

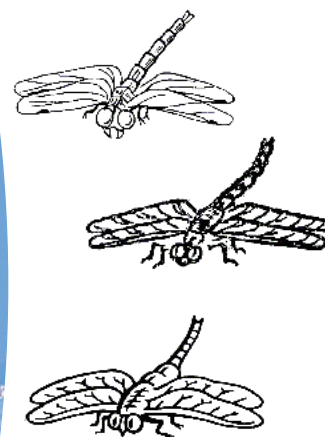
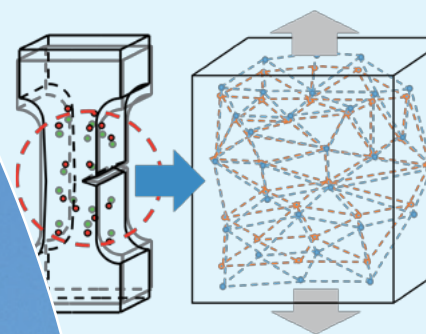
# ニチアス 技術時報

2015

No.369

2号

お知らせ: 平成25年「省エネルギー基準」が完全施行  
技術レポート: 原子力関連設備向けゴムガスケット評価法の検討  
寄稿: 最近の材料研究で活用されるX線マイクロトモグラフィ技術  
技術レポート: ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術(後編)  
紹介: ニチアスの知的財産活動



## 目次

### 【お知らせ】

- ◆平成 25 年「省エネルギー基準」が完全施行 ..... 1

### 【技術レポート】

- ◆原子力関連設備向けゴムガスケット評価法の検討  
—高耐久性 EPDM 『EP-176』の圧縮永久ひずみ特性— ..... 3
- 研究開発本部 浜松研究所 名取 宏崇  
工業製品事業本部 ゴム事業推進室 山本 理紗

### 【寄稿】

- ◆最近の材料研究で活用される X 線マイクロトモグラフィ技術 ..... 9
- 豊橋技術科学大学 機械工学系 准教授 小林 正和  
九州大学 機械工学部門 教授 戸田 裕之

### 【技術レポート】

- ◆ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術（後編）  
— PFA チューブ通水液の微量 TOC と超微量金属測定— ..... 15
- 研究開発本部 鶴見研究所 神原 正彰  
研究開発本部 分析解析室 金子美奈子

### 【紹介】

- ◆ニチアスの知的財産活動 ..... 21
- 研究開発本部 知的財産室

### 【トピックス】

- ◆分析講演「40th JAI セミナー」..... 24
- ◆社外発表 ..... 25
- ◆展示会情報 ..... 25

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。  
なおその際は、宛て名シールに記載されている 7 桁のお客様番号を必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本報に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課  
TEL: 03-4413-1194  
FAX: 03-3552-6149  
E-mail: info@nichias.co.jp

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。  
<http://www.nichias.co.jp/>



# 本年4月1日より住宅の 平成25年「省エネルギー基準」が 完全施行されました。

従来の住宅省エネ基準は、住宅外皮<sup>\*</sup>の断熱性能と夏季の日射遮蔽性能に関する基準でした。今回完全施行となった平成25年省エネルギー基準は、冷暖房エネルギーに直結する外皮の基準に加え、冷暖房以外の給湯、照明なども含めた各種設備機器のエネルギー効率や再生可能エネルギーの活用を考慮した「一次エネルギー消費の基準」が新たに設けられ、「建物全体の省エネルギー性能を評価」するものになりました。 ※外皮：壁、窓など住宅の内部空間と外気を仕切る部位

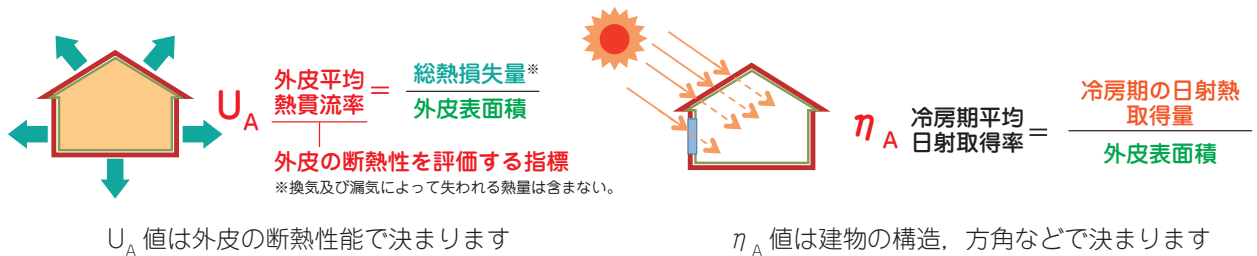
## 建物全体の省エネルギー性能を評価するしくみ

建物と省エネ設備機器を一体化して建物全体の「一次エネルギー消費量」を総合評価します。今後住宅の設計において、下記①と②を満たすことが必要となります。

- ①地域ごとに定められた外皮の省エネルギー基準（ $U_A$ 値と $\eta_A$ 値）を満たすこと。  
 $U_A$ 値：外皮平均熱貫流率（外皮が満たすべき熱性能基準）  
 $\eta_A$ 値：冷房期平均日射取得率（夏場の平均日射熱取得率）
- ②一次エネルギー消費量基準を満たすこと。 $E_{ST} \geq E_T$

## ①外皮の省エネルギー基準（ $U_A$ 値と $\eta_A$ 値）

外皮の省エネルギー基準（ $U_A$ 値と $\eta_A$ 値）を、地域ごとに定められた基準値を満たすようにします。



□外皮の省エネルギー基準と地域区分

地域区分	都道府県名（おおよその区分）	$U_A$ 値	$\eta_A$ 値
1 2	北海道	0.46 0.46	—
3	青森県, 岩手県, 秋田県	0.56	—
4	宮城県, 山形県, 福島県, 栃木県, 新潟県, 長野県	0.75	—
5	茨城県, 群馬県, 埼玉県, 千葉県, 東京都, 神奈川県, 富山県, 石川県, 福井県, 山梨県, 岐阜県, 静岡県, 愛知県, 三重県, 滋賀県, 京都府, 大阪府, 兵庫県	0.87	3.0
6	奈良県, 和歌山県, 鳥取県, 島根県, 岡山県, 広島県, 山口県, 徳島県, 香川県, 愛媛県, 高知県, 福岡県, 佐賀県, 長崎県, 熊本県, 大分県	0.87	2.8
7	宮崎県, 鹿児島県	0.87	2.7
8	沖縄県	—	3.2

## ②一次エネルギー消費量基準

住宅に設置される設備機器\*の仕様から年間の設計一次エネルギー消費量 $E_T$ を算出し、これを基準一次エネルギー消費量 $E_{ST}$ と比較して評価します。  
 ※暖房設備、冷房設備、換気設備、照明設備、給湯設備、その他設備(家電など)



設備機器が消費する一次エネルギー $E_T$ が基準値 $E_{ST}$ を下回る必要があります。 $E_T$ は導入される設備機器の仕様から算出されるため、省エネ機器や太陽光発電を設置することで、 $E_T$ が少なくなることになります。

## 平成 25 年基準と各種優遇制度

平成25年基準を満たす住宅は、品確法における省エネルギー対策等級「等級4」になります。



「等級4」は長期優良住宅、フラット35sに対応し各種優遇制度が受けられます

### 住宅用断熱材ならニチアスの **ホームマット**

平成25年省エネルギー基準に対応。さらに、防音性、耐熱性などにも優れたロックウール断熱材です。詳細は建材事業本部（03-4413-1161）まで、お気軽にお問い合わせください。

※「ホームマット」はニチアス㈱の登録商標です。



## 〈技術レポート〉

# 原子力関連設備向けゴムガスケット評価法の検討 —高耐久性EPDM『EP-176』の圧縮永久ひずみ特性—

研究開発本部 浜松研究所 名 取 宏 崇  
工業製品事業本部 ゴム事業推進室 山 本 理 紗

## 1. はじめに

日本の原子力規制委員会は原子炉などの設計を審査するための新しい基準を作成し、その運用を開始している。原子炉と冷却系設備などを格納する容器のシール材にはゴムガスケットが使用され、耐熱性・耐蒸気性・耐放射線性に優れたものが求められている。

本稿では、一般的なゴムガスケットの漏えい機構について述べた後、ゴムガスケットを原子炉格納容器で使用した場合を想定した漏えいについて評価、考察した結果を報告する。

また、最後に原子炉格納容器のシール材に求められる耐熱性・耐蒸気性・耐放射線性に優れた、ニチアス製ゴムガスケットEP-176の特性について紹介する。

## 2. ゴムガスケットの漏えい機構

### 2.1 漏れの経路

一般的にガスケットの漏えいには浸透漏れと接面漏れの2つの経路が存在する。図1にゴムガスケットの漏れの模式図を示す。

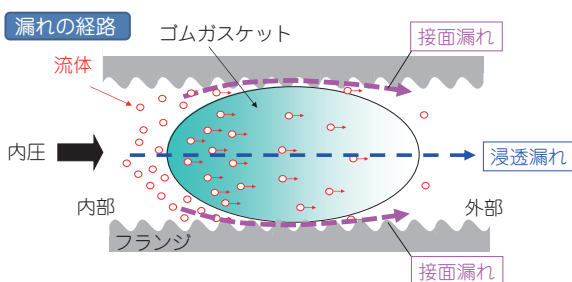


図1 ゴムガスケットの漏れの模式図

### 2.1.1 浸透漏れ

浸透漏れとは、ゴムガスケットの内部をガスなどの流体が吸着、拡散、離脱の過程を経て、透過する漏れである。図2に材料内部の化学結合状態と流体分子透過の模式図を示す。

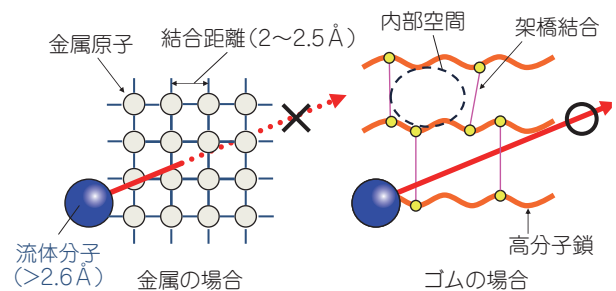


図2 材料内部の化学結合状態と流体分子透過の模式図

ガスケットが金属材料の場合、金属結合の距離(2~2.5Å)が流体分子サイズ(例えばN<sub>2</sub>分子:3.6Å)より小さいため、流体分子は透過することができない。一方で、ゴム材料は一次元の高分子鎖が架橋した三次元的な網目構造を形成しており、その空間が流体分子サイズよりも大きいため、ゴム材料内部で拡散し、透過することができる。これが浸透漏れのメカニズムである。

### 2.1.2 接面漏れ

接面漏れとは、フランジなどの基材表面とゴムガスケットの隙間から流体が漏れるものである。図3に表面粗さの異なるフランジに同一厚さのゴムガスケットを挟んで締め付けた際のフランジ間距離と漏れ量の関係を示す。フランジ表面

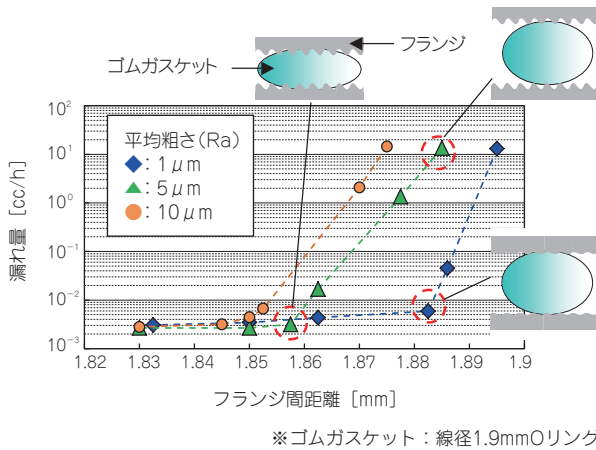


図3 表面粗さとゴムガスケット圧縮時の漏れの関係

粗さが大きいほど、フランジ表面とゴムガスケットとの隙間が大きく漏れやすいことがわかる。

また、フランジ表面との隙間を埋める因子としてゴムガスケット側の変形も大きく影響する。所定の荷重が負荷されることでフランジ表面とゴムガスケットが密着した状態を保ち、シール性を維持している。

すなわち、ゴムガスケットの接面漏れはフランジ表面とガスケットとの隙間に大きく影響され、この隙間の形成には、フランジの表面粗さとゴムガスケットの変形が関係している。

### 3. 使用環境によるゴムの劣化と漏えい

ゴムガスケットは使用環境下において熱・酸素・オゾン・水（蒸気）・光・油・圧力・放射線などさまざまな化学的・物理的ストレスにより劣化する。ここではゴムの劣化が漏えいに及ぼす影響について述べる。

#### 3.1 浸透漏れへの影響

図4にゴムの劣化状況の模式図を示す。ゴムの劣化機構は非常に複雑であるが、大別して以下

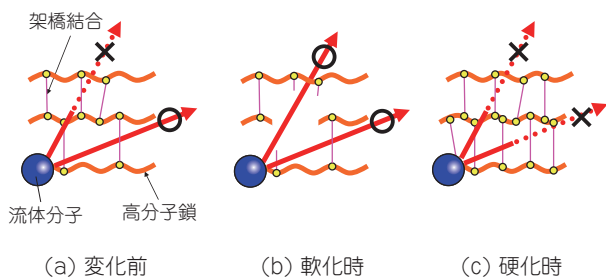


図4 ゴムの劣化状況の模式図

の2種の劣化モードが競合しておきていると考えられる。

1つめはゴムが軟らかくなる変化である（軟化）。これはゴムの架橋や分子鎖などの結合が切断されることにより引き起こされる現象である（図4b）。

この場合、結合が切断されたことでゴム内部の空間が広がり、流体分子がゴム材料内部を透過しやすくなることで、浸透漏れが増加すると考えられる。

2つめは、ゴムが硬くなる変化である（硬化）。これは、例えば酸化反応などによって架橋が進行し、化学結合が増加する現象である（図4c）。この場合、結合が増加したことで、ゴム内部の空間が狭まる。そのため、流体分子がゴム材料内部を通り抜けにくくなり、浸透漏れが低下すると考えられる。

#### 3.2 接面漏れへの影響

ゴムガスケットは長時間圧縮変形させた状態で使用され、特に高温環境下で使用すると、変形が完全には復元しない現象が生じる。これは一般的に圧縮永久ひずみと呼ばれる。

圧縮永久ひずみの概念図を図5に、また圧縮永久ひずみの算出方法を式1に示す。

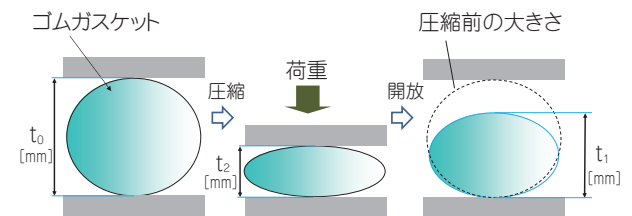


図5 圧縮永久ひずみの概念図

$$C_s = \frac{(t_0 - t_1)}{(t_0 - t_2)} \times 100 \dots\dots\dots(式1)$$

- $C_s$  : 圧縮永久ひずみ [%]
- $t_0$  : 試料の初期厚さ [mm]
- $t_1$  : 加熱試験後の試料厚さ [mm]
- $t_2$  : 圧縮時の試料厚さ [mm]

ゴムガスケットは圧縮永久ひずみが大きくなるにつれて反力が失われ、反力の低下とともに

フランジ表面への密着性も低下するため、接面漏れが引き起こされる。

すなわち、ゴムガスケットの漏えいは、実使用環境下でのゴム材料の化学的な構造の変化(劣化)、反力低下などにより、浸透漏れと接面漏れの変化で説明される。

## 4. ゴムガスケットの評価条件・方法

### 4.1 試験サンプル

日本と米国の原子力関連設備(格納容器)では一般的にシリコンゴムとエチレンプロピレンジエンゴムがガスケット材料として使用されている。本稿では、これらが当該施設で使用される場合を想定した特性評価を行った。

特性評価用試験片(後述)は表1に示す当社製のゴム材料を用いて作製した。

表1 評価試験用ゴム材料

ゴム種類	サンプル名	備考
シリコン	VMQ	汎用
エチレン プロピレン ジエンゴム	EPDM	汎用
	EP-176	高耐久

作製した試験片に対し、原子力関連設備で想定される種々の使用環境を考慮し、表2, 3に示す条件で前処理を行った。

表2 放射線処理条件一覧

放射線の種類	照射線量 (kGy)	線量率 (kGy/h)	照射時温度
γ線 (線源 Co60)	1・10・100・800	10	室温

表3 加熱処理条件一覧

加熱雰囲気	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)
乾燥	30・150・200・225・250	72
飽和水蒸気		

## 4.2 評価方法

前述のように漏えいには浸透漏れと接面漏れの2種類がある。本稿では、浸透漏れの指標としてガス透過係数、接面漏れの指標として圧縮永久ひずみの測定を行った。

### 4.2.1 ガス透過係数測定

ガス透過性は「JIS K 7126-1 (差圧法)」に準拠し、ガス透過係数Pで評価した。図6にガス透過係数測定法の概略図を示す。試験片は前述の処理を施した薄い円盤形状(φ58.0mm×厚さ0.5mm)のサンプルを用いた。試験ガスは原子力関連設備(格納容器)を想定し、水素ガスを用いた。ガス透過係数は式2により算出した。

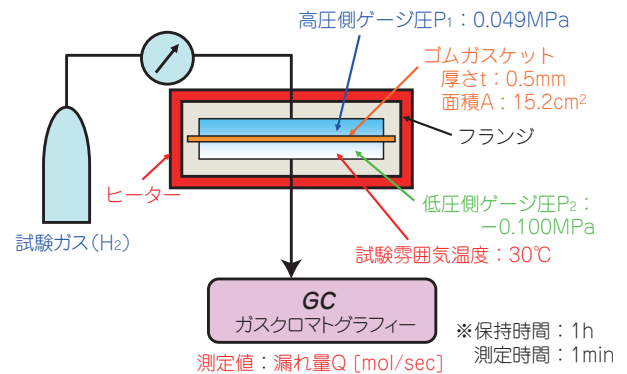


図6 ガス透過係数測定法の概略図

$$\text{ガス透過係数} P = \frac{Q \cdot t}{A \cdot (P_1 - P_2)} \dots\dots\dots (式2)$$

※単位: [mol・m / (m²・sec・MPa)]

Q: 漏れ量 [mol/sec] P<sub>1</sub>: 高圧側ゲージ圧 [MPa]

A: 透過面積 [m²] P<sub>2</sub>: 低圧側ゲージ圧 [MPa]

t: ゴムガスケットの平均厚さ [m]

### 4.2.2 圧縮永久ひずみ測定

加熱雰囲気が乾燥雰囲気の場合、圧縮永久ひずみは「JIS K 6262 B法」に準拠して評価した。飽和水蒸気雰囲気の場合は、加熱雰囲気を飽和水蒸気に変更した以外は「JIS K 6262 B法」を模して評価した。なお、試験片は前述の処理を施した大形試験片(φ29.0mm×厚さ12.5mm)を用いた。

## 5. 特性評価結果

### 5.1 ガス透過係数

#### 5.1.1 加熱による影響

加熱処理した試験片の水素ガス透過係数、架橋密度を測定した結果を図7, 表4に示す。



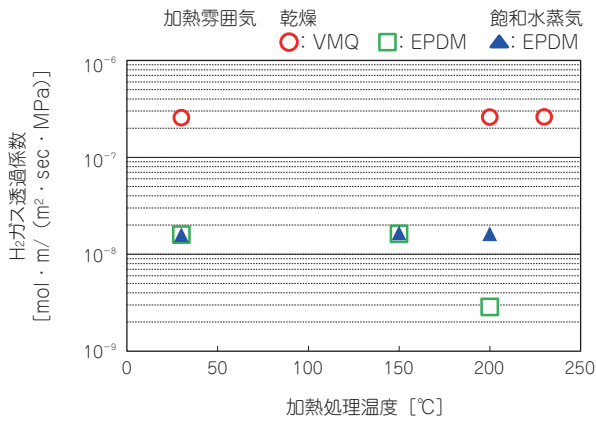


図7 加熱処理した試験片のガス透過係数測定結果

表4 加熱処理した試験片の架橋密度測定結果

サンプル	加熱雰囲気	加熱温度 (°C)	架橋密度* (× 10 <sup>-4</sup> mol/cc)
VMQ	乾燥	30	5.6
		200	6.3
		225	6.5
EPDM	乾燥	30	3.4
		150	2.9
		200	50.2
	飽和水蒸気	30	3.4
		150	3.3
		200	2.6

\* Floryの式から算出, 溶媒にはトルエンを使用

VMQは乾燥雰囲気において常温から230℃まで加熱温度によるガス透過係数の変化は見られなかった。

EPDMは乾燥雰囲気において30℃から150℃まではガス透過係数に変化がないが、200℃加熱後はガス透過係数が減少した。このときEPDMは架橋密度が30℃加熱時よりも約15倍に増加していた(表4)。このことから、加熱により架橋が進み、網目構造が緻密化したため、ゴム材料内部の空間が狭くなり、ガスが透過しにくくなったと推測される。

一方、飽和水蒸気雰囲気では200℃でもガス透過係数の変化が無かった。架橋密度は30℃加熱時よりも減少しており(表4)、同時に、EPDMの硬度は低下し、軟化がみられた。このことから、200℃の水蒸気により、架橋結合が切断されたと

考えられる。ただし、この程度の架橋密度低下であれば、ガス透過性に影響がないことがわかった。

### 5.1.2 放射線照射による影響

図8, 表5に放射線照射した試験片の水素ガス透過係数, 架橋密度を測定した結果を示す。

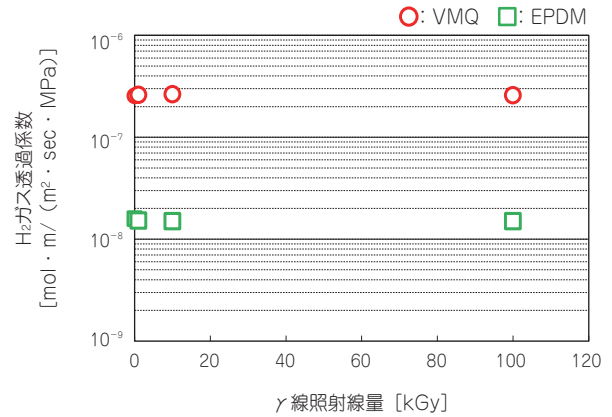


図8 放射線照射した試験片の水素ガス透過係数測定結果

表5 放射線照射した試験片の架橋密度測定結果

サンプル	照射線量 (kGy)	架橋密度* (× 10 <sup>-4</sup> mol/cc)
VMQ	1	5.6
	10	6.0
	100	7.8
EPDM	1	3.2
	10	3.4
	100	4.0

\* Floryの式から算出, 溶媒にはトルエンを使用

EPDM, VMQともに100kGyまでのγ線照射でガス透過係数に変化は無かった。また、どちらもγ線照射量に伴って架橋密度はわずかに増加しただけであった(表5)。

このことから、100kGy程度の照射量では、EPDM, VMQともほとんどガス透過性に影響を及ぼさないことがわかった。

以上のことから、原子力関連設備(格納容器)を想定した今回の試験環境下で、VMQ, EPDMともゴム特性に変化(硬化, 軟化)は起きるが、ゴムガセットの漏えい経路の一つである浸透漏れが増大するほどの影響を及ぼさないことが明らかとなった。

### 5.2 圧縮永久ひずみ

加熱温度200℃、 $\gamma$ 線を800kGy照射した大形試験片の圧縮永久ひずみ測定結果を図9に示す。

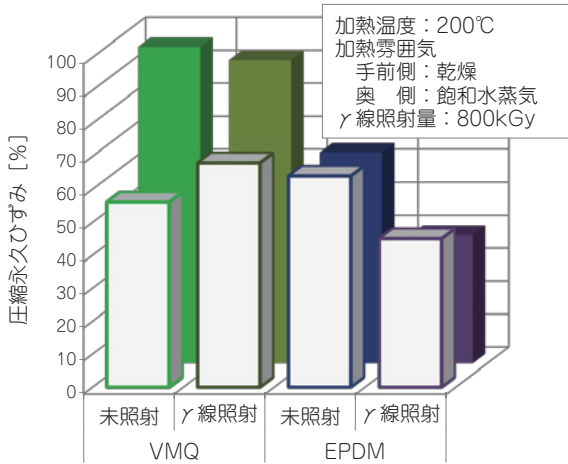


図9 圧縮永久ひずみ測定結果

VMQは $\gamma$ 線照射や飽和水蒸気雰囲気加熱により、圧縮永久ひずみの増加がみられた。また、この時VMQの硬度は大きく低下していた。このことから、 $\gamma$ 線や水蒸気によりVMQの化学結合が多く切断されたためと考えられる。

これに対しEPDMでは、水蒸気の影響はほとんどなかったが、 $\gamma$ 線を照射すると圧縮永久ひずみが減少した。これは800kGyの多量な $\gamma$ 線照射によりEPDMの架橋密度が高くなったためと推測される。すなわちEPDMは水蒸気、 $\gamma$ 線照射に対して圧縮永久ひずみの増加がないため、接面漏れを起こしにくいことがわかった。

原子力関連設備での使用を想定したゴム材料のガス透過係数、圧縮永久ひずみを評価した結果、EPDMはVMQよりもガス透過係数が小さく、耐水蒸気性、耐放射線性にも優れていた。EPDMは原子炉に重大な被害を及ぼすシビアアクシデント (SA) 時に対しても、今後、有望な材料と考えられる。

### 6. EP-176 の圧縮永久ひずみ

当社では、SA時を想定した高耐久性EPDMゴムEP-176を開発した<sup>1)</sup>。図10に各種条件で処理したEP-176の圧縮永久ひずみ測定結果を示す。

EP-176は汎用のEPDMと比較して圧縮永久ひ

ずみが小さく、加熱雰囲気や $\gamma$ 線照射による影響もほとんどない良好な特性を有していることが確認された。次に、加熱温度による影響も調べた。その結果を図11に示す。

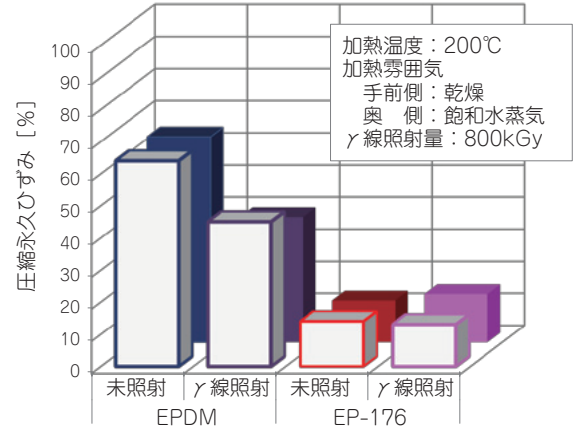


図10 EP-176の圧縮永久ひずみ測定結果

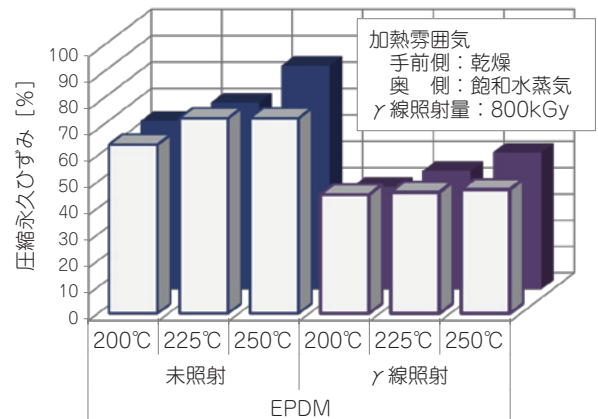
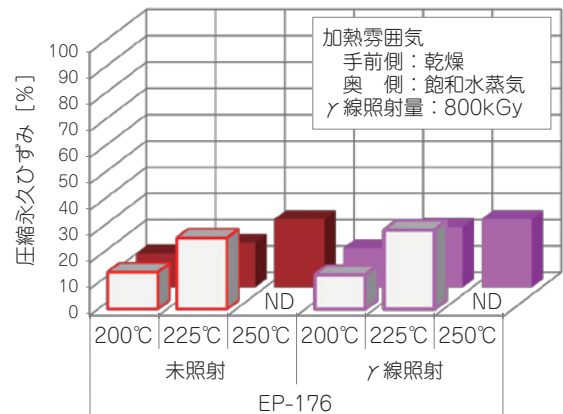


図11 EP-176およびEPDMを種々の温度で加熱した時の圧縮永久ひずみ測定結果

EP-176は加熱温度が高くなると、僅かに圧縮永久ひずみが上昇するが、汎用EPDMと比較しても良好な圧縮永久ひずみ特性を維持していることがわかった。

以上のことから、EP-176は良好な耐熱性、耐水蒸気性、耐放射線性を有するゴム材であり、SA時の環境下でもガスケットとして使用できる可能性があることが明らかとなった。

## 7. おわりに

本稿では、原子力関連設備の厳しい環境下でのゴムガスケットの漏えいについて調査・考察した。この中で、当社開発のEPDMゴムであるEP-176は、漏えいに大きく影響する特性の一つである、圧縮永久ひずみ特性が優れていることを示した。しかしながら、圧縮永久ひずみはゴム材料のシール性を代替評価する方法の一つでしかない。このため、今後もユーザの要求に対応し、使用環境や使用条件を考慮した試験を立案し、試験評価（水素ガス透過性など）を実施していく必要があると考える。ご意見・ご要望などをぜひお聞かせ願いたい。

## 参考文献

- 1) 山本, 渡邊, 花島:ニチアス製原子力向けEPDM「EP-176」の圧縮永久ひずみ評価報告書, ニチアス株式会社 工業製品事業本部, (2014).

\*本稿の測定値は参考値であり、保証値ではありません。

## 筆者紹介



### 名取宏崇

研究開発本部 浜松研究所  
シール材の研究開発に従事



### 山本理紗

工業製品事業本部 ゴム事業推進室  
ゴム製品全般に関する企画・開発・製品化業務に従事



〈寄稿〉

# 最近の材料研究で活用される X線マイクロトモグラフィ技術

豊橋技術科学大学 機械工学系 准教授 小林 正和  
九州大学 機械工学部門 教授 戸田 裕之

## 1. はじめに

材料研究者は、経験的に材料の性質がその構造によって大きく変化することを知っている。ゆえに、材料構造の観察は、材料工学の研究にとって不可欠な作業である。材料構造の観察手法といえば、**図1**に示されるような実体顕微鏡や光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡などが一般的である。これらの観察

手法は、通常、観察対象の構造サイズによって使い分けられる。最近、材料の分野では、材料構造を特徴づける新しい手段として、三次元観察手法が注目を集めている。三次元アトムプローブ(3DAP)は、材料中の結晶格子に並ぶ原子の配置を三次元で捉えることができる<sup>1)</sup>。三次元透過型電子顕微鏡(3D-TEM)は、数十nm~数百nmサイズの析出物などの形態を三次元で観察することができる<sup>2)</sup>。シリアルセクションングは、数十 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ の結晶粒や複相組織の観察に適している<sup>3)</sup>。そして、ここで取り上げるX線マイクロトモグラフィ(以下、 $\mu\text{CT}$ とする)は数 $\mu\text{m}$ ~数mmの微細構造の観察ができる<sup>4)</sup>。

X線コンピュータトモグラフィ(CT)は医療用装置が良く知られ、代表的な非破壊検査手法である。X線CTは、材料構造の観察に関しては、3DAPや3D-TEMなどと異なり試料に研磨やエッチングなどの特別な表面処理を必要としない(通常、これらの試料作製は簡単ではなく、熟練を要する)。非破壊検査としての特徴を生かして、時間依存するような事象、たとえば、破壊過程や加熱による変化などを4D(3D空間+時間)観察可能であるなどの特徴がある。最近では、材料研究のため実験室用の装置で数 $\mu\text{m}$ の分解能をうたう装置も実用されている。しかしながら、最も鮮明で高分解能なX線CT観察を可能にするのは、高輝度放射光を使った放射光X線CT<sup>5)</sup>である。放射光X線CTでは、X線の透過が困難な金属などにおいても数百nm~数 $\mu\text{m}$ という高分解能で材料内部の構造を非破壊で観察できる。

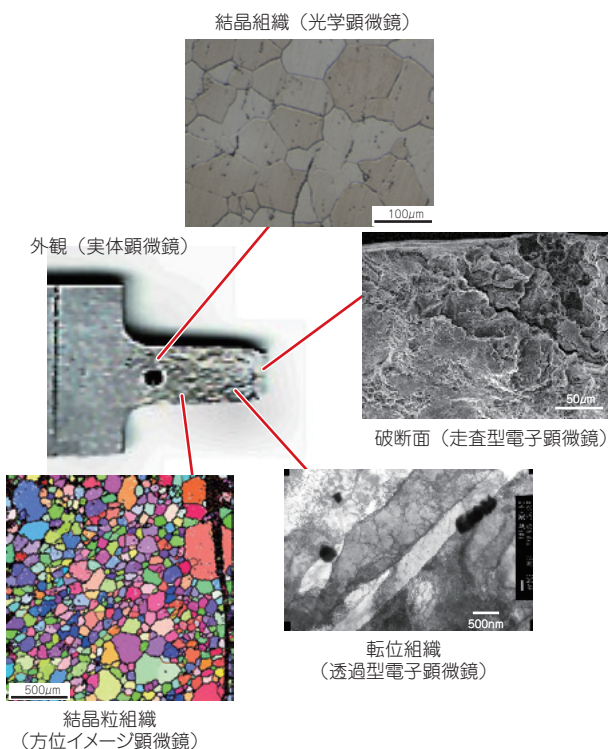


図1 材料研究で使用される従来の観察手法

本稿では、この放射光X線 $\mu$ CTの最近について紹介する。

## 2. 放射光

放射光は、**図2**に示されるように、光速で運動している高エネルギーの電子が軌道を曲げられた際に放出される電磁波(光)である。放射光は、指向性が良く、偏光しているという特徴があり、マイクロ波からX線にいたる広い範囲のスペクトルを持つ。従来のX線発生装置から得られる光の明るさに比べて、比較の条件にもよるがおおよそ $10^6$ 倍の輝度を持つ。現在、第三世代と呼ばれる大型の放射光施設は、欧州のESRF、アメリカのAPS、そして、日本のSPring-8である。SPring-8は世界最大の蓄積リング(周長1436m、ビームライン62本)を持つ。第三世代の放射光施設であれば、**図2**に示すように電子を周期的に小さく蛇行させるように磁石を交互に配置した挿入光源(アンジュレータ)<sup>6)</sup>による干渉効果を利用することで、さらに2桁程度上の輝度の放射光が取り出せる。放射光は指向性が良く、非常に高輝度であるので、光学ハッチに設置された二結晶モノクロメータで任意のエネルギー(任意の波長)に単色化して、単色X線として利用できる。

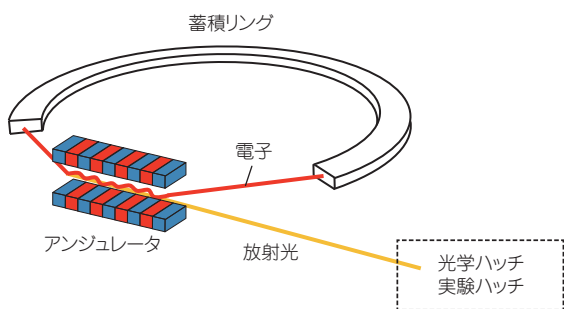


図2 挿入光源(アンジュレータ)による放射光の発生

## 3. 放射光 X 線 $\mu$ CT

放射光 $\mu$ CTのセットアップは、**図3**に示されるように、モノクロメータ、シャッタ、ディフューザ、スリット、回転ステージおよび検出器で構成される。高分解能観察には、利用する検出器の画像画素サイズを下回るような精度の試料ス

テージ群が必要となる。検出器は一般的に、シンチレータ、可視光光学系、科学計測用デジタルカメラで構成され、X線を可視光に変換し画像を取得する。シンチレータはX線を可視光に変換する薄膜であり、シンチレータから生じる可視光像をレンズで拡大して、デジタルカメラで撮像する。最近では、高速かつS/Nの良い科学計測用CMOSイメージセンサを搭載するデジタルカメラが用いられ、露光時間100~300msが適用され、1つの試料の撮像時間は5~15分程度である。**図3**に示したセットアップは投影型と呼ばれ、検出器で可視光を利用する故、最高で約 $1\mu\text{m}$ となる分解能を有する。X線光学素子であるフレネルゾーンプレート<sup>6)</sup>を利用して、X線で画像の拡大を行うセットアップも開発<sup>7)</sup>されており、X線エネルギーとの組み合わせにもよるが、その分解能は180nm程度に達する。なお、デジタルカメラでは、2画素あって初めて物体の境界が認識できることから、通常、検出器が出力する画像のピクセルサイズは分解能の2分の1程度になっている。分解能はビームから検出器までのX線CTのセットアップ全体で決まるので、単純に検出器の出力画像のピクセルサイズを小さくすれば分解能が向上するわけではないことに注意が必要である。

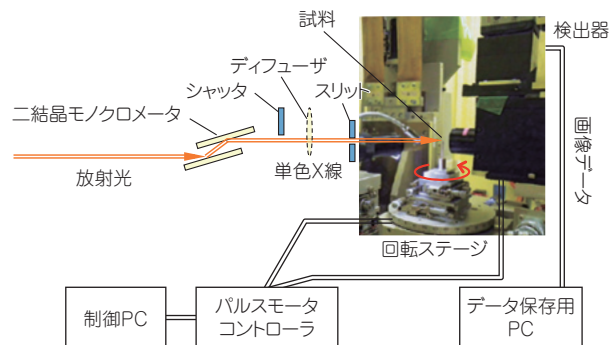


図3 放射光トモグラフィ (CT) のセットアップ

## 4. 断層画像再構成

放射光 $\mu$ CTの実験では、試料を $0\sim 180^\circ$ 回転させながら、**図4**(a)に示すような照射X線および試料の吸収画像(レントゲン像)を1800枚程度得る。これを**図4**(b)のような断層画像(スライス画像)に変換する処理が再構成である。

図4 (b) では、およそ0.6mm角の試験片においてアルミニウム合金内部の粒界上に偏析した析出粒子が明瞭に観察できている。

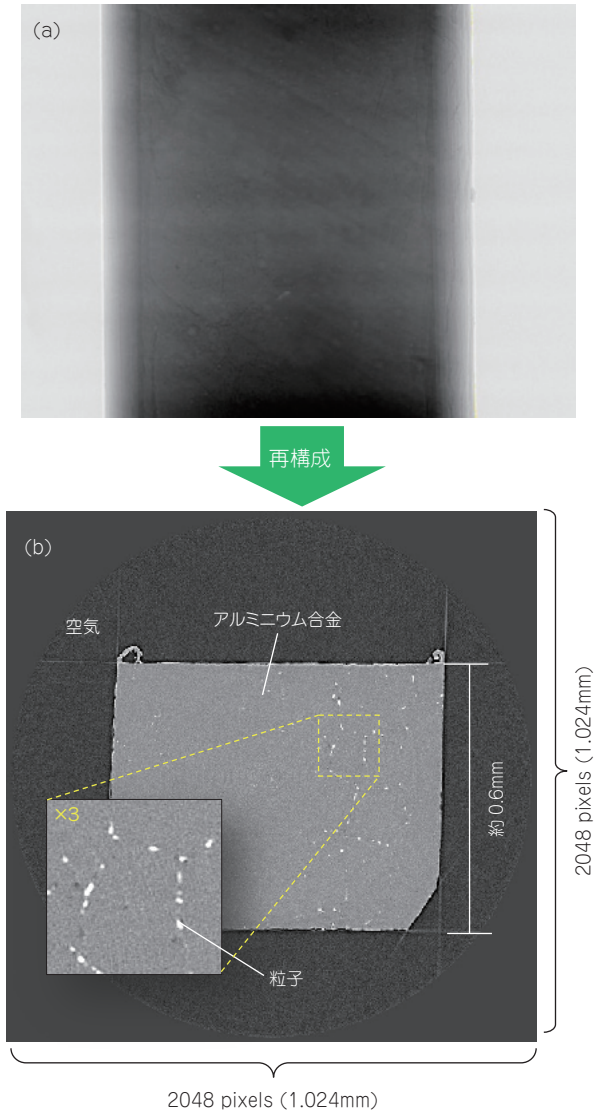


図4 (a) 透過像と (b) 再構成スライス画像

X線CTに関する原理は、意外に古く1917年に数学者J. Radonによって報告されている<sup>8)</sup>。その後、1970年代になって最初の医療目的のCTスキャナが製作され実用に至った。放射光 $\mu$ CT、産業用、ラボ用のCTあるいは $\mu$ CT装置でも再構成の基本原理は同様である。現在、実用されている再構成は、計算機用に離散化し誤差を最小にするような手法<sup>9)</sup>がとられている。よく使われるフィルタ補正畳込積分逆投影法 (Filtered convolution back projection) などの再構成の演

算はコンピュータ並列処理がし易く、最近では、再構成にマルチコアプロセッサやグラフィック処理用のGPUが使われる。図5に示すように、高精細な画像の場合、一昔前は1つの三次元画像の再構成処理に日単位の処理時間が必要であったが、現在では30分程度で再構成が可能となっている。

再構成された断層像は、図6に示したように重ね合わせることで三次元画像データとなる。なお、二次元画像では画素単位にピクセル (pixel) が使われるが、三次元画像ではボクセル (voxel) という単位が使われる。シリアルセクションングなどで、三次元画像を得る場合、研磨によって高さ方向のピッチがふざろいとなるので、解析時のデータ取扱いが難しいが、X線CTの場合等ピッチなので扱いは容易である。通常、縦横が等方である画素を持つデジタルカメラを用いれば、ボクセルは立方体形状になる。最近主流

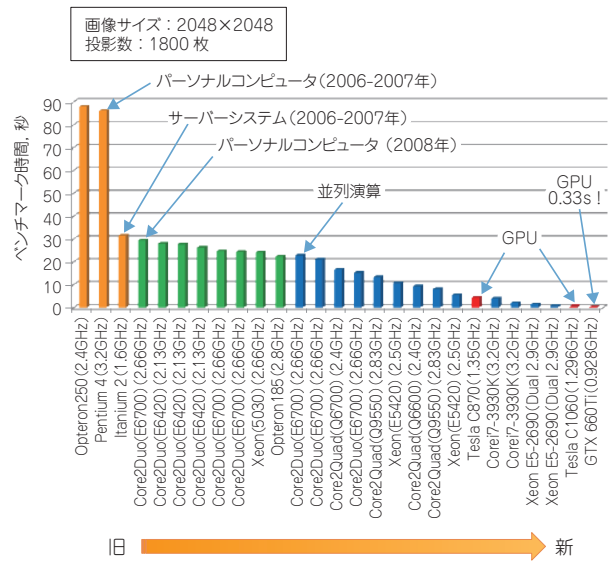


図5 再構成計算速度の向上【文献5】より転載

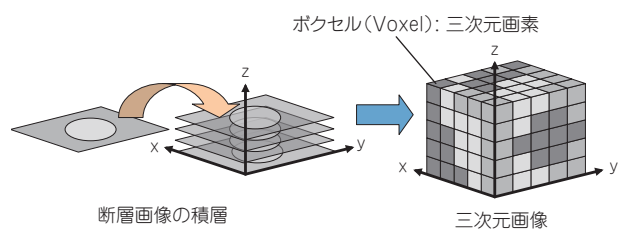


図6 三次元画像データ【文献5】より転載



の2048×2048ピクセルのCMOSカメラを使った場合、(2048×2048)の画像×2048断層の三次元画像が得られ、データ容量は8bit画像(256階調)で約8GB、16bit画像(65535階調)では約16GBになる。大容量の画像データのハンドリングは、意外と労力を要し、必要な情報を取り出すにはある程度の経験を要する。最近、一般的になってきた大容量のsolid state drive (SSD) を使って処理時間を短縮化する必要がある。

図7は、放射光 $\mu$ CTを使い非破壊で内部観察を行った後に、切断と研磨により試料断面を作製し、走査型電子顕微鏡観察して比較を行った結果である。(a)、(b)を比較するとほぼ同一箇所であることが分かる。研磨した試料では、試料作製での研磨傷や粒子が表面より剥がれ落ちている。小さなくぼみは研磨によるものか、粒子の存在によるものかの判断は困難である。これに対し、非破壊検査である放射光 $\mu$ CTでは、試料作製のダメージはなく、小さな粒子まで良好に観察できることが分かる。

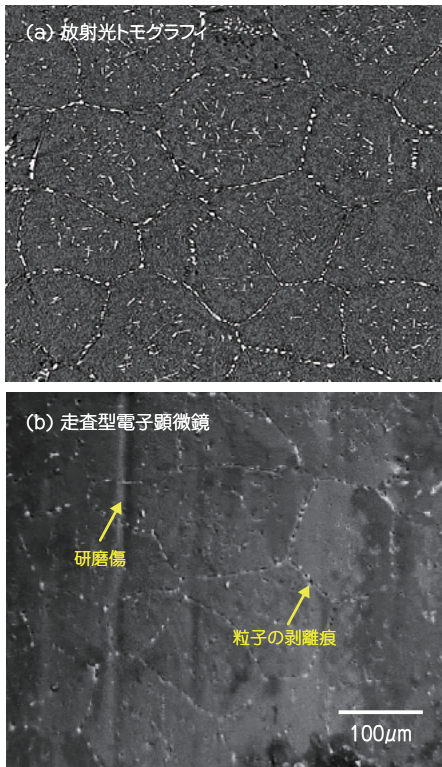


図7 (a)放射光トモグラフィ画像と(b)切断による走査型電子顕微鏡画像の比較(試料:Al-4%Cu合金)

## 5. 4D 観察

他の三次元観察手法に比べてX線CTの優位な点は、非破壊観察のため、時間依存する事象の観察、すなわち、4D観察ができるところにある。ここでの4D観察とは、3次元空間(3D)+時間変化(1D)の意味である。図8に示すような材料試験機を回転ステージ上に設置すれば、ボイドの発生・成長や疲労き裂伝播などを破壊に至るまで観察することができ、これまで破断面観察などで推測するしかなかった破壊とマイクロ組織的要因との間の関係を直接知ることが可能である。

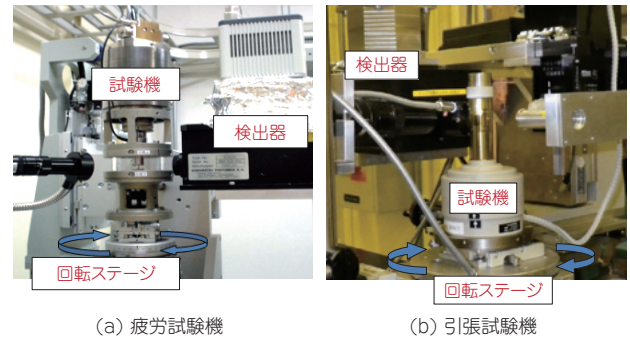


図8 その場観察用材料試験機, (a)エアアクチュエータによる疲労試験機, (b)モータ駆動による引張試験機【文献5)より転載】

図9は、金属材料中を進展する疲労き裂を三次元観察した結果である。このような観察を行えば、試験片の外観からではわからない内部のき裂の進展速度に加え、分岐・偏向などの挙動をマイクロ組織的要因と関連づけて理解することが可能になる。特に破壊の問題のような一部の組織要因がすべてを支配するような場合、直接観察は個別材料の設計にもつながる重要な知見を与えると期待できる。

さらなる応用例として、マイクロ組織特徴点追跡による三次元局所ひずみマッピング<sup>10)</sup>がある。図4や図7で見られるように、放射光 $\mu$ CT画像中には数多くのマイクロ組織特徴点(粒子や小さな欠陥など)が見られる。これをマーカー代わりに利用して、場所ごとのひずみを計測する手法

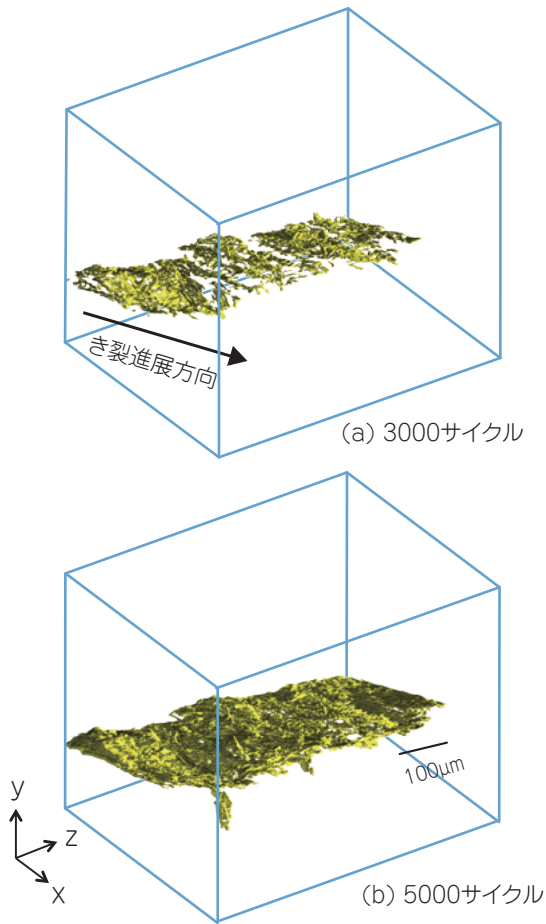


図9 金属材料中のき裂進展過程の観察 (7075Al)

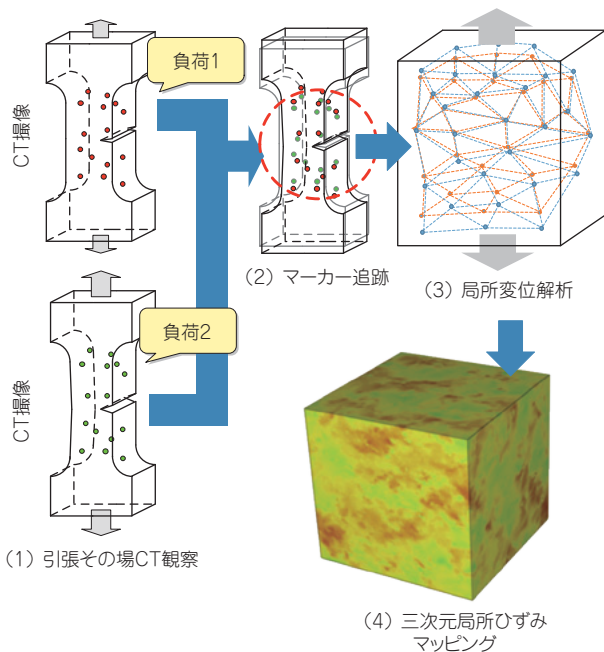


図10 ミクロ組織特徴点追跡による三次元局所ひずみマッピング

がミクロ組織特徴点追跡による三次元局所ひずみマッピング法である。図10のように、数段階に分けて試料の変形過程をCT撮像する。得られた2つのCT画像の位置合わせを行い、同一の粒子などを特定する。おおよそ数千から数十万点のミクロ組織特徴点が画像中には含まれるので、自動マーカー追跡のソフトウェアなどが必要となる。追跡できたマーカーを頂点とする四面体を作製し、四面体の変形量からその場所の局所三次元ひずみを計算する。そのひずみ量を三次元画像としてマップ化すると、三次元局所ひずみマッピングを得ることができる。この手法を用いれば、変形や破壊の様子を見るだけでなく、局所的なミクロ組織の変形破壊への影響を定量的に評価することができる。

## 6. おわりに

X線CTによる観察は、X線が試料を透過し、ある程度の吸収差が得られれば、材料によらず可能である。ラボスケールの装置の性能も向上しており、今後、X線 $\mu$ CTは材料研究の標準的な微視構造観察ツールの一つとなると思われる。一方、非常に高輝度な光源である放射光は、われわれが主に研究対象としているX線吸収の大きな金属などを十分透過できるところが魅力である。また、単色X線を使うため、高い定量性が得られ、物質密度の同定ができる。さらには、元素固有の吸収端を使うことで、濃度分布の評価も可能である<sup>11, 12)</sup>。われわれがこれまで行ってきた研究の中にもさまざまな解析事例<sup>13-17)</sup>があるので、本稿にて興味を持たれた方は、文献を参照していただきたい。また、X線CTで得られる三次元の画像データは、空間分布や形態情報を含むので、イメージベースのコンピュータ・シミュレーションへの展開が容易であり、現在、現実とシミュレーションをつなぐツールとしても期待されている<sup>18, 19)</sup> ことも書き添えておきたい。

## 参考文献

- 1) M. K. Miller: Atom Probe Tomography, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York (2000).

- 2) A. J. Koster, U. Ziese, A. J. Verkleij, A. H. Janssen, K. P. de Jong: Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging and Characterization Technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 9368.
- 3) J. E. Spowart: Automated serial sectioning for 3-D analysis of microstructures, *Scripta Mater.* 55, (2006), 5.
- 4) 戸田裕之, 小林正和, 久保貴司, 茂泉健, 杉山大吾, 山本裕介, 原田俊宏, 林憲司, 半谷禎彦, 村上雄一朗: 産業用 X 線トモグラフィ装置による材料欠陥およびミクロ組織の 3D 可視化, *軽金属*, 63, (2013), 343-349.
- 5) 小林正和, 戸田裕之, 上杉健太郎, 竹内晃久, 鈴木芳生, 材料科学分野における最近の X 線トモグラフィの進歩, *軽金属*, 64, (2014), 510-517.
- 6) J. Als-Nielsen, D. McMorrow: *Element of Modern X-ray Physics - 2nd ed.*, Johon Wiley & Sons, Ltd, (2011).
- 7) H. Toda, K. Uesugi, A. Takeuchi, K. Minami, M. Kobayashi, T. Kobayashi: Three-dimensional observation of nanoscopic precipitates in an aluminum alloy by microtomography with Fresnel zone plate optics, *Appl. Phys. Lett.*, 89, (2006), 143112.
- 8) J. Radon: *Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss.*, 69 (1917), 262.
- 9) A. C. Kak and M. Slaney: *Principles of Computerized Tomographic Imaging*, (Soc. Indus. Appl. Math.), (2001).
- 10) M. Kobayashi, H. Toda, Y. Kawai, T. Ohgaki, K. Uesugi, D. S. Wilkinson, T. Kobayashi, Y. Aoki, M. Nakazawa: *Acta Mater.*, 56, (2008), 2167-2181.
- 11) H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, Y. Suzuki, M. Kobayashi: Application of dual-energy K-edge subtraction imaging, *Mater. Trans.*, 51, (2010), 2045.
- 12) M. Kobayashi, H. Toda, A. Takijiri, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi: W-Concentration 3D Mapping in SKH51 Steel by Dual-Energy K-Absorption Edge Subtraction Imaging, *ISIJ Inter.*, 54, (2014), 141.
- 13) H. Toda, H. Oogo, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki, M. Kobayashi: The true origin of ductile fracture in aluminium alloy, *Metal. Mater. Trans. A*, 45, (2014), 765.
- 14) H. Toda, S. Masuda, R. Batres, M. Kobayashi, S. Aoyama, M. Onodera, R. Furusawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki: Statistical assessment of fatigue crack initiation from sub-surface hydrogen micropores in high-quality die-cast aluminum, *Acta Mater.*, 59, (2011), 4990.
- 15) H. Toda, I. Sinclair, J. Y. Buffiere, E. Maire, K. H. Khor, P. Gregson, T. Kobayashi: *Acta Mater.*, 52, (2004), 1305-1317.
- 16) H. Toda, S. Yamamoto, M. Kobayashi, K. Uesugi, H. Zhang: Direct measurement procedure for three-dimensional local crack driving force using synchrotron X-ray microtomography, *Acta Mater.*, 56, (2008), 6027.
- 17) H. Zhang, H. Toda, P. C. Qu, Y. Sakaguchi, M. Kobayashi, K. Uesugi, Y. Suzuki: Three-dimensional fatigue crack growth behavior in an aluminum alloy investigated with in situ high-resolution synchrotron X-ray microtomography, *Acta Mater.*, 57, (2009), 3287.
- 18) 戸田裕之, バトレス ラファエル, 桑水流理, 小林正和, 細川明秀, リバース 4D 材料エンジニアリング: その構想と最近の展開, *軽金属*, 64, (2014), 518-524.
- 19) 桑水流理, 金属材料のイメージベースモデリングと有限要素解析, *軽金属*, 64, (2014), 525-532.

#### 筆者紹介



#### 小林正和

豊橋技術科学大学 機械工学系 准教授  
 日本金属学会, 軽金属学会, 日本鉄鋼協会, 铸造工学会など  
 博士 (工学)  
 放射光 CT データの解析・評価に関する研究に従事



#### 戸田裕之

九州大学 機械工学部門 教授  
 日本金属学会, 軽金属学会, 日本鉄鋼協会, 铸造工学会など  
 博士 (工学)  
 放射光 CT 用いた構造材料の破壊に関する研究に従事



---

## 〈技術レポート〉

# ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術（後編） —PFAチューブ通水液の微量TOCと超微量金属測定—

研究開発本部 鶴見研究所 神原正彰  
研究開発本部 分析解析室 金子美奈子

---

## 1. はじめに

半導体デバイスの微細化に伴って製造装置や設備を構成する各種部材の清浄度の高度化が必要である。例えば、純水や薬液を使用する製造装置の立ち上げにおいて、使用する液中のppb（十億分の1）レベルの汚染物質が低減されないために数週間～数ヶ月もの間、製造装置が生産に寄与できなかつたり、量産時に突発的に発生したわずかな汚染により歩留まりを悪化させたりすることもある。これらの問題を回避するためには、各種構成部材から発生する汚染を低減することが必要であり、ついでには、汚染の実態把握や汚染発生機構を解明できる正確な測定技術が必要になる。

半導体製造において問題となる汚染として、「パーティクル」「微量TOC」「超微量金属」が上げられるが、今回これらの正確な測定方法を成立させ、当社および他社製PFAチューブの汚染の実態把握を実施した。前号では「パーティクル」の測定技術について測定評価系に混入する微小な気泡の影響による誤認カウントを抑制するための測定方法を紹介したが、今回は後編として「微量TOC」「超微量金属」の測定技術について、測定時のコンタミネーションの影響を抑制する工夫などについて紹介する。

## 2. 微量 TOC 測定

半導体プロセスに重大な影響を及ぼす汚染物質として、最初に着目されるのは、前編で紹介し

たパーティクル汚染であるが、微量有機物による汚染の指標であるTOC（Total Organic Carbon：全有機炭素）も、半導体プロセスの歩留まりに影響する重要な水質管理項目の一つとなっている。一般的に超純水中のTOC管理は、超純水製造装置の出口（POD：Point of Delivery）にて行われているが、半導体プロセスの歩留まりに影響するのは、ウェーハに接するプロセスポイント（POP：Point of Process）における水質である。したがって、PODからPOPに超純水や薬液を輸送する間に発生する汚染は、可能な限り低減する必要がある。当社では、半導体製造装置などで用いられる配管部材を上市しているが、前述の背景から、チューブやその加工品などの配管部材から発生するTOCの低減要求は強まっている。

POPにおけるTOC低減のためには、配管材料などからのTOC発生源を特定し、それに対して適切な対策を施す必要がある。しかし、数ある配管部材の中から、TOC発生源を特定することは容易ではない。なぜなら、検出すべきTOC汚染のレベルが数ppbレベルの極低濃度（以降“微量TOC”）であるため、配管部材の一つ一つに対する汚染測定が困難で、TOC発生源の特定に至らないためである。配管部材から発生する微量TOCの測定方法としては、超純水による抽出液の測定が最も一般的であるが、超純水は不純物溶解による水質劣化が極めて容易に起こるため、測定値の変動が起きやすく、高精度の微量TOC測定は容易ではない。そこで、この課題

を解決すべく、微量TOCの測定方法を検討した。

## 2.1 微量 TOC 測定方法

TOC計は、測定原理や測定感度が異なるさまざまな機種が上市されているが、今回の測定では、大手半導体メーカーの水質管理にも採用されている、超純水中の微量TOCを高精度で分析可能な(株)ハック・ウルトラ社製のANATEL A1000XPを使用した。測定に際して、定量精度をはじめとする測定機自身の特性は事前に把握した。測定対象は、市場で流通しているPFAチューブとした。

微量TOC測定において、測定精度を低下させる要因として、超純水を採水した後の経時変化と採水時の不適切な操作、測定環境からのコンタミネーション、測定機器の特性と状態などが挙げられる。これらの要因の影響について解明を行い、微量TOCの高精度測定を成立させた。得られた結果の一部を以下に報告する。

超純水の水質劣化に影響する汚染因子の中でも、雰囲気からの汚染影響が特に大きいことは以前より指摘されている<sup>1, 2)</sup>。当社の検証においても、測定環境の制御は特に重要であることが立証された。雰囲気全有機成分濃度を $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に制御された環境下において、ビーカーを使用した簡易試験を実施した。ビーカーに採水した直後と、5分後でTOC濃度を比較すると、5分後にはTOC濃度が約2ppb上昇した(図1)。また、同環境下において、ビーカーへの採水状態の影響

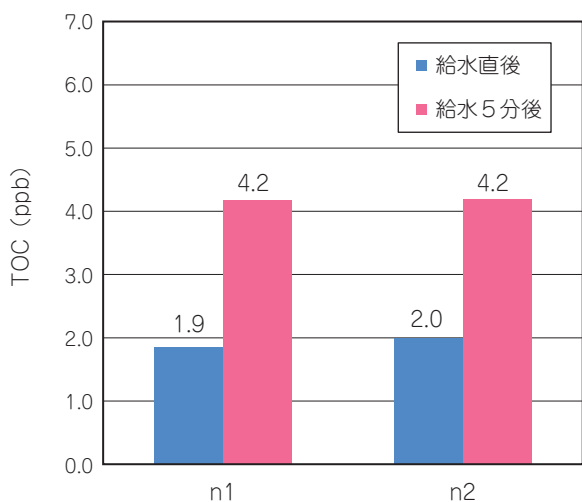


図1 TOC濃度の経時変化

について検証すると、気泡が発生するような採水手段を行った場合もTOC濃度は上昇する(図2)。このように微量TOC測定においては、測定環境の制御に加えて気泡を発生させないなど、些細な測定操作も厳密に規定する必要がある。

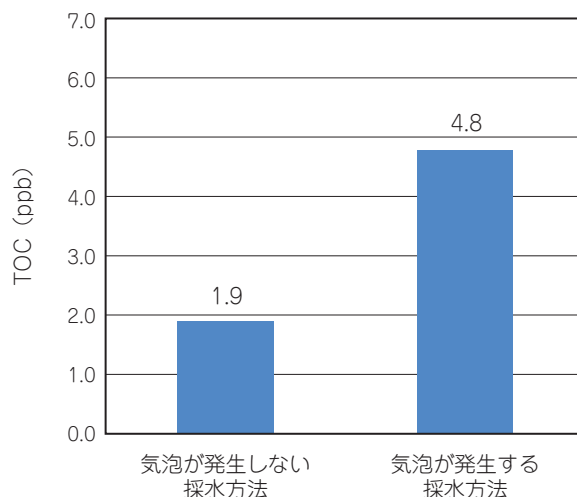


図2 採水方法によるTOC濃度の変動

## 2.2 測定事例

### 2.2.1 測定ブランクの確認

チューブ製品から発生する微量TOCを測定するにあたり、測定手法が外部から汚染影響を受けていないことを予め確認する必要があるため、測定ブランクを確認した。測定ブランクは、清浄が予め確保されたチューブに対して、超純水を給水&封止し、室温で16時間静置した後に生じたTOC濃度の測定で実施した。前項報告のとおり、微量TOC測定では操作次第で測定値の変動が容易に起こるため、定めた厳密な操作を行い、環境からの汚染を防ぐために不活性ガス雰囲気下で測定を実施した。このような手法最適化と環境制御によって、測定ブランクを約2ppbに抑制できた。

### 2.2.2 チューブ製品の微量 TOC 測定

確立した測定方法を用いて、当社製品TOMBO™ No.9003-PFA-HG「ナフロン® PFA-HGチューブ」(以後PFA-HGと略する)をはじめ市場に流通している他社同径PFAチューブ(内径:15.88mm, 外径:19.05mm, 長さ:1m)の微量TOC測定を

実施した。測定は、500mL通水後のチューブに対して行った。(超純水給水&封止→室温16h静置→溶出TOC濃度測定) その結果、PFA-HGは、他社製PFAチューブよりも溶出TOC濃度が低い結果となった(図3)。次に、溶出TOC濃度の減衰挙動を確認するため、同一のサンプルに対し、同一の手順で2回目の測定を実施したところ、PFA-HGの溶出TOC濃度は測定ブランクレベルまで低下した。PFAチューブを半導体製造装置等に使用する場合、汚染の減衰早さは装置の立ち上げ時間短縮に直結するため、溶出TOC濃度は短時間で低下することが望ましい。今回の結果では、PFA-HGは、比較的溶出TOC濃度が低く、さらに短時間で減衰することを示している。

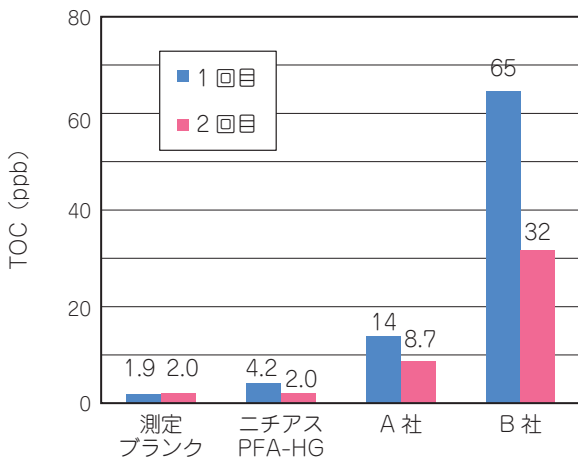


図3 各社PFAチューブのTOC比較

### 2.3 TOC 発生要因

TOC発生原因の予測は多岐に渡るが、その要因の一つとして、樹脂材料への熱負荷の影響が考えられる。PFA材料も同様に、チューブの成形時、チューブの曲げや溶着など二次加工時には加熱工程がある。加熱工程では、樹脂の熱分解を要因とするTOCが発生して内部に残留する可能性があり、結果、加熱加工の条件次第で溶出するTOC濃度に差が生じると考えられる(図4)。

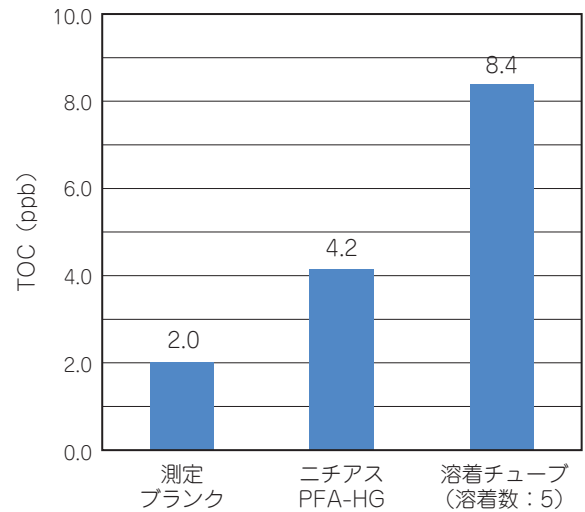


図4 溶着加工によるTOC濃度の変化

### 3. 超微量金属分析

金属汚染はたとえ微量であっても半導体デバイスの電気的特性に悪影響を与えるため、以前からクリーン化要求が高い。当社では、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : 誘導結合プラズマ質量分析法) を用いて、含有量、溶出量、ウェーハ表面および空気中などの金属の分析を高感度・高精度に実施している。

pptレベルの超微量金属分析においては、分析機器の性能もさることながら、分析前処理をいかに汚染なく行うか、という前処理技術が非常に重要である。ここでは、ふっ素樹脂チューブの内面から溶出する金属汚染の分析事例を紹介する。

#### 3.1 分析環境および設備

当社は、ISOクラス1 (0.1 $\mu$ m以上のパーティクルが10個/m<sup>3</sup>以下) のクリーンルームを有し、分析前処理はケミカルフィルタを設置したクリーンドラフトおよびクリーンベンチ内で行っている。超純水、試薬および分析用器具は、清浄管理したものを使用している。ICP-MSはアジレント・テクノロジー(株)製 Agilent7500Sである。

#### 3.2 分析方法

チューブ内面の溶出金属の分析方法は、チューブをセラミックス包丁で切断し、チューブ内部



に溶出液を入れ、両端を封じて、所定の温度および時間放置した後、溶出液を回収し、ICP-MSで測定した。溶出条件は、酸の種類および濃度、温度、時間などの検討を実施し、本分析では、3.6%塩酸、室温、20時間とした。溶出液を入れる際は、気泡が入らないように、操作による汚染の影響がないように、細心の注意をはらっている。内径2mmのチューブから分析が可能であり、チューブの長さは、通常、内表面積が100cm<sup>2</sup>になるように合わせた。また、溶出後の試料に新しい溶出液を入れ、同様の操作を繰り返す分析も実施している。測定元素はSEMI F57-0312に準拠した。定量は3.6%塩酸組成で検量線を作製し、標準液は米国SPEX社製XSTC-22を希釈し1~1000pptに調製した。

### 3.3 定量精度の確認

PFA-HGをあらかじめ酸洗浄したものをブランクチューブとし（内径：6.35mm，外径：9.52mm，長さ：約50cm，内表面積：約100cm<sup>2</sup>，溶出液量：約16g），同一チューブ（n=2）を繰り返し3回溶出した。その結果、いずれの元素も定量下限以下（<10ppt，<2pg/cm<sup>2</sup>）であり、

繰り返し溶出しても前処理などの汚染はみられず、高精度な分析であることが確認された。

### 3.4 各社 PFA チューブの内面溶出金属の測定

PFA-HG（内径：6.35mm，外径：9.52mm，長さ：約50cm）と他社同径PFAチューブについて、内面の溶出金属の分析を実施した。繰り返し4回溶出を行い10日間（1日×3回+7日，溶出液は毎回入れ替えた）の減衰挙動を確認した結果を図5に示す。溶出1回目（1日）より、総溶出量はPFA-HG<B社<<A社であった。溶出2回目以降、PFA-HGとA社はCrなどを含め、いずれの元素も定量下限以下となった。一方、B社はFe，Niなどが検出された。チューブの表面汚染であれば、速やかに減衰するが、チューブに内在した汚染は溶出され続けるため、内在する汚染を制御することが重要と考えられる。

### 3.5 二次加工品の汚染測定

チューブの曲げや溶着などの二次加工品は、加工工程による金属汚染が懸念される。そこで、溶着チューブ（内径：15.88mm，外径：19.05mm，長さ：約40cm，内表面積：約200cm<sup>2</sup>，溶出液量：約80g）について、チューブ内面の溶出金属の分

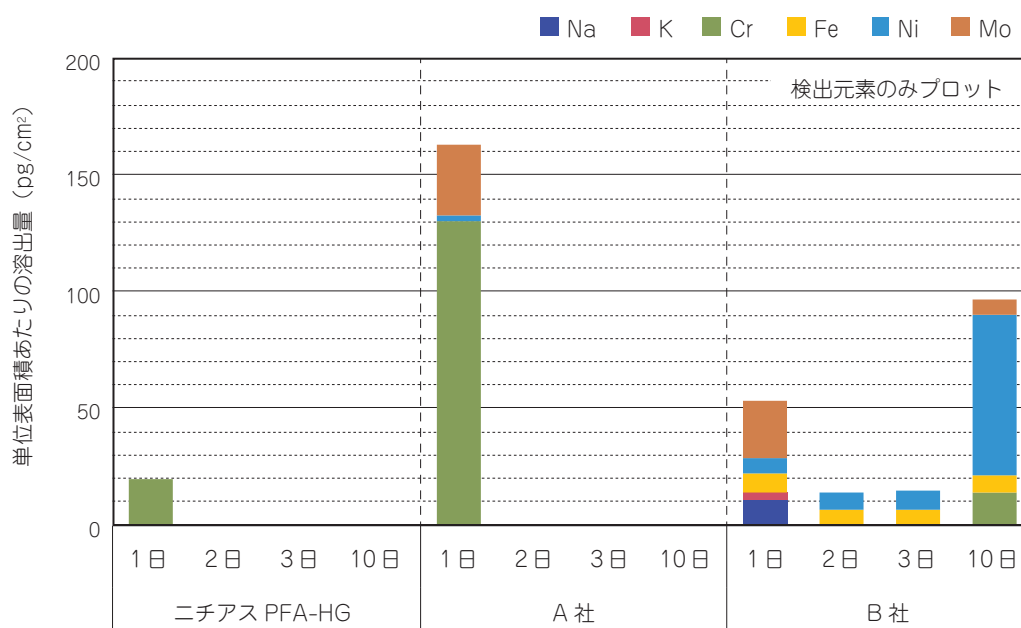


図5 各社PFAチューブ内面の溶出金属の分析

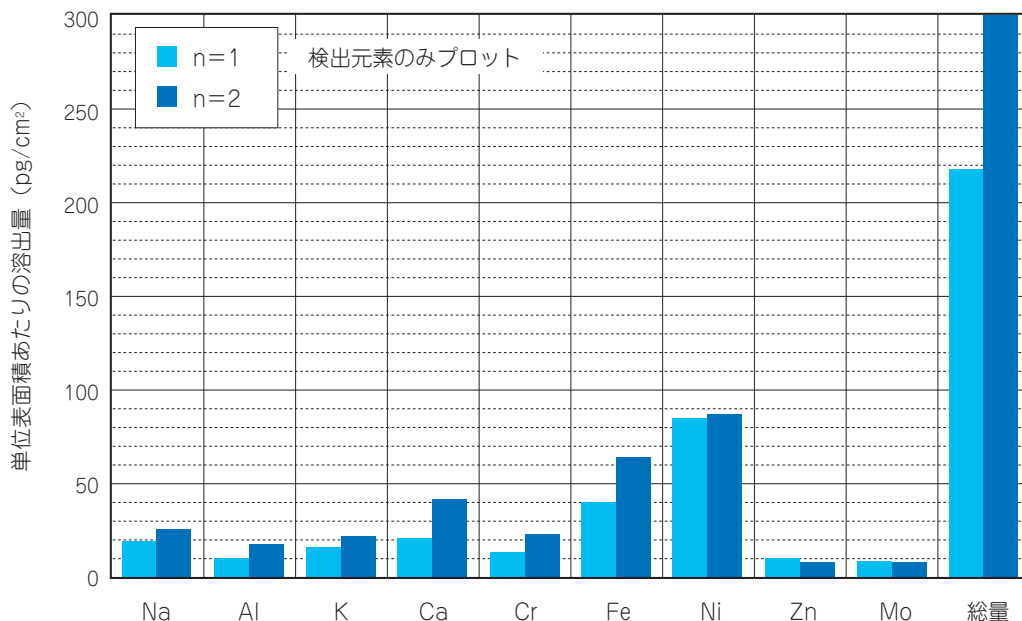


図6 溶着チューブ内面の溶出金属の分析

析を実施した結果を図6に示す。総溶出量は200～300pg/cm<sup>2</sup>であり、Fe、Niなどが多く、加工による影響が確認された。

#### 4. おわりに

主要汚染源とされる「パーティクル」「微量TOC」「超微量金属」に対する当社のクリーン化技術を紹介させていただいた。これらの微量汚染の測定には、「与圧による気泡のサイズの縮小」(パーティクル)、「測定環境の制御」(TOC)、「前処理方法の厳密な規定」(金属)といった、測定時のコンタミネーションを抑制する工夫が必要であるが、今後もクリーン化要求の高まりに伴い、さらなる高度化が必要になると予想される。

製品のクリーン性を確保するためには、材料選定から始まり、製造環境からの汚染制御、製造条件の確立、製品の検査、保管・輸送に關してまで、細心の注意を払うことが必要である。チューブを始め、ふっ素樹脂製品のさらなるクリーン化を達成するため、基礎特性研究や製造方法の最適化を進め、その成果は鋭意、量産製

品を介して市場に導入できる様、研究開発を続けていく所存である。

#### 〈謝辞〉

材料メーカーである当社が高度なクリーン化技術を研究開発するにあたり、各方面より多くのご支援をいただいた。特に前編で紹介したパーティクルの測定に関しては東北大学 未来科学技術共同研究センターの皆さまに一からご指導いただき、感謝の念に尽きる。この場を借りて御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 黒木祥文. Chromatography, 2012, 33, 75-83
- 2) 黒木祥文. 分析化学, 2010, 59, No.2, 85-93

\*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

\*「ナフロン」はニチアス(株)の登録商標です。

\*本稿の測定値は参考値であり、保証値ではありません。

\*本稿はクリーンテクノロジー誌2014年11月号に掲載された内容に一部加筆したものです。

## 筆者紹介



### 神原正彰

研究開発本部 鶴見研究所  
各種フィルター製品の開発を経て現在  
クリーン化技術の研究に従事



### 金子美奈子

研究開発本部 分析解析室  
クリーン化分析評価技術の開発に従事



## ナフロン® PFA-HGチューブ TOMBO™ No.9003-PFA-HG

ナフロン PFA-HG チューブは、溶出ふっ素イオンの少ない NEW PFA 化された原料を用い、かつ PFA の高次構造（球晶の微小化）をコントロールすることにより、チューブ内面の平滑化を可能にした PFA チューブです。ウルトラクリーン化を要求される半導体・液晶産業分野での用途に最適です。

### 特長

従来のPFAチューブの性能に加え、以下の特長があります。

チューブ内表面は  
平滑 ( $R_t=0.2\ \mu\text{m}$ ) です。

- パーティクルや薬液の滞留低減
- クリーンアップ(洗浄時間)の低減
- チューブ内の表面積減少による薬液浸透量の低減
- 透明性の向上
- 絶縁耐力の向上

NEW PFA化された  
原料を使用しています。

- 溶出ふっ素イオンの低減
- 応力環境下での耐ストレスクラック性向上 (ex.硫酸過水、発煙硫酸)



## 〈紹介〉

## ニチアスの知的財産活動

研究開発本部 知的財産室

## 1. はじめに

知的財産とは、特許、商標などをいい、その権利（知的財産権）は法的に認められた独占権です。知的財産権に絡む訴訟がニュースなどでも頻繁に報道されるようになり、社会の関心もますます高くなってきています。弊社においても、知的財産権は事業活動を行うにあたって非常に重要なものと位置づけており、日々の事業運営に取り込んだ活動を展開しています。本稿では、弊社の知的財産活動について紹介します。

## 2. 信頼の証としての「トンボ」マーク

弊社は明治29年の会社設立当初より、製品開発により生まれた技術の特許出願により権利化する活動や（表1）、製品に使用するマークについて、マークが持つ機能（品質保証機能、出所表示機能、自他商品識別機能）を大切に守りブランドとして育ててきました。

弊社のブランドシンボルは「トンボ」です。トンボのマークは大正12年にはじめて商標として登録され、以来数度の変更を経て「断つ・保つ」の技術の象徴として育んできました（図1）。

表1 設立から戦前までの特許、実用新案の出願状況

時期	特許	実用新案
明治	4	5
大正	7	9
～昭和15年	7	23

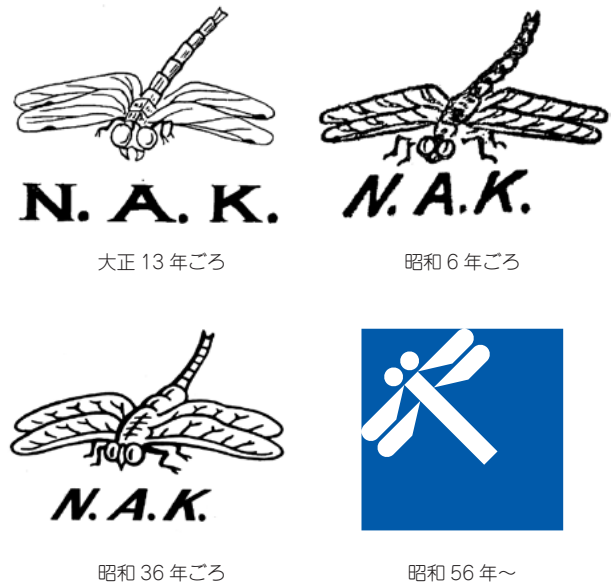


図1 商標の変遷

トンボの由来については、残念ながら今となってははっきりとしたことはわかっていませんが、トンボが奈良時代に「あきず」（平安時代以降は「あきつ」ともいわれた）といい、一方で、わが国日本国は「あきずしま」（秋洲島，秋津島など）と表現されており、トンボがわが国日本を意味したということ、またトンボは雄略天皇が狩をされたとき、天皇の腕にかみついた「虻」（あぶ）を「蜻蛉」（あきづ）が捕まえて食べたことから「勝虫」として勝利の証、縁起の良いものともされ、これらがあわさって商標となったといわれています。

現在のデザインは「未来を見つめ、来る未来へと続く弊社の将来をうらなうもの」として、1981年（昭和56年）に制定されました。

このように弊社とともに羽ばたき、時代とともに歩んできたトンボマークは、お客さまに信頼されるブランドとして定着してまいりました。

万が一トンボマークを模倣した粗悪品が市場に流通した場合、とりもなおさずお客さまに被害が及ぶことになるため、弊社では、お客さまに安心して製品をお使いいただけるように日本国内のみならず、世界各国でトンボのマークの保護に力を入れています。

### 3. ニチアスの知的財産活動

#### 3.1 知的財産室の概要

弊社には、ブランドの維持、新規開発製品の特許出願など知的財産活動を推進する組織として知的財産室が設置されています。当室は、研究開発本部に属しており、研究開発と知的財産活動の円滑な連携を図っています。

また、弊社は5つの事業本部を擁しますが、室員は各事業本部担当制を取っており、一人の室員が担当事業本部の特許調査から出願、管理まで知的財産に関する全ての業務を担当しています。これにより、各事業本部の技術に精通し、また事業に深く入り込んだ密度の濃い活動を行える組織体制となっています。さらに、個々の室員は商標、特許、契約といった専門領域に精通しており、複雑な案件に対しては、各専門領域を持ったものどうしで連携し対応することで課題解決を図る体制も組まれています。

#### 3.2 事業化を意識した研究開発と知的財産活動の連携

当室は研究開発のテーマ設定時よりプロジェクトに参画し、開発当事者のみならず、当室のエキスパートによる調査分析結果をふまえて開発に障害となる出願、特許権を確認することで、無駄のない効率的な研究開発を支援しています。

また基本技術の権利化後も改良、応用技術で他に権利化されてしまうと事業の実施が阻害されてしまう恐れがあるため、各テーマの進捗に

応じて特許調査を行い、その結果を開発担当者と共に技術の差別化を図っています。これにより、テーマの進捗に応じて基本技術、改良技術、応用技術、事業化に必要な権利を時系列的に特許群として形成しています。

#### 3.3 事業戦略に沿った知的財産活動の推進

弊社が扱う事業は多岐にわたり、かつその品数も多いため競合他社も多数存在します。

そのような中、当室では競合他社の製品との差別化を図るとともに、自社製品技術を保護するために、関連技術の動向変化、関連製品のトレンドなどを把握し、特許出願の内容、特許権の権利範囲についてそれらの情報を踏まえて各事業本部と協議して絶えず見直しを行う場を定期的に設けています。

加えてその場に研究開発部門も交えて一緒に協議することで事業戦略に沿った開発活動の推進、見直しを行い、その結果を特許出願、権利範囲に迅速に反映させています。

以上のような研究開発、製品開発に密接に関与した当室の知的財産活動は、他社と差別化された技術を生み出すための環境を作り、市場価値の高い製品を作り出す源になっています。

このような活動は、お客さまに満足いただける製品をお届けすることにつながるものと考えています。

#### 3.4 弊社権利に対する侵害への対応

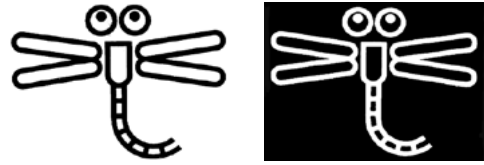
弊社は前述のように創業以来知的財産に関して関心をもち、その意味を大切にしてきました。そのため、事業活動を行うにあたり他社の特許権を尊重し、権利侵害のないよう慎重に行動しています。

それと同時に弊社の権利を侵害するものに対してはその侵害を排除するため厳正な対応を行っています。たとえばトンボマークの模倣から生じる製品の信用毀損の防止や、弊社製品の模倣品（ニセモノ、コピー品）排除のため、時には自社保有の高度な分析技術を駆使して詳細な成分分析を行うなどし、正確な証拠をもとに権利侵害に対応しています。

#### 4. おわりに

グローバル化の進展などにより企業にとって知的財産権が今後ますます重要なものになっていくことは明かです。企業の知的財産活動は、その性質上自社の権利保護が中心となりますが、われわれ知的財産室はブランドの維持、お客さまのご要望に応じた円滑な製品開発の支援といった、お客さまの利益も意識した活動を行い、安心、安全な製品を送り届けられるように活動していく所存です。これからも「勝虫」であるトンボブランドをご愛顧いただけますようお願いいたします。

#### 幻のトンボマーク？



昭和52年に商標登録されましたが使用された記録がありません。現在のマークへの過渡期のデザインともいえるでしょう。

ガスケットのお悩みは  
これで解決します!

**ガスケット NAVI**

※特許出願済

#### 推奨ガスケット検索

流体・温度・圧力を入力すると使用可能なガスケットをすぐに検索できます。

#### 相当品検索

他社メーカーの製品番号から、ニチアスの相当品を検索することができます。



※一部の機種では、本サービスをご利用いただけない場合があります。  
※「ガスケットナビ」はニチアス株の登録商標です。

**ニチアス**



## トピックス

## 分析講演「40th JAIセミナー」

2014年11月21日, 12月5日

JAIセミナー（日本分析工業株式会社主催）は、1986年より毎年開催されている高分子関係の由緒あるセミナーです。高分子合成から分析まで幅広い領域にわたって、大学や公的機関、企業など第一線の方々が講演されてきました。この度、「『断つ・保つ』製品における熱分解およびアウトガス分析の活用」と題して弊社が講演しましたのでご紹介します。

セミナーは、11月21日に東京の大手町サンスカイルーム（朝日生命大手町ビル）、12月5日に大阪のブリーゼプラザにて開催されました。参加者は、主に高分子関係の企業内分析者、公的機関および大学関係者で、東京が約100名、大阪が約40名の方々に参加いただきました。

講演内容はガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）を応用した下記5件で、両日とも同一です。

- 1) オイル中微量溶出成分の分析
- 2) TMSの吸着状態分析
- 3) ゴムパッキンの劣化解析
- 4) アウトガス分析メニュー
- 5) 断熱材材料のアウトガス分析

1) では、特に、粘性のある高沸点オイル中に溶出したppmレベルの微量添加剤の定量に対して、通常は高分子の構造解析に用いる熱分解GC/MSを適用した、その斬新な発想と対象を拡げた応用について高い関心が寄せられ、熱心な質問がありました。内容は技術時報(2014/2号)で紹介しています。製品や材料の複雑化に伴い、微量有機成分の分析がますます重要かつ困難になり、多くの高分子関係者が苦心している様子がうかがえました。

2) では、吸着剤中のTMSの高分子化について、多段熱分解GC/MSで分析した事例をお話しました。

3) では、FT-IRやNMRで実施されることの多いゴムの劣化解析に熱分解GC/MSを活用し、新たな知見として加硫構造と劣化の関係を考察しました。このような解析事例は少ないため、興味を持たれた方が多く、ゴム種や具体的な分析条件について質問が寄せられました。

4) および5) では、断熱材メーカーである弊社にとっては必要不可欠な技術である、高温加熱時の発生ガス分析について、事例を挙げて詳細に解説しました。内容は技術時報(2012/3号)でも一部紹介しています。主催者の話では、高温加熱は非常にニーズが高く、目下トレンドであるとのこと。特に東京会場で強い関心が寄せられ、適用試料や分析上の工夫など活発な質問がありました。

講演全体を通して、「断つ・保つ」の技術を軸とした多岐にわたる分析事例に、参加者の皆さまから興味深く参考になったとのご感想を多数いただきました。

今後も、より一層の技術力向上を図り、対外的にご紹介できるような深掘した分析を通じて製品開発に貢献していく所存です。

[研究開発本部 分析解析室 笠間厚子]



大阪会場の様子

## 社外発表

## 雑誌掲載

題 目	著 者	掲載誌名	通巻号
空気の断熱性能を上回る超低熱伝導断熱材	福代壮二郎	配管技術	第56巻13号(2014)
進化する断熱技術	大村高弘, 伊藤泰男	省エネルギー	第66巻 7号(2014)
断熱材の熱伝導率推定式と伝熱成分解析方法	大村高弘	セラミックス	第49巻 8号(2014)
ふっ素樹脂加工製品におけるクリーン化技術	石川俊, 神原正彰, 金子美奈子	クリーンテクノロジー	第24巻11号(2014)

## 講 演

講演題目	発表者	講演場所	日 時
ベスト塗布したPTFE系ガスケットのフランジ締結体のボルト軸力、シール性に関する効果	小高康二郎	日本機械学会 山梨講演会2014	2014/10/18
真空断熱材の熱伝導率測定方法に関する研究	大村高弘	日本機械学会 山梨講演会2014	2014/10/18
「断つ・保つ」製品における熱分解およびアウトガス分析の活用	笠間厚子	40th JAIセミナー/日本分析工業(株)	2014/11/21, 12/5
ナノ多孔質断熱材の高耐熱化	福代壮二郎	第35回 日本熱物性シンポジウム	2014/11/22
真空断熱材の芯材に対する熱伝導率推定方法	大村高弘	第35回 日本熱物性シンポジウム	2014/11/22

## 展示会情報

展示会名
MEDTEC Japan 2015
日 時
2015年4月22日(水)～2015年4月24日(金) (10時～17時)
場 所
東京ビッグサイト 東4・5・6ホール
展示内容
医療機器部品向けに需要が急増しているふっ素樹脂製品を中心とした弊社製品を展示します。主な出展はふっ素樹脂製チューブ（PTFE マルチルーメンチューブ、多孔質PTFEチューブ、FEP収縮チューブなど）、及びふっ素樹脂射出成形品や摺動材（エクセライド）です。また、ふっ素樹脂射出成形品の流動解析技術についても映像による紹介をします。

展示会名
第19回 機械要素技術展
日 時
2015年6月24日(水)～2015年6月26日(金) (10時～18時)
場 所
東京ビッグサイト 東1～6ホール 西3・4ホール
展示内容
配管フェアにて、シール材、耐火断熱材を中心とした弊社製品を展示します。主な出展は、ジョイントシート、充填剤入りPTFEガスケット、ボルテックスガスケットなどの主力シール材に加え、エネサーモなどの耐火断熱分野の製品です。また、ガスケットNAVIやガスケット工房といった弊社のサービスも紹介します。

# ニチアス株式会社

<http://www.nichias.co.jp/>

## 【東日本地区】

札幌支店	TEL (011) 261-3506
苫小牧営業所	TEL (0144) 38-7550
仙台支店	TEL (022) 374-7141
福島営業所	TEL (0246) 38-6173
日立営業所	TEL (0294) 22-4321
鹿島支店	TEL (0479) 46-1313
宇都宮営業所	TEL (028) 610-2820
前橋営業所	TEL (027) 224-3809
千葉支店	TEL (0436) 21-6341
東京支社	TEL (03) 4413-1191
横浜支店	TEL (045) 508-2531
新潟営業所	TEL (025) 247-7710
山梨営業所	TEL (055) 260-6780

## 【中部地区】

富山営業所	TEL (076) 424-2688
若狭支店	TEL (0770) 24-2474
静岡支店	TEL (054) 283-7321
浜松営業所	TEL (053) 450-2200
名古屋支社	TEL (052) 611-9200
豊田支店	TEL (0565) 28-0519
四日市支店	TEL (059) 347-6230

## 【西日本地区】

京滋支店	TEL (0749) 26-0618
大阪支社	TEL (06) 6252-1371
堺営業所	TEL (072) 225-5801
姫路支店	TEL (0792) 89-3241
岡山支店	TEL (086) 424-8011
広島支店	TEL (082) 506-2202
宇部営業所	TEL (0836) 21-0111
徳山支店	TEL (0834) 31-4411
四国営業所	TEL (0897) 34-6111
北九州営業所	TEL (093) 621-8820
九州支社	TEL (092) 739-3639
長崎支店	TEL (095) 801-8722
熊本支店	TEL (096) 292-4035
大分営業所	TEL (097) 551-0237
鹿児島営業所	TEL (099) 257-8769

## 本社 〒104-8555 東京都中央区八丁堀1-6-1

・基幹産業事業本部	TEL (03) 4413-1121
工事業業部	TEL (03) 4413-1124
基幹製品事業部	TEL (03) 4413-1123
プラント営業部	TEL (03) 4413-1126
・工業製品事業本部	TEL (03) 4413-1131
海外営業部	TEL (03) 4413-1132
・高機能製品事業本部	TEL (03) 4413-1141
・自動車部品事業本部	TEL (03) 4413-1151
海外営業課	TEL (03) 4413-1155
・建材事業本部	TEL (03) 4413-1161

## 研究所

・浜松 ・鶴見

## 工場

・鶴見 ・王寺 ・羽島 ・袋井 ・結城

## 海外拠点

・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・ベトナム  
・タイ ・中国 ・インド ・カタール ・チェコ ・メキシコ