

新技術

低露点環境下での流動性、付着性の定量評価

① 概要

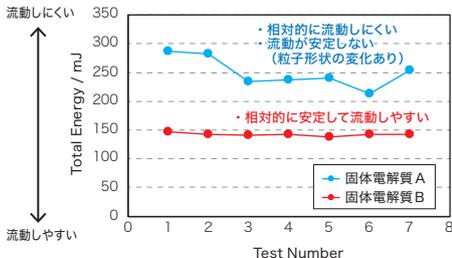
固体電解質や全固体電池材料等、低露点環境下での取り扱いが必要な粉体の流動性、付着・凝集性の評価が可能になりました。低露点管理環境であるドライルームに、Freeman Technology社製パウダールオメータ FT4を設置しました。

全固体リチウムイオン二次電池は、すべて固体材料から構成され、理想的な電極合材構造や活物質/固体電解質界面を形成するためには、使用する材料の流動性や付着性、充填性のコントロールが必要です。そのため、これまでの液系リチウムイオン二次電池ではあまり議論にならなかった、粉体材料の流動性や付着性の評価が必要です。また、固体電解質を製造するプロセスにおいても、固体電解質粉体の充填・保管・輸送時の流動性、付着性、金属容器との摩擦特性の管理も重要になります。

■装置の外観



■動的流動性試験結果の一例



一般的な流動性評価手法である安息角測定では、数100ccのサンプル量が必要でしたが、本装置においては通常の1/10の30cc程度から測定が可能のため、固体電解質のように高価かつ大量に準備することが難しいサンプルにおいても、比較的簡便に粉体同士の相互作用を定量化することができます。

②本装置の特徴(ドライルームで使用した場合)

- ・通常大気中での取り扱いが困難な材料でも、露点 -40°C 以下のドライ Air 雰囲気での測定が可能です。
- ・一般的な流動性評価である安息角測定、せん断試験に対して、わずか1/10程度の少量サンプル(30cc程度)で測定が可能です。

③評価項目

- 動的流動性試験** 容器内に静置した粉体をブレードにより流動させるために必要なエネルギーを評価することで、粉体の“流動しやすさ”や、“凝集のしやすさ”を定量的に評価します。
- 圧縮試験** タッピング等による圧密前後の粉体層を崩すために必要なエネルギーを評価することで、粉体の“充填されやすさ”を定量的に評価します。
- せん断試験** 圧密後のサンプルのせん断力を評価することで、破壊包絡線の取得と解析により、粉体同士のせん断付着力や、流動性指数(Flow Function)を定量的に評価します。
- 壁面摩擦試験** 対象材料と同材質で作成したディスクと粉体層との摩擦力を測定することで、対象材料と粉体との相互作用として、摩擦抵抗を定量的に評価します。

新技術

CFRPの動的速度領域における層間はく離破壊靱性試験

① 概要

CFRPは自動車分野でも軽量化のための金属代替材料として注目を集め、その使用範囲が拡大しています。CFRP積層板を自動車の構造部材に適用する場合、衝突を考慮した動的速度領域での層間はく離破壊靱性値の取得が必要となります。

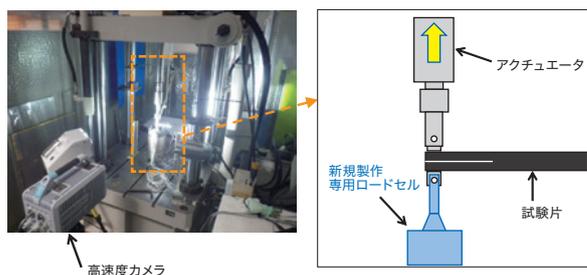
層間はく離破壊靱性値の取得には、JIS K7086に規定される層間はく離破壊靱性試験を実施します。しかし既存の方法では、静的速度(0.5mm/min)から0.1m/secまでの速度領域は対応できますが、それ以上の動的速度領域ではロードセルの応答遅れや衝撃負荷の影響による振動が荷重波形に重畳するために、荷重の正確な計測が困難でした。

今回、動的速度領域でも信頼性の高い評価が行えるよう、専用のロードセルを新たに作製しました。既存の方法と比較して、より速度の速い領域まで荷重を正確かつ安定に計測できるようになり、静的速度からより自動車の衝突に近い速度域(10m/sec = 36km/h)までの層間はく離特性の評価が可能となりました(図1)。また、荷重の計測精度も向上したことで、層間はく離破壊靱性値の評価精度の向上も期待されます。

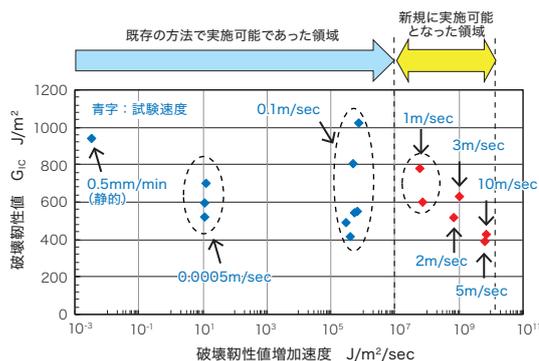
②主な仕様(試験仕様)

試験方法および試験片形状	JIS K7086モードI層間はく離破壊靱性試験に準ずる
試験速度範囲	0.5mm/min ~ 10m/sec
専用ロードセル荷重容量	500N
き裂進展量の計測	高速度カメラ画像から読み取り
取得データ	層間はく離破壊靱性値 G_{IC} および G_{IR}

■モードI動的層間はく離破壊靱性試験構成



■図1 CFRP積層板のモードI層間はく離破壊靱性値の負荷速度依存性評価の一例



新技術

1000°C超の高温環境での濡れ性・接触角測定

①概要

濡れ性は、液体の固体に対するなじみやすさ、濡れ広がりやすさを表しており、溶融した材料の表面張力と相関を持つパラメータです。一方で固体の立場からは材料表面の性質を表すパラメータでもあります。濡れ性は鑄造や溶接・接合の材料開発および品質向上に活用されており、最近ではCAEなどのシミュレーションの高精度化の要請から、その重要性が高まっています。このたび新たに濡れ性・接触角測定装置を導入し、1000°Cを超える高温での濡れ性評価ができるようになりました。

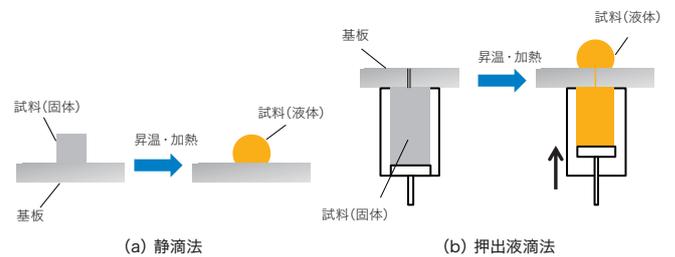
②主な仕様

- ・測定原理：静滴法、押出液滴法（図1）
- ・最高温度：静滴法～1400°C、押出法～1100°C
- ・加熱方式：赤外線イメージ加熱
- ・雰囲気：ガスフロー（例：アルゴン、窒素）、真空、大気
- ・到達真空度：10⁻⁶ Pa
- ・残存酸素濃度：10 ppm以下

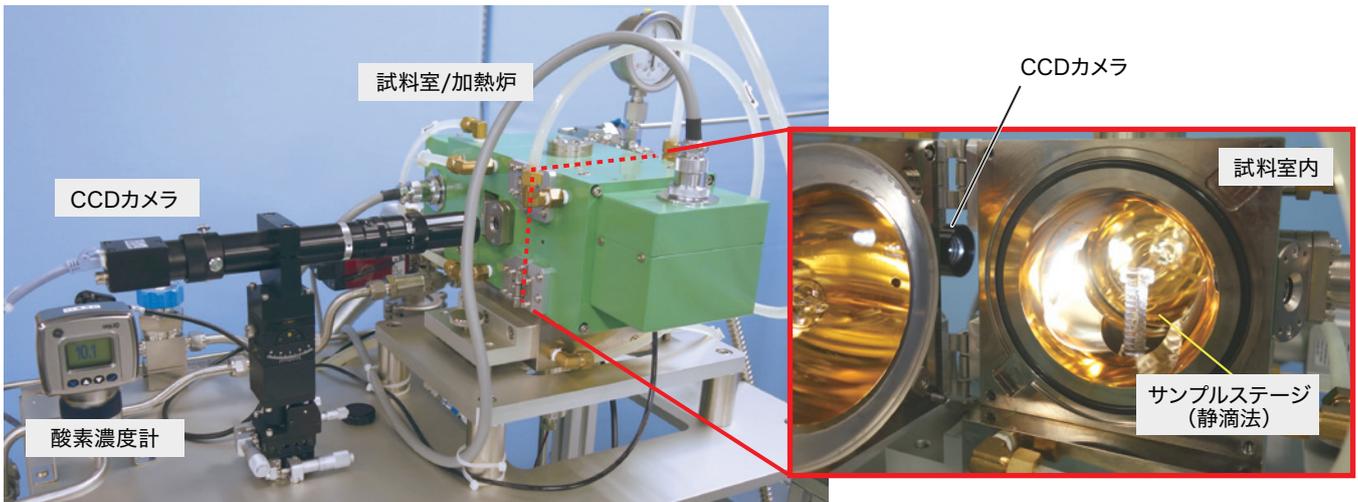
③特徴

- ・最高到達温度1400°C（静滴法）までの高温試験が可能：比較的融点の高い銅合金や溶接用材料の評価も可能です。
- ・残存酸素量が低い：試料室容積が小さいため残存酸素濃度が低減でき、希土類元素を含む合金などの酸化しやすい材料でも評価が可能です。
- ・押出液滴法を採用：押出時に酸化被膜が破られて新生面が露出する方法のため、自然酸化被膜の影響を受けやすいアルミニウム合金でも評価が可能です。
- ・表面張力測定への活用：カーブフィッティング法（試料の輪郭形状から表面張力を解析する方法）による高温融体の表面張力測定が可能です。（開発中、2021年4月以降上市予定）

■図1 濡れ性の測定方式



■写真1 濡れ性・接触角測定装置の外観



■写真2 濡れ性・接触角評価事例



測定方法：静滴法 溶滴：純Au
基板：アルミナ 温度：1400°C



測定方法：押出液滴法 溶滴：純Al
基板：窒化アルミ 温度：700°C

新技術

幅広い材質、形状にも対応できる新規熱伝導率測定装置

①概要

材料の熱物性は、その製造から使用に至るさまざまな場面での熱マネジメントに必要とされています。熱物性の一つである熱伝導率は、熱の伝達に関する重要なパラメータです。近年、省エネルギーの観点から、各メーカーは熱効率の高い素材料や表面処理材の開発、構造設計に力を入れており、多様な材質や形状の材料に関して、信頼性の高い熱伝導率の評価が望まれております。このたび新たにホットディスク装置を導入し、粉末、液体、多孔材、薄膜、湾曲材など、従来の装置では評価できない材質、形状の熱伝導率測定が可能になりました。

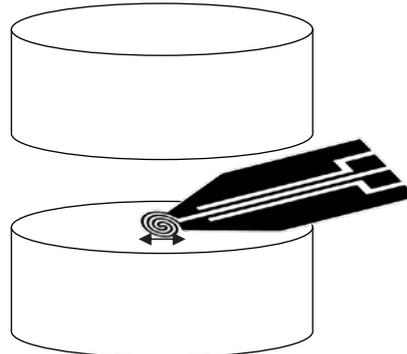
②主な仕様

- ・測定原理：非定常面熱源法(ホットディスク法)
- ・測定項目：熱伝導率、熱拡散率、比熱(熱伝導率と熱拡散率から算出)
- ・対象サンプル：断熱材、ゴム、プラスチック、粉体、グリス、液体、金属、セラミックス
- ・試料サイズ：厚み：100μm程度～
幅or直径：12mm程度～

③特徴

- ・既存のレーザーフラッシュ装置では測定できなかった、断熱材、ゴム、プラスチック、粉体、グリス、液体の評価が可能です。
- ・サンプルの表面形状にセンサを添わせて固定することで測定が可能のため、測定用の試験片を切り出さずに、実機材のまま評価が可能です。
- ・1,000°Cの高温にも耐える耐熱センサを現在開発中で、近々、熔融金属の熱伝導率評価も可能になります。

■ホットディスク法の測定方法

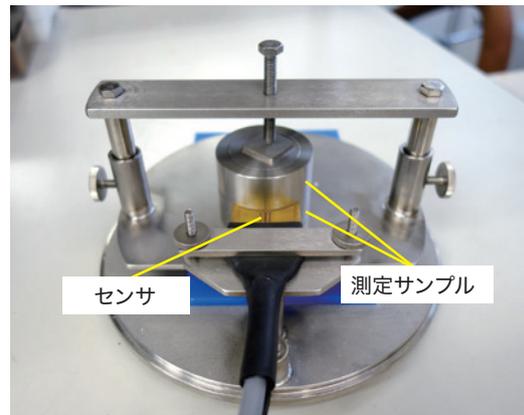


測定イメージ

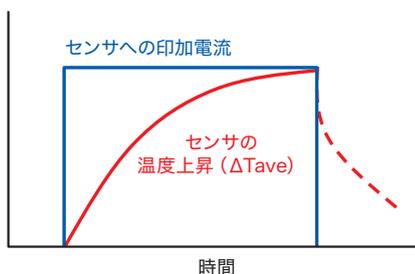
センサを2個の試料で挟み、センサに一定の電流を流し発熱させて、センサの温度上昇から熱伝導率を解析

試料が1個の場合は、上部を断熱材に変えて、片面測定

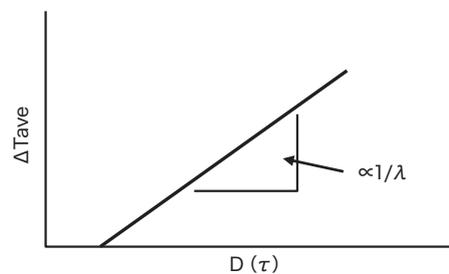
■ホットディスク装置の外観



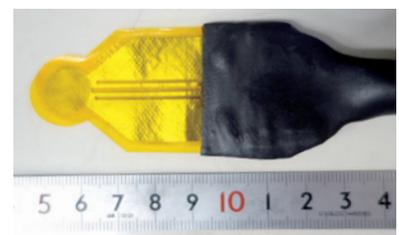
■ホットディスク法の測定原理



(a) 印加電流とセンサ信号の時間変化



(b) 昇温カーブとD(τ)の関係



(c) センサの外観(先端螺旋部Φ13mm)

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} r} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot D(\tau)$$

P_0 : センサに加えられる一定電力 (w)
 r : センサの半径 (m)
 λ : 試料の熱伝導率 (W/mK)
 $\tau \equiv \sqrt{\alpha \cdot t / r^2}$ で定義される無次元パラメータ

α : 試料の熱拡散率 (mm²/s)
 t : 測定時間 (s)
 $D(\tau)$: 無次元化された τ の関数

新技術

新導入のミラー電子式検査装置を中核に据えた パワー半導体用基板の欠陥評価サービスの開始

① 概要

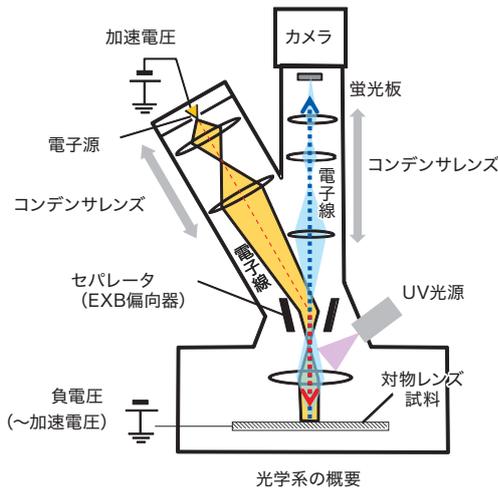
自動車のEV化や5G通信機器の伸長、それらのさらなる高効率化、小型化などを背景として、SiCはもとよりGaN、Ga₂O₃の次世代パワー半導体の実用化が進みつつあります。当社は、これらデバイスの性能・歩留まりを左右する基板やエピ層の結晶欠陥に、これまでTEM、AFM、ラマン分光、放射光を用いた評価を通じ開発をサポートしてまいりましたが、このたび、新たに欠陥解析技術として、ミラー電子式検査装置(日立ハイテックテクノロジーズ製MirelisVM1000)を導入しました。検出原理はUV光で励起によるウエハ表面の電位変化を可視化することで、従来の光学的な手法では検出が困難であった潜傷や結晶欠陥でも非破壊で評価することが可能になりました。

今後、同装置によるウエハ面内の非破壊欠陥分布評価サービスを開始するとともに、検出欠陥部位をTEMやラマン分光など保有する別の物理解析装置と連携することでさらに詳細に解析して、欠陥分類にとどまらず、プロセス改善の知見となる情報抽出へとさらなる高度化を進めていきます。

■装置外観



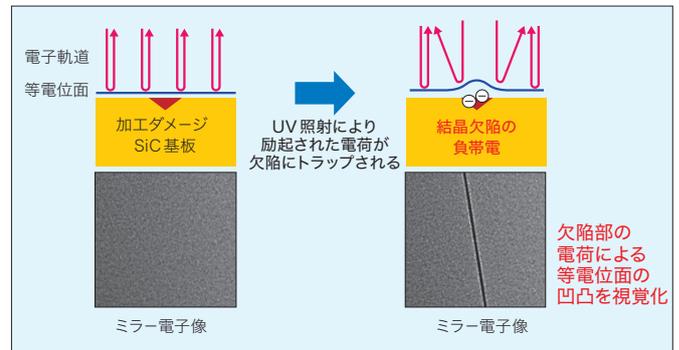
②ミラー電子式装置概要



ウエハサイズ：Φ2、4、6インチ(小片についても対応可能)
対象ウエハ：SiC、GaN、Ga₂O₃

③特徴

- ウエハに負電位を印加して電位面を形成し、電子線をウエハ表面に到達させずに(非ダメージ)、電位面で反射させて、表面凹凸を検出することができます。
- ウエハへの適切波長のUV光照射により、励起された電荷が欠陥にトラップされることで生じる等電位面の凹凸分布を可視化することで、物理的凹凸を伴わない欠陥をも検出可能。この現象は、ウエハ表面のスクラッチ(物理的な傷)、潜傷に加え、転位、積層欠陥もSEMレベルの分解能で検出可能となります。



非破壊欠陥検査
(欠陥形状・位置特定)

Mirelis VM1000



欠陥種データのフィードバック

高分解能 TEMによる
欠陥の詳細解析

JEM-ARM200F



表面解析
SPM：形状 電位 etc
ラマン分光：3D応力マップ

ラマン分光 RAMANtouch
SPM Dimension Icon

欠陥を狙った断面加工
(ミラー電検との座標共有)

FIB-SEM NX2000



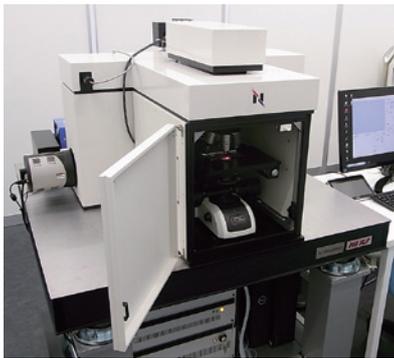
新技術

最新鋭レーザーラマン顕微鏡

① 概要

光が物質に入射して分子と衝突すると、その一部は散乱します。この散乱光には極わずかに入射光と異なる波長の光＝ラマン散乱光が含まれており、ラマン散乱光から分子構造や結晶構造に関するさまざまな情報を知ることができます。特に、近年では、ラマン分析装置の性能が目覚ましい発展を遂げ、これまで検出が難しかった物質情報を鮮明に検出できるようになり、半導体、二次電池、有機・高分子材料、金属材料、炭素材料などさまざまな分野で利用が進んでいます。2019年10月に稼働開始した最新鋭のレーザーラマン顕微鏡は、最先端の光学技術を取り入れた分光器と光学素子を搭載し、世界最高レベルの空間分解能、感度、および測定速度を実現した装置です。この高性能と、電池試作や各種材料試験など当社独自の技術を組み合わせることで、より高度な情報を得ることが可能であり、お客さまのさまざまな課題解決に貢献する強力なツールとなります。

■装置外観写真

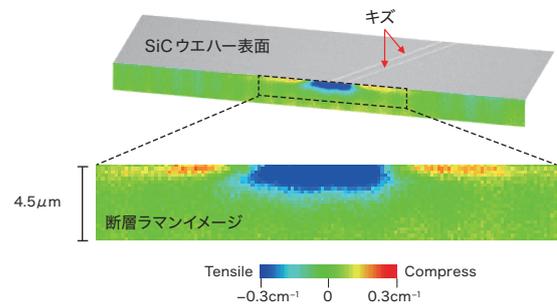


この高性能と、電池試作や各種材料試験など当社独自の技術を組み合わせることで、より高度な情報を得ることが可能であり、お客さまのさまざまな課題解決に貢献する強力なツールとなります。

② 主な仕様

- ・ 装置：ナノフoton製 RAMAN touch (UV-VIS-NIR 対応モデル)
- ・ 励起レーザー波長：325nm、457nm、532nm、671nm、785nm
- ・ レーザー照射方式：ポイント照明、ライン照明
- ・ 走査方式：レーザー走査、ステージ走査
- ・ 空間分解能：最小350nm
- ・ 検出器：超高感度電子冷却 CCD (ピーク量子効率98%)
- ・ スペクトル測定範囲：100 cm⁻¹ ~
- ・ 試料ステージ：座面サイズ 200mm(X) × 180mm(Y)
- ・ 分析対象：無機物・有機物、固体・液体・気体、レーザー焦点距離内の任意の形状
- ・ 用途の一例：物質・構造の同定、応力・歪み解析、結晶化度の評価、結晶欠陥・不純物の検出、分子配向の同定、炭素材料の構造解析、各種 *in-situ* 評価など

■SiC ウエハーの内部応力の非破壊イメージング解析例



新製品

高電流密度の電子ビーム生成用カソード材料 Ir-Ce 化合物

① 概要

従来、電子ビーム生成用カソード材料には、専ら W (タングステン)、Ta (タンタル)、LaB6 (六ホウ化ランタン) などがもちいられてきましたが、用途(使用条件等)によっては LaB6 より優れたカソード材料の候補の一つとして、Ir-Ce (イリジウム-セリウム) 化合物が報告されています。^{1), 2)} 当社は、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構 (KEK) と共同で Ir-Ce 化合物の製造技術を確認し、製造方法に関する特許を登録しました。³⁾

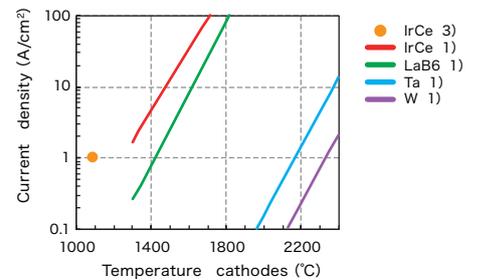
② Ir-Ce 化合物の特徴と用途

Ir-Ce 化合物は、LaB6 などと比較して次の特徴があります。^{1), 2)}

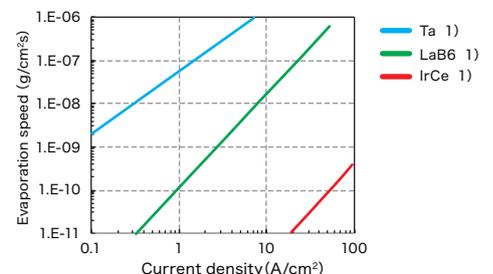
- ・ 高い電流密度 (同一温度における電流密度が高い)
- ・ 長寿命 (同一電流密度における蒸発速度が小さい)
- ・ イオン衝撃に強い

これらの優れた特徴を有する Ir-Ce 化合物は、KEK の電子・陽電子衝突型加速器 SuperKEKB における電子銃用のカソード材料としてももちいられた実績から⁴⁾、今後、電子ビームを熱源として用いる電子ビーム溶接機や 3D プリンター、より明るい微小点源を必要とする高分解能電子顕微鏡等への適用が期待されます。

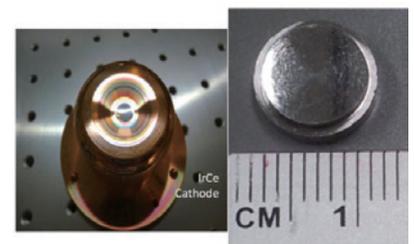
■温度と電流密度^{1), 3)}



■電流密度と蒸発速度¹⁾



■KEK の IrCe カソード⁴⁾



1) G.Kuznetsov, "High temperature cathodes for high current density", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A340(1994) 205
 2) G.I.Kuznetsov, "IrCe Cathodes For EBIS", Journal of Physics: Conference Series 2 (2004) 35-41.
 3) 特許、第 6285254 号
 4) M.Yoshida et al., "SuperKEKB 用 RF 電子銃のコミッションング", FROM06, 第 15 回 加速器学会, 長岡, 2018

編集後記

近年、AIや通信システムの進化(5G化)、インターネットの浸透によるIoT化や自動運転の実用化など、生活スタイルを一変させるような大きな変革が次々に生み出されています。例えば最新のスマートフォンは15年前のスーパーコンピュータに匹敵するほどの処理速度を有し、インターフェースとなるディスプレイは薄く軽く、鮮明かつリアリティのある画像を表示できるようになりました。二次電池の高エネルギー密度化はさまざまな機器の小型化や利便性向上に寄与し、また太陽光や水素などの再生可能エネルギーやCO₂削減などの環境問題に対する取り組みも世界的に進んでいます。ここで取り上げたのはわずかな事例ですが、このような技術は本来材料がもつ潜在的な機能を発揮させる技術革新(イノベーション)があって、はじめて世に出ることができたと言えるのではないかと思います。

そして機能材料の設計分野では、コンビナトリアルケミストリーなどの材料スクリーニング技術や、マテリアルズ・インフォマティクスのようなデータマイニングなどの情報科学を通じて、新材料を効率的かつ的確に探索する取り組みも、他分野に先んじて試行されています。その成果として、材料開発のスピードや効率が飛躍的に加速することが期待されています。

これまで当社は神戸製鋼グループの一員として、さまざまなアプリケーションに向けた機能材料の開発や解析に携わってきました。材料や化学、物性物理に加えて計算科学を専門領域とす

る人材も取り揃え、電池や薄膜材料をはじめとした先端材料や、その評価技術に関するソリューション手法の研究にも取り組み、先進的な機能がもたらす高い付加価値を提供することで、グローバル社会における差別化を図ってまいりました。

今号の技術ノートでは、社会の要請に応える新たな高機能商品の取り組みをご紹介しますために、「機能材料特集」といたしました。実環境と整合性のとれた材料劣化の評価技術の事例、半導体実装部材の熱物性評価の事例、水素発生源となる材料創製の事例、二次電池材料の解析ソリューション事例、放射光／中性子を用いた実部材解析技術の事例、フラットパネルディスプレイ向け薄膜材料の開発事例など、当社の特色のある技術領域や特徴とするソリューション手法による取り組み事例など、幅広くご紹介しております。

当社では引き続き、神戸製鋼グループの祖業である「素材」との関わりを起点に蓄積してきた知見をベースとし、機能材料分野に必要な技術領域とソリューション提案力を日々深化させながら、お客さまのニーズへの対応を進めてまいります。

なお次号では、自動車の電動化開発に関連した評価技術の特集号を計画しております。ご期待ください。

編集委員 後藤 裕史

営業拠点

- 本 社
〒651-0073
神戸市中央区脇浜海岸通1-5-1(国際健康開発センター 6F) TEL (078) 272-5915
- 北海道営業所
〒060-0004
札幌市中央区北四条西5-1-3(日本生命北門館ビル4F) TEL (011) 261-9412
- 仙台営業所
〒980-0811
仙台市青葉区一番町1-2-25(仙台NSビル5F) TEL (022) 395-8405
- 東京営業部
〒141-0032
東京都品川区大崎1-11-2(ゲートシティ大崎 イーストタワー 15F) TEL (03) 3779-5302
- 名古屋支店
〒451-0045
名古屋市西区名駅2-27-8(名古屋プライムセントラルタワー 15F) TEL (052) 581-8770
- オートモーティブユニット 宇都宮マーケティング&セールス部
〒321-0953
栃木県宇都宮市東宿郷2-2-1(ビッグ・ビー スクエア3F) TEL (028) 651-3332
- オートモーティブユニット 豊田マーケティング&セールス部
〒473-0901
愛知県豊田市御幸本町1-179(豊田TKビル5F) TEL (0565) 25-3886
- オートモーティブユニット 静岡マーケティング&セールス室
〒420-0851
静岡市葵区黒金町11-7(大樹生命静岡駅前ビル12F) TEL (054) 275-3220
- オートモーティブユニット 厚木マーケティング&セールス室
〒243-0018
神奈川県厚木市中町2-7-11(オーイズミダイニングビル5F) TEL (046) 297-7735
- 大阪支店
〒530-0001
大阪市北区梅田3-3-10(梅田ダイビル16F) TEL (06) 4307-5113
- 広島支店
〒732-0821
広島市南区大須賀町14-12(第一ビル5F) TEL (082) 263-0352
- 九州支店
〒812-0012
福岡市博多区博多駅中央街1-1(新幹線博多ビル6F) TEL (092) 451-6016
- ターゲット) 営業部
〒676-8670
兵庫県高砂市荒井町新浜2-3-1 TEL (079) 445-7698
- LEO) 営業部(東京)
〒141-0032
東京都品川区大崎1-11-2(ゲートシティ大崎 イーストタワー 15F) TEL (03) 3779-5303