。

表2 瞬間的高圧処理米粉の色調(測色値)

サンプル名	L値(白度)			a値(赤味)			b値(黄味)		
	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年
RF1	89.4	89.5	91.5	-0.1	0.0	-0.3	9.0	9.3	6.8
RF2	95.2	94.6	95.3	-0.3	-0.1	-0.1	5.4	5.3	5.1
RF3	97.7	95.2	97.8	-0.2	-0.3	-0.1	3.1	3.2	2.8

表3 瞬間的高圧処理米粉の糊化特性

サンプル名	最高粘度(RVU)			ブレイクダウン(RVU)		
	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年
RF1	175	240	155	96	119	83
RF2	259	275	284	165	143	145
RF3	341	323	260	167	179	134

表 4 瞬間的高圧処理米粉の成分

サンプル名	熱量(kcal)			水分(g)			タンパク質(g)		
	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年
RF1	363	351	360	12.6	14.4	13.0	8.6	7.4	8.0
RF2	366	352	362	9.5	12.9	10.4	6.3	5.5	6.3
RF3	—	351	350	—	12.4	12.9	—	6.0	5.2

サンプル名	脂質(g)			炭水化物(g)			灰分(g)		
	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年	H21年	H22年	H23年
RF1	4.5	2.6	3.4	72.1	74.6	74.3	2.2	1.0	1.4
RF2	1.3	1.0	1.1	82.3	80.4	81.8	0.6	0.2	0.4
RF3	—	0.3	0.4	—	81.1	81.3	—	0.3	0.2

サンプル名	デンプン	Na (mg)		K (mg)		Ca (mg)		Mg (mg)	
		H22年	H23年	H22年	H23年	H22年	H23年	H22年	H23年
RF1	61.6	Tr	2	189	219	14	39	113	112
RF2	79.2	1	1	92	72	8	10	28	24
RF3	77.6	Tr	2	85	53	9	38	16	10

3.4 瞬間的高圧処理米粉の成分

表4に成分を示した。瞬間的高圧処理米粉(RF1)の成分は、3ヶ年ともに他の米粉に比べて水分、タンパク質、脂質及び灰分が高く炭水化物は低かった。また、デンプン含量は極めて低かった。熱量は、どの米粉も同じ程度であった。

瞬間的高圧処理米粉(RF1)の無機成分は、2ヶ年ともに他の米粉に比べて無機成分が極めて高く含まれていた。

3.5 瞬間的高圧処理米粉による製パン試験

瞬間的高圧処理米粉(RF1)を用いて試作した製パン試験の結果を表5に、試作したパンの外観を図1に示した。瞬間的高圧処理米粉(RF1)を用いて試作した食パンは、他の米粉に比べて膨らみが小さかった。

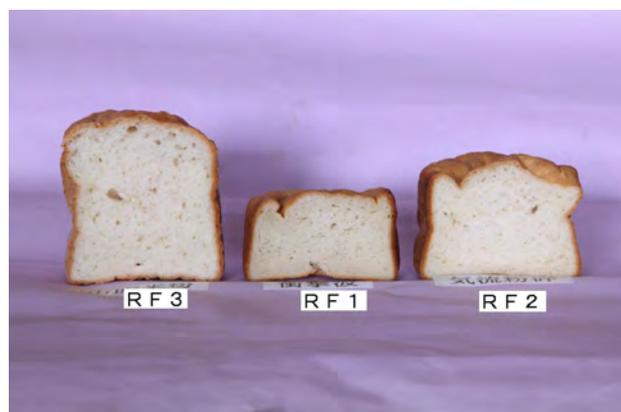


図1 瞬間的高圧処理米粉を用いたパンの外観

3.6 原料米の損傷デンプン率におよぼす粗割器による前処理の影響

本研究で用いた原料は、瞬間的高圧処理の効率化を図るために粗割器による前処理(一次粉砕)を実施しているため、前処理が原料米の損傷デンプン率におよぼす影響を表6に示した。粗割りした原料米は、粗割器の回転によって、損傷デンプン率に違いが見られるが、2%以上の損傷デンプンが発生していることが明らかとなった。

表5 製パン試験

サンプル名	重量(g)	体積(ml)	比容積(ml/g)
RF1	396	730	1.8
RF2	397	1090	2.8
RF3	392	1570	4.0

表6 粗割器の運転条件と損傷デンプン率(%)

粗割器の回転数	損傷デンプン率(%)
22	2.4
30	2.1

3.7 原料米の粒径が損傷デンプン率及び栄養成分におよぼす影響

粒径の大小が損傷デンプン率及び栄養成分におよぼす影響を表7に示した。前処理後においても瞬間的高圧処理後においても、粒径が小さくなるほど、損傷デンプン率及び炭水化物を除く栄養成分が高くなった。

3.8 シリコン接触が米粉の製パン性におよぼす影響

シリコンに接触した小麦粉を用いて製造されたパンやケーキは膨らみが小さいと言われている。本研究の瞬間的高圧処理装置にはシリコンチューブが用いられているので、食パンの膨らみ方が小さいことが懸念される。そこで、市販パン用米粉 300 g に 60 g のシリコン片を混ぜ、振盪機を用いて米粉とシリコン片を所定時間接触させ、表 8 のとおり製パン性を比較した。その結果、シリコン片との接触時間が長いほど食パンの膨らみ方が小さくなった。

3.9 シリコン及び瞬間的高圧処理を実施した米粉の製パン性

シリコンに接触させ、さらに瞬間的高圧処理を実施した米粉の製パン性を確認するために、市販パン用米粉をシリコンチューブに充填し、瞬間的高圧処理を行った米粉を用いて食パンを試作した結果を表

9 及び図 2 に示した。シリコン接触及び瞬間的高圧処理により、食パンの膨らみは 1 割程度小さくなった。



図2 シリコン及び瞬間的高圧処理を実施した米粉を用いて試作した食パンの外観

表7 粒径の大小が損傷澱粉率及び栄養成分に及ぼす影響

ふるい目	損傷デンプン率(%)		タンパク質 (%)		脂質 (%)		炭水化物 (%)		灰分 (%)	
	前処理	瞬間*	前処理	瞬間*	前処理	瞬間*	前処理	瞬間*	前処理	瞬間*
1000 μ m以上	0.6	0.9	6.1	5.9	0.8	0.7	79.2	80.1	0.4	0.3
710~1000 μ m	1.1	1.3	6.3	5.9	1.2	0.7	78.4	80.2	0.5	0.4
500~710 μ m	1.1	1.5	6.0	5.9	0.8	1.2	78.8	79.4	0.5	0.4
250~500 μ m	2.2	2.4	6.7	6.7	1.1	1.6	77.8	77.9	0.6	0.5
100~250 μ m	6.1**	5.1	8.4	7.7	1.9	2.1	75.3	76.3	1.0	0.8
100 μ m未満	—	9.8	—	8	—	3.4	—	74.3	—	1.4

*: 粗割器で前処理（一次粉碎）後に瞬間的高圧処理を実施、 **: 100 μ m未満の米粉粒を含む

表8 米粉の製パン性におよぼすシリコン接触の影響

試験区	シリコン片の有無	接触時間 (分)	パンの重さ (g)	容積 (ml)	容積重 (ml/g)	対照比 (%)
A (対照)	無	10	323	940	2.91	100
B	有	10	323	900	2.79	96
C	有	30	322	900	2.79	96
D	有	60	325	830	2.55	88

表9 米粉の製パン性に及ぼすシリコン接触の影響

試験区	シリコン片の有無	衝撃波処理の有無	パンの重さ (g)	容積 (ml)	容積重 (ml/g)	同左対照比 (%)
A (対照)	無	無	135	420	3.12	100
B	有	有	137	390	2.84	91

4. まとめ

瞬間的高圧処理米粉は、一次加工特性のうち、損傷デンプン率及びアルファ化度については、同じ乾式の気流式粉碎米粉よりも低く、湿式の市販パン用米粉よりは高くなった。また、色調は市販パン用米粉や気流式粉碎機の米粉に比べて暗く黄味が強いことが確認された。

栄養成分は他の製粉方式による米粉に比べて、タンパク質、脂質及び灰分が多く、炭水化物が少なくなった。この炭水化物は栄養成分の差引法で求めたものであるため、その主体であるデンプンを直接測定したところ、瞬間的高圧処理米粉のデンプン含量は他の米粉に比べて少ないことが確認された。

このデンプン含量が少ないことが影響して、糊化特性の最高粘度及びブレイクダウンは他の米粉より低い値を示し、試作した食パンの膨らみがやや小さくなった。そこで、炭水化物（デンプン）が他の米粉に比べて少なくなった原因を明らかにするため、粒径別の炭水化物を測定したところ、粒径が小さいほど炭水化物が少なくなることが明らかとなった。

このことから、本研究で使用した瞬間的高圧処理米粉は、相対的にデンプン含量が少なくタンパク質等が多い白米の外周部分由来の米粉が多いと思われる。したがって、瞬間的高圧処理装置をさらに改良して、白米の全粒に処理することにより、他の米粉と同様の栄養成分組成の米粉が製造できると思われる。

本研究で用いた瞬間的高圧処理装置にはシリコンチューブが使用されている。一方、シリコンに接触した小麦粉を用いて製造されたパンやケーキは膨らみが小さいと言われている。そのため、瞬間的高圧処理米粉を用いて製造した食パンは、膨らみ方が小さいことが懸念される。そこで、市販パン用米粉にシリコン片を長時間振盪しながら接触させ、さらに瞬間的高圧処理を行っても、食パンの膨らみ方の減少程度は1割程度であった。この程度であれば、商業的には副資材の添加により改良できるので、実用上は問題ないと思われる。

以上のことから、現状の瞬間的高圧処理米粉は他の米粉と特性が異なるものの食パンの加工は可能であり、装置の改良により、さらに製パン性の向上が見込まれると思われる。

参考文献

1) 青木法明, 米粉の利用と製パンへの利用技術, 食品と

技術, 11, pp.1-9, 2008

2) 江川和徳, 米粉パンの開発, 農林水産技術研究ジャーナル, 26(10), pp.11-16, 2003

3) 松倉潮, 米粉の新利用開発の現状と展望, 月刊フードケミカル, 12, pp. 23-26, 2008

4) 與座宏一ら, 米粉利用の現状と課題 —米粉パンについて—, 日本食品科学工学会誌, 55(10), pp. 444-454, 2008

5) 貝沼圭二, BAP法を用いた澱粉の糊化度の測定, 学会出版センター, 澱粉・関連糖質実験法, pp.190-191, 1986

CGM を活用した商品開発支援に関する研究

- 消費者レビューのテキストマイニングによる消費動向の調査 -

佐藤 達哉*

*ものづくり室（現：技術交流企画室）

Case Study of Product Development Support with CGM Analysis

- Survey of Consumption Trends by Text Mining from Consumer Reviews -

Tatsuya SATO*

これまで下請け等が中心だった企業が新規商品開発を行う場合、競合製品やターゲットユーザーの調査が問題となることが多い。これは、その企業が従来から販路を持たない市場に対して商品開発を行うため、調査先の確保等が難しいことに起因する。そこで本研究では、CGMを活用することで、特定のユーザー等を確保しないで商品開発に必要なユーザー情報等を抽出する手法について検討を行った。

1. はじめに

受注、下請け中心の業態が多くを占める県内企業の場合、自社で保有する技術を活用し、従来、その企業が販路を持たないユーザーに対して商品開発を行うケースが多く見受けられる。本来、売れるものづくりを実行するためには、ユーザー視点による商品開発が不可欠である。そのためには、企画・アイデア段階など開発の上流行程において、ユーザーニーズや競合商品等に関する情報を収集、取りまとめおく必要がある。しかしながら、中小企業の商品開発の場合、このような調査に人や資金を確保することができず、十分な調査が行われていないのが実情である。

そこで本研究では、特定のユーザーグループや調査先を確保しないで、安価にユーザーや競合商品等に関する情報を収集、分析する手法として、CGM(Consumer Generated Media)を活用する方法についての検討を行った。

CGMとは、インターネット等を利用して消費者が内容を生成していくメディアのことで、ソーシャルネットワークワーキングサービス(SNS)、ブログ、クチコミサイト、Q&Aコミュニティなどが該当する。これらのメディアから発せられる情報には、日常の出来事から商品／サービスに関する使用感や購入方法等まで様々なものがあり、メーカーやマスメディアの利害関係等に束縛されない実体験に基づく生の声で構成されている。また、近年、CGMによる情報は、消費者の購入行動に大きな影響を与えていると言われてお

り、多くのユーザーが商品選択にあたりクチコミサイトのレビューや評価を参考にする、ブログ等の記事から商品を検索するといった調査結果が得られている¹⁾。

このように、CGMにはユーザーの購入商品選択を左右する情報が多く含まれていることから、インタビューやアンケートなど直接ユーザーに質問することで得られる情報の代わりに、既にネット上に存在しているCGMを活用することで、ユーザーのニーズや嗜好等を分析する方法について検討を行うこととした。

本研究では、ケーススタディとして球磨焼酎を用い、通信販売サイトの消費者レビューを分析することで、今後の商品開発に有用な情報が引き出せるかを試み、その手法について検討を行った。

2. 状況設定

今回のケーススタディを行うにあたり、次のような状況設定を行った。

【ある企業の新商品開発】

- ・とある米焼酎を製造、販売している企業。
- ・昨今の焼酎ブームに乗った消費開発を行いたい。
- ・しかし、ブームなのは「芋焼酎」。
- ・芋焼酎の良さを取り入れた米焼酎を開発したい。

このような案件において、より適切な新商品のコンセプトや開発目標を設定するためには、製造側ではなく、実際に商品を購入するユーザー側が感じて

表1 分析に使用したレビューの一部

年代	性別	評価	コメント	用途	贈り先	購入経験
40代	男性	5	大変良心的な価格でこの商品を購入できました。2年ぶりに飲むことができました。うれしかったです。ありがとうございます。	趣味・普段使い	自分用	はじめて
50代	男性	4	3種類が味わえてとても良かった。ポイントも利用できて助かった。	趣味・普段使い	自分用	リピート
40代	男性	5	今回、なんと赤霧島が2本入ってこの値段には驚きました。本当に安い。まだ、もったいなくて飲んでいませんが、お花見のときあけます。	趣味・普段使い	自分用	はじめて
		5	毎日、3種類が飲み比べできてしあわせ。次回もリピします。	趣味・普段使い	自分用	リピート
		5	初めての注文でしたがこの内容でこの価格はすごいお得だと思います。ひとにプレゼントするのも飲み比べセットに出来るので便利です。			
30代	女性	5	先月、楽天の他のショップで赤霧島1本¥2750で購入しましたがそれを考えると今回かなり、本当にお得に購入させて頂きました。発送も本当に綺麗だし割れないように工夫もされていて開けて気持ち良かったです。お酒自体もとても喜ばれました。このお店で購入出来て本当に良かったです。また、お願いします。	プレゼント・ギフト	家族・親戚へ	はじめて

いる「芋焼酎の良さ」とは何かを把握することが重要となってくる。芋焼酎の良さには、味や香りなど感覚に訴えるもの、価格帯、料理に合うこと、材料やこだわりなど品質の高さ等様々な要素が予測される。このうち、実際に消費者が芋焼酎に求めている要素について、CGMを用いてテキストマイニングの手法により分析することで抽出を試みた。

3. テキストマイニング

テキストマイニングとは、大量のテキスト（文字）データから新たな事実や傾向を発見することを支援する技術である。近年、企業内での知識管理やWebの普及などに伴い、多くの電子化された文字情報が存在している。これら電子化された文字情報には、顧客の要望や不満などビジネスにとって重要な情報が含まれているが、データ量が膨大になると十分な分析を行うことができなかつた。そこで、大量の文書中に出現する単語、及び単語間の関係を解析、統計的に処理することで、新たな事実や傾向の発見を支援するテキストマイニング技術が注目されるようになった。テキストマイニングの用途としては、顧客ニーズ分析のようなマーケティング分野だけでなく、メーカーにおける業務日報や製品の不具合分析、医療分野におけるカルテ分析、社員意識調査やコールセンター問い合わせに関する分析など様々な分野で活用されている²⁾。

4. 分析方法

数ある焼酎に関するCGMのうち、今回は焼酎ブームにおける芋焼酎の良さを抽出するというを目的に、全国規模の大手通信販売サイトの消費者レビューを情報源とすることにした。このうち、ある期間

のランキング上位の芋焼酎と米焼酎に関するレビュー1048件について、テキストマイニングを用いて、その傾向の分析を行った。表1に分析に用いたテキストデータ（レビューの一部）を示す。また、テキストデータの基本情報と品詞別単語数、及び属性情報の一部を図1、2に示す。

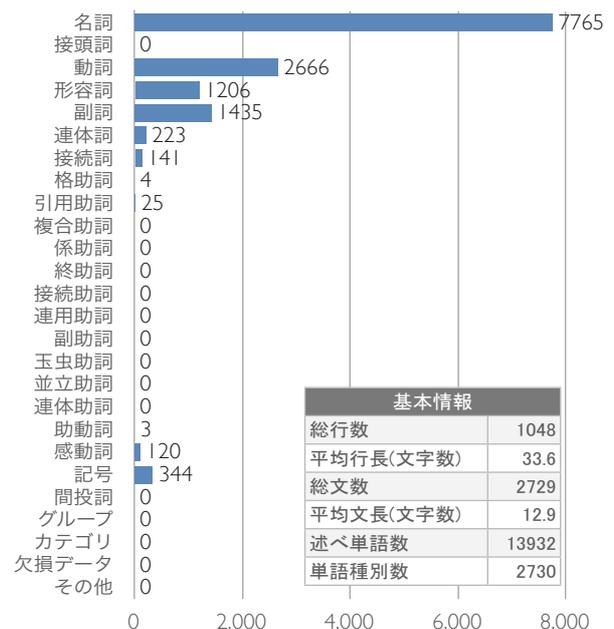


図1 テキストデータの基本情報と品詞別単語数

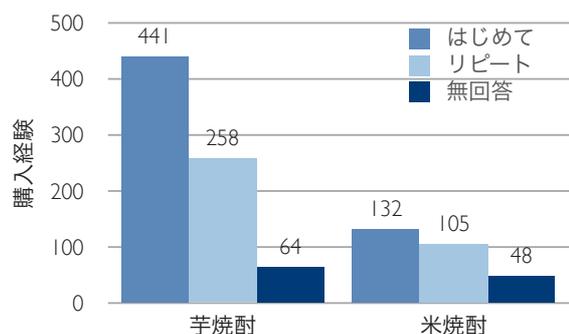


図2 テキストデータの属性情報（一部）

品目ごとにみると、芋焼酎に関するデータが 763 件、米焼酎に関するデータが 285 件となっている。これは、ともに売り上げ上位 15 位までの商品についてのレビューを取り上げたものの、商品ごとに投稿されたレビュー数が異なったことに起因する。

4.1 単語頻度分析

全体の傾向を探るために、まず単語頻度分析を行った。単語頻度分析は、テキストデータの文章を単語に分割し、その単語の出現頻度を求めるものである。この単語頻度分析を、品目別、品詞ごと（全品詞、名詞、副詞、感性表現（形容詞、形容動詞、副詞）、動詞）に行うことで、芋焼酎、米焼酎における傾向の違いがないか推測した。このうち、感性表現についての結果を図 3 に示す。単語出現頻度をプロットした折れ線グラフを見ると、芋焼酎と米焼酎ではグラフの起伏が異なっている。この傾向は他の品詞でも見られることから、出現する単語には異なる傾向があると推測される。

その他には、「美味しい」、「良い」、「飲む」、「喜ぶ」など肯定的な結論付けをする表現が多い、味や香りの表現や購入動機に関する表現が少ないといった傾向を読み取ることができた。

4.2 係り受け頻度分析

続いて、より深い傾向を把握するために、係り受け頻度分析を行った。係り受け頻度分析は、文章中の係り受けの頻度を求めるものであるが、単純に出現頻度の多い係り受けを抽出するだけでなく、「買う」、「購入する」、「リピート」などの購入に関する

単語や、「美味しい」、「うまい」など肯定的な表現、「ほしい」、「ない」、「できない」といった要望、否定、不満に関する表現などをそれぞれ係り受け先の単語として指定することで、購入の動機や商品への要望をより詳細に抽出することができる。

分析の結果、「プレゼント」、「セット」、「安さ」などが“購入する”に、「迅速」、「丁寧」などが“対応”に、「香り」、「飲みやすさ」、「あっさり」、「すっきり」などが“美味しい”に係っているといった傾向をうかがうことができた。その一方で、「味」、「良さ」など焼酎の良さを示す単語が“分からない”に係っているという結果も観測された。購入した焼酎の評価における、「味」+「分からない」、「良さ」+「分からない」の係り受け表現は、購入動機につながっているとは考えにくい。そこで、これらの係り受けの基となった文章について個別に検証を行った。

4.3 原文参照

「味」+「分からない」、「良さ」+「分からない」と分析された係り受け表現の詳細を調べるために、その原文について参照を行った。その基となっている原文は以下のようなものであった。

- ・呑んでないので味はわかりませんが、喜んでもらったので大満足です☆。
- ・芋好きの家族にプレゼントしました。私は味がわからないので（途中省略）なんともですが、おいしいという感想をいただきました。
- ・私に味はわかりませんが、とても飲みやすい上品な味とのこと。
- ・私はお酒を飲まないのお味の方はわかりませんが、父と主人が美味しいと言っているので★5です♪

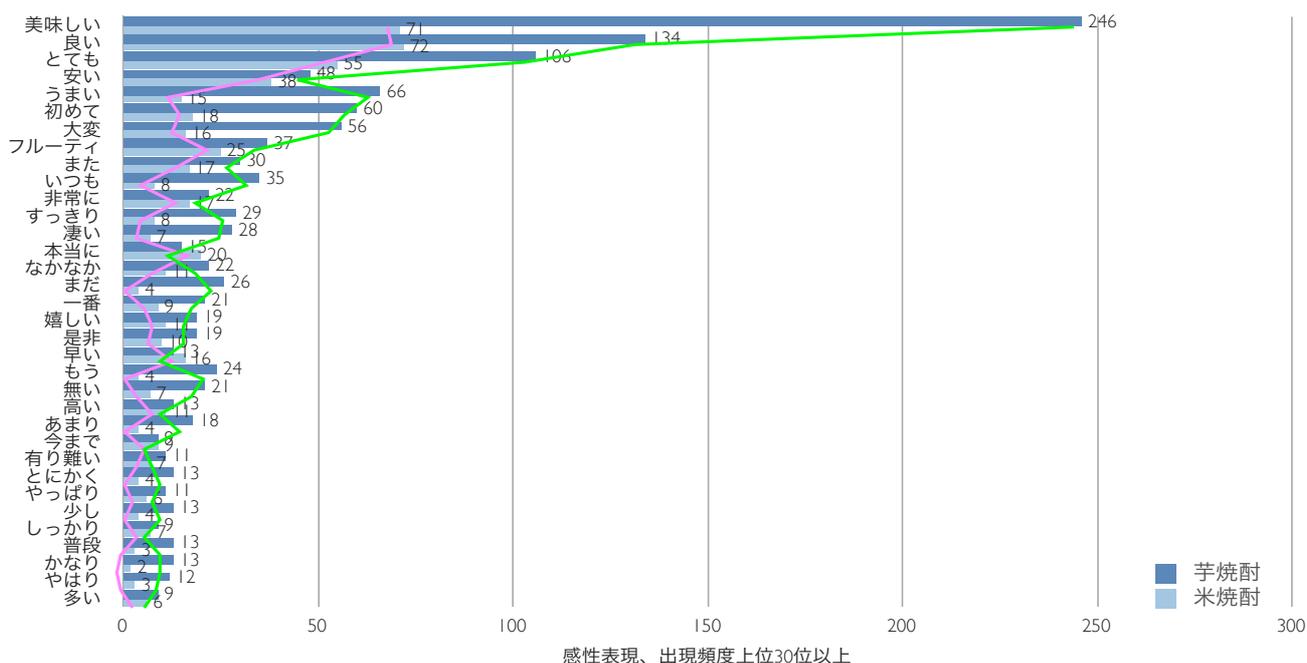


図 3 単語頻度分析の結果

- ・実際は飲んでいないので分からないですが（途中省略）喜んで頂けたので一安心。
- ・私自身は焼酎には詳しくないので、まったく分からず（途中省略）楽天ランキング入りしていたので、こちらを選びました。

原文参照の結果、焼酎を飲んだことがない、焼酎にあまり詳しくないといった人達が、クチコミやランキングなどを頼りに購入しているといった傾向をうかがうことができる。

4.4 特徴分析

最後に、データに付随する属性ごとに、特徴的に出現する表現を抽出する特徴分析を行った。これは、単純な属性ごとの単語頻度分析ではなく、属性の分布等を考慮し、出現頻度が少なくても、その属性のみに現れる表現を抽出するための分析である。この特徴分析を品目別で行った結果を図4に示す。

図3より、芋焼酎の特徴語として、「分かる」+「ない」、「飲む」+「ない」などの表現が抽出されており、改めて原文参照を行った結果、前節で明らかになった焼酎を飲んだことがない人等がクチコミやランキングをたよりに購入している傾向が芋焼酎の特徴であることが分かった。また、「クセ」+「ない」、「芋」+「ない」、「臭う」+「ない」といった特徴表現と原文参照から、クセがない、臭みがないなど、芋焼酎っぽくない焼酎が選ばれている傾向もあることが分かった。

一方、米焼酎の分析結果を見てみると、「売る」+「ない」、「知る」+「ない」、「見つかる」+「ない」などが特徴的な表現となっており、また、味や香り

などに関する表現が少ないといった結果となっている。これらの特徴についても原文参照を行っていくと、米焼酎の場合、売っていない、見つからないなど周りで購入することができない為、通信販売サイトを利用している、既に購入経験があり、リピート購入をしている為、細かい味の評価の表現は少ないといった傾向を感じ取ることができる。

5. 考察

以上の分析結果から、この通信販売サイトで芋焼酎を購入しているユーザーは、自らが飲んだ経験からではなく、クチコミやランキングを参考にし、商品を選択している、また、選択の基準も、芋焼酎であることより、ブランドや流行によるところが大きく、味や香りについてはクセ、臭みがない、芋焼酎っぽくないなどむしろ米焼酎に近いものを選択している様子もうかがえる。

また、米焼酎を購入しているユーザーは、自ら飲んだ銘柄についてリピートしたいものの、周囲で購入先を見つけることができなかつたために通信販売サイトを利用している傾向が浮かび上がってきた。

これらのことから考察すると、現状は、芋焼酎ならではの味や香りの良さが認知されてブームが支えられている訳ではなさそうである。また、断定はできないが、既にある米焼酎の購入者層に手が届きにくい状態であることも予測される。

総じて、今回の案件に対しては、芋焼酎の良さを取り込んだ米焼酎を開発するのではなく、流通・販売戦略を見直した方が良いのではという方向性を導き出すことができる。

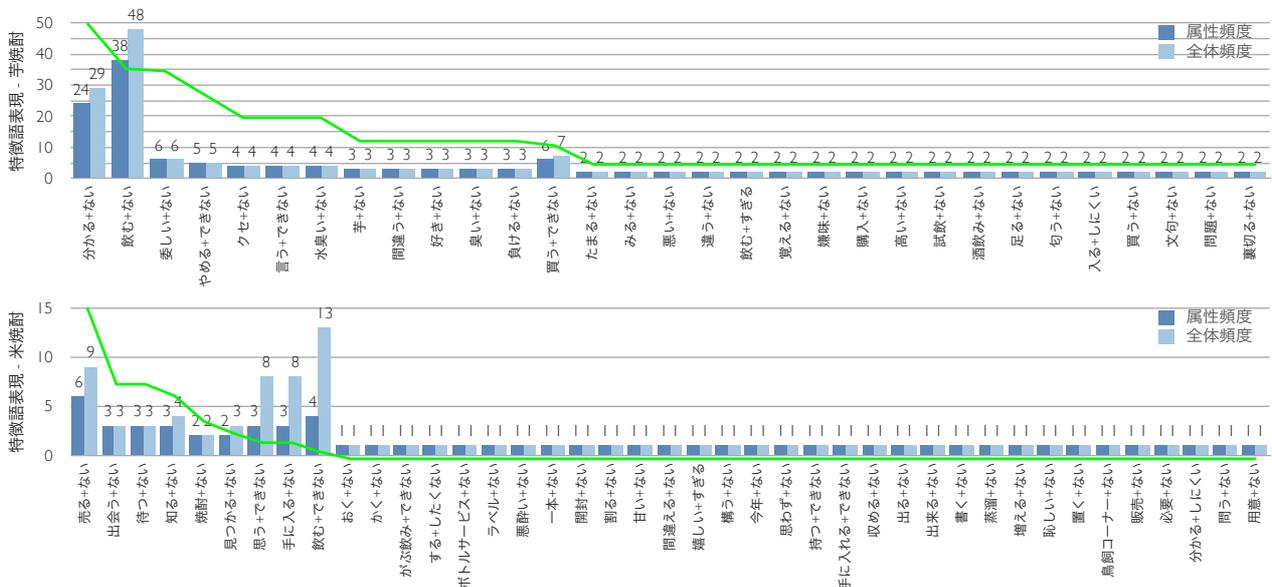


図4 特徴分析（芋焼酎と米焼酎）の結果

6. おわりに

本研究では、ブームとなっている芋焼酎ならではの良さを探索するために、大手通信販売サイト消費者レビューのテキストマイニング分析を試みた。しかし、その結果得られた傾向は、現在のブームが味や香りなどの商品そのものではなく、クチコミやランキングといった他者の評価によって支えられているというものであった。通常、このような調査では、芋焼酎そのものに関するアンケートやインタビュー等を計画することが多い。その場合、このような周囲の影響の大きさを想定していなかったら、同様の結果を得られていなかったかもしれない。このことからCGMのテキストマイニング分析という手法には、分析者が予想していなかった結果を得られる可能性があると言うことができる。

一方で、この手法が単独のマーケティング手法に成り得るかという点については検討の余地が残されている。例えば、今回の事例では既にブームが構築されているために、何故、芋焼酎がブームになったかという点はあまり明確ではない。この点は、過去の消費者レビューまで情報を遡れば、時系列な変化を探索できるかもしれない。しかし、米焼酎についても美味しいことが前提となっているレビューが多く、その理由を深く掘り下げることができなかった。マイニングという分析方法の特性上、予想外の有益な結果を得られる可能性もあるが、求めたい結果が得られない可能性もあるということである。これらを踏まえると、CGMの分析で方向性を見出し、詳細な調査を行う、得られなかった情報について他の分析手法を用いる等によってより効率的、効果的なマーケティングが可能となると考えられる。

以上のことから、CGMを活用したテキストマイニング手法は、商品開発に有用な情報を抽出することが可能であるものの、現時点では単独で使用するのではなく、他のマーケティング手法と組み合わせて活用することで効率的、効果的に機能すると言える。

また、今回使用したCGMは通信販売サイトの商品レビューであったが、ブログやSNSなど他のメディアにも目を向けることで、今回の結果とは異なる性質の情報を得られる可能性も残っている。今後は、このような手法の特性を有効に活用しながら、実際の商品開発の現場で活用していきたい。

参考文献

- 1) プレスリリース「モバイルCGM利用者の40%がクチコミ情報を参考に商品購入」モバイルでのクチコミと購買行動の相関性に関する調査結果, 株式会社サイバーエージェント, 2008
- 2) 上田太郎, 事例で学ぶテキストマイニング, 共立出版, pp. 1-3, 2008

県産発酵食品等の抗酸化能に関する検討

林田 安生*

* 食品加工技術室

Anti-oxidative Activity of Domestic Fermented Foods

Yasuo HAYASHIDA*

熊本県内で生産されている味噌や醤油、及びその原料となる麴、抗酸化能が高いとされているワイン等について抗酸化能の測定を行った。熟成した味噌や醤油は測定した試料の中で比較的高い抗酸化能を有していた。

1. はじめに

熊本県では、味噌、醤油等の発酵調味料、納豆といった発酵食品、焼酎や清酒等酒類の生産が従来から盛んに行われている。また、西日本有数の酪農県であり、ヨーグルト等の乳発酵食品の製造も盛んになりつつある。

他方、病気の予防的観念、アンチエイジング等の観点から高まっている消費者の抗酸化能の高い食品への関心に対応し、食品の抗酸化能に関する様々な検討や取組みが行われてきた。米国では、国立老化研究所の指針に基づいてそれぞれの食品成分の抗酸化能を数値化し、各食材やサプリメントに表示することが許されている。熊本県の特産品である麦味噌等についても、抗酸化能に関する研究が行われている¹⁾⁻⁸⁾。しかし、これらの取組みの多くは食品や含有成分の抗酸化能のみを対象とし、食品が生体に取り込まれた際の生体の抗酸化活性を含めた総合的な影響の検討には至っていない。

(株)同仁化学研究所(熊本県益城町)は、H22年～H24年の間、国からの委託を受け、多くの成分の混合体である食品が持つ抗酸化能の総合的な評価に向け、食品が持つ抗酸化能と、その食品を生物が摂取したときの生体内での代謝的抗酸化活性を同じ原理で測定できるキットについて発酵食品の摂取をモデルケースとして開発した。

我々は、県内で味噌醤油製造業を営む(株)山内本店(熊本県菊陽町)とその取組みに参画し、当該キットの開発に向けた、ヒトや動物への投与試験に使用する試料の選択に有益な知見を取得するため、県内で生産される発酵食品の抗酸化能の測定等を実施したので報告する。

2. 実験方法

2.1 抗酸化能の測定

試料の抗酸化能は、1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカル捕捉能として次の方法で測定した⁸⁾。

試料 10 g (液体試料については 10mL) にエタノール 20mL を加えて 10 分間振とう後 3000rpm で 10 分間遠心分離して上澄液を抽出液とした。

遮光試験管に 0.5mM DPPH エタノール溶液 1mL を分注し、100mM Tris-HCL 緩衝液 (pH 7.4) を加えた。そこに標準物質のエタノール溶液、または、抽出液を加え最終容量を 2mL とした。この溶液を 20 分間室温で放置した後、波長 517nm での吸光度を測定した。抽出液の代わりに同じ容量のエタノールを加えてブランクとし、吸光度の減少を算出した。

アスコルビン酸を用いて検量線を作成し、ラジカル捕捉能は、同化合物量として表した。

なお、固体試料の可容量は事前に測定し、その値を用いて補正した。液体試料については前処理における沈殿生成が少量であったことから、使用した試料の容量を元にラジカル捕捉能を算出した。

2.2 ポリフェノール量測定

試料に含まれるポリフェノール量は、Folin-Denis 法にて測定した⁹⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 味噌、麴等の DPPH ラジカル捕捉能

1 ヶ月熟成合味噌、並びに、それをそのまま、または耐塩性酵母 *Zygosaccharomyces rouxii* MH-1 (熊本県産業技術センター所有) を 10^4 cells/g になるように加えた後、37°C で 1 ヶ月追加熟成した味噌、及び、3 ヶ月熟成合味噌、並びに、それをそのまま 37°C で 1 ヶ月間追加熟成した味噌について、DPPH ラジカル捕捉能を測定した。

また、比較のため、麦麴、米麴及びそれらの糖化液 (5 倍量の水を加え、62°C、5hr 処理) の FD 物、

醤油、ワイン、紫芋と紫蘇のリキュールについて同様の試験を行った。

味噌については、1ヶ月熟成した味噌に比べ、3ヶ月熟成した味噌は2.3 $\mu\text{mol/g}$ 捕捉能が高かった。それらの味噌は追加熟成により、それぞれ4.3及び4.7 $\mu\text{mol/g}$ 捕捉能が増加した。なお、酵母添加有無による差は、0.1 $\mu\text{mol/g}$ と、追加熟成による増加の1/10以下であった。

麴については、米麴(1.3)より麦麴(3.2)の方が高い捕捉能を示した。それらの捕捉能は糖化によりそれぞれ1.3から1.9 $\mu\text{mol/g}$ 、3.2から3.5 $\mu\text{mol/g}$ に増加した。

試験に供した酒類のDPPHラジカル捕捉能の中で赤ワイン1は最も高い値(9.4 $\mu\text{mol/g}$)を示した。この値は追加熟成を行った味噌のそれとほぼ同等であった。なお、醤油のラジカル捕捉能は熟成味噌や赤ワイン2倍以上の値(21 $\mu\text{mol/g}$)を示した。

表1 味噌等のDPPHラジカル捕捉機能

試料	DPPHラジカル捕捉能 ($\mu\text{mol/g}$ as アスコルビン酸)
1ヶ月合味噌	4.0
1ヶ月合味噌追加熟成	8.2
1ヶ月合味噌追加熟成酵母添加	8.3
3ヶ月合味噌	5.3
3ヶ月合味噌追加熟成	10.0
麦麴	3.2
麦麴糖化物	3.5
米麴	1.3
米麴糖化物	1.9
醤油	21.4
紫蘇リキュール	0.6
紫芋リキュール	5.7
赤ワイン1	9.4
赤ワイン2	3.8
白ワイン1	1.9
白ワイン2	1.4

*液体試料について、単位は $\mu\text{mol/ml}$

3.2 味噌中のHydroxyethylmethylfuranone (HEMF)

1ヶ月熟成合味噌、並びに、それをそのまま、または耐塩性酵母 *Z. rouxii* MH-1 を 10^4cells/g になるように加えた後、37°Cで1ヶ月追加熟成した味噌、及び、3ヶ月熟成合味噌、並びに、それをそのまま37°Cで1ヶ月間追加熟成した味噌について、HEMF濃度を測定した。

その結果は、それぞれ2.0, 1.8, 2.0及び2.5, 2.3ppmであり、いずれも3ppm以下の低い値であった。

3.3 味噌、麴等の総ポリフェノール量

DPPHラジカル捕捉能を測定した味噌等の総ポリフェノール量について、1ヶ月熟成合味噌と3ヶ月合

味噌の測定値はそれぞれ3300, 2990 $\mu\text{g/g}$ で、追加熟成により、それらの値は3960, 5720 $\mu\text{g/g}$ まで増加した。酵母の添加の有無による差は70 $\mu\text{g/g}$ と追加熟成による増加の約1/10であった。麦麴の総ポリフェノール量(1490 $\mu\text{g/g}$)は米麴(480 $\mu\text{g/g}$)より高く、それらの値は糖化によってそれぞれ1490から2950 $\mu\text{g/g}$ 、480から1400 $\mu\text{g/g}$ に増加した。

試験に供した酒類の総ポリフェノール量は16から157 $\mu\text{g/g}$ の範囲であった。醤油の値は、4600 $\mu\text{g/g}$ で、3ヶ月合味噌追加熟成のそれより低かった。

酒類の総ポリフェノール量は15~157 $\mu\text{g/g}$ の範囲の値をとった。

表2 味噌等の総ポリフェノール量

試料	総ポリフェノール量 ($\mu\text{g/g}$ as アスコルビン酸)
1ヶ月合味噌	3300
1ヶ月合味噌追加熟成	3960
1ヶ月合味噌追加熟成酵母添加	3890
3ヶ月合味噌	2990
3ヶ月合味噌追加熟成	5720
麦麴	1490
麦麴糖化物	2550
米麴	480
米麴糖化物	1400
醤油	4600
紫蘇リキュール	15
紫芋リキュール	140
赤ワイン1	157
赤ワイン2	91
白ワイン1	24
白ワイン2	21

*液体試料について、単位は $\mu\text{g/ml}$

3.4 麦麴とその糖化物、及び醤油のポリフェノール物質分析

麦麴とその糖化物、及び醤油について、HPLC法によりクロロゲン酸、カフェ酸、フェルラ酸を測定したが、いずれの試料からも当該3化合物は検出できなかった。

3.5 チロシン溶液の総ポリフェノール量とDPPHラジカル捕捉能の測定

チロシンを70%エタノール溶液に200 $\mu\text{g/ml}$ の濃度で溶かし、その総ポリフェノール量をFolin-Denis法で測定したところ、没食子酸として87 $\mu\text{g/ml}$ の値で定量された。また、チロシンを50~200 $\mu\text{g/ml}$ の濃度で超純水に溶解し、DPPHラジカル捕捉能を測定したが、吸光度の低下はわずかであり、その活性はほとんどないと思われた。

なお、チロシンを100%エタノールと混合すると、ほとんど溶けず、その上澄みを用いて総ポリフェノールを測定しても吸光度の増加はほとんどなかった。

た。

3.6 100%エタノール抽出液を用いた麴等の総ポリフェノール量測定

麦麴と米麴及びその糖化物のFD物の総ポリフェノール量を測定した。但し、抽出液には100%エタノールを用いた。結果は次表のとおり。麦麴及び米麴の総ポリフェノール量は通常の方法(70%エタノールによる抽出)と比べ、それぞれ1490から814 $\mu\text{g/g}$ 、480から177 $\mu\text{g/g}$ へと大きく減少したが、それぞれの糖化液での値は2550から2333、1400から1465 $\mu\text{g/g}$ とほとんど変わらなかった。

表3 麴の総ポリフェノール(100%エタノール)

試料	総ポリフェノール量 ($\mu\text{g/g}$ as 没食子酸)
麦麴	814
麦麴糖化物	2333
米麴	177
米麴糖化物	1465

4. 考察

味噌のDPPHラジカル捕捉能は、熟成期間の長いものが高く、追加熟成によりその値は増加した。味噌に含まれるタンパク質や多糖類は熟成期間中に加水分解酵素によりアミノ酸、単糖類等に分解される。その分解産物がメイラード反応を生じ、味噌は黄色から赤色そして暗赤色に着色する。メイラード反応による生成物の中には抗酸化性を持つ物質も含まれており、これが試料のDPPHラジカル捕捉能を増加させたと思われる。測定した試料の中で最も高いDPPHラジカル捕捉能を示した醤油においても、その特徴的なカラメル様の色はメイラード反応によって生じるものである。

メイラード反応中間体から酵母発酵により生成し、抗酸化性等の機能性を持つとされるHEMF¹⁾⁻⁸⁾はいずれの味噌にも低い値でしか含まれていなかったが、これは、酵母の発酵がおだやかに行われたからではないかと思われる。また、この濃度は追加熟成後の味噌でも増えていなかった。熟成した味噌には遊離アミノ酸や単糖類が多く含まれ水分活性が低下している。そして、追加熟成の温度(37℃)が酵母の至適増殖温度よりも高かったこともあり、酵母の発酵が旺盛に生じなかったためと思われる。

なお、麦麴の総ポリフェノール量は米麴のそれより高い値を示したが、精麦は精米より多くのポリフェノールを含むとされていることから、試料に含まれるポリフェノール量がDPPHラジカル捕捉能に影響を与えている

ことも考えられる。

そこで、本実験でDPPHラジカル捕捉能の測定に供した噌と麴及びその糖化物の総ポリフェノール量を測定したところ、それらの測定値の間には正の相関が見られた。しかし、これらの試料は、総ポリフェノール量が多い割に没食子酸等のポリフェノール標準物質よりDPPHラジカル捕捉能は低い値を示した。酒類についても正の相関が見られたが、味噌と麴とは対象的に、没食子酸等より高い値を示した。また、味噌に含まれているとされるクロロゲン酸等のポリフェノール物質も本実験で分析した麴及び醤油からは検出されなかった。

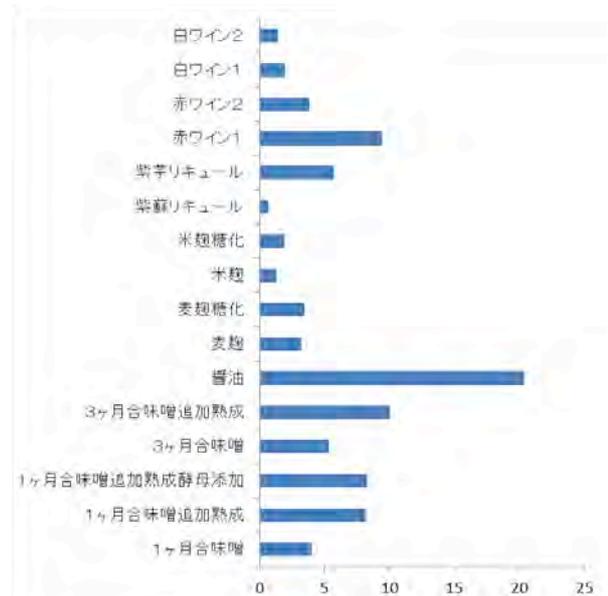


図1 味噌等のDPPHラジカル捕捉能

味噌や麴、醤油には多くの遊離アミノ酸が含まれている。その1つであるチロシンは、フェノール骨格を持つことから、その総ポリフェノール分析への影響とDPPHラジカル捕捉能測定への影響を調べたところ、総ポリフェノール分析に影響を及ぼし、ラジカル捕捉能は保持していなかった。これらのことから、味噌や麴、醤油の高い総ポリフェノール量の測定結果にはタンパク質の酵素分解で生じた多量のチロシンが大きく影響していると考えられる。

チロシンは100%エタノールには不溶であったことから、100%エタノール抽出物の総ポリフェノール量も測定したが、糖化していない麴で若干低下するもののやはり高い値を示した。これは、糖化の際に生じる脂肪酸等の両性物質が界面活性剤として働き、チロシンの溶解を助けているからであろう。

味噌において、DPPHラジカル捕捉能と総ポリフェノール量に正の相関があったのは、

熟成によるチロシン生成とメイラード反応の進行が正の相関を持つことによるものと思われる。

文献

- 1) Y Hayashida, et. al, Biotechnology Letters, vol. 19, pp. 429, 1997
- 2) Y Hayashida, et. al, Int. J. Food sci. Tech, vol. 32, pp. 11, 1997
- 3) Y Hayashida, et. al, J Sci. Food Agric, Vol. 78, pp. 88, 1998
- 4) Y Hayashida, et. al, J Biosci. Bioeng, Vol. 91, pp. 97, 1999
- 5) Y. Hayashida, et. al, Biotechnology Letters, Vol. 21, pp. 505, 1999.
- 6) J C Slaughter, Biol. Rev, Vol. 74, pp. 259, 1999
- 7) 福島男児, 醸協, Vol. 94, pp. 372, 1999
- 8) 林田安生, 他, 醸協, Vol. 93, pp. 841, 1998
- 9) 食工学会, 新・食品分析法II, pp. 73, 2006
- 10) 株式会社同仁化学研究所, 平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業「全血を用いたヒト代謝系抗酸化能測定キットの開発」成果報告書, 2013

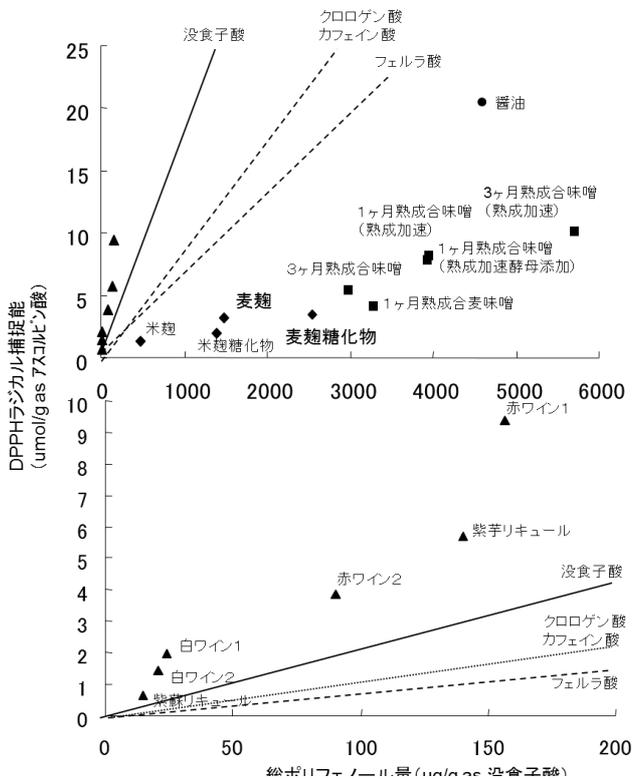


図 2 DPPH ラジカル捕捉能と総ポリフェノール量

5. 今後の課題

今回の検討結果は、全血を用いたヒト代謝系抗酸化能測定キットの開発に向けたヒトや動物への投与試験に使用する試料の選択への参考として活用された。そして、当該試料を用いた試験研究の中で、検討の過程でキット（試作品）を用いて行った試験において3か月熟成後1か月追加熟成した味噌が抗酸化活性が高く、ヒトの摂取による全血の抗酸化能の亢進傾向も結果の1つとして見られた¹⁰⁾。しかし、ヒトの代謝系は複雑であり、得られた結果は更に詳しく検討する必要があると思われる。

謝辞

本検討は、(株)同仁化学研究所（熊本県益城町）が国（経済産業省）から委託を受けて実施した戦略的基盤技術高度化支援事業「全血を用いたヒト代謝系抗酸化能測定キットの開発」（平成22～24年度）の中で行ったものである。

デザイン普及事業に関する取り組み

- オンリーワン、ナンバーワンの商品開発 -

石橋 伸介*

*技術交流企画室

Approach on the Design Dissemination Activities

- Develop Products of the Only One, Number One -

Shinsuke ISHIBASHI*

本事業では、自社オリジナル製品の開発に取り組む企業を支援するため、色や形を整えるだけのデザインではなく、企業や商品がもつ魅力や想いをユーザに「伝える」ためのデザインについて理解し、活用してもらうことを目的としたデザイン技術講習会を実施した。講習会では、中小企業診断士の資格を持つ講師によるランチェスター弱者の戦略をベースとした連続セミナーを実施し、参加した企業に自社及び商品の強み・弱みの把握、市場・顧客の絞込み、競争優位性を発揮する商品コンセプト・営業戦略の立案などを講師や参加者とともに議論し考える対話式のワークショップを体験してもらった。全8回のセミナーを通して、商品開発における「誰に、何を、どうやって伝えていくか」というデザインの本質について学んでもらい、具体的な商品開発において実践してもらうことで「デザイン」という考え方の普及に繋げて行く。

平成23年度は10社、平成24年度は5社に限定して募集を行い、製造業、食品、IT、畜産、サービスなど多様な業種の企業の参加があった。セミナー終了後のアンケートでは、目標設定や商品コンセプト、市場設定など事業戦略を見直す良い機会になったということで高い満足度が得られており、また、参加企業の中にはセミナー終了後も取り組みを継続して商品開発を進めるなど、一定の成果を得ることができた。

1. はじめに

近年、熊本県に限らずあらゆる地域で下請け企業からの脱却を目指して自社商品の開発に取り組む企業が増えてきている。しかし、オリジナルの商品開発については、知識や経験が不足しており、自社の強みを活かした競争力の高い商品を開発できない企業がほとんどである。そこで、県内の中小企業の売れるものづくりをサポートすることを目的として、小規模企業ならではの原理原則に基づいた、市場調査やターゲットの絞込み、商品コンセプトといった商品開発において最も重要な事業戦略の策定を中心とした講習会を実施する。

また、今後は講習会等を通して、商品開発におけるデザインの考え方を理解し、積極的に活用していくことのできる企業を増やしていくことも大きな目標としている。

2. 実施内容

本事業では、中小企業診断士の鹿子木康氏を講師に招き、ランチェスターの弱者の戦略をベースとし

て、中小企業が商品開発を行う際の原理原則について豊富な知識と経験から具体的事例を交えながら指導していただきながら、県内の中小企業を対象として複数回の連続セミナーを実施した。セミナーでは、参加企業が実際に取り組んでいる商品開発に対して、講師及び参加者が議論を交わしながら、事業戦略の策定に向けて、内部環境・外部環境の再確認、ターゲット市場の絞込み、営業・販売戦略など具体的な事項について考えてもらった。

2.1 平成23年度の取り組み

平成23年度は、3月にプレセミナーを実施。次に、連続セミナーを前期4回、後期4回の計8回実施した。

講師：プレス・マーケティング（鹿子木康事務所）
中小企業診断士 1級販売士 鹿子木康氏

(1) プレセミナー

「目指そう！オンリーワン、ナンバーワンづくりの商品開発」

日時：平成23年3月29日（火）午後2時～午後4時

参加人数：43名

(2) 前期連続セミナー（全4回）

「ナンバーワン、オンリーワン商品開発へのチャレンジ！」

日時：平成23年5月～6月 午後3時～午後5時

内容：第1部 商品に関する現状分析

第2部 SWOT分析

第3部 顧客の生の声の収集

第4部 商品戦略の策定

参加人数：35名

(3) 後期連続セミナー（全4回）

「ナンバーワン、オンリーワン商品の売れる仕組みを作る」

日時：平成23年8月～9月 午後3時～午後5時15分

内容：第1部 戦略3分野(事業領域)を明確にする

第2部 新規開拓等営業戦略を考える

第3部 営業戦略の検証（その1）

第4部 営業戦略の検証（その2）

参加人数：10社



図1 セミナーの様子

2.2 平成24年度の取り組み

平成24年度は、平成23年度の反省事項として、後期連続セミナーの回数が4回と少なく、また、参加いただいた10社個々に対応するのが難しく、十分な議論ができなかったことから、後期日程を増やし、さらに、参加人数を5社に絞ることでより具体的な議論が出来るように改善を試みた。

講師：プレス・マーケティング（鹿子木康事務所）
中小企業診断士 1級販売士 鹿子木康氏

(1) プレセミナー

「強い商品持たずして繁栄なし！」

日時：平成24年5月24日 午後2時半～午後5時

内容：1) 競争市場を支配する二つの法則とは何か

2) 競争優位性を発揮し顧客魅力を高める
“差別化”を考える

3) 収益性をぐんと高める「一点集中」と

「ナンバーワン」主義

参加人数：32名

(2) 第1ステージ（全2回）

「“強い商品”創造プロジェクト 第1ステージ」

日時：平成24年6月 午後2時半～午後5時

内容：第1回 「強い商品づくりに欠かせぬ“四つの知る”」

第2回 「収益性を高める強い商品づくり10ヶ条」

参加人数：33名

(3) 第2ステージ（全6回）

「“強い商品”創造プロジェクト 第2ステージ」

日時：平成24年8月～10月 午後2時～午後5時

内容：第1回 「強い商品づくりに向けた営業戦略の原理原則をおさえる」

第2回～3回 「その商品は強い商品になれるのか？競争優位性を検証する」

第4回～6回 「いかに売るか、いかに売れるようにするか、シナリオを考える」

参加人数：5社

3. おわりに

2年間にわたり、オンリーワン、ナンバーワンの商品開発に向けて連続セミナーを実施した。その結果、平成23年度は10社、平成24年度は5社に参加いただき、セミナー終了後に実施したアンケートの結果からは非常に高い満足度を得ることができた。また、平成24年度のアンケートで、「セミナーを通して、現在検討中の商品および取組みに関する問題点や課題が見つかりましたか？」という質問では100%の人が見つかったと答えている。さらに、「講習会を通してその問題点や課題の解決策、解決に向けた方向性が見えましたか？」という質問では、75%の人が、方向性が見えたと答えている。

以上のことから、参加した企業の皆様には、本セミナーを通して何らかのプラスの要素を提供し、また、デザインについての基本的な考え方を伝えることができたのではないかと考える。

このようなデザイン普及の取り組みは、継続していくことが重要であり、今後もセミナーやデザイン相談会、デザイン支援など様々なかたちで継続して実施していく予定である。

IC リードフレーム製造履歴データベースの開発

城戸 浩一*・菊野 敏博**

* ものづくり室、** 熊本防錆工業株式会社

Development of IC Lead Frame Manufacturing Historical Database

Koichi KIDO* and Toshihiro KIKUNO**

近年、半導体製品の小型化・高密度化に伴い、ICリードフレームについてもダウンサイジングと低コスト化に資する高精度なめっき処理技術の確立が課題となっている。筆者らは、ICリードフレームにめっき不良が発生した時刻やその時のめっき処理装置の状況が分かるように、めっき処理装置のプロセス状態やアラーム情報等をデータベースに収集するICリードフレーム製造履歴データベースを開発した。本報告では、開発したICリードフレーム製造履歴データベースシステムについて紹介する。

1. はじめに

近年、半導体製品の小型化・高密度化に伴い、ICリードフレームについてもダウンサイジングと低コスト化に資する高精度なめっき処理技術の確立が課題となっている。そのような中、共同研究者の工場においてもICリードフレームの高精度なめっき処理技術を確立するため工程の改善に取り組んでいる。従来、めっき処理装置のプロセス状態等に関する記録は詳細に取られることはなかった。そのため、めっき不良の発見時にそれらが発生した時刻や状況が不明なことが、不良発生原因の特定を難しくしていた。そこで、本研究では、めっき不良が発生した時刻や状況が分かるように、めっき処理装置のプロセス状態やアラーム情報等をデータベースに収集するICリードフレーム製造履歴データベースを開発した。

本報告では、開発したICリードフレーム製造履歴データベースシステムについて紹介する。

2. ICリードフレームの製造履歴情報

ICリードフレームの製造工程はめっき処理工程やダウンセット工程、検査工程等から構成されるが、今回開発するデータベースではめっき処理工程だけを収集対象とした。また、今回開発したデータベースでは、めっき処理装置においてめっき処理された後に搬出されるICリードフレームを一定枚数（約50枚）毎にまとめたもの（フレームセットと呼ぶ）を単位としてICリードフレーム製造工程における作業の進捗に関する情報（作業情報と呼ぶ）を管理する。なお、各フレームセットに

は、固有の番号(ID)を付与する。今回、収集したICリードフレームの製造履歴情報を表1に示す。

表1 収集したICリードフレームの製造履歴情報

区分	データ項目名
フレームセットの作業情報	フレームセットID、作業状態ID、作業開始時刻、他
ICリードフレームの製品情報	製品番号、製品型式、ロット番号、他
めっき処理装置の製造情報	めっき電圧設定値、処理液温度、他
めっき処理装置のプロセス情報	めっき液濃度、めっき液温度、他
めっき処理装置のアラーム情報	供給移動動作異常、供給不良連続発生、他
評価装置の評価情報(別途開発中)	合否判定結果、不良名、他

3. システム概要

3.1 システムの機能

本研究で開発したシステムは、ICリードフレームの製造履歴情報をデータベースに自動収集する機能に加え、収集した製造履歴情報の検索機能や検索結果のCSVファイル出力機能等を有する。

3.2 システムの構成

本システムの構成を図1に示す。サーバマシン上では、データベースサーバやWEBサーバが稼働する。データ入力・検索用PCは、WEBを介してサーバマシン上のデータベースにアクセスし各種データの入力や製造履歴情報の検索を行う。データ取得用PC

は、定期的に工場の生産管理システムからICリードフレームの製品情報や製造情報等を自動的に取得しデータベースへ書き込む。プロセス情報収集用データロガー及びアラーム情報収集用PLCは、めっき処理装置のプロセス情報やアラーム情報をそれぞれ定期的を取得してデータベースへ書き込む。製品評価装置は、別途開発中のICリードフレーム検査装置で、外観検査等の評価結果をデータベースへ書き込む。

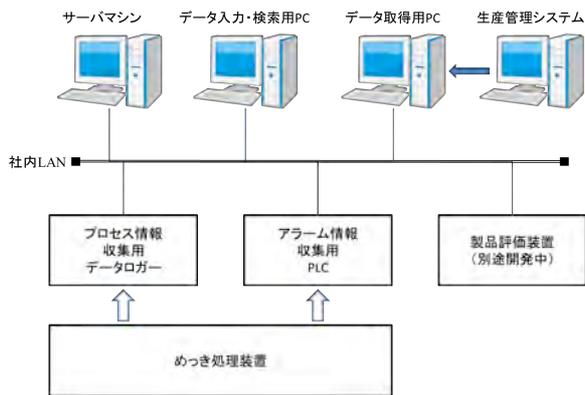


図1 本研究におけるデータベースシステムの構成

3.3 システムの動作



図2 データ検索WEB画面

システム動作画面の一例として、データ検索 WEB 画面を図 2 に示す。データ検索 WEB 画面から検索期間、開始日時及び終了日時等の検索条件を入力し検索ボタンをクリックすると、図 3 のような検索結果 WEB 画面が現れて指定された期間内の該当するデータが表示される。さらに、検索結果画面で必要な項目を選択してデータ出力ボタンをクリックすると、結果が CSV ファイルとして出力される。

検索条件	検索結果	検索条件	検索結果	検索条件	検索結果
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00
検索期間	2011/09/01 00:00:00	開始日時	2011/09/01 00:00:00	終了日時	2011/09/01 00:00:00

図3 検索結果WEB画面

3.4 システムの活用例

検査工程においてICリードフレームに製品不良が見つかった場合、それが属するフレームセットのIDを調べ、そのIDで製造履歴情報データベースを検索することにより、その不良品を含むフレームセットがめっき処理された時刻やその時のめっき処理装置のプロセスの状態やアラームの発生状況等が分かり、不良発生原因の調査に役立つ。

4. おわりに

本報告では、高精度なめっき処理技術を確立するためのツールとして開発したICリードフレーム製造履歴データベースシステムを紹介した。本システムの活用により、高精度なめっき処理技術を確立するための工程改善を効率化することが期待できる。今後の課題は、ICリードフレーム製造履歴データベースからオンラインで取得したデータを用いてめっき処理工程の異常を検出するシステムについて検討することである。

謝辞

本研究は、経済産業省・戦略的基盤技術高度化支援事業（「三次元めっき処理評価技術開発による高精度ICリードフレームの製造」（平成22～24年度））の一環として実施したものである。

再生可能エネルギーシステムの新技术に関する調査研究

森山 芳生*・上村 誠*・重森 清史*・石松 賢治*・城戸 浩一*・川村 浩二*・
甲斐 彰*・濱嶋 英樹*・村井 満*・松枝 寛*・百田 寛*・齋藤 幸雄*

*ものづくり室

Research about the New Technology of the Renewable Energy System

Yoshio MORIYAMA*, Makoto UEMURA*, Kiyoshi SHIGEMORI*, Kenji ISHIMATSU*, Koichi KIDO*, Kohji KAWAMURA*,
Akira KAI*, Hideki HAMASHIMA*, Mitsuru MURAI*, Hiroshi MATSUEDA*, Hiroshi MOMOTA* and Sachio SAITOU*

再生可能エネルギー関連の新技术について国内の各種展示会やセミナー等に参加し、各システムの開発状況及び研究状況を調査した結果、中小水力発電、風力発電及び太陽光発電等一部実用化されているシステムもあるが課題も多く残されていることが分かった。また、当センターにおけるこれまでの研究成果や取り巻く状況等勘案し、当センターにおいて取り組むべき内容について方向性を見出すことができた。

1. はじめに

再生可能エネルギーシステムは、バイオマス、地熱、水力や風力・太陽光等の自然界のエネルギーを利用する。資源に乏しい日本においては大変有効なシステムであり、国としても石油等に変わるクリーンなエネルギーとして普及・拡大に力を入れている。

また、東日本大震災以降電力がひっ迫している現状においては緊急かつ重要なテーマであり、本県においても「未来型エネルギーのトップランナー」として農山漁村におけるエネルギーの地産地消の推進を目指している。

しかし、これらのシステムについては、自然を対象とする制約等もあり、その能力を十分に活用しているとは言えず、有効利用について多くの課題を抱えたまま現在に至っている。さらに法的に制限されている部分やコスト等の問題もあり、原理的に画期的なシステムであっても普及するとは限らない。

そこで、本研究では再生可能エネルギーシステムの現状を調査し、新商品や新技术開発の可能性を検討する。

2. 調査結果

下記に示す展示会及びセミナーに参加し、再生可能エネルギーの状況等について調査した。

2.1 TECHNO-FRONTIER2012&第 23 回マイクロマシン/MEMS 展

TECHNO-FRONTIER2012において、発電に関する出展としては振動発電のブースが数社あった。圧電素子

を利用した発電システムは、発電能力の向上により照明への電源供給が技術的には可能であるが、価格が高価であるためまだ普及していないようだ。その中でも、マイクロファイバーコンポジット(MFC)はNASAで開発されたアクチュエータであり、発電能力に優れ、高感度及び柔軟性を持っている。発電、圧力及び振動等のセンシングに使用できるとのことである。

再生可能エネルギーにおいては、まだ安定供給が難しく、太陽光、風力、地熱等のいくつかの再生可能エネルギーを組み合わせたシステムでの供給が必要である。

マイクロマシン/MEMS展においては、発電システムに応用可能な微細加工、振動計測、形状測定及びナノインプリントの展示を中心に調査した。

加工技術に関してはマシニング等による切削加工は少なく、エッチング、レーザー加工の展示が多く見られた。自動測定が可能なソフトウェアを搭載した形状測定機が多く展示しており、今後もソフトウェア上での機能アップが進むようである。

2.2 第 1 回先端技術導入促進セミナー

長崎県における再生可能エネルギー関連事業として以下の取り組みが行われている。

ナガサキ・グリーンニューディールでは、木質バイオマス発電事業化調査(対馬市)、潮流発電事業化調査(西海市)が行われている。また次世代エネルギーパークとしてハウステンボス及び平戸市が認定されている。

東長崎エコタウンプロジェクトでは、長崎総合科学大学周辺において行われている未来型エコタウン

の実証実験やバイオマスエネルギー、コージェネ太陽光発電システム及び潮流発電の研究、三菱長崎機工が開発した次世代型地下水汚泥固形燃料化技術について研究が行われている。

海洋再生可能エネルギーについては、長崎県の海洋資源を活用した再生可能エネルギーの実証試験について説明を受けた。特に西海市の潮流発電システムは、西海橋下の地形が生む流速の速い潮流を利用した発電であり、その地域の特性を利用した地産地消型のエネルギーであるため大変興味のあるシステムである。

その他再生可能エネルギーの現状や課題について以下の講演が行われた。

海洋エネルギー（浮体式洋上風力、波力、潮力、海洋温度差）利用の社会受容性と地域振興については日本が海洋エネルギーで出遅れた理由として、送電システムの未整備、実証試験場が設置されていない、海域利用の合意形成の難しさが挙げられることが報告された。

熱エネルギーの高効率利用では、熱エネルギーの利用において質の高い化石燃料を無駄に利用している、鉱物性燃料の輸入で年間20兆円は海外へ支払っている、真の熱需要が把握されていない、完全に断熱・熱再生すれば加熱する必要はない、太陽熱温水に勝るものはないとの報告があった。

結晶シリコン太陽光発電の現状と未来についての講演では、太陽光発電は未成熟であり、メンテナンス技術も確立されていない、太陽電池については今後も多結晶シリコンが主流になる、今後は銀の産出が足りなくなるので、銅ペーストの技術を開発しているとの報告が行われた。

2.3 BioJapan2012

植物バイオ系におけるエネルギー利用技術については、現在の植物工場は葉菜類が中心で、一定の環境を維持することにより、周年収穫を実現している。しかし、果実等四季を必要とする植物に対する環境の実現は一部を除いて困難な状況にある。それは、個別の環境を同時に実現するだけでなく、細菌等の汚染及び四季の環境から防御する必要があることによる。その環境実現を目指した研究事例もいくつか見られた。エネルギー制御及び環境制御への要素技術としてのものづくり技術の関わりを調査し、高性能な断熱やクリーン技術、さらには滅菌・除菌、超撥水や超臨界等の技術が応用されていることが分かった。環境制御アクチュエータ製作技術としての微細加工技術にこの分野での将来性があることを確認

することができた。

2.4 産総研オープンラボ 2012

「流体制御技術-非接触吸着方式の改良-」では従来、部品等を搬送する際に使用する非接触吸着技術として利用されているベルヌーイ法に対して、その問題点（騒音等）を改良して、コアンダ効果とエジェクト効果を使用した吸着法を提案している。

「レーザー局所場照射による光化学表面微細反応プロセス」ではレーザー加工によりガラスにクラックのない微細な溝を形成する技術を有していた。

「ナノ凹凸微細成形技術による機能性光学デバイスの開発」では大面積ナノ構造体金型にナノ粒子を用いた射出成形を行い、成型のみで無反射機能を付加した光学レンズを開発していた。これまでの機能膜コーティング処理が必要だった製品が成形だけで生産できることから、他分野の製品への展開が期待される。

3. まとめ

原子力発電の早期稼働が見込めない現状においては、基幹電源として火力発電を活用する必要があるが、資源に乏しい日本においては燃料を海外に依存せざるを得ず、その費用は為替変動に大きく影響を受ける。また途上国における需要の増加や政治情勢が不安定な国々からの輸入等の課題もあり、火力発電も絶対的ではなく、期待される再生可能エネルギーについても多くの課題が残されている。

再生可能エネルギーに共通した課題としてシステムの効率的な利用が挙げられる。

太陽光発電を除き、発電の原理としては電磁誘導の現象を利用している。これはコイル等の導線を磁界中で移動させることによって導線内に電流が流れる現象であり、この導線を磁界中で移動させる手段として、風車や水車等が利用されている。

これらの発電システムで重要なことは、いかに効率よく回転させることができるかであり、空気や水等の流体エネルギーを無駄なく発電機の回転に伝える技術はどのシステムにも共通したものである。

そこで当センターにおける取り組みとしてはこれまで蓄積した加工技術や解析技術を用いて、現在の再生可能エネルギーシステムについて利用効率を高める、あるいは現エネルギーの効果的な利用に向けての研究や実証などへの取り組みが重要と思われる。

また、本県の地形や資源等活用したエネルギー源（地域資源）を産業化できるよう取り組む必要がある。

農産物の品質低下を検知する

カラーイメージングセンサ開発のための基盤技術

佐藤 崇雄*・齋田 佳菜子*・大坪 路弘**・西山 勝彦***・松田 茂樹*

* 食品加工技術室、** 熊本県発明協会、*** 熊本大学

Basic Technology to Develop Color Imaging Sensor for Detecting Deterioration of Agricultural Products

Takao SATOH*, Kanako SAITA*, Michihiro OHTSUBO**, Katsuhiko NISHIYAMA*** and Shigeki MATSUDA*

筆者らは農産物の品質低下を検知するカラーイメージングセンサ開発のための基盤技術として、有機硫黄化合物を高感度に検知する電気化学センサ技術を開発した。

1. はじめに

近年の食品偽装問題や冷凍ギョーザ農薬混入事件等により失墜した「食の安心・安全」の信頼を回復させる事が、国家的な緊急課題となっている。

これまで我々は、食品と微生物についての研究基盤をもとに、多くの農産物が腐敗した時に、腐敗ガスとしてメチルメルカプタンが発生することを見出した。また、電極表面での電子移動タンパク質の直接電極反応を世界に先駆けて可能とし、機能電極・生物電気化学・ナノテクノロジー技術を応用し高機能性電極を用いたセンサ素子を多数開発してきた。

本研究では、上記の研究成果を基盤に、軟弱野菜ベビーリーフ、肉類、魚類をモデルとして、鮮度が低下し腐敗した時に発生するガスを高感度かつ簡便に検知する素子（センサ）を開発し、消費者に初期腐敗検知に伴う着色（カラーイメージ変化）によって視覚的警告を発し、「食の安心」を提供するセンサに関する基盤技術を開発するものである。

本研究におけるカラーイメージングセンサの概念および最終的な目標を図1に示した。このセンサの特徴は、包装資材の中で、生鮮物の品質低下が始まると、発生するガスを検知し、その濃度により装備されているセンサの色が変化して取扱者に目に見えるかたちで警告を発するものである。取扱者はその色の変化によって安全性（消費者側からは、食の安心感）を識別することができる。化学的指標から安全性を示唆する本邦初のインジケータであり、具体的には、①品質低下の評価、②ガスを検知するセンサの開発、③センサ性能評価試験、④ガスセンサ製造装置の開発の4つ基本的技術を必要とする。これらの

4つの基本技術によって、従来法とは格段に改善された感度を有する呈色型簡易センサ素子とガスセンサの製造装置の開発を目的とする。

本報告では4つの基本技術のうちの②ガス（特に硫黄を含む有機ガス）センサの開発に関しての開発に焦点を絞り、研究成果に関して記述する。

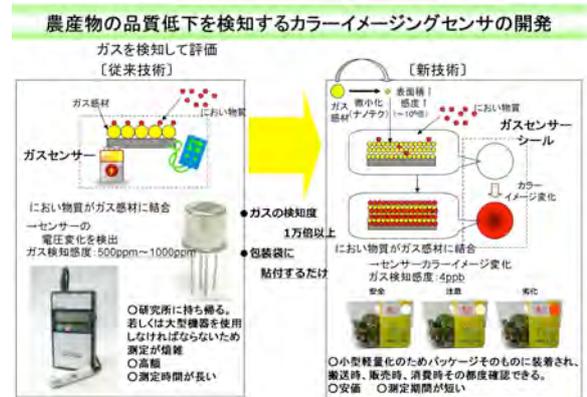


図1 カラーイメージングセンサの概念図

2. 実験およびセンサシステム

前述したように、多くの農産物が腐敗した時に、腐敗ガスとしてメチルメルカプタンが発生することから、有機硫黄化合物に対しての超高感度センシングシステムが必要になる。これまでの実験結果より、有機硫黄化合物、特にチオール基を有する化合物は、金および銀との相互作用が極めて強いことが知られている。植物の腐敗という限定された状況であれば、メチルメルカプタン以外の有機硫黄化合物は発生しないため、有機硫黄化合物の電気化学高感度検知シ

システムを作製した。電極基板としてはカーボンフェルト、カーボンペーパー等を用い、所定のサイズ、濃度に調整した金ナノ粒子が分散したヘキサン溶液を電極にキャストし、300 °Cで熱処理することによって金ナノ粒子修飾カーボン電極を作製した。所定の濃度の有機硫黄ガス(プロパンチオール)のヘキサン溶液をガス容器(500 ml)内で気化させ、300 ml min⁻¹の速度で理研計器ES-23型ガスフローセルに導入した。電極電位はポテンシオスタットで制御し、ガスのフローによる電流変化を測定した。

3. 結果及び考察

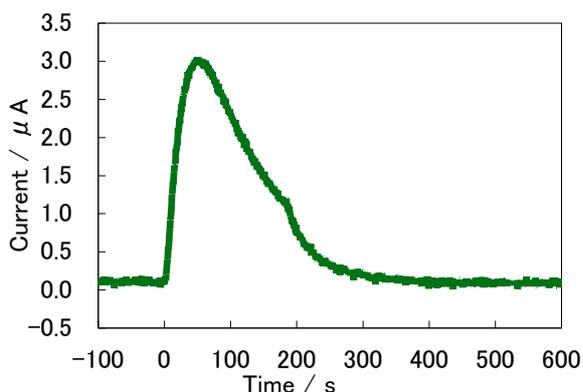


図2 金ナノ粒子修飾電極のプロパンチオールへの応答

カーボン布やカーボンペーパー電極を用いて作製した金ナノ粒子修飾電極は、プロパンチオール(C3SH)ガスに対して比較的高感度であることが示され、その応答電流は電極基板の材質、金ナノ粒子修飾量、電極電位等に大きく依存した¹⁻⁴⁾。金ナノ粒子を12.8 μg修飾したカーボンペーパー電極(約6.2 cm²)において、電極電位0.2 Vの場合の9.5 mg m⁻³のC3SHガスに対する応答を図2に示した。C3SHガスを通気する前にはドラフト内の空気を通気しているが、残余酸化電流は約0.1 μAで安定していた。C3SHガスを通気させると、酸化電流の急激な増加が観測された。約1分後に電流はピークを示した後、徐々に減少した。3分後、C3SHガスを空気に交換すると、酸化電流の減少速度は若干増加し、10分後にはほぼガス通気前の電流値となった。ガスの容量が500 ml、流速が300 ml min⁻¹であることからこのような応答になったと考えられる。ピーク電流の80%に達する時間は約20秒であった。金ナノ粒子の分散溶液の濃度を変化させることにより、カーボン電極上の金の量を制御したところ、カーボン電極の種類

によって、C3SHガスの応答に関しての最適値が異なることが分かった。種々の電極材料を試したところ、カーボンペーパーの場合は、15 μgが最適値であった。金ナノ粒子の修飾量の減少に伴って、応答電流は減少したものの1 μgの修飾量でも応答は観測された。また、C3SHガスの濃度と応答電流の関係から、ガス濃度1~10 mg m⁻³の範囲に対してピーク電流値は比例関係にあった。今回作製したセンサは1.5 mg m⁻³以下のC3SHガスを検出可能であった。

参考文献

- 1) 谷口功、山田洋行、西山勝彦、松浦宏明、中野信夫、瀬戸康雄、電気化学会第75回大会講演要旨集, Vol. 1028, pp. 348, 2008
- 2) I. Taniguchi, H. Yamada, K. Nishiyama, H. Matsuura, Y. Nakano, Y. Seto, Chemical Sensors, Supplement A, Vol. 24, pp. 55, 2008
- 3) K. Nishiyama, H. Yamada, R. Asada, N. Nakano, Y. Seto, and I. Taniguchi, et al, ECS Transactions, pp. 1353, 2008
- 4) Y. Seto, Pharmaceutical Society of Japan, Vol. 126, pp. 1279, 2006

編集委員会

委員長	土村 将範
委員	石橋 伸介
	黒田 修平
	重森 清史
	濱嶋 英樹
	堀川 真希
	大城 善郎
	田中 亮一
	山戸 陸也

熊本県産業技術センター研究報告 第51号 平成24年度

編集・発行 熊本県産業技術センター

〒862-0901 熊本市東区東町 3-11-38

TEL: 096-368-2101 (代表)

FAX: 096-369-1938

発 行 者：熊本県
所 属：熊本県産業技術センター
発行年度：平成25年度