

住友化学

2011-II 技術誌



有機ELデザイン照明



住友化学

目次

2011-II

随 想

「折れない心」で大きな成果

住友化学株式会社 常務執行役員 塩崎 保美 2

総説・解説

チタン酸アルミニウム製ディーゼル・パーティキュレート・フィルタの開発

—製品設計・特性評価— 4

新規水稲用除草剤プロピリスルフロロン(ゼータワン®)の研究開発 14

プラスチック CAE 技術の活用—衝撃解析を中心に— 26

大規模集積回路と半導体材料技術の現状と将来 37

●技術紹介

ペット遺伝子診断について 54

製 品 紹 介

新規水稲用初・中期一発除草剤 ゼータワン®剤, メガゼータ®剤 58

体内汚染除去剤

ラディオガルダーゼ®, ジトリペンタートカル®, アエントリペンタート® 58

可塑剤, メチルエステル 59

トピックス

台湾において偏光フィルムの最新ラインの稼働を開始 60

高純度アルミナ製造設備の増強 60

可視光型光触媒 iLUMiO®の抗ウイルスフィルムへの展開 61

筑波研究所を「筑波開発研究所」と「先端材料探索研究所」に再編 61

展示会などへの出展 62

工場・研究所紹介

三沢工場 64

大江工場 65

外部表彰受賞紹介

第8回 産学官連携功労者表彰 日本学術会議会長賞 66

外部発表紹介

..... 67



住友化学 抄録

■ チタン酸アルミニウム製ディーゼル・パーティキュレート・フィルタの開発 -製品設計・特性評価-

根本 明欣、岩崎 健太郎、山西 修、土本 和也、
魚江 康輔、當間 哲朗、吉野 朝…………… 4~13

ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ（以下、フィルタと呼ぶ）は、ディーゼル車から排出される粒子状物質の低減に大きく寄与し、近年はディーゼル車の排ガス処理装置として標準搭載されつつある。フィルタ材料としては、優れた耐熱特性を示す炭化珪素（SiC）が用いられてきたが、低コスト化や更なる特性向上が要望されている。我々はチタン酸アルミニウム（AT）に着目し、AT材をベースとした革新的なフィルタを開発した。本稿では、その設計思想および評価結果を中心に紹介する。

■ 新規水稲用除草剤プロピリスルフロロン（ゼータワン®）の研究開発

池田 源、伊藤 滋之、岡田 由紀夫、味方 和樹、
延藤 真理子、河本 一郎 …………… 14~25

プロピリスルフロロンは、当社が開発した縮合複素環を有する新規なスルホニル尿素系除草剤であり、水稲栽培において問題となるノビエ類、カヤツリグサ科雑草、広葉雑草といった広範囲の雑草に対する防除効果を有する。さらに、既存のスルホニル尿素系除草剤に対して抵抗性を発達させたバイオタイプに対しても除草活性を示す。プロピリスルフロロンの人畜および環境に対する安全性は極めて高い。日本においてはゼータワン®のブランド名で剤剤、フロアブル剤、ジャンボ剤が開発されており、水稲用除草剤として大きく期待されている。

■ プラスチックCAE技術の活用 -衝撃解析を中心に-

筒淵 雅明、廣田 知生、丹羽 康仁、島崎 泰…………… 26~36

樹脂分野での衝撃解析に関し、その活用動向と解析技術を概観した後、衝撃解析を活用する上で著者らがキーポイントと考えている材料物性の特徴について説明した。まず、降伏応力を幅広い温度・歪み速度条件で予測する手法を示した。次に弾塑性モデルに言及し、降伏応力の（一軸、二軸、せん断などの）応力状態依存性や、クレイズ生成による体積増加などを考慮することが好ましいことを示した。最後に破壊挙動の温度・歪み速度依存性を示した。

■ 大規模集積回路と半導体材料技術の現状と将来

秦 雅彦、高木 信一、竹中 充、安田 哲二…………… 37~53

大規模半導体集積回路はSi結晶を材料とする酸化膜ゲート型電界効果トランジスタの比例縮小（スケールリング）則を指導原理とする微細化技術により、単位面積あたりの素子数の増大と、素子一段あたりの動作速度の増大とを同時に実現し、過去30年以上に亘り、驚異的な機能向上を果たしてきた。しかし、微細化の物理的な限界が近づくと共に従来のスケールリング則による性能向上は困難になり、従来とは異なる新構造・新プロセス、及び新材料の開発が重要な課題となってきた。本稿では、次世代の大規模半導体集積回路材料として期待されるⅢ-V族化合物半導体を中心とする新材料の利用技術の現状と将来展望について概観する。

表紙写真「有機ELデザイン照明」について

当社では、当社の強みである高分子有機EL材料の特性を、最大限に引き出すことのできるデバイス構造・プロセスの開発を行っており、FPD International 2010に当社技術を用いた大型の有機ELデザイン照明（仕様は右表参照）を出品しました。このデザイン照明は、2.8型有機ELパネルを512枚配置し、虹色に動作させたり、様々なパターンを表示させたりすることができるものです。

有機ELは液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに替わる次世代薄型ディスプレイとしても期待されており、当社ではディスプレイ・照明とも事業化に向けた量産化プロセスの開発を進めています。

有機ELデザイン照明の仕様

展示サイズ	2000mm×1010mm
パネルサイズ	56.3mm×57.8mm×1.2mm
使用枚数	512枚
発光領域	50.0mm×49.9mm (2.8型)
画素数	115RGB×174 (1panel)
画素寸法	145 μm×287 μm
パネル構造	ボトムエミッション
設定輝度	500cd/m ²

「折れない心」で大きな成果

住友化学株式会社
常務執行役員
塩崎 保美

Yasumi SHIOZAKI



東日本大震災の影響が続いている。復興支援のため、当社は義援金の寄付、殺虫剤の無償提供、社員によるボランティア活動、社員食堂における東北・北関東地方の食材の使用、被災地応援マルシェ（物産展）の開催等、継続的に活動を行っている。

一方、福島第一原子力発電所の事故をきっかけに電力不足が懸念され、節電を義務付ける「電力使用制限令」が発令され、今夏は、皆さんその対応にご苦労されたと思う。この制限令は当初予定を前倒しして解除されたが、定期検査を終えた原子力発電所が、再稼働しない状況が続けば、本質的な電力不足は解消しないと言われており、皆さんは現在も節電の努力を継続されていることと思う。

「電力使用制限令」は第一次石油危機の翌年の1974年以來であった。石油危機は資源の少ない日本に省エネルギー革命を促し、これを契機に日本は省エネルギー技術を磨き、現在では世界で群を抜く省エネルギー国となっている。

今、日本は、人口減に伴う国内需要の縮小などの転換期にある中、再びエネルギー制約に見舞われることになった。政府には国際競争力を維持できる、実現可能な、新しいエネルギー政策の見直しを早急に行い、実行することを望むものである。また、私たちは、これを契機に、一層厳しくなりつつあるグローバルコンペティションに打ち勝つため、決意を新たにすべきと思う。

一方、東日本大震災後の特別な時期に、サッカー女子ワールドカップ（W杯）ドイツ大会で、「なでしこジャパン」が体格とパワーで勝る世界ランク1位の米国に勝ち、初優勝を果たした。この大会で見せた「なでしこジャパン」の「あきらめない」「折れない心」に、日本のみならず世界中に感動が広がった。国際サッカー連盟主催の大会で日本が優勝するのは

男女を通じて初めて、また、年齢制限の無いW杯でアジア勢が勝つのも初めてという快挙である。報道によれば、恵まれない環境の中でのためまぬ努力が実を結んだとの事である。更に、この快挙に対し、「国民栄誉賞」が贈られた。これも、サッカー界、団体スポーツで初のことである。受賞者の言葉に、人の後押しに対する感謝の気持ちがあったと思う。この気持ちが非常に大切と感じた。

「石油危機から世界No.1の省エネルギー国へ」と「なでしこジャパン」の快挙から、「逆境に負けない」「制約をバネに」、あるいは、選手が口にしていた、「サッカーが出来る幸せ、喜び」「最後まであきらめない」には、学ぶ点があると感じている。

さて、昨今、「21世紀は化学の時代」といわれて久しいが、ますますその重みは増しているのではなかろうか。化学は人類が直面しているさまざまな問題を解決できるソリューションプロバイダーとして、世界に貢献できる非常に魅力的な産業である。例えば、「地球環境問題」「エネルギー問題」「食料・健康問題」等に対するソリューションプロバイダーとしての貢献である。

ここで、自問することがある。このような化学産業に属し、日々業務に励んでいる私たちは、「化学を仕事としていることに幸せ、喜びを感じているだろうか？」また、「制約や逆境の中であきらめずに努力しているであろうか？」

是非、「100%そうである」と胸を張って答えたいものだ。

当社の研究開発については、今、技術戦略として、「環境・エネルギー」「ライフサイエンス」「ICT (Information & Communication Technology)」に研究資源を集中投入している。スピード感を持って、「成果」に

結びつけるよう期待している。ここでいう「成果」とは、事業として利益を上げることを意味している。研究者に大いに期待するところである。

ビジネス環境はますます厳しさを増している。その中で、勝たねばならない。

日本の逆境・制約についてひとつの例を示したい。日経新聞（国際エネルギー機関（IEA）によると、産業用電気料金は1キロワット時、米国6.8^銭、フランス10.7^銭、韓国5.8^銭、に対し、日本は15.8^銭である。他にも、制約は多い。

これら制約の中で、日本の競争力低下の懸念を示すデータがある。海外から日本への特許出願件数が、2007年6.3万件であったものが2010年には5.5万件に減少している。一方、日本人の特許出願構造は変化している。1995年には、全出願件数が40.5万件、そのうち海外への出願が17%であったのが、2008年には出願件数50.2万件、うち海外出願比率は34%である。

特許出願に関して、当社では、年々出願件数が増加しており、2010年度2,276件、外国出願702件（発明数）で2005年比、それぞれ、2.0倍、2.3倍である。出願件数が大幅に増加していることは、上記一般傾向と大きく異なり、喜ばしい事と思われるが、本当に強い特許が出願されているか、また、出願・取得した特許を大切に、ビジネスに生かしているか、考えてみる必要があると感じている。

以上、新興国の追い上げが激しくなり、さまざまな制約がある中での、研究者に対する期待が大きいことを述べさせていただいた。是非、研究者である幸せを感じ、あきらめずに挑戦し、ビジネスに結びついた成果をスピード感を持って達成していただきたい。

（執筆 2011年11月3日）

チタン酸アルミニウム製 ディーゼル・パーティキュレート・フィルタの 開発—製品設計・特性評価—

住友化学株式会社

基礎化学品研究所

根本 明 欣
岩崎 健太郎
山西 修
土本 和也
魚江 康輔
當間 哲朗
吉野 朝

Development of Innovative Diesel Particulate Filters based on Aluminum Titanate: Design and Validation

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Basic Chemicals Research Laboratory

Akiyoshi NEMOTO
Kentarō IWASAKI
Osamu YAMANISHI
Kazuya TSUCHIMOTO
Kousuke UOE
Tetsuro TOMA
Hajime YOSHINO

Diesel particulate filters have contributed to decreasing particulate matter (PM) in the exhaust gas of diesel cars, and they have become standard diesel exhaust gas after-treatment devices. Silicon carbide (SiC) is currently used as a material in these filters due to its high thermal stability. Aluminum titanate (AT) is recognized as a candidate for the next generation of filters due to advantages not only in manufacturing cost but also in superior performance. We have developed an innovative AT filter, and in this paper we introduce its design concepts and validation results.

はじめに

地球温暖化進行の防止のため、二酸化炭素 (CO₂) の排出低減技術への注目度が高まっています。自動車から排出されるCO₂の低減にも多くの関心が寄せられています。今後20年間自動車用のパワートレインとして、内燃機関は適切な選択肢で有り続けると考えられています。なかでもディーゼル自動車は、ガソリン自動車に比べ燃費が優れるなど、エコカーの一つと認識されています。一方、ディーゼルエンジンから排出されるガス中の粒子状物質 (PM)、窒素酸化物 (NO_x) の低減など、ディーゼル自動車の場合は環境対策が重要となる。環境対策に関して、ディーゼルエンジンの排ガス後処理システムに関する研究は、欧米を中心に従来から盛んに行われており、特にPM問題に関しては、ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ (Diesel Particulate Filter; 以下“フィルタ”と呼ぶ) の採用により、一定の解決の目処を得ることができたり。

Table 1 European regulations on diesel passenger cars

	Euro5	Euro6
Phase-in Dates	Sep 1, 2009	Sep 1, 2014
PM	5mg/km	4.5mg/km
NO _x	180mg/km	80mg/km

しかし、欧州排ガス規制に代表されるように、規制は年々厳しくなり (Table 1)²⁾、更なる高性能フィルタの開発が、今なお進められている。

フィルタ構造としては、セラミックスを用いたハニカム構造体の入口・出口を交互封じた、ハニカム壁面を濾過面とするウォールフロー型と呼ばれる構造のものが主に用いられている。ハニカム壁面自体は多孔構造を有し、排ガスがこの多孔層を通過する間に、排ガス中からPMが取り除かれる (Fig. 1)。しかし、PM捕集に伴う排気圧力損失の上昇や、フィルタ上の堆積

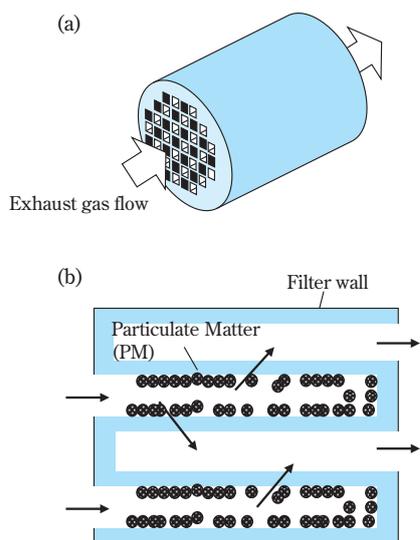


Fig. 1 (a) Diesel particulate filter and (b) PM filtration mechanism by “wall-through” structure observed from cross-section area.

PMを定期的に燃焼除去させるため、フィルタ装着により1~3%レベルの燃費悪化があるとされている³⁾。

現在のフィルタ材料としては、耐熱特性が優れた炭化珪素 (Silicon Carbide; SiC) が主に用いられている。SiCは熱膨張係数が大きいいため、SiCフィルタは特定寸法の角柱状の基本ユニットを張合せて作る「セグメント」方式を採用しており、接合層でフィルタ全体の熱膨張を吸収するしくみとなっている (Fig. 2 (a))。しかしながら、この「セグメント」方式は、「一体成型」方式のフィルタに比べて製造コストが高く、また材料ロスも多いため、フィルタ価格の高コスト化の一因となっている。また、接合層がPM除去フィルタとして機能しない“デッドス

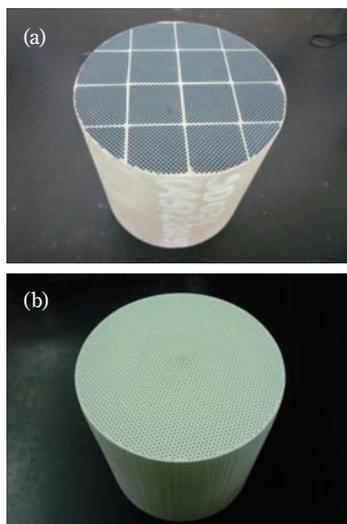


Fig. 2 Photos of basic filter structure (a) SiC (segment-binding structure) and (b) SC-AT (monolith structure).

ペース”となるなど、性能面でのデメリットもある。

我々は、高耐熱性、低熱膨張性を有するチタン酸アルミニウム (Aluminum titanate; AT) に着目し、一体成型が可能で (Fig. 2 (b))、かつ既存のフィルタ特性を凌ぐ次世代型フィルタの開発を行ってきた。今回は、我々が開発したフィルタの基本設計思想を説明するとともに、設計思想に基づいて作製したフィルタの特性評価を通して、製品設計の妥当性を検証・実証したので報告する。

フィルタ製品開発の進め方

当社におけるフィルタ製品開発の進め方を説明する。

フィルタ自体は既に他社品が市場を形成しており、当社はフィルタに関しては、いわば“後発”メーカーとなる。我々は、Euro6規制の運用開始時期 (2014年) での市場参入を目標に、現状のフィルタより低コストかつ高機能なフィルタを、短期間に開発するということを大前提に、自動車業界の品質マネジメントシステム国際規格 (ISO/TS16949) に則った、量産対応での品質面等も考慮して製品開発を進めている。

以下、市場調査、顧客情報から集約された代表的なフィルタの要求特性を以下に記載する。

- ① 圧力損失特性
- ② PM捕集特性
- ③ 耐熱特性
- ④ 耐熱衝撃特性
- ⑤ 機械強度特性 (初期、繰返し)
- ⑥ 耐アッシュ特性 (物理的堆積量、基材との反応性)

顧客により個々の要求レベルは異なるが、今回は市場フィルタと性能を比較することで、製品設計の妥当性を検証した。

フィルタ基本設計思想

フィルタの設計は、以下の要素からなる。

- ① 材料設計：フィルタ材料の設計。フィルタの耐熱・耐熱衝撃特性や機械強度特性、耐アッシュ特性 (基材との反応性) に影響する。
- ② 細孔構造設計：濾過面として用いる隔壁の細孔特性設計。フィルタ基本特性となる圧力損失特性やPM捕集特性に影響する。
- ③ セル構造設計：ハニカムのセル構造 (形状) 設計。圧力損失特性や耐熱衝撃特性、耐アッシュ特性 (物理的堆積量) に影響する。
- ④ マクロ設計：フィルタの寸法や形状など。顧客がキャニング性や搭載性を考慮し指定する。

この中で、①~③の項目について、各設計思想の概要を以下に示す。

1. 材料設計

自動車排ガスラインに配置される部材は、種々の過酷な条件に曝される。例えば、エンジン運転状態の急激な変動による過酷な熱履歴、エンジンや路面からの振動、燃料やオイルなどを発生源とする反応性の高い化学成分（アッシュ）との接触などである。

中でも、フィルタは内部に捕集したPMを、一定期間堆積後に燃焼・除去（以下、「再生」と呼ぶ）する必要がある、その際発生する燃焼熱により、フィルタは他の部材以上に過酷な熱履歴にさらされることになる。フィルタ再生は、通常はコントロールされた比較的マイルドな条件で行われるが、まれにこの制御がきかない条件（我々は“ワーストケース・リジェネレーション”と呼んでいる）で再生される。このとき、再生PM量が多いほど燃焼は過酷になるので、実車においては“ワーストケース・リジェネレーション”が起きてもフィルタが損傷しないように、再生開始タイミングが設定されている。この再生開始タイミングは、本稿の後半でも述べる「煤堆積限界（Soot Mass Limit; SML）」試験で得られるSML値から決定される。この値が大きいほど多量のPMを一度に燃焼除去できるので、再生回数を減らすことができ、燃費悪化の改善が可能となる。

SMLに影響する因子としては、耐熱衝撃パラメータTSP (Thermal shock parameter) 及び基材の熱容量が挙げられる。

TSPは、以下に示すような材料物性の相関式として簡易的に計算することができる⁴⁾。この中で、MOR/eModは、それぞれの値が一般に連動して変動し、MOR/eModはほぼ一定値となるので、TSPを上げるためには、CTE (Coefficient of thermal expansion、熱膨張係数)を低減させることが最も有効と考えられている。

$$TSP = MOR / (CTE \times eMod) \quad (1)$$

TSP ; Thermal shock parameter

MOR; Bending strength

eMod; Young modulus

CTE ; Coefficient of thermal expansion

また、SMLに間接的に寄与する材料物性として、フィルタの“熱容量”がある。これは、フィルタ再生の際発生する熱により、フィルタ自体が昇温されるが、

“熱容量”が大きいほど再生時の昇温挙動が“マイルド”になる（＝急激な温度変化小）。セラミックスの場合、同体積で比較した場合、“物質密度が大きい”ことが“熱容量が大きい”とも言い換えることができる。

Table 2に既存フィルタ材料であるSiC、コージエライト (2Al₂O₃・2MgO・5SiO₂)、および我々が開発したチタン酸アルミニウム（以下、「SC-AT」と呼ぶ）の材料物性を示した。SC-ATは、CTEが小さく、かつ熱容量が大きいので、SML特性が良いものと期待でき、フィルタ材料としては既存材料より適したものと考えられる。

しかし、チタン酸アルミニウム (AT) は一般に1000～1200℃の温度では準安定相領域に位置するため、チタニアとアルミナに分解すると言われている。この温度域はPM再生時に到達する領域であり、ATをフィルタ材料とする際、最大の問題と考えられていた。我々はこの点にも着目し、この温度領域でも熱分解を抑制できるAT材料を開発した⁵⁾。

2. 細孔構造設計

フィルタの隔壁はミクロンオーダーの微細な孔を持つ“多孔構造”を有しており、その構造（孔の大きさや分布）はPM捕集特性（＝捕集効率）や圧力損失特性に大きく影響する。すなわち、PMを効率よく捕集するためには気孔率や細孔径は小さい方が良く、一方圧力損失を小さくする（＝効率よくガスを流す）ためには、気孔率や細孔径は大きい方が良く、両特性の兼ね合いから、最適な細孔構造を決定する。

我々は、最適な細孔構造を実現すべく、市場品 (Serial) フィルタをベースに、PM捕集特性や圧力損失特性を指標とした細孔構造の最適化を小実験スケールにて実施した (Fig. 3)。Fig. 3には、それぞれの細孔特性（気孔率、平均細孔径）を併記し、PM捕集特性効率、圧力損失特性をSerial (A)の値で規格化して示した。なお、Serial (A)、Serial (B)、Serial (C)とは、市場から入手したフィルタであり、中でもSerial (A)は、現状の世界市場で最も使用されていると考えられる材料系のフィルタである。

Serial (A)は隔壁に比較的小さい細孔（低気孔率、平均細孔径小）を有しているため、極めて高いPM捕集効率を示す。一方、Serial (B)およびSerial (C)は、比較的大きい細孔（高気孔率、平均細孔径大）を有し、Serial

Table 2 Comparison for material properties and effect on Soot mass limit

Substrate material	SC-AT	SiC	Cordierite	Effect on Soot mass limit
Theoretical density [g/cc]	3.7	3.2	2.6	High
Heat Capacity [J/L・K]	2000	1900	1300	High
CTE/ $\times 10^{-6}$ [1/K]	1	4	< 1	High
Thermal Conductivity [W/m・K]	2	50	2	Low

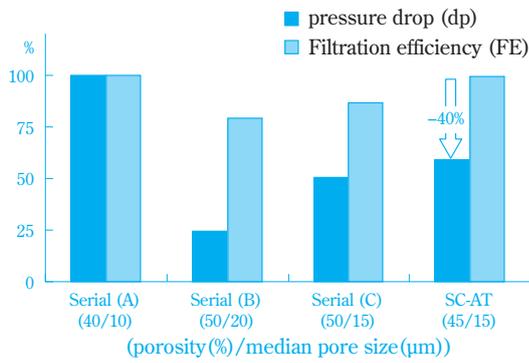


Fig. 3 Filter performance on pressure drop (dp) and filtration efficiency (FE) for Serial filter and SC-AT under simulated experimental. dp and FE shows relative percentage for Serial (A).

(A)に比べて圧力損失が低いが、PM捕集効率が悪い。圧力損失と捕集性能の両特性をバランスよく実現するため、SC-ATの細孔構造を検討・改良し、高捕集効率、低圧力損失を実現できる細孔構造を見出した。

3. セル構造設計

フィルタのセル構造は非常に重要な設計要素の一つである (Fig. 4にフィルタ入口側から見たセル構造の実物の一例を示した。またFig. 5に代表的なセル構造例をイメージにて示すが、詳細は後述する。)

その理由としては、一つはセル構造が濾過面積に影響を与え、その結果フィルタの圧力損失特性に大きく影響するためである。もう一つは耐アッシュ特性のうち、物理的なアッシュの堆積容量 (アッシュキャパシティ) に大きく影響するためである。

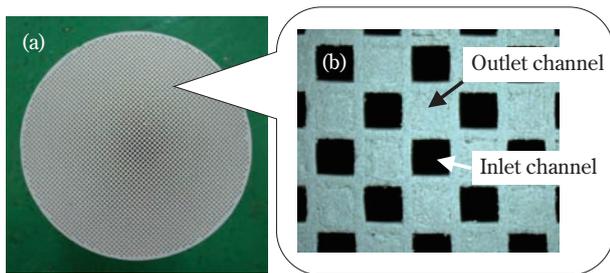


Fig. 4 Photos in Cell geometry on filter structure (a) Inlet face on filter (b) An example of square (SQ) cell geometry.

(1) セル構造の圧力損失特性への寄与

フィルタの圧力損失特性は、以下の3つの状態で議論する必要がある。

- ① ベア (無触媒化状態)
- ② コーティング (触媒化状態)
- ③ ライフエンド (アッシュ堆積状態)

今回は、市場品フィルタ (触媒化品) と比較するために、②コーティング状態にてフィルタの圧力損失特性を比較検討した。(実車ででの使用時の初期状態に相当。)

フィルタの圧力損失特性に関しては、以下の (2) 式のように、各成分に分解して表すことができる⁶⁾。PM堆積後においては、流入ガスがPM堆積層を通過する抵抗分の圧力損失 (dp4) が最も高い寄与率を示す。さらに、“dp4”は (3) 式で表され、PM堆積層高 (w) に大きく支配される^{1), 3)}。フィルタの濾過面積の増大にて、同量のPM堆積条件下では“w”の低下を実現でき、その結果フィルタの圧力損失特性が改善できるものと期待できる。

$$dp = dp1 + dp2 + dp3 + dp4 + dp5 + dp6 \quad (2)$$

- dp1,6; expansion/reduction resistance inside the exhaust pipe
- dp2,5; inlet- and outlet- channel through resistance
- dp3 ; wall material through resistance
- dp4 ; soot layer material through resistance

$$dp4 = \mu us w/k0 \quad (3)$$

- k0 ; constant for soot material
- μ ; gas viscosity
- us ; gas velocity
- w ; thickness of soot layer on the wall

(2) セル構造のアッシュキャパシティへの寄与

排ガスに含まれる固体成分には、PM以外に、燃料や潤滑油から混入する無機成分、さらにはシリンジの摩擦によって混入される金属成分などが含まれ、これらは総称してアッシュ (灰分) 成分と呼ばれる。アッシュ成分はフィルタ内部に徐々に蓄積し、フィルタの有効

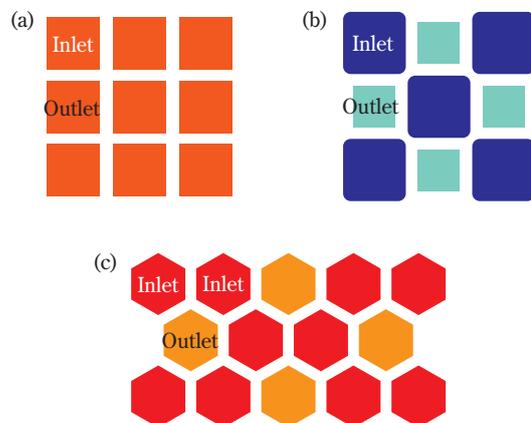


Fig. 5 Variety in cell geometry. (a) Square design (SQ), (b) Octo-square design (OS), and (c) Hexahex design (HEX). Cell geometry consists of inlet and outlet channels.

濾過面積の低下を引き起こし、圧力損失の増加にもつながる。

その解決策として、入口側セルのサイズを出口側セルよりも大きくした非対称構造が他社から提案されている（例えば、OSセル構造 (Octo-square)⁷⁾、ACTセル (Asymmetric Cell Technology) 構造など)⁸⁾ (Fig. 5 (b) にOSセル構造例)。OSセル構造は、従来の標準セル構造 (Square; SQ, Fig. 5 (a)) に比べて、開口面積率 (Open Frontal Area; OFA) が大きいため、フィルタ内部に堆積できるアッシュ量 (Ash capacity) を増大させることができ、具体的にはフィルタの使用寿命を30%程度上げることができると言われている。

(3) HEXセル構造の優位性

OSセル構造は、入口セル (Inlet) チャンネルと出口セル (Outlet) チャンネルの総断面積にアンバランスが生じるため、一方のチャンネルでガス流速が極端に速くなり、その結果ハニカム内のチャンネル抵抗が大きくなり、フィルタの圧力損失が高くなるというデメリットも併せ持つ (2) 式の“dp5”成分に相当)。

一方、我々が採用した非対称型の六角セル構造 (Hexahex; HEX) (Fig. 5 (c)) は、水力直径が大きいチャンネル (通常は出口側) 1個に対して、水力直径が小さいチャンネル (通常は入口側) 複数個 (通常は2~3個) を基本単位としており、入口セル (Inlet) チャンネルと出口セル (Outlet) チャンネルの総断面積を同レベルにすることもできるため、OSセル構造での問題であったチャンネル抵抗の増大を抑制することができる⁹⁾。

また、後述するように、HEXセル構造の有効濾過面積はOSセル構造と比べても大きいため、PM堆積後の圧力損失を低くすることができるものと期待できる (有

効濾過面積増大により、(3) 式のPM堆積層高 (w) を低減することができるため)。

以上のように、我々が採用したHEXセル構造は、圧力損失の低減と、アッシュキャパシティーの増大を同時に実現することが可能である。

特性評価

1. フィルタ諸元比較

材料設計、細孔設計およびセル構造設計で検討・開発した要素を組み合わせ、実寸大 ($\phi 5.66\text{inch} \times 6.0\text{inchL}$) のフィルタを作製し、フィルタ性能評価を実施して、上述の設計思想の妥当性検証を行った。

SC-ATとして、2種類のセル構造 (SQ、HEX) のフィルタを作製した。フィルタの触媒化は、市場品フィルタに施されている処方にて、外部委託で実施した。また、市場のSiC (OS) フィルタ (現Euro 5対応車載品) (Fig. 3のSerial (A)に相当) を比較材とした。

最初に、各フィルタ諸元をTable 3に示した。特にSC-AT (HEX) において、高OFAとともに、高濾過面積が達成されていることが分かる。また、SC-AT (HEX) は各セルチャンネルの水力直径 (Hydraulic diameter) も入口セル (Inlet)、出口セル (Outlet) でほぼ同じであり、アッシュキャパシティー特性とともに、低圧力損失特性も期待できる。

2. 圧力損失特性

Fig. 6にPM堆積時の圧力損失特性の測定結果を示した。初期PM堆積領域 (PM堆積量が1g/L未満) 以降のPM堆積モードがケーキ濾過領域と考えられており、この領域ではPM堆積量に対して直線的な圧力損失の上

Table 3 Filter specification of validated filter samples

Filter	SC-AT		SiC
Cell geometry	Square (SQ)	Hexahex (HEX)	Octo-square (OS)
Weight [g L ⁻¹]	800	800	700
Hydraulic diameter IN/OUT [mm]	1.2/1.2	1.2/1.3	1.5/0.9
Cell density [cpsi]	300	350	300
Wall thickness [mil]	12	11	11
Segment binding area [%]	-	-	5
Open frontal area [%]	33	41	44**
Filtration area [m ² L ⁻¹]	1.0	1.3	1.0**

** Including frontal area loss by segment binding layer.

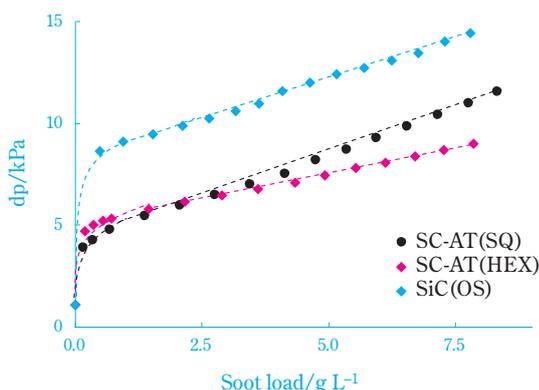


Fig. 6 Soot-load dependence on changes in pressure drop under cold flow bench. Filter dimension for all samples ; 5.66" in diameter and 6" in length with cylindrical shape.

昇が観測された。高濾過面積が実現できるSC-AT (HEX) にてこの傾きが小さく、HEXセル構造の圧力損失特性に対する優位性を確認できた。

なお、初期PM堆積領域は、トランジェント領域と呼ばれ、PMが隔壁細孔内に侵入し、堆積されるものと考えられている。細孔が比較的小さい（＝低気孔率、平均細孔径小）SiC (OS) は、細孔内チャンネルがPMにより閉塞されやすい結果、急激に圧力損失が上昇したものと考えられた。SC-ATの気孔特性も、圧力損失特性には有利に働いていることが確認された。

3. PM捕集効率

PM捕集効率測定は、PM発生装置（REXS, Matter Engineering AG製）、粒子カウンタ（EEPS3090, TSI製）を用いて行った。なお、測定レンジの個数検出範囲に入るように、分取ガスは希釈器（MD19-1i, Matter Engineering AG製）にて希釈し、粒子カウンタに導入した。

PM捕集効率は、PMを含むガスをフィルタに流し始めたタイミングを $t=0s$ として、以下の式にて求めた。

$$\text{PM捕集効率 (\%)} = 100 (1 - N_{600s}/N_0) \quad (4)$$

N_0 : 装置からの発生PM個数濃度 (個/cm³)

N_{600s} : 600s後のフィルタ通過PM個数濃度 (個/cm³)

Fig. 7にPM捕集効率を算出するに当たってのPM個数濃度の経時変化を示した。いずれのフィルタにおいても、各PM粒子径でPM個数濃度が経時的に低減しており、PMがフィルタで効率よく捕集されていた。(4)式に従い、PM捕集効率を計算すると、SC-AT (HEX) で96%、SiC (OS) で94%であり、SC-AT (HEX) はSiC (OS) と同等以上のPM捕集性能を有することが示された。

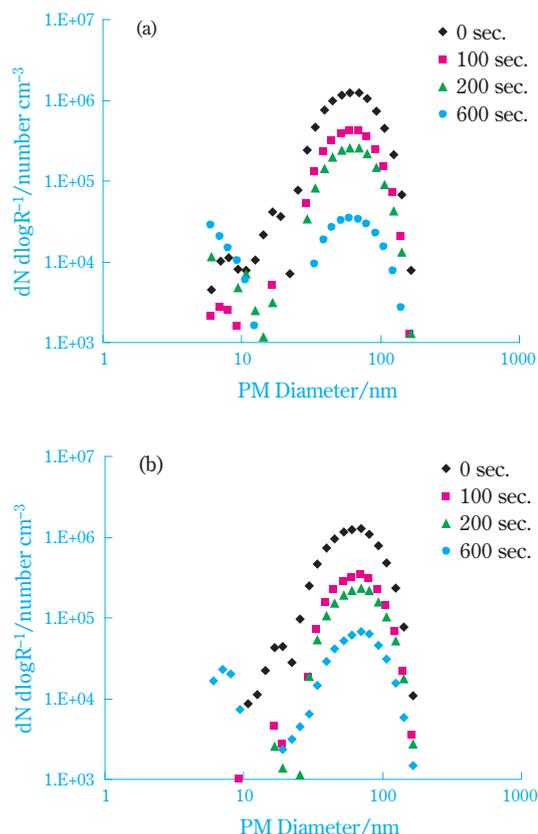


Fig. 7 Changes in PM number distribution on downstream filter.
(a) SC-AT(HEX) and (b) SiC(OS).

4. SML (Soot Mass Limit) 試験

欧州評価メーカーのエンジンベンチを用い、フィルタの耐熱衝撃性となるSML試験を実施した。フィルタ再生に当たっては、以下の通りワーストケース・リジェネレーションと呼ばれるDrop-to-Idle（以下“DTI”と呼ぶ）モードにて実施した。

(1) 使用設備

エンジンは2.0L-class DI engine（最大出力110kW、最大トルク330Nm、Common Rail式燃料噴射システム方式）を使用した。フィルタの上流にDOC (Diesel Oxidation Catalyst) を配置した。また、測定にあたり、Fig. 8に示すように、フィルタ内部に熱電対 (K-type) をフィルタ下流側から挿入し、フィルタ再生時の温度挙動をモニターした。なお、Fig. 8にはSML試験フロー、および代表的な熱電対位置での温度上昇挙動も示した。

(2) 試験条件 (DTI)

最初に所定量のPMをフィルタに堆積した。PM堆積量は一旦フィルタをキャニシングケースごと取り外して重量を測定することで確認した。再度キャニングケースをエンジンベンチにセット後、所定モードにてエンジンを運転し、Post injection (PIJ) にてフィルタ上流

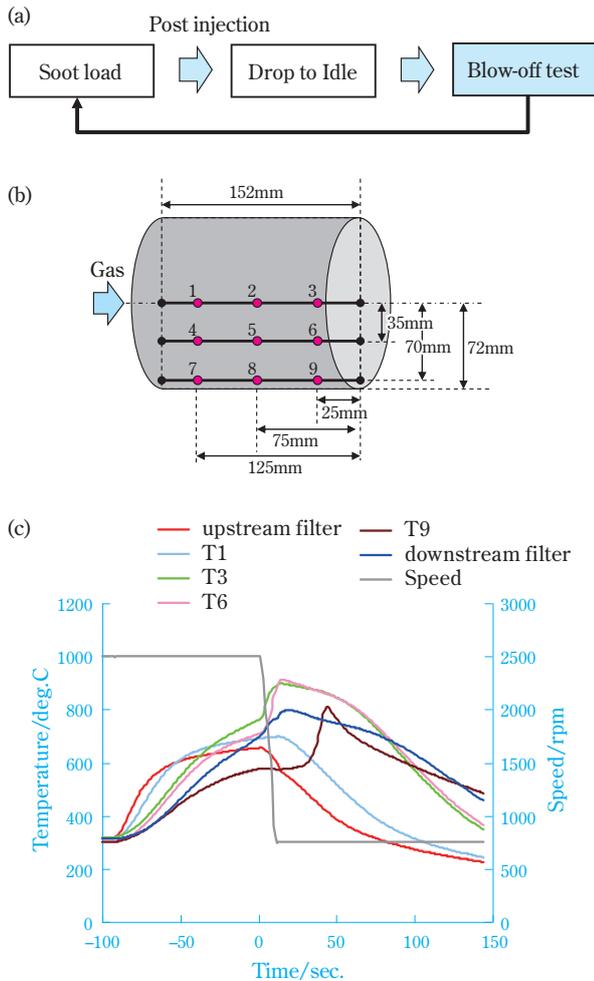


Fig. 8 Image of SML test and an example of temperature behavior. (a) SML test procedure, (b) thermocouple position inside filter under SML test, and (c) an example of changes in engine rotation and temperature at individual position. 0 sec. in time on Fig.8 (c) indicates a start of DTI mode.

Table 4 Condition of SML test (Post injection (PIJ) and Idle)

Engine condition	Speed	Gas flow rate	O ₂ concentration
PIJ	2,500 rpm	230kg/h	8%
Idle	750 rpm	50kg/h	19%

側のガス温度が630℃になるように昇温した。その後、フィルタ前後での圧力損失差圧の低下 (=PM燃焼開始) を検出後、エンジンをIdle状態に落とした。この時のPIJとIdleのエンジン運転条件等をTable 4に示した。

DTIがワーストケース・リジェネレーションと呼ばれるのは、Table 4に示すように、Idleへの移行によりガス量が急激に低下しPM燃焼時の除熱が効かなくなり、更に酸素濃度の上昇も重なって、PM燃焼の暴走反応が起きるためとされている。

SML試験におけるPM堆積量は、8g/L (または10g/L) を初期条件とし、以下に示す検査に合格した場合は、更に2g/L PM堆積量を上げて同様のSML試験を実施した。

(3) Blow-off test

SML試験後は、Blow-off testと呼ばれるPM漏れ試験 (フィルタ上流側からPMを含むガスを流し、フィルタ下流側のガス中に含まれるPM量を検出) を実施し、PM燃焼時の熱衝撃によるフィルタの損傷の有無を判定した。Fig. 9中に示すBlow-off test時のSmoke limitについては、これ以上の数値を示すとフィルタに損傷が発生したと判断できる評価機関の経験的な数値である。

(4) SML試験結果

SML試験を、SiC (OS)、SC-AT (HEX) でそれぞれ実施し、各PM堆積量でのSML試験後のBlow-off testの結果をFig. 9に示した。SC-AT (HEX) はSiC (OS) と比べて、優れた耐熱衝撃特性を示すことが示された。各条件での再生効率 (どれだけ効率良くPMが燃焼除去できたか) を、PM堆積量に対してプロットした。Fig. 10に示すように、SC-AT (HEX) は市場品フィルタと比べても同等以上のPM再生効率であることがわ

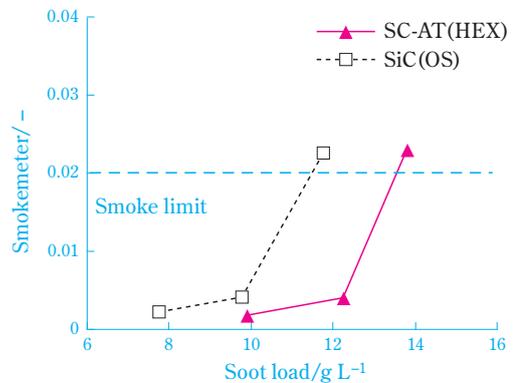


Fig. 9 Blow-off test result after SML test as a function of loaded soot amount of filter.

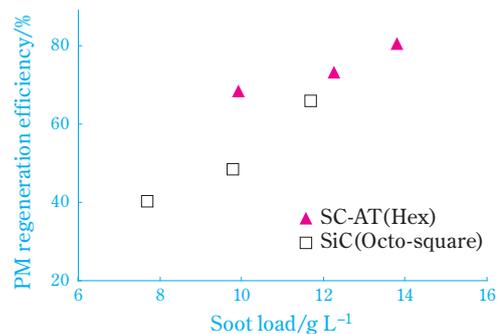


Fig. 10 PM regeneration efficiency as a function of loaded-soot amount on filter.

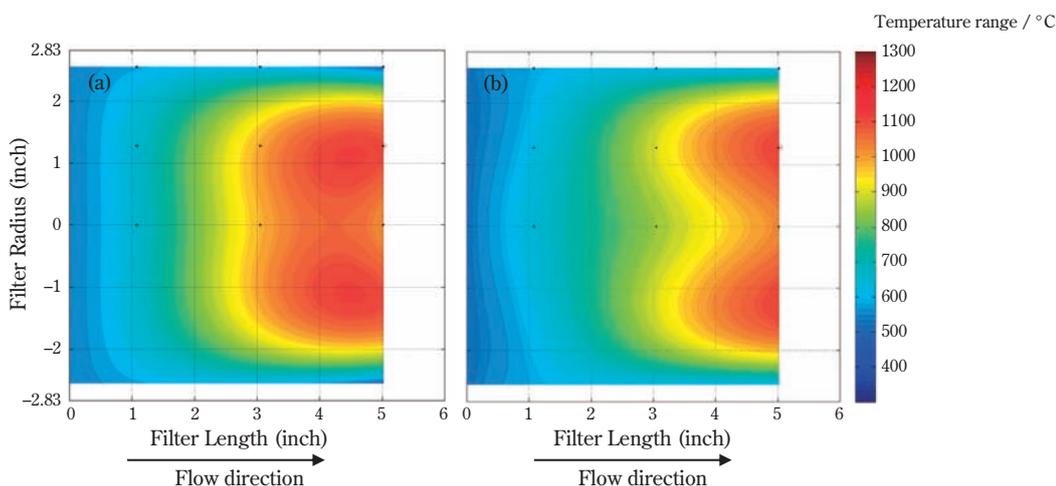


Fig. 11 Temperature distribution inside filter (5.66" diam. and 6" length) at maximum temperature on (a) SC-AT (HEX) and (b) SiC (OS). Loaded PM inside filter is 12g/L. Exhaust gas flows from left side to right side in the figure.

かった。また、フィルタ内部温度のマッピング（熱電対温度データを元に、熱電対間領域の温度を計算にて推定し、フィルタ内部全体の温度分布を予測したもの）をFig. 11に示した（同図でLengthが5inch以上の領域は、発熱に伴う急激な温度変化が考えられ、計算にて予測することが困難であった）。PMは630°C付近から燃焼すると言われており、この温度以上の領域が広いSC-AT (HEX) は、フィルタ内で広くPM燃焼が進行していることが予測された。

また、別途、同一AT材でセル構造の影響を調べたところ、同一PM堆積条件でのSML試験でフィルタ内部の最高温度はSQ構造に比べてHEX構造の方が低く、HEX構造によりPM燃焼時の昇温は抑えられていることも確認された（＝マイルド再生）。

SC-AT (HEX) はPM燃焼がマイルドかつ広範囲で実現できたため、耐熱衝撃性の向上および再生効率の向上が達成できたと考えている。

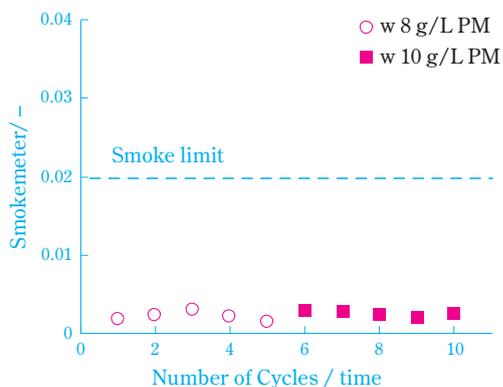


Fig. 12 Blow-off test results for SC-AT (SQ) after Cyclic regeneration with 8 and 10 g/L in soot-loading.

現在、SC-AT (HEX) によるマイルド再生の原因については調査中である。

(5) 繰り返し再生の影響

DTIモードにて、SC-AT (SQ) (本試験は、セル形状はSQで実施) の繰り返し再生試験を行った。PM堆積量は8g/L × 5回、10g/L × 5回で実施した。Fig. 12のBlow-off testの結果に示されるように、Smokemeterは低いまま一定しており、繰り返し再生によっても、フィルタの損傷は発生していないことが示された。実用上の繰り返し再生においても、問題ないことが予測された。

おわりに

本稿では、フィルタの設計思想、および設計思想に基づいて作製したフィルタの評価を通じた製品設計の妥当性検証を紹介した。

開発フィルタは、市場品フィルタに比べても低圧力損失、高PM捕集、高耐熱衝撃特性を示すことができ、製品設計の妥当性を実証することができた。これも優れた材料設計（低熱膨張性・高耐熱特性を有するチタン酸アルミニウムの開発）と気孔設計（造孔材や作製条件を最適化することで実現）、更にはインテリジェント・セルデザイン（高濾過面積、フィルタ再生時の昇温マイルド化を達成できるHEX構造の採用）を組み合わせることによって、実現できたものと考えている。

製品設計妥当性検証に関しては、今回は初期特性と呼ばれる項目のみの紹介であったが、実際のディーゼル自動車に搭載されるためには、燃料や環境から混入する反応性の高い蓄積性無機成分の影響（アッシュ成分）や、機械振動の影響、更には長期的かつ総合的な耐久特性の実証が要望される。これら特性の評価に関

しては、外部評価機関の協力のもと、試験を進めているところである。

また、法的規制の強化もあり、ガソリン自動車用GPF (Gasoline Particulate Filter)¹⁰⁾ (Euro6での排出PMの数量規制に対応) の開発、NOx規制強化の対策の1つであるSCR (Selective Catalytic Reaction)¹¹⁾とディーゼル・パーティキュレート・フィルタとの一体化など、本稿で紹介したフィルタ技術を応用した新分野への展開・開発も進められている。

我々は開発したフィルタを早期に市場投入するために各種評価を進めるとともに、今回構築したフィルタの設計・評価・解析という一連の技術をブラッシュアップして、新規製品の開発を進めていく。

引用文献

- 1) K. Ohno, K. Shimato, N. Taoka, H. Santae, T. Nomiya, T. Komori and O. Salvat, *SAE Technical Paper*, 2000-01-0185 (2000).
- 2) T. V. Johnson, *SAE Technical Paper*, 2008-01-0069 (2008).
- 3) 大野 一茂、2006年早稲田大学博士論文。
- 4) R. S. Ingram-Ogunwumi, Q. Dong, T. A. Murrin, R. Y. Bhargava, J. L. Warkins and A. K. Heibel, *SAE Technical Paper*, 2007-01-0656 (2007).
- 5) 福田 勉, 福田 匡洋, 福田 匡晃, 特開2004-026508 (2004).
- 6) A. G. Konstandopoulos, *SAE Technical Paper*, 2003-01-0846 (2003).
- 7) K. Ogyu, K. Ohno, S. Hong and T. Komori, *SAE Technical Paper*, 2004-01-0949 (2004).
- 8) D. M. Young, D. L. Hickman, G. Bhatia and N. Gunasekaran, *SAE Technical Paper*, 2004-01-0948 (2004).
- 9) ROBERT BOSCH GMBH, 特表2009-537741 (2009).
- 10) C. Saito, T. Nakatani, Y. Miyairi, K. Yuuki, M. Makino, H. Kurachi, W. Heuss, T. Kuki, Y. Furuta, P. Kattouah and C-D. Vogt, *SAE Technical Paper*, 2011-01-0814 (2011).
- 11) M. Naseri, S. Chatterjee, M. Castagnola, H.Y. Chen, J. Fedeyko, H. Hess and J. Li, *SAE Technical Paper*, 2011-01-1312 (2011).

PROFILE



根本 明欣
Akiyoshi NEMOTO

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



魚江 康輔
Kousuke UOE

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員
博士（工学）



岩崎 健太郎
Kentaro IWASAKI

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員
博士（地球環境科学）



當間 哲朗
Tetsuro TOMA

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員
博士（工学）



山西 修
Osamu YAMANISHI

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
上席研究員



吉野 朝
Hajime YOSHINO

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
研究員



土本 和也
Kazuya TSUCHIMOTO

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員

新規水稲用除草剤 プロピリスルフロンの(ゼータワン®) の研究開発

住友化学株式会社

健康・農業関連事業研究所

池田 源

伊藤 滋之

岡田 由紀夫

生物環境科学研究所

味方 和樹

延藤 真理子

有機合成研究所

河本 一郎

Development of a Novel Paddy Rice Herbicide Propyrisulfuron (ZETA-ONE®)

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Health & Crop Sciences Research Laboratory

Hajime IKEDA

Shigeyuki ITO

Yukio OKADA

Environmental Health Science Laboratory

Kazuki MIKATA

Mariko ENDO

Organic Synthesis Research Laboratory

Ichiro KOMOTO

Propyrisulfuron is a novel sulfonylurea herbicide with a fused heterocyclic moiety, developed by Sumitomo Chemical Co., Ltd. Propyrisulfuron is used as a rice herbicide to control annual and perennial paddy weeds, including *Echinochloa* spp., sedges and broadleaf weeds. Propyrisulfuron controls weed biotypes that have developed resistance to the commercialized sulfonylurea herbicides. Propyrisulfuron shows safer profiles for human health and the environment. The granular formulation, suspension concentrate formulation and Jumbo formulation (granules packed in water-soluble film) are available in Japan with the brand name of ZETA-ONE®.

はじめに

除草剤が耕作労力の削減に多大な貢献をしていることは周知の事実である。現在様々な作用機作を持つ除草剤が使用されているが、中でも1970年代以降に開発されたスルホニル尿素系除草剤は世界中で広く使用されており、日本の水稲栽培においても雑草防除の中心的な位置を占めている。しかしながら、多用される農薬の宿命として、スルホニル尿素系除草剤についても1990年代後半より抵抗性問題が発生してきた。

プロピリスルフロンの (Fig. 1) は、スルホニル尿素骨格を有する化合物でありながら、既存のスルホニル尿素系除草剤に対して抵抗性を示す雑草にも除草効果を示す、というユニークな特長を有している。本化合物は、水田で問題となる幅広い雑草種に対して低薬量で卓効を示す。また、その物理的・化学的性質より、日本

の水稲栽培で使用される粒剤、ジャンボ剤、フロアブル剤の3剤型すべての製剤型が提供可能である。さらに、哺乳動物、鳥類、水生生物に対して安全性の高い除草剤である。

本化合物を含有する除草剤製品は、日本において2010年12月13日に農薬登録された。一方、海外においても、韓国で本化合物の開発が進んでおり、また、他のアジア地域でも実用性評価が進められている。

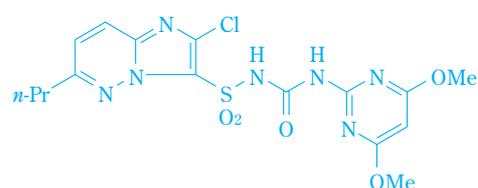


Fig. 1 Structure of propyrisulfuron

以下、プロピリスルフロロンの創製と開発の経緯、及びその過程で得られた知見について報告する。

創製の経緯

1. スルホニル尿素系除草剤

DuPont 社のLevitt らによって発明されたスルホニル尿素系除草剤¹⁾⁻⁴⁾は、①非標的生物への高い安全性、②従来の除草剤と比較して圧倒的な低薬量、③広葉雑草からイネ科雑草までカバーする広い除草スペクトラム、④構造修飾によって付与できる様々な作物に対する選択性、といった優れた性質を有しており、選択性除草剤の一大系統としての地位を築いていった。今日までに、多くの農薬メーカーにより、広範囲の作物に対して選択性を有する多数の化合物が開発・上市されており、水稲分野においてもベンスルフロロンメチル (DuPont)、ピラゾスルフロロンエチル (日産化学工業(株)) 等が商品化された。1980年代より武田薬品工業(株) 農薬研究所 (当時) においてもこの化合物群は注目され、橋頭位に窒素原子を有する縮合複素環という、当時の農薬化合物にはあまり見られない特徴的な構造を有する水稲用除草剤イマゾスルフロロン⁵⁾⁻⁸⁾、及び小麦用除草剤スルホスルフロロン⁹⁾が創製・上市された (Fig. 2)。この2化合物は、現在、住友化学(株)の除草剤の中で大きな地位を占めている。

日本の水稲栽培においてスルホニル尿素系除草剤は、その優れた除草特性から、除草剤散布を1回で済ませられる一発処理剤の開発を可能とし、水稲除草の省力化に大きく貢献し、水田用除草剤の基幹成分となっている。

2. プロピリスルフロロンの創製

上述のように、日本においてスルホニル尿素系除草剤を使用する一発処理という除草体系が多くの水田で

採用されることによって、スルホニル尿素系除草剤に抵抗性を有する雑草が顕在化してきた¹⁰⁾。これは、同じ作用機作を有する薬剤を毎年使用する除草体系においては避け難いことであった。

当社でも、この既存のスルホニル尿素系除草剤に対して抵抗性を示す雑草、いわゆる‘SU剤抵抗性雑草’について関心を持ち、圃場から採取したSU剤抵抗性雑草に対する各種スルホニル尿素系除草剤の除草活性を検討した。その結果、イマゾスルフロロン選抜の過程で合成された化合物の中に、SU剤抵抗性雑草に対しても除草効力を発揮する化合物 (A) (Fig. 3) を見出した。

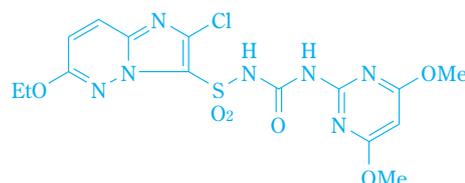


Fig. 3 Structure of compound (A)

今までに見出されているスルホニル尿素系除草剤に対する抵抗性は、植物の代謝能の向上ではなく、作用点であるアセト乳酸合成酵素 (EC 2.2.1.6, ALS) の変異に起因することが報告されている¹¹⁾⁻¹³⁾。しかしながら、SU剤抵抗性であるイヌホタルイのALSを用いて調べたところ、化合物 (A) は酵素レベルで活性を有することが判明した。通常、作用点の変異による抵抗性に対しては同系統の化合物は交差抵抗性を示すが、化合物 (A) はそれに当てはまらない興味深い事例であり、探索を開始するきっかけとなった。

イマゾスルフロロンと化合物 (A) の構造上の差異としては、縮合複素環部分の構造が異なることと、6位置換基の有無があげられる。ALSの阻害活性試験により、縮合複素環の種類及び6位置換基の有無はいずれも除草効力に

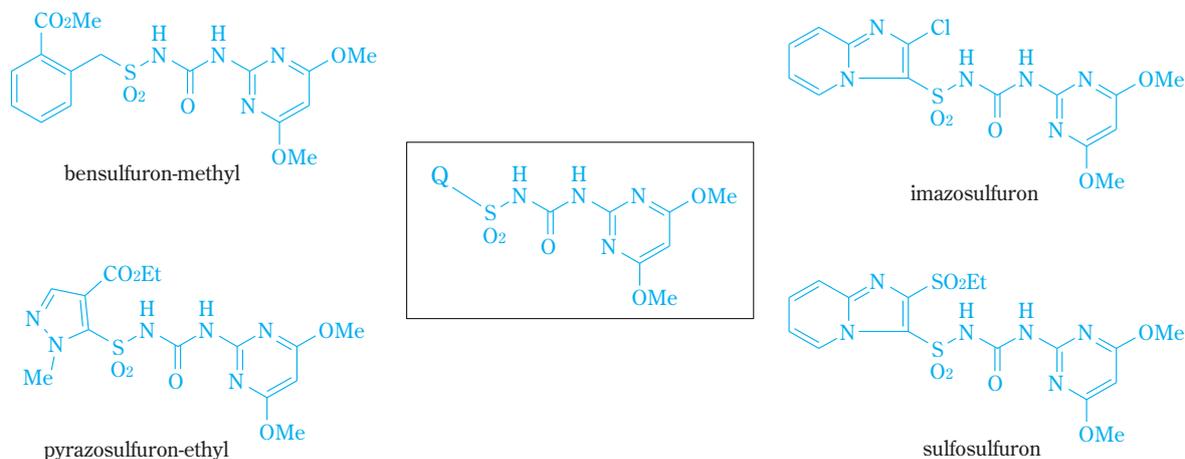
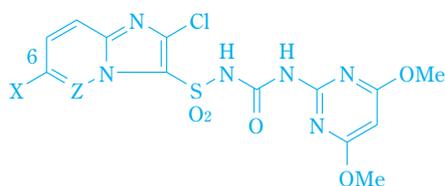


Fig. 2 Sulfonylurea herbicides

影響を与えることが判明した。結果をTable 1に示す。

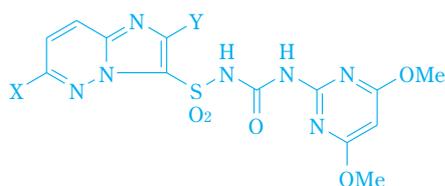
続いてイミダゾピリダジン環の置換基効果を検討した。結果をTable 2に示す。

Table 1 Inhibition of *Schoenoplectus juncoides* ALS by sulfonylurea compounds



X	Z		IC ₅₀ (nM)	
			S	R
H	C	imazosulfuron	15	>10000
EtO	C		0.6	185
H	N		53	7818
EtO	N	Compound (A)	4.1	47

Table 2 Inhibition of *Schoenoplectus juncoides* ALS by sulfonylurea compounds



No.	X	Y	IC ₅₀ (nM)	
			S	R
1	H	Cl	53	7818
2	Me	Cl	352	5338
3	Et	Cl	21	47
4	<i>n</i> -Pr	Cl	20	16
5	<i>i</i> -Pr	Cl	36	67
6	<i>n</i> -Bu	Cl	24	66
7	<i>cyclo</i> -Pr	Cl	2	9
8	vinyl	Cl	42	427
9	Allyl	Cl	73	1643
10	MeO	Cl	11	1056
11	EtO	Cl	4	47
12	<i>n</i> -PrO	Cl	2	520
13	MeS	Cl	2	24
14	EtS	Cl	1	14
15	<i>n</i> -PrS	Cl	1	13
16	EtO	Me	5	42
17	EtO	Et	0.2	33
18	EtO	<i>n</i> -Pr	6	40
19	EtO	Cl	4	47
20	EtO	SO ₂ Me	10	374
21	H	Me	181	3195
22	Me	Me	79	6224
23	Et	Me	18	6
24	<i>n</i> -Pr	Me	8	20
25	<i>i</i> -Pr	Me	28	16
26	MeO	Me	30	624
27	EtO	Me	5	42

SU剤抵抗性となったイヌホタルイのALSに対して、Xが原子数2~3の置換基、中でもエチル基、プロピル基の化合物が高い活性を示した。また、Yとしてはメチル基、塩素原子の化合物が高い活性を示した。SU剤抵抗性雑草に対する除草活性以外にも、除草スペクトラム、イネに対する選択性等を勘案し、プロピリスルフロンの(No. 4)¹⁴⁾を選抜した。

製造法

イミダゾ[1,2-*b*]ピリダジン環を有するスルホニル尿素系化合物の合成は、イマゾスルフロンの創製で培った縮合複素環スルホニル尿素系化合物の合成法^{5)-7),9)}に基づき、Fig. 4に示す方法で行った。

また、前記を含めた各種製法ルートについて鋭意検討を行い、高収率、高純度のプロピリスルフロンの工業的製造法を確立するに至った。

生物効果

1. スペクトラム

プロピリスルフロンの登録用量である90 g/haの湛水処理で幅広い雑草種に対して高い除草活性を示す。従来の水稲用スルホニ

Table 3 Weed spectrum of propyrisulfuron at 90 g a.i./ha

	Weed species	Application window
Grasses	<i>Echinochloa oryzicola</i>	~ 3-leaf
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	~ 3-leaf
	<i>Echinochloa crus-galli</i> var. <i>formosensis</i>	~ 3-leaf
Sedges	<i>Eleocharis kuroguwai</i>	~ 14 cm
	<i>Cyperus difformis</i>	~ 2-leaf
	<i>Cyperus serotinus</i>	~ 3-leaf
	<i>Schoenoplectus juncoides</i>	~ 3-leaf
	<i>Schoenoplectus nipponicus</i>	~ 17 cm
Broadleaf weeds	<i>Bolboschoenus koshevnikovii</i>	~ 12 cm
	<i>Monochoria vaginalis</i>	~ 2-leaf
	<i>Sagittaria pygmaea</i>	~ 2-leaf
	<i>Sagittaria trifolia</i>	~ 3-leaf
	<i>Alisma canaliculatum</i>	~ 2-leaf
	<i>Lindernia angustifolia</i>	~ 1-leaf
	<i>Lindernia procumbens</i>	~ 1-leaf
	<i>Lindernia dubia</i>	~ 1-leaf
	<i>Rotala indica</i>	~ 2-leaf
	<i>Elatine triandra</i>	~ 2-leaf
	<i>Bidens tripartita</i>	~ 2-leaf
	<i>Bidens frondosa</i>	~ 3-leaf
<i>Eclipta thermalis</i>	~ 2-leaf	
<i>Aeschynomene indica</i>	~ 2-leaf	
<i>Oenanthe javanica</i>	at emergence	
<i>Potamogeton distinctus</i>	~ 6-leaf	

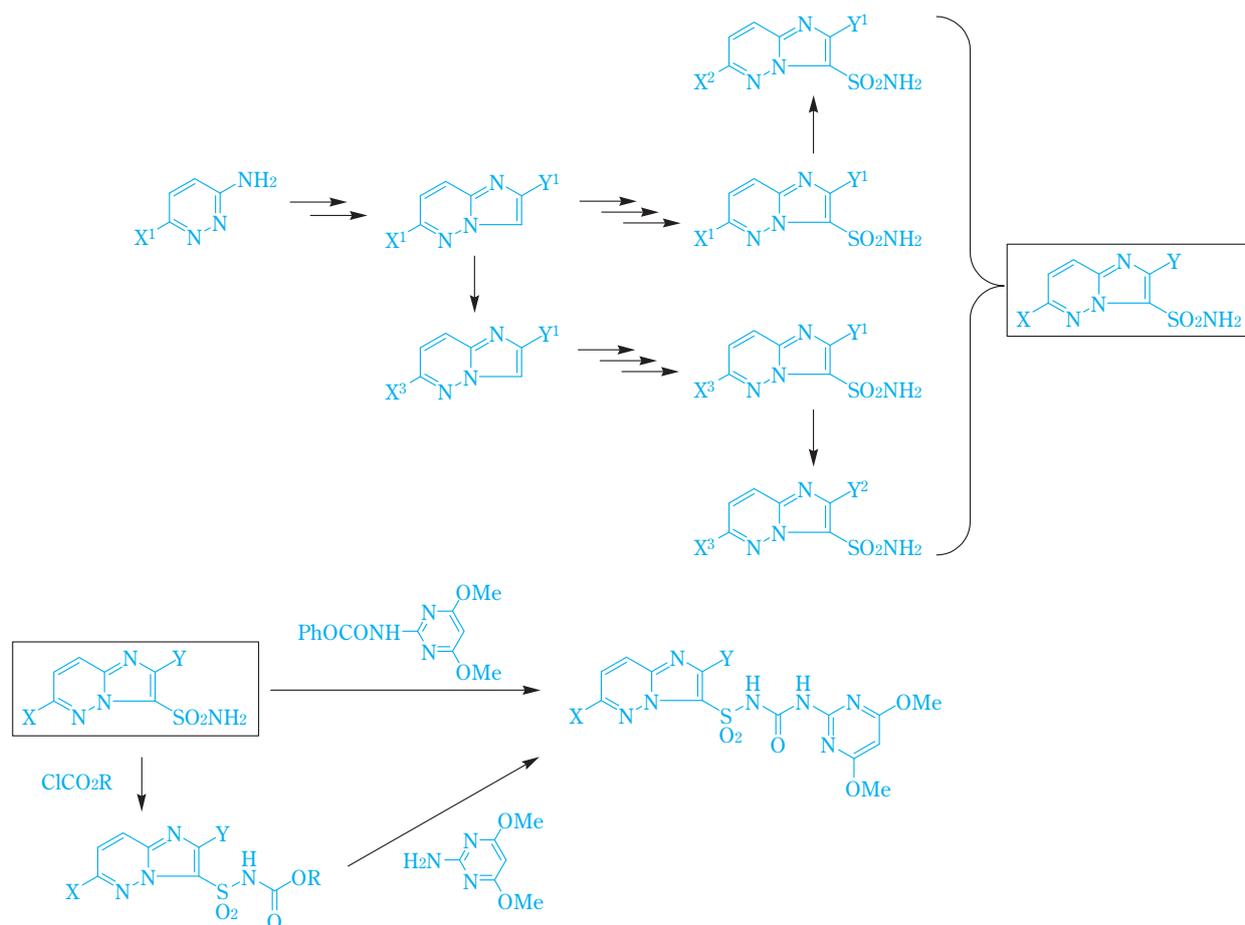


Fig. 4 Synthetic route of sulfonylureas contain imidazo[1,2-b]pyridazine moiety

Table 4 Weed control efficacy of propyrisulfuron at the application timing of 2.5-leaf stage of *Echinochloa* in a field trial

Herbicide	Dose	Herbicidal activity*1					
		ECHss	SCPJO	MOOVA	BLWs	CYPSE	OENJA
	g a.i./ha	Weed control (0 - 100, 6WAA*2)					
Propyrisulfuron 0.9 % granule	90	99	99	100	100	99	99
Imazosulfuron 0.9 %	90						
+ benzobicyclon 2.0 %	+ 200	99	100	100	100	99	100
+ cafenstrole 2.0 %	+ 200						

Field trial was conducted at Kasai Experimental Farm in Hyogo, 2006.

Tested weeds were: ECHss, *Echinochloa* spp.; SCPJO, *Schoenoplectus juncooides*; MOOVA, *Monochoria vaginalis*; BLWs, broadleaf weeds (*Lindernia* spp., *Rotala indica*, *Elatine triandra*, etc); CYPSE, *Cyperus serotinus*; OENJA, *Oenanthe javanica*.

*1 Visually evaluated by the rating of 0(no effect) to 100(complete kill)

The trial was conducted in two replications and average data were presented.

*2 WAA, weeks after application.

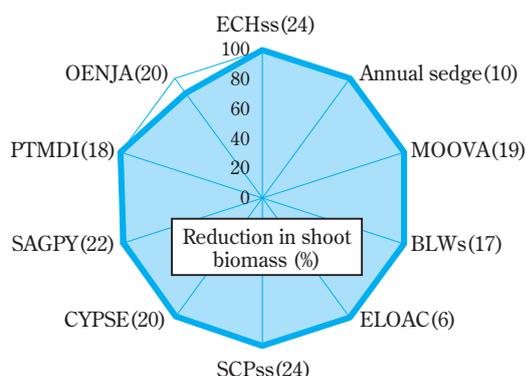
ル尿素系除草剤と異なるのは、本化合物がカヤツリゲサ科雑草、広葉雑草のみならず、ノビエ類に対しても高い除草活性を示す点にある。このことが、単一有効成分の一発処理剤という従来になかった製品の提供を可能にしている。

プロピリスルフロンの社内圃場における効力評価結果の一部をTable 4に示す。評価対象となった水田雑草

に対して、プロピリスルフロンは高い除草活性を示し、その実用性が確認された。

(財)日本植物調節剤研究協会による公的試験においても、いわゆる‘ノビエ3葉期’まで各種雑草に対して除草効力を示すことが証明されている (Fig. 5)。

前述のように、プロピリスルフロンはSU剤抵抗性雑草に対しても除草活性を示す (Fig. 6)。ただし、雑草



The dose of propyrisulfuron was 90 g a.i./ha. Application timing was 3-leaf stage of *Echinochloa* spp. The shoot biomass was evaluated at 21–55 days after the application. Medians of several trials were presented. The numbers in parentheses are those of trials. ECHss, *Echinochloa* spp.; MOOVA, *Monochoria vaginalis*; BLWs, broadleaf weeds; ELOAC, *Eleocharis acicularis*; SCPss, *Schoenoplectus* spp.; CYPSE, *Cyperus serotinus*; SAGPY, *Sagittaria pygmaea*; PTMDI, *Potamogeton distinctus*; OENJA, *Oenanthe javanica*.

Fig. 5 Summary of trials of propyrisulfuron 0.9 % granule conducted by JAPR (Japan Association for Advancement of Phyto-Regulators) in 2004–2009

がある除草剤に対して抵抗性を獲得する機構については、作用点の変異、薬剤代謝能力の増強、薬剤の吸収、植物体内移行性の変化等、様々なものが知られており、現在のところプロピリスルフロンが除草活性を示すSU剤抵抗性雑草についても、その抵抗性のマネージメントは重要であろう。

2. 作物選択性

プロピリスルフロンはイネに対して高い選択性を示す (Fig. 7)。日本における登録薬量である90 g/ha及びその2倍量を移植5日後に処理した場合、水稲の生育は、既上市品のイマズスルフロンを同時期に処理した場合と変わらなかった (Table 5)。

Table 5 Influence to transplanted rice of propyrisulfuron at the application timing of five days after transplanting of rice.

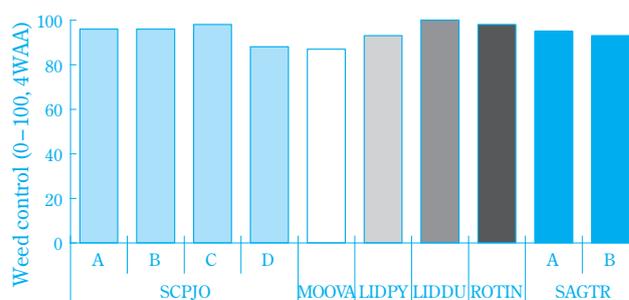
Herbicide	Dose g a.i./ha	Plant height*1		Number of culms*1	
		28DAA*2	50DAA	28DAA	50DAA
Propyrisulfuron 0.9 % granule	90	33.2	62.1	14.5	20.9
	180	33.2	63.1	15.7	22.9
Imazosulfuron 0.9 % granule	90	32.8	61.7	16.0	20.8

Field trial was conducted at Makabe Experimental Farm in Ibaraki, 2009.

The cultivar of rice was Koshihikari.

*1 The trial was conducted in three replications and the data were collected from 10 hills in each replication. Average data were presented.

*2 DAA, days after application.

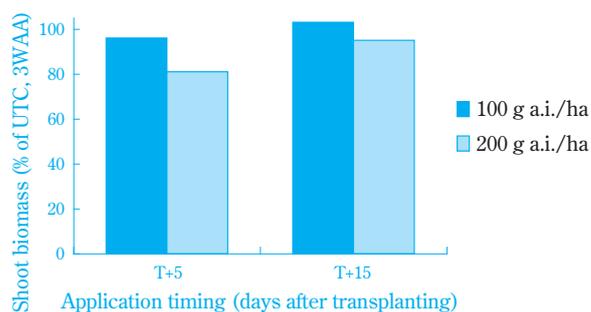


The dose of propyrisulfuron was 90 g a.i./ha. The trial was conducted in three replications and average data were presented. Water leaching treatment at 3 cm / day was conducted and continued for two days after the application. Tested weeds and their growth stage at the application were: SCPJO, *Schoenoplectus juncooides* at 1.5-leaf stage; MOOVA, *Monochoria vaginalis* at 1–1.5-leaf stage; LIDPY, *Lindernia procumbens* at 1-leaf stage; LIDDU, *Lindernia dubia* at 1-leaf stage; ROTIN, *Rotala indica* at 1-leaf stage; SAGTR, *Sagittaria trifolia* at 2–3-leaf stage. A–D were different biotypes. All tested weeds showed resistance to imazosulfuron.

Weed control were visually evaluated.

WAA, weeks after application.

Fig. 6 Herbicidal activity of propyrisulfuron against 'sulfonyleurea-resistant' weeds



The trial was conducted in three replications and average data were presented. The cultivar of rice was Koshihikari. The growth stage of rice at the application was: T+5, 2.6-leaf stage; T+15, 4.4-leaf stage.

Fig. 7 Influence of propyrisulfuron on transplanted rice

3. 作用機作

前述のように、プロピリスルフロンの作用点は既存のスルホニル尿素系除草剤と同じALSである。ALSはロイシン、イソロイシンおよびバリンといった分岐鎖アミノ酸合成の上流部分に関わる。ALS活性を阻害する化合物、すなわちALS阻害剤は、前述のアミノ酸の欠乏症状を植物に引き起こし、最終的に枯死に至らしめる (Fig. 8)。ALSは動物に存在しないため、ALS阻害剤は作用点レベルでの動物-植物間選択性を有する。

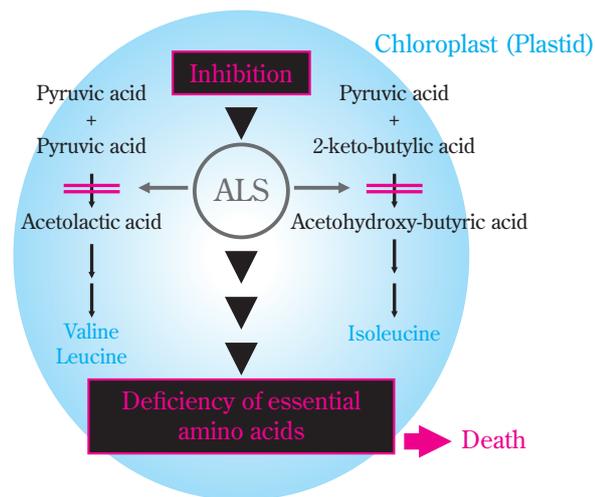


Fig. 8 Mechanism of ALS inhibition

物性と製剤

1. 物理的・化学的性質

プロピリスルフロンの物理的・化学的性質をTable 6に示した。プロピリスルフロンの原体は無臭の白色固体 (粉末) である。水溶解度は0.98 mg/L [20°C] であり、オクタノール-水分配係数は2.9であることから、他のスルホニル尿素系除草剤に比べて親水性は低い。一方で、酸解離定数4.89 [20°C] を有する弱酸性物質であり、pHが高い環境下では水溶解度が増加する。密度は1.775 g/mL [20°C] であり、有機農薬原体の中では大きい部類に属する。

2. 分析方法

プロピリスルフロンの原体中の有効成分及び不純物は、カラムにL-column ODS、移動相に0.1% 酢酸水溶液、及び0.1% 酢酸アセトニトリル溶液 (グラジエント法) を用いる高速液体クロマトグラフ法で正確に分析できる。また、プロピリスルフロンの製剤中の有効成分は、カラムにODS系のWakosil II 5C18、移動相に水/アセトニトリル/メタノール系 (4/3/3、リン酸でpH 3.1に調整) 移動相を用いる高速液体クロマトグラフ-内部標準法で精度よく分析できる。

Table 6 Physical and chemical properties of propyrisulfuron

General Name (ISO)	Propyrisulfuron
Chemical Name (IUPAC)	1-(2-chloro-6-propylimidazo [1,2-b] pyridazin-3-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxyimidin-2-yl)urea
CAS RN	570415-88-2
Molecular Formula	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₇ O ₅ S
Molecular Weight	455.88
Physical Form	Solid (Ta)
Color	White (Ta)
Odor	Odorless (Ta)
Density	1.775 g/mL (20°C)
Melting Point	> 193.5°C (degradation)
Solubility	Water : 0.98 mg/L (20°C) Hexane : < 0.01 mg/L (20°C) Toluene : 0.156 g/L (20°C) Chloroform : 28.6 g/L (20°C) Ethyl acetate : 1.61 g/L (20°C) Acetone : 7.03 g/L (20°C) Methanol : 0.434 mg/L (20°C)
Octanol-water partition coefficient (logPow)	2.9
Acid dissociation constant (pKa)	4.89 (20°C)

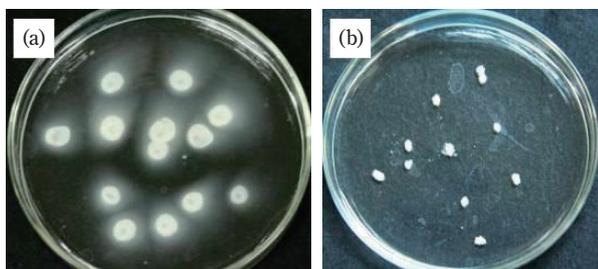
3. 製剤

日本国内の水稲用除草剤分野では、田植え直後から約1ヶ月の間に処理し、従来の雑草防除作業を大幅に省力化した一発処理剤が主要な位置を占めている。一発処理剤には1剤で幅広い種類の雑草を防除することが求められるため、通常2~5種の有効成分を組み合わせる製剤化している。前述のように、プロピリスルフロンはそれ自体で十分な殺草スペクトルを有しており、単剤あるいは2種混合剤での一発処理剤化という開発コンセプトの下、製剤化検討が進められた。

一発処理剤における主要な製剤型は、1キロ粒剤、フロアブル剤及びジャンボ剤の3剤型であり、プロピリスルフロンの開発に着手した時点で、既に水稲用除草剤全体の約8割を占めていた。また、3剤型は、いずれも比較的少量の製剤を水田に直接散布するという点が共通しているため、いずれの剤型においても、有効成分を水中に速やかに拡散させるような仕掛けを施した設計が必要となる。

1キロ粒剤は、従来背負い式の動力散粒機等を用いて散布していた10 aあたり3~4 kgの粒剤を、1 kgに減じることにより散布者の負担を軽減した製剤である。さらに近年では、田植え機に装着した専用のアタッチメントを用いて田植え作業と同時に処理できる方法 (田植え同時処理) も開発されている。プロピリスルフロンの1キロ粒剤には、水を含むと膨潤する性質を有する粘土鉱物を配合しており、Fig. 9に示すように、通常

粒剤に比べて1粒が水中で大きく崩壊・拡張する。また、田植え同時処理にも対応するため、田植え同時処理非対応の粒剤に比べて粒径を小さく設定しており、その場合にも製剤の製造性、及び物理化学性に問題ないことを工業化検討において確認している。



(a) ZETA-ONE® 1kg granule, (b) Existing product of granular insecticide.

Fig. 9 Disintegrability of granule in water on 30 minutes after treatment



Fig. 10 Application of flowable herbicide

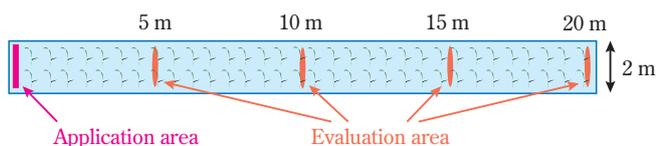


Fig. 11 Schematic diagram of the field spreading test

フロアブル剤は、有効成分を水に懸濁した液体製剤であり、10 aあたり500 mL前後の量を施用する。使用方法は、Fig. 10に示すように、ボトルを手振りすることによって製剤を直接散布するものであり、特別な散布機材を必要としない点が特長である。したがって、処方設計においては、長期間保存後にも沈澱を生じないように適度な粘性を付与し、かつ、ボトルからの排出を妨げないような適度な流動性を維持させる必要があり、また、製剤自体に水田中で自己拡散する性能を付与することも必須の課題となる。さらには、イネに対する薬害防止の観点から、手振り散布時に製剤がイネに接触しても付着しないように、製剤の表面張力を制御する必要もある。これらの課題を達成し、Fig. 11及びTable 7に示したように処理地点から20 m離れた地点においても良好な除草効果を示す製剤を完成させた。

ジャンボ剤とは、数十グラム程度の製剤を10 aあたり10~20個、畦畔から直接水田に投げ入れて使用する剤型であり、現在では、粒状製剤を水溶性フィルムで包装したパック剤の形態 (Fig. 12) が主流となっている。ジャンボ剤の処方における最重要課題としては、フロアブル剤と同様に優れた自己拡散性能を付与することが挙げられるが、固体で粒状のジャンボ剤をフロアブル剤のように水田水中を移動させることは困難である。そこで、一般的に移動に対する抵抗の少ない水面上に有効成分の入った粒を浮上させて移動させ、移動



Fig. 12 Jumbo formulation

Table 7 Results of the field spreading test (See Fig. 11)

Herbicide	Herbicidal activity*1							
	<i>Echinochloa oryzicola</i>				<i>Schoenoplectus juncooides</i>			
	5m*2	10m	15m	20m	5m	10m	15m	20m
	Weed control (0-100, 42DAA*3)							
Propyrisulfuron 1.7 % SC	100	100	100	98	100	100	100	100
Commercial standard-1	100	100	94	98	100	100	100	99
Commercial standard-2	90	93	97	93	100	100	85	75

Field trial was conducted at Makabe Experimental Farm in Ibaraki, 2010.

The herbicides were applied at seven days after transplanting of rice.

The dose of herbicides was 500 mL product/10a.

*1 visually evaluated by the rating of 0(no effect) to 100(complete kill)

The trial was conducted in two replications. Average data were presented.

*2 The distance from the application area (Fig. 11).

*3 DAA, days after application.

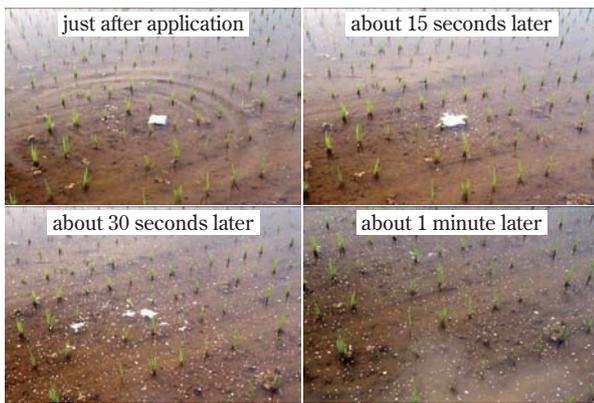


Fig. 13 Spreading behavior of jumbo formulation

中及び移動後に徐々に崩壊させて有効成分を水田の土壌表面全体に展開させる。プロピリスルフロン・ジャンボ剤の処方検討においては、浮遊性を付与する担体、結合剤、及び界面活性剤（水面拡張助剤）を選抜した。また、このような粒は脆くなり、製造性が悪化するケースもあるが、その点にも注意を払って助剤の最適化を行った。さらに、粒をパックする水溶性フィルムも溶解性の最適なものを採用した。その結果、Fig. 13に示したように、水田に投入してから約15秒でフィルムが溶解し、次にフィルム内から出た粒が水田全体に均一に広がり、さらには拡散後に徐々に崩壊していく製剤とすることができた。

上述のようにして製造したプロピリスルフロン単剤のゼータワン®1キロ粒剤、ゼータワン®フロアブル及びゼータワン®ジャンボ、並びに、協友アグリ(株)のヒエ剤ピラクロニルとの2種混合剤であるメガゼータ®1キロ粒剤、メガゼータ®フロアブル及びメガゼータ®ジャンボを2011年3月に上市した。

毒性・代謝・残留

1. 哺乳動物毒性

(1) 急性毒性、刺激性及び皮膚感作性

プロピリスルフロン原体、0.9%粒剤及び1.7%フロアブル剤のラット急性経口、経皮、吸入毒性試験において、いずれの投与経路においても毒性症状の発現は認められなかった（Table 8）。ウサギの目に対する刺激性を調べたところ、プロピリスルフロン原体、0.9%粒剤及び1.7%フロアブル剤はいずれもごく軽度の刺激性を示した。一方、皮膚に対してはともに刺激性はなかった。プロピリスルフロン原体及び0.9%粒剤は皮膚感作性が陰性であったが、1.7%フロアブル剤はBuehler法で陽性であった。

(2) 亜急性、慢性毒性及び発癌性

亜急性及び慢性毒性試験の結果（Table 9）、主とし

Table 8 Acute toxicity summary of propyrisulfuron

Study	Species	Result
Propyrisulfuron TG		
Acute oral	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Acute dermal	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Inhalation	rat	LC ₅₀ > 4300 mg/kg (4-hour, nose only exposure)
Eye irritation	rabbit	Minimally irritant
Skin irritation	rabbit	Non-irritant
Skin sensitization	guinea pig	Non-sensitizer
Propyrisulfuron granule (0.9%)		
Acute oral	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Acute dermal	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Eye irritation	rabbit	Minimally irritant
Skin irritation	rabbit	Non-irritant
Skin sensitization	guinea pig	Non-sensitizer
Propyrisulfuron SC (1.7%)		
Acute oral	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Acute dermal	rat	LD ₅₀ > 2000 mg/kg
Eye irritation	rabbit	Minimally irritant
Skin irritation	rabbit	Non-irritant
Skin sensitization	guinea pig	Sensitizer

てイヌにおいて貧血及び肝臓への毒性影響が認められた。このうち貧血は網状赤血球数の増加や骨髄の造血亢進も同時に認められたことから、再生性の貧血であり重篤なものではないと考えられた。また、肝臓への影響についても重量の増加や小葉中心性の肝細胞肥大といった変化のみの発現であったことから、傷害性変化ではなく生体の適応性変化であり、重篤なものとは考えられなかった。この他にラットでは腎臓及び心臓の相対重量の増加が認められたが、同変化は病理組織学的変化を伴わない軽微なものであり、同様に重篤な所見とは考えられなかった。また、ラット及びマウスにおいて腫瘍の有意な発生増加は認められなかった。

(3) 生殖・発生毒性

胎児において奇形所見の出現頻度の増加は認められなかった。なお、変異として、ラット胎児において過剰肋骨を持つ頻度が有意に増加した。しかしながら、仙椎前椎骨数の変化を伴わない過剰肋骨は出生後には退化消失するという報告があることから、過剰肋骨の頻度の上昇は有害な影響ではないと考えられた。また、ラットを用いた繁殖試験では、繁殖能に対する影響は認められなかった（Table 10）。

(4) 遺伝毒性

ネズミチフス菌及び大腸菌を用いた復帰突然変異試験、チャイニーズハムスター肺由来細胞を用いた*in vitro* 染色体異常試験及びマウス小核試験を実施した結果、いずれも陰性であった（Table 11）。

Table 9 Subacute and chronic toxicity summary of propyrisulfuron

Species	Administration route and duration	Dose (ppm)	NOAEL (mg/kg/day)
Dog	Oral (in diet), 13 weeks	400, 4000, 40000	Male: 10 (400 ppm) Female: 12 (400 ppm)
	Oral (in diet), 12 months	40, 350, 3500, 35000	Male: 8.45 (350 ppm) Female: 1.11 (40 ppm)
Rat	Oral (in diet), 13 weeks	200, 2000, 20000	Male: 1365 (20000 ppm) Female: 148 (2000 ppm)
	Oral (in diet), 24 months	200, 2000, 6000, 20000	Male: 74.2 (2000 ppm) Female: 309 (6000 ppm) No carcinogenicity
Mouse	Oral (in diet), 13 weeks	200, 2000, 7000	Male: 268 (2000 ppm) Female: 1064 (7000 ppm)
	Oral (in diet), 18 months	70, 700, 7000	Male: 761 (7000 ppm) Female: 693 (7000 ppm) No carcinogenicity

Table 10 Developmental and reproductive toxicity summary of propyrisulfuron

Study	Species	Administration route and duration	Dose		NOAEL (mg/kg/day)
Two-generation reproductive toxicity	Rat	Oral (in diet)	200, 2000, 20000 (ppm)	Parental	Systemic NOAEL Male: 135 (2000 ppm) Female: 202.5 (2000 ppm) Reproductive NOAEL Male: 1405.5 (2000 ppm) Female: 2062.5 (2000 ppm)
				Offsprings	Systemic NOAEL Male: 135 (2000 ppm) Female: 202.5 (2000 ppm)
Developmental toxicity	Rat	Oral (gavage) Days 6-19 of gestation	100, 300, 1000 (mg/kg/day)	Maternal	Systemic NOAEL: 1000 Developmental NOAEL: 1000
				Fetal	1000
	Rabbit	Oral (gavage) Days 6-27 of gestation	100, 300, 1000 (mg/kg/day)	Maternal	Systemic NOAEL: 1000 Developmental NOAEL: 1000
				Fetal	1000

Table 11 Mutagenicity summary of propyrisulfuron TG

Study	Study design	Results
Reverse mutation (Ames test)	<i>S. typhimurium</i> : TA98, TA100, TA1535 and TA1537 <i>E. coli</i> : WP2uvrA -/+S9 mix: 156-5000 µg/plate	Negative
<i>In vitro</i> chromosomal aberration	Chinese hamster CHL/IU -/+S9 mix: 1250-5000 µg/mL	Negative
Micronucleus	CD-1 mice 500, 1000, 2000 mg/kg	Negative

2. 動物・植物代謝

(1) 動物代謝

プロピリスルフロンは、ラット体内で速やかに代謝され、¹⁴Cを指標にした各組織中の代謝物濃度は血漿中¹⁴Cとほぼ同速度で経時的に減少し、特定の組織に残留

する傾向は認められなかった。プロピリスルフロン及び代謝物の体外への排泄は投与後5日目までにほぼ完了し、主要排泄経路は糞であった。また、胆汁排泄試験の結果から、経口投与されたプロピリスルフロンのラットにおける体内吸収率は5 mg/kg投与で88.0~93.7%、

1000 mg/kg投与では21.3～23.2%であった。プロピリスルフロロンの主な代謝反応は以下の通りである。①ピリミジン環、プロピル基、及びイミダゾピリダジン環の水酸化、②O-脱メチル化、③ピリミジン環の開環、④抱合反応（グルクロン酸抱合及び硫酸抱合）。

(2) 植物における代謝

¹⁴C標識体を2回田面水処理した場合、稲体においてプロピリスルフロロンは、O-脱メチル化、スルホニルウレア結合の開裂とこれに続くアミン体の抱合化を受けた後、低分子化合物及びCO₂まで代謝分解されるとともにイネの構成成分に取り込まれると考えられた。

3. 環境挙動及び残留

(1) 水中における分解

¹⁴C標識体を用いた加水分解試験で、プロピリスルフロロンはpH 4、7及び9の滅菌緩衝液中、それぞれ半減期6.3～6.7日、77.0～90.0日及び100.4日（25℃）でスルホニルウレア結合の開裂により分解した。また、自然水及び蒸留水中、プロピリスルフロロンは主としてスルホニルウレア結合の複数個所での開裂による光分解を受け、それぞれ10.9及び10.7日（東京春の推定半減期）の半減期で速やかに消失した。

(2) 土壌中における代謝

¹⁴C標識体を好気湛水条件下の水田土壌に処理して25℃暗条件で保存すると、プロピリスルフロロンは半減期4.8日で速やかに消失した。プロピリスルフロロンは好氣的湛水土壌中において、O-脱メチル化、ピリミジン環の開環及びスルホニルウレア結合の開裂により分解を受け、最終的に土壌残渣へ強固に吸着及びCO₂へ無機化されると考えられた。

(3) 土壌残留

茨城及び大阪の2ヶ所の水田圃場にプロピリスルフロ

ロン0.9%粒剤を5 kg/10 aの割合で計2回水面施用したところ、最高残留値は0.694～1.25 mg/kgであり、消失半減期は5～22日であった。

(4) 土壌移行性

フロイントリッヒ吸着等温式をもとに求めたプロピリスルフロロンの有機炭素含量で補正した土壌吸着係数K_{Foc(ads)}は138～410 mL/gであった。

(5) 水中残留

水田ライシメーターにプロピリスルフロロン0.9%粒剤を1 kg/10 aの割合で1回水面処理したところ、最高残留値は0.0996～0.128 mg/Lであり、消失半減期2.1～2.8日で速やかに減少した。

(6) 作物残留

プロピリスルフロロン0.9%粒剤を1 kg/10 aもしくは1.7%フロアブルを500 mL/10 aの薬量で移植15日後及び収穫60～91日前の2回田面水処理を行ったところ、玄米及び稲わらにおけるプロピリスルフロロンの残留値はいずれも定量限界未満（<0.01 ppm）であった。

4. 非標的生物に対する影響

水生生物、鳥類における試験結果をTable 12に要約した。

(1) 水生生物に対する影響

プロピリスルフロロン原体のコイ96時間LC₅₀値は>10 mg/L、オオミジンコ48時間EC₅₀値は>10 mg/L、淡水緑藻72時間EC₅₀値は>0.011 mg/Lであった。

また、製剤については、プロピリスルフロロン0.9%粒剤のコイ96時間LC₅₀値は>1,000 mg/L、オオミジンコ48時間EC₅₀値は>1,000 mg/L、淡水緑藻72時間EC₅₀値は1.5 mg/Lであり、プロピリスルフロロン1.7%フロアブルのコイ96時間LC₅₀値は>1,000 mg/L、オオミジンコ

Table 12 Eco-toxicological summary of propyrisulfuron on non-target organisms

Test substance	Test species	Test type	Results
Propyrisulfuron TG	Carp	Acute (96 hr)	LC ₅₀ > 10 mg/L
	<i>Daphnia magna</i>	Acute (48 hr)	EC ₅₀ > 10 mg/L
	Green alga *1	Acute (72 hr)	EC ₅₀ > 0.011 mg/L
	Bobwhite quail	Acute oral	LD ₅₀ > 2250 mg/kg
Propyrisulfuron granule (0.9%)	Carp	Acute (96 hr)	LC ₅₀ > 1000 mg/L
	<i>Daphnia magna</i>	Acute (48 hr)	EC ₅₀ > 1000 mg/L
	Green alga *1	Acute (72 hr)	EC ₅₀ = 1.5 mg/L
Propyrisulfuron SC (1.7%)	Carp	Acute (96 hr)	LC ₅₀ > 1000 mg/L
	<i>Daphnia magna</i>	Acute (48 hr)	EC ₅₀ > 1000 mg/L
	Green alga *1	Acute (72 hr)	EC ₅₀ = 0.90 mg/L

*1 *Pseudokirchneriella subcapitata*

48時間EC₅₀値は>1,000 mg/L、淡水緑藻72時間EC₅₀値は0.90 mg/Lであった。

(2) 鳥類に対する影響

プロピリスルフロン原体のコリンウズラにおける強制経口投与での急性LD₅₀値は>2,250 mg/kgであった。

以上より、プロピリスルフロンは哺乳動物に対して急性、慢性のいずれにおいても低毒性であり、長期にわたって曝露したとしても発癌性・催奇形性及び繁殖性など次世代への悪影響はなく、環境中での挙動、非標的生物に対する影響評価に基づいて安全な使用が可能であると考えられる。

おわりに

日本では、年々、農業就業人口が減少の一途をたどっており、総務省の統計によれば、1985年に6,363千人いた農業従事者が2008年には2,986千人にまで減少している。さらに、農業従事者の高齢化も大きな問題であり、2008年には全体に占める65歳以上の農業従事者の割合が60%を超えた。水稲栽培場面において、今後一層の農業生産の効率化、省力化が求められることは間違いない。一方、FAO（Food and Agricultural Organization）の統計によれば、2009年の世界の水稲栽培面積は158百万haであり、そのうちの89%がアジア地域に集中している。これらの多くの地域では、米の生産が食糧安全保障問題と直結しており、安定的かつ効率的な生産が求められている。上記で報告してきたように、プロピリスルフロンは水稲用除草剤として優れた特性を有しており、本剤が日本、さらには世界の水稲栽培に貢献する有効な資材となるものと確信している。

謝辞

プロピリスルフロンの国内開発に当たり、その実用性を評価いただいた財団法人日本植物調節剤研究協会、各道府県、独立行政法人、大学等の試験研究機関の方々に深く感謝する。

引用文献

- 1) G. Levitt, H. L. Ploeg, R. C. Weigel and D. J. Fitzgerald, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 416 (1981).
- 2) G. Levitt, "Pesticide Chemistry, Human Welfare and Environment", ed. By J. Miyamoto and P. C. Kearney, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford (1983), p.243.
- 3) G. Levitt (E. I. du Pont de Nemours and Co.), U.S. US 4169719 (1979).
- 4) G. Levitt (E. I. du Pont de Nemours and Co.), Eur. Pat. Apl. EP 13480 (1980).
- 5) Y. Ishida, K. Ohta, S. Itoh, T. Nakahama, H. Miki and H. Yoshikawa, *J. Pestic. Sci.*, **18**, 175 (1993).
- 6) K. Ohta, S. Itoh, J. Yamada, K. Masumoto, H. Yoshikawa and Y. Ishida, *J. Pestic. Sci.*, **18**, 183 (1993).
- 7) K. Ohta, Y. Kandou, H. Yoshikawa and Y. Ishida, *J. Pestic. Sci.*, **19**, 137 (1994).
- 8) Y. Ishida, K. Ohta, T. Nakahama, S. Itoh, H. Miki, J. Yamada, Y. Kandou, K. Masumoto, T. Kamikado and H. Yoshikawa (Takeda Chem. Ind. Ltd.), *Abstr. 7th Int. Congr. Pestic. Chem. (ICPC), Hamburg*, 01A-46 (1990).
- 9) S. Itoh, K. Ohta, T. Yamawaki and Y. Ishida, *J. Pestic. Sci.*, **26**, 162 (2001).
- 10) K. Itoh, *J. Pest. Sci.*, **25**, 281 (2000) (in Japanese).
- 11) P.J. Tranel and T.R. Wright, *Weed Science*, **50**, 700 (2002).
- 12) Y. Tanaka, *Pest. Biochem. Physiol.*, **77**, 147 (2003).
- 13) A. Uchino, *J. Pestic. Sci.*, **28**, 479 (2003) (in Japanese).
- 14) H. Ikeda, S. Yamato, Y. Kajiwara, T. Nishiyama, T. Tabuchi and Y. Tanaka, *Weed Biol. Manag.*, **11**, 167 (2011).

PROFILE



池田 源
Hajime IKEDA

住友化学株式会社
健康・農業関連事業研究所
主席研究員



味方 和樹
Kazuki MIKATA

住友化学株式会社
生物環境科学研究所
主席研究員
博士（学術）



伊藤 滋之
Shigeyuki ITO

住友化学株式会社
健康・農業関連事業研究所
主席研究員



延藤 真理子
Mariko ENDO

住友化学株式会社
生物環境科学研究所
主任研究員



岡田 由紀夫
Yukio OKADA

住友化学株式会社
健康・農業関連事業研究所
主席研究員



河本 一郎
Ichiro KOMOTO

住友化学株式会社
有機合成研究所
主席研究員
博士（薬学）

プラスチックCAE技術の活用 — 衝撃解析を中心に —

住友化学株式会社

樹脂開発センター

筒 瀨 雅 明
廣 田 知 生
丹 羽 康 仁
島 崎 泰

Application of Plastics CAE: Focusing on Impact Analysis

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Plastics Technical Center

Masaaki TSUTSUBUCHI
Tomoo HIROTA
Yasuhito NIWA
Tai SHIMASAKI

To review recent topics on impact analysis in the field of plastics, this report outlines the application trends and analysis techniques followed by an explanation of the characteristic physical properties of resins which may be the key points for their practical application. First we introduce how we predict yield stress under a wide range of temperatures and strain rates. Second, for the elastic-plastic model, we explain that it may be appropriate to consider dependence of yield stress on stress state and volume increase due to craze generation. Finally, we show how fracture behavior depends on temperature and strain rate.

はじめに

CAE (Computer Aided Engineering) は製品の設計・開発において幅広くコンピュータを活用するという概念¹⁾として、1980年までにDr. Jason R. Lemonによって提唱されたといわれている。その後、コンピュータの進歩と合わせて広く普及した。

各種製造業における共通の課題には、製品の開発期間の短縮、開発・製造コストの低減、製品の品質、性能の向上、環境問題や安全問題への対応がある。CAEはこれらの課題を達成するための基本エンジニアリング技術の一つとして用いられている²⁾。プラスチック分野でもCAEは金型設計、製品設計等に幅広く活用されている。プラスチック分野でのCAEを特に、プラスチックCAEと呼んでいる。

当社はCAEという言葉が現れたばかりの1981年からCAE技術を活用し、プラスチック構造体の性能検討と成形加工性検討の両面で検討を進めてきた³⁾⁻⁶⁾。前者については、当初、プラスチック構造体の変形特性、振動・音響特性等の検討を行っていたが、その後、衝撃特性の検討に幅を広げ現在に至っている。一方、後者については、射出成形分野およびその周辺分野^{7), 8)}

を中心に検討してきたが、現在では押出成形分野の検討も行っている⁹⁾。

振動・音響解析については恒温恒湿槽付き加振機や半無響室 (Fig. 1 (a)) を用いた実験も行っている。また、衝撃解析に関しては高速引張試験機で高速条件での引張特性を測定するとともに大型衝撃試験機 (Fig. 1 (b)) を用いた実用試験によるCAE解析結果の検証も行っている。

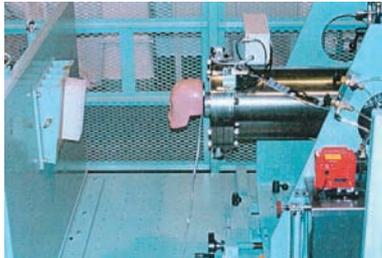
2000年頃までにCAO (Computer Aided Optimization) が進歩し実用化が進んでいった際に、CAOをプラスチックCAEに適用するための検討を行い、有用性を示してきた²⁾。CAOはコンピュータを利用した設計の自動化、最適化、統合化技術であり、プラスチック製品開発期間の大幅な短縮、効率化、さらに品質・性能の向上に有用である。

従来のプラスチックCAEは材料物性を入力して、プラスチック製品の性能や成形性に関する結果を得るという形であったが、最近ではポリマー構造や樹脂組成をもとに材料物性を求める検討も進めている¹⁰⁾。当社では前者を製品設計CAE、後者を高分子材料設計CAEと呼んでいる (Fig. 2)。

本稿においては、樹脂分野での衝撃解析に関し、活

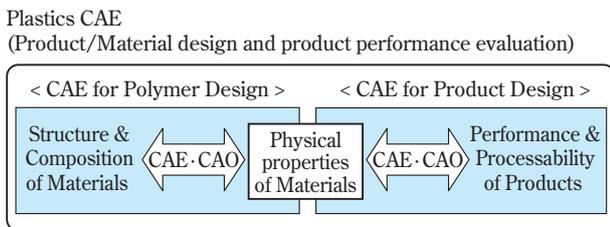


(a) Semi-anechoic chamber



(b) Impact testing machine

Fig. 1 Experimental facilities for Plastics CAE



* CAE: Computer Aided Engineering
CAO: Computer Aided Optimization

Fig. 2 Plastics CAE system

用動向、解析技術を概観した後、衝撃解析を活用する上で著者らがキーポイントと考えている材料物性の特徴について説明する。また、当社での活用状況についても簡単に触れる。

衝撃解析について

1. 樹脂分野での衝撃解析の活用動向

衝撃解析とは衝撃的な負荷がかかる現象のシミュレーションであり、自動車、船舶、飛行機等の衝突性能の予測などに用いられてきた。樹脂分野では、自動車用樹脂部品の衝突性能や、携帯電話等のモバイル機器が落下した際の耐衝撃性、ゴルフ用クラブやテニスラケット等のスポーツ器具の衝突特性等を検討した例が見られる。

衝撃解析が適用されている自動車用樹脂部品の例としては、ドアトリム、ドア周辺の支柱に取り付けられるピラーガーニッシュ、運転席前面のインストゥメントパネルなどの内装部品やバンパーカバーなどの外装部品がある。

これらの部品については、大きな強度を有する必要がない一方で、乗員保護や歩行者保護の観点から、衝突時の人体の損傷を防止する緩衝性能が求められることが多い。このような要求に対し樹脂部品では、リブ構造やボス構造等で形状剛性を調整することにより、緩衝性能を満たすことがある。その際、衝撃解析を活用することにより、部品の設計を効率化している^{11)~16)}。

また、インストゥメントパネルについてはエアコンやカーオーディオなどを組み合わせた状態での性能を予測する必要があるため、このような状態での衝撃解析の検討も行われている¹⁷⁾。

樹脂材料においては変形速度によって降伏応力等の材料物性が大きく変化するため、応力と歪みの関係に歪み速度依存性を考慮した材料モデルが用いられている^{18), 19)}。また、破壊後の変形挙動がエネルギー吸収機構に大きく影響する場合もあるため、部品によっては、破壊モデルを組み込んだ解析も行われている^{20)~23)}。さらに、歩行者保護を想定した衝撃解析等においては、衝突後に樹脂部品が形状を復元する際の反発力を精度よく再現する必要があるため、変形量ごとの復元性の変化を、復元時の弾性率の変化としてモデル化している例もある^{24), 25)}。

また自動車部品では、エアバッグを格納する樹脂製エアバッグカバーの展開挙動を衝撃解析で検討した事例も見られる。この事例では材料物性の温度(-40℃~90℃)や歪み速度への依存性を考慮し、破壊判定に破断歪みを用いた解析が行われている²⁶⁾。

モバイル機器の落下解析では、実験では把握できない極めて短い時間の現象を評価することを目的とした検討が行われている。材料物性の歪み速度依存性や破壊条件を考慮しなくても、衝突直後に筐体や基板にかかる衝撃荷重や歪み等を精度高く評価できている^{27)~29)}。

スポーツ器具の衝突解析では、ボールとの衝突挙動に注目した検討が行われている。スポーツ器具の材料モデルには単純な線形弾性体を使用されているケース³⁰⁾が見られるが、ボールの材料モデルには反発挙動を精度よく解析できるモデルが使われる。例えば中実構造のゴルフボール用の材料モデルには粘弾性挙動を考慮³¹⁾した超弾性体モデル^{32), 33)}が、中空構造のテニスボール用の材料モデルにはボール内の空気の状態方程式を考慮したモデル³⁴⁾等が用いられている。

2. 解析技術の概観

著者らは衝撃解析を行うにあたり市販ソフトであるLS-DYNA®を主に活用している。LS-DYNA®は1976年にアメリカのローレンスリバモア国立研究所で開発されたDYNA3Dをベースに開発された製品であり1987年に販売が開始された。

外力などが負荷された際に構造物に発生する変形や

歪み、応力を評価する解析を構造解析といい、構造解析のうち衝撃的な荷重を受ける現象の解析を衝撃解析と呼ぶ。構造解析の支配方程式は、力の釣合いの式(加速度を考慮する場合には運動方程式)、歪みの連続性を表す適合条件式および応力と歪みの関係を表す構成方程式であり、いずれも時間や空間座標に関する微分方程式である。

構造解析では、連続的な時間や空間を分割(離散化)することで、微分方程式を計算機で取り扱える代数方程式に変換し、得られた多元連立方程式を数値計算する。微分方程式の空間に関する離散化方法には主に有限要素法が用いられており、時間に関する離散化方法には差分法が用いられている。

(1) 陰解法と陽解法

時間の離散化方法は、陰解法と陽解法の二種類に分類できる。求めようとする時刻の変数(変形量、歪み、応力等)は、後者では直前の時刻の変数を用いて計算できるが、前者では求めようとする時刻の変数と直前の時刻の変数が記述された連立方程式を解く必要がある。支配方程式を離散化した連立方程式の連立数は膨大な数となることが多いため、一般に各時刻での計算については、連立方程式の数値計算が不要な陽解法の方が遥かに高速である。衝撃解析では考慮すべき時間が短いため陽解法がよく活用されている。

一方、陽解法では、数値的に安定な解を得る為の条件を満たす必要がある。この条件(必要条件)をCourant条件という。次元空間におけるCourant条件を(1)式に示す。

$$C = \frac{u \cdot \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (1)$$

ここで、 C はCourant数、 u は音速、 Δt は時間の刻み幅、 Δx は空間の刻み幅を表す。

一方、音速 u は密度 ρ 、縦弾性係数 E を用いて $u = \sqrt{E/\rho}$ であるため、(1)式は(2)式のように変形できる。

$$\Delta t \leq \Delta x \sqrt{\rho/E} \quad (2)$$

ポリプロピレンを想定し $E = 1.5\text{GPa}$ 、 $\rho = 900\text{kg/m}^3$ とし、 $\Delta x = 0.001\text{m}$ とすると、 $\Delta t \leq 0.77$ マイクロ秒となり Δt は非常に小さい値であることがわかる。衝撃波の影響が小さいケースでは計算上の密度を大きくして時間の刻み幅を大きくする手法が用いられる(マスケーリング)。しかしながら、破壊現象の計算においては衝撃波の影響が大きいケースが多いと考えられるためマスケーリングの適用は慎重に行う必要がある。

これに対して、陰解法ではCourant条件に束縛されないため、時間の刻み幅をある程度大きくできる。大規

模並列計算が普及すれば衝撃解析においても陰解法を用いるほうが計算時間の観点で有利になる可能性もあるが、限られたケースでしか陰解法の適用例は見られない³⁵⁾。

LS-DYNA[®]は当初は陽解法専用のソフトであったが、現在は陰解法での計算も行うことができる。

(2) ソリッドモデルとシェルモデル

有限要素法による空間の離散化では、対象形状を単純な形状に分割する。忠実に離散化する場合には六面体や四面体等の立体要素を用いて対象形状をモデル化する。このようなモデルをソリッドモデルと呼ぶ。以下では要素の頂点のような空間の分割に用いる点を離散化点と呼ぶ。

樹脂部品は、板状の形状の組み合わせで構成され、厚みが部品寸法に比べて小さいことが多い。そのため厚み方向の空間の離散化を省略することが多く、三角形や四角形などの平面要素を用いて対象形状をモデル化することが多い。このようなモデルをシェルモデルと呼ぶ。シェルモデルでは厚みをモデル形状ではなく数値で定義するため、離散化点を少なくでき、計算負荷を小さくすることができる。なお、通常、シェルモデルは板状形状の中立面(厚み方向の中央の面)に作成する。

陽解法では、板状の形状にソリッドモデルを用いて厚み方向の空間を離散化すると、要素厚み方向の寸法が小さくなるために(1)式の Δx が小さくなり時間の刻み幅が小さくなることが多い。シェルモデルを用いれば、厚み方向のCourant条件を考慮する必要が無いため、時間の刻み幅の低下を抑制できる。

一方、板状の形状の組み合わせでは表現できないケースや、変形前に中立面に垂直な断面上に存在した点が、変形後には中立面に垂直な断面上から移動するケースではシェルモデルを適用することができず、ソリッドモデルを使用する必要がある。後述する落錘衝撃試験の衝撃解析は後者に該当する。

(3) 流体—構造連成解析

衝撃解析の分野では流体—構造連成(Fluid Structure Interaction: FSI)解析がよく行われている。

連続体力学では、物質を連続的な点(物質点)の集合として取り扱う。構造解析では離散化点に物質点を用いることが多い。このような手法をLagrange法と呼ぶ。Lagrange法では変形とともに離散化点が移動する。一方、流体解析では離散化点を空間中の特定の位置に固定する人が多い。このような手法をEuler法と呼ぶ。

これらに対し、ALE(Arbitrary Lagrangian Eulerian)法は離散化点を物質点か空間中の特定の位置のどちらかに一致させるのではなく任意に設定する手法である。ALE法は、流体と構造体の境界面の変形や流体

表面の変形に合わせて、流体の計算領域を逐次設定するために用いられることがある。

流体—構造連成解析では流体の圧力と構造体の変形の相互作用を考慮する。通常、流体をEuler法あるいはALE法で、構造体をLagrange法で計算し境界でカップリングする。

3. 材料物性の特徴

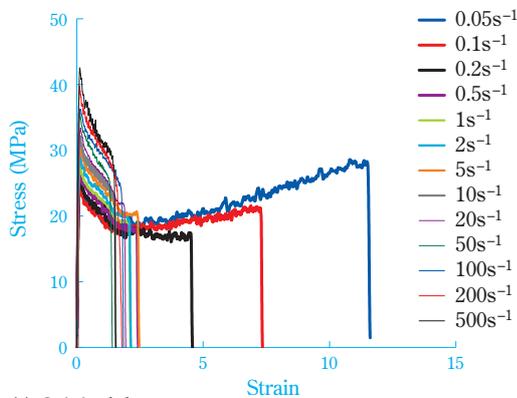
以下で紹介する事例はポリプロピレン系樹脂を対象に検討したものである。なお、本稿で示す測定結果については、特に記述が無い限り応力と歪みは公称値であり、歪み速度は試験機の設定速度から算出した公称値である。

(1) 変形挙動

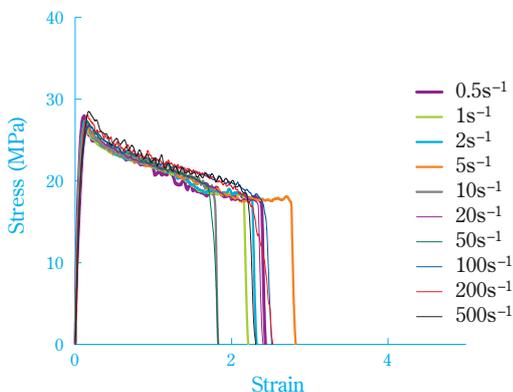
樹脂材料の材料物性は歪み速度により変化するが、引張特性の歪み速度依存性は(3)式によりスケールリング可能であるとされている³⁶⁾。

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)^n, \quad \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)^{-n} \quad (3)$$

ここで σ_1 、 σ_2 は応力、 ϵ_1 、 ϵ_2 は歪み、 $\dot{\epsilon}_1$ 、 $\dot{\epsilon}_2$ は歪み速度、 n は定数を表す。また下付き添え字は測定条件を表す。



(a) Original data



(b) Superposed data by the scaling rule

Fig. 3 Tensile testing results: Relationship between nominal stress and nominal strain

(3) 式が公称応力と公称歪みの関係に対しても成立すると仮定してスケールリングの検討を行った結果をFig. 3に示す。本検討に用いたグレードについては、概ね $0.5s^{-1}$ 以上で、(3)式を用いたスケールリングが可能であった。

また、(4)式³⁷⁾を用いれば、引張試験データを簡便に平滑化できると考えている。

$$\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, \theta) = E_0(\dot{\epsilon}, \theta) \frac{1}{w(\dot{\epsilon}, \theta)} [1 - e^{-w(\dot{\epsilon}, \theta)\epsilon}] e^{h(\dot{\epsilon}, \theta)\epsilon^2} \quad (4)$$

ここで、 σ は応力、 θ は温度、 ϵ は歪み、 $\dot{\epsilon}$ は歪み速度、 E_0 は弾性率、 w は粘弾性係数、 h は歪み硬化係数を表す。

(4)式は真応力と真歪みの関係に対して用いることができる式であるため、Fig. 3に示したような測定データを真歪みに換算して利用する。Fig. 3(a)のデータを真歪みを変化させた場合、温度を変化させた場合ともに、歪みがあまり大きくない領域では、 E_0 、 w 、 h を適切に決めることによって(4)式で表すことができた。

(2) 弾塑性モデル

本来、結晶性樹脂は結晶と非晶が混在しているため非常に複雑な挙動を示す³⁸⁾が、現状ではその挙動をモデル化できる構成式が確定していないことや、計算時間や材料物性測定時間など実用上の問題もあり近似的な表現を行うことが好ましい。そのため、結晶性樹脂材料に対しても金属材料と同様の弾塑性モデルがしばしば用いられてきた。

① 降伏応力の歪み速度・温度依存性

物体に加えた外力を取り除いた際に完全にもとの状態に戻る性質を弾性と呼ぶ。一方、外力を取り除いても永久変形が残る性質を塑性と呼び、塑性変形が生じる応力のことを降伏応力と呼ぶ。

弾塑性モデルは降伏応力以下では弾性、降伏応力を超えると塑性を考慮するモデルである。

著者らは通常、弾性を線形弾性（応力と歪みが比例）として取り扱ってきたが、樹脂材料の材料物性は歪み速度依存性が大きいいため、衝撃解析においては降伏応力の歪み速度依存性を重視してきた。

降伏応力の歪み速度依存性を考慮するにあたって、従来はCowper-Symonds式（(5)式）を用いてきたが測定速度範囲の制限から歪み速度依存性の精度を高めることが難しかった。

$$\sigma_y = \sigma_{0y} [1 + (\dot{\epsilon}/C)^{1/p}] \quad (5)$$

ここで、 σ_y は降伏応力、 σ_{0y} は静的降伏応力、 $\dot{\epsilon}$ は歪み速度、 C 、 p は材料定数を表す。

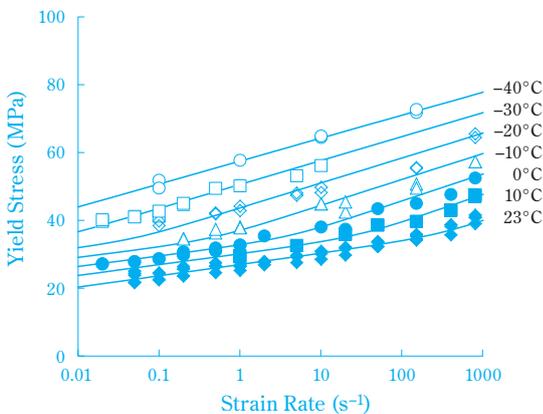
一方、降伏応力を温度と歪み速度の関数として表現できる式としてEyring理論に基づく(6)式がある³⁹⁾。降伏現象は非線形流動のEyring理論を用いて表現できる。非線形流動のEyring理論は応力により流動のポテンシャルエネルギー障壁が非対称となる(活性化する)ため特定方向への流動が起こるといえるものである。この際、流動の上流側のポテンシャルエネルギー障壁が $V_p^* \sigma_y$ だけ高くなり、下流側のポテンシャルエネルギー障壁が $V_p^* \sigma_y$ だけ低くなると考える。(6)式には活性化過程が二つ考慮されており、PC, PMMA, PPなどに対して有効であるとされている。

$$\frac{\sigma_y}{T} = \sum_{p=\alpha,\beta} \frac{R}{V_p^*} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,p}^*} \right) \quad (6)$$

$$\dot{\epsilon}_{0,p}^* = \dot{\epsilon}_{0,p} \exp \left(-\frac{\Delta U_p}{RT} \right)$$

ここで、 σ_y は降伏応力、 $\dot{\epsilon}$ は歪み速度、 $\dot{\epsilon}_{0,p}^*$ は速度定数、 T は温度、 R は気体定数、 V_p^* は活性化体積、 ΔU_p は活性化エネルギーを表す。

各種速度、温度で測定した引張試験結果に対して、(6)式を用いて降伏応力の回帰を行った結果を示す(Fig. 4)。なお、Fig. 4では試験中の引張速度の変化を考慮して歪み速度を算出した。(6)式を用いることにより幅広い温度条件、歪み速度条件で降伏応力を予測することができた。



Plots: Experimental data
Curves: Eq.6

Fig. 4 Dependence of yield nominal stress on temperature and nominal strain rate

② 降伏条件

金属材料を中心に適用例が多いvon Misesの降伏条件は、金属材料の降伏応力が静水圧に殆ど依存しないことを利用して、(7)式のように定義されている(偏差応力の第二不変量が降伏応力を超えると降伏)。von Misesの降伏条件は、物理的には単位体積あたりのせん断歪みエネルギーが限界を越える応力を指しており、静

水圧のみが作用している状態では物質は降伏しないと考えられている。

$$\frac{1}{2} \{ (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \} \geq \sigma_y^2 \quad (7)$$

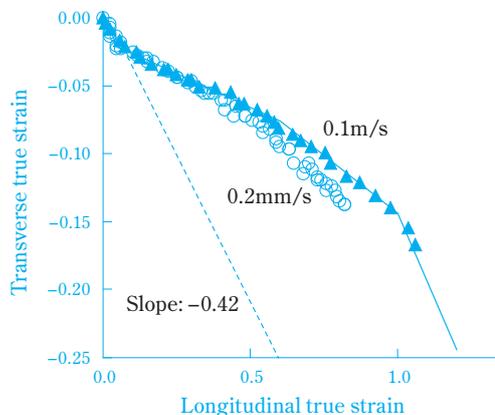
ここで σ_y は降伏応力、 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} は法線応力の各成分、 τ_{xy} 、 τ_{yz} 、 τ_{zx} はせん断応力の各成分を表す。

しかしながら、樹脂材料は一軸・二軸の引張・圧縮およびせん断などの応力状態の違いで降伏条件が異なる「静水圧依存性」⁴⁰⁾を有するため、静水圧に依存しないvon Misesの降伏条件を用いたのでは解析精度が十分ではない場合がある。

そこで最近では、弾塑性モデルをベースにしながらも、樹脂材料の複雑な特性をできるだけ正確に表現できるように、一軸・二軸の引張・圧縮およびせん断などの各応力状態を考慮した複雑な降伏曲面を定義できる材料モデル²⁵⁾が注目されている。この材料モデルでは、降伏点以降で発生するクレイズに含まれるボイドの効果を考慮できる。ボイドが発生すると体積が増加するとともに応力が低下する。前者を塑性ポアソン比、後者をダメージ関数として、塑性歪みの関数として定義できる。

③ 塑性ポアソン比およびダメージ関数

塑性変形中のポアソン比を調べるため、引張試験中の引張方向の真歪み(縦歪み: ϵ_L)と引張方向に垂直な方向の真歪み(横歪み: ϵ_T)の関係を画像解析で測定した(Fig. 5)。大変形域に定義を拡大したポアソン比($-d\epsilon_T/d\epsilon_L$, Fig. 5における傾きに負号を乗じた値)は塑性域に入った直後と思われる領域で著しく小さくなった。これは、デジタル画像相関法(Digital Image Correlation Method; DICM)での測定事例⁴¹⁾と同様の挙動であったが、Fig. 5では歪みが大きくなるに従って、ポアソン比が上昇する傾向が見られた。また文献⁴²⁾と



Parallel part length of the specimen: 57mm

Fig. 5 Relationship between transverse true strain and longitudinal true strain

同様、塑性ポアソン比の歪み速度依存性は小さいことが示唆された。

塑性域でポアソン比が小さくなる現象は、クレイズが発生しつつ変形が進行したため、試験片の体積が増加した（すなわち幅があまり減らなかった）ことによって生じたものと考えられる⁴³⁾。

塑性ポアソン比は、引張試験における、塑性歪み速度の引張方向に垂直な方向の成分 ($\dot{\epsilon}_{pT}$) と引張方向の成分 ($\dot{\epsilon}_{pL}$) の比に負号を乗じた値 ($-\dot{\epsilon}_{pT}/\dot{\epsilon}_{pL}$) として定義されるが、ここでは上記の塑性域でのポアソン比との差は小さいと考えた。

従来の弾塑性モデルでは、塑性変形時は体積不変を仮定して、塑性ポアソン比を0.5とすることが多かったが、樹脂材料は塑性ポアソン比が小さいという特徴を考慮した方がよいものと考えられる。

ダメージ関数については、物体の変形中に増加した体積は、変形中に発生したボイドの体積に相当すると仮定して、以下のように推定した。Fig. 6において、直方体の上下方向に引張力 F を加えた際に、引張方向に垂直な面の見かけの面積が S になったとする。見かけの面積 S はボイドの面積 S_v を含むため、ボイドの発生を考慮した応力 σ_d と材料自体に負荷される応力 σ_p の関係は(8)式となる。

$$F = \sigma_d \times S = \sigma_p \times (S - S_v) \quad (8)$$

材料自体の面積と見かけの面積の比が両者の体積の比と等しいことを考慮すると、材料自体の体積は変化しないため、ダメージ関数 d は体積増分 ΔV と初期の体積 V_0 を用いて、(9)式⁴⁴⁾で算出できる。

$$d = 1 - \sigma_d / \sigma_p = 1 - (S - S_v) / S = 1 - 1 / (1 + \Delta V / V_0) \quad (9)$$

さらに、塑性ポアソン比に基づく見掛けの体積変化からダメージ関数の値を推定することにより、ダメージ関数の値と塑性歪みの関係を得ることができる。

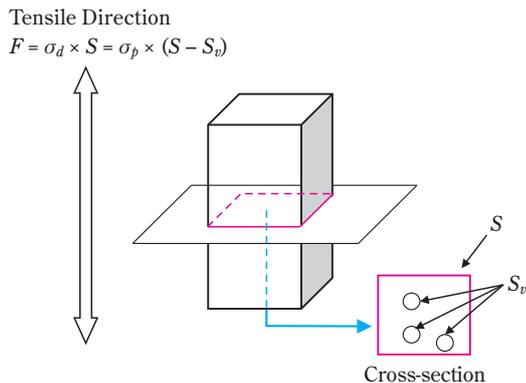


Fig. 6 Stress of damaged material

(3) 破壊挙動

ポリプロピレン系樹脂を用いた引張試験では、公称の破断歪みと歪み速度の関係は概ね多直線近似できた (Fig. 7)。そこで、各直線部分を高速側から順に領域A～領域Dとし破壊時の変形状態を調べたところ、引張試験中に試験片の一部がくびれる現象（ネッキング）と関連付けて分類することができた (Table 1)。

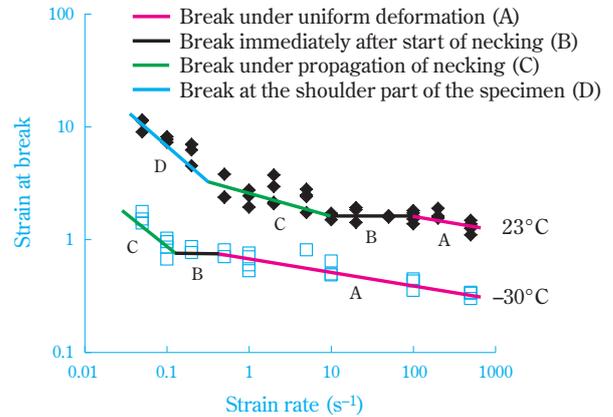


Fig. 7 Relationship between nominal strain at break and nominal strain rate

Table 1 Break behavior of the specimen at tensile testing

Region	Break behavior	Temperature	Nominal strain rate
A	Break under uniform deformation	Low	High
B	Break immediately after start of necking	↓	↓
C	Break under propagation of necking		
D	Break at the shoulder part of the specimen	High	Low

ネッキング発生前（領域A）に破壊した試験に関しては、各温度とも両対数グラフ上でほぼ同じ傾きであったため、実験結果の低温側のデータを高速側に、高温側のデータを低速側に移動して-10°Cで測定したデータに重ねて整理した (Fig. 8)。

ポリエチレンの破壊特性についての時間-温度換算因子 (a_T) がWLF式 ((10)式) に従うことが示されている⁴⁵⁾。本系でも時間-温度換算則を用いることができる可能性があるものと考えている。

$$\log a_T = \frac{C_1 (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (10)$$

ここで、 T は温度、 T_{ref} は参照温度、 C_1 、 C_2 は定数を表す。

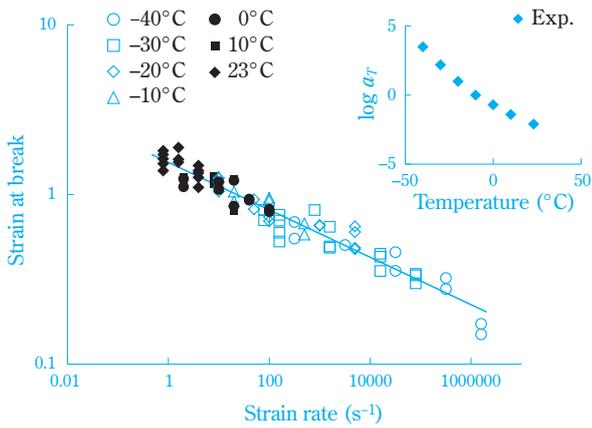


Fig. 8 Results of time-temperature superposition in region A

23°Cで比較すると、降伏点の公称歪みは0.2程度であったが、ネッキング発生前破壊時の公称歪みは1以上 (Fig. 7) であり、降伏点とネッキング開始点は大幅に異なっていた。また降伏点からネッキング開始点までの間、平行部幅は殆ど変化しておらず、サンプルの白化の様子からもクレイズが生成したものと考えられる。延性破壊においてクレイズは重要な役割を果たしていると思われる。

著者らは、上記の検討結果に基づき、降伏後、ネッキング発生前に破壊する速度・温度条件で破断塑性歪みと歪み速度の関係を求めて衝撃解析時の破壊挙動予測に用いることが多い。更に高い精度で破壊挙動を予測するためには、画像解析等を併用することが好ましいと考えている。

一方、志澤らはクレイズ依存性弾粘塑性構成式を用いて破壊予測を行っている⁴⁶⁾。クレイズについては、塑性歪みの増加と共に増加し、低歪み速度ほど進展速度が大きく、分子鎖配向領域では成長が停止するものとしてモデル化されている。本手法を用いることで、せん断帯 (線状に歪みが局所化した領域) 上のクレイズ集中領域が、くびれの伝播に伴ってクレイズ密度の上昇と共に引張方向へ伝播していく現象を再現し、くびれの進行端部におけるせん断帯方向への破断を予測できることが報告されている。

4. 当社での衝撃解析事例

1990年代初頭より行ってきた衝撃解析の適用検討について概略を述べる。自動車部品や家電部品などには耐衝撃性能が求められていることが多い。特に自動車部品については乗員を保護するためのエネルギー吸収性能が各国の法規で定められている。エネルギー吸収性能は部品形状と材料物性の双方によって決まるため、プラスチックCAE技術を活用して両者を加味した部品性能を予測できることが好ましい。

(1) 構造体の衝撃解析

当社での衝撃解析の適用検討は、当初自動車部品への適用を念頭に行ってきた。1990年代半ばごろまでは、部品が破壊しない範囲での検討を行った。その後、エネルギー吸収リブ構造に対して破壊を考慮できる手法を用いた。当時はコンピュータの性能が低かったこともあり、破断塑性歪みを定数として取り扱ったが、実用レベルでの精度を得ることができた (Fig. 9)。

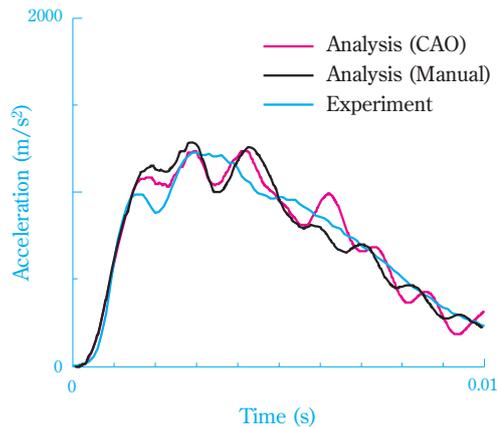
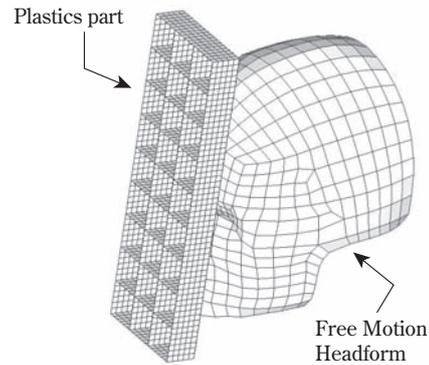


Fig. 9 Example of simulation of impact test for rib box parts

この破断塑性歪みについては、所定の評価サンプルを用いた衝突試験結果と、破断塑性歪みをパラメータとして仮決めした衝突試験の再現解析結果とを比較し、両者の変形挙動が一致するように決定した。この操作については、CAO技術を適用することで、自動的に行うことができる。具体的には、設計変数は衝撃解析に用いる破断塑性歪みとし、評価関数は、試験結果と解析結果の加速度-時間曲線の同一時間での加速度差の二乗の時間平均値とし、評価関数が最小となる設計変数を求める最適化を行った。なお、最適化アルゴリズムには近似手法であるResponse Surface Methodと勾配法ベースのModified Method of Feasible Directionsの組み合わせを用いた⁴⁷⁾。

CAO技術については、品質工学的手法の適用検討も

実施しており、衝突体の衝突位置のバラツキを考慮した衝撃吸収性能の最適化検討⁴⁸⁾を行った。

また、射出発泡成形品やガラス長繊維強化ポリプロピレンを用いた射出成形品についても衝撃解析方法の検討を行い、衝突試験での発生荷重について概ね実験を反映する結果を得た。

(2) 流体—構造連成衝撃解析

流体—構造連成解析については、液体入り容器（ボトルやスタンディングパウチ等）の落下試験、エアバッグカバーの（仮想）展開試験の衝撃解析を行った。

詰め替え用の洗剤等の容器として使用されているスタンディングパウチは、側面部分は二枚のフィルム貼り合せて作成し、底面部分は側面部分に一枚のフィルムを貼り合わせる構成となっている。加熱融着（ヒートシール）法を用いて貼り合わせる際のヒートシール強度が不十分な場合、落下時にヒートシール部が剥離することがある。

ヒートシール強度が不十分な場合のヒートシール強度に相当する接着強度を用いてスタンディングパウチの落下試験の衝撃解析を行ったところ、実験と同様、ヒートシール部が剥離する結果となった（Fig. 10）。

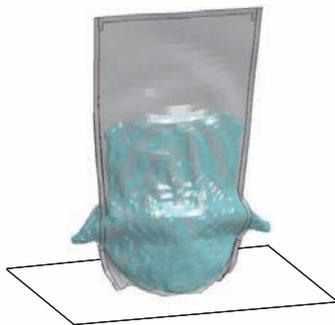
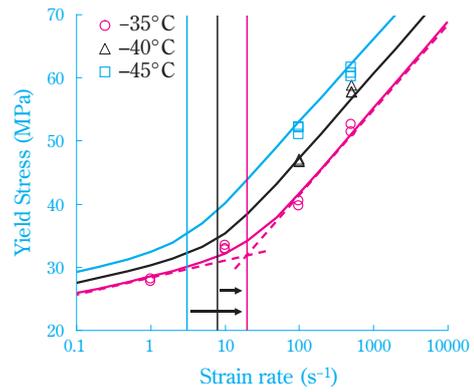


Fig. 10 Example of drop impact analysis for the standing-pouch

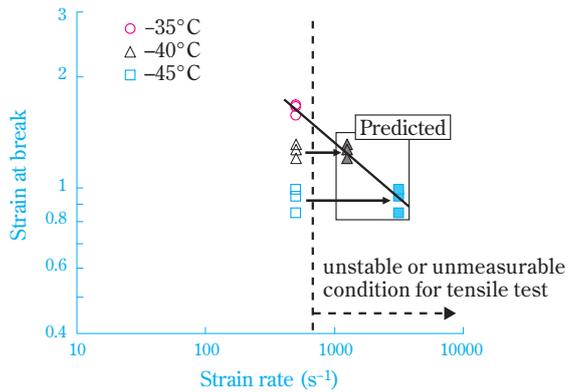
エアバッグを収納する部品であるエアバッグカバーにはティアラインと呼ばれる溝状の薄肉部分があり、エアバッグ展開時にはティアラインが破断しカバーの扉部が開く。エアバッグカバーは低温においても展開時に扉部が飛散しない性能であることが好ましいため、低温での（仮想）展開試験の衝撃解析を試みた。

低温伸びが大きい材料では領域A（Table 1）の低速側端部が高速引張試験機の測定速度上限値に近づき領域Aでの歪み速度依存性を得ることが難しい。

降伏応力のフィッティングに用いた(6)式は二項から成り立っているため、降伏応力の歪み速度依存性を表す曲線に屈曲点が存在する（Fig. 11 (a)）。この屈曲点は温度とともに左右に移動するため、左右の移動量



(a) Dependence of nominal yield stress on nominal strain rate



(b) Dependence of nominal strain at break on nominal strain rate

Fig. 11 Determination of failure characteristics

の時間—温度換算因子が破断特性の時間—温度換算因子と一致すると仮定し、複数温度での測定値を用いて公称の破断歪みの歪み速度依存性を推定した（Fig. 11 (b)）。

低温性能に差がある二種類の材料について、上述した破断歪みの歪み速度依存性データを公称歪みから真歪み相当の値に簡易的に換算して、エアバッグカバーの（仮想）展開試験の衝撃解析に適用した。当社所有のテスト型形状にて、試験温度を-35°Cとして衝撃解析を行ったところ、低温性能に劣る材料のみ、エアバッグカバーの扉部が飛散した（Fig. 12）。

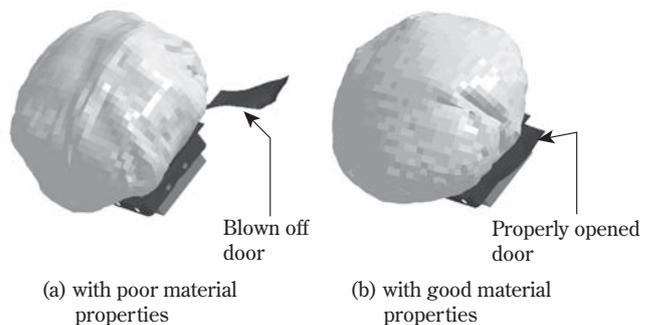


Fig. 12 Airbag cover deployment test analysis result

(3) 弾塑性モデル精度向上の効果

弾塑性モデルを用いてFig 13に示す落錘衝撃試験の衝撃解析を行った。

材料モデルには、降伏応力の静水圧依存性、塑性ポアソン比およびダメージ関数を考慮した材料モデル (Model A) と、von Misesの降伏条件を用い、降伏以降の塑性ポアソン比は0.5とし、ダメージ関数を考慮しない従来型の材料モデル (Model B) を用いた。衝撃解析に用いる応力-歪み曲線は、両材料モデルとも高速引張試験の解析結果が実験結果に破断しない範囲で一致するように決定した。有限要素モデルには二次元軸対称モデル (ソリッドモデルの一種) を用いた。

落錘衝撃試験の衝撃解析結果をFig. 14に示す。従来型のModel Bを用いた場合に比べModel Aを用いた場合には実験データの予測精度が上がっていることがわかる。

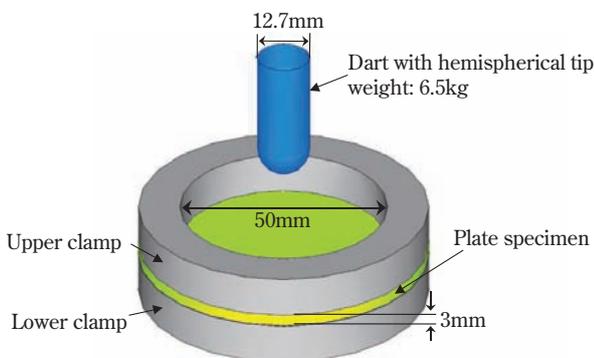


Fig. 13 Schematic diagram of CAE analysis model for the falling weight impact test

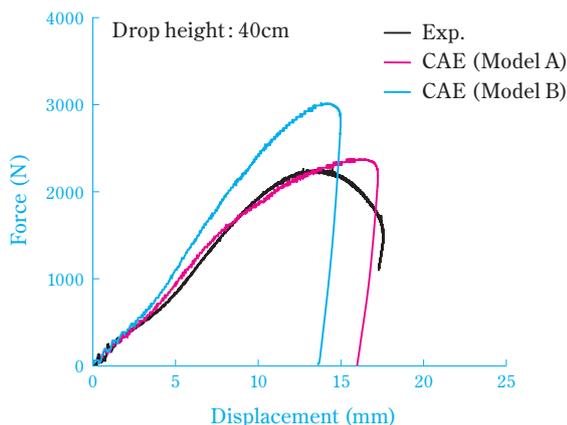


Fig. 14 Comparison of experimental result and CAE predictions for the falling weight impact test

5. 今後の展望

降伏点以降の挙動はゴム弾性を仮定すると説明できるという報告⁴⁹⁾や、ゴムの一軸変形挙動と (伸長) 結晶化・融解挙動の関係を論じた報告⁵⁰⁾もあり、樹脂分

野の衝撃解析にあたっては塑性変形中のゴム弾性挙動や結晶形態の変化なども考慮することが好ましいと思われる。また、ポリマーには伸ばされるとエントロピーが減少するために発熱するという特徴 (Gough-Joule効果)⁵¹⁾があることに加え、塑性変形による発熱もあり、今後更に現実的な衝撃解析を行うためには温度変化を加味することが欠かせないものと思われる。

一方、昨今、マルチスケールシミュレーションが注目されている。結晶性樹脂には結晶と非晶が混在しているため、混在系の構造や変形をマクロスケールの構造解析に反映させるための手法が検討されており^{52), 53)}、実用化が期待されている。

また、数値計算手法については、亀裂進展を精度高く検討できる拡張有限要素法 (XFEM)⁵⁴⁾、メッシュを用いないが故に大変形現象の計算に向いている粒子法⁵⁵⁾が注目されており、プラスチックCAEへの活用が期待されている。

おわりに

コンピュータの性能が急速に向上し、計算できる規模が拡大した結果、部品形状を詳細に入力することは比較的容易になった。計算時間的な側面も考慮し簡略化していた材料モデルについても、少しずつではあるが詳細なモデルが使われようとしている。当社でも将来的には製品設計CAEと高分子材料設計CAEを融合したいと考えている。

引用文献

- 1) J. R. Lemon, S. K. Tolani and A. L. Klosterman, *CAD-Fachgespräch*, **1980**, 161 (1980).
- 2) 東川 芳晃, 広田 知生, 永岡 真一, 住友化学, **2004-II**, 15 (2004).
- 3) 梶井 捷平, 東川 芳晃, 左海 登志雄, 菊地 利注, 白井 信裕, 住友化学, **1984-II**, 70 (1984).
- 4) 長田 誠, 菊地 利注, 中村 之人, 東川 芳晃, 原 孚尚, 住友化学, **1992-II**, 68 (1992).
- 5) 東川 芳晃, 東 賢一, 筒淵 雅明, 榎木 毅, 下條 盛康, 住友化学, **1995-I**, 75 (1995).
- 6) 永野 聡, 山内 宏泰, 平川 学, 住友化学, **2001-II**, 13 (2001).
- 7) M. Tsutsubuchi, T. Kitayama, Y. Togawa, T. Nishio and, H. Kutschera, *Intern. Polym. Process.*, **15** (3), 313 (2000).
- 8) 永岡 真一, 筒淵 雅明, 東川 芳晃, 成形加工シンポジウム'98, **1998**, 39.
- 9) 森川 誠, 梶谷 泰士, 城本 征治, 住友化学, **2009-I**, 4 (2009).

- 10) 宮崎 洋介, 成形加工, **22**(10), 531 (2010).
- 11) M. Walter, H. Chladek and A. Huß, *4th European LS-DYNA Users Conference*, **2003**, G-1-15.
- 12) I. Lupea, J. Comier and S. Shah, *8th International LS-DYNA Users Conference*, **2004**, 5-57.
- 13) T. Yeo and J. Park, *2003 ABAQUS Users' Conference*, **2003**.
- 14) T. Goel and N. Stander, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, **198**, 2137 (2009).
- 15) M. Keranen, S. Krishnaraj, K. Kulkarni, L. Lu, R. Thyagarajan and V. Ganesan, *SAE Technical Paper*, 2005-01-1221 (2005).
- 16) C. J. Ribeiro, J.C. Viana, F.Vilaça and J. Azenha, *Plastics, Rubber and Composites*, **35**, 253 (2006).
- 17) A. Malladi, Saifuddin and G. Gadekar, *SAE Technical Paper*, 2011-26-0014 (2011).
- 18) 安野 富之, 市村 悦男, 谷口 隆一, 田中 新也, 吉田 眞素夫, 自動車技術会学術講演会前刷集, **No.99-98**, 9 (1998).
- 19) 近藤 高廣, 安木 剛, 自動車技術会学術講演会前刷集, **No.31-99**, 13 (1999).
- 20) 金井 大, 下 克巳, 竹内 一裕, 河野 克巧, 菅沼 浩, 日本機械学会関東支部ブロック合同講演会講演論文集, **2006**, 217.
- 21) 前 博行, 日本機械学会機械材料・材料加工部門 ニュースレター, **32**, 15 (2006).
- 22) J. M. Lorenzo, *SAE Technical Paper*, 1999-01-0433 (1999).
- 23) K. Lee, T. Yeo, S. Park, H. A. Gese and H. Dell, *SAE Technical Paper*, 2008-01-1116 (2008).
- 24) P.A. Du Bois, M. Koesesters, T. Frank and S. Kolling, *3. LS-DYNA Anwenderforum*, **2004**, C-I-1.
- 25) P.A. Du Bois, S. Kolling, M. Koesters and T. Frank, *International Journal of Impact Engineering*, **32**, 725 (2006).
- 26) M. C. H. Lee and G. E. Novak, *SAE Technical Paper*, 2006-01-1187 (2006).
- 27) 伊藤 順子, 李 欣増, 高田 志郎, 宮崎 政行, 西村 浩之, 宮下 達哉, 計算力学講演会講演論文集, **2000**, 525.
- 28) D. Yu, J. B. Kwak, S. Park and J. Lee, *Microelectronics Reliability*, **50**, 1028 (2010).
- 29) K. H. Low, A. Yang, K.H. Hoon, X. Zhang, J. K. T. Lim and K. L. Lim, *Advances in Engineering Software*, **32**, 683 (2001).
- 30) T. Allen, J. Hart, J. Spurr, S. Haake and S. Goodwill, *Procedia Engineering*, **2**, 3275 (2010).
- 31) A. W. Pugh, R. Hamilton, D. H. Nash and S. R. Otto, *Procedia Engineering*, **2**, 3231 (2010).
- 32) 田中 克昌, 寺西 幸弘, 宇治橋 貞幸, 日本機械学会 論文集C編, **76**(772), 3343 (2010).
- 33) W. Petersen and J. McPhee, *Sports Eng.*, **12**(2), 77 (2010).
- 34) 神田 芳文, 日本機械学会論文集C編, **65**(638), 3890 (1999).
- 35) 秋葉 博, 柴田 良教, シミュレーション, **25**(4), 34 (2006).
- 36) 松岡 峻朗, 「高分子の緩和現象 理論、実験とコンピュータでみる工学的性質の基礎」, 第1刷, 市原 祥次訳, 講談社サイエンティフィク (1995), p. 172.
- 37) W. Michaeli, M. Glißmann, *Polymer Testing*, **20**(5), 591.
- 38) 富田 佳宏, 材料, **57**(3), 209 (2008) .
- 39) E.T.J. Klompen, L.E. Govaert, *Mech. Time-depend. Mater.*, **3**, 49 (1999).
- 40) 佐野村 幸夫, 材料, **50**(9), 968 (2001).
- 41) F. Grytten, H. Daiyan, M. Polanco-Loria and S. Dumoulin, *Polymer Testing*, **28**(6), 653 (2009).
- 42) V. Delhay, A. H. Clausen, F. Moussy, R.Othman and O.S.Hopperstad, *International Journal of Impact Engineering*, **38**(4), 208 (2011).
- 43) 佐々木 章仁, 黒田 充紀, 成形加工シンポジア'05, **2005**, 189.
- 44) M. Nutini and M. Vitali, *7. LS-DYNA Anwenderforum*, **2008**, D-I-11.
- 45) 新田 晃平, 石風呂 高志, 高分子加工, **51**(6), 251 (2002).
- 46) 高橋 順一, 山本 敏治, 志澤 一之, 計算力学講演会講演論文集, **2006**, 391.
- 47) 東川 芳晃, 広田 知生, 長田 誠, 矢部 徹, 成形加工'01, **2001**, 35.
- 48) 広田 知生, 宮口 幸人, 筒瀬 雅明, 東川 芳晃, 成形加工シンポジア'06, **2006**, 233.
- 49) R. N. Haward, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **45**, 1090 (2007).
- 50) 宮本 嘉久, 日本ゴム協会誌, **77**(1), 12 (2004).
- 51) 村橋 俊介, 藤田 博, 野櫻 俊一, 「高分子化学」, 第3版, 共立出版 (1983), p. 288.
- 52) I. Doghri, 「Mechanics of Deformable Solids, Linear and Nonlinear Analytical and Computational Aspects」, Springer (2000), p.519.
- 53) 内田 真, 多田 直哉, 富田 佳宏, 日本機械学会論文集A編, **77**(778), 902 (2011).
- 54) N. Moës, J. Dolbow, and T. Belytschko, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **46**(1), 131 (1999).
- 55) 酒井 讓, 山下 彰彦, 日本機械学会論文集A編, **67**(659), 1093 (2001).



筒渕 雅明
Masaaki TSUTSUBUCHI

住友化学株式会社
樹脂開発センター
主席研究員



丹羽 康仁
Yasuhito NIWA

住友化学株式会社
樹脂開発センター
研究員



廣田 知生
Tomoo HIROTA

住友化学株式会社
樹脂開発センター
主席研究員



島崎 泰
Tai SHIMASAKI

住友化学株式会社
樹脂開発センター
研究員

大規模集積回路と 半導体材料技術の現状と将来

住友化学株式会社
先端材料探索研究所
秦 雅彦
東京大学 大学院 工学系研究科
電気系工学専攻
高木 信一
竹中 充
独立行政法人 産業技術総合研究所
ナノエレクトロニクス研究部門
安田 哲二

Present Status and Future Prospect on ULSIs and Related Semiconductor Materials

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Advanced Materials Research Laboratory
Masahiko HATA
The University of Tokyo
Department of Electrical Engineering
Graduate School of Engineering
Shinichi TAKAGI
Mitsuru TAKENAKA
National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology
Nanoelectronics Research Institute
Tetsuji YASUDA

The performance of ULSIs (Ultra Large Scale Integrated Circuits) has been dramatically enhanced over 30 years by increasing the number of transistors per unit area and the operation speed per single gate simultaneously by the miniaturization technology through the guiding principle of the scaling rule applied to Si CMOSFETs (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors). However, miniaturization of the transistors becomes increasingly difficult due to physical limitations, and the conventional scaling rule will not be enough to enhance the performance of the ULSIs. Thus introducing new device structure, new processes, and new materials become increasingly important. The present status of and future prospects for new semiconductor materials for next generation ULSIs are reviewed in this paper.

LSIの発達と今後の見通し

1. CMOS技術と微細化によるトランジスタの速度・集積度の向上

これまで、大規模集積回路 (ULSI) の進展は、基本的に、比例縮小 (スケーリング) 則によるSi電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET) の高集積化と高性能化によって支えられてきた。ここで、スケーリング則とは、素子形状に関わるすべてのパラメータを同じ割合で縮小し、

併せて電圧値もこれと同様に割合で低下させるという、微細化のための素子設計のルールである。1960年代から現在に至るまで、基本的には、このルールに従って、ひたすら素子の微細化を追求した結果、現在は、MOSFETのチャネル長で30 nm程度、最も近接したMOSFET間のゲートピッチで120 nm程度の極微細トランジスタが、数億個集積化されるようなチップがすでに実用化されている。

Fig. 1は、IBM社が発表している今後のロジックLSIの技術開発トレンドの予測である¹⁾。来年には、デバイ

スピッチが80–100 nmの22 nm技術ノードと呼ばれるテクノロジーによる量産が開始され、その後引き続き、2–3年毎に、微細化されたデバイスピッチとチャネル長を有する新しい世代が量産化され、2020年代には、ゲート長で10 nm以下となるナノCMOS (Complementary MOS: 相補型MOSFET) 世代へと進んでいくことが期待されている。

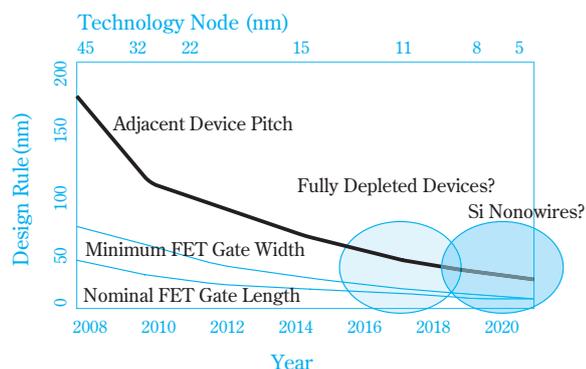


Fig. 1 The scaling trend of design rule of ULSI [Data from reference 1)]

このスケーリング則によるCMOSの微細化は、2000年頃までは、基本的に、(1) 単位面積当たりの素子数・回路規模の増大、(2) 素子一段当たりの応答速度向上による性能の増大、の2つの要求を同時に満足させることができたため、チップの付加価値創出の源泉として、LSI発展の最大・最強の指導原理となってきた。

2. MOSFETの消費電力、オン電流、ショートチャネル効果

ここで、LSIに用いられる素子としてMOSFETが実現しなければいけない性能である、消費電力、オン電流 (MOSFETの駆動電流)、短チャネル効果抑制の3つの要素について簡単に触れる。まず、消費電力の低減は、今後のロジックLSIにとって、現在、最も大きな課題となっている。

消費電力の低減は、これまでも集積回路を実現する上での最大の関心事であった。Fig. 2に、年代とLSIでの消費電力の推移を示す²⁾。当初用いられていたバイポーラトランジスタによるロジックLSIの消費電力を低減するために、nチャネルMOSFET抵抗負荷型ロジックが導入され、その後、待機時のリーク電流を十分低くできるCMOSが導入されることで、消費電力増大の課題が克服されてきた。しかしながら、CMOSに議論を限定すると、単純に言って、スケーリング則では、単位面積当たりの消費電力は一定であるので、低消費電力化は実現されない。また、実際のチップでの電源電圧は、スケーリング則のように低減できないため、動

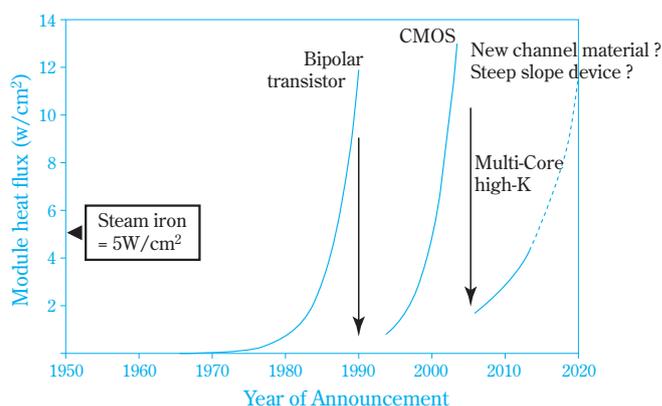


Fig. 2 Power consumption of integrated circuits

作時に一チップ当たりの消費電力は増え続けてしまう。加えて、近年、後述する種々の要因から、MOSFETのリーク電流が、世代と共に増え続けており、動作時ではなく待機時の消費電力が支配的となりつつある。このため、CMOSがオフ時でのリーク電流の低減が急務の課題となっている。

次に、オン電流 (MOSFETの駆動電流) も、演算速度の向上が不可欠なロジックLSIでは、極めて重要な性能指数である。MOSFETの動作速度は、基本的に次段のゲートの容量を、電源電圧から接地電圧、あるいはその逆にまで充電あるいは放電する時間で決定される。次段のゲートの容量には、MOSFET自身のゲート容量だけでなく、配線容量やスケーリングできない種々の寄生容量が含まれているので、動作速度低減及びクロック周波数の向上のためには、単位チャネル幅当たりの電源電圧でのドレイン電流値を向上させることが必要である。

また、LSI用の素子としては、数億個と言った膨大な数のMOSFETの特性を設計通りに特性のばらつきなく作製できることが必須である。このためには、短チャネル効果の抑制が必須である。短チャネル効果とは、一般にチャネル長を微細にしたり、ドレイン電圧を印加することで、ゲート電圧のチャネル電流に対する制御力が低下し、閾値電圧が低下する現象である。素子作製上、リソグラフィーによって形成しているMOSFETのチャネル長が、素子間である程度ばらつくことは避けられないため、短チャネル効果が大きいと、素子間での閾値電圧やドレイン電流のばらつきが大きくなり、正しい回路動作ができなくなる。このことから、ゲート電圧のチャネル電子に対する支配力を高めて、短チャネル効果を抑制することが必須となる。

3. スケーリング則を阻む限界要因

しかしながら、90 nm技術ノード以降、種々の物理的限界により、スケーリング則による微細化だけでは、

性能向上を得ることが難しくなってきた。これは、上記で述べた、MOSFETが実現しなければいけない性能である、オン電流、消費電力、短チャネル効果抑制の3つの要素が、微細化に対して、相互にトレードオフの関係になり、微細化だけでは、この3つの要素に対する要求スペックを満たせなくなってきたからである。

この様子を模式的にFig. 3に示す³⁾。例えば、スケーリング則に従えば、ゲート絶縁膜は薄膜化が必要である。これは同じゲート電圧では、高いオン電流をもたらすことになり、またゲート電圧のチャネル電子に対する支配力を高め、短チャネル効果の抑制に有効である。しかしながら、ゲート絶縁膜厚は65 nm技術ノードにおいて、すでに1.5 nm前後の極めて薄膜に達しており、チャネルとゲートの間のトンネル電流により、ゲート絶縁膜の薄膜化は、急激なリーク電流と消費電力の増大を招く。また、短チャネル効果の抑制のためには、バルクSi基板上的CMOSであれば、空乏層幅のスケーリングのために、基板不純物濃度の増大が必要である。しかしながら、基板不純物濃度の増大は、不純物散乱の増大や実効電界の増大によりチャネル電子・正孔の移動度を低下させオン電流を減少させる。また、接合リークを増大させ、消費電力の増加を招く。更に、短チャネル効果の抑制のためには、ソース・ドレインの浅接合化も必要である。しかしながら、ソース・ドレインの不純物濃度を十分高めることなく浅接合化すると、ソース・ドレイン領域の抵抗が増大し、結果としてオン電流の低減を招く。

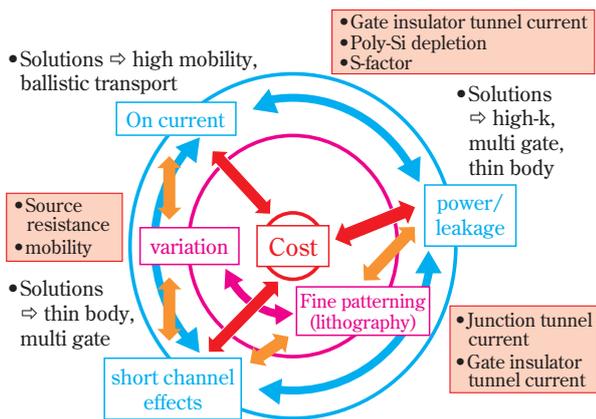


Fig. 3 The relationship among the design factors of transistors

また、MOSFETの閾値が十分低減できない点も重大な問題である。Fig. 4は、MOSFETのゲート電圧とドレイン電流の関係を模式的に示したものである。閾値電圧 (V_{th}) 以下でMOSFETのドレイン電流は、指数関数的に減少するが、図に示す様に、ドレイン電流を

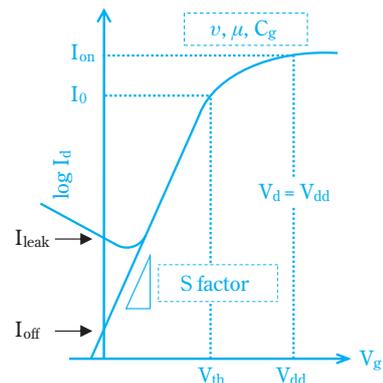


Fig. 4 The schematic relationship between drain current and gate voltage in MOSFET and definition of S factor

logプロットすると、ある有限な傾きを持っている。この傾きを定量化した量として、電流を一桁変化させるために必要なゲート電圧をSファクターと呼ぶ。MOSFETでは、その動作原理から、室温でのSファクターを60 mV/dec以下にすることは原理的にできず、短チャネル効果が劣化するとこの値が更に大きくなる。結果として、LSIチップの待機時の電流を決める、ゲート電圧がゼロでのオフ電流をある値に設定するとSファクターから閾値の下限值が決まってしまう。この値はスケーリングによっても低減できないので、MOSFETの電源電圧をスケーリングによって、低減していくことは原理的に困難になる。

また、これらのトレードオフ関係に加えて、近年強く問題視されている微細化制限要因が、素子の特性ばらつきである。これは、素子作製時の加工ばらつきなども影響するが、より本質的には、MOSFETのチャネルが微細化して、チャネルに含まれる不純物の数が低下することによる統計的ばらつきがその起源である。特性のばらつきを考慮して適切に回路を動作させるためには、ばらつき余裕を見た閾値電圧や電源電圧の設定が必要となるため、現在のMOSFETの低電圧化を阻む重要な要因の一つが、このMOSFETの特性ばらつきとなっている。

また、技術課題としては、10 nmレベルまで微細に加工できるリソグラフィ技術の実現がある。現在、EUV (Extended UV) 露光技術が最有力候補となっているが、従来最も微細な加工に多用されているArFエキシマーレーザーを用いた光リソグラフィ技術と比べて、技術の成熟度がまだ低い状況にある。更に、LSIを商品として考えた場合の現実的な制約として重要な点があるが、コストである。技術の困難度の増大と製造プロセスの複雑さは、たとえ技術的に解決可能であっても、最終的にはコストの増大につながる。

テクノロジー・ブースター技術

1. 新構造・新材料を用いたMOSFET

Fig. 3で示したトレードオフ関係や不純物の統計ばらつきによるMOSFETの特性ばらつき等は、本質的な物理機構によって決定されているものであるため、従来のバルクSi基板上のMOSFETの不純物濃度や酸化膜厚などを最適化しても解決することができない。このことから、2000年代（90 nm技術ノード世代）以降、スケールングに加えて、MOSFETの消費電力、オン電流、短チャネル効果のそれぞれの特性を向上させるような新たなテクノロジーを導入することで、トレードオフ関係を解消しながら微細素子を実現するという手法が取られるようになった。このような各デバイス性能を向上させる技術は、テクノロジー・ブースター（Technology Boosters）と呼ばれ、このような手法によって微細化を進める方法は、等価的スケールング（Equivalent Scaling）と呼ばれている。代表的なテクノロジー・ブースターは、ひずみSi、high-k/メタルゲート・ゲートスタック、マルチゲート構造などである。これらの技術に特徴的なことは、MOSFETの構造が複雑化していること、また従来Siテクノロジーでは用いられなかった新しい材料が導入されていることである。90 nm技術ノード以降のロジックLSI開発は、これらの新しいテクノロジー・ブースターをどの世代で導入していくのかを明らかにすることによって進められたと言っても過言ではない。

Fig. 5に、国際半導体技術ロードマップ ITRS2010⁴⁾に掲載されている、今後のデバイス技術のトレンドの

流れを要約した図を示す。2011年以降の微細MOSFETの進展も、後述するような薄膜ボディ構造、マルチゲート構造、III-V族化合物半導体/Geチャネル構造などが順次導入されると予測されており、2000年以降継続的に進められている新構造・新材料の導入による新たなテクノロジー・ブースター技術の導入が、引き続き、不可欠であることが、この図からもよく分かる。以下では、これらのテクノロジー・ブースター技術のいくつかを簡単に紹介する。

2. high-k/メタルゲート・ゲートスタック構造

ゲート酸化膜容量を高めること、すなわち酸化膜厚を薄くすることは、短チャネル効果、オン電流、低電圧動作、Sファクターの向上、閾値ばらつきの抑制など、多くの点でMOSFETの特性に有用であるが、薄膜化の副作用としてのトンネリングによるゲート電流の増大が大きな課題であった。そこで、従来のSiO₂ゲート酸化膜よりも誘電率の高いhigh-k絶縁膜を用いて物理的な酸化膜厚を低下させず、また非常に高濃度にドーピングされているが半導体であるポリSiゲート電極に替えてメタル電極を用いることにより、ゲート電極自体の空乏化による寄生容量を発生させずに、ゲート容量を大きくできるhigh-k/メタルゲート・ゲートスタック構造が開発された。MOSFETのスケールングの点で極めて有効な新材料技術であり、Intel社が、ハフニウム系の材料を用いて、45 nm技術ノードに導入⁵⁾した。この技術は、将来に渡って必須である。

high-k絶縁膜の課題は、high-k絶縁膜とSiとの直接界面を形成すると界面特性の劣化により移動度が劣化

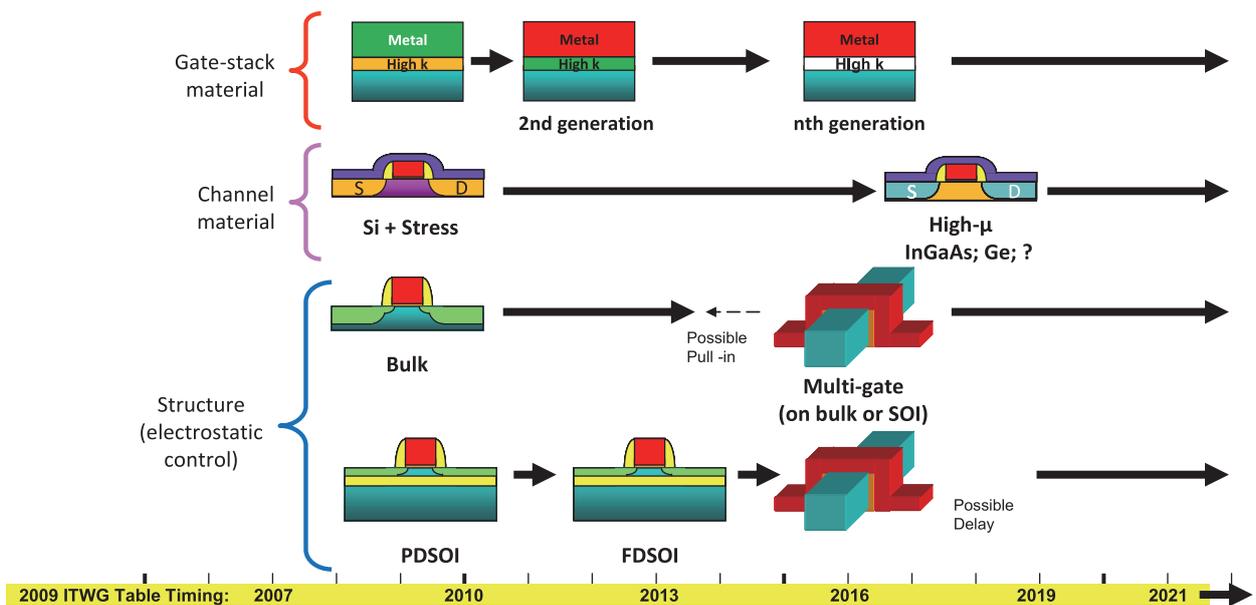


Fig. 5 Technology roadmap for MOSFET device structures⁴⁾

する点である。現在は、オン電流の低下を抑えるため、極薄のSiO₂系絶縁膜を界面層として挿入しているが、このような積層構造では、将来の技術世代で必要となる更に薄い等価絶縁膜厚を実現することが極めて難しい。良好な特性を有するhigh-k絶縁膜/Si MOS界面層の実現、及びhigh-k絶縁膜の更なる高誘電率化が必要である。

また、金属電極に関しては、high-k絶縁膜と合わせて、その熱的不安定性により、nMOSFETとpMOSFETのそれぞれに対して、閾値を適切に制御できないという課題が、現在、十分には解決していない。今後の集積化技術の中で、適切な材料系とプロセスの選択が必要である。

3. 薄膜ボディ構造・マルチゲート構造

短チャネル効果の抑制のためには、ゲート電圧によるMOS界面に生成するチャネル電子に対する支配力を高める必要がある。この目的のためには、薄膜SOI (Si-On-Insulator) の様に、チャネル層を極薄膜化する(薄膜ボディ構造)こと、更にこの薄膜ボディを取り囲む形でゲート電極を形成すること(マルチゲート構造)が効果的である。以上のことから、Fig. 6に模式的に示されている⁶⁾ように、今後、薄膜SOI上のシングルゲートのFET、ダブルゲートのDual-FinFET、トリプルゲートのTri-Gate FinFET、最終的には、ワイヤー状のチャネルの周りをゲート電極が取り囲むナノワイヤーFETの順に、チャネル構造が進化していくと考えられる。ごく最近、Intel社が22 nm技術ノードのMOSFETにFinFETを採用することを明らかにし、薄膜ボディ構造マルチゲート構造も、いよいよ実用化される時代に入ってきた。

このような素子構造により、短チャネル効果抑制を、基板不純物により形成される電界ではなく、物理的な

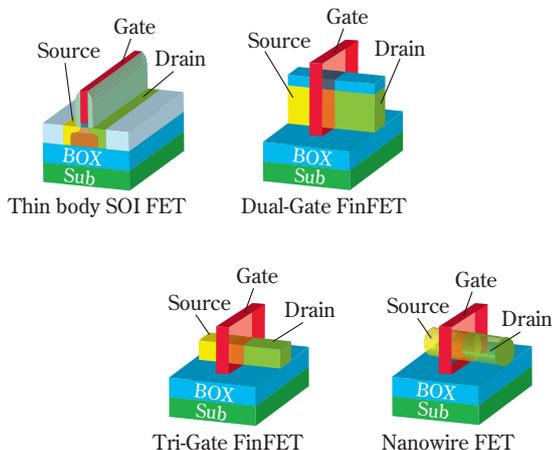


Fig. 6 Expected revolution of gate and channel structures for MOSFETs

構造の形状効果で実現できる。チャネルに不純物を含まないイントリンシック・チャネルを用いることができ、閾値制御をゲート電極で行うことによって、不純物ばらつきによる閾値ばらつきや特性ばらつきを低減できる。一方で、立体構造のMOSFETを形成するための高精度の加工技術、寄生抵抗・容量などの低減、異なる閾値をもつMOSFETを同一基板上に実現する方法などが課題である。

4. ひずみSi技術

Siに大きな応力が印加されると、バンド構造が変調される。このため、適切な応力を利用してSiチャネルにひずみを加えることにより、有効質量の低減や軽い有効質量をもつ電子状態のキャリア数の増加などが生じ、チャネル移動度の向上と、電流駆動力を高めることが可能となる⁷⁾。このような方法で、MOSFETのオン電流の向上を実現するひずみSi技術は、90 nm技術ノード⁸⁾以降のCMOSに積極的に利用されている。チャネルへのひずみの導入は、MOSFETの構造の中に、局所的に、強い応力を含む材料を取り込むことにより行われ、様々なひずみ導入手法が開発され、実用化されている。Fig. 7に典型的なひずみ導入手法を模式的に示した。CMOSを構成する電子チャネルを有するnMOSFETと正孔チャネルを有するpMOSFETでは、最適なひずみの方向が異なることから、それぞれに最適なひずみが導入できるように構造とプロセスが工夫されている。ひずみSi技術は、チャネル材料として、従来のSiをそのまま使用し、SiGeやSiNなどのSiテクノロジーに馴染みやすい応力材料を使いこなすことで、他の電気的特性を大きく犠牲にすることなく、MOSFETのオン電流を効果的に高めることができる。このため、ひずみSi技術はこの10年間の間に急速に発展し、先端CMOSロジックでは不可欠な技術と認識されている。一方で、ひずみによるSi性能向上もほぼ飽和に達していること、微細化が更に進行するとひずみの導入が難しくなることなどから、Geやグラフェン、また次節以降で詳細に述べるIII-V族化合

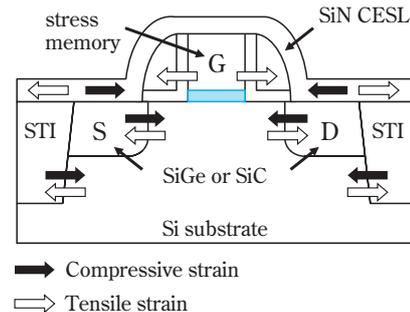


Fig. 7 Typical structure of local strain introduced MOSFET

物半導体のようなSi以外のチャネル材料など、ポストひずみSiの役割を担えるオン電流向上技術が今後必要になると考えられている。

化合物半導体MOSFET技術

1. III-V族化合物半導体の基本特性とMOS界面問題

III-V族化合物半導体とは、Al、Ga、In等の3価の陽イオンになるIII族元素と、N、P、As、Sb等の3価の陰イオンになるV族元素とから成る半導体である。IV族半導体であるSiやGeに対する主な特徴として、電子移動度が大きいため電子をキャリアとする高速・高周波デバイスを作製できること、及び、価電子帯と伝導帯との間の電子遷移がフォノンを介さない直接型であるために高効率・高感度な発光・受光デバイス应用到していることが挙げられる。また、複数のIII-V族化合物半導体の合金化（AlN-GaN、AlAs-GaAs、GaAs-InAs、GaP-InP等）によって、バンドギャップと結晶の格子定数を連続的に変えることが可能であり、このことがヘテロ構造を利用した様々なデバイス設計を可能にしている。

現在開発が進んでいるIII-V族化合物半導体を用いたMOSFETは、低消費電力で動作可能な高速・高周波動作を可能とすることから、後述のように、ポストスケールリング世代のCMOSや通信用デバイスへの応用が期待されている。主なIII-V族化合物半導体について、MOSFET応用において重要な物性をTable 1にまとめる。電子有効質量が小さい半導体は、伝導帯の有効状態密度が小さく、電子移動度が大きいことが見て取れる。一般に、一定の電圧の下で多くの電流を流すためには、電子移動度が大きいほうが有利である。その一方で、移動度が大きい半導体を用いたMOSFETにおいてゲート絶縁膜の厚さを数nm以下にスケールした場合、小さな有効状態密度のために表面キャリア濃度が抑えられ、高移動度化によるON電流増加効果を打ち消してしまう可能性がある。この移動度と状態密度とのトレードオフの関係は、MOSFET応用においてIII-V族化合物半導体を選択する際に考慮すべき点の一つである。

この他に、半導体物性に関連して考慮すべき点として、OFF電流を抑制するためにはバンドギャップが大きいほうが好ましいことが挙げられる。また、一般に半導体の伝導帯は、 Γ valley、L valley、X valleyなど異なる電子有効質量を有する複数の成分から構成され、GaAsをはじめとするIII-V族化合物半導体は、その中で最も小さな電子有効質量を持つ Γ valleyが最もエネルギー的に安定であるが、高表面キャリア濃度下あるいは高電界下ではその Γ valleyから電子有効質量の大きなL valleyへの電子遷移が生じる。このようなvalley間遷移による移動度低下を避けるためにこれらのvalley間のエネルギー差は大きいほうが好ましいことも考慮すべき点として挙げられる。以上の諸要因に加えて、後述のMOS界面制御の容易さのため、現在のIII-V族化合物半導体を用いたMOSFETの研究はInAsとGaAsの合金である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に集中している。In組成 x は、多くの場合、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ エピタキシャル層が工業的に生産されているInPウエハに格子整合するように、 $x=0.53$ に設定される。

さて、MOSFET動作の基本は、ゲート電極への電圧印加によって半導体表面のフェルミレベルの位置を変化させ、表面キャリア濃度を高くしたり（ON状態）、低くしたり（OFF状態）することにある。電極として用いられる金属と半導体表面との間に流れるリーク電流を抑制するため、両者の間に絶縁膜が挿入されるが、この絶縁膜として一般的にはバンドギャップの大きな誘電体が利用され、特に空気中動作においても安定な酸化材料が用いられるのが一般的である。従って金属電極に印加された電界により、挿入された絶縁酸化膜と半導体との界面でキャリアは誘起される。この界面を一般にMOS（Metal-Oxide-Semiconductor）界面と呼ぶが、半導体としてSiを用い、絶縁層として SiO_2 を用いたSiMOS界面に比べ、III-V族化合物半導体を半導体として用いたMOS界面（以下、III-V MOS界面と呼ぶ）には、一般に高密度の界面準位が発生し、これが表面フェルミレベルの変化を妨げるピニングという現象を引き起こし、その結果、金属電極による界面キャリアの制御が極めて困難になり、MOSFET動作を

Table 1 The electronic characteristics of typical semiconductors

	Si	Ge	GaAs	InP	InGaAs(In 53%)	InAs	InSb
Electron mobility (cm^2/Vs)	1600	3900	9200	5400	12000	40000	77000
Effective Mass of electron, m_t/m_0	0.19	0.082	0.067	0.082	0.041	0.023	0.014
Hole mobility (cm^2/Vs)	430	1900	400	200	300	500	850
Bandgap (eV)	1.12	0.66	1.42	1.34	0.74	0.36	0.17
Effective DOS in conduction band (10^{19}cm^{-3})	2.8	1.04	0.047	0.057	0.021	0.0087	0.0042

困難にしている。この問題を解決するために、1970～1980年代にかけて、GaAsやInPといった半導体上に、様々な酸化手法（熱酸化、陽極酸化、プラズマ酸化）や絶縁膜析出法（蒸着、スパッタ、CVD法、sol-gel）で絶縁膜を形成し、界面準位を低減する試みがされた。しかし、実用上十分な品質のMOS界面形成技術を確立するに至らなかった。この辺りの事情は、“Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces” (C. W. Wilmsen編, Plenum Press, New York, 1985) にまとめられている⁹⁾。この本の中で、MeinersはC-V測定の誤った解釈が研究者の間で混乱をもたらした経緯を踏まえて、III-V MOS界面が間違いなく蓄積・反転していることを示すためには、「pチャネルとnチャネルの両方でノーマリーオフのMOSFET動作が示されるまでは、III-V MOS界面の蓄積・反転を信じることはできない」と述べている。

III-V MOSFETの研究開発の困難さから、その代表材料であるGaAs系FETにおいては、ゲート金属とGaAs結晶層を直接接合するショットキーゲート型FETの利用が主流となった。GaAs表面においては上述のように高密度の界面（表面準位）が発生し、表面フェルミレベルのピニングを引き起こすが、このため接合する金属の種類・仕事関数に関係なく一定の大きさ（約0.8 eV）の表面電位障壁（ショットキーバリア）が形成される。このショットキーバリアは一種の擬似的な絶縁ゲート層とみなされ、同層を介してゲート電位の変調によりGaAs内部に形成された導電性チャネルの電流を変調することができ、FETとしての動作が可能になる。MOSFETで用いられる酸化膜ゲート層に比べショットキーバリア層の電位障壁が小さいため大きな電圧振幅を必要とする界面蓄積あるいは反転モードでの高密度電流動作は困難であるが、Siに較べて大幅に高いGaAsの電子移動度を利した高速動作が可能となる。特に1978年富士通の三村・冷水らにより発明されたHEMT (High Electron Mobility Transistor) においては¹⁰⁾、金属とのショットキーバリアを利用することは同様であるが、ゲート層に比較的バンドギャップの大きなAlGaAs層を用い、チャネル層にGaAs層を用いると共に、チャネル電子密度・FET閾値の調整に必要なドーピング不純物をAlGaAs層側にのみドーピングする、いわゆる変調ドーピング構造を利用している。この構造においてはチャネル電子はAlGaAs・GaAs界面のGaAs側に誘起されるが、室温付近において電子の大きな散乱要因であるイオン化ドーピング不純物はAlGaAs側にしかないため、チャネルを走行する電子の移動度は大幅に改善され、III-V族化合物半導体の特徴である高い電子移動度というメリットを最大限に引き出すことが可能となる。そのためその後のIII-V族化合物半導体系FETの開発と実用化は、このHEMT系へとシフトしていった。

2. HEMT技術の発達と高周波デバイス応用

80年代後半から90年代以降は、上記HEMTの改良はさらに進められ、チャネル層を、電子輸送特性に優れ、より高い電子移動度を有するInGaAs量子井戸層で置き換えたいわゆるp-HEMT (Pseudomorphic: 擬格子整合型HEMT) が開発された。このp-HEMTは、現在携帯電話を中心とする各種ワイヤレス通信で多用される1～数十GHzという超高周波帯における、フロントエンドモジュール（高周波信号を受信増幅する超低雑音増幅器 (Low Noise Amplifier: LNA)・端末からの信号を増幅・発振するための高効率電力増幅器 (Power Amplifier: PA)、及びそれらの受信・送信を高速に切り替えるための低損失スイッチ (Switch: SW) 類等) に多用されている。ここで、その動作機構・性能要因において冒頭より述べてきたデジタル集積回路用のMOSFETとも関連の深いスイッチ (SW) 応用について若干触れておく。

p-HEMTにおけるドレイン電流の最大値は、ゲート耐圧と共にそのSWとして取り扱える最大電力に関係する。一方、最小値はオフ動作時のリーク電流であり、このリーク電流の低減（オフ抵抗の増大）はスイッチ動作においてひとつの回路パスがON状態になっている場合、その回路パスを通過する信号から他のOFF状態における回路パスとのアイソレーションを確保する上で重要である。またOFF状態においても高周波信号を扱う場合、OFF時の残留容量を介して信号の損失が生じる。この高周波損失に関して、高抵抗の半絶縁性基板を用いるGaAs系SWにおいては、Siのように高抵抗化の困難な基板使用時に生じる寄生容量成分が無視しうるほど小さいのは既に述べた通りであり、GaAs系SWの大きな利点のひとつである。Fig. 8にFETの一般的電流電圧特性を示す。低ドレイン電圧の線形領域におけるドレイン電流の立ち上がり（傾き）の逆数は R_{on} （オン抵抗）と定義される。この R_{on} は、SWにおいては、ON動作時の挿入損失に密接に関連し、高周波信号受信時のLNAの雑音指数、あるいは送信時のPAの実効的な効率に直結する重要な指標である。

p-HEMTの R_{on} は、大別すると、ア) チャネルとなるInGaAs量子井戸層における横方向のチャネル抵抗、及びイ) オーミック電極注入部からチャネルまでの縦方向の抵抗、の2成分に分けられる。 R_{on} は、実質的に、
$$R_{on} \propto L_g / (\mu_n \cdot C_i \cdot Z)$$
と表され、同一ゲート寸法 ($L_g \times Z$) 条件では C_i （ゲート容量）と μ_n （電子移動度）とに反比例する。 C_i はp-HEMTやMOSFETの場合、チャネル層に誘起される二次元電子密度に比例し、これも高いほうが R_{on} に関しては有利であるが、ON・OFFに伴うゲート充放電容量も増加する結果、消費電力の増大を招く。この点はゲート長自体 (L_g) を微細化することで容量を抑制するこ

At Linear Region, I_{ds} can be described;

$$I_{ds} = \frac{Z}{L_g} \mu_n C_i (V_g - V_{th}) \cdot V_{ds}$$

L_g : Gate length Z : Gate width

μ_n : Electron mobility

C_i : Gate capacitance

V_g : Gate voltage V_{th} : Threshold voltage

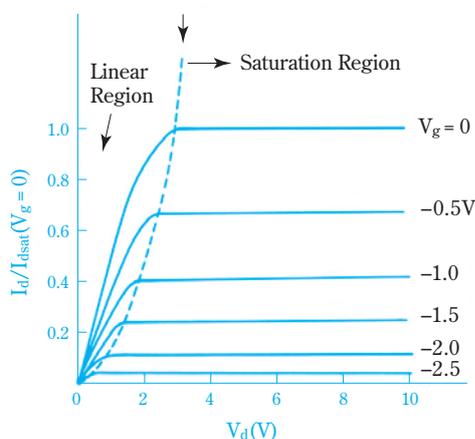


Fig. 8 Schematic I-V characteristics of FETs

とは可能であるが、より高度な微細加工技術を必要とし、またショットキーゲートを用いるHEMTの場合、ゲート耐圧を保持する上であまりゲート層自体を薄く出来ない (C_i を大きく出来ない) という制約もある。このため、他特性とのトレードオフが無く、最も好ましいのは電子移動度の増加であり、この点、Siは勿論のことながらGaAsに較べてもさらに移動度の高いInGaAsをチャンネルに用いながら、ゲート層としてはバンドギャップが大きく耐圧に比較的に有利なAlGaAsを組み合わせたInGaAsチャンネルp-HEMT構造は合理的な構造である。

InGaAsチャンネルp-HEMT SWは高周波SW用として広く用いられているわけであるが、高周波SWで問題となる R_{on} の低減は、1, 2節で述べてきた集積回路における動作速度の向上に必要な駆動電流の向上と共通した課題である。高い電子移動度を有するIII-V族化合物半導体は、集積回路用としても本質的に優れた素質を有していることから、同分野においては実際に80年代からポストSiの筆頭技術のひとつとして、特に移動度特性に優れるHEMT・p-HEMTを含めその開発が精力的に進められてきた。しかし、結局のところSi MOSFETを置き換えることは出来ず、上記のように高周波・超高速分野でのディスクリート・小規模集積回路への応用に留まってきた。そこには、Siという化学的・機械的かつ経済的にも優れた結晶材料に較べ、希少元素を用いること、化合物特有のストイキオメトリ制御の難しさ・機械的な脆さ・伝熱特性の悪さ等に起因する基板コストの問題や品質向上の難しさなど幾つかの工業的

要因も影響しているが、デバイス技術的な観点からは、やはりIII-V族化合物半導体における安定なMOSFET技術の不在が大きな要因のひとつであったと思われる。GaAs FET、あるいはHEMTは、その高い移動度により同一設計であればデバイス単体の速度ではSi MOSFETを凌駕する。しかし上述の高周波SWに代表される単体あるいは小規模集積回路とは異なり、大規模集積回路においては、FET単体の速度のみならず、接続される次のFET群の充放電容量及びそれらを連結する配線等の寄生容量の充放電に伴う遅延が問題となって来る。特に配線容量の点は深刻な問題であり、最終的には後述の光配線等抜本的な対策が必要と考えられているが、まずは、極力抵抗を下げた配線に対しトランジスタからの出力電流を十分に供給する必要がある。そのため、トランジスタ単体の電流密度を上げる必要があり、移動度が一定限界に到達した場合、それ以降は、ゲート容量を増大させチャンネル電子密度を上げることにより必要な電流駆動能力を確保する必要がある。これはSi MOSFETにおいては高い絶縁性能を持つSiゲート酸化膜の厚さを薄く、微細化していくことで実現されてきた。しかし、本節冒頭で示したようにショットキーゲート型を採用するGaAs系FETあるいはHEMTにおいてはゲート耐圧が高く取れないためゲート電圧振幅に限界があり、最大チャンネル電子密度はSi MOSFETのそれの一桁近く低い値に留まる。さらに微細化が進めば進むほど、可能な電圧振幅は小さくなり、高い移動度というアドバンテージは失われることになる。

3. GaAsの界面準位の起源とnMOSFETの実現

上記に述べてきたようにHEMT技術の発展と限界の一方で、GaAsにおけるMOS界面制御の検討も続けられ、その結果、現在ではノーマリーオフの表面反転型nMOSFETが、研究レベルではあるが既に実現されている。この進展には、以下の二つの技術が寄与していると考えられる。第一に、Bell LaboratoriesのHongらのグループは、GaAs上にGa₂O₃/Gd₂O₃単結晶膜をMBE (Molecular Beam Epitaxy) 成長することによりIII-V MOS界面のピニング解消が可能であることを、1996年以降の一連の研究の中で明らかにした^{11), 12)}。この「存在定理」の証明は、その後の一連の研究を動機付けるものとなった。第二に挙げるべきは2000年代に入ってからの高誘電率 (high-k) 絶縁膜技術の発展である。Siを用いて様々なMOSデバイス (ロジック、メモリ、センサー、パワー) が実用化されているが、その成功の理由の一つは、Siの熱酸化というシンプルな手法によって高い絶縁性と良好な界面特性を備えたSiO₂/Si構造が作製可能ということにある。その界面特性については、SiO₂/Si界面のSi原子の未結合手 (ダングリングボンド) が界面準位の主因であることが電子

スピン共鳴測定等から明らかにされている⁹⁾。その未結合手の密度は、熱酸化直後は $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 程度と比較的高いが、水素雰囲気下で熱処理することにより $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 以下に低減する技術が確立されている。しかし冒頭述べたようにスケリングの限界に伴い、単なる熱酸化膜ではMOSFETの微細化への対応が困難になる状況下で、ロジックLSIの微細化に伴うゲートリークの抑制や、DRAMのキャパシタ容量の増大に対応する必要から、熱酸化膜に替え、高品質のhigh-k金属酸化物膜を、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やALD (Atomic Layer Deposition) 法といった析出法によって成長する技術が急速に高度化された。MOS界面の構造や物性を評価し理解するための計測・シミュレーション技術の進展と相まって、下地基板との界面構造（とくに酸化状態）を制御しつつ絶縁膜を形成することが可能となった。

半導体と金属とのMetal-Semiconductor (MS) 界面やMOS界面に準位が発生する機構については、これまでに数多くの研究がなされており、その成果は優れた総説にまとめられている¹³⁾⁻¹⁵⁾。界面準位の起源を説明する主なモデルとしては、金属誘起ギャップ準位 (Metal Induced Gap State : MIGS) モデル、統一欠陥 (Unified Defect Model : UDM) モデル、乱れ誘起準位 (Disorder-Induced Gap State : DIGS) モデル、有効仕事関数 (Effective Work Function) モデル、ボンド分極 (Bond Polarization Model) モデルなどが提唱されている。どのような系に対してどのモデルが妥当なのかは、いまだ議論が尽きないところであるが、少なくともMS界面に関しては、MIGS機構による界面準位発生が計算によって検証されており、このモデルは広く受け入れられている。

上記の5つのモデル中で、MOS界面に適用できるのは、Spicerの統一欠陥モデル¹⁶⁾と、長谷川のDIGSモデル

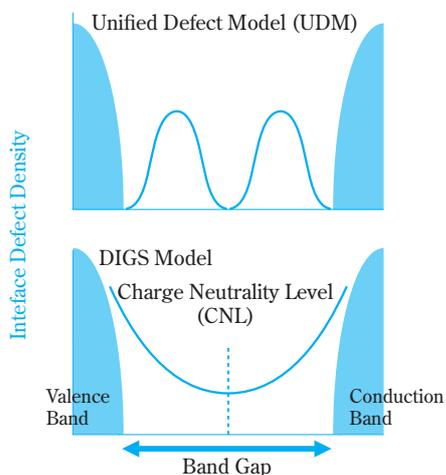


Fig. 9 Unified defect model and DIGS model

ル¹⁷⁾である (Fig. 9)。前者は、界面準位の原因を特定の局所構造に求める考え方であり、 SiO_2/Si 界面におけるダングリングボンドのような構造の他、Ⅲ族あるいはⅤ族原子が抜けてしまった空孔、Ⅲ族原子の位置にⅤ族原子（あるいはその逆）が入ってしまったアンチサイト、Ⅴ族原子同士が結合したダイマー構造などがその起源と考えられている。後者は、固体の接合そのものが結晶の結合状態に乱れを誘起する結果、価電子帯と伝導帯の電子状態がギャップ内に染み出してギャップ内準位を形成する、という考え方であり、即ち、統一欠陥モデルで考える局所構造よりも大きなスケールでの構造変化を界面準位の起源と考えている。

統一欠陥モデルで考えている欠陥は、それぞれ固有のエネルギーを持つので、界面準位スペクトルにおいてピークとして現れる。一方、DIGSモデルにおける界面準位は、その成因から、バンド端からギャップ中に向かって離れるに従って密度が小さくなるためU字型を示す。このとき、界面準位が最小となるエネルギーまで準位が占有されると、界面の電荷が中性となると考えられるため、このエネルギーはCharge Neutrality Level (CNL) と呼ばれる。

Ⅲ-V MOS界面準位形成に関する主要な実験事実と、上記のピンニングモデルとの対応を見てみよう。まず、統一欠陥モデルを提案したSpicerが初期に報告したように、GaAs (110) 清浄表面を超高真空中でのへき開によって準備し、これに酸素分子を吸着させていくと、0.05分子層という低い被覆率において、すでにフェルミレベルがピンニングされている (Fig. 10)¹⁶⁾。また、Ⅲ-V族化合物半導体の表面上に絶縁膜を析出法によって形成してMOSキャパシタを作製する場合、その表面の自然酸化膜を取り除いてから絶縁膜を成長したり¹⁸⁾、表面酸化膜を還元する効果を持つ原料を用いた原子層成長法 (ALD) 絶縁膜を形成する¹⁹⁾ことで良好な特性が得られることが多い。これらは、欠陥の誘起が、酸素とⅢ-V族化合物半導体との結合の局所構造に依存することを示唆し、統一欠陥モデルを支持する実験結果である。

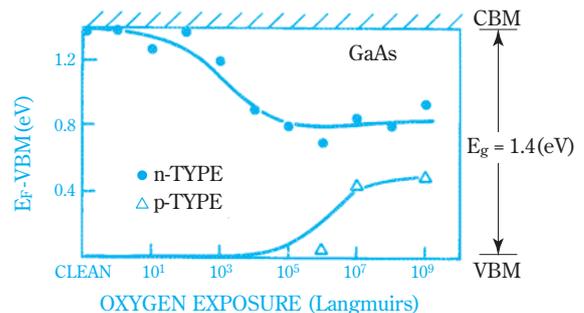


Fig. 10 Fermi level pinning by oxygen exposure at the surface of GaAs¹⁶⁾

一方、先に述べたように、酸化物であるGa₂O₃/Gd₂O₃をGaAs上に形成しても（すなわち酸素とGaAsとの間に結合を形成させても）、それがエピタキシャルであればピニングを引き起こさないという事実²⁰⁾は、III-V族化合物半導体の結晶の乱れが界面準位の原因であるとするDIGSモデルを支持する（Fig. 11）。この数年の研究により、Inを含むIII-V族化合物半導体はnMOS動作が比較的容易、すなわち、伝導帯端付近の界面準位密度は比較的低いことが示されている。Inを含むIII-V族化合物半導体は、一般にCNLが伝導帯に近いところにあることが知られており（Fig. 12）、この実験事実もDIGSモデルによって説明することができる。

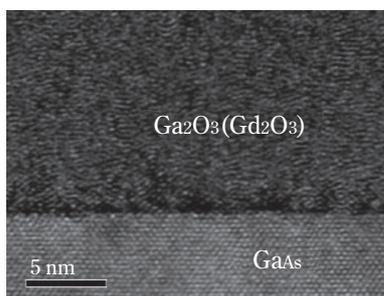


Fig. 11 Epitaxially grown Ga₂O₃/Gd₂O₃ on GaAs²⁰⁾

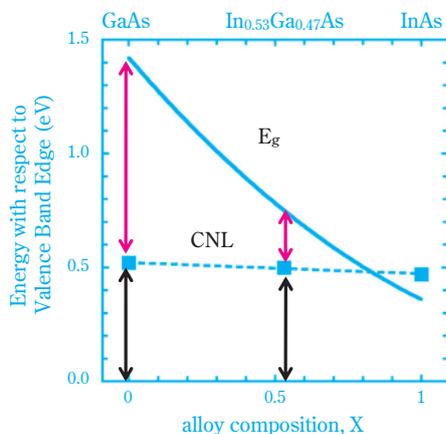


Fig. 12 Energy level of charge neutrality level (CNL) in In_xGa_{1-x}As

さらに最近、バンドギャップ内のみならずバンド内にも界面準位があり、これがデバイス特性に影響を与えることが指摘され、その詳しい検討が始まっている。バンド内のトラップ準位はDIGSモデルでは説明が難しく、これは欠陥に由来するものと考えらるべきであろう。統一欠陥モデルで考えられている種々の欠陥構造については、計算によってエネルギー位置が量的に見積もられているが²¹⁾、定性的にはFig. 13のように理解

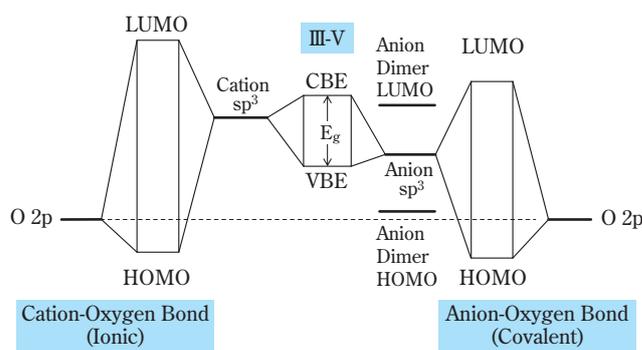


Fig. 13 Energy diagram of III-V semiconductor, its cation/anion oxides and anion dimer.

されよう。III-V族化合物半導体結晶は、III族原子とV族原子のsp³混成軌道が関与した結合によって形成されている。この時、III族原子のsp³混成軌道のエネルギーはV族原子のそれより高いため、原子間の結合は共有結合とイオン結合の両方の性格を持つ。IV族半導体は共有結合のみによって形成されるため、価電子帯は共有結合の結合状態、伝導帯は反結合状態が集まったものであるが、III-V族化合物半導体では、そのイオン性のため、価電子帯はV族原子のp軌道の集まり、伝導帯はIII族原子のs軌道の集まりとしての性格をより強く持つことになる。ここでIII-V族化合物半導体上に酸化膜を形成して、III族原子と酸素、V族原子と酸素の結合が発生したとしよう。III族原子と酸素の結合は強いイオン性をもち、結合状態と反結合状態の間が大きく開き、これらの状態はそれぞれIII-V族化合物半導体の価電子帯と伝導帯の中に入る。一方、V族原子と酸素の結合はより共有結合性が強いものであり、III-V族化合物半導体が窒化物である場合を除けば周期の異なる（軌道の大きさが異なる）原子間の結合であるため、結合状態と反結合状態のエネルギー差はあまり大きくなる。そのため、この結合の反結合状態は、半導体の伝導帯端に比較的近いところに準位を形成すると予想される。また、この図から容易に想像できるように、III族原子のダングリングボンドはバンドギャップの価電子帯端に近いところに準位を生じ、一方、V族原子のダングリングボンドはバンドギャップの伝導帯端に近いところに準位を生じる。また、V族同士が結合したダイマーが生成すると、その反結合状態は、伝導帯端に近いところに位置するものと考えられる。

4. 最近のIII-V MOSFET技術の発達

さて、長年の懸案であったGaAsを始めとする化合物半導体においてMOSFET動作が実現され、一方でSi CMOS集積回路における微細化も限界に近づきつつある中で、両者の融合は技術的には必然の流れであると

もいえる。このため2000年代後半から、日米欧において幾つもの研究開発プログラムがほぼ同時にスタートし、活発な開発競争が始まっている。

微細化が限界を迎えた後にCMOSの性能向上を可能にするテクノロジー・プースター技術として、日本においては、東京大学、(独)産業技術総合研究所、(独)物質・材料研究機構、住友化学(株)が、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造ナノ電子デバイス技術開発」(平成19-23年度)の委託により、シリコンプラットフォーム上Ⅲ-V族化合物半導体チャネルトランジスタ技術の研究開発を進めている。以下にこれまでの主な成果を紹介しよう。

実際に現在の工業的な集積回路製造ラインのベースとなっている大型シリコンプラットフォームにⅢ-V族化合物半導体チャネルトランジスタを実現するためには下記の課題がある。

- ・ MOS界面制御技術
- ・ ソースドレイン形成技術
- ・ Si基板上への集積
- ・ 高性能nMOS及びpMOSの実現によるCMOS技術の実現

(1) MOS界面形成技術

これは最も本質的な問題の一つであったが、既に述べてきたように近年の様々な技術の発達により、幾つかの要素技術によりON/OFF動作上支障の無い程度のMOSFETが得られている。GaAsにおいても清浄な表面に適切な手法でGa₂O₃/Gd₂O₃を形成することで低界面準位密度のMOS界面が形成できることは知られているが、InGaAsを用いることでより容易に高品質なMOS界面の形成が可能である。InP基板上にエピタキシャル成長により形成されたInGaAs結晶表面を化学的な処理により清浄化後、SもしくはSe処理または窒化処理を施し、その後ALD (Atomic Layer Deposition) 法を用いたAl₂O₃膜の堆積により、良好な界面特性を有するAl₂O₃ゲート絶縁膜を形成することが出来る。これらの処理の厳密なメカニズムは未だ検証中であるが、これらの処理を通じて界面準位の要因と推測される過剰AsないしAs酸化物の除去 (S/Se、N化処理とALD初期過程における、原料TMA : trimethylaluminumによる表面酸化膜の還元除去等が関与しているものと考えられている)、さらに表面ダングリングボンドの終端 (S/Se、N化) も同時に進行しているものと推測される。また、InGaAsにおいては、Fig. 12に示したようにCNLが伝導帯に近いこと、および、伝導帯下端がGaAsに比べ真空準位から離れる (電気陰性度が大きい) ため、Fig. 13に示したような界面結合の反結合状態に由来する界面準位が伝導帯内に入り込みギャップ内状態となりにく

いことも、InGaAsのMOS界面特性が比較的良好となる一因と考えられる。こういった一連の操作により、一般に用いられているSi MOSFETに比べ2~3倍に及ぶ高い電子移動度を有するn型InGaAs MOSFETの動作に成功している (Fig. 14 (a))²³⁾。

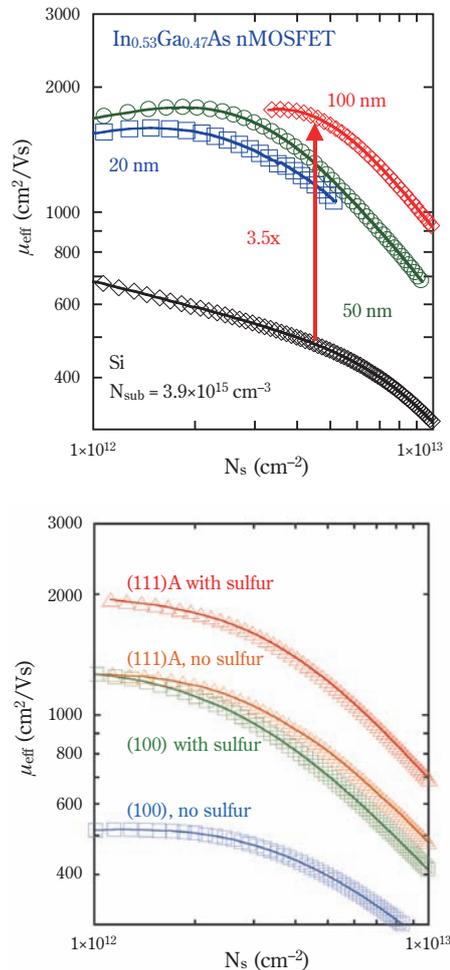


Fig. 14 Mobility (μ_{eff})-carrier concentration (N_s) characteristics for InGaAs MOSFETs.
 (a) InGaAs-OI structures with InGaAs (100) channel thickness of 20, 50, and 100 nm.
 (b) μ_{eff} for InGaAs MOSFETs on the different InGaAs surfaces.²⁴⁾

上記InGaAs MOSFETの電子移動度は、同様なチャネル材質を有するHEMTに比較すると依然低いのは事実である。これは、界面の処理方法 (S処理、Se処理等) によっても鋭敏に変化することから、現状でも電子の散乱中心となる残留界面準位が影響している他、単一構成元素からなるSiに比べ、界面に存在する陽イオン (In、Ga) と陰イオン (As) の形成するダイポールの局所的な揺らぎも影響しているものと推測される。上記データは一般に用いられる (100) 結晶面での結果

であるが、元の結晶の基板面方位を(111) A面に変え、また適切な前処理を施すことでチャンネル電子移動度は大きく向上する(Fig. 14 (b))²⁴⁾。この場合、MOS界面付近には陽イオン(In, Ga)原子面が並んでいるはずであり、この場合には少なくとも面内方向では上記ダイポールが形成されにくいこと、あるいは界面準位形成に大きな役割を有している陰イオン(As)自体の影響度が少ないことも関与しているのかもしれない。

また別のアプローチとしてHEMT同様にゲート絶縁膜面とチャンネル面との間にチャンネルInGaAsより電子親和力の小さなInP結晶層を薄く埋め込む構造も効果的である。ゲート電極への正電界印加によりチャンネル層側には2次元電子層が誘起されるが、HEMT同様電子親和力の大きなInGaAs層にまず誘起される電子は、InP層により残留欠陥準位のあるMOS界面とは物理的に分離されるため、移動度はさらに大幅に向上し、ピーク移動度は5000 cm²/Vsを超える²⁵⁾。但しあまりInP層を厚くし過ぎるとMOS本来の目的のゲート容量向上(電子密度向上)が難しくなるが、Siに比べ様々なヘテロ接合技術の適用できるIII-V族化合物半導体においては、MOSFETにおいても今後高度なヘテロ接合制御を利した様々な改良が可能なものと思われる。

(2) 低抵抗ソースドレイン形成技術

前節高周波SWの項において述べたように、チャンネル抵抗の低減と並んで実デバイスにおいて重要なのが、ソースドレイン電極からチャンネルまでのアクセス抵抗の低減である。一般的には、III-V族化合物半導体においては、ソースドレインオーミック電極の形成は、高濃度ドーブされたコンタクト層への合金化電極形成が一般的であるが、MOSFETプロセスにおいては基本的にプレーナプロセスであるため、リセス構造を必要とする高濃度コンタクト用結晶層を予め積層しておく通常のp-HEMT型のプロセスは採用しにくい。そこでゲート層形成前にソースドレイン領域に予めイオン注入により高密度に不純物注入し熱処理活性化して、オーミック電極を形成する手法が採用されることが多いが、注入過程での結晶の損傷あるいは有効不純物濃度の不足により、現状では必要とされる値に比べ寄生抵抗が1桁高すぎるのが問題となっていた。一方、Si MOSFETにおいては、Niなど幾種類もの金属がSiと金属性化合物(シリサイド)を形成することを利用したソースドレイン形成技術が一般的である。従来知られてなかったが、本委託PJの研究の結果、InGaAsに対してNi膜を堆積させ、低温熱処理を施した結果、SiやGe同様に、合金化による金属性化合物が生成することが初めて確認され²⁶⁾、これを利用してゲートに対し、自己整合的に低抵抗メタルソースドレイン電極を有するInGaAs MOSFETを形成することが出来た。

(3) シリコンウエハ上へのIII-V MOSFET形成技術

シリコン単結晶基板上へのIII-V族化合物半導体ヘテロエピ積層は、長年の課題であった。安価かつ大口徑で機械的にも優れるSi基板に高機能なIII-V族化合物半導体を形成することはコスト面、機能面で魅力が大きいためからGaAs MOSFET同様70年代から活発な研究開発が行われてきたが、こちらもMOS同様苦難に満ちた歴史を辿って来た。単一元素からなる無極性結晶であるSi結晶に2元素からなる有極性GaAsを積層する場合、Ga層とAs層が交互に入れ替わるアンチフェーズドメインが発生し著しく結晶性を損なうこと、格子定数が大きく異なるため高密度のミスフィット転位が発生すること、両者の熱膨張係数の差が大きいため結晶成長工程を含む熱処理工程と室温間で大きな熱歪みが発生し時に結晶を破壊すること、及び相互にドーパント(不純物)の関係であるため相互汚染等の問題があり、その実用化を阻んできた。近年になり、異なる二つのアプローチから、その解決の曙光が見えてきた。ひとつは、Si基板上にマスクを形成し、極めて限られた小さな領域に選択的にエピタキシャル成長を行う方式であり、もうひとつは予め別の基板にエピ成長した高品質なエピ結晶層のみを基板から分離し、Si上に貼り合わせる方式である。

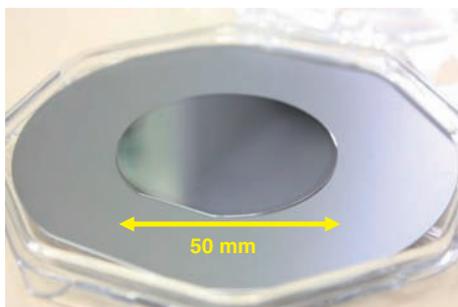
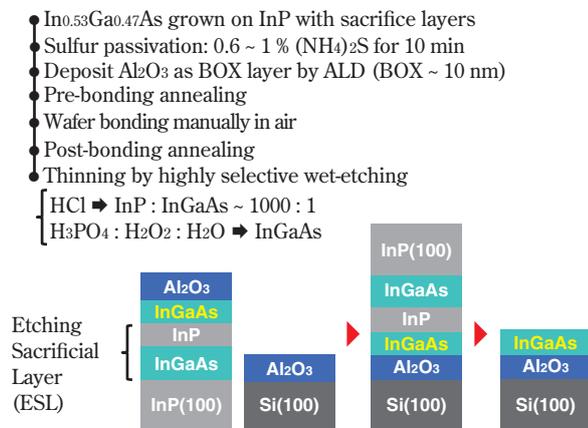
一般に異種基板上におけるヘテロエピ成長では多数の初期核が発生し、それらの核が各々微妙に位相の異なる中で成長合体することが、上記アンチフェーズドメインの問題や、ミスフィット転位の発生要因のひとつである。前者(選択エピ)方式は、成長領域をごく微小な領域に限ることで、ひとつの発生核からの単一ドメイン成長させることが基本原理である。転位が発生した場合でも熱処理により転位を結晶外に移動消滅させることは金属冶金分野では広く知られており、GaAsオンSi成長でも活用されてきた方法であるが、微小結晶の場合、転位を逃がすべき側面までの距離が極めて近いため、有効に熱処理効果を上げることができる。また熱膨張係数差についても予め微細に分割されている結晶については破壊応力が働きにくくなることもメリットのひとつである。選択エピ方式における難点としては、初期核発生とその後のエピ成長において、組成・結晶形状・不純物濃度等が、成長領域の形状や配置に鋭敏に影響され、その制御が容易でないことが挙げられる。

一方、後者(貼り合わせ方式)においては、結晶性の点においては問題は少ないが、元の基板との分離、特に非常に薄い結晶層の分離とそのハンドリングが最大の課題である。

本委託研究でも検討当初よりこの両方式に取り組んで来たが、ここではその詳細は割愛し、一例として、貼り合わせ法を利用し、かつ上記で述べてきたMOS界面

制御、ソースドレイン形成技術を統合して形成した、Si基板上InGaAs MOSFETの結果を紹介する^{23), 26)}。

Fig. 15は今回採用したプロセスフローである。ゲート酸化膜の形成に、ALD法によるAl₂O₃の極薄膜を利用しているが、この酸化膜は、Si基板との接合にも優れた接着強度を有している。今回のプロセスではInP単結晶基板上にMOCVD法により形成された薄いInGaAsエピ結晶層の表面にALD法によりAl₂O₃薄膜を形成した後、Si基板上に常温で貼り合わせた後、InGaAsエピ層のみを残し、InP基板を選択的にエッチング除去する。その後Si上InGaAs結晶層に開発されたMOSFET形成プロセスを適用し、Al₂O₃薄膜MOSゲート膜を有するInGaAsチャネルMOSFETを形成した。ソースドレインは前述のNi金属との金属化反応を利用したメタルソースドレイン構造である。完成したMOSFETのチャネル付近のTEM像をFig. 16に示す。チャネルInGaAs結晶層の厚さは幾つかのバリエーションがあるが、その厚さは蓄積されたMOCVD製膜技術により正確に制御されており、最薄で3.5 nmに及ぶ極薄のチャネルがウエハ全面に形成されており、そのMOSFETの動作に成功している。本プロセスにおいてはSi基板との貼り合わせ



- 2-inch In_{0.53}Ga_{0.47}As/Al₂O₃-Si wafer
- Smooth and mirror surface.

Fig. 15 Process flow of wafer direct bonding to fabricate InGaAs on Insulator(OI), and the outward appearance of bonded wafer.

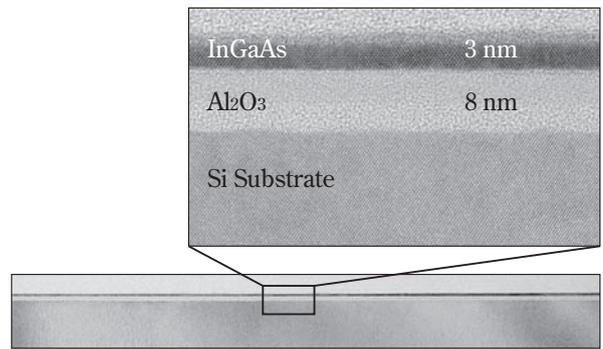


Fig. 16 Cross-sectional TEM view of ultra thin InGaAs channel on insulator.

面にもMOSゲート形成と同様のプロセスを適用してAl₂O₃酸化膜接着層を形成しているため、基板側（接着側）の界面も良好な電子特性を有しており、低抵抗Si基板をそのままバックゲート電極として利用することにより、MOSFETのオフ特性をさらに改良することが出来ている。こういった極薄チャネルを有する絶縁膜上のInGaAs MOSFETは、将来の超高速MOSFETにおける重要な要素技術と位置づけられる。

上記は高い電子移動度を有するInGaAsを用いたn型MOSFETについて述べてきた。一方相補型回路のもうひとつの要素であるp型MOSFETについては現在のところ、様々な半導体の中で最も高い正孔移動度を有するGeの利用がひとつの有力解と考えられている。既にその要素技術はこれまでのMIRAI等のプロジェクトで出来上がっているが、現在本委託研究においても、そのGe MOSFETとの集積化に関し、検討を行っているところであるが、その詳細はここでは割愛する。

以上、紹介したように、フェルミレベルピニングを解消して表面反転型のMOSFET動作させ、シリコンを超える移動度を得ることはNMOS、PMOS共に既に達成されている。今後は、最先端Si ULSIと同等なサイズまで微細化した際に、実際に高い電流駆動力を実現し、かつ、オフ電流やばらつきを抑制して低消費電力化を達成することが課題となろう。

5. ITRSにおける新材料チャネルの位置づけと今後の課題

半導体の分野では、米欧亜の専門家の調査と議論に基づいた国際半導体技術ロードマップ (ITRS) が公表されている (<http://www.itrs.net/>)。ITRSには、LSI等の半導体製品が満たすべき性能が、具体的な目標値の形で年ごとに示されるとともに、その実現に必要な技術課題とその時点で考え得るソリューションがまとめられている。現時点で最新の2010年のITRS2010によれば、今度のLSIの微細化は、SOI構造やFinFET構造に

より短チャネル効果を抑制しつつ進展していく一方、ゲート長が10 nmを切ると予想される2018年頃に、Ⅲ-V族化合物半導体やGe等の高移動度チャネル材料が導入されることが想定されている (Fig. 5)⁴⁾。これまで、高移動度チャネル材料は、長期的な技術課題を対象とするEmerging Research Devicesのセクションで主に扱われてきた。Si CMOS微細化の技術的困難さがさらに顕在化するとともに、今後、等価スケール技術としての期待が高まり、シリコン、特に歪の印可により移動度を高めたシリコンを置き換えるために、高移動度チャネルMOSTEFが満たすべき目標値が明らかにされていくものと予想される。Ⅲ-V族化合物半導体とGeに共通する今後の課題を以下に整理してみよう。まず、高移動度を十分に活かしたデバイス性能を実現するための要素技術として、MOS界面の更なる高品質化とソース・ドレインの更なる低抵抗化が必要である。前者については、界面準位の発生を広いエネルギー域にわたって抑制するとともに、キャリア散乱を最小化するための努力が続けられることになろう。後者については、ソース・ドレインを再成長により形成することで低抵抗化できることが報告されている。しかし、製造コストの観点からはメタルソースドレインが有利であると考えられ、その特性向上に向けて研究が進められるものと考えられる。

また、高度に発達したシリコンのプラットフォーム技術の中に高移動度チャネルを導入していく上で鍵となるのは、シリコン上にⅢ-V族化合物半導体/Geチャネル層を形成する量産技術の確立と、相互元素汚染(特にⅢ-V族化合物半導体で形成されたチャネルに由来するV族元素による汚染)の制御である。さらに、1000 °C程度の高温プロセスを含む従来のシリコンプロセスと、一般におよそ400 °C以下の温度で行うことが必要なⅢ-V/Geプロセスとのインテグレーションも、重要な課題と考えられる。

今後の新たな技術展望

過去40年間にわたるトランジスタのスケールアップにより、トランジスタ単体の性能は飛躍的に向上してきた。一方、スケールアップが進むにつれ、LSI全体の性能向上において、配線遅延の問題が深刻化しつつある。これは、単純なスケールアップでは配線断面積が小さくなるため、配線抵抗 (R) と負荷容量 (C) できまる、いわゆるRC遅延がかえって増加してしまうためである。最も配線長が長いグローバル配線における遅延時間増加の影響はLSIの動作クロック速度の飽和などの形で近年顕在化している。配線遅延の増加はリピータを挿入することである程度抑制可能であるが、余計なチップ面積と電力消費が発生することが問題となる。このた

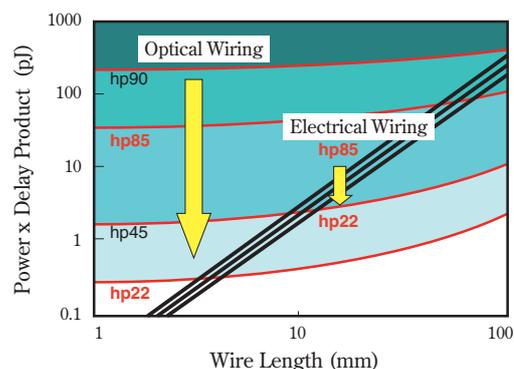


Fig. 17 Comparison of power/delay of electrical wiring vs. optical wiring²⁷⁾

め、光配線の導入が近年検討され始めている。Fig. 17に光配線と電気配線の電力遅延積と配線長の関係と比較した結果を示す²⁷⁾。この図が示すように、テクノロジーノードの進展に伴い、数mmより長い配線長において、光配線の性能が既存のCu配線の性能を上回ると期待されている。このように、光配線を導入することで、配線抵抗や容量の影響を受けることなく信号遅延の減少が可能となる。また光の周波数が200 THz程度であることから、波長多重技術などを利用することで、配線当たりの信号帯域を大幅に向上させることが出来る。さらに、電磁誘導によるクロストークが存在しないことから、配線密度の増加、柔軟な設計レイアウトなども可能で、配線長によらない超高速なグローバル配線網が実現できるものと期待されている。このような状況に加えて、近年Siをベースにした光デバイス、いわゆるSiフォトリソの研究が急速に進展しており、欧米各国の大学、企業からSi細線を利用した光導波路、レーザー、光変調器、光検出器などの研究成果が報告され、Si CMOSと光デバイスをモノリシックに集積化した光配線Si LSI実現の機運が急速に高まりつつある。

一方Siに対して透明であり光ファイバー通信で使用されている1.3–1.55 μm波長帯域での半導体レーザーや光検出器を実現するために、同波長帯に適合するバンドギャップを有するGeやⅢ-V族化合物半導体をSiプラットフォームに融合する研究も積極的に進められている。CVD技術の進展に伴い、同じIV族半導体であるGeをSiプラットフォームに形成する技術が進んでおり、格子不整合による結晶欠陥を抑制した高品質Ge層を用いたGe光検出器などが多数報告されており、LUXTERAなどの米国ベンチャー企業による実用化が始まっている。Geは電子移動度でSiの2倍、正孔移動度でSiの4倍の値をもつ高移動度材料であることから、高性能MOSトランジスタのチャネル材料としても期待されており、高性能Ge CMOSとGe光検出器をモノリシック集積した高性能光電子LSIの実現も期待されている。

我々は、SOI基板上に成長したSiGeを酸化することで、GOI (Germanium On Insulator) 構造が実現可能な酸化濃縮プロセスを用いて、Ge MOSFETとGe光検出器をSiプラットフォーム上にモノリシック集積したデバイスなどの試作に成功している (Fig. 18)。

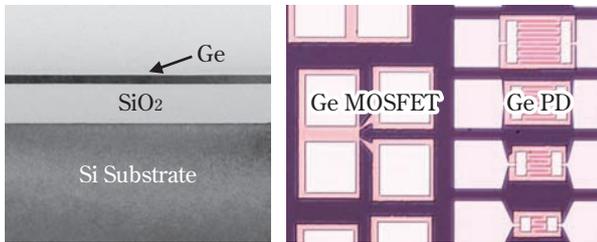


Fig. 18 Ge/electro-optic integrated circuit

一方、半導体レーザーなどの発光素子やより高性能な光変調器・光検出器を実現するために発光機能など光特性に優れたInP/InGaAs系半導体をSiプラットフォーム上に集積化する研究も進められている。Si基板上に直接III-V族化合物半導体を結晶成長する試みも長く研究されているが格子不整合が大きいなど実用化にはさらなる結晶品質の改善が求められる。一方、UCSB (The University of California, Santa Barbara) とIntel社の研究グループは、InP/InGaAs系半導体をSOI基板上にボンディングして、III-V族化合物半導体の発光層とSi細線光導波路を組み合わせたハイブリッドレーザーを2005年に世界で初めて報告した (Fig. 19)²⁸⁾。また熱酸化Si基板とInGaAsP/InP基板をウェハーボンディングすることで、III-V族化合物半導体フォトニクスに適用可能なIII-VOI (III-V On Insulator) 基板が報告されており、超小型InP系光素子も実現されている (Fig. 20)²⁹⁾。現在、ウェハーボンディングによるSiプラットフォーム上へのIII-V族化合物半導体の集積技術の研究は飛躍的に進展し、半導体レーザーだけでなく光変調器や光検出器などの種々のIII-V/Siハイブリッド光デバイスが報告されている。III-V族化合物半導体は極めて高い電子移動度を有することから、本稿で紹介してきたように、Geと並び次世代MOSトランジスタチャンネル材料としても期待されており、III-V族化合物半導体を用いたロジックMOSトランジスタや、さらに超低電圧動作が可能な量子トンネルトランジスタ等の研究が世界的に加速している。Si基板上に形成したIII-V on Insulator基板上に超小型III-V族化合物半導体光素子と高性能III-V CMOSFETをモノリシック集積するIII-V CMOSフォトニクスプラットフォーム (Fig. 21) は、将来の超高速ULSIの究極の姿のひとつと考えられる。

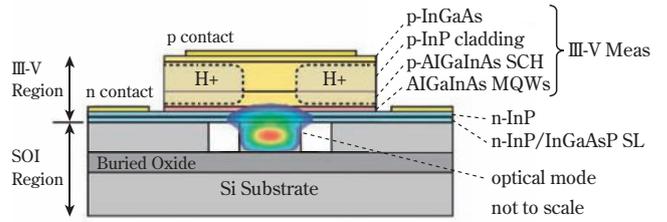


Fig. 19 III-V/Si hybrid device integrated on SOI²⁸⁾

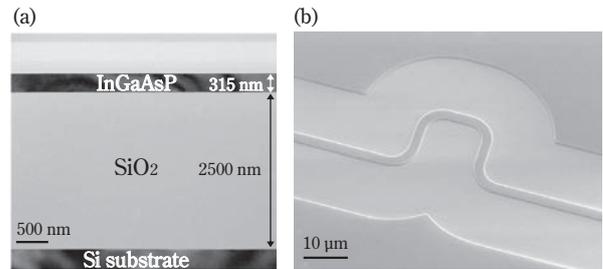


Fig. 20 (a) Cross-sectional TEM images of the III-V-OI substrate²⁹⁾
(b) SEM image of the bend waveguide with 5 μm bend radius²⁹⁾

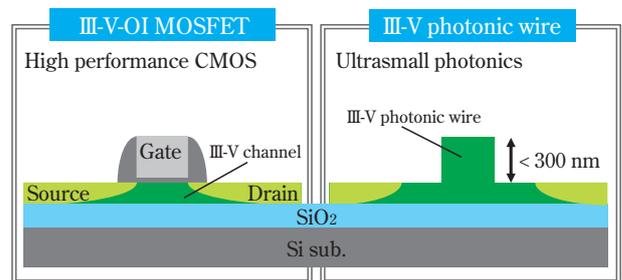


Fig. 21 III-V CMOS photonics platform integrated on SOI

本稿冒頭で述べたように、集積回路は、スケールング則に沿った半導体デバイスの微細化を大きな駆動力として高速化と高集積化を同時に実現してきた。「集積回路は、およそ24ヶ月で集積度が2倍になる」～高速化・高集積化の象徴であるULSI；マイクロプロセッサをリードするIntel社の創業者の一人であるGordon Moore氏により提唱された、いわゆる“Mooreの法則”はこれまでの経験則でもあり、同時に集積回路開発の強力な指導指針でもある。同“法則”が維持されるとすれば、最先端ULSIの集積度は今後10年以内に150億個 (≒人間の脳のニューロン数) を超え、さらなる応用の拡大が期待されるわけであるが、一方でその開発方向性には幾つかの分岐が現れ始めた。ひとつは“More Moore”、すなわち、本稿で述べてきたような幾

つかのテクノロジー・ブースターの力を借りながら微細化技術の粋を尽くし、さらに従来のような2次元平面内から3次元方向まで立体的に集積化・高速化を推し進め、“Mooreの法則”を維持する路線である。いまひとつは“More Than Moore”と呼ばれ、広義には、いずれ終焉を迎える“Mooreの法則”に替わり、従来のCMOS技術を中心とした論理回路の枠を超え、異なる動作原理あるいは設計思想に基づく新技術の追求であり、電子のスピンを利用したスピントロニクス、光コンピュータ、量子コンピュータ、さらには生体脳モデル、といった新たなブレイクスルーの萌芽を探る路線である。一方、比較的狭義な“More Than Moore”路線として既に製品レベルで開発が進められているのは、類似の半導体技術を利用しながら、これまでのデジタル論理回路とは異なる機能を有する半導体技術を組み合わせる技術である。組み合わせられる技術対象としては、メモリー、光、高周波、電力（パワー）、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）、及びバイオ機能、等が挙げられている。既にメモリー機能についてはデジタル論理回路と組み合わせたシステムLSIは早くから実用化されている。また光機能も本稿の最終節で解説したように、通信機能を中心に配線遅延の克服が進められ、その適用領域は当初の長距離通信から次第にシステム間、ボード間、チップ間の通信へと拡張され、現在はチップ内の配線が現実味を持って取り組まれている段階である。この路線はさらに光信号の直接処理を有する機能の取り込みまで視野に入れられており、最終的には広義の“More Than Moore”のひとつ、光コンピュータまで展開しうる技術と考えられる。また最終的なユーザー端末との接続手段である高周波無線通信機能との融合は、同じく異なった機能分野で異なった進化を遂げてきた電力半導体技術あるいはMEMS技術と共に集積回路への異機能集積を進める上で今後の重要な技術開発領域と考えられている。さらに半導体・コンピュータ技術と並び前世紀以来飛躍的な発展を遂げたバイオテクノロジーとの融合は、半導体の最終的な“接続”相手である生体とのインターフェースを形成する上でも今後必須になってくるものと予想される。Siという非常に優れたプラットフォーム材料および技術と、それ以外の各種化合物半導体材料やバイオ材料など異種材料との融合による、より高い次元での集積回路の実現のためには、これら多様な異種材料の一層の理解と制御が必要である。

引用文献

- 1) G. G. Shahidi, *IEDM 2009 short course*.
- 2) R. Waltjer, *IEDM 2008 Short Course*.
- 3) S. Takagi, T. Irisawa, T. Tezuka, T. Numata, S. Naka-

- harai, N. Hirashita, Y. Moriyama, K. Usuda, E. Toyoda, S. Dissanayake, M. Shichijo, R. Nakane, S. Sugahara, M. Takenaka and N. Sugiyama, *IEEE Trans. Electron Devices*, **55**, 21 (2008).
- 4) International Technology Roadmap for Semiconductor: 国際半導体ロードマップ2010年版 (<http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/Home2010.htm>)
- 5) K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams and K. Zawadzki, *IEDM Tech. Dig.*, p.247 (2007).
- 6) T. Hiramoto, *Ext. Abs. the 9th International Workshop on Junction Technology*, 3 (2009).
- 7) 高木 信一, 応用物理, **74** (9), 1158 (2005).
- 8) T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Sandford, M. Silberstein, S. Sivakumar, P. Smith, K. Zawadzki, S. Thompson and M. Bohr, *IEDM Tech. Dig.*, p.978 (2003).
- 9) “Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces”, C.W. Wilmsen編, Plenum Press, New York (1985).
- 10) T. Mimura, K. Joshin, S. Hiyamizu, K. Hikosaka and M. Abe, *Jap. J. Appl. Phys.*, **20** (8), L598-L600 (1981).
- 11) M. Hong, M. Passlack, J. P. Mannaerts, J.J. Kwo, S. N. G. Chu, N. Moriya, S. Hou and V. J. Fratello, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 14**, 2297 (1996).
- 12) M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts and A. M. Sergent, *Science* **283**, 1897 (1999).
- 13) 長谷川 英機, 表面科学, **29**, 76 (2008).
- 14) 長谷川 英機, 表面科学, **17**, 21 (1996).
- 15) R. T. Tung, *Mat. Sci. Eng.*, **R 35**, 1 (2001).
- 16) W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1019 (1980).
- 17) H. Hasegawa and H. Ohno, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 4**, 1130 (1986).
- 18) N. Suzuki, T. Tariu and Y. Shibata, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 761 (1978).

- 19) L. Hinkle, A. M. Sonnet, E. M. Vogel, S. McDonnell, G. J. Hughes, M. Milojevic, B. Lee, F. S. Aguirre-Tostado, K. J. Choi, H. C. Kim, J. Kim and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 071901 (2008).
- 20) Y. L. Huang, P. Chang, Z. K. Yang, Y. J. Lee, H. Y. Lee, H. J. Liu, J. Kwo, J. P. Mannaerts and M. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 191905 (2005).
- 21) H.-P. Komsa and A. P. Pasquarello, *Microelectron. Eng.*, **88**, 1436 (2011).
- 22) J. Robertson and L. Lin, *Microelectron. Eng.*, **88**, 1440 (2011).
- 23) M. Yokoyama, R. Iida, S. H. Kim, N. Taoka, Y. Urabe, T. Yasuda, H. Takagi, H. Yamada, N. Fukuhara, M. Hata, M. Sugiyama, Y. Nakano, M. Takenaka and S. Takagi, "Extremely-thin-body In-GaAs-On-Insulator MOSFETs on Si fabricated by direct wafer bonding", *IEDM Tech. Dig.*, p.46-49 (2010).
- 24) Y. Urabe, N. Miyata, H. Ishii, T. Itatani, T. Maeda, T. Yasuda, H. Yamada, N. Fukuhara, M. Hata, M. Yokoyama, N. Taoka, M. Takenaka and S. Takagi, *IEDM Tech. Digest*, 6.5.1 (2010).
- 25) T. Yasuda, N. Miyata, T. Maeda, Y. Urabe, W. Jevan-suwan, H. Ishii, T. Itatani, H. Takagi, A. Ohtake, O. Ichikawa, N. Fukuhara, M. Hata, M. Yokoyama, N. Taoka, M. Takenaka and S. Takagi, *INFOS '2011, 17Th Conference on "Insulating Films on Semiconductors"*, (2011).
- 26) S. H. Kim, M. Yokoyama, N. Taoka, R. Iida, S. Lee, R. Nakane, Y. Urabe, N. Miyata, T. Yasuda, H. Yamada, N. Fukuhara, M. Hata, M. Takenaka and S. Takagi, *IEDM Tech. Digest*, 26.2.1 (2010).
- 27) "LSIチップ光配線技術", 2007年 半導体MIRAIプロジェクト成果報告会, <http://www.miraijp.jp/ja/result/071218/008mirai071218.pdf>, K. Ohashi, K. Nishi, T. Shimizu, M. Nakada, J. Fujikata, J. Ushida, S. Torii, K. Nose, M. Mizuno, H. Yukawa, M. Kinoshita, N. Suzuki, A. Gomyo, T. Ishi, D. Okamoto, K. Furue, T. Ueno, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, S.-i. Itabashi and J. Akedo, *Proceedings of the IEEE*, **97** (7), 1186 (2009).
- 28) H. Park, A. W. Fang, S. Kodama and J. E. Bowers, *OPTICS EXPRESS*, **13** (23), 9460 (2005).
- 29) M. Takenaka, M. Yokoyama, M. Sugiyama, Y. Nakano and S. Takagi, *Appl. Phys. Express.*, **2**, 122201 (2009).

PROFILE



秦 雅彦
Masahiko HATA

住友化学株式会社
先端材料探索研究所
上席研究員



竹中 充
Mitsuru TAKENAKA

東京大学 大学院 工学系研究科
電気系工学専攻 准教授
工学博士



高木 信一
Shinichi TAKAGI

東京大学 大学院 工学系研究科
電気系工学専攻 教授
工学博士



安田 哲二
Tetsuji YASUDA

独立行政法人 産業技術総合研究所
ナノエレクトロニクス研究部門副研究部門長
(兼務) 新材料・機能インテグレーショングループ長
工学博士

ペット遺伝子診断について

住化テクノサービス株式会社 応用動物センター 臨床科学部
川添 亮 城之内 達也 尾崎 正和 中野 実

はじめに

昨今のペットブームにより、伴侶動物として人と共に暮らす動物の数は増加の一途をたどり、それらの動物の治療ニーズを満たすために動物病院数も年々増加している。加えて、飼い主の伴侶動物に対する健康への意識もますます高まり、動物の長寿命化、高齢化が進行している。その結果、動物においても、がんなどの生活習慣病に罹患する割合が増加し、ペット医療の充実化を求める声に応えるように動物医療も日々高度化している。

住化テクノサービス(株)では、1999年よりペット病理診断事業を立ち上げ、病理組織学的な検査を実施してきた。確かな技術を迅速に安価に提供することをモットーにインターネットによる受注、報告システムの構築や作業自動化を推進した結果、現在では全国約300病院の会員を持ち、依頼件数も月あたり1000件前後と好調に推移している。そして今回さらなる高度医療に対応し、より正確な診断をサポートするためのツールとして遺伝子診断事業を立ち上げた。

ペット遺伝子診断の概略

現在のヒトの医療では遺伝子検査は一般的になりつつあり、保険の対象となっている検査も少なくない。一方伴侶動物における医療においても、従来の検査手法に遺伝子診断を組み合わせることで、これまで診断できなかった病態が解析され、その結果、より高度な治療が可能となっている。そのため、遺伝子検査に対する期待と需要が増えている。現在当社で受託している検査はリンパ球クロナリティ解析(イヌ)、肥満細胞腫*c-kit*変異検査(イヌ、ネコ)、バベシア・ギブソニ検査(イヌ)である。以下に各検査の概略について説明する。

1. リンパ球クロナリティ解析

リンパ腫はイヌ、ネコにおいて代表的な悪性腫瘍の一つであり、その由来となる細胞種によって、B細胞

性、T細胞性、および非BT細胞性に分けることができる。特に細胞タイプを分類することで、治療方針や予後の大きな判断材料となる。一般的に、B細胞性のリンパ腫は抗がん剤に対する反応がよく、予後が比較的良好である一方、T細胞性のは抗がん剤に対する反応が悪いため、予後不良であることが多いことが報告されている。通常のリンパ腫の診断は細胞診や病理組織検査などの形態学的評価によって行われているが、反応性過形成などの非腫瘍性に増殖したリンパ球との区別が難しいケースが多く、B細胞性/T細胞性であるかの診断は困難である。しかし、形態学的評価に遺伝子検査によるクロナリティ解析を組み合わせることによって、リンパ腫の確定診断が可能となり、さらにB細胞性/T細胞性の分類も可能になるなど診断の精度が著しく向上する。

リンパ球クロナリティ解析ではPCR (polymerase chain reaction) 法を用いて細胞に含まれるイムノグロブリン遺伝子(IgH)およびT細胞レセプター遺伝子(TCR)を増幅し、電気泳動法によってそれらの遺伝子のクローン性を解析する。獲得免疫系において多種多様な病原体を認識し、除去するための主要な役割を担うリンパ球は、幹細胞から成熟細胞へ分化する過程において、B細胞ではIgH、T細胞ではTCRの遺伝子領域に再構成が起こり、個々のリンパ球でそれぞれ異なる遺伝子配列を持つようになる。その結果、健康な個体のリンパ球のIgHおよびTCRをPCR法によって増幅するとこれら多様な再構成を受けた遺伝子群が検出されるため、その電気泳動像は単一のバンドを形成せず、「スメア」となる(Fig. 1, Normal lymphocyte population参照)。一方、リンパ球が腫瘍化する際には、多くの場合単一のリンパ球を起源とし、当該細胞が際限なく分裂してクローンを作り出すため、PCR法により増幅した際、腫瘍の起源となったリンパ球由来の遺伝子がバンドとして検出される(Fig. 1, Neoplastic lymphocyte population参照)。

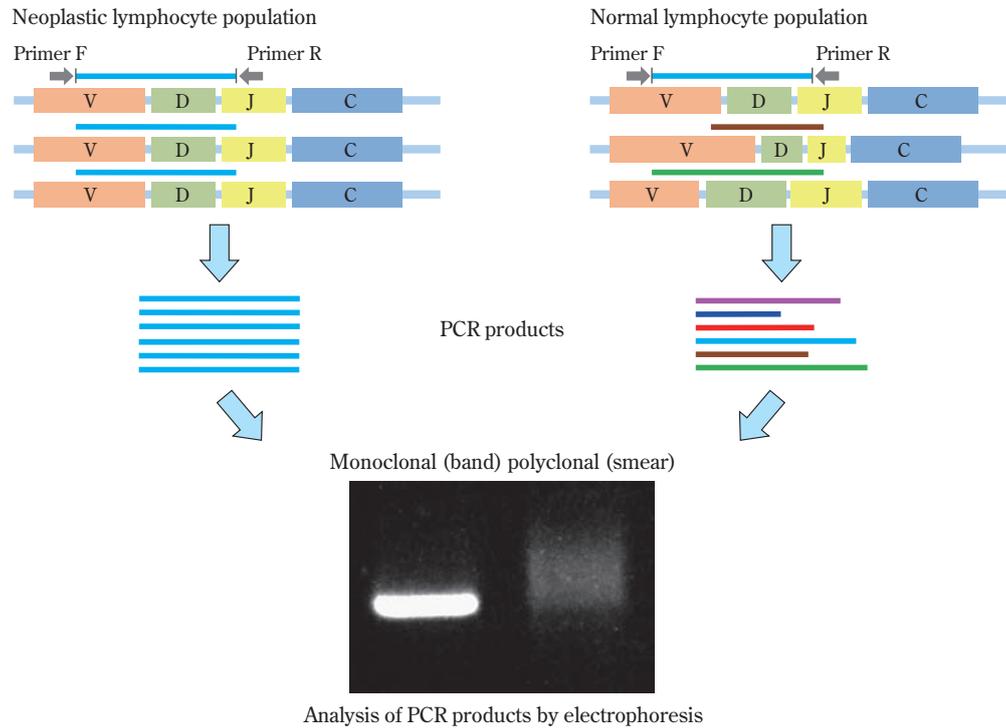


Fig. 1 Summarized diagram of genetic analysis of canine B lymphocyte clonality

2. 肥満細胞腫 *c-kit* 変異検査

肥満細胞は主に皮膚の結合組織に分布する細胞であり、名前の印象とは異なり脂肪貯蔵には関与せず、自然免疫系の重要な役割を担う細胞である。また、主要なヒスタミン放出細胞であることから、アレルギーの発現にも深く関わっていることで知られる。この肥満細胞が腫瘍化した肥満細胞腫は特にイヌでは頻繁に見られる腫瘍であり、皮膚腫瘍の中では最も多い疾患である。肥満細胞腫は非常に多様な形態を呈する腫瘍であり、イヌの肥満細胞腫は臨床的な悪性度が高く、治療が非常に難しい症例もしばしば見られる。これら多様な表現系を持つ肥満細胞腫の悪性度や予後を左右する遺伝子マーカーとして、近年 *c-kit* 遺伝子が注目され、研究が進んでいる。

c-kit は膜貫通受容体型チロシンキナーゼの1種である KIT をコードしている遺伝子であり、リガンドと結合して活性化されると細胞に増殖シグナルを送り、細胞分裂を促すことが知られている。肥満細胞腫の中でも悪性度の高い細胞において、KIT が高発現している傾向にあることが報告されており、その多くは遺伝子配列が改変され、リガンドに依存せずに常に増殖シグナルを送るように変異していることがわかってきた。*c-kit*

遺伝子配列の変異は膜近傍部位で起こり、代表的なものは重複配列挿入変異 (ITD; Fig. 2 参照) および点突然変異である。これら変異 *c-kit* の活性を阻害する分子標的薬としてイマチニブが市販されている。イマチニブは *c-kit* のキナーゼ活性を特異的かつ効果的に阻害することによって変異 *c-kit* が「垂れ流す」増殖シグナルを押さえ込み、その結果腫瘍細胞は増殖能を奪われて死滅していく。実際に悪性度の高い肥満細胞腫を罹患した動物に対してイマチニブを投与した結果、著効することが報告されている。その一方で、イマチニブは薬価が高く、しかも継続的に投薬する必要があること、さらに変異 *c-kit* が高発現している症例にしか効果がないという問題点も持っている。そのため罹患動物に対するイマチニブの効果を予想するために *c-kit* 遺伝子の変異の有無を遺伝子検査によって調べることが投与可否の判断材料として有用である。

当社の *c-kit* 変異検査ではイヌにおける exon11 の ITD およびネコにおける exon8 の ITD を PCR 法によって、またネコにおける exon9 の点突然変異を PCR-RFLP (PCR-Restriction Fragment Length Polymorphism) 法によって検出している。例えば ITD 検査の場合、電気泳動によって、正常な遺伝子では単一のバンドが検出される

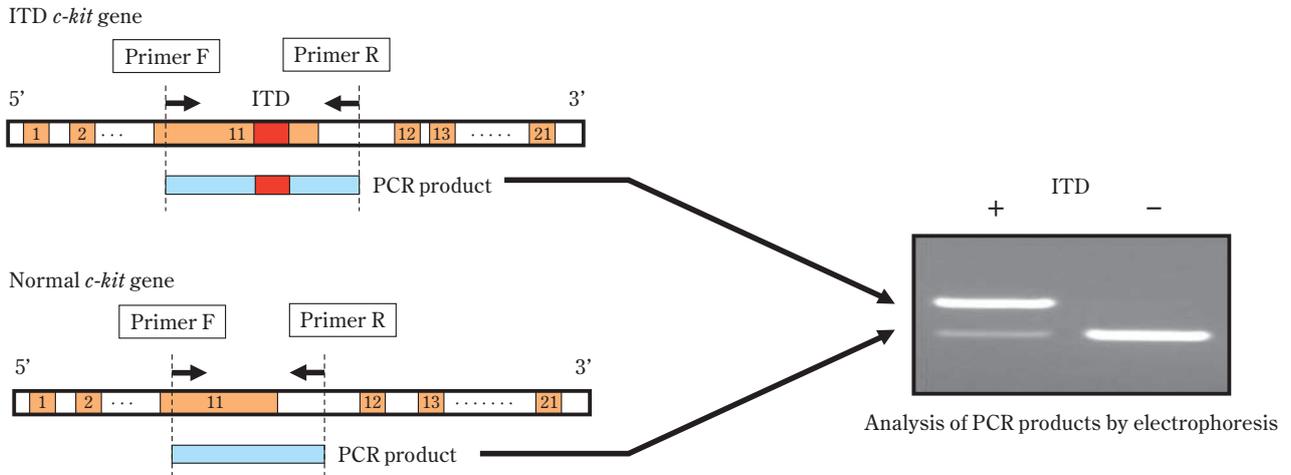


Fig. 2 Summarized diagram of genetic test for canine *c-kit* mutation

のに対して、変異遺伝子では重複配列の分だけ分子量が大きくなり、その結果通常バンドより上流にもう1本別のバンドが検出されることで変異の有無がわかる (Fig. 2)。

3. バベシア・ギブソニ検査

バベシア・ギブソニはマラリア原虫に近縁な寄生性の原生生物であり、マダニを通じて媒介され、赤血球に寄生し、増殖することによってイヌにバベシア症を引き起こすことで知られる。「原虫」と呼ばれているものの、驚いたことに近年の分子系統解析によって、実はコンブやワカメなどの褐藻類と進化的に姉妹系統であることが分かってきており、それら遺伝子解析によって新たな防除薬の開発も期待されている。バベシア症の主な症状は発熱と溶血性貧血であり、罹患動物の血液を調べると赤血球内にバベシア原虫が侵入している

のが見られる (Fig. 3 赤血球染色像の 矢印部分)。日本におけるバベシア症の多くはバベシア・ギブソニおよびバベシア・カニスによるものであることが知られているが、中でもバベシア・ギブソニによる感染が圧倒的に多い。また、本来バベシア・ギブソニの分布は西日本に限られていたが、分布域は年々北上してきており、地球温暖化の影響も指摘されている。さらに近年旅行にペットを同伴することが多くなっており、東日本においても必ずしも安心とはいえなくなっている。

バベシア・ギブソニ遺伝子診断は血液から抽出したDNAを鋳型にPCR法によってバベシア・ギブソニ特異的な遺伝子配列を増幅する (Fig. 3)。バベシアに罹患している場合は特異的なDNAの増幅が見られるが、健康な動物の血液からは増幅されない (Fig. 3)。

遺伝子検査は血中のバベシア・ギブソニを高い精度

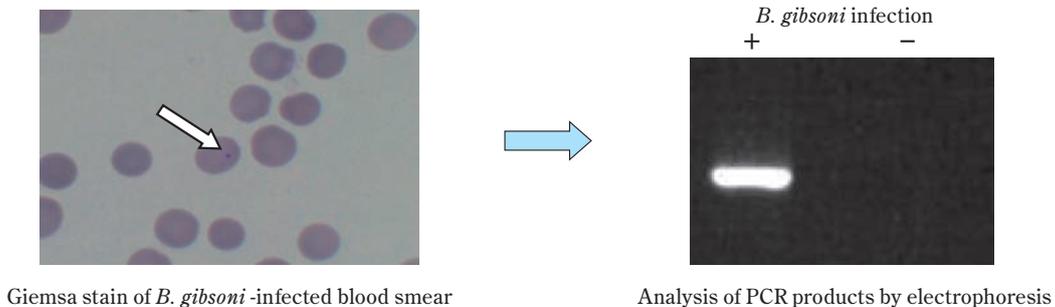


Fig. 3 Summarized diagram of genetic test for *Babesia gibsoni* infection

で検出することができる。そのため、これからは細胞診断に代わって遺伝子検査が主流となっていくと考えられる。

今後の展開

検査項目拡充のため、現在ネコリンパ球コロナリ
ティ解析検査、ネコウイルス検査、ネコヘモプラズマ
検査を受託できるよう検討中である。遺伝子検査は疾
患の予後の推定や感染症の特定だけでなく、雌雄の判
別や遺伝病の予測など適用できる範囲は広く、これか
らも需要が伸びていくことが期待される。当社として
はそれらのニーズを探り、お客様の期待に応えられる
新しい検査を開発していく予定である。

日本のペット市場は1兆円規模であり、拡大傾向にあ
る。また、日本の犬猫飼育数は2千万頭を超え、この数
字は現在の不況下でも減少しておらず堅実に推移して

いる。更に動物病院数は9000以上である。現在当社が
顧客としているのはそのごく一部であり、これからも
確かな技術、迅速、安価を武器に検査項目を拡充し、
より高いシェアを目指し、ペット医療の充実化に貢献
していきたいと考えている。

住化テクノサービス株式会社 アニマルクリニック
臨床検査センター ホームページ

URL <http://acsc.sc-sts.co.jp/>

お問い合わせ先：

住化テクノサービス株式会社 応用動物センター
臨床科学部

〒554-8558 大阪市此花区春日出中3-1-98

TEL：06-6466-6965

e-mail：med@sc-sts.co.jp

新規水稲用初・中期一発除草剤

ゼータワン®剤, メガゼータ®剤

「ゼータワン®剤」および「メガゼータ®剤」は、それぞれ3種類の剤型（1キロ粒剤・フロアブル・ジャンボ）で2010年12月13日に農薬登録を取得し、2011年3月より販売しています。

「ゼータワン®剤」は、住友化学(株)が新規開発したスルホニルウレア系の成分「プロピリスルフロン（一般名）」のみを含有する製品です。また「メガゼータ®剤」はプロピリスルフロンと協友アグリ(株)が開発したピラクロニルとの混合剤で、「ゼータワン®剤」に速効性を付与した製品です。

プロピリスルフロンの特長は、ノビエをはじめとする一年生雑草やミズガヤツリなどの多年生雑草まで広範囲な雑草に対し、高い効果を示すのみでなく、近年問題となっているクログワイ、オモダカ等の難防除雑草へも高い効果を示すことです。

「ゼータワン®剤」は有効成分が1成分、「メガゼータ®剤」は有効成分数が2成分と既存の除草剤（3～4成分）と比較し、成分数が少ないことから、需要が拡大している特別栽培米での雑草防除でも使いやすい製品です。

「ゼータワン®剤」および「メガゼータ®剤」により、製品ラインナップが一層充実し、これまで以上に水稲の雑草防除に貢献できるものと考えています。

※本誌p.14～25に「新規水稲用除草剤プロピリスルフロン（ゼータワン®）の研究開発」を掲載しておりますので、あわせてご覧ください。



コンタクト先：住友化学株式会社 アグロ事業部 お客様相談室
〒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）
ナビダイヤル：0570-058-669
農業支援サイト i-農力：http://www.i-nouryoku.com/

体内汚染除去剤

ラディオガルダーゼ®, ジトリペントールカル®, アエントリペントール®

日本メジフィジックス(株)は、放射性セシウムによる体内汚染の軽減を効能・効果とする「ラディオガルダーゼ®カプセル500mg」について2010年10月27日に、超ウラン元素による体内汚染の軽減を効能・効果とする「ジトリペントールカル®静注1000mg」「アエントリペントール®静注1055mg」の2剤について2011年7月1日に製造販売承認を取得しました。

万が一の災害時において、放射性物質を体内に取り込むことは内部被ばくの原因となるリスクがあります。今回承認取得をした3剤は特定の金属元素と結合する化学的性質を利用して、体内に取り込まれた放射性物質を体外に排出することを促進する効能・効果をもつものです。いずれも諸外国で緊急被ばく医療における標準的医薬品として位置づけられており、国内でも早くから関係機関等から承認が望まれていました。当社では、2009年より「ラディオガルダーゼ®」の開発を先行して取り組みました。

本剤は処方薬であり、専門の医療機関、医師による指示のもと使用されます。当社はドイツのハイル社と提携し、輸入販売していますが、万が一の場合に備える医薬品ですので、事前に備蓄されることを想定しています。本剤を通じて防災体制構築と緊急被ばく医療に貢献していきたいと考えています。



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丁目4番10号 TEL：03-5634-7404 FAX：03-5634-5174

幅広い商品群 可塑剤, メチルエステル

可塑剤は、塩化ビニル樹脂等に添加して柔軟性を付与する薬品です。フタル酸系、アジピン酸系、リン酸系、トリメリット酸系など数多くの種類があり、田岡化学工業(株)はアジピン酸系を中心に生産、販売しています。

可塑剤は、私たちの身の回りの多くの製品、例えば、台所で使用する食品包装用フィルム、玩具、住宅周りの壁紙、床材、カーペット等に使用されています。また、工業用部材として、防振ゴム、ホース等の合成ゴムへの機能付与、自動車、工作機械等の合成潤滑油、さらにはインキ、シート、プラスチック成型品に機能性を付与するためにも使われています。

メチルエステルは、高沸点溶剤、ファインケミカル中間体として活用されています。

■用途と主要製品一覧

用途	使用例	製品名
食品フィルム用の可塑剤	塩化ビニル、塩化ビニリデン ストレッチフィルム等	DINA、610A、ATBC、DBS
合成ゴムへの機能付与剤	工業用ゴム、自動車部材の耐熱、耐油、耐寒性付与	DIDA、DOS、DOZ、DODN、SR-86A、SR-618
防錆剤	薄板鋼板（食品用途）等の防錆	DOS、ATBC
合成潤滑油	工業用潤滑油、圧延油、作動油、ミッション油等	DIDA、DINA、DTDA、DOA、DOS
ファインケミカル中間体	農薬、接着剤、高機能性添加剤溶剤	DMA、DMS、DMD-2

コンタクト先：田岡化学工業株式会社
〒104-0031 東京都中央区京橋2丁目4番12号 京橋第一生命ビルディング5階
TEL：03-3231-1866 FAX：03-3231-1835
URL：<http://www.taoka-chem.co.jp>



台湾において偏光フィルムの最新ラインの稼働を開始

当社は、本年7月に、台湾のグループ会社である住華科技股份有限公司（住華科技）の台南工場において、液晶パネルの主要部材である偏光フィルムの原反製造最新ライン（台湾第3系列：生産能力2,100万m²/年）の竣工式を開催し、その稼働を開始いたしました。台湾第3系列では、当社既存製品に比べ広幅のフィルムを高速で延伸でき、更に新しく開発した接着技術を導入することで、世界最高水準の生産性を実現いたします。

台湾は、液晶パネルの世界全体の需要の約四割を占める重要な市場で、中国向けのパネル輸出増加等にもともなう顧客からの旺盛な引き合いに対応するため、今回の新系列設置を進めてきたもので、これにより台湾における生産能力の合計はほぼ倍増し、3,900万m²/年になります。当社は、現在、日本、韓国、台湾で偏光フィルム原反を製造しています。今回の新系列稼働および既存系列の生産性向上による生産能力12,000万m²/年の実現にとどまらず、より一層の延伸スピードの向上、歩留まりの改善などにより、引き続き競争力の強化を図っていく予定です。

また、液晶パネル工場の新設が数多く計画されている中国において、当社は近年、主要顧客の立地する華北・華東・華南地区に拠点を整備し、偏光フィルムの製品化工程や、液晶パネル製造工程で使用するプロセス薬品などの液晶関連部材の製造設備を新設するなど、現地での生産・販売体制の拡充を進めてまいりました。今後は台湾第3系列の機動的な活用も含め、グローバルな拠点間の連携を一層深化させていく考えです。



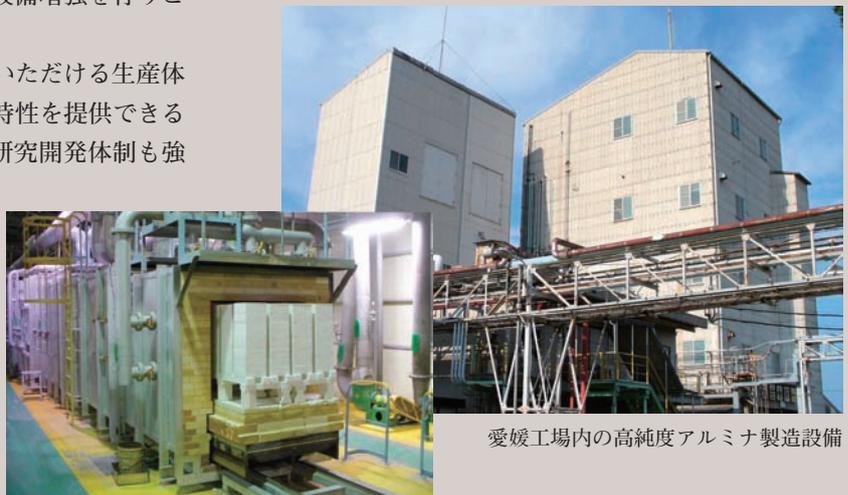
竣工式にて

高純度アルミナ製造設備の増強

当社は、発光ダイオード（LED）用サファイア基板の原料などに使われる高純度アルミナの生産能力を、現在の1,600トン/年から、3,200トン/年に倍増いたします。各種のサファイア単結晶製法に適し、生産性・加工性の良い高純度アルミナを愛媛工場（愛媛県新居浜市）で製造し、世界ナンバーワンの供給メーカーとして事業を展開してまいります。新設備は2012年第2四半期の完成を予定しています。

高純度アルミナはサファイア単結晶に加え、リチウムイオン二次電池の安全性をさらに高めるための「セパレータや正負極のコート材」としても採用が進んでいます。ハイブリッド車や電気自動車の市場拡大に伴い、この用途の需要も大きな拡大が見込まれており、さらなる設備増強を行うことを検討してまいります。

当社はお客様が安心して商品をお使いいただける生産体制の強化だけでなく、各種用途に最高の特性を提供できる新規グレードの開発や品質向上のための研究開発体制も強化しています。お客様の多様なニーズに迅速に対応していくことで、高純度アルミナ事業の一層の強化を推進し、中期経営計画（2010～2012年度）における重点テーマであるICT関連事業の積極的な拡大を図ってまいります。



愛媛工場内の高純度アルミナ製造設備

可視光型光触媒 iLUMiO® の抗ウイルスフィルムへの展開

当社は、自社開発した可視光応答型タンゲステン系光触媒 iLUMiO®が塗工されたPETフィルムが、ウイルスの中でも最高レベルの耐性を示すガチョウパルボウイルス（GPV）を、白色発光ダイオード（1,000lx）照射下6時間後に1/1000以下にまで不活化することを世界で初めて確認いたしました。

当社は、光触媒において、紫外光応答型、可視光応答型双方の製品ラインナップを持ち、それぞれ、建物の外壁や窓ガラス、ブラインドやカーテンなどに広く採用されてきました。さらに、長年培ってきたセラミックス合成技術を駆使し、2008年に高性能の可視光応答型タンゲステン系光触媒 iLUMiO®を開発いたしました。iLUMiO®は、従来の可視光応答型に比べて大幅に可視光感度が高く、特に室内光による抗ウイルス効果が高い点が特長です。

このたび、iLUMiO®がGPVを不活化したことから、iLUMiO®がその他多くのウイルスにも効果をもつことが期待できます。今後、iLUMiO®を利用して、室内光に反応して周囲のウイルスを分解するフィルムを開発し、病院や介護施設、学校等の公共施設や、高い衛生基準の求められる食品加工工場、多くの人の集まるデパート等の商業施設や公共交通機関の内装材としての採用を目指してまいります。

光触媒は、セルフクリーニングや空気浄化、抗菌作用だけでなく、有害物質の分解、食中毒や感染症の予防も期待される有望な環境技術です。当社は、光触媒の屋外だけでなく屋内での展開にも注力し、今後、特に需要の見込まれる室内用途に適応する光触媒のさらなる性能向上を目指すとともに、市場拡大に合わせて事業の積極的な展開を進めてまいります。



iLUMiO®光触媒フィルム 構造イメージ図



iLUMiO®光触媒フィルム

筑波研究所を「筑波開発研究所」と「先端材料探索研究所」に再編

当社は、本年9月、新規材料開発研究における事業化の加速と革新的な先端材料創製を目指した探索研究の強化を図るため、筑波研究所を「筑波開発研究所」と「先端材料探索研究所」に再編いたしました。

これまで、筑波研究所において、新規材料に関する研究を探索から開発まで担ってきましたが、今回の組織再編で、開発研究機能と探索研究機能とを分離いたしました。

開発研究については「筑波開発研究所」が担当し、社内の他の研究所や本社組織と連携を図りながら、ディスプレイや照明用の高分子有機EL、コバルトを使用しない新規のリチウムイオン二次電池用正極材、プリントド・エレクトロニクス材料などのテーマの早期事業化を目指します。一方、探索研究については、オープンイノベーションを積極的に活用し、当社のコア技術を異分野技術と融合させた革新的な先端材料の創製を着実に追求していく組織として「先端材料探索研究所」を設置し、機能性高分子材料、機能性無機材料など、先端材料の探索研究強化を図ります。

当社は、今後さらに、創造的ハイブリッド・ケミストリーを強力に推進し、世界的に競争力あるユニークな新製品の早期事業化、次世代の成長を担うビジネスシーズの発掘の強化を目指してまいります。

展示会などへの出展

◆自動車技術展・EV技術展 人とくるまのテクノロジー展2011

会期：2011年5月18日～20日

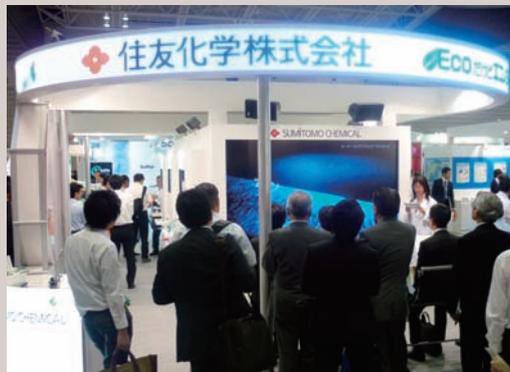
会場：パシフィコ横浜

主催：公益社団法人 自動車技術会

「人とくるまのテクノロジー展2011」は、本年度20回目となる、くるまに関する最新技術・製品が集う日本最大の技術展で、当社グループは昨年に引き続き出展いたしました。

今回は、展示会の狙いでもある「低炭素化社会の実現とモビリティの調和」を意識し、展示テーマを「ECOだけじゃエコノミーな社会を化学の力で」として当社グループが目指す製品・技術開発の方向性を、大画面プレゼンテーションや開発製品毎のCGを用いて、紹介いたしました。

展示会が東日本大震災から間もない時期に開催されたため、展示会来場者が前回比20%以上減少する中、当社グループブースには、前回は上回る来場者にお越しいただきました。加えて、展示会の来場者アンケートと展示会主催者の総合評価で選ばれる「貴方が選ぶ自技展ベスト30」という出展社ランキングにおいて、大手自動車・部品メーカーが集う中、出展377社中、化学・金属等の素材会社として最高の第4位になりました。



◆日中グリーンエキスポ2011

会期：2011年6月1日～3日

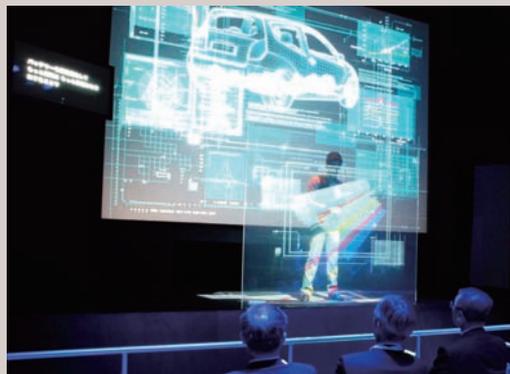
会場：北京・中国ナショナルコンベンションセンター

主催：日本／一般社団法人 日中グリーンエキスポ・マネジメント（日本経団連設立の一般社団法人）

中国／中国国際貿易促進委員会（CCPIT）

「日中グリーンエキスポ」は、中国政府が「戦略的新興産業」と位置づけている省エネルギーや新エネルギー、環境保護の分野で日中の協力促進を図るため、日中の官民により開催された国際環境見本市です。本年6月に初めて開催され、当社も出展いたしました。

当社は、環境や社会に貢献する当社の幅広い製品・技術を、「暮らし」「クルマ」「食」「CSR」の切り口から、新しい映像技術を活用したメインショーと展示パネルで紹介いたしました。当社ブースには、日中友好協会名誉顧問の唐家璇氏ほか多数の中国政府要人や、日本政府、経団連の関係者が訪れました。なお、当展示会には、日本からは65社、中国からは27社が出展し、3日間の来場者数は2万人を超えました。



当社技術を紹介するメインショー

◆グローバルフェスタJAPAN2011

会期：2011年10月1日～2日
会場：日比谷公園
主催：グローバルフェスタJAPAN2011実行委員会
共催：外務省、独立行政法人 国際協力機構（JICA）
特定非営利活動法人 国際協力NGOセンター（JANIC）

当社は、本年10月に開催された国内最大級の国際協力イベント「グローバルフェスタJAPAN2011」に協賛、出展いたしました。フェスタには国際交流や支援に携わる官民の200以上の団体が参加し、2日間の来訪者数は約11万人でした。

本年度で4回目の出展となる当社は「絆～私たちはつながっている。世界は日本とともに。日本は世界とともに。」というテーマに合わせ、当社の海外への社会貢献活動の紹介としてマッチングギフト制度のタイ・ラノーン県での植林活動、マラリア対策やMDGs（ミレニアム開発目標）へ貢献しているオリセット®ネット事業を写真やイラストパネルで紹介いたしました。また、国内社会貢献活動としては東日本大震災の被災地復興支援活動を紹介し、「被災地応援マルシェ」の開催やボランティア活動の写真パネルを展示いたしました。当社ブースには多くの方々の来訪があり、当社の社会貢献活動について理解を深めていただきました。



◆FPD International 2011/LEDソリューション 2011/ Smart City Week 2011（同時開催）

会期：2011年10月26日～28日
会場：パシフィコ横浜
主催：日経BP社（FPD International 2011 共催：SEMI）

「FPD International」は、大手フラットパネルメーカーをはじめ、部品・部材、製造・検査装置メーカーなど、フラットパネルディスプレイ関連各社が出展する総合展示会です。また、同時開催の展示会の一つである「LEDソリューション」は、照明技術を中心に市場が広がるLEDの最新技術が一堂に会する展示会です。昨今、安全で持続可能な都市をつくり、その上で省エネルギーかつエネルギー利用効率の高い都市の構築をすることが求められています。もう一つの同時開催の展示会「Smart City Week」は、そのようなスマートシティ産業の発展を目指して開催されました。

「FPD International」は、今回も例年通り3日間開催され、5万人を超える来場者で賑わいました。当社は、本年新たにメタアクリル事業部の製品を加え、有機EL事業化室と情報電子化学部門に属する4事業部のほか、東友ファインケム(株)、ケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー社などの国内外の関係会社の協力を得て、住友化学グループとして大規模な展示を行いました。今回も、フラットパネルディスプレイに関連する部材、LED関連部材や二次電池部材など多数展示し、情報電子化学品のトータルサプライヤーとしての技術開発力と、日本、韓国、台湾、中国、ポーランドに製造・研究開発拠点を有するグローバルネットワーク、高分子有機ELをはじめとする新技術をアピールいたしました。



三沢工場

(青森県三沢市)
敷地面積 782,000m²
(圃場等含む)

家庭用殺虫剤、防疫薬、
農薬を生産する中核工場

青森県・三沢市の紹介

青森といえば、リンゴ、ねぶた祭り、津軽海峡、などが思い浮かびますが、他にも世界遺産の白神山、奥入瀬溪流、十和田湖、恐山、八甲田山などの豊かな自然、大間のマグロ、陸奥湾のホタテ、八戸のイカなどの海産物、ニンニク、長いも、ごぼうなどの農産物も有名です。

三沢市は青森県の東南部に位置し、東方に太平洋を臨み、航空自衛隊や米軍基地があることでも有名な市です。

三沢工場の紹介～人と社会と地球のために～

当工場は、1978年に青森県と三沢市の熱心な誘致を受けて、家庭用殺虫剤の製造工場として操業を開始しました。

「蚊取り線香」は昔から日本の夏に欠かせないものとして親しまれてきましたが、この原料である除虫菊に含まれる天然成分は「ピレトリン」と呼ばれます。当社は昭和20年代にこれらの化学合成に成功し、「ピレトリン」の類縁化合物「ピレスロイド系化合物」の製造を開始しました。以来、特徴ある新製品を次々と世に送り出してきました。当工場が生産するピレスロイド系殺虫剤は、安全性と優れた効力が世界中で高く評価され、蚊取り線香、電気蚊取りマット、液体蚊取り、エアゾール、くん煙剤、衣料用防虫剤などの有効成分として世界中で利用され人々の豊かで快適な暮らしの実現に貢献しています。

なお、工場敷地内には、住化テクノサービス(株)MGS事業所があり、地域に根ざした大玉の「ニンニク」の生産から、環境分析など多岐にわたる事業を営んでいます。

環境との調和

当工場は、工場の入り口から続く桜並木に加えて、周囲をトド松、白樺、黒松など約20種の木々で囲まれた自然に配慮した緑豊かな工場です。



正門から続く桜並木

工場内で発生した排水を化学処理、活性汚泥、活性炭などで系統的に処理するとともに、生態系に影響のない綺麗な水になっていることを確認するため、魚を用いた水質管理（フィッシュモニター）を実施するなど万全の体制で臨んでいます。また、固体の廃棄物はすべて工場の責任で処理することを基本とし、リサイクルの推進やゼロエミッションへの取り組みに努めています。このほか、構内には容量50,000m³の人工池（桜ヶ池）を配し、大雨時の貯水対策としています。

未来に向かって

三沢工場は世界有数の光学活性（キラル）成分の製造技術を有しており、主要な生産ラインにはコンピューター制御の集中管理システムを導入し、高品質の製品を徹底した安全管理のもと効率的に製造しています。また、国際規格ISO9001の認証を取得しており、世界最高水準の品質管理の下で信頼性の高い製品を供給しています。今後も、「たゆまぬ成長 未来を創造 三沢工場」を合言葉に、既存の技術を常にブラッシュアップするとともに、時代のニーズに合った新製品・新技術を導入し、世界に冠たる家庭用殺虫剤、防疫薬、農薬の供給工場として、更なる飛躍を目指して成長し続けてまいります。



空から見た三沢工場

国内事業所所在地
○ 本社・支店
● 工場・研究所



大江工場

(愛媛県新居浜市)
敷地面積 463,000m²

技術革新でグローバル化 に貢献

大江工場の概要

2009年4月、光学機能性フィルムやリチウムイオン二次電池用セパレータ等の生産を行っていた愛媛工場の大江地区を加工組立分野の工場として位置づけ、大江工場が発足しました。大江工場は、隣接する情報電子化学品研究所、情報電子化学品品質保証室、光学製品事業部とともに、加工組立型事業に最適な製造・技術開発マネジメントの構築や、技術・人材の蓄積を図り、既存事業の競争力強化と新規事業への対応を通じ、住友化学(株)および住友化学グループの加工組立型事業の発展と成長を支えています。また、情報電子化学品部門のグローバル展開の中核となるマザー工場としての役割を担っています。



光学機能性フィルム工場

大江工場の変貌および変遷

大江地区は1958年に我が国で最初に低密度ポリエチレン・エチレンの製造を開始したのが始まりです。その後、1963年にはポリプロピレンを、1967年には



昭和30年代後半の大江地区
(エチレンプラントが稼動している。)

↓ 50年後



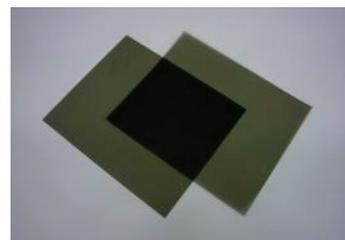
現在の大江地区
(加工組立工場が立ち並ぶ。)

ベンゼン・トルエン・キシレンの製造を開始しました。大江地区のエチレン設備を中心に、新居浜・菊本地区にも誘導品工場を配置して、コンビナートを形成していました。しかし、二度のオイルショック後、石油化学は大きな構造転換期を迎え、1983年に大江地区の石油化学プラントは操業を停止し、千葉工場での集中生産に切り換えることとしました。以後、大江地区は、新素材生産センターとして再生を図り、液晶用部材や電池用部材の生産を行うようになり、現在に至っています。

製品紹介

■光学機能性フィルム (偏光フィルム)

偏光フィルムは、液晶ディスプレイには不可欠の構成材料であり、液晶テレビ・パソコン・携帯電話・カーナビ・液晶プロジェクター等に幅広く使われています。当社は、韓国・台湾・中国・ポーランドにも同製品の生産拠点をもち、グローバルに事業を展開しています。



■リチウムイオン二次電池用セパレータ

当社のセパレータは、これまで長年培ってきた化学合成技術と加工組立技術を組み合わせた独自技術により、耐熱性に優れた安全性の高い製品となっており、信頼性向上に配慮する製品として高い評価を得ています。



未来に向かって

大江工場は高分子有機ELのデバイス開発を担うデバイス開発センターとともに、これまで培ってきた加工組立型事業の技術・人材を生かし、高分子有機ELデバイスの研究・開発に努めてまいります。

高分子有機ELは、発光層の形成方法として溶液系での印刷法が適用できるため、低コスト高生産性で大型パネルが製造でき、次世代ディスプレイとしての大型テレビ、あるいは照明などを中心に今後市場が急成長するものと期待されています。

外部表彰受賞紹介

◆第8回 産学官連携功労者表彰 日本学術会議会長賞

国立医薬品食品衛生研究所 大野 泰雄

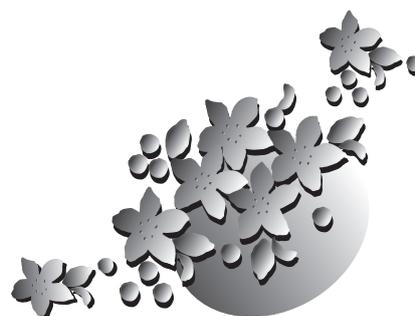
独立行政法人 医薬基盤研究所
(同志社女子大学薬学部 教授) 漆谷 徹郎

トキシコゲノミクス・インフォマティクスプロジェクト参加製薬企業13社
住友化学株式会社、大日本住友製薬株式会社、他11社

業績

「大規模トキシコゲノミクスデータベースを活用した新規安全性バイオマーカーの開発」

トキシコゲノミクス・インフォマティクスプロジェクトでは、国立研究機関及び参加企業13社が連携し、これまでに構築した大規模かつ良質な世界トップレベルのトキシコゲノミクスデータベースにインフォマティクス技術を活用することにより、安全性バイオマーカー候補の抽出を行っており、ヒトでの安全性予測・診断に応用可能なバイオマーカーも複数特定している。開発した安全性バイオマーカーは、時間と費用のかかる慢性毒性試験などに先立ち、予め生体に与える影響を予想することや毒性メカニズム解析に応用することも期待できるので、安全性の高い製品を迅速に開発することが可能になるばかりではなく、コスト削減に貢献すると考えられる。本研究は、参加企業、研究施設が組織の壁を取り払って強固な連携体制を構築した産学官連携の好事例として、内閣府により表彰された。



主な投稿論文・口頭発表

(2011年1月1日～2011年6月30日)

高分子材料

Effect of the Sequence Length Distribution on the Lamellar Crystal Thickness and Thickness Distribution of Polyethylene: Perfectly Equisquential ADMET Polyethylene vs Ethylene/ α -Olefin Copolymer

細田 覚, 野末 佳伸, 川島 康豊, 吹田 宏英, 瀬野 修一郎, 永松 達弘, K. B. Wagener*, B. Inci*, F. Zuluaga*, G. Rojas*, J. K. Leonard* (石油化学品研究所, *University of Florida)

Macromolecules, 44(2), 313(2011)

有機繊維強化ポリプロピレン X線CTを用いた繊維分散状態の観察と材料設計

渡邊 堅二, 桜井 孝至 (石油化学品研究所)

Polyfile, 48(567), 26(2011)

ポリプロピレン系基材と強固に接着する非塩素環境配慮型機能樹脂の開発

光武 達雄 (精密化学品研究所)

高压ガス, 2011年3月号 (Vol.48), 32(2011)

Novel Polypropylene/Poly (lactic acid) Polymer Alloy via Reactive Processing

亀尾 幸司 (石油化学品研究所)

SPE ASIATEC 2011 (東京), 2011年2月15日-16日

The Development of Innovative LCPs for New Areas of Application

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

SPE ASIATEC 2011 (東京), 2011年2月15日-16日

Crystallization of Polyethylenes with Precisely Spaced Branches Synthesized by ADMET Polymerization

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

241st ACS National Meeting (米国), 2011年3月27日-31日

Material Innovation for Paint-Less Airbag Covers in Automotive Application Offer Energy Saving and VOC Reduction

皆葉 健, 大谷 幸介, 佐々 龍生, 森富 悟, Nadeem Bokhari* (石油化学品研究所, *Autoliv North America)

ANTEC 2011 (米国), 2011年5月1日-5日

High Performance Polypropylene/Poly (lactic acid) Polymer Alloy via Reactive Processing

亀尾 幸司 (石油化学品研究所)

PPS-27 (27th World Congress of the Polymer Processing Society) (モロッコ), 2011年5月10日-14日

マテリアルリサイクルにおける高分子添加剤の効果

木村 由和, 佐藤 奈津子, 福田 加奈子 (基礎化学品研究所)

日本繊維機械学会 第64回年次大会 (大阪), 2011年5月27日-28日

LCPのLED用途への展開

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

SPE日本支部 第4回 Plastics for appliance (東京), 2011年6月17日

無機・金属材料

Production of Solar-grade Silicon by Halidothermic Reduction of Silicon Tetrachloride

安田 幸司*, 三枝 邦夫, 岡部 徹* (筑波研究所, *東京大学)

Metallurgical and Materials Transactions B, 42(1), 37(2011)

Magneto-resistance of 5N, 6N and 6N8 High Purity Aluminum

星河 浩介, 恵 智裕, 田淵 宏, 都丸 隆行*¹, 佐々木 憲一*¹, 新富 孝和*² (基礎化学品研究所, *¹高エネルギー加速器研究機構, *²日本大学)

CEC/ICMC-2011 (Cryogenic Engineering Conference & International Cryogenic Materials Conference) (米国), 2011年6月13日-17日

高濃度ゾルゲル法を用いたNbドーブ酸化チタンナノ粒子の合成と分散液の調製

藤吉 国孝*, 中田 邦彦 (情報電子化学品研究所, *福岡県工業技術センター)

日本セラミックス協会 2011年年会(静岡), 2011年3月16日-18日

Ca₃(Co,M)₄O_{9+δ}型複合酸化物(M; Al,Cu,Ni,Fe,Mn)の作製と熱電特性

櫻井 はるか*, 坂井 舞子, 伊藤 滋*, 藤本 憲次郎* (筑波研究所, *東京理科大学)

日本セラミックス協会 2011年年会(静岡), 2011年3月16日-18日

NbドーパTiO₂ナノ粒子分散液塗布による透明導電性薄膜の作製

藤吉 国孝*, 奥本 高行, 西岡 宏司, 中田 邦彦 (情報電子化学品研究所, *福岡県工業技術センター)

2011年春季 第58回応用物理学関係連合講演会(2011年3月24日-27日に予定されていた講演会は中止, 講演予稿集は発行)

農業化学関連製品

New Aspect of Gallic Esters: Marked Effect on Termite Feeding

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

Journal of Pesticide Science, 36(1), 63(2011)

Chemistry of Clothianidin and Related Compounds

采女 英樹 (健康・農業関連事業研究所)

Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(7), 2932(2011)

タンニン酸とイチゴおよびシソ葉に存在するポリフェノール化合物がBT剤のハスモンヨトウ幼虫に対する殺虫活性に及ぼす影響

諫山 真二, 鈴木 岳*, 仲井 まどか*, 国見 裕久* (健康・農業関連事業研究所, *東京農工大学)

日本応用動物昆虫学会誌, 55(2), 49(2011)

ナシ輪紋病の果実発病に及ぼすアミノエトキシビニルグリシンの影響

新田 浩通*, 森田 剛成*, 木澤 悟 (健康・農業関連事業研究所, *広島県立総合技術研究所農業技術センター)

関西病虫害研究会報, 53, 77(2011)

Biting Inhibition Efficacy of Metofluthrin by New Evaluation Method

石渡 多賀男, 菅野 雅代, 竹林 禎浩 (農業化学品研究所)
American Mosquito Control Association 77th Annual Meeting (米国), 2011年3月20日-24日

Proposed New/Extended CIPAC Analytical and Physical Test Methods Proposal for a Washing Method for LN-Formulations

上月 由美子, 藤田 恒久* (健康・農業関連事業研究所, *健康・農業関連事業品質保証室)
8th Joint CIPAC/FAO/WHO Open Meeting (中国), 2011年6月13日

Pre-Testing of the CIPAC Washing/Rinsing Movement on Olyset

上月 由美子, 藤田 恒久* (健康・農業関連事業研究所, *健康・農業関連事業品質保証室)
55th CIPAC Technical Meeting (中国), 2011年6月15日-16日

衣類防虫剤の有効成分について(ピレスロイドを中心として)

石渡 多賀男 (農業化学品研究所)
第16回家屋害虫IPM(総合的有害生物管理)基礎講座(東京), 2011年3月5日

新規殺菌剤イソチアニルに関する研究【第5報】播種時処理による防除特性

小川 正臣, 石川 亮 (健康・農業関連事業研究所)
平成23年度 日本植物病理学会大会(2011年3月27日-29日に予定されていた大会は中止), 要旨: 日本植物病理学会報, 77(3), 159(2011)

新規水稲用除草剤プロピリスルフロンの作用特性-②多年生カヤツリグサ科雑草に対する効力

池田 源, 西山 孝行, 塚本 修, 岩田 唯二, 渡久地 久代, 梶原 ゆかり (健康・農業関連事業研究所)
日本雑草学会第50回大会(2011年4月2日-3日に予定されていた大会は中止), 要旨: 雑草研究, 56(別), 44(2011)

ケニア西部 (Gembe East, Mbita) におけるマラリア媒介蚊の新しいコントロール技術の開発 (1) 天井設置型オリセット®ネットの提案

川田均*¹, G. O. Dida*², G. Sonye*², 大橋 和典, 前川芳秀*¹, C. Mwandawiro*³, S. M. Njenga*³, 皆川昇*¹, 高木 正洋*¹ (健康・農業関連事業研究所, *¹長崎大学, *²Springs of Hope, Mbita, Kenya, *³Eastern and Southern Africa Centre of International Parasite Control, Kenya)

第63回日本衛生動物学会大会 (東京), 2011年4月14日-16日

定量的な蚊忌避活性評価法による常温揮散性化合物メトフルトリンの吸血阻害活性

菅野 雅代, 石渡 多賀男*¹, 岩崎 智則*² (健康・農業関連事業研究所, *¹ベクターコントロール事業部, *²生活環境事業部)

第63回日本衛生動物学会大会 (東京), 2011年4月14日-16日

農地および周辺環境における土着天敵 (ゴミムシ類) の多様性評価-長崎県雲仙市の栽培地とその周辺におけるゴミムシ類多様性-

本藤 勝, 海老名 潔*¹, 中村 禎二*², 栗原 一清*² (健康・農業関連事業研究所, *¹日本エコアグロ(株), *²(株)大地の杜)

第16回農林害虫防除研究会山口大会 (山口), 2011年6月9日-10日

半 導 体 関 連 製 品

Characterization of Indium Segregation in Metalorganic Vapor Phase Epitaxy-Grown InGaP by Schottky Barrier Height Measurement

市川 磨, 福原 昇, 秦 雅彦, 中野 貴之*^{1,2}, 杉山 正和*^{1,2}, 中野 義昭*^{1,2}, 霜垣 幸浩*^{1,2} (筑波研究所, *¹東京大学, *²(独) 科学技術振興機構 さきがけ)

Japanese Journal of Applied Physics, **50**, 011201 (2011)

i線露光装置を用いたトランジスタ試作評価

山中 貞則, 廣山 雄一, 福原 昇 (筑波研究所)
産業総合技術研究所 平成22年度NPPP (ナノプロセシ

ング・パートナーシップ・プラットフォーム) 成果報告書 (2011)

i線露光装置を用いたトランジスタ試作 多層配線化プロセスの検討

島田 雅夫, 山中 貞則 (筑波研究所)
産業総合技術研究所 平成22年度NPPP (ナノプロセシング・パートナーシップ・プラットフォーム) 成果報告書 (2011)

高周波化合物半導体デバイスの作製

廣山 雄一, 山中 貞則, 福原 昇 (筑波研究所)
産業総合技術研究所 平成22年度NPPP (ナノプロセシング・パートナーシップ・プラットフォーム) 成果報告書 (2011)

AlGaAs/InGaAs/GaAs MOS-pHEMTの試作評価

福原 昇, 山中 貞則, 廣山 雄一 (筑波研究所)
産業総合技術研究所 平成22年度NPPP (ナノプロセシング・パートナーシップ・プラットフォーム) 成果報告書 (2011)

光 学 ・ 表 示 関 連 製 品

次世代エレクトロニクスデバイス用の高機能フレキシブル基板の開発

山下 恭弘 (筑波研究所)
nano tech 2011 (第10回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議) (東京), 2011年2月16日-18日

Application of FDTD in Determining the Optical Properties of Composite Media

芭奈慈 シャッシュョティ (情報電子化学品研究所)
日本光学会 (応用物理学会) 第37回冬期講習会 (東京), 2011年1月20日-21日

脱真空・スプレー/ナノインプリント融合プロセス技術による有機EL薄膜の超精密製膜技術 (第一報)

岩橋 孝典*¹, 土肥 俊郎*¹, 黒河 周平*¹, 大西 修*¹, 村田 昌彦*¹, 小林 義典*², 佐藤 行一 (筑波研究所, *¹九州大学, *²旭サナック(株))
日本機械学会九州支部 第64期総会・講演会 (福岡), 2011年3月17日

高分子発光材料の最近技術動向とディスプレイ製造に向けた課題と展望について

土田 良彦 (筑波研究所)

第21回ファインテックジャパン (東京), 2011年4月13日-15日

エネルギー関連製品

Triangular Trinuclear Metal-N₄ Complexes with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction

R. Liu*, C. von Malotki*, L. Arnold*, 古志野 伸能, 東村 秀之, M. Baumgarten*, K. Müllen* (筑波研究所, *Max-Planck-Institut für Polymerforschung)

Journal of The American Chemical Society, **133** (27), 10372 (2011)

高分子系有機太陽電池

三宅 邦仁 (筑波研究所)

月刊OPTRONICS, 2011年6月号 (No.354), 110 (2011)

A New Class Low Band-Gap Polymer for OPV

大西 敏博 (フェロー)

2011 Flexible Electronics and Displays Conference (米国), 2011年2月7日-10日

印刷太陽電池と関連材料の最新動向

吉村 研 (筑波研究所)

有機エレクトロニクス材料研究会 第186回研究会 (東京), 2011年1月19日

有機薄膜太陽電池の現状と課題

大西 敏博 (フェロー)

プリンテッド・エレクトロニクス研究会 第3回研究会 (東京), 2011年1月28日

高性能有機薄膜太陽電池の開発

三宅 邦仁 (筑波研究所)

第6回連携研究会「有機太陽電池の基礎と応用」(茨城), 2011年1月28日-29日

有機薄膜太陽電池の現状と課題

大西 敏博 (フェロー)

大阪府立産業技術総合研究所 産技研・技術セミナー「有機薄膜太陽電池」(大阪), 2011年2月4日

エコフレンドリーポストリチウムイオン二次電池の創製

岡田 重人*¹, 山木 準一*¹, 山本 武継, 久世 智, 牧寺 雅巳, 江頭 港*² (筑波研究所, *¹九州大学, *²山口大学)

元素戦略/希少金属代替材料開発 第5回合同シンポジウム (東京), 2011年3月4日

ナトリウムイオン電池の必要性と可能性

岡田 重人*, 黒田 雄太*, 小林 栄次*, 山木 準一*, 山本 武継, 久世 智, 牧寺 雅巳 (筑波研究所, *九州大学)

電気化学会 第76回新電池構想部会 (愛知), 2011年3月11日

バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池に利用可能なフレロピロリジン誘導体のデザイン

作道 成樹*, 松本 恵*, 橋本 浩司*, 吉村 研, 上谷 保則, 早瀬 修一*, 川面 基*, 伊藤 敏幸* (筑波研究所, *鳥取大学)

日本化学会 第91春季年会(2011) 講演予稿集, 520 (講演番号: 4G5-08), (2011年3月26日-29日に予定されていた年会は中止)

フレロピロリジン誘導体の軌道エネルギー

早瀬 修一*, 岩本 晃治*, 松本 恵*, 橋本 浩司*, 吉村 研, 上谷 保則, 川面 基*, 伊藤 敏幸* (筑波研究所, *鳥取大学)

日本化学会 第91春季年会(2011) 講演予稿集, 520 (講演番号: 4G5-09), (2011年3月26日-29日に予定されていた年会は中止)

高性能有機薄膜太陽電池の開発

三宅 邦仁 (筑波研究所)

大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 第9回研究会「有機太陽電池材料の最近の動向」(大阪), 2011年6月22日

環境ビジネス関連製品

Newly-Developed Diesel Particulate Filter

-Sumitomo DPF "SC-AT"-

小森 照夫, 岩崎 健太郎 (基礎化学品研究所)

15th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles (スイス), 2011年6月26日-29日

有機合成

Synthesis and Optical Properties of a Bis (diphenylphosphino) dithienosilole-Digold(I) Complex

大下 浄治*, 冨永 勇太*, 水雲 智信*, 倉持 悠輔, 東村 秀之 (筑波研究所, *広島大学)

Heteroatom Chemistry, **22** (3-4), 514 (2011)

DFT Studies of N-Alkoxyaminy Radicals: ESR Parameters, UV-Vis Absorptions and Generations

田中 章夫, 中島 光一*¹, 三浦 洋一*² (有機合成研究所, *¹山梨大学, *²大阪市立大学)

Tetrahedron, **67**, 2260 (2011)

Copper-Catalyzed Oxidative Trifluoromethylation of sp³ C-H Bond Adjacent to Nitrogen in Amines

光寺 弘匡, Chao-Jun Li* (健康・農業関連事業研究所, *McGill University)

Tetrahedron Letters, **52** (16), 1898 (2011)

有機触媒反応の発展とプロセス化学への応用

池本 哲哉 (健康・農業関連事業研究所)

有機合成化学協会誌, **69** (5), 562 (2011)

バイオプロセス

有用物質生産のための酵素触媒研究開発

朝子 弘之 (有機合成研究所)

酵素工学会 第65回講演会 (京都), 2011年4月22日

高分子成形加工

ウエルドライン制御を目的とした射出成形用金型の最適設計方法

廣田 知生, 東川 芳晃, 横山 敦士* (樹脂開発センター, *京都工芸繊維大学)

第22回プラスチック成形加工学会年次大会 (東京), 2011年6月22日-23日

分析物性関連

硬X線光電子分光による有機EL素子の陰極の解析

池内 淳一, 築嶋 裕之 (筑波研究所)

SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, 2010 A (2011)

硬X線光電子分光によるバリウム/導電性高分子界面の解析

池内 淳一, 宮本 剛志, 濱松 浩 (筑波研究所)

SPring-8 User Experiment Report, 2010B (2011)

高分子の固体構造ならびに構造形成機構に関する検討

桜井 孝至, 蔭山 仁志, 梅垣 直哉, 鈴木 知也, 栗林 浩, 笠原 達也, 吉田 秀和*¹, 濱松 浩*¹, 築嶋 裕之*¹, 雨宮 慶幸*², 篠原 佑也*², 田代 孝二*³ (石油化学品研究所, *¹筑波研究所, *²東京大学, *³豊田工業大学)

SPring-8 User Experiment Report, 2010B (2011)

芳香族高分子のH-C TROSY測定技術の高度化(トライアルユース)

岡田 明彦 (筑波研究所)

理研NMR施設利用報告書, 10-500-011 (2011)

Chiral LC-CD-NMR: New Technique for Chiral Compounds Analysis without Authentic Samples

徳永 隆司, 岡本 昌彦, 杉浦 眞喜子* (有機合成研究所, *神戸薬科大学)

ICAS 2011 (京都), 2011年5月22日-26日

CIPAC Collaborative Trial of Flumioxazin

浅田 泰 (有機合成研究所)

55th CIPAC Technical Meeting (中国), 2011年6月15日-16日

マイクロビームX線広角散乱法を用いた等間隔分岐ポリエチレンの球晶成長過程観察

野末 佳伸, 瀬野 修一郎, 川島 康豊, 永松 龍弘, 細田 覚, E. B. Berda*¹, G. Rojas*¹, T. W. Baughman*¹, K. B. Wagener*¹, 篠原 佑也*², 雨宮 慶幸*² (石油化学品研究所, *¹University of Florida, *²東京大学)

第24回日本放射光学・放射光科学合同シンポジウム (茨城), 2011年1月7日-10日

iMATERIAを用いたリチウム二次電池材料の構造解析
塩屋 俊直 (筑波研究所)
第2回MLFシンポジウム (茨城), 2011年1月17日-18日

産業利用における中性子反射率の活用
濱松 浩 (筑波研究所)
中性子産業利用推進協議会 ソフトマター第4回研究会 (東京), 2011年5月20日

コンピューター利用・情報関連

Multi-Scale Liquid Mixing in a Bubble Column
島田 直樹 (生産技術センター)
ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011 (静岡), 2011年7月24日-29日

動的付着力モデルを用いたA粒子流動層DEM-CFD
カップリングシミュレーションモデルの適用範囲に
関する検討-
児林 智成, 田中 敏嗣* (生産技術センター, *大阪大学)
2011年度 粉体工学会春期研究発表会 (東京), 2011年
5月24日-25日

生物環境安全性評価

Circulating microRNAs, Possible Indicators of Progress of Rat Hepatocarcinogenesis from Early Stages
須方 督夫*¹, 住田 佳代, 串田 昌彦, 緒方 敬子, 宮田 かつお, 藪下 晴津子, 宇和川 賢*² (生物環境科学研究所, *¹技術・経営企画室, *²生物環境科学研究所 (現日本化学工業協会))
Toxicology Letters, **200** (1-2), 46 (2011)

A Simple Method for Enrichment of Polychromatic Erythroblasts from Rat Bone Marrow, and Their Proliferation and Maturation in vitro
浅野 敬之, 出口 慶人, 川村 聡, 稲葉 睦* (生物環境科学研究所, *北海道大学)
Journal of Toxicological Science, **36** (4), 435 (2011)

Dose-Related Induction of Hepatic Preneoplastic Lesions by Diethylnitrosamine in C57BL/6 Mice
串田 昌彦, L. M. Kamendulis*, T. J. Peat*, J. E.

Klaunig* (生物環境科学研究所, *Indiana University)
Toxicologic Pathology, **39** (5), 776 (2011)

Well-differentiated Teratoma in a Mouse Uterus
緒方 敬子, 串田 昌彦, 宮田 かつお, 須方 督夫*¹, 山田 智也, 宇和川 賢*², 川村 聡 (生物環境科学研究所, *¹技術・経営企画室, *²生物環境科学研究所 (現日本化学工業協会))
Toxicologic Pathology, **39** (5), 901 (2011)

Effect of Illumination on Degradation of Pyriproxyfen in Water-Sediment System
小高 理香, S. E. Swales*, C. J. Lewis*, 片木 敏行 (生物環境科学研究所, *Covance Laboratory Ltd.)
日本農薬学会誌, **36** (1), 33 (2011)

離乳後C57BLマウスを用いたDiethylnitrosamine誘発
肝発癌モデルの作成
串田 昌彦, S. M. Corthals*, L. M. Kamendulis*, T. J. Peat*, T. D. Baird*, J. E. Klaunig* (生物環境科学研究所, *Indiana University)
第27回 日本毒性病理学会学術集会 (大阪), 2011年1月
27日-28日

ラット臓器における死後変化・アーティファクトに対
する病理組織学的検討
緒方 敬子, 宮田 かつお, 串田 昌彦, 尾崎 圭介*¹, 須方 督夫*², 宇和川 賢*³, 奥野 泰由*², 川村 聡 (生物環境科学研究所, *¹生活環境事業部, *²技術・経営企画室, *³生物環境科学研究所 (現日本化学工業協会))
第27回 日本毒性病理学会学術集会 (大阪), 2011年1月
27日-28日

設備材料工学

光ファイバAEを用いたCUI検査技術の開発
多田 豊和, 末次 秀彦, 森 久和, 長 秀雄*¹, 町島 祐一*² (生産技術センター, *¹青山学院大学, *²(株)レーザック)
配管技術, 2011年2月号, 27 (2011)

光ファイバーAEを用いたCUI検査技術の開発及び現場
への適用
森 久和, 末次 秀彦, 多田 豊和 (生産技術センター)

非破壊検査, 60 (5), 253 (2011)

API 579-1/ASME FFS-1の局部減肉評価基準信頼性手法の適用

戒田 拓洋, 最上 雄一*¹, 泉 聡史*², 酒井 信介*² (生産技術センター, *¹三菱重工業(株), *²東京大学)
日本機械学会論文集, 77 (777), 731 (2011)

局部減肉を有する円筒胴容器の破裂圧力とAPI/ASME FFS基準に基づく有限要素解析の比較

大野 淳史*, 戒田 拓洋 (生産技術センター, *三井化学(株))
圧力技術, 49 (2), 53 (2011)

耐食FRP製機器の超音波による非開放時検査の有効性

中田 幹俊, 姜 賢淑*¹, 久保内 昌敏*¹, 青木 才子*¹, 酒井 哲也*² (生産技術センター, *¹東京工業大学, *²日本大学)
第2回 日本複合材料合同会議 (2011年3月16日-18日に予定されていた講演会は中止, 論文集は発行)

高温・酸化性環境のフランジへの非石綿ガスケット適用の検討

中田 幹俊, 中田 吉彦* (生産技術センター, *千葉工場)
化学工学会 第76年会シンポジウム「化学産業技術フォーラム」(2011年3月22日-24日に予定されていた年会は中止, 要旨集は発行)

化学装置用有機材料の保守管理—化学設備における有機材料の使用実績調査の解析結果—

中田 幹俊, 酒井 哲也*¹, 久保内 昌敏*² (生産技術センター, *¹日本大学, *²東京工業大学)
化学工学会 第76年会シンポジウム「化学産業技術フォーラム」(2011年3月22日-24日に予定されていた年会は中止, 要旨集は発行)

ライフサイエンス

A Novel Small Compound that Promotes Nuclear Translocation of YB-1 Ameliorates Experimental Hepatic Fibrosis in Mice

東 清史, 富ヶ原 祥隆, 白木 宏明, 宮田 かおり, 金子 秀雄, 三上 寿幸*¹, 木村 徹*¹, 稲垣 豊*² (生物環境科学研究所, *¹大日本住友製薬(株), *²東海大学)
Journal of Biological Chemistry, 286 (6), 4485 (2011)

新規アディポカインGM2AP

東 清史 (生物環境科学研究所)
細胞, 43 (5), 30 (2011)



ポリオレフィンのマイクロ構造を高感度かつ高速で測定できる
高温対応クライオプローブ付NMR(600MHz)
(石油化学品研究所)

住友化学 2011-II 発刊にあたって

住友化学2011-II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。

2011年11月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2011-II

発行 平成23年11月30日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 中江 清彦

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。

2011-II	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									
技術紹介									
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)