

お詫びと訂正

2022年7月28日に発行いたしました本誌「Vol.71, No.2 特集：社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション」におきまして、記載に誤りがございましたので以下のように訂正いたします。

ご愛読いただいている皆さま、ならびに関係各位にご迷惑をお掛けしましたことをお詫び申し上げます。

64ページ 執筆者の所属：

誤： *1 (株)コバルコ科研 技術本部

*2 (株)コバルコ科研 技術本部 (現 (株)コバルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部)

正： *1 (株)コバルコ科研 技術本部 EV・電池プロジェクト室

*2 (株)コバルコ科研 技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部

特集：社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション

ページ

- 1 (巻頭言) 社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション特集の発刊にあたって
後藤有一郎
- 3 (解説) 純鉄系軟磁性材料の鍛造加工ひずみの影響を考慮した磁場解析による効果検証
笠井信吾・千葉政道・森田晋也・北山 巧
- 7 (論文) 純鉄系軟磁性細線を用いたアキシナルギャップ型モータ
森田晋也・松本拓也・笠井信吾
- 12 (論文) 圧粉コアを用いたアキシナルギャップモータの性能に及ぼす加工方法の影響
加藤弘樹・三谷宏幸・漆畑里美・笠井信吾・吉田大祐・北条啓文
- 18 (論文) 純鉄系軟磁性鋼板
土田武広・森田晋也
- 22 (解説) 車載端子用すずめっきの性能向上技術
上田雄太郎・鶴 将嘉
- 29 (解説) 電子電気部品用銅合金の熱的性質 2
野村幸矢
- 37 (論文) 高移動度酸化物半導体a-IGZTOを用いたトップゲート型
薄膜トランジスタの水素プラズマ処理による特性安定性
西山功兵・越智元隆・寺前裕美・後藤裕史
- 42 (技術資料) SiCパワーデバイスのマルチスケール分析
中尾博樹・猪口憲一・佐々木美幸
- 48 (技術資料) シリコンウェーハ用高精度ナノトポグラフィ測定技術の開発
原野敬久・甘中将人・田原和彦・松岡英毅・篠田達昭
- 54 (技術資料) 機能性セラミックス・炭素系材料の成膜・装置技術の展開
高橋哲也・久次米 進・磯村良幸・二井裕瑛
- 59 (解説) 高電流分散Sn法による超電導マグネット向けNb₃Sn線材
川嶋慎也
- 64 (解説) 二次電池の技術動向と分析・評価技術
坪田隆之・阿知波 敬・林 良樹・森 拓弥・大園洋史・常石英雅
- 70 (解説) 固体高分子型燃料電池セパレータ用材料の最近の開発動向と当社の取り組み
佐藤俊樹
- 77 神戸製鋼技報掲載 社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション関連文献一覧表
(Vol.62, No. 2 ~ Vol.71, No. 1)

新製品・新技術

- 78 耐食性・導電性と成形性に優れた燃料電池セパレータ用NCチタン
長田 卓

《FEATURE》 Functional Materials and Solutions for Diverse Needs of Society

- 1 Functional Materials and Solutions for Diverse Needs of Society
Yuichiro GOTO
- 3 Benefit Estimation of Soft-magnetic Pure Iron by Magnetic Field Analysis Considering Effect of Forging Strain
Shingo KASAI · Dr. Masamichi CHIBA · Shinya MORITA · Takumi KITAYAMA
- 7 Axial-gap Motor Using Thin Wire of Soft-magnetic Pure-iron
Shinya MORITA · Takuya MATSUMOTO · Shingo KASAI
- 12 Effect of Processing Method on the Performance of Axial Gap Motor with Soft Magnetic Powder Composites
Dr.Hiroki KATO · Hiroyuki MITANI · Satomi URUSHIBATA · Shingo KASAI · Dr. Daisuke YOSHIDA · Hirofumi HOJO
- 18 Soft Magnetic Iron Sheets
Takehiro TSUCHIDA · Shinya MORITA
- 22 Technology for Improving Performance of Tin Plating for Automotive Terminals
Yutaro UEDA · Masahiro TSURU
- 29 Thermal Characteristics of Copper Alloys for Electronic Components Part 2
Dr. Koya NOMURA
- 37 Stabilization of Characteristics by Hydrogen Plasma Treatment for Top-gate Thin-film Transistor using High-mobility Oxide Semiconductor, a-IGZTO
Dr. Kohei NISHIYAMA · Dr. Mototaka OCHI · Yumi TERAMAE · Hiroshi GOTO
- 42 Multiscale Analysis of SiC Power Device
Hiroki NAKAO · Kenichi INOKUCHI · Miyuki SASAKI
- 48 Development of High-precision Nanotopography Measurement Technology for Silicon Wafers
Norihisa HARANO · Masato KANNAKA · Dr. Kazuhiko TAHARA · Hideki MATSUOKA · Tatsuaki SHINODA
- 54 Evolution of Coating Technology for Functional Ceramics and Carbon-based Materials
Dr.Tetsuya TAKAHASHI · Susumu KUJIME · Yoshiyuki ISOMURA · Hiroaki NII
- 59 Development of High-current Distributed-tin Nb₃Sn Wire for Superconducting Magnets
Shinya KAWASHIMA
- 64 Technical Trends in and Analysis / Evaluation Technologies of Secondary Batteries
Dr. Takayuki TSUBOTA · Dr. Takashi ACHIHA · Yoshiki HAYASHI · Dr. Takuya MORI · Hiroshi OZONO · Hidemasa TSUNEISHI
- 70 Recent Development Trends in Materials for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) and Kobe Steel's Activities
Toshiki SATO
- 77 Papers on Advanced Technologies for Functional Materials and Solutions for Diverse Needs of Society in R&D Kobe Steel Engineering Reports (Vol.62, No. 2 ~Vol.71, No. 1)

(巻頭言)

社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション特集の発刊にあたって

後藤有一郎

執行役員 技術開発本部長

Functional Materials and Solutions for Diverse Needs of Society

Yuichiro GOTO



カーボンニュートラル、デジタルトランスフォーメーションなど大きな社会変革が進む中で、産業を支える材料にも新たな機能や特性が求められるようになってきている。本特集号では、当社の幅広い製品分野の中で、これらの変革を支える磁性材料、半導体材料、電池材料など「機能性材料とそのソリューション技術」に焦点をあてた。

材料の特性を最大限に活用して製品機能として統合させるためには、材料設計技術、材料を製造するためのプロセス技術ならびに装置技術、材料の検査・評価ならびに物理分析技術の三つの技術を一体化させ、材料に求められる特性実現に向けて取り組んでいく必要がある。当社は、主に構造材料の分野において、この総合力を競争力の源泉としてきた。こうした技術はお客様や社会からの厳しい要請の中で鍛えられ、機能発現の領域がマイクロ組織からナノ組織、さらに原子レベルの現象へと拡大し、とくに物理分析技術の進歩と一体となって進化してきた経緯がある。

本特集号のテーマである機能性材料の領域においても、材料設計能力、評価・分析能力、プロセス開発能力の関係性は同様である。ただし、機能性材料では求められる機能が磁気特性や電気特性の領域にも広がり、素材に求められる機能がより多面的になり複雑化すること、プロセスの直接操作が難しい原子レベルになることから、金属材料の組成、マイクロ組織、ナノ構造などと磁気特性や電気特性を理論的根拠に基づいて関係づける能力がより重要になる。また、高度に集積された材料の機能発現には、異種材料との組み合わせや製造プロセスにおけるダメージなども影響することから、お客様の製造プロセスと同じ環境で電気特性や磁気特性の評価を行うために、デバイスの試作機能も必要になる。岩間らは「産業競争力の最終防衛ライン、電子材料産業の新展開」(2006)において、日本の電子材料メーカーが競争力を維持している理由を二つ挙げており、一つ目は新材料設計のブラックボックス化(素材とプロセス技術を一体とし独自に開発を進めてきたこと)、二つ目は顧客と同じ評価体系を築いたこと、としている。この三位一体の開発力を、結果としてお客様への素材・部材を含む総合的なソリューション提案力として結実させていくために、今後も研鑽を重ねていく所存である。

本特集号では、当社が従来取り組んできた自動車向け端子用銅合金、機能性材料の成膜・装置技術、超電導線材などの最新の進捗に加え、世の中のニーズ変化をとり

えた当社の新たな取り組みについて、社会の電動化を支える磁性材料とソリューション、社会の情報化を支える半導体プロセス向け材料とソリューション、エネルギー革命を支える電池向け材料とソリューションの三つの方向性に沿った取り組みを取り上げた。これらの新しい開発の方向性について、その概要を以下に述べる。

社会の電動化を支える磁性材料とソリューション

電動化社会の実現に向けては、モータなど動力の電動化に加えて、様々な機構部品・補機類の電動化も進んでいく。当社は、このような電動化の様々なニーズに対して多様な選択肢を提供するために、直流駆動のソレノイドを中心に実績のある純鉄系軟磁性材料「ELCH 2」シリーズ、電装系磁性部品向け純鉄系磁性鉄粉などをメニューとして強化してきた。機械用、産業用などの既往のモータでは、電磁鋼板を使用したラジアルギャップモータに減速機を組み合わせて使用されることがあるが、高トルクが得やすいアキシアルギャップモータに飽和磁束密度の高い純鉄系材料を使用すれば、さらに高いトルクが得られ、小型軽量化に加えて外付け機構を省略したダイレクトドライブに有利な駆動系を実現することも可能である。このような電動化社会に向けた新たな設計概念も近年開発が盛んになっている。また、新しい設計には新たな加工方法がつきものである。本特集号では、加工法の違いによる材料特性の引き出し方、純鉄系素材の鋼板化など形状に適した材料開発、材料の特質を活かした新たな設計コンセプト、カーボンニュートラル化をならみお客様の製造工程省略の可能性などについても取り上げた。

当社は、社会に磁性部材の新たな選択肢を提供するために、素材の持つ力をお客様に最大限活かしていただくためのソリューション開発にも力を入れている。必要とされる最適な材料開発から、それを活かしたソリューション提案、加工法の提案までの一貫した取り組みを今後も展開していく。

社会の情報化を支える半導体材料とソリューション

半導体産業はあらゆる産業を支えるデジタルインフラの基盤であり、2021年6月に発表された経済産業省の半導体戦略においても、「安全保障にも直結する重要な戦略技術」と定義されており、国内半導体製造基盤の確保・強化が進められている。

当社グループの半導体分野に関わる事業は、リードフレーム用銅板などに代表される「素材」、薄膜形成用スパッタリング装置やCVD装置などの「製造装置」、ウェハー計測などの「検査装置」、材料開発において長年培ってきた物理分析技術を用いた「解析サービス」など多岐にわたる。本特集号では、これら事業の中で、ナノ材料制御、ナノ計測に代表されるいくつかの技術を取り上げた。

高電子移動度と低リーク電流を特徴とする酸化物半導体は、フラットパネルディスプレイのスイッチングトランジスタへの利用拡大が進んでいる。トランジスタとしての特性最大化、発現や製造上のプロセスウインドウ最大化のためには、特性発現のメカニズム解析やそのメカニズム制御のためのナノ材料制御が欠かせない。本特集号では、トップゲート型薄膜トランジスタにおける水素プラズマ照射による半導体/導体制御に対して、そのメカニズムから設計した例を取り上げた。当社は世界最高レベルの高移動度を有する酸化物半導体をディスプレイ向けに開発しているが、酸化物半導体はそのユニークな特性からシリコンロジックIC向け用途への展開も検討されており、適用拡大に期待したい。また、当社では素材、機械事業に加え、半導体分野にもインライン計測技術を長年にわたり適用し、その高度化を図ってきた。半導体分野では、お客様の要求精度はナノメートルオーダーに達している。本特集号では、シリコンウエハーのナノトポグラフィ測定への応用について紹介した。

パワー半導体として注目されているSiCは、自動車・電装品への適用が拡大している。本特集号では、トレンチ型SiC-MOSFETに対する構造・組成・欠陥の解析例を取り上げた。走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、ラマン顕微鏡など、複数の分析手法を組み合わせることにより、SiC-MOSFETにおけるイオン注入後の結晶ひずみの影響をナノメートルからマイクロメートルまでのマルチスケール解析により明らかにし

た。このようなアプローチは今後拡大が予想されるGaNに適用することも可能であり、材料開発やメカニズム解析に必須の技術として発展が期待される。

半導体分野では、AI、ビッグデータなどの用途拡大が駆動力となり、3次元集積化や新たな材料プロセスの開発が活発に行われている。当社の特徴的な技術である「ナノ材料制御」、「ナノ解析・計測」などの技術に加え、多様な産業分野向けに培った高温・高圧などの装置技術、プロセス開発ノウハウもさらに高め、大学やコンソーシアムとも連携しながら、半導体産業への貢献を進めていく。

エネルギー革命を支える電池向け材料とソリューション

電動化社会の実現、再生可能エネルギーの有効な活用には、LIB（リチウムイオン電池）、全固体電池など電力を貯蔵するデバイスとしての二次電池の発展が必須である。コベルコ科研では、電池向けの高度な分析・解析技術サービスを通して二次電池の発展に寄与している。電池の安全性評価に加え、電池の試作評価も可能な環境を整えており、今後もエネルギー革命の推進に欠かせない分析解析ファームとして貢献していく。また、材料技術では水素社会の実現に向けた必須の発電システムである固体高分子型燃料電池向けのセパレータに関する取り組みを取り上げた。水素社会の到来はまだこれからであるが、燃料電池の用途が広がると生産性やコストが課題となってくると予想され、後加工が可能なプレコート型のチタンセパレータは、その量産技術の一つのブレークスルーとなると考えている。

二次電池、水素燃料電池はまだ発展・普及の途上であり、当社は高度な分析・解析技術、金属材料開発、表面処理プロセス、量産に向けた各種加工・装置・プロセスの開発により、その発展に引き続き貢献していきたい。

(解説)

純鉄系軟磁性材料の鍛造加工ひずみの影響を考慮した磁場解析による効果検証

笠井信吾*¹・千葉政道*²(博士(理学))・森田晋也*³・北山 巧*³

Benefit Estimation of Soft-magnetic Pure Iron by Magnetic Field Analysis Considering Effect of Forging Strain

Shingo KASAI・Dr. Masamichi CHIBA・Shinya MORITA・Takumi KITAYAMA

要旨

環境意識の高まりからカーボンニュートラルを目指す動きが拡大している。電動化の進展により使用量の増加が見込まれる軟磁性材料では、磁気焼鈍とよばれる熱処理工程の省略がCO₂排出低減対策の一つに挙げられる。当社の純鉄系軟磁性材料ELCH2シリーズは、磁気焼鈍無しでも低炭素鋼の磁気焼鈍材並みの磁気特性を持つため、低炭素鋼の熱処理省略材として期待できる。本稿では、鍛造解析と磁場解析を用いて、ソレノイド鉄心を低炭素鋼の磁気焼鈍材からELCH2の冷間鍛造/焼鈍省略品に変更した場合の部品特性を比較した。その結果、低電流時の電磁力は同等となり、高電流時の電磁力はELCH2磁気焼鈍省略材の方が低炭素鋼の磁気焼鈍材より高くなったので紹介する。

Abstract

The movement toward carbon neutrality is expanding as a result of heightened environmental awareness. For soft-magnetic materials, whose usage is expected to increase as electrification progresses, the omission of the heat-treatment step called magnetic annealing is regarded as one of the measures for reducing the amount of CO₂ produced by the manufacturing process. Kobe Steel's soft-magnetic pure iron, the ELCH2 series, has magnetic properties comparable to those of the magnetic-annealed material of low-carbon steel, even without magnetic annealing, and is being looked to as a non-heat-treated material of low-carbon steel. Using forging analysis and magnetic field analysis, a comparison has been made among the component characteristics when a solenoid iron core is changed from magnetic-annealed material of low-carbon steel to as-cold-forged material of ELCH2. This paper introduces the results indicating that the ELCH2, even if the magnetic annealing is omitted, achieves the same electromagnetic force at low current and also achieves higher electromagnetic force at high current than what is achieved by the magnetic-annealed material of low-carbon steel.

検索用キーワード

軟磁性材料, ELCH2, 鍛造, 焼鈍省略, カーボンニュートラル

まえがき = 地球温暖化対策などの環境意識の高まりから、自動車分野を中心に電動化が急速に進みつつある¹⁾。電動化に伴う電磁機器の小型軽量化・高性能化などのニーズに対して、当社では鉄が持っている磁気特性を最大限に活用した純鉄系軟磁性材料の開発を進めている。当社の純鉄系軟磁性材料の適用周波数域と磁束密度域のイメージを図1に示す。

当社製品には、直流用途を中心に実績のある純鉄系軟磁性材料「ELCH2シリーズ」(線材・棒鋼)、交流用途で電装系の磁性部品などに実績のある純鉄系の「磁性鉄粉(マグメル)」がある。また、交流磁気特性を低下させる渦電流を低減するために、線材の線径を小さくした「純鉄系磁性細線」、板厚を薄くした「純鉄鋼板」を開発しており、用途に適した純鉄系軟磁性材料を提案できる体制づくりを進めている。

本稿では、その中の一つである純鉄系軟磁性材料ELCH2シリーズを取り上げる。ELCH2シリーズは、リニアソレノイドや電磁クラッチなどの鉄心材として用いられ、電磁制御部品の高性能化に貢献している材料である。1章ではELCH2シリーズの特長(優れた磁気特性・

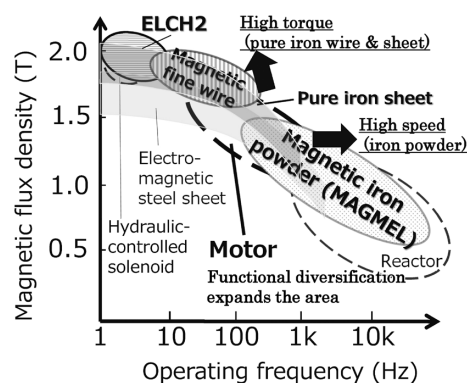


図1 適用周波数領域と磁束密度

Fig.1 Examples of operating frequency range and magnetic flux density

冷間鍛造性)、2章ではカーボンニュートラルによる磁気焼鈍省略のニーズ拡大を想定し、冷間鍛造加工によるひずみを考慮した磁場解析結果について述べる。

1. 純鉄系軟磁性材料ELCH2シリーズ

1.1 化学成分

表1に、ELCH2シリーズ(ELCH2およびELCH2S)

*¹ 鉄鋼アルミ事業部門 線材条鋼ユニット *² 鉄鋼アルミ事業部門 技術開発センター 線材条鋼開発部 *³ 技術開発本部 応用物理研究所

表 1 磁性材料の化学成分例

Table 1 Example of chemical composition

Priority	Steel grade	C	Si	Mn	P	S
Magnetic properties	ELCH2	0.005	0.004	0.25	0.009	0.008
Machinability	ELCH2S	0.005	0.004	0.26	0.010	0.025
JIS SUY		≤0.03	≤0.2	≤0.5	≤0.03	≤0.03

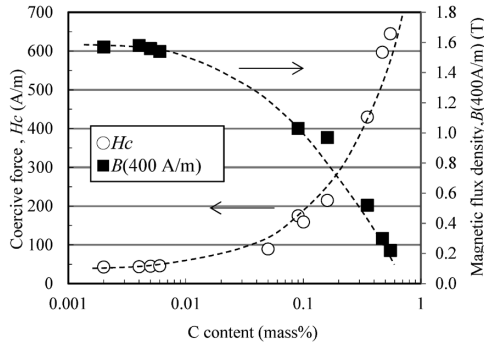


図 2 磁気特性への炭素含有量の影響²⁾

Fig.2 Carbon content dependence of magnetic properties²⁾

の化学成分例と、JIS電磁軟鉄SUYの成分規格を示す。

ELCH2シリーズは極低炭素の純鉄系軟磁性材料であり、磁気特性に悪影響を及ぼす因子を可能な限り低減することで強磁性の起源となる磁気モーメントを増加させ、低磁束領域から高磁束領域まで優れた磁気特性（高磁束密度・低保磁力）を実現している。図2に、炭素量が保磁力および磁束密度に及ぼす影響を示す。炭素量の減少に伴い強磁性を持つフェライト相が増加するため、磁束密度と保磁力の両方が改善している²⁾。また、冷間鍛造性向上のために、Siを低減してMnを添加していることも特長である³⁾。

ELCH2Sは快削性改善元素のSを少量添加しており、ELCH2に比べて工具摩耗量の半減が期待できる鋼種である。Sを過剰に添加すると、旧オーステナイト粒界にFeSが析出して磁気特性を低下させるため、FeSが析出しないようにMn/S比を適正に制御している⁴⁾。

1.2 ミクロ組織

磁気特性を左右する重要因子として、材料中の磁壁移動がある。磁壁は外部磁界の変化に応じて材料中を移動していくが、磁気エネルギーの低い結晶粒界や析出物、転位などの格子欠陥があると、移動が妨げられて磁気特性低下を招くことが知られている⁵⁾。このため、圧延・伸線・鍛造・切削などの部品加工工程により生じた格子欠陥を回復させ、さらに結晶粒を粗大化させることを目的とした「磁気焼鈍」と呼ばれる熱処理を行うことが一般的である。

図3にELCH2の磁気焼鈍前後の平均粒径と保磁力の関係、図4にELCH2圧延材の磁気焼鈍前後の組織とフェライト結晶粒度を示す。磁気焼鈍により結晶粒径が粗大化することや、粒径が大きいほど保磁力が減少することがわかる。結晶粒は焼鈍温度が高いほど成長するが、ELCH2シリーズのAc3点が約910℃にあるため過熱には注意を要する。焼鈍温度が高すぎるとフェライトの一部がオーステナイトに変態し始め、さらにAc3点を超えるとオーステナイト単相となり、冷却過程における微細なフェライト相の生成に繋がるため、磁気特性は悪化する。

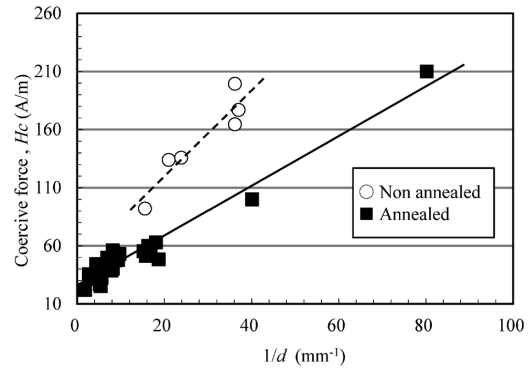
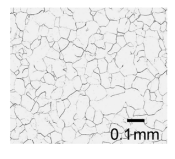
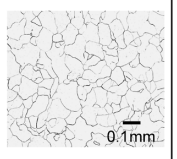


図 3 結晶粒径と保磁力の関係²⁾

Fig.3 Relation between grain size and coercive force²⁾

Magnetic annealed	Non-annealed	850℃×3 h
Ferrite grain size number	6.0	4.0
Microstructure		

・Magnetic annealed ⇒ furnace cooling (cooling speed < 100°C/s)

図 4 磁気焼鈍前後の組織

Fig.4 Microstructure before and after magnetic annealing

表 2 初磁化曲線データと保磁力の例

Table 2 Example of magnetic properties

Steel		Magnetic flux density (T)				H_c (A/m)
		100 A/m	500 A/m	1,000 A/m	4,000 A/m	
Magnetic annealed	ELCH2	1.22	1.58	1.64	1.82	45
	ELCH2S	1.09	1.53	1.59	1.80	56
	S10C	0.45	1.40	1.54	1.74	86
Non annealed	ELCH2	0.32	1.32	1.54	1.76	96
	ELCH2S	0.23	1.29	1.54	1.76	105
JIS	SUY-0	0.90	1.35	1.45	1.60	≤60

る。磁気焼鈍はフェライト単相域の温度範囲とすることが望ましく、加熱炉の温度ばらつきを考慮して850℃付近で行うことが望ましい。

1.3 磁気特性

表2に、ELCH2シリーズの磁気焼鈍前後と低炭素鋼S10Cの初磁化特性、およびJIS電磁軟鉄の最高グレードであるJIS SUY-0の特性下限値を示す。磁気焼鈍後のELCH2シリーズはSUY-0の規格を満足する磁束密度を有し、電磁部品の小型軽量化・高出力化に貢献できる特性を持つ。また、磁気焼鈍なしでも、磁気焼鈍後のS10Cと同等レベルであるため、低炭素鋼の磁気焼鈍省略による生産性の向上やカーボンニュートラルへの貢献が期待できる鋼材でもある。

1.4 冷間鍛造性と焼鈍後組織への影響

ELCH2シリーズは、高延性で割れが発生しにくい特長を持つ。図5に、円柱試験片に切欠を入れた過酷な条件下における、ELCH2とS10Cの割れ発生限界圧縮率の比較例を示す。ELCH2シリーズは圧延ままでもS10C球状化焼鈍材に比べて割れ発生限界圧縮率が高く、軟化焼鈍なしに複雑形状部品を冷間鍛造することが可能である。

いっぽう、冷間加工によるひずみエネルギーは、結晶粒成長の駆動力を増加させるため⁶⁾、ひずみ分布は磁気

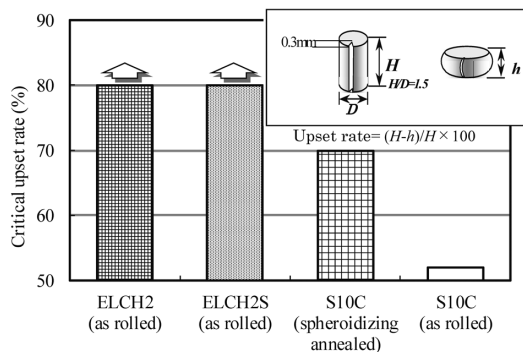


図5 割れ発生限界圧縮率²⁾
Fig.5 Comparison of critical upset rate²⁾

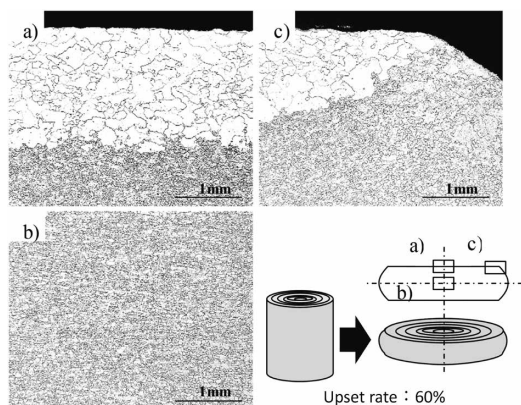


図6 圧縮試験片の磁気焼鈍後の断面組織²⁾
Fig.6 Microstructure of compressed specimen after magnetic annealing²⁾

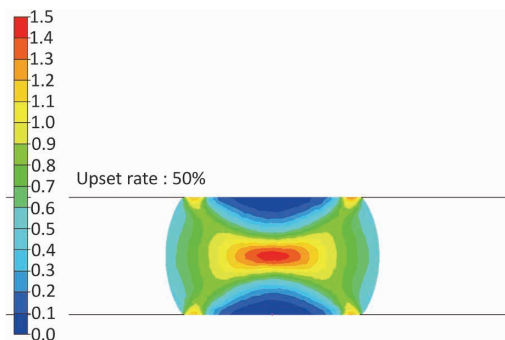


図7 相当ひずみの解析結果 (冷間据え込み加工)
Fig.7 FEM-analysis of equivalent strain (cold upsetting)

焼鈍後の結晶粒径に影響する。図6に冷間据え込み加工後に磁気焼鈍したサンプルの断面組織、図7に冷間据え込み加工時の相当ひずみ分布の解析結果を示す。塑性加工解析ソフトFORGE(Transvalor社の商標)を用い、材料をELCH2として軸対称モデルによる解析を行った。固定端面付近のひずみが小さい部分(図6 a, c 上部)の結晶粒は粗大化しているが、中央の大きい部分(図6 b)はひずみ影響が残り粗大化していないことがわかる。磁気回路の磁束集中部など、部品内で磁気特性を重視する部位の結晶粒径を最大化できるひずみ分布や焼鈍条件とすることが、部品の特性向上には必要となる。

1.5 温度依存性

ELCH2シリーズの保磁力の温度依存性を図8、磁束密度の依存性を図9に示す。測定の詳細条件が異なるため、室温特性を100%に規格化してプロットしている。

磁束密度には顕著な差が見られず、保磁力には低温側において悪化が見られた。低温側の保磁力が悪化する原

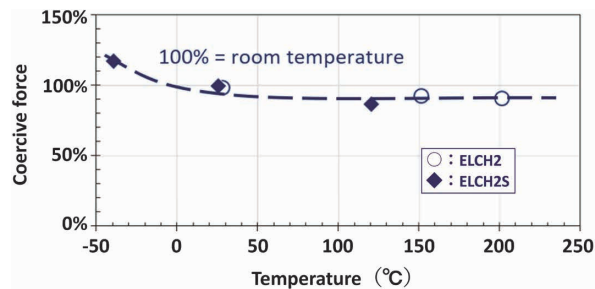


図8 保磁力の温度依存性
Fig.8 Temperature dependence of coercive force

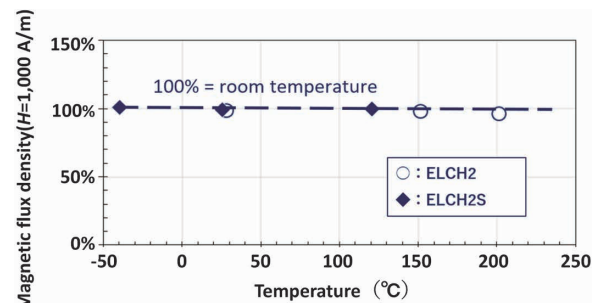


図9 磁束密度の温度依存性 (H=1,000 A/m)
Fig.9 Temperature dependence of magnetic flux density (H=1,000 A/m)

因として、磁気異方性係数の増加⁷⁾や、試験片の熱収縮(内部ひずみ増加)の影響が考えられる。軟磁性材料の性能を発揮するには、製造工程や使用環境を考慮することが重要である。

2. 電磁部品への適用検討例

電磁部品の機能最大化と生産性を両立させるためには、磁性材料の特性を最大限に活用できる加工条件の設定が重要である。本章では、カーボンニュートラルの観点から熱供給におけるエネルギー低減が検討されている⁸⁾ことを受け、ELCH2を冷間鍛造加工したまま磁気焼鈍を省略して使用することを想定し、冷間鍛造ひずみが部品特性に与える影響を磁場解析した事例について述べる。磁場解析には、電磁界解析ソフトJMAGを使用した。

2.1 冷間鍛造による磁気特性の変化

冷間加工に伴うひずみは、磁気モーメントの減少に加えて、磁壁のピンニングとして作用するため、冷間加工後の磁気特性は低下する。表3に、φ44 mm × 50 mmのELCH2圧延材サンプルを室温で冷間鍛造(据え込み加工)した後、サンプル軸方向中央部からφ38 mm × φ30 mm × 厚み4 mmのリング形状を採取し測定した磁気特性を示す。圧縮率の増加に従ってひずみが増加し、磁気特性は悪化していく。

2.2 解析方法と結果

φ16.2 mm × 55 mm円柱鉄心の上側を中心に冷間鍛造したサンプルの形状概略図を図10、鍛造解析の相当ひずみコンター図を図11に示す。変形量の大きい上側のひずみが大きいことがわかる。電磁部品として上記の鉄心を二つ突き合わせ、その外側にコイルと外筒を配置したソレノイドをモデルとし、鉄心をELCH2(ひずみ考慮なし、磁気焼鈍なし)、ELCH2(ひずみ考慮、磁気焼鈍なし)、S10C(ひずみ考慮なし、磁気焼鈍あり)と

表3 ELCH2(磁気焼鈍無し)の冷間据え込み加工後の磁気特性

Table 3 Examples of magnetic properties of ELCH2 applied work strain by cold upsetting

Steel	Upset rate	Magnetic flux density (T)				Hc (A/m)
		100 A/m	500 A/m	800 A/m	5,000 A/m	
ELCH2 non magnetic annealed	0%	0.39	1.24	1.45	1.79	91
	20%	0.04	0.80	1.03	1.74	178
	40%	0.03	0.71	1.01	1.74	218
	60%	0.02	0.61	0.96	1.73	228

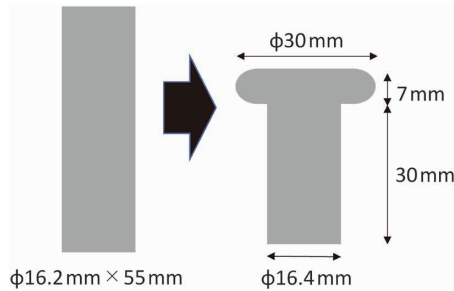


図10 据え込み加工による鉄心形状

Fig.10 Shape of iron core after cold upsetting process

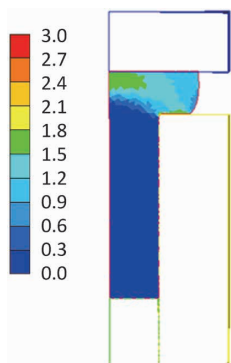


図11 冷間据え込み加工での相当ひずみの解析結果

Fig.11 Calculated equivalent strain in cold upsetting

した場合の鉄心間の電磁力を解析して比較した。解析は、①軸対称の鍛造解析をFORGEで行い、ひずみ分布データを出力、②ひずみ分布データをJMAGに受け渡し、各部位の磁気特性をひずみ分布を参照して測定データより内挿、③軸対称の磁場解析をJMAGで行い、電磁力を出力、の順序で実施した。コイル電流0.5 A通電時の磁束密度コンター図を図12、電磁力の解析結果を図13に示す。

ELCH2のひずみ考慮有無のコンター図を比較すると、考慮有りの磁束がツバ根本角部に集中している。これは鍛造加工のひずみが大きい頭頂部の磁気特性が低下したためであり、角部集中による磁気飽和がわずかに電磁力を低下させている。ひずみ影響であることは、ELCH2とS10Cのひずみ無し同士のコンター図が同様であることからわかる。電磁力解析の結果から、高電流領域ではひずみの有無にかかわらずELCH2の方がS10Cより大きな電磁力が得られている。これは、高磁界側の磁束密度はELCH2の方が優れている(表2)ためである。ひずみを考慮した解析を行うことで特性変化の原因がわかり、角に丸みをつける等の飽和を緩和する対策ができることから、焼鈍省略したELCH2鍛造加工品においてS10C焼鈍品と同等の性能を得ることは可能と考えられる。

本結果から、S10C切削加工品(磁気焼鈍あり)をELCH2の鍛造加工品(磁気焼鈍なし)に変更することで、

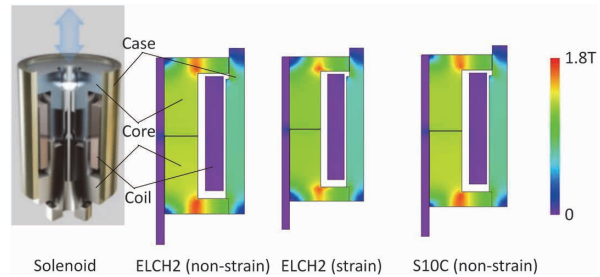


図12 ソレノイド部品での磁束密度分布例

Fig.12 Magnetic flux density distribution in solenoid components

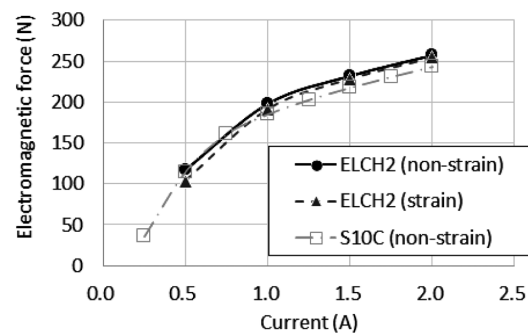


図13 電磁力解析結果

Fig.13 Estimated magnetic force by FEM analysis

部品特性を同程度としたまま、切削から鍛造に工程変更することによる材料歩留りの向上、磁気焼鈍省略による生産性向上およびエネルギー低減の可能性を示すことができました。

引き続き、製造工程を考慮した部品機能の最大化や生産性向上に解析技術を活用し、ソリューションの提案を行うことで、カーボンニュートラルの実現に貢献していく。

むすび = 当社の純鉄系磁性材料ELCH2シリーズの特長を紹介するとともに、熱処理(軟化焼鈍および磁気焼鈍)省略や材料歩留り向上のニーズに対して、低炭素鋼の切削加工品(磁気焼鈍あり)をELCH2の鍛造加工品(磁気焼鈍なし)に変更できる可能性を示した。今後も、部品の製造工程にまで踏み込んだ最適条件をソリューションとして提案し、カーボンニュートラルの実現などの課題解決に貢献していく。

参考文献

- 1) 経済産業省.自動車新時代戦略会議(第1回)資料. 2018.
- 2) 坂田昌之ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.6-11.
- 3) 千葉政道. 特殊鋼. 2015, Vol.64, No.2, p.24-27.
- 4) 千葉政道ほか. R&D神戸製鋼技報. 2005, Vol.55, No.2, p.18-21.
- 5) 岡本祥一. 磁気と材料. 共立出版. 1988, p.72.
- 6) 邦武立郎ほか. 日本金属学会会報. 1982, Vol.21, No.8, p.589-596.
- 7) 珪素鋼板特別委員会. 電気学会雑誌. 1954, Vol.74, No.790, p.822-830.
- 8) NEDO. TSC Foresight. 2020, Vol.101.

(論文)

純鉄系軟磁性細線を用いたアキシシャルギャップ型モータ

森田晋也*1・松本拓也*2・笠井信吾*3

Axial-gap Motor Using Thin Wire of Soft-magnetic Pure-iron

Shinya MORITA・Takuya MATSUMOTO・Shingo KASAI

要旨

純鉄系軟磁性線材は高い磁束密度を有することから、電磁リレーやソレノイドなどの直流駆動の電磁部品の鉄心に使用されている。しかし、バルク形状では表皮効果や材料中に生じる渦電流により、モータなどの交流駆動部品に適用することが難しかった。本稿では、純鉄系軟磁性線材を細径化して渦電流損を低減することでモータへの適用を検討した。純鉄系六角細線の束線鉄心を用いた新構造のアキシシャルギャップ型モータについて試作した結果を報告する。

Abstract

Since the wires of soft-magnetic pure-iron have high magnetic flux densities, they are used for the iron cores of electromagnetic parts for DC-driven components such as electromagnetic relays and solenoids. It has been difficult, however, to apply them to AC-driven components, such as motors, due to the skin effect and eddy current caused in the material. The application to a motor has been examined by decreasing the diameter of the wire of soft-magnetic pure-iron to reduce the eddy current loss. This paper reports the results of a prototype of an axial-gap motor with a new structure using a wound-on iron core of the hexagonal thin-wire of pure iron.

検索用キーワード

軟磁性材料, 軟磁性細線, モータ, 回転機, アキシシャルギャップ型モータ

ま え が き = 昨今、地球温暖化への対応、カーボンニュートラルの実現が世界的に喫緊の課題となっている。今後、自動車業界においても、CO₂を排出しない電動車の普及が加速するとみられる。また、CASE (Connected, Autonomous, Shared, Electric) に挙げられる技術変革により、駆動モータだけでなく自動車のさまざまな構成部品が電子化・電動化されており、さまざまなニーズに対応すべく電磁部品の多様化が今後も進むと考えられる。車載補機モータには電磁鋼板の積層鉄心を用いたラジアルギャップ型モータが多用されている。いっぽう、最近ではモータの搭載スペースに対応して小型化ニーズも高まっていることから、通常のラジアルギャップ型モータとは異なる構造であるアキシシャルギャップ型モータ (AGM) の開発も盛んである。AGMは扁平形状に製作しやすいため高トルク化や小型・軽量化に有利であり、例えば車輪を直接回転駆動するインホイールタイプのモータ用途としても注目されている。本稿では、高い磁束密度と優れた加工性をもつ純鉄系軟磁性線材を使用した新たなAGMの検討内容について報告する。純鉄系軟磁性線材は電磁鋼板に比べて不純物が少ないため磁束密度が高く、とくに鉄損の影響が少ない低回転領域においてモータの高トルク化が実現できるという利点がある。しかし、バルクのまま使用すると電気抵抗が低く渦電流損

が大きくなってしまいうため、細径化することにより渦電流損の低減を図っている。このような純鉄系軟磁性細線の磁気特性例を紹介するとともに、高磁束密度である特徴を活かしてAGMの固定子鉄心に適用したときのモータ性能について報告する。

1. 純鉄系軟磁性細線を用いたモータの検討

1.1 純鉄系軟磁性細線

当社は純鉄系軟磁性材料ELCH2シリーズを製造しており、自動車部品を中心に電磁リレーやソレノイド用鉄心などに広く使用されている^{1), 2)}。ELCH2は高磁束密度、低保磁力などの優れた磁気特性を有するため、とくに直流で動作する電磁部品において小型化・軽量化、低消費電力、応答性向上などの効果が期待できる。いっぽう、モータにおいては、交流磁界によって磁性体中に発生する鉄損の低減が重要である。鉄損の一部である渦電流損は式(1)に示されるように、材料の線径の2乗に比例するため、これを低減するには細径化して使用する必要がある。

$$P_v \propto (f B_m d)^2 / \rho \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 P_v は渦電流損、 f は周波数、 B_m は磁束密度振幅、 d は磁性体直径、 ρ は磁性体の電気抵抗率である。

一般的に、金属細線は専用のダイス (金型) を用いた

*1 技術開発本部 応用物理研究所 *2 技術開発本部 応用物理研究所 (現 ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) マグネット工場 技術部)
*3 鉄鋼アルミ事業部門 線材条鋼ユニット

冷間伸線加工により製造されるが、純鉄系軟磁性材料は柔らかく冷間加工性に優れるため、占積率を高めやすい正六角形の断面形状を得ることも可能である。

線径の異なる2種類の純鉄系軟磁性細線の交流磁化曲線(周波数50 Hz)と鉄損測定値を図1および表1に示す。図表には、JIS C 2552で定める無方向性電磁鋼板35A300と50A600の磁気特性例も記載している。純鉄系軟磁性細線は対辺がそれぞれ1.24 mmと0.71 mmの正六角形形状であり、当社ELCH2を所定の線径まで冷間伸線加工した後、磁気特性向上のために還元雰囲気中で熱処理を行っている。鉄損は電磁鋼板に比べてやや高いが、不純物が少ないため飽和磁束密度が高いことが特徴であり、モータでは高い磁束密度が要求される低回転高トルク域での利用に適している。

1.2 アクシシャルギャップ型モータの設計

モータの高トルク化のためには、トルク発生部位(固定子-回転子間の空隙)ができるかぎり回転体の外側に位置する扁平形状が望ましい。図2に示すように、ラジアルギャップ型モータはトルク発生部位が固定子内側に位置するのに対して、AGMはそれを鉄心の最外部に配置することができるため高トルク化に有利である。い

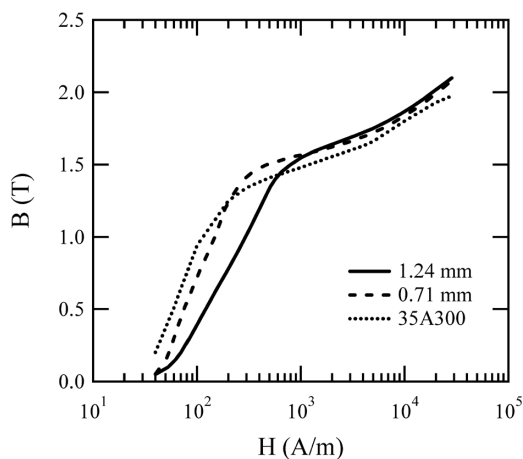


図1 純鉄系六角細線のB-H曲線例

Fig.1 B-H curves of pure iron hexagonal thin wires

っぼう、AGMには製造面での課題があり、例えば電磁鋼板をドーナツ状に巻いて積層したあと扇状に切断して固定鉄心を形成したAGMが報告されているが³⁾、歩留りが悪く曲げ加工による磁気特性低下が懸念される。細線であれば、これを束線した線材を切断するだけで鉄心として使用できる可能性がある。今回、市販の自動車補機用ラジアルギャップ型モータと同定格になるように電磁界解析を用いて、純鉄系細線を用いたAGMを設計した。設計したAGMと比較用ラジアルギャップ型モータの比較を図2に示す。AGMは2回転子1固定子の10極12スロット構成であり、回転子磁極にはネオジム磁石N42SHを使用している。回転子と固定子間のエアギャップは1 mmとしている。定格回転数は1,080 rpm、定格トルクは1.3 Nmであり、定格出力は市販モータと同程度の約150 Wとした。モータ鉄心体積は市販モータが370 cm³であるのに対して、試作AGMは296 cm³であり、20%小型化した設計にしている。ケース込みの重量も市販モータが1.68 kgであるのに対して、試作AGMは1.41 kgと15%軽量化もしている。

1.3 アクシシャルギャップ型モータの試作

試作したAGM固定子の写真を図3に示す。AGMの固定子には1歯あたり85本の対辺1.24 mmの純鉄系六角線を使用しており、束線前に磁気特性を高めるための磁気焼鈍を行っている。鉄心の中心付近の細線は直線であるが、最外部から2層目までの細線は「コ」の字型に

表1 純鉄系六角細線の磁気特性と鉄損例

Table 1 The example of magnetic properties of pure iron hexagonal thin wires

Material	Magnetic flux density (T)			Iron loss (W/kg) W _{15/50} 1.5 T / 50 Hz
	B ₂₅ 2,500 A/m	B ₅₀ 5,000 A/m	B ₁₀₀ 10,000 A/m	
Pure iron hexagonal thin wire (d=1.24 mm)	1.65	1.75	1.87	11
Pure iron hexagonal thin wire (d=0.71 mm)	1.63	1.71	1.84	5.35
35A300 (JIS)	> 1.49	> 1.60	> 1.70	<3.0
50A600 (JIS)	> 1.57	> 1.66	> 1.76	<6.0

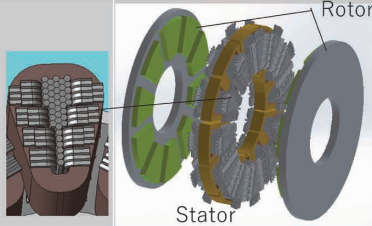
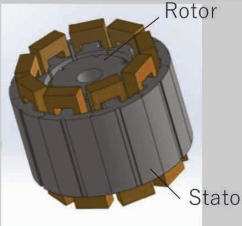
	Axial gap motor using pure iron thin wire	Radial gap motor
CAD model		
Motor type	Axial gap type (2 Rotor, 1 Stator)	Radial gap type
Poles / slots	10 poles/ 12 slots	6 poles / 9 slots
Core size	Φ 101 x 37 mm	Φ 82 x 70 mm
Core volume	296 cm ³ (-20% downsized)	370 cm ³
Weight	1.41 kg	1.68 kg

図2 試作AGMと市販ラジアルギャップモータの比較

Fig.2 Specification of the axial gap motor and a commercial radial gap motor

折り曲げ加工したものを配置している。これは固定子鉄心と回転子磁石の対向する面積を増やして固定子-回転子間の磁束量を増加させ、高トルク化するためである。また、この構造によりコイルの固定が容易になる利点もある。

1.4 モータの電磁界解析と実機評価装置

モータ設計のために、事前に市販の電磁界解析ソフト JMAG (ver.20, 株式会社 JSOL の登録商標) を用いて FEM 解析を実施した。固定子の細線鉄心は形状が複雑であり、CAD モデル化が困難かつ多大な計算負荷を要するため、簡易モデルを用いた。簡易モデルは細線鉄心を内包するように実際の鉄心より少し大きなバルク状とし、実機と素材重量を等しくするように鉄心の占積率を調整した (図 4)。

図 5 に示す三菱電機製パウダーブレーキ ZKB-5XN、トルクメータを同軸上に締結したモータ評価装置を用いて、試作したモータを評価した。MyWay 製インバータ PE-INVERTER を用いて試作モータを制御し、HIOKI 製



図 3 試作 AGM の外観
Fig.3 Photograph of the axial gap motor

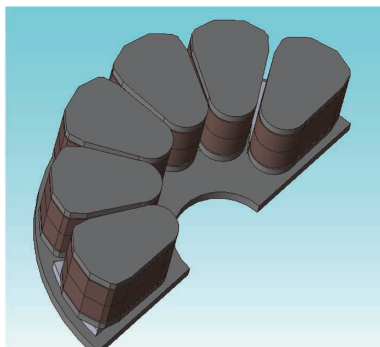


図 4 細線鉄心構造を簡略化した電磁界解析用バルクコアモデル
Fig.4 Bulk core model of the AGM for FEM simulation

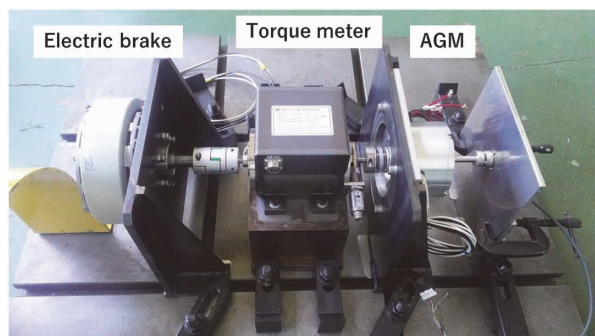


図 5 モータ評価ベンチの外観
Fig.5 Measurement system of motor property

パワーアナライザ 3390 を用いて、トルク 0.3~1.6 Nm、回転数 600~1,600 rpm の範囲で効率マップを取得した。

2. 試作モータの実機評価結果と解析結果の検証

2.1 試作モータの実機評価結果

AGM の効率マップ測定結果を図 6 に示す。動作点 A は比較モータの定格近傍 (1,000 rpm, 1.3 Nm)、動作点 B は高トルク低回転 (800 rpm, 1.5 Nm)、動作点 C は低トルク高回転 (1,600 rpm, 0.6 Nm) および動作点 D は高トルク高回転 (1,600 rpm, 1.6 Nm) の代表点として表記している。モータ効率はとくに高トルク域ほど高くなっており、測定した範囲で最大トルクかつ最高回転数の D 点において最高効率 79.8% を確認した。定格近傍 A 点における効率は 78.9% であり、比較用のラジアルギャップ型モータの効率は 81.4% であるため 2.5 ポイントほど効率は低くなっている。また、AGM の効率は電磁界解析による設計上の値より低くなっているが、モータ鉄心加工や組立影響が材料の磁気特性に影響した可能性がある。このことから、モータ製造方法の最適化や細線材料の細径化により、市販モータ並みの性能は実現できると考えられる。

効率マップ上の動作点 A~D におけるモータ出力と銅損、機械損+鉄損 (入力電力から銅損を差し引いて算出) を図 7 に示す。A~C 点はいずれも入力電力が 150 W 程度の動作点であるが、低トルク高回転の C 点に比べて、高トルク低回転側の A 点や B 点の方が効率は高い。損失

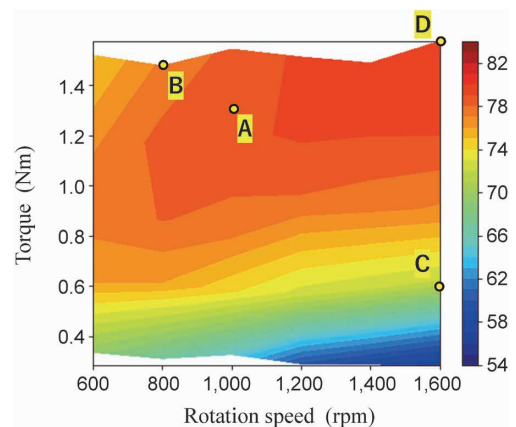


図 6 試作 AGM のモータ効率測定結果
Fig.6 Efficiency of the axial gap motor

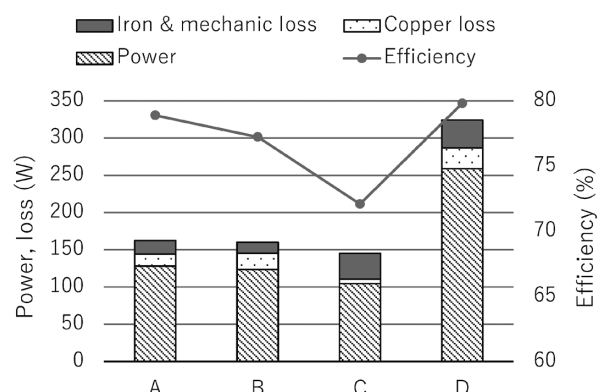


図 7 各動作点におけるモータ出力、損失
Fig.7 Motor power and loss at each operating point

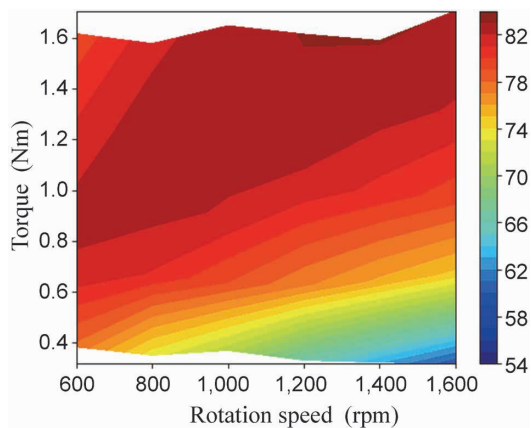


図8 効率マップ解析結果
Fig.8 Motor efficiency calculated by FEM simulation

の内訳は、C点では鉄損割合が大きいものに対して、A、B点では銅損割合がC点よりも大きい。一般に、鉄損は回転数に依存するため高回転側で増加し、銅損は電流の2乗に比例するため高トルク側で増加する。試作したAGMでは、磁束密度の高い純鉄系細線を用いることによりトルク出力に必要な電流を減らす効果があり、A～C点の比較から銅損が支配的な高トルク域でも効率が落ちにくい特徴が表れているといえる。

2.2 電磁界解析結果との比較

電磁界解析により計算したAGMのモータ効率を図8に示す。モータ効率は実機評価結果と同様に、図8よりも高回転、高トルク域ほど高くなっており、例えば最高効率点1,600 rpm、1.6 Nmで82.6%である。電磁界解析の方が実機結果よりも全領域において効率が3～10%程度高くなっている。この原因として、解析では考慮できていない機械損の影響、細線鉄心をバルク形状とした近似や曲げ加工部の鉄損増加影響などが考えられる。

1,600 rpmにおけるトルクと電流の実効値の関係を図9に示す。図9には、電磁界解析と実機評価の両方の結果を記載している。電磁界解析結果の方がわずかにトルクは高いものの誤差は10%以内であるため、細線鉄心をバルク形状に近似したモデルを用いても六角細線モータは概略設計可能であると考えられる。いっぽう、バルクモデルはとくに細線材を曲げたティース形状が大きく異なるため、形状や占積率をチューニングすることにより精度を高めた設計も可能と考えられる。

2.3 細線径の影響

試作モータでは高回転域における鉄損割合が大きいいため、細線材の鉄損を低減することにより高効率化が期待できる。図1に示すとおり、試作に用いた対辺1.24 mm細線よりも0.71 mm細線の方が鉄損は低く磁気特性に優れている。そこで、2.2節の解析モデルに0.71 mm細線の磁気特性を適用した場合のモータ特性を電磁界解析し、材料特性の影響を調べた。実機評価で最高効率点であった回転速度1,600 rpm、電流実効値6.3 A（トルク1.6 Nm）におけるトルク、効率、鉄損比較を図10に示す（実験結果における鉄損は機械損を含む）。効率は1.24 mmから0.71 mmに細径化することにより6ポイント向上しており、トルクは6%向上、モータ鉄心の鉄損は58%低

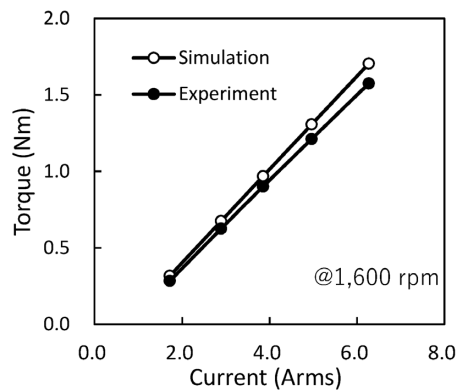


図9 1,600 rpmにおけるトルク-電流特性比較
Fig.9 Comparison of experimental and simulation data for torque-current property at 1,600 rpm

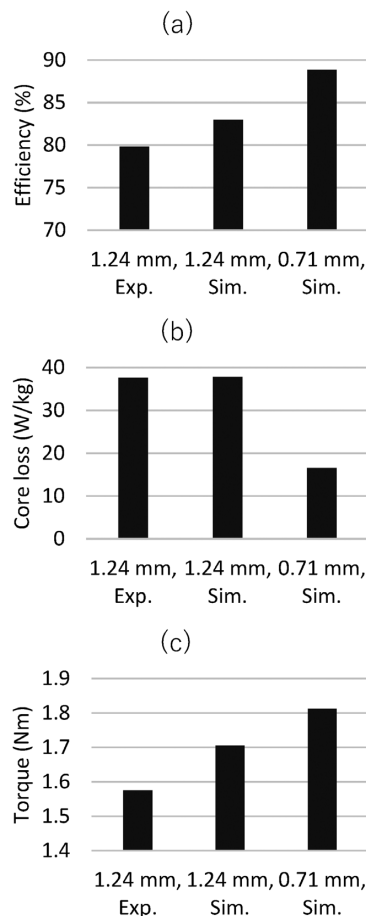


図10 試作AGMの実機評価と電磁界解析結果比較 (1,600 rpm, $I_{rms}=6.3$ A) (a) モータ効率, (b) 鉄損, (c) トルク
Fig.10 Simulation results of (a) motor efficiency, (b) iron loss and (c) torque for the axial gap motor (1,600 rpm, $I_{rms}=6.3$ A)

減している。電磁界解析から鉄心中心部の磁束密度は最大1.5 T程度であり、0.71 mm材は1.5 T以下における磁気特性が優れているため（図1）モータ性能が向上したと考えられる。純鉄は加工性に優れるため細径加工が比較的容易であり、細径化と高占積率によりモータのさらなる高トルク化、高効率化が期待できる。

むすび＝純鉄系軟磁性材料の細径化により鉄損を低減した磁性細線をアキシヤルギャップ型モータの固定子鉄心に適用することにより、小型軽量化できる可能性を示し

た。磁束密度の高い純鉄系細線を用いることによりモータの高トルク化や小型・軽量化が期待でき、例えば減速機を省略したダイレクトドライブにも適している。本稿で紹介したモータは純鉄系細線活用の一例であり、これまでにない構造や製造方法を考案することにより、電磁部品の高性能化に貢献していく。

参 考 文 献

- 1) 千葉政道ほか. R&D神戸製鋼技報. 2002, Vol.52, No.3, p.66-69.
- 2) 坂田昌之ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.6-11.
- 3) 松井信行. 省レアアース・脱レアアースモータ. 日刊工業新聞社, 2013.

(論文)

圧粉コアを用いたアキシシャルギャップモータの性能に及ぼす加工方法の影響

加藤弘樹^{*1}(博士(理学))・三谷宏幸^{*2}・漆畑里美^{*3}・笠井信吾^{*4}・吉田大祐^{*1}(博士(理学))・北条啓文^{*5}

Effect of Processing Method on the Performance of Axial Gap Motor with Soft Magnetic Powder Composites

Dr.Hiroki KATO・Hiroyuki MITANI・Satomi URUSHIBATA・Shingo KASAI・Dr. Daisuke YOSHIDA・Hirofumi HOJO

要旨

アキシシャルギャップモータを大量生産する量産段階において、圧粉コアは金型成形により作製されるが、試作段階では単純形状の塊を切削加工して作製・評価されることが多い。このような加工方法の違いから、切削加工した圧粉コア(試作方式)と金型成形した圧粉コア(量産方式)では磁気特性が異なり、モータ特性が変わることが懸念される。本稿では、各コアを使用したアキシシャルギャップモータをそれぞれ試作し、モータ性能に及ぼす圧粉コアの加工方法の影響を定量化した。それぞれのモータのトルクが増すにつれ、試作方式のモータ効率量は量産方式よりも低下することが明らかになり、その差異要因を特定することにより、圧粉コア加工において配慮すべき点を明確にした。

Abstract

In the stage of mass producing axial gap motors, their soft magnetic powder composites (SMCs) are produced by die compaction. In the prototype stage, on the other hand, a simple-shaped powder compact is often cut to be evaluated. Having such a difference in processing methods causes concern that the magnetic characteristics of the cut SMCs (prototype method) and the mold-compacted SMCs (mass production method) differ and that may affect the motor characteristics. Therefore, axial gap motors using these cores have been prototyped, and the effects that the methods of processing SMCs have on motor performance have been quantified. As a result, it has become clear that, as the torque of each motor increases, the efficiency of a motor produced by the prototype method decreases in comparison with that of a motor produced by the mass production method. The difference factor has been identified, thereby clarifying the points to be considered in SMC processing.

検索用キーワード

磁性鉄粉, 圧粉コア, アキシシャルギャップモータ

まえがき=近年、気候変動や海面上昇をもたらすとされる地球温暖化に注目が集まっている。地球温暖化の緩和策として、CO₂などの温室効果ガス排出量を実質的にゼロにする脱炭素社会への取り組みが始まっている。化石燃料から再生可能エネルギーへの切り替えや脱ガソリン車の動きが推進され、世界的に自動車の電動化が加速していくことが予測されている。

圧粉コアは磁性鉄粉と樹脂などの絶縁物を混合・被覆して成形した軟磁性材料を指すが、1章で後述するように、圧粉コアの特徴を活かすことにより車載モータ(駆動用主機モータ・補機モータ)が小型化、軽量化、高効率化し、自動車の燃費向上や電気自動車の普及に貢献すると期待されている。

圧粉コアは量産の際には磁性鉄粉を金型成形して最終部品形状に加工されるが、金型は作製に時間がかかり高額なため、性能を検証するための試作段階では圧粉コアのブランク品を切削してコアに加工することが多い。これらの加工方法の違いは、コア内部の残留応力変化としてコアの物理特性に影響を与え¹⁾、最終的にモータ特性に影響を及ぼすと考えられる。このため、設計段階にお

いて量産に用いる金型成形および試作に用いる切削加工の間で生じる圧粉コアモータの特性差異の把握が求められている。

本稿では、磁性鉄粉を用いた圧粉コアモータの特徴を1章で述べる。2章では、金型成形および切削加工されたそれぞれの圧粉成形体を用いたモータ特性の計測評価法を述べる。3章・4章では、実験による圧粉コアモータ特性への影響および実験結果に対する考察・解釈を述べる。

1. 圧粉コアおよびそれを用いたアキシシャルギャップモータの特徴

磁性鉄粉より作製される圧粉コアは、電磁鋼板と比較して数百Hz~数十kHzの周波数域での鉄損が小さく、また、粉末圧縮成形品であるため鉄心としての磁気異方性が小さく形状自由度が大きいという特長がある²⁾。とくに、後者の性質からモータの小型化に貢献できる可能性を秘めている。

まず、磁性鉄粉²⁾の特長について述べる。通常、磁性材に求められる特性には、高磁束密度、高透磁率、低

^{*1}技術開発本部 応用物理研究所 ^{*2}素形材事業部門 鉄粉ユニット 鉄粉工場 ^{*3}素形材事業部門 鉄粉ユニット 鉄粉工場(現 高砂製作所 総務室付)
^{*4}鉄鋼アルミ事業部門 線材条鋼ユニット ^{*5}素形材事業部門 鉄粉ユニット

鉄損がある。高磁束密度と高透磁率を達成するためには、圧縮成形して作製する圧粉コアの成形体密度を上げることが重要である。また、低鉄損化への対応として、鉄損を構成する主要因であるヒステリシス損と渦電流損を低減する必要がある。ヒステリシス損はB-H曲線内の面積に相当し、保磁力との相関が強い。保磁力を低減するためには、外部磁界によって生じる結晶内の磁壁移動を妨げる因子である結晶粒界や介在物の低減、およびコア内部の圧縮応力の低減などが効果的である。ヒステリシス損は低周波数帯の交番磁界下における主要な損失であり、周波数に比例する。いっぽう、渦電流損は交番する外部磁界により素材内部に発生する渦電流で生じるジュール損に相当する。一般に渦電流損は周波数の2乗に比例するため、高周波数帯の交番磁界下における主要な損失になる。渦電流には粒子内渦電流と粒子間渦電流があるが、磁性鉄粉および圧粉コアでは、各粒子表面に絶縁被膜を形成することにより粒子間渦電流を抑制して渦電流損を低減している。この結果、渦電流損失の割合が大きい周波数領域において、圧粉コアの鉄損は電磁鋼板よりも小さくなる。

つぎに、形状自由度について述べる。圧粉コアは磁性鉄粉を圧縮成形したコア（鉄心）であり、金型を用いて所望の部品形状に成形できるほか、一回り大きな圧粉コアのブランク品を作製して任意形状に削り出すこともできる。このようにして作られた圧粉コアは3次的に磁気等方性を有する特徴があり、適用先の磁気回路を3次元化しやすいメリットがある。

現在、電磁鋼板は主要な軟磁性素材として広く普及しており、後述するラジアルギャップモータなどの電磁駆動部品に使用されている。電磁鋼板は厚さ0.1 mm～0.5 mm程度の板状の軟磁性素材である。電磁鋼板コアは、打ち抜いた鋼板が積層されており積層方向に空隙が生じるため、電磁鋼板の面内方向に比べて積層方向の透磁率が低い2次的磁気特性を持つ。このような制限から、電磁鋼板を使用したモータは、図1に示すように、電磁鋼板コアおよびトルクを生じるエアギャップ部の形状が円筒型となるラジアルギャップモータと相性がよく、現行モータの大部分を占めている。このタイプのモ

ータではトルクが回転部の円筒外周面に発生し、トルクは径×軸長に比例する。したがって、扁平なモータにおいてはトルク特性が不利になる³⁾。

いっぽう、圧粉コアは磁気特性が3次的に等方であり、アキシアルギャップモータと呼ばれる円周方向と軸方向の二方向に磁束が流れる磁気回路のモータに適している⁴⁾。アキシアルギャップモータはトルクを発生するエアギャップ部分が円盤形状であり、トルクが円盤径の二乗に比例するため、円盤径の大きな扁平形状において高トルク化が望めるモータである。車載用の小型モータ用途を想定したアキシアルギャップモータとラジアルギャップモータを比較すると、質量あたりのトルクが同等となる扁平率（＝軸長/径）は0.4から0.6であり³⁾、その境界を下回るほどアキシアルギャップモータでは高トルク化のメリットが大きくなることが報告されている³⁾。

2. 金型成形コアおよび切削加工コアのモータ特性の測定試験方法

圧粉コアの加工方法の違いから生じるモータ特性を比較するため、金型成形方式と切削加工方式の圧粉コアを用いてアキシアルギャップモータを試作し、モータ特性を比較した。車載補機用アキシアルギャップモータ（モータ直径φ104 mm）の構成図を図2、実際に作製したモータおよびロータ・ステータコアを図3に示す。定格回転数および定格トルクは、それぞれ1,080 rpm, 1.3 N・mであり、定格出力は約150 Wである。定格モータ効率は81.5%以上である。アルミニウム製モータケース内にあるロータは、ステンレス鋼（SUS304）製フレームにネオジウム磁石が設置された構成になっている。ステータコアは圧粉コアの突極、バックヨーク、コイルから成る。極数およびスロット数は10極12スロットの3相構造であり、突極に巻かれたコイルのターン数は19ターンである。銅線径は1.2 mmである。

図2に示す圧粉コア部品は、金型成形と切削加工の2種類の方法で作製した。圧粉コアの原料粉末には、水アトマイズ鉄粉に絶縁被膜を形成した当社製マグメル^{TM,注1)} ML28Dを使用した。室温型潤滑で鉄粉をφ55 mm×15 mmのブランク品に圧縮成形した後、600℃の窒素ガ

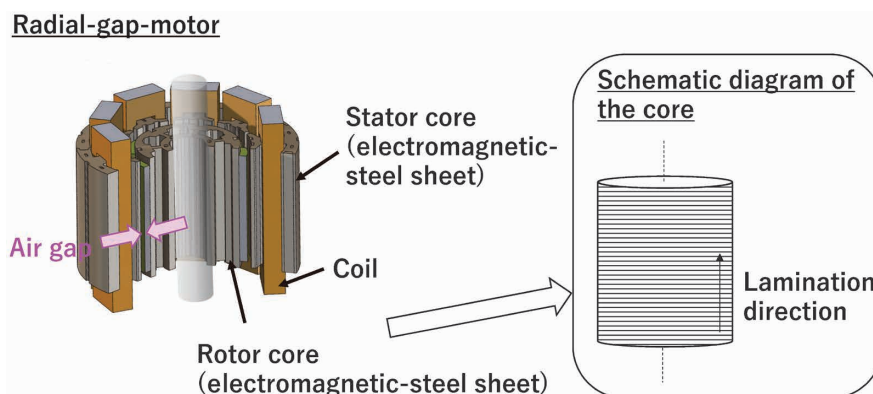


図1 ラジアルギャップモータの基本構造
Fig.1 Basic structure of radial-gap motor

脚注1) マグメルは当社の登録商標（第4669506号）である。

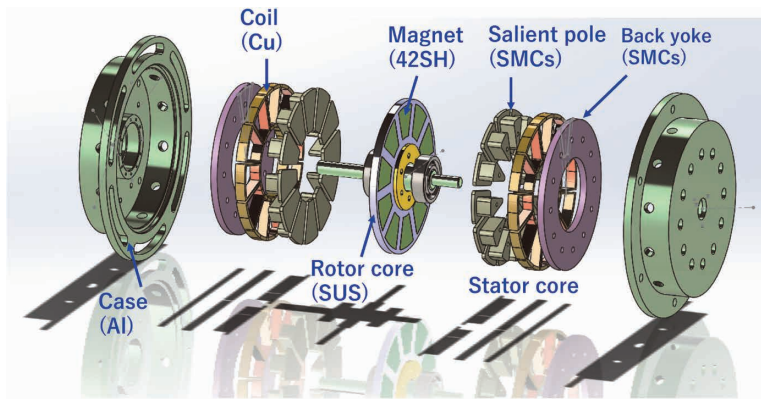


図2 アキシタルギャップモータの構成 (SMCsは圧粉コアの略)

Fig.2 Axial-gap-motor configuration (SMCs is an abbreviation for soft magnetic powder composites)

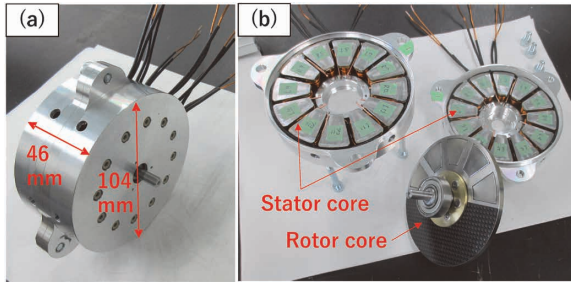


図3 試作用アキシタルギャップモータ (a) およびロータ・ステータ (b) の外観

Fig.3 Exterior of prototype axial-gap motor (a) and stator core & rotor core (b)

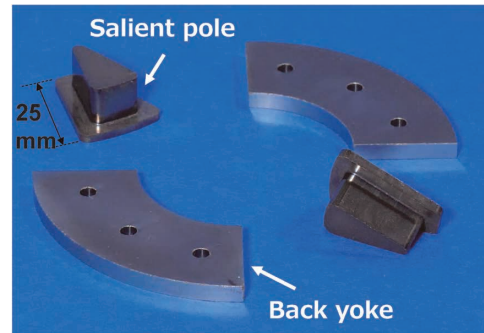


図4 モータ部品用の圧粉コア加工形状

Fig.4 Processed shape of SMCs for motor parts

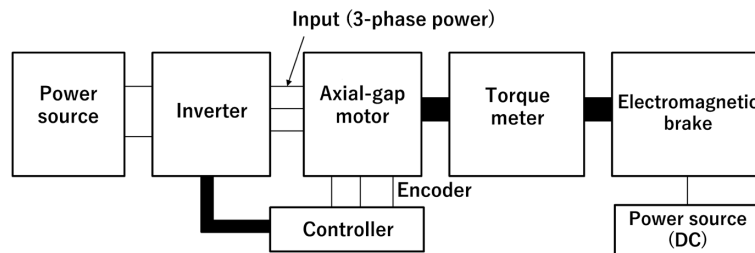


図5 実験装置の配置図

Fig.5 Experimental setup

ス雰囲気中で歪み（ひずみ）とり焼鈍を30分間行い、図4に示すバックヨークおよび突極形状に切削加工した。切削加工コアでは、加工面の絶縁被膜の剥がれが鉄粉粒子間を導通させ、渦電流損を増大させることが懸念される。渦電流を抑制するために、酸洗いにより加工層を除去する表面処理を実施した。酸洗い方法はJIS G 0553：2012に基づいた塩酸法である。金型成形コアも図4に示す形状に成形し、歪みとり焼鈍を実施した。いずれも密度は 7.60 g/cm^3 である。

モータ特性計測の実験系を図5に示す。実験系はDC電源（電圧48V）、出力5kWのインバータでモータを駆動させ、電磁ブレーキで負荷をかける系になっている。実験では、トルク $0.3 \text{ N}\cdot\text{m}$ 、回転数600 rpmの条件からモータ駆動試験を開始し、各実験条件におけるモータ効率（出力/モータ入力）を計測した。車載補機用アキシタルギャップモータの定格点（1,080 rpm, $1.3 \text{ N}\cdot\text{m}$ ）付近を狙い、実験条件範囲はトルク $0.3\sim 1.5 \text{ N}\cdot\text{m}$ 、回転数600~1,800 rpmとし、インバータのキャリア周波数は10 kHzとした。

3. 圧粉コアの加工方法がアキシタルギャップモータの特性に与える影響

計測された金型成形コアおよび切削加工コアのモータ効率（出力/モータ入力）測定結果を図6および図7に示す。実験の結果、両コアのアキシタルギャップモータは80~90%のモータ効率を有することが確認された。また、図8に示すように、トルクが増大すると金型成形コアによるモータの効率が切削加工コアを上回り、加工方法の違いによりモータ効率に差異が見られた。金型成形コアと切削加工コアを使用したアキシタルギャップモータでは、低速・大トルク領域における効率に最大3~4%の差が生じる結果となった。

上述したように、低速・大トルク領域において金型成形コアの全損失が切削加工コアよりも明らかに低くなることを実験結果は示している。金型成形コアおよび切削加工コアの銅損割合（コイル銅損/モータ入力）の差異を図9に示す。コイル銅損は実測されたコイル電流およびコイル抵抗値から算出した。高トルクになるにつれ

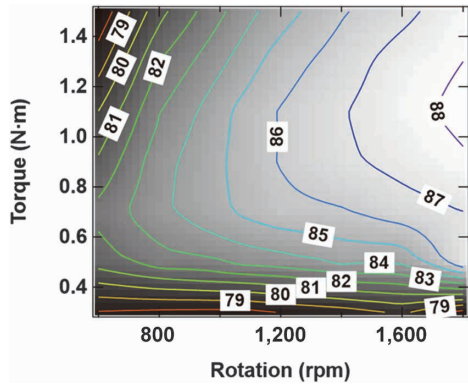


図6 金型成形コアのモータ効率 (%) マップ
Fig.6 Motor efficiency (%) map of SMCs made by compacting process

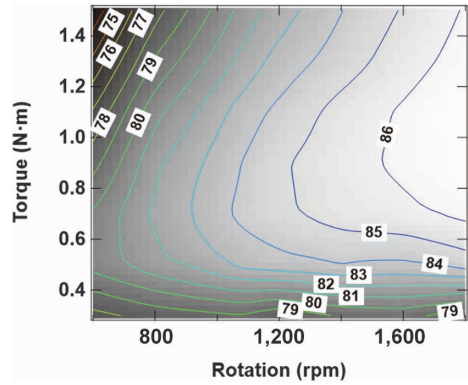


図7 切削加工コアのモータ効率 (%) マップ
Fig.7 Motor efficiency (%) map of SMCs made by cutting process

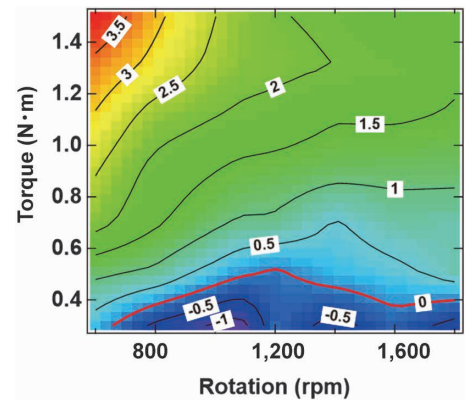


図8 金型成形コアと切削加工コアのモータ効率の差異 (金型成形-切削 [%])
Fig.8 Difference in motor efficiency (%) between compacting and cutting cores (compacting - cutting [%])

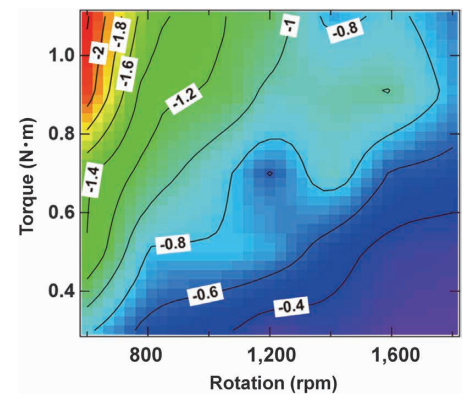


図9 金型成形コアと切削加工コアの銅損割合 (コイル銅損/モータ入力) の差異 (金型成形-切削 [%])
Fig.9 Difference in copper loss ratio (coil copper-loss / motor input) between compacting and cutting cores (compacting - cutting [%])

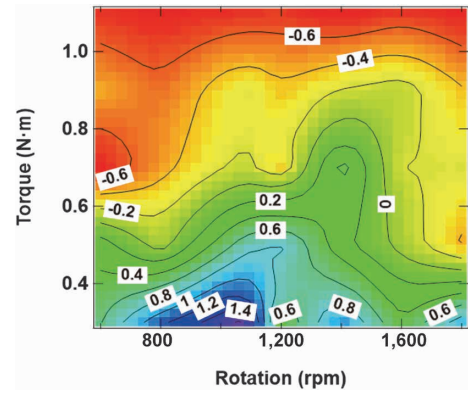


図10 金型成形コアと切削加工コアの鉄損割合 (鉄損/入力) の差異 (金型成形-切削 [%])
Fig.10 Difference in iron loss ratio (iron loss / motor input) between compacting and cutting cores (compacting - cutting [%])

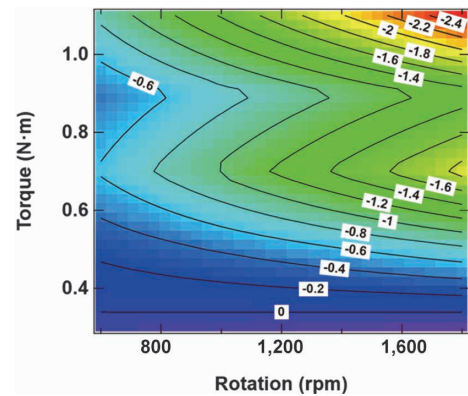


図11 金型成形コアと切削加工コアのヒステリシス損の差異 (金型成形-切削 [W])
Fig.11 Difference in hysteresis loss between compacting and cutting cores (compacting - cutting [W])

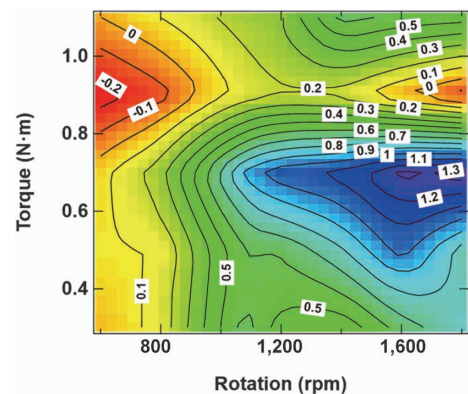


図12 金型成形コアと切削加工コアの渦電流損の差異 (金型成形-切削 [W])
Fig.12 Difference in eddy current loss between compacting and cutting cores (compacting - cutting [W])

て金型成形コアの銅損が切削よりも低くなる結果が得られ、これが効率に差異が生じる主要因になっている。切削加工コアおよび金型成形コアの鉄損割合 (鉄損/モータ入力) の差異を図10に示す。鉄損はモータ効率の計測結果およびコイル銅損から算出した。金型成形コアの鉄損が切削加工コアよりも高トルク領域で低減されることも、金型成形コアの効率が切削加工コアを上回る要因になっている。金型成形コアと切削加工コアのヒステリシス損 (W) の差異、渦電流損 (W) の差異をそれぞれ図11および図12に示す。ヒステリシス損および渦電流

損の鉄損分離はスタインメッツの式により算出した。実験結果は、大トルク領域における鉄損の差異が主にヒステリシス損に起因することを示唆している。

いっぽう、図8に示すように、低トルク領域では金型成形コアによるモータの効率が切削加工コアを下回る。図10に示すように、低トルク領域において金型成形コアの鉄損が切削加工コアより上回ることが金型成形コアの効率低減要因になっている。図11および図12に示すように、ヒステリシス損は金型成形コアと切削加工コアとも低トルク領域では同等レベルになる。いっぽう、渦電流損は切削加工コアが金型成形コアを広範囲の領域で下回る。

4. モータ駆動試験結果に対する考察・解釈

3章で述べたように、金型成形コアと切削加工コアではアキシアルギャップモータの効率に最大3~4%の差異が低速・大トルク領域で生じることが実験的に明らかになった。大トルク領域の効率差異は主に銅損とヒステリシス損に起因する(図9および図11)。いっぽう、低トルク領域では、渦電流損により金型成形コアによるモータの効率が切削加工コアを下回る(図12)。

このモータ効率の差異要因として加工方法の違いによる圧粉コアの磁気特性の差異が密接に関係していると考え、各加工法における圧粉成形体の磁気特性を評価した。圧粉成形体の磁気特性評価の際、鉄粉を室温型潤滑により $\phi 45\text{ mm} - \phi 33\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ のリング形状および $\phi 55\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の円柱形状に圧縮成形した。成形後の密度は 7.60 g/cm^3 である。いずれも 600°C の窒素ガス雰囲気中で歪みとり焼鈍を30分間行い、ブランク品($\phi 55\text{ mm}$ の円柱コア)から $\phi 45\text{ mm} - \phi 33\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ のリング状試験片に切削加工した。切削加工した試験片は、酸洗いによって加工層を除去した。このように、2章と同手順によりブランク材からの切削加工と金型成形の2種類の方法で $\phi 45\text{ mm} - \phi 33\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ のリング状試験片を作製し、各加工法で作製したコアの磁気特性を評価した。

金型成形および切削加工により作製したリング試験片の磁気特性を図13に示す。切削加工試験片の透磁率は金型成形試験片よりも低い。金型成形試験片および切削加工試験片で実測した最大比透磁率は、それぞれ466, 319であった。金型成形試験片の最大比透磁率は切削加工試験片よりも1.46倍大きい。また、各試験片の保磁力も実測し、金型成形試験片および切削加工試験片の保磁力は、それぞれ139 A/m, 145 A/mであった。金型成形および切削加工で作製したリング状試験片の損失を図14に示す。リング状試験片においても、モータ駆動試験から得られる結果と同様に、金型成形コアの渦電流損は切削加工コアを上回り、ヒステリシス損においては切削加工コアを下回る結果が得られた。1章でも述べたように、通常は保磁力が小さい(あるいは透磁率が大きい)材料ほど、B-Hループ内の面積に相当するヒステリシス損は減少する^{5), 6)}。また、比透磁率が増大すると同一磁束密度を得るためのコイル電流が少なくて済み、銅損が

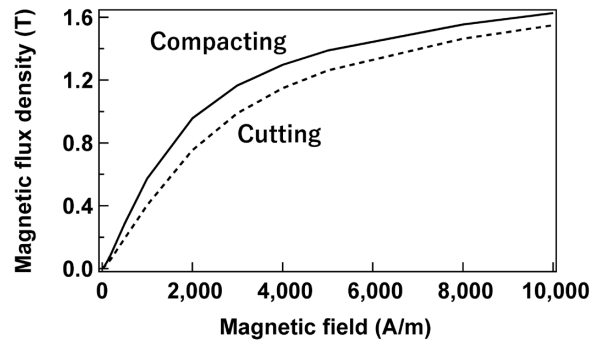


図13 金型成形および切削加工により作製したリング試験片の磁気特性
Fig.13 Magnetic properties of ring test pieces made by compacting and cutting processes

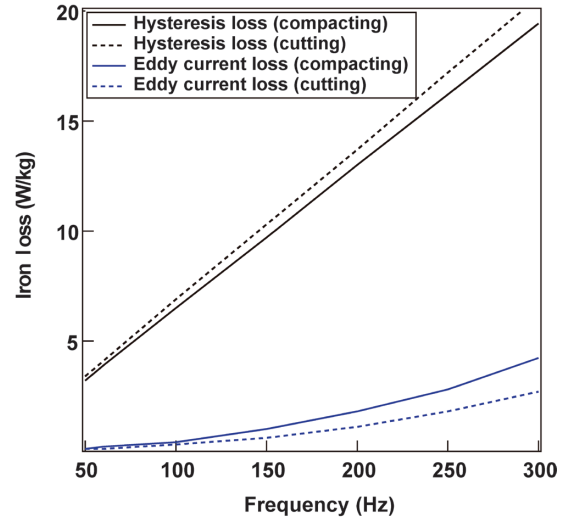


図14 金型成形および切削加工により作製したリング試験片の鉄損特性(磁束密度1.0 T)
Fig.14 Iron loss properties of ring test pieces made by compacting and cutting processes (at magnetic-flux density 1.0 T)

減る。このように、圧粉コア材料の比透磁率や保磁力の違いがモータ特性において銅損・ヒステリシス損の違いを生み、結果として低速・大トルク領域においてモータ効率に差異をもたらす。また、圧粉コア材料の渦電流損の違いが高速・低トルク領域において効率に差異を生む。このように、加工方法による圧粉成形体の磁気特性の違いはモータ計測から得られる結果とよく一致し、モータ効率の違いは圧粉コアの加工方法の差異と密接に関係することが明らかになった。

さらに、圧粉コアの磁気特性・損失特性データを考慮した電磁界シミュレーションを行い、加工方法の違いによるモータ性能の差異について解析した。金型成形コアおよび切削加工コアの磁気特性・損失特性データを含む電磁界シミュレーション結果を図15に示す。コイル温度は室温(20°C)一定とし、コイル電流は振幅2.0~8.0 Aの正弦波とした。解析から得られたモータ特性の差異は実験結果と同様の傾向を示し、低速・高トルク領域における効率の差異が最も大きく、金型成形コアの効率が切削加工コアを上回る結果となった。解析と実測との差異は、コイル・コア温度や電流波形の高調波成分など解析において考慮できていない要因によると考えられる。

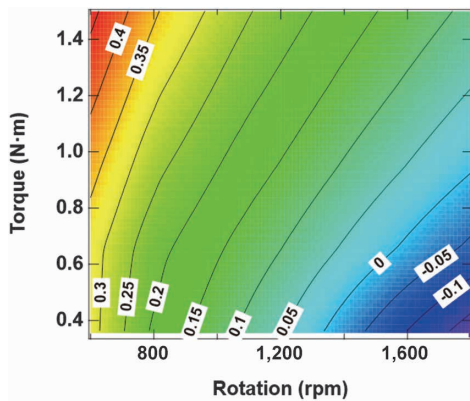


図15 電磁界シミュレーションによる金型成形コアと切削加工コアのモータ効率の差異 (金型成形-切削 [%])

Fig.15 Difference in motor efficiency between compacting and cutting cores by electromagnetic field simulation (compacting - cutting [%])

また、圧粉成形体の加工方法の違いによる磁気特性の差異については、成形体表面の導通層がないと想定された金型成形コアでは、成形時の摺動により被膜不良が発生して表面に渦電流による損失が実測で発生したと推測され、結果として切削加工コアでは表面処理により渦電流損が低減したと推察される。金型成形コア表面の渦電流低減については、例えばレーザ加工で表面の導通を遮断させる手法が報告されており⁷⁾、とくに低トルク・高回転領域で被膜不良の対処が重要となる。いっぽう、切削コアは歪みとり焼鈍後に加工され、加工歪みの蓄積が透磁率および保磁力の差異を引き起こす要因の一つになっていると考えられる。圧縮応力による歪みは透磁率および保磁力に影響を与え、ヒステリシス損が劣化することが電磁鋼板や圧粉磁心の場合で報告されており^{1), 8)}、本試験においてもこれらの報告と合致する結果が得られている。金型成形コアの特性を反映させたモータ特性を精度よく予測するためには、切削加工における切削面の酸洗、切削後の歪みとり焼鈍などによりコアの透磁率低下を防ぐことが重要となる。

むすび = 金型成形 (量産方式) と切削加工 (試作方式) で作製した圧粉コアを用いたアキシシャルギャップモータを試作してモータ特性を比較した結果、加工方法の違いによりモータ効率に差異が見られた。低速・大トルク領域では、とくに金型成形コアと切削加工コアとの透磁率・保磁力の差異に起因して、金型成形コアのモータは切削加工コアのモータよりも効率が上回ることが実験的に明らかになった。低トルク領域では、渦電流損に起因して金型成形コアによるモータの効率が切削加工コアによるモータを下回ることも確認された。圧粉成形体の磁気特性を評価した結果、加工方法の違いによる磁気特性・損失特性の差異はモータ性能計測結果の傾向とよく一致し、モータ効率の差異はコア加工方法の違いに密接に関係することを明らかにした。さらに、コア磁気特性・損失特性を考慮した電磁界シミュレーションにおいても実験結果と同様の傾向を示すことが確認でき、コア加工方法が磁気特性の差異およびモータ特性に及ぼす影響を明らかにした。金型成形コアによるモータ特性を精度よく予測するためには、切削加工における切削面の酸洗、切削後の歪みとり焼鈍などによりコアの透磁率低下を防ぐ必要性が示され、コア加工において配慮すべき点が明確になった。

参考文献

- 1) 吉川浩平ほか. SEIテクニカルレビュー. 2008, No.173, p.53-58.
- 2) 三谷宏幸. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.12-15.
- 3) A. Hattori et al. 24th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS). 2021, p.404-409.
- 4) M. Aydin et al. IEEE Trans. on Industrial Electronics. 2006, Vol.53, No.3, p.822-830.
- 5) 宮城大輔. 電気学会論文誌B. 2017, Vol.137, No.3, p.26.
- 6) 西川幸男ほか. Panasonic Technical Journal. 2016, Vol.62, No.2, p.43-48.
- 7) 上野友之ほか. SEIテクニカルレビュー. 2016, No.188, p.4-9.
- 8) 山本健一ほか. 電気学会論文誌A. 1997, Vol.117, No.3, p.311-316.

(論文)

純鉄系軟磁性鋼板

土田武広*¹・森田晋也*²

Soft Magnetic Iron Sheets

Takehiro TSUCHIDA・Shinya MORITA

要旨

カーボンニュートラルへの世界的な流れのなか、自動車をはじめとするあらゆる分野において、モータや各種電磁制御部品の高性能化ニーズが高まっている。当社は、冷間鍛造用線材や鉄粉を中心に培ってきた純鉄系軟磁性材料の技術を鋼板に適用し、新たな用途への展開をめざしている。

開発中の純鉄系軟磁性鋼板は、一般の軟鋼板より不純物量を低減し、結晶粒径などの材質を最適化することにより磁気特性を向上させており、とくに高い磁束密度を特長としている。板厚を薄くすることにより、交流磁気特性も改善可能であることから、ソレノイドや電磁リレーなどの直流用途のほか、モータコアなどの交流用途への適用も視野に入れている。

Abstract

In the global trend toward carbon neutrality, there is an increasing need for higher performance motors and various other electromagnetically controlled components in all fields, including automobiles. Kobe Steel strives to develop new applications by applying soft-magnetic iron technology, which has been cultivated mainly in the field of cold forging wire-rods and iron powder, to steel sheets. The soft magnetic iron sheet newly developed has improved magnetic properties, thanks to having reduced amounts of impurities compared with general mild steel sheets, as well as optimized material properties such as grain size, and features a particularly high magnetic flux density. Since the alternating-current magnetic properties can be improved by reducing the sheet thickness, the newly developed sheet is expected to be applied not only to direct current applications such as solenoids and electromagnetic relays, but also to alternating current applications such as motor cores.

検索用キーワード

軟磁性, 純鉄, 鋼板, 電磁鋼板, 磁束密度

まえがき = 脱炭素化の世界的な流れのなか、自動車をはじめとするあらゆる分野において、モータや各種電磁制御部品の高性能化ニーズが高まっている¹⁾。当社は、線材や鉄粉を中心に培ってきた純鉄系軟磁性材料^{2)~4)}の技術を鋼板に適用し、新たな用途への展開をめざしている。当社の純鉄系軟磁性線材であるELCH2は、優れた磁気特性と冷間鍛造性を有し、リニアソレノイドなどさまざまな用途に使われているが、部品形状によっては板材から加工する方が容易な場合もある。そのため、当社では同様の磁気特性を発揮できる鋼板の開発を行っている。

本稿では、純鉄系軟磁性鋼板（以下、純鉄鋼板という）を試作し、製造条件とマイクロ組織および磁気特性の関係を調査した結果について、一般の軟鋼板や無方向性電磁鋼板と比較しながら述べる。また、交流用途への適用可能性を検討するために、鉄損の比較結果についても紹介する。

1. 純鉄鋼板の考え方

試作した磁気特性に優れる純鉄鋼板は、純鉄系軟磁性線材ELCH2の磁気特性向上の考え方に準じて、下記のコネプトを踏襲している。

①清浄なフェライト単層組織とすることにより素材中の

磁気モーメントを増加させる。⇒ C の低減

②磁気応答性を阻害する結晶粒の不均一性を抑制する。⇒ Al, N の低減

2. 試作材および評価方法

2.1 純鉄鋼板の試作

試作した純鉄鋼板Steel Aおよび比較材Steel B, C, Dの化学成分を表1に示す。試作材はELCH2線材の中間製品（155 mm角）を出発材料とし、熱間鍛造により厚さ約30 mmとした後、熱間圧延および冷間圧延により板厚0.1~1.0 mmとして各評価に用いた。なお、冷間圧延の最終工程はスキンプラス仕上げとし、その直前に軟化焼鈍を実施した。実際の部品製造では、スキンプラス仕上げした鋼板をプレス加工等で部品形状に成形した後、加工ひずみ除去と結晶粒粗大化による磁気特性の最大化を目的に磁気焼鈍を実施することが想定される。量産部品に即した特性を把握するため、磁気測定にはスキンプラス仕上げ後に一般的な磁気焼鈍（850℃×3 h）を施した試料を用いた。一部の試験片は磁気焼鈍前のスキンプラスの圧下率を0~10%程度に変えて、磁気焼鈍後のマイクロ組織と磁気特性への影響を調査した。また、磁気焼鈍後の断面を光学顕微鏡観察し、JIS G 0551に記載の式（1）および（2）に従い、比較法で測定した粒度番号から平

*¹ 技術開発本部 材料研究所 *² 技術開発本部 応用物理研究所

表1 供試材の化学成分および板厚
Table 1 Chemical composition and thickness of specimens

Materials		Thickness (mm)	C	Si	Mn	P	S	Al	N
Prototype of iron sheet	Steel A	0.1~1.0	0.005	0.002	0.21	0.010	0.003	0.001	0.0034
	Steel B	1.0	0.022	0.01	0.14	0.016	0.008	0.032	0.0025
General mild steel sheet	Steel C	1.2	0.046	0.01	0.21	0.012	0.005	0.032	0.0034
	Steel D	1.0	0.050	0.02	0.21	0.016	0.010	0.044	0.0060
Electrical steel sheet	35A300	0.35	0.004	2.81	0.17	0.018	0.002	0.265	0.0025
	50A800	0.5	0.002	0.27	0.23	-	0.002	0.265	0.0010

均結晶粒径に換算した。

$$d = 1/\sqrt{m} \dots\dots\dots (1)$$

$$m = 8 \times 2^G \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 d ：平均結晶粒径 (μm)、 m ：1 mm²当たりの平均結晶粒数、 G ：粒度番号である。

2.2 磁気特性の評価

磁気特性については、60 mm角の単板を用い、850℃×3 hの水素中磁気焼鈍後に、直流磁気特性と交流磁気特性を評価した。磁気特性評価には、メトロ技研製磁気測定装置を使用した。

直流磁気特性はJIS C2556に準じて、初磁化曲線とヒステリシス曲線を測定し、各磁界強度における磁束密度 B 、保磁力 H_c 、最大比透磁率 μ_{max} を求めた。ソレノイドやリレー等の直流用途を想定した場合の比較材として、当社の量産鋼種のうち一般的な軟鋼板の中から選んだ板厚1 mm前後の試料を用いた。

交流磁気特性はJIS C2556に準じて、板厚0.1~0.5 mmの試作材と市販の電磁鋼板に対して、1.5 Tにおける鉄損値を50 Hzと400 Hzの周波数で求めた。モータ鉄心等の交流用途を想定した比較材には、市販の無方向性電磁鋼板JIS-35A300およびJIS-50A800を用いた。35A300は高級グレード、50A800は汎用グレードの無方向性電磁鋼板として選定した。

3. 評価結果および考察

3.1 直流磁気特性と化学成分およびミクロ組織の関係

試作した純鉄鋼板Steel A、一般軟鋼板Steel B、C、Dおよび無方向性電磁鋼板35A300、50A800の直流磁気特性を表2に示す。純鉄鋼板と一般軟鋼板を比較すると、試作した純鉄鋼板Steel Aは保磁力が小さく最大比透磁率が高くなっており、おおむね良好な磁気特性を示す。とくに、純鉄鋼板は一般軟鋼板に比べて保磁力が小さい。

無方向性電磁鋼板との比較では、純鉄鋼板Steel Aの保磁力は35A300と同等であり、最大比透磁率は35A300と50A800の間に位置する特性レベルにある。いっぽう、Steel Aの磁束密度は、高磁界側において無方向性電磁鋼板よりも高いことが特長になっている。これは、純鉄鋼板ではSiやAlなどの合金元素が添加されておらず、SiとAlを合計で約3 mass%添加した35A300、約0.6 mass%添加した50A800に比べてFeの含有率が高いためである。

試作した純鉄鋼板Steel Aおよび一般軟鋼板Steel B、C、Dの磁気焼鈍後の光学顕微鏡写真を図1に示す。図中のFGは粒度番号を示している。磁気特性が良好な純鉄鋼板Steel Aは一般軟鋼板に比べて結晶粒径が大きいことがわかる。結晶粒界は磁壁移動を妨げて磁気特性を低下させることが知られており、Steel AがSteel B、C、Dに比べて保磁力が小さい結果と一致する。C量と結晶粒径の関係を図2、結晶粒径と保磁力の関係を図3に示す。C量が多いほど結晶粒径が小さく、結晶粒径が大きいと保磁力が小さくなる傾向がみられる。C量が十分に低いと磁気焼鈍温度である850℃前後において α 単相となるため結晶粒成長しやすいが、C量がおおむね0.01 mass%を超えると800℃以上で α 相と γ 相の2相になるため粒成長の阻害要因となる⁵⁾。また、C量が0.02 mass%を超えると冷却中にパーライトやセメンタイトが析出して磁気特性を低下させる。さらに、本実験の場合、Steel AはSteel B、C、Dに比べてAl量が少ないため、AlNの析出による粒成長抑制効果を最小限に抑えられることも保磁力が小さい要因と考えられる。

軟化焼鈍後におけるスキンプラスの圧下率と磁気焼鈍後における保磁力の関係を図4に示す。圧下率3~5%程度のスキンプラス圧延した後に磁気焼鈍することにより、保磁力が最小化することがわかる。圧下率と磁気焼鈍後の結晶粒径の関係を図5に示す。3~5%の圧下率で結

表2 供試材の直流磁気特性
Table 2 Example of DC magnetic properties

Materials	Thickness (mm)	Coercive force (A/m)	Maximum specific permeability	Magnetic field density (T)								
				B100	B200	B300	B500	B1000	B2000	B5000	B20000	
Prototype of iron sheet	Steel A	1.0	24	5,520	0.68	1.26	1.46	1.55	1.61	1.67	1.78	2.03
	Steel B	1.0	39	3,803	0.41	0.96	1.31	1.50	1.59	1.64	1.74	2.00
General mild steel sheet	Steel C	1.2	33	5,607	0.66	1.31	1.49	1.57	1.63	1.68	1.78	2.02
	Steel D	1.0	50	3,231	0.37	0.81	1.20	1.56	1.71	1.80	1.91	2.06
Electrical steel sheet	35A300	0.35	26	14,665	1.20	1.36	1.42	1.47	1.53	1.59	1.70	1.93
	50A800	0.50	109	3,950	0.22	0.99	1.28	1.45	1.56	1.63	1.74	1.97

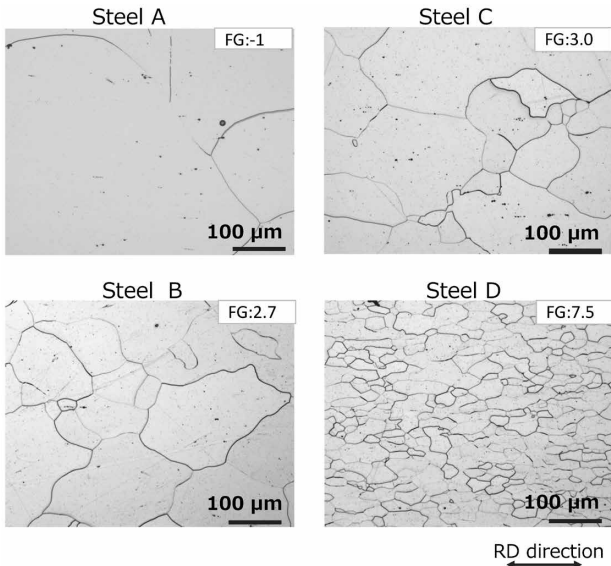


図1 磁気焼鈍後の断面マイクロ組織
Fig.1 Microstructure of steels after magnetic annealing

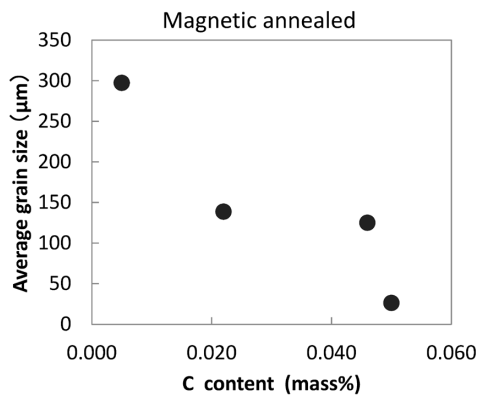


図2 C量と磁気焼鈍後の結晶粒径の関係
Fig.2 Relationship between C content and grain size

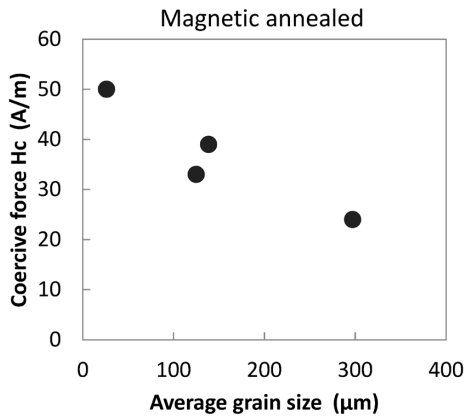


図3 結晶粒径と磁気焼鈍後の保磁力の関係
Fig.3 Relationship between grain size and coercive force

晶粒径は最大化する傾向にあり、保磁力変化の傾向と一致する。これは、適度に導入したひずみが、次工程の磁気焼鈍において粒成長を促進するためと考えられる。圧下率がさらに大きくなると結晶粒径がしだいに小さくなり、磁気特性は低下するが、これは磁気焼鈍における再結晶の核生成サイトの増加によるものと推察される。以上の結果より、純鉄鋼板の最終製造工程では、軟化焼鈍後に適度な圧下率のスキンパスを実施することが望ましい。

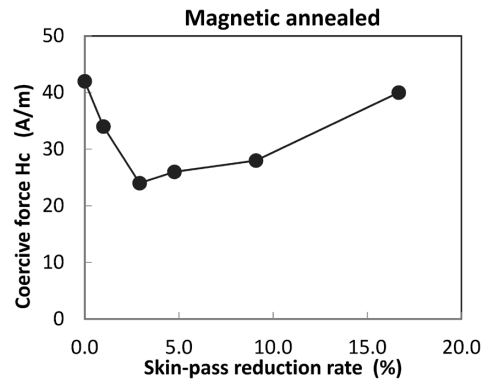


図4 スキンパス圧下率と磁気焼鈍後の保磁力の関係
Fig.4 Effect of skin pass rolling condition on coercive force

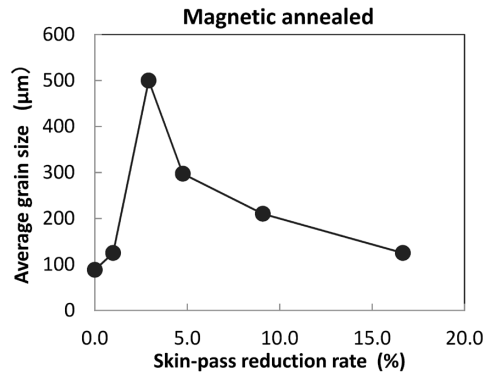


図5 スキンパス圧下率と磁気焼鈍後の結晶粒径の関係
Fig.5 Effect of skin pass rolling condition on grain size

3.2 交流磁気特性に及ぼす板厚および電気抵抗率の影響

1.5 T, 50 Hzおよび1.5 T, 400 Hzの励磁下における鉄損測定値 $W_{15/50}$, $W_{15/400}$ を図6および図7に示す。ここで、Steel A-0.5, Steel A-0.35, Steel A-0.1は、交流用に試作した板厚0.5 mm, 0.35 mm, 0.1 mmの純鉄鋼板の測定値である。50 Hzにおいては、板厚0.5 mmの純鉄鋼板と板厚0.5 mmの無方向性電磁鋼板(50A800)の鉄損がほぼ等しくなっているが、400 Hzでは純鉄鋼板の鉄損増加が大きく、その内訳をみると渦電流損失が大きな割合を占めている。純鉄鋼板は、Siを含有する電磁鋼板に比べて電気抵抗が小さいため、同じ板厚の電磁鋼板よりも渦電流損失が大きくなる⁶⁾。本実験で用いた材料の電気抵抗の実測値は、Steel A : 0.1150 $\mu\Omega\text{m}$, 35A300 : 0.4735 $\mu\Omega\text{m}$, 50A800 : 0.2010 $\mu\Omega\text{m}$ であり、同じ板厚での渦電流損失の傾向と一致している。また、磁界周波数が高いほど渦電流損失の影響は顕著になり、50 Hzよりも400 Hzにおいて純鉄鋼板の鉄損が大きくなる傾向がみられる。渦電流損失 W_{EC} (W/m^3)と電気抵抗率 ρ (Ωm), 板厚 d (m), 周波数 f (Hz), 最大磁束密度 B_m (T)の関係は古典的渦電流式である式(3)で表される⁷⁾。

$$W_{EC} = (\pi d f B_m)^2 / (6\rho) \dots\dots\dots (3)$$

式(3)のとおり、渦電流損失は板厚を小さくすると低減できることがわかる。図6および図7に示すとおり、純鉄鋼板の板厚を0.5 mmから0.35 mm, 0.1 mmと薄くすることにより渦電流損失が低減され、板厚0.1 mmでは、磁界周波数50 Hz, 400 Hzとも板厚0.35 mmの高級

グレード無方向性電磁鋼板と同等の鉄損が得られている。表2に示すとおり、純鉄鋼板は電磁鋼板に比べて高い磁束密度が得られる特長があるため、板厚を小さくすることにより弱点である鉄損を改善すれば、モータコアなどの交流用途への適用も可能になると期待される。その場合、「打抜き加工での生産性低下」や「積層したときの占積率低下」などが想定され、これらは今後の検討課題である。

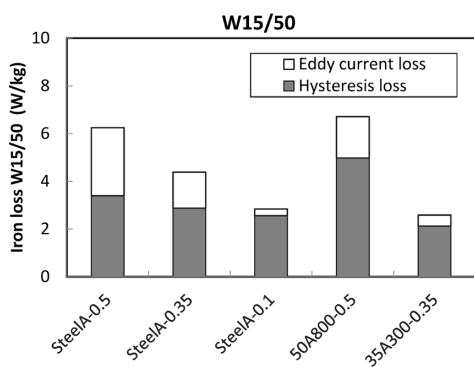


図6 試作した純鉄鋼板および市販電磁鋼板の鉄損 (1.5 T/50 Hz)
Fig.6 Comparison of iron loss between prototype iron sheets and commercially available electromagnetic steel sheets (W15/50)

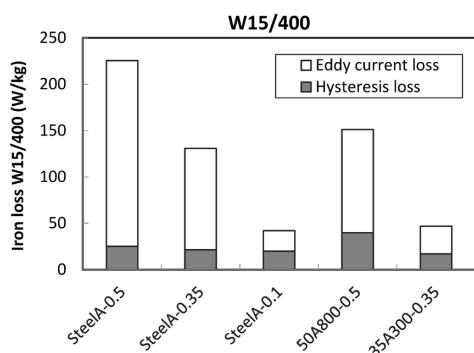


図7 試作した純鉄鋼板および市販電磁鋼板の鉄損 (1.5 T/400 Hz)
Fig.7 Comparison of iron loss between prototype iron sheets and commercially available electromagnetic steel sheets (W15/400)

むすび = 直流磁気特性と冷間鍛造性に優れる ELCH2 線材と同様な不純物低減と組織制御の考え方を鋼板に適用し、純鉄鋼板を試作した結果、一般の軟鋼板に比べて優れた直流磁気特性が得られた。また、板厚を小さくすることにより、交流磁界下の鉄損を無方向性電磁鋼板と同等にすることができた。純鉄鋼板は、高い磁束密度、良好な加工性、さらに高い熱伝導率⁸⁾などの特長を持っており、これらの特長を生かしてさまざまな用途への適用が期待できる。今後は量産化を検討し、鋼板を素材とする電磁気制御部品やモータコアへの適用により、カーボンニュートラル実現に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 内閣官房ほか. 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略. https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/pdf/green_honbun.pdf (参照2022-02-04).
- 2) 千葉政道ほか. R&D神戸製鋼技報. 2005, Vol.55, No.2, p.18-21.
- 3) 坂田昌之ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.6-11.
- 4) 北条啓文ほか. R&D神戸製鋼技報. 2020, Vol.70, No.2, p.12-16.
- 5) 高山武盛ほか. 鉄と鋼. 1982, Vol.68, No.8, p.1016-1023.
- 6) 田中一郎. 特殊鋼. 2014, Vol.63, No.5, p.12-14.
- 7) 榊 陽. 電気学会誌. 1979, Vol.99, No.2, p.144-147.
- 8) 山崎修一ほか. 鉄と鋼. 2021, Vol.107, No.2, p.121-127.

(解説)

車載端子用すずめっきの性能向上技術

上田雄太郎*1・鶴 将嘉*1

Technology for Improving Performance of Tin Plating for Automotive Terminals

Yutaro UEDA・Masahiro TSURU

要旨

自動車用端子には、電気伝導性に優れた銅合金が広く用いられている。銅合金は大気中で酸化し、その酸化皮膜は電気抵抗となるため、接触電気抵抗を低く維持するためにすずめっきが施されている。本稿では、自動車端子用すずめっきに要求される特性について解説するとともに、当社オリジナルのすずめっき製品「新リフローめっき（耐熱仕様、低摩擦仕様）」について紹介する。

Abstract

Copper alloy, which has excellent electrical conductivity, is widely used for automotive terminals. Since copper alloys are oxidized in the atmosphere and their oxide coating acts as electrical resistance, tin plating is applied to keep the contact resistance low. This paper explains the characteristics required for the tin plating of automobile terminals and introduces Kobe Steel's original tin-plated products with new reflow plating (high thermal resistance and low friction).

検索用キーワード

コネクタ、端子、すずめっき、新リフロー、接触信頼性、接触抵抗、耐熱性、低挿入力、耐微摺動摩耗性

まえがき＝自動車には、制御用コンピュータ、センサー、アクチュエータなどで構成される電装品が搭載されており、ワイヤハーネスにより接続されている。ワイヤハーネスは、電線とコネクタで構成される集合部品であり、コネクタに内蔵される端子は、電力や信号を伝達する上で重要な部品の一つである。近年、自動運転や電動化などの「CASE」の実現のため、自動車の電装化が加速している。これにより、搭載される電子機器の数は増加し、電線と端子数は増加している。端子には、電気伝導性に優れた銅合金が広く用いられているが、銅合金は大気中で酸化し、その酸化皮膜は電気抵抗となる。したがって、端子の接続部である接点の接触電気抵抗（以下、接触抵抗という）を低く維持するために、すずめっきなどの表面処理が施されているのが一般的である。

本稿では、自動車端子用すずめっきに要求される特性について解説するとともに、当社オリジナルのすずめっき製品「新リフローめっき（耐熱仕様、低摩擦仕様）」について紹介する。

1. 端子用すずめっきに必要な特性

当社で量産しているすずめっきを例にして、端子用すずめっきに必要な特性について述べる。めっき／リフロー工程におけるリフローすずめっきと新リフローめっき

付き銅合金の断面模式図を図1に示す。リフローすずめっきとは、銅合金に電気すずめっきした後、すずの融点以上に加熱、溶融する処理（以下、リフロー処理という）を施しためっきのことである。リフローすずめっきは、銅合金の上にすずと銅の金属間化合物層（以下、銅すず系金属間化合物という）を有し、表面はすずで覆われている。

新リフローめっきは、銅合金の上にニッケル、銅すず系金属間化合物、すずの3層で構成される。あらかじめ

Process	Before plating	After plating	After reflow
Reflow tin plating	Copper alloy	Tin Copper alloy	Tin *IMC Copper alloy
New reflow plating	Copper alloy	Tin Copper Nickel Copper alloy	Tin*IMC exposed part Nickel *IMC Copper alloy

図1 めっき／リフロー工程におけるすずめっき付き銅合金の断面構造の概略図

Fig.1 Cross section structure of tin plated copper alloys in plating and reflow processes

*IMC: Intermetallic compound layer of tin & copper

*1 素形材事業部門 銅板ユニット 銅板工場

銅合金の表面には微細な凹凸を付与しており、ニッケル、銅、すずの順にめっきを施すと、めっきは素材の凹凸に追従する。その後、リフロー処理時にすずが溶融し、めっき後に形成していた凹凸が平滑化され、凸部表面に銅すず系金属間化合物が露出する。その結果、すずめっきの表面に微細な銅すず系金属間化合物が分散する。

1.1 接触信頼性

接触信頼性は、端子に要求される最も重要な特性の一つであり、自動車が製造されて寿命を迎えるまで電気信号や電力を伝達し続けることが求められる。そのためには、端子接点の接触抵抗を低く維持することが必要である。接触抵抗とは、皮膜そのものの電気抵抗である皮膜抵抗と電流が集中することによる集中抵抗の和として式(1)で示される^{1),2)}。

$$R = R_f + R_c \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 R は接触抵抗 ($m\Omega$)、 R_f は皮膜抵抗 ($m\Omega$)、 R_c は集中抵抗 ($m\Omega$) である。

同種金属が接触した場合の皮膜抵抗と集中抵抗は、式(2)で示される。

$$R_f = \rho_f d / \pi a^2, R_c = \rho / 2a \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 ρ_f は皮膜の固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)、 d は皮膜の厚さ (m)、 ρ は金属の固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)、 a は接触面半径 (m) である。

式(2)より、皮膜抵抗は、皮膜の厚さが薄いほど、接触面積が大きいほど低減し、集中抵抗は、接触面の半径が大きいほど、すなわち接触面積が大きいほど低減する。

銅合金表面に施されたすずめっきの表面は、薄い酸化皮膜で覆われている。酸化皮膜は金属に比べて電気抵抗が高く、電気の伝達を阻害するため、一般に酸化皮膜が形成されると接触抵抗が増加する。しかし、すずめっきの場合、軟らかいすず(強度: 50~70 MPa)³⁾上に硬い酸化皮膜(強度: 16.5 GPa)³⁾が薄く形成される。その結果、端子を挿入したときの摺動により生じるすずの変形に、酸化皮膜が追従できずに破壊され、すず同士の接触が得られやすい。したがって、すずめっきは表面に酸化皮膜を形成しても低い接触抵抗を示す。

すずめっきが端子用の接点に使用されるのは、比較的安価な金属でありながら、酸化皮膜の破壊により安定した接触信頼性を得られるからである。しかし、近年では端子の小型化で酸化被膜の破壊が起こりにくくなり、熱や振動など搭載環境が過酷化し、すずめっきが接触抵抗の増加を起こしやすくなっている。したがって、すずめっきには高温環境に対応できる耐熱性、および振動や温度変化に対応できる耐微摺動摩耗性が求められる。

1.2 耐熱性

自動車の主な熱源はエンジンの発熱であり、エンジンルームは車内より高温になりやすい⁴⁾。炎天下ではエンジンルーム内の最高温度は120℃になり⁴⁾、加速寿命試験では耐熱温度150~160℃が要求される。また、車載部品の電装化の進展により、コネクタ1個当たりの端子

数が増加しており、端子が密集することにより熱が逃げにくくなっている。そのため、耐熱性の要求がさらに厳しくなっている。

箱型端子の断面模式図を図2に示す。端子には、箱型に成形したメス端子と板状のオス端子がある。オス端子をメス端子に挿入し、メス端子のばねにより接触荷重をかけることで接触抵抗を低く維持している。端子の小型化により、接点を押さえているばねの接触荷重は低下する。接触抵抗には荷重依存性があり、接触荷重が低くなると接触抵抗が増加しやすくなる。これは、接触荷重が低くなるにつれて、接触面積が減少すること⁵⁾、および酸化皮膜が破壊されにくくなることに起因する。

酸化皮膜が破壊されにくい接触荷重の低い箇所では、電気的信頼性の高い金めっきが用いられることが一般的であるが、金めっきは非常に高価であるため、すずめっきの適用によりコストを低減したいというニーズがある。また、酸化被膜が成長しやすい高温環境では、電気的な信頼性の要求が高い。したがって、高温環境で接触荷重が低い領域では、すずめっきの接触信頼性の向上が求められる。

加熱前と160℃で1,000 h保持した後の接触抵抗を図3に示す。接触抵抗は、4端子法により測定した電圧降下をもとに算出した。測定には、板状のめっき材試験片と、金線をU字に曲げたプローブを使用した。プローブを試験片に押し当て、垂直荷重を徐々に増加させながら、1~5 Nの範囲で各荷重における電圧降下を測定した。測定中は、1 mm/minの速度で一方向に摺動した。加熱前は、荷重1~5 Nにおいていずれのめっきも接触抵抗1 mΩ以下を維持する。この理由は、摺動によりすず酸化皮膜が破壊されたためと考える。1,000 h保持後は、リフローすずめっきの接触抵抗は大きく増加し、荷重3 Nでは接触抵抗5 mΩを超える。いっぽう、新リフローめっきは、荷重3 N以上では接触抵抗1 mΩ以下とほとんど増加が認められず、荷重1 Nにおいても5 mΩ以下を維持している。

160℃で1,000 h保持した後のすずめっきの断面SEM観察結果と表層の酸化皮膜の構成を図4に示す。リフローすずめっきでは、すずが無くなり銅すず系金属間化合物であるCu₃Sn (ϵ 相)が形成されている。高温環境にさらされることにより素材の銅とすずの相互拡散が促進され、銅すず系金属間化合物であるCu₆Sn₅ (η 相)が形成、すずが枯渇し、さらに拡散が進むことでCu₃Sn (ϵ 相)が形成したと考えられる⁶⁾。また、リフローすずめっきの表面にはCu₂Oが厚く生成している。銅酸化物の電気比抵抗(CuO: 10⁶~10⁷ Ω·m, Cu₂O: 10 Ω·m)⁷⁾は、すず酸化物(SnO₂: 4 × 10⁻⁴ Ω·m)⁷⁾よりも高く、接

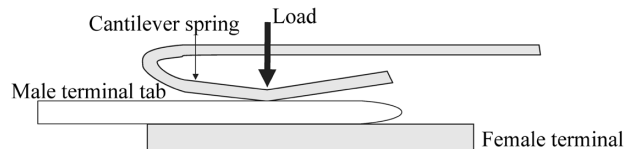


図2 端子の断面模式図
Fig.2 Schematic image of cross section of terminal

触抵抗への影響が大きいと考えられる。銅成分が多いCu₃Snが形成されることにより、表層に高抵抗な銅酸化物を厚く生成し、接触抵抗が増加したと推定される。また、荷重が低いほど摺動により酸化物が除去されにくくなり、接触抵抗がさらに増加したと推定される。

新リフローめっきでは、1,000 h保持後もCu₆Sn₅と一部ですずも維持されている。また、リフローすずめっきのように銅酸化物が厚く形成されることもない。そのため、摺動により酸化物が除去されやすく、低い接触抵抗を維持したと推定される。すず、Cu₆Sn₅を維持しているのは、下地のニッケルめっきが素材からの銅の拡散を抑制したためであり、これにより銅酸化物が生成されにくくなっていると考えられる。

ただし、ニッケルめっき上にすずめっきを直接行うと、高温環境下においてはニッケルとすずの相互拡散により、ニッケルとすずの金属間化合物がめっき表面まで形成され、表面に高抵抗なニッケルの酸化物(NiO: $4 \times 10^{11} \Omega \cdot m$)⁷⁾を形成する。その結果、接触抵抗が増加する⁸⁾。したがって、ニッケルとすずの間に、拡散を抑制するための銅すず系金属間化合物を形成させた3層構成にする必要がある。

以上のことから、高温環境で接触抵抗の増加を抑制するには、すずおよびCu₆Sn₅を維持することが重要である。そのためには、すずの厚さを増やす、あるいは新リ

フローめっきのようなニッケル層のある3層構成のめっきにすることが有効である¹⁾。

1.3 耐微摺動摩耗特性

端子の接点間にわずかな擦れ合いが発生し、接点部のめっきが摩耗する現象を微摺動摩耗と呼ぶ。微摺動摩耗が生じるとすずの摩耗粉が接点間に堆積して酸化することにより、接触抵抗が増加する可能性がある。微摺動摩耗は、エンジン駆動や自動車走行時の振動、周辺環境の温度変化や通電時の発熱などによる熱伸縮に起因する接点のずれによって生じるといわれている^{1), 6)}。端子の小型化が進むと、接点部の接触荷重の低下により、これまで問題にならなかった程度の振動や衝撃によって接点にずれが生じやすくなることから、耐微摺動摩耗特性はさらに重要性を増している。

微摺動摩耗試験の概略図を図5、リフローすずめっきの荷重3 N、5 Nにおける微摺動摩耗試験中の接触抵抗挙動を図6に示す。荷重3 Nでは、40~80サイクル付近に接触抵抗のピーク(1stピーク)が認められるが、荷重5 Nでは認められない。すずめっきの微摺動摩耗では、摺動によりすずの摩耗粉が発生し、摩耗粉の一部は外部へ排出されるものの、残りは接点間に堆積する。堆積したすずの摩耗粉が酸化することにより接触抵抗が増加する¹⁾。その後、銅すず系金属間化合物まで摩耗すると、摩耗粉の発生よりも排出が多くなり、接点部に堆積した

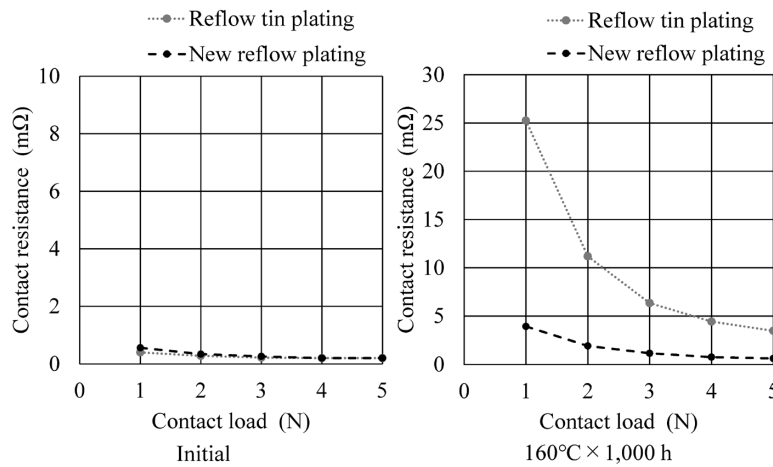


図3 160°C × 1,000 h保持前後の接触荷重と接触抵抗の関係
Fig.3 Relationship between contact load and contact resistance before and after 160°C × 1,000 h annealing

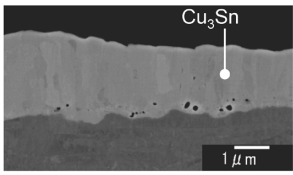
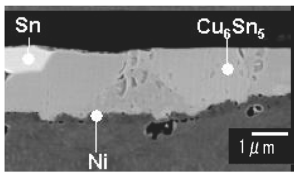
		Reflow tin plating	New reflow plating
SEM images of cross section			
Etching depth	0 nm	SnO ₂ , Cu ₂ O, CuO	SnO ₂ , Cu ₂ O, CuO
	5 nm	SnO ₂ , Cu ₂ O	SnO ₂ , Cu ₂ O
	15 nm	SnO ₂ , Cu ₂ O	SnO ₂
	20 nm	SnO ₂	-

図4 160°C × 1,000 h保持後のめっき断面および酸化皮膜の構成
Fig.4 Cross sectional SEM images and composition of oxide films of tin plating after 160°C × 1,000 h annealing

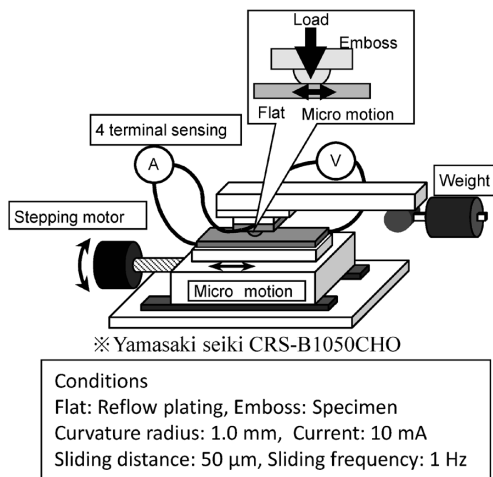


図5 微摺動摩耗試験の概略図
Fig.5 Fretting test system

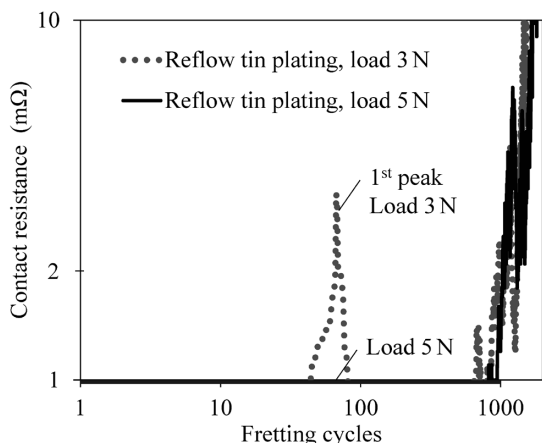


図6 すずめっきの微摺動摩耗試験中の接触抵抗の挙動
Fig.6 Changes of contact resistance of reflow tin plating with different contact load

摩耗粉が減少し、接触抵抗が減少する（1stピーク）。さらに摺動を行うと、摩耗が進行して銅合金母材が露出し、最終的には母材の摩耗・酸化により接触抵抗が増加する¹⁾。荷重3Nにおいて接触抵抗の1stピークが認められたのは、接触荷重が小さく摩耗粉を外部に排出する力が弱いため、摩耗粉が堆積しやすくなったと考えられる。このように、微摺動摩耗では低荷重になるほど摩耗粉が堆積しやすくなり、接触抵抗の1stピーク値が高くなりやすい。したがって、めっきには低荷重における接触抵抗の1stピークの抑制が求められる。接触抵抗の1stピークは、すずの摩耗粉の堆積・酸化によるものであり、接触抵抗の1stピークを低くするためには、摩耗粉の発生、あるいは堆積を抑制すればよい。そのためには、摩耗粉の発生源となるすずめっきの厚さを減らす、あるいはすずの摩耗を抑制することが有効である。

荷重3Nにおける新リフローめっきとリフローすずめっきのすずめっき厚さと微摺動摩耗における接触抵抗の1stピークの関係を図7に示す。すずめっき厚さは、銅すず系金属間化合物を除いたすず層のみの平均厚さにしている。いずれのめっきもすずの厚さを減らすことにより、1stピークが低くなる。この理由は、すずの摩耗粉の発生量が減少したためと考えられる。一般に、金属は同種金属同士を擦り合わせると凝着を生じやすく、摩耗

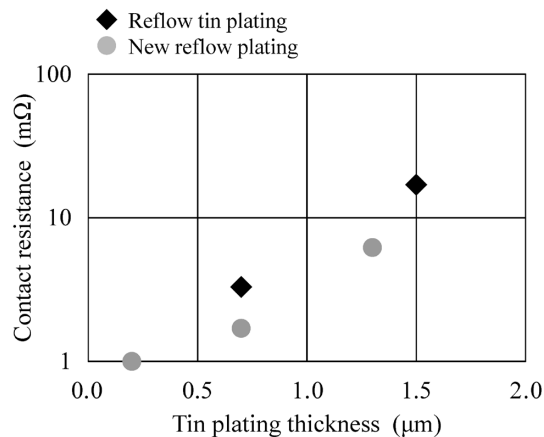


図7 すず厚さと微摺動摩耗試験の接触抵抗の1stピークの関係
Fig.7 Relationship between tin plating thickness and 1st peak of contact resistance

が激しくなる（凝着摩耗）ため⁹⁾、すずめっき同士の摩耗の主要因は凝着摩耗といわれている。新リフローめっきは、すずの凝着摩耗を抑制するため、表面に銅すず金属間化合物を露出させている。図7のすず厚さ0.7μm付近において、新リフローめっきはリフローすずめっきよりも1stピークが低減しており、先述したすずの凝着摩耗の抑制効果によるものと考えられる。

1.4 端子挿入性

近年、コネクタ1個当たりの端子数が増加しており、これに伴ってコネクタの挿入力も増加している。コネクタを差し込む作業は人の手で行われることから、作業者の負荷軽減を目的に、挿入力の規格を厳しくする動きもあり、コネクタの挿入力低減は今後さらに重要になると考えられる。コネクタの挿入力にはすずめっきの摩擦力が影響するため、すずめっきには摩擦係数の低減が求められる。

摩擦力は、凝着部を引き離すのに要する力成分（凝着摩擦）、硬い表面が軟らかい表面を掘り起こすことによる力成分（掘り起こしによる摩擦）、および材料の押し込みと引き離しの際の変形力の違いから生じるエネルギーロス（弾性ヒステリシス損失）に基づく成分の和で表される¹⁾。一般的に、すずめっき同士の摩擦では、硬度差が少ないため掘り起こしによる摩擦は小さく、凝着摩擦が支配的になるといわれている。したがって、摩擦係数は式(3)で示される⁹⁾。

$$\mu = F/W = As/Ap = s/p \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 F は摩擦力(N)、 W は板厚法線方向荷重(N)、 A は接触面積(m^2)、 s は凝着部のせん断強さ(N/mm^2)、 p は塑性流動圧力(N/mm^2) = 材料の硬さ(N/mm^2)である。

塑性流動圧力は、接触荷重を増加させたときに接触部付近の表面に近い内部が全て塑性変形するときの圧力のことであり、材料の硬さに相当する¹⁾。式(3)より、凝着部のせん断強さを下げるか、塑性流動圧力を上げることによって摩擦係数を低減することができる。

摩擦係数の測定方法の概略図を図8に示す。摩擦係数の測定は、日本伸銅協会技術標準JCSA T311:2002

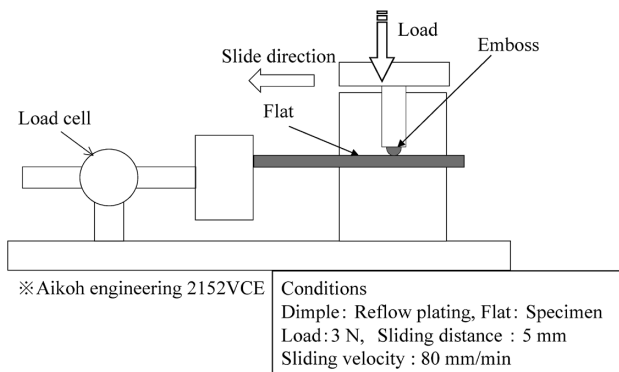


図8 摩擦係数測定装置の概略図
Fig.8 Friction coefficient measurement system

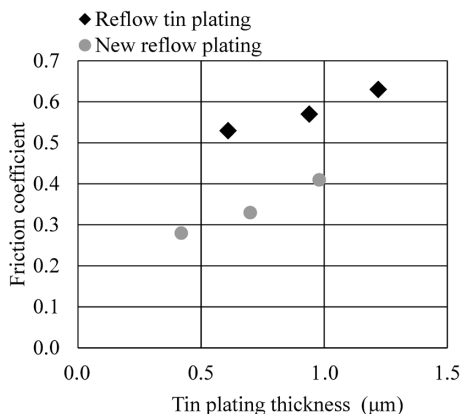


図9 すず厚さと摩擦係数の関係
Fig.9 Relationship between tin plating thickness and friction coefficient

に準拠して実施した。板状の試験片 (Flat) と曲率半径 1.0 mm の半球状突起を有する試験片 (Emboss) を接触させ、板面の法線方向に 3 N の荷重を負荷したときの摩擦係数から摩擦係数を算出した。

新リフローめっきとリフローすずめっきにおけるすず厚さと摩擦係数の関係を図9に示す。いずれのめっきもすず層が薄いほど摩擦係数が低い。すず層を薄くすると、硬い母材の影響を受けやすくなり、見かけ上の硬さが増加して、すずの凝着摩擦を抑制することで摩擦係数が低減すると考えられる。また、新リフローめっきはリフローすずめっきに比べて摩擦係数が低い。新リフローめっきは表面に銅すず系金属間化合物が露出しており、硬い銅すず系金属間化合物が見かけ上のめっき硬さを増加させ、すずの凝着摩擦を抑制することから摩擦係数が低減すると考えられる。

2. 新リフローめっき (耐熱仕様, 低摩擦仕様) の紹介

ここでは、標準的な新リフローめっきに対して、すず厚さを変化させることにより、とくに耐熱性を向上させた新リフローめっき (耐熱仕様) と、とくに端子挿入性を向上させた新リフローめっき (低摩擦仕様) について紹介する。

2.1 端子用すずめっき開発のアプローチ

端子挿入性と耐熱性に関する端子用すずめっきの位置付けを図10に示す。前述したように、すずの厚さを増

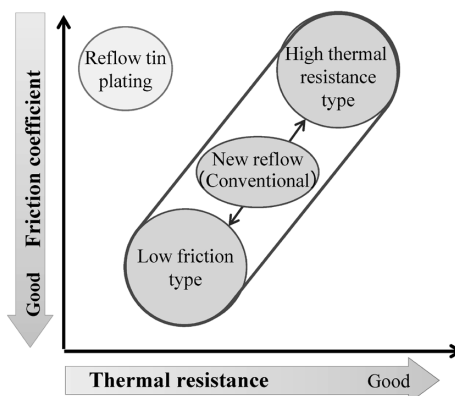


図10 端子用すずめっきの摩擦係数と耐熱性の位置づけ
Fig.10 Positioning of friction coefficient and thermal resistance of tin plating for terminals

やすと耐熱性が向上するが、相反して端子挿入性や耐微摺動摩擦特性が低下する。したがって、すずめっき厚さの制御のみで、これらを両立させることは難しい。新リフローめっきは3層構成とすずめっきの表面に銅すず系金属間化合物を微細分散させることにより、従来のリフローすずめっきでは難しかった諸特性の両立を実現しており、自動車の端子向けに採用されてきた。

しかし、昨今の自動車の変化にともない、自動車の端子に使用されるすずめっきに要求される特性はさらに厳しくなっている。当社では、耐熱性、端子挿入性の要求のさらなる高まりを受けて、新たなバリエーションとして耐熱仕様と低摩擦仕様の新リフローめっきを開発した。

2.2 新リフローめっき (耐熱仕様)

新リフローめっき (耐熱仕様) は、耐熱性向上のために標準的な新リフローめっきよりも、すず厚さを増加させた仕様になっている。

160°Cで1,000 h, 5,000 h保持した場合の垂直荷重 1~5 Nにおける接触抵抗を図11に示す。リフローすずめっきの5,000 h保持後の接触抵抗は1,000 h保持後よりも増加している。これは、銅酸化物が厚く成長したためと推定される。しかし、新リフローめっき (耐熱仕様) は5,000 h保持後も荷重 1 Nにおける接触抵抗が 1 mΩ以下を維持しており、新リフローめっきよりも耐熱性が向上している。これは、すずを厚くすることにより、新リフローめっきよりも長期にわたってすず、およびCu₆Sn₅が維持され、銅酸化物の生成を抑制できたためと考えられる。

160°C保持におけるすずめっきの保持時間の平方根と銅すず系金属間化合物の厚さの関係を図12に示す。プロットから近似直線を外挿して、銅すず系金属間化合物の成長速度を求めた。前述したように、耐熱性の向上にはすず厚さの増加が有効である。そこで、すず厚さを 1 μmから1.5 μmに増加させたときにすずが消失するのに要する時間の変化を銅すず系金属間化合物成長速度の近似直線から算出した。その結果、リフローすずめっきではすず消失時間が約40 h増加するのに対して、新リフローめっきでは約2,900 hと大幅に増加する。したがって、新リフローめっきのすず厚さを増加させる方が耐熱性の向上効果が大きい。

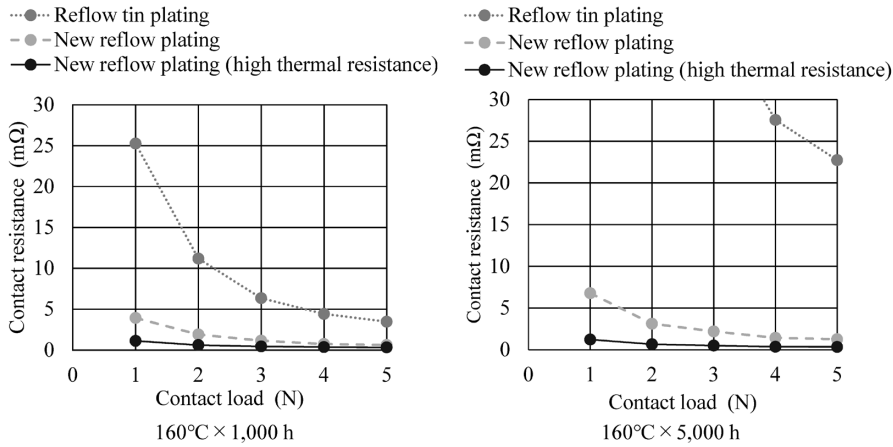


図11 160°C × 1,000 h, 5,000 h 保持後の接触荷重と接触抵抗の関係

Fig.11 Relationship between contact load and contact resistance before and after 160°C × 1,000 h and 5,000 h annealing

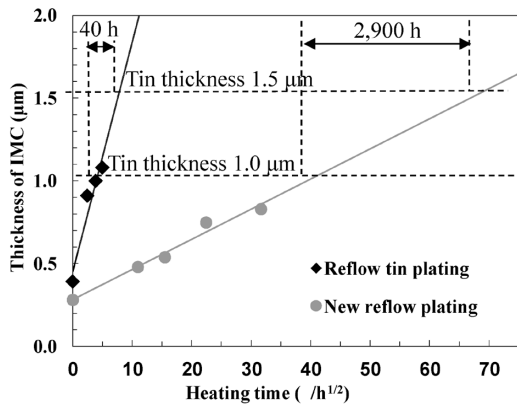


図12 160°Cにおける金属間化合物厚さの成長

Fig.12 Growth of intermetallic compound layer at 160°C

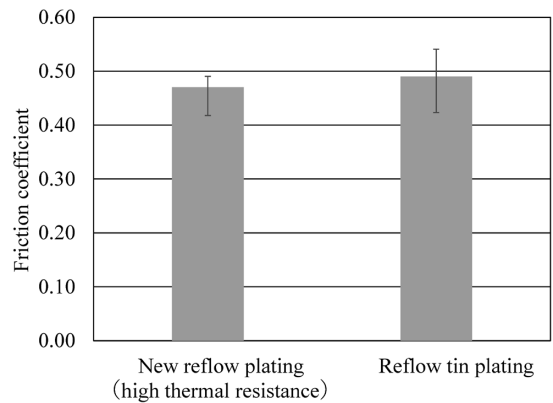


図13 すずめっきの摩擦係数

Fig.13 Friction coefficient of tin plating

リフローすずめっきと新リフローめっき（耐熱仕様）の摩擦係数を図13に示す。前述したように、すずめっき厚さが厚いほど摩擦係数は増加する。新リフローめっき（耐熱仕様）はすずが厚いにもかかわらず、リフローすずめっきと同等の摩擦係数を示している。新リフローめっきはリフローすずめっきよりも摩擦係数が低いという利点がある。そこで、新リフローめっき（耐熱仕様）は、摩擦係数がリフローすずめっきと同等になる程度を見極めて、新リフローめっきよりすず厚さを厚く設定している。

新リフローめっき（耐熱仕様）は、高温環境での耐熱性の向上と端子挿入性の維持が要求される用途に適している。

2.3 新リフローめっき（低摩擦仕様）

新リフローめっき（低摩擦仕様）は、端子挿入性向上のために標準的な新リフローめっきよりもすず厚さを減少させた仕様になっている。

すずめっきの摩擦係数を図14に示す。棒グラフは10回測定したときの平均値、エラーバーは最大値と最小値を示している。新リフローめっき（低摩擦仕様）は、標準的な新リフローめっきより摩擦係数が低く、ばらつきも小さく安定している。

すずめっきの摩擦力の挙動を図15に示す。リフローすずめっきと新リフローめっきでは、小さなピークが複数認められるが、新リフローめっき（低摩擦仕様）では、

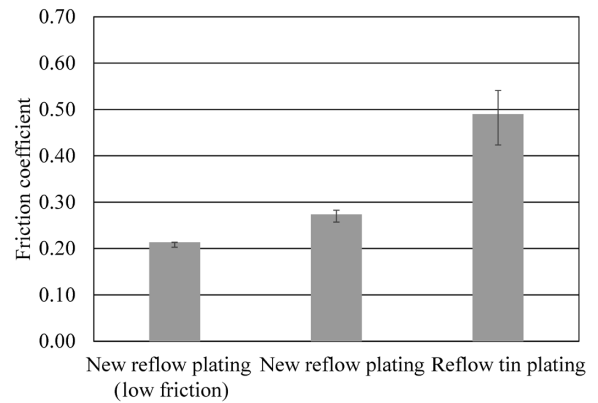


図14 すずめっきの摩擦係数

Fig.14 Friction coefficient of tin plating

ピークはほとんど認められない。前述したように、すずめっきは凝着摩擦が主体である。凝着摩擦は、付着して破断する現象⁹⁾であり、摩擦力の小さなピークはすずの凝着摩擦の繰り返しによって引き起こされたと推定される。新リフローめっき（低摩擦仕様）では、すずの厚さを減少させてすずの凝着摩擦を抑制することにより、さらなる低摩擦とばらつき抑制を実現している。

すずめっきの微摺動摩擦試験時の接触抵抗の挙動を図16に示す。新リフローめっき（低摩擦仕様）はすずの厚さを減らすことにより、新リフローめっきよりも1stピークをより一層低減している。

160°Cで1,000 h保持した後のすずめっきの接触抵抗を

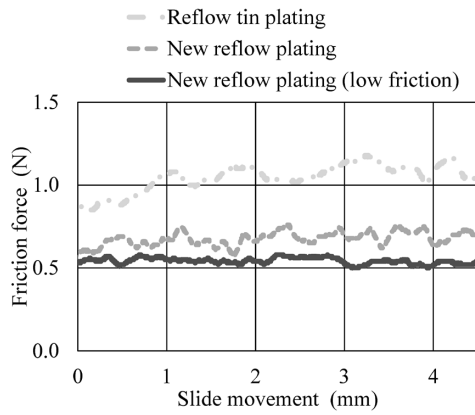


図15 すずめっきの摩擦力プロファイル
Fig.15 Change of friction force of tin plating

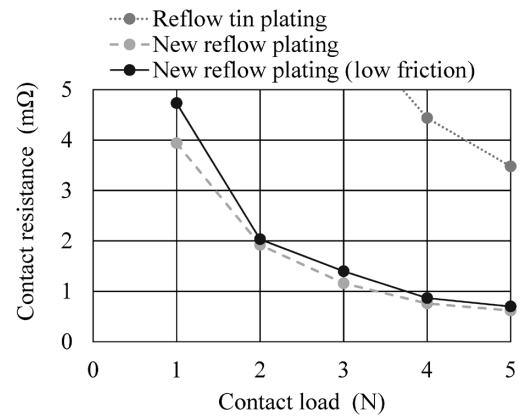


図17 160°C × 1,000 h保持後の接触荷重と接触抵抗の関係
Fig.17 Relationship between contact load and contact resistance before and after 160°C × 1,000 h annealing

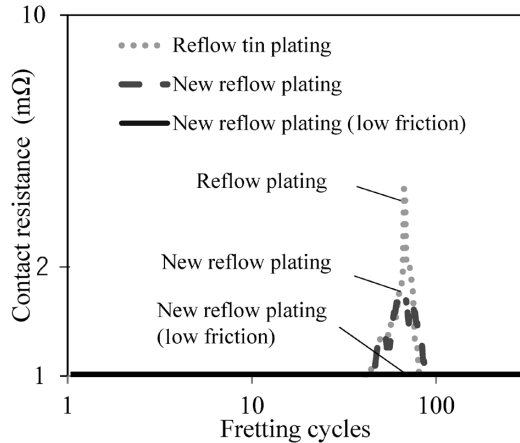


図16 すずめっきの微摺動摩耗試験中の接触抵抗の挙動
Fig.16 Changes of contact resistance of reflow plating

図17に示す。新リフローめっき（低摩擦仕様）は新リフローめっきより荷重1 Nにおける接触抵抗がわずかに高いものの、リフローすずめっきよりも耐熱性を確保している。これは、3層構造により銅の拡散を抑制したためである。

新リフローめっき（低摩擦仕様）は、挿入力規格がとくに厳しい用途や耐微摺動摩耗性が要求される用途に適している。

むすび = 新リフローめっきは、耐熱性、耐微摺動摩耗性、端子挿入性を従来のリフローすずめっきより向上させためっきであり、自動車端子用のすずめっきとして広がりつつある。このたび、新リフローめっきの新たなバリエーションとして耐熱仕様と低摩擦仕様を追加した。これらを活用し、使用環境に適したすずめっきを提案していく。

参考文献

- 1) 鶴 将嘉ほか. R&D神戸製鋼技報. 2012, Vol.62, No.2, p.59-62.
- 2) コネクタ最新技術'99 編集委員会. コネクタ最新技術'99. 初版. (株)日本アドバンステクノロジー, 1999, p.1-3.
- 3) 玉井輝雄ほか. 信学技報 IEICE Technical Report. EMD2008-2, p.7-12.
- 4) 泉 重郎. ESPEC技術情報誌. 1997, No.9, p.5-11.
- 5) 澤田 滋. SEIテクニカルレビュー. 2010, Vol.177, p.36-42.
- 6) 坂本 浩. R&D神戸製鋼技報. 2019, Vol.69, No.1, p.19-24.
- 7) ゲ・ヴェ サムソフ. 最新酸化物便覧 - 物理的・化学的性質 -. 第2改訂増補版. 日・ソ通信社, 1979, p.209.
- 8) 原 利久ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.1, p.9-12.
- 9) 山本雄二ほか. トライボロジー. 第2版. (株)オーム社, 2010, p.41-42, p.193-194.

(解説)

電子電気部品用銅合金の熱的性質 2

野村幸矢*¹ (博士(工学))

Thermal Characteristics of Copper Alloys for Electronic Components Part 2

Dr. Koya NOMURA

要旨

電子電気部品用銅合金の熱的な性質を説明するために、導電率と熱伝導率が比例することを示したヴィーデマン・フランツの法則を詳細に説明するとともに、この法則の適用範囲と銅合金の組織変化による注意点を示した。熱伝導の観点から、はんだ付け性、溶接性、端子の接触抵抗と導電率の関係を解説し、浸漬はんだ付け性と抵抗溶接性は導電率の低い銅合金を用いるほど良好であることを示した。端子・コネクタの接触抵抗と接点発熱温度の関係について、その基本的な考え方を詳細に解説し、ジュール発熱を抑制する銅合金、すなわち導電性のより高い銅合金を用いるほど、接触信頼性は良好になることを示した。

Abstract

In order to explain the thermal characteristics of copper alloys for electronic components, the Wiedemann-Franz law, which shows that the electrical conductivity and thermal conductivity are proportional, has been explained in detail, and the scope of this law has been shown with notes associated with the microstructural changes of copper alloys. The relationships among the solderability, weldability, contact resistance of terminals and electrical conductivity have been explained from the aspect of thermal conductance. It has been shown that the lower the electrical conductivity of copper alloy, the higher the immersion solderability and resistance weldability become. The basic idea of the relationship between contact resistance and exothermic temperature at the contact of a terminal or a connector has been explained in detail, and it has been shown that the contact reliability improves when a copper alloy that suppresses Joule heating, that is, a copper alloy with a higher conductivity, is used.

検索用キーワード

銅合金, 端子, コネクタ, 導電率, 熱伝導率, 接触抵抗, 熱抵抗, 熱拡散, はんだ付け, 抵抗溶接

まえがき = 銅と銅合金は現代社会に欠かせない金属素材である。優れた導電性を生かして電線や導体などの通電用部材や半導体リードフレーム、導電性に加えてばねとしての優れた性質を生かして端子、コネクタ、リレー、スイッチなどの接点部品、よく熱を伝える性質からラジエーター、ヒートパイプ、半導体素子や電子機器の放熱板などに使用されている。

これらのさまざまなニーズに応えるために、20種類以上の銅合金板条が各伸銅品メーカーから販売されている。これらの銅合金の中から用途に見合った銅合金を選定する際、発熱や熱移動など熱にかかわる現象の観点から最適な銅合金を選ぶ方法について解説している文献は少ない。熱にかかわる現象はさまざまな要素が影響しあうため、最適な銅合金を選択するためにはその熱的性質をよく理解しておくことが重要である。本稿では、前報¹⁾に続き銅合金の熱的性質を解説する。

1. 目的と対象

本稿の目的は、熱や温度の観点からどのような銅合金を選択すればよいか、そのガイドラインを示すことにある。銅合金板条が多用される電子電気機器類の分野では、熱伝導、対流、輻射の三つの観点から熱を取り扱うことが多い。アルミニウムや銅でも酸化被膜を表面に形

成すれば酸化物からの熱輻射は増えるが²⁾、輻射率が小さい金属表面を熱輻射に利用する例はあまりない。対流は最も効率よく熱を運ぶ現象であるが、熱を運ぶ流体の性質が支配的であり、銅合金特性の影響は小さいと考えられる。銅と銅合金で利用されることが多いのは熱伝導である。本稿では、銅合金の性能指標の一つである導電率を目安にして、銅合金の熱的な性能、とくに熱伝導についておおよその指標を示す。なお、本稿では直感的な分かりやすさを優先するために、図表中の温度はケルビン単位 (K) ではなくセルシウス度単位 (°C) に統一して表示する。本文中においても、物理式の計算を除いて温度は°Cで表示する。

2. 銅合金の基本的な位置付けと導電率

銅合金の特性マップを図1に示す。図1では、横軸に塑性変形に対する抵抗力である0.2%耐力、縦軸に導電性の性能指標である導電率を取っている。また、銅合金では引張強さ、耐力ともビッカース硬さHVに比例するため³⁾、図1の上部に硬さHVと引張強さの概算値を用いた補助目盛を設置している。各銅合金については、当社ホームページ⁴⁾により詳しい技術データを記載しているので参照いただきたい。図1中の楕円は、各位置で主に使用される強化機構の分類を示している。ドットで

*¹ 素形材事業部門 銅板ユニット 銅板工場

ハッチングした楕円は導電率を向上させるために熱処理を行い、冷間圧延で強化した合金群を示している。濃いハッチングは熱処理で強化した合金群である。薄いハッチングは冷間圧延で強化した合金群である。斜線ハッチングの領域は導電率向上と強化に熱処理を用い、さらに圧延を併用した⁵⁾合金群である。銅合金は強化のために純銅にわずかな鉛などの元素を添加しているため、一般的に高強度銅合金ほど導電率は低く、ほとんどの銅合金は図1において右下がりの直線の左側に位置する。新合金の開発課題の一つは導電率と強度の両立である。図1中には当社の代表的銅合金の位置を白抜き丸で示している。また、JISで規定されている代表的な銅と銅合金である無酸素銅 (C10110)、黄銅 (C26000)、りん青銅 (C52100) も併せて示している。

ここで導電率について説明する。導電性は、物理的には比抵抗 ρ (単位: $\Omega \cdot m$) あるいは比抵抗の逆数である電気伝導度 $1/\rho$ で表される。比抵抗を体積抵抗率とい

うこともある。銅合金の分野では、導電性は比抵抗 ρ よりも直感的に理解しやすい導電率 E_c (単位: %IACS) で表すことが多い。 E_c は焼鈍標準軟銅 (比抵抗: $\rho_0 = 1.7241 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) の導電率を 100%IACS と規定し、これを基準にして電気伝導度を百分率で示す方法⁶⁾ である。すなわち、導電率 E_c は式 (1) で表される。

$$E_c = \frac{\rho_0}{\rho} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

後述するように、導電率は熱伝導率に比例するため、熱的な指標としても非常に重要である。電気抵抗 R は比抵抗 $\rho \times$ 長さ / 断面積で示すことができる。そこで、金属の導電率の大小を視覚的に表現するために、同じ厚さで断面が正方形の金属板を想定する。また、同じ断面積で断面が円の金属棒を考える。この様子を図2および図3に示す。図2は銅の持つ導電率 100%IACS を基準として導電率 105, 80, 60, 40, 27, 15, 7%IACS が銅と同じ電気抵抗値になるために必要な面積を示している。同様

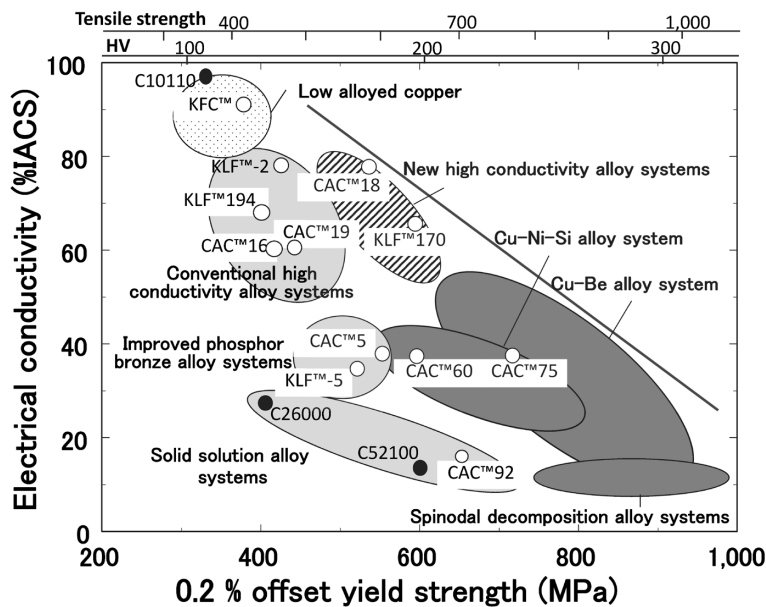


図1 合金系の位置付け

Fig.1 Position of various copper alloy systems in conductivity-strength map

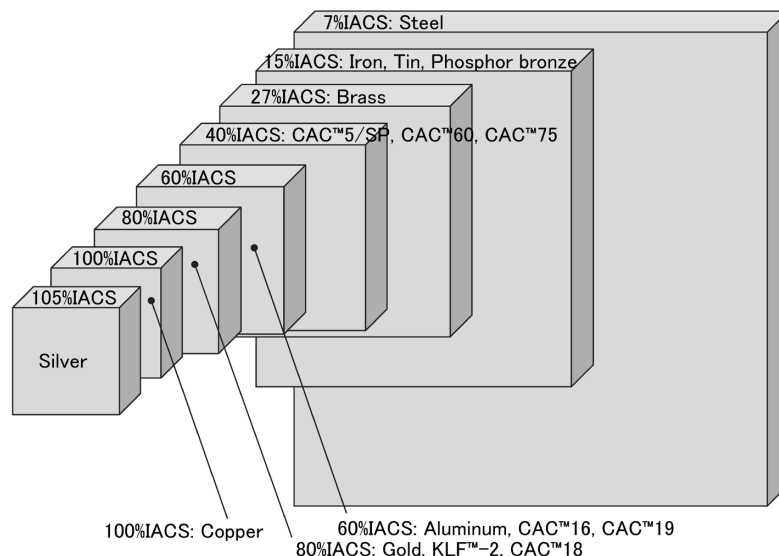


図2 銅と同等の電気抵抗値となるために必要な断面積

Fig.2 Required material cross sectional areas for equivalent conductivity of copper

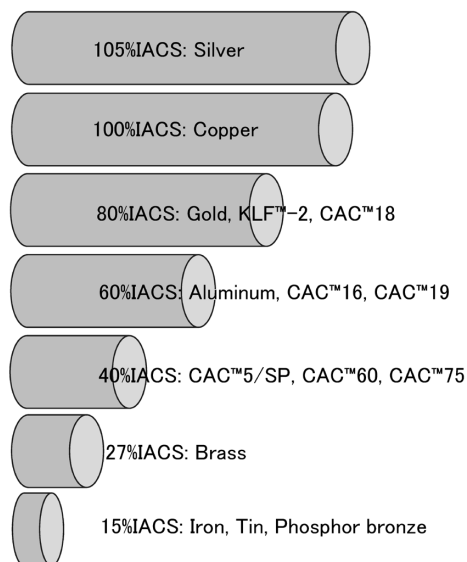


図3 銅と同等の電気抵抗値となるために必要な長さ
Fig.3 Required material lengths for equivalent conductivity of copper

に、図3は銅の持つ導電率100%IACSと同じ電気抵抗値になるために必要な長さを示している。図2および図3に示した導電率を持つ金属素材あるいは銅合金は、105%IACS：銀、80%IACS：金、KLF™-2、CAC™18、60%IACS：アルミニウム、CAC™16、CAC™19、40%IACS：CAC™6、CAC™5/SP、27%IACS：黄銅、15%IACS：純鉄、すず、りん青銅、7%IACS：鋼鉄である。純銅よりも低い導電率の合金素材に対して、純銅と同じ電気抵抗にするために必要な断面積と長さ（厚み）が視覚的に分かる。

3. 熱伝導率の温度依存性

前報¹⁾では、室温での熱伝導率と導電率の関係について解説した。本稿では、任意の温度における熱伝導率と導電率の関係について解説する。金属中では電気伝導も熱伝導も自由電子が担い手になるため、比抵抗 ρ と熱伝導率 κ の間にはヴィーデマン・フランツの法則（Wiedemann-Franz's law、以下W-F法則という）と呼ばれる経験式が存在する⁷⁾。この法則では式(2)のような関係が成り立つとしている。式(2)は本来、経験式であるが、金属自由電子論による検討から理論的にも成り立つことが明らかになっている。

$$\kappa = L_0 \times T \times \left(\frac{1}{\rho} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $T(K)$ は温度、 L_0 はローレンツ数と呼ばれ、 L_0 の理論値は式(3)で表される。

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_b}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$$

$$\text{(または単位 } \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \text{)} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 k_b はボルツマン定数、 e は電子の電荷である。このローレンツ数は実験でも求められており、銅では固体から熔融して液体に至るまでの範囲で $2.3 \sim 2.4 \times 10^{-8}$ の値、銅合金では $2.1 \sim 3.1 \times 10^{-2}$ の値が得られている⁸⁾。熱伝導率 κ は、導電率 E_C あるいは比抵抗 ρ に比べてその測定が難しいが⁹⁾、W-F法則を使えば熱伝導率を導電

率から簡単に算出できるため実用性が高い法則である。逆に、金属薄膜の熱伝導率をレーザーフラッシュ法などにより測定すれば、薄膜の比抵抗あるいは導電率を概算することができる。W-F法則の理論的導出については、固体電子論の文献を参照していただきたい。室温の熱伝導率 κ は、式(1)と式(2)から式(4)で表される。

$$\kappa = (2.44 \times 10^{-8}) \times T \times \frac{E_C}{100 \times 1.72 \times 10^{-8}} \approx 4E_C \dots\dots (4)$$

式(4)では、 T がケルビン温度であるため、室温(23℃)では $T \approx 300 \text{ K}$ となる。導電率100%IACSのいわゆる純銅では、その熱伝導率は $100 \text{ W} \cdot \text{m}/\text{K}$ を4倍にした約 $400 \text{ W} \cdot \text{m}/\text{K}$ と算出できる。代表的な金属や銅合金の室温における導電率と熱伝導率の関係を図4¹⁾に再掲した。導電率と熱伝導率はほぼ比例関係にあり、導電率の数字を4倍すれば金属材料の室温での熱伝導率を求めることができる。式(2)では温度 T が変数になっており、任意の温度における熱伝導率と導電率の比例係数を算出することができる。前述したように、熱も電流もその担い手は金属中の自由電子であるが、熱の伝え方において自由電子はスケールの大きな気体に近いふるまいをするのに対して、電気の伝え方において自由電子はよりスケールの小さい構造の影響（格子振動による散乱）を受ける。そのため導電率は温度上昇とともに低下するが、導電率と熱伝導率の比例係数 $L_0 T$ は T が高くなるため、熱伝導率は温度変化に対して単調に変化しない場合がある。無酸素銅の比抵抗と熱伝導率の温度依存性を測定した例を図5に示す¹⁰⁾。文献データは比抵抗で表示されているが、本稿では導電率に換算している。また、各温度で計算した比例係数 $L_0 T$ に導電率を乗じて算出した熱伝導率（計算値）も併せて白抜き丸シンボルでプロットしている。無酸素銅の導電率は温度上昇にともなって急速に低下するが、熱伝導率は温度 T の上昇と導電率の低下が相殺するため大きく変化しない。熱伝導率の測定値と導電率から計算した値はよく一致し、電子電気部品用銅合金が使用される温度範囲において熱伝導率は導電率から計算できると考えられる。図5では室温付近において熱伝導率の実測値と計算値が大きく乖離しているが、これは一方の端を水冷した試験片の両端の温度差から熱伝導率を算出しているためであり、温度差が小さくなると測定誤差が大きくなるのが原因と考えられる。

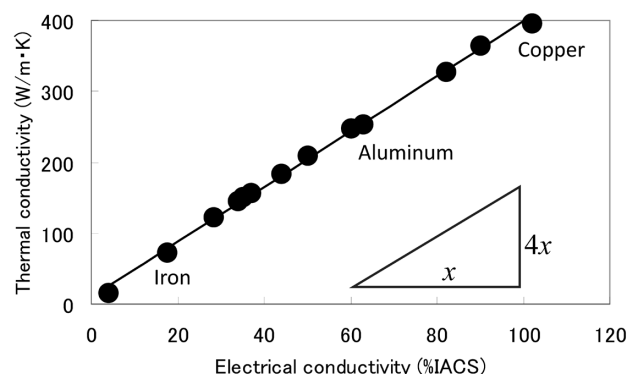


図4 各種金属材料の導電率と熱伝導率の関係¹⁾
Fig.4 Relationship between electrical conductivity and thermal conductivity of various metals¹⁾

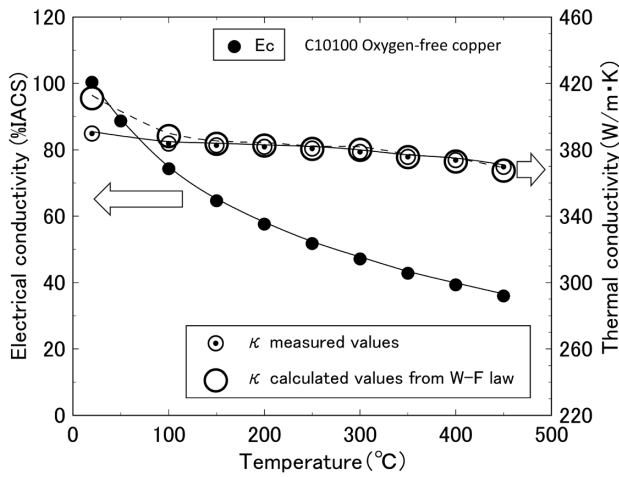


図5 無酸素銅の導電率と熱伝導率の温度変化

Fig.5 Temperature dependence of electrical and thermal conductivity for OFC

前述したように、高温で銅が溶融して液相になってもW-F則が成り立つことは確認されているため⁸⁾、溶融温度近くまでの概算も可能と考えられる。各温度でのW-F法則の比例係数 L_0T を図6に示す。また、当社の端子コネクタ用銅合金であるCACTM19 (Cu-1.9%Fe-0.03%Si-0.1%Mg-0.1%Sn-0.15%Zn合金)を高温に保持したときの導電率を図7に示す。この合金は高温での導電率変化が大きいため、分かりやすい例として取り上げた。高温に保持したときの金属の比抵抗は専用測定装置¹¹⁾で測定した。図7右側の第二縦軸はW-F法則から算出した熱伝導率である。銅合金CACTM19の導電率は温度の上昇とともに低下していくが、W-F法則の比例係数は温度上昇とともに増加していく。このため、熱伝導率は500°C付近でピークを持つ。これは合金の内部構造の変化と関連があり、比抵抗の温度変化と対照するとわかりやすい。CACTM19合金の温度に対する比抵抗 ρ の変化を図8に示す。縦軸の右側はこの比抵抗から算出した導電率 E_c を示す。比抵抗は約500°Cまでは温度に対してほぼ直線的に変化する。熱伝導率の増加はこの部分に対応している。これは500°Cまで加熱して再度室温まで冷却しても加熱前の比抵抗(導電率)に戻ることを意味しており、熱伝導率も加熱前の値に戻る。いっぽう、500°Cを超える温度で加熱すると体積抵抗率は非線形に変化して急増する。これは500°Cを超える温度に加熱すると、室温まで冷却しても比抵抗は元の値に戻らない(増加する)ことを意味する。すなわち、導電率は加熱前よりも減少する。具体的には、室温での導電率が60%IACSであるCACTM19合金を750°Cの溶融塩に20s浸漬した後、水中急冷して室温での導電率測定を再度行うと導電率は27%IACSに低下する。導電率の低下にもなって熱伝導率も低下しており、CACTM19のように熱処理を利用して特性(ここでは導電率)を向上させている合金を所定温度以上に加熱する場合は注意が必要である。具体的には、拡散接合、溶接、ろう付けなどで接合した場合は、銅合金の種類によっては接合部の熱伝導率が大きく低下する可能性があることに注意する必要がある。これはCACTM19合金が、鉄の微粒子を熱処理によって分散(析

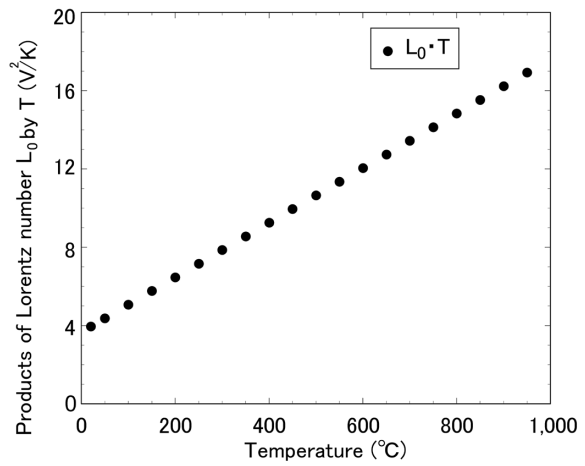


図6 ローレンツ数と温度の積の温度変化

Fig.6 Temperature dependence of products of Lorentz number by temperature

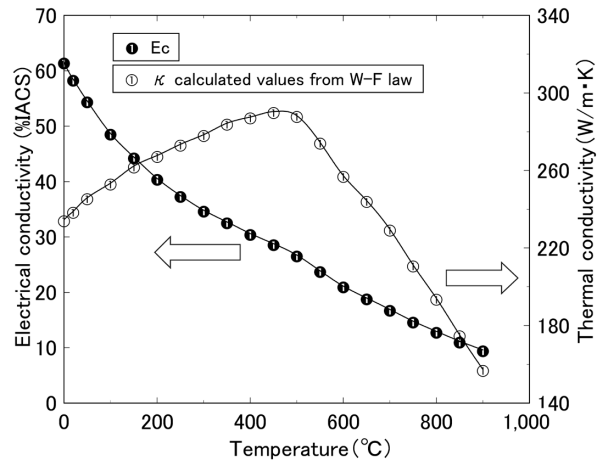


図7 CACTM19合金の導電率と熱伝導率の温度変化

Fig.7 Temperature dependence of electrical and thermal conductivity for CACTM19

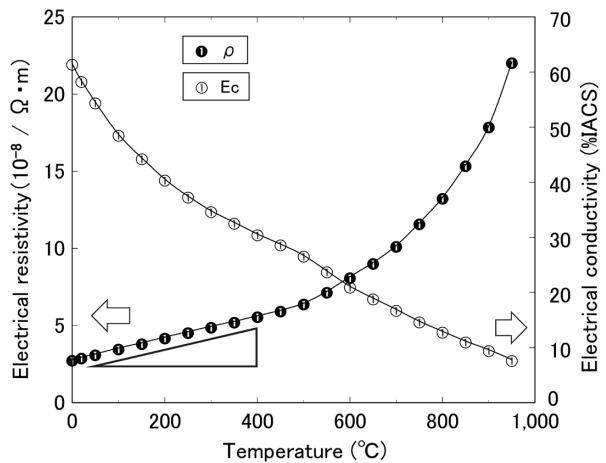


図8 CACTM19合金の比抵抗の温度変化

Fig.8 Temperature dependence of electrical resistivity for CACTM19

出)させて導電率60%IACSを確保しているために起こる現象である。透過型電子顕微鏡で撮影したCACTM19の微細構造を図9に示す。図9中の黒い粒子が鉄の粒子である。500°C以上に加熱、あるいはレーザー溶接で溶融、あるいは融点に近い温度で拡散接合すると、分散させた鉄粒子が原子レベルで銅母相に溶解込み、導電率が低下してしまう。これにより熱伝導率も急減する。図1

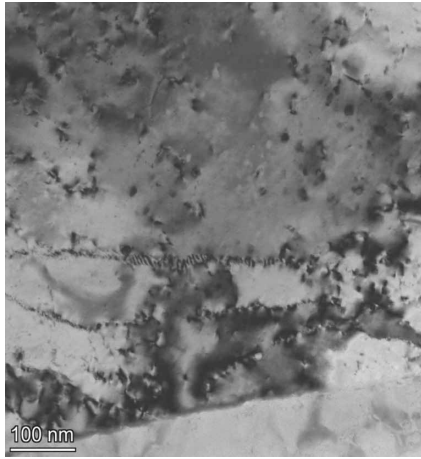


図9 CAC™19合金の透過電子写真
Fig.9 TEM image of CAC™19 copper alloy

に示すいくつかの銅合金はこのように硬質粒子の分散（析出硬化現象）を利用して強度と導電率の両立を図っているため、溶接などを行った場合は、その部位の熱伝導率も低下することをあらかじめ考慮しておかなければならない。これらの銅合金を熱伝導用部材として用いる場合には注意が必要である。

4. 導電率の観点から見た熱にかかわる問題

ここでは熱にかかわる諸問題について、とくに導電率の観点から解説する。

4.1 はんだ付け性

電気電子部品でははんだ付けが欠かせない。はんだ付けには、はんだ付け接合部に必要な量のはんだをあらかじめ供給しておき、その後多数のはんだ付け部を一括して加熱して接合する「リフローはんだ付け法」と、はんだ付け部を溶融はんだに浸漬させる「浸漬はんだ付け法」の二つの方法が主流である。リフローはんだ付けは多数の電子部品を一括してはんだ付けできる利点があるが、電子部品や基板などすべての構成部材が加熱されるため部品に耐熱性が必要になる。このような電子部品のリードフレームや端子に使われる銅合金は速やかにはんだ付け温度まで加熱される性質が必要である。すなわち、熱伝導率、熱拡散率、導電率が高い銅合金の方が有利となる。実際には、加熱される部品や金属部分の熱容量などさまざまな要素を考慮する必要があるが、やはり導電率が高い銅合金が有利である。いっぽう、浸漬はんだ付けはリフローはんだ付け温度に耐えられない部品、例えば砲弾型LED¹²⁾、電解コンデンサ、スイッチ、樹脂製ハウジングを持つリレーやコネクタなどに適用される。また、浸漬はんだ付けは部品のリードを基板のスルーホールに挿入してはんだ付けを行うため、力学的耐久性が高く、使用中に力がかかるコネクタやスイッチなどをプリント基板にはんだ付けで実装する場合には欠かせないはんだ付け方法である。このようなはんだ付けの場合は、溶融はんだ槽に浸漬されるリードの熱抵抗が高い銅合金の方がはんだ付け性は容易になる。熱抵抗は熱伝導率と熱が通過する部分の断面積に反比例し、熱が通過する部分の長さにも比例する。電気抵抗に相当する値として熱抵

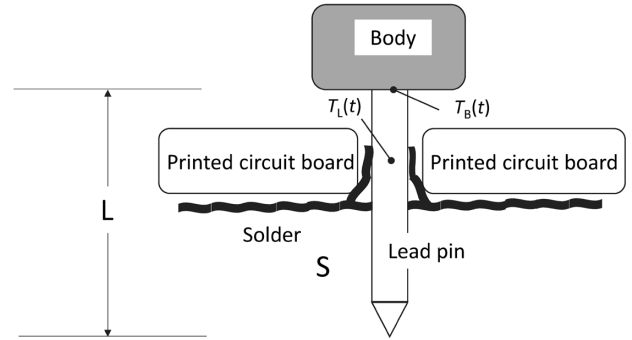


図10 浸漬はんだ付けの模式図
Fig.10 Schematic illustration of immersion soldering

抗 θ が定義される。前述したように、熱伝導率は導電率に比例するため、熱抵抗は導電率が増すほど低下する。浸漬はんだ付けのモデル図を図10に示す。図10中のBody ははんだ付けする素子やコネクタのハウジング、L はリード線長さ、S ははんだ槽を示す。このときリード線の時間 t に対する表面温度 $T_L(t)$ は式(5)で表される。

$$T_L(t) = T_S \frac{R_S}{R_S + R_L} \{T_S - T_B(t)\} \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 $T_B(t)$ は素子やコネクタハウジングの温度変化、 T_S ははんだの温度、 R_S ははんだとリードの界面熱抵抗、 R_L はリードの熱抵抗である。式(5)で重要な点は、いかに $T_B(t)$ の上昇を抑制しつつ、速やかに $T_L(t)$ を T_S に漸近させるかということにある。式(5)右辺の $\{ \}$ 内の詳細は分からなくても、その $\{ \}$ にかかる熱抵抗の項をできるだけ小さくしてやればよいことは分かる。はんだとリードの界面熱抵抗 R_S は複雑な要素を含むため容易には求められないが、リード自体の熱抵抗 R_L はリード長さに比例し、断面積と熱伝導率に反比例する。また、熱伝導率は導電率に比例するため、できる限り導電率が低い銅合金や金属のリードを用いると熱抵抗が小さくなり、リードの温度は速やかにはんだの温度に接近し、はんだ付けが素早く行えるとともに素子側の温度上昇を抑制することができる。低い導電率には、熱の移動を抑制し温度差が小さくなるのを抑制する効果がある。温度上昇に敏感な砲弾型LEDは透明樹脂でレンズを形成できる利点があり、信号機や屋外での大型映像表示装置や照明などにも使われているが、リードを通じてはんだの熱が伝わり樹脂の変形や変質を引き起こす。樹脂製ハウジングを持つコネクタも耐熱性に制約があり、導電率の低い銅合金（例えば、りん青銅や当社銅合金CAC™92など）やLEDの場合には鉄が使われる理由の一つになっている。「導電率15%IACSの鉄」と「導電率100%IACSの銅」を金属リードに持つ電解コンデンサに対して、浸漬はんだ付けした際のリードと電解コンデンサ本体の温度が測定されている¹³⁾。その数値をプロットして図11に示す。導電率15%IACSのリードは速やかにはんだの温度に到達するため良好な濡れが期待でき、さらに素子本体の温度上昇も抑制していることが分かる。

4.2 溶接性

はんだ付けでは接続信頼性や耐久性が確保できない高温アプリケーション、例えば自動車エンジンルーム内に

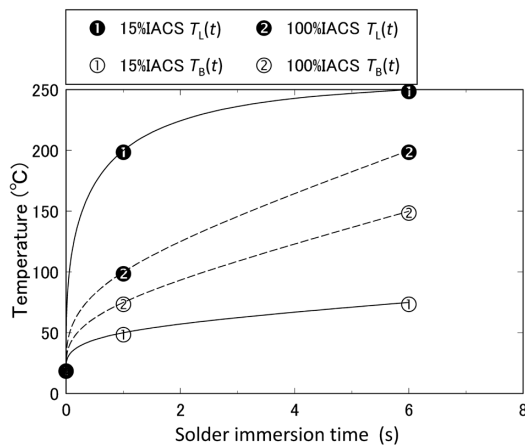


図11 浸漬はんだ付けの温度変化と導電率の関係

Fig.11 Electrical conductivity dependence of temperature for lead and body of device

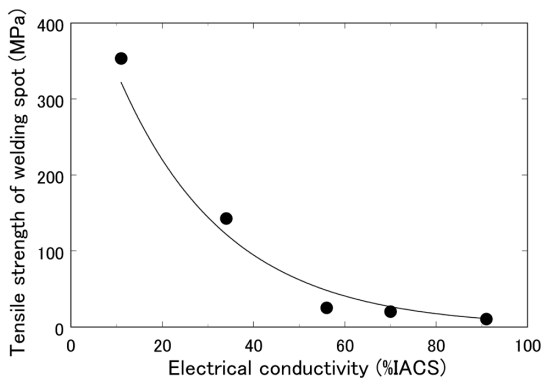


図12 スポット溶接部の強度と導電率の関係

Fig.12 Electrical conductivity dependence of tensile strength of welding spots

配置されるような電子・電気機器類では、溶接により通電部材を接続する場合がある¹⁴⁾。そのような用途で多く使われている抵抗溶接の接合強度と導電率の関係を図12に示す。図12は、同種の銅合金板二枚を重ね合わせ溶接したときの二枚の板の引き剥がし強度と導電率の関係を示している¹⁵⁾。溶接に用いた銅合金板は $0.4\text{ mm}^1 \times 5\text{ mm}^w \times 50\text{ mm}^l$ の矩形であり、表面処理などは施していない。同種の銅合金板を二枚準備し、一端の長さ10 mm部分同士を重ね合わせて上下から電極で挟み、充電エネルギー $100\text{ W}\cdot\text{s}$ を蓄えたコンデンサ式溶接電源から5.8 msの出力パルスが発生させて抵抗溶接を行った。電極による締め付け加圧力は39 Nである。各銅合金とも、導電率が低いほど溶接部の接合強度は高い。これは導電率が低いほど溶接に用いるジュール発熱が起りやすく、また熱拡散率も小さいため、溶接電極で締め付けた部分で局所的に銅合金の溶融が起り一体化して溶接が完了するためである。溶接に関しては導電率が低い方が有利である。ただし、導電率が高い銅合金でも低導電率のニッケルめっきなどを施すことにより、接合信頼性は確保できる。

以上、はんだ付けと溶接の事例を通して、導電率が低い銅合金にも重要な役割が存在していることを示した。

4.3 接触抵抗と導電率の関係

接触抵抗とは、コネクタのように分離可能な電気接点部の界面に発生する電気抵抗である。接触抵抗を R_c と

表す。コネクタに求められる性能は長期間にわたって接触抵抗を低く維持することであり、コネクタの電気接点部ばね板に多用されている銅合金板の性能に依るところが大きい。接触抵抗は接点を押し付ける力、表面の材質、表面形態、表面清浄度、通電電流の値などにより変化するため、電気接点の信頼性を確保する上で極めて重要な特性である。通電する前にすでに接触抵抗が高くと、導通不良を引き起こしたり、接点部の急激な発熱により回復不可能な焼損を生じる。通電後に接触抵抗が高くなった、同様の故障に至る。この接触抵抗も導電率と関係がある。

接点部の模式図を図13に示す。はじめは分離している二つの通電部材No.1とNo.2を垂直押し付け力 F_N で押し付けあって導通を確保した場合、その界面には接触抵抗 R_c が発生する。図13(a)の接点部を誇張・拡大して描いたのが図13(b)である。さらに、図13(b)を理想化して描いたのが図13(c)である。実際の接点を拡大して観察すると多数の真実接触点から成り立っているが¹⁶⁾、ここでは簡単のため、真実接触点の一つの接触点に集約していると考えられる。理想化された接点(c)では接触抵抗 R_c を持つ長さ l 、断面積 S の円柱により電気的接続が確保されている。この円柱部分の比抵抗を ρ とすると、 $R_c = \rho \frac{l}{S}$ である。接点には電圧 V_c が印加され、電流 I が流れている。接触部分を挟んだ電位差 V_c は $V_c = R_c \cdot I$ である。接点下側も上側も温度 T_B であり、この円柱の熱伝導率を κ とする。円柱はジュール発熱するが、円柱は非常に小さいため、発熱はすべて上下の接点に流出し、対流や熱輻射による周辺への熱放散は起こらないと仮定する。また、円柱部分の温度勾配によるトムソン効果(温度勾配を持つ金属に通電したときに発生する熱の吸収・発生)の影響¹⁷⁾は非常に小さいと考えられるため考慮しない。図13(c)において、接続部の円柱の長さ方向に沿って y 軸を取り、中間点を原点($y=0$)として上方向に $y=l/2$ 、下方向に $y=-l/2$ とする。この円柱には電流 I が流れているため、中央部がジュール発熱で温度 T_c になっているとする。 $y=0$ でのジュール発熱の1/2が y 方向へ流出し、残り1/2が $-y$ 方向へ流出する。この熱の移動で発生する熱流束 q/S は温度勾配 $\frac{dT}{dy}$ と熱伝導率 κ を変数にして式(6)のように関係づけられる。

$$\frac{q}{S} = -\kappa \frac{dT}{dy} \dots\dots\dots (6)$$

マイナス符号は距離 y が増えるほど温度が下がることを示すために付けている。ここで、W-F法則を示す式(2)に着目すると、熱伝導率 κ はローレンツ数 $L_0 \times$ 温度 $T \times$ 電気伝導度($1/\rho$)の積であることから、式(6)は式(7)に書き換えられる。

$$\frac{q}{S} = -L_0 \left(\frac{1}{\rho} \right) T \frac{dT}{dy} \dots\dots\dots (7)$$

電気伝導度 $1/\rho$ も温度 T に依存するため、式(7)を計算する際は右辺の T と ρ を分離できないが、図8中の三

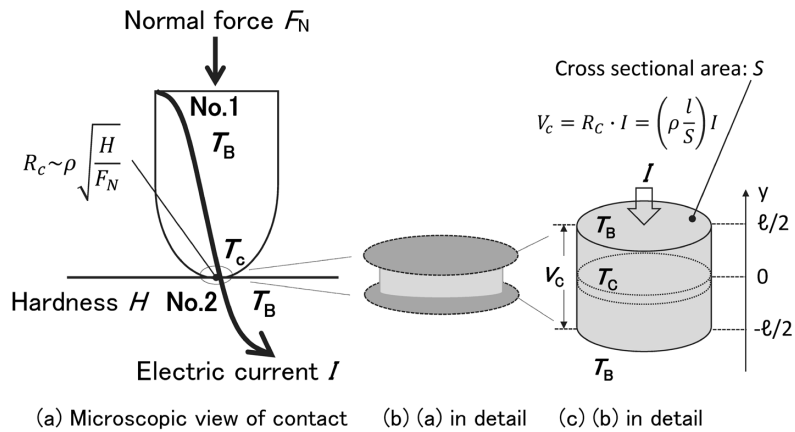


図13 接点の模式図

Fig.13 Schematic illustration of ideal electrical contact

角形で示すような範囲では、 ρ が温度に比例するため、温度の微小変化に対する $1/\rho$ を定数として扱うことができ、式 (7) を式 (8) に変形することができる。

$$\frac{q}{S} \rho dy = -L_0 \cdot TdT \quad \dots\dots\dots (8)$$

式 (8) を $y=0$ での温度 $T=T_c$ から $y=l/2$ での温度 $T=T_B$ まで積分すると式 (9) が得られる。

$$\frac{q}{S} \rho \int_{y=0}^{y=l/2} dy = -L_0 \int_{T=T_c}^{T=T_B} TdT \quad \dots\dots\dots (9)$$

この積分式 (9) を解くと式 (10) が得られる。

$$q \times \frac{1}{2} \times \left(\rho \frac{l}{S} \right) = \frac{L_0}{2} (T_c^2 - T_B^2) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$R_c = \rho \frac{l}{S}$ から式 (10) は式 (11) に書き換えられる。

$$qR_c = L_0 (T_c^2 - T_B^2) \quad \dots\dots\dots (11)$$

定常的なジュール発熱は(電圧)²/ R_c となるため、式 (11) 左辺から R_c を消去できる。図13 (c) では、円柱の中央から上半分を考えているため、電圧は線形的に変化すると考えられ、式 (11) 左辺は $(V_c/2)^2$ となる。これらを整理すると、式 (12) となる (温度 T はケルビン単位)。

$$V_c^2 = 4L_0 (T_c^2 - T_B^2)$$

$$\text{または } T_c = \left(\frac{V_c^2}{4L_0} + T_B^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式 (12) は接点間の電位差 $V_c = R_c \cdot I$ から接点の発熱温度を推測する便利な式であり¹⁸⁾、実験的にも成立することが確認されている¹⁹⁾。接点間の電圧降下 V_c を測定すれば、そのときの接点温度を知ることができる。また、接点が軟化や溶融を起こさないために必要な接触抵抗 R_c を決定することもできる。ただし、アーク放電発生時や過渡状態での電圧変化による接点発熱には対応できない。しかし、単純な式で接触抵抗と接点発熱を推測できるため、式 (12) は有用である。重要な点は、式 (12) には接点周辺の温度 T_B が関与していることである。 T_B が高ければ、同じ電流値、同じ接触抵抗でも接点の発熱温度 T_c はより高くなることを意味している。また、 T_c を一定に保つためには、接触抵抗 R_c をより小さくしなければならないことを意味している。接点間電圧 V_c と温

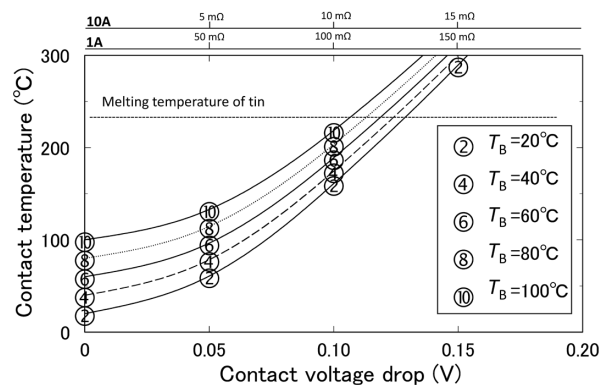


図14 接点温度の接点での電圧降下と接点温度の関係

Fig.14 Contact voltage drop dependence of contact temperature

度 T_B において接点温度 T_c がどのように変化するかを図14に示す。図14の上には通電電流 $I=1$ Aと $I=10$ Aのときの接触抵抗 R_c の目盛も付けている。端子などでよく使われるすずめっきの溶融温度を点線で示している。図14より、静的な状態でさえ接点損傷を防止できる範囲は狭いことが分かる。ここで、温度 T_B とは周囲温度と端子の自己発熱による温度上昇の総和である。端子の自己発熱は導電率の二乗に反比例する。したがって、端子の接触信頼性、すなわち接触抵抗には使用されている銅合金の導電率が直接影響する。この影響は、とくに大電流(数十Aから数百Aの電流レベル)で強く現れる。文献 (20) および (21) には、100 A通電時の接点温度と接触抵抗値が銅合金の導電率によりどのように変化するかが記載されている^{20), 21)}。導電率がより高い銅合金では、より低い接点発熱温度と接触抵抗が得られる。自動車用大電流の分野ではさらに解析が進んでおり、単に導電率が高いだけでなく、接点での端子材料の変形による実質的な真実接点数の増加による接触抵抗の低減と接点発熱抑制のバランスを取る必要から、銅合金の加工硬化指数の重要性が指摘されている。そのため、大電流端子用途に最適な合金は純銅ではなくC19210合金(欧州での当社ライセンス合金K80TM、当社呼称KFCTM)であるとの評価結果が発表されている²²⁾。このような高導電性銅合金は、自動車電動化など大電流分野において、今後活用が進むものと考えられる。

むすび=電気電子部品用銅合金の熱的な性質について、実例を交えて解説した。市販されている銅合金は多数あり、お客様のニーズに応えた最適材料を推奨するためには、双方が同じ知識レベルに立って意見を交わすことが必要と考え、熱的な観点から銅合金の使い分けについて紹介した。当社にもまだ欠けている知見があり、とくに熱物性値の実測データなどが不足していることから、これらのデータを加味した上で改めて解説を行いたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 橋本大輔ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.33-41.
- 2) 山本純也. 低温工学. 1981, Vol.16, No.3, p.137-143.
- 3) S. C. Krishna et al. Journal of Materials. 2013, Article352578.
- 4) 神戸製鋼所ホームページ. 技術・製品情報.銅板条. <https://www.kobelco.co.jp/products/copperplate/index.html>, (参照2022-02-04).
- 5) 隅野裕也. R&D神戸製鋼技報. 2017, Vol.66, No.2, p.103-106.
- 6) 日本規格協会. JISハンドブック. 3巻 非鉄. 2013, p.351-352.
- 7) 志賀正幸. 材料科学者のための固体電子論入門. 第1版, 内田老鶴圃, 2009, p.96.
- 8) 山根壽巳ほか. Journal of the JRICu. 2007, Vol.46, No.1, p.177-180.
- 9) 日本熱物性学会. 熱物性ハンドブック. 第2版, 養賢堂, 2000, p.547-551.
- 10) M. C. I. Siu et al. Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Six Copper-Base Alloys. NBSIR 76-100, Institute for Applied Technology National Bureau of Standards, 1976.
- 11) コベルコ科研ホームページ. 事業概要. 物性試験.電気抵抗測定装置. <https://www.kobelcokaken.co.jp/business/item/physicality/377.html>, (参照2022-02-04).
- 12) 下野信治ほか. 豊田合成技報. 2015, Vol.57, p.6-13.
- 13) R. J. K. Wassink. ソルダリング・イン・エレクトロニクス. 第1版, 日刊工業新聞社, 1986, p.70-72.
- 14) 漆崎 守. デンソーテクニカルレビュー. 2006, Vol.11, No.2, p.81-86.
- 15) 小倉哲造ほか. 4th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics. 1998-01-29/30, 溶接学会, 1998, p.109-112.
- 16) 玉井輝雄. 表面技術. 2004, Vol.55, No.12, p.852-857.
- 17) 天谷康孝ほか. Netsu Sokutei. 2019, Vol.46, No.3, p.128-134.
- 18) 山下主税ほか. トライボロジスト. 2017, Vol.62, No.2, p.129-136.
- 19) 土屋金弥ほか. 電気学会雑誌. 1969, Vol.89, No.966, p.499-508.
- 20) European Copper Institute et al. COPPER ALLOYS KNOWLEDGE BASE. CuFe1P UNS: C19200, C19210. <http://conductivity-app.org/alloy-sheet/22>, (参照2022-02-04).
- 21) A. Beloufa. International Journal of mechanics. 2010, Vol.4, Issue4, p.94-104.
- 22) R. El Abdi et al. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. 2008, Vol.222, Issue8, p.1375-1383.

(論文)

高移動度酸化物半導体 a-IGZTO を用いたトップゲート型薄膜トランジスタの水素プラズマ処理による特性安定性

西山功兵^{*1} (理学博士)・越智元隆^{*1} (工学博士)・寺前裕美^{*2}・後藤裕史^{*3}

Stabilization of Characteristics by Hydrogen Plasma Treatment for Top-gate Thin-film Transistor using High-mobility Oxide Semiconductor, a-IGZTO

Dr. Kohei NISHIYAMA · Dr. Mototaka OCHI · Yumi TERAMAE · Hiroshi GOTO

要旨

ディスプレイ分野で高い関心を集めている高移動度酸化物半導体 a-IGZTO を用いたトップゲート型薄膜トランジスタに対して、低抵抗ソース・ドレイン形成プロセスに対する水素プラズマ処理の有効性を明らかにした。水素プラズマ処理により a-IGZTO 膜のシート抵抗は減少し、この低抵抗状態は熱処理に対して安定性が高いことを示した。また、X線光電子分光分析から、a-IGZTO が物理的にスパッタリングされていることを示唆する OH 基がアルゴンプラズマ照射後に観測されるが、水素プラズマを照射した場合には a-IGZTO が水素ラジカルによって還元され、金属成分が生じる還元反応であることが示された。この還元反応により、水素プラズマを用いたトップゲート型 TFT の熱処理に対する安定性が高められたと考えられる。

Abstract

Top-gate thin film transistors (TFTs) using a high mobility oxide semiconductor, amorphous In-Ga-Zn-Sn-O (a-IGZTO), are attracting much attention in the field of flat panel displays. Here, the effectiveness of hydrogen plasma treatment for the formation process of low electrical resistance source / drain has been clarified. The hydrogen plasma treatment has reduced the sheet resistance of an a-IGZTO film, and this low resistance state has demonstrated a high stability under heat treatment. An X-ray photoelectron spectroscopy has confirmed the existence of OH group after argon plasma irradiation, which suggests that a-IGZTO has been physically sputtered. Meanwhile, it has been shown that the hydrogen plasma irradiation causes the a-IGZTO to be reduced by hydrogen radicals, the reduction reaction producing metallic components. This reduction reaction is considered to have made the top-gate type TFT treated by hydrogen plasma more stable under the heat treatment.

検索用キーワード

薄膜トランジスタ, 酸化物半導体, In-Ga-Zn-Sn-O, In-Ga-Zn-O, トップゲート, 水素プラズマ, アルゴンプラズマ, 光電子分光

ま え が き = ビックデータ, AI, IoT, 自動運転などの新しい技術が我々の社会をますます豊かにしている。このようなデジタル社会は電子デバイスによって支えられており、その最も重要な要素の一つに電流制御機能を有するトランジスタが挙げられる。トランジスタ以前の電子デバイスには真空管が使われていたが、小型化ができないという問題があった。トランジスタの発明により、小型化・高性能化の道が拓け、今日のように生活のあらゆる場面で電子デバイスを活用する社会が実現している。トランジスタの半導体材料にはシリコンが用いられることが多く、電子デバイスの歴史は、シリコンを用いたトランジスタの進化の歴史といえる。電子デバイスの一つであるディスプレイ分野においても大面積製造が可能でコストの安い非晶質シリコン (amorphous silicon, 以下 a-Si という) を用いた薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor, 以下 TFT という) が広く普及している。近年は、TFT の高性能化要求の高まりに応えるべく、半導体特性を示すシリコン以外の新しい材料として酸化物材料 (以下、酸化物半導体という) が提案されている。酸化物半導体は、a-Si と同様に大面積での薄膜形成が可

能という特徴を持ちながら、a-Si TFT に比べて 20 倍以上の高移動度を実現できる材料である。例えば、TV, タブレット, ノート PC などに使用される液晶ディスプレイ向けの半導体材料として、非晶質 In-Ga-Zn-O (a-IGZO)^{1), 2)} や、より高移動度を示す非晶質 In-Ga-Zn-Sn-O (以下、a-IGZTO という)^{3), 4)} が量産されている。また最近では、有機 EL ディスプレイ (Organic Light Emitting Diode, 以下 OLED という) での採用も増加傾向にあり、さらにメモリなどの半導体分野への展開も検討されている。このような市場の広がりに合わせて、当社では酸化物半導体材料および TFT プロセスの開発に取り組んできた。

電流駆動である OLED では、特性を安定させるために TFT の寄生容量低減が求められている。寄生容量を低減させるためには、TFT の構造を従来のボトムゲート型構造からトップゲート型 (プレーナ型とも呼ぶ) 構造⁵⁾ に変更することが不可欠である。トップゲート型構造とボトムゲート型構造の最も大きな違いの一つは、酸化物半導体層の導体化プロセスである。トップゲート型構造では、ゲート電極をマスクにして導体化処理を施

*1 技術開発本部 応用物理研究所 *2 技術開発本部 応用物理研究所 (現 大阪支社) *3 (株)コベルコ科研 ターゲット事業本部

すことにより、酸化物半導体膜の抵抗を選択的に減少させることができる。この低抵抗領域をソース・ドレイン領域 (Source/Drain 領域, 以下 S/D 領域という) として使用することにより、ゲート電極と S/D 領域の間にオーバーラップをなくすことができ、寄生容量を低減できるというメリットがある。しかし、TFT として機能させるためには、一つの活性化層 (a-IGZTO など) の中に、半導体と導体の 2 種類の特性を持つ領域を作り分ける必要がある。S/D 領域形成の方法は、プラズマ処理^{6)~9)}、アルミニウムとの反応^{10), 11)}、イオン注入^{12), 13)}、レーザー照射¹⁴⁾などのいくつかの方法がこれまでに提案されている。これらのうち、水素プラズマ照射は、水素の質量が軽いいため、酸化物半導体への物理的なダメージが小さいと期待される。また、酸化物半導体は水素があると導体化しやすく¹⁵⁾、その傾向は高移動度材料でより顕著であることから、水素プラズマ照射による低抵抗化が期待できる。さらに、酸化物半導体は一般的に酸素欠損により伝導キャリアが増加するが、熱処理することにより適切なキャリア量に調整し、TFT 特性を改善できることが知られている¹⁶⁾。このため、製造プロセス中の熱処理に対して安定な導体化プロセスが求められている。

そこで当社は、高移動度酸化物半導体 a-IGZTO に対して、熱処理に対するプロセスウィンドウの広い水素プラズマを用いた製造プロセスを開発した。本稿では、水素プラズマ処理を行ったトップゲート型 TFT の伝達特

性が優れた耐熱性を有することを示し、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 以下 XPS という) を用いて、水素プラズマ処理によるソース・ドレイン形成のメカニズムについて考察した結果を報告する。

1. 実験方法

a-IGZTO 膜のシート抵抗および結合状態を評価するために、ガラス基板上に厚さ 40 nm の a-IGZTO をガス圧 0.13 Pa, $O_2/(Ar+O_2)$ 流量比 4% の条件で DC マグネトロンスパッタリングにより成膜した。成膜した a-IGZTO 膜を大気中で 350°C, 1 h 熱処理し、アルゴンプラズマ照射または水素プラズマ照射を行った。プラズマ照射は、それぞれ RF 電力の異なる平行平板型のプラズマ装置を用いた。プラズマ照射したフィルムに対して、シート抵抗を 4 探針法で測定し、XPS 測定を行った。

伝達特性評価に用いた a-IGZTO-TFT の製造プロセスと、製造プロセスによるシート抵抗変化を評価するための抵抗評価素子について、それぞれプロセスに対応する断面構造を図 1 に示す。ガラス基板上に SiO_2 のバッファ層をプラズマ化学気相成長法 (Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition, 以下 PE-CVD という) により形成した後、基板温度を室温にして a-IGZTO を DC マグネトロンスパッタリングにより 40 nm 成膜し、ウェットエッチングにてパターニングを行った。その後、大気雰囲気にて 350°C, 1 h の熱処理を行い、 SiO_2 ゲート絶縁体 (Gate Insulator, 以下 GI という) 膜を SiH_4/N_2O

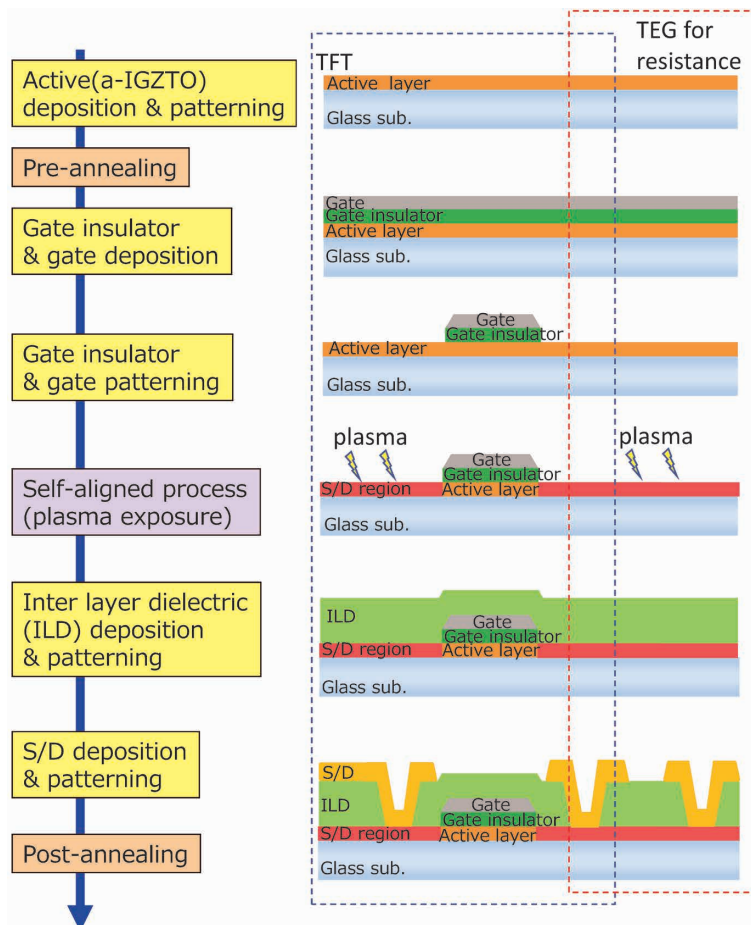


図 1 トップゲート型 TFT および抵抗評価素子 (TEG) の製造プロセスフローと断面構造

Fig.1 Fabrication flow and cross-sectional schematics of top-gate TFT and test element group (TEG) for resistance

の混合ガスを使用して、250~300℃の各温度でPE-CVDにより150 nm成膜した。つぎに、Moゲート電極をDCマグネトロンスパッタリングにより成膜し、ゲート電極をウェットエッチング、ゲート絶縁膜を反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching, 以下RIEという) によりパターンニングした。さらに、ゲート電極をマスクとして、酸化半導体表面にアルゴンプラズマまたは水素プラズマを照射してS/D領域を形成した。その後、PE-CVDにてSiO₂を保護膜として形成し、ドライエッチングによりコンタクトホールを形成後、Mo合金S/D電極をDCマグネトロンスパッタリングにより形成した。伝達特性は、半導体パラメータアナライザにて測定した。この際、TFTと同じプロセスを経た抵抗評価素子も測定することにより、S/D領域の電気抵抗の変化を評価した。

2. 実験結果と考察

2.1 熱処理に対するTFT伝達特性の安定性

まず、ガラス基板上に成膜したa-IGZTO薄膜に対して、アルゴンプラズマ処理と水素プラズマ処理をそれぞれ実施した際のシート抵抗のプラズマ照射時間依存性を図2に示す。成膜、熱処理 (Pre-anneal) 後のa-IGZTO薄膜のシート抵抗は約10⁴ kΩ/□であり、いずれのプラズマ処理においてもシート抵抗はいちじるしく減少することがわかった。照射時間が15 sと短い場合でも十分な

効果が得られると考えられる。

つぎに、水素プラズマ照射工程を用いたTFT伝達特性について、プラズマ照射時間依存性を図3に示す。シート抵抗測定で確認されたように、わずかなプラズマ照射時間であっても良好なTFT伝達特性が得られた。また、プラズマ照射時間の増加に伴い閾値電圧がわずかに負電圧方向へシフトする様子もみられた。

アルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射を用いたTFTの熱処理 (Post-Annealing, 以下PA熱処理という) に対するドレイン電流の安定性を図4 (a) に示す。PA熱処理温度が200℃以下では、アルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射のどちらの場合もドレイン電流の低下はみられない。しかし、アルゴンプラズマ照射したTFTは、200℃以上では熱処理温度の増加に伴いドレイン電流が急激に低下した。いっぽう、水素プラズマ照射したTFTは少なくとも250℃まではドレイン電流の低下がみられない。このプラズマ照射方法の違いによるドレイン電流の変化について考察するために、ドレイン電流とS/D領域のシート抵抗の関係を図4 (b) に示す。ここで、S/D領域のシート抵抗は、図1に示すように、同一基板内のTFT素子 (同じプロセスにて作製された素子) を測定した。S/D領域のシート抵抗が約50 kΩを超えると、ドレイン電流の急激な低下がみられた。この50 kΩという値は、当社のTFT構造で1 mAを流すために必要な導電率に対応する値であることから、熱処理

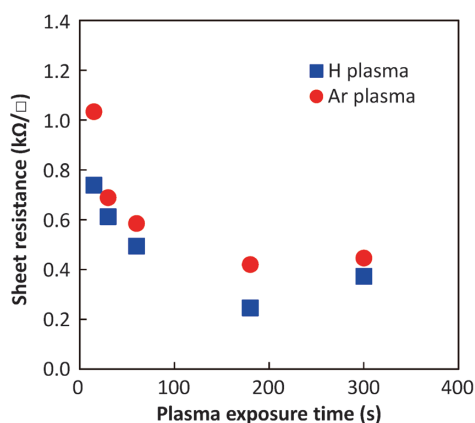


図2 酸化半導体 (a-IGZTO) におけるシート抵抗のプラズマ照射時間依存性

Fig.2 Dependence on plasma exposure time of sheet resistance on oxide semiconductor (a-IGZTO)

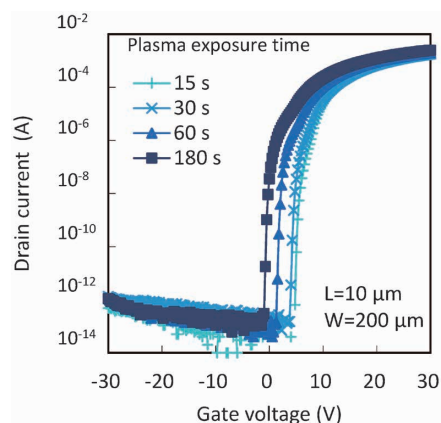


図3 トップゲート型TFTの伝達特性の水素プラズマ照射時間依存性

Fig.3 Dependence of hydrogen plasma exposure time of Id-Vg curve of top-gate TFT

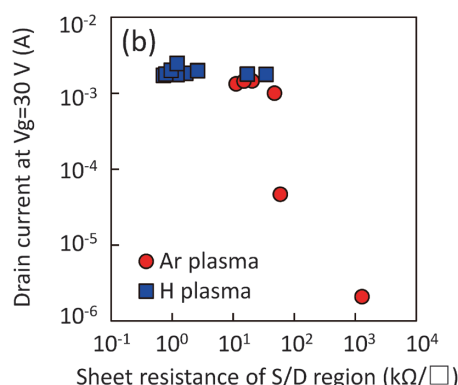
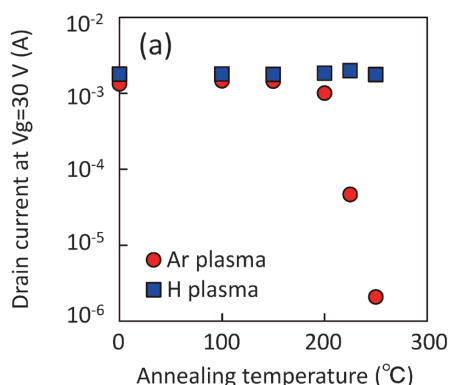


図4 (a) ドレイン電流のアニール温度依存性, (b) S/D領域のシート抵抗とドレイン電流の関係

Fig.4 (a) Dependence on annealing temperature of drain current, (b) Relation of drain current vs. sheet resistance on S/D region of a-IGZTO

によりS/D領域の抵抗が上昇して抵抗成分となり、急激なドレイン電流の低下を引き起こしたと考えられる。

2.2 XPS分析によるS/D領域形成メカニズムの考察

酸化物半導体の抵抗が上昇する要因として、a-IGZTO構成元素の酸化が疑われる。そこで、酸化還元のような化学状態の変化をとらえるために、水素プラズマ照射およびアルゴンプラズマ照射した酸化物半導体の結合状態の変化をXPS分析により検証した。TFT製造プロセスの影響を評価するために、熱処理したa-IGZTOに対して、RIE工程によるゲート絶縁膜のドライエッチングを模擬した CHF_3/Ar 混合ガスプラズマ（以下、RIEプラズマという）を照射した後に、導体化処理のためにアルゴンプラズマおよび水素プラズマをそれぞれ照射し、XPS分析を行った。a-IGZTOを構成する元素のうち、キャリア源となっているInに着目し、金属・酸化物・水酸化物のケミカルシフトの差が比較的大きいIn $3d_{5/2}$ ピークのプラズマ処理による影響を比較した（図5）。In $3d_{5/2}$ のピークは、金属Inに対応する443.73 eV、 In_2O_3 に対応する444.65 eV、 $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応する445.13 eVを用いてピーク分離を行った。各ピークの半値幅は1.8 eVとし、プロセスによって変化しないものとして解析した。プラズマ処理前は、 In_2O_3 に対応する444.65 eVのピークが支配的であることがわかる（図5 (a)）。これに対して、ゲート絶縁膜のRIEプラズマ工程を模擬した（ CHF_3/Ar ）混合ガスでは水酸化物 $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応する445.13 eVのピークが成長する（図5 (b)）。RIEプラズマの場合には、フッ素ラジカル、水素ラジカル、アルゴンイオンがプラズマ中に存在する。このため、酸化物半導体に対して、フッ素ラジカル（またはC-Fx）との反

応²¹、水素ラジカルとの反応、アルゴンイオンによるスパッタリング効果が複合的に作用していると考えられる。つぎに、プラズマ照射の効果を確認した。図5 (c)に示すように、アルゴンプラズマ照射後には、さらに $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応するピークが増大している。いっぽう、図5 (d)に示すように、水素プラズマ照射後にはIn $3d_{5/2}$ のピークが大きく低エネルギー側にシフトし、水酸化物のピークの割合が小さくなり、金属結合を示すピークが出現する。この結果は水素プラズマ照射によるInの還元を示唆している。なお、RIEプラズマ工程を省略した場合でも同様の結果が得られているため、RIEプラズマ工程の影響はほとんどなく、導体化処理に支配されていることがわかった。

これらの結果から、a-IGZTOに対するアルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射の影響について想定されるメカニズムを図6に示す。アルゴンプラズマ処理の効果は、アルゴンイオンによる表面の物理的なスパッタリングと推察される。表面がスパッタされ、キャリア源となる酸素欠損を生じることにより低抵抗化していると考えられる⁸⁾。ただし、アルゴンイオンの質量が大きいため、酸素原子だけではなく、a-IGZTOを構成するすべての原子（In, Ga, Zn, Sn, O）がスパッタリングされてダングリングボンドが形成される。その後、大気中の水分に暴露されて、a-IGZTOの最表面がOH基で修飾された結果がXPSで観測されたと推察される。いっぽう、水素原子の質量はアルゴン原子よりもいちじるしく小さいため、水素プラズマ処理の場合には、a-IGZTO表面における物理的なスパッタ効果は小さいと考えられる。水素プラズマ中において、水素の電離により生成された水素カ

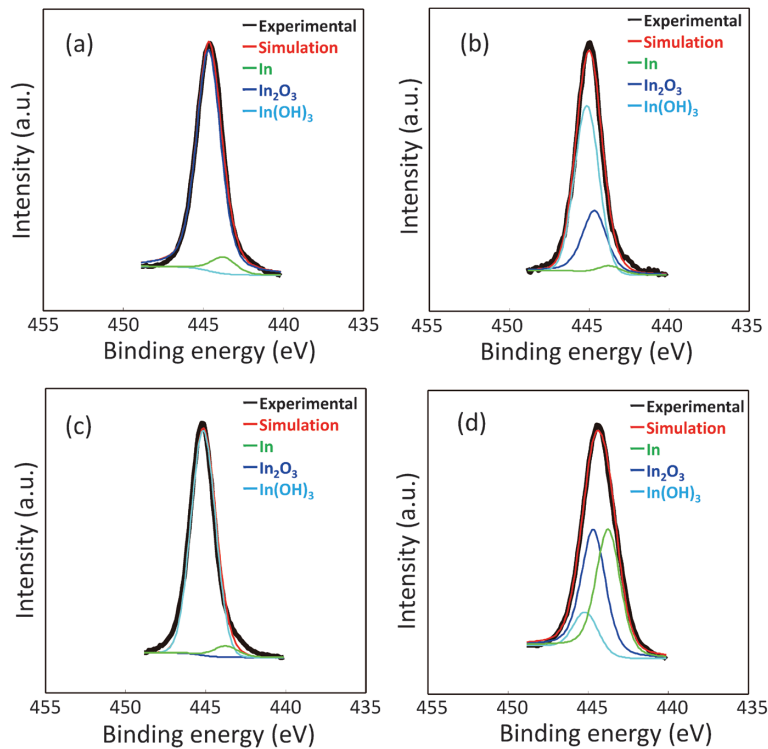


図5 a-IGZTO薄膜表面のIn $3d_{5/2}$ ピークのXPSスペクトル
(a) プラズマ照射なし, (b) RIE工程後, (c) RIE工程後にアルゴンプラズマ照射, (d) RIE工程後に水素プラズマ照射

Fig.5 In $3d_{5/2}$ peaks of XPS spectra on the a-IGZTO thin film surfaces.
(a) no plasma exposure, (b) after RIE, (c) RIE and argon plasma, and (d) RIE and hydrogen plasma exposure

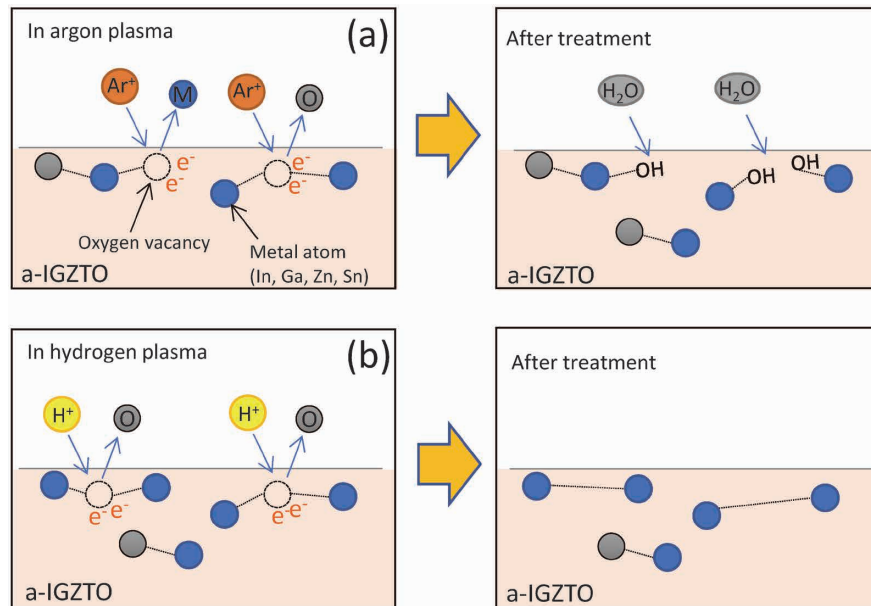


図6 プラズマ処理による低抵抗化のメカニズム, (a) アルゴンプラズマ照射と (b) 水素プラズマ照射のメカニズムの模式図
 Fig.6 Schematic representation of a possible mechanism to explain the difference between the (a) argon and (b) hydrogen plasma exposure

チオン（プロトン）がa-IGZTO表面からOもしくはOH基を脱離させる。すなわち、In-O結合が還元して金属結合が生成することにより、キャリアが増加し、S/D領域の電気抵抗が減少したと考えられる。このように、同じa-IGZTOの低抵抗化という現象であるが、アルゴンプラズマ処理と水素プラズマ処理では低抵抗化のメカニズムが異なるため、TFT特性に与える影響にも違いが生じたと考えられる。ここで、a-IGZTOに対する昇温脱離ガス分析（Thermal Desorption Spectrometry, 以下TDSという）では、100℃付近からOH基の脱離が始まり、400℃以上ではInの脱離が観測される。このため、In-OH結合よりもIn-In結合の方がより安定であると推察される。また、図3に示したように、水素プラズマ照射時間を長くすることによりTFTの閾値電圧が負電圧方向へシフトする傾向がある。チャネル部にはプラズマを照射していないにもかかわらず、TFT特性に影響を与えていることから、水素プラズマによるプロトンはa-IGZTO膜内部にも侵入していると考えられる。以上の結果をふまえると、アルゴンプラズマ処理に比べて水素プラズマ処理ではa-IGZTO表面により安定な金属成分が生じるため、その後の熱処理で酸化されにくい。また、その影響が内部まで及んでいることから、表面が酸化されても内部の低抵抗状態が維持されるため、図4に示したように、高い耐熱性を示したのと考えられる。

むすび = OLED向けトップゲート構造の高移動度a-IGZTO TFTについて、水素プラズマを用いて製造した場合には熱処理に対して広いプロセスウィンドウが得られることを示した。また、水素プラズマを用いた導体化において、XPS分析からプロトンにより酸化半導体が還元されることにより金属成分が増加することを示した。その結果、a-IGZTOの導体化状態が安定化し、熱処理に対し

て電気抵抗の上昇を抑制できることを明らかにした。

本稿では、ディスプレイ分野で使用される酸化半導体について、最新の材料とプロセスの影響について報告したが、半導体メモリのような電子デバイスの分野でも高性能化のために酸化半導体の適応が検討され始めており、当社のa-IGZTOを用いた半導体メモリの評価結果も報告されている¹⁷⁾。このような分野においても、これまでの酸化半導体開発において得られた材料開発および分析技術によるプロセス設計指針の知見が応用可能であると考えており、さらなる酸化半導体の利用拡大に貢献していきたい。

参考文献

- 1) K. Takechi et al. J. Appl. Phys. 1998, Vol.84, p.3993-3999.
- 2) K. Nomura et al. Nature. 2004, Vol.488, p.432.
- 3) M. Ochi et al. Proc. IDW'18. 2018, p.308.
- 4) 後藤裕史ほか. こべるにくす. 2020, No.50, p.21-24.
- 5) 薄膜材料デバイス研究会編. 薄膜トランジスタ. コロナ社, 2008, p.229
- 6) J. Park et al. Appl. Phys. Lett. 2008, Vol.93, p.053501-1-053501-3.
- 7) H. Lu et al. Proc. 2016 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices. 2016, p.131-134.
- 8) Y. Magari et al. ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017, Vol.6, p.Q101-Q107.
- 9) H. Tsuji et al. IDW '20. 2020, p.149-150.
- 10) N. Morosawa et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2011, Vol.50, Article 096502.
- 11) T. Liang et al. IEEE J. Electron Devices Soc. 2018, Vol.6, p.680-684.
- 12) Z. Ye et al. IEEE Tran. Electron Devices. 2012, Vol.59, p.393-399.
- 13) R. Chen et al. IEEE Electron Device Lett. 2012, Vol.33, p.1150-1152.
- 14) M. Nakata et al. IEEE Transactions on Industry Application. 2017, Vol.53, p.5972-5977.
- 15) M. Nakata et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2019, Vol.58, No.9, Article 090602.
- 16) 森田晋也ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.72-77.
- 17) J. Wu et al. IEEE Transactions on Electron Devices. 2021, Vol.68, Issue12, p.6617-6622.

(技術資料)

SiC パワーデバイスのマルチスケール分析

中尾博樹*1・猪口憲一*1・佐々木美幸*2

Multiscale Analysis of SiC Power Device

Hiroki NAKAO・Kenichi INOKUCHI・Miyuki SASAKI

要旨

パワーデバイスには従来はSiが使用されていたが、より高効率な次世代パワー半導体としてSiCやGaNが実用化され、またGa₂O₃の開発も進められている。その中でもSiCは最も大きな市場を有しており、自動車・電装などに使用されている。SiCパワーデバイスの一つであるトレンチ構造のSiC金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ(Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor: MOSFET)は、従来のプレーナ構造のものに比べて小型・高性能化が可能なることから主流になりつつある。

本稿では、トレンチ構造のSiC MOSFETについて、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)、ラマン分光による分析事例を紹介する。複数の分析手法を組み合わせることで、光学顕微鏡レベルからnmレベルまでのマルチスケールでの構造、組成、欠陥の評価を行った。

Abstract

Conventionally, Si has been used for power devices; however, SiC and GaN have been put into practical use as next-generation power semiconductors with higher efficiency, and Ga₂O₃ is being developed as well. Among them, SiC has the largest market and is being used for automobiles and electrical equipment. The metal-oxide semiconductor field-effect transistor with trench structure (trench MOSFET) is one of the SiC power devices and is becoming the mainstream because it can be made compact with a higher performance, compared with those of the conventional planar structure. This paper introduces several examples of the analysis of SiC MOSFETs with trench structures performed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy. Combining multiple analysis methods has allowed the evaluation of structure, composition, and defects at multi-scale from the optical microscope level to nm level.

検索用キーワード

パワーデバイス, SiC, MOSFET, トレンチ構造, SEM, ラマン分光, TEM, STEM, EDX, 結晶欠陥

まえばき = 電力利用の多様化が進み、電力変換に使われるパワー半導体の高効率化は省エネ社会の要求によりより重要なものになってきている。パワー半導体には従来はシリコン(Si)が広く使用されていたが、より高効率な次世代パワー半導体として炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)の実用化が進められている。また、酸化ガリウム(Ga₂O₃)はSiCやGaNと比較して高耐圧・低損失などの性能面で優れており、低コスト化が可能であることから、Ga₂O₃の実用化に向けた研究も行われている。これらの中でもSiCはエネルギー分野、自動車・電装分野で使用されており、次世代パワー半導体の中では市場が最も大きく今後も拡大が見込まれている¹⁾。

金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ(Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor, 以下MOSFETという)は、主要なパワー半導体の一つである。SiC MOSFETのうち、電極をウェハー表面に付けるプレーナ型に比べて、電極を埋め込むタイプのトレンチ型の方が小型化・高性能化が可能なる構造であり、さらにダイオードを一体化した構造が主流になりつつある^{2), 3)}。図1にSiC MOSFETの構造例を示しており、左側がプレーナ型、中央がトレンチ型、右側がダイオードを一体化した構造である。

チャネル形成する際のイオン注入時の残存欠陥発生を低減するために、SiCでは高温環境下でのイオン注入や注入後の超高温アニール処理が行われている。SiC中に、それら処理で発生する点欠陥、転位、積層欠陥などの結晶欠陥が残存すると、オン抵抗やリーク電流が増加するなどデバイス特性に悪影響を与える⁴⁾。

本稿では、トレンチ型SiC MOSFETについて構造、組成、結晶欠陥を評価するために走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, 以下SEMという)、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, 以下TEMという)、ラマン分光で分析を行った事例を紹介する。

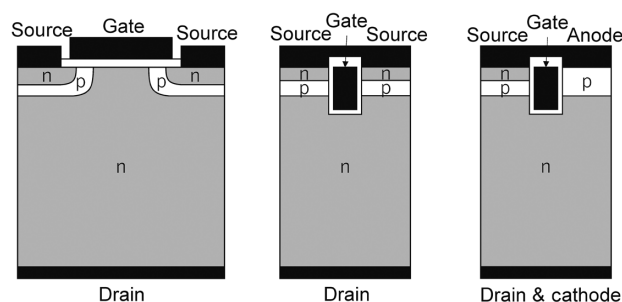


図1 SiC MOSFETの構造
Fig.1 SiC MOSFET structure

*1(株)コベルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 *2(株)コベルコ科研 高砂事業所 化学分析センター

1. 評価に用いたトレンチ型SiC MOSFET

評価用の試料には、市販されている耐圧1,200 VのSiC MOSFETを用いた。評価する際の前処理として研磨およびクロスセクションポリリッシャ (CP) 加工による断面加工を施した後に、SEM観察およびラマン分光による測定を行った。さらに、加工した断面から集束イオンビーム (Focused Ion Beam:FIB) により小片を抽出し、薄片加工を施してTEM観察を行った。

2. トレンチ型SiC MOSFETの構造と組成評価

2.1 SEM, TEMによる構造評価

図2 (a), (b) にSEMでの観察結果, 図2 (c) ~ (e) にはTEMによる観察結果を示す。SEM観察からは、トレンチ構造のMOSFETが周期的に並んでいることが確認される。図2 (b) ではトレンチの左側 (青色枠部), およびトレンチ右側の一部 (赤色枠部) が帯状に若干明るいコントラストを示しており、組成差または電位コントラストによる明るさの違いが現れていると考えられる。後述するエネルギー分散型X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 以下EDXという) による分析結果において他のSiC領域と大きな組成の差がなかったことから、明るさの違いは電位コントラストによるものと考えられる。つまり、青色枠部、赤色枠部で明るくなっている部分は電位が低くなっており、p型領域と考えられる。トレンチ左側は上からp/nとなっており、ダイオードが形成されていることがわかる。いっぽう、トレンチ右側は上からn/p/nのMOSFETとなっており、図1右側の構造例と同様の構造となっていることがわかる。また、図2 (b) の赤色矢印部には、ダイオード領域とMOSFET領域を作り分けるためのマスク領域を反映したと思われる段差がある。

次に、TEM観察結果として、トレンチ間の走査型透過電子顕微鏡 (以下、STEMという) による明視野像 (以

下、BF像という) を図2 (c) に示す。また、トレンチ左側を拡大したBF像と高角度散乱暗視野像 (以下、HAADF像という) を、それぞれ図2 (d) と (e) に示している。図2 (d), (e) ではSiC中の結晶欠陥を捉えるために、SiCのa面と呼ばれる結晶面に対して垂直方向から観察できるように試料の傾斜を変更している。ゲート電極とゲート酸化膜は図の奥行き方向に続いており、傾斜を変更したことによりトレンチ側壁が重なって見えている。

STEMによる観察では数nmから原子サイズに近いレベルまで電子線プローブを細く絞り、2次元に走査して各走査位置での透過電子を検出して結像している。散乱角の異なる透過電子を複数の検出器で検出することにより、原子番号コントラストや回折コントラストなどさまざまな情報を得ることができる。

まず、BF像では試料が結晶の場合にはブラッグの回折条件を満たすか否かによって明暗がつく回折コントラストが得られるが、トレンチの左側に粒状の暗い部分が確認された。いっぽう、原子番号に比例したZコントラストが得られるHAADF像では、粒状の若干明るい部分が確認された。HAADF像に比べてBF像のほうが明確なコントラストが得られており、組成差によるコントラストよりも回折コントラストの影響が強いと考えられる。このことから、BF像での粒状の暗い部分は局所的に結晶格子が変化することで回折条件が異なっているものと考えられ、イオン注入による結晶欠陥 (以下、粒状の結晶欠陥という) が存在しているものと推察される。

2.2 STEM EDXマッピングによる組成評価

組成評価を行った結果として、STEM EDXマッピングの結果を図3に示す。EDXマッピングは、STEMで電子線プローブを走査する際に、走査位置においてEDX分析を行うことで元素の分布を調べることができる。

EDXマッピングにより、ソース電極にはAl, Ti, Ni, ゲート電極にはSi, ゲート酸化膜にはSi, Oが用いられ

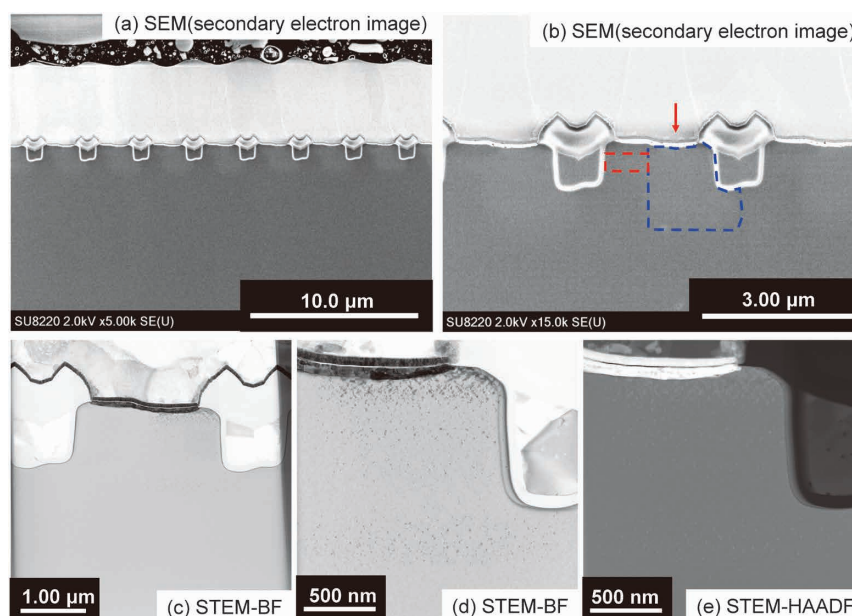


図2 SEM観察結果 (上段), およびSTEM観察結果 (下段)

Fig.2 SEM image (upper) and STEM image (lower)

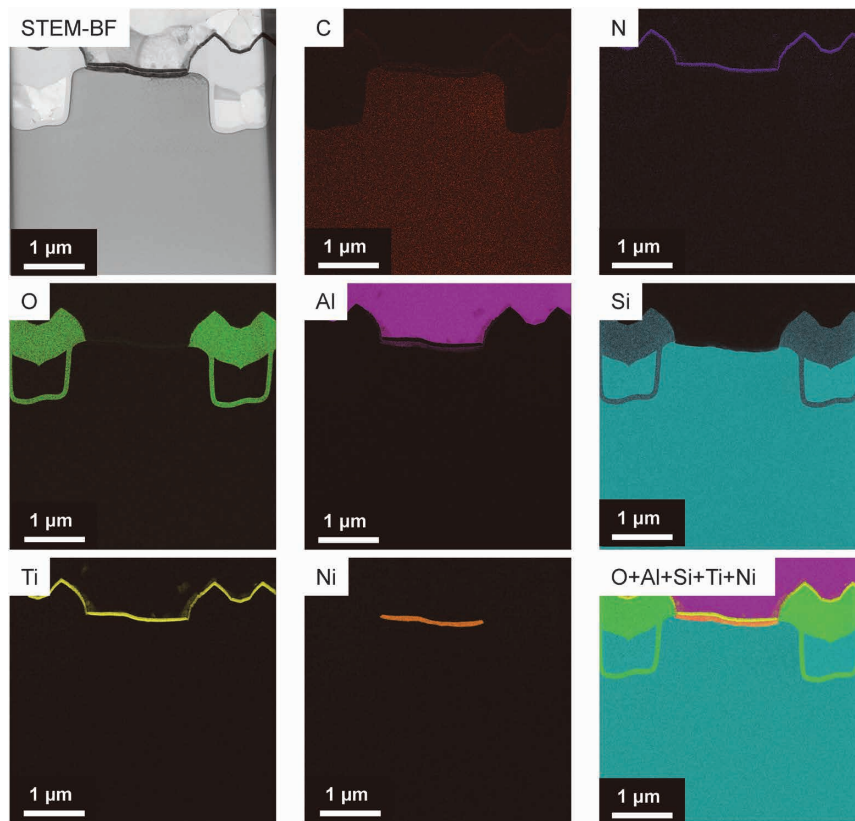


図3 STEM EDXマッピング結果
Fig.3 STEM EDX mapping

ていることが明瞭に捉えられている。いっぽう、トレンチ周辺にイオン注入されたであろう不純物の分布は確認されず、不純物濃度がEDXの検出下限値より低くなっていると考えられる。

3. トレンチ型SiC MOSFETのひずみ評価

STEMによる観測結果でトレンチ横のSiC中に粒状の結晶欠陥が存在することが示唆されたため、SiC中のひずみの評価としてラマン分光およびSTEMによる解析を行った。それぞれの手法は分解能が異なり、両手法を用いることでマルチスケールでの評価が可能となる。

3.1 ラマン分光によるひずみ解析

トレンチ型SiC MOSFETにおける応力・ひずみの評価を目的に、SEM、STEMと同様に断面方向からラマン分光による解析を行った。ラマン分光は、入射光と異なる振動数をもつ散乱光（ラマン散乱光）を解析することで、分子構造や結晶構造に関する様々な情報を得ることができる手法である。半導体分野においては、材料組成、結晶性、応力、不純物や欠陥、キャリア濃度、面方位などの情報が得られることから、その活用が進んでいる。圧力や応力が加わった結晶には構造のひずみが生じ、原子間距離の変化に伴い格子振動の周波数が変化して、スペクトルのピーク（以下、ラマンピークという）の波数がシフトする。具体的には、指標となるラマンピークは引張応力に起因するひずみに対して低波数側、圧縮応力に起因するひずみに対して高波数側にシフトすることが知られている。このピークのシフトを精密に解析することで、応力の分類や大きさ、分布の評価を行うことがで

きる。

いっぽう、4H-SiCのように異方性のある結晶は、観測されるラマンスペクトル（振動モード）が測定配置によって異なり、得られる情報も変化する。4H-SiCでは、いくつかの振動モードが観測されるが、c面に平行な振動モードとしてFTO(2/4)E₂モード、およびc面に垂直な振動モードとしてFTO(0)A₁モードを応力の評価に用いることができ、対応する方向の応力状態を表しているとの報告がある⁵⁾。各振動モードについての詳細は、説明が複雑になるため、ここでは触れず専門書に譲る。

2種類の偏光測定によって得られたラマンスペクトルと応力分布のラマンイメージを図4に示す。上段がFTO(2/4)E₂モード、下段がFTO(0)A₁モードについての解析結果である。別途測定した無応力の4H-SiCから検出されたラマンピークの波数（FTO(2/4)E₂モード：775.6 cm⁻¹、FTO(0)A₁モード：781.7 cm⁻¹）を基準として解析した結果、測定領域内では全体に圧縮応力がかかった状態であると考えられる。また、ラマンイメージ内の下側から上側にかけて圧縮応力がより強くなる傾向が見られ、さらに圧縮応力がトレンチの左側で強くなっていることが確認された。これらの結果から、SEMでの電位コントラストやSTEMで粒状の結晶欠陥が確認された領域において圧縮応力が強くなっていることがわかり、イオン注入による結晶欠陥やひずみが残存していることが示唆された。このように、ラマン分光は応力の詳細な状態を視覚的に捉えることができる点で有効な手法であるといえる。

3.2 4DSTEMによるひずみ解析

ラマン分光に続き、4D (4次元) STEMを用いたひずみ解析を試みた。4DSTEMは近年盛んに開発されている手法であり、電子線プローブを走査させた際に各分析位置で電子回折パターンを取得する。得られるデータが2次元配列上の各ピクセルに電子回折パターン (2次元画像) を格納した4次元データとなることから、4DSTEMと称される。

電子回折パターンは、試料中の結晶状態を反映したデータを得ることができる。パターン内のスポット間距離を解析することで格子面間隔がわかるため、格子面間隔を比較することで局所的なひずみを評価することが可能となる。

4DSTEMのデータ取得のイメージを図5に示す⁶⁾。試料中で回折した電子線がカメラ (または専用の検出器) 上に電子回折パターンとして投影され、各分析点での電子回折パターンを連続的に保存することで4次元データ

が構築される (図5左側)。取得した多数の電子回折パターンから各分析点の結晶性或格子面間隔を確認できるだけでなく、任意領域のデータを抽出することでHAADF像やBF像に相当する像を再構築することもできる (図5右側)。

4DSTEMより得られたひずみマップを図6に示す。図6(c)の(1-10)面のひずみマップではトレンチ横で圧縮ひずみが確認され、画像の上側から下側に向けてひずみが小さくなっていることがわかる。図6(d)の(004)面のひずみマップでは、図4のラマンイメージで見られたようなトレンチ間から深さ方向にかけてのひずみは見られなかった。この結果から、試料を薄片化する際に応力が緩和された、または薄片化試料のわずかな湾曲が影響している可能性が考えられる。

また、図6(d)に青色で示した楕円部と矢印部において、細かな圧縮ひずみが確認された。この細かなひずみはSTEM-BF像で見られた粒状の結晶欠陥に相当する

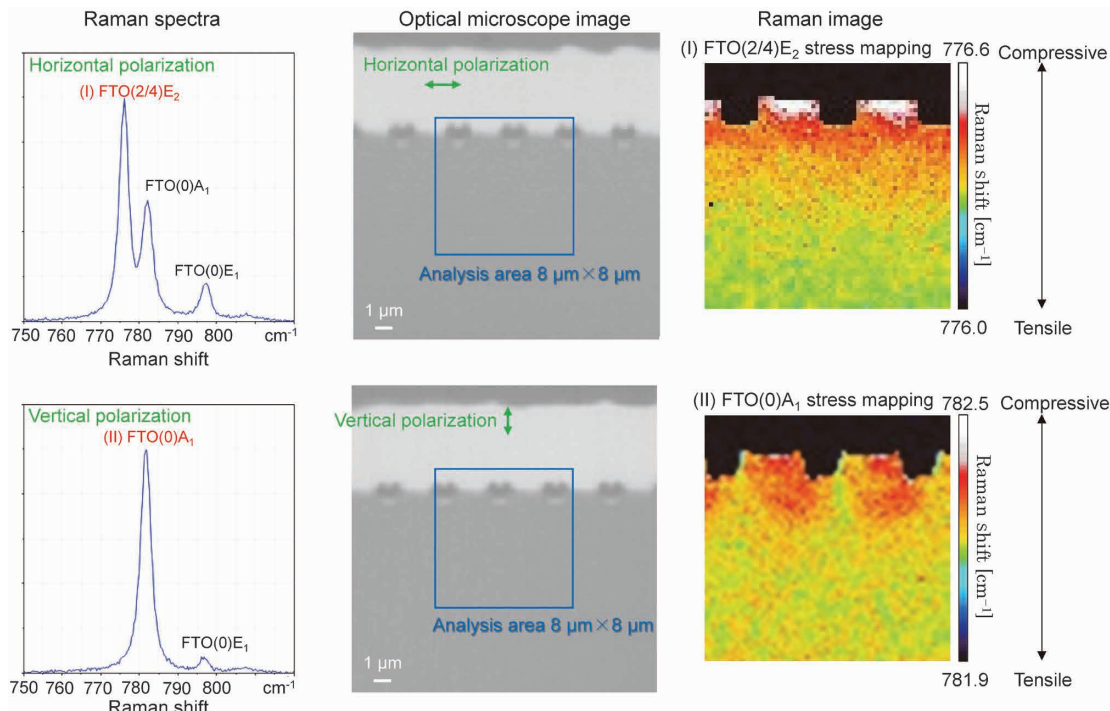


図4 ラマンイメージ評価結果
Fig.4 Raman imaging

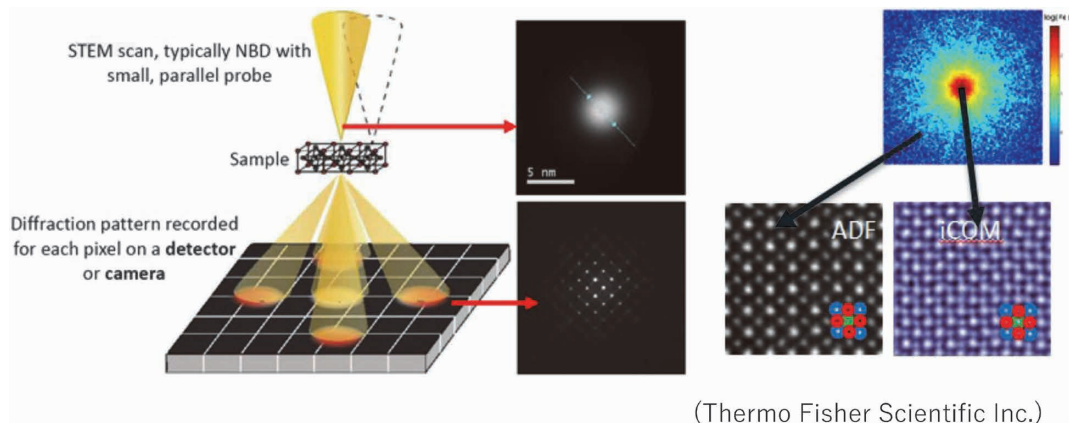


図5 4DSTEMのデータ取得のイメージ⁶⁾
Fig.5 Experimental 4DSTEM measurement⁶⁾

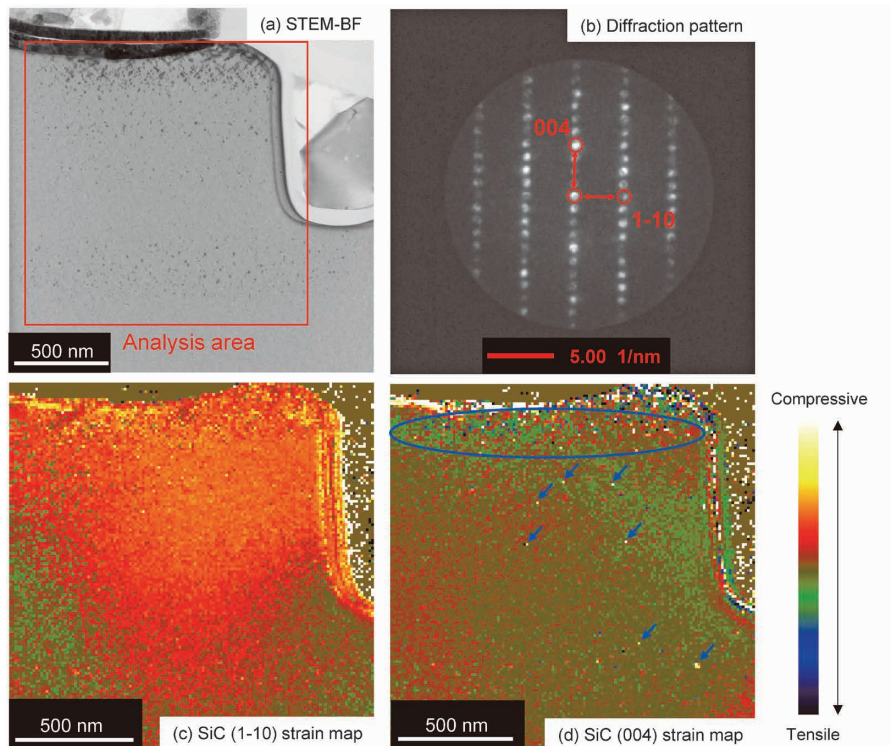


図6 4DSTEMから得られたひずみマップ
Fig.6 Strain maps obtained from 4DSTEM

と考えられ、分解能の違いによりラマンイメージでは捉えられなかったひずみを捉えられている可能性がある。

3.3 STEMモアレ法によるひずみ評価結果

4DSTEMにて捉えられた細かなひずみをさらに解析するために、STEMモアレ法によるひずみ解析を行った。モアレは、周期が近い二つの格子が重なるときに縞模様が現れる現象である。STEMでのモアレは、STEMの走査線と試料の結晶格子が2つの格子として用いられ、走査間隔と結晶格子幅が近いとモアレが観察される。結晶格子幅は試料中の結晶や方位により異なるため、走査間隔を調整することで意図的にモアレを発生させることができる。

モアレの例として、通常のSTEM-BF像を図7 (a)、また同視野のモアレを含む像を図7 (b)に示す。図7 (c)は、左側の格子を結晶格子、右側の格子をSTEMの走査線に見立てたモアレの模式図であり、重なった部分にモアレ縞が現れているのがわかる。モアレ縞の間隔は格子と走査間隔の比および方向によって決まることから、結晶中にひずみが存在するとモアレ縞の間隔が変化するため、モアレを解析することで格子ひずみの分布を調べることができる⁷⁾。

図8は、STEM像で結晶欠陥が多く確認された電極付近で取得したひずみマップである。図8 (a)がSTEM-BF像、図8 (b), (c)がモアレの解析により得られたひずみマップであり、図8 (d), (e)はBF像とひずみマップを重ねた画像を示している。粒状の結晶欠陥の周辺にひずみが存在し、一部分でひずみが強くなっていることが確認できる。

図9 (a)にモアレ解析を行った領域で拡大観察したSTEM-BF像、図9 (b)にBF像の高速フーリエ変換 (以

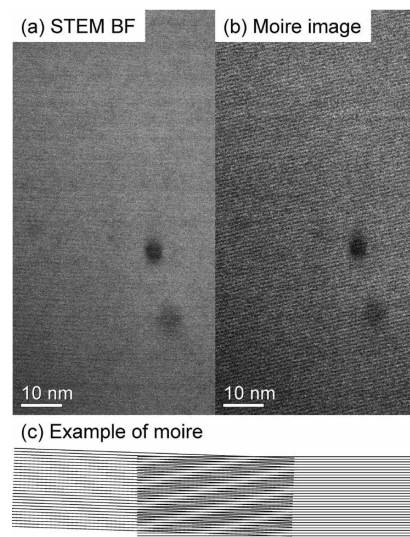


図7 モアレ縞を含むSTEM BF像およびモアレ縞の模式図
Fig.7 Moire image and example of moire

下、FFTという)パターン、図9 (c)に逆FFT像を示す。逆FFT像はFFTパターンにおいて赤矢印部のスポット周辺にマスクをかけて逆FFTを行った結果であり、転位が確認された箇所を⊥マークで示している。粒状の結晶欠陥内に転位が確認され、余剰な原子面が存在していることがわかる。したがって、粒状の結晶欠陥は余剰な原子面が存在することによる整合ひずみであると推察される。

このことから、モアレ法による解析で部分的にひずみが強くなっていた要因は、転位の存在であると考えられる。また、4DSTEMによるひずみマップで確認された細かなひずみも、転位が存在することで局所的にひずみが大きくなっているものと考えられる。

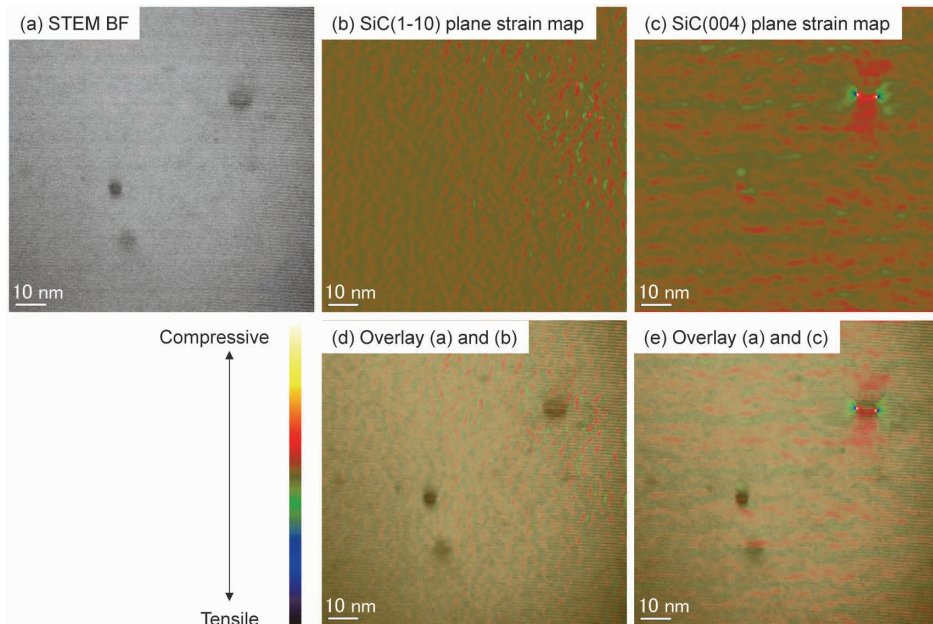


図8 STEM BF像およびモアレ法によるひずみマップ
Fig.8 STEM BF and strain maps obtained from moire

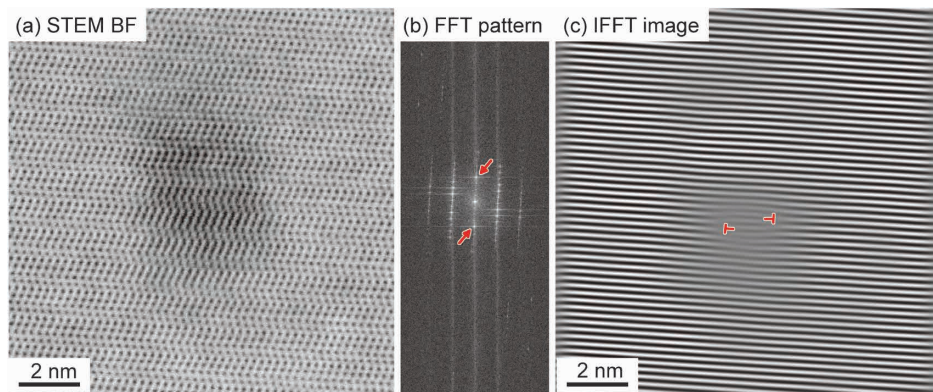


図9 原子分解能STEM観察結果
Fig.9 Atomic resolution STEM images

むすび = トレンチ型SiC MOSFETに対して今回実施した分析手法について、それらの分析領域を図10に示した。複数の分析を行うことで、光学顕微鏡レベルからnmレベルまでの、マルチスケールでの構造、組成、ひずみを評価することができた。評価を行ったデバイスに対して複数の分析手法を適用することで、イオン注入の影響を反映する結果が得られ、TEMでは微小なひずみが多数存在することによってマクロなひずみが大きくなっていることを示唆する結果が得られた。また、これらの手法を組み合わせることで、欠陥がどこにどのように残存するかの調査に有効であることが確認できた。

SiCは今後も開発、実用化が進むと考えられ、欠陥の評価はさらに重要になることが予想される。また、不良解析においては、SEMやTEMを用いた構造と組成の分析は有用な調査ツールとなり得る。これらの評価を目的に合わせて提案・実施することで、パワーデバイスの開発・実用化に貢献したい。

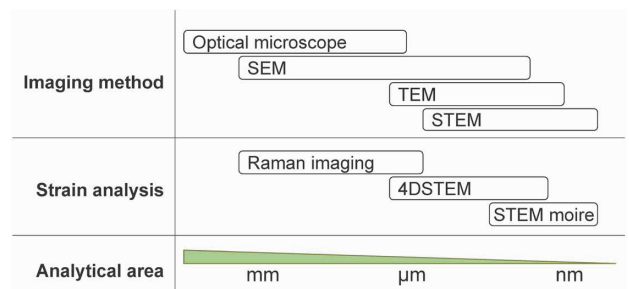


図10 分析手法と分析領域
Fig.10 Analytical method and area

参考文献

- 1) 経済産業省、「次世代デジタルインフラの構築」プロジェクトに関する研究開発・社会実装計画(案)の概要. 2021, https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/industrial_restructuring/pdf/004_03_00.pdf, (参照2022-04-13).
- 2) 菅原勝俊ほか. 三菱電機技報. 2016, Vol.90, No.5, p.15-18.
- 3) 玉祖秀人ほか. SEIテクニカルレビュー. 2018, No.192, p.97-101.
- 4) 土田秀一ほか. 日本結晶成長学会誌. 2013, Vol.40, No.1, p.33-41.
- 5) 佐々木美幸ほか. こべるにくす. 2021, No.52, p.17-20.
- 6) Thermo Fisher Scientific Inc. EMPAD-application-note. 2017, <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/empad-application-note.pdf>, (参照2022-04-13).
- 7) 近藤行人ほか. 顕微鏡. 2014, Vol.49, No.3, p.226-230.

(技術資料)

シリコンウェーハ用高精度ナノトポグラフィ測定技術の開発

原野敬久*¹・甘中将人*¹・田原和彦*¹(工学博士)・松岡英毅*²・篠田達昭*¹

Development of High-precision Nanotopography Measurement Technology for Silicon Wafers

Norihisa HARANO・Masato KANNAKA・Dr. Kazuhiko TAHARA・Hideki MATSUOKA・Tatsuaki SHINODA

要旨

半導体シリコンウェーハ製造において、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 工程で加工される STI (Shallow Trench Isolation) の品質はナノトポグラフィの影響を強く受けることが知られており、半導体素子の微細化に伴い高精度のナノトポグラフィ測定装置が求められるようになってきている。近年は直径300 mmのシリコンウェーハ使用が主流であり、大型シリコンウェーハは無重力条件下で30 μm程度の反り(warp)形状を持つ。そのため、光の波長を使った形状測定手法であるフィゾー干渉計によりウェーハ全体で干渉縞を写すと、縞模様が密となり過ぎて測定ができなくなる恐れがある。そこで、測定範囲を分割して画像取得することにより、通常発生しうる反りに対応させ、300 mmシリコンウェーハの形状測定が可能なナノトポグラフィ測定システムを開発した。

Abstract

In semiconductor manufacturing, it is known that the nanotopography of silicon wafers has a great influence on the quality of shallow trench isolation (STI), which is processed by the chemical mechanical polishing (CMP) process. With the miniaturization of semiconductor elements, a high-precision nanotopography measurement system has become necessary. In recent years, the production of wafers with a diameter of 300 mm has become mainstream and, in general, each 300 mm wafer has a warp of approximately 30 μm under conditions of weightlessness. The Fizeau interferometer is a shape measurement apparatus that uses the wavelength of light, and if interference fringes are shown for the entire wafer, the striped pattern may become too dense due to the warp, making measurement difficult. Against this backdrop, a nanotopography measurement system has been developed to measure the shape of each 300 mm wafer by dividing its measuring range and capturing the image of each sector to deal with the warp that usually occurs.

検索用キーワード

ナノトポグラフィ、半導体、シリコンウェーハ、CMP、STI、視野分割

まえがき = 微細化が進む半導体デバイス製造において、各工程の歩留りを改善させて生産性向上を図るために、半導体ウェーハに対して表面凹凸の低減が望まれている。ウェーハの厚み分布を反映する平坦度に加え、近年ではナノトポグラフィと呼ばれる指標が注目されている。

ナノトポグラフィは半導体製造装置に関する国際規格/スタンダードである SEMI M43-1109¹⁾により定義されており、ウェーハの FQA (Fixed Quality Area: デバイス製造に使用可能な領域) 内で、表面形状から半導体ウェーハのたわみや反り等の比較的長周期的形状を除いた約 0.2 mm~20 mm の周期成分を持つ表面凹凸 (非平面偏差) の度合いを示す指標である。

CMP (Chemical Mechanical Polishing) 工程により加工される STI (Shallow Trench Isolation) では、ナノトポグラフィがその品質に大きな影響を与えることが知られている²⁾。そのため、半導体ウェーハの最終出荷検査項目にナノトポグラフィの評価値が加えられており、半導体素子の微細化に伴い表面凹凸に対する高度な要求に対応できるべく、より高精度なナノトポグラフィ測定装置が求められるようになってきている。

本稿では、シリコンウェーハの研磨後検査工程向けに当社が開発したサブナノメートル精度ナノトポグラフィ測定装置について紹介する。

1. ナノトポグラフィ測定装置の測定原理と特徴

ナノトポグラフィは、一般的には干渉計方式³⁾、静電容量センサ方式⁴⁾などにより測定される。当社では、測定手法として図1に示すフィゾー干渉計方式を採用している。図1の光学系では、レーザー光がコリメータレンズにより平行光として参照平面に照射され、参照平面で反射する光 (参照光) と透過する光に分割される。透過した光はウェーハ面で反射するため、参照光と再び重なった時に生じる干渉縞を解析してウェーハの形状を算出する。

干渉縞を解析して変位を算出する方法には、図2に示す位相シフト法⁵⁾とワンショット法⁵⁾の二つの解析法がある。位相シフト法は Position 1 にある測定位置で干渉計画像を撮影した後、ピエゾ機構等を用いて参照平面と測定対象面の相対距離をサブミクロンオーダーで移動させて再度撮影を行う。これを任意回数 (N回) 繰り返し、得られた N 枚の干渉画像から位相画像を作成

*¹ (株)コベルコ科研 LEO事業本部 技術部 *² (株)コベルコ科研 LEO事業本部 技術部 (現 (株)コベルコ科研 LEO事業本部 製造部)

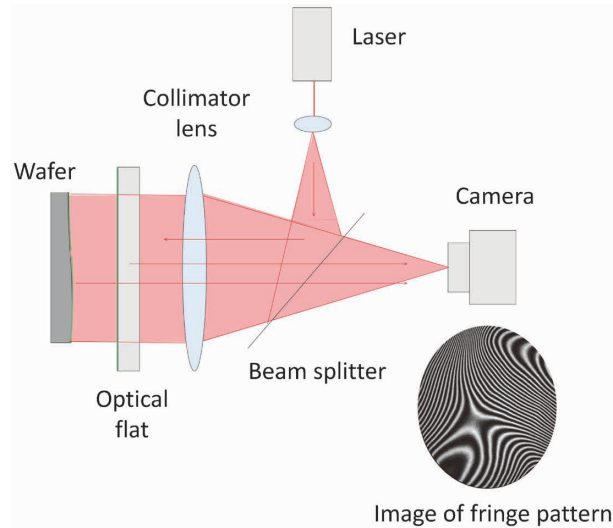


図1 フィゾー干渉計の基本構造
Fig.1 Fundamental structure of Fizeau interferometer

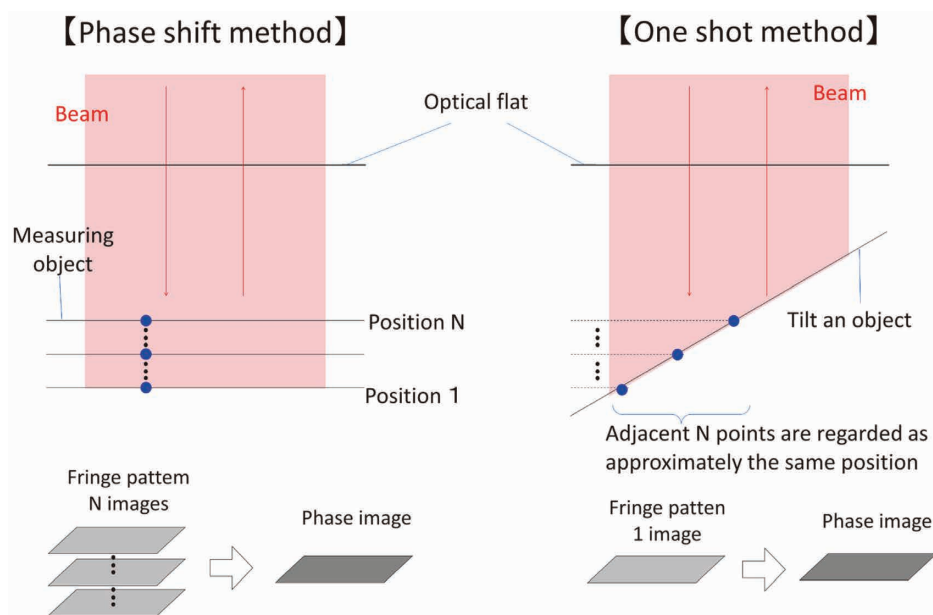


図2 位相シフト法とワンショット法の概要
Fig.2 Outline of analysis methods

する。位相シフト法では、撮影した画像の画素ごとに変位が求まるが、複数の干渉画像を撮像するため参照面と測定対象面の距離が振動の影響で変化して誤差要因となることが懸念される。これに対して、ワンショット法では測定対象物を傾けることにより、密で一樣な縞画像を作り、局所的な縞画像の面的な位置ずれを元に位相画像を作成する。このため、1枚の画像から変位を解析することができるが、複数の画素を使用して位置ずれを算出するため、同じ撮像系を使う場合には空間分解能が位相シフト法よりも低くなる。しかし、昨今のカメラ性能の向上により高画素での撮影が可能となり、ワンショット法の低い空間分解能は問題になっていない。当社では、対象間距離を動かすことなく1枚の画像から解析できるメリットを重視し、ワンショット法を採用している。

2. 当社測定システムの狙い

半導体ウェーハは、集積回路のコストダウンを図るために1枚のシリコンウェーハからより多くのチップを生

産するために、広いFQAを確保することができるよう、大口径化が進んでいる。近年では、直径300mmのシリコンウェーハによる半導体デバイス製造が主流となっている。

一般的にシリコンウェーハは無重力条件下で30 μ m程度の反り(warp)形状を持つ。フィゾー干渉計は光の波長を使用した形状測定手法であるため、シリコンウェーハ全体で干渉縞を写すと縞模様が密となり過ぎて、縞間隔が空間分解能以下となることで測定できなくなる恐れがある。そこで、当社では測定範囲を分割して画像取得することにより、通常でも発生してしまう反りに対応できるようにしている。

3. 当社測定システムの概要

当社が開発したナノトポグラフィ測定システムの概要を図3に示す。本システムは、測定範囲を分割して測定するために、主に「フィゾー干渉計からなるナノトポグラフィ測定センサ部」と「センサ部を走査する2軸ス

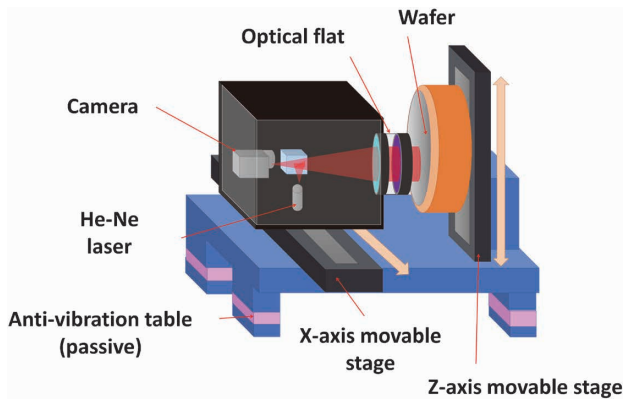


図3 ナノトポグラフィ測定システムの構成図

Fig.3 Configuration diagram of nanotopography measurement system

ステージ (X軸, Z軸) から構成されている。X, Z軸ステージによりセンサ部を任意の測定座標に移動させ、ウェーハ全面を分割して干渉縞画像を取得し、位相解析により形状画像にする。取得された各視野の形状画像は、全て隣接する形状画像と領域が一部オーバーラップしており、当社独自の画像再構成システムにより画像間の境界をつなぎ合わせて1枚のウェーハ全面画像として出力する。以上の測定システムにより、直径300mmシリコンウェーハの表面形状測定を可能にしている。

4. 装置性能の評価

4.1 測定形状の確からしさの評価

当社が開発した装置による測定形状の確からしさを評価した。

上述した測定システムを用いて、1枚のウェーハを面内方向の回転角度を変えて3回測定した際のナノトポグラフィマップを図4に示す。図中の三角印はウェーハのノッチ位置を示しており、矢印は図5および図6に示す形状の位置と方向を示している。図4(a)を基準角度として、時計回りに90°および180°回転させて測定した結果を図4(b)、図4(c)に示す。設置角度の回転とともにナノトポグラフィマップが同じ形を保ったまま回転していることが定性的にわかる。各ナノトポグラフィマップに対して、ウェーハの同じ位置、方向における断面プロフィールを図5に示す。また、三つの角度で測定した平均プロフィールと各プロフィールとの差分を図6に示す。図6より、各プロフィールは0.6nm以下の差で一致していることがわかる。完全に同じ座標で断面プロフィールラインを得ることは難しく、この0.6nmにはわずかな断面プロフィールラインのずれに起因する誤差が含まれるものの、ウェーハの設置時のステージや光

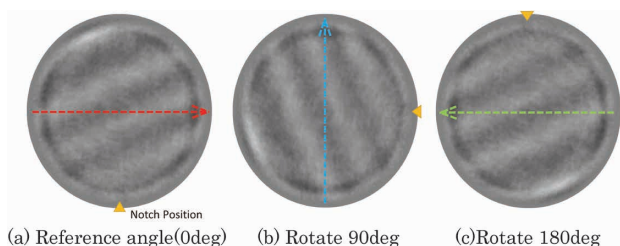


図4 回転角度の違いによるウェーハ形状の比較

Fig.4 Comparison of wafer shapes due to different rotation angles

学系との相対的な位置関係の影響により測定精度が低下することはなく、0.6nm以下の精度でナノトポグラフィマップが得られることが確認できた。

4.2 繰り返し再現性の評価

当社が開発した測定システムの繰り返し再現性を評価するために、SEMIの再現性試験方法に従い、1回の測定ごとに測定対象ウェーハを測定装置から取り出し搬送

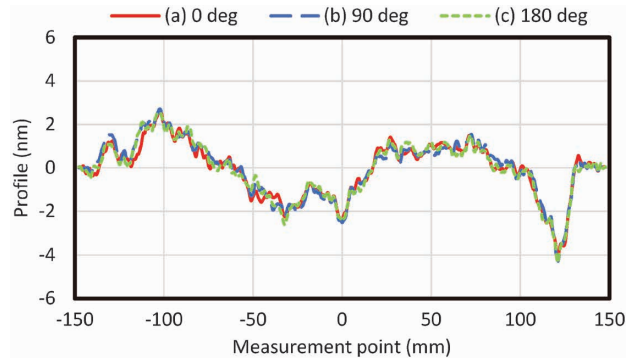


図5 3つの角度で測定したウェーハの断面プロフィール

Fig.5 Cross-sectional profiles of wafer measured at three angles

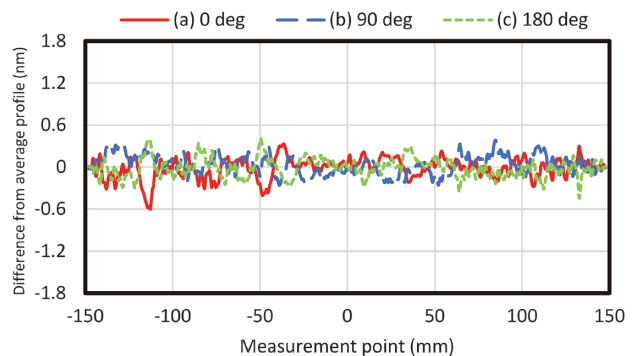


図6 3つの角度で測定したウェーハの各プロフィールと平均プロフィールとの差異

Fig.6 Difference between each profile at three angles and average profile

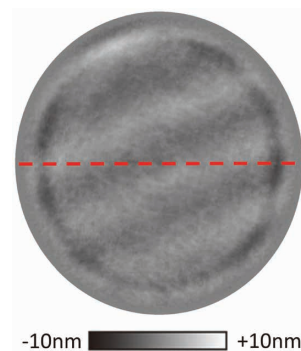


図7 ナノトポグラフィマップの一例

Fig.7 Example of nanotopography map

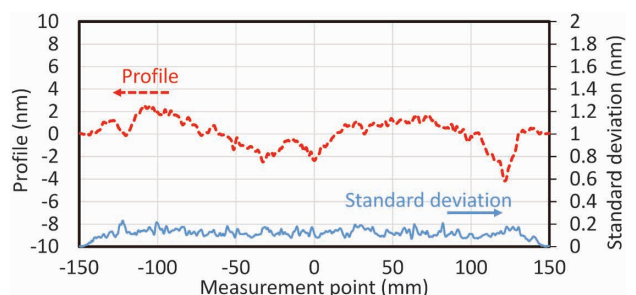


図8 ナノトポグラフィのラインプロフィール

Fig.8 Nanotopography line profiles

して再度測定する条件にて30回の測定（6回測定/日を5日間⁶⁾を行った。ナノトポグラフィマップ例を図7、1回分の測定ラインプロファイル（破線）、30回測定の標準偏差を算出した結果（実線）を図8に示す。

プロフィール上の全測定点の平均標準偏差は約0.12 nmであり、最大でも0.2 nm程度の再現性で測定が可能であることが確認できた。

5. 実測定評価

5.1 実ウェーハの二次元マップに見られる特徴

デバイス製造に用いられる市販のシリコンウェーハを対象に、当社が開発した測定システムによりナノトポグラフィマップを測定した結果を図9に示す。図9(a)に示すナノトポグラフィマップでは、測定対象であるシリコンウェーハの表面に3点の特徴的な形状が確認できる。これら3点の特徴的な形状は図9(b)中に位置A、B、Cで示している。この詳細を以下に記載する。

位置Aでは、比較的長周期なスジ状の凹凸形状が一定角度方向に見られる。Yamadaらは、インゴットからウェーハをスライスする工程において、スライス時の加工温度の変化によりインゴット加工方向（一軸方向）に凹凸の反りが発生することを報告している⁷⁾。このことから、位置Aのような一軸方向のナノトポグラフィ模様はスライス工程が原因と推定される。

位置Bでは、ウェーハ中央部の凹みおよびこれを中心とした同心円状の模様が見られる。磯部は、研磨工程において、ホイールセグメントの切れ刃（砥粒）による軌道痕がウェーハの中心近傍に発生し、ウェーハ中心部に凹み（へそ）が発生すると報告している⁸⁾。位置Bの模様はその現象をとらえていると推定される。

位置Cでは、ウェーハ周辺部におけるリング状の凹凸が見られる。ナノトポグラフィを算出する際にハイパスフィルタをかけるためエッジからおおむね15 mmより外側はフィルタ条件が異なる点に注意を要するが、ここで述べるリング状の凹凸はエッジから約30 mm内側にあることから、ハイパスフィルタ条件の影響ではない。福田らは、研磨加工工程において、研磨時の面圧変化がウェーハ先端部の形状に影響を及ぼすと報告しており⁹⁾、その現象をとらえていると推定される。

以上のように、ナノトポグラフィマップは、ウェーハの表面形状内にある微細な凹凸成分として現れるウェー

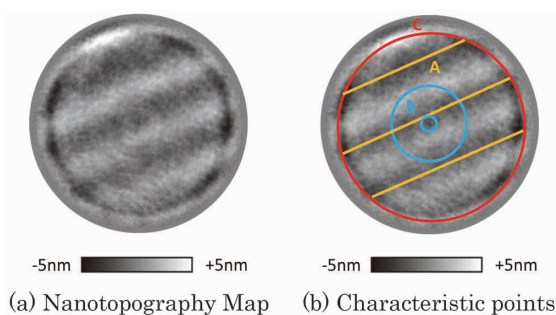


図9 測定例とナノトポグラフィマップ上の特徴箇所
Fig.9 Measurement example and characteristic points on nanotopography map

ハ製造工程で生じる特徴的な形状をとらえていることがわかる。

5.2 THAによるナノトポグラフィ評価

つぎに、2枚の市販シリコンウェーハ（Sample A, B）を対象にナノトポグラフィ測定を行った結果を図10に示す。Sample AとSample Bを比較すると、Sample Bでは表面が比較的滑らかなのに対して、Sample Aでは細かな凹凸パターンがウェーハ面全体にわたって分布している様子が見られる。

図10において、破線部で示す位置での断面プロフィールを図11に示す。いずれのサンプルでも同様に長周期の変動が見られるが、2~10 nmの比較的短周期の波長成分については、Sample Bでは±0.5 nm以下の小さな凹凸が見られるのに対して、Sample Aでは±1.0 nmの比較的大きな凹凸が見られる（特徴的な箇所を図11上に矢印で示している）。

周期性の違いをより明確に分析するために、THA（Threshold Height Analysis）によるウェーハ特性の算出を行った。THAとは、局所領域の凹凸を定量化する手法の一つであり、THAの算出方法¹⁾と算出時のパラメータ⁶⁾はSEMIで指定されている。THAによる算出方法を以下に示す。図12に示すように、測定したナノトポグラフィマップに対して任意寸法の分析エリア（正方形または円形）の範囲内の最大値（Peak）と最小値（Valley）を求める。求めた最大値と最小値の差を取ることで高さ変化（P-V値）を算出し、その値を分析エリアの中心点に割り当てる。この計算をウェーハのFQA内にある全ての分析エリアに対して実施する。P-Vフィルタリングしたマップデータ（P-Vマップ）から、横軸をP-V値、縦軸をそのP-V値以上となる分析エリア

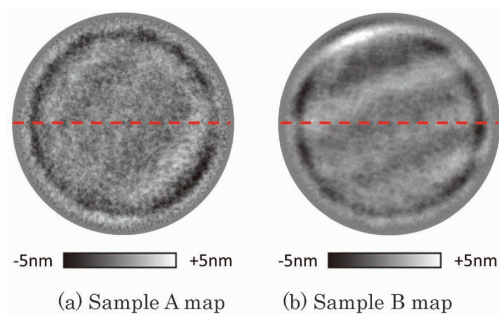


図10 ナノトポグラフィマップの比較
Fig.10 Comparison of nanotopography maps

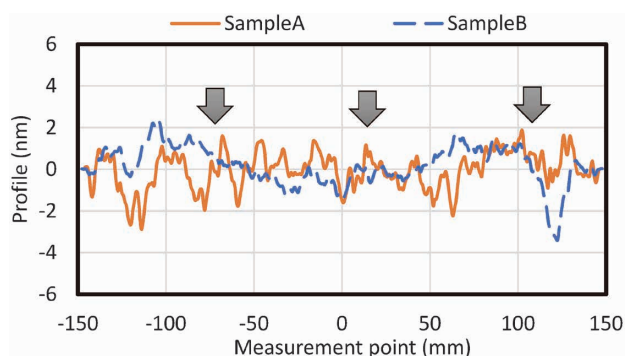


図11 断面プロフィールの比較
Fig.11 Comparison of cross-sectional profiles
(Sample A : orange, Sample B : blue)

の面積比率とした累積度数グラフの一例を図13に示す。このグラフに対して、任意に設定した面積割合（指定値 [%]）とグラフの交点のP-V値 [nm] がTHAの結果として求められる。SEMI M49-0918では、P-Vフィルタのウィンドウサイズを2 mmと10 mmの2種類、累積度数の上位0.05 %を指定値としたP-V値をTHA値と規定している。このような指標を用いることにより、ウェーハの局所領域でどの程度の凹凸があるかを評価することができる。

Sample AとSample BのTHA値の算出に使用したマ

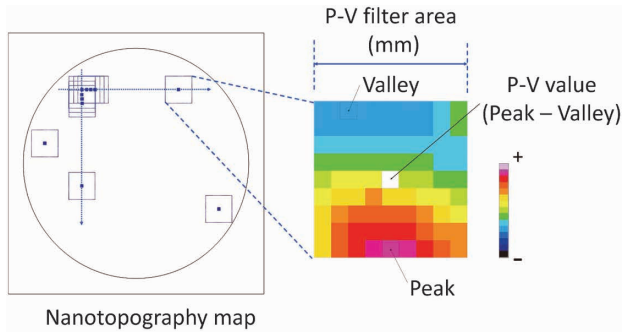


図12 P-Vフィルタリング
Fig.12 P-V filtering

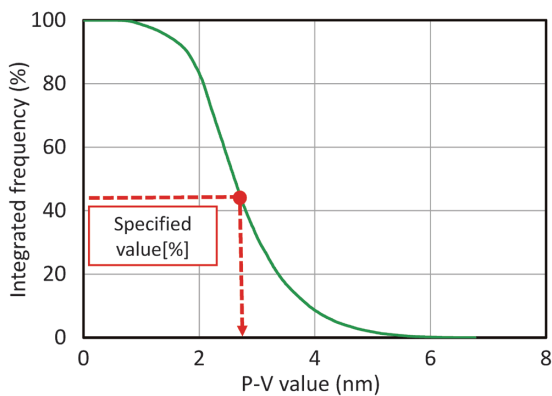


図13 P-Vフィルタリングマップの累積分布評価
Fig.13 Cumulative distribution evaluation of P-V filtering map

ップ全体における累積度数分布を図14に示す。グラフの横軸はP-V値 [nm] を示しており、縦軸はFQA領域内におけるウェーハ全体測定点数を100 %とした際の横軸で指定した累積度数の割合 [%] をそれぞれ示している。P-Vフィルタのウィンドウサイズによらず、Sample AのラインはSample Bよりも右にシフトしていることから、Sample Aの凹凸の方が大きいとした前述の違いがP-V値の度数分布の差に表れたものと考えられる。

また、累積度数分布において、P-V値のとくに大きな領域を拡大したグラフを図14の下部に示す。累積度数が上位0.05 %に当たるP-V値（THA値）に着目すると、2 mm角のウィンドウによるP-Vフィルタにおいては、Sample Aで3.18 nm、Sample Bで2.33 nmとなり、20%程度の差が見られる。いっぽう、10 mm角のウィンドウによるP-Vフィルタにおいては、Sample Aで7.90 nm、Sample Bで7.85 nmとなり、その差は1%以下とわずかである。この結果では、短周期成分に注目した場合、Sample Bの方がSample Aよりもナノトポグラフィに優れるウェーハといえる。

一般に、ナノトポグラフィは2 mmから20 mmまでの周期成分で算出されるが、この事例のようにTHA値のウィンドウサイズに着目することにより、デバイス製造にインパクトを与える周期成分に応じた評価が可能になる。

5.3 考察

ナノトポグラフィマップに見られる特徴から、図9に示したウェーハでは、凹凸が大きい領域が広範囲である位置Cの特徴的形状が最もTHA値に反映されていると考えられる。位置Aの特徴的形状については、凹凸の程度は大きいものの長周期性からTHA値に与える影響は小さい。位置Bの特徴的形状についても、比較的短周期であるものの凹凸が小さいことから、THA値に与える影響は小さい。また、5.1節で述べたように、ナノトポグラフィマップを観察することにより、ウェーハ加工

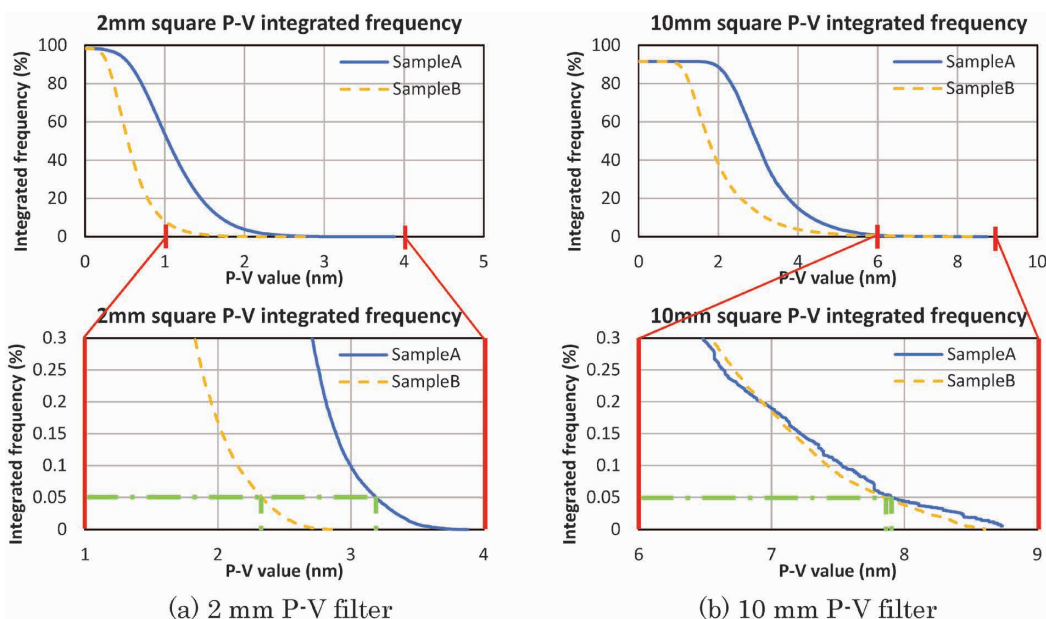


図14 サンプルウェーハのTHA評価
Fig.14 THA evaluation of sample wafers

プロセスが推定できる。さらに、THAのウィンドウサイズに注目することにより、ナノトポグラフィの周期性の傾向も把握することができる。

当社が開発したナノトポグラフィ測定システムは、THAによる定量的な評価値とともにナノトポグラフィマップの出力機能を備えており、局所的な欠陥領域とともにTHAには表れにくい形状因子が推定できる仕様になっている。これらの機能を用いることにより、シリコンウェーハの生産設備におけるウェーハの研磨条件の最適化に貢献できると考えられる。

むすび = 研磨後のシリコンウェーハの形状検査用に開発したサブナノメートル精度ナノトポグラフィ測定装置について、その性能を紹介した。本装置は「小型のフィゾー干渉計」、「ウェーハを垂直に保持するステージおよび任意の測定座標に移動するX,Zステージ」、「1枚のウェーハ全面画像を出力する画像再構成システム」により構成されている。ナノトポグラフィの測定再現性については、30回の断面プロファイル測定の実験結果の平均標準偏差で0.12 nmの結果が得られている。本装置で測定したナノトポグラフィマップを分析することにより、ウェーハの特徴的な形状が確認でき、ウェーハプロセスとこのプロセスで生じる形状との関係を推定することができる。ま

た、2枚のウェーハサンプルを比較し、局所的な欠陥領域に注目した指標から、ウェーハ形状の特徴の差を確認することができる。これらの結果から、本装置はウェーハプロセスの工程の変化をとらえる装置として有効に機能すると考えられる。

シリコンウェーハの表面性状に関しては、今後さらに厳しい精度が求められる。本装置が多くのウェーハ製造工程や研究用途で使用され、より高品質なウェーハの製造に貢献できることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) SEMI M43-1109. Guide for Reporting Wafer Nanotopography.
- 2) 辻村 学ほか. 精密工学会誌. 2001, Vol.67, No.8, p.1289-1293.
- 3) (株)神戸製鋼所. 甘中将人ほか. 表面形状測定装置および該方法. 特許第6618432号. 2019-12-11.
- 4) 信越半導体(株). 加藤忠弘. 半導体ウェーハの測定方法, その製造工程の管理方法, 及び半導体ウェーハの製造方法. 特許第4420023号. 2010-02-24.
- 5) 加藤純一. 精密工学会誌. 1998, Vol. 64, No.9, p.1289-1293.
- 6) SEMI M49-0918. Guide for Specifying Geometry Measurement Systems for Silicon Wafers for the 130 nm to 16 nm Technology Generations.
- 7) T. Yamada et al. Theoretical and Applied Mechanics Japan. 2002, Vol.51, p.251-258.
- 8) 磯部 章. 精密工学会誌. 2007, Vol.73, No7, p.751-755.
- 9) 福田 明ほか. エバラ時報. 2006, No.213, p.9-14.

(技術資料)

機能性セラミックス・炭素系材料の成膜・装置技術の展開

高橋哲也*¹(工学博士)・久次米 進*¹・磯村良幸*¹・二井裕瑛*¹

Evolution of Coating Technology for Functional Ceramics and Carbon-based Materials

Dr.Tetsuya TAKAHASHI・Susumu KUJIME・Yoshiyuki ISOMURA・Hiroaki NII

要旨

真空成膜技術の代表的手法の一つであるAIP (Arc Ion Plating) 法で形成される皮膜の特性は、アーク蒸発源で生成されるプラズマ特性に依存する。最新の蒸発源では、優れた表面粗度を有する窒化物系皮膜の形成が可能であり、皮膜の応力制御範囲が広いため、厚膜化にも適している。本稿では、最近の装置技術の展開として、少量多品種の成膜処理に適した小型成膜装置の機能と基本性能について概説する。また、AIP法による水素フリーDLC (Diamond-Like Carbon) 専用のカーボン蒸発源に関して、その特徴と膜質におよぼす成膜条件の影響についても紹介する。

Abstract

The property of coatings deposited by the arc ion plating (AIP) method, which is one of the typical methods of vacuum coating technology, depends on the characteristics of plasma generated by the arc evaporation source. The newly developed evaporation source enables the formation of nitride coating with excellent surface quality, and its wide range of residual stress control in coating makes it suitable for thick coating. This paper outlines the recent evolution of vacuum coating equipment technology, focusing on the basic functionality and performance of a small coating system suitable for the high-mix low-volume deposition process. Also described are the features of a carbon evaporation source for the AIP method dedicated to deposition for hydrogen-free diamond-like carbon (DLC), and the effect of deposition conditions on the coating property.

検索用キーワード

表面処理, 真空成膜, 物理蒸着法, プラズマ成膜, アークイオンプレーティング, スパッタリング, 窒化膜, DLC, 耐摩耗性, しゅう動特性

まえがき = 物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition, 以下PVDという) や化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, 以下CVDという) に代表される真空成膜によって形成される硬質膜は、切削工具や金型など工業的に広く利用されている。工具母材表面に耐摩耗性、耐熱酸化性、耐凝着性などの新たな機能を付与することにより、切削・成型加工の高効率化ならびに長寿命化が図られている。そのいっぽうで、ものづくりにおける環境負荷低減の観点から、切削油の削減やドライ加工化も進んでおり、工具に対する使用環境はますます過酷になっている。さらに近年では、被削材の多様化と加工精度の厳格化に対する要求もますます厳しくなっている。とくに、ステンレス鋼、チタン合金、Ni基耐熱合金、炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics, 以下CFRPという) など、いわゆる難切削材の加工需要の増大と併せて、切削工具の皮膜性能の向上が求められている。

真空成膜で形成されるCrN系皮膜やDLC (Diamond-Like Carbon, 以下DLCという) 膜などは、自動車産業において、エンジン部品やトランスミッションの摩擦低減や耐焼付き性を向上させることにより、燃費向上とCO₂排出量の削減に貢献してきた。昨今、世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが一層進むなかで、ガソリン燃料を主体とした内燃機関から電気自動車や燃料電

池自動車への置き換えが加速する動きも見受けられ、さらなる省エネルギー化に向けて真空成膜技術によるフリクションロス低減の役割は継続すると思われる¹⁾。また、従来のしゅう動や耐摩耗用途での切削工具や自動車部品への適用に加えて、モータ、半導体、センサさらには燃料電池用セパレータへの適用など今後も真空成膜処理の適用範囲はますます広がっていくものと期待される。

当社は1986年に真空成膜装置事業に参入して以来、PVD法の一つであるAIP (Arc Ion Plating, 以下AIPという) 法およびスパッタリング法による成膜装置の開発・販売を行ってきた。主に切削工具分野や自動車部品分野を中心に、窒化物系硬質膜やDLC膜をはじめとする各種金属・セラミックス皮膜の成膜プロセスの技術開発を行っている。AIP法は真空アーク放電のエネルギーを利用し、アーク蒸発源と呼ばれるプラズマ源でターゲット材料を気化・イオン化させ、基材表面に皮膜として堆積させる手法である。形成される皮膜の組成、結晶構造、微細組織、欠陥密度などはアーク蒸発源で生成されるプラズマの特性に大きく左右される。蒸発源はAIP装置を構成する極めて重要な要素技術の一つである。皮膜の膜質・特性制御では、皮膜材料設計だけでなく、各種アーク蒸発源の特徴を活かしたプラズマ制御技術により、用途に応じた成膜プロセスの作りこみと最適化が

*¹ 機械事業部門 産業機械事業部 高機能商品部 (現 機械事業部門 新事業推進本部 技術部)

有効と考えられる。また生産現場においては、多種多様化する成膜処理品に柔軟に対応するために、成膜処理プロセスにおける高い膜質制御性のほか、高効率化と作業性をより重視した成膜装置へのニーズも高まっている。

本稿では、当社の真空成膜技術を支えるアーク蒸発源のこれまでの開発経緯に触れ、窒化物硬質膜および水素フリーのDLC（またはtetrahedral amorphous Carbon, 以下ta-Cという）膜用の最新蒸発源の特徴について、その成膜技術とともに紹介する。また、切削工具および自動車部品向けに新たに開発した小ロット・高効率生産向け真空成膜装置についても触れる。

1. 各種アーク蒸発源の開発

1986年にバッチ式AIP装置を実用化した際のアーク蒸発源が当社の第一世代のアーク蒸発源（以下、ノーマルカソード（NC）という）となる。放電領域（アーク電流やガス圧力など）の広さがNCの特徴ではあるものの、マクロパーティクルの量が多く、サイズも大きいなどの課題があった。マクロパーティクルとは真空アーク放電の非常に高いエネルギーによってターゲットの一部が溶解し、マイクロメートルサイズの溶滴となって飛散するものである。マクロパーティクルを積極的に活用し、特性改善につなげた例もあるが²⁾、皮膜の面粗度や結晶性の観点から一般にデメリットであると考えられている。とくに近年、主流となっている高Al組成の窒化膜において、低融点金属であるAlを高濃度で含有するターゲットではマクロパーティクルが大量に発生しやすく、当社ではマクロパーティクル発生を抑制する蒸発源の研究開発を行ってきた。

マクロパーティクルを抑制する方法として、蒸発源に機械的なフィルタを設ける、もしくは蒸発源に強磁場を印加して放電時のターゲット表面のアークスポットの動きを高速化する手法が用いられている³⁾。前者を採用した蒸発源が第二世代の蒸発源（以下、スーパーカソード（SC）という）であるが、マクロパーティクルの多くを蒸発源内部に捕獲することで非常に平滑な皮膜が得られるいっぽう、成膜レートがNCよりも約50%低下すると

いう生産性の問題があった。

そこで、第三世代以降はフィルタ無しで強磁場を印加した蒸発源の開発に取り組んだが、単純に強磁場を印加すればよい訳ではなく、磁場解析を用いて放電の安定性、ターゲットの歩留なども考慮しながら開発を進め、2000年には第三世代の蒸着源（以下、ファインカソード（FC）という）を搭載したAIP-Sシリーズを上市し、切削工具、部品、金型向け用途で多くのユーザーにご使用いただいている⁴⁾。

2010年には第四世代の蒸着源（以下、スーパーファインカソード1（SFC1）という）を上市した⁵⁾。SFC1はFCとは異なる磁場印加方式を採用しており、ターゲット表面の磁場を最適化することによりターゲット表面に現れるアークスポットの移動速度がさらに高速化され、マクロパーティクルの発生を抑制できる（図1）。加えて、皮膜中の残留圧縮応力を従来蒸発源（FC）よりも低減させることができ、後述するように数十 μm という厚膜化を可能とした特徴も持ち合わせている。いっぽう、ターゲットの利用効率が悪いというデメリットもあり、これを改善したSFC2も開発した。

それぞれのアーク蒸発源は異なる特徴を持っており、当社標準のAIP-Sシリーズ装置では、当初はFCが標準搭載するアーク蒸発源であったが、現在では用途に応じてアーク蒸発源の種類を選択でき、さまざまな組合せの仕様でユーザーへ納入している。

2. 新型アーク蒸発源SFCの特徴と厚膜の形成

まえがきに記載したとおり、AIP法による皮膜は主として耐摩耗性が求められる切削工具や金型などの用途に使用されている。これらのアプリケーションでは皮膜が摩耗・損傷して基材が露出すると急激に損傷が大きくなるため、基材露出までの使用時間を寿命とすることが多い。したがって、皮膜の厚膜化は長寿命化を実現する有効な方法の一つである。ここでいう厚膜は、一般的なPVD皮膜の厚みである5 μm よりも大きい厚みの膜を指す。従来の蒸発源であるFCにおいても成膜時間を長くすることにより厚膜化は可能であったが、皮膜自身の

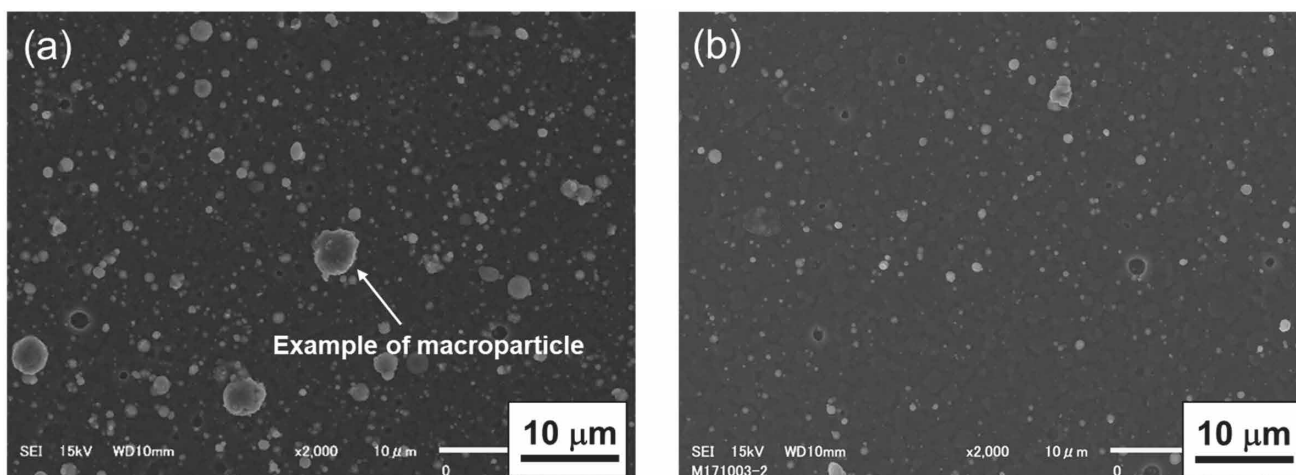


図1 (a) FCおよび (b) SFC1で形成したAlTiN皮膜の表面SEM像
Fig.1 SEM micrographs showing surface morphology of AlTiN coating deposited by (a) FC and (b) SFC1

高い残留圧縮応力によってチッピング（皮膜の欠け）や剥離が生じ、かえって製品寿命を縮め、また適用製品の品質を下げってしまう問題があった。チッピング／剥離無しに厚膜化を達成するためには皮膜形成時の圧縮応力を制御する必要があり、蒸発源の磁場構成と本体構造、プラズマ特性を見直したSFCを開発した。

新しい蒸発源であるSFCの特徴は下記の4点にある。

- ①異なる磁場形状を持つ「SFC1」と「SFC2」を、磁石ユニットの入れ替えにより実現でき、用途に応じて成膜プロセスの変更が可能である。
- ②成膜条件を変化させることによる皮膜の応力制御範囲が従来蒸発源より広い。（SFC1）
- ③低ガス圧力下で安定したアーク放電が可能であり、膜の密着性を向上させるメタルイオンによるエッチング工程でも使用できる。（SFC2）
- ④従来蒸発源よりもターゲット交換が容易な設計となっており、操業における作業効率の改善が図られる。

厚膜化では上記②を積極的に活用し、従来以上の厚膜化を実現した。SFC1と同様の磁場形状を持つ蒸発源で切削工具に成膜し、刃先の断面を観察した結果を図2に示す。いずれの刃先も60°の鋭角であるが、20 μ m超の皮膜が刃先先端部にチッピング無く成膜できていることがわかる。

このような厚膜形成可能な新型蒸発源SFCの特徴を活かし、切削工具・金型以外へのAIP法の適用先として、硬質粒子エロージョン用途を見出している。エロージョンは気体や液体の流れに含まれた粒子によって生じる機械的な摩耗現象である。航空機のジェットエンジンや発電用のタービンなどのアプリケーションにおいては、エロージョンによる減肉、それに伴う機器性能の低下や機器損傷は大きな損害をもたらす。このため、従来は拡

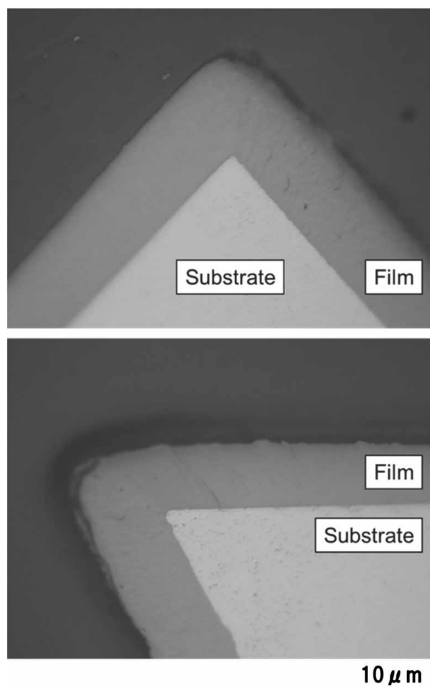


図2 TiAlN厚膜を形成した工具刃先の断面

Fig.2 Cross-sectional images of cutting edge with a thick TiAlN film

散浸透処理や溶射のような表面処理を施して対応してきた⁶⁾。AIPによる厚膜はこれら従来の表面処理よりも優れた耐エロージョン性能を有しており、実製品への適用を目指して取り組みを継続している。

3. ta-C成膜用アーク蒸発源

自動車をはじめとする機械類部品に使用されるしゅう動部品の動作環境は、高面圧化や潤滑油の低粘度化により過酷さを増している。このため、これまで適用されてきたスパッタリング法によるDLCやプラズマCVD-DLCに代わり、AIP法によるDLC（ta-C）膜の需要が高まっている。また、輸送機器の軽量化のためにアルミ系材料の切削需要も高まっており、これに伴い耐アルミ凝着性の高いta-Cの適用が切削工具に広がっている。

ta-CはAIP法により成膜した水素を含まない硬質炭素膜の一般的な呼称である。カーボントargetを従来のアーク蒸発源で放電すると、放電挙動が純金属とは大きく異なる。アーク放電時にはターゲット上にアークスポットが発生し、金属の場合は高速でアークスポットが移動するが、カーボンの場合は移動速度が遅く、ターゲットの偏消耗が課題であった。アークスポットの動きをレーザー光によって誘導する手法もあるが⁷⁾、装置構成が複雑で高価となる。

そこで当社では、図3に示すカーボントarget専用のアーク蒸発源（以下、カーボン蒸発源という）を開発した⁸⁾。これまでの蒸発源開発で培った磁場設計技術を活用し、カーボントargetに最適化した磁場構造となっている。また、小径の棒状ターゲットを自動で押し出しながら成膜する形態としたことで、長時間運転にお

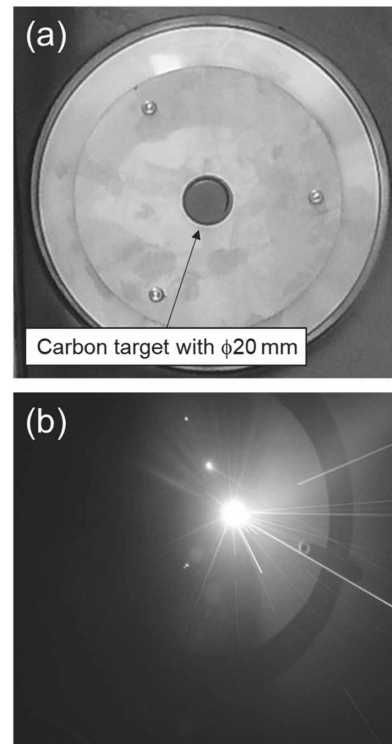


図3 AIP法によるカーボン蒸発源の(a)外観と(b)アーク放電時の様子⁸⁾

Fig.3 (a) Appearance of AIP carbon cathode and (b) carbon cathode under arc discharge⁸⁾

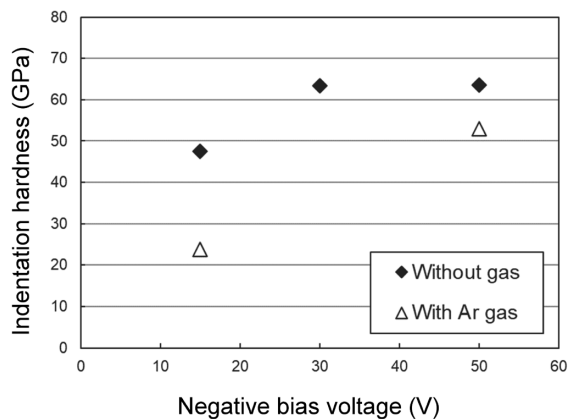


図4 AIP法で成膜したta-C皮膜のバイアス電圧と硬さの関係
Fig.4 Influence of bias voltage on indentation hardness of ta-C coating deposited by AIP

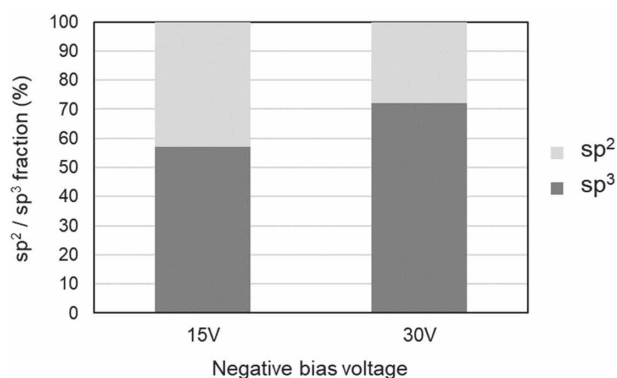


図5 AIP法で成膜したta-C皮膜のEELS分析結果
Fig.5 Results of EELS analysis of ta-C coating deposited by AIP

いても放電中のターゲット表面形状の変化が極めて少ない。これにより、一定の成膜レートで長時間安定放電が可能であり、20 μm以上の厚膜化が実現できる。本蒸発源でのターゲットはボルトで固定されていないため、差し込み、引き抜きによる交換が可能であり、メンテナンスも容易で作業性の向上を図っている。

ta-Cは成膜条件の違いにより炭素の結合状態比率(sp²/sp³比率)が変化し、硬さが変化する。代表的なプロセス条件として成膜時の雰囲気ガス圧力やバイアス電圧が挙げられ、図4に示すように変化する。バイアス電圧が高いとイオン bombard の効果により硬さは増加し、Arガスを導入すると雰囲気ガス圧力上昇によりカーボンイオンのエネルギーが低下し、それに伴って硬さも低下する。ta-Cに求められる硬さは用途によって異なるため、バイアス電圧や雰囲気ガス圧力により制御している。しゅう動部品では相手攻撃性の低さや密着性の観点からスパッタリング法やプラズマCVD法で成膜したDLCと同程度の硬さが適しているが、潤滑油中の添加物への反応性の低さから水素フリーの低硬度ta-Cが適用されている。いっぽう、切削工具では高い耐摩耗性が求められるため、高硬度ta-Cが適用されている。ガスなし放電で成膜したta-C膜の反射法による電子エネルギー損失分光分析(Electron Energy Loss Spectroscopy, 以下 EELS という)の結果を図5に示す。バイアス電圧15 Vより30 Vの方がsp³比率は高く、硬さとsp³比率の間に相関性があることがわかる。

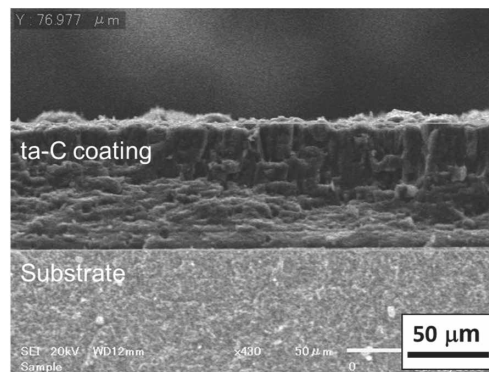


図6 AIP法で成膜したta-C皮膜の断面SEM像
Fig.6 Cross-sectional SEM image for ta-C coating deposited by AIP

前述したように、当社カーボン蒸発源はta-Cの厚膜形成も得意としている。ta-C厚膜の断面SEM像を図6に示す。緻密な皮膜が形成されており、厚膜にもかかわらず密着性が確保されている。

4. 小ロット生産向け小型成膜装置の開発

成膜装置のチャンバサイズを大きくすることにより、1バッチあたりの処理量すなわちスループットを大きくすることが可能であり、一般的に生産性は向上する。同種製品を大量に成膜処理する場合には、装置サイズの大規模化により、生産効率を向上させるスケールメリットが見出しやすい。当社では、AIP-S70やUBMS707などAIPおよびスパッタリング方式で成膜処理空間φ700 mm×高さ700 mmを有する大型装置を標準ラインアップしている。また、ピストンリング向けの成膜に代表されるように、膜厚20~30 μmを有する窒化膜をAIP法で効率のかつ安定処理できるAIP-Gシリーズも大量生産機として提供している⁹⁾。これら標準的な装置のほか、処理空間φ900 mm×高さ800 mmを有するAIP装置や処理空間φ1,200 mm×高さ1,200 mmを有するスパッタ装置など、処理空間を拡張したバッチ型生産機もユーザーの用途やニーズに応じて設計・製造・販売を行っている。

いっぽう、近年、成膜処理品の基材材質、形状、サイズ、使用環境などが多種多様化している。それぞれの用途で要求される皮膜性能を発揮させるためには、組成・結晶構造・微細組織・残留応力・表面性状・密着性などの膜質制御とその最適化が必要であり、成膜プロセスも複雑化かつ多様化する傾向がある。少量多品種の製品を効率的に生産するためには、上記のような大型装置は必ずしも適しておらず、少ロットでバッチあたりのサイクルタイムが可能な限り短い成膜プロセスが望ましい。このような少量多品種に適したコンパクトで「使いやすい」装置として、当社ではAIPocketTM注1) およびUBMS-D30をそれぞれ開発している。

AIPocketTMの装置外観を図7に示す。装置構成はワンフレーム型を採用しており、設置面積の最小化と設置作業の省力・短時間化を図っている。処理空間はφ360 mm

脚注1) AIPocketは当社の登録商標(第5752110)である。



図7 小規模生産向け成膜装置 AIPocket™ の外観イメージ
Fig.7 Schematic image of AIPocket™ system designed for small lot production batch

×高さ300 mmであり、小ロット生産に適したサイズとしている。アーク蒸発源には前述したSFCを搭載しており、良好な表面性状を有する成膜処理が可能である。標準的なTiAlNの場合、成膜レートは4 μm/h程度(φ130 mm×4軸自公転パイプ上での評価)であり、一般的な2~3 μmの成膜処理では、真空排気や予熱工程などを含むバッチ間のサイクルタイムを3 h以下にすることもできる。

UBMS-D30は主に自動車部品向けDLC成膜を目的として開発された小型スパッタ/プラズマCVD併用装置である(図8)。本装置はφ300 mm×高さ300 mmの成膜処理空間を有し、DLC膜は炭化水素系ガスを原料にしたプラズマCVDによって形成される。基材とDLC間の高い密着性を確保するために、中間層形成用としてスパッタ源が用いられている。DLC成膜はプラズマCVD方式で行う。DLC層の成膜レートや膜質はバイアス電圧、成膜ガス圧力、基材の形状などに大きく依存するが、標準的な硬さ20 GPa程度のDLCでは、膜厚2 μmを成膜するためのバッチ間のサイクルタイムは2~3 hである。

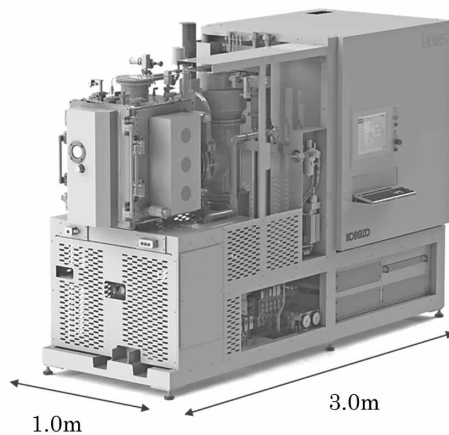


図8 小規模生産向け成膜装置 UBMS-D30の外観イメージ
Fig.8 Schematic image of UBMS-D30 system designed for small lot production batch

むすび=当社は、真空成膜事業を開始して以来、国内外で累計600台以上の成膜装置を納入してきた。近年、生産活動における地球規模でのCO₂削減、省資源化、省エネルギー化の社会的要請への対応が求められている。工業製品や社会インフラに対するより一層の高効率化と長寿命化の要求とともに、部材の耐久性向上やフリクションロスの低減を狙った真空成膜技術へのニーズと期待はますます高まっていくと考えられる。これまで培った真空装置設計、要素技術、プラズマ制御、皮膜設計のコア技術を今後も深化させ、持続可能な社会の実現に向けた取り組みに真空成膜技術で応えていきたい。

参考文献

- 1) 吉田 聡. MECHANICAL SURFACE TECH. 2021, Vol.10, No.64, p.20-22.
- 2) 増田道彦ほか. 自動車技術会学術講演前刷集964. 自動車技術会, 1996, p.165.
- 3) P. D. Swift. J. Phys. D: Appl. Phys. 1996, Vol.29, p.2025-2031.
- 4) 高原一樹ほか. R&D 神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.2, p.53-57.
- 5) 谷藤信一ほか. 表面技術協会講演大会講演要旨集. 表面技術協会, 2010, p.167-168.
- 6) 小野泰規ほか. 東芝レビュー. 2019, Vol.74, No.3, p.22-25.
- 7) F. Kaulfuss et al. Materials. 2021, Vol.14, Issue9, Article2176.
- 8) 沖本忠雄. MECHANICAL SURFACE TECH. 2016, Vol.12, No.35, p.30-32.
- 9) 谷藤信一. 月刊潤滑経済. 2015, Vol.5, No.600, p.39-43.

(解説)

高電流分散Sn法による超電導マグネット向けNb₃Sn線材

川嶋慎也*¹

Development of High-current Distributed-tin Nb₃Sn Wire for Superconducting Magnets

Shinya KAWASHIMA

要旨

本稿では、分散Sn法によって臨界電流密度 (J_c) を高めた、高性能なNb₃Sn超電導線材について報告する。SnおよびTiの拡散を均一化し、さらにTiの添加量を改善することにより、温度4.2 K、外部磁場16 Tにおいて1,100 A/mm²の J_c を達成した。CERN（欧州原子核研究所）で計画されているFCC（Future Circular Collider）の目標は、4.2 K、16 Tで J_c が1,500 A/mm²と設定されている。この目標達成を目指して、複数あるNb₃Snの製法の中から分散Sn法を選択した。この製法は内部Sn法の一つであり、断面積内に多くのNbとSnを配置できることから、大量のNb₃Snを生成することで高い J_c を得ることが期待できる。本研究により、Snの拡散状況と添加元素を制御することにより、Nb₃Sn組成が均一に微細な組織となり、16 Tにおいて高い J_c を達成することが可能となった。

Abstract

This paper reports on a high-performance Nb₃Sn superconducting wire whose critical current density (J_c) has been increased by the distributed-tin method. The homogenized diffusion of Sn and Ti, as well as the improved amount of Ti addition, have achieved a J_c of 1,100 A/mm² at a temperature of 4.2K and an external magnetic field of 16T. The target for J_c in the Future Circular Collider (FCC) planned by the European Organization for Nuclear Research (CERN) is set to 1,500 A/mm² at 4.2K and 16 T. With the aim of achieving this goal, the distributed-tin method has been selected from several Nb₃Sn manufacturing methods. Being a type of internal-tin method, this allows large amounts of Nb and Sn to be arranged in a cross section and is expected to generate a great amount of Nb₃Sn to achieve high J_c . In accordance with this study, controlling the diffusion state of Sn and amount of additive elements results in a structure with a fine and homogenous Nb₃Sn composition, which enables achieving the high J_c at 16 T.

検索用キーワード

超電導, 超伝導, 線材, Nb₃Sn, ニオブサンスズ

ま え が き = 世界最高エネルギーの陽子衝突型加速器であるCERN（欧州原子核研究機構）の大型ハドロン衝突型加速器（Large Hadron Collider, 以下LHCという）は、2012年にヒッグス粒子発見という大きな物理的成果をもたらした。現在のLHCは加速器リングの周長が27 km、設計衝突エネルギーは7 TeV（重心系で14 TeV）であるが、より重い質量を有する超対称性粒子の発見などを目指して、加速器性能を大幅に向上させた次世代円形衝突型加速器（Future Circular Collider, 以下FCCという）の計画が持ち上がっている。FCCでは周長を100 kmとし、重心系衝突エネルギーを100 TeVとすることが目標値とされている。これを実現するための主要な技術的課題の一つが、加速器に用いられる超電導磁石の高磁場化である。その実現の鍵を握るのが、外部磁場 (B) に対して高い臨界電流密度 (J_c) となる磁場特性（以下、 J_c - B 特性という）を有する超電導線材の開発である。

当社のグループ会社であるジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株) (JASTEC) は国内唯一の超電導専門メーカーであり、超電導線材と超電導マグネットの製造販

売を行っている。JASTECが製造販売している超電導線材はNbTi線材とNb₃Sn線材である。このうち、NbTi線材は主に10 T以下の磁場を発生する応用機器（MRI、リニアモーターカーなど）に用いられ、さらに高い磁場が必要とされる高磁場NMR用超電導マグネットなどにはNb₃Sn線材が使用される。

当社グループでは、1990年代よりNMR用超電導マグネットに用いるNb₃Sn線材に注力した開発を進めている。NMRの感度は磁場強度の3/2乗に比例して向上することから、タンパク質の分子構造解析などバイオ分野ではNMRマグネットの高磁場化の要望がある。そこで、Nb₃Snの臨界磁場23.4 Tに近づく超高磁場向けに、高 J_c 線材の開発を行ってきた。

1. 開発目標

近年、ビスマス (Bi) 系やイットリウム (Y) 系と呼ばれる液体窒素温度77 K (-196℃) 以上で利用可能な、いわゆる高温超電導の研究が盛んである。しかし、実用化が進んで応用製品に用いられている超電導材料は、液体ヘリウム温度4.2 K (およそ-269℃) 以下で使用され

*¹ 技術開発本部 材料研究所

るいわゆる低温超電導のNbTiとNb₃Snの2種類のみである。表1に、代表的な超電導材料の特性を示す。臨界温度 (T_c) や臨界磁場 (B_c) が高いほうが望ましいが、加えて化学的に安定で、コストや量産性に優れていることも重要である。

FCC向け超電導線材の候補としては、コストや量産性の点からNb₃Snが有力である。しかし、FCC向けにはNb₃Sn線材の外部磁場16 Tにおける J_c の目標値は1,500 A/mm²と高いレベルに設定されている。世の中で商品化されている線材の中で最も高い特性を示すものでも $J_c = 1,200$ A/mm²程度であり^{1), 2)}、非常にチャレンジングな目標となっている。これに対して、当社グループでは高磁場NMRマグネット向けに分散Sn法(Distributed Tin, 以下DT法という)を用いたNb₃Sn線材の開発を行っている。

Nb₃Snの代表的な製造方法として、ブロンズ法、内部Sn法、そしてDT法がある。ブロンズ法が最も一般的であり、量産に用いられているが、外部磁場16 Tにおける J_c が300 A/mm²程度であり特性が低い。ブロンズ法に次ぐ方法として、内部Sn法がある。内部Sn法は高 J_c が実現しやすく、上述の世界最高レベル $J_c = 1,200$ A/mm²も内部Sn法によるものであるが、その反面で製造コストが高く量産化が難しい。いっぽう、DT法は内部Sn法と比較して量産向きではあるが高 J_c 化が難しいとされており、当社グループの開発でも16 Tでの J_c は従来800 A/mm²程度であった。そこで、FCC加速器などへの適用を目指し、DT法によって外部磁場16 Tで1,500 A/mm²という高い J_c を実現するNb₃Sn線材の開発に取り組んだ。

表1 超電導特性
Table 1 Superconducting properties

Sample name	NbTi	Nb ₃ Sn	Bi-based	Y-based
Crystal structure	BCC	A15	Perovskite	
T_c (K), (°C)	9.9, -263	18.5, -255	110, -163	90, 183
B_c (T) at 4.2K	12.5	26	—	—

2. DT法の製造方法と高 J_c 化の設計

2.1 DT法の製造方法

DT法によるNb₃Sn線材の代表的な製造方法を図1に示す。初めにNb棒を無酸素銅ケースに入れ、静水圧押出と伸線加工を行って六角断面形状のNb単芯線を作製する。つぎに、数100本のNb単芯線を再び無酸素銅ケースに充填して静水圧押出と伸線加工を行い、六角断面形状のNb多芯線(以下、Nbモジュールという)を作製する。これとは別に、Ti添加量が数wt%のSn-Ti合金棒を無酸素銅パイプに挿入し、伸線加工により六角断面形状のSn単芯線(以下、Snモジュールという)を作製する。最後に、所望の厚さの無酸素銅パイプの内側にNbバリア(後の熱処理で無酸素銅パイプへのSnの拡散を防ぐ拡散障壁)を配置し、その中に複数のNbモジュールとSnモジュールを組み込んで伸線加工を行うことで、DT法によるNb₃Sn線材が完成する。この最後の伸線の後には熱処理(以下、Nb₃Sn生成熱処理という)を施して、SnモジュールのSnとTiをNbモジュールへ拡散・反応させることで最終的にNb₃Snを生成させる。今回は、従来のDT法において標準的な650°Cで200 hの熱処理を施した。

2.2 高 J_c 化の指針と線材設計

Nb₃Sn超電導線材を高 J_c 化する指針としては、①化学量論組成Nb : Sn = 3 : 1、②Nb₃Sn面積率増加、③Nb₃Sn結晶粒微細化が挙げられる。①では、Nb₃Snの組成比が3 : 1のときに、 T_c と B_c が最も高くなる。②では、線材断面内のNb₃Sn占積率が大きいほど J_c が高くなる。また③では、Nb₃Sn相の磁束ピン止め点はNb₃Sn結晶粒界であるため、微細で等軸な結晶粒である場合に高い J_c 特性が得られる³⁾。Nb₃Snへの代表的な添加元素としてTiが挙げられ、 B_c の向上に加えて、Nb₃Snの生成促進によるNb₃Snの微細化にもTiは寄与する⁴⁾。

ここでは、全5種のサンプルを作製した。表2に、それぞれの線材の諸元を示す。サンプル1A, 1B, 1Cは最終線径以外の仕様は同じであり、最終線径を変更する

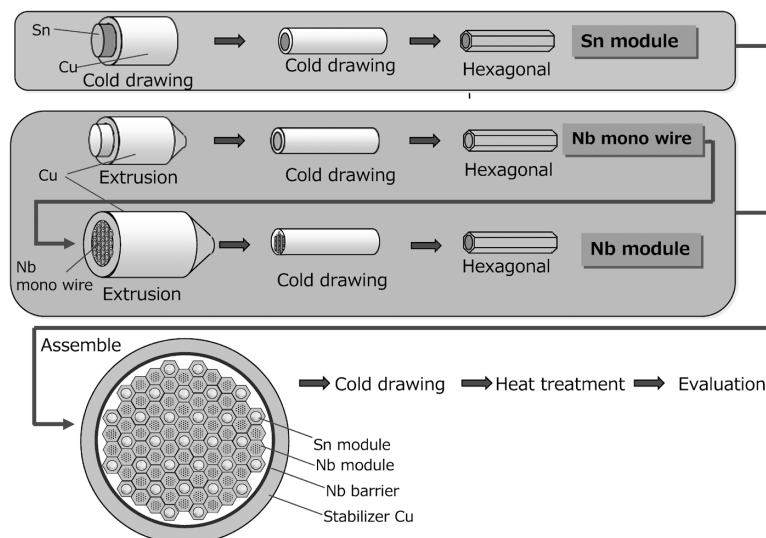


図1 DT法Nb₃Sn線材製造方法概略
Fig.1 Outline of DT Nb₃Sn wire manufacturing method

表 2 DT法 Nb₃Sn 線材の諸元

Table 2 Specifications of the distributed tin Nb₃Sn wires

Sample name	1A	1B	1C	2A	2B
Wire diameter (mm)	0.80	0.75	0.64	0.80	0.80
Nb area ratio within barrier (%)	47.1	47.1	47.1	48.0	48.0
Nb filament diameter (μm)	2.0	1.8	1.6	1.2	1.2
Nb module diameter (μm)	60	56	48	32	32
Sn diffusion distance (μm)	60	56	48	32	32
Ti ratio within barrier (wt.%)	0.55	0.55	0.55	0.44	0.38
Cu / non-Cu ratio	0.34	0.34	0.34	1.1	1.1

ことにより Sn, Ti の必要拡散距離を変化させた。ここで, Sn, Ti の必要拡散距離とは, 隣接する Nb モジュールと Sn モジュールの中心間距離と定義する。

また, 2A, 2B は 1C に対して Sn の必要拡散距離を短縮し, さらに Sn 中に添加する Ti の量を変更することにより, Ti の割合を変化させて J_c の特性改善を試みた。

2.3 実験方法

伸線後の線材に熱処理を施した特性評価サンプルに対して, 臨界電流の測定を 12~19 T の磁場中にて実施した。得られた臨海電流の値を線材の断面積で除すことで, 臨界電流密度 J_c を求めた。一部のサンプルについては, 走査電子顕微鏡 (以下, SEM という) および電子プローブマイクロアナライザー (以下, EPMA という) で線材断面の組織観察を行った。3.1 節に, J_c 特性の測定および組織観察の結果を示す。

また, FCC 向け Nb₃Sn 線材は, 最終的には複数の Nb₃Sn 線材を束ねて, より線化して使用されることになっている。その際に Nb₃Sn 線材に対して圧縮の変形が加わり, Sn の拡散距離の変化や, Sn 拡散障壁である Nb バリアが破れることにより Sn の安定化銅への漏れが発生し, J_c の低下が起こりうる。そのため, 10% 圧延テストで性能を評価する模擬テストが要求されている。圧延テストを実施した結果については, 3.2 節で述べる。

3. 結果および考察

3.1 J_c 特性

図 2 に, Nb₃Sn 生成熱処理後のサンプル 1A における Nb モジュール内の Sn および Ti の EPMA マッピングと,

2本のラインで囲まれた範囲 (図中「Measured Area」) の平均ライン分析結果を示す。縦軸の単位は wt% である。Sn マッピングの結果から, Nb モジュール全体の Sn 濃度の範囲は約 32~34wt% (24~28at%) であった。また, 生成された Nb₃Sn の Nb および Sn 比は, 高 J_c 化の指針①化学量論的組成 Nb : Sn = 3 : 1 から大きな乖離はなかった。ここで, Sn は Sn モジュールから Nb モジュールに拡散しているが, ライン分析では Nb モジュール内で Sn 濃度の勾配が観察された。これは, Sn の必要拡散距離と相関している。つまり, Sn 濃度は Sn の必要拡散距離が長くなるにつれて減少する傾向があり, この結果は図 2 の Ti の EPMA マッピングでも同様であった。

つぎに, 高 J_c 化指針における ② Nb₃Sn 面積率増加, ③ Nb₃Sn 結晶粒微細化の観点から, さらに詳細に分析を行った。図 3 に, Nb₃Sn 生成熱処理後のサンプル 1A の破面 SEM 画像を示す。Sn モジュールに近い Nb モジュールの外縁付近では全体として微細な Nb₃Sn 結晶粒が確認されたが, Sn モジュールから離れた Nb モジュール中央部では Nb₃Sn 結晶粒が粗大であり, 図中の丸内に示すように未反応の純 Nb も確認された。図 4 に示すように, Sn の必要拡散距離が短いサンプル 1C では, Sn モジュールから遠く離れても Nb₃Sn 結晶粒は微細であり, 未反応の Nb は観察されなかった。

図 5 に, これらのサンプルの J_c - B 特性を示す。Sn の必要拡散距離が短くなるにつれ, J_c が向上することが確認できる。サンプル 1C の J_c はサンプル 1A と比較して 20% 向上し, 4.2 K, 16 T で 1,025 A/mm² を達成した。これは, Sn の必要拡散距離が長い場合には, Sn 不足によ

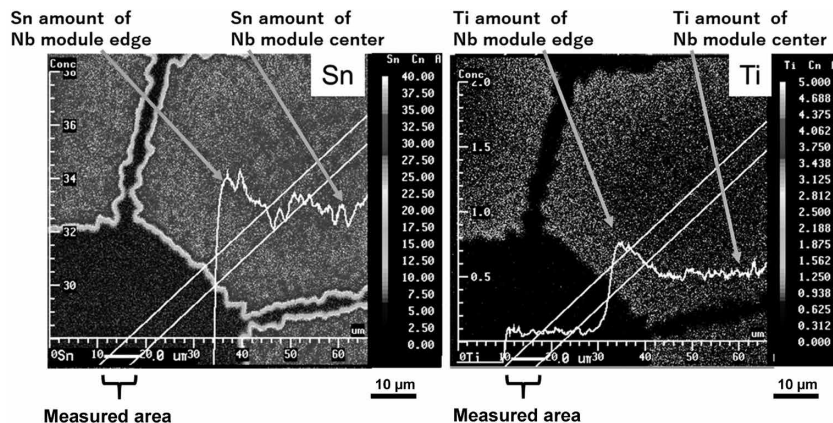


図 2 熱処理後のサンプル 1A の Sn, Ti の EPMA マップ

Fig.2 Local EPMA mappings of Sn and Ti on the cross-section of sample 1A after heat treatment

る生成 Nb_3Sn 量の減少と、Ti不足による生成 Nb_3Sn の粗大化が、 J_c 低下の要因になるためと考えている。これらの結果から、さらにSnの必要拡散距離の低減とTi添加量の最適化を行ったサンプル2A, 2Bについて、 J_c - B 特性をサンプル1Cと比較した結果を図6に示す。サンプル2Aの J_c は $1,137 A/mm^2$ (4.2 K, 16 T) にまで向上し、

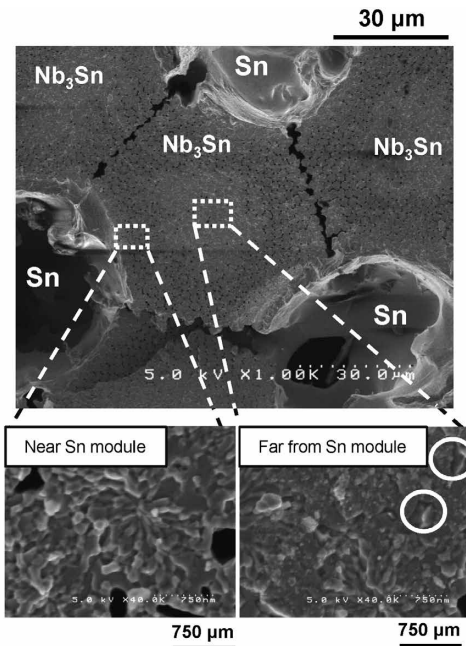


図3 熱処理後のサンプル1Aの破面SEM

Fig.3 SEM images on the fractured cross-section of the sample 1A after heat treatment

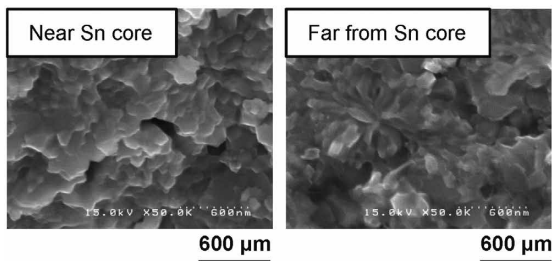


図4 熱処理後のサンプル1Cの破面SEM

Fig.4 SEM images on the fractured cross-section of the sample 1C after heat treatment

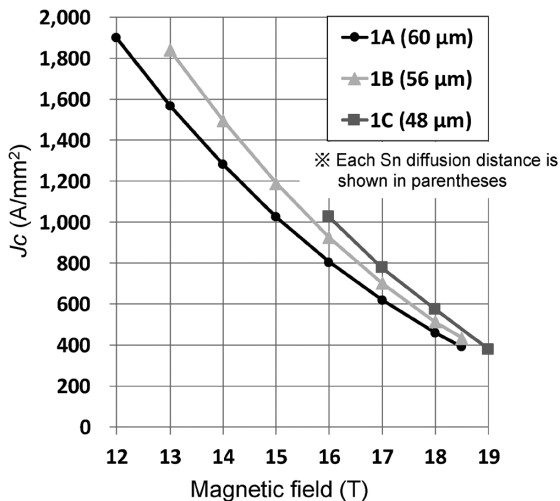


図5 サンプル1A, 1B, 1Cの J_c - B 特性

Fig.5 J_c versus magnetic field of the sample 1A, 1B and 1C

世の中で商品化されている線材のトップレベルとなる $1,200 A/mm^2$ (4.2 K, 16 T) に匹敵するまで向上した。

3.2 圧延テスト

FCCが定める圧延テストの規格では、10%減面圧延後の J_c が圧延前と比較して95%以上であることが仕様とされている。高 J_c を達成したサンプル2A, 2Bの ϕ 0.8 mmの丸線に対して、圧延率による J_c の変化を調査するために、仕様の10%に加えて15%, 20%の圧延も実施して J_c 評価を行った。それぞれのサンプルを各圧延率で圧延した後の16 Tにおける J_c を評価し、それらを圧延前(圧延率0%)の16 Tでの平均 J_c で規格化した値(以下、規格化 J_c という)を図7に示す。サンプル2Bの圧延率15%, 20%での J_c は測定不良で評価できなかった。圧延率10%におけるサンプル2A, 2Bの圧延後の規格化 J_c は、それぞれ108%, 101%と劣化は見られなかった。圧延率を高めると低下傾向を示したが、2Aでは圧延率15%でも圧延前の95%以上の J_c を示し、規格化 J_c は100%であった。

圧延後に熱処理を施した各サンプルのSEM像を図8に示す。いずれもフラットに変形した圧延面に対してエックス字の方向にSnの変形跡が見られ、圧延率が増加するにしたがいその傾向が大きくなることが確認できた。また、圧延率10%ではモジュール部最外周のCuとの界面に設置しているNbバリアに破れは確認されなかったが、圧延率が大きくなるにつれてNbバリアの破れ

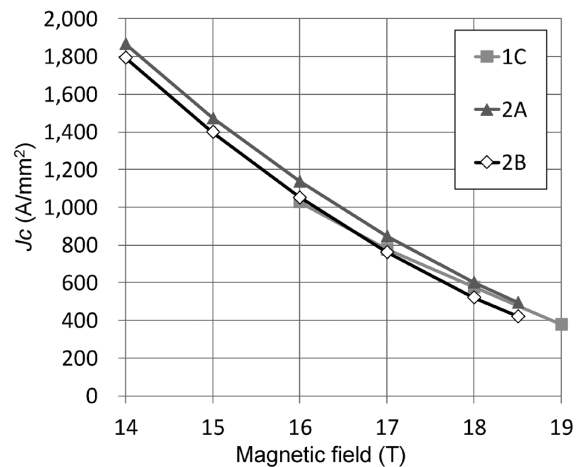


図6 サンプル1C, 2A, 2Bの J_c - B 特性

Fig.6 J_c versus magnetic field of the sample 1C, 2A and 2B

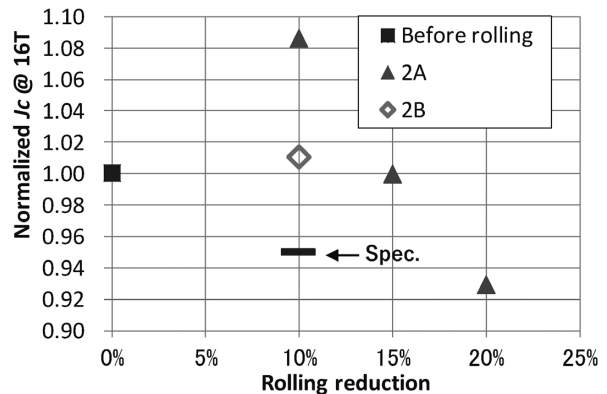


図7 圧延前後の J_c 変化

Fig.7 Change of J_c before and after rolling

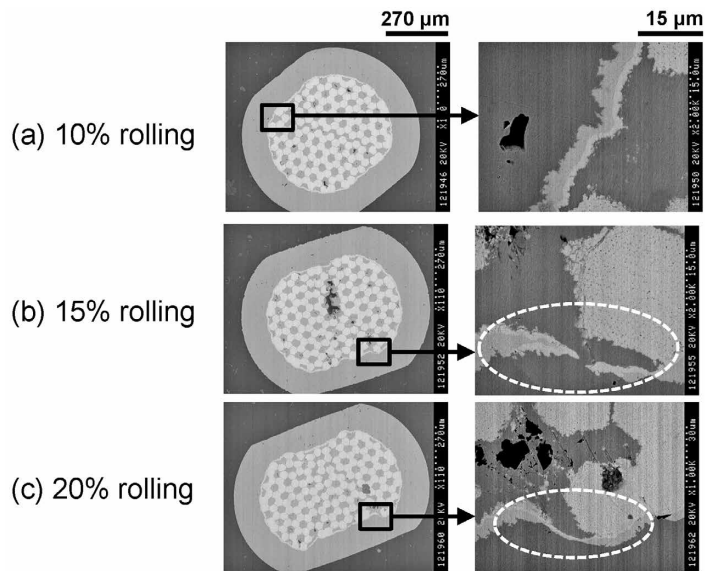


図8 圧延および熱処理後のSEM
Fig.8 SEM images after rolling and heat treatment

およびSn漏れが確認された（右図中の破線丸内）。Nbバリアが破れた箇所から熱処理中にSnが最外周の安定化銅へ拡散し、Nbと反応するSn量が低下したことにより圧延率20%のサンプルでは J_c の低下が発生したと考えられる。

むすび = 将来計画されている大型陽子衝突型加速器FCC向けなどの高磁場超電導マグネットへの適用を目的に、当社で開発しているDT法Nb₃Sn線材について報告した。断面設計の改善によりSnの必要拡散距離を低減してSnおよびTiの拡散を均一化し、さらにTi添加量の最適化を行うことにより、温度4.2 K、外部磁場16 Tにおける臨界電流密度 J_c を当社での従来特性から40%以上も改善し、世界トップクラスに匹敵するレベルにまで性能向上できた。FCCの仕様で求められる16 Tで1,500 A/mm²という目標に向けては、ZrやHfの添加などNb₃Sn結晶粒のさらなる微細化による高 J_c 化に取り組んでいる。

また、加速器向けのマグネットに求められる圧縮変形を模擬した圧延テストでも仕様を満足し、高い J_c 特性と変形後の特性劣化が少ないロバスト性とを両立することを確認した。

より高い磁場を発生する超電導マグネットを開発するためには、使用するNb₃Sn線材の高 J_c 化が今後も必須である。合わせて、超電導アプリケーションの拡大には、線材の低コスト化や量産化技術の確立も重要である。こうした観点を持ちつつ、今後もNb₃Sn線材の開発を通じて超電導材料技術の発展に寄与していきたい。

参考文献

- 1) M.B. Field et al. IEEE Trans. Appl. Supercond. 2014, Vol.24, No.3, Article6001105.
- 2) A. Ballarino et al. IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015, Vol.25, No.3, Article6000906.
- 3) K. Tachikawa. TEION KOGAKU. 2010, Vol.45, No.3, p.88-98.
- 4) T. Asasno et al. Transactions of the Japan Institute of Metals. 1986, Vol.27, No.3, p.204-214.

(解説)

二次電池の技術動向と分析・評価技術

坪田隆之^{*1} (博士(理学))・阿知波 敬^{*1} (博士(工学))・林 良樹^{*1}・森 拓弥^{*1} (博士(人間・環境学))・大園洋史^{*1}・常石英雅^{*2}

Technical Trends in and Analysis / Evaluation Technologies of Secondary Batteries

Dr. Takayuki Tsubota・Dr. Takashi Achiha・Yoshiki Hayashi・Dr. Takuya Mori・Hiroshi Ozono・Hidemasa Tsuneishi

要旨

走行中CO₂削減のために、自動車のEVシフトが世界的に加速している。再生可能エネルギーの導入も拡大しており、二次電池の需要が高まっている。このため、EVや定置型蓄電池で使用されるリチウムイオン電池に対して、さらなる高エネルギー密度化の検討が行われている。エネルギー密度をよりいっそう向上できる全固体電池、資源確保の観点から希少金属であるリチウムに替えてナトリウムを使用したナトリウムイオン電池などの新型電池の開発も活発である。当社は「リチウムイオン電池、全固体電池、ナトリウムイオン電池の試作」、「電池特性評価技術」、「電極内の反応分布解析技術」、「酸化還元反応解析技術」、「リユースのための非破壊劣化診断技術」などの評価・解析技術により電池開発を支援しており、カーボンニュートラルの実現に貢献している。

Abstract

The shift toward electric vehicles (EV shift) is being accelerated worldwide to reduce CO₂ emissions during running. In addition, a greater amount of renewable energy is being introduced, increasing the demand for secondary batteries. Against this backdrop, studies are being conducted to increase the energy density of lithium-ion batteries that are used in EVs and stationary battery storage. The company is also focusing on the development of new batteries, e.g., all-solid-state batteries that can further improve energy density and sodium-ion batteries that use sodium instead of lithium, which is a rare metal. Kobelco Research supports the development of batteries through its evaluation / analytics technologies, including “the prototype production of lithium-ion batteries, all-solid-state batteries, and sodium-ion batteries,” “battery characteristics evaluation technology,” “reaction distribution analysis technology in battery cells,” “redox reaction analysis technology,” and “non-destructive deterioration diagnosis technology for reuse,” thus contributing to the realization of carbon neutrality.

検索用キーワード

リチウムイオン電池, 全固体電池, ナトリウムイオン電池, 硫化物系固体電解質, XAFS, 非破壊劣化診断, EVシフト, 脱炭素, カーボンニュートラル

ま え が き = 脱炭素化が世界的に加速している。2015年に開催された国連気候変動枠組み条約第21回締約国会議で採択されたパリ協定では、世界共通の長期目標として、「平均気温上昇を産業革命以前に比べて2℃より十分低く保つとともに、1.5℃に抑える努力を追求する」ことが示されている。また、2021年の気候変動に関する政府間パネル第6次評価報告書では「人間の影響が大气、海洋および陸域を温暖化させてきたことには疑う余地がない」と断定している。脱炭素化を進めているEUは、2050年までに温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする」と表明している。我が国においては、「2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現」が宣言され、2021年4月には温室効果ガス削減目標を「2030年度の排出量を、2013年度比で46%削減」と大幅に引き上げている。

これら脱炭素化の潮流が日本経済を支える重要な基幹産業である自動車産業に与える影響は大きい。欧州では、2035年にハイブリッド車を含むガソリン車やディーゼル車の販売を禁止する方針を打ち出し、EV（電気自動車）シフトを野心的に進めようとしている。電動パワートレインの構成要素である二次電池は航続距離や加速な

ど自動車の走行性能に大きく影響を及ぼす重要なデバイスであるため、高エネルギー密度化、高入出力化のための研究開発が加速している。

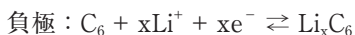
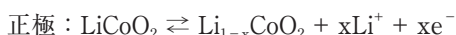
本稿では、次世代を含むリチウムイオン電池の技術動向と、コベルコ科研における最新の分析評価・解析技術について述べる。

1. 液系リチウムイオン二次電池の技術動向

リチウムイオン電池はニッケル水素電池に代表される従来の水系二次電池に比べて小型・軽量であり、かつ電圧が高くエネルギー密度が高いことが特長である。モバイル機器用小型電池のほか、近年ではEVなどの車載用電池や定置型大型蓄電池としての適用が広がっている。2019年にノーベル化学賞を受賞した吉野彰氏により、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) を正極、炭素材料を負極にしたリチウムイオン電池の構成、正極のアルミニウム箔集電体、オレフィン製微多孔膜による発熱時のシャットダウン機能などの基本概念が1985年に確立されている¹⁾。その後、(株)ソニー・エナジー・テックより1991年にリチウムイオン電池が実用化されている。リチウム

^{*1}(株)コベルコ科研 技術本部 ^{*2}(株)コベルコ科研 技術本部 (現 (株)コベルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部)

イオン電池の構成概要図を図1に示す。リチウムイオン電池の反応は、正極にコバルト酸リチウム、負極にグラファイトを使用した電池構成を例にとると、充電時には正極から外部回路への電子の放出と共にLi⁺が脱離し、電解液中を通過して負極に挿入される。放電時には、逆に負極からLi⁺が脱離し、正極に挿入される。この反応式を以下に示す。このようにLi⁺が正負極間を往復するシンプルな反応であり、ロッキングチェア型と呼ばれている。



さらに、太陽光発電、風力発電などの再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、定置型蓄電池の普及も進んでいる。ところが、天候によって出力が大きく変動する再生可能エネルギーの割合が増加すると、電力会社の系統に逆流し、周波数変動が大きくなり電力の安定供給に悪影響を及ぼす事例が顕在化しつつある。電力の安定供給のために、ピークカット、ピークシフトを行うMWh級の大型蓄電池に期待が高まっている。

1.1 正極の高エネルギー密度化

リチウムイオン電池の正極材料に用いられる層状酸化物LiCoO₂はモバイル機器に広く使用されてきた。しかし、希少金属であるCoは世界の生産量の約60%がコンゴ民主共和国で産出されているが、政情が不安定なこともあり、カントリーリスクと価格上昇が課題となっている。そこで、Coの一部をNi, Mnで置き換えたLi(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂(NCM111)が開発された^{2), 3)}。車載用としての検討が進められていた2010年当時は、NCM111のほか、スピネル構造を持つLiMn₂O₄、作動電圧が低いものの安価で優れた熱安定性を有しているLiFePO₄なども使用されていた。しかし、航続距離の観点からエネルギー密度の高い正極材料が志向され、車載用電池の正極材料はNCM系に収束し、EV用リチウムイオン電池への適用が進められている。NCM111における充放電において、優先的に起こる酸化還元反応はNi²⁺/Ni⁴⁺

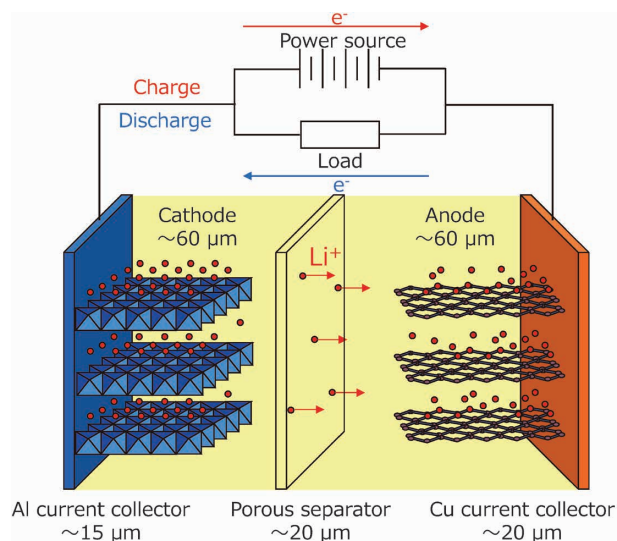


図1 リチウムイオン電池の構成概要図
Fig.1 Schematic diagram of a typical lithium-ion battery

であることから、さらなる高エネルギー密度化のためにNiの比率を高めたLi(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂(NCM523), Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O₂(NCM622), Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂(NCM811)の適用検討が進められている^{4), 5)}。最近では、EV搭載時の安全性の観点から、熱安定性に優れたLiFePO₄が再び注目されるようになってきている。

1.2 負極の高エネルギー密度化

リチウムイオン電池の負極には主に炭素材料が使用されているが、グラファイトの理論容量は372 mAh/gであり、実効容量としてすでに理論容量の90%以上を使用している。負極の高エネルギー密度化のために、グラファイトに比べて大きな理論容量を持つSi系合金負極の研究開発が行われている。しかし、Siはリチウムイオンの吸蔵能力に優れているため、満充電では約4倍の体積膨張を起し、充放電サイクルでのリチウムイオン吸蔵・放出に伴う膨張・収縮が大きく、微粉化して容量が急激に低下する課題がある。そこで、サイクル寿命を向上させるために、SiO₂マトリックスにSiのナノクラスタを分散させたSiOが実用化されている^{6), 7)}。また、SiCやSiO-Cの検討も進められている^{8), 9)}。Siのナノ粒子やナノワイヤー化など、粒子の形態制御についても検討が進められている^{10), 11)}。

2. 高エネルギー密度電池の開発に資する分析評価技術

2.1 電極の深さ方向における反応分布の可視化

コベルコ科研ではリチウムイオン電池の試作評価を行っており、開発品を含む種々の材料を用いた電極試作、図2に示すような円筒型、ラミネート型、角型など電池試作が可能である。これらを用いてサイクル劣化や保存劣化メカニズムの解明を行っている¹²⁾。本節では、車載用電池など高エネルギー密度化が志向される電池開発に有用な新しい評価・解析技術を紹介する。

車載用電池では、発進時や減速時の回生充電、急速充電において大電流の充放電が行われる。電池内部では大量のリチウムイオンが電極間を移動することになり、電極の深さ方向にリチウムイオンの分布が生じる¹³⁾。つまり、対極に近い電極表層では過剰な反応が繰り返されるため局所的に劣化が進行し、容量低下、入出力特性の低下が起こる。しかし、NCM正極の場合、充放電が終了した瞬間から自らの電位差を解消するためにリチウムイオンが電解液を通じて移動し、活物質間のリチウム量を

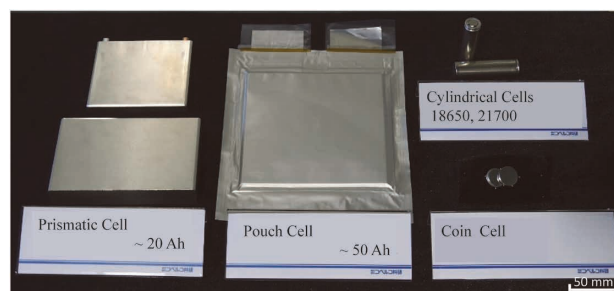


図2 評価用試作電池
Fig.2 Battery cells for testing

平均化させる緩和現象が起こるため、緩和後の分析ではこの反応分布を捉えることができない課題があった。当社では緩和のパスとなる電解液を瞬時に除去する新たな手法を開発し、緩和させることなく電極内のリチウムイオン分布を固着化させることに成功している。

Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂正極(NCA)を用いた電池を試作し、3Cレートでの放電後に上記の電解液除去を行った。1Cは定格容量を1hで放電する電流であり、2C、3Cは定格容量をそれぞれ1/2h、1/3hで放電する電流である。サンプリングした電極は断面方向にマイクロトームを用いて薄片化した。透過イメージングXAFS測定は、SPring-8のBL08B2にて実施した。イメージングXAFSは二次元X線検出器により、試料の数mm²の領域にて化学結合状態の空間分布を可視化する手法である。Ni K-edgeの測定を行い、X線透過像に対して機械学習によるノイズ除去を行った。XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)領域の規格化強度0.3付近におけるエネルギー値を色強度画像で表したNi価数の分布を図3に示す。エネルギー値が高いほど充電状態(放電

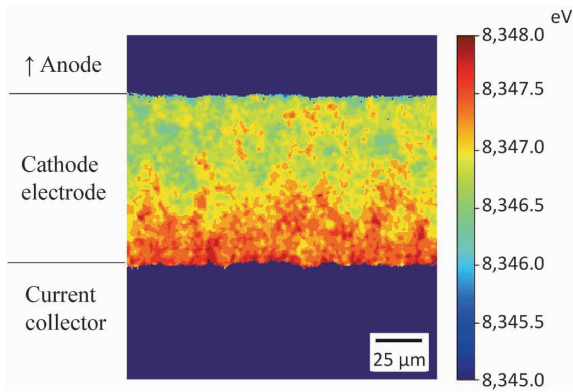


図3 XAFSによるNCA正極断面のNi K吸収端のエネルギー分布
Fig.3 Energy distributions of Ni K-edge XAFS in the NCA cathode

が進行していない状態)にあることを示している。図3の上部が対極である負極側、下部が集電体側であり、負極に近い電極表面から優先的に反応していることが確認できる。EV用電池では、高容量化のために活物質質量を増やす必要がある。厚膜・高密度の電極設計では、このような反応分布が生じやすくなり、急激な容量低下、抵抗増加を引き起こす場合がある。使用する電池の反応分布を把握し、充放電レートを適切に制御することが電池の長寿命化につながる。

2.2 電極の深さ方向における電子伝導パスの可視化

いっぽう、電解液/活物質界面で電荷移動反応を進行させるためには、適切な電子伝導パスの形成と維持が必要になる。次世代活物質である5V級の高電位正極のLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)を用いて正極を試作し、サイクル劣化試験を実施した。2Cレートにて300サイクルの充放電を行った結果、容量は大きく低下して初期の30%となった。LNMO正極の断面形状と電子伝導パスを図4に示す。左列は原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)による形状像であり、上段は初期品、下段は劣化品を示している。劣化品は初期品に比べて活物質に多くのクラックが生じており、とくに負極に近い上部では充放電に伴う膨張収縮により微粉化している。拡がり抵抗顕微鏡(SSRM: Scanning Spread Resistance Microscope)による電子伝導パスの可視化を図4の右列に示す。SSRMは試料表面を導電性探針で走査し、抵抗値の分布を可視化する手法である。劣化品では負極に近い電極表層の電子伝導が大きく低下している。電極表層で過剰なリチウムイオンの挿入脱離が繰り返されるため、電極表層の活物質が微粉化し、導電助剤の電子伝導パスが切断されたためと考えられる。リチウムイオンとともに電子が供給されなければ電極反応は起こらないため、電子伝導パスの切断は大きな容量低下を引き起こす

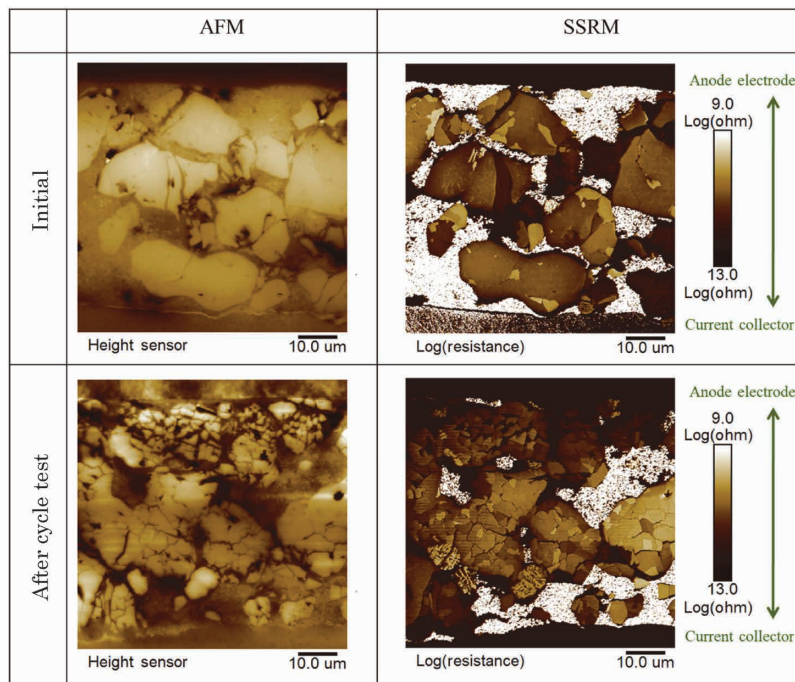


図4 LNMO正極断面の形状と電子伝導パス
Fig.4 Cross sectional views of LNMO cathodes and electron conduction paths

原因となる。

2.3 リユースのための非破壊劣化診断技術

EVの普及に伴い増加する使用済みのリチウムイオン電池に対して、定置型蓄電システムにリユースする取り組みが行われている。充放電曲線の微分解析手法は、活物質の相転移に対応するピークを得ることにより電池を解体することなく正極の劣化、負極の劣化を評価できる手法である。正極活物質にNCA、負極活物質にグラファイトを用いた試作電池に対して、満充電状態で70℃の環境にて1週間保持する保存試験を実施した。保存試験前後の充放電曲線、および充放電曲線を微分したdV/dQ曲線を図5に示す。図5(b)には、当社保有の単極データより同定したグラファイトのステージ構造に由来するピークを矢印で示している。保存劣化により、ピークは高電圧側にシフトする。充電状態では負極は強い還元環境にさらされており、電解液の分解反応が起こるが、その際に負極に挿入されたリチウムイオンが被膜形成の副反応に取り込まれて炭酸塩やりん酸塩になるため、稼働できるリチウムイオンが減少する。そのため正極と負極の容量にずれが生じ、使用される正極の容量範囲が高電位側にシフトすることにより負極ピークも相対的に高電圧側にシフトする。このように単極の情報を活用することにより、劣化状態を非破壊で解析することができる。

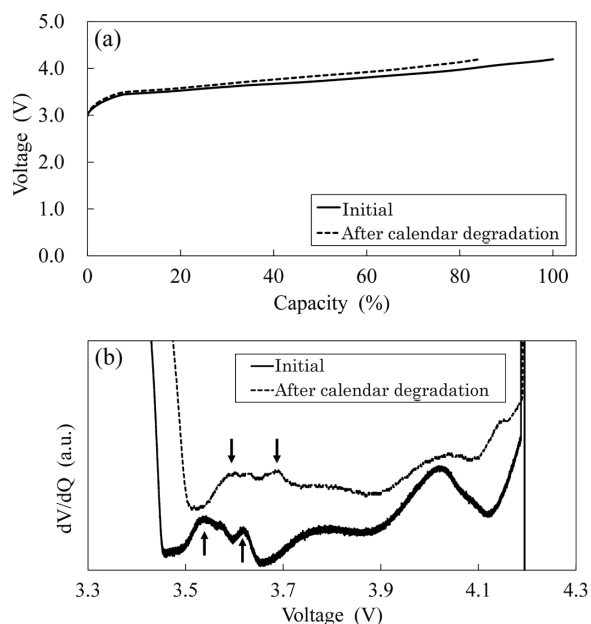


図5 保存劣化前後の充電曲線(a), dV/dQ充電曲線(b)
Fig.5 Charge curves (a) and dV/dQ curves (b) before and after calendar degradation

3. 新型電池への期待

3.1 日本における二次電池プロジェクトの取り組み

NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」(2009~2015年度)、および「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」(2016~2020年度)において、現行のガソリン車並みの航続距離を目指し、これまでのリチウムイオン電池の性能を大幅に上回る500 Wh/kgのエネルギー密度を持つ革新型電池の開発が産官学連携

により進められてきた。アニオンを電荷補償キャリアとするふっ化物シャトル電池、コンバージョン反応を利用する電池、亜鉛空気電池やリチウム硫黄電池などの新型電池がその候補である。2021年度からはNEDO「電気自動車用革新型蓄電池開発」により資源的制約が少ない安価な材料を使用しながら高いエネルギー密度と安全性を両立できる「ふっ化物電池」と「亜鉛負極電池」の研究開発が進められている。

全固体電池については、JST「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)にて基礎研究が進められた。2019年度からはNEDO「先進・革新蓄電池材料評価開発(第2期)」にて全固体リチウムイオン電池の生産プロセス、EV搭載に向けた研究開発がスタートするなど、基礎研究から実用化に向けた検討が進められている^{14)~16)}。

文部科学省「元素戦略プロジェクト」では、エコフレンドリーポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池の開発が進められている。前述したように、リチウムイオン電池は実用化され、EVや大型の定置型電源へ適用が進んでいる。しかし、材料費のウエートが大きくなる大型電源では環境負荷低減やコストパフォーマンスが優先されることから、クラーク数が小さく希少元素であるリチウムから、埋蔵量がリチウムよりも約1,000倍多いナトリウムに電荷のキャリアを置き換えたナトリウムイオン電池の開発が期待されている¹⁷⁾。

新型電池として実用化が近づいている全固体電池とナトリウムイオン電池について、試作・評価技術を以下に紹介する。

3.2 全固体電池の試作・評価技術

当社では実用化フェーズに入りつつある硫化物系全固体電池に関して、固体電解質の合成、全固体電池の試作・評価を独自に進めている。当社で合成した硫化物系固体電解質の代表例として、ガラス-セラミックス型の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、LGPS型の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、アルジェロダイト型の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ および $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ の各温度におけるイオン伝導率を図6に示す¹⁸⁾。電解液のイオン伝導率 10^{-2} S/cm^2 に迫る高いイオン伝導率を発現する系もあり、実用化が近づいている。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を使用した塗工型全固体電池のレ

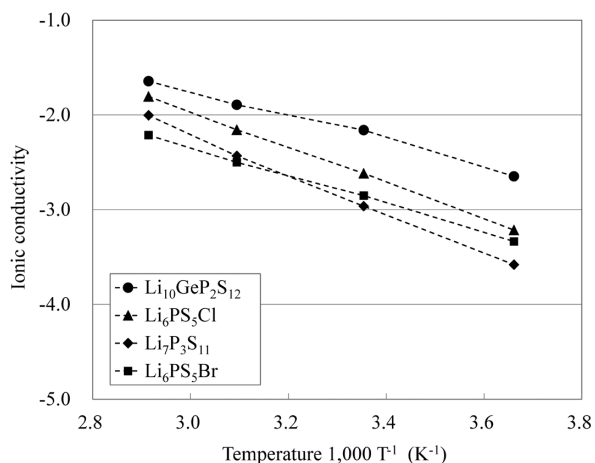


図6 硫化物系固体電解質のイオン伝導率
Fig.6 Ionic conductivity of sulfide-based solid electrolytes

ート特性を図7に示す。5Cレートにおいても80%以上の放電容量を維持しており、良好な出力特性を示している。電解液中ではリチウムイオン（カチオン）に加え、対となるアニオンが移動するが、イオン伝導に寄与するリチウムイオンの輸率は0.3程度である¹⁹⁾。いっぽう、固体電解質は電解液と異なりリチウムイオンの輸率は1である。また、電解液中ではリチウムイオンの周りに電解液の溶媒分子が配位する溶媒和反応が起こり、活物質へのリチウムイオン挿入時には脱溶媒和反応が起こる。固体電解質では溶媒との反応がなく、固体電解活物質界面での反応がスムーズに行われるため、高速充放電に適した電池系となる。

3.3 ナトリウムイオン電池の試作・評価技術

ナトリウムイオン二次電池に使用する正極材料検討の歴史は古く、酸化物系正極材料、りん酸塩系正極材料、硫化物系正極材料など、多くの研究が行われている^{20)~23)}。酸化物系では、 NaCoO_2 の研究に始まり、層状岩塩構造の NaMeO_2 化合物（Me：遷移金属元素）が有

力候補として検討されている。遷移金属であるFeとLiはイオン半径が近く、容易にカチオンミキシングが起こることから LiFeO_2 は電気化学的に不活性である。いっぽう、 NaFeO_2 は電気化学的に活性であり、安価なFeを遷移金属として選択することができる²⁴⁾。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の反応が用いられる層状岩塩構造ではP2型やO3型について研究が進められている^{25), 26)}。

リチウムイオン電池において採用実績のあるO3型層状岩塩構造に着目し、リチウムをナトリウムに置き換えた $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ をベースに、Ni, Mn, CoをそれぞれFeに置き換えた $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ を合成した。これらを正極に使用したナトリウムイオン電池を試作し、酸化還元反応および充放電特性を調査した。

酸化還元反応の解析事例として $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の例を示す。透過法⁵⁷Fe Mössbauer分光法によるFeのメスバウア測定は、室温にて速度範囲 ± 5.2 mm/sで実施した。各電圧に調整した $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ のメスバウアスペクトルを図8に示す。全試料で常磁性doubletのスペクトルが観測される。アイソマーシフトはs電子の電荷密度を反映しており、化学シフトとしても知られている。いっぽう、四重極分裂はマトリクス中の酸素配位子によって誘起される電場勾配を反映する。2.5 Vでは、Feは典型的な四重極分裂を示し、単一の Fe^{3+} 原子価状態にある。いっぽう、電圧が高くなるにつれて、 Fe^{3+} のdoubletの形状は徐々に非対称となる。 Fe^{3+} , Fe^{4+} にて解析を行った結果、ナトリウムイオンの脱離により Fe^{4+} 成分が増加し、Feの平均価数が増加していることが確認される。

各電圧に調整した $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ のFe-K吸収端における硬X線XAFS測定結果を図9に示す。Feについては、合成後では参照試料との比較より Fe^{3+} であることを確認しているが、電圧が高くなるにつれて

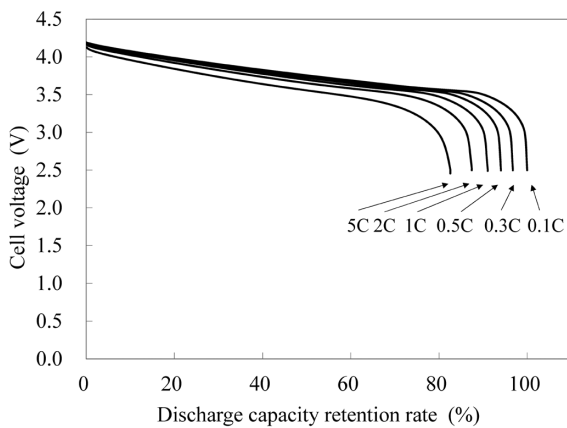


図7 硫化物系全固体電池の放電レート特性

Fig.7 Discharge rate characteristics of sulfide-based all-solid-state batteries

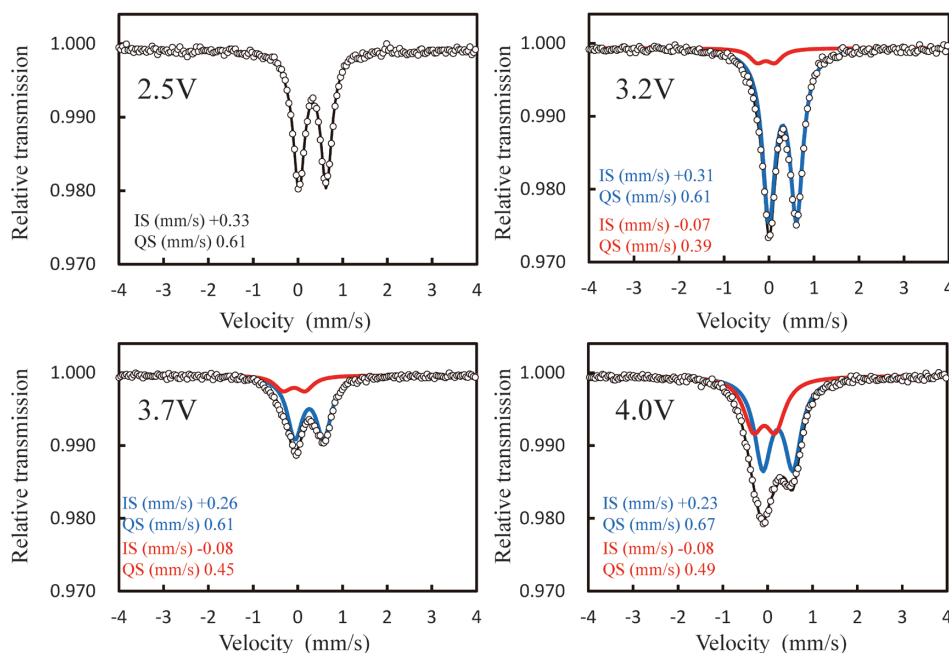


図8 $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の⁵⁷Feメスバウアスペクトル

Fig.8 ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

XANESスペクトルが高エネルギー側にシフトしており、メスバウアの結果と同様にFeの平均価数の増加が確認される。また、Fe周りの動径分布関数を図10に示す。Fe周りの動径分布関数をみると、第1近接であるFe-Oの格子間距離は電圧が高くなるに伴って縮んでおり、価数の増加が示唆され、Feの酸化還元反応が起きている。

放電容量の比較を図11に示す。このように安価なFeなどの遷移金属を適切に選択することにより、さまざま

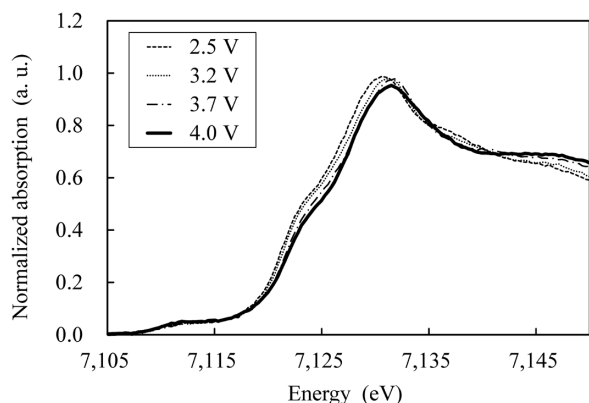


図9 Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂のFe K吸収端

Fig.9 Fe K-edge X-ray absorption spectra of Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂

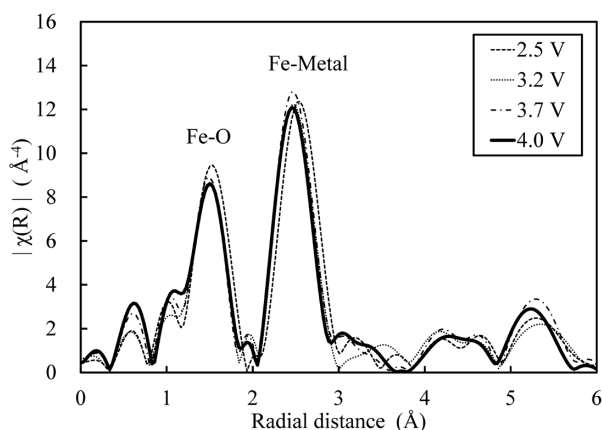


図10 Fe原子周りの動径分布関数

Fig.10 Radial distribution functions around Fe atoms

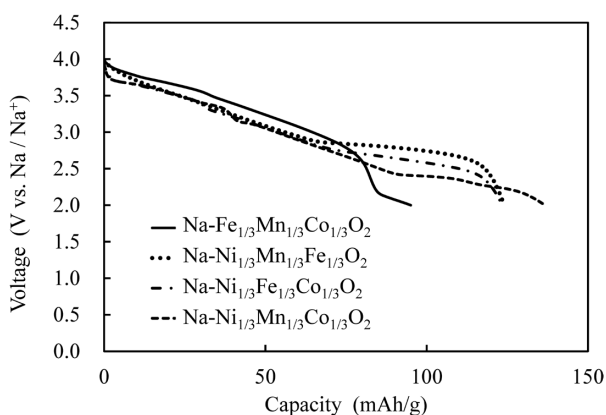


図11 O3型層状岩塩構造正極材料の放電容量の比較

Fig.11 Comparison of discharge capacity of O3 type layered rock salt structure cathode materials

な容量や作動電圧を発現させることができ、多様な材料創成が期待できる。また、ナトリウムのイオン半径はリチウムよりも大きいいためクーロン力が小さく、脱溶媒過程が拡散律速であるならば²⁷⁾、リチウムイオン電池よりも高速に充放電を行うことも可能である。高い出力特性を示す組合せも報告されており²⁸⁾、ポストリチウムイオン電池としての期待が高まっている。

むすび = 国際社会における脱炭素化への取り組み推進は急務である。水素エネルギーの社会実装、車両の電動化、再生可能エネルギーの導入による電源の脱炭素化が進行している。二次電池はEVや電力貯蔵にとって重要な技術であり、現行の液系リチウムイオン電池に対して高エネルギー密度化や高安全化の取り組みが進められるとともに、全固体電池やナトリウムイオン電池などの新型電池の出現に大きな期待が寄せられている。当社は二次電池の試作、物理解析や化学分析、安全性試験、CAEとの複合解析により二次電池の研究開発を支援し、SDGs、カーボンニュートラルの実現に貢献していく。

参考文献

- 1) 山木準一. 現代化学. 2019, No.585, p.39-41.
- 2) N. Yabuuchi et al. J. Electrochem. Soc. 2005, No.152, No.7, p.A1434-A1440.
- 3) N. Yabuuchi et al. J. Power Sources. 2005, Vol.146, p.636-639.
- 4) H. -J. Noh et al. J. Power Sources. 2013, Vol.233, p.121-130.
- 5) A. Verma et al. J. Electrochem. Soc. 2017, Vol.164 No.13, p.A3380-A3392.
- 6) Y. Hwa et al. J. Power Sources. 2013, Vol.222, p.129-134.
- 7) K. Pan, et al. J. Power Sources. 2019, Vol.413, p.20-28.
- 8) J. Saint et al. Adv. Funct. Mater. 2017, Vol.17, p.1765-1774.
- 9) M. Yamada et al. J. Electrochem. Soc. 2011, Vol.158, No.4, p.A417-A421.
- 10) P. Hovington et al. J. Power Sources. 2014, Vol.248, p.457-464.
- 11) C. K. Chan et al. J. Power Sources. 2009, Vol.189, p.1132-1140.
- 12) 坪田隆之ほか.R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.92-97.
- 13) M. Katayama et al. J. Vac. So. Jpn. 2015, Vol.58, No.10, p.375-378.
- 14) A. Hayashi et al. Electrochem. Commun. 2003, Vol.5, No.8, p.701-705.
- 15) N. Ohta et al. Adv. Mater. 2006, Vol.18, No.17, p.2226-2229.
- 16) N. Kamaya et al. Nature Mater. 2011, Vol.10, p.682-686.
- 17) 岡田重人ほか. Electrochemistry. 2015, Vol.83, No.3, p.170-175.
- 18) 片岡邦光ほか. 日本結晶成長学会誌. 2019, Vol.46, p.1-10.
- 19) Y. Yamada et al. Nature Energy. 2019, Vol.4, p.269-280.
- 20) B. L. Ellis et al. Nature Mater. 2007, Vol.6, p.749-753.
- 21) A. Kitajou et al. J. Power Sources. 2012, Vol.198, p.389-392.
- 22) K. Chihara et al. Electrochim. Acta. 2013, Vol.110, p.240-246.
- 23) De-long Ma et al. Nano Energy. 2014, Vol.10, p.295-304.
- 24) J. Zhao et al. J. Electrochem. Soc. 2013, Vol.160, p. A3077-A3081.
- 25) M. Sathiya et al. Chem. Mater. 2012, Vol.24, p.1846-1853.
- 26) N. Yabuuchi et al. Nature Mater. 2012, Vol.11, p.512-517.
- 27) N. Nakayama et al. J. Power Sources. 2007, Vol.174, p.695-700.
- 28) T. Tsubota et al. Evergreen 2019, Vol.6, No.4, p.275-279.

(解説)

固体高分子型燃料電池セパレータ用材料の最近の開発動向と当社の取り組み

佐藤俊樹*¹

Recent Development Trends in Materials for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) and Kobe Steel's Activities

Toshiki SATO

要旨

固体高分子型燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell：PEMFC）は、輸送機用のクリーンなエネルギー源として期待されている。PEMFCの重要部品であるセパレータはPEMFCの耐久性、発電性能、コストに大きく影響するため、セパレータの耐久性や性能を向上させてコストを下げるための多くの努力がなされている。当社も2004年からセパレータの耐久性と特性に関係する耐食性と界面接触抵抗（Interfacial Contact Resistance：ICR）の向上を狙って、従来にない皮膜とプロセスによるコーティングチタンの開発に取り組んでいる。本稿では、耐食性とICRに絞ってセパレータ材料として検討されているカーボン-樹脂複合材とコーティング金属の最近の開発を概観する。さらに、当社のチタンセパレータ用皮膜開発のこれまでの取り組みについても述べる。

Abstract

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are expected to become clean energy sources for transportation applications. Their bipolar plates, which are crucial parts of PEMFCs, greatly affect the durability, power-generation performance, and cost of PEMFCs. Thus, much effort has been made to improve the durability and performance of bipolar plates and to reduce their costs. With the aim of improving the corrosion resistance and interfacial contact resistance (ICR), which affect the durability and characteristics of bipolar plates, Kobe Steel has been working on the development of coated titanium using an unprecedented coating and process since 2004. This paper reviews the recent development of carbon-polymer composites and coated metals, which are being considered as materials for bipolar plates, while focusing on their corrosion resistance and ICR. Also described is Kobe Steel's effort to develop coating for titanium bipolar plate.

検索用キーワード

セパレータ, カーボン-樹脂複合材, 金属セパレータ, 固体高分子型燃料電池, 界面接触抵抗, 耐食性

ま え が き = 18世紀半ばに始まった産業革命以来、人類は化石燃料を燃焼することによりさまざまな形態のエネルギーを生み出し、生活を豊かにしてきた。その反面、生成物として大気中に大量に排出される二酸化炭素を代表とする温室効果ガスは、地球の平均気温を押し上げる地球温暖化という人類の存亡にかかわる問題を引き起こしつつある。このため、正味の温室効果ガス排出量ゼロに向けたカーボンニュートラルへの取り組みが世界的に急加速されている。我が国においても、政府は2050年までにカーボンニュートラルを目指すことを2020年10月に宣言している¹⁾。このカーボンニュートラルのキーテクノロジーに位置づけられているのが水素であり、水素を使った脱炭素化をけん引する基幹製品が、水素と酸素を反応させて水しか排出しないクリーンな発電システムである燃料電池である。とくに、固体高分子型燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell、以下PEMFCという）は、低温動作やクイックスタート、高いエネルギー効率や小型軽量化が可能なることから^{2)~4)}、自動車用の燃料電池として実用化されており⁵⁾、さらなるコストダウンや普及にむけた開発が進められている。

自動車用PEMFCを構成する部品の中でもセパレータは、PEMFCの重さの80%、体積の50~65%、全コストの35~40%を占めると試算されている⁶⁾。多様な機能も求められるため、PEMFCの最重要部品の一つに位置付けられており、コスト低減や性能改善の取り組みが進められている。

本稿では、自動車用PEMFCの主要部品であるセパレータについて、主に界面接触抵抗（Interfacial Contact Resistance、以下ICRという）と耐久性に主眼を置いて最近の研究開発動向を概観するとともに、当社のこれまでのセパレータ開発に関する取り組みについても述べる。

1. PEMFCの構造とセパレータに求められる特性

PEMFCの構造の模式図を図1に示す。PEMFCは、点線の四角で囲まれたセルといわれる基本ユニットが積み重ねられてできている。セルは白金系触媒が両面に塗られた高分子電解質膜と、その両側のガス拡散層（Gas Diffusion Layer、以下GDLという）を外側からセパレータで挟み込んだ構造になっている。GDLは水素や酸

*1 技術開発本部 材料研究所

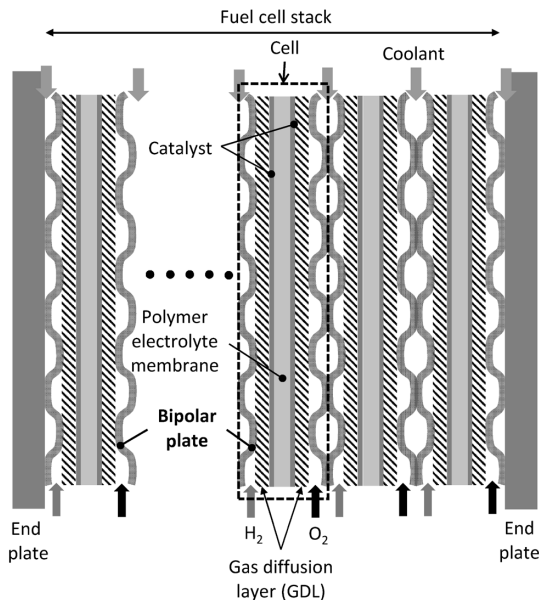


図1 固体高分子型燃料電池 (PEMFC) の模式図

Fig.1 Schematic diagram of a proton exchange membrane fuel cell stack

素を白金系触媒表面に均一に分配する役割と電子を流す役割を果たすため、導電性のカーボンペーパーやカーボンクロスが使われている。1セル当たりの発電電圧が0.6~1V程度であるため^{7)~9)}、高出力を得るために乗用車用途の場合では通常300~400セルが積み重ねられている^{10), 11)}。1セル当たり2枚のセパレータが必要となることから、セパレータの枚数は600~800枚にも及ぶ。

図1に示すように、セパレータは水素や酸素を流して生成した水を排出するとともに、これらの燃料ガスの反対面に流れる冷却水の流路の役割も果たすため、プレス成型などで流路が形成できる必要がある。冷却水は発電で発生した過剰な熱を抜熱してPEMFCの温度を適正に保つ役割を果たすため、セパレータには高い熱伝導性も求められる。また、白金系触媒上で水素が分解されて生成した電子を集めて流す集電板の役割を果たすため、GDLとの接触面の抵抗、すなわちICRが低いことも求められる。さらに、PEMFC内部はpH2~3の酸性腐食環境であることから^{12), 13)}、セパレータには耐食性も求められる。自動車用途の場合には軽量であることはもちろん、例えば乗用車のような限られたスペースにPEMFCを搭載することが多いため、セパレータの薄肉化も必要となる¹⁴⁾。さらに、自動車の振動や機械的な衝撃にも耐える必要があるため、高強度であることも必要である⁸⁾。

このように、セパレータには多くの機能や特性が必要とされ、低コストも要求される。輸送機用のセパレータに要求されるコストや特性については、表1に示すようにアメリカのエネルギー省 (Department of Energy, 以下DOEという) が2025年の目標値を設定しており¹⁵⁾、この目標値を目指して研究開発が進められている。これまでの多くの研究開発の結果、有望な材料はカーボン樹脂複合材料と表面処理金属材料の2種類に絞られている。

表1 DOEのセパレータ目標値

Table 1 DOE technical targets for bipolar plates

Characteristic	Units	2025 target
Plate cost (guideline)	\$/kW	2
Plate weight (guideline)	kg/kW	0.18
Plate H ₂ permeation coefficient	Std cm ³ /sec·cm ² ·Pa	2×10 ⁻⁶ @80°C, 3atm 100%RH
Corrosion anode (guideline)	μA/cm ²	<1 and no active peak (pH3.0, 0.1ppmF, 80°C, Ar purge) 0.1mV/s, -0.2 to 0.4VvsSHE
Corrosion cathode (guideline)	μA/cm ²	<1 (pH3.0, 0.1ppmF, 80°C, aerated) at 1.0VvsSHE for> 24h
Electrical conductivity	S/cm	>100
Interfacial contact resistance	Ω·cm ²	<0.01 (at a compaction force of 1.38MPa)
Flexural strength	MPa	>40
Forming elongation	%	40

2. セパレータ材料

2.1 カーボン樹脂複合材料

カーボン樹脂複合材料は、樹脂に黒鉛粉^{16), 17)}、膨張黒鉛粉^{16), 19), 20)}、炭素繊維^{16)~18)}、カーボンブラック^{17), 18)}、カーボンナノチューブ^{17), 18), 21)}、グラフェン^{22), 23)}などの導電性カーボンフィラーを一定量以上混ぜることにより、パーコレーション理論に基づいてフィラー同士が急激にネットワークを形成する現象を利用して電気伝導性を向上させた材料²⁴⁾である。電気伝導性や熱伝導性および材料強度は金属材料に劣るものの耐食性が高いことから、強度や薄肉化による小型軽量化の必要性が少なく長期耐久性が必要とされる定置式の燃料電池で既に実用化されている²⁵⁾。また、自動車用途では、強度を確保するためにセパレータを厚くしても設置スペースに余裕がある大型商用車やバスに向いている^{14), 26)}。

ベースとして用いられる樹脂材料は、フェノール樹脂^{16), 19)}、エポキシ樹脂^{17), 18)}、ビニルエステル樹脂²⁸⁾などの熱硬化性樹脂と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂^{20), 27)}、ポリふっ化ビニリデン樹脂^{28), 29)}、ポリフェニレンサルファイド樹脂³⁰⁾などの熱可塑性樹脂の2種類に大別される。熱硬化性樹脂は加熱による重合反応によって架橋密度を高めて硬化させるため、強度や耐熱性が高い。また、粘度が低いのでより多くのカーボンフィラーを混ぜることができることから電気伝導性や熱伝導性を高めやすいという長所を持つ反面、靱性が低く衝撃に弱い点や反応に時間を要するために生産性が熱可塑性樹脂に比べて低いという欠点がある。熱可塑性樹脂はガラス転移温度または融点以上の温度に加熱することによって軟化する樹脂であり、熱硬化性樹脂と比べると一般にクリープ強度や耐熱性が低い。また、粘度が高いためカーボンフィラーを多く添加しにくいという欠点がある。いっぽう、靱性が高く衝撃に強いことや融点やガラス転移温度以下に冷やせば容易に固化するため、生産性が高いという長所がある。

このように樹脂の種類によって特徴は異なるが、共通の課題は導電性と材料強度や水素ガスリーク遮断性との両立である。導電性を高めるためにはカーボンフィラー

を35~85 wt%添加する必要がある。添加量が多い方が導電性は高まるが、その反面、カーボンフィラー同士の凝集や樹脂がカーボンフィラーを完全に覆いきれなくなることによるボイド形成により、強度や水素ガスリーク遮断性が低下する^{31), 37)}。また、カーボン-樹脂複合材料は主に圧縮成形や射出成型によってセパレータ形状に成型されるが、カーボンフィラーの組成が低い樹脂リッチ層が表面に形成されるため、ICRが著しく上昇するという問題も生じる^{14), 31)}。このため、Arプラズマや機械的な研磨で樹脂リッチ層を除去する方法^{32), 33)}、カーボン-樹脂複合材と金型の間にふっ化エチレン-プロピレン共重合体などの柔らかいフィルムを挿入して成型することで樹脂リッチ層の形成を防止する方法³⁴⁾、金型とカーボン-樹脂複合材の間にグラファイト箔を挿入して圧縮成型することにより表面にグラファイト膜を形成する方法³⁵⁾などが検討されている。なお、カーボン-樹脂複合材料やセパレータの製造方法の特徴についてはA. Tangら³⁶⁾、S.Porstmannら¹⁴⁾、N.Saadatら³⁷⁾がまとめているので、これらの文献を参考にされたい。

2.2 金属材料

金属は強度が高いことから薄肉化による軽量化が可能であり、プレス成型で容易に流路が形成できる。また、電気伝導性や熱伝導性が高く水素ガスリークの問題も無いため、PEMFC用セパレータの有力な候補材料となっている。しかし、PEMFC内部は高温高湿の酸性腐食環境のため、腐食して金属イオンが溶けだすと白金系触媒層や高分子電解質膜に侵入してこれらを被毒して出力を低下させ、最悪の場合発電不全に陥る^{8), 15)}。また、Fe, Co, Cuなどの遷移金属イオンは、PEMFC内で固体高分子膜を破壊するOHラジカルを生成するフェントン反応の触媒として作用する^{15), 38)}。このため、これまではアルミニウム^{39), 40)}、銅^{41), 42)}、ステンレス^{43)~57)}、チタン^{58)~68)}などの金属が検討されてきたが、耐食性の観点からステンレスとチタンの耐食性金属に絞られてきている¹⁴⁾。2017年から2021年の5年間の耐食性と接触抵抗に関する英文論文数をGoogle scholarで調べてみても、ステンレス64件、チタン23件に対して、アルミニウムが9件、銅が4件となっている。とくに、ステンレスはチタンに比べて基材価格が安いいため、最も多くの検討が行われている。いっぽう、チタンはステンレスと比較して材料価格は高いものの、高温高湿の酸性雰囲気では高い耐食性を示すため⁸⁾ 金属イオンとしての溶出が少なく、固体高分子膜や白金系触媒への被毒性も低い⁶⁹⁾。さらに、密度がステンレスの約60%と軽いため、PEMFCの軽量化に貢献する。しかし、ステンレスやチタンは表面に電気抵抗が高い厚さ数nm~10nmの不働態皮膜という酸化皮膜を形成することによって耐食性を発現するため、ICRが高くなり発電効率が下がり、最悪の場合は発電できなくなる。したがって、金属セパレータの実用化は耐食性と導電性を両立し、かつ安価な表面処理技術を開発することにかかっている。

3. 金属セパレータの表面処理技術

基材の種類に関わらず、検討されている表面処理の種類は基本的に①周期律表の4a, 5a, 6a族の窒化物^{44), 51), 61)}や炭化物^{63), 64)}皮膜、②アモルファスカーボン^{49), 53), 68)}やグラフェン^{62), 66)}の炭素皮膜、③導電性酸化皮膜⁵⁷⁾、④クロマイジング⁵⁶⁾や窒化⁶⁰⁾などの拡散処理皮膜、⑤貴金属⁴⁸⁾や4a, 5a族金属^{70), 71)}もしくはNi-Pめっき⁶⁵⁾の金属皮膜、⑥導電性ナノ粒子を含む樹脂皮膜⁷²⁾に分類される。⑤、⑥を除くと従来からある硬質皮膜であり、既存の手法で成膜したものがほとんどである。残りはこれらの皮膜を多層化することにより密着性向上を試みたもの^{43), 54)}や、ピンホールを減らして耐食性向上を試みたもの^{50), 55)}、元素をドーピングして耐食性やICRの改善を試みたもの^{43), 47), 73)}である。

最近5年間の主な表面処理ステンレスおよびチタンの分極試験前後のICRと分極電流の測定結果を、表2および表3にまとめた。この5年間で検討されている皮膜の種類はそれ以前と大きく変わっておらず、皮膜の性能改善が主目的となっている。セパレータ材からの金属イオン溶出性、すなわち耐食性を評価する分極試験では、評価溶液の成分や組成が表1に示すDOEの2025年目標の評価条件よりも厳しい条件で評価しているものがほとんどである。それにもかかわらず、表面処理したステンレスとチタンはDOEの腐食電流の目標を達成している。また、未処理基材に比べて腐食電流が低減されており、表面処理が耐食性向上に有効であることを示している。いっぽう、ICRについては分極試験後にICRを測定する規定がDOEの目標にないため、分極前の初期のICRのみを測定したものや、DOEの条件よりも厳しい腐食環境中で数時間程度分極した後にICRを測定した文献がほとんどである。金属セパレータでは、PEMFC環境中でICRが安定する皮膜の抽出が極めて重要である。そこで、皮膜の安定性を比較するために、表2および表3で最も多い評価条件である0~5 ppmのふっ素イオンを加えた0.5 kmol/m³硫酸水溶液中において0.6 VvsSCEの電位で分極された皮膜について、分極後のICRと分極前のICRの差を取って分極時間で割った1h当たりのICR増加量ΔICRを計算した。その結果を表2、表3と図2に示す。おおまかな傾向把握ではあるが、窒化物と炭化物ではΔICRが大きく、アモルファスカーボンやグラフェンの炭素膜ではΔICRが小さい傾向にある。導電性炭素材料は耐久性が高い樹脂-カーボン複合材料に使われているが、皮膜としてもICRの安定性の観点では良好な特性を示すことがわかる。

なお、80 kW級の燃料電池自動車における2025年のDOEの耐久時間目標は、8,000 hと設定されている¹⁵⁾。今後、金属セパレータ用皮膜の耐久時間を的確に評価するためには、長期のICR変化を予測する適正な加速評価条件の設定や評価技術の開発が必要となるであろう。

表2 最近5年間の主な文献のステンレスセパレータ用皮膜と耐食性とICR測定結果のまとめ

Table 2 A summary of the results of corrosion tests and ICR measurements of coatings for stainless steel bipolar plates in the main literatures in the past 5 years

Substrate	Coating & film thickness(nm)	Coating method ³⁾	Corrosion test condition		p ¹⁾ (MPa)	ICR(mΩ·cm ²)		ΔICR ²⁾ (mΩ·cm ² /h)	Corrosion current (μA/cm ²)	Ref.	
			Electrolyte	Temp. (°C)		Polarization conditions ①anode, ②cathode	Before polarization				After cathode polarization
SUS316L	Ti-doped a-C ³⁾ (62 5-725)/Ti(100)	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 2h 1.4sSCE for 1h	1.5	Coated =3.47 - 5.64	—	—	Coated =0.28-0.58	43
SUS430	β-Nb ₂ N(600)	Molten salt	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	0.17VvsSHE for 500h, H ₂ purge	1.4	SUS430=5.3 Coated=2.3	SUS430=29.5 Coated=3.8	SUS430=12.1 Coated=0.75	SUS430=7 Coated=0.1-0.3	44
SUS316L	C doped CrTiN	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.2ppm F ⁻	70	1.1VvsSHE for 2h	1.4	SUS316L=276 Coated=4.8	Coated=7.6	Coated=1.4	Coated=0.609	47
SUS316L	Au dots on TiN	TiN=MS Au=TS	pH3 H ₂ SO ₄ + 0.1ppm F ⁻	80	②0.67VvsAg/AgCl for 96h, air purge	1.38	Coated=1.72	Coated=5.84	Coated=0.043	Coated =0.2±0.04	48
SUS316L	a-C(545)/Ti:C /Ti(100)	MS and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 5h	1.5	SUS316L=106.12 Coated=3.31	SUS316L=163.03 Coated=5.64	SUS316L=11.4 Coated=0.47	SUS316L=5.96 Coated=0.1	49
SUS316L	TiN/TiAlN multilayer	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	80	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ purge ②0.6VvsSCE for 4h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=59 Coated=6	SUS316L=94 Coated=10	SUS316L=8.8 Coated=1	Coated= ①0.4,②0.73	50
SUS316L	CrN	MS	0.6M H ₂ SO ₄	60	②0.48VvsSCE for 16h, O ₂ purge	1.0	Coated=8.4	—	—	Coated=0.1	51
SUS304	TiB ₂ (2×10 ⁴)	HEMAA	0.3M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	25	No polarization immersion for 480h	1.5	SUS304=50 Coated=19	SUS304=60 Coated=19	SUS304=0.021 Coated=0	—	52
SUS316L	a-C(200)	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 5ppm F ⁻	80	②0.6VvsSCE for 12h, air purge	1.5	SUS316L=12.60 Coated=2.91	SUS316L=19.28 Coated=4.06	SUS316L=0.56 Coated=0.096	Coated =0.00752	53
SUS316L	TiN(1100)/Ti TiAlN(1100 -1300)/TiN/Ti	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 5ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 5h, air purge	1.4	TiN=8.3 TiAlN=12.6	TiN=14.3 TiAlN=22.1	TiN=1.2 TiAlN=1.9	TiN = 0.11 TiAlN<0.1	54
SUS316L	TiN(50)/Ti(50) multilayer	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 1h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=150 Coated=11	SUS316L=276 Coated=18	SUS316L=126 Coated=7	SUS316L=0.22 Coated=0.033	55
SUS316L	Cr(6×10 ⁴)	CH	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ purge ②0.6VvsSCE for 4h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=105.2 Coated=1.4	SUS316L=166.7 Coated=4.5	SUS316L=15.4 Coated=0.78	Coated 0.14-0.16	56
SUS316L	Nb-doped TiO ₂ (700)	Sol-gel	0.1M H ₂ SO ₄	80	②0.6VvsSCE for 720h, air purge		SUS316L=58 Coated=38	SUS316L=70 Coated=41	SUS316L=0.017 Coated=0.0041	SUS316L=5 Coated=0.042	57

1) P=Compaction force of ICR measurement . 2) ΔICR=(ICR before polarization - after cathode polarization)/cathode poralization time

3) a-C=Amorphous carbon, MS=Magnetron Sputtering, TS=Thermal Spray, AIP=Arc Ion Plating, HEMA=High Energy Micro Arc Alloying CH=Chromising

表3 最近5年間の主な文献のチタンセパレータ用皮膜と耐食性とICR測定結果のまとめ

Table 3 A summary of the results of corrosion tests and ICR measurements of coatings for titanium bipolar plates in the main literatures in the past 5 years

Coating & film thickness(nm)	Coating method ³⁾	Corrosion test condition			p ¹⁾ (MPa)	ICR(mΩ·cm ²)		ΔICR ²⁾ (mΩ·cm ² /h)	Corrosion current (μA/cm ²)	Ref.
		Electrolyte	Temp. (°C)	Polarization conditions ①anode, ②cathode		Before polarization	After cathode polarization			
Ta,N-doped TiO ₂	Sol-gel	0.3MHCl		No polarization only an immersion of 240h		Coated=71	Coated=73	Coated=0.008	—	59
Ti ₂ N(700-2100)	Plasma nitriding	pH3 H ₂ SO ₄ and 0.1ppmF ⁻	80	①-0.1VvsSCE for 4h ②0.6VvsSCE for 4h	1.5	Uncoated=12.63 Coated=4.06-5.98	Uncoated=26.25 Coated=4.94-8.0	Uncoated=3.4 Coated=0.36	①Negative ②0.08	60
TiN(1900-2800)	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	—	1.4	Uncoated=35.0 Coated=3.0-3.5	—	—	—	61
Graphene oxide (2000)	EPD and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻		①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.8	Uncoated=173.62 Coated=3.98	—	—	①0.264 ②0.294	62
TiC(2000)	DGPSM	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.4	Uncoated=98.1 Coated=7.5	Uncoated=176.9 Coated=16.9	Uncoated=19.7 Coated=2.4	①-0.27 ②0.17	63
NbC(700)	Sputtering	0.5M H ₂ SO ₄ and 3ppm F ⁻	75	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.4	Uncoated=91.9 Coated=16.6	Uncoated=180.4 Coated=24.5	Uncoated=22.1 Coated=2.0	①-0.26 ②0.32	64
Ni-P including TiN nanoparticles	Electroless plating	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.4	—	Coated=3.5-8.7	—	①1.56 ②0.21	65
Graphene oxide (2000)	ED and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.4	Coated=about 4	Coated=about 4	Coated=0	①0.2 ②0.2	66
Carbon/PTFE/TiN composite(2300)	Hydrothermal method	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.6	Uncoated=80 Coated=9.5-14	—	—	①0.92 ②0.53	67
a-C(534-1281) /Ti	MS	0.5M H ₂ SO ₄ and 5ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 2h	1.5	Coated=6.52	—	—	②0.1	68

1) P=Compaction force of ICR measurement . 2) ΔICR=(ICR before polarization - after cathode polarization)/cathode poralization time

3) MS=Magnetron Sputtering, AIP=Arc Ion Plating, EPD=Cathodic Electrophoretic Deposition, DGPSM=Double Glow Plasma Surface Modification, ED=Electrodeposition

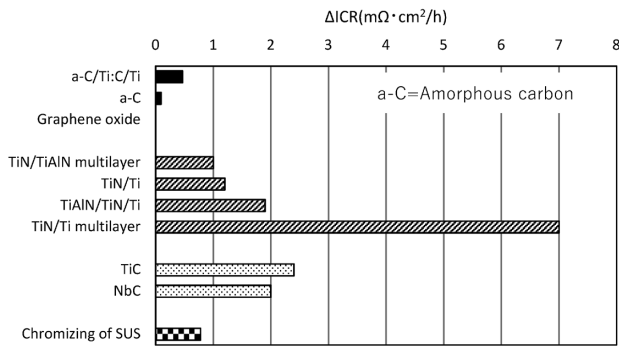


図2 カソード分極による各皮膜のICRの単位時間当たりの増加量
Fig.2 Amount of increase per hour in ICR of each coating by cathode polarization

4. 当社の取り組み

4.1 当社のセパレータ材料開発の考え方

当社は2004年からチタンを基材にセパレータ用表面処理技術開発に取り組んでいる。チタンの特徴は耐食性が高く高電位でも溶出しにくい点にある。W. Liら⁶⁸⁾はSUS316Lとgrade2のチタン表面にアモルファスカーボン成膜して、70℃の2 ppmのふっ素イオンを加えた0.5 kmol/m³の硫酸水溶液中で、燃料電池自動車のスタートアップとシャットダウンを模擬した1.4 VvsSCEの電位で1 h保持した後の表面を観察した。その結果、SUS316Lではアモルファスカーボンのピンホール欠陥部で食孔が観察されたが、チタンでは食孔は全く観察されなかったことを報告している。このことは、チタンはピンホールがあっても溶出しにくいことを示唆している。いっぽう、著者は黒鉛をコーティングしたチタン⁷⁷⁾のプレス成型を行った後に黒鉛層にクラックが発生することを確認している。また、E. Hayeら⁵¹⁾はSUS316Lの表面にCrNを成膜した後にプレス成型を模擬した2軸引張りを行った結果、CrNにクラックが発生して約11%のSUS316L基材が露出したことを報告している。前章で述べたように、検討されている皮膜はほとんどが硬質脆性皮膜である。このため、表面処理後にプレス成型すると、チタンもステンレスも表面処理層にクラックが発生して基材が露出すると考えられる。しかし、セパレータの生産コスト低減の観点からは、S. Porstmannら¹⁴⁾やJ. M. Huya-Kouadioら²⁶⁾が指摘しているようにプレス成型前に表面処理を行うプレコート処理が有利である。プレコートはコイルの連続表面処理により生産性を高められ、燃料電池メーカーはプレス成型するだけでセパレータが製造できる。このため、プレス後のセパレータ1枚ずつの手間がかかるハンドリングによる表面処理工程への搬送とその後の表面処理が不要となる。チタンは腐食しにくいいためピンホールや基材の露出が許容されると考えられ、ピンホールが多くなる薄膜化による成膜時間短縮やプレコートの実現性が高い。いっぽう、ステンレスでは基材露出は基材溶出による発電性能劣化の危険性を高めるため、プレコートは難しくなる。

さらに、従来の開発は既存の皮膜と成膜技術を活用することによって表面処理の低コスト化を図ることが主流

となっている。これに対して、当社は従来技術では性能向上や生産コスト低減に限界があると考え、プレコートチタンを目標に独自の表面処理技術の開発を進めてきた。以下に、これまで当社が開発した表面処理技術を簡単に説明する。

4.2 貴金属系表面処理チタン材

燃料電池内の環境で溶出しにくく導電性を維持できるPd, Pt, Auなどの貴金属を活用して、貴金属と酸化チタンの混合皮膜を形成したチタン合金^{74), 75)}と、ナノレベルの厚さのAuを成膜したAuコーティングチタン⁷⁶⁾を開発している。

貴金属-酸化チタン混合皮膜は、貴金属含有チタン合金を硝酸水溶液中に浸漬することによりチタンを溶かして、表面で貴金属を濃化させた後に低酸素分圧中で酸化処理することにより形成される。これにより、貴金属で導電性を確保した厚さ約50 nmの薄膜である。Ti-0.15 wt%Pd合金の場合、80℃、pH 2の硫酸水溶液中に1,000 h浸漬した前後のICRは約5 mΩ·cm²でほとんど変化はなく、PEMFCに組込んだ発電試験ではグラファイトセパレータと同等以上の優れた発電性能を示した⁷⁵⁾。

貴金属含有チタン合金はチタンそのものに貴金属が含まれているため、ICRに寄与しない無駄な貴金属がコストアップにつながっている。そこで、無駄な貴金属を極力無くすことによりコスト低減を図ったのがAuコーティングチタンである。これは、純チタン表面にスパッタリング法により厚さ5~20 nmのAuを成膜した後に真空中で熱処理したものである。通常では膜の密着性を確保するためにチタン表面の不動態皮膜を除去した後に成膜するが、チタンの耐食性を発現している不動態皮膜を除去してしまうことや、不動態皮膜の除去に時間がかかることが難点である。そこで、不動態皮膜を除去せずにAuを成膜し、真空熱処理により不動態皮膜の酸素を一部チタンに拡散吸収させて酸素欠乏型の導電性酸化チタンに変化させることにより導電性を高め、かつAuを酸化チタン層に拡散させることによりAuの密着性を向上させている。80℃、pH 2の硫酸水溶液中で0.65 VvsSCEの電位を1,000 h印加後もICRは約4 mΩ·cm²を維持しており、優れた耐久性を示した。また、PEMFC発電試験ではグラファイトセパレータと同等以上の優れた発電性能を示した。

4.3 黒鉛コーティングチタン材⁷⁷⁾

前節の貴金属系皮膜は、貴金属が高価であることや処理に時間がかかる真空プロセスを使っていることから、生産コストが高くなるという欠点がある。そこで、貴金属を使わず、かつ大気プロセスを採用することによるコスト低減を目標に開発したのが、黒鉛コーティングチタンである。チタン箔の両面に黒鉛粉を含む水性塗料を塗工し、ロールプレス機を通すことによって黒鉛粉を膜状に伸ばして黒鉛層を形成し(図3)、最後にチタンのひずみ取り焼鈍を兼ねた熱処理により黒鉛層とチタンの界面にTiC密着層を形成した皮膜である。80℃、pH 2の硫酸水溶液中で0.65 VvsSCEの電位を1,000 h印加してもICRの増加はほとんどなく、約4 mΩ·cm²を維持してお

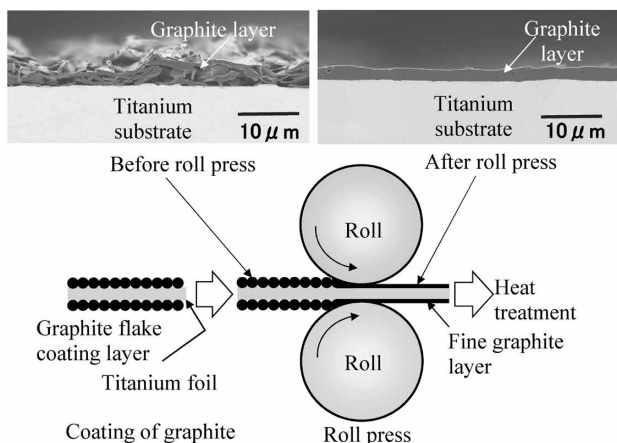


図3 黒鉛コーティングチタンの製造工程とロールプレス前後の黒鉛層の構造

Fig.3 Process of graphite coating on titanium and structures of graphite layers before and after roll press

り、優れた耐久性を示した。

むすび=セパレータはPEMFCの性能、寿命、コストに大きな影響を与える重要部品であり、セパレータ材候補であるカーボン-樹脂複合材料や表面処理金属材料の性能改善とコスト低減が進められている。カーボン-樹脂複合材では材料強度や水素リーク遮断性とバルク抵抗や接触抵抗との両立、金属材料では安価で長期耐久性を達成する表面処理皮膜の開発が大きな課題である。チタンはプレコートが可能であり耐食性にも優れるため、セパレータの生産性向上によるコスト低減と長期耐久性の両立の可能性がある有望な材料である。

当社は耐久性と低コスト化を目指して長年にわたって独自のチタン表面処理技術の開発に取り組み、その結果、プレコートタイプのNC (Nano-Carbon composite coat) チタンを開発し、量産化を実現した。NCチタンは2020年12月に発売された燃料電池自動車である新型MIRAI (トヨタ自動車(株)の商標)のセパレータ材料に採用されている。今後もさらなる性能向上とコストダウンに取り組み、燃料電池自動車の普及を通してカーボンニュートラルに貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 経済産業省. 2050年カーボンニュートラルに伴う成長戦略. 2021.
- 2) S. Gottesfeld et al. Adv. Electrochem. Sci. Eng. 1997, Vol.5, p.195-301.
- 3) Y. Tang et al. Appl. Energy, 2011, Vol.88, p.68-76.
- 4) D. Garraín et al. Smart Grid and Renewable Energy. 2011, Vol.2, No.2, Article4954.
- 5) Y. Tanaka et al. TOYOTA Technical Review. 2021, Vol.66, No.2, p.6-11.
- 6) S. Mahabunphachai et al. J. Power Sources. 2010, Vol.195, No.16, p.5269-5277.
- 7) 河合大洋. 日本機械学会誌. 2016, Vol.119, No.1169, p.206-211.
- 8) T. Bohackova et al. Materials. 2021, Vol.14, No.10, Article2682.
- 9) S. Karimi et al. Ad. Mater. Sci. Eng. 2012, Article828070.
- 10) S. Mizuno et al. TOYOTA Technical Review. 2021, Vol.66, No.2, p.22-27.
- 11) 中路宏弥ほか. 生産と技術. 2016, Vol.68, No.2, p.72-75.
- 12) M. Hashimoto et al. J. Jpn. Inst. Met. 2007, Vol.71, p.545-552.
- 13) 植田雅巳ほか. 日本金属学会誌. 2007, Vol.71, No.7, p.545-552.

- 14) S. Porstumann. J. Manufac. Proc. 2020, Vol.60, p.366-383.
- 15) U. S. DRIVE Fuel cell technical team roadmap New York US Drive partnership. 2017, p.1-34.
- 16) R. Taherian et al. Mater. & Design. 2011, Vol.32, p.3883-3892.
- 17) J. H. Lee et al. J Power Sources. 2009, Vol.193, p.523-529.
- 18) N. A. M. Radzuan et al. Composition Part B. 2017, Vol.110, p.153-160.
- 19) A. Masand et al. Mater. Res. Express. 2017, Vol.4, No.9, Article095604.
- 20) P. Rzczkowski et al. Polymers. 2019, Vol.11, No.3, Article462.
- 21) K. Yao et al. Energy & Fuels. 2017, Vol.31, No.12, p.14320-14331.
- 22) M. Phuangngamphan et al. J. Appl. Polym. Sci. 2019, Vol.136, No.11, Article47183.
- 23) N. A. M. Radzuan et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2019, Vol.48, No.58, p.30618-30626.
- 24) N. Afiqah et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2017, Vol.42, p.9262-9273.
- 25) 酒井浩之ほか. 知能と情報. 2019, Vol.1, No.2, p.653-661.
- 26) J. M. Huya-Kouadio et al. Electrochem. Soc. 2018, Vol.83, No.1, p.93-109.
- 27) H. E. Lee et al. Composite Structures. 2015, Vol.134, p.44-51.
- 28) B. Hu et al. Int. J. Hydro. Energy. 2021, Vol.46, p.25666-25676.
- 29) E. Planes et al. Composites Sci. Technol. 2015, Vol.110, p.17-25.
- 30) M. C. L. de Oliveira et al. Int. J. Hydro. Energy. 2014, Vol.39, p.16405-16418.
- 31) K. I. Jeong et al. Composite Structures. 2021, Vol.262, Article113617.
- 32) H. N. Yu et al. Composite structures. 2012, Vol.94, p.1911-1918.
- 33) B. Avasarala et al. J. Power Sources. 2009, Vol.188, p.225-229.
- 34) D. Lee et al. Composite Structures. 2017, Vol.160, p.976-982.
- 35) H. N. Yu et al. J. Power Sources. 2011, Vol.196, p.9868-9875.
- 36) A. Tang et al. J. Renew. Sustain. Energy. 2021, Vol.13, No.2, Article022701.
- 37) N. Saadat et al. Renew. Sustain. Energy Rev. 2021, Vol.138, Article110535.
- 38) Q. Tang et al. Inter. J. Hydro. Energy. 2021, Vol.46, p.22040-22061.
- 39) J. Barranco et al. Inter. J. Hydro. Energy. 2010, Vol.35, p.11489-11498.
- 40) A. E. Fetohi et al., Inter. J. Hydro. Energy. 2012, Vol.37, p.7677-7688.
- 41) V. V. Nikam et al. Electrochem. Acta. 2006, Vol.51, p.6338-6345.
- 42) S.S. Hsieh et al. Micron. 2008, Vol.39, p.263-268.
- 43) W. Li et al. Mater. Chem. and Phys. 2022, Vol.276, Article125234.
- 44) L.X. Yang et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.33206-33214.
- 45) Q. Jia et al. Mater. Today Chem. 2021, Vol.21, Article100521.
- 46) J. Li. J. Mater. Sci. 2021, Vol.56, p.8689-8703.
- 47) B. Mi et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.32645-32654.
- 48) X. Z. Wang et al. Corrosion Sci. 2021, Vol.189, Article109624.
- 49) W. Li et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.22983-22997.
- 50) S. P. Mani et al. J. Mater. Sci. 2021, Vol.56, p.10575-10596.
- 51) E. Haye et al. Inter. J. Hydrogen Energy, 2020, Vol.45, p.15358-15365.
- 52) R. Y. He et al. Corrosion Science. 2020, Vol.170, Article108646.
- 53) H. Li et al. J. Power Source. 2020, Vol.469, Article228269.
- 54) J. Jin et al. Mater. Chem. and Phys. 2020, Vol.245, Article122739.
- 55) S. Jannat et al. J. Power Source. 2019, Vol.435, Article226818.
- 56) Z. Dong et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2019, Vol.44, p.22110-22121.
- 57) Y. Wang et al. Corrosion Sci. 2018, Vol.142, p.249-257.
- 58) W. Yan et al. Diamond and related Mater. 2021, Vol.120, Article108628.
- 59) Y. Wang et al. J. alloys and Compounds. 2021, Vol.879, Article160470.

- 60) H. Shen, L. Wang. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2021, Vol.46, p.11084-11091.
- 61) T. Li et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2021, Vol.46, p.31382-31390.
- 62) Y. Liu et al. *Coatings*. 2021, Vol.11, Article437.
- 63) J. Shi et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2020, Vol.45, p.10050-10058.
- 64) P. Zhang et al. *Surface Coating Thecnol.* 2020, Vol.397, Article126064.
- 65) C. Ouyang et al. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020, Vol.15, p.80-93.
- 66) J. Wang et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2019, Vol.44, p.16909-16917.
- 67) P. Gao et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2018, Vol.43, p.20947-20958.
- 68) W. Li et al. *Diamond and Related Mater.* 2021, Vol.118, Article108503.
- 69) Y. A. Dobrovolskii et al. *Russian J. General Chem.* 2007, Vol.77, No.4, p.752-765.
- 70) M.-T. Lin et al. *Surface Coatings Technol.* 2017, Vol.320, p.217-225.
- 71) Y. S. Kim et al. *Materials*. 2021, Vol.14, No.17, Article4972.
- 72) Y. Wang et al. *Progress in Organic Coatings*. 2019, Vol.137, Article105327.
- 73) J. Jin et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2017, Vol.42, p.11758-11770.
- 74) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2005, Vol.55, No.3, p.48-51.
- 75) T. Sato et al. *Ti-2007 Sci. and Technol. Japan Inst. of Mater.* 2007, p.1679-1682.
- 76) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2010, Vol.60, No.2, p.29-32.
- 77) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2015, Vol.65, No.2, p.21-24.

R&D 神戸製鋼技報掲載 社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション関連文献一覧表 (Vol.62, No.2~Vol.71, No.1)

Papers on Advanced Technologies for Functional Materials and Solutions for Diverse Needs of Society in R&D Kobe Steel Engineering Reports (Vol.62, No.2~Vol.71, No.1)

	卷/号
● Fe粒界におけるPと遷移金属元素の共偏析に関する第一原理計算 …………… 森田晋也	71/1
First-principles Calculations on Co-segregation of P and Transition Metal Elements at Fe Grain Boundaries	Shinya MORITA
● 人工ニューラルネットワークを用いたリチウムイオン電池電極の最適メソスケール構造探索 … 山中拓己ほか	71/1
Optimal Design of Mesoscale Structure for Li-ion Battery Electrode Using Artificial Neural Networks	Takumi YAMANAKA et al.
● 軟X線発光分光を用いた残留オーステナイト中固溶炭素分析技術 …………… 日野 綾ほか	71/1
Technology for Analyzing Solute Carbon in Retained Austenite Using Soft X-ray Emission Spectroscopy	Dr. Aya HINO et al.
● 純鉄系軟磁性材料……………	66/2
Soft Magnetic Iron Wire	Masayuki SAKATA
● 摺動部品向けDLC膜の機械特性および摺動特性評価 …………… 伊藤弘高ほか	66/2
Mechanical and Tribological Properties of DLC Films for Sliding Parts	Dr. Hiroataka ITO et al.
● 純鉄系軟磁性材料の開発と磁場解析による効果検証……………	65/2
Development of Soft Magnetic Iron Wire and Benefit Estimations by Magnetic Field Analysis	Masayuki SAKATA et al.
● 次世代磁性材料「磁性鉄粉」への期待……………	65/2
Expectations for Next-generation Magnetic Material "Magnetic Iron Powder"	Hiroyuki MITANI
● リチウムイオン電池正極用高強度・高延性アルミニウム箔……………	65/2
High Strength and High Elongation Aluminum Foil for Cathode of Lithium-ion Battery	Dr. Kentaro IHARA et al.
● 電子電気部品用銅合金の熱的特性……………	65/2
Thermal Characteristics of Copper Alloys for Electronic Components	Daisuke HASHIMOTO et al.
● 高移動度酸化半導体材料……………	65/2
High Mobility OXIDE Semiconducting Material	Dr. Toshihiro KUGIMIYA et al.
● 高磁場超電導マグネット用Nb ₃ Sn線材の技術 …………… 齊藤一功ほか	65/2
Nb ₃ Sn Wire Technology for High Field Superconducting Magnet	Kazuyoshi SAITO et al.
● 端子用Cu-(Ni, Co)-P系合金の強度と導電率に及ぼす時効条件の影響 …………… 宍戸久郎ほか	62/2
Effect of Aging Conditions on Hardness and Electrical Conductivity in Cu-(Ni,Co)-P Alloys for Connectors	Hisao SHISHIDO et al.

耐食性・導電性と成形性に優れた燃料電池セパレータ用NCチタン

長田 卓*

検索用キーワード

燃料電池, セパレータ, チタン板, NCチタン, 表面処理, 耐食性, 表面導電性, プレス成形, 酸化膜, ナノカーボン, カーボンニュートラル, 脱炭素, 水素社会

カーボンニュートラルを目指した水素社会を実現するために燃料電池自動車の普及が求められている。そのため、車載用燃料電池の性能および生産性の向上が不可欠である。

固体高分子形燃料電池において、水素、酸素（空気）、反応生成する水、および冷却液の流路を形成するとともに、電流を集めて流す集電板を構成する部品が「セパレータ」である。なお、燃料電池はセパレータで挟まれたセルと呼ばれる要素が積層されて構成されており、セルを分ける役割も果たすことから「セパレータ」と呼ばれている。セパレータ材料には、電池内の強酸性環境でも腐食しない耐食性、集電板として必要な電気を通しやすくする表面導電性、流路形成のためのプレス加工を可能とする成形性が求められる。

コンパクトで車載に適する金属セパレータでは、従来は導電性と耐食性が高い貴金属類を用いる、もしくは、プレス成形時の剥離を避けるためにプレス後にシート状でバッチ式表面処理を行う必要があるなど、コストや生産性に課題があった。

これに対して、高い耐食性を有するが導電性に乏しいチタン酸化膜にナノサイズの導電性のカーボンを分散した表面被膜を付与することに成功し、ナノカーボン複合

被膜（Nano-Carbon composite coat, 以下NCという）チタンと命名した。図1に、NCチタンの概念図を示す。また、NCチタン被膜を形成するには温度や雰囲気の詳細な制御が必要となるため、当社が保有する真空表面処理技術による独自の連続熱処理設備を新たに開発した。これにより、長尺のコイル全長に対して連続的に被膜を生成する量産技術を確認し、図2に示すような表面処理済みコイルとしての供給を可能とした。

NCチタンを用いることにより、高価な貴金属類を使用することなく燃料電池を小型・高性能化することができる。さらに、プレス成形性が高いことから、セパレータ製造工程においても省工程・生産性向上によるコスト低減が可能となる。

NCチタンは既に燃料電池乗用車に採用されており、今後、商用車・鉄道・船舶などのモビリティや定置式発電機など様々な用途への展開が期待されている。NCチタンを使った高性能な燃料電池製品の普及を通して、カーボンニュートラルに向けたクリーンエネルギー活用の拡大に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 佐藤俊樹ほか. 素形材. 2021, Vol.62, No.12, p.17-21.

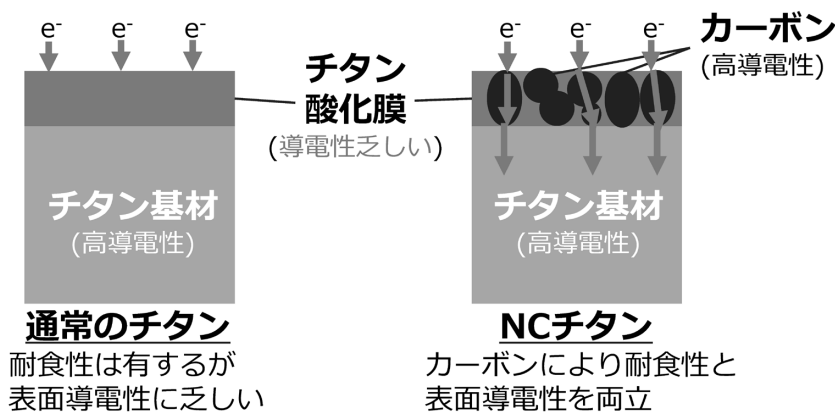


図1 NCチタン被膜構造模式図

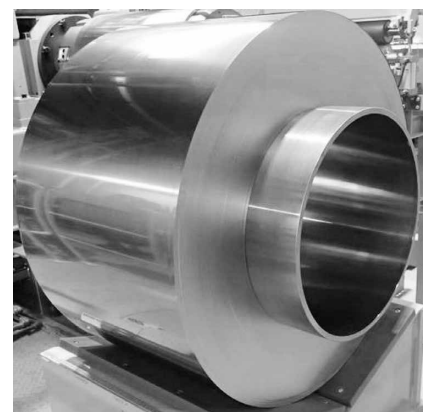


図2 NCチタンコイル

* 素形材事業部門 チタンユニット チタン工場 技術部 (現 素形材事業部門 高砂品質保証部)

お詫びと訂正

2020年7月31日に発行いたしました本誌「Vol.70, No.1 特集：エネルギー・環境」におきまして、記載に誤りがございましたので以下のように訂正いたします。

ご愛読いただいている皆さま、ならびに関係各位にご迷惑をお掛けしましたことをお詫び申し上げます。

46ページ 右段下：

『戸島正剛』

誤： 機械事業部門 開発センター 技術開発部

正： 技術開発本部 機械研究所

『久保洋平』

誤： 機械事業部門 開発センター 技術開発部

正： 技術開発本部 機械研究所

105ページ 右段24行目：

誤： り⁵⁾、爆破ごとに累積残留塑性ひずみが増加するいわゆ

正： り⁴⁾、爆破ごとに累積残留塑性ひずみが増加するいわゆ
=

107ページ 右段7行目：

誤： 4) API 579-1/ASME FFS-1 2007 Fitness-For Service.

5) Joseph K. Asahina et al. “ASME” Proceedings of PVP2011-57843, p.135-139.

正： 4) Joseph K. Asahina et al. “ASME” Proceedings of PVP2011-57843, p.135-139.

お詫びと訂正

2020年12月21日に発行いたしました本誌「Vol.70, No. 2 特集：素形材」におきまして、記載に誤りがございましたので以下のように訂正いたします。

ご愛読いただいている皆さま、ならびに関係各位にご迷惑をお掛けしましたことをお詫び申し上げます。

9ページ 右段 図9：

誤： 図9 160℃×5hで予備時効し、DSCのピーク2で焼入れした試料のTEM写真
(析出物の個数密度： 5.2×10^{22} 個/m³，析出物サイズ：6.7 nm)

Fig. 9 TEM image of specimen pre-aged at 160℃×5 h and quenched at temperature of DSC peak 2
(Number density of precipitates: 5.2×10^{22} /m³, size of precipitates: 6.7 nm)

正： 図9 160℃×5hで予備時効し、DSCのピーク1で焼入れした試料のTEM写真
(析出物の個数密度： 5.2×10^{22} 個/m³，析出物サイズ：6.7 nm)

Fig. 9 TEM image of specimen pre-aged at 160℃×5 h and quenched at temperature of DSC peak 1
(Number density of precipitates: 5.2×10^{22} /m³, size of precipitates: 6.7 nm)

49ページ 右段3行目：

誤： $S_N = S_{a0} \pm d \left(\frac{A}{F} \pm \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots (2)$

正： $S_N = S_{a0} + d \left(\frac{A}{F} \pm \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots (2)$

50ページ 左段18行目：

誤： $S_N = S_{a0} \pm d \left(\frac{A}{F} \pm \frac{1}{2} \right) = 460 + 25 \times \left(\frac{5}{4} - \frac{1}{2} \right)$
 $= 478.8(\text{MPa})$

正： $S_N = S_{a0} + d \left(\frac{A}{F} \pm \frac{1}{2} \right) = 460 + 25 \times \left(\frac{5}{4} - \frac{1}{2} \right)$
 $= 478.8(\text{MPa})$



Business Field

■ Steel & Aluminum

- Steel Sheets
- Aluminum Plate
- Wire Rods and Bars
- Steel Plates

■ Advanced Materials

- Steel Castings and Forgings
- Titanium
- Copper Sheet and Strip
- Steel Powder

■ Welding

- Robots and Electric Power Sources
- Welding Materials

■ Machinery

- Standard Compressors
- Rotating Machinery
- Tire and Rubber Machinery
- Plastic Processing Machinery
- Advanced Technology Equipment
- Rolling Mill · Press Machine
- Ultra High Pressure Equipment
- Energy & Chemical Field

■ Engineering

- Iron Unit Field
- Advanced Urban Transit System

■ Construction Machinery

■ Electric Power

URL : Kobe Steel, Ltd Website, "Products"
<https://www.kobelco.co.jp/english/products/>



“QR Code” is a registered trademark of DENSO WAVE INCORPORATED.

編集後記

＜特集：社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション＞

*これまでに経験したことのない異常気象は、私たちの暮らしを脅かし、人々が地球温暖化の影響を強く感じる契機になりました。カーボンニュートラル（CN）という発想が広く浸透し、各国がこぞって実現目標を設定するようになり、多くの企業がこれに賛同し、目標達成に向けた努力を始めています。環境問題は全世界的な課題であり、付帯する多くの課題を置き去りには推進できないとの考えから、SDGsという包括的な取り組みも必要になりました。多くの課題を同時に解決する必要があり、そのためにはデジタル技術の活用が重要となり、デジタルトランスフォーメーション（DX）というスローガンが声高に叫ばれています。

*今回の特集号では、高い目標を掲げつつ、激変する社会に対応されるお客様の多様なニーズにお応えできる当社の技術・製品の一部を、機能性材料とソリューションという切り口でご紹介しています。

*まず、CNの要となる電動化を支える技術の観点から磁性材料に焦点を当てています。軟磁性材料を例に、モータアプリケーションに使用した際の課題など、お客様が直面するであろう課題を装置・

材料の試作を通して解析し、材料組成などのミクロの観点からも議論しています。

*電動化を支える技術として銅合金材料の解説、EV分野では電池の組成・性能・安全性など、様々な解析手段を使って評価・「見える化」する技術を紹介しています。電池分野に関しては、産業応用が期待される燃料電池のセパレータ材料という多機能キーパーツについても詳しく解説しています。

*DXの土台となる半導体技術分野では、その材料開発のみならず、最適な性能を引き出すプロセスの開発、製造装置に関する技術、さらに、でき上がった半導体の組成分析などを解析する技術について解説しています。

*超伝導分野でも、CERNの次世代次世代円形衝突型加速器（FCC）の目標に迫る成果が得られたため、その特性とアプローチについて解説しています。

*本特集号では、当社グループの機能材料を切り口に、様々な材料・ソリューションについて紹介しました。お客様にとって重要となるニーズも多様化していることを踏まえ、これらに必要とされる技術・価値を提供してゆくために、今後も技術開発の努力を続けてまいります。

（山下俊郎）

次号予告

＜特集：溶接・接合＞

*溶接事業部門では、多くの技術的要素を最適化し、産業や地域ニーズに対応して差別化した「溶接・接合」を提供するための溶接ソリューション開発に注力しています。今回の特集では、脱炭素化への対応として急速に高まる顧客ニーズに即した「カーボンニュートラル分野でのソリューション技術」を中心に、DX事例として「自動化・ロボット化」、「画像検知・センサー」等に関してもいくつか紹介します。さらに、市場からの要求が強い「高能率化」や「脱技能化」に関しては、溶接ロボット機能の開発に加え、溶接箇所に応じたプロセス・施工の開発や、最適な溶接ワイヤを組み合わせた「現場溶接の自動化」についても掲載する予定です。

*溶接材料としては、CCS（CO₂回収・貯留）に適した「熱処理仕様高強度鋼用フラックス入りワイヤ」、極低温タンク向け「γ系ステンレス鋼/Ni基合金溶接材料」、電着塗装性に優れた自動車向け「低スラグソリッドワイヤ」、高効率火力

発電ボイラ向け「P93鋼用溶接材料」の開発成果を掲載する予定です。

*溶接プロセスとしては、深溶け込みと低スパッタ化を両立させる「新たな短絡フリー送給制御プロセス」、極厚板の高能率立向き上進溶接法である「SESLA™」、優れた溶接性と広範な板厚範囲で適用可能な「片面サブマージアーク溶接」を掲載する予定です。

*溶接ロボットシステムにおいては、建設機械などへの適用が期待される「ワーク認証システム」、鉄骨分野では新型電源とロボットおよび専用ソリッドワイヤを組み合わせた「鉄骨溶接ロボットシステム」、小型可搬型溶接ロボットと最適な溶接ワイヤによりLNG燃料タンク溶接工程の自動化を実現した「KI700×Ni基フラックス入りワイヤ」について掲載する予定です。

*これらの製品・技術を通じて、当社の溶接ソリューションへの取組をご理解いただけることを期待しております。

（渡邊博久）

＜編集委員＞

委員長	後藤 有一郎
副委員長	杵 淵 雅 男
委員	小 西 晴 之
	佐 成 弘 毅
	杉 立 宏 志
	高 久 真 也
	西 口 克 茂
	西 田 吉 晴
	野 澤 健 太 郎
	本 家 浩 一
	山 下 俊 郎
	渡 邊 博 久
	＜五十音順＞
本号特集編集委員	山 下 俊 郎

R&D 神戸製鋼技報

第71巻・第2号（通巻第247号）

2022年7月28日発行

年2回発行

非売品 禁無断転載

発行人 後藤有一郎

発行所 株式会社 神戸製鋼所
技術開発本部 企画管理部
〒651-2271
神戸市西区高塚台1丁目5-5

印刷所 福田印刷工業株式会社
〒658-0026
神戸市東灘区魚崎西町4丁目
6番3号

お問合わせ先 コベルコビジネスパートナーズ(株)
R&D神戸製鋼技報事務局
〒651-0073
神戸市中央区脇浜海岸通2丁目-2-4
(株)神戸製鋼所 神戸本社ビル
FAX(078)261-7843
rd-office@kobelco.com

2022年 7月 28日

各 位

(株)神戸製鋼所
技術開発本部

「R & D神戸製鋼技報 Vol.71, No.2」お届けの件

拝啓、時下ますますご清栄のこととお慶び申し上げます。

また平素は、格別のご高配を賜り厚くお礼申し上げます。

このたび、「R & D神戸製鋼技報 Vol.71, No.2」を発行しましたのでお届け致します。
ご笑納のうえご高覧いただきましたら幸甚です。

なお、ご住所・宛先名称などの訂正・変更がございましたら、下の変更届に必要な事項を
ご記入のうえ、FAXあるいはE-mailにてご連絡いただきますようお願い申し上げます。

敬 具

コベルコビジネスパートナーズ(株)
R&D神戸製鋼技報事務局 行
FAX (078)261-7843
rd-office@kobelco.com

本誌お送り先変更届

	変 更 前	変 更 後
貴社名		
ご所属		
ご住所	〒	〒
宛名シール 番号	No. _____ ←(封筒の宛名シール右下の番号をご記入下さい)	
備 考		
本紙記入者	お名前：	E-mail： TEL：

July 28, 2022

Kobe Steel Ltd.
Technical Development Group

RE: Delivery of R&D Kobe Steel Engineering Report, Vol.71, No.2

Dear Sir or Madam,

We would like to express our sincere gratitude for your continued support and cooperation.

Attached please find Vol.71, No. 2 of the R&D Kobe Steel Engineering Report.

If there is any correction or change of address, contact name, etc., please fill in the required information in the change notification below and contact us by fax or by e-mail.

Best wishes for your continued success,

Attention:

R&D Office, Kobe Steel Engineering Report

Kobelco Business Partners Co., Ltd.

FAX: +81-78-261-7843

E-mail: rd-office@kobelco.com

Change Notification

	Before change	After change
Company name		
Department		
Address		
Address seal number	No. _____ ← (Please fill in the right lower number on the address sticker)	
Remarks		
Person making this entry	Name :	E-mail :