

三菱マテリアル イノベーションセンター

# ものづくり・R&Dレビュー

Mitsubishi Materials  
Innovation Center

Monozukuri and R&D  
Review

No.3 | 2024



# 三菱マテリアル イノベーションセンター ものづくり・R&D レビュー

Mitsubishi Materials Innovation Center Monozukuri and R&D Review

No.3 2024

## 目 次

卷頭言 気候変動、GX の潮流と CO <sub>2</sub> 分離回収における熱学理の重要性	1
東京科学大学（旧 東京工業大学）総合研究院 ゼロカーボンエネルギー研究所 教授 村上 陽一	
組織の紹介	
生産技術領域	3
量産化領域	5
先端システム領域	6
ものづくり改善領域	8
ものづくりプロジェクト軸	10
企画部 DX 推進グループ	12
論文	
パン酵母による金のバイオソープションと新規材料の開発 <sup>*1</sup>	14
飯島 遥, 鈴木峻平, 椎木 弘, 小西康裕	
CSP を用いた ZnO 粉末焼結過程における低温域での粒子成長の観測	20
佐野陽祐, 野中莊平	
高 UV 透過性黒色顔料の開発と評価 <sup>*2</sup>	30
赤池寛人, 影山謙介, 相場直幸	
パーフルオロアルキルスルホン酸及びパーフルオロアルキル酸（PFCs 類）の分析	35
浅川珠帆, 金井麻希子	
強度, 耐熱性およびせん断加工性に優れた無酸素銅「MOFC®-HR (Heat Resistance)」の開発 <sup>*3</sup>	40
飯原智美, 森川健二, 福岡航世, 伊藤優樹, 末廣健一郎, 舟木真一, 牧 一誠	
エポキシ樹脂における電子線照射効果の EELS 研究	43
新居あおい, 坂庭慶昭, 今 直誓, 坂巻万里奈, 大橋東洋, 二田伸康	
液相中での SiO <sub>2</sub> コーティング技術および微細部品向け保護膜としての応用 <sup>*4</sup>	49
米澤岳洋	
ジルゲル法を用いた薄膜酸化物トランジスタの形成とバイオセンサ応用	54
土井利浩	
Growth Mechanism of TiN Reaction Layers Produced on AlN via Active Metal Bonding <sup>*5</sup>	58
寺崎伸幸, 坂口 萌, 千葉 一, 大橋東洋, 長友義幸, 黒光祥朗, 関野 徹, Kevin M. Knowles	
パワーサイクル試験におけるはんだ疲労破壊の考察	72
大橋東洋	
中央研究所研究成果発表会	
低熱伝導性窒化物薄膜の開発	76
安達真樹, 藤田利晃	
ナノポーラス Cu を用いた次世代接合材料の開発	82
森 優太郎	
知的財産権の活動	
研究開発における戦略的な知的財産活動	86
桔梗正巳	
論文・口頭発表・講演等リスト	89
トピックス	96

\*<sup>1</sup> 本稿の内容は、2023年6月7日に開催された2023年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議において発表された。本稿はその講演集から転載している。

\*<sup>2</sup> 本報文は許可を受けて色材協会誌 2023 年 9 号 P. 294-298 から文章および図を転載し、一部を追記編集したものです。

\*<sup>3</sup> 本稿は、までりあ、62(2), 125-127 (2023) を転載したものである。

\*<sup>4</sup> 本論文は、2021年度 全国鉱山・製錬所現場担当者会議講演集への投稿内容を転載、一部追記したものであり、著作権は日本鉱業協会に帰属する。

\*<sup>5</sup> 本稿は、Journal of Materials Science, 57, 13300-13313 (2022) を転載したものである。

# Mitsubishi Materials Innovation Center Monozukuri and R&D Review

No.3 September 2024

## Contents

### 1 Preface

Laboratory for Zero-Carbon Energy Institute of Innovative Research,  
Institute of Science Tokyo (Tokyo Institute of Technology)  
Professor Yoichi MURAKAMI

### Introduction of Organization

3	<b>Process Engineering Field</b>	Hirotsugu SANADA, Hiroyuki KITAYAMA
5	<b>Production Engineering Field</b>	Atsushi SUGIMASA
6	<b>Advanced Factory Automation Field</b>	Hiroshi HASHIMOTO
8	<b>Monozukuri Innovation Support Field</b>	Masashi GOTO
10	<b>MONOZUKURI Project Management Office</b>	Satoshi KUBOTA, Jun KAWAKAMI, Keita UMEMOTO
12	<b>Planning &amp; Coordination Dept. DX Promotion Group</b>	Ryo MURANAKA

### Articles

14	<b>Au Biosorption by Baker's Yeast and New Material Development<sup>*1</sup></b>	Haruka IIJIMA, Shunpei SUZUKI, Hiroshi SHIIGI, Yasuhiro KONISHI
20	<b>Particle Growth Observation of ZnO during Sintering Process in Low-Temperature Range Using CSP</b>	Yosuke SANO, Sohei NONAKA
30	<b>Development and Evaluation of High-UV-Transmissive Black Pigments<sup>*2</sup></b>	Hiroto AKAIKE, Kensuke KAGEYAMA, Naoyuki AIBA
35	<b>Analysis of Perfluoro Alkyl Sulfonicacid and Perfluoro Alkyl Acid (PFCs)</b>	Miho ASAOKAWA, Makiko KANAI
40	<b>Development of MOFC-HR: High Strength, High Heat-Resistance Oxygen-Free Copper with Superior Shearing Quality<sup>*3</sup></b>	Tomomi IIHARA, Kenji MORIKAWA, Kosei FUKUOKA, Yuki ITO, Kenichiro SUEHIRO, Shinichi FUNAKI, Kazunari MAKI
43	<b>EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins</b>	Aoi NII, Yoshiaki SAKANIWA, Naochika KON, Marina SAKAMAKI, Touyou OHASHI, Nobuyasu NITA
49	<b>SiO<sub>2</sub> Coating Technology in Liquid Phase and Its Application as a Protective Film for Micro-Components<sup>*4</sup></b>	Takehiro YONEZAWA
54	<b>Sol-gel Derived Thin-film Transistor and Its Application for Biosensors</b>	Toshihiro DOI
58	<b>Growth Mechanism of TiN Reaction Layers Produced on AlN via Active Metal Bonding<sup>*5</sup></b>	Nobuyuki TERASAKI, Moe SAKAGUCHI, Hajime CHIBA, Touyou OHASHI, Yoshiyuki NAGATOMO, Yoshiro KUROMITSU, Tohru SEKINO, Kevin M. KNOWLES
72	<b>Consideration of Fatigue Fracture for Die Attach Solder by Power Cycling Test</b>	Touyou OHASHI
<b>Annual meeting on research and development results in Central Research Institute</b>		
76	<b>Development of Low Thermal Conductive Nitride Thin Film</b>	Masaki ADACHI, Toshiaki FUJITA
82	<b>Development of Next-Generation Bonding Technology with Nanoporous Cu</b>	Yutaro MORI
<b>Intellectual Property Activity</b>		
86	<b>Strategic Intellectual Property Activity in Research and Development</b>	Masami KIKYO
89	<b>List of Presentations</b>	
96	<b>Topics</b>	

<sup>\*1</sup> This paper is a reprint of the content submitted to the proceedings of The 2023 staff meeting for National Mining Site & Smelter/Refinery, and the copyright belongs to the Japan Mining Industry Association.

<sup>\*2</sup> This paper is reprinted text and figures from Journal of Japan Society of Colour Material, 96[9], 294–298(2023) with permission, and includes additional edits.

<sup>\*3</sup> This paper is reprinted from Materia Japan, 62 (2), 125–127 (2023).

<sup>\*4</sup> This paper is a reprint of the content submitted to the proceedings of The 2021 staff meeting for National Mining Site & Smelter/Refinery with some additions, and the copyright belongs to the Japan Mining Industry Association.

<sup>\*5</sup> This paper is reprinted from Journal of Materials Science, 57, 13300–13313 (2022).

## 巻頭言

### Preface

東京科学大学（旧 東京工業大学）総合研究院  
ゼロカーボンエネルギー研究所  
教授 村上 陽一



## 気候変動、GX の潮流と CO<sub>2</sub> 分離回収における熱学理の重要性

欧州連合の気象機関は 2024 年 6 月、世界の平均地上気温が 12 カ月間連続（2023 年 6 月～2024 年 5 月）で月別温度の最高記録を更新し続け、その 12 カ月間の平均が産業革命前の平均温度を 1.63°C 上回ったと報じた<sup>1)</sup>。これはパリ協定の世界の平均気温上昇を産業革命前以前の 1.5°C 以内に抑えるという努力目標<sup>2)</sup>を超えている。近年の気候変動は世界規模で災害<sup>3)</sup>、飢餓<sup>4)</sup>、健康被害<sup>5)</sup>を引き起こしている。温暖化による気候災害の激甚化は我が国でも顕在化している<sup>6)</sup>。

大気中の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）濃度上昇が地球温暖化に寄与すること（真鍋淑郎、ノーベル物理学賞 2021）、及び大気中の CO<sub>2</sub> 濃度上昇が主に人為起源であることは科学的に証明されている<sup>7,8)</sup>。現在、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の上昇は一層加速している<sup>9)</sup>。現在の世界の年間 CO<sub>2</sub> 排出量は約 400 億トンと見積もられる中、日本は年間約 10 億トンの CO<sub>2</sub> を排出している<sup>10)</sup>。

グリーントランジション（GX）とは「化石燃料中心の経済・社会、産業構造をクリーンエネルギー中心に移行させ、経済社会システム全体の変革すること」<sup>11)</sup>である。政府は 2020 年の「2050 年カーボンニュートラル宣言」以降、最近、GX 推進法、GX 脱炭素電源法、水素社会推進法、二酸化炭素の貯留事業に関する法律（CCS 事業法）等で GX 推進を加速している<sup>12)</sup>。また、GX 推進の金融支援制度を整えつつ、GX リーグを 2023 年に開始してカーボンプライシング制度の確立を本格化している<sup>12)</sup>。これらのこととは、今後規模の大小によらず CO<sub>2</sub> 排出の経済への組み込みが本格化することを意味している。

経済原理は社会の動機理由なので、ある手段がもたらす CO<sub>2</sub> 削減量の多少によらずインセンティブが伴うのは合理的である。しかし、その本来の目的は冒頭で述べた気候変動対策であり、そこで問題となっている排出量は年間 100 億トンとか 10 億トンというオーダーであるという事は常に留意されるべきであろう。CO<sub>2</sub> 有効利用は方向として排出削減につながり、経済インセンティブの面でも合理性をもつが、10 億トンとは現在の日本の主要な化成品の生産量より何桁も大きな量である。地域局所で見ても、一般に、火力発電所や製鉄所は一事業所あたり年間 1000～2000 万トン程度もの CO<sub>2</sub> を排出している。

カーボンニュートラル達成には、日本の最終エネルギー消費の大半が非電力用途という点<sup>13)</sup>を踏まえても、脱炭素化が困難な分野での排出削減が鍵となる。そのような分野で引き続き化石燃料を使用しつつ量的な排出削減を図るには、CO<sub>2</sub> を回収し地下貯留する CCS が不可欠である<sup>12)</sup>。活発化しつつある CCS の事業推進<sup>14)</sup>により、CCS は気候変動に対し量的な排出削減効果をもつ現実的な解に育ってゆくであろう。貯留地に加え問題となるのは、CCS コストの半分程度を占めると予想される CO<sub>2</sub> の分離回収コスト<sup>15)</sup>である。現在、比較的大きな CAPEX（Capital Expenditure、資本的支出、設備費等）を要するアミン水溶液を用いた化学吸収法に加え、多くの方式が研究開発段階にある。OPEX（Operational Expenditure、運営的支出）部分では、CO<sub>2</sub> の吸収液・吸着材の更新費や設備の維持費に加え、捕獲した CO<sub>2</sub> を材料から引きはがす工程（=再生工程）において必要となる投入エネルギーのコストが主要部分となる。

しかし、このエネルギーコストの支配原理（=熱力学）が政策立案者や事業者、或いは研究者にさえ、よく理解されているとは言い難い現状がある。例えば、大気中の 0.04% という極希薄な CO<sub>2</sub> を分離回収する場合（Direct Air Capture, DAC）は、CO<sub>2</sub> への選択性を高めるため CO<sub>2</sub> への反応熱（液体の場合）や吸着熱（固体の場合）が高い材料を用いる必要があり、DAC では再生工程においてより大量の熱エネルギーの投入、OPEX を要する。熱力学の理論限界かつ「室温での等温過程による準静的分離」という最も理想的な場合においてさえ再生には 1 トンの CO<sub>2</sub> あたり 0.5 GJ のエネルギー投入が必要であり<sup>16)</sup>、現実にはその 10 倍を超えるエネルギー投入が必要になろう。

また、小さいデモ機では CO<sub>2</sub> 脱離時の吸熱で吸着材や吸収液の温度が低下しても「周囲からの気づか

ない熱侵入」によってその温度低下が防がれるため、アーティファクトとして脱離デモが出来てしまう。しかしこれはスケールアップ時に破綻する。円筒の表面積と断面積の比は直径に反比例し、かつ伝熱学が教えるように（円筒座標系では少し違うが）熱拡散距離は時間の平方根に比例するため、脱離とともに材料が冷えてさらなる脱離が抑制され、対策として熱源の設置が必要となり、結局原理上必要なエネルギー投入が必要になるからである。逆の吸着過程についても、「温度低下」を「温度上昇」に読み替えて、スケールアップ時には同様なことが起こる。このような小規模な実験装置だからこそ成立しているアーティファクトは学術論文や一般向けのデモ実験でもよく見受けられ、投資家や市民などの判断を誤らせることになりかねない。脱離時にキャリーガスを流していればそれは（濃縮ではなく）希釈になっているし、そのキャリーガスが「材料の温度低下を防いでいる隠れた熱源」になっている。 $\text{CO}_2$  分離回収に限らず、エネルギーが係る GX の効果的推進には大学教育のレベルを上げ、産業人や経済人を含む広い人材に対して根本で現象を支配する熱の学理（熱力学や伝熱学）の啓発を行ってゆくことが肝心である。

GX・脱炭素を進めるには、エネルギー安全保障確保と経済成長を狙う視座に加え、その本来の目的が気候変動抑止であるので、本質的に莫大な  $\text{CO}_2$  排出削減が必要であることを留意する視座が必要である。限られた政府、企業、投資機関等の予算が適切に分配され使用されるためにも、効果の評価の基礎をなす熱の学理が今後一層重要になるだろう。有効な GX・脱炭素の推進には、このような視点を踏まえたシステムや材料の研究開発が望まれる。

## 文 献

- 1) 欧州機関 (EU) コペルニクス気候変動サービス ニュースリリース (2024年6月6日)  
<https://climate.copernicus.eu/may-2024-marks-12-months-record-breaking-global-temperatures>
- 2) 環境省 令和4年度版環境白書 第1章  
<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r04/html/hj22010101.html>
- 3) 世界気象機関 (WMO) 報告書 Provisional State of the Global Climate in 2023 (2023年11月30日)  
<https://wmo.int/files/provisional-state-of-global-climate-2023>
- 4) 国連世界食糧計画 (WFP) サイト Climate action (2024年7月6日参照)  
<https://www.wfp.org/climate-action>
- 5) 世界保健機関 (WHO) Fact sheet—Climate change (2023年10月12日)  
<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/climate-change-and-health>
- 6) 國土交通白書 2022 序章  
<https://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/r03/hakusho/r04/pdf/np100000.pdf>
- 7) IPCC 第6次評価報告書 第1作業部会発表 (2021年) 第1章及び第3章  
[https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC\\_AR6\\_WGI\\_Chapter01.pdf](https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Chapter01.pdf)  
[https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC\\_AR6\\_WGI\\_Chapter03.pdf](https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_Chapter03.pdf)
- 8) 英国王立協会サイト Climate change—Evidence and causes (2024年7月6日参照)  
<https://royalsociety.org/news-resources/projects/climate-change-evidence-causes/>
- 9) 米国海洋大気庁サイト Trends in Atmospheric Carbon Dioxide  
<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- 10) 環境省 ニュースリリース (2024年4月12日)  
[https://www.env.go.jp/press/press\\_03046.html](https://www.env.go.jp/press/press_03046.html)
- 11) 内閣官房 GX 実行会議ホームページ (2024年7月6日参照)  
[https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/gx\\_jikkou\\_kaigi/index.html](https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/gx_jikkou_kaigi/index.html)
- 12) 第11回 GX 実行会議 斎藤 GX 実行推進担当大臣兼経済産業大臣提出資料 (2024年5月13日)  
[https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/gx\\_jikkou\\_kaigi/dai11/siryou1.pdf](https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/gx_jikkou_kaigi/dai11/siryou1.pdf)
- 13) 資源エネルギー庁 総合エネルギー統計 令和4年度エネルギー需給実績 (2024年4月12日)  
[https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total\\_energy/pdf/honbun2022fykaku.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/pdf/honbun2022fykaku.pdf)
- 14) 経済産業省 ニュースリリース (2024年6月28日)  
<https://www.meti.go.jp/press/2024/06/20240628011/20240628011.html>
- 15) H. Isogai, C. A. Myers, T. Nakagaki, Mechanical Engineering Journal, vol. 9, p. 22-00028 (2022).  
<https://doi.org/10.1299/mej.22-00028>
- 16) 村上陽一 東京工業大学オープンキャンパス 2023 模擬講義 (2023年11月24日)  
<https://youtu.be/9u3-jzXUtVg>

## 生産技術領域

真田 浩嗣 北山 博之

Process Engineering Field

Hirotsugu SANADA Hiroyuki KITAYAMA

### Abstract

We will introduce demonstration test equipment to verify the processes developed at the Innovation Center. We will carry out engineering work from basic equipment design, procurement, ordering procedures, government applications, construction management (budget, schedule, safety), inspection, and trial operation.

In recent years, we have participated in projects aimed at new business development from the early stages of development and have contributed to speeding up development by working with process designers on everything from process design to conceptual design of equipment, specification determination, and jig design.

The civil engineering and construction field is an organization made up of civil engineering and construction specialists and provides technology across the company for all aspects of civil engineering and construction. Our main business consists of two parts: CM (Construction Management) and consulting.

キーワード：生産技術，設備開発，エンジニアリング，自動化，土木建築

### 1. はじめに

三菱マテリアル株式会社イノベーションセンターの生産技術領域は、前身である三菱マテリアル株式会社中央研究所で2019年4月の組織改革により組織された技術領域で、研究開発段階の装置や工場の効率化設計において、IoT技術、ディープラーニング等のAI技術、ロボット、3Dプリンタといった最先端の技術を活用し、当社グループの競争力の源となる生産技術の開発を行って参りました。2022年4月にイノベーションセンター生産技術開発領域となり、工程設計、品質管理といった量産化に必要な技術や工場での検査工程や搬送の課題を改善する自動化技術を有する人員を増強し、一体感を出しながら開発から量産までを一気通貫で達成できる組織を目指して参りました。2024年の組織改編で、生産技術領域と改名し、量産化グループ（工程設計）をより専門性を高め、開発品の新規事業化を目指すべく、量産化領域として独立させることができました。

更に旧生産技術センター土木建築部（三菱マテリアルテクノ株式会社プロジェクト部土木建築グループCCMチーム）のメンバーとその機能をイノベーションセンターに入れるために生産技術領域に迎えることになりました。（2024年7月からは土木建築領域として独立します。）

### 2. 組織と取組み状況

生産技術領域は、機械、電気、土木建築の専門技術ごとにグループとして業務を行っています。

主任技術主幹5名、専任技術主幹5名、総合職6名、基幹職3名、嘱託1名の20名で構成されています。

#### 2.1 機械、電気（設備開発）

イノベーションセンターで開発したプロセス検証を行うための実証試験設備を導入します。設備基本設計、調達、発注手続き、官庁申請、施工管理（予算、工程、安全）、検収、試運転までのエンジニアリング業務を実施します。

近年では資源循環や脱炭素の新規事業化に向けたプロジェクトに開発初期から参画し、プロセス設計者と連携して工程設計から装置の構想設計、仕様決定、治具設計など開発のスピードアップに貢献しています。

また、治具の設計においては研究員からの相談を受け、解決策を提案し、短納期で提供できるようスピード感を重視して取り組んでいます。特に保有している3Dプリンタで製作可能なものは、納期、コスト面で優位性を發揮しています。

#### 2.2 土木建築（2024年7月に土木建築領域を新設）

土木建築領域は、土木建築の専門技術者で構成された

組織であり、土木建築に関する全般について、全社横断的に技術提供を行っています。主業務は、CM業務（Construction Management）とコンサルティング業務の2つとなります。

CM業務は、設計・工事監理業務の他、発注者側に立ち、発注者に代わってプロジェクトをマネジメントし、その建設構想の実現へ尽力する活動全般の業務であり、各拠点で計画される起業工事案件が主体の業務となり、基本計画、基本設計、競合入札、査定、工程管理、品質管理、各関係者間調整を主業務として実施します。

次に、コンサルティング業務については、土木建築分野についての経験と知識をもとに、発注者の課題を解決するための解決策を示し、企画の立案や実行などの支援業務を行っています。こちらは主に建築コンプライアンス是正、耐震補強促進、起業計画事前相談、建築関係法令相談、その他個別技術相談が該当します。

また、各拠点に1~2名程度で配属されている土木建築技術者とも連携をとり土木建築に関する課題解決に努めると共に、若手土木建築技術者に対してはスキル向上を目的とした教育を実施し育成にも努めています。

メンバーは、7名（内：一級建築士6名）と少数ですが、専門性が高く各拠点の配属経験者も多い事から、製造現場に配慮した技術提供を行う事が可能な組織です。

### 3. 今後の課題と方向性

プロセス系の開発プロジェクトにおいて、プロセス設計者と協働しプラント設備設計などのエンジニアリング業務を行い、安価に実現可能な設備を開発し、競争力のある事業化に導き社会に貢献することを目指いたします。

イノベーションセンターの新規開発品に対し、早期段階から、開発プロジェクトに参画し、検証設備の導入からスケールアップの工程設計、設備開発を行い、プロセ

スの具現化、パイロットプラント建設ができる人材の育成、生産技術領域の専門知識、技術と社内の研究開発者の技術との融合を図って参ります。

製造拠点に対しては、各製品の製造プロセスに適した自動化技術を工場と一緒に考え、開発、提供する事で、ものづくり高度化に取り組んでいます。製品の開発段階から量産段階へ進む際に設備設計、工程設計、ロボット制御、画像処理といった自動化技術を活用することで生産効率、品質の安定・向上、人手不足といった課題解決に貢献して参ります。

土木建築業務につきましては、幅広い知識の獲得と専門性を高める人材育成により技術力強化を行い、マテリアルのものづくり力を向上することを目標として、支援効果の向上、支援先との信頼獲得を確実に実施するとともに、土木建築技術者のハブ組織と拠点土木建築配属者とのコミュニケーション、スキル向上を牽引して参ります。



真田 浩嗣 Hirotsugu SANADA  
生産技術領域 テクニカルマネージャー



北山 博之 Hiroyuki KITAYAMA  
土木建築領域 テクニカルマネージャー

## 量産化領域

杉政 淳

Production Engineering Field

Atsushi SUGIMASA

キーワード：量産化，事業化，工程設計，工法開発，量産準備

### 1. はじめに

三菱マテリアル株式会社イノベーションセンターの量産化領域は2024年4月に生産技術領域量産化Grが独立した新しい組織である。2020年に旧生産技術センター内の一機能として新設され、主に絶縁放熱基板関連の工程設計、立上げ等に従事。2023年にイノベーションセンター生産技術開発領域と合併したが、より工程設計、工法開発、量産準備に特化した組織として独立。幅広く新製品、技術の開発段階から参画する事で開発から量産立上げまでを一気通貫に達成することで新規事業開発を加速させる事を目的にしている。

### 2. 組織

量産化領域は主任技術主幹3名、専任技術主幹5名、総合職2名の計10名の組織である。10名中8名が中途入社であり、様々な分野での生産技術、量産立上げ経験を豊富に持った人材で構成され、幅広い専門知識と課題対応力を備えている。また、開発プロジェクトへの参画経験者も多く工程設計以前の新規開発サポートも行っている。

### 3. 取り組み状況

イノベーションセンターのR&Dによる成果を製品化・事業化するには安定した生産プロセスの構築や製造コストの妥当性確保、品質管理やトレーサビリティ等様々な生産技術、製造技術的な検討が必要である。一般的に生産技術、製造技術的な検討は開発段階が完了してから開

始されるが、量産化領域は開発初期段階から参画する事で量産を見越した設計仕様、プロセスウインドウの構築、品質管理等をR&D担当員と協働で検討、進捗し、最適な工程設計、量産準備の達成に貢献している。

また、ラボレベルでの実験と工場での量産検討では必要なデータの種類、考え方、解析方法は大きく異なるが、上記の通り開発初期から参画する事で量産を想定した対応が可能となり量産立上げの効率化を実現している。

### 4. 今後の課題

ものづくりの別格化を達成するために今後は更に自動化、省人化した工程構築が必要になる。その為に稼働データ、実験データの自動処理やロボットの活用等IoT、DX的な観点が不可欠である。現状では量産化領域内に上記の先端知識を持った人材は不足しており、人材確保、育成と並行して先端システム領域やDX推進部と協力しての体制構築を進めていく。

また、現状以上に外部メーカーとのコラボレーション体制を強化、最先端の技術の取り込み加速を図り、事業立ち上げの更なる効率化に貢献する。



杉政 淳 Atsushi SUGIMASA  
量産化領域 主任研究員

# 先端システム領域

橋本 博

Advanced Factory Automation Field

Hiroshi HASHIMOTO

## Abstract

We develop automated visual inspection, advanced sensing and control, human support, and production systems for Mitsubishi Materials Group manufacturing facilities.

Working in conjunction with the fields of Monozukuri, we will promote for productive activity utilizing cutting-edge technologies including AI, MR, AR, simulation, and digital twin. ....

キーワード：スマートファクトリー，デジタルツインシステム，スケジューラ，シミュレータ，自働化

## 1. はじめに

三菱マテリアル株式会社イノベーションセンターの先端システム領域は、「ものづくり力の別格化」の実現に向けて組織された、前身である三菱マテリアル株式会社ものづくり推進部と、2019年9月にものづくりの技術力強化に向けて組織されたスマートファクトリー推進センターが、2022年4月にイノベーションセンターに統合され、その後に組織体制の整備を経て、2024年1月より現在のイノベーションセンター先端システム領域となりました。イノベーションセンターとして中央研究所と統合されたことを受け、研究開発部門との連携を通して原理原則の理解を深め、技術力の底上げを図り、さらなるものづくり力の向上に努めるとともに、従来の開発技術である自働化、AI、画像処理、シミュレーション、最適化技術を中心に、事業部門や製造拠点が構想するスマートファクトリーやデジタルツインの実現に向けて、最先端の技術開発とソリューション・アグリゲーター機能の強化に取り組んでいます。

## 2. 組織と取組み状況

先端システム領域は、イノベーションセンター内の生産技術領域、ものづくり改善領域、量産化領域などのものづくりに関わる領域と密接に連携し、業務を行っています。また、ものづくり・生産技術企画室、新規事業室、開発企画室、DX推進部、システム戦略部とも協力し、製造拠点のものづくり力強化、基盤強化、体質強化の活動に力を入れています。

人員は、研究員24名、嘱託他4名の28名で構成されています。中途採用者が4割以上を占めており、背景の

異なる多彩な技術者が様々なプロジェクトに参画して活躍しています。経験の浅く若い技術者が経験豊富なベテラン技術者に指導を受けて業務を進めることはもとより、感性豊かな若い技術者のアイデアを積極的に生かすなど互いを尊重して、課題解決における最善の方法を常に模索しています。また、昨今の速い技術革新や多様化した技術に迅速に対応するために、社外のコンサルタントやベンダーとの協力や連携も積極的に行い、最新技術の調査や評価を進めています。

### 2.1 自働化

製造拠点における製品の官能検査においては、生産性向上や脱俗化の観点から合理化策が求められています。そうした要請を受けて、先端システム領域では、画像処理技術を用いた最終製品の外観検査の自働化システム開発を中心に活動をしています。ソフトウェア開発の技術者が多いこともあり、世界的に有名なパッケージソフトである MVTec 社の HALCONなどを利用し、ルールベース型処理やディープラーニングによる AI 処理の妥当性を評価のうえ最適な実装をしています。AI 活用については、Python を用いた独自のネットワークモデルの構築も行っており、市販のソフトでは応用の利かない点を解決しようと取り組んでいます。様々な素材や形態や表面状態の製品を撮像するにあたり照明や撮像技術についても技術開発に取り組んでいます。また、自働化にあたり、ロボットを組み合わせる事例も増えており、製品ごとに最適なハンドリング手法の確立など生産技術の面でも技術開発により魅力的な提案を進めています。

なお、検査自働化については安全環境品質室とも連携のうえ、製造拠点での解決が難しい課題の抽出とその解

決に向けた技術検討、評価、装置開発にも取り組んでいます。様々な製造拠点へ横展開ができる技術獲得に向け、技術者の知恵を集めて粘り強い活動を続けて参ります。

## 2.2 スマートファクトリー

製造拠点での様々な設備からのデータ収集と解析に携わりながら、より高品位なデータを扱うことができるようセンシング技術の調査や評価を行っています。従来に比べて低コストで高精度な3次元情報や時系列情報を取得できる一方で、複数の多量なデータを実時間でどう処理し、活用するかがポイントとなっています。この分野にもAIの活用が活発になっており、設備の故障予知や保全へ応用する事例も増えていますので、ベンチャーの先進的な取り組みも参考とし、製造拠点での利活用に向けて活動を強化しています。

また、製造拠点の生産活動に不可欠な、生産管理システムの機能追加や生産スケジューラの開発を行っています。生産管理システムは、調達計画、工程管理、需要予測、品質管理等、購買や在庫管理まで生産に関わる業務を広くカバーし、複雑に絡み合った各業務に必要な情報を一元化し、情報共有を実現することで、属人的な課題を克服します。生産スケジューラは、必要な生産量に対し、人員や設備などの生産に必要なリソースを照らし合わせ、割り当てることで生産スケジュールを立案することのできるシステムです。適切な時間配分や在庫引当、作業員の割り振りなどを行うことで、工程間の待ち時間をなくし、生産リードタイムを短縮することができる、スマートファクトリーの実現には重要な技術です。

Microsoft社のHoloLensなどのMR (Mixed Reality: 複合現実)、VR (Virtual Reality: 仮想現実)、AR (Augmented Reality: 拡張現実)を利用した作業者支援や技能伝承、RFIDやビーコンを利用したヒト・モノ・場所の管理などの技術獲得にも力を入れており、製造拠点の安全作業および教育、仕掛けの見える化などへの活用を推進しております。AI機能を実装したカメラ一体型組込装置などの開発も行っており、製造拠点の作業分析や動線解析を迅速かつ安価に実現し、標準化・最適化へ貢献する活動を進めて参ります。

## 2.3 デジタルツイン

スマートファクトリー化に向けて取得、蓄積された

データをAIやシミュレーション技術を利用した高度なデータ解析手法により予測や最適化を図るとともに、従来はベテラン社員が判断していた属人的な現場知見も取り込んだ独自のデジタルツインを構築すべく活動を強化しております。Siemens社のPlant Simulation等のシミュレーション・プラットフォームを導入、活用して離散型プロセスの最適化や設計合理化に取り組んでいます。また、原理原則に則った最適化検討におけるプロセスシミュレーションやCFD解析の取り組みにおいては、イノベーションセンターの研究開発との協業や開発環境を利用した検討や評価は非常に有益であり、今後も更に連携を深めて参ります。

## 3. 今後の課題と方向性

三菱マテリアルグループの製造拠点における情報通信技術の基盤整備が急速に進んでいます。物理的な現実空間で得たモノや環境にまつわるデータを、仮想空間上に再現する技術概念を指し、現実世界の環境を仮想空間へそっくり再現した「デジタルの双子」を意味するデジタルツインですが、単に現実空間をモニタリングするだけでなく、全体状況を踏まえて近い未来に起こりうる事象を予測し、複雑な現状を最適化することが可能です。IoT技術の進歩でリアルタイムに情報を双方向通信ができる恩恵により、ARやVRの技術を用いたリアルな視覚表現も可能になっています。

今後も、仮想と現実のデータの循環によるカイゼンの早回しを実現することで、ものづくりの製造現場における生産性向上に貢献し、「ものづくりの別格化」に繋がる魅力的な技術を創出する活動を推進するとともに、研究開発部門と連携を深め、相乗効果を醸成し、新たな価値の提供で事業へ貢献できるように取り組んで参ります。



橋本 博 Hiroshi HASHIMOTO  
先端システム領域 主任研究員

# ものづくり改善領域

後藤 真史

Monozukuri Innovation Support Field

Masashi GOTO

## 1. はじめに

ものづくり改善領域は、三菱マテリアルグループの「ものづくり力」を、競合他社から「別格化」させるための強力な支援、即ち課題抽出システム提供及び課題解決力の強化と解決支援により、成長のためのものづくり基盤を強化しながら、「ものづくり革新」を実現し続ける制度・土壌をつくる活動、をミッションとしている。

2021年度までは本社組織として部門横断的プロジェクトによる課題解決等を推進してきたが、これに従来の中央研究所の持つ専門的知見を加えて原理原則に基づくものづくり力別格化の更なる支援の強化をねらい、2022年4月にイノベーションセンターの1領域として発足した。「ものづくり革新」を実現するため、開発から量産への橋渡しに関する課題解決も視野に入れた、従来からの研究開発とは一線を画すユニークな組織である。

## 2. 組織

ものづくり改善領域は、主任技術主幹16名（内兼任1名、嘱託3名）、専任技術主幹6名（内兼任2名）、総合職5名（内兼任2名）の計27名で構成されている（2024年7月時点）。このうち、17名が中途採用である点は大きな特徴であり、材料メーカーのみならず多種多様な業界から、ものづくりを実践し課題解決のノウハウを有するメンバーが集まっているので、様々な課題に対応できる。また、お互いの専門知識を共有し成長し続けることができる環境は大きな強みと言える。

各メンバーは皆、複数の支援活動を兼務していることから単純にチーム分けすることは難しいが、大きくは“経営フレームワーク活動”，“拠点対応チーム活動”，および“ものづくり革新ゼミ”の3つの活動に分けることができる。

### ○経営フレームワーク活動

経営フレームワーク活動では、事業成長の根幹をなすものづくり基盤強化のために工場の実力を評価し、「るべき姿」「ありたい姿」である工場ビジョンとのギャップとして問題を顕在化する。特に、現在の自分の実力が世

界の競合のレベルに対してどの位置にあるのか見える化し、そこから必要な改善項目を抽出し工場課題の改善を加速させる効果が期待される（図1）。

担当するメンバーはいずれも、これまでの工場運営や改善活動の推進での豊富な経験と専門性を活かし、三菱マテリアルグループ各工場での基盤強化活動を強力に後押しする。

### ○拠点対応チーム活動

三菱マテリアルグループ各拠点の抱える様々な課題の中で、特にイノベーションセンターとして取り組むべき課題を拠点と議論し、テーマアップにつなげる活動である。各拠点の課題の全体像を十分に把握し、その重要性や優先順位をしっかりと見極めることが必要となることから、各拠点に対して専任チームを設け継続的に拠点と課題の共有と議論を行っており、顕在化された課題のみならず潜在課題の発掘も視野に、イノベーションセンターのプロジェクト実行組織等とも連携し活発な活動を展開している。

### ○ものづくり革新ゼミ

「ものづくり革新ゼミ」は、課題解決力の向上策のひとつとして、若手技術者が工場収益に貢献しつつ、課題解決の手法を学ぶ実践型教育プログラムである。2016年度からスタートしており、延べ280名を超える若手技術者（2024年4月時点）が受講し成果を上げている。

このプログラムでは、選抜された若手技術者が、もの

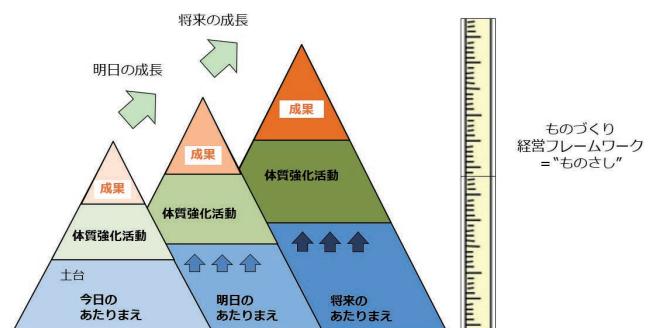


図1 経営フレームワーク

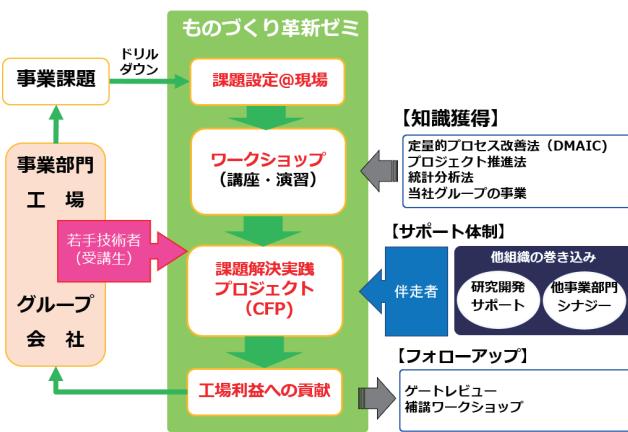


図2 ものづくり革新ゼミ

づくり改善領域メンバーによる「伴走者」という指導役のサポートを受けながら、テーマに応じた期間（標準は約1年）をかけて難しい課題の解決実践を通して事業収益に貢献するとともに、ものづくりの目利きができるリーダーを目指す。また、趣向を凝らしたユニークなワークショップも設けており、シックスシグマで提唱される定量的プロセス改善法（DMAIC法）を習得し、各工場で抱える難題に挑戦している。この支援では、さまざまな事業や技術を展開する当社グループの特徴を活かして、専門家や研究員を巻き込んだクロスファンクショナル・プロジェクト（CFP）として効果的に課題解決を行うことも特徴である（図2）。

### 3. 取り組み状況

経営フレームワーク活動は、2020年度から各工場へ順次展開を開始し、診断とその結果に基づく改善が順次進められてきた。今年度は、更に使いやすく、より高い目線での気づきを得られるよう改善を図った点検チェックシートを完成し、各拠点への展開を図っていく。

拠点対応チーム活動では、多岐にわたる事業を展開する当社グループ内の各拠点の持つ課題を共通のドリルダウン形式でまとめることで、共通言語による表現を実現した。今年度はこの内容のブラッシュアップと共に、各拠点間での比較分析等から事業や拠点横断の課題を深堀、

抽出する試みも進めていく。

ものづくり革新ゼミは、現在、三菱マテリアルグループのほぼ全ての事業領域で18件のテーマが活動中である（2024年7月現在）。年3回実施するワークショップは、新型コロナ禍時に始めたオンライン講義と集合研修を融合することで、より効率と効果の上がるよう工夫を進めている。また、「伴走者」としての活動で我々が獲得した技術情報を、グループ内で横断的に共有する技術交流会を主催している。更に課題解決に活用している品質工学や統計分析等の技術やノウハウを、グループ内に広く提供することを目的としたeラーニング教材を作成しており、本格的に活用を開始するところである。

### 4. 今後の課題

我々の活動は、各工場のものづくり力の別格化に向けた、基盤強化や改善力の向上支援であるが、それが単発の支援に終わるケースが少くない。しかし最終的には、各工場が現場において、現状に満足せず本質的な重要課題を掘り起こし迅速に解決する活動を常態化させること、即ち「ものづくり革新」を起こし続ける制度、土壤づくりに繋げる必要がある。そのためには、経営フレームワークによる工場実力診断と課題抽出、また課題解決においては定量的プロセス改善手法であるDMAIC法による本質的改善が、PDCAループとして各工場にしっかりと根付き、それぞれの文化となるようにしたいと考えている。

このために、我々が提供するツールや仕組み、支援内容を常に進化させながら、各工場の目線を忘れず、信頼される存在となるような支援活動を提供していく。



後藤 真史 Masashi GOTO  
ものづくり改善領域 主任技術主幹

# ものづくりプロジェクト軸

久保田 聰史 川上 潤 梅本 啓太

MONOZUKURI Project Management Office

Satoshi KUBOTA Jun KAWAKAMI Keita UMEMOTO

## Abstract

MONOZUKURI Project was launched in January 2024 as a matrix organization with the MONOZUKURI field axis. We develop production technologies for Mitsubishi Materials Group, utilizing cutting-edge technologies including IoT, AI technologies such as deep learning, robotics, image processing technology and cloud technology. Furthermore, we are discussing the ideal "Smart Factory", and working to identify technological issues that need to be developed. As a results, we are trying to solve the problems such as productivity, quality, and labor shortages.

キーワード：ものづくり，AI・デジタル技術活用，自動化，省人化，スマートファクトリー

## 1. はじめに

三菱マテリアル株式会社イノベーションセンターのものづくりプロジェクト軸は、前身組織である当社の中央研究所と戦略本社ものづくり推進部およびスマートファクトリー推進センターが2022年4月に統合され新しい組織となった後に、当社の各カンパニー・拠点のものづくり別格化に向けた技術開発をプロジェクト活動としてさらに推進させるため2024年1月の組織変革により新たに発足した組織になります。

組織体制としては当社のカンパニー・拠点のポートフォリオに合わせる形で金属事業プロジェクト（以下、金属PJ），銅加工事業プロジェクト（銅加工PJ），電子材料事業プロジェクト（電材PJ），加工事業プロジェクト（加工PJ），再生可能エネルギー事業プロジェクト（再エネPJ）の5つのプロジェクト組織から構成されています。

そして、各事業のプロジェクト軸において拠点のものづくりの品質向上や生産性向上、省人化という共通課題に対して、IoT技術、ディープラーニング等のAI技術、協働ロボット、画像検査、クラウド活用技術、OTネットワークといった技術を活用し、当社グループの競争力の源泉となる拠点のものづくり力向上に資するものづくり課題解決テーマを推進し、それを通じて技術開発・蓄積を行っています。

## 2. 組織と取り組み状況

2024年1月に現在のイノベーションセンターものづくりプロジェクト軸となり、各カンパニー・拠点ごとの課題を抽出し、開発プロジェクトとして推進しています。

ものづくりプロジェクト軸は、旧中央研究所でとられたいたマトリクス組織と同様に、ものづくりプロジェクト軸に所属する人員は、テーマが立ち上がる際に、プロジェクトマネジメントの経験や専門分野のスキルレベルから適切な人員を、ものづくり領域（先端システム、ものづくり改善、生産技術、量産化）より適切にアサインする組織体制を取っています。

また、各プロジェクト軸に属していない人員は、技術蓄積、人材育成を主とするものづくり領域に本務として所属しています。このようなマトリクス型の組織編成方式をとることで、テーマに対して柔軟に人員を配置し、最適な開発体制を取ることができ、当社の幅広いものづくりに共通する課題に対して、卓越したものづくり力と技術開発力で貢献すべく取組んでいます。

現在のものづくりプロジェクト軸における各事業プロジェクトは以下のようないわん構成となっています。

金属PJおよび再エネPJでプロジェクトリーダー（以下PL）が1名、加工PJでPL1名、電材PJおよび銅加工PJでPL1名の計3名を責任者とし、プロジェクト軸を本務として所属する19名で構成されています。

### 2.1 ものづくり別格化に向けた活動

当社の金属事業、銅加工事業、電子材料事業、加工事業、再生可能エネルギー事業ではさまざまな製品製造、サービスの提供を行っており、ものづくりの製造工程も、製品の種類、大きさや生産量、製造方法によって多種多様なものとなっています。しかしながら、各ものづくりの現場では、共通して直面している課題も多くあります。それは各拠点の製造現場での人手不足による将来的な

供給能力への課題、高品質・高精度が求められる市場ニーズに応えるための製造工程の品質維持管理と向上の課題、そして市場からの需要増に応えるための現状工程からのさらなる生産性向上と原価低減の課題になります。これらの課題は以前から顕在化している課題ではあるものの、近年の製造業を取り巻く事業環境の変化が激しく、将来の予測が困難な状況から、内容が高度化しており拠点単位での技術開発では一部対応しきれない状態となっています。

ものづくりプロジェクト軸では、このような難易度の高い新規技術開発や、汎用性があり全社横串で展開すべき取り組みとなる課題について、プロジェクト軸の取り組みテーマとして推進し、完了させることで各カンパニー・拠点へ成果移管し、事業に貢献することを目標としています。

## 2.2 注力する開発分野

注力する開発分野として当社グループの各製造プロセスに適した自動化技術の開発があります。

これまで各拠点において自動化が進んでいる主な工程としては「ワークの搬送」や「単純な目視検査」といった工程に留まっており、複雑形状の製品、組み合わせが複雑な部品の組み立て工程や検査工程については自動化に大きな障壁があります。

それらの自動化課題に対して、ものづくりプロジェクト軸では、協働ロボットやAMR（自立走行搬送ロボット）、画像処理などの技術や分野ごとに最新の自動化技術を用いることに加えて、それら技術とディープラーニングなどのAI技術を組み合わせることでこれまで人に頼っていた非常に微細な検査や熟練検査員の官能的な判断が必要な検査工程の自動化を実現し、本質の安定化、生産性の向上、人手不足への対応といった課題解決に取り組んでいます。

さらに技術的なソリューションを拠点に提供するだけでなく、将来的な拠点のあるべき姿としてスマートファクトリー像について、カンパニー・拠点と一緒に考え、マクロからミクロに至るレベルの議論を重ねることで目指すべき姿の明確化と開発すべき技術課題の抽出、整理に取組んでいます。検査システムのクラウド活用検討やOPC UAによる共通システム基盤検討の支援などが具体的な取り組みテーマとして動き始めています。

## 3. 今後の課題と方向性

各拠点に対しそれぞれの製造プロセスに適した自動化技術を拠点と一緒に開発する中で、今後さらに強化すべき取り組みは、イノベーションセンターとして解決するものづくり課題の掘り起こしと課題の整理、選定になります。

拠点のものづくり課題は、拠点毎に編成された拠点対応チームによる活動を通して抽出を行っています。しかしながら、各拠点の工場ビジョン、方針からトップダウンで下りてくる課題から、ものづくり現場の困り事のようなボトムアップ的な課題まであり、取組む優先順位や技術的難易度、必要とされる時期がそれぞれ異なります。プロジェクト軸のリソース（人員、予算、時間）も限られる中で、拠点との対話を通して、拠点からの期待、要望とイノベーションセンターが取り組むべき課題を整合し合意した上でプロジェクト軸の活動として取り組んでいくことが重要になってきます。

今後、当社のものづくり別格化への貢献に向けて、ものづくりプロジェクト軸としての取り組みを推進していきたいと思います。



久保田 聰史 Satoshi KUBOTA  
金属事業プロジェクト  
再生可能エネルギー事業プロジェクト  
プロジェクトリーダー



川上 潤 Jun KAWAKAMI  
銅加工事業プロジェクト  
電子材料事業部プロジェクト  
プロジェクトリーダー



梅本 啓太 Keita UMEMOTO  
加工事業プロジェクト  
プロジェクトリーダー

# 企画部 DX 推進グループ

村中 亮

Planning & Coordination Dept. DX Promotion Group

Ryo MURANAKA

## Abstract

Mitsubishi Materials Corporation, with the aim of further advancing and deepening its Mitsubishi Materials Digital Business Transformation (MMDX) digitization strategy in progress since 2020, has decided to carry out a new phase of activities as "MMDX 2.0" from 2022.

The Innovation Center has been actively engaged in research and development DX since 2020. Our department was established in 2021 to facilitate the Innovation Center's DX promotion. By transforming the R&D process, we will contribute to improving our competitiveness.

キーワード：DX, 電子実験ノート, データ活用, 顧客ニーズ, テキスト分析, 教育

## 1. はじめに

当社は 2020 年度より「ビジネス付加価値」、「オペレーション競争力向上」、「経営スピード向上」を 3 本柱とする全社デジタル化戦略 MMDX（三菱マテリアル・デジタル・ビジネス・トランスフォーメーション）に取り組んでいます。MMDX の活動は既に 2 年以上が経過しており、新たに MMDX2.0（ものづくりの強化、実行体制の強化、ボトムアップ活動の活性化の実現を目指す）のフェーズへ移行している<sup>1)</sup>。

イノベーションセンターは、2020 年度より MMDX の中の取り組みの一つとして研究開発部門での DX 活動（以下、研究開発 DX）を進めている。企画部 DX 推進グループはイノベーションセンター内の DX 活動全般の推進・サポートを目的として 2021 年度下期に発足した。

## 2. 組織と取り組み状況

DX 推進グループは 8 名の人員で構成されており、センター員に寄り添い研究開発業務全般のトランスフォーメーションを実現することをミッションとして掲げています。本活動を通じ、最終的に、当社の競争力向上へ貢献することを目指す。

研究開発 DX では、研究開発データ蓄積のための電子実験ノート WG や蓄積したデータを活用するデータ活用 WG など複数のワーキンググループを立ち上げて取り組みを進めている。ここでは、それら取り組みの一部について概要を紹介する。

### 2.1 電子実験ノート

イノベーションセンターでは、研究開発記録のガバナンス強化や実験データの共有・活用を目的として、電子実験ノート（以下、ELN）を研究開発記録の蓄積・管理に関する基盤ツールとして位置付け、2021 年度より運用している。当部署は ELN の運用管理や普及推進を担当している。現時点では、研究開発テーマとの相性などもあり全ての研究員が利用できる状態にはないが、今後も段階的に利用できる研究員の数を増やしていく計画である。

ELN の運用により、属人的になりがちな研究開発記録やノウハウをより効率的に組織知として蓄えること、引き継ぎ作業や技術伝承など情報伝達業務の負荷低減、蓄積されたデータの利活用などに期待する。

### 2.2 データ活用

当社では、先駆的な研究員がマテリアルズインフォマティクス（以下、MI）を主導してきた<sup>2,3)</sup>。一方で、MI やデータ活用はあらゆる課題に対して解決策となる万能薬ではない。テーマによる向き不向き、原理原則や経験に基づいた研究開発が総合的に合理的となる場面も存在する。そこで、データサイエンティスト協力のもと研究開発 DX のデータ活用として、研究員から共有された実験データをもとに、データ保管ルールの提案や具体的なデータ分析、実験条件の提案などのサポートを行っている。また、研究員がスピーディーにデータ活用を進められるようなデータ活用インフラの整備とサポート体制について検討を進めている。このような地道な取り組みによって、データ駆動型の研究開発が浸透することを目指す。

している。

### 2.3 テキスト分析

多くの企業において、様々な社外情報ソースを利用してインサイトを得る取り組みが行われている<sup>4)</sup>。イノベーションセンターにおいても特許情報を対象とした分析は取り組みが進められている。

現在検討を進めているのは、社内外にある技術情報のテキストデータ分析である。この分野では数年前より生成AIが台頭している。情報ソースとの相性を見極めながら、研究員が利用しやすいサービスを検討し、効率的にインサイトが得られる仕組みづくりを進めていきたい。

### 2.4 顧客ニーズ

研究開発においてお客様のニーズや困り事などの把握は重要なものの、情報収集活動の効率に課題があった。そこで、2022年度より従来のマーケティング活動に加え、MA配信（マーケティング・オートメーション）やテレフォンマーケティングを併用している。

MA配信の内容は、センター内で取り組んでいる技術や製品に関する情報であり、配信を通じて取得したニーズや困り事に関する情報を活用し、より良い技術・製品を素早くお客様へ提供することを目指している。

なお、過去にMA配信した内容は、『微細形状付与技術』、『熱電発電』、『金属3Dプリンタ』、『耐火プラスチック』、『銀フリー接合材』である。既に情報をキャッチされている方もそうでない方も、今後の配信内容に注目頂けると幸いである。

### 2.5 教育

当社は2025年度に全社で計1000名、2030年に全社で計2500名のデジタル専門人材育成を目指している。当センターでは、研究員のデータ利活用促進に向け、引き続きデータサイエンティスト向け講座やPythonなどのプロ

グラム言語の講座受講についてフォローを推進していく。

## 3. 今後の取り組みと課題

ELNやデータ活用などでは、デジタルツールの利活用に留まらず、研究員同士の有機的なつながりを伴った成果創出を期待している。また将来的には各カンパニーのディビジョンラボとの連携も一層深化させていきたい。

イノベーションセンターは民間の研究所として2017年に設立100周年を迎えた。膨大な過去データの一部は、依然として紙や各種記録媒体に収納されたままであり、デジタルデータとして利活用が進められていない。この点は今後対応が必要な課題である。

最後に、GX（グリーントランスマネーション）など世の中の関心事はこれからも変化し続ける。外部環境の変化に速やかに対応できる組織を目指し、研究開発DXの推進を粘り強く継続していきたい。

## 文 献

- 1) <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2022/22-1102.html>
- 2) <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2022/22-1014.html>
- 3) <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1031.html>
- 4) <https://www.meti.go.jp/policy/economy/chizai/chiteki/pdf/datapoint.pdf>



村中 亮 Ryo MURANAKA  
企画部 DX 推進グループ グループ長

# パン酵母による金のバイオソープションと新規材料の開発

飯島 遥 鈴木 峻平 椎木 弘 小西 康裕

Au Biosorption by Baker's Yeast and New Material Development

Haruka IIJIMA Shunpei SUZUKI Hiroshi SHIIGI Yasuhiro KONISHI

## Abstract

E-Scrap, which is waste circuit boards from home appliances and various electronic devices, contains high concentrations of valuable metals such as gold, silver, copper, and palladium. As a raw material for smelting, it is desired to increase the amount of E-Scrap processing. However, there are many obstacles to increase throughput by extending existing processes. The practical application of metal recovery using micro-organisms (biosorption) is being considered to complement existing treatment methods. We focused on biosorption of gold in E-Scrap by baker's yeast. For the practical application of this technique, we developed a new large-scale experimental equipment that can treat more than 10 kg of E-Scrap in a batch and compared it with a beaker scale to confirm the usefulness of the technique. Furthermore, to create a unique material, gold ions adsorbed on the cell surface of yeast were successfully reduced to produce nanoparticles by adding a reducing agent. Using the yeast with gold nanoparticles, dispersions were prepared, highly sensitive labeling reagents for bacterial and conductive membranes with a reduced gold content were developed. This study shows that it is possible to synthesize functional materials with unique properties from gold in waste.

キーワード：金属リサイクル，バイオソープション，酵母，ナノ粒子，新素材

## 1. 緒 言

金は高い導電性や安定性、またその特徴的な光沢から、電子機器や医療、宝飾品等で用いられている。近年では金ナノ粒子の市場も拡大しており、2019年には2億1440万ドル、2025年には倍以上の4億7960万ドルもの市場になると予測されている<sup>1)</sup>。しかし金の可採年数はあと20年との調査結果もあり<sup>2)</sup>、今後リサイクルは必要不可欠であるものの、そのリサイクル率は日本国内において2017年時点で34%と低調である<sup>3)</sup>。現在のリサイクルの主な原料は家電や各種電子機器類の廃基板であるE-Scrapである。E-Scrapには金や銀、銅、パラジウムといった有価金属が高濃度に含まれており、製錬原料の供給源として処理量の増加が望まれている。

貴金属の回収方法として、現在は原料を炉で溶解させ、金属を精製する乾式プロセスが主流である。しかしながらE-Scrap中の樹脂や重金属が操業に悪影響を及ぼすため、既存のプロセスの延長での処理量増加は困難である。一方、湿式プロセスは低成本で環境負荷も低く、低い金属濃度でも回収可能という特長を有している。**表1**に湿式の回収方法と適応濃度<sup>4)</sup>を示す。我々はこれら湿式

表1 金属濃度に応じた湿式分離方法  
Wet separation technology based on metal concentration<sup>4)</sup>

回収方法	適応濃度
バイオ技術	<数 g/dm <sup>3</sup>
イオン交換樹脂による補足	<数 g/dm <sup>3</sup>
電解採取	数 100 mg/dm <sup>3</sup> ～数 10 g/dm <sup>3</sup>
溶媒抽出法	数 g/dm <sup>3</sup> >

回収方法の中でもパン酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) によるバイオ技術に注目した。パン酵母は細胞表面の官能基に溶液中の金属イオンを選択的に吸着するバイオソープションで知られている<sup>5)</sup>。本来は金の材料合成は純金に精製してから行うが、酵母で回収した金をワンステップでナノ粒子化させることで後段の精錬工程が省略可能となり、プロセスコストが低減できると考えている。我々はバイオ技術を用いてE-Scrapから金を低成本・高効率で回収し、さらに新規の金ナノ粒子材料を作製する、**図1**のような新たなリサイクルフローの構築を目指している。

本稿ではパン酵母によるE-Scrap中の金のバイオソー

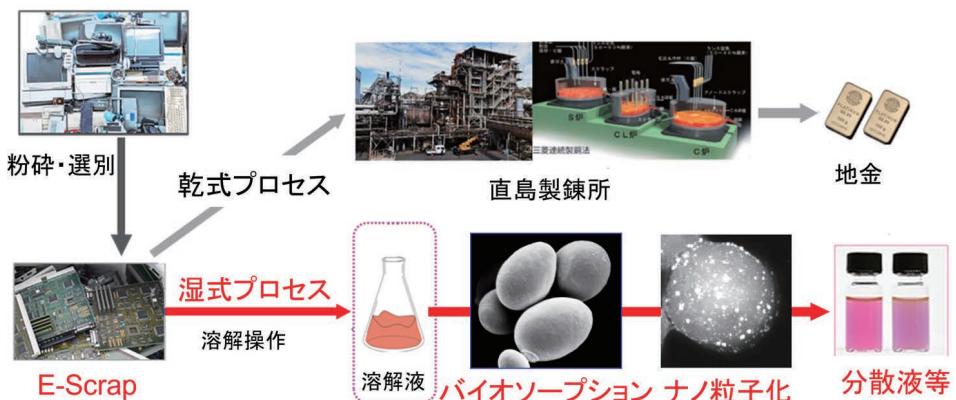


図1 E-Scrap の新規リサイクルフロー  
New recycle flow of E-Scrap

ーションを評価し、また本技術の実用化のため、スケールアップした実験機を新規に開発し、ビーカースケールとの比較を行い有用性を確かめた。

また、得られた金ナノ粒子担持酵母による新規材料の開発を行った。これまで、金属ナノ粒子とポリマー粒子との複合体により、細菌を検出する独自技術を開発している<sup>6)</sup>。これについて、ポリマーを実細胞に置き換えた材料開発を目指した。加えて、電子ペーパーやテキスタイル応用を意図した金ナノ粒子とセルロースナノファイバー(CNF)を複合した高強度・高導電率の新材料も作製している<sup>7)</sup>。これについても、酵母に吸着した金ナノ粒子を用いることで、リサイクル原料で且つ作製が可能な新材料の開発へと発展させた。

## 2. 実験方法

### 2.1 E-Scrap からのバイオソープション・ナノ粒子還元

実際に市場に流通している E-Scrap を、イオン交換水で 50% に希釀した王水に浸漬させ、1 晩静置の後、残渣を取り除いて E-Scrap の溶解液を得た。誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) により、溶解した金属イオンの濃度を測定した。

次に E-Scrap の溶解液に乾燥酵母（オリエンタル酵母工業（株））を 36 g/L となるように加え、攪拌して懸濁させた。5 分間の攪拌後、遠心分離で固液分離し、孔径 0.2 μm のフィルターで上澄み液をろ過した。ろ液中の金属イオンを ICP で測定し、酵母添加前後の溶液中の金属イオン濃度の変化から、酵母への各金属の吸着率を算出した。ろ液に新たな乾燥酵母を加えて同様の操作を行うことで、多回バッチ操作による金回収率の向上を図った。また吸着操作後の酵母はイオン交換水で洗浄し、遠心分離で上澄みを除去した。この洗浄工程を 3 回繰り返し、金イオンを吸着した酵母を得た。

酵母上の金イオンを各種化学還元剤で還元し、酵母表面に金ナノ粒子を生成させた。還元後の酵母を 3 回洗浄し、金ナノ粒子担持酵母を得た。この酵母を透過型電子

顕微鏡 (TEM) で観察し、暗視野顕微鏡で散乱スペクトルを得た。

これら技術の実用化検討のため、大型の実験機を組立て、スケールアップによる課題の抽出を行った。この実験機を用いると 10 kg 規模の E-Scrap の処理が可能となる。ビーカースケールと同条件で、酵母による金の吸着・還元剤によるナノ粒子生成を行った。

### 2.2 分散液の調製と新材料の作製

得られた金ナノ粒子担持酵母の材料応用を検討した。まず、酵母から金ナノ粒子を剥離し、金ナノ粒子分散液の生成を試みた。金ナノ粒子担持酵母に細胞壁溶解酵素 (Zymolyase) を加え、分解した細胞を除去することで金ナノ粒子分散液を得た。同様にアルカリ処理として NaOH を加えて沈殿した細胞を除去することでも金ナノ粒子分散液を得た。これらの方法によって得られたナノ粒子分散液について、粒径やゼータ電位の測定を行った。

次に、酵母上に金ナノ粒子が吸着した状態での材料応用を検討した。近年、金ナノ粒子とポリマー粒子からなる複合体を形成した後、細菌の抗体を導入し、構造体の光散乱に基づいた白色の散乱光で細菌の結合を識別する技術を確立している。このポリマー粒子を酵母に置き換えて細菌の検出を試みた。アスコルビン酸ナトリウムを還元剤として酵母上で金ナノ粒子を合成し、分子修飾により抗大腸菌 O26 抗体を導入した。抗体修飾した金ナノ粒子担持酵母と大腸菌 O26 を混合しスライドガラスに滴下、乾燥させ、暗視野顕微鏡で観察した。

また、我々は CNF 分散液と金ナノ粒子分散液を混合、吸引ろ過して複合膜を作製する技術を確立している。これに対して金ナノ粒子を金ナノ粒子担持酵母に置き換えて複合膜を作製した。前述の金ナノ粒子担持酵母に塩化金酸、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ポリビニルアルコールを添加し、再還元金担持酵母を得た後、この分散液と CNF 懸濁液を混合し、ろ過・乾燥させて複合膜を作製した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 パン酵母によるバイオソープション

E-Scrap の溶解液に酵母を加えた際の各金属の吸着率を図 2 に示す。金の吸着率は 96% となった一方、他の金属はほとんど吸着しない結果となった。金以外の卑金属に関しては酵母に付着しているだけであり、洗浄工程で洗い流すことが可能である。このことは後述の還元操作の後、酵母の周りに金以外の粒子は生成していないことからも確認された。

ビーカースケールにおける溶液 pH が同一の吸着試験について、吸着平衡時の液相の金イオン濃度と酵母上の金イオン濃度を図 3 に示す。各試験ごとの溶解液中の金イオン濃度や他の金属イオン濃度は異なるものの、吸着平衡線は線形関係になることが分かった。吸着平衡における液相の金濃度  $C$  (mg/L) と酵母細胞金濃度  $q$  (mg/kg) は、分配係数  $K_d$  (L/kg) を用いて式 1 で示される。

$$q = K_d C \quad (1)$$

本試験においては分配係数  $K_d = 51$  となった。このことから、吸着平衡においては他の夾雑イオンの影響は受けず、金のみ選択的に回収できることが確かめられた。

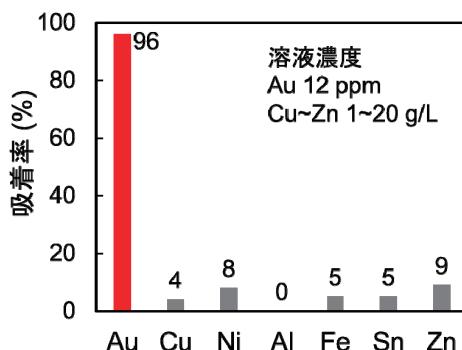


図 2 各金属の吸着率  
Adsorption ratio of each metal

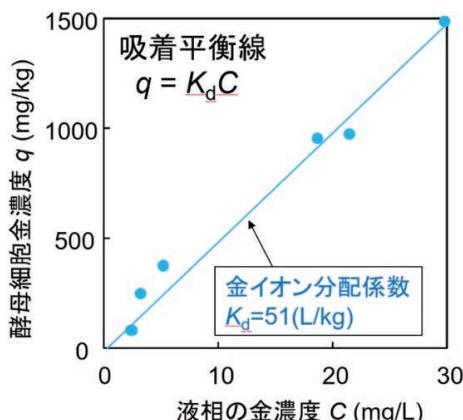


図 3 金の吸着平衡  
Adsorption isotherm of Au

図 4 に、アスコルビン酸ナトリウムを還元剤として用い、酵母上で金ナノ粒子を生成させたときの TEM 像を示す。溶液の色も金ナノ粒子の生成を示すプラズモン共鳴により赤紫色に呈色した。アスコルビン酸ナトリウムとギ酸ナトリウムで還元した酵母の散乱スペクトルを、500 nm 付近のピークで規格化し図 5 に示す。金ナノ粒子生成による散乱強度の増大が確認された。水素化ホウ素ナトリウム、ヒドロキシルアミン塩酸塩を還元剤としたときも金ナノ粒子が生成し、比較的還元力の弱い還元剤を用いても金ナノ粒子が合成できることが明らかとなった。またいずれの金ナノ粒子担持酵母も各還元剤による散乱強度やピーク波長は均一であったことから、一様に金ナノ粒子が生成していると示唆された。

次に図 6 に示す大型実験機を用いて E-Scrap の溶解から酵母によるバイオソープション、ナノ粒子への還元を行った。この実験機は E-Scrap を王水に浸漬させる溶解槽、酵母を添加し金イオンを吸着させる吸着槽、還元剤を加え金イオンを還元させる還元槽、廃液槽の 4 つの槽から構成され、各槽間が送液用の管でつながっている。各種操作条件を検討した結果、図 7 に示すように 4 回吸着試験を繰り返すことで金の総吸着率 90.8% を達成した。

複数回吸着操作を行った結果と吸着等温式による図式解析を図 8 に示す。金イオンに関する物質収支から、操

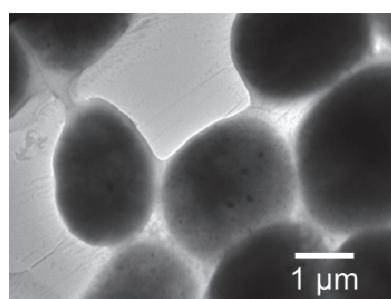


図 4 金ナノ粒子担持酵母の TEM 像  
TEM image of yeast with Au nanoparticles

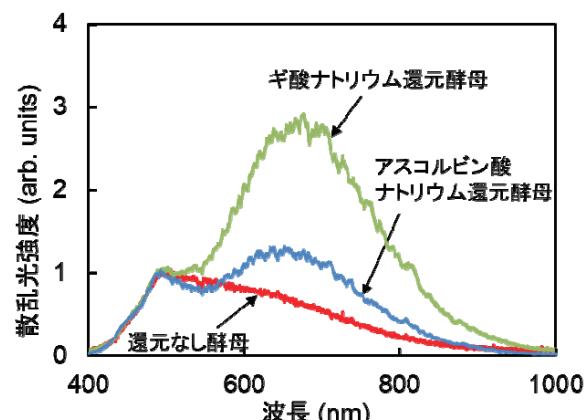


図 5 金ナノ粒子担持酵母の散乱スペクトル  
Scattering spectrum of yeast with Au nanoparticles



図 6 大型実験機  
Large-scale equipment

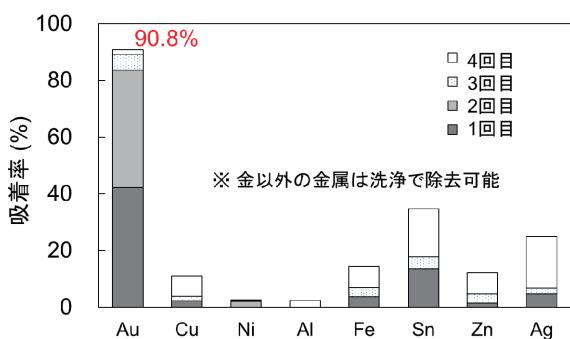


図 7 複数回吸着による各金属の吸着率  
Adsorption ratio of each metal upon repetition

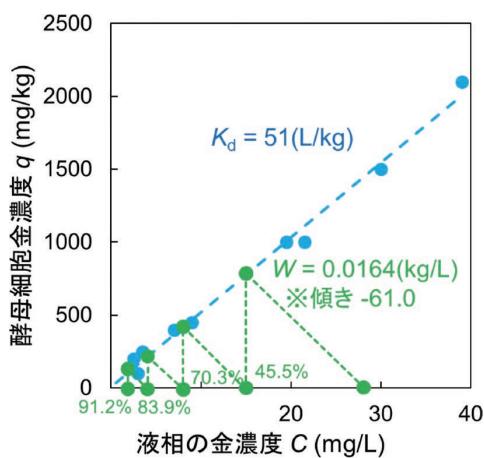


図 8 金吸着率の解析  
Analysis of Au adsorption ratio

作線は式 2 で与えられる。添え字 in と out は装置からの流入と流出,  $W$  (kg/L) は酵母添加量である。吸着の際に投入する酵母には金は含まれないため,  $q_{in}$  は 0 となる。各バッチ操作では吸着平衡が成立し,  $(C_{out}, q_{out})$  は吸着平衡線上に位置する。そのため n 回目の金イオン総吸着率  $\eta_n$  は式 3 で表される。

$$(q_{out} - q_{in}) / (C_{out} - C_{in}) = -1/W \quad (2)$$

$$\eta_n = 1 - (1 + K_d W)^{-n} \quad (3)$$

本試験においては金の初期濃度 28 mg/L の溶液を用い, 0.0164 kg/L の酵母濃度になるように酵母を投入した。式 2 より, ピーカースケールの試験で得られた吸着等温線との交点を算出すると, 1 回目の吸着終了時点では液相には 15.5 mg/L の金が残存している。よって吸着率は 45.5% となる。同様に 4 回目までの吸着率を算出した結果を表 2 に示す。この結果より, ピーカースケールで得られた分配係数を用いてスケールアップした際の金の吸着率を説明でき, スケールアップの成功を確認した。また金イオンの総吸着率の理論値は実測値と良好に一致したことから, 吸着操作の所要回数を理論的に求める手法が確立できたと言える。

次に, 還元槽で金ナノ粒子を吸着した酵母に水素化ホウ素ナトリウムを加え, 酵母上で金イオンを還元した。この酵母を TEM で観察したところ, 金ナノ粒子の生成が確認できた。また吸着した金イオンの内 97.4% の還元が確かめられた。還元剤の種類によりピーカースケールと同様ナノ粒子の大きさや分散状態を制御できると考えられる。

### 3.2 新規材料の評価

金ナノ粒子担持酵母から分散液を作製した。その粒径とゼータ電位を表 3 に示す。還元剤としてヒドロキシルアミン塩酸塩を用いた場合のみ酵素処理, アルカリ処理のみでも分散液を得ることができたが, 他の還元剤による還元では酵素処理に加えてアルカリ処理も行うことで分散液を得た。いずれの分散液もプラズモン共鳴に基づく赤紫色に呈色し, これまでにない新規の分散液の作製手法となった。また還元剤によって粒径の異なる一様なナノ粒子分散液が得られることが分かった。

図 9(a) に金ナノ粒子複合体による大腸菌検出の模式図を示す。抗体を介して金ナノ粒子と大腸菌が結合し, 散乱光が観測される。図 9(b) にはポリマーと金ナノ粒

表 2 スケールアップの吸着率  
Adsorption ratio of scaling-up

吸着率 (%)	1回目	2回目	3回目	4回目
計算値	45.5	70.3	83.9	91.2
実測値	42.3	83.6	89.0	90.8

表 3 Au ナノ粒子の粒径とゼータ電位  
Particle size and zeta potential of Au nanoparticles

還元剤	粒径 (nm)	ゼータ電位 (mV)
水素化ホウ素ナトリウム	1.1 ± 0.1	-20.3
アスコルビン酸ナトリウム	19.3 ± 5.3	-23.2
ギ酸ナトリウム	20.8 ± 2.2	-18.2
ヒドロキシルアミン塩酸塩	49.3 ± 13.7	-20.0

子の複合体、図9(c)にはポリマーを酵母に置き換えた複合体の暗視野顕微鏡像を示す<sup>6)</sup>。いずれの複合体においても金ナノ粒子由来の白色の散乱光が観測され、O26の識別に成功している。このことから金ナノ粒子担持酵母によっても大腸菌の選択的な検出が可能と言える。なお、本技術は細菌の培養を必要とせず、1時間以内での迅速な検査が可能なため、今後新たな検査手法としての実用化が期待される。

図10に金ナノ粒子担持酵母とCNFを混合して得られた複合膜の外観と模式図、図11に表面と断面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。金ナノ粒子とCNFの複合膜は、金の含有率13 vol%において金並みの導電性( $2.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ )を示すことが報告されている<sup>7)</sup>。このときの膜の引張強度特性は金板の5倍以上である。一方、金ナノ粒子担持酵母とCNFの複合膜においても、金の含有率14.9 vol%で導電率は $1.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ と金属膜に匹敵する

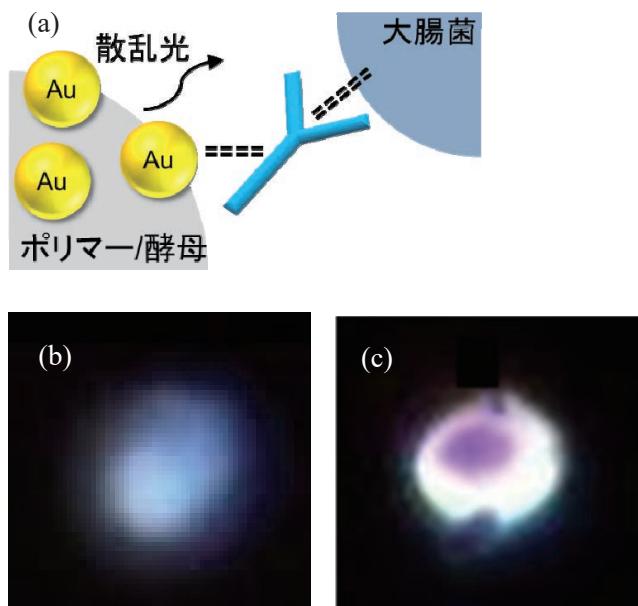


図9 (a) 散乱光による細菌検出の模式図 (b) ポリマー粒子複合体による大腸菌検出 (c) 酵母複合体による大腸菌検出

(a) Schematic diagram of cell detection by scattering light  
Detection of *E. coli* by (b) Polymer complexes (c) Yeast complexes

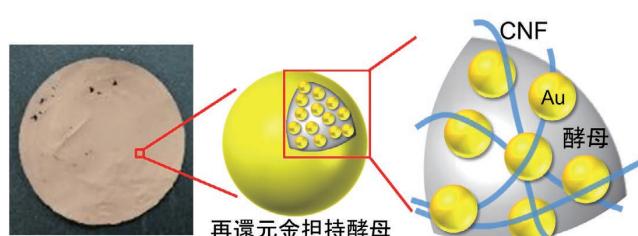


図10 金ナノ粒子担持酵母とCNFの複合膜  
Yeast with Au / CNF hybrid membrane

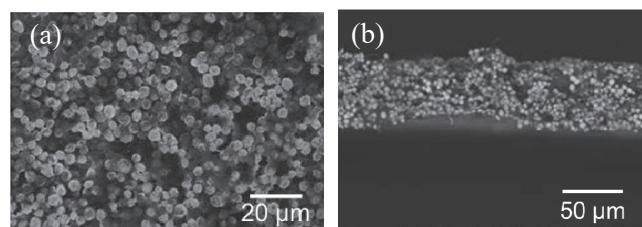


図11 金ナノ粒子担持酵母とCNFの複合膜のSEM像 (a) 表面 (b) 断面

SEM image of yeast with Au / CNF hybrid membrane  
(a) Surface, (b) Cross section

値となった。また強度も金ナノ粒子–CNF複合膜と同等であった。CNFは酵母粒界に存在し、バインダとして機能すると考えられ、酵母によって体積が増えて導電性や強度への影響は軽微であることが確かめられた。金特有の光沢は劣るものとの金属的な導電性は十分に有しており、次世代デバイスへの新たなリサイクル材料応用として期待できる。

#### 4. 結 言

新材料開発に向けたE-Scrap中の金の回収のため、パン酵母によるバイオソープションを検討した。高効率で高速な回収が可能であり、90%以上の吸着率を達成した。また酵母上で金イオンを還元し、金ナノ粒子担持酵母を作製した。これら技術の実用化のためスケールアップした装置を新設し、ビーカースケールと同等の効率での金の回収を可能とした。

また金ナノ粒子担持酵母の応用として、分散液の作製をはじめ、細菌の検査標識や金含有量を低減させた導電膜を開発した。従来の材料を酵母に置き換えると同等の性能が確認され、金ナノ粒子担持酵母の材料としての有用性が明らかとなるとともに、次世代材料として期待される。

#### 文 献

- IMARC, Gold Nanoparticles Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2020–2025.
- (独)エネルギー・金属鉱物資源機構、鉱物資源マテリアルフロー2018 金 (Au)
- C. Yamauchi, *Journal of MMJ*, **131**, 103–114 (2015).
- J. Shibata and A. Okuda, *Journal of MMJ*, **118**, 1–8 (2002).
- N. Saitoh, R. Fujimori, M. Nakatani, D. Yoshihara, T. Nomura and Y. Konishi, *Hydrometallurgy*, **181**, 29–34 (2018).
- S. Tanabe, S. Itagaki, K. Matsui, S. Nishii, Y. Yamamoto, Y. Sadanaga and H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **94**, 10984–10990 (2022).

- 7) H. Shiigi, T. Tomiyama, M. Saito, K. Ishiki, D. Nguyen, T. Endo, Y. Yamamoto, X. Shan, Z. Chen, T. Nishino, H. Nakao and T. Nagaoka, *Chem. Nano Mat.*, **5**, 581–585 (2019).



鈴木 峻平 Shunpei SUZUKI  
開発 PMO-C1



飯島 遥 Haruka IIJIMA  
開発 PMO-B2

椎木 弘 Hiroshi SHIIGI  
大阪公立大学 教授

小西 康裕 Yasuhiro KONISHI  
大阪公立大学 客員研究員・名誉教授

# CSP を用いた ZnO 粉末焼結過程における 低温域での粒子成長の観測

佐野 陽祐 野中 荘平

Particle Growth Observation of ZnO during Sintering Process  
in Low-Temperature Range Using CSP

Yosuke SANO Sohei NONAKA

## Abstract

In recent years, reducing energy consumption in manufacturing processes has become an extremely important issue in industry from a decarbonization perspective. Especially, ceramics are widely used as functional materials, but also require high sintering temperatures and pressures for production. Recently, for producing bulk ceramics with low energy processes, CSP (=Cold Sintering Process) technology has been proposed. In this study, we investigated sintering mechanisms at low temperatures in the ZnO+acetic acid system by CSP. We measured expansion/shrinkage rates during the sintering processes and observed volume change rates as a function of time. By analyzing the sintering rates, two different shrinkage rate components were observed in the sintering processes at 623 K. It was suggested that these were related to physical quantities caused by grain rearrangement and grain growth, respectively. In addition, we measured the relative density and SEM image of the samples after the sintering processes. The minimum pressure needed to achieve 95% relative density can be decreased to 25 MPa under sintering temperature of 623 K. From the point of view of lowering the temperature, it was found that a relative density of 95% or more could be achieved by sintering at 473 K under a pressure of 200 MPa.

キーワード：酸化亜鉛，低温焼結，粉末冶金，粒成長，セラミック

## 1. はじめに

セラミックスは高い耐熱性、硬さ、耐食性等の金属には無い優れた特性を有することから、エンジン、タービン部材、炉材、切削工具など多くの構造材料として活用されている。さらには電気、磁気、光学的な特性を利用して磁性材料、基板、圧電材料、光学材料、誘電体材料など、機能材料としても用途が幅広い<sup>1)</sup>。

一般にバルク状のセラミックス材は、対象となる材料の原料粉末を焼結する工程により製造されるが、十分な焼結密度を得るために、1300 Kを超える高い焼結温度を必要とすることが多い。このため必要な温度に加熱するための設備コストの増加、及び加熱、冷却に長時間を要することによるリードタイムの増大などの課題がある。特に近年は脱炭素化を目標に、省エネの観点から焼結温度を低温化する技術の開発が求められている。

セラミック焼結に関する低エネルギー化技術の研究は、1970年代以降盛んに行われている<sup>2)</sup>。1980年代までに、密閉系で溶液と圧力を組み合わせることにより<sup>3)</sup>、

300 MPa以下、623 K以下の比較的低温条件で焼結可能な技術が開発された。しかしながら、反応を密閉系で行う必要があるため、量産性に課題があった。2016年になると、粉末に溶液を加え粘度の高いスラリーを開放系で加圧焼成する、CSP (=Cold Sintering Process) 技術が報告された<sup>4)</sup>。これにより、低温焼結技術を産業界に必要なグラム～キログラム規模で応用できる可能性が示唆された。それ以降現在に至るまで、CSPに関する低温焼結メカニズムに関する論文が多く報告されている<sup>3, 5)</sup>。

今回我々は、セラミックの中でZnOに着目した。ZnOは透明導電性や毒性が低い特長を持ち、エレクトロニクス分野で種々の実用化が検討されている。近年のZnOに関するCSPの研究では、例えば2021年には<sup>6)</sup>、亜鉛アセチルアセトナートによるZnOナノ粉末の低温焼結効果について報告されており、413 K、350 MPaの条件で200 s以上焼成することで、ZnOはその相対密度の90%以上まで緻密化することが知られている。また、A. Ndayishimiyeらのグループの報告では、酢酸とZnOナノ粉末の系におけるCSPにて、428 K、320 MPaの条件で、ZnOの相対

密度が98%以上まで到達することが知られている。

しかしながら、これらはいずれも300 MPa以上の圧力で研究された結果であり、産業界においてCSPを利用したZnOバルクをキログラムスケールで製造する場合、装置荷重の制限からさらなる低圧化が必要である。また同低圧条件下において、相対密度95%以上の焼結の後段階の焼結メカニズムの詳細を明らかにし、工程設計の指標を得ることが重要である。そこで今回我々は、CSPによるZnOバルクの製造技術の産業界での実用化を目指し、ZnO+酢酸系における低温域での焼結過程において焼結時の圧力を変量し、その収縮速度と断面組織画像と相対密度を用いて粒成長を観測した。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル調整方法

酢酸（特級99.7%，関東化学社）を純水で希釈し、酢酸水溶液を0.5 Mに調整した。ZnO粉末（粒子径：40～100 nm, Alfa Aeser社）1.5 gと酢酸水溶液もしくは純水0.3 gを、めのう製の乳棒と乳鉢を用いおよそ5 min混練した。

### 2.2 サンプル焼成工程

混練後のサンプルを、離型剤としてグラファイトスプレーを表面に噴射塗布した直径1.28 mmもしくは2.56 mmの超硬合金製の金型に充填し、ホットプレス（=HP）装置（新東工業社）にて加圧焼成を行った。プレス圧力は12.5, 25, 50, 200 MPaとした。焼成温度に関しては昇温速度10 K/minで昇温し、①HP温度473 Kまで到達した後に冷却、②HP温度573 Kまで到達後に冷却、③HP温度623 Kまで到達後に冷却、④HP温度623 Kに到達後に1 h保持し冷却、の計4条件作製した。焼成工程におけるサンプル高さの時間変化を測定することを目的に、HP装置の下パンチの高さ座標を精度10 μmで測定した。

### 2.3 サンプル評価方法

得られたサンプルの密度は以下の手順でアルキメデス法により算出した。電子天秤（SD-120L, Alfa Mirage社）を用いて、乾燥状態のサンプルを空气中で重量( $W_A$ )測定し、その後、金属加工油（クリセフォイルF8, ENEOS社）を含侵させ、空气中における重量( $W_A^0$ )及び水中における重量( $W_w^0$ )をそれぞれ測定した。測定温度における、空気の密度を $\rho_A$ 、水の密度を $\rho_w$ として、密度 $\rho$ を以下の式により算出した。

$$\rho = \frac{W_A}{W_A^0 - W_w^0} \times (\rho_w - \rho_A) + \rho_A \quad (1)$$

算出された密度から、酸化亜鉛の真密度5.606 g/cm<sup>3</sup>に対する割合として相対密度を算出した。

密度算出後のサンプルを樹脂に埋め込み、機械研磨により平坦化した後、イオンミリング装置にて2 hのミリング処理を行った。その後、走査電子顕微鏡を用い、サンプル断面のSEM画像の撮影、及びEBSD画像の取得を行った。

## 3. 結 果

### 3.1 サンプル密度と焼成温度・圧力依存性

図1に、それぞれの実験で得られたサンプルの相対密度を示す。縦軸は相対密度、横軸は焼成温度である。横軸の一番右の系列（623 K+1 h保持）は、623 Kに到達後、さらに1 hの保持工程を加えたサンプルに対する結果を示している。記号はそれぞれ、（◆）酢酸水溶液で12.5 MPa、（▲）酢酸水溶液で25 MPa、（■）酢酸水溶液で50 MPa、（□）酢酸水溶液で200 MPa、（●）純水溶媒で200 MPa、（○）純水溶媒で50 MPaを表している。

純水溶媒50 MPaの試験では、623 Kに到達後のサンプルは焼結が十分に進まず、バルク強度の小ささが原因で、密度測定を行うことができなかった。623 Kに到達後に1 hの保持工程を加えたサンプルでは、その相対密度が67%まで緻密化した。純水溶媒で圧力を200 MPaに増加させると、623 K到達時点で82%，さらに1 hの保持工程を経ると99%まで緻密化が進行した。圧力による焼結促進効果が観測された。

次に酢酸水溶液を用いたサンプルにおいて、200 MPaの焼結圧で試験したサンプルは、473 Kに到達した時点でその相対密度が98%で緻密化した。さらに高温で試験

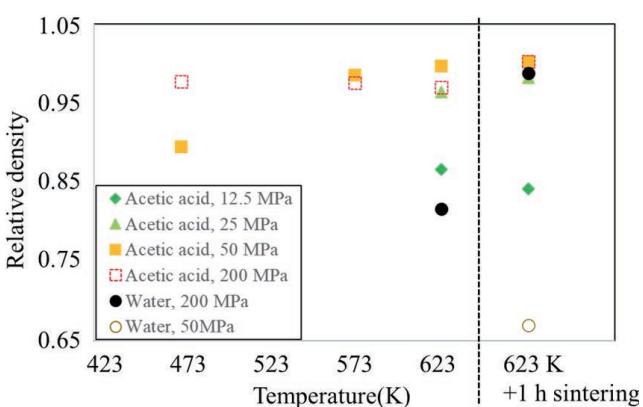


図1 サンプル焼成温度および圧力に対する焼成体の相対密度。横軸：焼成温度。一番右の系列は、623 Kに到達後に一時間は焼成を加えた結果である。縦軸：相対密度

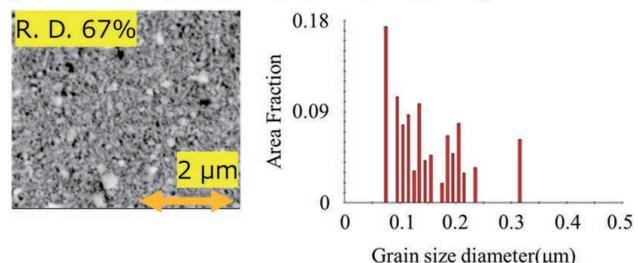
**Relationship between relative density of ZnO and sintering temperature. A horizontal axis represents sintering temperatures that these samples eventually reached in a stepwise increase in temperature. Only the rightmost data included a hold time of 1 h after reaching 623 K. A vertical axis is the relative density of ZnO**

を行った 623 K に到達後に 1 h の保持工程を経たサンプルでは、その相対密度が 100%まで緻密化した。酢酸水溶液で 50 MPa の条件で試験したサンプルにおいては、相対密度が試験温度の上昇と共に増加した。その相対密度は 473 K で 89% あり、623 K に到達後に 1 h の保持を経たサンプルで相対密度は 100% であった。酢酸水溶液で 25 MPa で試験をしたサンプルにおいても、50 MPa のサンプルと同様の傾向を示し、623 K に到達後に 1 h の保持工程を経たサンプルでは相対密度 98% まで緻密化した。一方酢酸水溶液で 12.5 MPa では 623 K 到達時及び、その後の 1 h の保持工程を経たサンプルの相対密度はおよそ 85% であった。圧力を 12.5 MPa まで低下させると、緻密化が進行し難いことがわかった。

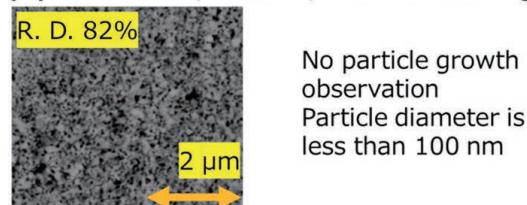
酢酸水溶液と純水溶媒を用いた試験において、同圧力で試験したサンプル同士の相対密度を比較すると、酢酸水溶液を用いたサンプルでより緻密化する傾向を示しており、酢酸による焼結促進効果が確認された。

図 2 に純水溶媒で作製したサンプルの断面 SEM 画像と EBSD 画像から求めた ZnO 組織の粒径分布の計測結果を示す。(a) は圧力 50 MPa で 623 K に到達後に 1 h 保持工程を行ったサンプルの結果であり、図 1 の (○) に対応している。(b) は圧力 200 MPa で 623 K に到達後に冷却した 1 h の保持工程を行っていないサンプルの結果であり、(c) は圧力 200 MPa で 623 K に到達後に 1 h の保持工程を行ったサンプルの結果である。図 2 の (b), (c) はそれぞれ図 1 の (●) に対応している。図 2(a) の粒径分布の結果より、純水溶媒で 50 MPa の圧力で焼成した場合において、粒子直径の算術平均は 110 nm であることがわかった。今回原料に用いた粉末粒径が 40~100 nm であることから、粒成長の進行が小さいことがわかった。またアルキメデス法より相対密度は 67% であった。一般的に粒子間の接触点に対して物質移動が起こりネットの形成が生じる、焼結の初期段階の相対密度は 50~60% 程度である<sup>7)</sup>。焼結密度が 67% まで到達していることから、焼結により開気孔の収縮が進行する焼結の中期段階が開始していることがわかった。図 2(b) に関しては粒子が成長していないことが原因で、EBSD による粒径分布を測定することができなかった。その粒径は 100 nm よりも小さくと考えられる。一方アルキメデス法から得られた相対密度は 87% であった。次に図 2(c) に関して、粒径分布の結果より粒子直径の算術平均は 130 nm であった。またアルキメデス法より算出した相対密度は 99% であった。623 K に到達後に 1 h の保持工程による、粒成長と緻密化が観測された。図 2(b) と (c) の結果から、200 MPa の圧力においては、623 K において 1 h の保持を経ることにより、相対密度 95% 以上まで緻密化し、焼結の後期段階まで進行していることがわかった。しかしながら、バルクの強度は、取り扱い時に破損が生じるほど脆かった。

### (a) 50 MPa, 623 K, 1 h sintering



### (b) 200 MPa, 623 K, Non sintering



### (c) 200 MPa, 623 K, 1 h sintering

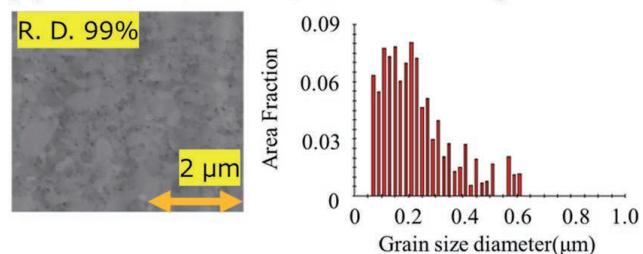


図 2 純水を溶媒として用いたサンプルにおける断面 SEM 画像および組織の粒径分布。(a) 圧力 50 MPa, 温度 623 K の条件で 1 h の保持工程を経た結果。(b) 圧力 200 MPa, 温度 623 K 到達後に冷却した結果。(c) 圧力 200 MPa, 温度 623 K の条件で 1 h の保持工程を経た結果

Cross-sectional SEM images (left) and grain size distributions (right) of ZnO sintered body kneaded with distilled water. (a) Hot-pressed at 50 MPa, 623 K and cooled after retained at same pressure and temperature for 1 h. (b) Hot-pressed at 200 MPa, 623 K and cooled immediately after reaching 623 K. (c) Hot-pressed at 200 MPa, 623 K and cooled after retained at same pressure and temperature for 1 h

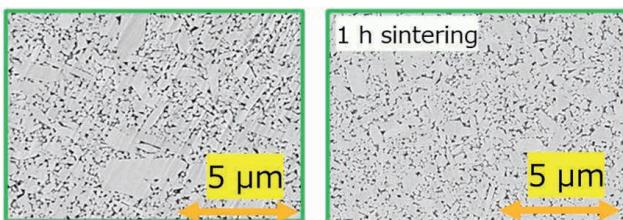
図 3 に酢酸水溶液で作製したサンプルの断面 SEM 画像を示す。(a) は 12.5 MPa, (b) は 25 MPa, (c) は 50 MPa, (d) は 200 MPa の圧力にて焼成を行った結果である。それぞれの左図は 623 K に到達後に冷却をしたサンプルの SEM 画像、右図は 623 K 到達後に 1 h の保持工程を経た後に冷却したサンプルの SEM 画像を示した。

まず 12.5 MPa の圧力で焼成したサンプル (図 3(a)) においては、1 h の保持工程を経ても緻密化が進んでいないことが断面組織から確認された。これは図 1(◆) で示されたように、623 K 到達時以降の 1 h の保持工程で、相対密度がおよそ 85% から変化しなかった結果と一致する。焼結圧が 12.5 MPa の場合は圧力が小さく、加圧によ

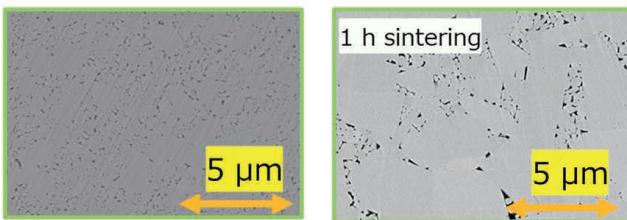
る焼結促進効果が十分に得られなかつたと考えられる<sup>7)</sup>。

次に図3(b)に示す25 MPaのサンプルにおいては、温度が623 Kに到達した時点で粒径は1 μmを超える大きさまで成長しており、その後の623 K, 1 hの保持工程後において、粒径がさらに5 μm程度まで成長していた。図1(▲)で観測された623 K, 1 hの保持工程での緻密化

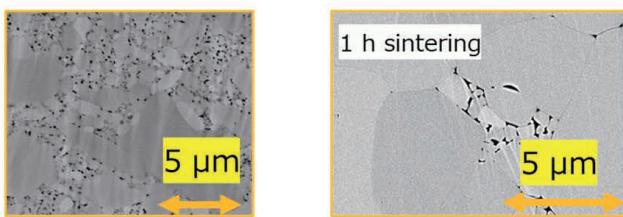
(a) 12.5 MPa, 623 K



(b) 25 MPa, 623 K



(c) 50 MPa, 623 K



(d) 200 MPa, 623 K

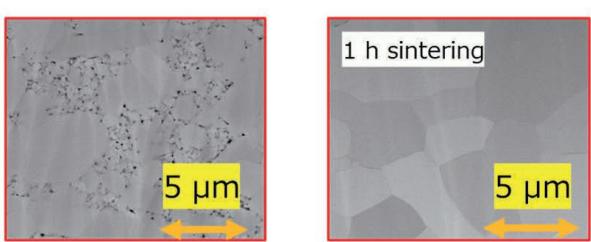


図3 酢酸水溶液を溶媒として用いたサンプルにおける断面SEM画像。(a)は12.5 MPa,(b)25 MPa,(c)50 MPa,(d)200 MPaの結果である。それぞれ左図は350°Cに到達後に冷却をしたサンプル、右図は350°C到達後に一時間の焼成工程を行った後に冷却したサンプルである。

**Cross-sectional SEM images of bulk ZnO sintered body kneaded with acetic acid and hot-pressed at 623 K. (a)~(d) were pressed at 12.5 MPa, 25 MPa, 50 MPa and 200 MPa, respectively. The left images were cooled immediately after reaching 623 K, while the right images were cooled after retained at 623 K for 1 h**

を、断面SEM画像からも確認することができた。

図3(c)に示す、50 MPaの圧力で焼成したサンプルの623 K到達時点の組織は、その断面SEMから、25 MPaの圧力にて焼成したサンプルの623 Kに到達時点の組織と比較して、粒の粗大化が観測された。圧力の増加に伴い、焼結速度が加速したと考えられる。その後、623 K, 1 hの保持工程を経たサンプルにおいては、粒の大部分が5 μm程度まで成長していることがわかった。50 MPaの圧力で作製したサンプルにおいても、その成長の様子は図1(■)の結果と一致した。

焼成時の圧力が高い200 MPaのサンプルの623 K到達時点の組織は、その断面SEM画像(図3(d)左)から、50 MPaの結果と比較してさらなる粒成長の促進効果が観測された。またその組織は、圧力25 MPaにおいて623 K, 1 hの保持工程後(図3(b)右)のものとの類似していた。200 MPaでの焼結では25 MPa条件における1 h保持効果相当の焼結促進を得ることができ、熱エネルギーの削減とリードタイムによる製造効率の改善の可能性が示唆された。さらに、200 MPaで623 Kで1 hの保持工程を経ると、閉気孔の消失と5 μm程度までの均質な粒まで成長することがわかった(図3(d)右)。図1(□)で示された通り、200 MPaの圧力での焼結においては、473 K到達時点で相対密度95%以上まで緻密化し焼結後期段階が進行する。その後623 K, 1 hの保持工程を経ることで相対密度約100%に至るまで、焼結の後期工程が十分に進行することがわかった<sup>7)</sup>。

以上から純水と酢酸による焼結促進効果について、以下のことが明らかとなった。純水とZnO粉末を混練した系においては、加圧による緻密化は得られるが、粒成長はほぼ得られなかつた。200 MPa, 623 K, 1 h保持の条件で、その粒径は130 nmまでしか成長しなかつた。一方酢酸とZnO粉末と混練した系においては、25 MPa, 623 K, 1 h保持の条件もしくは200 MPa, 473 K到達直後において、粒が1 μm以上まで成長した。このように酢酸水溶液を用いた場合において、相対密度への温度と圧力の影響を調査した結果、低圧化の観点からは圧力25 MPaで温度623 K, 1 h保持の条件で、低温化の観点からは473 Kで十分な強度を有するバルク体が作製可能となる。

## 4. 考 察

### 4.1 焼結工程における収縮速度の評価

酢酸水溶液を用いた場合に生じる焼結促進効果を定量的に理解するため、焼結工程におけるサンプルの高さの時間変化に着目した。図4は200 MPaの圧力を印加した焼成工程により得られたサンプルに関して、横軸に時間、縦軸に温度及びサンプルの高さを示したグラフである。図4(a)の実線はサンプルの高さの時間変化であり、HP装置の下板に設置したセンサーで高さ方向の変位を測定

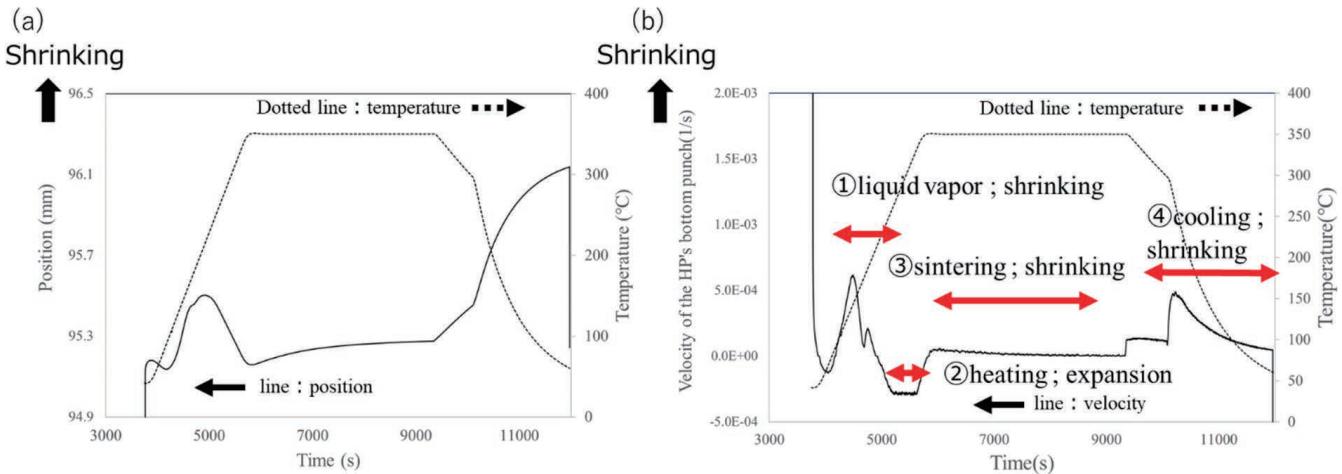


図4 膨張収縮解析結果の一例 (a) 位置座標変化と焼成時間, (b) 位置座標変化速度と焼成時間

Example of analysis results for expansion/shrinkage data in sintering processes. (a) Time dependence of position of HP's under punch (line; left vertical axis) and temperature (dotted line; right vertical axis). (b) Time dependence of the velocity of the HP's bottom punch (line; left vertical axis), calculated from Figure 4(a), and temperature (dotted line; right vertical axis). In both plots, a horizontal axis represent time

することにより測定した（図左縦軸）。縦軸の正方向がサンプルの収縮に対応する。図4(a) の点線はサンプル温度の時間変化であり、HPの上板に接続した熱電対から測定した（図右縦軸）。測定間隔は2 sごとに行なった。実際のサンプル温度変化は熱伝達の時間差の影響で、このグラフの温度変化よりも遅れている。

サンプル高さの変化を、それぞれ定性的に以下の物理現象に対応すると考えられる、以下の4つの領域に区分した。

・領域1：473 Kまでの温度域

水や酢酸の蒸発による、収縮が観測される温度域

・領域2：473～623 Kの温度域

サンプル昇温による、熱膨張が観測される温度域

・領域3：623 Kの温度域

焼結による収縮（=組織の緻密化）が観測される温度域

・領域4：623 K～室温までの温度域

サンプルの冷却過程における、収縮が観測される温度域（623～573 K；空冷、573 K～室温；HP 定盤内冷却水による間接水冷）

次に、図4(a) で得られた位置座標から、時間に対する位置変化速度 (1/s) を算出することを目的に、下記の解析処理を施した。図4(a) の位置座標の10点に対し下記式で時刻  $t_i$  (s) での単純移動平均 ( $\mu_i$ ) を計算した。

$$\mu_i = \frac{\sum_{i=1}^{i+10} P_i}{10} \quad (2)$$

ここで、 $P_i$  は、長さの次元を持つ時刻  $t_i$  における HP 装置の下板に設置したセンサーの高さ方向の位置である。単純移動平均 ( $\mu_i$ ) を用いて、下記式で時間に対する傾きを計算した。

$$V_i^{\text{exp}} = \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{(t_{i+1} - t_i) \times h} \quad (3)$$

ここでは、サンプル間の差に対して規格化を行うことを目的に、長さの次元を持つサンプルの高さ  $h$  で除した。算出した  $V_i^{\text{exp}}$  の結果を図4(b) に示した（実線、左縦軸）。単位は (1/s) の次元を持つ。図4(b) の点線は、図4(a) と同様にサンプル温度の時間変化である（図右縦軸）。横軸は時間 (s) である。このグラフから、焼成温度と位置変化速度関係、すなわちサンプルの膨張もしくは収縮と焼成温度の関係を解析することができる。

得られた結果（図4(b)）において、領域1（473 Kまでの温度域）に2つのピークが観測された。これは、沸点 373 K の水と沸点 391 K の酢酸の蒸発ピークに対応すると考えられる。昇温速度 10 K/min の場合、ホットプレスの上板温度が 473 K に到達するまでに、溶媒が完全に蒸発したことがわかった。次に、領域2（473～623 K）においては、位置変化速度が  $5 \times 10^{-4}$  (1/s) 程度で一定となった。昇温速度は 10 K/min、今回の試験に用いたサンプル高さはおよそ 2 mm である。ZnO の線膨張係数<sup>8)</sup> ( $3 \times 10^{-6}$  (1/T)) から算出されるサンプルの位置変化速度は、 $1 \times 10^{-6}$  (mm/s) となり、今回観測された位置変化速度と2桁離れていた。これは今回我々が測定した、昇温過程において実験で得られるデータに、金型、ホットプレスの上板及び下板の熱膨張の影響が含まれているためである。領域3（623 Kの温度域）においては、623 K に到達直後にピークを示し、その後約 2000 s の間、指数関数的に減衰する挙動が観測された。領域3においては温度が一定であるため、熱膨張によるサンプル高さの変化は生じない。すなわち、2000 s の間のみサンプルが

焼結により収縮し、その後は体積変化を伴う焼結や緻密化の進行は生じていないことがわかった。

#### 4.2 625 K での焼結工程における収縮速度の圧力依存性

次に、酢酸水溶液を用いてプレス圧力 12.5 MPa, 25 MPa, 50 MPa, 200 MPa の条件で焼成した試験と、純水溶媒を用いて ZnO サンプルをプレス圧力 200 MPa で焼成した試験における、623 K 到達以降のサンプル高さ方向の変化速度（図 4 の領域 3）をまとめて図 5 に図示した。縦軸はホットプレスの高さ方向の変化速度 (1/s) であり、正方向がサンプルの収縮に対応する。横軸は、ホットプレスの設定温度が 623 K に到達した以降の時刻 (s) である。それぞれの圧力での実験結果において、時刻が 0~200 s の間にピークを示し、その後減衰する挙動を示した。ピーク位置が時刻 0 s と一致しない理由は、ホットプレスの制御温度と実際の物温に時間的な遅延が生じているためである。一方、ピーク以降は、5 種のサンプルでそれぞれ異なる収縮挙動を反映した減衰曲線が観測された。そこで、収縮速度の時間変化を見積もるために、以下の式 (4) を仮定して、実験値から最小二乗法でパラメータを最適化し、減衰挙動を定量的に議論することにした。

$$V(t) = \sum_i v_i^0 \times \exp(-\lambda_i t) \quad (4)$$

ここで、

$v_i^0$  (1/s) : i 成分目の初期時刻での収縮速度

$\lambda_i$  (1/s) : i 成分目の収縮速度の時定数

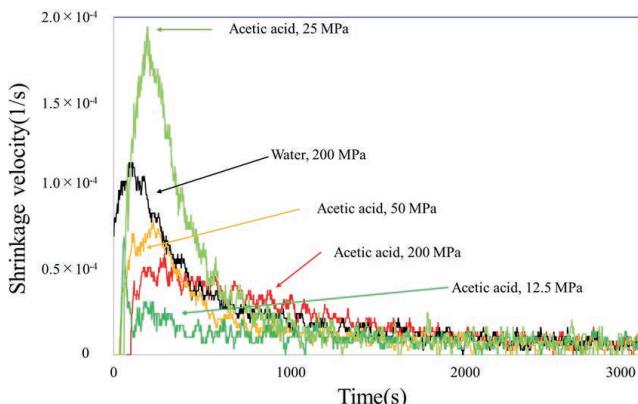


図 5 各種サンプルの焼成工程における 623 K 到達以降のサンプル高さ方向の収縮速度（図 4(b) の③の領域）。縦軸：サンプルの高さ収縮速度 (mm/s)，横軸は HP の設定温度が 350°C に到達した以降の時刻 (s)

**Time dependence of the shrinkage of samples in a vertical direction during a sintering process at 623 K for 1 h, extracted from the phase ③ shown in Fig. 4(b). A vertical axis is a sample shrinkage velocity (mm/s) in a direction parallel to a HP press direction. Time after temperature of HP reaches 623 K is shown on a horizontal axis**

である。実験値と式 (4) の差から標準偏差を求めた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_j (V_j^{\text{exp}} - \sum_i v_i^0 \times \exp(-\lambda_i t_j))^2}{n-2}} \quad (5)$$

ここで、

$V_j^{\text{exp}}$  (1/s) : 式 (3) で算出された時刻  $t_j$  における収縮速度の実験値

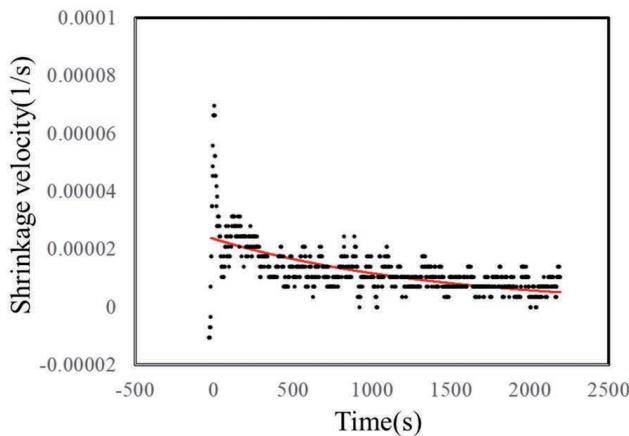
n : 最適化を行った時刻範囲の分割数

である。開始時刻をスペクトルのピークトップ、終了時刻を HP の温度が 623 K に到達してから 2000 s 経過するまで、とした約 2000 s の範囲に対して標準偏差 (式 (5)) が最小となるようにパラメータの最適化を行った。

図 6～図 10 に、図 5 の実験データ（式 (3)）に対して式 (4) を式 (5) が最小になるよう最適化を行った結果を図示した。図 6～図 8 と図 10 の左図 (a) および図 9 は 1 成分解析を行った結果、図 6～図 8 と図 10 の右図 (b) は 2 成分解析を行った結果である。図 6～図 8 と図 10 の左図 (a) および図 9 においては、黒色の点は式 (3) より算出された実験データ、赤色の実線は 1 つの速度成分を示している。また図 6～図 8 と図 10 の右図 (b) においては、黒色の点は式 (3) より算出された実験データ、緑色の破線は 1 つ目の速度成分、青色の点線は 2 つ目の速度成分、赤色の実線は 2 つの速度成分の和を示している。図 6～図 8 と図 10 の左図 (a) および図 9 で得られた 1 成分解析により算出された  $\lambda_1$  の値とその標準偏差を表 1 に、図 6～図 8 と図 10 の右図 (b) で得られた 2 成分解析により算出された  $\lambda_1, \lambda_2$  の値とその標準偏差を表 2 に示した。図 9 酢酸 200 MPa の結果に関しては、2 成分離を試みたが 1 成分で十分に最適化が可能であったため、表 1 および表 2 共に 1 成分で解析した同じ結果を示した。またその値は 0.0009 (1/s) であったため、他の試験条件の  $\lambda_1, \lambda_2$  の値との比較から、 $\lambda_2$  成分のみが観測されたと判断した。表 1 および表 2 の標準偏差を比較し、今回は 2 成分での解析が妥当であると判断した。

表 2 の結果より、酢酸水溶液を用いた場合における 25 MPa, 50 MPa, 純水を用いた場合における 200 MPa の条件では、時定数約 0.004 (1/s) の圧力依存性のない  $\lambda_1$  が得られた。これは、溶液の蒸発過程に伴う、粒の再配列成分に起因すると考えられる。すなわち液体が蒸発した後に生じた空隙を起点として粒の再配列が生じる工程は、図 4 の領域 1 が観測された後、1000 s の時間スケールで生じている可能性が高いと考えられる。酢酸水溶液を用いて 200 MPa で試験を行ったサンプルにおいて、 $\lambda_1$  が観測されなかった理由として、HP 温度が 623 K に到達する図 5 の時刻 0 s 以前に、粒の再配列が完了していた可能性が高いと考えられる。一方、酢酸水溶液を用いて 12.5 MPa で試験を行ったサンプルにおいて、 $\lambda_1$  の値は 0.077 (1/s) と他の条件に比べ 10 倍以上大きな値を示した。図 1 (◆) や図 3 (a) でも観測された通り、623 K 以

(a) Acetic acid 12.5 MPa



(b) Acetic acid 12.5 MPa

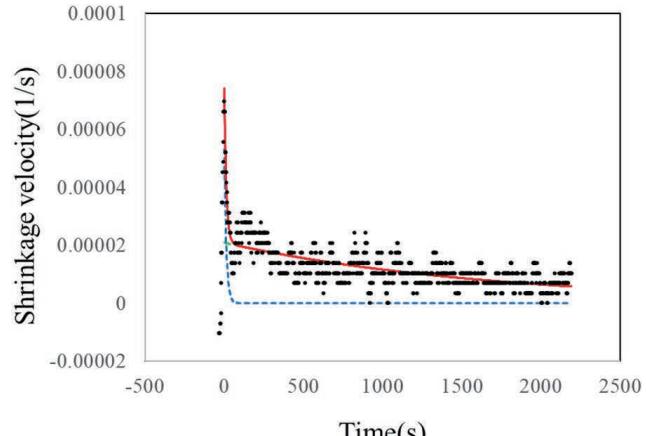
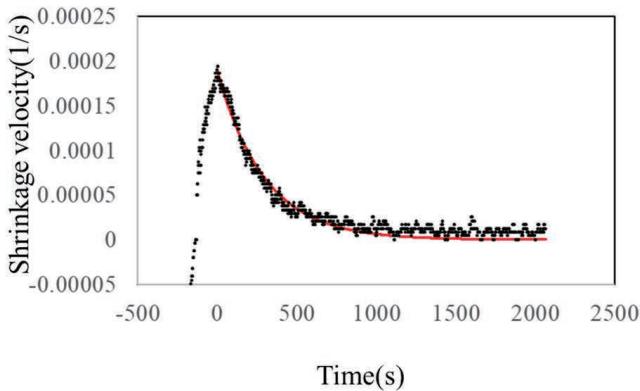


図 6 酢酸水溶液溶媒を用いた焼結圧 1.5 MPa の試験において実験的に得られた収縮速度（図 5）に、式（4）を最適化した結果。（a）は 1 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），赤線は式 4 を最適化した結果を示している。（b）は 2 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），青点線は式 4 の 1 成分目の結果，緑破線は式 4 の 2 成分目の結果，赤線は式 4 の総和をそれぞれ示した

These figures show fitting results of formula (4) for experimental data that of acetic acid and HP pressure is 12.5 MPa (Fig. 5). Left side graph (a) shows the result of fitting with one components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), and red line shows first component of formula (4). Right side graph (b) shows the result of fitting with two components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), green broken line shows first component of formula (4), blue dotted line shows second component of formula (4), and red line shows summation of two components

(a) Acetic acid 25 MPa



(b) Acetic acid 25 MPa

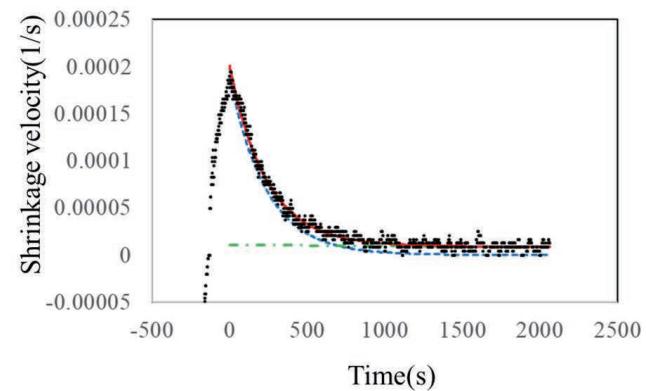
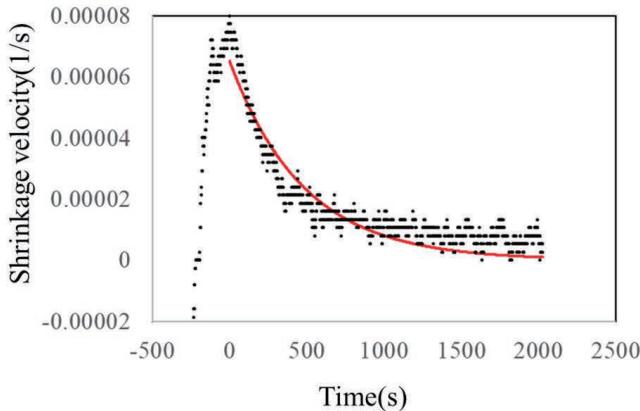


図 7 酢酸水溶液溶媒を用いた焼結圧 25 MPa の試験において実験的に得られた収縮速度（図 5）に、式（4）を最適化した結果。（a）は 1 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），赤線は式 4 を最適化した結果を示している。（b）は 2 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），青点線は式 4 の 1 成分目の結果，緑破線は式 4 の 2 成分目の結果，赤線は式 4 の総和をそれぞれ示した

These figures show fitting results of formula (4) for experimental data that of acetic acid and HP pressure is 25 MPa (Fig. 5). Left side graph (a) shows the result of fitting with one components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), and red line shows first component of formula (4). Right side graph (b) shows the result of fitting with two components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), green broken line shows first component of formula (4), blue dotted line shows second component of formula (4), and red line shows summation of two components

(a) Acetic acid 50 MPa



(b) Acetic acid 50 MPa

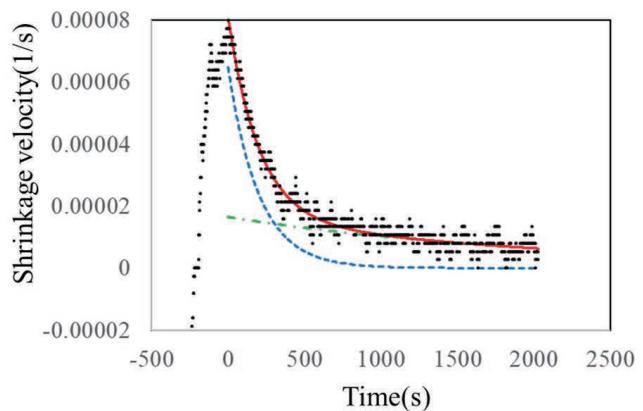


図 8 酢酸水溶液溶媒を用いた焼結圧 50 MPa の試験において実験的に得られた収縮速度（図 5）に、式（4）を最適化した結果。（a）は 1 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），赤線は式 4 を最適化した結果を示している。（b）は 2 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），青点線は式 4 の 1 成分目の結果，緑破線は式 4 の 2 成分目の結果，赤線は式 4 の総和をそれぞれ示した

These figures show fitting results of formula (4) for experimental data that of acetic acid and HP pressure is 50 MPa (Fig. 5). Left side graph (a) shows the result of fitting with one components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), and red line shows first component of formula (4). Right side graph (b) shows the result of fitting with two components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), green broken line shows first component of formula (4), blue dotted line shows second component of formula (4), and red line shows summation of two components

Acetic acid 200 MPa

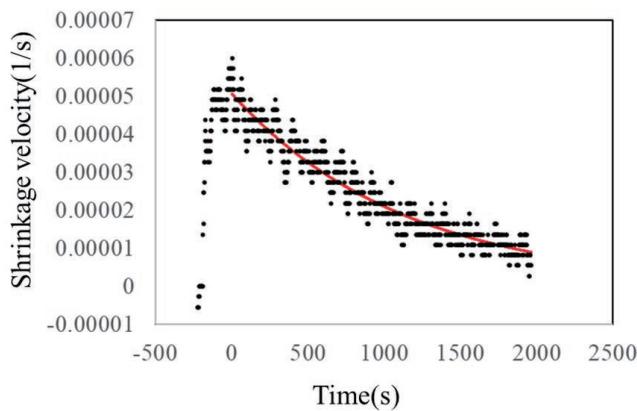


図 9 酢酸水溶液溶媒を用いた焼結圧 200 MPa の試験において実験的に得られた収縮速度（図 5）に、式（4）を最適化した結果。黒点は実験結果（式 3），赤線は式 4 を最適化した結果を示している

These figures show fitting results of formula (4) for experimental data that of acetic acid and HP pressure is 200 MPa (Fig. 5). This graph shows the result of fitting with one component of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), and red line shows first component of formula (4)

降の焼結による緻密化が非常に小さい。結果として今回解析した手法では十分に解析できなかった可能性が高い。

次に、各種試験に結果の  $\lambda_2$  に関して比較すると、酢酸

水溶液を用いた場合における 25 MPa, 50 MPa, 200 MPa で試験したサンプルにおいて、HP の圧力と  $\lambda_2$  に正の相関が観測された。またその値は、 $\lambda_1$  よりも 1 柄小さかった。 $\lambda_2$  は、表面拡散や体積拡散などの物質移動を反映しており、物質移動の駆動力が外部からの圧力により影響を受けた形で観測されたと考えられる<sup>7)</sup>。酢酸水溶液を用いて 12.5 MPa で試験を行ったサンプルにおける  $\lambda_2$  に関しては、 $\lambda_1$  で議論した内容と同様に、本手法では十分に解析できなかったと考えられる。

純水を用いた場合における 200 MPa で試験したサンプルでは、 $\lambda_2$  は 0.0005 (1/s) であり、酢酸での 200 MPa の結果から得られた  $\lambda_2$  の 0.0009 (1/s) よりも小さかった。また純水を用いて 50 MPa で作製したサンプルは、623 K で 1 h の保持工程を経ても相対密度は 67% 程度までしか緻密化しておらず（図 1(○)）、焼結の後期段階まで到達していない。酢酸と純水の差から、焼結時の圧力が 50~200 MPa の範囲において、酢酸による焼成促進効果が観測されたことを示している。

今回、焼結工程におけるサンプル膨張収縮速度を解析することにより、ZnO 粉末焼結仮定における低温域での粒成長を定量的に評価した。本手法を他材種にも応用し、材種ごとの焼結メカニズムを評価することで、CSP 法による低温域での焼結促進機構の解明につながると考えられる。

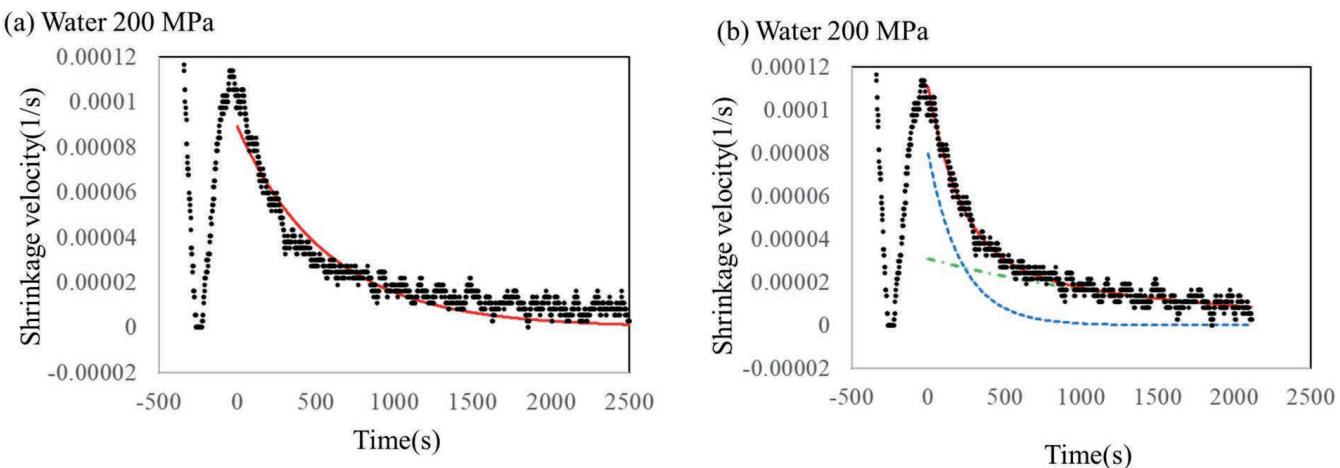


図 10 純水を用いた焼結圧 200 MPa の試験において実験的に得られた収縮速度（図 5）に、式（4）を最適化した結果。（a）は 1 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），赤線は式 4 を最適化した結果を示している。（b）は 2 成分解析の結果である。黒点は実験結果（式 3），青点線は式 4 の 1 成分目の結果，緑破線は式 4 の 2 成分目の結果，赤線は式 4 の総和をそれぞれ示した

These figures show fitting results of formula (4) for experimental data that of water and HP pressure is 200 MPa (Fig. 5). Left side graph (a) shows the result of fitting with one components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), and red line shows first component of formula (4). Right side graph (b) shows the result of fitting with two components of formula (4) for experimental data. Black dot shows experimental data from formula (3), green broken line shows first component of formula (4), blue dotted line shows second component of formula (4), and red line shows summation of two components

表 1 図 5 の実験データに対して、式（4）を最適化することで算出した、1 つの収縮速度の時定数成分  $\lambda_1, \lambda_2$  および標準偏差

Time constants and standard deviations estimated from the experimental data in Fig. 5 and formula (4). These data were estimated by using one shrinkage velocity component

Solvent	Pressure	$\lambda_1(1/s)$	$\lambda_2(1/s)$	Standard deviation (1/s)
Acetic acid	12.5 MPa	0.0007		$5.14 \times 10^{-6}$
Acetic acid	25 MPa	0.0034		$8.18 \times 10^{-6}$
Acetic acid	50 MPa	0.0021		$5.52 \times 10^{-6}$
Acetic acid	200 MPa	0.0009		$3.38 \times 10^{-6}$
Water	200 MPa	0.0019		$5.53 \times 10^{-6}$

表 2 図 5 の実験データに対して、式（4）を最適化することで算出した、2 つの収縮速度の時定数成分  $\lambda_1, \lambda_2$  および標準偏差

Time constants and standard deviations estimated from the experimental data in Fig. 5 and formula (4). These data were estimated by using two shrinkage velocity components

Solvent	Pressure	$\lambda_1(1/s)$	$\lambda_2(1/s)$	Standard deviation (1/s)
Acetic acid	12.5 MPa	0.077	0.0006	$4.17 \times 10^{-6}$
Acetic acid	25 MPa	0.004	0.0002	$5.15 \times 10^{-6}$
Acetic acid	50 MPa	0.005	0.0005	$2.75 \times 10^{-6}$
Acetic acid	200 MPa		0.0009	$3.38 \times 10^{-6}$
Water	200 MPa	0.004	0.0005	$3.46 \times 10^{-6}$

## 5. まとめ

CSP による ZnO バルクの製造技術の産業界での実用化を目指し、ZnO+酢酸系における低温域での焼結過程において焼結時の圧力を変量し、その収縮速度と断面組織画像と相対密度を用いて粒成長を観測した。ZnO 粉末+酢酸混合系と ZnO 粉末+純水における、623 K 以下、200 MPa 以下の焼成試験において、密度測定と組織画像から、純水溶媒と比較して、酢酸水溶液を用いた場合には、低圧、低温で緻密化、粒成長が促進される様子が観測された。また、焼結速度の測定と解析から、焼結過程において 623 K に到達直後にピークを示し、その後約 2000 s の間、指数関数的に減衰する挙動を示す、2 つの異なる収縮速度成分が観測された。2 成分それぞれの収縮速度成分の焼結圧に対する依存性から、それぞれ粒の再配列と物質移動による粒成長に起因することが示唆された。本研究により、低圧化の観点からは圧力 25 MPa で温度 623 K、1 h 以上の条件、低温化の観点からは圧力 200 MPa で 473 K まで昇温することで、それぞれ相対密度 95% 以上まで到達し、十分な強度を有するバルク体を製作できることが明らかになった。本研究により CSP による ZnO バルクの製造技術に関して、産業界での実用化に重要な工程設計の指標が得られた。

本報文の内容は、一般社団法人粉末冶金協会 2022 年度秋季大会（第 130 回講演大会）で口頭発表（講演番号：2-25A）を行っている。

## 文 献

- 1) 阿部 弘, 中島英治, 斑目春樹, まてりあ, **37**(2), 112–116 (1998).
- 2) S. Grasso, M. Biesuz, L. Zoli, G. Taveri, A. I. Duff, A. D. Ke, A. Jiang and M. J. Reece, *Adv. Appl. Ceram.*, **119**, 115–143 (2020).
- 3) N. Yamasaki, M. Nishioka, K. Yanagisawa and S. Kanahara, *J. Ceram. Assoc. Japan.*, **92**, 150–152 (1984).
- 4) H. Guo, A. Baker, J. Guo and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3489–3507 (2016).
- 5) A. Ndayishimiye, M. Y. Sengul, S. H. Bang, K. Tsuji, K. Takashima, T. H. de Beauvoir, D. Denux, J. Thibaud, A. C. T. van Duin, C. Elissalde, G. Goglio and C. A. Randall, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 1312–1324 (2020).
- 6) A. Ndayishimiye, Z. Fan, S. Funahashi and C. A. Randall, *Inorg. Chem.*, **60**, 13453–13460 (2020).
- 7) 吉田英弘, まてりあ, **58**, 677–683 (2019).

- 8) 山本哲也, 宋 華平, 野木淳一, 牧野久雄, 岸本誠一, 長田 実, スマートプロセス学会誌, **5**, 236–244 (2013).



佐野 陽祐 Yosuke SANO  
粉体プロセス領域 専任研究員 博士（理学）



野中 庄平 Sohei NONAKA  
成膜・表面領域 主任研究員

# パーフルオロアルキルスルホン酸及び パーフルオロアルキル酸（PFCs類）の分析

浅川 珠帆 金井 麻希子

Analysis of Perfluoro Alkyl Sulfonicacid and Perfluoro Alkyl Acid (PFCs)

Miho ASAOKAWA Makiko KANAI

**Abstract**

Perfluorinated compounds (PFCs) are used in fields of water and oil repellent, surfactant, semiconductor surface treatment agent and plating solution. Among the PFCs, PFOS and PFOA are registered as regulated substance by the PoPs regulation and the Chemical Substances Control Law because of persistence, bioaccumulation property, and long-distance mobility. In this study, we investigated liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometer (LC-QTOFMS) measurement conditions and the procedure of solid phase extraction for PFOS and PFOA. By optimizing these conditions, we established an analysis method that allows evaluation of PFCs below the regulatory limit of 25 ppb in fluorine-containing compounds.

キーワード：有機フッ素化合物、PFOS、PFOA、POPs、LC-QTOFMS、固相抽出

## 1. はじめに

有機フッ素化合物（PFCs）は、撥水撥油剤や界面活性剤、半導体の表面処理剤（レジスト）、めっき液等の幅広い分野で使用されている。PFCsには炭素鎖が異なる同族体が複数存在するが、環境中で分解されにくく、中でもC8のペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）の残留性や生体蓄積性、及び長距離移動性が懸念されている（図1）。残留性有機汚染物質（POPs）の削減を目的とし、ストックホルム条約では、2009年にPFOSが規制対象に追加され、2019年にはPFOAも規制対象となり、これらの製造や輸出入、使用が制限されている<sup>1,2)</sup>。また、EUではREACH規則にてPFOS及びPFOAが制定されていたが、2020年にPOPs条約での規制に移行し（規制値：PFOS 10 ppm、PFOA 25 ppb）、日本においても化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律である化審法の第一種特定化学物質として指定され、一部用途を除いて製造や輸出入、使用などが制限されている（PFOSは2010年、PFOAは

2021年）<sup>3)</sup>。また、2024年2月にはPFHxSも化審法の第一種特定化学物質に追加され、世界的に規制強化の動きが強まっており、製品中のPFCs成分の含有量の把握が必要である。PFCsの分析法については、水質分析法として国際標準化（ISO 25101）されており、さらにISO 25101を基とした日本工業規格（JIS K 0450-70-10）では、高速液体クロマトグラフ tandem質量分析計（LC/MS/MS）を用いる工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法が規格化されている<sup>4)</sup>。本稿では、液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計（LC-QTOFMS）を用い、2種類のフッ素含有化合物についてPFOSとPFOAの分析を検討したので報告する。

## 2. 測定条件

本検討では、LC-QTOFMS（Waters社製：Hclass/Xevo G2-XS）を使用し、エレクトロスプレーイオン化法（ESI）を用い、四重極の機能は使用しない感度を重視した設定のSensitivityモードにて測定した。LCの条件を表

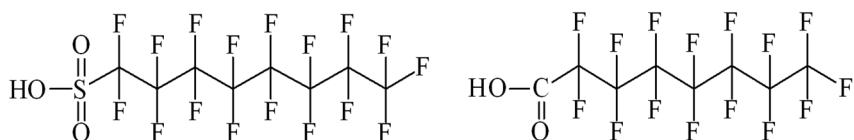


図1 PFOS（左）及びPFOA（右）の構造  
Chemical structures of PFOS and PFOA

1に、QTOFMSの条件を表2に示す。両成分共に負イオンモードで検出した。また、試料中の夾雑成分、操作によるばらつきを補正するため、内標準物質（IS）としてM8PFOS及びM8PFOAを一定量添加して、PFOSとPFOAの分析値を補正した。PFCs分析では、装置内部品からの汚染による分析値への影響が深刻なため、フッ素系部品の代替及び装置全体の洗浄、維持が必須である。本研究では、分析カラムの前段に前処理カラムを挿入することで、試料中のPFCsと装置由来のPFCsを分離することができるリテンションギャップ法を用いた。なお、PFCs分析ではPTFE製品からの汚染が懸念されるため、測定バイアル及びキャップはPP製を用いた。

### 3. 分析装置の定量下限値

LC-QTOFMSが微量のPFCs分析に対応できるかの判断をするために、装置の検出下限値（IDL）及び定量下限値（IQL）を算出した。IDLは検量線溶液の繰り返し測定（n=3）による分析値のばらつきから算出した。本検討では、検量線溶液の最低濃度の分析値から標準偏差（ $\sigma$ ）を算出し、3 $\sigma$ からIDL、10 $\sigma$ からIQLを算出した。

なお、IQLについては、10 $\sigma$ における濃度が実際の検量線の最低濃度より小さい場合は、検量線の最低濃度をIQLとした。検量線測定の結果を表3に示す。PFOS及びPFOAのIDLは1 pg/mLとなり、PFOSのIQLは10 pg/mL、PFOAのIQLは50 pg/mLとなった。検量線は、PFOSについては10～500 pg/mL、PFOAについては50～500 pg/mLの範囲で良好な相関が得られ、低濃度の測定が可能であることを確認した。

### 4. 固相抽出法の検討

固相抽出法とは、目的成分と夾雑物の混合溶液を固相抽出剤に通液し、目的成分のみを吸着させ、夾雑物と分離し、溶出液で目的成分を回収する、或いは、夾雑物を吸着させ、目的成分を流出させる方法である。固相抽出法では、分離だけではなく、溶液の転溶や濃縮も可能である。本研究においても、各試料中の成分とPFCsの分離を目的に固相抽出法を行った。固相抽出の操作を図2に示す。固相抽出剤には、Waters社製Sep-Pak tC18カラムを用い、各試料1 mg/mLの溶液を1 mL分取し、各IS 10 ngを添加した後、超純水を加えて10 mLに定容した。

表1 LCの条件  
LC conditions

カラム	ACQUITY C18 1.7 $\mu$ m 2.1 × 100 mm
前処理カラム	ACQUITY C18 1.7 $\mu$ m 2.1 × 50 mm
移動相	(A) 10 mM-酢酸アンモニウム (B) アセトニトリル 溶離条件 (B%) : 5 % (0 min) → 95 % (10 min) → 5 % (15 min)
流速	0.3 mL/min
注入量	10 $\mu$ L
カラム温度	40 °C
測定時間	20 分

表2 QTOFMSの条件  
QTOFMS conditions

Collision Energy (V)	7
Capillary (kV)	0.3
Desolvation (°C)	500
Source (°C)	100
Cone Gas (L/h)	50
Desolvation Gas (L/h)	1200
Sampling Cone (V)	40
Source Offset (V)	60

表3 IDL及びIQL  
Instrument Detection Limit and Instrument Quantification Limit

PFCs	IDL (pg/mL)	IQL (pg/mL)	検量線範囲 (pg/mL)	r
PFOS	1	10	10～500	1.000
PFOA	1	50	50～500	1.000

本試料溶液を固相抽出剤に通液した後、洗浄、溶出を行い、50 %メタノール水溶液となるように窒素濃縮して10 mLに定容した。試料成分とPFCs成分（M8PFOS,

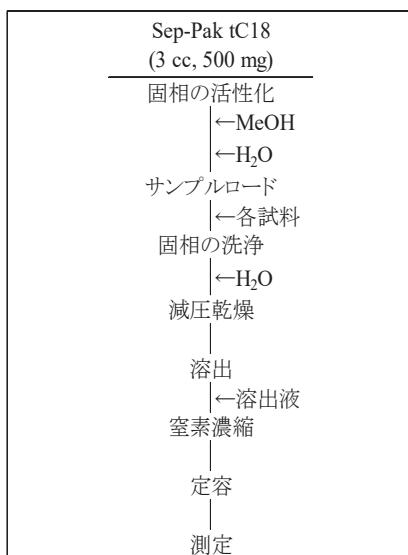


図2 固相抽出の操作  
Solid phase extraction procedure

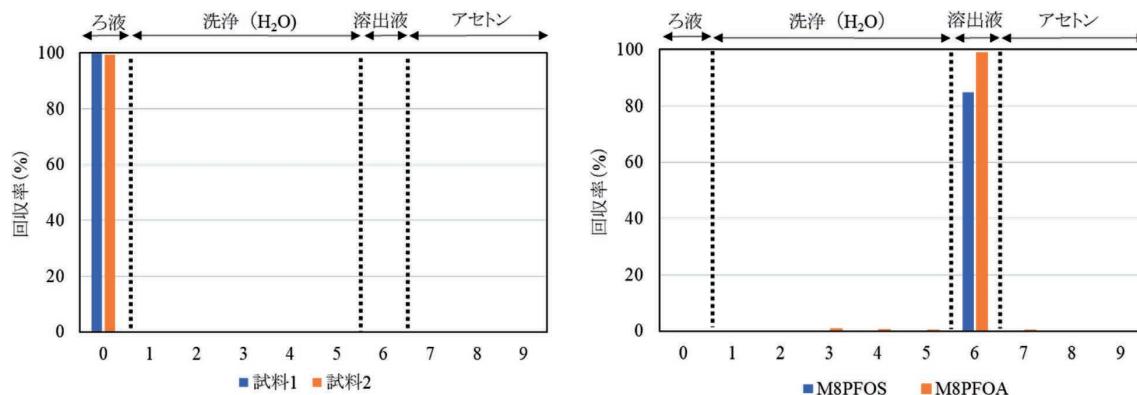


図3 試料及びPFCsの溶出挙動  
Elution behavior of sample and PFCs

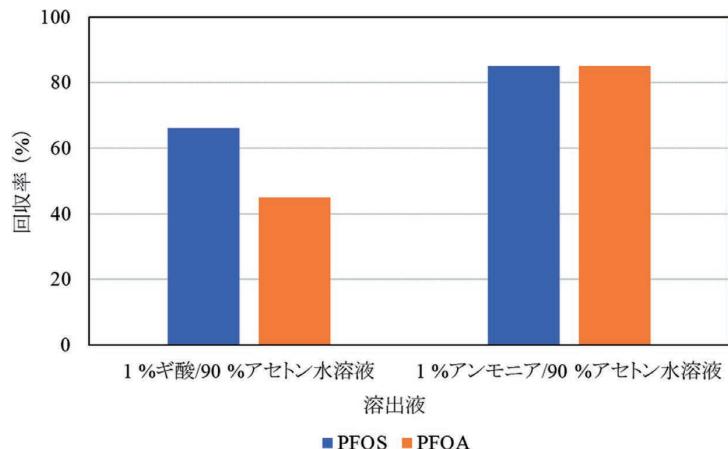


図4 溶出液の検討  
Effect of eluent

M8PFOA）との溶出挙動を図3に示す。結果より、試料1及び試料2共に固相抽出剤には保持されず、PFCsを選択的に保持し、溶出液（1 %ギ酸／90 %アセトン水溶液）で溶出可能であることを確認した。また、純水による洗浄回数を検討し、試料1では10 mL（5 mL×2回）、試料2では25 mL（5 mL×5回）通液することにより、マトリックスの残存による影響を抑えることが可能となった（マトリックスの残存濃度1 µg/mL以下）。

また、PFCs添加量が1 ng以下になると回収率がPFOSで66 %、PFOAで45 %まで低下することを確認しており、改善のため溶出液の検討を行った。Blank (H<sub>2</sub>O) 試料へPFCsを1 ng添加した溶液を固相抽出剤に通液し、洗浄した後、1 %ギ酸／90 %アセトン水溶液、又は1 %アンモニア／90 %アセトン溶液にて溶出し、測定溶液の液性が50 %メタノール水溶液となるように10 mLに定容した。PFCsの回収率の結果について図4に示す。検討の結果、添加量が微量の場合は1 %ギ酸／90 %アセトン水溶液では回収率が低くなるのに対し、1 %アンモニア／90 %アセトン水溶液では回収率85 %と良好な結果が得られた。

## 5. 実試料への適用

実試料（フッ素含有試料1及び試料2）について、規制値PFOS 10 ppm, PFOA 25 ppbを満たすPFCs分析法を構築するため固相抽出法の最適化を行った。具体的には、固相抽出にて負荷する試料量を増加させることで、定量下限値（LOQ）を下げることが出来るかを確認した。試料量を1, 2, 5, 10 mgと変量し、PFCs混合溶液を1 ng添加して回収率を評価した。結果を図5に示す。試料1ではPFOS及びPFOA共に5 mgまでは良好な回収率が得られたが、10 mgになるとPFOAの回収率の低下が見られた。一方、試料2については試料負荷量が増加すると残存するマトリックスの影響を受け、感度が増加する影響が見られたことから、2 mgを上限とした。以上の結果より、試料1及び試料2について、試料負荷量を1 mg及び2 mgとした際のPFOSとPFOAの定量結果を表4に示す。含有が認められたのは試料1のPFOAのみであったが、試料負荷量の増加に伴い、検出量も同様に増加した結果が得られ、実試料への適用が可能であることを確認した。

上記の検討では、固相抽出後の測定溶液を10 mLに定容して測定を行ったが、対象とする多くの製品については、PFCsは非含有であるため、より高感度な条件での測定が必要となる。そのため、定容量の低減により高感度化を図った。検討の結果、固相抽出後の溶出液を窒素バージにて1 mLまで濃縮してもPFOS及びPFOAの回収率に影響がないことを確認した。試料負荷量を1 mgとし、固相抽出処理後の定容を1 mLとした場合のPFOS及びPFOAの定量下限値を表5に示す。今回、最も規制値が低いPFOA 25 ppbの1/5である5 ppbを目標の定量下限値としており、今回検討した2種類の試料については5 ppbを達成することは困難であった。しかし、PFOSについては、両試料にて目標定量下限値を達成しており、PFOAについても規制値25 ppbでの評価が可能であった。以上の検討より、2種類のフッ素含有化合物について、規制値の定量下限値を満たすPFOSとPFOAの分析手法を確立した。

## 4. まとめ

PFCsは汎用性が高く、幅広い分野で使用されている

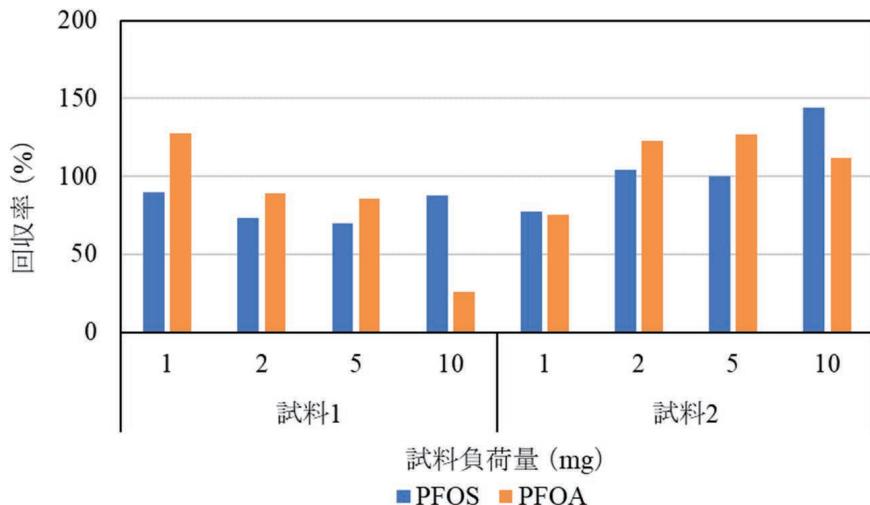


図5 試料負荷量の影響  
Effect of Sample Loading volume

表4 PFOS及びPFOAの定量結果  
Quantitative values of PFOS and PFOA

試料負荷量 (mg)	試料中の含有量 (ng)			
	試料1		試料2	
試料負荷量 (mg)	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
1	<0.1	0.9	<0.1	<0.5
2	<0.1	1.6	<0.1	<0.5

表5 LC-QTOFMSによるPFOSとPFOAの定量下限値  
Limit of quantification for PFOS and PFOA by LC-QTOFMS

PFCs		PFOS	PFOA
目標の定量下限値 (ppb)		5	
装置 IQL (pg/mL)		10	50
試料 1	試料負荷量 (mg)	5	
	試料換算値 (ppb)	2	10
試料 2	試料負荷量 (mg)	2	
	試料換算値 (ppb)	5	25

が、PFOS 及び PFOA は残留性や生体蓄積性、長距離移動性が懸念され、POPs 条約や化審法にて規制されている。本研究では、LC-QTOFMS を用いて規制値 25 ppb に対応した分析法確立のため研究を行った。

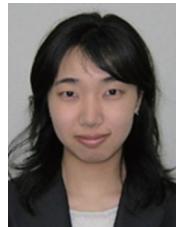
本検討では、リテンションギャップ法を用いたことで、装置由来の PFCs と試料由来の PFCs が分離され、装置内からの汚染による分析値への影響を低減することができたため、より低濃度の評価が可能となり、且つ装置の維持も容易となった。LC-QTOFMS の定量下限値を確認したところ、PFOS で 10 pg/mL、PFOA で 50 pg/mL となり、検量線は 10 pg/mL-500 pg/mL の範囲で良好な直線性が得られた。また、低濃度の PFCs 分析のためには、マトリックスの除去や濃縮による高感度化が必要であり、固相抽出を検討した結果、分析対象であるフッ素含有化合物（試料 1 及び試料 2）は、いずれも固相抽出剤にはほとんど保持されず、さらに水洗浄で測定溶液中のマトリックス濃度を 1 µg/mL 以下まで低減することが可能であり、PFCs との分離を達成した。なお、LC-QTOFMS ではマトリックスによる影響等から固相抽出剤への試料負荷量が制限される結果となつたが、溶出液の液性の検討、溶出後の測定溶液の濃縮により高感度化を図ることで規制値 25 ppb 以下の分析手法を確立した。今回の検討では、LC-QTOFMS を用いて分析を実施したが、より感度が高く、PFCs 分析に汎用される LC/MS/MS を使用し、今回確立した固相抽出法を適用することで、より低濃度試料の評価が期待できる。更には、他の様々な試料への展開や、規制が強化された際の対応も可能であると考えられ、本研究が製品管理分析の一助になるものと考える。

## 文 献

- 1) 経済産業省ホームページ（POPs 条約）、[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/int/pops.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html).
- 2) STOCKHOLM CONVENTION ホームページ、<http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>.
- 3) 経済産業省ホームページ（第一種特定化学物質）、[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/about/substance\\_list.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/substance_list.html).
- 4) 日本規格協会、工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法、JIS K 0450-70-10 (2011).



浅川 珠帆 Miho ASAKAWA  
分析評価領域



金井 麻希子 Makiko KANAI  
分析評価領域 主任研究員

# 強度、耐熱性およびせん断加工性に優れた無酸素銅「MOFC®-HR(Heat Resistance)」の開発

飯原智美<sup>1)\*</sup> 森川健二<sup>1)\*\*</sup> 福岡航世<sup>1)\*</sup> 伊藤優樹<sup>2)\*</sup>  
末廣健一郎<sup>2)\*</sup> 船木真一<sup>2)\*\*</sup> 牧一誠<sup>3)</sup>

## 1. 緒言

近年、電気自動車の普及や再生可能エネルギーの導入に伴い、電気機器には大電流と高い放熱性が求められ、銅材料の中でも最も高い導電率と熱伝導率を特長とする無酸素銅に注目が集まっている。無酸素銅は高い導電率を有する反面、強度と耐熱性は銅材料の中で最も低いことから用途には制限がある。また、無酸素銅はプレス機械を用いたせん断加工にも課題がある<sup>(1)</sup>。無酸素銅は強度が低いため、せん断加工を施す際に変形しやすく、大きなだれやかえりが発生して寸法精度が低い傾向にある。従来、強度、耐熱性、せん断加工性のいずれかが重要視される場合には、導電率は犠牲になるものの、強度、耐熱性またはせん断加工性に優れる銅合金が多く用されてきた。今後の電気自動車のさらなる普及や再生可能エネルギーの導入拡大のために、無酸素銅の高い導電率と熱伝導率を保持したまま、強度、耐熱性およびせん断加工性を高めた新たな銅材料の開発が望まれている。

## 2. 新規無酸素銅の開発コンセプト

導電性、強度、耐熱性、せん断加工性を兼ね備えた銅材料を設計するにあたり、我々は極微量の添加元素による無酸素銅への耐熱性の付与に着目した。これによって、既存の無酸

素銅で発生する加工発熱による軟化を抑制できることから、無酸素銅の加工硬化による高強度化が見込まれ、この高強度化が優れたせん断加工性をもたらすと推察したからである。この極微量の添加元素としてMgの活用を図った。Mgは有効原子半径が大きい<sup>(2)</sup>、比抵抗増加が小さい<sup>(3)</sup>、豊富な埋蔵資源という特徴を有し、0.4~6 at% (0.15~2.4 mass%) の高濃度の固溶で強度や耐熱性を大幅に向上させる優れた添加元素として報告されている<sup>(4)(5)</sup>。さらに、金属価格や環境負荷を考慮すると、Mgが高耐熱性の無酸素銅を実現するための極微量元素として有望であると判断し、新規無酸素銅の開発に着手した。

図1に極微量の添加元素が無酸素銅の導電率(比抵抗1.7241  $\mu\Omega\text{cm}$  の焼鉈標準純銅を100% IACSとした導電率)に与える影響を示す。本試験では、500 atppm以下の極微量の種々の元素を無酸素銅に添加し、結晶粒径を統一し、仕上げ圧延率を75%として、厚さ0.5 mmの薄板を作製し、評価している。図1からMgとAgは、Sn, PおよびTiと比べ、添加に伴う導電率の低下が非常に小さいことが分かる。この導電率の低下傾向は、過去の報告<sup>(3)(6)</sup>から計算される導電率の低下傾向とほぼ一致している。次に、極微量の添加元素が半軟化温度に及ぼす影響を図2に示す。半軟化温度は、耐熱性の指標であり、各温度で1時間の熱処理をした後に

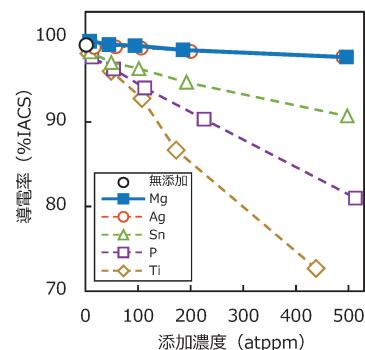


図1 極微量の添加元素が導電率に与える影響。

\* 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 金属材料領域  
1)研究員 2)専任研究員 3)上席研究員

\*\* 三菱マテリアル株式会社 若松製作所 開発部  
1)係員 2)部長

Development of MOFC-HR: High Strength, High Heat-Resistance Oxygen-Free Copper with Superior Shearing Quality; Tomomi Iihara, Kosei Fukuoka, Yuki Ito, Kenichiro Suehiro, and Kazunari Maki (\*Mitsubishi Materials Corporation, Innovation Center)  
Kenji Morikawa and Shinichi Funaki (\*\*Mitsubishi Materials Corporation, Wakamatsu Plant)

2022年11月1日受理[doi:10.2320/materia.62.125]

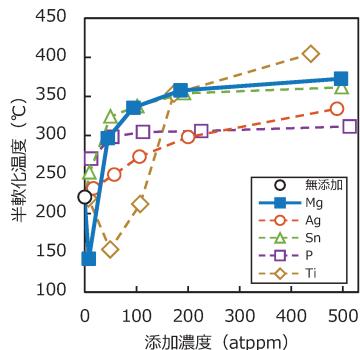


図2 極微量の添加元素が半軟化温度に与える影響。

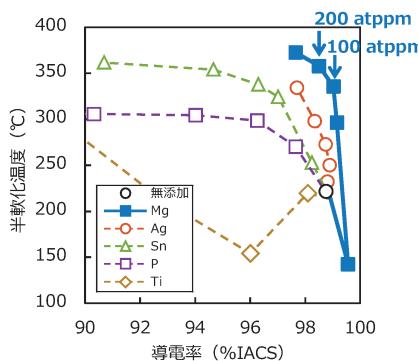


図3 各組成における導電率と半軟化温度の関係。

硬度を測定し、硬度が熱処理前の値とフルアニール状態の値との中間値になる熱処理温度を指している。Mgは100 atppmという極微量の添加で半軟化温度が約340°Cまで上昇し、無添加材より100°C以上も高くなることが分かる。Mgを200 atppm添加すれば半軟化温度は350°Cを超え、SnやTiに匹敵している。図3に各組成における導電率と半軟化温度の関係を示す。ここで特筆すべきは、Mgが他の添加元素に比べて、良好な導電率と半軟化温度の特性バランスを示している事である。特に、Mgが100~200 atppm(40~80 mass ppm)という極めて希薄な状態において、高い導電率を維持しつつ半軟化温度が高い傾向にあるため、他の元素を大きく上回る高い水準で導電率-半軟化温度バランスを実現できることが見出された。

この発見を活用して、強度、耐熱性、せん断加工性を兼ね備えた無酸素銅「MOFC®-HR(Heat Resistance)」を開発した。MOFC-HRの組成と特性を無酸素銅やタフピッチ銅とともに表1に示す。MOFC-HRは無酸素銅、タフピッチ銅と並び銅材料の中で最も高い導電率101%IACS、熱伝導率391 W/m·Kを有しつつ、Mgの極微量添加により既存の無酸素銅では実現できなかった強度と耐熱性の大幅な向上を実現している。高導電性と高強度を併せ持つ材料であることから、導電率に劣る銅合金を代替して、大電流化や高放熱化が可能である。さらに、高い耐熱性を有するため、熱処理を伴う電気機器の製造工程に対応できるほか、大電流を流した場合の温度上昇や、熱負荷の高い使用環境下においても特性の劣化が少なく、幅広い用途での使用が可能となる。これら

表1 MOFC-HRの組成、特性一覧ならびに無酸素銅、タフピッチ銅との特性比較。

	組成 (mass ppm)	導電率 (%IACS)	熱伝導率 (W/m·K)	水素脆性	質別	引張強度 (MPa)	半軟化温度 (°C)
MOFC-HR	Mg: 70	101	391	なし	1/2H	252	433
	H				H	317	371
	EH				EH	370	361
	SH				SH	386	353
無酸素銅	-	101	391	なし	1/2H	252	335
タフピッチ銅	O: 250	101	391	あり	1/2H	246	311
					H	302	238

の優れた材料特性に加えて、MOFC-HRは酸素濃度が非常に低いことから水素脆化が生じず、溶接やろう付けにも適している。

### 3. 新規無酸素銅の特徴

#### (1) 引張強度

Mgの極微量添加により半軟化温度が大幅に上昇しており、製造中の加工発熱による軟化を抑制でき、従来よりも大きな加工硬化を実現する事ができるため、既存の無酸素銅では達成できない水準にまで強度を高めている。図4にMOFC-HRと無酸素銅の強度比較を示す。既存の無酸素銅の強度は250~300 MPa程度にとどまっているが、MOFC-HRは約400 MPaまでの強度に対応しており、既存の無酸素銅から100 MPa程度の高強度化を実現している。

#### (2) 耐熱性

図5にMOFC-HRと無酸素銅を各温度で1時間熱処理した後の硬度を示す。この等時焼純軟化曲線から、無酸素銅の半軟化温度は275°Cであるが、MOFC-HRでは質別1/2Hで433°C、質別H, EH, SHではそれぞれ371°C, 361°C, 353°Cであり、全ての質別で半軟化温度が350°Cを超えており、同等の強度を有する質別Hで比較した場合、MOFC-HRは無酸素銅に比べて半軟化温度が約100°Cも高い。

#### (3) せん断加工性

通電・放熱部材にはせん断加工による切断成形が多用されるが、所望の寸法や形状を得るために、だれやかえりが小さ

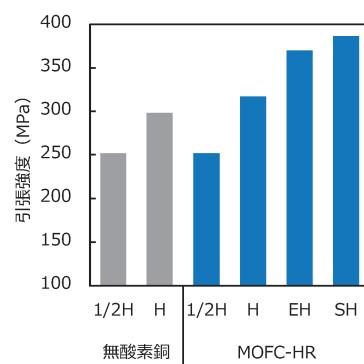


図4 MOFC-HRと無酸素銅の引張強度比較。

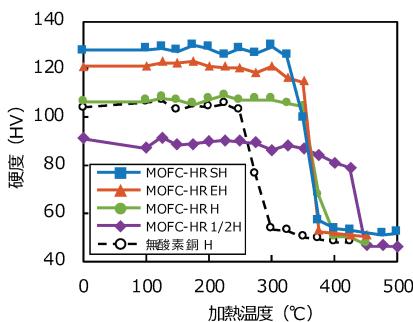
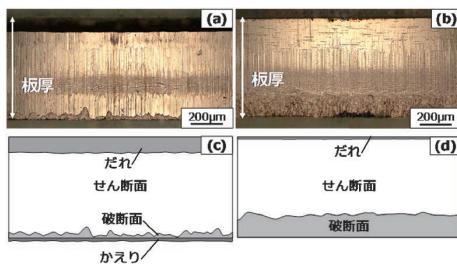


図5 MOFC-HRと無酸素銅の等時焼鈍軟化特性。

図6 MOFC-HRと無酸素銅のせん断加工による切口面。  
無酸素銅(質別1/2H):(a)光学顕微鏡写真,(c)模式図  
MOFC-HR(質別SH):(b)光学顕微鏡写真,(d)模式図。

いことが望まれる。図6にMOFC-HRと無酸素銅を同一条件でせん断加工を行った際の切口面を示す。無酸素銅は、せん断面と破断面における破断面の比率が非常に低く、大きなだれとかえりが発生している。このかえりとだれは寸法精度の低下をもたらし、かえりは安全面でも問題となりやすい。一方で、強度が高いMOFC-HRは、破断面の比率が高く、だれとかえりが小さいことから、複雑な形状を高精度に切断する際に適している。一般に、銅材料は加工硬化による強度上昇に伴って、破断面比率が増加し、だれとかえりが小さくなる傾向があり、この傾向に本結果は整合している。

#### 4. 新規無酸素銅の将来性と発展性

今回我々は、Mgが40~80 mass ppmという極めて希薄な状態において、高い導電率を保持しながら半軟化温度の大幅な上昇をもたらすことを発見した。さらに、これを活用して、導電率と熱伝導率を損なうことなく、既存の無酸素銅では実現できなかった強度、耐熱性およびせん断加工性を兼ね備えた新規無酸素銅「MOFC®-HR(Heat Resistance)」を開

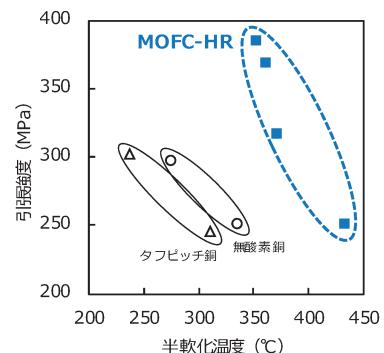


図7 MOFC-HR、無酸素銅およびタフピッチ銅の引張強度と半軟化温度。

発した。図7にMOFC-HR、無酸素銅およびタフピッチ銅の強度と半軟化温度を示す。MOFC-HRは無酸素銅、タフピッチ銅と比較して、卓越した強度-半軟化温度バランスを示すことは注目に値する。この優れた諸特性により、MOFC-HRは導電性と放熱性に加えて、強度、耐熱性またはせん断加工性が重要視されるリードフレーム、端子、バスバー、タブリード、ヒューズなど多種多様な電気機器・部品の材料として最適であり、無酸素銅の用途範囲を大きく広げることが可能である。さらに強度や耐熱性に劣る既存の無酸素銅と置き換えることにより電気機器の信頼性を向上させることや、導電率が低い銅合金との代替によって電気機器を高性能化することも可能であることから、次世代の無酸素銅として大いに注目を集めています。電動化社会での通電・放熱部材のスタンダードとなることが期待される。関連特許は、国内や海外で10件以上出願され、例えば日本国特許第7078070号として権利化されている。また、MOFC-HRは銅開発協会(CDA)にC10850として登録され、無酸素銅やタフピッチ銅と並ぶ最高水準の導電率を有する銅材料として認められている。

#### 文 献

- (1) 宅野直毅, 山道哲雄, 小島 陽, 鎌土重晴, 伊藤裕一, 上野 輝生: 伸銅技術研究会誌, **37**(1998), 44-50.
- (2) H. W. King: J. Mater. Sci., **1**(1966), 79-90.
- (3) J. O. Linde: Helv. Phys. Acta, **41**(1968) 1007-1015.
- (4) K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga and H. Mori: Scr. Mater., **68** (2013), 777-780.
- (5) 松永裕隆, 牧 一誠, 有澤周平, 秋坂佳輝, 西村 透, 森 広行: まてりあ, **56**(2017), 88-90.
- (6) 小松伸也: 銅と銅合金, **41**(2002), 1-9.

# エポキシ樹脂における電子線照射効果の EELS 研究

新居 あおい 坂庭 慶昭 今 直誓  
坂巻 万里奈 大橋 東洋 二田 伸康

EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins

Aoi NII Yoshiaki SAKANIWA Naochika KON  
Marina SAKAMAKI Touyou OHASHI Nobuyasu NITA

## Abstract

The damage mechanism and exposure tolerance of epoxy resins to fast electrons remain unclear. We quantitatively investigated the effects of electron irradiation on a common epoxy resin by dose-dependent electron energy loss spectroscopy (EELS). The results show that  $sp^3$  states of nitrogen, oxygen, and their adjacent carbon atoms were converted to  $sp^2$  states, forming imine ( $C=N$ ) and carbonyl ( $C=O$ ) as the total electron dose increased. The  $sp^3$  to  $sp^2$  conversion mechanism was proposed. The epoxy resin was very sensitive to fast electrons and the original electronic states were maintained up to a total dose of  $\sim 10^3 e^- nm^{-2}$  at a low temperature of 103 K.

キーワード：エポキシ樹脂，透過電子顕微鏡，電子エネルギー損失分光法，化学状態，電子線ダメージ

## 1. はじめに

エポキシ樹脂は、その優れた熱的・機械的特性、耐薬品性、成形加工性などの特徴から、接着剤、塗料原料、封止材などの材料として現在の産業界で広く使用されている。エポキシ樹脂は一般に、エポキシ化合物と硬化剤との化学反応によって硬化する。その化学反応や重合ネットワーク構造は、エポキシ樹脂の物性に影響を与えるため、その理解は重要であるが、完全には解明されていない。機能的な観点からは、エポキシ樹脂のマクロな物性に加えて、接着における異種界面での化学結合状態など、ミクロな物性を理解することも重要である。

近年、電子顕微鏡は、強力な微視的特性評価手法の一つであり、測定技術や検出器性能の進歩により、電子線に敏感な材料の分析が可能になってきた。当社では、電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法（EELS）によって、接着におけるヘテロ界面におけるエポキシ樹脂の化学結合状態を原子からナノメートルスケールで測定することが、エポキシ樹脂の新たな材料開発への道を開くと期待している。しかし、エポキシ樹脂の電子顕微鏡で用いられる 30~300 keV の高速電子線に対する耐性や、エポキシ樹脂のどの部分がどのように損傷するのかのメカニズムについては、先行研究はあるものの、不明な点が多いのが現状である。

本報告では、電子顕微鏡に 300 keV の電子線を用い、高検出量子効率（DQE）カメラを用いた EELS により、

エポキシ樹脂に対する電子線照射の影響を定量的に調べた。EELS における炭素、窒素、酸素の  $K$ -edge と 1~35 eV 領域の結果から、損傷の本質的な性質を明らかにし、エポキシ樹脂における電子線による損傷機構を提案した。エポキシ樹脂の耐久性、すなわち電子状態を維持できる最大総電子線量も明らかにした。

なお本報告内容は “The Journal of Chemical Physics” に掲載されたものを一部抜粋したものである<sup>1)</sup>。

## 2. 実験手法

主剤樹脂として  $N,N,N',N'$ -テトラグリジル-4,4'-メチレンジアニリン（以下、TGMDA）、硬化剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール（以下、2E4MZ）を用い、22.5 : 4.5 のモル比で混合した（図 1a）。この混合物を表面処理したアルミニウムに塗布し、大気中で 180°C、1 時間加熱してエポキシ樹脂を得た。TGMDA と 2E4MZ の可能な化学反応を図 1b に示す。

ミクロトームを用いて、アルミニウム上にコーティングされた硬化エポキシ樹脂の EELS 用薄断面試料を作製した。分光器（Quantum 970, Gatan Inc.）と高 DQE 相補型金属酸化膜半導体（CMOS）ベースの直接電子検出カメラ（K2 IS, Gatan Inc.）を備えたモノクロメータ搭載電子顕微鏡（Themis Z, Thermo Fisher Scientific, Inc.）を使用し、電子線量依存性 EELS を行った。本報告はすべて 300 keV の電子線を用いて得られたものである。試料は冷却ホルダー（Elsa, Gatan Inc.）顕微鏡内の試料温度は、

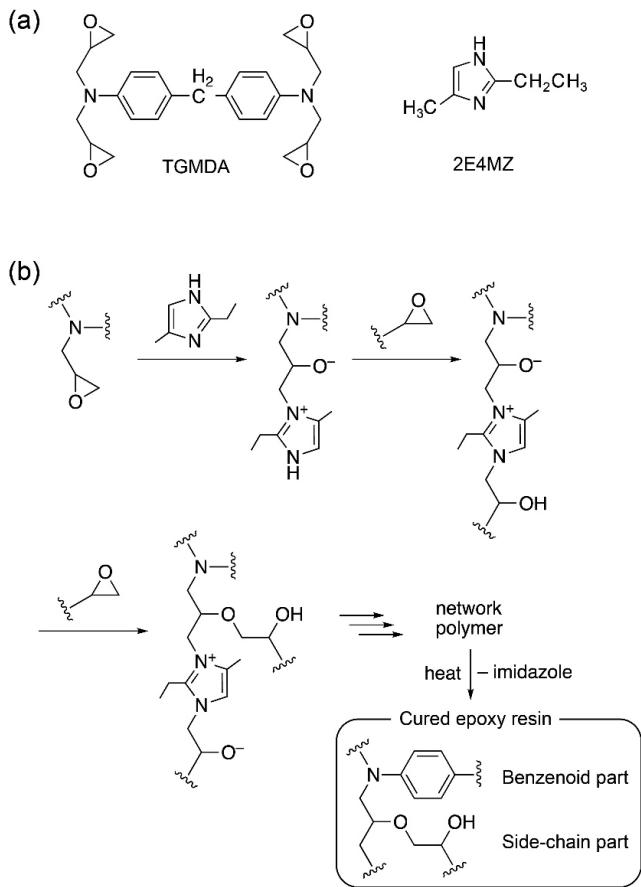


図1 (a) 主剤 TGMDA および硬化剤 2E4MZ, (b) 想定される硬化反応

(a) Monomers of TGMDA and 2E4MZ as base resin and curing agent, respectively

(b) Possible curing reaction sequence

液体窒素を入れた場合は 103 K, 入れない場合は 303 K であった。電子線量依存 EELS には、直径 216 nm, 電子束  $j$  ( $\times 10^4 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) 0.84 および 3.19, エネルギー分散 0.025 eV/ch (3.1 節) および 0.1 eV/ch (3.3 節), 収束半角  $\sim 0$  mrad および  $\sim 6$  mrad の平行電子ビームを用いた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 303 K と 103 K における炭素 K-edge の線量依存 EELS

図2は、303 K と 103 K における炭素 K-edge の電子線量依存性を示している。図2に示すように、303 K と 103 K の炭素 K-edge プロファイルには明らかな違いがあるが、炭素 K-edge プロファイルは加速電圧 (30 kV, 80 kV, 300 kV) や電子束  $j$  (0.31, 0.84, 3.19) によって変化しない。炭素はエポキシ樹脂の主成分であるため、損傷機構と損傷後の構造は 303 K と 103 K で大きく異なる。ドーズ量  $D_e = 0.16$  の場合、炭素の K-edge は 285.3 eV に鋭いピーク A を持ち、303 K と 103 K の両方で  $1s \rightarrow \pi^*$  励起によって特徴づけられる。ピーク A の位置は、両温度とも  $D_e = 0.16$  の 285.3 eV から  $D_e = 953$  の 248.8 eV ま

で 0.5 eV シフトする。図2aの 303 K では、 $D_e > 21$  のとき 286.7 eV に新たにピーク B が観測され、ピーク A は  $D_e$  の増加とともに高エネルギー損失側に広がっている。図2bの 103 K では、 $D_e \geq 1.5$  のとき 287.4–287.6 eV (ピーク C),  $D_e \geq 21$  のとき 286.6–286.7 eV (ピーク B) に、2つの追加ピークが現れ、ピーク B は 303 K のものよりもはっきりと観測される。ピーク B と C も、図2bの  $D_e$  の増加に伴い、 $1.5 \leq D_e \leq 953$  の範囲では  $\sim 0.1$  eV,  $21 \leq D_e \leq 953$  の範囲では  $\sim 0.2$  eV、それぞれ低エネルギー損失側にシフトしている。288–293 eV のエネルギー損失領域では、103 K で  $D_e = 0.16$  の場合にのみステップ状のプロファイルが観察される (図2b)。103 K で  $0.83 \leq D_e \leq 953$  の EELS プロファイルの変化は、303 K で  $0.16 \leq D_e \leq 953$  の EELS プロファイルの変化と類似している、103 K ではエネルギー的に局在した 2 つの非占有状態が存在することから、エポキシ樹脂中の炭素原子は電子線照射下で 2 つの安定な化学結合を再構成するのに対し、303 K では無秩序に化学結合を再構成することが示唆される。分子励起、イオン化、分子集団励起を伴う非弾性散乱は、低温で支配的であり、分子振動と C-H や C-C などの結合の切断を引き起こす。図2の炭素 K-EDGE の変化の違いは、303 K と 103 K での二次プロセスの影響がそれぞれ異なる起因する。 $D_e = 0.16$  の炭素 K-edge は、おそらく元の電子構造を反映した微細構造を持っており、考慮すべき一次損傷過程はおよそ 1 つしかないため、以下では 103 K での照射効果に焦点を当てる。

#### 3.2 低線量における炭素 K-edge

図3は、図2bと同じ  $D_e = 0.16$  の EELS スペクトルを、比較のために気相中のアニリンとジエチルエーテルの参考スペクトルとその線形結合で示したものである。硬化したエポキシ樹脂の炭素 K-edge は、図1bに示すように、ベンゼノイド部分の EELS と側鎖部分の EELS の線形結合を反映している。図2bの  $D_e = 0.16$  のスペクトルが元の状態を反映していることを確認するために、ベンゼノイド部分と側鎖部分の炭素 K-edge をそれぞれアニリンとジエチルエーテルと大まかに仮定し、103 K で  $D_e = 0.16$  で得られたエポキシ樹脂の炭素 K-edge とアニリンとジエチルエーテルの炭素 K-edge の線形結合を比較する。アニリンのスペクトルは、図3に示すように、285.2 eV, 286.7 eV, 289.0 eV, および 290.5 eV で 4 つの  $\pi$  ピークを示す。これは、 $1s(C_{bz}-H) \rightarrow \pi(e_{2u})$ ,  $1s(C_{bz}-N_{sp3}) \rightarrow \pi^*(e_{2u})$ ,  $1s(C_{bz}-H) \rightarrow \pi^*(b_{2g})$ , および  $1s(C_{bz}-N_{sp3}) \rightarrow \pi^*(b_{2g})$  への支配的な励起の結果であり、さらに 294.5 eV と 302 eV で 2 つの広い  $\sigma^*$  ピークを示す。添え字の ‘bz’ と ‘sp<sup>3</sup>’ はそれぞれベンゼノイド環の原子と電子状態を示す。エポキシ樹脂中のベンゼノイド部分の炭素 K-edge は、C<sub>bz</sub>-CH<sub>2</sub> の存在によるわずかな違いはあるが、アニリンのそれと同様であると考えられる。ジエチルエーテルのスペ

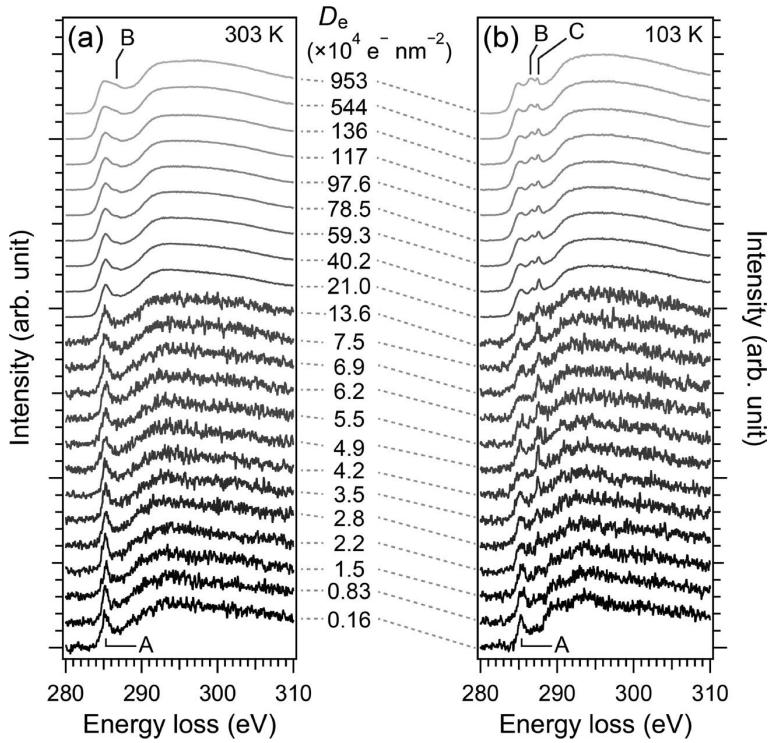


図2 (a) 303 K, (b) 103 K での電子線量  $D_e$  によるエポキシ樹脂の炭素 K 端の変化

Changes in carbon K edges for the epoxy resin with total electron dose  $D_e$  at (a) 303 K and (b) 103 K

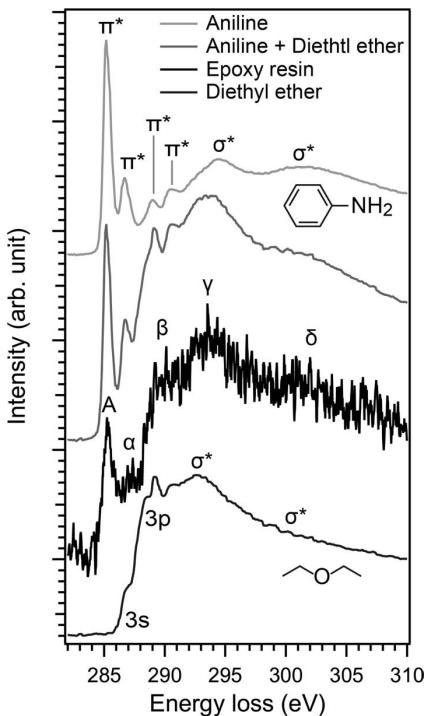


図3 103 K における  $D_e=0.16$  のエポキシ樹脂の炭素 K-edge, アニリン<sup>2)</sup>, ジエチルエーテル<sup>3)</sup>, 及びアニリンとジエチルエーテルの線形結合プロファイル

Carbon K edges of the epoxy resin for  $D_e = 0.16$  at 103 K in Figure 2b, with aniline<sup>2)</sup>, diethyl ether<sup>3)</sup>, and the linear combination profile of aniline and diethyl ether

クトルは、1s からリュードベリ 3s, 3p 状態、および 2 つ の  $\sigma^*$  状態への励起の結果としてピークを示す<sup>3)</sup>。アニリンとジエチルエーテルの線形結合のスペクトルは、292 eV から 310 eV の範囲で強度を正規化し、正規化したスペクトルを 1:1 の比率で結合することによって得られた。 $D_e=0.16$  の実験スペクトルは、ピーク A に加え、287 eV (ピーク  $\alpha$ ), 289-291 eV (ピーク  $\beta$ ), 293.5 eV (ピーク  $\gamma$ ), 301 eV (ピーク  $\delta$ ) がある。 $D_e=0.16$  のプロファイルは、ピーク A と  $\alpha$  の強度が結合スペクトルよりも相対的に低いものの、線形結合プロファイルに類似している。ピーク A は、ベンゼノイド部分の 1s( $C_{bz}$ -H)  $\rightarrow$   $\pi^*(e_{2u})$  励起に割り当てられる。1s( $C_{bz}$ -CH<sub>2</sub>)  $\rightarrow$   $\pi^*(e_{2u})$  の励起エネルギーは、アニリンの場合と同様に、1s( $C_{bz}$ -H)  $\rightarrow$   $\pi^*(e_{2u})$  と同様であると予想されるピーク  $\alpha$  は、ベンゼノイド部分の 1s( $C_{bz}$ -N<sub>sp3</sub>)  $\rightarrow$   $\pi^*(e_{2u})$  と側鎖部分の 1s  $\rightarrow$  Rydberg 3s の励起に起因すると考えられる。ピーク  $\beta$  は主にベンゼノイド部の 1s( $C_{bz}$ -H)  $\rightarrow$   $\pi^*(b_{2g})$  と 1s( $C_{bz}$ -N<sub>sp3</sub>)  $\rightarrow$   $\pi^*(b_{2g})$ 、側鎖部の 1s  $\rightarrow$  Rydberg 3p の励起が寄与している。ピーク  $\gamma$  と  $\delta$  は、ベンゼノイド部分と側鎖部分の両方において、より低い  $\sigma^*$  とより高い  $\sigma^*$  状態への励起に関連している。以上の図 3 からの考察によると、103 K における  $D_e=0.16$  のスペクトルは、主に電子線照射前の元のエポキシ樹脂の化学結合状態を反映していることがわかった。つまり、炭素の K-edge を走査した

場合、元の構造、すなわち炭素原子の化学結合ネットワークは、 $\sim 10^3 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2}$  の線量まで維持される。

### 3.3 炭素 K-edge と窒素・酸素 K-edge の変化

電子線照射中に炭素 K-edge に現れるピーク B と C を解釈するため（図 2b），炭素，窒素，酸素 K-edge の相関を調べた。図 4 は、103 K で電子束  $j = 0.83$  の同じ試料領域から同時に得られた炭素，窒素，酸素の K-edge の線量依存性を示している。図 4a と図 4b は同じデータを示しており、図 4b のスペクトルカラーは図 4a のものに対応している。図 4c は、図 4a と図 4c のピーク B, C, D, E, F の強度を  $D_e$  の関数としてプロットしたもので、B と C は 0.7 eV, D は 3.5 eV, E と F は 2.2 eV のエネルギー範囲を使って積分強度を求めていている。

炭素 K-edge では、図 2b に示すように、電子線量  $D_e$  の

増加とともにピーク B (286.6 eV) とピーク C (287.4 eV) が現れる。ピーク C は  $D_e$  とともに強度が増加し始め、 $D_e \sim 10$  で最大となり、図 4c の  $14 \leq D_e \leq 60$  の範囲で減少する。ピーク B は、図 4c の  $D_e \sim 60$  まで  $D_e$  とともに単調增加する。ピーク A は低エネルギー損失側に  $\sim 0.3$  eV シフトし、 $D_e$  が 0.5 から 60.8 まで増加するにつれて、図 2b に見られるように、強度が臨界的に減少することなくブロード化する。ピーク B と C は、電子線照射により新たに形成された 2 つの  $\pi^*$  状態の励起に起因すると考えられる。

窒素 K-edge では、初期  $D_e = 0.5$  において 404–410 eV の強度が支配的である。この強度は、図 1b に示すように、窒素原子が  $sp^3$  状態であることを示す、元のベンゼノイド部分の窒素 1s  $\rightarrow \sigma^*$  励起に起因する。次に、399.2 eV に最大値を持つ 397–400 eV 間の強度（ピーク D）は、図

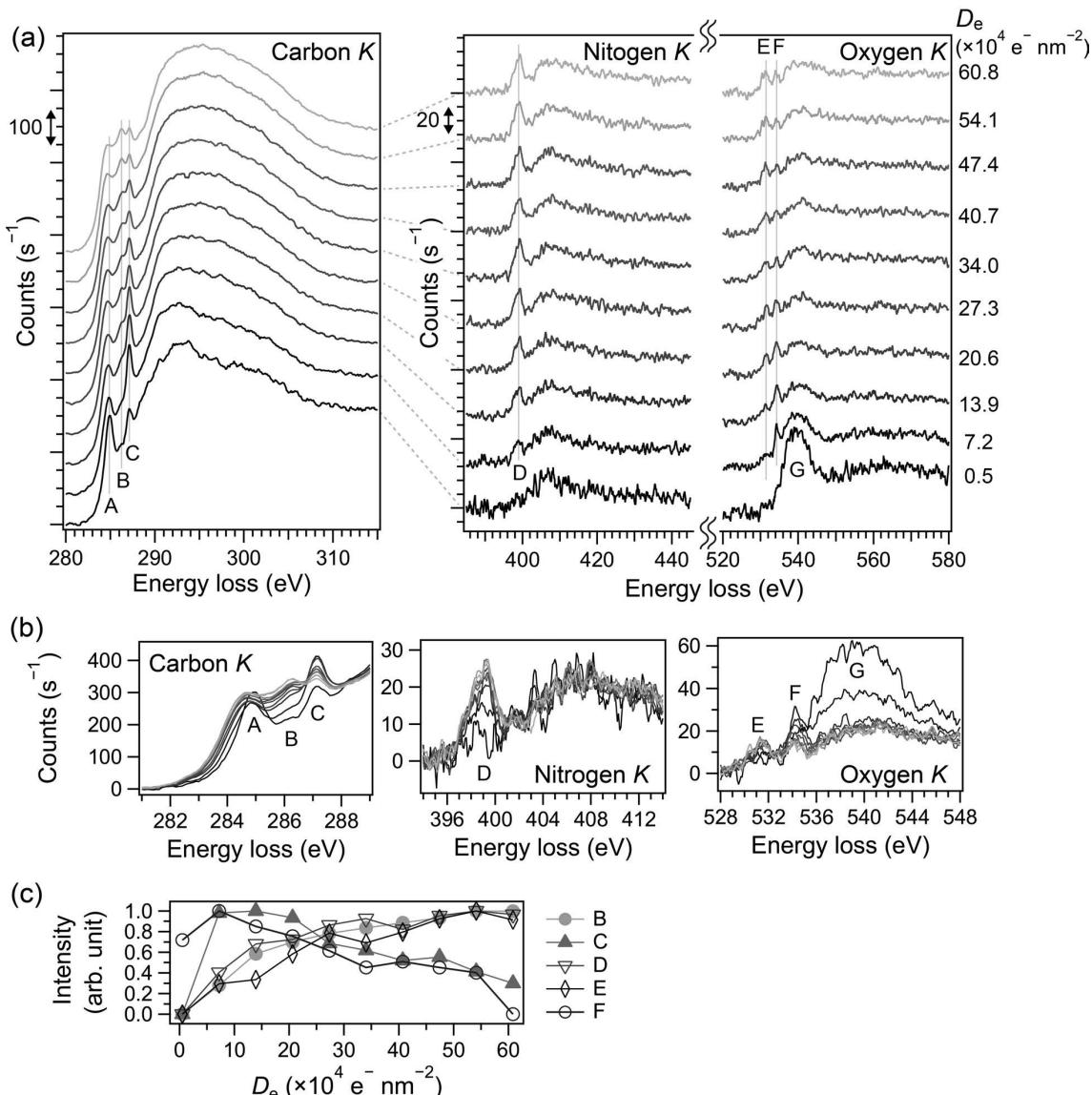


図 4  $D_e$  増加に伴って同時に取得されたエポキシ樹脂の炭素，窒素，酸素の K-edge  
Simultaneously acquired carbon, nitrogen, and oxygen K edges for the epoxy resin as  $D_e$  increases, shown in  
(a) array and (b) overlay. (c) Intensity changes for B–F with  $D_e$

**4c** の  $D_e=34$  まで急激に増加し、 $34 \leq D_e \leq 60$  ではほとんど変化しない。低エネルギー損失側のピーク D とそのショルダー強度は、 $D_e$  が 34 に達するまでの照射下で、1s から新たに形成された  $\pi^*$  状態（すなわち、エネルギー準位が近い 2つ以上の  $\pi^*$  状態）への励起に起因する。この結果は、イミン ( $C=N$ ) の化学結合が形成され、炭素 K-edge のピーク B と窒素 K-edge のピーク D は、それらの  $sp^2$  結合の  $\pi^*$  状態への励起に由来することを示唆している。

初期  $D_e=0.5$  の酸素 K-edge では、536–544 eV の領域にプロード化した強度（ピーク G）がある。この強度は、元の側鎖部分の酸素  $1s \rightarrow \sigma^*$  励起に起因するもので、図 1b に示すように、その酸素原子が  $sp^3$  状態であることを示している。図 4b に示すように、G の強度は  $D_e \sim 20$  まで減少し、 $20 \leq D_e \leq 60$  の範囲では変化しない。534.2 eV のピーク F の強度は、図 4c に示すように、 $D_e \sim 20$  まで増加し、 $20 \leq D_e \leq 60$  の範囲で減少する。酸素 K-edge のピーク F の強度変化は、炭素 K-edge のピーク C の強度変化と似ている。ピーク C とピーク F はそれぞれ炭素  $1s \rightarrow \pi^*$  励起と酸素  $1s \rightarrow \pi^*$  励起に起因するため、強度変化の相関から、照射中にカルボニル ( $C=O$ ) 結合が形成されることが示唆される。ピーク F より 3 eV 低い 531.3 eV のピーク E の強度は、図 4c の  $D_e \sim 60$  まで増加する。マイナーピーク E の起源は本稿では特定しない。

$C=O$  や  $C=N$  のような新しい化学結合の形成は、電子線照射下での結合の切断とそれに続く水素原子の損失という観点から許容される。図 4 は、炭素原子と窒素原子について臨界的な質量損失がないことを示している。酸素原子の場合、質量損失は  $D_e \sim 10$  までしか起こらない（すなわち、 $D_e > 10$  では損失なし）。構成元素の中では、水素原子が最も質量損失を起こしやすい。脂肪族鎖では C-H 結合が芳香族化合物よりも頻繁に切断されるため、エポキシ樹脂ではベンゼノイド部分の  $C_{bz}-H$  に比べて側鎖部分の C-H 結合が優先的に切断されると考えられる。側鎖部分の C-H 結合からスパッタリングされた水素原子は、 $C=O$  や  $C=N$  のような新しい結合の形成を誘発する可能性がある。

#### 4. おわりに

エポキシ樹脂の高速電子線に対する損傷機構と暴露耐性を線量依存 EELS により定量的に調べた。その結果、103 K での全電子線量の増加に伴い、窒素、酸素及び隣接する炭素原子の  $sp^3$  状態が  $sp^2$  状態に変化し、 $C=N$  及び  $C=O$  を形成することがわかった。完全に損傷したエポキシ樹脂は、部分的に黒鉛化した無秩序な構造を持つことが提案された。エポキシ樹脂は高速電子線に対して非常に敏感であり、 $10^3 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2}$  の総線量までは 103 K で元の

電子状態が維持された。この線量限界以下では、高 DQE カメラを用いた EELS で紫外領域の電子状態を測定することができた。本研究で得られた結果は、様々なエポキシ樹脂や他の高分子材料の電子顕微鏡分析に重要な情報を提供する。また、宇宙空間などの特殊環境下におけるエポキシ樹脂の耐久性や高速荷電粒子による劣化機構の観点からも重要な知見である。

#### 謝 辞

本報告は NIMS-MMC-CoE による物質・材料研究機構と三菱マテリアル（株）の共同研究の一環であり、物質・材料研究機構の木本浩司主席研究員、吉川純主幹研究員に装置利用、ご助言・ご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) J. Kikkawa, A. Nii, Y. Sakaniwa, N. Kon, M. Sakamaki, T. Ohashi, N. Nita, K. Harano and K. Kimoto, *J. Chem. Phys.*, **159**(17), 174708 (2023).
- 2) C. C. Turci, S. G. Urquhart and A. P. Hitchcock, *Can. J. Chem.*, **74**, 851–869 (1996).
- 3) S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, R. D. Priester and E. G. Rightor, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1603–1620 (1995).



新居 あおい Aoi NII  
分析評価領域



坂庭 慶昭 Yoshiaki SAKANIWA  
界面接合領域



今 直誓 Naochika KON  
分析評価領域



坂巻 万里奈 Marina SAKAMAKI  
界面接合領域



大橋 東洋 Toyo OHASHI  
界面接合領域



二田 伸康 Nobuyasu NITA  
分析評価領域

# 液相中の $\text{SiO}_2$ コーティング技術および 微細部品向け保護膜としての応用

米澤 岳洋

$\text{SiO}_2$  Coating Technology in Liquid Phase and Its Application  
as a Protective Film for Micro-Components

Takehiro YONEZAWA

**Abstract**

Thermistors are electronic components used in temperature sensors. Our chip thermistors have high reliability due to a protective glass coating that covers thermistor body. However, it is difficult to apply a protective glass coating to small elements. In this research, we have developed a  $\text{SiO}_2$  film deposition technology in the liquid phase that utilizes the hydrolysis and polycondensation reaction of silicon alkoxide, and propose the deposition mechanism in this reaction based on the relationship between deposition conditions and film thickness. We report on the excellent coverage and adhesion of the obtained  $\text{SiO}_2$  film, and on a 0402 size chip thermistor with a  $\text{SiO}_2$  protective film deposited using this deposition method.

キーワード：サーミスタ、保護膜、 $\text{SiO}_2$ 、液相成膜、アルコキシド

## 1. 緒 言

### 1.1 サーミスタとは

サーミスタとは温度変化に対して大きな抵抗変化を示す抵抗器で、この抵抗値変化を利用して温度を検出する電子部品である。当社では、温度の上昇に対して抵抗が減少する NTC (negative temperature coefficient) サーミスタ（以降単にサーミスタと呼ぶ）を製造販売している。サーミスタの抵抗-温度特性は、絶対温度  $T_0$  (25°C ことが多い) における抵抗値を  $R_0$ 、絶対温度  $T_1$  における抵抗値を  $R_1$  とすると、次式で表され、温度に対して指数関数的に抵抗値が減少する。

$$R_1 = R_0 \exp \{B(1/T_1 - 1/T_0)\}$$

サーミスタの特性は基準の温度の時の抵抗値  $R_0$  と B 定数と呼ばれる温度係数によって表され、実測された抵抗値  $R_1$  から温度を算出することができる。サーミスタは、小型で安価、応答性が良いため広く用いられており、樹脂やガラス、金属などでモールドされた形でエアコンや冷蔵庫、給湯器などの温度センサとして用いられたり、チップの形状のいわゆるチップサーミスタとして、電子機器内部基板に直接実装されて用いられたりする。後者

について、温度に敏感で動作温度に従った制御が必要な電波送信用の RF 出力アンプや温度補償型水晶発振器、リチウムイオン電池パックなどが代表例である。くわえて、スマートフォンやウェアラブルデバイスを中心とした電子機器の小型、高性能化にともなって、素子の小型化が要求されている。図 1 にセラミックスコンデンサのサイズ別トレンド<sup>1)</sup>を示すが、チップサーミスタもセラミックスコンデンサに追従する形で小型化が進行し、

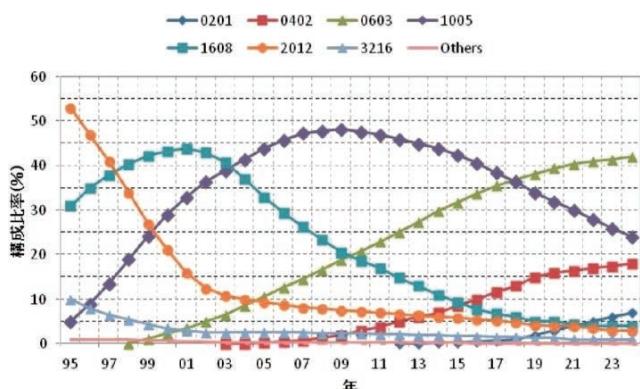


図 1 積層セラミックコンデンサのサイズ別シェアの推移  
Size of Multi layered ceramics condensers<sup>1)</sup>

「0402」(0.2×0.2×0.4 mm) や「0603」(0.3×0.3×0.6 mm) の小型素子の需要が増加していくとみられる。図2に当社チップサーミスタの断面構造を示す。サーミスタ材料は、めっきによる浸食や、使用環境における湿度等により特性が変動しやすいため、当社のチップサーミスタはサーミスタ素体の周囲4面にガラスによる保護コーティングを施すことによって高い信頼性を確保している。しかし、近年需要の高まる小型素子に対しては、ガラスによる保護コーティングが困難であり、新規の保護コーティング技術が求められてきた。そこで、本研究ではSiアルコキシドの加水分解／重縮合反応を利用した液相中の成膜技術を開発し、サーミスタの保護膜への応用を検討した。

## 1.2 Siアルコキシドの加水分解重縮合反応

図3にテトラエトキシシラン（以下TEOS）を例として、アルカリ触媒を用いた場合のSiアルコキシドの加水分解／重縮合反応の概略を示す。TEOSは電気陰性度の違いによりシリコンと酸素の間で分極している。アルカリ触媒下では、

- ① 負に帯電した水酸化物イオンが、正に分極したSiにアタック
- ② 水を介する形でエトキシ基の一つがシラノール基(Si-OH)に変化
- ③ 立体障害が大きいエトキシ基の一つが立体障害が小さいシラノール基に変わることで、水酸化物イオンがア

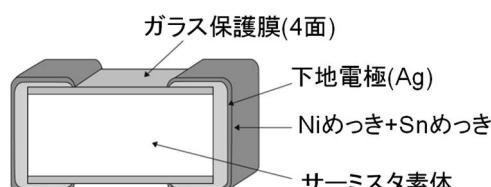


図2 当社チップサーミスタの断面図  
Cross sectional image of our chip thermistor

タックしやすくなり、加水分解反応の速度が一気に進行  
 ④ 全エトキシ基が加水分解したシラノールが生成  
 ⑤⑥ シラノールが3次元的に脱水縮合する  
 球状の  $\text{SiO}_2$  粒子ができる (Stöber 法)<sup>2-7, 10-12)</sup>。

この反応は条件による粒径制御や、反応時に核となる粒子を入れることでコアシェル構造の粒子を作ることができる<sup>8, 9)</sup>。本研究は、このコアシェル粒子の作製方法を応用して、サーミスタを核に  $\text{SiO}_2$  膜を表面に析出させて、保護膜への応用を目指している。

## 2. 実験方法

ラボラントスクリュー管瓶 No. 5 に、99%メタノール変性アルコール（今津薬品工業）とイオン交換水を所定量秤量、混合した。ここに、角柱状に切断したサーミスタ短冊 (0.4×0.4×38 mm) と搅拌子、TEOS（多摩化学工業製高純度正硅酸エチル）を所定量加えてからよく搅拌した。さらに、アルカリ触媒として、0.2 M に調整した LiOH、NaOH、KOH を所定量加え、十分搅拌したのち、55°Cのウォーターバス中で加温しながら成膜を行った。全溶媒量は、NaOH 中の水を含めて溶媒の物質量が一定となるように設定し、成膜時間は 15 分とした。各サンプル、成膜後に SEM による膜構造および膜厚の観察を行った。

## 3. 結 果

### 3.1 アルカリ触媒の選定

本成膜方法の基礎となる Stöber 法では、アンモニアが触媒に用いられており、類似した文献もアンモニアを用いたものがほとんどである。一方で、長尾らは加える電解質のカチオン種 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) によって粒径が変化することについて、カチオン種の吸着による  $\text{SiO}_2$  粒子の電位（表面の電荷）の変化が原因であると述べている<sup>5)</sup>。図4に触媒の種類による  $\text{SiO}_2$  膜厚の違いを NaOH を基準とした相対値で示す。なお、LiOH は他のアルカ

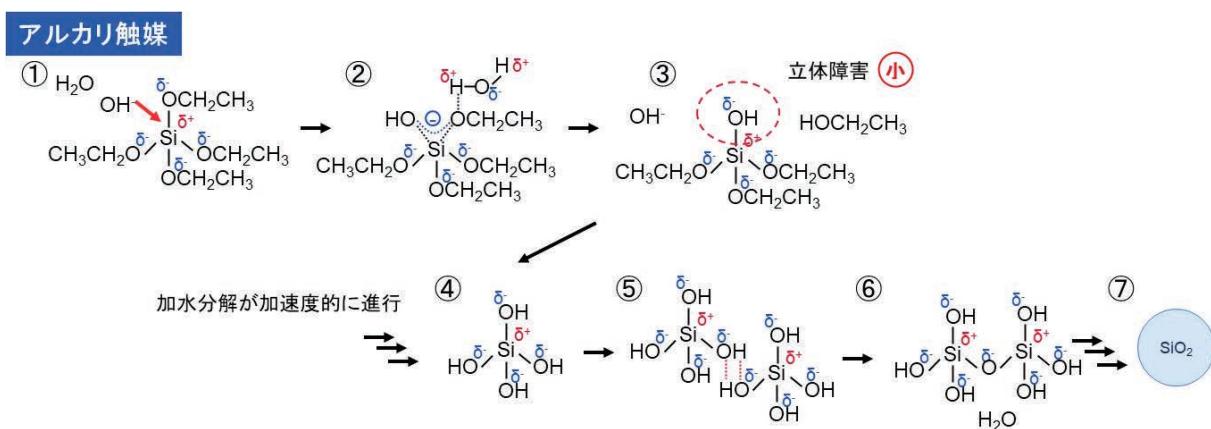


図3 TEOSの加水分解と重縮合反応  
Hydrolysis and polycondensation of TEOS

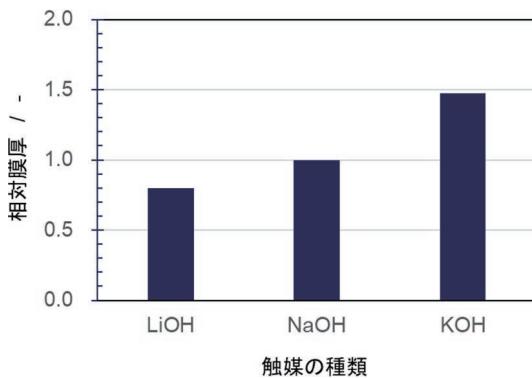


図 4 触媒による  $\text{SiO}_2$  膜の膜厚の変化  
Difference of  $\text{SiO}_2$  film thickness by catalysis

りと同量では成膜されなかったため、倍量添加している。このように、アルカリ金属の原子番号が大きくなるにしたがって膜厚が厚くなることが分かった。しかし、KOHを触媒に用いた場合、800°C 10 min. の熱処理によって、膜が溶融、サーミスタ部が露出したため、保護膜としては不適切であった。そこで、膜の安定性と成膜効率の点から触媒には NaOH を選定した。

### 3.2 成膜条件と膜厚の関係

図 5 に触媒の添加量と 1 回あたりの膜厚を示す。触媒である NaOH の添加量について、添加量の増加によって膜厚も増加傾向を示すものの、0.3 g 以上では副生成物の  $\text{SiO}_2$  粒子の凝集、基材表面へ付着し、膜厚が減少した。TEOS の添加量については、少量の添加で最大を示し、添加量に対して減少する結果となった（図 6）。また、水の量に関しては、水の割合が増加するほど、加水分解の促進によって膜厚は増加する傾向が見られ、40%を超えると、急激に減少する結果となった（図 7）。実際の成膜においては、膜厚を最大するように NaOH、TEOS、水の量を最適化し、成膜条件とした。

特に影響の大きい水の濃度に対する膜厚の挙動について、Stöber 法による  $\text{SiO}_2$  粒子の成長機構から考察する。 $\text{SiO}_2$  粒子の成長について、長尾らは実験結果とシミュレーションを併せ、シラノールの重合反応も同時に起こっているものの、van der Waals 引力を駆動力とした超微粒子の凝集が支配的であると結論付けている<sup>5)</sup>。粒子の分散と凝集は電気二重層斥力と van der Waals 引力の和で扱われ、電気二重層斥力が van der Waals 引力より大きいと分散し、小さいと凝集する。電気二重層斥力はイオン強度の増加により弱くなり、温度上昇、溶媒の誘電率の増加によって増加する。使用した溶媒の比誘電率は、水：78.30 (25°C)、エタノール：24.3、メタノール：32.6 であり、水の割合が増加することで、電気二重層斥力が増加すると考えられる。したがって、膜厚が極大を取った後は、 $\text{SiO}_2$  粒子の分散安定化により、超微粒子の凝集が起らなくなつたため、成膜されなかつたと考えられ

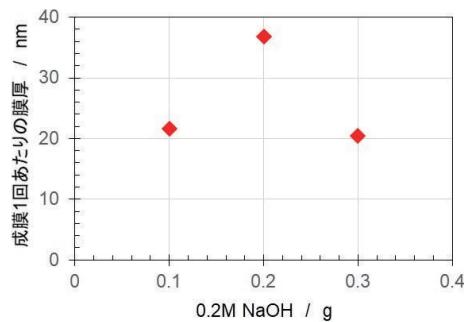


図 5 触媒量と膜厚の関係  
Relationship between film thickness and amount of catalyst

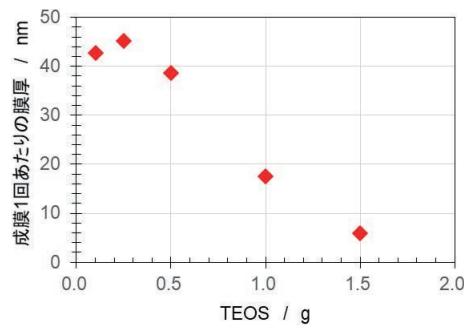


図 6 TEOS 量と膜厚の関係  
Relationship between film thickness and amount of TEOS

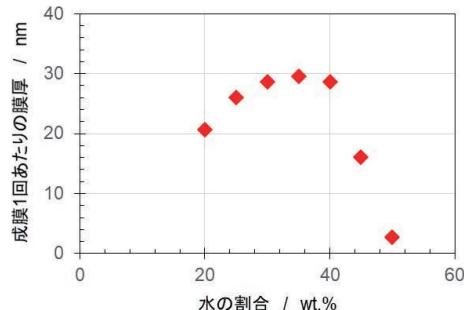


図 7 溶媒中の水の割合と膜厚の関係  
Relationship between film thickness and water ratio in mixed solution

る。以上の結果から、本コーティング技術は、下記機構で  $\text{SiO}_2$  膜が成長していると考えられる（図 8）。

(Phase I)  
TEOS の加水分解が起こり、シラノールが生成。

(Phase II)  
シラノールが核発生濃度に達し、基材表面には数分子層分  $\text{SiO}_2$  膜が形成されると同時に、シラノール同士も縮合が進行し、極微粒 (2, 3 nm) の粒子が生成する。

(Phase III)  
③の状態では表面が不安定で電荷 (ε電位) が低いため、塩析効果によって基材表面や粒子同士で凝集し、膜厚、粒径が急激に増大する。この時、TEOS の加水分解も同時に進行しており、絶えず  $\text{SiO}_2$  超微粒子ができ、基材表面や粒子表面に凝集していく。

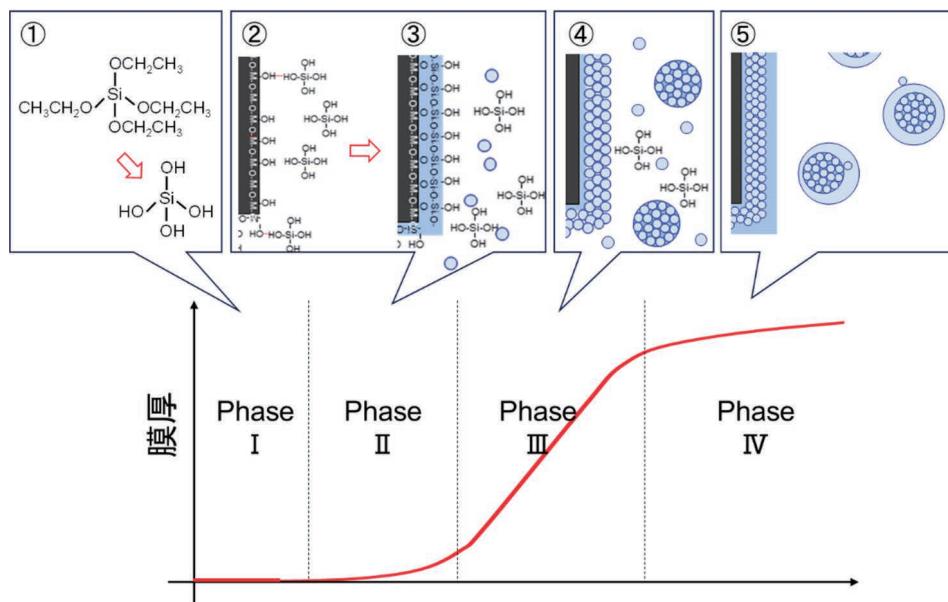


図8 TEOS の加水分解／重縮合反応を応用した  $\text{SiO}_2$  膜の成膜メカニズム  
Deposition mechanism of  $\text{SiO}_2$  film applying the hydrolysis and polycondensation of TEOS

(Phase IV)

大部分の TEOS が消費され、シラノールの濃度が核生成濃度以下となり、膜の成長が止まる。

したチップは特性、信頼性ともに要求特性を満足している。

### 3.3 サーミスタ素子への成膜

前項と同様にサーミスタ短冊に対し、複数回繰り返し成膜することにより、数百 nm 厚の保護膜の形成状態を確認した。断面観察の結果、図9に示すように、ち密な膜が形成されていることが確認され、劈開による剥離も見らなかった。角部やポア部分にも凹凸部に追従して均一に  $\text{SiO}_2$  膜が形成されており、密着性・被覆性ともに優れた成膜方法であることが確認された。

本結果の条件をもとに、成膜条件を最適化して  $\text{SiO}_2$  保護膜を形成した 0402 サイズのチップサーミスタを作製した(図10)。このように、液相中での  $\text{SiO}_2$  膜のコーティング技術をチップサーミスタの保護膜に応用することにより、めっきによる素体の浸食もなく、小型サイズのチップサーミスタを作製することができた。また、作製

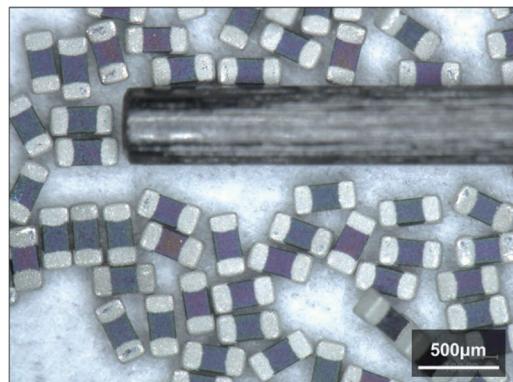


図10 TEOS の加水分解/重縮合反応を応用した  $\text{SiO}_2$  膜を保護膜とした 0402 サイズのチップサーミスタ  
Prototype 0402size chip-thermistor with  $\text{SiO}_2$  protective film applying the hydrolysis and polycondensation of TEOS

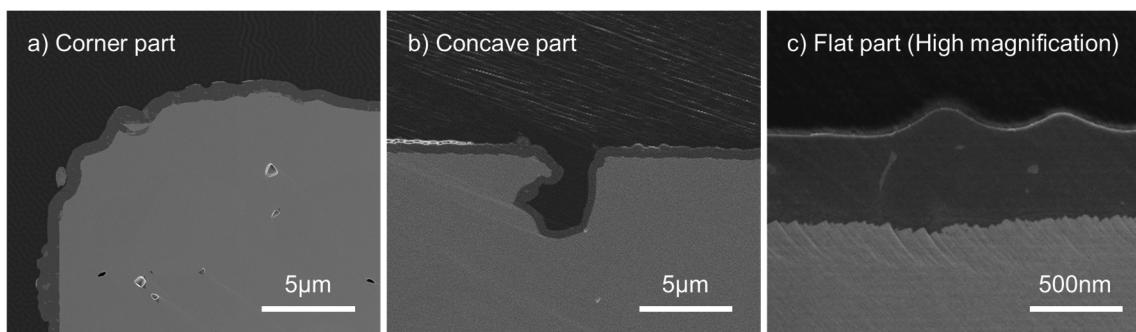


図9 サーミスタ上に成膜した  $\text{SiO}_2$  膜の断面 SEM 像  
Cross sectional SEM images of  $\text{SiO}_2$  films on thermistor ceramics

## 4. 結 言

Siアルコキシドの加水分解重縮合反応を利用した液相中の $\text{SiO}_2$ 膜成膜技術を開発し、付き回り性、密着性の良い膜が得られることを確認した。この成膜方法によつて成膜した $\text{SiO}_2$ 保護膜をチップサーミスタの保護膜への応用した0402サイズのチップサーミスタの作製に成功した。

## 文 献

- 1) 2024年までの電子部品技術ロードマップ（一般社団法人電子情報技術産業協会、東京、2015.）
- 2) W. Stober, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- 3) S. K. Park, K. D. Kim and H. Kim, *A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **197**, 7–17 (2002).
- 4) R. S. Berrú, J. M. Saniger, J. F. Flores and M. S. Espíndola, *Journal of Materials Science and Engineering A*, **3**(4), 237–242 (2013).
- 5) D. Nagao, H. Nakabayashi, H. Ishii and M. Konno, *J. Colloid and Interface Sci.*, **394**, 63–68 (2013).
- 6) D. Nagao, T. Satoh and M. Konno, *J. Colloid and Interface Sci.*, **232**, 102–110 (2000).
- 7) D. Nagao, H. Osuzu, A. Yamada, E. Mine, Y. Kobayashi

and M. Konno, *J. Colloid and Interface Sci.*, **279**, 143–149 (2004).

- 8) Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno and L. M. Liz-Marzán, *J. Colloid and Interface Sci.*, **283**, 392–396 (2005).
- 9) B. Liu, D. Wang, W. Huang, A. Yao, M. Kamitakahara and K. Ioku, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**(12), 877–881 (2007).
- 10) T. Matsoukas and E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252 (1988).
- 11) T. Matsoukas and E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13 (1989).
- 12) G. H. Bogush and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 19 (1991).



米澤 岳洋 Takehiro YONEZAWA  
開発 PMO-C1 プロジェクトリーダー

# ゾルゲル法を用いた薄膜酸化物トランジスタの形成と バイオセンサ応用

土井 利浩

Sol-gel Derived Thin-film Transistor and Its Application for Biosensors

Toshihiro DOI

## Abstract

In this work, we demonstrated New-TFT based DNA sensor shows superior properties to conventional In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based TFT sensor. This sensor can detect just 20 cells of Escherichia coli. This sensor is promising to be used in point-of-care applications.

キーワード：ゾルゲル、薄膜、トランジスタ、核酸、DNA、RNA

## 1. はじめに

電子機器の開発に伴い、様々な薄膜トランジスタ(TFT)が開発され、上市されてきた。特に、インジウムガリウム亜鉛酸化物薄膜を用いたTFTはIGZOと呼ばれ、作製が容易であり、消費電力が小さいことからSiトランジスタの代替としてディスプレイなどへの搭載が進んでいる。北陸先端科学技術大学院大学と当社はゾルゲル法を用いて極めて高いon電流が得られる薄膜トランジスタ(New-TFT)を発見した<sup>1)</sup>。一方、New-TFTでは測定環境中の湿度変化に敏感で、特性が安定しないという課題があった。本開発では、溶液中での動作を前提とするバイオセンサアプリケーションへの応用を検討し、DNA検出センサとして良好な結果を得たので報告する。

## 2. 核酸検出技術

DNA、RNAなどの核酸検出技術としては、ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)、DNAチップ、次世代シーケンサなどが用いられ、臨床診断や研究開発用途で実用化している。PCRは耐熱性DNAポリメラーゼを用いてターゲット遺伝子と相補的な塩基配列を有するプライマーなどが含まれた溶液を加熱冷却することにより、指数関数的に特定のDNA配列を増幅させ、蛍光試薬により検出する技術である。この技術では、検体から抽出したDNAやRNAを20から40サイクル程度加熱冷却を繰り返すことにより増幅させるため、評価には数時間要する。また、コンタミ対策など高度なスキルが要求される。目的の遺伝子が試料中に含まれているかどうかを比較的簡便に判定できることから、実験用途や医療機関での細菌、ウイルス検出に広く用いられており、新型コロナウイルス感

染症によりその名称は一般的にも広く知られるようになった。

一方、測定の簡便さや多項目への対応の観点から蛍光色素を用いない検出法も研究されている。これらはラベルフリー技術と呼ばれ、交流インピーダンス法など様々な手法が検討してきた。の中でも薄膜トランジスタ(TFT)を用いたバイオセンサへの応用は1990年代から検討が進められており、近年はグラフエンやカーボンナノチューブなど炭素材料の活用が検討されている。これらのセンサにおいては、小型で安価に製造が可能であり、集積化にも対応できることから次世代の検出技術として注目されている。

## 3. TFT型バイオセンサの動作原理

核酸やタンパク質などバイオマーカーとなる分子やウイルス、細菌などの病原体は溶液中で正か負の電荷を持っている。これらのターゲットをデバイス表面に特異的にトラップし、その電荷をトランジスタで検出することが出来る。TFT型バイオセンサの検出原理を示す(図1)。TFTを用いた検出においては延長ゲートを用いたもの、イオン官能膜を用いたものなど様々な種類が知られているが、今回はチャネルが試料溶液と直接接触する電気二重層トランジスタを用いた構造について説明する。一般的なTFTでは絶縁膜を介してゲート電圧を印可することによりチャネル内のキャリア密度を向上させ、ソースとドレイン間に電流を流すことが出来る。電気二重層トランジスタでは溶液をゲート絶縁層として電圧を印可することによりTFTが動作する。その際、デバイス表面にターゲットと特異的に結合するプローブ分子を固定しておく。プローブ分子はDNA、抗体、糖鎖などが用いら

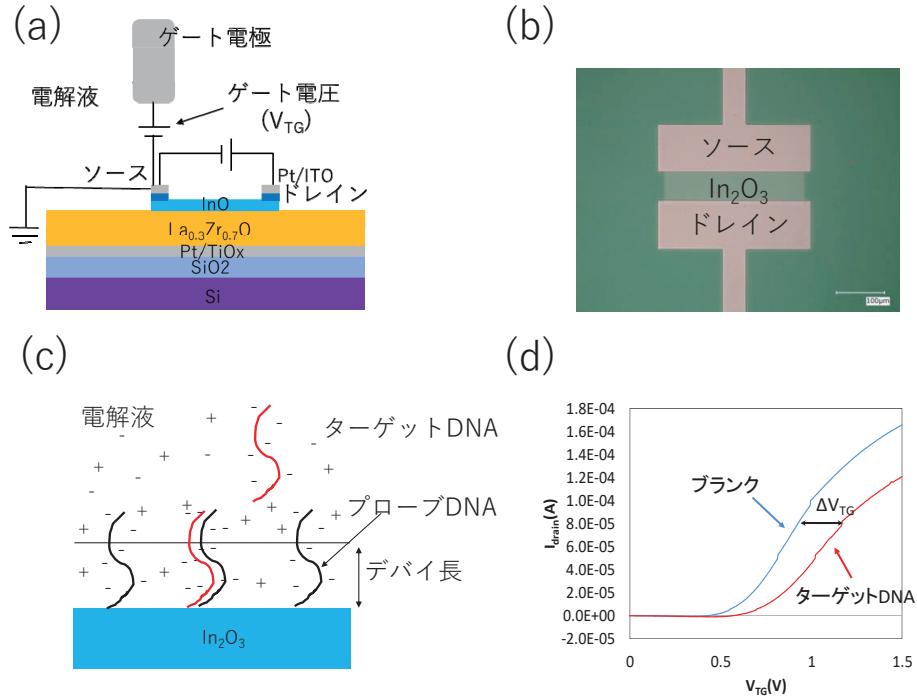


図1 TFT型バイオセンサの動作原理  
(a) 動作原理, (b) TFT センサ画像, (c) DNA の補足, (d) DNA 吸着による電気特性変化

Operation principle of TFT based biosensor

れる。プローブ分子とターゲット分子が特異吸着した際、ターゲット分子の持つ電荷により、見かけ上ゲート電圧が変化したように on 電流は変化する。この変化量を評価することにより、デバイス上にトラップされたターゲット分子を検出することが出来る（図1）。

このような TFT を用いたバイオセンサではターゲット分子の持つ電荷を検出しているため、測定に用いる溶液の塩濃度が非常に重要となる。ターゲット分子は巨視的には中性であるが、デバイス上にトラップされたターゲット分子を検出するには、チャネルからターゲット分子をデバイス上に固定する必要がある。溶液中のデバイス上に固定されたターゲット分子やプローブ分子のサイズと合わせて測定系を設計する必要がある。

#### 4. TFT 作製

デバイス作製は図に示すフローで実施した。熱酸化膜を形成した Si 基板上にスパッタリング法により Pt/TiO<sub>x</sub> 電極を形成後、ゾルゲル法により La<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O 膜を形成した。さらに、ゾルゲル法により In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を形成し、ドライエッチングによりチャネルを形成した。Pt/ITO 電極をスパッタリング法により成膜したのち、リフトオフにより上部電極を形成した。

#### 5. チャネル表面の設計

TFT 型バイオセンサではチャネルにターゲットを特異的にトラップする必要がある。本開発においては、溶液中で大きな負の電荷を持ち、分子サイズが小さな DNA をプローブ分子として用いた。DNA はヌクレオチドと呼ばれる反復単位から構成されるポリマーであり、アデニン (A), チミン (T), グアニン (G), シトシン (C) の 4 つの塩基が各ヌクレオチドに含まれている。A, T, および C, G が相補的な塩基対となり水素結合を形成することにより、二本の DNA が安定な二重らせん構造を形成する。この性質を利用して、ターゲットとなる塩基配列と相補的な塩基配列を有する DNA 分子をデバイス表面に固定しておき、目的の DNA をデバイス表面にトラップすることが出来る。DNA は分子内に有するホスホジエステル結合により、溶液中で大きな負の電荷を持つ。つまり、ターゲットとなる核酸がチャネルにトラップされると、その大きな負の電荷によりドレイン電流は正の方向にシフトすることが予想される。プローブ DNA の酸化物表面への固定は、広く用いられている 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、グルタルアルデヒドをリンカーとして用いた。固定されたリンカー分子と末端をアミノ基で修飾した DNA を反応させることにより、プローブ DNA を固定した。このようにして設計したチャネル (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 表面で選択的にターゲット DNA がトラップされるか蛍

光標識を用いて確認した(図2)。ターゲットDNA(TAA GTC AGA TGT GAA ATC CCC GGG CT)の末端に蛍光分子(FAM)を修飾し、リン酸緩衝液(1×PBS)中で5分間ハイブリダイゼーションを行い、洗浄した基板の蛍光観察を行った。相補的な塩基配列のプローブDNAを固定した基板では明瞭な蛍光が観察され、ターゲットDNAが特異吸着する様子が確認できた。一方、非相補的なプローブDNAでは蛍光は観察されなかった。

この結果より、デバイスのチャネル表面で選択的に目的的DNAをトラップできることが確認できた。

## 6. センサ評価結果

作製したセンサを用いてDNAの検出試験を実施した

(図3)。比較として、New-TFT構造から $\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}$ およびPt/TiO<sub>x</sub>層を除去した構造のデバイスを評価した。100fg/mLから1ng/mLのターゲットDNAをハイブリダイゼーションさせ、デバイスを洗浄後、デバイス長が十分に稼げる濃度のリン酸緩衝液(0.01×PBS)中で評価したところ、両方のデバイスでターゲットDNAの濃度に応じたon電流のシフトが見られた。一方、New-TFT構造で優位にシフト量が大きかった。現在、New-TFT構造で大きなシフトが得られるのかは明らかでないが、 $\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}$ 層およびPt/TiO<sub>x</sub>層が何らかの信号增幅効果を付与していると考えられる。このような增幅効果は微小量のDNAを検出する際、S/N比を増大させ非常に有利に働くことが期待される。

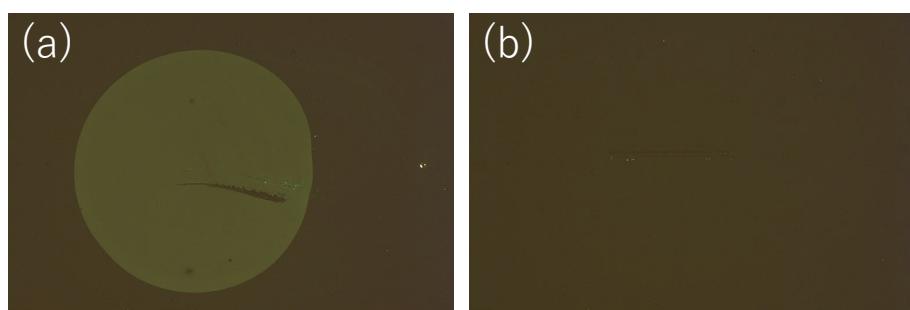


図2  $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜上のDNA特異吸着挙動

(a) 相補配列 (AGC CCG GGG ATT TCA CAT CTG ACT TA), (b) 非相補配列

DNA-specific adsorption behavior on  $\text{In}_2\text{O}_3$  films

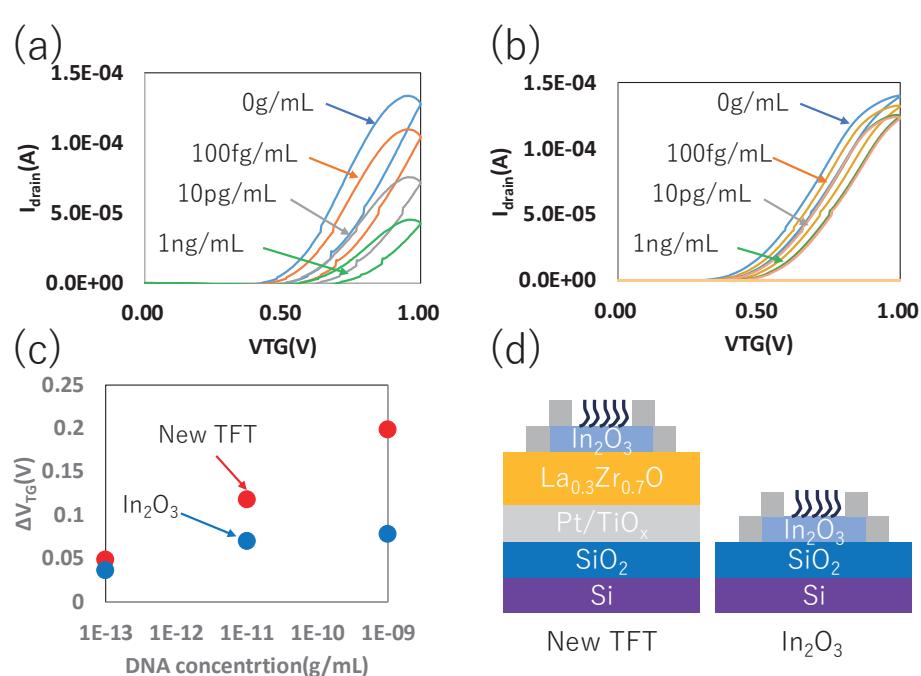


図3 DNAセンサ評価結果

(a) New-TFT, (b)  $\text{In}_2\text{O}_3$  TFT, (c) DNA吸着による電圧シフト, (d) デバイス構造

Characterization of DNA sensors

New-TFT型のデバイスを用いて大腸菌の検出試験を実施した。大腸菌にリン酸緩衝液、界面活性剤の混合物を添加し、95°Cで1分間加熱することにより検体とした。このような簡便な処理で大腸菌に含まれるDNAを溶液中に分散させることが出来る。得られた検体をデバイスにハイブリダイゼーションさせたところ、大腸菌の菌数に応じたon電流の変化が得られた（図4）。検体中にわ

ずか20個の大腸菌から検出できており、作製したセンサが非常に高感度に実サンプルを検出できることが示された。

## 7. 今後の展開

作製したデバイスを用いて迅速、簡便な手法で大腸菌の検出に成功した。本デバイスは安価かつ小型の測定器で動作することが可能であることから、今後は從来遺伝子検査が用いられていなかった食品の衛生検査や環境モニタリングなどへの応用が期待される。

## 文 献

- J. Li, H. Tsukada, T. Miyasako, P. T. Tue, K. Akiyama, H. Nakazawa, Y. Takamura, T. Mitani and T. Shimoda, *Journal of Applied Physics*, **127**, 6 (2020).

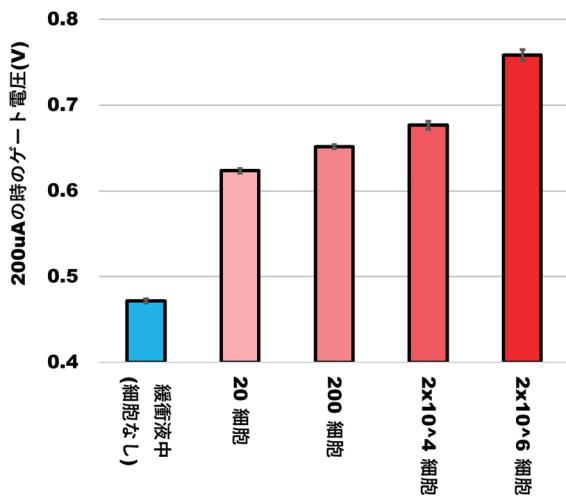


図4 大腸菌検出結果  
Results of E. Coli detection



土井 利浩 Toshihiro DOI  
PMO-C1 専任研究員



# Growth mechanism of TiN reaction layers produced on AlN via active metal bonding

Nobuyuki Terasaki<sup>1,3,\*</sup> Moe Sakaguchi<sup>2</sup>, Hajime Chiba<sup>2</sup>, Touyou Ohashi<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nagatomo<sup>1</sup>, Yoshiro Kuromitsu<sup>1</sup>, Tohru Sekino<sup>3</sup>, and Kevin M. Knowles<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation, Saitama 330-8508, Japan

<sup>2</sup>Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation, Ibaraki 311-0102, Japan

<sup>3</sup>SANKEN, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 27 Charles Babbage Road, Cambridge CB3 0FS, UK

Received: 13 March 2022

Accepted: 21 June 2022

The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

## ABSTRACT

Interfacial reactions related to the TiN layer growth process between nanocrystalline epitaxial layers of AlN deposited on c-plane sapphire and a Ti-containing metal brazing or sintering layer using Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>, Ag–TiH<sub>2</sub> and Cu–TiH<sub>2</sub> pastes have been investigated. The brazed/sintered samples were heated in vacuum at 850 °C for 30 min. The TiN layer produced at the metal/AlN interfaces consists of TiN particles  $\text{\AA}$  50 nm in size and grain boundary phases including Al-containing Ag and Al-containing Cu. The Al concentration within the TiN layer decreases as the distance increases from the AlN epitaxial layer. These experimental observations all suggest that when AlN is used as a starting material in the active metal bonding method, interfacial reaction processes take place with the generation of a local Al-based eutectic liquid phase and elemental transport through this eutectic liquid phase.

## Introduction

Renewable energy sources such as solar energy and wind energy do not emit carbon dioxide as a greenhouse gas. Therefore, they are important sources of electricity for achieving a low-carbon society. High-voltage direct current (HVDC) transmission, which has a higher transmission efficiency than alternating current (AC) transmission, can easily help to connect

renewable generation systems such as solar energy and off-shore wind energy to the grid. An increased use of HVDC is therefore expected in the coming years to increase the efficient use of these renewable energy sources [1–3].

Since AlN has a low electrical conductivity and a high thermal conductivity [4–6], copper (Cu)-bonded aluminum nitride (AlN) substrates are suitable for the AC/DC conversion modules required to interface

Handling Editor: N. Ravishankar.

Address correspondence to E-mail: terasaki@mmc.co.jp

<https://doi.org/10.1007/s10853-022-07472-6>

Published online: 18 July 2022

HVDC technology to the AC electricity network used by consumers. These modules are composed of high-voltage and large-capacity power semiconductor chips used in HVDC transmission systems.

Cu-bonded AlN substrates are produced industrially using active metal bonding (AMB) with Ag–Cu–Ti eutectic alloys as the bonding material and Ti as the active metal [7–10]. The AMB method is a liquid-state bonding process in which an Ag–Cu eutectic-based brazing alloy containing a highly reactive element such as Ti, Zr and Hf, which are called the active metal, can wet a chemically inert ceramic surface. The interfacial structure between Cu and AlN consists of an Ag–Cu eutectic alloy layer adjacent to the Cu and a titanium nitride (TiN) layer adjacent to the AlN. Most importantly, a good Cu/AlN interface always has a continuous TiN layer [11]. The formation of the TiN layer at the Cu/AlN interface is a consequence of the following chemical reaction:



In this reaction, AlN and TiN are in the solid state whereas  $Ti_{diss}$  and  $Al_{diss}$  are dissolved in the Ag–Cu eutectic liquid phase [12]. The Gibbs free energy for this reaction is negative above the Ag–Cu eutectic point (780 °C) [13, 14].

Generally, in the AMB method, an active intermetallic compound layer containing a ceramic component is formed by an interfacial reaction between the active metal and the ceramic, i.e., a Ti–X phase (X = N, O, C) is formed at the interface when using a brazing material containing Ti [7–10, 15–18]. Interestingly, Ag and Cu inclusions were detected in the TiN layer at the Cu/AlN part of the substrate/braze interface in the work on the wettability of AlN-based ceramics using Ag–Cu–Ti AMB alloys reported by Taranets et al. [19] and in the heat transfer characteristics of these reported by Sivaprahasam et al. [20], respectively. A model of the interfacial evolution for the Cu-metallized polycrystalline AlN substrate using Ag–Ti paste was proposed by Zhang et al. [21]. This is the same bonding method as in our recent work on AlN [11].

The key points of the model of Zhang et al. are that (i) The innermost reaction of TiN layer which occurs along the AlN grain boundaries is a consequence of a low diffusion activation energy for this process and (ii) The volume shrinkage arising from the formation

of TiN facilitates the inward transport of the Ag–Cu–Ti liquid phase at the AlN grain boundaries. These mechanisms suggest that the formation of the TiN layer in active metal bonding is not just a simple substitution reaction, but instead a more dynamic interfacial reaction involving the metallic elements present in the bonding process. In the work reported here, we have investigated in detail the interfacial structures which occur at Ag–Cu–Ti/AlN, Ag–Ti/AlN and Cu–Ti/AlN interfaces in order to clarify what happens to each metal component within the metal/substrate systems during the bonding process using a single crystal epitaxial AlN film as the AlN substrate.

## Experimental method

In this work, Ag ( $D_{10} = 1.2$  lm,  $D_{50} = 1.6$  lm and  $D_{90} = 2.8$  lm), Cu ( $D_{10} = 0.6$  lm,  $D_{50} = 0.8$  lm and  $D_{90} = 1.1$  lm) and  $TiH_2$  ( $D_{10} = 2.1$  lm,  $D_{50} = 5.2$  lm and  $D_{90} = 10.7$  lm) powders were added to an organic medium containing a-terpineol (96%), 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (98.5%) and polymethyl methacrylate and mixed using a mechanical mixer (ARE-250, THINKY) to produce the proprietary metal paste.  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{90}$  correspond to the 10th percentile, 50th percentile and 90th percentile of a volume-based particle size, respectively. These metal powders have a purity of [ 99.0 wt.%. Their balances are almost C and O. The concentrations of impurities related to the present work in these metal powders by glow discharge mass spectrometry (GD–MS) are shown in Table 1. The concentrations of Cu and Al in Ag powder were both 0.3 wtppm and that of Ag and Al in Cu powder were 9.8 wtppm and below the determination limit ( $\lambda$  0.01 wtppm), respectively. The impurity concentration of  $TiH_2$  powder was higher than that of Ag and Cu powders. The concentration of Ag, Cu and Al were 61, 39 and

**Table 1** The concentration of impurities related to the present work in Ag, Cu and  $TiH_2$  powders by GD–MS

Powder	Concentration (wtppm)			
	Ag	Cu	Ti	Al
Ag	-	0.3	$\lambda$ 0.01	0.3
Cu	9.8	-	$\lambda$ 0.01	$\lambda$ 0.01
$TiH_2$	6.1	39	-	60

60 wtppm, respectively.  $\text{TiH}_2$ , which was available with powder smaller in particle size than Ti, was useful to improve the uniformity of the metal pastes.

$\text{Ag}-26.4 \text{ wt.\%Cu}-4.4 \text{ wt.\%TiH}_2$ ,  $\text{Ag}-6.0 \text{ wt.\%TiH}_2$  and  $\text{Cu}-14.3 \text{ wt.\%TiH}_2$  pastes were applied onto a commercially available  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sapphire (0001) substrate (U 50.8 mm Φ 430 l m) upon which there was a 1 lm thick single crystal epitaxial AlN film as the AlN substrate (DOWA Electronics Materials Co., Ltd) using a screen-printing machine. The orientation relationship between the AlN film and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate was (0001) AlN // (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [11̄20] AlN // [1̄100]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as observed in other studies [22, 23].

A cross-sectional bright field (BF) transmission electron microscopy (TEM) image of the AlN/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface observed along the [11̄20] AlN zone axis is shown in Fig. 1, together with electron diffraction patterns from the AlN and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Strain contrast due to a large lattice mismatch between AlN and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11.6%) is observed around the AlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface. In addition, contrast due to the grain boundaries of the AlN film is observed along the direction perpendicular to the AlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface. This means that columnar crystals of AlN with a grain size of up to 400 nm grow in the AlN film. These AlN columnar crystals are much smaller than the grain size of the polycrystalline AlN substrates

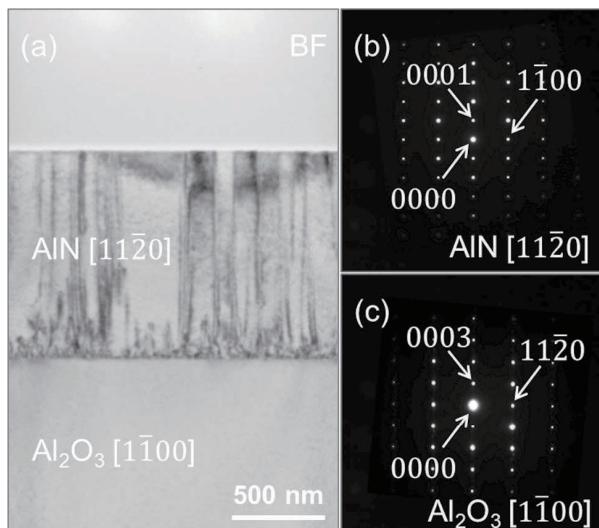
examined by Zhang et al. in [21]. It is reasonable to assume that the interfacial reaction between each paste and AlN is the same as when using Ti. This is because the dehydrogenation reaction of  $\text{TiH}_2$  is completed at a heating temperature far lower than the Ag–Cu eutectic temperature (780 °C) [24]. The amounts of Ag, Cu and  $\text{TiH}_2$  were & 6.3, 2.4 and 0.4 mg/cm<sup>2</sup>, respectively. From our previous work [11], it was anticipated that a continuous TiN layer would be formed at the metal/AlN interface for this amount of Ag and  $\text{TiH}_2$ . Furthermore, the ratio of Ag to Cu is almost that at the eutectic composition [13]. After drying the samples at 150 °C for 10 min in air, each sample was placed inside a vacuum furnace and brazed (sintered) at 850 °C for 30 min, with heating and cooling rates of 10 °C/min.

Cross sections of these samples were observed using scanning electron microscopy (SEM) before more detailed observations were undertaken by scanning transmission electron microscopy (STEM). Samples were mounted in an acrylic polymer at room temperature and polished using standard metallographic techniques and an argon-based ion beam polisher (ArBlade 5000, Hitachi High-Tech). The microstructures of all samples were analyzed using SEM (GeminiSEM 500, Carl Zeiss AG), which were operated at 1.8 kV.

Thin sections of the metal/AlN interface for STEM analysis were prepared using a focused ion beam (FIB) instrument (Scios, Thermo Fisher Scientific). These sections were reduced to a thickness between 30 and 100 nm by the FIB. Elemental analysis of the thin sections was performed in a Titan G2 ChemiSTEM equipped with an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) system (NSS7, Thermo Fisher Scientific) and a Talos F200X (Thermo Fisher Scientific) equipped with an EDS system (Super-X, Bruker), which were operated at 200 kV, respectively.

## Results and Discussion

A secondary electron (SE) image of the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$ / AlN interface after brazing at 850 °C for 30 min is shown in Fig. 2. This brazing temperature is higher than the liquidus temperature of the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$  system used in this work (& 837 °C). This suggests that this metal layer has completely melted at the brazing temperature. The broken line in this figure corresponds to the position of the interface



**Figure 1** **a** A cross-sectional BF TEM image of the AlN/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface observed along the [11̄20] AlN zone axis, as shown in **b** in the selected area electron diffraction pattern. **c** electron diffraction pattern with the incident electron beam parallel to [11̄20] AlN// [1̄100]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

between AlN and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It can be seen that Cu–Ti intermetallic compounds (IMCs) such as  $\text{Cu}_2\text{Ti}$  (tetragonal,  $Cmcm$ ,  $a = 7.988 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.458 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.397 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  (tetragonal,  $Pnma$ ,  $a = 4.526 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.345 \text{ \AA}$ ,  $c = 1.292 \text{ \AA}$ ) [25] are widely dispersed in the metal layer. This layer is composed of Ag-rich and Cu-rich phases arising from the melting of the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$  paste. The TiN (cubic,  $Fm \bar{3} m$ ,  $a = 4.239 \text{ \AA}$ ) [26] reaction layer grows in from the surface of the AlN toward the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate and contains a large number of bright areas  $\backslash 100 \text{ nm size}$ .

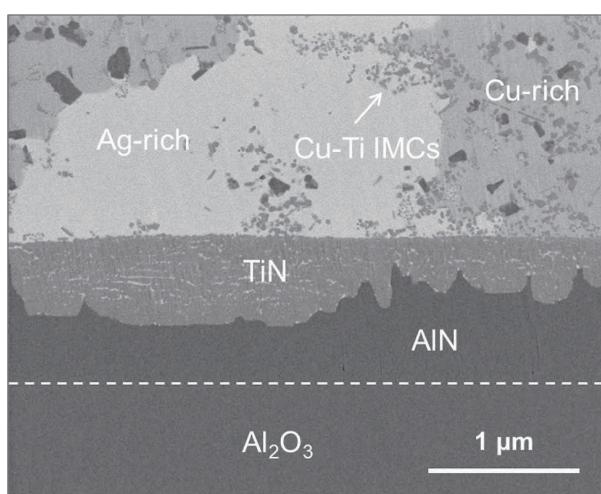
High angle annular dark field (HAADF) image of the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$ /AlN interface together with elemental distributions is shown in Fig. 3. Bright areas between 40 and 200 nm in length which contain small particles are evident inside the TiN layer. These correspond to Ag- and Cu-containing phases. Their presence suggests that the TiN layer growth process using AlN as a starting material via the AMB method cannot simply be expressed by the substitution reaction represented by Eq. 1. This implies that the Ag- and/or Cu-containing liquid phase contributes significantly to the TiN layer growth process. HAADF images, dark field (DF) images and electron diffraction patterns from each position on the Ti-containing metal layer side, center and the AlN side for the reaction layer at the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$ /AlN interface are shown in Fig. 4. These DF images were taken under the beam condition with diffraction vectors (g) shown in Fig. 4(d1-6). The HAADF images are grouped into three pairs: a1 and a2, a3 and a4, and a5

and a6. Slight changes in the specimen orientation within each pair of HAADF images change the electron diffraction patterns, as shown in the three pairs d1 and d2, d3 and d4, d5 and d6. Examples of Ag- and Cu-containing areas in the corresponding HAADF images are circled.

It can be seen from these images that the TiN layer is composed of TiN, Ag (cubic,  $Fm \bar{3} m$ ,  $a = 4.086 \text{ \AA}$ ) and Cu (cubic,  $Fm \bar{3} m$ ,  $a = 3.615 \text{ \AA}$ ) at each position. These observations would suggest that the Ag–Cu liquid phase is intimately involved in the TiN growth process. Figure 5a, b is obtained under the condition where the bright line evident in Fig. 5a is most sharp. Al from the AlN film appears to segregate together with Ag and Cu into the grain boundaries of the TiN layer, as shown by the line scan element analysis of Fig. 5c along the direction arrowed in Fig. 5b. The concentrations of Ag, Cu and Al are 1.5, 22.5 and 5.3 at.% at the peak position, respectively. It is suggested that these Ag or Cu-based spherical metal phases contain Al derived from AlN in the same way as the TiN grain boundary phases. In other words, the spherical metal phases in the TiN layer define the grain boundaries of the TiN layer.

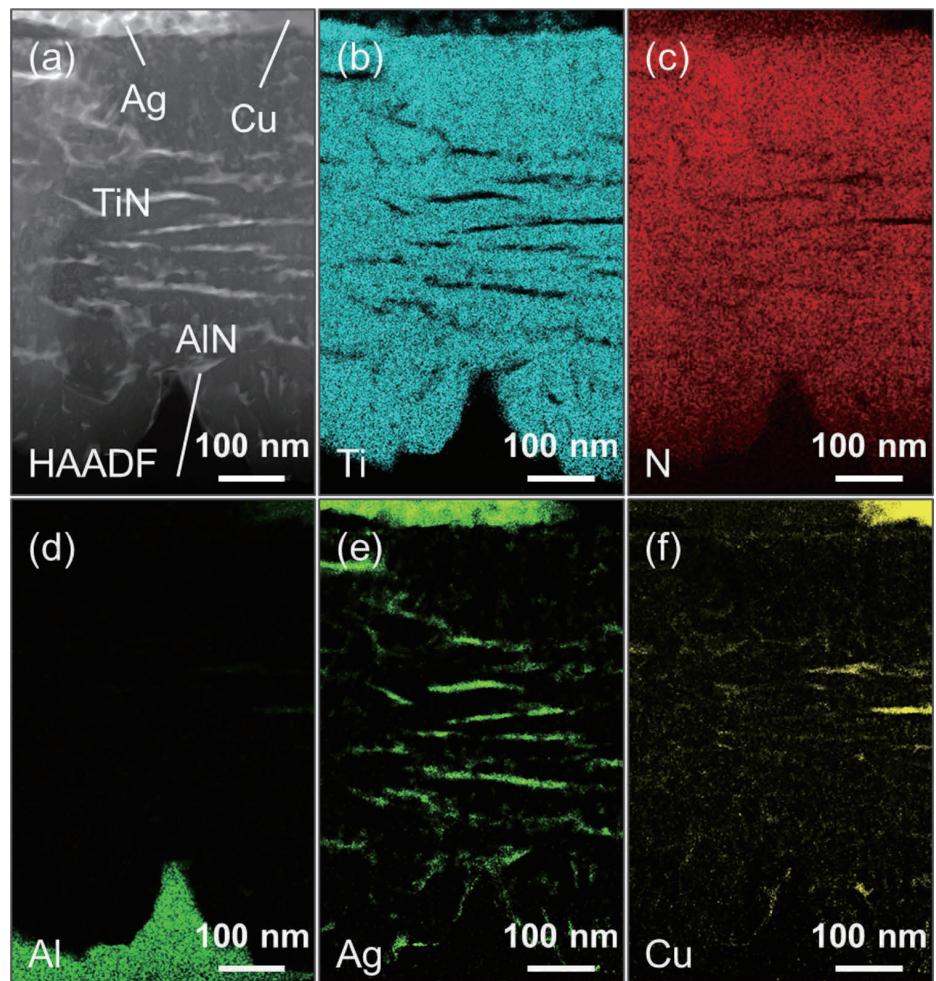
A detailed HAADF image of the TiN layer at the Ag–Cu– $\text{TiH}_2$ /AlN interface is shown in Fig. 6. The TiN layer here is composed of TiN particles with  $\backslash 50 \text{ nm size}$ . Their grain boundaries contain Ag, Cu and Al as shown by the line scan element analysis in Fig. 5c. Therefore, each TiN grain is surrounded by a metal-rich grain boundary phase which contains Ag, Cu and Al. This means that these metal grain boundary phases form a network structure over the entire TiN layer. In addition, the direction of observation of the TiN layer causes a difference in appearance of the bright areas shown in Fig. 5a, b. Hence, a metal-rich grain boundary phase of the TiN layer is observed as a spherical metal phase in the TiN layer under the condition when it is observed from the direction almost parallel to its grain boundary.

SE images of (a) The Ag– $\text{TiH}_2$ /AlN interface and (b) The Cu– $\text{TiH}_2$ /AlN interface after sintering at 850 °C for 30 min are shown in Fig. 7a, b, respectively. As in Fig. 2, the broken lines in these two figures correspond to the positions of the interface between AlN and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In contrast to the fully dense Ag–Cu eutectic structure which is assisted by the Ag–Cu liquid phase generation in Fig. 2, it is evident that



**Figure 2** SE image of chemical reaction products at an Ag–Cu– $\text{TiH}_2$ /AlN interface after brazing for 30 min at 850 °C.

**Figure 3** **a** HAADF image of an Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after brazing for 30 min at 850 °C, together with elemental distributions of **b** Ti, **c** N, **d** Al, **e** Ag and **f** Cu obtained by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS).

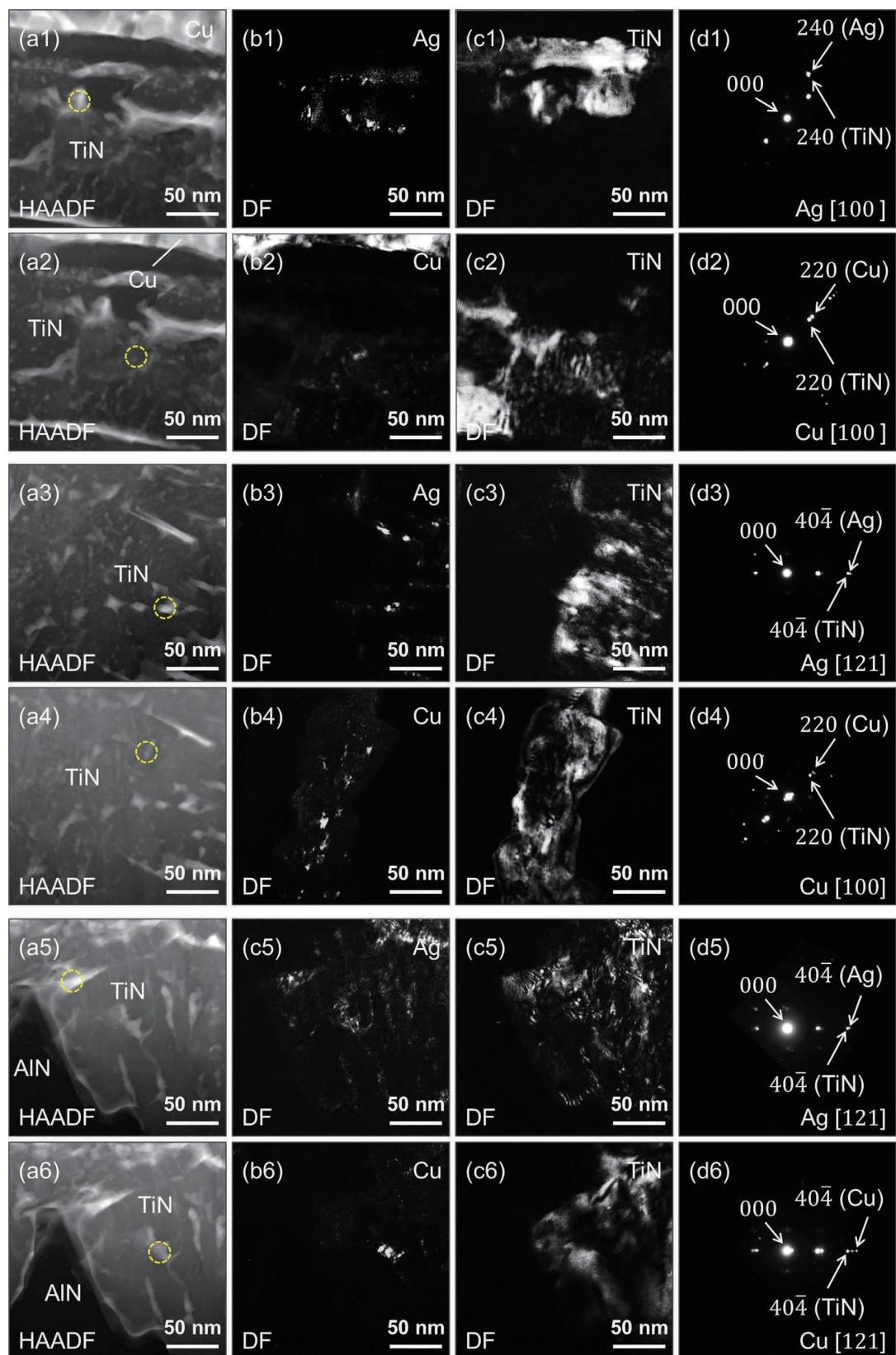


there is porosity in both the Ag-rich and Cu-rich sinters. In addition, there is a layer of TiC (cubic,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.328 \text{ \AA}$ ) [27] and Cu–Ti IMCs clearly visible in Fig. 7a, b, respectively. It is significant that the heating temperature (850 °C) used for these sintering experiments is lower than the melting point of Ag (961.8 °C), Cu (1084.6 °C), Ti (1668 °C) and also the eutectic temperature of the Ag–Ti system (960 °C) [28] and the Cu–Ti system (875 °C) [25]. Therefore, it is suggested that the porosity in these sinters seen in Fig. 7a, b is formed by insufficient void shrinkage between metal powders through solid phase sintering.

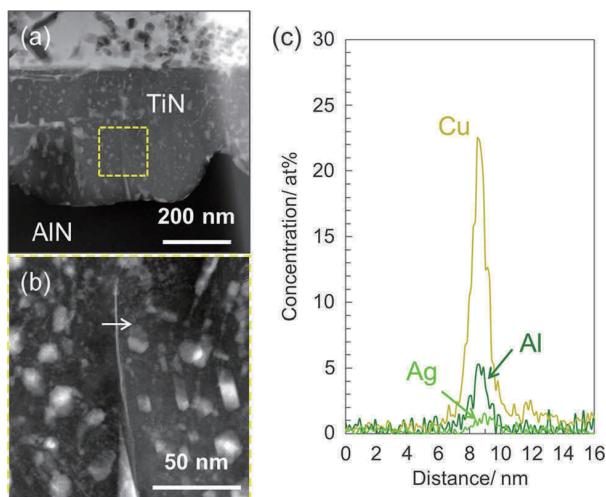
Since the surfaces of the Ag powder used in this work are covered with an organic medium, it is suggested that TiC is formed by the reaction with TiH<sub>2</sub> powder in contact with the Ag powder particles during the solid phase sintering. In contrast to what happens during solid-state sintering, the Ag-rich

phase densely precipitated as TiC particles formed locally at the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface where there is liquid present in the sintering process. It is suggested that the uneven distribution of TiC particles at the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface is caused by the uneven distribution of the organic medium modifying the Ag particles and/or the convection of the Ag–Cu–Ti liquid phase. The details of the Ag powder and the TiC particles are shown in the supplemental material. As with the Ag–TiH<sub>2</sub>, the reaction layers between M–TiH<sub>2</sub> ( $M = \text{Ag or Cu}$ ) and AlN grow in from the AlN surface toward the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate. These layers contain a large number of bright areas  $\text{\textless} 100 \text{ nm}$  size, similar to the size of Ag and Cu phases observed in the TiN layer as shown in Fig. 2.

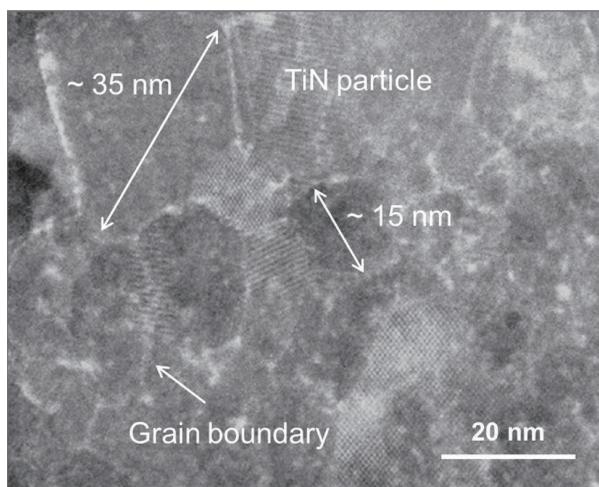
A HAADF image of the Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interface together with elemental distributions is shown in Fig. 8. It can be seen that the reaction layer is composed of the reactant containing Ti and N, and Ag



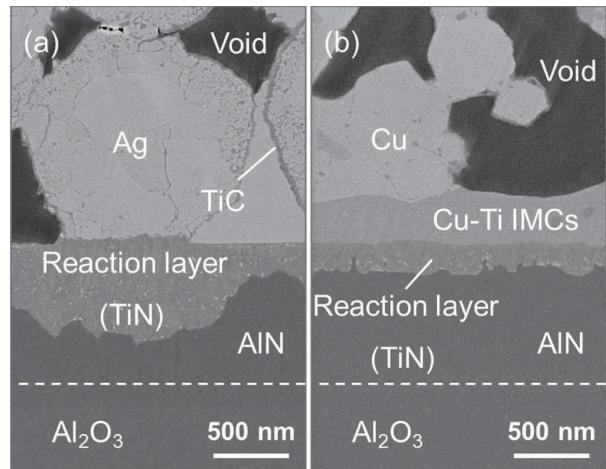
**Figure 4** (a1-6) HAADF images of an Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after brazing for 30 min at 850 °C, (b1, 3, 5) DF images for Ag, (b2, 4, 6) for Cu and (c1-6) for TiN using  $\mathbf{g}$  vectors as shown in the (d1-6) electron diffraction patterns. The HAADF images are grouped into three pairs: a1 and a2, a3 and a4, a5 and a6. Slight changes in the specimen orientation within each pair of HAADF images change the electron diffraction patterns, as shown in the three pairs d1 and d2, d3 and d4, d5 and d6. Examples of Ag- and Cu-containing areas in the corresponding HAADF images are circled in yellow.



**Figure 5** a, b HAADF images of an Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after brazing for 30 min at 850 °C and c EDS analysis along the direction arrowed in b.



**Figure 6** Detailed HAADF image of TiN layer of an Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after brazing for 30 min at 850 °C.

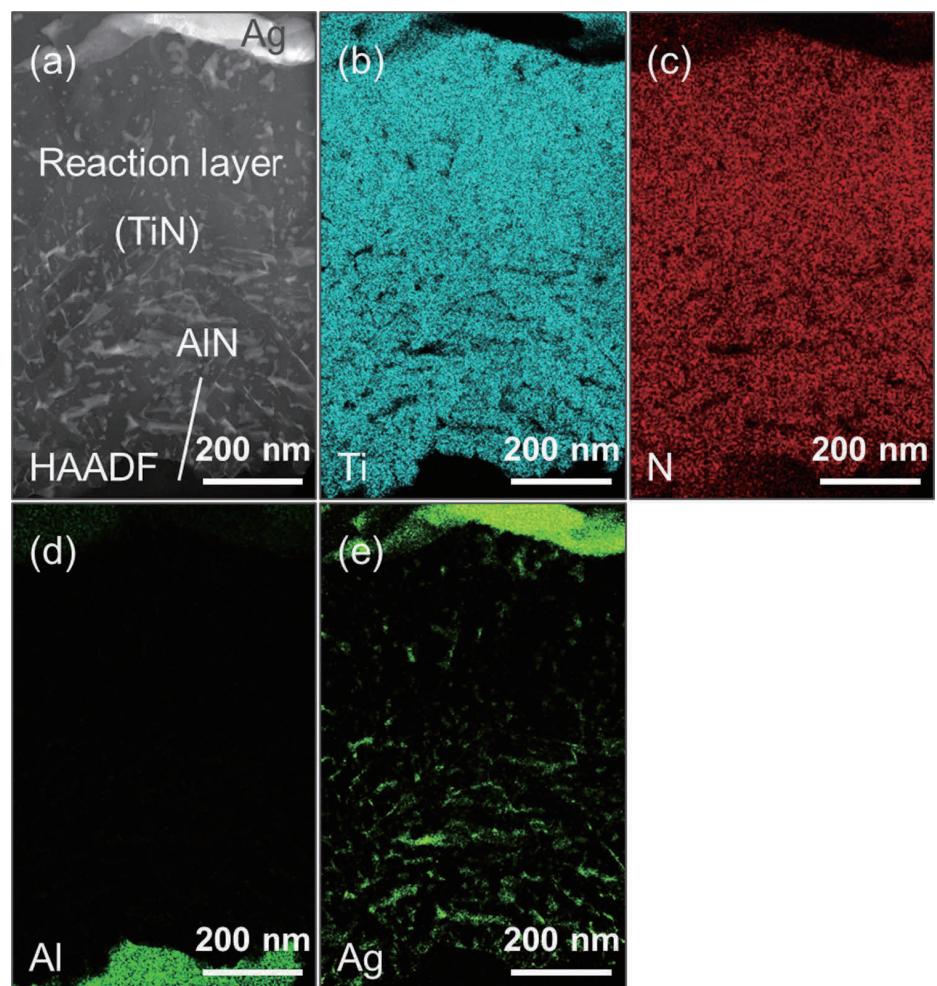


**Figure 7** SE images of chemical reaction products at a an Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C and b a Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C.

phases which correspond to the bright area observed in Fig. 7a. The size of the Ag phases in the reaction layer is about 10% that of the Ag powder used in the Ag–TiH<sub>2</sub> paste. This implies that the generation of the Ag phase is completely different from the grain growth in the solid sintering process. That is, it means that the Ag-containing liquid phase is generated during the growth of the TiN layer. HAADF images, DF images and selected area electron diffraction (SAED) patterns at each position on the Ti-containing metal layer side, center and the AlN side for the reaction layer at the Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interface are shown in Fig. 9. It can be seen that the reaction layer is composed of TiN and Ag (cubic) at each position from the SAED patterns as shown in Fig. 9 (d1-3). In addition, the coincidence of the zone axes of TiN and Ag suggests that there is an epitaxial orientation relationship between them as in the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface.

A HAADF image of the Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface together with elemental distributions is shown in Fig. 10. The Cu phases which correspond to the bright area observed in Fig. 7b are distributed in the reaction layer mainly composed of the reactant containing Ti and N, as in the Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interface. The size of Cu phase in the reaction layer is about 10% of that of the Cu powder used in the Cu–TiH<sub>2</sub> paste. This also implies that the Cu phase in the Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interfacial reaction layer is formed through the same reaction process as the Ag phase in the Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interfacial reaction layer. HAADF

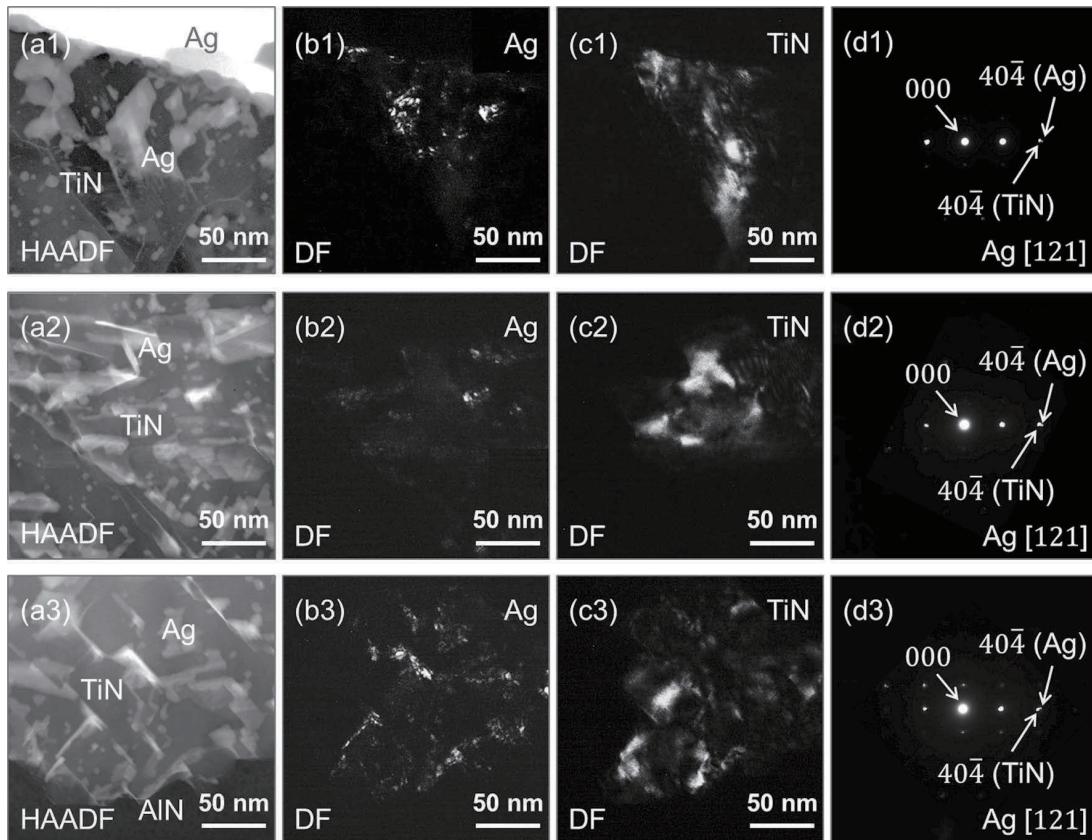
**Figure 8** **a** HAADF image of an Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C, together with elemental distributions of **b** Ti, **c** N, **d** Al and **e** Ag obtained by EDS.



images, DF images and SAED patterns at each position on the Ti-containing metal layer side, center and the AlN side for the reaction layer at the Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface are shown in Fig. 11. Here, the reaction layer is composed of TiN and Cu (cubic) at each position, as is evident from the SAED patterns shown in Fig. 11 (d1-3). In addition, the coincidence of the zone axes of TiN and Cu suggests that there is an epitaxial orientation relationship between them as in the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface.

These results show that the structural features of these TiN layers as shown in Figs. 4, 9 and 11 do not depend on whether the Ti-containing metal layer is a liquid phase or a solid phase at the heat treatment temperature. This means that the formation reaction of the TiN layer using AlN as a starting material via the AMB method is composed of a TiN formation reaction by a substitution reaction and a local liquid phase formation reaction inside AlN.

The compositional analysis of the Ag and the Cu phases in the TiN layer for three samples are shown in Tables 2 and 3, which are obtained from each phase shown in Figs. 4, 9 and 11. In the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub> system, the Al concentration with respect to the sum of the Ag, Cu and Al concentrations is also shown in parentheses in Tables 2 and 3. It can be seen that the Al concentration gradually decreases as the distance from the AlN increases. The implication is that the TiN grain boundaries function as diffusion paths and assist the transfer of elements between the Ti-containing metal layer and the AlN. It is notable that Al dissolves more in Cu than Ag in the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub> system. In addition, the Al concentration dependence of the lattice constant of the Ag and the Cu phases in the TiN layer are shown in Figs. 12 and 13 for the three samples. These are estimated from the SAED patterns shown in Figs. 4, 9 and 11. It is known that the lattice constants of these phases change linearly



**Figure 9** (a1-3) HAADF images of an Ag– $\text{TiH}_2$ /AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C, (b1-3) DF images for Ag and (c1-3) for TiN using g vectors as shown in (d1-3) SAED patterns.

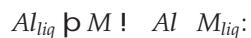
with respect to the Al concentration in the Al solid solution region [29–31]. The changes in these lattice constants estimated in this work lend further support to the proposition that there is a concentration gradient of  $M$  and Al in the TiN layer thickness direction.

Combining the results of the three sets of the interfacial reaction between Ti included metal layer and AlN, a formation mechanism of the TiN layer via the AMB method is proposed, as illustrated in Fig. 14. An interfacial reaction occurs between Ti in the Ti-containing metal layer and AlN according to the following chemical reaction:



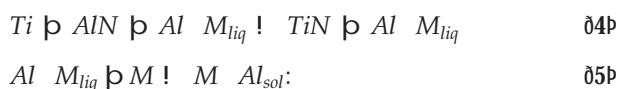
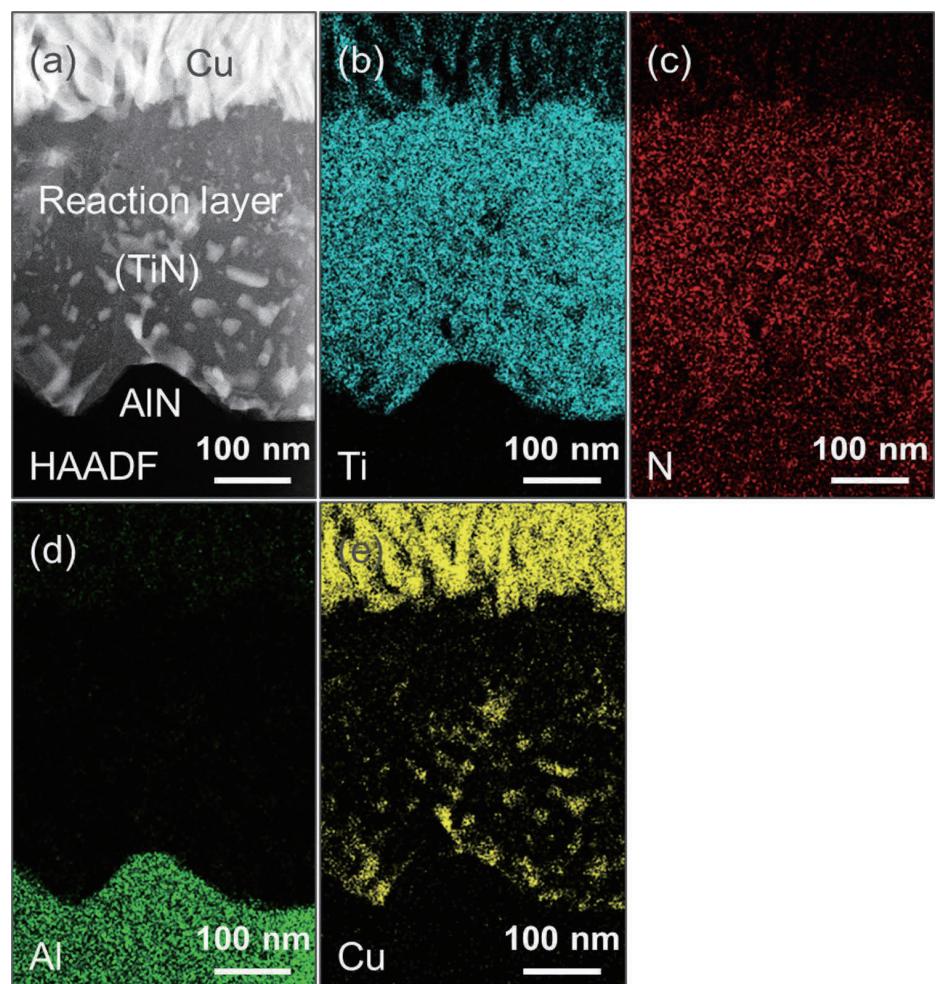
This substitution reaction causes the co-generation of TiN particles and the free Al liquid phase ( $\text{Al}_{\text{liq}}$ ) on the AlN surface at temperatures above the Al melting point (660 °C). In addition, there is an element  $M$  ( $M = \text{Ag}$  and/or  $\text{Cu}$ ) that becomes eutectic with Al [32, 33] in the Ti-containing metal layer. Therefore,  $\text{Al}_{\text{liq}}$  immediately

forms  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  as  $M$  dissolves in  $\text{Al}_{\text{liq}}$ , as shown in Eq. 3, and shown schematically in Fig. 14b. It is suggested that the  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  contributes to a lowering of the energy of the entire interfacial reaction system.



It is further suggested that this  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  functions as a diffusion path for supplying Ti from the Ti-containing metal layer to the inside of AlN. This means that Ti newly reaching the AlN surface via these diffusion paths propagates the co-generation of TiN particles and the  $\text{Al}_{\text{liq}}$  into the inside of AlN by the chemical reaction (4), where  $\text{Al}_{\text{liq}}$  is immediately integrated with  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$ . Furthermore, this means that the solidification reaction of  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  (5) proceeds simultaneously with the substitution reaction (4) due to the increase in the concentration of  $M$  in the  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  on the Ti-containing metal layer side since  $M$  also diffuses through these diffusion paths into the  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  as shown in Fig. 14c.

**Figure 10** **a** HAADF image of a Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C, together with elemental distributions of **b** Ti, **c** N, **d** Al and **e** Cu obtained by EDS.

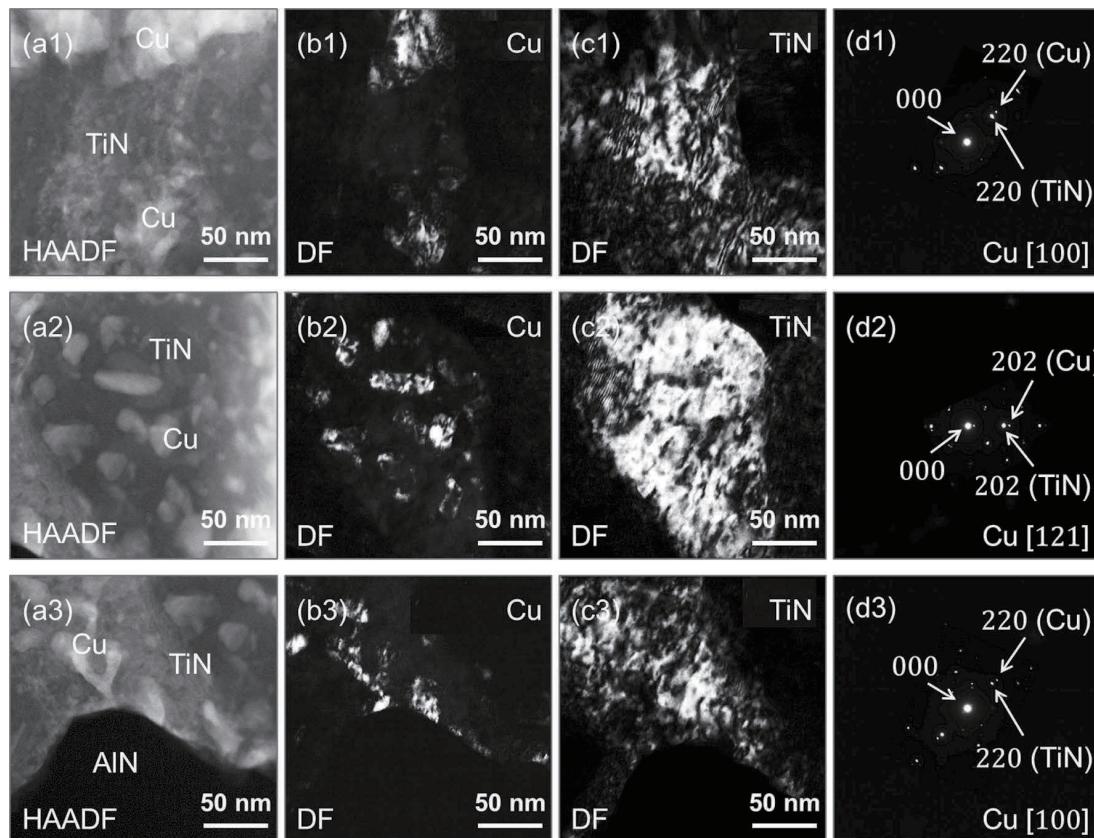


Therefore, the substitution reaction (2) promotes the continuum of interfacial reactions between Ti-containing metal layer and AlN, and the TiN layer forming reaction proceeds inside the AlN by repeating the local reaction of Eqs. 4 and 5, as shown schematically in Fig. 14d. Consequently, the TiN layer is composed of TiN particles and grain boundaries with a concentration gradient of  $M$  and Al in the thickness direction of the TiN layer. This corresponds to a high  $M$  concentration on the Ti-containing metal layer side and a high Al concentration on the AlN side, respectively, as shown in Fig. 14e. In the TiN formation reaction using AlN as a starting material via the AMB method, the local Al-

$M_{\text{liq}}$  plays an important role in the progress of the interfacial reaction between Ti-containing metal layer and AlN, and  $\text{Al}-M_{\text{liq}}$  and  $M-\text{Al}_{\text{sol}}$  derive from this local liquid phase promote the transfer between Ti-containing metal layer and AlN as diffusion paths at all stages of the interfacial reaction.

## Conclusions

Active metal bonding (AMB) has been applied industrially for bonding Cu onto AlN substrates since the 1990s. In this work, a growth mechanism of the TiN layer via the AMB method has been proposed from observations based on three sets of Ti-containing metal layer/AlN interfacial reactions. These are the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN, Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN and Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN.



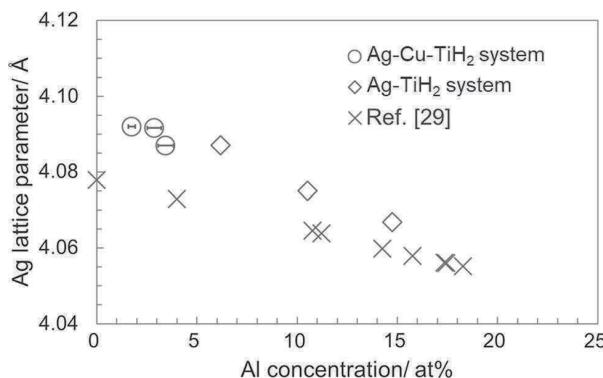
**Figure 11** (a1-3) HAADF images of a Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface after sintering for 30 min at 850 °C, (b1-3) DF image for Cu and (c1-3) for TiN using  $\mathbf{g}$  vectors as shown in (d1-3) SAED patterns.

**Table 2** Compositional analysis of Ag phase in the TiN layer after brazing/ sintering for 30 min at 850 °C as shown in Figs. 4 and 9

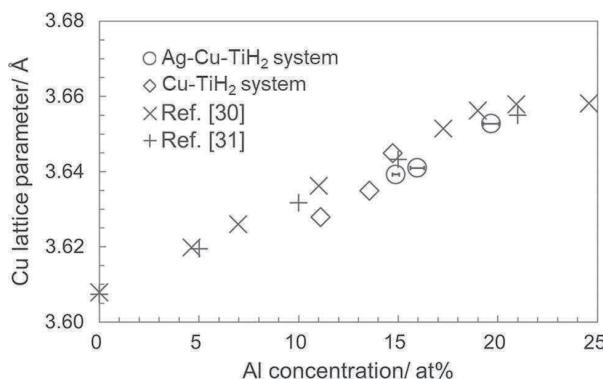
Sample	Position in the TiN layer	Concentration(at%)					$\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Ag}(\text{+ cu})}(\text{at}\%)$
		Ag	Cu	Ti	Al	N	
Ag–Cu–TiH <sub>2</sub> /AlN	Metal layer side	46.7	10.2	15.9	0.9	26.3	1.9(1.6)
	Center	41.6	11.9	17.1	1.4	28.0	3.2(2.5)
	AlN side	17.8	4.7	35.4	0.7	41.4	3.8(3.1)
Ag–TiH <sub>2</sub> /AlN	Metal layer side	30.3	-	37.3	2.0	30.4	6.2
	Center	23.7	-	42.3	2.8	31.2	10.5
	AlN side	14.3	-	47.4	2.5	35.8	14.7

**Table 3** Compositional analysis of Cu phase in the TiN layer after brazing/ sintering for 30 min at 850 °C as shown in Figs. 4 and 11

Sample	Position in the TiN layer	Concentration(at%)					$\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Ag}(\text{+ cu})}(\text{at}\%)$
		Ag	Cu	Ti	Al	N	
Ag–Cu–TiH <sub>2</sub> /AlN	Metal layer side	0.7	23.6	38.7	4.2	32.7	15.1(14.7)
	Center	0.3	17.1	40.7	3.3	38.7	16.1(15.8)
	AlN side	9.4	34.5	19.7	9.5	26.9	21.6(17.8)
Cu–TiH <sub>2</sub> /AlN	Metal layer side	-	25.6	39.3	3.2	31.9	11.1
	Center	-	40.0	28.0	6.3	25.7	13.4
	AlN side	-	65.5	10.8	11.3	12.3	14.9



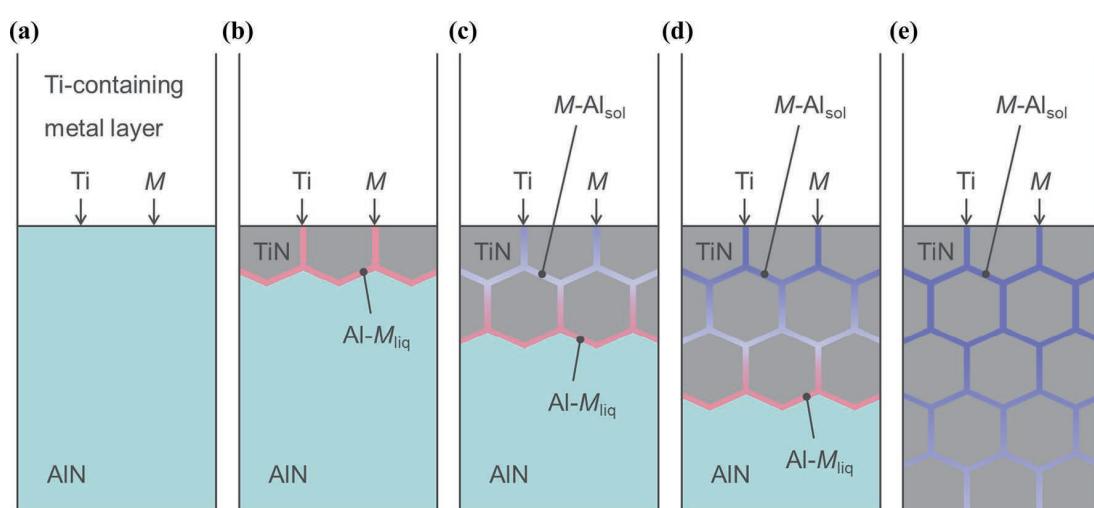
**Figure 12** Al concentration dependence on the Ag lattice parameter.



**Figure 13** Al concentration dependence on the Cu lattice parameter.

In Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN, the TiN layer grown inside AlN at the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface is composed of Ag and Cu grain boundary phases and TiN particles with  $\text{\textless} 50$  nm size. In addition, Al from AlN segregates together with Ag and Cu into the TiN grain boundaries which surround the TiN particles. In the systems without a molten metal layer, such as Ag–TiH<sub>2</sub>/AlN and Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN, the same structure of the TiN layer as with the Ag–Cu–TiH<sub>2</sub>/AlN interface was observed.

As the initiation reaction to form this characteristic TiN layer structure, the substitution reaction between Ti and AlN in contact with AlN (Eq. 2) causes the co-generation of TiN particles and a Al liquid phase (Al<sub>liq</sub>). Immediately, M (M = Ag and/or Cu) diffuses into Al<sub>liq</sub> to form the Al–M<sub>liq</sub> (Eq. 3), which provides diffusion paths for Ti toward the AlN surface. Furthermore, the Ti which has newly reached the AlN surface undergoes a substitution reaction with AlN (Eq. 4). Al–M<sub>liq</sub> solidifies from the Ti-containing metal layer side to the AlN side because of the diffusion of M into Al–M<sub>liq</sub> (Eq. 5). This causes a concentration gradient of M and Al in the TiN layer thickness direction. The TiN layer grows into the AlN by a series of these local reactions.



**Figure 14** a–e Schematic mechanism for the formation reaction of TiN layer at the interface between Ti-containing metal layer and AlN. a Diffusion of Ti and M into the AlN surface. b Co-generation of TiN particles and Al–M liquid phase by Eqs. 2 and

3. c, d Growth of TiN layer toward the AlN inside and solidification of Al–M liquid phase by Eqs. 4 and 5 and finally e TiN layer containing M–Al solid phase with Al concentration distribution following complete solidification of grain boundaries.

**Supplementary Information:** The online version contains supplementary material available at <http://doi.org/10.1007/s10853-022-07472-6>.

## References

- [1] Bresesti P, Kling WL, Hendriks RL, Vailati R (2007) HVDC connection of offshore wind farms to the transmission system. *IEEE Trans Energy Convers* 22:37–43
- [2] Kim C-K, Sood VK, Jang G-S, Lim S-J, Lee S-J, Transmission HVDC (2009) Power Conversion Applications in Power Systems. John Wiley & Sons Ltd., New York
- [3] J. Echeverria, S. Kouro, M. Pérez, H. Abu-rub, Multi-modular cascaded DC-DC converter for HVDC grid connection of large-scale photovoltaic power systems, Proceedings of IECON 2013, 39<sup>th</sup> Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, 2013, 6999–7005.
- [4] Rahimo M, Kopta A (2008) Switching to higher performance. *ABB Review*, issue 3:19–24
- [5] D. Peters, B. Thomas, T. Duetemeyer, T. Hunger, R. Sommer, An experimental study of high voltage SiC PiN diode modules designed for 6.5 kV / 1 kA, *Materials Science Forum*, 679–680, 2011, 531–534.
- [6] C. F. Bayer, E. Bär, B. Kallinger, P. Berwian, Thermal simulation of paralleled SiC PiN diodes in a module designed for 6.5 kV/1 kA, *Materials Science Forum*, 821–823, 2015, 616–619.
- [7] Okamura H, Shinohara H, Funamoto T, Shida T (1991) Bonding mechanism and microstructure of bonded zone of AlN ceramics with Ti-AgCu brazing metal. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society* 9(4):494–501
- [8] Nakao Y, Nishimoto K, Saida K, Murabe K, Fukaya Y (1994) Microstructure of bonding layer in aluminum nitride to metals joints bonded by active brazing method. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society* 12(1):115–121
- [9] Nakao Y, Nishimoto K, Saida K, Murabe K, Fukaya Y (1994) Bonding of aluminum nitride to copper for reducing thermal stress. *Mater Trans, JIM* 35(12):910–916
- [10] Huh D, Kim D-H (1997) Joining of AlN to Cu using In-base active brazing fillers. *J Mater Res* 12(4):1048–1055
- [11] Terasaki N, Ohashi T, Nagatomo Y, Kuromitsu Y, Shirzadi AA (2019) A new method for liquid-phase bonding of copper plates to aluminum nitride (AlN) substrates used in high-power modules. *J Mater Sci: Mater Electron* 30(7):6552–6555
- [12] Chen Q, Sundman B (1998) Thermodynamic assessment of the Ti-Al-N system. *Journal of Phase Equilibria* 19(2):146–153
- [13] M. W. Chase, JANAF thermochemical tables, 3rd ed., the American Chemical Society, and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1986.
- [14] Subramanian PR, Perepezko JH (1993) The Ag–Cu (Silver-Copper) system. *Journal of Phase Equilibria* 14(1):62–75
- [15] Kato S, Yano T, Iseki T (1993) Interfacial structures between Ag–Cu–Ti alloy and sintered SiC with various additives. *J Ceram Soc Jpn* 101(3):325–330
- [16] Saitoh O, Suzumura A, Ogawa H (1996) The corrosion phenomena of ruby by active metal brazing filler (Ag–Cu–Ti) at the brazing interface. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society* 14(4):717–722
- [17] Sun F-L, Feng J-C, Li D (2001) Bonding of CVD diamond thick films using an Ag–Cu–Ti brazing alloy. *J Mater Process Technol* 115(3):333–337
- [18] Ali M, Knowles KM, Mallinson PM, Fernie JA (2016) Interfacial reactions between sapphire and Ag–Cu–Ti-based active brazed alloys. *Acta Mater* 103:859–869
- [19] Taranets NYu, Jones H (2004) Wettability of aluminum nitride based ceramics of different porosity by two active silver based brazing alloys. *Mater Sci Eng, A* 379(1–2):251–257
- [20] Sivaprahasam D, Sujitha T, Gowtham U, Jayachandran B, Gopalan R (2021) Microstructure and heat transfer characteristics of active brazed ceramic–metal joints. *Ceram Int* 47:16133–16140
- [21] Zhang Y, Zhang J, Chen J (2021) Effect of interfacial microstructure evolution on the peeling strength and fracture of AMB Cu-metalized AlN substrate. *J Am Ceram Soc* 105:577–589
- [22] Th. Kehagias, Ph. Komminou, G. Nouet, P. Ruterana, Th. Karakostas, Misfit relaxation of the AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interface, *Physical Review B*, 64, 2001, art. 195329.
- [23] Tokumoto Y, Sato Y, Yamamoto T, Shibata N, Ikuhara Y (2006) Atomic structure of AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces fabricated by pulsed-laser deposition. *J Mater Sci* 41:2553–2557. <http://doi.org/10.1007/s10853-006-7767-1>
- [24] Bhosle V, Baburaj EG, Miranova M, Salama K (2003) Dehydrogenation of TiH<sub>2</sub>. *Materials and Engineering A* 356:190–199
- [25] Okamoto H (2002) Cu–Ti (Copper-Titanium). *Journal of Phase Equilibria* 23(6):549–550
- [26] Vahlas C, Ladouce BD, Chevalier PY, Bernard C, Vandebulcke L (1991) A thermodynamic evaluation of the Ti–N system. *Thermochim Acta* 180:23–37
- [27] Okamoto H (1995) Comment on C–Ti (Carbon-Titanium). *Journal of Phase Equilibria* 16(6):532–533
- [28] Murray JL, Bhansali KJ (1983) The Ag–Ti (Silver-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4(2):178–183

- [29] Obinata I, Wassermann G (1933) Röntgenographische Untersuchung der Löslichkeit von Aluminium in Kupfer. *Naturwissenschaften* 21:382–385
- [30] A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt, x-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys Part I. -Alloys rich in iron and copper, *Journal of the Institute of Metals*, 65, 1939, 389–401.
- [31] Pearson WB (1958) A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, London
- [32] Murray JL (1985) The aluminum–copper system. *International Metals Reviews* 30(5):211–233
- [33] McAlister AJ (1987) The Ag–Al (Silver-Aluminum) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8(6):526–533

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

# パワーサイクル試験におけるはんだ疲労破壊の考察

大橋 東洋

Consideration of Fatigue Fracture for Die Attach Solder by Power Cycling Test

Touyou OHASHI

## Abstract

In power cycling test, current is passed through IGBT chip to generate heat, and reliability is evaluated by simulating the control of actual power module. We carried out power cycling test using test pieces with two different types of insulating substrates. Differences in power cycling life and die attach solder fatigue failure were observed between the two test pieces. The cause of the differences was considered from the viewpoint of changes in the solder microstructure using electron microscopy.

キーワード：パワーサイクル試験、絶縁基板、Sn-Cu-Ni系はんだ、金属間化合物、再結晶

## 1. はじめに

近年、省エネルギー対策のため、電力の高効率使用を目指して、自動車、産業機器、太陽光・風力発電の分野でパワーモジュールの普及が進んでいる。パワーモジュールは IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) チップ、絶縁基板、ベースプレート、冷却器等から構成されており、IGBT チップのスイッチング動作により電力変換を行う機器である。IGBT チップからの発熱により熱分布が生じる上、線膨張係数が異なる部品から構成されるため、各部品の接合界面で熱応力が発生し、剥離や疲労破壊に至るなど信頼性の低下が懸念される。

パワーサイクル試験とはこのような信頼性の評価に用いる試験である。IGBT チップへの通電の ON/OFF 動作を繰り返しながら、各部品の接合界面の熱応力に対する耐久性を評価する試験であるが、主に熱源に近いチップ下のはんだ接合部で劣化が進むことが知られている。一方、はんだ材としては過去には Pb 系はんだが使用されていたが、今後 RoHS 規制の見直しが行われ使用できなくなる可能性もあるため、現在は Sn 系はんだが多く用いられるようになった。このため Sn 系はんだにおけるパワーサイクル寿命に関して比較的多くの研究がなされている<sup>1-4)</sup>。

Sn は金属の中でも比較的低融点で再結晶温度も低い。そのためパワーサイクル試験中に組織変化が生じやすく、粒内および粒界に欠陥も生成されやすい。そこで Sn に添加元素を適切に導入することで組織を強化し耐久性を向上させることができると図られている。加えてはんだ組織は使用する絶縁基板の種類によっても異なることが予想され

る。それはリフロー中に絶縁基板から金属元素が溶出しはんだ内に混入するためであり、仮にはんだ材が同一であっても、全く異なる組織が形成されることも起こりうる。

本研究では、はんだ材を同一として絶縁基板の種類を変えたときのパワーサイクル寿命の差について、特にはんだの組織変化に着目して考察した。

## 2. 試験方法

パワーサイクル試験を実施するにあたって、先ずはテストピースを作成した。テストピースの模式図を図 1 に示す。絶縁基板とベースプレートをろう接し、絶縁基板上に Si の IGBT チップをはんだ付けして、ベースプレートと水冷ヒートシンクをグリスで接合した。また、テストピースに対して端子台を用意して IGBT チップと端子台の間を Al ワイヤで結線した。

はんだ付けのリフロー条件は、窒素雰囲気下で 300°C まで昇温し保持時間を約 5 min. とした。はんだは Sn-Cu-Ni 系はんだを使用し、絶縁基板は回路層の最表面が Cu



図 1 テストピースの模式図  
Schematic diagram of test piece

と Cu の上に電解 Ni めっき処理（厚さ約 5  $\mu\text{m}$ ）を行ったものの 2 種類を用意した。以下、それぞれを Cu 基板及び Ni めっき基板と略称する。

パワーサイクル試験時に通電負荷を加えるにあたって、チップ温度の上限温度と下限温度の差が 80°C で一定になるように電流・電圧を調整した。チップに通電後、発熱してチップ温度が上限温度に達したときに通電を切り、冷却されて下限温度に達したときに再び通電することを繰り返すようにゲート電圧と連動させて On/Off を制御した。チップ温度変化の模式図を図 2 に示す。

### 3. 結果と考察

前記の絶縁基板が異なる 2 種類のテストピースに対してパワーサイクル試験を実施し、耐久性を評価するとともに、サンプルの観察・分析を行いパワーサイクル寿命の差の要因を考察した。

#### 3.1 热抵抗測定結果

パワーサイクル試験によって素子周辺部の破壊が進行すると素子からの放熱性が悪化し熱抵抗が上昇する。本試験では数万サイクルに一度熱抵抗を測定することで破壊の進行度を評価した。熱抵抗測定はチップへの通電加熱前後における順方向の電圧差から温度上昇値を見積もる  $\Delta V_f$  法に準じて行った。

$\Delta V_f$  法に準じて測定した熱抵抗測定結果を図 3 に示す。サイクル毎に初期値に対する熱抵抗上昇率をプロットした。Cu 基板も Ni めっき基板の場合も共にサイクルが進むにつれて熱抵抗が上昇しているが、Cu 基板の方が上昇

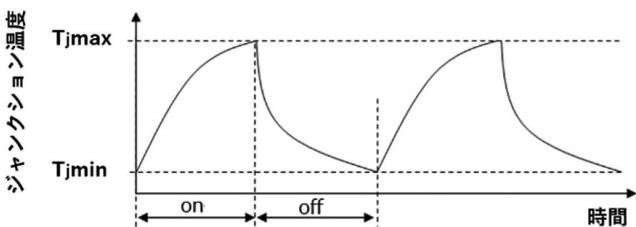


図 2 チップの温度変化の模式図

Schematic diagram of chip temperature change

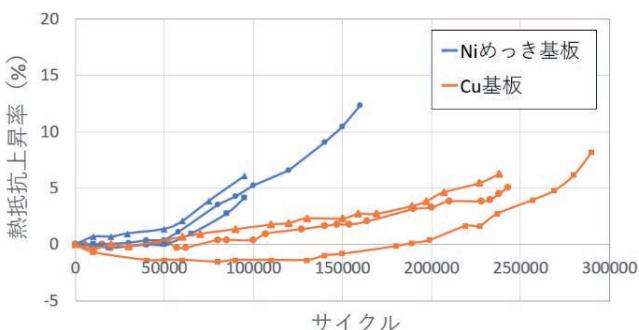


図 3 サイクル毎の熱抵抗上昇率

Thermal resistance increase rate per cycle

の割合が緩やかでパワーサイクル寿命も長いことが示唆される。

次にこの差がはんだの破壊状況の違いによるものと仮定し、ほぼ同一サイクル経過後の平面視及び断面観察を行った（図 4）。透過 X 線像の結果から、Cu 基板に比べて Ni めっき基板では主に素子中心部付近にはんだの空隙が多く確認された。また断面写真を確認すると、Ni めっき基板の場合は 140000 サイクル後に大きな空隙が見られたが、Cu 基板の場合は 150000 サイクル後においても目立った欠陥は見られなかった。

#### 3.2 はんだの破壊要因に対する考察

図 4 の結果から熱抵抗上昇率の差がはんだの破壊状況の違いによるものと示唆されたが、次にこの破壊の起点について考察した。この場合、絶縁基板との界面付近を起点にして進行する場合とははんだ内部からの破壊が進行する場合の両方が想定される。この 2 つの可能性を仮定し、はんだ組織の変化や破壊状況を観察・分析した。

はんだの断面観察は SEM (Scanning Electron Microscope) を用いて行い、はんだ内の析出物や絶縁基板界面に生成される金属間化合物の組成は EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いて分析した。さらにはんだの結晶粒や結晶方位は EBSD (Electron Probe Micro Analyzer) を用いて分析した。

##### 3.2.1 絶縁基板との界面に形成される金属間化合物

リフロー中に絶縁基板表面の金属とはんだの成分が反応し金属間化合物が生成されるが、今回は上記 2 種類のテストピースに対し、形成される金属間化合物を特定した上で耐久性の違いについて考察した。

EPMA による絶縁基板界面付近における元素分析結果を図 5 に示す。Cu 基板、Ni めっき基板とともに厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の Sn, Cu, Ni を含んだ金属間化合物層が確認された。さらに界面近傍に対し点分析による定量解析を行ったところ、Cu 基板の場合は主に  $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 、Ni めっき基板の場合は  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  が形成されることが確認された。

過去の研究において、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$  は  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の Cu サイ

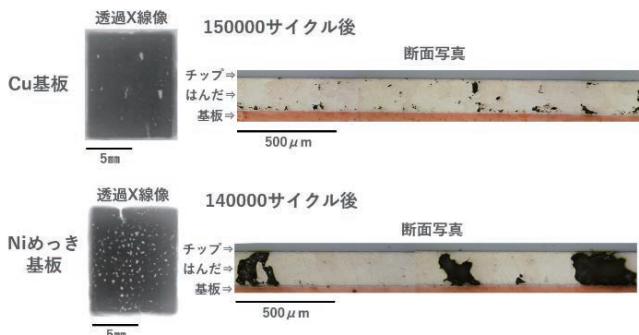


図 4 サイクル経過後の透過 X 線像及び断面写真

Transmission X-ray images and cross-sectional images after cycles

トの一部がNiに置換することにより、高温相である六方晶が低温でも安定化し熱変化に対して堅牢な構造になることが論及されている<sup>5)</sup>。一方 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>は低延性で冷熱サイクル試験等の疲労試験においてクラック発生の起点となり得ることが示唆されている<sup>6)</sup>。パワーサイクル試験中に金属間化合物を起点にはんだ内にクラックが進展し破壊に至ることも想定され、これら金属間化合物の違い

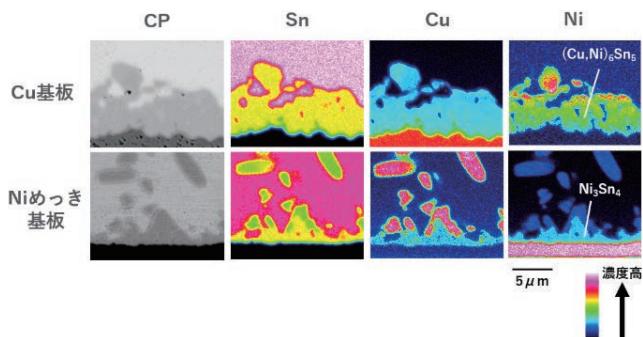


図5 はんだと絶縁基板の界面付近の元素分析結果  
Elemental analysis results near the interface between the solder and the substrate

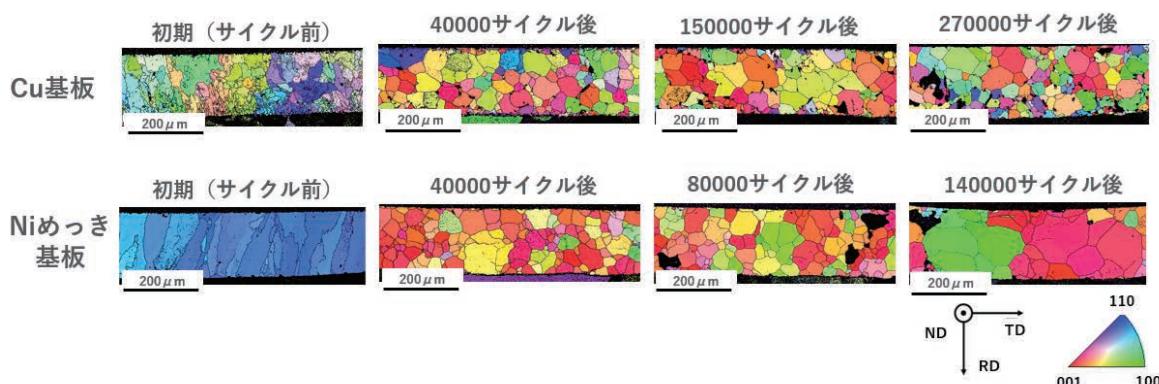


図6 サイクル経過後のはんだ断面のIPFマップ  
IPF maps of solder cross section after cycles

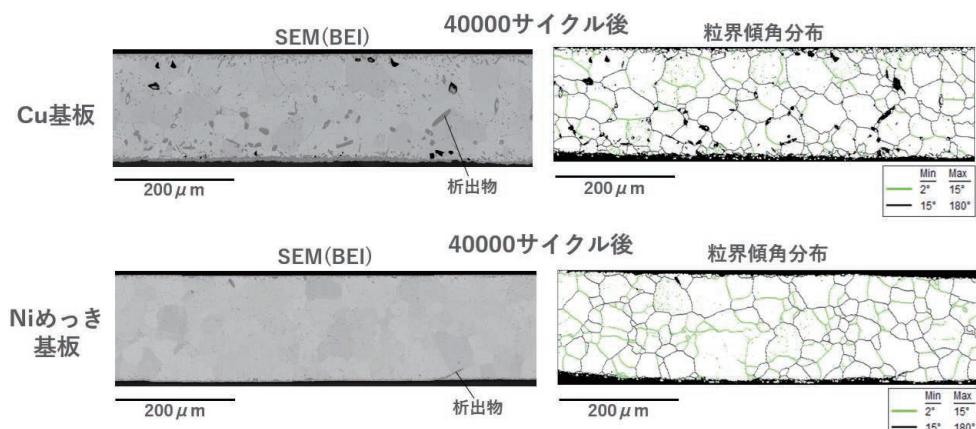


図7 40000サイクル後のSEMの断面観察結果及びEBSDによる粒界傾角分布  
Cross-sectional SEM images and grain boundary misorientation distribution obtained from EBSD after 40000 cycles

が耐久性の差異の要因となっている可能性は十分に考えられる。

### 3.2.2 はんだ内部の組織変化

はんだ破壊のメカニズムを解明するには破壊状況を段階的にとらえることが重要と考え、初期から経過サイクル毎のサンプルを観察・分析した。EBSDによるはんだ断面のIPF (Inverse Pole Figure) マップを図6に示す。

Cu基板の場合、初期において基板との界面付近で細粒化しているが、40000サイクル後には既に再結晶が進んでおり、その後270000サイクルまで結晶粒径はほとんど変化していない。また形状も等軸で安定していることが確認できる。一方、Ni基板の場合、初期においては柱状の組織が見られたが、Cu基板の場合と同様に40000サイクル後には既に再結晶が進んでいる。しかしながらその後140000サイクル前後で異常粒成長が起きている。

この差異の原因を明らかにするため、再結晶完了後、はんだ破壊が進行していない40000サイクル後の組織に着目した。図7に40000サイクル後のSEMの断面観察結果(BEI)及びEBSDによる粒界傾角分布を示す。Cu基板の場合、はんだ内に析出物が多く見られた。粒界傾

角が $15^{\circ}$ 以上の大傾角粒界が多く、析出物は粒界の3重点付近に多く見られた。一方、Ni基板の場合、析出物は少なく、大傾角粒界のほかに粒成長の前駆現象とも想察される粒界傾角が $2\sim15^{\circ}$ の小傾角粒界も多く見られた。

これらの結果を踏まえ、パワーサイクル耐久性の違いについて次のように推察した。まずCu基板の場合、リフロー時にCuが溶出しはんだ内に多くの析出物が導入され、サイクル試験中に再結晶が起り等軸状の結晶が生成される。その後サイクルが継続されても析出物によるピン止め効果が作用し、粒界移動も小規模に留まっており、熱や応力に対して比較的堅牢な組織が維持される。一方Niめっき基板の場合はリフロー後に導入される析出物が少なく、異常粒成長を誘発しやすく、粒界等を起点に大規模な破壊をつながる可能性が考えられる。

#### 4. まとめ

パワーモジュールの実稼働を想定した耐久性試験としてパワーサイクル試験を実施した。テストピースを作成するにあたって、絶縁基板としてはCu基板とNiめっき基板の2種類を用意し、IGBTチップと絶縁基板はSn-Cu-Ni系はんだを用いて接合した。

チップへの間欠通電によりサイクル負荷をかけ、熱抵抗の上昇率を評価したところ、Niめっき基板はCu基板に比べて熱抵抗が早期に上昇しはんだの疲労破壊も確認された。この差異の要因としては、界面付近に形成される金属間化合物の種類が異なることと、はんだ内の析出物量の差異が引き起こす粒成長の進行度の違いが考えられる。

本研究で得られた知見を基に、さらに信頼性の高い基板を目指して開発を進めていきたいと考えている。

#### 文 献

- 1) 両角 朗, 山田克己, 宮坂忠志, 富士時報, **74**(2), 145-148 (2001).
- 2) 宮崎高彰, 池田 靖, スマートプロセス学会誌, **4**(4), 184-189 (2015).
- 3) 斎藤 隆, 西村芳孝, 両角 朗, 玉井雄大, 百瀬文彦, 望月英司, 高橋良和, 第20回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 97-100 (2014).
- 4) 金黒秀平, 佐々木喜七, 西川 宏, 第26回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 51-54 (2020).
- 5) 野北和宏, エレクトロニクス実装技術, **10**(1), 20-26 (2010).
- 6) 伊藤宏文, 福本信次, 藤本公三, スマートプロセス学会誌, **10**(1), 39-44 (2021).



大橋 東洋 Touyou OHASHI  
イノベーションセンター 界面接合領域

# 低熱伝導性窒化物薄膜の開発

安達 真樹 藤田 利晃

Development of Low Thermal Conductive Nitride Thin Film

Masaki ADACHI Toshiaki FUJITA

## Abstract

We have developed low thermal conductive nitride thin films, using the TDTR method (time domain thermoreflectance method). While nitride materials are generally used as high thermal conductive materials, in this study, we carried out the material design applied phonon engineering technique, and have developed low thermal conductive materials of less than 1.0 W/mK in M-Si-N (M=Cr,Mn,W,Mo) semiconductor and M-Si-N (M=Ta,Hf) insulator. Moreover, applying mixed anion technique in Te including M-Si-N, we have established a material design method achieving an extremely low lattice thermal conductivity less than 0.5 W/mK, expecting to be used in the fields of thermal management and thermoelectricity.

キーワード：熱伝導，熱流制御，フォノン，窒化物，スペッタリング法

## 1. 緒 言

持続可能な省エネルギー社会の構築には、温度センサによる熱監視、熱電発電による排熱利活用等、高度な熱制御が不可欠となる。フォノンエンジニアリング分野にて実験、理論の両側面において学術的体系化が進んでおり、ナノスケールにおける特殊な固体熱輸送の物理を探索理解するとともに、高度な熱制御技術を開発することによって、省エネルギーな半導体デバイスの実現や、熱電変換によりグリーントランスフォーメーション（GX）に貢献する多岐にわたる研究開発が行われている。

IoT機器の高集積化に伴う発熱密度増加の課題を克服するには、熱マネジメントと省エネルギーの両立を可能とする能動的熱制御を基軸としたサーマルソリューションが待望される。従来の放熱技術及び断熱技術だけでは対応が難しく、固体の電気伝導と熱伝導の独立制御に加え、高熱伝導材と低熱伝導材を組み合わせた高度な熱流制御技術が必要となる。

一般的に、AlN等、窒化物材料は、高熱伝導材として用いられるが、今後は、用途に応じて熱伝導率を変量させた柔軟な材料設計が求められる。本研究では、反応性スペッタリング法により M-Si-N (M=遷移金属元素) 窒化物薄膜の開発を進め、窒化物半導体、絶縁体それぞれにおいて、1.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料設計戦略

熱伝導率  $\kappa$  は、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  と電子熱伝導率  $\kappa_{\text{ele}}$  の和で表される。Wiedemann Frantz 則より、電子熱伝導率  $\kappa_{\text{ele}}$  と電気伝導率  $\sigma$  に正の相関関係があり (L: ローレンツ関数, T: 温度) 電気伝導率  $\sigma$  と熱伝導率  $\kappa$  のコントラスト比 ( $\sigma/\kappa$ ) を評価することができる。

$$\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}} = \kappa_{\text{lat}} + L\sigma T \quad (1)$$

$$\sigma/\kappa = (LT)^{-1} (1 - \kappa_{\text{lat}}/\kappa) \quad (2)$$

一般的に電気伝導制御の材料設計が容易なため、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  が低い材料を用いることで、 $\sigma/\kappa$  比を大きくする材料設計が容易となり、サーマルデバイスの設計幅を広げることが可能となる。この手法は、古くから熱電変換デバイスの材料設計において活用されている<sup>1,2)</sup>。近年、熱流スイッチ、熱ダイオード、熱トランジスタを例に、能動的熱流制御を可能とするサーマルデバイスの研究開発においても活用されており、フォノンエンジニアリング技術を駆使した格子熱伝導率の制御が重要課題となっている<sup>3-5)</sup>。

我々は、格子熱伝導の低い半導体と絶縁体の材料設計するにあたり、我々は遷移金属窒化物の共有結合性とイオン結合性の共存に着目した<sup>6,7)</sup>。窒化物は、AlN, BN など高熱伝導体として用いられているが、結合の不均一性を利用すれば、低熱伝導化が可能だと考えた。

まず、母物質 MN (M=遷移金属元素) を選択するに

あたり、以下の点を留意した。

- ・バルク材料の熱伝導率が  $5 \text{ W/mK}$  未満であること。
- ・スパッタにより固相法と異なる結晶系で、窒素空孔が導入された気相法独自の組成設計が可能。
- ・当社独自の窒化物サーミスタ技術を応用し、耐熱性のある窒素空孔を活かした材料設計が可能<sup>7,8)</sup>

材料探索の結果、母物質の低熱伝導性半導体（電気抵抗率  $\rho < 1 \Omega\text{cm}$ ）として、CrN, MnN, WN, MoN 等を選定し、低熱伝導性絶縁体 ( $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$ ) については、TaN, HfN を選定した。さらに、Si が部分置換された M-Si-N 系にて、Si-N 結合導等の結合不均一性を導入し、フォノン散乱を増長し、低熱伝導化する手法を採用した。

さらに、従来のフォノンエンジニアリング技術を活用し、フォノンの粒内散乱、粒界散乱を制御することで、低熱伝導の材料設計の確立を目指した。具体的には以下の手法を導入した。

- ・重元素置換効果
- ・薄膜組織制御（非晶質／ナノ結晶）
- ・窒素空孔サイトへの Te 導入（複合アニオン効果）

## 2.2 実験手法

様々な組成比からなる M-Si (M=Cr, W, Ta, Hf) ターゲットを用いて、反応性スパッタリング法により、ガラス基板上に窒化物薄膜を 200 nm 成膜した。基板加熱を実施しない室温成膜とした。

得られた膜に対し、各種機器分析 (XRD, XPS, SEM, TEM) を実施した。電気抵抗率は、面内方向は Van der pauw 法、面直方向は 2 端子法にて測定した。

薄膜熱伝導率の測定には、時間領域サーモリフレクタンス法 (Time Domain Thermo-Reflectance 法 : TDTR 法) を用いた<sup>9-12)</sup>。本手法は、レーザーフラッシュ法よりも短い熱拡散時間の計測が可能で、膜厚方向の熱伝導率測定に適した手法である。図 1 に示すように、基板上に形成された薄膜試料をパルスレーザーで瞬時に加熱し、薄膜内部への熱拡散による表面温度の低下速度、あるいは、裏面温度の上昇速度を測定することで、薄膜の膜厚方向の熱浸透率もしくは熱拡散率を求めることができる。本研究では、前者の FF 法（表面加熱／表面測温）を用いて、熱浸透率を計測した。装置は NETZSCH Japan 製 PicoTR 装置を用いた。トランスペューサーには Mo (膜厚 100 nm) を採用した。測定例を図 2 に示す。

TDTR 法の FF 法では熱浸透率が実測されるので、熱伝導率算出には、熱容量 (= 膜密度 × 比熱) が必要となる。

$$\text{熱伝導率} = (\text{熱浸透率})^2 \div (\text{熱容量}) \quad (3)$$

なお、膜密度は、X 線反射率にて計測した。比熱はバルクの値を参照し、3 元以上の材料系については、ベガード則の成立を仮定して見積もった。

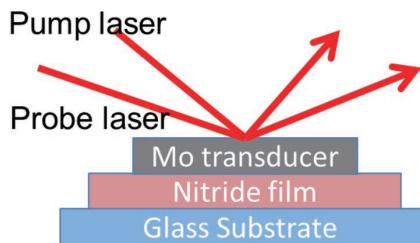


図 1 TDTR 法（時間領域サーモリフレクタンス法）による薄膜熱伝導率測定の概要図  
Schematic diagram of thin-film thermal conductivity measurement by TDTR method

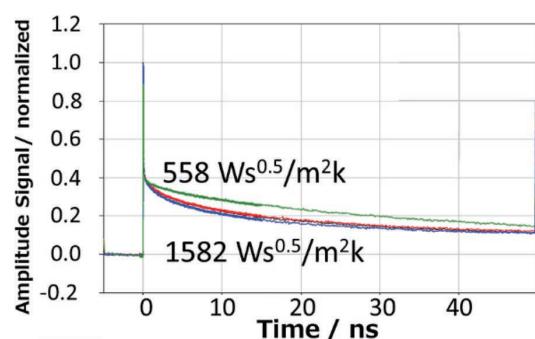


図 2 TDTR 法（時間領域サーモリフレクタンス法）による薄膜熱浸透時間の測定プロファイル  
Measurement signal of the TDTR method

## 3. 結果と考察

### 3.1 M-Si-N (M=Cr, W, Ta, Hf) の膜組織解析

薄膜 XRD 回折実験と断面 SEM, TEM 観察を用いて、膜組織解析を実施した。CrN, W<sub>2</sub>N は、高い結晶性の柱状結晶組織を有していたが、MSiN 薄膜は、M=Cr, W, Ta, Hf いずれも、母物質 MN よりも結晶性が低い XRD 回折パターンが得られ、TEM 解析の結果、粒径が 5 nm 未満のナノ結晶を有する緻密な構造組織を確認した。SiN<sub>y</sub> 膜はアモルファス膜であった。代表して、図 3 に、Ta<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>N, SiN<sub>y</sub> 膜の薄膜 XRD, 断面 TEM の結果を示す。

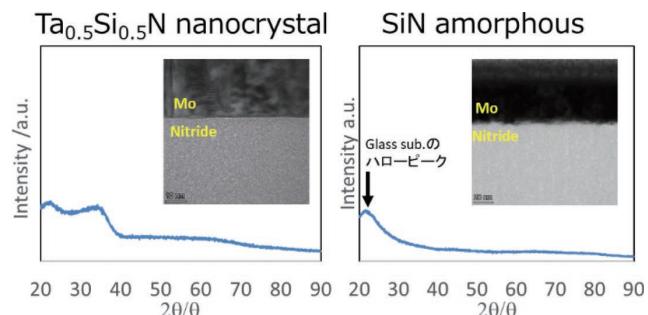


図 3 Ta<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>N と SiN<sub>y</sub> の薄膜 X 線回折の結果と断面 TEM 像  
GI-XRD and cross-sectional TEM results of Ta<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>N and SiN<sub>y</sub> films

### 3.2 M-Si-N (M=Cr, W) 半導体の低熱伝導化

$\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ ,  $\text{W}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$  は、 $x=1$  ( $\text{SiN}$ ) を除き、25°Cの電気抵抗率は  $1 \text{ m}\Omega\text{cm} \sim 100 \text{ m}\Omega\text{cm}$  を示し、半導体特性を示す。図4, 5に  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ ,  $\text{W}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$  の薄膜熱伝導率の評価結果を示す。なお、各試料のスパッタ条件は統一されている。(3)式に従い、TDTR法にて実測した熱浸透率の評価結果をもとに、薄膜熱伝導率を算出した。Si添加により、 $1.5 \text{ W/mK}$  未満の低い熱伝導率が実現されている。 $\text{Si}/(\text{M}+\text{Si})$  比 0.5 近傍では  $1 \text{ W/mK}$  を下回る結果が得られている。

Wiedemann-Franz則を用いて、電子熱伝導率と格子熱伝導率の分離も試みた結果、電子熱伝導率の寄与は  $0.1 \text{ W/mK}$  未満で小さいことが判明している。Si添加によりフォノン散乱が増大し、 $1.5 \text{ W/mK}$  未満の低い格子熱伝導率が実現したと考えられる。

### 3.3 M-Si-N (M=Ta, Hf) 絶縁体の低熱伝導化

$\text{Ta}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ ,  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$  は、25°Cの電気抵抗率は  $10^8 \Omega\text{cm}$  以上を示し、高い電気的絶縁特性を示す。図6, 7に  $\text{Ta}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ ,  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$  の薄膜熱伝導率の評価結果を示す。なお、各試料のスパッタ条件は統一されている。TDTR法にて実測した熱浸透率の評価結果をもとに、薄膜熱伝導率を算出した。

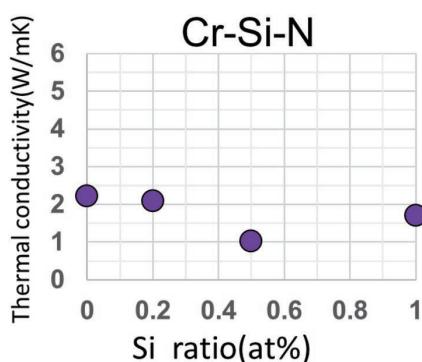


図4 Cr-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果  
Thermal conductivity of Cr-Si-N thin films

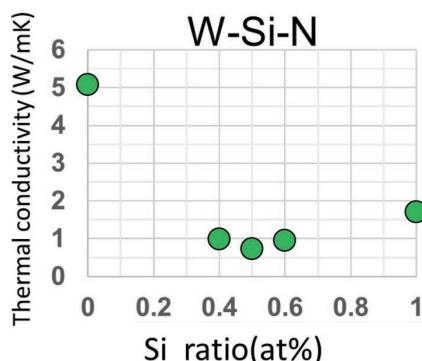


図5 W-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果  
Thermal conductivity of W-Si-N thin films

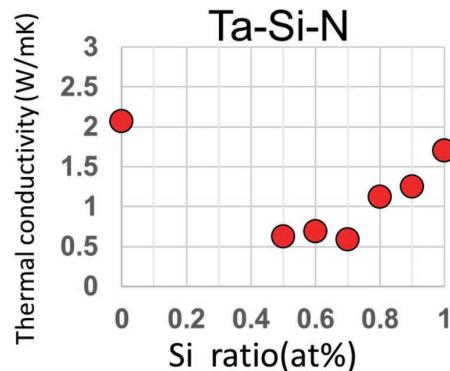


図6 Ta-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果  
Thermal conductivity of Ta-Si-N thin films

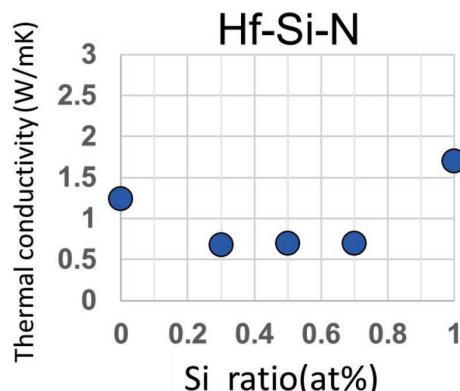


図7 Hf-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果  
Thermal conductivity of Hf-Si-N thin films

Si比ゼロの  $\text{TaN}$ ,  $\text{HfN}$  では、やや高い熱伝導率を示したが、Si比が  $30\text{--}70 \text{ at\%}$  の組成では、熱伝導率は  $1 \text{ W/mK}$  未満の低い熱伝導率を示した。Si比が  $80 \text{ at\%}$  以上では、熱伝導率は  $1 \text{ W/mK}$  を超えた。電気抵抗率が極めて高く、電子熱伝導率はゼロと見なされ、Si比が  $30\text{--}70 \text{ at\%}$  の組成域で、 $1 \text{ W/mK}$  未満の低い格子熱伝導率を有することを見出した。

### 3.4 格子熱伝導の解析

M-Si-N 窒化物半導体、M-Si-N 窒化物絶縁体の双方において、 $1.5 \text{ W/mK}$  未満の低い結果が得られており、 $\text{Si}/(\text{M}+\text{Si})$  比 0.5 近傍では、 $1 \text{ W/mK}$  未満の極めて低い熱伝導率が実現されている。

注目すべき点は、M-Si-N ナノ結晶薄膜の熱伝導率が、 $\text{SiN}_y$  膜よりも下回っている点である。低熱伝導化の要因として、膜構造由来のフォノンの粒界散乱と、組成起因のフォノンの粒内散乱が考えられる。次に、代表して、電子熱伝導の寄与が無い  $\text{Ta-Si-N}$  系にて、構造要因と組成要因の2つの観点より、格子熱伝導率の低減の要因を考察した。

3.1章の膜組織解析をもとに、構造要因の解析を進めた。図8, 9は  $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  膜、窒化ケイ素 ( $\text{Si-N}$ ) 膜の断

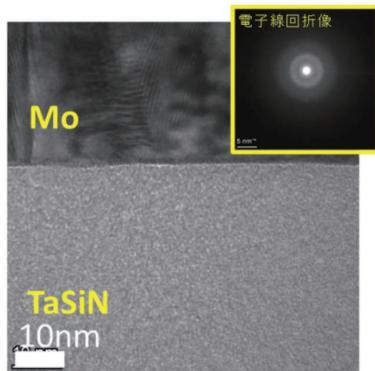


図 8  $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  薄膜の断面 TEM 像と電子線回折像  
Cross-sectional TEM image and ED pattern of  $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  film

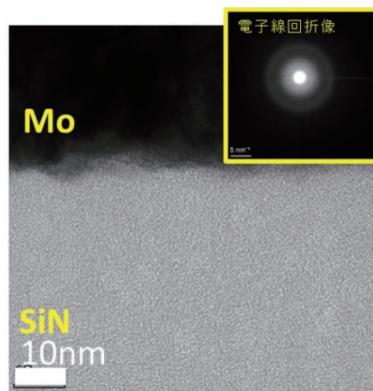


図 9  $\text{SiN}_y$  薄膜の断面 TEM 像と電子線回折像  
Cross-sectional TEM image and ED pattern of  $\text{SiN}_y$  film

面 TEM 像と電子線回折像を示す。 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  膜、 $\text{Si-N}$  膜の熱伝導率は、それぞれ、0.7 W/mK、1.7 W/mK を示した。高密度な膜組織が形成されており、 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  膜は、5 nmφ 未満のナノ結晶構造組織を有する。粒界近傍の酸化、偏析、界面酸化は観測されておらず、均一組成膜を有している。一方、 $\text{SiN}_y$  膜は、ナノ結晶構造組織が認められず、周期性を持たないアモルファス構造を有する。

以上の結果より、 $\text{TaSiN}$  膜の低熱伝導化の構造的要因として、ナノ結晶化による、長波長フォノン輸送割合の減少が、格子熱伝導低減に寄与したと考えられる。 $\text{SiN}_y$  アモルファスには、粒界散乱に起因するフォノン散乱の寄与が無く、膜中のフォノンの透過割合が大きくなっている（格子熱拡散時間が長くなる）ため、1 W/mK 以上の格子熱伝導率が計測されている。

次に、粒内フォノン散乱に着目した組成要因の解析を進めた。組成起因としては、Ta, Wなどの重元素置換効果に伴うフォノン散乱増大、窒素空孔導入などに起因する化学結合種の増加に伴うフォノン散乱増大、が挙げられる。

後者について、XPS 化学状態解析による詳細な解析を進めた。 $\text{TaN}$  膜、 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  膜、 $\text{SiN}_y$  膜の XPS 化学状態解析を実施し、 $\text{Ta}4\text{f}$ ,  $\text{Si}2\text{p}$ ,  $\text{N}2\text{p}$  スペクトルを取得した。

図 10, 11 には、 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  ナノ結晶膜、 $\text{SiN}_y$  アモルファス膜の  $\text{Si}2\text{p}$  スペクトルを示す。 $\text{SiN}_y$  と比べて、 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  の  $\text{Si}2\text{p}$  のピークが低エネルギー側にシフトしており、さらに、低エネルギー側にショルダーピークを有している。このピークシフトは、 $\text{TaSiN}$  ナノ結晶内に窒素空孔由来の化学結合が生成したことを見唆する結果と考えられる。

以上の結果より、 $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  の格子熱伝導率の低減は、窒素空孔によるフォノン散乱モードにより、フォノンの粒内散乱の頻度が向上した効果と推察した。

さらに、熱伝導率の温度依存性を取得し、格子熱伝導の解析を進めた。図 12 に、M-Si-N (M=Cr, W) 半導体、M-Si-N (M=Ta, Hf) 絶縁体の熱伝導率の温度依存性を示す。遷移金属の種類を問わず、温度の上昇に伴って熱伝導率が増加する振舞を示す。電子熱伝導率の寄与は小さく、格子熱伝導率の温度依存性も同様な振舞を示す。通常、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  多結晶焼結体のような高結晶性バルク体では、室温以上では、温度上昇とともに熱伝導率が低下する振舞いを示すが<sup>13)</sup>、図 12 は逆の温度依存性を示す。本材料のデバイ温度は室温以下と考えられ、単純にナノ構造化起因の機構では説明できない特異的な機構が要因と考えている。

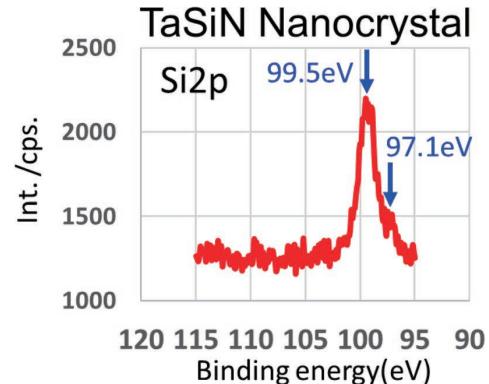


図 10  $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  薄膜の  $\text{Si}2\text{p}$  XPS スペクトル  
 $\text{Si}2\text{p}$  XPS profile of  $\text{Ta}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$  film

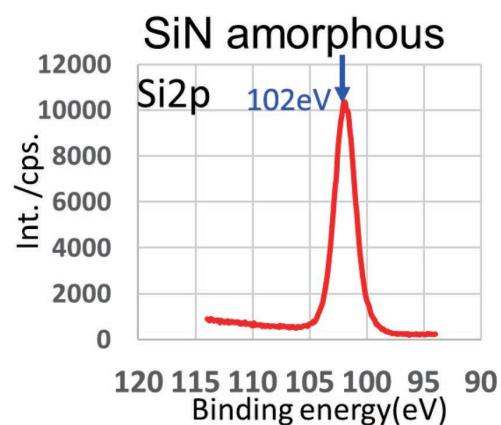


図 11  $\text{SiN}_y$  薄膜の  $\text{Si}2\text{p}$  XPS スペクトル  
 $\text{Si}2\text{p}$  XPS profile of  $\text{SiN}_y$  film

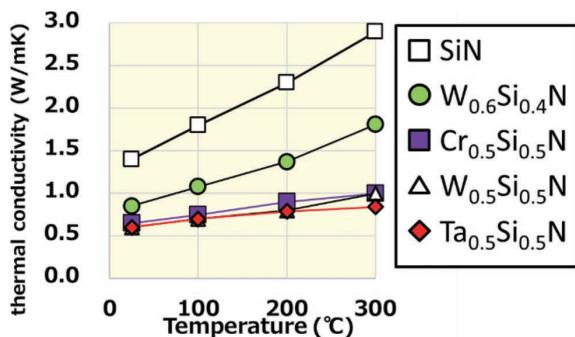


図 12 M-Si-N (M=Cr,W,Hf,W) 薄膜の熱伝導率の温度依存性

#### Temperature dependence of thermal conductivity of M-Si-N (M=Cr,W,Hf,W) films

以上の結果より、我々は、格子熱伝導率の低減の要因として、「ナノ結晶化による粒界散乱増大効果」、「重元素置換による粒内散乱増大効果」よりも、「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」が支配的と考えている。スパッタ法により作製した窒化物薄膜の窒素空孔は、300°C程度高い耐熱性を有しており、高度な熱流制御技術に適用可能な材料系と考えられる。

#### 3.5 Te 添加窒化物による極小格子熱伝導化

フォノンの散乱機構を明確化し、格子熱伝導を極小化させることで、さらなる低熱伝導化を目指した。重元素置換効果と複合アニオン効果を組み合わせた新規材料設計指針を構築し、Te が添加された窒化物材料系にて、0.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出している。表 1 に薄膜熱伝導率の評価結果を示す。

TEM 解析の結果、粒径が 5 nm 未満のナノ結晶を有する緻密な構造組織を確認した。Wiedemann–Franz 則を用いた電子熱伝導率と格子熱伝導率の解析の結果、Te 添加による格子熱伝導率の低下が主要因であると特定した。

前節同様、XPS 化学状態解析による詳細な解析を進めた。図 13、14、15 には、Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> ナノ結晶膜の Ta4f, Si2p, Te3d5 のスペクトルを示す。複数の化学結合種を想起させる複数のピークが観測されている。Si 添加による Ta-Si 結合の生成に加え、Te 添加による Ta-Te, Si-Te 結合の生成を示唆する結果となっており、窒素空孔サイトへ Te アニオンの導入が示唆される観測結果となっている。すなわち、Te 添加による重元素置換、複合アニオン効果により、フォノンの粒内散乱の頻度が向上したことが示唆される。フォノン分散など、さらなる詳細解析が必要だが、我々は、この重元素置換効果と複合アニオン効果の複合化が「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」をさらに強め、格子熱伝導の極小化につながったと考えている。

表 1 M-Si-N-Te (M=Cr,W,Ta) 薄膜の熱伝導率  
Thermal conductivity of M-Si-N-Te (M=Cr,W,Ta) thin films

	材料系	熱伝導率 (W/mK)
半導体 $\rho = 7 \text{ m}\Omega\text{cm} \sim 1 \Omega\text{cm}$	Cr <sub>0.5</sub> Si <sub>0.5</sub> N <sub>0.9</sub> Te <sub>0.1</sub>	0.3
	W <sub>0.5</sub> Si <sub>0.5</sub> N <sub>0.9</sub> Te <sub>0.1</sub>	0.25
絶縁体 $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$	Ta <sub>0.3</sub> Si <sub>0.7</sub> N <sub>0.9</sub> Te <sub>0.1</sub>	0.2
	SiN <sub>0.9</sub> Te <sub>0.1</sub>	0.4

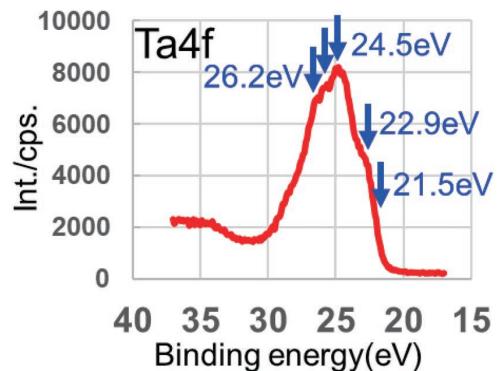


図 13 Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> 薄膜の Ta4f XPS スペクトル  
Ta4f XPS profile of Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> film

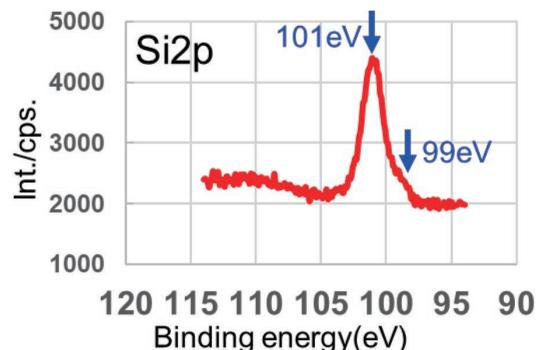


図 14 Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> 薄膜の Si2p XPS スペクトル  
Si2p XPS profile of Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> film

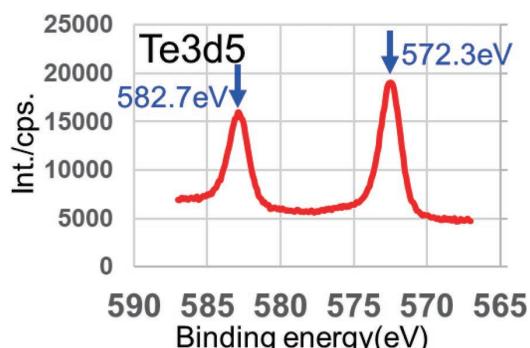


図 15 Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> 薄膜の Te3d XPS スペクトル  
Te3d5 XPS profile of Ta<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>N<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub> film

## 4. 結 言

共有結合性の高い窒化物材料にて、業界初の 1.5 W/mK 未満の低熱伝導材料を開発した。特に Si/(M+Si) 比 0.5 近傍の M-Si-N 系にて、格子熱伝導率が極小化し、1 W/mK を大幅に下回る極めて低い熱伝導材料を設計した。格子熱伝導が低減した要因として、ナノ結晶化による粒界散乱増大効果、「重元素置換による粒内散乱増大効果」よりも、「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」が支配的であることを明らかにした。

さらに、重元素置換効果と複合アニオン効果を組み合わせた新規材料設計指針を構築し、Te が添加された窒化物材料系にて、0.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出した。

今後は、熱電変換材料、熱流スイッチング材料など、革新的熱制御材料を用いたサーマルデバイスの設計に取り組む。フォノンの散乱機構が明確化された熱伝導の学術的理解を深め、本材料系を実用的な熱流制御技術へ適用し、電気伝導と熱伝導の独立制御を可能とする新規ソリューションの実現を目指す。

## 文 献

- 1) G. J. Snyder, et al., *Nat. Mater.*, **7**, 105–114 (2008).
- 2) K. Kouoto and T. Mori, *Springer Series in Materials Science*, **182**, 3 (2013).
- 3) K. Hirata, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 124004 (2021).
- 4) T. Matsunaga, et al., *Mater. Trans.*, **62**(1), 16–19 (2021).
- 5) K. Hirata, et al., *Mater. Trans.*, **61**(12), 2402–2406 (2020).
- 6) J. C. Phillips, “Bonds and Bands in Semiconductors”, Academic express (1973) p. 2656.
- 7) T. Fujita, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**(6), 653–658 (2016).
- 8) S. Suzuki, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **129**(7), 355–358 (2021).
- 9) S. H. Firoz, et al., *Measurement Science and Technology*, **22**(2), 024012 (2011).
- 10) T. Baba, N. Taketoshi, K. Hatori, K. Shinzato, T. Yagi, Y. Sato and Y. Shigesato, Proc. 25th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., 240 (2004).
- 11) N. Taketoshi, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 094903 (2005).
- 12) JIS R 1689 ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法 パルス光加熱サーモリフレスタンス法
- 13) H. S. Dow, et al., *AIP Advances*, **7**, 095022 (2017).

- Academic express (1973) p. 2656.
- 7) T. Fujita, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**(6), 653–658 (2016).
  - 8) S. Suzuki, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **129**(7), 355–358 (2021).
  - 9) S. H. Firoz, et al., *Measurement Science and Technology*, **22**(2), 024012 (2011).
  - 10) T. Baba, N. Taketoshi, K. Hatori, K. Shinzato, T. Yagi, Y. Sato and Y. Shigesato, Proc. 25th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., 240 (2004).
  - 11) N. Taketoshi, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 094903 (2005).
  - 12) JIS R 1689 ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法 パルス光加熱サーモリフレスタンス法
  - 13) H. S. Dow, et al., *AIP Advances*, **7**, 095022 (2017).



安達 真樹 Masaki ADACHI  
成膜・表面領域 研究員



藤田 利晃 Toshiaki FUJITA  
成膜・表面領域 主任研究員  
博士（理学）

# ナノポーラス Cu を用いた次世代接合材料の開発

森 優太郎

Development of Next-Generation Bonding Technology with Nanoporous Cu

Yutaro MORI

## Abstract

This report shows a new process for Cu-Cu direct bonding using nanoporous Cu (NP-Cu). NP-Cu was formed by electroplating. It was confirmed that NP-Cu compresses under low pressure and can absorb surface roughness and height variation of Cu pillars. In the bondability evaluation, it was found that the shear strength was improved by using a sintering aid to promote sintering and form a dense film. In the reliability evaluation, NP-Cu demonstrated excellent performance under thermal cycling test at -45 °C to 125 °C and electromigration test at 4500 A/dm<sup>2</sup> and 150 °C.

キーワード：ポーラスめっき，銅めっき，接合材料，焼結，ナノポーラス

## 1. はじめに

近年、情報通信機器の高性能化に伴い、半導体の小型化・高密度化が進んでいる。これに対応するため、3D実装や2.5D実装、2.nD実装など様々なパッケージング技術の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。半導体チップと基板間の接合はCuピラーとはんだキャップを組み合わせたフリップチップボンディングが主流である。しかし、はんだによる実装では、隣接するバンプとのブリッジングによる短絡、はんだ量減少に伴う金属間化合物の制御の難化、熱サイクル時のボイド発生による信頼性の低下などの課題があり、小径化・狭ピッチ化が困難である<sup>2,3)</sup>。そのため、はんだを使用しないCu-Cu接合やハイブリッドボンディングの実現が重要となる（図1）<sup>4)</sup>。

Cu-Cu接合は上記課題が生じないことに加え、はんだと比べ電気伝導性が優れるといった利点がある。一方で、接合にはCuピラーの表面粗さや高さばらつきを除くため、平坦化および表面の清浄化が必要であり、従来のプロセスにないChemical Mechanical Polishing (CMP) やプラズマ活性化処理といった高度なプロセスが必要となり、

スループットやコストの面で課題が生じる（図2(a))<sup>5)</sup>。

そこで、Cuピラー上に低荷重で変形が容易なナノポーラスCu (NP-Cu) を形成することで、Cuピラーの表面粗さや高さばらつきを吸収し接合する新規プロセスの開発に取り組んだ。このプロセスはNP-Cuをはんだと同様に電気めっきにより形成可能であり、CMPやプラズマ活性化処理を必要としないためスループットやコストの面で有利となる（図2(b))。

本報告では一つ目にNP-Cuの形成方法、二つ目に接合

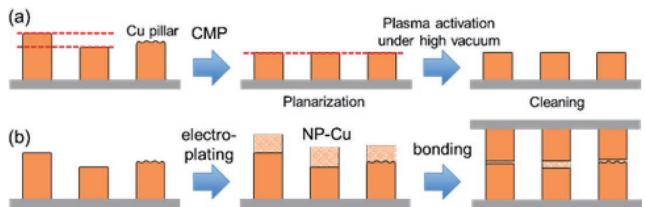


図2 Cu-Cu接合プロセス (a) CMP使用、(b) NP-Cu使用

Cu-Cu bonding process using (a) CMP and plasma activation, (b) NP-Cu

*1: Thermal Compression Bonding, *2: Solid-Liquid Interdiffusion						
Image	C4	Cu pillar	TCB <sup>*1</sup>	SLID <sup>*2</sup> bonding	TCB <sup>*1</sup> / Solderless bonding	
Materials	Solder	Cu+Solder	Cu+Solder	Cu+Solder (i.e., low melting point metal)	Cu	Cu + SiO <sub>2</sub>
Pitch	>130μm	>60μm	>40μm	>20μm	<20μm	

図1 接合技術のロードマップ<sup>6)</sup>  
Roadmap of bonding technique for interconnect

条件（焼結助剤、圧力、温度）を変量した際のシェア強度への影響、三つ目にNP-Cu接合体の信頼性評価として温度サイクル試験およびエレクトロマイグレーション試験の結果を記載する。

## 2. 実験方法

### 2.1 NP-Cu の形成

導通のためのシード層がスパッタリングされたSiウエハ上にバンプパターンをフォトリソグラフィにて形成した。次に電気めっきによりCuピラーを5μm形成し、その上にNP-Cuを数μm形成した。NP-Cuめっきは硫酸Cuと添加剤としてアゾール化合物を含む溶液を使用し、1A/dm<sup>2</sup>～3A/dm<sup>2</sup>の電流密度で行った。その後、フォトレジストを剥離し、シード層をエッチングすることでバンプ間を絶縁した。最後にSiウエハを所定のチップサイズに切断し、ダイボンダにて接合した（図3）。

### 2.2 各種評価

NP-Cuの断面像は樹脂埋め・研磨により断面を出し、走査電子顕微鏡(SEM)にて観察した。膜の疎密度は白色干渉顕微鏡から高さを測定し、通常のめっき膜の高さと比較することで評価した（式(1)）。

$$P = (1 - a/a') \times 100 \quad (1)$$

P：疎密度（数値が高いほど疎な膜を示す）

a：同通電量でめっきした際のCuめっき膜の理論高さ

a'：NP-Cuの高さ

接合性は断面観察とボンドテスターによるシェア強度で評価した。信頼性はデイジーチェーン基板を使用することで評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 NP-Cu の疎密度制御

図4に電気めっきにより形成したNP-Cuの断面SEM像を示す。下地から樹状に成長することでナノポーラス構造が形成される様子が見られた。NP-Cuを接合材として使用するにあたり变形のしやすさに関わる疎密度の制御が重要となる。そこで、めっき条件を変量することで疎密度の制御を試みた。図5に電流密度を変量した際の

疎密度を示す。電流密度の上昇に伴いより疎な膜が形成されることが分かった。これは電流密度が高いほど、結晶化過電圧が大きくなり、沿面成長に比べ核生成が優位になることで縦方向の成長が促進されたためと考える。このように電流密度により疎密度を制御することに成功した。

### 3.2 接合条件の検討

NP-Cuの接合性を調べるために、NP-CuバンプとCuピラーを接合し、シェア強度を測定した。接合条件は窒素雰囲気中、300°C、20 MPaで1分とした。また、比較としてNP-Cuを用いずにCuピラーのみでCu-Cu接合を試みた。その結果、NP-Cuでは接合が確認されたが、Cuピラーのみでは接合しなかった。図6(a)にシェア強度の結果を示す。シェア強度は5 MPa程度と非常に低い値となった。図7(a), (b)に接合前後の断面像を示す。加圧・加熱によりNP-Cuが圧縮しているものの、焼結が進んでいない様子が見られた。このように焼結が不十分であることがシェア強度の低い理由と考えられる。焼結が進行しない要因として、NP-Cu膜の表面が酸化され焼結

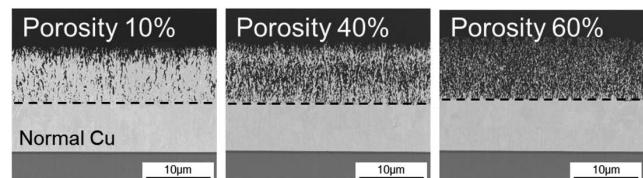


図4 疎密度の異なるNP-Cuの断面SEM像  
Cross-sectional SEM images of NP-Cu with different porosity

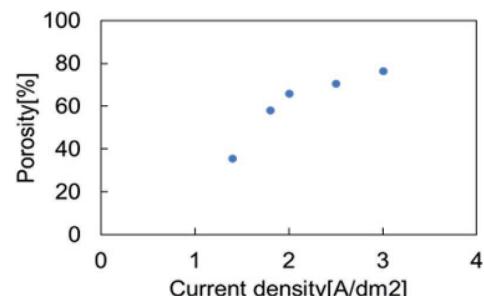


図5 電流密度による疎密度の依存性  
Porosity vs. current density plots

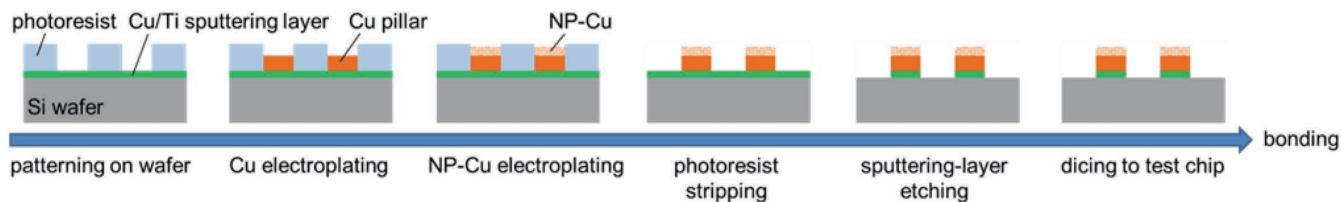


図3 NP-Cuバンプの形成プロセス  
Formation process of NP-Cu bumps

が阻害されていると考えられる。そこで、焼結助剤を接合前に塗布することで接合時に酸化膜を除去し焼結の促進を試みた。2種類の焼結助剤AまたはBをバンプ上に塗布し、同条件で接合後、シェア強度を評価した。その結果、焼結助剤A、Bどちらを塗布した場合でも焼結助剤を使用しなかったサンプルと比較し30 MPa以上と十分に高いシェア強度が得られた(図6)。また、焼結助剤Aに比べBのシェア強度が高い理由はAよりBの還元力が強いためと考えられる。次に焼結助剤の有無で接合後の断面を比較すると、焼結助剤を使用したサンプルは焼結助剤を使用していないサンプルと比べ、焼結が促進され、より緻密な膜が形成している様子が見られた(図7)。これより、焼結助剤を使用し酸化膜を除去することで緻密な膜が形成し、シェア強度が大きく向上することが分かった。

次に接合圧力と温度を变量しシェア強度から接合条件を検討した。焼結助剤Bを使用し、接合温度を300°Cに固定し、圧力を5 MPa, 10 MPa, 20 MPa, 30 MPaに变量し接合した。圧力10 MPa以上でシェア強度は40 MPa以上と高い値を示した(図8(a))。一方で5 MPa以下ではシェア強度は20 MPa以下と比較的低い値であった。これはポーラス膜を十分に圧縮できず、疎で脆い状態にあるため強度が低いと考えられる。次に圧力を20 MPaに

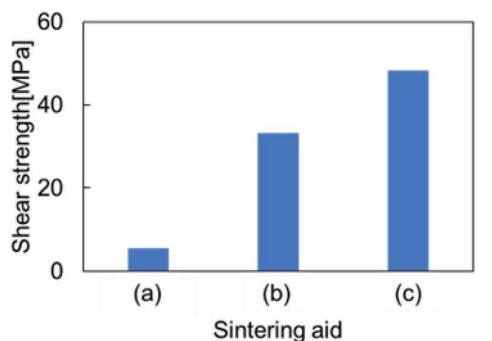


図6 焼結助剤によるシェア強度依存性 (a) 焼結助剤なし, (b) 焼結助剤A, (c) 焼結助剤B

The result of share strength to different sintering aid: (a) none, (b) sintering aid A, (c) sintering aid B

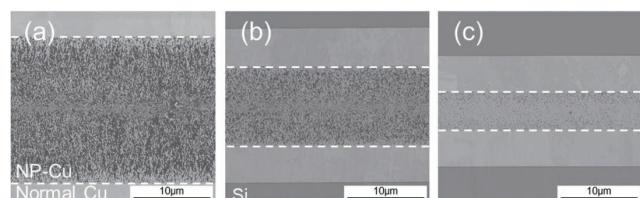


図7 NP-Cuの断面SEM像 (a) 接合前, (b) 焼結助剤なしで接合, (c) 焼結助剤Bを使用し接合

Cross-sectional SEM images of NP-Cu (a) before bonding, (b) after bonding not using sintering aid, (c) after bonding using sintering aid A

固定し、温度を240°C, 260°C, 280°C, 300°Cに变量し接合した。その結果、温度が高いほどシェア強度は増加し300°Cで40 MPa以上となった(図8(b))。これは温度が高いほど粒界拡散(焼結)が促進され密な膜を形成するためと考えられる。

### 3.3 信頼性評価

図9にデイジーチェーン基板を示す。接続するバンプは直径75 μm, 256本で設計した。この基板を用い、信頼性試験の中でも重要な温度サイクル試験およびエレクトロマイグレーション試験を実施した。top側にNP-Cuを形成し、bottom側のCuピラーと窒素雰囲気下、20 MPa, 300°C, 1分間の条件で接合した。また、サンプルは試験時の酸化を防止するためアンダーフィルを塗布し封止処理を行った。温度サイクル試験の条件は-45°C～125°C、さらし時間15分とし、エレクトロマイ

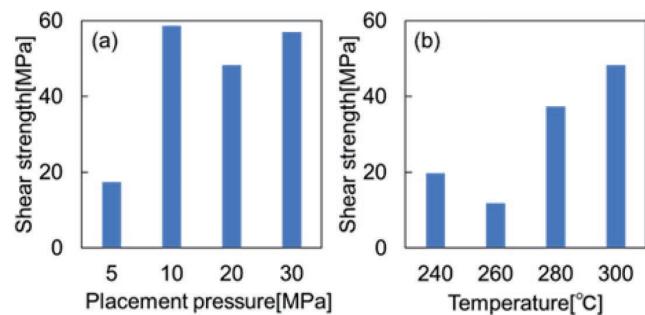


図8 接合条件を变量した際のシェア強度 (a) 接合圧力, (b) 接合温度

The result of share strength to different bonding condition: (a) placement pressure, (b) temperature

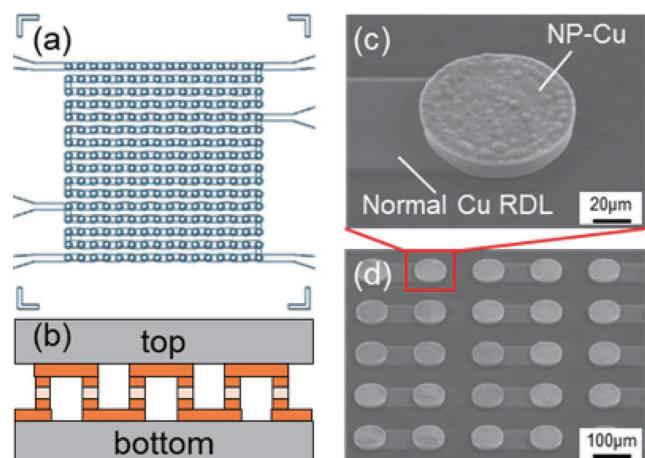


図9 (a) デイジーチェーン基板, (b) デイジーチェーン基板の断面図, (c), (d) Cu再配線上のNP-CuのSEM像

(a) Design of daisy-chain board, (b) cross-sectional image of daisy-chain board, (c), (d) SEM images of NP-Cu on Cu redistribution layer (RDL)

グレーション試験の条件は 150°C にて通電量  $4500 \text{ A/dm}^2$  とした。

図 10 に温度サイクル試験、図 11 にエレクトロマイグレーション試験の結果を示す。いずれも試験前後の電気

抵抗の変化率は 10% 以下であり、良好な信頼性を示した。また、図 12 には温度サイクル試験前後の断面 SEM 像を示す。試験により剥離やクラックなどが観察されていないことから断面 SEM 像からも良好な信頼性であることが示された。

#### 4. おわりに

Cu-Cu 接合の新規接合プロセスとして NP-Cu を用いた接合について報告した。NP-Cu は電気めっきにより形成し、めっき条件を变量することで疎密度の制御に成功した。NP-Cu の接合条件を検討した結果、焼結助剤を使用することで焼結が促進され緻密な膜が形成しシェア強度が大きく向上することが分かった。信頼性評価では温度サイクル試験、エレクトロマイグレーション試験ともに試験前後の電気抵抗の変化率は 10% 以下であり良好な結果が得られた。これらは NP-Cu が接合体として有用であることを示唆する結果であり、CMP などを使用しないプロセスにて、バンプの小径化・狭ピッチ化の実現が期待される。

#### 文 献

- 1) J. H. Lau, *J. Electron. Packag.*, **141**, 588–595 (2019).
- 2) R. Labie, et al., 3rd Electronics System Integration Technology Conference 2010, 1–5 (2010).
- 3) H. Y. You, Y. S. Lee and S. K. Kang, 61st Electronic Components and Technology Conference 2011, 608–611 (2011).
- 4) D. Furuyama, T. Nakagawa, J. Inoue, K. Tatsumi and T. Katase, 55th International Symposium on Microelectronics, (2022).
- 5) I. Radu, et al., 2010 International 3D Systems Integration Conference, 1–6 (2010).

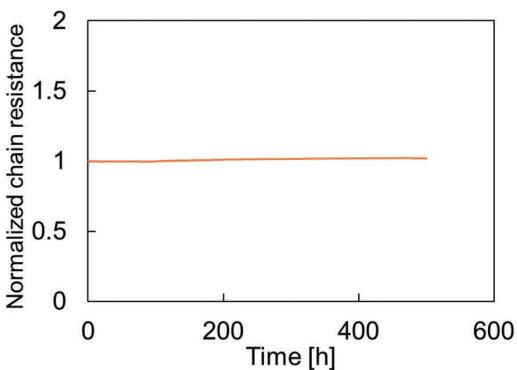


図 10 温度サイクル試験の結果  
Result of thermal cycling test

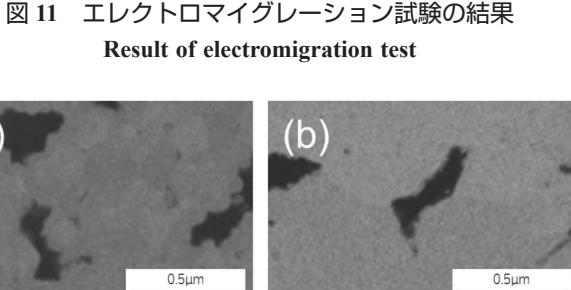


図 11 エレクトロマイグレーション試験の結果  
Result of electromigration test

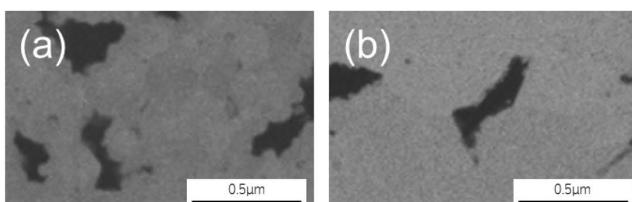


図 12 温度サイクル試験前後の断面 SEM 像 (a) 試験前,  
(b) 試験後

Cross-sectional SEM images of (a) before and (b) after thermal cycling test



森 優太郎 Yutaro MORI  
イノベーションセンター 開発 PMO-E3

# 研究開発における戦略的な知的財産活動

桔梗 正巳

Strategic Intellectual Property Activity in Research and Development

Masami KIKYO

## 1. はじめに

当社は2022年4月から「ものづくり・R&D戦略部」を発足し、三菱マテリアルグループの事業競争力強化や新規事業創出に取り組んでいます。ものづくり・R&D戦略部は、顧客から信頼される強固な研究開発基盤を構築し、研究開発から量産化（事業化）まで完結できる組織を目指している。また、当社の研究開発においては、同年4月に旧中央研究所と旧生産技術センターなどをイノベーションセンターとして統合して組織変革を行い、研究開発戦略に基づく新技術の創出に取り組むことで研究開発力を培ってきた。さらに、当社は、各カンパニーの成長戦略を実現するための研究開発基本方針において、社会的価値を反映した注力分野として「資源循環」「脱炭素」「半導体関連」「モビリティ」の4つを挙げている。

このような状況の中で、当社知的財産部門は、これまでさまざまな知財活動を実施してきており、例えば、研究開発者に対する知財教育を継続的に行い知財リテラシーの向上を図ることや創出された新技術の知財形成を通して未来を見据えた発明発掘や知財の権利化活動を全

社的に実施してきた。そのような知財活動は当社の研究開発基盤を支えるものになるとを考えているが、一方で、特許出願状況の観点から当社における研究開発には後述するような課題が存在すると推定している。そこで本稿では、その課題に対する当社知的財産部門の取り組みについて報告する。

## 2. ものづくり・R&D戦略部の体制と知的財産室の役割

ものづくり・R&D戦略部は、アイデア創出、研究開発から量産化・事業化までを一気通貫で実現するため、ものづくり（生産技術）、開発、マーケティング、新規事業に関する部門を統合したコーポレート部門である。当社知的財産部門は、図1に示すように、ものづくり・R&D戦略部の下部組織である知的財産室として活動している。さらに、知的財産室は、戦略企画グループ、分析・調査グループ、発明の権利化を担う形成グループの3つのグループに分かれ、それぞれが知財に関する専門性を有するメンバーで構成されている。これら3つのグループが各カンパニーやイノベーションセンターなどと連携して

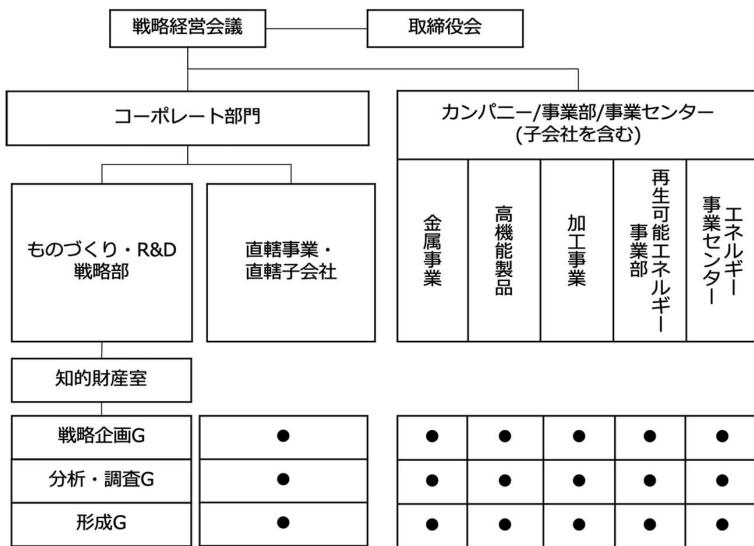


図1 三菱マテリアルの知財体制  
Overview of our Intellectual Property Organization

研究開発から事業化までの知的財産の権利化やクリアランス調査を支えている。

また、特許業務の観点では、ここ最近は強く広いポートフォリオ形成を目指しており、知的財産室としては、特許出願の件数も一定数は必要と考えるが、特許出願の質を重視した発明発掘活動を心掛けている。ここで、本稿における特許出願の質とは、将来の事業化へ貢献する実用的な特許出願を指す。

### 3. 研究開発部門（イノベーションセンター）の出願件数

当社研究開発部門の最近の特許出願傾向について説明する。**図2**は、ものづくり・R&D戦略部の下部組織に属し、当社研究開発を担うイノベーションセンターの日本特許出願の件数推移である。**図2**のグラフラベルにおいて、「全体」はイノベーションセンターが発明主体の特許出願を示し、「事業部門所管」は「全体」のうち事業部門が費用負担している特許出願を意味する。

**図2**のグラフにおいては、2016年から2017年にかけて出願増加が見られるが、近年は出願減少となっている。直近2022年においては、イノベーションセンターとして155件の特許出願がされ、そのうち事業部門所管が29件となっている。なお、イノベーションセンターとしては、上記した4つの注力分野における特許出願もされており、近年において特許登録されている。

### 4. 研究開発において推定される課題

ここで、**表1**にイノベーションセンターにおける全体の件数、事業部門所管の件数を示し、さらに事業部門所管割合（%）を出願年ごとに示す。事業部門所管割合は、全体の件数に占める事業部門所管の件数の割合であり、(事業部門所管の件数／全体の件数) × 100 で出願年ごとに算出した。事業部門所管はイノベーションセンターの特許出願のうち事業部門が費用を負担している案件になるため、事業部門所管割合が高いほど事業に関連する特許出願が多いことを示す指標の1つになると考える。

**表1**に示す通り、事業部門所管の件数は2018年から増えているが、2020年をピークに下がり傾向である。同様に、事業部門所管割合は、2021年に34%とピークであるが、2022年に大きく下がっている。このような状況から、イノベーションセンターは新規事業創出の初期段階や基礎研究に関連する特許出願が多いと考えられる。基礎研究は新しい知見や事実の発見を得ることにつながるので大事ではあるが、研究開発における成果が事業に関連することは企業にとって重要な点であることを踏まえると、ピークであった2021年の事業部門所管割合34%であっても決して高い割合ではない。当社知的財産室は、この事業部門所管割合をある程度高く維持することが必要であると考えている。したがって、現状の19%においては、当社研究開発部門における事業部門所管割合は高い割合とは言えず、むしろ減少傾向となっている。

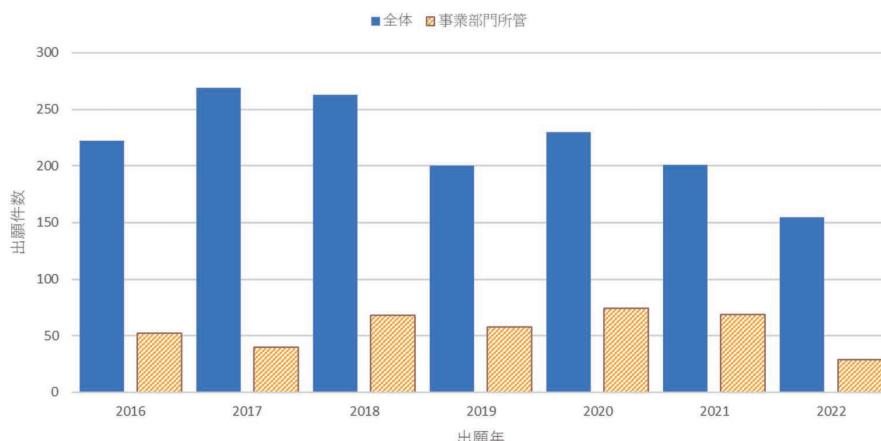


図2 イノベーションセンターにおける特許出願件数の推移（日本）  
Trends in the number of patent applications by our Innovation Center (Japan)

表1 図2の特許出願件数（日本）  
Number of patent applications in Figure 2

	2016年	2017年	2018年	2019年	2020年	2021年	2022年
全体（件数）	222	269	263	200	230	201	155
事業部門所管（件数）	52	40	68	58	74	69	29
事業部門所管割合（%）	23	15	26	29	32	34	19

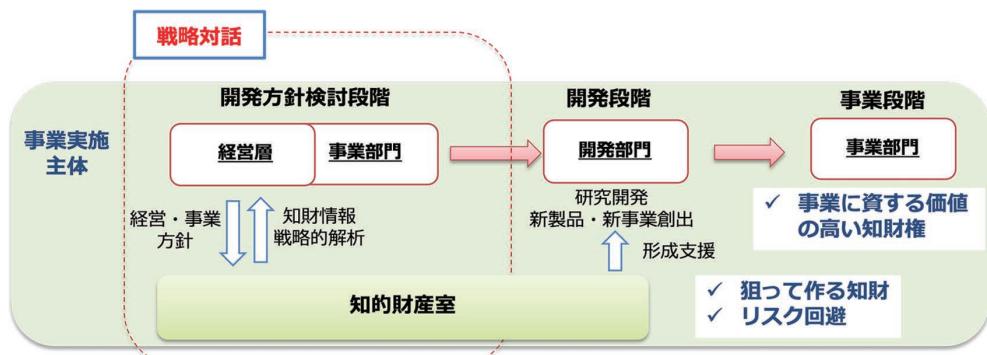


図3 当社における戦略対話の概要  
Overview of our Strategic Dialogue

## 5. 戰略的な知的財産活動

当社は研究開発における知的財産活動として戦略対話を実施している。戦略対話は、事業部門や研究開発部門との対話を通じて、知財情報を用いて、事業戦略・開発戦略の目標設定に対応する方針を組み込む活動である。つまり、研究開発の方針検討段階から知的財産室が参画して、知財情報と市場情報から得られる動向を分析し、事業戦略・開発戦略の課題を見極めて意思決定に資する知財視点からの提案を行う活動であり、従来の知財活動とは異なる能動型の新しい活動である。

図3は、知的財産室が主導的に活動している戦略対話の概要である。上記したように、戦略対話では、開発方針検討段階から事業実施主体である経営層や事業部門と知財情報をもとにした対話をすることによって、開発方針などに関する戦略的な提言を実施している。戦略対話は、「目標設定と事業理解」、「調査・分析・仮説検証」、「提言のまとめ」の3ステップからなり、各ステップで定期的に対話を繰り返し行う議論の場と考えている。このような議論の場を通じて、戦略対話では事業方針に沿った開発方針を提案し、事業に資する研究開発テーマを創出することができる。戦略対話はこれまで活動初期を含めて10テーマ程度実施され、今年度は4テーマが実施中である。当社知的財産室では、研究開発部門から事業に資する価値の高い知財権の創出へつながる戦略的な知財活動を行い、事業部門や研究開発部門における事業戦

略・開発戦略を積極的に支援している。このように、戦略対話を通じて事業部門や研究開発部門と開発方針検討段階から密に対話をすることで、将来的な事業により具体的に貢献する発明の創出にもつながり、結果として、イノベーションセンターにおける事業部門所管割合の向上につながるものと期待している。

## 6. おわりに

このような当社の知財活動における成果は上記した課題のとおり数字としてはまだ表れていないが、戦略対話は、当社にとって先進的な活動であり、事業部門所管割合が高くなり、事業に資する価値の高い知財権の創出へつながるものと期待している。戦略対話は分析精度やコミュニケーション力の向上を図る必要があるが、今後も経営層・事業部門、研究開発部門との連携および対話を重視した活動を継続していきたい。また、このような知財活動が事業化の一助になれば幸いである。



桔梗 正巳 Masami KIKYO  
ものづくり・R&D 戰略部 知的財産室

# 論文・口頭発表・講演等リスト (2023年4月～2024年3月)

○は発表者、\*は社外

発表者 (申請者)	共同発表者 (○: 発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
米澤岳洋	○佐藤詩織*, 山内紀子*, 多田昌平*, 小林芳男*	Synthesis of metallic titanium nanoparticles with a combination of ultrasonication and flowing of electric current	Materials Chemistry and Physics	論文 (海外)	2023/4
漆原 誠	漆原 誠, 堀内伸剛, 戴 文斌, ○山本雅納*, Yota Takamura*, Yoshiaki Kokubo*, 早坂祐一郎*, 喜多英治*, 鷹尾康一朗*	Solid-State Schikorr Reaction from Ferrous Chloride to Magnetite with Hydrogen Evolution as the Kinetic Bottleneck	ACS Publications 「Inorganic Chemistry 誌」 巻号: 62 ページ: 14580–14589	論文 (海外)	2023/8
漆原 誠	軽部允也, 山口健志, 田村 亮*	Optimization of core-shell nanoparticles using a combination of machine learning and Ising machine	John Wiley & Sons の雑誌 「Advanced Photonics Research」	論文 (海外)	2023/10
中澤弘実	石井 博, 高村 讓*	Electrical properties and parameter analysis of all-solid-state LaZrO/InO electric double-layer transistors	Journal of Applied Physics (American Institute of Physics 刊行)	論文 (海外)	2023/7/10 オンライン公開
曾根達也	宮崎雄大*, 酒井康行*	A quantum chemical and kinetics study on the unimolecular reactions of fuel radicals formed during the oxidation of n-propylamine	International journal of quantum chemistry	論文 (海外)	2023/6 公開
(伊藤優樹)	牧 一誠, 伊東正登, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	Factors Affecting the Physical Properties of Electrically Conductive Copper and Dilute Copper Alloys	Materials Transactions 64 巻9号 (日本金属学会 JIM 発行)	論文	2023.9月号
赤池寛人	影山謙介*, 平野広隆*, 相場直幸*	UV 硬化黒色接着剤の硬化性に対する黒色顔料の影響	第 61 回日本接着学会年次大会	口頭	2023/6/22 ～ 2023/6/23
新居あおい	吉川 純*, 木本浩司*	エポキシ樹脂における電子線照射硬化の EELS 研究	公益社団法人日本顕微鏡学会	口頭・ ポスター	2023/6/26 ～ 2023/6/28
今 直誓	柳澤光亮	切削工具用セラミックス膜の加熱その場 TEM 觀察	日本顕微鏡学会第 79 回学術講演会	口頭	2023/6/26 ～ 2023/6/28
寺崎伸幸	今 直誓, 千葉 一, 大橋東洋, 関野 徹*	Effect of interfacial structure between Cu and AlN bonded with Mg-Ti co-deposited film on peel strength	Discover Materials (Springer)	論文 (海外)	2023/4/16 オンライン公開

発表者 (申請者)	共同発表者 (○：発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
松下 彰	坂本敏夫, 松下 彰, 折尾寛太* ○平野椋己*, 尾崎祥悟*, 永田益大*, ムハマドハイリ ファイズ*, 沖村泰彦*, 吉田 誠*, 岡根利光*	Al-2% Si 合金の共晶凝固過程における力学特性に及ぼす Sr の影響	軽金属学会	論文	2023/9
荒井 公	なし	FE-SEM を用いたその場観察	全国鉱山・精錬所現場担当者会議（日本鉱業協会）	口頭, プロシードィング	2023/6/7
飯島 遥	鈴木峻平, 椎木 弘, 小西康裕*	パン酵母による金のバイオソープションと新規材料の開発	2023 年度 全国鉱山・製錬所現場担当者会議発表講演	口頭, プロシードィング	2023/6/7
土井利浩	なし	Sol-Gel derived ceramics film	Center for Dielectrics and Piezoelectrics Spring 2023 Meeting	口頭 (国際学会)	2023/6/28 ～ 2023/6/29
河野利哉	○岡田直樹*	HydraMist/ICP 発光分光分析法による環境規制元素の高感度分析	2023 年度 全国鉱山・製錬所現場担当者会議（日本鉱業協会）	口頭, プロシードィング	2023/6/7
伊東正登	長岡佑磨, ○柄澤誠一*, 馬場加奈*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	Observation of dislocation evolution in Cu-Zn alloys during high-temperature deformation by using neutron diffraction	国際学会 CSI XL III & ASLIBS2023 <a href="https://j-libs.org/CSI2023_ASLIBS2023/index.html">https://j-libs.org/CSI2023_ASLIBS2023/index.html</a>	ポスター (国際学会)	2023/6/26 ～ 2023/6/30
米澤岳洋	なし	液相成膜法による表面被覆技術	溶接学会 第 123 回界面接合研究委員会	口頭 (講師)	2023/5/19
河野利哉	○ M.B. シャバニー, 河野利哉, 富岡賢一	半導体グレード多結晶シリコン表面のホウ素及びリンの超微量分析におけるトリプル四重極 ICP-MS のパラメータの影響	日本分析化学会主催 第 83 回分析化学討論会（日本分析化学会）	口頭, プロシードィング	2023/5/20 ～ 2023/5/21
山口健志	井上雄基, 石垣卓也, 有澤周平, 松野下裕貴, 伊藤優樹, 森 広行, 末廣健一郎, 牧 一誠, 永田賢二*, 出村雅彦*	Comprehensive elemental screening of solid-solution copper alloys	Acta Materialia: Elsevier	論文 (海外)	2024/3
高田佳明	○板谷義紀*, 永田大昂*, 犬飼俊輔*, 小林信介*, 中川二彦*	炉内セメントクリンカー温度非接触計測のための微粉粒子群輻射物性に関する評価	化学工学会 第 54 回秋季大会	口頭, プロシードィング	2023/9/11 ～ 2023/9/13
樋上晃裕	安田友洋, 今 直誓, ○平山大祐*, 根木雄一*, 川脇徳久*, 小口颯太*, 小鹿野真衣*	微細な Rh 微粒子の結晶面選択的担持手法の確立と水分解光触媒の高活性化	触媒学会 第 132 回触媒討論会	口頭, プロシードィング	2023/9/13 ～ 2023/9/15

発表者 (申請者)	共同発表者 (○: 発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
西元修司	大橋東洋	絶縁放熱基板(DBA, DBC)及び実装材料の信頼性評価	2023 修善寺ワークショップ(エレクトロニクス実装学会主催)	ポスター	2023/10/12 ～ 2023/10/13
樋上晃裕	安田友洋, 今直誓, ○小口誠太*, 根木雄一*, 川脇徳久*, 平山大祐*, 小鹿野真衣*	極微細なRh助触媒の面選択的担持による光触媒水分解の活性向上	触媒学会 第42回光がかかる触媒化学シンポジウム	口頭, プロシードィング	2023/7/7 ～ 2023/7/8
藤田大輔	久保田賢治, 匠瑳宏信, 樽谷圭栄, 野口翔平*, 酒井健一*, 酒井秀樹*, 赤松允顕*	陽イオン界面活性剤・水溶性高分子混合系の吸着挙動解析と電析形態	表面技術協会 第148回講演大会	口頭	2023/9/4 ～ 2023/9/5
森優太郎	中矢清隆, 中川卓眞, 吉山大貴, 中川 将, 片瀬琢磨	次世代接合に向けたポーラス銅めつき技術の開発	第33回マイクロエレクトロニクスシンポジウム	口頭	2023/9/6 ～ 2023/9/8
新井皓也	①○久保竣太郎*, 大矢剛嗣* ②○島本優樹*, 大矢剛嗣* ③○亀川雄大*, 大矢剛嗣* ④○山辺征斗*, 大矢剛嗣* ⑤○三巻飛由*, 大矢剛嗣*	①(口頭) カーボンナノチューブ複合紙を用いた水素ガスセンサのカーボンナノチューブとパルプの分量比による応答性評価 ②(ポスター) カーボンナノチューブ複合紙の熱電発電性能向上のための最適条件検討 ③(ポスター) カーボンナノチューブ複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の使用材料の分量変更による性能向上検討 ④(ポスター) ペルチェ糸を構成する半導体CNT複合糸のn型化による性能向上検討 ⑤(口頭) カーボンナノチューブ複合紙を用いた“蒸気発電”の開拓	第84回応用物理学会秋季学術講演会	口頭 ②～④ポスター	2023/9/19 ～ 2023/9/23
安達真樹	藤田利晃	低い格子熱伝導率を示すM-Si-N-Te(M=遷移金属元素)窒化物薄膜の開発	第84回応用物理学会秋季学術講演会	口頭	2023/9/19 ～ 2023/9/23
新井皓也	○亀川雄大*, 大矢剛嗣*	Development of "Transpiration-Type Thermoelectric Power Generating Paper" using Carbon-Nanotube-Composite Papers without Need for Heat Source	MRS Fall Meeting & Exhibit	ポスター (国際学会)	2023/11/26 ～ 2023/12/1

発表者 (申請者)	共同発表者 (○：発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
松永卓也	新井皓也, 西元修司, 藤田利晃, 太田道広*, 今里和樹*, 石田敬雄*, 山本 淳*	ナイクロシリ／ナイシリ素 子を用いた熱電発電試験用 参照モジュールの開発	第 20 回日本熱電学会学 術講演会 (TSJ2023)	口頭	2023/9/25 ～ 2023/9/27
龍田 誠	なし	アルミ切削における DLC 膜の効果について	NEW DIAMOND 151 号	その他	2023/10
樋上晃裕	安田友洋, 今 直誓, ○平山大祐*, 根木雄一*, 川脇徳久*, 小口颯太*, 小鹿野真衣*	微細な Rh 微粒子の光触媒 結晶面選択性的担持手法の確 立及び水分解活性の向上	日本化学会秋季事業 第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023	口頭, プロシー ディング	2023/10/17 ～ 2023/10/19
樋上晃裕	安田友洋, 今 直誓, ○平山大祐*, 根木雄一*, 川脇徳久*, 小口颯太*, 小鹿野真衣*	微細な Rh 微粒子の光触媒 結晶面選択性的担持手法の確 立及び水分解能の高活性化	第 33 回日本 MRS 年次 大会	口頭, プロシー ディング	2023/11/14 ～ 2023/11/16
樋上晃裕	安田友洋, 今 直誓, ○小口颯太*, 根木雄一*, 川脇徳久*, 平山大祐*, 小鹿野真衣*	極微細な Rh 助触媒の面選 択性的担持方法の確立と高活 性な水分解光触媒の創製	第 74 回コロイドおよび 界面化学討論会	ポスター	2023/9/12 ～ 2023/9/15
伊東正登	長岡佑磨, ○馬場加奈*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	純銅の高温圧縮変形に対する中性子回折を用いたミクロ組織形成観察	日本金属学会 2023 秋期 (第 173 回) 講演大会	ポスター	2023/9/19 ～ 2023/9/22
伊東正登	長岡佑磨, ○柄澤誠一*, 馬場加奈*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	Cu-Zn 合金における高温変形に伴う集合組織形成に対する転位運動の作用	日本金属学会 2023 秋期 (第 173 回) 講演大会	ポスター	2023/9/19 ～ 2023/9/22
新井皓也	○久保竣太郎*, 大矢剛嗣*	Development of hydrogen gas sensor using carbon- nanotube-composite paper	International Micropro- cesses and Nanotechnol- ogy Conference	ポスター (国際学会)	2023/11/14 ～ 2023/11/17
新井皓也	○島本優樹*, 大矢剛嗣*	Study of increasing carbon nanotube content to improve thermoelectric power genera- tion Performance of carbon nanotube composite paper	International Micropro- cesses and Nanotechnol- ogy Conference	ポスター (国際学会)	2023/11/14 ～ 2023/11/17
新井皓也	○亀川雄大*, 大矢剛嗣*	Development of "transpira- tion-type thermoelectric power generating paper" based on CNT composite papers and examining its multi-sage structure	International Micropro- cesses and Nanotechnol- ogy Conference	ポスター (国際学会)	2023/11/14 ～ 2023/11/17
新井皓也	○山辺柾斗*, 大矢剛嗣*	Thermoelectric performance improvement of Peltier thread using carbon-nano- tube-composite threads	International Micropro- cesses and Nanotechnol- ogy Conference	口頭 (国際学会)	2023/11/14 ～ 2023/11/17
山口健志	井上雄基, 石垣卓也, 有澤周平, 松野下裕貴, 伊藤優樹, 森 広行, 末廣健一郎, 牧 一誠, 永田賢二*, 出村雅彦*	Comprehensive elemental screening of solid-solution copper alloys	Taylor&Francis 「Science and Technology of Advanced Materials: Methods」	論文 (海外)	2023/9/4

発表者 (申請者)	共同発表者 (○ : 発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
赤池寛人	○影山謙介*	高 UV 透過性黒色顔料 NITRBLACK UB シリーズ の開発	色材協会協会誌（一般 社団法人 色材協会） 2023 年 96 卷 7 号 P. 223-227	論文	2023 年 9 月
伊東正登	長岡佑磨, ○河野龍星*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	純銅の高温圧縮変形に伴う 集合組織と転位形成に対する 中性子回折観察	第 59 回 X 線分析討論会	ポスター	2023/10/21 ～ 2023/10/22
伊東正登	長岡佑磨, ○柄澤誠一*, 馬場加奈*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	高温変形中の Cu-Zn 合金に おける転位運動に対する固 溶原子の作用	日本銅学会第 63 回講演 大会, 銅学会誌「銅と 銅合金」第 63 卷 (2024 年 8 月発行)	口頭, 論文	2023/11/2 ～ 2023/11/4
矢野雅大	○宮崎晋行*, 竹原 孝*, 都築雅年*	地熱井掘削用 PDC ビット の研究開発	Journal of MMJ (出版 社: 資源・素材学会) 資源・素材学会会報誌 「季刊 資源と素材 (出 版社: 資源・素材学会)	論文, プロシー ディング	2023/12
坂本敏夫	谷口兼一, 松下 彰, 本山雄一*, 徳永仁史*, 岡根利光*	溶銅湯流れ性の雰囲気によ る影響およびその要因	日本銅学会第 63 回講演 大会, および, 学会誌 「銅及び銅合金」第 63 卷 (2024 年 8 月発行)	口頭, 論文	2023/11/3 ～ 2023/11/4
寺崎伸幸	なし	Study on the interfacial structure between Cu and AlN using Ag-free bonding materials for high-voltage applications (高耐圧用途向 け Ag-free 接合材を用いた Cu/AlN 接合界面構造に關 する研究)	大阪大学 学術情報庫	論文	2023/12 月 公開
(藤原和崇)	引田和宏, 野中莊平, ○高橋侑也*, Naoto Saito*, 清水徹英*	HiPIMS 法による Al2O3 薄 膜の結晶成長に及ぼす Cr2O3 下地層の影響	日本表面真空学会学術 講演会	口頭	2023/10/31 ～ 2023/11/2
M.B. シャバ ニー	河野利哉	Triple Q-ICP-MS による多 結晶シリコン表面の極微量 ホウ素およびリン分析にお けるブランクフリー前処理 手法の開発	日本分析化学会 第 72 年会	口頭	2023/9/13 ～ 2023/9/15
河野利哉	M.B. シャバニー	トリプル四重極型 ICP-MS による多結晶シリコン表面 の極微量リン分析時のスペ クトル干渉のメカニズムに ついて	日本分析化学会 第 72 年会	口頭	2023/9/13 ～ 2023/9/15
大平拓実	伊東正登, 大平拓実, 谷口兼一, 長岡佑磨, ○小貫祐介*, 馬場加奈*, 柄澤誠一*, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	純銅の高温変形における集 合組織および下部組織発達	日本金属学会 第 2 回 「結晶性材料の結晶配向 評価および結晶方位解 析技術研究会」	口頭	2023/11/28 ～ 2023/11/29

発表者 (申請者)	共同発表者 (○: 発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
矢野雅大	○宮崎晋行*, 大野哲二*	PDC を用いた岩盤掘削用ビットについて～資源開発分野における PDC の利用～	NEW DIAMOND (出版社:一般社団法人ニューダイヤモンドフォーラム)	その他	2024年 1月号掲載
松下 樊	谷口兼一, 坂本敏夫, 松下 彰, 折尾寛太*, ○熊木拓海*, 吉田 誠*, 永田益大*, 中川亮平*, 西村啓佑*, ムハマドハイリファイズ*	Effect of Fe Addition on Solidification Cracking Susceptibility of Al-Mn-Cu Alloys	The 16th Asian Foundry Congress	口頭 (国際会議)	2023/12/1 ～ 2023/12/4
谷口兼一	村中 亮, ○小椋 智*, 中島弘貴*, 清水万真*, 廣瀬明夫*	アルミニウム／銅異材摩擦圧接における組織形成と機械的特性評価	溶接学会第143回軽構造接合加工研究委員会	口頭	2023/11/21
矢澤峻太	岡田一樹, 加藤 純	Cu 成形体の焼結変形に対して重力が与える影響調査	焼結シミュレーションフォーラム 令和5年度 中間報告会	口頭	2023/10/31
伊東正登	長岡佑磨, ○柄澤誠一*, 馬場加奈*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	Effect of solid solute elements on dislocation motion in Cu-Zn alloys during high temperature deformation	国際学会の ISQBS2023 (8th International Symposium of Quantum Beam Science, 茨城大主催の国際シンポジウム)	ポスター	2023/11/28 ～ 2023/11/30
飯島 遥	鈴木峻平, 椎木 弘*, 小西康裕*	パン酵母による金のバイオソープションと新規材料の開発	資源素材学会 2024 年度春季大会	口頭, 予稿	2024/3/17 ～ 2024/3/19
鈴木峻平	飯島 遥, 小林芳男*, 椎木 弘*, 小西康裕*	微生物吸着した Au イオンの還元粒子化	資源素材学会 2024 年度春季大会	口頭	2024/3/17 ～ 2024/3/19
鈴木峻平	藤田利晃	金属基板を用いた高耐熱フレキシブルサーミスタ素子の開発	令和6年電気学会全国大会	口頭	2024/3/14 ～ 2024/3/16
大谷智博		企業の研究開発における博士課程での経験の活かし方	日本セラミックス協会関東支部 第11回若手研究発表交流会	口頭	2023/12/9
松下 樊	坂本敏夫, ○尾崎祥悟*, 平野椋己*, 永田益大*, ムハマドハイリファイズ*, 沖村泰彦*, 吉田 誠*, 岡根利光*, 折尾寛太*	Influence of Sr addition on the mechanical properties of Al-Si eutectic during solidification process	The 16th Asian Foundry Congress	口頭 (国際会議)	2023/12/1 ～ 2023/12/4
山口健志	石川史朗, 倉田悠都, 坂庭大輔, 梅野宜崇*, 久保 淳*	Molecular dynamics study of thermal transport at interface between alumina and epoxy resin	American Institute of Physics (米) の専門誌 “AIP Advances”	論文	2024/2

発表者 (申請者)	共同発表者 (○ : 発表者)	題目	公表先	発表形式	開催時期
新井皓也	○亀川雄大*, 大矢剛嗣*	Development of Transpiration-Type Thermoelectric Power Generating Material Using Carbon-Nanotube-Composite Papers with Capillary Action and Heat of Vaporization	Energies (MDPI)	論文 (海外)	2023/12/12 公開
大平拓実	伊東正登, 谷口兼一, 三田昌明, 小貫祐介*, 馬場加奈*, ○柄澤誠一*, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	高温変形中の転位増殖と転位運動に対する合金元素の作用	日本鉄鋼協会 2024 年春季講演大会	口頭	2024/3/13 ~ 2024/3/15
森優太郎	なし	次世代接合に向けたポーラス銅めっき技術の開発	JEIP 第 1 回公開研究会 (エレクトロニクス実装学会)	口頭	2024/1/12
山口健志	樋上晃裕, 安田友洋, 大塚小巻, 坂口 萌, 今 直誓, 山口健志, ○内田 翔*, 宮内雅浩*, 山口晃准*, 田邊豊和*	直方晶 Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の光触媒特性	第 28 回光触媒シンポジウム	口頭	2024/3/6
伊東正登	なし	中性子回折による銅および銅合金の変形挙動評価	量子ビーム材料解析セミナー (令和 5 年度 iMATERIA 研究会)	口頭	2024/3/26 ~ 2024/3/29
新井皓也	○久保竣太郎*, 大矢剛嗣*	カーボンナノチューブ複合紙を用いた水素ガスセンサの異なる形状に対する応答性評価	応用物理学会 春季学術講演会	口頭	2024/3/22 ~ 2024/3/25
新井皓也	亀川雄大*, ○大矢剛嗣*	吸水性制御による多段化“蒸散型熱電発電紙”の発電性能向上検討	応用物理学会 春季学術講演会	口頭	2024/3/22 ~ 2024/3/25
新井皓也	○三巻飛由*, 大矢剛嗣*	カーボンナノチューブ複合紙を用いた“蒸気発電紙”の発電原理検討	応用物理学会 春季学術講演会	口頭	2024/3/22 ~ 2024/3/25
新井皓也	山辺征斗*, ○大矢剛嗣*	ペルチエ系を構成する n 型半導体 CNT 複合系の CO <sub>2</sub> を用いた安定性向上についての検討	応用物理学会 春季学術講演会	口頭	2024/3/22 ~ 2024/3/25
久保田賢治	なし	AFM, QCM-D およびエリプソメトリーを用いた銅めっき添加剤吸着状態の解析	第 61 回表面分析研究会	口頭	2024/3/7 ~ 2024/3/8
幸 俊彦	矢澤峻太	Cu 成形体の焼結変形に対する重力の影響	JFCC 主催焼結シミュレーションフォーラム	口頭	2024/3/25

## 固体電解質薄膜トランジスタを用いたバイオセンサの製品化に着手 ～短時間で複数の核酸・病原体を同時に検出～

(2023年5月19日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-0519.html>

三菱マテリアル株式会社と北陸先端科学技術大学院大学（石川県能美市）バイオ機能医工学研究領域の高村禪教授、廣瀬大亮助教は共同で、新規の固体電解質薄膜トランジスタを用いたバイオセンサを開発し、実用化に向けた製品開発に着手しました。

医療の分野における遺伝子検査では、一般的にPCR（Polymerase Chain Reaction）法など核酸を増幅して検査する方法が用いられていますが、検査機器が高価であり、また、大型のため用途が限定されています。

三菱マテリアルでは、従来より金属や酸化物など様々な材料に薄膜を形成するための研究開発を行っており、湿式成膜による薄膜材料開発に関する高い技術力を有しています。このたびの共同開発ではその技術を応用し、検知部に独自に開発した固体電解質薄膜トランジスタを用いた新たなバイオセンサを開発しました（模式図参照）。

本バイオセンサでは、微小な電荷による電圧変化を検出することでPCRなどの増幅法に比べて短時間で検査結果を得ることができます。また、微細加工技術を利用してセンサ素子を並列に複数個配列することができるため、複数の核酸・病原体の同時検出が可能となります。さらに、固体電解質薄膜トランジスタ自体が小さいため、バイオセンサの小型化が可能であり今後も用途の拡大が見込めます。

今後は測定可能な核酸の種類を拡張するとともに、複数の種類を含む病原体を同時に検出可能なセンサの製品化に取り組み、実用化に向けた製品開発を推進します。

三菱マテリアルグループは、「人と社会と地球のために」という企業理念のもと、これからも非鉄金属素材およびライフヘルスケア分野に付加価値の高い製品の開発・提供を通じて、豊かな社会の構築に貢献してまいります。

### 【性能】

固体電解質薄膜トランジスタの表面に負の電荷を有する核酸が特異的に吸着した場合、表面電荷の変化が生じ、変化に対応した電圧変化を大きなシグナルとして読み取ることが可能です（図1参照）。

固体電解質薄膜トランジスタを用いて、大腸菌に含まれる稀薄な核酸について、増幅することなく検出できることを確認しました（図2参照）。

### 【関連情報】

本リリースで紹介している固体電解質薄膜トランジスタは、以下のJournalに掲載されています。

Journal of Applied Physics 127, 064504 (2020)

### 【ライフヘルスケア関連プレスリリース】

2023年2月1日

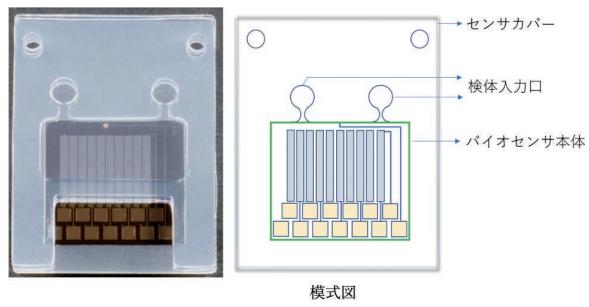
免疫センサーの開発・販売を行うイムノセンスへ追加出資

URL : <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-0201.html>

2022年12月9日

健康保険の運営主体向け歯科健診サービスの事業化検討を開始

URL : <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2022/22-1209.html>



模式図  
新開発のバイオセンサ

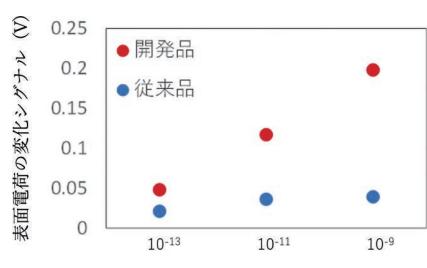


図1 新規開発品によるシグナル増強について

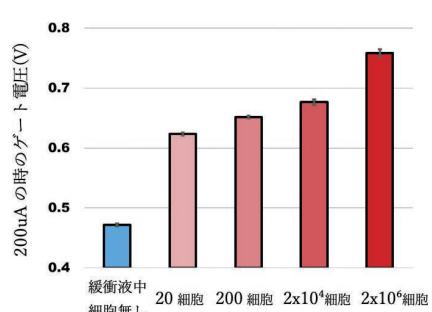


図2 大腸菌検出結果

以上

## トピックス (技術開発ニュース)

## 銅合金の特性予測モデルを構築 ～三菱マテリアルのマグネシウム銅合金「MSP® シリーズ」優位性を裏付け～

(2023年10月31日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1031.html>

三菱マテリアル株式会社（以下、「MMC」）と国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下、「NIMS」）は、86元素を網羅する銅合金の特性予測モデルを新たに構築いたしました。本モデルを用いた両者の共同研究の結果、銅に添加する元素としてマグネシウム（Mg）が最も総合的に優れていることを明らかにしました。

MMCとNIMSは、NIMS-三菱マテリアル情報統合型材料開発センターを2020年に設立し、情報統合型材料開発システムの研究に取り組んでまいりました。このたびの共同研究はMMCの銅合金設計技術およびシミュレーション技術と、NIMSが得意とするデータサイエンスを利用した材料開発手法である「データ駆動手法」を融合させ、実現したものです。

安定性、コスト、安全性の観点でリアルでの実験が困難な銅合金に対して、シミュレーション技術とデータ駆動手法を組み合わせ、銅合金特性の予測精度を高めた特性予測モデルを構築し、銅に加えるさまざまな添加元素を比較しました。その結果、銅に加える添加元素としてマグネシウム（Mg）が最も総合的に優れていることを明らかにしました。これによりMMCのCu-Mg系固溶強化型合金「MSP® シリーズ」(\*)の特性・品質の高さを示すことができました。

(\*) 固溶強化：母相（溶媒原子）の中に別の原子（溶質原子）を溶け込ませること（固溶）により材料を強化する手法。

三菱マテリアルとNIMSは、今後も組織間連携を深め、得られた成果の普及と活用の促進を通じ、日本の素材産業全体の国際競争力の強化に貢献してまいります。

### 【概要】

#### 研究背景・内容

MMCは機械特性、電気特性のバランスに優れたCu-Mg系固溶強化型銅合金の「MSP® シリーズ」を開発し、製品展開を進めてきました。「MSP® シリーズ」の開発では、環境負荷の低い固溶プロセスを用いた製造法であり、従来型の合金である黄銅、青銅などと比較して優れた特性を持つこと、また、ベリリウム（Be）のような毒性を有していないことから、マグネシウム（Mg）の優秀性を確認していました。

しかし他にも優れた添加元素が存在する可能性があるため、今回は実験データ、物質特性予測計算式、データ駆動手法をコンピュータ上で統合し、原子番号1番の水素から86番のラドンまで全ての元素を対象とした、銅合金の特性予測モデルを構築しました。また本研究において、銅合金の機械特性と電気特性のバランスを評価する性能指数を新たに導出し、その大小で特性バランスを評価できるようにしました。

#### 研究結果

下記図1は得られた特性モデルによる機械特性と電気特性の予測結果です。抵抗率の上昇を抑えつつ機械強度が上昇する図中の右下の方向が優れたバランスを示し、性能指数（図中のFOM（Figure Of Merit））が大きいほど優れた合金であることを表しています。

この性能指数を用いて、どの組み合わせの銅固溶合金が優れているかランクインを行ったところ、以下のようない結果となりました。

#### 銅固溶合金ランキング

- 1位 : Cu-Ag (銀銅合金)
- 2位 : Cu-Cd (カドミウム銅合金)
- 3位 : Cu-In (インジウム銅合金)
- 4位 : Cu-Hg (水銀銅合金)
- 5位 : Cu-Au (金銅合金)
- 6位 : Cu-Mg (マグネシウム銅合金)

上記の1位～5位までの合金は、高コスト元素（Ag, Au）や毒性元素（Cd, In, Hg）が含まれているため、特性バランス、コスト、安全性の3点を満たす銅固溶合金はCu-Mgであることが確認されました。

Cu-Mg系合金は、MMCの「MSP® シリーズ」として製品化されており、本製品の特性・品質の高さの裏付けとすることができます。また、本研究において、最もシンプルな合金である2つの元素から構成される銅固溶合金を想定し、周期表上のほぼ全ての元素を対象として網羅的な比較を行うことができたため、今後の銅固溶合金開発に向けて非常に有用な研究結果となりました。

#### <研究論文>

本研究については2023年9月に国際的な学術誌である、Science and Technology of Advanced Materials: Methodsに掲載されています。

タイトル : Comprehensive elemental screening of solid-solution copper alloys

MMC著者

Kenji Yamaguchi, Takuya Ishigaki, Yuki Inoue, Shuhei Arisawa, Hirotaka Matsunoshita, Yuki Ito, Hiroyuki Mori, Kenichiro Suehiro, Kazunari Maki

NIMS著者 : Kenji Nagata, Masahiko Demura

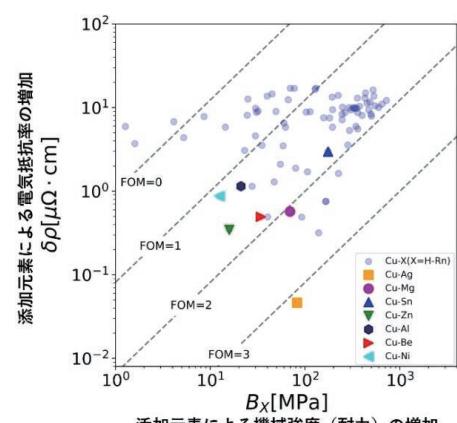


図1. 銅固溶合金の機械特性と電気特性の関係

以上

## トピックス (技術開発ニュース)

# 日本銅学会 第57回論文賞を受賞 ～当社の無酸素銅「MOFC-HR」優位性を裏付け～

(2023年11月7日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1107.html>

三菱マテリアル株式会社は、日本銅学会講演大会において、日本銅学会第57回論文賞を受賞しました。本賞は創意あふれる開発研究の推奨を目的とし、日本銅学会誌「銅と銅合金」に掲載された研究論文のなかから、銅および銅合金に関する技術の進歩発展に寄与するものに対して贈られる50年以上の歴史を持つ栄誉ある賞です。

このたび受賞した研究論文では、大電流用無酸素銅を対象に、極微量の添加元素による特性の変化を明らかにしました。研究結果では、不純物レベルの極微量のMg(マグネシウム)が含まれる無酸素銅は導電率、耐熱性、耐応力緩和特性の性能バランスに極めて優れ、大電流用導体材料に適すること(以下「本研究成果」)を見出しました。

無酸素銅は一般的に耐熱性が低いため、その使用には制約があります。これに対し本研究成果を活用した銅材料は、無酸素銅と同等の高い導電率を有しながら、高い耐熱性を有するため、熱負荷のかかる製造工程や使用環境にさらされる製品にも用いることができます。自動車のEV化や次世代エネルギーの普及などに伴う電気機器部材の大電流化ほか、過酷な環境条件で大電流、耐熱性が求められる部材のニーズに応えることができます。

当社では、強度と耐熱性を世界最高水準に高めた、独自かつ新しい無酸素銅「MOFC-HR」(Mitsubishi Oxygen Free Copper - Heat Resistance)を開発、製造しており、本研究成果は、「MOFC-HR」の優位性の技術的な裏付けにもなりました。

当社グループは、「人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する」ことを「私たちの目指す姿」と定めています。今後も本研究成果を応用した新たな銅材料の実用化ほか、目指す姿の実現に向け、資源循環の拡大、高機能素材・製品供給の強化を進めてまいります。

### 【受賞論文】

論文名：「極微量の添加元素が大電流用無酸素銅の諸特性に及ぼす効果」

### 【受賞者】

飯原智美(三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 研究員)

伊藤優樹(三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター センター長補佐)

福岡航世(三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター センター長補佐)

末廣健一郎(三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター センター長補佐)

牧 一誠(三菱マテリアル株式会社 技術開発部 部長・博士(工学))



受賞者代表の飯原智美

### 【関連リリース】

2021年9月27日

世界最高水準の強度と耐熱性、無酸素銅「MOFC-HR」(HR: Heat Resistance)を開発

URL: <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2021/21-0927.html>

以上

## トピックス（技術開発ニュース）

# リチウムイオン電池リサイクル技術の確立に向けたパイロットプラントの建設 ～ブラックマスからのレアメタル精製事業化への次のステップへ～

(2023年12月6日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1206.html>

三菱マテリアル株式会社は、リチウムイオン電池（以下、「LIB」）リサイクル技術の確立に向けた次のステップとして、さらなる開発の為にパイロットプラントを建設します。

LIBの材料であるリチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルは近い将来の供給不足が懸念され、産業界全体における成長戦略の重要な課題となっており、地下資源の開発に加え、材料のリサイクルや代替材料の開発などの対策が行われています。

当社においては、ブラックマス<sup>(\*)1</sup>からリチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルを回収・精製する事業化に向けて、これまで小規模試験による技術開発を行ってまいりました。このたび、一定の成果が得られたことから、次のステップとして、福島県いわき市の大名浜製錬株式会社 大名浜製錬所の敷地内にパイロットプラントを建設して、ブラックマスからのレアメタルの高効率回収の事業化に向けた、さらなる技術開発に取り組みます。

(\*)1 LIBを放電・乾燥・破碎・選別したリチウム、コバルト、ニッケルの濃縮滓。

なお、本パイロットプラントの建設に伴う技術開発については、経済産業省から「重要鉱物の供給確保計画」の認定（供給確保計画認定番号：2023重要鉱物第1号-1）による助成を受け進めてまいります。

当社グループは「人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する」ことを私たちの目指す姿と定めています。これからも当社のリサイクル技術を活用し、循環型社会の構築に貢献してまいります。

### <パイロットプラント概要>

原 料：LIB由来のブラックマス

生 産 物：電池グレードの炭酸リチウム、硫酸ニッケル、硫酸コバルト

稼働開始時期：2025年

場 所：大名浜製錬株式会社 大名浜製錬所敷地内

### <関連情報>

経済産業省 経済安全保障政策 重要鉱物 HP

URL：[https://www.meti.go.jp/policy/economy/economic\\_security/metal/index.html](https://www.meti.go.jp/policy/economy/economic_security/metal/index.html)

以上

## トピックス (技術開発ニュース)

### xEV用全固体電池向け材料の新たな製造技術開発に成功

(2023年12月21日付けの当社プレスリリース)

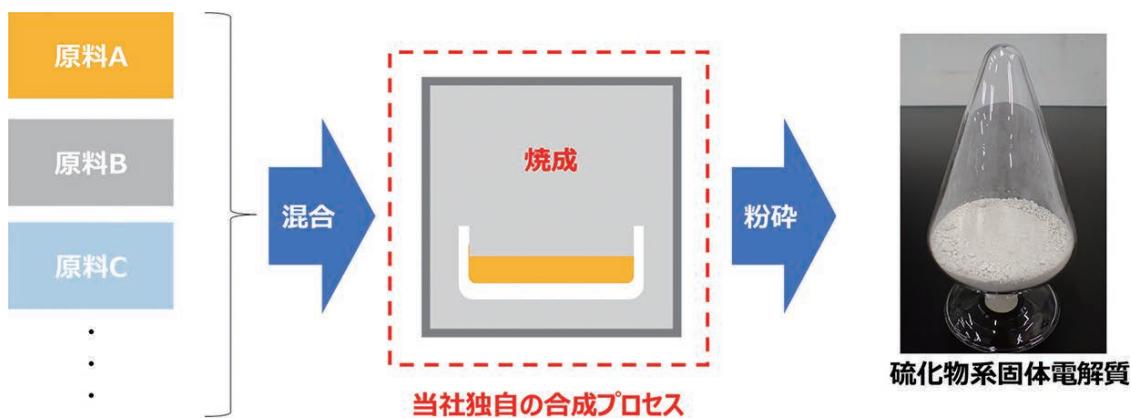
<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1221.html>

三菱マテリアル株式会社は、xEV用全固体電池の材料の一つである硫化物系固体電解質の量産性に優れる新たな製造技術開発に成功しました。将来の事業化に向けたプロセスの改善や品質の向上を進めてまいります。

硫化物系固体電解質は、全固体電池向けの固体電解質の中でもイオン伝導率が高く、その入出力性能の高さから自動車の航続距離の延長や充電時間の短縮が期待されており、xEV用全固体電池の有力材料とされています。しかしながら、量産性の低さと取り扱いの難しさから全固体電池への実用化に向け大きな障壁となっていました。

当社は、これまでのさまざまな非鉄金属材料に関する技術開発やノウハウを活かし、硫化物系固体電解質の新たな製造技術として、硫黄を含む原料を混合し、加熱炉で焼成するだけで目的物質を合成できるシンプルなプロセスの開発に成功しました。この新たなプロセスによって製造規模を大きくしやすくし、硫化物系固体電解質の事業化に向けた検討を進めます。現在、本プロセスで合成した硫化物系固体電解質を、特定のお客さまに対してサンプル提供し、事業化に向けた評価を進めています。

当社グループは、私たちの目指す姿を「人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する」と定めています。今後も、非鉄金属素材および付加価値の高い製品の提供を通じて、豊かな社会の構築に貢献してまいります。



以上

## トピックス（技術開発ニュース）

## 3D プリンタ技術を用いた 2 層構造を有する新たなチタン製電極を開発 ～高電流密度対応で効率的な水素製造に利用可能な新素材～

(2024 年 1 月 31 日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2024/24-0131.html>

三菱マテリアル株式会社（以下、「MMC」）と横浜国立大学光島重徳（工学研究院教授、先端科学高等研究院先進化學エネルギー研究センター長）らのグループは共同研究開発において、高電流密度条件下においても高効率で作動可能なチタン製の水電解電極を新たに開発しました。

水素は脱炭素社会の実現に向けて、二酸化炭素を発生させないクリーンエネルギーとして需要が高まっています。水素製造技術の一つとして、低環境負荷で高効率な水素製造技術である「固体高分子型（PEM）水電解」が注目されています。この電解技術は、100°C 以下の純水および電気の力で高純度な水素を製造することができます。しかしながら、システムコストは高く、コスト負荷の大きな酸化イリジウムといった貴金属触媒の使用量低減が求められています。

そのような背景の中、NEDO（\*1）の水素利用等先導研究開発事業を受託し最先端の電極評価技術を有する横浜国立大学と、難易度の高いチタン材料の焼結技術を有する MMC は、新規のチタン製水電解電極の開発に取り組みました。

(\*1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構

NEDO 事業の成果である電解槽の性能を電解質膜の抵抗分極、電極触媒の活性化分極、電極の集電抵抗や拡散過電圧などの要因別に分離して解析する評価技術を利用し、水電解電極の高効率化には、異なる機能を有する微細な 2 層構造とすることが有効であることを見出しました。しかしながら、構造が異なる 2 層から成る電極は、各電極の層に必要な空間設計のスケールが異なるため、従来の製法では一体化して製造することができませんでした。そこで MMC は解像度ならびに空間設計自由度が高いバインダージェット方式（\*2）の 3D プリンタを採用し、2 層の精緻な電極製造に必要な新たなチタン焼結技術の研究開発を行い、2 層構造を持つ電極の製造を可能としました。

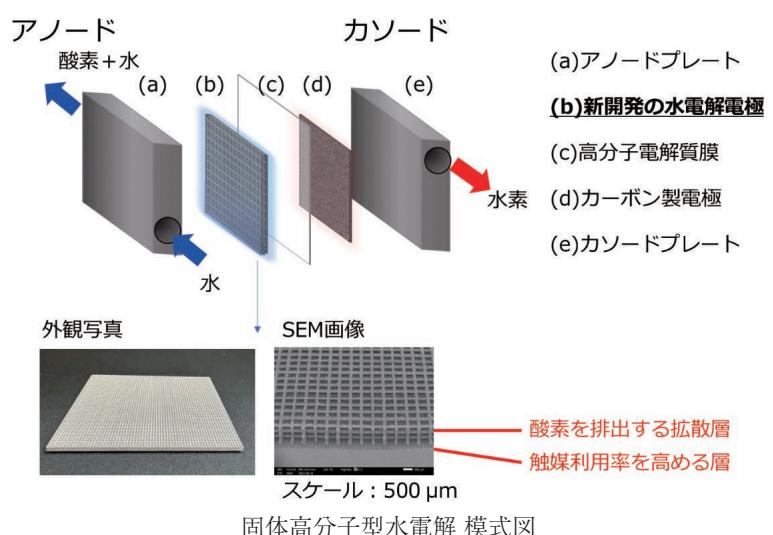
(\*2) 薄く敷いた粉末に結合剤を塗布しながら積層し、乾燥炉で成形体として固め、焼結して部品を製造する方式

この新開発の水電解電極を利用することで、高電流密度条件下においても、高効率に水電解システムを作動させることができます。さらに、貴金属触媒などの使用量削減による水素製造コストの低減にも寄与します。今後は実用化に向けて、最適な電極構造の開発・試作を続けてまいります。

### 【概要】

#### 新開発のチタン製水電解用電極の特徴

- ・水電解電極としては一般的な材料であるチタン材料を対象に、当社の粉末焼結技術を 3D プリンタ技術に応用し、水を分解する電極部分と、水電解後の酸素を排出する拡散部分が一体となった 2 層構造を実現。
- ・触媒層と広い面積で接触し、触媒利用率を高める層と、水電解反応により生成した酸素を効率的に排出する層とを一体化させた 2 層構造とすることで、電極内部で生成される酸素ガスの滞留を抑制することが可能。
- ・電解後の酸素気泡の排出経路を独自に設け、 $4 \text{ A/cm}^2$  以上の高電流密度でも拡散過電圧の上昇を抑えることが可能。水を反応部まで供給するための流路機構も兼ねており、本電極のみで高電流密度で電解が可能。
- ・電解セルに合わせた、最適な電極構造を製造可能。



固体高分子型水電解 模式図

以上

## 編集後記

三菱マテリアルは2023年度より2030年に向けた新中期経営計画2030を策定し、「私たちの目指す姿」を「人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する」としました。イノベーションセンターでは、循環をデザインするサステナブルなマテリアルの新製品・新技術・新事業創出提供を目指しています。

巻頭言につきましては、弊社と研究・開発の方向を同じくし、協働研究拠点を設けさせていただいた東京工業大学 科学技術創成研究院 ゼロカーボンエネルギー研究所の村上陽一教授にご執筆いただきました。ご多忙中にもかかわらずご執筆下さいました先生には厚くお礼申しあげます。

本号は、イノベーションセンターの開発活動を支える組織として、ものづくり関連領域の活動およびものづくり関連のプロジェクト軸の活動、さらにDX推進グループの活動についても組織の紹介をしております。

論文に関しては、前号より、今号から特集を組まずに、よりタイムリーに成果を公表することにしており、多くの論文を掲載できました。また、若手研究員の養成とモチベーションの向上のため開催しているイノベーションセンター研究成果発表会からも2件の論文を寄稿しております。

本号により、イノベーションセンターの研究開発活動をご理解いただくとともに、少しでも皆様のお役立てれば幸いです。

本誌をご覧いただき、ご質問、ご意見、ご要望等がございましたら、事務局までお問い合わせいただけますよう、何卒よろしくお願い申し上げます。

---

### 三菱マテリアル イノベーションセンター ものづくり・R&D レビュー

第3号

印刷 2024年9月 発行 2024年10月

© 三菱マテリアル株式会社 2024

非売品・無断転載を禁じます。

発行人

岡田 智

編集人

長瀬敏之

事務局

小松卓哉、森 伸成

発行所

三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 企画部

印刷所

レタープレス株式会社

---

本誌についてのお問合せ先

三菱マテリアル イノベーションセンター ものづくり・R&D レビュー事務局

〒311-0102 茨城県那珂市向山1002-14

三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 企画部内

TEL 029-295-5591 FAX 029-295-5694

