

一般セッション(口頭講演) | 8 プラズマエレクトロニクス: 8.2 プラズマ成膜・エッチング・表面処理

2024年9月18日(水) 9:00 ~ 12:00 会場 A31 (朱鷺メッセ3F)

[18a-A31-1~11] 8.2 プラズマ成膜・エッチング・表面処理

荻野 明久(静大)

9:00 ~ 9:15

[18a-A31-1]

反応性スパッタリングによるナノ構造 SnO_2 負極膜の作製とLiイオン電池への展開○長谷川 祥之¹、上田 竜雄¹、寺田 圭吾¹、藤掛 大貴¹、村瀬 瑠汰¹、山崎 稜介¹、内田 儀一郎¹ (1.名城大理工)

9:15 ~ 9:30

[18a-A31-2]

反応性スパッタリングプロセス中に発生するプラズマ発光による 成長中の酸化鉄薄膜の価数及び成膜速度予測

○南 麟太郎¹、喜多 英治¹、柳原 英人¹ (1.筑波大)

9:30 ~ 9:45

[18a-A31-3]

Liイオン電池応用に向けた固体電解質 LiLaZrO 薄膜のイオン伝導率の評価○村瀬 瑠汰¹、上田 竜雄¹、寺田 圭吾¹、長谷川 祥之¹、藤掛 大貴¹、山崎 稜介¹、丹羽 亮斗¹、内田 儀一郎¹ (1.名城大理工)

9:45 ~ 10:00

[18a-A31-4]

固体電解質 LiAlGePON 薄膜の開発とLiイオン電池Ge負極へのキャップ効果の検証○藤掛 大貴¹、大前 知輝¹、上田 竜雄¹、寺田 圭吾¹、長谷川 祥之¹、村瀬 瑠汰¹、山崎 稜介¹、内田 儀一郎¹ (1.名城大理工)

10:00 ~ 10:15

[18a-A31-5]

Liイオン電池性能におけるSi/C粒子混合負極へのLiPON膜カバーの効果

○寺田 圭吾¹、石原 雅之¹、上田 竜雄¹、長谷川 祥之¹、藤掛 大貴¹、村瀬 瑠汰¹、山崎 稜介¹、内田 儀一郎¹ (1.名城大理工)

10:15 ~ 10:30

[18a-A31-6]

EBEP CVD法を用いたBN膜形成における基板種の影響

○針谷 達¹、井上 健一²、高島 成剛¹、上坂 裕之¹、石川 健治²、堀 勝² (1.岐阜大、2.名大低温プラズマ科学研究センター)

◆ 奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[18a-A31-7]

金属元素が立方晶窒化ホウ素膜中の遷移層形成に及ぼす影響に関する研究

○岡田 晟良¹、朝本 雄也¹、野間 正男²、長谷川 繁彦³、山下 満⁴、占部 継一郎¹、江利口 浩二¹ (1.京大院工、2.新港精機、3.阪大産研、4.兵庫県立工技センター)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[18a-A31-8]

AlCrN膜形成用真空アーク蒸着における陰極点円軌道運動の速度制御

○大根田 みらの¹、渡辺 聖也¹、佐野 絃貴¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[18a-A31-9]

液中プラズマ表面改質と電界配向を用いた組織構造制御による金属クラス熱伝導性とエラストマークラスの柔軟性を併せもった複合材料の開発

○(M2)長谷川 瑠偉^{1,2}、井上 健一^{1,2}、宗岡 均¹、伊藤 剛仁¹、桐原 和大²、清水 禎樹²、伯田 幸也²、伊藤 耕三¹、寺嶋 和夫^{1,2} (1.東京大学、2.産総研オペランドOIL)

◆ 奨励賞エントリー

11:30 ~ 11:45

[18a-A31-10]

プラズマ形成金属ナノ構造が金属樹脂間接合特性に与える影響

○安田 怜央¹、中村 航己¹、太田 雅斗¹、垣内 弘章¹、大参 宏昌¹ (1.阪大院工)

◆ 奨励賞エントリー

11:45 ~ 12:00

[18a-A31-11]

異なるガスで生成したプラズマの同時照射による金属の親水化実験

○櫻田 尚月¹、白井 晶都¹、大澤 泰樹¹、八井田 朱音¹、大久保 雄司²、佐藤 千明¹、沖野 晃俊¹ (1.東工大未来研、2.阪大工)

反応性スパッタリングによるナノ構造 SnO₂ 負極膜の作製と Li イオン電池への展開

Fabrication of nanostructured SnO₂ anode films

by reactive sputtering and their application to Li-ion batteries

名城大理工, [○]Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake,

村瀬 瑠汰, 山崎 稜介, 内田 儀一郎

Meijo Univ, [○]Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake,

R. Murase, R. Yamazaki, G. Uchida

E-mail: 243427028@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、脱炭素社会の実現に向けて電気自動車の普及が進められており、長距離走行を実現する Li イオン電池(LIBs)の高容量化が求められている。本研究では、従来の LIBs 負極活物質であるグラファイトの理論容量 372 mAh/g を超える新規負極材料として、高い理論容量 993 mAh/g を持つ Sn に着目した。Sn は酸化させると SnO₂ になり、理論容量は 1494 mAh/g とさらに向上する。本研究では RF 反応性スパッタリングを用いて、ナノ構造 Sn 系薄膜を作成し、LIBs 負極へと応用した。

実験結果

Ar ガスを用いた RF(13.56 MHz)プラズマスパッタリング法により、φ16の銅基板上に Sn 又は SnO₂ 負極膜を作製した。スパッタターゲットには 1 インチサイズの Sn を用いた。実験パラメータとしてターゲットー成膜基板距離を $z = 10$ mm、20 mm、30 mm、ガス圧力を 100 mTorr、300 mTorr、500 mTorr、酸素流量を 0.17 sccm、0.35 sccm、0.50 sccm と変化させた。プラズマ生成のための RF 投入電力は 20 W とした。Fig.1 に酸素流量が 0 と 0.5 sccm の条件で作製した Sn と SnO₂ 薄膜の SEM 像を示す。Sn 膜は平均粒径 18.5 nm のナノ粒子が凝集した粒径 3.60 μm の凝集体膜となった。それに対し SnO₂ 膜は緻密なナノ粒子膜となった。Fig.2 に SnO₂ 薄膜の X 線回析パターンを示す。100 mTorr で成膜した膜では SnO₂ のピークが観測され、一方 500 mTorr で成膜した膜は非結晶となった。講演では、Sn 及び SnO₂ を負極とした LIBs のサイクル特性についても議論する予定である。

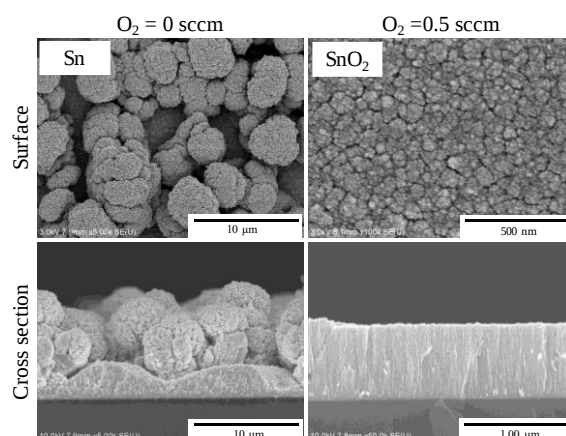


Fig.1 Surface and cross sectional SEM

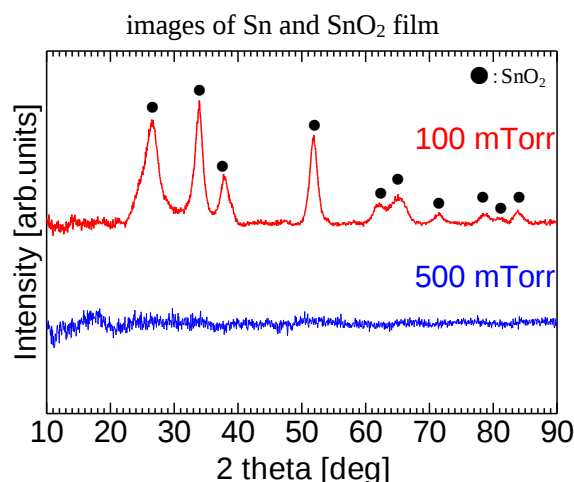


Fig.2 SnO₂ thin film XRD pattern

反応性スパッタリングプロセス中に発生するプラズマ発光による 成長中の酸化鉄薄膜の価数及び成膜速度予測

Plasma Emission Analysis of Reactive Sputtering Processes in Iron Oxide Thin Film Growth

筑波大学 南 麟太郎、喜多 英治、柳原 英人

Univ. of Tsukuba Rintaro Minami, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara

E-mail: s2320305@u.tsukuba.ac.jp

[背景]

反応性スパッタリング法では、金属ターゲットをスパッタする際にアルゴンガス等の希ガスに加えて、反応ガスとして酸素や窒素を導入することにより酸化物や窒化物を得る。この方法で成膜される酸化物薄膜は、ディスプレイ材料などに利用されている。しかし、成膜時の基板上およびターゲット表面でどのような現象が起こっているかは不明な点が多い。そのため、得られる薄膜の膜厚や価数などは経験的に予測することになる。再現性の高い酸化物薄膜を成膜するために、反応性スパッタリングプロセスに関する知見を深め、制御する技術が必要不可欠である。そこで我々は、リアルタイムで薄膜の成長様式を反映した情報を含んでいると期待される成膜プロセス中に発生するプラズマ発光に着目した。本研究では、酸素流量を変化させることで成膜速度のみならず価数も変化する事が報告されている酸化鉄薄膜[1]をモデル材料として、反応性スパッタリングの際のプラズマ発光スペクトルのデータを測定し統計的な解析を行った。そして、実際に反応性スパッタリングプロセスで得られるプラズマ発光のみを用いて、成膜中の鉄酸化物薄膜の価数及び成膜速度を評価することを目的とした。

[実験]

反応性RFマグネトロンスパッタリング法により反応性ガスの酸素を変化させることでMgO(001)基板上にFeターゲットを用いて価数の異なる鉄酸化物薄膜を作製した。得られた試料について、X線反射率法(XRR)による膜厚測定、X線回折法(XRD)による結晶構造解析、メスバウアー分光分析及び電気抵抗測定による価数同定を行った。

Fig. 1に実験概要図を示す。分光器を用いて成膜プロセス中の発光スペクトルをその場観測しPCでデータ処理を行った。成膜時の発光スペクトルのデータに対し主成分分析を行い、算出された軸を用いて価数の評価及び成膜速度予測を行った。

講演では、主成分分析により得られたデータ軸の物理的解釈について報告する。また鉄酸化物薄膜の価数や成膜速度をどの程度予測可能であるかについても議論したい。

[参考文献]

[1] H Yanagihara et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 46 175004(2013)

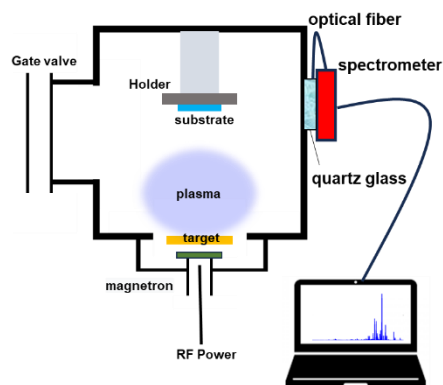


Fig. 1 プラズマ発光分析の実験概要図

**Li イオン電池応用に向けた
固体電解質 LiLaZrO 薄膜のイオン伝導率の評価**
Evaluation of Ionic Conductivity of Solid Electrolyte LiLaZrO Thin
Films for Li-ion Battery Applications.

名城大理工¹ ○村瀬 瑠汰¹, 上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹, 長谷川 祥之¹,

藤掛 大貴¹, 山崎 稜介¹, 丹羽 亮斗¹, 内田 儀一郎¹

Fac.Sci & Tech. Meijo Univ¹ ○R. Murase¹, T. Ueda¹, K. Terada¹, Y. Hasegawa¹,

D. Fujikake¹, R. Yamazaki¹, R. Niwa¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427040@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

全固体 Li イオン電池は従来電池の可燃性電解液に代わり、不燃性の固体電解質を使用するため安全で、かつ長寿命と高容量が実現できる。一方、問題点として、低いイオン伝導性があげられ、この改善が求められる。本研究では、電池に広く利用されている固体電解質 LiPON(理論イオン伝導率: 1.0×10^{-6} S/cm)と比較して、高いイオン伝導率が期待できる LiLaZrO(理論イオン伝導率: 1.0×10^{-4} S/cm)に着目した。高イオン伝導率を得るには、LiLaZrO 結晶性が重要となる。本研究では RF マグネトロンスパッタリング成膜と焼成処理を用いて結晶性を制御し、イオン伝導率の高い LiLaZrO 薄膜を作製し、LIBs の電解質として最適な物性を探索した。

実験結果

RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法を用いて LiLaZrO 薄膜を成膜した。成膜条件はターゲットに通常より Li の組成比が多い $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ を用いた。プラズマ生成のため放電ガスとして Ar を使い、チャンバー内圧力を 7.5 mTorr、ターゲット基板間距離を 58 mm に固定し、カソード印加 RF 電力を 20、30、40 W と変化させた。成膜後、結晶化

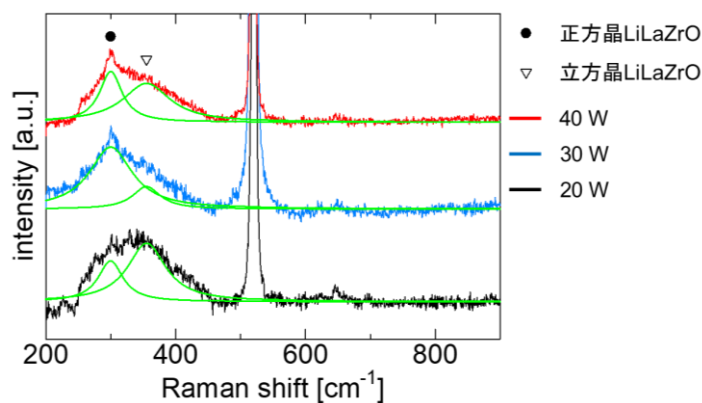


Fig.1 Raman spectrum of LiLaZrO film

のためにサンプルを N_2 雰囲気下 800 °C (昇温速度 5 °C/min) で 1.0 時間、焼成処理を行った。Fig.1 に焼成後の LiLaZrO 薄膜のラマンスペクトルを示す。全ての薄膜から正方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ と立方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ のピークが観測された。成膜時のプラズマ投入 RF 電力を変化させると結晶ピーク比が変化し、結晶の割合が変化した。講演では、成膜した LiLaZrO 薄膜の形態評価について示すとともに、イオン伝導率とピーク比の相関についても議論する予定である。

固体電解質 LiAlGePON 薄膜の開発と

Li イオン電池 Ge 負極へのキャップ効果の検証

Development of solid electrolyte LiAlGePON thin film and demonstration of the cap effect on Ge anode of Li-ion batteries

名城大理工¹ ○藤掛 大貴¹, 大前 知輝¹, 上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹,

長谷川 祥之¹, 村瀬 瑠汰¹, 山崎 稜介¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, ○D. Fujikake¹, T. Omae¹, T. Ueda¹,

K. Terada¹, Y. Hasegawa¹, M. Ryuta¹, R. Yamazaki¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427033@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、Li イオン電池(LIBs)はモバイル端末をはじめ、様々な機器に搭載されている。従来のグラファイト負極(C)は理論容量が 372 mAh/g であり、今後も増大し続けるエネルギー需要を満たすには限界に近づいており、C に代わる高容量負極材料の探索が必要である。Ge は C の 4.3 倍の理論容量を持つことから、有望な負極材料であるが、Li との合金・脱合金時の大きな体積変化により劣化しやすいという課題がある。本研究では、Ge 負極上に LiAlGePO を人工 SEI 層として堆積させた負極を開発し、長寿命化を目指した。LiAlGePO に窒素を導入することでイオン伝導率を改善し、人工 SEI 層のイオン伝導率が電池特性に与える影響について検証した。

実験結果

RF マグネトロンスパッタリングを用いて、Ge 薄膜上に窒素含有量の異なる LiAlGePON 薄膜を堆積させ Li イオン電池の負極とした。成膜条件として下層の Ge 薄膜は、プラズマ生成ガスに Ar を用い、ガス流量 20 sccm、印加電力 60 W(11.84 W/cm²)、ターゲット-基板間距離を 50 mm とした。上層の LiAlGePON 薄膜はプラズマ生成ガスに Ar と N₂ の混合ガスを用い、N₂ 比率を 0、25、50 vol%と変化させた(総ガス流量 20 sccm)。また印加電力 20 W(3.95 W/cm²)、ターゲット-基板間距離を 40 mm とし、チャンバー内圧力は 5 mTorr で一定とした。Fig.1 に LiAlGePON 薄膜のイオン伝導率の窒素比率依存性を示す。窒素含有量の増大によりイオン伝導率が向上し、窒素 25 vol%成膜時に 1.42×10^{-5} S/cm の最大値を示した。この薄膜を人工 SEI 層として Fig.2 に示すように LiAlGePON/Ge 積層負極膜とした。講演では、LiAlGePON 膜(人工 SEI 層)特性と Li イオン電池性能の相関について議論する予定である。

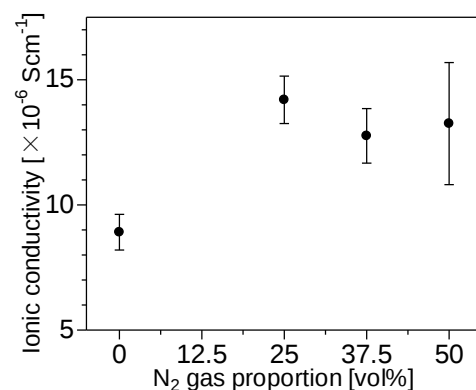


Fig.1 Relationship between nitrogen ratio and ionic conductivity of LiAlGePON



Fig.2 SEM image of LiAlGePON/Ge multilayer anode film

Li イオン電池性能における Si/C 粒子混合負極への LiPON 膜カバーの効果

Development of Li ion battery with Si nanoparticle/C anode covered by LiPON film

名城大理工,[○]寺田 圭吾, 石原 雅之, 上田 竜雄, 長谷川 祥之,

藤掛 大貴, 村瀬 瑠汰, 山崎 稜介, 内田 儀一郎

Meijo Univ.,[○]K. Terada¹, M. Ishihara¹, T. Ueda¹, Y. Hasegawa¹,

D. Fujikake¹, R. Murase¹, R. Yamazaki¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427022@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、リチウムイオン電池(LIBs)はスマートフォンから EV まで幅広く使用されており、デバイスの高性能化に伴い LIBs の性能向上が求められている。本研究では従来負極材料のカーボン(理論容量:372 mAh/g)と比較し、高い理論容量を有する Si(理論容量:4,200 mAh/g)に着目した。Si は充電時の体積膨張率が約 400 %と高いため、亀裂発生に起因する急速な容量劣化が課題である。この課題を解決するために本研究では負極材にカーボン粒子と Si 粒子の 2 つの粒子を混合し、それぞれの質量比と電池性能の関係を調査した。さらに負極表面を LiPON 薄膜でカバーした負極構造を開発し長寿命化を検討した。

実験結果

活物質として、球晶カーボン(粒径:12.5 μm)および Si ナノ粒子(粒径:30~50 nm)を用いて粉体プロセスでカーボン膜、Si 膜、Si-C 混合膜を作製した。Fig.1 に作製した負極膜を使用した LiBs 充放電試験の結果を示す。混合膜では Si と C の質量比が 40:40 (▼)で初期放電容量 988 mAh/g で 100 サイクル後に 359 mAh/g と従来のカーボン負極(■)を上回る容量を得た。

次に 1 インチサイズの Li_3PO_4 ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法により負極表面に LiPON 薄膜をカバーした。LiPON カバー Si 負極膜(●)では初期放電容量 1506 mAh/g の最も高い容量を得た。

Fig.2 に各負極膜の交流インピーダンス計測結果であるナイキストプロットを示す。グラフの半円部分の直径が内部抵抗の大きさを表している。LiPON 膜カバー Si 負極(▲)は内部抵抗 150 Ω と C 負極(●)や Si-C 混合負極(■)を大きく下回った、また、Si 負極(●)と比較しても LiPON 膜カバーした Si 負極の方が抵抗値が下回った。この結果から LiPON 膜カバーは Li イオン電池の内部抵抗の低減に寄与すると考えられる。

講演では負極への LiPON 薄膜カバーが電池性能にどのように影響するのか、詳細について議論する予定である。

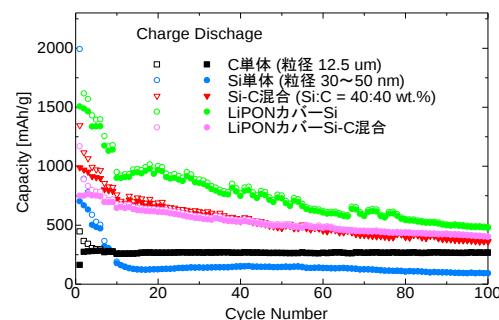


Fig.1 Cycle performance of lithium-ion battery anodes with Si-C mixed and LiPON cover film

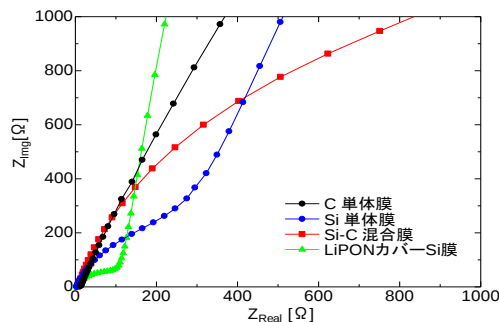


Fig.2 AC impedance test result

EBEP CVD 法を用いた BN 膜形成における基板種の影響

Effects of Substrate Types on BN Films Prepared Using EBEP CVD Method

岐阜大¹, 名大低温プラズマ科学研究センター²

○針谷 達¹, 井上健一², 高島成剛¹, 上坂裕之¹, 石川健治², 堀 勝²

Gifu Univ¹, Nagoya Univ. cLPS²

○Toru Harigai¹, Kenichi Inoue², Seigo Takashima¹, Hiroyuki Kousaka¹,

Kenji Ishikawa², Masaru Hori²

E-mail: harigai.toru.y2@f.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

窒化ホウ素 (Boron nitride: BN) 膜は、六方晶 BN (Hexagonal BN: hBN) や立方晶 BN (Cubic BN: cBN) から成るナノ薄膜であり、各 BN 結晶構造の存在割合によって、膜特性が大きく異なる。cBN 構造が優位な BN 膜は、高い耐熱性ととともに優れた機械的強度を有し、一方で hBN 構造が優位な BN 膜は、優れた摺動性を示す。

電子ビーム励起プラズマ (Electron-beam-excited plasma: EBEP) 源は、制御性が高く、電流密度の高い電子ビームを各種気体に照射することで、気体分子を高効率で解離するプラズマを生成する¹⁾。EBEP 源を用いた化学気相堆積法 (Chemical vapor deposition: CVD) による BN 膜形成では、金型や切削工具表面保護膜としての応用を目的に、超硬母材への cBN 優位な BN 膜の形成条件が探求されてきた。また、cBN は優れた機械特性を示すだけでなく、ワイドギャップ半導体としての可能性も有する。

本研究では、高抵抗 Si 基板などのこれまでとは異なる基板上へ、EBEP-CVD 法を用いて BN 膜を形成し、得られる BN 膜構造の違いについて調べる。

2. 実験方法

EBEP-CVD 装置の概略構成図を Fig. 1 に示す。電子の供給源となる Ar プラズマを生成し、Ar プラズマから引き出した電子を加速し電子ビームとして、ターゲットガスに照射することで、目的のプラズマを得る。ターゲットガスとして、 B_2H_6 と N_2 をチャンバーに導入した。基板ステージには、周波数 13.56 MHz、入力電力 40 W の RF バイアスを印加した。基板には、高抵抗 Si 基板と、比較として従来条件である WC 基板を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 2 に各基板上に成膜した BN 膜の FTIR スペクトルを示す。WC 基板上 BN 膜は、cBN 構造に起因する 1060 cm^{-1} 付近にピークが見られた。一方で、Si 基板上 BN 膜では、 1060 cm^{-1} 付近にピークは見られず、 770 cm^{-1} と 1365 cm^{-1}

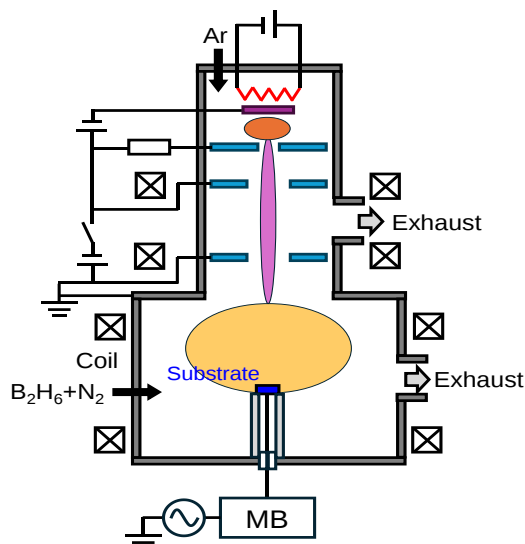


Fig. 1. Schematic diagram of EBEP-CVD apparatus.

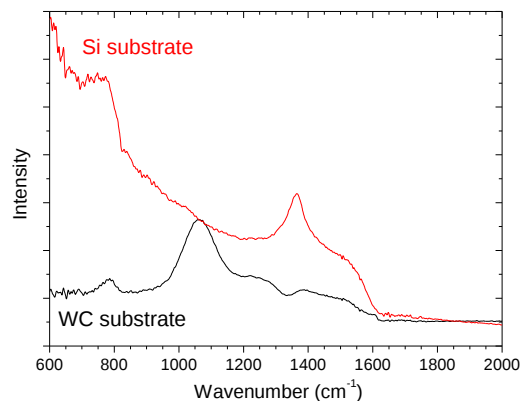


Fig. 2. FTIR spectra of BN films on WC and Si substrates.

付近にピークが現れた。 770 cm^{-1} と 1365 cm^{-1} のピークはともに hBN 構造に起因すると考えられる²⁾。Si 基板と WC 基板の違いとして、基板材料の抵抗率が挙げられる。用いた Si 基板の高い抵抗値が、基板バイアス電圧の低下をまねき、cBN 構造の形成を阻害した可能性がある³⁾。

参考文献

- 1) T. Hara, *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987) 366.
- 2) P.B. Mirkarimi, *et al.*: Mater. Sci. Eng. R. **21** (1997) 47.
- 3) G. Chen, *et al.*: Surf. Coat. Technol. **113** (1999) 25.

金属元素が立方晶窒化ホウ素膜中の遷移層形成に及ぼす影響に関する研究

Influence of metallic impurities on the formation of transition layers in cubic boron nitride films

京大院工¹, 神港精機², 阪大産研³, 兵庫県立工技センター⁴,

○岡田 晟良¹, 朝本 雄也¹, 野間 正男², 長谷川 繁彦³, 山下 満⁴, 占部 継一郎¹, 江利口 浩二¹

Kyoto Univ.¹, SHINKO SEIKI Co., LTD.², Osaka Univ.³, Hyogo Pref. Inst. Technol.⁴

A. Okada¹, Y. Asamoto¹, M. Noma², S. Hasegawa³, M. Yamashita⁴, K. Urabe¹, and K. Eriguchi¹

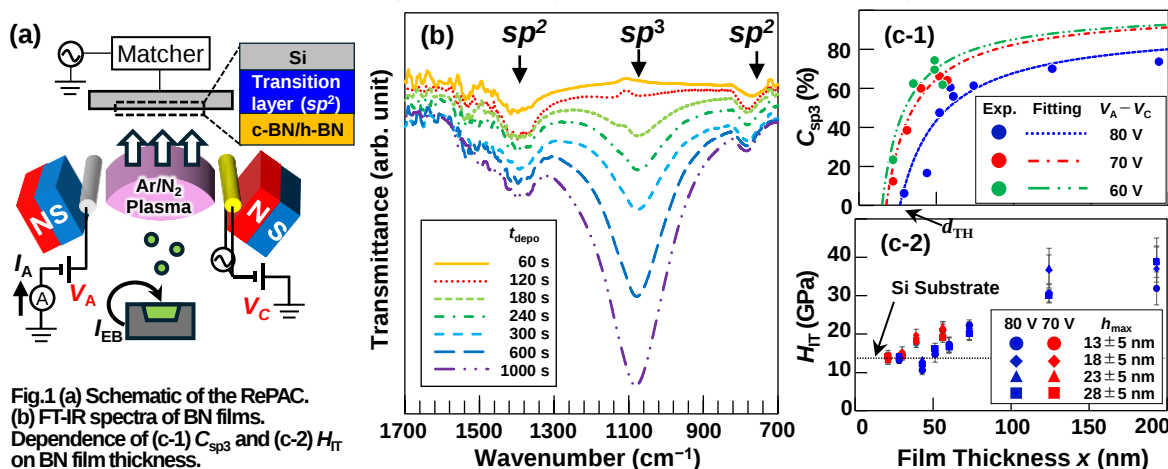
E-mail: okada.akira.88w@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】窒化ホウ素(BN)は多様な結合構造を持つ材料である。 sp^3 結合相窒化ホウ素(c-BN)はダイヤモンドに次ぐ硬度を有しており、ハードコーティング材として注目されている[1]。これまで c-BN の成膜手法として、イオン衝撃を利用した手法が数多く提案されてきた。このような手法では基板にまず sp^2 結合相窒化ホウ素(h-BN)遷移層が形成された後、その上に c-BN が形成されることがわかっている。遷移層膜厚は成膜手法に依存し、5-35nmの観測例が報告されている[2]-[5]。遷移層は、c-BN 膜の剥離や硬さに影響するため、c-BN 膜形成には(界面)遷移層の理解と制御が重要である。我々は、BN の成膜手法として、真空アーク放電型の反応性プラズマ支援成膜(RePAC)法を提案してきた[6]。この方式ではプラズマ源中のタングステン(W)熱フィラメントがスパッタされ、W が膜中に取り込まれる。これまで、BN 膜中の(金属)不純物が sp^3 結合の形成を阻害することを報告した[7]。しかし、BN 膜中の不純物が h-BN 遷移層形成やその上の c-BN 形成に及ぼす影響は明らかではない。本研究では W が c-BN 層/h-BN 遷移層構造の形成に与える影響を解析する。また、軟質膜である h-BN と硬質膜である c-BN からなる層構造と押し込み硬さの相関を議論する。

【実験】RePAC 法の概要を Fig. 1(a)に示す。B の電子ビーム蒸着と、真空アーク放電による Ar/N₂ プラズマ生成の組み合わせによって、基板への B や N ラジカル、各種イオンの供給が可能である。電子ビーム電流は 250 mA とした。ガス圧力は 0.03 Pa, Ar:N₂ 混合比は 1:1, プラズマ密度の指標となるアノード電流は 6.0 A, 直流自己バイアス V_d は 110 V とした。成膜時間は 60-1000 秒、系への W 導入量を支配する電極間電圧 $V_A - V_C$ は 60, 70, 80 V とした[7]。作製した BN 膜中の結合状態をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により評価した。ナノインデンテーション試験において押し込み深さ h_{max} を変えながら、Si 基板上的 BN 膜の押し込み硬さ H_T を複数点で解析した。なお、膜厚については走査型電子顕微鏡(SEM)観察から算出した。

【結果および考察】Fig. 1(b)に $V_A - V_C = 80$ V で成膜した BN 膜の FT-IR スペクトルを示す。成膜時間(=膜厚)増加に伴い、h-BN 層から c-BN/h-BN 混合層への遷移が確認された。Fig. 1(c-1)に各 $V_A - V_C$ (W 導入量)条件で作製した sp^3 結合割合 C_{sp^3} の膜厚依存性を示す。ここで、 $C_{sp^3} = I_{1080\text{cm}^{-1}} / (I_{1080\text{cm}^{-1}} + I_{1370\text{cm}^{-1}})$ と定義した[8]。全 BN 膜厚を x , 遷移層膜厚を d_{TH} , c-BN/h-BN 混合層の sp^3 結合割合を α とすると $C_{sp^3} = \alpha(1 - d_{TH}/x)$ と表せる。 $C_{sp^3} = 0$ すなわち横軸の切片が遷移層膜厚 d_{TH} である。 $V_A - V_C$ 増加(W 供給増加)に伴い、 d_{TH} が増加した。Fig. 1(c-2)に H_T の膜厚依存性を示す。 $V_A - V_C = 80$ V では、まず膜厚増加に伴い H_T は減少し、その後 50 nm 付近から H_T が増加した。一方、 $V_A - V_C = 70$ V では、膜厚の増加とともに、単調に H_T が増加した。これらの結果は、 $V_A - V_C = 80$ V では、 d_{TH} が $V_A - V_C = 70$ V に比べて大きいことを反映していると考えられる。我々は観測された W 割合増加に伴う d_{TH} 増加は W の存在により c-BN 核形成が阻害されるためと考えている。

【おわりに】RePAC 法において W 供給量の異なる条件で BN 膜を作製し、h-BN 遷移層厚さ、ナノインデンテーション硬さを解析した。その結果、W 混入量が h-BN 遷移層および c-BN 膜形成を支配するパラメータの 1 つであることが分かった。今後、h-BN 遷移層、c-BN 積層構造のより詳細な解析を進める。



謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (22KJ2022, 23H01728) のサポートを受けたものである。

参考文献 [1] P. B. Mirkarimi *et al.*, J. Appl. Phys. **82**, 1617 (1997). [2] I. -H. Kim *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2295 (1998). [3] D. V. Shtansky *et al.*, Acta Mater. **48**, 3745 (2000). [4] D. L. Medlin *et al.*, J. Appl. Phys. **76**, 295 (1994). [5] D. J. Kester *et al.*, Mater. Res. **8**, 1213 (1993). [6] T. Matsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SI1014 (2022). [7] 朝本ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-61B-4. [8] T. Ichiki *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 1330 (1994).

AlCrN 膜形成用真空アーク蒸着における 陰極点円軌道運動の速度制御 Speed Control of Circular Orbit Motion of Cathode spot in Vacuum Arc Deposition for AlCrN Film Formation

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○大根田 みらの¹, 渡辺 聖也¹, 佐野 絃貴¹, 滝川 浩史¹, 杉田 博昭², 服部 貴大²,
儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Mirano Oneda¹, Seiya Watanabe¹, Genki Sano¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: oneda.mirano.di@tut.jp

1. はじめに

切削工具の耐摩耗性や耐熱性の向上を目指し、熱安定性や耐摩耗性に優れた窒化アルミクロム (AlCrN) 膜が保護膜コーティングとして利用されている。そのコーティング方法には真空アーク蒸着法 (Vacuum Arc Deposition: VAD) が用いられる¹⁾。この方法は、陰極材料をアーク陰極点で蒸発させることで高エネルギーのイオンを得て、これを成膜に利用することで硬質な膜が得られるというものである。ところが、陰極点は極めて高温のため、陰極材料の微粒子 (ドロップレット) が副次的に放出される。これが膜に付着すると膜表面に凹凸が生じ、膜質が低下するという問題がある。このドロップレットの発生を抑制する方法として、ステアド法 (Steered arc) 法がある²⁾。これは外部磁界を利用して陰極点を高速に運動させ、陰極点の過加熱を防ぐことでドロップレットの発生量を減少させる、というものである。

本研究では、AlCrN 膜形成用真空アーク蒸着において、陰極表面の印加磁界を変えることで陰極点の運動速度を制御することを試みた。

2. 実験方法

実験装置には近年開発した HR-FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition) を用いた。同装置は、陰極後方永久磁石と陰極部外周電磁石とで陰極点運動を制御し、コイル状陽極でプラズマを輸送するものである。実験条件は次の通りとした。陰極: 円形 AlCr (直径 100 mm), 導入ガス: N₂ (50 sccm), アーク電流: 直流 120 A, 放電時圧力: 0.3 Pa。

実験パラメータは陰極後方磁石 (ネオジム) と外周電磁石の磁束密度とした。その条件を Table 1 に示す。陰極点運動を高速カメラ (Photron, FASTCAM Mini AX200) で撮影し、陰極表面上を円状の軌跡で周回運動する陰極点の周回速度を求めた。撮影条件は、撮影フレーム速度: 1,000 fps, シャッタ開放時間 (シャッタ速度): 1 ms とした。

3. 実験結果と考察

陰極点運動の撮影結果の一例を Fig.1 に示す。

Table 1 Experimental conditions and results.

Test number	Back P.M. size	Outer coil (mT)	Rotation speed (rps)
#1	φ15, L10	3.2	205
#2	φ19, L9	4.2	250
#3	φ19, L9	9.8	360

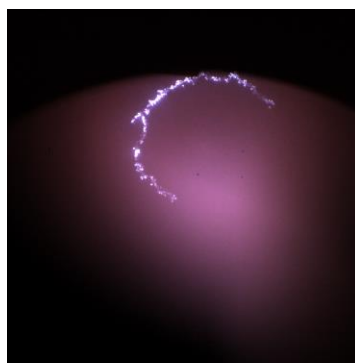


Fig.1 High-speed video frame of cathode spot on circular AlCr cathode (shutter speed 1 ms).

これは条件#1 の時のものである。この写真から、陰極点は 1 ms の間に、円軌道のおよそ半回転分運動していることがわかる。このようなコマから回転数を求めた結果を Table 1 に示す。陰極後方磁石は径が大きいほど磁束密度が高い。すなわち、陰極後方磁束密度および陰極外周磁束密度を高くすると、陰極点の周回速度が速くなることがわかった。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用している。

参考文献

- 1) H. Takikawa and H. Tanoue: IEEE Trans. Plasma Sci., **35**, 992 (2007).
- 2) J.Kito, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **62**, S11012 (2023).

液中プラズマ表面改質と電界配向を用いた組織構造制御による金属クラスの熱伝導性とエラストマークラスの柔軟性を併せもった複合材料の開発

Development of composites with metal-class thermal conductivity and elastomer-class flexibility using plasma surface modification and electric field orientation

東京大学¹, 産総研オペランド OIL²

○(M2)長谷川瑠偉^{1,2}, 井上健一^{1,2}, 宗岡均¹, 伊藤剛仁¹, 桐原和大², 清水禎樹², 伯田幸也², 伊藤耕三¹, 寺嶋和夫^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, AIST-UTokyo OPERANDO-OIL²

○(M2)Rui Hasegawa^{1,2}, Kenichi Inoue^{1,2}, Hitoshi Muneoka¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuhiro Kirihaara², Yoshiki Shimizu², Yukiya Hakuta², Kohzo Ito¹ and Kazuo Terashima^{1,2}

E-mail: hasegawa@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】 近年、電子部品の高性能化・省スペース化やフレキシブル機器の発展・発熱量の増加により、熱層間材料 (TIM) や放熱基板などに用いる、高い熱伝導性、電気絶縁性、柔軟性、および強靱性を兼ね備えた材料の需要が高まっている。しかし材料の熱伝導性と機械特性は一般的にトレードオフ関係にあり、実際に従来の工業材料においてそのような材料は少なく¹開発が求められている。Goto ら²や Inoue ら³によって、上記の特性を有する材料を開発するために、柔軟で強靱なポリロタキサン (PR) と高熱伝導性六方晶窒化ホウ素粒子 (hBN) からなる複合材料の作製の研究が進められてきた。hBN フィラーに対してプラズマ表面改質を行うことによって、力学特性を維持したままフィラー含有率を向上させた複合材料作製が可能となった。一方で、従来の作製方法においては熱伝導率の値が 2 W/mK までしか向上せず、放熱材料として求められている金属クラスの熱伝導率 (10 W/mK) に達していない。よって、柔軟性の損なわない方法にて熱伝導を向上することが必要であった。そこで、hBN が二次元かつ熱伝導率に異方性を持つ材料であることに着目し、複合材料の架橋反応中において電界印加を行うことによる hBN の組織構造の制御⁴を行うことによって、複合材料の柔軟性を低下させることなく、複合材料の電界印加方向の熱伝導性を向上させることが可能であると着想した。本研究では、電界による配向技術とプラズマ表面改質技術を組み合わせることで、フィラーの分散性を向上させ、高いフィラー含有率における十分なフィラー配向を実現することにより、柔軟性 (ヤング率 100 MPa 以下) と高熱伝導性 (熱伝導率 10 W/mK 以上) を併せ持つ絶縁材料を開発することを目的とする。

【実験】 ヒドロキノン添加プラズマ表面処理 hBN (phBN) 粒子を以前の研究³で示した方法で調製し、未処理の hBN (rhBN) と合わせてフィラーとして使用した。粒径 0.2~30 μm の hBN をフィラー含有率 50~65 wt% の混合比にて、PR と混合し、複合材料を作製した。hBN フィラーの配向を制御するために、架橋反応中に交流パルス電界 (最大印加電界 6.7 kV/mm、パルス幅約 0.5 μs 、周波数 1 kHz) を 30 分間混合液に印加した。電界を印加した場合と電界を印加しない場合の複合材料を作製し、熱伝導率と力学特性、内部構造を調べた。

【結果・考察】 粒径 0.2 μm の rhBN と phBN をそれぞれ用いて電界印加した複合材料を作製、配向度を測定したところ、phBN を用いた複合材料の方がより高い配向度を示した。これによりプラズマ処理によるフィラーの分散性向上が配向制御にも効果的であることが示された。また、phBN を用いることによって、65 wt% という極めて高いフィラー含有率においても電界印加によって複合材料中の phBN の配向を極めて高い配向度を示し、さらに配向した phBN からなる柱状の組織構造を形成した。phBN の粒子径と濃度を最適化することで、面内方向にはエラストマークラスの柔軟性 (77 MPa の低ヤング率) を有し、面直方向には金属合金クラスの熱伝導性 (10 W/mK 以上) を有する電気絶縁性複合材料が合成された⁵。これは従来の材料とは全く異なる未開拓の領域に至る材料であり (Fig. 1)、電子デバイスの熱層間材料など幅広い応用が期待される。

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 (16H04506、21H04450) および JSPS 特別研究員制度 (23J13463) の助成を受けたものである。

【引用文献】

- [1] Ashby, M. F. & Bréchet, Y. J. M. Acta Mater. 51, 5801–5821 (2003).
- [2] Goto, T. et al. Compos. Sci. Technol. 216, 109036 (2021).
- [3] Inoue, K. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 53413–53420 (2022).
- [4] Cho, H.-B. et al. Compos. Sci. Technol. 129, 205–213 (2016).
- [5] Hasegawa, R. et al. Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 108197 (2024).

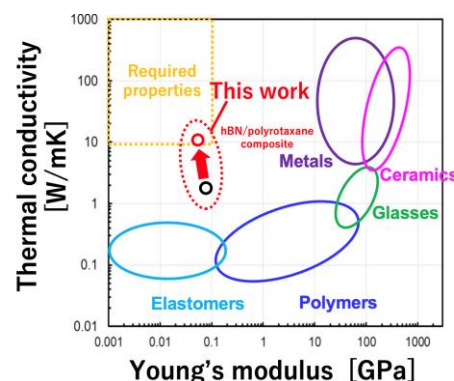


Fig. 1 Thermal conductivity and Young's modulus of the composites with a filler content of 65 wt% plotted on a material properties chart. The circles of other materials are based on Ashby's plot.

プラズマ形成金属ナノ構造が金属樹脂間接合特性に与える影響

Effect of plasma-formed metal nano structure on bonding characteristics between metal and resins

阪大院工, °安田怜央, 中村航己, 太田雅斗, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Reo Yasuda, Koki Nakamura, Masato Ota, Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi

E-mail: yasuda@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒 言

金属表面に形成されるナノ構造は、表面積の増大による高効率な触媒や反応性の向上による接合への適用など様々な応用が期待される。我々はこれまで圧力 100 Torr 近傍で生成される He 混合高密度水素プラズマに銀 (Ag) 表面を曝露させることで、直径が数十 nm 以下のナノファズやナノ細孔が形成されることを報告してきた[1]。今回は、この Ag 表面ナノ構造を、ポリプロピレン (PP) などの難接着樹脂との異種材接合へ適用することを試み、表面ナノ構造と接合特性の相関を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

Ag 基板には、純度 99.98 %, 厚さ 200 μm 、2 cm $\times$ 2 cm の Ag 板を用いた。Ag 基板を設置する試料台は水冷され、試料のプラズマ加熱を抑制している。プロセスガスには、He + H₂ 混合ガスを用いた。プラズマは、プロセスガス圧力 100 Torr にて、外径 1mm のパイプ型電極に周波数 150MHz の高周波電力を投入することで電極基板間のギャップ (0.7 mm) に生成した。プラズマ曝露中、パイプ型電極を介してプロセスガスを総流量 10 SLM で供給した。ナノ構造形成 Ag 基板と PP の接合は、Fig.1 に示すように配置した Ag 基板、ならびに PP を大気圧下で 170°C に加熱し、圧接時の圧力を 0、および 3 MPa として行った。接合後は、引張試験により接合部の剪断強度を測定した。

3. 結果および考察

Fig.2 は、各種 Ag 基板と PP を接合後、各の試料で得られた剪断強度を無処理基板 (Fig.2 (a)) で得られた値で規格化した結果を示す。Fig.2 の(a) 無処理基板、(b) #7000 のやすりで傷つけ処理した基板、(c) ナノファズ銀基板の接合はいずれも無加圧 0 MPa で行った。傷つけ処理基板では、無処理基板の剪断強度の 4 倍となった一方、ナノファズ Ag 基板では 34 倍の強度を示した。さらに、3 MPa の圧力で圧接を行ったナノファズ Ag 基板 (Fig.2 (d)) では、剪断強度は無処理基板の約 400 倍に達することが分かった。以上から、He+H₂ 混合高密度プラズマ処理により得られる表面ナノファズ構造は、Ag-PP の強固な異材接合に大きく寄与することが分かった。

4. 結 言

He 混合高密度水素プラズマを用いて Ag 表面にナノファズを形成することで、PP との異種材接合において、無処理基板に比べ 34 倍の剪断強度が得られた。また、接合の際、3 MPa の圧接を行うと、約 400 倍の剪断強度となり、強固な接合が実現されることが分かった。

<謝辞>

本研究の一部は、公益財団法人 天田財団からの助成 (AF-2021014-B2) により行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

[1] 関戸他、2021 年度 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 12p-N102-1

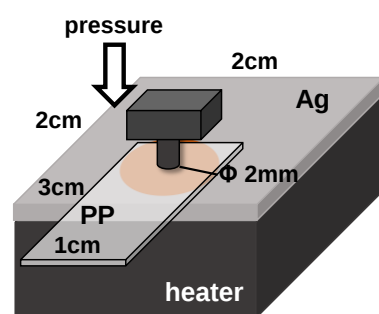


Fig.1 Schematics of bonding equipment.

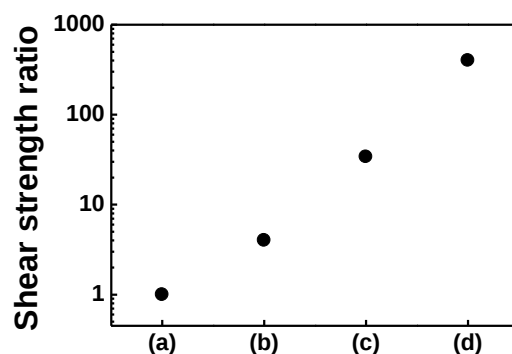


Fig.2 Comparison of the achieved shear strength of each sample. Each strength was normalized by the value for the untreated sample(a). (b) scratched, (c) nanofuzz (0 MPa), and (d) nanofuzz(3 MPa) samples.

異なるガスで生成したプラズマの同時照射による金属の親水化実験

Hydrophilization Experiment of Metal Surface by Simultaneous Irradiation of Different Gas Plasmas

東工大未来研¹, 阪大工² ○(B) 櫻田 尚月¹, (M1) 白井 晶都¹, (D) 大澤 泰樹¹,

八井田 朱音¹, 大久保 雄司², 佐藤 千明¹, 沖野 晃俊¹

Tokyo Tech.¹, Osaka Univ.², °Natsuki Sakurada¹, Akito Shirai², Osawa Taiki¹, Akane Yaida¹,

Yuji Ohkubo², Chiaki Sato¹, Akitoshi Okino¹

E-mail: sakurada.n.aa@m.titech.ac.jp

1. 序論

自動車産業などでは、従来の鋼板に変わって樹脂や軽量金属合金を使用するマルチマテリアル化が求められている。これを実現するためには異種材料の高強度な接合が不可欠である。そこで、接着の前処理法として大気圧プラズマによる表面処理が有力視されている。

我々はこれまで、研究室で開発したマルチガスプラズマジェットを用いて、様々なガスや混合ガスで生成したプラズマで表面処理を行い、接着性の向上などに利用してきた。これまでに、微量なガスを混合することで表面処理効果が大きく異なる事や、ガスの種類や混合比率によって、プラズマ中で生成される活性種の種類や量が変化することを明らかにしてきた^[1]。これまでは混合したガスを用いてプラズマを生成していたが、本研究では別々の装置で生成したプラズマを混合して表面に照射する実験を行った。複数のガスを混合してプラズマを生成すると、ペニング効果等によって励起やイオン化の経路が変わるため、別々に生成したプラズマの混合とは違う処理効果が生じると推定した。

本研究ではこれを検証するため、各種の条件で表面処理実験を初めて行ったので、報告する。

2. アルミニウム平板の親水化処理実験

実験には、研究室で開発したマルチガスプラズマジェットを2つ用いた。Fig. 1のように、装置を処理面に対して45°傾けて配置した。装置にそれぞれ3 L/minのプラズマ生成ガスを導入し、電極間に9 kV, 16 kHzの電圧を印加してプラズマを生成した。プラズマ生成ガスには、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素を用いた。20 mm×70 mmのアルミニウム平板を5 mm/sで走査し、距離11 mmから2つのプラズマを同時に照射した。処理後、アルミニウム平板上に1 µLの水滴を滴下し、水の接触角を測定した。

3. 実験結果と考察

Fig. 2に、酸素と二酸化炭素を用いてプラズマ処理したときの接触角の測定結果を示す。未

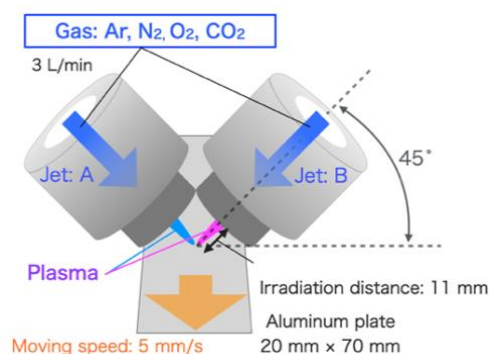


Fig. 1 Schematic of plasma treatment

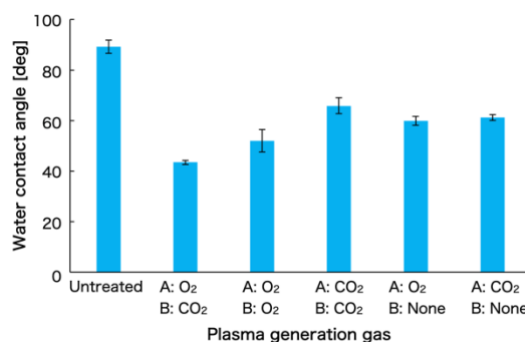


Fig. 2 Relationship between plasma generation gas and water contact angle

処理の接触角は89°であったが、酸素と二酸化炭素プラズマの同時照射では44°まで減少した。これは、酸素プラズマ処理や二酸化炭素プラズマ処理よりも小さい接触角であるため、同時照射の効果が確認された。これは、酸素プラズマで生成された活性種と二酸化炭素プラズマで生成された活性種が反応し、より親水化に適した活性種が生成されたためと考えられる。

発表では、他のガス種や混合ガスを用いてプラズマ処理をしたときの親水化効果についても報告する。

文 献

- [1] T. Takamatsu, K. Uehara, *et al.*, RSC Adv., 75, 4, 39901-39905 (2014).