

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

No.4 2025

Mitsubishi Materials Innovation Center
Monozukuri and R&D Review

特集 NIMS-三菱マテリアル情報統合型材料開発センター





国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)
M-cube棟
茨城県つくば市



三菱マテリアル株式会社
イノベーションセンター
研究棟
茨城県那珂市

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.4 2025

目 次

卷頭言 マテリアル研究開発におけるデジタル革新	1
国立研究開発法人物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 部門長 出村雅彦	
特集	
NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターの取り組み	3
山口健志	
複雑多孔体の画像ベース有限要素法モデリングと熱流体解析	5
川合俊輔	
機械学習とイギングマシンを組み合わせた光学特性を対象としたコアシェルナノ粒子の最適化アルゴリズムの開発 ...	9
漆原 誠, 軽部允也, 田村 亮, 山口健志	
固溶強化型銅合金の元素選択: 実験データ, 第一原理計算と機械学習を用いたモデル化	18
山口健志, 井上雄基, 有澤周平, 松野下裕貴, 伊藤優樹, 末廣健一郎, 森 広行, 牧 一誠	
焼結 cBN 材料の顕微鏡画像分析の自動化*	25
ドミトリー ブルガリビッチ, 坂口 萌, 二田伸康, 出村雅彦	
酸化銅の深さ方向 XPS 解析における光電子ピークとオージェ電子ピークを統合した化学状態の定量解析	34
奥村洋史, 篠塚寛志, 村上 諒, 永田賢二, 岡本 將, 佐藤正光, 大島 知, 三田昌明, 新居あおい, 二田伸康, 吉川英樹	
ペイズ最適化を用いためっき条件の効率的探索	45
稻葉竜一, 渡邊眞美, 森 優太郎, 漆原 誠, 山口健志	
有機無機材料接合界面の EELS 解析	50
新居あおい, 坂庭慶昭, 今 直誓, 大橋東洋, 二田伸康	
3 次元アトムプローブによるポーラス銅の不純物分布評価	55
今 直誓, 森 優太郎, 二田伸康	
イノベーションセンター研究成果発表会	
次世代車載器に向けた接着性耐電圧伝熱シートの開発	60
片桐由理	
食品バイオガスにおける発酵槽への適正送液量の予測シミュレータの開発	63
柴田洋暉	
知的財産権の活動	
Cu-Mg 合金「MSP [®] シリーズ」の特許戦略	69
和田慶司	
論文・口頭発表・講演等リスト	71
トピックス	78

* 本報文は、DS. Bulgarevich, M. Sakaguchi, N. Nita and M. Demura, "Automated microscopy image analysis of sintered cBN materials". Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 4, (2024). に掲載された論文を、許可を得て和文で転載したものです。

Mitsubishi Materials Innovation Center Monozukuri and R&D Review

No.4 October 2025

Contents

Preface

1 Digital Transformation in Materials Research and Development

Research Network and Facility Services Division,
National Institute for Materials Science
Director Masahiko DEMURA

Special Articles

3 MMC-NIMS Center of Excellence for Materials Informatics Research

Kenji YAMAGUCHI

5 Image-based Finite Element Modelling & Thermo-Hydraulic Analysis in Complex Porous Media

Shunsuke KAWAI

9 Development of Optimization Algorithms for Optical Properties of Core-shell Nanoparticles Using a Combination of Machine Learning and Ising Machine

Makoto URUSHIHARA, Masaya KARUBE, Ryo TAMURA, Kenji YAMAGUCHI

18 Element Selection for Solid Solution Copper Alloys: Modeling Using Experimental Data, First-Principles Calculations, and Machine Learning

Kenji YAMAGUCHI, Yuki INOUE, Shuhei ARISAWA, Hirotaka MATSUNOSHITA, Yuki ITO, Ken'ichiro SUEHIRO, Hiroyuki MORI, Kazunari MAKI

25 Automated Microscopy Image Analysis of Sintered cBN Materials*

Dmitry S. BULGAREVICH, Moe SAKAGUCHI, Nobuyasu NITA, Masahiko DEMURA

34 Quantitative Evaluation of the Chemical State of Copper Oxide in XPS Depth Profiling Data by Simultaneous Analysis with Photoelectron and Auger Electron Peaks

Hiroshi OKUMURA, Hiroshi SHINOTSUKA, Ryo MURAKAMI, Kenji NAGATA, Sho OKAMOTO, Masamitsu SATO, Satoshi OSHIMA, Masaaki MITA, Aoi NII, Nobuyasu NITA, Hideki YOSHIKAWA

45 Effective Search for Electroplating Conditions Using Bayesian Optimization

Ryuichi INABA, Mami WATANABE, Yutaro MORI, Makoto URUSHIHARA, Kenji YAMAGUCHI

50 EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins

Aoi NII, Yoshiaki SAKANIWA, Naohika KON, Touyou OHASHI, Nobuyasu NITA

55 Evaluation of Impurity Distribution of Porous Copper by 3D Atom Probe

Naohika KON, Yutaro MORI, Nobuyasu NITA

Annual meeting on research and development results in Innovation Center

60 Development of Adhesive Sheets with Thermal Conductivity and Insulation for Advanced xEV Electronics

Yuri KATAGIRI

63 Prediction Simulator of Optimum Feed Rate for Food Waste Biogas Power Generation

Hiroki SHIBATA

Intellectual Property Activity

69 Patent Strategy for Cu-Mg Alloys "MSP® Series"

Keiji WADA

71 List of Presentations

78 Topics

* This report is a Japanese translation, reprinted with permission, of the following article: DS. Bulgarevich, M. Sakaguchi, N. Nita and M. Demura, "Automated microscopy image analysis of sintered cBN materials". Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 4, (2024).

巻頭言

Preface

国立研究開発法人物質・材料研究機構
技術開発・共用部門
部門長 出村 雅彦



マテリアル研究開発におけるデジタル革新

Digital Transformation in Materials Research and Development

気候変動対策、エネルギーの安定供給、国土強靭化、ウェルビーイングの実現など、現代社会が抱える課題は複雑かつ高度化している。これらの課題に応えるための新たな材料への期待は大きい。欲しい性能から材料・プロセスを設計する材料開発は、因果律を逆にたどる逆問題である。その設計空間は、元素の組み合わせ、プロセスの自由度を考えると広大で、効率よく最適な解に辿り着くのは容易ではない。ここにデジタル革新に対する期待がある。

近年、機械学習、統計数理（以下、総称して「AI」と呼ぶ）を用いた手法が注目されている。AIによって既存のデータから有用な情報を抽出し、これに基づいて材料・プロセスを選定する。候補は実験によって検証され、その結果が新たなデータとしてAIにフィードバックされる。このようにAIによる提案と実験検証を逐次的に繰り返すことで、効率的な最適化が実現される。

材料開発における最大の制約は、データの乏しさにある。広大な設計空間に対して、準備できる実験データは限られている。このギャップを埋めるのがメカニズムに基づく物理モデルである。材料学に蓄積された理論を十分に活用し、さらに新たなメカニズム解明に基づいてモデルを精緻化していくことで、取得できる実験データが限定的であっても、現実を精度よく模倣できるようになる。例えば、熱処理による析出物の予測は、熱力学、拡散、マイクロメカニクスなどに基づいて場の自由エネルギーを定義し、これを最小化するように組織の時間発展を計算するフェーズフィールド法を活用できるだろう。析出物の状態から強度を予測するには、析出強化理論に基づく定式化が役立つはずである。組織予測モデルと特性予測モデルをつなぐことで、プロセスから構造（組織）、特性を一貫してつなぐ計算ワークフローが実現する。このような統合的なアプローチは、我々が「マテリアルズインテグレーション」という概念として提案してきたものであり¹⁾、現実の模倣という観点から「材料分野におけるデジタルツイン」と捉えることも可能である。

図1にデジタルツインとリアルとの関係をまとめた。デジタルツインでは予測モデルで構成される順問題を解く計算ワークフローが構成され、AI最適化によって逆問題が解かれることになる。そして、デジタルツインから得られた最適解を実際に実験で検証していくことで現実（リアル）化していくことに

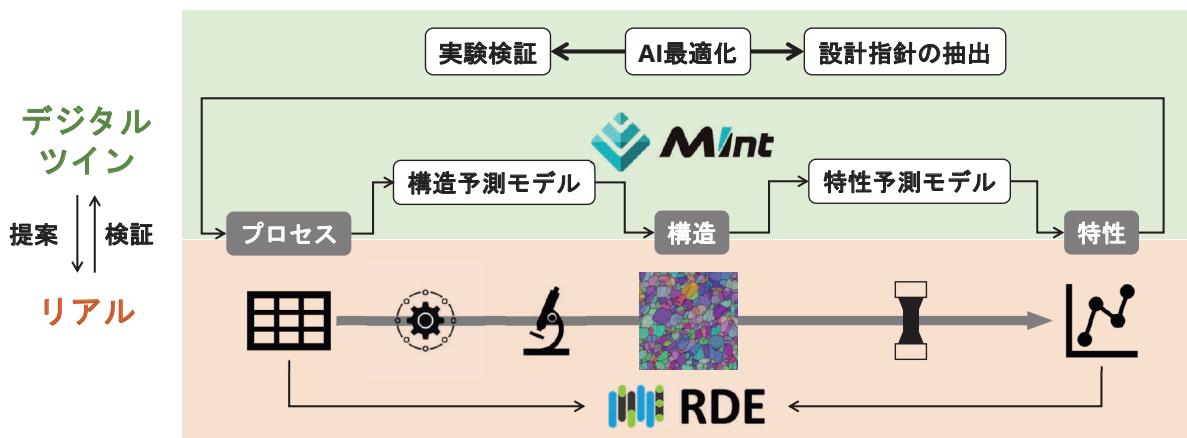


図1 材料開発におけるデジタルツインとリアルとの関係。デジタルツインでは MInt^{2,3)} を、リアルでは RDE⁴⁾ をそれぞれ活用することで効率的にデジタル化に対応できる。

なる。ちなみに、デジタルツインでは MInt²⁾ というマテリアルズインテグレーションに基づいて開発された材料設計システムを活用できる³⁾。また、リアルの実験データは RDE⁴⁾ というデータ構造化・管理システムを活用できる。いずれも物質・材料研究機構（NIMS）が主体となって開発したデジタル革新に対応するためのシステムである。

そして、デジタル革新は材料開発の効率化だけにとどまらない。デジタル化されたモデルは、製品から材料までのバリューチェーンを構成する基盤となる。バリューチェーンが丸ごとデジタルツイン化されるという未来像である。この世界においては、最終製品の価値向上に対する各モデルの貢献度が定量化され、これに応じて価値が分配されることになる。例えば、素材メーカーは製品メーカーに対して、材料の特性や二次加工に対する応答を模擬した材料モデルを提供する。製品メーカーは材料モデルを CAD/CAM に組み込み、動的に材料特性を変化させながら製品設計を最適化する。この結果として製品の価値が高まれば、貢献度に応じてモデルを提供した素材メーカーに価値の一部が還流されていくことになるだろう。高精度かつ適用範囲の広い材料モデルは製品設計の自由度向上に貢献し、価値の源泉として高く評価されることになる。

以上、マテリアルズインテグレーションから始まり、デジタルツイン、さらにはバリューチェーン全体のデジタル化に至るまで、材料開発をめぐるデジタル革新の多層的な展開について述べてきた。この中で特に材料開発のデジタル化を中心テーマとして、NIMS-三菱マテリアル情報統合型材料開発センター（本センター）は設立され、5年間にわたり先導的な取り組みがなされた。発端は、NIMS におけるマテリアルズインテグレーションおよびデータ駆動材料研究の取り組みを評価いただいたことだったと理解している。2020 年当時、材料開発のデジタル化は先進的な課題であったが、2025 年現在、その重要性は疑う余地がない。

しかし、どうもそれだけでは語り尽くせない熱心さが三菱マテリアル株式会社（MMC）にあるように思えてならない。データ駆動手法、シミュレーションの高度化、先端計測、量子コンピュータ活用など、あらゆるテーマにおいて、その技術を手中のものとするという強い意志が明確に働いていた。一般的な産学連携では、企業が課題を提示し、公的研究機関がソリューションを提供するという構図が多い。しかし、本センターの取り組みはこれとは一線を画していた。MMC 側の参画者は課題を提示することにとどまらず、自ら課題解決の現場に入り、そこで様々な手法が試され、確立していく様子をリアルタイムで体験した。手法を自らの技術として習得すべく、共に手を動かし、NIMS 研究者と熱い議論を交わしながら、共同研究が進められていった。その足跡を、この特集号に掲載されるセンター参画者各位の記事から感じ取っていただけるものと思う。

MMC には、技術の核となる手法を貪欲に獲得し、それを内部でしっかりと継承する伝統があるということなのだろう。しかし、単なる企業文化の問題ではなく、明確な経営判断がそこにはあったのではないかと推察する。材料開発のデジタル革新が、開発現場のデジタル化にとどまらず、バリューチェーン全体に及ぶ世界では、材料メーカーの価値は優れた材料モデルを提供する能力で決まるようになる。そのような世界が遠くない未来に来る想定した時、最大の経営資源は高度な材料モデルを構築・運用できる人材に他ならない。このような人材とは、まさに、データ駆動、シミュレーション、先端計測等といった手法を自在に駆使できる「次世代の材料研究者」である。

デジタル革新がもたらす本質的な挑戦に応えていくためには、短期的な課題解決ではなく、「人」そのもののへの投資が重要であるという卓見が、本センターの取り組みに明確に表れていると私は考える。

本センターへの 5 年間のご支援と挑戦に対して心より感謝と敬意を表し、本稿を締めくくるものである。

引用文献

- 1) 出村雅彦、鉄と鋼、**109**(6), 490–500 (2023); M. Demura, *ISIJ International*, **64**(3), 503–512 (2024).
- 2) S. Minamoto, T. Kadohira, K. Ito, M. Watanabe, *Materials Transactions*, **61**(11), 2067–2071 (2020); MInt, NIMS, <https://www.mintsyss.jp>
- 3) S. Minamoto, K. Daimaru, M. Demura, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, **3**(1), 2256494 (2023).
- 4) RDE, NIMS, <https://rde.nims.go.jp>

紹 介

NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターの取り組み

山口 健志

MMC-NIMS Center of Excellence for Materials Informatics Research

Kenji YAMAGUCHI

Abstract

Mitsubishi Materials Corporation (MMC) and the Japanese National Institute for Materials Science (NIMS) established the MMC-NIMS Center of Excellence for Materials Informatics Research in 2020. In this chapter, an overview is provided of the background and process leading to the establishment of the center, the considerations for selecting themes during actual activities, and the results achieved over nearly five years of operation.

キーワード：NIMS, マテリアルズインフォマティクス, CoE

1. 背景とセンター設立の経緯

現在ではマテリアルズインフォマティクス (Materials Informatics: MI) と称される数理統計学的手法を材料開発に適用する試みは 20 世紀末から見出されるが^{1,2)}、コンピュータの演算能力の飛躍的発展に伴って可能となった大量のデータ収集、分類、それらに基づく帰納的な知見による材料科学的研究の遂行、すなわちデータ駆動型材料開発による新規材料発見の期待やその重要性は、2011 年米国オバマ政権による Materials Genome Initiative (MGI) が契機となって改めて認識されるに至った²⁾。我が国においても MGI の動きを受けて 2015 年国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) に情報統合型物質・材料研究拠点 (Mi2i) が設立され、2020 年 3 月の終了まで我が国における MI の普及・発展をリードした³⁾。当社も Mi2i が主導するコンソーシアムに 2018 年から参加し、紹介された事例などを参考にしながら、いくつかの取り組みを行った^{4,5)}。

Mi2i コンソーシアムが終盤となった 2019 年の暮れ、当社での材料開発加速に資する MI の取り組みの次なる打ち手を模索していた筆者は、たまたま参加した NIMS フォーラムにおいて、本特集号の巻頭言をお願いした出村雅彦先生にお会いし、そのご見識に感銘を受け、改めて当時の研究所長磯部毅、銅合金開発の責任者森広行、分析評価部門の二田伸康、CAE の川合俊輔らと共に NIMS の出村先生の研究室を訪問した。この訪問が NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センター設立のきっかけとなり、途中コロナ禍の勃発による思いもよらぬ障害に見舞われたが、諸準備を進めたうえで 2020 年 6 月の設立を迎えることができた。

2. NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターにおける研究課題

研究課題の選定に当たっては、当社から①当社製品・プロセスへの適用を目指したデータ駆動型研究、②データ科学に基づくことで属性を排した最先端の分析評価設備によるデータ取得技術、③量子技術や先進的なシミュレーション手法による数値データ取得技術、の 3 つの観点でテーマ検討、NIMS 側研究者とのマッチングなどを経て、具体的な複数のテーマでの共同研究の遂行に至った。①のみならず②③を入れたのは「データ駆動型研究」のまさしく「素材」であるデータの取得が、NIMS の最先端の研究活動を支えているという当社側の理解に基づき、当社研究員も具体的に関与して習得させたいという考えで設定した次第であった。また「データ駆動型材料開発」とは、ものづくりを遂行するにあたって現れる種々のパラメータの目的に対する最適化であるとの理解に基づき、①においてはプロセス開発の課題も入れた。

さて、このような設立準備を進めて 2020 年 6 月 5 日正式発足日にプレスリリース⁶⁾にて『本開発センターでは、NIMS の情報統合型材料開発基盤に、MMC が材料開発において蓄積した実験データや解析モデル、経験則等さまざまな要素を融合させることで、複数の素材・プロセスの組み合わせによって製造される実用材料の性能・寿命等を予測する情報統合型材料開発システム（以下「本システム」）を構築してまいります。具体的には、2025 年までに非鉄金属、薄膜材料、無機有機複合材料等を対象とした本システムの構築を目指します。』と打ち出した次第であった。詳細は本特集号での各記事をご覧いただきたいが、2025 年 3 月までの 5 年弱の活動を経て、銅固溶

合金の添加元素を機械特性と電気伝導特性のバランスのみならず、コスト、安全性の観点で総合的に比較した結果、当社開発合金に用いられる Cu-Mg が最も優れた組み合わせであると示したこと⁷⁾、機械学習を適用した銅めっきの平坦性改善のためのプロセスパラメータ最適化⁸⁾、3 次元構造の複雑な流路を持つ系のモデル化及び熱流体解析技術に基づく AI 製多孔体金属の熱交換過程の解析⁹⁾、量子アニーリングと機械学習を組み合わせた最適化手法の開発とその光学ナノ結晶の多層膜構造設計への応用¹⁰⁾、機械学習ポテンシャルを用いた表面吸着構造の高速最適化¹¹⁾、粒界判定¹²⁾ やスペクトル分解¹³⁾など従来は属人性に左右された分析技術に機械学習を適用することにより、属人性を排したデータ取得を可能としたこと、アトムプローブ¹⁴⁾ や EELS¹⁵⁾ など NIMS の最先端の設備と解析技術をフルに活かした当社開発材料の分析評価など、NIMS 側共同研究者の皆様のご協力により多彩な成果を上げられた。一方で当初目指した「システム」を名乗るほどの統合的かつ包括的な体系が得られたとは言い難いというのが正直なところである。当社内での研究テーマの改廃に合わせて、年度毎に設定した課題を通じて、個々の成果をまとめ上げて行ったというのが実情であった。当社が中期経営戦略 2030¹⁶⁾ に示した人事戦略において掲げる『人材の価値最大化』『共創と成長を生み出す基盤の構築』の一端を担うべく、得られた経験を元に当社研究員が獲得した技術を自律的に活用できる素地が得られたことが、最終的に大きな成果であったと考えている。

3. おわりに

2020 年 6 月のコロナ禍初期に設立した NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターは、当社中央研究所（現イノベーションセンター）の中心拠点がある茨城県那珂市と NIMS の所在するつくば市が同一県内であることから、比較的人流の制限が少なかったことも幸いし、参画した研究員の多くが貴重な経験を積むことが出来た。改めて NIMS 側関係各位に感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 棚田東作, 荒川正幹, 西村竜一, 船津公人, *J. Comput. Aided Chem.*, **1**, 35–46 (2000).
- 2) 知京豊裕, 情報知識学会誌, **27**(4), 297 (2017).
- 3) <https://www.nims.go.jp/MII-I/>.

- 4) 倉田悠都, 三菱マテリアル中央研究所 R&D レビュー, **9**, 39–41 (2020).
- 5) K. Kanahashi, M. Urushihara and K. Yamaguchi, *Sci. Rep.*, **12**, 11159 (2022); 漆原誠, 山口健志, 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, **2**, 23–29 (2023).
- 6) <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2020/20-0605.html>.
- 7) K. Yamaguchi, T. Ishigaki, Y. Inoue, S. Arisawa, H. Matsunoshita, Y. Ito, H. Mori, K. Suehiro, K. Maki, K. Nagata and M. Demura, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, **3**, 2250704 (2023).
- 8) R. Tamura, R. Inaba, M. Watanabe, Y. Mori, M. Urushihara, K. Yamaguchi and S. Matsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, **4**, 2416889 (2024).
- 9) S. Kawai and I. Watanabe, *Appl. Therm. Eng.*, **249**, 123375 (2024).
- 10) M. Urushihara, M. Karube, K. Yamaguchi and R. Tamura, *Adv. Photonics Res.*, **4**, 2300226 (2023).
- 11) M. Urushihara, K. Yamaguchi and R. Tamura, *AIP Adv.*, **14**, 125008 (2024).
- 12) D. S. Bulgarevich, M. Sakaguchi, N. Nita and M. Demura, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, **4**, 2423599 (2024).
- 13) H. Okumura, H. Shinotsuka, R. Murakami, K. Nagata, S. Okamoto, M. Sato, S. Oshima, M. Mita, A. Nii, N. Nita and H. Yoshikawa, *J. Surf. Anal.*, **31**, 234 (2025).
- 14) N. Kon, N. Nita, J. Uzuhashi and T. Ohkubo, *Microsc. Microanal.*, **30**(Suppl. 1), 104–106 (2024).
- 15) J. Kikkawa, A. Nii, Y. Sakaniwa, N. Kon, M. Sakamaki, T. Ohashi, N. Nita, K. Harano and K. Kimoto, *J. Chem. Phys.*, **159**, 174708 (2023).
- 16) <https://ssl4.eir-parts.net/doc/5711/tdnet/2234936/00.pdf>



山口 健志 Kenji YAMAGUCHI
開発 TMO 解析領域
主席研究員 博士（理学）

複雑多孔体の画像ベース有限要素法モデリングと熱流体解析

川合 俊輔

Image-based Finite Element Modelling & Thermo-Hydraulic Analysis in Complex Porous Media

Shunsuke KAWAI

Abstract

In this study, the pressure drop and heat transfer in a heat-transfer tube filled with a sintered porous medium comprising Al fibers were investigated using computational fluid dynamics (CFD) simulations. I reconstructed the sintered fibrous porous structure and generated a computational mesh using X-ray computed tomography data. The calculated pressure drop and heat transfer agreed well with earlier experimental study reported by Enoki et al. [2021]. I also performed CFD simulations with porous structures that have the same porosity but completely different topologies and found that the topological features significantly influenced the thermo-hydraulic performance.

キーワード：アルミニウム，熱交換量，圧力損失量，画像ベース有限要素モデリング，熱流体解析

1. はじめに

近年、マルチマテリアル化や多孔質骨格構造など、特徴的な構造付与によって差別化された材料開発が進んでおり、そのような材料の利用先・デバイスも多岐にわたる。高気孔率や高比表面積などの特徴を有する金属多孔体は衝撃吸収性、吸音性、断熱性、放熱性などの優れた機能を付与することができ、次世代の工業材料として期待されている。発泡金属多孔体や纖維金属焼結多孔体など、連通孔構造を有する金属多孔体は、流体が流れやすく、熱伝導性が高い金属と流体の接触面積が大きく、軽量化にも貢献できるため、熱交換器への適用が期待されている¹⁻⁵⁾。三菱マテリアル（株）（以下、当社と呼称する）では、アルミニウム（Al）纖維焼結体をAl伝熱管内に充填することで、従来にはない高効率の熱回収が可能な伝熱管（以下、Al纖維焼結多孔体パイプと呼称する）を開発した⁶⁾。このAl纖維焼結多孔体パイプは低い圧力損失量と高い熱交換量および熱伝達率を有しており、更なる性能向上を目指すために、圧力損失量の低下や熱伝達率の向上に効く多孔体構造因子の理解が求められている。また、高性能を再現性良く発現するための構造因子を特定しておくことは、大量製造時のより良い品質管理指標の提案にも貢献できる。近年は計算機や分析機器の発展とともに、X線CT解析で取得した画像データを活用して再構成した多孔質構造体の形状モデルを用いた流体シミュレーションに関する研究例が増え始めており⁷⁻⁹⁾、原理原則に基づいた多孔質構造体の最適化へのシミュレーション技術活用が期待されている。

NIMS-三菱マテリアル情報統合型材料開発センターの設立に先立ち、筆者はX線CT解析などの先端計測技術で取得した構造体の画像データを活用した数値解析用形状モデルの作成手法の開発や、材料の変形および機械特性のシミュレーション評価の研究に取り組まれている渡邊育夢先生¹⁰⁻¹²⁾の存在を知り、当社における本技術の有用性の見極めと獲得に向けた共同研究を相談した。そして、2020年6月のセンター設立当初から2022年3月末まで共同研究を実施した。本共同研究では、不規則な多孔質骨格構造を有する材料について、先端計測技術で取得した画像データをシミュレーションに活用し、性能発現の原理理解、性能向上指針の提示につなげることを目標として、材料微視構造形態の三次元画像データから数値解析モデルを作成し、その材料（流体）挙動や巨視的特性を評価するための効率的なアプローチの検討・開発を進めた。具体的には、当社製のAl纖維焼結多孔体パイプについて、画像ベース有限要素モデリングにより、計算モデルを作成し、熱流体シミュレーションを実施し、圧力損失量や熱交換量などを評価する技術を開発した。

2. 画像ベース有限要素モデリング

画像ベース有限要素モデリングでは、下記の手順で三次元構造データ取得と、熱流体シミュレーション用の形状モデルおよび計算メッシュ作成を実施した。実施手順や使用ソフトウェアなどの詳細は著者の最近の論文¹³⁾を参考にされたい。

- (1) 当社で保有するYXLON社製X線CT分析装置を用いて、Al纖維焼結多孔体パイプの三次元構造データ

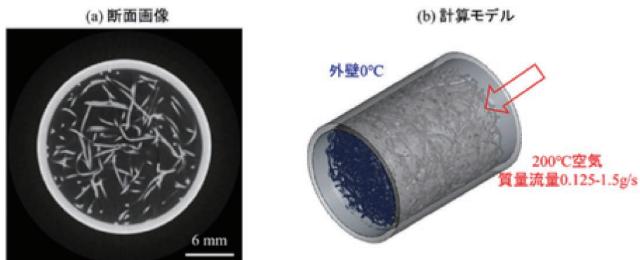


図1 X線CT分析より取得したサンプルの輪切り断面画像データ(a)と作成した計算モデル(b)

(a) Cross-sectional image of the sample obtained using X-ray CT, (b) Generated CFD model of the sample

および輪切り断面画像データを取得する。

- (2) (1)で取得した輪切り断面画像データを、三次元可視化・解析ソフトウェア Avizo で読み込み、本ソフトウェア上で三次元構造の再構築とともに、熱流体シミュレーションで必要となる流体相と固体相の三次元計算メッシュを作成する。
- (3) (2)で取得した三次元計算メッシュを、汎用熱流体解析ソフトウェア Ansys Fluent で読み込み、物性値条件や流入出などの境界条件を設定し、熱流体シミュレーションを実施する。

X線CT分析より取得したサンプルの輪切り断面画像データの一例を図1(a)に、画像データをもとに作成した熱流体シミュレーション用計算モデルおよび熱流体シミュレーション条件を図1(b)に示す。本サンプルは当社イノベーションセンター大宮支所にて作製した纖維長さ約0.3 mm、狙い充填率80 vol%、長さ25 mmのAl纖維焼結多孔体パイプである。

3. 热流体シミュレーション結果

本研究で以降に示す熱流体シミュレーションはパイプおよび纖維の固体相はAlとし、流体相は空気とした。パイプ外壁面の温度を0°Cとし、質量流量を指定した200°Cの空気をAl纖維多孔体パイプ内に流入させた。本シミュレーション条件は、当社製Al纖維多孔体パイプに関する圧力損失量および熱交換量に関する実験の先行研究¹⁻³⁾を参考に選定した。物性値入力条件などの詳細は著者の最近の論文¹³⁾を参考にされたい。

空気の質量流量を変量した際の、圧力損失量および熱交換量のシミュレーション応答結果を図2に示す。圧力損失量の流量および流速に対する応答傾向は、粒子充填多孔体に関する古典的なErgunの式¹⁴⁾や、Forchheimerによって拡張修正された式^{15,16)}を用いた整理により、透過率と形状係数を評価することが多くの先行研究ではなされている。図2(a)に示されるように、シミュレーション結果と先行研究の実験結果とでは、その応答傾向は定性的に一致するが、定量的な一致までは得られなかった。両者では評価対象の多孔体サンプルが厳密には一致して

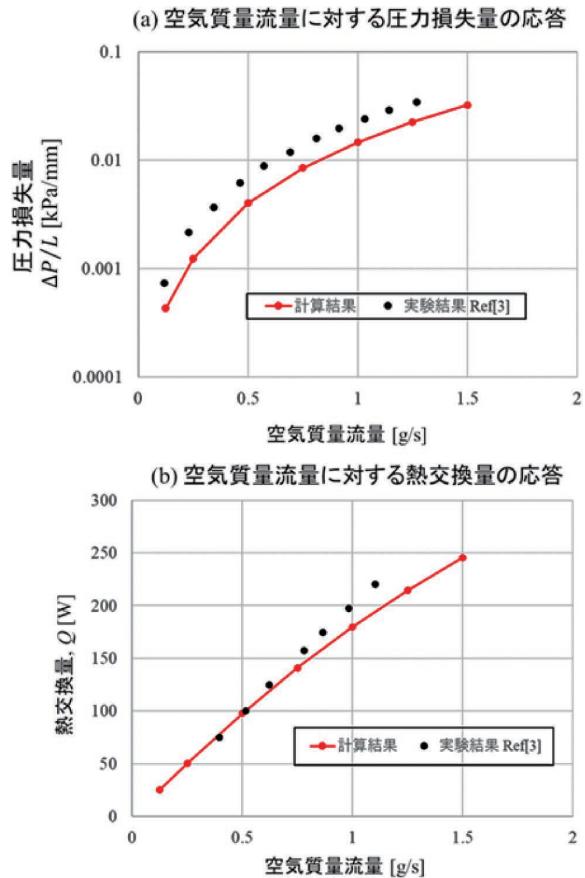


図2 圧力損失量(a)および熱交換量(b)のシミュレーション結果と実測結果[Ref. 3]の比較

Comparison of the pressure drops (a) and amount of heat transferred (b), obtained numerically (present work) and experimentally [Ref. 3]

いないため、それが透過率と形状係数の違いにつながったと考察した。そこで、圧力損失量を評価する上で、透過率と形状係数の違いを生む因子について検討した。具体的には、多孔体の空隙率のみならず、固体比表面積を計算モデルから数値評価し、粒子充填多孔体に関する古典的なErgunの式におけるパラメータと、本研究の纖維充填に対してErgunの式を適用した際のパラメータの数値の違いを考察した。これは画像ベース有限要素モデリングであるからこそ、実材料の空隙率や固体比表面積の数値評価が可能となり、実現できた考察であり、従来の先行研究にはない特徴がある。詳細は著者らの最近の論文¹³⁾を参考にされたい。また、図2(b)に示すように熱交換量については、多孔体サンプルが厳密には同じものではないが、シミュレーション結果と先行研究の実験結果とで、ほぼ定量的に一致する結果が得られた。

本シミュレーション技術により、空隙の大きさやその多孔体内分布の不均一性、その連通構造性などを含めた微細構造因子が、圧力損失量や熱交換量などの性能に及ぼす影響のシミュレーション評価が可能となった。続いて、このようなシミュレーション技術による、所望の性

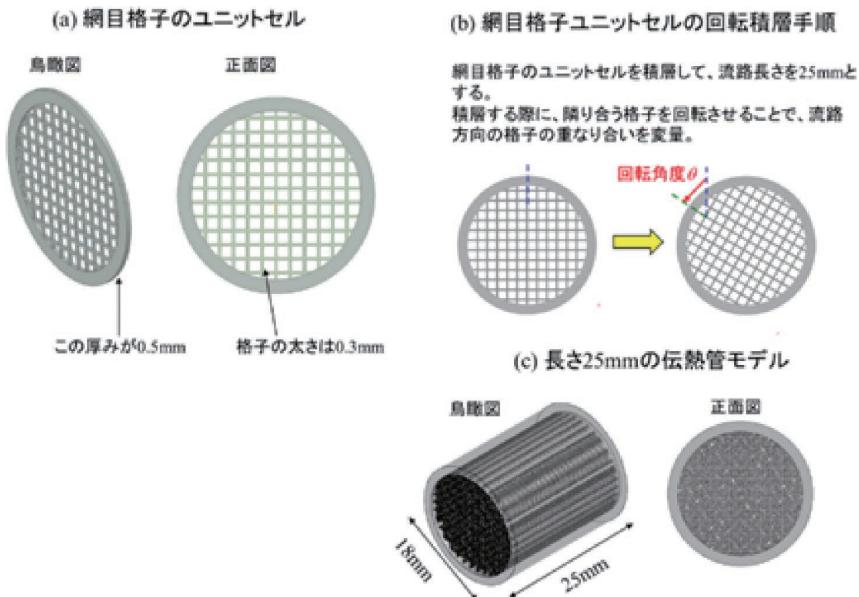


図3 規則的にデザインした網目格子の回転積層による多孔体伝熱管の作成手順
Fabrication procedure of a porous heat transfer tube using rotational stacking of a regularly designed mesh lattice

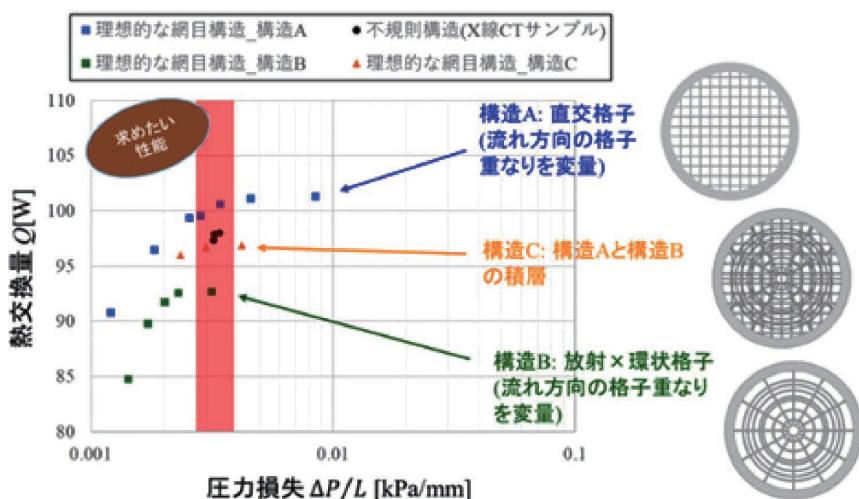


図4 同一空隙率でトポロジーが異なる多孔体モデルの圧力損失と熱交換量のシミュレーション応答結果
Simulation results of pressure drop and heat transfer performance for porous heat exchanger tube models with identical porosity but different topologies

能（低い圧力損失量かつ高い熱交換量）を実現するための精密な微細構造の設計・提案の可能性を検討した。具体的には、図3に示すような金網を回転積層させた多孔体を仮想空間上で作成し、仮想空間上での圧力損失量と熱交換量の相関関係を調査した。その結果の一例を図4に示す。なお、ここでは多孔体伝熱管の長さは25mm、空隙率は80 vol%で統一した。

金網構造およびその積層のさせ方というトポロジーが、性能（圧力損失および熱交換量）に影響を及ぼすことが図4に示されている。2022年3月での共同研究終了後も、

当社内の検討を進め、精密な微細構造は、金属3Dプリンタ技術と当社の強みである粉末焼結技術を用いて実現し、研究開発段階ではあるが、狙いトポロジーを有する試作サンプルにおいてもシミュレーションと同様の高い性能の実現を確認している。

4. おわりに

当社製Al繊維焼結多孔体パイプについて、X線CT解析データを利用した画像ベース有限要素モデリングにより計算モデルを作成し、熱流体シミュレーションを実施

し、圧力損失量や熱交換量などを評価した。本シミュレーション技術により、Al 繊維多孔体の導入による多孔体パイプの熱交換性能の向上や、圧力損失量や熱交換量の実測結果をシミュレーションで再現できることを確認した。規則的にデザインした網目格子で構成される多孔体パイプに関する熱流体シミュレーションを実施し、同じ空隙率と繊維太さの条件における不規則な Al 繊維焼結多孔体パイプでのシミュレーション結果との比較を実施した。金網格子の流路長さ方向の重なり合い具合というトポロジーに対して、圧力損失量や熱交換量が明確に応答する結果が得られた。

NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターの設立を契機に、このような当社未保有のシミュレーション技術および先端計測機器での分析結果とシミュレーション技術との連携に取り組めたことは、当社イノベーションセンターがシミュレーション技術と分析技術を今後もコア技術として、さらに高めていく上でも最良のタイミングであったと感じている。当社は、脱炭素社会や資源循環型社会の構築・実現に向けた、省エネルギー化や省資源化、工程効率化に資するプロセス開発、そして材料およびデバイスの機能改善や機能発現に資する技術開発に対応するため、本取り組みで獲得した技術の活用と普及を進めつつ、研究者の技術力向上や官学研究機関等のオープンイノベーション活用に努め、新しい計算技術の開発や、実験・合成・製造・計測などに関する技術との連携・融合に今後もチャレンジしていく所存である。

謝 辞

本研究は NIMS- 三菱マテリアル情報統合型材料開発センターにおける共同研究の一環であり、国立研究開発法人物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター 材料設計分野 材料モデリンググループの渡邊育夢主幹研究員のご指導・ご助言・ご助力をいただきました。心より感謝申し上げます。

また、本研究における X 線 CT 解析データの提供およびご助言をいただきました幸俊彦専任研究員（現 当社イノベーションセンター新規事業推進部製品設計グループ グループ長補佐）にも感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Enoki, T. Kobayashi, R. Watanabe, Y. Otomo, A. Akisawa, I. Yaningsih, B. Kritiawan and A. T. Wijayanta, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1096**, 012005 (2021).
- 2) 小林拓都, 渡邊廉, 大友優甫, 上田祐樹, 秋澤淳, 榎木光治, 日本冷凍空調学会論文集, **38**(2), 論文

ID: 21-10NK_OA (2021).

- 3) R. Watanabe, T. Kobayashi, Y. Otomo, A. Akisawa, Y. Ueda and K. Enoki, *Applied Thermal Engineering*, **196**, 117284 (2021).
- 4) 安藤健志, 今井悠介, 平井秀和, 中山顕, 日本機械学会論文集 (B編), **77**(782), 1958–1967 原著論文 No.2010-JBR-0313 (2011).
- 5) 近藤義広, 越田博之, 日本機械学会論文集, **82**(844), 1–122 (2016).
- 6) 三菱マテリアル, 従来にない高効率での熱回収が可能な伝熱管の技術を開発 ~カーボンニュートラルで持続可能な社会の実現に向けて飛躍的な貢献を期待~, プレスリリース 2021年10月15日, <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2021/21-1015a.html>
- 7) P. Ranut, E. Nobile and L. Mancini, *Applied Thermal Engineering*, **69**, 230–240 (2014).
- 8) S. Meinicke, C.-O. Moller, B. Dietrich, M. Schluter and T. Wetzel, *Chemical Engineering Science*, **160**, 131–143 (2017).
- 9) M. Sadeghi, M. Mirdrikvand, G. R. Pesch, W. Dreher and J. Thoming, *Experiments in Fluids*, **61**, 124 (2020).
- 10) I. Watanabe and A. Yamanaka, *International Journal of Mechanical Sciences*, **150**, 314–321 (2019).
- 11) 渡邊育夢, ふえらむ, **19**(11), 814–819 (2014).
- 12) T. Matsuno, T. Yoshioka, I. Watanabe and L. Alves, *International Journal of Mechanical Sciences*, **163**, 105133 (2019).
- 13) S. Kawai and I. Watanabe, *Applied Thermal Engineering*, **249**(15), 123375 (2024).
- 14) S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.*, **48**(2), 89–94 (1952).
- 15) S. M. Richardson, *Fluid mechanics.*, Mech. Eng. Ser., pp.15–113 (1989).
- 16) A. Bejan, A. D. Kraus, *Porous media*. In: *Heat Transfer Handbook*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2003. pp. 1029–1180.



川合 俊輔 Shunsuke KAWAI
開発 TMO 解析領域 テクニカルマネージャー
博士 (工学)

機械学習とイジングマシンを組み合わせた光学特性を対象としたコアシェルナノ粒子の最適化アルゴリズムの開発

漆原 誠 軽部 允也 田村 亮 山口 健志

Development of Optimization Algorithms for Optical Properties of Core-shell Nanoparticles
Using a Combination of Machine Learning and Ising Machine

Makoto URUSHIHARA Masaya KARUBE Ryo TAMURA Kenji YAMAGUCHI

Abstract

In recent years, data-driven approaches have been widely applied to complex materials development, such as high degrees of freedom in structure and materials. In this study, we developed a new optimization algorithm for optical properties of core-shell nanoparticles (CSNPs), which is combined with machine learning and Ising machine. In the proposed algorithm, the structural configuration of the CSNPs is optimized using an Ising machine, whereas the constituent materials are selected through Bayesian optimization, with their optical properties serving as descriptors. The target optical properties of the CSNPs are transparency in the ultraviolet range (355–375 nm) and opacity in the visible range (400–830 nm). The CSNPs obtained by the proposed algorithm is a diameter of approximately 40 nm and outer shells composed of Mg or Pb. In addition, it is shown that CSNPs with double metal shell could potentially achieve the target optical properties. Furthermore, it is confirmed that the use of the GPU-based Ising machine for combinatorial optimization reduces computation time for optimization work. These results suggest that an appropriate combination of optimization techniques can allow more efficient design of more complex materials from an increasingly vast design space.

キーワード：マテリアルズ・インフォマティクス、ブラックボックス最適化、機械学習、イジングマシン、ナノ粒子

1. はじめに

近年、半導体産業や自動車、医療分野で用いられるデバイスや機器は高性能化しており、それらを支える材料・素材においても、求められる機能は高度化・複雑化している。多種の元素や複数の材料^[1-3]を組合せることで、従来にない機能を持つ材料開発が盛んに行われている。これらの複雑な材料の設計・開発では、元素や材料、構造の組合せ候補は膨大となり、組合せ爆発を起こす。このような系では、最適な組合せを見出すことは容易ではない。

このような中、マテリアルズ・インフォマティクス (MI) やデータ駆動型の材料開発が注目されており、材料開発を効率化するためのさまざまな最適化手法が提案され、実際に活用されている^[4]。著者らは、NIMS- 三井マテリアル情報統合型材料開発センター (NIMS-MMC-CoE) の中で、実験・材料シミュレーションと最適化手法や MI 手法を組み合わせることで、材料やそのプロセ

スを解析・最適化する試みを複数行ってきた^[5-7]。本稿ではその中から、量子アニーリングに代表されるイジングマシンと機械学習を組み合わせた材料の最適化事例である光学特性を対象としたコアシェルナノ粒子の最適化アルゴリズムの開発事例^[5]を紹介する。

コアシェルナノ粒子は、単一の材料からなるナノ粒子に比べて材料設計の自由度が高く、高度に機能が制御された材料を作成できる可能性がある、そのため触媒^[8]やバイオマテリアル^[9]等で研究が進められている。紫外～近赤外光に対する光学応答を利用した光学材料^[10-13]も主要な用途のひとつである。ナノ粒子の構造や構成材料によって光学特性が大きく変わることから、用途に応じて粒子の設計が必要である。過去には全数探索^[12]や機械学習モデルによる探索^[13]の試みもあるが、事前データや大きなデータセットが必要であるという課題があり、より効率的な探索方法の開拓が必要である。今回我々は、紫外・可視領域の波長で所望の光学特性を持つ材料をターゲットとした。具体的には、355～375 nm では光を通さ

すに、400~830 nmにおいては光を透過する材料である。これは例えばi線のフォトリソグラフィで用いられる光学材料を想定したものである。コアシェルナノ粒子を構成する材料、粒子径、シェル厚みを変数として、所望の光学特性を持つ粒子の最適化アルゴリズムの開発を行った。

2. 実験方法

2.1 目標とする光学特性と性能指數

目標とする光学特性は、透過率の波長依存性である可視紫外スペクトルで評価される。図1に概略図を示す。目標とするのは、355~375 nmでは透過率が高く、それ以外の領域では透過率が低いスペクトルを持つ粒子である。目標とするスペクトルに近いかどうか評価するための性能指數 (Figure of merit: FOM) を下記のように導入する。

$$FOM = - \left[\frac{S_1}{w_1} - \frac{S_2}{w_2} \right]$$

ただし、 $T(\lambda)$ を波長に対する透過率の関数としたとき、 S_1, S_2 は

$$S_1 = \int_{355}^{375} T(\lambda) d\lambda,$$

$$S_2 = \int_{400}^{830} T(\lambda) d\lambda,$$

であらわされ、 $w_1 = 20$ (=375~355)、 $w_2 = 430$ (=830~400) である。 $S_1/w_1, S_2/w_2$ は重みづけされた透過領域と非透過領域の面積である。前者が大きいほど、後者が小さいほど、つまり FOM が小さいほど狙いの材料に近い、ということになる。

上記の特性を評価するには、ナノ粒子の透過スペクト

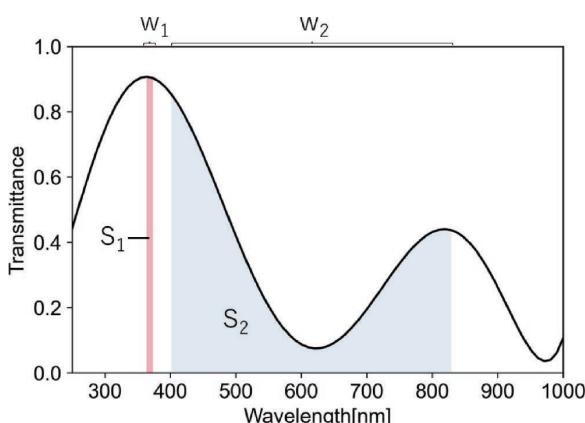


図1 透過スペクトルと性能指數を計算するためのパラメータの関係。目標とする材料は重みづけされた面積である S_1/w_1 が大きく、 S_2/w_2 が小さい材料

Parameters for calculating the structural figure of merit (FOM) of core shell nano particles. The desired particles correspond to a large value of S_1/w_1 and small value of S_2/w_2

ルを得る必要がある。本研究では、Mie 散乱シミュレーター Scattnlay¹⁴⁾ を用いて算出した。真空中に対象のナノ粒子が一つ存在する場合の波長 355~830 nm の光に対する吸収効率係数 $Q_{abs}(\lambda)$ と散乱効率係数 $Q_{sca}(\lambda)$ を計算した。この和から散逸効率係数 $Q_{ext}(\lambda)$ が求められる ($Q_{ext}(\lambda) = Q_{abs}(\lambda) + Q_{sca}(\lambda)$)。Scattnlay で $Q_{abs}(\lambda)$ と $Q_{sca}(\lambda)$ を計算するにあたり、ナノ粒子を構成する材料の光学定数 (屈折率 $n(\lambda)$ と消衰係数 $k(\lambda)$) が必要であり、公開データベース¹⁵⁾ を参照した。得られた $Q_{ext}(\lambda)$ を基にして、ナノ粒子が均一に真空中に分散していると仮定し、下記の式で透過スペクトル $T(\lambda)$ を算出した。

$$T(\lambda) = \exp[-Q_{ext}(\lambda) \times S \times C \times L]$$

ここで、 S はナノ粒子の直径から求まる断面積、 C はナノ粒子の数密度、 L は光を透過させるナノ粒子が分散している領域の光路長である。本研究では、ナノ粒子の体積密度が 5 vol% になるように C を算出し、 L は 1 μm と設定した。なお、粒子間の相互作用による影響は考慮していない。

2.2 探索範囲と最適化アルゴリズム

コアシェルナノ粒子の最適化にあたり、探索する範囲を決める必要がある。今回の粒子構造として、一つのコアと 4 層のシェルを持つ構造を想定した。より具体的には、コアは 20, 50, 75, 100 nm、シェル厚みは 2, 4, 6, 8 nm のいずれかとした。またコアとシェルを構成する材料は、公開データベース¹⁵⁾ の中で波長 300 nm~900 nm の光学定数データが存在する無機材料 70 種 (表1) を探索範囲の対象とした。

上記から所望の光学特性をもつナノ粒子の最適化問題は、コア径は 4 つの選択肢、4 層のシェルは各シェル厚みが 4 つの選択肢、それぞれのコアとシェルの材料は 70 種類の選択肢があり、それらから最もよい組み合わせを

表1 最適化の対象とした 70 種の無機材料
70 inorganic materials targeted for optimization

Ag	BiFeO ₃	Fe	InP	MoS ₂	Sc ₂ O ₃	TiN
Al	C	Fe ₂ O ₃	InSb	MoTe ₂	Se	TiO ₂
Al ₂ O ₃	CdS	Fe ₃ O ₄	KCl	NaCl	Si	V
AlAs	CdSe	GaAs	Li	Ni	SiC	VC
AlSb	CdTe	GaN	Lu	Os	SiO ₂	VN
Au	Co	GaP	Mg	Pb	Ta	W
B ₄ C	Cr	GaSb	MgH ₂	PbSe	Te	Zn
BaF ₂	CsBr	Ge	Mn	Pd	Ti	ZnO
Be	CsI	GeO ₂	Mo	Pt	TiC	ZnS
Bi	Cu	InAs	MoO ₃	Rh	TiH ₂	Zr

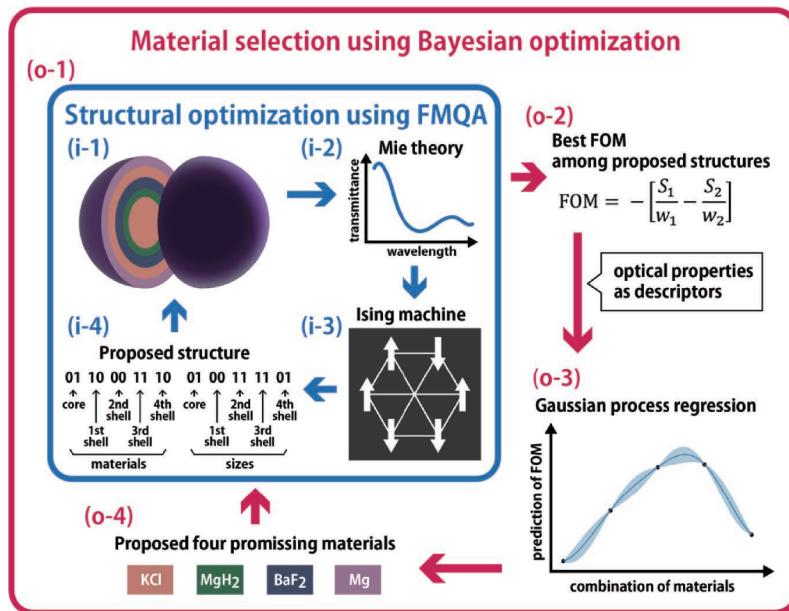


図 2 FMQA とベイズ最適化を組み合わせた最適化手法の概略図。内側水色 (i-1~4) は FMQA を用いたコアシェルナノ粒子の構造最適化、外側赤色 (o-1~4) は、材料の光学特性を説明変数としたベイズ最適化を用いたコアシェルナノ粒子の材料候補の選定（参考文献 5 から転載）

Process flow of the proposed optimization method obtained by combining factorization machine with quantum annealing (FMQA) and Bayesian optimization. In the inner loop, procedure from (i-1) to (i-4) is repeated, and FMQA was used to optimize the structure of the core–shell nanoparticles (CSNPs) using Ising machines. In the outer loop, procedure from (o-1) to (o-4) is repeated, and Bayesian optimization was used to select the constituent materials of the CSNPs with the corresponding optical properties as the descriptors. (Reprinted from Ref. 5)

選び出す、いわゆる組み合わせ最適化問題として設定できた。組み合わせ最適化問題の最適化法は問題に応じて色々と提案されているが、材料開発にも適用可能な方法の一つに FMQA¹⁶⁾がある。FMQA はイジングマシンを用いたブラックボックス最適化アルゴリズムの一つであり、いくつかの材料開発に応用されている¹⁶⁻¹⁸⁾。この方法は、探索対象を 2 進法で表現しさえすれば、様々な系に適用できる点が強みであるが、同じく材料開発でよく用いられているガウス過程回帰を使ったベイズ最適化のように、記述子によって材料候補があらかじめ一覧化されているような最適化問題には適さない。

そこで我々は、その両者の特性を活かした最適化手法を開発した。アルゴリズムの概略図を図 2 に示す。本アルゴリズムはコアシェルナノ粒子の構造最適化 (i-1~4) と材料選定 (o-1~4) の二つに大別される。コアシェルナノ粒子の構造最適化では、事前に 4 種類の材料を選定した上で、FMQA を用いてコア径・シェル厚み・材料をそれぞれの四つの選択肢から選定する。FMQA では、問題を二進法で表現する必要があるが、コア径、シェル厚

表 2 コアシェルナノ粒子のコア径、シェル厚み、構成材料の 2 進法表現

Binary representations of the core radius, shell thickness, and constituent material of the CSNPs

ビット	コア直径 [nm]	シェル厚み [nm]	材料
00	20	2	材料 1
01	50	4	材料 2
10	75	6	材料 3
11	100	8	材料 4

み、材料の 4 種類の表現方法を表 2 に示した。例えば、コア径が 50 nm、シェル厚みが内側から 2, 4, 6, 8 nm で、材料が内側から [材料 3, 材料 1, 材料 1, 材料 4, 材料 4] のナノ粒子の場合は、コア径、シェル厚み、材料の順番で、数字を並べていくと、01000110111000001111 という 20 桁の 2 進法で表現できる。なお、この場合の候補数の全数は 1048576(2²⁰)である。FMQA による最適化

を実行する際は、最初にランダムな10組のナノ粒子（10組の20桁のビット列）を初期のデータベースとして用意し、それぞれのナノ粒子に対して透過率をシミュレーションにより評価し、FOMを計算した。それらの初期データベースを基に、FMQAを用いて100サイクルの最適化を実施した。なお、1サイクルあたり3つの最適化を並列で実施しており、最終的には330回のFMQAによる最適化を実施した。

FMQAによるコアシェルナノ粒子の構造の最適化の際に、材料候補は「事前に選定した4種類の材料」としたが、表1の70種の材料から4種の材料を選ぶ手法としてガウス過程回帰を用いたベイズ最適化を適用した。コアシェルナノ粒子の光学特性である透過率は、構成する材料の光学特性である光学定数の影響を強く受けると考え、材料の光学定数を説明変数として利用することで最適化効率が向上すると考えたためである。しかし、FMQAでは説明変数を用いることはできないためガウス過程回帰によるベイズ最適化を適用した。ガウス過程回帰の説明変数は、4つの材料の光学定数からなる26次元ベクトルによって定義した。具体的には、4つの材料の屈折率と消衰係数を、波長範囲300~900 nmで平均化し50 nm間隔で離散化した。FMQAを実行する際に用いたFOMをベイズ最適化における目的関数として使用した。ベイズ最適化では、期待改善量（Expected Improvement, EI）を獲得関数としてPHYSBOパッケージ¹⁹⁾を用いた。初期データセットとして、10組の材料の組み合わせをランダムに生成しそれらのFOMを事前に評価した。ベイズ最適化での総サイクル数は350とした。

改めて最適化全体の流れを説明する。最初にベイズ最

適化により4つの材料が選定され（図2(o-4)）、この4つの材料を用いたときのコアシェルナノ粒子の構造の最適化がFMQAによりなされる（図2(o-1)）。最もよいFOMの値は、その4つの材料の組み合わせにおけるFOMとしてデータベースに格納される（図2(o-2)）。その後、材料の光学特性を説明変数としてFOMを推算するガウス過程回帰を行い（図2(o-3)）、そのモデルを用いてFOMが最良となりうる4つの材料候補を提案する。4つの材料候補に対してFMQAによる構造最適化を行う、という流れである。

3. 結果と考察

3.1 FMQAを用いたナノ粒子の最適化

FMQAを用いることで、ナノ粒子構造最適化が効率に進んでいるかを確認するために、材料は事前に4種類を選定した上で、FMQA部分のみ（図2のi-1~4のみ）で最適化を行った。なお、テストケースとして10ケース実施し、各10ケースにおける材料4種もランダムに変更した。結果を図3に示す。図3は、最適化サイクル数を横軸に、各サイクル時点における最小のFOM値（3回の試行のうち最小値）を縦軸に示している。図3を見ると、100サイクル後においてはいずれのケースでも十分に低いFOM値を持つ構造が得られていることが分かる。なお、200サイクルまで行っても、FOMの大きな改善は見られなかったことから、構造最適化の総サイクル数を100に固定することとした。

更に、FMQAが効率的なのかを確認するためにランダム探索との比較を行った。ランダム探索は条件をFMQAと同じとした上で、10ケース全てに対して100サイクル

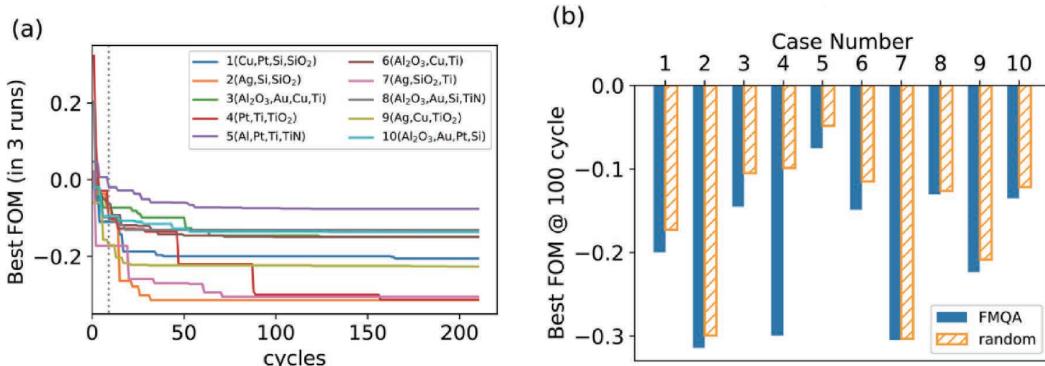


図3 (a) FMQA最適化におけるサイクル数と最小FOMの関係。点線はFMQAの初期データ生成のためのランダム最適化との切り替え点、括弧書きは材料を示す。一部のケースで材料が3種になっているが、4種の中で2種の材料が重複した場合である。(b) FMQA最適化とランダム最適化の100サイクル時の最良のFOM値（参考文献5から転載）

(a) Best FOM values obtained using the FMQA method for structural optimization. The dotted line indicates the switching point from random optimization to FMQA. Note that, in some cases, the number of selected materials is three because overlap limitation is not imposed in the selection of the four materials. (b) Comparison of the best FOM values yielded by FMQA and random optimization for each case. (Reprinted from Ref. 5)

すべての構造をランダムに生成して実施した。100サイクル時点における最小のFOM値の比較を図3の(b)に示した。すべてのケースにおいて、FMQAはランダム最適化よりも低いFOM値を持つ構造を探索できており、FMQAがコアシェルナノ粒の構造を効率的に最適化できることが分かる。

3.2 FMQAとベイズ最適化の組み合わせによるナノ粒子の最適化

2.2で説明したFMQAによる構造最適化とベイズ最適化による材料選定を組合せたアルゴリズムを用いて、70種類の材料を対象にコアシェルナノ粒子の最適化した結果を図4に示す。独立な試行を3回繰り返し、得られたFOMの最小値のサイクル依存性を図4(a)にプロットした。いずれのケースでも、サイクルを進めることでFOMが小さくなっていること、最適化が進んでいることが確認できる。ここで、最もFOMが小さいナノ粒子について透過スペクトルを図4(b)に示した。365 nm付近では0.8以上の高い透過率を維持しつつも、可視光域では広い波長

範囲にわたって透過率が0.2以下になっており、目標とする光学特性を有するナノ粒子が得られていることが確認できる。また図4(c)に、最もFOMが小さいナノ粒子の散逸 Q_{ext} 、吸収 Q_{abs} 、散乱 Q_{sca} 効率係数を示した。透過率の元になる Q_{ext} は、 Q_{abs} と Q_{sca} の和であることを述べたが、この図から散乱効率係数 Q_{sca} の影響は小さく、吸収 Q_{abs} による影響が主であることが確認できる。

さらに、最適化で得られたナノ粒子の中から、FOMが小さい順に10個の粒子を抽出した結果を表3にした。これらのナノ粒子の特徴として、ナノ粒子のサイズは40 nm程度のナノ粒子であり、材料は最外周のみが金属であるMgもしくはPbの2 nmのシェルになっていること、それ以外のシェル・コアともに非金属材料であることが確認できる。なお、実際にこれらのナノ粒子を製造することを考えるとMgは大気中の酸化、Pbは毒性といった観点から懸念が生じる。本研究では代替材料の探索指針を得るために、粒子のスペクトル等の解析を行い、どのような光学定数を持つ材料が必要かの指針も検討しており、詳細は参考文献5を参照頂きたい。

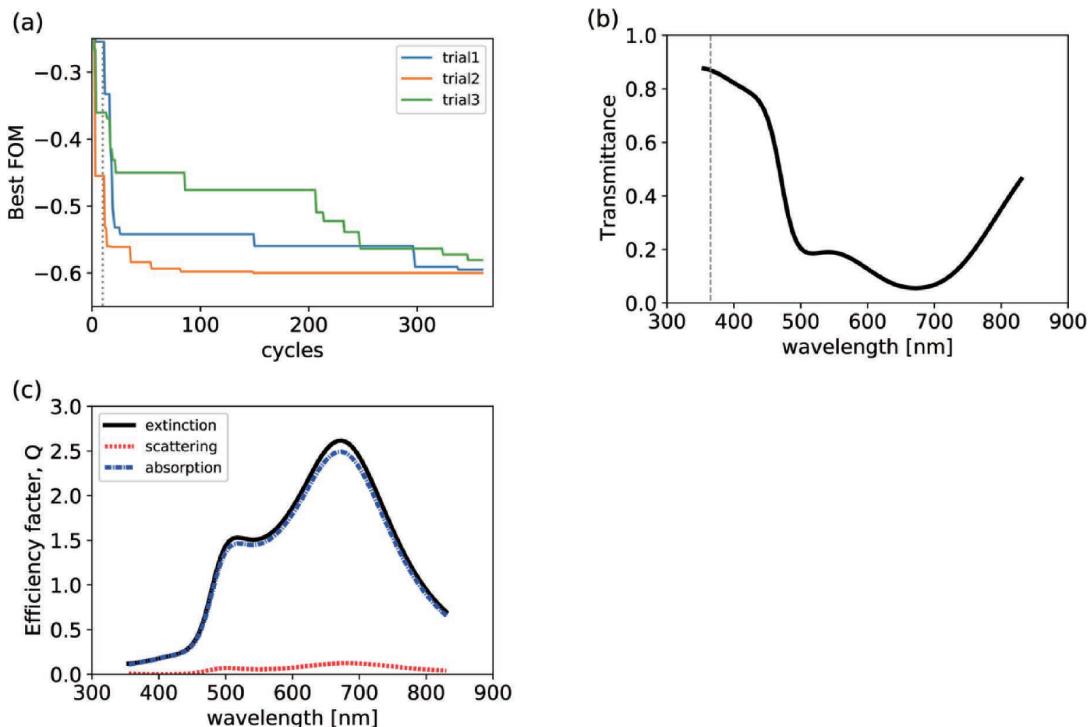


図4 (a) FMQAとベイズ最適化を組合せた最適化における試行回数とFOMの関係。点線はFMQAの初期データ生成のためのランダム最適化との切り替え点を示す。(b) 最もFOMが小さくなったコアシェルナノ粒子の透過スペクトル。点線は透過させたい波長である365 nmを示す。(c) 最もFOMが小さくなったコアシェルナノ粒子の散逸、散乱、吸収効率係数(Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs}) (参考文献5から転載)

(a) Best FOM values obtained using the combined FMQA and Bayesian optimization method for three independent trials. The dotted line indicates the switching point from random optimization to FMQA. (b) Transmittance spectrum of the best core shell nano particle. The dotted line indicates the target wavelength. (c) Extinction, scattering, and absorption efficiencies of the best core shell nano particle as functions of wavelength. (Reprinted from Ref. 5)

表3 最適化により得られたFOM Top10のコアシェルナノ粒子
Top 10 core shell nano particles yielded by the proposed optimization technique

順位	FOM	粒子直径	コア直径	シェル厚み				材 料				
				1層 [nm]	2層 [nm]	3層 [nm]	4層 [nm]	コア	1層 shell	2層 shell	3層 shell	4層 shell
1	-0.600	34	20	2	6	4	2	MgH ₂	BaF ₂	KCl	KCl	Mg
2	-0.598	40	20	4	6	8	2	BaF ₂	KCl	KCl	KCl	Pb
3	-0.595	40	20	8	8	2	2	BaF ₂	SiO ₂	BaF ₂	SiO ₂	Pb
4	-0.595	40	20	8	4	6	2	BaF ₂	SiO ₂	SiO ₂	BaF ₂	Pb
5	-0.594	36	20	8	2	4	2	MgH ₂	BaF ₂	CsBr	BaF ₂	Mg
6	-0.593	40	20	8	4	6	2	SiO ₂	SiO ₂	BaF ₂	SiO ₂	Pb
7	-0.593	40	20	8	2	8	2	SiO ₂	SiO ₂	NaCl	SiO ₂	Pb
8	-0.593	40	20	2	8	8	2	NaCl	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Pb
9	-0.593	38	20	6	8	2	2	KCl	SiO ₂	NaCl	KCl	Pb
10	-0.593	40	20	8	4	6	2	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	NaCl	Pb

表4 最適化により提案された金属二重シェル構造を持つコアシェルナノ粒子
Core shell nano particles with a double-shell structure yielded by the proposed optimization technique

順位	FOM	粒子直径	コア直径	シェル厚み				材 料				
				1層 [nm]	2層 [nm]	3層 [nm]	4層 [nm]	コア	1層 shell	2層 shell	3層 shell	4層 shell
34	-0.574	72	50	2	8	8	4	SiO ₂	Mg	SiO ₂	BaF ₂	Mg
36	-0.573	70	50	2	8	6	4	BaF ₂	Mg	BaF ₂	BaF ₂	Mg
37	-0.571	72	50	2	8	8	4	KCl	Mg	KCl	BaF ₂	Mg
39	-0.570	64	50	2	4	6	2	BaF ₂	Pb	SiO ₂	SiO ₂	Pb
40	-0.570	58	50	2	2	2	2	KCl	KCl	Mg	KCl	Mg

3.3 二重シェル構造の可能性

最適化で見つかった上位10位のナノ粒子はいずれも金属シェルは1層であり、金属が2層含まれる構造（以下、二重シェル構造と呼ぶ）は含まれていなかった。一方、上位40位まで確認すると、MgまたはPbの二重シェル構造のナノ粒子が5つ選定されていた。その結果を表4に示した。また、具体例として、40位のナノ粒子の透過スペクトルと効率係数を図5の(a), (b)に示した。このナノ粒子は、直径54 nm のKClコアの周りに、2 nm のMgシェル、2 nm のKClシェル、最外層に2 nm のMgシェルが存在する。図5(a)を、最もFOMの小さかったナノ粒子のスペクトルである図4(b)と比べると、可視光域の透過度が高い傾向にあるが、目的に十分近い形状をしていることがわかる。一方で、効率係数のスペクトル図5(b)を見ると、散乱効率係数 Q_{sca} の影響が大きいことに加えて、吸収効率係数 Q_{abc} が二つの山をもつ形状となっていることが確認できる。この二つの山の吸収ピークがあることで、400~830 nmでの広い範囲で非透過性を実現している。このことから、吸収ピークをうまくコントロールすることができれば、さらにFOMを低下させることができると可能性がある。この方針について確認するために、Mgシェルを2層持つナノ粒子について、内

側のシェルの大きさを変えた場合の効率係数の変化を調べた。Mgシェルの厚みは内側、外側ともに2 nmとし、最外層の半径を50 nmに固定して、内側のMgシェルの外側の半径を15, 25, 35 nmとした場合の計算を行った。なお、Mg以外の部分は真空とした。結果を図5(d)に示した。各々のMgシェルに由来するピークが2つ確認できる。シェル間の距離が遠い場合、長波長側に大きなピークが現れる。一方で、シェル同士を近づけると、低波長側に大きなピークが現れる。そして中間程度の距離の場合にはっきりとしたダブルピークをもつ構造となり、広い波長領域で低透過性を実現できることがわかる。つまり、このように幅広い領域での吸収が必要な場合には、2層シェルも重要な候補となりうる構造であることがわかった。このように広大な探索空間から材料および構造最適化を行うことで、目的に即したバラエティに富んだコアシェルナノ粒子が提案できることもわかった。

3.4 組み合わせ最適化のためのイジングマシンの利用

ナノ粒子の構造最適化では、FMQAを用いることを述べたが、イジングモデルの解を求める必要がある。イジングモデルの解法は、最も手軽な方法だと通常のコンピューターを用いて焼きなまし法を実装したソフトウエ

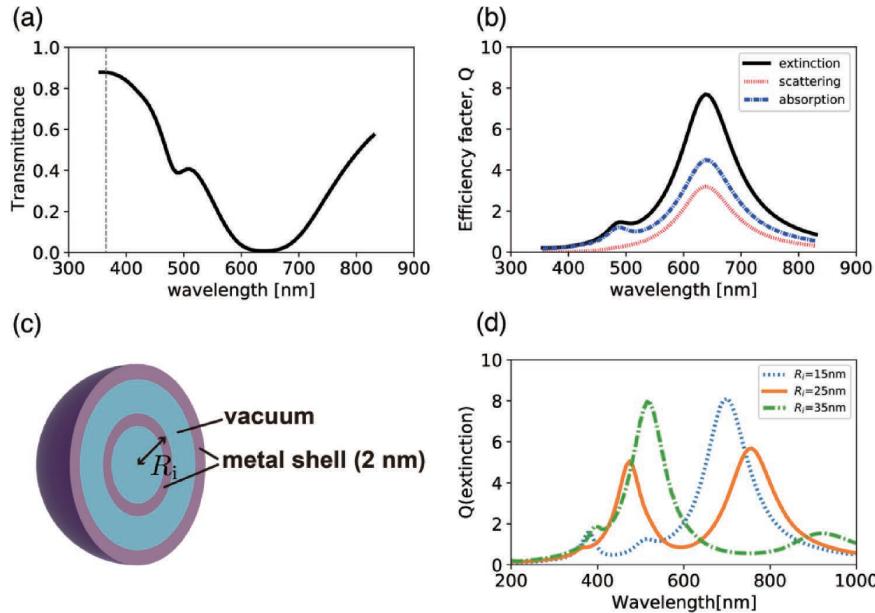


図 5 Mg からなる二重シェル構造を持つコアシェルナノ粒子の (a) 透過スペクトルならびに (b) 散逸, 散乱, 吸収効率係数の波長依存性。(a) の点線は透過させたい波長である 365 nm を示す。(c) 金属シェル 2 層と真空層からなる二重シェル構造の概念図。(d) Mg からなる二重シェル構造で、内側のシェル直径を変量した場合の散逸効率係数の変化。(参考文献 5 から転載)

Optical properties of double-shell core shell nano particles composed of Mg ranked 40th: (a) transmittance spectrum and (b) extinction, scattering, and absorption efficiencies as functions of wavelength. The dotted line in (a) indicates the target wavelength. (c) Schematic of the double-shell structure focused only Mg. The optical constants of vacuum were used for the core and the second shell. (d) Extinction efficiency as a function of wavelength for different inner Mg shell radius R_i for the structure illustrated in (c). (Reprinted from Ref. 5)

アを用いる方法がある。一方で、D-Wave 社が提供する量子アニーリングマシン²⁰⁾を代表に、イジングモデルを用いた組み合わせ最適化問題の解法に特化した専用機であるイジングマシンが多く公表されており²¹⁾、それらを用いる方法がある。本研究でも、最適化を行うという作業自体の高速化やより大きな問題への適用を目指して、イジングマシンの活用を試みた。ハードウェアの大きな区分として量子デバイスを用いたものと GPU を用いたものがある。FMQA を用いる際、ビット間が全結合であることが求められるが、量子アニーリングマシンは完全結合グラフではない。一方、GPU ベースのイジングマシンは、多数のビットを完全結合グラフで扱うことができる。そこで本研究では GPU ベースのイジングマシンを適用し、ソフトウェアを用いた焼きなまし法による解法との比較を実施した。企業の研究開発において、外部の計算リソースを用いることで、どの程度時間が短縮されるかは重要なポイントである。

GPU ベースのイジングマシンとして、Fixstars Amplify Annealing Engine²²⁾を用いた。比較対象の焼きなまし法は、Intel Xeon プロセッサを搭載したワークステーション

表 5 ソフトウェアで実装された焼きなまし法と GPU ベースのイジングマシンを用いた場合の最適化時間の比較
Comparison of optimization time between software-implemented annealing solver and GPU-based Ising machine

工 程	ソフトウェア実装 焼きなまし法	GPU ベース アニーリング マシン
全計算時間 [sec]	3866	830
(内訳) [sec]		
初期データ生成他	19	22
FMQA (200 cycles)	3847	813
FMQA 内訛	イジング モデルの求解	3500 (17.5 s/it)
	FOM 評価, モデル訓練他	347
		433

と FMQA プログラムに実装されている焼きなまし法を用いた。なお、最適化自体は、3.1 で示した問題の一つを用いた。計算時間の結果を表 5 示す。計算全体が 1/4 程度の時間で完了していることが分かるが、特にイジング

モデルの解を求める部分が 1/10 程度になっており、イジングマシンを用いることで高速化されることが確認できた。より大きな問題を解く場合は、外部のイジングマシンの利用により開発を加速することができると期待できる。

4. おわりに

本研究では、コアシェルナノ粒子の最適化アルゴリズムの開発を行い、イジングモデルを用いた最適化手法である FMQA と、機械学習を用いたペイズ最適化を組み合わせた新しい手法を提案した。FMQA はコアシェルナノ粒子の構造を最適化するために使用され、ペイズ最適化はコアシェルナノ粒子の構成材料を選定するために用いた。

FMQA による構造の最適化についてランダム探索との比較を行い、効率的に最適化ができることが確認できた。開発されたアルゴリズムを用いて設計されたコアシェルナノ粒子は、波長 355~375 nm の紫外線に対して透明であり、波長 400~830 nm の可視光に対して不透明という、目標とする光学特性に従った粒子であることが確認できた。また、最適化の結果から二重シェル構造をもつコアシェルナノ粒子についても目標とする特性を実現できる可能性があることを確認することができた。また、組み合わせ最適化問題の求解に特化した GPU ベースのイジングマシンを活用することで最適化に必要となる時間を効率化できることも確認した。

近年、材料設計のためにデータ駆動型の最適化技術が多く提案・開発されている。そのような中、本研究の結果は目標とする課題や特性に応じて複数の最適化手法をうまく組み合わせることで、広大な探索空間から適切な材料を効率的に探し出せることを示している。今後も、材料開発に求められる難易度がますます高まることが予想されるが、本研究で得られた知見を活用することで、社会に求められる材料開発の迅速化に貢献していきたい。

謝 辞

イジングマシンの計算では、株式会社 Fixstars Amplify が提供する Fixstars Amplify Annealing Engine を使用させていただきました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Curto, J. Dowsett, A. P. Kao, G. Tozzi and A. H. Barber, *Scientific Reports*, **15**, 6278 (2025).
- 2) H. Zhang, A. Li, J. Wu and D. Yang, *Composites Part*

- B*, **298**, 112373 (2025).
- 3) S. Sen, M. Palabathuni, K. M. Ryana and S. Singh, *ACS Energy Lett.*, **9**(8), 3694–3718 (2024).
 - 4) K. Terayama, M. Sumita, R. Tamura and K. Tsuda, *Acc. Chem. Res.*, **54**(6), 1334–1346 (2021).
 - 5) M. Urushihara, M. Karube, K. Yamaguchi and R. Tamura, *Adv. Photonics Res.*, **4**, 2300226 (2023).
 - 6) R. Tamura, R. Inaba, M. Watanabe, Y. Mori, M. Urushihara, K. Yamaguchi and S. Matsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater. Meth.*, **4**, 4 (2024).
 - 7) M. Urushihara, K. Yamaguchi and R. Tamura, *AIP Advances*, **14**, 125008 (2024).
 - 8) S. Das, J. P.-Ramirez, J. Gong, N. Dewangan, K. Hidajat, B. C. Gates and S. Kawi, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 2937–3004 (2020).
 - 9) R. Jenjob, T. Phakkeeree and D. Crespy, *Biomater. Sci.*, **8**, 2756–2770 (2020).
 - 10) H. Gonome, T. Hira, B. J. Lee and M. Kashiwagi, *Applied Physics Letter*, **119**, 133903 (2021).
 - 11) Y. Hu, R. C. Fleming and R. A. Drezek, *Optics Express*, **16**(24), 19579–19591 (2008).
 - 12) A. Sheverdin and C. Valagiannopoulos, *Physical Review B*, **99**, 075305 (2019).
 - 13) S. So, J. Mun and J. Rho, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **11**, 24264–24268 (2019).
 - 14) O. Peña and U. Pal, *Computer Physics Communications*, **180**, 2348–2354 (2009).
 - 15) M. N. Polyanskiy, “Refractive index database,” <https://refractiveindex.info>. Accessed on 2021-06-10
 - 16) K. Kitai, J. Guo, S. Ju, S. Tanaka, K. Tsuda, J. Shiomi and R. Tamura, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 013319 (2020).
 - 17) T. Matsumori, M. Taki and T. Kadowaki, *Sci. Rep.*, **12**, 12143 (2022).
 - 18) K. Nawa, T. Suzuki, K. Masuda, S. Tanaka and Y. Miura, *Phys. Rev. Applied*, **20**, 024044 (2023).
 - 19) Y. Motoyama, R. Tamura, K. Yoshimi, K. Terayama, T. Ueno and K. Tsuda, *Comput. Phys. Commun.*, **278**, 108405 (2022).
 - 20) <https://www.dwavesys.com/>
 - 21) 野澤哲生, 日経クロステック, 2021.8.26, <https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/01755/00002/> (2025/7/13 Access)
 - 22) <https://amplify.fixstars.com/>



漆原 誠 Makoto URUSHIHARA
開発 PMO-A2
プロジェクトリーダー



軽部 允也 Masaya KARUBE
開発 PMO-B1
研究員



田村 亮 Ryo TAMURA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
マテリアル基盤研究センター
チームリーダー
博士（理学）



山口 健志 Kenji YAMAGUCHI
開発 TMO 解析領域
主席研究員
博士（理学）

固溶強化型銅合金の元素選択： 実験データ、第一原理計算と機械学習を用いたモデル化

山口 健志 井上 雄基 有澤 周平 松野下 裕貴
伊藤 優樹 末廣 健一郎 森 広行 牧 一誠

Element Selection for Solid Solution Copper Alloys:
Modeling Using Experimental Data, First-Principles Calculations, and Machine Learning

Kenji YAMAGUCHI Yuki INOUE Shuhei ARISAWA Hirotaka MATSUNOSHITA
Yuki ITO Ken'ichiro SUEHIRO Hiroyuki MORI Kazunari MAKI

Abstract

In this study, a comprehensive elemental screening framework is proposed to predict the solid solution strengthening and electrical resistivity of copper alloys. Electrical resistivities are predicted by first-principles calculations, and a high degree of accuracy is obtained. Two models are considered to predict the solid-solution strengthening. One of them uses the generalized critical resolved shear stress formula and provides a reasonable accuracy for a testing set of our experimental data. The other model using machine learning has a high prediction performance for the testing set. Combining the predicted electrical resistivity and solid-solution strengthening, we establish a figure-of-merit formula for the comprehensive elemental screening. All solute elements, H to Rn, including hypothetical copper alloys are ranked, and the less studied Cu-Au, -Hg, and -Tl are predicted to be high-performance structures. From economic, environmental, and healthcare perspectives, Cu-Mg is an appropriate choice according to the results.

キーワード：銅固溶合金，材料設計，MI，第一原理計算，MSP[®]

1. はじめに

さまざまな銅合金は、電気的、機械的、物理的特性のユニークな組み合わせにより広く使用されており、近年のモビリティーの電化・電動化、AIの発展などによって、その需要は高まっている。固溶強化型の銅合金は、製造プロセスが簡単でコストが低く、機械的強度と電気伝導性のバランスが良いことが知られている。当社は独自の合金設計技術^{1,2)}を元にCu-Mg系固溶強化型合金「MSP[®]シリーズ」を開発し、幅広く市場に受け入れられている。文献2に示した通り、固溶強化の尺度としてKingの文献³⁾の有効原子半径、元素ごとの抵抗率の増加の尺度としてLindeの文献⁴⁾のデータを用いる合金設計指針を確立し、それ以前に知られていた銅固溶合金の限界に対してさらに高いレベルでの高強度と高導電性の両立を示し上市に至ったわけであるが、文献3、4の一方または両方から漏れた元素とCuの組み合わせに対して網羅的に調査できていないという懸念は残った。そこで、NIMS-MMC-CoEの発足に際し、改めて蓄積した実験データとシミュレーションや機械学習を用いてこの問題に立ち返

ることとした。機械学習などデータ科学を援用した材料開発、いわゆるマテリアルズインフォマティクス(MI)をNIMSとの協力の下で遂行するにあたって、その抛つて立つ実験データに関しては、NIMS-MMC-CoEの発足以前に当社で蓄積したデータを用いてモデル化を遂行し、その検証用に新たに実験データを取得する方針とした。また、実験データに含まれていない元素に対する予測性を得るために第一原理計算による計算量を活用する方針とした。われわれ以前にも銅合金を対象としたMIによるモデル化の試みは存在したが^{5,6)}、周期表上のさまざまな元素に対する網羅的な取り組みはわれわれが初めてであった⁷⁾。

2. 方 法

2.1 モデル化の方針

本研究で構築したモデルの全体像の概略を図1に示す。本研究においては、Cuと原子番号の1から86(HからRn)の元素からなる2元固溶合金のすべてに対して、第一原理計算を用いて弾性定数と電気伝導率を計算し、データベースを作成した。機械特性のモデル化に関して

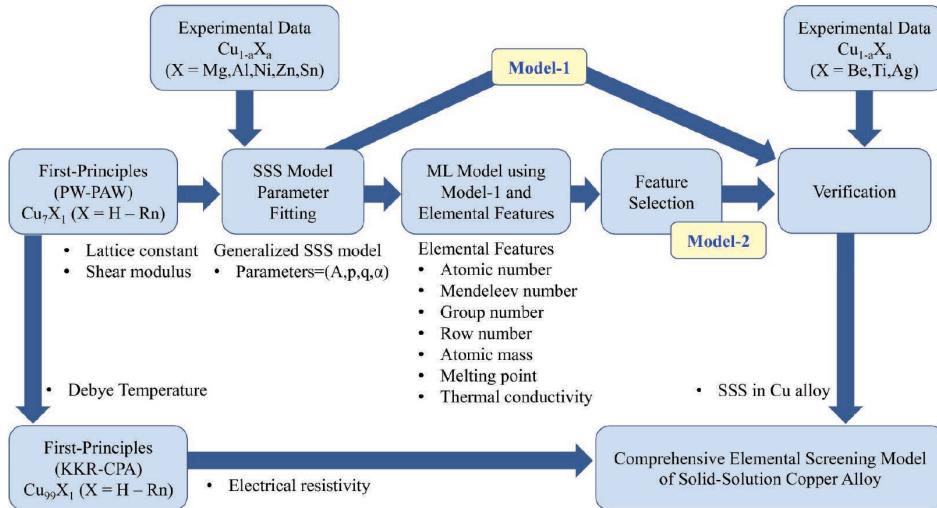


図1 本研究で開発した銅固溶合金モデルの概念図

Framework of the comprehensive elemental screening of solid solution copper alloys

は文献^{8,9)}に示されたモデル式へのフィッティングに計算結果と実験データを用い、予測モデルの改善と検証を機械学習モデルに基づいて実施した。

2.2 実験データ

サンプル作製と特性評価手法は、文献1に示されており、ここではその詳細には触れない。ただし、MIという言葉や概念が一般化する以前に、目的に合致したデータセットの整備の観点で、結晶組織の大きさと圧延率を揃えた上で、元素組成に依存したデータの取得を行った点は改めて強調しておきたい。本研究で用いたデータに対して、仕上冷間圧延において再結晶粒の粒径を40 μm、圧延率を75%に統一して試料を作製している。固溶強化の実験値は0.2%耐力を用い、電気伝導特性は四探針法による電気抵抗率の常温での測定値を用いた。

学習用には以下の19データを用いた。Cu, Cu100-xMgx (x = 0.7, 2, 3, 4, 5, and 6 atom%), Cu100-xAlx (x = 4, 8, and 12 atom%), Cu100-xZnx (x = 8, 13, and 20 atom%), Cu100-xSnx (x = 0.4, 1, 2, and 3 atom%), Cu100-xNi (x = 3 and 6 atom%)。これらの添加元素は、銅固溶合金の添加元素として一般的に良く用いられる元素¹⁰⁾である。検証用には以下の6データを用いた。Cu100-xBex (x = 12 atom%), Cu100-xTix (x = 0.5 and 5 atom%), Cu100-xAgx (x = 2, 3, and 4 atom%)。3つの検証用データの元素は以下のような観点で選定した。Beは実験的に用意した元素の中で最も軽く、かつ高特性を示すことが知られている¹⁰⁾。Tiは遷移元素の中では高い固溶率を示しつつ高強度である¹⁰⁾。AgはCuと同族でありながら、銅固溶合金を形成することで高強度・高導電性を示すことが知られており¹⁰⁾、その特性を予測可能であるかを確認するため、検証用として取り分けて(Hold-out)、学習に用いないこととした。

2.3 固溶強化のモデル化

0.2%耐力に対して、文献^{11,12)}で示された“generalized critical resolved shear stress formula”を固溶強化モデルとして用いた(以下、Model-1とする)。Model-1は

$$\sigma - \sigma_0 = A \cdot G \cdot \varepsilon^p \cdot x^q \quad (1)$$

と示され、ここで $\sigma - \sigma_0$ は純銅を基準とした0.2%耐力の増加量、Gはせん断弾性率、xは添加元素のモル分率、 ε は以下に示すミスマッチパラメータ、A, p, qは定数である。 ε は、弾性定数のミスマッチパラメータ ε_G 、格子定数のミスマッチパラメータ ε_l を用いて

$$\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_G)^2 + (\alpha \cdot \varepsilon_l)^2} \quad (2)$$

と表され、パラメータ α は添加元素と相互作用して固溶強化をもたらす転位の種類を示しており、 $3 < \alpha < 16$ はらせん転位、 $\alpha > 16$ は刃状転位である。また、 ε_G 、 ε_l は

$$\varepsilon_G = \frac{\delta_G}{1 + 0.5|\delta_G|}; \quad \delta_G = \frac{1}{G} \cdot \frac{dG}{dx}; \quad \varepsilon_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dx} \quad (3)$$

と示される。ここで l は立方晶である銅合金の格子定数である。本研究において A, p, q, α は、第一原理計算に基づく G, l の結果を用い、0.2%耐力の実験値が式(1)に従うとしてフィッティングを行い決定した。さらに固溶強化のモデルの予言性を高めるため、特微量として添加元素の特微量と Model-1 を用いた機械学習モデル(以下、Model-2とする)を検討した。フィッティングあるいは学習に用いていない検証用のデータで Model-1, Model-2 のモデル検証を行った。

2.4 第一原理計算による計算量

第一原理計算による銅固溶合金の格子定数と弾性率を評価するため、密度汎関数法に基づき、平面波基底法に

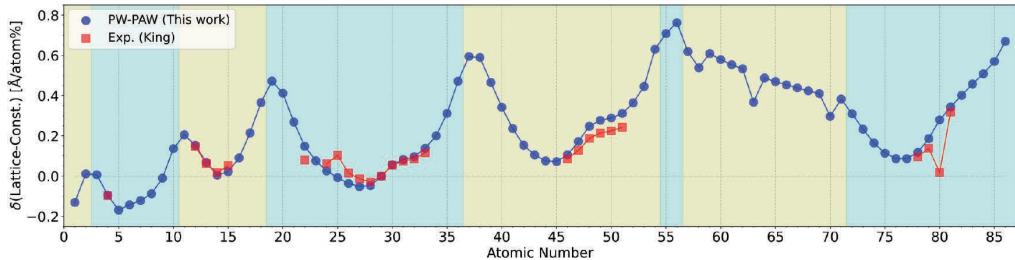


図2 銅固溶合金の添加元素による格子定数の変化量。PW-PAWは本研究での計算結果を表し、Exp.はKingによる実験結果を表す³⁾

Deviations of the lattice constants of solid solution copper alloys by each element

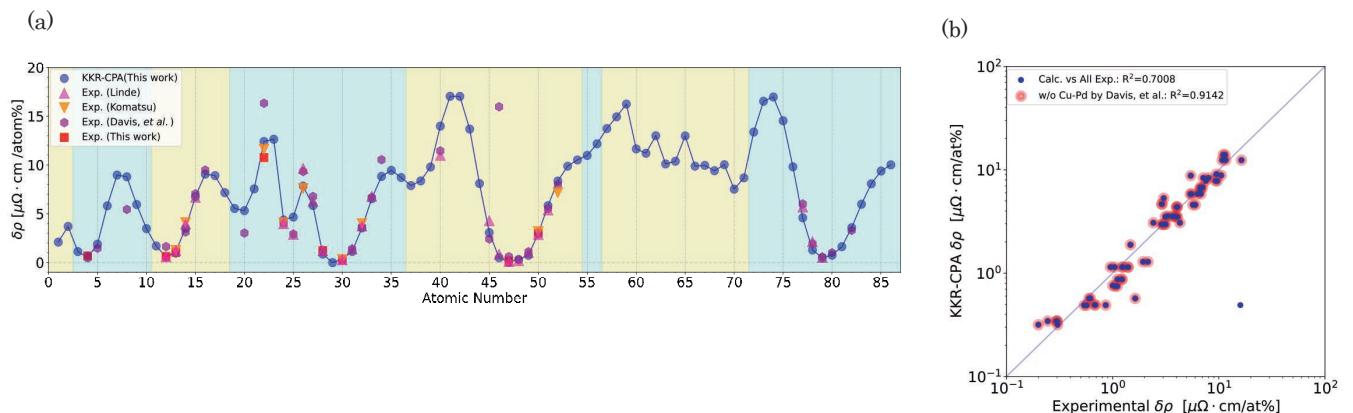


図3 銅固溶合金の添加元素による電気抵抗率上昇の計算値および実験値。(a) HからRnまでの電気抵抗率上昇。KKR-CPAは本研究による計算結果。実験値はLinde⁴⁾, Komatsu¹³⁾, Davis, et al.¹⁰⁾,と本研究によるものである。(b)実験結果と計算結果の比較。Davis等¹⁰⁾のCu-Pd以外は、極めて良い一致を示す

Calculated and experimental electrical resistivities of solid solution copper alloys

よって電子状態を記述し、PAW法でポテンシャルを記述するVASP ver.5.4を用いた。交換相関相互作用の汎関数は一般化勾配近似のPBE型を用いた。VASPによる構造最適化は、FCCのCu₇X₁(X = H – Rn)の2x2x2モデルに対して実行した。Vegard's則に基づいてCuとの変量を

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \equiv \varepsilon_g(X) &\equiv \frac{\delta_{G_0}}{1 + 0.5|\delta_{G_0}|}; \quad \delta_{G_0} \equiv \frac{1}{G_{Cu}} \cdot \frac{G_{CuX} - G_{Cu}}{0.125}; \\ \varepsilon_i \equiv \varepsilon_i(X) &\equiv \frac{1}{l_{Cu}} \cdot \frac{l_{CuX} - l_{Cu}}{0.125} \end{aligned} \quad (4)$$

と示す。ここでG_{Cu}とG_{CuX}はおのおのCuとCu₇X₁のせん断弾性定数であり、l_{Cu}とl_{CuX}はおのおの純銅とCu₇X₁の格子定数である。また、ε_g(X)とε_i(X)は固溶元素X(X = H – Rn)の組成に依存しないせん断弾性定数のミスマッチパラメータおよび格子定数のミスマッチパラメータを表す。格子定数のミスマッチパラメータはKingの報告で実験値がいくつか示されており³⁾、図2に示す通りε_i(X)の計算結果はHgを除いて良い一致を見た。本研究においては、計算で得られたε_i(X)を用いてモデルを構築する方針とした。

電気抵抗率の評価には、完全固溶系の電子状態の計算

に適したKKR-CPA法であるSPR-KKR Ver.7.7.3を用いた。電気抵抗率の計算はVertex補正有のKubo-Greenwood公式に従う線形応答理論で求めた。Cu₉₉X₁(X = H – Rn)の電気抵抗率の評価においては300Kの熱揺らぎの効果を含み、磁性を有する可能性がある添加元素(X = V – Ni, Ce – Lu)に対してはupスピンとdownスピンの分布も完全にランダムに配置していると仮定した。これは、これらの元素を添加したCu₉₉X₁のキュリー温度が300Kよりも十分に低いと仮定したことによると相当する。純Cuに対する抵抗率の変化は

$$\rho - \rho_0 = \delta\rho(X) \cdot x \quad (5)$$

と示す。この計算結果を図3(a)に示す。実験値は文献値^{4,10,13)}および本研究の測定結果を示した。文献値の実験結果も式(5)に従うとして添加元素のモル分率当たりの抵抗率の変化量として示した。図3(b)に示す通り、文献¹⁰⁾のCu-Pdの値以外は極めて良い一致を示した。Cu-Pdの別文献⁴⁾の結果と本研究の計算値は良い一致を示しており、本研究のモデル化において、電気抵抗率は計算結果を用いることとした。

2.5 固溶強化のモデル

固溶強化のモデルは第一原理計算の計算量と、2.2で説明した学習用の実験データを用いてフィッティングによりモデルを構築した。固溶強化に対する Model-1 を、

$$\text{Model-1} \equiv A \cdot G_{Cu} \cdot \varepsilon(X)^p \cdot x^q \equiv B_X \cdot x^q \quad (6)$$

と定義する。ここで $\varepsilon(X) \equiv \sqrt{\{\varepsilon_G(X)\}^2 + \{\alpha \cdot \varepsilon_l(X)\}^2}$, $B_X \equiv A \cdot G_{Cu} \cdot \varepsilon(X)^p$ を固溶元素 X (X = H - Rn) のミスマッチパラメータ因子および固溶強化因子と定義する。前述（2.2 節）の学習用データ 19 個を用いてパラメータ A, p, q, α を数値最適化により求め、その結果を表 1 に示した。 α の巨大な値は、固溶強化に有効なのは原子サイズのミスマッチパラメータだけであり、添加元素と相互作用するのは刃状転位であることを示している。図 4 に示す通り、学習データだけでなく、学習に用いていない検証用の 6 点の実験データも決定係数 0.8 以上の良い一致を示しており、一定の予測性能を示す Model-1 が得られた。

2.6 機械学習による固溶強化のモデル化

図4に示したModel-1の予測性能に対し、機械学習モデルとしてガウス過程回帰（GPR）を採用して改善を試みた。GPRは2点のデータ間の類似性をそのデータ間の

表 1 Model-1 に対するパラメータの最適値
Optimal parameters of Model-1

A	p	q	α
0.03790	0.7301	0.9169	9.533×10^3

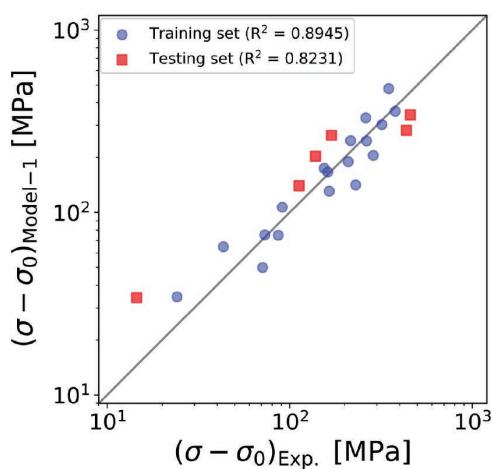


図4 学習用データ CuX (X = Mg, Al, Ni, Zn, and Sn) と検証用データ CuX (X = Be, Ti, and Ag) に対する Model-1 での固溶強化の予測と実験結果の比較
 Experimental vs. calculated (Model-1) solid solution strengthening for the training and testing sets of CuX (X = Mg, Al, Ni, Zn, Be, Ti, and Ag)

Experimental vs. calculated (Model-1) solid solution strengthening for the training and testing sets of CuX (X = Mg, Al, Ni, Zn, and Sn) and CuX (X = Be, Ti, and Ag), respectively

共分散行列で示す「カーネル」で表現し、予測値だけでなくその不確定さを分散として示す。GPR モデルのパラメータは学習データを用いて決定した。特微量として、pymatgen¹⁴⁾ の元素に由来する 7 つのパラメータ、すなわち group number, row number, block number, atomic mass, Mendeleev number, thermal conductivity, melting point の組成比での相加平均を用いた。さらに各組成に対する Model-1 の値も特微量として用いることで最大 8 つの特微量を用いた GPR モデルを検討対象とした。検証データを用いた検証において、常に Model-1 は特微量として採用することとし、残りの元素の特微量 7 つから 0~7 つを選択し、すべての組合せに対して平均二乗誤差平方根 (RMSE) が最小となる特微量のセットを採用する方針とした。このように構築した GPR モデルを Model-2 とし、

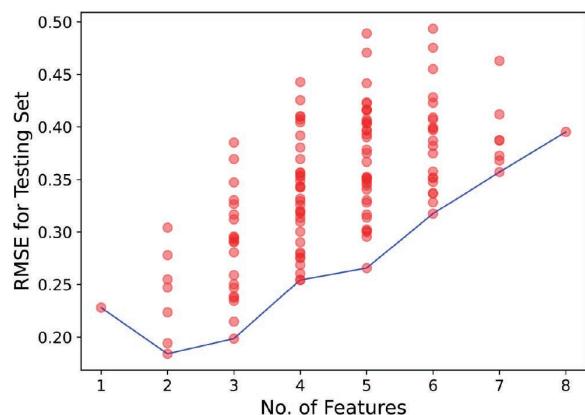


図 5 Model-2 の特徴量の数と、検証データに対する RMSE の関係

Number of selected features of Model-2 and RMSE for the testing set

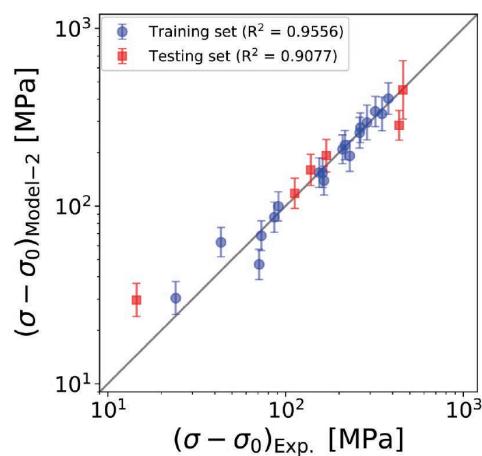


図 6 学習用データ CuX (X = Mg, Al, Ni, Zn, and Sn) と検証用データ CuX (X = Be, Ti, and Ag) に対する Model-2 での固溶強化の予測と実験結果の比較。エラーバーは GPR で得られた標準偏差を表す

Experimental vs. predicted (Model-2) solid solution strengthening for the training and testing sets

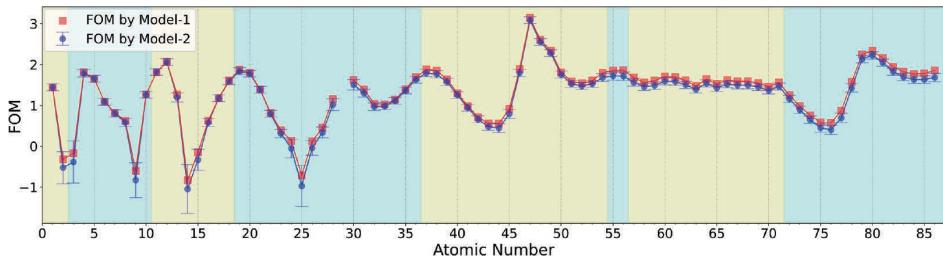


図 7 Model-1 および Model-2 にもとづく FOM による H から Rn にいたる添加元素の 2 元系銅合金の特性比較
FOM vs. atomic number as a comprehensive elemental screening

その特徴量の数と、検証データに対する RMSE の関係を図 5 に示した。図 5 中の横軸において “No. of features” = 1 は、 $\log_{10}(\text{Model-1})$ を特徴量とすることを表し、“No. of features” = N は $\log_{10}(\text{Model-1})$ と元素起因の特徴量から N-1 個の特徴量を選択した場合を表している。検証データに対する最小の RMSE は、特徴量として $\log_{10}(\text{Model-1})$ と atomic mass (平均原子質量) の 2 変数によるものであった。原子質量は周期表中で単純増加する変数であり、Model-1 で表現しきれなかった周期表中での補正を表現したものと考えられる。図 6 に示す通り、6 つの検証データに対する予言性は大変良く、決定係数 R^2 は 0.9 以上となつた。

2.7 結果と考察

以上で導出したモデルに基づき 2 元系の銅固溶合金の H から Rn の間のすべての添加元素の特性評価を行った。その評価を行うにあたり、次のような figure of merit (FOM) を定義した。

$$\text{FOM} \equiv \log_{10} \left[\frac{\sigma - \sigma_0}{(\rho - \rho_0)^q} \right] \quad (7)$$

ここで Model-1 を用いた FOM は、式 (5) (6) を用いることにより

$$\text{FOM}_{\text{Model-1}} = \log_{10} \left[\frac{B_X}{\{\delta\rho(X)\}^q} \right] \quad (8)$$

と表され、添加量に対して独立であることが分かる。式 (7) (8) のように FOM を定義することにより、FOM が大きいほど、電気抵抗率の上昇を抑制しながら固溶強化を高めることが出来ることが分かる。すなわち、さまざまな添加元素に対する銅固溶合金のスクリーニングは、この FOM を用いることにより実行可能である。Model-2 の FOM は組成に依存した量となるが、ここでは、1.0 atom%での値を採用してスクリーニングを行った。得られた FOM は図 7 に示した。FOM の変化には周期的な特徴があり、価電子数 = 1 または 2 である X = Be, Mg, K, Rb, Ag, Hg で極大値をもつことが分かった。Cu の価電子数は 1 であることから、電子状態が Cu と比べて大きく

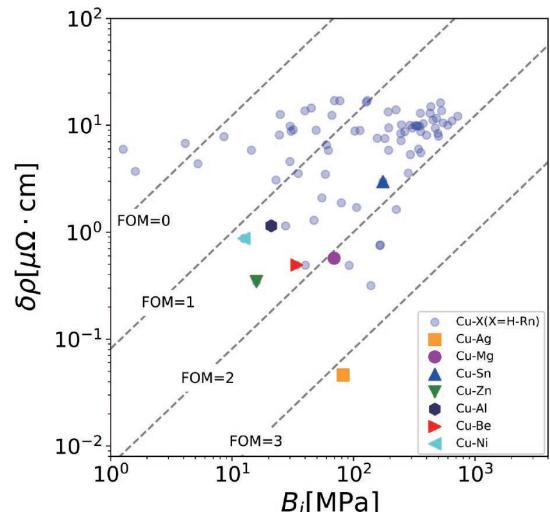


図 8 Model-1 に基づき、式 (6) の電気抵抗率增加 $\delta\rho(X)$ と、式 (8) の SSS factor B_i の平面で表した 2 元系銅固溶合金の特性図。FOM= の点線は、おのおの FOM の値が一定となる線を示し、右下ほど優れた特性を示すことを表す

Predicted results using Model-1 plotted in the electrical resistivity increase vs. solid solution strengthening factor plane

変化することが無いために抵抗率の上昇が抑制され、なおかつ図 2 に示した原子半径の違いにより固溶強化する元素の FOM が高いことが分かる。また、Model-1 による FOM の結果を、図 8 のように、式 (5) の抵抗率上昇 $\delta\rho(X)$ と、式 (6) の固溶強化因子 B_i の平面で描画し直した。図 8 に示したように広く用いられる固溶元素 Zn, Sn, Al, Be, Ni¹⁰⁾ などは FOM が 2 未満であり、FOM が 2 を超える優れた特性を示す添加元素はあまり無いことが分かる。

FOM の上位 10 位の元素を表 2 にまとめた。Model-1, Model-2 おのので算出したところ、Ag, Cd, In, Hg, Au, Tl, Mg, Pb の 8 元素は共通した。とくに Ag はいずれのモデルにおいても最大の FOM を示した。Cu-Ag は実用的にも強度 – 導電性バランスの優れた銅合金であることが知られており¹⁰⁾、コスト面が見合えば最良の選択となる。続いて高い FOM を示す Cu-Cd も、Cd の毒性が知られて

表2 Model-1 および Model-2 に基づいたFOMの上位10元素

Top 10 elements of FOM by Model-1 and Model-2

Element	FOM _{Model-1}	Element	FOM _{Model-2}
Ag	3.140	Ag	3.085
Cd	2.601	Cd	2.552
In	2.331	In	2.280
Hg	2.331	Hg	2.225
Au	2.249	Au	2.135
Tl	2.158	Mg	2.058
Mg	2.064	Tl	2.047
Pb	1.943	K	1.837
Pd	1.887	Pb	1.824
Rb	1.878	Na	1.818

いるが、優れた強度－導電性バランスを示すことも知られている¹⁰⁾。Cu-Mg が優れた特性を示すことは既に当社の示した通りである^{1,2)}。最近の機械学習による銅合金のモデル化により Cu-In が優れた特性を示すことが予言され実証されているが⁶⁾、実用的には In の発がん性を考慮する必要がある¹⁵⁾。Cu-Au と Cu-Tl は、従来高性能であるとは報告されていない¹⁰⁾。Au の高コストや Tl の毒性、Tl の場合は固溶限の低さ¹⁶⁾が要因であると考えられる。Hg が毒性をもつ Cu-Hg は文献¹⁰⁾でも取り上げられていないが、図2に示した格子ミスマッチパラメータの従来報告されている King の実験値とのずれから、本研究での固溶強化が過大に評価されている恐れはある。Cu-Pb は快削性元素として実用的に用いられているが¹⁰⁾、固溶限が 0.09 atom% と低いこともあり¹⁶⁾、従来高性能合金とは認識されていない。Cu-Pd は、文献¹⁰⁾の抵抗率が正しければ、われわれの結果は過大評価となるが、上記で議論したようにわれわれの計算結果は Linde⁴⁾の抵抗率を再現しており、良い強度－導電性バランスを示す可能性はある。表2の他の元素 Na, K, Rb は、いずれもアルカリ金属であるが、極めて低い固溶限が知られており¹⁶⁾、現実の固溶合金として用いることは困難である。以上のように FOM で選別した元素は、従来知られている高性能合金を再現することが出来ており、未知の添加元素としては Cu-Au, Hg, Tl に可能性があることが分かった。また、強度－導電性バランスと経済性、安全性を考慮すると表2の元素の中では Cu-Mg が最良の選択と言っても過言では無い、と考えられる。

3. 結 論

包括的な元素スクリーニングのフレームワークを用いて、銅固溶合金の固溶強化と抵抗率上昇を予測した。開発したモデルにより Cu-Ag, Cu-Cd, Cu-In などの高性能

銅合金が予測された。本取組により Cu-Mg は強度－導電性バランスと経済性、安全性から最適な選択肢であると改めて確認できた。

謝 辞

NIMS-MMC-CoE での共同研究の取り組みを通じ、NIMS の出村雅彦先生、永田賢二先生、大沼郁雄先生には、本研究を進めるにあたり、多大なるご指導とご助言を賜りました。ここに感謝の意を申し上げます。本取組の初期のモデル化に貢献した三菱マテリアル筑波製作所の石垣卓也氏に感謝します。

文 献

- 1) K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga and H. Mori, *Scr. Mater.*, **68**, 777 (2013).
- 2) 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**, 88–90 (2017).
- 3) H. W. King, *J. Mater. Sci.*, **1**, 79–90 (1966).
- 4) J. O. Linde, *Helv. Phys. Acta*, **41**, 1007–1015 (1968).
- 5) C. Wang, H. Fu, L. Jiang, D. Xue and J. Xie, *NPJ Comput. Mater.*, **5**, 57–64 (2019).
- 6) H. Zhang, H. Fu, X. He, C. Wang, L. Jiang, L. Chen and J. Xie, *Acta Mater.*, **200**, 803–810 (2020).
- 7) K. Yamaguchi, T. Ishigaki, Y. Inoue, S. Arisawa, H. Matsunoshita, Y. Ito, H. Mori, K. Suehiro, K. Maki, K. Nagata and M. Demura, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, **3**, 2250704 (2023).
- 8) R. L. Fleischer, *Acta Metall.*, **11**, 203–209 (1963).
- 9) R. Labusch, *Phys. Status Solidi B*, **41**, 659–669 (1970).
- 10) J. R. Davis (Ed.), *ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys* (ASM International, Materials Park, OH, US, 2001).
- 11) I. Wesemann, A. Hoffmann, T. Mrotzek and U. Martin, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28**, 709–715 (2010).
- 12) M. Walbrühl, D. Linder, J. Ågren and A. Borgenstam, *Mater. Sci. Eng., A*, **700**, 301–311 (2017).
- 13) S. Komatsu, *J. Jpn. Res. Inst. Adv. Copper-base Mater. Tech.*, **41**, 1–9 (2002).
- 14) S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jainx, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. Persson and G. Ceder, *Comput. Mater. Sci.*, **68**, 314–319 (2013).
- 15) M. Nakano, K. Omae, A. Tanaka and M. Hirata, *J. Occup. Health*, **61**, 251–256 (2019).
- 16) T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed. (ASM International, Materials Park, OH, US, 1990).



山口 健志 Kenji YAMAGUCHI
開発 TMO 解析領域
主席研究員 博士（理学）



伊藤 優樹 Yuki ITO
高機能製品カンパニー銅加工事業部技術開発部
圧延製品開発室（三宝駐在）
室長補佐



井上 雄基 Yuki INOUE
企画部
部長補佐



末廣 健一郎 Ken'ichiro SUEHIRO
高機能製品カンパニー銅加工事業部技術開発部
銅加工開発センター
センター長



有澤 周平 Shuhei ARISAWA
三宝製作所技術部加工品課
課長



森 広行 Hiroyuki MORI
高機能製品カンパニー銅加工事業部技術開発部
開発推進室
室長 博士（工学）



松野下 裕貴 Hirotaka MATSUNOSHITA
高機能製品カンパニー銅加工事業部技術開発部
銅加工開発センター
センター長補佐 博士（工学）



牧 一誠 Kazunari MAKI
高機能製品カンパニー銅加工事業部技術開発部
部長 博士（工学）

焼結 cBN 材料の顕微鏡画像分析の自動化

ドミトリー ブルガリビッチ 坂口 萌 二田 伸康 出村 雅彦

Automated Microscopy Image Analysis of Sintered cBN Materials

Dmitry S. BULGAREVICH Moe SAKAGUCHI Nobuyasu NITA Masahiko DEMURA

Abstract

Two protocols for multistep grain segmentation and analysis workflow in optical microscopy images of cubic boron nitride materials were developed and compared. One is based on statistical region merging and second one on morphological segmentation of grains without high contrast borders. Judging from corresponding manual image segmentation by expert, the second method gave more accurate grain boundaries and better statistical correspondence. Then, using the morphological segmentation method and incorporating of parameter optimization into it, a grain analysis workflow was established. Deviations from the correct answer (expert segmentation) were quantified based on five geometric statistical indices, and these deviations were added together to define the overall error. Cross-validation confirmed that the morphological segmentation workflow reproduces the expert segmentation with smaller 9.4% margin of error compared to 23.9% with statistical region merging one. The automated grain segmentation of such challenging materials with high throughput image analysis is an important help for industrial development of new milling tools.

キーワード：画像解析，微細組織，顕微鏡画像，cBN 焼結体

1. はじめに

粒子分析は冶金学における基本的な技術の一つであり、統計的な粒子サイズや形態は、材料の機械的特性（機械強度、韌性、破壊耐性、クリープなど）を決定する重要な因子であるため、さまざまな理論的および計算的数学モデルアプローチに利用されている¹⁾。本研究の対象材料である cBN 複合焼結体は、その典型的な例の一つである。cBN 複合焼結体は、鉄系材料の切削工具として広く使用されており^{2,3)}、フランク摩耗、クレーター摩耗、エッジチッピングにおけるエッジ損傷の摩耗メカニズムの理解が重要である。これらの複雑な損傷現象を理解するには、cBN マトリックス層やセラミックスから成るバインダー層の粒子サイズや形態などの微細構造に関する定量的な情報が重要となる。

このような情報の大部分は、光学顕微鏡または電子顕微鏡の画像から得られる。正確な統計分析を行うためには大量の画像データを必要とするため、従来の手作業による画像分析方法では膨大な時間がかかることが問題となっていた。近年、産業用顕微鏡では大面積の画像取得に際し、画像分析作業を自動化するために対応する粒子

分析ソフトウェアと組み合わせて使用されることが多い⁴⁻⁷⁾。しかしながら、低コントラストや不完全な境界を持つ粒子の分析は依然として課題であり、特定の冶金材料の分野では専門家が手作業で分析を行っている。画像ではなく電子後方散乱回折法（SEM-EBSD）を走査型電子顕微鏡で取得する方法もある。粒子セグメンテーションに有用な結晶方位が得られるため、結晶性の粒子には有効な手段と言える。しかし、SEM-EBSD 測定は画像の取得と比較して非常に長い時間を要するため、大量のデータを取得することは現実的ではなく、さらにこの方法は電子顕微鏡に限定されることが問題となる。

過去数十年にわたり、様々な分野に対して複雑さの異なる画像セグメンテーションアルゴリズムが開発されてきた⁸⁾。例えば、以前われわれが報告した異なる冶金材料に関する研究^{9,10)}で使用した基本的なセグメンテーションおよび処理ツールは、もともとコンピュータビジョン¹¹⁾、生物学¹²⁾、コンクリート技術¹³⁾のアプリケーション向けに構築されたものである。本研究では、二つの基本的な画像セグメンテーションおよび処理分析ツールと統計分析を使用して、SEM 画像に明確な境界を持たず、コントラストの低い粒子構造を含む cBN 複合焼結体の自

本報文は、DS. Bulgarevich, M. Sakaguchi, N.Nita and M. Demura, "Automated microscopy image analysis of sintered cBN materials". Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 4, (2024). に掲載された論文を、許可を得て和文で転載したものです。

動粒子分析プロトコルを開発する。cBN複合焼結体は、粒子セグメンテーション作業において最も難しい微細構造の一つである複雑な多相構造である。したがって、開発されたプロトコルは、広範な多相および多結晶材料に適用できると期待される。

2. 実験方法

cBN複合焼結体はcBN粉末とセラミックバインダーを焼結することによって作製され、cBNマトリックス、微細なTiNバインダー、および高度に分散したAl₂O₃粒子で構成される。SEM観察は、Ultra 55 (Zeiss)を使用した。また、オージェ電子分光装置 PHI-700 (ULVAC・PHI)を用い、焼結材料の元素マップを取得した。

自動画像分析プロトコルは、オープンソースのFIJIソ

フトウェアパッケージ¹⁴⁻¹⁷⁾を使用し、特定のプラグインを参照して実行可能なマクロの形で開発した。

3. 結 果

cBNマトリックスのSEM画像に対して、単純なエッジ検出フィルタを適用した際に生じる典型的な問題を図1(a)に示している。図1(b)に示す通り、まずガウシアンフィルタを適用し、その後輝度とコントラストの調整を行い、最終的に図1(c)に示すCanny法によるエッジ検出フィルタ¹⁸⁾を適用した。次に、図1(d)に示すように連結領域の検出を行い¹⁹⁾、図1(e)に示す二値画像を得た。最後に、図1(f)はセグメンテーションされた粒子を示している。この時点で、図1(f)を得るために少なくとも5つの独立したパラメータの調整が必要である。しか

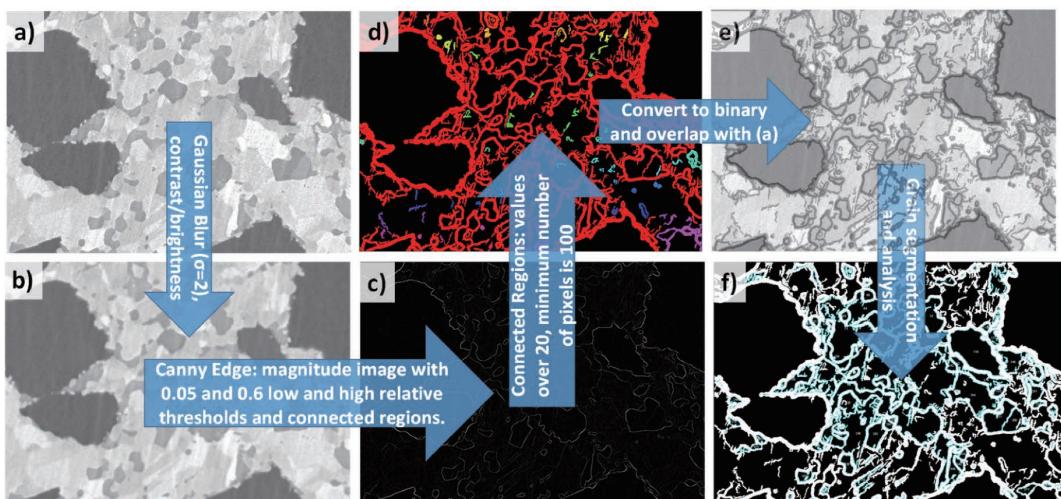


図1 単純なエッジ検出フィルタによるセグメンテーションフロー (詳細については本文を参照)
The typical results with edge detector filters in borderless-grain segmentation workflow (see text for more details)

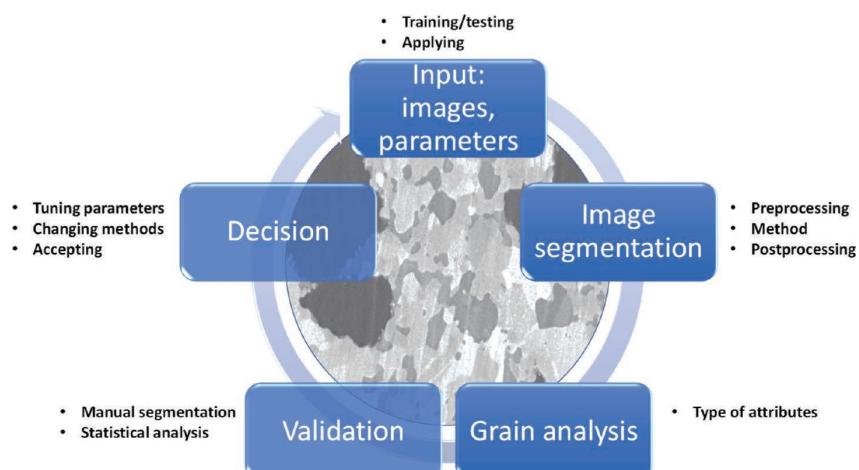


図2 cBN焼結体SEM画像のための粒子解析フローの概要
The general outline of developed grain analysis protocol for cBN compacts from their SEM images

し、図1(e)の境界線は太すぎるため、Erodeや閾値フィルタリングなどの追加の調整が必要である。さらに、多くの結晶境界が閉じておらず、粒内には多くのノイズが見られる。Cannyエッジフィルタを調整して細い境界を得ようとすると、この問題はさらに顕著になる。これを解決するには追加の画像処理セットが必要であり、図1(f)から粒子分析を行うことは、この段階では正しくないといえる。つまり、既存の粒界が明瞭な粒子を対象とした画像解析技術は、本研究のサンプルには適用困難であり、その理由は、過度に複雑な手順と膨大なハイパーパラメータを必要とする一方で、得られる結果は凡庸であるためである。同様の問題は、Canny以外の単純なエッジフィルタや閾値処理にも当てはまる。

このような背景を踏まえ、図2はcBN複合焼結体に対して開発した粒子解析ワークフローの概要を示している。ここでは、二種類の画像セグメンテーションアルゴリズムを、それぞれ対応するパラメータセットとともに、同一画像上で比較検討した。

3.1 Statistical Region Merging (SRM) セグメンテーションを中核とする粒子解析ワークフロー

SRMセグメンテーションは、画素値の濃度類似性に基づき画像を高速かつ堅牢に分割するアルゴリズムである^{11,20)}。SRMでは、初期の領域は画素の均質性に基づいて定義され、その後、局所的な統計検定に従って拡張と統合が行われる。グレースケール画像における統合判定(\mathcal{P})は、式(1)で定義される。

$$\mathcal{P}(R, R') = \begin{cases} \text{true if } |\bar{R}' - \bar{R}| < \sqrt{b^2(R) + b^2(R')} \\ \text{false otherwise} \end{cases}, \quad (1)$$

$\sqrt{b^2(R) + b^2(R')}$ は統合閾値であり、 $b(R) = g\sqrt{(1/(2Q|R|))(\ln(|\mathcal{R}_{\text{ref}}|)/\delta)}$ である。 $||$ は集合の要素数を示す記号である。 R 、 R' および \bar{R} 、 \bar{R}' は観察画像(I)における一対の領域であり、それぞれ $|I|$ ピクセルの画素数で、対応するグレースケール帯域における観測平均を示す。 \mathcal{R} は \mathcal{R} 個の画素数を持つ領域集合である。 $g=256$ は画素値の集合 $\{1, 2, \dots, g\}$ であり、 Q は独立な確率変数の集合であり、その定義域は g/Q により制限され、 Q の取り得る全ての結果の総和が $\{1, 2, \dots, g\}$ に属する。すなわち、 Q は画像 I をセグメンテーションした後に得られる理論的な(期待値としての)画像 I^* の統計的複雑性パラメータである。また、任意の $\forall 0 < \delta \leq 1$ に対して、確率 $\delta = 1/(6|I|^2)$ は、ビッグオー記法($O-h$)に基づき、最適なセグメンテーションに対する誤差の定量的上限に関連するものである。統合順序は、二つの真の領域それぞれの内部において、すべての検定が事前に実行されていることを優先する。したがって、SRMアルゴリズムの実装において調整が必要な唯一のパラメータは Q であり、これはセグメンテーションの粗さを制御する g の範囲内で設定されるものである。繰り返しになるが、このSRM実装において調整が必要なパラメータは Q のみであり、これはセグメンテーションの粗さを制御する役割を持つ。

さらに、SRMで分割された粒子群の形状およびサイズ認識を改善するために、EWA(Enhanced Watershed Algorithm)を併用した。本手法は、粒子クラスターのくびれを一定程度まで許容したうえで分割を行うことが可能である^{13, 21)}。これは、元画像のヒストグラム解析に基づいた自動的な二値化と、ユークリッド距離変換 $D(x, y, z)$ に基づく処理を含む。隣接した粒子 p_{i1} と p_{i2} の分離は、式

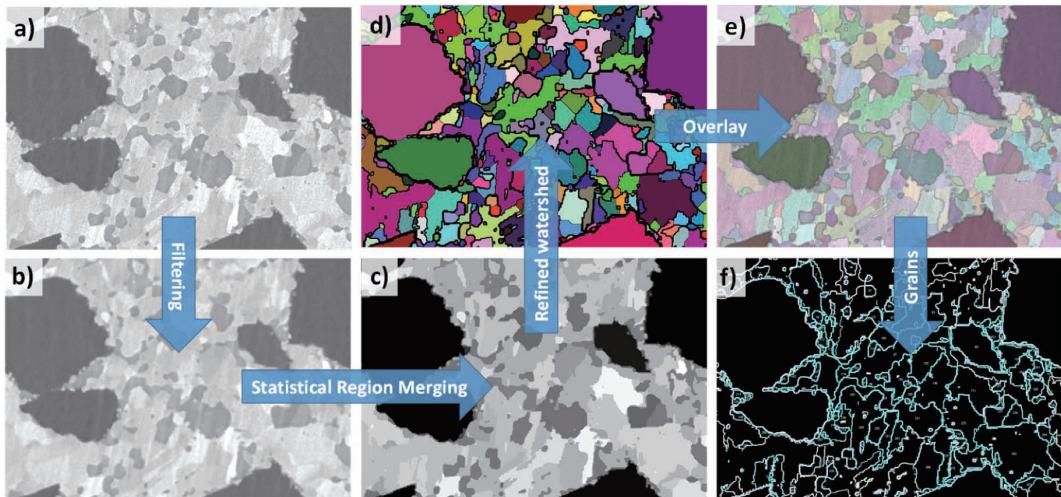


図3 SRMプロトコルを使用したセグメンテーションワークフロー。調整可能な主なパラメーターは σ 、 Q 、および k (詳細については本文を参照)

Grain segmentation workflow with the SRM protocol where the main adjustable parameters are σ , Q , and k (see text for more details)

表1 図3(f)と図5(e)の結晶粒の特性評価のための幾何統計パラメーター
Geometrical statistical parameters for characterization of the grains in Figs. 3 (f) and 5 (e)

No.	Attribute	Definition	Comment
1	Count	Black objects	Absolute value
2	Total Area	Black objects	Absolute value
3	Size	Black objects	Individual and statistical values
4	%Area	Black objects	Absolute value
7	Perimeter	Black objects	Individual and statistical values
8	Major	Axis of fitted ellipse into black object with same area and second order central moments	Individual and statistical values
9	Minor	Axis of fitted ellipse into black object with same area and second order central moments	Individual and statistical values
10	Angle	Angle between the fitted ellipse axis of the black object and a line parallel to the X-axis of the image	Individual and statistical values
11	Circularity	Black objects, $4\pi \times [Size]/[Perimeter]$	Individual and statistical values
12	Solidity	Black objects, $4\pi \times [Size]/[Convex area]$	Individual and statistical values
13	Feret	Maximum caliper of black objects	Individual and statistical values
17	MinFeret	Minimum caliper of black objects	Individual and statistical values
19	Aspect ratio	$[Major]/[Minor]$	Individual and statistical values
20	Density	$[Count]/[Total Area]$	Absolute value
21	Surface Density	$[Count]/[\mu\text{m}^2]$	Absolute value

(2) によって粒子 p_i を連続的に浸食することでくびれ部を境界として分割する (式 (2)) :

$$D_j(x, y, z) = \begin{cases} 1, & \forall D(x, y, z) > d_j \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (2)$$

ここで d_j は粒子 p_{i1} , p_{i2} の内部から境界までの最大距離に関する浸食距離であり, $c_{i1,j}(k) = (d_j < kr_{p_{i1}})$ と $c_{i2,j}(k) = (d_j < kr_{p_{i2}})$ の制約を満たす。特定のくびれを有する物体が効果的に2つの物体に分割されたかどうかは、ユーザー一定義の比例定数 ($0 \leq k \leq 1$) に依存する。 $k=0$ の場合、粒子は分割されず、 $k=1$ の場合、粒子はすべてのくびれ部で分割される。

図3(a)～(f)はSRMプロトコルの概要を示している。1) 元画像(図3(a))に対するガウシアンフィルタ(幅パラメータ σ)による前処理, 2) フィルタ処理後の画像(図3(b))へのSRM適用, 3) SRM処理後の画像(図3(c))に対するEWAでの粒子分離, 4) EWA処理画像(図3(d))と元画像(図3(a))の重ね合わせによる比較(図3(e)), 5) 粒子の幾何学的特徴の統計解析(図3(f))。このSRMプロトコルでは、調整すべきパラメータは σ , Q , k の三つであり、手動セグメンテーションと整合するよう調整される。開発した画像セグメンテーションおよび解析プロトコルで抽出した幾何学的特性のリストを表1に示す。

3.2 MS (Morphological Segmentation) を中核とする粒子解析ワークフロー

従来のWatershed変換では、画素の明るさを地形図における標高として扱い、尾根線に沿ってセグメンテー

ションが行われる²²⁾。これに対し、Morphological Segmentation (MS) では、式(3)に示すように h -minima 変換を用いて非有意な極小値を除去することで、過度な分割を効果的に回避することができる^{12, 23, 24)}。

$$H_{min_H}(f) = R_{ef}(f + H), \quad (3)$$

ここで、 $H = N*Z$ は閾値高さであり、 Z は平均面からの最大高さ、 N はその高さに対する割合(通常 5~20%), R_{ef} は閾値 Z で増加したマーカー関数 f によって再構成された測地線である。

図5(a)～(e)はMSプロトコルの概要を示している。1) 元画像(図5(a))に対するガウシアンフィルタ(幅パラメータ σ)による前処理, 2) フィルタ処理後の画像(図5(b))へのMS適用, 3) MS処理後の画像(図5(c))と元画像(図5(a))の重ね合わせによる比較(図5(d)), 4) 粒子の幾何学的特徴の統計解析(図5(e))。MSプロトコルにおいても、手動セグメンテーションとの整合を得るために三つのパラメータ σ , Watershed変換における膨張・収縮の半径(GR), 非有意極小値除去の閾値(Tol)を調整する必要がある。

3.3 手動セグメンテーションとの比較評価

図4は、専門家による手動セグメンテーションとSRMプロトコルによる結果の外観およびFeret径の分布とD50値の比較を示している。図4(b)を見ると、SRMプロトコルでは、実際には存在しない小さな島状粒子が粒内に検出される傾向がある。また、図4(a)(b)を比較すると、分割すべき粒界が検出されていないケースもある。総じて、SRMによる粒径分布は手動セグメンテーションとはかけ離れており、Feret D50は10%以上過大評価されて

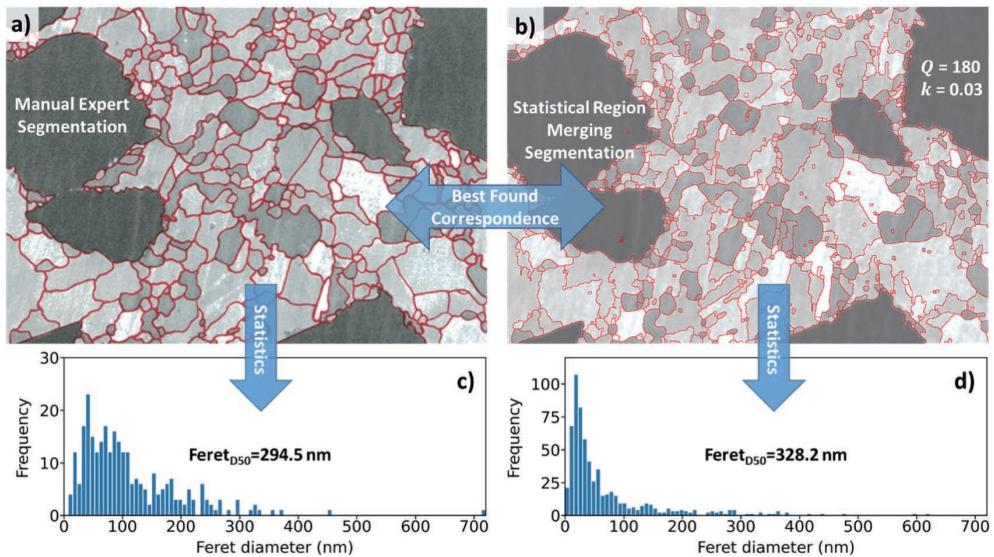


図4 専門家による検証 (a) および (c) と、SRMプロトコルによるセグメンテーション (b) および (d) の例

An example of expert validation (a) and (c) for the grain segmentation by the SRM protocol (b) and (d)

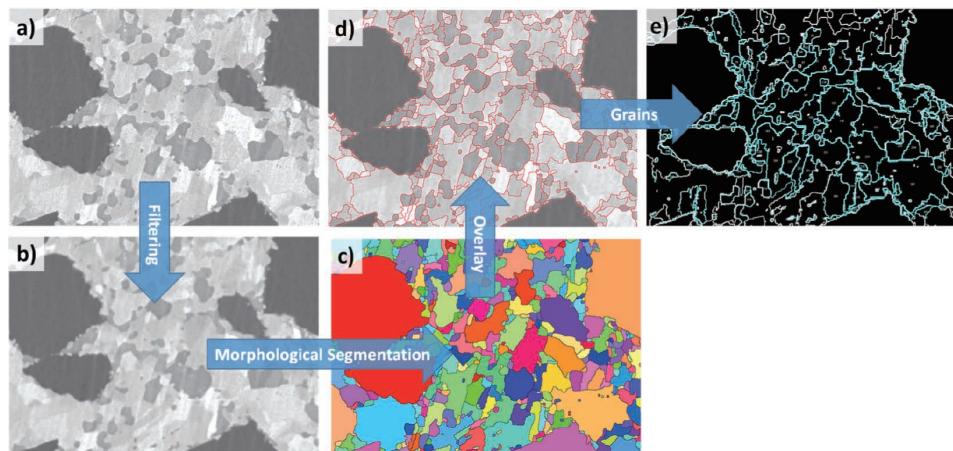


図5 MSプロトコルを使用したセグメンテーションワークフロー。調整可能な主なパラメーターは σ , GR , および Tol (詳細については本文を参照)

Grain segmentation workflow with the morphological segmentation (MS) protocol where the main adjustable parameters are σ , GR , and Tol (see text for more details)

いる (図4(c)(d)参照)。

一方、図6はMSプロトコルと手動セグメンテーションの比較を示しており、SRMで見られたような島状粒子ではなく、粒子内部も明瞭である。図6(a)(b)を比較すると、全体的にMSによるセグメンテーションは専門家の結果を良好に再現している。粒径分布およびFeret D50も専門家の結果とよく一致している (図6(c)(d)参照)。

図5および図6の比較から、MSプロトコルによって、SRMプロトコルの場合と比較して、より専門家の手動セグメンテーションに近い粒子の外観および粒径分布が得られることが確認された。また、MSプロトコルはSRMよりも計算コストが低い点も特筆すべきである。次節で

は、両プロトコルにおけるパラメータ最適化について詳細に検討する。

3.4 専門家によるセグメンテーションに基づいた最適なパラメタセットの学習

上記のように、組み込まれたMSプロトコルには σ , GR , Tol のパラメータが含まれている。これらのMSのパラメータは、専門家によるセグメンテーションができるだけ近似するように訓練された。具体的には、専門家によるセグメンテーションから得られた統計値と自動セグメンテーションから得られた統計値を比較し、専門家によるセグメンテーションとの差異が最小となる σ , GR ,

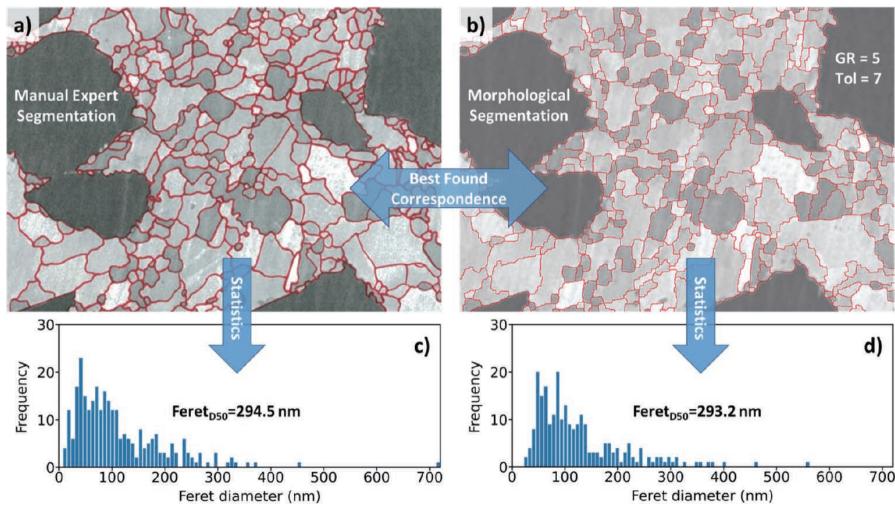


図6 専門家による検証 (a) および (c) と、MS プロトコルによるセグメンテーション (b) および (d) の例

An example of expert validation (a) and (c) for the grain segmentation by the MS protocol (b) and (d)

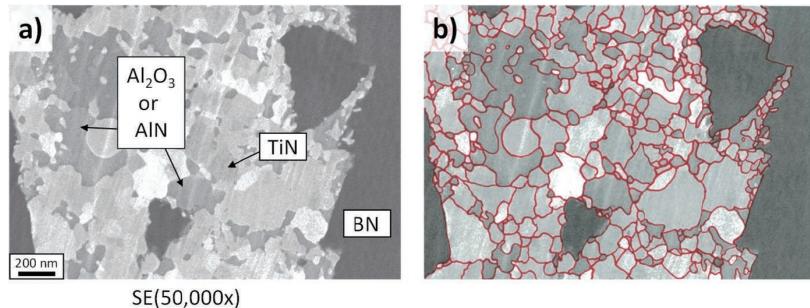


図7 結晶相を示した SEM 像 (a) とパラメーターの最適化に使用した専門家によるセグメンテーションの一例 (b) (詳細については本文を参照)

One of the SEM images with indicated phases (a) and segmented by an expert (b) for learning of optimal parameter set in grain segmentation workflow/protocol with morphological segmentation in its core (see text for more details)

Tol の値を学習した。例えば、学習に使用されたトレーニング用の SEM 画像の一つを図 7(a) に示す。 $\times 50000$ の倍率で、cBN マトリックスとバインダーの結晶粒が認識されるが、粒界は明確ではない。BN 領域のピクセルは最も低い輝度を持ち、その後に TiN, Al_2O_3 領域が続くことに注意されたい。撮影条件によっては、TiN の輝度は Al_2O_3 に近く、電子顕微鏡像だけでは区別が難しい。本研究では図 7(a)と同じ倍率のトレーニング用 SEM 画像を三枚 ($j=1, 2, 3$) 使用した。それらの一つに専門家によるセグメンテーションの結果を重ねたものを図 7(b) に示している。

専門家によるセグメンテーションとの近似度を定量的に評価するために、五つの統計値 ($i=1, 2, \dots, 5$) を使用した。具体的には、粒子数、Feret 径の平均値、中央値、標準偏差、 $D50$ 値 (表 1 を参照) である。ここで $D50$ 値は、結晶粒を Feret 径の直径を有する球と仮定し積算した体積が全粒子の総体積の 50% に達するときの粒子の

Feret 径である。特定の画像 j およびパラメータセット $h:\sigma, k:GR, l:Tol$ での自動セグメンテーションの専門家のセグメンテーションに対する誤差 f_{hkl}^j は、式 (4) で定義される。

$$f_{hkl}^j = \frac{\sum_i \left| 1 - \frac{C_i}{H_i} \right|}{\sum_i} \times 100\%, \quad (4)$$

ここで i は統計値の種類を示す。 C_i および H_i は、自動セグメンテーションおよび専門家によるセグメンテーションから得られた統計値 i の値である。それぞれの C_i は、対応する専門家によるセグメンテーションの H_i で正規化されるため、誤差 f_{hkl}^j は統計値の各種類に対して等しく扱うことができる。そして、トレーニングに使用されたすべての SEM 画像に対する $\overline{f_{hkl}^j}$ の平均値は、コスト関数 F_{hkl} として式 (5) で定義される。

$$F_{hkl} = \frac{\sum_j f_{hkl}^j}{\sum_j j}, \quad (5)$$

最適なパラメータセットの値 $\widehat{h:\sigma, k:GR, l:Tol}$ は、 F_{hkl} を反復的に最小化することによって得られ、式 (6) で表現される。

$$\hat{h}, \hat{k}, \hat{l} = \arg \min F_{hkl}, \quad (6)$$

対応するパラメータセットの探索範囲は以下とした。

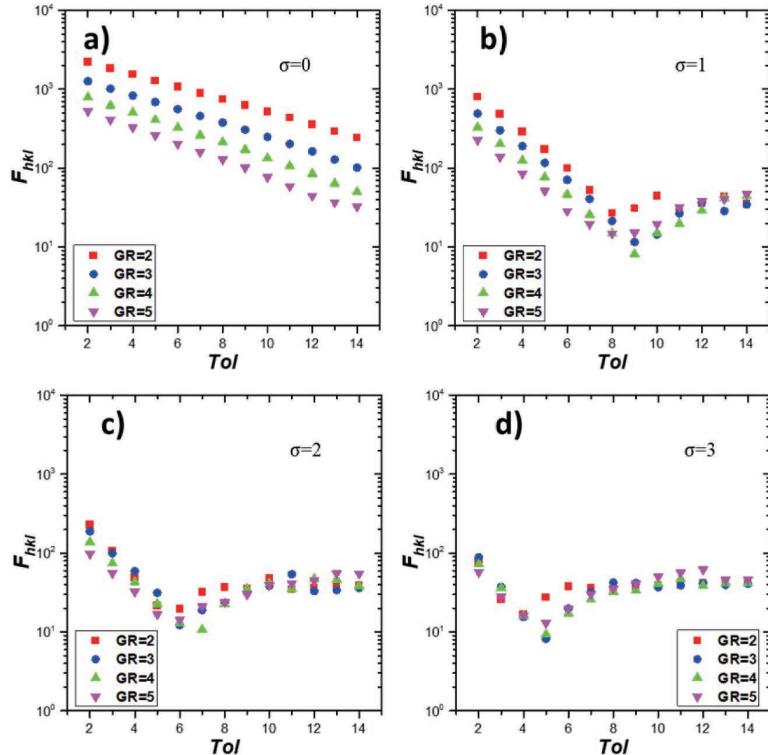


図 8 MS プロトコルにおける可変パラメーターに対するコスト関数のプロット（詳細については本文を参照）

The plots of cost function values with variable parameters in morphological segmentation protocol (see text for more details)

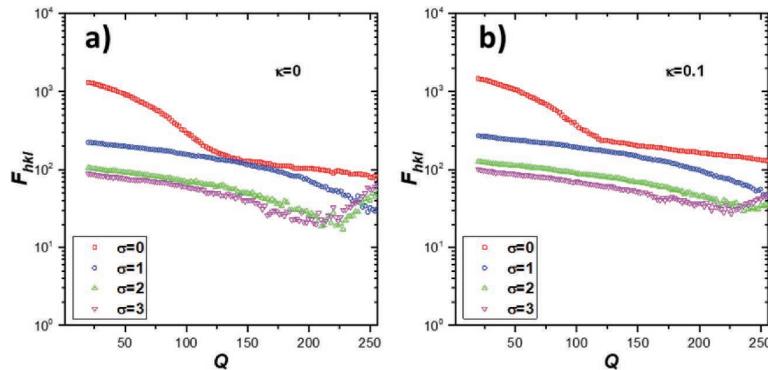


図 9 SRM プロトコルにおける可変パラメーターに対するコスト関数のプロット（詳細は本文を参照）

The plots of cost function values with variable parameters in statistical region merging segmentation protocol (see text for more details)

$$\begin{aligned} 0 &\leq h \leq 3, \\ 2 &\leq k \leq 5, \\ 2 &\leq l \leq 14. \end{aligned} \quad (7)$$

結果として得られた、パラメータセット範囲内での F_{hkl} の変動を図 8 に示す。図 8(b) に示されるように、 $h:\sigma=1$, $k:GR=4$, および $l:Tol=9$ のパラメータセットで最小の $F_{hkl}=8.1\%$ が得られた。一方で、SRM プロトコルの場合、図 9(a) および(b) に示されるように、 $\widehat{h:h=2, k:k=0, l:Q=228}$ のパラメータセットで最小の $F_{hkl}=17.1\%$ が得ら

れた(図9(a)を参照)。これは、MSプロトコルと比較して二倍以上高い値である。

3.5 Leave-One-Out 交差検証

我々は、MSプロトコルのパフォーマンスをLeave-One-Out 交差検証を用いて評価した。この評価法では、 j 枚の画像のうちの一枚を式(4)によるパフォーマンス評価に使用し、この時に使用するパラメータセットを上記で説明したように $j-1$ 枚の画像から学習する。この作業を j 枚のSEM画像に対して繰り返し、交差検証の値として $F_{hkl} \cong 9.4\%$ が得られた。SRMプロトコルの場合、この交差検証は $F_{hkl} \cong 23.9\%$ を示し、これはやはりMSプロトコルよりも二倍以上高い値である。

4. 結論

cBN複合焼結体の非常に複雑な微細構造に対して自動セグメンテーションを確立するために、二つのセグメンテーションプロトコルであるSRMとMSを詳細に検討した。専門家によるセグメンテーションとの比較により、MSプロトコルは外観および粒子分布の点で専門家によるセグメンテーションをより良く再現することが示された。これをより詳細に確認するために、Feret径分布からの五つの値(粒子数、Feret径の平均値、中央値、標準偏差、 $D50$)に基づいて誤差を最小化することでプロトコルパラメータを最適化する方法を確立した。交差検証の結果、MSワークフローは専門家によるセグメンテーションを9.4%という最小限の誤差で再現することが示された。最適なパラメータを見つけ、関連する分析誤差を理解した上で、MSワークフローは完全自動モードで使用可能である。つまり、ユーザーはcBN材料のSEM画像を入力するだけで、表1に示された画像および粒子幾何特性に関する統計的および個別の結果を得ることができる。

謝辞

サンプル提供にご協力いただいた当社の粉末冶金分野の方々に感謝申し上げます。

文献

- 1) C. A. Paredes-Orta, J. D. Mendiola-Santibañez, F. Manriquez-Guerrero and I. R. Terol-Villalobos, *Measurement*, **133**, 193–207 (2019).
- 2) S. Oguchi, K. Yumoto and Y. Miyashita, “CBN sintered compact with fine ceramics binder”, INTERTECH 2015 - An International Technical Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Applications, (2015).
- 3) A. Eko, O. Fukunaga and N. Ohtake, *Int J Refract Hard Met.*, **50**, 178–183 (2015).
- 4) OLYMPUS Stream software: Count and Measure Solution. <https://www.olympus.com>
- 5) NIS-Elements Imaging Software. https://downloads.microscope.healthcare.nikon.com/phase4/literature/Brochures/NIS-Elements_2CE-MPCJ-4_2022-06-30-224308_tnya.pdf
- 6) Grain Size Analysis and Evaluation. <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/vhx-casestudy/automobile/grain-size.jsp>
- 7) LAS/LAS X Grain Expert software. <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/how-to-adapt-grain-size-analysis-of-metallic-alloys-to-your-needs/>
- 8) C. Park and Y. Ding, *MRS Communications*, **9**, 545–555 (2019).
- 9) S. Miyazaki, M. Kusano, D. S. Bulgarevich, S. Kishimoto, A. Yumoto and M. Watanabe, *Mater Trans.*, **60**, 561–568 (2019).
- 10) M. Kusuno, S. Miyazaki, M. Watanabe, S. Kishimoto, D. S. Bulgarevich, Y. Ono and A. Yumoto, *Mater Sci Eng A.*, **787**, 139549–1–10 (2020).
- 11) R. Nock and F. Nielsen, *IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell*, **26**, 1452–1458 (2004).
- 12) D. Legland, I. Arganda-Carreras and P. Andrey, *Bioinformatics*, **32**, 3532–3534 (2016).
- 13) B. Münch, P. Gasser and L. Holzer, *J Am Ceram Soc.*, **89**, 2586–2595 (2006).
- 14) C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, *Nat Methods*, **9**, 671–675 (2012).
- 15) T. J. Collins, *BioTechniques*, **43**, S25–S30 (2007).
- 16) J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, JY. Tinevez, DJ. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, **9**, 676–682 (2012).
- 17) T. Ferreira and W. Rasband, “ImageJ user guide II”, 1.46r, 198 (2012). <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide>
- 18) Canny Edge. <https://imagej.net/plugins/xlib/#canny-edge>
- 19) Find Connected Regions. <https://www.longair.net/edinburgh/imagej/find-connected-regions/>
- 20) Statistical Region Merging. https://imagej.net/Statistical_Region_Merging
- 21) Xlib. Disconnect Particles. <https://imagej.net/plugins/xlib#disconnect-particles>
- 22) L. Vincent and P. Soille, *IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell*, **13**, 583–598 (1991).
- 23) N. H. Fauzi ismail, T. R. M. Zaini, M. Jaafar and N. C. Pin, *MATEC Web Conf.*, **74**, 00025–1–6 (2016).

- 24) Morphological Segmentation. <https://imagej.net/plugins/morphological-segmentation>



ドミトリー ブルガリビッチ
Dmitry S. BULGAREVICH
独立行政法人物質・材料研究機構
主任研究員 博士（理学）



坂口 萌 Moe SAKAGUCHI
開発 TMO 分析評価領域（北本支所）
研究員



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士（工学）



出村 雅彦
Masahiko DEMURA
独立行政法人物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 部門長 博士（工学）

酸化銅の深さ方向 XPS 解析における光電子ピークと オージェ電子ピークを統合した化学状態の定量解析

奥村 洋史 篠塚 寛志 村上 諒 永田 賢二
岡本 將 佐藤 正光 大島 知 三田 昌明
新居 あおい 二田 伸康 吉川 英樹

Quantitative Evaluation of the Chemical State of Copper Oxide in XPS Depth Profiling Data
by Simultaneous Analysis with Photoelectron and Auger Electron Peaks

Hiroshi OKUMURA Hiroshi SHINOTSUKA Ryo MURAKAMI Kenji NAGATA
Sho OKAMOTO Masamitsu SATO Satoshi OSHIMA Masaaki MITA
Aoi NII Nobuyasu NITA Hideki YOSHIKAWA

Abstract

Quantitative surface analysis of the chemical state of copper materials is important for understanding the bonding process between copper and different materials. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is expected to be able to distinguish between 0- to 2-valent copper compounds based on the positions of photoelectron and Auger electron peaks. However, quantitative component analysis of multiphase copper compounds using XPS has been difficult because the difference in chemical shifts between copper with different valences is small and the fine structure of the XPS spectrum varies depending on the copper compound type even for the same valence. In this study, we applied a recently developed technique to simultaneously analyze both Auger and photoelectron peaks automatically and comprehensively in the case of the depth profiling of naturally oxidized copper, and to establish a quantitative evaluation method for the chemical state of copper compounds.

キーワード：X 線光電子分光分析，オージェ電子スペクトル，光電子スペクトル，化学状態評価，酸化銅，
深さ方向分析

1. はじめに

近年、パワーデバイスの高出力密度化に伴い、パワーモジュール用基板および周辺部材の熱的・電気的負荷の制御への要求は増大している。パワーデバイスやパワーモジュールにおいて、銅は被接合材としてセラミックや他の金属材料と接合される他、近年では接合材料として接合部の信頼性や電気的・熱的な接続を確保する重要な役割を期待されている。銅ナノ粒子は、バルク銅と比較し低温で焼結および接合が可能であり、高温焼結後でも良好な接合特性を示すことが期待されている¹⁾。しかし、銅ナノ粒子の表面に存在する CuO や Cu₂O などの酸化膜は、低温での粒子の焼結を妨げる懸念がある。したがって、酸化膜の還元プロセスを最適化し、接合領域の剥離原因を推測するため、焼結前の銅ナノ粒子表面の酸化状態と、接合後の剥離領域の表面を定性的および定量的に理解することが重要である。

X 線光電子分光法（XPS）は、光電子およびオージェ電子ピークの位置とその微細構造に基づいて、0 僮、1 僮、2 僮の様々な化学状態の単相銅材料を区別できる。しかし、混在した化学状態を持つ銅材料系において定量的な成分分離を行うことは、以下の 2 つの理由から困難である。

第一に、光電子ピークやオージェ電子ピークにおける銅化合物の化学シフトは、C や Si のような軽元素のそれとは異なり、銅の價数との間に単純な関係を持たない。具体的には金属銅と CuO 間の Cu 2p 光電子ピークの化学シフト差は約 1.1 eV と予想されるが、金属銅と Cu₂O の場合は約 0.1 eV の差しか期待できない²⁾。金属銅と Cu₂O の Cu LMM オージェピーク間の化学シフト差は約 1.4 eV と予想されるが、金属銅と CuO 間では約 0.6 eV の差しかない²⁾。

第二に、各價数の参照スペクトルを使ったフィッティングにより実測のスペクトルを成分分離する方法におい

て、オージェ電子スペクトルを参照スペクトルとして使用した定量的な成分分離は、光電子スペクトルを使用する場合よりも数学的に困難である。これは、光電子スペクトルと比較してオージェ電子スペクトルが広いエネルギー範囲と多くの微細構造を持っているためである。そのため、オージェ電子スペクトルを使用した定量的な成分分離は困難であった。

本研究の目的は、酸化銅表面の Ar イオンスパッタリング深さ方向分析の結果を事例として、化学状態の混在した銅化合物系の成分比を定量的に解析する方法を確立することである。具体的には、光電子スペクトルに加えて、従来は取扱いが困難とされたオージェ電子スペクトルを参照スペクトルとして使用し、再現性の高い解析手法を確立する。最近、村上らにより、参照スペクトルを使用して複数の内殻準位の光電子スペクトルを自動的かつ統合的に解析する技術が確立された⁴⁾。さらに、この方法は、異なる装置で測定された参照スペクトルや文献から引用された参照スペクトルを数学関数で表現して、化学状態の混在した系のスペクトル解析に利用することを特徴としている。本研究では、彼らの技術を応用し、著者による測定データおよび文献データを含む参照スペクトルを用いて、オージェ電子ピークと光電子ピークを自動的かつ統合的に解析することで、銅表面の自然酸化膜中に存在する銅化合物の化学状態の定量的解析法を確立した。

一般に XPS による銅化合物の化学状態の定性的な特定においては、参照スペクトルを利用したスペクトル分解を行わずに、ピーク位置の違いだけを見て相同定をする場合が多くある。この傾向は、複雑な微細構造を持つオージェピークでは特に強い⁶⁾。ピーク位置のみに基づいた化学状態の定性的な特定は、相の総数がごく少数個で、かつ各相の化合物種を予測できる単純な系の試料の場合にのみ有効である。上記ほど試料が単純でなく相の総数が多い場合に、ピーク位置の違いだけでは全ての相を特定することは困難であるため、参照スペクトルを用いたフィッティングによって定量的な相同定が行われる⁷⁾。参照スペクトルを使ったフィッティングによる相同定の結果が論文で紹介される場合、以下の課題がたびたび見られる：

- (a) 参照スペクトルを使用したフィッティングの「数理のアルゴリズム」の詳細が論文中で明確に定義されていない。
- (b) (a) で述べた数理のアルゴリズムを使用してフィッティングを行う際の「物理的な拘束条件」が論文中で明確に定義されていない。
- (c) フィッティングアルゴリズムにおけるパラメータの手動調整（ピークパラメータの初期値の手入力など）によってフィッティング結果が異なる場合がある。この場合、手動調整後のフィッティングが自動

化されても、完全な自動フィッティングとは言えない。

これらの課題に対処するため、本論文では以下の 3 点を達成した：

- (A) フィッティングの「数理のアルゴリズム」を明確に定義し、記述した。
- (B) 「物理的な拘束条件」として、同じ相の参照スペクトルの光電子およびオージェピークの位置、形状、および面積を物理的に整合させた。
- (C) 作業者による人為的なばらつきを抑制するため全自动のフィッティングを実施した。フィッティングの解を自動的に探索するプログラムにおいて、パラメータは解を直接的に決定するものではない。

なお本研究内容は、2024 年 7 月に開催された第 62 回表面分析研究会 (SASJ62) において発表したものであり、表面分析研究会会誌 “Journal of Surface Analysis” に掲載されている³⁾。

1.1 光電子ピークとオージェ電子ピークの統合解析

本項では、複数のピークの統合解析技術⁴⁾のコンセプトについて簡単に解説する。図 1 に統合解析の概念図を示す。XPS スペクトルは信号強度 $S(x)$ とバックグラウンド強度 $B(x)$ の和として式 1 のように表現できる。ここで x は結合エネルギーを表す。まず、複数の内殻準位ではなく、単一の内殻準位についての解析を考える。0 倍、1 倍、2 倍の銅が共存する多相化合物の信号強度 $S(x)$ は、各単相化合物のスペクトルの重ね合わせとして観測される。Cu 2p や Cu LMM のような単一の内殻準位のスペクトル信号 $S(x)$ は、各単相化合物 k の参照スペクトル $R_k(x)$ の線形結合として表現でき、式 2 のように整理できる。なお参照スペクトル $R_k(x)$ は、基底関数を用いて参照試料の測定スペクトルをモデル化し、面積で正規化することによって得られる。

$$f(x) = S(x) + B(x) \quad (1)$$

$$S(x) = h \sum_{k=1}^K C_k R_k(x; \hat{\mu}_k, \hat{w}_k) \quad (2)$$

ここで、 K は化合物相の数、 C_k は参照スペクトルの面積比、 $\hat{\mu}_k$ および \hat{w}_k は化合物 k についてモデル化された参照スペクトルのピーク位置と半値幅のフィッティングパラメータ、 h はこれらで構成されたフィッティング関数の強度調整パラメータである。

次に、複数の内殻準位の統合解析を考える。複数の内殻準位 l を考慮した信号強度 $S(x_l)$ は、式 2 に基づいて以下のように表現できる。

$$S(x_l) = h_l \sum_{k=1}^K C_k R_{lk}(x_l; \hat{\mu}_{lk}, \hat{w}_{lk}) \quad (2')$$

ここで、強度 h_l とモデル化された参照スペクトル $R_{lk}(x)$

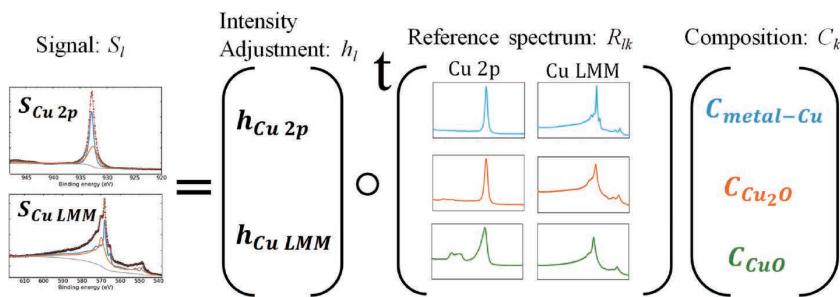


図1 モデル化された参照スペクトルを用いた、光電子スペクトル Cu 2p とオージェ電子スペクトル Cu LMM の複数の内殻準位のスペクトルを対象とする統合解析技術のコンセプトの行列表示

Matrix representation of the simultaneous analysis model using modeled reference spectra for multiple core-level spectra in the case of photoelectron spectrum of Cu 2p and Auger electron spectrum of Cu LMM

は各内殻準位ごとに異なる。一方、参照スペクトルの面積比 C_k は、複数の内殻準位間での統合解析を担保するための共通パラメータとなる。

式(1)の $B(x_i)$ の記述において、バックグラウンド推定には、Active-Shirley 法を採用した。またモデル化された参照スペクトルの基底関数には Voigt 関数を使用した⁵⁾。内殻準位 l におけるフィッティングパラメータ θ_l は、式 4 および式 5 で定義された誤差関数 $E(\theta)$ を最小化することによって決定される。これにより、複数の内殻準位のピークを同時に考慮し、各化合物相の成分比を面積比 C_k として決定することが可能となる。

$$\theta_l = \left\{ h_l, \left\{ C_k, \hat{\mu}_{lk}, \hat{w}_{lk} \right\}_{k=1}^K, a_l, b_l \right\} \quad (3)$$

$$E(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^{N_l} \left\{ -\log \left(\frac{f(x_{li})^{y_{li}} \exp(-f(x_{li}))}{y_{li}!} \right) \right\} \quad (4)$$

$$\tilde{N} = \sum_{l=1}^L N_l \quad (5)$$

ここで、 y_{li} は多相化合物における内殻準位 l のデータポイント i の実測信号強度である。なお、 a_l および b_l は $B(x_i)$ から導出されたパラメータであり、内殻準位 l のスペクトルについて、それぞれ高結合エネルギー側の終点強度および低結合エネルギー側の終点強度を表す。 L は種々の内殻準位の総数、 N_l は各内殻準位 l のスペクトルデータにおけるデータポイントの数である。

2. 実験と解析

2.1 自然酸化膜の深さ方向分析

自然酸化した無酸素銅板 2 枚（試料 A および B）について、XPS 装置（PHI 5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI）を用いて、Ar イオンスパッタリングによる深さ方向分析を実施した。光電子スペクトル Cu 2p_{3/2} およびオージェ電子スペクトル Cu L₃M₄₅M₄₅ を含む Narrow スペクトルを取

得した。X 線源はモノクロの Al-K α を用い、エネルギー アナライザーのパスエネルギーは 23.5 eV、Take-off アンダルは 45 度に設定した。Ar イオンは 2 kV の加速電圧で 30 分間照射し、そのスパッタリング速度は SiO₂ 換算で約 2.5 nm/min であった。

2.2 参照スペクトルの取得

参照試料として、CuO 粉末（富士フィルム和光純薬）を自然酸化膜と同じ実験条件下で XPS 測定し、Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ を含む Narrow スペクトルを得た。純銅板の表面クリーニングのために、単原子の Ar イオンビームを用いて 2 kV の加速電圧でスパッタリングを行い、金属銅の Narrow スペクトルを得た。Cu₂O 粉末（富士フィルム和光純薬）に対し、10 kV の加速電圧で Ar₂₀₀₀⁺ クラスターイオンビームによるスパッタリングを実施後、Narrow スペクトルを取得した。Cu(OH)₂ について文献⁸⁾ より Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ の Narrow スペクトルを取得した。これらの Narrow スペクトルのカウントデータに対し、ベイズ推定および交換モンテカルロ法を用いて Voigt 関数⁵⁾ から構成されるモデル関数で尤度が最大化されるようにフィッティングした⁹⁾。この際、ピークの数はベイズ自由エネルギーによって推定した。

2.3 統合解析

無酸素銅板の測定から得た Narrow スペクトルについて、モデル化された参照スペクトルを用いてフィッティングし、遺伝的アルゴリズムにより $E(\theta)$ の最適化⁵⁾ を実施した。参照スペクトルデータを構成する Voigt 関数群のピークパラメータについて、ピーク位置とガウス幅を可変とし、ローレンツ幅は固定した。各单相材料におけるピーク位置のシフト量を Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ で共通化することで、光電子ピークとオージェ電子ピークの統合解析を可能とし、金属銅、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ の C_k 値を取得した。

3. 結果と考察

3.1 無酸素銅板の深さ方向分析結果

図2(a)は無酸素銅板試料Aの深さ方向分析結果を示している。O 1sの信号強度は、Arイオンスパッタリング後

6分で検出限界に達した。図3は、スパッタリング0分から30分の間におけるCu 2p_{3/2}およびCu L₃M₄₅M₄₅ピークを含むNarrowスペクトルを示している。

Arイオンスパッタリング前のCu 2p_{3/2}のNarrowスペクトル(0分、図3(c)およびその挿入図の実線)では、

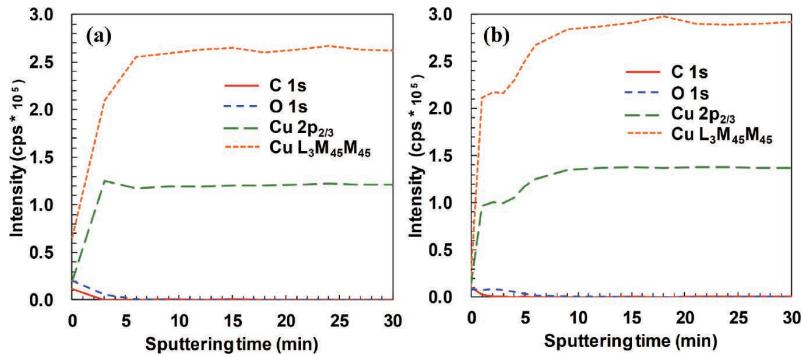


図2 無酸素銅板 ((a) 試料A, (b) 試料B) の自然酸化膜のXPS深さ方向分析結果

Depth profile of the naturally oxidized oxygen-free copper plates for (a) Sample A and (b) Sample B by using XPS

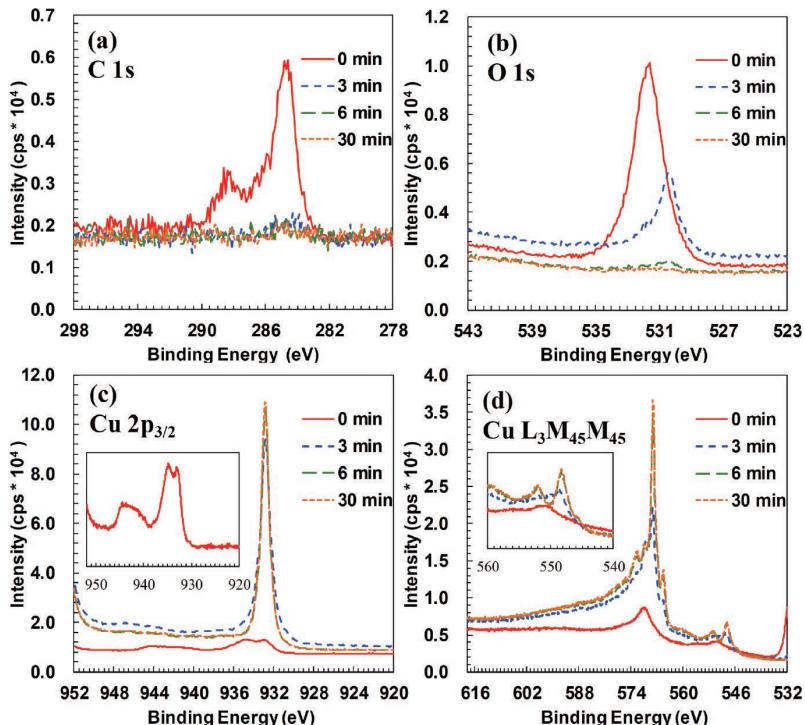


図3 無酸素銅板の試料AのXPS深さ方向分析において、0, 3, 6, 30分のArイオンスパッタリング後に得られたNarrowスペクトル。(c)の挿入図はArイオンスパッタリング0分におけるCu 2p_{3/2}スペクトルの拡大図。(d)の挿入図はArイオンスパッタリング0, 3, 6, 30分におけるCu L₃M₄₅M₄₅スペクトルの拡大図

Narrow spectra in the depth profile of the naturally oxidized oxygen-free copper plates of Sample A. (c): Small window show expanded data of Cu 2p_{3/2} spectrum before Ar ion sputtering. (d): Small window show expanded data of Cu L₃M₄₅M₄₅ spectra at 0, 3, 6, and 30 min of Ar ion sputtering

Cu₂O 由来と考えられる 933 eV 付近のメインピークに加え、935 eV 付近に同程度の強度のピークが観測された。図4 丸点は、純銅板、CuO 粉末、Cu₂O 粉末、および参

照文献⁸⁾から得られた金属銅、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂の Narrow スペクトルを示している。図4 の Cu(OH)₂ および Cu₂O の Narrow スペクトルと、図3(c)の Ar イオンス

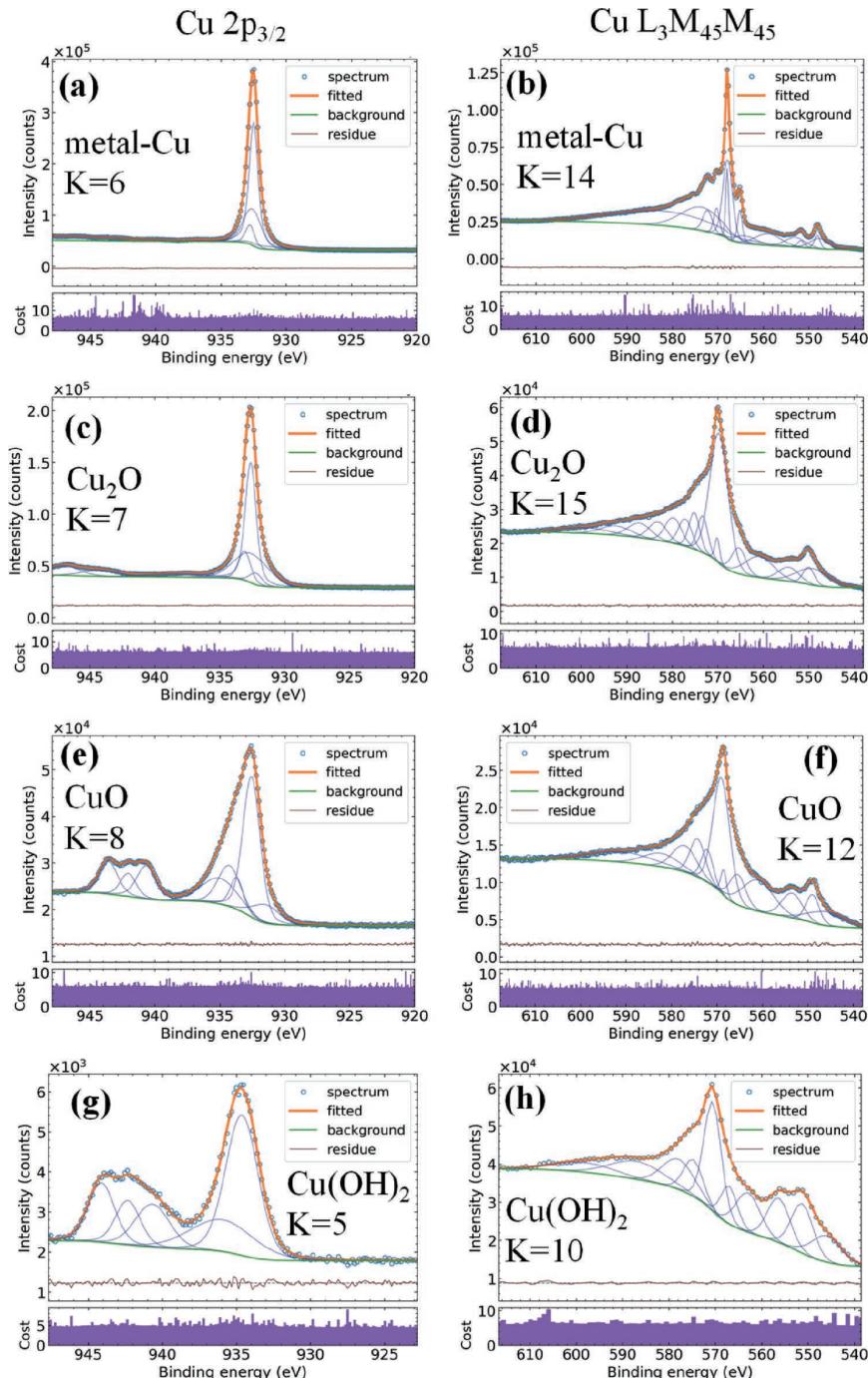


図4 金属 Cu, Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂ の実測の XPS Narrow スペクトル (ドット) とそのフィッティングにより得られた参照スペクトル。(a) から (f) のスペクトルデータは、本論文の著者により測定されたもの。パネル (g) および (h) のスペクトルデータは文献データ⁷⁾からのもの。K は計算された参照スペクトルを構成するピークの数

Measured narrow spectra (dot) and calculated reference spectra (“fitted” line) including Cu 2p_{3/2} and Cu L₃M₄₅M₄₅. Spectra data in panels (a)-(f) were measured by the authors in this paper. Spectra data in panels (g) and (h) are from the literature data⁷⁾. K is the number of peaks composed calculated reference spectra

パッタリング 0 分の Narrow スペクトルの比較から、スパッタリング前の無酸素銅板の表面には主に Cu₂O および Cu(OH)₂ が存在すると推測される。

図 3(b) の O 1s のピーク強度は、Ar イオンスパッタリング 3 分後に、スパッタリング前の強度の約半分になった。図 3(c) の Cu 2p_{3/2} では 933 eV 付近に 1 つのピークのみが観測され、Cu(OH)₂ 特有の 935 eV 付近のピークは観測されなかった。図 3(d) の Cu L₃M₄₅M₄₅ では、548 eV 付近に Cu₂O 特有のサブピークが観測された。さらに、メインピークの 568 eV 付近には金属銅由来と考えられるショルダーが観測された。これは主として Cu₂O と金属銅の存在を示唆している。Ar イオンスパッタリング 30 分後に、550 eV 付近には強度比約 1:2 のダブルレットピーク (Cu L₃M₄₅M₄₅) が観測された。これらは金属銅に特有のものである。Ar イオンスパッタリング 6 分後から 30

分後にかけて、図 3(b) の O 1s の強度は検出限界まで減少した。Ar イオンスパッタリング 6 分後の Cu L₃M₄₅M₄₅ ピークは 30 分後のそれに類似しており、無酸素銅板は 6 分間のスパッタリング実施後にはほぼ金属銅が露出したことを示している。

3.2 モデル化された参照スペクトル

図 4 は、金属銅、CuO、Cu₂O、および Cu(OH)₂ の参照試料において、Voigt 関数の線形和を用いてモデル化した Cu 2p_{3/2} および Cu L₃M₄₅M₄₅ の参照スペクトルを示している。残差のスペクトルは、測定値と Voigt 関数を足し合わせた計算値の違いを表す。ポアソンコスト (Cost) は、各データポイントに対して測定値と計算値の残差の大きさを評価する指標であり、計算値を期待値としたポアソン分布における測定値の確率の対数として計算され、符

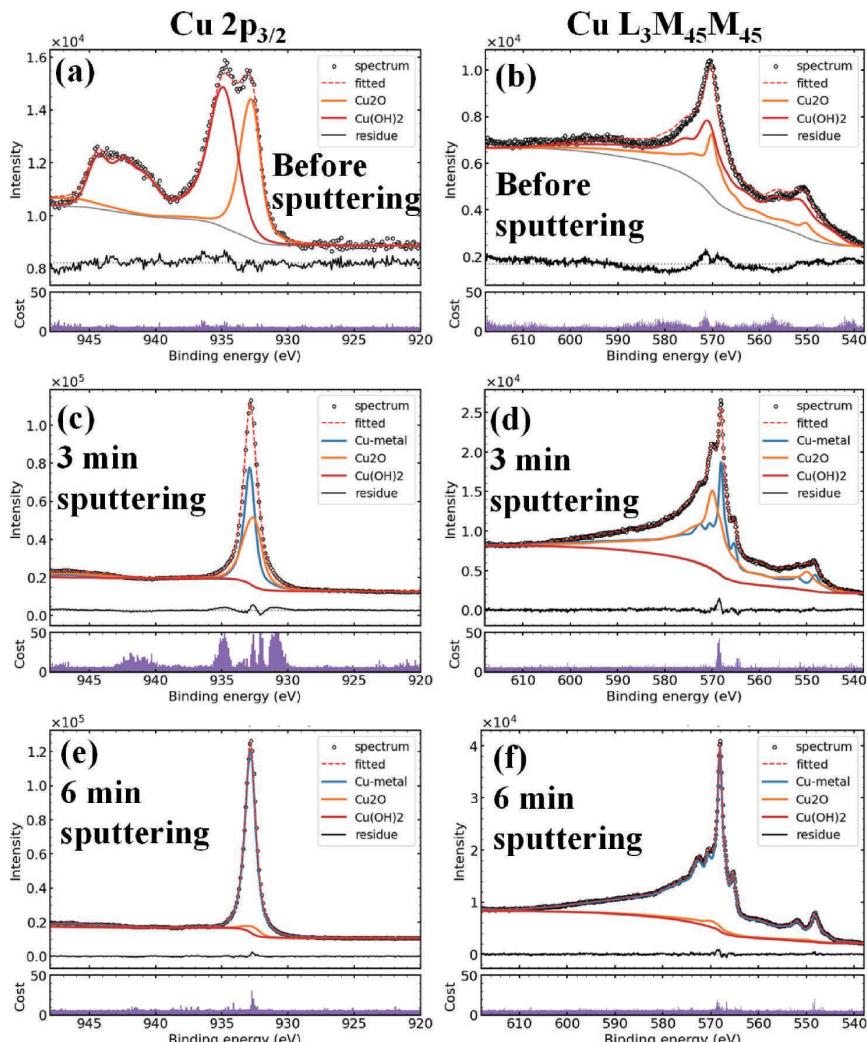


図 5 無酸素銅板の試料 A について、Ar イオンスパッタリング 0, 3, 6 分後に得られた、光電子ピーク Cu 2p_{3/2} とオージェ電子ピーク Cu L₃M₄₅M₄₅ の Narrow スペクトルの統合解析結果

Simultaneous analysis of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak Cu 2p_{3/2} and Auger electron peak Cu L₃M₄₅M₄₅ was performed during Ar ion sputtering from 0 to 6 min for Sample A

号を反転している（式4の中括弧内）。ポアソンコストによるこの残差評価は、ポアソン分布による各データポイントの強度の違いに影響されにくいため、全体のスペクトルのフィッティングの質を評価する指標として適している。図4の全データのフィッティング結果において、残差スペクトルもポアソンコストの分布も他から大きく逸脱した参照スペクトルはなかった。

3.3 統合解析結果

図5は、無酸素同板の試料Aについて、0分、3分、6分のArイオンスパッタリングにおけるCu 2p_{3/2}およびCu L₃M₄₅M₄₅を含むNarrowスペクトルの統合解析結果を示している。Arイオンスパッタリング0分のNarrowスペクトルは、Cu₂OおよびCu(OH)₂の参照スペクトルによってのみ表され、CuOの参照スペクトルでは表されなかった。Arイオンスパッタリング3分後のNarrowスペクトルは、Cu₂O、Cu(OH)₂、および金属銅の参照スペクトルによって表された。Arイオンスパッタリング6分後のNarrowスペクトルは、主に金属銅の参照スペクトルによって表された。これらの結果は、3.1節での著者による同定結果と一致している。

図6は、無酸素同板の試料Aについて、0分から30分のArイオンスパッタリングにおける化学状態の深さ方向の定量評価の結果で、光電子ピークとオージェピークの統合解析によって得られた結果を示している。Arイオンスパッタリング前の試料のCu₂OおよびCu(OH)₂の面積強度比（成分比）は、それぞれ33.5%と66.5%であった。Arイオンスパッタリング3分後には、金属銅、Cu₂O、Cu(OH)₂の面積強度比がそれぞれ49.8%、48.9%，1.3%であった。図中のAvg. costの値は、光電子

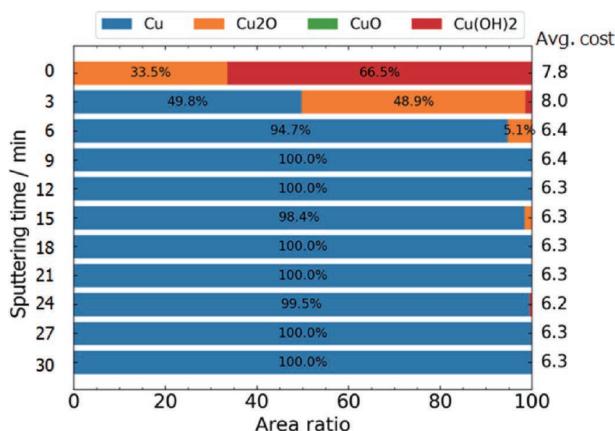


図6 無酸素銅板の試料Aの種々のArイオンスパッタリング時間における、光電子ピークとオージェピークの統合解析により得られた、光電子ピーク中の各化学状態の面積比率評価結果

Quantitative values calculated from the area ratio of photoelectron peaks for each chemical state for Sample A by simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks

ピークおよびオージェ電子ピークの全データの平均ポアソンコストで、式4のE(θ)の値として計算したものである。表面領域（スパッタリング時間0～3分）において平均ポアソンコストは約8であった。30分のArイオンスパッタリングの後には、金属銅が完全に露出していると考えられ、ポアソンコストは約6と小さかった。測定スペクトルのフィッティングの残差が大きい場合（例えば、Arイオンスパッタリング前のスペクトルのフィッティン

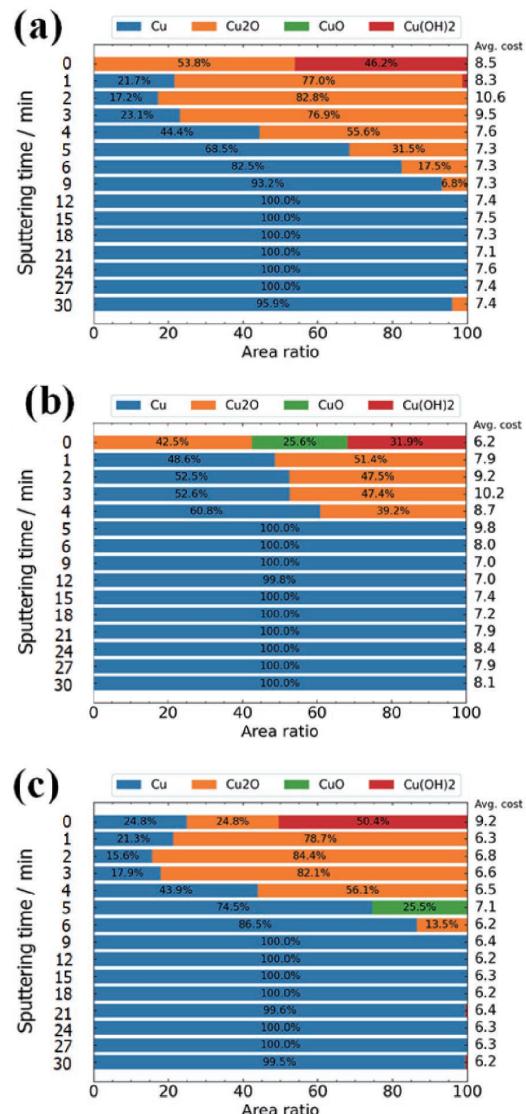


図7 無酸素銅板の試料Bの各化学状態に対する光電子ピークの面積比率の評価結果。(a) 光電子ピークとオージェ電子ピークによる統合解析結果。(b) 光電子ピークのみを用いた個別解析結果。(c) オージェ電子ピークのみを用いた個別解析結果

Quantitative values calculated from the area ratio of photoelectron peaks for each chemical state for Sample B. (a) Result of the simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks. (b) Result of the individual analysis only with photoelectron peak. (c) Result of the individual analysis only with Auger electron peak

グに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の参照スペクトルを使用しなかった場合), 平均ポアソンコストは約 20~30 であった。このことから, 表面領域における平均ポアソンコストが約 8 であるフィッティング結果は妥当であると経験的に判断した。

3.4 統合解析と個別解析の比較

図 7(a)にオージェ電子スペクトルおよび光電子スペクトルの両スペクトルを統合した解析による定量評価を示し, 両スペクトルを個別に解析した結果をそれぞれ図 7(b)および 7(c)に示す。統合解析の結果, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および Cu_2O が最表層に存在し, Ar イオンスパッタリング後に金属銅が現れる結果となった。 Cu_2O は Ar イオンスパッタリング 1~3 分後でも 70% 以上の成分を占め, 9 分後まで残存した。 $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ スペクトルのみを使用した個別解析結果では, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , および CuO が最上層に存在すると推測された。 Cu_2O は Ar イオンスパッタリング 1~4 分後でも約 40% 以上を占め, 5 分のスパッタリング後には金属銅のみが存在した。 $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ スペクトルのみを使用した個別解析結果では, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , および金属銅が最上層に存在すると推測された。 CuO は

5 分の Ar イオンスパッタリング後に存在することがわかった。このように, 統合解析, 光電子ピークを使用した個別解析, およびオージェピークを使用した個別解析の 3 種の解析の結果はすべて異なっていた。この理由を理解するため, 定性および定量の観点で特徴的な Ar イオンスパッタリング 5 分後の解析結果について考察する。

図 8 は, Ar イオンスパッタリング 5 分後における光電子ピークとオージェピークの個別解析結果を示している。まず, 図 8 および図 7(b)の $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ 光電子ピークの個別解析結果を考察する。試料が元々既知の金属銅であることから, 単一のピークから構成される $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ スペクトルは, 5 分間の Ar イオンスパッタリング後の試料が金属銅であることを示唆していると容易に仮定できる。しかし, $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ のスペクトル形状を金属銅の参照スペクトル(図 4(b))と比較すると, メインピークの形状はやや鈍くなっている。このことは, この光電子スペクトルが金属銅ピークとそれ以外の相のピークの重ね合わせであることを示唆している。したがって, 金属銅で表される光電子ピークのみを使用した個別解析結果が正しいとは考えにくい。金属銅および Cu_2O の $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ 参照ス

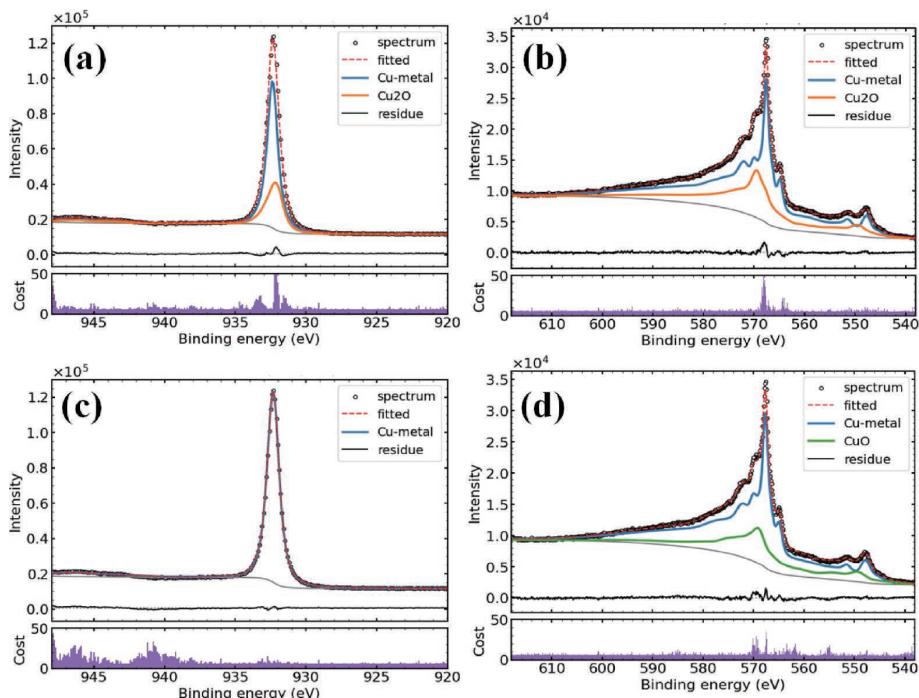


図 8 無酸素銅板の試料 B の Ar イオンスパッタリング 5 分における, 光電子ピーク $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ および/またはオージェ電子ピーク $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ を含む Narrow スペクトルの解析結果。(a) および (b) : 光電子ピークとオージェ電子ピークによる統合解析結果。(c) 光電子ピークのみを用いた個別解析結果。(d) オージェ電子ピークのみを用いた個別解析結果

Analysis results of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak $\text{Cu} 2\text{p}_{3/2}$ and/or Auger electron peak $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ at sputtering time of 5 min for Sample B. (a) and (b) Results of simultaneous analysis with photoelectron and Auger electron peaks. (c) Results of the individual analysis only with photoelectron peak. (d) Results of the individual analysis only with Auger electron peak

ペクトルは、エネルギー位置と形状がわずかに異なるが類似している(図4(a)および4(c))。これは、図7(b)の光電子ピークを使用した個別解析において、これら2つの類似した光電子ピークが容易に誤って同定されることを意味する。次に、図7(c)のCu L₃M₄₅M₄₅オージェピークの個別解析結果について考察する。深さ方向分析において、Arイオンスパッタリング5分後におけるCuOの出現は、それよりもスパッタリング時間が短い場合に金属銅とCu₂Oだけが見られることと比較して、不合理である。つまり、Cu₂Oの化学状態がArイオンスパッタリングによる損傷で変化すると、スペクトルは還元を示す方向にシフトすることが知られており¹⁰⁾、スパッタリング5分後の結果だけが酸化が進行する方向にシフトすることは考えにくい。CuOとCu₂OのCu L₃M₄₅M₄₅ピークは、そのエネルギー位置は参照スペクトルではわずかに

異なるが、スペクトル形状は類似している(図4(d)および4(f))。したがって、Cu₂Oのスペクトル成分がCuOのスペクトル成分として誤って同定されたと考えられる。これらの点は、光電子ピークまたはオージェピークのみを使用した個別解析では、この化合物系においてより信頼性の高い化学状態評価結果を得るには不十分であり、統合解析が必要であることを示唆している。

3.5 ポアソンコストが高い領域の解釈

試料A(図6)および試料B(図7(a))の統合解析の定量評価を比較すると、Arイオンスパッタリング時間に伴うポアソンコストの変化に類似した傾向がみられた。平均ポアソンコストは、Arイオンスパッタリング前から約3分のスパッタリングまで比較的高く、3分以降は比較的低くなかった。図9は、試料Bの0分、3分、6分の

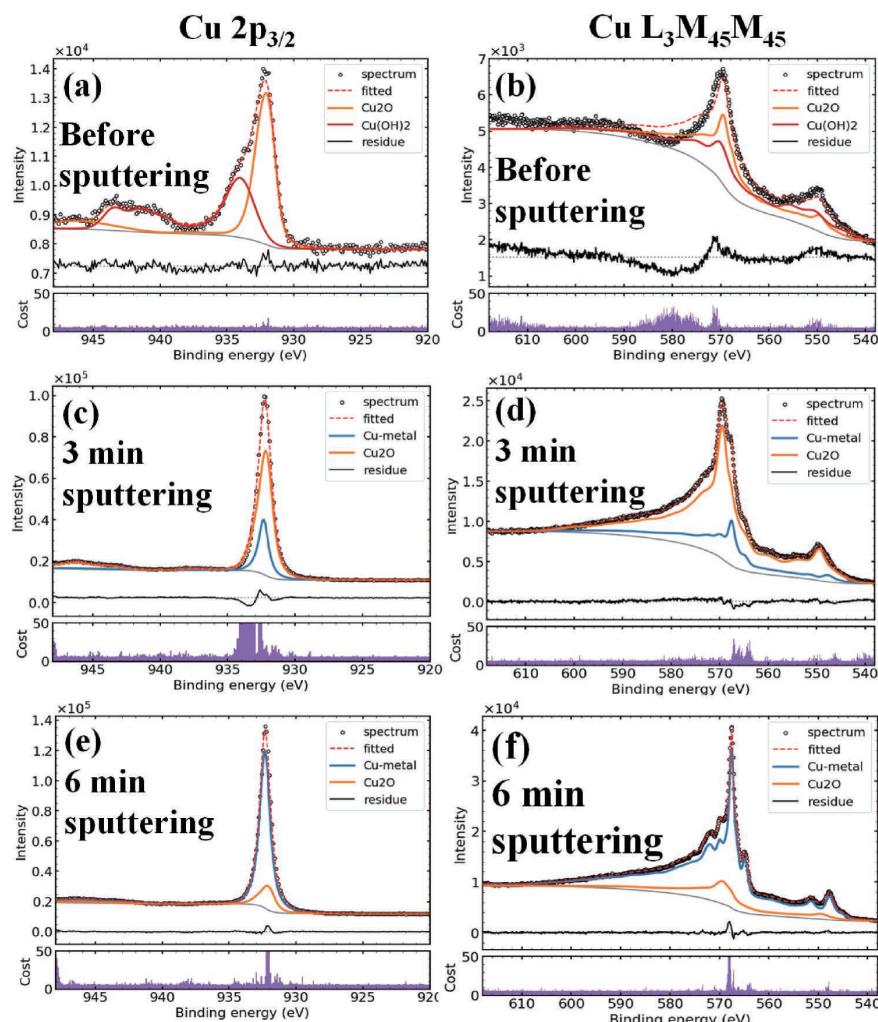


図9 無酸素銅板の試料Bについて、Arイオンスパッタリング0, 3, 6分後に得られた、光電子ピークCu 2p_{3/2}とオージェ電子ピークCu L₃M₄₅M₄₅のNarrowスペクトルの統合解析結果

Simultaneous analysis of a narrow spectrum including the X-ray photoelectron peak Cu 2p_{3/2} and Auger electron peak Cu L₃M₄₅M₄₅ was performed during Ar ion sputtering from 0 to 6 min for Sample B

Ar イオンスパッタリングにおける Narrow スペクトルの統合解析結果を示している。Ar イオンスパッタリング前のピーク付近のポアソンコストの値は、図 9(b)のオージェスペクトルにおいて有意に高かった。Ar イオンスパッタリング 3 分後の光電子スペクトルのピーク付近のポアソンコストの値は、図 9(c)において有意に高かった。

Ar イオンスパッタリング前のオージェスペクトルにおける高いポアソンコストは、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の文献値の使用の影響を受けている可能性がある。文献における $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の $\text{Cu} 2\text{p}$ スペクトルは、エネルギー分解能 0.75 eV (通過エネルギー 54.87 eV) のデータで構成されている一方、 Cu LMM スペクトルは、エネルギー分解能 1.30 eV (パスエネルギー 156.10 eV) のデータである⁸⁾。しかし、本実験における深さ方向分析結果および金属銅、 CuO 、 Cu_2O の参照スペクトルのエネルギー分解能は 0.65 eV (パスエネルギー 23.5 eV) である。したがって、実験値と文献値の間のエネルギー分解能の差が、オージェスペクトルの解析においては光電子ピークよりも大きく影響する可能性がある。本解析におけるフィッティングアルゴリズムは参照スペクトルのエネルギー分解能の違いを自動調整する機能を有しているが、その機能があっても上記の影響がオージェスペクトルの解析で残る可能性が示唆された。

4. 結 論

本研究では、無酸素銅板の XPS 深さ方向分析から得られた Narrow スペクトルを、銅の光電子ピークおよびオージェ電子ピークを用いて統合的に解析することで、銅の金属ならびに化合物の化学状態を定量的に評価できることを示した。また、この解析における手法は、解析結果が作業者に依存せず再現性を確保しながら結果の評価を行うことができるることを示した。さらに、統合解析は銅酸化物の化学状態を正確に評価する上で、光電子ピーク又はオージェ電子ピークのみを使った個別解析よりも効果的であることを示した。実験データと文献データを参照スペクトルに組み合わせることで、解釈可能な解析結果を得ることが可能であることも示した。

文 献

- 1) K. Tamura, M. Nishio, M. T. Nguyen and T. Yonezawa, *Nippon Kinzoku Gakkaishi.*, **88**, 270 (2024).
- 2) J. Chastain and R. C. King Jr. (Eds.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., 203 (1992).
- 3) H. Okumura, et al., *J. Surf. Anal.*, **31**, 234 (2025).
- 4) R. Murakami, et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **245**, 147003 (2020).

- 5) R. Murakami, et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **264**, 147298 (2023).
- 6) L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard and F. L. Cras, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4421 (2013).
- 7) M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.*, **49**, 1325 (2017).
- 8) B. Vincent Crist, *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, Vol. 2, XPS International, LLC, Oregon (2019). <https://www.xpsdata.com>
- 9) H. Shinotsuka, K. Nagata, H. Yoshikawa, S. Ogawa and A. Yoshigoe, *Appl. Surf. Sci.*, **685**, 162001 (2025).
- 10) S. Hashimoto, *J. Surf. Anal.*, **10**, 230 (2003).



奥村 洋史 Hiroshi OKUMURA
開発 TMO 分析評価領域
サブテクニカルマネージャー 博士（理学）



岡本 將 Sho OKAMOTO
開発 TMO 分析評価領域
研究員



佐藤 正光 Masamitsu SATO
開発 TMO 分析評価領域
研究員



大島 知 Satoshi OSHIMA
開発 TMO 分析評価領域
専任研究員



三田 昌明 Masaaki MITA
開発 TMO 分析評価領域
研究員



新居 あおい Aoi NII
開発 TMO 分析評価領域
研究員



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士（工学）

篠塚 寛志 Hiroshi SHINOTSUKA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 材料データプラットフォーム
エンジニア 博士（理学）

村上 諒 Ryo MURAKAMI
物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 材料データプラットフォーム
エンジニア 博士（工学）

永田 賢二 Kenji NAGATA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
マテリアル基盤研究センター
主任研究員 博士（工学）

吉川 英樹 Hideki YOSHIKAWA
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
技術開発・共用部門 データ創出・活用型データ連携部会運営室
上席室長 博士（工学）

ベイズ最適化を用いためっき条件の効率的探索

稲葉 竜一 渡邊 真美 森 優太郎
漆原 誠 山口 健志

Effective Search for Electroplating Conditions Using Bayesian Optimization

Ryuichi INABA Mami WATANABE Yutaro MORI
Makoto URUSHIHARA Kenji YAMAGUCHI

Abstract

Electroplating requires precise control of multiple parameters to ensure product quality, but traditional trial-and-error approaches are inefficient. This study applies Bayesian optimization to identify optimal copper plating conditions that minimize surface roughness. Using Gaussian process regression and the Expected Improvement acquisition function, we iteratively selected promising conditions and confirmed their effectiveness through experiments. The integration of expert knowledge further improved search efficiency. Feature importance analysis revealed temperature as the most influential factor. These results highlight the value of combining data-driven and expert-driven methods for process optimization.

キーワード：電気めっき，表面粗さ，データ駆動型探索，ベイズ最適化

1. はじめに

電気めっきは三菱マテリアル（株）（以下、当社と呼称する）にとって様々な場面で不可欠な要素技術である。めっき銅材料の販売の他、めっき液の販売や銅加工品に対するめっき処理などを行う事で製品への付加価値を付与している^{1,2)}。

めっきに求められる特性は千差万別であり、外観、防食性、硬度、耐摩耗性、導電性、熱特性など、多岐にわたる。これらの特性は、最終製品の性能や信頼性に直結するため、精密な制御が不可欠である^{3,4)}。

電気めっきの品質に影響する因子は非常に多く、電流密度や温度、液の組成、添加剤、電解液の攪拌、電極の配置などにより出来上がるめっきの特性は大きく異なる³⁾。その最適な組み合わせを探索しようとした場合、いわゆる「組み合わせ爆発」が生じ膨大な試行回数を必要とする。

これまで当社では数多くの実験と評価を通じて様々なめっき製品を実現してきた。しかし製品数の増加や各分野における製品性能の要求の難易度が高くなる中でこれらの条件探索の効率化が求められている。

近年 MI に代表されるデータ駆動型アプローチは幅広い分野で応用されている。中でも数理最適化の一つであるベイズ最適化はその柔軟性から様々な実験パラメータの最適化に活用されているが、めっきに対して実施され

た例は多くない⁵⁻⁷⁾。こうしたデータ駆動型アプローチを従来の知識駆動型と組み合わせることで、より効率的な探索が期待される。

そこで本研究では電気めっきの条件探索に対するベイズ最適化の効果検証を行った。スタンダードな硫酸銅水溶液における銅めっきに対して、表面粗さの低減を目的としてめっき条件の探索を試みた。

既知データによる予測とめっき実験を繰り返すことでのベイズ最適化を実施した。実験条件と表面粗さの組み合わせのデータセットを元にガウス過程回帰を行い、そこから予測される最適条件について実験を行い、これを繰り返すことにより最も表面粗さの低い条件を探した。ベイズ最適化におけるガウス過程回帰と獲得関数の算出には Python ライブライ PHYSBO⁸⁾ を用いた。

2. 実験方法

2.1 サンプル作成手順

図 1 に示す角型電解槽に硫酸銅水溶液と添加剤として CU-BRITE RF (JCU) と塩化物イオンを一定濃度添加して電解液を調整した。作用極として 70 mm × 70 mm にマスキングした銅板と、対極としてコーティングされた Ti 網電極を電解液に浸漬し、空気攪拌を行いながら 8.1 C/cm² になるように通電し、一条件につき一つずつ銅めっきサンプルを得た。

これら共通条件の下で、① CuSO₄ 濃度② H₂SO₄ 濃度③

電解液温度④電流密度⑤バブリング強度⑥電極間距離の6変数を変量し試験を行い、これらを説明変数として最適化対象とした。表1に示すようにこれら6変数はそれぞれ3~6パターンの数字をあらかじめ用意し、全4320パターンの中から最適な条件を探索を行った。

このうち35パターンについては人為的に選択して予備実験を行い、この結果を次節に示す目的変数の選定およびベイズ最適化の事前分布として利用した。

得られためっきサンプルの表面粗さは白色干渉計(Ametec社)を用いて測定した。各サンプル毎に0.3mm間隔の格子状の22点×22点=484点について視野角790um×790umで測定を行い、それぞれの視野角内の高さ分布Z(x,y)が得られ、測定器内の統計処理により各種粗さパラメータが得られた。粗さパラメータの例として算術平均粗さSaと最大高さSzの計算式を示す。

$$S_a = \frac{1}{A} \int \int_A |Z(x,y)| dx dy$$

$$S_z = \min(Z(x,y))$$

一般的にめっき品質として粗さを評価する際には各種パラメータの上下限に含まれているかどうかを判断するが、本検討では一サンプルにつき一つの代表値を算出することで最適化のための目的変数とすることとした。代表値の算出方法及び選定方法を次節に示す。

2.2 目的変数の選定

各サンプルにつき得られる484点ずつの粗さパラメータから算出する代表値としてSaおよびSzの中央値を候

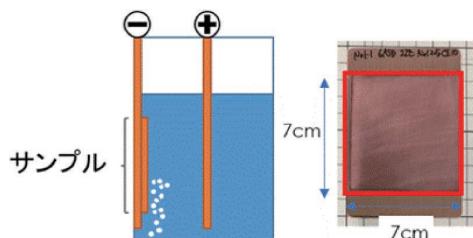


図1 実験装置の模式図とめっきサンプルの表面写真
Structure of plating cell and picture of sample

表1 説明変数として使用した実験条件一覧
List of explanatory variables

説明変数	単位	最小値	最大値	パターン
硫酸銅濃度	g/L	20	180	4
硫酸濃度	g/L	140	220	4
平均電流密度	A/dm ²	2	6	3
浴温度	℃	18	32	6
バブリング流速	L/min	0	15	5
電極間距離	cm	5	10	3

補とした。またその分布が最適化性能に影響することから、それぞれの対数値も候補として、median(Sa), median(Sz), median(log(Sa)), median(log(Sz))の四種類の代表値の中から目的変数を一つ選定することとした。

選定方法として、予備試験35パターンの実験結果を用いて仮想的なベイズ最適化を行った。まず35条件のうちランダムな5条件を既知として、説明変数とそれぞれの目的変数候補に対してガウス過程回帰を行い、残り30条件の中から最適と予測された条件を選択した。選択した条件が最適値でない場合には、それを加えた6条件のデータセットを元に次の最適条件を予測し、これを30条件の中で逐次実施し、最適値到達までの試行回数を比較することとした。なおこの仮想試験は乱数の影響を大きく受けたため、6つの乱数シードに対して実施しその平均到達回数を比較した。また、比較のためにランダムによる探索も行った。

2.3 ベイズ最適化による最適条件の探索

めっき実験とガウス過程回帰による予測を繰り返すことで、一度に5条件を予測するベイズ最適化を合計三回実施した。N回目の中では、まず既知の条件(35+(N-1)×5パターン)に対してガウス過程回帰を行い、未実施の全パターンのうち獲得関数EI(Expected Improvement)の最も低いパターンを次に実施すべき条件とした。また一度に5条件を候補として選出するために、この決定した条件のEIを既知の目的変数として追加し再度ガウ

Initial 35 conditions & Experiment

CuSO ₄ · H ₂ O	H ₂ SO ₄	Current Density	Temperature	Flow Rate	Distance	median(log(Sa)) log(μm)
g/L	g/L	A/dm ²	°C	L/min	cm	
100	180	6	30	12.5	10	-2.36
100	180	6	25	12.5	10	-1.68
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
60	200	6	25	5	7.5	-2.49

Next Cycle with 40 conditions

Gaussian Process

Selected 5 conditions

CuSO ₄ · H ₂ O	H ₂ SO ₄	Current Density	Temperature	Flow Rate	Distance	median(log(Sa)) log(μm)
g/L	g/L	A/dm ²	°C	L/min	cm	
20	220	4	30	12.5	5	
180	140	6	28	15	10	
20	200	4	30	15	5	
180	140	6	31	12.5	10	
180	140	6	25	15	10	

Experiment

-2.78



-3.00

-2.85

-2.85

-3.34



Measurement

図2 実験とベイズ最適化の模式図

Flow chart of Bayesian optimization and experiments

表2 予備実験データセット内でベイズ最適化を実施した際の目的変数毎の最良値到達までの平均探索数
Average cycles to approach to the best score with each objectives

Sa	Random		Sa	Sz
	log(Sa)	Sz		
15.3	12.3	12.5	13.5	26.0
				26.0

ス過程回帰を行い、同様に次に実施すべき条件をもう一つ選択した。これを繰り返すことで、1回のサイクルにおける次の5条件を選択した。決定した5条件に対してサンプルを作成し粗さ評価を行い、得られた目的変数を既知として次のサイクルを実施した。このサイクルの模式図を図2に示す。

また対象条件として、ランダムに決定した条件も比較として各サイクル5条件ずつ実施した。なおこのランダム条件で得られた結果は先述のガウス過程回帰には用いず独立して実施した。

3. 実験結果

3.1 目的変数の選定

各条件484サンプルの粗さパラメータの算術処理としてmedian(Sa), median(Sz), median(log(Sa)), median(log(Sz))の中から今回使用する目的変数を選定した。既知35条件の中で仮想的にベイズ最適化を行い得られたそれぞれの平均到達回数を表2に示す。

この結果から、どの目的変数もランダムよりも優位であることが示された。その中でもlog(Sa)は最良値への平均到達探索数が12.3回と最も少なかったため目的変数として適していると判断し、以降の探索の目的変数として用いた。

3.2 ベイズ最適化による条件探索

決定した目的変数と6つの説明変数によるガウス過程回帰を用いたベイズ最適化により最適条件を探査した。予備試験35条件と、ベイズ最適化による5条件×3サイクルの試験結果を図3に示す。各条件に対してガウス過程回帰で得られた分散から算出した $\pm 1\sigma$ を帶で示している。実サンプルから得られた実測のmedian(Sa)は点で示しており、比較のためのランダム条件の試験結果は緑点で示している。

この結果から、ベイズ最適化により選定された条件はランダムと比較して最良値に近い条件の探索が行われており、特に40回目の試験ではほぼ最良値に到達するようなめつきを得る事が出来た。

4. 知識駆動型探索との組み合わせ

ベイズ最適化のみでは惜しくも最良条件への到達を行う事はできなかった。本章では従来の知識駆動型の探索

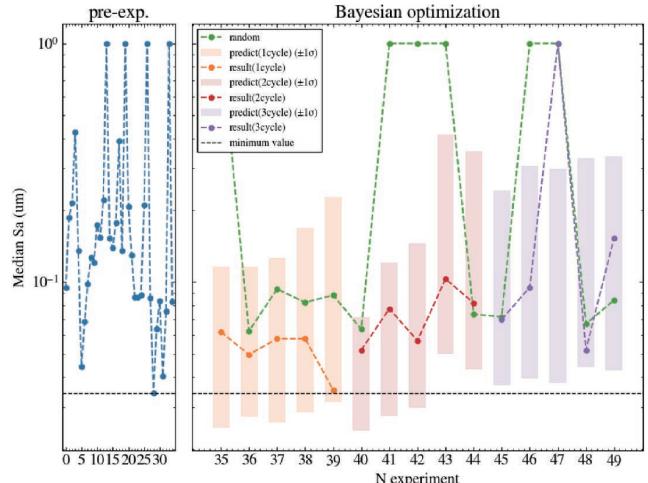


図3 ベイズ最適化における予測分散と実測値の推移
Plot of predicted variance and measured values in Bayesian optimization

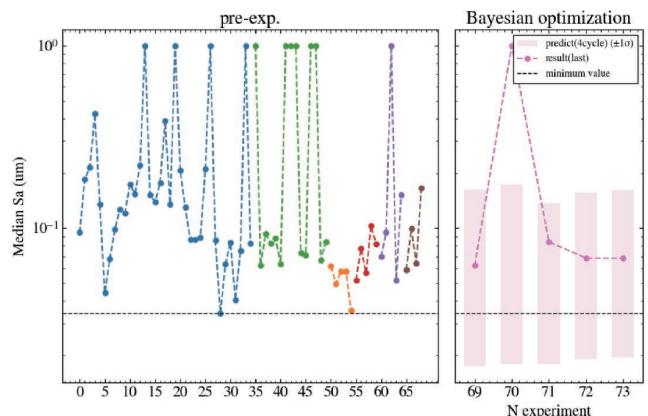


図4 知見によるデータ追加後のベイズ最適化推移
Plot of Bayesian optimization progress after adding expert knowledge

との組み合わせとして、知見に基づくデータを用いたベイズ最適化、およびデータセットに基づく知見の取得について紹介する。

4.1 知見に基づくデータの追加

技術者の知見に基づくデータを追加したベイズ最適化を試みた。これまでのデータを元に良好な結果が得られると予測される条件および試してみたい条件を実験し、これまでのランダムの結果を含む合計69点を用意した。これを用いて新たにベイズ最適化により5条件を選択しめつき実験を実施した結果を図4に示す。

予測結果として低い分布が得られ最良値更新の可能性が示唆された事から、知見に基づくデータを追加することで最良値到達への可能性が高まることが確認された。今回は最良値の更新は行われなかったが、回数を重ねることで探索が効率的に進行するものと考えられる。

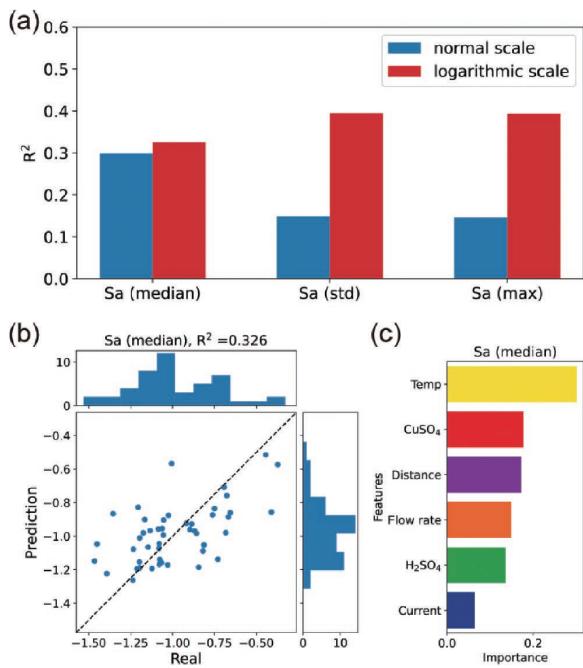


図5 ランダムフォレストによる LOO 解析結果⁹⁾
LOO analysis results using Random Forest

4.2 説明変数の寄与度の比較

今回得られたデータセットを元にパラメータの理解のために説明変数の寄与度を算出した⁹⁾。データセットを元にランダムフォレストによる LOO (LeaveOneOut) 解析を行い各説明変数の寄与度を解析した。なおこの時のトレーニングデータ内の回帰性能を示す R^2 は 0.8703 であった。解析により得られた結果を図5(c)に示す。

この結果、今回の説明変数による Sa の予測においては温度の寄与度が最も高く、次いで硫酸銅、電極間距離、バブリング流速、硫酸濃度の順で寄与していることが分かった。

こうしたデータ由来の知見は従来の知識駆動型の探索へフィードバックする事で、指針のヒントに繋がり検討全体の効率化が期待される。

5. おわりに

電解銅めっきの平滑なめっきを得るためにベイズ最適化を用いた探索が行われた。複数の候補の中から選択した粗さを示す目的変数に対してベイズ最適化を行う事で、主観的な判断を排除した探索を行い、最良値に近い条件を得ることができた。また経験則的な実測データを追加することで更に効率的な探索を行う事ができる可能性も

示唆された。更にこれらデータセットを元に説明変数の寄与度を算出することで、知識駆動型探索の効率化に貢献できることが示唆された。

今後このようなデータ駆動型の探索手法は様々な場面で、従来の知識駆動型の探索と組みわせることで研究を加速することが期待される。

謝 辞

本研究は、NIMS-三菱マテリアル情報統合型材料開発センターにおける2020年度から2022年度までの共同研究の一環で行われました。国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター 電子材料分野 電気化学スマートラボチームの松田翔一チームリーダーと、国立研究開発法人物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター 材料設計分野 データ駆動型アルゴリズムチームの田村亮チームリーダーのご指導、ご助力をいただきました。心より感謝申し上げます。

文 献

- 三菱マテリアル銅加工事業, “耐熱・高耐熱三層めっき” <https://www.mitsubishi-copper.com/jp/products/plating/layer/>
- 三菱マテリアル電子材料事業, “低 α 線めっき液” https://www.mmc.co.jp/adv/ja/products/low_alpha/plating.html
- 電気鍍金研究会, “現代めっき教本”, 日刊工業新聞社 (2011) p. 26
- 関東学院大学 材料・表面工学研究所, “めっき大全”, 日刊工業新聞社 (2017) p. 13
- T. Rainforth, A. Foster, D. R. Ivanova and F. B. Smith, *Statistical Science*, **39**(1), 100–114 (2024).
- R. Shimizu, S. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Ando, T. Hitosugi, *APL Materials*, **8**, 111110 (2020).
- W. Xi, Y. Lee, S. Yu, Z. Chen, J. Shiomi, S. Kim and R. Hu, *Nature Communications*, **14**, 4694 (2023).
- Y. Motoyama, R. Tamura, K. Yoshimi, K. Terayama, T. Ueno and K. Tsuda, *Computer Physics Communications*, **278**, 108405 (2022).
- R. Tamura, R. Inaba, M. Watanabe, Y. Mori, M. Urushihara, K. Yamaguchi and S. Matsuda, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods.*, **4**(1), 2416889 (2024).



稻葉 竜一 Ryuichi INABA
開発 TMO 解析領域
専任研究員



渡邊 真美 Mami WATANABE
ものづくり・生産技術企画室
室長補佐



森 優太郎 Yutaro MORI
開発 TMO プロセス領域
研究員



漆原 誠 Makoto URUSHIHARA
開発 PMO-A2
プロジェクトリーダー



山口 健志 Kenji YAMAGUCHI
開発 TMO 解析領域
主席研究員 博士（理学）

有機無機材料接合界面の EELS 解析

新居 あおい 坂庭 慶昭 今 直誓
大橋 東洋 二田 伸康

EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins

Aoi NII Yoshiaki SAKANIWA Naohika KON
Touyou OHASHI Nobuyasu NITA

Abstract

The reliability of organic–inorganic composite materials depends critically on interfacial chemistry. Here, we investigated the concentration effect of an amino silane coupling agent on epoxy/Cu joints by correlating mechanical properties (uniaxial shear testing) with nanoscale chemical states (STEM-EELS). At 0.5 wt% silane, the joint exhibited the highest strength, and CuCN (Cu^+ with C–N) was identified at the Cu outermost surface. In contrast, 10 wt% gave the lowest strength, with Si penetrating tens of nanometres into Cu and a Cu_2O -dominant outermost surface. Unlike the conventional silane reaction on inorganic substrates, this system suggests a reversed pathway in which amino groups preferentially coordinate/react on the metal side, producing CuCN accompanied by Cu^+ . These results indicate that the interfacial chemical state and its spatial distribution play a major role in governing bond strength.

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，有機無機複合材料

1. はじめに

近年、材料の高性能化と多機能化が強く求められ、有機材料と無機材料を組み合わせた有機無機複合材料が注目を集めている。樹脂と金属の組み合わせにより、単一材料では実現しにくい特性や機能の創出が期待できる。当社はセラミックス／金属からなる放熱基板を開発しているが、さらなる機能向上を目指し、セラミックスの樹脂への置換を検討している。一方で、樹脂と金属は物性差が大きく、単なる貼り合わせでは界面剥離が生じやすく、密着性と信頼性が課題である。一般的にはシランカップリング剤を用い、疎水基が樹脂、親水基が金属を橋渡しすることで接合を改善するが、最適条件の設定は経験に依存し、シラン層が界面でどのような微細構造と化学状態をとるのかは十分に明らかにされてこなかった。そこで本研究では、界面接合メカニズムの解明を目的とし、エポキシ樹脂／Cu接合におけるアミノ系シランカップリング剤の濃度効果について、力学特性（一軸せん断強度試験）とナノスケールの化学状態（STEM-EELS）に着目して調査した。

2. 実験方法

2.1 試料準備

接合試料は次の手順で作成した。まず、Cu基板をス

ターラー攪拌下の硫酸酸性水溶液に浸漬し、純水で2回洗浄後、60°Cで10分間エアブロー乾燥した。次に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）をイオン交換水とイソプロピルアルコールを1:1の混合溶媒に所定濃度（0.5, 1, 3, 5, 10 wt%）で調製しシランカップリング剤とした。各溶液についてCu基板を浸漬した後、80°Cで10分間乾燥することで、APTES濃度の異なるシランカップリング処理済みCu基板を作製した。別途、樹脂主剤N,N,N',N'-テトラグリジル-4,4'-メチレンジアニリン（TGMDA）と硬化剤2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）を混合し、攪拌脱泡装置で均一化した。シランカップリング剤処理済みCu基板上に樹脂を塗布し、180°Cで60分間の熱処理により硬化することで接合試料を作製した。

2.2 接合強度試験

接合強度はJIS K 6850に準拠した引張せん断試験で評価した。試験はInstron 68TM-50を用い、重ね合わせ寸法25×25 mm, Cu板厚2 mm, 樹脂層厚0.1 mm, クロスヘッド速度1.0 mm/min, 室温条件で実施した。未処理及びAPTES処理濃度0.5, 1, 3, 5, 10 wt%の各試料について同一条件で測定し、処理条件とせん断強度の関係を比較した。

2.3 STEM-EELS 測定

TEM観察用試料はウルトラミクロトーム法を用いて約60 nm厚の断面薄片を作製し、膜なしCuメッシュに回収し作製した。測定はThermo Fisher Scientific Themis Z（加速電圧300 kV）にGatan Quantum 970を組み合わせ、CMOSダイレクト検出カメラ（K2）でSTEM-EELSを取得した。取得条件はエネルギー範囲80~1008 eV、エネルギー分散0.25 eV/ch、エネルギー分解能0.25 eVとし、バックグラウンドはPower-lawで除去、解析はDigitalMicrographを用いた。化学状態の帰属精度を高めるため、標準試料として酸化銅（I）（Cu₂O）、酸化銅（II）（CuO）、シアン化銅（I）（CuCN）、塩基性炭酸銅（CuCO₃·Cu(OH)₂）を同一装置・同条件で測定し、ピーク位置や形状を比較することで界面スペクトルの解釈に用いた。

3. 結 果

3.1 せん断試験

JIS K 6850に準拠した一軸せん断試験の結果を図1に示す。0.5 wt%処理でせん断強度は18.2 MPaに達し最大となることから、本系における接合強度の最適条件と考えた。一方で、濃度が0.5 wt%を超えると強度は減少に転じ、10 wt%では7.4 MPaまで低下して未処理Cuの12.1 MPaを下回ることが確認された。すなわち、過剰処理は接合を弱めることが分かった。

以上より、0.5 wt%は良好条件、10 wt%は不利条件サンプルとして、STEM-EDS/EELSにより界面構造・化学状態の詳細を検討した。

3.2 STEM-EELS 測定

シランカップリング剤処理が界面化学に及ぼす影響を評価するため、EELS（80~1008 eV）でC-K、N-K、O-K、

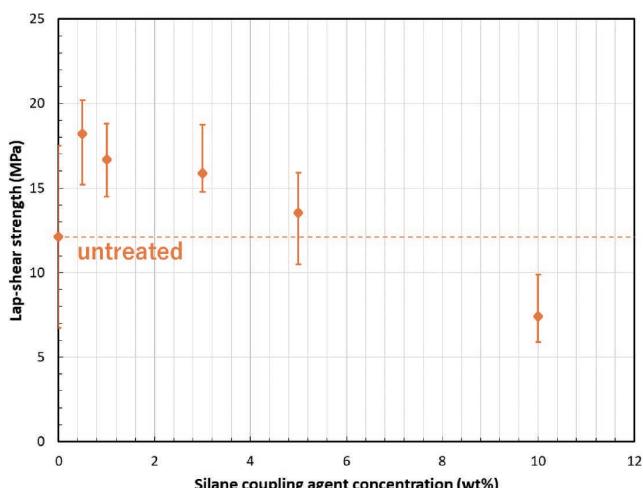


図1 ラップシェア試験強度（MPa）とシランカップリング剤濃度（wt%）の関係

Lap-shear strength (MPa) as a function of silane coupling agent concentration (wt%) for shear-tested copper plates

Si-L、Cu-L_{2,3}殻励起スペクトルを取得した。まず0.5 wt%について、図2にスペクトルの抽出位置（Position）を示す。各Positionは、事前に取得したスペクトル形状（エッジ位置・スペクトル形状・ピーク強度比）に基づき元素ごとの特徴が最も明瞭に現れる位置として決定した。対応するスペクトルを図3(a)~(e)に示す。Cuバルク側（Position1）はCu-Lが金属Cu、O-Kに表面酸化を示し、C-K/N-Kはほぼ検出されない。表面直下（Position2）ではO-KにCu₂Oが立ち上がり、Cu-Lは軽度に酸化、Si-Lの立ち上がりも認められる。界面（Position3,4）ではC-Kに289 eV、N-Kに404 eVに特徴的なピークが観察され、O-KはCu₂O+シラン由来（SCA）の寄与、Si-LはSCAに対応する形状を示す。Cu最表面のCu-LはCu⁺、C-KとN-Kの標準スペクトルとの比較からCuCN形成が示唆された。樹脂側（Position5）ではC-K/N-K/O-KがEpoxy+SCAに対応し、Cu-Lは消失、Si-LはCu表面から約5 nmで減衰する。以上より、0.5 wt%ではCu最表面はCuCN、シランは約5 nmに局在することが特徴であることが分かった。

次に10 wt%について、図4にスペクトルの抽出位置、図5(a)~(e)にスペクトルを示す。Cu側（Position1~3）ではC-K、N-K、O-KにCu₂O+SCAの成分が混在し、Si-LはCu内部から存在が確認される。Cu-LはPosition1,2で軽度酸化、Position3でCu⁺成分を示し、Cu最表面はCu₂Oであり、C-K及びN-Kの特徴は弱い。樹脂側（Position4,5）はEpoxy+SCAの応答を示し、Si-LはCu—樹脂にまたがって数十nm規模で広がる。すなわち、10 wt%ではCu最表面はCu₂O、シランは数十nmスケールに拡散していることが特徴である。

以上をまとめた概略図を図6に示す。0.5 wt%と10 wt%の対照から、CuCNの有無とシランの空間分布が接合強度の差異に強く関わることが明らかとなった。

4. 考 察

從来広く知られるシランカップリング剤の反応は、アルコキシ基が加水分解してシラノールが生成し、シラノール同士の縮合によりシロキサンオリゴマーを形成する。これが無機表面の水酸基と水素結合を介して基材表面へ移行し、脱脱水縮合する機構が挙げられる。これは、結果としてSi-O-M結合が生じる。一方、本結果では、0.5 wt%ではCu表面にCu₂OとCu⁺が共存し、C-N結合を含む層が検出された。すなわち、アミノ基がCu最表面に配位・反応していることが示唆される。したがって、本結果ではシラノールの脱水縮合のみを前提とする従来機構だけでは十分に説明できず、アミノ基の金属配位と化学反応が関与する経路を考慮する必要がある。低濃度域での金属—アミノ基相互作用については他金属系での報告はあるが、APTES/Cu界面でのCN化合物生成をEELSで示した点は未報告であり、新規性を有する。一

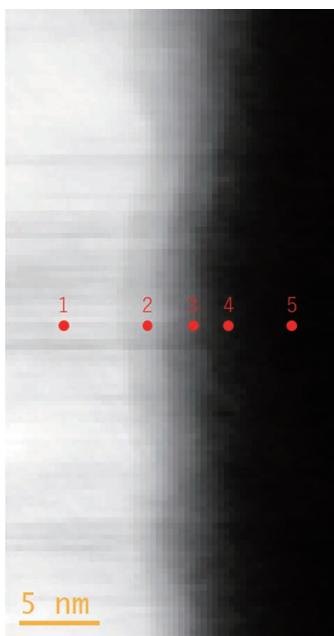


図2 0.5 wt%シランカップリング剤処理サンプルのスペクトル抽出位置
Spectral sampling positions for the 0.5 wt% silane coupling agent-treated sample

方、10 wt%では溶液 pH 上昇や自己凝縮に伴う Cu の部分溶出とシラン成分の Cu 側への侵食が進み、最表面は Cu₂O であり、N シグナルは弱い。その結果、界面反応場は相対的に脆弱化し、せん断強度は 7.4 MPa まで低下した。

総合すると、当該系の強度差は膜厚の大小のみでは捉えにくく、界面最表面に存在する化学状態 (CuCN vs. Cu₂O) と局在・拡散の違い、加えてシランカップリング剤による金属 Cu への侵食による脆弱層の形成が強度低下に直接寄与している可能性が高い。ただし、界面での反応の連続性・生成量・Cu 侵食深さの定量化は今後の検証課題であり、追加測定および相互手法による裏づけが望まれる。

5. 結論

本研究は、ナノスケールで樹脂／Cu 界面の接合度強化メカニズムを調査し、次の二点を明らかにした。① アミノ系シランカップリング剤の最適処理により接合強度が向上することを、同一試料における力学特性と EELS/EDS の相関で示した。② その根拠となるナノスケール構造として、高強度サンプルの Cu 最表面に CuCN が形成

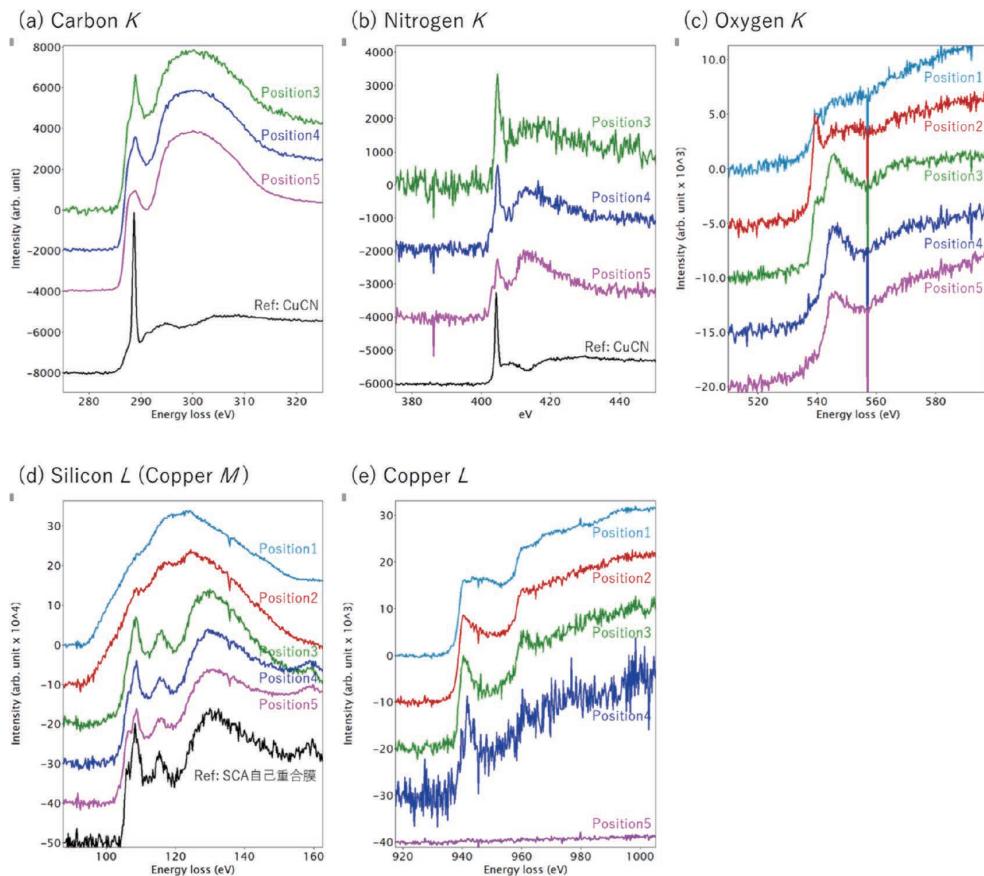


図3 0.5 wt%シランカップリング剤処理サンプルスペクトル：(a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge
EELS spectrum of 0.5 wt% silane coupling agent-treated sample: (a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge

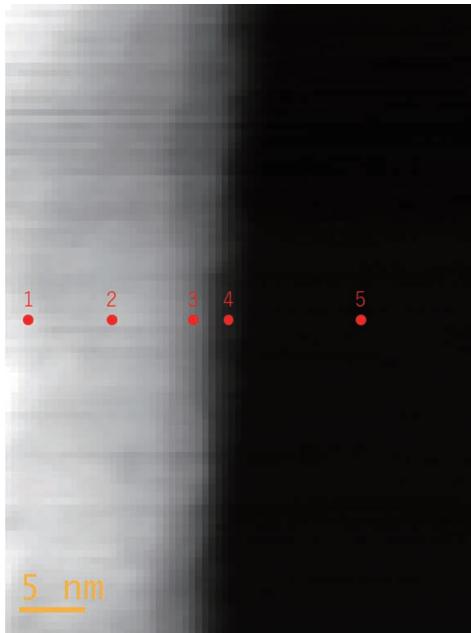


図4 10 wt%シランカップリング剤処理サンプルのスペクトル抽出位置
Spectral sampling positions for the 10 wt% silane coupling agent-treated sample

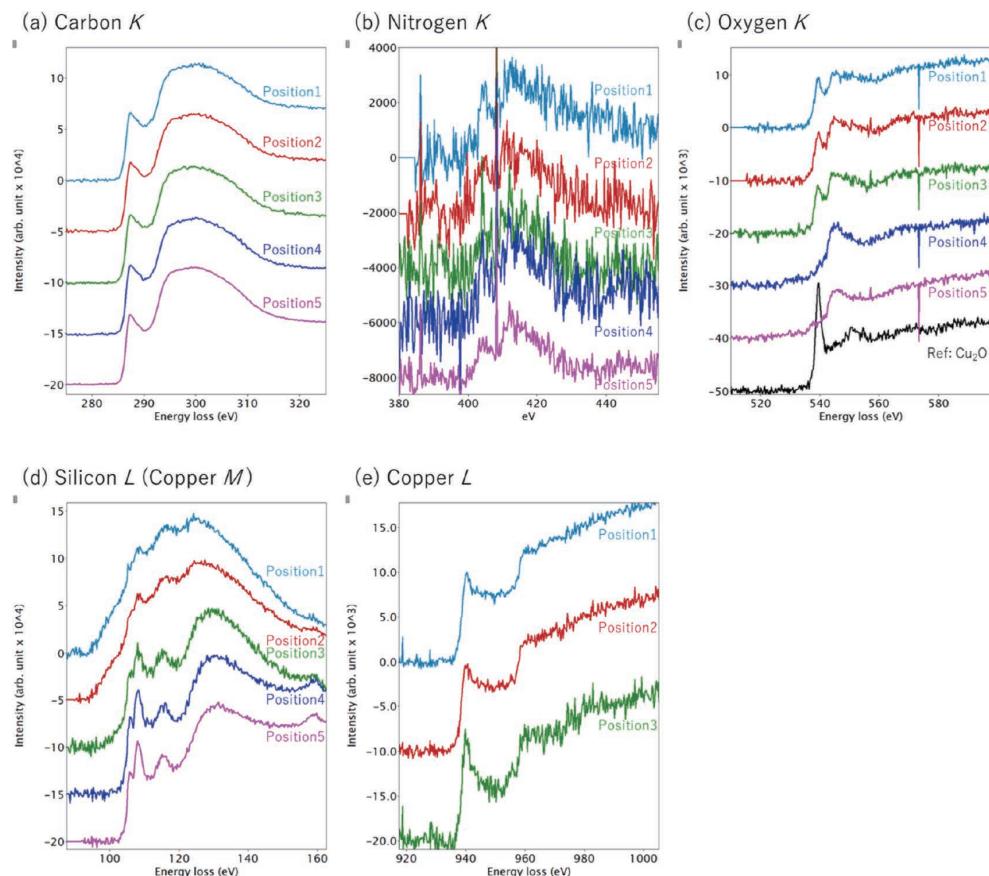


図5 10 wt%シランカップリング剤処理サンプルスペクトル：(a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge
EELS spectrum of 10 wt% silane coupling agent-treated sample: (a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge

されることを見いだし、アミノ基—Cu相互作用がCu⁺を伴って界面の化学的足場を構築する“逆転機構”を提示した。以上より、本系エポキシ樹脂/Cu接合における接合強度は、Cu最表面のCuCN形成が接合強度強化に寄与し、過剰処理に伴うシラン層による拡散・脆弱層の生成が接合度低下に作用することが示唆された。

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式会社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, et al., *J. Chem. Phys.*, **159**, 174708 (2023).
- 2) W. J. van Ooij, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 475 (1993).
- 3) H. Yamabe, S. Amano and T. Fujiwara, *Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70**, 763 (1997).
- 4) H. Yamazaki, et al., *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 584 (2008).

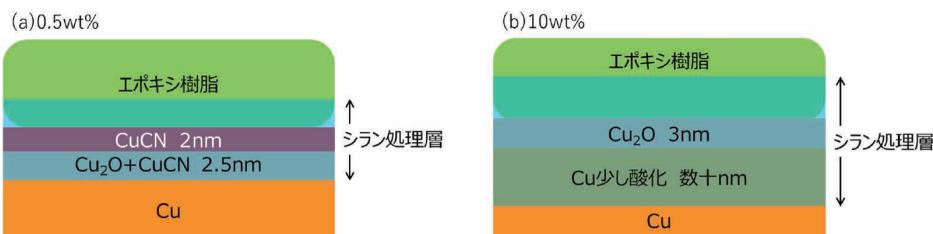


図6 シランカップリング剤処理濃度別概略図：(a) 0.5 wt%, (b) 10 wt%

STEM-EELS results by silane coupling agent treatment concentration: summary diagram:

(a) 0.5 wt%, (b) 10 wt%

- 5) K. Marcoen, et al., *ACS Omega.*, **5**, 692 (2020).
- 6) J. Wang, et al., *Chem. Commun.*, **50**, 5637 (2014).
- 7) M. Sypabekova, et al., *Biosensors (Basel)*, **13**(1), 36 (2022).
- 8) Dow Toray Co., Ltd. シランカップリング剤. IPROS Product Site.



新居 あおい Aoi NII
開発 TMO 分析評価領域
研究員



坂庭 慶昭 Yoshiaki SAKANIWA
インキュベーションセンター新規事業推進部製品設計グループ



今 直誓 Naochika KON
開発 TMO 分析評価領域
研究員



大橋 東洋 Toyo OHASHI
高機能製品カンパニー電子材料事業部技術部半導体新事業開発センター
センター長補佐



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士 (工学)

3次元アトムプローブによるポーラス銅の不純物分布評価

今 直誓 森 優太郎 二田 伸康

Evaluation of Impurity Distribution of Porous Copper by 3D Atom Probe

Naochika KON Yutaro MORI Nobuyasu NITA

Abstract

Nanoporous Cu (NP-Cu) formed by electroplating on Cu pillars is a technology that eliminates height variation in Cu pillar and improves joint reliability. On the other hand, NP-Cu has a large specific surface area and small grain size, which raises concerns about bonding inhibition due to the incorporation of impurities. Therefore, it is important to evaluate the impurity distribution at the Cu grain boundaries of NP-Cu. Although 3DAP is an analytical method that can visualize sub-nm order elemental distribution in a micro region, it has been difficult to apply it to porous materials containing voids. In this study, we established a sample preparation method for 3DAP by resin-embedding NP-Cu. Furthermore, detailed observation by SEM and TEM and high-sensitive elemental analysis by 3DAP were performed, and it was clarified that there was no impurity segregation at the Cu grain boundary.

キーワード：ポーラス銅，めっき，接合材料，3次元アトムプローブ，元素分析

1. はじめに

近年のデータ通信の高速化・大容量化は、半導体デバイスの高集積化によって実現してきた。これに伴い、電子基板上のはんだ接合バンプは、より小径かつ狭ピッチでの実装が求められている。従来のはんだを介した接合技術では、カーケンダルボイドやブリッジの発生、電気抵抗や放熱に関する問題が生じ、微細化が困難であった^{1,2)}。そのため、次世代の接合技術としてははんだレスのCu-Cu直接接合が有力視されている（図1）³⁾。だが、Cuピラーの表面粗さや高さばらつきの制御が難しく、接合時に未接合バンプやボイドなどの欠陥が発生するという課題がある。そこで、Cuピラー上に圧縮変形が可能なナノポーラスCuを形成することで、加圧接合時にCuピラーの表面粗さや高さばらつきを緩衝する新規プロセスの確立を目指している（図2）。

電気めっきで形成したNP-Cuは、Cuピラーに比べて結晶粒径が小さく、比表面積も大きい。このため、めっき液由來の不純物がCu粒界及び表面に取り込まれ、接合時に焼結を阻害し、接合体の接合信頼性を低下させる可能性がある。めっき液は、主成分のCuの他に副成分としてC, N, O等の軽元素を含有しており、これらが不純物候補となる。透過型電子顕微鏡（TEM）は、最大の特徴である高空間分解能を活かして粒界・界面の微細構造解析に広く活用されているが、軽元素の検出感度が低い上に、微量不純物の検出は困難である。3次元アトム

プローブ（3DAP）は、サブnmの高空間分解能とppmオーダーの高元素感度を有することから、NP-CuのCu粒界の不純物分布を十分に捉えることが期待できる。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡（SEM）、TEM、3DAPによる多角的な解析を実施し、NP-CuのCu粒界における元素分布を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

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。

2.2 試料作製

NP-Cu内には微細な空隙が多数存在するが、SEM、TEM、3DAP用の試料作製ではイオン加工を利用するため、Cu周辺の空隙部分から優先的に加工されてしまう。また3DAP試料にクラックやボイドが存在すると、先端形状の試料が測定中の電界応力に耐えられず破壊してしまう可能性が高い⁴⁾。さらに、3次元再構成プロトコルは空隙を反映できないため、データを正確に解析することも困難である⁵⁾。したがって、安定かつ信頼性のある3DAP測定を実現するためには、試験片の空隙を埋めることが不可欠である。本研究では、空隙を隙間なく埋めるために、低粘度・高浸透性のエポキシ樹脂（ゼロマー

*1: Thermal Compression Bonding, *2: Solid-Liquid Interdiffusion						
C4	Cu pillar	TCB ^{*1}	SLID ^{*2} bonding	TCB ^{*1} / Solderless bonding		
Image						
Materials	Solder	Cu+Solder	Cu+Solder	Cu+Solder i.e., Low melting point metal	Cu	
Pitch	>130μm	>60μm	>40μm	>20μm	<20μm	

図1 半導体パッケージ向け接合技術
Bonding technology for semiconductor packages

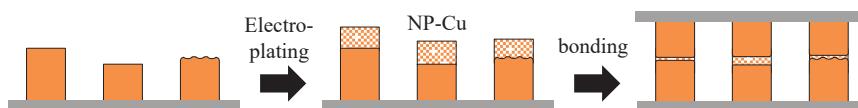


図2 NP-Cu による Cu-Cu 接合プロセス
Cu-Cu bonding process using NP-Cu

S[®]) で包埋した。室温で真空脱泡して樹脂を浸透させた後、38°Cで23時間保持して硬化させた。その後、集束イオンビーム(FIB)にてSEM, TEM, 3DAP用試料を作製した。

2.3 評価装置

SEM観察はThermo Fisher Scientific製Scios, TEM観察はThermo Fisher Scientific製Titan G2 80–200, 3DAP測定はCAMECA製LEAP5000XSを用いた。3DAP測定条件は、レーザー波長355 nm, レーザーモードlaser pulsing, レーザーパワー50~300 pJ/pulse, ベース温度30, 60 Kとした。

3. 結果と考察

3.1 組織観察

電気めっきにより形成したNP-Cuの断面SEM像を図3(a)に示す。NP-CuはCu基板表面かららめっき膜が樹状に成長し、ポーラス構造が形成されている。成長初期では空隙のサイズが比較的大きく、めっき膜中に密度差が認められる。次に、断面TEM像と電子回折图形を図3(b)~(d)に示す。NP-Cu中の結晶相は主にCu(Cubic)であるが、副成分としてCu₂O(Cubic)も存在する。NP-Cuは空隙が多く比表面積が大きいため、大気との反応が進み酸化されたと推測される。粒径は、数~30 nm程度で微細であることから、粒界の元素分析はSEM-EDSでは困難であり、STEM-EDSを用いることとした。

3.2 STEM-EDSによる元素分析

NP-CuのEDS元素分析結果を図4に示す。図4(a)より、視野内に複数のCu粒界を含んでいることが確認できる。図4(b)~(e)の元素マップでは明確な濃度差は検出されないが、微量な組成変化を捉えるため、図中矢印

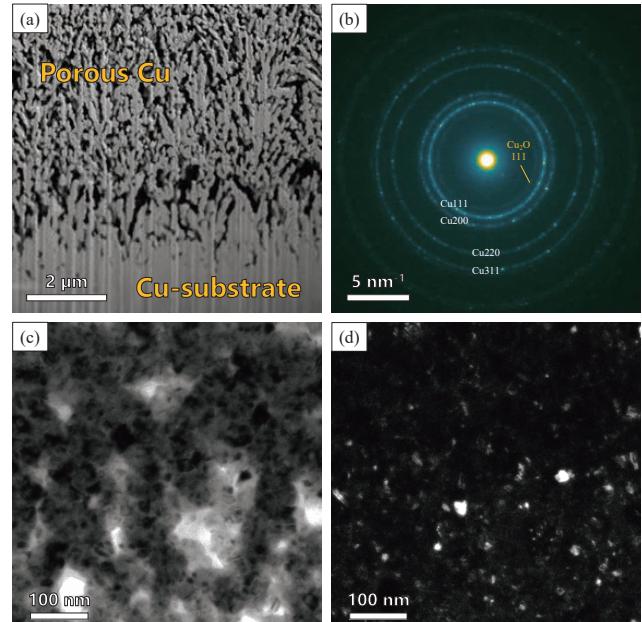


図3 NP-Cu の (a) SEM 像, (b) 電子回折図形, (c) 明視野 TEM 像, (d) 暗視野 TEM 像
(a) SEM image, (b) Electron diffraction pattern, (c) Bright field TEM image, (d) Dark field TEM image of NP-Cu

方向の元素濃度プロファイルを抽出した(図5)。HAADF像で強度が低下している箇所がCu粒界であり、C, N, Oに関しては有意な濃度勾配や偏析は確認されなかった。したがって、Cu粒界には樹脂が浸透せず、めっき液由来の不純物は偏析していないと考える。しかしながら、STEM-EDSの軽元素に対する検出限界は一般的に0.1~1 wt%程度⁶⁾であり、GD-MS等の質量分析装置と比較して感度は4~5桁低い。そのため、めっき液由来の不純物がppmオーダーの極微量でCu粒界に存在する可能性を否定できず、より高感度な分析手法の導入が不可欠である。

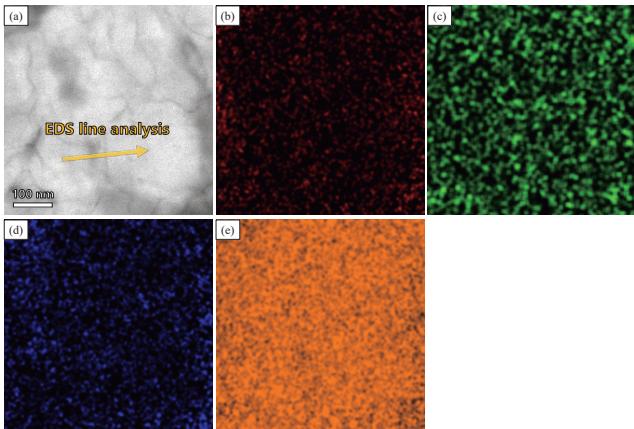


図4 NP-Cu の EDS 分析 (a) HAADF STEM 像と (b) C, (c) N, (d) O, (e) Cu の元素マップ (at%)
EDS analysis of NP-Cu (a) HAADF STEM image and elemental maps (at%) of (b) C, (c) N, (d) O and (e) Cu

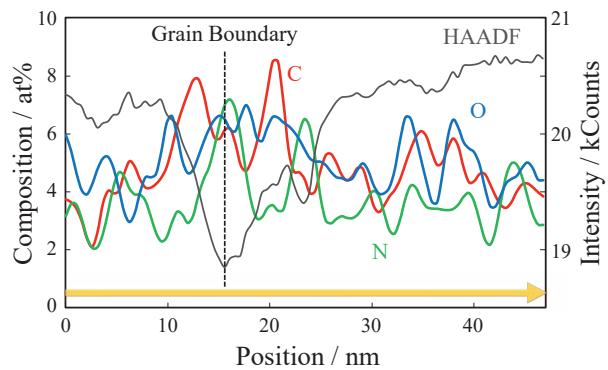


図5 元素濃度プロファイル
Elemental concentration profiles

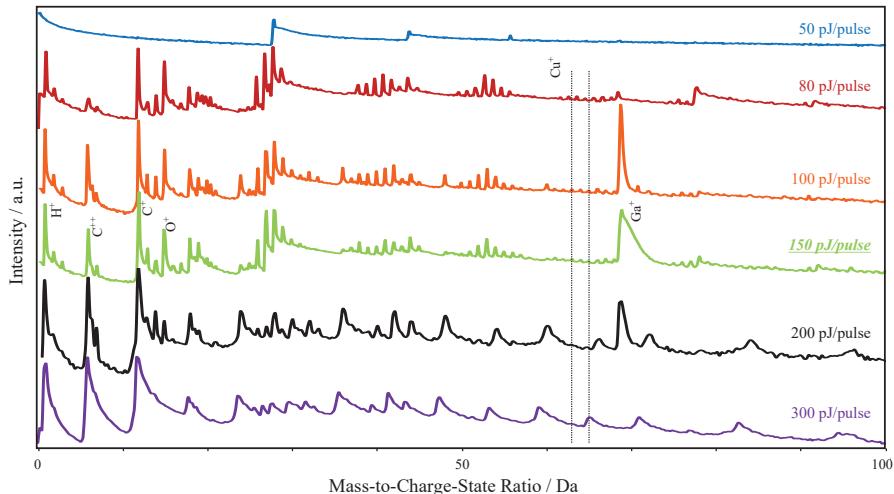


図6 エポキシ樹脂の質量スペクトル
Mass spectrum of epoxy resin

と判断した。そこで、ppm オーダーの高感度分析が可能な 3DAP を用い、Cu 粒界の局所微量元素分析を実施し不純物分布を評価した。

3.3 3DAP 測定条件検討

レーザー波長 355 nm での樹脂の吸収係数は Cu より小さく、熱伝導率は Cu より 3~4 极低い。このため同じレーザーパワーであっても、樹脂は電界蒸発されにくく、熱が先端に滞留し質量スペクトルにサーマルテールが発生しやすい⁷⁾。また、樹脂の主成分である炭素は Cu の約 5 倍高い蒸発電界 (155 V/nm) を持つため、試料に大きな機械的応力が生じ試料破壊が発生しやすい⁸⁾。そこで、樹脂単体を測定することで、レーザーパワーとベース温度の最適条件を決定し、樹脂包埋した NP-Cu に適用した。

まずベース温度について検討した。一般にベース温度を高くすると試料への印可電圧が下がり試料破壊しにく

くなる。30 K では電圧が高くなり、試料破壊が発生し測定が困難であった。一方 60 K では、30 K に比べて電圧が低く抑えられ、長時間安定して測定できた。したがって、ベース温度は 60 K とした。次に、レーザーパワーについて検討した。各レーザーパワーでの質量スペクトルを図6 に示す。50 pJ/pulse ではピークがほとんど検出されていない。これは樹脂をイオン化するにはレーザーパワーが不十分であると考える。80~300 pJ/pulse の範囲では、レーザーパワーの増加に伴いサーマルテールが生じ質量分解能が下がる傾向がみられた。また Cu⁺ イオン ($m/z = 63, 65 \text{ Da}$) は 80~150 pJ/pulse の範囲であれば樹脂由来スペクトルとの干渉が少ないと想定される。以上より、質量分解能と測定安定性、干渉ピークのバランスからレーザーパワー条件として 150 pJ/pulse を採用した。

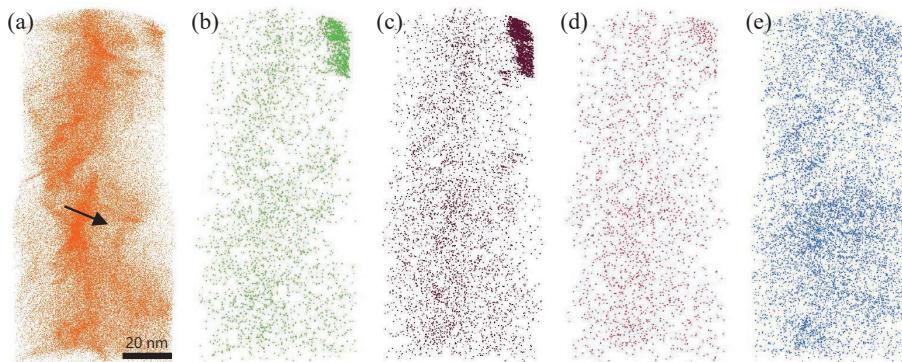


図7 NP-Cu の3次元原子マップ (a) Cu, (b) H, (c) C, (d) N, (e) O
3D atomic map of NP-Cu (a) Cu, (b) H, (c) C, (d) N, (e) O

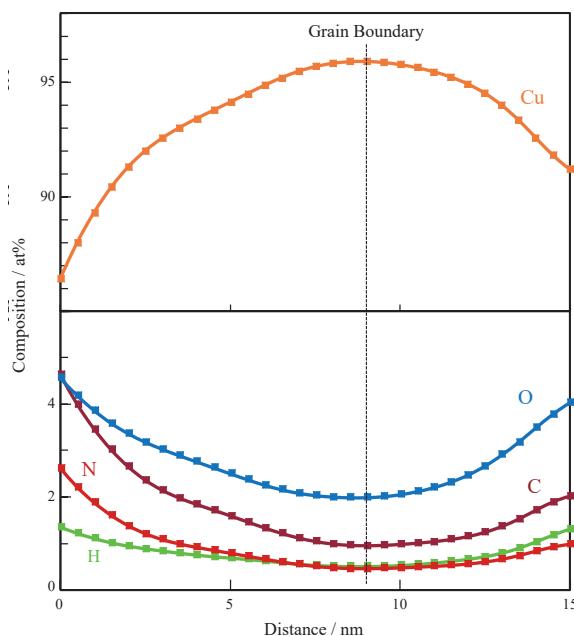


図8 H, C, N, O, Cu の元素濃度プロファイル
Elemental concentration profiles of H, C, N, O and Cu

3.4 3DAP による Cu 粒界の元素分析

NP-Cu/Cu ピラー界面から NP-Cu 側へ約 4 μm の位置から FIB 法にて試料作製後 3DAP 測定を実施し、Cu 粒界を含む領域の 3 次元元素分布データを取得した。Cu 粒界近傍の 3 次元原子マップを図7に示す。図7(b), (c) の一部測定範囲において水素および炭素が濃化した領域が検出された。約 10~20 nm の大きさであるため、めっき液由来の不純物ではなく包埋樹脂由来と考える。すなわち、NP-Cu 中の数十~数百 nm オーダーの極めて小さな空隙にも樹脂が十分に浸透したことを見ている。これにより、空隙の存在による 3DAP 測定上の課題が解決され、安定した 3DAP 測定が実現できた。次に、図7(a)の矢印方向に沿った元素濃度プロファイルを抽出し図8に示す。粒界付近では Cu 濃度が上昇しているものの、不純物として偏析する可能性がある H, C, N, O の濃度上昇は認められなかった。したがって、これら元素は粒界に偏析し

ていないことが示された。3DAP は STEM-EDS では評価困難な水素も分析可能であり、かつ検出限界も低い。本結果より、電気めっきにより形成された NP-Cu の Cu 粒界は、めっき液由来の不純物を含まず、高純度の金属 Cu で構成されていることが明らかとなった。

4. おわりに

電気めっきで形成された NP-Cu は、めっき液由来の不純物が Cu 粒界へ偏析し接合を阻害することが懸念されていた。本研究では、NP-Cu の Cu 粒界に対して、SEM, TEM による組織観察に加えて、ppm オーダーの高感度元素分析が可能な 3DAP による元素分析を実施した。その結果、C, N, O などのめっき液由来の不純物は Cu 粒界に偏析せず、NP-Cu が高純度 Cu から構成されていることが明らかとなった。これにより、NP-Cu は高さばらつき緩衝といった物理的利点に加え、従来型 Cu ピラーと同等の接合信頼性を有する接合材料として期待できる。

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の共同研究の一環であり、物質・材料研究機構の大久保忠勝氏、埋橋淳氏、鈴木恭子氏から多大なご助言・ご協力を賜った。ここに深く感謝の意を表す。

文 献

- R. Labie, P. Limaye, K. W. Lee, C. J. Berry, E. Beyne and I. De Wolf, in *Proc. 3rd Electron. Syst. Integr. Technol. Conf.*, 1–5 (2010).
- H. Y. You, Y. S. Lee, S. K. Lee and J. S. Kang, in *Proc. Electron. Components and Technology Conf.*, 608–611 (2011).
- D. Furuyama, T. Nakagawa, J. Inoue, K. Tatsumi, S. Nakagawa and T. Katase, in *Proc. 55th International Symposium on Microelectronics.*, 442–447 (2022).
- B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney and S. P. Ringer,

Atom Probe Microscopy: Atomic Resolution Microscopy and Microanalysis, Springer (2012).

- 5) J. Weber, J. Barthel, F. Brandt, M. Klinkenberg, U. Breuer, M. Kruth and D. Bosbach, *Chem. Geol.*, **424**, 51–59 (2016).
- 6) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer (2009).
- 7) K. A. Hunnestad, C. Hatzoglou, F. Vurpillot, I. E. Nylund, Z. Yan, E. Bourret, A. T. J. van Helvoort and D. Meier, *Mater. Charact.*, **203**, 113085 (2023).
- 8) M. Johansen and F. Liu, *Microsc. Microanal.*, **28**(4), 1092–1101 (2022).



今 直誓 Naochika KON
開発 TMO 分析評価領域
研究員



森 優太郎 Yutaro MORI
開発 TMO プロセス領域
研究員



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士（工学）

次世代車載器に向けた接着性耐電圧伝熱シートの開発

片桐　由理

Development of Adhesive Sheets with Thermal Conductivity
and Insulation for Advanced xEV Electronics

Yuri KATAGIRI

Abstract

The demand for thermal interface materials (TIMs) is increasing due to the diverse issues in thermal management. We are developing TIM sheets with both thermal conductivity and high-voltage insulation properties. This report discusses the investigations conducted to enhance the adhesive characteristics of the TIM sheets. We have succeeded in improving adhesion through the optimization of the TIM formulation. Additionally, we adjusted the adhesion conditions by assisting the reaction with additives. These advancements indicate significant potential for the application of our TIM sheets in various thermal management requirements.

キーワード：熱マネジメント，伝熱，耐電圧，接着，樹脂

1. はじめに

伝熱材料（Thermal Interface Material, 略称 TIM）は、発熱部材と放熱部材の間に挟み込むことで、熱を効率的に伝える役割を果たす。当社の開発した伝熱材料は、とくに形状追従性に優れている点が特長である。図1に示すように、従来のラバー状の伝熱材料は、相手材との密着性が低く、TIMと相手材の間に隙間が生じやすいため、熱伝導が不十分になるという課題が存在する。一方、当社の伝熱材料は、相手材の形状に容易に追従し、隙間なく密着することができるため、従来の材料よりも効率的に熱を伝えることが可能である。

近年、xEVや半導体の高性能化に伴い、車載システム内のさまざまな箇所で発熱量が増加しており、熱マネジメントの課題が多様化・高度化している。このため、用途に応じたTIMの開発が不可欠となっている。また、xEVの大電流(>300 A)および高電圧化(400~800 V)

に伴い、高電圧部品周辺ではさらなる伝熱特性と耐電圧特性が求められ、そのニーズはxEV市場の拡大とともに増大している。当社では、これら2つの特性を併せ持つ「耐電圧伝熱シート」の開発に成功している。本稿では、「耐電圧伝熱シート」への更なる付加価値として、接着性の付与を検討した結果について報告する。

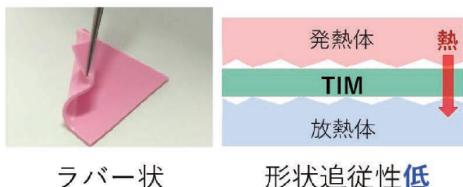
2. 接着性耐電圧伝熱シートの開発

2.1 耐電圧伝熱シート

従来、伝熱特性と耐電圧特性が求められる箇所において、図2に示すように発熱部材の半導体素子と放熱部材のヒートシンクの間に絶縁シートとTIMシートを敷設していた¹⁾。この場合、敷設の工程数が多く、絶縁シートがヒートシンクと接触するため、界面熱抵抗が高いという課題があった。

一方、われわれの開発した「耐電圧伝熱シート」は、伝熱特性と耐電圧特性を一枚のシートで両立させること

従来の伝熱材料



イノベC 伝熱材料



図1 当社伝熱材料の特長
Features of our thermal interface materials

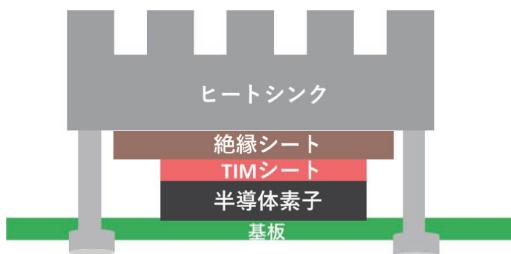


図2 従来の敷設方法
Conventional installation method

を実現した。この伝熱シートにより、敷設の工程数を削減でき、また、ヒートシンクや半導体素子の形状に容易に追従するため、界面熱抵抗を低減することが可能となった。さらに、耐電圧伝熱シートに接着性を付与することで、界面の密着性の更なる向上による熱伝導率の安定化と、振動や衝撃環境下での信頼性の向上が期待される。そこで、耐電圧伝熱シートに接着性を付与するための検討を実施した。

2.2 耐電圧伝熱シートへの接着性の付与

接着性の向上には、二つの重要な要素がある。一つ目は、伝熱シートの表面が相手材と十分に密着する「界面の密着性」である。界面の密着性が不足すると、伝熱シートと相手材の界面において剥離が発生し、接着を維持することができない。二つ目は、伝熱シートの強度を担保する「内部の粘り強さ」である。この粘り強さが不足すると、伝熱シートに亀裂が入り、割れが発生するため、接着状態を保つことができない。これら2つの要素を向上させるため、伝熱シートの構成要素である、樹脂と添加剤の配合検討を実施した。検討した配合に基づいて伝熱シートを作製し、接着力を評価した。接着力の評価は、図3に示すとおり、二枚のアルミ板の間に伝熱シートを挟み、200°Cで加熱して接着させた試料を一軸引張試験でせん断を与えた際に生じる最大応力を測定することにより実施した。

樹脂は加熱されると、樹脂鎖が反応して網目構造を形成する。樹脂の配合検討において、適度に密な網目構造を形成する配合では、接着力の向上が見られた。これは、網目構造が密になることで、弾性が高くなり、伝熱シート内部の粘り強さが増すため、接着力が向上したと考える。ただし、網目構造が過密になると、樹脂鎖が動くことができず、伝熱シートが割れてしまうため、接着力が低下することも明らかになった。さらに、添加剤により、樹脂鎖の動きやすさを微調整することで、接着力の向上が可能であることを見出した。具体的には、適度に密な網目構造を形成する樹脂配合に添加剤を加えることで、樹脂鎖の可動性がわずかに増して相手材表面に追従しやすくなり、界面の密着性が向上した結果、接着力が向上することが明らかとなった。一方で、過剰に添加剤を加

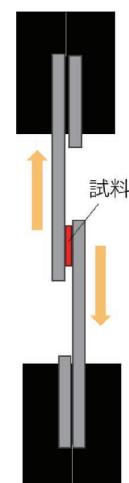


図3 接着力の評価方法
Method for evaluation of adhesive strength

えると、樹脂鎖が過剰に動きやすくなるため、内部の粘り強さが低下し、シート構造を維持できないことも明らかとなった。

このように、樹脂と添加剤の配合を最適化し、界面の密着性と内部の粘り強さを両立することで、1 MPa以上の強い接着力を得ることに成功した。

2.3 接着温度の低減検討

本開発品は加熱することで、相手材に接着する。相手材である半導体素子の耐熱温度を考慮すると、150°C以下の接着が望ましい。2.2項で得られた伝熱シートを150°Cで接着すると、接着力は0.2 MPaまで低下した。そこで、接着力を保つつつ、接着温度の低減を図るために添加剤の検討を実施した。まず、網目構造を形成する反応を起こりやすくするために、添加剤Aの添加を検討した。その結果、低温においても十分に密な網目構造が形成され、150°Cでの加熱接着で1.2 MPaの接着力を達成した。さらに接着温度を低下させるため、低温での反応の進行を補助する添加剤Bを加えた。その結果130°Cでの接着において1.2 MPaの接着力を達成し、接着温度を200°Cから130°Cまで低減することに成功した。

表1に130°Cの接着条件における接着性耐電圧伝熱

表1 接着性耐電圧伝熱シートの特性
Properties of the adhesive sheets with thermal conductivity and insulation

項目	特性（代表値）
シート厚さ	0.25 mm
熱伝導率	2.2 W/m · k
耐電圧	5.0 kV AC 以上
接着力	1.2 MPa

シートの特性を示す。

2.4 耐久性評価

耐久性の評価として、一軸引張試験機を用いて試験開始点を基準に上下に 0.1 mm ずつ往復させる動作を毎分 1000 mm の速さで繰り返すことにより、車の振動を模擬した試験を実施した。この試験では、評価中に剥がれないこと、試験中に接着力が低下しないことをポイントに評価した。2.3 項で得られた配合を評価すると、少なくとも 6000 回の往復に接着力の低下なく耐えられることが明らかとなった。

2.5 伝熱特性の評価

今回開発した接着性耐電圧伝熱シートの伝熱特性について、ASTM D5470 に準拠した方法により、測定温度 50°Cにおいて接触圧を変化させながら熱抵抗値を評価した。比較として、伝熱特性と耐電圧特性を有する 2 種の他社製品と併せて評価を行った。図 4 に示す結果から、当社開発品が最も低い熱抵抗値を示し、とくに低接触圧において顕著な改善が見られることが明らかになった。この結果は、当社の伝熱材料の特長である形状追従性に起因しており、低接触圧においても相手材との密着性が高く、低熱抵抗を実現することができたと考えられる。

3. おわりに

本稿では、伝熱特性と耐電圧特性を兼ね備えた「耐電圧伝熱シート」への接着性の付与について報告した。樹脂や添加剤の配合組成の最適化により、界面の密着性と内部の粘り強さを向上させることで、接着性を付与することに成功した。さらに、添加剤の配合検討の結果、接着温度の低減を達成し、当初 200°C であった接着温度を 130°C まで大幅に低減することに成功した。本開発品は

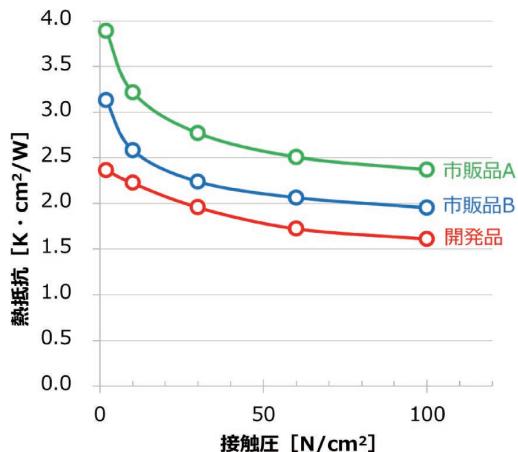


図 4 市販品との伝熱特性の比較

Comparison of thermal conductive properties with commercial products

xEV 市場にとどまらず、大電流および高電圧を取り扱う幅広い分野に応用可能であり、熱マネジメント課題の解決に貢献していきたいと考える。

文 献

- 1) Infineon Technologies AG, application note, AN_2101_PL52_2103_112902.



片桐 由理 Yuri KATAGIRI
開発 PMO-B5
研究員

食品バイオガスにおける発酵槽への適正送液量の予測シミュレータの開発

柴田 洋暉

Prediction Simulator of Optimum Feed Rate for Food Waste Biogas Power Generation

Hiroki SHIBATA

Abstract

Our company is developing a food waste biogas power plant. This plant had been facing frequent equipment malfunction caused by suboptimal operating conditions. Improper control of biogas generation had caused generators to turn switch on and off frequently. Since the amount of biogas is highly depended on the feed rate of food residue liquid transferred from mixing tanks to fermentation tanks, we had decided on focusing on these processes. We believed that the problem of equipment malfunction could have been eased by optimizing the feed rate in order to stabilize the amount of biogas. We developed a simulator that always uses the latest input data to calculate the predicted value of the appropriate feed rate. In addition, we set up a function of the visualization of the predicted results by showing with Tableau® software. The simulator has helped generator malfunction reduced. Consequently, the installation of simulation has not only increased profitability but also reduced the workload for operators successfully.

キーワード：バイオガス発電，メタン発酵，発電量，送液量，シミュレータ

1. はじめに

近年、食品廃棄物のリサイクル方法の一つとして、メタン発酵によりバイオガスを生成し、電気エネルギーを造り出すバイオガス発電が推進されている。バイオガスは環境に優しいカーボンニュートラルエネルギーとして注目を集めしており、循環型社会の実現に重要な役割を果たしている。

バイオガス発電のプロセスを図1に示す。はじめに、食品工場やコンビニ、飲食店、スーパーなどの排出事業者から食品廃棄物をホッパーに受け入れる。次に、破

碎・加水処理でスラリー状にしてから調質槽に貯めて溶液を均質化し、発電状況などを鑑みながら発酵槽に送液する。発酵槽内に存在するメタン菌によって食品残渣を分解することで、メタン約60%・二酸化炭素約40%で構成されるバイオガスが発生する。最後に、発生したバイオガスをガスエンジン発電機に送り燃焼させることで電力に変換している。

以上のプロセスでバイオガス発電事業を行う当社の拠点では、操業オペレーションが最適でないことに由来する設備トラブルが定期的に発生していた。特に、バイオガス発生量（以下「ガス発生量」）が不安定なときに発電

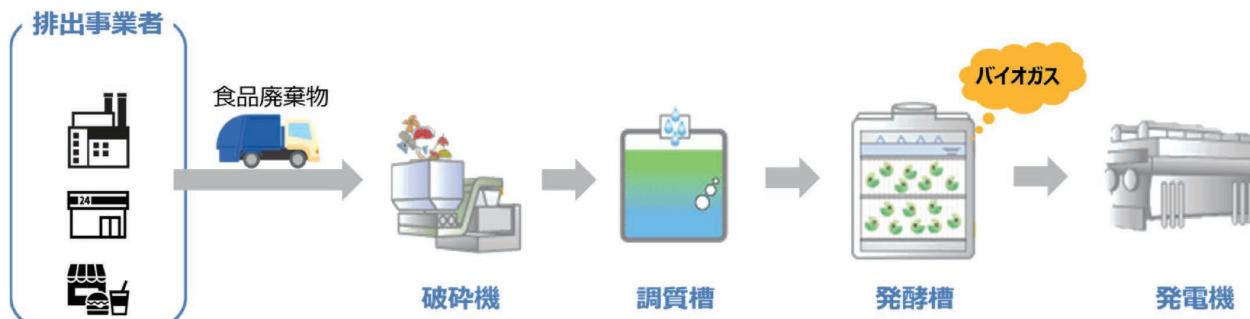


図1 バイオガス発電のプロセス概要
Generating process

機の稼働・停止の切替えが頻発し、その負荷によって発電機が度々トラブルを起こしていた。発電機の稼働・停止の頻発を防ぐためには、ガス発生量を可能な限り平準化できるような操業オペレーションが必要とされる。ガス発生量への最たる影響因子として、発酵槽への食品残渣の送液量があるが、この送液量を最適化するためには調質槽内の食品残渣の液量、先々の食品廃棄物の予定受入量、予定と実績の誤差など多くの要素を日々考慮しなければならない。これらを人手で日々計算するのは困難なため、送液量の設定は熟練者のカンコツ頼りで属人化していた。そこで、食品廃棄物の予定受入量や現在の調質槽内の液量（以下「調質槽液量」）などをパラメータに用いて、発酵槽への食品残渣の最適な送液量（以下「適正送液量」）の予測を実施するシミュレータを開発して現場で活用することを検討した。シミュレータで適正送液量を毎日計算し、その結果を参考に操業オペレーションを調整することで、ガス発生量の平準化による発電機トラブルの抑制および属人化の解消が可能となることを目指して、本シミュレータの開発に取り組んだ。

2. 現状把握

調質槽への食品残渣投入量、調質槽液量、発酵槽への送液量、バイオガス発生量、発電機出力の時系列変化の一例を図2に示す。食品廃棄物の受入は基本的には平日の8~16時に行われ、その間、破碎工程を通じてスラリー状の食品残渣が発生し、調質槽へと投入される。調質槽は最大 90 m³ の食品残渣を貯めることができ、発酵槽の状態や調質槽液量などを鑑みながら、約 1.2~4 m³/hr の範囲の流量で発酵槽に食品残渣を送液し続ける。ただし、調質槽液量が 30 m³ 以下の場合は、設計の都合上、発酵

槽への送液はできない。食品残渣が発酵槽に送液されると、発酵槽内のメタン菌による分解及びバイオガスの発生が進行する。受け入れた食品廃棄物の種類などにもよるが、食品残渣の送液量とガス発生量は概ね正比例の関係にある。最後に、発生したバイオガスは一度バイオガスホールダ（最大 300 m³ 保有可能）に蓄え、流量を変化させながら発電機に送り、電力に変換する。発電機へのガス流量はバイオガスホールダ内のガス量をパラメータに制御している。発電機の出力はガス流量に応じて 50% (225 kWh) ~ 100% (550 kWh) の範囲で調整することができる。なお、ガス発生量やバイオガスホールダ内のガス保有量が少なく、50% 出力での発電を継続させるためのガス流量を維持することが難しい場合には発電機は停止し、その間発生しているバイオガスはすべてバイオガスホールダへと蓄積される。

図2では以下のステップにより日曜日に発電機の稼働・停止が頻発している。

- ① 最適な送液調整が難しく、平日から多めに発酵槽へ送液している。
- ② 食品残渣が投入されない土日に調質槽の残液が枯渇する。
- ③ 発酵槽への送液量が 0 になる。
- ④ ガス発生量が不足する。
- ⑤ 発電機の連続稼働に必要なガスが足りず、発電機の出力が不安定になる（稼働・停止の切替えが頻発する）。

なお、逆にもし発酵槽への送液量を少なめに設定してしまうと、今度は調質槽がすぐに満液になり、直前の破碎工程が停止してしまう。以上のような現状把握を踏まえ、本テーマでは、次章のような手順で平日・土日問わず一

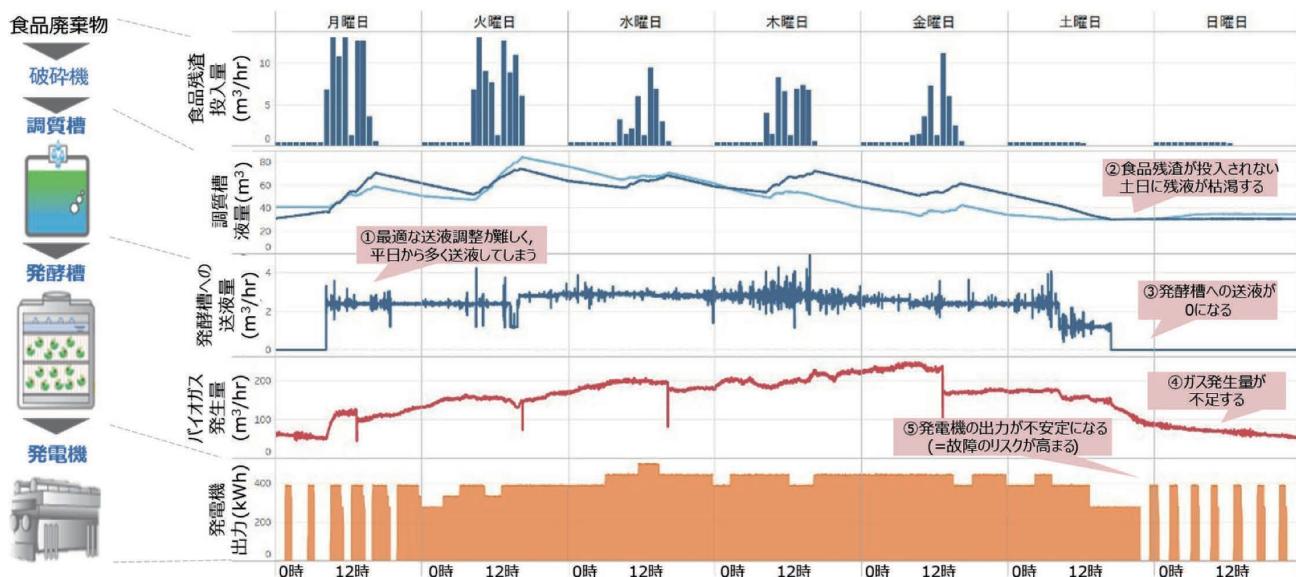


図2 各種操業データの時系列変化
Temporal changes in various operational data

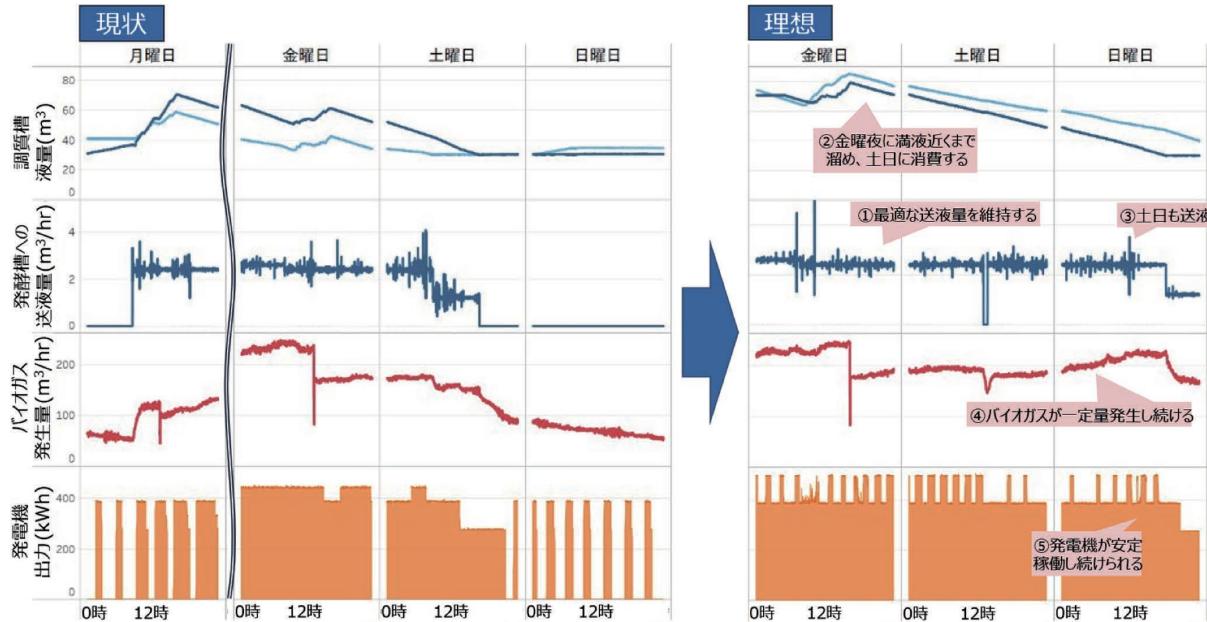


図3 シミュレータで目指す理想の操業
Ideal operation with simulator

定量の送液によってガス発生量の平準化及び発電機の連続稼働を可能とする適正送液量のシミュレーションを行った。

3. 適正送液量の予測シミュレータの開発

本シミュレータで目指す理想の操業を図3に示す。本シミュレータでは、食品残渣が調質槽に投入されない土日でも安定的に発電が継続されるよう、金曜日の夜に調質槽液量を最大付近まで高め、そのストックした食品残渣を土日に一定流量で発酵槽へ送液できるような送液量を適正送液量として算出する仕様とした。

3.1 シミュレータの設計

今回開発したシミュレータの概要を図4に示す。本シミュレータは各種操業情報をインプットに、Python言語で開発したプログラムで計算処理を行い、その結果をTableau®ダッシュボードで可視化する設計とした。

3.1.1 必要なデータのインプット

本取組では翌週の受入予約、ログデータ、作業予定書、作業報告書をインプットデータとした。

- ・翌週の受入予約：各事業所からの、翌週予定されている廃棄物受入量のデータ。毎週金曜日に配布され、翌週各日の食品残渣発生量の予測に活用することができる。
- ・ログデータ：発電量やポンプ流量などの各種操業データ。1分に1回の頻度で取得される。
- ・作業予定書：翌日の操業に備えて前日夕方に作成する資料で、翌日分の各事業所の廃棄物受入予定量やホッパーの投入先、予定受入時刻のリスト及び各種設備の

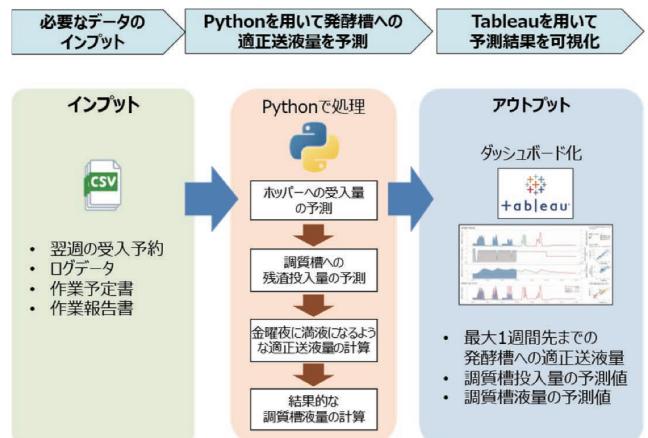


図4 シミュレータの概要
Overview of simulator

運転条件を記載したデータ。受入予約よりも詳細な情報を持っており、翌日の予測計算の精度向上に役立てることができる。

・作業報告書：その日の操業終了後に作成する資料で、実際に来た事業所と受入量の実績値や受入時間などが記載されたデータ。

これらのデータをインプットとして、毎週金曜日に翌週1週間分の予測計算を行い、かつ毎日データ更新及び予測の再計算を行うことで、シミュレーションの精度を担保し続けられる仕様とした。

3.1.2 Python言語による発酵槽への適正送液量の予測プログラム

シミュレータのプログラム言語はPythonで開発した。このプログラムでは主に以下の項目の計算処理を行い、1

時間に1点の粒度での出力とした。

① ホッパーへの受入量の予測

2系統あるホッパーに対して、主に受入予約や作業予定書を用いて、各ホッパーの受入量(kg)を予測計算する。

② 調質槽への食品残渣投入量の予測

2系統ある調質槽に対して、①の計算結果を基に、それぞれの調質槽への食品残渣の流入量(m³/hr)を予測する。

③ 適正送液量の計算

②の計算結果を基に、金曜夜の時点で調質槽液量が最大となるようにするための適正送液量(m³/hr)を計算する。

④ 調質槽液量の計算

②、③の計算結果を基に、結果的な調質槽液量の変動を計算する。

3.1.3 Tableau を用いた予測結果の可視化

計算結果はTableauを用いたダッシュボードの形で示すこととし、Tableau Serverによってクラウド上で関係者に公開して確認できるようにした。このダッシュボードでは主に以下を確認できる。

- ・最大1週間先までの発酵槽への適正送液量
- ・調質槽投入量の予測値
- ・調質槽液量の予測値

3.2 発酵槽への適正送液量のシミュレーション方法

3.2.1 調質槽への食品残渣の投入量の予測計算

まず、食品廃棄物の受入から調質槽への食品残渣の投

入に至るまでには、「廃棄物をホッパーに受入→一定の処理速度で破碎・加水→食品残渣などを調質槽へ投入」といったプロセスがある。本シミュレータにおける、それぞれのプロセスに対する計算方法を以下①～③に示す。また、①～③に従って受入～調質槽への投入のプロセスに関する各指標の計算を行った一例を図5に示す。

① 食品廃棄物をホッパーに受入

毎週金曜日に得られる翌週分の受入予約表や作業予定書を用いて、最大1週間先の予定受入量を計算する。さらに、作業報告書を用いて、実績受入量を反映する。ホッパーに受け入れた食品廃棄物はその日にすべて後工程へ流すではなく、操業状況に応じて一部をホッパー内に残し(ホッパー残)、翌日の操業での処理に繰り越す。土曜日に受入があった場合は、すべてホッパー残として扱い、翌週月曜日の操業での処理に繰り越す。各日のホッパー残(kg)は作業報告書にも記載されるので、この情報も考慮する。

② 一定の処理速度で破碎・加水などの処理

破碎機の最大処理量は約4t/hrであり、操業時間は8:30～12:00, 13:00～16:00である。ホッパー内の食品廃棄物の残量を考慮しながら可能な限り最大の処理量で稼働するように計算する。

③ 食品残渣などを調質槽へ投入

廃棄物の重量(kg)と破碎・加水処理された食品残渣(m³)は高い正の相関関係にあり、回帰式：投入量(m³) = 0.00147 × 処理量(kg)で概ね表せることがデータ分析から分かっている。この回帰式で調質

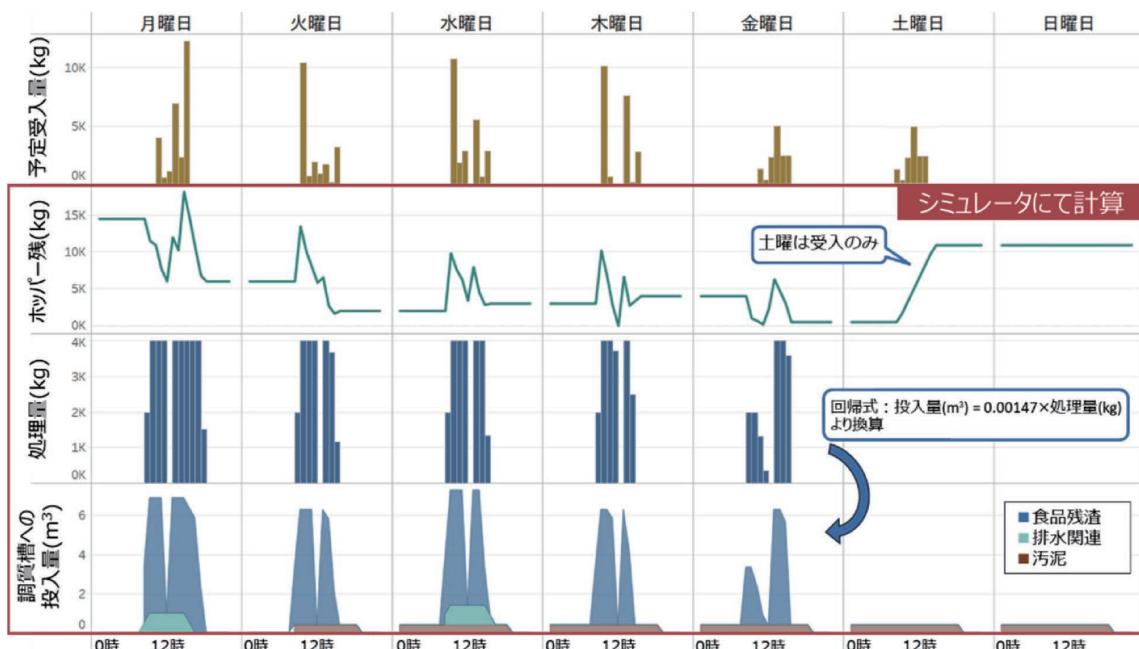


図5 受入～調質槽への投入プロセスの計算
Calculation of process from receiving to feeding into mixing tank

槽への食品残渣の投入量を計算し、併せて排水関連や汚泥の投入量も考慮する。

以上のようにして調質槽への食品残渣の投入量を最大1週間先まで予測することができ、かつ作業報告書やログデータを使ってその日の受入量やホッパー残などの実績値を反映して予測値を再計算することで、調質槽への投入量の予測精度を可能な限り高められました。

3.2.2 1週間先の適正送液量の計算

3.2.1で予測計算した調質槽への食品残渣の投入量やログデータから得られる前日までの調質槽液量などのデータを用いて、金曜夜に調質槽を満液にするための発酵槽への適正送液量をシミュレーションしました。

シミュレーション結果の例を図6に示す。この例では8月27日操業開始前を基準としており、8月26日までは

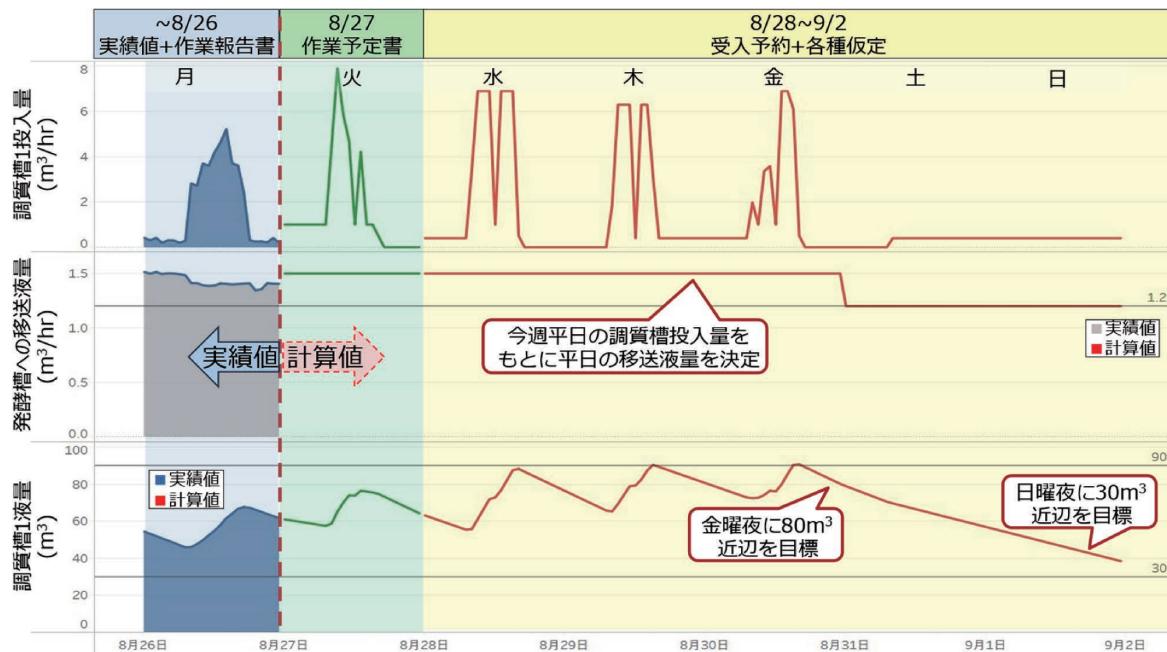


図6 シミュレーション結果（2024年8月27日操業開始前時点の例）
Simulation results (of August 27, 2024 before operation)

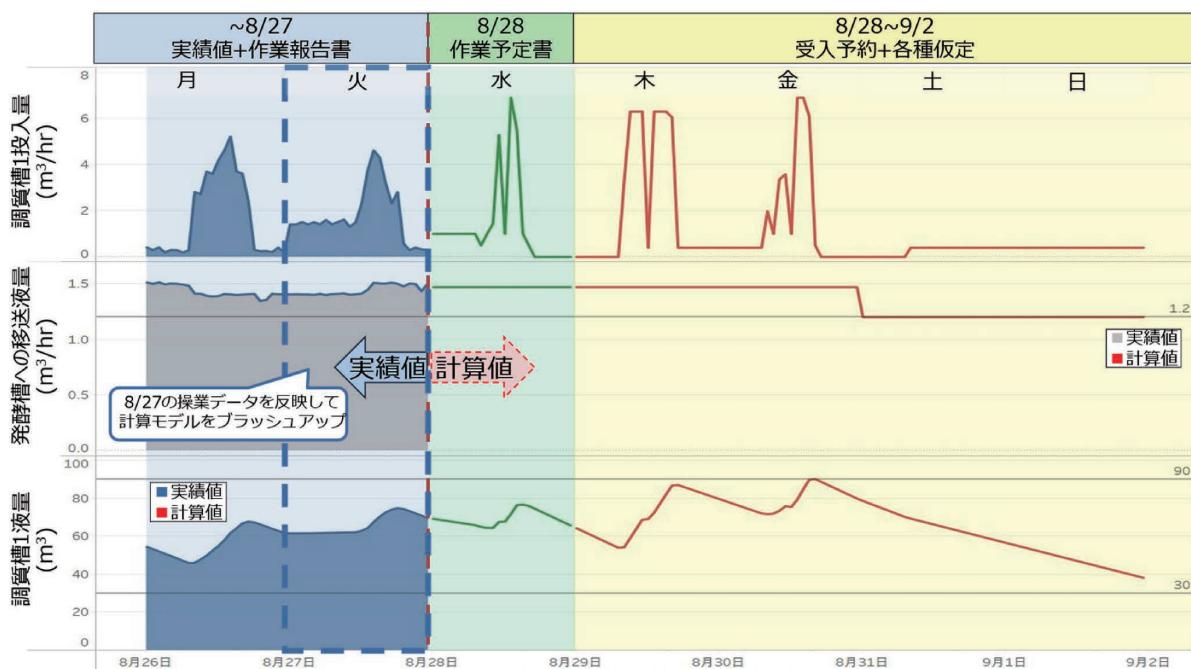


図7 シミュレーション結果（2024年8月28日操業開始前時点の例）
Simulation results (of August 28, 2024 before operation)

実績値、8月27日は作業予定書を用いた計算値、8月28日～9月2日は受入予約を用いた計算値となっており、調質槽への投入量、発酵槽への送液量、調質槽液量の実績値ないしは計算値を示している。調質槽への投入量と現時点の調質槽液量から、金曜夜に調質槽が満液近く（80m³）となるような発酵槽への送液量を逆算する形で算出している。この発酵槽への送液量のシミュレーション結果をオペレーターが参照することで、カンコツに頼らずにバイオガス発生量を平準化することが可能となる。

次に、1日経過後の8月28日操業開始前を基準としたシミュレーション結果を図7に示す。前日27日の実績が作業報告書やログデータから明らかになり、また、28日の作業予定書が使用できるので、それらを用いてシミュレーションを再計算している。このようにして1日1回予測モデルをアップデートすることで、日々の予測と実績の乖離を可能な限り考慮して精度の高い予測を維持できるようにした。

3.3 シミュレーション結果の可視化

シミュレーション結果を確認するためのTableauダッシュボードを図8に示す。本ダッシュボードは以下3つのワークシートで構成されている。

- ・調質槽への食品残渣などの投入量、発酵槽への移送量、調質槽液量の実績値または計算値
基本的にはこの画面を確認して今日以降の発酵槽への送液量のコントロールを検討する。
- ・調質槽への食品残渣の投入量、発酵槽ガス発生量の予測値と実績値

この画面では、主に食品残渣投入量の予測値と実績値の間の乖離を確認し、食品残渣投入量の予測モデルの見直しの必要性の判断に使用する。

- ・受入量、調質槽への食品残渣投入量の予測値と実績値に関する散布図と破碎機での処理量、食品残渣投入量の散布図



図8 シミュレーション結果確認用ダッシュボード

The dashboard of checking simulation results

こちらも受入予約の値、処理量の計算値、調質槽投入量の予測値の精度の評価に使用する。

本ダッシュボードをTableau Serverによって関係者に公開することで、場所を問わずいつどこでもシミュレーション結果や過去実績を確認できるようにした。

4. おわりに

適正送液量の予測シミュレータを開発し、これを現場で活用して発電機のトラブルを抑制することで、発電事業の利益増加及び属人化の解消や作業員の負荷軽減を実現した。今回のような予測シミュレータの構築は、水力発電などの再生可能エネルギー事業の他拠点にも活かせることが見込まれるため、それらをターゲットに技術や考え方の横展開を行っていく。



柴田 洋暉 Hiroki SHIBATA
ものづくり PMO
再生可能エネルギー事業プロジェクト

Cu-Mg 合金「MSP[®]シリーズ」の特許戦略

和田 慶司

Patent Strategy for Cu-Mg Alloys “MSP[®] Series”

Keiji WADA

1. はじめに

当社では、高性能固溶強化型銅合金として Cu-Mg 合金「MSP[®]シリーズ」を製造・販売している。当社は、独自の優れた溶解・鋳造技術により、他社では製造が難しい Cu-Mg 合金製品を高品質に製造することが可能であり、古くから車載端子、バスバー、リレーなどの用途に対して MSP[®]1 を製造・販売してきた。近年では、さらに開発を進め、新たに MSP[®]5 および MSP[®]8 の 2 種類の Cu-Mg 合金の開発に成功し、現在すでに製造・販売を開始している。本稿では、これら MSP[®]5 および MSP[®]8 の特許戦略や特許ポートフォリオの現況について報告する。

2. Cu-Mg 合金「MSP[®]シリーズ」について

現在のところ、当社では、MSP[®]1（基本組成：Cu-0.7 mass% Mg-0.005mass% P）、MSP[®]5（基本組成：Cu-1.6 mass% Mg）、ならびに、MSP[®]8（基本組成：Cu-0.25 mass% Mg-0.002mass% P）の 3 種類の Cu-Mg 合金製品を製造・販売している。

各種銅合金の引張強さと導電率の関係を図 1 に示す¹⁾。

MSP[®]1 は強度と導電率のバランスがよく、また、曲げ加工性や耐応力緩和特性も優れていることから、古くから端子材やばね材としてさまざまな分野で幅広く用いられている。

MSP[®]5 はより高い強度を有しながら曲げ加工性や耐応力緩和特性にも優れ、さらには低比重でもあり、小型化が望まれる端子に最適な特性を有している。コルソン合金（Cu-Ni-Si 合金）やりん青銅（Cu-Sn-P 合金）の代替として、車載小型端子や車載プレスフィット端子などに利用されている。

MSP[®]8 は 80% IACS 程度の高導電性と優れた耐応力緩和特性を有しており、高電圧・大電流用のバスバーや高圧端子などに最適である。

近年では、当社および国立研究開発法人物質・材料研究機構が 86 元素を網羅する銅合金の特性予測モデルを構築し、その特性予測モデルによって評価した結果、特性バランス、コスト、安全性の観点から、銅に加える添加元素としてマグネシウムが総合的に最も優れているこ

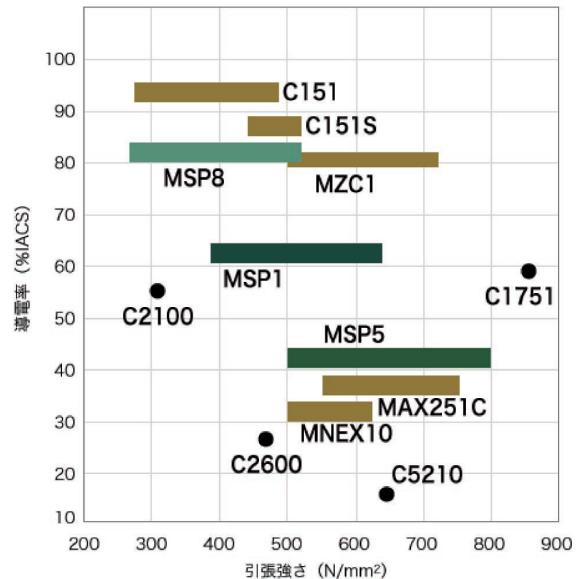


図 1 各種銅合金の引張強さと導電率の関係

Relationship between tensile strength and electrical conductivity of various copper alloys

とが明らかになっている²⁾。この結果からも、当社の Cu-Mg 合金「MSP[®]シリーズ」の優位性が裏付けられている。

3. MSP[®]シリーズの特許戦略および特許ポートフォリオの現況について

当社では、以前から MSP[®]1 を主力製品として製造・販売してきたが、近年、新たに MSP[®]5 および MSP[®]8 の開発に成功した。MSP[®]5 および MSP[®]8 は、MSP[®]1 とともに新たな主力製品と位置づけ、数多くの特許を出願・権利化し、他社に対する参入障壁を構築してきた。

MSP[®]5 については、2010 年から特許出願を開始し、現在まで周辺特許も含めて 25 ファミリー（うち外国出願は 11 ファミリー）の特許を出願した。2025 年 4 月時点において日本国内で 20 件の特許を保有しており、外国では 7 ファミリーの特許を保有している。

一方、MSP[®]8 は 2015 年から特許出願を開始し、現在まで周辺特許も含めて 16 ファミリー（うち外国出願は 8

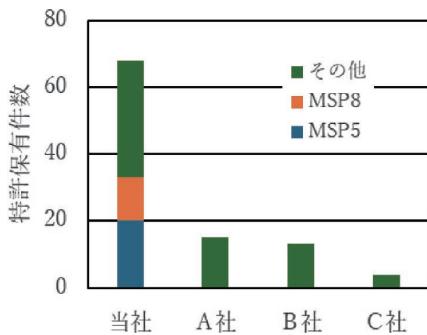


図2 日本国内における各社のCu-Mg合金に関する特許保有件数

Number of patents related to Cu-Mg alloys held by each company in Japan

ファミリー)の特許を出願した。2025年4月時点において日本国内で13件の特許を保有しており、外国では8ファミリーの特許を保有している。

MSP[®]5およびMSP[®]8とともに、基本特許については合金成分および導電率で構成している。そのほか、周辺特許については、ほかの特徴のある構成要件を追加することによって、MSP[®]5およびMSP[®]8ともに数多くの出願・権利化をすることができた。

日本国内における各社のCu-Mg合金に関する特許保有件数(2025年4月時点)を図2に示す。

本来、Cu-Mg合金は溶解・鋳造が非常に難しい合金種であるが、当社は独自の優れた溶解・鋳造技術により、高品質なCu-Mg合金製品を製造・販売している。この技術的な優位性が参入障壁となり、他社の特許出願は当社に比べてかなり少ない状況になっている。

各社のCu-Mg合金に関する特許価値分析結果(2025年4月時点)を図3に示す。この分析結果は、LexisNexis社(米国)の特許情報分析ソリューション「LexisNexis[®] PatentSight+」により当社がデータを分析したものである。

グラフの縦軸のCompetitive Impactは特許の被引用数および特許の市場価値から算出される特許ファミリーの相対的価値(特許ファミリーの個々の競争力)を示した値(各特許ファミリーの平均値)であり、グラフの横軸のPatent Asset IndexはCompetitive Impactを算出した各特許ファミリーの値の合計値となる。すなわち、グラフの右上に位置するほど、その企業の特許ポートフォリオの価値が高いものと評価することができる。当社はCompetitive Impactの評価値が高く、特許ファミリー件数も多いため、Patent Asset Indexがかなり高い値になっている。例えば、C社はCompetitive Impactの評価値が当社と同等であるが、特許ファミリー件数が少ないため、Patent Asset Indexが低い値になっている。このように、PatentSight+による各社の比較においても、当社のCu-Mg合金の特許の価値は非常に高いものとなっている。

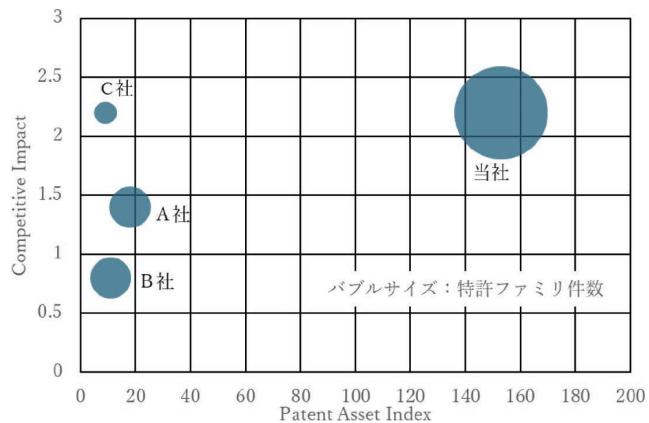


図3 LexisNexis社のPatentSight+による各社のCu-Mg合金に関する特許価値分析結果

Patent value analysis results for Cu-Mg alloys by LexisNexis' PatentSight+

4. おわりに

Cu-Mg合金に関しては、現時点では、製造技術面および特許面ともに当社が優位な状況にあるが、今後はそれぞれの合金に要求される特性もさらに変化し、さらなる改良も必要になってくるものと思われる。MSP[®]5およびMSP[®]8を含め、Cu-Mg合金の新たな技術に関して、さらに特許出願を検討していくことが必要となる。

MSP[®]5およびMSP[®]8の特許出願から権利化にあたっては、当時の開発者(発明者)がCu-Mg合金以外の開発案件も数多く抱える中、集中的に対応・協力いただいたことによって、これだけ多くの出願・権利化が達成できた。特許出願・権利化にあたっては、やはり発明部署および発明者の特許に対する理解と協力が不可欠である。

文 献

- 1) 三菱マテリアル(株)銅加工事業ホームページ,
<https://www.mitsubishi-copper.com/jp/products/materials/msp/>
- 2) 三菱マテリアル(株)プレスリリース資料, 2023年10月31日, <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2023/23-1031.html>



和田 慶司 Keiji WADA
ものづくり・R&D 戰略部 知的財産室
分析・調査グループ グループ長補佐

論文・口頭発表・講演等リスト (2024年4月～2025年3月)

* は社外

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
村上晃浩	奥出正樹	Microstructure and mechanical properties of TiZrN and TiZrCN coatings grown by chemical vapor deposition	The 50th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2024)	プロシードィング・口頭	2024/5/19 ～ 2024/5/24
伊東正登	大平拓実, 三田昌明, 小貫祐介*, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	In-situ neutron diffraction observation and crystal plasticity modeling of texture and dislocation evolution in pure copper	ICOTOM2024 (20th International Conference On Textures Of Materials) URL : https://icotom20.sciencesconf.org/	口頭	2024/6/30 ～ 2024/7/5
Nikolay Britun*	引田和宏, 藤原和崇, 堀 勝*	11 years of ground state density mapping in HiPIMS: from scientific trials to industry-grade research	International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP) 2024	口頭・ プロシードィング	2024/7/2 ～ 2024/7/5
小林佳吾	平山悠介*, 劉 嶙*, 高木健太*, 加藤 純, 岡田一樹	Aluminum powder with superior sinterability under non-pressure process	WORLD PM2024 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition	口頭・ プロシードィング	2024/10/13 ～ 2024/10/17
中村優希*	吉野路英*, 三宅秀幸*, 千葉 一, 今 直誓	フラックスレスろう付の接合性に及ぼすろう材 Bi 添加の影響	軽金属学会第 146 回春季大会	口頭	2024/5/10 ～ 2024/5/12
今 直誓	-	切削工具用 AlTiN 膜のその場 TEM 觀察	2024 年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議	口頭・ プロシードィング	2024/6/12
安達真樹	藤田利晃	低熱伝導性窒化物薄膜の開発	2024 年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議	口頭	2024/6/12 ～ 2024/6/14
高橋侑也*	引田和宏, 野中莊平, 清水徹英*	On the growth of α -phase Al ₂ O ₃ coatings using HiPIMS - Effect of HiPIMS grown α -Cr ₂ O ₃ template-textures -	International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP) 2024	口頭・プロシードィング	2024/7/2 ～ 2024/7/5
吉川 純*	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, 原野幸治*, 木本浩司*	エポキシ樹脂の電子線損傷機構	公益社団法人日本顕微鏡学会 第 80 回学術講演会 (https://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2024/)	口頭	2024/6/3 ～ 2024/6/5
今 直誓	二田伸康	Microstructural Investigation of Porous Plating Copper by Atom Probe Tomography	Microscopy & Microanalysis 2024	ポスター	2024/7/29 ～ 8/1

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
新居あおい	吉川 純*, 坂庭慶昭, 今 直誓, 坂巻万里奈, 大橋東洋, 二田伸康, 木本浩司*	電子顕微鏡による樹脂/金属材料の表面処理効果の調査	公益社団法人日本顕微鏡学会 第80回学術講演会 (https://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2024/)	ポスター	2024/6/3 ～ 2024/6/5
永田益大*	松下 彰, 谷口兼一, 坂本敏夫, 吉田 誠*, 中川亮平*, 熊木拓海*, 沖村泰彦*, 岡根利光*, ムハマド ハイリ フアイズ*, 折尾寛太*	Novel Control Factor for Tensile Strength and Solidification Cracking in Partially Solidified Al-2 Mn-Cu Alloy based on Campbell's Model with Fe-Rich Intermetallic Compounds	Metallurgical and Materials Transactions A (Springer Nature) 2024-09-04 発行, 10.1007/S11661-024-07564-9	論文	2024/9
伊東正登	谷口兼一, 荒川仁太*, 矢吹 涼*, 上森 武*	Evaluation of small fatigue crack deflection behavior on copper using electron back-scatter diffraction and crystal plasticity finite element analysis	Engineering Failure Analysis (170巻, 記事 No.109242)	論文	2025/3/15
梅澤基記*	山中晃徳*, 秋葉奎洲, 伊東正登, 北原伸寛, 谷口兼一	Simulation of static recrystallization in Al1100 aluminum alloy using Bayesian data assimilation of multi-phase-field method and in-situ observation	国際学会 MMM-11 Conference (MMM = Multiscale Materials Modeling)	口頭・ 申込アブストラクト	2024/9/22 ～ 2024/9/27
赤池寛人	影山謙介*, 相場直幸*	高UV透過性黒色顔料の開発とその評価	2024年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議	口頭	2024/6/12 ～ 2024/6/14
梅澤基記*	山中晃徳*, 秋葉奎洲, 伊東正登, 北原伸寛, 谷口兼一	マルチフェーズフィールド法とその場観察のデータ同化を用いたアルミニウム合金A1100における静的再結晶の解析	日本機械学会 2024年度年次大会	ポスター	2024/9/8 ～ 2024/9/11
稻葉竜一	渡邊眞美, 森優太郎, 漆原 誠, 山口健志, 田村 亮*, 松田翔一*	Predicting the surface roughness of an electrodeposited copper film using a machine learning technique	Science and Technology of Advanced Materials: Methods (海外) Vol.4, No. 1, 2416889, (2024)	論文	2024/10
小沢光輝*	長谷亜蘭*, 藤田大輔, 匝瑳宏信, 久保田賢治	Insitu観察・デュアルAEセンシングによる銀めっきの摩耗特性評価	公益社団法人自動車技術会 2024年春季大会	ポスター	2024/5/22 ～ 2024/5/24
小沢光輝*	長谷亜蘭*, 藤田大輔, 匝瑳宏信, 久保田賢治	Insitu観察・デュアルAEセンシングによる銀めっきのトライボロジー特性評価	日本機械学会 2024年度年次大会	口頭・ プロシー ディング	2024/9/8 ～ 2024/9/11
中川卓眞	森優太郎, 岩田広太郎*, 中矢清隆	ナノポーラスCuめっきによるCu-Cu接合技術	技術情報協会月間「車載テクノロジー」	書籍執筆	2024/4/30 発刊予定

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
漆原 誠	山口健志, 田村 亮*	Black-box optimization technique to investigate surface phase diagram	AIP Advances Volume 14, Issue 12, 1	論文	2024/12/4
宮崎晋行*	竹原 孝, 矢野雅大, 宮本哲臣*, 都築雅年*	地熱井掘削用 PDC ビットの研究開発 (受賞講演と刊行誌記事) Development of PDC Bits for Geothermal Well Drilling (電子ジャーナル投稿)	(一社) 資源・素材学会内岩の力学連合会発行の International Journal of the JSRM	論文	2024/12/12
寺崎伸幸	-	Ag-Cuろう付に伴う TiN 系および WC 系セラミックス表面への偏析構造の発現	溶接学会界面接合研究委員会	口頭	2024/5/31
奥村洋史	佐藤正光, 岡本 将, 大島 知, 三田昌明, 新居あおい, 二田伸康, 篠塚寛志*, 村上 諒*, 永田賢二*, 吉川英樹*	Quantitative Analysis of Cu0, Cu+ and Cu2+ Compounds with Multiple Core-level XPS Spectra Decomposition Method	9th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-24)	口頭・論文・プロシードィング・ポスター	2024/11/17 ~ 2024/11/22
小椋 智*	中島弘貴*, 清水万真*, 廣瀬明夫*, 谷口兼一, 村中 亮	接合界面で生じる局所応力を利用した分離可能な異材接合に関する基礎的検討	溶接学会 2024 年度秋季全国大会	口頭	2024/9/4 ~ 2024/9/6
飯島 遥	鈴木峻平, 小林芳男*, 山本陽二郎*, 椎木 弘, 斎藤範三*, 小西康裕*	パン酵母における Au イオン吸着の熱力学解析	資源素材学会 2024 年度秋季大会	口頭	2024/9/10 ~ 2024/9/12
奥村洋史	佐藤正光, 岡本 将, 大島 知, 三田昌明, 新居あおい, 二田伸康, 篠塚寛志*, 村上 諒*, 永田賢二*, 吉川英樹*	光電子ピークと Auger 電子ピークの自動同時解析による酸化銅の化学状態定量のアプローチ	第 62 回表面分析研究会	口頭, プロシードィング, 論文	2024/7/4 ~ 2024/7/5
西連地志穂	-	データとチームの力を引き出す研究開発 DX ~ FET 型バイオセンサ開発を例題における DX 化の実例~	令和 6 年度電気化学会北陸支部春季 (石川) 大会	口頭	2024/6/27 ~ 2024/6/28
浅川珠帆	-	オンライン濃縮 HPLC 法によるポリビニルアルコールの分析	2024 年度全国鉱山・製錬所現場担当者会議	口頭・プロシードィング	2024/6/12
河野龍星*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 柄澤誠一*, 下村愛斗*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	高温圧縮変形に伴う転位増殖の変形温度およびひずみ速度の影響	公益社団法人日本金属学会 2024 年秋期 (第 175 回) 講演大会 https://jimm.jp/event/lecture/2024autm/meeting-guide.html	ポスター	2024/9/18 ~ 2024/9/20
柄澤誠一*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 河野龍星*, 下村愛斗*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	中性子回折を用いた引張および圧縮変形中の転位解析	一般社団法人日本鉄鋼協会第 188 回秋季講演大会 https://www.isij.or.jp/meeting/2024autumn/index.html#about	口頭	2024/9/18 ~ 2024/9/20

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
小椋 智*	中島弘貴*, 清水万真*, 廣瀬明夫*, 谷口兼一, 村中 亮	A1050 合金と C1020 異材 継手を用いた分離可能な異材接合技術の開発に関する検討	金属学会第 175 回講演大会	口頭	2024/9/18 ～ 2024/9/20
小椋 智*	中島弘貴*, 清水万真*, 廣瀬明夫*, 谷口兼一, 村中 亮	アルミニウム／銅異材継手を用いた分離可能な異材接合技術開発の検討	溶接学会第 146 回マイクロ接合研究委員会	口頭	2024/7/19
杉山佳祐	伊東正登, 谷口兼一, 北原伸寛, 白鳥智美*, 船塚達也*, 中村快利*	純銅のマイクロ押出し加工での結晶組織の変化と荷重挙動の関係	第 75 回塑性加工連合講演会	口頭・講演論文集	2024/11/8 ～ 2024/11/10
中村快利*	杉山佳祐, 伊東正登, 谷口兼一, 北原伸寛, 白鳥智美*, 船塚達也*	純銅のマイクロ前後方押し成形性に及ぼすダイス角及び表面性状の影響	第 75 回塑性加工連合講演会	口頭・講演論文集	2024/11/8 ～ 2024/11/10
山口健志	-	材料科学におけるイノベーションツールとしてのシミュレーション	公益社団法人日本金属学会 2024 年秋期（第 175 回）講演大会 https://jimm.jp/event/lecture/2024autm/meeting-guide.html	口頭 (講演)	2024/9/18 ～ 2024/9/20
山下凌芽*	飯島 遥, 鈴木峻平, 藤村颯人*, 板垣賢広*, 小西康裕*, 山本陽二郎*, 権木 弘*	微生物吸着した金錯体の電気化学的定量	日本分析学会第 73 年会	ポスター	2024/9/11 ～ 2024/9/13
伊東正登	谷口兼一, 荒川仁太*, 矢吹 涼*, 上森 武*	α 黄銅の微小疲労き裂進展挙動に及ぼす結晶粒界の影響	日本材料学会第 36 回疲労シンポジウム	口頭	2024/9/18 ～ 2024/9/19
赤池寛人	影山謙介*, 小見山昌三*, 相場直幸*	High-UV-Transmittable Black Pigment for Advanced Black Resist Processing	The 31st International Display Workshops (IDW'24)	ポスター	2024/12/4 ～ 2024/12/6
角田遼英*	山口健志, 池田智一, 及川雅隆, 大橋東洋, 坂庭慶昭, 河合江美*, 梅野宜崇*	粗視化分子動力学解析による Cu2O/エポキシ樹脂界面強度評価	日本機械学会主催第 37 回計算力学講演会 (CMD2024)	口頭 (講演)	2024/10/18 ～ 2024/10/20
幸 俊彦	加藤 純, 織戸賢治, 福井紀彰*, 小糸海璃*, Lilian Aketch Okwiri*, 櫻木光治*	金属積層型多孔質体を用いたプール沸騰熱伝達の向上に関する研究	第 3 回環太平洋熱工学會議 (The Third Pacific Rim Thermal Engineering Conference) (PRTEC 2024)	口頭・プロシードィング	2024/12/15 ～ 2024/12/19
斎木 渉	村岡弘樹, 原口大輔, 佐藤亮介	三菱マテリアルでの LIB からの重要鉱物リサイクルの開発	2024 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会	口頭	2024/9/10 ～ 2024/9/12
下村愛翔*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 柄澤誠一*, 河野龍星*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	高温圧縮変形中の周期的な加工硬化 - 軟化現象に対するミクロ組織連続観察	第 60 回 X 線分析討論会 https://xbun.jsac.jp/conference/no60.html	ポスター	2024/10/31 ～ 2024/11/1

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
河野龍星*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 柄澤誠一*, 下村愛翔*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	口頭:「その場中性子回折による高温圧縮変形中の転位増殖および集合組織発達の観察」 論文:「純銅の高温圧縮変形中の転位増殖および集合組織発達の観察」	日本銅学会第 64 回講演大会 日本銅学会誌「銅と銅合金」第 64 卷への論文投稿	口頭, 論文	2024/10/18 ~ 2024/10/20
柄澤誠一*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 河野龍星*, 下村愛翔*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	銅合金の高温引張/圧縮変形における力学特性変化のメカニズム	日本銅学会第 64 回講演大会 「銅と銅合金」への投稿は現時点では未定です	口頭	2024/10/18 ~ 2024/10/20
久保田賢治	-	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	ナノ科学シンポジウム 2024	口頭	2024/10/18
浅川珠帆	及川雅隆, 飯村輝彦, 小沢 洋	オンライン SPE 法によるポリビニルアルコールの分析	日本分析化学会第 73 年会	プロシーディング・ポスター	2024/9/11 ~ 2023/9/13
M.B. シャバニ	河野利哉, 橋本侑宜	ホットプラズマ TripleQ-ICP-MS による半導体シリコン中の極微量不純物元素測定のためのシングルモード測定の開発	日本分析化学会第 73 年会	口頭・論文・プロシーディング	2024/9/11 ~ 2024/9/13
加藤 純	-	Markforged と 3DPC から最新の AM 業界の動きと技術を学ぶ交流会	株式会社 3D Printing Corporation, マークフォージド・ジャパン 株式会社共催セミナー	口頭(講師)	2024/9/5
佐野陽祐	大森信一, 神田航平*, 黒田義之*, 光島重徳*	複合構造を持つ固体高分子型水電解の多孔質移動層の性能への影響	第 44 回水素エネルギー協会 (HESS) 大会	ポスター, プロシーディング	2024/12/5 ~ 2024/12/6
千歳範壽	-	三菱マテリアル・イノベーションセンターにおける資源循環・脱炭素技術開発	三菱グループ技術フォーラム	口頭	2024/9/18
平山大祐*	樋上晃裕, 安田友洋, 今直誓, 根岸雄一*, 川脇徳久*, 小口颯太*, 小鹿野真衣*	Ultrafine Rhodium - Chromium Mixed-Oxide Cocatalyst with Facet-Selective Loading for Excellent Photocatalytic Water Splitting	アメリカ化学会 (ACS) Journal of the American Chemical Society (JACS)	論文	2024/9
幸 俊彦	加藤 純, 織戸賢治, Okwiri Lilian Aketch*, 福井紀彰*, 小糸海璃*, 大内崇史*, 榎木光治*	3D プリント金属多孔質構造を用いたプール沸騰熱伝達の向上	水・蒸気性質シンポジウム 2024 (日本水・蒸気性質協会)	口頭・プロシーディング	2024/10/22
矢野雅大	-	2024 年度第 1 回研究会	ニューダイヤモンド (出版社: ニューダイヤモンドフォーラム)	その他(記事投稿)	2024/10/25

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
伊東正登	長岡佑磨, 小貫祐介*, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	純銅における単軸引張中の集合組織変化の中性子回折測定および結晶塑性解析	日本金属学会「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」第3回研究会	口頭	2024/11/26 ~ 2024/11/27
柄澤誠一*	三田昌明, 大平拓実, 伊東正登, 河野龍星*, 下村愛翔*, 佐藤成男*, 小貫祐介*, 鈴木 茂*	中性子回折測定を用いた高温圧縮変形中の微細組織発達の観察	日本金属学会「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」第3回研究会	口頭	2024/11/26 ~ 2024/11/27
加藤 純	幸 俊彦	当社金属積層造形技術の紹介	熱流体工学における最適化数理研究会	ポスター	2024/12/9
安達真樹	藤田利晃	低熱伝導性窒化物薄膜の開発	一般社団法人資源・素材学会 2025年度春季大会	口頭	2025/3/12 ~ 2025/3/14
川合俊輔	稲葉竜一	三菱マテリアルの材料プロセッシングにおけるシミュレーション活用事例	一般社団法人資源・素材学会 2025年度春季大会	口頭	2025/3/12 ~ 2025/3/14
坂口 萌	二田伸康, Bulgarevich Dmitry*, 出村雅彦*	Automated microscopy image analysis of sintered cBN materials	Science and Technology of Advanced Materials: Methods (STAM-M).	論文	2024/10
山口健志	-	材料開発におけるシミュレーションとデータ科学：三菱マテリアルでの取り組みについて	東京科学大学	口頭 (講師)	2025/1/17
杉政悠香	守田俊章, 山口朋彦	焼結型銅接合材料の実用化に向けたプロセスの検討	第39回エレクトロニクス実装学会 春季講演大会	口頭	2025/3/11 ~ 2025/3/13
志村実優	駒崎雅人, 大橋東洋, 坂庭慶昭, 菅沼瑛里	パワーモジュール用樹脂絶縁基板における Cu / 樹脂界面の接合信頼性向上	第39回エレクトロニクス実装学会春季講演	口頭	2025/3/11 ~ 2025/3/13
柄澤誠一*	伊東正登, 大平拓実, 谷口兼一, 三田昌明, 小貫祐介*, 河野龍星*, 下村愛翔*, 佐藤成男*, 鈴木 茂*	中性子回折による銅合金の圧縮変形に伴う微細組織発達過程の観察	「X線分析の進歩」56 (アグネ技術センター)	論文	2025/3
山下凌芽*	飯島 遥, 鈴木峻平, 藤村颯人*, 板垣賢広*, 小西康裕*, 山本陽二郎*, 権木 弘*	酵母による有価金属の回収と電気化学定量に関する研究	電気化学会第92回大会	口頭	2025/3/18 ~ 2025/3/20
高部涼太*	菊池文武, 野原彰浩, 堀内 保*, 山本修平*	Fullerene-free inverted perovskite solar cells using SnO ₂ nanoparticles for the electron transport layer	Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP25)	ポスター	2025/1/20 ~ 2025/1/21
土井利浩	-	ゾルゲル法による機能性薄膜開発とデバイスへの応用	JAIST 産学官共創フォーラム	口頭	2025/2/4

発表者	共同発表者	題目	公表先	発表形式	開催時期
熊谷将吾*	小日向正好, 村岡弘樹, 仲家新太郎, 平田淳子, 石原慎吾*, 大野 肇*	ワイヤーハーネス廃線の塩 ビ被覆材及び銅線の高度湿 式剥離及びリサイクルの社 会実装に向けたパイロット スケールプロセス設計	電線リサイクルシンポ ジウム	口頭	2025/2/26
小沢光輝*	藤田大輔, 匝瑳宏信, 久保田賢治 樽谷圭栄, 長谷亜蘭*	In situ 観察・デュアル AE センシングによる銀めっき の摩耗メカニズム解析	一般社団法人表面技術 協会 第 151 回講演大会	口頭, プロシー ディング	2025/3/12 ～ 2025/3/13
小沢光輝*	藤田大輔, 匝瑳宏信, 久保田賢治, 樽谷圭栄, 長谷亜蘭*	銀めっきの摩擦・摩耗過 程のその場観察・デュアル AE センシング(めっき 層の微視的変形・破壊で 検出される AE 信号の特 徴)	公益社団法人自動車技 術会 関東支部 2024 年 度学術研究講演会 (ICATYE)	口頭, プロシー ディング	2025/3/6
中田嘉信	-	産からみた熱電 (材料), コンソのかかわり	第 59 回排熱発電コン ソーシアム	口頭	2025/3/10
河野利哉	-	LIB リサイクル材料中のハ ロゲン分析について	硫酸協会 第 62 回分析 分科会	口頭	2025/3/6 ～ 2025/3/7

次世代ミリ波ネットワーク開発を行う Visban に出資

(2024年9月4日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2024/24-0904.html>

三菱マテリアル株式会社は、次世代ミリ波ネットワークに取り組むスタートアップ企業、Visban 株式会社（以下「Visban」）へ出資を行いました。なお出資は MMC イノベーション投資事業有限責任組合（*1）を通じて実施しています。

Visban は、低コストかつ高信頼性のミリ波ネットワークデバイスを開発している会社です。ミリ波通信は、大容量データの高速伝送が可能であり、帯域幅が広いため多くのデバイスを同時に接続できるといったメリットがあります。また、この通信方式は、高い周波数帯域を利用することで、混雑の少ない通信環境を提供することができ、特定のエリアでの通信速度を飛躍的に向上させることができます。

当社は Visban へ出資するとともに、同社との協業を通じて、当社の強みとする微細回路形成に必要な素材、異種材料接合技術、およびその評価技術を適用することで、5G/6G 通信の普及拡大に大きく貢献することを目指します。

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。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、目指す姿の実現に向けてさまざまな取り組みを実行してまいります。

（*1）2019年3月に日本材料技研株式会社の100%子会社である JMTC キャピタル合同会社と共同で設立した、材料技術を有するベンチャー企業を投資対象とするコーポレート・ベンチャーファンド。

Visban について

ミリ波通信は通信距離の短さ、壁面・窓・樹木による信号の遮断や霧などによる減衰するなどの課題から、多くの基地局を設置する必要があります、膨大なインフラ整備コストが課題となっています。Visban が開発しているガラス基板型 Smart Repeaters は、ガラス基板上に形成された高精度な構造のアンテナにより感度を向上させ、損失を低減します。さらに、IC やその他部品も異種集積技術でガラス基板上に実装することで、インフラ整備の低コスト化を実現しています。また、ソフトウェアベースの AI 駆動メッシュネットワークコントローラ（*2）を搭載することにより、ミリ波のカバレッジを拡大させ、ミリ波通信網の死角を解消できます。本技術により、VR/AR、8K 高解像度映像、自動運転などの技術に必要な高速で低遅延の無線通信を実現できるようになります。

会社概要

会社名	Visban 株式会社
所在地	東京都世田谷区弦巻3丁目22番21号
代表者	S.B. Cha
設立	2022年9月
URL	https://visban.com/

（*2）複数のデバイスを自律的に相互接続し、効率的かつ信頼性の高いデータ伝送を実現するための制御装置です。メッシュネットワークでは、各デバイスが他のデバイスと直接通信することでネットワーク全体の耐障害性と拡張性を向上させることができます。

【関連リリース】

2019年3月11日

コーポレート・ベンチャーファンドの設立に関するお知らせ

URL : <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2019/19-0311.html>

以 上

 トピックス (技術開発ニュース)

先進的なナノ粒子技術を開発する illuminus に出資

(2024年11月5日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2024/24-1105b.html>

三菱マテリアル株式会社は、MMC イノベーション投資事業有限責任組合 (*1) を通じて、先進的なナノ粒子技術を開発するスタートアップ企業、株式会社 illuminus（以下「イルミナス」）へ出資を行いました。

イルミナスは、独自技術である「レーザー誘起還元法」(*2) を用いて、金属ナノ粒子や合金ナノ粒子を開発・製造する企業です。これまでのナノ粒子製造には化学還元法が用いられ、薬品などの還元剤が使用されています。イルミナスの独自技術ではレーザーエネルギーによって金属イオンを直接還元することで、高純度かつ均一なナノ粒子を合成することができます。還元剤を使用しないことにより環境負荷が低減し、より持続可能な製造プロセスを実現します。また、この独自技術を利用した製造法は合金ナノ粒子の合成においても卓越した性能を発揮し、従来では実現が困難であったナノ粒子の組成制御や構造制御を可能にします。ナノ粒子の物性を自在に設計し、電子部品、触媒、医療など、幅広い分野において高度な機能を発揮する材料の開発が期待されます。

このたびの出資を通じて、当社はナノ粒子合成プロセスに必要な素材の提供をはじめ、イルミナスと協業しながら、環境負荷の少ない新規金属・合金ナノ粒子の製造プロセスの確立を目指します。また、当社の素材を基盤とした新規合金系ナノ粒子の合成方法を確立し、それらのナノ粒子の用途開拓を推進しながら、早期の製品化を目指します。

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。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、目指す姿の実現に向けてさまざまな取り組みを実行してまいります。

(*1) 2019年3月に日本材料技研株式会社の100%子会社である JMTC キャピタル合同会社と共同で設立した、材料技術を有するベンチャー企業を投資対象とするコーポレート・ベンチャーファンド。

(*2) 金属の前駆体である金属イオン溶液中に高出力のフェムト秒パルスレーザーを集光・照射することで、焦点付近において生じる物理化学反応に起因してナノ粒子を合成する手法。詳細は以下参照。

URL : <https://www.illuminus.co.jp/about/>

株式会社 illuminus について

イルミナスは、レーザー技術を駆使して金属ナノ粒子や合金ナノ粒子などの開発・製造を行う、国立大学法人東北大学発のベンチャー企業です。

会社概要

会社名	株式会社 illuminus（イルミナス）
所在地	東京都中央区銀座 6-6-1
研究所住所	埼玉県和光市 和光理研インキュベーションプラザ
代表者	代表取締役 平野 雅史
研究主幹	取締役 CTO・研究所長 中村 貴宏
設立	2023年5月
URL	http://www.illuminus.co.jp/

【関連情報】

2019年3月11日プレスリリース

コーポレート・ベンチャーファンドの設立に関するお知らせ

URL : <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2019/19-0311.html>

MMC イノベーションファンド紹介ページ

URL : https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/business/rd/mmc_innovation.html

以上

トピックス (技術開発ニュース)

鉄道事業で発生する使用済みケーブルのリサイクルに関する研究開発を4月1日から開始

～銅と被覆材の循環により、廃棄物を減らす仕組みの確立を目指します～

(2025年3月17日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2025/25-0317.html>

国立大学法人東北大学（以下、東北大学）、東急株式会社（以下、東急）、東急電鉄株式会社（以下、東急電鉄）、三菱マテリアル株式会社（以下、三菱マテリアル）の4者は、鉄道事業で発生する使用済みケーブルのリサイクルに関する研究開発（以下、本研究開発）を2025年4月1日（火）から開始します。なお本研究開発は、独立行政法人環境再生保全機構（ERCA）の令和7（2025）年度環境研究総合推進費に採択され、2028年3月までの3年間実施するものです。

本研究開発では、現状廃棄されている東急電鉄の電気設備のケーブルや線路脇の信号ケーブルをモデルケーブルとして、東北大学が主導して三菱マテリアルと共に開発してきた湿式剥離法の剥離原理（溶媒膨潤+衝撃付与）※を応用し、銅線と被覆材に剥離する新たな湿式剥離法（以下、本技術）を開発します。今回対象となるケーブルは、鉄道独自の外環境に耐えられるよう強度に優れている一方で、被覆線は細く、既存の被覆線処理技術では銅線と被覆材それぞれを高純度に選別することが困難なため、使用済みケーブルからのリサイクル可能な資源として回収できる素材は限定的です。東急電鉄では、このような使用済みケーブルが年間で平均約10t発生しています。本技術により回収した銅線と被覆材を使用して、東急電鉄をはじめとする、鉄道業界で使用する再生ケーブルとしてリサイクルすることを目指し、さらには、リサイクルによるCO₂排出削減量および経済効果を定量化することで、将来の鉄道業界への波及効果を検証します。

本研究開発は、被覆線の湿式剥離法に関する研究・技術開発を先導してきた東北大学、脱炭素・循環型社会の実現に向け2022年3月に「環境ビジョン2030」を策定し、2030年までに廃棄物量10%削減を目指す東急、鉄道事業を通じて脱炭素・循環型社会の実現に向け、事業特性を活用した新たな価値創造・貢献などにより環境・社会課題の解決を目指す東急電鉄、銅をはじめとする非鉄金属の高度な鍛錆およびリサイクル技術を有する三菱マテリアルの、4者連携により実現しました。

本研究開発を通じて、鉄道事業のケーブルが再生ケーブルとしてリサイクル可能となり、将来的には鉄道業界、さらには他業界にも展開することで、可能な限り廃棄物を減らし、循環する仕組みの確立を目指します。

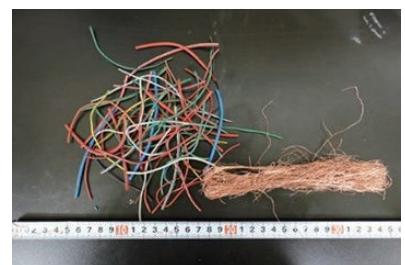
※湿式剥離法の剥離原理（溶媒膨潤+衝撃付与）：有機溶媒にケーブルを浸漬すると被覆材が膨張（膨潤）します。その状態で金属などの小さなボールで衝撃を与えることで、銅線および被覆材を損傷させることなく、分離・剥離させることを「湿式剥離法」と呼んでいます。



線路脇に敷設されている
信号ケーブル



有機溶媒によって膨潤した電線剥離の様子



湿式剥離法による剥離後の
銅線と被覆材

以上

トピックス（技術開発ニュース）

ペロブスカイト太陽電池の発電効率を向上させる電子輸送層の成膜用インクを開発～従来型のインクより約1.5倍の高発電効率を実現～

(2025年3月24日付けの当社プレスリリース)

<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2025/25-0324.html>

三菱マテリアル株式会社（以下、「MMC」）と株式会社エネコートテクノロジーズ（本社：京都府、以下、「エネコートテクノロジーズ」）は、ペロブスカイト太陽電池を構成する電子輸送層の研究開発に共同で取り組み、従来比約1.5倍の発電効率を実現する塗布タイプ成膜用インクを開発しました。

近年、ペロブスカイト太陽電池は高効率で低コスト、さらに軽量・柔軟性を持ち、設置が難しかった場所にも対応できることから、再生可能エネルギー分野で注目されています。従来課題とされていた耐久性や安定性も技術の進展により向上しており、次世代の太陽電池として商業化に向けた取り組みが積極的に行われています。

ペロブスカイト太陽電池には、積層する材料の違いから「順型構造」と「逆型構造」の2つの構造があります。製造の簡便さや耐久性の理由から「逆型構造」が注目されていますが、この構造ではペロブスカイト発電層の上に「電子輸送層（*1）」と呼ばれる膜を、ダメージを与えることなく形成する必要があります。これまで炭素系材料であるフラーレン（C₆₀）を真空プロセスで成膜していましたが、商業化に向けて低コストの材料および新たな成膜方法に関する研究開発が進められています。また、電子輸送層用インクには、ペロブスカイト層への浸食防止やインクの分散性（塗布性）を確保し、成膜後の均一性や密着性が求められています。

(*1) ペロブスカイト発電層で生成した正孔と電子のうち、電子のみを集電板に運搬する材料

この度、MMCイノベーションセンターは、NEDO（*2）のグリーンイノベーション基金事業を受託したエネコートテクノロジーズより委託を受け、製造コストに優れる塗布型のプロセスを採用した電子輸送層形成材料の開発に取り組み新たな成膜用のインクを開発しました。

(*2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構

塗布型のプロセスは非真空状態で製造コストに優れるものの、成膜用インクの溶媒がペロブスカイト発電層にダメージを与えること、ダメージを与えない有機溶媒中ではナノサイズ（10~9 mオーダー）の酸化スズ（SnO₂）が凝集してペロブスカイト発電層との密着性が得られないことが課題でした。今回開発した塗布型の電子輸送層の成膜用インクは、酸化スズナノ粒子の表面を適切な材料で被覆することで有機溶媒中に凝集させることなく分散させることに成功し、ペロブスカイト発電層に対して十分に密着した緻密な塗膜を形成することが可能になりました。これにより、ペロブスカイト発電層から生成される電子を金属電極に効率的に輸送することができます。この新技術の採用により従来比約1.5倍の16.0%という高い発電効率を実現しました。

なお、本成果は2025年1月20日に京都大学宇治キャンパスにて開催された国際学会 Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP25) にて発表しています。

MMCとエネコートテクノロジーズは引き続き、成膜インクの塗布プロセスの開発も進め、大面積のペロブスカイト太陽電池への早期の実用化を目指してまいります。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業（JPNP21016）の結果得られたものです。

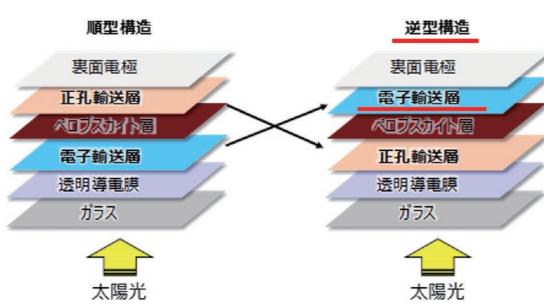


図1 ペロブスカイト太陽電池の模式図



図2 新開発の酸化スズナノインク

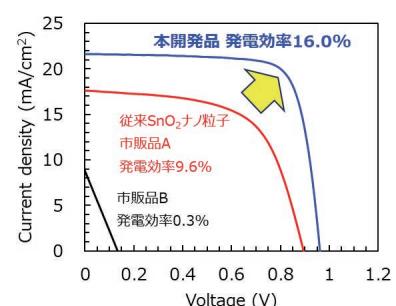


図3 性能特性図（JV カーブ）

編集後記

三菱マテリアル株式会社では「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」を私たちの目指す姿とし、金属資源の循環の構築、バリューチェーン全体での成長実現に取り組んでいます。その実現に向けて、ものづくり戦略で掲げる「ものづくり別格化」、研究開発戦略で掲げる「新製品・新技術・新事業創出」を実行する組織がイノベーションセンターです。本誌は、主に1年間のイノベーションセンターの活動の成果を取りまとめ、グループ会社や社外のお客様に発信することを目的としています。2012年の中研R&Dレビュー発刊から数えると14号となります。

さて、VUCAの時代という言葉が注目されるようになった2016年のダボス会議から約10年が経ちましたが、世界的に見ても、ますます変化が速く、不安定な状況を迎えてます。政治では、ロシアのウクライナ侵攻に伴う政情不安に対して、解決の糸口が未だに見えません。経済では、アメリカ合衆国トランプ大統領の2期目となり、関税税率の乱高下を伴う経済政策が混乱を招いています。技術に関しては、ここ2年ほどでChatGPTに代表される生成AIの進歩がめざましく、「とりあえずググる」が「とりあえずChatGPT」に代わるほどになりました。

今から5年前の2020年6月、国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）と当社は「NIMS - 三菱マテリアル情報統合型材料開発センター」を設立し、NIMSの情報統合型材料開発基盤に、当社が材料開発において蓄積したさまざまな知見を融合させることで、実用材料の性能・寿命等を予測する情報統合型材料開発システムの構築を進めてきました。生成AIが注目される以前から行われていた、機械学習を用いるデータ駆動型材料開発を、製品化に結びつける取り組みです。本号では、予定されていた5年間の成果を特集として取り上げています。また、センター長でもいらっしゃいました出村雅彦部門長に巻頭言をご執筆いただきました。ご多忙中にもかかわらずご執筆くださいました先生には厚くお礼申しあげます。

本誌により、イノベーションセンターのものづくり、研究開発の活動をご理解いただくとともに、少しでも皆様のお役に立つことができれば幸いです。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くださいますよう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4号

発行 2025年10月

© 三菱マテリアル株式会社 2025

非売品・無断転載を禁じます。

発行人	足立美紀
編集人	千歳範壽、山口健志
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
制作	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

