

# あいち産業科学技術総合センターにおける 技術支援や研究の事例

あいち産業科学技術総合センター  
共同研究支援部 シンクロtron光活用推進室  
野本 豊和

# 知の拠点あいち

付加価値の高いモノづくりを支援する研究開発の拠点



○研究開発：重点研究プロジェクト（モノづくり企業&大学&産科技センター）

○分析支援：シンクロトロン光分析、高度計測分析

# あいち産業科学技術総合センター



## 企業の技術支援機関

：技術相談/試験分析/研究等によりモノづくりの技術課題解決を支援

本部（知の拠点） → 高度な分析機器/試作機器による支援

他6センター → それぞれのモノづくり分野に特化した分析/試作支援

# 産科技センターのミッションはモノづくり企業を応援すること

地域のモノづくりを技術面から支援  
豊かな地域作りに貢献

日常業務の支援  
「技術の駆け込み寺」

基盤技術

機械・電気電子・化学・金属  
繊維・食品・木製品など

新技術・新製品の  
開発支援

## 依頼試験

製品や部材等に関する各種物性試験、測定、成分分析等を実施

## 技術相談

開発や生産等で生じる技術に関する諸問題の相談を受け、解決策を提案

## 研究開発

新製品・新技術の開発、高度化、利用事例創出等を目的とした研究提案

## 施設/機器開放

高度な施設/試験研究機器を利用しやすい料金で開放し、研究開発を支援

## 人材育成

講演会やセミナー、研修を中心とした最新情報の提供や技術人材の育成

# 依頼試験(本部を例に)

## 観察する



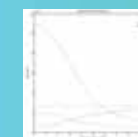
OTEM (透過電子顕微鏡) OFIB (集束イオンビーム加工観察装置)  
OSEM (走査電子顕微鏡) OSPM (走査プローブ顕微鏡)



## 表面を調べる



OXPS (X線光電子分光装置) OAES (オージェ電子分光装置)  
OTOFSIMS (飛行時間型2次イオン質量分析装置)



## 構造を調べる



OXRD (X線回折装置) OSAXS (小角X線散乱測定装置)  
O $\mu$ XCT (マイクロフォーカスX線CT) OXRM (X線顕微鏡)



## 成分を調べる



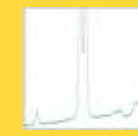
OXRF (蛍光X線分析装置) OICP (誘導結合プラズマ発光分析装置)  
OEPMA (電子プローブマイクロアナライザー分析装置)  
OLC-MS (液体クロマトグラフ質量分析装置)  
OGC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析装置)



## 分子構造を調べる



ONMR (核磁気共鳴分析装置)  
OMALDI-TOFMS  
(マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析装置)  
ORAMAN (ラマン分光光度計)



## 無機物

セラミック  
電気部品  
自動車部品

## 金属

鉄鋼  
電気部品  
自動車部品  
機械部品  
建設資材

## 有機物

プラスチック  
繊維  
生体  
医薬  
農薬  
食品

# 技術相談

具体的

酸化膜厚を調べて欲しい

AlやSiの分布を見たい

曖昧

同じ作り方なのに、  
性能が違うのはなぜ？

変色した原因を調べて

とにかく

不具合が出たので、  
とにかく何か調べて！



メッキの腐食

自分のテリトリーでどんな分析ができるのか。  
無理なら、他グループ、他センター、他組織・・・と、何かは提案する。

# 相談事例

## ○中小企業から

- 擦れて異音がする製品があるので原因を調べて欲しい。
- 容器がリークしたので、該当箇所を画像化したい。
- 洗浄溶剤を変えたので、以前と同様であることを確かめたい。
- 光学部材の特性に差が出た。何が原因か明らかにしたい。
- ゴム材に試薬を塗った。  
染み込み具合を見たいが、どんな分析をすればいいか？

多種多様  
不具合解決

## ○大企業から

- 自社で間に合わないので、同じ分析をして欲しい。
- ガスを曝露しながらの表面分析ができないか。
- 大気非曝露で測定したい。

ルーチン  
アドバンス  
開発寄り

正直、解決できないことの方が多い。  
が、何か次への糸口になることがアドバイスできたら。

# 研究開発

経常研究	経費なし、テーマ数多い
特別課題研究	経費あり、事業毎の目的あり
共同研究	企業や大学と一緒に
受託研究	企業等から請負う

## ○シンクロトロン光利用案件組成研究（特別課題研究）

目的：県公設試験研究機関による、シンクロトロン光の活用事例の創出  
（あいち産科技センター、農業総合試験場）

SRの利用普及

また、産科技センター内のシンクロトロン光経験者の育成も

→ 他センターからテーマを募り、一緒に研究する。



# これまでのSR利用案件組成研究

○古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトロン光による評価

○めっき腐食生成物のシンクロによる評価



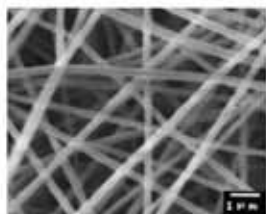
いぶし瓦



メッキの腐食

○抗菌ナノファイバー繊維の開発における銀状態の解析

○加工誘起マルテンサイトのシンクロトロン光による評価



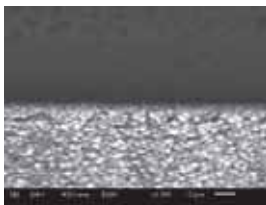
ナノファイバー



SUS材

○パルスレーザーによる材料表面改質効果の評価

○OSi系ハードコート膜のシンクロトロン光分析による評価



コーティングの  
レーザー改質



ハードコート膜

# 研究事例紹介

- (1) 古色いぶし瓦の炭素膜の  
シンクロトロン光による評価
- (2) Si系ハードコート  
のシンクロトロン光分析による評価

# (1)古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

## 背景

いぶし瓦・・・表面に炭素膜が付着している瓦



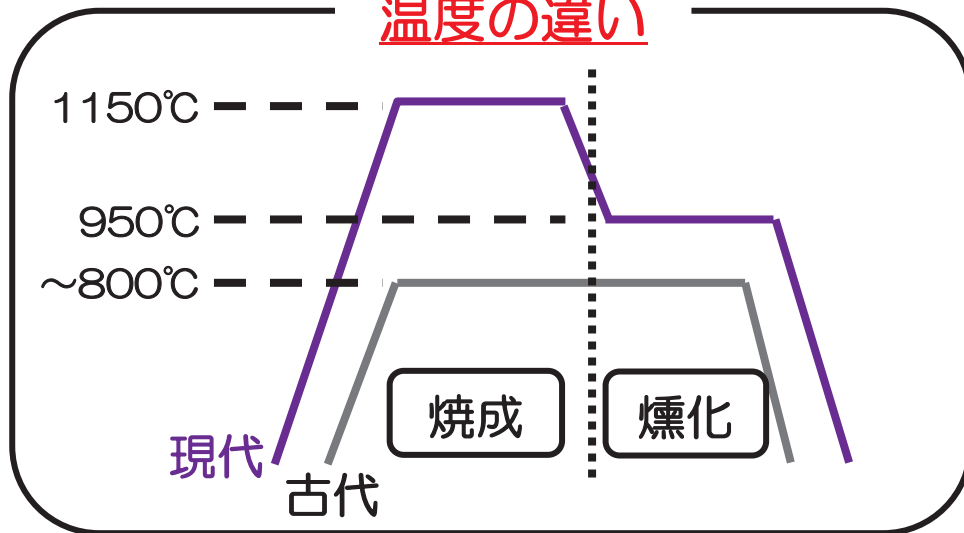
素地の焼成後、酸素濃度の低い雰囲気、炭化水素系のガスを流す**燻化（くんか）**というプロセスによって作られる

独特の美観だけでなく、耐湿性、断熱性が高いという特徴  
↓  
古来（飛鳥、奈良時代）から重要な建築物に用いられてきた

# (1)古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロtron光による評価

## 製法について

### 温度の違い

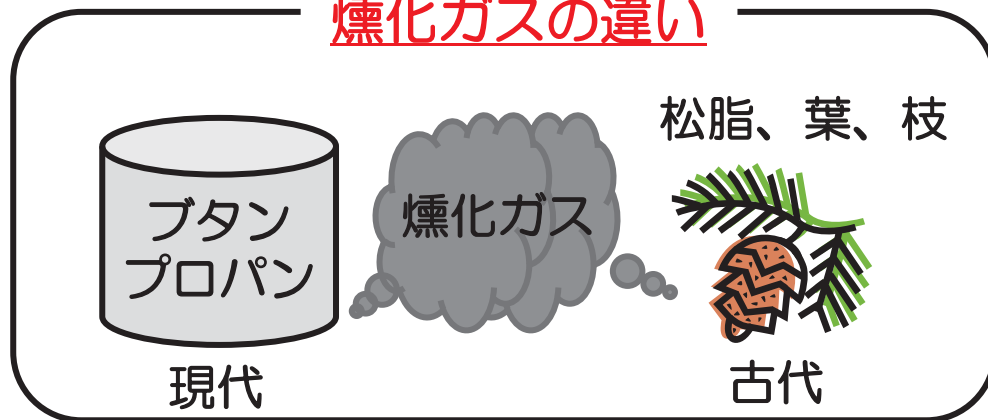


### 素地の平坦性の違い



現代 古代  
瓦断面の写真 (x200)

### 燻化ガスの違い



### 古色瓦の開発

古代瓦の色に似せた現代版の瓦



焼き飛ばし法

- 燻化後瞬間的に大気曝露

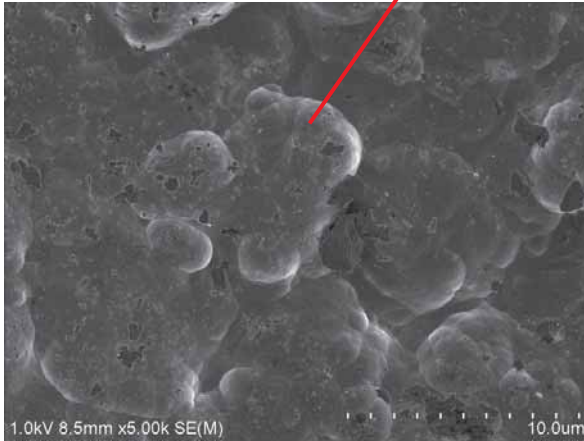
製法の違ういぶし瓦を分析し、炭素膜の特徴を明らかにする。

# (1)古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

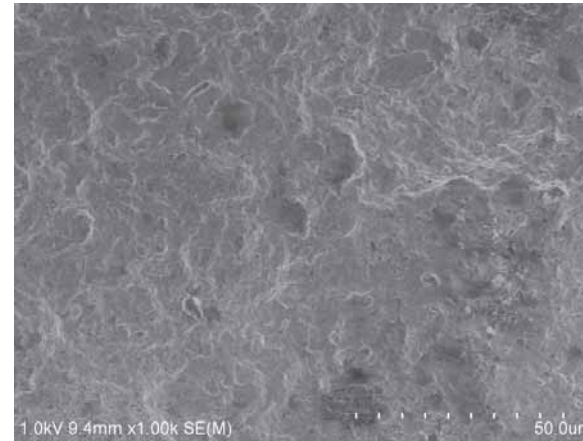
## SEM観察

球状炭素

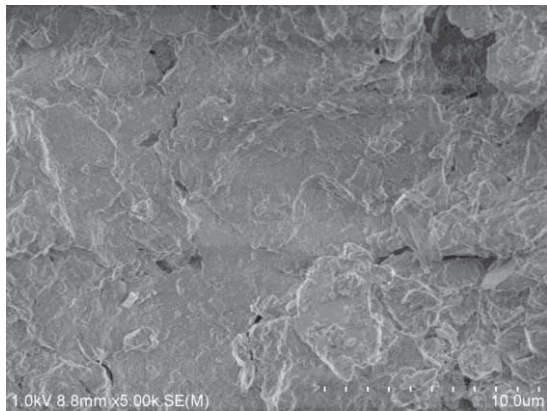
現代いぶし瓦



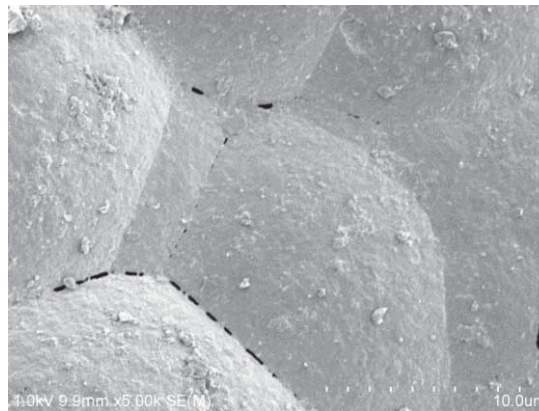
古色いぶし瓦



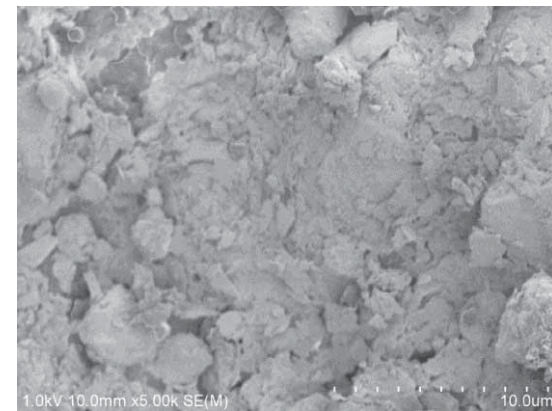
古代いぶし瓦 (奈良時代)



古代いぶし瓦 (鎌倉時代)

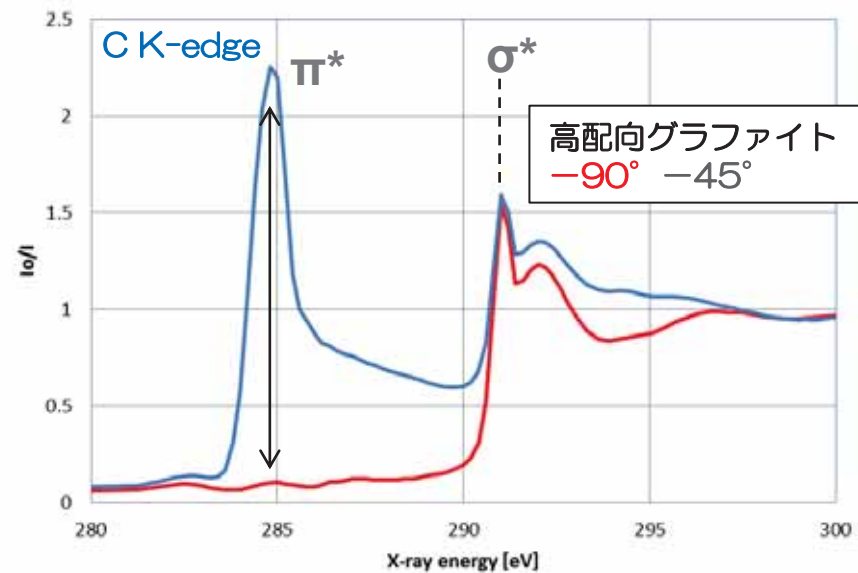
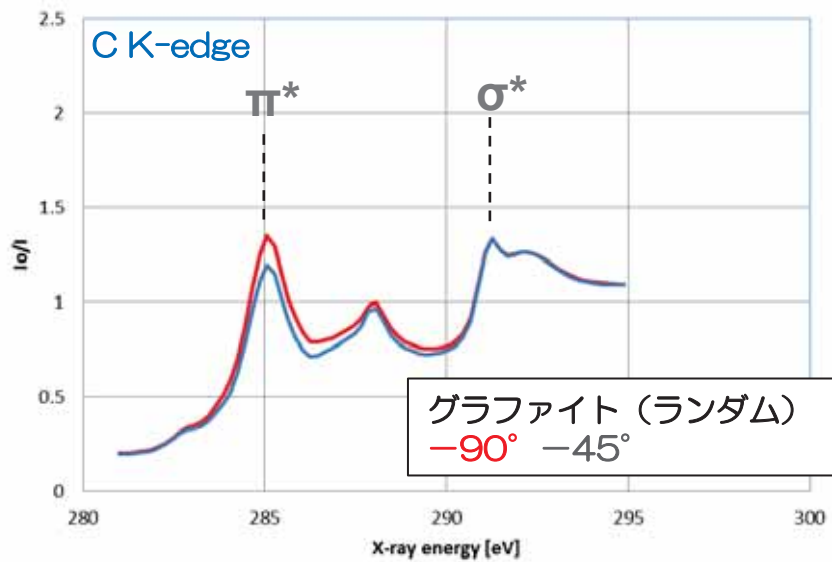
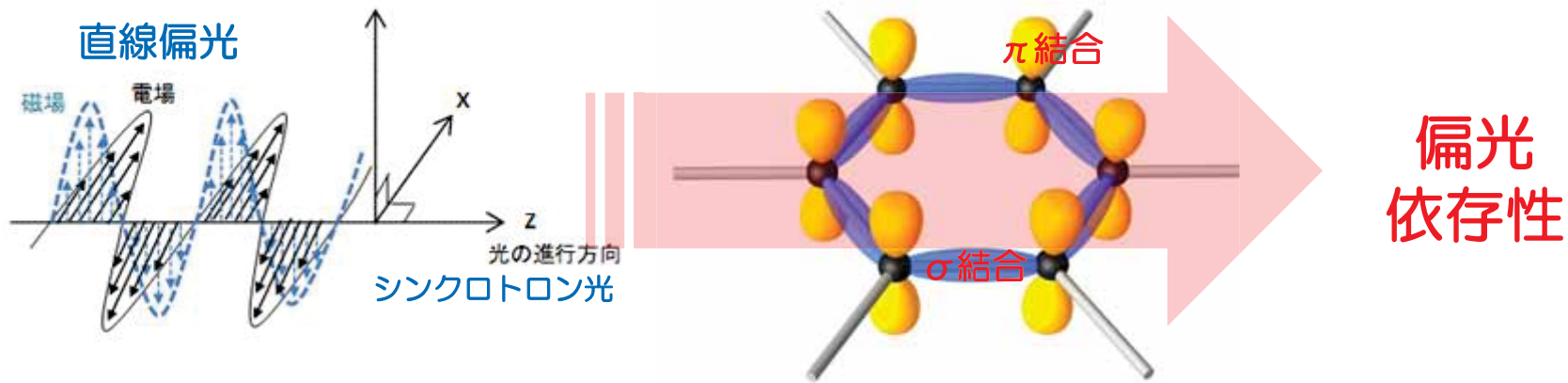


古代いぶし瓦 (江戸時代)



# (1) 古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

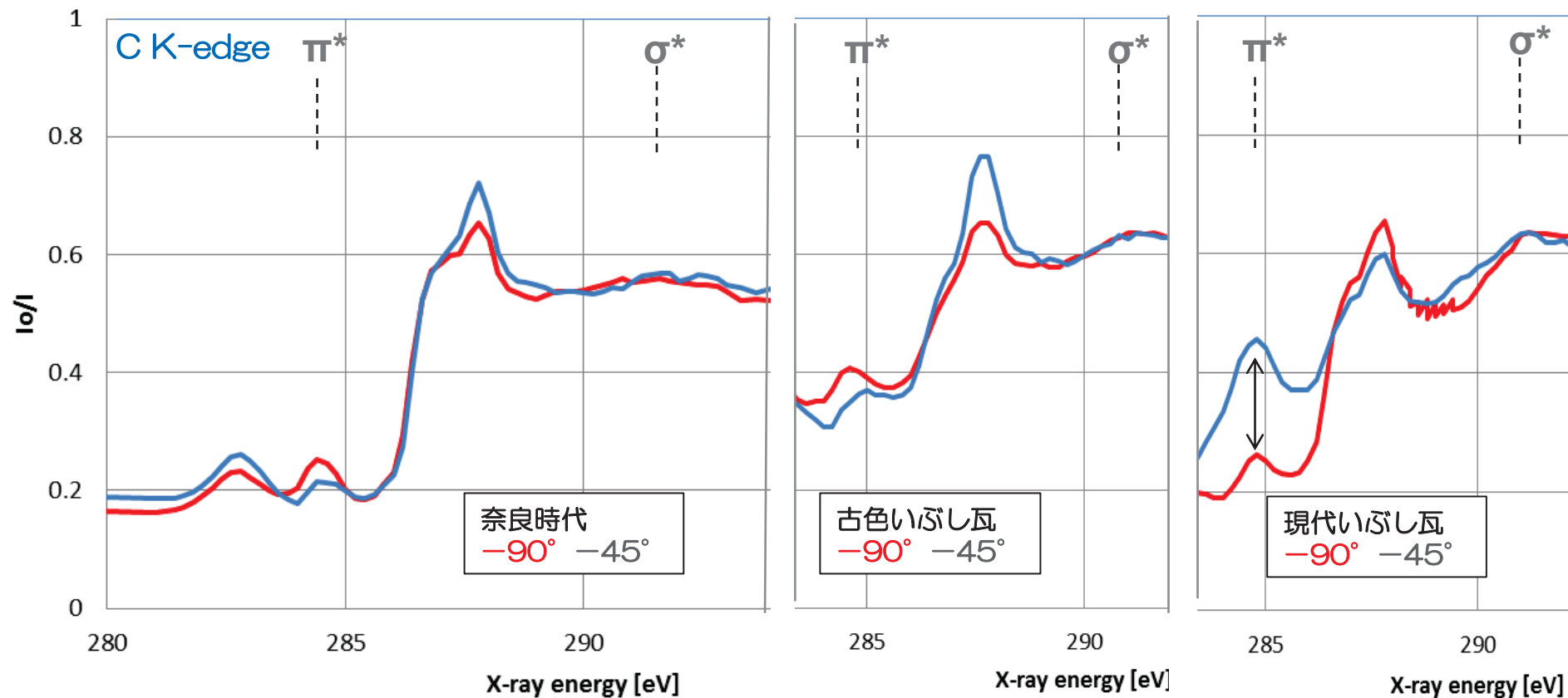
## XAFS測定 (BL7U) 炭素 (グラファイト) の配向性を分析



# (1) 古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

## XAFS測定

### 古代いぶし瓦との比較

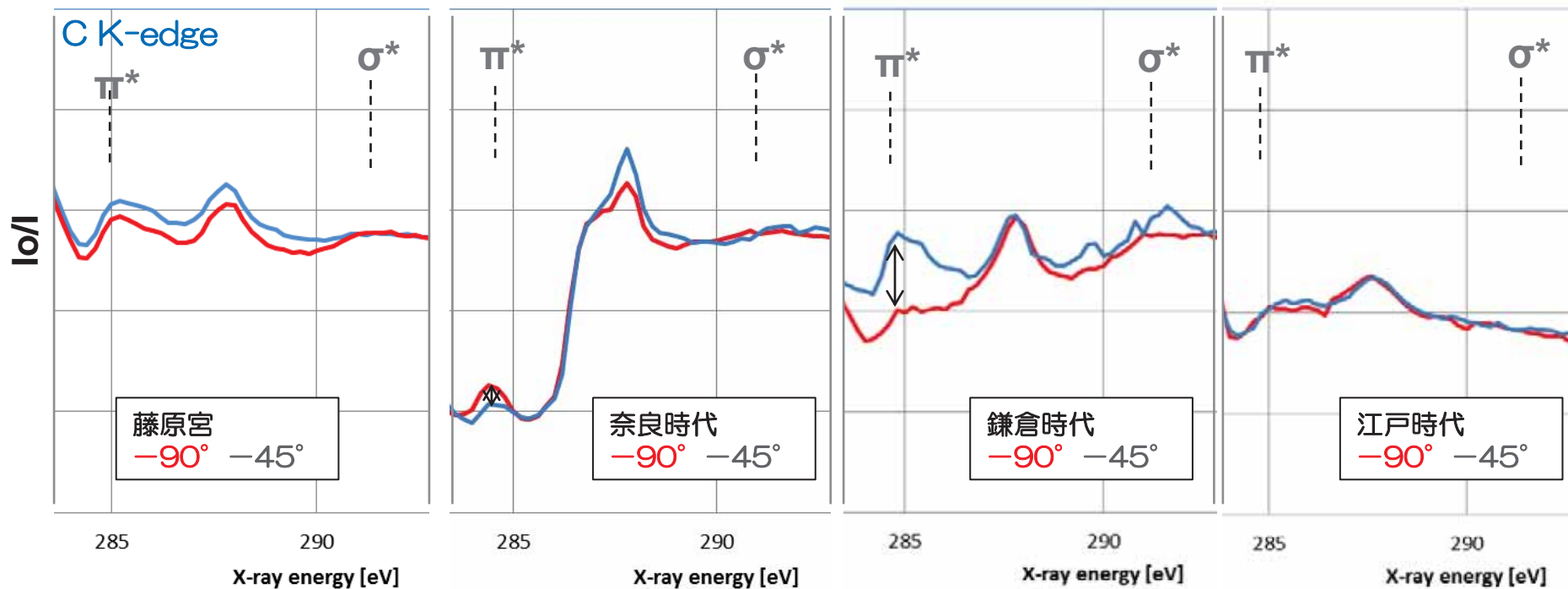


現代は強く配向、古色や古代は配向性に乏しい。

# (1) 古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

## XAFS測定

### 歴史間の比較



○各時代ごとに配向性の強弱がある。

○鎌倉時代は銀色で、配向性が強かった（現代に近い）



# (1)古色いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

## まとめ

いぶし瓦の色みと分析結果の共通点を関連付けることができた



銀色のいぶし瓦

- 現代いぶし瓦
- 古代いぶし瓦  
(鎌倉)



- 球状炭素を有する。(SEM)
- 炭素構造の配向性が高い(XAFS)



黒色のいぶし瓦

- 古色いぶし瓦
- 古代いぶし瓦  
(藤原宮、奈良、江戸)



- 球状炭素が無い。(SEM)
- 炭素構造の配向性に乏しい(XAFS)

※ 詳細は、「あいち産業科学技術総合センター研究報告2015, p6-9」をご覧ください。

## (2) Si系ハードコート of シンクロトロン光分析による評価

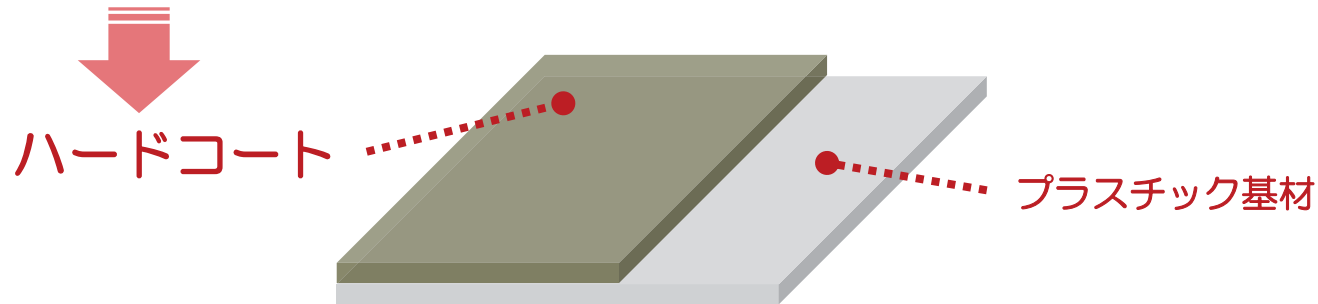
### 背景



プラスチックの特徴

- 透明性
- 軽量性
- 成型性

※一方で「傷つきやすい」



本来の特長を維持したまま、硬さ、耐摩耗性等を向上

使用用途

- \* 光学レンズ
- \* 家電表示板
- \* 自動車部品
- \* 電気機器のカバー
- \* 建築材料
- など

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### ハードコート材の種類について

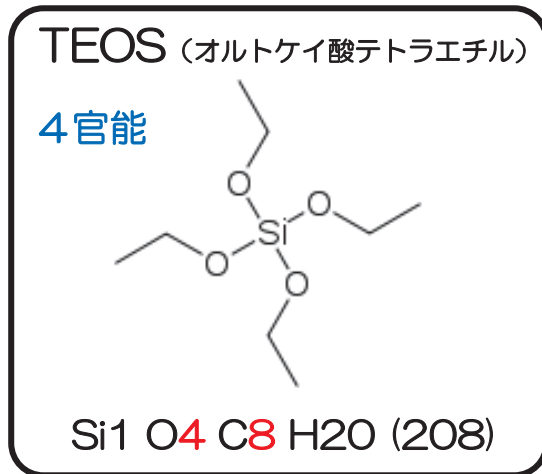
コート剤	化学物質	表面硬度	特徴	欠点
有機系	*メラミン樹脂 *ウレタン樹脂 *アクリル樹脂	やや硬い	取り扱い容易 リコート性が良い	硬さ不十分 耐久性不十分
	*アクリル樹脂 (紫外線硬化型多官能)	硬い	取り扱い容易 インキによって リコート可能	残存未反応物による 耐候性に影響
シリコン系	*シラン化合物	最も硬い	ガラス構造を持つ為、 硬さと耐久性が両立 できる	リコート性が劣る
無機系	*金属酸化物	硬い	真空蒸着による成膜	下地のプラスチックとの 接着性が懸念あり

参考 帝国インキ製造株式会社ホームページ 技術情報トピックスNo.114

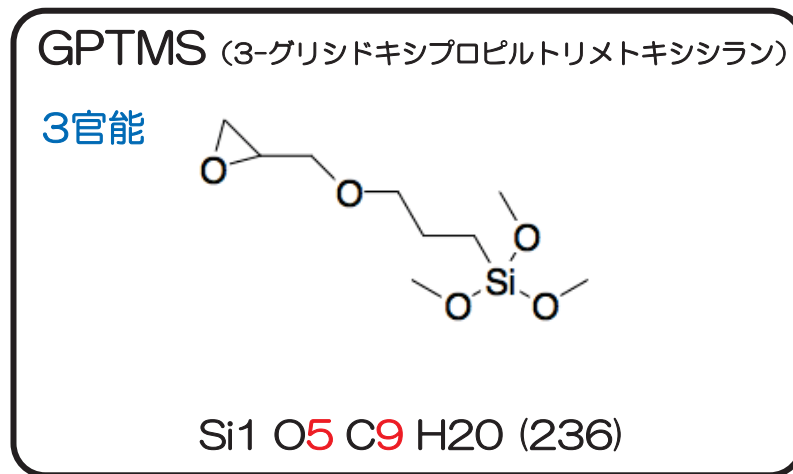
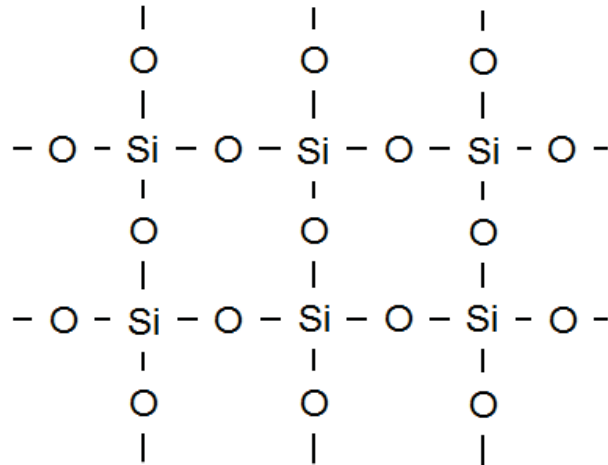
硬度が高く、幅広い分野で用いられるシリコン系に注目する。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

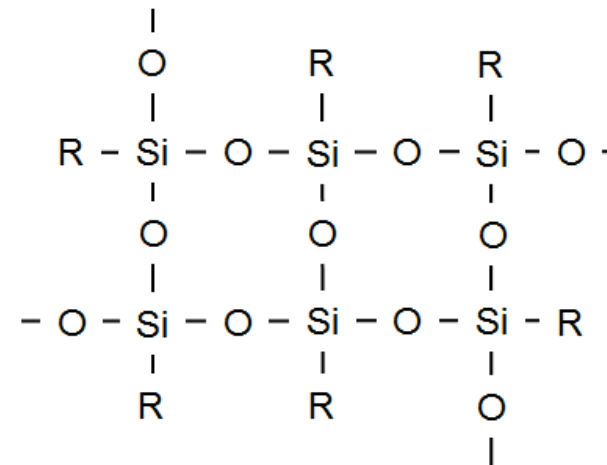
### 硬さの制御



加水分解  
脱水縮合



加水分解  
脱水縮合



4官能と3官能の配合比を変えて、硬さを制御する。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### 熱硬化型ハードコートの作製 (ゾルゲル法)

- アルコキシシラン
  - ・テトラエトキシシラン (TEOS) . . . 4官能
  - ・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) . . . 3官能
- 溶媒 (水、メタノール)
- 酸触媒 (塩酸)
- 硬化触媒 (アセチルアセトンアルミニウム)

アルコキシシラン [g]		溶媒 [g]		酸触媒 [ $\mu$ L]	硬化触媒 [g]
TEOS (4)	GPTMS (3)	メタノール	水	塩酸	アセチルアセトンアルミニウム
10	0	10	10	10	0.1
7	3				
5	5				
3	7				
0	10				

アルコキシシラン、溶媒、酸触媒を室温1日攪拌後、硬化触媒を添加して、ハードコート液を作製し、ポリカ板にスピンコートして100℃ 2時間加熱乾燥しハードコートを作製した。

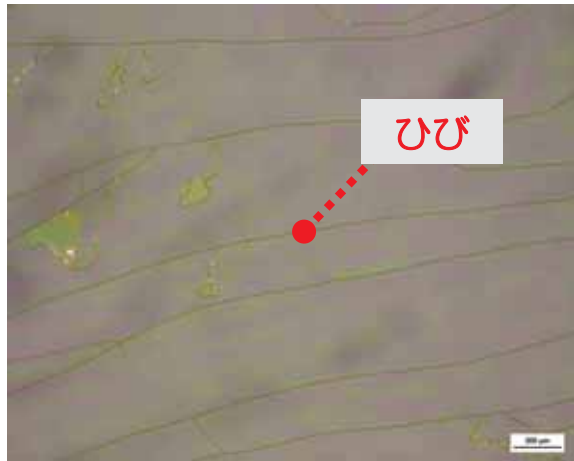
➡ 4官能と3官能の配合比が各分析方法で定量可能かを検討する。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### 形態観察 (金属顕微鏡)

TEOS(4) : GPTMS(3) =

10 : 0



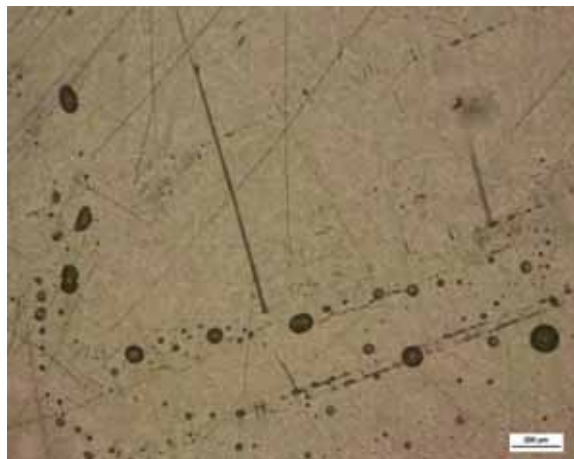
7 : 3



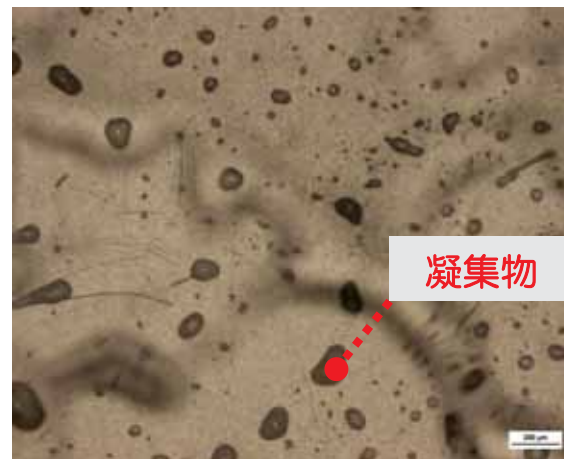
5 : 5



3 : 7



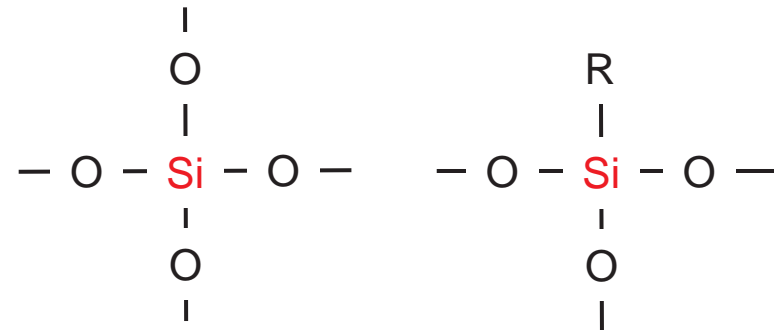
0 : 10



## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### 4官能と3官能の配合比の定量

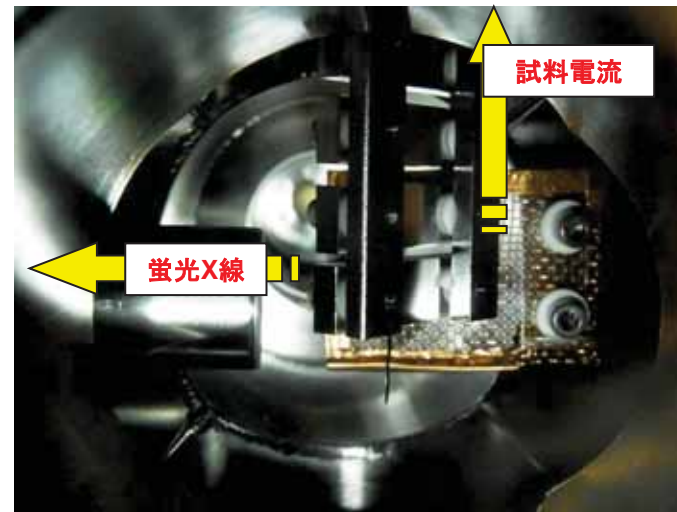
ラボの分析で可能かどうか  
(XPS、ラマン分光、TOF-SIMS)



シンクロトン光を使ったXAFSではどうか

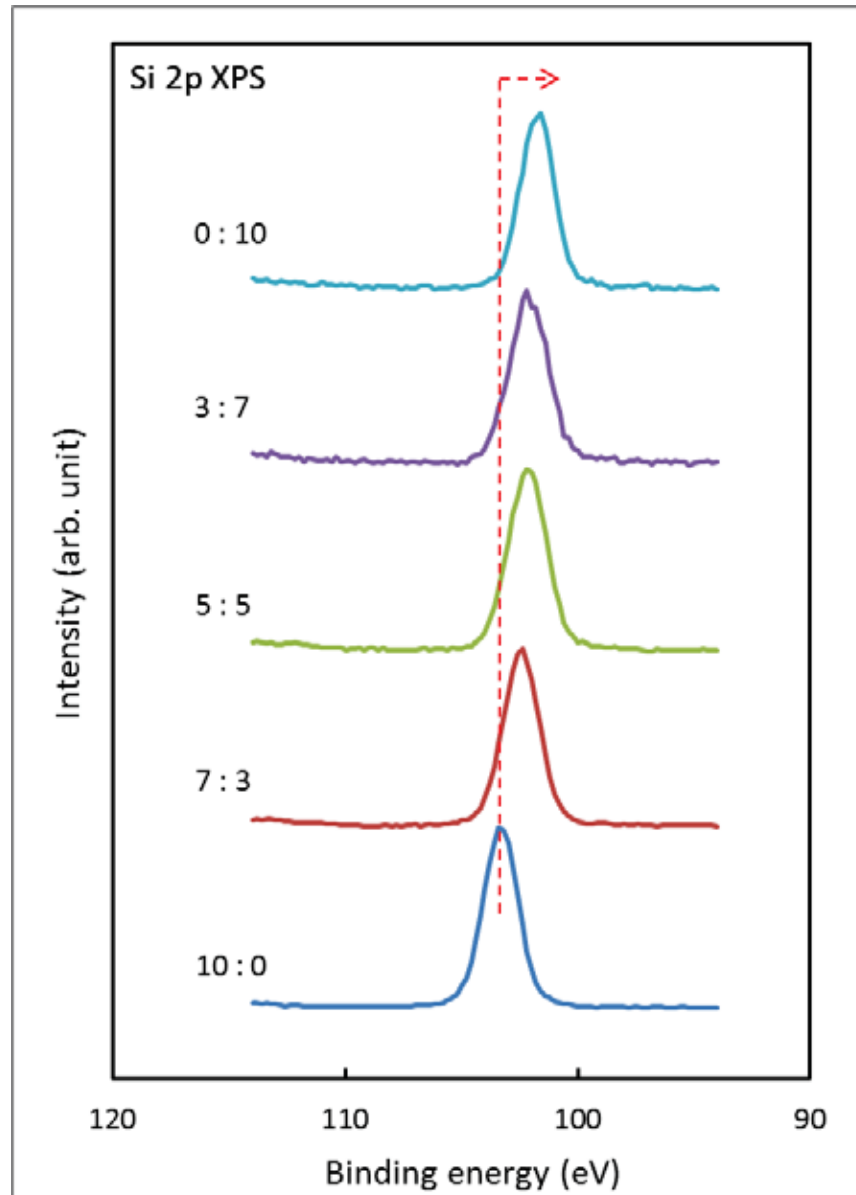
軟X線XAFSビームライン BL6N1  
(あいちSR)

大気圧下測定：Heパスチャンバ

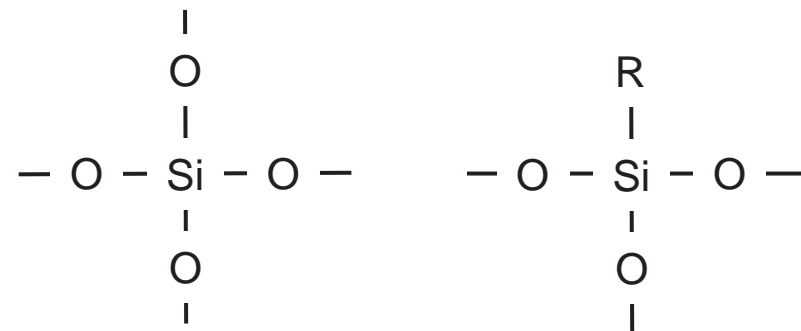


## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### ラボ XPS (化学状態分析)



TEOS (mol%)	ピーク位置 (eV)	ピーク幅 (eV)
100	103.3	1.77
72.58	102.4	1.83
53.15	102.2	1.92
32.72	102.1	1.96
0	101.8	1.69

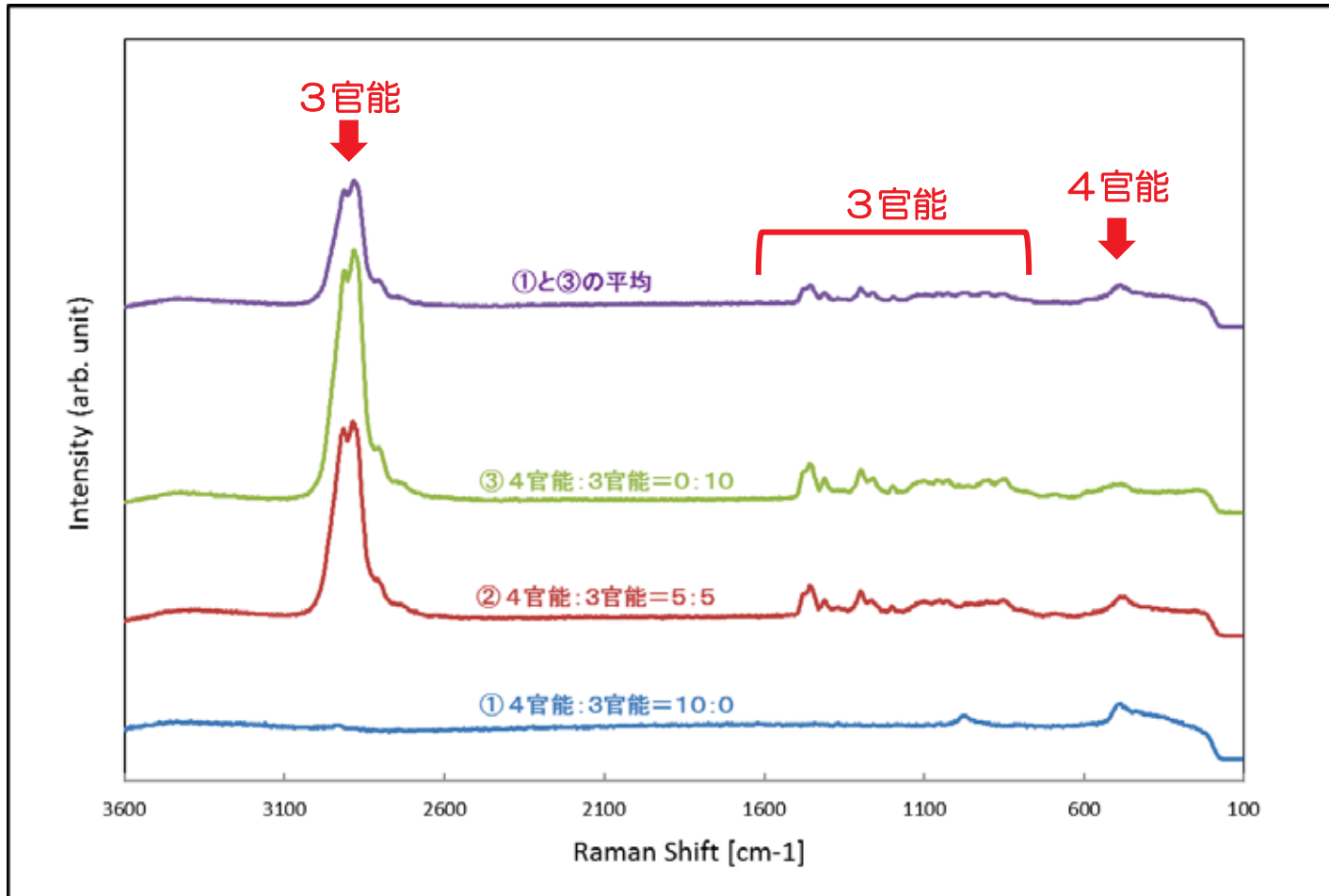


Siの2状態を明確に分けることができない



## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

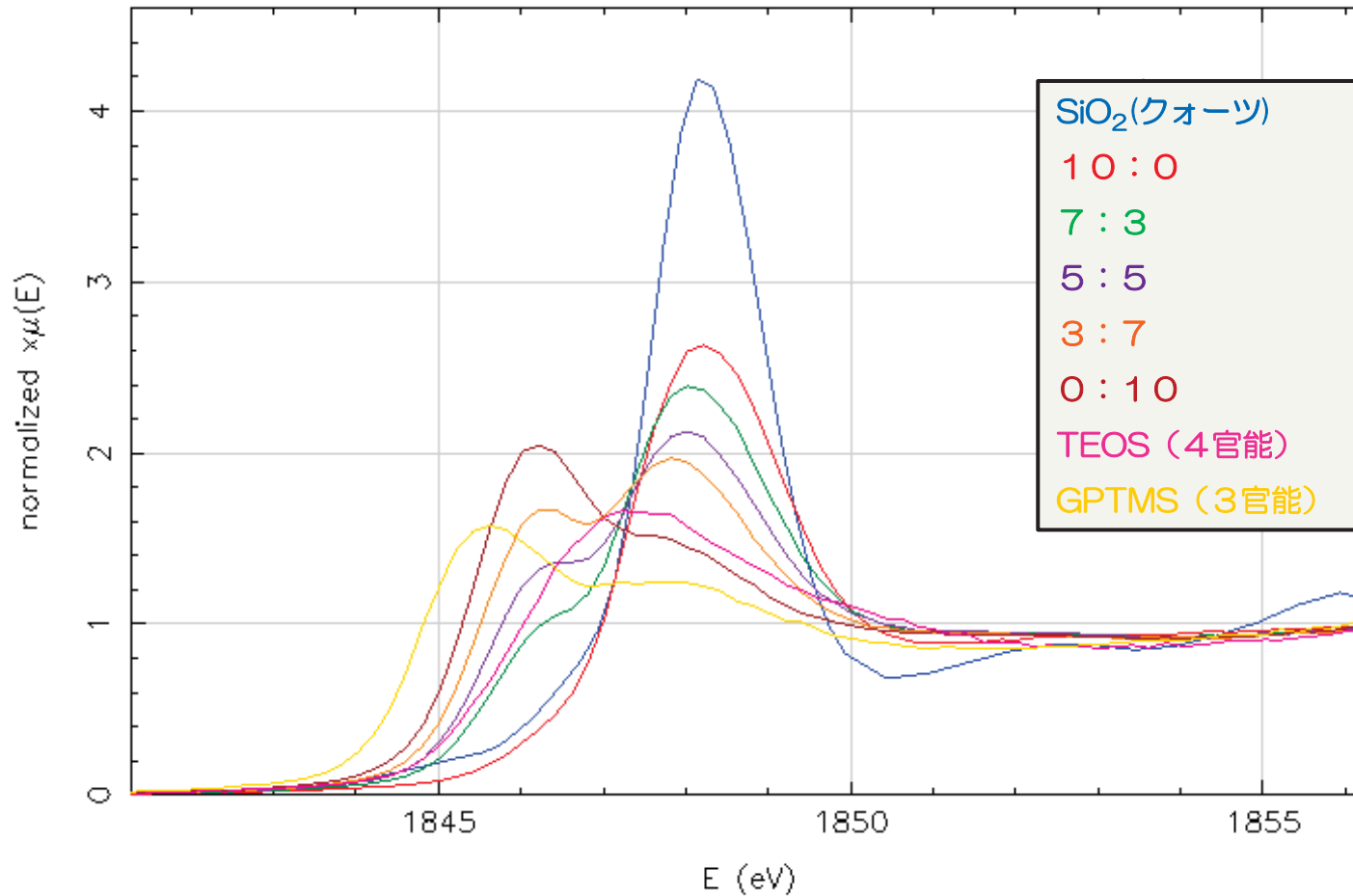
### ラボ ラマン分光



4官能と3官能がおおよそ分けられる。  
だが、スペクトルが複雑で解析は容易ではない。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### シンクロトン光 Si K-edge XAFS



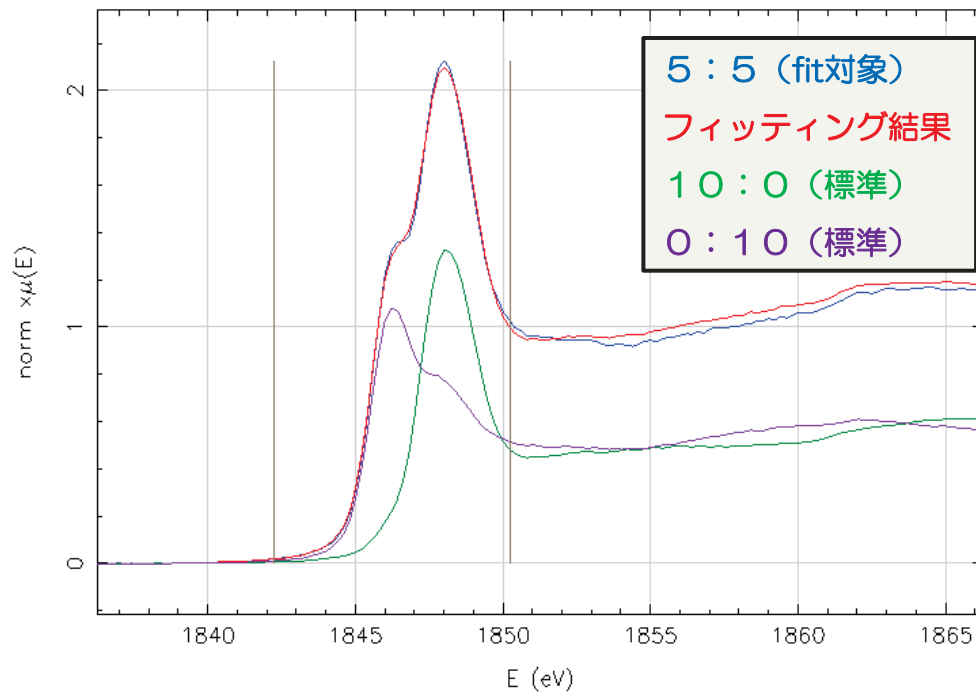
配合比に伴い、スペクトルが系統的に変化している。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### LCF解析 (線形結合フィッティング)

➡ 既知スペクトルの足し算で、未知スペクトルを再現し、混合割合を求める。

○試料 . . . 5 : 5



TEOS 仕込値 (mol%)	TEOS 算出値 (mol%)
72.58	70.73
53.15	49.36
32.72	32.42

仕込値と比較的近い配合比を算出することができた。

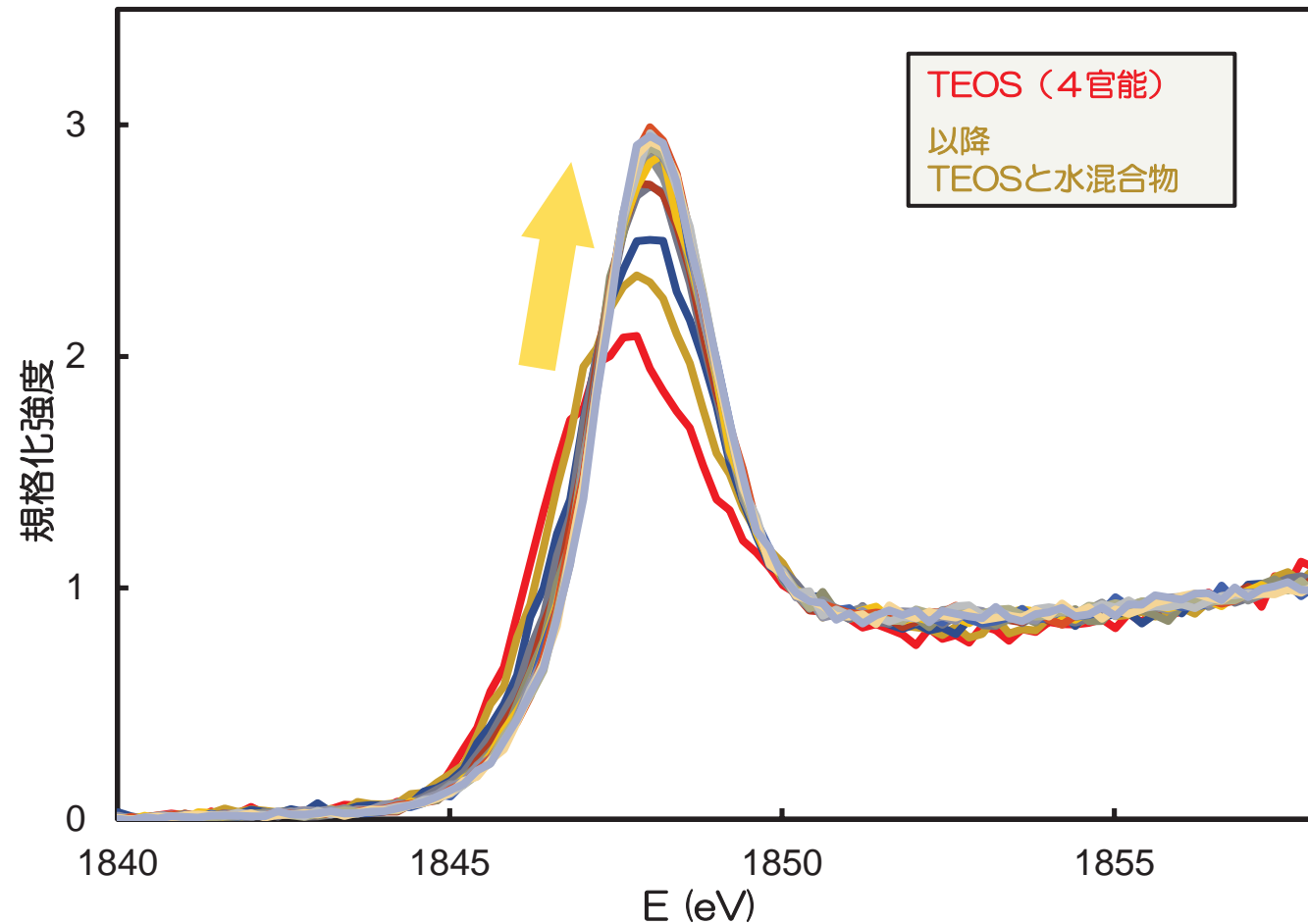
## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### アルコキシシランの加水分解過程のXAFS分析

\* TEOSと水を混合



測定：5分間隔

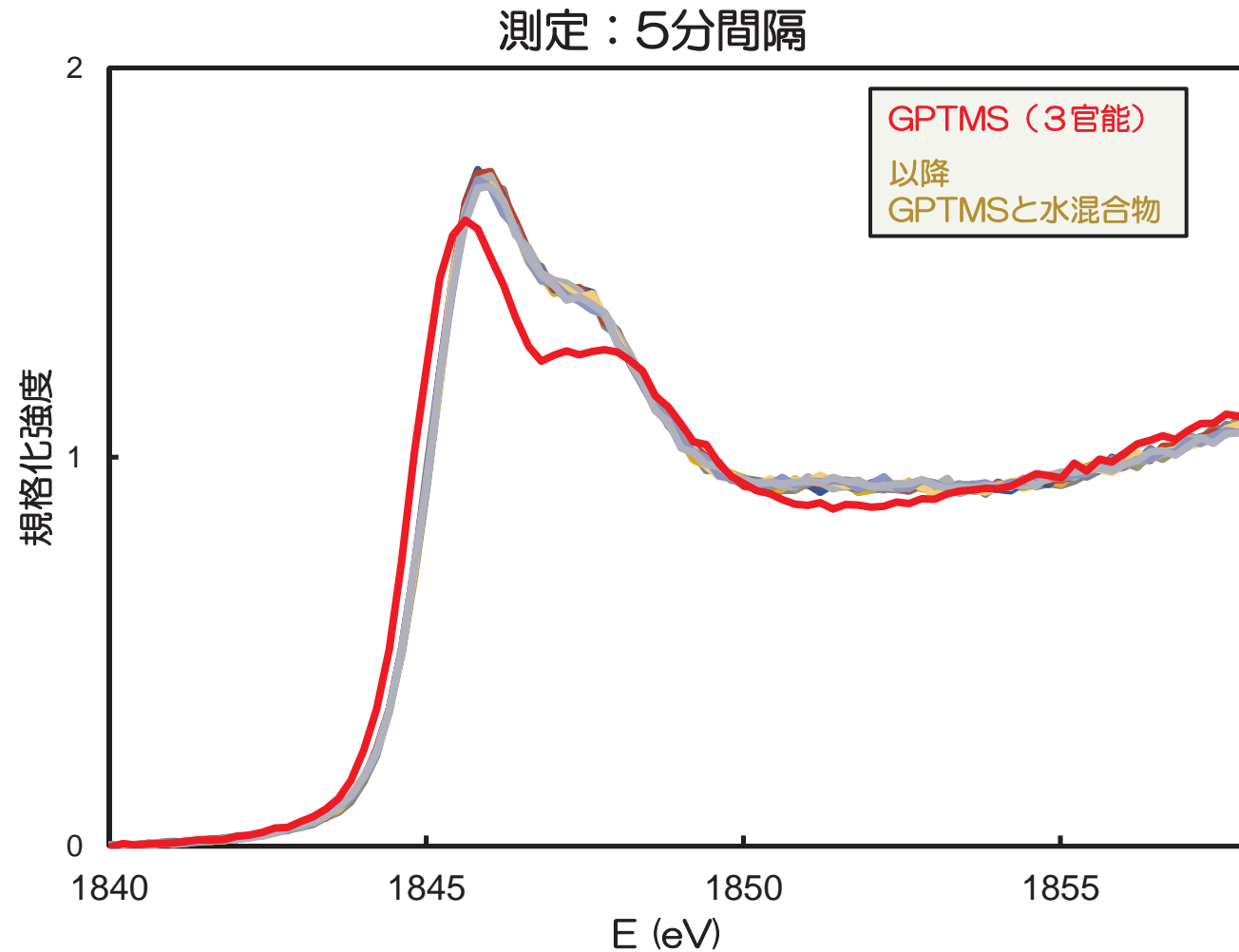


加水分解により、 $\text{SiO}_2$ に近づいていく。  
反応途中からしか測定できていない。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### アルコキシシランの加水分解過程のXAFS分析

\* GPTMSと水を混合



変化がない。  
測定開始時に反応が終了してしまっている。

## (2) Si系ハードコートの新クロトン光分析による評価

### まとめ

Si系ハードコートについて、アルコキシシランの配合比が、既存の分析方法で定量可能かどうかを検討した。

#### ラボの分析装置

(XPS、ラマン分光、TOF-SIMS)

- 混合割合による差が見える分析方法は多い
- (今回試した限りで) 定量的な分析ができそうなのはラマン分光のみ

#### シンクロトン光利用分析

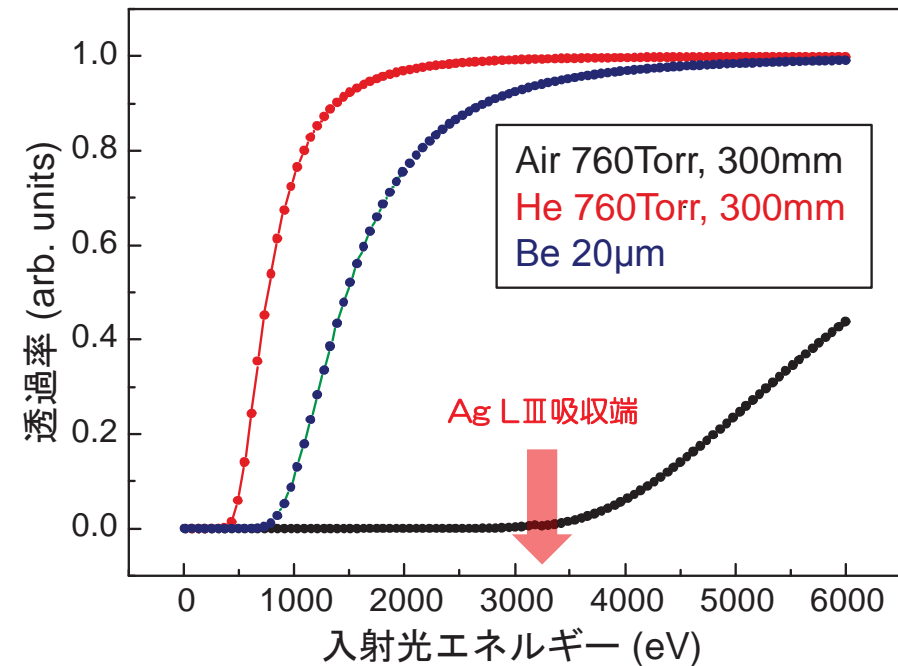
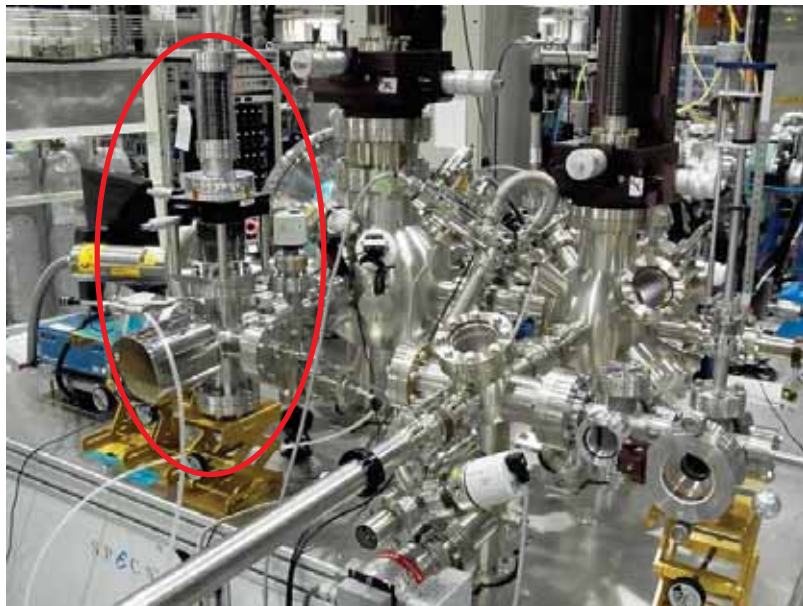
(XAFS)

- SiのXAFSにより、3官能と4官能の配合比を、数%程度の精度で算出可能
- (対象に依るが) ハードコート液の合成におけるアルコキシシランの反応過程を追うことも可能

(参考)

## 軟X線XAFSビームライン BL6N1 (あいちSR)

軟X線領域でありながら、大気圧での測定が可能

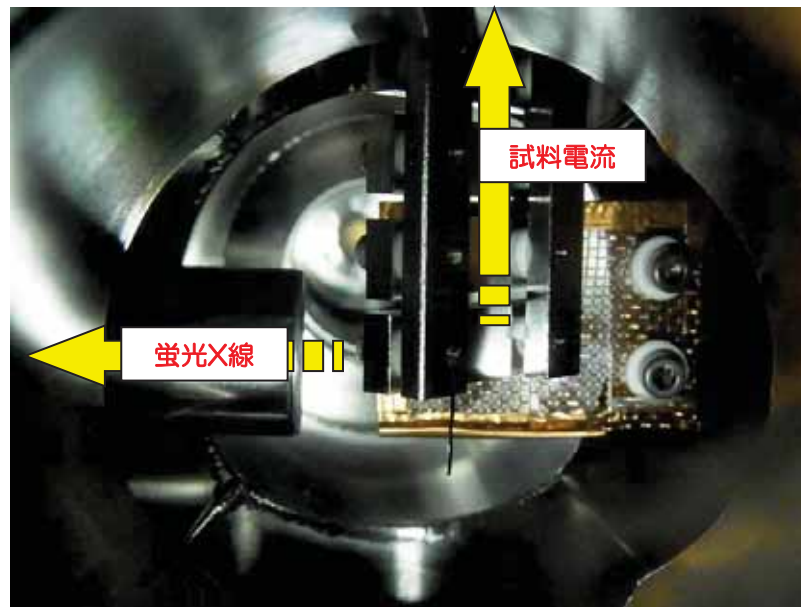


Be窓を通じて軟X線を大気中に取り出している。  
大気中ではHe 1気圧へ置換することで、軟X線が試料まで到達する。

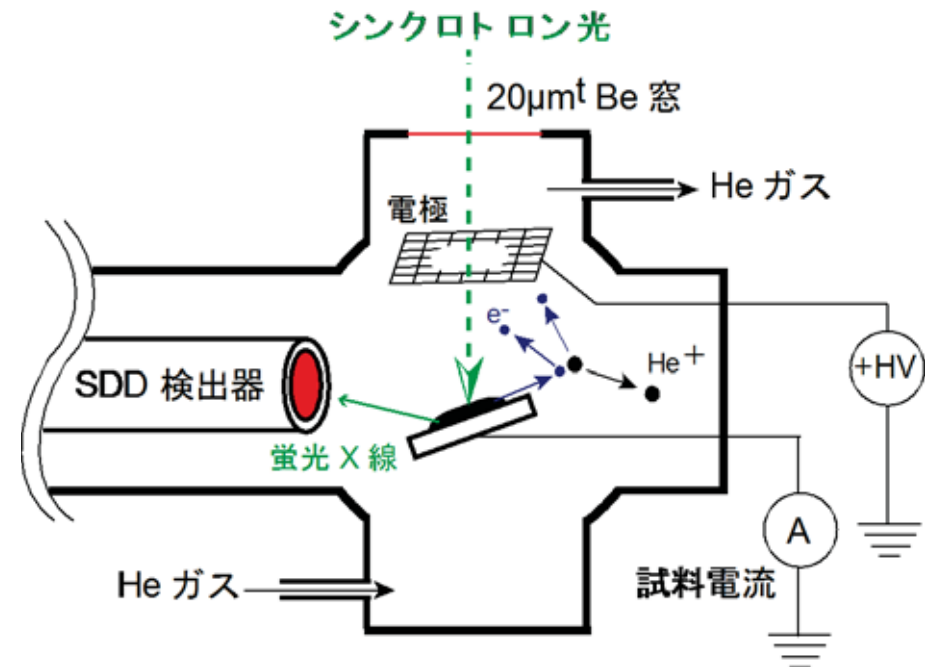
(参考)

## Heパスチャンバ

測定系のレイアウト



蛍光法と電子収量法の同時測定



大気圧（1気圧）中に試料を設置するので、  
固体はもちろん、液体や気体の測定も可能