

中小企業のための

技 術 宝 箱

産総研特許の解説集



独立行政法人 産業技術総合研究所

編集：全国イノベーション推進機関ネットワーク



# はじめに

## 本資料について

独立行政法人 産業技術総合研究所（以下、「産総研」と略す）は我が国産業の活性化のために産業界に適用できる技術開発を積極的に進めています。日本の産業を支える環境・エネルギー、ライフサイエンス、情報通信・エレクトロニクス、ナノテクノロジー・材料・製造、標準・計測、地質という多様な6分野の研究を行う我が国最大級の公的研究機関です。

2001年4月に当時の通商産業省工業技術院の15研究所と計量教習所が統合・再編して設立された研究機関で、「日本の経済社会の明日に向けて、常に新たな可能性を切り開き、新しい技術を提案していく」ことを使命としています。

産総研の研究所は、茨城県つくば市にある「つくばセンター」をはじめ、「北海道センター」（北海道札幌市）、「東北センター」（宮城県仙台市）、「臨海副都心センター」（東京都江東区）、「中部センター」（愛知県名古屋市）、「関西センター」（大阪府池田市）、「中国センター」（広島県東広島市）、「四国センター」（香川県高松市）、「九州センター」（佐賀県鳥栖市）など日本全国にあり（産総研ホームページ（<http://www.aist.go.jp/>）参照）、地域の中小企業のニーズにオール産総研で対応しています。

本資料は、産総研の研究成果で、近年特許出願し、公開となった案件の中から、全国3地域6名の技術移転コーディネーターの方の意見を参考に、中小企業の方々に利用しやすい案件をピックアップし、専門家の方以外にも理解いただけるように解説した冊子です。

全国の中小企業の方々に本冊子をご覧いただき、産総研の技術に興味をお持ちいただいて、課題解決に向けた共同研究開発や事業化の実現につながることを期待しています。

# 目次

はじめに	1
本資料の構成	4
問合せ先	5

## 環境・エネルギー

01	ゼオライト膜を使った水の除去	6
02	シリカ細孔を利用したタンパク質工場	12
03	水溶媒でもできるクロスカップリング反応装置	18
04	様々な溶媒に再分散できるポリイミドナノ粒子	24
05	どんなものでもうまく混ざるミキサー	30
06	有機溶剤を使用しないスプレー塗装	36
07	二酸化炭素をプラスチック原料にする	42
08	二酸化炭素を吸収・分離する液体試薬	48
09	金属パイプ触媒	54
10	シックハウス・ガスセンサ	60
11	殺菌もできる深紫外線ダイヤモンドLED	66
12	X線回折法による薄膜のおもてうら判定	72
13	太陽電池性能評価用ソーラシミュレータ用光源装置	78
14	変換効率の高い低コスト色素増感太陽光発電システム	84
15	耐熱性フィルムを用いた色素増感太陽電池	90
16	綿やレーヨンのセルロースを簡単に微粒化して利用する	96
17	さまざまな光を効率よく反射するシリカ中空微粒子	102
18	高度に選別して付加価値の高いリサイクル材料にする	108
19	非鉄金属スクラップの自動ソーティング	114
20	都市鉱山からの銅・ニッケル・貴金属の回収	120
21	自然風で駆動できる大量ガス処理システム	126

## 情報通信・エレクトロニクス

22	ドット絵でわかりやすい二次元コード	132
23	匿名ログオン/匿名マッチング検索ができる認証技術	138
24	ガラスなどの透明材料の大面积・深溝レーザー微細加工	144
25	光導波モードセンサーで微量物質を測る	150

## ナノテクノロジー・材料・製造

26	樹脂封止しない超高出力 LED	156
27	大面積で均一な処理ができるマイクロ波プラズマ装置	162
28	微量物質を張り合わせ有機 EL で光らせる	168
29	光接ぎ木（グラフト）法による表面のマイクロパターンング	174
30	大面積を簡単に書いて消せる光情報記録物質	180
31	エッチングせずにゴム表面にも密着する無電解めっき	186
32	ナノメートル透明薄膜の膜厚と屈折率を同時に決める	192
33	さわった物体の材質がわかる触覚センサ	198
34	ガスで切替 調光ミラー	204
35	電気で切替 調光ミラー	210
36	貫通した細長い孔をもつセラミック多孔体	216
37	導電性で切削可能な振動を吸収する耐熱性セラミック	222
38	焼結温度の異なる材料を一体成形する焼結技術	228
39	ナノ粒子ひとつひとつを並べる技術	234
40	高圧流体を連続的に微量とりわけるバルブ	240

## 標準・計測

41	細くて大質量のイオンビーム発生装置	246
42	薄くて高温でも使える振動・圧力センサー	252
43	半導体組立工程における安価で簡易な 3D 外観検査技術	258

## ライフサイエンス

44	イオン交換体で水中のアンモニウムイオンを取り除く	264
45	吸着剤でリンを取り除く	270
46	高い再現性と信頼性を持つ近赤外光による脳機能計測技術	276
47	偏光変調型イメージング・エリプソメーター	282
48	複数のミクロンサイズの微小物、液滴をレーザー光で操作する	288
49	つないただけで、ひとつの巨大画面になるディスプレイ	294
50	大きさを考慮する写真合成システム	300
51	大量データの周期性自動判別法	306
52	唾液でわかるストレス	312
53	低温(10℃)で酵母を使って効率よくタンパク質を作る	318
54	水に溶ける高輝度の蛍光ナノ粒子	324

# 本資料の構成

皆様にご理解しやすいように、1 案件 6 頁の構成としています(下図をご参照ください)。

- 1 ページ目には、技術概要を分かりやすく説明しています。
- 2 ページ目には、事業化までに検討すべきポイントについて箇条書きで記載しています。
- 3, 4 ページ目には、技術をより詳細に紹介しています。
- 5, 6 ページ目には、本技術に関係した特許について請求項等の情報を記載しています。

すなわち、

- 1, 2 ページで、技術に興味を持っていただき、
- 3, 4 ページで、技術内容を理解いただき、
- 5, 6 ページで、当該技術の権利範囲を確認できるようにして、事業化の参考になるようにしています。

## 概要

技術を分かりやすく  
簡潔に説明して  
います

02 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

03 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

事業化へのポイントを  
箇条書きにしています

## 技術紹介

技術をより詳細に  
紹介しています

03 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

04 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

## 特許

技術の権利範囲を  
確認できます

05 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

06 シリカ細孔を利用したタンバク質工場

# 問合せ先

各技術解説の2ページ目に、研究者情報を掲載しています。

技術に関するお問合せは、研究者へ直接メールをしていただいても結構ですが、産総研特許の利用に関するお問合せは、下記までお願いいたします。

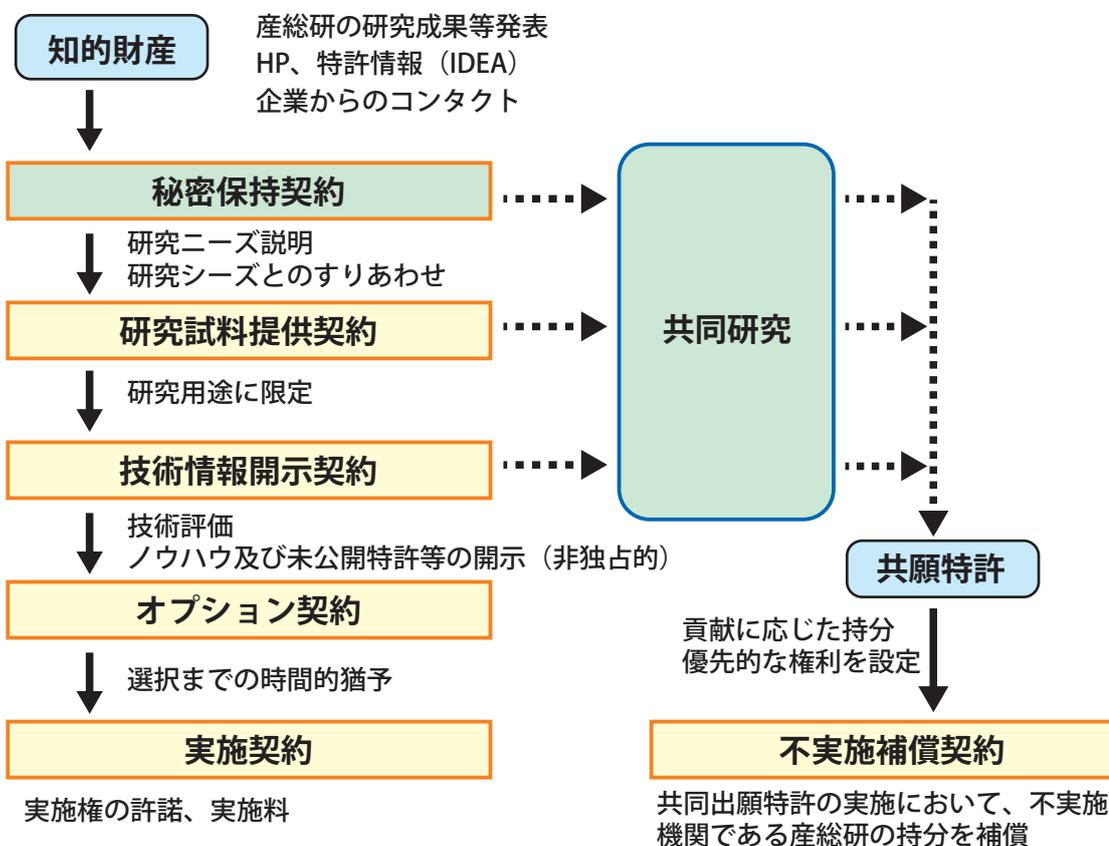
【産総研特許に関するお問い合わせ先】

**独立行政法人 産業技術総合研究所**  
**イノベーション推進本部知的財産部技術移転室**

E-mail: aist-tlo-ml @ aist.go.jp  
TEL : 029-862-6158, FAX:029-862-6159

産総研知的財産の技術移転は、以下に示すスキームとなります。

## 知的財産の技術移転スキーム



# ゼオライト膜を使った水の除去

## 1 紹介する技術とポイント

### 耐酸性ゼオライト膜の合成と膜分離技術の開発

ゼオライト膜の調製と、分離および反応プロセスへの応用  
選択的な水の除去、酸性条件下でも利用可能、化学反応の効率化

## 2 技術説明

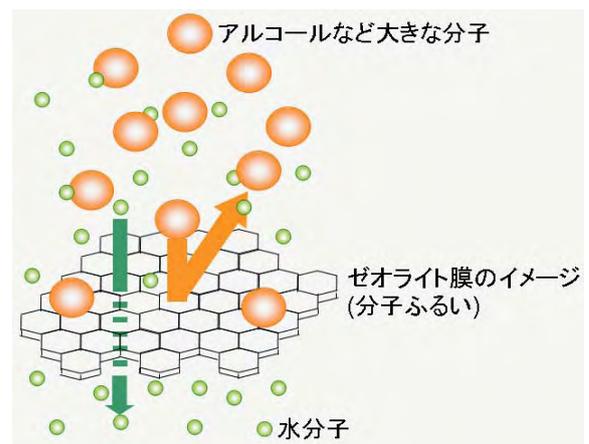
ゼオライトは、アルミとケイ素と酸素で出来た無機材料の総称で、天然に存在するものは昔から沸騰石として知られている。

ゼオライトは、内部に分子程度の大きさの規則的な細孔を持つので、従来から水分、各種ガスの吸着、イオン交換させるなど、機能材料として使用されてきた。また、使用後は土に戻すことも可能である。

膜分離法は、省エネルギーな分離技術である。ゼオライトは分子と同程度の大きさの規則的な細孔をもつ無機素材で、その膜は透過性・分離性にも優れている。

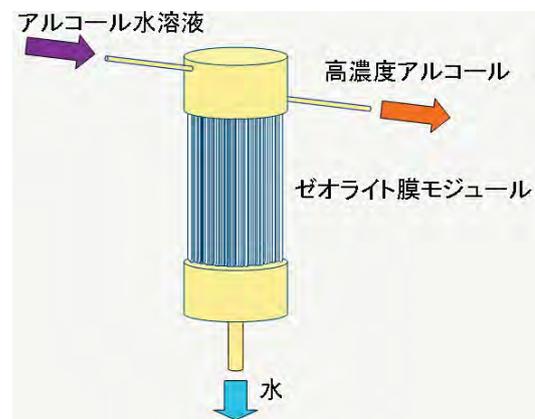
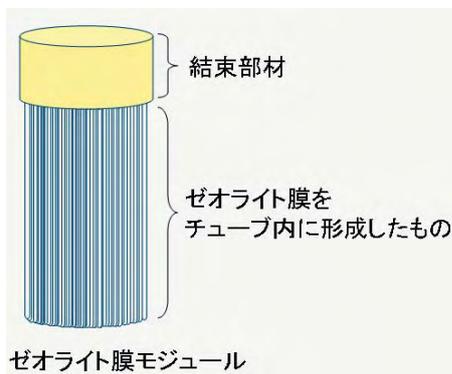
材料の化学的・熱的安定性を考慮し、好適なゼオライトを選択し、薄膜化、分離試験等もしている。

最適なゼオライト膜をチューブ内に形成し、モジュール化することで、アルコール水溶液から、水を除去し、高濃度のアルコールにすることも可能となった。



このように、ゼオライト膜を利用して水を除去することで、反応を効率的に進行させることに成功した。

酸に弱いのが今までのゼオライトだったが、今回作成したゼオライトは、酸に強く、強酸性水溶液 (pH3.5) 中からでも脱水が可能となった。



## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・省エネルギーでクリーンな反応分離技術/分離材料メーカー</li> <li>・揮発性有機化合物 (VOC) の回収</li> </ul>   |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ゼオライトの製造技術 (スラリー溶液を 100 ~ 200℃に加熱できる技術)</li> <li>・アルカリ排水処理技術</li> <li>・複数の管状膜を結束できる封止技術</li> <li>・モジュール化/ユニット化技術-モジュール/ユニットでの販売も可能</li> <li>・アルミナ中空糸作製技術</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・安定性の検証 (数千時間程度)</li> <li>・コスト検証</li> </ul>  |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・直径が0.4 nmの微細な孔をもつゼオライトを薄膜化することで、分子サイズによって分子を篩分ける (混合物を分離する)。</li> <li>・エステル化反応等、酸触媒を含む反応液中でも、水だけを選択的に取り除くことができるので、水による反応の抑制効果が低減され、反応収率を増大できる。</li> <li>・有機溶媒から水を抜くことも可能</li> <li>・従来技術と比べて1/3のエネルギーでバイオ燃料を精製できる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・混合物から水を選択的に除去するゼオライト膜を開発し、分離技術の省エネルギー化を図る</li> <li>・熱的および化学的に安定なゼオライト膜を開発し、化学反応のグリーン化、効率化を図る</li> <li>・VOC回収にも熱を使わずに処理が可能。</li> </ul>  |

## 5 特許関連情報

- |         |   |
|---------|---|
| ①権利化済特許 | 1. 特許第 4348431 号 高シリカ型 CDS-1 ゼオライト膜及びその製造方法   |
| ②出願中特許  | 2. 特開 2011-016123 ゼオライト膜、分離膜モジュール及びその製造方法<br>3. 特開 2010-120834 ゼオライト、ゼオライト膜の製造方法及びゼオライト濾過膜<br>他 |

③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学プロセス研究センター (東北センター)  
氏 名：長谷川 泰久 / Yasuhisa HASEGAWA  
連絡先：yasuhisa-hasegawa@aist.go.jp

### 概要

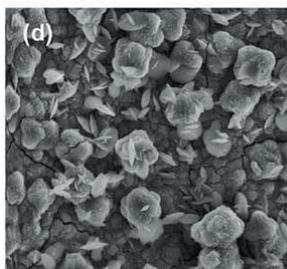
化学産業は、典型的なエネルギー多消費型産業であり環境負荷低減と省エネルギーのためにも化学プロセスの抜本的な刷新が求められている。新規構造の水素分離膜やゼオライト膜の作製に取り組み、ガス分離やメンブレンリアクタープロセスとしての展開をはかる。

### 1. 特長

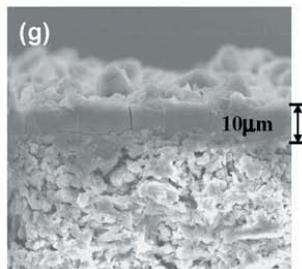
ゼオライトは200種類の構造があるが、実用にできるのは10-15種類しかない。これらを化学的特性に基づいて膜材料を選定するとともに、製膜プロセスが粒子間空隙の形成および膜性能に及ぼす影響を

考慮することにより、高い化学的安定性を有した新規なゼオライト膜を開発し（下図）、膜反応チームとともに反応分離への応用を試みている。膜分離は、中小規模の分離プロセスとして好適な分離技術であり、「クリーンで省エネルギーな化学プロセス」の確立につながる。

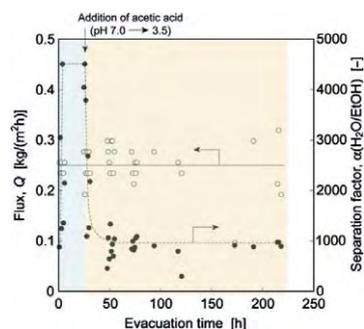
#### (1) フィリップサイト (PHI) 型ゼオライト膜



表面の顕微鏡写真



断面の顕微鏡写真 (膜厚は約10 μm)

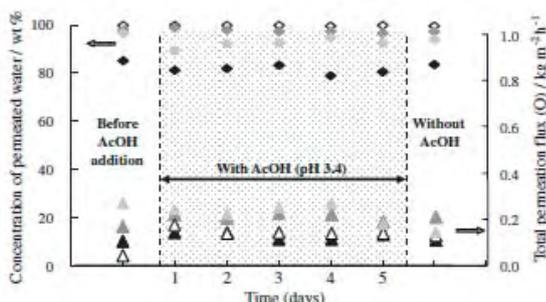


分離試験の結果 (pH3.5でも脱水可能)

#### (2) マーリノアイト (MER) 型ゼオライト膜



表面の顕微鏡写真



分離試験結果 (pH3.4の水溶液中でも脱水可能)

#### (3) エステル化反応における膜脱水の効果

反応基質		反応条件		反応成績 [%]	
アルコール	カルボン酸	温度 [°C]	時間 [h]	膜無し	膜有り
メタノール	酢酸	40	47	74	98
メタノール	ヘキサン酸	40	48	67	93
エタノール	シクロヘキサンカルボン酸	50	28	59	85
エタノール	ヘキサン酸	40	48	58	85
エタノール	酢酸	50	20	68	92
2-プロパノール	酢酸	50	47	62	82

ゼオライト膜を利用して水を除去することで、反応を効率的に進行させることに成功

## 2. 本技術の背景

ゼオライトは、窒素や酸素分子と同じ大きさで、規則的に配列したミクロ孔を有し、一般に耐熱性が高く、化学的にも安定なものが数多く得られることから、さまざまな分野で利用されている。ゼオライトの骨格構造は、Siの一部がAlに置換したアルミノシリケートであり、分子オーダー（3～10 Å程度）の細孔を有し、立体選択的な吸着作用を持つことでモレキュラーシーブ（分子ふるい）としての機能を有する。Si、Al、Oの比率を変えることで、性能が変わる。天然に産出するゼオライトの他に、これまでに多くのゼオライトが合成されており、たとえば固体酸触媒、分離吸着剤、イオン交換剤等の分野で、幅広く用いられている。

このゼオライト粉末をセラミックスや金属の多孔質基板支持体上に製膜したゼオライト膜は、ゼオライトの分子ふるい作用や親和性（疎水性又は親水性）を利用し、浸透気化法によるアルコールと水の分離やガス分離膜として用いられるようになってきている。さまざまな多孔質支持体を用いたゼオライト膜およびその製造方法が提案されている。

ゼオライト膜の合成技術の向上により、蒸留法にかわる分離法として実用化されたA型ゼオライトの親水性を利用したアルコール水溶液からの水選択透過によるアルコールの濃縮方法がある。ただ、A型ゼオライトは耐酸性が、他の高シリカ型ゼオライト

と比較して劣るため、酸性の混合物と水の分離に使用することは困難であった。

また、ゼオライトは、可塑性に乏しいため、膜化する場合、ほとんどの場合は、水熱合成法、すなわち大量の水とアルミニウム源、シリカ源、アルカリ金属、アミン類などの有機結晶化調整剤を適宜目的の生成物ゼオライト組成になるように調合し、オートクレープ等の圧力容器にそれらを封じ込めて、アルミナやムライトなどの多孔質基板やチューブを共存させて過熱することにより、それらの基板上にゼオライト膜を合成している。これらは既存のゼオライト膜であり、優れた特性をもつゼオライト膜の開発が強く望まれており、本発明のゼオライトが考案された。

現在では、バイオマスエタノールの濃縮、半導体の洗浄工程で用いられるイソプロピルアルコールの回収など、ゼオライト膜は主に脱水プロセスの一端を担っている。これらのプロセスで用いられるLTA型ゼオライト膜は、高い透過性・分離性を有しているものの、耐酸性が乏しく、pHが6程度の水溶液の分離に適用することはできない。また、作製したゼオライト膜の約50%は、十分な分離機能を発揮できないとも言われている。これは、ゼオライト膜が多結晶体として形成されるので、分子がゼオライト細孔だけでなく結晶粒子間の空隙内を拡散するためである。

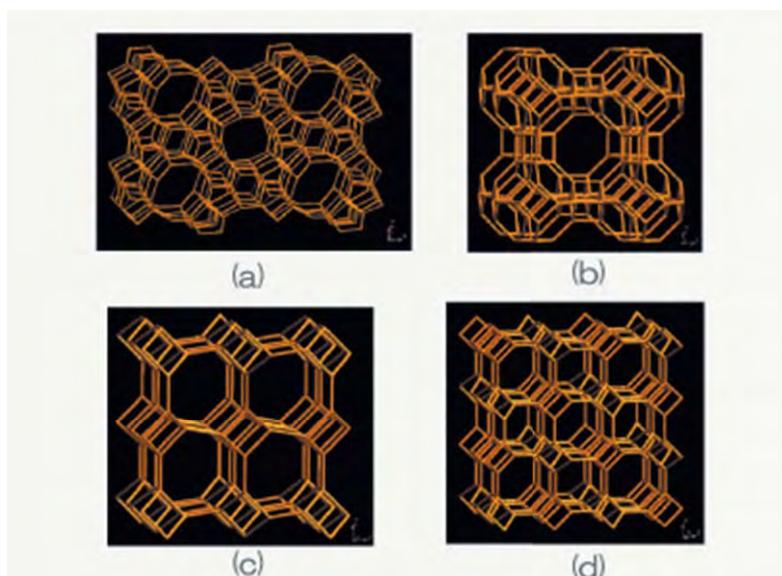


図1 各種ゼオライトの骨格構造 (a) MFI、(b) LTA、(c) PHI、(d) MER

## 特許情報

1. 特許第4348431号 登録2009年07月31日  
(出願2003年11月17日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
高シリカ型 CDS-1 ゼオライト膜及びその製造方法
- ・要約：  
新規な結晶構造を有する高シリカ含有ゼオライト CDS-1 膜又はその製造方法を提供する。

## ◆背景と課題

本発明は、近年高機能性触媒として注目されて折、A型ゼオライトより耐熱性が高く、疎水性の高い、高シリカゼオライトの内従来法では開発することが困難とされていた新規CDS-1ゼオライト膜を簡便に製造する方法を提供し、分子ふるい能及び疎水性/親水性を用いた液体分離や、高耐熱性を有する高性能・高選択な気体分離膜を用いた新技術の実用化が可能となる。

## ◆課題を解決するための手段

CDS-1膜は、その前駆体物質であるPLSを多孔質支持体上に形成せしめ、焼結又は/及び真空処理することによりPLS内のSi-OH基を縮合させてCDS-1膜上に転換することにより製造されるか、又は、あらかじめ合成したCDS-1膜結晶粉末を多孔質支持体に塗布した後、アルカリ及び、シリカ源の含まれた水溶液中で水熱合成することにより、塗布したCDS-1結晶を二時成長させることで膜化し、製造さ

れる。

## 請求項1

化学組成が $\text{Si}_{18-x} \cdot \text{O}_{38} \cdot \text{My} \cdot (\text{TMA}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_w$ で表せ、ナノサイズの一次元微細孔を有する単一層ケイ酸骨格を基本構造として有する結晶性層状ケイ酸塩(PLS膜)を種晶として用いSi-OH基を縮合させて、ケイ素5および8員環を含んだ幾何学的な結晶構造をもつゼオライト(CDS-1)を支持体上に製膜したことを特徴とするゼオライト膜

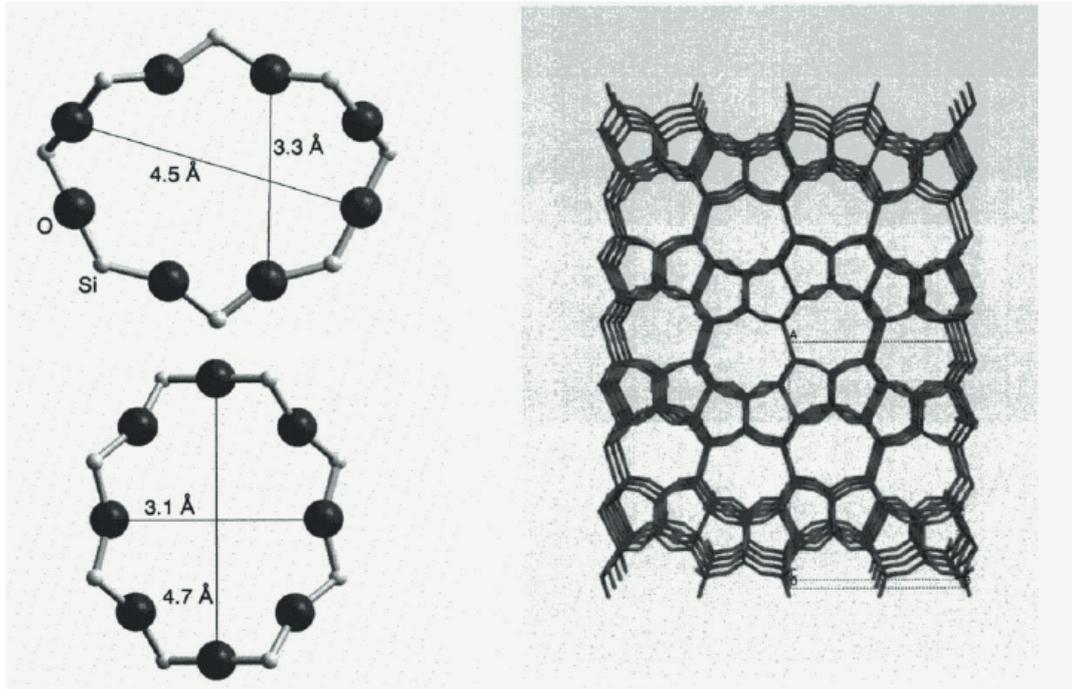
## 請求項2

上記結晶構造において、

- (1) 結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)
- (2) 結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnmm)
- (3) 結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $c=14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)
- (4) 結晶の格子定数が $a=18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b=13.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $c=7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta=90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(空間群P21/m)

であることを特徴とする請求項1に記載のゼオライト膜

以下請求項2-11省略



CDS-1の構造図

# シリカ細孔を利用した タンパク質工場

## 1 紹介する技術とポイント

シリカ細孔内へ複数タンパク質（酵素）を配列することにより新機能の発現

- ①直径2～20 nmの細孔内部に機能の異なる2種類のタンパク質を固定化
- ②細孔内への高密度集積により異種タンパク質間のエネルギー移動効率および安定性の向上を実現

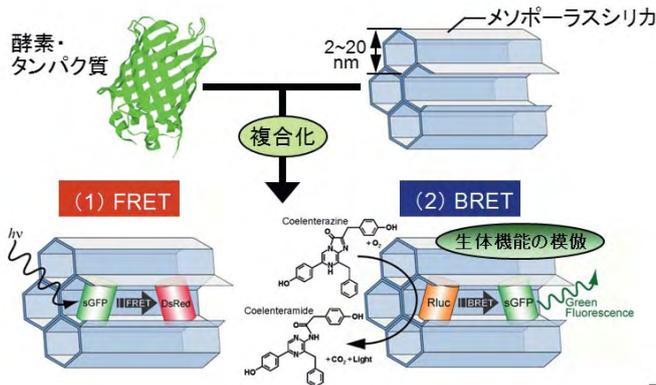
## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

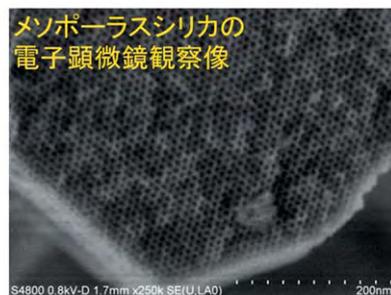
酵素・タンパク質を利用した物質製造プロセスでは、通常ひとつの酵素が使われている。一方、2種類以上の酵素・タンパク質を用いた複雑な反応経路の構築が、バイオ技術分野における触媒反応等の化学反応プロセスへの応用が期待されている。しかし、複数の酵素を同時に利用するには、タンパク質間の凝集体形成やタンパク質分解酵素等の外的環境要因によりタンパク質が失活し、反応が阻害されることが多かった。

### 2. 本技術

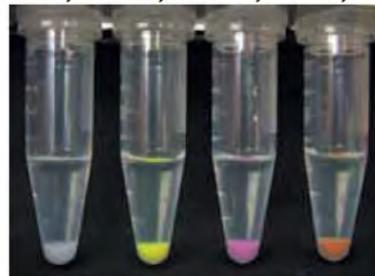
メソポーラスシリカの規則性細孔の内部に異種のタンパク質を内包することで、タンパク質の立体構造を安定に保持した状態で単分散集積する。本手法では、10 nm以内に近接した状態で集積可能で、異種タンパク質間の反応効率（例えば、エネルギー移動効率（**図1、2**））を向上でき、さらに外的要因によるタンパク質の分解などを抑制しながら安定に酵素活性を発現できる。本技術は、生体機能を模倣した異種酵素・タンパク質による新しい反応場・化学反応システムの構築に寄与できる。



**図1** メソポーラスシリカの細孔内部に吸着した(1)蛍光性異種タンパク質 (sGFP及びDsRed) の間で生じる蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) および(2)発光性酵素 (Rluc) と蛍光性タンパク質 (sGFP) の間で生じる生物発光共鳴エネルギー移動 (BRET)



a) b) c) d)



**図2** 緩衝溶液中でのメソポーラスシリカータンパク質複合体 (未励起時)  
a) シリカ粉体のみ  
b) sGFPを内包したシリカ  
c) DsRedを内包したシリカ  
d) sGFP及びDsRed (異種タンパク質) を内包したシリカ

**メソポーラスシリカ:**シリカを材質として作製された均一で規則的な細孔をもつ物質。直径2-20 nm程度の細孔と大きな比表面積を持ち、タンパク質やDNAなどの巨大分子を取り込める

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・食品関連機能性化学品および医薬中間体等の高効率合成（バイオリクター）</li> <li>・環境および健康の迅速診断（バイオセンサー）</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・メソポーラスシリカの細孔径・形状制御および量産化技術</li> <li>・細孔内壁の化学修飾等による表面改質技術</li> </ul>           |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・メソポーラスシリカ-酵素・タンパク質複合体の耐熱性および耐久性の検証</li> <li>・従来の微生物発酵技術等と比較したコスト検証</li> </ul> |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・タンパク質のサイズに合致した細孔径(直径2～20 nm)を有するメソポーラスシリカの細孔内部に個々のタンパク質を導入することで、タンパク質間の凝集体形成による変性を抑制しながら、単分散かつタンパク機能を保持した状態での固定化が可能になる。</li> <li>・シリカ細孔内へ固定化した複数の酵素・タンパク質は高密度（互いの距離10 nm以内）に集積化されているため、異種タンパク質間の物質移動距離が短くなり、多段階酵素反応の反応効率（例えば、エネルギー移動効率等）を飛躍的に向上できる。</li> <li>・シリカ細孔内への固定化により酵素の耐環境性（外的要因によるタンパク質分解の抑制等）を向上できる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・シリカ細孔内に複数の異種酵素・タンパク質を配列化し、生体機能を模倣した低環境負荷型の新しい反応場・化学反応システムを構築する。</li> <li>・シリカ細孔内に固定化した酵素・タンパク質は耐熱性・耐久性が向上するとともに、多段階酵素反応を円滑に進行できるようになるため、バイオリクターやセンサーの高性能化を実現できる。</li> </ul>   |

## 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | なし   |
| ②出願中特許      | 1. 特開2008-143892 シリカ系メソ多孔体材料—ヘテロ蛋白質複合体及びその製造方法 |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可                                  |

## 6 研究者情報

所属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
 氏名：松浦 俊一 / Shun-ichi MATSUURA  
 連絡先：E-mail: matsuura-shunichi@aist.go.jp

### 概要

本技術は、メソポーラスシリカ材料の規則性細孔内部に触媒機能または蛍光・発光性等の機能を有する異種タンパク質を、安定に活性を保持して、且つ大きな吸着量で吸着担持させたメソポーラスシリカ-異種タンパク質複合体の製造方法を提供し、異種機能の集積化により反応効率等を向上させるものである。

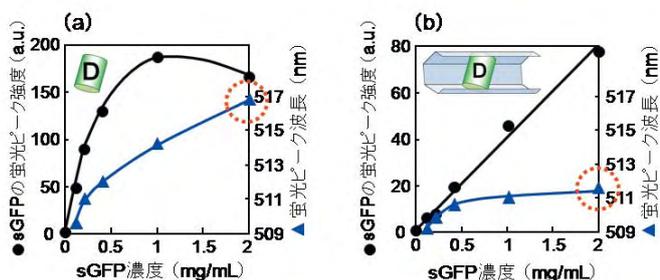
### 1. 特長

1. 本技術は、高濃度タンパク質の凝集による失活を抑制し、シリカ細孔内において個々のタンパク質を分散させた状態で安定に固定化できる。例として、蛍光性タンパク質の場合、細孔内に固定化していないタンパク質は高濃度領域において蛍光活性の低下と変性にもなう蛍光波長のレッドシフトを示すが、細孔内に内包したタンパク質は、高濃度領域においても適切な蛍光活性と波長を維持できる (図A)。このように、タンパク質を高濃度集積させて比活性を高くしたメソポーラスシリカ-異種タンパク質複合体を構築できるため、複数のタンパク質及び酵素を用いた多段階化学反応場を提供できると考えられる。

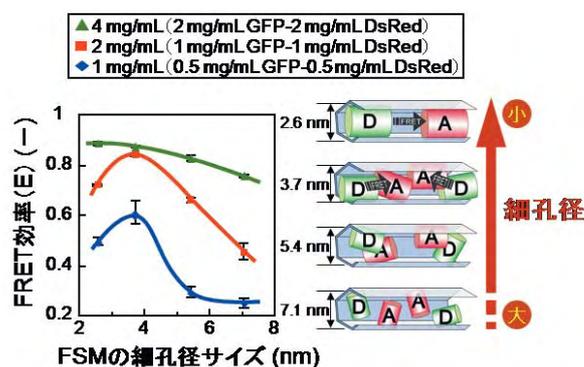
2. シリカ細孔内へ固定化した異種の酵素・タンパ

ク質は10 nm以内に近接した状態で高密度に集積化できるため、異種タンパク質間の物質移動距離が短くなり、その結果、多段階酵素反応の反応効率を飛躍的に向上できる。蛍光性異種タンパク質を例に挙げると、タンパク質間の相互作用は蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) を検出することにより解析できる。異種タンパク質の濃度が増大しシリカ細孔内での異種タンパク質の距離が縮まることで、エネルギー移動効率が増大する。さらに、細孔径の違いにより細孔内におけるタンパク質の配向を変化でき、これにより、至適のエネルギー移動効率に制御することが可能である (図B)。

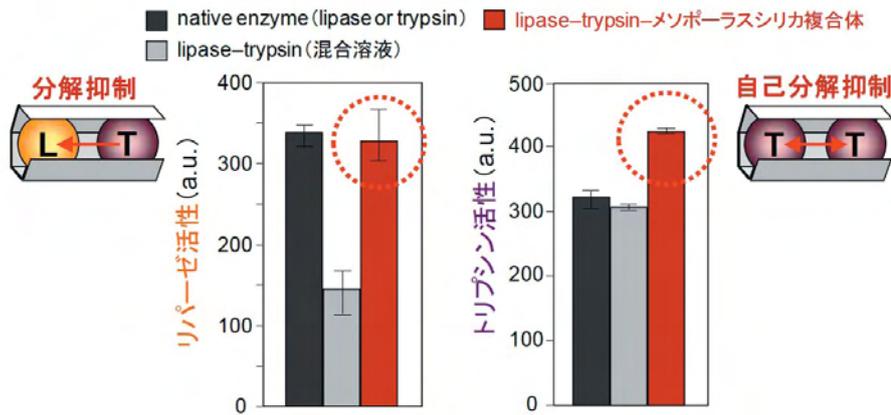
3. シリカ細孔内への固定化により異種酵素の耐環境性 (外的要因によるタンパク質分解の抑制等) が向上し、さらに異種の酵素活性を安定に発現可能な複合体を提供できる (図C)。



図A メソポーラスシリカによる凝集体形成の抑制効果: (a) 蛍光性タンパク質sGFPのみ, (b) メソポーラスシリカ-sGFP複合体 (Matsuura, S. et al. (2008) *Bioconjug. Chem.* 19, 10-14)



図B エネルギー移動効率に与えるシリカ細孔径の影響 (Matsuura, S. et al. (2010) *Micropor. Mesopor. Mat.* 131, 245-251)

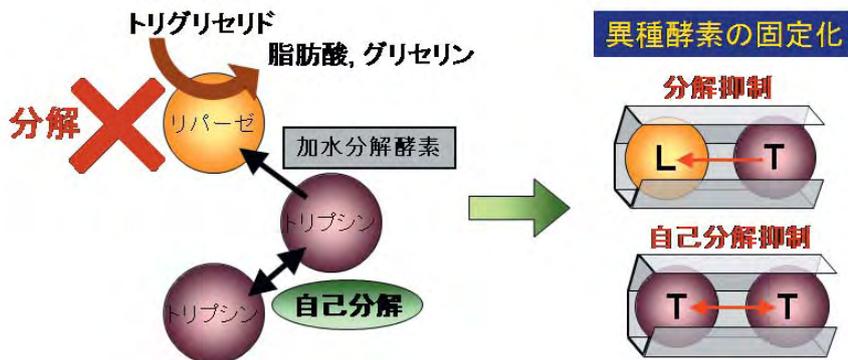


図C シリカ細孔内への固定化による異種酵素の安定性向上  
(Matsuura, S. et al. (2010) *Micropor. Mesopor. Mater.* 127, 61-66)

## 2. 本技術の背景

従来技術では、例えば、SBA、MCM、FSMタイプ等のメソポーラスシリカ材料の細孔内部に、一種類のタンパク質、すなわち、ホモタンパク質を吸着させ、活性を安定に保持させること等の特徴を有する人工的なシリカタンパク質複合体の開発が進められている。しかしながら、既往の研究では、メソポーラスシリカホモタンパク質複合体に関する報告は多数なされているが、メソポーラスシリカの細孔内部に2種類以上の性質の異なる異種のタンパク質や酵素を集積するという、メソポーラスシリカ異種

タンパク質複合体に関する研究成果については報告がなかった。そのため、当技術分野においては、メソポーラスシリカの細孔内部において、異種タンパク質を集積させると同時に、それが達成されたことの実験的証明と証明手法の提案・開発が強く要請されていた。このような状況の中で、本技術により、異種酵素・タンパク質間で生じるエネルギー移動を指標とした分子間相互作用の観測によってシリカ細孔内での高密度集積化を証明し、更に、外的要因によるタンパク質の分解等を抑制しながら異種の酵素活性を安定に発現できる担持手法と成り得ることを示した(図D)。



図D シリカ細孔内への固定化による異種酵素の安定性向上

### 特許情報

1. 特開2008-143892 公開平成20年6月26日

(出願平成19年11月15日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称  
シリカ系メソ多孔体材料 - ヘテロ蛋白質複合体  
及びその製造方法

・要約  
シリカ系メソ多孔体 (FSM) の細孔内部に性質の異なる少なくとも二種類のヘテロ蛋白質を備える蛋白質内包複合体であって、蛋白質が FSM の細孔内に吸着され、分散した状態で安定に固定されており、上記二種類のヘテロ蛋白質がヘテロ蛋白質間で相互作用を示すように近接した状態にあり、高密度に集積した蛋白質として、FSM の細孔内に吸着されていることからなるヘテロ蛋白質複合体、その製造方法、及び複合体からなり、機能性を有するヘテロ蛋白質を FSM の細孔内に安定に、且つ分散した状態で吸着させ、その活性を安定に保持させた機能性部材。

#### ◆背景

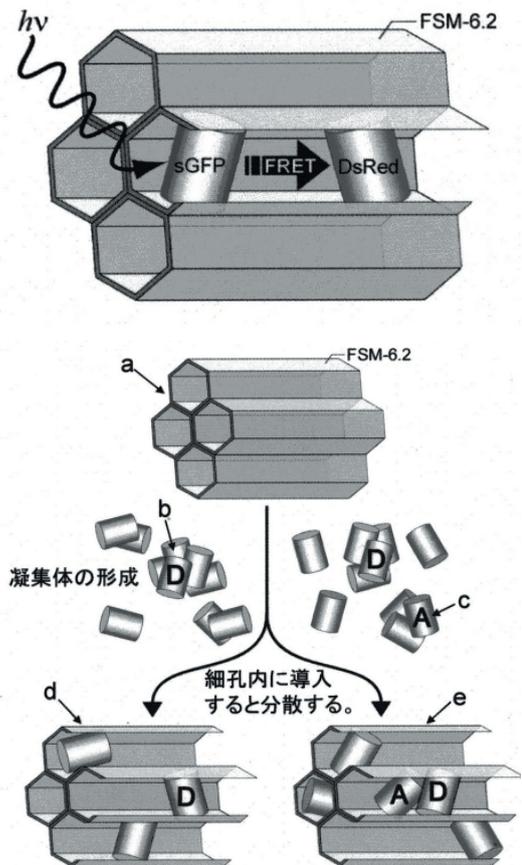
サブユニット蛋白質を代表とするヘテロ蛋白質は、生体内での様々な化学反応における反応経路を提供しており、この精細緻密な反応を人工的な蛋白質複合体を用いて再現する手法の開発が、例えば、バイオ技術分野における触媒反応等の化学反応プロセスへの応用に向けて期待されている。ここで、既往の研究では、シリカ系メソ多孔体材料-ホモ蛋白質複合体に関する報告が多数なされているが、シリカ系メソ多孔体材料の細孔内部に二種類以上の性質の異なるヘテロ蛋白質を集積するという、シリカ系メソ多孔体材料-ヘテロ蛋白質複合体に関する研究成果については未だ報告がない。

#### ◆発明が解決しようとする課題

未処理又はアルコール処理したシリカ系メソ多孔体の細孔内部に蛍光性又は発光性等の機能性を有するヘテロ蛋白質を、安定に、活性を保持して、且つ大きな吸着量で吸着担持させた新規シリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体、その製造方法、及び、その用途を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

未処理あるは特定のアルコールによって表面を処理したシリカ系メソ多孔体の細孔内部に、少なくとも二種類のヘテロ蛋白質を吸着させ、細孔内部にヘテロ蛋白質を内包させたシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体を形成させる。



**請求項1**

シリカ系メソ多孔体の細孔内部に性質の異なる少なくとも二種類のヘテロ蛋白質を備える蛋白質内包複合体であって、蛋白質が前記シリカ系メソ多孔体の細孔内に吸着され、分散した状態で細孔内に安定に固定されており、上記二種類のヘテロ蛋白質がヘテロ蛋白質間で相互作用を示すように近接した状態にある、ことを特徴とするシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体。

**請求項2**

前記シリカ系メソ多孔体 (FSM) が、(1) ケイ素原子と酸素原子を必須成分として含む化合物の多孔体であり、(2) 細孔のサイズが直径で2～50 nmであり、(3) 全細孔容積が0.1～1.5 ml/gであり、(4) 比表面積が200～1500 m<sup>2</sup>である、請求項1に記載のシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体。

**請求項3**

前記シリカ系メソ多孔体が、アルコールで熱処理されたアルコール処理FSMで、アルコキシ基を有している、請求項1又は2に記載のシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体。

・以下、請求項4から請求項10まで省略。

**請求項11**

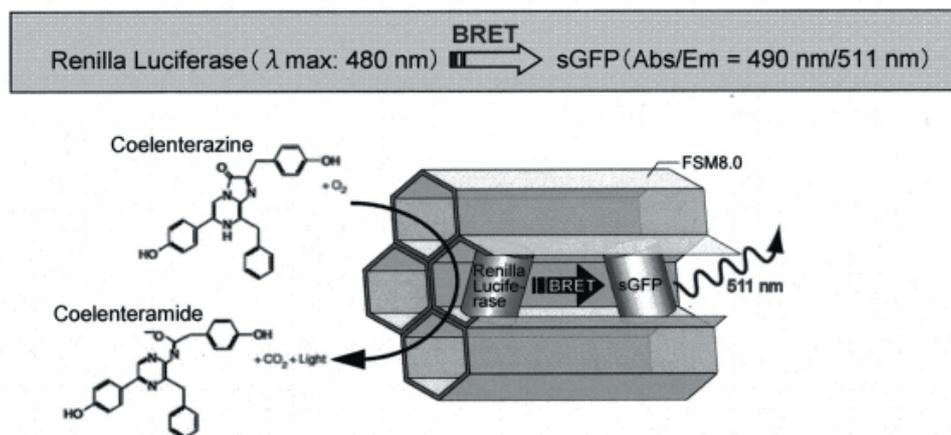
アルコール処理又は未処理のシリカ系メソ多孔体の細孔内部に性質の異なる少なくとも二種類のヘテロ蛋白質を吸着させ、分散した状態で細孔内に安定に固定させることにより上記二種類のヘテロ蛋白質がヘテロ蛋白質間で相互作用を示すように近接した状態にあるヘテロ蛋白質内包複合体を作製することを特徴とするシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体の製造方法。

**請求項12**

シリカ系メソ多孔体の中心細孔直径を変えることにより、ヘテロ蛋白質の向きを制御する、請求項11記載の製造方法。

**請求項13**

請求項1から9のいずれかに記載のシリカ系メソ多孔体-ヘテロ蛋白質複合体からなり、機能性を有するヘテロ蛋白質をシリカ系メソ多孔体の細孔内に安定に、且つ分散した状態で吸着、保持させたことを特徴とするヘテロ蛋白質内包機能性部材。



# 水溶媒でもできる クロスカップリング反応装置

## 1 紹介する技術とポイント

高温高压水を媒体として、マイクロリアクターを用いた超高速有機合成法

超臨界水を含む高温高压水を媒体とした精密有機合成法

高温高压マイクロリアクターにより、

- 1) サブミリ秒オーダーの反応温度制御
- 2) ミリ秒オーダーの反応時間制御
- 3) サブ秒オーダーの反応時間

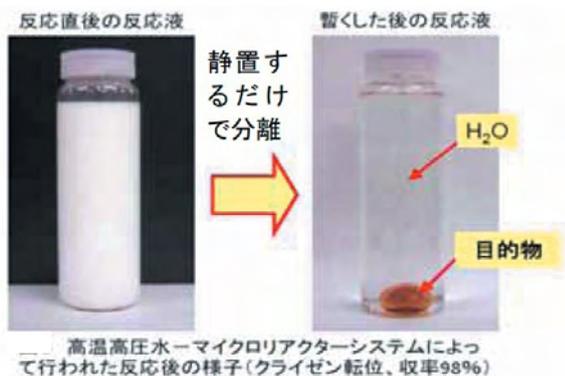
## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

水を374℃、22 MPa以上の高温高压にすると、液体でも気体でもない超臨界流体になる。超臨界水は、有機化合物を溶解させる性質を持ち、様々な反応がおこなえる。しかし、この高温高压状態を精密に作り出す技術の不足により、分解反応を中心とした用途に限られてきた。

### 2. 本技術

耐高温高压性のマイクロリアクターを用いること



### “超”コンパクト高温高压水-マイクロリアクターシステム(3ポンプシステム)



仕様:

- ・ 最高温度: 500℃※
- ・ 最高圧力: 50MPa※
- ・ 最大流量: 30mL/分※
- ・ 消費電力: 2000W以下
- ・ 大きさ : 65cm × 45cm × 45cm(段ボールの箱ぐらい)
- ※圧力、温度、流量は、目的に合わせて変更が可能

特徴

- ・ 従来のラボスケールでの装置とほぼ同等以上の性能。
- ・ 大きさは従来より大幅に小型化。
- ・ 消費電力も少なく、操作・メンテナンス等も簡便な構造。
- ・ 高温高压水-マイクロリアクターを使った多くのアプリケーションに適用。
- ・ 販売...予定しています。

で、室温から400℃への加温そして冷却がサブミリ秒オーダーで制御することが可能となった。更に、マイクロリアクターの採用により、従来の高温高压装置は、大がかりで制御が難しいというイメージを覆すコンパクトな装置が完成した。

- 1) “超”高速で高効率な有機反応・合成が可能
- 2) “超”コンパクトな反応システム。簡単な操作で反応が実施できる。
- 3) “超”グリーン。水が媒体。

現在は、下記の反応例があり、順次ラインナップは増えている。

- 触媒反応：クロスカップリング(園頭反応、溝呂木-ヘック反応、鈴木-宮浦反応)
- 転位反応：コーブ転位、クライゼン転位、ベックマン転位、ピナコール/ピナコロン転位など
- 付加反応：ディールス・アルダー反応、水和反応、ハロゲン化、マイケル付加反応、アミド化、エステル化など
- 置換反応：ニトロ化、ハロゲン化、アミノ化など
- 酸化還元：酸素酸化、硝酸酸化、水添、ヒドラジン還元、○脱離反応：脱水反応

※当該システムは、数百グラム規模のラボスケールの装置だが、必要に応じて、数キログラムから、更には装置メーカーの協力で1万トンオーダーの製造装置の開発も可能。

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・従来の有機合成の概念を超える有機合成技術。(教科書に載るレベル)
  - ・海外の追従を許さない、海外に負けない物質製造技術
  - ・有機合成に関わる製造プロセス全般(石油化学、医薬品製造、電子材料製造、高分子材料製造、その他有機化合物系材料)
  - ・脱有機溶媒、省エネルギーでクリーンな反応技術
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・更なる反応例の追加、データベース化。
  - ・反応に付随する後処理工程(抽出、分離、精製など)とのマッチング。
  - ・実生産の実績。
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・実生産に関わる実績  
安定稼働、エネルギー、コスト等の検証は、反応毎に進んでいる。事業化に向けて、数百グラム～1万トンクラスの製造の技術も大方目途が立っている。事業化に向けた取り組みは、複数社と其々の共同研究の中で進めている。少なくとも5年以内には事業化例が出るものと予想。ただ、製造技術であるため、なかなか表に出て、PR出来るチャンスが少ないのが悩み。

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・“超” 高速で高効率な有機反応・合成が可能です。
  - ・“超” コンパクトな反応システムです。
  - ・“超” グリーンです。水が媒体です。
- 
- ②目的及び効果
- ・今までの有機合成の概念を超える新しい有機合成技術です。
  - ・まだまだ開発すべき多くの合成例が残っています。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- 1.特許第4753174号 高温高压水超高速有機化合物合成方法で使用する高温高压反応装置
  - 2.特許第4753175号 高温高压水を用いる炭素-炭素カップリング法
- 
- ②出願中特許
- 特願2006-03032、特願2006-030326、特願2006-030327、特願2006-127111、特願2006-101070、特願2006-101218、特願2007-095644、特願2007-096927、特願2007-311802、特願2008-175116、特願2008-280451、特願2008-280452、特願2009-098504、PCT/JP2009/007314、特願2010-097441、特願2010-198413など多数。今後も順次出願、そして論文でも発表して行きます。

③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
氏 名：川波 肇 / Hajime KAWANAMI  
連絡先：E-mail: h-kawanami@aist.go.jp

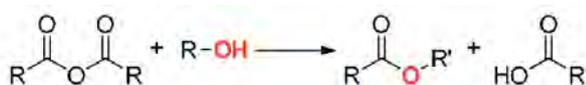
### 概要

産総研では、高温高圧水-マイクロリアクター技術による超高速有機合成法を研究開発している。高温高圧を精密な時空間制御された状態で高温高圧状態を扱えるハードが実現したことにより、各種反応というソフトの開発が可能になった。この技術をコア技術として、超臨界水を含む高温高圧水を用いて、様々な有機化合物（化成品、医農薬品、各種中間体等）、有機材料、高分子材料の高効率合成技術をしている。即ち、この技術をもって、環境にやさしいコンパクトで効率の良い革新的な物質製造プロセスの構築を進めている。

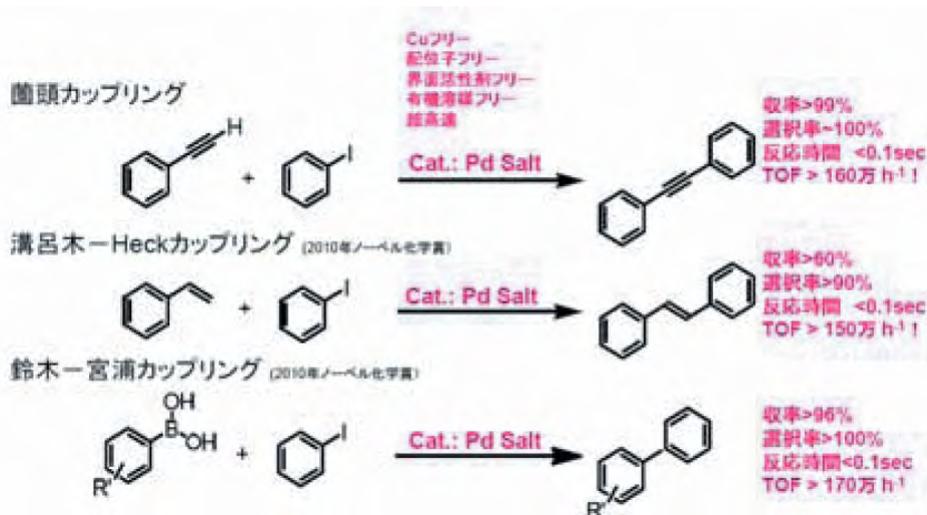
### 1. 特長

1. 媒体は水。
2. 通常反応は、ミリ秒オーダーから数分で終わる。
3. 流通式のため、(現状の技術で) 数百グラム~1万トン規模の製造に対応できる。
4. 多くの有機反応に適応可能な汎用的かつ新しい方法である。

●反応例1) アシル化 (エステル化)



●反応例2)



脂肪族系、芳香族系いずれの系に対しても適応可能。

反応時間:10秒、収率:98%~、選択率:99%以上。

●反応例2) クロスカップリング (鈴木カップリング、 Heckカップリング、 菌頭カップリング等)  
反応時間:0.1秒オーダー、収率99%~ (※ Heckカップリングは、異性体もあり、60%以上)。

●その他転位、脱水、酸化・還元、様々な有機反応が可能。現在は、30種類ほどの例がある。

●反応装置 (ハード) の開発も行っている。例えば、みかん箱程度の大きさながら、省エネルギーで、簡単な操作で連続反応が可能で、500℃、50 MPaの条件で、数百グラムオーダーの合成が可能。

## 2. 本技術開発の背景

全ての物質は、高温高压になると、性質が大きく変わり、水もその例に漏れない。特に水は、極性が大きく変化することが特徴で、臨界点374℃、22 MPaより高温高压の超臨界流体になると、これまで溶解していた塩化ナトリウムなど塩類の溶解度は下がり、逆に有機化合物の溶解度は大きく上がる。更に水のイオン積 ( $[H^+] \times [OH^-]$ ) も大きく変化し、常温常圧では、 $10^{-14}$  だった値が、臨界点より少し低い亜臨界流体では、 $10^{-11}$  近くまで増大し、一方超臨界流体になると、 $10^{-20}$  まで下がる。自然界では、深海の熱水噴出孔や海底火山などの付近が、このような高温高压水の状態になる。私たちは、この高温高压水を使った様々な有機反応を研究・解明することで、今までにない革新的な物質合成技術の開発を進めている。

従来は、水熱合成法として、超臨界水より温度・

圧力の低い領域での化学として無機反応を含めた多くの報告例があった。これに対し、我々は、より高温高压領域での反応技術とノウハウを駆使して、超臨界領域を含む幅広い領域の水の性質を余りなく利用する検討してきた。しかし、バッチ式で行う限り、高温高压条件に達する前に、多くの有機化合物は加水分解などで分解してしまい、目的の反応条件に達する頃には、原料が消費されてしまう。そのため、特に精密な有機合成には不向きであることが一般的な見解であった。その問題を一気に解決したのが、高温高压とマイクロリアクターの融合技術である。

高温高压水-マイクロリアクターの融合技術により、離散的な温度可変・安定した温度・圧力制御・精密な反応制御が可能となった(図1)。即ち、室温から400℃までの昇温・降温がミリ秒オーダーで可能となり、同時に反応時間も、同じくミリ秒オーダーでの制御が可能である(図2)。これにより、副生成物の生成を限りなく抑制させつつ、目的の反応を優先的に起こさせ、反応時間を精密に制御することで、従来では困難だった多くの反応が可能になる上、分離精製等も簡便になった(図3)。

当該技術は、各種反応に対応できることから、現在は、耐高温高压水の固定化触媒を新たに開発し、特に高付加価値物質の合成をターゲットとして、それらに必要な各種反応を検討している。更に、従来の10倍以上の混合効率を実現した高温高压マイクロリアクターを開発することで、反応システムの小型化など、更なる効率化を図っている。

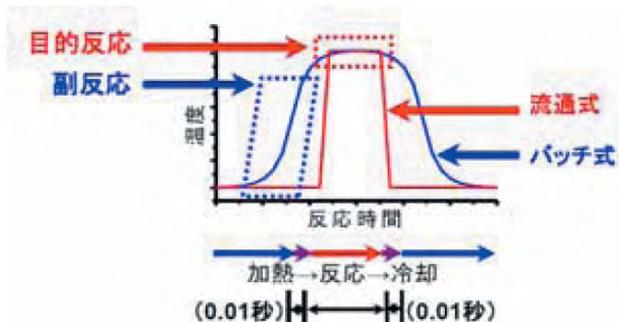


図1 バッチ式(青線)および高温高压水-マイクロリアクターシステム(赤線)による温度プロフィール。

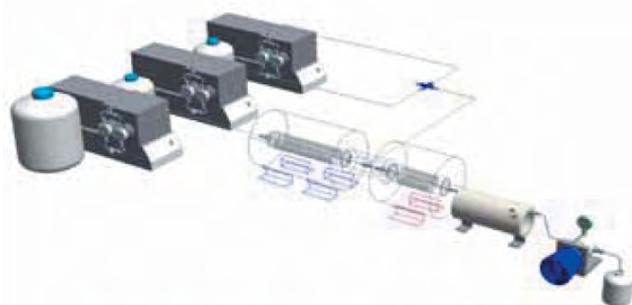


図2 高温高压水-マイクロリアクターの基本システム図



図3 高温高压水-マイクロリアクターシステムによって行われた反応後の様子(クライゼン転位、収率98%)

### 特許情報

#### 1. 特許第4753174号 登録平成23年6月3日 (出願平成17年7月8日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
高温高压水超高速有機化合物合成方法で使用する高温高压反応装置
- ・ 要約  
水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にする混合場と、懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる反応場との多段プロセスにより合成することを特徴とする高温高压水を反応媒体とする有機化合物製造装置。

#### ◆背景

近年、環境問題の高まりから、脱有機溶媒を目指した有機合成方法の開発が盛んである。具体的にはその手法として、例えば、1) 超臨界二酸化炭素を用いる手法、2) イオン性液体を用いる手法、及び3) 水を媒体に用いる手法、等が検討されている。しかし、これらの手法において、反応に用いる物質が超臨界二酸化炭素や水に対して難溶性であることや、反応時間や抽出等で手間がかかるといった問題を抱えている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

原料以外の有機物は一切用いない水のみを反応媒体とする反応系で、短時間に、高収率、高選択率で、

有機化合物を製造する方法で使用する製造装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

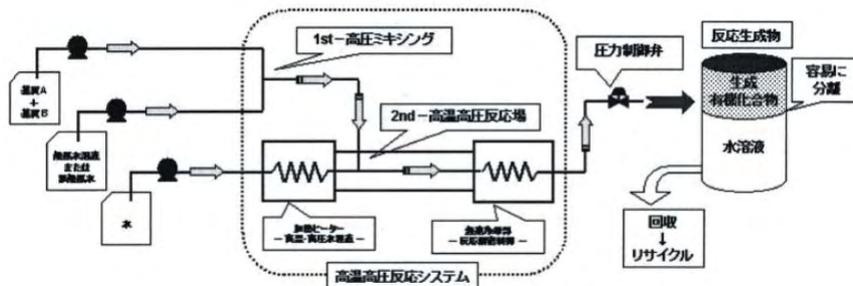
水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にする混合場と、超臨界水を用いた高温高压水条件下で懸濁状態の基質を反応させる反応場との多段プロセスを用いる。

#### 請求項1

高温高压水を反応媒体とする反応場で有機化合物を製造する方法において、水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にする混合場と、上記懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる反応場との多段工程により有機化合物を合成する有機化合物の製造装置であって、

高温高压水が、100℃以上420℃以下又は200℃以上420℃以下、圧力が常圧以上40MPa以下の高温高压水であること、混合、及び、反応を行う手段が、マイクロ空間デバイスであること、反応が、ヘック反応、園頭カップリング反応、又は鈴木カップリング反応であること、上記装置が、水と反応基質を含む反応系を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にするミキシング手段と、上記懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる高温高压反応場手段を多段に設けたものであること、を特徴とする高温高压反応装置。

・以下、請求項2から請求項11は省略。



## 2. 特許第4753175号 登録平成23年6月3日

(出願平成17年7月11日)

・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称

高温高压水を用いる炭素-炭素カップリング法

・要約

水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にする混合場と、上記懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる反応場との多段プロセスにより有機化合物の炭素-炭素結合を形成することを特徴とする高温高压水を反応媒体とする反応場で有機化合物の炭素-炭素結合を形成する方法。

## ◆背景

上記1. と同じ

## ◆発明が解決しようとする課題

上記1. と同じ

## ◆課題を解決するための手段

上記1. と同じ

## 請求項1

高温高压水を反応媒体とする反応場で有機化合物の炭素-炭素結合を形成する方法であって、水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含

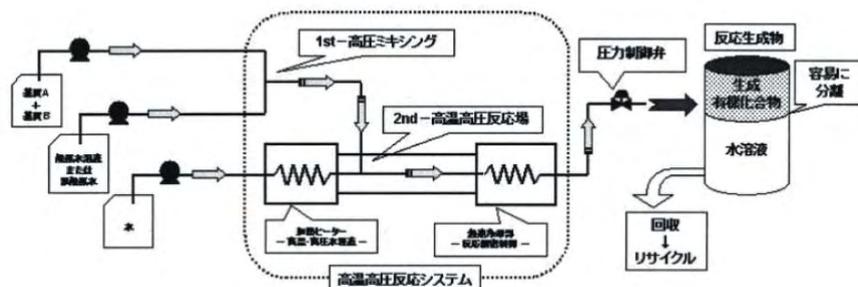
む懸濁液にする混合場と、上記懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる反応場との多段プロセスにより有機化合物の炭素-炭素結合を形成する有機化合物の反応方法であって、

1) 高温高压水が、100℃以上420℃以下又は200℃以上420℃以下、圧力が常圧以上40 MPa以下の高温高压水であり、2) 混合、及び反応を行う手段が、マイクロ空間デバイスであり、3) 反応が、末端にオレフィン又はエチニル基を有する化合物とハロゲン化アルキルあるいはハロゲン化アリールを反応させて炭素-炭素結合を形成する反応、有機ハロゲン化物と有機ホウ素化合物とのクロスカップリングにより炭素-炭素結合を形成する反応、又は水酸化ホウ素あるいはアルコキシホウ素を置換基に有するアリールあるいはビニル化合物とハロゲンを有するアリールあるいはビニル化合物とを反応させて炭素-炭素結合を形成する反応である、ことを特徴とする有機化合物の反応方法。

## 請求項2

マイクロ空間デバイス混合機を用いて、水と反応基質を混合してエマルジョン状態や分散状態を含む懸濁液にするミキシング工程と、上記懸濁状態の基質を高温高压水条件下で反応させる高温高压反応工程により有機化合物の炭素-炭素結合を形成する請求項1に記載の方法。

・以下、請求項3から請求項7は省略。



# 様々な溶媒に再分散できる ポリイミドナノ粒子

## 1 紹介する技術とポイント

### マイクロリアクターを用いた高効率連続製造技術

最大1時間に14グラム作製可能

分散媒の分離が容易で再利用可能

分散媒の分離に伴う濃縮により固液分離が容易

## 2 技術説明

ポリイミドは、スーパーエンジニアリングプラスチックの一種で、高耐熱性(350～450℃)、高強度・高弾性、耐溶剤性(アルカリ以外には不溶)等の優れた性質を持っている。

### 1. 今までの方法

溶液中で微小サイズの粒子を作製する際には、希薄な条件で作製することが必須であるため(凝集やサイズが大きくなる)、溶媒を大量に使用しなければならない。つまり、大量に微粒子粉末を得ようとすると、作製する微粒子分散液も大量になり固液分離に長時間を要す。また、微小サイズの粒子を得るためには、微粒子析出時の攪拌が重要であり、スケールアップも難しい。

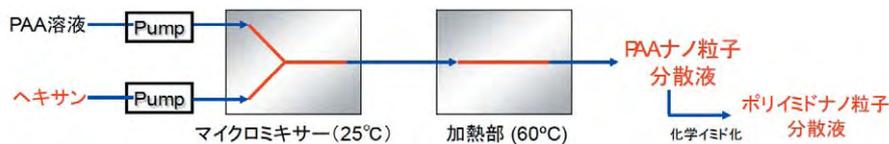
### 2. 本技術

分散媒と原料(ポリアミド酸、PAA) 溶媒が互いに混和する条件で、PAAをナノ粒子として再沈澱させ、

その後、脱水環化によりポリイミド(PI)へと転化させてPIナノ粒子を作製する。

分散媒と原料溶媒が室温では互いに混和せず、高温(50℃以上)では混和するという特性を利用して、高温での単一相中でポリイミドナノ粒子を作製、室温での二相状態で固液分離操作を行っている。これにより、分散媒の除去が容易であり、再利用できる。また、ナノ粒子は凝集体として少量の溶媒中に得られるので、従来、困難であったろ過による固液分離が可能となり、短時間で固体を得られる。(例えば、分散媒はn-ヘキサン、原料の溶媒はN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc))

連続製造において、マイクロミキサー部では、粒子の元となるマイクロエマルジョンの作製のみで、粒子生成を行っていないので閉塞も起こらない。現時点では最大1時間に14グラムのナノ粒子分散液を作製できる。得られた凝集体は、プロパノール、アセトン、ジエチルエーテル、ピリジン、トルエン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の各種溶媒に再分散できる。



## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 試薬メーカー</li> <li>・ ポリイミドフィルム製造メーカー（フィルム作製時に出るPAA溶液残渣を利用可能なため）</li> <li>・ 微粒子として利用する場合は、フィルム改質用フィラー、触媒担体、トナー添加剤、炭素材料のための前駆体</li> <li>・ 機能性を付与した場合、low-kフィラー、触媒</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ ポリアミド酸からポリイミドへの転化操作を連続的に行う技術</li> </ul>   |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 長時間連続運転の検証</li> </ul>   |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ プロパノール、アセトン、ジエチルエーテル、ピリジン、トルエン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、酢酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の各種溶媒に再分散可能なポリイミド凝集体</li> <li>・ 最大14グラム/時間で連続作製できる</li> <li>・ 分散媒の回収が容易で再利用できる</li> <li>・ 分散媒回収後には、1/10程度まで減少した溶媒中にポリイミドナノ粒子凝集体が生成するので、従来不可能であったろ過による固液分離が可能で、高効率な製造プロセスを実現できる</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 連続的にポリイミドナノ粒子を作製できる</li> <li>・ 最終的な凝集体を得るまでの時間、使用溶媒量などの高効率化</li> <li>・ 各種溶媒に再分散可能なポリイミドナノ粒子凝集体の提供</li> </ul>   |

## 5 特許関連情報

- |             |   |
|-------------|---|
| ①権利化済特許     | なし  |
| ②出願中特許      | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特開2010-001337 ポリイミド凝集体の製造方法</li> <li>2. 特開2010-038024 ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子の連続製造法</li> </ol> |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可   |

## 6 研究者情報

所属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
 氏名：石坂 孝之 / Takayuki ISHIZAKA  
 連絡先：E-mail: t-ishizaka@aist.go.jp

### 概要

産総研では、ポリイミド (PI) ナノ粒子の高効率連続製造法を研究開発してきた。本技術は、以下の特長がある

1. 閉塞が起こりにくい連続製造法
  2. 分散液作製後、冷却することで分散媒と原料溶媒が相分離し、分散媒を回収、再利用可能
  3. 分散媒回収後は、PI ナノ粒子凝集体を含む少量の液体を処理すれば良いため、固液分離が容易
  4. 最終的に得られた凝集体粉末は各種溶媒に再分散可能
- 今回、開発した技術により、ポリイミドナノ粒子凝集体粉末の高効率大量製造を可能にした。

### 1. 特長

- ・ポリイミドナノ粒子は、バルクフィルムと同等の耐熱性、耐溶剤性がある。
- ・アミンと反応させることで、イミド環に開環付加するため、粒子表面に任意の置換基を持たせることができる。
- ・粒子サイズは、100 ~ 300 nm
- ・ポリイミドの種類を問わず微粒子にできる。

### 2. 開発の背景

ポリイミドは高い耐熱性、高強度、高弾性、耐溶剤性等の優れた特性を有していることから、過酷な条件で使用される材料として用いられている。使用形態は主としてフィルムやバルク成形体である。しかし、ナノ粒子という形態においても、触媒担体、吸着剤、トナー添加剤、炭素材料、フィルム添加剤等の様々な分野で利用可能である。しかし、ポリイミド微粒子を作製する手法は下記のように数例しか報告されていない。

1. 高温の1-メチル-2ピロリドン (NMP) にポリイミドを溶解させた後に徐冷  
(可溶性のPIのみ適用可能)
2. PI溶液中に貧溶媒を添加  
(可溶性のPIにのみ適用可能)
3. PIの前駆体ポリマーであるポリアミド酸(PAA)を、

溶液状態でイミド化させることにより微粒子として析出

(nmオーダーの粒子は得られない)

4. PAA粒子を2種のモノマーから沈澱重合で作製した後、イミド化

(保存が面倒なモノマーを出発原料として使用、微粒子内に機能性物質等の添加が困難)

5. PAA溶液を貧溶媒に添加し、PAA微粒子として再沈澱させた後、イミド化

(本技術のベースとなる技術、微粒子内に機能性物質等の添加が可能、バッチ法)

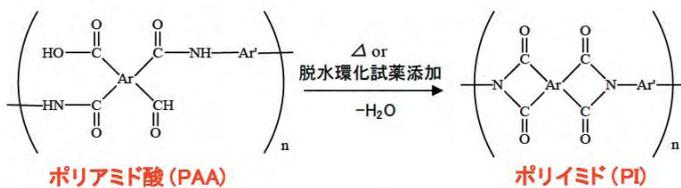
溶液中で微小サイズの粒子を作製する際には、希薄な条件で作製することが必須であるため(凝集やサイズが大きくなってしまふ)、溶媒を大量に使用しなければならない。つまり、大量に微粒子粉末を得ようとする、作製する微粒子分散液も大量になってしまい固液分離に長時間を要してしまう。また、微小サイズの粒子を得るためには、微粒子析出時の攪拌が重要であり、スケールアップも難しくなる。以上のように、これまで工業化による大量製造に耐えうるプロセスは皆無であった。本技術により、連続製造、ナンバリングアップによる大量製造が容易となった。また、分散媒を再利用可能であることによる使用溶媒の削減、ナノ粒子凝集体生成、濃縮による固液分離の短縮化を達成した。

### 3. 本技術の背景

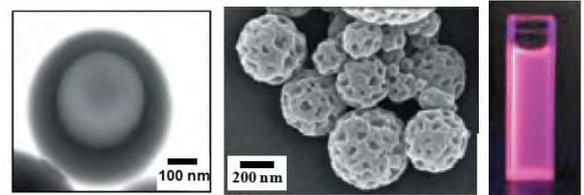
本技術は、再沈法と呼ばれる再沈澱作用を利用した微粒子作製法がベースとなっている。再沈法によるPIナノ粒子の作製法を簡単に説明すると、原料であるPAA溶液とPAAが溶解しないシクロヘキサンなどの分散媒を混合して、PAAナノ粒子を析出した後に、脱水環化試薬添加によりPIへ微粒子状態のまま転化させるという手順により作製される。連続製造においてもマイクロミキサー内で微粒子化を行う事が考えられるが、実際は閉塞が起り粒子製造ができない。そこで、分散媒をn-ヘキサンへと変更した。PAAの溶媒とn-ヘキサンは、室温付近では混和しな

いため、マイクロミキサー内ではPAA溶液の液滴がn-ヘキサンに分散したマイクロエマルジョンのみが生成し閉塞は起こらない。次いで、加熱を行うと、PAAの溶媒とn-ヘキサンが混和するようになるため、再沈澱が起こり、ナノ粒子が生成する。イミドへ転化後に冷却すると、PAAの溶媒とn-ヘキサンが相分離するので、分散媒の回収、固液分離の処理液体の濃縮が容易となった。

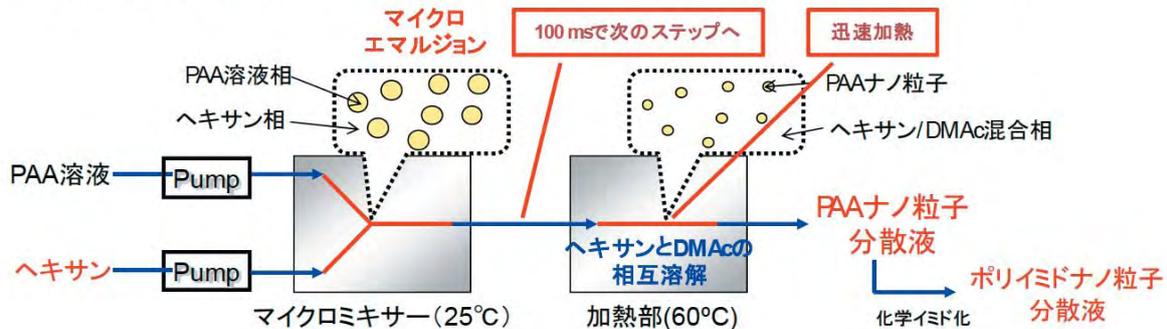
また、マイクロエマルジョンのPAA液滴中に他の物質が入った場合、その物質を取り込み微粒子化するため、更なる機能を有したポリイミドナノ粒子の作製が期待される。実際にシクロヘキサンを用いたバッチ法では達成されている。



ポリアミド酸とポリイミドの構造



機能を付与したポリイミドナノ粒子  
左から中空型、多孔性、希土類ドーブ  
(バッチで作製)



微粒子の連続製造法の概略図

## 特許情報

## 1. 特開2010-1337 公開平成22年1月7日

(出願平成20年6月18日)

・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・ 発明の名称

ポリイミド微粒子凝集体の製造方法

・ 要約

有機溶媒に、ポリアミド酸を溶解させたポリアミド酸溶液を、臨界温度以上で有機溶媒と相溶し、該臨界温度以下では相溶しないポリアミド酸の貧溶媒に注入して作製されるポリアミド酸微粒子を、イミド化して得られるポリイミド微粒子分散液を、臨界温度以下の温度に設定することで有機溶媒と貧溶媒を相分離させる操作を行い、その液-液界面でポリイミド微粒子を凝集させて、ポリイミド微粒子凝集体を生成させ、ポリイミド微粒子凝集体を分離・回収した後、乾燥することからなるポリイミド微粒子凝集体の製造方法、及びそのポリイミド微粒子凝集体。

## ◆ 背景

微粒子化したポリイミドは、画像形成用の粉末トナーの添加剤や、ワニスに添加して、スクリーン印刷性を向上させる添加剤として利用されている。そこで、分散媒に再分散させることが可能なポリイミド微粒子を大量に、かつ簡便に作製することを可能とする新しいポリイミド微粒子の製造技術を開発し、確立することが強く要請されていた。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

ポリアミド酸から再沈法によりポリアミド酸微粒

子分散液を作製し、熱又は化学イミド化した後、有機溶媒と貧溶媒を相分離させ、液-液界面にポリイミド微粒子を凝集、生成させる方法、及びこの方法により生成させたポリイミド微粒子凝集体を簡便な分離操作により高い時間効率で分離・回収して、乾燥することにより、ポリイミド微粒子凝集体を大量に高効率で製造する方法、また方法により作製した、単分散の形態で分散媒に再分散可能なポリイミド微粒子凝集体製品を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

再沈法によりポリアミド酸微粒子分散液を作製し、熱又は化学イミド化した後、有機溶媒と貧溶媒を相分離させる操作を行い、その液-液界面にポリイミド微粒子を凝集、生成させ、これを分離・回収、乾燥する。

## 請求項1

有機溶媒に、ポリアミド酸を溶解させたポリアミド酸溶液を、臨界温度以上で前記有機溶媒と相溶し、該臨界温度以下では相溶しない前記ポリアミド酸の貧溶媒に注入して作製されるポリアミド酸微粒子を、熱又は化学イミド化して得られるポリイミド微粒子分散液を、前記臨界温度以下の温度に設定して前記有機溶媒と貧溶媒を相分離させる操作を行い、その液-液界面でポリイミド微粒子を凝集させて、ポリイミド微粒子凝集体を生成させ、前記ポリイミド微粒子凝集体を分離・回収した後、乾燥することを特徴とするポリイミド微粒子凝集体の製造方法。

・ 以下、請求項2から請求項9まで省略。

## 2. 特開2011-38024 公開平成23年2月24日 (出願平成21年8月14日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子の連続製造法
- ・ 要約  
有機溶媒に、ポリアミド酸を溶解させたポリアミド酸溶液と、ポリアミド酸溶液の良溶媒と貧溶媒が混合する臨界温度以上で有機溶媒と相溶し、臨界温度以下では相溶しないポリアミド酸の貧溶媒とを、マイクロミキサーを用いて、臨界温度以下で混合してエマルジョン化し、直ちに、エマルジョンをマイクロ流路中で臨界温度以上に加熱することで再沈澱させて、ポリアミド酸微粒子を製造し、任意に、その製造過程で、脱水環化試薬によりポリアミド酸をポリイミドへ転移させることからなる、ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子の連続製造法。

### ◆背景

微粒子化したポリイミドは、画像形成用の粉末トナーの添加剤や、ワニスに添加して、スクリーン印刷性を向上させる添加剤として利用されている。しかし、有機溶媒の使用量の低減を図ると共に、ナノサイズで、しかも高濃度のナノ粒子を含む高濃度のポリイミド微粒子分散液並びにポリイミド微粒子を連続製造することを可能とする新しいポリイミド微

粒子分散液の連続生産技術を開発することが強く要請されていた。

### ◆発明が解決しようとする課題

再沈法を利用して、マイクロ混合と迅速昇温プロセスにより、ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子を連続製造することを可能とする当該ポリアミド酸微粒子、ポリイミド微粒子の連続製造法を提供する。

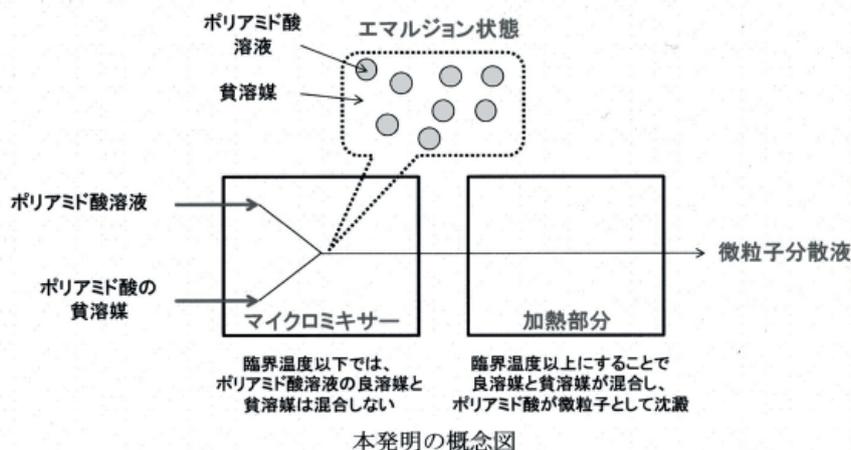
### ◆課題を解決するための手段

ポリアミド酸溶液を貧溶媒のマイクロ混合によるエマルジョンの作製後、直ちに、マイクロ流路中で迅速昇温させ、ポリアミド酸を微粒子として沈澱させる工程を採用する。

### 請求項1

有機溶媒にポリアミド酸を溶解させたポリアミド酸溶液 (A) と、ポリアミド酸溶液の良溶媒と貧溶媒が混合する臨界温度以上で前記有機溶媒と相溶し、該臨界温度以下では相溶しない前記ポリアミド酸の貧溶媒 (B) とを、マイクロミキサーを用いて、臨界温度以下で混合してエマルジョン化し、直ちに、該エマルジョンをマイクロ流路中で前記臨界温度以上に加熱することで再沈澱させて、ポリアミド酸微粒子を製造することを特徴とするポリアミド酸微粒子の製造方法。

・ 以下、請求項2から請求項10まで省略。



本発明の概念図

# どんなものでもうまく混ぜるミキサー

## 1 紹介する技術とポイント

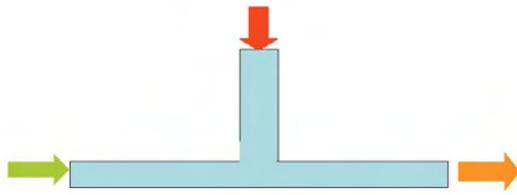
高圧流体技術を駆使して、  
どんな液体でも混ぜられるマイクロ混合デバイス

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

流体を混合するときは、T字管で混ぜていた。

流体を反応させる場合は、接合部で詰まりやすく、  
管の直径を太くする必要もあり、うまく混ぜられな



かった。

マイクロリアクタとして利用しようとする、加工が容易なシリコン、ガラス、プラスチック系などの材料が主体で、マイクロリアクタの特性を効果的に利用できる高温・高圧では使用できなかった。



### 2. 本技術

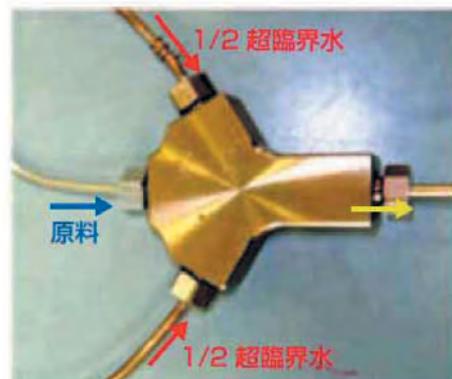
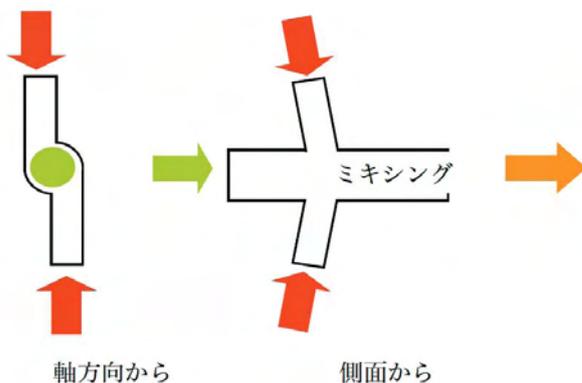
うまく混ぜれば、何でも混ぜる。

軸はずしを基本としたミキサーを作成、旋回流を内部に発生させ、効率よく混合することができる。

マイクロリアクタとしては、管の内径は1 mm前

後、金属で構成されており、温度・圧力ともに迅速にコントロールが可能となっている。

超臨界状態の水や二酸化炭素を溶媒に用いて混合ができる。たとえば金属酸化物ナノ粒子も、超臨界水熱合成を用いて効率よく、短時間で、エネルギー消費も少なく、反応させることができる。



マイクロスワロールミキサー  
(内径 1.3mm)

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・流体の混合が必要となる分野ならすべて
- ②事業化に必要な技術
  - ・高圧マイクロミキシング技術
- ③事業化に必要な検証
  - ・応用分野での検証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・高温高圧どんな条件でも流体を混合することができるので、どんなものでも混合できる。
  - ・マイクロミキサーは、温度・圧力がコントロールしやすいので、反応を思い通りに制御できる。
- ②目的及び効果
  - ・溶液を使う反応、中和、水熱合成、塗料、有機合成、マイクロ波合成などに応用が可能。
  - ・すべての混合プロセスにおいて、完全な混合状態を実現できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- ②出願中特許
  - 1.特開2007-268503 超臨界マイクロ混合デバイス
  - 2.特開2008-012453 高温高圧マイクロミキサー
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
 氏 名：川崎 慎一郎 / Shin-ichiro KAWASAKI、鈴木 明 / Akira SUZUKI  
 連絡先：Shin-ichiro-kawasaki@aist.go.jp

### 概要

一般に、混合は、熱の移動、物質の移動及び反応場形成の重要な操作である。これらを微量で混合するマイクロミキサーは、マイクロ化学プロセスのための重要なデバイスである。幾つかの良好なマイクロミキサーが拡散速度の抑制に基づいて開発されている。ナノ粒子合成用として中心衝突型のマイクロリアクター（KM リアクタ；Kinetic-energy Mixing Reactor）があるが、これらのミキサーは、低温及び低圧条件下で使用するものに限られていた。

一方、超臨界水反応が、グリーン・ケミストリーにおける力強い反応として非常に注目されている。しかしながら、反応速度は、これらの条件下では非常に速く、数ミリ秒のオーダーで反応を正確にコントロールするのに十分なミキシングデバイスを開発することが望まれていた。

今までのマイクロミキサーの材質は主にガラスのものも多く、圧力が上げられなかった。

我々の開発したミキシングデバイスは、高温高圧条件で、使用でき、そのためこの条件化で液体になるものであれば、どのようなものでも混合が可能となった。

主な特徴を以下に示す。

1. 温度最高 500℃、圧力最大 30 気圧まで耐えられる。
2. 上記の条件で液体になるものなら、どんなものでも混合できる。
3. 混合を短時間で終わられるので、水熱合成に使用すると、副反応が起こりにくい。

以上の利点を様々な系に適用した。

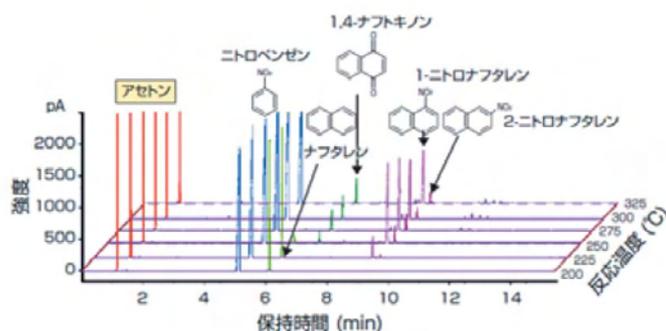
### 1. 高圧マイクロミキサー

超臨界水は粘性係数が常温の値に比べて、10分の1以下と低く、かつ高流量が設定できることから、高レイノルズ数の乱流条件を適用しやすい。常圧付近のマイクロ操作では、圧力損失を大きくとることができないため流量を低くせざるを得ないが、高圧マイクロ操作では、ミキサーで生じる許容圧力損失に比較的余裕があるため、強制乱流をベースとした混合方式を利用している。

### 2. 超臨界水による有機合成プロセス

従来のニトロ化法（ニトロニウムイオンを硫酸により発生させる）ではなく、高圧マイクロエンジニアリング技術を用いて希硝酸を高温高圧水中でイオン化あるいはラジカル化させることに成功した。ただ、強烈な腐食性環境であるので、硝酸導入後の高温高圧部はすべてチタンライニング処理をしたインコネルを用いている。

圧力は 40 MPa、温度は 200 から 325℃ で実施し、



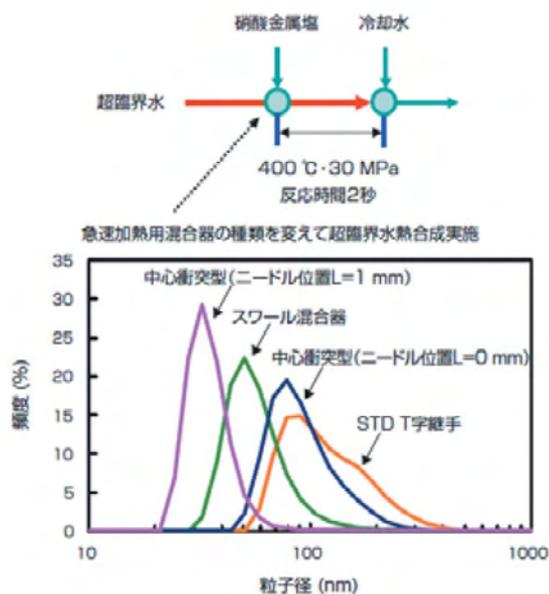
ナフタレンのニトロ化実験結果  
ニトロ化は 225℃ 以上で進行し、250℃ で最大収率 91% を達成。

反応時間わずか1.3秒250℃でニトロナフタレン最大収率91%を示した。揮発性のより高いジニトロナフタレン、トリニトロナフタレンなどはほとんど生成しなかった。

### 3. 超臨界水による金属酸化物微粒子合成プロセス

この方法は、金属塩水溶液を急激に超臨界状態まで加熱して加水分解・脱水反応で生成された金属酸化物の溶解度を激減させ、ナノレベルの微粒子を得る方法。

亜臨界温度（200から300℃）では水熱合成反応の反応速度も低く、かつ水の誘電率は30程度と高いため、生成した結晶は大きく成長してしまうことが多い。一方、超臨界温度（代表的には400℃、30 MPa）では、反応速度が高くなり、かつ誘電率も一桁となるため、生成した結晶が成長しない。



混合器によるペーマイト合成微粒子の粒子径分布  
高圧マイクロ混合器の違い（迅速混合性の違い）により、粒子径分布に大きな差が認められる。

### 4. 開発の背景など

今までの化学産業は、大量集中生産方式をとっており、これは一般に生産規模を拡大することで、劇的にその製造コストを下げる事ができたからである。今後は、高速で制御性の高いコンパクトなプロセス（資源・エネルギー循環の容易な低環境負荷型の安全で小回りの効く効率的なプロセス）を用いることにより、高速で制御性がよく、分散適量生産方式を適用できる。

一方、超臨界流体は、臨界点（飽和蒸気圧曲線の終点）を越えた流体として定義されており、高い密度に圧縮しても液化することのない不凝縮性の流体である。この超臨界流体は、温度・圧力を変化させることにより密度を期待から液体相当まで大きく連続的に変えることができ、それに応じて粘性、拡散係数などの輸送物性や誘電率、イオン積などの溶媒物性が大きく変わる。

10年ほど前には、超臨界水・高温高圧水による化学プロセスは、有機化合物の分解は可能だが、合成に不向きであるということが常識であった。実際、物理化学的あるいは分光学的には、合成の目的物質が得られなかったり、収率がとても悪かった。

結局、バッチ反応プロセスでは、主反応が起こる温度に到達するまでの時間が長く、また冷却時間がかかるので、副反応・分解反応が起こることがわかった。高度に制御できる反応系-マイクロミキサーなどを使用-においては、急速な過熱・冷却（0.01秒以下）が可能であり、主反応のみを起こすことができることがわかった。我々は、この事実をもとに、様々な系にマイクロミキサーを効果的に使用した反応系を展開した。

### 特許情報

1. 特開 2007-268503 公開平成 19 年 10 月 18 日

(出願平成 18 年 3 月 31 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所  
国立大学法人京都大学  
国立大学法人東北大学
- ・ 発明の名称 超臨界マイクロ混合デバイス
- ・ 要約

第一反応溶液と第二反応溶液を混合して所定の反応系を形成するためのマイクロミキサーであって、第一反応溶液と第二反応溶液を混合するマイクロ混合部、第一反応溶液を可動式のスピンドルを介して混合部に導入する第一反応溶液導入管、第二反応溶液を混合部に第一反応溶液導入管と垂直方向から導入する複数の第二反応溶液導入管、及び混合溶液を流出させる流出管を第二反応溶液導入管と垂直方向に設置したことを特徴とするマイクロミキサー。

#### ◆ 背景

最近、超臨界水反応が、グリーン・ケミストリーにおける力強い反応として非常に注目されている。しかしながら、反応速度は、これらの条件下では非常に速く、数ミリ秒のオーダーで反応を正確にコントロールするのに十分なミキシングデバイスを開発することが望まれている。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

高温高圧条件下で好適に使用することが可能な、高いミキシング性能を有する新しいタイプのマイクロミキサーを提供する。

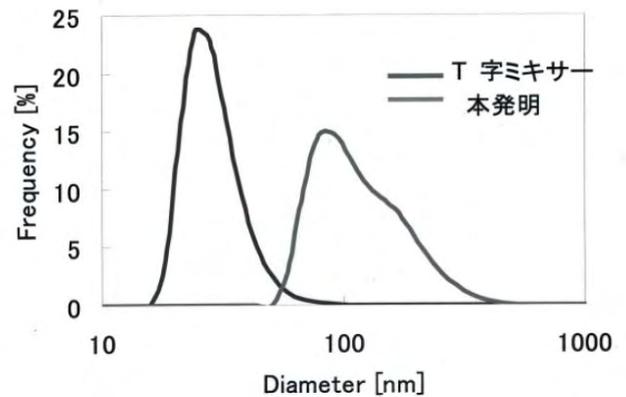
#### ◆ 課題を解決するための手段

反応溶液と反応媒体を混合する混合部、反応溶液を可動式のスピンドルを介して混合部に導入する反応溶液導入管、及び反応媒体を混合部に導入する複数の導入管を有するマイクロミキサー。

#### 請求項 1

第一反応溶液と第二反応溶液を混合して所定の反応系を形成するためのマイクロミキサーであって、第一反応溶液と第二反応溶液を混合するマイクロ混合部、第一反応溶液を可動式のスピンドルを介して該混合部に導入する第一反応溶液導入管、第二反応溶液を該混合部に第一反応溶液導入管と垂直方向から導入する複数の第二反応溶液導入管、及び混合溶液を流出させる流出管を第二反応溶液導入管と垂直方向に設置したことを特徴とするマイクロミキサー。

- ・ 以下、請求項 2 から請求項 12 まで省略。



## 2. 特開2007-268503 公開平成19年10月18日

(出願平成18年3月31日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 高温高压マイクロミキサー
- ・要約

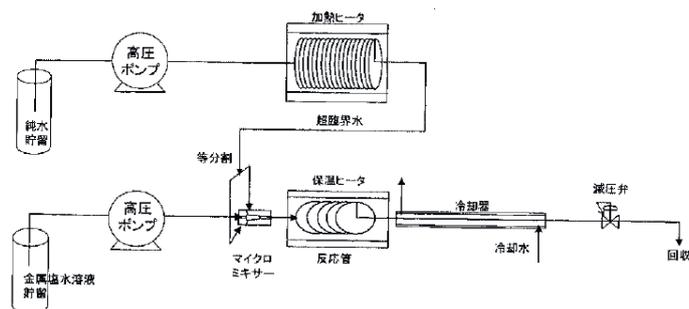
第一反応溶液と第二反応溶液を混合して所定の反応系及び温度場を形成するためのマイクロミキサーであって、第一反応溶液と第二反応溶液を混合するマイクロ混合部、第一反応溶液を混合部に導入するための第一反応溶液導入管、混合部において第一反応溶液に対して側面から第二反応溶液を導入して衝突混合させる複数の第二反応溶液導入管、及び混合溶液を流出させる流出管を第一反応溶液導入管と同一軸に設置したことを特徴とするマイクロミキサー。

## ◆背景

連続流通型の反応装置においては、流体配管中での反応溶液の混合操作が、熱の移動、物質の移動、及び望ましい反応場形成のための重要な操作であることから、種々の用途におけるマイクロミキサーが開発されて来ている。一方で、これらの既開発のマイクロミキサーは、常温常圧近傍での使用条件下のものに限られており、高温高压反応場、特に超臨界水を反応媒体とする流通反応装置に対して、混合性能の改善を目的として設計されたマイクロミキサーは提示されていない。

## ◆発明が解決しようとする課題

高温高压条件下、特に超臨界水を反応媒体とする条件下で好適に使用することが可能な、高い混合性能を有する新しいタイプのマイクロミキサーを提供する。



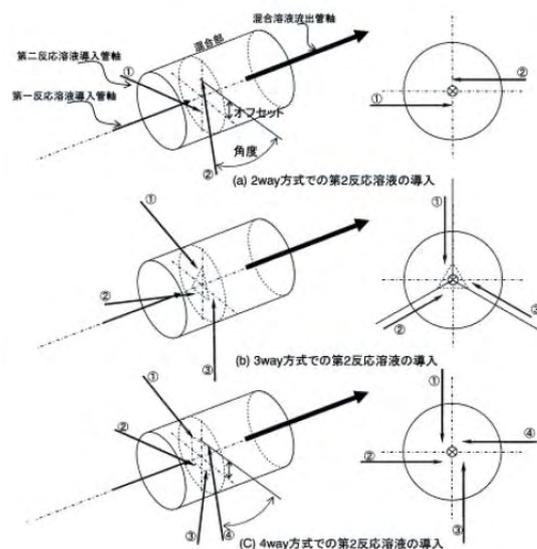
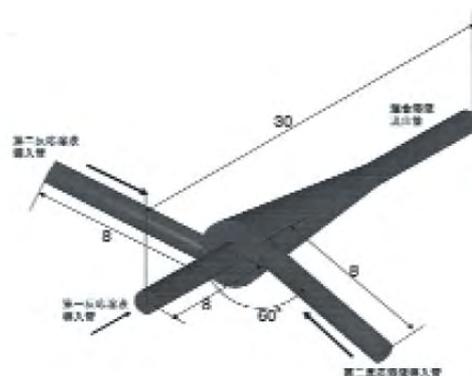
## ◆課題を解決するための手段

反応溶液と反応媒体を混合するマイクロ混合部、反応溶液を混合部に導入する反応溶液導入管、及び反応媒体を混合部に導入する複数の導入管を有するマイクロミキサー。

## 請求項1

第一反応溶液と第二反応溶液を混合して所定の反応系及び温度場を形成するためのマイクロミキサーであって、第一反応溶液と第二反応溶液を混合するマイクロ混合部、第一反応溶液を該混合部に導入するための第一反応溶液導入管、該混合部において第一反応溶液に対して側方から第二反応溶液を導入して衝突混合させる複数の第二反応溶液導入管、及び混合溶液を流出させる流出管を第一反応溶液導入管と同一軸に設置したことを特徴とするマイクロミキサー。

- ・以下、請求項2から請求項11まで省略。



# 有機溶剤を使用しないスプレー塗装

## 1 紹介する技術とポイント

シンナーの代わりに液体二酸化炭素を使うスプレー塗装  
VOC（揮発性有機化合物）の大気放出大幅削減

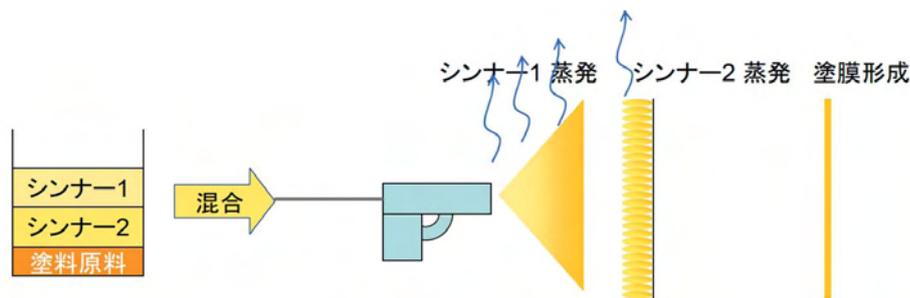
## 2 技術説明

### 1. 今までの方法

塗料は、ふつう二種類以上のシンナーと塗料原料

との混合物である。

シンナー1がまず蒸発して、塗装面に吹き付けられ、シンナー2が徐々に蒸発し塗膜ができる。

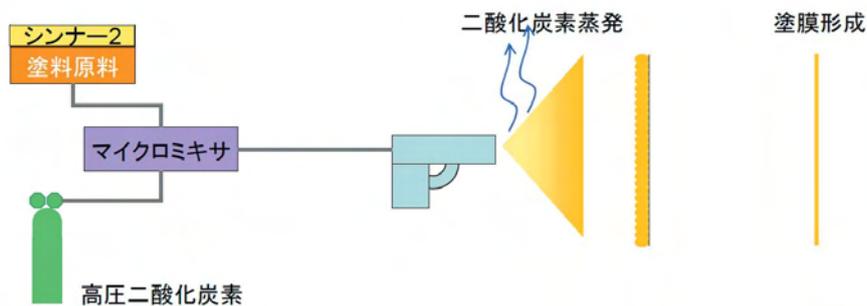


### 2. 本技術による方法

本技術による方法は、塗料原料と高圧にした二酸化炭素（液体）を混合して、塗装する。

スプレーされた塗料は、まず二酸化炭素が蒸発し、

塗装面に塗料原料が吹き付けられて、塗膜ができる。今までより微粒子化されるので、高い意匠性をもつ塗膜ができる上に、環境に放出されるVOC（揮発性有機化合物）が、大幅に削減される。塗膜生成を二酸化炭素中に行えばさらなる削減が可能。



ロボットアーム付噴霧ガン

### ● 塗装例



携帯電話ボタン  
紫外線硬化型クリア塗料

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | ・ 塗装分野                                 |
| ②事業化に必要な技術   | ・ 高圧二酸化炭素輸送技術<br>・ 塗料配合技術              |
| ③事業化に必要な検証   | ・ 小型樹脂部品では検証済み<br>・ 中/大型樹脂部品に関しては検証が必要 |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ シンナー等の有機溶媒を使用せず、塗料に高圧二酸化炭素を混合し、低粘性化してスプレー塗装できる</li> <li>・ 高性能混合器（ミキサー）、噴霧ガンを開発し、安定した連続噴霧プロセスを実現</li> <li>・ 塗装だけでなく塗工、微粒化など幅広い適用分野と、微細化による高意匠性を実現</li> </ul>   |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 有機溶媒系塗装や有機薄膜塗工技術では、原料（ポリマー）を噴霧できる状態の粘度まで低下させるために多量の有機溶剤（シンナー）を使用している。</li> <li>・ そこで、有機溶剤の代わりに高圧二酸化炭素を使用し原料を低粘性化させ、高圧環境から連続噴霧する新たなスプレー塗装、塗工技術を開発した。本技術は従来法（空気噴霧法）に比べて液滴を微粒化できる場合もあるため、環境負荷低減に加えて高い意匠性を実現できる。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | 1. 特許第 4538625 号 二酸化炭素を使用した塗装方法及びその装置  |
| ②出願中特許      | 2. 特開 2010-234348 二酸化炭素塗装方法及びその装置<br>3. 特開 2010-234349 二酸化炭素を用いた一液型・二液型塗料の塗装方法及びその装置 |
| ③試作品・試料提供：有 | 許諾実績：有 実施許諾：可  |

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
 氏 名：鈴木 明 / Akira SUZUKI、相澤 崇史 / Takafumi AIZAWA  
 連絡先：suzuki-akira@aist.go.jp

### 概要

塗料などの原料に高圧 CO<sub>2</sub> がどの程度溶解したときに粘度がどの程度低下するか、という基礎研究から、噴霧ロボットに搭載した連続噴霧装置を用いて塗装実験をおこない、塗装条件の検討、混合器、噴霧ガンの最適化エンジニアリング研究を進めています。塗装性能の評価に加え、高速度カメラなどを用いて微粒化メカニズムを解析して噴霧条件（ソフト）及び混合器や噴霧ガン（ハード）の開発を進めている。

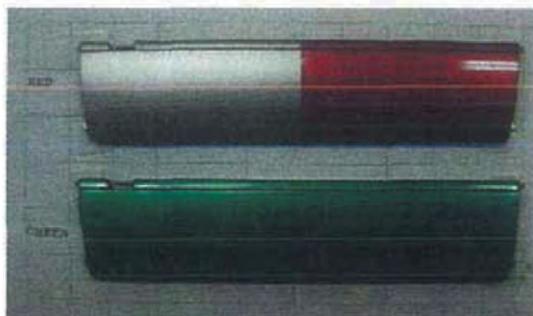
本技術は、以下の特長がある

1. VOC（揮発性有機化合物）を使用せずに、スプレー塗装ができる
2. 大気にある CO<sub>2</sub> を圧縮してつかうので、新たに CO<sub>2</sub> を生み出さない
3. 液滴が微粒化するため、意匠性が高い

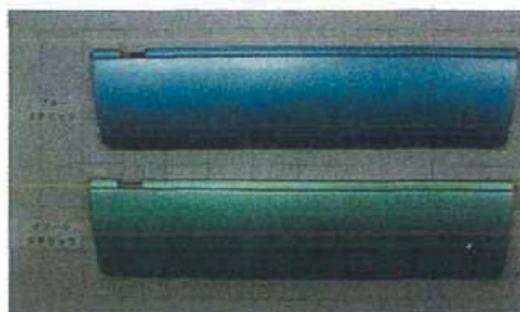
### 1. 成果

CO<sub>2</sub>を扱う高圧エンジニアリングと効率的な混合を実現するマイクロエンジニアリングを融合して、世界で始めて、高圧マイクロミキサーを採用した CO<sub>2</sub>塗装用の無閉塞・迅速混合器を開発。安定的な

圧力保持と噴霧粒子の微粒化を実現する高圧噴霧ノズルと組み合わせて実用的な CO<sub>2</sub>塗装装置を開発した。また、平行して、本塗装に最適な塗料の開発も実施して、開発装置で塗装した結果、市場出荷基準を満足する塗装品質を実現できた。



紫外線硬化型カラークリア塗料  
レッド・グリーン

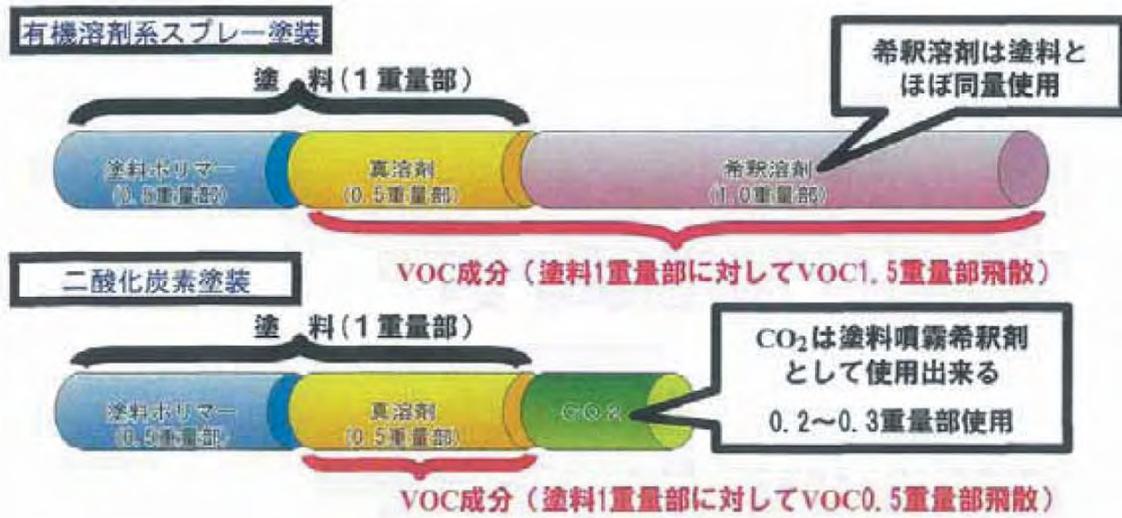


2液硬化型メタリック塗料  
ブルー・グリーン

## 2. 将来への展望

本塗装法は、現在は携帯電話など小型の樹脂部品での実証ができています。さらに、家電製品などの中・大型樹脂部への適用、さらには自動車車体など、樹

脂以外も含めてあらゆる溶剤系スプレー塗装を置き換える可能性を持っている。またVOC排出の低減だけでなく、エネルギー消費も少ないことから、CO<sub>2</sub>排出量削減にもなり、サステナブルな生産活動に近づく第一歩となる。



## 3. 開発の背景など

有機溶剤系塗料によるスプレー塗装は、高い塗装仕上げ品質（塗膜均一性、平滑性、鮮映性など）が、得られるので、産業分野で幅広く採用されている。

特に、携帯電話部品、自動車内装品等の高い意匠性を要求されるプラスチック塗装（全塗装市場の約

10%）において、必須とされている。

平成12年度全産業（固定発生源）VOC（揮発性有機化合物）排出量約150万トンのうち33%の50万トンのVOCを塗装工業で排出して、全産業の中で、最大の排出業種となっている。

（揮発性有機化合物排出インベントリについて揮発性有機化合物排出インベントリ検討会より引用）

## 特許情報

1. 特許第4538625号 登録平成22年7月2日  
(出願平成16年3月1日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 二酸化炭素を使用した塗装方法及びその装置
- ・要約 従来のようにシンナーを用いることなく、高圧二酸化炭素を使用した、環境にやさしい塗装方法及びその装置を提供する。

## ◆背景

従来の方法では、塗料の原液をトルエン、キシレンなどを主成分とするシンナーで薄めて、塗料の粘度を調整してから、スプレーガンを用いて、大気中で塗装対象物表面に吹付けて、塗装していた。スプレーに最適な塗料の粘度と、塗膜精製に最適な塗料の粘度が異なるので、塗料には揮発性が高いシンナーと、揮発性が低いシンナーとを組み合わせ使用している。塗料がスプレーガンから噴出すると、塗装対象物に到達する前に、揮発性の高いシンナーは揮発する。塗装対象物表面での塗膜生成には、揮発性が低いシンナーのみが関係している。従来の塗装方法では、シンナーが使われていたが、VOC（揮発性有機化合物）低減などが、条約ないし各国の法律で規制されるようになってきており、塗装においては、シンナーの回収再利用、シンナー使用量の低減化が図られている。

今までは、高圧の二酸化炭素と混合してから、大気中で吹きつけをおこなっていたので、二酸化炭素はすぐに揮発するので、揮発性が低いシンナーを使用しなくてはならなかった。

## ◆発明が解決しようとする課題

塗料に揮発性の低いシンナーを混合し、ポンプで高圧にする。これを高圧の二酸化炭素と混合し、噴霧することで、シンナー使用量の低い、且つ塗膜がきれいな塗装を実現する。

## 請求項1

高圧容器内で塗装対象物を二酸化炭素溶解性の塗料で塗装する方法であって、(1)塗料調整部において塗料に二酸化炭素を含浸、溶解させ、塗料の粘度

を低下させて所定の粘度に調整された塗料を調製する工程、(2)塗装対象物を収容し、かつ高圧の二酸化炭素を供給した高圧容器内に、該高圧容器内の圧力が、前記塗料調整部における二酸化炭素の圧力よりも、塗料の噴霧化に必要な圧力差が生じるような低い圧力の条件で、前記塗料調整部から所定の粘度に調整した塗料を供給して、塗装対象物の表面に噴霧する工程、(3)高圧容器内の高圧の二酸化炭素雰囲気により、塗料内に、二酸化炭素を含浸させ、塗料が塗膜を形成するのに必要な状態を維持する工程、(4)塗膜の生成後に、高圧容器内を、二酸化炭素雰囲気下で減圧操作することにより塗膜に含有される二酸化炭素を徐々に放出させることで塗膜の乾燥を行わせる工程、により、塗装製品を得る、ことを特徴とする塗装方法。

・以下、請求項2から請求項9まで省略。

2. 特開2010-234348 公開平成22年10月21日  
(出願平成21年3月31日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所  
加美電子工業株式会社
- ・発明の名称 二酸化炭素塗装方法及びその装置
- ・要約 塗料高圧ポンプ、余剰分を塗料タンクへ返送させる塗料1次圧調整弁、液体二酸化炭素を所定温度まで冷却する冷却器、液体二酸化炭素高圧のポンプ、余剰分を同ポンプのサクションに返送させる液体二酸化炭素1次圧調整弁、加圧された塗料と加圧された二酸化炭素とを混合する混合器、加圧混合物を大気圧下の塗装対象へ噴霧する噴霧ガン、を有する塗装装置。

## ◆背景

二酸化炭素を粘度低下剤としたスプレー塗装技術は、未だ、実用化可能な工業技術という観点からは、未確立といわざるを得ない状況であった。

## ◆発明が解決しようとする課題

二酸化炭素を粘度低下剤として利用する低環境負荷型の低VOC塗装に好適な新しい塗装方法及びその装置を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

高圧マイクロ混合器の採用による新しいプロセスフローを構築する。

## 請求項1

有機溶剤系の噴霧塗装において用いられる希釈溶剤を、二酸化炭素で一部又は全部を代替する二酸化炭素塗装において、塗料供給ラインとして、塗料を貯蔵するタンク、該タンクから供給される塗料を所定の圧力まで加圧する塗料高圧ポンプ、該塗料高圧ポンプの吐出圧を調整し、余剰分を塗料タンクへ返送させる塗料1次圧調整弁、を有し、二酸化炭素供給ラインとして、液体二酸化炭素を貯蔵するタンク、該液体二酸化炭素を所定温度まで冷却する冷却器、該冷却器から供給される液体二酸化炭素を所定の圧力まで加圧する液体二酸化炭素高圧ポンプ、該液体二酸化炭素高圧ポンプの吐出圧を調整し、余剰分を同ポンプのサクシオンに返送させる液体二酸化炭素1次圧調整弁、を有し、塗料/二酸化炭素混合物ラインとして、上記塗料供給ラインから供給される加圧された塗料、上記二酸化炭素供給ラインから供給される加圧された二酸化炭素とを混合する混合器、及び該混合器から供給される混合後の塗料/二酸化炭素加圧混合物を大気圧下の塗装対象物へ噴霧する噴霧ガン、を有することを特徴とする二酸化炭素を用いた塗装装置。

・以下、請求項2から請求項16まで省略。

## 3. 特開2010-234349 公開平成22年10月21日

(出願平成21年3月31日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所  
加美電子工業株式会社

・発明の名称

二酸化炭素を用いた一液型・二液型塗料の塗装方法及びその装置

・要約

塗料と二酸化炭素の混合を行う前に、二酸化炭素に、あらかじめ塗料の真溶剤成分を、飽和溶解量(二酸化炭素重量当たり20～50%)以上に添加し、二酸化炭素の真溶剤成分に対する溶解力を低下させる。

## ◆背景

上記2. と同じ

## ◆発明が解決しようとする課題

一液硬化型塗料のような速乾性の高い塗料に対して好適に適用可能な二酸化炭素を用いた塗装装置と、その安定運転方法を確立する。

## ◆課題を解決するための手段

塗料と二酸化炭素の混合を行う前に、二酸化炭素に、あらかじめ塗料の真溶剤成分を、飽和溶解量(二酸化炭素重量当たり20～50%)以上に添加する。

## 請求項1

有機溶剤系の噴霧塗装において用いられる希釈溶剤(シンナー)を、二酸化炭素で一部又は全部を代替する二酸化炭素を用いた一液型又は二液型塗料の塗装装置において、塗料供給ラインとして、塗料を貯蔵するタンク、該タンクから供給される塗料を所定の圧力まで加圧する塗料高圧ポンプ、該塗料高圧ポンプの吐出圧を調整し、余剰分を塗料タンクへ返送させる塗料1次圧調整弁、を有し、二酸化炭素供給ラインとして、液体二酸化炭素を貯蔵するタンク、該液体二酸化炭素を所定温度まで冷却する冷却器、該冷却器から供給される液体二酸化炭素を所定の圧力まで加圧する液体二酸化炭素高圧ポンプ、該液体二酸化炭素高圧ポンプの吐出圧を調整し、余剰分を同ポンプのサクシオンに返送させる液体二酸化炭素1次圧調整弁、を有し、溶剤供給ラインとして、溶剤タンク、該タンクから供給される溶剤を所定の圧力まで加圧する溶剤高圧ポンプを有し、塗料/二酸化炭素混合物ラインとして、上記塗料供給ラインから供給される加圧された塗料、上記二酸化炭素供給ラインから供給される加圧された二酸化炭素とを混合する混合器、及び該混合器から供給される混合後の塗料/二酸化炭素加圧混合物を大気圧下の塗装対象物へ噴霧する噴霧ガン、を有する装置であって、塗料との混合を行う前に、二酸化炭素に、あらかじめ有機溶剤を添加するようにしたことを特徴とする二酸化炭素を用いた塗装装置。

・以下、請求項2から請求項15まで省略。

# 二酸化炭素をプラスチック原料にする

## 1 紹介する技術とポイント

イオン液体と超臨界二酸化炭素を反応場とするプラスチック原料（アルキレンカーボネート）の高效率合成法

- 1) イオン液体と超臨界二酸化炭素の多相系反応場
- 2) 原料はハロゲン化アルコールまたは、ハロゲン化アルキルとアルコール
- 3) 二酸化炭素を原料として、ホスゲン为原料にしない

## 2 技術説明

### 1. 背景

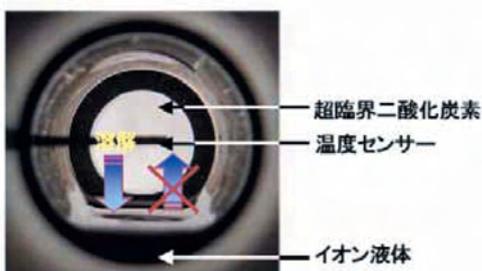
二酸化炭素は温度32℃、圧力7.3 MPa以上にすると、液体でも気体でもない超臨界流体になる。超臨界二酸化炭素は、気体並みの拡散定数と有機化合物を溶解させる性質があり、様々な反応を効率よく行うことができる。しかし、超臨界二酸化炭素の極性は低いため、極性の高い化合物やイオン性の化合物の溶解性は高くない。

### 2. 本技術

溶解度を高めるために、イオン液体を用いイオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場を形成した。イオン液体は、室温では液体の塩で、主にイミダゾリウム塩やアンモニウム塩、ホスホニウム塩など有機系カチオンに、各種アニオンとの組み合わせで構成される。イオン液体は、選択的に二酸化炭素を溶解させる。更にイオン液体は、二酸化炭素を溶解することで、イオン液体の問題点の一つでもある粘度が大きく下がる。一方、超臨界二酸化炭素はイオン

液体をほとんど溶解させないため、イオン液体-超臨界二酸化炭素による多相系反応場は、物質の溶解する方向性が一方通行であるという特徴を持つ。即ち、主に反応がイオン液体の相で起こり、反応後は超臨界二酸化炭素に主に抽出され、反応が促進される。このように、イオン液体と超臨界二酸化炭素のシナジー効果によりこれまでに無い反応場を提供できる。

このイオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場で、二酸化炭素の化学固定化技術を開発した。即ち、二酸化炭素から、カーボネート、尿素、ウレタン、カルボン酸、アルコール等を合成できる技術である。本発明では、ハロゲン化アルコール、あるいはハロゲン化アルキルとアルコールを反応させると、超臨界二酸化炭素を原料として、カーボネートが収率良く生成する。この際に、ハロゲン化物（塩）が複製するが、超臨界二酸化炭素に溶解しないため、分離精製がシンプルになる。



イオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場

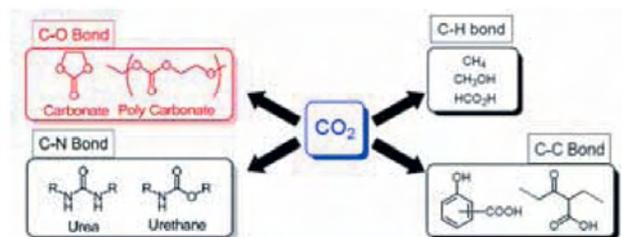
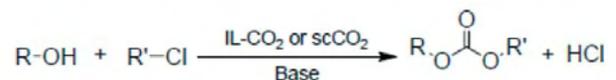


図2 二酸化炭素を原料とする様々な化合物の合成



イオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場によるカーボネートの合成法

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・プラスチック原料（カーボネート）を二酸化炭素から合成する技術
  - ・プラスチック原料以外の化合物（ウレタン、尿素、カルボン酸など）も合成可能
  - ・分離精製が簡便に出来る
  - ・高分子化が可能
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・流通式プロセスへの展開
  - ・イオン液体の開発
  - ・二酸化炭素の調達
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・イオン液体の耐久性、交換頻度、再生など
  - ・製品化へのバリエーション

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・二酸化炭素の固定化が容易で、効率が良い
  - ・分離精製が容易で、グリーンな反応システム
  - ・様々なスケールに対応できる。また様々な化合物にも対応できる。
- 
- ②目的及び効果
- ・二酸化炭素固定化以外の反応も可能
  - ・二酸化炭素を簡単にトラップ可能

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許第 4780379 号 二酸化炭素固定化によるアルキル基あるいはアリール基を有するカーボネートの製造方法
  2. 特許第 3873115 号 環状ウレタン製造方法
- 
- ②出願中特許
3. 特開 2004-107241 アルキレンカーボネートの製造方法
- 
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）

氏 名：川波 肇 / Hajime KAWANAMI

連絡先：E-mail: h-kawanami@aist.go.jp

### 概要

地球温暖化対策に向けて二酸化炭素削減策が重要なカギとなる。我々は、効率的な二酸化炭素の化学的有効活用として、化学的固定化法の開発に従事している。二酸化炭素は化学的に安定な物質でもあるため、如何に効率的に活性化させることを考慮しながら、新たな固定化技術を展開している。本技術は、新たに設計したイオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場を用いて、効率よくポリカーボネートの原料であるカーボネートを合成する技術である。

### 1. 特長

産総研では、イオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場技術によって効率の良い有機合成法を開発している。この多相系反応場を用いる合成法は、以下の特長がある。

1. 媒体はイオン液体と二酸化炭素である。  
イオン液体、二酸化炭素共に環境にやさしい媒体。またイオン液体は、二酸化炭素を選択的に吸収する。
2. 二酸化炭素を原料として、ポリカーボネート原料のカーボネートが合成できる。  
また、その他、様々な化合物合成も可能である。
3. 分離精製が簡便。  
副生成物（塩類）は、イオン液体に残り、生成物は、超臨界二酸化炭素相に抽出される。

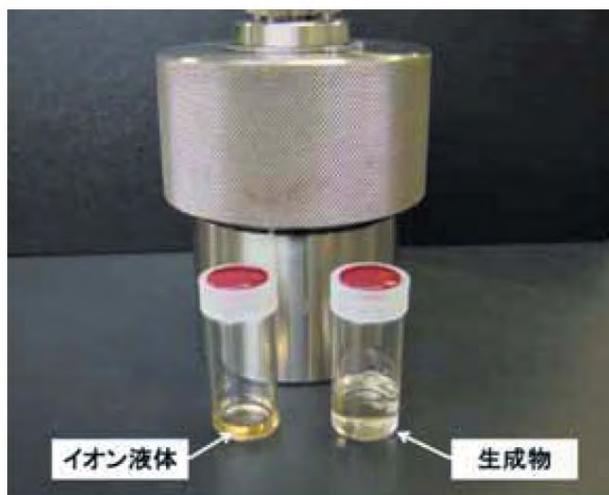
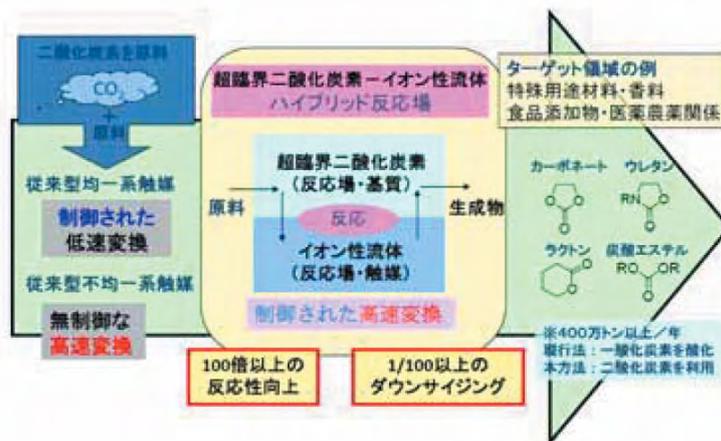


表1に示したように、反応時間5時間でカーボネートが高収率・高選択率で得られる。しかも従来は、24時間（1日）程度必要だった反応時間が大幅に短

表1 イオン液体-超臨界二酸化炭素多相系反応場を用いたカーボネート合成例

実験	R	R'	温度 / °C	圧力 / MPa	時間 / h	イオン性液体	カーボネート	
							収率/%	選択率/%
1	Propyl	Propyl	180	20	5	OMICl <sup>1)</sup>	100%	100%
3	i-Propyl	Propyl					99%	100%
4	Butyl	Propyl					61%	77%

1) オクチルメチルイミダゾリウムクロライド



縮されていることが特徴である。

今回、開発した技術により、二酸化炭素を排気ガスとして取り扱われており、二酸化炭素の循環方法は、植物による吸収が主な手法であった。しかし、今後は化学産業における重要な原料の一つとして様々な化合物への展開を考えることができる。

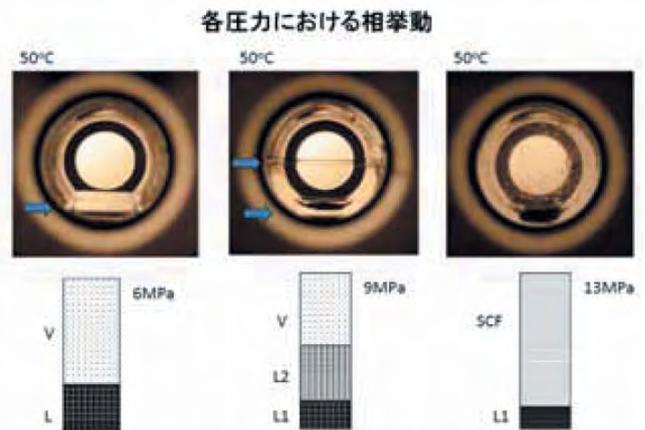
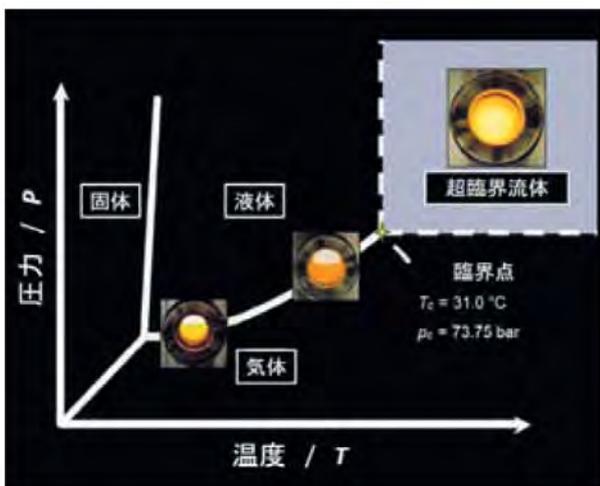
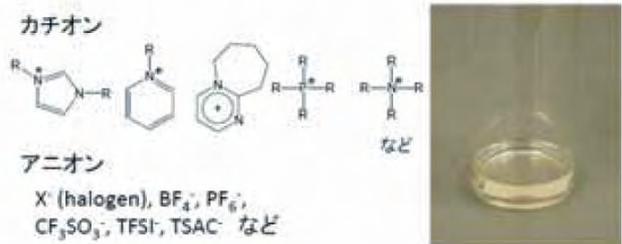
## 2. 本技術の背景

超臨界二酸化炭素は、32℃以上、7.3MPa以上になると、気体でも液体でもない超臨界流体となる(下図)。超臨界流体になると、液体と気体の中間的な性質を持つようになり、特に超臨界二酸化炭素は、比較的安定な代替有機溶媒として用いることができ、近年、環境にやさしい有機反応法として、注目されている。一方、物性としては、拡散定数が液体と比較して非常に大きいことから、多くの反応が促進される。しかも、臨界点近傍では、二酸化炭素の密度が大きく変化し、また密度揺らぎにより、反応の選択性等が顕著になることも少なくない。

一方、イオン液体は、塩化ナトリウムと同じ塩でありながら、1) 室温で液体、2) 高温で安定、3) 極性の高い溶媒、4) 蒸気圧がほとんど無い、5) 大熱容量、6) 高イオン伝導性などの特徴を有する。主に有機イオンから構成されるため、その組み合わせ

せは無限であり、溶媒、電解質、触媒、センサー、アクチュエーター、潤滑液、二酸化炭素吸収材などの様々な方面での用途が期待されている。しかも、蒸気圧が殆どないVOCフリーな媒体として、超臨界二酸化炭素同様、グリーンケミストリーを展開する上で欠かせない化合物の一つである。

イオン液体は、他の気体(水素、酸素、窒素など)と比べて、二酸化炭素を選択的に吸収する性質を持つ。更に、二酸化炭素がイオン液体に吸収することで、様々な相変化を示し、しかもイオン液体の粘度が大幅に下がる(ドロドロから、さらさらになる)。我々は、これらの性質を鑑みて、イオン液体と超臨界二酸化炭素を組み合わせた多相系反応場を新たに設計した。これにより、イオン液体が持つ高い溶解性(セルロースなども溶かす)、超臨界二酸化炭素の高い拡散力と相まって、これまでに多くの有機反応の検討を行い、特に二酸化炭素固定化において、有効であることが分かってきている。



## 特許情報

## 1. 特許第4780379号 登録平成23年7月15日

(出願平成17年8月4日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
二酸化炭素固定化によるアルキル基あるいはアリール基を有するカーボネートの製造方法
- ・ 要約  
アルカリ存在下、イオン性液体を媒体として使用し、基質化合物の非置換若しくは置換基を有するハロゲン化アルキル又はハロゲン化アリールとアルキルアルコール又はアリールアルコールと、二酸化炭素を反応させることにより、ジアルキルカーボネート等を製造することを特徴とするカーボネートの製造方法。

## ◆背景

ジアルキル、あるいはジアリールカーボネートを製造するための従来技術としては、ホスゲンとジオールを反応させてアルキレンカーボネートを得る方法（ホスゲン法）あるいはエポキシドと二酸化炭素を反応させてアルキレンカーボネートを得る方法が一般的に知られている。

## ◆発明が解決しようとする課題

従来法とは異なる基質化合物と二酸化炭素を原料とし、環境低負荷型の新しい反応系及び反応工程で、効率的にジアルキルカーボネート等を製造することを可能とするカーボネートの新しい製造技術を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

イオン性液体を媒体として使用しハロゲン化アルキルないしはハロゲン化アリールとアルキルアルコールないしはアリールアルコールと二酸化炭素を原料とする。

## 請求項1

アルカリ存在下、イオン性液体を媒体として使用し、基質化合物の非置換若しくは置換基を有するハロゲン化アルキル又はハロゲン化アリールとアルキ

ルアルコール又はアリールアルコールと、二酸化炭素を反応させることにより、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート又はアルキルアリールカーボネートを製造するカーボネートの製造方法であって、アルカリとして、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩を用いること、イオン性液体として、イミダゾール塩系イオン性液体、ピリジニウム塩系イオン性液体、又はアルキル若しくはアリール置換オニウム塩系イオン性液体を用いることを特徴とするカーボネートの製造方法

- ・ 以下、請求項2から請求項9は省略。

## 2. 特許第3873115号 登録平成18年11月2日

(出願平成13年9月25日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 環状ウレタン製造方法
- ・ 要約  
ハロゲンを触媒として用い、環状アミンと二酸化炭素を反応させて短時間且つ低温度下で高選択的及び高収率でうることを特徴とする効率的な環状ウレタンの製造方法。

## ◆背景

環状ウレタンの製造方法は、一般的なウレタンの製造方法が広く利用されており、毒性、刺激性が強く引火性の高いイソシアネートを利用する方法や、有害なホスゲンを使用する方法が知られている。

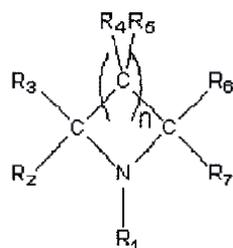
## ◆発明が解決しようとする課題

有害物質の使用と排出を極力抑えた環境調和型の製造方法を提供することを目的とし、及び第二にハロゲンを触媒として用いることにより反応時間を短縮し、より低い反応温度で環状ウレタンを効率的に得ることのできる製造方法の提供する。

## ◆課題を解決するための手段

環状アミンと二酸化炭素との反応において、少量のハロゲン存在下、超臨界状態あるいは亜臨界状態を含む二酸化炭素雰囲気下で反応させる。

## 請求項1

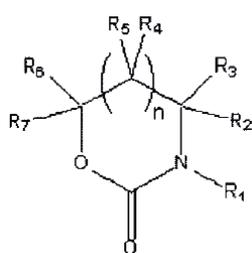


触媒の存在下、一般式 (1)

## 【化1】

(上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ はそれぞれ同一の基でも異なる基でも繋がった環状の基でも良く、無置換

または置換基を有するアリール基、または水素または置換基を有する炭素数1から15までのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、水素を表す。更にここで言う置換基はアリール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、ハロゲン、スルホニル基、アミノ基で表される。また $n$ は $0 \leq n \leq 5$ で示され、0を含む整数の値である。)で示される環状アミンと二酸化炭素を反応させる一般式 (2) 【化2】



(上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ はそれぞれ同一の基でも異なる基でも繋がった環状の基でも良く、無置換または置換基を有するアリール基、または水素または置換基を有する炭素数1から

15までのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、水素を表す。更にここで言う置換基はアリール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、ハロゲン、スルホニル基、アミノ基で表される。また $n$ は $0 \leq n \leq 5$ で示され、0を含む整数の値である。)で表される環状ウレタンの製造方法において、触媒としてハロゲンを用いて、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素条件下であって、二酸化炭素圧力が $70 \text{ kg/cm}^2$ 以上及び $200 \text{ kg/cm}^2$ 以下の圧力範囲、反応温度が $30^\circ\text{C}$ 以上及び $150^\circ\text{C}$ 以下の二酸化炭素雰囲気下で反応させることを特徴とする環状ウレタンの製造方法。

・以下、請求項2から請求項6は省略。

## 3. 特開2004-107241 公開平成16年4月8日

(出願平成14年9月17日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 アルキレンカーボネートの製造方法
- ・要約 置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素をイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒の存在下で二酸化炭素が $0.5 \sim 50 \text{ MPa}$ の範囲の圧力を呈する加圧下 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させる。

## ◆背景

アルキレンオキシドからアルキレンカーボネートを合成する反応は古くから注目され、多数の研究が存在する。しかし、今までに報告された内容は、固体酸触媒、アルカリ金属塩触媒、均一系有機金属触媒等を使用した反応条件での報告が多い。

## ◆発明が解決しようとする課題

アルキレンオキシドと二酸化炭素からアルキレンカーボネートを合成する反応において、金属触媒を使用しない新たなプロセスを開発する。

## ◆課題を解決するための手段

イミダゾール塩系イオン性溶媒存在下でアルキレンオキシドと二酸化炭素からのアルキレンカーボネートの合成反応を行う。

## 請求項1

置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素をイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒の存在下で二酸化炭素が $0.5 \sim 50 \text{ MPa}$ の範囲の圧力を呈する加圧下 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させることを特徴とする置換又は非置換アルキレンカーボネートの製造方法。

・以下、請求項2から請求項14は省略。

# 二酸化炭素を吸収・分離する 液体試薬

## 1 紹介する技術とポイント

酸性ガスを容易に吸収・分離する液体利用プロセス

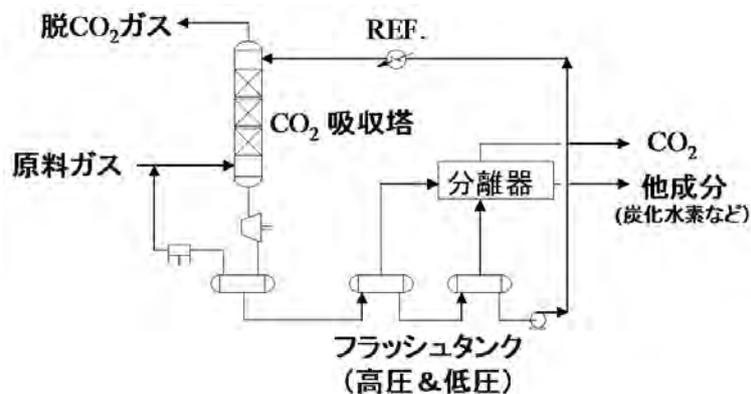
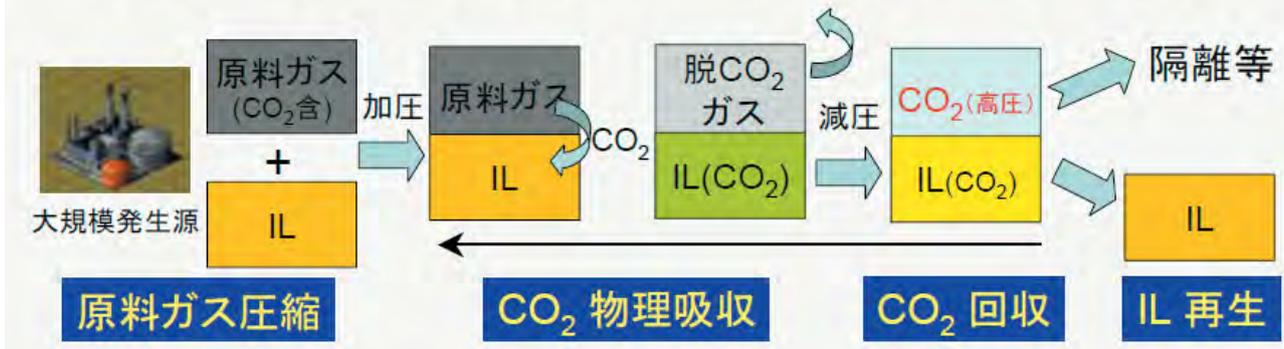
研究課題『イオン液体を用いたゼロエミッションCO<sub>2</sub>の回収・貯留・固定化』

酸性ガスを選択的に吸収、温度・圧力など広い操作条件、安定性に優れ、再利用も容易

## 2 技術説明



### イオン液体物理吸収法によるガス分離プロセス



イオン液体物理吸収プロセスの概略

**イオン液体 (IL):** ある種の陽イオンと陰イオンを組み合わせると常温常圧で液体（熔融）状態で存在する。これをイオン液体と呼ぶ。

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・酸性ガスを容易に吸収分離する液体を利用したプロセスや材料/試薬メーカー</li> <li>・酸性ガスなどの除去材料、分離精製技術</li> <li>・CO<sub>2</sub>分離回収技術（CCS）</li> </ul>           |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・プロセス・エンジニアリング技術</li> <li>・材料・デバイス化技術</li> </ul>   |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・デバイス化し、小型にする、長期安定性テストなど実用化の確認</li> <li>・必要とされているガスに対応する技術-データベース化</li> <li>・H<sub>2</sub>SやSO<sub>x</sub>ガスの実証</li> </ul> |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・イオン液体を用いた高効率CO<sub>2</sub>分離回収技術---従来吸収液より～20%性能アップ</li> <li>・室温における簡便な圧力操作でCO<sub>2</sub>や脱硫、脱硝など連続処理が可能</li> <li>・低揮発性、難燃性、化学的に安定なイオン液体による安全な環境調和型プロセス</li> </ul>  |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・蒸気圧が極めて低いイオン液体などを吸収液として用いた、低環境負荷型の高効率CO<sub>2</sub>分離回収技術（CCS）の最適化を進めている。</li> <li>・10気圧以下なら左の写真よりコンパクトに作成可能</li> <li>・酸性ガスを選択的に吸収する液体の機能を利用して、ガス吸着材料やセンシングデバイスなどへの応用展開を目指している。現在3-4成分の混合ガスで確認中（組成により取り除けないもの/取り除けるものあり）。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

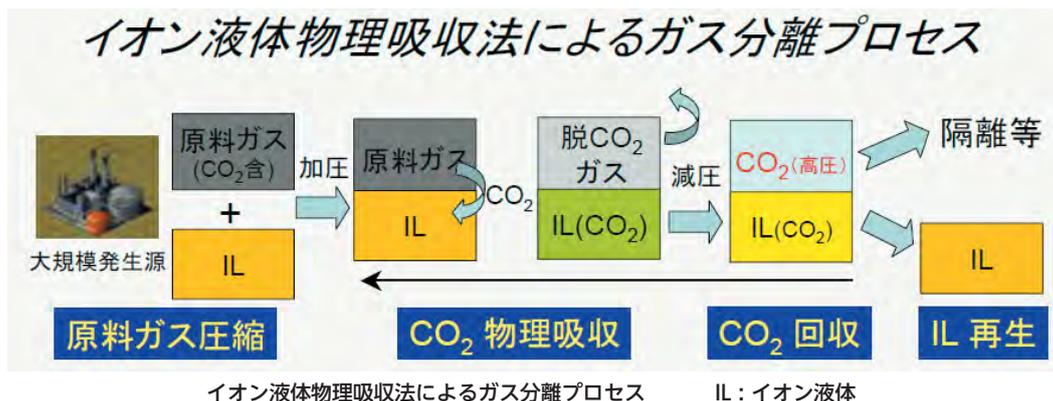
- |             |   |
|-------------|---|
| ①権利化済特許     |   |
| ②出願中特許      | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特開2008-296211 ガス分離精製ならびに回収方法及びその装置</li> <li>2. 特開2009-106909 二酸化炭素を選択的に分離・精製するための吸着剤</li> </ol> |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可   |

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学システム研究センター（東北センター）  
 氏 名：牧野 貴至 Takashi MAKINO・金久保 光央 Mitsuhiko KANAKUBO  
 連絡先：makino.t@aist.go.jp・m-kanakubo@aist.go.jp

### 概要

大量に CO<sub>2</sub> を排出するプロセスを念頭において効率のよいプロセスを検討してきた。この技術を活かし、CO<sub>2</sub> 以外のガスや条件を検討して、いろんなガスを取り除いていきたい。イオン液体物理吸収法の概略と従来法のアミン法との比較による特長紹介  
物理吸収法によるガス分離・精製プロセスの概略を以下に示す



#### ①原料ガス圧縮

発生源から放出されたガスを圧縮する

#### ②CO<sub>2</sub>物理吸収

CO<sub>2</sub>をイオン液体（IL）に選択的に吸収させる。

#### ③CO<sub>2</sub>回収

減圧操作によりCO<sub>2</sub>を再生、回収する

#### ④IL再生

イオン液体を再利用するために吸収塔に戻す

物理吸収法では、原料ガス中のCO<sub>2</sub>ガス分圧に比例して吸収量が増加するので、高圧にするために圧縮エネルギーが必要となる。本方法では、大気圧にもどすと、吸収されたガスは、回収でき、高圧ガスとしても取り出すことも出来る。

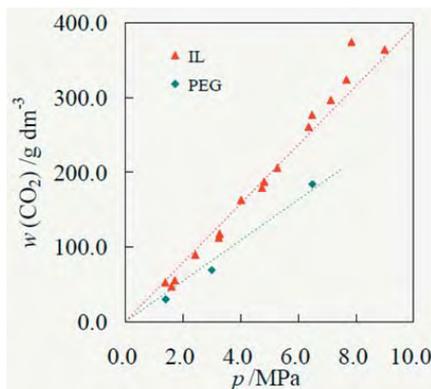
イオン液体を用いた物理吸収法では、室温付近での圧力操作のみでCO<sub>2</sub>を分離、回収できるため、アミン法などで必要なCO<sub>2</sub>再生エネルギーが省略でき、消費エネルギーを押さえることができる。

### 1. イオン液体が従来の物理吸収液より良い点

イオン液体のガス吸収選択性は従来の物理吸収液とほぼ同等の性能を持ち、CO<sub>2</sub>吸収量は、PEGやSelexol液と比較して、非常に優れていることがわ

#### イオン液体物理吸収法とアミン化学吸収法との比較

	イオン液体法	アミン法
吸収原理	物理吸収	化学吸収
吸収条件	常温、 <b>高圧</b>	常温、常圧
CO <sub>2</sub> 回収条件	常温、 <b>任意圧力</b>	<b>高温</b> 、常圧
吸収液再利用	<b>容易</b>	<b>高温処理</b>



イオン液体およびPEGのCO<sub>2</sub>吸収量  
(40 °C、単位体積当り)

かっている。さらに、適したイオン液体では、ガス相への溶出がなく吸収液の損失が防げる。水の溶解度が小さく影響が小さい、ガス吸収に伴う体積膨張が小さい、広い温度範囲で化学的に安定、再利用が容易、不燃性で事故などのリスクが低い、などの利点がある。

## 2. 応用例

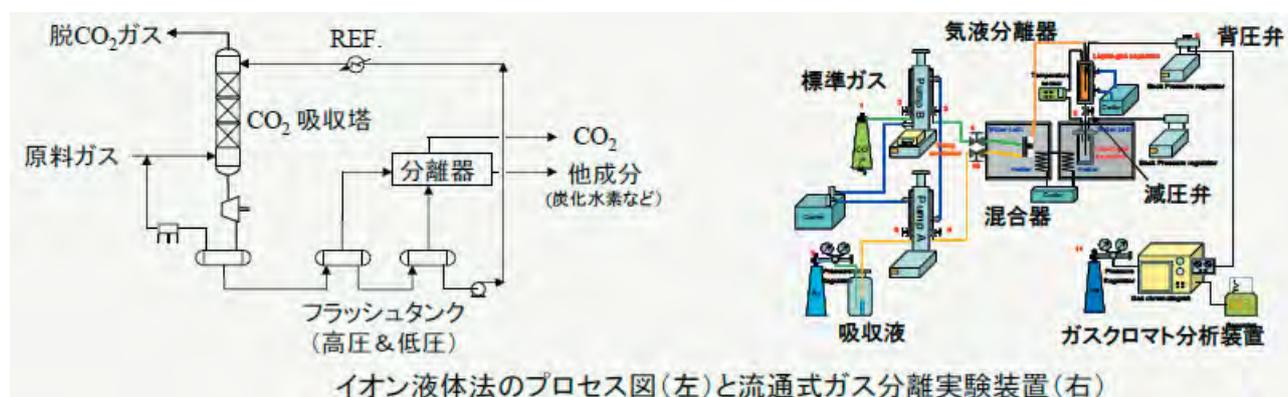
### イオン液体法のプロセス・スキームと実証試験

イオン液体法のプロセスを示す。このプロセスに基づき、流通式ガス分離実験装置を製作し、イオン液体法のラボスケールでの実証試験をおこなった。標準ガスに窒素ベース25% CO<sub>2</sub>を用い、精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度をガスクロマトグラフィーで分析して、吸収液とガスの流量比依存性、温度依存性、並びに

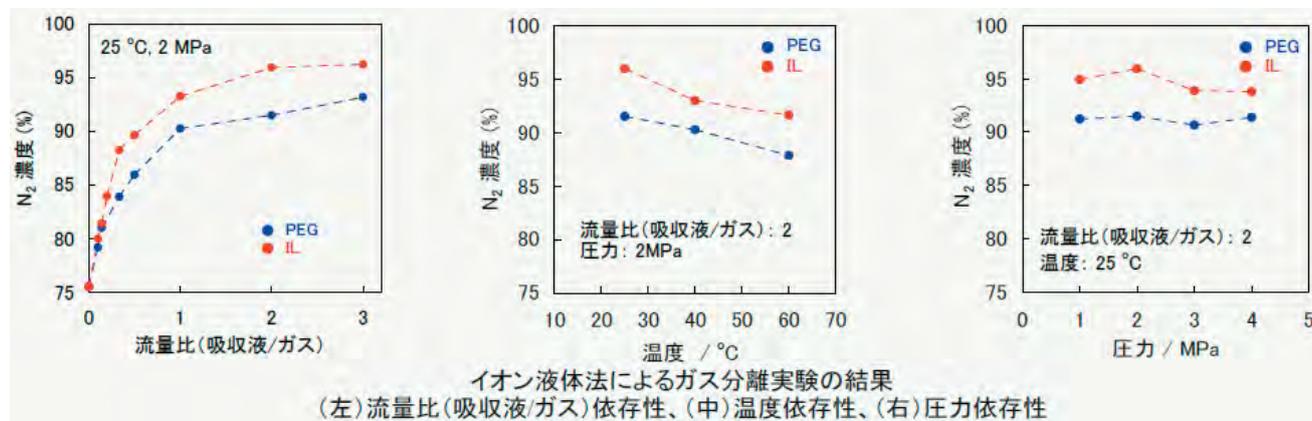
圧力依存性の結果を以下に示す。

以下のように従来使用されてきたPEGに比べて、分離がうまく出来ることがわかる。

今後は、さらにCO<sub>2</sub>回収率の向上、低粘性イオン液体の開発、共存ガス成分の影響やプロセス設計などの課題について検討を進めることで、低コスト、低消費エネルギーのCO<sub>2</sub>分離・回収プロセスが達成できる。



イオン液体法のプロセス図(左)と流通式ガス分離実験装置(右)



## 3. 技術の背景

イオン液体は、最近実用化されてきた、常温でイオン伝導性を持つ液体である。一般に陽イオンと陰イオンのみの熔融塩で室温以下に融点を持ち、蒸気圧が非常に低い。そのためイオン液体は、大気中への放出がほとんどない、リサイクルが容易である、広い温度範囲で液体溶媒として使用できる、難燃性で火事などのリスクが低い、イオン伝導性があるな

どの特長を持っている。

溶媒の性質としては、極性が高いイオン的な性質が想像できるが、非極性の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスなどを驚くほど物理吸収することが明らかになっている。典型的なイミダゾール系のイオン液体の例では、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスを接触させながら、加圧すると、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスはイオン液体1分子に対して、4～5倍も溶解する性質を持っている。

### 特許情報

1. 特開2008-296211 公開2008年11月11日

(出願2008年4月30日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
ガス分離精製ならびに回収方法およびその装置
- ・要約：  
イオン液体からなる吸収液を用いて、連続プロセスで、ガスを分離精製、回収する方法およびその装置を提供する。

#### ◆背景

近年の二酸化炭素量増大に伴う地球温暖化問題に貢献するために、工場や自動車の排ガス、火力発電所等から発せられる二酸化炭素を選択的分離・精製し、貯蔵、分解、化学反応等により、大気中に二酸化炭素を放出させない手法を開発することが必要である。

化学反応による二酸化炭素利用に関しては、製造過程における加熱、物質運搬、反応制御等で必要なエネルギー量を石油換算で見た場合、二酸化炭素量の排出抑制になるが、精製までは至らない。

また、ガス中の二酸化炭素の除去あるいは分離・精製方法として、アミン化合物を用いた手法が報告されているが、アミンと二酸化炭素は、化学反応によりカルバメート化合物になり、分離・精製が可能である。しかし、アミンの再生、二酸化炭素の分離に多大なエネルギーが必要なので、エネルギー削減に寄与することは難しい。

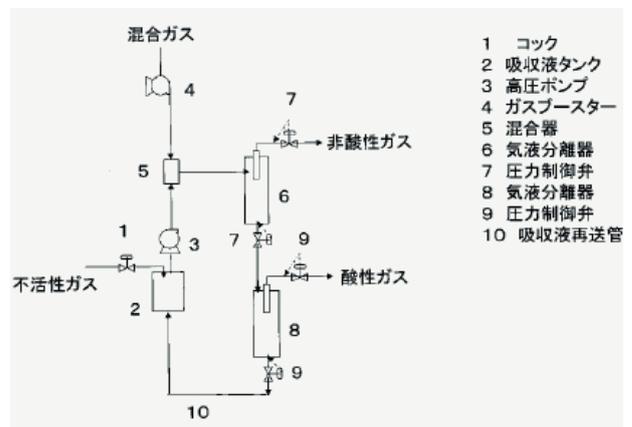
#### ◆発明が解決しようとする課題

化学反応によらない、物理吸着による手法をガスの分離・精製に用いることに注目し、化学反応による方法に比べて、より省エネルギーでおこなう方法として、アニオンとカチオンから構成され室温で液

体であるイオン液体、又はイオン液体を含む高分子材料、無機材料、有機材料を用いることで、より少ないエネルギーで二酸化炭素の分離・精製をおこなうことが可能となった。

#### ◆課題を解決するための手段

二酸化炭素、又はSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>の酸性ガスの貯蔵・分離・精製に用いるイオン液体からなる吸着剤をもちいる。



#### 請求項1

酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスをイオン液体からなる吸収液を用いて、流通式装置による連続的プロセスで分離精製する方法であって、

(1) 酸性ガス及び非酸性ガスを含む混合ガスと吸収液とを、所定の温度に維持した混合器に所定の圧力で供給し、吸収液に混合ガスを接触させることにより、混合ガスから酸性ガスを吸収させる工程、及び、

(2) 前記混合器から排出された吸収液と前記酸性ガスが取り除かれた非酸性ガスとを、所定の温度に維持した気液分離器に送り込み、非酸性ガスを所定の圧力で回収する工程を含むガスの分離方法

## 2. 特開2009-106909 公開2009年5月21日

(出願2007年10月31日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称:

二酸化炭素を選択的に分離・精製するための吸着剤

・要約:

工場、自動車等から排出されるガス、又は空気等のガス中に含まれる二酸化炭素及びSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>など酸素ガスを選択的に分離・精製するための新規な吸着剤、及び、それらを用いた二酸化炭素及び酸素ガスの分離・精製方法を提供する。

## ◆背景

1.に同じ

## ◆発明が解決しようとする課題

1.に同じ

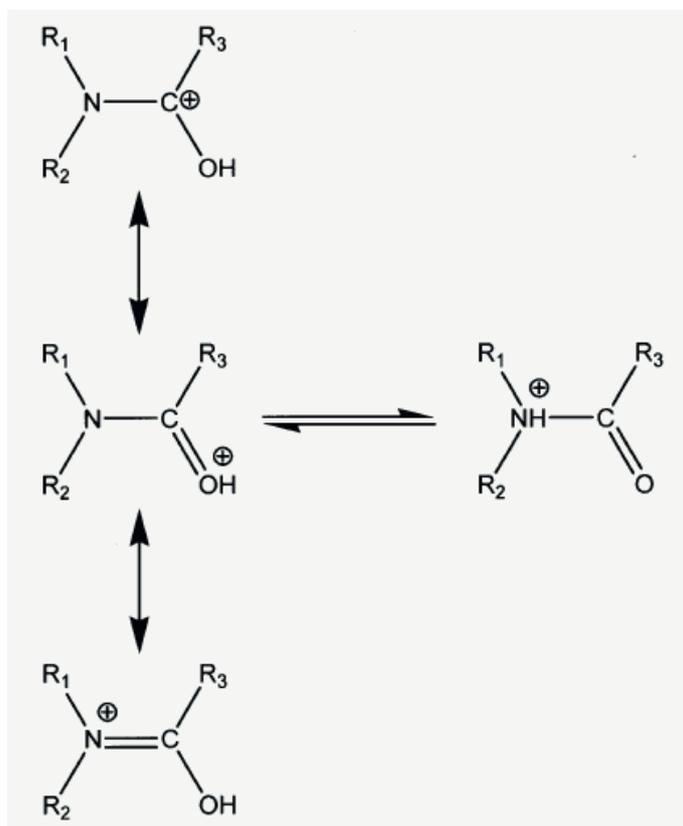
## ◆課題を解決するための手段

二酸化炭素、又はSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>の酸性ガスの貯蔵・分離・精製に用いるイオン液体からなる吸着剤であり、イオン液体として右の一般式で表されるもの。

## 請求項1

一般式(下)で表されるもの。

・請求項2-9省略



## 1 紹介する技術とポイント

### 触媒金属内表面を持つ、耐熱耐圧反応管

「貴金属触媒表面を持つ中空金属反応管」

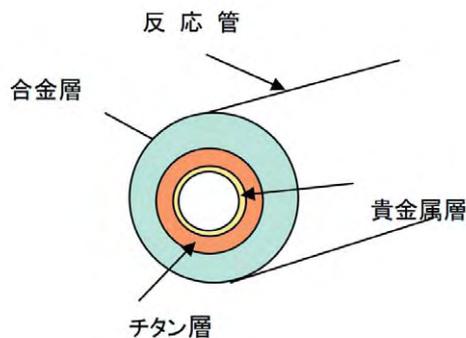
## 2 技術説明

今までの反応容器に比べて、容量も小さく、高温、高圧にも耐えられる、触媒を塗布したパイプが出来た。過酸化水素を通すと、適切な条件であれば、数秒

で分解が始まり、数十分で終了する。今までにない反応性を持ち、しかも高温、高圧にも耐えられるので、さまざまな反応を迅速にさせることができる。

### 1) 貴金属触媒表面を持つ中空金属反応管の構造

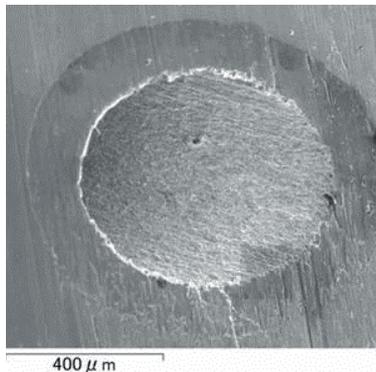
反応管外観（内径0.5 mm × 100 cm）：金属製で、超臨界水状態などの高温高圧に耐える。



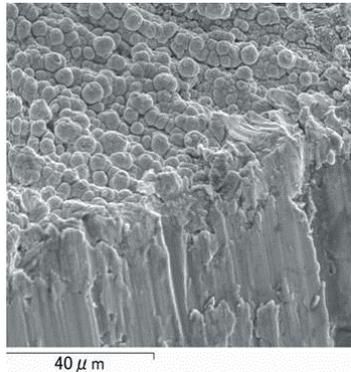
### 2) 貴金属触媒表面のSEM写真（パラジウム結晶粒子）

チューブ内表面が連続的に触媒金属薄膜（1-2 $\mu\text{m}$ ）で被覆されているため、高濃度の触媒表面を提供。チタン内張り表面を酸化し、貴金属で被膜しているため化学的耐久性が高い。

a) チューブ断面



b) チューブ内表面に析出したパラジウム



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ミニチューブリアクター（中空反応容器）として、迅速な反応に利用できる
  - ・反応装置の一部に本パイプを使用し、貴金属触媒を用いるさまざまな反応に利用できる
  - ・研究用として、少量の試料により、さまざまな反応を確認することができる。
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・少量生産で付加価値の高い、有効な反応系に使用する
  - ・本パイプを束ねて、大容量を処理する技術
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・繰り返し使用する際の耐久性の検証
  - ・適切な用途（反応）とその用途での検証

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・チタン内張りのNi合金製中空細管（内径1 mm以下）の内表面を貴金属薄膜（パラジウム、ロジウム、白金、金ならびにそれらの合金）で連続被覆した反応管（パイプ）で、表面積/体積の比が極めて大きく、反応性に富む。
  - ・耐熱、耐圧、耐腐食性に優れている。最大600℃ 50気圧にも耐えられる。
  - ・無電解メッキは、何にでもメッキでき、被覆は安価にできる。
- 
- ②目的及び効果
- ・パイプ自体が、耐食性の高い材料で出来ており、触媒貴金属層でパイプ内表面を被覆した中空金属反応管であり、常温常圧から超臨界状態の高温高圧下における流通（流しながらの）反応を、安全かつ高速、安価（メッキ成分が溶けださないので何回も使える）で行うことができる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許第4822461号 過酸化水素の連続分解方法
- 
- ②出願中特許
2. 特開2010-104928 マイクロリアクター用反応管及びその製造方法
- 
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：コンパクト化学プロセス研究センター（東北センター）  
 氏 名：鈴木 敏重 / Toshishige SUZUKI  
 連絡先：tm-suzuki@aist.go.jp

### 概要

貴金属の内壁を持つ金属パイプで、耐食性、耐熱性、耐圧性に富み、フロー反応を起こさせることができるものを新規に作成することができた。このパイプにより、常温常圧から超臨界状態の高温高圧下における流通（流しながらの）反応を、安全かつ高速、安価（メッキ成分が溶けださない）ので何回も使える）で行うことができるようになった。

### 1. 特長

金属管でもあるので以下の特長をもっている

耐食性：チタン内張りのNi合金製なので、化学的耐久性がある。

耐熱性：焼結は700℃でおこなっており、通常600℃までに耐えられる

耐圧性：40-50気圧にも耐えられる

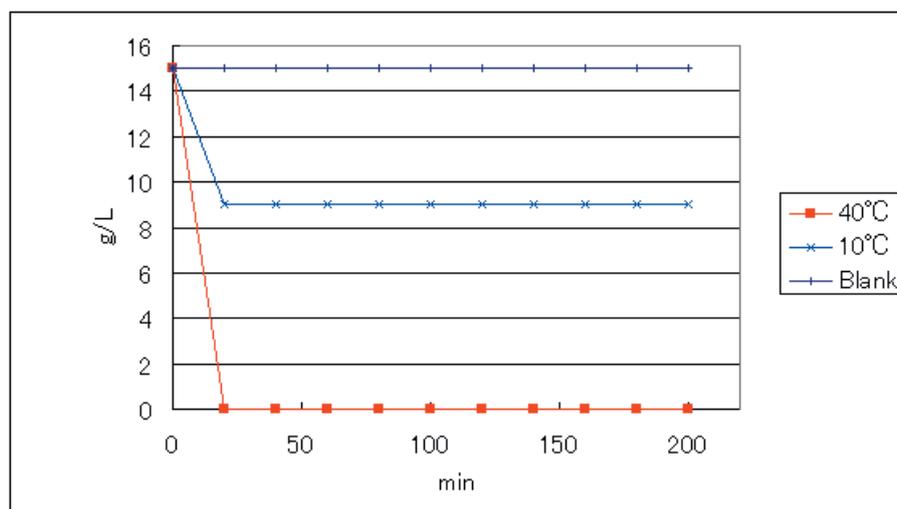
反応性：貴金属との触媒反応は短時間（数十分）で終了する。

### 2. 応用例

過酸化水素を反応管内で分解させると、1秒から数秒で反応が開始する。

15 g/Lの過酸化水素を、分速0.5 cm<sup>3</sup>で、パラジウムと白金をコーティングした100 cmのパイプを流した。このときパラジウムコーティングしたパイプでも、白金コーティングしたパイプ、どちらも20分以内に、反応が終了する。

温度を40℃で反応をおこなうと、15 g/Lあった過酸化水素は、20分で0になるが、10℃では9 g/L残留する。40℃のような温和な反応温度でも、迅速に反応する。



R.Javid et al. Chemistry Letters Vol.38(2) (2009) 146-147より再校正

### 3. 本技術の背景

もともと触媒となる貴金属を中空パイプにコーティングしたいという要望があった。無電解メッキの技術と融合することで、今では複数の元素もメッキできるようになっている。

無電解メッキは、化学メッキとも呼ばれ、電気でおこなうメッキではなく、メッキ液の酸化反応により、電子を放出させ、メッキしたい物質上で、金属イオンを析出させることが出来る。

電気を通さない物質に対しても、メッキが可能で

あり、また形状に依存せず、均一な厚みのメッキ膜を作ることができる方法である。

電気メッキは、効率はよいが、電気が流れる物質が必要、エッジ部分は電流密度が高くなるので、メッキの皮膜の厚さが、他と異なるなどの問題がある。

無電解メッキ（化学メッキ）は、均一には膜が作れるが、温度分布や、新しいメッキ液が絶えず供給される必要があり、メッキ液を均一な温度と濃度に管理することが必要となる。また、還元剤を工夫することにより、さまざまな合金皮膜を作ることにも可能となっていることが特長の1つとなる。

## 特許情報

## 1. 特許第4822461号 登録2011年9月16日

(出願2008年10月30日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 過酸化水素の連続分解方法
- ・要約：

過酸化水素水溶液を連続的に通液して効率よく接触分解させる方法を提供するもので、中空細管の内壁に触媒表面を持つ反応管に、連続的に過酸化水素水溶液を供給して分解反応を行わせる過酸化水素を連続的に分解する。

## ◆背景

持続可能性の追求から、物質製造には高効率で廃棄物を最小とするプロセスが求められている。マイクロリアクターは、優れた熱伝導性と拡散による物質移動が速やかで、混合と温度制御性に優れ、内表面積/内部体積が大きいいため、速やかで高効率の界面反応が期待できる化学反応システムとして位置づけられている。

## ◆発明が解決しようとする課題

過酸化水素は、化学産業における酸化試薬としてのみならず、半導体工業での洗浄工程、水処理、繊維工業やパルプ工業における漂白処理、医療ならびに食品、飲料水工業における殺菌などにおいて幅広く用いられている。さまざまな処理過程において発生する過酸化水素含有排水は、一定基準まで低減する必要がある。

過酸化水素の分解は、支持体に担持させた金属触

媒を用いるが、とりわけパラジウム、白金、イリジウムなど白金族金属の触媒存在下において著しく促進されることが知られているが、処理溶液を反応チューブに連続的に流通して分解できれば、処理プロセスとして効率的である。

## ◆課題を解決するための手段

中空細管の内表面に触媒金属膜を被覆してなる反応管（キャピラリー管）を用い、過酸化水素水溶液を連続供給して接触分解することにより解決される。

本発明で用いる内表面に高密度の触媒金属を被膜した反応管の基材としては、耐圧性を有する中空細管であれば特に制限はないが、耐薬品性の観点からシリカ、ガラスならびにセラミックス内張りのステンレス細管等が好ましく、内径0.1～10mm、長さ用途に応じ適宜設定できるが、300～3000mmが好ましい。

## 請求項1

中空細管の内壁に触媒表面を持つ反応管に、連続的に過酸化水素水溶液を供給して分解反応を行わせることを特徴とする過酸化水素の連続分解方法。

## 請求項2

前記触媒金属が白金、パラジウムまたはロジウムである請求項1に記載の過酸化水素の連続分解方法。

## 請求項3～10 (略)

## 2. 特開2010-104928 公開2010年5月13日

(出願2008年10月30日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
マイクロリアクター用反応管及びその製造方法
- ・ 要約：  
常温常圧から高温高圧下における流通反応を安全かつ高速、高効率で行うため、高温高圧と腐食環境に耐えうるマイクロリアクター用の中空金属反応管を提供する。鉄合金またはニッケル合金チューブ1の内面に、チタンまたはチタン合金層2を有し、最上層として触媒金属層3を積層してなるマイクロリアクター用反応管。

### ◆背景

微小空間を利用するという優位な特徴を生かす視点から、マイクロリアクターシステムはこれまで様々な合成化学反応、物質製造、化学分析などに応用されてきた。通常の有機合成反応の条件に加えて、高温高圧、マイクロ波、電位の印加などの条件を付加して形成した特異な反応場を、マイクロリアクターシステムと組み合わせることも近年進められている。とりわけ超臨界流体の利用は、特異な反応場を提供することや反応条件の制御が容易なことなどから、物質製造の新しいプロセスとして近年着目されている。超臨界水を反応媒体として利用するマイクロリアクターの材質には、耐熱性、耐圧強度、耐腐食性が要求される。市販されているガラスやシリカキャピラリーなどのセラミックス材は、ある程度

の耐熱性はあるが耐圧強度に問題がある。金属製のマイクロチューブは耐熱性、耐圧強度共に優れているが、通常の鉄やステンレスでは耐腐食性に課題がある。

### ◆課題を解決するための手段

本発明は、常温常圧から高温高圧下における流通反応を安全かつ高速、高効率で行うため、高温高圧と腐食環境に耐えうるマイクロリアクター用の中空金属反応管を提供することを目的とする。本発明は、チタン内張りの鉄合金またはニッケル合金製中空細管の内表面を酸化し、さらに酸化チタンの表面を触媒貴金属層で被覆することにより、耐熱、耐圧、耐腐食性を有する触媒機能を有したマイクロリアクター用反応管を提供できることを見出したものである。

### 請求項1

鉄合金またはニッケル合金チューブの内面に、チタンまたはチタン合金層を有し、最上層として触媒貴金属の薄膜を積層してなるマイクロリアクター用反応管。

### 請求項2

前記触媒貴金属が、ロジウム、白金、パラジウムまたは金である請求項1に記載のマイクロリアクター用反応管。

### 請求項 3～9 (略)

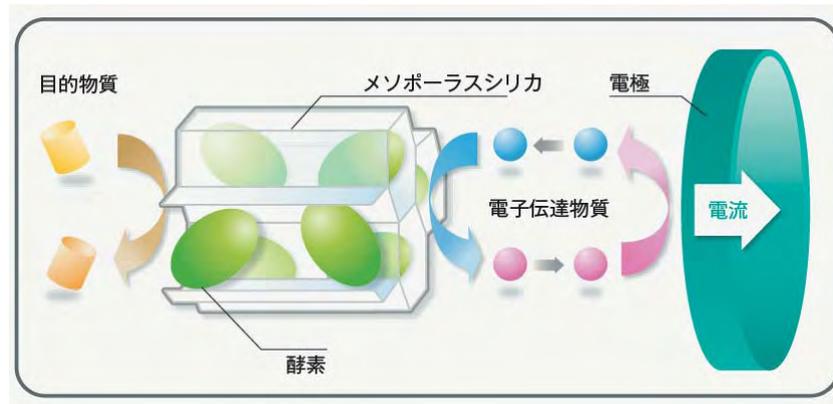
# シックハウス・ガスセンサ

## 1 紹介する技術とポイント

### ガスセンサ

- ・新規無機吸着材を利用、VOC（揮発性有機化合物）ガスに対する高い感度、低消費電力・携帯性

## 2 技術説明



開発したセンサーのイメージ  
メソポーラスシリカを使用して、酵素を安定に保持し、新規なセンサーを開発

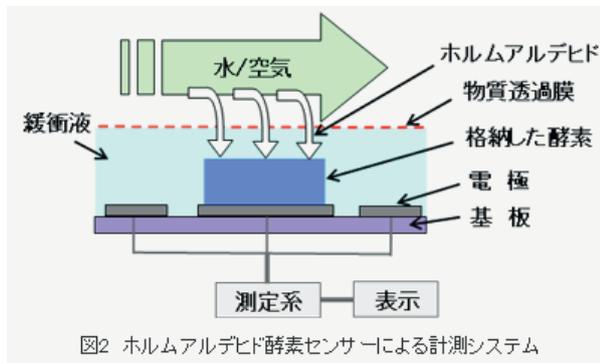
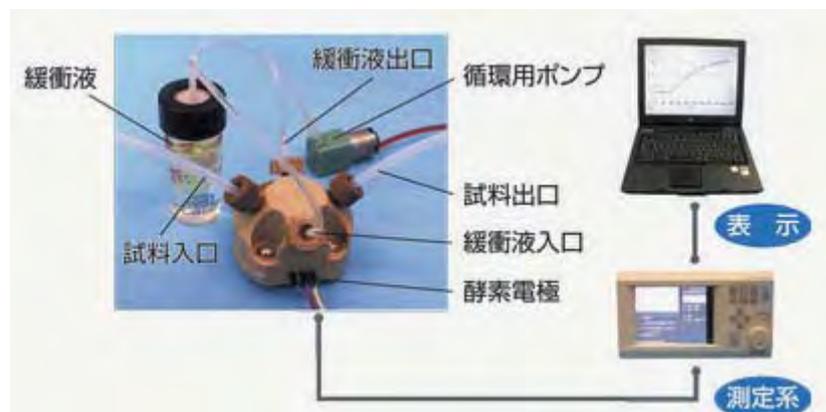


図2 ホルムアルデヒド酵素センサーによる計測システム

今回は、酵素反応を利用して、ホルムアルデヒドを測定するセンサーシステムを作成



**シックハウス**:住宅の高気密化や化学物質を放出する建材・内装材の使用により、化学物質による室内空気汚染等により居住者の様々な体調不調が生じること。症状が多様で未解明なところが多いので、症候群と呼ばれる。(厚生労働書ホームページより抜粋)

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・シックハウスガスセンサ（VOCガスセンサ）  
（濃度範囲 1～100 ppb、塗装の排出VOCガスの検査用）
  - ・農薬センサー（濃度範囲 10 ppb以下（推定））
  - ・その他、検知したいガス及び溶液に最適化が可能
- ②事業化に必要な技術
  - ・酵素を用いたセンサー製造技術
  - ・無機膜製造技術
- ③事業化に必要な検証
  - ・実地での性能評価
  - ・無機吸着材を用いたセンサー膜の製造とその耐久性
  - ・センサー膜の費用

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・メソポーラスシリカ多孔体の細孔径を酵素サイズと合致するように制御し、酵素を細孔内部へ固定化することにより、立体構造の安定性を高め、酵素活性の低下を防ぐ。
  - ・適切な電子伝達物質を用いて、酵素と電極間で電子の授受を行うことにより、感度と応答速度を向上させる。
  - ・電極を含むセンサー構造を最適化し、ガスに対する感度・応答速度、測定再現性を大幅に向上させた。
  - ・緩衝液を循環する方式により、出力信号を測定後に素早く基準値に戻し、繰り返し測定を迅速化することに成功した。
- ②目的及び効果
 

**目的：**酵素の選択とメソポーラスシリカ多孔体の最適化により、これまでにない迅速・高感度・高精度な検出を実現する革新的なセンシング技術の確立及びそれを備えた酵素センサーを開発する。

**効果：**メソポーラスシリカのナノ細孔に酵素を固定化することにより、高性能・長寿命な酵素センサーの開発に成功した。これは従来の酵素センサーの課題であった不安定性を克服し、小型で高性能なセンサーの実用化へ大きく前進できた。高感度・高選択性が求められる検出方法として本センサー及びセンシング技術が有望である。大掛かりな装置を必要としない小型で高性能なセンシングデバイスの実現、また、それによる安全・安心・快適な暮らし、社会の実現へ向けて大きく貢献できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- ②出願中特許 1. 特開2008-37821 蛋白質複合体
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所属：コンパクト化学プロセス研究センター（東北センター）  
 氏名：伊藤 徹二 / Tetsuji ITOH  
 連絡先：t-itohi@ni.aist.go.jp

### 概要

シリカを材料とした直径 2-10 nm 程度の均一で規則的な細孔（メソポア）を有する多孔体、メソポーラスシリカの構造精密制御技術の開発に取り組んできた。メソポーラスシリカの細孔サイズは、タンパク質や DNA 等の巨大生体分子と同等の大きさであり、また均一で規則的であるという特長を持つことから、酵素を細孔内へ固定化して安定化する研究を進め、有機溶媒中での酵素の反応性や熱安定性の大幅な向上を実証してきた。

シックハウス症候群を引き起こす原因物質として、生体への影響が危惧されているホルムアルデヒド検出用の酵素センサー計測システムを開発してきている。

ホルムアルデヒドは、発がん性が確認されており、住環境（水中・空気中）における許容濃度が厚生省、WHO（世界保健機構）により 80 ppb(10 億分の 80) ときわめて低く定められている。

### 1. 特長

従来技術に比べて

- ・ 感度が高い (0.1 ~ 1 ppb)
- ・ 選択性が高い
- ・ 測定時間（前処理を含む）が短い2分以内
- ・ コストがやすい1検査あたり約100 ~ 200円
- ・ 寿命は他の測定方法と同じ（3ヶ月以上）

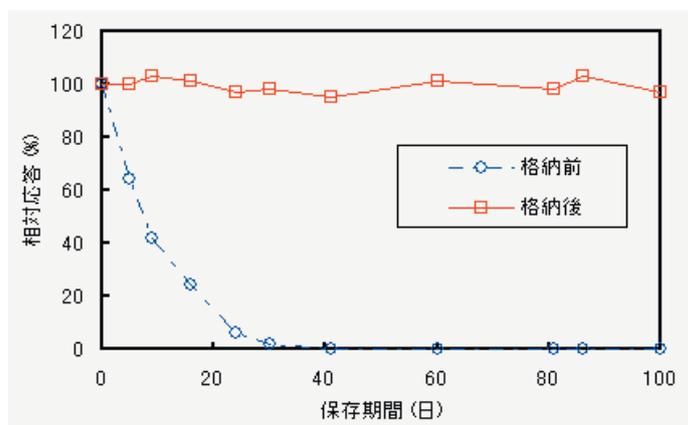
### 2. 応用例

#### ホルムアルデヒドセンサー

センサに使用される酵素固定化用の膜には、

- ・ 細孔が規則正しく配列していること
- ・ 細孔径を精密に制御できること
- ・ 基質及び反応生成物が効率よく移動できるようにメソ細孔と基板とが垂直になっていることが要求される。これらを解決し、繰り返し測定と保存期間について測定した。

保存期間に付いては、図に見られるように、本方法（大口径メソポーラス膜に固定化した）酵素は、寿命が長い。



繰り返し数については、図に見られるように、ゲル固定化したものと比べて、本方法によると、応答が劣化しない。

また、選択性も高いことがわかる。

従来の方法で酵素を固定化した場合と、本方法に

ついて固定化した場合の応答の繰り返し安定性と保存安定性を比較してみたところ、以下の図のように、従来の方法より、繰り返し安定性及び保存安定性が飛躍的に向上することが分かった。

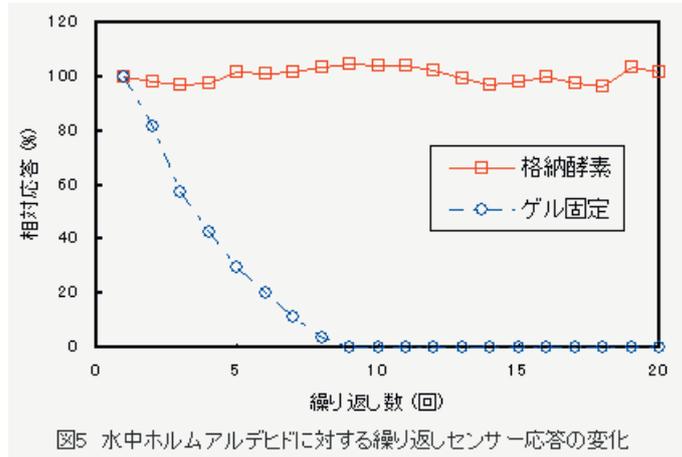
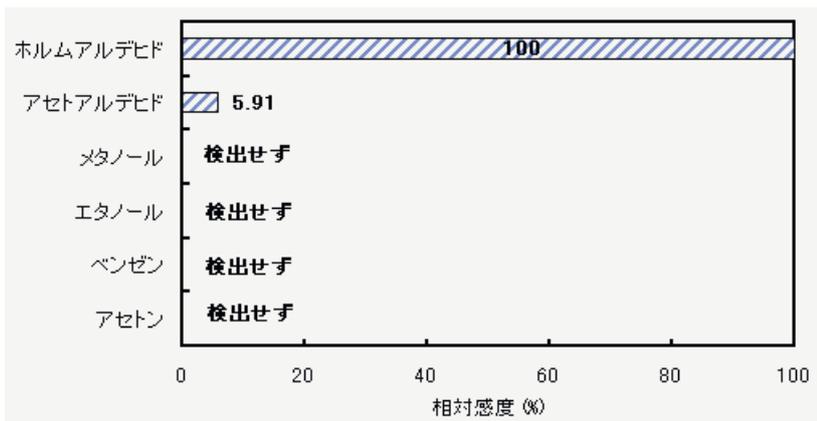


図5 水中ホルムアルデヒドに対する繰り返しセンサー応答の変化



酵素センサの選択性

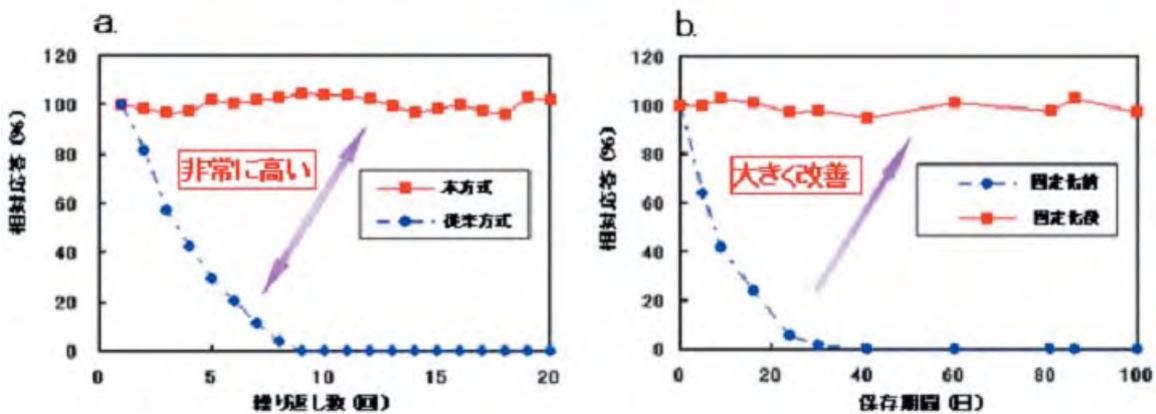


図1 ホルムアルデヒドに対する応答の繰り返し安定性 (a) と保存安定性 (b)

### 特許情報

1. 特開2008-37821 公開2008年2月21日

(出願2006年8月8日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称： 蛋白質複合体

・要約：

蛋白質複合体に関するもので、表面をアルコール修飾したシリカ系メソ多孔体の細孔内部にヘモグロビン等の蛋白質の活性を安定に保持して、その機能を発揮することが可能な新規蛋白質-修飾シリカ系メソ多孔体複合体及びその機能性部材としての用途に関する新技術と新製品を提供するもの

#### ◆背景と発明が解決しようとする課題

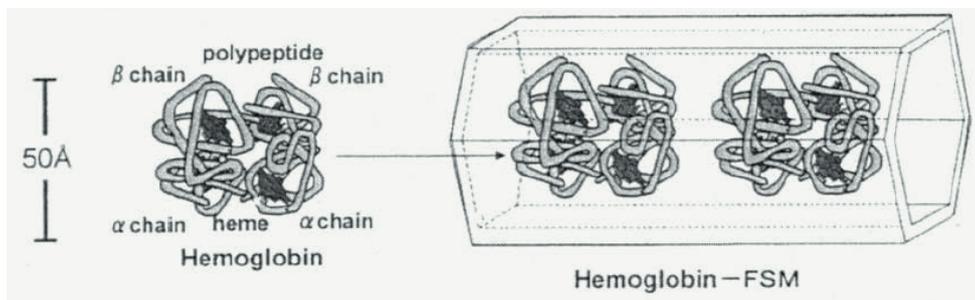
蛋白質の一種であるヘモグロビンなどの酸素運搬蛋白質は、合成錯体では得られない特有の酸素、一酸化炭素、及び一酸化窒素を結合させる機能を有しており、環境に付加を与える心配のない安全な蛋白質であることから、その多様な用途が期待される。

しかし、蛋白質は、一般的に光、酸素、熱、pH、溶媒等に対して敏感であり、それらにさらされるとすぐに変性を起こすなど、生体から取り出し、純粋な化合物にすると不安定になる傾向がある。

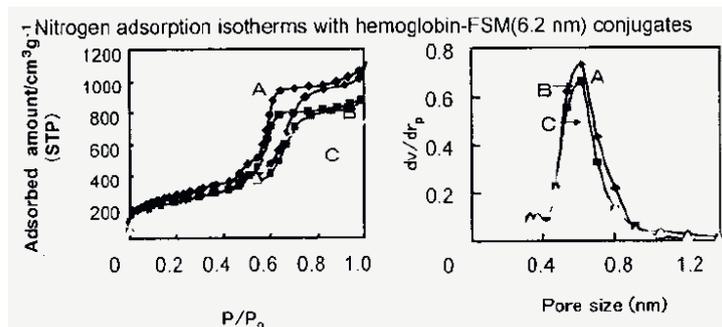
物理吸着法として、平面状の基板の上に規則的にメソ多孔体を形成し、そのメソ多孔体に物理的吸着によって酵素を固定化する方法があるが、安定性に欠け、再現性が悪い、寿命が短かった。

#### ◆課題を解決するための手段

このような状況の中で、従来技術に鑑みて、蛋白質の立体構造及びサブユニット構造を安定に担持することが可能な蛋白質複合体を開発することを目的として、研究を積み重ね、特定のアルコールによって修飾したシリカ系メソ多孔体の細孔内部に、特定の状態で蛋白質を吸着させることで、ヘモグロビン等のサブユニット蛋白質を、安定に、高機能性を保持して、且つ大きな吸着量で吸着保持させた新規蛋白質複合体及びその用途を提供することが出来た。



ヘモグロビンが導入されたシリカ系メソ多孔体の窒素吸着曲線（左）と細孔分布曲線（右）



内部にヘモグロビンを備えるヘモグロビン複合体を模式的に示す図

## ◆ 特許請求の範囲

**請求項1**

アルコール修飾したシリカ系メソ多孔体の細孔内部に蛋白質を備える蛋白質内包複合体であって、蛋白質が前記アルコール修飾したシリカ系メソ多孔体の細孔内壁に吸着されていることを特徴とする蛋白質複合体

質複合体

**請求項2**

前記蛋白質が、前記シリカ系メソ多孔体の細孔内部で多量体を形成して、高密度に集積している、請求項1に記載の蛋白質複合体

**以下請求項3～10まで省略**

# 殺菌もできる 深紫外線ダイヤモンドLED

## 1 紹介する技術とポイント

### ダイヤモンドによる次世代UV光源の開発

水銀フリーのダイヤモンドLEDで波長235 nmの深紫外線の発光を実現  
従来の水銀灯に代わる殺菌光源などへ応用可能

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

波長が350 nm以下の深紫外線は、殺菌、医療応用、高演色性の白色照明用の励起源、等への幅広い応用が期待できる。現在は主に水銀ランプが深紫外線光源として用いられており、半導体LEDでこの光源が実現できれば、水銀フリー、小型、長寿命、等の多くの利点がある。

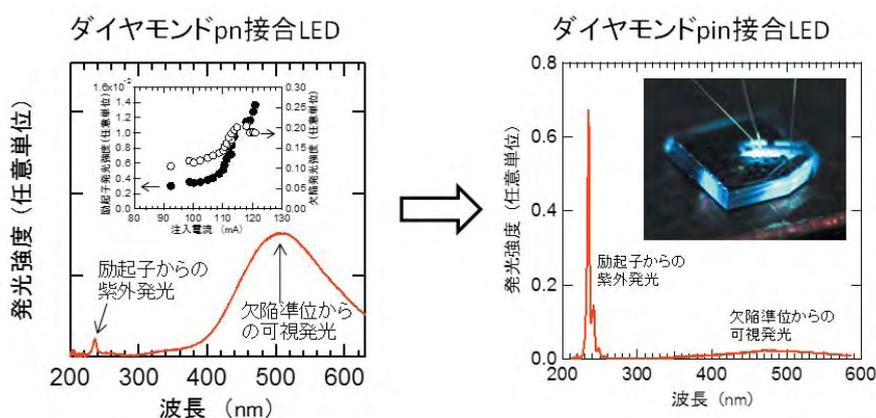
### 2. 本技術

ダイヤモンドは室温で5.47 eVという大きなバンドギャップを持ち、室温以上の高温下でも励起子による深紫外線（波長235 nm）を発光可能である。ダイヤモンドは、他のワイドギャップ材料と比較し

て、深紫外線LEDとして有利な物性をもっている。しかし一方で、ダイヤモンドはシリコンと同じ間接遷移型半導体であるために、物理の一般常識ではLEDには向かない半導体材料と考えられていた。

ダイヤモンドに特有な高密度励起子という特殊な状態を利用することにより、間接遷移型のダイヤモンドでも直接遷移型半導体と同程度の発光効率を有する深紫外線LEDを原理的に実現可能であることを明らかにした。さらに、ダイヤモンドLEDの発光層を結晶性の高いi層（不純物を含まない層）にしたpin構造を形成すると、励起子発光強度をさらに増大することができ、高効率の紫外線LEDを実現した。

このダイヤモンドLEDで深紫外線を照射することにより、実際に大腸菌の殺菌も確認している。



ダイヤモンドLEDによる紫外線照射で大腸菌を殺菌した様子。シャーレ全体に分散させた大腸菌に2mmの距離からダイヤモンドLEDにより紫外線を照射し、24時間培養した後の状態。中央の直径10mm程度の透明な部分は、紫外線照射により大腸菌が死滅した領域である。

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・殺菌応用（小型の殺菌光源として、家電製品等に搭載して殺菌）</li> <li>・医療応用（内視鏡等に取り付け、入り組んだ場所に局所的にUV照射（歯科医療での口中殺菌等））</li> </ul>                |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・半導体グレードのダイヤモンドp型・n型・ノンドープ薄膜の合成技術および接合技術</li> <li>・LED構造を形成するためのプロセス技術</li> <li>・深紫外線に強いLEDのパッケージング技術</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・外部量子効率および発光強度の増強</li> <li>・安定性の検証（数千時間以上）</li> <li>・コストの検証、大量生産のためのプロセス工程の確立（ダイヤモンド基板の大面积化等）</li> </ul>         |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ダイヤモンドの励起子の特徴を利用して、ダイヤモンドのpn接合で形成したLEDの発光層にて、室温でも安定に、しかも高密度に励起子を生成させた。</li> <li>・この高密度励起子状態を実現することにより、ダイヤモンドの励起子発光（発光波長は235 nmの深紫外線）の強度を注入電流に対して非線形的に増大でき、且つ欠陥準位からの可視発光の強度を注入電流に対して飽和させることができた。</li> <li>・ダイヤモンドLEDの発光層を結晶性の高い層（不純物を含まない層）にしたpin構造を形成することにより、励起子発光強度をさらに増大することができ、さらに高効率の深紫外線LEDを実現できた。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ダイヤモンドは間接遷移型半導体であるため、一般常識ではLEDには向かない材料であるが、高密度励起子状態を利用することによって、この常識を破って、高効率の深紫外線LEDの実現を目指す。</li> <li>・他のワイドギャップ材料と比較して、LEDとして有利な点を持つダイヤモンド（最高の硬度、最高の熱伝導率、優れた半導体特性、等）によって、深紫外線LEDの実現を図る。</li> <li>・波長が235 nmの紫外線LEDは、水銀ランプと比較して、水銀フリー、小型、長寿命、等の利点があり、殺菌、医療応用、高演色白色照明用の励起源、等への応用が期待できる。</li> </ul>                   |

## 5 特許関連情報

- |             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| ①権利化済特許     | なし                                |
| ②出願中特許      | 1.特開2008-78611 高効率間接遷移型半導体紫外線発光素子 |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可                     |

## 6 研究者情報

所 属：エネルギー技術研究部門（つくばセンター）  
 氏 名：牧野 俊晴 / Toshiharu MAKINO、山崎 聡 / Satoshi YAMASAKI  
 連絡先：E-mail: toshiharu-makino@aist.go.jp s-yamasaki@aist.go.jp

### 概要

波長が 360 nm 以下の紫外光源は幅広い応用用途がある。そのため、小型軽量化が可能な紫外線 LED の実現が必要とされている。我々は、ダイヤモンドに特有な高密度励起子状態を利用することにより、波長 235 nm の深紫外線を高効率に発光するダイヤモンド LED の開発を進めている。

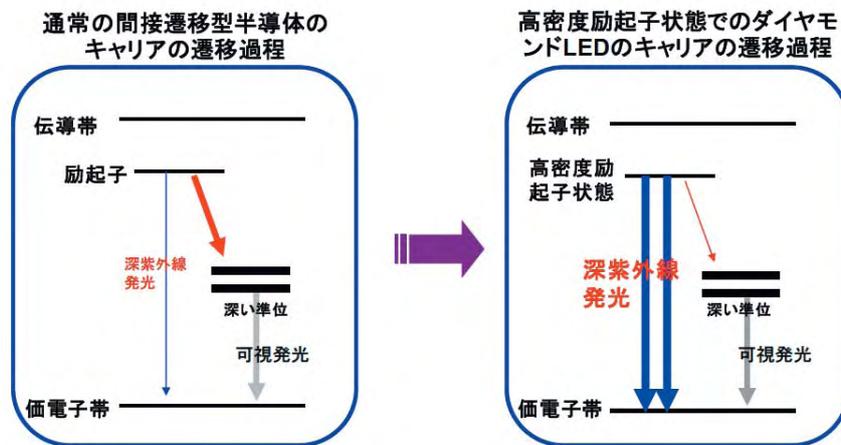
### 1. 特長

ダイヤモンドはシリコンと同じ間接遷移型半導体のために、通常は、ほとんどの励起子が結晶欠陥等による深い準位に捕獲されてしまう。そのため、励起子からの発光はほとんど観測されない。しかし、励起子を高密度（深い準位の密度より高密度）に生成すると、ほとんどの深い準位がキャリアを捕獲したままの状態となるため、新たに励起子から深い準位へキャリアが遷移できなくなり、励起子は直接再結合して発光できるようになる。この原理を用いれば、間接遷移型半導体のダイヤモンドでも、高効率

の深紫外線LEDを実現できる。

実際に我々は、上記の原理を用いて、深い準位からの発光強度を十分に抑制しつつ、励起子の発光強度を増強させることに成功した（1ページ目の技術の説明の図を参照）。これは、**間接遷移型半導体のダイヤモンドでも直接遷移型半導体と同程度の発光効率を有する深紫外線LEDを原理的に実現可能であることを示している。**

実際、最近、発光出力の高いダイヤモンドLEDの試作に成功し、深紫外線LEDの応用例の一つである殺菌を実証した（1ページ目の技術の説明の図を参照）。



**間接遷移**：半導体の伝導バンドに上がった電子が光を放出して価電子バンドに移るときに、運動エネルギーが必要となる（電子の座標位置が変わる）ような遷移。エネルギーが運動エネルギーに変わり、光として放出されにくい過程となる。⇔直接遷移

## 2. 本技術の背景

波長が360 nm以下の紫外光源は、殺菌・浄水、高密度光記録用光源・蛍光分析等の各種情報センシング、医療・バイオ分野、等への幅広い応用用途がある（殺菌には260 nmの光が、効率が良いJISZ8811）。このため、小型軽量化が可能な紫外線LEDの実現が必要とされている。現在は主にAlGaIn系半導体材料で精力的に研究が進められているが、高い電流密度でのデバイスの自己発熱による発光特性の劣化などの問題を抱えている。一方、ダイヤモンドは物質中で最高の熱伝導度を持ち、それ自体が高効率で熱を放散するヒートシンク（放熱）材料である。また、非常に高い硬度・透明性・絶縁破壊電界・移動度などの優れた半導体としての物性を併せ持ち、光デバイス・電子デバイスなどへの応用が期待されている。LEDへの応用では、小型・長寿命ばかりでなく、高電流密度・高温動作などの高性能化が期待できる。

このように、ダイヤモンド半導体はLEDとしての長所を多くもっているが、これまで、あまり研究されてこなかった。それは、ダイヤモンドが間接遷移型半導体であるからである。一般に、半導体には「直接遷移型半導体」（ガリウム砒素、窒化ガリウムなど）と「間接遷移型半導体」（シリコン、ゲルマニウム、ダイヤモンドなど）の2種類のタイプがある。これ

までの一般常識では、間接遷移型半導体の発光効率は極端に低いため、LEDなどの発光効率が高くなければならないデバイスには直接遷移型半導体しか使えないと考えられてきた。シリコンによるLEDがないのはこのためである。

我々は、ダイヤモンドの235 nmの発光が励起子という特殊な状態を介して生じる点に着目し、励起子について詳細な研究を行ってきた。その結果、ダイヤモンドは他材料よりも高密度に励起子を生成でき、この高密度励起子状態を利用すれば、原理的には間接遷移型半導体であっても高出力のLEDが実現可能であることがわかってきた。我々は、実際、ダイヤモンドpn接合からなるLEDにおいて、高電流注入することにより、高密度励起子状態を形成し、この状態に特有な現象を観測した。すなわち、注入電流に対して、励起子の発光強度は非線形的に増大し、一方で欠陥準位からの可視の発光強度は飽和した。これは、注入電流量を増加していけば、ダイヤモンドが間接遷移型半導体であっても、直接遷移型半導体の発光効率に近づいていけることを実験的に示したことになる。

我々は、さらに、励起子の発光効率を向上させるために、不純物を含まない層（i層）を発光層とするpin接合構造を作製し、強い励起子発光を実証することに成功した。

**p-n接合**：p型半導体とn型半導体を接触させた界面に形成させる領域。ダイオードとしての整流性、発光ダイオードとしての光放出、太陽電池としての光電変換など、半導体デバイスの様々な機能をもたらす源となる。

**Pin接合**：真性半導体の層を間に挟んでp-n接合を形成することにより、p-n接合の実効的な幅を拡張したもの。iは真性（intrinsic）から来ている。通常のpnダイオードに比べて、より高電圧に耐えられる。

### 特許情報

#### 1. 特開2008-78611 公開平成20年4月3日

(出願平成19年4月25日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 高効率間接遷移型半導体紫外線発光素子
- ・ 要約

励起子の束縛エネルギーが高い半導体材料で構成される間接遷移型半導体であって、間接遷移型半導体による活性層あるいはpn接合による活性領域を形成し、活性層あるいは活性領域に電流注入する電極を有する内部量子効率が10%以上であることを特徴とする発光素子。

#### ◆背景

波長が350 nm以下の半導体紫外光源は、白色照明、殺菌・浄水、高密度光記録用光源・蛍光分析等の各種情報センシング、医療分野、等への幅広い応用が考えられる。このため半導体発光素子の短波長化と高効率化に向けて開発が行われている。

現在までに実用化されている高効率の発光素子のほとんどは直接遷移型半導体で構成されている。ここで、400 nmより短波長の発光領域ではAlGaIn系が用いられるが、350 nmよりも短波長の発光領域では発光効率が急激に低くなり、数%程度の外部量子効率しか得られていないのが現状である。

一方、不純物原子を用いた外因的発光センターとして利用されている間接遷移型半導体であるダイヤモンドを用いた発光素子は紫外線領域の波長の発光材料としては構造欠陥等の問題もなく、さらに、機械的、化学的、および熱的特性（半導体材料中で最高の熱伝導率を持つ）に加え、優れた半導体特性や光学特性を兼ね備えている。しかし、内部量子効率を実用レベルまで向上させるのは困難とされている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

間接遷移型半導体でありながら、直接遷移型半導体と同程度の高い内部量子効率を持つ、紫外線発光素子を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

間接遷移型半導体結晶内に高密度に生成した励起子の再結合および間接遷移型半導体に特有な励起子の拡散を利用する。

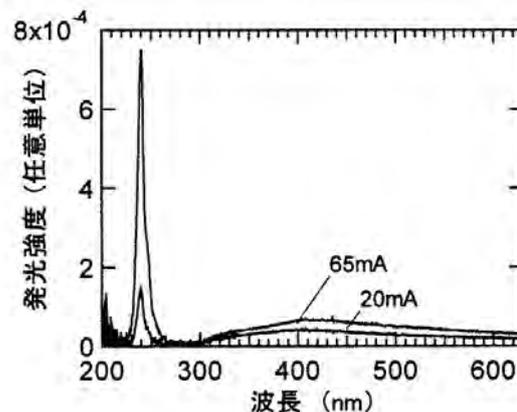
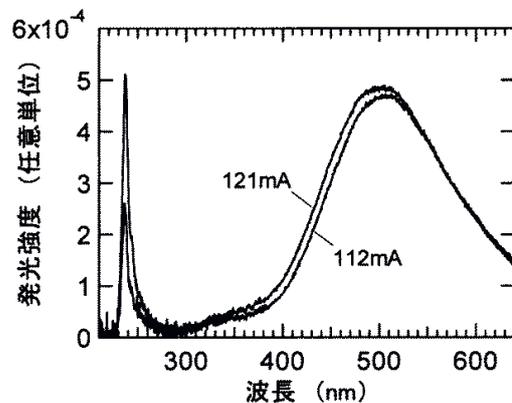
#### 請求項1

励起子の束縛エネルギーが高い半導体材料で構成される間接遷移型半導体であって、間接遷移型半導体による活性層あるいはpn接合による活性領域を形成し、活性層あるいは活性領域に電流注入する電極を有する内部量子効率が10%以上であることを特徴とする発光素子。

・以下、請求項2および請求項3は省略。

#### 請求項4

基板上に形成されたp型半導体層と、前記p型半導体層に接して形成されたn型半導体層が形成され、前記p型半導体層とn型半導体層との界面を活性領域とし、前記p型半導体層とn型半導体層のうちのいずれか一つ、あるいは両方が間接遷移型半導



体で構成されており、n型半導体層とp型半導体層あるいは基板を介して形成した電極からなる発光素子。

#### 請求項5

基板、p型半導体層、n型半導体層がダイヤモンドである請求項4に記載した発光素子。

#### 請求項6

基板上に低抵抗層を形成し、さらに、低抵抗層の一部に、p型半導体層と、前記p型半導体層に接して形成された間接遷移型半導体で構成された活性層と、前記活性層に接してn型半導体層が形成された構造を備え、n型半導体層と低抵抗層の一部に接して形成した電極からなる発光素子。

- ・以下、請求項7から請求項15まで省略。

#### 請求項16

基板、低抵抗層、p型半導体層、活性層、n型半導体層がダイヤモンドである請求項6に記載した発光素子。

基板と、前記基板上に形成された低抵抗層と、前記低抵抗層上に形成された第1導電型ダイヤモンド半導体層と、前記第1導電型ダイヤモンド半導体層上に形成され、励起子より深い準位の密度よりも大きい密度を有する励起子を発生し、かつその光を外

部に取り出すために側壁面に第1発光取出窓を備える活性層と、前記活性層上に形成された第2導電型ダイヤモンド半導体層と、前記第2導電型ダイヤモンド半導体層は、その上表面に活性層からの光を外部に取り出すための第2発光取出窓を備え、前記第2導電型ダイヤモンド半導体層上にパターンニング形成された電極と、を備え、励起子の束縛エネルギーが高い半導体材料で構成される間接遷移型半導体からなる発光素子。

#### 請求項17

基板と、前記基板上に形成された低抵抗層と、前記低抵抗層上に形成された第1導電型ダイヤモンド半導体層と、前記第1導電型ダイヤモンド半導体層上に形成され、励起子より深い準位の密度よりも大きい密度を有する励起子を発生し、かつその光を外部に取り出すために側壁面に設けられた第1発光取出窓と上表面に設けられた第2発光取出窓とを備える活性層と、前記活性層上に該記活性層の面積より小さい面積にパターンニング形成された第2導電型ダイヤモンド半導体層と、前記パターンニング形成された第2導電型ダイヤモンド半導体層上に形成された電極と、を備え、励起子の束縛エネルギーが高い半導体材料で構成される間接遷移型半導体からなる発光素子。

- ・以下、請求項18から請求項21まで省略。

# X線回折法による 薄膜のおもてうら判定

## 1 紹介する技術とポイント

非破壊で簡単に薄膜試料のおもてうらが判別できる  
単結晶から多結晶、無機物から有機物まで広い範囲に適用できる

## 2 技術説明

### 1. 原理

物質の性質は、その対称性に依存している。対称性が崩れている物質にはおもてうらがある。

### 2. 従来の技術

X線回折法は非破壊で簡便な構造評価法として、バルク試料から薄膜試料まで、単結晶から配向性多結晶にまで、さらに無機材料から有機材料に渡る広

い範囲の結晶評価に用いられている。しかし、X線回折法は、裏表のある（反転対称性のある）結晶への適用は困難であり、さらに薄膜試料への適用例はなかった。

バルク結晶ではX線の吸収を利用して、裏面と表面を2度測定することにより表裏の判定が可能（図1左）。しかし、薄膜試料では基板が測定の邪魔になり一方の面しか評価できない（図1右）。片方の面だけの測定では、表裏を判定することはできなかった。

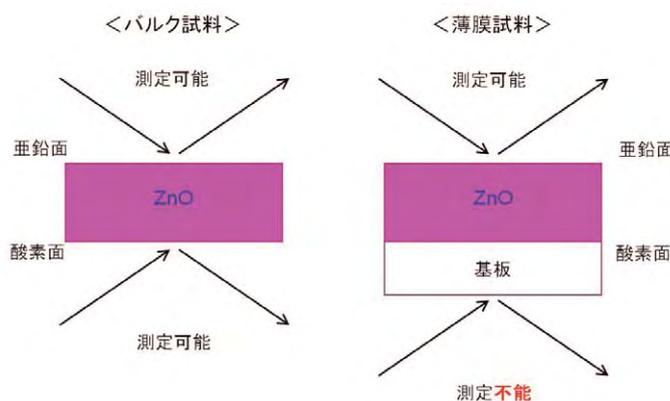


図1 X線回折法による表裏の判定測定の概念図（バルク結晶および薄膜結晶）

### 3. 本技術の特長

薄膜の膜厚をパラメータとして導入することにより薄膜でも表裏の判定を実証できた。

表裏のある半導体結晶としては、GaAs（閃亜鉛鉱構造）、GaN（ウルツ鉱構造）、ZnO（ウルツ鉱構造）がよく知られており、図2にはZnOの結晶模型を示し、一方の面がZn極性面であり、反対の面がO極性面。結晶の表裏では電気分極効果、ドーピング効果が大きく異なるため制御が重要である。例えばZnOを表面弾性波素子や圧電素子として利用する場合には、表裏で発生するピエゾ電圧が反対になるため制御が重要な課題となる（薄膜結晶の極性判定に使用できる）。

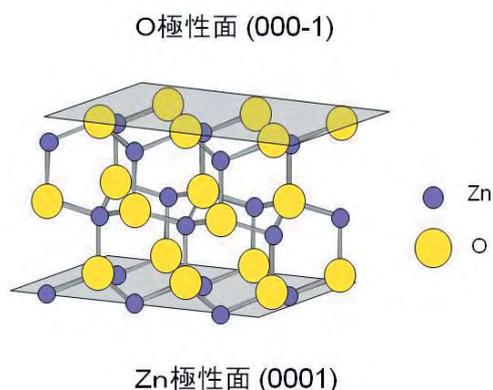


図2 ZnOの結晶模型。Zn面とO面（おもてうら）が存在する。

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 ・ X線評価装置
- ②事業化に必要な技術 ・ 対象とする系に合わせた測定系の構築
- ③事業化に必要な検証 ・ 対象とする系での確認/実証実験

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 薄膜結晶のの表裏を簡便に非破壊に評価できる
  - ・ 無機結晶から有機結晶に幅広く適用できる
  - ・ 単結晶から、配向多結晶に幅広く適用できる
- ②目的及び効果
  - ・ X線回折法により非破壊で簡便に結晶の表裏を判別する  
薄膜試料だけではなく、バルク試料も片面だけ測定して表裏判定できる

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許 1.特許第 4452807 号 薄膜結晶の極性の判定方法
- ②出願中特許
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：太陽光発電工学研究センター（つくば中央）  
 氏 名：反保 衆志 / Hitoshi TAMPO  
 連絡先：E-mail: tampo-21@aist.go.jp

### 概要

薄膜結晶の表裏をX線回折法により判別できる技術を開発した。従来のバルク試料のX線回折法による表裏判定技術に加えて、薄膜の膜厚を新たにパラメータとして加えることにより、薄膜試料でも判定できることを実証した。

### 1. 特長

本手法は結晶性の無機材料から有機材料、単結晶から配向性多結晶へと適用可能であり、応用範囲が広い。

ハードウェアは通常のX線回折装置があれば、改造し使用できる。

### 2. 開発の背景

通常X線回折法では、反転中心がない結晶（表裏がある結晶）の表裏を判定することができない、いわゆるフリーデル則が存在する。だが、結晶を構成する元素のX線吸収を利用することにより、評価可能であることが知られている。しかし、放射光施設が必要、薄膜へは適用できないといった問題点があった。そこで、我々は非破壊で簡便に評価できる

技術として実験室レベルのX線回折法により、薄膜の表裏判定法の開発に取り組んだ。

検証にはサファイア基板上のZnO薄膜を用いた。ZnOはワイドギャップ半導体、透明導電膜、圧電膜として幅広く応用されている。ZnOの結晶点群は $C_{6v}$ であり、結晶のc軸方向に表裏がある。その表裏に従って、圧電特性（電気分極効果）、ドーピング特性が大きく異なるため、その制御が重要な課題である。

### 3. 技術内容

図1は本技術における測定配置を示す。通常X線回折で利用されている $\theta/2\theta$ 配置を用いているが、ソーラースリット等は利用しない。さらに図2に示す通り、通常の特性X線ではなく、連続X線を用いるところに特徴がある。

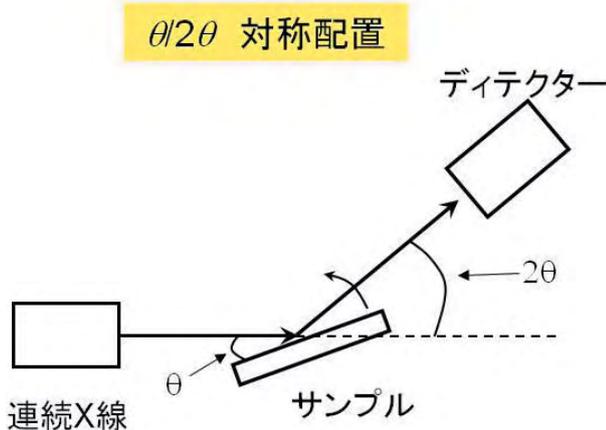


図1 測定配置

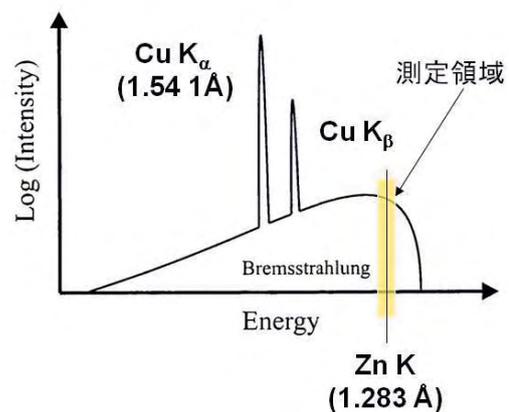


図2 X線管球から発生するX線のスペクトル

この測定において $\theta/2\theta$ スキャンを行うことで、薄膜結晶により連続X線が分光される。ZnOではZn吸収端が図3の28.5度付近に存在し、その前後でZn面とO面の回折パターンが大きく異なる。しかし膜厚を変化させると、それぞれの回折パターンも大きく異なる。そこで、膜厚を考慮することにより、

図4に示す通りZn面およびO面が判別できることを実証した。図4で、上部の検量線にのる場合はO面、下部の検量線にのる場合はZn面である。同図の検量線を利用することにより、一度の測定で（もちろんひっくり返さず）ZnOの裏表を判定できる。

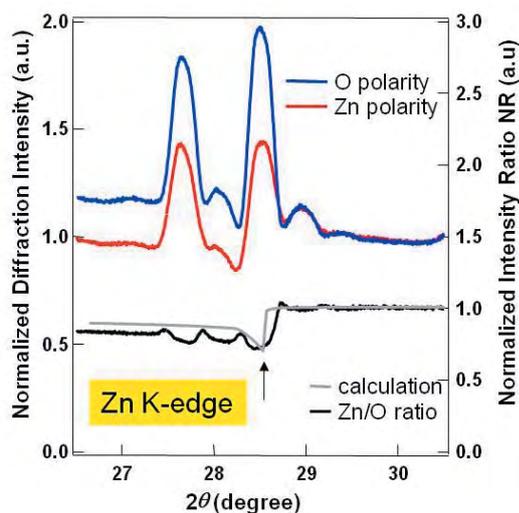


図3 Zn面、O面のZn吸収端前後の回折パターン

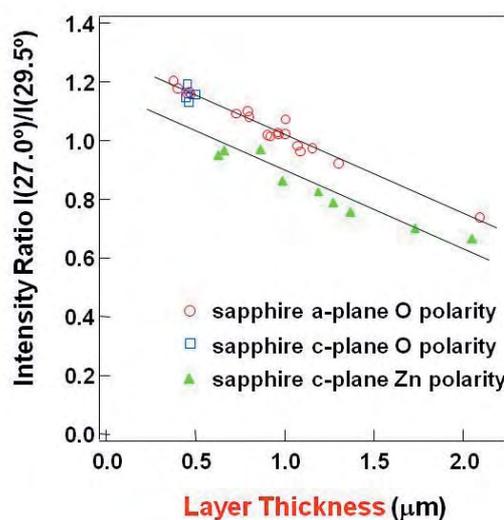


図4 膜厚を考慮した表裏の回折強度変化

ZnOでは、酸によるエッチングで結晶の表裏が可能である。X線回折による判定法の結果はエッチングによって確認している。図5にその結果を示す。

Zn面では、バルク結晶、薄膜結晶のいずれでも六角形のピット、O面では小山状の特長的なエッチピットを示した。

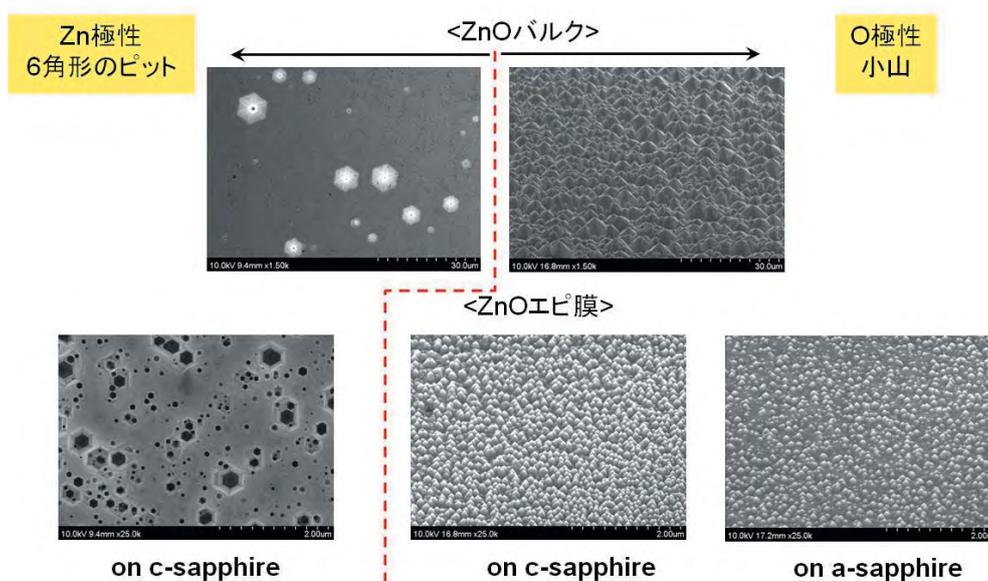


図5 塩酸エッチングによるZnOの表裏の相違

### 特許情報

1. 特許第4452807号 登録平成22年2月12日

(出願平成17年9月6日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 薄膜結晶の極性の判定方法
- ・ 要約

0極性面に対する検量線と、Zn極性面に対する検量線を求める。測定対象の薄膜結晶に対して、2つの $2\theta$ における回折強度の比を求め、それが0極性面に対する検量線とZn極性面に対する検量線のいずれかの上に乗るかを調べる。回折強度の比が0極性面に対する検量線上にあれば、測定対象の薄膜結晶の表面は0極性面であると判定する。回折強度の比がZn極性面に対する検量線上にあれば、測定対象の薄膜結晶の表面はZn極性面であると判定する。

#### ◆背景

結晶の極性とは、GaAs等の閃亜鉛鉱構造の結晶では $\langle 111 \rangle$ 方向、GaNやZnO等のウルツ鉱構造の結晶では $\langle 0001 \rangle$ 方向の結晶軸に沿った、結晶の表裏のことを指す。薄膜結晶は通常基板上に形成されている。基板上的薄膜結晶の極性を判別するには、通常、特別な方法が用いられる。例えば、エッチング、イオン散乱法、走査型プローブ顕微鏡等を利用した方法が知られている。一方、バルク結晶の極性の判別方法には、上述の方法に加え、異常散乱を利用したX線回折も用いられてきた。

#### ◆発明が解決しようとする課題

異常散乱を利用したX線回折は非破壊的に結晶の極性を判別することができるが、基板上に形成された薄膜結晶の極性の判別には、用いられていなかった。そこで、簡便で非破壊的に薄膜結晶の極性を判別する手段を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

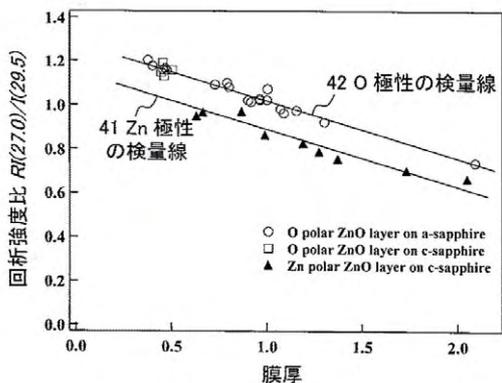
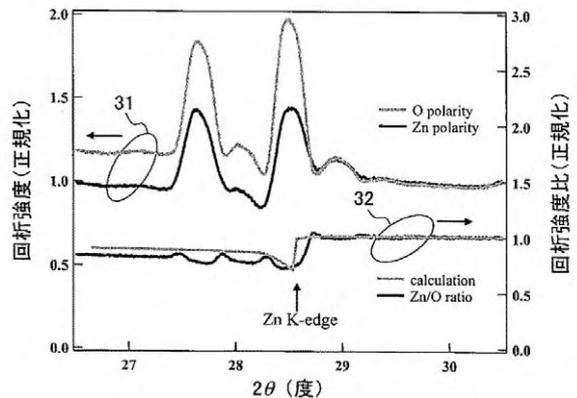
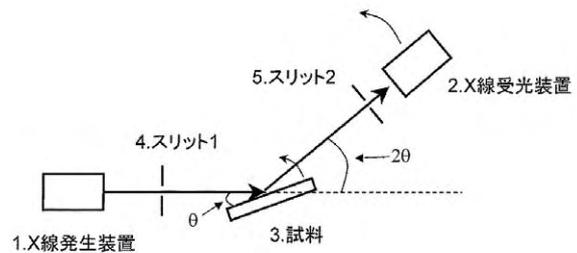
まず、0極性面を有する試料とZn極性面を有する試料を用意し、X線回折実験を行い、2つの試料に対して、それぞれ、 $2\theta_1$ における回折強度と $2\theta_2$ における回折強度の比を求める。但し、異常分散を

示す $2\theta_0$ に対して、 $\theta_2 < \theta_0 < \theta_1$ である。

縦軸に、回折強度の比をとり、横軸に膜厚をとり、2つの試料に対して、それぞれ、回折強度の比をプロットし、それを通る直線を求める。こうして、0極性面に対する検量線と、Zn極性面に対する検量線が求まる。

測定対象の薄膜結晶に対して、 $2\theta_1$ における回折強度と $2\theta_2$ における回折強度の比を求め、それが0極性面に対する検量線とZn極性面に対する検量線のいずれかの上に乗るかを調べる。

回折強度の比が0極性面に対する検量線上にあれば、測定対象の薄膜結晶の表面は0極性面であると判定する。回折強度の比がZn極性面に対する検量線上にあれば、測定対象の薄膜結晶の表面はZn極性面であると判定する。



**請求項1**

測定対象の薄膜結晶の第1の極性に関して、膜異常分散を示す $2\theta_0$  ( $\theta$ - $2\theta$ 法における回折角 $2\text{dsin}\theta = \lambda$ を満たす角度) より大きい $2\theta_1$ におけるX線回折強度と異常分散を示す $2\theta_0$ より小さい $2\theta_2$ におけるX線回折強度の比と膜厚の関係を示す第1の検量線を求め、測定対象の薄膜結晶の第2の極性に関して、膜異常分散を示す $2\theta_0$ より大きい $2\theta_1$ におけるX線回折強度と異常分散を示す $2\theta_0$ より小さい $2\theta_2$ におけるX線回折強度の比と膜厚の関係を示す第2の検量線を求める検量線取得ステップと、測定対象の薄膜結晶のX線回折強度を $\theta$ - $2\theta$ 法によって測定することと、上記測定対象の薄膜結晶に関して、上記 $2\theta_1$ におけるX線回折強度と上記 $2\theta_2$ におけるX線回折強度の比を演算することと、上記測定対象の薄膜結晶に関して求めたX線回折強度の比を上記第1の検量線と上記第2の検量線のいずれの直線上に乗るのかを調べることと、を含む薄膜結晶の極性の判定方法。

**請求項2**

請求項1記載の薄膜結晶の極性の判定方法において、上記検量線取得ステップは、薄膜の膜厚を測定することと、第1及び第2の極性の面におけるX線回折線の広がり測定することと、装置関数を求めることと、異常分散の項を含めて計算により回折強度の真のスペクトルを求めることと、上記薄膜の膜

厚、X線回折線の広がり、装置関数、及び、回折強度の真のスペクトルから検量線を作成することと、を含むことを特徴とする薄膜結晶の極性の判定方法。

**請求項3**

請求項1記載の薄膜結晶の極性の判定方法において、上記検量線取得ステップは、第1の極性の膜を有する試料のX線回折強度を $\theta$ - $2\theta$ 法によって測定することと、上記第1の極性の膜を有する試料に関して、異常分散を示す $2\theta_0$ より大きい $2\theta_1$ におけるX線回折強度と異常分散を示す $2\theta_0$ より小さい $2\theta_2$ におけるX線回折強度の比を演算することと、上記第1の極性の膜を有する試料に関して、上記X線回折強度の比の値と膜厚の関係をプロットし、それを通る直線を第1の検量線とすることと、第2の極性の膜を有する試料のX線回折強度を $\theta$ - $2\theta$ 法によって測定することと、上記第2の極性の膜を有する試料に関して、上記 $2\theta_1$ におけるX線回折強度と上記 $2\theta_2$ におけるX線回折強度の比を演算することと、上記第2の極性の膜を有する試料に関して、上記X線回折強度の比の値と膜厚の関係をプロットし、それを通る直線を第2の検量線とすることと、を含むことを特徴とする薄膜結晶の極性の判定方法。

・以下、請求項4から5は省略。

# 太陽電池性能評価用 ソーラシミュレータ用光源装置

## 1 紹介する技術とポイント

フラッシュランプを用いた生産ライン向け太陽電池モジュール測定用光源装置  
平滑回路（PFN）の改良による発光時間の拡張と発光波形の平坦性向上

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

ソーラシミュレータとは、太陽電池の定格出力を評価するために使用される疑似太陽光の照射装置である。太陽電池の出力には温度依存性があるため、できるだけ温度を上げないように、瞬間的なパルス光で、その特性を測定することが普及しているが、パルス光の発光時間が短いと過渡応答となり、正確な評価を妨げる。産総研は、太陽電池評価のJIS原案作成にも多数参画しており、それらに完全に適合した方法を提供できる。

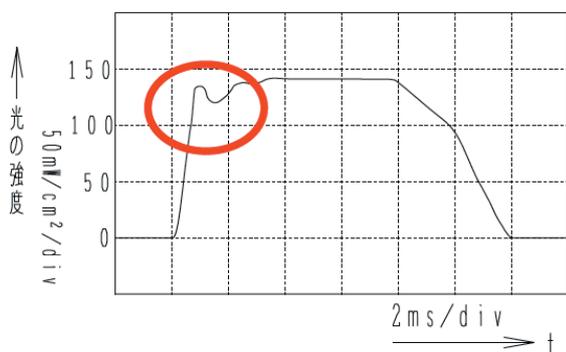
### 2. 本技術

今回の発明は、光源に極めて長寿命で低いランニングコストなロングアークセノンランプを、発光時間と平坦性を大幅に改善する改良型PFN回路型電源を使い、再現性と高近似度の実現する光学系の組み合わせによって、生産ライン向けの高精度なソーラ

シミュレータの開発である。

ソーラシミュレータ用光源装置において、その光源にフラッシュランプを用いる場合、フラッシュランプの発光波形をできるだけ平坦にすることが求められる。そのためには、直流高圧電源のパルス出力の頂上部をできるだけ平坦にする必要があり、平滑回路のPFN (Pulse Forming Network) が知られている。しかし、従来のPFNの性能では、得られるフラッシュランプの発光波形の平坦性が不十分であった。また、フラッシュランプの発光が短時間であると、太陽電池が十分に応答していない状態で測定することになり、誤った評価がなされる危険性があった。

本技術による改良型PFNでは、発光波形の十分な平坦化と発光時間の拡張が可能となり、理想的な発光波形が実現した。これにより、応答時間の遅い高効率太陽電池や薄膜太陽電池等のモジュール測定においても、過渡状態による誤差等を抑えて、正しい電流—電圧（IV）特性を得ることができる。



従来のPFN回路図を用いた場合のフラッシュランプの発光波形



本技術による改良型PFN回路図を用いた場合のフラッシュランプの発光波形

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ソーラシミュレータメーカー
  - ・ターンキー製造装置メーカー
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・測定対象の太陽電池に応じ、該当規格への適合が可能な光学系が必要である。
  - JIS C 8912 結晶系太陽電池セル・モジュール測定用ソーラシミュレータ
  - JIS C 8933 アモルファス太陽電池測定用ソーラシミュレータ
  - JIS C 8942 多接合太陽電池測定用ソーラシミュレータ 等
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・本光源装置と組み合わせて用いるフラッシュランプの耐久性

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・直流高圧電源にコンデンサとリアクトル（コイルのような素子）を分布定数回路状に接続したPFNと、その出力開放端に接続されたフラッシュランプとからなり、PFNの直流高圧電源側に近いコンデンサの少なくとも1つのキャパシタンスを、他のコンデンサのキャパシタンスより大きくすることができる。
  - ・フラッシュランプに付加されたコンデンサがフラッシュランプから遠い位置にあることによる効果の時間差で、直流高圧電源からの放電比率が増え、波形の右下がり等が緩和されて波高部リップルが最小化される。
- 
- ②目的及び効果
- ・太陽電池モジュールの製造ラインにおける性能評価精度と測定効率の向上を目的とする。製品の発電品質の安定化と生産性の向上によって急増する需要に効果的に対応可能となる。

## 5 特許関連情報

## ①権利化済特許

## ②出願中特許

- 1.特開2008-270635 ソーラシミュレータ用光源装置
- 2.特開2008-270067 ロングアークキセノンフラッシュランプ
- 3.特開2008-282663 光源装置および擬似太陽光照射装置

③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：太陽光発電工学研究センター 評価・標準チーム（つくばセンター）

氏 名：猪狩 真一 / Sanekazu IGARI

連絡先：E-mail: sanekazu.igari@aist.go.jp

### 概要

化石燃料利用による二酸化炭素の発生、また燃料の枯渇などの問題から、自然エネルギーを利用する技術が、数々試されている。自然エネルギー利用の一つとして、太陽光発電が注目を集めて久しい。太陽光発電装置 - 太陽電池を評価するには、自然の太陽光を使うと条件をそろえて評価することは難しい。また現在の太陽電池は温度が変わること変換効率も変わるために、温度上昇を抑えて測定することが必要で、そのために太陽電池を評価するためのソーラシミュレータが、開発されてきている。

### 1. 本技術

産総研では、太陽電池の評価方法を研究開発している。われわれが開発したソーラシミュレータには、以下の特長がある

1. 立ち上がりの早い発光パルス
2. 長寿命の光源ランプ
3. ランプ光学系の工夫

今回、開発した技術により、安価でランニングコストの安い高性能のソーラシミュレータ装置を提供することができるようになった。

今までのソーラシミュレータは、温度上昇を最低限に抑えるために、瞬間的にパルス光源を用いて太陽電池を評価するので、あまりにパルスが短いと太陽電池の応答がよくない場合があった。つまりソーラシミュレータのパルスの立ち上がりが悪いと、太陽電池がうまく応答せず、正しく太陽電池の評価ができない場合があった。

ソーラシミュレータの光源にはキセノンランプが良く使われている。キセノンランプも大型のものを使うと照射面積に対して一様に照射ができるが、電力とキセノンランプ自身の寿命もあり、ランニングコストが非常にかかることになる。

しかし、小型のキセノンランプで、大きな面積を一様に照射することができていなかった。

これらの課題を解決するために、電気回路を工夫することで、立ち上がりの早いパルスが発生できる回路をつくり、正しく太陽電池の評価ができるようにした。

また、キセノンランプの寿命を延ばすために、ラ

ンプ構造・材料を最適化することで、10 ms以上の発光パルスを100万回繰り返し発光することが可能な長尺式のキセノンランプを完成することができた。さらにこの長尺キセノンランプを用いて、光学系を工夫することにより、太陽電池の全面積に一様な光を照射できるようになった。

これらの技術とさまざまな工夫を組み合わせることで、高性能のソーラシミュレータ装置を実現できた。

### 2. 開発の背景など

産総研では、太陽光発電工学研究センターにおいて、太陽電池の性能評価方法の研究を進めている。太陽電池のトレーサビリティの国内の最上位拠点として、基準太陽電池の校正を通じ、太陽光発電の健全な普及・促進に寄与している。

平成17年度以降、国際認証ラベル付き太陽電池モジュールが市場に流通している。自由貿易の観点から、国際単位 (SI) の使用、ISO9000s 認証、校正・試験期間の国際相互承認を背景にトレーサビリティの確保が不可欠であり、産総研では太陽電池のトレーサビリティを支えている一次基準太陽電池の校正を実施している。図1は、日本の一次基準太陽電池の校正のトレーサビリティを示す。校正値の妥当性は、定期的な国際ラウンドロビンテストで相互に検証し、現在、主要四カ国（日本、ドイツ、アメリカ、中国）の平均値を根幹国際比較参照値「世界太陽電池スケール」として維持・活用している。

これら主要四カ国ではそれぞれ異なるトレーサビ

リティを採用している。たとえば放射照度のトレーサビリティには「Spectral Irradiance Scale」、「Solar Irradiance Scale (World Radiometric Reference :WRR)」、「SI Radiometric Scale」の三通りのスケールが存在して、いずれも太陽電池の国際規格（案）で採用され

ている。日本では天候条件から「Spectral radiance Scale」に基づく屋内校正方法を採用しているため、他のトレーサビリティとの整合性の確認などが必要である。

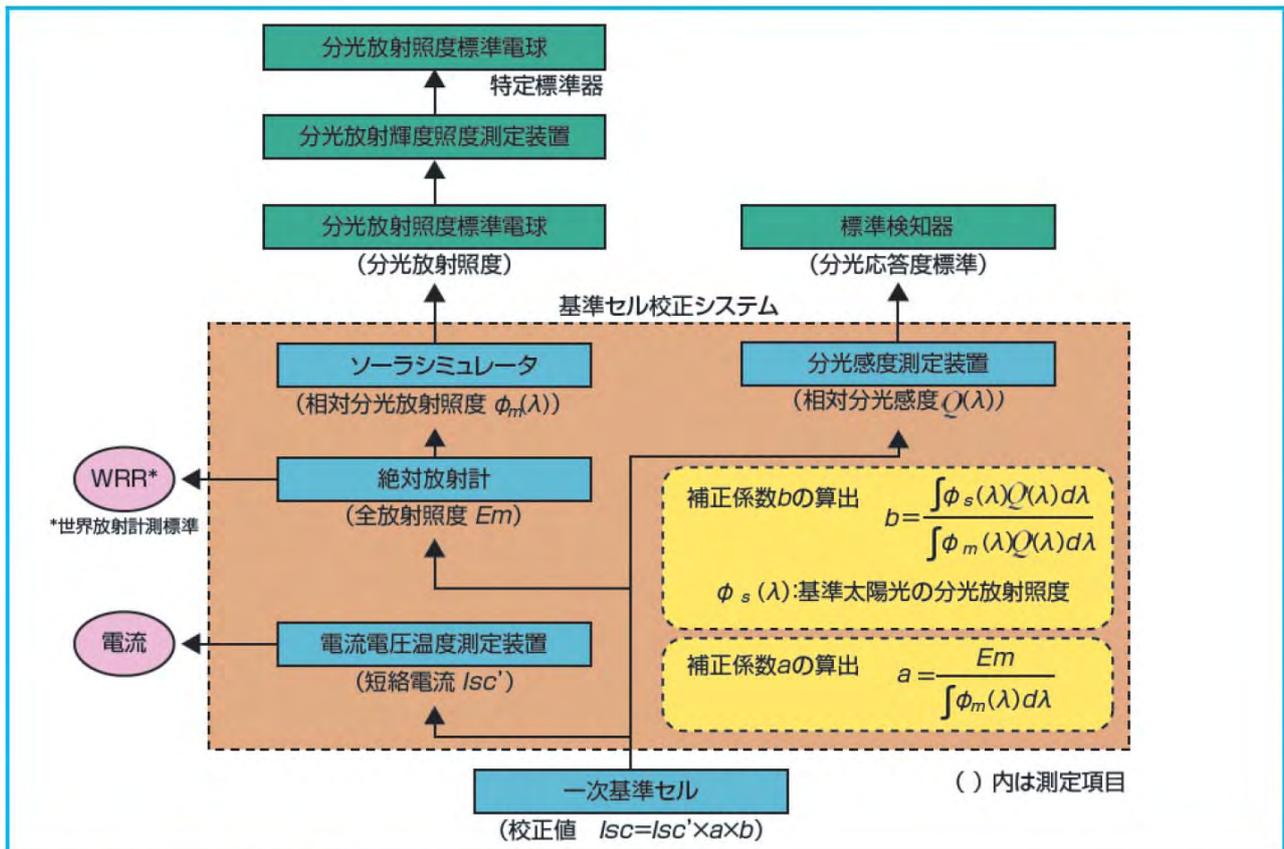


図 1 一次基準太陽電池校正のトレーサビリティ

### 特許情報

#### 1. 特開2008-270635 公開平成20年11月6日

(出願平成19年4月24日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
ソーラシミュレータ用光源装置光計測装置
- ・ 要約  
ソーラシミュレータ用光源装置として基本 PFN (pulse forming network) を改良した PFN を用いる。

#### ◆背景

ソーラシミュレータの発光源としてフラッシュランプを用い、太陽電池IV測定用ソーラシミュレータに用いられるソーラシミュレータ用光源装置が知られている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

ソーラシミュレータの発光源としてフラッシュランプを用い、フラッシュランプからの発光光の発光時間を10ms程度まで拡張し、かつ波形の台形化と波高部の平坦化を可能にしたソーラシミュレータ用光源装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

直流高圧電源と、直流高圧電源にコンデンサとリアクトルとを分布定数回路状に接続されたPFNと、PFNの出力開放端に接続されたフラッシュランプとからなり、PFNの出力端に接続されるリアクトルと並列に抵抗を接続する。

#### 請求項1

ソーラシミュレータ用光源装置において、直流高

圧電源と、該直流高圧電源にコンデンサとリアクトルとを分布定数回路状に接続されたPFNと、該PFNの出力開放端に接続されたフラッシュランプとからなり、前記PFNの出力端に接続されるリアクトルと並列に抵抗を接続したことを特徴とするソーラシミュレータ用光源装置。

- ・ 以下、請求項2および3は省略。

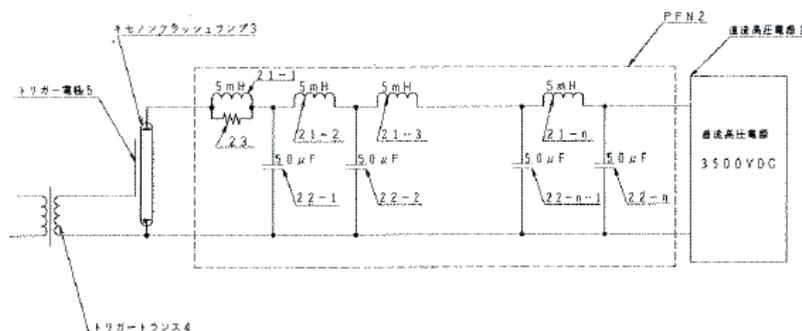
#### 2. 特開2008-270067 公開平成20年11月6日

(出願平成19年4月24日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
ロングアークキセノンフラッシュランプ
- ・ 要約  
熱破壊を解決するためにランプ構造・材料を最適化して、管長が2m以上であって、10ms幅以上の発光パルスをもつことが可能なロングアークキセノンフラッシュランプを提供する。

#### ◆背景

太陽電池パネルの製造ラインにおいて、太陽電池IV特性の高速計測の際、太陽電池パネルはフラッシュランプによって数十cmの短距離から照射される。その際、フラッシュランプに求められる条件は、(1) 太陽電池パネルの寸法から要求されるランプ長として、2m以上の管長が必要である。(2) 太陽電池のIV特性の測定所要時間から要求される発光パルス長として10ms幅が必要である。(3) ラインタクトから24時間稼働で、ランプ交換周期を半年から1年とすると、ランプ寿命として100万回以上の繰り返し発光が必要である。



## ◆ 発明が解決しようとする課題

フラッシュランプの熱破壊を解決するためにランプ構造・材料を最適化して、管長が2 m以上であって、10 ms幅以上の発光パルスを100万回繰り返し発光することが可能なロングアークキセノンフラッシュランプの提供を目的とする。

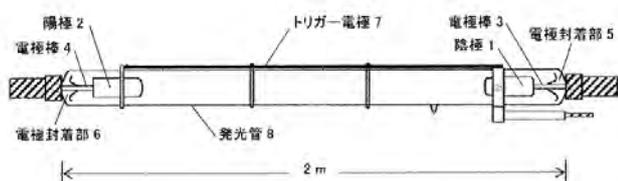
## ◆ 課題を解決するための手段

内部に多くのエミッタ材を含浸可能なポーラスチップ電極で構成され、ロングアークキセノンフラッシュランプの発光管とタングステン電極に一端が接続され他端が発光管外に引き出される電極棒間を封着するために設けられた電極封着部が、発光管と電極棒の略中間の熱膨張係数を有する部材で構成されている。

## 請求項1

管長が2 m以上のロングアークキセノンフラッシュランプにおいて、該ロングアークキセノンフラッシュランプの電極を構成するタングステン電極は、その表面積が100 mm<sup>2</sup>以上及びその体積が100 mm<sup>3</sup>以上であって、内部に多くのエミッタ材を含浸可能なポーラスチップ電極で構成され、前記ロングアークキセノンフラッシュランプの発光管と前記タングステン電極に一端が接続され他端が前記発光管外に引き出される電極棒間を封着するために設けられた電極封着部が、前記発光管と前記電極棒の略中間の熱膨張係数を有する部材で構成され、10 msecパルス幅の発光光で100万回以上の繰り返し発光が可能であることを特徴とするロングアークキセノンフラッシュランプ。

- ・以下、請求項2は省略。



## 3. 特開2008-282663 公開平成20年11月20日

(出願平成19年5月10日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光源装置および擬似太陽光照射装置
- ・ 要約 長尺フラッシュランプと、長尺フラッシュランプの中心軸と同心円筒状に形成されたスペクトル変換フィルタとからなり、長尺フラッシュランプからスペクトル変換フィルタに入射する光の入射角を略0度にした。

## ◆ 背景

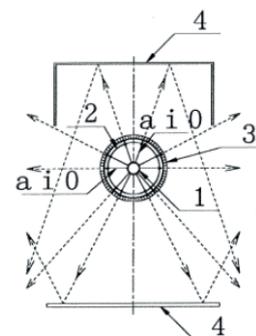
光源装置および擬似太陽光照射装置に係り、特に、長尺フラッシュランプから放射される光の照射スペクトルでは、照射場所によりスペクトル分布が異なり、場所ムラが発生する。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

スペクトル変換フィルタから出射される光について、そのスペクトル分布および光の照度が場所的に一様であり、また、太陽電池に照射後反射された光が再び太陽電池に照射されることを防止した擬似太陽光照射装置を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

冷却用ガラス管の外側に、長尺キセノンフラッシュランプの中心軸と同心円筒状に形成されたスペクトル変換フィルタを設ける。



## 請求項1

長尺フラッシュランプと、該長尺フラッシュランプの中心軸と同心円筒状に形成されたスペクトル変換フィルタとからなることを特徴とする光源装置。

- ・ 以下、請求項2から5は省略。

# 変換効率の高い低コスト 色素増感太陽光発電システム

## 1 紹介する技術とポイント

### 高性能色素増感太陽電池の開発

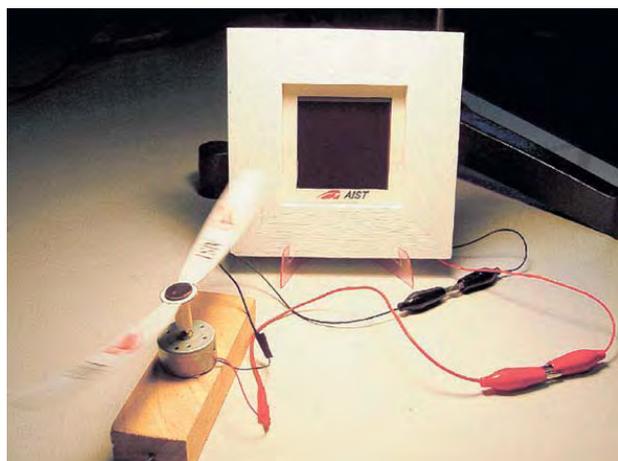
ルテニウム錯体色素の合成と太陽電池への応用

## 2 技術説明

産総研での色素増感太陽電池研究では、①色素の合成、②太陽電池に組み込み評価、③公的な性能評価ができる。ここに解説するのは①色素の合成技術である。

### 1. 色素増感太陽電池の特長

弱い光でも発電することができ、使用状況によっては現在一般的なシリコン系太陽電池に替わることもできる。さらに今までの太陽電池に比べて材料の資源的制約も少なく、製造コストも安く、高性能な次世代型の太陽電池の候補の1つである。実用化を目指して、性能の向上や低コスト化のための新材料や製造プロセスの開発が活発に進められている。その中で増感剤として使用する色素は、色素増感太陽電池の構成要素として極めて重要であり、その特性は電池の光電変換効率や耐久性等に大きな影響を与える。

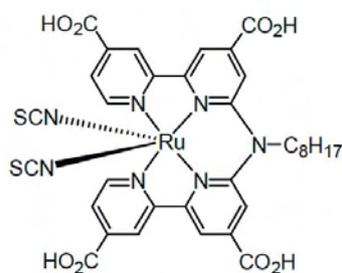


色素増感太陽電池のプロトタイプ

現在までに、種々の増感色素が開発されてきた。特に、ルテニウム錯体色素は、高い光電変換効率を示す有望な色素である。しかし、一部のルテニウム錯体色素では、熱や光の刺激により配位子の解離やシス体とトランス体間の異性化反応の可能性があるため、時間経過に伴う電池性能低下の一因となっている。従って、熱や光に対してより安定で、かつ高い光電変換効率を示す新しいルテニウム錯体色素の開発が強く求められている。

### 2. 本技術の色素

今回新たに開発したルテニウム錯体色素は、2座配位子のピピリジン誘導体がトランス型に配置された安定な構造で、これを色素増感型太陽電池の金属酸化物半導体電極を修飾する増感剤として用いると、従来の同種のルテニウム錯体を使用した場合に比べ、光電変換効率を高めることができる。



新たに開発したルテニウム錯体の例 その化学式と立体構造

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 無尽蔵でクリーンな自然エネルギー、太陽光エネルギーを用いる発電技術</li> <li>・ 低コスト発電技術</li> </ul>                              |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 錯体増感色素の合成技術</li> <li>・ 酸化物半導体膜の製造技術</li> <li>・ 封止等電池製造技術</li> <li>・ モジュール化／ユニット化技術</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 光電変換効率（特にモジュールにおける）の検証</li> <li>・ 耐久性の検証</li> <li>・ コストの検証</li> </ul>                         |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 色素増感太陽電池用の優れた色素であるルテニウム錯体色素は、2つのピピリジン誘導体2座配位子が窒素原子で連結され、ルテニウム金属原子に対してトランスに配置された構造を有することを特徴としており、熱や光の刺激による配位子の異性化反応が起こり難く、より安定である。</li> <li>・ 既知の同種ルテニウム錯体色素と比較して、その色素増感作用が著しく優れており、これを色素増感剤とした太陽電池はエネルギー変換効率が増大する。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 熱や光に対して安定な構造を持ち、かつ太陽電池の増感色素として用いた場合、高い光電変換効率を示すルテニウム錯体を開発する。</li> <li>・ 色素増感太陽電池の高性能化並びに耐久性の向上を図る。</li> </ul>   |

## 5 特許関連情報

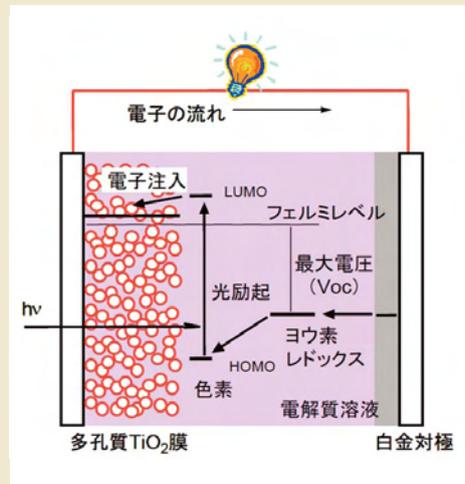
- |                           |  |
|---------------------------|--|
| ①権利化済特許                   | 1. 特許第4604183号 ルテニウム錯体、同錯体を含む色素増感金属酸化物半導体電極、及び該半導体電極を備えた太陽電池 |
| ②出願中特許                    | 2. 特開2008-222747 色素及びそれを用いた色素増感太陽電池 他                        |
| ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可 |  |

## 6 研究者情報

所 属：エネルギー技術研究部門 太陽光エネルギー変換グループ（つくば中央）  
 氏 名：春日 和行 / Kazuyuki KASUGA  
 連絡先：E-mail: k.kasuga@aist.go.jp

### 概要

産総研では、色素増感太陽電池の高性能化を目指して、その増感色素として種々のルテニウム錯体の設計・合成を行い、配位子等の錯体構造の系統的な変化による光化学的特性の制御を試みてきた。色素増感太陽電池の実用化のためには、電池性能のさらなる向上とともに、電池の耐久性の向上も極めて重要である。そのため、ルテニウム錯体などの増感色素についても、高温や光照射といった厳しい条件下においても長期にわたって安定であることが要求される。今回新たに開発したルテニウム錯体は、2座配位子のビピリジン誘導体がトランス型に配位された安定な構造を有し、これを色素増感型太陽電池の金属酸化物半導体電極を修飾する増感剤として用いると、従来の同種のルテニウム錯体を使用した場合に比べ、エネルギー変換効率を高めることができる。

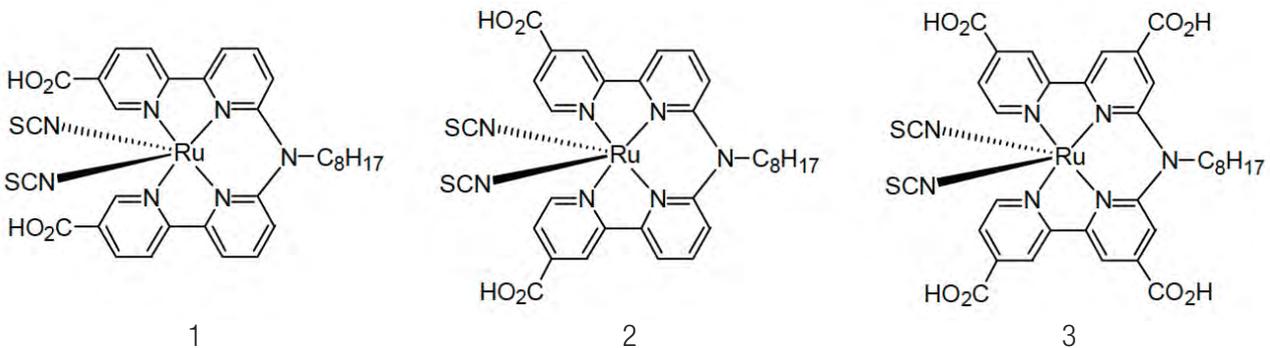


色素増感太陽電池の構造と作用機構

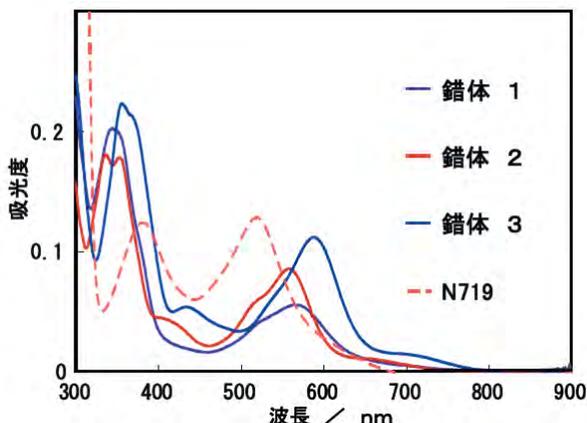
### 1. 開発したルテニウム錯体の特長

#### (1) ルテニウム錯体

酸化チタン半導体表面への結合基であるカルボキシル基の位置や数の異なる数種のルテニウム錯体を合成した。



#### (2) ルテニウム錯体の吸収スペクトル



ルテニウム錯体1-3は、いずれも可視光領域（波長380から780 nm）に中心金属から配位子への電子遷移に基づく幅広い吸収（MLCT帯）を示し、その吸収極大は、既存のN719型のルテニウム錯体色素のそれと比較して長波長側にシフトしていた。この結果はこれらの錯体が可視光領域の光エネルギーを有効に利用できることを示唆している。

### (3) ルテニウム錯体を増感色素と用いた電池の性能

錯体	電流/mA cm <sup>-2</sup>	電圧/V	フィルファクター	変換効率/%
1	6.9	0.56	0.72	3.6
2	11.9	0.59	0.71	5.0
3	12.0	0.57	0.72	5.0

錯体の構造が電池性能に大きく影響を及ぼすことが判明した。

## 2. 本技術の背景

持続可能な社会の実現を目指してクリーンエネルギーの開発が強く求められている21世紀において、太陽光発電技術は、最も期待される技術の一つである。しかし、現在の太陽電池はコストが高く、太陽電池の幅広い普及には低コストで高性能な太陽電池の開発が必須となっている。

スイス・ローザンヌ工科大学のグレッツェル等によって考案された新しい色素増感太陽電池、いわゆるグレッツェル・セルは、従来の太陽電池と比較して低い製造コストで高い性能を実現できる可能性があることから次世代型太陽電池として近年世界的に注目を集めている。本タイプの太陽電池に於いては、増感色素としてルテニウム錯体が用いられることが多く、特にエネルギー変換効率が高いものとして、

2, 2'-ビピリジン誘導体あるいはターピリジン誘導体を配位子として有するルテニウム-チオシアネート錯体がよく知られている。色素増感太陽電池の実用化のためには、エネルギー変換効率等電池性能のさらなる向上とともに、電池の耐久性（電池寿命）の向上も極めて重要な研究課題になってくる。そのためにはルテニウム錯体などの増感色素として使用される化合物についても、高温や光照射といった厳しい条件下においても長期にわたって安定であることが要求される。

その観点から、前述の現在最もよく使用されている上記2種のルテニウム錯体について見ると、同錯体においては熱や光の刺激による一部配位子の解離やシス体とトランス体間の異性化反応の可能性が指摘されており、このような反応を起こさない、より安定な錯体増感色素の開発が必要と言える。環状または擬環状構造の多座配位子化合物は中心金属への配位点の増加により、より安定な金属錯体を形成するという利点があり、上記のような問題を解決できることが期待される。このようなタイプのルテニウム錯体として、既にいくつかの例が報告されている。しかし、電池性能に関しては満足すべきものは少なく、その改善が強く求められており、本発明のルテニウム錯体が考案された。

## 特許情報

## 1. 特許第4604183号 登録平成22年10月15日

(出願平成17年6月14日)

・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所

・ 発明の名称

ルテニウム錯体、同錯体を含む色素増感金属酸化物半導体電極、及び該半導体電極を備えた太陽電池

・ 要約

2座配位子のピピリジン誘導体がトランス型に配置されると共にチオシアナート配位子がルテニウム原子の上下に配位された構造を有するルテニウム錯体を色素増感型太陽電池の金属酸化物半導体電極を修飾する増感剤として用いる。

## ◆ 背景

従来の4座配位子を有し熱や光に対して安定な構造のルテニウム錯体では、太陽電池の増感色素に用いた場合、エネルギー変換効率等の電池の基本性能が低く、その改善が強く求められていた。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

熱や光に対して安定な構造を持ち、かつ太陽電池の増感色素として用いた場合にそのエネルギー変換効率を飛躍的に増大することができるルテニウム錯体を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

2座配位子のピピリジン誘導体がトランス型に配

置されると共にチオシアナート配位子がルテニウム原子の上下に配位された構造を有するルテニウム錯体を用いる。

## 請求項1

一般式(1)で示されるルテニウム錯体。

【化1】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子またはCOOMであり、そのうち少なくとも一つはCOOMである。Mは水素原子また第4級アンモニウムカチオンを、 $R_4$ は水素原子

あるいは置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキル基、パーフルオロアルキル基である。)

## 請求項2

請求項1に記載のルテニウム錯体を含む金属酸化物半導体電極。

## 請求項3

半導体電極とその対極、およびそれらの電極に接触するレドックス電解質とを備えた色素増感型太陽電池であって、半導体電極が請求項2に記載の金属酸化物半導体電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

## 2. 特開2008-222747 公開平成20年9月25日

(出願平成19年3月8日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 色素及びそれを用いた色素増感太陽電池
- ・要約

 $ML^1X_3$  (1)

一般式(1)で表される金属錯体であって、(式中、Mは周期律表上の8から10族の元素であり、 $L^1$ は特定な構造を有する配位子である)で表される金属錯体色素及びこの金属錯体色素を用いた良好な色素増感酸化半導体電極又は色素増感太陽電池。

## ◆背景

色素増感太陽電池において、発電効率は色素に大きく依存することが知られている。長波長領域の光を更に効率よく利用するため、テルピリジンルテニウム錯体を用いる色素増感太陽電池がある。

しかし、これらの増感剤は量子収率には優れているが、太陽電池としての変換効率や耐久性の面で十分ではなく、更に優れた増感剤の開発が期待されている。

## ◆発明が解決しようとする課題

長波長領域の光に感度を有し、かつ効率よく電流を取出せる新規構造の金属錯体色素を提供し、さらにはこの金属錯体色素を用いた良好な色素増感酸化半導体電極および色素増感太陽電池を提供する。

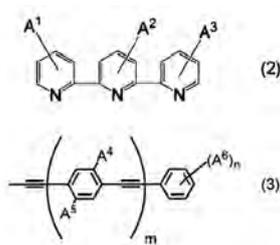
## ◆課題を解決するための手段

 $ML^1X_3$  (1)

一般式(1)で表される金属錯体であって、(式中、Mは周期律表上の8から10族の元素であり、 $L^1$ は特定な構造を有する配位子である)で表される金属錯体を用いる。

## 請求項1

一般式(1)で表される金属錯体であって、

 $ML^1X_3$  (1)

【化1】(式中、Mは周期律表上の8から10族の元素であり、 $L^1$ は下記式(2)で表される配位子であり、

【化2】(式中、ここで $A^1$ 、 $A^2$ 、及び $A^3$ において少なくとも1つ

は下記式(3)で表される有機基であり、残りは水素であってよい)

【化3】(式中、 $A^4$ 、及び $A^5$ は、それぞれ独立に水素原子、又は低級アルキル基であり、mは0~5の整数であり、 $A^6$ は結合基であり、nは1又は2である。)はそれぞれ独立して単座配位子又は一価の原子団である))で表される金属錯体色素。

## 請求項2

Mがルテニウムである請求項1に記載の金属錯体色素。

・以下、請求項3と請求項4は省略。

# 耐熱性フィルムを用いた 色素増感太陽電池

## 1 紹介する技術とポイント

耐熱性フィルムを用いる光電変換電極と、  
それを用いる光電変換素子

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

色素増感太陽電池は、導電性膜が成膜された導電性ガラスが一般的に用いられている。用途によっては、軽さや柔軟性が要求され、PETなどのポリマーを用いたフレキシブルな基板を用いることが検討されている。ポリマーを用いたフィルム基板は通常の高温焼成ができず低温焼成にて作製されているが、半導体粒子同士の接合が劣り、性能が悪くなるなどの問題があった。

### 2. 本技術

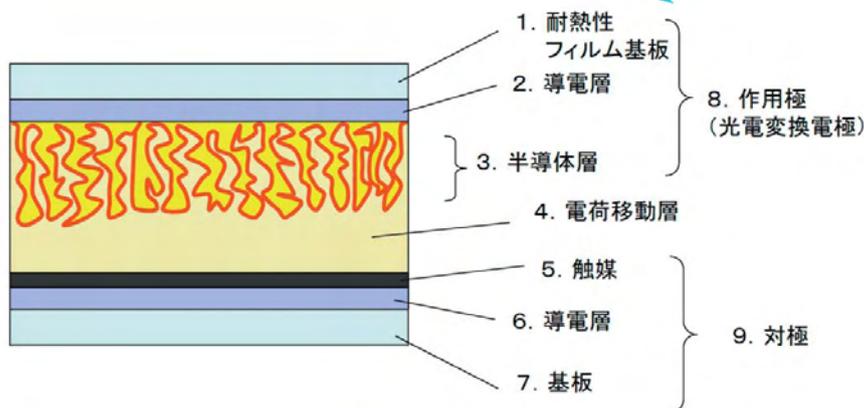
産総研が開発した無機化合物が主体の耐熱性フィルムを用いることにより350℃以上での半導体膜の高温焼結が可能となり二酸化チタンなどの半導体粒子同士がしっかり接合した多孔質薄膜を作製できた。

この耐熱性フィルムを基板として用いることにより軽く柔軟性に富んだ光電変換電極を作製することができた。従来のプラスチック基板では半導体膜の低温焼成しかできなかったが、本フィルムを用いると350℃での焼結が可能であり、高性能の色素増感太陽電池ができる。



作製した色素増感太陽電池

作製した色素増感太陽電池の構造



### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・フレキシブルな色素増感太陽電池
  - ・色素増感太陽電池の低コスト化

- ②事業化に必要な技術
- ・色素増感太陽電池の封止技術
  - ・モジュール化技術

- ③事業化に必要な検証
- ・耐久性試験
  - ・コスト検証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・層状無機化合物を主要構成成分とする透明な耐熱性フィルムを基板として用いた光電変換電極ができた。
  - ・従来のプラスチック基板では半導体膜を低温焼成することしかできなかったが本フィルムにおいては350℃での焼結が可能で、高性能な光電変換電極ができる

- ②目的及び効果
- ・フレキシブルな色素増感太陽電池

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- なし

- ②出願中特許
1. 特開2007-242504 光電変換電極

- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所属：エネルギー技術研究部門 太陽光エネルギー変換グループ（つくば中央）

氏名：小野澤（小松崎）伸子 / Nobuko ONOZAWA-KOMATSUZAKI

連絡先：n-onozawa:@aist.go.jp

### 概要

層状無機化合物を主要構成成分とする透明な耐熱性フィルムを基板として用いる光電変換電極。従来の色素増感太陽電池は導電処理したガラス基板に半導体膜を焼成したものをを用いて構成されるため、軽さや柔軟性において劣るとされていたが、この耐熱性フィルムを基板として用いることにより軽く柔軟性に富んだ光電変換電極を作成することができる。また、従来のプラスチック基板では半導体膜を低温焼成することしかできなかったが本フィルムに置いては 350℃での焼結が可能であり、高性能化が期待される。

### 1. 特長

高効率の色素増感太陽電池は、導電性ガラス基板上に、高温下で半導体膜を成膜する方法で作られてきた。また、近年では、ガラス基板に換えてプラスチックフィルム基板を用いて組み立てる色素増感太陽電池の開発も加速されている。プラスチックフィルム基板を用いた色素増感太陽電池は、軽く、薄く、割れないという利点からインテリア用や携帯用電源としての用途には最適であり、ロール式連続工程にて生産可能となれば大幅な低コスト削減にもつながることが期待される。また、フレキシブル、カラフル性を生かした更に多くの用途にもつながり太陽電池の普及に貢献できると考えられている。

従来のフレキシブルな色素増感太陽電池は、その多くが耐熱性の低いPETやPEN（耐熱温度 100℃～200℃程度）などのポリマー等を用いたプラスチックフィルム基板を用いたもので、半導体膜を低温で

成膜するものがほとんどである。通常はそれらの基板上に酸化チタン等を分散したペーストを塗布し、基板の耐熱温度以下で処理して電極を作製するものであったが、半導体粒子同士の接合が劣り、電池として性能が低くなる問題があった。

酸化チタンペースト中のバインダーは焼成過程で燃焼し多孔構造を形成するのに役立つだけでなく、粒子間を結合させるいわゆるネッキングのプロセスにおいても結合の強化に寄与することが知られている。その為、高効率な電極の作製には 400℃以上の焼成が必要であると言われている。近年、産総研において開発された耐熱性フィルム（クレースト）は層状無機化合物を主要構成成分とする自立粘土膜であり、400度以上の耐熱性があり、軽量性、柔軟性、ガスバリア性に優れ、尚かつ透明化も可能な素材である。図1に透明、及び不透明な耐熱性フィルムを用いて作製した酸化チタン電極の写真を、図2に実際に不透明な耐熱性フィルムを用いて作製した色素

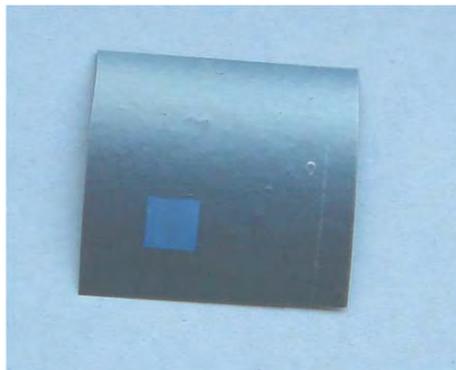


図1 耐熱性フィルム基板電極（左）透明膜、（右）不透明膜

増感太陽電池の写真を示す。

図3には作製方法を示す。

この色素増感太陽電池は折り曲げも可能であるが、現在のところ、PENやPETよりは硬く、もろい点が弱点である。図4に不透明膜を用いたセルの電流—電圧特性を示した。

結果は、一般的なガラス基板の色素増感太陽電池に比べて低い効率ではあるが、原理的にはガラス基板と同じ10%以上の効率まで向上可能であると期待している。そのためこのフィルムの光透過性、柔軟性の向上を図り、またフィルムに適した導電加工法や半導体電極構造の検討、色素や電解質の最適化、セルの封止方法を改善することが必要であると考え

られる。

## 2. 本技術の背景

近年、産総研において開発された耐熱性フィルム（クレスト：産総研の登録商標）は層状無機化合物を主要構成成分とする自立粘土膜であり、（参考資料Fine Ceramics Report, Vol. 23, pp109-122, 2005）400℃以上の耐熱性があり、軽量性、柔軟性、ガスバリア性に優れ、尚かつ透明化も可能な素材である。焼成可能で、フレキシブルな材料を基板として作製された色素増感太陽電池としては初めての例である。

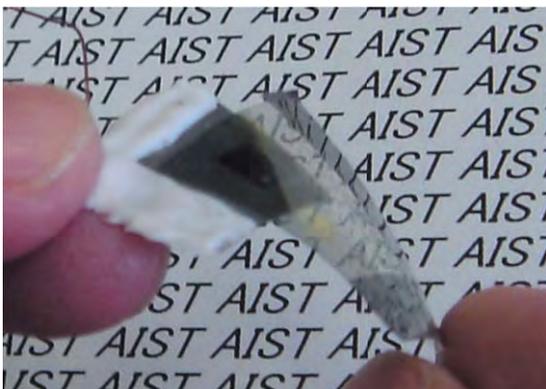


図2 不透明膜を用いて作製した色素増感太陽電池

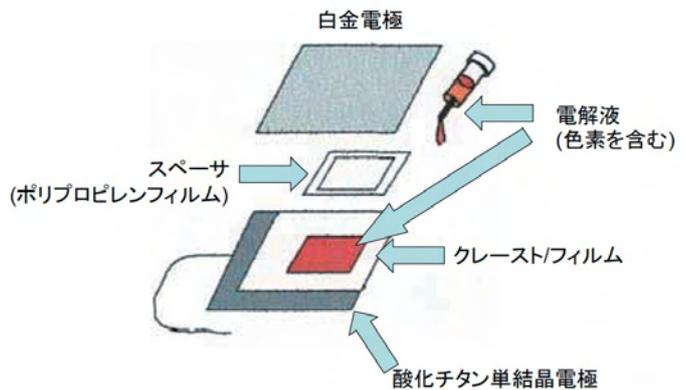


図3 作製方法

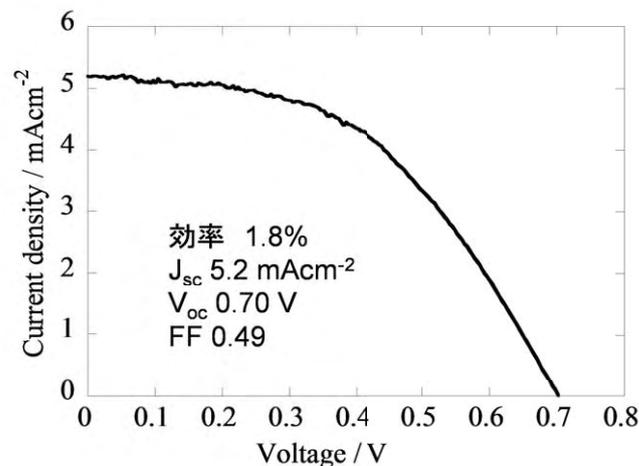


図4 不透明膜を用いて作製した色素増感太陽電池の電流—電圧特性 (AM 1.5, 100 mW cm<sup>-2</sup>、Pt対極側から照射)

### 特許情報

#### 1. 特開2007-242504 公開平成19年9月20日

(出願平成18年3月10日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 光電変換電極
- ・要約

基板上に導電層と半導体層を設けた光電変換電極において、基板として、下記の条件を満たす自立粘土膜を用いる。

- (i) 層状無機化合物と樹脂を必須成分とすること、
- (ii) 層状無機化合物の全固体に対する重量比が70%以上であること、
- (iii) 全光線透過率が90%を超えること、
- (iv) 酸素ガスに対する透過係数が室温において  $3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$  未満のガスバリアー性を有すること、
- (v) 250℃以上の耐熱性を有すること、及び
- (vi) 破断強度が  $300 \text{ kg/cm}^2$  以上の機械的強度を有すること。

#### ◆背景

シリコンより安価で、大面積化も容易であり、かつ環境負荷の少ない材料を用いて、太陽光を電気エネルギーに変換する方法として、有機顔料や有機色素を用いる研究も活発に行われている。こうした中で、最近、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光電池である色素型増感型太陽電池が提案されている。この色素型増感型太陽電池では、基板（電極基板）として、ITO（酸化インジウムスズ）や酸化スズなどの導電性膜が成膜された耐熱性の良好な導電性ガラスが用いられている。

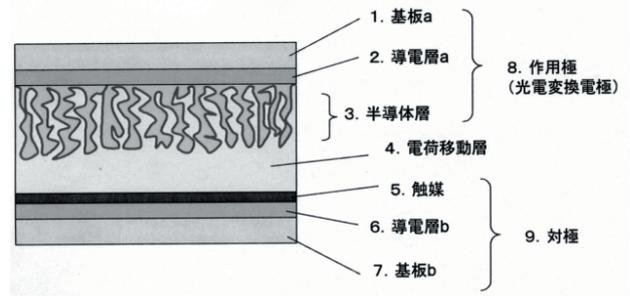
しかし、軽さ、軟性及び光透過性を求める上では、ガラス以外のPETや金属フィルムを基板として用いること、及び無機層状化合物粒子の積層を高度に配向させてガスバリアー性を付与した自立粘土膜が検討されているが現状では十分とは言えない。

#### ◆発明が解決しようとする課題

軽量で柔軟性および耐熱性に優れた光電変換素子を与える光電変換電極およびこれを用いたエネルギー変換効率に優れた太陽電池に代表される光電変換素子を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

光電変換電極の基板として、透明な粘土原料および透明な樹脂からなる特定な粘土自立膜を用いる。



#### 請求項1

基板上に導電層と半導体層を設けた光電変換電極において、基板として、下記の条件を満たす自立粘土膜を用いたことを特徴とする光電変換電極。

- (i) 層状無機化合物と樹脂を必須成分とすること、
- (ii) 層状無機化合物の全固体に対する重量比が70%以上であること、
- (iii) 全光線透過率が90%を超えること、
- (iv) 酸素ガスに対する透過係数が室温において  $3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$  未満のガスバリアー性を有すること、
- (v) 250℃以上の耐熱性を有すること、及び
- (vi) 破断強度が  $300 \text{ kg/cm}^2$  以上の機械的強度を有すること、

#### 請求項2

基板上に製膜された導電層と半導体層を焼成することにより得られる請求項1に記載の光電変換電極。

**請求項3**

焼成温度が200℃～400℃であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換電極。

**請求項4**

半導体層が色素を吸着した多孔質半導体膜であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光電変換素子。

**請求項5**

請求項1～4のいずれかに記載の光電変換電極とその対極を備えた光電変換素子。

**請求項6**

光変換電極とその対極の間に電荷輸送層を設けたことを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

**ITO** : Indium Tin Oxide :酸化インジウムすず、酸化インジウムに数%程度の酸化すずを混ぜたもの。透明で導電性を持つことから、主にガラス基板上に薄膜を形成し、透明電極として液晶ディスプレイなどに利用されている

# 綿やレーヨンのセルロースを簡単に微粉化して利用する

## 1 紹介する技術とポイント

綿やレーヨン等のセルロース系材料の簡単な微粉化技術  
セルロース系材料の定量的微粉化技術  
綿ポリエステル混紡の簡易型分離技術への応用  
バイオエタノール用原料のためのセルロースの微粉化技術への応用

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

従来、セルロース粉末は機械的粉砕により作られているが、微粉化に長い時間を要するという問題があった。また、酸加水分解により結晶性微粉末が得られることも知られているが、非晶性部分も除かれてしまうという問題がある。

### 2. 本技術

酸触媒を加えた溶液に綿やレーヨンなどのセルロース系高分子を加え、加熱攪拌するだけでほぼ定

量的な微粉化ができる。

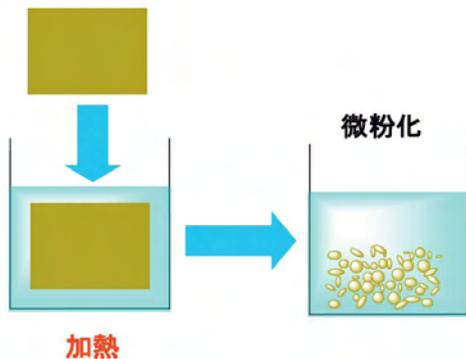
本手法で得られたセルロース粉末をバイオエタノール製造用原料として用いると、機械的に粉砕されたセルロース粉末よりも高い発酵特性を有することが判明した。

本方法を応用すると、綿やレーヨン等のセルロース系と合成繊維からなる混紡を、希酸中で加熱攪拌するだけで、最短数分で容易に分離することができ、しかもほぼ定量的に回収できるので、繊維のリサイクルにも応用することができる。

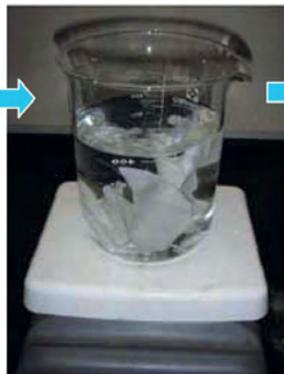
この混紡分離法を改良し、加熱と攪拌を別の装置で行うこともできる。この方法では、混紡を分離した後で、セルロース粉末と合成繊維の布を分ける際に、希酸溶液の温度を下げる必要がなくなり省エネルギープロセスとなる。また、連続プロセスの構築も可能となる

本法により得られるセルロース粉末は、従来法により製造されたもの同様に、濾過助剤、食品物性改良剤、プラスチック充填剤、合成皮革充填剤、塗料添加剤、溶接用添加剤など多方面に渡り広く用いることができる。

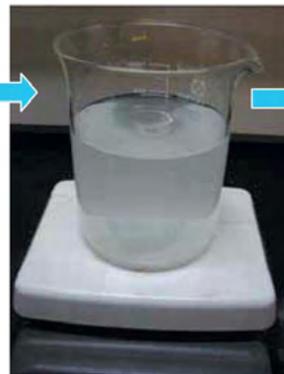
#### セルロース系高分子



原料綿布



綿布を希酸中で静置加熱



酸処理後、綿布を室温水に移し攪拌



セルロース微粉末

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 繊維等のセルロース材料のリサイクル</li> <li>・ バイオエタノール製造プロセスにおけるセルロースの微粉化</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 目的に合わせたプロセスの開発</li> <li>・ 目的とするプロセスの最適化</li> </ul>                  |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ コスト検証</li> </ul>  |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 希酸中で加熱攪拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。</li> <li>・ 希酸中で数分加熱、その後水中で攪拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。</li> </ul>               |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 綿ポリエステル混紡等のセルロース系繊維と合成繊維の混紡を容易に効率良く短時間で分離できる。</li> <li>・ 本法により製造したセルロース粉末はバイオエタノール用原料として高い発酵特性を有する。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | 1. 特許第 4706062 号 セルロース系高分子の選別除去方法および装置 |
| ②出願中特許      | 2. 特開 2006-233193 セルロースの微粉化方法と装置       |
| ③試作品・試料提供：有 | 許諾実績：無 実施許諾：可                          |

## 6 研究者情報

所 属：環境化学技術研究部門 循環型高分子グループ（つくば中央）  
 氏 名：大内 秋比古 / Akihiko OUCHI  
 連絡先：E-mail: ouchi.akihiko@aist.go.jp

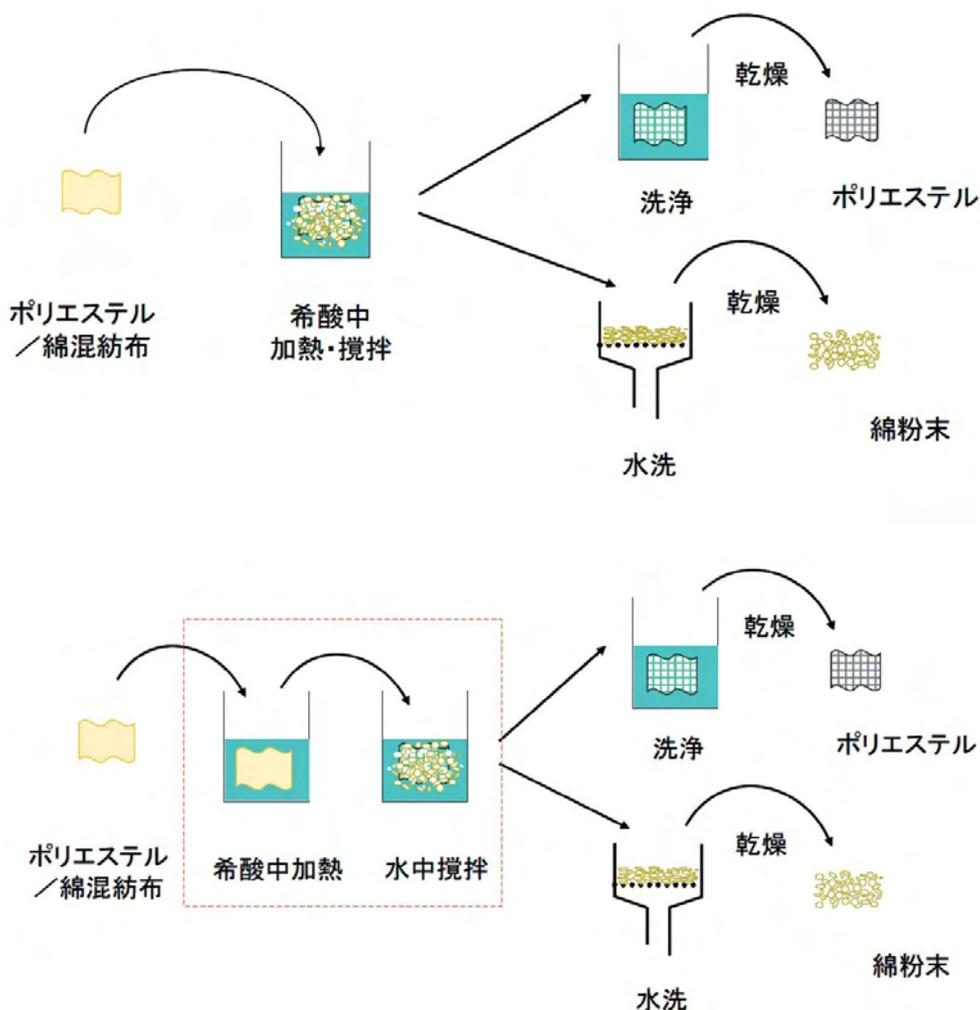
### 概要

産総研では、廃棄繊維のリサイクルに関し、綿やレーヨン等のセルロース系繊維と合成繊維からなる混紡の簡易分離方法について研究開発してきた。この分離法は、混紡を希酸中で加熱撹拌することにより、セルロース系繊維を微粉化し、合成繊維の布から除去するものである。

この技術には、以下の特長がある

1. 希酸中で加熱撹拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。
2. 希酸中で数分加熱、その後水中で撹拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。
3. 操作が非常に簡便で、セルロース粉末と合成繊維布が短時間で、高い回収率で得られる

今回、開発した技術により、簡単にセルロース系繊維と合成繊維からなる混紡を分離することができるようになった。



## 1. 特長

- ・希酸中で加熱攪拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。
- ・希酸中で数分加熱、その後水中で攪拌するだけでセルロース粉末が高い回収率で得られる。
- ・綿ポリエステル混紡等のセルロース系繊維と合成繊維の混紡を容易に効率良く短時間で分離できる
- ・本法により製造したセルロース粉末はバイオエタノール用原料として高い発酵特性を有する

## 2. 開発の背景など

このセルロースの微粉化技術は、バイオエタノール製造用原料のセルロース粉末の製造に応用することにより、機械的に粉碎されたセルロース粉末よりも高い発酵特性を有することが判ってきた。

また、この方法を応用すると、綿やレーヨン等の

セルロース系と合成繊維からなる混紡を、希酸中で加熱攪拌するだけで、最短数分で容易に分離することができ、しかもほぼ定量的に回収できるので、繊維のリサイクルにも応用することができる。

この混紡分離法を改良し、加熱と攪拌を別の装置で行うこともできる。この様にすれば、混紡を分離した後で、セルロース粉末と合成繊維の布を分ける際に、希酸溶液の温度を下げる必要がなくなり省エネルギープロセスとなる。また、連続プロセスの構築も可能となる。

本法により得られるセルロース粉末は、従来法により製造されたもの同様、濾過助剤、食品物性改良剤、プラスチック充填剤、合成皮革充填剤、塗料添加剤、溶接用添加剤など多方面に渡り広く用いることができる。

### 参考資料

A. Ouchi, T. Toida, S. Kumaresan, W. Ando, J. Kato, *Cellulose*, **2010**, 17, 215–222.

### 特許情報

#### 1. 特許第4706062号 登録平成23年3月25日

(出願平成18年1月23日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
セルロース系高分子の選別除去方法および装置
- ・ 要約  
酸触媒の存在下、セルロース系高分子を含む被処理物を溶媒中で加熱することによりセルロース系高分子のみを選別分解する。

#### ◆背景

セルロース系高分子は単独で用いられるばかりではなく、合成高分子などと一緒に加工品とされることが多い。しかし、セルロース系高分子と合成高分子等との簡便な選別技術が無いため、これらの加工品を有効にリサイクルする上で大きな問題になっている。また、セルロース系高分子はこれを含む非加工品、たとえば植物においても、それらからセルロースを簡便に分離することは困難であるといった問題がある。

#### ◆発明が解決しようとする課題

高温及び長時間の処理を必要とせず、環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、かつ環境に優しい、セルロース系高分子を含む被処理物からのセルロース系高分子の選別除去方法と除去装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

酸触媒の存在下でセルロース系高分子を含む被処理物を溶媒中で加熱することでセルロース系高分子

を含む被処理物からセルロース系高分子を選択的に分解することが可能となる。

#### 請求項1

セルロース系高分子の選別除去方法であって、酸触媒の存在下、セルロース高分子を含む被処理物を溶媒中で加熱することを特徴とするセルロース系高分子の選別除去方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項5は省略。

#### 請求項6

界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のセルロース系高分子の選別除去方法。

- ・ 以下、請求項7から請求項11は省略。

#### 請求項12

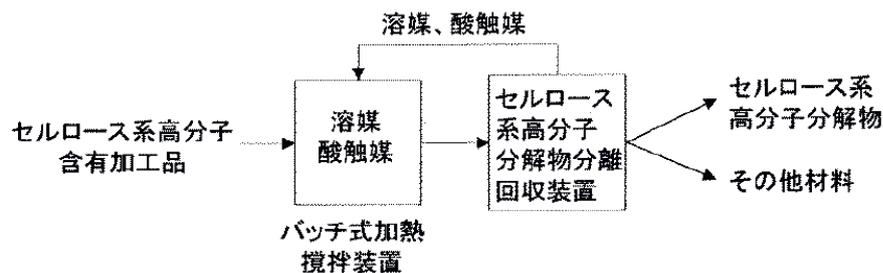
加熱処理後に溶媒及び／又はアルカリ性物質、又は溶媒に溶解したアルカリ性物質を加えることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のセルロース系高分子の選別除去方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項15は省略。

#### 請求項15

請求項1～14のいずれかに記載の方法を実施するための装置であって、酸触媒の存在下、溶媒中でセルロース系高分子を含む被処理物を加熱する手段とセルロース系高分子の分解物を選別回収する手段とを備えたセルロース系高分子の選別除去装置。

- ・ 以下、請求項16は省略。



## 2. 特開2006-233193 公開平成18年9月7日

(出願平成18年1月23日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称

セルロースの微粉化方法とその装置

・要約

セルロースを酸触媒の存在下、非プロトン性溶媒中で加熱してセルロースを微粉化する。この加熱処理後にアルカリ性物質を加えて微粉化を促進させる。セルロースを酸触媒存在下、プロトン性溶媒中で加熱処理後、アルカリ性物質を加えてセルロースを微粉化する。このようにすることで、長時間の処理を必要とせず、環境負荷が小さいと共に操業安全性が高く、しかも二酸化炭素排出の削減が可能で環境に優しいセルロースの微粉化が可能となる。

### ◆背景

セルロースの高度な利用、或いはセルロースを含む製品を再利用するための一つの技術に、セルロースを微粉化する技術がある。微粉化することで濾過助剤、食品物性改良剤、プラスチック充填剤、合成皮革充填剤、塗料添加剤、溶接用添加剤など多方面に渡り用いることができる。

これまで、セルロースを微粉化する技術としては機械的にセルロースを粉砕して微粉化することが行われているが、微粉化に長い時間を要する。また、セルロースを化学的に分解して微粉化する方法も考えられるが、セルロースは化学的には非常に安定な化合物でその分解は容易ではない。

### ◆発明が解決しようとする課題

長時間の処理を必要とせず、また操業安全性と簡便性が共に高く、環境に優しい工業的に有利な効率的なセルロースの微粉化方法と装置を提供する。

### ◆課題を解決するための手段

セルロースを酸触媒の存在下、非プロトン性溶媒

中で加熱してセルロースを微粉化する。この加熱処理後にアルカリ性物質を加えて微粉化を促進させる。セルロースを酸触媒存在下、プロトン性溶媒中で加熱処理後、アルカリ性物質を加えてセルロースを微粉化する。また、界面活性剤を添加することが望ましい。

### 請求項1

セルロースの微粉化方法であって、セルロースを酸触媒の存在下、非プロトン性溶媒中で加熱することを特徴とするセルロースの微粉化方法。

### 請求項2

加熱処理後にアルカリ性物質を加えることを特徴とする請求項1に記載のセルロースの微粉化方法。

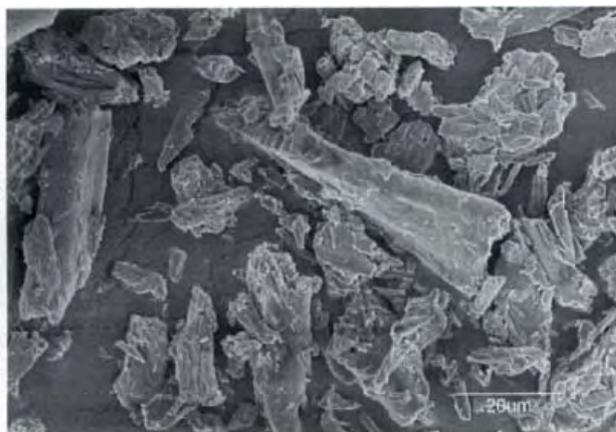
### 請求項3

セルロースを酸触媒存在下、プロトン性溶媒中で加熱処理後、アルカリ性物質を加えることを特徴とするセルロースの微粉化方法。

### 請求項4

セルロースを酸触媒存在下、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒とからなる混合溶媒中で加熱することを特徴とするセルロースの微粉化方法。

・以下、請求項5から請求項18は省略。



# さまざまな光を効率よく反射する シリカ中空微粒子

## 1 紹介する技術とポイント

珪酸ナトリウム混合物を原料とし太陽光線のほとんどを反射できるシリカ中空粒子を開発  
紫外線、可視光および近赤外線のような様々な波長の光を効果的に反射  
中空構造により断熱性能も期待できる

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

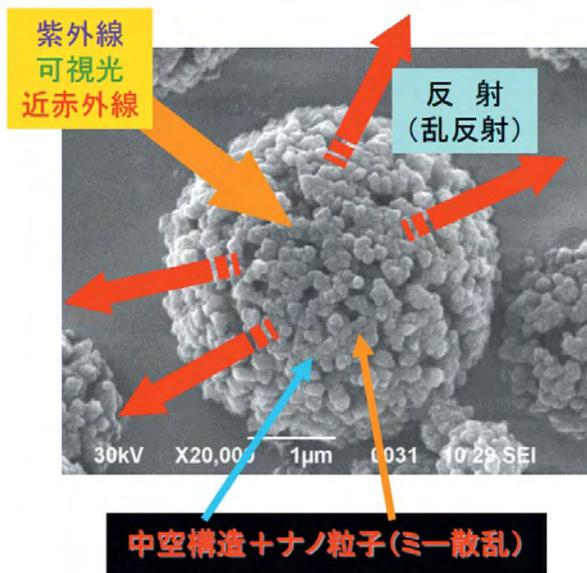
酸化チタンは反射率が高く、紫外光、可視光から近赤外線までの光を効果的に反射する。紫外線では、活性酸素が発生する場合もある。また今までのシリカ微粒子の反射率は、酸化チタンほどではなかった。

### 2. 本技術

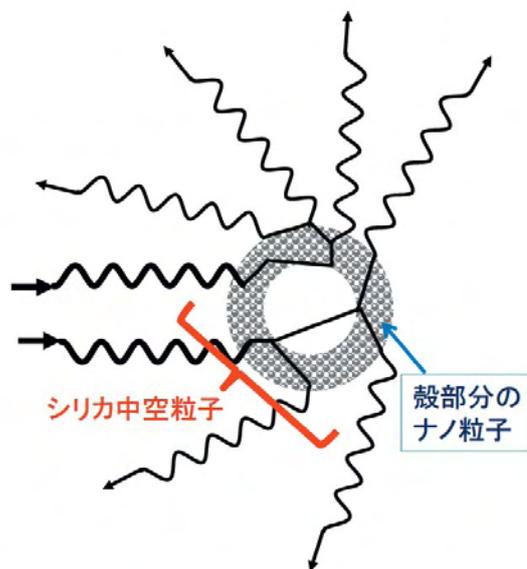
安価な水ガラス（無水珪酸と酸化ナトリウムの混

合物）に塩化ナトリウムを添加し、簡便な一段の合成法で、シリカナノ粒子から成る殻を持つ中空粒子を製造することに成功した。この特異な構造を持つシリカ中空粒子は、紫外線から可視光、近赤外線までの光を効果的に反射する性能があり、種々の分野への応用に可能性を持つ。

シリカ中空粒子の殻部分を形成するナノ粒子のサイズは紫外線や可視光等の太陽光の波長と同等であるため、このナノ粒子は光を強く散乱する（ミー散乱）。中空構造はこの散乱を促進して、結果としてほとんどの光を乱反射する。



今回開発したシリカ中空粒子と光散乱の概念図



シリカ中空粒子によるミー散乱のイメージ

※太陽光線を効果的に反射できることによる応用の可能性

- ・紫外線 太陽からの紫外線（UV-A）を、吸収せずに反射のみでカットできる  
《化粧品等、UVケア商品への応用》
- ・可視光線 可視光を強く散乱させることを利用  
《LED等の照明関連分野への応用》
- ・近赤外線 熱線である近赤外線を反射・除去、透視赤外線をカット  
・《遮熱塗料、遮熱材料等の省エネルギー関連技術への応用》  
・《透視・透け防止技術への応用》

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・化粧品関連分野（UVカット材等）、繊維・アパレル関連分野（衣服等の遮熱効果、赤外線透視防止材等）</li> <li>・建築材料関連分野、遮熱・断熱関連分野、照明関連分野（遮熱塗料や遮熱材料等への応用による省エネルギー技術、光散乱効果による照明技術等）</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・シリカ微粒子の機械的安定性等の評価技術</li> <li>・シリカ微粒子の溶剤等への分散技術、基板等へのコーティング技術</li> <li>・溶剤分散後等における光反射性能の制御技術</li> </ul>                                   |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・溶剤や他の成分との配合時における光反射性能の維持および向上</li> <li>・微粒子を積層した際の光反射性能の解明、中空構造による断熱性能の向上</li> </ul>   |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・粒径が数百ナノメートルのシリカナノ粒子から成る殻を持つ粒径数～十数ミクロンのシリカ中空粒子を、安価な原料を用い、簡便な一段合法で製造できる。</li> <li>・散乱による効果で、紫外線、可視光、近赤外線を、吸収せずに効果的に反射する。</li> <li>・粒子の中空構造は、反射性能と共に断熱機能も期待できる。</li> </ul>   |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・今回開発したシリカ中空微粒子を用いることで、紫外線から近赤外線までの光を効果的に反射させることができる。</li> <li>・波長が300 nm以下の強い紫外線（UV-B, UV-C）も吸収せずに反射可能。</li> <li>・太陽光からの紫外線（UV-A）を反射できるため、化粧品等の分野ではUVカット技術として利用できる。</li> <li>・太陽光からの近赤外線（熱線）も効果的に反射するため、エネルギー環境分野では太陽光による温度上昇を抑制することができ（遮熱効果）、省エネルギー化が期待できる。また、赤外線を用いた透視も防止可能。</li> <li>・中空構造でもあるため、遮熱だけでなく断熱効果も期待できる。</li> <li>・LED電球等での光散乱剤への応用もできる。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

- |             |                       |
|-------------|-----------------------|
| ①権利化済特許     | なし                    |
| ②出願中特許      | 1.特開2010-053200 光反射材料 |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可         |

## 6 研究者情報

所 属：ユビキタスエネルギー研究部門ナノ機能合成グループ（関西センター）  
 氏 名：藤原 正浩 / Masahiro FUJIWARA  
 連絡先：E-mail: m-fujiwara@aist.go.jp

### 概要

水ガラスを原料として用い、一段の簡便な方法で、数百 nm のシリカナノ粒子から成る殻を持つシリカ中空粒子の製造方法を開発。こうして得られた中空粒子は、紫外線から近赤外線までの光を効果的に反射。この光性能は、紫外線や近赤外線（熱線）の除去技術等への応用が期待できる。

### 1. 特長

産総研では、独自のW/O/Wエマルジョンを用いた界面反応法（図1）により、シリカや炭酸カルシウム等の球状中空粒子（マイクロカプセル）の研究開発を行ってきた。この界面反応法は、図1に示すW/O/Wエマルジョンが壊れる際に二つの水相（水溶液）がエマルジョン界面で混合するため、球状界面上に沿って固体マトリックスが形成されることを利用している。この方法でシリカ中空粒子を製造する場合、例えば以下のような特長を持つ。

1. 多くの中空粒子製造法とは異なり、コア（核）となるテンプレートが必要としない
2. シリカの原料に安価な水ガラスを用いることができる
3. 水ガラス溶液に添加物を加えることで、シリカ中空粒子を自在に改変することができる

今回開発した技術は、この界面反応法に用いる水ガラス溶液に塩化ナトリウムを加えることで、生成するシリカ中空粒子の殻部分の構造を変えることである。図2には塩化ナトリウム無添加の場合と添加した場合のシリカ中空粒子のSEM像を示す。塩化ナトリウムを加えずに合成した粒子表面は平滑であ

る一方、添加した中空粒子の殻はナノ粒子で構成されていることがわかる。

一般に光がその波長と同程度のサイズである微粒子に照射されると、光は強い散乱（ミー散乱）を起こすことが知られている。上述のように塩化ナトリウムを加えて得られたシリカ中空粒子の殻部分には、紫外線や可視光と同等サイズのナノ粒子が存在し、このナノ粒子により光は散乱を起こすと考えられる。見かけ上も、通常のシリカ中空粒子は透明性を持つが、塩化ナトリウム添加で得られた中空粒子には透明性はない。図3には、この二つのシリカ中空粒子と市販のクロマトグラフ用シリカゲルの紫外可視スペクトルを示す。通常のシリカ中空粒子は、材料内部が詰まったシリカゲルより光を多く反射している。一般に中空構造を持つ材料は、内部が充填している材料より光を散乱させる効果が高く、この反射性能の差はこの効果によると考えられる。一方、塩化ナトリウムを加えたシリカ中空材料は、紫外線を含めてほとんどの光を反射している。これは、シリカ粒子の中空性と共に殻中のシリカナノ粒子が強いミー散乱を引き起こし、その結果として光を乱反射させたものと考えられる。

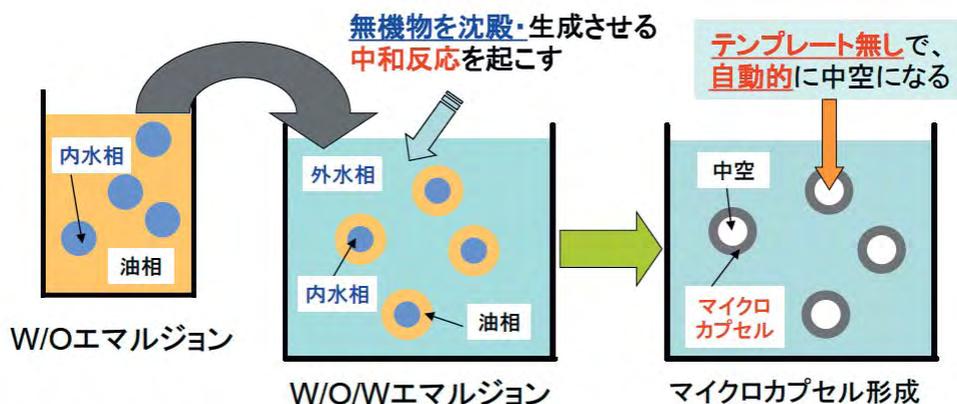


図1 界面反応法によるシリカ中空粒子（マイクロカプセル）の合成

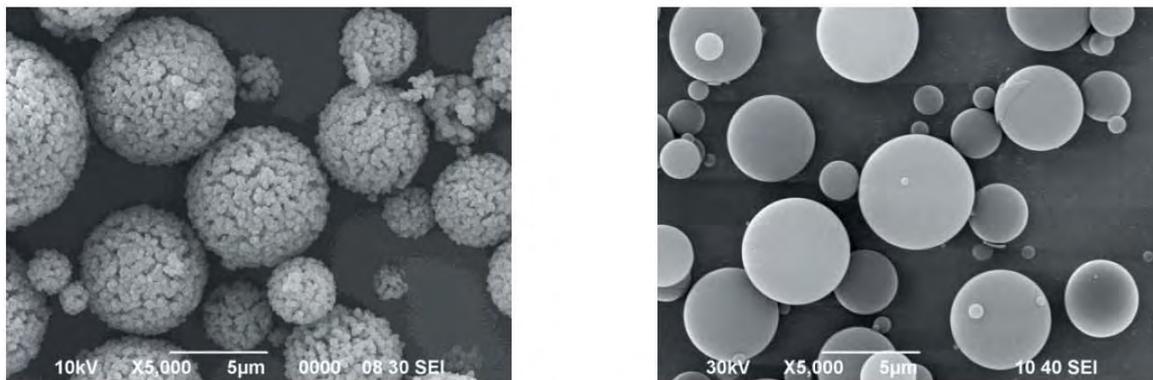


図2 (左) 高光反射シリカ中空粒子（塩化ナトリウム添加）と（右）通常のシリカ中空粒子

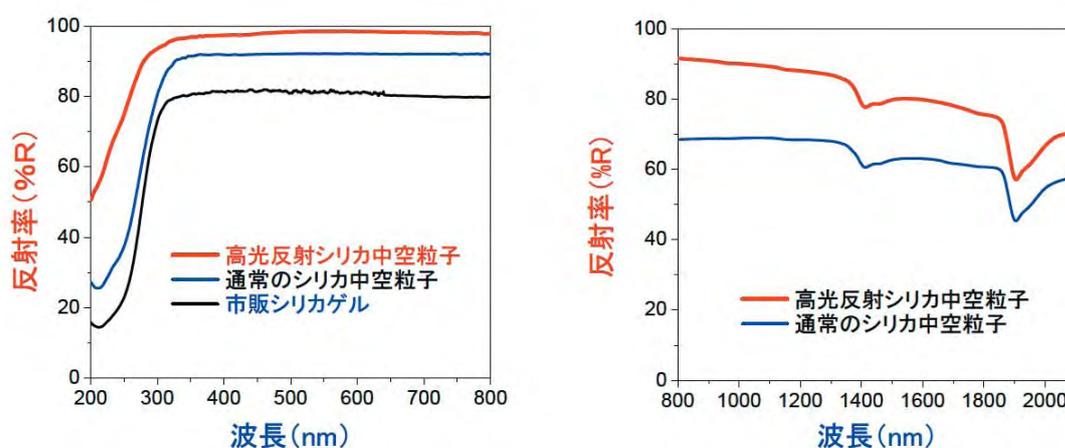


図3 高光反射シリカ中空粒子、通常のシリカ中空粒子およびシリカゲルの光反射性能

## 2. 開発の背景

シリカ中空粒子の合成は、近年の材料化学における重要な課題である。今回の技術の元となった界面反応法は、中空構造を作るコアを必要とせず、安価な水ガラスを用い簡便な一段の合成法で中空球状粒子を得る技術である。また、様々な化合物を水ガラス相に添加することで、合成される中空粒子の構造を改変、あるいは機能化できる応用もある。今回の技術はそれら応用の一環として開発されたもので、水ガラスに塩化ナトリウムという単純な無機塩を加えるだけでシリカ中空粒子の殻部分の構造を変換し、光を高効率に反射できる材料を見いだした。

## 3. 本技術の背景

シリカは土壌と類似成分で、環境に優しく人体へのリスクも低い材料である。地表に届く光を吸収せずに透過や反射を起こすことができ、その特性を利用して様々な光学的応用がなされている。シリカの微粒子はシリカ電球等に代表されるように光を散乱させる機能によく用いられるが、今回開発した新材料は、中空、球状構造を持つとともに殻部分にもナノ粒子を持つ階層構造を有するシリカ微粒子であり、これまでの光機能性シリカ粒子の機能を集積したものとも言える。

## 特許情報

## 1. 特開 2010-53200 公開平成 22 年 3 月 11 日

(出願平成 20 年 8 月 27 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光反射材料
- ・ 要約  
複数の細孔多孔構造を有し、酸化ケイ素系の殻から構成される中空粒子からなり、紫外から赤外光までの波長範囲の光を平均 90% 以上で反射する特徴を有する光反射材料を含む遮熱塗料、化粧品、フィルム、不織布、または織編物。

## ◆ 背景

中空状微粒子が高い割合で光を反射することはすでに指摘されており、太陽光を反射させて室内温度上昇を抑制する遮熱塗料組成物の多くで、材料成分として用いられている。光は屈折率の異なる媒体に入射されることにより進行の向きが変わる。

しかしながら、多くの遮熱塗料組成物等により高反射性能を付与するには、更なる機能化が中空粒子に求められ、例えば、光の波長を類似のサイズの数百 nm レベルでの粒子を規則正しく配列させると、フォトニック材料となることが知られている。

ここで、既に高い光反射特性を有する遮熱塗料組成物が存在する。しかし、これらの組成物は近赤外光から赤外光の反射性能は概ね高いが、特に波長 400 nm 以下の紫外線領域の光を反射する性能は低い (350 nm の紫外線の反射率は 10% 以下)。このように、紫外光領域も含めた光を高効率で反射できる、安価な光反射材料が求められている。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

太陽光の 90% 以上の反射性能、詳しくは紫外光 90% 以上、可視光 95% 以上、2100 nm までの近赤外光を 80% 以上反射する機能を有する遮紫外線効果、内部隠蔽効果、または遮熱効果を有する光反射材料から構成される、塗料、化粧品、フィルム、織編物、または不織布を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

50nm ~ 5 $\mu$ m の大きさの孔または穴を有する中空粒子表面の複雑な構造を持つ、酸化ケイ素系の殻から構成される中空粒子であって、紫外から赤外光までの波長範囲の光を平均 90% 以上で反射する特徴を有する光反射材料による。

## 請求項 1

複数のマクロ細孔多孔構造を有し、酸化ケイ素系の殻から構成される中空粒子からなり、紫外から赤外光までの波長範囲の光を平均 90% 以上で反射する特徴を有する光反射材料。

## 請求項 2

UV-A 領域及び UV-B 領域の紫外光を 90% 以上反射する特徴を有する、請求項 1 に記載の光反射材料。

## 請求項 3

可視光線を 95% 以上反射する特徴を有する、請求項 1 に記載の光反射材料。

**請求項4**

800 nm ～ 2100 nm までの近赤外光を 80% 以上反射する特徴を有する、請求項1に記載の光反射材料。

**請求項5**

請求項1～4のいずれかに記載の遮熱効果を有する光反射材料。

**請求項6**

請求項1～4のいずれかに記載の光反射材料を含む、紫外線遮蔽効果を有する遮熱塗料組成物。

**請求項7**

請求項1～4のいずれかに記載の光反射材料を含む、紫外線遮蔽効果、または遮熱効果を有する化粧品。

**請求項8**

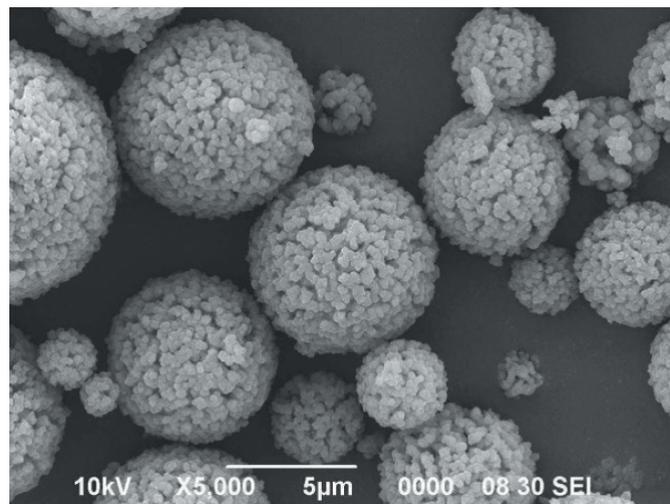
請求項1～4のいずれかに記載の光反射材料を含む、紫外線遮蔽効果、内部隠蔽効果、または遮熱効果を有するフィルム。

**請求項9**

請求項1～4のいずれかに記載の光反射材料を含む、紫外線遮蔽効果、内部隠蔽効果、または遮熱効果を有する織編物。

**請求項10**

請求項1～4のいずれかに記載の光反射材料を含む、紫外線遮蔽効果、内部隠蔽効果、または遮熱効果を有する不織布。

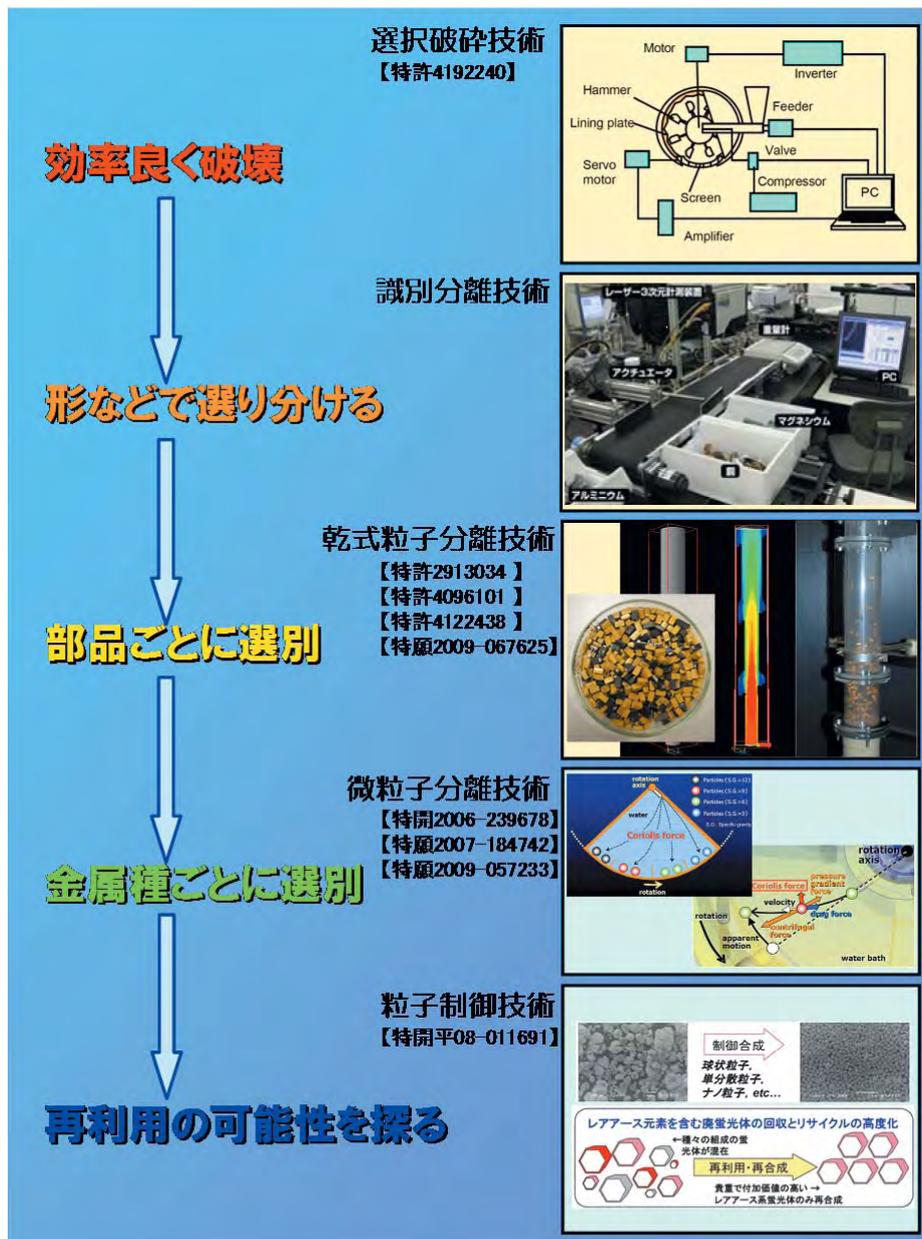


# 高度に選別して付加価値の高い リサイクル材料にする

## 1 紹介する技術とポイント

『粒子の粉碎・選別・制御・合成によるリサイクルの高度化』  
希少金属資源の循環と都市鉱山を実現する

## 2 技術説明



リサイクルの高度化を実現する各種技術の開発

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・ 工程内リサイクル
  - ・ 都市鉱山（廃製品）からの希少金属の高効率回収
- ②事業化に必要な技術
  - ・ 選択粉碎、識別分離
  - ・ 乾式粒子分離、微粒子分離
  - ・ 粒子制御
- ③事業化に必要な検証
  - ・ どのような素材からできている製品をリサイクルするかを特定して、実証すること

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 多様な素材から構成されている使用済み製品をリサイクルするためには、固体の段階で素材ごとに分離して回収することが必要。
  - ・ 回収された素材を流通させるためには、高純度な素材として濃縮することが必要
  - ・ 高付加価値化して再利用することで、より低コストで低環境負荷のリサイクルが達成できる。
- ②目的及び効果
  - ・ 高度選別・回収技術による希少金属資源の循環と都市高山の実現
  - ・ 粒子の分離・制御技術を駆使したリサイクル材の高付加価値化
  - ・ 新規粉体技術の開発による各種製造プロセスの合理化及び高品質化

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  1. 特許第 4192240 号 複合材料の粉碎方法とその装置
  2. 特許第 2913034 号 固形物の気流選別装置
  3. 特許第 4096101 号 風力選別装置
  4. 特許第 4122438 号 多段風力選別装置
  5. 特許第 4803426 号 粒子分離装置および分離方法

## ②出願中特許

③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：環境管理技術研究部門（つくば西）  
 氏 名：大木 達也 / Tatsuya OKI、古屋仲 茂樹、西須 佳宏  
 連絡先：E-mail: t-oki@aist.go.jp

### 概要

本技術は、粒子の高度選別・回収技術による希少金属資源の循環と都市鉱山の実現、粒子の制御・合成技術を駆使したリサイクル材の高付加価値化、新規粉体技術の開発による各種製造プロセスの合理化および高品質化を目的に、新規技術開発をおこなっている。

### 1. 特長

以下のような3つの新規技術開発をおこなっている。

#### ① 選択粉碎技術

破壊条件を実時間的に制御し、特定の素材を優先して破壊するアクティブ粉碎技術の開発を初め、廃小型電子・電気機器など製品別の選択粉碎法を提供し、高精度な選別の実現を目指す。

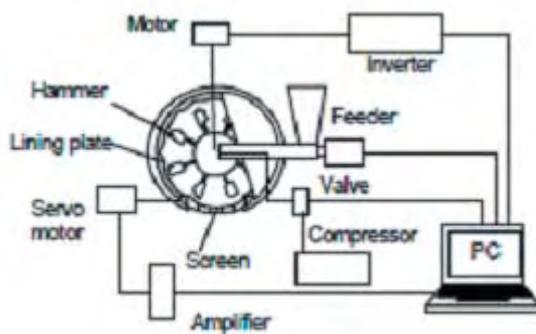


図2 衝撃粉碎システムの構成

#### ② 粗粒子に対する乾式選別技術

3次元形状識別によるセンシング技術や、気相中でmmサイズの粒子を高精度に分離する各種乾式選別技術を開発し、粗粒段階での素材の高純度化を目指す。

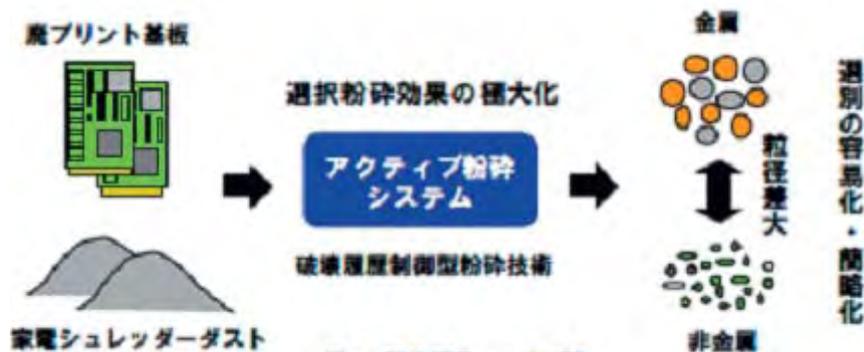
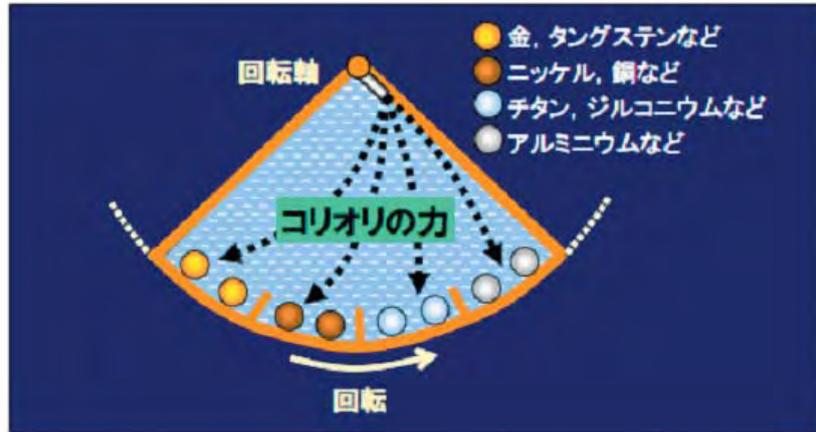


図1 研究開発コンセプト

③ 微粒子に対する湿式選別技術

数十マイクロメートル以上のサイズの粒子を多素材同時に分離するコリオリセパレータの開発と、マイクロメートルから数十ナノメートルサイズの粒子に対する分級やマニピュレーション技術など、水中での高精度選別技術を通じ、微粒子素材の高付加価値化を目指す。



析出技術を応用した蛍光体微粒子の合成



### 特許情報

#### 1. 特許第4192240号 登録2008年10月3日 (出願2003年12月11日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 複合材料の粉碎方法とその装置
- ・要約：  
金属、非金属を含む複合材料に対して衝撃力を与えて粉碎した際に、金属とその他の成分が単体に分離され、且つ、粉碎物に含まれる金属と非金属の粒子径に顕著な相違を与えることを可能とする複合材料の粉碎方法とその装置

#### 請求項 1

金属と非金属の複合材料からなる粉碎を衝撃式粉碎装置に投入してから排出に至る一連の過程において、複合材料の素材に応じて各複合材料を単一成分に分離するために最適となるように、衝撃速度、スクリーン開口率、及び砕料の供給速度について、各運転条件とその組み合わせを一定にせず、時間と共に変化させることを特徴とする複合材料の粉碎方法。

#### 請求項2～4省略

#### 2. 特許第2913034号 登録1999年4月16日 (出願1998年7月8日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 固形物の気流選別装置
- ・要約：  
都市ごみを主体とし、産業廃棄物等を含めて、形状や大きさ、密度差を利用して固形物を選別する気流選別装置に関するもので、空気などの気体を選別媒体として使用することにより、水に溶解したり水との接触で品質が変化するもの、あるいは選別分離後に燃料として使用するものなど、水を媒体とするいわゆる湿式処理では不利になる選別に使用する気流選別装置

#### 請求項 1

固形物を気流選別するための気流選別ダクトの下部に、気流の供給現に接続する気流供給口及び落下物回収用バンカーを設けると共に、上記ダクトの上部に浮遊物回収用バンカーに通じる浮遊物誘導ダクトを設け、中間部に選別すべき固形物を供給する固形物供給口を開口させた気流選別装置において、上記気流選別ダクトに、固形物供給口の上下を含めて、気流選別ダクトの断面積を可変に狭窄して固形物の浮遊力を調整可能にした複数のスリット板を出没可能に配設した、ことを特徴とする固形物の気流選別装置。

#### 請求項2～5省略

**3. 特許第4096101号 登録2008年3月21日**

(出願2004年1月19日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 風力選別装置
- ・要約：  
固体粒子の選別を高精度でおこなう風力選別装置

**請求項 1**

下端が開口した主カラムと、該主カラムからの分岐路を介して連結されたサイクロン、前記主カラムの上端に設けられた軽量物回収部と、前記分岐路の下方において前記主カラムに形成された試料供給口と、該試料供給口を介して主カラムに連通するフィーダとを備えた風力選別装置で、前記主カラムの下端の前記開口には、上部バルブと下部バルブが設けられており、該上部バルブの上方であって、前記試料供給口の下方には給気口を有する膨張室が形成されており、前記サイクロンは、(以下省略)

**請求項2～6省略****4. 特許第4122438号 登録2008年5月16日**

(出願2004年1月21日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 多段風力選別装置
- ・要約：  
多段選別機の欠点を解消し、混合物（多種類の固体粒子）を1台の装置での高精度の選別を可能とする装置

**請求項 1**

互いに内径の異なる複数の縦型のカラムが、下段より上段へ向けて順次内径の大きいカラムが配列されるように直列に連結してなる空気の流路を備え、多種類の混合物を重量により選別する多段風力選別装置において、前記直列に連結した複数のカラムの内最下段のカラムには送風機からの空気を導入して、前記流路を通して上方に流すための供給口と該供給口の上方に配置された試料供給口が形成されており、最下段のカラムより上方のカラムの下部には、重量物回収部が設けられており、前記複数のカラムの内最上段のカラムの上端手には軽量物回収部が設けられており、前記重量物回収部の中心に気流を分散させる下方および上方に向けて円錐面を有するそろばん駒状の障害物がもうけられており、該障害物の下方には回収口が設けられており、前記流路の壁面から二次気流を導入して、前記カラムの壁面近傍の流速をあげることで気流の流速分布をさらに緩和すると共に、前記流路を形成する複数のカラムの異なる径が異なることによる断面積の段階的变化とは独立して平均流速を変化させ、幅広い組み合わせの混合物の選別が可能であることを特徴とする多段風力選別装置

**請求項2省略**

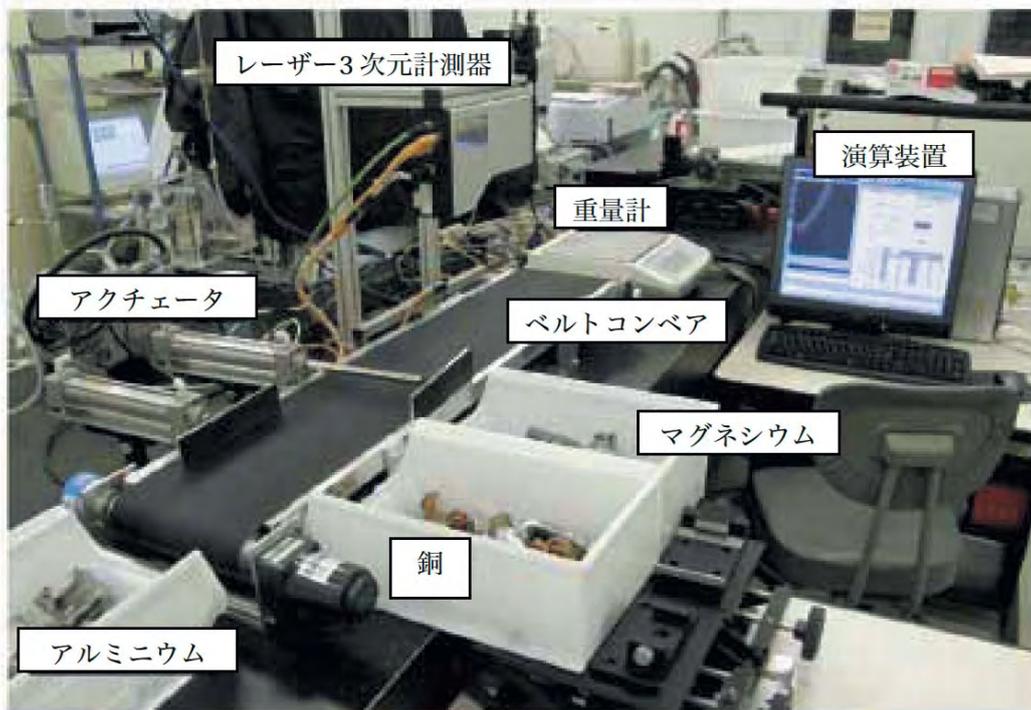
# 非鉄金属スクラップの 自動ソーティング

## 1 紹介する技術とポイント

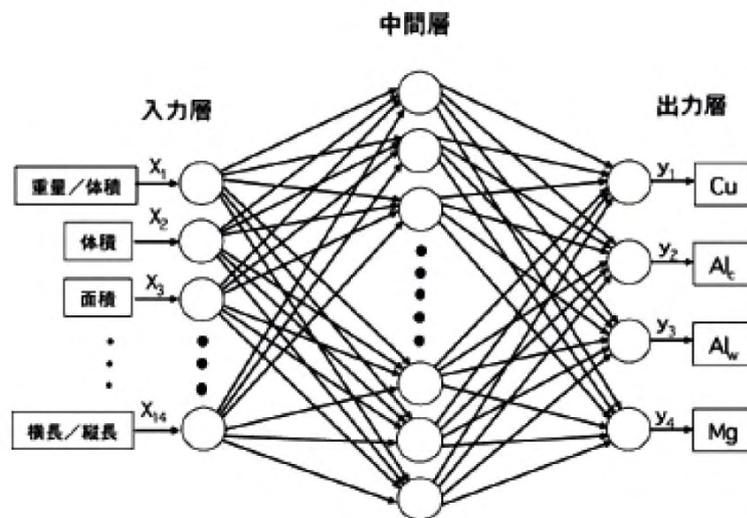
### 『非鉄金属スクラップの自動ソーティングシステム』

自動車ボディ等のアルミ展伸材と鋳造アルミを分離可能

## 2 技術説明



新開発した非鉄金属スクラップ選別システム



材質識別に用いるニューラルネットワークの例

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 ・ 使用済み製品の破碎処理での非鉄金属選別
- ②事業化に必要な技術 ・ レーザ3次元計測と質量計  
・ ニューラルネットワーク
- ③事業化に必要な検証 ・ 実際のスクラップでの実証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 新しい原理に基づく非鉄金属スクラップ選別システムを実現した。
  - ・ 展伸アルミニウム、鋳造アルミニウム、マグネシウムを高精度に選別できる。
  - ・ 安価な装置構成、ニューラルネットワークを用いた材質選別できる。
- ②目的及び効果
  - ・ 使用済み製品の破碎処理で発生する銅やアルミ等の非鉄金属の多くは、最終的に手選別やコストを要する重液選別によって回収されている。これらを自動的に選別できるシステムを提供する。
  - ・ 新開発したレーザ3次元計測器と重量計を併用した選別システムでは、表面の汚れ等に影響されることなく、銅、アルミ展伸材、アルミ鋳造材、マグネシウムスクラップを85-95%の精度で、高速に識別ができた。
  - ・ 材質の識別にニューラルネットワークを用いており、使用回数に応じて精度が向上する。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- ②出願中特許 1. 特開2009-262009 非磁性金属の識別方法及び識別回収装置
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：環境管理技術研究部門（つくば西）  
氏 名：古屋仲 茂樹 / Shigeki KOYANAKA  
連絡先：s-koyanaka@aist.go.jp

### 概要

本技術は、手作業や廃液の処理などでコストのかかる重液選別を用いずに、非鉄金属を高精度に選別できるシステムを提供する。

### 1. 特長

開発したシステムは以下のようなフローになっている。

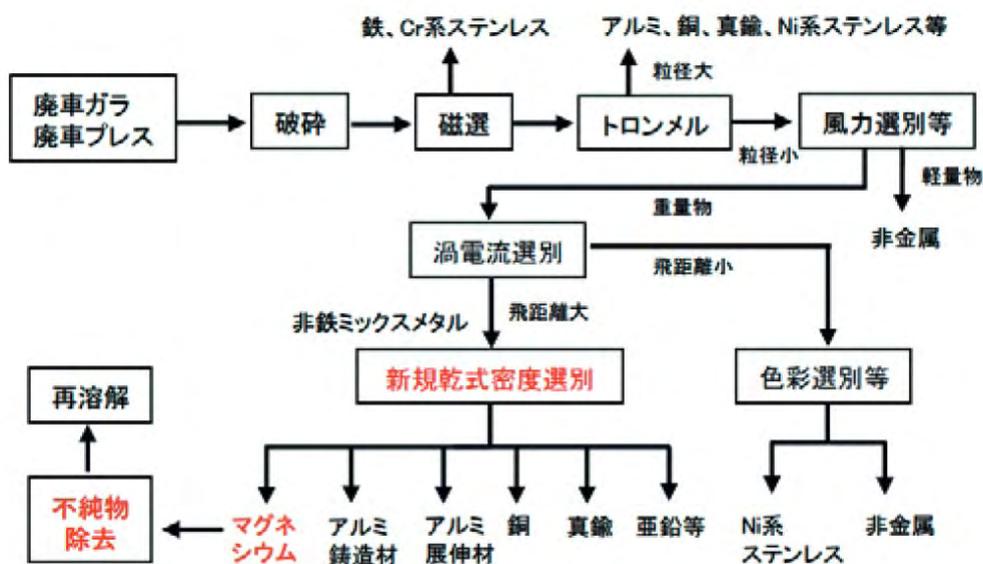


図1 本開発技術を用いた廃車の破碎・選別処理プロセス

以下に示すようなスクラップ（破砕片）を用意して、処理をおこなった。



図2 廃車シュレッダー工場から入手した破砕片（20～200 mm程度）

選別結果を以下に示す。

表2 選別試験結果の一例

	Al鋳造材	Al展伸材	Mg材	Total
試験回数	520	960	1230	2710
的中数	489	883	1119	2491
的中率	0.94	0.92	0.91	0.92

### レーザ3次元解析法による方法

試料を搬送するベルトコンベアに重量計、レーザ3次元計測器、分別機構を備えて、これらの動作を演算装置により統括制御する。個別に供給された破砕片の重量がまず測定され、その結果が演算装置に送られる。続いて、情報に吊り下げられた3次元

計測器によって、破砕片の立体形状が計測され、重量と立体形状に関する情報を変量とする独自の識別アルゴリズムにより破砕片の識別をおこなう。識別を終えた破砕片は、その結果に基づいてアクチュエータにより選別される。

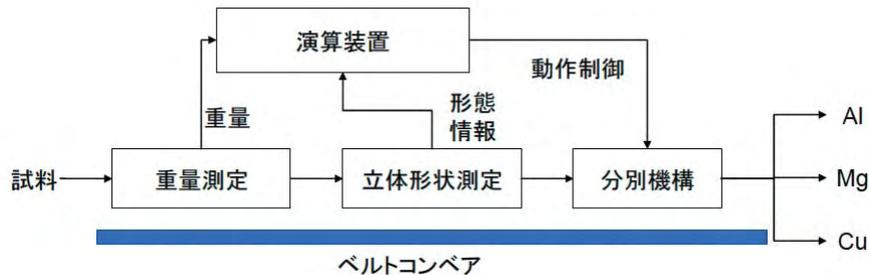


図3 識別分離システムの動作

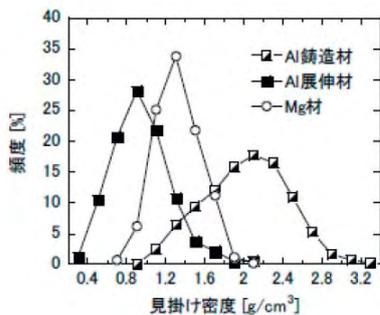


図4 破砕片の密度測定値分布

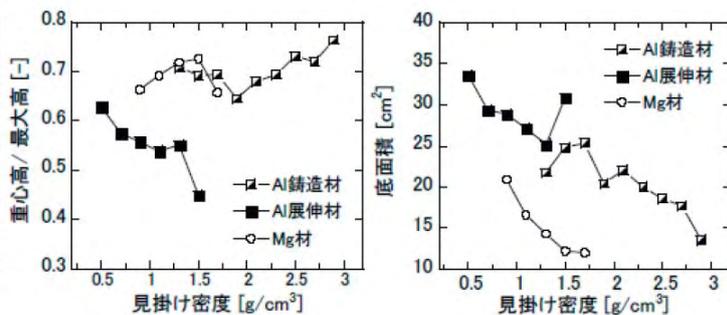


図5 破砕片の3次元形状と密度測定値の関係図

図4の見かけの密度分布では、まだ分布が重なり合う領域が存在する。単に破砕片の重量と体積を測定して、見かけ密度値を比較するだけでは、正確な識別は困難と思われる。

図5では、3次元計測で得られた破砕片の立体形状に関する2種の変量について見掛け密度の区間毎の平均値をプロットした。

〔見かけ密度-重心高/最大高〕においては、アルミニウム展伸材の破砕片は概ね0.5～1.5 g/cm<sup>3</sup>の見かけ密度だが、同様の見かけ密度値を示すマグネシウム材やアルミニウム鑄造材と比較すると重心高/最大高が小さくなる傾向が見られる。

〔見かけ密度-底面積〕においては、マグネシウム材の破砕片は概ね0.7～1.8 g/cm<sup>3</sup>の見かけ密度を示し、この見かけ密度域において、アルミニウム展伸材やアルミニウム鑄造材と比較すると、底面積が小さくなる傾向が見られる。

これらのことから、見かけ密度を狭い区間に限定して考えれば、同一区間に存在する、アルミニウム鑄造材、アルミニウム展伸材、マグネシウム材の破砕片の立体形状には統計的にみて何らかの違いがあるので、その特徴をうまく抽出することにより、これらを識別できる。本識別法では、多変量解析の一種である判別分析によりこれを抽出している。

## 特許情報

## 1. 特開2009-262009 公開2009年11月12日

(出願2008年4月22日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
非磁性金属の識別方法及び識別回収装置
- ・要約：  
廃家電、廃自動車等のシュレッダー処理施設で回収される非磁性金属破砕片の混合物（ミックスメタル）に含まれる20から200mm程度の比較的大きな銅、アルミニウム、マグネシウム等を、重液を用いた選別方法や人手による選別方法によらずに、材質毎に識別回収するのに適した識別方法及び識別回収装置

## ◆背景

各種金属や樹脂などの非金属が混在した廃棄物を処理する過程において発生する銅、アルミニウム、マグネシウム等の非磁性金属をさらに材質ごとに分離回収する場合、渦電流選別機では、十分な精度でこれを分離できない。

また、風力選別やエアテーブルは、概ね10mm以下の比較的小さな形状の破砕片については適用できるが、これより大きく高重量の破砕片では分離が困難である。

カラー選別機では、アルミニウムとマグネシウム

のように色調が似ている金属や塗装により着色された金属などは選別に適さない。また重液を用いた比重選別では排水処理設備にコストが必要となる。このため比較的大きな形状の非磁性金属の破砕片の選別は、主に人手によっておこなわれているが、騒音、よごれなどの作業環境状の問題やコスト像となる問題があった。

## ◆発明が解決しようとする課題

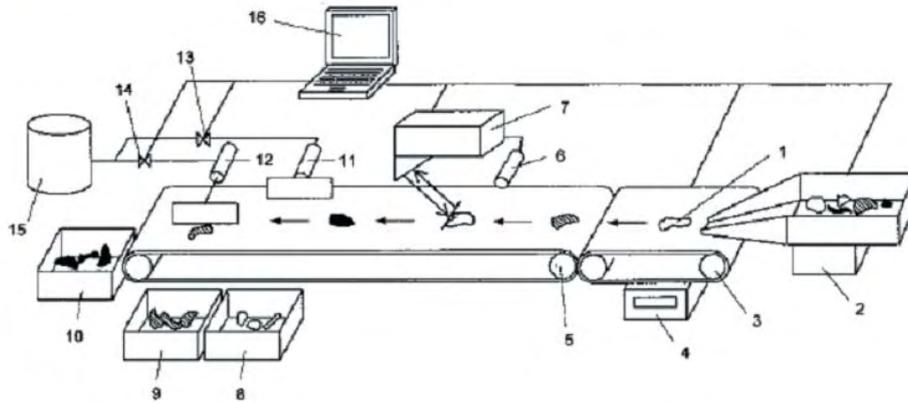
従来困難とされてきた銅、アルミニウム、マグネシウム等の比較的大きな形状の破砕片に対してその材質を自動的に識別し、その結果に基づいて識別すること、並びにアルミニウム合金破砕片に対して展伸材と鋳造材に由来するものを自動的に識別し、その結果に基づいて識別することが可能な簡素なかつ高性能な自動識別装置を提供する。

## ◆課題を解決するための手段と請求項 1

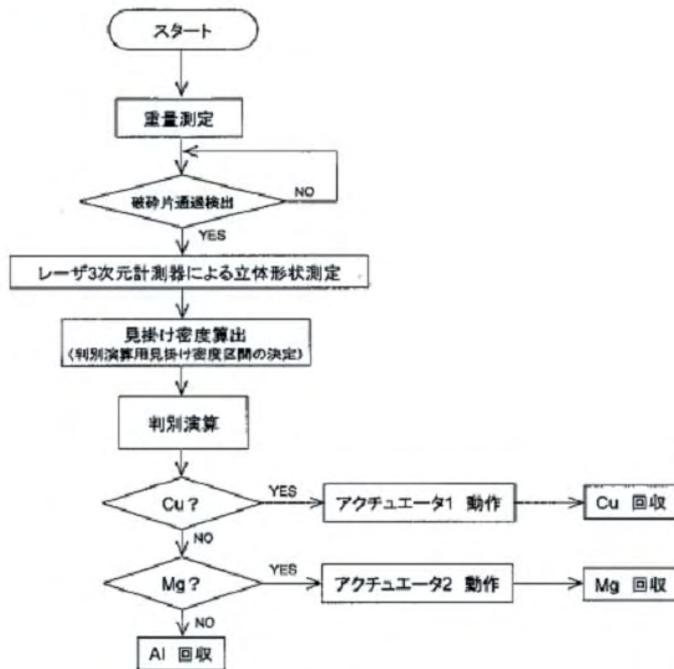
非磁性金属破砕片を搬送するベルトコンベア状に供給装置、重量計、レーザ3次元計測器、および分別回収機構を備え、これらの動作を制御装置によって統括制御をおこない、材質毎に識別して、回収することを特徴とする非磁性金属識別回収装置

## 請求項2省略

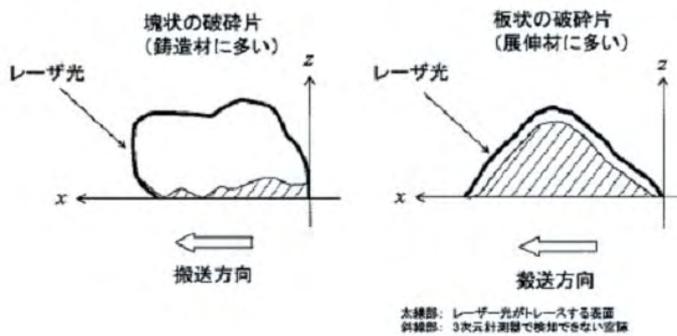
【図1】



【図2】



【図6】



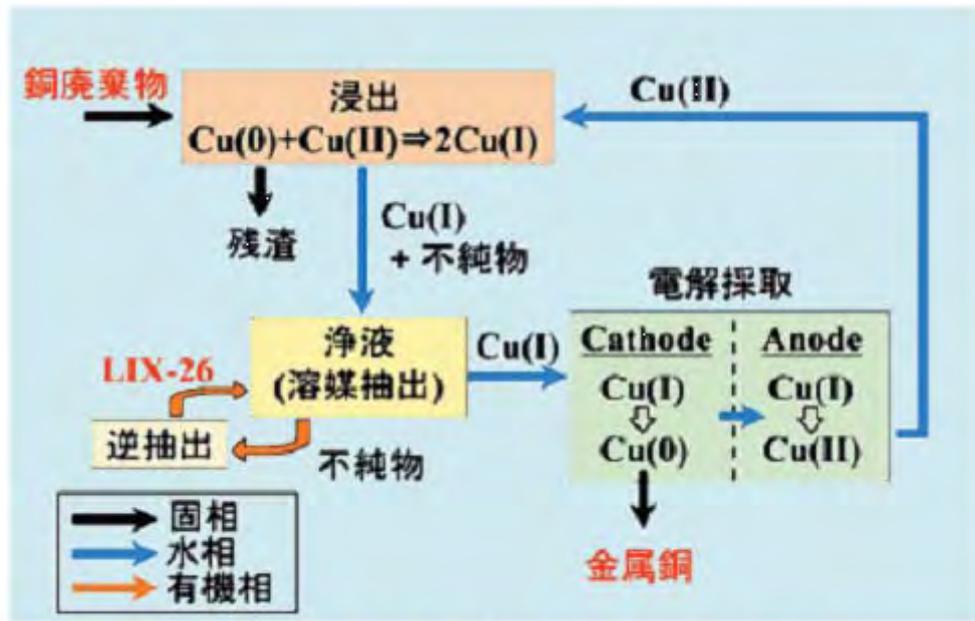
# 都市鉱山からの 銅・ニッケル・貴金属の回収

## 1 紹介する技術とポイント

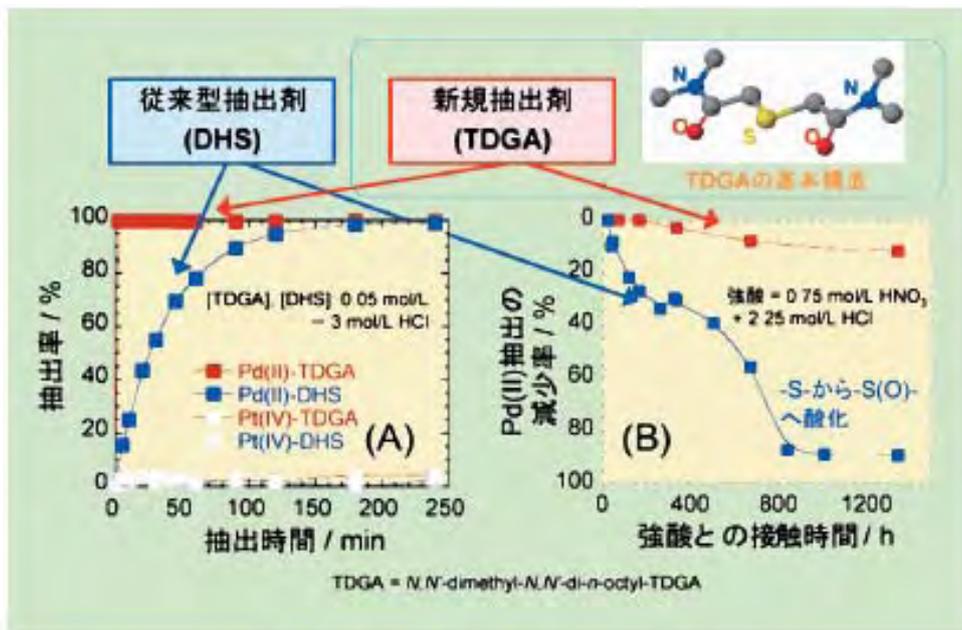
『金属リサイクル技術の研究』

低品位材料にも適用可能な金属リサイクル技術

## 2 技術説明



省エネルギー型銅リサイクルプロセス



パラジウム高効率抽出試薬

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 ・ 金属のリサイクル技術
- ②事業化に必要な技術 ・ 電解、湿式プロセス
- ③事業化に必要な検証 ・ リサイクルする元素に適合するリサイクルプロセスの確立と検証

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 湿式法によるコンパクトなリサイクルプロセスの確立
  - ・ 銅からレアメタルまで有価金属のリサイクルに貢献
  - ・ パラジウム抽出速度20倍以上、銅電解消費電力従来比半分以下
- ②目的及び効果
  - ・ 金属資源の枯渇懸念や価格の高騰、最終処分場の逼迫等を背景として、国内での金属リサイクル推進の必要性が指摘されており、溶媒抽出法や電解法等の湿式製錬技術を基礎として、貴金属、銅、ニッケル、希土類金属等の分離、精製、回収、プロセス化を目的として研究を展開している。
  - ・ 低品位鉱、複雑鉱等の一次資源の処理にも応用でき、金属資源確保に大きく貢献できる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  1. 特許第3837483号 銅含有溶液から金属銅を回収する方法及び装置
  2. 特許第4448937号 パラジウムの抽出剤及びパラジウムの分離回収方法 (US、GB登録)
- ②出願中特許
  3. W02009/001897 白金族金属の分離試薬及びそれを用いた白金族金属の分離回収方法
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：環境管理技術研究部門（つくば西）

氏 名：田中 幹也 / Mikiya TANAKA、小山 和也、成田 弘一、大石 哲雄

連絡先：mky-tanaka@aist.go.jp

### 概要

銅からレアメタルまでの有価金属湿式リサイクル技術を確立し、パラジウム抽出速度 20 倍以上、銅電解消費電力 50% 以下を実現した。

### 1. 特長

携帯電話、パソコン等の電化製品並びに自動車排ガス浄化触媒等からの貴金属回収を目指して、新規分離試薬開発、分離条件の探索をおこなっている。

これまでにパラジウムを迅速かつ選択的に抽出し、かつ対酸化性も高い含イオウアミド試薬を開発している。さらに抽出が非常に難しいロジウムに対

して、有効なアミド系分離試薬も見出している。

また、廃棄物中の銅のリサイクルプロセスとして、アンモニアアルカリ性溶液中の1価銅アンミン錯体を金属銅へ還元して回収する方法を開発した。アンモニアを用いることにより、銅の選択的溶解と電力消費の大幅抑制が可能となった。本プロセスによって、高純度で平滑平板の金属銅が得られる。

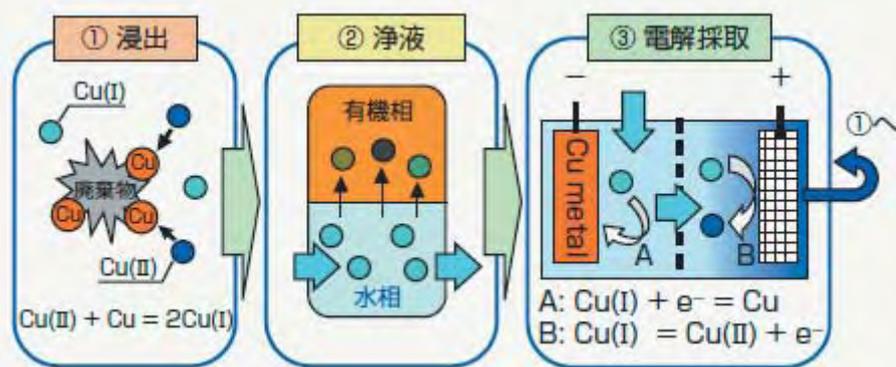


図1 銅リサイクルプロセスの模式図

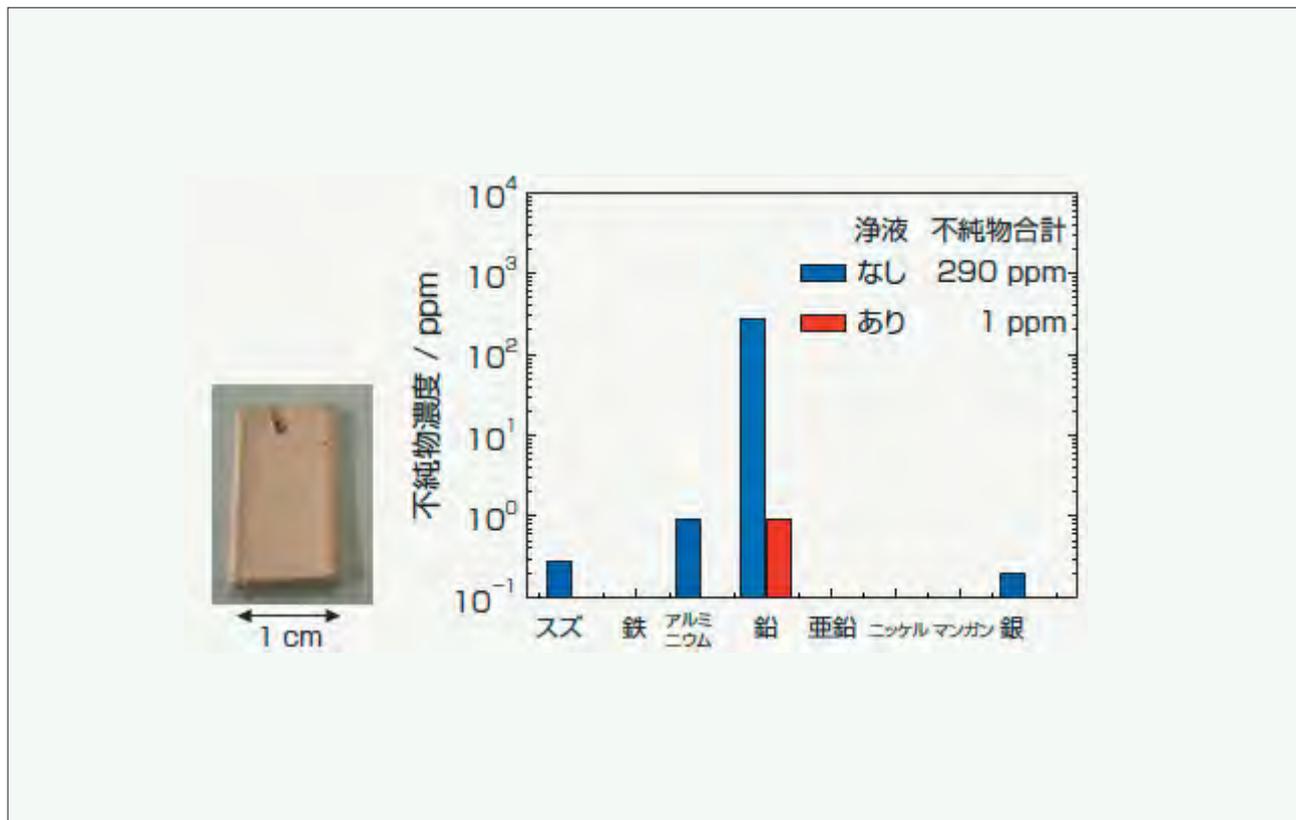


図2 本プロセスにより回収した銅板の外観と不純物濃度

## 2. 今後の展開

使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルリサイクルプロセス、ネオジム磁石や蛍光体廃棄物からの希土類金属の回収、日本近海に存在し、将来の重要な金属資源と期待される海底熱水鉱床からの金属回収も研究中。

### 特許情報

#### 1. 特許第3837483号 登録2006年8月11日 (出願2001年9月27日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
銅含有溶液から金属銅を回収する方法及び装置

#### ◆背景

今まで含銅廃棄物に関しては、銅鉱石の製錬により金属銅を製造する際に溶鉱炉に銅鉱石とともに投入し、処理されてきたが、含銅廃棄物の投入可能量には限界があり、リサイクル量の急速な増大に対しては対応が難しくなる。

上記の乾式法だけでなく、湿式法として、硫酸、塩酸等に溶解して、銅化合物の状態にして回収する方法もあるが、銅以外の成分も酸により溶解され、個々の成分として回収するために分離精製が必要となる。さらに、この溶液から銅を回収するには電解採取法が有効であるが、電解時の消費電力が大きくなるという問題があった。

#### ◆発明が解決しようとする課題

銅化合物を含有する溶液から、電気エネルギーを用いて金属銅を回収する方法及びその装置において、使用する電気エネルギーを大幅に低減させた状態でおこなうことができる方法及び装置を提供する。

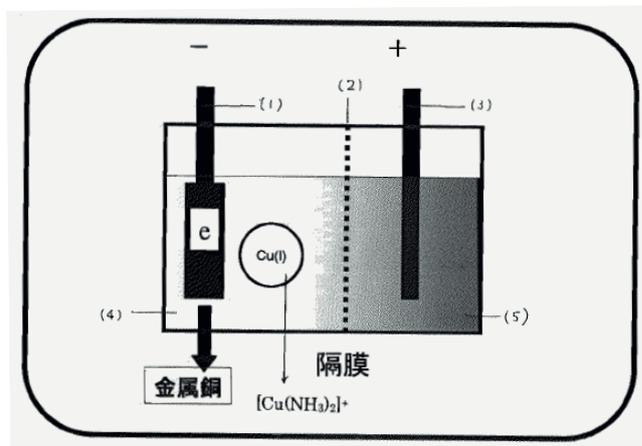
#### ◆課題を解決するための手段と請求項 1

1価銅イオンを含む溶液の電気分解により、金属銅を析出させる銅の回収において、1価銅イオンを含むアンモニアアルカリ性溶液中から金属銅を析出させるためのカソード電極、1価銅イオンを含むアンモニアアルカリ性溶液から2価銅イオンを製造するためのアノード電極、カソード電極とアノード電極の間にろ布又は、多孔質セラミックからなる隔膜を設け、カソード電極側からアノード電極側へ1価銅イオンを含むアンモニアアルカリ性溶液を移動させ、前記電極に電流を流して電気分解させることを特長とする1価銅イオンを含む溶液の電気分解による金属銅の回収方法。

#### 請求項2～8省略

本発明の装置を示す図

- 1 カソード電極
- 2 隔膜
- 3 アノード電極
- 4 カソード室
- 5 アノード室



## 2. 特許第4448937号 登録2010年2月5日

(出願2005年2月23日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称:

パラジウムの抽出剤及びパラジウムの分離回収方法

米国登録 第 7597863 (登録日 2009/10/06)

英国登録 第 2426758 (登録日 2008/10/01)

・要約

従来知られている抽出剤であるジヘキシルスルフィド (DHS) を用いる場合と比較して抽出速度を向上させることができる新規なパラジウム抽出剤及びこれを用いるパラジウムの分離回収方法の提供。

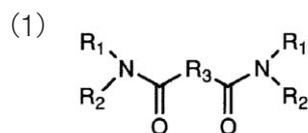
## ◆課題と解決するための手段

抽出剤としてDHSを用いた場合には、最初のうちは抽出率が低く、しばらく時間を経過してからでないと十分な抽出率が達成できないという課題があった。抽出剤としてDHSの代わりに、硫黄含有ジアミド化合物を用いてパラジウムを含有する酸性溶液と

接触させることにより、抽出処理と同時に十分な抽出率を達成でき、且つ他の白金族金属やベースメタルを含有している酸性水溶液から、高選択的にパラジウムを抽出することができることを見出して、本発明を完成させた。

## 請求項1

下記構造式(1)で示される硫黄含有ジアミド化合物からなることを特徴とするパラジウム抽出剤。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1～18の鎖式炭化水素基(これらの基は分岐していても差し支えない)、炭素数1～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数1～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R_3$ は、 $\{(CH_2)_nS(CH_2)_m\}L$ で表される基を表す(基の $n$ 、 $m$ 、 $L$ は、1から4の整数を表す。)

## 請求項2～4省略

# 自然風で駆動できる 大量ガス処理システム

## 1 紹介する技術とポイント

『低圧損失操作が可能な大量ガス処理システム』

送風動力が少ないガス処理システム

## 2 技術説明

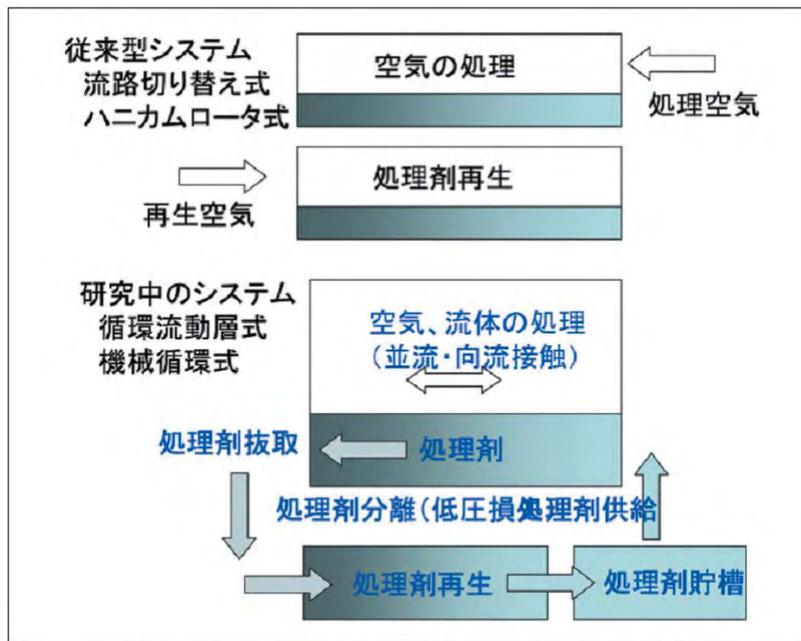


図1 本研究の処理システムの基本的な考え方

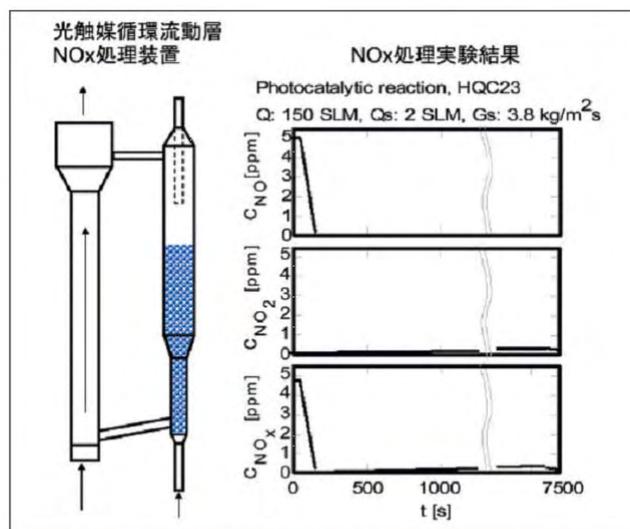


図2 数ppmのNO<sub>x</sub>処理が可能な光触媒循環流動層

## 3 製品化に必要な課題

- |              |               |
|--------------|---------------|
| ①目標とする市場技術分野 | ・ 環境の浄化とリサイクル |
| ②事業化に必要な技術   | ・ プラントシステム施工  |
| ③事業化に必要な検証   | ・ 実環境での実装実験   |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 環境中の低濃度有害物質も、送風動力を少なく処理できる。</li> <li>・ 道路・トンネル排ガスの光触媒処理、越境汚染処理、デシカント空調へも応用できる。</li> <li>・ 技術として循環流動層の低圧損化を基本として、向流接触操作と機械駆動式処理循環方式にも拡張できる。</li> </ul>  |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 環境中での有害物質やトンネル排ガスの処理、VOC回収や除湿空調など、大量の気体中の低濃度物質を効率的に処理できれば、日々の暮らしを安心して暮らせるようになる。</li> <li>そのために、処理剤を連続的に供給・抜き取り、再生することが可能で、処理剤の分離を低圧力損失でおこなえるシステムを開発した。</li> <li>・ さらに、循環流動層を基に、ファンや自然風などでも駆動できるシステムも開発している。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特許第 4461239 号 デシカントネットワークシステム</li> <li>2. 特許第 4264740 号 小型デシカント空調装置</li> </ol> |
| ②出願中特許      | <ol style="list-style-type: none"> <li>3. 特開 2009-154053 気体処理装置</li> <li>4. 特開 2007-111588 固体・流体接触処理装置</li> </ol>        |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可  |

## 6 研究者情報

所 属：エネルギー技術研究部門（つくば西）  
 氏 名：幡野 博之 / Hiroyuki HATANO、松田 聡 / Satoshi MATSUDA  
 連絡先：E-mail: h.hatao@aist.go.jp

### 概要

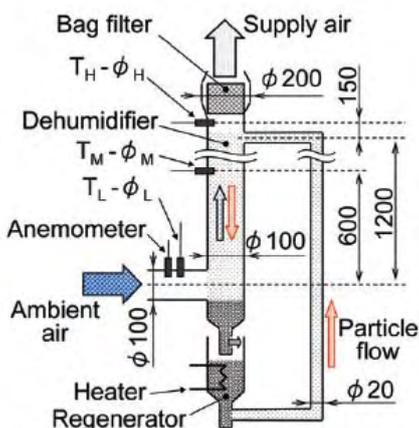
本技術により、環境中での有害物質やトンネル排ガスの処理、VOC 回収や除湿空調など、大量の気体中の低濃度物質を効率的に処理することができる。処理剤を連続的に供給・抜き取り・再生することが可能で、処理剤の分離を低圧力損失でおこなえるシステムにより、送風動力を削減できる。

### 1. 特長

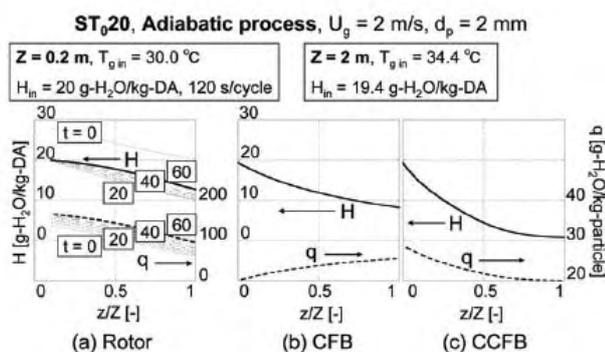
循環流動層を利用した並流接触型気体処理装置を用いて、光触媒によるNox処理や除湿剤による除湿空調の基礎実験をおこない、処理速度が非常に速いこと、圧力損失を低減するためにバグフィルターな

どが使えることを確認している。また、向流接触も可能であり、処理剤滞留時間をより長くすることができている。さらに、固気接触効率は落ちるが、より長い接触時間とファンや自然風でも処理を可能にするために、機械駆動式の接触装置も開発している。

### 吸着剤循環流動層 ・VOC処理、・除湿



### 除湿並流と向流接触結果



(a) ロータ式 (b) 並流接触式 (c) 向流接触式

図 低圧損失向流接触型循環流動層除湿

## 2. 技術開発の背景

従来の防湿装置、吸着装置、有害物質処理装置等において、例えばデシカント空調装置の場合、ハニカム状ローターに防湿剤を付着させ大風量・低圧力損失除湿をおこなっているが、この方法では、排熱供給と冷熱需要が一致しないと使うことができず、

低温排熱の利用が困難であるという問題があった。

流体と流動層式に接触させる方式は、固体粒子を貯留することが容易なため、廃熱供給と冷熱需要が一致しない場合でも、容易に対応することができるが、大風量時には、圧力損失が高くなり、動力費が高くなる問題があった。

本技術はそれらを解決できるものである。

### 特許情報

3. 特開2009-154053 公開2009年7月16日  
(出願2007年12月25日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称： 気体処理装置
- ・ 要約：  
本発明では大容量の気体を低圧力損失で処理することができ、また気体処理部材の取り扱いの容易な気体処理装置とするという課題を、少なくとも表面に処理剤を備えた複数の部材間に気体流通路を形成した処理部材と、前記処理部材を処理気体流と向流方向に、且つ冷却装置で冷却しながら処理する気体処理部と、処理済みの処理剤を加熱再生する処理剤再生部とを備えた処理装置と、前記処理装置内を循環搬送する循環搬送装置とを備えることによって実現したものの。

#### 請求項 1

少なくとも表面に処理剤を備えた複数の部材間に気体流通路を形成した処理部材と、前記処理部材を処理気体流と向流方向に、且つ冷却装置で冷却しながら処理する気体処理部と、処理済みの処理剤を加熱再生する処理剤再生部とを備えた処理装置と、前記処理装置内を循環搬送する循環搬送装置とを備えたことを特徴とする気体処理装置

#### 請求項2～17省略

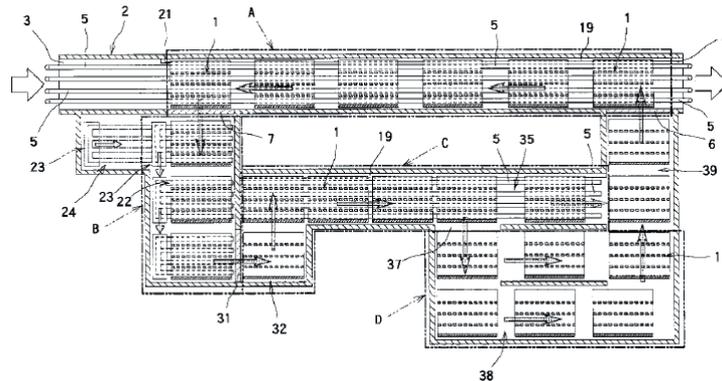


図1 本発明による気体処理装置の全体システムの例を示す平面図である。

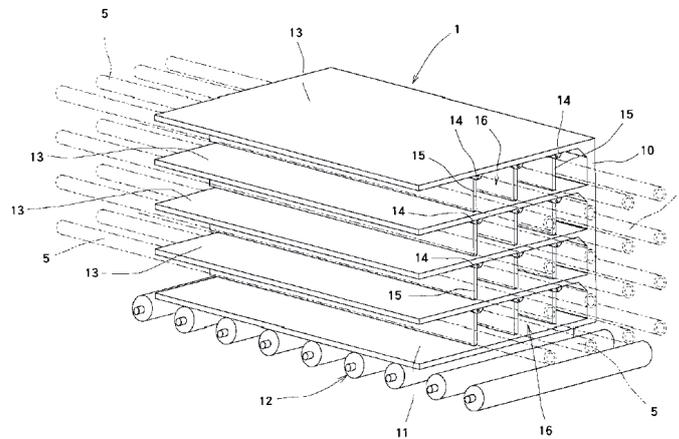


図2 本発明による処理部材の実施例を示す斜視図である。

## 4. 特開2007-111588 公開2007年5月10日

(出願2005年10月18日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称： 固体・気体接触処理装置
- ・ 要約：  
小型の装置で、大風量時でも圧損が低く、動力費用を安価にでき、反応率の低下、粒子の摩滅を防止できる固体・流体接触処理装置。

## ◆背景

従来の防湿装置、吸着装置、熱交換装置、化学反応装置等において、固体粒子と流体を接触させることにより固体粒子と流体間で水分等を含む各種気体や液体の授受をおこなわせ、また熱の交換、触媒作用等の化学反応をおこなわせるため、流動層、移動層、固定層、ロータリーキルン方式等の手法が採用されている。

## ◆発明が解決しようとする課題

流動層式に接触させる手法を一般の空調装置に用いるには、装置全体が大きすぎ、そのままでは利用することは困難である。また大風量時には固気分離時の圧損が高くなり、動力費用が高くなる問題がある。

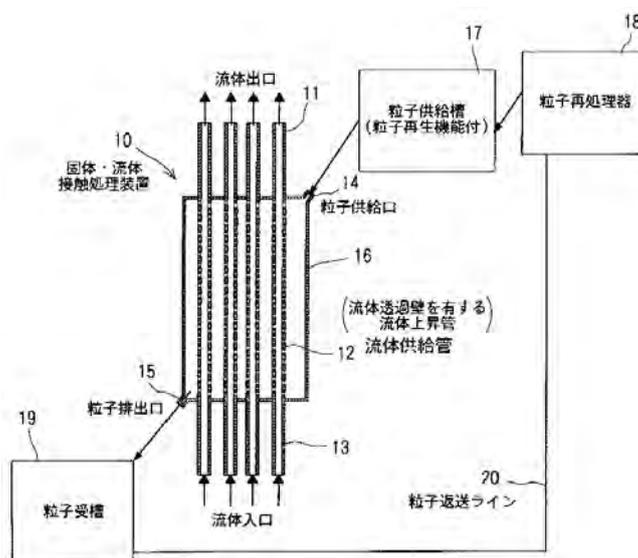
## ◆課題を解決するための手段

多数の流体透過性管群を千鳥状あるいは高市場に配置し、管群の壁は流体を通過できるように金網や多孔質体とした装置構造により、大風量でも低圧力損失を実現する。

## 請求項 1

固体粒子が下方に移動する容器内に、流体が透過可能な壁を備えた流体供給管を複数配置し、前記管内を流体が通過することによって固体粒子と流体との接触を低圧損失でおこなうことを特徴とする固体・流体接触処理装置

## 請求項2～16省略



# ドット絵でわかりやすい二次元コード

## 1 紹介する技術とポイント

コンピュータにしかわからない二次元コードに、人間がわかりやすいドット絵を加えて、わかりやすいコードをつくるプログラム

いろいろなソフトウェアに組込みが可能なプログラムとして提供できるDLL (Windows用ライブラリ)、so, a (Linux用静的・動的ライブラリ)

## 2 技術説明

### 1. 背景

インターネット、情報端末、情報家電などの普及により、情報技術は社会基盤の一つとして位置づけられている。情報は、誰でも簡単に利用でき、かつわかりやすい特性が要求される。

### 2. 本技術

イラスト・数字・アルファベットといった視覚により認識可能な情報を計算機端末への情報入力と混

在させることにより、直感的な情報選択手段を実現する。結果として、安心感、利便性、表現の要求にこたえる。

携帯電話に搭載された二次元コードリーダと互換をもった上で、中心にイラスト（ドット絵）を配置できる二次元符号化法で、今までのリーダをそのまま利用できる。

また、このイラスト（ドット絵）は、汚れではないので、読み取り劣化はなく、このイラスト（ドット絵）に落書きすると読み取れなくなり、いたずら防止の機能も併せ持っている。



### 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ ソーシャルアプリケーションプロバイダ</li> <li>・ Web.3.0</li> <li>・ 紙媒体コンテンツ配布</li> <li>・ デジタルサイネージ</li> </ul>               |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ サーバ管理</li> <li>・ ソフトウェアプログラミング</li> </ul>   |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 動的生成速度の検証</li> <li>・ ソーシャルアプリケーションプロバイダ時：動作安定性の検証</li> <li>・ 紙媒体コンテンツ配布時およびデジタルサイネージ：キャリブレーション</li> </ul> |

### 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 「定型サイズ（縦16マス×横37マス）のドット絵」を中央に配置した二次元コードの生成。</li> <li>・ 市販のカメラ付き携帯電話に付属しているコードリーダーとの互換性を有する。</li> <li>・ DLLライブラリ（Windows用ライブラリ）およびso, aライブラリ（Linux用動的、静的ライブラリ）として実装済み。これらを利用すれば、独自アプリケーションの開発が容易。</li> </ul>    |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ <u>容易な文字入力システムの提供</u>：携帯電話、スマートフォンにおいて、複雑な文字列の入力が簡易化される。</li> <li>・ <u>情報の視覚的識別および差別化システムの提供</u>：所望する情報を視覚的に簡単に識別可能となる。</li> <li>・ <u>アプリケーションおよびサービス開発コストの軽減</u>：ライブラリを導入することで、本システムが短い時間で導入可能となる。</li> </ul> |

### 5 特許関連情報

- |         |  |
|---------|--|
| ①権利化済特許 | なし   |
| ②出願中特許  | 1.特開2009-163720 「二次元コード生成装置」<br>関連特許 PCT/JP2011/050386 |

③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：情報セキュリティ研究センター（つくば中央）  
氏 名：萩原 学 / Manabu HAGIWARA  
連絡先：E-mail: hagiwara.hagiwara@aist.go.jp

### 1. 背景

二次元コードは近年注目されている新たな情報技術である。これまでの情報技術と著しく異なる性質は、送信の為に機器・記録回路などを必要としないことにある。この性質により、印刷物やディスプレイを通じたデジタル情報の配信が可能となった。

そしてカメラ付き携帯電話の多くに受信器が実装されている。つまり、世界中の多くの人たちが、二次元コードを用いた情報システムの潜在的利用者と考えられる。CCDカメラとCPUのみで情報を受信できることから、今後は、デジカメなどの様々な装置が受信器として活用されると期待できる。現在、二次元コードの市場は世界中へ急速に拡大している。韓国ではバーチャルストアの注文装置として用いら

れ、オランダでは硬貨のデザインに用いられ、既存の情報技術とは一線を画した利用法が発見されている。

### 2. 本技術の特長

コードそのものを人間が視覚的に認識出来る

一般に普及している二次元コードは白黒のモザイク模様をしているが、本技術を導入するとイラストを中央に配置した二次元コードが生成される。また、本技術を実装したライブラリを利用すれば、イラスト入り二次元コード生成機能を組み込んだアプリケーションが簡単に開発できる。

画像の中央部分に様々なドット絵を盛り込むことができる。

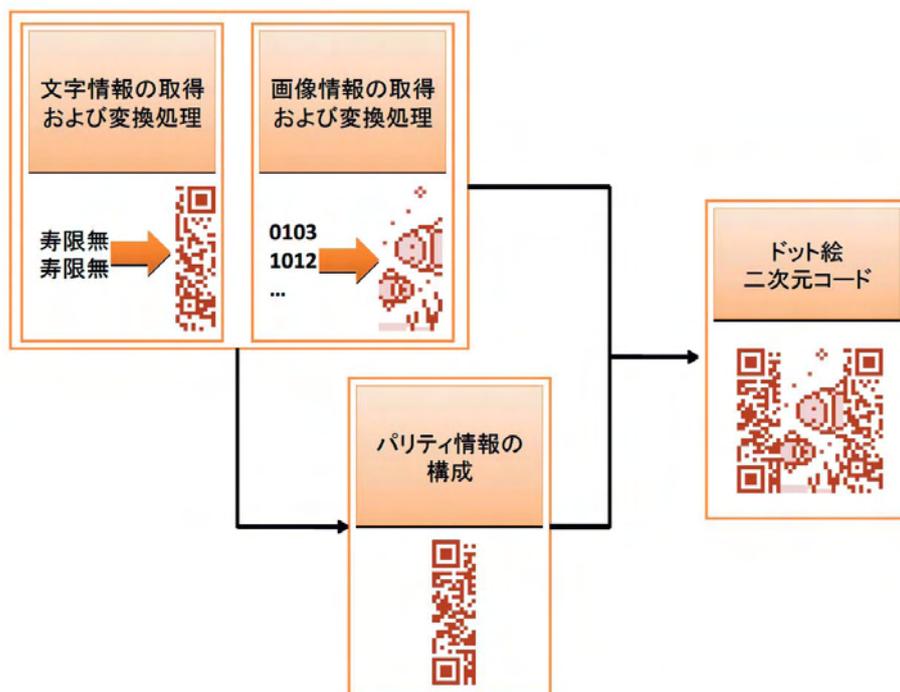


図: 絵文字二次元コード(開発コード名: QR-JAM)の生成処理

これらのドット絵が入っていても、読み取り情報には影響を与えない。



現在公開しているソフトでは、二次元のコード（QRコード）の中央部約43%にドットで構成された縦長のイラストを表示して、通常の携帯電話に装備されているQRコードリーダーで読み取ることができる。

文字列は、漢字などの全角文字では19文字、アルファベットなどの半角文字では31文字まで変換できる。

```

1 #include <stdio.h>↓
2 #include <stdlib.h>↓
3 #include <jpeglib.h>↓
4 #include "qrjam.h"↓
5 ↓
6 int main() {↓
7     char buffer[255] = {0};↓
8     char originalIllustData[1185]="";↓
9     ↓
10 /*↓
11     void createQRJAM(char *filename, char *tmpFilename, char *data, const wchar_t *illustDllname,↓
12         unsigned long id, char *rgb, unsigned char output_format,↓
13         unsigned long module_pixel, char *buffer, unsigned long original);↓
14     ↓
15 USAGE:↓
16     createQRJAM( [[出力ファイル名], [仮出力ファイル名], [メッセージ], [定型文:L"NULL"],↓
17         [イラストID], [RGB値], [0:BMP 1:JPG],↓
18         [モジュールサイズ], [エラーメッセージ格納])↓
19     */↓
20     ↓
21     /* サンプル画像 */↓
22     createQRJAM("success8Bit", "tmp8Bit", "U Got the QR-JAM Shared Lib.", L"NULL",↓
23         1, "f00000", 1,↓
24         3, buffer);↓
25     ↓
26     /* デバッグ用: エラーメッセージ表示処理 */↓
27     printf("%s\n", buffer);↓
28     ↓
29     return 0;↓
30 }↓
31 [EOF]

```

ライブラリを利用したアプリケーションソースサンプル

### 特許情報

1. 特開 2009-163720 公開平成 21 年 7 月 23 日  
(出願平成 20 年 11 月 25 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 二次元コード生成装置
- ・ 要約

二次元コード生成装置は、情報ブロックから情報ビットを除いた埋め草ビットの範囲を多く設定するようにして二次元コードを生成する。このため、符号化する情報に情報ビットの終端情報を付加して、それに続けて冗長な情報ビットを付加する。そのためのそれぞれの処理装置を備える。これより、これまで情報として意味を持たなかった埋め草ビットに対して、復号器が出力する情報に影響しない、新たな情報が付加される。

#### ◆背景

従来の二次元コード、特に、QRコードでは、生成される二次元コードが視覚的にはランダムな明暗とみえるように構成されていた。そのため、二次元コードの一部もしくは全部を、ランダムな明暗ではなく、特定のロゴや文字列となるようなパターンとすることを希望しても、そのようなデザインとすることはできなかった。従来の技術では、二次元コードで設定された誤り訂正法を利用し、明暗のドット

を操作していたため、例えば、埋め草ビットのパターンを利用して、二次元コードの一部もしくは全部を、ランダムな明暗のドットではなく、特定のロゴや文字列となるようなパターンとすると、誤り訂正品質に劣化が生じる。

#### ◆発明が解決しようとする課題

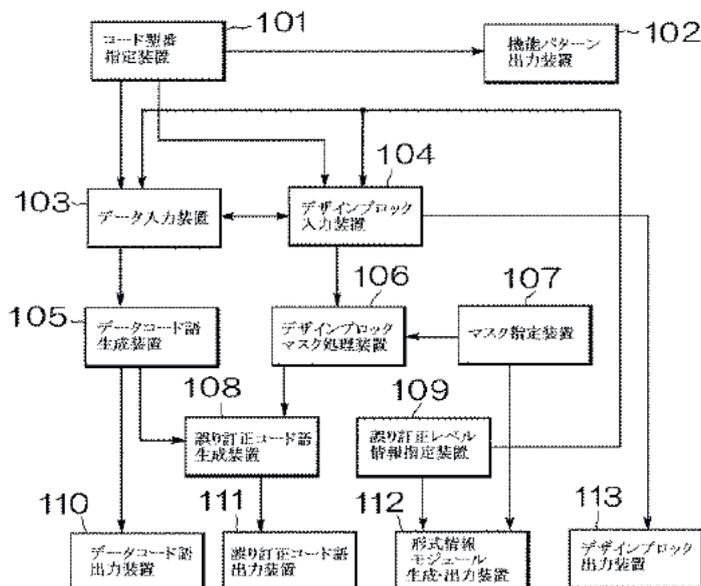
誤り訂正の品質を落とすことなく、自由な明暗のドットパターンを設計できる二次元コードを生成することができる二次元コード生成装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

情報ブロックから情報ビットを除いた埋め草ビットの範囲を多く設定するようにして二次元コードを生成する。このため、符号化する情報に情報ビットの終端情報を付加して、冗長な情報ビットを付加する。リードソノモン符号の最大距離分離性により、付加する冗長な情報ビット位置は、終端情報以降であれば任意に指定できる。そのためのそれぞれの処理を実行する処理装置により二次元コード生成装置を構成する。

#### 請求項 1

二次元コードのコードサイズを決める型番の1つを指定する二次元コード型番指定装置と、



二次元コードの仕様の4種類の誤り訂正レベルL、M、Q、Hのいずれかを指定する誤り訂正レベル情報指定装置と、

二次元コードのシンボルの構造の機能パターンを出力する機能パターン出力装置と、

二次元コードとして符号化するテキスト情報を入力するデータ入力装置と、

二次元コードの仕様に従い前記データ入力装置から入力されたテキスト情報をデータコード語に変換するデータコード語生成装置と、

二次元コードの型番の情報で定められる総コード語数と誤り訂正レベルで定められる誤り訂正コード語数とデータコード語のビット数により制限されたビット数の分だけデータ及び誤り訂正コード語位置からデータコード語位置を除いた任意のビット位置をデザインブロック位置として選びそれらのビット位置に対して任意のデザインを入力するデザインブロック入力装置と、

二次元コードの仕様のマスクの1つを指定するマスク指定装置と、

前記マスク指定装置で指定されたマスクにより前記デザインブロック入力装置により入力されたデザインブロックにマスク処理した結果を出力するデザインブロックマスク処理装置と、

前記データコード語生成装置により出力されたデータコード語の直後に、デザインブロックマスク処理装置により出力されたマスク処理されたデザイ

ンブロックを、前記誤り訂正レベル情報指定装置で指定された誤り訂正レベルおよび前記二次元コード型番指定装置により指定された型番の情報に基づいて、二次元コードの仕様で定められたリードソロモン多項式により誤り訂正コード語を出力する誤り訂正コード語生成装置と、

前記データコード語生成装置により出力されたデータコード語に、前記マスク指定装置により指定されたマスクのマスク処理をした結果を出力するデータコード語出力装置と、

前記誤り訂正コード語生成装置により出力された誤り訂正コード語に、前記マスク指定装置により指定されたマスクのマスク処理した結果を出力する誤り訂正コード語出力装置と、

前記マスク指定装置により指定されたマスクの情報および前記誤り訂正レベル情報指定装置により指定された誤り訂正レベル情報に基づいて、二次元コードの仕様で定められたBCHビットの付加とマスク処理の結果を出力する形式情報モジュール生成・出力装置と、

デザインブロック入力装置で入力されたデザインブロックをそのまま出力するデザインブロック出力装置と

を備えることを特徴とする二次元コード生成装置。

- ・以下、請求項2から請求項14まで省略。

# 匿名ログオン / 匿名マッチング検索ができる認証技術

## 1 紹介する技術とポイント

入力をサーバに秘匿した状態で検索やマッチングを実現するためのコア技術  
お互いの情報を秘匿した状態で検索／マッチング／属性認証などを実現可能

## 2 技術説明

### 1. これまでの技術

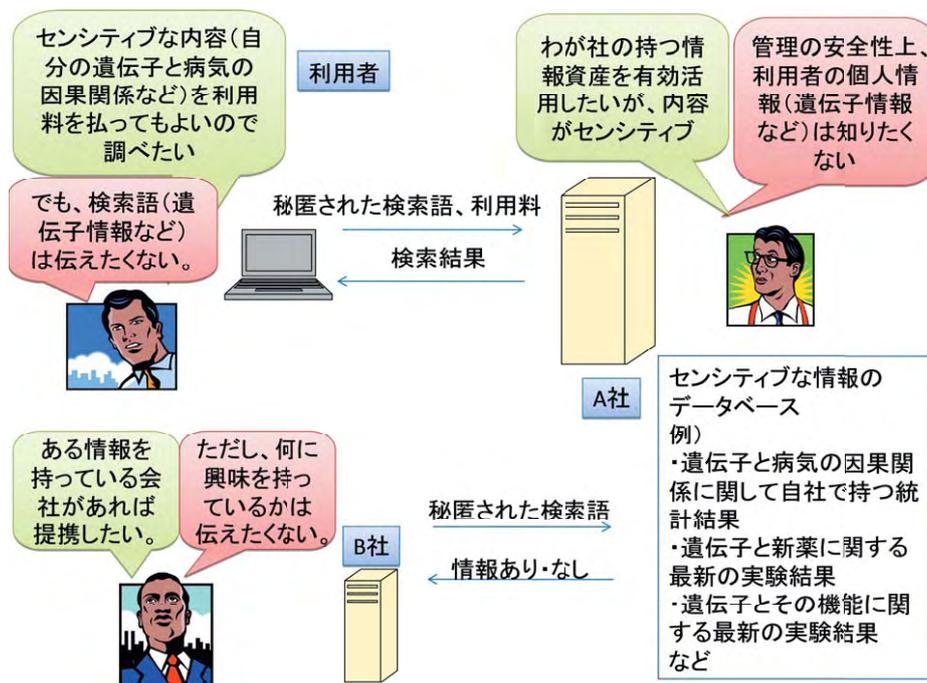
パスワード認証方式では、ユーザはサーバに登録した短い秘密情報（例えば、パスワードなど）を入力するだけでインターネットのような公開ネットワークを通じてサーバとの相互認証を行い、その相互認証が成功すればユーザとサーバの間に安全な通信路を構築し、その後のやり取りは安全に保護される。

しかし、パスワードも、検索内容も伝えずに、結果情報だけを知りたい場合が以下の図のような場合である。

### 2. 開発した技術

利用者の入力したパスワードをサーバに明かすこ

となく認証を実現する。そのため、フィッシング詐欺などにより利用者が偽サーバに誘導されたとしてもパスワードを、サーバに伝えることなくサーバの真贋性を判定できる。このような匿名認証では、サーバがユーザを特定する代わりに、ユーザがあるグループのメンバであることのみ認証する。本技術では、現在広く普及しているパスワード認証と同様に、利用者がパスワードをサーバに登録するだけで匿名認証／属性認証を実現することができる。また、匿名性に認証を加えたことで匿名の悪用を防止しながらも匿名サービスを提供するアプリケーション（例えば、会員や社員に対する医療相談や内部告発システムなどの用途）に適している。また、匿名認証を応用することでユーザの入力をサーバに秘匿した状態で検索やマッチングを実現することも可能である。



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ 検索／マッチング（個人の嗜好、病歴、DNA情報などセンシティブな情報を含むもの）
  - ・ 短い系列を用いたパスワード認証
  - ・ 属性認証（年齢や性別のみの認証など）／匿名認証（会員や社員に対する匿名医療相談や匿名内部告発サービスなど）。いずれもパスワードを登録するだけで利用可
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・ コア技術のAPI化・DBとの連携・データ量に対する処理速度の向上
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・ データ量と処理速度のスケーラビリティ（あるいは扱うデータ量が少なく遅延が許容される応用先の検討）

## 4 研究成果の特長

## ①ポイント

## 検索方式

- ・ 現在、実用化されている検索方式では、検索語がサーバに把握されるため、センシティブな情報を入力し難い。本成果を応用すると、検索語をサーバに秘匿した状態で検索が可能となり、今まで検索の対象と成り難かったコンテンツの有効活用が可能となる。
- ・ 検索語をハッシュ化して検索する場合、検索語をオフラインで全数探索することによりハッシュ値から検索語を特定できるという問題があったが、本成果では特定できない。

## 認証方式

- ・ (短い) パスワードをサーバに明かすことなく認証を実現できるため、フィッシング詐欺などパスワードを盗む攻撃に強い。
- ・ 個人を特定するのではなく、ある属性を満たすことのみを認証する。
- ・ 現在広く普及しているパスワード認証と同様、パスワードをサーバに登録するだけでサービスの提供が可能。

## ②目的及び効果

- ・ 検索語をサーバに秘匿した状態で検索が可能となるため、今まで検索の対象と成り難かったセンシティブなコンテンツの有効活用が可能となる。
- ・ 検索に新たな可能性が広がる。
- ・ 属性のみの認証および匿名性と認証のバランスを取ることができる。

## 5 特許関連情報

## ①権利化済特許

## ②出願中特許

1. 特開2009-111594 短い系列を用いた認証システム
2. 特開2009-267451 RSAをベースにしたパスワード認証方式及びその応用

③試作品・試料提供：無 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所属：情報セキュリティ研究センター（つくば中央）

氏名：古原 和邦 / Kazukuni KOBARA 連絡先：E-mail: k-kobara@aist.go.jp

氏名：辛 星漢 / SeongHan SHIN 連絡先：E-mail: seonghan.shin@aist.go.jp

### 概要

産総研では、インターネットのような公開ネットワークにおいて高い安全性と利便性の両立を可能とする認証方式の研究開発を行ってきた。本研究成果である認証方式には、以下の特長がある。

1. パスワード認証方式における安全性と効率性の最適化
2. プライバシー保護に必要不可欠な匿名・属性認証方式を実現可能
3. 入力をサーバに秘匿した状態で検索やマッチングを実現可能

プライバシーに関わる多くの情報が蓄積され検索可能になっている現代社会において、これらの技術は、適切なプライバシーを確保しつつ、有益なサービスを提供する際の重要な基盤技術になる。

### 1. 特長

・RSA公開鍵暗号をベースにしたパスワード認証方式における安全性と効率性の最適化、パスワードオンライン攻撃を検知する方法、他の認証方式用の認証情報を安全に登録する方法

まず、RSAをベースにしたパスワード認証方式(図1)では、攻撃者の攻撃に対して安全性を落とさないセキュリティパラメータを設定してその範囲で計算量と通信量が最小化になるパラメータを選び、そのパラメータで後の処理を行う。これにより、認証方式全体の処理を軽くできるという効果がある。

次に、相互認証が成功され(ユーザとサーバの間)に共有されたセッション鍵で安全な通信路を作り、それを經由してオンライン攻撃が行われたか否かを検出できる方法を提案した。これにより、システム上でユーザが覚えているパスワードの更新時期に関するセキュリティポリシーを容易に立てることが可能になる。短い秘密情報(パスワードなど)に基づく認証方式では、オンラインによるパスワードの全数探索(オンライン攻撃)が深刻な問題となるため、それを検出するメカニズムは、その利便性を左右する短い秘密情報の更新時期を決める上でも非常に重要となる。

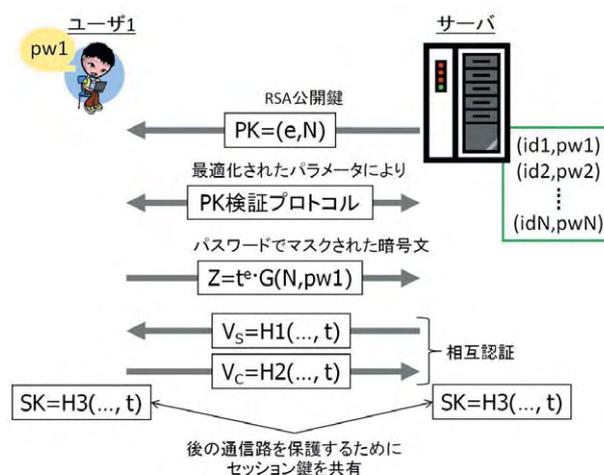


図1 パスワード認証方式の実施例

**RSA公開鍵暗号:** Ronald Rivest氏、Adi Shamir氏、Leonard Adleman氏の3人が1978年に開発した公開鍵暗号方式の一つ。開発者の名前をとって名付けられた。鍵を公開してしまうというユニークな暗号法を実用化したもので、公開鍵暗号の標準として広く普及している。解読するには、素因数分解する必要があり、時間が途方もなくかかる。

さらに、相互認証後に新しい認証情報を登録する方法を提案した。これにより、サーバの認証装置に登録された認証情報に基づく他の認証方式を容易に使うことが可能になる。

まず、RSAブラインド署名をベースにしたパスワード認証方式は、盗聴、なりすまし、メッセージ改ざんが行われる可能性のある環境においても手軽にパスワードだけで認証が提供できるため、認証を必要とするあらゆるサービスやアプリケーション（例えば、ウェブアプリケーションや、無線LANへの接続など）に適している。

次に、匿名・属性認証方式（図2）では匿名性に認証を加えたことで匿名の悪用を防止しながらも匿名サービスの提供を可能にする。これにより、例えば、社員などの特定メンバへの匿名での医療相談や内部告発システム、ユーザの入力をサーバに秘匿した状態での検索やマッチングなどを実現できる。

さらに、二要素認証方式ではユーザが一つのパスワードだけを覚えているにも関わらず、もう一つの（端末に記録された）秘密情報を使うことで複数のサーバへのアクセスを可能とし、また、耐タンパモジュールを利用することなく高い安全性を確保できるという利点がある。これにより、インターネットバンキング、オンラインレーディング、持ち出し記録情報の暗号化など情報漏洩に対して高い安全性が求められるサービスに応用することができる。

## 2. 本技術の背景

### パスワード認証方式

ユーザが覚えられる短い秘密情報（パスワードなど）だけで相互認証と安全な通信路の確立を行うパスワード認証方式においては、公開鍵暗号など処理の重い多倍長のべき剰余演算が必要となる。そのため、既存の方式をICカードなど処理能力の小さなデバイスへ実装することは敬遠されている。しかしながら、電子決済や交通系のゲート通過などでは、低機能のデバイスを用いて高速かつ安全に処理を行う必要があり、安全性を損なうことなく処理の高速化を実現することが課題となっている。本発明では、安全性を落とすことなく低機能デバイスでの処理を削減することができるという利点がある。

### 匿名認証方式

これまでRSAをベースにしたパスワード認証方式はいくつか提案されている。しかしながら、それらを用いて容易かつ効率的にプライバシー保護に必要な不可欠な匿名認証方式を設計することができなかった。本発明では、基礎となるパスワード認証方式から設計し、それを用いた効率性のよい匿名認証方式を開発した。この匿名認証方式を応用することで、現在の検索方式で検索語が特定出来てしまう問題が解決できるため、今まで検索の対象と成りにくかったセンシティブな情報（例えば、個人の嗜好、病歴、DNA情報など）の有効活用が可能となる。

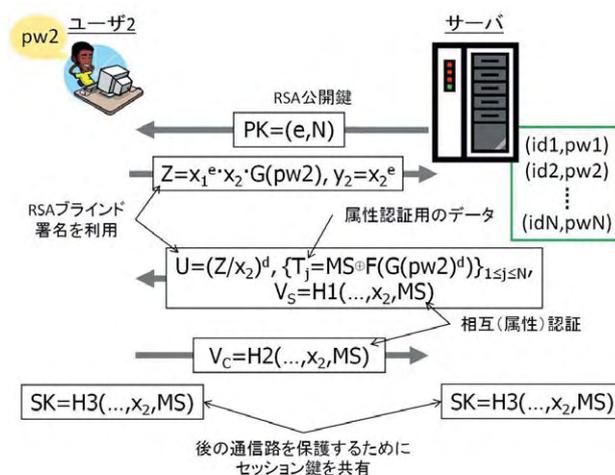


図2 匿名認証方式の実施例

## 特許情報

## 1. 特開 2009-111594 公開平成 21 年 5 月 21 日

(出願平成 19 年 10 月 29 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 短い系列を用いた認証システム
- ・ 要約

短い系列（パスワードなど）を用いた認証システムは、安全性を落とさないセキュリティパラメータを設定して、その範囲で計算量と通信量を小さくするパラメータを選び、そのパラメータで後の処理を行うシステムを構成する。ユーザの端末装置に短い系列を入力して、ユーザの端末装置とサーバの認証装置の間において相互に認証子を生成して送信し、相互の認証子に基づく相互認証を行い、認証結果によりユーザの端末装置とサーバの認証装置の間でセッション鍵の確立を行う。

## ◆ 背景

認証システムにおいてパスワードなどの短い系列を安全に利用する場合には、公開鍵暗号など、処理の重い多倍長のべき剰余演算が必要となる。そのため、このような方式を IC カードなど、処理能力の小さなデバイスへ実装することは敬遠される。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

RSA 公開鍵暗号方式を使うにもかかわらず、ユーザが短い系列（パスワードなど）を入力してユーザの端末装置とサーバの認証装置の間に安全性を確保しながら高速に相互認証とセッション鍵の確立を行うことができる認証システムを提供する

## ◆ 課題を解決するための手段

短い系列（パスワードなど）を用いた認証システムとし、安全性を落とさないセキュリティパラメータを設定して、その範囲で計算量と通信量を小さくするパラメータを選び、そのパラメータで後の処理を行うようにしてシステムを構成する。

## 請求項 1

ユーザの端末装置がサーバの認証装置との間のデータ通信を行う通信処理部と、サーバの認証装置からの RSA 公開鍵とパラメータ L に基づく前記通信処理部の通信によりユーザの端末装置とサーバの認証装置の間で公開鍵の正しさを決定するユーザ側質問生成・応答確認装置と、入力された短い系列と前記ユーザ側質問生成・応答確認装置により受け取った公開鍵に基づいてサーバの認証装置に送信する認証データを生成するユーザ側認証用データ生成装置と、サーバの認証装置から受信した認証子に対して認証処理を行い、認証の結果によりサーバの認証装置に送信する認証子とセッション鍵を生成するユーザ側認証結果判定装置と、を備え、サーバの認証装置がユーザの端末装置との間のデータ通信を行う通信処理部と、RSA 公開鍵を生成して前記通信処理部の通信によりユーザの端末装置に送信し、RSA 公開鍵とパラメータ L に基づく前記通信処理部の通信によりユーザの端末装置とサーバの認証装置の間で公開鍵の正しさを示すための応答を生成するサーバ側 RSA 鍵生成・応答生成装置と、ユーザの端末装置からの認証データと前記サーバ側 RSA 鍵生成・応答生成装置により生成された秘密鍵に基づいてユーザの端末装置に送信する認証子を生成するサーバ側認証用データ生成装置と、ユーザの端末装置から受信した認証子に対して認証処理を行い、認証の結果によりセッション鍵を生成するサーバ側認証結果判定装置と、を備え、ユーザの端末装置に短い系列を入力して、ユーザの端末装置とサーバの認証装置の間において相互に認証子を生成して送信し、相互の認証子に基づく相互認証を行い、認証結果によりユーザの端末装置とサーバの認証装置の間でセッション鍵の確立を行うことを特徴とする認証システム。

- ・ 以下、請求項 2 および請求項 3 は省略。

## 2. 特開2009-267451 公開平成21年11月12日

(出願平成20年4月21日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称

RSA をベースとしたパスワード認証方式及びその応用

- ・ 要約

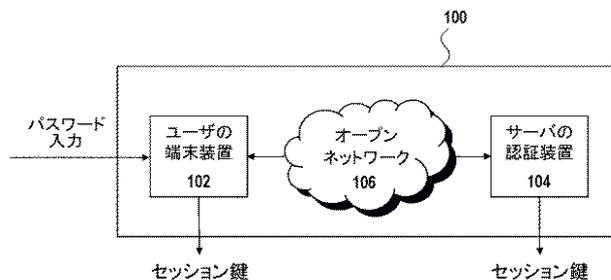
サーバにおけるマスター鍵の計算は、サーバ自身が生成するRSA秘密鍵(d、N)と、サーバ自身に属する記憶装置に格納される認証データに基づいて行われる。一方、クライアントにおけるマスター鍵の計算は、サーバから送信される情報Uに基づいて行われる。この方式によれば、サーバはクライアントから送られてくる情報に関係なく、マスター鍵の計算を行うことができる。したがって、サーバは、クライアントとの通信を行う前に(たとえばクライアントからの認証要求を受ける前に)、事前にマスター鍵の計算を済ませておくことができる。

## ◆ 背景

RSAをベースにしてパスワード認証を行う方式はいくつかのものが提案されている。その中で、PKIに依存せずにパスワード認証をする方式では、RSA公開鍵に対する特殊な攻撃(すなわち、e-residue攻撃)が存在する。その攻撃を防ぐには、(1)RSA公開鍵の一部である暗号用の指数eに制約を掛ける方法と(2)質問・応答型のサブプロトコル(subprotocol)を用いることがある。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

これまでのRSAをベースにしたパスワード認証方式において、既存の方式を使って容易にかつ効率的に、プライバシー保護に必要不可欠な匿名認証や安全性をもっと高める二要素認証へ応用を提供することである。



## ◆ 課題を解決するための手段

サーバにおけるマスター鍵の計算は、サーバ自身が生成するRSA秘密鍵(d、N)と、サーバ自身に属する記憶装置に格納される認証データに基づいて行われる。一方、クライアントにおけるマスター鍵の計算は、サーバから送信される情報Uとクライアント自身が生成する乱数に基づいて行われる。

## 請求項1

RSA及びパスワードに基づく相互認証のための方法であって、クライアントが、サーバが生成したRSA公開鍵(e、N)に基づいて生成した暗号文を、ユーザが入力したパスワードに基づいて生成した第1のマスクWでスクランブルした第1の認証情報Zを計算するステップと、前記クライアントから、前記第1の認証情報Z及び前記クライアントの身元情報であるクライアントIDを、前記サーバへ送信するステップと、前記サーバが、クライアントIDに対応付けられて前記サーバのデータベースに格納されている認証データ、及び、前記RSA公開鍵に対応するRSA秘密鍵(d、N)に基づいて、サーバ側マスター鍵kを計算するステップと、前記サーバが、受信した前記第1の認証情報Zに基づく値に前記RSA秘密鍵を適用して情報Uを計算し、該情報Uを前記クライアントへ送信するステップと、前記クライアントが、受信した前記情報U及び該クライアントが生成する乱数に基づき、クライアント側マスター鍵k'を計算するステップと、を含む、方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項56は省略。

# ガラスなどの透明材料の大面積・深溝レーザー微細加工

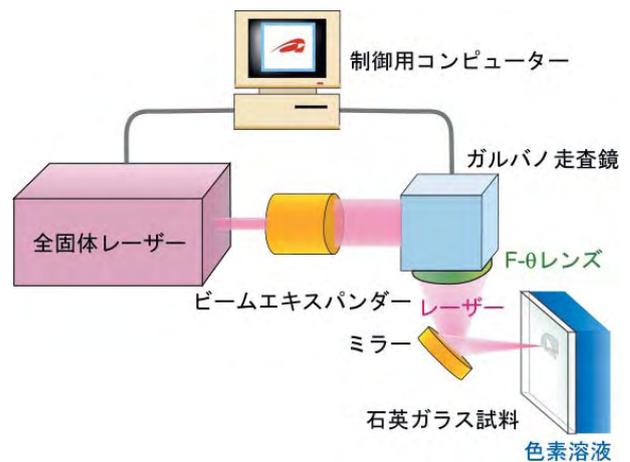
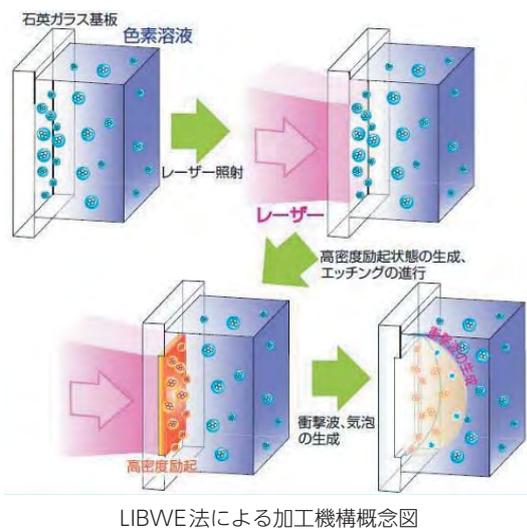
## 1 紹介する技術とポイント

レーザー誘起背面湿式加工法による自由自在なレーザー微細加工の実現  
 1ミクロンスケール以下の高精度微細加工  
 他手法では達成困難な高アスペクト比加工（～100）  
 直描型の微細加工技術として応用

## 2 技術説明

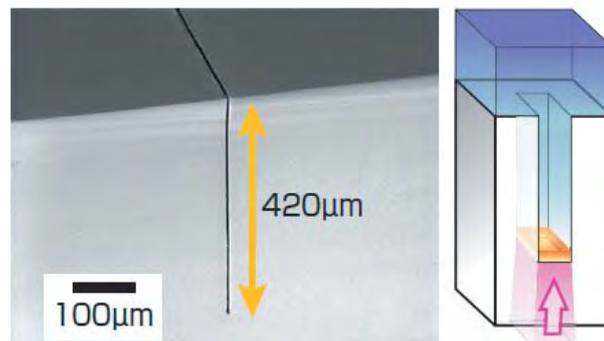
- ① レーザー誘起背面湿式加工法（LIBWE法；Laser-induced backside wet etching 従来のレーザー加工は基材を直接励起したが、LIBWE法は色素溶液による間接励起を起点とする。硬脆性材料の表面微細加工法として有力手法。
- ② 光と物質の相互作用を利用したレーザー光反応制御によるレーザー精密プロセスを研究し、石英ガラス等透明光学材料の高品位微細加工手法を新たに見出すことに成功した。

### 1. 本技術の原理と構成



### 2. 応用

アスペクト比60の溝を加工することも可能



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ オプトエレクトロニクス用石英ガラス製微小光デバイス作製
  - ・ バイオ・化学センサー用ガラス製微小流路基板等への応用
  - ・ ガラス基材への高精度マーキング技術
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・ 湿式雰囲気での加工部材換装機構の迅速適合化
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・ ユーザニーズに適合した最適化生産装置システムの構築  
(タクトタイム、装置コスト、ランニングコストの一層の低減)

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- 1) 大気圧下の直接描画型微細加工手法
  - 2) 加工部位の周囲にクラックなどのダメージが発生しない高品位な微細加工や高アスペクト比加工ができる。
  - 3) マスク縮小露光法やガルバノ鏡走査法をもちいることで、任意形状の大面積一括微細加工ができる。
- 
- ②目的及び効果
- ・ ガラス等の硬脆性材料に対する非接触型の高速・高品位微細加工技術

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許3012926号 「透明材料のレーザー微細加工法」(他に、米、英、独、仏国特許)
  2. 特許4214233号 「透明材料の微細加工方法および微細構造体」
  3. 特許4231924号 「透明材料の微細加工装置」
  4. 特許4247383号 「透明材料の微細アブレーション加工方法」
  5. 特許4565114号 「透明材料のレーザー微細加工方法及び装置」
- 
- ②出願中特許
6. 特開2010-054392号 「導波型微量液体分光測定装置」
  7. 特願2011-000063号  
「レーザー誘起背面式の透明基板微細加工で使用される流動性物質」
- 
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：電子光技術研究部門レーザー精密プロセスグループ（つくば中央）  
氏 名：新納 弘之 / Hiroyuki NIINO  
連絡先：E-mail: niino.hiro@aist.go.jp

### 概要

石英ガラスなどの透明材料表面を微細加工する技術は、光デバイス研究開発のキーテクノロジーのひとつである。しかし、このようなフォトニクス材料は一般に硬質で加工が難しく、その上大面積での加工が求められている。今回開発した装置は、産総研が独自に開発したレーザー誘起背面湿式加工法（LIBWE法：Laser-induced backside wet etching）という高品位表面加工法を用いたもので、寸法精度の高い露光マスク縮小型と、試作品が簡単にできるレーザー走査照射型の二種類である。これらの装置により、従来のリソグラフィ加工では不可欠であった保護膜層が不要な石英ガラスの大面積迅速試作加工が可能となった。

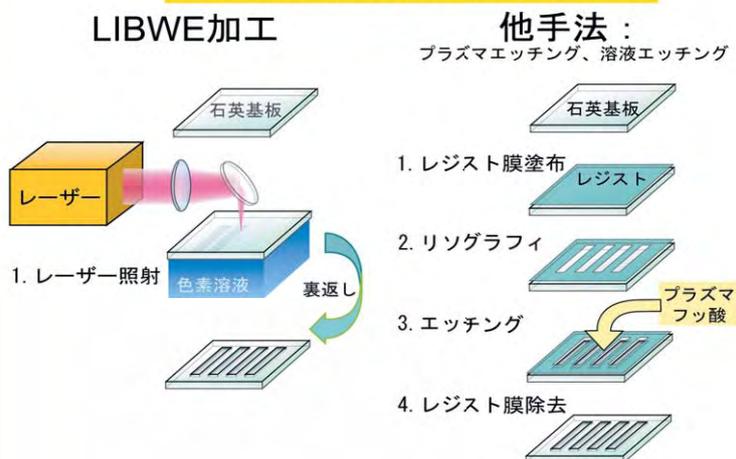
### 1. 特長

LIBWE法は、紫外光をよく吸収する色素溶液を加工対象に接触させた状態で、紫外レーザーを溶液と逆方向から照射し、色素溶液のアブレーションによって間接的に石英ガラス表面を微細加工するレーザー加工法である。LIBWE法では高濃度の色素溶液を用いるので、溶液層に数 $\mu\text{m}$ 程度しかレーザーは侵入できず、この薄い層内で完全に吸収される。したがって、レーザー照射によって色素分子の高密度励起状態が石英界面近傍に局所的に形成され、溶液のアブレーションが起こり、過渡的な高温・高圧状態によって石英ガラス表面層が所定量エッチングされる（ $1\text{--}30\text{ nm}\cdot\text{pulse}^{-1}$ ）。他手法と比較して、フォトリソ保護膜層形成工程や除去工程、あるいは真空装置などが不要であるため、前処理や後処理が著しく簡単になる。

エキシマレーザー露光マスク縮小型と全固体紫外レーザー/走査鏡照射型の二種類のプロトタイプ加工装置が完成している。これらの装置では、焦点位置を連続的に表面（固液界面）から内部方向に補正しながらレーザーパルスを多数照射すると、高アスペクト比の深溝加工が可能である。これは、溝加工が進むにつれて深溝部分に色素溶液が入り込むにもかかわらず、光活性化領域が数ミクロン厚しかないので、加工済の溝壁表面に損傷を与えないことに起因していると考えられる。背面方向からのレーザー照射が有利に働いている興味深い実験結果である。

マスク縮小型では、投影露光法の特長である高い寸法精度が得られ、平面分解能の最高値として、 $1\mu\text{m}$ サイズの正方格子状の微細加工や $0.75\mu\text{m}$ 間隔の回折格子を $1\times 1\text{mm}$ の面積に一括作製することができた。走査鏡照射型ではCAD加工データから直接、高速転写加工ができ、パターン・マスクなどを

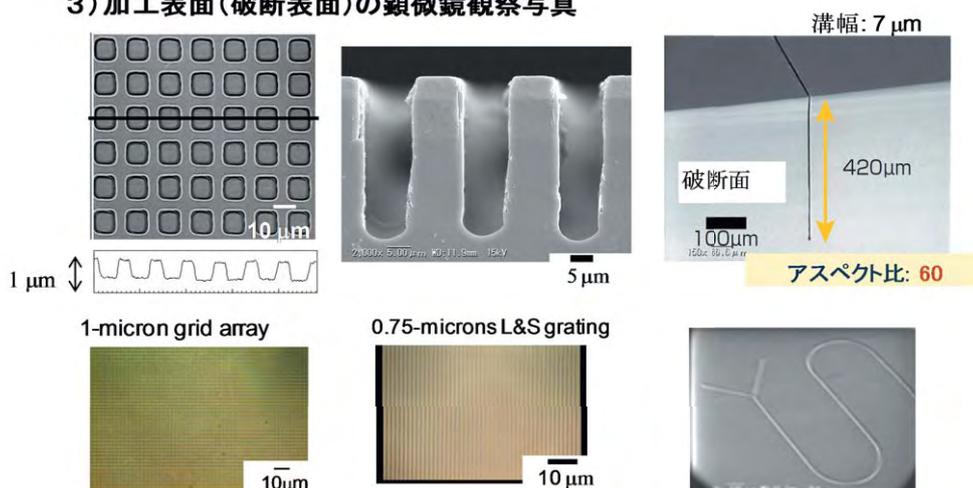
### LIBWE法の特徴:他手法との比較



## 2) 加工サンプル: 透過型回折格子の例(白色光を散乱し、虹色に発色)



## 3) 加工表面(破断表面)の顕微鏡観察写真



作製せずに5cm×5cmの大面積の迅速試作加工が行える。

LIBWE加工法は、石英ガラスだけでなく、フッ化カルシウム、サファイア、フッ素樹脂などの紫外線に透明な材料にも同様に、加工部周囲にクラックなどの損傷のない高品位な微細加工が行える汎用表面加工法である。

## 2. 本技術の背景

石英ガラス等の透明材料は広く光学素子等に利用されており、微細加工による光デバイスの微細化、高集積化は光技術応用の上で必須のキーテクノロジーの一つである。これまで石英ガラスの微細加工を光リソグラフィ技術と強酸水溶液あるいはプラズマエッチングで行ってきたが、保護膜層であるフォトレジストの塗布、感光、エッチング、フォトレジスト除去等、多段階にわたる工程が煩雑であるなど大きな問題点を抱えていた。このため、簡便な微細表面加工法が求められてきた。

産総研では、LIBWE法と名付けた独自のコンセプトに基づく紫外パルスレーザーを用いた石英材料の

微細加工技術を開発した。これはナノ秒パルスの紫外レーザー照射で誘起される溶液のアブレーションによって石英基板表面を微細加工する手法である。この方法により、石英ガラス母材の特性を生かしたまま、その光学特性や超微細加工特性を格段に向上させることが可能になった。本手法は、他手法の追随を許さないレーザー間接励起加工法である。

レーザーによる光加工は、高い加工精度を要求される産業分野で着実に応用の幅を広げ始めている。これからは、マイクロメートルの分解能の加工をセンチメートル～メートルサイズの基材で行うことが主流になって、高集積化や高密度実装の要求に応えていくことになっていくと想定しており、さらに微小なナノサイズの微細加工の切り札の一つとして製造業界からの期待は大きい。光と物質の相互作用は、本質的には光子と分子・原子との相互作用であるから、ナノサイズの現象といえる。近年の光源開発の急速な進歩、および、分子・原子の構造や励起状態の理解が深まることで、固体のように複雑な緩和過程が起こる反応場においても、徐々に位置制御性が向上し、ナノサイズの極微反応場で微細表面加工が行うことに技術が発展していくと考えている。

### 特許情報

#### 1. 特許第3012926号 登録平成11年12月17日

(出願平成10年9月21日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 透明材料のレーザー微細加工法
- ・ 要約  
レーザー波長に強い吸収を持つ流動性物質を透明材料裏面に接触させ、透明材料表面からレーザーを照射して、透明材料を微細エッチングする方法。

#### ◆背景

光の吸収が少ない透明物質は、レーザーアブレーションやレーザー熔融法などの直接的なレーザーエッチング法を利用する加工は困難であることが知られている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

レーザー照射で透明材料を簡便にかつ精密に微細加工できる方法を提供する。

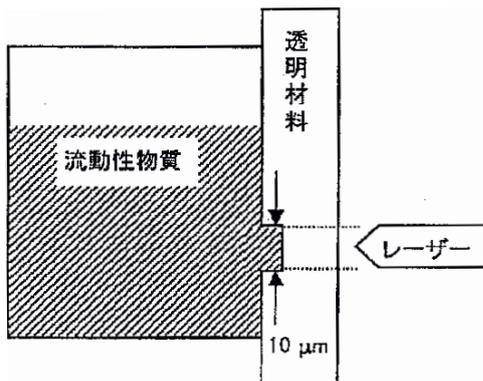
#### ◆課題を解決するための手段

レーザー波長に強い吸収を持つ流動性物質を透明材料裏面に接触させ、透明材料表面からレーザーを照射して、透明材料を微細エッチングする。

#### 請求項1

流動性物質を透明材料の裏面に接触させ、透明材料の表面から強度範囲が $0.01\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ から $100\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ までのレーザーを照射することを特徴とする透明材料の微細加工法。

- ・ 以下、請求項2から請求項6まで省略。



#### 2. 特許第4214233号 登録平成20年11月14日

(出願平成16年3月25日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
透明材料の微細加工方法および微細構造体
- ・ 要約  
透明基板表面上にレーザー光を照射することにより同時に形成されているパターン化された有機薄膜とエッチング表面からなることを特徴とする構造体。

#### ◆背景

通常、有機薄膜をパターンニングするためには、フォトリソグラフィ法が用いられている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

有機薄膜に微細加工が施された透明基板を得ること、透明基板の表面にパターン化された有機薄膜とエッチング表面からなる構造体及びその形成方法を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

あらかじめ有機薄膜の層を透明基板表面に形成した後、レーザー波長に強い吸収を持つ流動性物質を透明基板の表面に接触させた状態で、前記有機薄膜とは反対側の透明基板にレーザーを照射する。

#### 請求項1

透明基板表面に有機薄膜を形成した後、レーザー波長に強い吸収を持つ流動性物質を前記透明基板の表面に接触させた状態で、前記透明基板の有機薄膜とは反対側から $0.01\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ から $100\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ までの強度のレーザーを照射することにより、前記透明基板上にパターン化された有機薄膜を形成すると同時に、前記透明基板がエッチングされた表面を形成することを特徴とする透明基板の微細加工方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項8まで省略。

### 3. 特許第4231924号 登録平成20年12月19日 (出願平成16年1月16日)

- ・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 透明材料の微細加工装置
- ・要約  
透明材料の裏面にレーザー波長に対して高い吸収率を有する流動性物質を接触させ、正面からレーザー光を照射して透明材料の裏面に微細加工を施す透明材料の微細加工装置であって透明材料の裏面位置を直接規制する基準プレートを備える。

#### ◆背景

簡便、高品位、高効率で、石英ガラス、サファイアなどからフッ化物結晶までの広範な透明材料の表面に三次元微細形状を加工して光学素子を作製する方法が望まれている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

流動性物質の入ったセルで覆われた透明基板の裏面を再現性よくレーザー光の集光位置に保持することのできる透明材料の微細加工装置を提供する。

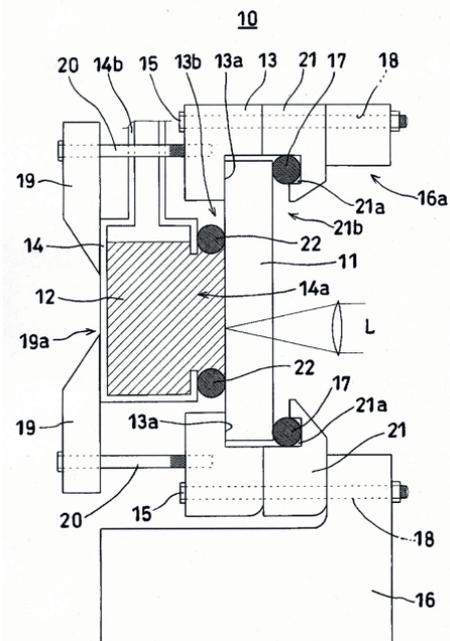
#### ◆課題を解決するための手段

透明材料の裏面位置を直接規制する基準プレートと、透明材料の表面側に0リング保持用凹部を備えた第1ホルダープレートと、基準プレートと第1ホルダープレート間に0リングを介して透明材料を等トルクで押圧作動して挟持する複数の固定具と、流動性物質を収容し開口部を備えたセルと、第1ホルダープレートの押圧作動とは独立して押圧作動しセル内を密封する第2ホルダープレートと、第1ホルダープレートと第2ホルダープレートを固定しXYZステージ上に複数の基準ピンを用いて固定するホルダーとを備える。

#### 請求項1

透明材料(11)の裏面にレーザー波長に対して高い吸収率を有する流動性物質(12)を接触させ、正面からレーザー光(L)を照射して透明材料(11)の裏面に微細加工を施す透明材料の微細加工装置

(10)であって、前記透明材料(11)の裏面位置を直接規制する基準プレート(13)と、前記透明材料(11)の表面側に0リング保持用凹部(21a)を備えた第1ホルダープレート(21)と、前記第1ホルダープレート(21)の0リング保持用凹部(21a)に嵌入する、裏面位置防止ならびに微小変形防止用の0リング(17)と、前記基準プレート(13)と前記第1ホルダープレート(21)間に0リング(17)を介して前記透明材料(11)を等トルクで押圧作動して挟持する複数の固定具(15)と、前記流動性物質(12)を収容し片面側に開口部(14a)を備えたセル(14)と、前記セル(14)の開口部(14a)を流動性物質漏洩防止用の0リング(22)を介して前記透明材料(11)の裏面に対し、前記第1ホルダープレート(21)の前記押圧作動とは独立して押圧作動しセル(14)内を密封する第2ホルダープレート(19)と、前記第1ホルダープレート(21)と第2ホルダープレート(19)を固定し、XYZステージ上に複数の基準ピンを用いて固定するホルダー(16)とを備え、前記第2ホルダープレート(19)により前記セル(14)の開口部を0リング(22)を介して前記透明材料(11)の裏面に対して押圧固定した状態で、前記固定具(15)により前記基準プレート(13)と前記0リング(17)を保持した第1ホルダープレート(21)との間に、前記透明材料(11)を垂直挟持可能としたことを特徴とする透明材料の微細加工装置。



# 光導波モードセンサーで微量物質を測る

## 1 紹介する技術とポイント

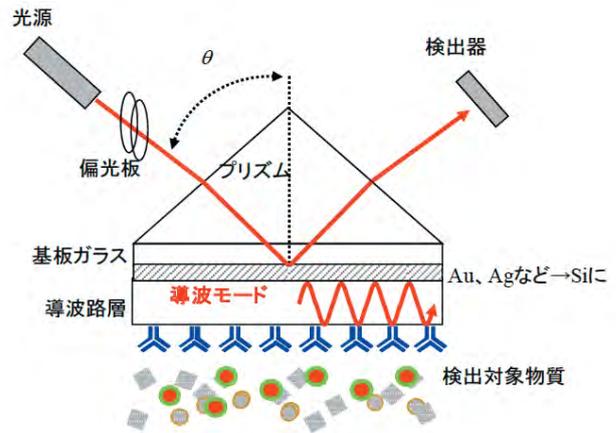
光導波路層表面での物質の捕捉を検出するセンサーの開発  
従来使用されてきた金属層をSiで代替できることを発見  
高安定性と高感度の両立を実現

## 2 技術説明

### 1. これまでの技術

光導波モードセンサーは、1970年頃にその検出原理が確立された微量・微小分子検出技術である。

このセンサーには、右図に示すようなクレッチマン配置と呼ばれる光学系が一般に用いられる。チップ表面には、特定分子を特異的に捕捉するための物質（例えば抗体など）が固定されており、特定物質が捕捉されると反射光の強度が変化することをを用いて、物質の捕捉の有無及び捕捉された際の量を検出できる。

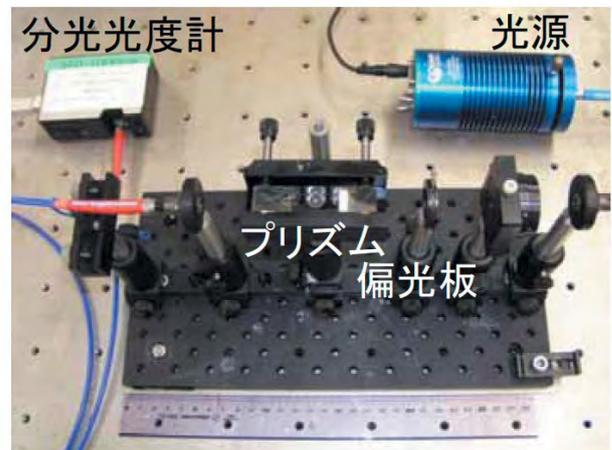
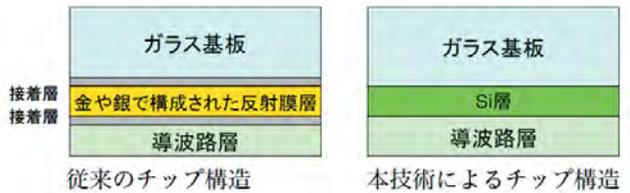


### 2. 本技術

従来は、ガラス基板と、金や銀などの反射膜層と、反射膜層上に形成される透明光導波路層とで構成されていたが、我々は、この金や銀の代わりに、Si（シリコン）を用いることで、物理的にも化学的にも安定で、且つ高感度なチップを作成することに成功した。

このチップの安定性を生かし、導波路層にナノ穴を形成する加工を施すことにより、さらに1桁高い感度を得ることに成功した。また、このセンサーは、持ち運びができるくらいに小型軽量化できる。

このような高感度で安定なチップを用いたセンサーにより、これまでに、重金属や金属ナノ粒子、油やビタミンなどの低分子物質、たんぱく質などのバイオ物質やバイオマーカー、インフルエンザウイルスなどの病原菌の検出に成功している。また、本センサーの高い耐薬品性を生かし、工業用材料の劣化診断、例えばメッキ液に長時間チップを浸したままのメッキ液の劣化診断など、にも成功している。



### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・高感度センシング、検出技術分野。
  - 例えば、健康診断、環境測定、有害物質検出、テロ対策、などの分野。
  - ・工業用材料の品質管理、常時監視。製造プロセスの常時監視。
- ②事業化に必要な技術
  - ・光学系を構築できる技術。但し、光源、レンズ、プリズムなどの簡単な光学系の構築程度が良い。
  - ・膜堆積技術。例えば、スパッタリング技術。
  - ・ガラス加工技術。
  - ・モジュール化、ユニット化の技術があればさらに良い。
- ③事業化に必要な検証
  - ・測定対象物質ごとの、定量測定時の検量線

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・従来、金や銀で構築されていた部分を、Si（シリコン）に置き換えた。
- ②目的及び効果
  - ・高安定性（物理的・化学的の両面で）
  - ・製造プロセスが簡易になる。
  - ・感度は、金や銀を用いた時と同程度を確保できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  - 1. 特許第 4581135 号 光導波モードセンサー用のチップ
  - 2. 特許第 4595072 号 光導波モードセンサー
- ②出願中特許
  - 3. 特開 2008-046093 細孔付き光導波モードセンサー
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：電子光技術研究部門（つくば中央）  
 氏 名：藤巻 真 / Makoto FUJIMAKI  
 連絡先：E-mail: m-fujimaki@aist.go.jp

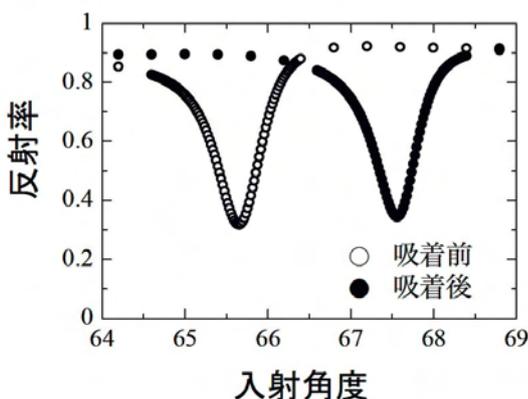
### 概要

低濃度な微小物質の検出技術が様々な分野で必要となってきた。例えば、医療現場における診察では、その症状を引き起こしている原因物質の特定は適切な治療に不可欠である。また、健康管理においても、特に糖尿病などの生活習慣病予防においては、常日頃健康状態を正確に把握するために、体内における複数のバイオマーカーの有無や濃度を高感度かつ正確に測定することが要求されてきている。野外においては、人体に害を与える様々な物質、例えばウイルスや大腸菌などの病原菌、重金属・オイルなどの汚染物質、を発生現場（オンサイト）で検出し、それらの除去、拡散防止を行うことが必要である。そのためには、耐環境性が高く持ち運びできる高感度な物質検出センサーが必要となる。我々は、これらの要求に答える物質検出センサーの開発を行っている。

### 1. 特長

微量・微小物質の検出を行うセンサーには、様々なものがあり、例えば、質量分析器が良く知られている。また、生体分子の検出においては、エライザ（酵素結合免疫吸着法）、PCR法（ポリメラーゼ連鎖反応。DNAを増幅する手法の1種）、イムノクロマトグラフィ、SPRセンサー（表面プラズモン共鳴法）などが挙げられる。我々が開発している光導波モードセンサーは、SPRセンサーと似た光学系を用いているが、SPRセンサーと比較して

- ・感度が1～2桁高い。
- ・チップの物理的安定性が高く、表面スクラッチに強い。
- ・チップの化学的安定性が高く、ハードな環境下（強腐食性など）での検出も可能。
- ・表面の加工が容易で、多彩な機能化が可能。



測定例。たんぱく質の吸着を測定した際の信号（反射率特性）の変化。

といった特徴を持つ。

様々な手法との性能比較を下記の表にまとめる。

	可搬性	スピード	感度	定量性	コスト	リユース	多項目	屋外利用
イムノクロマト	◎	○	△	×	◎	××	×	◎
SPR	○	○	△	○	△	○	○	△
導波モード	◎	○	○	○	○	○	○	◎
PCR	×	×	◎	××	×	—	×	×
エライザ	×	××	○	○	△	×	×	×
質量分析	××	△	◎	◎	××	—	◎	×

◎ 非常に良い、○ 良い、△ 幾分悪い、× 悪い、×× 著しく悪い

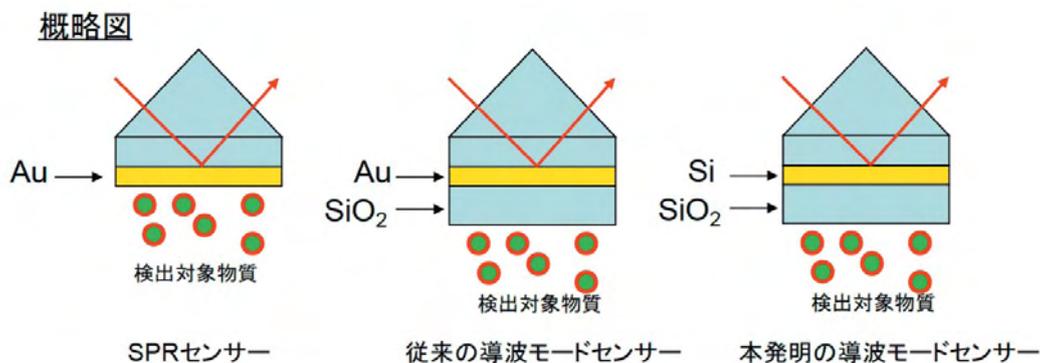
表に示したように、光導波モードセンサーは、従来のような実験室内や試験センターなどでの検出試験用途のみならず、野外でのその場観測にも適したセンサーである。

### 2. 本技術の背景

我々が開発している検出技術は、表面プラズモン共鳴を用いたセンサー（SPRセンサー）と非常に近い測定原理を持っており、ほぼ同時期に開発された。SPRセンサーは現在様々な分野での検出器として、国内外の複数の企業からいろいろなタイプの製品が販売されている。一方で、光導波モードセンサーは全く実用化されてこなかった。その原因は、検出部の複雑な層構造に原因があると考えられる。SPRセンサーは、平板ガラス表面に金の薄膜を形成するだけでチップを作ることができるが、光導波モードセ

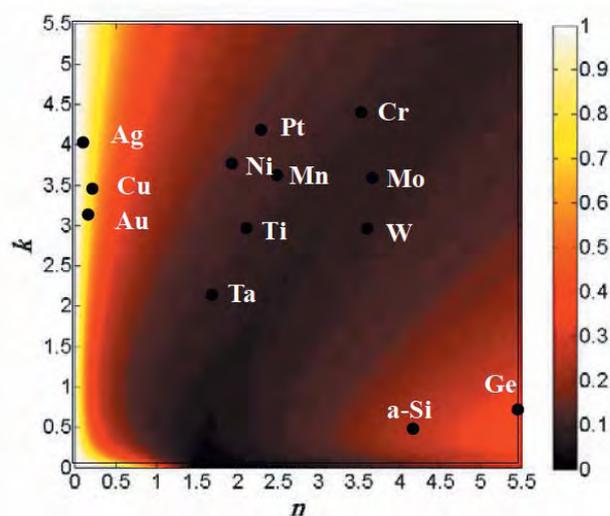
ンサーでは、平板ガラス表面に金や銀の薄膜を付け、その上に、さらにシリカガラス ( $\text{SiO}_2$ ) など形成される導波路層を形成する必要があった。ところが、

金や銀は、ガラス材料と非常に密着性が悪く、実際には、各層の間に接着層を入れる必要があり、チップの製造工程が非常に煩雑であった。



そこで、我々は、光導波モードセンサーの層構造を見直し、金や銀の代わりとなる材料として、Siが有望であることを見出した。右図は、金や銀の層の部分に他の材料を用いた時の検出感度をシミュレーションした結果を示す。SiやGeなどを用いると、いくらか高い値が期待できることが分かる。実際に、センサーを構築して、感度比較を行ったところ、金や銀を用いた場合、接着層を導入することによって、感度が劣化してしまい、Siを用いた場合でもほぼ同等の感度が得られることが分かった。

Siはガラスとの密着性が非常に高く、また、非常に成熟した様々な微細加工技術を用いることができる為、とても容易かつ安価に、製造誤差が少ないチップを量産することができるようになった。また、ナノ加工を適用することで感度でもSPRセンサーを凌



駕し、高感度・高安定・低価格なセンサーを実現することができた。

### 特許情報

#### 1. 特許第4581135号 登録平成22年9月10日

(出願平成18年7月10日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光導波モードセンサー用のチップ
- ・ 要約

ガラスとその上に被覆した反射膜と、さらに反射膜上に形成した誘電体層とからなるチップであって、チップのガラス側から反射膜に光を入射する機構と、反射膜によって反射される光を検出する光検出機構とを備える。

#### ◆背景

DNA、抗原-抗体などのたんぱく質、糖鎖などのバイオセンサー及び金属イオン、有機分子などの化学物質センサーとして、表面プラズモン共鳴 (SPR) のモードを用いる技術が知られている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

高い感度で小さいサイズの被検出試料をラベルフリーで検出できる光導波モードセンサーを提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

反射膜として、基板に対して密着性の高い金属や半導体材料を用いる。さらに、2次の光導波モードを利用する。

#### 請求項1

ガラス基板とその上に被覆したSiからなる反射膜と、さらに該反射膜上に形成した光導波路を構成する誘電体層とからなるチップであって、該基板側から入射された光が該光導波路内を伝搬する状態となる角度で光を該基板面に入射させ、該基板面側へ射出される反射光の強度の変化を読み取ることによって、該光導波路表面に吸着又は付着した物質の検出を行う光導波モードセンサー用のチップ。

・以下、請求項2から請求項5は省略。

#### 2. 特許第4595072号 登録平成22年10月1日

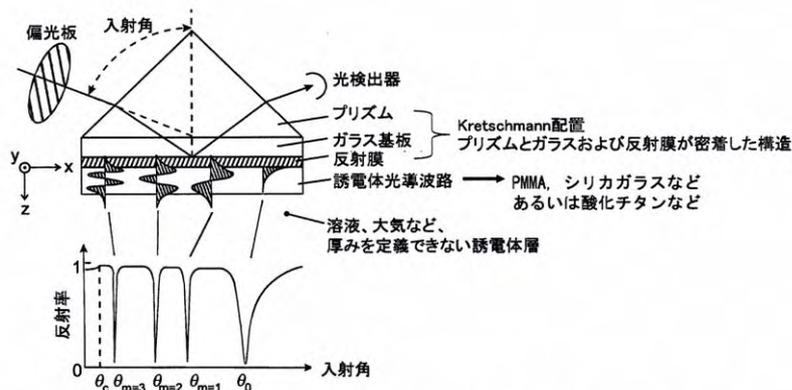
(出願平成18年6月28日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光導波モードセンサー
- ・ 要約

ガラスとその上に被覆した反射膜と、さらに反射膜の上に誘電体材料又は半導体材料によって形成された光導波路層とからなるチップを用い、光導波路層に、光導波路層を貫通しない細孔或いは微細且つ不規則な凹凸を複数形成する。さらに、チップのガラス側から反射膜に光を入射する機構と、反射膜によって反射される光を検出する光検出機構とを備える。

#### ◆背景

(上記1.と同じ)



$\theta_{m=1} \sim 3$ : 反射膜から光導波路側に染み出す入射光(エバネセント波)が光導波路内を伝搬する状態となる角度(反射率が著しく0に近づく。)→本発明でこれらの角度を利用。

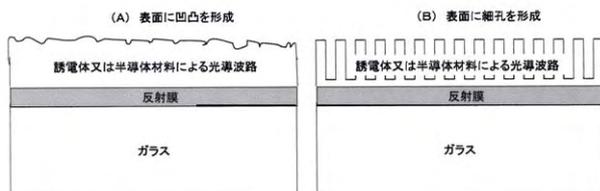
$\theta_0$ : p偏光での入射によってのみ、観察される表面プラズモン共鳴による反射率の減少(従来型のセンサーで利用)

## ◆ 発明が解決しようとする課題

(上記1.と同じ)

## ◆ 課題を解決するための手段

表面に、反射膜層まで貫通しない細孔を持つ光導波路や、表面に不規則な凹凸を持つ光導波路における、光導波モードを利用する。



## 請求項1

透明な誘電体材料又は透明な伝導体材料の基板とその上に被覆した反射膜と、さらに該反射膜の上に誘電体材料又は半導体材料によって形成された光導波路層とからなるチップを用い、前記光導波路層に、当該光導波路層を貫通しない細孔或いは微細且つ不規則な凹凸を複数形成し、該チップの前記基板側から、前記反射膜に光を入射する光入射機構と、前記反射膜によって反射される前記光の反射光を検出する光検出機構とを備え、入射光の一部又は全部が前記光導波路層内を伝搬する光導波モードと結合することによって反射光強度が変化する光入射角度領域を用いて、前記光導波路層の表面に検出対象となる検体が吸着又は付着した際に生じる入射角度或いは反射光強度の変化を読み取ることにより検体の検出を行うことを特徴する光導波モードセンサー。

・以下、請求項2から請求項19まで省略。

## 3. 特開2008-46093 公開平成20年2月28日

(出願平成18年8月21日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 細孔付き光導波モードセンサー
- ・ 要約

透明基板とその上に被覆した反射膜と、さらに該反射膜の上に形成された光導波路層とからなるチップを用い、前記光導波路層に細孔を複数形成する。さらに、チップのガラス側から反射膜に光を入射する機構と、反射膜によって反射

される光を検出する光検出機構とを備える。

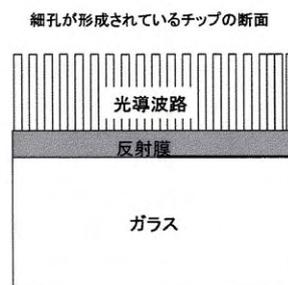
## ◆ 背景

(上記1.と同じ)

## ◆ 発明が解決しようとする課題

(上記1.と同じ)

## ◆ 課題を解決するための手段



シリコン酸化物を主たる材料として構成された光導波路、酸化チタンを主として構成された光導波路、又は、有機物やガラス材料、高分子化合物、透明な伝導体材料によって構成された光導波路で、かつ厚さが60 nm ~ 1 μmと微細加工に最適な厚さの光導波路を用い、これらの光導波路に細孔を形成する。

## 請求項1

透明な誘電体材料又は透明な伝導体材料の基板とその上に被覆した反射膜と、さらに該反射膜の上に形成された光導波路層とからなるチップを用い、前記光導波路層に、当該光導波路層を貫通する細孔を複数形成し、該チップの前記基板側から、前記反射膜に光を入射する光入射機構と、前記反射膜によって反射される前記光の反射光を検出する光検出機構とを備え、入射光の一部又は全部が前記光導波路層内を伝搬する光導波モードと結合することによって反射光強度が変化する光入射角度領域を用いて、前記光導波路層の表面に検出対象となる検体が吸着又は付着した際に生じる入射角度或いは反射光強度の変化を読み取ることにより検体の検出を行うことを特徴する光導波モードセンサー。

・以下、請求項2から請求項19は省略。

# 樹脂封止しない超高出力 LED

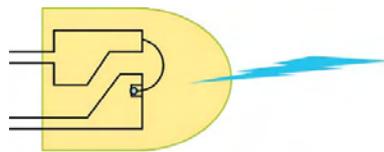
## 1 紹介する技術とポイント

### 樹脂封止を必要としない超高出力 LED

## 2 技術説明

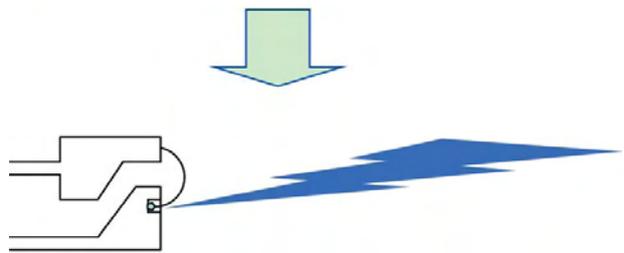
### 従来の高出力LED技術

- ・裏面に反射率の高いミラーを設け、光をミラーと表面・界面との間で多重反射させる
- ・半球状の透明樹脂でチップを封止する



### 本技術による超高出力LED

- ・樹脂などを使わずに、全反射成分の光を直接取り出せる



### 本技術の特長

- ・樹脂を使わず、従来と同等の効率を実現 **効率が従来の10～15倍になる。!!**

### 従来技術

多重反射において、効率の良い銀ミラーを使用しても2割以上の光が吸収される（樹脂封止すると、熱がこもる上に熱や紫外線に樹脂が弱く、LEDの出力を上げられない）

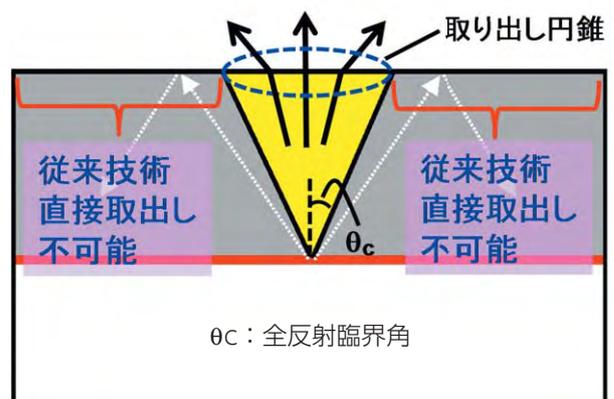
## 1. 原理と特長

本方法では、LEDの半導体チップ表面に微細なリッジ（波うち、<sup>うね</sup>畝）構造をつくることで、従来は取り出すことができなかつた全反射成分の光を、リッジ表面に発生するエバネッセント光（全反射に伴い発生する界面近傍（光の1波長分以下の距離程度）にしか存在しない特殊な電磁波）の結合効果によって直接取り出せる。

右図に示すように、半導体LEDの活性層で発生した光がリッジ構造の傾斜面に到達すると、全反射に伴い二つの界面においてエバネッセント光が生成される。二つのエバネッセント光はリッジの頂上で互いに結合し、非常に高い効率で伝播光に変換され、空气中に放出される。GaAsおよびAlGaInP系材料を用いた実験で、全発光量の半分近くの光が直接取り

出されていることを確認した。

本技術によると、全反射成分の光を直接取り出すことができるため、従来技術の限界を超える光取り出し効率が実現でき、超高効率で樹脂封止を必要としない次世代の一般照明用LEDの実現ができる。



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ 高効率照明
  - ・ 液晶パネルバックライト
  - ・ 植物工場の光源など出力を要求される分野
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・ 寸法波長程度の微細なリッジ構造を大面積・低コスト作製する技術
  - ・ 透明電極形成技術
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・ リッジ（波うち、<sup>うね</sup>畝）構造の形成が比較的容易なGaAsやAlGaInP系プロトタイプデバイスによる試作
  - ・ GaN表面上にリッジ（波うち、<sup>うね</sup>畝）構造を作製、フォトルミネセンス法によるエバネッセント光結合現象発現の実証

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・ 樹脂でLEDチップを封止する必要がなく、単一チップの超高出力動作ができる。
  - ・ 全反射成分の光を直接取出しているため、多重反射による光量ロスが少なく従来技術の限界を超える光取り出し効率を実現できる。
  - ・ 高い空間指向性の実現ができる。
- 
- ②目的及び効果
- ・ 蛍光灯と比較して顕著な省エネルギー効果が期待される200 lm/W以上の発光効率の次世代LEDの実現できる。
  - ・ 従来のLED技術で困難だった高指向性を必要とする技術分野へ応用できる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- なし
- 
- ②出願中特許
1. PCT/JP2010/051813（基本特許）「半導体発光ダイオード」
  2. 特開2007-214558「Ⅲ-V族化合物半導体発光ダイオード」

③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

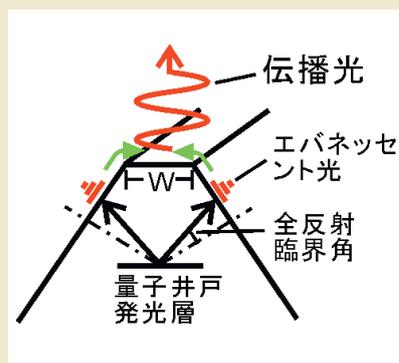
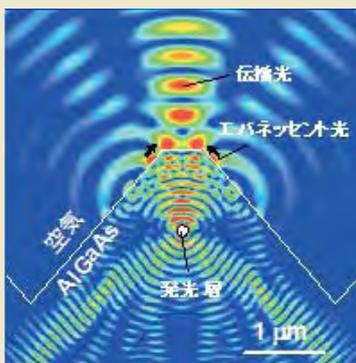
所属：ナノシステム研究部門（つくば中央）

氏名：王 学論 / Xuelun WANG

連絡先：xl.wang@aist.go.jp

### 概要

チップ表面に微細なリッジ構造を形成することにより、従来技術で取り出しが不可能であった全反射成分の光をリッジ表面において発現するエバネッセント光（全反射に伴い発生する界面近傍にしか存在しない特殊な電磁波）の結合効果によって直接取り出す技術の開発に成功した。すなわち、下図に示すように、活性層で発生した光がリッジ構造の傾斜面に到達すると、全反射に伴い二つの界面においてエバネッセント光が生成される。二つのエバネッセント光はリッジ頂上で互いに結合し、非常に高い効率で伝播光に変換され、空气中に放出される。GaAs および AlGaInP 系材料を用いた研究で、全発光量の半分近くがこの現象によって直接取り出されている。



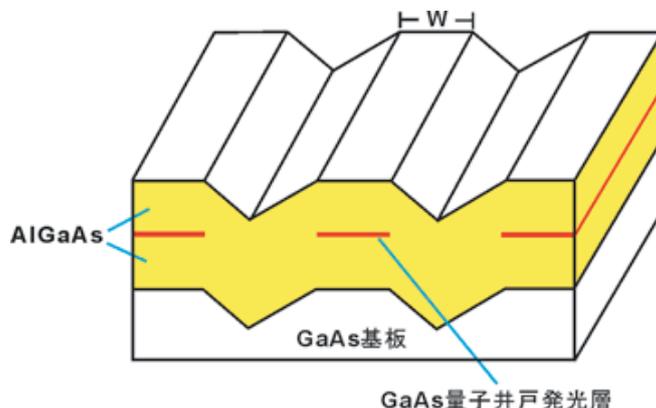
光入力による光出力の確認シミュレーション

### 1. 特長

本技術は全反射成分の光を直接取り出すことができるため、従来技術で問題となっていた多重反射に伴う光量ロスが少なく、（裏面ミラーを取り入れることによって）従来技術の限界を超える光取り出し効率の実現が期待できる。さらに、本技術は全反射現象を抑制するのではなく、逆に利用しているので樹脂でチップを封止する必要が全くない。従って、本技術を利用することによって、超高効率で樹脂封止を必要としない次世代の一般照明用LEDの実現が可能である。

エバネッセント光の結合効果の観測に用いた試料

は、下図に示す微小なV字型の溝を持つヒ化ガリウム（GaAs）基板上に有機金属気相成長法を用いてGaAs/ヒ化アルミニウム・ガリウム（AlGaAs）系のナノ構造を形成したものである。V字型溝間の平坦部分の下に形成したGaAs量子井戸層（図で赤い部分）の発光特性をフォトルミネセンス法で評価したところ、平坦面の横幅Wを1μm以下に狭くすると、発光の強度が急激に増大することが分かった。また、データを定量的に解析した結果、平坦面の横幅が約0.5μmの試料の場合、量子井戸で発生した光の40～50%が発光材料から空气中に放出されていることが判明した。これは従来の平坦基板を用いた半導体発光材料に比べて20倍も高い効率である。

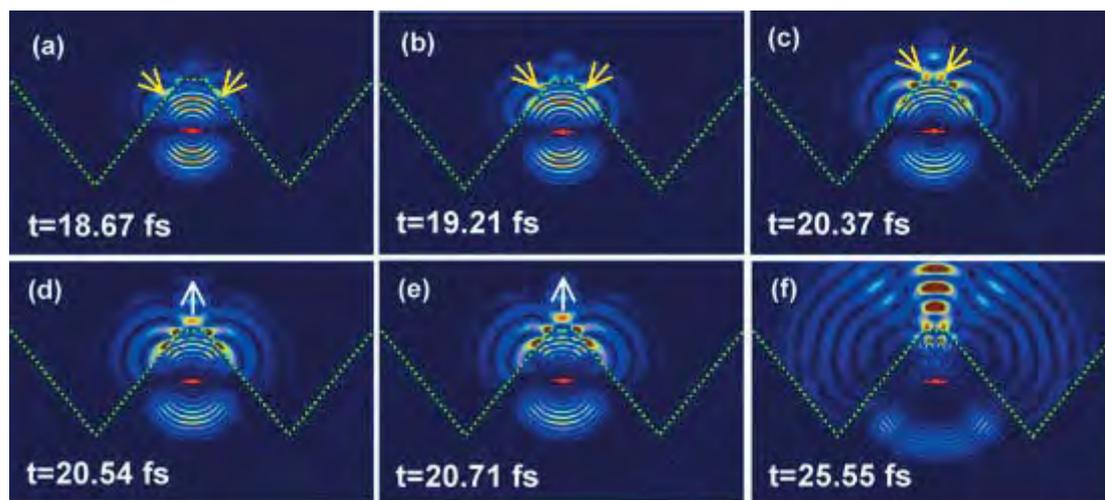


研究に用いた試料の模式図

## 2. 原理

理論解析および発光強度の空間分布測定により解明した発光効率増大現象のメカニズムを示す。下図は量子井戸で発生した光が時間の経過とともに、どのように伝播していくかを示すシミュレーション結果である。量子井戸で発生した光が発光材

料の傾斜した面と空気との界面（図中の緑色の点線）に到達すると全反射にともなって左右対称の二つのエバネッセント光（図中の黄色い矢印）が発生し、この二つのエバネッセント光が頂上の平坦面で互いに結合することで、効率よく空気伝播光（白い矢印）に変換されている様子が分かる。



エバネッセント光が結合によって空気伝播光に変換される過程を示すシミュレーション結果 (fs = フェムト秒)

## 3. 従来技術

LEDの発光効率を向上させるためには、半導体内部の光をできるだけ高い効率で外部（空气中）に取り出さなければならない。しかし、半導体と空気との界面は、光の全反射現象が存在するため、外部に取り出せるのは全反射の臨界角より小さい角度で界面に入射する光、その量は全発光量の数%でしかない。残りの90%以上の光は界面で全反射され、直接外部に取り出すことが不可能である。

従来、全反射成分の光を取り出すためには、全反射された光の伝播方向を散乱・回折などの方法で変更させ、再度取り出し円錐の中に入れなければならない。また、光が一回の再入射で取り出される確率

が非常小さいため、通常、裏面に反射率の高いミラーを設け、光を取り出し面とミラーとの間で多重反射を繰り返させる方法が一般的に用いられていた。しかし、その場合、光の一部は半導体層やミラーによって吸収されるので取り出し効率を極限的に高めることは原理上ほとんど不可能である。例えば、GaN系LEDの場合、反射率の最も高い銀ミラーを用いても約2割の光量ロスが発生する。さらに、従来では、より大きな取り出し円錐を得るために、表面形状が半球状の樹脂でLEDチップを封止する処理が一般的に行われていた。しかし、樹脂は熱や紫外線に弱く、樹脂封止はLEDの高出力動作を妨げる大きな要因となっていた。

### 特許情報

#### 1. PCT/JP2010/051813 国際出願日2010年2月8日

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 半導体発光ダイオード
- ・要約  
半導体、特に化合物半導体を材料とする高効率発光ダイオードに関し、形状基板におけるエバネッセント光の干渉現象を利用し、光の外部への取り出し効率を改善した半導体発光ダイオードを提供する。

#### ◆背景

化合物半導体 (AlGaAs, AlGaInP, AlGaInN など) を材料とする発光ダイオード (Light-Emitting Diode: LED) は、白熱電球や蛍光灯などの既存の照明デバイスに取って代わる省エネルギー・長寿命の照明・表示用光源として期待されている。しかし、半導体内部で発生した光 (自然放出光) を効率よく外部 (空气中) へ取り出すことは非常に困難である。また、LEDの生産コストを現状より一桁以上下げることが必要不可欠である。

#### ◆発明が解決しようとする課題

複数の結晶面を有する形状基板上に成長させた半導体微細構造において、二つの異なる結晶面で全反射によって発生したエバネッセント光は、寸法が  $2\lambda$  ( $\lambda$ : 発光波長) より小さい第3の結晶面において互いに干渉することで極めて高い効率で外部に放射されるという現象を利用した光取り出し効率の高い半導体発光ダイオードを提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

複数の結晶面を有する形状基板上に成長させた半導体微細構造の自然放出光がエバネッセント光の干渉効果によって極めて高い効率で外部に放射される現象を利用した半導体発光ダイオード。

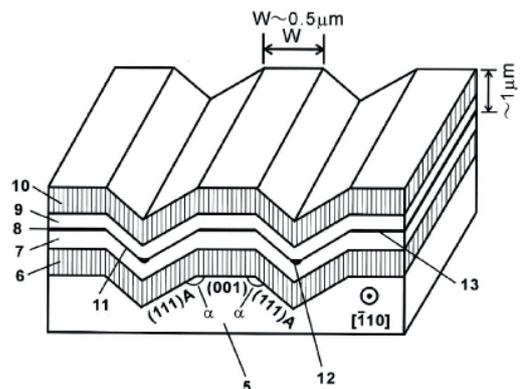
#### 請求項1

複数の結晶面を有する基板、該基板上に積層させた第1導電型の障壁層、発光層となる活性層、第2導電型の障壁層を少なくとも備える半導体発光ダイオードにおいて、前記半導体発光ダイオードは、面内方向において一つの平坦面と少なくとも二つの傾斜面によって構成されるリッジ構造を備え、前記リッジ構造の平坦面の幅 ( $W$ ) は  $2\lambda$  ( $\lambda$ : 発光波長) 以下であり、前記活性層の中心 ( $C$ ) から発生した光が前記リッジ構造の傾斜面と空気との界面にて全反射する最短の地点から平坦面となる地点までの最短長さ ( $L$ ) が  $\lambda$  ( $\lambda$ : 発光波長) 以下となるように積層方向に前記活性層が位置することを特徴とする発光ダイオード。

#### 請求項2

複数の結晶面を有する基板、該基板上に積層させた第1導電型の障壁層、発光層となる活性層、第2導電型の障壁層を少なくとも備える半導体発光ダイオードにおいて、前記半導体発光ダイオードは、面内方向において一つの平坦面と少なくとも二つの傾斜面によって構成されるリッジ構造を備え、前記リッジ構造の平坦面の幅 ( $W$ ) は  $2\lambda$  ( $\lambda$ : 発光波長) 以下であり、前記発光ダイオードの表面上に、前記発光ダイオードの空気と接する最表面の半導体層よりも屈折率の小さい膜が、前記リッジ構造の平坦面及び前記リッジ構造の傾斜面の少なくとも一部を覆うように形成されていることを特徴とする発光ダイオード。

・以下、請求項3～18まで省略



## 2. 特開2007-214558 公開平成19年8月23日

(出願平成19年1月11日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称  
Ⅲ-V族化合物半導体発光ダイオード
- ・要約  
半導体、特に化合物半導体を材料とする高効率発光ダイオードに関し、形状基板におけるエバネッセント光の干渉現象を利用し、光の外部への取り出し効率を改善した半導体発光ダイオードを提供する。

## ◆背景

Ⅲ-V族化合物半導体 (AlGaAs, AlGaInP, AlGaInN など) を材料とする発光ダイオードは白熱電球や蛍光灯に変わる次世代の省エネルギー・長寿命の照明表示用の光源として大きな注目を集めている。しかし、発光ダイオードの活性層で発生した光を効率よく外部へ取り出すことは非常に困難であり、発光ダイオードの発光効率を制限する最も大きな要因になっている。

## ◆発明が解決しようとする課題

電極による光の遮蔽問題を原理的に完全に無くすることができ、しかも界面での全反射も効果的に抑えることのできるⅢ-V族化合物半導体発光ダイオードを提供する。

## ◆課題を解決するための手段

少なくとも活性層となるエピタキシャル成長層がバンドギャップエネルギーの異なる複数の結晶面から構成され、バンドギャップエネルギーのより低い

結晶面から放射される光の放射経路を避けるように、バンドギャップエネルギーのより高い結晶面に電流注入のための金属電極を形成し、電流注入領域と発光領域を空間的に分離した。

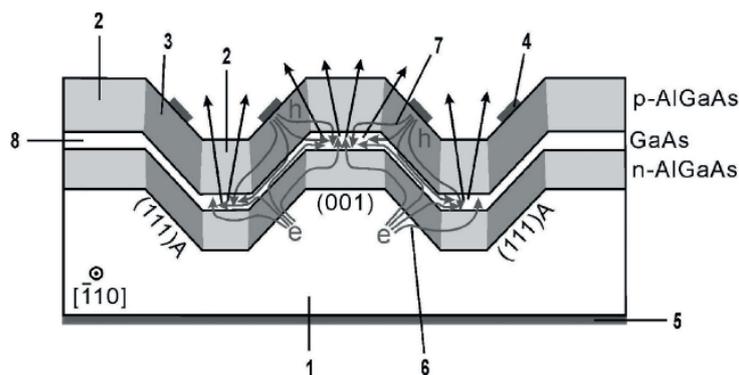
## 請求項1

複数の結晶面を有する基板上にエピタキシャル成長させた成長層に少なくとも障壁層および活性層を有するⅢ-V族化合物半導体発光ダイオードにおいて、前記成長層が、該成長層の少なくとも前記活性層が面内方向においてバンドギャップエネルギーの異なる複数の結晶面を有し、該複数の結晶面のうち前記バンドギャップエネルギーのより高い結晶面に電流注入のためのオーミック電極が形成されていることを特徴とするⅢ-V族化合物半導体発光ダイオード。

## 請求項2

複数の結晶面を有する基板上にエピタキシャル成長させた成長層に少なくとも障壁層および活性層を有するⅢ-V族化合物半導体発光ダイオードにおいて、前記成長層が、該成長層の少なくとも前記活性層が面内方向においてバンドギャップエネルギーの異なる複数の結晶面を有し、該複数の結晶面のうち前記バンドギャップエネルギーのより高い結晶面に電流注入のための第1のオーミック電極が形成され、さらに、前記基板を前記成長層から除去した後の前記バンドギャップエネルギーのより高い結晶面に、電流注入のための第2のオーミック電極が形成されていることを特徴とするⅢ-V族化合物半導体発光ダイオード。

・以下、請求項3～8まで省略



# 大面積で均一な処理ができる マイクロ波プラズマ装置

## 1 紹介する技術とポイント

大面積・低温均一な処理のできるマイクロ波プラズマ処理装置  
長時間処理の必要なナノ結晶ダイヤモンドも合成できる

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

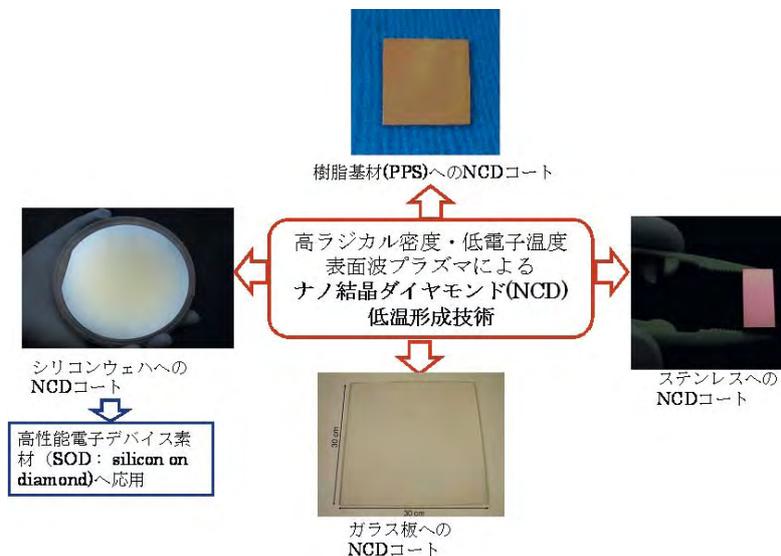
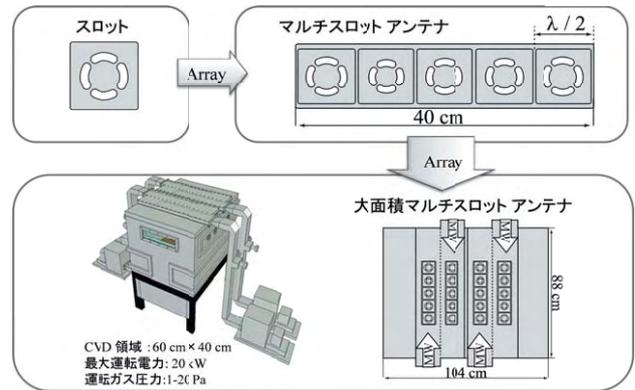
スロットアンテナと呼ばれる細長い溝形のマイクロ波用のアンテナを用いて、マイクロ波出力を容器内に導入することで、容器内にプラズマを発生させる方法が、半導体などのプラズマ処理に使われている。この長方形の溝形のスロットアンテナは、出力を上げると異常放電しやすく、スロット自身を破壊したり、石英などの誘電体窓が壊れたりすることが多く、またプラズマを均一に作りにくいという実用上の問題があった。

### 2. 本技術

新開発の形状（右図）をもつマイクロ波アンテナ（スロット）を多数用いたマルチスロットアンテナを用いて、大面積の放電容器内に密度の高い均一な高密度のプラズマを、大電力（20 kWでも可能）で運転できるマイクロ波表面波プラズマ処理装置を開

発した。この形状なら60 cm × 40 cmの大面積に、1 Paの低圧力でも均一にプラズマを立てることができる。

なお、プラズマは高い非熱平衡（ガス・イオン温度 << 電子温度）特性を持っているため、室温に近い低温プロセスも可能となる。これによりガラス、シリコン、鉄、チタン、銅、プラスチックなどの表面に粒径2～30 nmのナノ結晶ダイヤモンド薄膜を低温コーティングすることが可能になる。



## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・プラズマ処理装置の製造メーカー</li> <li>・プラズマ処理技術</li> <li>・ナノ結晶ダイヤモンド薄膜、カーボンナノウォール、グラフェンなどのカーボンナノ材料生産</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・真空技術</li> <li>・マイクロ波技術</li> <li>・プラズマCVD技術</li> </ul>  |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・安定性の検証</li> <li>・コスト検証</li> </ul>  |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・マイクロ波マルチスロットアンテナの大規模化が可能で、メートル級サイズの大量プラズマ処理装置の製造もできる。</li> <li>・大面積・均一・超平坦ナノ結晶ダイヤモンド薄膜の低温合成するのが可能。</li> <li>・ガラス、シリコン、鉄、チタン、銅、プラスチックなどの表面にナノ結晶ダイヤモンドを低温コーティングすることもできる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・大面積、高密度、かつ均一なプロセスプラズマの提供。</li> <li>・ナノ結晶ダイヤモンド薄膜などのカーボンナノ材料の低温合成。</li> <li>・ナノ結晶ダイヤモンド薄膜などのカーボンナノ材料の量産化。</li> </ul>   |

## 5 特許関連情報

- |             |                            |
|-------------|----------------------------|
| ①権利化済特許     | 特許第4793662号「マイクロ波プラズマ処理装置」 |
| ②出願中特許      |                            |
| ③試作品・試料提供：有 | 許諾実績：有 実施許諾：可              |

## 6 研究者情報

所 属：ナノチューブ応用研究センターナノ物質コーティングチーム（つくば中央）  
 氏 名：金 載浩 / Jaeho KIM  
 連絡先：E-mail: jaeho.kim@aist.go.jp

### 概要

ナノ結晶ダイヤモンド薄膜は優れた機械的、化学的及び光学的特性により様々な産業分野で応用が検討されている。産総研では、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜の実用化を実現するため、マイクロ波プラズマを用いた大量、かつ低温合成方法を研究開発してきた。今回、開発した技術により、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜の合成装置の大規模化、かつ低温合成することができるようになった。

### 1. 特長

誘電体窓を通して放電容器に導入されたマイクロ波が誘電体窓の境界面に形成させる表面波により維持される表面波プラズマはナノ結晶ダイヤモンド薄膜などのナノカーボン材料の合成に最適なCVD特性（高ラジカル密度、低電子温度など）を提供する。

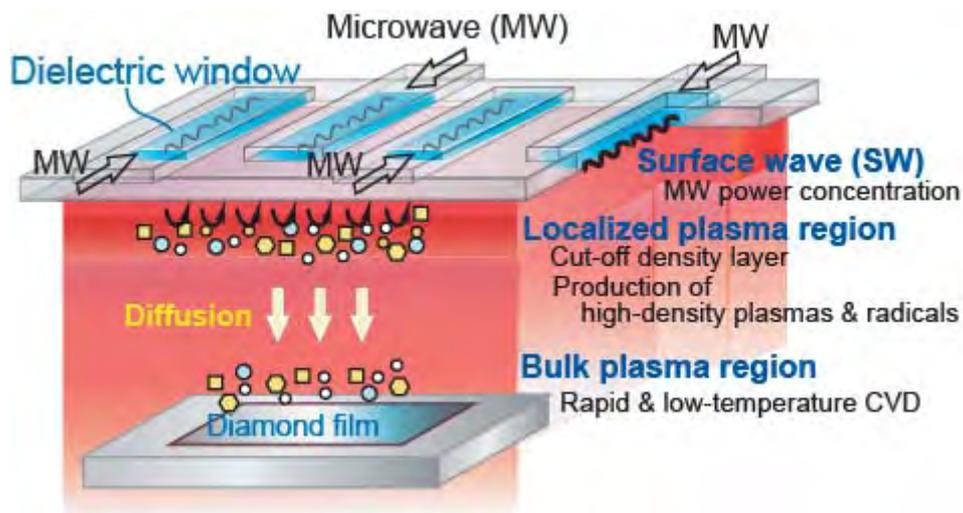
大量、かつ高速プロセスの技術を可能にするために、プラズマの大電力運転、かつ大規模化が求められている。それを実現するために新しい形状のマイクロ波スロットアンテナを開発した。本発明のスロットアンテナは、従来のマイクロ波スロットアンテナに比べ、マイクロ波電界を空間的に全方向に向けて一様に放射させることができる。その結果、従来、大電力運転において誘電体窓の熱破壊の原因であった諸問題、すなわち、局所的な異常放電、誘電

体窓の過熱、誘電体窓の大きい温度勾配などの問題の発生が著しく緩和でき、より大電力運転で可能なマイクロ波プラズマ装置の提供が可能となる。

さらに、マルチスロットアンテナ技術はプラズマ領域の大規模化が可能であり、密度の高い均一性と高密度、かつ大面積のプラズマ処理装置の提供が可能となる。

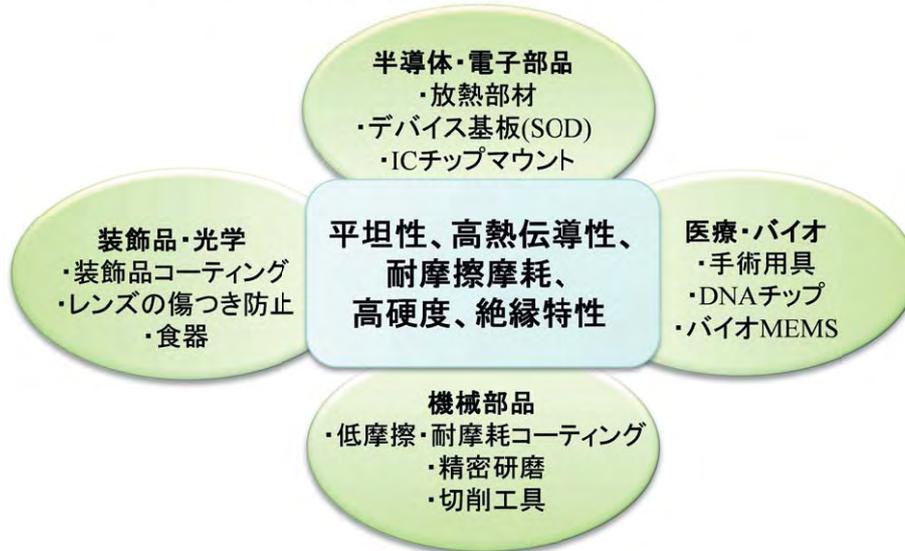
### 2. 本技術の背景

ナノ結晶ダイヤモンド薄膜はナノレベルの粒径から起因する優れた物性により、次世代の新ナノ炭素材料として注目を浴びている。その優れた機械的、化学的及び光学的特性により様々な産業分野で応用が検討されている。



## ナノ結晶ダイヤモンド薄膜

数～数十nmのダイヤモンド粒子により構成される薄膜



### ナノ結晶ダイヤモンドの製法について

ナノ結晶ダイヤモンド薄膜は、一般的にプラズマCVDによりガス圧力1～100 Torr (133～133.32 kPa)、基板温度700℃～800℃で合成されている。しかし、この圧力ではプラズマが広がりにくいので成膜の大面積化に限界が、また、この基板温度では基板材料の選択に限界がある。

ナノダイヤモンド薄膜コーティング技術を実用化するためには、大量、かつ高速プロセスの技術が必須であり、大面積の放電容器に高い均一性と高密度のプラズマを保ちながら、大電力で長時間(1日以上)運転できるマイクロ波プラズマCVD装置の開発が求められている。しかし、従来のマイクロ波プラ

ズマ装置は、大電力を放電容器に導入すると誘電体窓が熱破壊する問題や大面積化を実現するためにマイクロ波アンテナを多数配列すると構造上プラズマの均一性を損なう問題があった。

そこで本発明では、新しい方式のマイクロ波マルチスロットアンテナを考案し、大電力運転が可能な大面積マイクロ波プラズマ処理装置を開発した。さらに、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜合成に最適な高ラジカル密度・低電子温度の表面波プラズマを生成することにより、大面積(30 cm × 30 cm)・低温(300℃以下)ナノ結晶ダイヤモンド成膜を実現した。

現在では、本発明の技術を用いてグラフェン透明導電膜などの他のナノカーボン材料合成も試している。

### 特許情報

#### 1. 特許第4793662号 登録平成23年8月5日

(出願平成20年3月28日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称 マイクロ波プラズマ処理装置

・要約

マイクロ波電力を供給して処理室にプラズマを発生させるプラズマ処理装置において、マイクロ波電力を供給するために配設された導波管と、導波管の管軸方向に沿って配設された複数個のマイクロ波結合孔と、導波管の管軸方向に沿って、かつマイクロ波結合孔の下方に配設された1枚板からなるマイクロ波が透過可能な誘電体部材と、複数個のマイクロ波結合孔と誘電体部材との間に設けられた隙間と、誘電体部材を冷却するための冷却手段と、を具備するマイクロ波プラズマ処理装置であり、また、好ましくはマイクロ波結合孔として、環状形状をしたマイクロ波結合孔を用いる。

#### ◆背景

半導体又はマイクロマシン等を製造するプロセスにおいて、反応ガスに外部からエネルギーを与えた際に発生するプラズマが広く用いられている。

ここで、放電容器にマイクロ波電力が導入されて発生する表面波によりプラズマを発生・維持させるプラズマ処理装置が、外部磁界の印加が不要なことなどの特性を有してことから注目されている。そして、高速プロセスを可能にするためには、高いプラズマ密度と高いラジカル密度が提供できるプラズマ処理装置が要る。そのためには、高い電力で運転できるプラズマ装置が望ましい。

しかしながら、従来のマイクロ波プラズマ処理装

置では、マイクロ波電力が強くなると、誘電体窓が破壊するという問題があり、誘電体窓とマイクロ波結合孔との間に隙間を設け、該隙間に空気を流す構造とすることにより、高速プロセスを行うために大パワーのマイクロ波を投入しても少量の冷却ガスの供給により解決する手段がとられていた。しかしながら、大電力運転、かつ長時間運転においては、誘電体窓を冷却してもマイクロ波電力や熱の局所的な集中により、誘電体窓の温度勾配が大きくなり、誘電体窓が割れることがあった。

#### ◆発明が解決しようとする課題

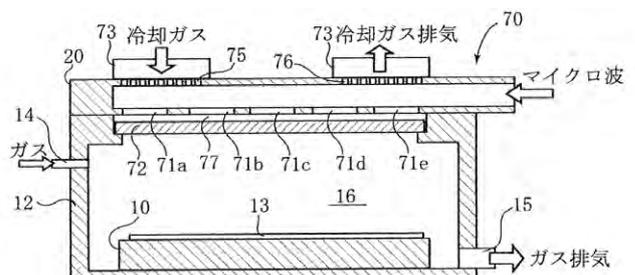
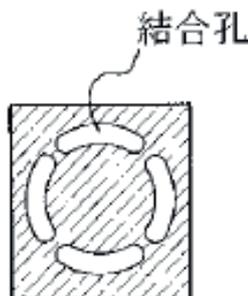
大量、かつ高速プロセスを行うために密度の高い均一性と高密度のプラズマを発生すること、大面積のプラズマを発生すること、大電力で運転、かつ、長時間運転しても誘電体窓の熱破壊を防止すること、が可能なマイクロ波プラズマ処理装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

導波管の管軸方向に沿って、かつマイクロ波結合孔の下方に配設された1枚板からなるマイクロ波が透過可能な誘電体窓を用いる。また、より望ましくは、環状形状とすることが望ましいことを見いだした。さらに、誘電体窓が周りの金属製壁と接しないように隙間を設け、導波管又はその隙間を囲まれた装置の壁に適切にガス供給口および排気口を設け、冷却ガスを流す等の冷却手段を備える。

#### 請求項1

マイクロ波電力を供給して処理室にプラズマを発生させるプラズマ処理装置において、マイクロ波電



力を供給するために配設された導波管と、前記導波管の管軸方向に沿って配設された複数個のマイクロ波結合孔と、前記導波管の管軸方向に沿って、かつマイクロ波結合孔の下方に配設された1枚板からなるマイクロ波が透過可能な誘電体部材と、前記誘電体部材を冷却するための冷却手段と、を具備することを特徴とするマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項2

マイクロ波電力を供給して処理室にプラズマを発生させるプラズマ処理装置にあって、マイクロ波電力を供給するため所定間隔で平行に配設された複数の導波管と、前記導波管の管軸方向に沿って設設された複数個のマイクロ波結合孔と、前記導波管の管軸方向に沿って、かつ複数のマイクロ波結合孔の下方に配設された導波管のマイクロ波導入幅にほぼ等しい幅を有する1枚板からなるマイクロ波が透過可能な誘電体部材と、前記誘電体部材を冷却するための冷却手段と、を具備することを特徴とするマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項3

前記複数のマイクロ波結合孔の各々は、環状形状をしていることを特徴とする請求項1又は2に記載のマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項4

前記複数のマイクロ波結合孔は、各々の面積及び／又は各々の配設間隔が、前記誘電体部材近傍におけるプラズマ密度の空間分布を制御して前記誘電体部材の導波管の軸方向における温度勾配を緩和して処理装置内のプラズマ密度の一様性を高めるように調整されていることを特徴とする請求項3に記載のマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項5

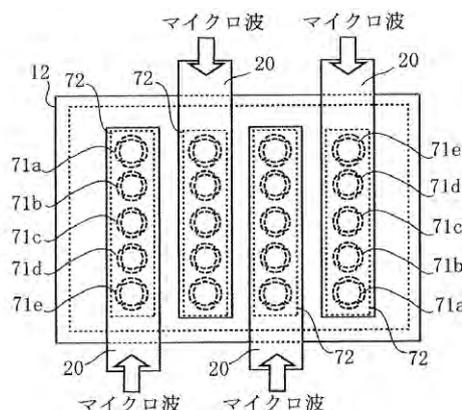
前記複数のマイクロ波結合孔は、前記導波管内に形成されたマイクロ波の定在波の半波長の間隔で配設されていることを特徴とする請求項3又は4に記載のマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項6

前記冷却手段は、前記複数のマイクロ波結合孔と前記誘電体部材との間に隙間を形成して該隙間に冷却ガスを流すものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のマイクロ波プラズマ処理装置。

### 請求項7

前記誘電体部材の周りに隙間を設け、その隙間に金属メッシュを設けることを特徴とする請求項1又は2に記載のマイクロ波プラズマ処理装置。



# 微量物質を張り合わせ 有機 EL で光らせる

## 1 紹介する技術とポイント

高分子有機ELの層内に分子を挟みこんで発光色を変える  
貼り合せによる多層構造の作製とその応用技術の開発

## 2 技術説明

### 1. 現状

有機ELは、基板上に真空で分子を蒸着（低分子しか使用できない）、積層して作成している。

### 2. 本発明

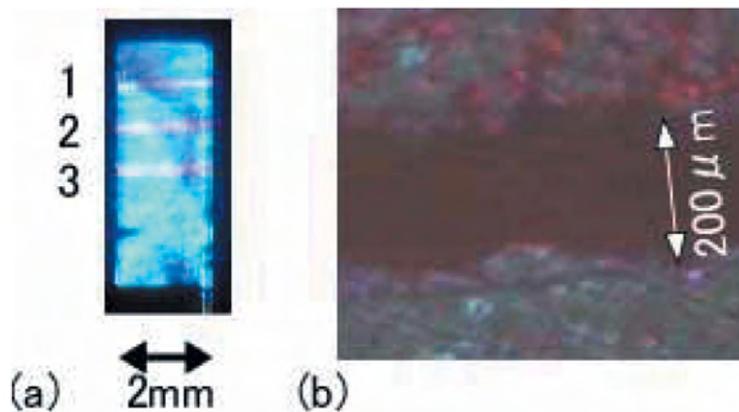
本発明の有機ELは、高分子を溶液に溶かして張り合わせて作る。この張り合わせ時に、層間にあるいろいろなものを挟みこむことができ、挟み込む物質の特性が測定できる。

挟み込む物質に燐光材料を使用した例を示す。燐光材料は、蛍光材料よりも原理的に明るいものが多く、燐光材料であるイリジウム錯体、 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$

の溶液をインクジェットで基板の表面にライン状にパターンニングして、もう一つの基板を貼り合せた素子を作製し、その効果を確認した、**下図**のように燐光材料を導入した三本のラインの上で発光色が変化した。

挟み込む物質をいろいろ変えることにより、いろいろなセンサーを作ることができる。挟む間隔は100 nm以下のものであれば、発光に影響はなく、タンパク質なども挟むことができるので、微量物質センサーとして使える。

インクジェット法を用いるので、好きな絵を書き込むことができ、センサーだけではなく、絵を発光させることもできる。



インクジェット法で燐光材料をライン状に添加し、挟み込んで作製した有機EL素子の発光像。

**有機EL:** 有機物を使用した発光素子。電極から供給される正負の電荷が、有機物中で再結合することで、有機物が発光する。有機物の種類を変えることで様々な色が発光でき、次世代のディスプレイと期待されている。

### 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・新燐光材料合成のスクリーニング</li> <li>・低価格高分子EL</li> </ul>                  |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・貼り合わせ部分の大面积化</li> <li>・簡易封止技術</li> <li>・多層貼り合わせ（転写）</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・歩留まりの向上</li> <li>・寿命</li> <li>・発光材料と燐光材料の組み合わせ</li> </ul>      |

### 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・シリコンなど無機の半導体では、貼り合せて発光素子を作ることはできないが、本方法は、加熱加圧することで高分子薄膜を貼り合わせ有機EL素子を作製した。</li> <li>・貼り合せの際に燐光材料を挟み込むことで、局所的に発光色を変化させることができる。</li> <li>・部品を準備しておけば、貼り合せプロセスは短時間（10秒程度）なので、分子を挟み込んでそのEL材料としての機能を即座にその場で確認できる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・その場でEL素子の層構造に分子を挟み込む新しいセンサー応用を目指す。</li> <li>・新規合成分子のスクリーニングなどに使える。</li> <li>・性能の改善を実現し、ロール・ツー・ロールで作製する低価格の有機EL応用への展開を目指す。光る包装紙、ポスター、壁紙など大量生産への適用が考えられる。</li> </ul>   |

### 5 特許関連情報

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| ①権利化済特許                   |   |
| ②出願中特許                    | 1. W02008/047762 A1 有機電界発光素子による微量物質検出方法 |
| ③試作品・試料提供：有 許諾実績：無 実施許諾：可 |   |

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門（つくば中央）  
 氏 名：水谷 亘 / Wataru MIZUTANI  
 連絡先：E-mail: w.mizutani@aist.go.jp

### 概要

産総研では、有機 EL を貼り合わせて作製する方法を研究開発している。

貼り合せ法には、以下の特長がある

1. 塗布プロセスで作製した薄膜を乾燥させてから積層するので界面が保たれる
2. 貼り合せの際に層間に分子を挟み込むことができる
3. 貼り合せの部品を用意すれば、短時間で有機 EL 素子を作製できる

今回開発した技術により、例えば有機 EL 用に新たに合成した燐光材料分子の機能を短時間で評価することが可能になった。

### 1. 背景

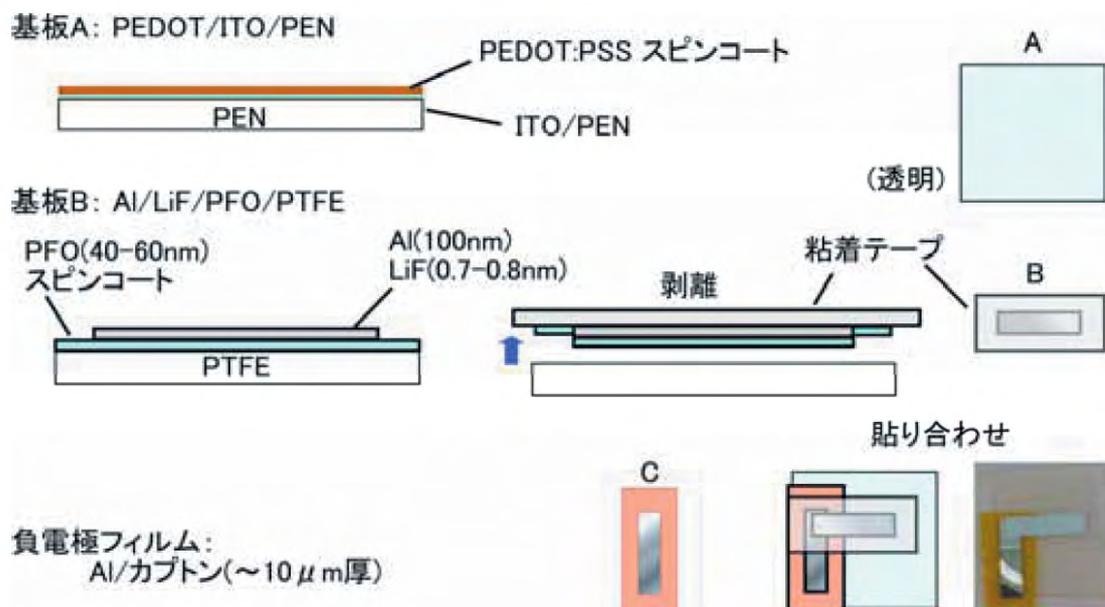
高分子有機 EL は、印刷などの塗布プロセスを用いることによって大面積の素子を安価につくることが期待されている。しかし、現時点では、低分子を真空蒸着で積層することにより有機 EL 素子は実用化されている。

塗布プロセスが用いられないのは、高効率な発光に必要な多層の薄膜構造を高分子溶液の重ね塗りにより作製すると、溶媒による膜間の混合が起こってしまうためといわれている。そこで、別々に作製した高分子薄膜を貼り合わせる技術(ラミネーション)を応用した。ラミネーションは、食品などの包装に使われているポリ袋の端を帯状に閉じるのに使われ

ている。有機 EL だけでなく、有機太陽電池や有機トランジスタなど有機薄膜を重ねた構造を持つデバイスにも応用できる。

### 2. 作成方法

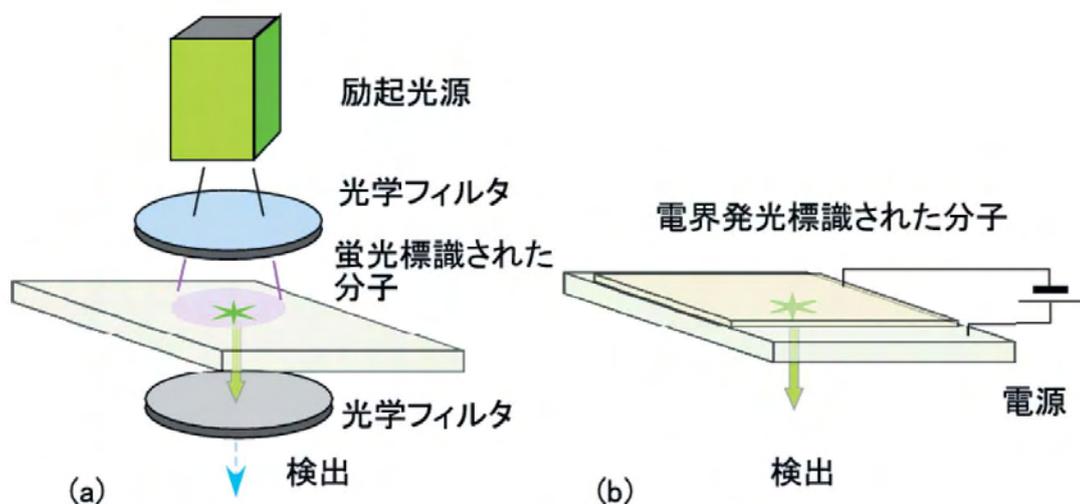
貼り合せは陽極側と陰極側の部品を別々に作製した後におこなう。ITO 膜をコートしたプラスチック基板(図の基板 A)の表面にバッファ層として導電性高分子(PEDOT:PSS)をスピncコートしたものを陽極側の部品として用意する。高分子発光材料として青色発光するポリフルオレン(PFO)のトルエン溶液をフッ素樹脂(PTFE)表面(図の基板 B)にスピncコートし、60-80 nm 厚に成膜した



後、真空中でメタルマスクを介して短冊状（2 mm × 6 mm）にLiFとAlを蒸着して陰電極を作製する。これを大気中に取り出して、アルミ電極より一回り大きくカットした接着テープを貼り付け密着させた後、テープごと剥離し、基板Aに重ね合わせる。その際、陰電極に電圧をかけるため、絶縁性のカプトンフィルムにアルミを蒸着した引き出し用の電極を挟んで電氣的接触をとる。さらに120-160℃に温度制御した銅のヒーター一面を、約2 MPaで10秒間押しつけることで貼り合わせをおこなう。

### 3. 応用

分子イメージング法として、従来、蛍光標識された分子を蛍光顕微鏡で観察する手法がバイオテクノロジーなどの分野で使われている。分子イメージングを電界発光で検出するには、有機EL素子の層間に電界標識された分子を導入する。下図に示すように、分子検出のセットアップは蛍光方式と比較して格段にシンプルになる。この分子検出法を実現するためには、有機薄膜の貼り合わせの際に分子を挟み込めばよい。今のところ「電界発光標識」の技術は存在しないが、有機ELの発光層にドーピングすると発光色などの特性を変えるさまざまな分子が開発されている。



### 特許情報

#### 1. WO2008/047762 公開平成20年4月24日

(日本出願 平成18年10月16日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所

・発明の名称

有機電界発光素子による微量物質検出方法

・要約

有機電界発光素子のホール輸送層、電子輸送層、発光層、バッファ層及び電極の内側のいずれかの表面に被検出物を固定し、該被検出物の固定前後における有機電界発光素子の発光強度、発光効率及び発光スペクトルから選ばれる少なくとも1つの発光特性の変化を用いて前記被検出物を検出する。

#### ◆背景

酵素、抗体などの蛋白分子、或いはDNA、糖鎖などの生体分子を短時間に効率よく、正確に認識して検出する方法としては、被検出物と特異的に結合する物質、例えば抗原、抗体等を基板上に直接又は間接に固定化したものを基板としてを用い、その基板上に、蛍光物質で標識した被検出物を流し、その後、標識に用いた蛍光物質を発光させる励起光を照

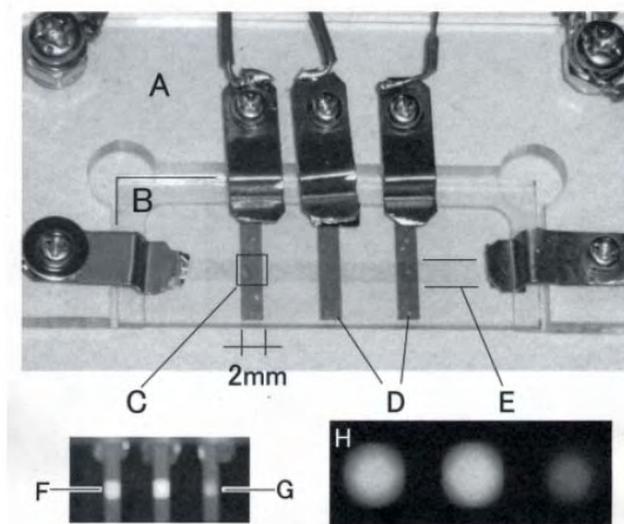
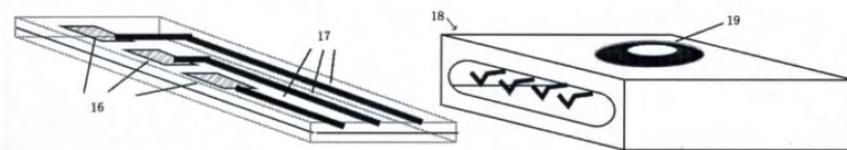
射し、発光の有無によって、特異的に結合した被検出物を検出する方法が用いられており、蛍光物質として、高価な専用の蛍光色素に代えて有機発光色素を用いるものが知られている。また、蛍光物質を発光させる励起光源として、有機電界発光素子を用いることも知られている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

被検出物に蛍光物質を結合する処理を必要とせず、且つ大型の装置を用いることなく、短時間かつ高精度で微量な被検出物の分析が可能となる検出方法及びそのための装置を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

電極及びその間に挟まれたホール輸送層、発光層、電子輸送層等の多層構造からなる（近年薄型ディスプレイ等の応用が注目されている）有機電界発光素子を、層状構造の内部に検出すべき生体分子等が挟み込まれた際に発生する消光現象等によって分子の検出が可能となる、高感度の検出用素子として利用する。具体的な検出チップおよび検出装置としては（1）有機電界発光素子と、該有機電界発光素子の対



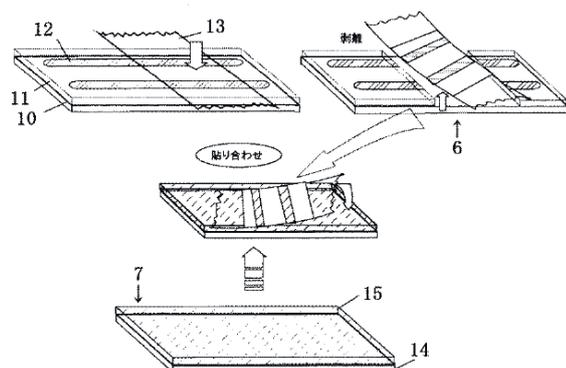
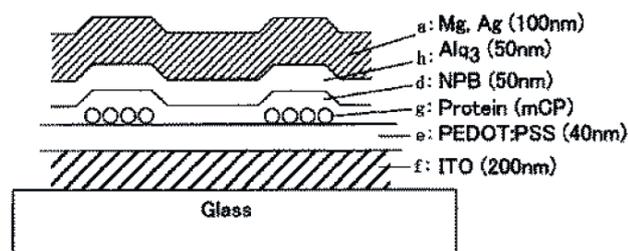
向する電極間に存在する層であって、その表面に被検出物が固定されている層と、該被検出物の固定前後における有機電界発光素子の発光強度、発光効率及び発光スペクトルから選ばれる少なくとも1つの発光特性の変化を測定する手段とを備える。

- (2) 被検出物が固定されている層が、有機電界発光素子のホール輸送層、電子輸送層、発光層、バッファ層及び電極層のいずれかである。
- (3) 少なくとも2種類の被検出物が、被検出物が固定されている層の表面内のそれぞれ異なる箇所に固定されている。
- (4) 被検出物が固定されている層の表面は、被検出物のみが固定されるように処理が施されている。

### 請求項1

有機電界発光素子の対向する電極間に存在する層のいずれかの表面に被検出物を固定し、該被検出物の固定前後における有機電界発光素子の発光強度、発光効率及び発光スペクトルから選ばれる少なくとも1つの発光特性の変化を用いて前記被検出物を検出することを特徴とする検出方法。

- 以下、請求項2から請求項4まで省略。



### 請求項5

有機電界発光素子と、該有機電界発光素子の対向する電極間に存在する層であって、その表面に被検出物が固定されている層と、該被検出物の固定前後における有機電界発光素子の発光強度、発光効率及び発光スペクトルから選ばれる少なくとも1つの発光特性の変化を測定する手段とを備えたことを特徴とする検出装置。

- 以下、請求項6から請求項8まで省略。

### 請求項9

有機電界発光素子と、該有機電界発光素子の対向する電極間に存在する層であって、その表面に被検出蛋白質が固定されている層とからなるプロテイン検出チップ。

### 請求項10

前記被検出蛋白質が固定されている層が、有機電界発光素子のホール輸送層、電子輸送層、発光層、バッファ層及び電極層のいずれかであることを特徴とする請求項9に記載のプロテイン検出チップ。

### 請求項11

少なくとも2種類の被検出蛋白質が、前記層の表面内のそれぞれ異なる箇所に固定されていることを特徴とする請求項9又は10に記載のプロテイン検出チップ。

### 請求項12

前記層の表面は、被検出蛋白質のみが固定されるように処理が施されていることを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のプロテイン検出チップ。

# 光接ぎ木（グラフト）法による表面のマイクロパターンニング

## 1 紹介する技術とポイント

光反応性の高分子膜を使用し固体表面へ機能性分子のパターン形成を行う表面上の所望の位置に、所望の分子を、高い位置精度で導入できる

## 2 技術説明

### 1. これまでの技術

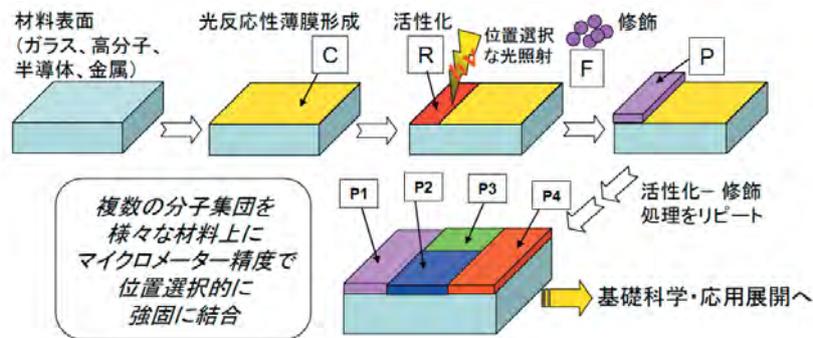
固体表面上に微細パターンを形成する技術は、半導体製造、回路印刷、MEMS、表示・照明用材料、医療用デバイス等、先端のデバイス開発分野で重要である。微細パターンは、シリコンや無機物を主な対象材料としてきた。また、その製造過程では有機物であるホトレジストが重要な役割を担ってきた。ホトレジストは感光性フィルム（高分子）で、感光部または未感光部のみを現像によって除去でき、その後、エッチング耐性の違いにより回路形成が行える。ホトレジストは、製品の最後まで残らない裏方的な材料だが、有機物のパターンをそのまま残し直接用いることも、大面積化、フレキシブル化、生体とのインターフェースの重要性、エネルギーコストや環境負荷を考える時、必要になってくる。

### 2. 本技術

分子の機能を固体表面上に導入する方法、特に任意の表面位置に、高い精度で、複数種の分子を、設

計どおり導入するため、表面光接ぎ木（グラフト）法による分子修飾法に用いる専用の感光性ポリマーを開発した。どのようにして分子パターンニングが得られるか、**概念図**を以下に示す。

開発した感光性ポリマーは、ポリマー中にあるクロメン骨格（C）が、光反応して活性な構造（R）に変化すると、特定の基質（F）を持つ分子（P）と熱的に反応して、Pが結合したポリマーを与えるという特徴を持つ。薄膜化した感光性ポリマーに光照射してRを発生し、次々と、反応基質Fを持つ異なる分子（P1、P2、P3、P4、…）と接触することにより、P1、P2、P3、P4等の異なる分子で修飾された表面を形成できる。実際に感光性ポリマー膜にホトマスクを介して紫外光照射した後、機能性分子の溶液を塗布し一定時間保持、洗浄、乾燥することにより、機能性分子が薄膜上に導入できた。簡易な装置を使った密着露光評価でも、10 $\mu$ m程度の分解能が簡単に得られる。薄膜の最外層での付加反応を利用するため、将来的にはさらに高分解能な分子パターンニングも可能である。



位置選択的表面光グラフト法による分子パターンニングの概念図

**接ぎ木（グラフト）法**：高分子を反応させるときに、接ぎ木の様にもとの高分子骨格とは異なる分子を側鎖に合成していく方法。様々な機能を持った分子を高分子に付加することができる。

### 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・分析チップ（環境・医療）</li> <li>・ディスプレイ素子</li> </ul>                |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・感光基導入率の制御</li> <li>・反応性の改善</li> <li>・多段階処理の自動化</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・修飾密度</li> <li>・耐久性</li> </ul>                             |

### 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・塗布や含浸により表面に形成した感光性ポリマー膜の反応であり、多様な支持固体に適用できる。</li> <li>・光照射と分子固定化反応を同時に行う必要が無く、処理が容易、固定化対象分子の光分解等の心配が不要、など高い利便性がある。</li> <li>・アミノ基を有する多くの機能性分子が結合できる。</li> <li>・安価である。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・高分子薄膜を介し、二次元的に位置指定して機能性分子の導入が行える。複数のセンサー分子を組み込んだ並列処理可能な分析チップ、高い解像度で発色が可能なカラー表示デバイス等が想定できる。</li> </ul>  |

### 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特許第 4500939 号光グラフト法</li> <li>2. 特許第 4362630 号クロメンを化学結合したガラス板</li> <li>3. 特許第 4674351 号表面部分のフェノール環をクロメン構造に変換したフェノール樹脂系高分子成型物、その製造方法及びそれを用いた感光体</li> </ol> |
| ②出願中特許      |  |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無    実施許諾：可   |

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門（つくば中央）  
 氏 名：川西 祐司 / Yuji KAWANISHI  
 連絡先：yuji-kawanishi@aist.go.jp

### 概要

固体表面に有機分子を導入する手法の開発は、省エネ省資源で高機能が求められる近未来材料の実現のため、極めて重要である。特に、表面を分子で塗り分ける、すなわち、所望の表面位置に、所望の分子を、高い位置精度で導入する技術は、分子固有の機能・化学反応性を、微小な場（例えばマイクロ流路やバイオチップ内）で、有機的に連携させて使用する際に、強力なツールとなると考えられる。産総研では、これまで培われた光反応性材料に関する研究をもとに、表面での結合形成に使用可能な反応系を導き出し、新規な光反応性高分子膜を介した位置選択的表面光グラフト法による分子パターンング技術として、研究開発してきた。

開発した位置選択的表面光グラフト法による分子パターンング技術は、以下の特長がある。

1. 塗布や含浸により表面に形成した感光性ポリマー膜の反応であり、多様な支持固体に適用可能
2. 光照射と分子固定化反応を同時に行う必要が無く、処理が容易、固定化対象分子の光分解等の心配が不要、など高い利便性
3. アミノ基を有する多くの機能性分子が結合可能

### 1. 開発の背景など

従来技術：材料表面への分子導入は、古くは濡れ性の改善など表面処理の観点から行われ、近年では薄膜そのものの機能や下地材料とのハイブリッド性能も追求されている。パターン形成は、半導体製造におけるフォトリソグレイブが代表例で、回路形成プロセスにおいて一時的に使用される。形成した分子パターンをそのまま利用するものに、DNA マイクロアレイがあるが、主にスタンパーで機械的に分子を乗せるため低解像度である。光脱保護剤を用いてパターンを得る方法が開発されており、オリゴヌクレオチド鎖形成に利用されているが、汎用性は高くない。この他インクジェットによる方法があるが、解像度があまり高くない。

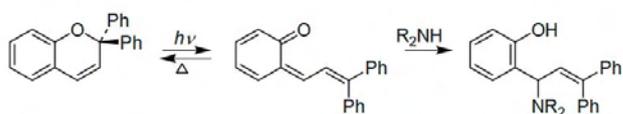
本技術による分子パターン形成法の特長： 光利用の点で従来法と比較すると、フォトリソ型は分子の固定に適さない。短寿命活性種の反応を用いる励起反応型は、効率や位置制御性に問題がある。光脱保護型は、脱保護過程で分解産物が生じる。

一方、本技術によれば、①様々な分子を固定できる、②活性種が長寿命で、効率、位置制御性が高い、③不用な分解産物が生じない、④分子膜の最表面を利用するので、焦点深度から開放され、高い解像度

が実現できる、⑤下地材料や利用光に応じ、感光色素設計に自由度がある、等々の特長があり、優れた系を提供できる可能性がある。

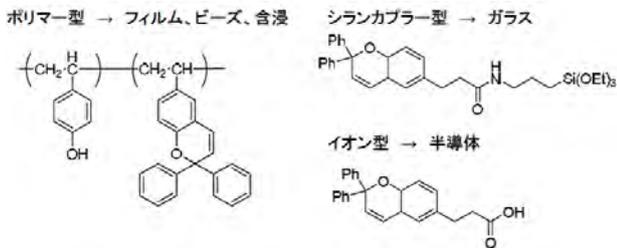
### 2. 本技術の背景

熱反応活性な光反応生成物があれば、分子修飾のためのグラフト開始点として用いることができると考え、このような光反応生成物を与える分子として、2,2'-ジフェニルクロメン（DPC）を選んだ。無色のDPCは紫外光により反応して開環し、赤紫色をした複数種のキノイド構造の混合物を与えるが、時間とともに熱的逆反応によって元の閉環体DPCに戻る。このような可逆のホトクロミック反応の他に、キノイド体は求核性の高いアミンにより付加反応を受けやすいことが、別な実験からわかっていた。この反応性を利用すれば、DPC分子が光反応した場所を狙って、アミノ基を有する分子を後からゆっくりと導入することができる。



DPCのホトクロミズムとアミンの熱的付加

クロメン骨格を含む光反応性薄膜の形成は、シランカブラー型DPCによるガラス表面処理、ならびに、ポリビニルフェノールの転換反応の二つの方法により行うことができる。



クロメン骨格に重縮合反応活性な官能基を導入し高分子化する方法は、クロメン自身の二重結合性のために重合反応が複雑化する、また、多様な高分子を得るためにはモノマーを多種類用意しなければならないなど非効率的である。そこで、我々は、汎用のフェノール性高分子を原料として、その分散溶液の化学反応によりクロメン構造を高分子上に誘導、または、フェノール性高分子固体の表面近傍の化学

反応によってクロメン構造を誘導する方法を開発した。本法により、支持体へのクロメン高分子の塗布・含浸、ならびに支持体へのフェノール性高分子の塗布・含浸後のクロメン誘導によって、位置選択的表面光グラフト法に必要な、様々な感光体を得ることができる。

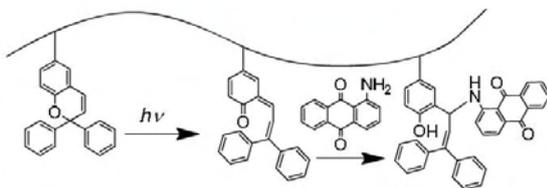
このような感光性ポリマー薄膜のひとつに、ホトマスクを介して紫外光照射した後、薄膜上にアミノ基を持つアントラキノンやアゾベンゼン等の光機能性分子の溶液を塗布し、5～10分保持、洗浄、乾燥することにより、これらの光機能性分子が薄膜上に導入できる。

導入：254 nm 光照射 5分 + 5 wt% 含アミノ機能性分子トルエン溶液処理 5分

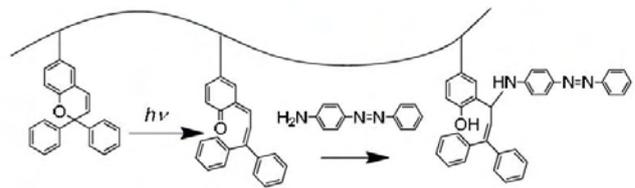
参考 特許公報の他

- [1] Y. Kawanishi, Y. Suzuki, M. Sakuragi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 18, 2005, 69.
- [2] M. Sakuragi, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 2008, 641.

### アントラキノン



### アゾベンゼン



### 特許情報

#### 1. 特許第4500939号 登録平成22年4月30日

(出願平成17年3月10日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光グラフト法
- ・ 要約  
フェノール性高分子上へのクロメン形成技術により、感光基であるクロメンの高分子上の導入量は制御でき、高分子表面に固定化したクロメンへの光照射によって得られる光グラフト化材料を介して、高分子表面上に種々の機能物質をグラフトすることが可能である。

#### ◆ 背景

従来の高分子のグラフトによる表面改質は、酸化的処理、プラズマ処理、光照射による短寿命活性種の反応等による、グラフトサイト生成によってなされている。しかし、短寿命種の拡散反応という極めて効率の低い過程を含んでいる。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

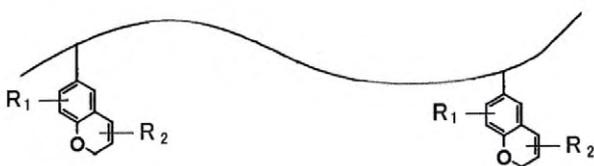
光照射で生成する長寿命の活性種を開発し、本来的な効率を高めるとともに、高分子の種類によらないグラフト法を開発する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

フェノール性高分子上に生成したクロメンの、光照射産物（着色体）の化学反応性を利用することによって、クロメンをリンカーとして高分子上に種々の分子を導入する。

#### 請求項1

一般式



(式中、R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、シクロアルキル基、またはフェニル基を表し、同じものが複数あっても良い。R<sub>2</sub>はフェニル基を表す。) で示されるク

ロメン構造を有する高分子 (A) に光照射をした後、アミノ基を有する化合物 (B) を反応させて、クロメン構造を有する高分子 (A) の側鎖に化合物 (B) をグラフトさせる方法。

・ 以下、請求項2から請求項4は省略。

#### 2. 特許第4362630号 登録平成21年8月28日

(出願平成17年3月10日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
クロメンを化学結合したガラス板
- ・ 要約  
クロメン誘導体とエステル化剤を反応させることにより、クロメン誘導体含有の活性エステルを作成し、さらに、アルコキシシランと反応させて得られるクロメン含有のシラン処理剤と、これを用いてガラス表面と反応させ、クロメン含有のシラン処理剤で表面処理したガラス。

#### ◆ 背景

ガラスの表面をシランカップリング剤系の薬剤で処理し、ガラス表面のOH基と結合させ、脱水や脱アルコール反応を起こさせて、架橋を進め、強度の高い被膜を形成させることが知られている。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

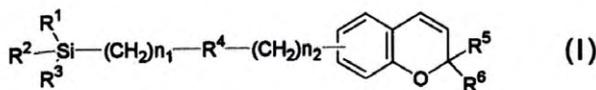
ガラス表面に、機能性とくに感光性を付与する観点から、クロメンを導入し、感光性と同時に強度的にも満足できる被膜を形成する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

クロメン誘導体とエステル化剤を反応させることにより、クロメン誘導体含有の活性エステルを作成し、さらに、アルコキシシランと反応させて、クロメン含有のシラン処理剤を得、これを用いてガラス表面と反応させ、クロメン含有のシラン処理剤で表面処理したガラスを提供する。

#### 請求項1

一般式 (I)



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ のうち1～3個は炭素数1～5のアルキルオキシ基、残りの2～0個は炭素数1～5のアルキル基、 $R_4$ はアミド結合、エステル結合、エーテル結合から選ばれる1種であり、 $R_5$ 、 $R_6$ は、フェニル基、炭素数1～5のアルキル基が導入されたアルキルフェニル基、炭素数1～5のアルキル基、水素原子から選ばれる1種であり、 $n_1$ は1～5の整数、 $n_2$ は0～5の整数である。）で表わされるクロメン含有のシラン処理剤。

・以下、請求項2から請求項5まで省略。

### 3. 特許第4674351号 登録平成23年2月4日

（出願平成17年3月10日）

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
表面部分のフェノール環をクロメン構造に変換したフェノール樹脂系高分子成型物、その製造方法及びそれを用いた感光体
- ・ 要約  
成型物がブロック、フィルム、繊維状のいずれかである一部のフェノール環をクロメン構造に変換したことを特徴とするフェノール樹脂系高

分子、その製造方法及びそれを用いた感光体。

#### ◆ 背景

クロメンはホトクロミック分子であり、紫外光照射により可視域に着色する。加えてクロメンの着色体は、光・熱による異性化のほか求核的付加反応を受けることが知られており、レジスト用途等の感光体としての利用も期待できる。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

クロメン自体を有する高分子及び高分子体の製造法を提供する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

固体状フェノール樹脂系高分子成型物を原料として、固体状フェノール樹脂系高分子の表面部分の一部を化学反応によってクロメン構造を固体表面中に誘導する。

#### 請求項1

成型された固体状フェノール樹脂系高分子の表面部分の一部のフェノール環をクロメン構造に変換したことを特徴とするフェノール樹脂系高分子からなるフェノール樹脂系高分子成型物。

・以下、請求項2から請求項6は省略。

# 大面積を簡単に書いて消せる 光情報記録物質

## 1 紹介する技術とポイント

### 結晶相 — アモルファス相間の可逆的な相変化を示すアントラセン化合物の開発

光と熱を利用した書換え可能な光情報記録法  
非破壊の情報読み出しが可能な光情報記録法

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

アントラセンは、ベンゼン環3つが直線状に連結した有機化合物で、青色の強い蛍光や、半導体の性質を示すことが古くから知られていた。アントラセンに紫外光をあてると、隣接した2分子が結合して、光二量体を形成し、この光二量体を高温で加熱すると、元のアントラセン1分子（単量体）に戻ることも知られていた。しかし、このような可逆的性質を産業に応用した例がなかった。

### 2. 本技術

アントラセンとその光二量体は、分子構造の対称性が良いので、どちらも室温で結晶している。しかし、アントラセンの2位の位置に適切な置換基（X）を導入した物質は、単量体では室温で安定な結晶相を示すのに、紫外光を照射して得られた光二量体は、

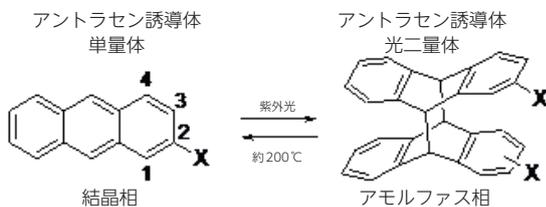


図1 2位の位置に置換基Xを有するアントラセン誘導体モノマーとその光二量体の可逆的な相変化。

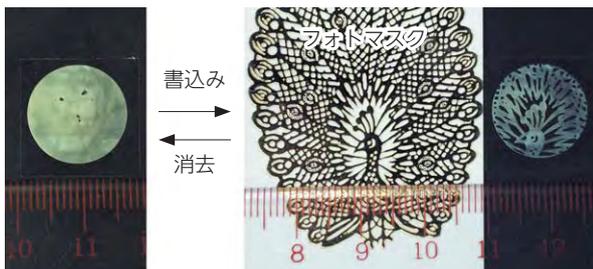


図2 フォトマスクによるパターンを書込みと熱による消去。

室温で安定な固体アモルファス相を示す。この光二量体は、無置換のアントラセンと同様に約200℃で加熱すると単量体に戻り、室温で安定な結晶相が再生した（図1）。この現象を利用すると、可逆的な光情報記録（光パターンニング）が簡便におこなえる。このアントラセン誘導体の加熱溶融状態にある薄膜に、フォトマスクを通して紫外光を照射すると、照射部分のみが固体アモルファス相に変化する。この結晶相とアモルファス相のパターンは、反射光や透過光の強度の違いなどで簡単に読み取れる。パターン（情報）を読み取る時には、アントラセンが吸収する紫外光を用いる必要はないので、読み取り光による副反応が起こらず、情報を破壊しない（非破壊読み出し）。また、一度書き込んだパターンは、200℃程度に加熱すると単量体になり消去でき、繰り返し新しいパターンを書き込むことができる（情報書換え可能）（図2）。このように、古くから知られる単一の有機化合物のみを用いて、相変化型の光情報記録方法を開発した。この材料は有機化合物なので、情報記録メディアの製造プロセスにはスピノキャストや溶融プレスが適用できる（図3）。既存の記録メディアで用いられる真空蒸着やスパッタリング等の大型設備の導入が不要で、製造コストの削減や省エネルギーにも貢献できると考えられる。

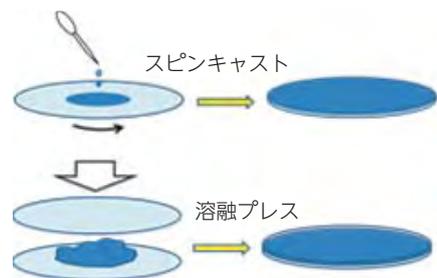


図3 本材料に適用可能なメディア製造プロセス。

### 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・有機材料のみから成り、簡便に作製可能な光情報記録メディア</li> <li>・電極とバッテリーが不要なデジタルペーパー</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・有機合成技術</li> <li>・薄膜製造技術</li> <li>・封止技術</li> </ul>                      |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・繰り返し特性の検証（耐熱性、耐酸化性の検証）</li> <li>・コスト検証</li> </ul>                      |

### 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・市販の有機合成試薬から2段階程度の簡単な合成操作で目的化合物が得られる。</li> <li>・スピんキャスト法や溶融プレス法により記録層の作製ができる。（真空蒸着やスパッタリングを必要としない）</li> <li>・有機化合物のみで、書換え可能かつ非破壊読み出しが可能な光情報記録材料ができる。</li> </ul>   |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・有機化合物のみから構成された書換え可能な光情報記録メディアあるいはデジタルペーパーを開発する。（既存記録メディアに使用されているような無機化合物を扱ったことのない企業も参入可能）</li> <li>・真空蒸着やスパッタリングなどの大型設備での製造プロセスを用いないことにより、製造コストの削減、省エネルギー化を図る。</li> <li>・無機半導体材料に比べて廃棄時の環境への負荷が小さくなる。</li> </ul> |

### 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | なし   |
| ②出願中特許      | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特開 2009-256485 ジアントラセンのアモルファスポリマーおよびそのポリマーを用いた光情報記録薄膜材料</li> <li>2. 特開 2010-006712 アントラセン誘導体及びその二量体、これらを用いた光情報記録体並びに光情報記録方法</li> </ol> |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可  |

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門 スマートマテリアルグループ（つくば中央）  
 氏 名：木原 秀元 / Hideyuki KIHARA  
 連絡先：E-mail: h-kihara@aist.go.jp

### 概要

一般的に、有機化合物はある一定温度においては、ある一つの状態（固体結晶、液体、気体など）をとるのが常識である。しかし、我々はある種のアントラセン化合物において、光と熱の共同作用により、室温において結晶相と固体アモルファス相の2つの状態を選択的かつ可逆的に発現させることに成功した。さらに、この現象を利用して、書換え可能で、かつ非破壊読み出しが可能な光情報記録方法を開発した。

### 1. 特長

今回開発したアントラセン誘導体の1例（A）の合成方法を図1に示す。この合成は市販の合成試薬から2段階の操作で、非常に簡便に行うことができることが特長である。この化合物の化学構造的な特徴は、アントラセンの2位の位置に置換基が導入されていること、および置換基としてメソゲン（液晶化合物の構造中にある剛直な部分）の1種であるシアノビフェニル基が用いられていることである。この化合物は室温で結晶であるが、一旦融点（Aの場合144℃）以上に加熱して熔融状態にしておいてから紫外光を照射すると、得られる光二量体は室温に冷却しても結晶化せず、安定な固体アモルファス相となる。なお、アントラセンの置換基として、単にアルキル鎖を導入した場合やシアノビフェニル基と同じくメソゲンであるフェニルシクロヘキサン基を導入した場合（図2）は、モノマーだけではなく光二量体を形成した後も、室温で結晶相を示すことから、置換基を含む分子構造は適切に選択する必要がある。

この化合物をガラス基板に挟みこみ、一旦加熱熔融させ薄膜状サンプルとし、熔融状態を保ったままフォトマスクを通じて紫外光を照射すれば、紫外光を照射した部分はアモルファス相に変化し、未照射部分は結晶相を保持するために、アモルファス相と結晶相の2つの状態から構成されたパターンが得られる。結晶は複屈折性を持ち、微結晶であれば光を散乱する。一方、アモルファスは光に対して等方的（複屈折がない）で透明である。従って、光の波長に関係なく、透過光や反射光の強度差に基づいてパターンを読み取ることができる。パターンの書込みのために使った紫外光を用いることなくパターンを読み取ることができるために、光二量化によるパターンの破壊が避けられる。また、アントラセン光二量体の熱戻り反応は、約200℃という高温化でないと起こらないために、上記の方法により作製したパターンは、少なくとも100℃以下の温度範囲においては非常に安定である。このように本材料を用いた光情報記録法は長期保存に優れている。一方、200℃まで加熱すれば、パターンを消去できるので繰り返し使用が可能である。

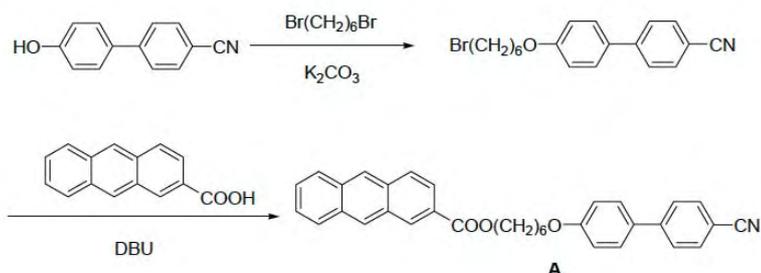


図1 アントラセン誘導体Aの合成方法。

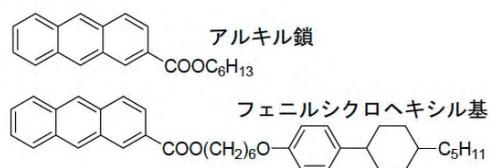


図2 光二量体を形成してもモノマー同様結晶相を示すアントラセン誘導体。

## 2. 本技術の背景

アントラセンモノマーの基底状態に紫外光を照射して光励起すると、青い蛍光を発して基底状態に戻るか、あるいはもう一分子のアントラセンとの間で共有結合を形成して光二量体となる二つの反応過程が知られている。一旦、光二量体を形成すると先ほどと同じ波長の紫外光を吸収しないので、青い蛍光を発しなくなる。このようなアントラセン1分子の性質の変化（蛍光のON-OFF）を光記録に用いる試みはこれまでにいくつか報告されてきた。例えば、アントラセン化合物からなる薄膜に強い強度の紫外光を位置選択的に照射すると、照射部分は光二量体を形成し、未照射部分はアントラセンモノマーのまま残る。次に、光二量化を誘起しない程度の強度の弱い紫外光を照射すると、アントラセンモノマーの部分は蛍光を発するが、光二量体は蛍光を発しないため、パターンとして認識することが出来る。しかし、この光情報記録法においては、情報の読み出しにアントラセンの励起光を用いているために、強度が弱いながらも光二量化反応が進行して徐々に情報が破壊されていくという本質的な欠点がある。このような方法とは対照的に、我々の開発した材料では、アントラセンのバルクとしての状態変化（結晶相-

アモルファス相）を誘起させているために、情報（2つの状態の差）の読み取りにはアントラセンの励起光を用いる必要がない。その結果、非破壊の情報記録読み取りが可能となった。

一方、光によりバルクの状態を可逆的に変化させることができる有機材料としてアゾベンゼン含有液晶材料が提案されてきた。アゾベンゼンのシストランス光異性化反応を利用して材料の液晶相-アモルファス相の変化を誘起している。しかし、アゾベンゼンのシス体は一般的に不安定であり、容易にトランス体に熱戻りしてしまう。そこで、紫外光照射によってアゾベンゼンをトランス体からシス体に光異性化させることにより誘起したアモルファス相を固定化するために、材料の高分子量化や急冷処理などを行う必要があった。このような実情のため、アゾベンゼン含有液晶材料による光パターン（光情報記録）は長期保存には適さないものである。

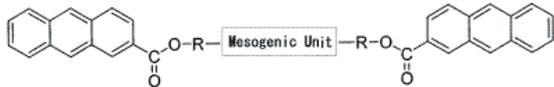
これに対して、我々が開発したアントラセン誘導体から得られる光二量体は、熱的に非常に安定であり、約200℃という高温においてのみモノマーに戻る。従って、アントラセン光二量体が示すアモルファス相は、特に処理を施すことがなくても室温では非常に安定であり、光情報記録の長期保存に適した材料と言える。

### 特許情報

#### 1. 特開 2009-256485 公開平成 21 年 11 月 5 日

(出願平成 20 年 4 月 17 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
ジアントラセンのアモルファスポリマーおよびそのポリマーを用いた光情報記録薄膜材料
- ・ 要約



で示されるモノマーの光重合により合成されるジアントラセンのアモルファスポリマー、その製造方法及びこれを用いた情報記録材料。

#### ◆ 背景

基板となるポリマーそのものの形状変化（ポリマーに添加した色素などの化学変化ではなく）を利用して情報を記録する例として液晶ポリマーを用いた情報記録が報告されている。このうち、アントラセンのように光化学反応の前後で蛍光を出したり、出さなかったりする分子を用いて光記録材料とした場合、記録の読み出しは、ある特定の波長の励起光を照射して出てくる蛍光を測定しなければならない。しかし、読み出しの励起光はしばしば書き込み光と近い波長を有するので記録を破壊してしまうという問題を抱えている。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

液晶性を示さないジアントラセンのアモルファスポリマーに関し、アモルファスポリマーの特性を生かして、透明なポリマーの薄膜において、加熱すればアモルファスポリマーの解重合が生じ、モノマーは元々結晶性あるいは液晶性が良いので解重合が起

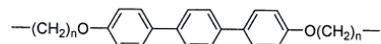
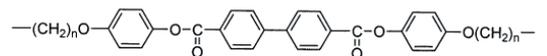
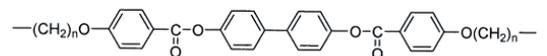
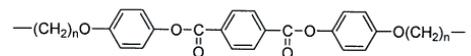
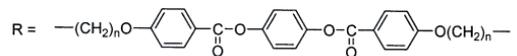
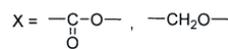
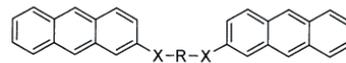
こった部分のみ結晶相あるいは液晶相となり白濁することになる。一方、紫外光を当てればアモルファスポリマーの重合が起こるので、熱をかけながら紫外光照射しなかった部分のみを白濁させることにより情報を記録することができる情報記録材料を提供する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

主鎖型液晶ポリマーのうち、液晶性を示さないジアントラセンのアモルファスポリマーを用いる。

#### 請求項 1

一般式



#### 【化1】

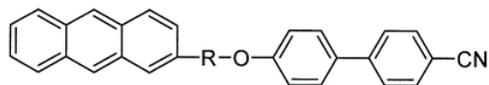
（式中、nは1～20の整数である）で示されるジアントラセンモノマーの光重合により合成されるジアントラセンのアモルファスポリマー。

・ 以下、請求項 2 から請求項 5 は省略。

## 2. 特開2010-6712 公開平成22年1月14日

(出願平成20年6月24日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
アントラセン誘導体及びその二量体、これらを用いた光情報記録体並びに光情報記録方法
- ・ 要約



(式中、nは1～20の整数である)で示されるアントラセン誘導体、その二量体。

## ◆背景

(上記1.と同じ)

## ◆発明が解決しようとする課題

アントラセン誘導体及びその二量体並びにこれらを用いた書き換え可能な光記録メディアに用いることができる光情報記録材料、光情報記録体を提供する。

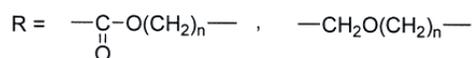
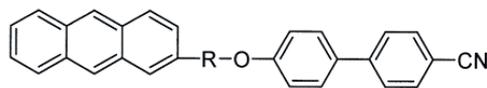
## ◆課題を解決するための手段

光化学反応前の単量体では室温で結晶性であるが、一旦光照射により二量化すると室温において結晶化せずにアモルファス相を示し、得られた二量体を熱あるいは光により再び単量体に戻せることがで

きる有機化合物を用いる。

## 請求項1

一般式



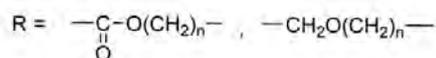
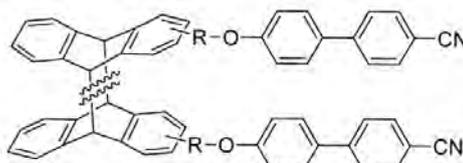
【化1】

(式中、nは1～20の整数である)で示されるアントラセン誘導体。

・ 請求項2は省略。

## 請求項3

一般式



【化3】

(式中、nは1～20の整数である)で示されるアントラセン誘導体の二量体。

・ 以下、請求項4から請求項7は省略。

# エッチングせずにゴム表面にも密着する無電解めっき

## 1 紹介する技術とポイント

難めっき樹脂素材へのエッチングレスめっき技術  
貴金属コロイド触媒による高密着性エッチングレス無電解めっき

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

樹脂部材へのめっきでは、密着性を得るために、表面を荒らすー粗化するーエッチング行程が必要不可欠であり、以下のような課題があった

- ・めっき膜と樹脂の密着性を得るため樹脂表面を粗化する行程が必要。
- ・めっき膜表面が粗く、ワイヤボンディング性、光反射性が劣る。
- ・高精度の微細パターンングが困難。
- ・エッチング行程で強酸、強アルカリを使用するため、生産コストと環境負荷が高い。

表面粗化を行うと、基板の誘電損失特性が低下する。

### 2. 本技術

コロイド触媒を用いることにより、基剤の表面粗化行程の不必要な新たな無電解めっき法で、ポリイミドやエポキシ樹脂等の難めっき素材へ高い密着性のあるめっきが可能となった。

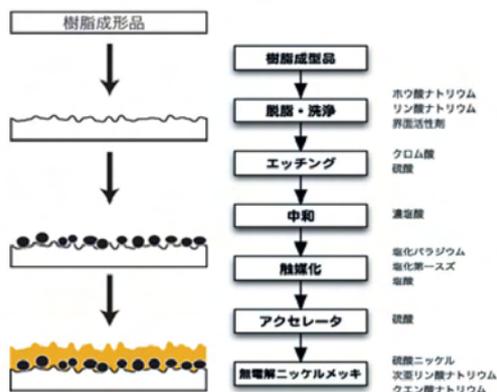
以下のような特長があり、エッチング行程を省くことにより、コストの低減が可能であるだけでなく、電子部品・医療機器の高性能化がもたらされる。

- ・3 nmのPdコロイドを樹脂表面に吸着させることで、高い活性を有するめっき触媒となる。
- ・樹脂表面を粗化せず、熱処理のみで高い密着性が得られるため、めっき膜の平滑性が高く、実装性が良好、かつ、光反射性が高く、高品質デバイスの作製が可能。
- ・有害化学物質を使用しないプロセスであり、環境負荷低減に貢献する。

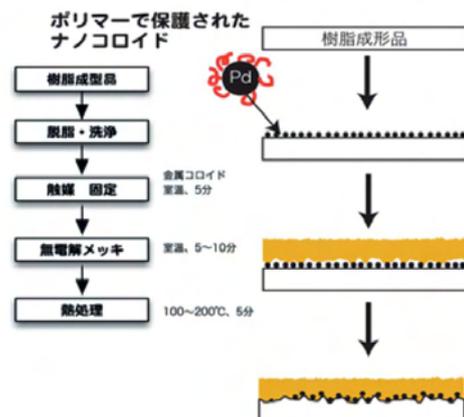


シリコンゴムへのめっき例

### 従来技術 エッチングプロセス



### 新技術 エッチングレスプロセス



### 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・電子部品実装</li> <li>・医療機器</li> <li>・食品を取り扱う器具・装置にも使用可能</li> </ul> |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・量産化</li> <li>・めっき液管理</li> </ul>                               |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・特定の素材へのめっき性</li> <li>・量産化方法</li> </ul>                        |

### 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・高効率めっき用触媒となるコロイドにより、フィルム、粉体、繊維、ゴムなど多様な形態の素材へめっきができる。</li> <li>・シアンフリー無電解金めっき、白金めっき、さらに市販の銅めっき、ニッケルめっき浴による無電解めっきができる。</li> <li>・有害化学物質を使用しないプロセスで、環境負荷低減に貢献できる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・樹脂表面を粗化せず熱処理のみで高い密着性が得られるため、めっき膜の平滑性が高く、実装性が良好、かつ、光反射性が高く、高品質デバイスの作製が可能。</li> </ul>   |

### 5 特許関連情報

- |         |  |
|---------|--|
| ①権利化済特許 | 1. 特許第 4649666 号 無電解金メッキ液  |
| ②出願中特許  | 2. 特開 2010-143127 貴金属粒子が基材表面に存在する物、積層体およびそれらの製造方法<br>3. 特開 2010-047828 無電解メッキの前処理方法および該基材の無電解メッキ方法 |

③試作品・試料提供：有 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門ナノシステム計測グループ（つくば中央）

氏 名：堀内 伸 / Shin HORIUCHI

連絡先：E-mail: s.horiuchi@aist.go.jp

### 概要

無電解メッキの触媒として、粒径数 nm (ナノメートル) の金属ナノ粒子が水中に分散した白金またはパラジウムコロイドを用いる。これにプラスチックなどの基材を浸漬すると、金属ナノ粒子が基材表面に均一に固定化される。ナノ粒子を表面に固定化した基材を、無電解めっき液に浸漬すると、ナノ粒子の触媒作用により、常温、短時間で金属被膜が形成する。

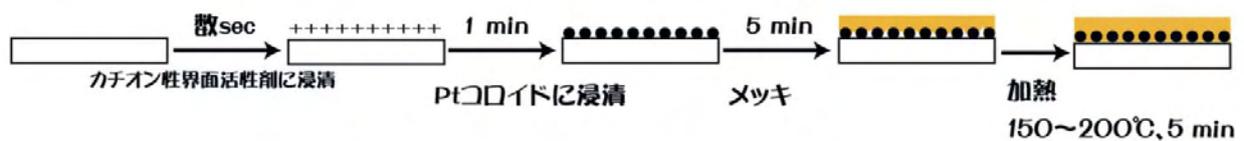
### 1. 技術紹介

無電解めっきは、プラスチック等の絶縁材料や複雑な形状の部品への金属めっき方法として、産業において不可欠な技術である。従来技術では、めっき被膜の密着性を得るための表面処理が必要であり、プラズマ処理や酸化剤による化学処理が行われていた。本研究では、プラスチック基材への前処理なしに高い密着性が得られる無電解めっき法を開発した。

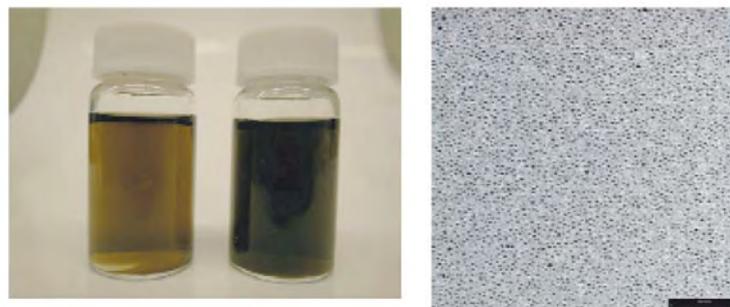
### 2. 特長

ポリマーで保護された貴金属コロイドを無電解めっき用触媒として用いることにより、樹脂基材を

粗化エッチングすることなく高い密着性を得ることが可能であることを見いだした。樹脂基材をカチオン性界面活性剤に浸漬し、表面を正に帯電させると、負に帯電している貴金属コロイド粒子が静電的作用により、表面に吸着する。直径約 3 nm の Pt, Pd ナノ粒子を均一かつ高密度に吸着させることが可能であり、極めて高い触媒活性を示す。めっき後に、樹脂の熔融温度より低い 150 ~ 200℃ で 5 分間熱処理するだけで、高い密着性を得ることができる。PET やカプトンなど平滑な樹脂フィルムへの金、銅めっきでは、界面剥離を起こさない強力な密着力を得ることができる。このような高い密着性は、高分子で保護された金属ナノ粒子が高密度で樹脂/金属界面に介在することにより、強いアンカー効果が得られるためと推測される。



新規エッチングレス無電解めっきプロセス



パラジウム、白金コロイドの外観およびコロイド粒子のTEM写真



シアンフリー金めっき  
塩化金酸/過酸化水素  
後加熱により高密着性



シアンフリー白金めっき  
塩化白金酸/アスコルビン酸  
加熱なしで高密着性  
大きな比表面積



市販浴銅めっき  
後加熱により高密着性

無電解金めっき、白金めっきは、めっき浴に特徴があり、シアン化合物を含まない安全なめっき浴を開発した。また、銅めっき、ニッケルめっきは市販

の一般的なめっき浴を利用することが可能であり、現状プロセスからの変更が容易である。



シリコンゴムへのめっき



微粒子へのめっき



繊維へのめっき

### 3. 本技術の背景

無電解めっき技術において、基材表面の粗化なしに高い密着力を与えるエッチングレスプロセスは、様々な用途において、極めて高いニーズがある。めっき膜の高い光沢性による装飾性の向上、高反射率によるセンサー特性の向上が期待できる。さらに、ク

ロム酸等の規制対象となっている有害化学品の使用量が削減され、環境への影響が軽減される。そのため、活発に研究開発が行われており、UV、オゾン、プラズマ等による化学的 surface 処理法が検討されているが、複雑な形状の部材への処理が難しく、また、設備投資に費用がかかるなどの問題がある。

## 特許情報

1. 特許第4649666号 登録平成22年12月24日  
(出願平成18年7月11日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 無電解金メッキ液
- ・ 要約  
過酸化水素と金(Ⅲ)ハロゲン化塩を含有する無電解金メッキ液。

## ◆背景

従来の無電解金メッキ液の多くは、毒性の強いシアン化金化合物、及び環境に悪影響を与えるホウ素化合物などを用いるため、作業環境や排水処理への負荷が大きい。

## ◆発明が解決しようとする課題

安全で、環境に優しくかつ簡便な組成の無電解金メッキ液を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

還元剤として過酸化水素を用い、水溶性金塩として水溶性の金(Ⅲ)ハロゲン化塩を用いる。

## 請求項1

基材を用意する工程と、該基材上に無電解メッキ用触媒を付着させる工程と、該触媒を付着させた基材を金(Ⅲ)ハロゲン化塩と、該金(Ⅲ)ハロゲン化塩に対して還元剤として作用する過酸化水素とを含有する無電解金メッキ液に浸漬させる工程とを備えたことを特徴とする金メッキ製品の製造方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項5は省略。

2. 特開2010-143127 公開平成22年7月1日  
(出願平成20年12月19日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
貴金属粒子が基材表面に存在する物、積層体およびそれらの製造方法
- ・ 要約  
基材を貴金属ゾル中に浸漬処理する工程、および基材のガラス転移点以上でかつ融点以下の温度で、空気中あるいは不活性ガス雰囲気下において基材を加熱処理する工程を経て貴金属粒子が基材表面に存在する物を製造する。

## ◆背景

貴金属粒子が基材表面に存在する物の製造法は操作が煩雑であり、そのうえ、貴金属粒子の粒度分布が広くなること、貴金属粒子の凝集を起こす、貴金属粒子を効率的に機能させることが出来ない、貴金属粒子の表面への結合が弱いなどの問題がある。

## ◆発明が解決しようとする課題

粒子の一部が基材に埋まった多数の貴金属ナノ粒子が基材表面に存在する物であって、粒子の全ての部分が基材中に埋め込まれた状態の貴金属ナノ粒子は実質的に存在しない物、およびその物をより簡単に製造する方法を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

陽イオン性界面活性剤処理したポリマー表面に貴金属ゾルを接触させて固定化した後、ポリマーのガラス転移点以上でかつ融点以下の温度で加熱する。

## 請求項1

基材表面に粒径が10nm以下の貴金属粒子が存在する物であって、前記貴金属粒子はその粒子の一部分が前記基材中に埋まっており、粒子の全ての部分が基材に埋まっている貴金属粒子は存在しないことを特徴とする貴金属粒子が基材表面に存在する物。

- ・ 以下、請求項2から請求項12まで省略。

### 3. 特開2010-47828 公開平成22年3月4日

(出願平成20年8月25日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
無電解メッキの前処理方法および該基材の無電解メッキ方法
- ・ 要約  
基材を陽イオン性界面活性剤水溶液中に浸漬し、次いで浸漬処理した基材を貴金属ゾル中に浸漬して得られた無電解メッキ用基材を、無電解メッキ液中に浸漬し、無電解メッキ方法にて基材表面にメッキ皮膜を形成させる。

#### ◆ 背景

基材表面へのメッキ皮膜の形成方法として、無電解メッキ法は高分子材料、ガラスなどの導電性ではない基材表面にメッキ皮膜を形成できること、基材表面の窪んだ所にもメッキ皮膜を形成できること等の利点から、多用されているところである。

この方法においてはメッキ皮膜が基材表面に密着していることは重要であるから、メッキ皮膜の密着性を向上させる技術は数多く知られている。

しかし、これまで知られている種々の方法では操作が煩雑であるという不都合さがある。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

より簡単な、しかも、広い範囲の基材に適用できる無電解メッキの前処理方法を提供する。また、より簡単な操作で、しかもメッキ皮膜が基材表面に密着することができる新規な無電解メッキ法を提供する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

陽イオン界面活性剤水溶液中に浸漬した基材を、貴金属ゾル中に浸漬処理した後、無電解メッキ処理する。また、陽イオン界面活性剤水溶液中に浸漬した基材を、貴金属ゾル中に浸漬処理する。

#### 請求項1

基材を陽イオン性界面活性剤水溶液中に浸漬し、次いで前記浸漬処理した基材を貴金属ゾル中に浸漬

することを特徴とする無電解メッキの前処理方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項10は省略。

# ナノメートル透明薄膜の膜厚と屈折率を同時に決める

## 1 紹介する技術とポイント

- ・市販の分光光度計を使用して低コスト、光学モデルも不要で簡単に測定
- ・透明な膜でも測定できる
- ・数 10 nm から数 100 nm の厚さの膜測定

## 2 技術説明

### 1. いままでの技術

数 10 nm から数 100 nm の薄膜の膜厚と屈折率は、分光エリプソメトリー法などにより求められている。

### 2. 本発明

市販の分光光度計に測定用治具と新規に開発したデータ処理ソフトを用いると、基板上に堆積させた薄膜の膜厚と波長依存性のある屈折率とを同時に決定できる。裏面での反射も考慮し透明基板にも対応できる。また基本的には薄膜の光学モデルも必要としない。

### 3. 手順

裸の基板と薄膜を堆積させた基板に対し、測定条件を変えてスペクトル（波長ごとの透過率または反

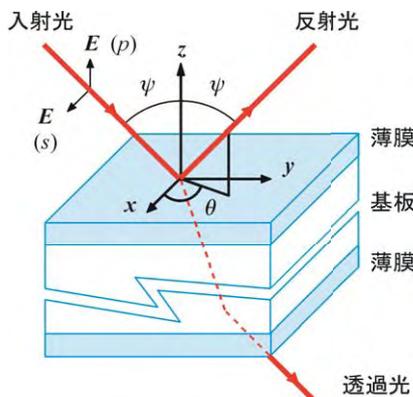


図1 測定条件（入射角 $\psi$ 、アジマス角 $\theta$ 、偏光状態（ $p$ 偏光か $s$ 偏光か）の選択）と測定対象（透過か反射かの選択）を変えて、スペクトルを測定する。図は基板の両側に薄膜が堆積している場合の例。

射率）をいくつか測定する（図1参照）。次に、膜厚と各測定波長における屈折率を推定するパラメータとし、測定データを用いてデータ処理ソフトによるパラメータ推定を行う。この際、薄膜は一般に等方的でないので、面法線方向（ $z$ ）と面内2方向（ $x$ と $y$ ）の屈折率をそれぞれ独立なパラメータとして扱う。また、屈折率を複素数と考え、その実部と虚部を独立なパラメータとして扱う。

### 4. 結果

図2にアラキジン酸カルシウム25層からなるラングミュア・プロジェクト膜に適用した例を示す。

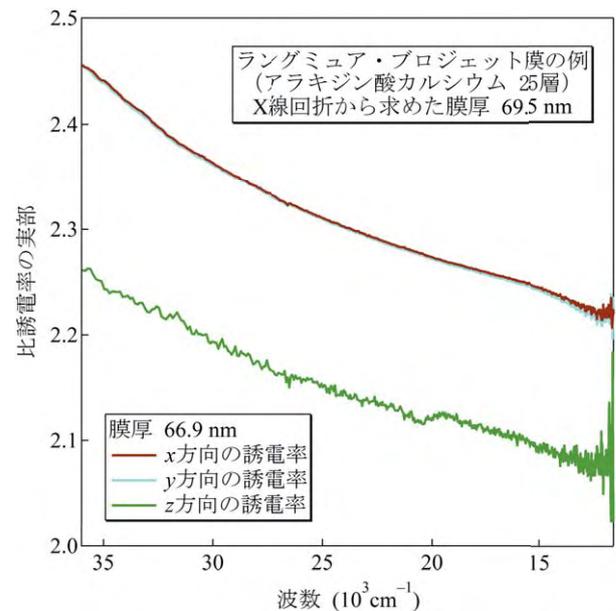


図2 フッ化カルシウム基板の両面に堆積した有機薄膜を本技術で評価。都合により縦軸は比誘電率（=屈折率の平方）としている。比誘電率の虚部は0.002以下と評価された。横軸は図示のため波数（波長の逆数に相当）。

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・ 薄膜計測
  - ・ エリプソメータが使用されている計測分野
- ②事業化に必要な技術
  - ・ 操作者が使いやすく、角度再現性の高い測定用治具の作製
  - ・ 操作者が使いやすいアプリケーションソフトの作成
- ③事業化に必要な検証
  - ・ より多くの試料（特に膜中に特定の配向状態にある色素を含む試料）での実証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 通常の分光光度計に測定用治具とデータ処理ソフトで、測定ができる。（裸の基板と薄膜を堆積した基板を様々な条件で透過率と反射率を測定し、その結果で膜厚と波長依存性のある屈折率及び吸光度とを同時に決定）
  - ・ 基板裏面での反射も考慮すると透明基板に対応できる。（薄膜の物性は基板に大きく影響され、半導体基板や金属基板上で評価しても、透明基板上の薄膜にはその結果が適用できない可能性がある。本発明の価値はここにある。）
  - ・ 基本的に膜の光学モデルを必要としない。（もちろん膜の光学モデルと組み合わせると、より有用性の高い情報を得られる）
- ②目的及び効果
  - ・ 通常の分光光度計に測定用治具とデータ処理ソフトを付加することで、様々な薄膜について、膜厚と波長依存性のある屈折率及び吸光度とを同時に決定できる。
  - ・ 膜の面内方向と法線方向とで屈折率及び吸光度が異なる場合にも対応できる。
  - ・ 膜の光学的性質の評価に留まらず、そこから膜内部における分子配向などを評価できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  - 1. 特許 4635252 ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法および装置
- ②出願中特許
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門（つくば中央）  
 氏 名：池上 敬一 / Keiichi IKEGAMI  
 連絡先：E-mail: k.ikegami@aist.go.jp

### 概要

産総研では、ラングミュア・プロジェクト膜と呼ばれる有機薄膜の評価に関する研究を行っている。このような薄膜の膜厚と波長依存性のある屈折率を同時に決定する方法としては「分光エリプソメトリー」と呼ばれる方法が有力である。しかし、分光エリプソメトリー法は装置が高価な上に、通常はシリコンなど不透明基板上的薄膜にしか適用できない。薄膜の物性は基板に大きく影響されるので、半導体基板や金属基板上的薄膜として評価しても、透明基板上的薄膜にはその結果が適用できない場合がある。そこで、通常市販されている分光光度計を用いることでコストを抑えつつ、透明基板上薄膜の膜厚と波長依存性のある屈折率とを同時に決定する技術を開発した。

### 1. 特長

- ・透明基板上的薄膜に適応しており、また薄膜による光吸収があっても良い
- ・通常の分光光度計がベースなため、分光エリプソメトリー法よりも低コスト
- ・膜の光学モデルが不要である一方、もし光学モデルがあればより有用性の高い情報を得られる

### 2. 本特許の知財権としての問題点

- ・本技術の対象はラングミュア・プロジェクト膜にも有機薄膜にも限らないが、特許の請求範囲がラングミュア・プロジェクト膜への適用に限定されている。

- ・ラングミュア・プロジェクト膜以外の薄膜に本技術の原理を適用するについては、本特許から容易に想到し得るため、新たな特許とすることは不可能と考えられる。(既出版論文もある。)
- ・事業化に当たっては、新たに装置的な工夫も行ってその知財権を獲得することが望ましい。

### 3. 開発の背景

有機薄膜が科学的・工学的観点から注目を集めている。これらの評価では、屈折率（複素屈折率）とその波長依存性は重要である。不透明基板上に堆積させた単分子膜の厚さと波長依存性の屈折率を同時に決定できる分光エリプソメトリー法は、強力な手法である。また、金属基板上に堆積させた膜に関し

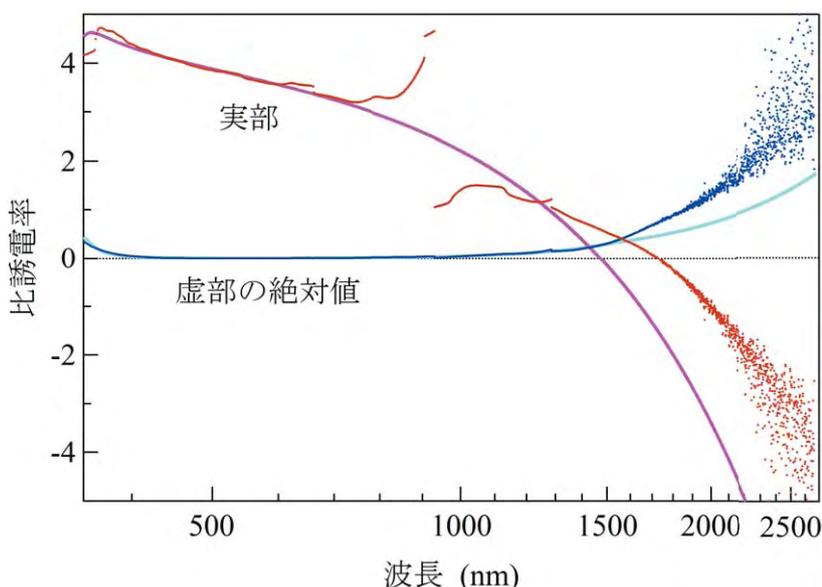


図3 白板ガラス基板の片側に堆積した酸化亜鉛（ガリウムドーパ）薄膜を本技術で評価。膜面内の成分について、実部（赤点）と虚部の絶対値（青点）を図示。1000 nm付近で比較的大きな誤差が生じているが、これは成膜が進むにつれて欠陥が減少するために膜が膜面法線方向に一様ではないことが原因。ピンクと水色の線は、光学モデルを採用して欠陥に起因する問題を回避した場合の結果。

では、表面プラズモン共鳴法も有力な手段となる。これらの方法の正確さは、これらの方法が光学的な位相のずれを測定しているということに起因する。

しかし、有機薄膜の構造と物性は、それが堆積される基板の性状に大きく影響を受ける。透明基板上に堆積された膜の光学的性質も、不透明基板上や金属基板上のそれとは別に決定する必要がある。この点で、これら二つの方法は必ずしも有用性が高くない上、装置が高価である。そこで産総研では、透明基板上薄膜の膜厚と波長依存性のある屈折率とを同時に決定する技術を開発した。本技術は強度測定のみに基づいた方法であるためにこれら二方法ほどの感度はなく、極めて薄い膜には適用できないが、通常の分光光度計に測定治具を付加することでコストを抑えている。

#### 4. 本技術の背景

有機薄膜の評価法の中でも、可視光を用いた透過率や反射率の測定は、特に基本的なものである。しかし、透過率や反射率は、数多くの物理量に複雑に依存している：測定波長での基板の屈折率、測定波長での薄膜の屈折率（膜に吸収がある場合は複素屈折率）とその異方性（膜面法線方向と面内方向での違い）、および、薄膜の膜厚。従って、単に透過率や反射率を、波長を変えて測定しスペクトルを得るだけでは、膜の本質的な物理量/屈折率の波長依存性や異方性を正確に評価できない。

例えば、J会合体と呼ばれる色素会合体を含有したラングミュア・プロジェクト膜は、会合により幅の狭い光吸収帯を示すが、そのピーク付近では屈折率の実部も急激に変化し反射率にも変化が生じる。このため、透過率スペクトルで観察される谷の位置が吸収帯のピークと正確に一致している保証はな

い。また、この膜の場合、J会合体を形成する色素が膜内において一定方向に配向するので、光吸収に異方性が見られる。この異方性を評価するために、光軸に対して基板を傾けた状態で偏光状態（即ち光の振動電場の方向）を変えて透過率を測定することが一般的である。ところが、膜中での振動電場の方向は膜の屈折率の異方性に依存するため、実験で得られた透過率の異方性から色素配向の異方性を定量的に見積ることはむずかしい。

産総研では薄膜の膜厚と波長依存性のある複素屈折率とを同時に決定する技術を開発した。可視光領域と赤外領域における透過率スペクトルの異方性を用いて分子の配向を評価するために、両面光学研磨されたフッ化カルシウム基板上の薄膜を対象とすることが必要であった。また、予め光学モデルを構築することは容易ではなく、光学モデルを必要としない技術とする必要があり、各波長における屈折率自身をパラメータとして扱うこととした。

決定すべきパラメータの数は非常に多いが、最小二乗法を用いればできる。薄膜が異方的で吸収があるとすれば、各波長において屈折率に関するパラメータは6個（ $xyz$ 方向にそれぞれ実部と虚部）、例えば図2に例として挙げたように280 nmから860 nmまで1 nm刻みで測定したデータを基にする場合、屈折率に関するパラメータの総数は $6 \times 581 = 3486$ 個に達する。膜厚というパラメータも加えれば、3487個である。パラメータの数がどんなに多くても、測定データの数それが上回れば、最小二乗法によるパラメータ決定ができる。この例では、偏光状態や入射角、それに透過か反射かを変えて7種類のスペクトルを測定できれば、データの数4067個になる。測定データの数パラメータの数を大きく上回る点がミソになる。

**ラングミュア・プロジェクト膜**：(Langmuir-Blodgett膜) 親水性と疎水性のバランスが適当な両親媒性分子を、揮発性で水に不溶な溶媒で希釈して広い水面上に展開すると、単分子の厚さの膜が形成される。Langmuirは、この分野の実質的な創始者でノーベル賞を受賞している。水面を狭めることで単分子膜を圧縮して固体状態としたのち、ガラス等の固体の基板を、水面を通過して上下させることで、単分子膜をその基板の上に次々と移し取ることができ、できた膜を単分子累積膜、あるいは開発者の名を取ってLangmuir-Blodgett膜（略してLB膜）という。

### 特許情報

#### 1. 特許第4635252号 登録平成23年2月23日

(出願平成17年2月2日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法および装置
- ・ 要約  
入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第1のステップと、入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2のステップと、第1のステップと同じ条件で基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第3のステップと、第1のステップと同じ条件で試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4のステップと、各ステップで得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散誘電率を共に決定する第5のステップとからなる。

#### ◆背景

ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜のような有機薄膜の構造と物性は、それが堆積される基板の性状に大きく影響されうる。したがって、透明基板上に堆積された膜の光学的性質も、不透明基板上や金属基板上のそれとは別個に決定されなければならない。エリプソメトリーは、原理的にはそのような目的にも使用できる。しかし、基板内部での多重反射が影響して反射光の光学的位相を乱すので、測定精度の低下が懸念される。通常の反射型エリプソメトリーに加えて透過型エリプソメトリーによる測定も行えばその問題も解決されうるが、複雑な光学系を必要とするようになる。

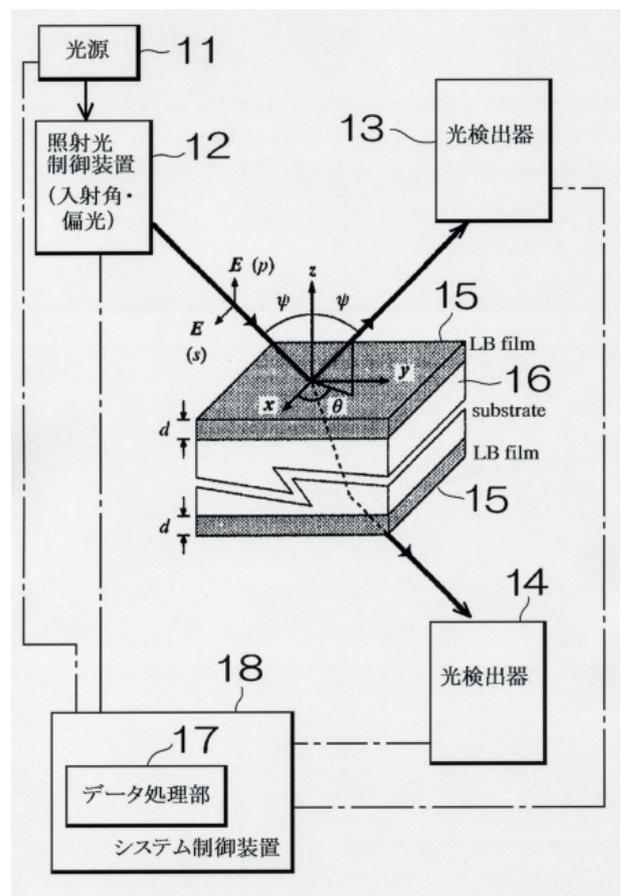
#### ◆発明が解決しようとする課題

透明基板上に堆積させた透明膜や吸収膜の誘電率

テンソルと膜厚を同時に決定できるように改良したラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第1の測定手段と、入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2の測定手段と、第1の測定手段による測定と同じ条件で基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第3の測定手段と、第2の測定手段による測定と同じ条件で試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4の測定手段と、各測定手段により得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定するデータ処理手段とを備える。

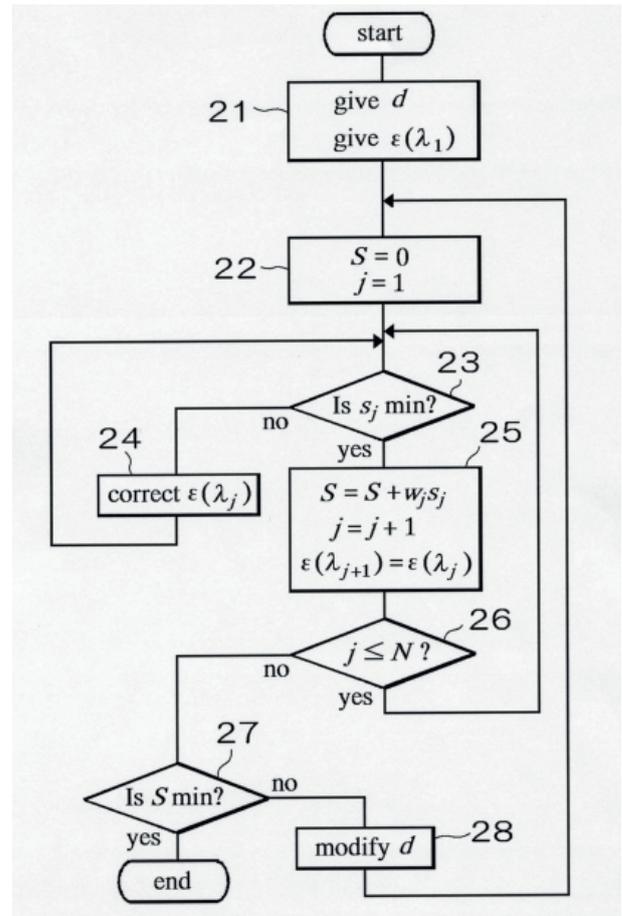


## 請求項1

基板両面に同一の厚さで付着されているラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定する方法であり、入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第1のステップと、入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2のステップと、前記第1のステップと同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第3のステップと、前記第2のステップと同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4のステップと、上記の各ステップで得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と電磁波が可視光となる周波数領域である光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定する第5のステップとからなることを特徴とする膜厚と誘電率分散の同時決定方法。

## 請求項2

基板両面に同一の厚さで付着されているラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定する装置であり、入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第1測定手段と、入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2測定手段と、前記第1測定手段による測定と同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して



測定データを得る第3測定手段と、前記第2測定手段による測定と同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4測定手段と、上記の各測定手段により得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と電磁波が可視光となる周波数領域である光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定するデータ処理手段とを備えることを特徴とする膜厚と誘電率分散の同時決定装置

# さわった物体の材質がわかる 触覚センサ

## 1 紹介する技術とポイント

接触の瞬間に硬さ・柔らかさを評価し接触物を認知する触覚センサ  
極めてシンプルな構成と原理、ロボット用知能形成システムに利用可能

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

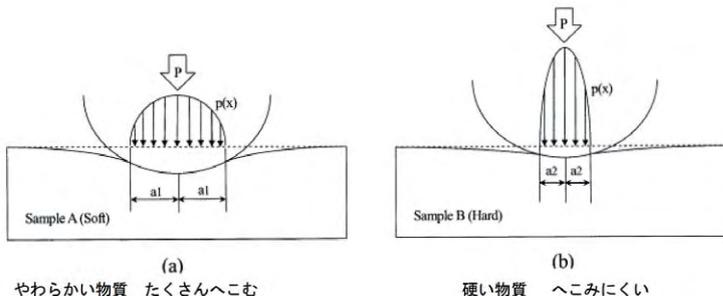
物体と接触する機械類、例えば、(1) 人支援型ロボット、(2) 義手・義指・義肢、(3) 診察用の触診器、(4) 医療分野における低侵襲手術やバイオ分野における細胞操作用マニピュレータ、(5) 各種工業の硬さ柔らかさ検査器などでは、接触物体の材質・性状などが大変重要な情報である。感圧式のセンサを利用したもので、接触しただけでは、接触した物質が何であるかは、わからなかった。

### 2. 本技術

物質・物体の変形抵抗性である硬さ柔らかさをリアルタイムに検出し、素材を推定できる触覚センサにより、ヒトの触覚を代替する技術に貢献する。

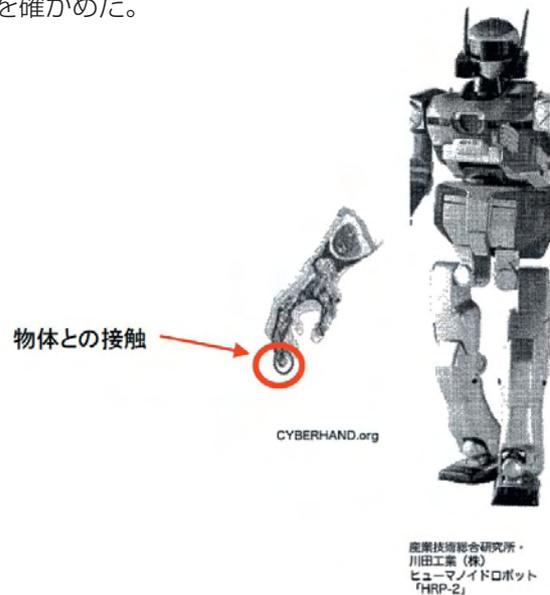
本発明の触覚センサの原理: **模式図**の右側には硬い物体が、左側には柔らかい物体が描かれている。ここでは接触中心に発生する垂直応力の最大値 $P_0$ が同一となる負荷条件にしている。その接触円内の接触応力分布は、 $r$ を接触円の半径方向の距離として $P_0(1-(r/a)^2)^{-1/2}$ と書け、左側の柔らかい物体の場合は接触面積が広いぶんなだらかとなり、一方の硬い物体(右側)では鋭い分布となる。

このことは、ある定められた条件(圧力)で接触



した際には、接触物に発生する応力あるいは歪み分布が対象物の硬さ(変形に対する抵抗特性)に応じて決まる。逆に、応力あるいは歪み分布の計測から対象物の硬さを推定できる。

模擬実験では**下図**のようにボウル状の弾性接触子内部にひずみゲージを複数配置し、触覚センサを構成した。測定結果から、硬さパラメータを計算し、実際の物質との相関を演算した。この硬さパラメータを使って柔らかい物体(溶けたキャラメル)から極めて硬い物体(多結晶セラミックス)までの幅広い材料系に対して、この方法により判別できることを確かめた。



ボウル状接触子  
ひずみゲージ2  
ひずみゲージ1  
測定物

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・人支援型ロボットの指先に装着される触覚センサ
  - ・ヒトの「しこり」や「こり」を触診する医療器具用センサ
- ②事業化に必要な技術
  - ・触覚センサ本体を構成する弾性体の選択と歪み検出方式の最適化
  - ・硬さデータベースの構築
- ③事業化に必要な検証
  - ・接触に起因する歪みと温度変化による歪みとの分離
  - ・実用化を視野に入れた耐久性テスト

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・センサの変形挙動（歪み分布や応力分布）が接触対象物の機械的特性に依存することを利用した新しい原理の触覚センサ。
  - ・センサの変形挙動を歪み分布として近似することにより、接触対象物の硬さ・柔らかさを定量できるアルゴリズムであり、カセンサによる接触力の絶対値計測は必要としない。
  - ・センサの歪み分布を近似するのに必要な計測ポイントは最低2点（接触中心とそれ以外の2点）で良く、極めてシンプルかつ安価に触覚センサを構成することが可能である。
- ②目的及び効果
  - ・触覚センサを人支援型ロボットなどの指先に装着することにより、ロボットが物体に接触あるいは把持する動作の瞬間に、接触物体の硬さ・柔らかさ（変形のし易さや「ねばねば」の度合い）といった分析機能を持たせることができる。
  - ・視覚情報に物体の材質や性状を触ることから得た触覚情報を加えることはヒトが行っている行動と同様な手法であり、ロボットの知能獲得に有益である。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  - 1. 特許第 4632202 号 「触覚センサ」
- ②出願中特許
  - 2. 特開 2008-281407 「触覚センサ素子」
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：サステナブルマテリアル研究部門（つくばセンター）  
 氏 名：宮島 達也 / Tatsuya MIYAJIMA  
 連絡先：E-mail: t.miyajima@aist.go.jp

### 概要

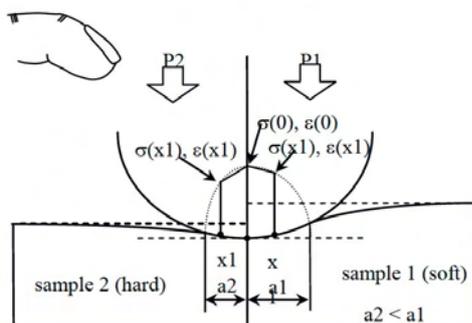
産総研では、人支援型ロボットで用いる触覚センサのうち、接触対象物の材質を瞬時に認知できるセンシング技術を研究開発してきた。今回、開発した技術により、ロボットの指の曲面上の2点の弾性接触変形から接触対象物の硬さ・柔らかさを定量し、材質を見分けることができるようになった。

### 1. 特長

1. ロボットハンドが接触物を把持すると同時に力学的特徴を触覚センサの変形として転写し、その変形様式が材質の弾性特性や粘弾性特性に依存することを利用して接触物の硬さ・柔らかさを分析する、いわゆる、「定性分析」する機能に焦点を当てたことが最大の特徴である。
2. センサの変形挙動を最低2点の歪み情報から近似できるためセンサ構成は簡素である
3. 接触によってどのように変形するのかという変形挙動を検出する手法は人と同じ原理に基づくと考えられ、ロボットにヒトと同じ知覚を形成させることが可能になると考えられる

### 2. 原理

硬さの異なる二種類の対象物に触覚センサを接触させた**模式図**で説明する。模式図の右側には柔らかい物体、左側には硬い物体が描かれており、接触中心に発生する垂直応力の最大値 $p_0$ が同一となる負荷条件になっている。その接触円内の接触応力分布は、 $r$ を接触円の半径方向の距離として $p_0(1-(r/a)^2)$



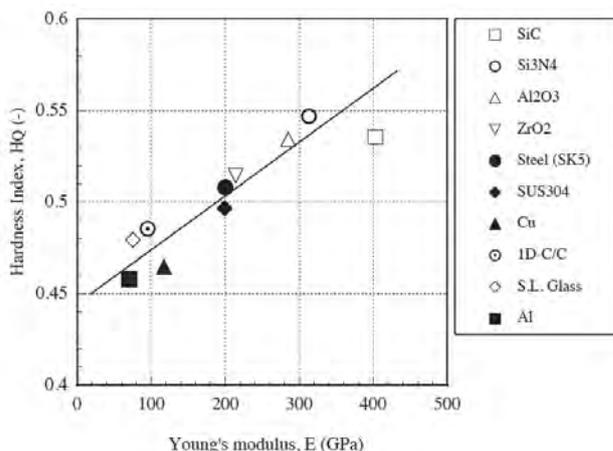
$-1/2$ と書け、右側の柔らかい物体の場合は接触面積が広いいためなだらかとなり、一方の硬い物体（左側）では鋭い分布となる。ある定められた条件で接触した際には、接触物に発生する応力分布あるいは歪み分布が対象物の硬さ（変形に対する抵抗特性）に応じて一義的に定まること、逆に、応力分布あるいは歪み分布の計測から対象物の硬さを推定できる。この変形に対する抵抗特性を示す指標として、硬さパラメータ $H_Q$ を定義する。

$$H_Q = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_0}$$

この硬さパラメータは接触中心における歪み $\epsilon_0$ と中心から離れた位置( $x_1$ )での歪み $\epsilon_1$ を用いて、接触中心近傍の歪み分布（応力分布）の勾配を近似しており、数値の大きいものほど鋭い分布であること、すなわち硬い物体であることを示す。

ヤング率 $E$ が既知である無機素材を用いたモデル実験をおこなった。硬さパラメータ $H$ とヤング率 $E$ との良い相関関係が得られた（左図）。

さらに、柔らかい物体（溶けたキャンディ）から



極めて硬い物体（多結晶セラミックス）までの幅広い材料系に対して硬さパラメータを評価したところ、それぞれの硬さが分離できる程の分解能を有することを確かめた（下図）。

### 3. 本技術の背景

人支援型ロボットは既に実証試験の段階に入っており、現実の社会生活の中で実用化される日も近い。ロボットがその活動の場を機械工作工場から人間の生活空間に移した場合、接触すると予想される物体の種類は格段に増加する。この多種多様な対象物を認識するために、触覚センサは、先進的かつ高機能なものが必要とされる。

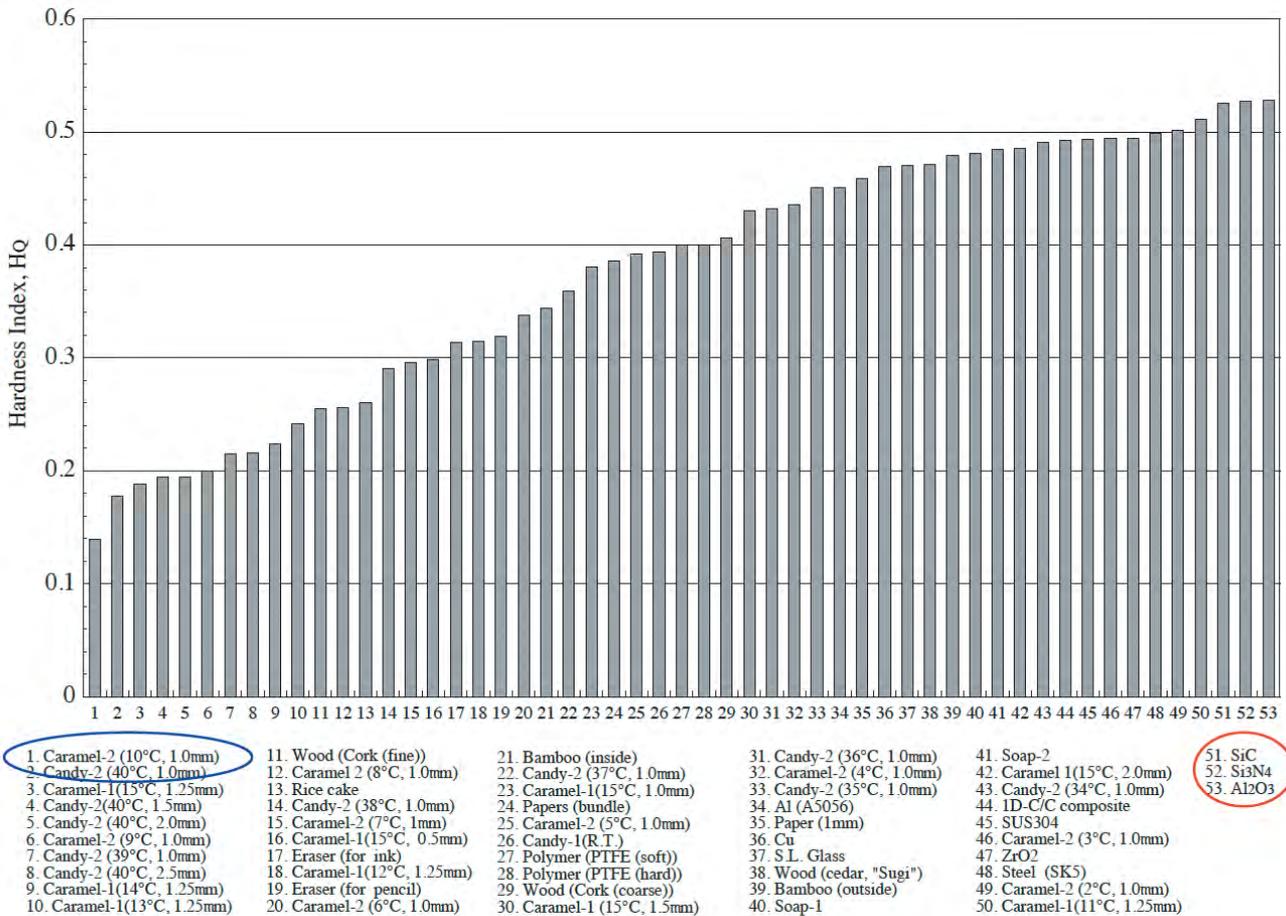
これまでに開発されてきた触覚センサは、構造体の全体あるいは一部が弾性的に変形することを利用したものが多く、これまでの触覚センサの機能は、

物体と触覚センサとの接触の際に発生する「接触力」、「接触力の分布」、「接触の面積（広がり）」「滑り開始」といった情報を提供するに留まっていた。従来の触覚センサは次の2つに大別できる。

(1) 人工皮膚としてロボットの全身をまとうことでヒトの皮膚を代替し、身体のどこで接触したかという位置の同定やその力の大きさ・方向を検出する皮膚感覚の作用をするセンサ

(2) 主にロボットの手や指に装着し、接触の力の大きさ・方向や摩擦係数を検出することで、「把持の動作」における「なめらかさ」や「器用さ」、「敏感さ」を助ける作用をするセンサ。

これに対し本発明の触覚センサは、接触の対象物に関する情報を獲得し、材質などを認知することを目的として開発された従来の分類に属さない新規な第3の技術分類を形成するものである。



### 特許情報

1. 特許第4632202号 登録平成22年11月26日

(出願平成17年7月6日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 触覚センサ

・ 要約

対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を検出する少なくとも2個の検出素子を有することを特徴とする触覚センサ、対象物と接触することによって球面あるいは非球面もしくは非平面からなる曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を異なる2点の歪みあるいは応力値から検出する検出素子を有する上記の触覚センサ。

#### ◆ 背景

医療用、介護用ロボットなどの人協調型ロボットあるいは産業用ロボットなどの指先には、人の指先の皮膚と同様に物体との接触を通して感知情報を収集する機能（センシング機能）を兼ね備えることが望まれる。また、医療分野における低侵襲手術やバイオ分野における細胞操作において、小型な簡易な構造が必要である。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

物体との接触の瞬間に材質を知覚する機能を有し、しかも構造が簡単な新しいタイプの触覚センサを提供する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

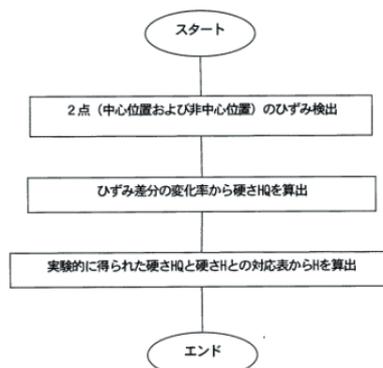
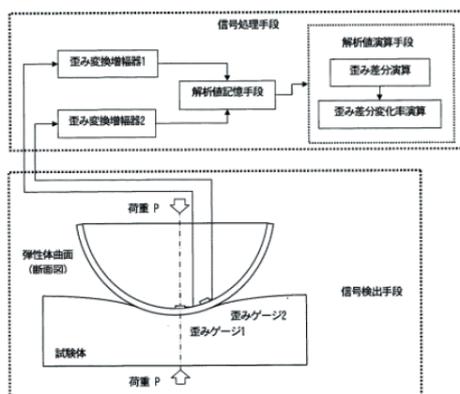
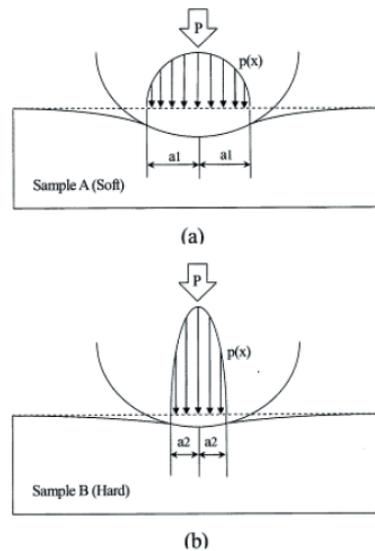
接触材の曲面形状が変形する仕方と接触面寸法の大きさが、接触荷重と互いの材質（弾塑性的特性）によって決まることを原理として、既知材質で構成されたセンサを用い、センサの変形を定量的に計測することによって接触材の材質を知覚する。

#### 請求項1

センサ表面が接触対象物と接触することによって該センサ表面の曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布に基づくセンサの変形を検出する少なくとも2個の検出素子を有する触覚センサであって、

既知材質で構成されたセンサを用い、センサの変形を定量的に計測することによって接触対象物の材質を認知する機能を付与したことを特徴とする触覚センサ。

- ・ 以下、請求項2から請求項8は省略。



## 2. 特開2008-281407 公開平成20年11月20日

(出願平成19年5月9日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 触覚センサ素子

## ・ 要約

内外表面が球面である球殻の構造を持ち、その球殻の外表面が対象物と接触した際にその内面に取り付けた歪みゲージによって異なる3ヶ所の変形を計測する触覚センサであって、対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を検出する少なくとも3個の検出素子を有し、かつこれらの検出素子の測定信号である球面変形信号を利用して曲面の中央が接触中心となるように調整する軸心調整機能を有することを特徴とする触覚センサ、対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を検出し、接触中心と検出素子との相対位置を調整する軸心調整機能を有する上記触覚センサ。

## ◆ 背景

対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を少なくとも2個の検出素子で近似する触覚センサは、人の指先と同様に触覚情報の計測をリアルタイムで行うセンシング機能を有しており、物体の材質など定性的分析を接触の瞬間に可能にする。しかし、触覚センサの検出信号を正しく解析できるようにするためには、触覚センサの検出素子を最適な位置に配置する必要があるが、従来の触覚センサでは、そこまでの配慮がなされていない。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

物体との接触の瞬間に検出素子と接触点との相対位置関係を調整しながら、材質を知覚する機能を有し、しかも構造が簡便な新しいタイプの触覚センサを提供する。

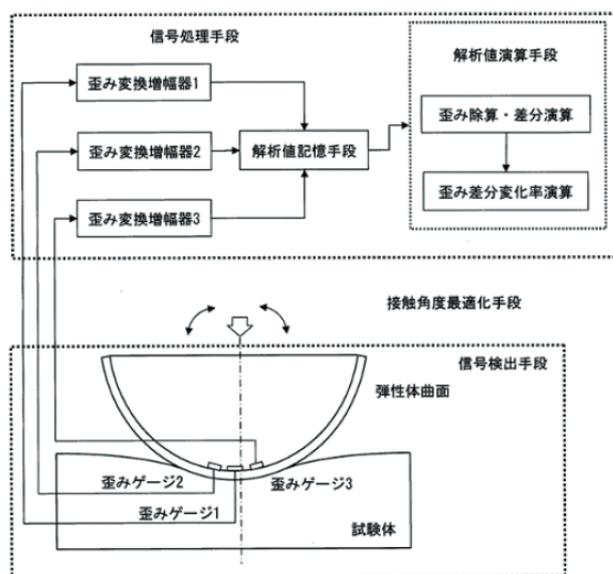
## ◆ 課題を解決するための手段

内外表面が球面である球殻の構造を持ち、その球殻の外表面が対象物と接触した際にその内面に取り付けた歪みゲージによって異なる3ヶ所の変形を計測する触覚センサであって、対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を検出する少なくとも3個の検出素子を有し、かつこれらの検出素子の測定信号である球面変形信号を利用して曲面の中央が接触中心となるように調整する軸心調整機能を有する。

## 請求項1

内外表面が球面である球殻の構造を持ち、その球殻の外表面が対象物と接触した際にその内面に取り付けた歪みゲージによって異なる3ヶ所の変形を計測する触覚センサであって、対象物と接触することによって曲面に生じる歪み分布、もしくは応力分布を検出する少なくとも3個の検出素子を有し、かつこれらの検出素子の測定信号である球面変形信号を利用して曲面の中央が接触中心となるように調整する軸心調整機能を有することを特徴とする触覚センサ。

- ・ 以下、請求項2から請求項11は省略。



# ガスで切替 調光ミラー

## 1 紹介する技術とポイント

鏡（ミラー）状態と透明状態を雰囲気ガスで切替できる調光ミラー  
透明状態では無色性と高い可視光透過率（60%）を両立  
オフィスビルの窓材として用いることで、冷房負荷を大幅に低減!!

## 2 技術説明

### 1. 背景

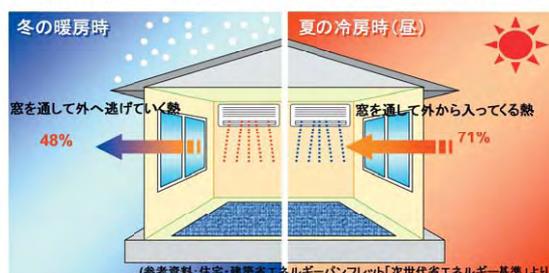
冷暖房時のエネルギーの一番の問題は、右のシミュレーションにあるように、窓からの熱の出入りと考えられる。

### 2. 本技術

鏡の状態と透明な状態を切り替えることができる「調光ミラー」を用いた複層窓ガラスは、通常の透明な複層窓ガラスと比べて30%以上の冷房負荷低減効果があり、建物や自動車の省エネ型窓ガラスとして、その実用化が期待される。

我々が開発した調光ミラーは、マグネシウム・カルシウム合金を用い、マグネトロンスパッタ装置を用いてガラス板上に金属マグネシウムと金属カルシウムを同時にスパッタして、厚さ約50ナノメートル（nm）のマグネシウム・カルシウム合金薄膜

#### □ 1992年の基準で建てた住宅モデルの熱の出入りのシミュレーション



窓は、可視光の出入り口だけでなく、熱の大きな出入り口となっている。

➡ このエネルギーロスを少なくすることができれば、冷暖房効率を著しく向上させることができる。

を蒸着させ、さらに真空中でごく薄く（約4 nm）パラジウムをスパッタ・蒸着して作製した。

ガラス上の薄膜は、作製時は銀色の鏡状態であり、酸素を含まず水素を含んだ雰囲気にならすと透明になり、逆に水素を含まず酸素を含んだ雰囲気にならすとまた鏡状態に戻るという変化を示す。これを利用すると下図に示すように、鏡/透明状態になる。

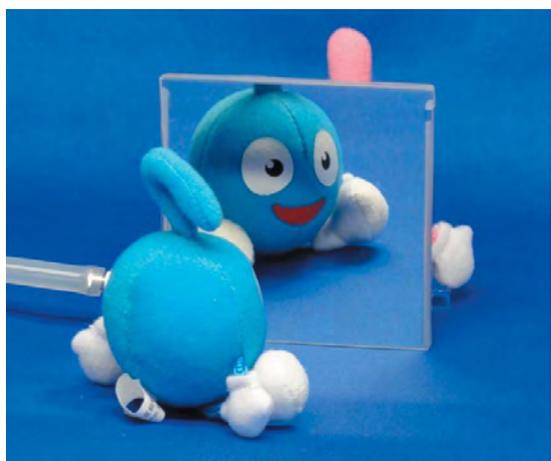


図 マグネシウム・カルシウム合金薄膜を用いた調光ミラー（左：鏡状態、右：透明状態）

## 3 製品化に必要な課題

## ①目標とする市場技術分野

- ・建物用窓ガラス
- ・自動車用窓ガラス
- ・デコレーション材料（壁材・家具・おもちゃ）

## ②事業化に必要な技術

- ・鏡状態と透明状態との間のスイッチングの繰り返し耐久性の向上
- ・水素ガスおよび酸素ガス供給システムのサッシへの導入技術

## ③事業化に必要な検証

- ・耐候性の検証
- ・水素ガスおよび酸素ガス供給システムを使ったスイッチングの検証

## 4 研究成果の特長

## ①ポイント

- ・鏡状態と透明状態の切り替えができる調光ミラーをマグネシウムとカルシウムの合金薄膜を用いて実現した。
- ・透明状態で無色性と高い可視光透過率（60%）を両立した。

## ②目的及び効果

- ・オフィスビルの窓材として用いることで、冷房負荷を大幅に低減できる。

## 5 特許関連情報

## ①権利化済特許

- 1.特許第3968432号 マグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた調光ミラーガラス
- 2.特許第4628836号 反射調光エレクトロクロミック素子およびその製造方法

## ②出願中特許

- 3.特開2010-066747 反射型調光素子、並びに、反射型調光素子を用いた反射型調光部材及び複層ガラス

## ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：サステナブルマテリアル研究部門環境応答機能薄膜研究グループ（中部センター）

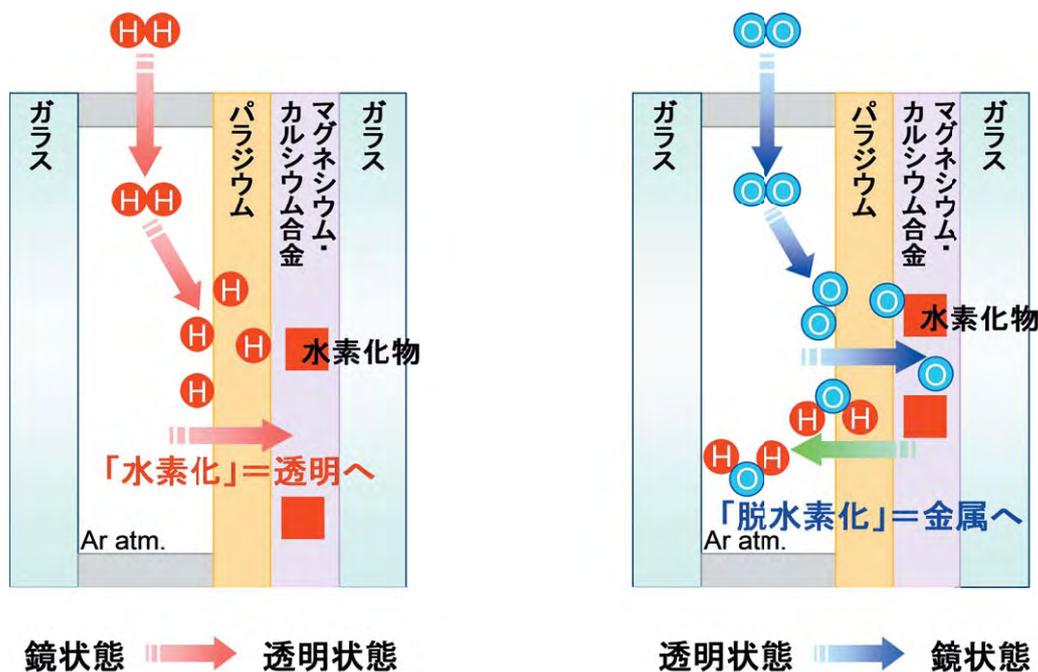
氏 名：山田 保誠 / Yasusei YAMADA

連絡先：E-mail: yasusei-yamada@aist.go.jp

### 概要

- ・ 鏡 / 透明状態の切り替えができる調光ミラーを、マグネシウムとカルシウムの合金薄膜を用いて実現
  - ・ 透明状態では無色性と高い可視光透過率（60%）を両立
- これらを、オフィスビルの窓材として用いることで、冷房負荷を大幅に低減可能となる。

### 調光ミラーのスイッチング原理



水素/酸素ガスにさらすことによって鏡/透明に変化する調光ミラー特性を示す薄膜は、ペアガラスの内側すなわち密閉された空間側に形成されている。これらのガスは外部からボンベで導入するのではなく、内部の少量の水を使い電気分解によって発生させる。電気分解のシステムはサッシに内蔵可能なサイズで、1.5V 10 mA ぐらいの電源で駆動させることができる。ペアガラスの間は、通常Arにより1気圧にしており、水素/酸素の導入により鏡/透明に変化する。

条件にもよるが、水素4%になると10-15秒ほど

で透明になり、酸素4%になると5分程度で、鏡状態に変わる。一旦変化するとそのガス分圧を維持することで、エネルギーの供給なしに、その状態を維持できる。

右ページの図に示すように、このマグネシウム・カルシウム合金を用いた調光ミラー用薄膜材料の透明状態における光学特性は、可視光透過率が60%で、着色も認められない。従来の、少し黄色みが残るマグネシウム・ニッケル合金材料や可視光透過率の低いマグネシウム・チタン合金材料と比較して非常に良好な光学特性を持つことが確認された。



図 調光ミラー用薄膜材料の透明状態における比較

左：マグネシウム・ニッケル合金（黄色みがある、可視光透過率50%）  
 中：マグネシウム・チタン合金（無色、ただし可視光透過率30%）  
 右：今回開発したマグネシウム・カルシウム合金（無色、可視光透過率60%）

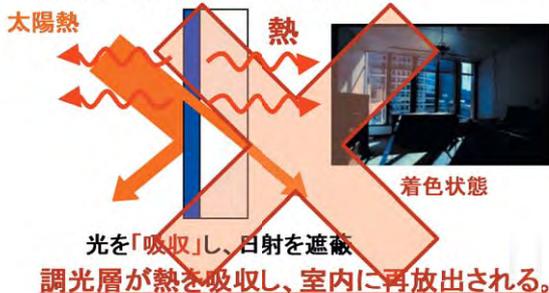
## 1. 本技術の背景

この技術を生み出す背景となったのは、冷暖房時のエネルギーの問題である。冷暖房時のエネルギーの一番の問題は、窓からの熱の出入りであると考えた。

このためには、今までの吸収型の調光ガラスではなく、反射型調光ミラーができれば、そのエネルギーロスは、非常に少なくなることが予想できる。これを実現するべく、我々は研究開発を進めている。

### □ 吸収型調光ガラス

- 外気温が高いときや日射が強いとき



- 外気温が低いときや日射が弱いとき、



### □ 反射型調光ガラス(調光ミラー)

- 外気温が高いときや日射が強いとき



調光層の熱の吸収が少ないため、省エネルギー効果が高い。

- 外気温が低いときや日射が弱いとき、



### 特許情報

#### 1. 特許第3968432号 登録平成19年6月15日

(出願平成15年3月13日)

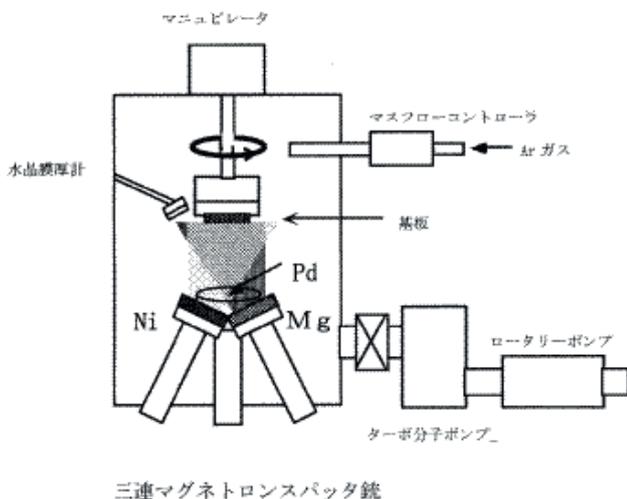
- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
マグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた調光ミラーガラス

#### ◆背景

このような、鏡の状態と透明な状態に変化する材料は長らく見つかっていなかったが、1996年にオランダのグループにより、イットリウムやランタンなどの希土類の水素化物が、水素により鏡の状態と透明な状態に変化することが発見され、このような材料は「調光ミラー」と命名された。しかし、この調光ミラーは、材料として希土類元素を用いるため、窓のコーティングなどに用いる場合、資源やコストに問題があった。

#### ◆発明が解決しようとする課題

元スパッタリング法によってマグネシウムとニッケルの組成を様々に変えて成膜を行い、その調光ミラー特性の評価を詳細に行った結果、透明時の透過率の高い、新たな組成 $MgNi_x$  ( $0.1 < x < 0.3$ ) の存在することを発見し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。



#### ◆課題を解決するための手段

(1) 基板の上に成膜されたマグネシウム・ニッケル合金薄膜及び触媒層の少なくとも2層のコーティング層を有するマグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた調光ミラー材料であって、

¶ 85 (a) マグネシウム・ニッケル合金薄膜の組成が $MgNi_x$  ( $0.1 < x < 0.3$ ) である、

¶ 86 (b) 上記薄膜の表面に触媒層が形成されている、

¶ 87 (c) 任意の構成として、上記触媒層の上に保護層が形成されている、

¶ 88 (d) 室温 ( $20^{\circ}C$  付近) で水素化によって透明状態になるクロミック特性を有する、

¶ 89 (e) 室温から $100^{\circ}C$ までの温度領域で脱水素化によって鏡状態になるクロミック特性を有する、ことを特徴とする調光ミラー材料。

・ 以下、請求項2から請求項12まで省略。

#### 2. 特許第4628836号 登録平成22年11月19日

(出願平成17年3月24日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
反射調光エレクトロクロミック素子およびその製造方法
- ・ 要約  
基板と、反射調光層と、触媒層と、酸素移動防止層とを有する、反射調光エレクトロクロミック素子。

#### ◆背景

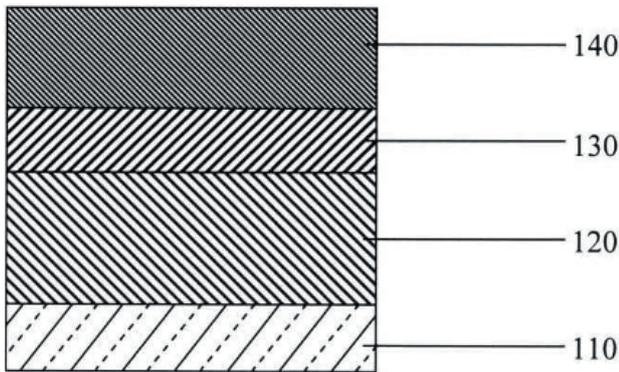
光及び熱の出入を制御できる調光ガラスが開発されている。調光ガラスで用いられる調光方式として電流・電圧の印加により可逆的に透過率が変化する材料を用いたエレクトロクロミック素子がある。ここで、建物や車両用ガラスに好適なエレクトロクロミック素子としては、それを構成する材料全てが酸化タングステンのような固形であることが望ましい。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

マグネシウムおよびニッケルを含む合金からなる反射調光層を有する反射調光クロミック素子におけるマグネシウムの酸化を防止する。

## ◆ 課題を解決するための手段

基板上に形成されたマグネシウムおよびニッケルを含む合金からなる反射調光層と、反射調光層上に形成された触媒層とを有する素子において、触媒層上に形成された酸素移動防止層を設ける。



## 請求項 1

基板と、前記基板上に形成されたマグネシウムおよびニッケルを含む合金からなる反射調光層と、前記反射調光層上に形成された触媒層と、前記触媒層上に形成された酸素移動防止層とを有する、反射調光クロミック素子。

- ・以下、請求項 2 と請求項 13 は省略。

## 3. 特開 2010-66747 平成 22 年 3 月 25 日

(出願平成 21 年 5 月 20 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 反射型調光素子、並びに、反射型調光素子を用いた反射型調光部材及び複層ガラス
- ・ 要約 水素化による透明状態と脱水素化による反射状態との間で状態が可逆的に変化するクロミック特性を有する調光層と、調光層における水素化、

脱水素化を促進する触媒層とを備える反射型調光素子において、調光層は、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち 1 種以上の金属と、マグネシウムとの合金からなる。

## ◆ 背景

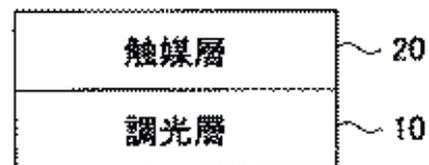
1996 年にオランダのグループにより、イットリウムやランタンなどの希土類の水素化合物が、水素により鏡の状態と透明な状態に変化する材料（調光ミラー）が発見されている。ここで、調光ミラーに用いる材料としてはマグネシウム・ニッケル合金やマグネシウム・チタン合金がある。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

透明状態において、無色に近い状態であって、且つ、高い光透過率を有する反射型調光素子を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

クロミック特性を有する調光層と、触媒層とを備える反射型調光素子において、調光層にカルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち 1 種以上の金属と、マグネシウムとの合金を用いる。



## 請求項 1

水素化による透明状態と脱水素化による反射状態との間で状態が可逆的に変化するクロミック特性を有する調光層と、前記調光層における水素化、脱水素化を促進する触媒層とを備える反射型調光素子において、前記調光層は、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムのうち 1 種以上の金属と、マグネシウムとの合金からなる反射型調光素子。

- ・以下、請求項 2 から請求項 15 まで省略。

# 電気で切替 調光ミラー

## 1 紹介する技術とポイント

電氣的に鏡と透明状態を切り替える調光ミラーデバイスの開発  
数ボルトの電圧印加により鏡と透明状態を切り替え可能  
可視光、赤外光など幅広い電磁波の波長領域で透過率と反射率を制御

## 2 技術説明

### 1. 背景

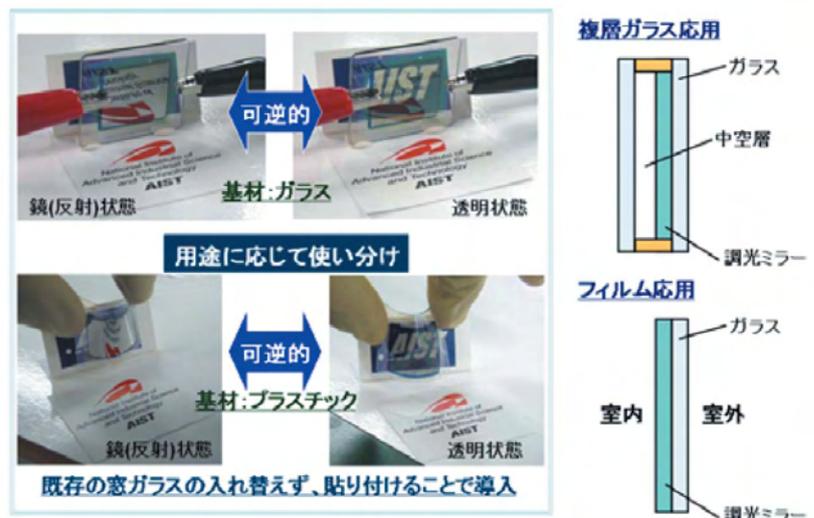
一般住宅・ビル等の窓材や自動車・バス・電車・航空機など移動用車両の窓材に使用すれば、その切り替えを用いて特に大幅な冷房負荷軽減効果が期待できる。



### 2. 本技術

反射型調光（調光ミラー）デバイスは、数ボルトの電圧印加により電氣的に光（電磁波）の透過率と反射率を切り替える。調光ミラーデバイスは、ガラスやプラスチック（樹脂）シートなど透明基材上に形成した多層薄膜からなり、初期状態は鏡（反射）状態を示す。

主要な材料が表面に形成した厚さ数10ナノメートルのマグネシウム系合金を用いた金属薄膜（調光ミラー層）であり、電圧を印加すると下層に蓄えられている水素イオンが調光ミラー層に導入され、調光ミラー層が水素イオンとの化合物を形成する。この化合物は、透明状態を示すため、薄膜中への水素イオンの出し入れによ



り、上図のように金属に由来した鏡（反射）状態と化合物に由来した透明状態を可逆的に切り替えることができる。切り替えは電圧のプラスマイナスの極性に依存し、メモリ性もあるため切り替え時のみ電力を使用する。

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・省エネルギー窓ガラス（調光ガラス）として、住宅・ビル・自動車・電車・バス・航空機の窓材
  - ・光学特性切り替えデバイスとして、光学素子、情報端末など電気電子デバイス
- ②事業化に必要な技術
  - ・薄膜作製技術（スパッタ法や蒸着法などにより薄膜形成可能）
- ③事業化に必要な検証
  - ・生産性（用途、性能に応じたサイズ、コストなど）
  - ・性能安定性（用途に応じた再現性、耐久性）

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・固体薄膜材料のみで構成され、ガラスやプラスチックなど任意の基板上に室温で作製できる。
  - ・数ボルトの電圧印加により、鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えでき、メモリ性を有するため、切り替え時のみ電力を消費する。
  - ・可視光（目で見える光）のみならず赤外光（熱）など光（電磁波）の広い波長領域において、透過率や反射率を切り替えにより任意に制御できる。
- ②目的及び効果
  - ・従来技術では、窓ガラス・フィルムは光学特性が一定であり、使用環境に応じた材質・特性を選択する必要がある。しかし、本技術を適用することにより光学特性を季節、天候、時間などに状況に応じて任意に切り替えることができるため、冷房負荷など日常生活における使用エネルギー（電力量）の大幅削減が可能となる。
  - ・鏡状態では外から中が見えないため、プライバシーガラス・フィルムとして適用することで優れた防犯効果を創出できる。
  - ・副次効果として、光学素子や電気電子素子への適用により、光学機器や情報端末などのデバイス応用も期待できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  1. 特許第 7545551 号 全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及びそれを用いた調光部
  2. 特許第 4399583 号 マグネシウム・チタン合金を用いた全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及び調光部材
- ②出願中特許
  3. 特開 2009-025785 バッファ層を有する全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及びそれを用いた調光部材
  4. 特開 2011-15889 保護層により封止した全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及びそれを用いた調光部材
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：サステナブルマテリアル研究部門環境応答機能薄膜研究グループ（中部センター）  
 氏 名：田嶋 一樹 / Kazuki TAJIMA  
 連絡先：E-mail: k-tajima@aist.go.jp

### 概要

産総研で研究開発を行っている反射型調光材料（調光ミラーデバイス）は電氣的に鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えることができる。そのため、複層ガラスあるいは遮熱フィルム用コーティング膜として利用すると、室内へ流入する太陽エネルギーをコントロールすることが可能となる。一般住宅、ビルや自動車、バス、電車、航空機など移動用車両に適用すると、非常に大きな冷房負荷削減効果が期待できる。調光ミラーデバイスの実用化に向け、調光特性（切り替え速度、繰り返し耐久性、耐候性など性能安定性）向上に取り組み、新規省エネルギー窓ガラス・フィルムの創出を目指す。

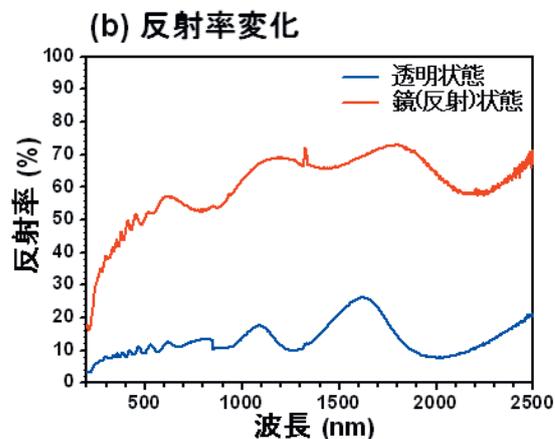
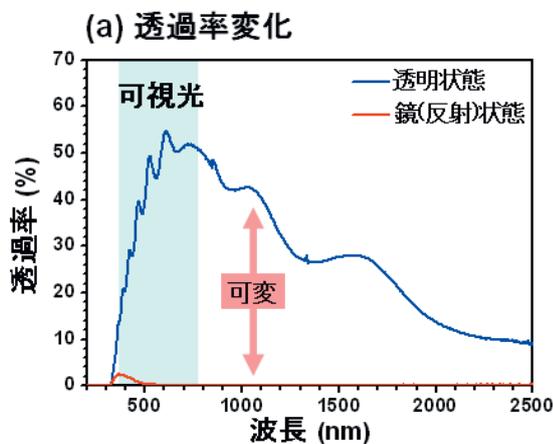
### 1. 特長

「調光」は光学的な性質をコントロールすることを言う。調光ミラーデバイスもその状態の切り替えを用いて、光学特性をコントロールすることができ、以下のような特長がある。

- ・数ボルトの電圧印加で反射（鏡）状態と透明状態を可変  
窓から入る太陽エネルギーをスイッチングにより効果的にコントロールできる（可視光のみならず赤外光に至る幅広い波長範囲を可変）
- ・固体薄膜材料のみで構成  
作製手法としてマグネトロンスパッタ法のみを用い、室温で作製可能。
- ・基材の選択性  
用途に応じて、ガラスやプラスチックなど樹脂シート（PET、PEN、PCなど）を任意に選択できる。

### 2. 構成

ガラスや樹脂など透明基材上に積層された多層薄膜からなり、主構造は酸化物薄膜（透明導電膜、イオン貯蔵層、固体電解質層）と金属薄膜（触媒層、調光ミラー層）である。イオン貯蔵層は水素イオンを含んだ形態を取っており、簡易的に透明導電膜と調光ミラー層間に電極を接続し数ボルトの電圧を印加すると、イオン貯蔵層中の水素イオンが調光ミラー層へ導入され、調光ミラー層と化学反応を生じ、金属水素化物が生成される。この金属水素化物は透明状態を示すため、この反応を利用して金属状態（鏡）と金属水素化物状態（透明）を切り替えることができる。電圧のプラスマイナスを反転させると、容易に元の状態に戻る。



### 3. 特性

デバイス（基材：PET）の切り替えに伴う光学スペクトル（透過率と反射率）の変化を示す。図のように可視光（約380～780 nm）のみならず赤外光（約780 nm以上）に至る長い波長領域で光学特性を制御できる。特に赤外光は太陽光線に含まれる熱成分として知られている。

### 4. 実用化への道

この切り替えが何回行えるか（繰り返し耐久性）が重要であり、加速試験的な電圧印加によるモニタ

リングを行ったところ、数10ナノメートルの調光ミラー層および数ナノメートルの薄い触媒層成分が徐々に固体電解質層中へ拡散することで劣化が進展し、調光ミラー層が金属状態（鏡）に戻らなくなる課題があった。本発明により構成薄膜の強度を保つために固体電解質層と触媒層間へ数ナノメートルの薄いバッファ層を挿入することで劣化を緩和し、数千回以上の繰り返し耐久性を発現することができた。また、開発初期は電極近傍のみの非常に狭い領域の切り替えであったが、バッファ層挿入により面内方向の導電性も担保でき、広い面積を一様に切り替えることも可能となった。

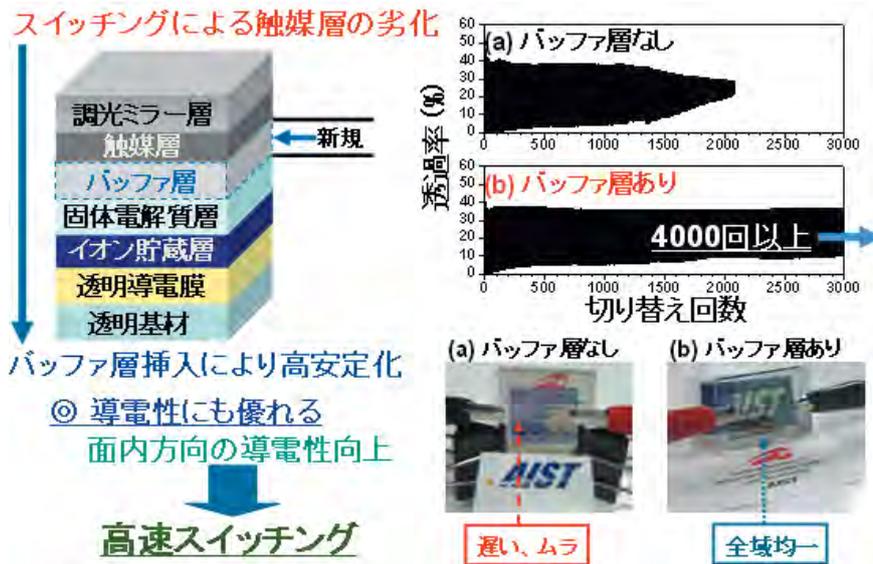


図 バッファ層挿入による調光ミラーデバイス特性への効果

### 5. 本技術の背景

一般に建物の窓ガラスは大きな熱の出入口になっており、例えば、夏の冷房時に窓から熱が入る割合は7割以上にも達する。同様の現象は、窓ガラスが大きな熱の出入口となっている自動車など移動用車両にも当てはまる。炎天下の環境に置かれた車内は非常に高温になる。そのため、換気や冷房使用などによるエネルギー消費が増加する一因となっており、環境負荷低減には光及び熱の出入を可変的に制御できる調光窓ガラスが望まれている。

調光窓ガラスの中でも電流・電圧の印加により可逆的に透過率が変化する材料を用いた代表的な調光

窓材は光を吸収することで室内側への熱の進入を抑制するが、この調光材料を使用すると調光材料が光の吸収により熱を持ち、その熱が室内に再放射される問題が生じる。そのため、光を吸収することにより調光を行うのではなく、光を反射することにより調光を行うほうが良い。つまり、鏡の状態と透明な状態を可逆的に変化する反射型調光材料を用いることによって、調光材料の吸熱による室内への熱進入が防止できる。

このような特性を有する反射型調光窓材として調光ミラーデバイスが挙げられる。調光ミラーデバイスは、電気的な切り替えを用いて光及び熱の透過状態を制御することができる。

### 特許情報

#### 2. 特許第4399583 登録平成21年11月6日

(出願平成18年12月19日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称  
マグネシウム・チタン合金を用いた全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及び調光部材
- ・要約  
透明な基材に、多層薄膜を形成したマグネシウム・チタン系合金の反射型調光素子であって、少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層、及びマグネシウム・チタン系合金薄膜を用いた反射調光層を形成したことを特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、及び反射調光エレクトロクロミック素子が組み込まれた調光部材。

#### ◆背景

光及び熱の出入を制御できる調光ガラスが開発されている。調光ガラスで用いられる調光方式として電流・電圧の印加により可逆的に透過率が変化する材料を用いたエレクトロクロミック素子がある。ここで、建物や車両用ガラスに好適なエレクトロクロミック素子としては、それを構成する材料全てが金属、酸化物のような固形であることが望ましい。

#### ◆発明が解決しようとする課題

透明時に高い透過率を有するマグネシウム・チタン系合金薄膜等を反射調光層に用い、反射調光層の固体電解質側から透明化するようにイオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層を積層した多積層構造から構成される、広い範囲にわたって、短い時間でスイッチングすることを可能にする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、調光材料及び調光部材を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

マグネシウム・チタン合金薄膜を反射調光層に使用した特定の多積層構造を採用する。

#### 請求項1

透明な基材に、多層薄膜を形成したマグネシウム・チタン系合金の反射型調光素子であって、少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層、及びマグネシウム・チタン系合金薄膜を用いた反射調光層を形成したことを特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

- ・以下、請求項2から請求項13まで省略。



図 本開発の調光ミラーデバイスの構造

## 3. 特開2009-25785 公開平成21年2月5日

(出願平成19年10月26日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
バッファ層を有する全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及びそれを用いた調光部材
- ・ 要約  
ガラスあるいは樹脂シートを用いた透明な基材に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、バッファ層、触媒層、及びマグネシウム系合金薄膜、特に、マグネシウム・ニッケル系、マグネシウム・チタン系、マグネシウム・ニオブ系を用いた多層薄膜の反射調光層を形成した全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、その製造方法及び該反射調光エレクトロクロミック素子が組み込まれた調光部材。

## ◆ 背景

上記1.と同じ

## ◆ 発明が解決しようとする課題

透明時に高い透過率を有するマグネシウム系合金薄膜等を反射調光層に用い、反射調光層の固体電解

質側から透明化するようにイオン貯蔵層、固体電解質層、バッファ層、触媒層を積層した多積層構造から構成される、広い範囲にわたって短い時間でスイッチングすることを可能にする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、調光材料及び調光部材を提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

マグネシウム系合金薄膜を用いた全固体型反射調光エレクトロクロミック素子間に構成成分の拡散を防止する目的でバッファ層として金属薄膜（アルミニウムなど）を用いる。

## 請求項1

透明な基材の上に、多層薄膜を形成した反射型調光素子であって、該多層薄膜が、少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、バッファ層、触媒層、及びマグネシウム系合金薄膜の反射調光層を形成した多層構造を有していることを特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

- ・ 以下、請求項2から請求項18まで省略。

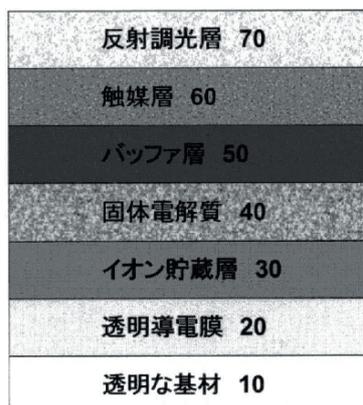


図 本開発の調光ミラーデバイスの構造

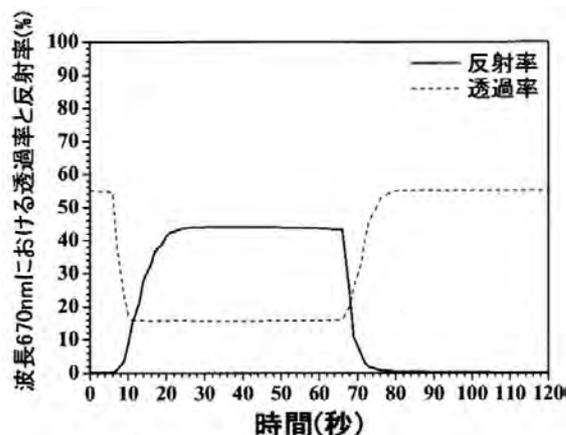


図 本開発の調光ミラーデバイスの調光特性

(波長670nmの光を用いて、±5Vの電圧印加における透過率と反射率の切り替え速度を評価)

# 貫通した細長い孔をもつセラミックス多孔体

## 1 紹介する技術とポイント

一方向に配向した貫通した細孔をもつ超高気孔率セラミックス多孔体  
原料を選ばず90%を超える高気孔率多孔体の低環境負荷プロセス製造技術

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

例えば、多孔体を作るには、材料に有機物を混ぜ、固化後、有機物を焼きつくして除去することであな-穴-を作っていた。しかし、この方法だと、外部と遮断されたあな-穴-しかできなかった。



豆腐



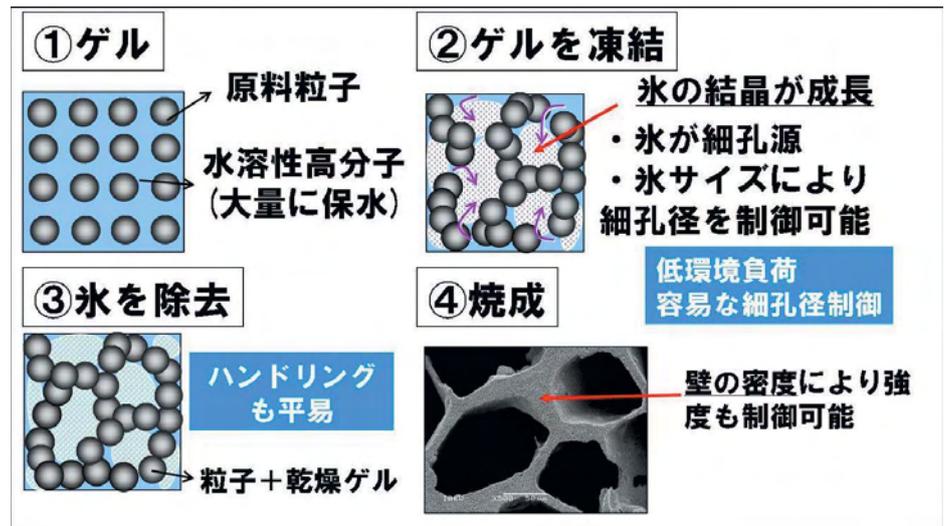
高野豆腐

高野豆腐は、もともと豆腐が凍ったことをヒントにして、独特の食感を作られている。我々も材料中の水が凍ることをヒントにして、高い気孔率をもつセラミックスを作り上げた。

### 2. 本技術

冷凍庫内でゼリー（ゲル）が凍る現象をセラミックス多孔体の製造に適用/貫通したあな-孔-ができる。

### 本技術による 製法-ゲル化凍結法



- ・含まれる水（氷）の部分が細孔となる⇒ゲルの水分量を変えることで気孔率をコントロール
- ・凍結温度で氷結晶のサイズが変わる⇒細孔のサイズをコントロール
- ・一方向に凍結させると、霜柱のように氷が成長し、

ハニカム（蜂の巣）状の一方向に微細な孔が形成されたセラミックスが製造できる。このセラミックスは気孔率が高い上に、高い強度を持ち、機械加工も容易。フィルターや触媒担体、軽量耐火物などの幅広い用途への適用が期待できる。

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 ・ フィルター、触媒担体、断熱材、軽量耐火物、吸着材、衝撃吸収材、生体材料
- ②事業化に必要な技術 ・ 大型化（特に高さ方向）、細孔径の均一化
- ③事業化に必要な検証 ・ 大型化の際の乾燥ムラ、細孔径ムラの有無の検証  
・ 細孔径の均一性の検証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 90%を超える高気孔率で実用上十分な強度を持つセラミックス多孔体
  - ・ セラミックスの種類を選ばない、簡便・低環境負荷の製造方法
  - ・ 細孔サイズや気孔率を簡便にコントロールすることができる。
- ②目的及び効果
  - ・ 職人的技術なく超高気孔率多孔体の低環境負荷製造技術を提供できる。
  - ・ 凍結温度と添加物により様々な組織を有する多孔体の成形できる。
  - ・ ハニカム構造に似た構造を付与する事もできる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- ②出願中特許
  - ・ 特開2008-201636 マクロポーラスな連通孔を持つセラミック多孔体及びその製造方法
  - ・ 特開2011-38072 多孔体とその製造方法
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

### 6 研究者情報

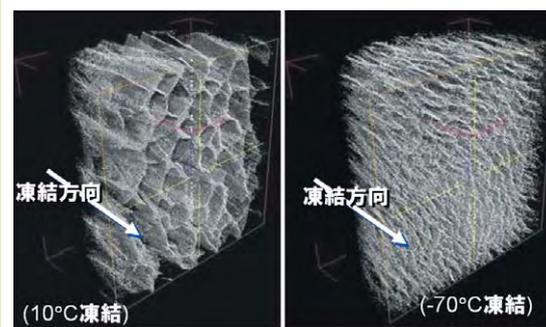
所 属：先進製造プロセス研究部門（中部センター）

氏 名：福島 学 / Manabu FUKUSHIMA

連絡先：E-mail: manabu-fukushima@aist.go.jp

### 概要

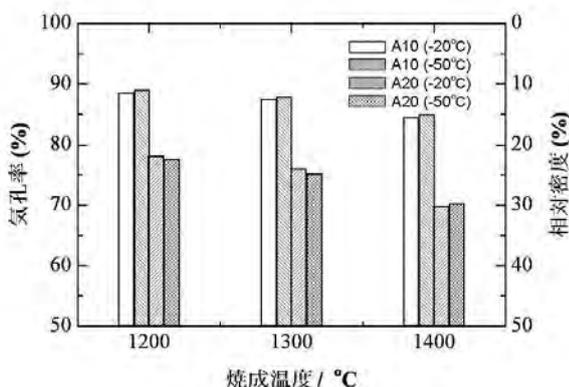
ゲル化凍結法は、スラリーのゲル化と凍結を経てセラミックス多孔体を成形する手法である。一方向に配向させた氷を細孔源とするため、連通性に優れた細孔や、超高気孔率体を低環境負荷で提供できる。また、スラリー濃度により気孔率、凍結温度で細孔径を精密にコントロールする事もできる。



X線CTによる内部観察  
炭化ケイ素の例孔が貫通しているのがわかる

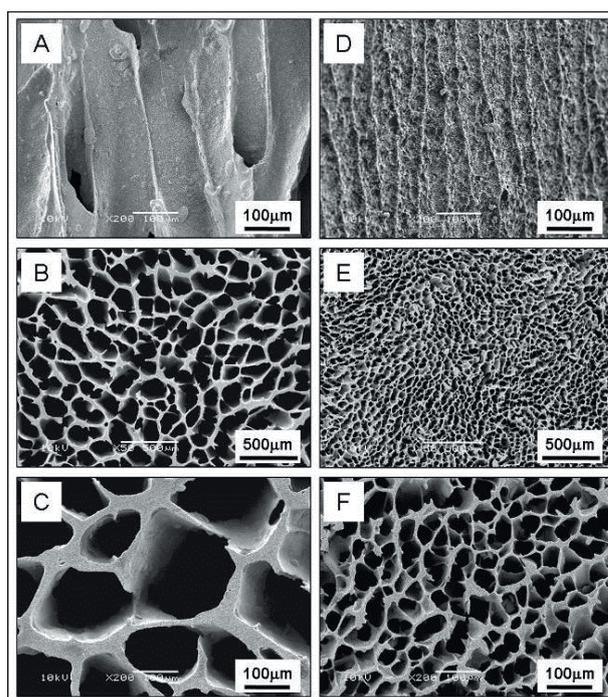
### 1. 特長

図にゲル化凍結法により作製したアルミナ多孔体の焼成温度に対する気孔率を示す。粉体量が異なるスラリーをゲル化し、-20あるいは-50℃で凍結し作製した。下図のA10、A20はスラリー調整時のアルミナ体積含有率がそれぞれ10%、20%としてゲル体を調整し、-20、-50は凍結温度を示す。スラリーの粉体濃度10 vol%のゲルから得られた多孔体（凍結温度-20および-50℃）の気孔率は1200-1400℃で89-84%（相対密度11-16%）および89-85%（相対密度11-15%）であった。同様に20%の粉体量のゲルから得られた多孔体（凍結温度-20および-50℃）の気孔率はいずれも78-70%（相対密度22-30%）であった。高气孔率を要する場合は収縮の少ない低温で焼成し、気孔率より強度を要する場合は高温で焼成する事により強度を向上させる事ができる。



収縮の少ない低温で焼成した際には、その相対密度はゲルの粉体含有量とほぼ一致している。これは、ゲル中の水分が凍結により氷結晶へ、乾燥により氷結晶が細孔へと確実に変換していることを示している。本手法によりゲル中の粉体量を変えることで、気孔率を細かな範囲で正確に制御できる。一方、閉気孔率はいずれの多孔体も1%以下であった。ゲル化凍結法では、孤立孔は形成しにくく、連通性が良好な細孔が形成されていることを示している。

下図に粉体量10 vol%のゲルから作製した炭化ケイ素多孔体（A-C:-10℃で凍結、D-F:-40℃で凍結）のSEM観察結果を示す。それぞれ上から順に凍結



方向に平行方向、垂直方向の切断面である。凍結方向に平行方向の組織では、配向性が良好の円筒状細孔が観察された。凍結時の氷結晶が形成し、ゲル内の粉体が氷結晶側面に押し退かされ、このような形状を形成したものと推察される。一方、垂直方向に切断した微細構造では、ハニカム状の微細構造が観察された。

これは、従来のフォーム法や有機物テンプレート導入、またスラリー凍結法では形成されない非常に特異的な構造である。

一般的にスラリー凍結法では、氷の樹枝状構造に由来する微細構造が得られる。氷結晶の樹枝状成長をゲル化剤が抑制したものと考えられる。更に、凍結温度によって明らかに異なる組織が観察された。 $-10^{\circ}\text{C}$ で凍結させた試料では、セルサイズが粗大であり、 $-40^{\circ}\text{C}$ で凍結させた試料はセルサイズが微細であった。一般的に $0^{\circ}\text{C}$ から $-7^{\circ}\text{C}$ の間を最大氷結晶生成帯と呼んでおり、この温度域を急速に冷却（冷媒温度が低いほど）することにより氷結晶サイズは微細になる。

ゲル内での凍結現象の解明を進め、筆者らは凍結温度により高精度に細孔径をコントロールできる技術も開発している。

以上のように、ゲル化凍結法は、配向性の優れるハニカム構造に似た細孔形状を付与することが可能であり、同時に様々なサイズの細孔径を持つ多孔体

を成形することが可能である。

## 2. 開発の背景など

多孔体は内部に細孔（空隙）を有し、廃水や排ガス等に含まれる有害物質を細孔のサイズによってふるい分けるフィルターや、触媒担体など環境浄化部材として利用されている。セラミックス多孔体は、プラスチックをはじめとする樹脂材料や金属材料よりも耐熱性や耐腐食性が優れていることから、過酷な環境での使用ができる。特に近年、資源の有効利用の観点から水のリサイクル（フィルターで廃水から有害物質を取り除き、工業用水等に再利用）、産業機器や自動車から排出される人体に有害な微粒子を除去するための脱塵フィルターなどにセラミックス多孔体の更なる適用が期待されている。従来、多孔体製造には原料セラミックス粉体が緻密化しない温度で焼成する方法が用いられており、気孔率は最大でも50-60%程度であった。高气孔率化を得るためには、樹脂ビーズや炭素などの造孔剤をセラミックス粉体に大量に添加し、酸化除去することにより細孔とする方法もある。しかし、この方法では、造孔剤が除去されて形成された細孔が孤立して存在し、細孔同士の連通性が悪くなる点が問題となっていた。

### 特許情報

1. 特開 2008-201636 公開平成 20 年 9 月 4 日

(出願平成 19 年 2 月 21 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
マクロポーラスな連通孔を持つセラミック多孔体及びその製造方法

#### ・ 要約

ゲル化可能な水溶性高分子の水溶液にセラミック粉体を混合してスラリーとし、それをゲル化することにより一旦組織を固定化し、次にこれを凍結することにより、ゲル組織の中に氷の結晶を発生させて、連通孔をとる構造を形成し、雰囲気制御置換型乾燥法を用いて氷の融解により生じた水分を置換させ破断なく乾燥を行い、それを焼結することにより、多様な気孔率、気孔径、気孔形状を持つセラミック多孔体を製造する。

#### ◆ 背景

ゲル化凍結法を用いて乾燥を行うことにより、マクロポーラスな連通孔をもつセラミック多孔体を製造する方法がある。しかし、72% 超の高気孔率多孔体を得るためにスラリーの固体成分濃度を 28vol% 未満としたスラリーを用いると、乾燥時に成形体内外における乾燥収縮の差により亀裂が生じ、亀裂が無い高気孔率体を製造することは不可能であった。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

多様な気孔率、気孔径、気孔形状、多様な部材形状を持つセラミック多孔体の製造方法、そのセラミック多孔体及び部材を提供する。

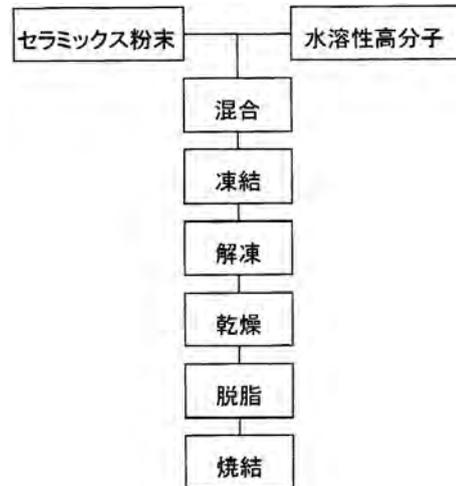
#### ◆ 課題を解決するための手段

ゲル化凍結法の解凍・乾燥工程において、真空乾燥、あるいは調湿乾燥、あるいは水溶性有機溶媒への浸漬と風乾などによる「雰囲気制御置換型乾燥法」を組み合わせる。

#### 請求項 1

ゲル化可能な水溶性高分子の水溶液にセラミック粉体を分散したスラリーを、ゲル化、凍結、解凍、乾燥、焼結してセラミック多孔体を製造する方法であって、 $0.01\mu\text{m}$  ～  $5\mu\text{m}$  のセラミック粉体を使用し、スラリーのゲル化及び凍結で、高分子から放出された水の凍結によって発達した氷の結晶による組織構造を有する凍結体を形成し、これを解凍、乾燥、焼結工程で破壊することなく保持して、 $10\mu\text{m}$  ～  $300\mu\text{m}$  のマクロポーラスな連通孔を有し、気孔率が 72% ～ 99% であるセラミック多孔体を作製することを特徴とするセラミック多孔体の製造方法。

- ・ 以下、請求項 2 から請求項 12 まで省略。



## 2. 特開2011-38072 公開平成23年2月24日

(出願平成22年3月4日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 多孔体とその製造方法
- ・ 要約

ゲル化可能な水溶性高分子及び水に可溶でない粉体を分散させたスラリーのゲル化、凍結、その際に生じる氷結晶を細孔源として利用し、その後、凍結体から氷を除去することで得られた乾燥体を熱処理することで得られる多孔体の製造方法において、氷結晶の粗大化に由来する300 $\mu\text{m}$ 以上の欠陥を低減するため、電解質や熱伝導に優れる粒子を氷結晶粗大化抑制剤としてスラリーに添加する。

### ◆背景

従来から、高分子樹脂多孔体は、その内部に細孔を多数含む構造を有するものであり、その構造を利用してフィルター、断熱材などとして、広く利用されている。細孔を付与するためには、発泡を利用したフォーム、延伸法、相分離などが挙げられる。しかし、細孔を付与するためにこれらの手法では、低強度であること、細孔が閉じた構造になってしまう問題があった。そこで、これらを解決するために細孔源として氷を利用する方法が提案されている。

ここで、鉱物を含まず樹脂単体成分からなり、10 $\mu\text{m}$ 以上の細孔径の制御技術と高気孔率化技術を

両立し、細孔源として氷を利用する方法において問題となる氷結晶の粗大化を抑制させ、出発原料の種類に依存しない高気孔率の多孔体を製造できる新たな手法の開発が望まれていた。

### ◆発明が解決しようとする課題

ゲル化凍結法により気孔率が50以上で制御可能であり、細孔のサイズが10 $\mu\text{m}$ ～300 $\mu\text{m}$ で制御可能であり、氷結晶の粗大化に起因する300 $\mu\text{m}$ 以上の欠陥を含まないことを特徴とする多孔体と、原料の種類に依存しないその製造方法を提供する。

### ◆課題を解決するための手段

原料粉体とゲル化可能な水溶性高分子、氷結晶粗大化抑制剤を使用し、ゲル化と凍結を組み合わせ、凍結、乾燥、熱処理のプロセスを経て所望の細孔径を有する高分子樹脂多孔体を製造する。

### 請求項1

ゲル化可能な水溶性高分子と、水に可溶でない粒径0.1 $\mu\text{m}$ ～300 $\mu\text{m}$ の粉体を1～50体積%分散させたスラリーをゲル化、凍結させ、その際に生じる氷結晶を細孔源とし、その後、凍結体から氷を除去することで得られた乾燥体を熱処理する多孔体の製造方法であって、氷結晶粗大化抑制剤をスラリー中に添加することを特徴とする多孔体の製造方法。

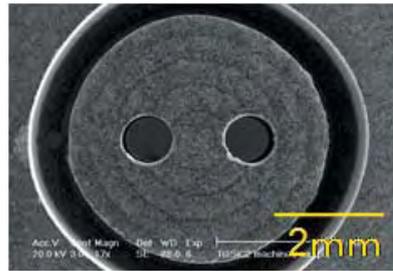
- ・ 以下、請求項2から請求項7まで省略。

# 導電性で切削可能な振動を吸収する 耐熱性セラミックス

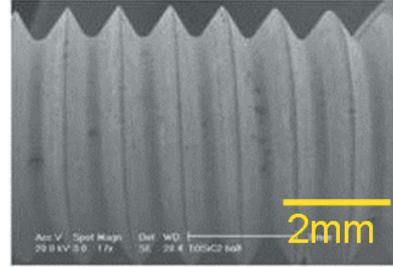
## 1 紹介する技術とポイント

鉛なみ電気・熱伝導率、グラファイトなみ被切削性、優れた耐熱衝撃性、ナイロン並み制振能などを合わせ持つセラミックス  
高強度、耐熱性（高温強度）、高温耐酸化性、耐食性、高剛性などはセラミックス同等

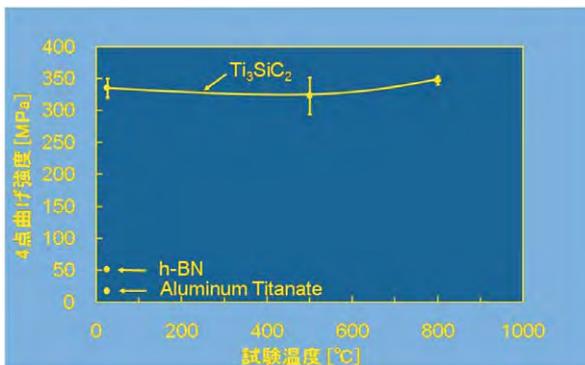
## 2 技術説明



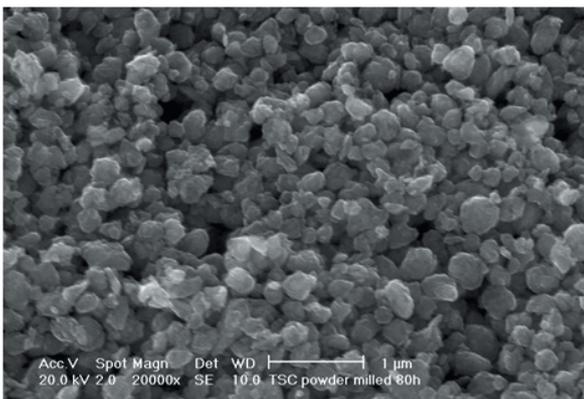
フライス加工した多機能セラミックスの外観写真（左）と穴部の走査型電子顕微鏡写真（右）



旋盤によりネジ加工した多機能セラミックスの外観写真（左）とネジ部の走査型電子顕微鏡写真（右）



室温、500℃、800℃での多機能セラミックス (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) の曲げ強度（同じ被切削性セラミックスの六方晶窒化ホウ素h-BNやチタン酸アルミニウム Aluminum Titanate に比べて、高強度で、800℃でも強度が落ちない。）



合成粉末は、微粉砕が容易で、ナノオーダーの微粉末が得られる。（粉砕粉末は平均粒子径0.32 μm。粉砕前の合成粉末は5～20 μmの粒子径である。）

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | ・ 特殊セラミックス加工メーカ（加工メーカが作成することも多い）<br>・ 耐熱、耐食性をもつ機械材料が必要な分野 |
| ②事業化に必要な技術   | ・ パルス通電加圧焼結法  |
| ③事業化に必要な検証   | ・ 適用分野での実用確認  |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | ・ これまで困難であった高純度の多機能セラミックスのバルク材と粉末の合成ができる。<br>・ 合成粉末は微粉碎も容易なため、ナノオーダーの粉末も得られる。   |
| ②目的及び効果 | ・ 単一材料で金属とセラミックス両方の機能を持つ、この組み合わせは従来にない。<br>・ これまで困難であった高純度の多機能セラミックス粉末の合成が可能になったため、粉末を用いた用途開発が期待できる。<br>・ 高温・腐食環境で使用する電極、制振材など、金属では困難な新用途の開発ができる。 |

## 5 特許関連情報

- |             |   |
|-------------|---|
| ①権利化済特許     | 1. 特許 3906361 号 金属セラミックス粉末の製造法<br>2. 特許 3951643 号 チタンシリコンカーバイド焼結体の製造方法<br>3. 特許 4362582 号 金属性セラミック焼結体チタンシリコンカーバイド及びその製造方法<br>4. 特許 4451873 号 チタンシリコンカーバイド焼結体の製造方法<br>5. 特許 4662897 号 金属性セラミック粉末の製造法 |
| ②出願中特許      | 6. 特開 2009-107909 微細結晶粒チタンシリコンカーバイドセラミックスの製造方法<br>7. 特開 2008-162875 高強度チタンシリコンカーバイド基複合剤利用及びその製造方法   |
| ③試作品・試料提供：有 | 許諾実績：無 実施許諾：可   |

## 6 研究者情報

所 属：サステナブルマテリアル研究部門（中部センター）  
氏 名：孫 正明 / Zheng Ming SUN  
連絡先：z.m.sun@aist.go.jp

### 概要

チタンシリコンカーバイドは、高剛性（ヤング率 320 GPa）、高強度（4 点曲げ強度 260 ～ 330 MPa）、耐酸化性（～ 1000℃）を示しながら、金属導電性による鉛なみの導電率（ $4.3 \times 10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$ ）、グラファイトなみの切削加工性、チタン酸アルミニウムを超える耐熱衝撃性（ $\Delta T = 1400^\circ C$ ）とナイロンなみの制振能を示す多機能セラミックスである。

### 〔適用可能分野〕

- 高温酸化雰囲気や酸・アルカリ溶液などの過酷な環境下で使用する電極
- 過酷な環境下で使用する治具類・制振材
- 生体材料、バイオセンサー

### 1. 特長

原料のチタン粉末、シリコン粉末、炭化チタン粉末を混合し、ホットプレス的一种であるパルス通電加圧焼結法（図1）を用いて焼結（1350℃、50 MPa、20 min）することにより、短時間で高純度（98 vol%以上）・高密度（相対密度※99%以上）のバルク材を合成できる。

この処理は、合成と焼結緻密化が同時に行える省プロセスでもある。合成されたチタンシリコンカー

バイドは、切削加工性を低下させる炭化チタンの含有率が2%以下で合成後、高速度鋼製の切削工具で容易に精密加工が可能である（図2）

関連技術として、高純度のチタンシリコンカーバイド粉末の合成技術も開発している。チタン、シリコン、炭化チタンの混合粉末を真空中で加熱（1400℃、2 h）することにより、98 vol%以上の純度のチタンシリコンカーバイド粉末を合成できます。合成粉末は容易に微粉碎できるため（図3）、微粉末に有機バインダなどを添加してペースト状にすることが可能。また、チタン粉末、炭化ケイ素粉末、グラファイト粉末を混合後、プレス成形し、これを真空中で加熱することにより、純度98 vol%以上、相対密度97%以上のチタンシリコンカーバイドバルク材を合成することも出来る。

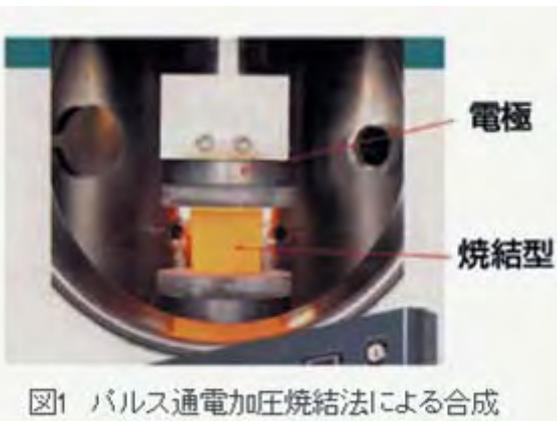


図1 パルス通電加圧焼結法による合成



図2 チタンシリコンカーバイドは、切削工具で容易に精密加工が可能

## 2. 本技術の背景と応用

チタンシリコンカーバイドの導電性は金属導電性（自由電子による導電）である。これまで導電性のマシナブルセラミックスがなかったので、ガラス状

カーボンに代わる半導体製造用治具材料への利用が考えられる。また、高剛性でナイロンなみの制振能を示す材料として、振動する高温の重量物の防振台などへの適用も期待でき、このような機能を活かした実用化への協力を求めている。

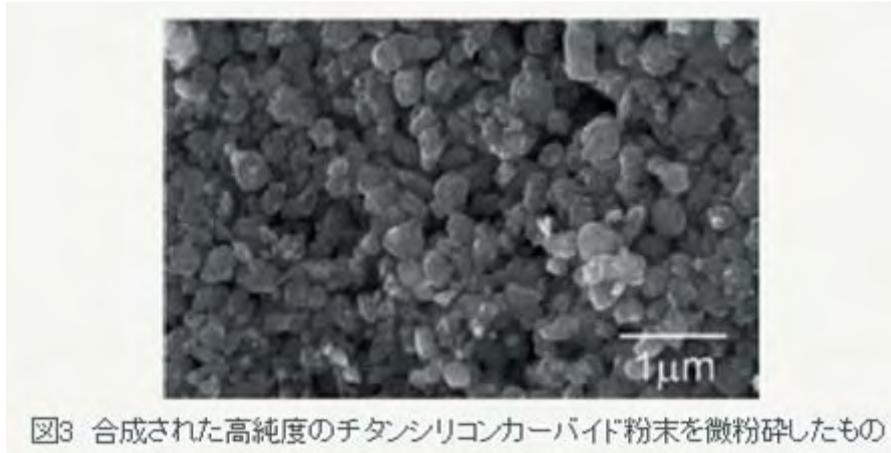


図3 合成された高純度のチタンシリコンカーバイド粉末を微粉碎したもの

## 特許情報

1. 特許第3906361号 登録2007年1月26日  
(出願2002年9月19日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
金属性セラミックス粉末の製造方法
- ・要約：  
今までにない製造経路で、チタン、シリコン、炭化チタンの粉末を混合し、真空加熱合成方法によって、第二相含有量の少ない金属性セラミック剤利用であるチタンシリコンカーバイド粉末を製造する方法。

## ◆背景

金属性セラミック材料は、金属原子が規則配列する金属間化合物の講師の間に規則的にセラミックが存在する構造となっており、金属の特徴である高い熱・電気伝導率、耐熱衝撃性、易加工性とセラミックスの特徴である優れた耐熱・耐酸化性を有している。現在航空宇宙用分野やガスタービン・エンジンなどに使用されているセラミックスは、加工性が悪いことが問題となっている。

## ◆発明が解決しようとする課題

Ti、Si、C系の金属性セラミックス材料であるチタンシリコンカーバイド粉末は、チタン、シリコン

及びグラファイトの混合粉末から固相-液相反応、温度変動法によって合成が試みられていたが、環境に悪影響を及ぼすNaFが添加されている。

また混合粉末から焼結合成する方法は、セラミックスである炭化チタン相が多量に残留して性質が劣化することが問題となっている。

## ◆課題を解決するための手段

残留炭化チタン相の発生を抑制して均質化による特性の向上を図ると共に簡便な真空加熱合成により、チタンシリコンカーバイド粉末の製造方法を得る。

## 請求項1

チタン (Ti)、シリコン (Si)、炭化チタン (TiC) の混合粉末を真空加熱して合成することを特徴とする炭化チタンの含有量が1wt%以下であり、残部がチタンシリコンカーバイド ( $Ti_3SiC_2$ ) からなる金属性セラミック粉末の製造法

## 請求項2

固相反応により金属性セラミックを合成することを特徴とする請求項1記載の金属製セラミック粉末の製造法

## 請求項3～4省略

## 2. 特許第3951643号 登録2007年5月11日 (出願2001年7月9日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
チタンシリコンカーバイド焼結体の製造方法
- ・ 要約：  
今までにない製造経路で、チタン、シリコン、炭化チタンの粉末を混合し、真空加熱合成方法によって、第二相含有量の少ない金属性セラミック剤利用であるチタンシリコンカーバイド粉末を製造する方法。

### ◆背景

1と同様

### ◆発明が解決しようとする課題

Ti、Si、C系の金属性セラミックス材料であるチタンシリコンカーバイド粉末は、チタン、シリコン及びグラファイトの混合粉末から固相-液相反応、温度変動法によって合成が試みられている。

また混合粉末から焼結合成する方法は、セラミッ

クスである炭化チタン相が多量に残留して性質が劣化することが問題となっている。

### ◆課題を解決するための手段

結晶粒子の粗大化を防止し、残留炭化チタン相の発生を抑制して均質化による特性の向上を図ると共に、エネルギー多消費型の製造方法から、より低温、短時間での合成法を確立するもので、パルス通電加圧焼結方法を用いる。

### 請求項1

チタン (Ti)、シリコン (Si)、炭化チタン (TiC) の混合粉末をパルス通電加圧焼結することを特徴とするチタンシリコンカーバイド (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) 焼結体の製造法

### 請求項2

焼結温度1200～1400℃、焼結時間3分～120分で、固相反応によりセラミックスを合成することを特徴とする請求項1記載の焼結体の製造法

### 請求項3～8省略

# 焼結温度の異なる材料を一体成形する 焼結技術

## 1 紹介する技術とポイント

任意の温度プロファイルにより材料を焼結する技術の開発  
チタンと銅など焼結温度の異なる材料を連続焼結  
長手方向に硬さが連続的に変化する棒材を一体成形

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

融点の高い金属やセラミックスなど溶解の困難な材料の成形において、粉末を加熱して固める焼結技術はきわめて有効な手段である。しかしながら、それぞれの材料には好適な焼結温度があり、焼結温度の異なる材料群を同時に焼結することは困難であった。

### 2. 本技術

この問題を解決するために、それぞれの原料粉末に対して適合するよう焼結温度を変化させながら小さく限定した加熱領域を順次移動させることによって複合材料を一体焼結する手法を開発した。

トラベリングゾーンシンタリング法と命名されたこの方法の概略を図1に示す。これは、原料粉末を充てんしたモールドの側面に電極を押し当て、電極の幅に相当する限られた領域のみを加熱しながらステージを昇降させて連続的に焼結していくものである。この方法では、それぞれの位置で任意に電流出力を可変できるので、材料にあわせて焼結温度を調

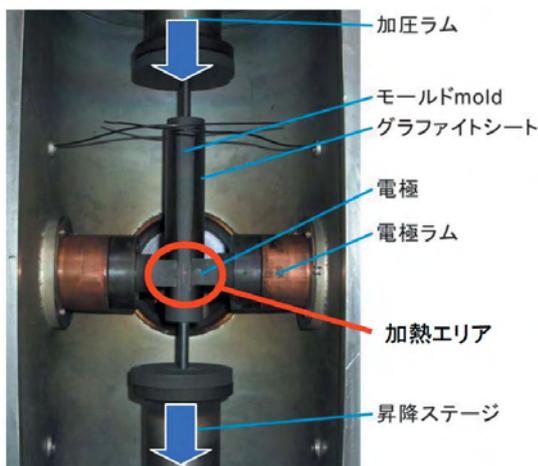


図1 トラベリングゾーンシンタリング法

節することができる。

この方法を $Ti_3SiC_2$ -TiC系傾斜機能材料に応用した例を紹介する。TiCは優れた硬さをもち超硬材料の代替として期待されているが、その硬さゆえに機械加工が困難である。一方、 $Ti_3SiC_2$ は機械加工の容易なマシナブルセラミックスである。Ti、SiおよびTiC粉末を出発原料とし、その配合割合が1:1:XとなるようXの値を1.8~7.0の間で変えながらモールドに充てんし、その組成に見合うよう焼結温度を変えながら棒材を焼結した。その結果、TiCの配合割合により焼結体の組成は連続的に変化し(図2)、TiCの割合が増えるにつれて硬さは向上することが確認できた(図3)。

この方法を応用することにより、先端が硬く反対側は容易に機械加工できる棒材を製造することが可能となった。

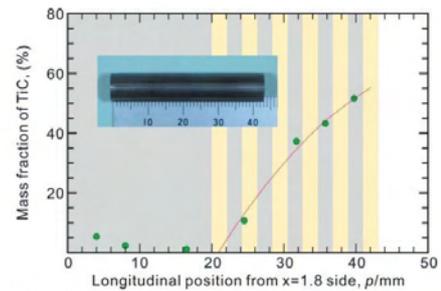


図2 焼結した $Ti_3SiC_2$ -TiC系傾斜機能棒材

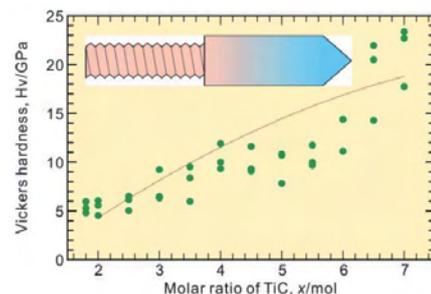


図3  $Ti_3SiC_2$ -TiC系傾斜機能材料の硬さ分布

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・省タングステンを指向した超硬工具の代替</li> <li>・耐食部品</li> </ul>  |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・粉体処理技術（原料粉末の配合および調整技術）</li> <li>・反応焼結技術（特にトラベリングゾーンシンタリングにおける温度および加圧力の制御技術）</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・焼結時の温度コントロール精度</li> <li>・生産性</li> <li>・製造コスト</li> </ul>                                |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・原料粉末であるチタン、シリコンおよび炭化チタンの配合割合を調整することにより、<math>Ti_3SiC_2</math>の単相または任意のTiC割合をもつ<math>Ti_3SiC_2</math>-TiC二相組織を合成することができる。</li> <li>・上述した原料粉末の配合割合を傾斜させながらモールドに充てんし、それぞれの組成に適するような焼結温度プロファイルを実現することによって、機械的性質が連続的に変化する傾斜機能部材を作製することができる。</li> <li>・従来の加圧焼結法では困難であった長尺や段付き形状へも柔軟に対応することが可能。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・焼結温度の異なる材料を一体成形できる。</li> <li>・断面形状が変化する部材にも対応できる。</li> <li>・アスペクト比の高い形状でも緻密に焼結</li> </ul>   |

## 5 特許関連情報

- |             |  |
|-------------|--|
| ①権利化済特許     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特許第 4119977 号 焼結方法</li> <li>2. 特許第 4119978 号 焼結装置及び焼結方法</li> <li>3. 特許第 4677551 号 焼結方法及び装置</li> <li>4. 特許第 4701402 号 傾斜機能材料及びその製造方法</li> </ol> |
| ②出願中特許      | なし   |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可  |

## 6 研究者情報

所 属：サステナブルマテリアル研究部門（中部センター）  
 氏 名：多田 周二 / Shuji TADA  
 連絡先：E-mail: s-tada@aist.go.jp

### 概要

本技術は、金属やセラミックスなどの焼結技術に関するものである。好適な焼結温度が異なる組成をもつ原料粉末群を同一の型内に充てんし、それぞれの原料粉末組成に対して最適となるよう任意の温度分布で反応焼結することにより、傾斜機能材料を一体成形する方法を提供するものである。

### 1. 特長

$Ti_3SiC_2$ -TiC系二相材料の合成において、その組成割合を任意に制御できる反応焼結技術を開発した。図1は、出発原料となるTi粉末およびSi粉末の配合割合をそれぞれモル比で1に固定しながらTiC粉末の配合割合を1.8から7.0の範囲で変化させたときのX線回折パターンを示したものである。また、図2は、この回折パターンから計算した $Ti_3SiC_2$ -TiC系二相材料におけるTiCの質量割合を示したものである。これらの結果から、同じ出発原料を用いながら、その配合割合を調整するだけで $Ti_3SiC_2$ の単相からTiCの質

量割合が50%を超えるまで自在に $Ti_3SiC_2$ -TiC系二相材料の組成割合を制御できることを確認できる。

また、被焼結体の焼結温度を部位ごとで任意に変えることのできる焼結法を開発した。トラベリングゾーンシンタリングと呼ばれるこの方法を上述の材料に適用することによって、TiCの組成割合が連続的に変化する $Ti_3SiC_2$ -TiC系傾斜機能材料を合成することが可能となった。一例として、一端の組成をTiCリッチとし、他端に向けて徐々に $Ti_3SiC_2$ の割合を増やして最終的には $Ti_3SiC_2$ 単相となるように組成を傾斜させることにより、先端がきわめて硬く、胴体は靱性に富み、また単相部分においては機械加工も可能となるような材料への応用が期待できる。

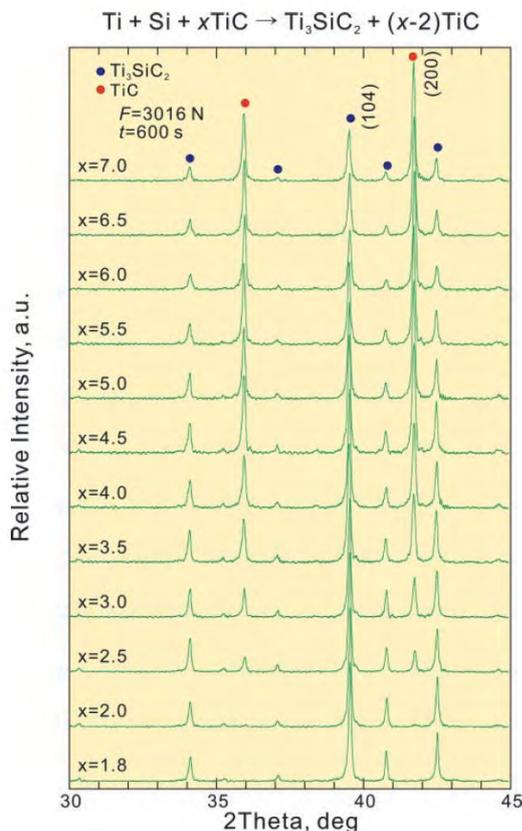


図1 焼結した $Ti_3SiC_2$ -TiC系二相材料のX線回折パターン

### 2. 開発の背景など

タングステンカーバイドは、その優れた硬質性から超硬工具や金型として幅広く使用されており、日本の産業を支える重要な材料である。しかしながら、近年、その原料であるタングステンの供給不安が急激に高まっており、タングステンカーバイドに替わ

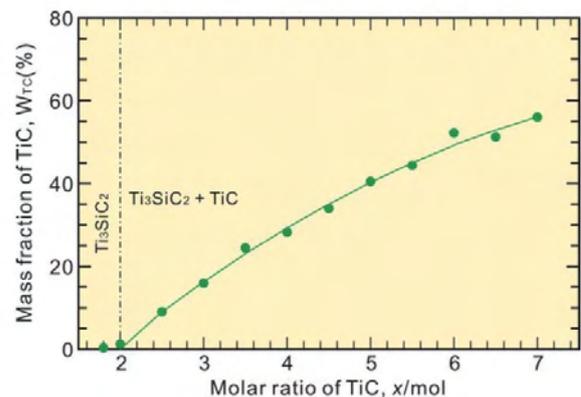


図2 焼結した $Ti_3SiC_2$ -TiC系二相材料におけるTiCの質量割合

る新しい硬質材料の開発が急務となっている。そこで、産総研では、炭化チタンをベースとした新しい硬質材料候補としてTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC系二相材料に着目し、硬さと機械加工性を兼ね備えた材料開発に着手した。

一方、融点の高い金属間化合物やセラミック材料は溶解が難しく、固化成形には焼結法が有効である。しかしながら、従来の焼結手法では、焼結時における被焼結体中の温度分布に意図的に差をつけることは検討されてこなかった。そのため、融点の異なる材料群から焼結によって複合材料を製造することは困難であった。この問題を解決するために、本技術では被焼結体の焼結温度を部位ごとで任意に変えることのできるトラベリングゾーンシタリング法を開発し、上述の材料へ適用することによって、全体の緻密性を確保しながら傾斜的特性をもつ材料を一体成形する技術の開発を行った。

### 3. 本技術の背景

三元系化合物Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>は、セラミックスでありなが

ら優れた電気伝導性や熱伝導性を有し、切削加工もできるという特長をもち、耐熱性にも優れ高温環境や腐食環境などの極限環境にも対応可能な新材料として注目されている。産総研では、その合成に技術について研究を進めた結果、原料粉末の配合割合を調整することによってTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiCの二相組織が得られ、さらにその組織割合を自在に制御できることを見いだした。この材料を、加熱部位ごとに焼結温度を任意に設定することのできるトラベリングゾーンシタリング法に適用した結果、傾斜機能を有する良好なTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiC二相材料を合成することに成功した。本技術は、その他にもチタンと銅、アルミとセラミックスなど融点または焼結温度が大きく異なる材料を一体焼結し、複合材料とする技術への展開も期待できる。従来から、傾斜機能材料は焼結法によって製造されてきたが、これは全体を均等な温度で焼結できるものに限定されていた。本技術は、その適用範囲を任意の温度分布による一体焼結へ拡大できるという点で画期的な技術であり、産業上の効果は非常に大きいものと考えられる。

### 特許情報

#### 1. 特許第4119977号 登録平成20年5月9日

(出願平成15年2月25日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 焼結方法
- ・ 要約  
筒状の成形空間を有する型内で粉末を直接通電加圧焼結する方法において、通電部分と被焼結部位とを相対的に移動させながら連続的に焼結することを特徴とする焼結方法。

#### ◆背景

直接通電による加圧焼結法によれば、被焼結材をきわめて高速に昇温できるため、雰囲気加熱による従来の焼結手法と比較して製造時間の大幅な短縮が可能である。

#### ◆発明が解決しようとする課題

長尺の棒材又は断面が一様でない焼結体であっても、焼結体の品質が均一であり、焼結性に優れた焼結方法を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

棒状又は断面が一様でない焼結体を得るために研究を重ねた結果、被焼結材料の加熱する部分（位置）を制限（限定）し、被焼結材料と通電部とを相対的に順次移動させながら焼結を行う。

#### 請求項1

棒状の成形空間を有する型内で粉末を直接通電加圧焼結する方法において、電極を筒状の型の側壁周囲に配置し、該電極又は被焼結体を一軸方向に移動させ、且つ通電した該電極の移動又は被焼結体の移動に従って、通電部分と通電により焼結している焼結体の一部である被焼結部位とを相対的に移動させながら連続的に焼結することを特徴とする焼結方法。

- ・ 以下、請求項2から請求項8は省略。

#### 2. 特許第4119978号 登録平成20年5月9日

(出願平成15年2月25日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 焼結装置及び焼結方法
- ・ 要約  
通電部分と被焼結部位とを相対的に移動させながら筒状の成形空間を有する型内で粉末を直接通電加圧焼結する方法において、通電用電極の上下位置を不変にすると共に通電用電極に対して型と被焼結部位を順次移動させ、連続的に焼結することを特徴とする焼結方法。

#### ◆背景

上記1.と同じ

#### ◆発明が解決しようとする課題

上記1.と同じ

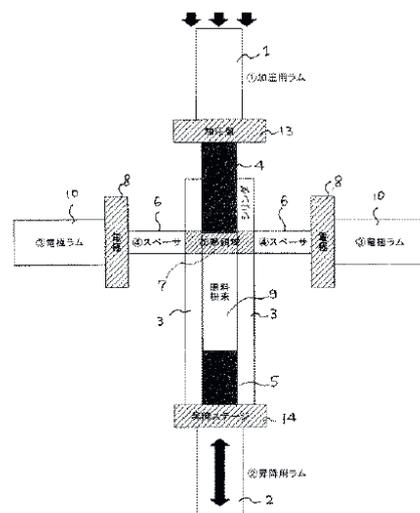
#### ◆課題を解決するための手段

上記1.と同じ

#### 請求項1

長尺の棒状の成形空間を有する型と、該型の側壁に、型の特定の場所を加熱することができる通電用の電極と、原料粉末を軸方向に位置制御可能に移動させる昇降ラムを備えていることを特徴とする焼結装置。

- ・ 以下、請求項2から請求項7は省略。



**3. 特許第4677551号 登録平成23年2月10日**

(出願平成15年8月26日)

- ・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 焼結方法及び装置
- ・要約  
原料粉末の加圧用パンチ及び筒状の空間を形成するシリンダ加圧用のラムに加える荷重を、それぞれ独立に制御する。

**◆背景**

上記1.と同じ

**◆発明が解決しようとする課題**

上記1.と同じ

**◆課題を解決するための手段**

被焼結材料を加圧するパンチ両端及び又はラムに加える荷重を独立に制御し、被焼結材料にかかる圧力を一定にしながら焼結を行う。

**請求項1**

筒状の太径部と細径部の空間を有する段付きシリンダ2の型内で、当該型となるシリンダ2の側面に配置した電極8により原料粉末1を直接通電して、長手方向に径が変化する段付き部品を加圧焼結する方法であって、原料粉末1の上下の加圧用パンチ3、4及び筒状の太径部と細径部の空間を形成する段付きシリンダ2を、加圧ラム5を用いて加圧する際に、前記段付きシリンダ2と加圧用ラム5間にスペーサ10を設け、最初に太径部のみを通電加熱しながら上下のパンチ3、4を加圧することにより太径部と細径部に存在する原料粉末1を収縮させ、次にスペーサ10を介して段付きシリンダ2の加圧を開始して太径部を収縮させ、次に負荷荷重を減じながらスペーサ10を取り除き、引き続いて通電加熱部を細径部に移動させて上下の加圧用パンチ3、4を加圧することにより細径部に存在する原料粉末1を収縮させ、加圧ラム5の下面が段付きシリンダ2の上面に到達するまで細径部を収縮させた後、細径部と太径部を同時に加圧して、細径部にかかる圧力を太径部にかかる圧力を超えさせずに焼結することを特徴とする細径

部と太径部を有する段付き部品の焼結方法。

- ・以下、請求項2は省略。

**4. 特許第4701402号 登録平成23年3月18日**

(出願平成18年9月15日)

- ・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 傾斜機能材料及びその製造方法
- ・要約  
原料粉末の加圧用パンチ及び筒状の空間を形成するシリンダ加圧用のラムに加える荷重を、それぞれ独立に制御する。

**◆背景**

上記1.と同じ

**◆発明が解決しようとする課題**

段階的又は傾斜的組成を持つ材料に対し、緻密性を確保しながら一体成形を可能とする焼結方法を提供する。

**◆課題を解決するための手段**

被焼結材料を加圧するパンチ両端及び又はラムに加える荷重を独立に制御し、被焼結材料にかかる圧力を一定にしながら焼結を行う。

**請求項1**

所定の形状の成形空間を有する型内で金属及び／又はセラミックスの被焼結材料を直接通電により加圧焼結して傾斜機能材料を製造する方法であって、チタン、シリコン、及び炭化チタンの混合粉末を、その配合割合が変化するように調整した粉末材料群を型内に段階的又は傾斜的組成となるように配置し、通電された加熱領域において、それらの被焼結材料の焼結特性に応じて、焼結温度分布を制御しながら直接通電により加圧焼結することを特徴とするチタンシリコンカーバイドー炭化チタン系傾斜機能材料の製造方法。

- ・以下、請求項2から請求項7は省略。

# ナノ粒子ひとつひとつを並べる技術

## 1 紹介する技術とポイント

ナノ粒子 (10 nm ~ 数10 nm) ひとつひとつの移動、配置、物性計測、特性評価ができる

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

ナノスケール材料の技術開発が活発である。しかし、ナノ微粒子等の物性計測は、せっかく作製したナノ微粒子を固めて計測する手法等が多く用いられており、微粒子ひとつの物性計測ができていなかった。

### 2. 本技術の特長

走査電子顕微鏡中に、ナノマニピュレータと、針状に加工した金属針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用いてナノ微粒子ひとつひとつを捕獲、配置ができる。カーボンナノチューブは、柔軟でナノ微粒子を破壊することなく接触させることができ、更に物性計測用素子に配置することもできる。

鉄の微粒子を用いた写真を示すが、絶縁物質、導電性物質の違いによって配置が困難になることはない。微粒子に限らず、ナノファイバーであっても本技術が適応できる。

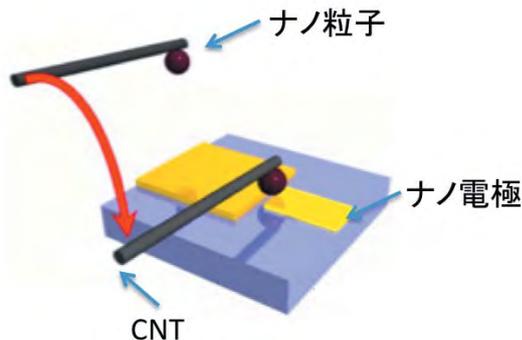


図2 プローブの先端にナノ微粒子を捕獲しナノ電極の間に配置している様子を示した概念図。

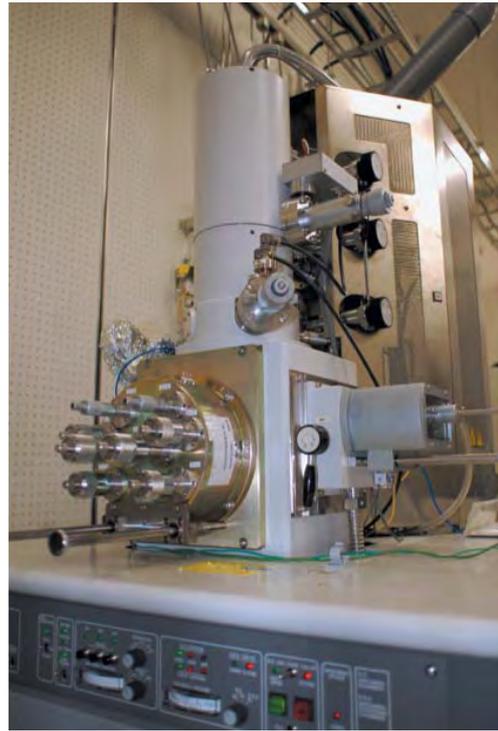


図1 ナノマニピュレータとプローブを導入できる走査電子顕微鏡

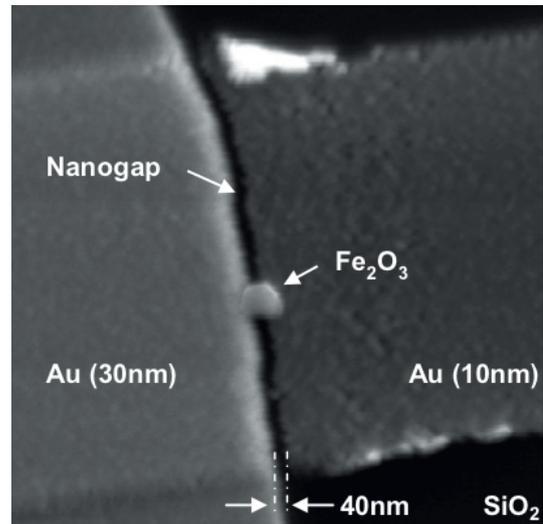


図3 ナノ電極間にナノ微粒子を配置できることを示した走査電子顕微鏡像。

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・ ナノ材料製造
  - ・ ナノレベル計測装置
- ②事業化に必要な技術
  - ・ 操作性、作業効率
  - ・ 計測用基板作製
- ③事業化に必要な検証
  - ・ 典型的試料による計測事例を増やす
  - ・ 計測を強く求められている微粒子サイズで検証

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ ナノ微粒子ひとつひとつをナノ電極間に配置できる。
  - ・ ナノ微粒子ひとつひとつの電気的物性評価が可能になる。
  - ・ ナノファイバーにも適応できる。
- ②目的及び効果
  - ・ ナノメータスケールの材料一個の物性計測ができる。
  - ・ 電気伝導度、熱伝導度、機械的強度を計測できるシステムが構築できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- ②出願中特許
  - 1. 特開2009-196041 微粒子の捕獲方法、配置方法及びこれに使用するプローブ
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門（つくば中央）  
 氏 名：清水 哲夫 /Tetsuo SHIMIZU  
 連絡先：tetsuo-shimizu@aist.go.jp

### 概要

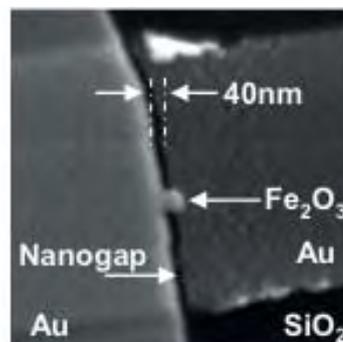
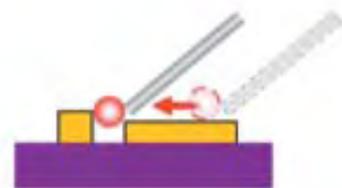
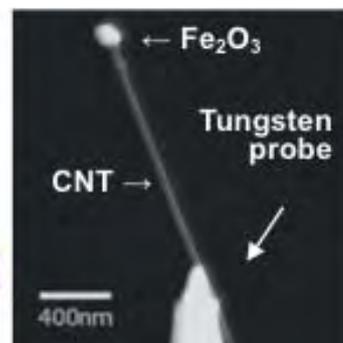
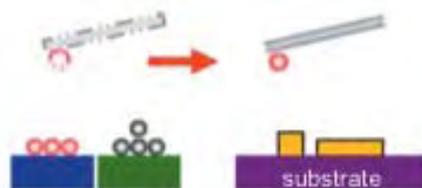
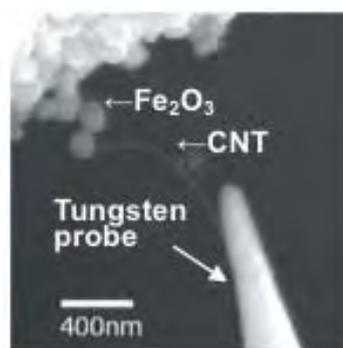
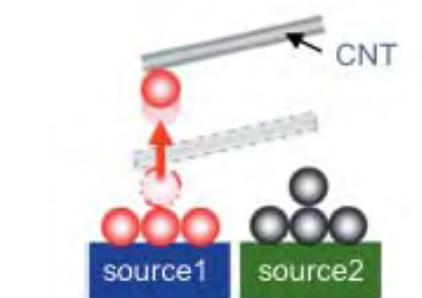
産総研では、走査電子顕微鏡とナノマニピュレーターとを組み合わせた装置の技術開発を行ってきた。

1. カーボンナノチューブ等のナノチューブを操作する。
2. ナノチューブを配置する。

今回、開発した技術により、ナノ微粒子を操作・配置することが可能になりナノ微粒子一個の物性計測分野に大きく貢献出来た。

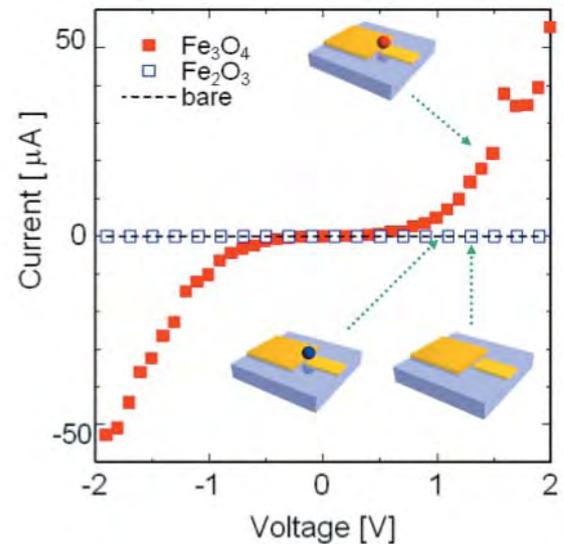
### 1. 特長

電解研磨したタングステン探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用いて微粒子に接触したり、微粒子を捕獲したり、微粒子をナノ電極の間に配置できる。また、本手法は、試料の電気伝導性に依存せず、捕獲、配置することが可能である。捕獲できるサイズも、使用する電子顕微鏡の分解能、カーボンナノチューブの直径に依存するのみで、10 nm 程度の微粒子まで捕獲できる可能性を持っている。

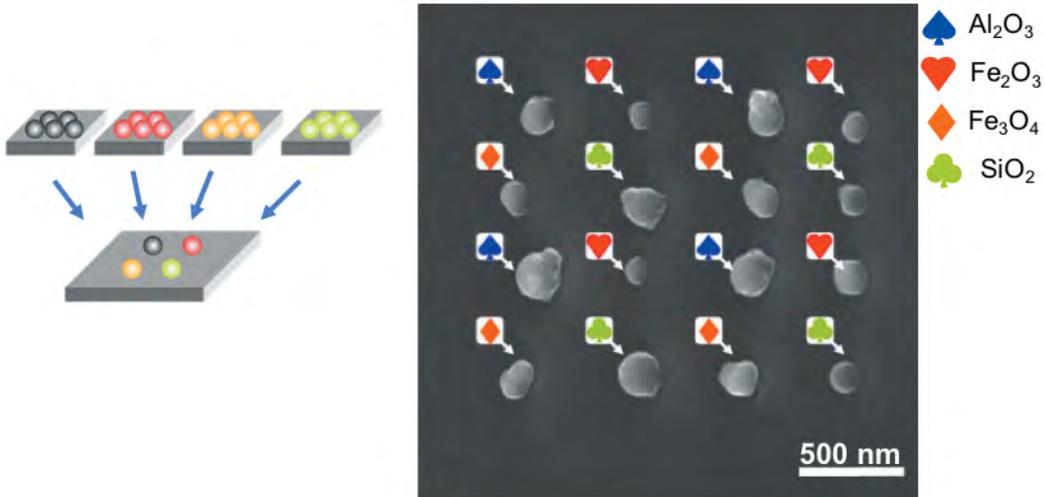


## 2. 開発の背景など

走査プローブ顕微鏡のプローブとしてカーボンナノチューブを先端にもつプローブの製作を行ってきた。その研究の途中で、カーボンナノチューブそのものの物性計測を実施したい要求が、外部機関との共同研究で発生、見いだされた。それに基づき、多層カーボンナノチューブを熱伝導度計測用素子に配置する技術開発を行い、多層カーボンナノチューブ一本の熱伝導度を実験的に計測することに成功した。この技術を更に発展させれば、ナノチューブばかりでなく、ナノ微粒子も捕獲配置できるのではないかと考え、本技術を見いだした。これによりナノ微粒子をナノ電極間に配置することが可能になり、ナノ微粒子一個の物性計測技術の革新につながると考えている。実際に配置するナノ微粒子を換えることで、電気伝導特性の違いも捕らえることに成功している。(右図) 本手法は、応用できる範囲も広い



と考えている。捕獲、配置できる材料は、絶縁体から、導電対まで可能であり、試料の選択制がない。(下図) 本測定手法を更に向上させて、ナノ材料の計測手法のスタンダードの一つになればとも考えている。



**カーボンナノチューブ**：1991年にNEC筑波研究所の飯島澄男主席研究員（当時）により発見された超微細材料。グラファイト（炭素の2次元構造）が直径数nmに丸まった微細チューブ状構造をしていて、層の数、太さ、丸まり方などにより、電気的、機械的、化学的性質が変わり、半導体になったり、金属的になったりし、様々な応用開発が進められている。

### 特許情報

1. 特開2009-196041 公開平成21年9月3日

(出願平成20年2月22日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
微粒子の捕獲方法、配置方法及びこれに使用するプローブ
- ・ 要約  
金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノチューブの先端を微粒子に接触させる段階及び微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階を含む微粒子の捕獲、配置、及び微粒子の捕獲、配置に使用するプローブ。

#### ◆背景

金属、セラミクス、半導体の微粒子を透過電子顕微鏡により観察することが盛んに実施されており、バルクの結晶構造との違いが研究されている。また、微粒子の電気的、磁氣的計測は、作製した微粒子の焼結体（粉体に圧力をかけて、焼き固める）を作製後計測するのが主流である。しかし、計測された結果は、粉体そのものの物性か、粉体間の界面による影響かを明確に分離することが困難である。そのため、その電気抵抗、磁気抵抗、熱伝導度の計測を、1個単位で、実施するには、新しいナノ計測手法の導入が必要となる。

#### ◆発明が解決しようとする課題

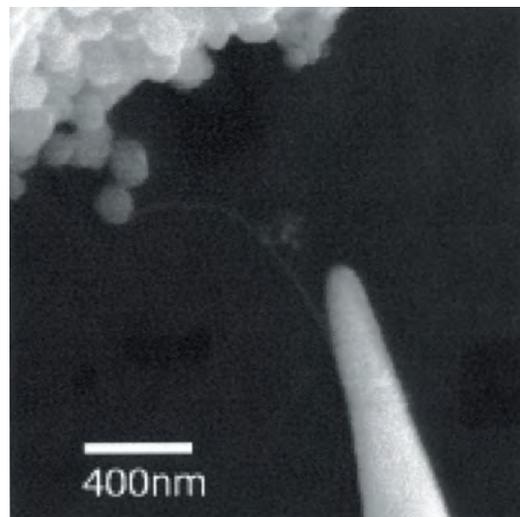
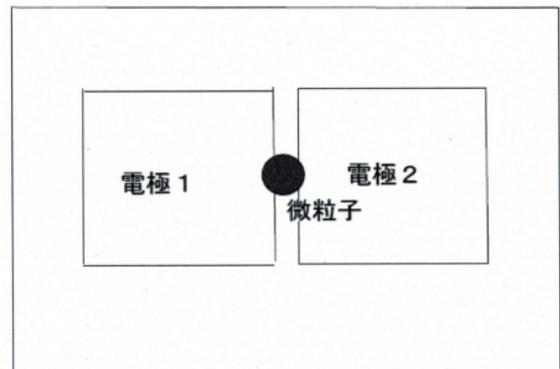
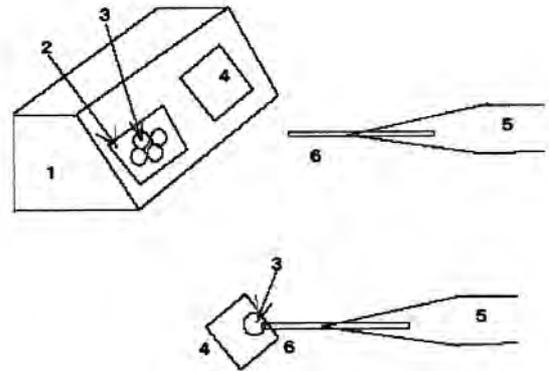
1個又は複数個の微粒子を選択して捕獲する技術、捕獲した微粒子をナノメートルの間隙を持つ金属電極間に配置し微粒子1個の物性計測を実現するための配置技術、及び微粒子の捕獲、配置に使用するプローブを提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

(1) 金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノ

チューブの先端を微粒子に接触させる段階及び微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階を含む微粒子の捕獲方法。

(2) 金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノ



チューブの先端を微粒子に接触させる段階、微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階及び固定した微粒子を素子上の目的の場所に配置する段階を含む微粒子の配置方法。

(3) 金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノチューブの先端を微粒子に接触させる段階、微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階及び固定した微粒子をナノメーターの間隙を持つ電極間に配置する段階を含む微粒子の配置方法。

#### 請求項1

金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノチューブの先端を微粒子に接触させる段階及び微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階を含む微粒子の捕獲方法。

#### 請求項2

金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノチューブの先端を微粒子に接触させる段階、微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階及び固定した微粒子を素子上の目的の場所に配置する段階を含む微粒子の配置方法。

#### 請求項3

金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブを用意する段階、カーボンナノチューブの先端を微粒子に接触させる段階、微粒子との接触部のカーボンナノチューブに電子ビームを集中させることによりアモルファスカーボンを堆積させて微粒子とカーボンナノチューブとを固定させる段階及び固定した微粒子をナノメーターの間隙を持つ電極間に配置する段階を含む微粒子の配置方法。

#### 請求項4

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の微粒子の捕獲方法又は配置方法に使用する、金属探針の先端にカーボンナノチューブを取り付けたプローブ。

# 高圧流体を連続的に 微量とりわけるバルブ

## 1 紹介する技術とポイント

### 高圧ガスや超臨界流体を微量サンプリングする バルブおよびシステム

マイクロリアクター等からの微量の試料採取、または導入が可能

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

環境調和性、安全性に優れた水や二酸化炭素が、超臨界流体（臨界温度、圧力以上の条件）として、有機溶媒に類似した性質を持ち、従来の有機溶媒利用プロセスの代替溶媒として利用する技術が広く開発され、実用化を進めている。（以下、高圧ガスと超臨界流体をまとめて高圧流体と呼ぶ）

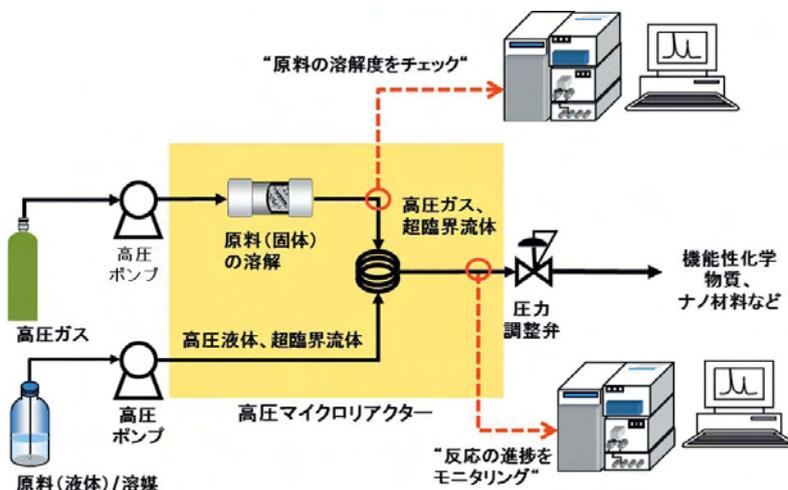
高圧流体の技術は、半導体製造装置やマイクロリアクターなど、精密、微細な装置へ展開されている。これらの装置では、高圧の流通系から微量をサンプリングする、逆に大気圧から微量の試料を導入するなど、高圧流体を精密に操作することが必要とされる。しかし、圧縮ガスや超臨界流体の場合、高圧でありながらその粘性が低いという特徴がある。インクジェットなどの分野で微量を吐出するバルブは存在するが、耐圧性能が低く、高粘性の流体用である。一方、高耐圧で低粘度のガスなどに対応した市販のバルブは、一般的に動作速度が遅く、微量の流体を制御することは困難である。

### 2. 本技術の特長

高圧流体の系から微量の試料をサンプリングしたり、あるいは微量の試料を導入したり、機関銃のように高圧流体を取り出せるバルブおよびシステム。

高圧流体の特性は、圧力に依存して、溶媒としての物性が変化し、物質を溶解、混合する特性も変化する。また、他の溶媒などが混入すると、特性も変わる。本バルブおよびシステムでは、試料をサンプリングあるいは導入した際、流体側の圧力変化を最小限にとどめし、また採取した試料を導入する側の雰囲気を高圧流体側に持ち込まないための洗浄の仕組みも、シンプルな機構で実現できる。

このバルブおよびシステムにより、薬剤の超臨界二酸化炭素への溶解度を研究した。1  $\mu\text{L}$  以下の高圧流体をサンプリングして分析装置に導入できるため、高価な薬剤であっても少ない試料量で測定を行える。このシステムにより、医療用の薬剤を有機溶媒フリーで微粒化したり、医用材料に含浸したりするための研究開発に貢献できる。



- 粘性の低い高圧ガス、超臨界流体を、微量取り出す
- 分析機器側の雰囲気を持ち込まない（溶解度や反応に影響する）

↓  
新規バルブ、システムの開発

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・ 各種分析装置用のサンプルインジェクター／計測機器分野
  - ・ 高圧、低粘性のガスや流体の微量吐出を行うディスペンサー／製造装置分野
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・ 高温下での使用を可能とするための、高圧流体に接する部分の材質の探索又は開発（現在は80℃（353 K）程度）
  - ・ 高速動作と精度の両立
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・ 高圧流体に接触する部分の耐久性の検証

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・ 高圧で低粘性の流体を、極微量（1  $\mu$ L以下）サンプリング、もしくは導入できる。
  - ・ サンプリング先、もしくは導入元の雰囲気を高圧流体側に持ち込まないための洗浄機構も備えている。
  - ・ 構造がシンプルで、煩雑なシステムを必要としない。
- 
- ②目的及び効果
- ・ 高圧流体関連技術に必要な、物質の溶解度測定、状態分析を容易にする。
  - ・ マイクロリアクター等を利用した、ナノ粒子、機能性化学物質等のオンデマンド、低環境負荷、低エネルギー消費の製造システムの発展に資する。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- なし
- 
- ②出願中特許
1. 特開2009-276225  
高圧流体からのサンプル導入バルブおよびシステム 他
- 
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：ナノシステム研究部門（つくば中央）  
氏 名：依田 智 / Satoshi YODA  
連絡先：E-mail: s-yoda@aist.go.jp

## 概要

各種ナノ材料や機能性化学物質を、“欲しいときに”、“必要なだけ”、製造するためのプロセス技術は、物質、材料の製造に懸かるエネルギー消費を抜本的に抑制する上で、また各種化学物質による環境への負荷を低減するために必要である。産総研では、圧縮ガスや超臨界流体などの高圧流体と、マイクロリアクターの組み合わせにより、このようなプロセスの実現に向けた各種技術の開発を行っている。本技術は微量の高圧流体のサンプリングや導入のためのバルブとシステムを開発したものであり、極微量の高圧流体をシンプルな機構で高圧側から取り出す、あるいは高圧側に導入することを可能とした。

### 1. 特長

高圧流体の特長の一つに、圧力に依存して、溶媒としての物性が変化し、これにより相の変化や物質を溶解、混合する特性を容易に制御できることがある。そのため、高圧流体をプロセス溶媒として使用する際には、圧力による特性の変化を把握し、操作条件の制御を行うことが極めて重要である。

高圧流体中への物質の溶解度や存在状態を分析する上では、微量を外部にサンプリングした後に分析等を行うオンライン分析の手法が広く行われている。オンライン分析では、一般に導入するサンプルの量を正確に求めることが必要であるが、低粘度、高圧の流体においては、微小流量を精度よく制御できる開閉バルブ等の作成が困難であり、定められた容量を持つサンプルループ中に高圧流体を導入し、バルブ等による流路の切り替えにより分析装置に導入することが一般的である。

しかしサンプルループ切り替えによるサンプルの導入に際しては、サンプルループを元に戻すときに、分析装置側の雰囲気が高圧流体側に持ちこまれるという大きな問題がある。高圧流体の場合、微量の副成分により物質の溶解度や特性が大きく変化するため、測定対象への影響が大きく、正確な測定が困難になる。分析機器側の雰囲気を持ちこまないようにする手法は複数のバルブの組み合わせで実現可能ではあるが、配管やバルブ内のデッドボリュームが大きい、接続点が多いため圧力の保持やメンテナンスの上で不利、バルブ操作が煩雑で自動化の障害とな

る、等の問題があった。

本技術の特徴は、分析機器の雰囲気を高圧流体側に持ちこむことがなく、シンプルな機構でかつデッドボリュームの少ないサンプリングシステムを実現したことである。またこのシステムは、高圧流体側へ常圧側から物質を持ち込む場合にも使用することが可能である。

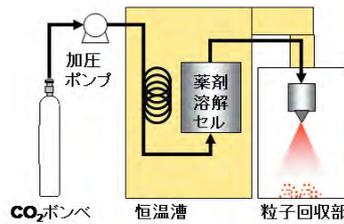
### 2. 本技術の背景

高圧流体のうち、超臨界二酸化炭素（臨界温度 313 K, 臨界圧力 7.3 MPa 以上の状態にある二酸化炭素）については、比較的穏和な条件で使用することが可能であること、疎水性有機溶媒類似の性質を持ちつつ、不燃性、低毒性、環境調和性など溶媒として優れた性質を多く持つことから、プロセス溶媒としての実用化研究が進んでいる。

産総研では薬剤の微粒子化や DDS 材料など医用材料の製造で、高圧二酸化炭素（超臨界 CO<sub>2</sub>、液体炭酸、エタノール=CO<sub>2</sub> 混合溶媒など）の利用を検討している。様々な薬剤の微粒子化や DDS 材料などの医用材料の製造においては、粉碎や有機溶媒による含浸、加熱成形などのプロセスが多用されているが、熱による薬剤の失活や、微量の有機溶媒の残存による人体への害が問題となっている。高圧 CO<sub>2</sub> をプロセスに利用することで、これらの問題を避けることが可能である。

## (1) 薬剤の微粒化

薬剤を高圧CO<sub>2</sub>に溶解し、急減圧して析出させることで、機械的な粉碎や有機溶媒等を使用せずに薬剤の微粒子化を行うことができる。このプロセスを行うためには薬剤がどのような温度、圧力下でどれだけ溶けるかという、溶解特性のデータが必要となる。我々は、高価な薬剤にも適用できるように、極微量の試料で迅速に溶解度を測定できる装置を開発し、薬剤のスクリーニングや評価を容易とした。本技術で紹介したバルブは、この装置の開発過程で作成したものである。(共同研究：信州大学工学部)

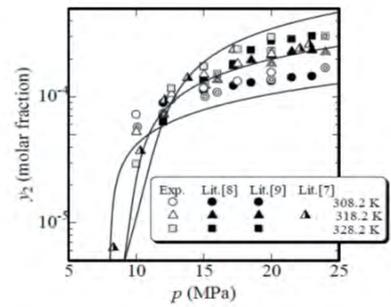


極微量試料に対応した溶解度の測定装置

## 代表的な薬剤の微粒子製造法 (RESS法)

・薬剤を溶解したCO<sub>2</sub>を、ノズルより放出  
→溶解度の変化による析出・微粒子化

溶解度の圧力依存性が重要

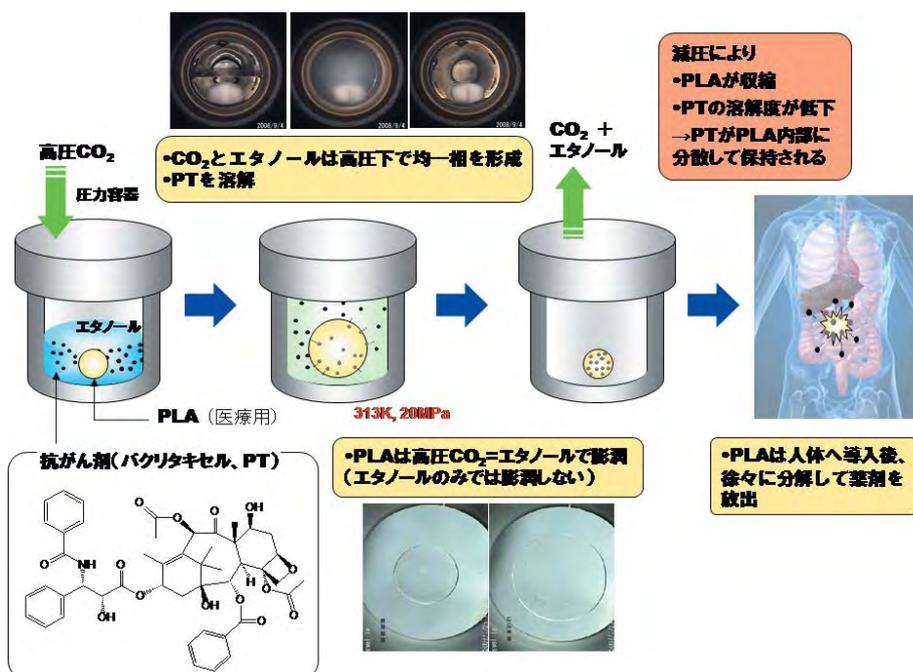


アセチルサリチル酸のCO<sub>2</sub>への溶解度測定例 (Uchida et al., Proc. MTMS, 2009)

## (2) ポリマーへの薬剤含浸

ポリマーの多くは高圧のCO<sub>2</sub>を溶解して、膨潤する性質を持つ。高圧下で薬剤等を溶解したCO<sub>2</sub>とポリマーを保持した後、減圧を行うことで、ポリマーの内部に薬剤を高分散状態で導入することが可能である。低温(～40℃)での処理が可能のため、熱変性しやすい薬剤の導入に適用することができる。

これまでCO<sub>2</sub>とエタノールの混合系を利用した医療用ポリ乳酸への抗がん剤の含浸などを実証している。今回紹介したバルブを用いたサンプリングシステムは、高価な抗がん剤(パクリタキセル)の溶解度を測定するために実際に使用している。(共同研究：立教大学理学部)



## 特許情報

## 1. 特開 2009-276225 公開平成 21 年 11 月 26 日

(出願平成 20 年 5 月 15 日)

- ・ 出願人 独立行政法人 産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
高圧流体からのサンプル導入バルブおよびシステム
- ・ 要約  
高圧流体系、分析装置、および洗浄用ガスまたは液体への各一对以上の接続口を備えた固定子と、固定子に密着して高圧流体等の圧力保持が可能であるローターシールからなり、ローターシール上には対となる接続口を連結する定容量の溝等からなるサンプル保持部を備え、サンプル保持部が高圧流体系、分析装置、および洗浄用の接続口の対に順次接続してこれらを連結し、かつそれぞれの接続口の対を移動する間にはどこにも接続しない非接続の状態があり、これを循環的に繰り返すことを特徴とする、高圧流体からのサンプル導入バルブおよびバルブのポジションを駆動するためのシステム。

## ◆ 背景

高圧条件下にあるガスや液体などの高圧流体は、種々の化学あるいは機械プロセスにおいて、溶媒あるいは媒体として広く利用されている。

高圧流体の特徴の一つに、圧力に依存して、溶媒としての物性が変化し、これにより相の変化や物質を溶解、混合する特性が変化するということがある。そのため、高圧流体をプロセス溶媒に使用する上では、圧力による特性の変化を把握し、操作条件の制御を行うことが極めて重要である。

高圧流体中への物質の溶解度や存在状態を分析する上では、微量のサンプルを外部にサンプリングした後分析等を行う手法が実用上広く行われている。

これらの装置を用いるオンライン分析では、一般に導入するサンプルの量を正確に求めることが必要である。

しかし、高圧流体側から分析機器等にサンプルを導入し、分析機器側の雰囲気を持ちこまないようにする手法は複数のバルブの組み合わせで実現可能で

はあるが、配管やバルブ内のデッドボリュームが大きい、接続点が多いため、圧力を保持する上で、またメンテナンスの上で不利、バルブ操作が煩雑で自動化の障害となる、等の問題があった。

## ◆ 発明が解決しようとする課題

高圧流体から各種分析機器へオンラインで微量のサンプルを導入するための、分析機器の雰囲気を高圧流体側に持ちこむことがなく、かつシンプルな機構でかつデッドボリュームの少ない、サンプリングシステムを提供する。

## ◆ 課題を解決するための手段

HPLC 分析などで一般的に使用される、固定子とローターシールを使用した内部容量型のサンプル導入バルブを基本とし、ローターシール表面のサンプル保持部の位置、回転角度、および接続口の位置などを工夫する。

## 請求項 1

高圧のガス、液体、超臨界流体などの高圧流体から微量のサンプルを採取して分析装置等に導入するためのバルブであって、高圧流体系、分析装置、および洗浄用ガスまたは液体への各一对以上の接続口を備えた固定子と、固定子に密着して高圧流体等の圧力保持が可能であるローターシールからなり、ローターシール上には対となる接続口を連結する定容量の溝等からなるサンプル保持部を備え、サンプル保持部が高圧流体系、分析装置、および洗浄用の接続口の対に順次接続してこれらを連結し、かつそれぞれの接続口の対を移動する間にはどこにも接続しない非接続の状態があり、これを循環的に繰り返すことを特徴とする、高圧流体からのサンプル導入バルブ。

## 請求項 2

高圧のガス、液体、超臨界流体などの高圧流体から微量のサンプルを採取して分析装置等に導入するためのシステムであって、請求項 1 に記載のバルブと、バルブのポジションを制御するための駆動系を

備えることを特徴とするサンプル導入システム。

### 請求項3

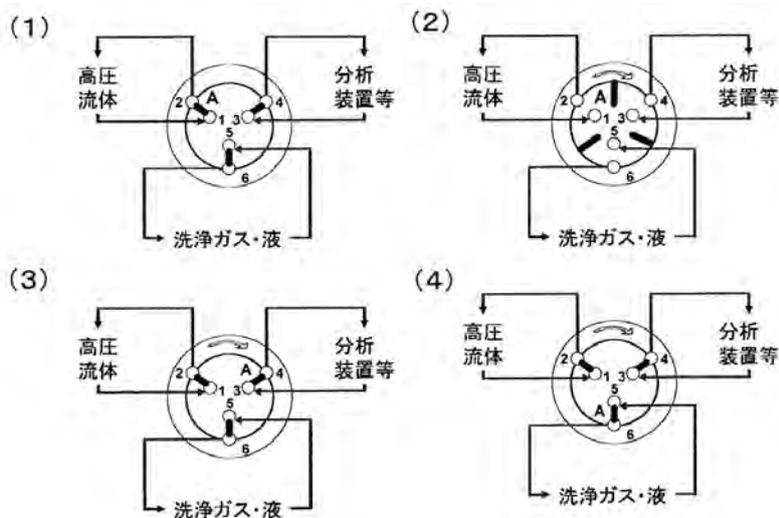
高圧のガス、液体、超臨界流体などの高圧流体から微量のサンプルを採取して分析装置等に導入するためのバルブであって、高圧流体系、分析装置、および洗浄用ガスまたは液体への各一对以上の接続口を、同心円上に、対となる接続口のなす所定の角度  $a$  が対となっていない接続口のなす所定の角度  $b$  より小さくなるよう備えられた固定子と、固定子に密着して高圧流体等の圧力保持が可能であるローターシールからなり、ローターシール上には対となる接続口を連結する定容量の溝等からなるサンプル保持部を備え、ローターシールが  $a$  と  $b$  の合計の角度を

一度に回転することで、サンプル保持部が高圧流体系、分析装置、および洗浄用の接続口の対に順次接続してこれらを連結し、かつそれぞれの接続口の対を移動する間にはどこにも接続しない非接続の状態があり、これを循環的に繰り返すことを特徴とする、高圧流体からのサンプル導入バルブ。

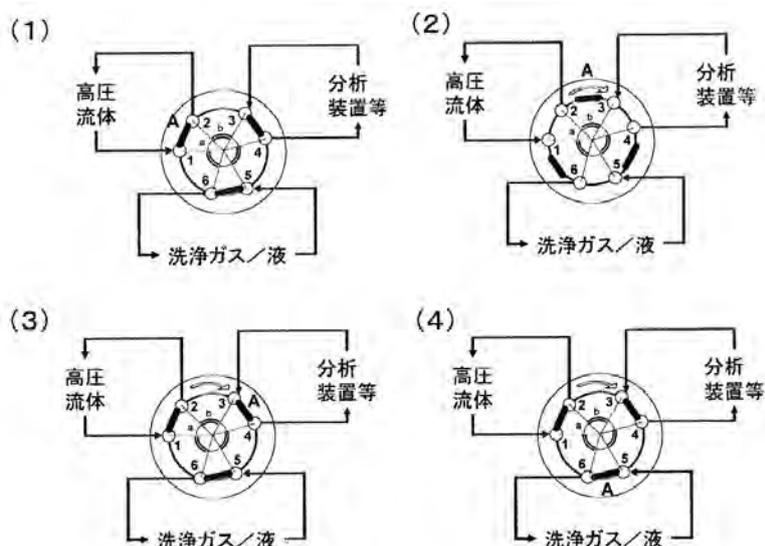
### 請求項4

高圧のガス、液体、超臨界流体などの高圧流体から微量のサンプルを採取して分析装置等に導入するためのシステムであって、請求項3に記載のバルブと、バルブのポジションを制御するための駆動系を備えることを特徴とする、高圧流体からのサンプル導入システム。

#### 請求項1



#### 請求項3



# 細くて大質量のイオンビーム発生装置

## 1 紹介する技術とポイント

### 大質量イオンを細くビーム化できるイオンビーム発生装置

エレクトロスプレーでイオンビームを生成し、表面分析や表面加工に応用

## 2 技術説明

### 1. 概要

電気を通し、蒸発しにくい液体である“イオン液体”という大質量のイオン種をエレクトロスプレー法により、イオンビームにする技術。イオン液体は、蒸気圧が非常に低いという特徴も持ち、大気中だけではなく真空中でも、また、帯電液滴などの大質量イオンも集束性良くビーム化できる。

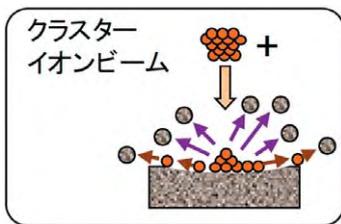


図1 クラスタイオンビーム照射は、多くの利点を持つ。

### 2. 応用1

表面加工用。大質量イオンを照射すると、表面近傍のみを削り、材料内部への損傷を抑制できる（図1）、有機材料などのソフトな材料の表面加工にも使える。

### 3. 応用2

二次イオン質量分析（Secondary ion mass spectrometry、SIMS）。SIMSは、質量分析法を用いた表面分析技術の一つで、固体試料の表面にビーム状のイオン（一次イオン）を照射し、発生したイオン（二次イオン）を質量分析により検出する。本方法によれば、今までの一次イオン種（ $C_{60}^+$ 、 $Au_3^+$ 、 $Bi_3^+$ などの多原子からなるクラスタと呼ばれるイオン）によるイオンビームではなく、より大きな質量を有す

るイオン種を生成でき、“ガスクラスタ”や“水溶液の帯電液滴”などの巨大なクラスタイオン（イオンビーム径数 $10\mu\text{m}$ 以上）よりも収束性の良いイオンビームにより高い面分解能を提供できる。（図2）

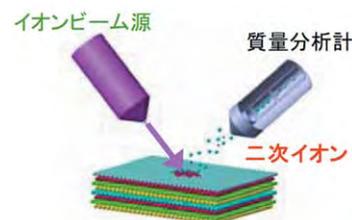


図2 二次イオン質量分析法（SIMS）の概念図

### 4. 原理

エレクトロスプレー法は、イオンを含有する液体を導電性の細管に供給し、その細管に数kVの高電圧を印加することで、細管先端から液体を霧状に噴霧させる技術である。一般的に、エレクトロスプレー法では、多価の帯電液滴や多原子イオンを気相中に生成できる（図3）。細管に印加する電圧を正極性とした場合には（正イオンを過剰に含有する）正電荷の帯電液滴が生成され、負極性の高電圧を印加した場合には（負イオンを過剰に含有する）負電荷の帯電液滴を生成できる。

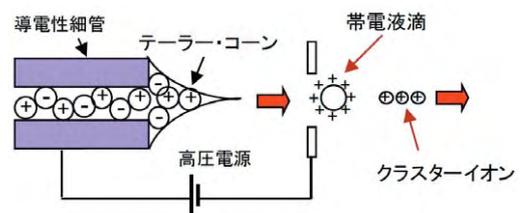


図3 エレクトロスプレー法では、テラー・コーンから多価の帯電液滴やクラスタイオンが気相中に放出される。

## 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・有機材料等のソフトな試料の表面を加工するイオンビーム照射装置</li> <li>・二次イオン質量分析 (SIMS) 用の一次イオンビーム源</li> </ul>                       |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・真空部品や真空機器に関する技術</li> <li>・イオンビームに関する技術</li> </ul>  |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・(一般的な真空装置に設置した状態での) 安定性の検証</li> <li>・メンテナンス頻度の検証 (エレクトロスプレー部の劣化、イオン液体の回収など)</li> <li>・コスト検証</li> </ul> |

## 4 研究成果の特長

- |         |  |
|---------|--|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・“イオン液体” という導電性の液体をエレクトロスプレーすることにより、イオンビームを生成する。イオンビーム中には、以下の2種類のイオン種が存在する。             <ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 質量電荷比が1000程度のクラスターイオン (直径: 1 nm 程度)</li> <li>(2) 質量電荷比が <math>10^5 \sim 10^6</math> 程度の帯電液滴 (直径: 数10 nm ~ 数100 nm オーダー)</li> </ul> </li> <li>・従来技術では、クラスターイオンのビーム種は数種類に限られていたが、エレクトロスプレーを用いることで、イオン種が多様化できる。</li> <li>・“イオン液体” は、真空中でもエレクトロスプレーできるため、イオンビームの高集束化も可能となり、表面分析における面分解能あるいは加工精度が向上する。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・有機物やバイオ試料等にビームを照射し、表面分析に応用する。</li> <li>・二次イオン収率が高いため、高感度な二次イオン質量分析 (SIMS) の実現。</li> <li>・照射した表面部分のみを削り、それ以外の部分の損傷を抑制するソフト加工技術。</li> </ul>  |

## 5 特許関連情報

- |             |   |
|-------------|---|
| ①権利化済特許     | なし  |
| ②出願中特許      | 1. 特開2009-87594 イオンビーム発生装置<br>2. 特願2011-001903 イオンビーム発生装置及び方法 |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可   |

## 6 研究者情報

所 属：計測フロンティア研究部門 (つくば中央)  
 氏 名：藤原 幸雄 / Yukio FUJIWARA  
 連絡先：E-mail: yukio-fujiwara@aist.go.jp

### 概要

産総研では、(大きな質量を有する) クラスタイオンや帯電液滴からなるイオンビームの生成技術を研究開発してきた。“イオン液体”と呼ばれる導電性の液体をエレクトロスプレーする手法を用いることで、新方式のイオンビーム発生方法を開発中である。

イオン液体は、真空中でも蒸発せず、またイオン性であるため、高真空中においてもエレクトロスプレー法により正イオンならびに負イオンのビームを生成でき、イオンビームの集束化やイオン源のコンパクト化が期待される。

開発されたイオンビーム源は、二次イオン質量分析法 (SIMS) などの表面分析にも応用でき、高精度かつ高感度な表面分析を実現できるものと期待できる。例えば、細胞内部の高分解能イメージング質量分析が可能となり、微量な異常たんぱく質の早期検出や新薬の開発等にも応用できる。また、有機材料などのソフトなサンプルに対するビーム加工技術としても応用が期待される。

### 1. 特長

本イオンビーム発生技術は、“イオン液体”をエレクトロスプレーすることにより、大きな質量を有するイオン種 (クラスタイオンや帯電液滴) からなるイオンビームを生成するものである。

1. 質量電荷比が1000程度のクラスタイオンビームを生成できる。(直径: 1 nm程度)
2. 質量電荷比が $10^5 \sim 10^6$ 程度の帯電液滴 (直径: 数10 nm ~ 数100 nm) のビームも生成できる。
3. 正イオンのみならず、負イオンも容易に生成できる。
4. 真空中でのエレクトロスプレーにより、イオン

ビームの高集束化が可能となる。

5. 真空排気系が小さくでき、コンパクトな構造を有するため、設置が容易。

イオン液体を真空中でエレクトロスプレーした場合のエレクトロスプレー特性を図1に示す。前述のように、エレクトロスプレー法では、金属細管に印加する電圧を負極性にするだけで、負イオンを容易に生成できる。図1に示すように、正負両モードにおいて、電流値の絶対値がほとんど同じエレクトロスプレー電流が生成できることがわかる。

また、エレクトロスプレー電流の時間安定性も確認済みであり、連続的に安定なビームを生成できる。

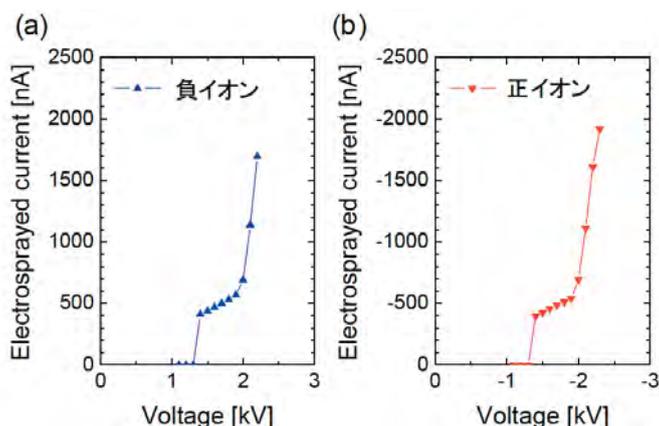


図1 イオン液体を真空中でエレクトロスプレーした場合のエレクトロスプレー電流の印加電圧依存性

**イオン液体** :ある種の陽イオンと陰イオンを組み合わせると常温常圧で液体 (溶融) 状態で存在する。これをイオン液体と呼び、蒸気圧が極めて低く、難燃性で熱的に安定。また導電性を持つためリチウム2次電池などの電気化学デバイスの電解液にも用いられている。

## 2. 本技術の背景

高度医療、製薬およびヘルスケア産業は、高齢化社会を迎える我が国のみならず、国際的にも発展の余地が大きく、極めて有望な成長分野と期待されている。特に、(がんなどの) 早期診断・治療を可能とする技術や(新薬の開発に不可欠な) がんの増殖や転移メカニズムの解明に役立つ高精度な測定機器に対するニーズは今後益々大きくなるものと予想される。(※なお、医療機器の市場規模は、国内で2.5兆円、世界では約25兆円程度である。)

イメージング質量分析は、試料表面上の物質分布を質量分析に基づいて観察する技術であり、「マトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)」や「二次イオン質量分析法(SIMS)」が代表的な手法である。MALDI法は、分子量が10万Daを超える巨大なタンパク質もイオン化でき、質量範囲が広いことが長所であるが、イメージングの面分解能は10 $\mu$ m程度が限界値となっている。細胞の大きさが10 $\mu$ m程度であることから、MALDI法を用いて細胞内部をイメージング質量分析することは難しく、大きな課題になっている。

一方、SIMS法は、一次イオンビームを試料表面に照射することで生じた二次イオンを質量分析する手法である。近年、ガスクラスターなどの大きな質量を有するクラスターイオンをビーム化して用いる

ことで、1万Daを超える大きな分子も検出できるようになり、バイオ分野においてもSIMS分析の応用範囲が広がっている(=“クラスターSIMS”と呼ぶ)。しかし、大きな質量を有するクラスターイオンビームを集束させてビーム径を1 $\mu$ m未満にする技術は未だ確立されていない。このため、新方式のイオンビーム生成技術の開発が急務となっている。

また、SIMSは、半導体などのナノテクノロジー分野において、欠くことのできない重要な基盤技術の一つである。今後も、重要であるものの、“ミキシング”や“選択スパッタリング”等の課題を解決することが必要とされている。

大きな質量を有するクラスターイオンのビーム照射は、ミキシングや選択スパッタリングを抑制できるため、シリコン系半導体はもとより、今後の発展が期待されているハフニウム(Hf)系や有機系半導体材料のSIMS分析においても非常に有用な一次イオンビーム源となりうるものと期待されている。

SIMSは、従来からの応用分野である鉄鋼や半導体業界のみならず、医薬、化学、食品、生物、環境分析等の多岐にわたり、重要な基盤的技術の一つとして発展するものと期待される。しかし、そのためには大きな質量を有するクラスターイオンを集束性良くビーム化する技術を確立し、高感度かつ高空間分解能なSIMS分析を実現することが大きな課題となっている。

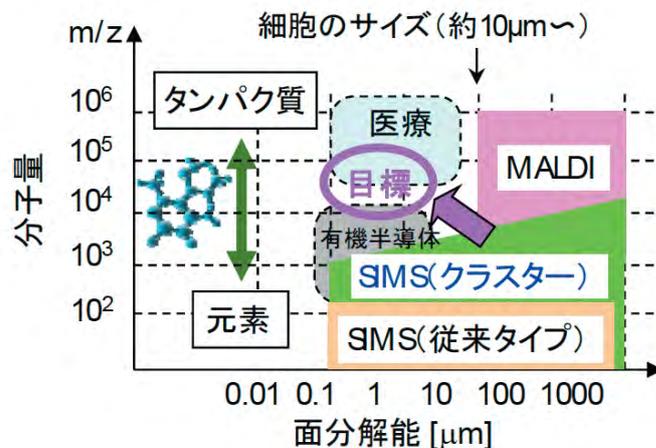


図2 “イメージングの面分解能”と“検出分子量”の関係。大きな質量を有するクラスターイオン照射を用いるSIMSにおいて、最重課題は面分解能の向上(=集束性の向上によるビーム径の縮小)である。

### 特許情報

1. 特開 2009-87594 公開平成 21 年 4 月 23 日

(出願平成 19 年 9 月 28 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 イオンビーム発生装置
- ・ 要約  
「イオン液体」を含有する溶液をエレクトロスプレー法により気相中に放出させ、必要なイオンのみをイオン源内部に輸送する構造。

#### ◆背景

多原子から構成されるクラスターイオンを、電界を用いて加速することにより得られるクラスターイオンビームは、二次イオン質量分析法 (SIMS) における一次イオンビームとして非常に有用である。しかし、既存の SIMS 用イオンビーム発生技術においては、イオン種がほぼそれら 3 種類 ( $C_{60}^+$ 、 $Au_3^+$ 、 $Bi_3^+$ ) に限定されているのが現状であり、より大きな分子量を有するイオン種を生成できるイオンビーム源が求められている。

また、従来のクラスターイオンビーム発生装置は、プラスの電荷を有する正イオンビームのみを生成するタイプがほとんどである。イオンビームの極性としては、正イオンの他に負イオンも存在するが、生成が難しいことから、実用上はあまり用いられてはいない。しかしながら、負イオンビームの場合には、正イオンビーム照射の際に問題となる照射試料の

チャージアップが抑制される等の利点があり、負イオンのクラスターイオンビーム源が望まれている。

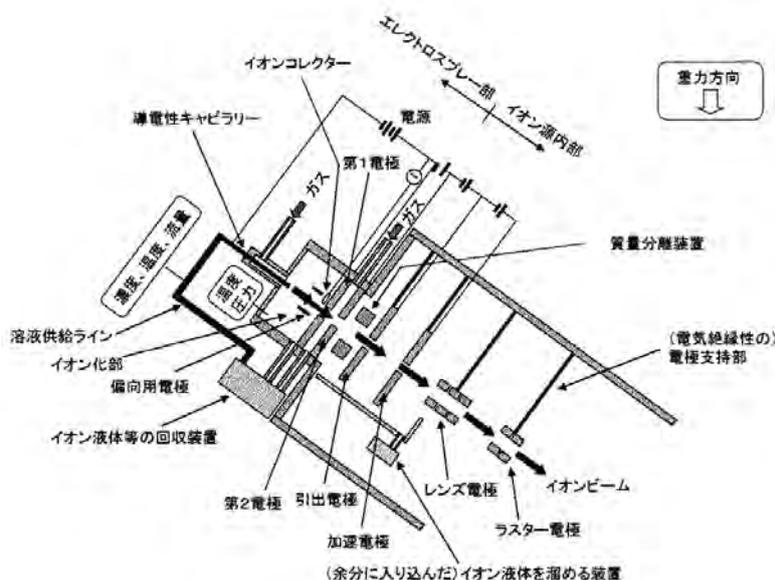
ここで、負イオンのクラスターイオンビーム源として「イオン液体」を用いたイオン源が米国において提案された。この方式においては、「イオン液体」を電界により真空中に放出させ、イオンビーム化するという手法をとる。しかし、このイオン源は、元々、宇宙推進用を目的としているため、SIMS 用のイオンビーム源には適していない。

#### ◆発明が解決しようとする課題

SIMS 用の一次イオンビームとして、より大きな分子量を有するイオン種を生成できる正イオンだけでなく負イオンのクラスターイオンビーム源を得ること。

#### ◆課題を解決するための手段

「イオン液体」を含有する溶液をエレクトロスプレー法により気相中に放出させ、必要なイオンのみをイオン源内部に輸送する構造とする。さらに、イオン源内部の電極の支持機構は、重力方向に対して上側から電極を支持することにより、イオン液体が電極支持部の碍子に付着し、絶縁破壊等が発生することを抑制する。また、イオンビームとして利用されなかった「イオン液体」等は回収し、循環する機構を有する構造とする。



**請求項1**

イオンビーム発生方法において、イオン液体を含有する溶液をエレクトロスプレー法により気相中に放出させ、必要なイオンのみを利用することを特徴とするイオンビーム発生方法。

**請求項2**

イオンビーム発生装置において、該装置は、イオン液体を貯留するイオン液体貯留タンク、エレクトロスプレーを行う少なくとも導電性針状細管を有するエレクトロスプレー装置、イオンビームとして利用されなかった該イオン液体の回収を行うイオン液体回収装置及びイオン源内部を備えており、該イオン液体を含有する溶液をエレクトロスプレー法により気相中に放出させ、必要なイオンのみを該イオン源内部の下流に輸送することを特徴とするイオンビーム発生装置。

**請求項3**

請求項2に記載のイオンビーム発生装置において、上記イオン源内部に設けられた電極は、上部から支持されていることを特徴とするイオンビーム発生装置。

**請求項4**

請求項2に記載のイオンビーム発生装置において、イオンビームとして利用されなかったイオン液体を循環させる循環装置を有することを特徴とするイオンビーム発生装置。

**請求項5**

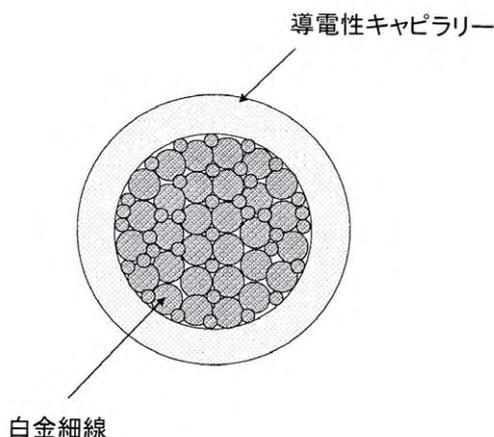
請求項2に記載のイオンビーム発生装置において、上記針状細管の中に白金製細線を充填することを特徴とするイオンビーム発生装置。

**請求項6**

請求項2に記載のイオンビーム発生装置において、イオン源内部の温度及びガス圧力を計測制御する装置並びにイオン液体を含有する溶液の濃度、温度及び流量も計測制御する装置を有することを特徴とするイオンビーム発生装置。

**請求項7**

請求項2に記載のイオンビーム発生装置において、上記針状細管の位置は、3軸方向に調整可能な構造とし、イオン電流を用いて最適な位置に制御することを特徴とするイオンビーム発生装置



# 薄くて高温でも使える振動・圧力センサー

## 1 紹介する技術とポイント

薄膜圧電体を用いた高温用振動・圧力センサー  
800℃まで使用可能、幅広い周波数領域、超薄型

## 2 技術説明

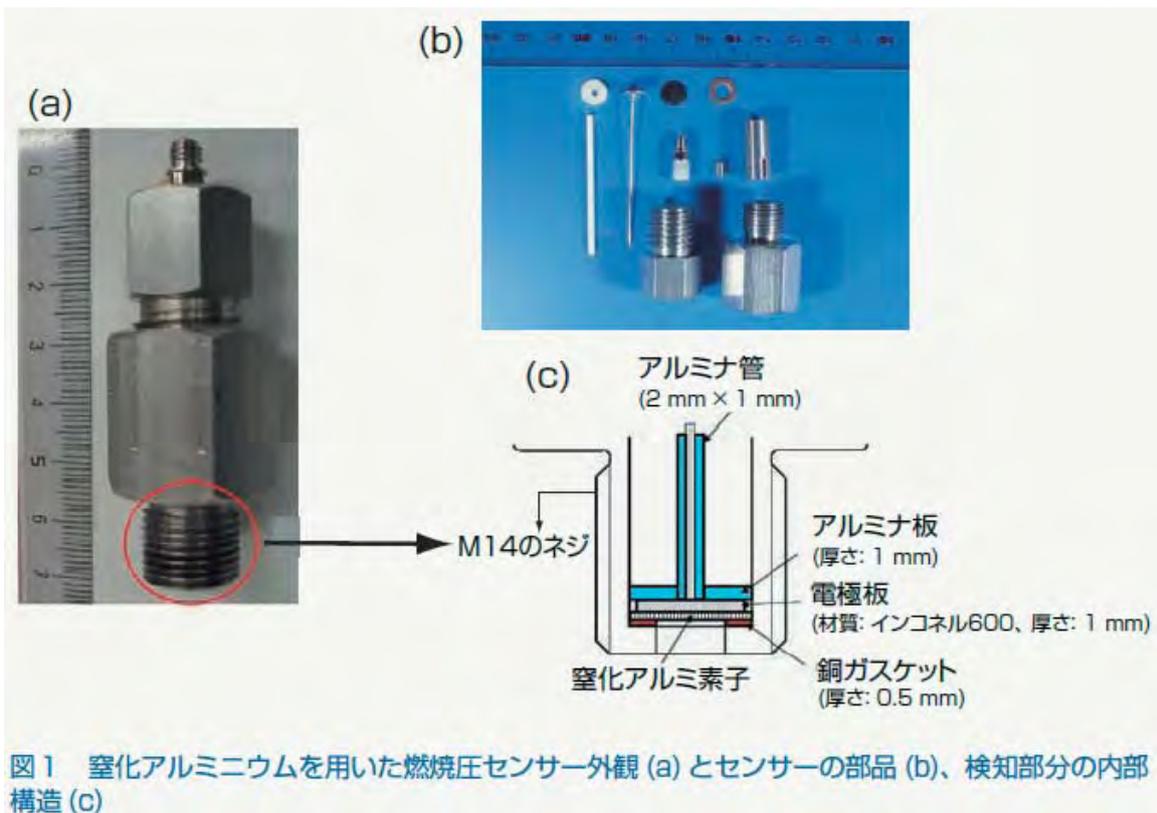


図1 窒化アルミニウムを用いた燃焼圧センサー外観 (a) とセンサーの部品 (b)、検知部分の内部構造 (c)

- ・ 対衝撃、爆発など高温まで使用できるので、今までのセンサより遥かに用途が広い

### 使用範囲

- ・ 温度 -196 ~ 800℃ 液体窒素温度から、鉄が赤熱するまで
- ・ 圧力 0.01 MPa ~ 300 MPa 指先にかすかに感じる圧力から、1万メートル深海の三倍まで
- ・ 周波数 0.3 Hz ~ 1 MHz 脈拍から、超音波まで
- ・ 大きさ・厚さ 0.01 mm 超薄型 何にでもはさめる

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 薄膜圧電体を用いた高温用振動・圧力センサ
- ・船舶エンジンや発電所、製鉄所、化学工場などにおける、ガスタービンやモーター、高温炉などの異常振動検出用センサ
  - ・自動切削機械（カッター、ドリル、グラインダー）などの自動加工装置の異常振動検出用センサ
  - ・半導体製造プロセスにおける高温高圧下における圧力変化計測用センサ
  - ・海洋ソナーなどの音波応用機器のセンサ
- ②事業化に必要な技術
- ・薄膜作製技術
  - ・センサ組立技術
  - ・情報処理技術
- ③事業化に必要な検証
- ・各種装置特有の状態変化と検知信号との相関性の明確化
  - ・取り付け方法の検証
  - ・耐熱性、感度、耐ノイズ性の向上

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- 対衝撃、爆発など高温まで使用できるので、今までのセンサより遥かに用途が広い
- ・温度 -196 ~ 800℃（液体窒素温度から、鉄が赤熱するまで）
  - ・圧力 0.01 MPa ~ 300 MPa（指先にかすかに感じる圧力から1万メートル深海の三倍まで）
  - ・周波数 0.3 Hz ~ 1 MHz（脈拍から、超音波まで）
  - ・大きさ・厚さ 0.01 mm（超薄型 何にでもはさめる）
- ②目的及び効果
- ・基板材料や信号線の構造を最適化し、耐熱性の向上を目指している。
  - ・センサ素子の材料および構造を工夫することによって、感度の向上を進めている。
  - ・センサ構造を工夫することによって、ノイズの影響を減らすことを進めている。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許第 2909532 号 高温薄膜型振動センサー
  2. 特許第 3020130 号 圧力測定機能を有する複合材料
  3. 特許第 4362586 号 高耐熱導電性薄膜の製造方法、該製造方法によって得られる高耐熱導電性薄膜、および積層膜、並びに該積層膜を備えるデバイス
- ②出願中特許
4. 特開 2007-108161 圧電センサ
  5. 特開 2008-157896 圧電センサ
  6. 特開 2009-156641 圧電センサ
  7. 特開 2009-270127 圧電体の製造方法および圧電素子
  8. 特開 2009-302233 圧電素子
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

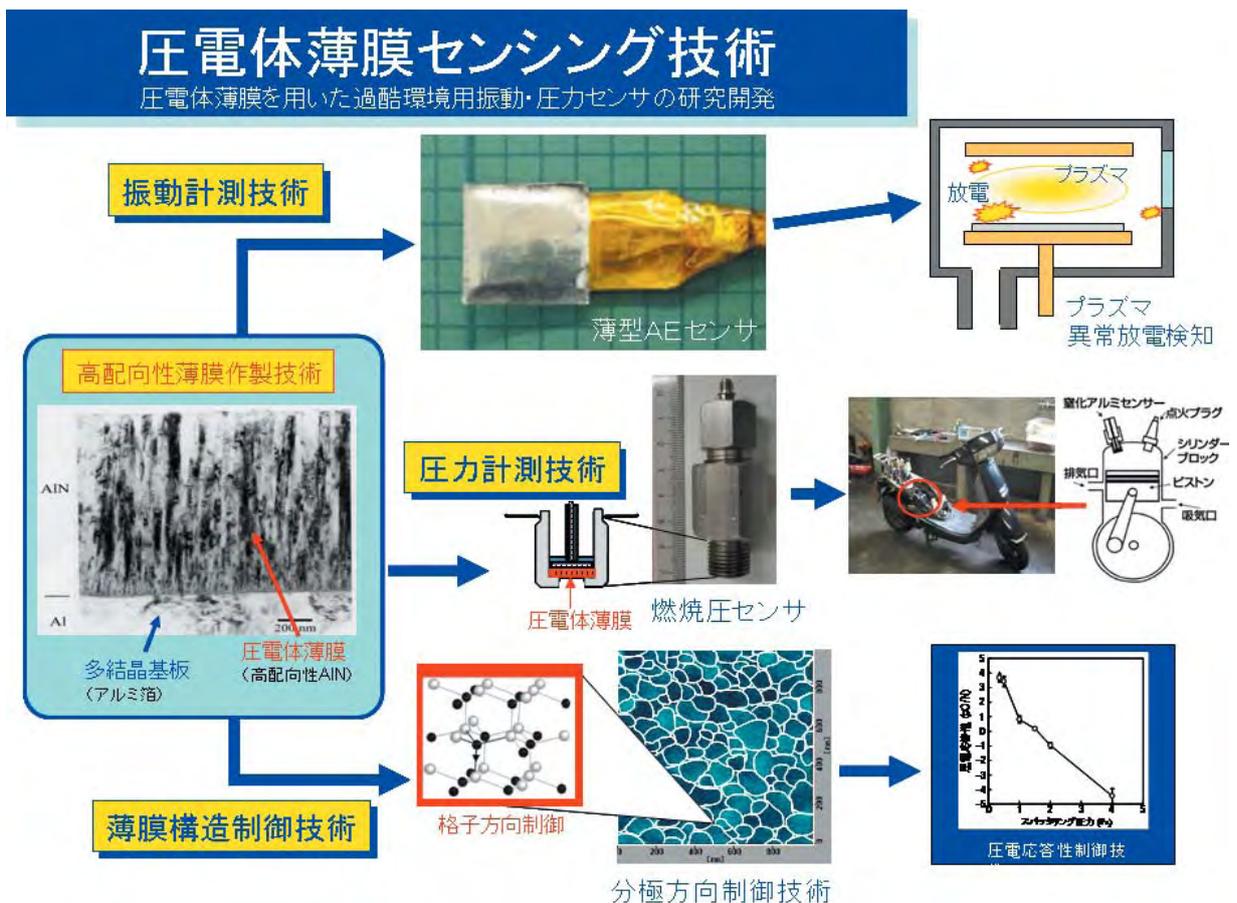
所 属：生産計測技術研究センター（九州センター）  
 氏 名：秋山 守人 / Morito AKIYAMA、田原 竜夫 / Tatsuo TABARU  
 連絡先：m.akiyama@aist.go.jp

### 概要

開発している圧電体薄膜を利用した、過酷環境下での動作を特徴とする新しいタイプの燃焼圧センサおよび高温用アコースティック・エミッション (AE) センサを研究している。

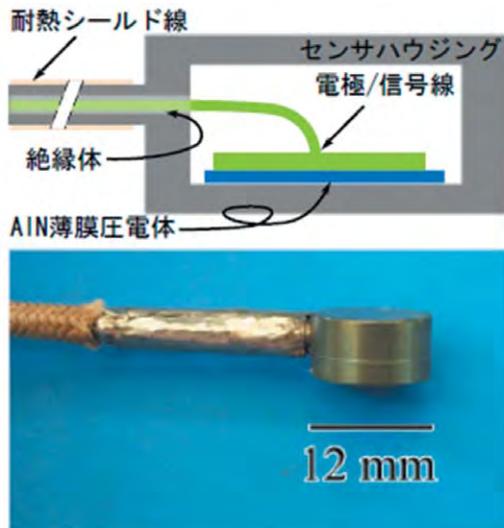
以下の図に示すように、センサを試作し、実証 (模擬) 試験などにより実用化・普及を目指す上での課題を抽出し、それらの課題の解決を目指す。また、半導体製造ラインなどで問題となっている、プラズマ異常放電の検知など、製造現場へのセンシング技術の適用を指向した応用展開も図っていく。更に、物理センサの性能を向上させるために、圧電体薄膜の高圧電化メカニズムの解明や窒化物・酸化物薄膜の材料探索なども同時に行い、薄膜作製技術の研究ならびにナノレベルでの構造制御技術などの確立を目指す。

我々は、酸化物系、炭化物系、窒化物系またはホウ化物セラミック焼結体からなる基板上に、圧電性セラミックの焼結体からなる基板上に圧電性セラミックを合成することで、小型、高温で動作するセンサを開発することに成功した。



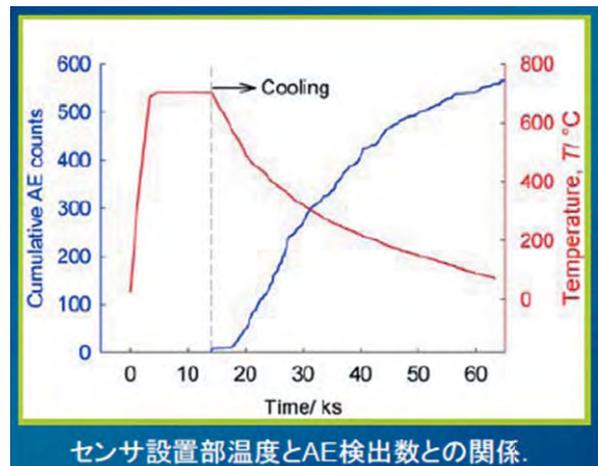
## 1. 特長

高温（1000℃以上）でも形状が変化せず、良好な導電性を保持することができる、高耐熱誘電性薄膜の製造方法を開発し、これを使用した高耐熱導電性薄膜とその積層膜を使用したデバイスを開発し、800℃まで使用可能で、幅広い周波数領域で動作する小型のセンサーが開発できた。



対衝撃、爆発など高温まで使用できるので、今までのセンサーより遥かに用途が広い

- ・ 温度 -196 ～ 800℃（液体窒素温度から、鉄が赤熱するまで）
- ・ 圧力 0.01 MPa ～ 300 MPa（指先にかすかに感じる圧力から1万メートル深海の三倍まで）
- ・ 周波数 0.3 Hz ～ 1 MHz（脈拍から、超音波まで）
- ・ 大きさ・厚さ 0.01 mm（超薄型 何にでもはさめる）



## 2. 技術の背景

今までの水晶をベースにしたセンサーは、小型化が難しく、また作動温度も300℃ぐらいであり、高

温で動作するセンサーが望まれていた。

爆発加工などや、射出成形なども圧力が重要ではあるが、モニターが難しかった。

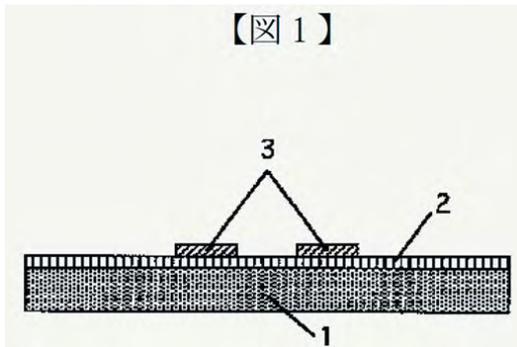
### 特許情報

#### 1. 特許第2909532号 登録1999年4月9日 (出願1996年10月21日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 高温薄膜型振動センサー
- ・要約：  
セラミックス基板と圧電性セラミックス薄膜からなり、特に、小型および高温下での高振動数の測定が用杞憂され部位に使用するに適している

#### ◆背景と課題

高温用のセンサーは、バルクセラミックスからなる圧電体を用いた振動センサーが使用されているが、センサーの小型化がしにくいものであり、作動温度も300℃程度であった。



#### ◆課題を解決するための手段と請求項1

酸化物系、炭化物系、窒化物系またはホウ化物セラミックスの焼結体からなる基板上に、圧電性セラミックスの焼結体からなる基板上に、圧電性セラミックスを合成し、圧電効果により発生する電圧および/また電気容量変化を取り出すために一对の電極をセラミックス薄膜の片側のみに付設したことを特徴とする高温薄膜型振動センサー

請求項2～4省略

#### 2. 特許第3020130号 登録2000年1月14日 (出願1994年2月18日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称： 圧力測定機能を有する複合材料
- ・要約：  
構造用材料に掛けられた圧力を測定することにより、構造用材料の破壊を事前に予知できることを可能にし、また小型で耐熱性に優れた圧力センサにも応用できる複合材料に関する

#### ◆背景と課題

複雑な形状の構造用材料、あるいはセンサをセットする空間の余裕がない構造用材料、高速運動によりセンサをセットできない構造用材料、高温下で使用する構造用材料にも適用することが出来、掛けられた圧力を測定することにより、破壊を未然に予知する

#### ◆課題を解決するための手段と請求項1

構造用材料表面上に、圧力を掛けた場合に電気容量変化を起こす誘電体、圧電対、焦電体または強誘電体のいずれかの薄膜を接合し、構造用材料と前記薄膜との間には電極を設けず、前記薄膜の構造用材料との接合面とは反対側の表面に電極を設け、該電極に電気容量変化を測定する測定装置を接続するようにすることを特徴とする圧力測定機能を持つ複合材料

請求項2～3省略

## 3. 特許第4362586号 登録2009年8月28日

(出願2004年3月29日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称：  
高耐熱誘電性薄膜の製造方法、該製造方法によって得られる高耐熱導電性薄膜、および積層膜、並びに該積層膜を備えるデバイス
- ・要約： 発明の名称に同じ

## ◆背景と課題

従来の構成では、耐熱誘電性薄膜は、良好な機械的特性を有さないと言う問題が生じ、これまで高温安定性、抵抗温度係数および機械的特性の全てを満たす耐熱導電性薄膜は存在しなかった。

## ◆課題を解決するための手段

解決のため、高温（たとえば1000℃以上の高温）でも形状が変化せず、良好な導電性を保持する高耐熱導電性薄膜の製造方法、該製造方法によって得られる高耐熱導電性薄膜、および積層膜、並びに該積層膜を備えるデバイスを提供すること。換言すれば、薄膜材料（積層膜）および当該薄膜材料から形成される高耐熱導電性薄膜を製造する方法、並びにその理由として該積層膜を有するデバイスを供給する。

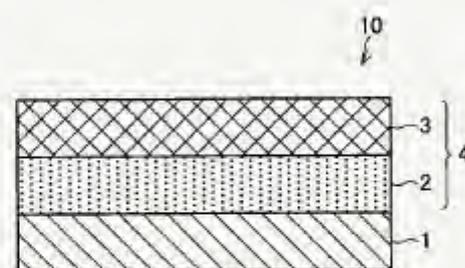
## 請求項1

高耐熱導電性薄膜を製造する方法であって、該方法は、以下の工程：ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、およびイリジウム (Ir) からなる群より選択される白金族元素の少なくとも1種類を含む薄膜を形成する工程：上記薄膜上にさらに、タングステン (W)、モリブデン (Mo) およびクロム (Cr) からなる群

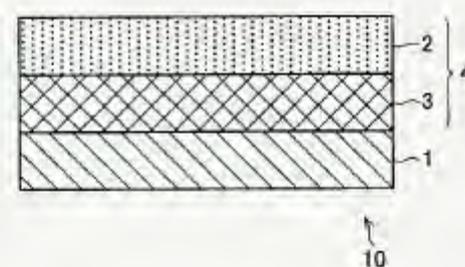
より選択される高融点金属元素の少なくとも1種類を含む薄膜を積層する工程：並びに積層させた膜を高温環境下に供する工程を包含することを特徴とする抗熱導電性薄膜を製造する方法

## 請求項2～13省略

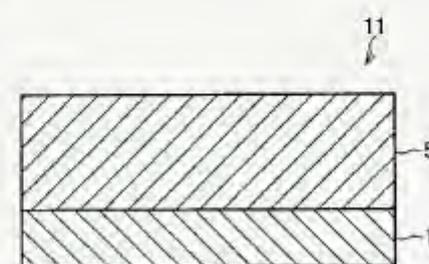
【図1】



【図2】



【図3】



# 半導体組立工程における 安価で簡易な 3D 外観検査技術

## 1 紹介する技術とポイント

### 半導体組立工程における新しい3D外観検査技術

- ・高さ (3D) 情報を色情報として2D検査画面に挿入
- ・高さの大きく異なる2つまたは3つのポイントに焦点を同時に合わせることが可能
- ・色の間隔から高さを求めることが可能

## 2 技術説明

安価で簡便な3D外観検査技術を開発した。

### ①高さが大きく異なるポイントに、焦点を同時に合わせる。

#### 例1-1 多焦点撮像ユニット(MFU)とICリード検査

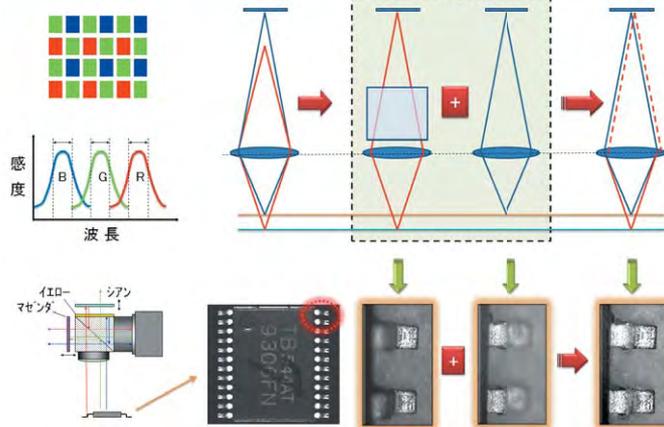


図1 高さの大きく異なる複数のポイント (2点または3点) に焦点を同時に合わせることができると言う特長を活かして、ICリードの肩の部分と、底の部分とに同時に焦点を合わせた例。

### ②高さ、反りを測定する。

#### 例2-1 分光位相差検出法によるBGAおよびワイヤの検査

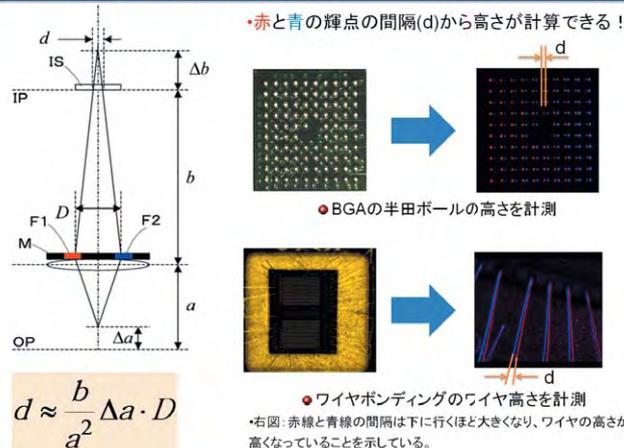


図2 色の間隔から高さを求めることができるという特長を活かして、BGA (ball grid array) パッケージの半田ボールの高さや、ワイヤボンディングのワイヤ高さを計測した例。

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・半導体外観検査技術分野を中心に、種々の製造現場における高さ計測分野。
  - ・現在の生産現場で稼働中の2D検査システムに本開発装置（ユニット）を装着して3D検査を実現する。
  - ・オフラインでの抜き取り検査等に対応していたところをインライン化できる。
  - ・製品の品質安定化と信頼性向上、検査コストの削減が可能。
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・光検査技術
  - ・画像処理技術
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・具体的な検査対象物（製品）を使つての検査実証試験

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・多焦点に焦点をあわせられ、部品観察が容易である。
  - ・高さ（3D）情報を色情報として2D検査画面に挿入し、IC真上からの検査を実現した。
  - ・現在稼働中の2D検査システムが活かせる。
  - ・装置コスト及び導入費用は廉価である。
  - ・測定原理及び装置構成がシンプル。
- 
- ②目的及び効果
- ・半導体製造分野では、基板上の異なる高さのある部品などのすべてに焦点をあわせることができ、部品などの異常な状態を簡便に確認できる。
  - ・半導体製造分野では、部品の高さや実装後の回路基板全体の高さ・反りに対する制限が強化されており、ICリード、BGAのコプラナリティやフット角は、“高さを測る”必要があるが、エンボスキャリアテープ上では真上からの3D検査ができる。
  - ・既存の2D検査システムに開発した簡単な光学系を組み込むだけで3D検査（高さ測定）を実現できる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許第 4469956 号 多焦点撮像装置
  2. 特許第 4538611 号 多焦点画像を撮像する方法及び多焦点撮像装置
  3. 特許第 4565115 号 多焦点撮像装置
- 
- ②出願中特許
4. 特開 2010-38788 分光位相差検出法による高さ測定
- 
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：生産計測技術研究センター（九州センター）  
 氏 名：野中 一洋 / Kazuhiro NONAKA、坂井 一文 / Kazufumi SAKAI  
 連絡先：k.nonaka@aist.go.jp

### 概要

多焦点撮像装置は、キューブ・ビームスプリッタと補色フィルターを組み合わせた簡易な構成により、3つ（あるいは2つ）の異なる焦点面に同時に合焦した像を得る簡易でローコストな撮像装置である。また、高さ測定には、位相差検出法と色情報を組み合わせた方法で、カラー CCD によって得られる異なる色の輝度位置の距離から対象物の高さ、または深さを測定するものである。

### 1. 特長

いずれの装置も、従来装置より簡便で、導入コストも低いもので、信頼性も高い。

#### 多焦点撮像装置

キューブ・ビームスプリッタと補色フィルターを組み合わせた簡易な構造で、3つ（または2つ）の異なる焦点面に同時に焦点を合わせることが出来る。

- ① 3つ（または2つ）の合焦位置を調整することにより、使用している対物レンズの焦点位置を擬似的に3倍（または2倍）に拡張できる。
- ② 合焦する3つ（または2つ）の像は、時間的に同時に撮像しているので、高速に移動しても像には、ぶれがない。
- ③ 駆動部が無い（焦点位置調整のための駆動部はあるが、複数合焦のための駆動部はない）

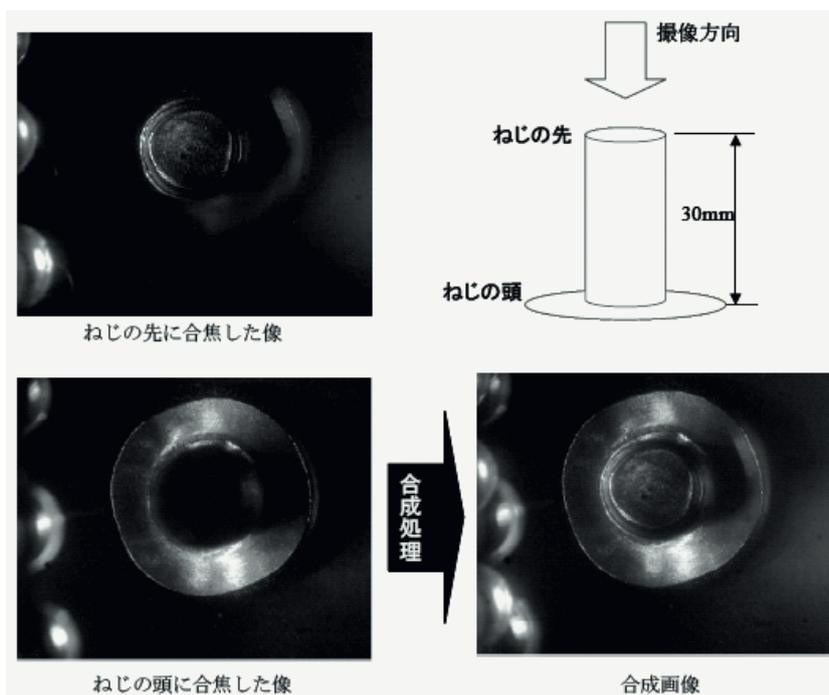
#### 分光位相差検出法による高さ測定装置

位相差検出法と色情報をとを組み合わせた方法で、カラー CCD 撮像によって得られる異なる色の輝度位置の距離から対象物の高さ、または深さを測定できる。

- ① 一回の撮像で、対象物の高さを測定できる。
- ② 検査に要する時間を短く出来るので、スループットを向上することが出来る。
- ③ インポケット検査ができる。
- ④ 検査装置の構成を簡単なものにできる。

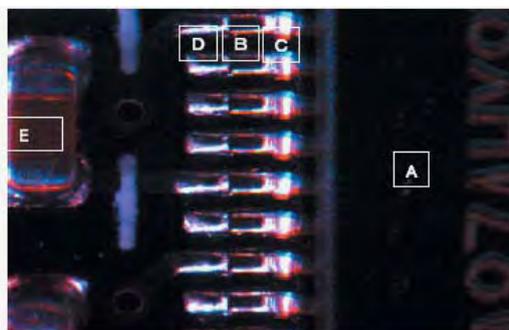
### 2. 応用例

#### 多焦点撮像装置ねじ画像例



## 画像例高さ測定

アSEMBル後のプリント基板



測定箇所	高さ (μm)
IC パッケージ (A)	1100
リード先端 (B)	226
リード根元 (C)	677
半田エッジ (D)	141
CHIP 部品 (E)	809

図 3.11 プリント基板上部品の高さ測定

図は、部品実装後のプリント基板の高さを測定した例。シルク印刷に合焦し、各部分の赤と青との距離を求め、高さを算出している。

## 3. 本技術の背景

異なる焦点に合焦した画像を得るには、ステージやカメラなどを段階的に移動して、多数の画像を得た後に、これらの各画像に演算処理をおこない、すべての面に合焦した画像を合成する方法が、広く用いられている。しかし、これらの装置は効果で、かつ複雑な機構が用いられており、半導体プロセスのオンライン検査装置など、製造分野では、ほとんど使用されていない。研究や解析用のツールとして、使用されている。製造現場などでは、簡単で安価、かつ性能のよい装置が望まれていたが、なかなか実現が難しかった。

半導体や電子部品の外観検査では、リードの有無、

曲がり、モールドの欠け、マークの有無などの2次元情報の他に、リードの浮き上がり屋、コプラナリティなどの3次元検査がおこなわれている。

画像処理の発達により、リードの有無、曲がりなどは解決されてきたが、3次元検査では解決されていない状況である。しかも、情報端末の薄型化により、プリント基板の反り、基板から部品上面までの高さなどの計測が要求されている。

ICパッケージのリードの接地面からの浮きなどの測定には、ラインセンサ、レーザ変位計を用いた三角測量法、共焦点法、白色干渉法などがある。このうち共焦点法や干渉法を用いた方法は高精度であるが、製造工程では実用的ではない。

### 特許情報

#### 1. 特許第 4469956 号 登録 2010 年 3 月 12 日

(出願 2006 年 4 月 26 日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称： 多焦点撮像装置
- ・ 要約：  
撮像装置での 1 回の撮像操作により異なる遠近位置の複数の画像が得られ、かつ撮像装置の構成が簡易であり、コストが少なくなるようにする。

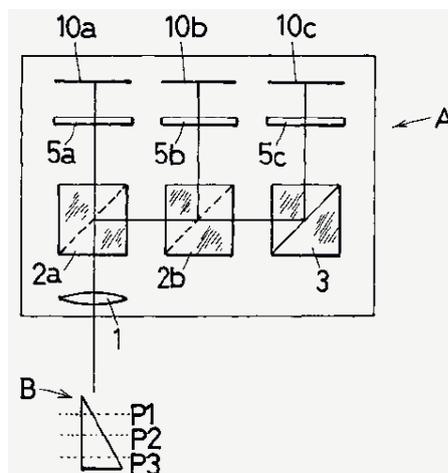
#### ◆ 発明が解決しようとする課題

顕微鏡で立体が像を得るためには、複数の焦点位置における画像を合成する必要がある、何回かに分けて、異なる焦点位置の画像をそれぞれ習得し合成することになり、一度の撮像操作でこのような画像を取得することは出来ない。画像処理により、デコンポリューションを用いる方法もあるが、点応答関

数を求める必要があり、複雑な画像処理過程になり、処理時間が長くなるため、簡易に 3 次元画像が求められるわけではなかった。

#### ◆ 課題を解決するための手段と請求項 1

1 つの対物レンズ (1) と該対物レンズ (1) により導かれた被撮像体からの光を複数の光路の光に分光するビームスプリッタ (2a) (2b) により複数の光路に分光し、ビームスプリッタ (2a) (2b) により分光された光がそれぞれ結像するようにし、対物レンズからそれぞれの結像面 (10a) (10b) (10c) までの光路中における光路長が互いに異なるようにし、それにより結像面 (10a) (10b) (10c) において、被撮像体に異なる遠近位置 (P1) (P2) (P3) の部分がそれぞれ合焦結像するようにしたことを特徴とする多焦点撮像装置



## 4. 特開2010-38788 公開2010年2月18日

(出願2008年8月6日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
高さを測定する方法及び高さ測定装置
- ・ 要約：  
対象物における微小な高さを測定するに際し、測定に要する時間を短くし、ケース内のICの検査を可能にし、繰り返し測定精度を高め、測定装置の構成を簡易なものとする。

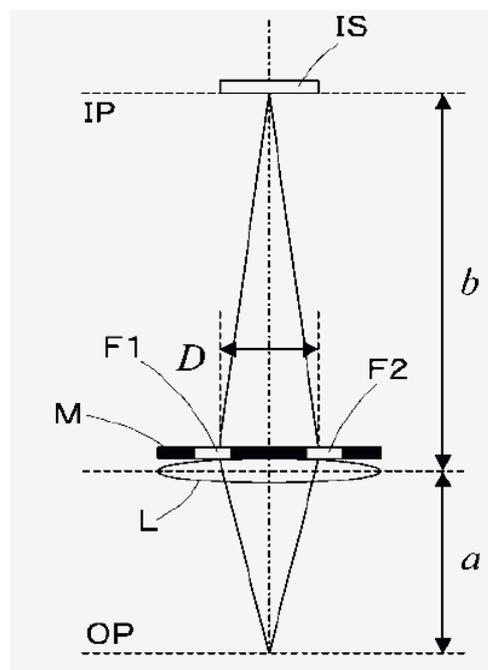
## ◆ 発明が解決しようとする課題

製造工程にかける半導体素子の面上の凸凹やICユニットのリードの浮きのように、微小な高さを測定する際に、2つの異なる位置での共焦点画像を撮像する手法では、高さを求める仮定において2回の撮像分の時間を少なくとも要し、ビームの干渉による手法では、装置が大掛かりになり、スループットを高めるのに有効で無かった。また、レーザ変位計による高さ測定では動作制御機構が煩雑になり、2

方向から同時の撮像する形態のものではやはり装置構成としては複雑になり、かつ、ケース（エンボス）内のICの検査が難しい装置の構成を簡易なものとし、繰り返し測定精度を高め、さらに測定に要する時間を短くしスループットを高められるようにすることが求められていた。

## ◆ 課題を解決するための手段と請求項1

光軸に関して対称的に配置・設置された一对の異なる色のフィルターF1、F2が設けられたフィルター付マスクMと撮像用レンズLとを備えた撮像用光学計を有する撮像装置で対象物をその基準表面に対して合焦させて撮像し、得られた画像について画像解析をおこない、画像における対象物の凸部または凹部についての異なる色で分離した像の重心位置の間隔と凸部の高さまたは凹部の深さとの比例関係を表す換算係数を予め求めておき、この換算係数と実際に撮像により得られた重心位置の間隔とから凸部の高さまたは凹部の深さを求める。



# イオン交換体で水中のアンモニウムイオンを取り除く

## 1 紹介する技術とポイント

無機イオン交換体を用いたアンモニウムイオンの除去方法  
アンモニウムイオンを10 ppm以下に

## 2 技術説明

### 1. 背景

環境水の浄化はいつでも重要な問題である。例えば魚から排泄されるアンモニアが、そのまま環境水にとどまると、魚自身も住めなくなる。このような水に溶けているアンモニアを取り除くのが本技術である。

### 2. 本技術

対象とする分子の大きさにより、静電相互作用、配位子場や分子間力を用いて、分子を除去・捕捉している。今まで、リチウムイオンなどには応用してきたイオン交換体を応用し、今回アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) を除去できる材料を開発した。

ニオブ酸カルシウムの層構造の間にイオンが交換可能な無機イオン交換体をもとに、6M塩酸を用い、60℃に加熱処理することで、アンモニウムイオンに最適なイオン交換材料を完成させた。このイオン交換体について、混合液系でイオン選択性を調べたところ、表のようにアンモニウムイオンの大きな分配係数値が、強いイオン選択性を示している。

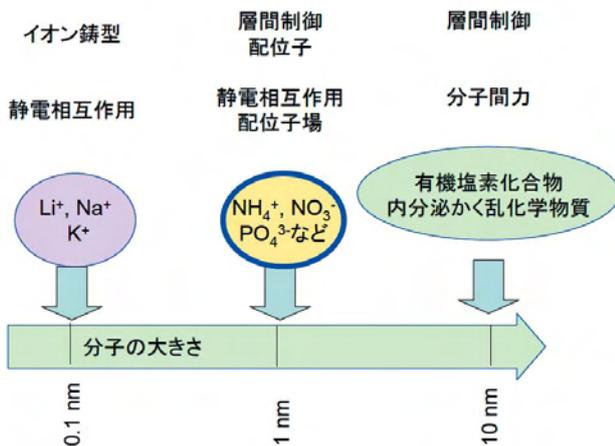
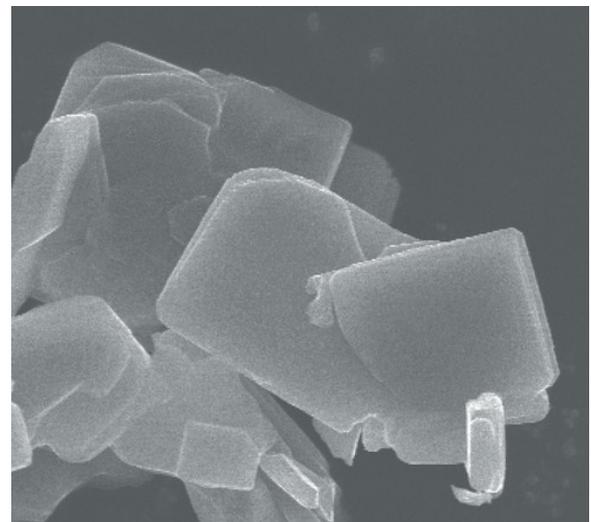


表 HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>Oのイオン選択性

カチオン種	分配係数
ナトリウムイオン	1,600
カリウムイオン	2,200
アンモニウムイオン	10,500

1mM混合液 (Ini.pH = 5.2 & Fin.pH = 2.2) 100 cm<sup>3</sup>/g-powder, 1日, 室温

pH依存性は、pH2.2から4までは、ほぼ一定。それより高くなると吸着容量が増加、pH6付近で、最大値 (34 mg-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g) を示す。さらにpHを上げると減少し、pH8.5付近では、24 mg-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/gとなった。pH4以下では、多くのプロトンが存在するため、アンモニウムイオンの取込みが抑えられ、pH8以上では、アンモニアが生成し、アンモニウムイオンの交換を阻害する。このイオン交換性能は、平衡濃度 (10 ppm) の吸着容量で比較すると、これまで最高性能の天然ゼオライト (処理済み) に匹敵する 18 mg-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/gと高く、アンモニウムイオンを1 ppm以下まで低減できる。



SEM写真合成したイオン交換体

1 μm

### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・アンモニウムイオンの除去
  - ・消臭
- ②事業化に必要な技術
  - ・大量製造技術と効率的酸処理方法、(粒子を大量に作る技術)
  - ・アンモニア回収技術
  - ・カラム処理技術
- ③事業化に必要な検証
  - ・繰り返し使用の可能性
  - ・既製品やゼオライトに対する優位性の担保

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・大きなアンモニウムイオン交換容量を持つ。
  - ・アンモニウムイオンを1 ppm以下に低減できる。
  - ・適用pH範囲が広く、アンモニウムイオン選択性が高い。
- ②目的及び効果
  - ・水溶液中のアンモニウムイオン濃度のみを低下させる。  
基準濃度以下にアンモニア濃度を抑えることで、健康リスクを削減する。  
有毒なマンガンや高価なルビジウムを使用していない。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  - 1. 特許第 4469948 号 「アンモニウムイオン吸着剤及びアンモニウムイオンの除去方法」
  - 2. 特許第 3318607 号 「新型選択的 NH<sub>3</sub> 脱臭法」
- ②出願中特許
  - 3. 特開 2008-36573 「アンモニウムイオン選択的吸着剤」
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：健康工学研究部門健康リスク削減技術研究グループ（四国センター）  
氏 名：苑田 晃成 / Akinari SONODA  
連絡先：E-mail: a.sonoda@aist.go.jp

### 概要

産総研では、各種イオンに選択的な吸着除去技術を研究開発してきた。今回開発したアンモニウムイオン選択的吸着剤は、以下の特長がある

1. 有害なマンガンを使用していない。
2. 高価なルビジウムを使用していない。
3. アンモニウムイオンを 1 ppm 以下まで低減できる。

この吸着剤により、淡水系からアンモニアイオンを選択的に除去することができるようになった。

### 1. 特長

- ・アンモニウムイオンに対して高い選択性
  - ・アンモニウムイオンを 1 ppm 以下まで低減できる。
- ニオブ酸カルシウムの層構造の間に、イオン交換可能なカリウムイオンが存在する無機イオン交換体

( $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ) がある。

6M 塩酸を用い、60℃に加熱して処理することで、カリウムイオンをプロトンに交換できた。

生成物を乾燥し、粉末X線回折装置で層間距離を測定したところ、層間隔が若干広がっていた。結晶はきれいな板状であった。

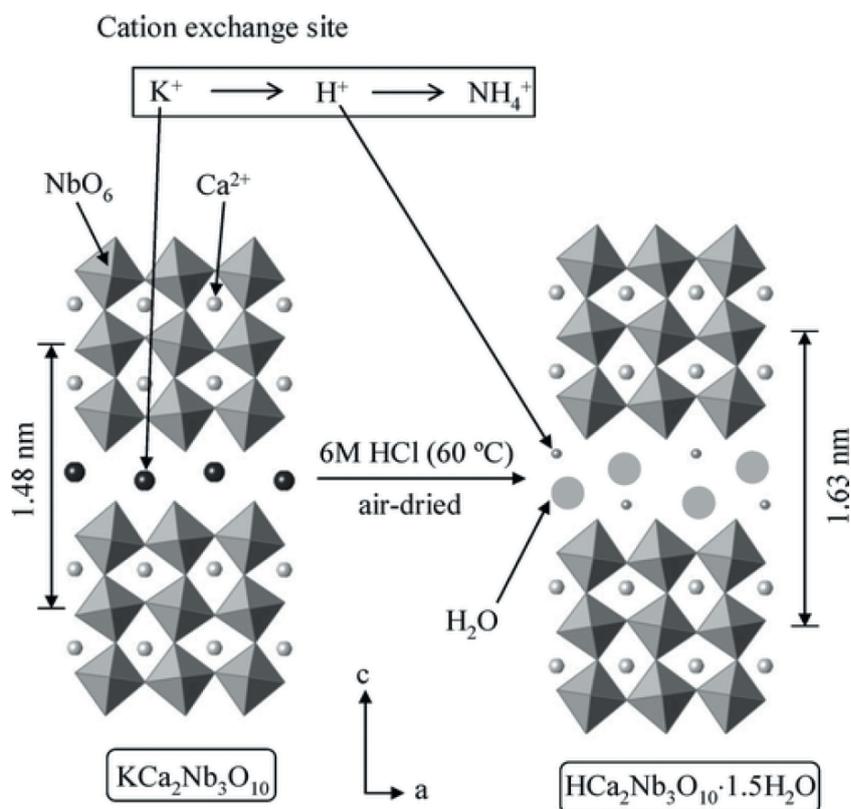


表 様々なイオン交換体による塩化アンモニウム溶液からのアンモニウムイオン除去性能

material	uptake (mg of NH <sub>4</sub> /g) <sup>a</sup>	max uptake (mg of NH <sub>4</sub> /g)
HCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	18	34
Sepiolite	4	63
Zeolite	3	7
natural zeolite (unmodified)	9	16
natural zeolite (modified)	18	35
New Zealand zeolite	5	14
volcanic tuff	6	19

<sup>a</sup> Uptake at a 10 mg NH<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> equilibrium concentration.

## 2. 本技術の背景

生活排水や工業排水には、1価の陽イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンなどが含有されているが、それらの排出基準は水質汚濁防止法によって定められている。例えば、環境省令第21号における水質汚濁防止法の省令に

おいては、アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計が100 mg/Lと、窒素に関する排出基準が定められている。排水中のアンモニア性窒素は、電解法により除去することが可能であるが、エネルギーコストが高いという欠点がある。

### 特許情報

#### 1. 特許第4469948号 登録平成22年3月12日

(出願平成16年7月8日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
アンモニウムイオン吸着剤及びアンモニウムイオンの除去方法
- ・ 要約  
一般式： $M^{1}_{8+x}M^{2}_xNb_{22-x}O_{59} \cdot nH_2O$  (式中、 $M^1$  は、H 及び Rb から選択される元素であり、 $M^2$  は、Ti、Zr から選択される元素) で表される化合物を有効成分とするアンモニウムイオン吸着剤。

#### ◆背景

生活廃水や工業廃水には、1価の陽イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンなどが含有されているが、それらの排出基準は水質汚濁防止法によって定められている。

#### ◆発明が解決しようとする課題

アンモニウムイオンを容易に吸着することが可能な吸着剤を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

ルビジウムを含む複合酸化物または、それを酸溶液中で処理することによってルビジウムを水素にイオン交換したプロトン型の化合物を有効成分とする。

#### 請求項1

下記一般式 (1)： $M^{1}_{8+x}M^{2}_xNb_{22-x}O_{59} \cdot nH_2O$  (1)

(式中、 $M^1$  は、水素及びルビジウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 $M^2$  は、チタン及びジルコニウムから選択される一種の元素である。また式中の添字xは、 $0 \leq x \leq 2$ を満たす数であり、nは、 $0 \leq n \leq 12$ を満たす数である。) で表される化合物を有効成分とするアンモニウムイオン吸着剤。

- ・ 以下、請求項2から請求項7まで省略。

#### 2. 特許第3318607号 平成14年8月26日

(出願平成12年2月15日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 新型選択的NH<sub>3</sub>脱臭法
- ・ 要約  
プロトンに対陽イオンとしたホランダイト型マンガン酸化物(以下H-Holと略す)を100-250℃で加熱処理したものをNH<sub>3</sub>吸着剤とし、吸着飽和になった後H-Holをそのまま廃棄するか、100-250℃で加熱再生処理或いは希酸による洗浄を行い、再びNH<sub>3</sub>吸着に用いる方法及びこのような吸着-脱着サイクルを繰り返し行い、悪臭成分であるNH<sub>3</sub>を取り除く方法。

#### ◆背景

NH<sub>3</sub>ガスは主要な悪臭成分であり、近年生活レベルの向上と共に高度なNH<sub>3</sub>脱臭剤の開発が要望されつつある。従来NH<sub>3</sub>成分を含む臭気成分を取り除く方法として、(1)直接燃焼法、(2)触媒酸化法、(3)吸着法、(4)低温凝縮法、(5)湿式吸収法、(6)生物脱臭法、(7)オゾン酸化法、(8)消・脱臭剤法などの方法が挙げられる。

#### ◆発明が解決しようとする課題

簡単に製造でき、排気ガス中或いは空気中の他成分の影響を受けず臭気成分であるNH<sub>3</sub>だけを吸着する吸着剤を開発する。

#### ◆課題を解決するための手段

(2×2)トンネルポア構造を持つホランダイト型マンガン酸化物(クリプトメレン型マンガン酸化物或いは $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>とも言う)の一種であるH-Holを用いる。

また、NH<sub>3</sub>を吸着した後のH-Holを高温脱着若しくは希酸で洗浄することにより再生する。

**請求項1**

プロトンに対陽イオンとしたホランダイト型マンガ氧化物（クリプトメレン型マンガ氧化物或いは $\alpha$ - $MnO_2$ とも言う。以下H-Holと略す）を100-250℃で加熱処理したものを $NH_3$ 吸着剤とし、空気中或いは排ガス中の $NH_3$ を室温で吸着させ、吸着飽和になった後H-Holを100-250℃で加熱再生処理を行い、再び $NH_3$ 吸着に用いる方法及びこのような吸着-脱着サイクルを繰り返し行い、悪臭成分である $NH_3$ を取り除く方法。

- ・以下、請求項2から請求項3まで省略。

**3. 特開2008-36573 公開平成20年2月21日**

(出願平成18年8月9日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 アンモニウムイオン選択的吸着剤
- ・ 要約  $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot nH_2O$  (式中、 $n$ は、 $0 \leq n \leq 4$ を満たす数である。) で表される化合物を含むアンモニウムイオン選択的吸着剤。

## ◆背景

従来のゼオライト系化合物のアンモニウムイオン選択能は不十分であり、改良の余地があった。

## ◆発明が解決しようとする課題

アンモニウムイオンを選択的に吸着することが可能な吸着剤を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

ニオブ化合物とアルカリ金属塩とを反応させることで得られる層状ペロブスカイト構造を有する化合物を、酸処理によりアルカリ金属をプロトンに交換することで得られる化合物を用いる。

**請求項1**

下記一般式(1)： $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot nH_2O$  (1)

(式中、 $n$ は、 $0 \leq n \leq 4$ を満たす数である。) で表される化合物を有効成分とするアンモニウムイオン選択的吸着剤。

- ・以下、請求項2から請求項5まで省略。

# 吸着剤でリンを取り除く

## 1 紹介する技術とポイント

### 酸化物から層状複水酸化物の製造方法

固体反応を用いた吸着剤の製造

## 2 技術説明

### 1. 背景

リンは微量でも富栄養化の原因物質となり、その除去技術が求められている。また無機リン成分は、農業用肥料として欠かすことができないが、ほとんどを輸入に頼っている。海水魚の陸上養殖において、えさや糞尿からリンが蓄積し、除去できないことが問題となっている。

### 本技術

開発した「海水中でも有効な脱リン剤」は、図1の左6種類である。従来から存在する吸着剤（右端のふたつ（MgFe-CO<sub>3</sub>:パイロオーロ、MgAl-Cl:ハイドロタルサイト））に比べて、右から3つ目のMgMn系では2倍、その左の鉄系（Akaganeite, Goethite）、ジルコニウム系（Zr(OH)<sub>4</sub>）においては、それよりも吸着性能がアップしています。

現在さらに3元素系の吸着剤を開発し、海水系（リンの初濃度0.3 ppm）において、リン16 mg/g以上の高性能脱リン剤を開発した。

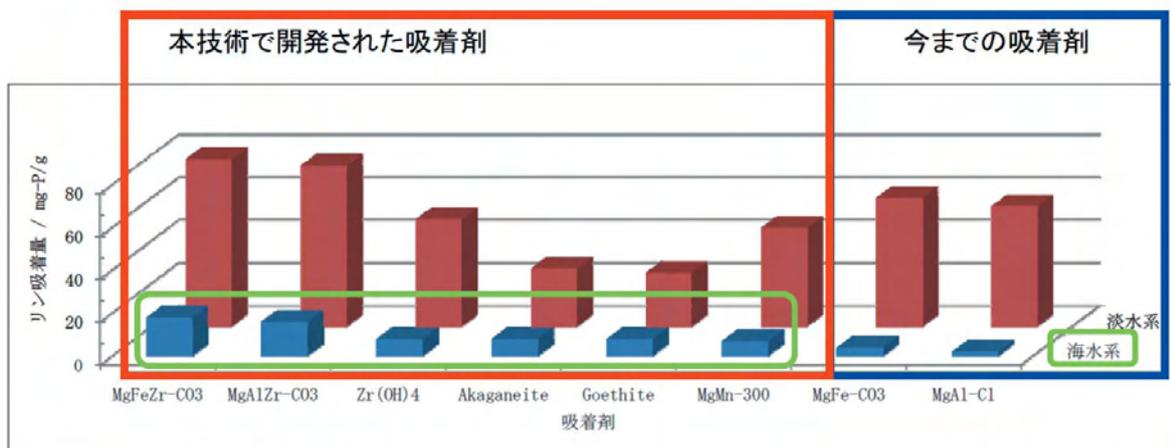


図1. 淡水系（リンの初濃度100ppm）と海水系（同0.3ppm）における脱リン剤の性能比較（pH=8）

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・排水処理</li> <li>・循環型陸上養殖施設の水質維持</li> </ul>            |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・大量製造技術</li> <li>・造粒およびカラム処理技術</li> </ul>            |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・繰り返し使用の可能性</li> <li>・既製品やゼオライトに対する優位性の担保</li> </ul> |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・海水系の処理にも適用できる。</li> <li>・固-液または固-固反応でpHを気にすることなく合成できる。</li> </ul>           |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・水溶液中のリンまたは硝酸イオン濃度のみを低下させる。</li> <li>・沈殿反応で製造するより、コンパクトな設備で製造できる。</li> </ul> |

## 5 特許関連情報

- |             |   |
|-------------|---|
| ①権利化済特許     | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特許第 4000370 号 「各種陰イオン含有水溶液からの硝酸イオン除去方法及び硝酸イオン回収方法」NiFe-LDH</li> <li>2. 特許第 4348426 号 「高選択性脱リン剤及びその製造方法」MgMn-LDH</li> <li>3. 特許第 4392493 号 「リンの除去及び回収方法」cMgMn-LDH</li> <li>4. 特許第 4512695 号 「リン吸着剤」、Zr-Fe系水酸化物</li> <li>5. 特許第 4547528 号 「硝酸イオン選択的吸着剤、その製造方法、それを用いた硝酸イオン除去方法および硝酸イオン回収方法」MgAl-LDH</li> <li>6. 特許第 4576560 号 「リン吸着剤」、<math>\text{Fe}(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_n \cdot \text{H}_2\text{O}</math></li> </ol> |
| ②出願中特許      | <ol style="list-style-type: none"> <li>7. 特開 2007-253030 「アニオン交換体の製造方法」、ZnAl-LDH</li> <li>8. 特開 2007-038203 「リン吸着剤」、MgAlZr-LDH、MgFeZr-LDH</li> </ol>  |
| ③試作品・試料提供：無 | 許諾実績：無 実施許諾：可   |

## 6 研究者情報

所 属：健康工学研究部門健康リスク削減技術研究グループ（四国センター）  
 氏 名：苑田 晃成 / Akinari SONODA  
 連絡先：E-mail: a.sonoda@aist.go.jp

### 概要

産総研では、各種イオンに選択的な吸着除去技術を研究開発してきた。

今回開発したアニオン交換体の製造方法には、以下の特長がある

1. 水酸化ナトリウムを使用していない。
2. pH調整をしていない。
3. 固-固反応の場合、無溶媒で合成可能。

この吸着剤により、海水系からリン酸塩を選択的に除去することができるようになった。

### 1. 特長

- ・生成するアニオン交換体の中にはリン酸塩に対して高い選択性を示すものがある。

合・粉碎し耐圧容器に移し、150℃で1日処理するだけで、層状複水酸化物を得た。生成物は、アニオン交換特性を有し、100 mg-P/Lのリン酸二水素ナトリウム溶液1Lに、1gの割合で添加し、1日後のリン濃度を測定したところ、吸着容量72 mg-P/gとなった。

酸化亜鉛の粉末と塩化アルミニウム六水和物を混

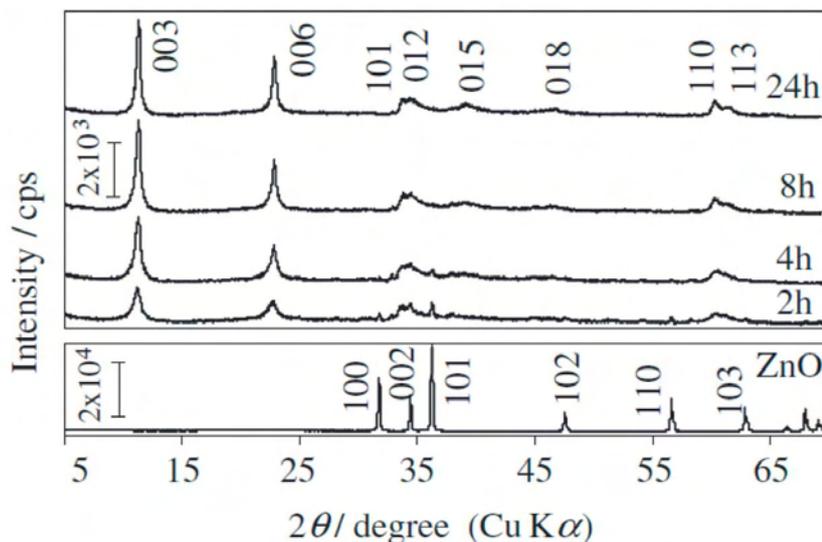


図1 固-固系で製造したZn-Al系アニオン交換体 (Zn/Al = 2) のXRDパターン

表1 製造方法の比較

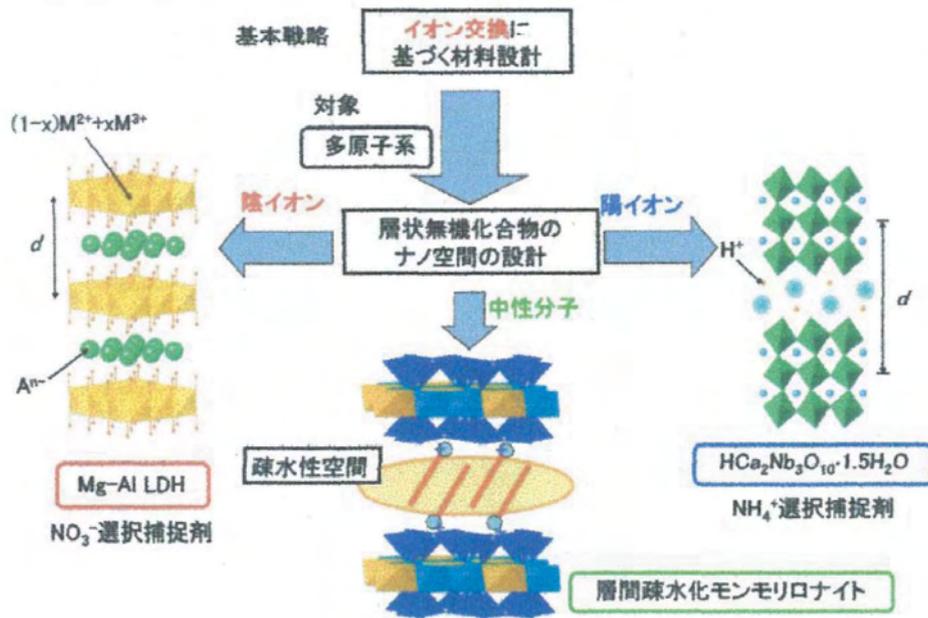
	液-液法 (従来)	固-液法 (本法)	固-固法 (本法)
試薬	ZnCl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	ZnO + AlCl <sub>3</sub>	ZnO + AlCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O
アルカリ	NaOH (pH=10)	なし	なし
条件	60℃、1日	30℃、2日	150℃、1日

## 2. 本技術の背景

多原子イオン/分子の捕捉を体系化したものを示す。今回は左側の陰イオン（アニオン）の選択性捕

捉剤を紹介した。他にも層状無機化合物のナノ空間の設計をおこなうことで、陰イオン（アニオン）にも陽イオン（カチオン）にも対応できるイオン交換物質を提供している。

### 有害な多原子イオン/分子の捕捉(体系化)



## 特許情報

## 1. 特許第4000370号 登録平成19年8月24日

(出願平成14年10月9日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 各種陰イオン含有水溶液からの硝酸イオン除去方法及び硝酸イオン回収方法
- ・ 要約  $\text{Ni}(\text{II})_{1-x}\text{Fe}(\text{III})_x(\text{OH})_2\text{A}^- \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、[式中の  $\text{A}^-$  は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及び  $\text{OH}^-$  の中から選ばれた少なくとも1種の陰イオンであり、 $x$  と  $m$  はそれぞれ  $0 < x \leq 0.67$  及び  $0 \leq m \leq 2$  を満足する数である] で表される結晶性複合金属水酸化物を有効成分とする。

## ◆背景

硝酸イオン含有溶液から硝酸イオンを除去する方法としては、黒鉛-硝酸化合物、トリブチルアミノ基を有するイオン交換樹脂、二級アミン置換基及び三級アミン置換基を有する樹脂、リン酸エステル基とアミノ基を有する共重合体などが知られている。

## ◆発明が解決しようとする課題

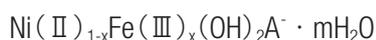
他の陰イオンよりも硝酸イオンの吸着容量が大きく、しかも共存する硫酸イオン等の陰イオンの妨害を受けることなく硝酸イオンを除去・回収方法を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

$\text{Ni}(\text{II})$  と  $\text{Fe}(\text{III})$  との結晶性の複合金属水酸化物水熱処理物を用いる。

## 請求項1

硝酸イオンを含む各種陰イオン含有水溶液に、一般式



[式中の  $\text{A}^-$  は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及び  $\text{OH}^-$  の中から選ばれた少なくとも1種の陰イオンであり、 $x$  と  $m$  はそれぞれ  $0 < x \leq 0.67$  及び  $0 \leq m \leq 2$  を満足する数である]

で表される結晶性の複合金属水酸化物水熱処理物を添加し、硝酸イオンを吸着させたのち、固液分離

することにより硝酸イオンを含まない水溶液とすることを特徴とする硝酸イオンの除去方法。

- ・ 以下、請求項2は省略。

## 2. 特許第4348426号 登録平成21年7月31日

(出願平成14年8月29日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 高選択性脱リン剤及びその製造方法
- ・ 要約 一般式： $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{A}^- \cdot m\text{H}_2\text{O}$  [式中の  $\text{M}^{\text{II}}$  は  $\text{Mn}$  又は  $\text{Al}$ 、 $\text{M}^{\text{III}}$  は  $\text{M}^{\text{II}}$  が  $\text{Mn}$  の場合は  $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Co}$  の中から選ばれた少なくとも1種であり、 $\text{M}^{\text{III}}$  が  $\text{Al}$  の場合は  $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Co}$  の中から選ばれた少なくとも1種である。(A) $^-$  は  $(\text{HCO}_3)^-$  は  $1/2(\text{CO}_3)^{2-}$  である。 $x$ 、 $y$  及び  $m$  は、 $0 < x \leq 0.67$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq m \leq 2$  を満足する数である] で表わされる複合金属水酸化物の結晶の  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  における加熱処理物を有効成分とする高選択性脱リン剤。

## ◆背景

脱リン剤や脱リン方法は、他の陰イオン、特に硫酸イオンが共存するとリンの除去率が低下し、海水域などで実際に富栄養化を完全に阻止することはできなかった。

## ◆発明が解決しようとする課題

水に溶存しているリンとその他の陰イオンとの選択係数を高め、他の陰イオンの存在下においても、リンの除去率が選択的に高い脱リン剤を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

$\text{M}^{\text{II}}$  が、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$  又は  $\text{Al}$  と  $\text{Co}$  の複合で、 $\text{M}^{\text{III}}$  が  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$  又は  $\text{Co}$  と  $\text{Zn}$  の複合金属水酸化物の結晶を調製し、その加熱処理物を有効成分とする

## 請求項1



(式中の  $\text{M}^{\text{II}}$  は  $\text{Mn}$  又は  $\text{Al}$ 、 $\text{M}^{\text{III}}$  は  $\text{M}^{\text{II}}$  が  $\text{Mn}$  の場合は

Mg、Zn、Ni及びCoの中から選ばれた少なくとも1種であり、M<sup>III</sup>がAlの場合はZn、Ni及びCoの中から選ばれた少なくとも1種である。(A)<sup>n-</sup>は(HCO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>は1/2(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>である。x、y及びmは、0 < x ≤ 0.67、0 < y ≤ 1、0 ≤ m ≤ 2を満足する数である)で表わされる複合金属水酸化物の結晶の200～500℃における加熱処理物を有効成分とし、かつ水に溶解しているリンの硫酸イオンに対する選択係数が5以上であることを特徴とする高選択性脱リン剤。

- ・以下、請求項2および請求項3は省略。

### 3. 特許第4392493号 登録平成21年10月23日

(出願平成15年7月9日)

- ・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 リンの除去及び回収方法
- ・要約  
マグネシウムとマンガンを含む結晶性複水酸化物を加熱処理して得た複合酸化物をリンを含む溶液中に添加し、リンを選択的に吸着除去させる。さらに、吸着処理後の吸着剤をアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、あるいは塩化物、あるいはアルカリ土類金属塩化物などの水溶液で処理し、吸着したリンを脱着させ回収するとともに、吸着剤を再生する。

#### ◆背景

上記2.と同じ

#### ◆発明が解決しようとする課題

上記2.と同じ

#### ◆課題を解決するための手段

マグネシウムとマンガンを含む結晶性複水酸化物を加熱処理して得た複合酸化物を用いる。

#### 請求項1

マグネシウム及びマンガンの複合金属水酸化物結晶の加熱処理物からなる吸着剤をpH4～11のリン含有水溶液に添加し、リンを吸着除去させた後、吸着剤をアルカリ金属、アンモニウム若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、硫酸塩、炭酸塩又は有機カルボン酸塩の水溶液で処理し、リンを脱着させて回収し、

前記吸着剤が、一般式： $Mg_{1-x}Mn_x(OH)_2A^{n-}_y \cdot mH_2O$  (式中のAn<sup>-</sup>はn価の陰イオンを示し、x、y及びmは、それぞれ0 < x ≤ 0.67、0 < y ≤ 1、及び0 ≤ m ≤ 2を満足する数である)

で表わされる複合金属水酸化物結晶を、空气中、200～500℃において加熱処理し、Mnの価数を3.5～4.1に調整したものであることを特徴とするリンの除去、回収方法。

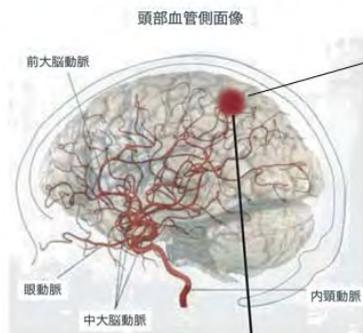
# 高い再現性と信頼性を持つ 近赤外光による脳機能計測技術

## 1 紹介する技術とポイント

運動・動作時でも安定なプローブホルダ。  
脳皮質活動をリアルタイム計測できるアルゴリズム。

## 2 技術説明

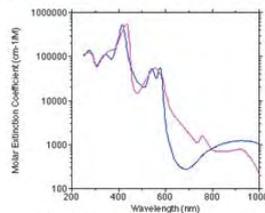
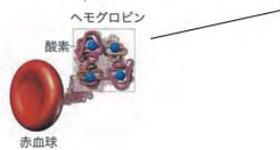
### なぜ、光で脳機能を計測できるのか？



①神経活動が生じると代謝生理機構が働き、その組織部位の酸素消費を過補償するように血流動態が変化する。

CBV増大率 < CBF増大率  
【CBF増大 → HbR減少】 → BOLD fMRI  
【CBV増大 → total Hb増大】 → fNIRS?

②オキシヘモグロビンHbOとデオキシヘモグロビンHbRは近赤外線領域で光吸収スペクトルが異なる。



<http://omlc.ogiesu.edu/spectra/hemoglobin/>

### 1. 従来技術

体の動きや生理状態の変化に大きく影響されやすく、また脳機能部位を特定して計測できていなかった。  
— 動き回ればプローブが外れる!! —

### 2. 本技術による解決方法

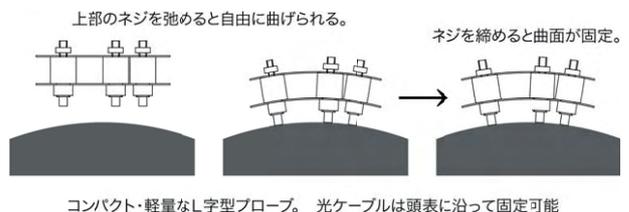
運動時にも信頼度の高い脳機能計測を実現させるために新規なプローブと解析ソフトウェアを提供することにより、リハビリ訓練、スポーツ活動、幼児などへの応用が、可能になり、基礎・臨床科学へ幅広く貢献できる。

### 3. 本手法の特長

・プローブホルダ機構を新規に発明することで、ヒトの頭部の大きさ・形状に関係のない安定な取付

けを実現できた。

・いままでの受光プローブに加えて参照用に新たな受光プローブを1つ付け加えることで皮膚の影響を計算で取り除くことを実証した。  
これらの発明により、動き回っても測定できることができ、実際、今まで適用できていなかったリハビリ、スポーツなどに応用が可能となった。



コンパクト・軽量のL字型プローブ。光ケーブルは頭表に沿って固定可能



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・医療福祉機器
  - ・健康産業・美容産業・スポーツ産業 ートレーニングーにも応用が可能
  - ・研究から応用へ
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・近赤外光の照射部/検出部を設計/製造する技術
  - ・上記、各部を駆動させる電子回路を設計/製造する技術
  - ・データ取得、演算処理、結果を表示するソフトウェア作成のための情報処理技術
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・動作の安定性、光出力の安全性の検証すること
  - ・人に適用した実験を行い信頼性向上の確認すること

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・体の動きや生理的活動の影響を低減でき信頼性の高い脳機能計測が実現した。
  - ・リアルタイムで処理・表示が可能な簡潔なアルゴリズムを開発した。
  - ・プローブ部のコンパクト化により他の測定と併用がより容易になった。
- 
- ②目的及び効果
- ・リハビリ訓練時、スポーツ活動時、児童の学習時など、今までにできなかった状況・環境下での脳活動モニタリングができる。
  - ・複数の人で、同一機能の確認などの集団脳活動モニタリングができる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
- なし
- 
- ②出願中特許
- 1.特開2009-136434 光計測装置
  - 2.特開2009-178192 近赤外分光脳機能計測用プローブホルダー
  - 3.特願2011-113081 生体光計測装置、プログラム及び生体光計測方法
- 
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：ヒューマンライフテクノロジー研究部門脳機能計測研究グループ（つくば中央）

氏 名：山田 亨 / Toru YAMADA

連絡先：E-mail: toru.yamada@aist.go.jp

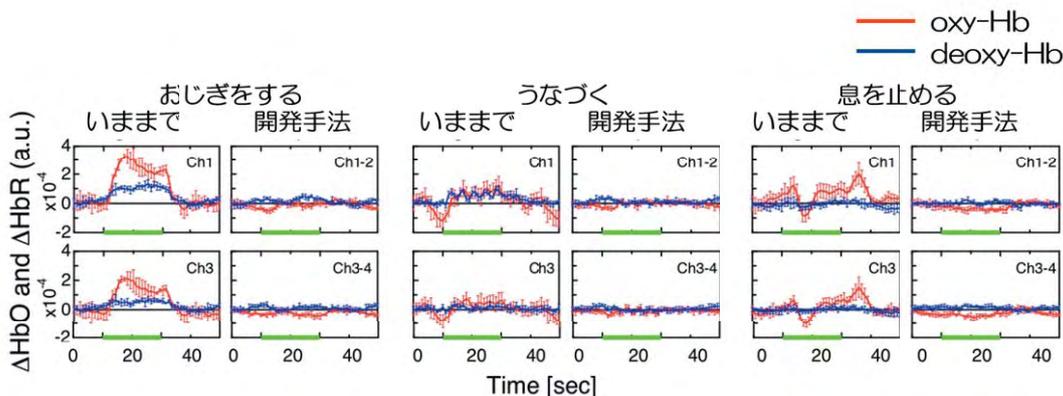
### 概要

計測の信頼性を検証するためには、①脳活動がないときに信号が出ないこと、②脳活動があるときに信号が出ること、の両方を示す必要がある

#### ①脳活動がないときに信号が出ないこと。

プローブを取り付けた人がおじぎをしたり、うなずいたり、息を止めてみたときの計測信号の時間変化を示す。従来の測定では脳は活動していないにもかかわらず、これらの動作に応じて大きな信号が生

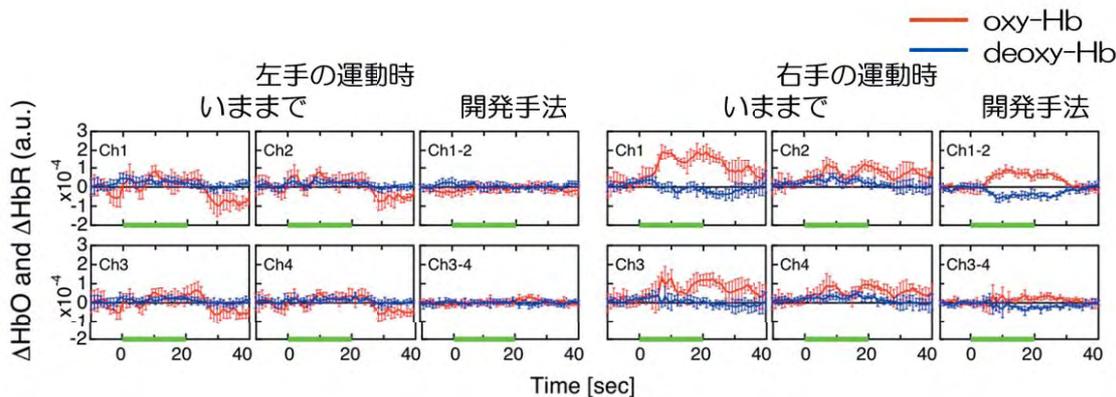
じている。本発明の方法では、脳の活動信号はなく、動作による計測信号の変化は抑えられていることが分かる。



#### ②脳活動があるときに信号が出ること

右手を動作させたときの計測信号の時間変化を示す。本手法では異なる計測点の差分を用いて信号を計測している。今まではCh1（左手の運動が期待できる）、Ch3（右手の運動が期待できる）のみの信

号を観測していた。本手法では差分であるCh1-2、Ch3-4を用いている。本開発手法では、右手の運動時のみCh1-2に信号が現れていることがわかる。



以上のように、産総研では、安全で簡便な非破壊の近赤外光脳機能計測が、正しく測定できる方法を研究開発してきた。

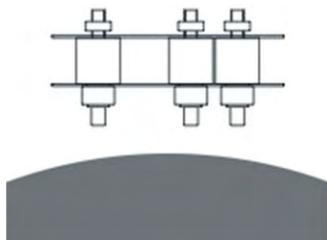
本方法は、以下の2つの技術により、正しい計測ができるようになった。

1. プローブが計測する位置の固定
2. 皮膚の影響の除去

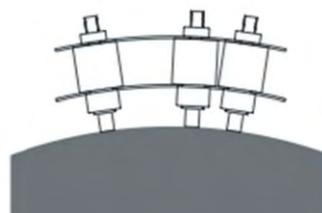
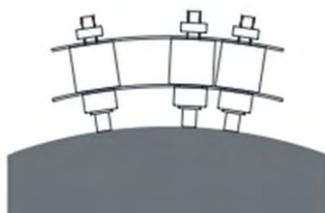
このようにプローブが計測する位置を固定することにより、脳の機能部位を特定して、測定することができる。詳細を以下に説明する。

### 1. プローブが計測する位置の固定

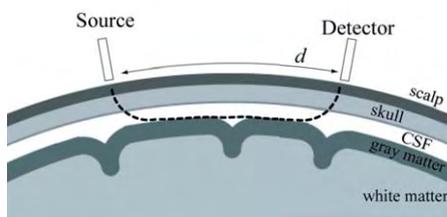
二層のアーチから成る三角形をユニットとする。上層のナットを解放すると自由に曲がる。



頭部に沿わせた状態でナットを締めることで、曲面は自立保持される。

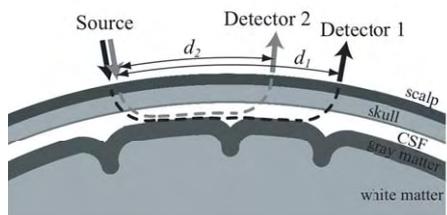


### 2. 皮膚の影響の除去



なぜ擬似信号が生じるのか？

- 頭皮、頭蓋骨、髄液など、大脳皮質以外での光学的変化が計測に寄与している。
- 血流変化によって赤血球の凝集状態が変わり、それによる散乱変化が計測に寄与している。



二つの式、三つの変数からなる連立方程式が作れる。

$$\Delta A_{d1} = l_{d1}^{sp} \Delta \mu_a^{sp} + m_{d1}^{sp} \Delta \mu_s^{sp} + l_{d1}^{gm} \Delta \mu_a^{gm}$$

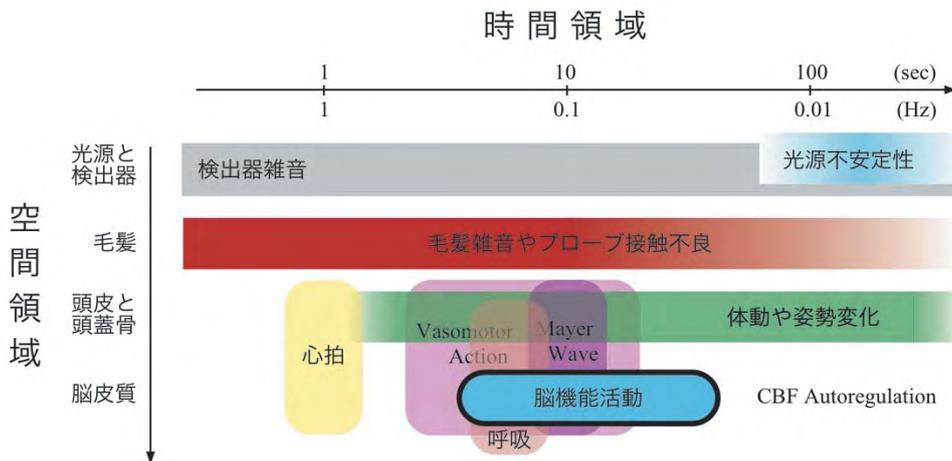
$$\Delta A_{d2} = l_{d2}^{sp} \Delta \mu_a^{sp} + m_{d2}^{sp} \Delta \mu_s^{sp} + l_{d2}^{gm} \Delta \mu_a^{gm}$$

ここで、 $k = \frac{l_{d1}^{sp}}{l_{d2}^{sp}} = \frac{m_{d1}^{sp}}{m_{d2}^{sp}}$  をみたく測定条件が

見つかり、参照プローブによる方法で、皮膚などの影響を取り除くことができた。

#### 開発の背景など

今までの計測には以下の図のような時間領域と空間領域に渡る様々な信号変動の要因があり、それらの原因を取り除くことが難しく、正確に測定することができなかった。



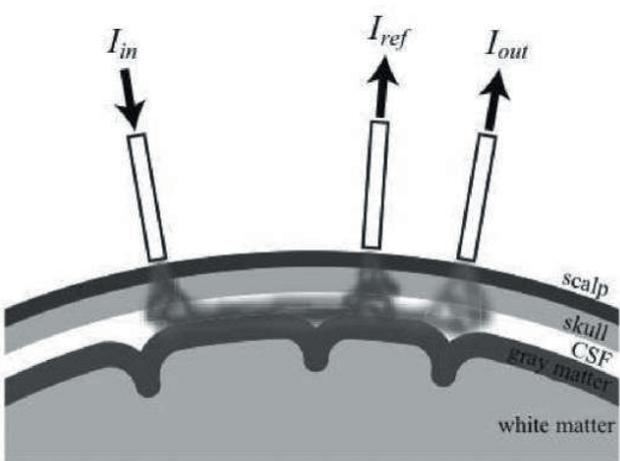
### 特許情報

1. 特開2009-136434 公開平成21年6月25日  
(出願平成19年12月5日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 光計測装置
- ・ 要約  
近赤外光を用いた生体光計測技術に関し、特に、受光プローブの近傍に新たに参照プローブを導入し、二つの位置で測定される吸光度変化の差分に基づいて各ヘモグロビン (Hb) の変化量を算出する脳機能計測、血中酸素濃度測定技術。

#### ◆背景

近赤外脳機能計測法 (fNIRS) は、機能的磁気共鳴画像計測法 (fMRI) と同様、脳活動に伴って生じる脳血流と酸素代謝の変化を、より簡便な装置によってモニターできる手法である。とりわけ定常光源を用いた装置と変形ベール・ランベルト (MBL) 理論に基づくアルゴリズムを組み合わせた測定法である MBL 法においては、頭皮から入射した近赤外光のうち、皮膚・筋肉、頭蓋骨、髄液、膜、脳皮質灰白質、白質等、様々な散乱係数と吸収係数をもつ組織を通過して、照射位置から一定距離の位置に置かれた受光プローブに到達した光量を測定するため、その測定量には原理的に通過した組織すべてにおける散乱吸収変化が含まれる。このうち脳機能計測において重要なのは、神経細胞活動に伴って生じる局所血流変化 (に伴う、主として皮質灰白質にお



ける酸素化ヘモグロビンおよび脱酸素化ヘモグロビン (oxy-, deoxy-Hb) の変化である。

#### ◆発明が解決しようとする課題

実際に fNIRS で計測される信号には、脳活動以外にも、心拍、呼吸、自律神経活動に伴う内因性的変動が含まれており、その他にも被験者の体動や体位変化に伴う変動が様々な様態で生じることが知られている。これらの変動を抑制し、計測データからこの機能性信号を取り出すこと。

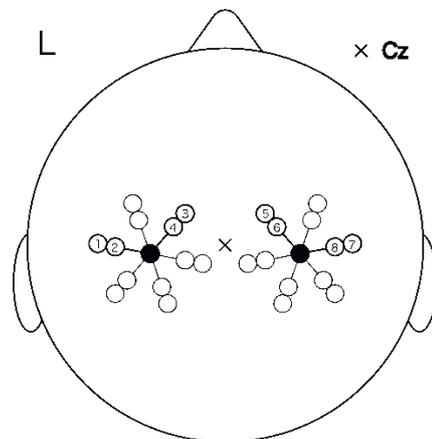
#### ◆課題を解決するための手段

受光プローブの近傍に新たに参照プローブを導入し、二つの位置で測定される吸光度変化の差分に基づいて各ヘモグロビン (Hb) の変化量を算出する Reference Subtraction technique (RS法) を導入した。

#### 請求項1

近赤外光を生体の所定の部位に照射し、該所定の部位の近傍において出射してくる光を検出し、該生体に関する情報を獲得する光計測装置であって、該近赤外光の光源、受光プローブ及び該受光プローブの近傍に参照プローブを設け、受光プローブ及び参照プローブにより測定される吸光度変化の差分に基づいて生体に関する情報を獲得することを特徴とする光計測装置。

・ 以下、請求項2および3は省略。



## 2. 特開2009-178192 公開平成21年8月13日

(出願平成20年1月29日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 近赤外分光脳機能計測用プローブホルダー
- ・ 要約 様々な形をもつ頭部の凸曲面に適合させてプローブを垂直に密着保持し、プローブの分布配置を一定に保てる剛性の高いプローブホルダーを提供する。

## ◆背景

近赤外分光測光（NIRS）を用いた脳機能計測法とは、酸素結合型及び酸素脱離型ヘモグロビンの近赤外吸収スペクトルの違いに基づき、脳組織中での各濃度を無侵襲で推定する手法である。近赤外分光測光（NIRS）を用いた脳機能計測法においては、照射プローブと受光プローブが用いられ、照射プローブにより脳組織内に光が照射され、受光プローブにより反射・散乱した光を受ける。しかし、従来のプローブホルダーでは頭部における位置に充分正確を期してプローブを置いた場合でも測定の再現性が充分に得られない問題があった。

## ◆発明が解決しようとする課題

様々な形をもつ頭部の凸曲面に適合させてプローブを垂直に密着保持し、プローブの分布配置を一定に保てる剛性の高いプローブホルダーの提供を目的とする。

## ◆課題を解決するための手段

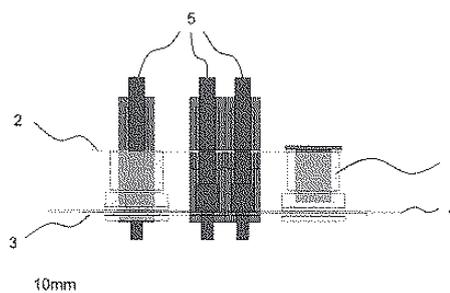
隣り合う1対のソケット又はプローブに、上下の2層からなる適度な可撓性及び弾性を有する2つの連結子を導入し、ソケット下部に取り付けられた下部連結子は、測定様態によって定められるソケット間の距離を一定に保つ固定長を有し、それよりも上部に置かれた上部連結子はソケット間の距離を下部連結子と同等またはそれよりも幾分長い長さに可変に調節し得る可変長を有し、その長さで固定するよう連結をロックできる構造を有している。

## 請求項1

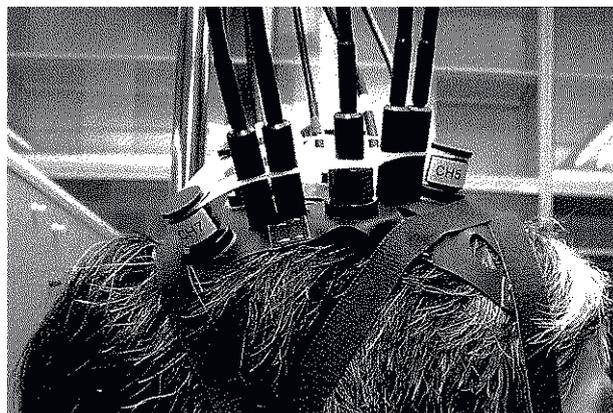
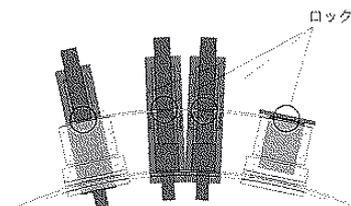
被験体表面に沿って取り付けられる、光生体測定用の照射プローブと受光プローブを保持するための少なくとも2つのソケットと該2つのソケットを連結する上部連結子と下部連結子の2層の連結子を備えている光生体測定用プローブホルダーであって、下部連結子はソケットの下部に2つのソケット間を連結する下部連結子の長さが変化しないように固定して取り付けられ、上部連結子はソケットの上部に取り付けられ、プローブホルダーは2つのソケット間を連結する上部連結子の長さを変え、かつ一定の長さで固定し得る機構を有していることを特徴とする光生体測定用プローブホルダー。

- ・ 以下、請求項2から10は省略。

A



B



# 偏光変調型イメージング・エリプソメータ

## 1 紹介する技術とポイント

薄膜の屈折率と膜厚の二次元分布を測定する装置

『偏光変調型イメージング・エリプソメータ』

高精度、高速、かつ高い空間分解能で測定

## 2 技術説明

### 1. これまでの技術

シリコンウェハなど薄膜の特性をはかるためには、エリプソメータがよく使われているが、測定点を一点一点測定するので、一つのウェハに対しては、平均値を求めることになる。

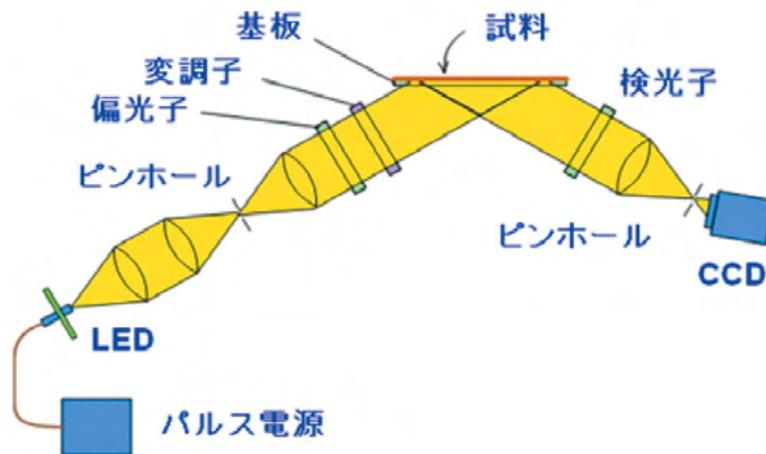
イメージング・エリプソメータをつかうと、平面の二次元的測定ができる。このようなイメージング・エリプソメータの検出器には、CCDを使うが、光学系を回転させるとビームがずれたり、機械的に回転させると1回の測定に1秒などを要することがあった。

### 2. 本技術

光学素子（変調子）を用いて、50kHz（1秒間に50,000回）振動させ、4回分のデータで1回の測定が終わるように工夫をしている。ビームはゆがまないで、解析上の問題は生じない。測定されたデータをコンピュータで処理をする。コンピュータで処理するソフトも考案し、高速処理をできるようになった。

エリプソメータは、蛍光標識ができないところに使うと、装置の能力をより引き出せる。

現在は、このエリプソメータが高速に表面状態を測定できることを利用し、蛍光色素にもよらず、二次抗体も必要とせず、多数のマーカタンパク質を迅速に測定するシステムを開発し、応用分野を広げている。



システム構成

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 薄膜の屈折率と膜厚の二次元分布を高精度、高速、かつ高い空間分解能で測定
- ・半導体製造の品質管理
  - ・二次元光学結晶の開発支援
  - ・多数のタンパク質を同時に検出するマルチセンサの読み取り装置
- 
- ②事業化に必要な技術
- ・光学装置設計・製作技術
  - ・電子回路設計・製作技術
  - ・プログラミング・システム化技術
- 
- ③事業化に必要な検証
- ・特になし。

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・光弾性変調子を用いて数 10 kHz ～数 100 kHz の周波数で測定光に変調をかけ、これと同期させて測定光を断続する。
  - ・変調信号と測定光の断続の位相を規則的に変化させて測定を行い、CCD に蓄積した信号の種々の和と差（線形結合）を計算する
- 
- ②目的及び効果
- ・検出器に CCD を用いることにより、二次元の測定を高速に行うことができる。
  - ・一定周波数での変調・復調を行い、白色ノイズを除去することにより、高精度の測定が行える。
  - ・偏光素子の機械的な操作を行わないため、機械的な振動、素子表面の汚れ、光線の揺らぎなどの影響を受けにくく、高い空間分解能の測定が行えるとともに、さらなる精度の向上が得られる。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許 1. 特許第 4625908 号 偏光変調型イメージング・エリプソメータ
- 
- ②出願中特許
- 
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：健康工学研究センター生体ナノ計測チーム（四国センター）  
 氏 名：大槻 荘一 / Soichi OTSUKI  
 連絡先：E-mail:otsuki-so@aist.go.jp

### 概要

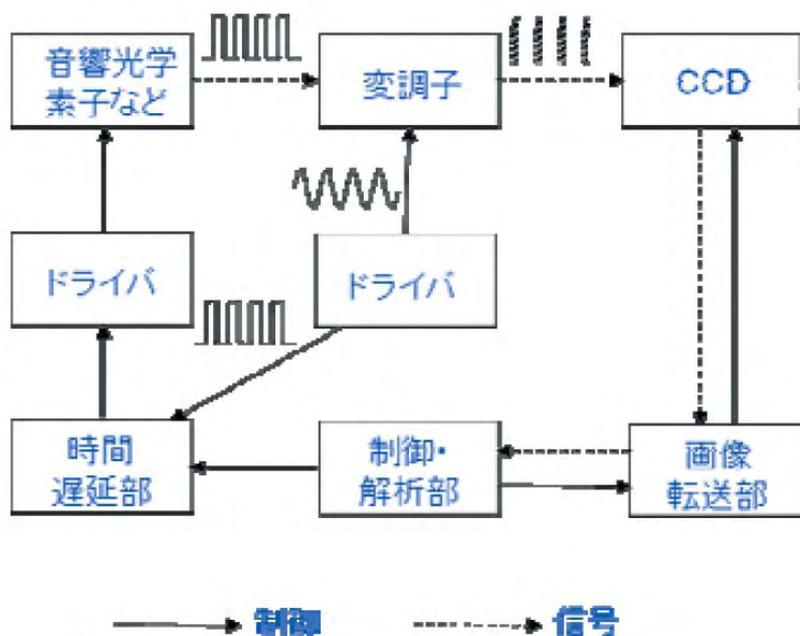
エリプソメータにおける二次元的な測定については、いくつかの報告例がある。しかしながら、単一の検出器を用いた通常の測定と比べると、精度が1桁以上劣ること、および測定時間が長くかかることが問題となっていた。

また、偏光変調型偏光エリプソメータは、測定に用いる光の偏光状態を数10 kHz～数100 kHzの周波数で周期的に変化させ、検出器で測定される光強度の時間変化を周波数解析することによって、偏光解析パラメータを決定する。光信号の特定の周波数成分のみを選択的に検出すること、および光学素子を機械的に駆動しないことにより、S/Nの高い結果が得られる。また、CCDの検出速度はビデオレート（数10～数100 Hz）であるため、そのままでは数10 kHzから数100 kHzで変調された光信号を検出することが出来ないため、位相変調子の動作と同じ基本周波数で、試料に照射する測定光の強度を周期的に変化させることにより、単一検出器の場合と同様にロックイン検出を実現する方法も開発されている。一方、CCDのゲートを外部信号で制御できるようにした時間相関イメージセンサが開発され、光の楕円率と偏光方向をリアルタイムで測定する方法も考案されている。しかし、測定光の振幅変調による並列同期検出のイメージング・エリプソメータへの応用はまだ実現されていない。

### 本技術の特長

光弾性位相変調子を用いて数10 kHz～数100 kHzの周波数で測定光に変調をかけて測定をおこない、

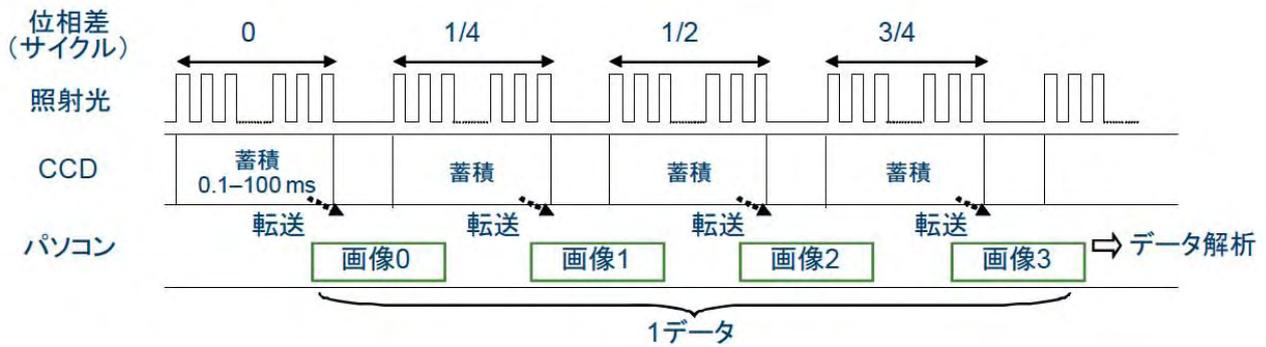
また事前に求めた装置特性の校正値を用いることにより、試料表面の各点に対する画像の各画素における偏光解析パラメータ $\psi$ および $\Delta$ を高精度且つ高速に決定することが出来る。



開発した装置のブロックダイアグラム

照射光（LEDを使用）をパルスで発光させ、S/Nを良くしている。4回分の画像データを用いて、デー

タ解析をすることで、4サイクル（1サイクルは1/50 kHz）分で、1データを構成する。



開発した装置の原理

### 特許情報

#### 1. 特許第4625908号 登録平成22年11月19日 (出願平成18年8月25日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 偏光変調型イメージング・エリプソメーター
- ・ 要約

所定周波数で強度が時間的に変化する光を放射する光源部と、コリメータ、偏光子、及び光源部からの光を変調し、p 偏光および s 偏光の位相差を正弦関数的に変化させて試料に照射する光弾性位相変調子を有する入射光学部と、試料を反射または透過した光の偏光状態を検出する検光子、及び検光子からの光を電気信号に変換する二次元検出器を有する射出光学部と、光源部及び光弾性位相変調子を同じ周波数で動作するように制御する制御・解析部とを備え、光源部が、光弾性位相変調子の動作クロックに対して所定の時間遅れを有する測定光を逐次発生し、制御・解析部が、各点における偏光解析パラメータを、二次元検出器の出力信号と標準試料を用いて予め求めた校正値とを用いて計算する。

#### ◆ 背景

エリプソメトリは、平坦な基板上に形成された薄膜に光ビームを照射することにより、薄膜の屈折率

などの光学的性質や薄膜の厚さを測定することが可能な方法である。

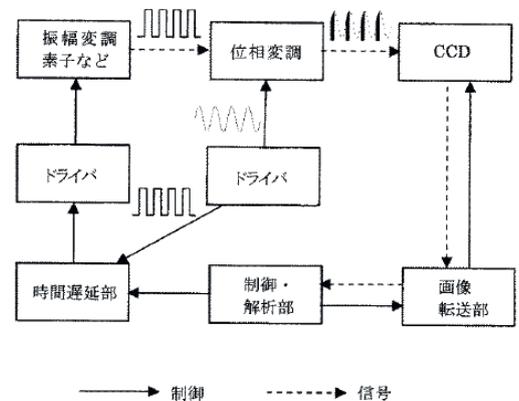
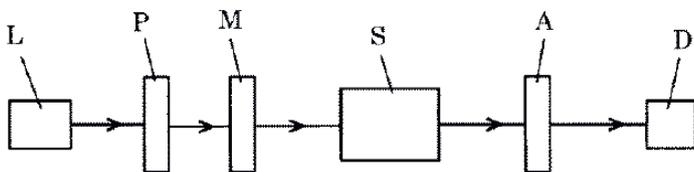
エリプソメータによる二次元的な測定については、CCDカメラにより反射光を測定し、得られた複数の反射光強度から算術的にパラメータを求めるエリプソメータがあるものの、単一の検出器を用いた通常の測定と比べ、精度が1桁以上劣ること、および測定時間が長くなるのが問題となっている。また、エリプソメータの場合、正確な偏光解析パラメータを測定するためには、測定信号に含まれる装置特性を厳密に校正することが必要である。CCDを検出器に用いた並列同期検出によって、装置特性を校正するとともに測定を行い、正確な偏光解析パラメータを得る方法は知られていない。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

試料表面の各点に対応する画像の各画素における偏光解析パラメータ $\psi$ および $\Delta$ を高精度且つ高速に決定することができる偏光変調型イメージング・エリプソメータを提供する。

#### ◆ 課題を解決するための手段

光弾性位相変調子を用いて数10 kHz～数100 kHzの周波数で測定光に変調をかけて測定を行い、また事前に求めた装置特性の校正値を用いる。



## 請求項1

所定の周波数で振幅が周期的に変化する光を放射する光源部と、

試料を設置する試料設置部と、

コリメータ、偏光子、及び前記光源部からの光を変調し、該光のp偏光およびs偏光の位相差を正弦関数的に変化させて前記試料設置部に設置された試料の測定面に照射する光弾性位相変調子を有する入射光学部と、

前記試料を反射または透過した光の偏光状態を検出する検光子、及び該検光子からの光を電気信号に変換して出力する二次元検出器を有する射出光学部と、

前記光源部及び前記光弾性位相変調子を、数10 kHz～数100 kHzの範囲内の同じ周波数で動作するように制御し、前記二次元検出器からの出力信号が入力される制御・解析部とを備え、

前記偏光子、前記光弾性位相変調子、前記試料及び前記検光子の配置が、前記偏光子、前記光弾性位相変調子、前記試料、前記検光子の順に光路上に配置されるPMSA型の配置であり、

前記光源部が、前記光弾性位相変調子の動作クロックに対して所定の時間遅れを有する測定光を逐次発生し、

前記制御・解析部が、前記二次元検出器で観測する前記試料表面の二次元画像の各画素における偏光解析パラメータ $\psi$ 及び $\Delta$ を、前記二次元検出器の出力信号を用いて、次の条件(1)～(3)の下で、

(1) 前記光弾性位相変調子を通過した光の、時間的に変化するp偏光およびs偏光の位相差の振幅強度を $\alpha$ 、該振幅強度 $\alpha$ を因数とするm次(mは0以上の整数)の第1種ベッセル関数を $J_m(\alpha)$ 、mが奇数次の $J_m(\alpha)$ を含む因子を $J_s$ 、及びmが偶数次の $J_m(\alpha)$ を含む因子を $J_c$ で表す：

(2) 前記検出器によって検出される光の強度の直流成分を $I_{DC}$ 、正弦波成分の振幅強度を $I_s$ 、及び余弦波成分の振幅強度を $I_c$ で表し、前記偏光子、前記光弾性位相変調子および前記検光子の方位角をそれぞれP、M、およびAとして、前記 $I_{DC}$ 、前記 $I_s$ および前記 $I_c$ が、

$$\begin{aligned} I_{DC} &= (1 - \cos 2\psi \cos 2A) \\ &+ \cos 2(P - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\psi) \\ &+ \sin 2A \cos \Delta \cos 2(P - M) \sin 2\psi \sin 2M \\ I_s &= \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2(P - M) [(\cos 2\psi - \cos 2A) \sin 2M \\ &+ \sin 2A \cos 2M \sin 2\psi \cos \Delta] \end{aligned}$$

で表される：

(3) 前記二次元検出器の出力信号の正弦波成分を $S_s$ 、余弦波成分を $S_c$ 、及び直流成分を $S_{DC}$ で表し、 $R_s = S_s/S_{DC}$ 、及び $R_c = S_c/S_{DC}$ とする：  
前記光弾性位相変調子が理想的であるとき、【数1】

$$\begin{aligned} R_s &= \frac{I_s J_s}{I_{DC} + I_c J_0(\alpha)} \quad \text{および} \\ R_c &= \frac{I_c J_c}{I_{DC} + I_c J_0(\alpha)} \end{aligned}$$

に基づき計算し、

前記光弾性位相変調子が静的位相差 $\delta_0$ を有するとき、【数2】

$$\begin{aligned} R_s &= \frac{(I_s - I_c \sin \delta_0) J_s}{I_{DC} + (I_c + I_s \sin \delta_0) J_0(\alpha)} \quad \text{および} \\ R_c &= \frac{(I_c + I_s \sin \delta_0) J_c}{I_{DC} + (I_c + I_s \sin \delta_0) J_0(\alpha)} \end{aligned}$$

に基づき計算することを特徴とする偏光変調型イメージング・エリプソメータ。

・以下、請求項2から請求項19まで省略。

# 複数のミクロンサイズの微小物、液滴をレーザー光で操作する

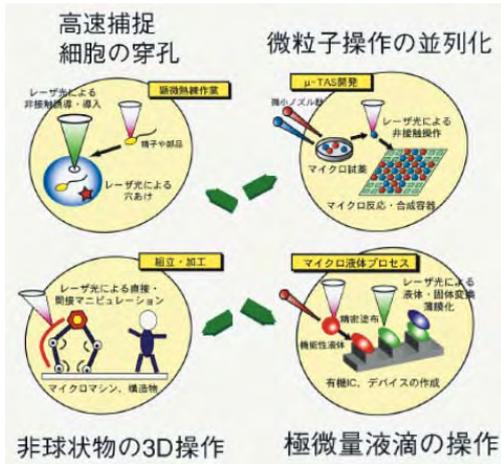
## 1 紹介する技術とポイント

### 光学顕微鏡下の高精度マイクロ操作

『光学顕微鏡下の非接触マイクロ操作の自動化技術』

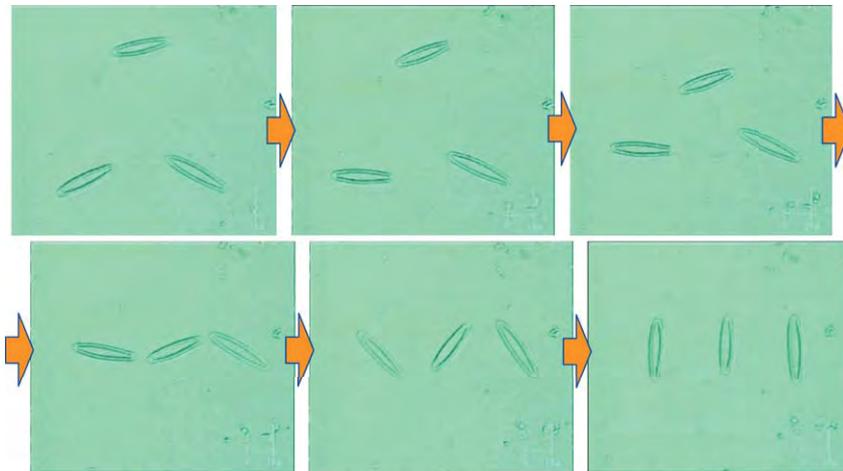
遠隔制御できる非接触操作、複数の同時並列操作、球形以外も操作可能

## 2 技術説明



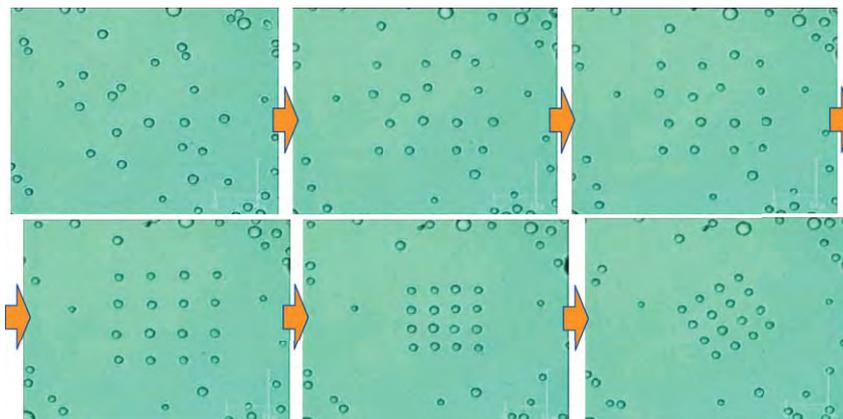
今まで単一で球状のものしか操作できなかったレーザー光によるマイクロ操作

非球状、珪藻などの生物も、複数同時に操作が可能となった



### 非球状物の自動操作

複数の珪藻の初期位置を捉え、最終目標配置へと、40秒ぐらいで、移動させる



### 複数微粒子の自動アレイ化（整列）

複数の微粒子の初期位置を捉え、最終目標配置へと、40秒ぐらいで、移動させ、複数同時に回転させる。

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 光学顕微鏡を用いて、サブマイクロンから数十マイクロンの微小物、液滴、気泡を個別に取り扱う必要がある分野
- ・顕微熟練作業の自動化に必要な微生物、医学関連の研究機器開発分野
  - ・微粒子を高精度、高密度に分別、配置する必要のある分野（動的アレイ）
  - ・特定の極微料の液滴や気泡を分別、回収する必要のある分野
- ②事業化に必要な技術 汎用的なマイクロ操作、制御技術が開発できている。特定応用分野の事業化に必要な個別要素技術、例えば
- ・分別、配置した微粒子や細胞を固定化したり、分別、配置したい液滴や気泡を効率的に供給する技術など
- ③事業化に必要な検証
- ・並列操作したい微小物の個数と捕捉に用いるレーザー光のパワーの関係

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・光ピンセット技術を利用し、非接触で複数の対象物を同時に操作（並列操作）できる。
  - ・球以外の形状の微小物の安定した捕捉と操作ができる（光多点クランプ）
  - ・3次元的位置と姿勢の動的操作と観察もできる（光てこ）
- ②目的及び効果
- ・光学顕微鏡下で、サブ～数十マイクロンサイズの微小物を非接触操作できる光ピンセットは、マイクロデバイス中などの閉鎖環境での遠隔操作も可能であるため、非常に強力なマイクロ操作ツール。
  - ・画像処理による形状認識技術とレーザービームの時分割走査技術により、非球状な形状の微小物を自動的に認識・捕捉し、安定してマイクロ操作できる「光多点クランプ法」や、動的微粒子アレイを作るアルゴリズムを開発した。
  - ・珪藻など細胞の3次元姿勢を光学顕微鏡下で動的に操作・観察できる「光てこ」の原理も開発した。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許 3458152 号 微粒子の配列方法
  2. 特許 3837484 号 微量試料採取方法
  3. 特許 3887684 号 微小物の姿勢制御装置及び姿勢制御方法
- ②出願中特許
4. 特開 2007-136568 極小線状柔軟物の切断方法及び切断装置
  5. 特願 2008-101060 微粒子アレイの作成方法および装置
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：健康工学研究部門（四国センター）  
氏 名：田中 芳夫 / Yoshio TANAKA  
連絡先：yo-tanaka@aist.go.jp

### 概要

本技術は、非接触マイクロ操作技術である光ピンセットと画像処理や制御技術を統合・融合し、マニピュレーション機能の高度化・高精度化をはかることで、光学顕微鏡下の汎用マイクロ操作技術として確立すると共に、健康・医療にかかわる新規のマイクロTAS開発などへの応用展開を考えている。

### 1. 特長

本発明は、微小ノズルから液体又は、気体試料を微小液滴や微小気泡として試料と混和しない液体媒質中に射出し、これを円滑に微小容器内に採取することが出来る。

これらの技術に関する研究をおこない、光でこや多点光クランプというこれまでの光ピンセットでは操作できなかった球以外の形をした珪藻やウィスカなど微小物を精密操作できる新たなマイクロ操作法を生み出すことが出来た。

このシステムを下図に示す。

### 2. 応用

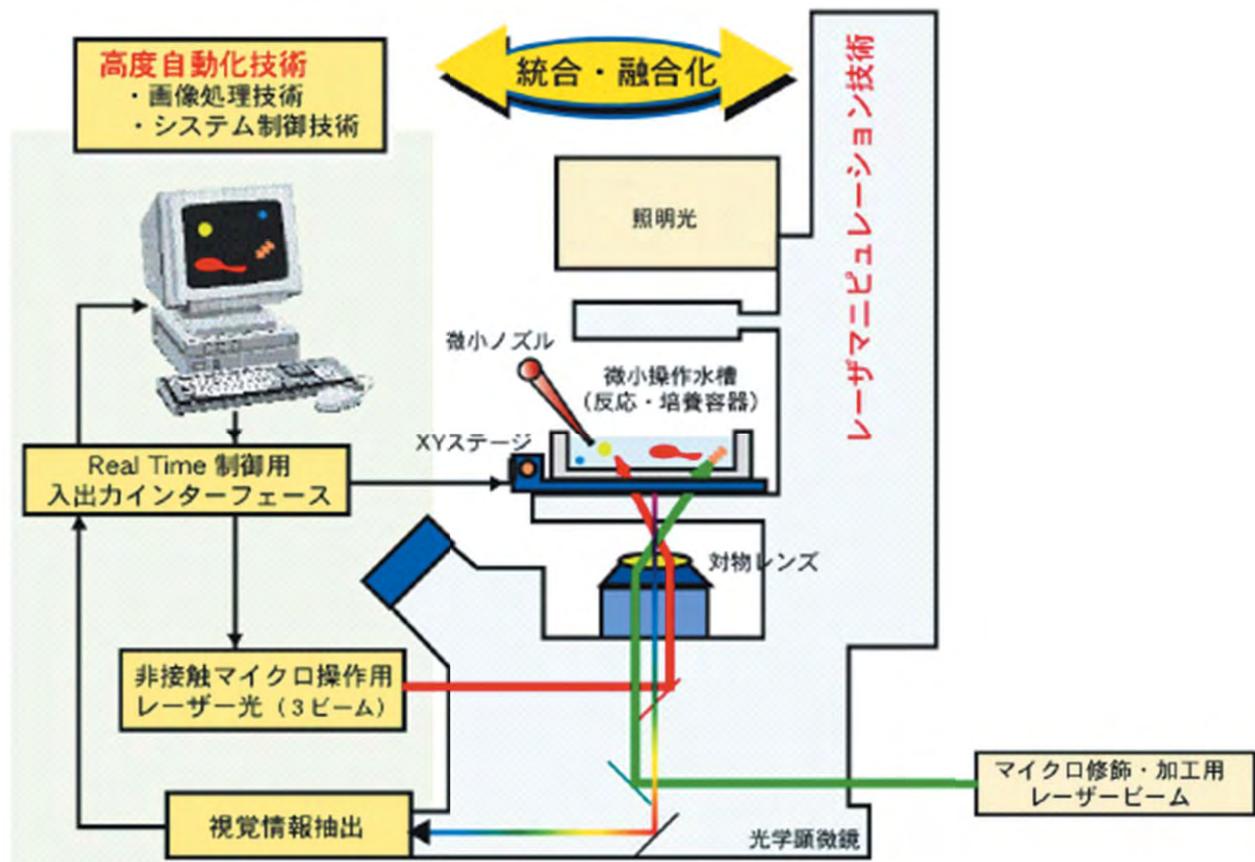
この技術は、光ピンセットと高度自動化技術という二つの技術の融合・統合で生み出されており、この技術シーズの応用展開が期待できる4つの分野がある。

- ・高速捕捉細胞の穿孔

レーザー光による非接触誘導・導入  
精子や試薬のレーザー光による非接触導入

- ・非球状物の3D操作

レーザーマニピュレーションによる直接・間接マニピュレーション



**・ 微粒子操作の並列化**

レーザー光による動的アレイ化  
マイクロ反応・合成

**・ 極微量液滴の操作**

レーザー光による液体・固体変換薄膜化  
有機IC・デバイスの作成

現在、さまざまな応用分野を仮定して、さまざまなことが出来るように、デモンストレーションなどを用意して、可能性を探っている。

応用例は、Optics Express Vol.16, issue. 19, 15115-15122 (2008), Vol.17, issue 26, 24102-24111 (2009) などにビデオ画像も掲載されている。

### 3. 本技術の背景

光ピンセットやレーザー操作型マニピレーション法を用いてマイクロサイズの微粒子や液滴を操作す

る方法を用いることで、化学、生物工学における微小領域での反応の解析や分析に際し、試薬や遺伝子を操作することが検討されていた。

しかし、この方法では、操作しようとする液滴や微粒子を大量に用意し、その一部のみを顕微鏡下で操作するので、大部分の試料は利用されないまま残り、また、レーザー光集光時の外乱や移動操作時の経路の障害を起こしていた。

また、レーザー操作型マニピレーション法などでは、微小ノズルなど利用して滴下する方法では、針状ウィスカ等の球状以外の物質をノズルから排出することや精密に配向配置することは困難であった。針状ウィスカ、複雑な形状のマイクロ構造物、糸状DNAなど、球状以外のマイクロサイズの対象物を、精密かつ安定に3次元空間において位置、姿勢、形状を自動的に操作できる技術が渴望されていた。

### 特許情報

#### 1. 特許第3458152号 登録2003年8月28日

(出願2000年2月24日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称： 微粒子の配列方法
- ・ 要約：  
周囲の媒質より低屈折率の微粒子や光を反射する微粒子を抱合する微粒子について、複数同時に移動、配列させることができる方法を提供することを目的とする。

#### ◆背景

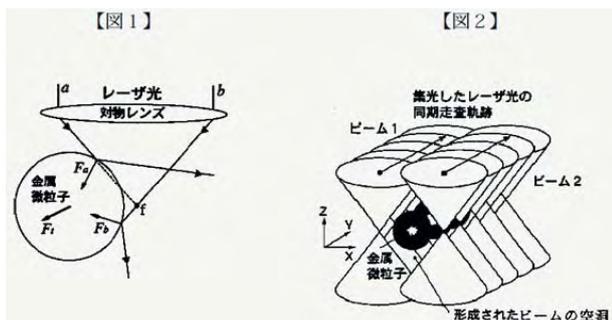
レーザー操作型マニピレーション法を用いることで、生物学における細胞操作、分子生物学における遺伝子操作、化学分野における微粒子の改質に応用がはかれてきた。

#### ◆発明が解決しようとする課題

本発明は、周囲の媒質より低屈折率の微粒子や光を反射する微粒子を抱合する微粒子について、複数同時に移動、配列させることができる方法を提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

ビームの放射圧を利用して、二本のビームを空間的に間隔を設けて同期走査して照射し、これらの二本のビーム間にビームの放射圧の作用しない空間を形成させ、二本のビーム間に存在する複数の微粒子をビームの放射圧により同時にこの空間に捕捉することにより、屈折率の高低や反射に関係なく微粒子を配列する。



#### 請求項 1

散在する多数の微粒子に対して、二本の放射圧発生ビームを空間的に間隔を設けて同期操作して照射し、これらの二本のビームの間に、ビームの放射圧の作用しない空間を形成し、二本のビームの間に存在する複数の微粒子をビームの放射圧により同時に前記空間内に捕捉し、所定の位置に配列させることを特徴とする微粒子の配列方法

(請求項2～7省略)

#### 2. 特許第3837484号 登録2006年8月11日

(出願2001年9月27日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称： 微量試料採取方法
- ・ 要約：  
液体又は気体試料を微小ノズルから、フェムトリットル量の微小液滴又は微小気泡として射出し、これを微小容器内に採取する方法

#### ◆背景

光ピンセットやレーザー操作型マニピレーション法を用いてマイクロサイズの微粒子や液滴を走査する方法を用いることで、化学、生物学における微小領域での反応の解析や分析に際し、試薬や遺伝子を走査することが検討されていた。

#### ◆発明が解決しようとする課題

上記の方法では、走査しようとする液滴や微粒子を大量に用意し、その一部のみを顕微鏡下で操作するので、大部分の試料は利用されないまま残り、また、レーザー光集光時の外乱や移動操作時の経路の障害を起こしていた。本発明は、微小ノズルから液体又は、気体試料を微小液滴や微小気泡として試料と混和しない液体媒質中に射出し、これを円滑に微小容器内に採取するための方法

#### ◆課題を解決するための手段

レーザーマニピレーション法を用いる。

**請求項 1**

微小容器に微量の液体又は気体試料を採取するに当たり、該試料を試料と混和しない液体媒質中へノズルから微小液滴又は微小気泡として射出し、その微小液滴又は微小気泡をレーザー光の焦点位置又は操作中心で捕捉し、その焦点位置又は操作中心を移動することにより、微小容器内に誘導し、収容することを特徴とする微小容器内への微量試料採取方法

(請求項2～8省略)

**3. 特許第3887684号 公開2006年12月8日**

(出願2003年1月31日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
微小物の姿勢制御装置及び姿勢制御方法
- ・ 要約：  
微小物質又は微小構造物の姿勢制御装置及び姿勢制御方法に監視、特に、化学分析、医療、環境計測、創薬等の諸分野において有用な極微量の試薬、細胞、DNA等の非球状物の精密自動操作、マイクロマシンにおけるマイクロ構造物の自動組立などに必要とされる微小な対象物の3次元空間における位置及び姿勢を、非接触で精密に自動操作することが出来る微小物の姿勢制御装置、及び姿勢制御方法

**◆背景**

レーザー操作型マニピュレーション法などでは、微小ノズルなど利用して滴下する方法では、針状ウィスカ等の球状以外の物質をノズルから排出することや精密に配向配置することは困難であった。

**◆発明が解決しようとする課題**

針状ウィスカ、複雑な形状のマイクロ構造物、

糸状DNAなど、球状以外のミクロンサイズの対象物を、精密かつ安定に3次元空間において位置、姿勢、形状を自動的に操作できる技術

**◆課題を解決するための手段**

液体中又は気体中において、非接触で、熱的損傷や物理的損傷を与えることなく、非球状の形状を有する微小物質又は微小構造物の3次元空間中の位置、姿勢を安定、性格、且つ自動的に操作する事が出来、柔軟な微小物又は、構造物の3次元的な形状や構造を自動的に変化させることが出来る微小物の姿勢制装置及び姿勢制御方法。

**請求項 1**

少なくとも3個の微粒子が表面に取り付けられた微小物の3次元空間内での姿勢及び位置を変化させる微小物の姿勢制御装置であって、複数のカメラと、少なくとも3本のビームを出力するビーム出力部と、焦点移動部と、集束部と、制御部と、操作部とを備え、前記微粒子が、球形であり、周囲の媒体よりも高い屈折率を有し、屈折透過し、複数台の前記カメラによって得られる前記微粒子の複数枚の画像から、前記微粒子の3次元位置座標を計算し、前記焦点移動部を制御して、前記焦点移動部から出力される前記ビームが前記集束部によって対応する前記3次元位置座標に集束されるように、前記焦点移動部に入射する前記ビームの光路を変化させ、前記操作部からの指示を受け、前記焦点移動部を制御して、前記ビームの集束位置を変化させ、おのおの前記微粒子が、前記カメラによって、相互に識別可能な特徴を有し、前記識別可能な特徴が、色素による着色、量子ドットによるコード化、マイクロ加工によるコード化、及び粒子径の違いからなる群のいずれかであることを特徴とする微小物の姿勢制御装置

・請求項2～12省略

# つないただけで、 ひとつの巨大画面になるディスプレイ

## 1 紹介する技術とポイント

画面サイズ・フレームレートを気にせずに、つなげれば映るディスプレイ

テレビとPC、写真を同時にいくつも表示できる  
ディスプレイを複数つないで巨大画面にできる

## 2 技術説明

### 1. 背景

一般に日本のテレビ受像機は日本以外では使えない。それはテレビの1画面を複数の線を束ねて一枚の絵にしているが、この線—走査線—の本数が違うこと、また1秒間のコマ数（フレームレート）も違うからである。パソコンの画面も同様に、画面サイズ、フレームレートなど多種多様な情報をもつビデオ信号が採用されており、この信号の規格が合わないディスプレイには何も表示されない。同一の規格のビデオ信号であっても、2つ以上のビデオ信号を同時に表示することも、一般にはできなかった。

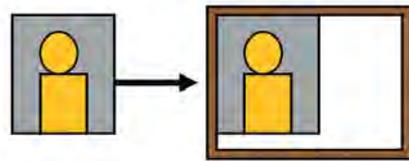
テレビ局などで複数のディスプレイに大画面を表示させているのは、特別な回路を専用で作っているからである。

### 2. 本技術

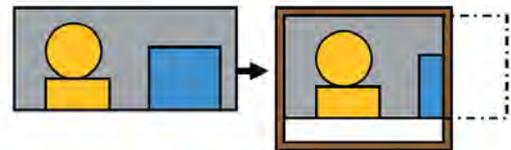
「全画面を一定周期に画面更新する」という従来のビデオ信号の代わりに、「必要時に必要部分のみデータ更新する」というデジタルビデオ信号を考えた。具体的には、「描画位置と1ライン分の描画データ」をパケットにしたデジタルデータで、たとえば日本のテレビ信号であるNTSCは毎秒約15,000パケットに変換する。表示装置に、フレームメモリと呼ぶ表示画面と1対1に対応するメモリを持たせ、

受信パケットを表示範囲内と範囲外に分割するルーティング機能を持たせることにより、ビデオ信号の画面サイズとディスプレイの画面サイズの不一致による表示不可を回避しつつ、同時に複数のビデオ信号の表示を可能にした。

- ・ビデオ信号が小さい場合には、全体がディスプレイの左上に表示される

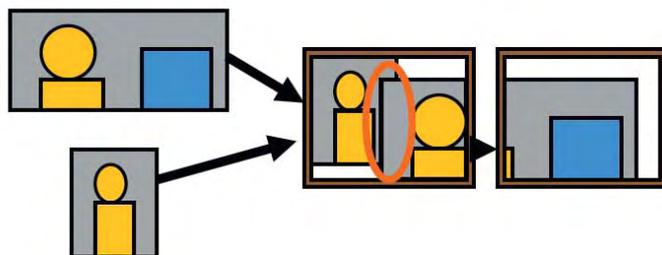


- ・ビデオ信号が大きい場合には、表示できる左上の部分だけがディスプレイに表示される



描画位置の情報を加工することで、ディスプレイ画面の任意の位置に映像を表示させることができる。

PCとテレビのように異なるビデオ信号であっても、共にデジタル信号に変換することで、過不足なく表示でき、重なり部分は、映像の優先度に従い処理される。また、ディスプレイをつなげると、はみ出た部分の映像が表示され、結果的に1つの大きなディスプレイが簡単にできる。



### 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
  - ・汎用ディスプレイ（家電製品の表示部から、駅の列車発車案内板、壁面広告まで）
  - ・手術室、株取引場、監視室など、多数の表示を同時閲覧が必要な場面
  - ・放送などのコンテンツ産業
- ②事業化に必要な技術
  - ・提案するデジタルビデオ信号への変換器
  - ・提案するデジタルビデオ信号・表示機の普及
- ③事業化に必要な検証
  - ・利用場面での表示速度（画面更新速度）、通信回線速度の要求レベルの把握と、コストパフォーマンスの良い実現方法の検討

### 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・既存のビデオ信号は、提案するデジタルビデオ信号へ過不足なく変換できる。
  - ・変換後のビデオ信号は、オリジナルと同等の表示ができる。
  - ・デジタル化されたビデオ信号はパケットなので、単一のケーブルで複数のビデオ信号を扱うことも、逆に複数のケーブルで単一のビデオ信号を扱うこともできる。
  - ・変化しない部分が多ければ、通信量が大幅に削減できる。
  - ・複数のコンテンツのマッシュアップができる。
- ②目的及び効果
  - ・つなげば何でも幾つでも映るという簡単なユーザインタフェースのディスプレイが実現できる。
  - ・ディスプレイ同士をつなぎ合わせることで、容易に巨大ディスプレイを実現できる。

### 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  1. 特許第 3520318 号 映像合成演算処理装置、その方法及びシステム
  2. 特許第 4423416 号 映像合成処理システム（分割出願、放送）
- ②出願中特許
  3. 特開 2007-264141 映像表示装置
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：ヒューマンライフテクノロジー研究部門（つくばセンター）  
 氏 名：森川 治 / Osamu MORIKAWA  
 連絡先：E-mail: morikawa.osamu@aist.go.jp

### 概要

本技術では、「全画面を一定周期に画面更新する」という従来のビデオ信号の代わりに、「必要時に必要部分のみデータ更新する」というデジタルビデオ信号 OPTV（オブジェクト伝送ビデオ：Object Packet Transfer Video）を使用する。開発した OPTV 信号は、HyperStage Display（HSD）と呼ぶ表示システムで表示する。

HSD は図 1 のように、オブジェクト管理機能、画像データパケットの分解・転送、コマンドパケットの解釈・転送機能を有するランダム・アクセス・ビットマップ・ディスプレイであり、メイン入力用、隣接した HSD 用として上下左右の 4 方向、同一内容を表示するためにスルー用の入出力ポートを持つ。メイン入力用のポートでは、画像データパケット受信のみの単方向、コマンドパケットは送受信の双方向である。OPTV + HSD により、ディスプレイサイズと一致しないビデオ映像の表示を可能にする。また、複数のビデオ映像を同時に表示することも可能にする。HSD 内のルータ機能により、ディスプレイを連結して単一の巨大ディスプレイとして使うことができる。

### 1. 特長

- ・既存のビデオ信号は、提案するデジタルビデオ信号へ過不足なく変換可能
- ・変換後のビデオ信号は、オリジナルと同等の表示が可能
- ・デジタル化されたビデオ信号はパケットなので、単一のケーブルで複数のビデオ信号を扱うことも、逆に複数のケーブルで単一のビデオ信号を扱うことも可能
- ・変化しない部分が多ければ、通信量が大幅に削減
- ・複数のコンテンツのマッシュアップが可能

- ・汎用性が高いので、大量生産に向いている
- ・パケット単位で処理が完結するため、局所性が高く並列処理に向いている。たとえば、低速チップを 64 × 48 個用いて、個々のチップは 10 × 10 画素を処理するなどが可能

OPTVでは、映像をオブジェクト映像の集まりとして扱う。1つのオブジェクト映像は、画像データパケットの時系列の集まりとして扱う。各画像データパケットは、画像ID、描画開始位置情報を持った1ライン分の画像データである。数値データは全て、最上位ビットを継続ビットとするビッグエンディアンとする（図2）。

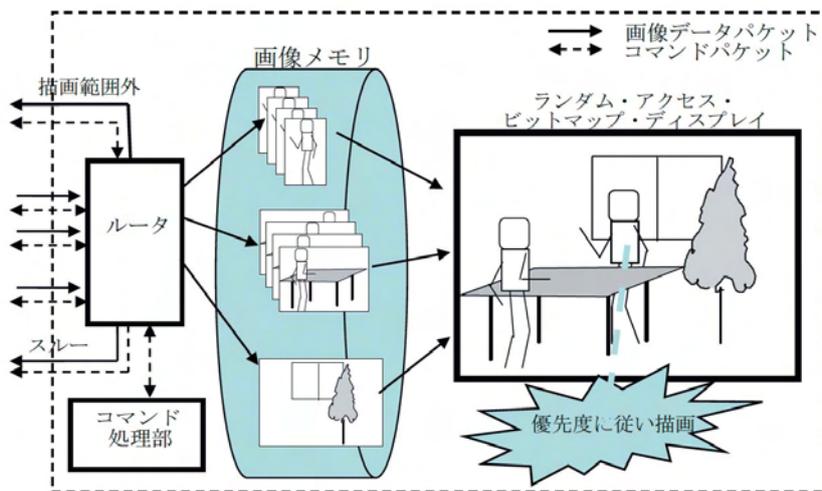


図 1、HSD(HyperStage Display)の概要

画像データパケット : ID(1) W(2) X(2) Y(2) Size(2) ImageData(n)

ImageData : format(1) RGB(n-1)

コマンドパケット : ID(1) 00(2) cmd(1) para1(1) para2(1) para3(1) Size(2) Option(n)

図2 デジタルビデオ信号 OPTV のパケット

従来のビデオ信号は縦横の画素数を予め決め、それに従い画像をスライスして、左から右へ、次いで上から下へ順次走査して映像信号としていた。従って、ビデオ信号における順序位置が、画面での位置に対応していた。OPTVも、画面をスライスし走査線に分割する。しかし、その後OPTVではさらに、必要に応じて扱いやすい大きさに分割し、それぞれの小片の左端の位置の座標を付加して画像データパケットを作る。受信側では、受信した画像データパケットをアドレス情報を元に描画することで、画像を再構成できる。そのため、画面サイズの取り決めは不要となる。また画像は、長方形である必要もなくなり、自由な形状も表現可能になる(図3)。

図4のように複数の映像信号をひとつのディスプレイHSDに入力することで、合成映像が表示できる。映像の重なり部分は、描画優先度により従うため、背景が変化しても人物が隠されることは無い。

## 2. 開発の背景など

従来のディスプレイは、特定の1つのビデオ信号を、全画面を占有して表示するように設計されており、テレビやパソコン、計測器機の表示部等の映像は、それぞれ個別のディスプレイを占有した状態で表示されていた。このため、それぞれ独立な複数の映像を表示するには、表示させたい映像の数だけディスプレイを用意する必要があった。また、複数の画像を合成して表示するには、合成操作を行なう制御装置が別に必要であった。

宇宙船や手術室のように、限られたスペースに多種多様な測定機器があり、それらを臨機応変に表示させる必要のある場面では本技術が有効である。屋外の広告など巨大なディスプレイが本技術を使用することで、簡単に実現できる。

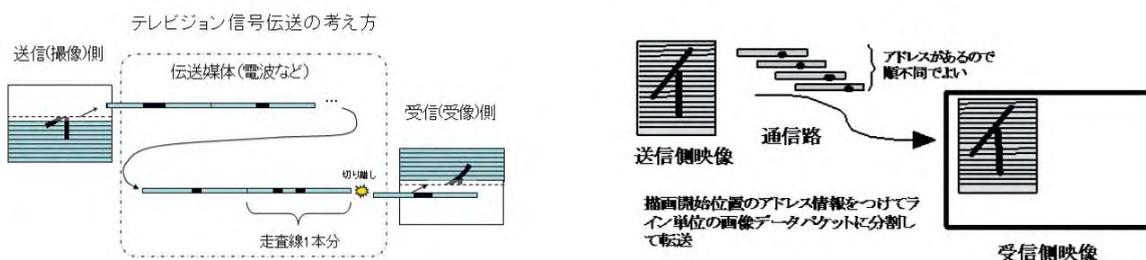


図3 従来方式との違い。OPTVでは画像をスライスしてパケットに分割して送る。



図4 HSDでの表示例。

### 特許情報

#### 1. 特許第3520318号 登録平成16年2月13日

(出願平成11年11月22日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 映像合成演算処理装置、その方法及びシステム
- ・ 要約 複数の映像信号のラインデータをラインバッファを介して、各フレームメモリに書き込み、読み出し時点で、各読み出し用バッファを介して各フレームメモリのラインデータ読み取る。

#### ◆背景

従来の映像合成方法は、ビデオ信号方式と、ビットマップディスプレイ方式に分類できる。

#### ◆発明が解決しようとする課題

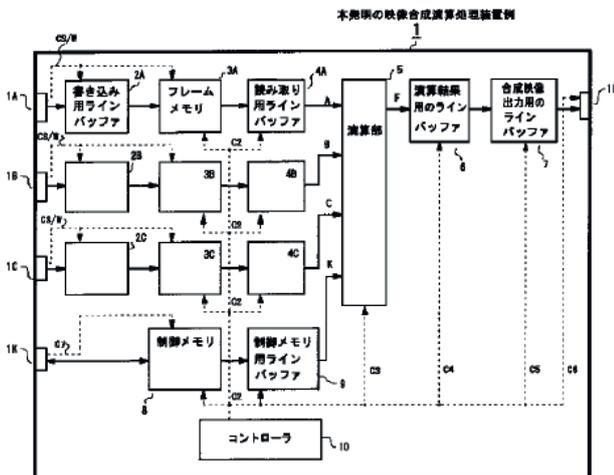
テレビ画面映像の合成画面に時間ずれが生じる問題があった。又、合成画像を演算するには高速演算処理をする大型コンピュータが必要であった。

#### ◆課題を解決するための手段

映像合成する映像信号毎にフレームメモリを用意し、書き込み用ラインバッファにより1ライン分の映像データをフレームメモリに書き込み、フレームメモリから1ライン分データを読み出して画像合成の演算処理をする。

#### 請求項1

同期で入力された複数の映像信号に対応して設け



られ、該映像信号の1水平走査線の映像データを読み込む複数の第1のラインバッファと、第1のラインバッファが映像データを1水平走査線分読み込み完了したとき該1水平走査線の映像データが転送される第1のラインバッファに対応して設けられた複数のフレームメモリと、画素毎に演算方法を指定する合成制御命令データを記憶する制御メモリと、各フレームメモリの対応画素のデータ、該対応画素に対応する合成制御命令データを取り込み、映像合成の演算を行う演算部と、合成映像データを1水平走査線分記憶し、合成映像データを描画速度で出力する出力ラインバッファと、フレームメモリ、制御メモリの読み出し、演算部、出力ラインバッファのタイミングをとるコントローラとを具備することを特徴とする映像合成演算処理装置。

- ・ 以下、請求項2から請求項9は省略。

#### 2. 特許第4423416号 登録21年12月18日

(出願平成15年9月29日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 映像合成処理システム
- ・ 要約 映像素材の合成のための合成制御データと、受信した複数の映像素材の映像信号および利用者側において作成された映像素材の映像信号とから、合成制御データに基づき選択された複数の映像素材を画像合成して映像信号を作成する映像合成処理装置。

#### ◆背景

(前記1.に同じ)

#### ◆発明が解決しようとする課題

放送されてきた映像素材を利用できると共に、利用者の作成した映像素材の映像信号を利用して利用者の要求する合成画像を得ることができる映像合成処理システムを提供する。

#### ◆課題を解決するための手段

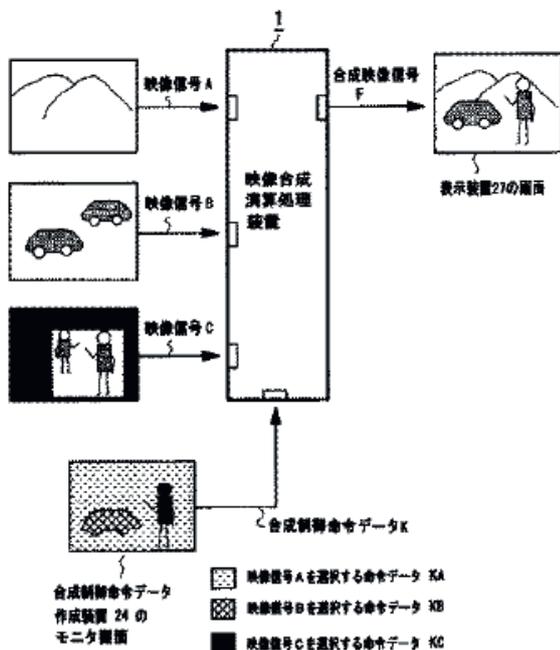
送信装置が、複数の映像素材の映像信号と映像素

材の合成のための合成制御データおよび映像素材を合成する際の構図を設定する標準配置位置を決定する距離関係情報とをパケット信号に構成して、これらのパケット信号のデータを放送する。

### 請求項 1

複数の映像素材の映像信号と前記映像素材の合成のための合成制御データおよび映像素材を合成する際の構図を設定する標準配置位置を決定する距離関係情報とをパケット信号に構成して、これらのパケット信号のデータを放送する送信装置と、前記送信装置から放送されたパケット信号のデータを受信し、パケット信号から複数の素材映像の映像信号と合成制御データおよび距離関係情報を得る受信装置と、利用者側において映像素材を作成する撮影装置と、前記合成制御データから合成制御命令データを作成し、前記受信装置から得られた複数の映像素材の映像信号および利用者側において作成された映像素材の映像信号を含む複数の画像素材から、合成制御データおよび距離関係情報に基づき、合成映像上の標準配置位置を決定して、各映像素材を合成制御命令データにより画像合成して映像信号を作成する映像合成処理装置と、複数の映像素材から画像合成して作成された映像信号を表示する表示装置とを備えることを特徴とする映像合成処理システム。

・以下、請求項 2 は省略。



### 3. 特開 2007-264141 公開平成 19 年 10 月 11 日 (出願平成 18 年 3 月 27 日)

・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所  
・発明の名称 映像表示装置  
・要約

表示位置情報を有するパケット形式の映像信号を表示する映像表示装置であって、単位表示デバイスを、併進対象性を持つように構成する。

#### ◆背景

テレビやパソコン、計測器機の表示部等で、それぞれ独立な複数の映像を表示するには、表示させたい映像の数だけ映像表示装置を用意する必要があった。

#### ◆発明が解決しようとする課題

ひとつの映像表示装置で、複数の異なる規格の素材映像の同時表示を可能にする。

#### ◆課題を解決するための手段

表示位置情報を有するパケット形式の映像信号を表示する映像表示装置であって、単位表示デバイスを、併進対象性を持つように組み合わせて構成する。

### 請求項 1

表示位置情報を有するパケット形式の映像信号を表示する映像表示装置であって、上記の映像表示装置は、単位表示デバイスを併進対象性を持つように組み合わせて構成したものであり、上記の単位表示デバイスは、映像信号を受信する受信部と、入力された映像信号を上記の表示位置情報に基づいて表示範囲内と範囲外あるいは表示対象と表示対象外に分割し、表示範囲外あるいは表示対象外の映像信号の表示位置を加工する加工部と、加工した映像信号を併進対象軸に沿って次の単位表示デバイスに出力する出力部と、表示範囲内にある映像を表示する表示部と、を備え、映像信号を順次単位表示デバイスで処理することで、映像表示装置全体での表示を行なうことを特徴とする映像表示装置。

・以下、請求項 2 から請求項 9 は省略。

# 大きさを考慮する写真合成システム

## 1 紹介する技術とポイント

好きな場所に重ねるだけで、背景写真のその場に居るような写真に合成

実寸画素密度の撮影時の自動計測

実寸画素密度を使った重ね合わせ位置に応じた大きさの自動調整

## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

単に重ね合わせるだけでは不自然な合成写真になってしまう。

CGで自然な合成写真を得ているのは、専門のス

タッフが、部屋や人物など重ね合わせる写真の3次元モデルを作り、視点を与えることで、「部屋の中にいる人物」の骨組みを計算により作り、その骨組みに写真を貼り付けることで合成写真を創作しているからである。



巨人の国にやって来た?!!

### 2. 本技術

重ね合わせるだけで、位置を考慮して大きさ調整がなされ、常に自然な合成写真となる。

大きさ調整のために、各写真の必要な部位に実寸画素密度（1mに相当する画素数）を定義する。人物や家具の実寸画素密度が、背景写真の重ね合わせた位置の実寸画素密度と一致するように、大きさを調整する。さらに描画順序を考慮することで、自然な合成映像が得られる。

一つの写真につき背景なら2つの実寸法（椅子の高さ、手すりの高さなど）、人物や家具なら1つの実寸法（身長や高さ、幅など）が分かれば、実寸画素密度が計算でき、このように簡単に合成ができる。

人物写真などを背景写真の中で合成して自由に動かすことで、実物を見ているような感覚になり、大きさを実感できる。カタログ販売などで、大きさがわかりにくい商品（花瓶や人形）には、特に有効である。また家具や置物などを自分の部屋に置いた状態を確認するなど、日常的に応用できる。



手前に置けば大きく合成



奥に置けば小さく合成



前後関係で描画順序を考慮

### 3 製品化に必要な課題

- |              |  |
|--------------|--|
| ①目標とする市場技術分野 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ ネット商品カタログ（家具、洋服、小物、旅行など）</li> <li>・ 教材（理科、社会科、技術、体育など）</li> </ul>   |
| ②事業化に必要な技術   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 撮影時に実寸画素密度を計測できる安価なカメラ</li> <li>・ 組み合わせ閲覧のための、商品や名所旧跡、決定的瞬間の写真のデータベースの整備</li> <li>・ 閲覧シナリオの作成（ゲーム性、芸術性の良し悪しが成功に影響）</li> </ul> |
| ③事業化に必要な検証   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 特になし</li> </ul>   |

### 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ CGではなく、利用者の撮影した写真が背景写真、人物写真などに利用できる。</li> <li>・ 実寸画素密度を使うことで、非常に軽微な計算量で大きさあわせが可能になる。</li> <li>・ 大きさを実感できる。</li> <li>・ 写真切り替えを入れると、文脈（物語）が生まれ、ゲームや仮想体験学習教材になる。</li> </ul> |
| ②目的及び効果 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 写真の持つ魅力を拡大できる。</li> <li>・ 閲覧者の身近な写真（自分自身の写真を含む）を重ねあわせることで、背景写真や同時に重ね合わせる写真の印象が変化し、記憶に残る。</li> </ul>  |

### 5 特許関連情報

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| ①権利化済特許                   |   |
| ②出願中特許                    | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 特開2008-257560 カタログ提示システム及び方法</li> <li>2. 特開2009-290664 カメラシステム、そのための画像情報再生手段</li> </ol> |
| ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可 |   |

### 6 研究者情報

所 属：ヒューマンライフテクノロジー研究部門（つくばセンター）  
 氏 名：森川 治 / Osamu MORIKAWA  
 連絡先：E-mail: morikawa.osamu@aist.go.jp

### 概要

本技術では、重ね合わせるだけで、写真が自動的に拡大・縮小して、背景写真の中に実在するような縮尺で重なり合う仕組みを提供する。

本技術の特徴は、写真に「実寸画素密度」を定義することである。実寸画素密度とは、被写体の1 m が写真の何ピクセルで記録されているかを表すピクセル/mの単位の数値である。人物や家具の写真の「実寸画素密度」が、背景写真の重ね合わせた位置の「実寸画素密度」と一致するように、人物や家具の写真の大きさを調整する。重ね合わせる位置を動かせば、人物や家具が背景写真内に実際にあり、動き回っているような自然な合成映像が得られる。

そのためには、人物や家具の写真は足元の1地点の「実寸画素密度」で十分であるが、背景写真では、人物や家具の写真が載る可能性のある地点、全ての「実寸画素密度」の集合が必要である。しかし、この集合を取得・記憶することは現実的ではない。そこで本技術では、人物写真等が載る可能性の無い場所にも何らかの値を定義して、「実寸画素密度」の定義域を背景写真全体にする。そして、画像合成に必要な全ての「実寸画素密度」を2つの実寸法から算出する手法を採用する。

さらに、実寸画素密度だけでなく、たとえば撮影日時など写真の他の情報も表示に有効活用できる枠組みを考える。そのため、表示位置、表示タイミング、表示内容を自律的に制御する写真：自律型映像 AP (Autonomous Picture) を考える。すると図1のように、人物や家具の自律型映像 AP1 が、背景の自律型映像 AP2、AP3 との情報交換により、大きさだけでなく、内容も適切に表示することが可能になる。

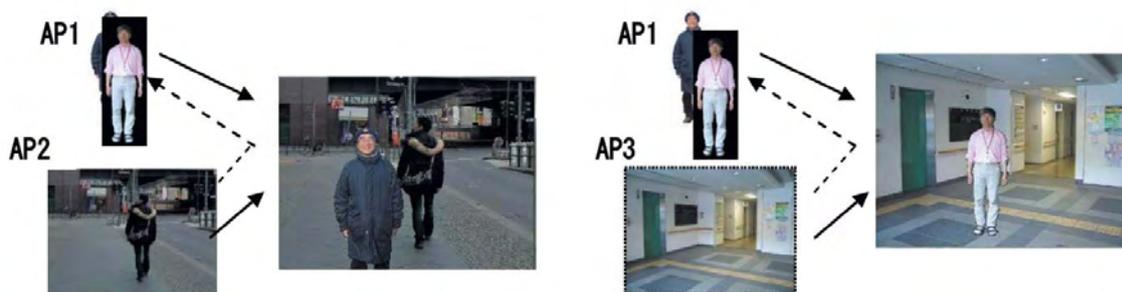


図1 AP1 は、AP2 と共演すると冬服のコンテンツを、AP3 と共演すると夏服のコンテンツを表示する

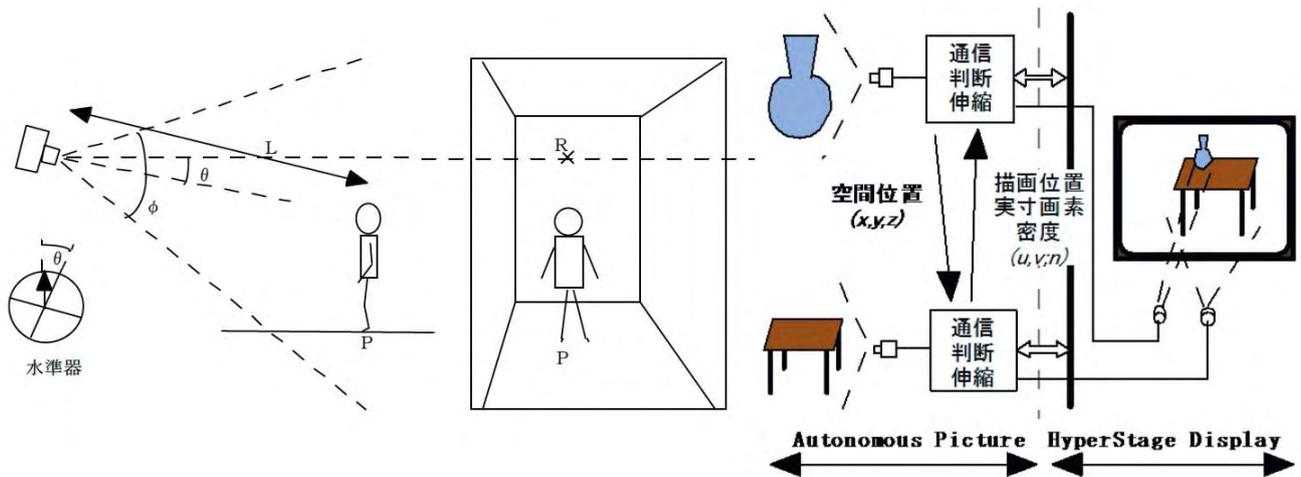
### 1. 特長

- ・「実寸画素密度」を写真が記憶することで、単純に組み合わせると不自然な合成写真になってしまうところを、地に足の着いた合成写真を簡単に実現できるようになる。
- ・写真に自律性を与え、写真同士が対話することで、表示内容を自律的に調整するという枠組みを提案している。大きさ調整は、自律的な調整の1事例という位置づけになる。
- ・写真に自律性を持たせることで、表示内容の切り替え（笑顔から泣き顔、怒り顔への変化など）が可能になり、文脈（物語性）を創世でき、ゲーム

や仮想体験教材、芸術作品が作成できる。

現在は、実寸画素密度を手入力する必要があるが、以下のようなカメラシステムを作ることによって、自動化できる。実寸画素密度は、被写体までの距離 $L$ とカメラの画角 $\phi$ 、撮影画素数 $H \times W$ 、光軸の水平線となす角度 $\theta$ から算出できる。カメラにセンサーなどを装備することで、撮影時に計算できる

このようなカメラで撮られた実寸画素密度付写真の自律型映像があれば、その写真を今回産総研で開発しているHyperStageシステムを使い合成することで、無理なく大きさを捉えられる写真を作ることができる。



## 2. 開発の背景など

デジカメや携帯電話の普及に伴い、デジタル写真を扱う場面が増えてきている。多量に取りためたデジタル写真を時間順に並べたり、被写体により分類したり、場面により分類したりといったアルバム機能をはじめ、写真に撮影位置を記憶しておき、地図情報とリンクさせるなどの機能拡張が研究されている。産総研では、写真のデジタルならでの楽しみ方、利用の仕方を研究開発してきた。本件は、写真を組み合わせて利用することで新たな価値や楽しさを創出する技術である。

合成写真は従来からあった。しかし、製作はプロや一部のマニアのものであり、一般の人々が簡単に画像合成できるものではなかった。パソコンの普及、処理能力の増大、デジタル写真の入手等が容易になったなど、画像合成を個人レベルで楽しめる環境が整ってきている。

フリーの画像合成ソフトもあり、技術的には合成写真を作ることは可能になった。しかし、単に重ね合わせるだけでは不自然な合成写真になってしまう。自然な合成写真とするためには、大きさを、重ね合わせる位置に応じて適切に調整する必要がある。

本技術により、位置による大きさ合わせが自動化されれば、簡単に自然な合成写真が得られる。配置を変更した場合でも、瞬時に移動先の寸法になる。実空間で物を動かす場合と同じ存在感を持って、合成写真を簡単につくり、楽しむことができるようになる。

### 特許情報

#### 1. 特開2008-257560 公開平成20年2月7日 (出願平成19年4月6日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称  
カタログ提示システム及び方法
- ・要約  
商品の映像とその属性情報と、人物の映像とその属性情報と、背景の映像とその属性情報と、利用者の操作するマウス等の指示装置と、これらの属性情報を合成表示する表示装置。

#### ◆背景

洋服やアクセサリーのように、実際の販売店に鏡の設置があって購入前に試着できる商品を、試着した場合と同様な効果を画像合成により作り出すシステムはあるものの、家具などには適用が難しい。

#### ◆発明が解決しようとする課題

カタログに等縮尺の人物や背景映像を画像合成して表示することにより、実物を見た場合に近い状況を作り出し、実物を見た場合と同様に、詳細に商品

を観察できる状況を生むことができる表示方式を提供する。

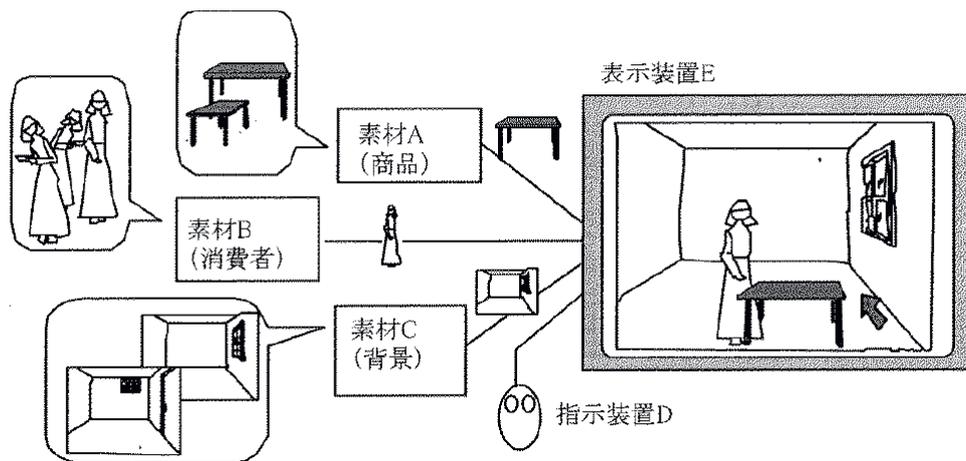
#### ◆課題を解決するための手段

商品購入後の状況を、自己像や背景映像を画像合成する。

#### 請求項1

商品の映像とその属性情報からなる第1の素材Aと、人物の映像とその属性情報からなる第2の素材Bと、背景の映像とその属性情報からなる第3の素材Cと、利用者の操作する指示装置Dと、前記第1、第2、第3の素材A、B、Cを合成表示する表示装置Eから構成され、各素材A、B、Cは、表示装置Eと属性情報の通信を行い、自ら映像の表示位置や表示内容、表示サイズを決定する機能を有し、表示装置Eは、各素材A、B、Cおよび指示装置Dからの属性情報に従って、画面表示すると共に属性情報を各素材A、B、Cに伝達する機能を有する、ことから成るカタログ提示システム。

・以下、請求項2から請求項7は省略。



## 2. 特開2009-290664 公開平成21年12月10日 (出願平成20年5月30日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
カメラシステム、そのための画像情報再生手段、  
画像情報再生手段
- ・ 要約

デジタル写真の被写体の1mの長さがデジタル写真の何ピクセルとして記録されているのかを示す pix/m の値をデータとしてデジタル写真に持たせ、比べるべき複数のデジタル写真の pix/m の値を表示部が読み取り、それぞれのデジタル写真を拡大・縮小して同じ pix/m の画像に変換してから1枚の画像上に表示する。

### ◆背景

別々の写真の被写体の大きさは、一般に比較することはできない。比較する必要がある場合には、タバコやマッチ棒、物差しなど、大きさの分かっている被写体をそれぞれの写真に写しこむことにより、間接的に各被写体の大きさを比較することになる。

### ◆発明が解決しようとする課題

写っている被写体の大きさの比較が容易にできる

カメラシステム、そのための画像情報再生手段、画像情報再生手段を提供する。

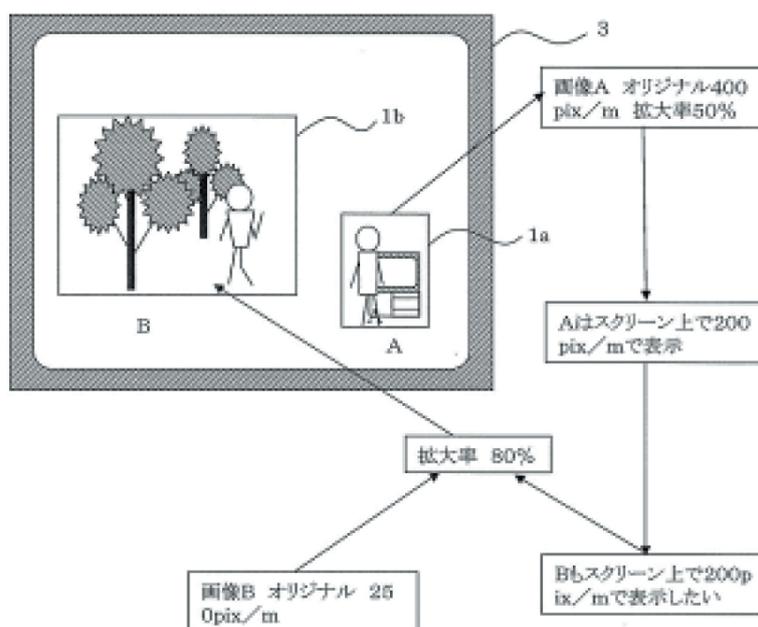
### ◆課題を解決するための手段

デジタル写真1枚1枚に、被写体の1mの長さがデジタル写真の何ピクセルとして記録されているのかを示す pix/m の値を画像データに付加して持たせる。

### 請求項1

撮像から画像情報の記録までの処理を行う画像情報記録手段と、記録されている画像情報を読み出す画像情報再生手段を有するカメラシステムであって、前記画像情報記録手段は、カメラの撮像系と、pix/m 演算手段と、記録手段と、記憶手段からなり、撮像画像情報に少なくともその撮像画像に係る pix/m の値の情報を組み合わせた組み合わせ画像情報を作成し記憶し、前記画像情報再生手段は、記憶手段と、画像情報修正手段と、画像合成手段と、表示手段からなり、前記組み合わせ画像情報を読み出し、この組み合わせ画像情報に適宜修正処理を施し、前記修正処理を施した画像を任意数合成処理し表示するようにしたことを特徴とするカメラシステム。

・ 以下、請求項2から請求項6は省略。



# 大量データの周期性自動判別法

## 1 紹介する技術とポイント

時系列データが周期性を持つかどうかを自動的に判別する方法。  
自動で判別できるので、大量のデータを処理できる

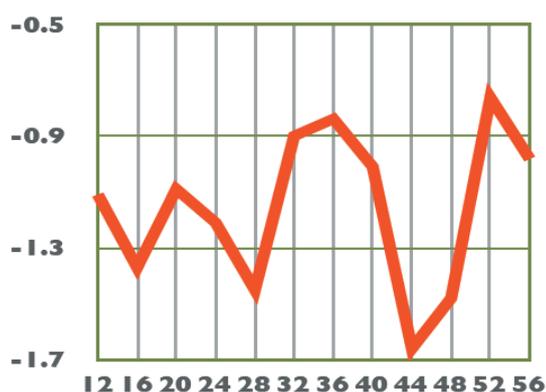
## 2 技術説明

### 1. 今までの技術

潮の満ち引き、人体のホルモン分泌、年間の気温や降水量など、測定値を並べると周期が見える例は、自然界にも工業的にも非常に多く見られる。時系列データ以外にも、地形や人体組織などにおけるデータにも周期性は見いだされる。下のグラフに周期性はあるだろうか？

ありそうに見えるが…

- ・判断基準はどうしたらいいのか？
- ・周期成分は一つだけだろうか？
- ・細かい動きはノイズではないか？
- ・データが数本ならいいが、数百本以上になると、とても一つ一つ見て判断するわけにはいかない…



### 2. 本技術

信頼性のある判断のためには統計解析の知識が必須、そこで、統計解析の知識を必要とせずに、あらかじめ知識がなくても、周期性を自動的に判断できる計算機で自動判定を行う方法を開発した。

- ・フーリエ解析により、複数の周期成分が混在していても対応できる。
- ・情報量基準の導入により、経験と知識を要する技能的な判定基準を排除。
- ・情報量基準の導入により、ノイズと周期成分を分離して判定。
- ・大量のデータに対する全自動判定が可能  
以下のような例にすぐに応用できる。
- ・遺伝子発現の時系列データ (DNA マイクロアレイデータ)
  - ・概日周期の有無の検出
  - ・細胞周期の検出、判定
  - ・ステージ進行を示す現象の解析
- ・医用画像の解析
  - ・顕微鏡写真における細胞、組織などの大きさの検出
- ・地形データ
  - ・特徴的な繰り返し地形の検出
- ・気象データ
  - ・周期性とノイズと分離、支配的な周期と微弱な周期の両方の検出

### 3 製品化に必要な課題

#### ①目標とする市場技術分野

- ・ 薬剤の開発
- ・ 社会現象や自然現象の統計解析

#### ②事業化に必要な技術

- ・ PC や web などでのアプリケーションの開発

#### ③事業化に必要な検証

- ・ アプリケーションの動作確認

### 4 研究成果の特長

#### ①ポイント

- ・ 数値データが並んでいるのを見て、周期性があるかないかを判断するには、統計解析の専門知識を要する。そうでなければ、見る人によって意見の分かれるような方法しかない。
- ・ その統計解析の専門知識を、完全なブラックボックスに詰め込んでしまい、まったく利用者が知らなくても済むようにすることができる。

#### ②目的及び効果

- ・ 時系列解析ソフトウェアの一つの機能として実装できる。

### 5 特許関連情報

#### ①権利化済特許

#### ②出願中特許

1. 特許 4505589 号 周期判定装置、周期判定方法および周期判定プログラム

#### ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

### 6 研究者情報

所 属：生命情報工学研究センター（臨海副都心センター）

氏 名：富永 大介 / Daisuke TOMINAGA

連絡先：E-mail: tominaga@cbrc.jp

### 概要

**名称** 時系列信号に対する特定の周期性の有無の判定法に関する発明

**対象** 生命現象、社会現象などで観察される時系列データ

**目的** 注目する周期についての周期性を持つかどうかを判定する

あるデータを見て、それが周期性を持つかどうか判断する手法、あるいは作業には、

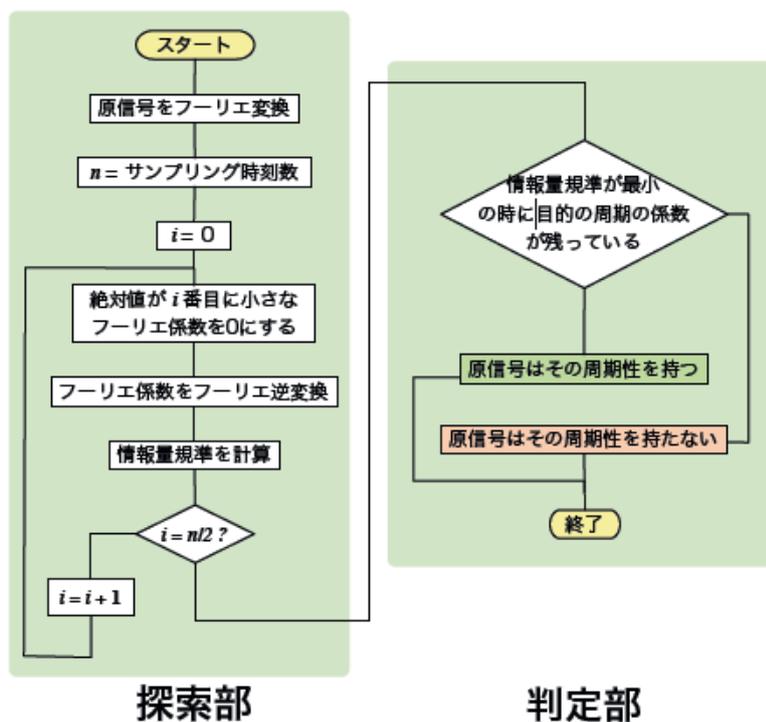
・見た人の直観、・三角関数がよく当てはまるか、・フーリエ変換して大きなピークが見えるかなどの方法があるが、いずれも判断規準をどうするか、ケースバイケースの対応が必要。さらに、決めた判断規準が妥当かどうか判断する必要がある。

一方で、情報量規準という、モデルの善し悪しを判断する統計解析に基づく規準量がある。これは「できるだけシンプルでできるだけデータによく合う」モデルがよりよい、と判断するための指標で、これによれば、そのモデルの良さが一つの数値で表される、という非常に便利な量である。

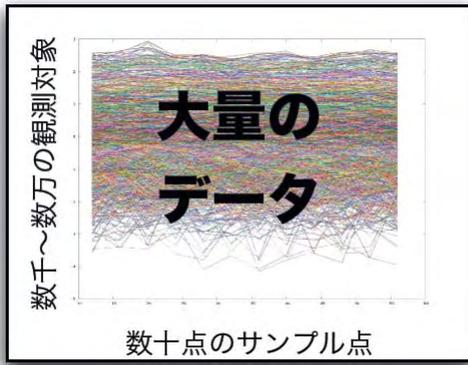
本技術の周期性判別法では、まずデータをフーリエ変換し、得られるフーリエ係数のうちのどれを選べば、なるべく少ない個数の係数でうまくデータを再現できるかを、情報量規準（AIC、BIC、AICc などがある。これまでの検証ではBICを使っている）をもとに探す。最終的に選ばれたフーリエ係数は、元データを構成するために必須の周波数成分であると解釈し、これを元データの周期性としている。

### 1. 特長

数値データが並んでいるのを見て、周期性があるかないかを判断するのに、統計解析の専門知識が不要。計算機が右の手順で、自動でおこなう。



本技術の手順



とても一つ一つ見てはられない…  
そこで以下の式を使って判断していく。

ベイズ情報量規準:

$$\text{BIC} = n \log 2\pi + n \log \hat{\sigma}^2 + n + (p + 1) \log n$$

$n$  : データ点数

$p$  : 0でないフーリエ係数の個数

$\hat{\sigma}^2$  : 平均二乗誤差

## 2. 適用条件

- ・ 横軸が時間、位置座標などの等間隔数値データであること
- ・ 縦軸は数値データであること
- ・ サンプル点数は、一つの観測対象あたり数十点程度以下  
(横軸上のデータ点数、点数が多い場合には間引いて適用することもできる)
- ・ 観測対象は、数万～数十万程度まで  
(プロットされている折れ線の本数)
- ・ サンプル点数や観測対象が少なければ、古いパソコンで実行可能  
(Windows XP、Windows 2000など)
- ・ 容易に高速化でき、より規模の大きなデータに対応できる  
(PCクラスタを用いた並列実行など)

## 3. 開発の背景など

DNA マイクロアレイ技術による遺伝子発現の観測

では、一度に数千から数万の各遺伝子について、その発現量が定量的に測定できる。この10年でシステム化が進み、安価で簡便に観測できるようになってきている。マイクロアレイによる時系列観測では、数時間おきに10回から多くても20回程度のデータを主に扱うが、回数が少なくても同時に数千から数万の遺伝子を観測しているため、大規模なデータとなる。たとえば糖尿病を対象に薬剤を開発しようとする際には、候補となる薬剤物質の投与により健康への影響があるかないかを調べるが、病気の特長から、概日周期リズムへの影響が重要視される。そのため、数万の遺伝子の時系列データから、投薬前に24時間周期がなく、投薬後に24時間周期が回復している遺伝子を探す、といった作業が必要になる。これを効率的に行うために、本技術は開発された。

大規模データへの適用を目的に開発されたため、判定時間は非常に短くて済む。一方、時点数が増えると急激に時間がかかる。これは内部で「組み合わせ総探索」を行っているためである。30点以上あるデータに対しては非常に弱いので、発見的探索法を用いるなどの改良を加える余地が残っている。

### 特許情報

#### 1. 特許第4505589号 登録平成22年5月14日

(出願平成17年3月15日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称 周期判定装置、周期判定方法および周期判定プログラム
- ・ 要約 時系列データの周期性を判定する周期判定装置を提供する。受付部は、時系列データおよび周期の設定値を受け付ける。DFT変換部は、時系列データをフーリエ変換してフーリエ係数ベクトルを得る。フーリエ係数調整部は、フーリエ係数ベクトルを調整し、異なる調整レベルの複数のフーリエ係数ベクトルを得る。逆DFT変換部は、フーリエ係数ベクトルを逆フーリエ変換し、逆変換データを得る。BIC計算部は、逆変換データのBICを計算する。周期判定部は、BICが最小の逆変換データに対応するフーリエ係数ベクトル中に、設定値の周期のスペクトルが含まれるか判定する。出力部は、周期判定部の判定結果を出力する。

#### ◆背景

分子生物学の分野や社会科学の分野などでは、時間を追って観察し、周期的な変動が見られるかどうか、どんな周期での変動があるかを調べることがある。従来の信号分析装置としては、時間差零付近の自己相関係数を用いる代わりに、時間差が信号ピークの1ピッチだけ離れた時点を中心とするある領域内の自己相関関数を用いて線形予測係数を求める装置がある。

#### ◆発明が解決しようとする課題

時系列データの周期性を客観的に判定する技術を提供する。

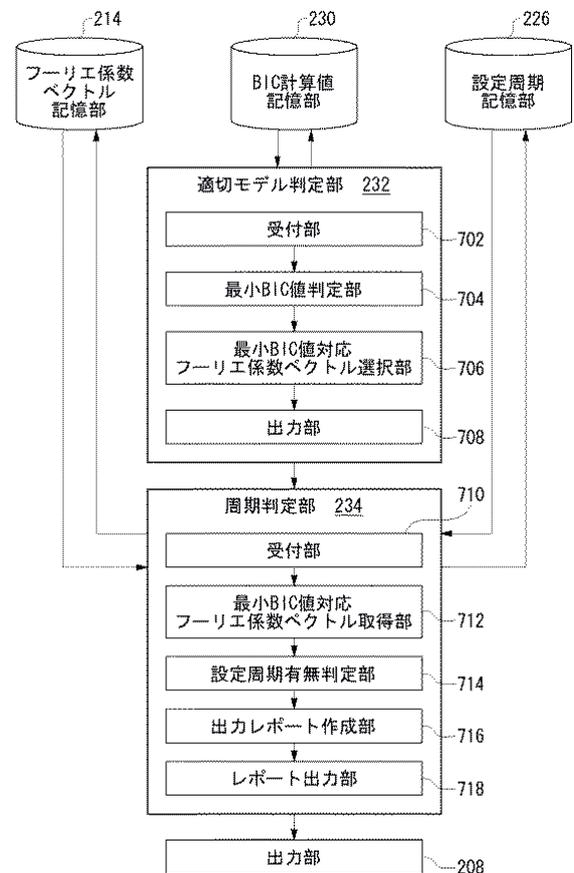
#### ◆課題を解決するための手段

単純化の程度によって調整レベルが異なる複数の調整フーリエ係数ベクトルをそれぞれ逆フーリエ変換して得られる、複数の逆変換データのそれぞれの

情報量基準を計算する。

#### 請求項1

時系列データの周期性を判定する周期判定装置であって、前記時系列データを受け付ける時系列データ受付部と、周期の設定値を受け付ける周期受付部と、前記時系列データをフーリエ変換してフーリエ係数ベクトルを得るフーリエ変換部と、前記時系列データに対応するフーリエ係数ベクトルに対して、前記フーリエ係数ベクトルに含まれるフーリエ係数の少なくとも一部を削除して単純化する調整を行い、単純化の程度によって調整レベルが異なる複数の調整フーリエ係数ベクトルを得るフーリエ係数ベクトル調整部と、前記複数の調整フーリエ係数ベクトルをそれぞれ逆フーリエ変換し、複数の逆変換データを得る逆フーリエ変換部と、前記複数の逆変換データのそれぞれの情報量基準を計算する情報量基準計算部と、前記情報量基準が最小または極小の前記逆変換データに対応する前記フーリエ係数ベクトル中に、前記設定値の周期のスペクトルが含まれ



るか判定する周期判定部と、前記周期判定部の判定結果を出力する出力部と、を備える周期判定装置。

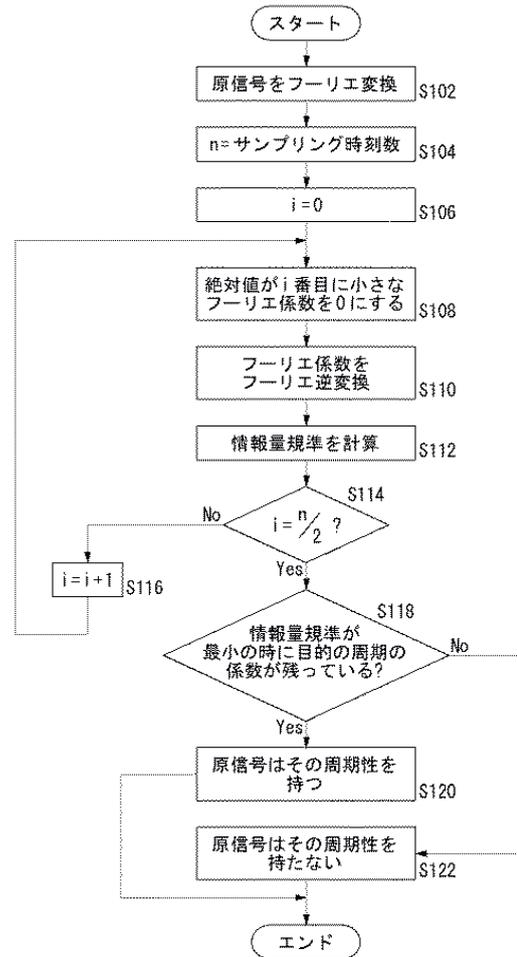
・以下、請求項2～9まで省略

#### 請求項10

時系列データの周期性を判定する周期判定方法であって、時系列データ受付手段が、時系列データを受け付けるステップと、周期受付手段が、周期の設定値を受け付けるステップと、フーリエ変換ベクトル調整手段が、前記時系列データ受付手段が受け付けた前記時系列データをフーリエ変換してフーリエ係数ベクトルを得るステップと、フーリエ係数ベクトル調整手段が、前記フーリエ変換ベクトル調整手段によって得られた、前記時系列データに対応するフーリエ係数ベクトルに対して、前記フーリエ係数ベクトルに含まれるフーリエ係数の少なくとも一部を削除して単純化する調整を行い、単純化の程度によって調整レベルが異なる複数の調整フーリエ係数ベクトルを得るステップと、逆フーリエ変換手段が、前記フーリエ係数ベクトル調整手段によって得られた前記複数の調整フーリエ係数ベクトルをそれぞれ逆フーリエ変換し、複数の逆変換データを得るステップと、情報量基準計算手段が、前記逆フーリエ変換手段によって得られた前記複数の逆変換データのそれぞれの情報量基準を計算するステップと、周期判定手段が、前記情報量基準計算手段が計算した前記情報量基準が最小または極小の前記逆変換データに対応する前記フーリエ係数ベクトル中に、前記

周期受付手段が受け付けた設定値の周期のスペクトルが含まれるか判定するステップと、出力手段が、前記周期判定手段による判定の結果を出力するステップと、を含む周期判定方法。

・以下、請求項11は省略。



## 1 紹介する技術とポイント

### 唾液試料成分のMEMSバイオFETセンサー用のセンサー膜技術

・全唾液1滴、その場計測、10秒（従来法は4時間）

## 2 技術説明

### 1. 背景

一酸化窒素ガス（NO）は、血管の拡張作用があるだけでなく、抗炎症作用などの多彩な生理的な機能を持っていることが知られている。血液中の一酸化窒素ガス（NO）は多くの生活習慣病や加齢などに伴う疾患にも係っていることが認められている。また、急性ストレスで一酸化窒素ガス（NO）が作られ、血液中での濃度が高くなることが報告されている。生体試料中の一酸化窒素ガス（NO）はすぐに代謝産物の硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）や亜硝酸イオン（NO<sub>2</sub><sup>-</sup>）に分解されるために、その両者の含量が臨床化学的に有効な指標となる。

一方、唾液は試料の採取が容易なことから、唾液中の一酸化窒素ガス（NO）代謝産物—硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）や亜硝酸イオン（NO<sub>2</sub><sup>-</sup>）—の計測は、歯周病や幼児喘息などからの臨床研究の要望がある。また、ストレスが加わると、唾液中の一酸化窒素ガス

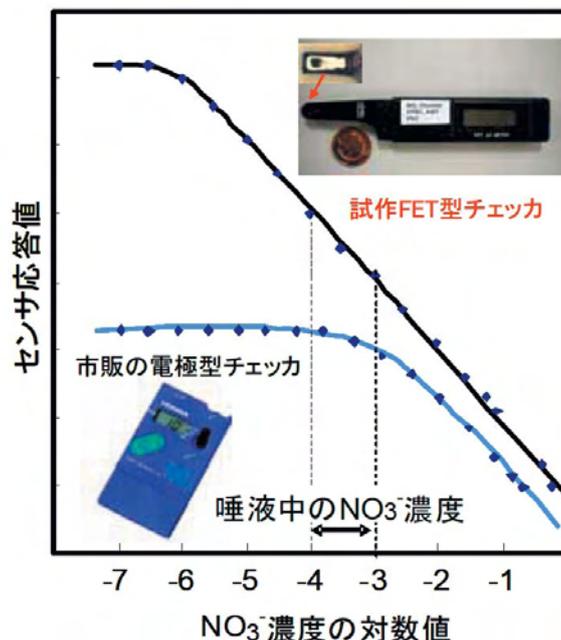
（NO）濃度が高くなることがわかってきている。

### 2. 本技術

新鮮な唾液では、一酸化窒素ガス（NO）代謝産物のうち硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）のほうが、亜硝酸イオン（NO<sub>2</sub><sup>-</sup>）よりも、桁違いに存在することを発見した。この硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を簡単に計測することにより、口腔疾患や循環器病疾患のスクリーニングのみならず、ストレスチェックを行える可能性がある。

そこで、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を検知する膜を、銅フェナントロリン誘導体錯体硝酸塩などを用いて新規に開発した。

この応答膜を、市販のpHセンサーに取り付けて、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）が測定できるようにしたものを作成したところ、以下のように前処理が必要なく、唾液中の硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）濃度を正確に応答するものを作成することができた。



## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野
- ・医療予防・治療分野：循環器系疾患、生活習慣由来口腔疾患の計測評価
  - ・健康・食品分野：睡眠傷害、極度緊張など心のリスク評価、機能性食品の性能評価
  - ・環境分野：上水、鉄鋼プロセス、富栄養化モニタリング
- ②事業化に必要な技術
- ・pH、NO代謝物（硝酸イオン）膜は開発済み
  - ・上記以外の対象物質は材料レベルの開発
  - ・製造メーカーによる電極作製、MEMSバイオセンサー作製、量産化技術
- ③事業化に必要な検証
- ・循環器系疾患、口腔疾患の臨床データの蓄積と知見
  - ・精神・神経系疾患、緊張被験者実験による臨床・被験者データの蓄積と知見

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
- ・硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 応答人工リセプター材料を開発できた。
  - ・独自に開発した生体適合性高分子材料を用いることで全唾液分析を可能にした。
  - ・従来法との高い相関を確認している。
- ②目的及び効果
- ・一酸化窒素ガス (NO) は血管弛緩因子で、極度の緊張や運動などの自律神経系ストレス応答である血圧上昇と関連して鋭敏に上昇し、夜間でも取得が許される比較的計りやすい唾液ストレスマーカー候補。早朝歯磨き時の睡眠傷害計測評価ツールの提供。
  - ・乳児、幼児、老人性喘息疾患の計測評価。肺高血圧症患者への吸入療法などの疾患や治療で重要で、一酸化窒素ガス (NO) の簡易モニタが必要である。唾液中の一酸化窒素ガス (NO) は数秒で最終代謝産物の硝酸、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ ) に変化するため、一酸化窒素ガス (NO) 産生量は亜硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ ) の含量から推定する。今までの、実用化キットでは測定に4時間以上要する。そこで全唾液1滴でその場でNO代謝産物量を計測できるようなチェッカー型分析ツールを開発する。
  - ・全唾液対応ベッドサイド型臨床研究ツールとしての提供を目指し、国立循環器病センター研究所と共同研究中。高感度小型装置開発の共同開発先を探している。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
1. 特許第4013033号 シリコンラダーポリマーを用いる新規イオン感応膜
- ②出願中特許
2. 特開2008-128918 唾液成分のオンチップ分析方法
- ③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所属：健康工学研究部門（四国センター）  
 氏名：脇田 慎一 / Shin-ichi WAKIDA  
 連絡先：E-mail: s.wakida@aist.go.jp

### 概要

本技術では、特に生体適合性高分子材料を用いた FET 型の硝酸イオンチェッカーのプロトタイプを作製した。

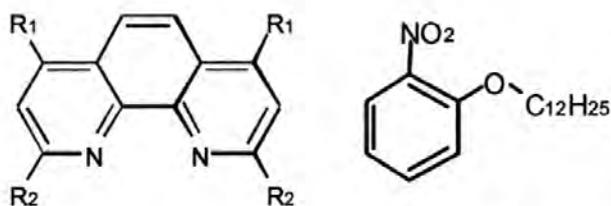
### 1. 特長

前処理が必要なく全唾液を計測できる。

ストレスによる硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度変化を測定可能であり、唾液に含まれる成分に干渉を受けない。

### 2. 作製方法

特殊なプラスチック膜化材料である生体適合性材料であるポリウレタンウレアを用いて、硝酸イオンに感じるようにフェナントロリン配位子をもつ銅 (I) 錯体のなかから 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリン (bcp) 銅錯塩 ( $[\text{Cu}(\text{bcp})_2]\text{NO}_3$ ) を合成して、使用している。可塑剤には 2-ニトロフェニルドデシルエーテル (NPDDE) を用いて、市販の FET 型の pH チェッカーにこの膜を成膜して、硝酸イオンチェッカーを作製した。



Chemical structures of phenanthroline derivatives and 2-nitrophenyldodecylether (NPDDE).

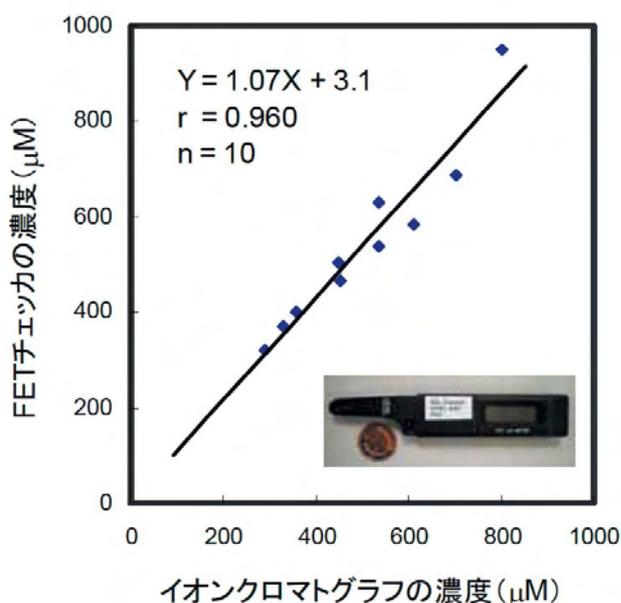
### 3. 結果

作成した硝酸イオンチェッカーの特性は、標準溶液により直線応答範囲、妨害イオンを共存させた混合溶液により選択性を精密に評価した。

対照法にはイオンクロマトグラフィー法を用いて、確認をおこなった。

唾液をセンサー応答部に直接一滴滴下することで、前処理をしない全唾液中の硝酸イオン濃度を計測した。下のグラフのように非常に良い相関が得られている。

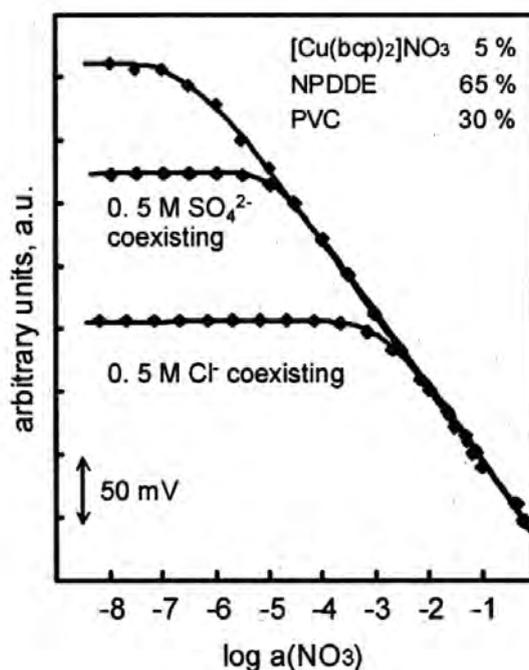
実際にヒトの唾液成分で一般的に妨害が大きいと想定されるのは塩化物イオンである。そこで、塩化物イオンに対する精密な選択性を評価している。唾液中の塩化物イオン濃度は 6 ~ 24 mM であり、測定したい唾液の硝酸イオン濃度  $10^{-4}$  から  $10^{-3}$  M には妨害を与えないことが右のグラフから分かる。



#### 4. 本技術の背景

様々な生体計測方法があるが、非侵襲で安全な計測方法が望まれている。血液などを使う方法は、被験者に痛みや恐怖を与えることがあり、ストレスを測定しようとしているのに、ストレスを与えてしまう可能性がある。唾液を使う方法は、痛みもなく、

また研究により新鮮な唾液はストレスを反映する物質-硝酸イオン-を含むことから、ストレスマーカーとして使えることがわかった。この硝酸イオンを簡便に図るために、唾液の硝酸イオン範囲の新たな硝酸イオン感応物質を合成して、この物質を感応膜にしたイオンチェッカーを作製した。



### 特許情報

#### 1. 特許第4013033号 登録平成19年9月21日

(出願平成13年10月4日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所  
独立行政法人科学技術振興機構
- ・ 発明の名称  
シリコンラダーポリマーを用いる新規イオン感応膜
- ・ 要約  
シリコンラダーポリマーを支持体として用い、さらに、イオン感応物質を含むイオン感応膜

#### ◆ 背景

現在の環境問題において温暖化や酸性雨等は地球規模であり、今世紀の大きな解決課題の一つと言える。すなわち、このようなグローバルな問題には、より多くの情報をネットワーク化することで効果を上げる事が期待できる。ゆえに何時でも何処でもセンシング可能なセンサー開発は重要であり、その中でも半導体化学センサーは大いに期待されている。イオンセンサーであるイオン感応性電界効果型トランジスタ (ISFET) はこの半導体化学センサーの一種であり、水溶液中のイオンを定性・定量分析する道具である。これを硝酸イオンなど酸性雨成分のイオン分析に用いれば上記の酸性雨対策に役立てることができる。一般にイオンセンサーの心臓部である感応膜マトリックス部分には可塑化ポリ塩化ビニルが膜材料として使われることが多いが、その耐久性には不安がある。

#### ◆ 発明が解決しようとする課題

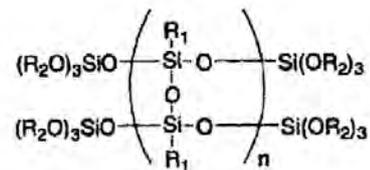
感応膜材料を新規ガラス系材料であるシリコンラダーポリマー (SLP) を導入することにより耐久性に優れたセンサーの構築。

#### ◆ 課題を解決するための手段

シリコンラダーポリマー (SLP) を半導体化学センサーであるISFETの感応膜材料マトリックスとして導入する。

#### 請求項1

(式中、 $R_1$ はメチル基、エチル基又はフェニル基であり、 $R_2$ は水素又はエチル基であり、 $n=100\sim 1000$ である) で表されるシリコンラダーポリマーを支持体として用い、ジメチルーオクタデシル-3-トリメトキシ-シリルプロピルアンモニウムクロライドを30～40 wt%含む硝酸イオン感応膜を、電界効果型トランジスタのゲートに接続した導電性基板上に保持させた硝酸イオン感応性電界効果型トランジスタ。



#### 請求項2

電界効果型トランジスタが、MOS型トランジスタである、請求項1に記載の硝酸イオン感応性電界効果型トランジスタ。

#### 請求項3

界効果型トランジスタが、単極電界効果型トランジスタである、請求項1に記載の硝酸イオン感応性電界効果型トランジスタ。

#### 請求項4

導電性基板が銅板である請求項2に記載の硝酸イオン感応性電界効果型トランジスタ。

#### 請求項5

請求項1に記載の硝酸イオン感応性電界効果型トランジスタ及び参照電極を含む硝酸イオン濃度測定器。

#### 請求項6

請求項5に記載の硝酸イオン濃度測定器を用いて、サンプルのイオン濃度を測定する硝酸イオン濃度測定法。

## 2. 特開2008-128918 公開平成20年6月5日

(出願平成18年11月24日)

- ・権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称 唾液成分のオンチップ分析方法
- ・要約

本発明は、マイクロチップ電気泳動法において、唾液中のアミノ基を有する成分をオンチップで簡便、迅速かつ高精度に分析する方法を提供する。

## ◆背景

近年、マイクロマシニング技術を用いて、分析装置の超小型化を図る研究が行われている。この様な、研究の背景には、小型、軽量、安価なオンチップ分析装置は医療や環境分析などの分野で要求されるオンサイト (on site) 分析につながることで、サンプルや溶媒の消費量の低減化につながることで、分析の高速化につながることでなどが挙げられる。代表的なものがマイクロチップ電気泳動装置であり、通常、電気泳動装置本体と制御用PCから構成される。マイクロチップには、石英ガラス製又はポリメチルメタクリレート等のプラスチック製の電気泳動用チップが用いられている。通常、オフラインで試料を蛍光ラベル化した後、これを電気泳動用チップのリザーバーに導入して、電気泳動分離、レーザー励起蛍光検出を行う方法が採用されている。しかし、オフラインで蛍光ラベル化の操作を行う場合、分析に時間がかかり分析操作が煩雑となるため迅速な分析が困難となる。また、電気泳動用チップのマイクロチャンネル(流路)でオンライン誘導体化を行う方法が報告されているが、この方法では、試料と蛍光ラベル化剤が瞬時に反応する必要がある等問題点を有している。

## ◆発明が解決しようとする課題

水系試料(唾液)と蛍光ラベル化試薬をマイクロチップ上のリザーバーに直接導入して、該リザーバー上で唾液中のアミノ基を有する成分を蛍光ラベル化することにより、試料導入・電気泳動分離・レーザー励起蛍光検出の一連の操作が迅速かつ簡便に行えることを見出した。しかも、水系試料(唾液)と相溶性の低いオイルでリザーバー内の試料溶液を覆うことで、反応リザーバー(リザーバー1)からの

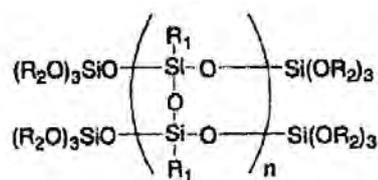
溶媒の蒸発を抑制できること、また、マイクロ流路(チャンネル)にある泳動緩衝溶液に、メチルセルロースを添加して粘性を持たせることにより、リザーバーからマイクロ流路への試料の拡散が抑制できることを見出した。すなわち、本発明は、下記の唾液中のアミノ基を有する成分のオンチップ分析方法を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

本発明は、下記の唾液中のアミノ基を有する成分のオンチップ分析方法を提供する。

## 請求項1

2個のリザーバー1及び2の間が電気泳動用緩衝液を含むマイクロ流路で結ばれたユニットを複数有する電気泳動用マイクロチップを用いて、唾液中のアミノ基を有する成分をオンチップ分析する方法であって、(1) 唾液及び蛍光ラベル化試薬をリザーバー1に導入して、これをオイルで被覆し、唾液中のアミノ基を有する成分を蛍光ラベル化する工程、及び(2) 2個のリザーバー1及び2の間に電圧を印加して、上記(1)で得られた蛍光ラベル化されたアミノ基を有する成分を、リザーバー1からリザーバー2の方向に移動させて分析を行う工程、を含むオンチップ分析方法。



## 請求項2

電気泳動用緩衝液が、メチルセルロースを含むホウ酸塩緩衝液である項1に記載のオンチップ分析方法。

## 請求項3

工程(1)で用いられる蛍光ラベル化試薬が、4-フルオロ-7-ニトロ-2,1,3-ベンズオキサジアゾールである項1に記載のオンチップ分析方法。

## 請求項4省略。

# 低温 (10℃) で酵母を使って 効率よくタンパク質を作る

## 1 紹介する技術とポイント

酵母を使った低温での効率の良いタンパク質生産技術  
出芽酵母における従来の発現系よりも高い発現量と成功率

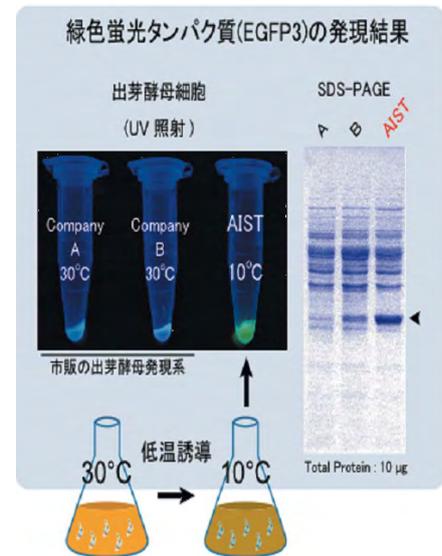
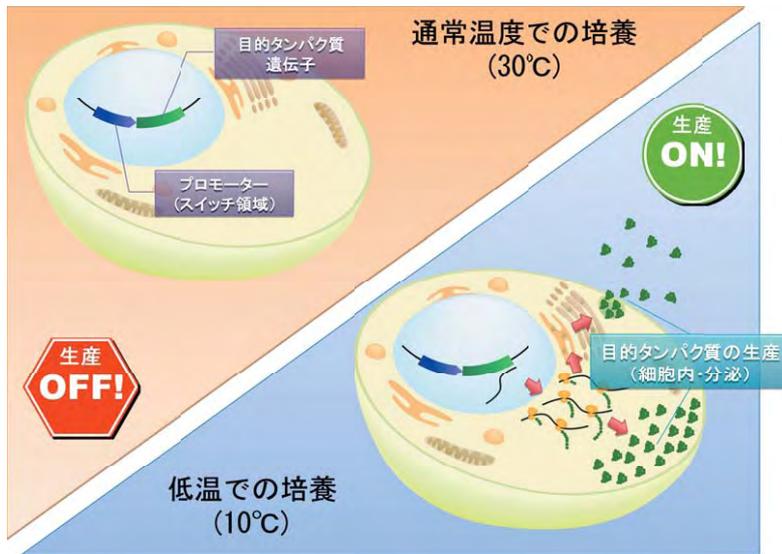
## 2 技術説明

### 1. これまでの技術

有機化学の手法ではタンパク質を作ることは現在も難しく生物に作らせるのがよい。しかし、(核のあるような) 高等生物のタンパク質を作らせる場合は、大腸菌のような原核(核がなくDNAが細胞内にそのまま存在する)生物であると、生産されるタンパク質が活性のない不溶性タンパク質となってしまう場合が多い。このような場合、低温で生産させることで活性のある可溶性タンパク質として生産できる場

合があるが、従来のタンパク質生産技術での低温での生産は著しく生産量が減少してしまっていた。

一方、真核(DNAが核に包まれている-人間も同じ)生物に作らせると、活性がある可溶性タンパク質として生産できる場合が多いが、一般的に生産量が少ない。酵母は安価に培養でき、安全な真核微生物であるため、タンパク質の生産に適した優れた特徴を持っているが、従来の酵母のタンパク質生産技術ではあまり生産量が多くなかった。



### 2. 本技術

出芽酵母の低温に適應する仕組みを解析し、低温条件において高効率にタンパク質生産を行わせるために、低温誘導性プロモーター(遺伝子のスイッチ領域)を見いだした。

このプロモーターを用いて、目的のタンパク質の生産ができるように遺伝子組換えをした酵母を、通常の培養温度(30℃)で途中まで培養を

行い、その後、10℃～4℃の低温条件で、引き続き培養(72～96時間程度)を行うことで、目的とするタンパク質を生産させることができる。本技術を用いて、緑色蛍光タンパク質の生産を試みた結果、従来の生産技術よりも高い生産量が得られた。また同様に、様々なヒト由来タンパク質の生産を試みた結果、その多くが可溶性状態で生産でき、高い成功率を有していることも明らかになった。

## 3 製品化に必要な課題

- ①目標とする市場技術分野 ・ 出芽酵母を用いた産業や医薬に関わる有用物質の生産
- ②事業化に必要な技術 ・ 発現効率、発現成功率のさらなる向上  
・ 複数種類のタンパク質の効率的な同時発現技術  
・ 高効率な分泌発現技術
- ③事業化に必要な検証 ・ 目的とするタンパク質の生産性、精製方法などの検証  
・ コストの検証

## 4 研究成果の特長

- ①ポイント
  - ・ 培養温度を低下させるのみの簡便な培養方法（発現誘導のための高価な試薬は不要）で、目的タンパク質を生産できる。
  - ・ 低温条件下で強く発現誘導される低温誘導性プロモーターを利用することで、低温条件下においても高いタンパク質生産量が確保できる。
  - ・ 熱に不安定なタンパク質や、不溶化し易いタンパク質など従来の発現系では発現が困難なタンパク質を、活性を有する形で生産ができる。
- ②目的及び効果
  - ・ 発現が困難なタンパク質を、より高効率かつ高成功率に発現が可能なタンパク質発現系を構築し、有用物質生産に寄与する。
  - ・ 目的とするタンパク質のより簡便な精製や生産のため、より高効率な分泌発現系を開発する。

## 5 特許関連情報

- ①権利化済特許
  1. 特許 4332630 号 酵母由来プロモーターならびにこれを用いたベクターおよび発現系
  2. US patent 7371847 Yeast-origin promoter and vector and expression system using the same
- ②出願中特許
  3. 特開 2007-167062 高効率分泌シグナルペプチド及びそれらを利用したタンパク質発現系
- ③試作品・試料提供：有 許諾実績：有 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：生物プロセス研究部門分子生物工学研究グループ（北海道センター）  
 氏 名：佐原 健彦 / Takehiko SAHARA  
 連絡先：E-mail: t-sahara@aist.go.jp

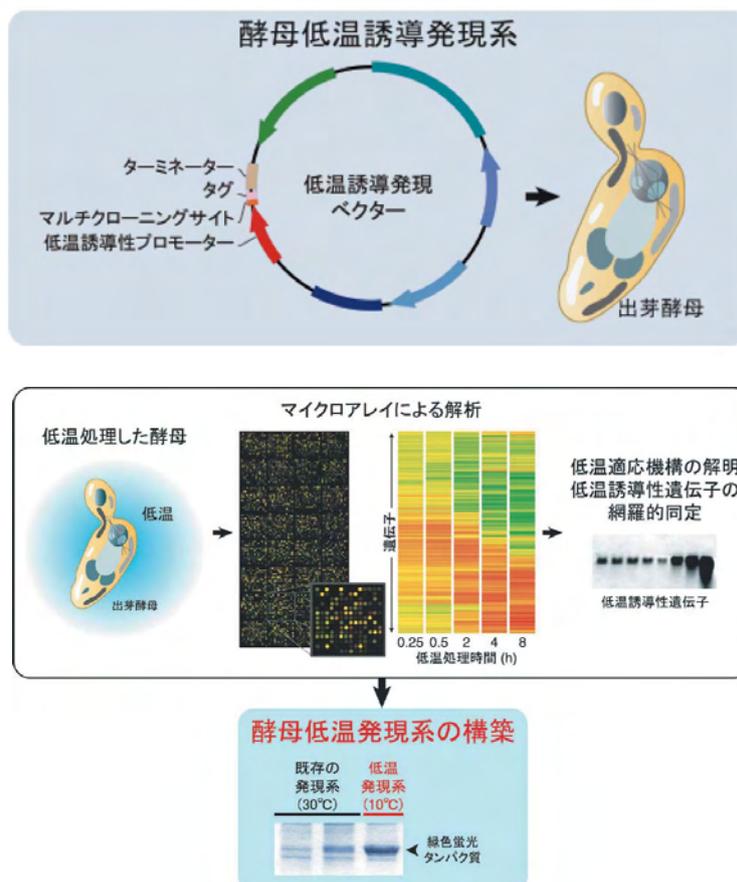
### 概要

近年の様々な生物種におけるゲノム解析の進展や日本が誇るヒト由来等の cDNA コレクションの整備に伴い、それらにコードされる多様なタンパク質の産業や医薬品への応用ため、多様なタンパク質の機能を保持した状態で高効率に生産するためのタンパク質発現系が求められている。そのため、タンパク質生産における宿主として多くの利点を有している出芽酵母を用い、また、低温条件下でのタンパク質発現の利点を合わせることで、従来の出芽酵母における発現系と比較して、高い発現量・発現成功率の特徴を有する酵母低温誘導発現系を開発した。

### 1. 特長

出芽酵母を宿主とした従来の常温でのタンパク質発現系（ガラクトース誘導発現系、重金属イオン誘導発現系、構成的発現系など）は、発現量があまり高くないこと、酵母細胞内に存在するプロテアーゼによる分解、発現したタンパク質が不溶化するなどの問題点を有していた。これらの問題点を解決するため、低温条件下でのタンパク質発現に着目した。

出芽酵母の低温適応機構はほとんど知見が得られていなかったため、DNA マイクロアレイを用いて低温(10℃)に暴露した酵母細胞における網羅的遺伝子発現解析を行った。その結果、様々な遺伝子とその発現量を順次変化させることで、酵母細胞が低温環境下に適応していることが明らかになり、また本解析によって約260種類の低温誘導性遺伝子を新たに同定することができた。これらの低温適応機構を利用して、低温条件下において強く発現誘導され



る低温誘導性プロモーターを用いた低温誘導発現ベクターを構築した。

本ベクターを用いて緑色蛍光タンパク質(GFP)の発現を、出芽酵母を宿主として低温条件下において試みた結果、酵母細胞の可溶性画分の約50%程度までGFPが蓄積していることが明らかになり、その発現量は出芽酵母における既存の発現系を用いた場合よりも高発現であった。また、大腸菌発現系において不溶化しやすいタンパク質の発現を、本発現系を用いて試みた結果、可溶性タンパク質として発現させることができた。

以上の結果から、酵母低温誘導発現系は、既存の出芽酵母における発現系と比較して、高い発現量と発現成功率を有していることが示唆された。これらのタンパク質以外にも、40種以上のヒト由来タンパク質の発現を、本発現系を用いて試みており、高い確率で可溶性発現に成功している。

## 2. 本技術の背景

近年の様々な生物種におけるゲノム解析の進展やヒト由来等のcDNAコレクションの整備に伴い、それらにコードされる多様なタンパク質の産業や医薬品への応用が重要課題の一つとなっている。これらのポストゲノム研究における課題の一つとして、目的とするタンパク質を機能を保持した状態で高効率に生産するための発現系の開発が求められている。

単細胞真核生物である出芽酵母は、大腸菌などの原核生物を宿主とした発現系と比較して、ヒトなど

の高等生物由来のタンパク質を発現しやすく、培養コストも安価で大量生産のための培養のスケールアップも比較的容易であり、多様な遺伝子操作方法も確立されており、また安全な微生物であるなど、タンパク質生産における宿主として多くの利点を有している。しかしながら、従来の出芽酵母を宿主とした発現系では、発現量が比較的低い・内在性プロテアーゼによる分解・発現したタンパク質の不溶化などの問題点も知られており、タンパク質生産に広く利用されるに至っていない。

出芽酵母を宿主とした発現系におけるこれらの問題点を解決する方法として、低温環境におけるタンパク質生産が有効であると考えられる。低温条件下では、発現したタンパク質の不溶化が抑制されることが既に大腸菌において示されており、コールドショック発現系として製品化もなされている。その他にも低温条件の利点として、熱に不安定なタンパク質の発現、発現タンパク質の低温による安定化、低温条件での内在性プロテアーゼの活性低下による分解の抑制、発現タンパク質の活性低下による細胞毒性の抑制などが考えられる。また、大腸菌と比較して、出芽酵母は低温条件下(10℃等)でもある程度生育が可能であり、低温条件下での培養による菌体収量が著しく低下しないため、培養液当たりのタンパク質の総生産量の著しい低下を伴わない。これらの点から、出芽酵母は低温発現系の宿主に適しており、出芽酵母における低温誘導発現系を開発することで、従来の発現系では発現が困難なタンパク質の生産に寄与できることが考えられた。

### 従来の発現系の特徴

宿主	大腸菌	酵母	昆虫細胞	動物細胞
生育速度	速い	速い	遅い	遅い
培養コスト	安い	安い	高い	高い
発現量	高い	低い	低い	低い
フォールディング	しばしば不溶化	比較的 正常	正常	正常

## 特許情報

## 1. 特許第4332630号 登録平成21年7月3日

(出願平成15年5月13日)

- ・ 権利者 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称  
酵母由来プロモーターならびにこれを用いたベクターおよび発現系
- ・ 要約  
サッカロミセス・セレビシエ (*Saccharomyces cerevisiae*) の低温誘導性遺伝子からなる群から選ばれる1つの遺伝子の5'上流側の非翻訳領域に存在し、低温誘導性プロモーターの機能を有するDNA断片を同定することにより、低温域においてより高い活性を有する酵母の低温誘導性プロモーターの機能を有するDNA断片を提供する。

## ◆背景

低温で生産することにより正しい立体構造を有したタンパク質が生産されることがあり、これを期待して培養温度を通常より10℃程低めにしてタンパク質生産を行うことがある。ここで、効率的な低温でのタンパク質生産システムを確立するには、低温域において高い活性を示すプロモーターを用いることが適切である。しかし、低温で働く酵母の遺伝子については限られた情報しかなく、どのような遺伝子が働くことが食品の香りや味の向上に重要なのかは未だ不明であり、低温で働く酵母の遺伝子のプロモーターがどの程度強い低温誘導性を示すのかは精査されていない。

## ◆発明が解決しようとする課題

酵母の低温誘導性遺伝子をより多く同定、分析することにより、例えば低温域(例えば10℃以下)においてより高い活性を有する酵母の低温誘導性プロモーターの機能を有するDNA断片を提供する。

## ◆課題を解決するための手段

DNAマイクロアレイを用いて、サッカロミセス・セレビシエ (*Saccharomyces cerevisiae*) の低温誘導性を示す遺伝子を同定し、それぞれの遺伝子の5'上流側の非翻訳領域に低温誘導性プロモーターの機能を有するDNA断片を見出す。

## 請求項1

以下の(a)記載のDNA断片を含む発現ベクターによって形質転換された形質転換体を、培養温度を10℃以下に低下させて培養することを特徴とするタンパク質の製造方法。

(a) サッカロミセス・セレビシエ (*Saccharomyces cerevisiae*) のYFL014W遺伝子の5'上流側の非翻訳領域から成り、且つ低温誘導性プロモーターの機能を有するDNAであって、該非翻訳領域は、配列番号19及び20の塩基配列から成るプライマー並びに鋳型としてサッカロミセス・セレビシエのゲノムDNAを用いるPCR増幅により得られるものである、前記DNAを含む低温誘導性プロモーターの機能を有するDNA断片。

- ・ 以下、請求項2および6は省略。

## 3. 特開2007-167062 登録平成19年7月5日

(出願平成18年11月1日)

- ・出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・発明の名称  
高効率分泌シグナルペプチド及びそれらを利用したタンパク質発現系
- ・要約  
従来の膜タンパク質及び分泌タンパク質発現系において用いられていた分泌シグナルペプチドよりも高い分泌能力を有する分泌シグナルペプチドを、サッカロミセス・セレビスエのゲノム中に存在する膜タンパク質及び分泌タンパク質から同定し、単離する。

## ◆背景

サッカロミセス・セレビスエの低温応答機構を解析により得られた酵母低温発現系を用いてヒト由来タンパク質の発現実験を行ったところ、本発現系は従来の常温型出芽酵母発現系と比較して、低温条件によって発現タンパク質の不溶化及びプロテアーゼによる分解を抑制することができ、さらに低温刺激によって高度に誘導される低温誘導性プロモーターを用いることで、従来の常温型出芽酵母発現系よりも高い発現効率を有していることがわかった。

## ◆発明が解決しようとする課題

膜タンパク質及び分泌タンパク質の発現については、高効率な分泌シグナルペプチドが必要とされる。そこで、例えば、従来の分泌シグナルペプチドよりも細胞膜、小胞体やゴルジ体を含む細胞内小器官への輸送効率並びに細胞外への分泌効率が高い分泌シグナルペプチドを同定し、提供する。

## ◆課題を解決するための手段

低温誘導性プロモーター及び分泌型ルシフェラーゼをレポータータンパク質として利用したレポーターアッセイシステムを利用する。

## 請求項1

以下の(a)又は(b)のいずれか1記載の分泌シグナルペプチドをコードするDNA。

(a) 配列番号2、4、6、8、10、12、14、16及び18のいずれか1記載のアミノ酸配列から成る分泌シグナルペプチド

(b) 上記(a)の分泌シグナルペプチドのアミノ酸配列において、1又は数個のアミノ酸が欠失、置換又は付加されたアミノ酸配列から成り、且つ30℃において分泌シグナル活性を有する分泌シグナルペプチド

- ・以下、請求項2から請求項16まで省略。

各分泌シグナルペプチドを用いたヒト膵臓α-アミラーゼの分泌発現結果

	系統的遺伝子名	一般遺伝子名	α-因子由来分泌シグナルペプチドに対する分泌効率
1	YCR028c	FEN2	9.46
2	YDR420w	HKR1	28.25
3	YGR014w	MSB2	8.31
4	YBR187w		29.98
5	YBR296c	PHO89	8.08
6	YCR061w		5.90
7	YNL237w	YTP1	29.89
8	YBR078w	ECM33	16.68
9	YLR084c	RAX2	6.22
10	YNL300w	TOS6	49.16
11	YBR243c	ALG7	11.30
12	YGL126w	SCS3	8.93
13	YMR008c	PLB1	39.68
14	YHR139c	SPS100	27.42
15	YKL096w	CWP1	11.73
16	YCL043c	PDI1	8.45
17		α-因子	1.00
18		K28L	0.02

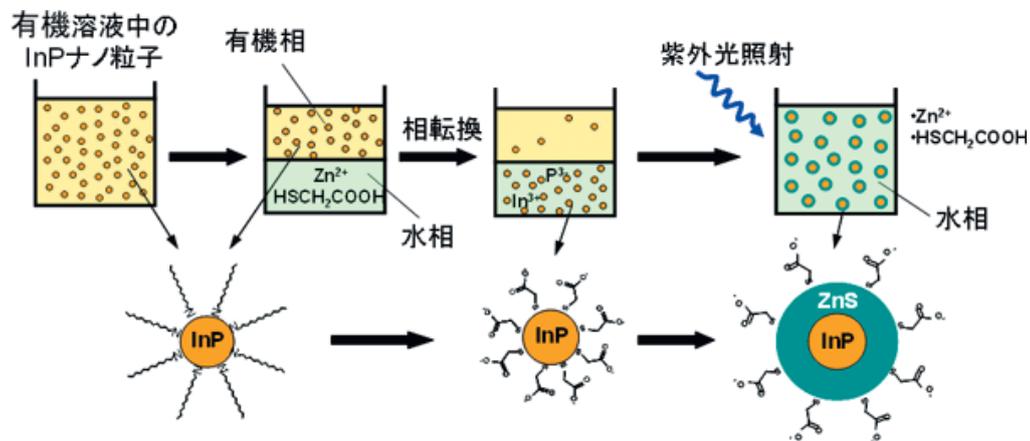
# 水に溶ける高輝度の蛍光ナノ粒子

## 1 紹介する技術とポイント

### 水分散性高輝度蛍光ナノ粒子

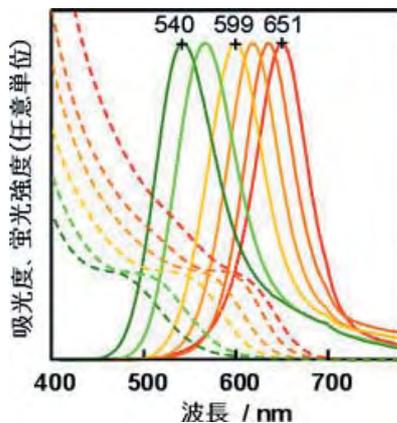
- ・水中に分散できる高輝度の蛍光ナノ粒子を実現した
- ・蛍光ナノ粒子を分散した種々の形態（ビーズ、バルク、薄膜）のガラス材料

## 2 技術説明

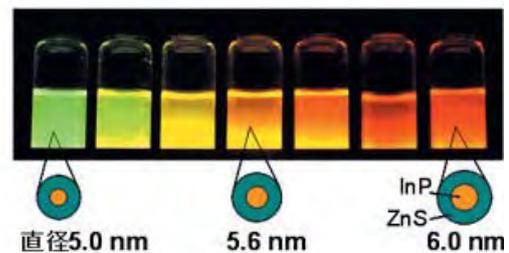


有機溶液法、水相への溶解、水相中での光照射の3段階からなる水分散性高輝度InP/ZnSナノ粒子を開発した。このナノ粒子はInPをコア（核）とし、外側が硫化亜鉛（ZnS）で被覆されたInP/ZnSコアシェル型構造をしている。反応条件を制御してZnS被覆

を厚くすることで、発光効率と化学的安定性の向上を実現した。同時にナノ粒子表面に硫黄を含む界面活性剤を結合させ、バイオ応用に必須となる水分散性を付与した。



水に分散したInP（リン化インジウム）/ZnS（硫化亜鉛）ナノ粒子の吸収（破線）および発光（実線）



スペクトルと紫外線照射時の発光 InP（コア）の粒径によって蛍光色が変わる

## 3 製品化に必要な課題

- |              |   |
|--------------|---|
| ①目標とする市場技術分野 | ・ 蛍光試薬（バイオ用等）<br>・ 表示、照明  |
| ②事業化に必要な技術   | ・ 水分散性の良い高輝度蛍光ナノ粒子の作製技術<br>・ ガラスマトリックス（ビーズ、バルク、薄膜）への分散による蛍光ナノ粒子の安定化技術 |
| ③事業化に必要な検証   | ・ 蛍光ナノ粒子の水分散性と高輝度発光確認<br>・ 蛍光ナノ粒子分散ガラスの安定発光確認                         |

## 4 研究成果の特長

- |         |   |
|---------|---|
| ①ポイント   | ・ 水分散性が良く、3原色で発光する各種蛍光ナノ粒子（InP系、CdTe系、ZnSe系）を作製できた。<br>・ ゼルゲル法を用いて、蛍光ナノ粒子をガラス（ビーズ、バルク、薄膜）に分散した材料を作製できた。   |
| ②目的及び効果 | ・ 化合物半導体からなる蛍光ナノ粒子は、耐光性等が有機色素よりも優れているが、従来は水分散性が低いものや、水ですぐに劣化するものが多かったため、バイオ用蛍光試薬やゼルゲル法と適合性が低かった。本研究では、水分散性の各種蛍光ナノ粒子を作製して、その問題を解決した。<br>・ 蛍光ナノ粒子は、溶液分散状態では安定性が低いが、ゼルゲル法を用いてガラスマトリックスに分散すれば工学的応用に適した安定な固体材料とすることができる。反応系に水を含むゼルゲル法には、水分散性の蛍光ナノ粒子が好適であるため、本研究では、蛍光ナノ粒子のガラスマトリックス（ビーズ、バルク、薄膜）への分散に成功した。 |

## 5 特許関連情報

- |         |   |
|---------|---|
| ①権利化済特許 | 1. 特許第4366502号 半導体超微粒子蛍光体および発光デバイス<br>2. 特許第3755033号 半導体超微粒子含有シリカ系ガラス粒子材料およびデバイス<br>3. 特許第3668778号 半導体超微粒子を用いた光源<br>4. 特許第3677538号 超微粒子分散ガラス及びこれを用いた表示素子<br>5. 特許第4403270号 半導体ナノ粒子を分散した蛍光性ガラスとその製造方法<br>6. 特許第4528947号 無機マトリックス中に半導体ナノ粒子を分散した蛍光体<br>7. 特許第4555966号 半導体超微粒子、蛍光体および発光デバイス<br>8. 特許第4817298号 半導体ナノ粒子を分散した青色発光蛍光体 |
| ②出願中特許  | 9. 特開2010-285600 半導体ナノ粒子からなる蛍光性ファイバー<br>10. 特開2010-285335 内部に空洞を有するナノ粒子分散微小ガラスビーズ及びその製造方法<br>11. 特開2010-138367 水分散性を有する特定組成の高発光効率ナノ粒子及びその製造方法<br>12. WO 2009/028282 新規ナノ粒子発光体<br>13. WO 2007/034877 半導体ナノ粒子分散ガラス微粒子及びその作製方法   |

③試作品・試料提供：無 許諾実績：無 実施許諾：可

## 6 研究者情報

所 属：健康工学研究部門（関西センター）  
氏 名：村瀬 至生 / Norio MURASE  
連絡先：n-murase@aist.go.jp

### 概要

高効率で蛍光を発するバイオ標識用ナノ粒子の作製に成功した。  
カドミウムを含まないので幅広い生態物質の動態観察が可能になった。

### 1. 特長

- ・ 粒径により緑～赤色蛍光を示す水分散性のリン化インジウム (InP) ナノ粒子を作製
- ・ 硫化亜鉛 (ZnS) の厚い被覆により、高効率発光と化学的安定性の向上を実現
- ・ 従来のカドミウム含有ナノ粒子に代わって、バイオ標識用蛍光ナノ粒子としての広い応用に期待  
水に分散して長期間安定で、かつ蛍光発光効率の高い (赤色で68%) リン化インジウム (InP) ナノ粒子の開発した。

このナノ粒子はInPをコア (核) とし、外側が硫化亜鉛 (ZnS) で被覆されたInP/ZnS コアシェル型構造をした。反応条件を制御してZnS被覆を厚くすることで、発光効率と化学的安定性の向上を実現した。同時にナノ粒子表面に硫黄を含む界面活性剤を結合させ、バイオ応用に必須となる水分散性を付与した。

### 2. 本技術の背景

これまで研究用に培養細胞などの生体内の微量物質の量や分布および動きを観察するための蛍光性ナノ粒子として、ZnS被覆のセレン化カドミウム (CdSe) や、硫化カドミウム (CdS) 被覆のテルル化カドミウム (CdTe) などが用いられてきた。これらも水分散性にはできるが、カドミウムによる細胞死を引き起こすため応用の範囲が限られていた。

今回開発のナノ粒子は、今までのカドミウム含有ナノ粒子に比べて、より広い範囲への応用が期待される。

### 3. 研究の社会的背景

生体関連物質に結合して、体内や体外でその量、

分布および動きを調べる高輝度で安定な蛍光試薬への要望が高まっている。直径が2～6 nm程度の半導体ナノ粒子 (CdSeおよびCdTe) は、表面状態をうまく制御すると高効率で発光する。吸収と発光の波長域が離れているので発光検出の精度を上げることができる。また、量子サイズ効果によって粒子の大きさにより発光波長が変わるので、さまざまな粒径の粒子を用いることによって、単一波長の励起光で種々の発光色が得られる。

### 4. 研究の経緯

半導体ナノ粒子の発光波長は、量子サイズ効果によりバルク体よりも短くなる。緑～赤色で発光するナノ粒子を得るには、バルク体の発光波長が赤色よりも長い半導体が必要である。そのようなII-VI族およびIII-V族半導体の種類とバルク体の発光波長を図1に示す。

この図から、カドミウム (Cd) やヒ素 (As) を含まずに長波長で発光するリン化インジウム (InP) がほとんど唯一の候補であることがわかる。InPナノ粒子の作製はドイツやアメリカを初め世界中で行われてきたが、いずれも厳しい反応条件が必要であり、また水中に移すと発光強度が低下した。そこで、安全で簡便な方法で作製でき、水中でも高い発光効率を得ることを目標とした。

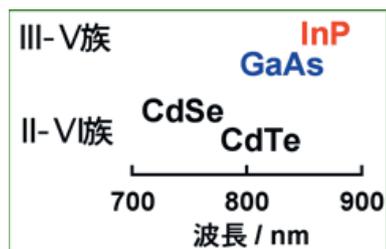


図1 長波長域で発光するIII-V族およびII-VI族半導体と発光波長 (バルク体)

## 5. 研究の内容

InP ナノ粒子（粒径2.3-4.0 nm）は、**図2**に示すようなソルボサーマル法で、爆発性のないリン化合物、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン（TDAP、 $[(CH_3)_2N]_3P$ ）を用いて比較的低温（150-180℃）の有機溶媒中で合成した。

**図3**に示すように硫黄を含む界面活性剤（チオグリコール酸）と亜鉛イオンを溶解したアルカリ性水相に接触させると、InP ナノ粒子が水相に移動することを見出した。共有結合性の強いInPは反応性に乏しく、王水にのみ溶解するとされていた。しかし、ナノ粒子にすることで反応性が増大し、わずかに溶

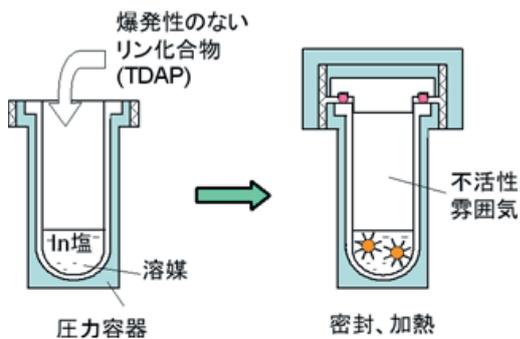


図2 ソルボサーマル法によるInPナノ粒子の作製

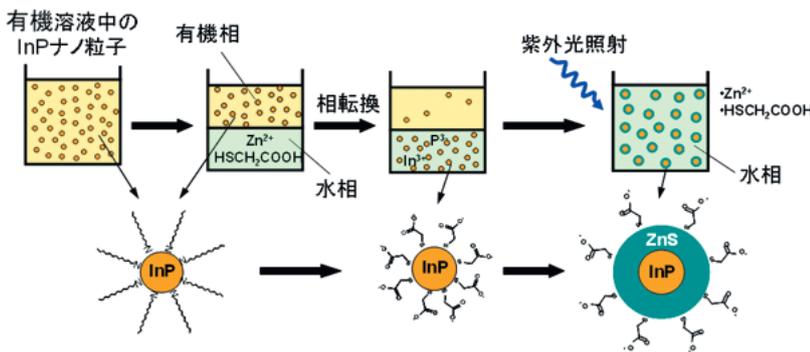


図3

解し水相に移ることを見出した。これに紫外線を照射すると、ナノ粒子表面の光化学反応によってチオグリコール酸が分解されて、保護層となるZnSの被覆が形成された。

このような3段階の反応によりInPをコア（核）とし、厚いZnSで被覆されたコアシェル型ナノ粒子が得られることがわかった。このナノ粒子は表面が界面活性剤で覆われているので水に良く分散し、水中で高い効率（緑～赤色領域で30%以上、最高68%（赤色））で発光した。

過去にInPの場合も同じように有機溶液中でエピタキシャル法によりZnSの層を付けることが行われたが、十分に高い発光効率は得られなかった。今回、水相に移動させてから紫外線照射することによって表面化学反応を起こさせ、厚いZnS被覆（1.5 nm）を得ることに成功した。**図4**に示すとおり計算によっても、この材料で励起子の電子の染み出しを抑えるためには同程度の厚い被覆が必要なことが示された。このZnS被覆は、発光効率を上げるだけでなくナノ粒子の化学的安定性を向上させるので、バイオ分野で用いられる高濃度の塩等を含む環境中で用いる上でも有利である。室温・大気中では、数ヶ月間の保存でも発光効率が変化せず、発光・吸収スペクトルの変化も見られなかった。

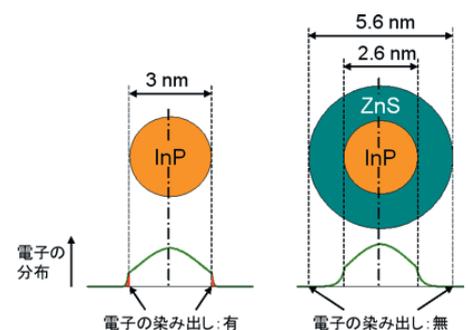


図4 InP/ZnS ナノ粒子の、励起子の電子波動関数とZnSシェル厚との関係

## 特許情報

## 1. 特許4366502号 登録2009年9月4日

(出願2003年5月6日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
半導体超微粒子蛍光体および発光デバイス
- ・ 要約：  
従来の希土類イオン分散蛍光体に優る輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性などに優れた新規な蛍光体材料を提供する。

## ◆背景

蛍光体として主として希土類イオンや遷移金属イオンを分散させた無機マトリックスが用いられてきた。しかし、これらの光遷移は多くの場合禁制遷移の性格を有しているため、発光寿命は1 ms程度である。したがって輝度を上げようとして強い励起光を持ちいると、輝度飽和という現象が発生する。表面処理を施した半導体超微粒子は、高効率の発光を示すことが見出されている。これらはいわゆる量子サイズ効果を示し、粒子が小さいほどバンドギャップが広がるという性質がある。また発光寿命は10 nsほどである。比較して励起光を5桁もすばやく必要な光に変換し、再び光を吸収、放出できるので、著しく輝度を高く出きる。励起光のON/OFFにもすばやく対応できる。

## ◆今までの課題

今まで報告された半導体微粒子は、水溶液で界面活性剤無しには単分散しないので、濃度をあげることも困難であった。

## ◆課題と解決するための手段

ゾルーゲル法を使用して、ケイ素を含むマトリックスに蛍光発光性半導体超微粒子を特定範囲の高濃度で担持させることにより、公知の蛍光体を上回る輝度特性を有する新規な蛍光体を得ることが出来た。

## 請求項1

ケイ素を含む固体マトリックス中に蛍光発光効率3%以上、直径1.5から5 nmの半導体超微粒子が $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルの濃度で分散してなる蛍光体であり、該半導体超微粒子の表面に、

$\text{HyX}_1((\text{CH}_2)_n\text{COOH})$  で表される化合物もしくは、その塩、又はチオグリセロールが結合しており、該ケイ素を含む固体マトリックスが、式 $\text{X}_n\text{-Si}(\text{OR})_{4-n}$ で表される有機アルコキシシランを用いたゾルーゲル法により形成されたガラスマトリックスであることを特徴とする蛍光体。

## 請求項2～21省略

## 2. 特許3755033号 登録2006年1月6日

(出願2002年6月6日)

- ・ 出願人 独立行政法人産業技術総合研究所
- ・ 発明の名称：  
半導体超微粒子含有シリカ系ガラスの封止材料およびデバイス
- ・ 要約：  
従来の希土類イオン分散蛍光体に優る輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性などに優れた新規な蛍光体材料を提供する。

## ◆背景

特許1と同様

## ◆今までの課題

特許1と同様。

## ◆課題と解決するための手段

ゾルーゲル法を使用して、ケイ素を含むマトリクスに蛍光発光性半導体超微粒子を特定範囲の高濃度で担持させることにより、公知の蛍光体を上回る輝度特性を有する新規な蛍光体を得ることが出来た。

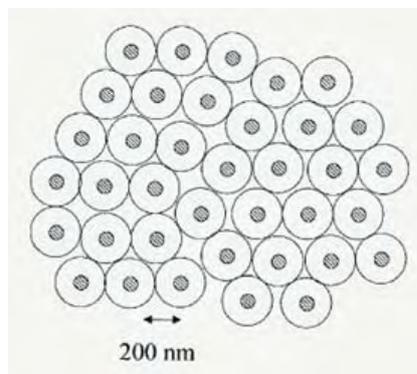
## 請求項1

蛍光発光効率3%以上、直径2～20nmの半導体超微粒子が $2 \times 10^{-5}$ モル/リットル以上かつ $5 \times 10^{-4}$ モル/リットル未満の濃度で内包する直径30～800nmのシリカ系ガラス粒子材料。

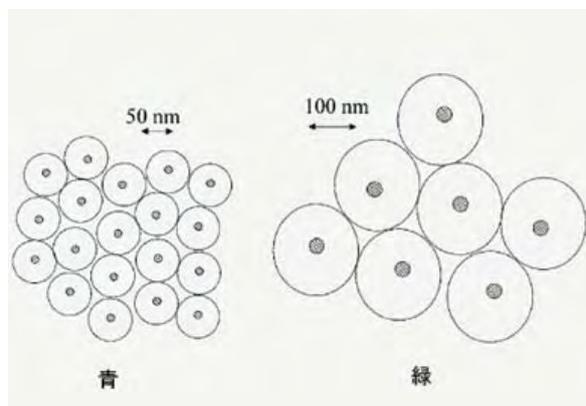
## 請求項2

粒径の分散の標準偏差が、平均粒径に対して20%以下である請求項1に記載のシリカ系ガラス粒子材料

## 請求項3～9省略



左図 本発明によって得られる半導体超微粒子ドーピングガラス粒子の概要を示す模式図



左図 スーパー法の条件を変える事により、発光波長の異なる半導体超微粒子を粒径の異なるガラス粒子に閉じ込めた状態を表す模式図



## 中小企業のための **技術宝箱**

～ 産総研特許の解説集 ～

---

### 【産総研特許に関するお問い合わせ先】

独立行政法人 産業技術総合研究所

イノベーション推進本部知的財産部技術移転室

E-mail: aist-tlo-ml @ aist.go.jp

TEL: 029-862-6158, FAX: 029-862-6159

---

独立行政法人 産業技術総合研究所

編集：全国イノベーション推進機関ネットワーク事務局

平成 23 年 12 月 27 日発行