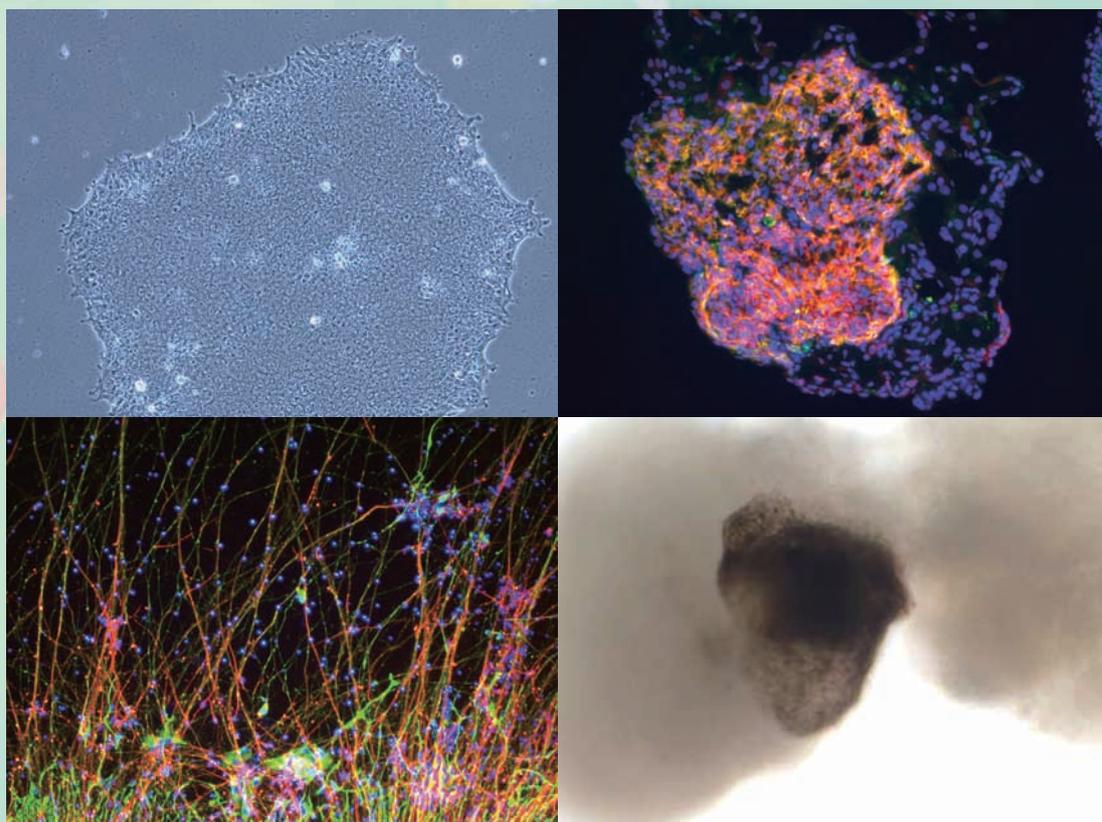


# 住友化学

2010-I 技術誌



ヒトES細胞と分化誘導された各種組織細胞

# 住友化学

## 目次

2010-I

### 随 想

#### 人の性

住友化学株式会社 常務執行役員 上村 美農 ..... 2

### 総説・解説

自動車用ポリプロピレン複合材料 ..... 4

次世代有機太陽電池の開発 ..... 18

金属ナノ粒子の多重光散乱シミュレーション ..... 28

光ファイバーAE(アコースティックエミッション)を使った  
保温材下腐食の検査技術 ..... 36

### 製品紹介

新規種子処理用殺虫剤 NipsIt INSIDE™ ..... 47

アブラムシの天敵昆虫 チャバラ® ..... 47

LED 導光板照明器具 スミルック ..... 48

イオン液体 ILシリーズ ..... 48

医療機器 センチプローブ® ..... 49

リチウムイオン二次電池用バインダー ALシリーズ ..... 49

### トピックス

ラービグ計画の竣工式を実施 ..... 50

ナノインプリント用メタクリル樹脂成形材料 スミベックス®MH-Rを開発 ..... 51

チタン酸アルミニウム製DPFを開発 ..... 51

住化ファームを設立 ..... 52

リチウムイオン二次電池用部材事業を強化・拡大 ..... 52

SPring-8に高分子専用実験施設が完成 ..... 53

サウジアラビアの研究大学院プログラムに参加 ..... 53

展示会などへの出展 ..... 54

### 工場・研究所紹介

有機合成研究所 ..... 56

生物環境科学研究所 ..... 57

### 外部表彰受賞紹介

日本化学会 第58回化学技術賞 ..... 58

平成21年度 触媒学会学会賞(技術部門) ..... 58

日本高圧力技術協会 平成20年度 科学技術振興賞 ..... 59

軽金属学会 第32回高橋記念賞 ..... 59

2009年度 日本毒性病理学会 最優秀論文賞 ..... 60

第22回 日本動物実験代替法学会総会・学術大会 優秀演題賞 ..... 60

### 外部発表紹介

..... 61



# 住友化学 抄録

## ■自動車用ポリプロピレン複合材料

森富 悟、渡辺 毅、神崎 進…………… 4~17

自動車部品の軽量化・コスト低減が求められており、エンジニアリングプラスチック、金属等の材料からポリプロピレン (PP) 系材料への代替が進んできている。この目的のためにPPと他の成分とを複合したPP複合材料の開発が精力的に行われている。本稿では、PP複合材に関するコンパウンド技術、機械的物性改良技術、機能性付与技術について概説する。また、射出成形時に生じる種々の不良現象およびその解決方法について解説する。さらに、近年特に注目されてきている環境負荷低減技術について述べる。

## ■次世代有機太陽電池の開発

三宅 邦仁、上谷 保則、清家 崇広、加藤 岳仁  
大家 健一郎、吉村 研、大西 敏博…………… 18~27

次世代太陽電池として注目される有機薄膜太陽電池 (OPV) の概要、利点や、住友化学(株)での開発状況、および、世界的な開発動向について報告する。住友化学(株)は、高分子有機EL等の共役系高分子を使った有機エレクトロニクス部材の開発に注力しており、その技術を活用してOPVを開発中で、既に効率6.5%の世界最高レベルを達成している。更なる高効率化の鍵を握る長波長吸収材料開発にも成功しており、確立したモルフォロジー制御技術を元に、早期の効率10%達成と実用化を目指している。

## ■金属ナノ粒子の多重光散乱シミュレーション

バナジュー シヤツシティー、中塚 木代春…………… 28~35

高機能拡散板、アンチグレアフィルム、高色濃度・高コントラストカラーフィルタ、超高性能偏光フィルムなどの光学特性の解析に当たってはナノ粒子またはナノ構造による光の多重散乱現象の理解が不可欠である。ここでは、光の多重散乱をスカラー・ラディエイティブトランスファー法 (SRTE) によって、任意形状の誘電体または金属粒子がランダムに分散した層状体の反射率および透過率を求める方法について説明する。入射光は平行光、拡散光またはこれらの混合したものであって良い。層状体は分割して粒子のクラスタとして、3次元FDTD法により、散乱断面積、減衰断面積および位相関数を求めた。金属粒子の場合には1次のドゥルーデモデルを使った3次元再帰的コンボリューションFDTDを用いた。このときFDTD法では散乱光分布の遠方解を求めるのは困難であるから、レイレーゾンマーフェルトの回折積分により遠方解に変換した。

## ■光ファイバーAE (アコースティックエミッション) を使った保温材下腐食の検査技術

多田 豊和、末次 秀彦、森 久和…………… 36~46

保温材下腐食 (CUI) は、長年稼動している化学プラントにおいて近年特に深刻化してきている劣化現象の一つであり、保温材の取り外し作業を必要とせず、かつ防爆要求の多いプラント設備に対応したCUI検査技術の開発が強く求められている。そこで、光ファイバドップラーセンサが元々防爆性能を有していることに着目し、新しいCUI検査技術の開発を試みた。本検査技術の開発状況について解説する。

### 表紙写真「ヒトES細胞と分化誘導された各種組織細胞」について

ES細胞は、様々な条件で培養することで、体を構成する種々の細胞へと分化 (細胞が形態的・機能的に変化し、皮膚や内臓など固有の働きを持った細胞になること) させることができます。当社は文部科学大臣の確認を経てヒトES細胞を使用している日本で数少ない企業であり、生物環境科学研究所 (本誌p57参照) において、化学物質のヒトへの影響評価の精緻化、実験動物の使用削減 (安全性評価の *in vitro* 化) などを目指し、ヒトES細胞を活用した安全性基盤研究を行っています。

#### <各写真について>

1	2
3	4

- 1: 未分化なヒトES細胞のコロニーの位相差像 (分化させる前のES細胞)
- 2: 分化誘導した拍動する心筋細胞塊の凍結切片免疫染色像 (橙色部分が心筋細胞群)
- 3: 分化誘導した神経細胞の免疫染色像 (細長い筋のように見えるものが神経細胞から伸びている神経突起)
- 4: 神経分化誘導時に生じた網膜色素上皮細胞の位相差像 (中央の黒い細胞群がヒトの眼の黒い部分にあたる)

# 人の性

住友化学株式会社  
常務執行役員  
**上村 美農**

Mino UEMURA



一昨年米国の住宅バブルがはじけたが、世界最初のバブルは1634年のオランダでのチューリップバブルと言われている。チューリップが異常に高い値段で取引され、それに強欲な投機家加わり、結果暴落に至った。日本でも1980年代に住宅バブルが起こった。人々は住宅がどんどん値上がりするのを見て、又、土地は値下がりしないと言う神話を信じて多くの人が住宅購入に走った。その結果、資産インフレスパイラルが起こり、益々値が上がり、今買わないと損をする、今買わないとずっと買えないのではと焦燥感に駆られ、年収の何倍もの住宅に手を出した。購入した人には借り入れ金額が大きいという心配が有ったが、返済に支障が出れば売却すればよいとか、将来のインフレを期待する等楽観的に考え

た人が多くいた。このような状態が続くはずはなく、1990年バブルがはじけ、多くの人が損害をこうむり、莫大な不良債権を発生させ、いまだに失われた10年といや20年と言われるほど日本経済に多大な影響を及ぼした。

米国住宅バブルの元凶はサブプライムローンであった。サブプライムローンは初期には金利のみ返済すればよく、元本は何年か後からの支払いとなる。この様に借り易くする仕組みが作られ、多くの貪欲な人達が住宅購入に走った。ローンを借りた多くの人達は将来住宅が値上がりした時に転売すれば良いとか、又は住宅ころがしをして儲けようと言う考えでいた。お金を貸したほうもインフレにでもならない限り、支払いが出来なくなる可能性が高い事は十分判っていた。自分たちがリスクを背負わないように、他の金融商品と一緒にする事によりあたかも優良金融商品のごとく見せ、転売する仕組みを作り、そのリスクは世界中にばら撒かれた。

米国住宅価格は2006年には低下し始め、2007年初めには大きな問題となると言われていた。そして日本の住宅バブルの事例があったにも拘らず、又、バブルがはじけるまでに対策を採る時間が十分に有ったにも拘らず、多くの人は対策を取らなかった。リーマンブラザーズのように優秀な多くの社員を抱え、金融関係のトップである会社ですら、対応を取らなかったのは将来を常に楽観的に見てしまう人の性に寄るのではないかと思う。住宅を購入した人も、購入の為にローンを貸した人も、金利の良い見せ掛けの優良金融債権で儲けようとした人達も皆人の性、欲故に損失を被ったのであろう。

現時点でも似た様々なリスクが我々の周囲にあると思うが対応を取っている人がどれだけいるのであろうか。

今世界では温暖化が大問題となっているが、もっと大きな問題は人口増によってもたらされる問題であると思う。世界の人口は2050年には90億人となると言われている。西暦元年に1億人、1900年に20億人、20世紀のわずか100年の間に40億人も増加し60億人となった。そしてこの40年間に30億人増加すると予想されている。20世紀の40億人の増加に対しては地球にはまだ人口増を受け入れるだけの容量があった。今後わずか40年という短期間で30億人の増加は20世紀の増加とは意味合いが全く異なると予想される。地球に更に30億人を受け入れる余裕が残されているとは思えないし、其の対策を取るには余りに短い。更に今後、BRICs等において毎年1億人の中間所得層（5,000～35,000US\$/年）が増加すると言われている。これ等の人々はエネルギー・物質・食料等を多量に消費する層に変わる。

従って、今後の大きな問題は水不足、食糧不足であり、資源枯渇である。例えば地球には1兆5000億トンの採掘可能炭素資源があると言われているが、年間100億トン採掘すればわずか150年でなくなってしまう。昔から石油枯渇まで後40年と言われているのに今でも40年で以前と変わっていないではないか、今後技術レベルが上がり更に採掘が出来るとか楽観的に考えている人が多い。しかし資源が有限である事は事実である。この事は誰もが判っているが、各国は自国の経済の発展を犠牲にしてまでこれらの対策を採ろうとはしない。人の性ゆえに実際に大きな問題となって自分に影響が及ぶまで対策を採らない可能性が高

い。しかしこの問題は人の性では済まされない問題であると思う。判っているが止める事が出来ないで済まされない問題である。住宅バブルとは全く違う大きな問題である。私は解決策の一番の方法は人口増を抑制する事であると思う。そしてその事が結果として温暖化対策にも効果がある事になる。

今後起こるこれら問題の顕在化を先送りする為には科学の大幅急速な進歩が必要である。水精製・リサイクル技術、省エネ技術、食糧生産性向上の為の各種技術（遺伝子組み換え、農薬等々）等多くの技術の開発が必要である。我々住友化学(株)の総合力（ハイブリッドケミストリー）は大いに貢献できると思うし、貢献しなければならない。

研究者の皆さんもご自身の研究を通して貢献されている。しかし私は研究者の皆さんが研究者の性を発揮して、更に自分のアングラテーマを持って頂きたい。出来る事ならこれら問題の解決の一助となるテーマを選ぶ事を期待したい。そして其の事が将来の住友化学(株)の業績に貢献する事は間違いない。研究もスピードが非常に大切であり、その為にはどうすれば良いか常に考えながら研究に打ち込んで欲しい。広い観点から攻め、先輩上司を活用し、社外の研究者と連携する事も必要であろう。又、開発段階により研究の考え方、やり方を替えていかねばならない。自分のやっているテーマには愛着があり人の性として完成させたいであろう。しかし場合によっては人の性を抑制しテーマを捨てる勇気も持って欲しい。

最後に一言、私は楽観論者である事を付け加えさせていただきます。

# 自動車用ポリプロピレン複合材料

住友化学(株)

石油化学品研究所

森 富 悟  
渡 辺 毅  
神 崎 進

## Polypropylene Compounds for Automotive Applications

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Satoru MORITOMI

Tsuyoshi WATANABE

Susumu KANZAKI

Engineering plastics and metals have been extensively replaced by polypropylene (PP) based materials in automotive parts in order to achieve weight reductions and cost savings. To accomplish this, PP compounds which are made from PP and other components are under intense investigation. In this paper, we review the progress of research into compounding technology, improvement of mechanical properties and functionalization. Some problems and solutions for injection molding are also summarized. Furthermore, material developments for environmental load reduction are shown.

### はじめに

ポリプロピレン (PP) は、機械的性質、成形性等に優れ、かつ、低コストであるため、自動車に使用されるプラスチック材料の半分以上を占めている。PP材料は、バンパー、インスツルメンタルパネル、ドアトリムをはじめとする様々な部品に適用されており、各部品の要求性能に応じて、様々な材料と複合化することにより、種々の性能を有するグレードが開発されている。2007年現在、全世界のPP消費量約4550万tの

8%の375万tが、また、国内のPP消費量294万tの約23%の69万tが自動車用途に使用されている<sup>1)</sup>。近年では、PP材料の環境適合性も着目されており、今後もその使用量は増大すると考えられる。

一般的な自動車用PP材料の構成の一例をFig. 1に示す。ホモPPとエチレンプロピレン共重合体 (EP共重合体) からなるインパクトPPにエチレン系エラストマー等の耐衝撃改良剤、タルク等の強化用フィラーが添加され、剛性、耐衝撃性が改良される。

自動車用PP材料のこれまでの発展は、そのベースと

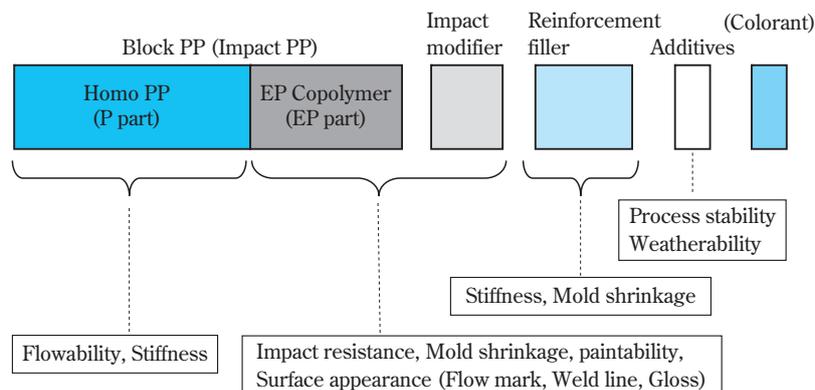


Fig. 1 Component of PP compound for automotive application

なるPP樹脂の高性能化と複合化技術の進歩によって支えられてきた。前者に関しては、触媒の改良、重合プロセスの改良によるポリマーの一次構造制御、高次構造制御などが精力的、永続的に行われてきた。後者に関しては、エラストマーの高性能化、分散性改良、あるいは、無機フィラーの粒子径制御、分散性制御、界面制御等が行われてきた。

現在工業的に用いられている触媒は、主に固体Mg-Ti型触媒、いわゆるZiegler-Natta (ZN) 触媒である。1953年、54年のZN触媒の発見以来、その高性能化が継続的に図られ、重合活性、立体規則性、重合ポリマー粒子のモルフォロジーの改良などにより、重合プロセスの簡略化、PP樹脂の高性能化に大きく寄与してきた (Fig. 2)。当初からPP重合触媒の開発は、重合活性と立体規則性の2点を中心に行われてきたが、それらの水準がかなり究極に近づいてきている。近年では、分子量 (分布) や共重合性の制御などを旨とした触媒開発が行われてきている。

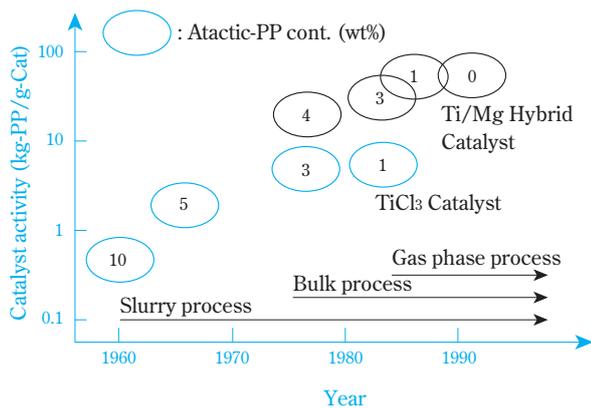


Fig. 2 Development history of Ziegler-Natta catalyst and polymerization process for PP

PP樹脂製造プロセスに関しては、ZN触媒の高性能化、高規則性化に伴い、触媒残渣除去工程、副生する非晶性ポリマーの除去工程を有するスラリー重合法から、液化プロピレンを溶媒として用いるバルク重合法、非晶性ポリマーおよび触媒残渣除去設備を有しない気相重合法へと変遷し、プロセスの合理化、省エネルギー化が進展してきた。現在では、PP樹脂の高機能化、高性能化の観点から、広分子量分布化や共重合体の組成分布を制御するため、2つの重合ゾーンを有するループ型反応器などのユニークなプロセスが開発されてきている<sup>2)</sup>。

自動車用樹脂部品においては、環境負荷低減の観点から部品の軽量化、意匠性向上、部品成形の生産性向上等が求められている。これらの要求に対して、自動車用PP材料においては、高剛性化、高耐衝撃強度化、

高流動化、高結晶化等の改良が進められてきた。これらのPP材料の高性能化は、前述の触媒・プロセス改良によるPP樹脂自身の高規則性化、高流動化、高ゴム化に加えて、エラストマーあるいは各種無機フィラー等の添加による複合化により達成されており、従来多種のエンジニアリングプラスチック (エンブラ) が用いられてきた広範囲の自動車部品性能をカバーできるようになった (Fig. 3)。この結果、自動車におけるPP材料の使用量は増加を続けてきた。以下、複合化技術の詳細について述べる。

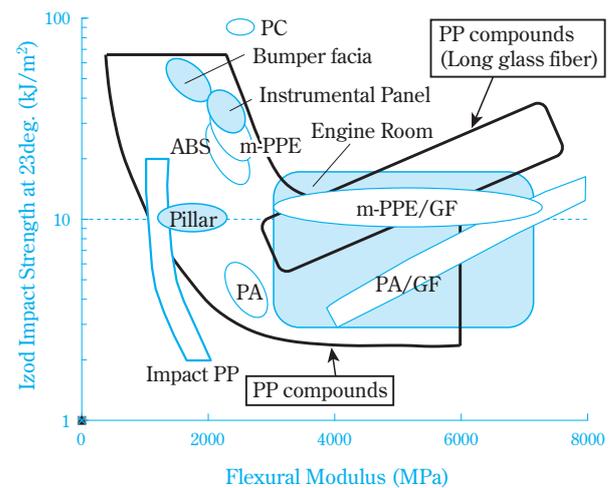


Fig. 3 Mechanical properties of PP compounds

## コンパウンド技術

自動車用PP材料の生産には、主として二軸押出機が用いられる。二軸押出機には、エラストマー、フィラー等の添加成分がPP中に良好に分散すること、製造中の材料の劣化を抑制できること、生産性が高いことなどが要求される。特に近年では、自動車の軽量化のニーズの高まりに伴い、薄肉成形が可能な高流動性を有する材料が求められるが、このような材料の場合、主成分のPPの熔融粘度が低くなるため、各種添加成分を良好分散させるためには、二軸押出機のスクリュージェインが重要となる。

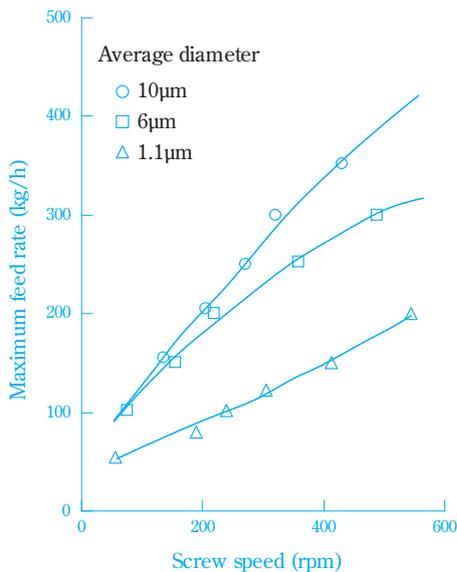
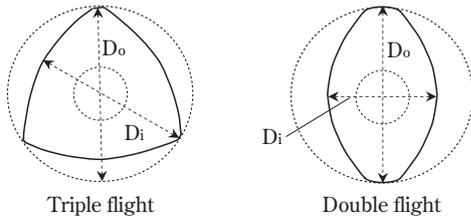
Table 1 に二軸押出機の変遷を示す。二軸押出機の生産性・性能は、溝深さ、スクリュウ回転数、モーター能力等によって特徴づけられるが、時代とともに、深溝化、高回転数化、ハイトルク化が進んできていることがわかる。

PP材料に剛性を付与するためにタルクを添加することを前述したが、要求性能の高まりに伴い、微細なタルクの使用が主流となってきている。Fig. 4 に吐出量に対するタルク粒径の影響を示す<sup>3)</sup>が、微細なタルクを用いた場合、同じスクリュウ回転数で比較すると吐

**Table 1** History and development of extruder

Generation	Number of threads	Outer/Inner screw diameter (D <sub>o</sub> /D <sub>i</sub> )	Shaft torque ratio (Md/a <sup>3</sup> ) Nm/cm <sup>2</sup>	Maximum screw speed rpm
1	3	1.22	3.7	150
2	2	1.44	5.0	300
3	2	1.55	8.7	600
4	2	1.55	11.3	1200
5	2	1.55	13.6	1200

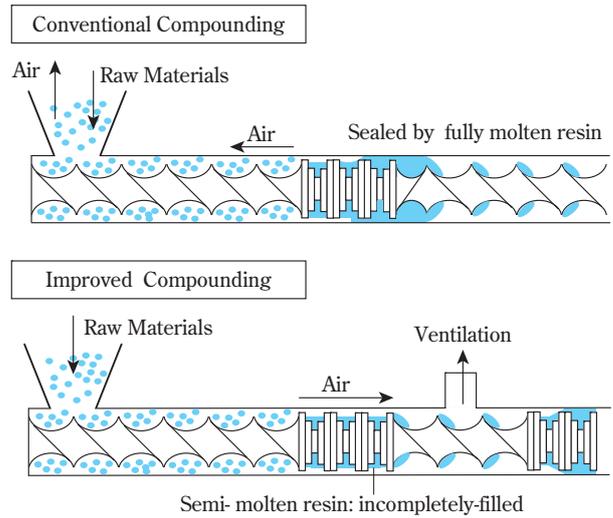
Md: Torque, a: Shaft and axle distance



**Fig. 4** Effect of talcum diameter on maximum feed rate

量が大幅に低下する。これは、微細なタルクを造粒機に供給する際、その粒子間に存在する空気が同伴され、この空気がスクリー後方側にバックフローし、材料の供給能力が悪化してしまうためである。

この問題に対応するために、Fig. 5のような設計のスクリーが用いられる。すなわち、第一混練部で樹脂を半熔融状態にとどめ、第一混練部を通過する樹脂とシリンダー間に空隙を確保し、タルクが同伴した空気を押出機下流側のベント口から排気するという設計である。第一混練部で樹脂を完全に熔融する従来型の押出機と比較して、押出機下流側に空気を逃がすことにより、著しく生産性を向上させることが可能である。



**Fig. 5** Concept of screw pattern for high throughput compounding

### PP材料の高剛性化・高耐衝撃化

PP材料を高剛性化するために、無機あるいは有機フィラーの添加が行われる。Table 2に改質用に用いられるフィラーを示す<sup>4)</sup>。Fig. 6に粒状である炭酸カルシウム、板状であるタルク、針状であるガラス繊維の補強効果を示す。フィラー自身の剛性が高く、アスペクト比が高いガラス繊維が最も高い補強効果を示し、次いで板状のタルクが高い補強効果を示す。このような性能およびコスト、加工性等の観点から、自動車用PP材料には、主としてタルクおよびガラス繊維が用いられている。

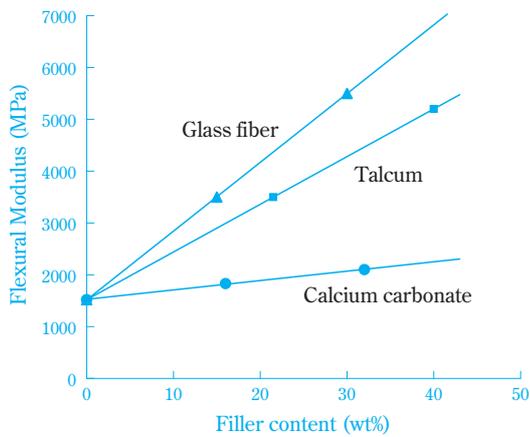
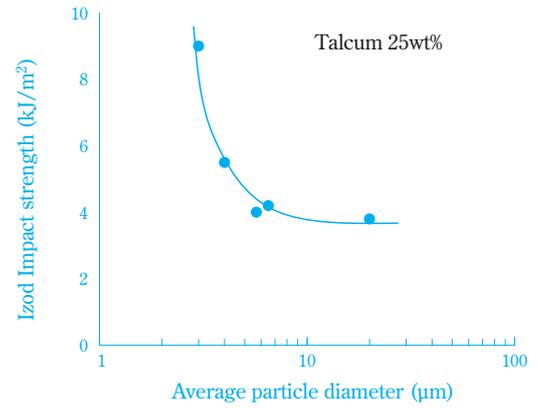
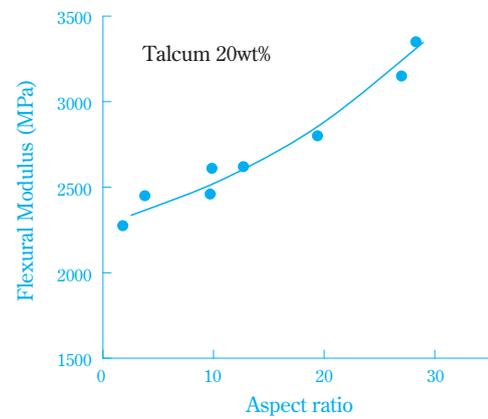
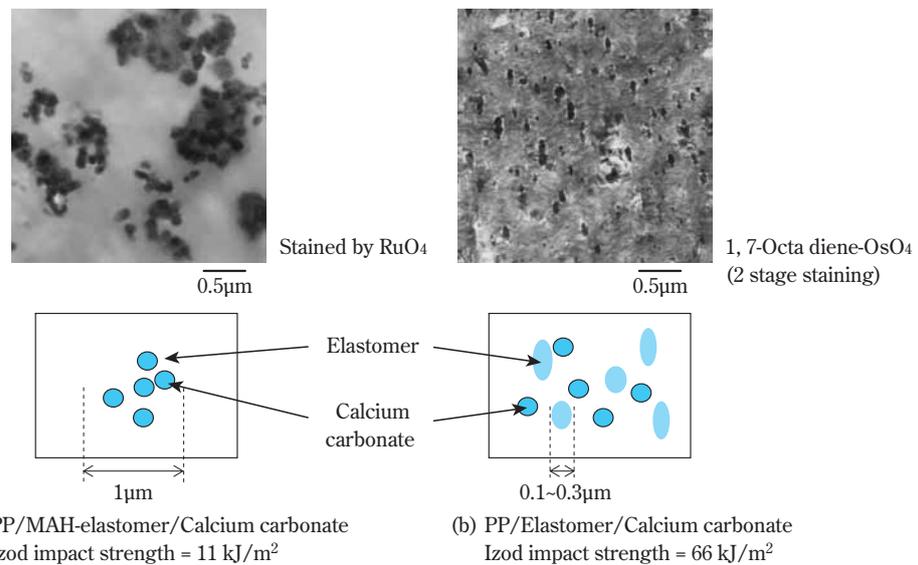
Fig. 7にタルクの粒径のIzod衝撃強度に対する影響を、また、Fig. 8にタルクのアスペクト比の曲げ弾性率に対する影響を示す。タルクの微粒径化に伴いIzod衝撃強度が増大し、また、タルクアスペクト比の増大に伴い、剛性が向上することがわかる。このことから、添加フィラーの粒径をさらに微細化することにより高剛性化が達成されることが期待され、ナノコンジットPP材料の開発が、かなり以前から行われている。

PP系ナノコンジットとしては、フィラーとして、モンモリロナイトを用いた検討が数多く行われている。モンモリロナイトの層間を劈開するために用いられる有機化処理剤の最適化、あるいは、モンモリロナイトの分散性を向上させるため用いられる変性PPの構造最適化等により、高剛性の材料が得られる<sup>5)</sup>。しかしながら、樹脂/フィラー間の界面積の増大により熔融粘度が増大すること、フィラーのナノ分散のために必要な有機化処理剤がPP材料の性能を悪化させること、製造プロセスコストが高いことなどの理由で、いまだほとんど実用化されていない状況である。

近年、フィラーを特定の相に選択的に分散させる技術が開発されている。Fig. 9に炭酸カルシウムをPP/

**Table 2** Fillers for PP compounds

Inorganic Compound	Oxide	Silica, Titanium oxide, Magnesium oxide, Antimony oxide
	Hydroxide	Aluminum hydroxide, Magnesium hydroxide, Calcium hydroxide
	Carbonate	Calcium carbonate, Dolomite
	Sulfate	Basic magnesium sulfate
	Silicate	Talcum, Clay, Mica, Glass fiber, Glass balloon, Glass beads, Calcium silicate, Montmorillonite, Bentonite
	Carbon	Carbon black, Graphite, Carbon fiber
Organic Compound		Wood powder, Jute, Kenaf fiber, Hemp fiber, Nylon Fier, Aromatic polyamide fiber

**Fig. 6** Stiffening effect of fillers**Fig. 7** Effect of talcum diameter on Izod impact strength**Fig. 8** Effect of aspect ratio of talcum on flexural modulus**Fig. 9** Dispersion position control of calcium carbonate

エラストマーに添加した場合の変性エラストマーの影響を示す。変性エラストマーを添加した場合、炭酸カルシウムはエラストマードメイン中に選択的に存在する。一方、変性エラストマー未添加の場合は、マト

リックスであるPP中に選択的に存在する。フィラーの分散位置によって、機械的物性等が変化し、本系の場合、マトリックス中に炭酸カルシウムを分散させた方が耐衝撃強度が高くなる。

ガラス繊維によるPP材料の高剛性化に関しては、以前から、短繊維長のガラス繊維を用いた材料開発が行われてきた。短繊維長のガラスを添加することにより、耐熱温度がPPの融点付近まで向上し、エンジンルーム内等の熱的に過酷な部位へ採用されている。また、さらなる高剛性化のために、長繊維長のガラス繊維強化PP材料の開発が行われている。Fig. 3に示したように長繊維ガラス強化PP材料は、非常に高い曲げ弾性率を示す<sup>6)</sup>。本系においては、残存繊維長を長くすることにより、引張強度が非常に高い材料が得られる。

短繊維ガラス強化PP材料は、通常の2軸押出機を用いて生産される。ただし、コンパウンド中のガラス繊維の折れを防止するために、押出機の途中から、熔融樹脂の中にガラス繊維を添加するサイドフィード法が主として用いられている。一方、長繊維強化PP材料は、含浸ダイの熔融樹脂中にロービングと呼ばれるガラス繊維の巻物から繰り出したガラス繊維を連続的に供給し、ガラス繊維を熔融樹脂で被覆したのち、ストランドカッターで5~40mmの長さにカットされる (Fig. 10)<sup>6)</sup>。このため、ペレット長とガラス繊維長が等しくなる。このペレットを用いて、射出成形にて自動車部品が生産されるが、射出成形時にガラス繊維が折れると剛性が低下する。このため、混練効果の小さい特殊スクリーが用いられる (Fig. 11)。

このようなガラス長繊維強化PP材料は、例えば、フロントエンドモジュール<sup>7)</sup>、バックドアパネル<sup>8)</sup>、ドアなどへの適用が行われているが、ガラス繊維とPP樹脂との界面強度を確保する技術が、要求性能をクリアするために重要である。用いる変性PPの構造最適化により、PP樹脂とガラス繊維との界面の接着性が向上し、優れた疲労特性等の発現が可能となる (Fig. 12)<sup>9)</sup>。また、外観部品においては、ガラス繊維の分散性を向上させることが重要であり、製造方法の工夫、ガラス繊維の最適化等により、ガラス繊維の分散性に優れ、外観部品に適用可能な材料の開発が行われている。

その他の繊維強化PP材料としては、更なる高剛性化

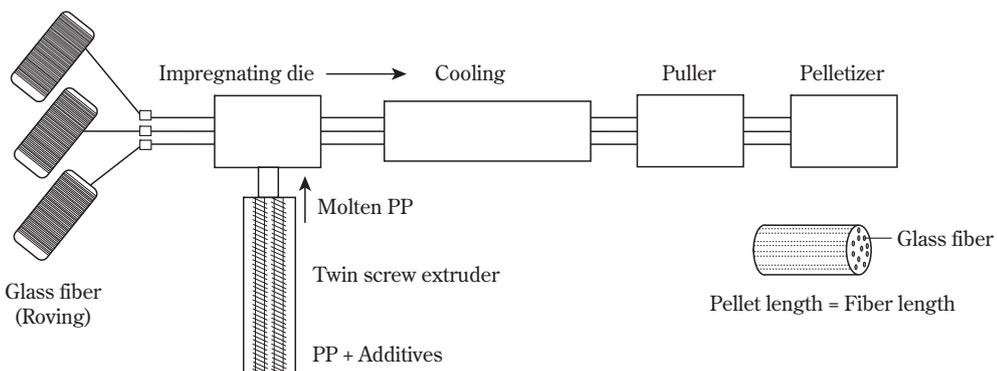


Fig. 10 Process for long glass fiber reinforced PP

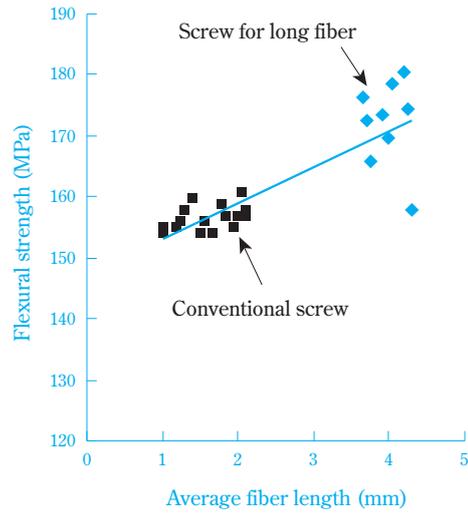
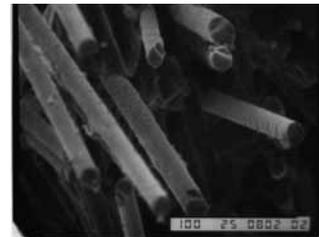


Fig. 11 Effect of screw type of injection molding machine on flexural strength



Optimization of modified PP  
 Higher stiffness  
 Longer fatigue life

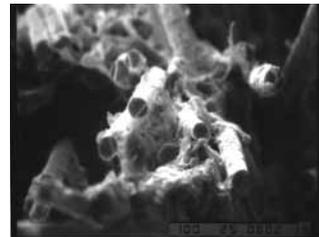
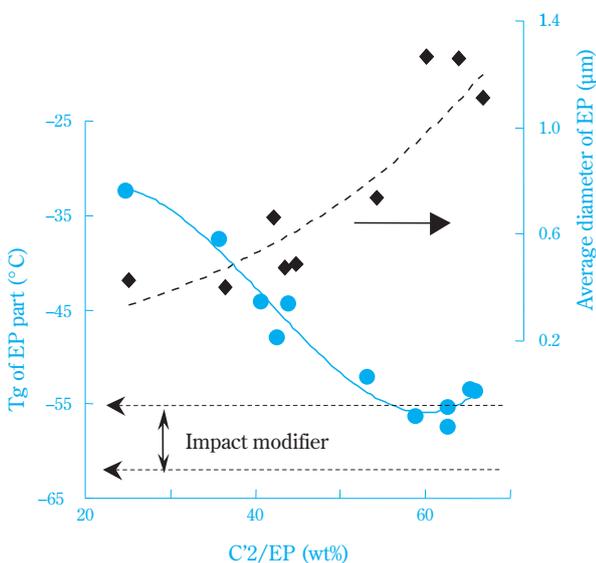


Fig. 12 SEM photograph of fracture surface of long glass fiber reinforced PP

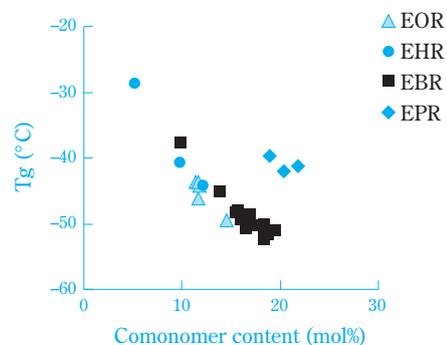
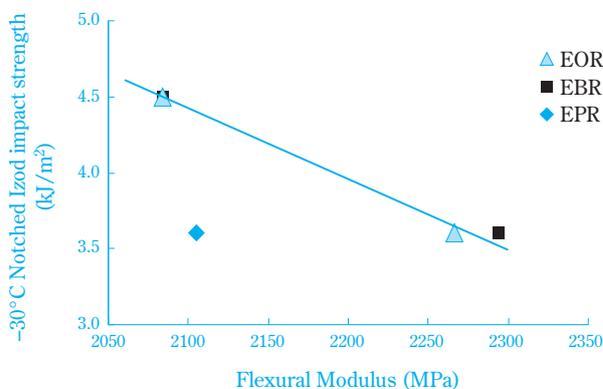
を目的としたカーボン繊維強化、環境に配慮した有機繊維強化PP材料などの開発が行われている。

### 耐衝撃性改良

前述のように自動車用PP材料には、耐衝撃性付与の観点から、EP共重合体を含むインパクトPPが用いられる。EP共重合体のガラス転移温度のエチレン含量依存性をFig. 13に示す。ガラス転移温度は、エチレン含量が60wt%付近で極小値を示し、耐衝撃改良剤としての性能は、この領域で良好になることがわかる。しかしながら、エチレン含量の増大に伴い、EP共重合体のPPとの相容性が低下し、EP共重合体の分散粒子径は大きくなる。EP共重合体の粒子径が粗大化すると、

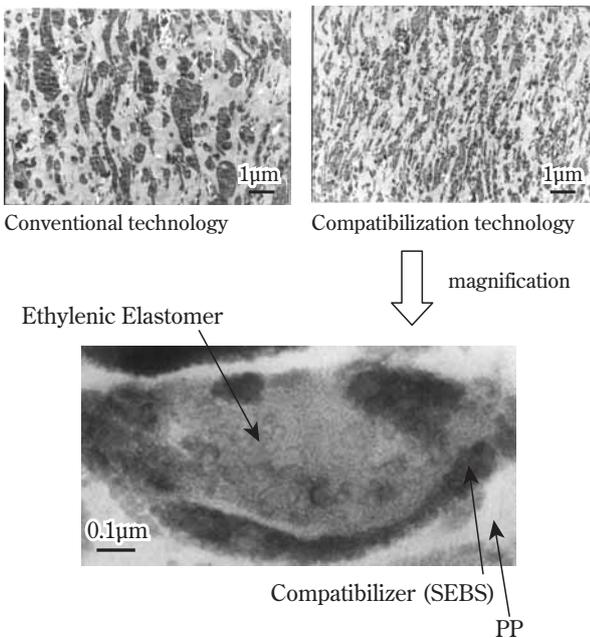


**Fig. 13** Effect of ethylene content in EP copolymer on glass transition temperature and dispersion particle diameter of EP rubber



EOR: Ethylene-octene copolymer  
 EHR: Ethylene-hexene copolymer  
 EBR: Ethylene-butene copolymer  
 EPR: Ethylene-propylene copolymer

**Fig. 14** Improvement of impact strength by addition of metallocene elastomer

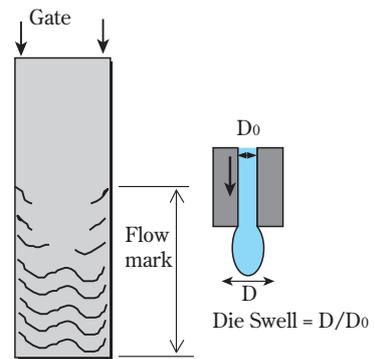
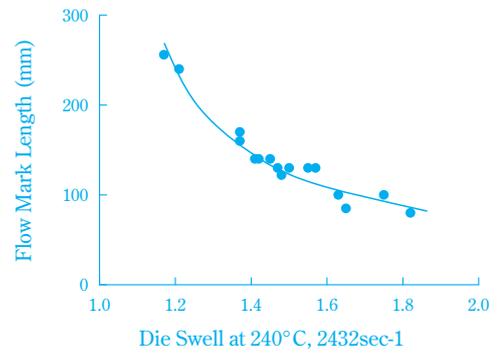


**Fig. 15** Compatibilization of PP/ethylene elastomer with SEBS

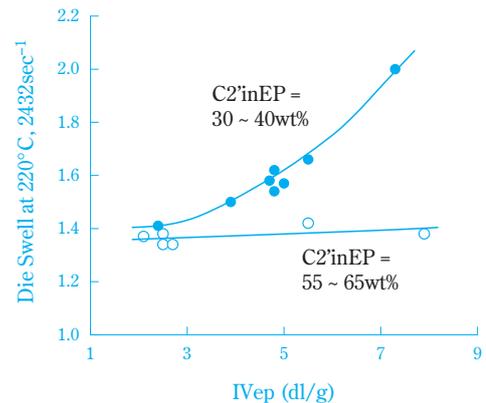
PP材料の成形加工性

自動車用PP材料の大部分は、射出成形にて、自動車部品に成形される。射出成形は、成形機のシリンダーに材料を供給し、200℃程度の温度で溶融させた後に、金型内に射出することによって行われるが、ウェルドライン、フローマーク、バリ、ヒケ、ソリ、糸曳き、色ムラ等の種々の不良現象が発生する場合がある。本報では、これらの不良現象のうち、フローマーク、ウェルドライン、バリの発生メカニズムとその対策について述べる。

フローマークとは、成形品表面に現れるトラの縞模様 に似た成形不良現象であり、タイガーマークとも呼ばれる。その発生メカニズムについては、精力的な研究がおこなわれており、溶融樹脂の流動先端部いわゆるフローフロントの不安定流動によって生じていることが明らかになっている<sup>11)</sup>。フローフロントの流動安定性は、溶融樹脂のレオロジー的性質に依存する。溶融樹脂の弾性的性質を示すスウェル比のフローマーク現象への影響を **Fig. 16** に示す。スウェル比は、キャピラリー式のレオメータを用いて測定され、**Fig. 16** で定義される。スウェル比が高いほど、溶融樹脂の弾性的な性質が強い。スウェル比の増大に伴い、フローマーク長が短くなり、フローマークが発生しにくくなっている。スウェル比の増大により、フローフロントの流動安定性が増すためであると考えている。**Fig. 17** にPP中のEP共重合体成分の極限粘度 (IVep) とスウェル比の関係を示す。スウェル比のEP共重合体極限粘度依存性は、EP共重合体のエチレン含量 (C2'inEP) に依存し、C2'inEPが低い場



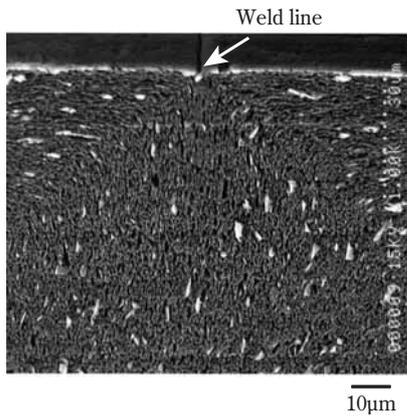
**Fig. 16** Effect of die swell on flow mark length



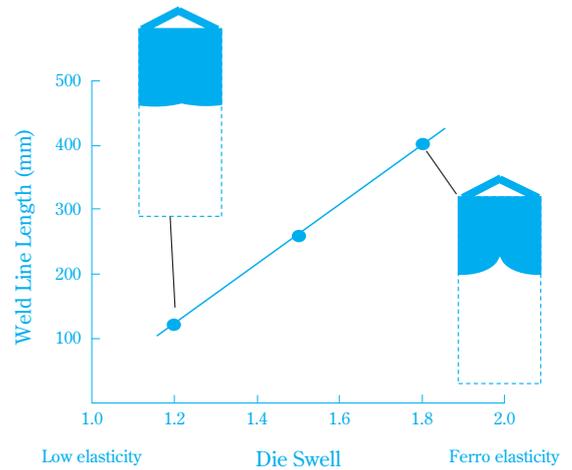
**Fig. 17** Effect of EP copolymer intrinsic viscosity on die swell

合、極限粘度の増大に伴いスウェル比が増大する。すなわち、EP共重合体の構造の最適化により、フローマークの改良が可能である。

次にウェルドラインの発生メカニズムとその対策について述べる。ウェルドラインは、溶融樹脂の合流部表面に生じる筋状の模様である。横井らは、可視化金型を用いウェルドラインの形成過程を観察し、溶融樹脂の合流角 (会合角) によって整理し、合流部における余剰な表面積の消費のされ方によって説明している<sup>12)</sup>。**Fig. 18** にウェルドライン部の断面写真を示す。表面近傍でタルクおよびエラストマーが著しく配向していることがわかる。溶融樹脂が金型に充填された直後は、平滑な表面が形成されるが、樹脂合流部は、面の厚さ



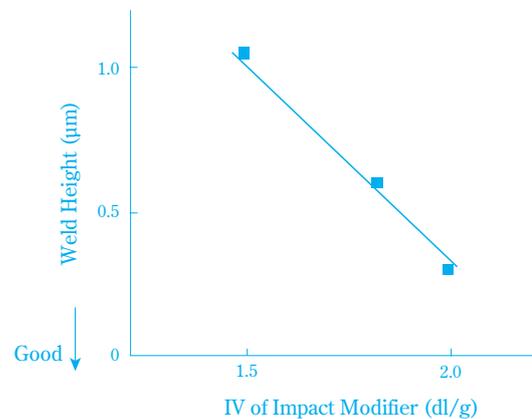
**Fig. 18** SEM photograph of weld line section (Elastomer phase was extracted by Xylene)



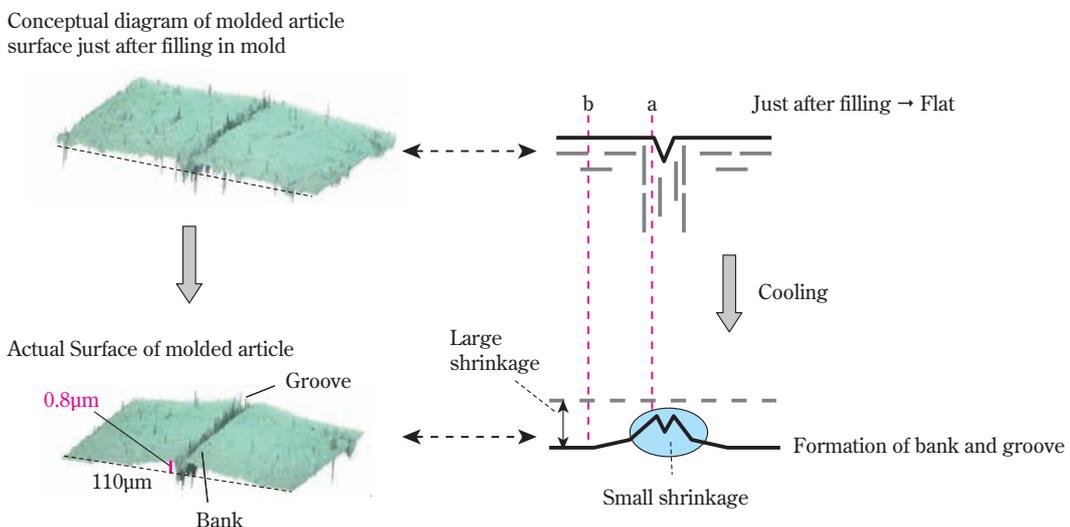
**Fig. 20** Effect of die swell on weld line length

方向にタルクおよびエラストマーが配向するため、一般部と比べて線膨張係数が小さくなり、固化時の寸法変化が小さく、盛り上がった形状となる (Fig. 19)。同一方向に流動する樹脂の合流部に生じる平行ウエルドラインの発生の程度は、フローマークと同様に熔融樹脂のレオロジー特性に大きく影響される。Fig. 20にスウェル比のウエルドライン長に対する影響を示す。フローマークとは逆に、スウェル比が小さい方がウエルドライン長が短くなる。

このように、スウェル比が高いとフローマークは良好となるが、ウエルドラインは悪化し、両現象はトレードオフの関係にある。このトレードオフの関係を克服する方法として、配向成分であるエラストマーの配向を制御する方法がある。ウエルドラインで配向するエラストマーは、主として分子量の低い追添エラストマーである。追添エラストマーの極限粘度とウエルドラインの盛り上がり高さの関係を Fig. 21 に示す。追添エラストマーの



**Fig. 21** Effect of intrinsic viscosity of impact modifier on weld height



**Fig. 19** Weld line forming process

極限粘度を変化させても、ウエルドライン長は変化しないが、追添エラストマーの極限粘度の増大により、盛り上がり高さが低くなる、すなわち、目立ちにくくなる傾向を示した。極限粘度が高い追添エラストマーの場合、ウエルド部での配向が抑制されるため、ウエルド部と非ウエルド部の線膨張係数の差が小さくなるためである。

射出成形において、熔融樹脂を金型に注入する際に圧力が発生するが、この射出時の樹脂圧力も、熔融樹脂のレオロジー性質の影響を大きく受ける。樹脂圧力が高い場合、金型の合わせ面に樹脂が侵入し、バリと呼ばれる不良現象となる。Fig. 22に射出成形時のゲート部最大樹脂圧力および流動末端部最大樹脂圧力に対するスウェル比の影響を示す。スウェル比が大きい材料は、ゲート部および末端部両方の最大樹脂圧力が低くなる。EP共重合体の構造の最適化により、スウェル比を高く設計することにより、低圧で射出成形が可能で、バリが発生しにくい材料を得ることができる。

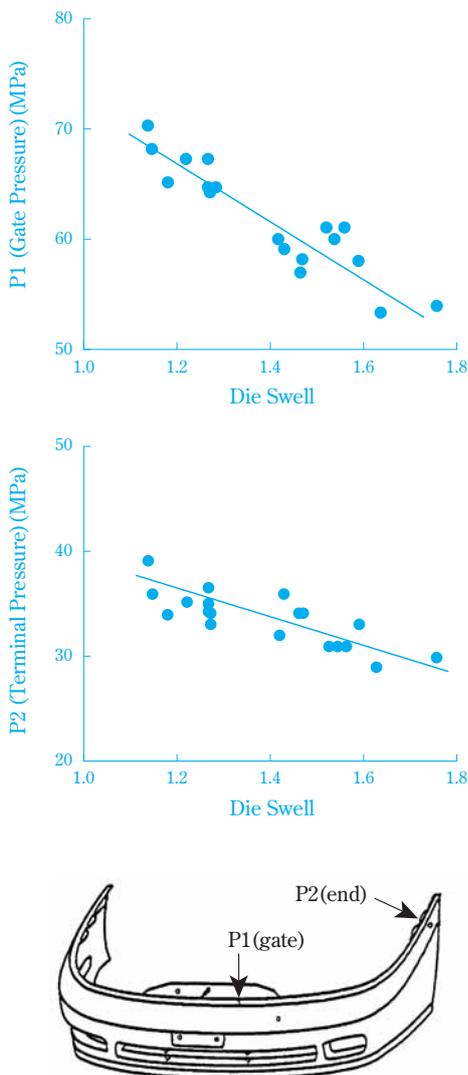


Fig. 22 Effect of die swell on resin pressure at gate and end position

## 機能性付与

従来、自動車用PP材料に対しては、高剛性、高耐衝撃性、易加工性等が求められていたが、近年、易塗装性、導電性、耐傷つき性、低線膨張係数化等の性能が求められている。

バンパー、サイドモール等の部品は、塗装されて用いられることが多いが、PP材料は、塗料の接着性が悪いため、塩素化PP等を主成分とするプライマー処理された後に塗装される。塗装工程の簡略化のために、プライマーレスで塗装可能な材料の開発が望まれている。この課題を解決するために、極性基含有ポリオレフィンの添加が試みられている。Fig. 23に水酸基含有PP添加量の塗装密着性に対する影響を示す<sup>13)</sup>。水酸基含量の異なる数種のPPの添加について検討したが、塗装密着性は、材料中の水酸基含量で整理でき、おおむね、1wt%程度以上の水酸基を導入することにより、プライマーレスでの塗装が可能となる。しかしながら、分子量が高く、水酸基含量の高いPPを得ることは現在難しく、プライマーレス塗装を達成するためには、必然的に、低分子量かつ低水酸基含量のPPを大量に添加する必要が生じる。この結果、剛性、耐衝撃強度等の基本的性能が著しく悪化するため、実用化には至っていないのが実情である。

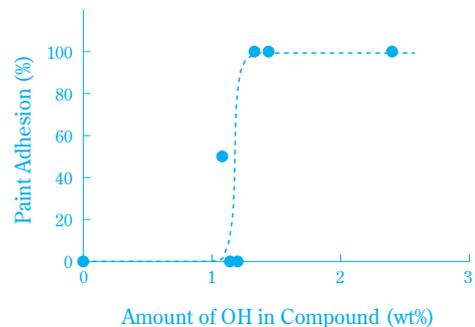


Fig. 23 Effect of OH content in PP compound on Paint adhesion

自動車の軽量化のために、フェンダー、ドア等の外板部品への樹脂材料の適用が検討されており、ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ、ポリカーボネート/ABSアロイ製の外板部品が実用化されている。樹脂材料を外板に使用する場合、周囲の金属部品と同じ色相にするため、金属部品と同じ塗料を使用する必要がある。金属部品は、その導電性を利用した静電塗装法で塗装される。樹脂材料からなる部品は導電性を有さないため、金属用の塗料を適用する場合、一般的には、導電性を有するプライマーを塗布後、自動車に取り付け、金属と同時に静電塗装される。この

塗装工程の工程削減のため、PP材料に導電性を付与する試みがなされている。樹脂材料に導電性を付与する方法として、導電性カーボンを添加する方法がある。導電性カーボンは、粒子径が小さく、PPとの親和性が低いため、その添加量が多い場合、流動性が低下したり、耐衝撃性や伸びが低下するため、添加量を極力少なくする必要がある。この要求を達成する技術として、高密度ポリエチレン (HDPE) をブレンドし分散相とし、この中に導電性カーボンを局在させ、網目状の分散形態とする方法が開発されている。カーボンブラックの添加量が3vol%の系において、HDPE無添加の場合は電気抵抗が $10^7 \Omega/\text{cm}$ 以上であるのに対し、HDPEを20vol%添加した系では、 $10^3 \Omega/\text{cm}$ と抵抗値が低くなる。HDPE添加により、導電性を発現させるのに必要な導電性カーボン量を低減させることが可能となる<sup>14)</sup>。

自動車内装部品としては、インストルメンタルパネル、ドアパネル、ピラー等にPP材料が使用されている。これらの部品には、耐傷つき性が要求されるため、一

般的には、塗装処理が施されるが、塗装処理工程の削減のため、耐傷つき性が良好な材料の開発が行われている。H. -J. Sueらは、荷重可変型の耐傷つき試験を開発し、本試験機を用いた試験法がASTM D2027-05に採用されている<sup>15)</sup>。この装置を用いて測定したPP内装材料の傷つき特性をFig. 24に示す。荷重の増大に伴い、傷つきのモードが、磨耗 (Mar) → 鱗状 (Fish Scale) → 切削 (Cutting) と変化する。傷つき試験後の試料表面をSEM観察すると、PP樹脂が引き伸ばされ、タルクが露出していることがわかる (Fig. 25)。このため、傷部は白化して視認される。PP材料の傷つき性を改良する方法としては、表面に滑性を付与する、材料の降伏強度を高くする、PP樹脂とタルクの界面強度を高くする等の方法がある。滑性付与剤としては、脂肪酸アミドが高い効果を示す。0.2wt%の添加により、動摩擦係数が0.8から0.15に低減する。Fig. 26に脂肪酸アミド添加系の耐傷つき試験結果を示す。脂肪酸アミド添加により傷つき性が大幅に向上している。前記の

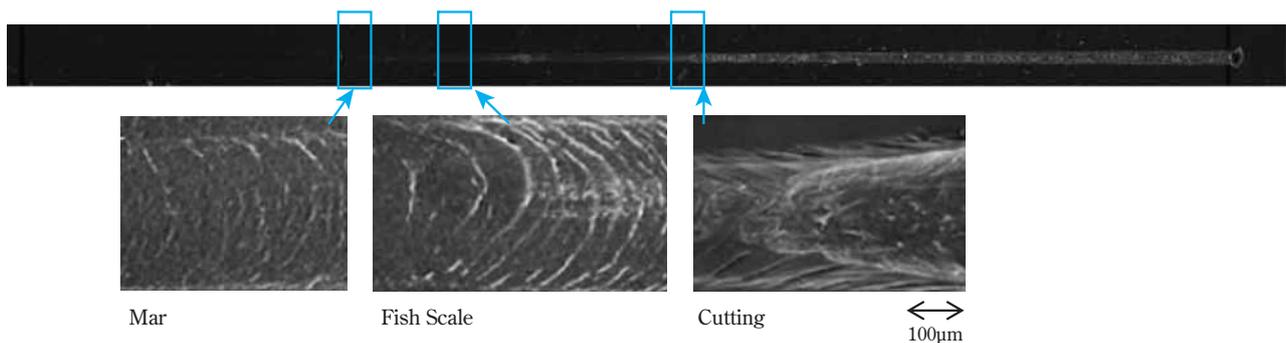


Fig. 24 Evaluation of anti scratch performance of PP/Elastomer/Talcum (ASTM D7027-05)

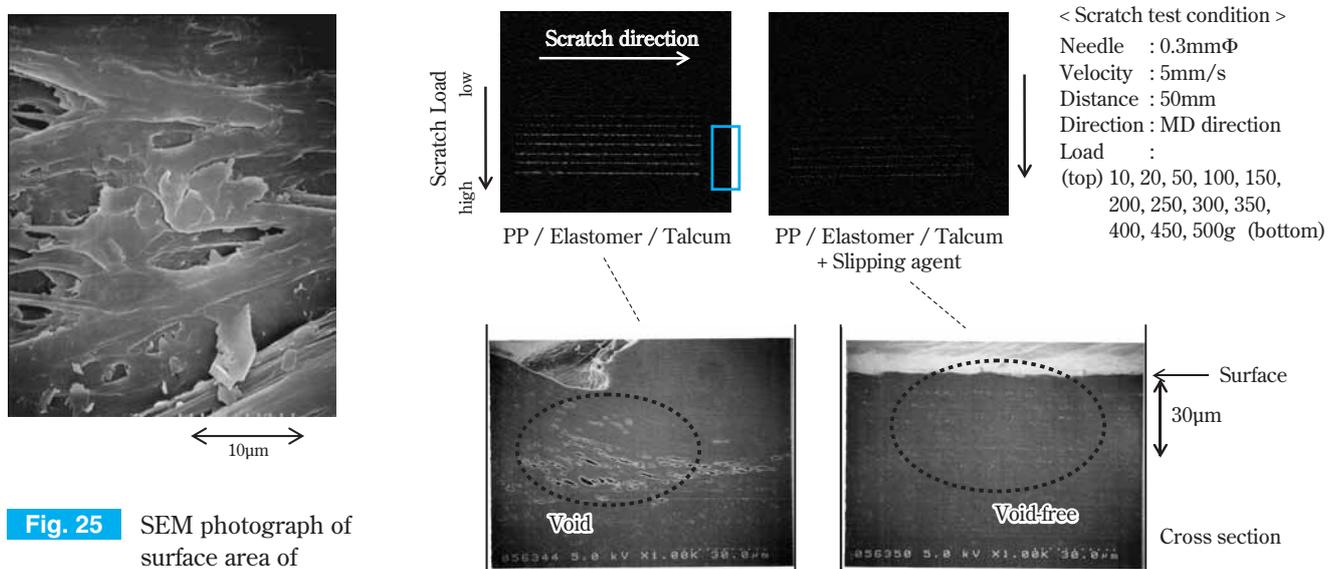
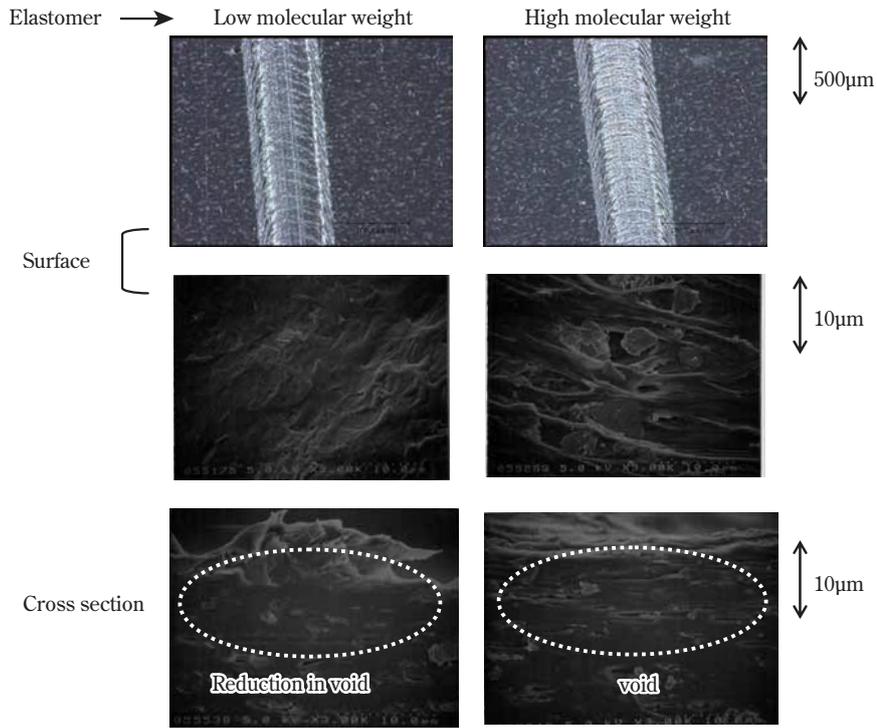


Fig. 25 SEM photograph of surface area of PP/Elastomer/Talcum after scratching

Fig. 26 Effect of slipping agent on anti scratch performance



**Fig. 27** Effect of molecular weight of elastomer on anti scratch performance

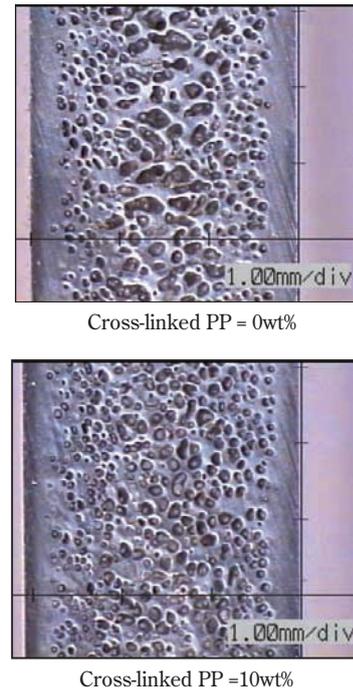
方法以外に、材料中のエラストマー成分のモルフォロジーを制御し、傷つき性を改良する方法を開発した。**Fig. 27**にエラストマーの分子量が異なるサンプルの傷つき性評価結果を示す。エラストマーの分子量が低い系のほうが、良好な傷つき性を示す。分子量の低いエラストマーは、高分子量のエラストマーと比較して、流動方向への配向が大きく、ボイドの発生が抑制されている。

**環境対応技術**

**1. 発泡による軽量化技術**

軽量化のニーズに対応する技術として、発泡成形技術が挙げられる。従来から、熱分解型の化学発泡剤を用いた射出発泡技術が実用化されている。PP材料と熱分解型の化学発泡剤のブレンド物を射出成形機を用い、熔融、射出することにより、発泡倍率2倍程度までの発泡部品が得られ、ドアトリム等で採用されている。材料の発泡性は、樹脂の熔融粘弾性、結晶化挙動に依存する。熔融張力の指標であるスウェル比が大きい材料は、気泡の形状安定性が高く、緻密なセル形状を与えるが、架橋PPや超高分子量PPの添加によって達成される (**Fig. 28**)。

近年、超臨界射出発泡成形法と呼ばれる2倍以上の発泡部品の成形に適した技術が注目されている。超臨界状態の二酸化炭素や窒素を発泡剤として射出シリンダーに注入し、溶解樹脂に吸収、分散させた状態で金型内に射出し、発泡成形品を得ることが特徴である。



**Fig. 28** Effect of cross-lineked PP on cell shape of PP foam articles

化学発泡剤による射出発泡成形品と比較して、熔融樹脂中への発泡ガスの溶解量を多くすることができるため、高発泡倍率化が可能である。本成形法に適したPP材料を用いることにより、3倍以上の発泡倍率においても、外観、気泡形状に優れる成形品を得ることが可能である (**Fig. 29**)。

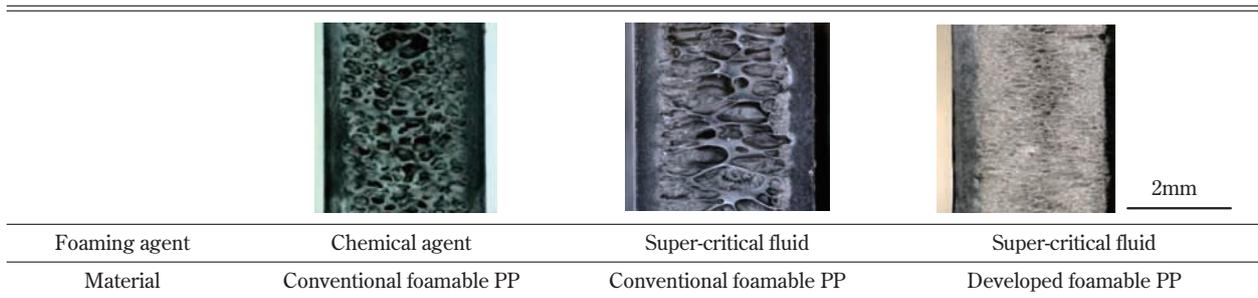


Fig. 29 Cross-section photograph of injection molded foam articles

## 2. バイオマス由来樹脂との複合化技術

石油等の化石資源の大量消費による化石資源枯渇問題への対応、並びに、化石燃料燃焼に伴う大気中の二酸化炭素濃度の増大による地球温暖化という深刻な環境問題への対応が急務となっている。このような状況の下、樹脂材料においてもバイオマス由来樹脂の開発が精力的に行われている。バイオマス由来樹脂は光合成により得られる植物をその原料とすることから本質的にカーボンニュートラルであり、バイオマス由来樹脂を石油系樹脂に置き換えることにより、大幅な二酸化炭素排出量の削減が可能である。バイオマス由来樹脂の中でも、特にポリ乳酸（PLA）はフィルム用途等での実用化が先行しており量産が進んでいる。自動車分野においても、環境対応の観点からPLAの構造部品への適用が望まれているが、材料の耐衝撃性が低い、加水分解しやすい、耐

久性が劣る、結晶化速度が遅い、射出成形時の固化時間が長くなる、等々実用上の課題が多く、その使用部位が非常に限定されているのが実態であった。これらの欠点を克服でき、自動車の広範な用途へ適用しうる材料として、PPとのアロイ材料が開発されている。この材料は、PPにPLAが取り囲まれた構造を設計することにより、PLAの加水分解性と成形性に劣るという本質的な欠点を克服している。PPとPLAの相容性は非常に乏しく、単純にブレンドした場合PLAは数十 $\mu\text{m}$ の大粒径で不均一に分散し、耐衝撃性、成形加工性（外観）が非常に悪化するため、反応性相容化剤を用いたリアクティブプロセッシングを活用することでPLAの微細化が達成されている（Fig. 30）<sup>16)</sup>。

Table 3にPP/PLAアロイ材料の物性を示す。反応性相容化剤を用いたアロイ化によって、耐衝撃性・射

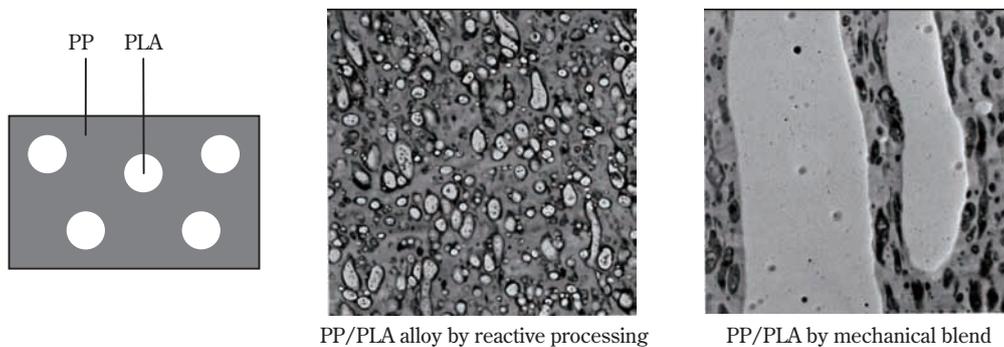


Fig. 30 Reactive processing of PP/PLA by using of reactive compatibilizer (TEM photograph: Stained by  $\text{RuO}_4$ , White domains are PLA)

Table 3 Mechanical properties and injection moldability of PP/PLA alloy

	Flexural modulus MPa	Izod impact strength*1) kJ/m <sup>2</sup>	Moldability	
			Surface peeling	Mold temp./ Cooling time*2)
PP/PLA alloy (Fine dispersion of PLA)	1000	18	Good	30°C/30 sec.
PP/PLA Blend (Coarse dispersion of PLA)	1300	5	Poor	30°C/30sec.
PLA	4000	3	Good	30°C/120sec.
PP for interior parts	1100	18	Good	30°C/30sec.

\*1) Measured at 23°C, \*2) Mold releasable condition without deformation of article

出成形性が改良されている。また通常の内装用PP材料と同等の条件での射出成形が可能となっている。

Fig. 31にPP/PLAアロイ材料とPLAの耐湿熱性の比較を示す。PLA単独の場合、100時間程度の極めて短時間で物性が著しく低下するのに対し、アロイ材料は自動車部品に要求される耐湿熱性を満足している。

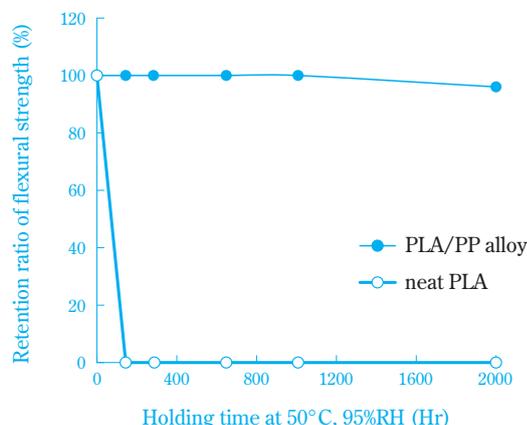


Fig. 31 Resistance to heat and humidity of PP/PLA alloy and PLA

Fig. 32に二酸化炭素に関する重合工程以降についてのLCAの計算結果を示す。PP/PLAアロイ材料からなる部品は、現状の内装用PP部品と比較して10%程度の二酸化炭素発生量の削減が図れている。

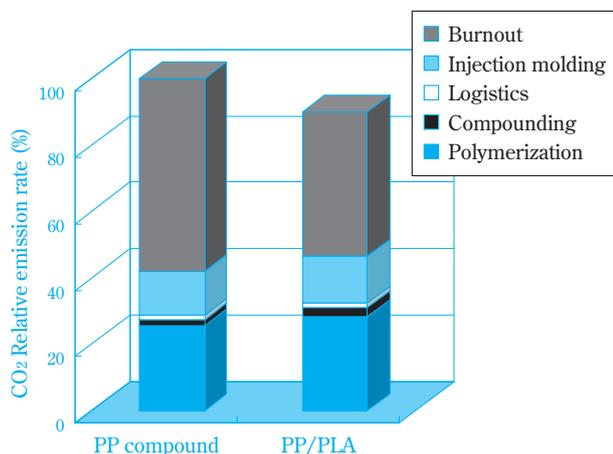


Fig. 32 Comparison of CO<sub>2</sub> emission between PP compound and PP/PLA alloy (Self-calculated data, CO<sub>2</sub> emission of PP compound equals to 100%)

## おわりに

PP材料は、コストパフォーマンスの高さ、易加工性、環境適合性から、今後も、自動車用樹脂材料の主役であり続けると考えられる。これまで、ベースPPの高性

能化、複合化技術の進歩、成形技術の進歩により、PP材料の適用範囲が広がってきた。また、これらの技術開発は、構造解析技術により、種々の原理原則が明らかにされてきたことに支えられている。今後もこのような技術開発を継続することにより、更にPP材料の適用分野を広げていくことが可能であると考えられる。ベースPPに関しては、分子量分布の精密な制御、EP共重合体の構造の最適化や相容化技術が重要であり、触媒技術、プロセス技術の進展が期待される。複合化技術については、エラストマー、フィラー等の性能向上、コンパウンドにおける分散制御技術の向上が期待される。射出成形に関しては、現状は、材料を溶かして、金型に注入し、冷却して固めることにとどまっている。PP材料は、その結晶構造あるいはエラストマー等の分散成分は、厚み方向に傾斜した構造を有しているが、高輝度の放射光等の利用により、その三次元的な構造が、次第に明らかになってきた。成形加工によりこれらの構造を制御することにより、また、成形加工により制御しやすい材料を設計することにより、これまで、PP材料が達成し得なかった性能が発現すると思われる。

## 引用文献

- 1) "Townsend Polypropylene Report 2008", Townsend, Chapter 2.
- 2) G. Mei, P. Herben, C. Cagnani, and A. Mazzucco, *Macromol. Symp.*, **245-246**, 677 (2006).
- 3) "ポリマーABCハンドブック", (社)高分子学会 高分子ABC研究会編, (株)エヌ・ティー・エス (2001), p.603.
- 4) 由井 浩, "ポリマー系複合材料", プラスチックス・エージ (2005), p.24.
- 5) E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
- 6) 鈴木 寛, 成形加工, **20** (6), 343 (2008).
- 7) 厚味 昌和, 稲井 勇, 笹野 教久, 北野 勝久, 自動車技術会 2006年春季大会予稿集, 17 (2006).
- 8) 岩田 輝彦, 入口 剛典, 渡辺 健二, 鈴木 繁生, 日立化成テクニカルレポート, **44** (1), 21 (2005).
- 9) 北野 勝久, 新 健二, 辻 光慈, 第15回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集, 27 (2004).
- 10) 大川 健一, 神崎 進, 渡辺 毅, *Polyfile*, **42** (5), 71 (2005).
- 11) 横井 秀俊, 平野 幸喜, 成形加工, **20** (10), 737 (2008).
- 12) 横井 秀俊, 村田 泰彦, 岡 克典, 渡辺 宏三, 成形加工, **9** (4), 290 (1997).
- 13) 三井化学(株), トヨタ自動車(株), 住友化学(株), 特開 2005-264033 (2005).

- 14) H. Yui, G. Wu, H. Sano, M. Sumita, and K. Kino, *Polymer*, **47**, 3599 (2006).  
15) E. Lau, G. T. Lim, M. Wong, B. Browning, A. Moyses, and H. -J. Sue, "Automotive Thermoplastic

- Polyolefins(TPO) Global Conference 2005", Society of Plastics Engineers (2006), p.296.  
16) 森富 悟, *Polyfile*, **46** (1), 40 (2009).

PROFILE



森富 悟  
*Satoru MORTOMI*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員



神崎 進  
*Susumu KANZAKI*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主任研究員



渡辺 毅  
*Tsuyoshi WATANABE*

住友化学株式会社  
石油化学品研究所  
主席研究員

## 次世代有機太陽電池の開発

住友化学(株) 大西フェロー研究室  
三宅 邦 仁  
上谷 保 則  
清 家 崇 広  
加藤 岳 仁  
大家 健一郎  
筑波研究所  
吉 村 研  
フェロー  
大 西 敏 博

## Development of Next Generation Organic Solar Cell

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Ohnishi Fellow Laboratory  
Kunihito MIYAKE  
Yasunori UETANI  
Takahiro SEIKE  
Takehito KATO  
Kenichiro OYA  
Tsukuba Research Laboratory  
Ken YOSHIMURA  
Fellow  
Toshihiro OHNISHI

Organic photovoltaic, OPV, cells have been attracted much attention for next generation solar cells. OPV is based on the same technology as polymer light-emitting diodes, PLED, which has been developed intensively for TV application at Sumitomo Chemical Co., Ltd. Many PLED-related materials and device fabrication processes can accelerate the development of OPV technology. Although very high efficiency of 6.5% has already been achieved, the efficiency of more than 10% is necessary for the commercialization of OPV. In order to achieve this goal, a new class of low band gap polymer has successfully been prepared together with morphology controlling methods of an active layer of OPV. In this paper, we report the present status of OPV research at Sumitomo Chemical Co., Ltd. as well as worldwide research.

### はじめに

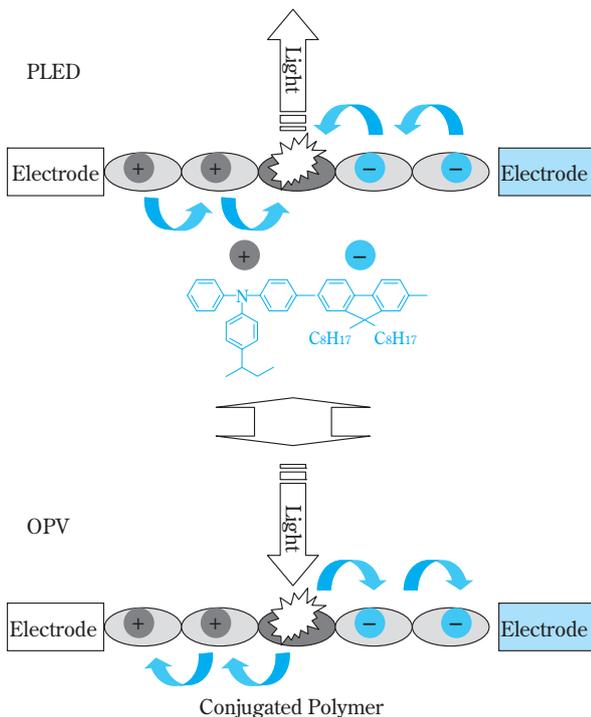
昨今の地球温暖化対策や資源枯渇の問題への関心の高まりと共に、太陽電池がその課題解決の切り札として世界的に注目されている。今後の世界市場は2020年には10兆円を越える一大産業になると予想されているが、その普及シナリオには、太陽電池による発電コストを、商用電力コストよりも安価にすることが求められている。しかしながら、現在の太陽電池による発電コストは商業電力より高く、政府からの補助金の下に普及が図られているのが現状である。現在、太陽電池の主流は、シリコン系などの無機系太陽電池であるが、高温や真空工程により製造

され、関連部材も多いことから、コストの低減のスピードは遅い。さらにモジュールはかなりの重量を有していることから、住宅向けでは設置コストや設置できる家屋の制限などもあり、普及を遅らせている。

このような無機系太陽電池の短所を克服すべく、次世代型太陽電池として有機薄膜太陽電池（以下、OPVと略する）が期待されている。Fig. 1に示すようにOPVは当社が開発に力を入れている高分子有機EL (PLED) と材料面、素子構造が類似であり、動作が逆方向である点の特徴である。PLEDは電気から光を発生するが、OPVは光を照射して電気を取り出すデバイスである。これらのデバイスは共役系高分子が主要な材料であり、高温製造プロセスを用いないこ

とから、プラスチック基板を利用でき、フレキシブル化が容易であるなどの共通点を有している。さらに、塗布印刷で製造できる特徴を生かせば、製造方法としてはRoll to Roll手法が採用でき、連続製造による大幅なコスト低減も可能である。加えてフレキシブルOPVは軽量であることから、家屋への設置も容易で、低価格での提供も可能と期待されている。OPVに使われる共役系高分子の製造には高度な分子設計技術、合成技術が必要であり、当社のような素材メーカーがその強みを発揮しやすい。さらに、PLEDの材料設計技術、素子製造技術で世界を先導している当社にとってはこれまでの技術知見を生かしやすい分野である。実際、単素子としては、世界で最初に6%の効率を越えることに成功しており<sup>1)</sup>、トップクラスの開発レベルと自負している。

しかしながら、OPVの実用化の観点で見れば、現在主流のシリコン系太陽電池に比べればまだまだ研究開発レベルであり、効率や耐久性について一層の改良が必要である。当社のみならず、世界的にも実用化に向けたこれらの改良検討が活発化してきている。本稿では、①OPVの特徴、②世界的な開発動向、③当社の現在のOPV開発状況について報告する。



**Fig. 1** Similarity in device structures and materials

## 太陽光発電を取り巻く現状

### 1. 環境問題解決の切り札として期待される太陽光発電

地球温暖化による異常気象や海面上昇等の問題が

顕在化してきており、地球温暖化問題が社会問題として大きく取りあげられている。地球温暖化問題の原因の一つと言われているのが、CO<sub>2</sub>などの温室効果ガスである。このCO<sub>2</sub>の削減に向けた取り組みが世界的に始まっており、最近では、COP15での国際的な温室効果ガス削減目標の取り決めや、ポスト京都議定書として、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに半減するいわゆるクールアース50が提唱されている。さらに、日本政府も各国が合意することが前提ではあるが2020年までに1990年対比、25%の温室効果ガス削減を目標として掲げるなど、CO<sub>2</sub>の削減が、非常に重要な課題となってきている。このような状況下、太陽光発電は、太陽光を直接電気エネルギーに変換し、CO<sub>2</sub>を出さないクリーンなエネルギー源であり、CO<sub>2</sub>削減の切り札として、最も注目される技術の一つとなっている。地球に到達する太陽光エネルギーは、176兆kJ/秒<sup>2)</sup>と莫大で、わずか1hr分の太陽光エネルギーで、世界の年間全消費エネルギー（2007年 111.0億トン（石油換算））をまかなうことができる。

しかしながら、太陽光は紫外線から赤外線にわたる広いスペクトルを有しており、電気への変換できる波長に制限があることや、エネルギー密度は中緯度で1kW/m<sup>2</sup>と低いこと、昼夜および天候によって発電量が変動するなど、普及を妨げる要因がある。たとえば、家庭の標準的な使用電力である2~3kWhを発電するには、変換効率を10%とすると20~30m<sup>2</sup>の面積が必要となる。太陽電池の普及には効率が高く、しかも低コストであることが鍵となる。

### 2. 太陽電池の種類と特徴

Fig. 2に現在市販あるいは開発中の太陽電池の種類を示す。このように、現在の太陽電池は百花撩乱状態であるが、その中で、現在、最も主流なのは、シリコン系の太陽電池である。シリコン系太陽電池には、薄膜系と結晶系があり、結晶系にも単結晶と多結晶がある。結晶系では、高純度のシリコンを原料として使用する必要があり、その原料やインゴットの製造過程で高温プロセスが必要となる。薄膜系は、シランガスを用いたプラズマCVD法等で製造されている。薄膜系で必要な膜厚は数μmと結晶系の数十分の一の薄さであるが、結晶系と比べて低効率である。これらの欠点を無くすために、銅・インジウム・ガリウム・セレン（CIGS）やCdTeなどの化合物半導体を用いた薄膜系の太陽電池も実用化されている。しかしながら、これらの無機系太陽電池は、高温高真空プロセスを使用するためコスト低減がなかなか進まないことや資源的な制約のある材料を使用するものもある。

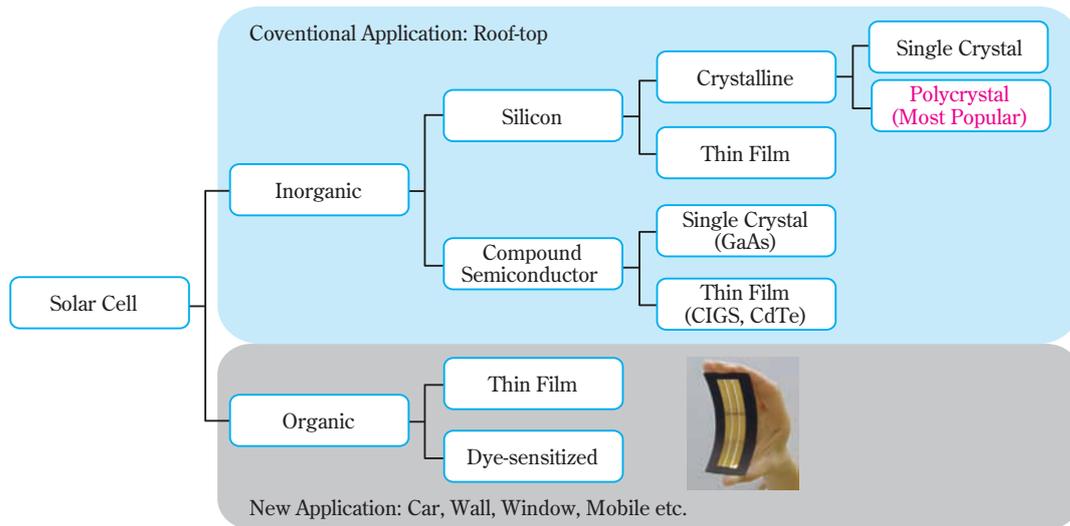


Fig. 2 The classification of materials for solar cells

一方、有機系太陽電池では色素増感型と有機薄膜型が開発されている。色素増感型は多孔質の酸化チタンに色素を吸着させ、色素が吸収した光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子であり、10%を超える効率が報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、ヨウ素溶液を使用することから液漏れなどの問題があり、なかなか実用化に至っていない。有機薄膜型は、用いられるp型材料の種類から、低分子系と高分子系に大別される。両者ともp型材料とn型材料が使用され、混合や積層されることで光を電気に変換している。これまでの傾向として、低分子系よりも高分子系の材料開発が活発に行われており、高分子系での効率改良が先行している。また、高分子系ではn型材料であるフルーレン誘導体 (PCBM) を溶液で混合し、塗布印刷で太陽電池が製造できる特徴を有している。高温プロセスも不要で、プラスチック基板を用いたフレキシブル化も容易であり、Roll to Rollプロセスによる低コスト化も可能なことから、次世代太陽電池に一番近いものとし

て注目されている。軽量、フレキシブルといった従来の太陽電池にはない特徴を生かした、モバイル機器、車載等への用途展開も検討されている。

### 3. 太陽電池の普及シナリオと市場

太陽光発電を大量普及させるための鍵となるのが、その発電コストの低減である。(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) にてPV2030+という普及シナリオが策定されている (Fig. 3)<sup>4)</sup>。このシナリオは、太陽光発電による発電コストを、家庭用電力料金、業務用電力料金、汎用電力料金なみに低下させることで、大量普及を実現するという内容である。このコスト低減を実現するための次世代型太陽電池として、有機系太陽電池が期待されている。

このような状況の中で、太陽光発電の潜在ニーズは高く、Fig. 4に示すように2020年には、市場規模として80GW、10兆円を越える飛躍的な成長が予測されている<sup>5)</sup>。

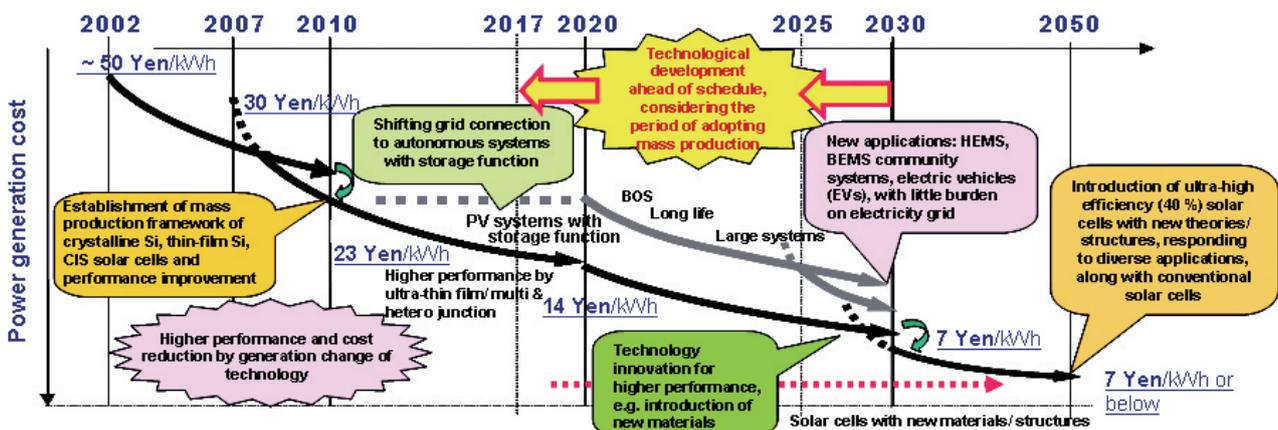
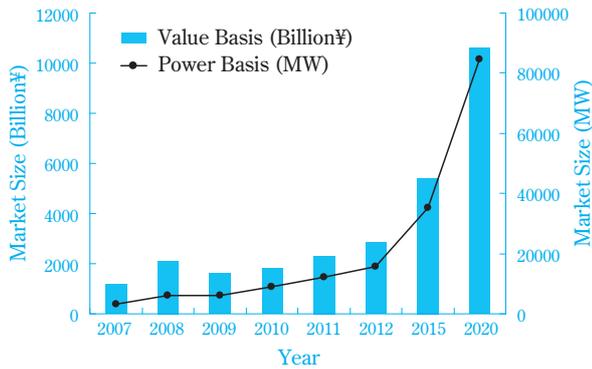
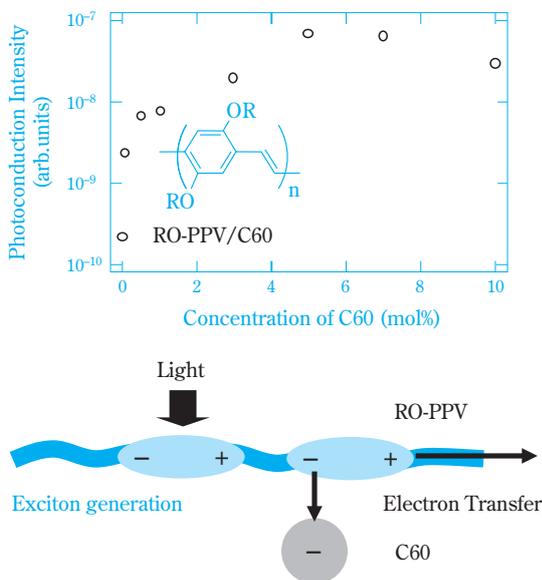


Fig. 3 PV2030+ scenario for future growth of PV power generation<sup>4)</sup>



**Fig. 4** Market size of solar cells [Data from reference 5)]



**Fig. 5** Photoconduction in the blend of PPV and C60 and schematic illustration of the mechanism of generation of photocurrent

## 有機薄膜太陽電池の開発動向

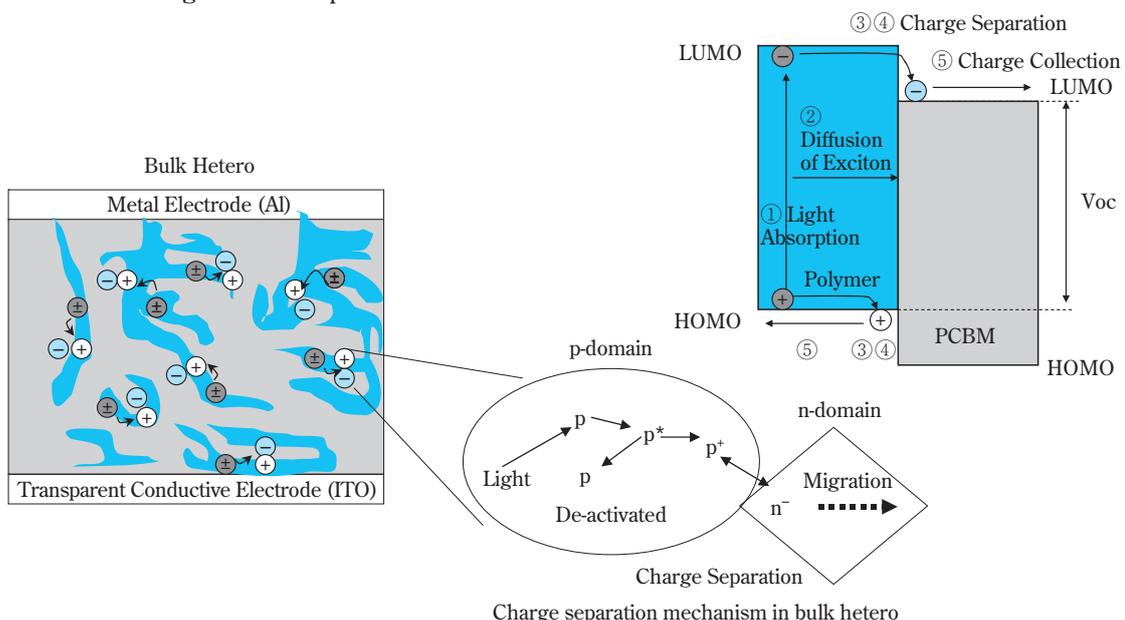
### 1. 歴史

Mg ポルフィリン等の有機材料に光を照射すると電流が生ずることはCalvinらによって1958年に見出されている。これを太陽電池に応用する試みが営々となされていたが、効率の高いものは見出されていなかった。1986年、KodakのTangは有機ELの開発に先んじて、有機層を積層した太陽電池で1%程度の当時としては高い効率を報告し、有機ELとともに世界的に有機材料を用いた太陽電池への関心を高めた<sup>6)</sup>。

一方、1992年、大阪大学の吉野らは導電性高分子として知られているポリチオフェンやポリフェニレンビニレン（当社と共同）とフラーレン（C60）を混合すると非常に効率よく、光電流が得られることを見出した<sup>7)</sup>。Fig. 5に示すように、この現象は共役系高分子が光照射により励起されたあと、電子がC60に移動し、正孔（プラス電荷）は高分子鎖を伝って、電子はC60を伝って効率よく光電荷分離すると説明されている。この発見を契機に共役系高分子を用いた太陽電池の開発が始まった<sup>8)</sup>。1995年、溶媒に可溶なフラーレン誘導体の開発とあいまって、効率は大きく向上し、3%程度に到達した<sup>9)</sup>。

### 2. 有機薄膜太陽電池とは

共役系高分子は $\pi$ 電子系を有しており、一般的にはp型の材料である。そのバンドギャップ（光吸収領域）は可視域にある。Fig. 6に示すように、高分子の近くにC60のようなn型材料が存在すると、上述のように光照射により励起された後、n型材料に電子が移

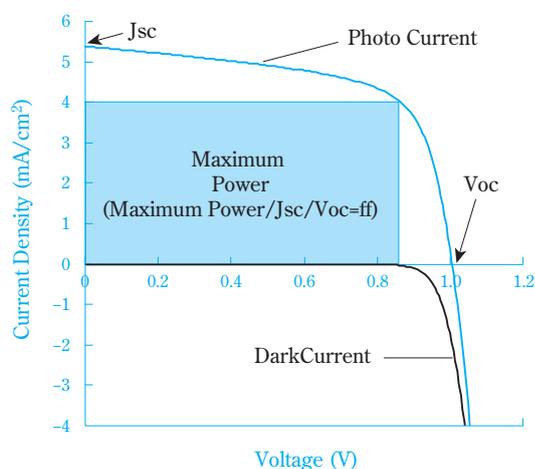


**Fig. 6** Device structure and working mechanism of bulk hetero type OPV

動する。通常では移動した電子と残った正孔は再結合して、電気として取り出すことはできないが、膜内に電界が形成されている場合や電子や正孔の移動が早い場合には、電子と正孔は分離して外部に電流として取り出すことができる。さらに、有機材料の励起子は固体膜中では10nm程度しか移動できないといわれており<sup>10)</sup>、n型材料に接している箇所に到達することができない場合には蛍光あるいは無輻射過程を経て、基底状態に戻り、光電流には変換されない。無機材料と有機材料の大きな違いは励起子の移動距離である。シリコンなどは大きな移動距離（ $\mu\text{m}$ オーダー）を有しており、p/n接合の界面に励起子が移動することで効率よく光電荷分離が起こる。有機材料ではp型材料とn型材料を積層した場合に、界面に到達できる励起子は少なく、低効率にとどまっていた。高分子にn型材料を混合したOPVはバルクヘテロ型と呼ばれているが、これはFig. 6に示すようにp型の高分子のドメインとn型のフラーレンのドメインがマイクロ相分離構造を取っている。すなわちp/n接合界面が数多く形成されていることになり、励起子が効率よくp/n接合界面に到達することができ、光電荷分離を効率よく起こすことができる。

このバルクヘテロ型の光電変換層は、通常、高分子とn型材料を溶解させた溶液をスピコート等の方法で塗布して形成される。

太陽電池の出力特性をFig. 7に示した。暗時にはダイオードの整流作用を示す。これに光を照射すると暗電流に光電流が上乗せされる。最大の発電量は光照射時の電流と電圧の特性曲線に内接する四角形の面積が最大のときである。電圧0のときの電流を短絡電流（ $J_{sc}$ ）、電流0のときの電圧を開放電圧（ $V_{oc}$ ）、内接する四角形を与える電流と電圧の積と $J_{sc}$ と $V_{oc}$ の積の比を曲線因子（ $ff$ ）で表すと、発電効率は、



**Fig. 7** The I-V curve in dark and under illumination and the parameters of solar cell

$$\eta (\text{発電効率}) = J_{sc} (\text{短絡電流密度}) \times V_{oc} (\text{開放電圧}) \times ff (\text{曲線因子}) / \text{入射光エネルギー} \quad (\text{Eq.1})$$

で表される。一般的には照射する光として $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で太陽光スペクトルに類似した光源を用いて照射する。

なお、 $J_{sc}$ は単純に光を電子に変換する効率を表し、 $V_{oc}$ はp型材料とn型材料のエネルギー差に関連しているため、材料面から特性向上を考えた場合のパラメータとして有用である。

### 3. 有機薄膜太陽電池の現状と課題

Fig. 6に示したOPVの光電荷分離過程をより詳しく説明すると、以下のようになる。

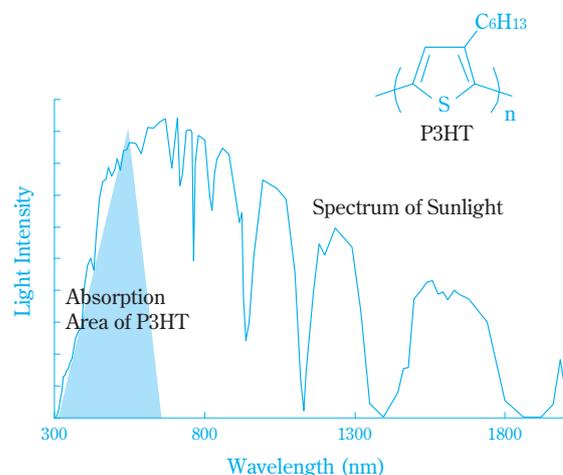
- ① 光電変換層中の有機分子が光吸収し励起子が発生
- ② 励起子がp/n接合界面に拡散
- ③ p/n接合界面に到達した励起子がイオンペアに分かれる
- ④ フリーなキャリア（電子、正孔）に電荷分離
- ⑤ 電荷分離後のフリーなキャリアの電極への移動<sup>11)</sup>

このようなOPVの発電機構を考えれば、さらなる高効率化には、Eq. 1を基に指針を得ることが出来る。 $J_{sc}$ を向上させるには、

- i 光吸収量の増加
- ii 光電荷分離の効率向上
- iii 分離した電荷の再結合の防止

が考えられる。iのためには、吸収領域の拡大、ii、iiiのためには、相分離構造の最適化、電荷の高移動度化を図ることが重要である。

まず、iの現状と開発動向について説明する。Fig. 8に示すように、これまでよく検討されてきた代表的な高分子であるポリ3-ヘキシルチオフェン（P3HT）等の吸収波長末端は、650nm程度であるが、太陽光ス



**Fig. 8** Spectrum of sunlight and the absorption area of P3HT

ペクトルは、2000nmを越える長波長域にまで広く存在しており、太陽光の大半は吸収されずに捨てられている。最近の動向としては、より多くの太陽光を吸収し、高い効率が期待できる長波長域の光を吸収する高分子材料の開発が活発に行われている。さらに ii については、光電荷分離と電荷分離後のフリーキャリアの移動しやすさとのバランスから最適な相分離構造が存在するため、高分子に応じた塗布溶媒種や添加剤等によるモルフォロジー制御が良く検討されている。また、iiiについては、高分子の正孔移動度を向上させるために、平面性や高分子を構成するユニット間の共役の程度を上げることが検討されている。

さらに、Fig. 6に示すようにVocはp型材料の最高占有軌道 (HOMO) のエネルギー準位とn型材料の最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位の差に依存している。従って、Vocを向上させるには、

iv HOMOの低い高分子の開発

v LUMOの高いフラーレン誘導体の開発

が有効である。ivについては、共役系高分子に電子受容性や電子供与性置換基を導入することでHOMOレベルを調整し、高いVocが実現されている。

ffは、太陽電池の内部抵抗やシャント抵抗に関係している。従って、ffを向上させるためには、

vi 内部抵抗を小さくするような移動度の高い材料の開発

vii 素子の等価回路としての並列抵抗を大きくするように、膜の欠陥を小さくすることや材料純度の向上が有効である。

共役系高分子の自由に分子設計ができるという特徴を生かし、これらの要因をうまく制御することで、最近、効率の飛躍的な向上が実現されてきている。

#### 4. p型共役系高分子の開発例

世界で検討されている最先端の高性能長波長吸収p型共役系高分子の代表例をFig. 9に示す。歴史的には、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体から始まった材料開発であるが、現在では、多様な材料が用いられている。

長波長吸収共役系高分子の分子設計としては、ドナーユニットとアクセプターユニットを交互に重合しているものが多い。これらはバンドギャップ (HOMO-LUMO差) を減少させ、吸収を長波長化することに有効である。さらに、有機トランジスタ材料で用いられるような、高い移動度が期待できるユニットも多く使われており、光電荷分離に有利なように、移動度向上が図られている。これらの共役系高分子の中では900nm付近までの長波長化が報告されている。しかし、チオフェン環をメチレン基で渡環した構造を有する高分子のP1では単に成膜したのみでは2%程度の効率に留まるが、オクタンジチオールやジヨードオクタンなどを数%添加することで、5.5%に到達している<sup>12)</sup>。これは相分離構造を適度に成長させることができたためと説明されている。これらの高分子を用いたタンデムセルで、効率6.5%と世界最高レベルの効率が報告されている<sup>13)</sup>。この成果がきっかけとなり、P2、P3に示すような渡環型ピチオフェンユニットを有する類似の高分子が次々と提案され、それぞれ5.1%、2.18%の効率が報告されている<sup>14), 15)</sup>。

これらの材料の中で、P4、P5の移動度、相分離、HOMOの制御を効果的に行うことで、7.4%が報告されるようになった<sup>16), 17)</sup>。

溶媒可溶化ユニットとして良く用いられるフルオレン系高分子としては、P6のようなチオフェン-ベン

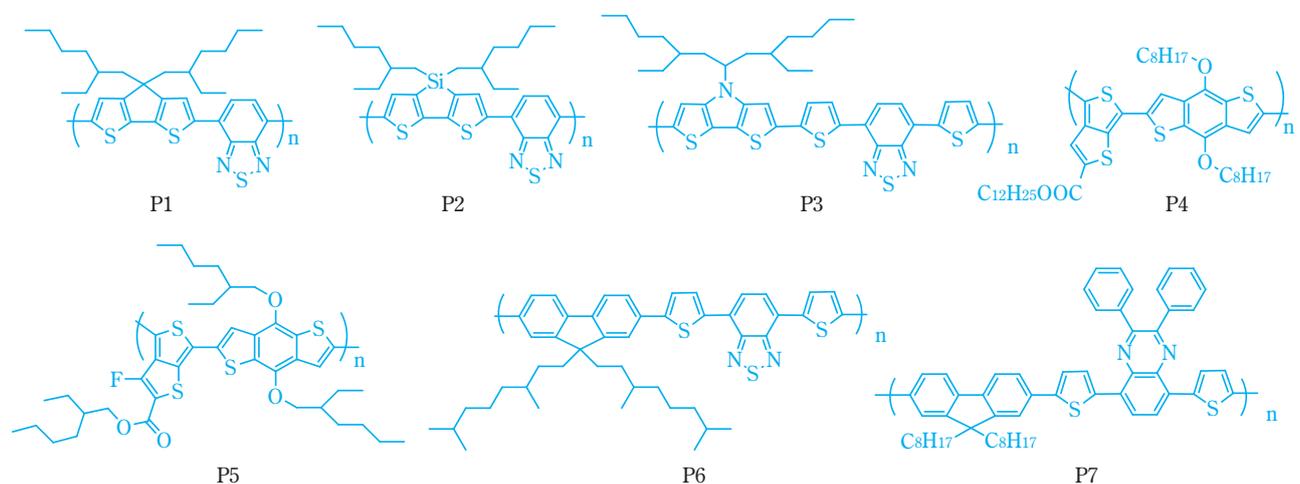


Fig. 9 Examples of highly efficient p-type polymers

ゾチアジアゾール-チオフェンユニット (RBT) を持つもので、吸収末端650nm付近まで長波長化し、効率4.5%が報告されている<sup>18)</sup>。RBT類似骨格を持つ高分子P7にて、吸収末端640nm付近、効率5.5%が報告されている。この効率は、クロロホルムとクロロベンゼンの混合溶媒比率を変え、相分離構造を最適化することで、達成されている<sup>19)</sup>。

### 当社の有機薄膜太陽電池開発状況

#### 1. 当社の有機薄膜太陽電池開発経緯

Fig. 10に当社の共役系高分子材料開発の経緯を示す。OPVは、PLEDと同様に導電性高分子の研究開発に端を発している。1981年から開発を開始した導電性高分子であるが、それまでの共役系高分子が不溶不融であることから、賦形性を重視した開発を行っていた。開発したポリフェニレンビニレンはフィルム状に成型できることから、導電性という観点以外に半導体の性質も興味ある分野であった。フィルムに成型できることから、光電分野への応用も検討を開始した。その中から見出されたのが、有機EL、有機トランジスタ、光電変換素子であった。このような経緯からも、PLEDとOPV材料はほぼ同様の技術基盤を有していると言える。PLED材料は可視光に強い蛍光を示す材料であるが、高分子OPV材料では可視光から近赤外領域に吸収を持つ材料である。そのため、用いるモノマーの構造については異なった分子設計が必要であるが、重合法や素子の製造については共通なところが多い。PLED材料開発で培った機能と分子設計の相関についての知見、有機薄膜を均一に成膜する技術、高純度に高分子材料を合成す

る技術など多くの技術を蓄積してきており、これらも当社の高性能OPV開発の原動力となっている。

当社は、これらの技術を元に、種々改良をすることで、世界で最初に6% (当社測定値, Fig. 11) を超えることに成功した。また、(独)産業技術総合研究所 (AIST) との共同で精密に効率を測定し、ほぼこの効率を確認している。

現在は、実用化の目安となる10%以上の効率を実現するために、材料系を抜本的に見直すとともに、効率に関する $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $ff$ と材料構造、純度、マイクロ相分離構造との関連を精査している。これらの知見や、機構解析結果を元にした高効率化検討を行っている。さらに、実用化に向けた課題を早期に把握するために、PLEDのデバイス開発に関する知見も活用しながら、製造プロセスについても検討を行っている。

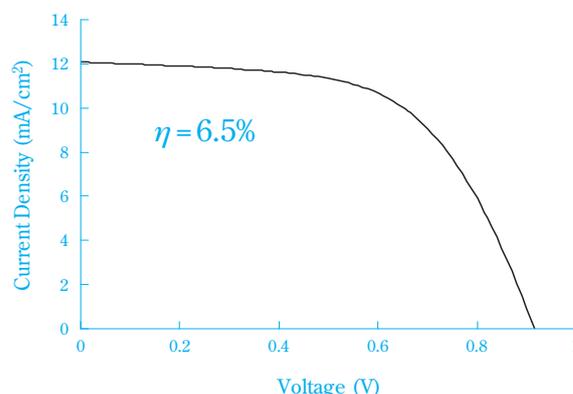


Fig. 11 The result of efficiency of OPV measured at Sumitomo Chemical

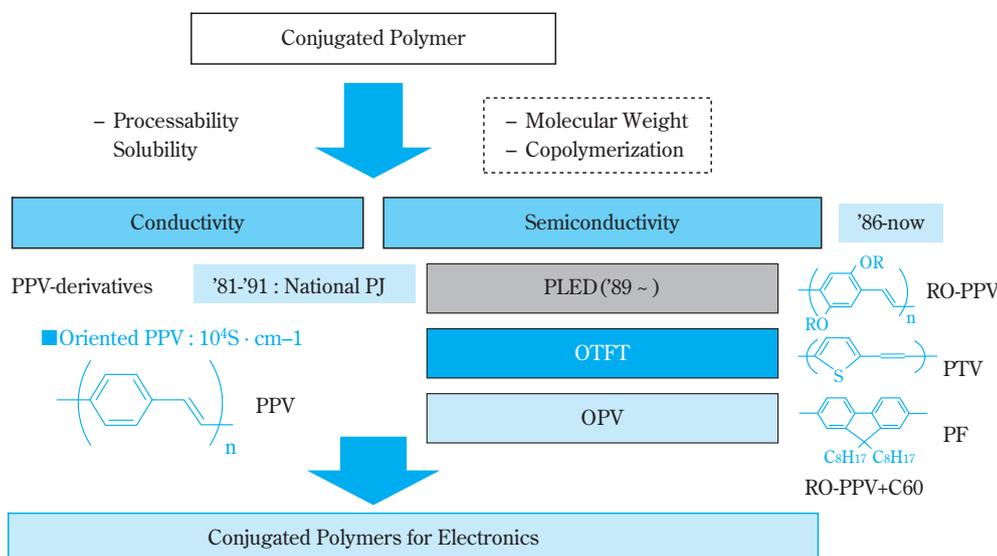
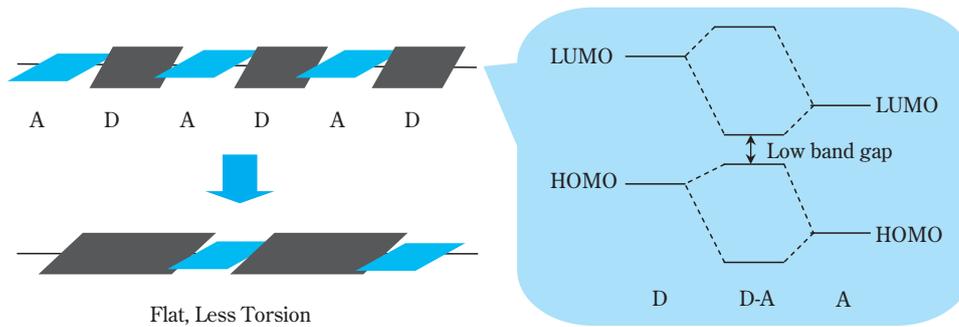


Fig. 10 History of development of conjugated polymer at Sumitomo Chemical



**Fig. 12** The schematic illustration of molecular design of low band gap polymers

## 2. 材料開発状況

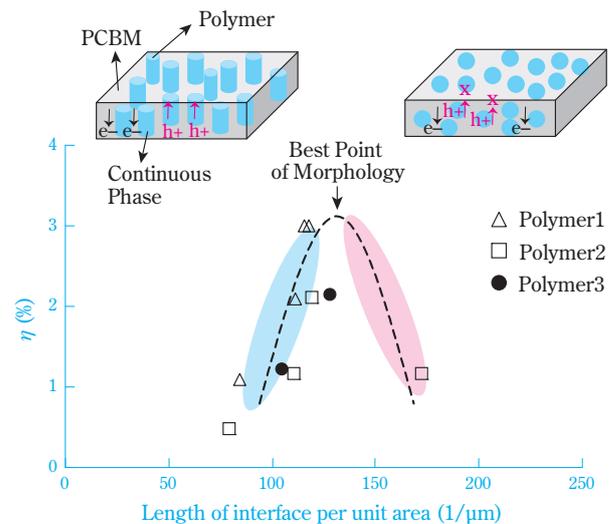
**Fig. 12**に示すように長波長吸収材料の基本的な分子設計として、ドナーユニットとアクセプターユニットとの組み合わせによるバンドギャップの減少、さらに分子鎖のねじれを抑制した平面性の高い設計を行っている。より平面性の高い分子は、分子間の相互作用も強くなり、移動度的にも高くなることが期待できる。

これらの検討により開発中の新材料は、吸収末端は900nm以上に到達しており、より広範囲の太陽光を吸収することが可能となり、期待効率としては20%を超える。今後は、以下で述べるモルフォロジー制御による $J_{sc}$ の向上、骨格修飾を使ったHOMO-LUMO制御による $V_{oc}$ の向上、高移動度化による $\eta$ の向上検討などにより、10%を超える効率を早期に達成したいと考えている。

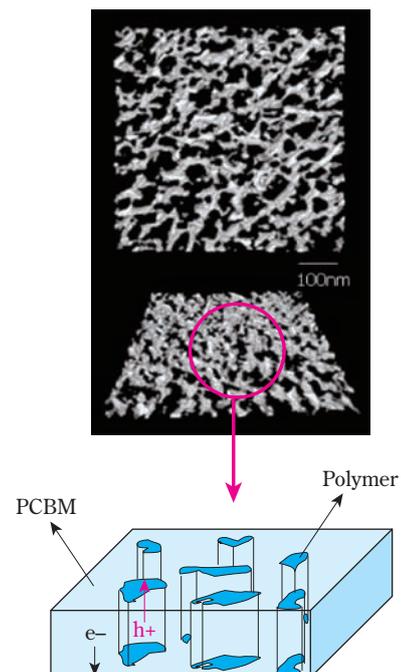
## 3. モルフォロジー制御開発状況

高効率化には光吸収量の増加のみならず、光電荷分離や電荷輸送を効率よく起こすことが重要である。励起子の自由平均移動距離は10nm程度であるので、p/n界面を同程度の大きさで形成する必要がある。このようなマイクロ相分離構造を形成する制御方法を確立するために、透過電子顕微鏡 (TEM) によるモルフォロジー観察を行なった。

相分離構造を定量化する方法として、TEM像を画像処理し、界面長さを数値化する方法を検討した。その結果を、**Fig. 13**に示す。このように界面長さと効率に明確な相関関係が認められ、界面長さには最適点があることがわかった。これは界面長さが小さい場合には界面の形成が不十分で電荷分離効率が悪く、界面長さが大きい場合には界面の形成は十分であるが、連続相の形成不良によりフリーキャリア移動が悪化するためと考えられる。**Fig. 14**に界面長さの最適点付近で観察したTEMトモグラフィ写真を示す。予想どおり、マイクロ相分離した海島の構造が見られ、膜厚方向にそれぞれのドメインの連続相が形



**Fig. 13** Relation between morphology and efficiency



**Fig. 14** TEM Tomography of OPV active layer

成され、理想的なモルフォロジーが形成されていることを確認した。このように界面長さはモルフォロジーの指標として適していると考えられる。

ついで、界面長さを用いて、モルフォロジーの制御方法の確立を検討した。マイクロ相分離構造はp型材料である高分子とn型材料（PCBM）と溶媒との溶解性に関係があると思われるので、各種溶解度パラメーター（SP値）を持つ溶媒と界面長さとの関係について検討した。SP値がPCBMに近い溶媒を用いるほど相分離構造は小さくなり、界面長さは長くなることがわかった。これは、p型高分子の溶媒からの析出が主な要因であると推測している。このように各種SP値を持つ溶媒によるモルフォロジー制御の方法を確立することができた。

以上のような長波長化とモルフォロジー制御の検討の結果、 $J_{sc}$ は $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 、効率は約7%と、単素子としては世界最高レベルの値を達成した。

#### 4. 信頼性確保

OPVの実用化には変換効率以外に信頼性確保も重要である。その一歩として、屋外曝露およびソーラーシミュレータを用いた室内連続光照射による寿命測定を、代表的なp型高分子とPCBMを用いた系で開始した（Fig. 15）。横軸として積算照射光量としている。効率の低下速度は屋内と若干異なる結果であり、屋外曝露一ヶ月後でも明確な効率低下は認められなかった。一方、室内連続照射試験では、特に $J_{sc}$ の低下による効率低下が認められた。光照射による材料の化学変化を調べるため赤外吸収スペクトルを測定したが、検出できるような変化は見られなかった。従って、劣化の原因としては、相分離構造のずれや電極界面の変化が予想される。検討は始めたばかりであるが、流れる電流値はほぼPLEDと同オーダーであり、励起状態を經由する点でも劣化機構は類似のものが多くと推測されるので、PLEDの知

見を活用すれば、信頼性も早期に改良できるものと考えている。

信頼性確保におけるもう一つの重要な課題としては、寿命予測の手法が確立されていないことが挙げられる。OPVとは用いる材料や発電原理が異なるシリコン系太陽電池の手法がそのまま適用できないと考えられることから、OPV特有の劣化モードを特定し、寿命予測法を新たに確立することが重要である。材料、素子構造など各種の条件下でのデータを蓄積して劣化機構の解明、屋外曝露と室内加速試験における寿命比較による寿命予測法の確立、およびそれらを元に長寿命化を図っていく予定である。

#### 今後の展開

シリコン系の太陽電池が広く普及しているが、太陽電池で生産される電力エネルギーは世界の消費エネルギーの0.1%以下とわずかである。環境問題への関心の高まりを受けて、更なる太陽電池の普及が期待されているが、現行の発電システムの代替にはブレークスルーが必要である。OPVは、太陽電池分野で大きなブレークスルーを与える可能性があると考えられる。効率向上、信頼性確保に加えて、Roll to Rollプロセス開発が鍵を握っている。これらを達成して早期に市場に投入できるように計画している。

#### 引用文献

- 1) 日刊工業新聞, 2009. 2. 20, 1面.
- 2) 太陽光発電協会 (JPEA) ホームページ, <http://www.jpea.gr.jp/11basic01.html>
- 3) M.K. Nazeeruddin, F.D. Angelis, S. Fantacci, A. Seloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (48), 16835 (2005).
- 4) “太陽光発電ロードマップ (PV2030+)”, (独)新エネ

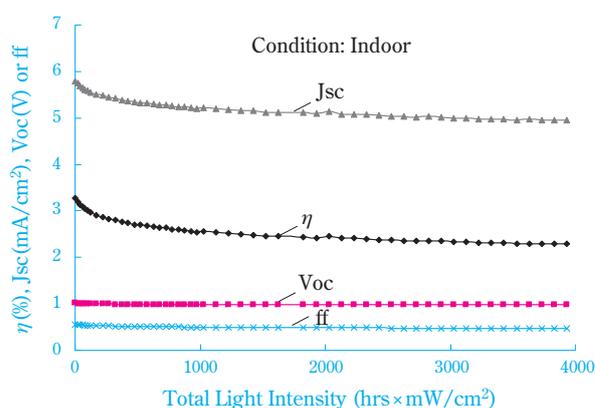
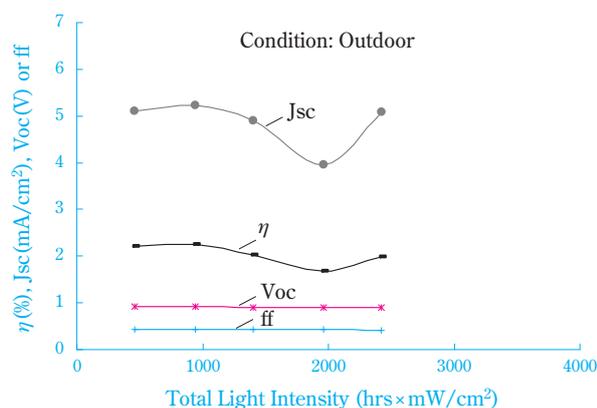


Fig. 15 Comparison of stability under between indoor and outdoor condition

- ルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー技術開発部 (2009), p.14.
- 5) “2009年版 太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望”, 富士経済 (2009), p.11.
  - 6) C.W.Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
  - 7) K. Yoshino, S. Morita, T. Kawai, H. Araki, X. H. Yin and A. A. Zakhidov, *Synthetic Metals*, **56**, 2991 (1993).
  - 8) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992).
  - 9) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
  - 10) 上原 赫, 吉川 暹, “有機薄膜太陽電池の最新技術”, CMC出版 (2005), p.75.
  - 11) 上原 赫, 吉川 暹, “有機薄膜太陽電池の最新技術”, CMC出版 (2005), p.88.
  - 12) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497 (2007).
  - 13) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante and A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
  - 14) J. Hou, H. Chen, S. Zhang, G. Li and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16144 (2008).
  - 15) E. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang and K. Hashimoto, *Macromolecules*, **41**, 8302 (2008).
  - 16) L. Yongye, F. Danqin, S. Hae-Jung, Y. Luping, W. Yue, T. Szu-Ting, L. Gang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 56 (2009).
  - 17) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater. -Early View*, DOI: 10.1002/adma.200903528 (Published Online: 4 Jan 2010), (cited 9 Apr 2010).
  - 18) M. Chen, J. Hou, Z. Hong, G. Yang, S. Sista, L. Chen and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **21**, 4238 (2009).
  - 19) D. Kitazawa, N. Watanabe, S. Yamamoto and J. Tsukamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 053701 (2009).

## PROFILE



三宅 邦仁  
*Kunihito MIYAKE*

住友化学株式会社  
大西フェロー研究室  
主席研究員



大家 健一郎  
*Kenichiro OYA*

住友化学株式会社  
大西フェロー研究室  
研究員



上谷 保則  
*Yasunori UETANI*

住友化学株式会社  
大西フェロー研究室  
上席研究員



吉村 研  
*Ken YOSHIMURA*

住友化学株式会社  
筑波研究所  
主任研究員



清家 崇広  
*Takahiro SEIKE*

住友化学株式会社  
大西フェロー研究室  
主任研究員 工学博士



大西 敏博  
*Toshihiro OHNISHI*

住友化学株式会社  
フェロー  
工学博士



加藤 岳仁  
*Takehito KATO*

住友化学株式会社  
大西フェロー研究室  
研究員 工学博士

# 金属ナノ粒子の多重光散乱シミュレーション

住友化学(株) 情報電子化学品研究所  
バナジー シヤツシティー  
中塚 木代春

## Simulation of a Slab of Random Particulate Medium Containing Metal Clusters

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
IT-Related Chemicals Research Laboratory  
Saswatee BANERJEE  
Kiyoharu NAKATSUKA

We discuss a simulation method to compute the collimated or the angle-dependent diffuse reflection and transmission of a dielectric slab containing randomly distributed dielectric or metal inclusions. The illumination can either be coherent, incoherent or partially coherent. We solve a multiframe formulation of the scalar radiative transfer equation (SRTE) for the purpose. The scattering and extinction cross-sections and the phase function of a single spherical inclusion are computed using Mie analytical theory. In the case of non-spherical scattering centres, we compute the scattering characteristics using a three dimensional finite-difference time-domain (FDTD) method and a near-to-far field transformation integral. For metal inclusions, a recursive convolution FDTD that implements a 1st order Drude model is used. The near-to-far field transformation is achieved by numerically implementing the well-known Rayleigh-Sommerfeld integral for the propagation of the scalar field components. The simulation method can be used to investigate various nano-structured devices made from composite media for novel optical properties.

### はじめに

当社では2光束法の多重光散乱理論を応用したCCM (Computer Color Matching) またはコンピュータ調色 (Computerized Colorant Formulation) システムを開発し、染料および顔料の製造ならびにその応用開発に役立ててきた<sup>1)</sup>。現在この技術は液晶ディスプレイ用カラーフィルターならびにこの製造に用いる顔料レジストに応用されている。しかしながら、最近の高機能拡散板、アンチグレアフィルム、高色濃度・高コントラストカラーフィルター、超高性能偏光フィルムなどの光学特性の解析に当たっては2光束法では不十分であり、さらに厳密なシミュレーションが必要になってきた。例えば着色剤が高濃度に添加された系では異なる着色剤粒子による散乱光の干渉を考慮する必要があり、また染料を高濃度で含む媒質中に顔料を分散したハイブリッド系では媒質の屈折率の虚数部の影響が無視できなくなる。また金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用した着色剤の解析も必要になってきた。

そこで、スカラー・ラディエーティブトランスファー法 (SRTE) による厳密な多重散乱シミュレーション法とともに3次元時間領域差分 (FDTD : finite-difference time-domain) 法によるナノ粒子の光学特性の解析法を検討してきた。

SRTEにより任意形状の粒子がランダムに分散したスラブ (層状体) の、平行光、拡散光、およびこれらの混合した光に対する反射率および透過率を計算することができる<sup>2)</sup>。ここでは多光束法のSRTE<sup>3), 4)</sup>を用いることとする。多光束法で、各光束は平行光および角度の異なる散乱光のチャンネルに割り当てられる。各チャンネルは特定の極角を持ち全方位角 ( $\phi = 0 \sim 2\pi$ ) に渡る円環状の底面を持った中空の円錐体で構成される。SRTEは散乱中心を形成する単一粒子の散乱断面積、消衰断面積、または位相関数などの物理測定が可能な量を用いて定式化される。球形粒子の場合には、これらはミーの理論により解析的に計算できる<sup>5)</sup>。しかし、粒子は球形とは限らず、また高濃度の場合には個々の粒子による散乱光の干渉の影響が重要になる。

濃度が高くない場合でも、分散が不均一で干渉の影響が出ることもある。球形粒子であっても凝集などでできた粒子のクラスターは一般に球形ではない。

ここでは凝集体を含め非球形粒子のランダムな分散体の多重光散乱の新しい解析法を提案する。任意形状の粒子単独の散乱特性を求めるために3次元FDTD法を用いた。ソフトウェアは自社開発である。粒子が金属の場合には再帰的コンポリューションFDTD(RC-FDTD)法を用いる<sup>6),7)</sup>。このRC-FDTD法では金属の誘電率の波長依存性を計算するために1次のドゥルーデモデルを用いる。FDTD法は散乱中心の近傍における散乱光の電界分布を求めるものである。したがってSRTEと組み合わせるためには散乱光の電界分布を遠方解に変換する必要がある。

粒子のクラスターを含むスラブの反射率と透過率を計算するため、先ず最初にスラブの母体と同一の媒体でできた球塊を考え、その中に粒子のランダムクラスターを生成した<sup>8)</sup>。球塊中の粒子のランダム配置のためにモンテカルロ法を用いた。FDTD法とその計算結果の遠方解への変換によって、数値的に生成したクラスターを含む球塊の散乱特性である消衰断面積、散乱断面積または位相関数を求めた。多数の球塊についての計算値を平均することによって最終的に使用する散乱特性を求めた。そして、平均して得られた散乱特性を用いてSRTEによりスラブの反射および透過スペクトルを計算した。この方法はFDTD法とSRTEとを組み合わせたものということができる。

このシミュレーション法は複数の異なる数値計算法を組み合わせたものであるから、先ず各数値解法の概要を説明することとし、本文は以下の構成とする。第2節ではN光束SRTEの定式化法と解法の概要を示す。第3節では自作した1次のドゥルーデモデルを用いたRC-FDTD法を簡単に説明する。非分散性または誘電体粒子の場合のRC-FDTD法の式についても触れておく。FDTD法の結果とSRTEを組み合わせた全体の計算スキームを第4節に記す。第5節に提案法による数値実験の結果を示す。最後に結果の考察を第6節に示す。

## 多光束ラディエティブトランスファー法

### 1. 定式化

SRTEはエネルギー保存則に基づく定式化法である。ランダム媒質に入射して散乱する光のエネルギーをフラックスと呼ぶスカラー量の移動として表現する。ランダム媒質中の放射の伝播によるエネルギー伝達を定式化するため、長さ  $dx$ 、断面積  $dA$  の微小体積要素を考える。 $\tau$ は光学的厚みまたは光路長といわれ、物理的な厚みまたは長さと同単位体積当たりの散乱中心の数との積である。この体積要素内を伝播する光は平

行光であっても拡散光であっても、またそれらの混合であっても良い。このように分けるのは物理的理由による。体積要素内で平行光は減少するのみだが、拡散光は減少とともに増加がある。この減少と増加には2つの物理的機構が関連する。1つは吸収であり、もう一方は散乱である。この2つは散乱中心の吸収断面積および散乱断面積として定式化する。ここでは宿主媒質の吸収と散乱はともに無視できるものとする。拡散光束の増加は同一体積要素内での平行光および隣接体積要素内の拡散光の散乱成分の混入により生ずる。

前方 (+x) へ進む平行光を  $f_{c+}$ 、後方 (-x) へ進む平行光を  $f_{c-}$ 、前方 (+x) へ進む拡散光を  $f_{d+}$ 、後方 (-x) へ進む拡散光を  $f_{d-}$  とする。さらに、拡散光の場合  $f_{d+}^i$  を用いて  $i$  番目の方向の前方散乱光を示す。 $i$  番目の方向というのは、極角  $\theta_i$ 、厚み  $\delta\theta_i$  で、全方位角 ( $\phi = 0 \sim 2\pi$ ) にわたる円環状の底面を持った立体角  $\delta\omega_i$  の中空円錐体様のチャンネル  $i$  で定義する。 $N-1$  個のチャンネルを拡散光に割り当て、チャンネル1から  $N/2-1$  までは前方散乱、残りは後方散乱に対応させる。チャンネル0と  $N$  とはそれぞれ前方および後方へ伝播する平行光とする。これらの平行光および拡散光を要素とする列ベクトル  $F$  を次のように定義する。

$$F = \begin{bmatrix} f_{c+} \\ f_{d+}^1 \\ \vdots \\ f_{d+}^{N/2-1} \\ f_{d+}^{N/2} \\ \vdots \\ f_{d-}^{N-1} \\ f_{c-} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1})$$

散乱と吸収によるロスを考えて、チャンネル0の平行光のフラックスの収支は次のように表される。

$$\frac{df_{c+}}{dx} = -kf_{c+} - S_1 f_{c+} - S_2 f_{c+} \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、 $\frac{df_{c+}}{dx}$  は前方へ伝播する平行光の単位長さ当たりの変化率である。Eq. 2の右辺第1項は吸収によるロスであり  $k$  は吸収に関する係数である。後の2項は散乱によるロスであり、散乱係数  $S_1$  はチャンネル1~ $N/2-1$  への前方散乱、 $S_2$  はチャンネル  $N/2 \sim N-1$  への後方散乱に対応する。 $k$ 、 $S_1$  および  $S_2$  は単一粒子の吸収と散乱特性から求められる。この詳細は本節の3項で述べる。

後方へ伝播するチャンネル  $N$  内の平行光の収支は

$$-\frac{df_{c-}}{dx} = -kf_{c-} - S_1 f_{c-} - S_2 f_{c-} \quad (\text{Eq. 3})$$

で示され、後方への伝播を示す「-」の記号以外はEq. 2と同様である。

チャンネル*i*内の前方散乱光の収支は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{df_{d+}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d+}^i}{|\cos\theta_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d+}^i}{|\cos\theta_i|} \int_{j \neq i} p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i) d\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_{j \neq i} \frac{f_{d+}^j}{|\cos\theta_j|} p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) d\omega_j + S1_i f_{c+} + S2_i f_{c-} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

右辺の第1項は吸収による損失を表す。第2項は散乱により他のチャンネルへ逃げるフラックスである。 $p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i)$ は位相関数であり、チャンネル*i*からチャンネル*j*へ抜け出すフラックスを表す。 $\hat{\mathbf{n}}_i$ と $\hat{\mathbf{n}}_j$ とはそれぞれ方向*i*および*j*に沿った単位ベクトルである。第3項は他のチャンネル*j*からチャンネル*i*へ入り込むフラックスを表す。 $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ はその位相関数である。第4および5項はそれぞれ前方および後方へ伝播する平行光の散乱によりチャンネル*i*内へ入り込んでくるフラックスである。

後方散乱光の収支はEq. 4と同様に下式で表される。

$$\begin{aligned} -\frac{df_{d-}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d-}^i}{|\cos\theta_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d-}^i}{|\cos\theta_i|} \int_{j \neq i} p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i) d\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_{j \neq i} \frac{f_{d-}^j}{|\cos\theta_j|} p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) d\omega_j + S1_i f_{c-} + S2_i f_{c+} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

$K$ ,  $S1_i$ ,  $S2_i$ ,  $p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i)$  および  $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$  の詳しい表現は3項に示す。

簡単のため、 $\mu_i$  で  $\cos\theta_i$  を、 $p_{ij}$  で  $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$  を表すことにする。この  $p_{ij}$  も詳しい表現は3項に示す。Eq. 4 および Eq. 5 の積分はガウスの求積法<sup>9)</sup> で求めるのが適当である。 $p_{ij}$  は一般にルジャンドルの多項式で展開でき、ルジャンドル多項式の積分ではガウスの求積法により正確な答えが得られるからである。したがって、Eq. 4 と Eq. 5 は和の形にして以下のように書きなおせる。

$$\begin{aligned} \pm \frac{df_{d\pm}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d\pm}^i}{|\mu_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d\pm}^i}{|\mu_i|} \sum_{j=1}^{N-1} p_{ij} \delta\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_j \frac{w_j f_{d\pm}^j}{|\mu_j|} p_{ij} \delta\omega_j + S1_i f_{c\pm} + S2_i f_{c\mp} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6})$$

ここで、 $w_j$  は数値積分のサンプリングポイントに対応した重み係数で数表により与えられる<sup>9)</sup>。チャンネル*j*で構成される立体角  $\delta\omega_j$  は次式で定義される。

$$\delta\omega_j = 2\pi \sin\theta_j \delta\theta_j \quad (\text{Eq. 7})$$

Eq. 2, Eq. 3 および Eq. 6 はまとめて次の行列による表現ができる。

$$\frac{dF}{dx} = MF \quad (\text{Eq. 8})$$

式中  $F$  は Eq. 1 の列ベクトルである。 $M$  は係数行列であり、その要素は Eq. 2, Eq. 3 および Eq. 6 から求められる。

## 2. 解法

Eq. 8 は線形常微分方程式であり、その一般解は次式で与えられる。

$$F_i = \sum_{j=0}^N A_{ij} c_j e^{\lambda_j x}, \quad i = 0, 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 9})$$

式中  $\lambda_j$  は固有値であり、 $A_{ij}$  は係数行列  $M$  に対応する固有ベクトルの要素である。 $c_j$  は境界条件で決まる定数、すなわちスラブの二つの境界面の反射率である。

前方および後方への伝播光それぞれの平行光と拡散光に対して二つの境界面における境界条件を求める。光入射側の境界面の位置を  $x = 0$ 、出射側の境界面の位置を  $x = d$  とする。平行光と拡散光合計の入射フラックスを 1 とし、その平行光成分を  $\Phi_c$ 、拡散光成分を  $(1 - \Phi_c)$  とする。入射側および出射側の境界面の平行光に対するフレネル反射率をそれぞれ  $R_c$ ,  $R_s$  とすると、入射側および出射側の境界面における平行光のフラックスは次のよう表される。

$$f_{c+}(0) = \Phi_c(1 - R_c) + R_c f_{c-}(0) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$f_{c-}(d) = R_s f_{c+}(d) \quad (\text{Eq. 11})$$

拡散光については下式が成り立つ。

$$f_{d+}^i(0) = D_i + r_i f_{d-}^{N-1-i}(0), \quad i = 1, \dots, N/2 - 1 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$f_{d-}^i(d) = \sum_{l=1}^{N/2-1} R_{il} f_{d+}^l(d), \quad i = N/2, \dots, N-1 \quad (\text{Eq. 13})$$

Eq. 12 の  $D_i$  はチャンネル*i*内部における入射拡散フラックスであり、 $r_i$  は入射側境界面でのチャンネル*i*内の拡散光の反射率である。Eq. 13 の  $R_{il}$  はチャンネル*l*内を前方に伝播する拡散光が出射側の境界面で反射されてチャンネル*i*へ入る割合を示す。

Eq. 11 および Eq. 13 の  $d$  は前述の光学的厚みであり、次式で表される。

$$d = (mC_{ext})t \quad (\text{Eq. 14})$$

ここで  $m$  はランダム媒質の単位体積当たりの散乱中心の数、 $C_{ext}$  は消衰断面積、 $t$  はスラブの物理的な厚みである。

## 3. $k$ , $S1_i$ , $S2_i$ , $K$ , $S1_i$ , $S2_i$ , および $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ の計算

まず、単一粒子の散乱効率  $Q_{scat}$  と消衰効率  $Q_{ext}$  を使ってアルベド  $a_0$  を下記のように定義する<sup>3)</sup>。

$$a_0 = \frac{Q_{scat}}{Q_{ext}} \quad (\text{Eq. 15})$$

球形粒子の場合、 $a_0$ はミー理論により解析的に求められる<sup>4)</sup>。

Eq. 2およびEq. 3の $k$ は散乱効率 $Q_{scat}$ と吸収効率 $Q_{abs}$ との比として求められる<sup>3)</sup>。

$$k = \frac{Q_{abs}}{Q_{scat}} \quad (\text{Eq. 16})$$

消衰効率と消衰断面積との相違は前者が無次元の数値であるのに対し、後者は面積の次元を持つ点にあり、次式の関係がある。

$$C_{ext} = Q_{ext} \frac{\lambda^2}{4\pi} \quad (\text{Eq. 17})$$

散乱効率と散乱断面積に関しても同様である。

Eq. 2およびEq. 3の $S_1$ と $S_2$ の和は $a_0$ に等しく<sup>4)</sup>、 $S_1$ は下式で与えられる。

$$S_1 = 0.5 \left( a_0 + \sum_{l=1, l \text{ odd}}^L a_l W_l^2 \right) \quad (\text{Eq. 18})$$

$S_2$ は

$$S_2 = a_0 - S_1 \quad (\text{Eq. 19})$$

で与えられる。 $S_1$ および $S_2$ はそれぞれ平行光に対応するチャンネル0および $N$ からチャンネル $i$ へ入り込む散乱フラックスの割合を表す。

ここで、 $W_l$ は次式により求められる<sup>4)</sup>。

$$W_l = \frac{1}{2} \quad \text{for } l = 1$$

$$= \frac{(-1)(-3)\dots(-l+2)}{(l+1)(l-1)\dots 2} \quad \text{for } l \geq 3 \quad (\text{Eq. 20})$$

係数 $a_l$ は後で示すように位相関数をノーマライズして求められる。

$K$ に関しては、ここでは $K = 2k$ を標準とするが、厳密には完全拡散光で方向依存性が無いときのみ成立する。

$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$  (簡易表示では $p_{ij}$ ) は $\cos\gamma$ の関数であり、 $\gamma$ は単位ベクトル $\hat{\mathbf{n}}_i$ と $\hat{\mathbf{n}}_j$ のなす角である。ルジャンドル多項式を使って次式のように表せる。

$$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) = \sum_l a_l P_l(\cos\gamma) \quad (\text{Eq. 21})$$

ここで、 $P_l$ は $l$ 次のルジャンドル多項式であり、 $a_l$ はその係数である。 $\cos\gamma$ は次式で与えられる。

$$\cos\gamma = \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j = \cos\theta_i \cos\theta_j + \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \quad (\text{Eq. 22})$$

光の伝播チャンネルは方位角 $\phi$ に依存しないとし

たから、 $\phi_i$ と $\phi_j$ は等しいとして<sup>4)</sup> Eq. 22の積分結果は次のように表せる。

$$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) = P_{ij} = \sum_l a_l P_l(\cos\theta_i) P_l(\cos\theta_j) \quad (\text{Eq. 23})$$

係数 $a_l$ およびルジャンドル多項式の必要次数 $L$ は各単一粒子の散乱特性に依存する。光の波長よりも大きい透明な球形粒子の場合の散乱光は非等方的でほとんどが前方へ進行する。したがって、この場合 $L$ は拡散光のチャンネル数の1/2にする必要がある<sup>10)</sup>。散乱が等方的になる粒子の場合には $L$ をもっと小さくできる。

$a_l$ は $a_0$ で正規化し、次の積分によって得られる。

$$a_l = \frac{(l+0.5)}{a_0} \int_{-1}^1 p_0(\theta) P_l(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (\text{Eq. 24})$$

ここで、 $p_0(\theta)$ は次式で与えられる。

$$p_0(\theta) = |E_s|^2 \sin\theta \quad (\text{Eq. 25})$$

$E_s$ は散乱光分布の遠方解( $kr \gg \lambda$ )の極角 $\theta$ 依存成分である。

$S1_i$ および $S2_i$ は次式により計算する。

$$S1_i = \frac{1}{4\pi} p(\cos\theta_i, 1) \delta\omega_i \quad (\text{Eq. 26})$$

$$S2_i = \frac{1}{4\pi} p(\cos\theta_i, -1) \delta\omega_i \quad (\text{Eq. 27})$$

Eq. 26、27は $S_1$ および $S_2$ がそれぞれチャンネル0および $N$ からチャンネル $i$ へ入り込むフラックスの割合を表すことを示している。

散乱中心(粒子)が特別の場合には $C_{scat}$ 、 $C_{ext}$ および $E_s$ は入射光の波長、粒径および屈折率の関数としてミー理論により解析的に求められる。非球形粒子の場合にはFDTD法と回折積分とを組み合わせた数値計算が必要になる。

本報告の計算における光伝播のチャンネル幅は均一ではなく、ガウスの求積法のサンプリングポイントに基づいて決めた。スラブの外側における光の進行方向はスネルの法則により求めた。ここに示したSRTEの計算コードはMathcadを使って作成した。

## 再帰的コンポリューションFDTD法

### 1. 非遠方解

非球形粒子の光散乱特性を求めるために3次元FDTD法を利用した。この計算コードは1次のドゥルデモデルで求めた金属粒子の誘電率を再帰的コンポリューション法により利用するようにした。マックスウェルの方程式は2次元用のプログラム<sup>7)</sup>を3次元

用に拡張して用いた。

誘電率に周波数依存性のある物質に関するマックスウェルの方程式は次式で表される。

$$\mu_M \partial_t \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\partial_t \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Eq. 29})$$

ここで、 $\mu_M$ は物質の透磁率であり、真空の値に等しいとした。 $\mathbf{H}$ は磁界ベクトルであり、

$$\nabla \equiv \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z}$$

は微分演算子で、 $\times$ はベクトル積を表す。また $\partial_t$ は $\partial/\partial t$ を表す。 $\mathbf{D}$ は変位電流であり、次式で与えられる。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{Eq. 30})$$

ここで、 $\mathbf{E}$ は電界ベクトルであり、 $\varepsilon$ は誘電率である。 $\mathbf{D}$ の時間ドメインでの表現はEq. 30の両辺をフーリエ変換し、コンボリューション定理を使って次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$\mathbf{D}(t) = \int_0^t \varepsilon(\tau) \mathbf{E}(t-\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 31})$$

ここで $\varepsilon(t)$ は $F^{-1}$ を逆フーリエ変換として、 $\varepsilon(\omega) = F^{-1}\{\varepsilon(\omega)\}$ で与えられる。そして $\varepsilon(\omega)$ は1次のドゥルーデモデルにより下記で表される。

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(iv_c - \omega)} = \varepsilon_\infty + \chi(\omega) \quad (\text{Eq. 32})$$

ここで、 $\omega_p$ はプラズマ周波数、 $v_c$ は電子が運動中に受ける減衰力の係数、 $\varepsilon_\infty$ は周波数無限大のときの誘電率で1に等しい。 $\chi(\omega)$ は電気感受率であり、逆フーリエ変換により次の時間ドメインの式を得る<sup>5)</sup>。

$$\chi(t) = \frac{\omega_p^2}{v_c} [1 - e^{-v_c t}] U(t) \quad (\text{Eq. 33})$$

ここで、 $U(t)$ は次式の単位ステップ関数である。

$$U(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t=0, \\ 1 & t>0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 34})$$

Eq. 31を計算するためにまず $\varepsilon(\tau)$ を $\varepsilon(\omega)$ の逆フーリエ変換で置き換える。得られた式をFDTD法の時間ステップで離散化する。 $\Delta t$ を時間ステップ、 $n$ を時刻 $t$ までのステップ数とすると、 $t = n\Delta t$ が成立する。 $m \in 0, \dots, n$ として単一の時間ステップ  $[m\Delta t, (m+1)\Delta t]$  内では電界 $\mathbf{E}$ が一定と仮定すると、Eq. 31は下記のように簡略化できる<sup>6)</sup>。

$$\mathbf{D}^n = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}^n + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 35})$$

またEq. 32は次のように行列表現できる。

$$\mathbf{D}^n = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}^n + \varepsilon_0 \Psi^n \quad (\text{Eq. 36})$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Psi^n &= \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\tau) d\tau \\ &= \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \frac{\omega_p^2}{v_c} \left[ \Delta t + \frac{e^{-v_c(m+1)\Delta t} - e^{-v_c m \Delta t}}{v_c} \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 37})$$

磁界は次式により次のステップの値に更新される。

$$\mathbf{H}^{n+1/2} = \mathbf{H}^{n-1/2} \frac{\Delta t}{\mu_M \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{E}^n \quad (\text{Eq. 38})$$

上付きの添え字 $n$ 、 $n+1/2$ および $n-1/2$ は対応する物理量の時間ステップを表す。 $\mathbf{d}$ は $(\mathbf{d} \equiv \hat{\mathbf{x}}d_x + \hat{\mathbf{y}}d_y + \hat{\mathbf{z}}d_z)$ の基本形を持ち、 $d_x f(x, y, z)$ は次式で示される。

$$d_x f(x, y, z) = f(x+h/2, y, z) - f(x-h/2, y, z) \quad (\text{Eq. 39})$$

$d_y f(x, y, z)$ および $d_z f(x, y, z)$ はEq. 39と同様である。 $\Delta t$ と $h$ はそれぞれ時間および空間の離散化ステップである。非分散性媒質すなわち誘電体に関する磁界ベクトルの更新式もEq. 38による。

FDTD法における電界ベクトルの次ステップへの更新は下式による。

$$\mathbf{E}^{n+1} = \mathbf{E}^n - \frac{1}{\varepsilon_\infty} (\Psi^{n+1} - \Psi^n) + \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{H}^{n+1/2} \quad (\text{Eq. 40})$$

添え字 $n+1$ 、 $n$ および $n+1/2$ はEq. 38と同様である。 $\varepsilon_\infty$ は周波数無限大のときの誘電率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率である。 $\Psi^{n+1} - \Psi^n$ はEq. 37により次式で計算できる。

$$\Psi^{n+1} - \Psi^n = c_1 \mathbf{E}^n + c_2 [\Psi^n - \Psi^{n-1}] \quad (\text{Eq. 41})$$

0および負の時間ステップにおける $\Psi$ はゼロとする。正の時間ステップに対応する $\Psi$ はEq. 41で求められ、これは電界と金属の誘電率とのコンボリューション(畳み込み積分)になる。式中の $c_1$ および $c_2$ は次式で与えられる。

$$c_1 = \frac{\omega_p^2}{v_c} (1 - e^{-v_c}), \quad c_2 = e^{-v_c} \quad (\text{Eq. 42})$$

非分散性媒質に関する電界の更新式は下のEq. 43で与えられる。

$$\mathbf{E}^{n+1} = \mathbf{E}^n + \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{H}^{n+1/2} \quad (\text{Eq. 43})$$

各周波数（波長）の  $c_1$ 、 $c_2$  を実測値を基に求めた。周波数  $\omega$  における誘電率  $\epsilon(\omega)$  は  $\epsilon_1(\omega)$  と  $\epsilon_2(\omega)$  をそれぞれ実数部と虚数部として次式を得る。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{Eq. 44})$$

$c_1$  と  $c_2$  は  $\epsilon_1(\omega)$  と  $\epsilon_2(\omega)$  を使って次のように書ける。

$$c_2 = e^{\frac{\epsilon_2\omega}{1-\epsilon_1}} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$c_1 = -\frac{\omega}{\epsilon_2} \left( (1-\epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2 \right) [1-c_2] \quad (\text{Eq. 46})$$

この RC-FDTD 法は単色光すなわちパルスではない連続波を扱うもので、位相が  $\pi$  だけずれた 2 つの電流源を光源とする。各格子点における散乱光の電界  $\mathbf{E}_s$  は、 $\mathbf{E}_t$  および  $\mathbf{E}_i$  をそれぞれトータルの電界および入射電界として、

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_t - \mathbf{E}_i \quad (\text{Eq. 47})$$

で求められる。

## 2. 遠方解への変換

RC-FDTD は散乱粒子近傍の散乱光の電界分布しか求められない。そこでレイレーゾンマーフェルトの回折積分により FDTD 法の結果を変換して散乱光の遠方解を求めた。ここでは電界は全てスカラーとして扱う。RC-FDTD 法で求めた散乱粒子を含むスラブの中の角柱  $S$  の表面（表面積  $\Sigma$ ）での散乱光の電界分布を  $E$  とすると、遠方での散乱光の電界分布  $E(R)$  は次式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$E(R) = \frac{1}{\Sigma} \int_S \left\{ \frac{e^{ikR}}{R} \nabla E - E \nabla \left( \frac{e^{ikR}}{R} \right) \right\} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{Eq. 48})$$

ここで、 $R$  は  $S$  上の各点から電界分布を求める点までの距離、 $\hat{n}$  は  $S$  の外側への法線ベクトルである。ここでは、極角  $\theta$  は 180 点、方位角  $\phi$  は 36 点をとって Eq. 45 を数値積分を行った。

## シミュレーションの実際

シミュレーションは次の 2 段階で構成した。

- 1) モンテカルロ法による散乱粒子のランダムな配置
  - 2) 消衰断面積、散乱断面積および位相関数の計算
- この詳細を以下の項に示す。

### 1. モンテカルロ法

バインダ中に金属粒子をランダムに分散した球塊を粒子の分布状態を変えて  $m$  個作成した。一様な分布の擬似乱数によって粒子のランダム配置を決定した<sup>12)</sup>。粒子の分布状態の異なる球塊は異なる種（シード、初期値）による乱数を用いて作成した。この種はコンピュータのクロックの示す時刻データを用いた。

### 2. 消衰断面積、散乱断面積および位相関数の数値計算

消衰断面積、散乱断面積および位相関数を求めるため 1 次のドゥルーデモデルを用いた 3 次元 FDTD 法を利用した。消衰効率は次式で求めた<sup>11)</sup>。

$$Q_{ext} = -\frac{(4\pi)v}{8\pi I i} \left\langle \text{Re}(\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_s^*) \right\rangle_{\theta=0^\circ} \quad (\text{Eq. 49})$$

ここで、 $\mathbf{E}_i$  と  $\mathbf{E}_s^*$  はそれぞれ入射光の電界ベクトルおよび散乱光の電界ベクトルの複素共役であり、いずれも球塊から十分離れた前方（極角  $\theta = 0^\circ$ ）での値である。カギ括弧は 1 時間ステップ内の平均値を示す。 $v$  および  $I$  はそれぞれスラブの媒質中での光の速度と入射光の強度である。

散乱効率は下式で求められる。

$$Q_s = \frac{v}{8\pi I i} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \langle |E_s|^2 \rangle \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{Eq. 50})$$

Eq. 49、Eq. 50 の電界分布は RC-FDTD 法で計算した値を Eq. 48 で遠方解に変換して求めた。散乱光の電界分布の遠方解  $E_s$  を極角  $\theta$  の関数として求め、Eq. 25 により位相関数を得た。

各断面積と位相関数は粒子の分布が異なる  $m$  個の球塊について計算した。そして各  $m$  個の値を平均して SRTE に用いる散乱係数や吸収係数とした。SRTE ではこれらの平均値を 1 個の散乱中心の特性として用いた。FDTD 法で非常に多数の粒子を同時に扱うのが困難であるため、このようなアンサンブル平均を用いた。

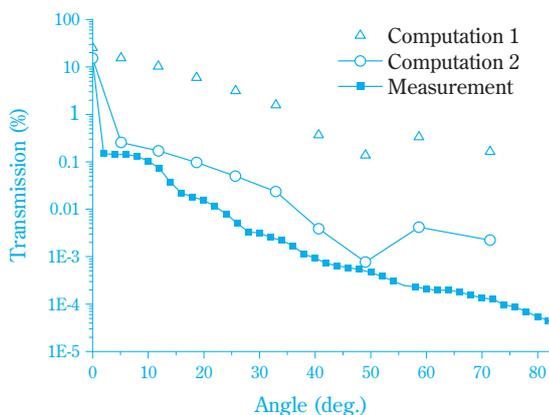
## 結果と考察

以上に説明した SRTE は拡散光に対しては有効であるが、レーザー光のような平行光に対しては Eq. 6 のパラメーター  $K$  の値を調整する必要があることが明らかになった。このことは Fig. 1 より知られる。Fig. 1 の縦軸は対数目盛りにしてある。 $K$  は粒子材料の吸収係数に関連するパラメータであり、Fig. 1 は実質的に非吸収性の球形粒子を含む誘電体スラブの拡散透過率の角度分布の計算結果を示す。計算は 42 チャンネルの SRTE により行い、そのうちの 40 チャンネルをガウスの求積法のサンプリングポイントに対応して極角  $\theta$  を 40 分割した拡散光に割り当て、チャンネル 0 および

41はそれぞれ平行透過光および平行反射光に割り当てた。ここでは、粒子の位相関数および消衰ならびに散乱断面積はミー理論により解析的に求めた<sup>4)</sup>。位相関数の計算に用いるルジャンドル多項式は20項目までとった。ミー散乱の計算におけるベッセル関数とルジャンドル関数の項数は粒子径の関数として文献<sup>4)</sup>に従って決定した。計算した透過率の角度分布を実測値と比較して示した。

実験に用いた材料は以下のものである。誘電体スラブの屈折率 $n_m$ は1.53。粒子の屈折率 $n_s$ は1.59。実験では透過光をスラブの外側で極角2度間隔で記録した。入射光は波長543.5nmのグリーンHe-Neレーザーのビームを用いた。粒子の体積濃度は0.259、粒子半径は1.5 $\mu\text{m}$ 、スラブの厚みは12 $\mu\text{m}$ とした。

計算においてComputation 1は先に示した $K = 2k$ を用いた。Computation 2では $K = 2Q_{abs}$ を用いた。いずれの場合も $n_m = 1.52$ 、 $n_s = 1.59 + i0.001$ とし、入射光はコヒーレンシー1.0の完全な平行光とした。図でComputation 1は実験値との乖離が大きいが、Computation 2は実験値を大まかに予測できるものである。実験値との相違は位相関数の不適切さに起因すると考えられ



**Fig. 1** shows the comparison between the computed and measured angular spectra of diffuse transmittance of a slab, containing monodisperse spherical inclusions of radius 1.5 $\mu\text{m}$  as a function of viewing angles.



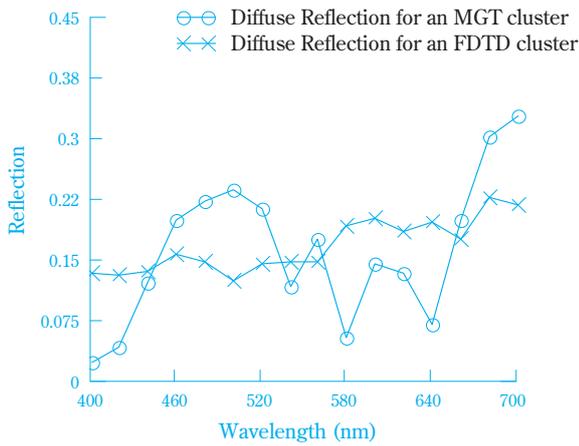
**Fig. 2** The cross-sections of a cluster in three orthogonal planes; a) xy-plane, b) yz-plane, c) zx-plane. Black dots show the positions of inclusions.

る。すなわち実験では細いレーザービームを入射光として用いているが、ミー計算では無限に幅広の平面波を仮定している。また、粒子径が大きくなるとミー計算は発散しやすく計算結果が不安定になる。さらに実験精度の再確認も必要と考えられる。

次に今回開発した新計算手法の有用性を示すため、粒子の非球形クラスター入りの球塊を含むスラブの分光透過率を計算した。モンテカルロ法で数値的に作成した粒子のクラスターを含む球塊の散乱特性（位相関数、散乱および消衰断面積）をFDTD法と回折積分とを利用して求めた。進行方向をz軸方向として、入射光の偏光をx軸方向とした。入射光は計算領域の端部でz軸に垂直でない面（xy面に平行でない面）に周期境界条件を適用し、無限に幅広の平面波となるようにした。z軸に垂直な面は吸収面とした。散乱特性は50個の異なる球塊の平均によって求めた。ここでは金属粒子のナノクラスターを用いた。

**Fig. 2**は数値的に生成したクラスター球塊の3つの垂直断面を示す。球塊およびスラブの母材の屈折率とともに1.5であり、粒子の体積濃度は50%、粒子半径は10nmとした。

**Fig. 3**に完全拡散光を入射したときのスラブの分光拡散反射率の計算結果を示す。各波長において、40チャンネルの拡散光の反射成分を計算した結果を合計して反射率を求めた。屈折率が1.5の樹脂に銀粒子を分散したものを想定した。波長の関数としての銀の屈折率は文献<sup>13)</sup>からとった。銀粒子のクラスターを含む球塊のスラブ中の体積濃度は5%とした。FDTD計算（図では実線で示す）は半径10nmの銀粒子を体積濃度50%で含む粒径100nmの球塊について実行した。スラブの厚みは1 $\mu\text{m}$ とした。ミー散乱の計算（図で点線で示す）ではクラスターを含む球塊を一個の均一な粒子とみなしてミー理論を適用できるようにした。この場合球塊は半径を100nmとして、屈折率はマックスウェルガーネット理論(MGT)により求めた実効屈折率を用いた。**Fig. 3**で、FDTDの分光透過率にはミー散乱による透過率のような激しい凹凸が見られない。これは両計算法が大きく異なるためであり、このような



**Fig. 3** Diffuse reflectance spectra of a slab of a composite medium computed using the SRTE; 1) individual scattering centre is a sphere of effective refractive index computed using MGT and the corresponding scattering characteristics are computed using Mie theory, 2) individual scattering centre is a cluster, corresponding scattering characteristics are computed using the FDTD and the near-to-far field transformation integral.

粒子のクラスターにミー理論を適用することの妥当性に疑問を呈するものであるとも考えられる。今後、実験的に検証する予定である。

## おわりに

以上に多光束SRTEによってランダム媒質の平行光および拡散光の分光透過率と分光反射率の計算法を示した。ランダム媒質は母材とは屈折率の異なる粒子がランダムに分布するものである。粒子が球形である場合にはSRTEで使用する散乱特性(散乱、消衰断面積および位相関数)はミー理論により解析的に求められる。非球形粒子の場合に、FDTDの計算結果を回折積分により遠方解に変換した多数の散乱中心の散乱特性を平均した値をSRTEに適用し、ランダム媒質の平行光および拡散光の透過率の角度分布を計算する方法を提案した。ここでは金属粒子に関する計算例を示

したが、この方法は誘電体粒子のクラスターにも適用可能であり、また任意形状の金属、非金属の単一粒子にも適用可能である。

## 引用文献

- 1) 村田, “工業測色学”, 住友化学株式会社 (1968).
- 2) S.Chandrasekhar, “Radiative Transfer”, Dover Publications Inc., New York (1960).
- 3) P. S. Mudgett, and L.W. Richards, *Applied Optics*, **10** (7), 1485 (1971).
- 4) A. Ishimaru, “Wave propagation and scattering in random media”, IEEE Press, New York (1997).
- 5) P. W. Barber, and S. C. Hill, “Light scattering by particles: computational methods”, World Scientific, Singapore (1990).
- 6) K. S. Kunz, and R. J. Luebbers, “The Finite difference Time Domain Method for Electromagnetics”, Chapter 8, CRC Press, Boca Raton (1993), p.123-162.
- 7) S. Banerjee, T. Hoshino, and J. B. Cole, *J. Opt. Soc. Am. A*, **25**(8), 1921 (2008).
- 8) B.E Burrows, Chi O. AO, F.L. Teixeira, J.A. Kong, and L. Tsang, *IEICE Trans. Electron.*, E83-C (12), 1797 (2000).
- 9) M. Abramowitz, and I. A. Stegun, eds., “Handbook of Mathematical Functions (with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables)”, Section 25.4, Integration, Dover (1972).
- 10) A. da Silva, M. Elias, C. Andraud, and J. Lafait, *J. Opt. Soc. Am. A*, **20** (12), 2321 (2003).
- 11) C.F Bohren, and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim (2004).
- 12) W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, “Numerical recipes in C. The Art of Scientific Computing”, second ed., Cambridge University Press (1992).
- 13) P.B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6** (12), 4370 (1972).

## PROFILE



バナジー シヤツシテイー  
Saswatee BANERJEE

住友化学株式会社  
情報電子化学品研究所  
主任研究員



中塚 木代春  
Kiyoharu NAKATSUKA

住友化学株式会社  
情報電子化学品研究所  
シニア・リサーチ・スペシャリスト

# 光ファイバーAE（アコースティックエミッション）を使った保温材下腐食の検査技術

住友化学(株) 生産技術センター  
多田 豊和  
末次 秀彦  
森 久和

## Inspection Technique for CUI (Corrosion under Insulation) by Using Fiber Optical AE Sensor

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Process & Production Technology Center  
Toyokazu TADA  
Hidehiko SUETSUGU  
Hisakazu MORI

Corrosion under insulation (CUI) is one of the degradation phenomena that have become a serious problem in recent years especially in chemical plants that have been operating for a long time. Development of a CUI inspection technique which doesn't require the removal of insulation and which is applicable to explosion-proof petrochemical plants is strongly needed. So we focused attention on optical fiber Doppler sensors which already have the explosion-proof characteristics, and we tried to develop a new CUI inspection technique using them. The development of this new inspection technique is explained.

### はじめに

#### 1. 保温材下腐食に関する国内外の対応状況

欧米先進国や国内の化学プラント、石油精製プラント、発電所等において保温材下腐食（Corrosion under Insulation、以下「CUI」）が大きくクローズアップされだしたのは1980年代からである。これは、1973年の第一次オイルショック以降、それまで149℃以上の箇所で使用されていた保温材が100℃以下の低温域でも使用されだしたことによるようである。国内では1988年に高圧ガス保安協会（以下、KHK）より外面腐食に関する報告書が提出され、2007年から2011年にかけて、財団法人エンジニアリング振興協会（以下、エン振協）で非破壊検査技術とモニタリング技術の適用についての検討が行われている。2007年度のエン振協報告によれば、ガイド波超音波法、リアルタイム放射線法、パルス渦流法等の非破壊検査技術が開発され現場適用されてきたが完全なものではなく、そのため、優先順位を定めて保温材を全長、全面剥がしての目視検査が推奨されている<sup>1)</sup>。

#### 2. 当社での対応状況

2007年度以降の生産技術センターの対応状況を以下に示す。2007年度には、Fig. 1に示すようなモックアップ配管（模擬配管）を作製して実験室にて光ファイバーアコースティックエミッション（Acoustic Emission、



Fig. 1 Photo of the mock-up pipe

以下「AE」センサによる錆びこぶ検出の適用化検討を行い、2008年度以降では、現場適用も含めて環境ノイズの分別技術の開発に取り組んでいる。2008年度にはさらにモックアップ配管を用いて防食対応保温材構造（外装板構造）の検討、そして、60℃～100℃の温度範囲においての最適な下地塗装材の選定検討を行ってきた。2009年度についても引き続きこれらの検討を行ってきたところであるが、ここでは光ファイバーAEセンサを用いた検査方法の開発状況について述べる。

## 光ファイバーAE法を用いたCUI検査技術の開発<sup>2)</sup>

炭素鋼製の機器・配管におけるCUIは、長年稼働している化学プラントにおいて近年特に深刻化してきている劣化現象の一つである。特に屋外配管については高所のパイプラック上への設置など、外面からの目視点検が難しいのに加え、総距離が長いために、保温材を取り外しての目視検査よりも有効なCUIの検査手法が確立されていない。また、これらの検査費用のうち70～80%が足場と保温材解体に占められていることも大きな問題の一つである。したがって、保温材の取り外し作業を必要とせず、かつ防爆要求の多いプラント設備に対応した配管のCUI検査技術の開発が強く求められている。我々は、光ファイバードップラー（Fiber Optical Doppler、以下「FOD」）センサが元々防爆性能を有していることに着目し、新しいCUI検査技術の開発を試みた。

### 1. 従来の配管でのCUI検査手法の比較と課題

これまで配管に適用されてきた各種検査手法の特徴をTable 1に示す。検査精度の良い手法では、短距離の検査しかできず、長距離の検査（5m程度）が可能

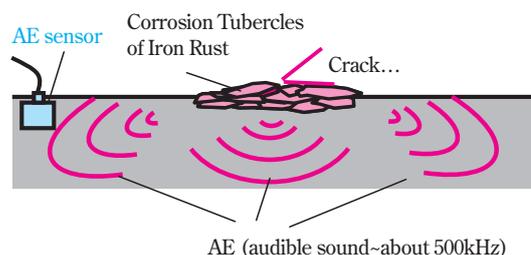
**Table 1** Comparison of the CUI inspection technique for pipes

Inspection method	Ultrasound Testing (UT)	Eddy Current Testing (ECT)	Radio graphic Testing (RT)
	Ultrasonic guided waves	Pulsed ECT	Real-Time RT
Influence of internal fluid	YES	NO	YES
Inspection of long distance	Applicable	Not Applicable	Not Applicable
Removal of insulations	Need	No need (Less than 80mm in thickness)	No need
Corrosion can be detected	localized corrosion (10% depth level of sectional area)	General corrosion like concave	localized corrosion ( $\phi$ 2mm through wall hole)
Inspection accuracy	Not good	Not good	Good

な手法では検査精度が悪い。そのため、先述したように断熱材を取り外しての検査を多くの事業所では行っているが、多額の費用をかけて全面解体検査を行ったとしても腐食が発見されるのは、1000系統の内2～3系統程度であり、非常に効率が悪いことが問題とされている。

### 2. FODを用いたAEモニタリングの原理<sup>3)</sup>

配管CUIの有効な検査手法を確立するため、腐食とAEの関係に注目した。Fig. 2にAEの発生メカニズムのイメージ図を示す。まず活性な腐食の進行により、局所的に腐食生成物（錆びこぶ）の剥離や割れが発生する。その際に内部に蓄えていたひずみエネルギーが微小な弾性波として放出される。この弾性波は可聴音から500kHzの比較的low周波数であるため、広い範囲に伝播することが知られている。したがって、AEセンサで、腐食剥離や割れに起因する弾性波をAEとして検知することによって、腐食の存在を検知することができる。すなわちAEの観測された配管のみ保温材の解体・目視検査を行うことで、CUI検査の効率を向上することができると考えられる。



**Fig. 2** Image of AE technique

AE法は腐食のモニタリングに優れており、タンクの底板の腐食損傷評価などには一部で既に適用されているが、実際には様々な問題がある。AE法にはこれまでピエゾ型のセンサが用いられてきたが、①風、振動、騒音、内部流体の擦過音などの影響を受けやすい、②センサの感度を高くしようとすると、測定範囲が狭帯域となるため、ノイズの周波数帯域と重なったときに分別できない、③ケーブルの耐電磁ノイズ性が悪いため長距離の使用ができない、④非防爆性である、⑤適用温度範囲が限られるなどといった問題点がある。そこでこれらの問題を解決するために、近年開発された光ファイバーAE技術に着目した。

光ファイバーは通信システムのイメージが強いが、光ファイバーのドップラー効果を利用することによって、センサとして用いることができる。今、光ファイバー内に光源から音速 $C$ 、周波数 $f_0$ の光波が入射されたときに、光ファイバーが速度 $v$ で長さ $L$ 伸びたとする

(Fig. 3参照)。このときドップラー効果により、周波数 $f_0$ が $f_1$ に変化すると、変化後の周波数 $f_1$ はドップラー効果の公式により、Eq. 1のようにあらわすことができる。

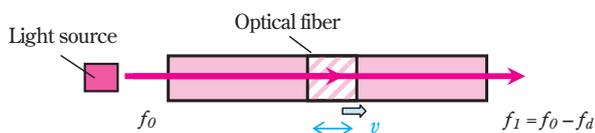


Fig. 3 Model of Doppler effect of optical fiber

$$f_1 = \frac{C-v}{C} f_0 = f_0 - \frac{v}{C} \cdot f_0 \quad (\text{Eq. 1})$$

したがって、変化後の周波数 $f_1$ を、入射前の周波数 $f_0$ から $f_d$ 分変調したとして考えると、 $f_d$ はEq. 2となる。

$$f_d = f_0 \cdot \frac{v}{C} \quad (\text{Eq. 2})$$

これとEq. 3に示した波の公式により、 $f_d$ はEq. 4のように表すことができる。

$$C = f_0 \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 3})$$

$$f_d = f_0 \cdot \frac{v}{C} = \frac{f_0}{C} \cdot v = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{dL}{dt} \quad (\text{Eq. 4})$$

Eq. 4は、光ファイバーの伸縮速度を光波の周波数変調として検出することができることを示している。すなわち、光ファイバーの周波数変調 $f_d$ を読み取るこ

とによって、光ファイバーに加わった、ひずみ(弾性波や応力変化等)を検知することが可能となる。このような光ファイバーが伸縮した際のドップラー効果を利用したセンサとしてFODセンサが開発されている(Fig. 4参照)。このセンサは、感度を高め、かつ全方位からの受信を可能にするため、光ファイバーをコイル状に巻いたもので、ファイバーの伸縮速度に比例した出力が得られること、1Hz~1MHzと受信帯域が広帯域であること、-200℃から250℃までと広い温度範囲を持つことなどが特徴として挙げられる。また、FODセンサの利点については①高絶縁性である、②耐電磁ノイズ性が高い、③防爆性で電気火花が発生しない、④長距離測定が可能、⑤広い使用環境を持つ、などが挙げられる。したがって、FODセンサを用いることで、上述した従来の piezoelectric AE センサの欠点②~⑤については原理的に解決することができる。

Fig. 5に配管CUIの光ファイバーAEモニタリングシステムのイメージ図を示す。まず計測回路のレーザー

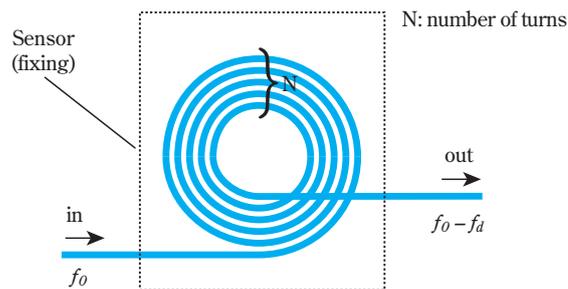


Fig. 4 Principle of FOD sensor

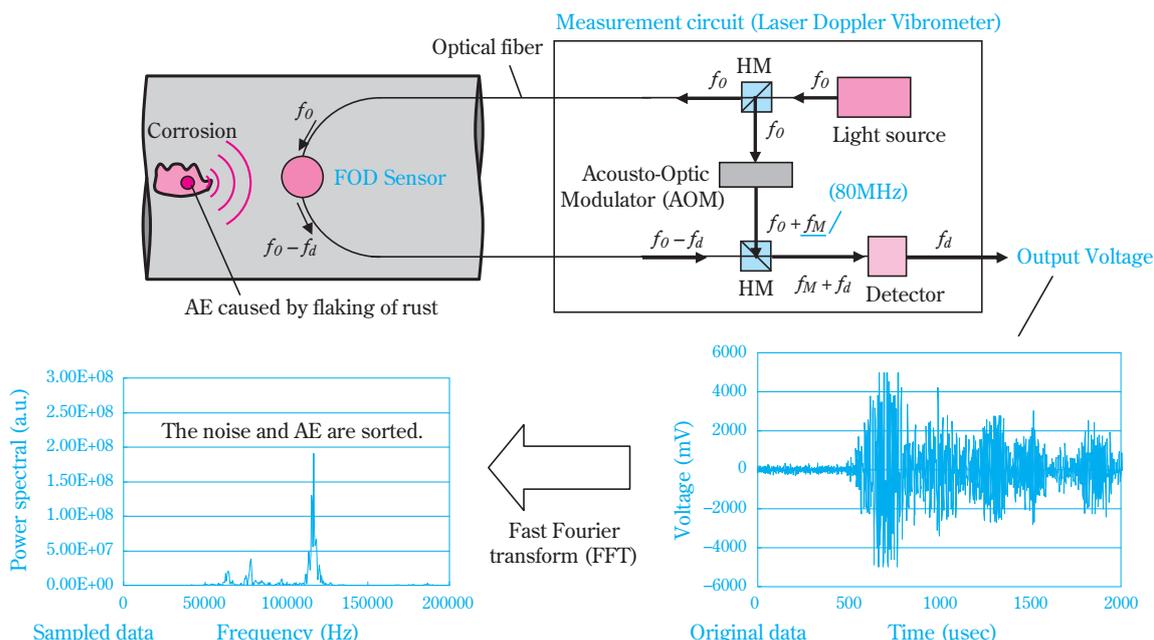


Fig. 5 Image of optical fiber of CUI

ドップラー振動計の光源から周波数 $f_0$ の光波が入射される。FODセンサに入射された光波は腐食剥離や割れなどに起因して生じるAEを受信して周波数が $f_0 - f_a$ に変調する。一方、計測回路ではヘテロダイン干渉法を用いて周波数変調量を検出する。具体的にはAOM（周波数変調器）により周波数 $f_M$ （80MHz）の基準光を加え、 $f_0 + f_M$ に変調される。そして、センサ回路からのレーザー光と計測回路からのレーザー光の周波数の差 $f_M + f_a$ が導かれ、検知器で $f_a$ が検出され、FV変換器によって電圧 $V$ に変換されて出力される。このとき得られた原波形データに周波数解析（FFT）を用いて、横軸が周波数、縦軸がスペクトルパワーとなる抽出データに変換する。このような波形解析も、ノイズと腐食起因のAEを分別する技術として重要である。

### 3. CUI検査検討のためのモックアップ配管

これまで光ファイバーAEは地下貯槽掘削に伴う岩盤のゆるみ領域の評価などでの実績はあるが、CUIの

評価に用いられた実績はない。そこで、このような光ファイバーAEによるCUI検査技術の開発が可能であるかを検討するために、Fig. 6に示すようなモックアップ配管を作製した。5mの炭素鋼配管に保温材をとりつけ、配管の内部には、加熱装置によって加熱されたシリコン油を循環させている。またCUIを効率よく発生させるために、ちょうど濡れ乾きが生じる程度に滴下量を微調整した純水と食塩、さらにシリコン油による60～70℃の加熱によって、人工的に腐食を促進させる。FODセンサをこのモックアップ配管の任意の位置に設置して、この腐食部位からのAEに関するデータを収集した。

今回の検討には、65mの光ファイバーを積層のコイル状に積み上げた、市販の積層型のFODセンサを用いた（Fig. 7参照）。このセンサは積層型に光ファイバーを設置することによって、感度が非常に高くなっていることが特徴である。広帯域であるにもかかわらず、狭帯域である従来のピエゾ型AEセンサと同等、もしくはそれ以上の受信感度を持っている。

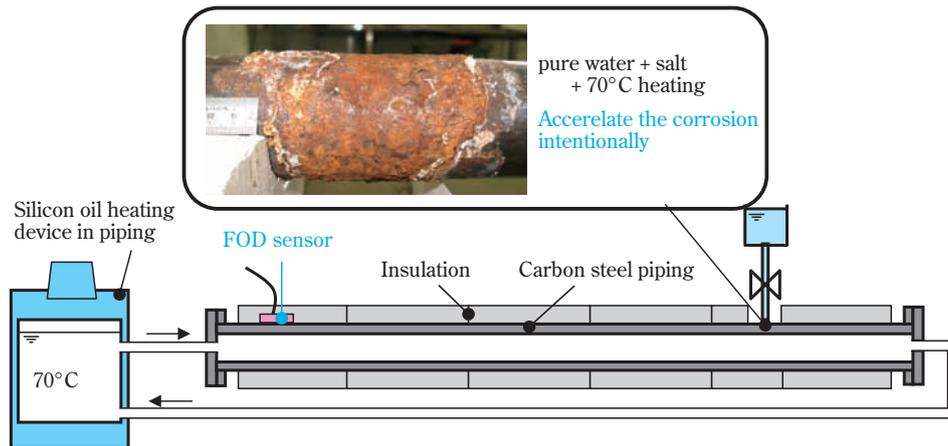


Fig. 6 Mock-up piping for CUI inspection investigation

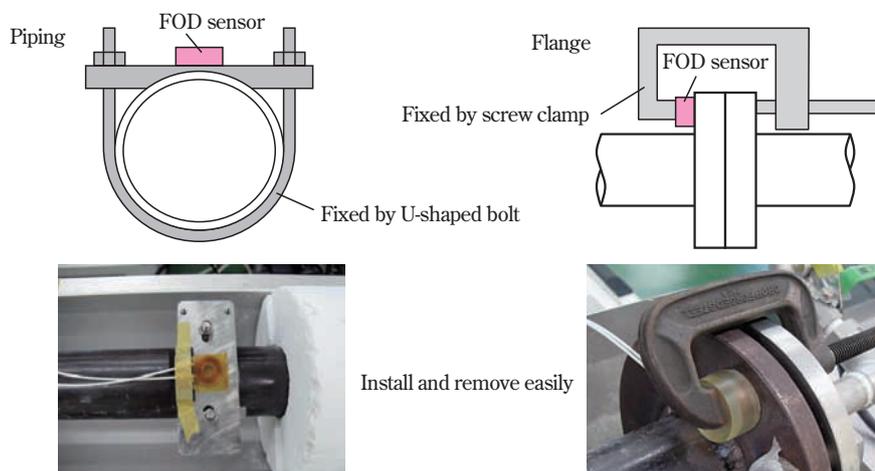


Fig. 7 FOD sensor installation

積層型FODセンサは配管に設置するときにはU字ボルトで固定し、フランジに設置するときにはクランプで固定する。いずれも脱着が非常に簡単であり、またピエゾ型AEセンサと同様、市販の接触媒質を介して送受信ができる。

#### 4. モックアップ配管での測定結果<sup>4)</sup>

##### (1) 腐食初期段階でのAE検出検討結果

2007年11月に腐食初期段階でのAE検出検討に関する実験を行った。この時点での配管の腐食状況をFig. 8に示す。まだ錆びこぶは発生しておらず、白く見えているのは再結晶した塩である。FODセンサは腐食部位から300mmの位置に設置した。AEの検出結果をFig. 9に示す。棒グラフが一時間あたりのAE検出数、折れ線グラフが累積のAE検出数を示している。

このように腐食初期の段階でAEが計測可能であることを実証した。また、グラフからわかるように純水と塩の滴下を開始し、かつ昇温をした後にAEは急激に増加している。また、ある程度時間がたつとAEは収束していき、また油温を下げるとAEが増加している。このように錆びに濡れ乾きや温度変化を加えるとAEの検出数が増加するのが大きな特徴である。

また今回収録したAE波形は、Fig. 10に示すように、



Fig. 8 Corrosion of piping (1st monitor: 11/2007)

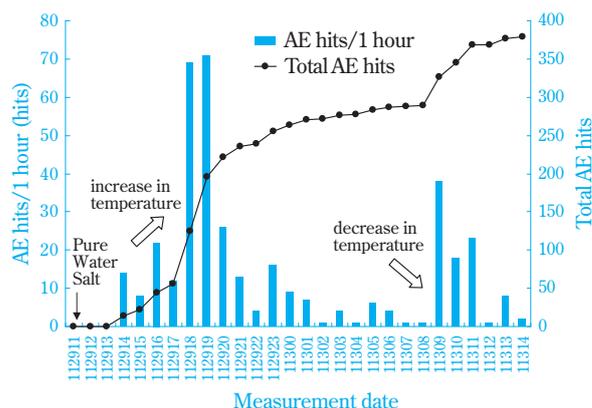


Fig. 9 AE hits by initial corrosion

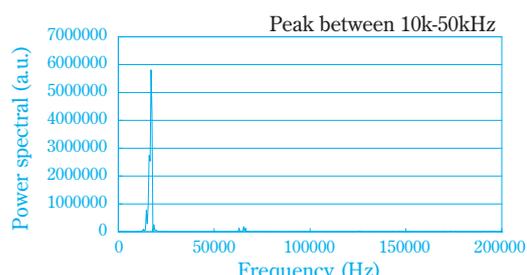
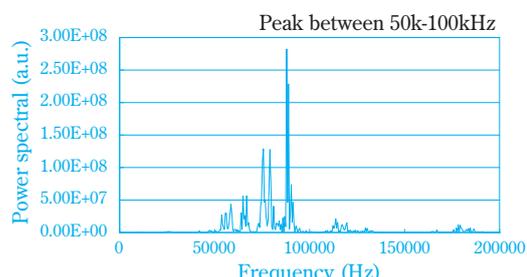
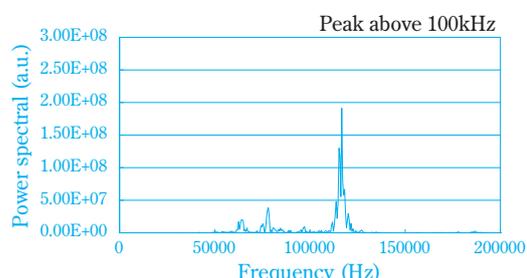
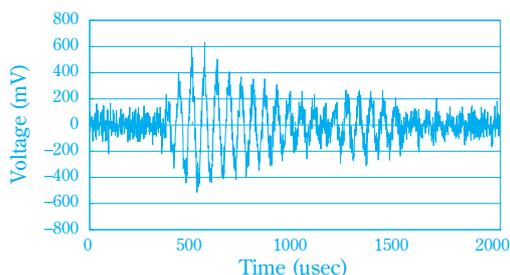
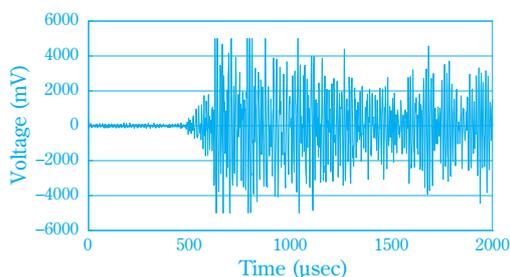
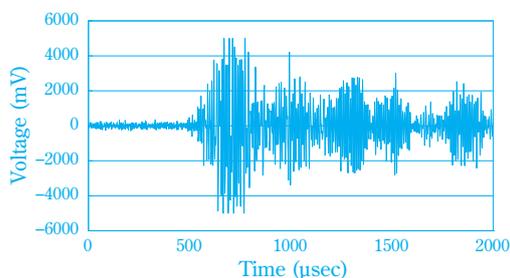


Fig. 10 Data of original AE and Frequency spectrum pattern

周波数が100kHz超のもの、50k~100kHzのもの、10k~50kHzのものという三つのパターンに分類された。これは光ファイバーAEが広帯域の受信が可能であるがゆえの結果といえる。実機の計測ではこれらの三つのパターンの周波数のうち、測定ノイズと重ならない周波数帯域のAEを選択的に受信することが重要となる。またAEは低周波ほど遠くに伝播するが、測定ノイズは低周波側に発生しやすいため、なるべく低い周波数でかつノイズとは重ならないパターンのAEを計測する必要がある。

(2) AEの検出可能距離の検討結果

2008年1月にAEの検出可能な距離の検証を行った。この時点での配管の腐食状況を Fig. 11 に示す。錆びこぶが発生し、腐食の進行が見てとれる。FODセンサは腐食部位から2,000mm, 3,000mm, 3,900mmの位置に設置した。3,900mmの位置でのAEの検出結果を Fig. 12 に示す。このように最大3,900mmでも十分な感度でAEの検出が可能であることが確認された。また、三つのAEパターンのうち、50k~100kHzの周波数が最も多く検出されていることがわかった。これは今後の課題となるが、実機での測定においてこの範囲の周波数にノイズが存在していなければ効率よく腐食起因のAEを検出することが可能となる。



Fig. 11 Corrosion of piping (2nd monitor: 01/2008)

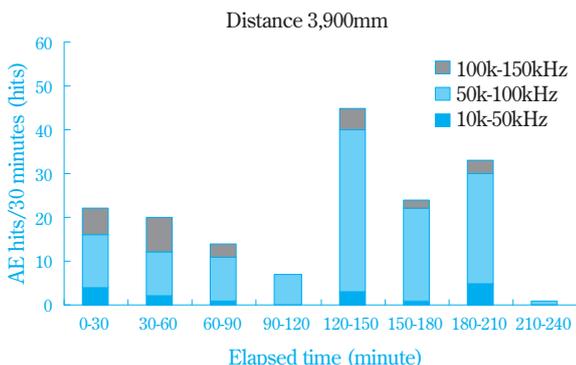


Fig. 12 AE hits by corrosion progress at 3,900mm

(3) 配管とフランジ部のAE検出結果の比較

2008年3月に配管とフランジ部のAE検出の比較を行った。この時点での配管の腐食状況を Fig. 13 に示す。錆びこぶがさらに成長し、錆びこぶに一部亀裂が発生している。FODセンサは Fig. 14 に示すように腐食部位から3,900mmの配管と3,950mmのフランジ部に設置した。



Fig. 13 Corrosion of piping (3rd monitor: 03/2008)

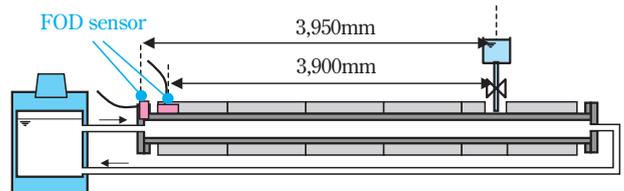


Fig. 14 The position of FOD sensor installation

Fig. 15 に配管とフランジ部とのAE検出の比較結果を示す。この結果より配管本体より感度は劣るものの、フランジ部でも良好にAEを検出していることが確認された。フランジでAEが検出できるならフランジ部のみの保温材の解体で、AEを計測することが期待できる。

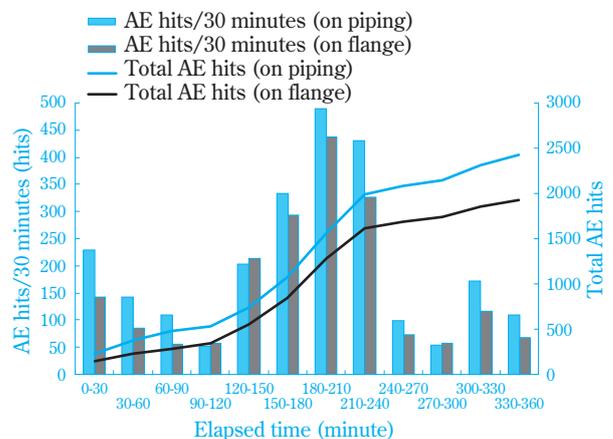


Fig. 15 Comparison of the situation of AE hits piping and flange

(4) 腐食進展度とAE検出数の検討

2008年1月時点での腐食部位からのAE検出数と、さらに腐食が進展した2008年3月時点での腐食部位からのAE検出数とを比較するため、同じ3,900mmの位置にFODセンサを設置して計測した結果を比較した。その結果をFig. 16に示す。ただし、2008年1月のAE計測は240分までしか計測していない。この図からも明らかなように、3月のAE検出数は1月に比べて、腐食進展に伴って明らかに増加していることがわかる（240分の時点でAE総検出数は10倍程度）。AE法は腐食面積や減肉深さを定量化することはできないが、錆びこぶの体積が増加するとAEの発生する確率が増加することから、AE検出数をカウントすることによって、腐食進展度をある程度相関性を持って評価できると考えられる。

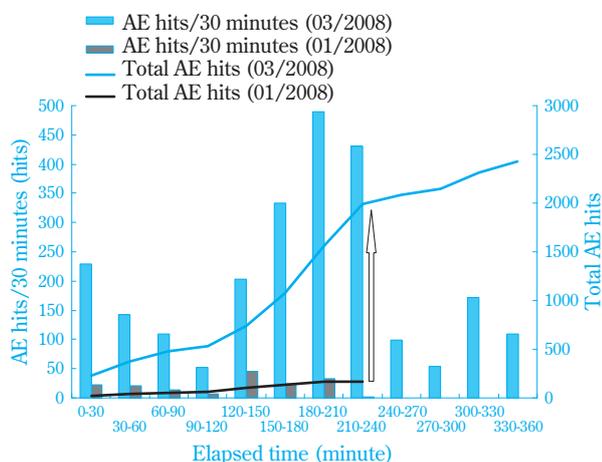


Fig. 16 Comparison of the number of AE hits 01/2008 and 03/2008

実機での光ファイバーAE測定<sup>5)</sup>

1. 静機器の選定と環境ノイズ分別

配管では先述したように、完全とはいえなくても保温材を解体しなくても検査は可能であるが、機器については保温材を解体しての目視検査以外の方法がない。そこで、CUIが顕在化していると思われる稼働中の縦型反応器（内径3.8m、塔長約28m）を測定対象機器として選定した。本機器では塔全面の断熱材を取り外して、CUIによって生じた錆びのケレンによる除去作業が計画されていた。従って、この工事にあわせてFODセンサを設置し、錆びの除去前後でAE測定を行い、内部流体による環境ノイズが含まれる条件下で、腐食からのAEの分別性について検討することとした。尚、縦型反応器のような静機器に対して目視検査以上の有効なCUIの検査手法が確

立されれば、足場の設置および保温材の解体が不要となり大きなコストメリットが得られる。

2. 縦型反応器へのFODセンサ取り付け

縦型反応器へのFODセンサの取り付け位置をFig. 17およびFig. 18に示す。高さ方向は反応器本体の下鏡と胴体との周溶接線を基準として9,500mmの位置とし、周方向には90°ピッチの約3,000mm間隔で4個（4ch）のFODセンサを取り付けた。

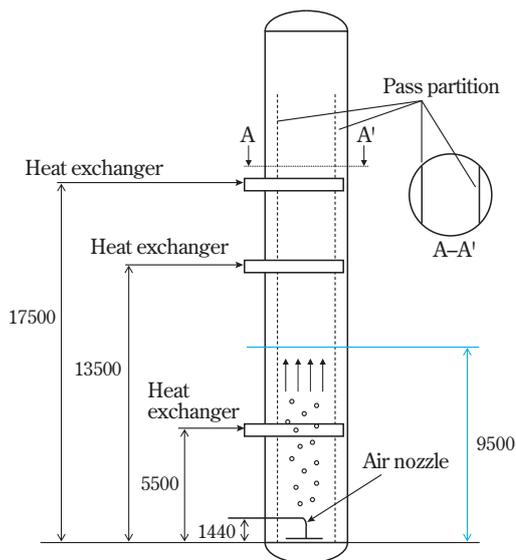


Fig. 17 Structure of the vertical reactor

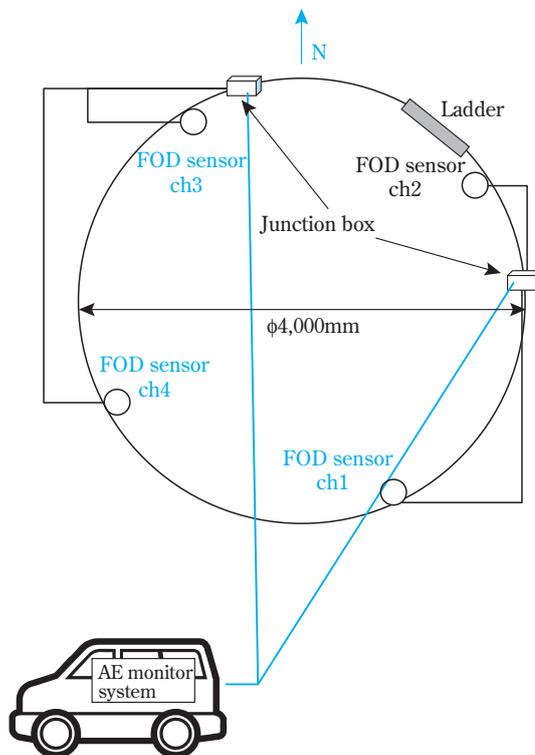


Fig. 18 The position of FOD sensor installation and wiring for signal cable

Fig. 19に示すように、FODセンサを防水ケースで保護し、反応器外表面の塗装をサンドペーパーで除去した後、耐熱エポキシ樹脂系接着剤を用いて接着して、その上からアルミテープを用いて固定した。各FODセンサから伸びた信号ケーブルはch1とch2、ch3とch4をそれぞれジャンクボックスに集約し（Fig. 20参照）、そこから地上までケーブルを伸ばしている。AE測定を実施する時は、地上部に設置された端子ボックスと車に設置したFOD干渉計をケーブルで接続する（Fig. 21参照）。このように、FODセンサを一度実機に取り付けられれば、センサから遠く離れた地上部からでも容易に検査を実施できることも本手法の大きな利点の一つといえる。



Fig. 19 The condition of FOD sensor installation on the vertical reactor



Fig. 20 Connection of 4ch FOD sensor to junk BOX

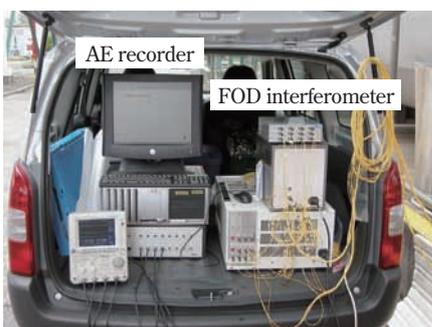


Fig. 21 AE measurement condition in which FOD interferometer and collection analysis device are loaded into car

### 3. 腐食部改修前後のAE測定結果

機器に発生したCUIによる錆びをケレン作業で除去する前後でのAE測定結果をそれぞれFig. 22およびFig. 23に示す。この結果、CUIによる錆びが存在する状態では多くのAEが検出され、錆び除去後にはAE検出数が1/10程度に激減していたことから、実機においても腐食起因と思われるAEを検出できたと考えられる。また、錆び除去前において各センサでAEの検出数に大きな差異があった。断熱材取り外し後の目視検査で多数のAEを検出しているセンサ近傍には複数の腐食箇所が存在が確認された。このように実機を用いた実施試験でも錆びの状況とAEの検出状況に良い相関関係があることを確認できた。

ただし、Fig. 23に示す錆び除去後に検出されたAEは腐食起因によるものではなく、現状の波形処理技術によるフィルタリング処理では除去しきれなかった環境ノイズと思われる。本技術を現場適用するにはこの環境ノイズをいかに精度よく分別できるかが極めて重要となる。

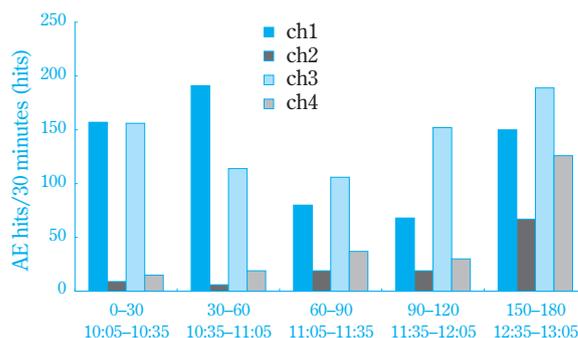


Fig. 22 AE hits/30 minutes before removing rust

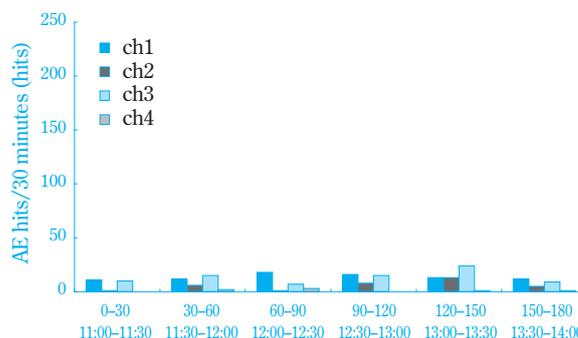
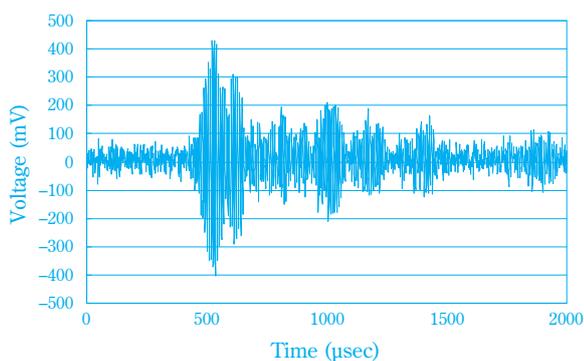


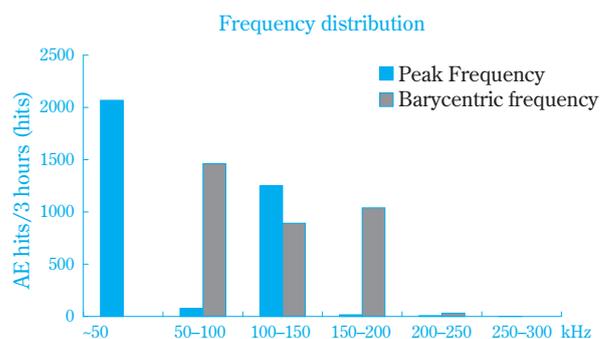
Fig. 23 AE hits/30 minutes after removing rust

### 4. 環境ノイズ分別の検討

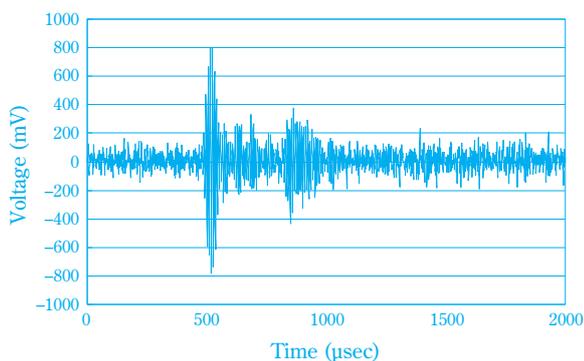
錆びの除去前後で検出されたそれぞれの代表的なAE波形および、CUIモックアップ配管の検討で得られた腐食からのAE波形をそれぞれFig. 24～Fig. 26に示す。波形の立ち上がり、持続時間等良く似た形状



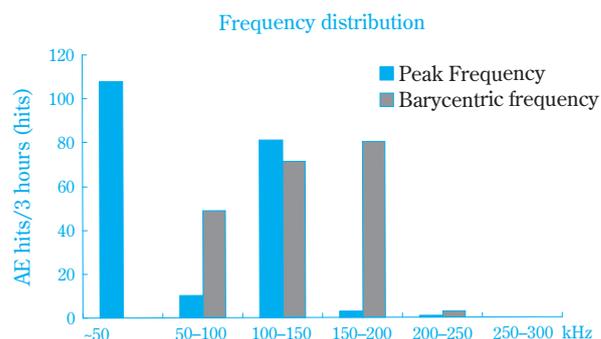
**Fig. 24** Representative Waveform of AE obtained before removing rust



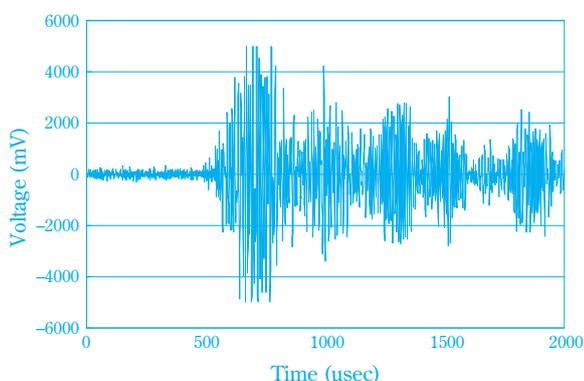
**Fig. 27** Frequency distribution of AE obtained before removing rust



**Fig. 25** Representative Waveform of AE obtained after removing rust



**Fig. 28** Frequency distribution of AE obtained after removing rust



**Fig. 26** Representative Waveform of AE obtained from mock-up piping

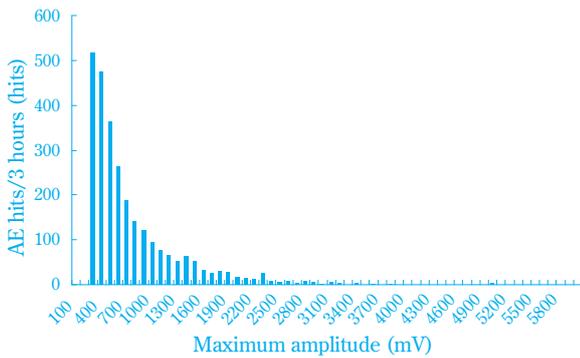
をしていることから、波形の形状による環境ノイズ分別は困難と考えられる。

次に、錆びの除去前後で検出された測定時間3時間でのAEのそれぞれのピーク周波数(周波数スペクトルの中で最大の振幅を持つ周波数)および重心周波数(周波数スペクトルの面積の重心点となる周波数)の度数分布をFig. 27およびFig. 28に示す。いずれも周波数帯域はCUIモックアップ配管の検討で得られた腐食AEの周波数帯域(10k~150kHz)とほぼ同等であり、また錆びの除去前後のAEのピーク周波数および重心

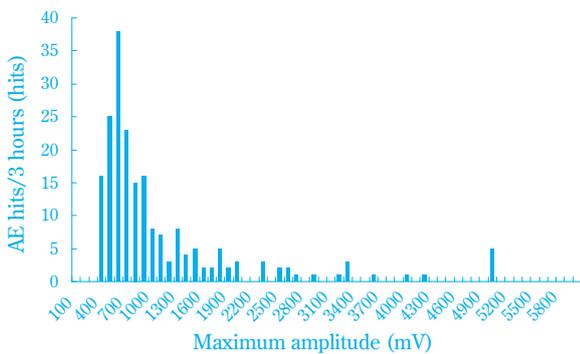
周波数の度数分布ともによく似た分布形状を示していることから、周波数解析による環境ノイズ分別も困難と考えられる。

次に、錆びの除去前後で検出された測定時間3時間でのAEのそれぞれの最大振幅とAE個数の度数分布をFig. 29およびFig. 30に示す。錆びの除去前のAEは最大振幅の小さいものが多数存在し、最大振幅が大きくなるに従って、AE個数は減少している。一方、錆び除去後のAEは除去前のAEと概ね分布形状は似ているものの、最大振幅の小さいものが最も多く存在しているわけではなく、この度数分布には明らかな有意差が見られた。そこで、この結果をさらにわかりやすく数値化するために、 $m$ 値(分布関数の形状パラメータ)による比較を試みた。 $m$ 値とはFig. 29およびFig. 30に示したAEの最大振幅と個数の度数分布のグラフの両軸を対数表示とし、このときに得られた散布図の直線の傾きである。錆びの除去前後で検出されたそれぞれのAEおよび、CUIモックアップ配管の検討で得られた腐食AEの $m$ 値をFig. 31に示す。

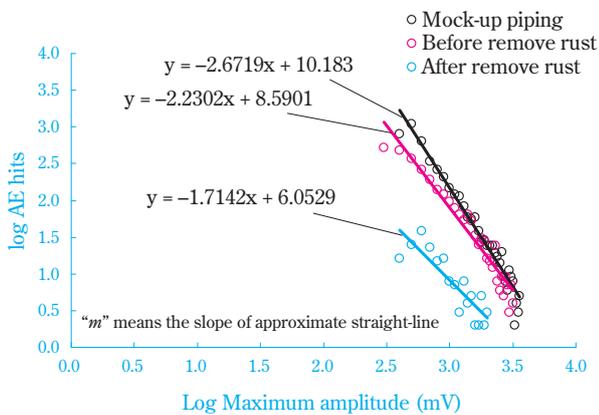
この結果、錆び除去前後のAEのそれぞれの $m$ 値は-2.23および-1.71であり、CUIモックアップ配管の腐食からのAEの $m$ 値は-2.67となった。錆び除去前のAEの度数分布はCUIモックアップ配管の腐食からのAEの度数分布とよく似ており、錆び除去後のAEと



**Fig. 29** Distribution of AE hits and maximum amplitude obtained before removing rust



**Fig. 30** Distribution of AE hits and maximum amplitude obtained after removing rust



**Fig. 31** Comparison by  $m$  value (Shape parameter)

は度数分布が異なっていることが確認された。このような結果から  $m$  値を求めることによって、腐食によるAEと環境ノイズによるAEを分別できる可能性が示唆された。

ただし、この分別技術を現場に適用していくためには、更なる実験室ベースでの基礎データの蓄積および、現場での実機テストを重ねていくことによって、腐食によるAEと環境ノイズとの分別データの蓄積が必要である。

## まとめ

錆びこぶから発生したAEを、概ね10k~150kHzの周波数範囲で捕捉した。また最長約4,000mmでもAEを捕捉可能であることを示した。これは左右8,000mmの範囲を一つのセンサで検査可能であることを示しており、感度に余裕があったことから、さらに長距離の検査も可能と考えられる。またフランジ部にセンサを設置しても配管部同様にAEを捕捉することができた。また実機においても腐食起因と思われるAEを検出でき、環境ノイズについても  $m$  値（形状パラメータ）を評価することによって、腐食AEとの分別が可能であることが示唆された。光ファイバー型AEセンサは元々防爆性を有するため、石油化学プラントのような防爆地域を有するプラント内においてもセンサ部の常設が可能となる。今後更にデータを蓄積し、早急に実用化を進めたい。

## 引用文献

- 1) 原 修一, 山本 勝美, 防錆管理, **53** (3), 106 (2009).
- 2) 多田 豊和, 森 久和, 長 秀雄, 町島 祐一, 日本非破壊検査協会 平成20年度秋季大会講演概要集, 243 (2008).
- 3) K. Kageyama, H. Murayama, K. Uzawa, I. Ohsawa, M. Kanai, Y. Akematsu, K. Nagata and T. Ogawa, Journal of Lightwave Technology, **24**, 1768 (2006).
- 4) 住友化学(株), 特許出願中.
- 5) 住友化学(株), 特許出願中.



多田 豊和  
*Toyokazu TADA*

住友化学株式会社  
生産技術センター  
研究員



森 久和  
*Hisakazu MORI*

住友化学株式会社  
生産技術センター  
研究員



末次 秀彦  
*Hidehiko SUETSUGU*

住友化学株式会社  
生産技術センター  
主席研究員

## 新規種子処理用殺虫剤 NipsIt INSIDE™

クロチアニジンとは、当社オリジナルのネオニコチノイド系殺虫剤であり、同系統の先行剤に比べ、高い基礎活性、優れた浸透移行性、哺乳類・鳥類毒性に対する高い安全性を有する特長的な剤です。植物体根部から地上部へ速やかに移行する性質をもつため、世界各地でこれまで、茎葉散布剤としてだけではなく、土壌処理剤としても高い評価を得てきました。この優れた浸透移行性をさらに活かして剤の性能を最大限に引き出すため、種子処理（播種前の種子表面に直接薬剤を施用する方法）への展開を図り、2008年12月、当社はじめての種子処理専用クロチアニジン製剤『NipsIt INSIDE™』を米国で上市しました。本剤は、そのすぐれた害虫防除効果に加えて、プレミックスポリマー技術（Lock Tight™）によって、薬剤飛散の低減を図ることにより作業や環境に対する安全性を高めるとともに、処理後の種子の保存性向上を実現し、好評を博しています。2010年、新たに米国のダイズ用途へ適用拡大し、他社殺菌剤とのコラボレーションによるトータル防除ブランド『INOVATE™ System』も上市しました。NipsIt INSIDE™は、今後も成長が見込める種子処理分野でのコア技術として、世界的な拡販が期待される新製品です。

コンタクト先：住友化学株式会社 国際アグロ事業部  
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1  
TEL：03-5543-5624 FAX：03-5543-5932

NipsIt  
INSIDE™  
insecticide



INOVATE™  
System



## アブラムシの天敵昆虫 チャバラ®

チャバラ®は、チャバラアブラコバチ成虫を含有するアブラムシ防除用天敵製剤で、ハウス野菜を害するヒゲナガアブラムシ類に対する防除効果が認められています。

日本産の天敵昆虫で、農薬としての使用回数にカウントされないため、有機農産物や特別栽培農産物などで使用できます。特にアザミウマ防除用にタイリクヒメハナカメムシ剤、受粉に訪花昆虫を導入している等、アブラムシ類の防除に化学薬剤が使用しにくいハウスで効果を発揮します。

チャバラアブラコバチはアブラムシに寄生できるだけでなく、体液を摂食する習性もあります。この寄生と摂食によりアブラムシを死に至らしめます。

### ■用法・用量

対象作物：野菜類（施設栽培）  
適用病害虫名：アブラムシ類  
使用量：発生初期に2,000頭/10aを放飼

### ■特長

- ①ヒゲナガアブラムシ類の防除効果に優れる。
- ②蓋を開けて吊るすだけなので、簡単に放飼できる。
- ③中身が成虫なので、放飼後すぐにアブラムシを攻撃し、効果が現れる。



アブラムシに産卵する  
チャバラアブラコバチ



製品ボトル（200頭入）を  
枝に吊り下げて放飼

コンタクト先：住化テクノサービス株式会社 応用生物部昆虫チーム  
〒665-0051 兵庫県宝塚市高司4-2-1  
TEL：0797-74-2120 FAX：0797-74-2161

## LED導光板照明器具 スミルック



スミルックが設置された徳之島 伊仙小学校の教室

スミルックは住友化学(株)のメタアクリル事業から端を発し、独自の印刷導光板技術により可能となった光制御技術の集大成となる製品です。

スミルックの特長は、全てのLED製品が持ち合わせている省エネルギーと長寿命に加え、LED導光板によるエッジライト方式によって可能となった製品の薄さ、アクリルシートの特徴を活かした加工性と、何より平面発光であるが故にLEDでありながら大変目に優しいという点です。それらの特長が大いに評価され、LED導光板照明器具では日本で初めて徳之島の伊仙小学校(鹿児島県大島郡伊仙町)で正式採用されました。

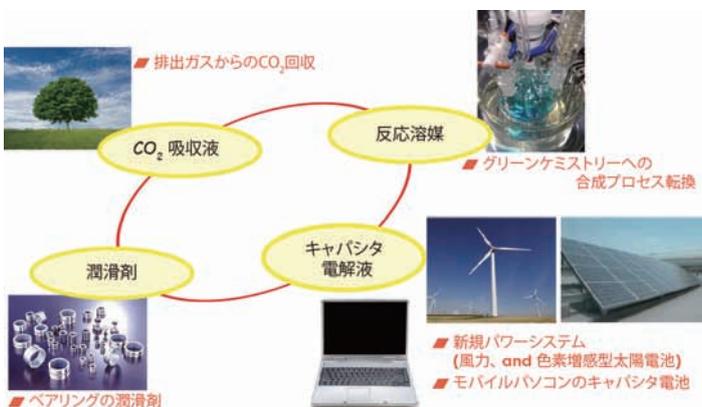
スミルックは純国産唯一のLED導光板照明器具として益々進化を続け、LEDベースライトとしての市民権を得るために、教育機関を筆頭に拡販を続けてまいります。

コンタクト先：住化アクリル販売株式会社  
〒104-0033 東京都中央区新川1-6-11  
TEL：03-5542-8630 FAX：03-5542-8640

## 次世代担う未知なる素材 イオン液体—ILシリーズ

イオン液体は、水と有機溶媒の特徴を合わせ持つユニークな液体です。

広栄化学は、イオン液体の研究開発にいち早く着手し、イオン液体のラインナップは既に500種類を超えており、顧客からの幅広い用途に対応して高品質、高性能なイオン液体をご提供します。



コンタクト先：  
広栄化学工業株式会社 研究開発本部 開発室 機能製品グループ  
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-7-2 シオノギ本町共同ビル9階  
TEL：03-6667-8275 FAX：03-6667-8289

### ■イオン液体の用途

#### クリーンな溶媒への利用

環境に優しい“クリーンプロセス”の開発が急務となっていますが、イオン液体は、このような“グリーンケミストリー”の分野で、世界的な注目を集めています。

#### 電気化学デバイスへの利用

イオン液体は、電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池、太陽電池などの電気化学デバイスへの応用も期待されています。

不揮発性や難燃性という性質に加え、高導電性、広電位窓による電池性能の改善など、現状の電解液が持つ様々な問題を解決できる可能性を秘めています。

#### 他の用途への利用

摩擦特性を活かした潤滑油の検討や物理吸着能を活かしたCO<sub>2</sub>吸収剤の開発、熱的特性を活かした熱媒の検討の開発など、様々な用途分野で検討が行われています。

## 簡便、軽量、そして高感度 センチプローブ®

センチプローブ®は光電子増倍管で世界シェアトップの浜松ホトニクス(株)と共同で開発した医療機器です。本製品は、日本人の女性が1位である乳癌の標準的な治療法であるセンチネルリンパ節生検で用いられる国内発のオールインワンタイプの核医学装置用ハンディタイプの検出器です。

### ■軽量&コンパクト

重さ約280g、全長289.5mmのボディに、検出部とCPUおよびカウント表示部を一体化。さらに電源も内蔵し接続ケーブルを不要にしたことにより手で測定値が確認でき、センチネルリンパ節同様に威力を発揮します。

### ■優れた操作性

コードレスなので滅菌シートでケーブルを覆う必要がなく、検出プローブを操作するときケーブルが邪魔になりません。また、すべての操作が手元で行えるため、術者の操作時負担が軽減されます。

### ■高感度

検出素子(検出できる基本的な要素)として、放射能に対して高い感度を示すテルル化カドミウム(CdTe)を採用しました。



コンタクト先：日本メジフィジックス株式会社  
〒136-0075 東京都江東区新砂3-4-10  
TEL：03-5634-7404 FAX：03-5634-5173

## リチウムイオン二次電池用バインダー ALシリーズ

近年の電子機器の小型軽量化や低炭素社会を目指した電気自動車の登場などにより、リチウムイオン二次電池が注目を集めています。リチウムイオン二次電池には、電気伝導の担い手であるリチウムイオンを受け渡しする活物質という粒子を、集電体と呼ばれる金属箔につなぎとめる接着剤(バインダー)が必要です。当社では、これまでの各種分野でのバインダー知識を結集し、リチウムイオン電池電極用バインダーとして「ALシリーズ」を開発いたしました。

### ■特長

#### ①環境に優しい

ALシリーズは合成ゴムラテックスの水系分散体です。電極塗料に有機溶剤を使用する必要がありません。

#### ②優れた結着性能

ALシリーズは合成ゴム微粒子の分散体であり、少量の使用で活物質同士、および活物質と集電体を強固に結着します。

#### ③優れた柔軟性

ALシリーズは合成ゴムであるため、柔軟性の高い電極活物質層を得ることができます。

これらの特長によりリチウムイオン二次電池の物性向上に貢献いたします。

#### コンタクト先：

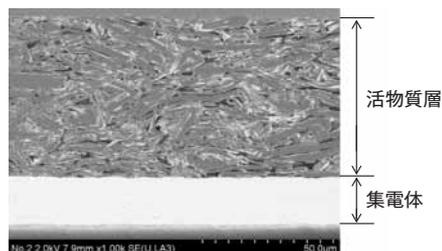
日本エイアンドエル株式会社 ラテックス事業部 機能材部  
〒541-8550 大阪市中央区北浜4-5-33 住友ビル6階  
TEL：06-6220-3693 FAX：06-6220-3697



水系エマルジョン  
ALシリーズ



リチウムイオン電池



電極断面 SEM写真

## ラービグ計画の竣工式を実施



ラービグ統合コンプレックス。  
手前のプラントはエタンクラッカー。正面奥に見える3本の煙突は、ユーティリティ供給プラント。  
そこから、水、電気、スチームを各プラントに供給する。その奥には紅海が広がっている。

当社とサウジアラビアン・オイル・カンパニー（サウジ・アラムコ社）が合弁で設立した「ラービグ・リファイニング・アンド・ペトロケミカル・カンパニー（ペトロ・ラービグ社）」は、昨年11月8日、サウジアラビアのラービグにおいて、石油精製・石油化学統合コンプレックス事業（ラービグ計画）の竣工式を挙行了いたしました。竣工式には、サウジアラビアならびに日本の政府関係者をはじめ、金融機関やプラント建設会社など、ラービグ計画の関係者の方々が多数ご列席されました。

ラービグ計画は、サウジアラビア紅海沿岸のラービグにおいて、サウジ・アラムコ社が所有する既存製油所に、ハイオレフィン流動接触分解装置（HOFCC）を新たに建設することで石油精製の高度化を図るとともに、エタンガスを分解するエタンクラッカーや各種誘導品の製造設備からなる石油化学プラントを新設するという、世界最大級の石油精製・石油化学統合コンプレックス事業です。昨年4月には、同コンプレックスの基幹設備の一つであるエタンクラッカーが本格稼動するなど、各種の設備が稼動を開始しています。ペトロ・ラービグ社は、競争力のある原料をサウジ・アラムコ社から安定的に供給を受けるとともに、スケールメリットを最大限に発揮し、収益力の高い石油精製・石油化学事業を展開してまいります。同時に、ラービグ計画は、川下産業の進展などを伴って、サウジアラビアの産業の多様化や雇用の拡大に貢献し、同国経済の持続的な発展に資するとともに、日本とサウジアラビア両国のさらなる緊密化の一助となることが期待されています。

これにより、当社は、サウジアラビア、北米、シンガポール、日本の4カ所の石油化学拠点それぞれの強みと特徴を生かした生産・販売戦略を推進することで、石油化学事業の一段のグローバル化と収益力の強化を図っていく考えです。

### 【ペトロ・ラービグ社の概要】

会社名称	Rabigh Refining & Petrochemical Company (ラービグ・リファイニング・アンド・ ペトロケミカル・カンパニー)
所在地	サウジアラビア王国 ラービグ
設立	2005年9月
資本金	8,760百万サウジアラビア・リヤル (2008年12月31日現在)
持株比率	住友化学 37.5%、 サウジ・アラムコ社 37.5% サウジアラビア一般投資家 25%
事業内容	石油製品・石油化学製品の製造・販売
従業員数	約2,000人 (2008年12月31日現在)
社長兼CEO	Ziad S. Al-Labban (ジアドS.ラバン)



竣工式にて、  
アルファレ サウジ・アラムコ社長と当社 米倉会長

## ナノインプリント用メタクリル樹脂成形材料 スミペックス®MH-Rを開発

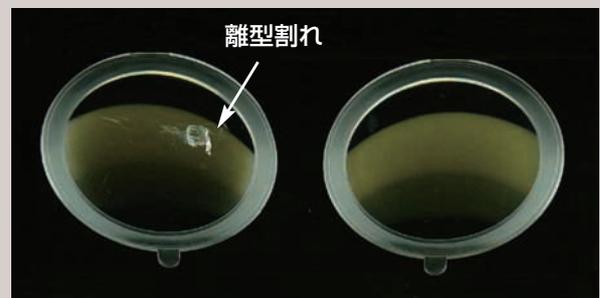
当社はこのほど、独立行政法人産業技術総合研究所、伊藤光学工業(株)、東海精密工業(株)と共同で、反射防止機能を付与する「ナノインプリンティング」に適したメタクリル樹脂成形材料「スミペックス®MH-R」を開発いたしました。

メタクリル樹脂やガラスなどの材料に反射防止機能を付与するためには、これまで、成形後のアクリル表面に真空成膜や溶液成膜といった後処理工程で材料の表面に反射防止膜を形成することが一般的でしたが、近年、表面に数百ナノメートルスケールの凹凸を形成させるナノインプリンティングの手法が注目されています。中でもナノメートルスケールの凹凸を持つ金型に射出成形する方法は、成形と同時に反射防止機能を付与できる点が特徴です。

スミペックス®MH-Rは、ナノ構造の凹凸が転写しやすい性質と優れた離型性（金型からの製品の取り外し易さ）を有し、射出成形によるナノインプリンティングに適した製品です。スミペックス®MH-Rを用いてナノインプリンティングを施した材料は、可視光領域での最低反射率が0.1%以下で、ナノ構造の凹凸のない材料の最低反射率4.0%を大きく下回る、優れた反射防止機能を有しています。

今後、各種の光学製品を中心に用途開拓を幅広く進め、スミペックス®MH-Rの本格的な事業化につなげてまいります。

従来のメタクリル樹脂      スミペックス®MH-R



成形品の離型性比較

## チタン酸アルミニウム製DPFを開発

当社はこのほど、ディーゼルエンジン車に装着する、チタン酸アルミニウム製のすす除去フィルター（ディーゼル・パティキュレート・フィルター、「DPF」）を独自に開発いたしました。

世界的な環境問題に対する意識の高まりから、NO<sub>x</sub>などの排ガス規制に対応できるクリーンな車づくりが先進国を中心に行われています。なかでも欧州では、代表的な環境対応車として、燃費向上やCO<sub>2</sub>排出量低減の点に優れたディーゼルエンジン車の普及が進んでいます。現在、DPFには、主にSiC（シリコンカーバイド）が材料として使われていますが、当社は、アルミナ製品をはじめとする無機材料事業で培ってきた技術を生かし、チタン酸アルミニウム製DPFを開発しました。このDPFは、すすの限界堆積量<sup>※1</sup>、耐熱衝撃性<sup>※2</sup>などDPFに求められる特性において、SiC製より優れている点が特徴です。

当社は、チタン酸アルミニウム製DPFについて、まずは2010年に自動車メーカーへのサンプル提供を開始し、実車評価を経て、欧州でディーゼルエンジン乗用車への搭載が本格化する2015年を目途に本格的に量産する計画です。

これにより、かねてから取り組んできた無機材料事業の川下展開を積極的に進め事業拡大を図るとともに、環境問題の解決に貢献していく考えです。

※1 連続で捕集できるすすの量。

※2 捕集したすすを燃焼させ、DPFを再生させる際の急激な温度変化に対する耐性。



チタン酸アルミニウム製DPF

## 住化ファームを設立

当社は、昨年5月に当社100%子会社である日本エコアグロ(株)とともに「(株)住化ファーム長野」を設立し、昨年12月には、当社100%子会社である日本エコアグロ(株)および大分ゼネラルサービス(株)とともに「(株)住化ファームおおいた」を設立いたしました。両社とも、当社グループの農薬、肥料、灌水チューブ、農業用ポリオレフィンなどの農業関連製品を用いて高品質な農作物を生産いたします。

住化ファーム長野は、高品質なイチゴの栽培を昨年9月に開始し、住化ファームおおいたは、本年2月にハウスの建設に着手し、秋から高品質のトマトを栽培する予定です。長野のイチゴと大分のトマトは、日本エコアグロを通じて販売いたします。すでに、イチゴの一部については、本年2月に販売を開始いたしました。

当社は、設立した両住化ファームを、日本エコアグロが販売する農産物の生産拠点の一つと位置づけ、ブランド構築を図ってまいります。また、自ら農業法人を設立・運営することで得られる栽培技術や農業経営のノウハウなど各種営農技術を蓄積するとともに、それらの営農技術を生産者や生産団体、自治体等の関係各方面と協力して国内各地に水平展開することで地域農業の活性化に貢献していく予定です。

### 【新会社の概要】

会社名称	(株)住化ファーム長野	(株)住化ファームおおいた
設 立	2009年5月7日	2009年12月10日
所 在 地	長野県中野市	大分県豊後大野市
栽培作物	イチゴ（とちおとめ）	トマト等
栽培面積	1ha	1ha
栽培システム	隔離土耕	隔離土耕等



(株)住化ファーム長野のイチゴ栽培用ハウス



(株)住化ファーム長野で生産されたイチゴ

## リチウムイオン二次電池用部材事業を強化・拡大 ～ 正極材の電池部材事業部での取り扱い開始 ～

当社はこのほど、リチウムイオン二次電池用の正極材について、情報電子化学部門の電池部材事業部で取り扱いを開始いたしました。

当社が開発した正極材は、独自技術をベースにしたユニークな結晶構造を有し、その最適化、高純度化等により高い性能を確保する、コバルトフリー（希少金属コバルトを使用しない）タイプの製品です。当社の正極材は、現在民生用に用いられているコバルト系正極材と同等以上のエネルギー密度を維持しつつ、大幅な出力特性の向上を実現した製品として、自動車用、産業用機器向けに、需要家から良好な評価を得ているところです。

当社は、これまで、正極材については、本社部門において研究開発や市場開発を図ってまいりましたが、今後は、昨年1月に情報電子化学部門に新設した電池部材事業部で取り扱いを行うことで、早期の事業化を進めていくことといたします。電池部材事業部は、これまで取り扱ってきたセパレータ「ペルヴィオ®」と正極材のビジネス展開を連携させることで、リチウムイオン二次電池用部材の事業基盤を、より一層強固なものにしていく考えです。

当社は、エネルギー関連事業を化学技術によって環境問題に貢献できる、成長性の高い重点分野として位置付けています。リチウムイオン二次電池用部材に加え、燃料電池用部材等の開発にも注力し、引き続き、エネルギー関連事業の強化・拡大を目指してまいります。



正極材

## SPring-8 に高分子専用実験施設が完成

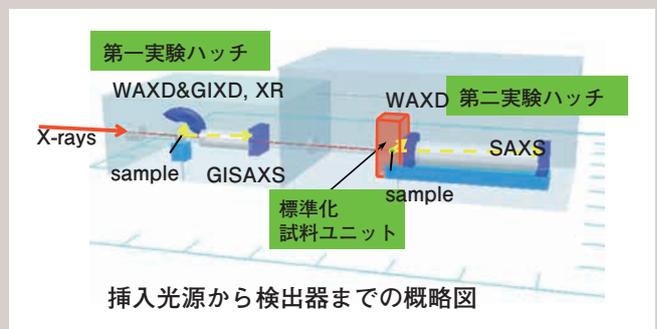
当社はこのほど、日本を代表する化学・繊維企業を中心とする18企業とともに、大型放射光施設SPring-8（兵庫県播磨科学公園都市）に高分子研究開発専用実験施設を設置いたしました。

「フロンティアソフトマター開発産学連携ビームライン（FSBL）」と呼ばれるこの実験施設は、世界最高レベルの高輝度・高安定性を誇るSPring-8のX線を用いて高分子材料のナノ・マイクロ構造を解析することを目標としています。実験施設は高分子薄膜を解析対象とする第一実験ハッチと、高分子材料の延伸・製膜・紡糸等、製造装置を持ち込んで高分子材料の成型加工プロセスを「その場」測定することが可能な第二実験ハッチから構成され、高分子の構造とその生成過程をリアルタイムで解析し、高機能な高分子材料の開発に寄与するものと期待されています。

FSBLはその設計・建設の段階から「産」と「学」が共同して運営するユニークな体制を採用しており、最先端の解析技術開発と応用を通じて産学の新しい共同の場としても注目されています。



FSBL竣工式（2010年2月）にて



## サウジアラビアの研究大学院プログラムに参加

当社は、サウジアラビアの紅海沿岸のスワルに開校する大学院「King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)」が推進する産業連携プログラム「KAUST Industrial Collaboration Program (KICP)」に参加いたしました。

KAUSTは、応用数学・計算科学、バイオサイエンス、化学・生物工学など9の分野において、グローバルな大学や研究機関とのネットワークを基盤に、最新の研究設備・活動プログラムを提供し、サウジアラビアひいては国際社会へ貢献する次世代技術の創出、人材育成を図ることを目的に設立されました。KICPは、他大学、企業、研究機関との幅広い連携を通じて、触媒、幾何学モデル・コンピューターバイオサイエンスなどのテーマに関する研究成果の事業化を促進するためのプログラムです。

当社は今後、KAUSTの産業諮問委員会のメンバーとして、KICPの運営、KAUSTへの助言・提案などに携わるとともに、KAUSTが世界の先端的な研究機関と推進している共同研究プログラムへの参加を始めとした、ネットワーク構築の機会を得ることになります。

当社は、研究開発において、広範囲な研究活動を通じて培ってきた多様な「基盤技術」と、さまざまな製品開発を通じて得た「コア技術」をベースに組み合わせる「創造的ハイブリッド・ケミストリー」を推進し、近年は、大学・他企業・研究機関などとの融合も積極的に行っております。今回のKICPへの参加は、サウジアラビアとの関係強化に資するとともに、当社の「創造的ハイブリッド・ケミストリー」を一層加速するものと期待しています。

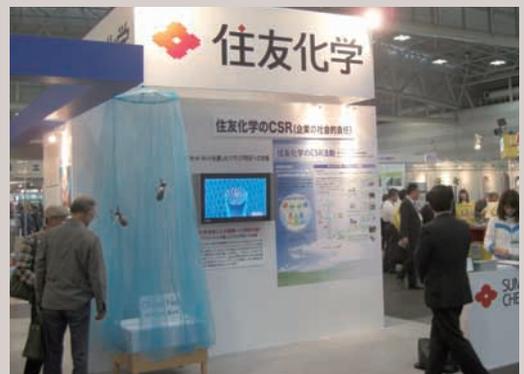
## 展示会などへの出展

### ◆メッセナゴヤ 2009

会期：2009年11月11日－14日  
会場：ポートメッセなごや（名古屋港金城ふ頭）  
主催：メッセナゴヤ実行委員会  
（構成団体：愛知県、名古屋市、名古屋商工会議所）

メッセナゴヤは愛知万博の理念を継承する国内有数の国際総合展示会として2006年にスタートしました。業種や業態の枠を超え、各出展者の持ち寄る製品や技術、サービスを名古屋から国内外に広く情報発信するとともに、活発なビジネス交流を展開していくという趣旨のもとに毎年開催されており、当社も1回目から出展しています。今回は厳しい経済情勢の中にもかかわらず、前回同様国内外から340社・団体超の出展がありました。

今回のテーマは「安全・安心・信頼」であり、当社はグループ会社とともに「住友化学のCSR活動（オリセット®ネット等）」、無機材料事業部の「光触媒」、生活環境事業部の「工場における虫による異物混入対策」等のさまざまな取り組みを紹介いたしました。実際に製品を手に取り、直接ご質問いただくことで、ビジネスパーソンや一般学生等、ブースを訪れた約1,000名の方々へ、当社の取り組みをアピールすることができました。



### ◆INCHEM TOKYO 2009

会期：2009年11月18日－20日  
会場：東京ビッグサイト  
主催：(社)化学工学会、(社)日本能率協会

INCHEM TOKYO（インケム トウキョウ）は「プラントショー」と「先端材料展」で構成され、今回で27回目となりました。当社は材料利用技術者のための先端材料の専門展示会である先端材料展に出展し、「創造的ハイブリッド・ケミストリー」をコンセプトに、エネルギー、情報電子、ライフサイエンス分野の先端材料・製品と、あわせて高機能製品の展示紹介をいたしました。

エネルギー分野ではリチウムイオン二次電池の部材として高く評価されている耐熱セパレーター ペルヴィオ®、情報電子分野では次世代ディスプレイ技術として世界中で注目されている高分子有機EL試作パネル、ライフサイエンス分野では「コントロール・リリース」技術を応用して開発した蚊帳オリセット® ネットを紹介いたしました。機能性ポリマー・製品ではポリエステル系樹脂やバイオポリマーの改質・接着に実績のあるボンドファースト®、さまざまな医療用途や医療部材に対応したポリオレフィン材料 エクセレン®MPを展示紹介いたしました。



## ◆ セミコン・ジャパン 2009

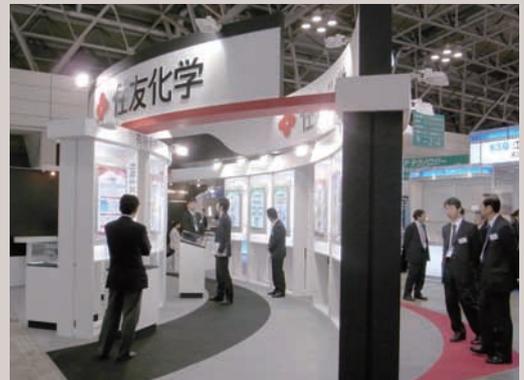
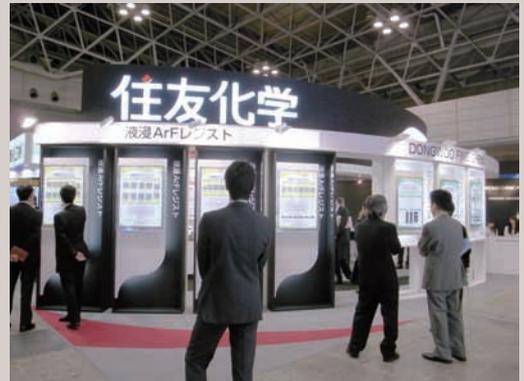
会期：2009年12月2日－4日

会場：幕張メッセ

主催：Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI)

セミコン・ジャパン 2009は、今回で33回目となる半導体を中心としたマイクロエレクトロニクスの製造を支える装置・材料産業の、世界を代表する総合イベントです。本展示会では、厳しい経済情勢にもかかわらず924社（含む共同出展）もの参加企業・団体がありました。また、セミコン・ジャパン 2009は、世界最大の装置・材料の展示会というだけでなく、100を優に超える論文が発表されるシンポジウム、明日の技術を定める国際標準化会議も同時に開催しました。

当社も、例年同様、半導体プロセス材料のトータルサプライヤーとしての技術開発力、およびグローバル・ネットワークをアピールすべく出展いたしました。今回の展示会では、今後大きな成長が見込まれる先端リソグラフィ・プロセス向けの液浸ArFフォトレジストを中心として、共同出展社である東友ファインケム(株)製品、アルミターゲット、MOエピウエハ、有機金属、ガリウム、太陽電池用Cu-Gaターゲットなどの展示を行いました。



## ◆ LED Next Stage 2010

会期：2010年3月9日－12日

会場：東京ビッグサイト

主催：日本経済新聞社

当社は、メタクリル樹脂 (PMMA) の光学分野での応用展開の一つとして、エッジライト型照明器具「スマイルック」を本年2月より住化アクリル販売(株)を通じて販売しています。今回の展示会では、丸善電機(株)と共同で出展を行い、同社の開発したLEDダウンライト、シーリングライトとともにスマイルックを展示いたしました。ブースでは、オフィス向けの120×30cmの器具以外に、新たなラインナップとして、3種の異なるサイズの試作品をはじめ、直径40cm、60cmの丸型器具、エッジライト方式の機構がわかるカットモデルなどの展示も行いました。

スマイルックは従来の蛍光灯器具と比較して、より低消費電力で明るく、柔らかな光を放つ器具となっており、来場者に大変好評でした。また、スマイルックに対して、さまざまなご要望を直接お聞きすることができ、次の開発へとつなげられる題材が数多く生まれました。

今後も光の制御技術をさらにレベルアップすることで、お客様のさまざまなニーズに対応し、より一層の事業拡大へつなげたいと考えています。

(スマイルックについては、本誌p48でもご紹介しています。)



## 有機合成研究所

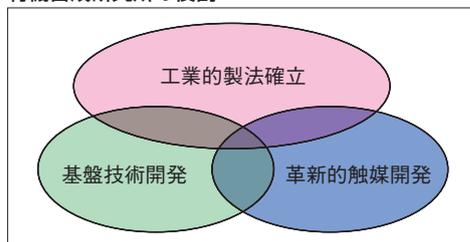
大阪(大阪府大阪市)、大分(大分県大分市)

世界に誇る有機合成技術で  
GSCを実現する

## 沿革

有機合成研究所は、1965年に大阪府高槻市に設立された中央研究所に端を発し、1989年に、当時の高槻研究所、大阪研究所、宝塚総合研究所の有機合成部門を合併・再編成し、住友化学(株)の有機合成研究のセンターとして発足しました。発足当時は大阪府高槻市にありましたが、全社的な観点から研究効率の一層の向上と研究機能のさらなる強化を図るために2003年4月に移転し、現在は大阪市にある大阪工場内に立地しています。また大阪市以外に大分工場内にも、農業化学品の新規導入や製法合理化研究をミッションとする研究室があります。当研究所では化合物の合成方法や触媒を開発して、優れた製造プロセスを確立することを目的として研究開発を行っており、事業分野を問わず「有機合成」というテクノロジーを軸に、当社の全事業部門と連携を取りながら研究開発を推し進めている特徴的な研究所です。

## 有機合成研究所の役割



## 研究体制

有機合成研究所は、グローバル競争力のある独自技術を開発し、安全・安定・安価な工業的プロセスの確立を主な使命とする合成研究グループ、革新的な触媒開発を目指す触媒・探索研究グループ、および工業化分析、構造物性解析を担う分析物性研究グループから構成されています。

医薬品の合成に関する光学分割、ラセミ化、不斉合成、バイオプロセスなど、必要な光学活性体のみを選択的に製造する一連の技術は、当研究所が誇るコアテクノロジーの一つです。機能性材料の開発に欠かせない画期的な精密有機合成技術の開発にも精力的に取り組んでおり、また、様々な固体触媒および均一系触媒においてもユニークな技術を生みだしています。これらの新しい技術の開発には、不安定な反応中間体や触媒、微量含有物の構造解析などの高度な技術が基盤

として大切な役割を果たしており、コンピュータケミストリの活用も含めた新しい基盤技術が最先端の有機合成技術開発を支え、先導しています。

## 開発方針

現在、有機合成研究所は、「有機合成、新機能性材料、触媒分野において世界最高レベルの新技术を創出し、当社の事業を拡大させ、かつ競争力を強化すること」を開発方針に、全社の研究部門・生産部門と連携してスピーディーな技術確立を目指しています。当研究所は発足以来「独創的研究によって、新しい化学工業を作り出して、会社の業績に寄与する」という高邁な研究思想のもとに連綿と研究開発を続けてきました。有機合成という技術は、化学産業の中でも“ものづくり”の中心的役割を果たしており、私たちの仕事の成果は全世界で役に立っています。身の回りの一つ一つの製品に私たちの技術がひそんでおり、社会の発展に貢献していることを誇りに、今日も研究開発に励んでいます。



有機合成研究所(大阪)





# 外部表彰受賞紹介

## ◆日本化学会 第58回化学技術賞

農業化学品研究所	氏原 一哉
農業化学品研究所	松尾 憲忠
農業化学品研究所	森 達哉
農業化学品研究所 (現職：ベクターコントロール事業部)	庄野 美德
農業化学品研究所 (現職：生活環境事業部)	岩崎 智則



Kazuya UJIHARA



Noritada MATSUO



Tatsuya MORI



Yoshinori SHONO

### 業 績

#### 「家庭用殺虫剤メトフルトリンの発明と開発」

メトフルトリンは、住友化学(株)が独自に発明・開発した新規ピレスロイド系殺虫剤であり、マラリア、デング熱などを媒介する蚊に対して、既存薬剤の数倍～数十倍の極めて高いノックダウン活性を示す。さらに、従来のピレスロイド系殺虫剤に比べて蒸散性が高く、屋外活動用の携帯用ファン式蚊取器や、薬剤を紙や樹脂に保持させ、非加熱、無動力で蒸散させる利便性、安全性に優れた自然蒸散型製剤への適用が可能であり、現在、世界約40ヶ国で開発が進められている。



Tomonori IWASAKI

## ◆平成21年度 触媒学会学会賞 (技術部門)

石油化学品研究所 (現職：有機合成研究所)	阿部川 弘明
石油化学品研究所	岩永 清司
石油化学品研究所 (現職：基礎化学品研究所)	関 航平
石油化学品研究所	日比 卓男
石油化学品研究所	吉井 政之



授賞式にて、左から、日比、吉井、丹羽触媒学会会長、阿部川、関

### 業 績

#### 「ルテニウム系塩化水素酸化触媒の開発と実用化」

従来触媒に比べて画期的な高性能のルテニウム系触媒を世界で初めて開発し、その触媒を用いた固定床反応器からなる完成度の高い触媒プロセス技術を実用化したことが高く評価されたものである。この触媒反応プロセス技術は国内外化学会社へ複数ライセンスされ、稼働中あるいは建設中であり、省資源、省エネルギー、地球温暖化防止の観点からも工業プロセスとしての意義は大きいと認められたものである。



Kiyoshi IWANAGA

## ◆日本高圧力技術協会 平成20年度 科学技術振興賞

住友ケミカルエンジニアリング(株) 石丸 裕  
生産技術センター 政友 弘明  
他 大学・企業9名



Hiroshi ISHIMARU



Hiroaki MASATOMO

業 績

「連載講座

『リスクベース工学の基礎から応用まで』」

リスクベースメンテナンスの基礎となるリスクベース工学は、これまで我国で馴染みが少なかったが、欧米で使われている手法を、リスク評価のベースとなる破損確率の評価方法と影響度の評価方法から、システムの作り方まで分かりやすく解説した。また、日本で使用するために、日本に合わせた材料や建設方法を取り入れた考え方を構築し、適用事例も紹介して日本における適用拡大に貢献した。

## ◆軽金属学会 第32回高橋記念賞

愛媛工場 弓山 和久  
(現職：(株)コスにじゅういち)



Kazuhisa YUMIYAMA

この賞は、わが国の軽金属鋳物・ダイカスト製品等の製造、ならびにこれらに関連ある工業技術の進歩発展に関して功労のあった実務経験豊富な技能職に贈られるものである。

今回の受賞は、国内でのアルミニウム電解炉操業をはじめとし、インドネシアとの国家プロジェクトである「アサハン計画」で建設された製錬工場での操業、技術指導に加え、高純度アルミニウム工場全般のプロセス改善、在庫管理システムの導入、品質安定化への多大な貢献が高く評価されたものである。

◆2009年度 日本毒性病理学会 最優秀論文賞

生物環境科学研究所	須方 督夫
生物環境科学研究所 (現職：(社)日本化学工業協会)	宇和川 賢
生物環境科学研究所 (現職：生活環境事業部)	尾崎 圭介
生物環境科学研究所	住田 佳代
生物環境科学研究所	串田 昌彦
大阪市立大学	梯 アンナ
大阪市立大学	鰐淵 英機
生物環境科学研究所	宮田 かおり
生物環境科学研究所	緒方 敬子
日本バイオアッセイ研究センター	福島 昭治



Tokuo SUKATA



Satoshi UWAGAWA



Keisuke OZAKI



Kayo SUMIDA



Masahiko KUSHIDA



Kaori MIYATA

論文名

「Characteristic Upregulation of Glucose-Regulated Protein 78 in an Early Lesion Negative for Hitherto Established Cytochemical Markers in Rat Hepatocarcinogenesis」

これまでに $\alpha$ 2-マクログロブリン ( $\alpha$ 2M) がラット肝細胞癌の前駆病変から癌に至る一連の病変の診断マーカーとなることを見出してきたが、更に本研究では、小胞体ストレス蛋白の一つ、glucose-regulated protein 78 (GRP78)が $\alpha$ 2Mの受容体となり得ることに着目し、上記の肝発癌に関る一連の病変にGRP78も高発現しており、当該病変の診断マーカーとなり得ること、ならびに小胞体ストレスがラット肝発癌に早期から関与している可能性があることを見出した。



Keiko OGATA

◆第22回 日本動物実験代替法学会総会・学術大会  
優秀演題賞

生物環境科学研究所	鈴木 紀之
生物環境科学研究所	堀江 宣行
生物環境科学研究所	安藤 覚
生物環境科学研究所	斎藤 幸一

演 題

「ES細胞を用いた新規発生毒性代替法試験の検討」

発生毒性試験の代替法試験は、今までに数多く報告されているが世界的に認知され広く使用される試験系は未だに開発されていない。我々は簡便で汎用性の高い発生毒性の代替法試験の開発を目的に、マウスES細胞の分化過程の遺伝子発現に着目し、マーカー遺伝子を同定した。マーカー遺伝子の発現を、レポーター遺伝子を利用して簡便に測定する評価用ES細胞を作製し、簡便で短期間に発生毒性を予測可能な試験系を開発した。複数の被験物質を用いて検証した結果、既存のEST法よりも同等以上の予測性を示すことがわかった。本研究はNEDO「高機能簡易型有害性評価手法開発プロジェクト」の一環として実施した。



前列 鈴木、後列左から 堀江、安藤、斎藤

# 主な投稿論文・口頭発表

(2009年7月1日～2009年12月31日)

## 高分子材料

### Perfectly Controlled Lamella Thickness and Thickness Distribution: A Morphological Study on ADMET Polyethylene

細田 覚, 野末 佳伸, 川島 康豊, 内海 晋也, 永松 龍弘, K. B. Wagener\*, E. B. Berda\*, G. Rojas\*, T. W. Baughman\*, J. Leonard\* (石油化学品研究所, \*University of Florida)

*Macromolecular Symposia*, 282, 50(2009)

### LCPの高機能化と高付加価値用途への展開

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

プラスチックエージ, 2009年10月号, 48(2009)

### Introduction of Perfluoroalkyl Groups by in-situ Click Reaction to Poly (diphenylacetylene) Membrane

佐藤 敬, 木内 基裕\*, 寺口 昌宏\*, 青木 俊樹\*, 金子 隆司\* (筑波研究所, \*新潟大学)

*The Fifth Conference of Aseania Membrane Society* (兵庫), 2009年7月12日-14日

### Crystallization of Perfectly Branched Polyethylene

野末 佳伸, 川島 康豊, 瀬野 修一郎, 永松 龍弘, 細田 覚, G. Rojas\*, E. B. Berda\*, T. W. Baughman\*, K. B. Wagener (石油化学品研究所, \*University of Florida)

*XIV International Conference on Small-Angle Scattering (SAS2009)* (英国), 2009年9月13日-18日

### Crystallization of Perfectly Branched Polyethylene

野末 佳伸, 川島 康豊, 瀬野 修一郎, 永松 龍弘, 細田 覚, G. Rojas\*, E. B. Berda\*, T. W. Baughman\*, K. B. Wagener\* (石油化学品研究所, \*University of Florida)

*Advances in Polyolefins 2009* (米国), 9月21日-23日

### Superior Appearance Material in Airbag Cover Applications

大谷 幸介, 久山 徹也, 山口 登, Nadeem Bokhari\* (石油化学品研究所, \*Autoliv North America)

*SPE AUTOMOTIVE TPO GLOBAL CONFERENCE* (米国), 2009年10月5日-7日

### A Morphological Study on ADMET Polyethylene (2): Perfectly Controlled Lamella Thickness and Thickness Distribution

細田 覚, 野末 佳伸, 川島 康豊, 瀬野 修一郎, 内海 晋也, 永松 龍弘, K. B. Wagener\*, E. B. Berda\*, G. Rojas\*, T. W. Baughman\*, J. Leonard\* (石油化学品研究所, \*University of Florida)

*Asian Polyolefin Workshop 2009 (APO 2009)* (韓国), 2009年10月27日-30日

### 液晶ポリマー「スミカスーパー-LCP」の特性、最近の材料（グレード）開発と応用展開および成形加工技術

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

プラスチック工業技術研究会 2009年8月度月例会 技術講演会 (東京), 2009年8月27日

### 水酸化アルミニウムを導入した透明エポキシ樹脂の調製と物性

森 穂高\*, 杉本 英樹\*, 猪股 克弘\*, 中西 英二\*, 水本 智裕, 安井 未央 (基礎化学品研究所, \*名古屋工業大学)

平成21年度 第40回繊維学会夏季セミナー (福井), 2009年8月27日-29日

### ポリオレフィン/ポリフェニレンエーテルアロイの難燃性に対するフィラー添加効果

森富 悟 (石油化学品研究所)

第17回プラスチック成形加工学会秋季大会 (成形加工シンポジウム'09) (長崎), 2009年11月6日-7日

### 等間隔の分岐を有するPEの結晶化

野末 佳伸, 瀬野 修一郎, 川島 康豊, 永松 龍弘, 細田 覚, G. Rojas\*, E. B. Berda\*, T. W. Baughman\*, K. B. Wagener\* (石油化学品研究所, \*University of Florida)

日本結晶学会2009年年会 (兵庫), 2009年12月5日-6日

## 無機・金属材料

### 可視光応答型の光触媒 -酸化タングステンに微量の白金使い高い分解活性 室内微弱蛍光灯でも脱臭、防曇、高い抗菌力発揮-

阿部 竜\*, 酒谷 能彰 (基礎化学品研究所, \*北海道大学) 月刊 地球環境, 2009年12月号, 54(2009)

**高活性可視光応答型光触媒**

酒谷 能彰, 奥迫 顕仙, 須安 祐子, 村田 誠, 江川 貴将, 曾我部 康平, 井上 勝喜\*<sup>1</sup>, 沖 泰行\*<sup>2</sup>, 小池 宏信 (基礎化学品研究所, \*<sup>1</sup>有機合成研究所, \*<sup>2</sup>無機材料事業部) 第22回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (愛媛), 2009年9月16日-18日

**6000系アルミニウム合金の疲れ強さに及ぼすマイクロ組織の影響**

柴田 果林, 吉田 朋夫, 村上 哲\*<sup>1</sup>, 高木 英俊\*<sup>2</sup>, 田渕 宏 (基礎化学品研究所, \*<sup>1</sup>アイシン軽金属(株), \*<sup>2</sup>富山合金(株)) 日本機械学会 第17回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2000) (富山), 2009年11月5日-7日

**氷晶石系溶融塩中でのアルミとシリコンの挙動**

大石 哲雄\*, 渡辺 昌樹\*, 小山 和也\*, 田中 幹也\*, 三枝 邦夫 (筑波研究所, \*(独)産業技術総合研究所) 電気化学会 溶融塩化学討論会 (京都), 2009年11月19日-20日

**高活性可視光応答型光触媒**

須安 祐子, 酒谷 能彰, 奥迫 顕仙, 村田 誠, 江川 貴将, 高見 仁, 曾我部 康平, 沖 泰行\*, 小池 宏信 (基礎化学品研究所, \*無機材料事業部) 光機能材料研究会 第16回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」(神奈川), 2009年12月2日

**農業化学関連製品****Dependence of Biodegradation and Release Behavior on Physical Properties of Poly (caprolactone)-Based Polyurethanes**

渡邊 敦\*<sup>1</sup>, 竹林 禎浩, 大坪 敏朗\*<sup>1</sup>, 古川 睦久\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>農業化学業務室, \*<sup>2</sup>長崎大学) *Journal of Applied Polymer Science*, **114**(1), 246(2009)

**Permeation of Urea through Various Polyurethane Membranes**

渡邊 敦\*<sup>1</sup>, 竹林 禎浩, 大坪 敏朗\*<sup>1</sup>, 古川 睦久\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>農業化学業務室, \*<sup>2</sup>長崎大学) *Pest Management Science*, **65**, 1233(2009)

**Selection of Sequestering Agents Having Affinity for Calcium Ion for Stabilization of the Emulsifiable Concentrate Formulations**

上月 由美子, 大坪 敏朗\*<sup>1</sup>, 佐々木 満\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>農業化学業務室, \*<sup>2</sup>神戸大学) *Journal of ASTM International*, **6**(8), Paper ID: JAI102148 (2009)

**A Predictive Solubility Tool for Pesticide Emulsifiable Concentrate Formulations**

上月 由美子, 大坪 敏朗\* (農業化学品研究所, \*農業化学業務室) *Journal of ASTM International*, **6**(9), Paper ID: JAI102149 (2009)

**新規微生物殺虫剤ゴッツA®の開発**

木村 晋也, 新田 英二, 丸山 威\*<sup>2</sup>, 松村 賢司\*<sup>3</sup>, 高島 喜樹\*<sup>1</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>知的財産部, \*<sup>2</sup>住化テクノサービス(株), \*<sup>3</sup>住友化学アメリカ(株)) *ファインケミカル*, **38**(11), 28(2009)

**新規微生物殺虫剤ゴッツA® (ペキロマイセス テヌイベス乳剤) の開発**

西川 章 (農業化学品研究所) 植防コメント, **227**, 4(2009)

**S-1833:Discovery Synthesis and Process Chemistry Developments**

松尾 憲忠, 対馬 和礼\*<sup>3</sup>, 高垣 東平\*<sup>1</sup>, 葉賀 徹\*<sup>2</sup>, 吉山 寅仙\*<sup>1</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>農業化学業務室, \*<sup>2</sup>愛媛工場, \*<sup>3</sup>住化ライフテック(株)) *The 2009 Gordon Conference on Organic Reactions and Processes* (米国), 2009年7月19日-24日

**Study on the Breaking Behavior of a Microcapsule**

津田 尚己, 大坪 敏朗\* (農業化学品研究所, \*農業化学業務室) *17th International Symposium on Microencapsulation* (愛知), 2009年9月29日-10月1日

**Synthesis of Pogostone, an Insecticidal Pyrone from *Pogostemon cablin* (Patchouli)**

氏原 一哉, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所)

*The 1st China-Japan-Korea Workshop on Pesticide Science* (中国), 2009年10月28日-30日

#### Gallic Esters Effective on Termites Feeding

森 達哉, 久保田 俊一\*<sup>1</sup>, 庄野 美徳\*<sup>2</sup>, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>生活環境事業部, \*<sup>2</sup>ベクターコントロール事業部)

*The 1st China-Japan-Korea Workshop on Pesticide Science* (中国), 2009年10月28日-30日

#### 微生物殺虫剤ゴツツA®の特徴と上手な使い方

西川 章, 齋藤 俊雄, 丸山 威\*<sup>1</sup>, 木村 聡\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>住化テクノサービス(株), \*<sup>2</sup>日本エコアグロ(株))

第14回農林害虫防除研究大会 (京都), 2009年7月15日-16日

#### 新規殺虫剤ディアナSC (スピネトラム) による葉菜類の難防除害虫防除

下川床 康孝, 佐藤 直樹\* (農業化学品研究所, \*アグロ事業部)

第14回農林害虫防除研究大会 (京都), 2009年7月15日-16日

#### 日本がリードしたピレスロイド系殺虫剤のプロセス研究

松尾 憲忠 (農業化学品研究所)  
有機合成化学協会関西支部 有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」(大阪), 2009年9月3日-4日

#### クロチアニジン含有マイクロカプセル製剤の粒子設計

井内 誠二, 高倍 理恵, 小川 雅男 (農業化学品研究所)  
日本農薬学会 第29回農薬製剤・施用法シンポジウム (静岡), 2009年9月14日-15日

#### メトフルトリン樹脂製剤の野外での効力評価

菅野 雅代, 田中 嘉人, 石渡 多賀男 (農業化学品研究所)  
日本環境動物昆虫学会 第21回年次大会 (大阪), 2009年11月14日-15日

#### 長期残効性防虫蚊帳オリセット®ネットの室内効力試験法とその生物効力特性

大橋 和典, 石渡 多賀男, 水戸 信彰 (農業化学品研究所)

日本環境動物昆虫学会 第21回年次大会 (大阪), 2009年11月14日-15日

#### 効力試験法と蚊の日令がオリセット®ネットの効力評価に及ぼす影響

繁田 幸治\*, 大橋 和典 (農業化学品研究所, \*住化テクノサービス(株))

日本環境動物昆虫学会 第21回年次大会 (大阪), 2009年11月14日-15日

#### *Anopheles stephensi*と*An. gambiae*の室内飼育法

福井 秀弥, 大橋 和典 (農業化学品研究所)

日本環境動物昆虫学会 第21回年次大会 (大阪), 2009年11月14日-15日

#### ピリプロキシフェンSelf-burst型マイクロカプセルの粒子設計

津田 尚己, 大坪 敏朗\* (農業化学品研究所, \*農業化学業務室)

粉体工学会 第26回製剤と粒子設計シンポジウム (広島), 2009年11月26日-27日

#### プロフルトリンの発見とその効力

氏原 一哉, 菅野 雅代, 庄野 美徳\* (農業化学品研究所, \*ベクターコントロール事業部)

日本農薬学会 第24回農薬デザイン研究会 (京都), 2009年11月27日

#### 没食子酸エステルのシロアリの喫食性に対する効果

森 達哉, 久保田 俊一\*<sup>1</sup>, 庄野 美徳\*<sup>2</sup>, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>生活環境事業部, \*<sup>2</sup>ベクターコントロール事業部)

日本農薬学会 第24回農薬デザイン研究会 (京都), 2009年11月27日

## 光学・表示関連製品

#### 高分子有機ELの現状と今後の将来展望

土田 良彦, 山田 武 (筑波研究所)

光技術コンタクト, 2009年8月号, 438(2009)

#### ここまできた材料技術 高分子発光材料の最新開発状況

関根 千津 (筑波研究所)

*FPD International 2009* (神奈川), 2009年10月28日－30日

#### Design and Fabrication of a Multifunctional Light Guide Plate for LCDs

金 起満\*<sup>2</sup>, 窪田 雅明\*<sup>1</sup>, 中塚 木代春 (情報電子化学品研究所, \*<sup>1</sup>筑波研究所, \*<sup>2</sup>東友ファインケム(株))

*The 16th International Display Workshop* (宮崎), 2009年12月9日－11日

#### 脱真空スプレー/CMP融合プロセス技術による有機EL膜の超精密製膜技術 (第2報)

土田 良彦, 佐藤 行一, 栗塚 和昌\*<sup>1</sup>, 土肥 俊郎\*<sup>1</sup>, 黒河周平\*<sup>1</sup>, 松川 洋二\*<sup>1</sup>, 山口 智士\*<sup>1</sup>, 小林 義典\*<sup>2</sup>, 宮地 計二\*<sup>2</sup>, 山田 隆行\*<sup>2</sup> (筑波研究所, \*<sup>1</sup>九州大学, \*<sup>2</sup>旭サナック(株))

精密工学会 秋季大会学術講演会 (兵庫), 2009年9月10日－12日

#### 有機ELや太陽電池用などの次世代バリア膜

黒田 俊也 (筑波研究所)

明治大学 特定課題研究所 高分子科学研究所シンポジウム「ポリマーアカデミー2009」(神奈川), 2009年9月11日

#### 高分子有機ELのデバイス特性と陽極近傍における電子構造

林 直樹 (筑波研究所)

第9回有機EL討論会 (京都), 2009年11月12日－13日

#### 大気中における有機EL膜材料の高精度噴霧による製膜とその平坦化に関する検討

土田 良彦, 佐藤 行一, 栗塚 和昌\*<sup>1</sup>, 土肥 俊郎\*<sup>1</sup>, 黒河周平\*<sup>1</sup>, 松川 洋二\*<sup>1</sup>, 山口 智士\*<sup>1</sup>, 小林 義典\*<sup>2</sup>, 宮地 計二\*<sup>2</sup> (筑波研究所, \*<sup>1</sup>九州大学, \*<sup>2</sup>旭サナック(株))  
2009年度精密工学会九州支部「佐賀地方講演会」／「第10回学生研究発表会」(佐賀), 2009年12月12日－13日

### エネルギー関連製品

#### Aromatic Polymer with Pendant Perfluoroalkyl Sulfonic Acid for Fuel Cell Applications

吉村 研, 岩崎 克彦 (筑波研究所)

*Macromolecules*, **42**(23), 9302(2009)

#### 二次電池の開発動向

中根 堅次 (筑波研究所)

化学工学, **73**(11), 612(2009)

#### Fabrication and Characterization of Al-Doped Multicrystalline Silicon Wafers and Solar Cells

Marwan Dhamrin\*<sup>2</sup>, 上迫 浩一\*<sup>2</sup>, 恵 智裕, 田淵 宏, 三枝 邦夫\*<sup>1</sup> (基礎化学品研究所, \*<sup>1</sup>筑波研究所, \*<sup>2</sup>東京農工大学)

*24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (ドイツ), 2009年9月21日－25日

#### 高温低加湿発電に向けた炭化水素系電解質膜を用いた高分子電解質形燃料電池の開発

谷口 忠彦\*, 青木 努\*, 松永 温\*, 齋藤 伸, 栗田 寛之 (筑波研究所, \*東芝燃料電池システム(株))

第18回日本エネルギー学会大会 (北海道), 2009年7月30日－31日

#### 二次電池の開発動向

中根 堅次 (筑波研究所)

*INCHEM TOKYO 2009*／産官学マッチングフォーラム (東京), 2009年11月18日－20日

#### 高温低加湿運転に向けた炭化水素系電解質膜の開発

栗田 寛之, 齋藤 伸 (筑波研究所)

電気化学会 第50回電池討論会 (京都), 2009年11月30日－12月2日

### 有機合成

#### A New Production Process of Propylene Oxide

山本 純 (石油化学品研究所)

*International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009)* (東京), 2009年8月3日－7日

#### プロリン触媒を鍵反応に用いた光学活性医薬中間体の実用的製造法の開発

池本 哲哉 (精密化学品研究所)

有機触媒研究会 第2回有機触媒シンポジウム (京都), 2009年9月25日

## 触 媒

**Influences of Steric Bulkiness in Hydrotris (Pyrazolyl) Borate Ligands on Ethylene Polymerization Reaction**

並河 正明, 木内 誠毅, 宮竹 達也, 藤澤 清史\* (石油化学品研究所, \*筑波大学)

*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(21), 5720(2009)

**The ansa-Cyclopentadienyl-Phenoxy Titanium (IV) Complexes (PHENICS) : Synthesis, Characterization and Catalytic Behavior in Olefin Polymerization**

並河 正明, 片山 博晶, 渡辺 毅, 栗林 浩, 今井 昭夫, 柳 和則\* (石油化学品研究所, \*大日本住友製薬(株))

*Organometallics*, 28(13), 3785(2009)

**Substituent Effects on Silicon of Bridged Tetramethylcyclopentadienyl-Phenoxy Titanium Complexes for Controlling the Regiochemistry and Molecular Weight in 1-Olefin Polymerization**

千田 太一, 花岡 秀典, 日野 高広, 織田 佳明, 劔 隼人\*, 真島 和志\* (有機合成研究所, \*大阪大学)

*Macromolecules*, 42(21), 8006(2009)

## 塩酸酸化触媒の開発と実用化

関 航平 (基礎化学品研究所)

触媒, 51(7), 540(2009)

## ビス(シリル)シクロヘキサジエンを還元剤とする3価タンタル種の新しい発生活とエチレンの触媒的3量化反応

齋藤 輝彦\*, 劔 隼人\*, Arteaga-Muller Rocio\*, 柳川 正生, 小田 精二, 真島 和志\* (有機合成研究所, \*大阪大学)

近畿化学協会 第56回有機金属化学討論会(京都), 2009年9月9日-11日

## バイオプロセス

**Biocatalytic Production of (S)-4-Bromo-3-Hydroxybutyrate and Structurally Related Chemicals and Their Applications**

朝子 弘之, 清水 将年, 伊藤 伸哉\* (有機合成研究所, \*富山県立大学)

*Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(3), 397(2009)

## 高分子成形加工

## 押出ラミネート加工におけるネックイン現象のモデル解析

城本 征治 (樹脂開発センター)

第47回高分子材料自由討論会(愛知), 2009年7月5日-7日

## リアクティブ・プロセッシングによるポリプロピレン-ポリ乳酸アロイの高性能化

亀尾 幸司, 森富 悟, 嵩野 光吉 (石油化学品研究所)

日本レオロジー学会 第21回高分子加工技術討論会(愛知), 2009年10月19日-20日

## 押出ラミネート加工におけるエッジビードの抑制技術

城本 征治, 梶谷 泰士, 森川 誠, 筒淵 雅明, 東川 芳晃 (樹脂開発センター)

第17回プラスチック成形加工学会秋季大会(成形加工シンポジウム'09)(長崎), 2009年11月6日-7日

## 分析物性関連

**Quantitative Analysis of Structural Defect in Silicalite by Rietveld Refinements Using X-ray Powder Diffraction and <sup>29</sup>Si MAS NMR**

乾 昌路, 池田 卓史\*, 鈴木 達也, 杉田 啓介, 水上 富士夫\* (基礎化学品研究所, \*(独)産業技術総合研究所)

*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 82(9), 1160(2009)

## 計測技術-量子ビームを用いた高分子の構造・物性研究

桜井 孝至, 小泉 智\* (石油化学品研究所, \*(独)日本原子力研究開発機構)

成形加工, 21(7), 396(2009)

## 中性子散乱によるポリオレフィン構造解析

野末 佳伸, 桜井 孝至 (石油化学品研究所)

高分子, 58(10), 750(2009)

**X線および中性子散乱を用いた結晶性高分子の外場下での変形挙動に関する研究**

野末佳伸, 桜井孝至, 笠原達也, 山口登 (石油化学品研究所)

高分子論文集, **66**(12), 527(2009)

**Distribution of Each Molecular Weight Component in Shish-kebab Formation Investigated by SANS and SAXS**

野末佳伸, 桜井孝至, 木全修一, 笠原達也, 山口登, 柴山充弘\*<sup>1</sup>, J. A. Kornfield\*<sup>2</sup> (石油化学品研究所, \*<sup>1</sup>東京大学, \*<sup>2</sup>California Institute of Technology)

*XIV International Conference on Small-Angle Scattering (SAS2009)* (英国), 2009年9月13日-18日

**Advanced Softmaterial Beamline (FSBL); A New Approach for Industry-Academia Joint Research**

岡田明彦 (筑波研究所)

*Diamond-SPRING-8 industrial workshop* (兵庫), 2009年8月25日

**二波長励起PL法を用いたInGaAs-HEMT結晶の禁制帯内準位の測定-組成依存性-**

山口朋彦\*<sup>1</sup>, 五十嵐航平\*<sup>1</sup>, 福田武司\*<sup>1</sup>, 本多善太郎\*<sup>1</sup>, 鎌田憲彦\*<sup>1</sup>, 板谷太郎\*<sup>2</sup>, 高田朋幸 (筑波研究所, \*<sup>1</sup>埼玉大学, \*<sup>2</sup>(独)産業技術総合研究所)

2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会(富山), 2009年9月8日-11日

**二軸延伸過程におけるポリプロピレンの構造形成機構に関する検討**

桜井孝至 (石油化学品研究所)

日本レオロジー学会 第21回高分子加工技術討論会(愛知), 2009年10月19日-20日

**放射光・中性子からみた高分子の変形挙動~高性能高分子材料設計のために~**

野末佳伸 (石油化学品研究所)

量子ビーム産業利用シンポジウム「量子ビームが拓く新しい産業利用の展望」(東京), 2009年10月26日

**LC-NMR の試み-光学異性体の分離と化学構造解析を同時に行うために-**

徳永隆司, 岡本昌彦, 田中浩三, 都出千里\*, 杉浦眞喜子\* (有機合成研究所, \*神戸薬科大学)

日本核磁気共鳴学会 第48回NMR討論会(福岡), 2009年11月10日-12日

**住友化学の材料開発における固体NMRの利用法~高分子LED材料の立体構造解析~**

金坂将, 小林諭, 岡田明彦, 梶弘典\* (筑波研究所, \*京都大学)

高分子学会 09-2NMR研究会(東京), 2009年12月18日

**コンピューター利用・情報関連**

**Selective Search Focusing on Retro-Synthetically Important Bonds in a Synthesis Design System**

田中章夫, 河合隆, 高島哲彦, 岡本秀穂\*<sup>1</sup>, Malcolm Bersohn\*<sup>2</sup> (有機合成研究所, \*<sup>1</sup>九州大学, \*<sup>2</sup>University of Toronto)

*Journal of Computer Aided Chemistry*, **10**, 104(2009)

**Design and Industrial Applications of a Control Performance Assessment Based PID Controller**

久下本秀和, 轡義則, 山本透\*, 川田和男\* (生産技術センター, \*広島大学)

*15th IFAC Symposium on System Identification* (フランス), 2009年7月6日-8日

**Practical Application of Computational Materials Science for Industrial Inorganic Materials**

石田雅也 (筑波研究所)

*The 3rd Theory Meets Industry International Workshop (TMI2009)* (愛知), 2009年11月11日-13日

**シミュレーション技術を活用した蒸留塔制御スキーム設計及びオペレーション手法**

平石康晃 (生産技術センター)

分離技術会「蒸留塔の操作領域における問題と対応」(東京), 2009年9月3日

**分子動力学シミュレーションによる物性予測の精度向上検討**

林宗弘, 宮崎洋介, 筒瀬雅明, 東川, 芳晃 (樹脂開発センター)

高分子学会 第58回高分子討論会 (熊本), 2009年9月16日-18日

#### 画像処理法による気泡検出方法の開発

齊木 理奈, 島田 直樹 (生産技術センター)  
化学工学会第41回秋季大会 (広島), 2009年9月16日-18日

#### 反応系多流体モデル、界面追跡モデルおよび離散要素モデルのハイブリッド計算法の開発

島田 直樹, 齊木 理奈, 児林 智成 (生産技術センター)  
化学工学会第41回秋季大会 (広島), 2009年9月16日-18日

#### 合成経路設計システムSYNSUPにおける選択的探索戦略

高島 哲彦, 田中 章夫, 河合 隆, Malcolm Bersohn\* (有機合成研究所, \*University of Toronto)  
日本化学会 第32回情報化学討論会 (山口), 2009年10月29日-30日

#### 高効率有機発光材料の開発

善甫 康成, 秋野 喜彦, 石田 雅也, 石飛 昌光, 栗田 靖之 (筑波研究所)  
2008年度地球シミュレータ利用成果報告会 (東京), 2009年11月6日

#### 2次元画像からのライン合成による高感度かつ安全性に優れた外観検査

廣瀬 修 (生産技術センター)  
精密工学会 ビジョン技術の実利用ワークショップ (神奈川), 2009年12月3日-4日

## 生物環境安全性評価

#### Metabolism of Pyridalyl in Rats

永堀 博久, 斎藤 幸一, 富ヶ原 祥隆, 磯部 直彦, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)  
*Drug Metabolism and Disposition*, 37(12), 2284(2009)

#### Spontaneous Iron Accumulation in Hepatocytes of a 7 Weeks Old Female Rat

宮田 かおり, 須方 督夫, 串田 昌彦, 緒方 敬子, 鈴木 学,

尾崎 正和, 尾崎 圭介, 宇和川 賢 (生物環境科学研究所)  
*Journal of Toxicologic Pathology*, 22(3), 199(2009)

#### Application of Separated Leaf Cell Suspension to Xenobiotic Metabolism in Plant

藤澤 卓生, 的場 好英, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)  
*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 6982 (2009)

#### Metabolism of Pyridalyl in Rats: Excretion, Distribution and Biotransformation of Dichloropropenyl-Labeled Pyridalyl

永堀 博久, 富ヶ原 祥隆, 磯部 直彦, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所)  
*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10845 (2009)

#### Iron-Porphyrin Catalyzed Oxidation of Permethrin and Fenvalerate

福島 雅雄, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)  
日本農薬学会誌, 34(4), 241(2009)

#### Evaluation of DNA Damages on Cells in Different Parts of Glandular Stomach in a Comet Assay Using Rats

北本 幸子, 松山 良子, 緒方 敬子, 宮田 かおり, 太田 美佳, 宇和川 賢, 西岡 和彦 (生物環境科学研究所)  
*10th ICEM (International Conference on Environmental Mutagens)* (イタリア), 2009年8月20日-25日

#### Development of Novel Short-Term Tests for Reproductive and Developmental Toxicity

秋田 正治\*, 石塚 典子\*, 鈴木 紀之, 堀江 宣行, 安藤 覚, 斎藤 幸一 (生物環境科学研究所, \*鎌倉女子大学)  
*WC7 (7th World Congress on alternatives & Animal use in the Life Sciences)* (イタリア), 2009年8月30日-9月3日

#### 非遺伝毒性化合物に対する肝発がん性マーカー遺伝子の探索

山田 文博, 箕輪 洋介\*, 住田 佳代, 片岡 正樹, 斎藤 幸一, 漆谷 徹郎\*, 山田 弘\*, 大野 泰雄\* (生物環境科学研究所, \*トキシコゲノミクス・インフォマティクス)

プロジェクト (TGP2))

第36回日本トキシコロジー学会学術年会 (岩手), 2009年7月6日-8日

ES細胞のトキシコロジーへの応用 (2) 発生毒性分野への応用

斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

第36回日本トキシコロジー学会学術年会 日本薬理学会合同シンポジウム (岩手), 2009年7月7日

ラット尿および血漿のGC-MSメタボローム解析による化学物質の毒性評価

味方 和樹, 福田 貴子, 坂東 清子\*1, 左海 順\*1, 大瀬 守真\*2, 久原 とみ子\*2 (生物環境科学研究所, \*1大日本住友製薬(株), \*2金沢医科大学)

第34回日本医用マスペクトル学会年会 (大阪), 2009年9月10日-11日

ES細胞を用いた催奇形性予測試験法の開発

斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

第17回生殖・発生毒性東京セミナー (東京), 2009年10月2日

妊娠ウサギにおける生理学的パラメータの経日的変動  
細川 義典, 堀江 宣行, 稲若 邦文, 川村 聡 (生物環境科学研究所)

第43回日本実験動物技術者協会総会 (新潟), 2009年10月9日-10日

スミラブ発泡錠剤の雨水拵使用時における活性成分ピリプロキシフェンの環境挙動と生態影響評価

宮本 貢, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)

第61回日本衛生動物学会東日本支部大会 (東京), 2009年10月17日

リスク評価による化学物質管理の基本的な考え方と方法

佐藤 雅之 (生物環境科学研究所)

ICCAプロダクトステュワードシップワークショップ (東京), 2009年10月21日

農業の非標的生物の生態と影響評価 ～水棲・陸棲生物の欧米の評価動向～

内海 透 (生物環境科学研究所)

日本農薬学会 第27回農薬環境科学研究会 (大阪), 2009年10月29日-30日

リスク評価による化学物質管理-基本的な考え方、方法と取組事例-

佐藤 雅之 (生物環境科学研究所)

経済産業省 化学物質管理セミナー キャラバン2009 (大阪), 2009年11月12日

発生毒性試験の代替法開発: 1) ES細胞を用いたレポータージーンアッセイの開発

斎藤 幸一, 鈴木 紀之, 安藤 覚, 堀江 宣行 (生物環境科学研究所)

第22回日本動物実験代替法学会総会・学術大会 (大阪), 2009年11月13日-15日

ES細胞を用いた新規発生毒性代替法試験の検討

鈴木 紀之, 堀江 宣行, 安藤 覚, 斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

第22回日本動物実験代替法学会総会・学術大会 (大阪), 2009年11月13日-15日

ES細胞を利用した神経分化過程における発生毒性に関与する遺伝子の解析

鈴木 紀之, 安藤 覚, 堀江 宣行, 斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

第22回日本動物実験代替法学会総会・学術大会 (大阪), 2009年11月13日-15日

Evaluation of DNA Damages on Cells in Different Parts of Glandular Stomach in a Comet Assay Using Rats

松山 良子, 北本 幸子, 緒方 敬子, 宮田 かおり, 太田 美佳, 宇和川 賢, 西岡 和彦 (生物環境科学研究所)

日本環境変異原学会 第38回大会 (静岡), 2009年11月26日-27日

## 安全工学

New Training in Safety for Core Engineers in Sumitomo Chemical

森 繁樹 (生産技術センター)

Asia Pacific Symposium on Safety 2009 (大阪), 2009年10月20日-23日

## 設備材料工学

### Proposal of Lubricant Maintenance by Peroxide Value

南 一郎\*, 森 久和, 加藤 彰久, 丸金 義夫, 高津 保司 (生産技術センター, \*岩手大学)

Journal of the Japan Petroleum Institute, 52(6), 351 (2009)

### Aproposal of Lubricant Maintenance by Peroxide Value Monitoring

森 久和, 加藤 彰久, 丸金 義夫, 高津 保司, 南 一郎\* (生産技術センター, \*岩手大学)

The 4th World Tribology Congress 2009 (京都), 2009年9月6日-11日

### Creep Life Estimation by Omega Method for the Long Term Used Material

小山 聡 (生産技術センター)

The 12th International Conference on Pressure Vessel Technology (韓国), 2009年9月21日-23日

### 強磁性体バツフル部のきず検出の検討

森 久和, 末次 秀彦, 多田 豊和, 扇田 侑太郎\*, 小坂 大吾\*, 橋本 光男\* (生産技術センター, \*職業能力開発総合大学校)

日本非破壊検査協会 表面探傷分科会 (東京), 2009年7月10日

### 光ファイバーAEを用いたCUI検査技術の開発

森 久和, 多田 豊和 (生産技術センター)

日本機会学会・日本設備管理学会・日本トライボロジー学会 第7回メンテナンス合同研究会 (岡山), 2009年7月16日-17日

### 非破壊検査技術の化学プラントへの適用

多田 豊和, 末次 秀彦, 森 久和 (生産技術センター)

日本非破壊検査協会 関西支部「平成21年度 非破壊検査に関する研究発表会」(大阪), 2009年8月10日

### 化学プラントにおけるリスクの評価と設備管理

政友 弘明 (生産技術センター)

日本鉄鋼協会 リスクベースWG (兵庫), 2009年9月28日

### 光ファイバーAEを用いたCUI検査技術と保温材下防食対策

森 久和, 中田 幹俊, 末次 秀彦, 多田 豊和 (生産技術センター)

日本設備管理学会 平成21年度秋季研究発表会 (秋田), 2009年10月29日

### 非吸水性断熱材による保温工法と保温材下防食効果について

森 久和, 原 智彦\*, 黒坂 和弥\*, 池田 博之\*, 鈴木 貴大\* (生産技術センター, \*ニチアス(株))

日本設備管理学会 平成21年度秋季研究発表会 (秋田), 2009年10月29日

### 磁化プローブによる強磁性体配管の減肉検出の検討

森 久和, 末次 秀彦, 多田 豊和, 扇田 侑太郎\*, 小坂 大吾\*, 橋本 光男\* (生産技術センター, \*職業能力開発総合大学校)

日本非破壊検査協会 表面探傷分科会 (青森), 2009年10月29日

### 石油精製、石油化学プラントにおける供用適性評価技術

戒田 拓洋 (生産技術センター)

溶接構造シンポジウム2009 (東京), 2009年11月18日

### エチレン分解炉輻射管の経年劣化と非破壊検査技術の開発

末次 秀彦, 星加 貴久 (生産技術センター)

石油学会 第40回装置研究討論会 (東京), 2009年12月18日

## ライフサイエンス

### Highly Sensitive Reporter Gene Assay for Dioxins in Human Plasma by Using Cycloheximide as an Enhancer Substance

斉藤 貢一\*<sup>1</sup>, 松永 治之, 大村 厚子\*<sup>2</sup>, 竹熊 美貴子\*<sup>2</sup>, 松本 容彦\*<sup>3</sup>, 中澤 裕之\*<sup>1</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>星薬

科大学, \*<sup>2</sup>埼玉県衛生研究所, \*<sup>3</sup>(社)日本食品衛生協会)  
*Analytical Sciences*, **25**, 1029(2009)

**A Novel Inhibitor of Smad-Dependent Transcription Activation Suppresses Tissue Fibrosis in Model Mice of Systemic Sclerosis**

長谷川 稔\*<sup>1</sup>, 松下 幸世\*<sup>1</sup>, 堀川 まゆか\*<sup>1</sup>, 東 清史, 冨ヶ原 祥隆, 金子 秀雄, 白崎 文朗\*<sup>1</sup>, 藤本 学\*<sup>1</sup>, 竹原 和彦\*<sup>1</sup>, 佐藤 伸一\*<sup>2</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>金沢大学, \*<sup>2</sup>長崎大学)

*Arthritis & Rheumatism*, **60**(11), 3465(2009)

**簡便な血清中遊離DNA濃度測定法の開発とその応用**  
樽井 弘和, 佐藤 日出夫, 冨ヶ原 祥隆 (生物環境科学研究所)

第68回日本癌学会学術総会 (神奈川), 2009年10月1日-3日

**DNAメチル化を指標としたがんマーカーの探索および簡便な高感度検出法の開発**

樽井 弘和, 佐藤 日出夫, 冨ヶ原 祥隆 (生物環境科学研究所)

第68回日本癌学会学術総会 (神奈川), 2009年10月1日-3日



当社高分子有機EL材料を用い、独自の印刷プロセスにて内製した超薄型ディスプレイ（筑波研究所）

---

## 住友化学 2010-I 発刊にあたって

住友化学2010-Iをお届けいたします。

本誌は住友化学グループが常々お世話いただいている方々へ、最近の新製品、新技術を紹介申し上げ、より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものです。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご批判賜りたく、今後ともよろしくご指導くださるようお願いいたします。

2010年5月

---

（無断転載を禁ず）

住友化学 2010-I

発行 平成22年5月31日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 神田 直哉

# 住友化学

## 住友化学株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5272 Fax:(03)5543-5909

〒541-8550 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone:(06)6220-3396 Fax:(06)6220-3494

URL <http://www.sumitomo-chem.co.jp>



# ご愛読者アンケート

ご愛読ありがとうございます。今後の企画・編集資料といたしますので  
ご意見、住所・部署等変更あるいはご不要の場合がございましたら、  
お送り下さいますよう、お願いいたします。

ご提供いただいた個人情報の取り扱いについては、厳正に管理し、第三者に提供することはありません。

お名前

ご住所

お電話

1. 本号をお読みになって、関心、興味、参考になった記事をご記入下さい。

2. 記事の構成・内容等についてお聞かせ下さい。

2010-I	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総説・解説									
製品紹介									
トピックス									
工場・研究所紹介									
外部表彰									
外部発表紹介									

3. 本号についてのご感想等なんでもご記入下さい。

4. 今後の企画、掲載記事について、ご興味・関心のある分野や、ご要望をご記入下さい。

ご協力ありがとうございました。

FAXにて下記までご返送下さい。

ご送付先 **FAX 06-6220-3494**  
住友化学誌発行 事務局  
(住友化学株式会社 技術・経営企画室)