

平成 22 年 10 月 12 日

全国中小企業団体中央会 会長 殿

申請者住所 〒536-0014 大阪府大阪市城東区鳴野西 5 丁目 19-26
氏 名 八十島プロシード 株式会社
代表取締役社長 藤原 昭
連絡担当者 仙台支店長 前嶋 隆也
電話番号 0 2 2 - 3 4 8 - 1 1 7 0
F A X 0 2 2 - 3 4 8 - 1 1 7 2
E - mail maeshima@yasojima.co.jp



平成 2 1 年度ものづくり中小企業製品開発等支援補助金（試作開発等支援事業）
に係る補助事業の実績報告書
事業計画名（)

平成 21 年 10 月 15 日付け 2 1 センター発第 907 号をもって交付決定の通知があった上記の補助事業を平成 22 年 9 月 30 日付けで完了（廃止・中止）しましたので、ものづくり中小企業製品開発等支援補助金（試作開発等支援事業）交付規程第 1 3 条第 1 項の規定に基づき下記の書類を添えて報告します。

記

1. 試作開発等結果報告書 (別紙 1 のとおり)
2. 決算総表 (別紙 2 のとおり)
3. 収支明細書 (別紙 3 のとおり)
4. 取得財産等管理台帳 (別紙 4 のとおり)

(注) 本様式は、日本工業規格 A 4 判とすること。

※全国中小企業団体中央会のものづくり中小企業製品開発等支援補助金（試作開発等支援事業）は、経済産業省が定めたものづくり中小企業製品開発等支援補助金交付要綱第 3 条に基づき全国中小企業団体中央会に交付される国庫補助金から、特定ものづくり基盤技術を活用して試作開発から販路開拓等に取り組もうとする中小企業者等に交付するものです。

試作開発等結果報告書

1. 申請者名称：八十島プロシード株式会社	
2. 代表者名及び役職名：代表取締役社長 藤原 昭	
3. 住所：〒536-0014 大阪府大阪市城東区鳴野西5丁目19-26 生産拠点(〒981-3328 宮城県黒川郡富谷町上桜木2-1-4 八十島プロシード株式会社 仙台工場)	
4. 電話番号： 022-348-1170	5. FAX番号： 022-348-1172
6. メールアドレス： maeshima@yasojima.co.jp	
7. 連絡者名及び役職名： 仙台支店 支店長 前嶋 隆也	
8. 事業計画名： 樹脂性複雑流路を備えた半導体マイクロ波フロー管の開発	
9. 事業実施期間 開始 平成21年10月15日 完了 平成22年 9月 30日	
10. 補助事業の事業類型と補助事業において活用する「特定ものづくり基盤技術」について (1) 事業類型 ① <input checked="" type="checkbox"/> 基盤技術直接活用品 ② <input type="checkbox"/> 基盤技術間接活用品(新規装置等開発型) ③ <input type="checkbox"/> 基盤技術間接活用品(既存装置等改良型) (2) 活用する「特定ものづくり基盤技術」 事業類型が①の場合(基盤技術、細分化技術とも記載必須) 【基盤技術切削加工、細分化技術 2-5 切削加工の精度向上(研削・研磨等)等、仕上げ工程の削減化に資する切削加工技術】 事業類型が②③の場合(基盤技術は記載必須、細分化技術は任意記載) 【基盤技術 _____、細分化技術 _____】 (参考) 【認定計画 _____、認定番号 _____】	
11. 試作開発の成果(以下「試作品」という。)の販路先 【1.ロボット、2.情報家電、3.自動車、④.医療・バイオ、5.産業機械、6.環境・エネルギー、7.航空宇宙、⑧.半導体、9.構造物、10.光学機器、11.鉄鋼、12.衣料生活資材、13.印刷情報記録、14.食料品、15.化学工業、16.その他(具体的 _____)】	
12. 補助事業の主たる実施場所 〒981-3328 宮城県黒川郡富谷町上桜木2-1-4 八十島プロシード株式会社 仙台工場	

13. 補助事業の概要

(注)実施した補助事業の内容について、技術的課題と解決策、基盤技術の活用方法、事業の成果等を必ず記載し、150字程度(1行40文字約4行程度)で簡潔に記載してください。

マイクロ波合成装置のうち、フロー方式の製造装置に使用される反応器は現在、石英製が使用されているが、ハンドリング時や洗浄時の破損といった問題や流路設計自由度も低い。本開発では耐熱・耐薬品性の高い樹脂を使用し、流路設計自由度向上を図り、軽量化、作業容易性、コスト削減を実現し、半導体装置及び理化学装置等業界に提案し、販路拡大を目指す。

14. 補助事業の実施体制

(注)実施した補助事業に従事した者のそれぞれが担った役割を記載した実施体制図を簡潔に記した上で、支援機関等からの技術指導を受けた場合もその内容等について言及し、試作開発や販路開拓の実施過程で必要な技術等をどのように手立てしたかを具体的に記載してください。

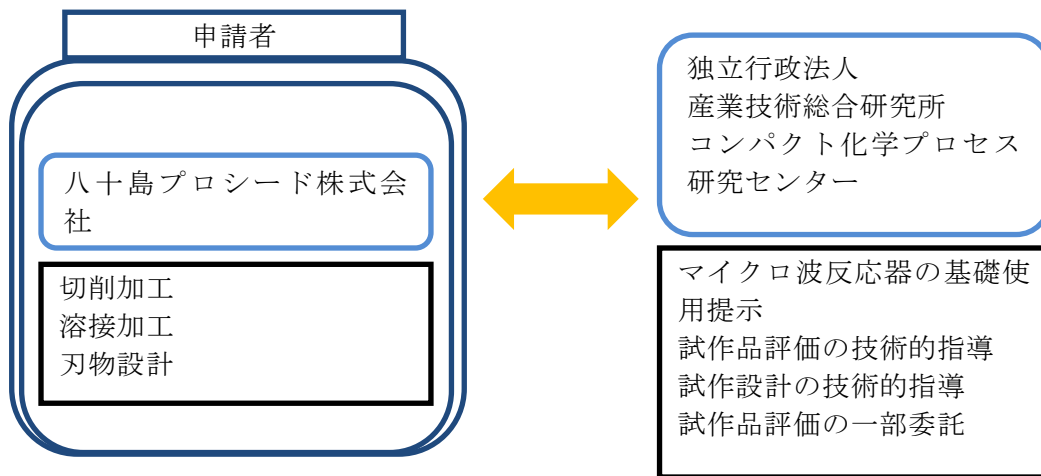


図 実施体制図

本試作開発は八十島プロシード株式会社と独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターで行われ、実施体系は上図に示す。

本試作開発は八十島プロシード株式会社と独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターで行われ、実施体系は上図に示す。

八十島プロシード株式会社は、樹脂切削加工企業としての経験およびノウハウを活かし、反応器に用いられるフロー管の樹脂材料の選定を行い、マイクロ波合成装置の高速・高収率合成に資する複雑形状を有する流路の切削加工を行う。また、本試作品開発でキーテクノロジーとなる $\phi 0.1\sim 3\text{mm}$ 以下の微小径で100倍以上のアスペクト比をもつ穴加工技術および、微小穴を有する管の溶着・溶接接合技術の開発と確立を行い、この技術を活かして半導体装置業界、医薬品合成装置業界、環境装置業界、化学合成装置業界の潜在的需要を開拓し、種々のアプリケーション共同開発、販路拡大における広報業務もあわせて行う。

独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターは、半導体マイクロ波装置の開発・研究の実績を豊富に有し、また試作したフロー管を多角的な方法で評価できる設備を保有している。本試作開発で試作したフロー管の試作品設計および評価方法の技術指導について実施する。実施項目は下記項目の内容について行う。

1. マイクロ波照射に適したフロー反応管の形状および要求寸法の提案を受ける。
2. マイクロ波照射時の耐薬品性の評価
(トルエン・ヘキサン等有機溶媒を充填時マイクロ波加熱を行ったときの異常の有無)
3. 溶着部分のマイクロ波吸収特性の評価
(当該資料の誘電率 ϵ' 、誘電損率 ϵ'' の変化を測定する)
4. マイクロ波反応管としての適否
(モデル反応を通して、マイクロ波反応管として利用の適否を評価する)

15. 補助事業の具体的な内容

①試作開発における技術的課題と解決方法

(注)どのような技術的課題を解決するために試作開発を実施したのかを、「現状の製造方法」「具体的目標」等について明確にしなが
ら、「技術的課題の解決方法」について、開発した技術などの内容がわかるよう記載して下さい。

【背景】

プラズマディスプレイ用蛍光材料あるいは医薬品等の研究開発分野 3067 は、合成反応を極めて短時間で
行うことが出来るマイクロ波合成プロセスが多く利用されている(右表)。

最近では従来のバッチ型にかわりフロー型の

表 発光材料の合成時間の比較
(マイクロ波合成は反応時間を大幅に短縮可能)

	反応時間	収率
①オイルバス(従来)	2-5 時間	30-60%
②マイクロ波 :バッチ式 (30-50W, 5ml)	2-4 分	80-90%
③マイクロ波 フロー式 (2W, 30 ml/h)	8 秒	90-100%

マイクロ波合成装置が使われ出している。

これまでのフロー型反応管としてはマイクロ波透過性能
の優れた石英を用いられていたが、ハンドリング時や洗
浄時の破損や、反応器設計の自由度が少ないため、樹
脂製反応器への要求が高まっている。

同様に、マイクロリアクターによる化学反応もこれまでの
ガラス基板を用いるものが多かったが、
耐圧性能や大量生産を考えると、樹脂製反応器への期
待が高まっている。

【現状の製造方法】

現在マイクロ波化学合成に利用されているフロー型反応管は内径φ0.1~3mmの石英管が主である。反応
管の長さは反応時間を決めるため、50mm程度から長いものでは1000mm以上のこともある。これを樹脂で同
等なものを作ろうとすると切削加工では50mm程度が最大であった。押出成型によるチューブ状樹脂を反応管
として用いることもあったが、反応器形状の制約や耐圧に課題がある。

【具体的目標】

マイクロ波用フロー反応管や、マイクロリアクター用フロー管として利用できる樹脂製反応器の製作技術を確
立する。当該フロー管は0.1mm~3mmの内径を持つ耐圧・耐薬品性樹脂に対し切削加工により、100mm以上
の流路を一本もしくは複数成形する。また、流路は直線状だけでなく螺旋状や、分岐・合流など複雑形状のもの
にも対応できるようにする。

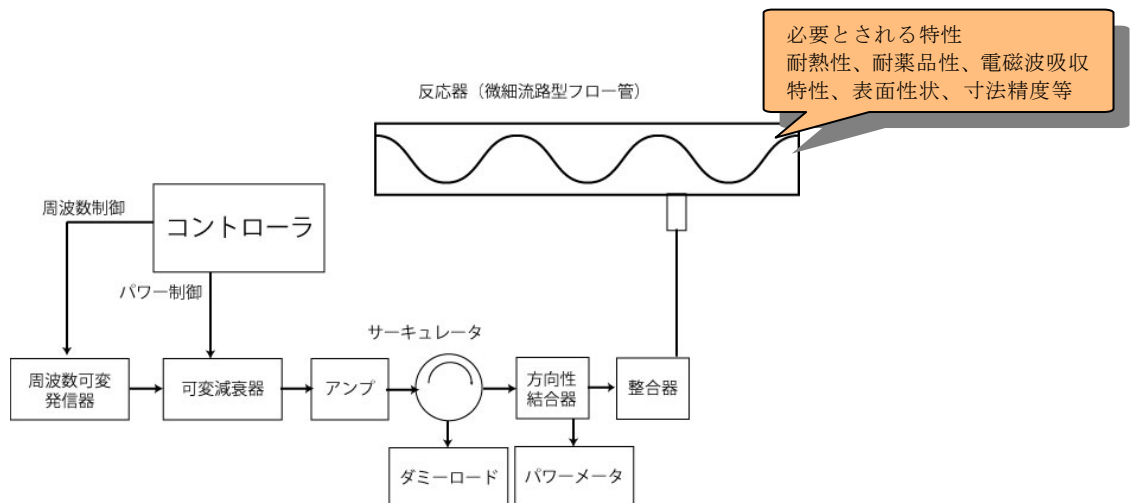


図 産業総合研究所 開発中のマイクロ波合成装置

【技術的課題の解決方法】

具体的な課題解決の取り組みとしては、(1)現在石英製で製造されているフロー管と同程度の機能を有する樹脂材料の選定を行い反応流路として最適な設計を産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センターの技術指導下で行った上で、(2)反応流路の寸法および幾何寸法精度向上、表面性状の向上をはかるとともに、微細流路であることから仕上げ工程の削減および、(3)樹脂溶接技術の高度化や、(4)これらの技術の生産性の向上を行うことで、種々の複雑微細反応流路形状への設計自由度の向上を通じて、マイクロ波合成装置の高速・高収率反応に資するような化学反応を利用した精製装置のフロー管の試作開発を行うものである。

1. 切削加工技術

＜問題点＞

現在、 $\phi 0.1\sim 3\text{mm}$ 以下の小径および微小径穴加工に必要となる工具は刃径と工具長のアスペクト比は100倍程度を有するものが市販されているが、機械的強度の問題から、刃物が座屈し易く、また切削除去物が排出しづらいため、必要とされる内径部表面性状が得られにくい。

これら問題を解決する手法として切削油を用いる方法が考えられるが、穴径が小径もしくは微小径となるため切削油が切削除去物を排出する能力を発揮しにくく、また切削油の流量も限られるため要求される冷却効果が得られにくい問題が一般的に知られている。

また、樹脂加工用刃物で市販されている工具はゼロに近く、鉄および非鉄金属向けの刃物では、要求される寸法精度、幾何寸法精度、表面性状を得られにくい。

＜解決手法＞

八十島プロシード株式会社は樹脂加工企業として培ったノウハウと経験を活かし、樹脂加工用刃物の設計を行い、工具メーカーの協力の下、本試作開発で使用される刃物を開発し、上記問題解決を図る。

また、 $\phi 0.1\sim 3\text{mm}$ 以下の小径、微小径高アスペクト比の穴で、100mmでの振れを0.1mm以下におさめる穴加工技術を開発し、径毎の切削加工条件を最適化する。

2. 溶接・溶着加工技術

＜問題点＞

樹脂の溶接、溶着加工は耐熱温度、約 100°C 程度の熱可塑性の汎用樹脂に対して行われることが多く、

これら技術を有する企業は多い。試作品開発で使用するPEEK材のような約 340°C 程の高温の耐熱温度を示すスーパーエンジニアリングプラスチックを溶接、溶着する技術は高温で流動粘度が高いため、溶接、溶着面に気泡の発生熱応力による歪等が発生し、亀裂、割れ等の危険を有する。

また、本試作品開発のような小径、微小径の穴が部に存在する場合、熱により流動した樹脂が、穴内に入り込む現象や穴近傍自体が熱により流動し、が埋まってしまい、要求される精度維持することが難であると考えられる。

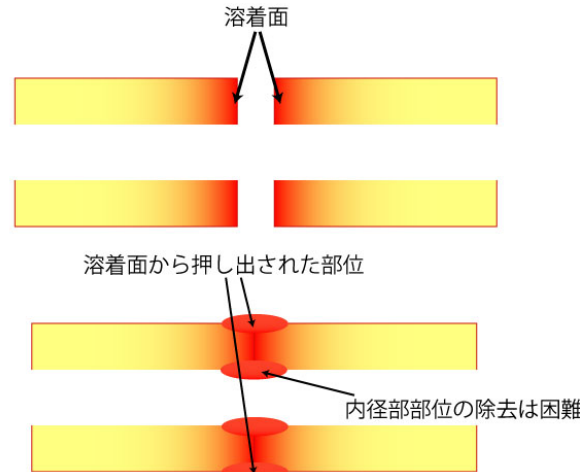


図 溶着加工時の流動部位

度
く、
度
ン
り、
や
性
内
部
穴
困

＜解決手法＞

八十島プロシード株式会社はPEEK材等の素材メーカーとしてのノウハウと経験を活かし、これら樹脂の特性を活かし、保有する溶接、溶着技術の高度化を図る。

具体的には、溶接器および溶着器の改良か、ヒーターの温度誤差を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度に制御する高度化を図り、本試作品開発に要求される高精度の位置決め治具を開発することで、 $\phi 0.1\text{mm}\sim 3\text{mm}$ 以下の小径、微小径穴を有する部位の溶接、溶着技術を開発し、確立を行う。

また現在保有する樹脂毎の溶接、溶着加工条件のさらなる高度化を図る。

具体的には、これら穴に流動部材が流れ込まないようにシールする工法をとる、また突き合わせの際の位置誤差も過剰な力が部に伝わらないような機構を治具に持たせる。

3. 圧着技術

<問題点>

樹脂の圧着は、鉄および非鉄金属と同様に、外側にくる部位を温め、熱膨張を利用した加工法が一般的であるが、この圧着した部材に再び熱を加えると、体積の差から生じる熱容量の問題で圧着部位のゆるみや剥離が生じる恐れがある。

<解決方法>

八十島プロシード株式会社は設計および機能上、体積の差から生じる熱容量の問題が回避できない場合、自社開発のジグを使用した接合方式を用いて、圧着部位のゆるみや剥離の危険性を最小限にする。

2. 表面粗さ

<問題点>

一般的に内部に反応材を流すような流路では、層流であることが望ましい場合がある。また、反応液の流れを制御する必要性があり、この際に管内の表面粗さが一定であることが望ましいが、管内径切削加工時の問題から、表面粗さを Ra1.0 μ m 以下の量産を行うことは困難である。

<解決方法>

八十島プロシード株式会社は 1.切削加工技術で開発した技術を用いて、管内径の表面性状の制御を行う。この際に、有効と思われる、切削除去物方法や、冷却方法について開発を行う。

3. 誘電体としての性能

<問題点>

マイクロ波を使用した合成装置では、反応を行うための電磁波を内部に送波しなければならない。この際に、フロー管は誘電体であれば電磁波が遮蔽されてしまうため内部の反応液に的確に伝播しない恐れがある。また、溶接・溶着面で物性が母材と異なる特性を持つ場合、電磁波が均等に伝播しない恐れがあり、ムラが発生する恐れがある。

<解決方法>

本試作品開発では、絶縁体であり、電磁波の損失が少ない樹脂を使用することで内部の反応液にエネルギー損失がない状態で伝播させることが可能である。

また、独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターはマイクロ波の周波数毎の特性を選定した樹脂材料毎に調査し、その特性を評価することで、適切な量のマイクロ波の送波が可能となる。

②試作開発や販路開拓の具体的な取り組み内容

(注) 試作開発を行った目的・手段について、実施工程ごとに見出しをつけつつ、実施した研究開発、使用した材料や機械装置等を明確にしなが、実際に取り組んだ内容を記載してください。

【試作開発】

1. 現状解析および最適素材の選定

八十島プロシード株式会社は独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターから提示される基本仕様について産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターと打合せを行い要求されている仕様の解析を行い、強度・耐熱温度・使用される薬品の種類ごとの耐薬品性評価・寸法および幾何寸法精度・表面性状・複雑微細流路形状や、電磁波吸収率といった電気的特性に対して仕様設計を行い、使用目的に則した最適素材を選定する。

2. 試作品設計および加工シミュレーション

八十島プロシード株式会社は、仕様設計に基づき複雑微細流路形状の設計を行う、また独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターは最適な流路形状の評価方法について検討し、技術的指導を行う。八十島プロシード株式会社はこの設計に基づき切削加工および溶接方法の確立を目指して検討

を行う。

この際、技術的課題は7. 事業の具体的な内容の①試作開発における技術的課題と解決方法で示した事項が挙げられる。これら 5 項目の技術的課題に対してそれぞれ対策を行い、要求精度や要求仕様を満たす、工法のシミュレーション等を行う。

具体的な取り組みを技術的課題毎に以下に簡潔に記載する。

(1)切削加工技術: 樹脂用小径、微小径高アスペクト比穴加工工具を工具メーカーの協力のもと開発し、所定の寸法精度、幾何寸法精度、表面性状が得られる加工条件を導出する。

また、複雑形状(螺旋状や、分岐・合流など)に対応するための工法は下記の 2,3 で開発を行う。

(2)溶接・溶着加工技術: 溶接器および溶着器の改良か、ヒーターの温度誤差を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度に制御する高度化を図り、本試作品開発に要求される高精度の位置決め治具を開発し作成する。

(3)圧着技術: 設計および機能上、体積の差から生じる熱容量の問題が回避できない場合、独自の接合方式を用いて、圧着部位のゆるみや剥離の危険性を最小限にする。

(4)表面精度: 1で開発した樹脂用小径、微小径高アスペクト比穴加工工具を用いて、表面性状 Ra1.0 以下となる加工条件の最適化を図る。また、上記表面性状が得られない場合は、1 にフィードバックし工具の開発を行う。

(5)誘電体としての性能: 樹脂材料毎のマイクロ波に対する特性評価を行う。

また、(2)で行った溶接、溶着部分においても母材との違いがないことを確認する。

3. 試作、設計へのフィードバック

八十島プロシード株式会社は、流路評価方法や切削加工および溶接加工条件等のシミュレーション結果を分析し、選定した素材、形状、接合部位、加工条件等の最適な組み合わせを、効果的に反映させて設計を行う。

4. 各種検討から、最適な複雑微細流路をもつ試作品設計および切削・溶接加工の実施

八十島プロシード株式会社は、最適設計を製品および製造現場へ効率的に反映させ、設計されたマイクロ波反応製造装置部品となるフロー管を製造するために、微細流路形状部分の試作、および複雑微細流路形状部品の試作、溶接部品の試作を行い、本研究開発で目標とする複雑微細流路形状を有するフロー管の切削・溶接加工を行う。

5. 試作品評価のための簡易試験の実施および評価

八十島プロシード株式会社は、独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターの技術的指導の下、試作品について、各種条件下における性能を証明する試験を、簡易的な錯体反応装置を用いて実施し、その収率を測定する方法で実施する。

具体的な試験項目は下記のとおりである。

・マイクロ波照射時の耐薬品性の評価

(トルエン・ヘキサン等有機溶媒を充填時マイクロ波加熱を行ったときの異常の有無)

・溶着部分のマイクロ波吸収特性の評価

(当該資料の誘電率 ϵ' 、誘電損率 ϵ'' の変化を測定する)

・マイクロ波反応管としての適否

(モデル反応を通して、マイクロ波反応管として利用の適否を評価する) ここで問題が発生すれば、原因を分析して設計および加工工程へフィードバックさせる。問題がなければ次の工程を実施する。

6. 工程確立と生産性向上分析

八十島プロシード株式会社は、独立行政法人 産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターの

技術的指導の下、試作開発の目的であった軽量化や作業の容易性、製造コスト削減による総合的なコスト削減分析によって、生産性の向上が実現できているかの評価を行う。

また、実用化のために試作品切削および溶接加工時に製造現場で安全性を確保した工程となっているかを確認し、試作開発は完了となる。

7. 試作品の実用化が寄与するユーザー、マーケットの選定

マイクロ波合成装置メーカーへ樹脂製フロー管をPRする。

- ・石英管と同等品でのコスト、納期における優位性
- ・流路設計における自由度。
- ・軽量化、耐衝撃強度による操作の容易性。

また、その応用として、流体の吐出がポイントとなる装置業界へ、PRする。

- ・マイクロリアクター製造メーカーおよび、そのユーザー。
- ・半導体、FPD、理化学機器、医薬品合成装置業界、環境装置業界、化学合成装置業界等の製造装置業界。

8. 試作品開発品のサンプル提示によるユーザーへのPR

適切な治具、工具、加工法を用い、切削、溶接、溶着、圧着により実現した寸法精度、幾何寸法精度、表面性状を提示し、既存の技術では実現できなかった複雑な流路の設計に対応出来る技術をPRする。

9. PR方法の検討および媒体の作成

確立した技術は、全販売拠点（9箇所）に営業会議を通じて周知し、各エリアの該当するユーザーに営業活動を通じてPRする。

営業推進部からHPを始めとする媒体を通じて広報する。

また、当社のカタログ、プレゼン資料に掲載し、日々の営業活動でターゲット業界以外の既存客にも広くPRし、潜在需要の掘り起こしを図る。

10. PRを行った顧客フォロー活動

新規採用事例、応用事例、また顧客の反応等を随時、集積し、分析する。

販売業界、重点フォロー業界を見直し、選定し、PR方法を再検討し、販路拡大に繋げる。

③試作開発や販路開拓を行った工程ごとのスケジュール

(注) 前項目②の実際に取り組んだ内容について、どのようなスケジュールで進めたかを記載してください。

(注2) 本補助事業実施前から既に取り組みを始めている試作開発であれば、進捗状況等にも触れながら具体的に記載してください

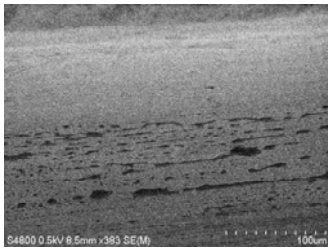
採択日

現状解析および最適 素材の選定							
試作品設計および加 工シミュレーション							
試作、設計へのフィー ドバック							
各種検討から、最適 な複雑微細流路をも つ試作品設計および 切削・溶接加工の実 施							
試作品評価のための 簡易試験の実施およ び評価							
工程確立と生産性 向上分析							
試作品の実用化が 寄与するユーザー、マ ーケットの選定							
試作品開発品のサン プル提示によるユーザ ーへの PR							

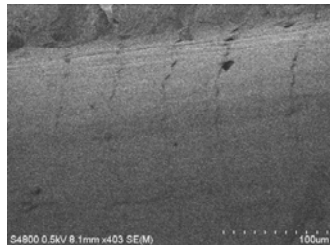
内面観察

PEEK-A 反応管を半割りにし、切削加工の内面形状を SEM 分析したところ、内面は平滑な部分と傷がある部分が交互にあらわれる周期的な構造がみられた。その周期はおよそ 5mm 程度間隔であり、平滑部分が 3~4mm 続いた後、傷部が 1mm 続く様子であった。平滑部分の SEM 像を図に示す。下側の黒い部分は、SEM サンプル作成用に半割りにした切断面である。その上の穴部分はスムーズな様子が確認される。一方、傷部分は、 $10\mu\text{m}$ 間隔の傷が多数みられる。おそらくこの部分は切削工具(ドリル)の回転でついた傷と考えられる。平滑部から傷部が変わる部分の SEM 像であるが、比較的大きな傷やささくれ状に隙間が出来ている。ただし、傷の大きさはいずれの場所も数 μm の構造であり、穴径 $1\text{mm}(=1000\mu\text{m})$ から比較すると十分小さいため、流体の流れに及ぼす影響は小さいと考えられる。ただし、傷部分に反応溶液に含まれる不純物などの固形物が付着した場合、そこを基点として溶液内の化学物質の析出が進む可能性が考えられる。

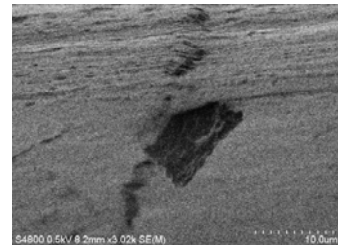
同様の観察を PTFE-A についても行った。PTFE も PEEK と同じように平滑部分と傷部分の周期構造になっており、ドリルの回転による傷が残っているものと考えられる。PTFE 特有の構造として、平滑部分にも渓谷状の穴(幅数 μm 、長さ数百 μm)が観察されている。これは、切削加工によってついたものではなく、樹脂母材にあらかじめ残っていた気泡と考えられる。この穴は傷部の凹凸($1\mu\text{m}$ 程度)より大きいことから、PTFE は切削加工による影響よりも、樹脂母材の材質の影響が大きいと考えられる。



x400 100 μm
(a) 平滑部



x400 100 μm
(b) 傷部



x3000 10 μm

図 PTFE-A 反応管の内面 SEM 写真

加熱実験

【目的】

試作した反応管を用い、反応溶液がマイクロ波加熱できるか評価を行った。マイクロ波照射装置として、産総研で開発中のフロー型マイクロ波反応装置を用いた。装置の概略を下図に示す。この装置は、半導体マイクロ波発生源を搭載したマイクロ波照射装置から発生したマイクロ波を、キャビティとよばれるマイクロ波照射空間に導入する。産総研では、このキャビティとして円筒型形状の空間を有したアルミ容器を用いている。この場合、円筒の内径を照射するマイクロ波の波長に合わせて設計すると、内部に TM010 と呼ばれる定在波が形成される。下図には、その時の電界強度分布を示す。これは、中心の電界強度が最も強く、軸上の電界強度分布にムラがないことがわかる。この部分に、試作した基本反応管を設置すれば、反応管内部を流通する反応溶液を均一に加熱することが可能となる。

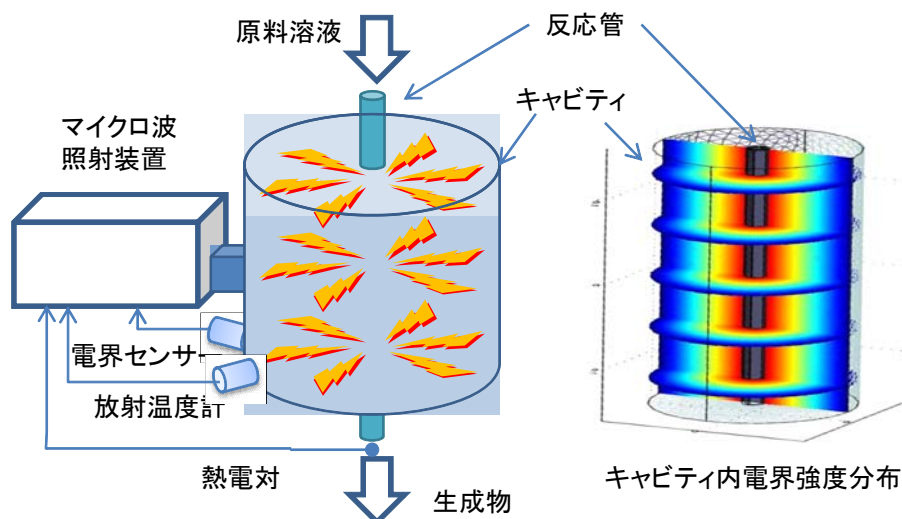


図 フロー型マイクロ波反応器と内部の電界強度分布

【実験方法】

各種材質の基本反応管を設置し、反応溶液としてエチレングリコールおよびイオン交換水を流通させたときの反応溶液の温度を計測した。反応溶液は送液速度 50ml/hr~200ml/hr の条件で流通させている。マイクロ波照射は、マイクロ波電力が一定になるように運転する出力一定運転もしくは、反応溶液の温度が一定になるようにマイクロ波電力をフィードバック制御により調整する、温度コントロール運転の2種類の運転動作を行った。基本反応管の材質は、テフロン (PTFE-2)、PEEK (PEEK-C) よびポリカーボネイト (PC-1, PC-2) の3種類を用いた。また、比較のため、従来から用いている PTFE チューブ (内径 1mm、外径 3mm) のものと (PTFE チューブ)、PTFE チューブを PEEK 保護管 (内径 3mm、外径 10mm) に収納した反応管 (従来型) についても、評価を行った。

マイクロ波照射時の電力 (P) を測定し、その時の溶液の到達温度 (T) および反応溶液の送液速度 (F) から、加熱効率 η を以下の式で求めた。

$$\text{滞留時間 } \tau = V / F$$

$$\text{投入エネルギー } Q = P \cdot \tau \text{ [J]}$$

$$\text{吸収エネルギー } U = \rho \cdot F \cdot \tau \cdot C_p \cdot (T - T_0) \text{ [J]}$$

$$\text{エネルギー効率 } \eta = U / Q \times 100 \text{ [\%]}$$

なお、 T_0 、 ρ および C_p はそれぞれ反応溶液の初期温度、密度および比熱である。また、 V は反応管内部の容積とした。

【実験結果】

それぞれの実験条件・反応管材質に関して、マイクロ波投入電力に対して加熱に利用されたエネルギーを比較した加熱効率 η を算出し、結果を表3に示す。送液速度 50ml/hr の条件で比較すると、今回試作したすべてのサンプルにおいて、従来型の反応管と同等の加熱効率を示しており、マイクロ波加熱に適していることが確認できる。なお、PTFE-TUBE の加熱効率は他に比べて高いが、これはチューブの外径が 3mm と他に比べて小さいため、表面から外部への熱の伝搬が小さいためである。

【まとめ】

今回試作した PC, PEEK, PTFE いずれの材質の反応管においても、マイクロ波により反応溶液を効率よく加熱できることが確認できた。反応管の材質は、耐熱や耐薬品性をもとに選定すればよいと考えられる。

表 反応管材質とマイクロ波加熱時の加熱効率の比較

サンプル名	ID	OD	溶媒	送液速度	運転モード	加熱効率
	mm	mm		ml/hr		%
PEEK-C	1	10	エチレングリコール	50	10W一定	42
PTFE-2	1	10	エチレングリコール	50	10W一定	45
PC-1	1	10	エチレングリコール	50	10W一定	41
従来型	1	10	エチレングリコール	50	10W一定	40
PTFE-TUBE	1	3	エチレングリコール	50	10W一定	50
PC-1	1	10	イオン交換水	100	85°C一定	62
PC-2	1	10	イオン交換水	100	85°C一定	58
PC-1	1	10	イオン交換水	200	85°C一定	72
PC-2	1	10	イオン交換水	200	85°C一定	70

実際の実施例として有機 EL 用蛍光試薬の連続合成の試験を実施した。

【目的】

試作した基本型反応管を用いた有機化合物合成を実施し、化学反応管として利用可能か検討を行った。有機化合物合成として、有機 EL ディスプレイ用試薬として用いられる、ルテニウム-ビピリジル錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) の合成を取り上げた。ルテニウム-ビピリジル錯体は、図 8 に示す構造をしており、紫外線の照射によりオレンジ色の燐光を生じる。このため、ディスプレイ用の蛍光試薬に用いられるほか、酸素の存在により発光強度が異なることから、酸素濃度の検出にも用いられる。本実験では、塩化ルテニウム 3 水和物 $\text{Ru}(\text{Cl})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と 2-2' ビピリジル溶液を、エチレングリコール溶液に溶解させたものを原料溶液とし、マイクロ波加熱により 170°C に加熱させ目的の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を合成した。また、2 種類の反応管を用い、反応管内面の粗さにより、合成結果が異なるか検証を行った。



- ・発光検出試薬
- ・有機ELディスプレイ用高輝度発光試薬
- ・光増感剤
- ・酸素センサーとしての利用
- ・マイクロ波反応の評価研究

図 8 Ru 錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の構造と用途

【基本型反応管による試験】

サンプルは流路面粗度がなめらかなものと粗いものの2点用意した。それぞれ PEEK-A 反応管、PEEK-B 反応管と呼び、表 4 に PEEK-A 反応管と PEEK-B 反応管の流路表面粗さ比較を示す。入口、中央、出口とは切削加工をする際にドリルを挿入方向から見た位置を示している。

表 4 基本型反応管 (PEEK) の内面粗さ評価

	算術平均粗さ μm		
	入口	中央	出口
PEEK-A	1.5266	1.2744	1.2149
PEEK-B	1.1252	1.5691	2.1461

八十島プロシード社測定

【マイクロ波加熱装置】

前述した実験装置を用いた。K 型熱電対を反応管内のキャビティ出口から 10 mm の場所に設置した。反応生成物は分光光度計にて評価した。

【実験条件】

実験は流量 15 - 100 mL/hr、150 °C 一定運転で行った。エチレングリコールに塩化ルテニウム三水和物 2 mM、bpy 10 mM となるように反応溶液を調整した。送液はシリンジポンプで行った。反応管には PEEK-A 反応管、PEEK-B 反応管、Pyrex 管(内径 1 mm, 外径 2 mm)を使用した。

【実験結果】

下図にそれぞれの反応管を用いて Ru 錯体の合成を行ったとき、反応後溶液の吸収スペクトルを取得した結果を示す。反応前では吸収がないが、反応後に 450nm に強い吸収スペクトルが観察されることより、PEEK-A、PEEK-B とも目的の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が合成出来ていることが確認できる。表に、それぞれの条件での反応管中央部の温度および出口における温度、マイクロ波照射電力、450nm における吸光度をまとめた。PEEK-A、PEEK-B とも顕著な差はないが、PEEK-B では中心温度が7°Cほど高く観測されていることがわかる。本実験は出口温度が 150°Cになるよう、フィードバックによりマイクロ波電力を調整しているが、PEEK-B 反応管の方が照射電力が1割ほど大きい。これは、PEEK-A および PEEK-B 反応管に関して、反応管径(内径・外径)の差など加工精度などから、マイクロ波吸収の差や熱放出速度の差が生じ、加熱効率に違いが生じているためと考えている。PEEK-B では中心温度が高くなった結果、溶液の平均反応温度も高くなるため、生成物である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のスペクトルも大きめに出ていることがわかる。精密な反応制御を行うためには、反応管ロット毎のマイクロ波吸収効率の差を調べておくことが重要と考えられる。

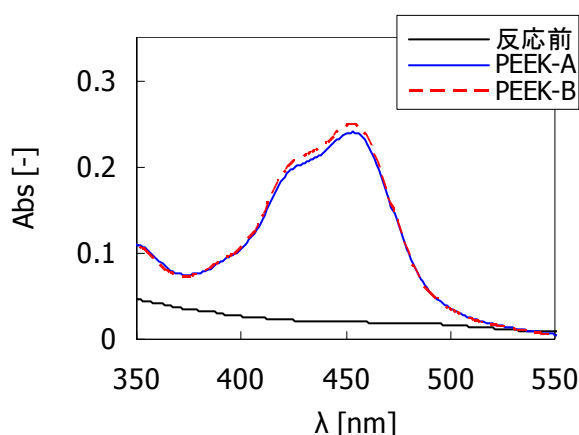


図 基本反応管による $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の合成時の吸収スペクトル

表 基本型反応管による[Ru(bpy)₃]²⁺の合成条件

反応管	出口温度 °C	中心温度 °C	マイクロ波 W	450nm吸光度 -
PEEK-A	149.7	130.9	9.9	0.24
PEEK-B	149.8	137.2	11.0	0.25

【まとめ】

有機EL合成においては、PEEK 反応管で問題なく合成反応を進めることができる。ただし、反応管のロットごとにマイクロ波加熱効率に若干の差が生じ、反応管内の温度分布が異なる。精密な反応制御には、あらかじめそれぞれのロットのマイクロ波加熱効率を取得しておくことが望ましいと考えられる。

実際の実施例として金属ナノ粒子連続合成の試験を実施した。

【目的】

金属ナノ粒子は、導電性ペーストとしてプリント配線材料として広く利用されているほか、自動車触媒や燃料電池電極の高性能化を達成するための必須素材として研究が進められている。その他、銀ナノ粒子や銅ナノ粒子は抗菌・殺菌作用を持つ素材として注目されている。金属ナノ粒子の合成法の一つに液相合成法があるが、この場合溶液内の温度を均一に管理することが、ナノ粒子の品質（粒子径分布など）を高めるために重要な操作因子である。マイクロ波加熱では、溶液全体を短時間で均一に加熱出来るため、高品質のナノ粒子が合成できることが知られている。産総研では、今プロセスを連続的に実施できるよう、シングルモードマイクロ波照射技術を用いたナノ粒子連続合成装置の開発を行っている。この開発において、反応管内壁への金属の析出が課題になっている。現在は、析出が始まる前に、反応管の取り替えを行うことを想定しており、樹脂製反応管の取り替えを簡易かつ迅速に行えることと、析出が遅い反応管材料の開発が望まれている。

本課題では、取り替えが用意な基本型反応管が銀ナノ粒子の連続合成に適用できるかを実験的に調べた。

【実験装置・方法】

開発したナノ粒子連続合成装置の概略は前述したとおりである。円筒の内径をマイクロ波の波長を基準に設計すると、円筒中心軸に電界が集中する定存波を形成することができる²⁾。この部分に内径 1mm の PTFE チューブを配置し、内部に反応溶液を流通させた。反応管の温度は反応管出口に配置した直径 0.25mm の K 型熱電対により計測し、この部分の温度が一定になるよう制御した。また、溶液温度変化により最適なマイクロ波周波数が変わるため、マイコンを組込んだ制御装置 (IDX 製 MGA 01ATHA) を用いて、マイクロ波周波数・電力の制御を行った²⁾。

本研究ではナノ粒子合成のモデルとして銀ナノ粒子のポリオール合成を取り上げた。反応溶液としてエチレングリコール溶媒に溶かした硝酸銀 (10mM)、ポリビニルピロリドン (PVP, 分子量 10,000, 10-300mM) を用いた。反応溶液はシリンジポンプにより 5~400 ml/hr で送液をおこない、最大 8 時間の連続合成を行った。また、反応後溶液は 30 分毎に回収し、動的光散乱 (DLS, Malvern 製 Zetasizer Nano-S) により分析を行った。

【実験結果】

合成したナノ粒子の粒子径分布を測定した結果を下図に示す。いずれの反応管でも粒子径分布に違いがないことから、どの材質の反応管を用いても同品質のナノ粒子合成が可能であることが確認できた。しかしながら、反応管の材質の違いにより、反応管内に金属が析出し、マイクロ波を安定して照射出来なくなる現象が発生した。そこで、表 X X にマイクロ波が安定して照射できなくなるまでに掛かる時間をまとめた。参考に PTFE チューブおよび PEEK チューブの結果も併せて記載してあるが、これらのチューブにおいても 6000s 程度で析出が始まるため、金属ナノ粒子の合成では、

反応管の交換もしくは洗浄を定期的に行う必要があることが判る。今回試作した反応管では PEEK-A.PEEK-B では 1200s 程度で析出により連続運転が出来なくなっている。切削加工では、内面に傷がありそこが基点になって析出が始まる可能性があるため、PEEK tube より運転時間が短くなっていると推測される。PEEK-1 では 60s と短い段階で運転がとまっている。実験終了後、反応管を切断したところ、樹脂そのものが溶融し閉塞していた。これは、析出した金属部分にマイクロ波が集中的に照射され、樹脂の軟化点を上回ったためと考えられる。このようなトラブルは PTFE ではあまり見られておらず、PEEK 反応管を使用するときに留意する必要があると考えられる。

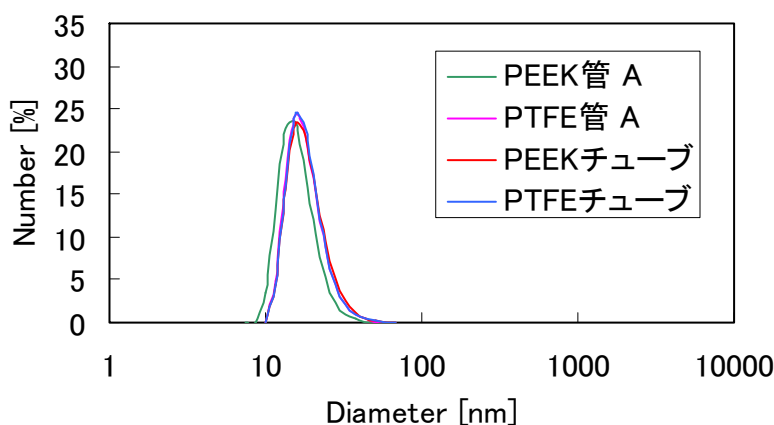


図 合成した銀ナノ粒子の粒子径分布

表 銀ナノ粒子連続合成時の、析出等により運転停止するまでの時間

サンプル名 材質, サイズ		析出による 実験終了時間	備考
PTFE-1	PTFE	1500s以上	
PTFE-2	PTFE		
PTFE-A	PTFE, Ra = 0.2526 μ m	1500s	
PTFE-B	PTFE, Ra = 0.3896 μ m	5200s	
PEEK-1	PEEK450G	60s	異常加熱により樹脂の溶融・閉
PEEK-2	PEEK450G		
PEEK-A	PEEK450G, Ra = 1.5266 μ m	1200s	
PEEK-B	PEEK450G, Ra = 1.2744 μ m	1800s	
PC-1	PC	1500s以上	耐熱の関係から反応温度
PC-2	PC	1500s以上	120°Cで実施
PTFE tube PTFE ID1mm, OD3mm		6000s	
PEEK tube PEEK1mm, OD3mm		7000s	

【まとめ】

銀ナノ粒子の合成において、合成される金属ナノ粒子の粒子径分布には反応管材質に大きな差はないことが確認できた。しかし、反応管内面への金属析出は反応管材質により大きく異なるため、より析出のすくない反応管を開発する必要がある。

Large empty rectangular box with a solid black border and a dashed top border, intended for report content.

(注1) 本報告書は5ページ以上記述すること。

(注2) 本様式は、日本工業規格A4判とすること。

決 算 総 表

(1) 収入

(単位：円)

項 目	金 額
自 己 資 金	2,196,540
借 入 金	0
補 助 金	3,865,460
そ の 他	0
合 計	6,062,000

(2) 支出

(単位：円)

経費 区分	種別 (費目)	交付決定額(計画)			実績額		
		補助事業に要 する経費	補助対象経 費	補助金の額	補助事業に要 する経費	補助対象経 費	補助金の額
試作 開発 費	原材料費	315,000	300,000	0	315,000	300,000	0
	構築物費	0	0	0	0	0	0
	機械装置費	5,040,000	4,800,000	3,200,000	4,977,777	4,740,740	3,160,491
	直接人件費	527,800	527,800	348,000	829,928	829,928	553,285
	技術受入費	0	0	0	0	0	0
	外注加工費	0	0	0	0	0	0
	委託費	500,000	476,190	476,190	500,000	476,190	476,190
	特許権取得費	0	0	0	0	0	0
	旅費	0	0	0	0	0	0
	試作開発費計	6,382,800	6,13,990	3,865,450	6,622,705	6,346,858	4,189,966
	流用額				□流用後額		↻
販路 開拓 費	展示会事業費	0	0	0	0	0	0
	マーケティング調査費	0	0	0	0	0	0
	広報費	0	0	0	0	0	0
	専門家謝金	0	0	0	0	0	0
	運搬費	0	0	0	0	0	0
	雑役務費	0	0	0	0	0	0
	旅費	0	0	0	0	0	0
		販路開拓費計	0	0	0	0	0
	流用額				□流用後額		↻
	その他の経費	0	0	0	0	0	0
	合 計	6,382,800	6,13,990	3,865,450	6,622,705	6,346,858	4,189,973

(注1) 計画額と実績額が著しく相違するときは、その理由を別紙に記入すること。

(注2) 本様式は、日本工業規格A4判とすること。

収支明細書

(1) 収入明細

経 費 区 分	金 額		調 達 年 月 日	調 達 先	備 考
	計 画 額 (円)	実 績 額 (円)			

(2) 支出明細

① 費目別支出明細書

経費区分	種別（費目）	交付決定の補助金額

管理 No.	支払 年 月 日	支払先	内容および 仕様等詳細	数量	単位	単価 (円)	補助事業に 要する費用 (支払額)	補助対象 経費	補助金の額
1		江藤酸素 株式会社	ジグ	1	式	3,000,000	3,150,000	3,000,000	2,000,000
2	2/26	東栄科学 産業株式 会社	微細径ファイ バーコー プ	1	式	1,140,000	1,197,000	1,140,000	760,000
3	1/29	株式会社 東機工	工具	5	本	540	2,835	2,700	1,800
4	1/29	株式会社 東機工	工具	5	本	2,800	14,700	14,000	9,333
5	1/29	株式会社 東機工	工具	3	本	3,990	12,569	11,970	7,980
6	1/29	株式会社 東機工	工具	2	本	550	1,155	1,100	733
7	2/10	株式会社 竹本機工	工具	5	本	2,641	13,866	13,205	8,803
8	2/10	株式会社 竹本機工	工具	5	本	4,243	22,276	21,215	14,143
9	1/29	株式会社 東機工	工具	1	本	15,900	16,695	15,900	10,600
10		ウメトク 株式会社	工具	5	個	14,250	74,812	71,250	47,500
11		ウメトク 株式会社	工具	5	個	29,680	155,820	148,400	98,933
12		ウメトク 株式会社	工具	5	個	35,600	186,900	178,000	118,666
13		ウメトク 株式会社	工具	5	個	23,400	122,850	117,000	78,000
14		株式会社 ギヤマン	工具	2	本	3,000	6,300	6,000	4,000
15									
16									
合 計							4,977,777	4,740,740	3,160,491

② 直接人件費明細書

経費区分	種別（費目）	交付決定の補助金額
試作開発費	直接人件費	

研究者氏名	竹田 宏								
健保等級等	19								
	時間 単価 (A)	本事業従 事時間 (B)	人件費 (AxB)	時間 単価 (A)	本事業 従事時 間(B)	人件費 (AxB)	時間 単価 (A)	本事業 従事時 間(B)	人件費 (AxB)
H21年10月	1,820	0	0						
H21年11月	1,820	57.5	104,650						
H21年12月	1,820	32.5	59,150						
H22年1月	1,820	6	10,920						
H22年2月	1,820	3.82	6,952						
H22年3月	1,820	42.72	77,750						
H22年4月	1,840	42.73	78,660						
H22年5月	1,840	42.37	78,623						
H22年6月	1,840	106.82	196,584						
H22年7月	1,840	92.57	170,328						
H22年8月	1,840	21.36	39,311						
年月									
合計									

(人件費合計)	
補助事業に要する経費	829,928 円
補助対象経費	829,928 円
補助金の額	553,285 円

- (注1) 健保等級適用者の必要な証拠書類（補助事業研究週報、健保等級証明書、賃金台帳など）の右上に管理 No. を記入し、順番に整理して直接人件費明細書の後に添付すること。
- (注2) 健保等級適用者以外で年額給与、月額給与の方の必要な証拠書類（補助事業研究週報、雇用契約書、賃金台帳など）の右上に管理 No. を記入し、順番に整理して直接人件費明細書の後に添付すること。
- (注3) 健保等級適用者以外で日額、時給の方の必要な証拠書類（補助事業研究週報、雇用契約書、給与明細書、給与支払証明書など）の右上に管理 No. を記入し、順番に整理して直接人件費明細書の後に添付すること。
- (注4) 「人件費対象者」は交付申請書にて人件費対象と記載した方が対象です。計画変更承認申請をし、承認を受けていない人の人件費は対象外です。
- (注5) 「補助対象経費」には消費税が含まれていないことを確認すること。
- (注6) 「補助金の額」は左記・補助対象経費の2/3以下であること。
- (注7) 本様式は、日本工業規格A4判とすること。

取得財産等管理台帳
(取得財産等明細書)

区分	財産名	単位	数量	単価 (円)	金額 (円)	取得年月日	保管場所	備考
原材料								
構築物								
機械装置・工具器具								
無体財産権（産業財産権等）								
試作開発の成果（試作品）								<u>試作品ごとに下記項目を記載すること</u> ・無償譲渡or無償貸与 ・日付 ・相手先名称 ・成果受領書番号
その他								

(注1) 対象となる取得財産等は、取得価格又は効果の増加価格が本交付規程第17条第1項に定める処分制限額以上の財産とする。

(注2) 「区分」は、原材料、構築物、機械装置・工具器具、無体財産権（産業財産権等）、試作開発の成果、その他とする。

(注3) 数量は、同一規格等であれば一括して記入して差し支えない。単価が異なる場合は、分割して記入すること。

(注4) 試作開発の成果（試作品）を無償譲渡・貸与した場合は、その試作品ごとに、保管場所欄に譲渡・貸与先を記入し、備考欄に無償譲渡または無償貸与のどちらか、無償譲渡・貸与した日付、無償譲渡・貸与した相手先の名称、その相手先からの成果受領書（様式第11参照）の番号（どの試作品に対する成果受領書なのか分かる番号）を記載すること。成果受領書は本取得財産等管理台帳に併せて実績報告書類の一部とすること。

(注5) 取得年月日は、検取年月日を記入すること。

(注6) 本様式は、日本工業規格A4判とすること。

