

(材料工学科)

(区 分 A)

Interdiffusion in Solid Solution of the Al-Cu-Mg-Ag system

Tomoshi Takahashi^{*1}, Koji Hisayuki^{*2}, Toshimi Yamane^{*2}, Yoritoshi Minamino^{*3} and Takanori Hino^{*1}

^{*1}新居浜工業高等専門学校材料工学科, ^{*2}広島工業大学工学部, ^{*3}大阪大学大学院工学研究科
Materials Transactions, vol. 44, pp.2252-2257 (2003)

Quaternary and ternary interdiffusion experiments of Al-rich Al-Cu-Mg-Ag alloys have been performed in the temperature range from 793 to 853 K. The concentration profiles indicate that the diffusion distance of Cu is shorter than those of Mg and Ag in the solid solutions. The direct and indirect interdiffusion coefficients are positive in the ternary and quaternary alloys. The ratio of indirect coefficient to direct one suggests that repulsive interactions exist between Cu and Mg atoms in the Al-Cu-Mg-Ag alloys. In addition, the ratio values of converted interdiffusion coefficients in the quaternary alloys suggest that the interactions between Al (solvent) and Cu atoms are attractive in the present alloy.

Crystal orientation and residual stress in TiN film by synchrotron radiation

Takao Hanabusa^{*1}, Kazuya Kusaka^{*1}, Masayuki Nishida^{*2}, Tatsuya Matsue^{*3}, Osami Sakata^{*4}

^{*1}Faculty of Engineering, Tokushima University, ^{*2}Kobe National College of Technology, ^{*3}Niihama National College of Technology, ^{*4}Japan Synchrotron Radiation Research Institute
Metallkd. · vol.94 (NO.6) · 662 · 2003年。

The residual stress in the TiN film, the thickness of which is less than 1 μm, deposited by arc ion plating was measured using the SPring-8 synchrotron radiation facility installed at Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). Films thicker than 300 nm have {111}-texture, whereas those with the thickness of 100 nm have relatively random orientation. Instead of the conventional laboratory X-ray equipment, ultra-bright synchrotron radiation can be used to precisely measure the residual stress in thin films with the thickness of 100 to 800 nm. The residual stress in thicker TiN films is about 7 GPa in compression and it is not affected by the film thickness. Slightly small compressive stress in the film of 100 nm in thickness may be due to the different crystal orientation in the film.

イオン・プレーティング法により形成したSiO₂/Cu/TiN積層膜のX線の評価

松英達也^{*1}, 英 崇夫^{*2}, 池内保一^{*1}, 日下一也^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校材料工学科, ^{*2}徳島大学工学部
材料 · vol.52 (NO.10) · 1231 · 2003年。

Residual stress in a coating film is influenced by an undercoated layer in a multi-layered film system. The present study investigates residual stress as well as crystal texture in two and three-layered films, i.e., Cu/TiN film, SiO₂/Cu film and SiO₂/Cu/TiN film deposited on glass substrates. TiN film was first deposited by arc ion plating on the substrate as an undercoated layer and then Cu and SiO₂ films were deposited on it by plasma coating. The crystal structure and the residual stress in the deposited multi-layered film were investigated by

atomic force microscope (AFM) and x-ray diffraction as a function of film thickness of TiN layer.

It was found that the SiO₂ film was amorphous and both the Cu film and the TiN film had a strong {111} orientation. The two-exposure method was used to evaluate residual stress in the Cu and the TiN films by measuring lattice strains in two directions determined by crystal orientation. The Cu layer in Cu/TiN film had tensile residual stresses of 180~240MPa, and the Cu layer in SiO₂/Cu/TiN film had slightly larger tensile residual stresses of 210~260MPa. These stresses in both films increased with the film thickness of the undercoated TiN layer. The TiN layer of Cu/TiN and SiO₂/Cu/TiN had also tensile residual stress of 300 and 330MPa, respectively.

Formation of droplets on thin film surface in pulsed laser deposition using metal targets

S. Mustofa^{*1}, T. Hino^{*2}, M. Nishida^{*1}, T. Araki^{*1}

^{*1}Faculty of engineering Ehime university, ^{*2}Niihama National College of Technology
Quarterly Journal of The Japan Welding Society vol. 31 NO. 3 (2003) p.338-343

In the case where a high purity of Cu (111) single crystal target was used, it was obvious that the surface morphology of target after laser irradiation would be good enough at the central zone subjected to the laser irradiation of higher laser energy than at the circumference zone.

The PLD of BaTiO₃ target produced by SPS and its electrical properties for MLCC application

S. Mustofa^{*1}, T. Hino^{*2}, M. Nishida^{*1}, T. Araki^{*1}

^{*1}Faculty of engineering Ehime university, ^{*2}Niihama National College of Technology
Materials Science and Engineering B, 103 (2003) 128-

The effects of sintering conditions of SPS on the BaTiO₃ target, the influence of PLD conditions and oxygen pressure on thin film were investigated.

(区 分 C)

2種TGSガスセンサ(TGS-816、TGS-825)の動的応答情報を用いた混合ガスの判別について

松原靖廣^{*1}、谷 耕治^{*1}、黒河達大^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校材料工学科、^{*2}新居浜工業高等専門学校生産工学専攻
新居浜工業高等専門学校紀要、第40巻、41-46p、(2004.1)

SnO₂焼結体のTGS-816とTGS-825の2種センサの表面温度の周期的変化を与えた時のガスに対するセンサ応答波形を情報としてガス種の判別をおこなうインテリジェントガスセンサの開発を行った。今回、メタンとエタンの2種ガスの混合ガス、エタノール蒸気とエタンの2種ガスの混合ガスについて調べた。混合ガスの組成を変えていくとTGS-816の波形変化が見られ混合割合の増加するガス種の波形特徴に近づいていく。またTGS-825とTGS-816の応答の大きさの比を縦軸パラメータ、横軸にガスの組成をとってみると混合ガスの種類、混合割合に関する知見が得られた。2組の例であるが混合ガス判別がこのガスセンサシステムで可能なことを示せた。今後、発酵や燃焼、調香などのモニターシステムへと展開できるであろう。

Evaluation of internal stresses in TiN thin films by synchrotron radiation

Takao Hanabusa^{*1}, Kazuya Kusaka^{*1}, Tatsuya Matsue^{*2}, Masayuki Nishida^{*3}, Osami Sakata^{*4}

and Toshiki Sato⁵

¹Faculty of Engineering, Tokushima university, ²Niihama National College of Technology, ³Kobe National College of Technology, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ⁵Kobe Steel Ltd
The Seventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes 2003 (ISSP03) • 187 •
2003年.

Residual stresses in TiN films on a steel substrate were investigated with ordinary in-lab Xray equipment and a synchrotron radiation device that emits ultra high x-rays. Specimens prepared in this study were TiN films with different thicknesses deposited on a stainless steel substrate by arc-ion plating. The minimum thickness that allows the residual stress measurement was 0.8 μm by in-lab equipment, but it was below 0.1 μm by synchrotron radiation. We found extremely large compressive residual stresses even in a 0.1 μm-thick film; the level of residual stress was almost constant regardless of the film thickness up to 0.8 μm.

Dependence to Processing Conditions of Structure in TiN Films Deposited by Arc Ion Plating

Tatsuya Matsue¹, Takao Hanabusa², Yasukazu Ikeuchi¹

¹Niihama National College of Technology, ²Faculty of Engineering, Tokushima University
The Seventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes 2003 (ISSP03) • 518 •
2003年.

The relationship between depositing conditions of TiN film deposited by arc ion plating (AIP) and the resultant crystallographic structure was investigated by x-ray diffraction. It established substrate parallel to Titanium target and perpendicularly. The surface conditions of TiN films depends on the way of establishing substrates. Bias voltage was varied systematically in order to clarify the effect of such a variation on the final structure and surface condition of TiN films, In case of the parallel setting of substrate, in bias voltage at 0V, the TiN film exhibited strong {110} preferred orientation, whereas at high bias voltage, the dominant orientation of the film was {111}. On the other hand, in case of the perpendicular setting of substrate, TiN film exhibited randomly orientation in bias voltage of 0V. In case of bias voltage at 10V, the TiN film exhibited strong {110} preferred orientation, whereas at high bias voltage, the dominant orientation of the film was {111}. The ratio of nitrogen, carbon, and oxygen to titanium at the film surface and the interface between the film and substrate was determined by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Titanium oxides such as TiO₂ or TiO were observed at the interface between the film and substrate in the TiN film deposited by bias voltage of 0V in both the substrate setting, however these oxides were not observed in it deposited by bias voltage of 10V.

Evaluation of Internal Stresses in Single-, Double-and Multi-Layered TiN and TiAlN Thin Films by Synchrotron Radiation

Takao Hanabusa¹, Kazuya Kusaka¹, Tatsuya Matsue², Masayuki Nishida³, Osami Sakata⁴
and Toshiki Sato⁵

¹Faculty of Engineering, Tokushima university, ²Niihama National College of Technology, ³Kobe National College of Technology, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ⁵Kobe Steel Ltd
International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2003 (ATEM03)

Manuscript Number: OS04W0203 · 2003年.

TiN and TiAlN films, typically used as hard coating, have received extensive coverage in the literature recently. These films, prepared by physical vapor deposition (PVD) or chemical vapor deposition (CVD), are used for coating cutting tools and in die-casting. For reasons still unclear, a cutting tool coated with a multi-layered film generally lasts several times longer than one coated with a single layer film. A residual stress invariably developed in films is due to differences in atomic spacing, thermal expansion coefficient, and cooling conditions between the film and the substrate. Large residual stress may lead to micro-cracks in the film or cause the film to peel from the substrate. Thus, control of residual stress is crucial for the synthesis of mechanically stable films. In this study, we prepared single-, double- and multi-layer TiN and TiAlN films deposited on high-speed steel (HSS) at various bias voltage by arc-ion plating (AIP). The thickness of the single-layer films is 3 μm. In the double-layer films, the upper layer is a 1.5 μm-thick TiAlN film, while the lower is a 1.5 μm-thick TiN film. In the case of the multi-layer films, 40 alternating layers of TiAlN and TiN are deposited on the HSS substrate. The total thickness of the multi-layer films is 3 μm. The films were deposited at various bias voltages. The residual stress in single-, double- and multi-layered TiN and TiAlN films was measured using the SPring-8 synchrotron radiation facility installed at Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). In addition, we observed the film surface using SEM and investigated surface roughness of the films. The following results are obtained: (1) as the number of layers increased, the film surfaces became smoother; (2) the average of compressive residual stress in the total layer was reduced by stacking the layers in comparison with single TiAlN layer.

Residual Stress of Cu/TiN Films Deposited by Ion Plating and RF Sputtering

Tatsuya Matsue¹, Takao Hanabusa², Yasukazu Ikeuchi¹ and Kuzuya Kusaka²

¹Niihama National College of Technology, ²Faculty of Engineering, Tokushima University
International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2003 (ATEM03)

Manuscript Number: OS04W0237 · 2003年.

The residual stresses and crystallographic structures of Cu/TiN multi-layer films deposited on glass substrates are investigated. The TiN layers are first deposited by arc ion plating onto the substrate, followed by Cu films deposited by plasma coating or RF sputtering. The crystallographic structure and residual stresses in the multi-layer films deposited as a function of the thickness of the TiN layer are then investigated by X-ray diffraction.

The TiN layers deposited by arc ion plating on glass substrate are found to exhibit strong {111} orientation. The Cu layers deposited by both plasma coating and RF sputtering on top of the TiN layers are also found to exhibit strong {111} orientation. The two-exposure method is used to evaluate residual stresses in the Cu and TiN layers by measuring lattice strains in two directions determined from the crystal orientation. In the case of RF sputtering, the Cu and TiN layers in the Cu/TiN film are found to exhibit tensile residual stresses of 450~630 MPa and 230 MPa, respectively. In case of plasma coating, however, the Cu and TiN layers in the Cu/TiN films exhibit tensile residual stresses of 180~240 MPa and 300 MPa, respectively.

「たたら」製鉄におけるものづくり教育の試み

松英達也¹, 池内保一¹, 英 崇夫²

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科, ²徳島大学工学部

日本機械学会2003年度年次大会講演論文集・vol.5・175・2003年.

Tatara is the ancient smelting process of iron in Japan. In recent years, a lot of history fans, the students in junior high school often try to make iron using Tatara for the pleasure. We introduced it into our student's graduation studies to give them hands on trainings since 2000 year. Because there are few research data about the Tatara, we made Tatara furnace by the trial and error. We think students could learn the basic smelting process of iron, and its basic knowledge and concept interestingly and creatively. We will continue to study the Tatara to provide students hands on training from the viewpoints of engineering.

シンクロトロン放射光を用いた多層膜の内部応力評価

日下一也¹, 英 崇夫¹, 松英達也², 佐藤俊樹³, 坂田修身³

¹徳島大学工学部, ²新居浜工業高等専門学校材料工学科, ³株式会社神戸製鋼所, ⁴財団法人高輝度光科学研究センター
日本機械学会2003年度年次大会講演論文集・vol.1・247・2003年.

Residual stresses in TiN and TiAlN films on steel substrate were investigated by the usual in-lab X-ray equipment and ultra high x-rays of synchrotron radiation. The specimens prepared in this study were single TiN films with different thickness on the steel substrate and single-, double- and multi-layer TiN and TiAlN films deposited on high speed steel substrate by arc-ion plating. The minimum thickness available for the residual stress measurement was 0.8 μm by in-lab equipment whereas below 0.1 μm by synchrotron radiation. Extremely large compressive residual stresses were found in the films and the level of residual stress was almost constant regardless of the film thickness. Residual stress in TiAlN films were more than twice larger than those in TiN films, resulting to reduce the average residual stress in the whole film system by marking double- or multi-layer film construction comparing to that in the single TiAlN film.

各種作製法によって調製されたペロブスカイト型酸化物LaCoO₃粉末の特性

中山 享¹, 朝日太郎², 今井眞二³, 坂本政臣⁴

¹新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, ²新居浜工業高等専門学校材料工学科, ³シャープ株式会社電子工業部
⁴山形大学理学部

新居浜工業高等専門学校紀要、第40巻、p.33-39、2004.

ペロブスカイト型酸化物LaCoO₃を3つの異なる調製法から作製した。La₂O₃とCoOとの混合物を仮焼したもの(La-Co-O)、La₂(C₂O₄)₃・xH₂O+CoC₂O₄・yH₂O共沈前駆体の熱分解物(La-Co-ox)及び異核錯体La[Co(CN)₆]・5H₂Oの熱分解物(La-Co-CN)である。調製した各前駆体の特性を、熱重量測定、粉末X線回折測定、走査型電子顕微鏡観察及び比表面積測定などによって検討した。LaCoO₃単相の生成は、La-Co-Oが1000 以上、La-Co-oxが1200 以上、La-Co-CNが600 以上で認められた。600 で2時間熱処理されたLa-Co-CNの結晶粒子径は72nmであった。La-Co-CNの熱分解によって得られたLaCoO₃ペロブスカイト粉末は原子レベルで非常に均一であり、低温でナノサイズのLaCoO₃粉末が得られた。

ナトリウム-希土類-ケイ酸ガラス(Na₂O)_{35.7}(RE₂O₃)_{7.2}(SiO₂)_{57.1}の電気特性

朝日太郎¹, 今井眞二², 中山 享³

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科生物応用化学科、²シャープタカヤ電子工業㈱、³新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

新居浜工業高等専門学校紀要、第40巻、p.47-51、2004.

Na₂CO₃、RE₂O₃及びSiO₂の混合物を熔融することによって、7種類のナトリウム-希土順-珪酸塩ガラス(Na₂O)_{35.7}(RE₂O₃)_{7.2}(SiO₂)_{57.1}(RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Yb)を調製し、それらの電気特性について検討を行った。得られたガラスの密度は、Na₅RESi₄O₁₂セラミックスの理論密度とよく一致していた。最も高い導電率(300 Kで2.0 × 10⁻³ S · cm⁻¹)は、(Na₂O)_{35.7}(Yb₂O₃)_{7.2}(SiO₂)_{57.1}で得られた。イオン移動による活性化エネルギーは、希土類元素(RE)のイオン半径が大きくなるに従い直線的に増加した。一方、イオン会合による活性化エネルギーは、Yb ~ Dyの間でREのイオン半径が大きくなるに従い僅かながら低くなった。

(区 分 D)

Behavior of Electromigration-induced Stress in Nano-sized Aluminum

Takao Hanabusa¹, Kazuya Kusaka¹, Shozo Shingubara², Osami Sakata³, Tatusya Matsue⁴

¹Faculty of Engineering, Tokushima University, ²Hiroshima University, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), ⁴Niihama National College of Technology.

SPRING-8 User Experiment Report NO.11 (2003A) ・ 2003年11月。

Widths of aluminum (Al) interconnect lines in large-scale integration (LSI) have shrunk in recent years with the miniaturization and high accumulation of semiconductor devices. As such, problems associated with electro migration (EM) in the lines are becoming major reliability concerns because of the high electrical current densities utilized. The stress in the lines change, signaling the occurrence of EM and SV, when a high-density electrical current is applied to the interconnect lines. We investigated behavior of the EM-induced stress.

During the EM test, the line temperature did not increase. Therefore, it was thought that the changes of the 2θ of the 111 diffraction peak were caused by the EM. The 2θ decreased during the EM test. This indicated that compressive stresses were present at all measurement positions in the lines.

ニオブ酸化物を主成分としたキャパシター絶縁膜の開発

日野孝紀

新居浜工業高等専門学校材料工学科

(財)近畿地方発明センター研究助成成果報告書(2003)1-4

本研究では、Nb₂O₅を主成分とした誘電体薄膜を次世代キャパシター膜に応用するため、電気的特性に及ぼすTiO₂ドーパ量の最適化にPLD法によるコンビナトリアル探索を検討した。

(区 分 E)

X線回折法によるW線強化Cu複合材料の熱残留応力測定

池内保一¹、宇野孝志²、松英達也¹

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²新居浜工業高等専門学校専攻科

第12回日本材料科学会講演大会・2003年5月。

太い繊維で強化した標記複合材料に異なる熱履歴を与え、母材と繊維の両相について室温における残留応力をX線回折法によって3軸応力解析した。太い繊維で強化した複合材料のX線応力測定では測定値の

解釈に注意すべき事項のあることがわかった。焼なまし後、冷却処理を行った場合、繊維軸方向応力は母材と繊維で応力の釣合条件を満たし、測定された応力変化は繊維と母材の熱膨張差に起因するものと考えられる。一方、今回測定した繊維横方向応力は、母材または繊維の巨視的な平均値ではなく、X線測定領域内での特異な応力状態であると考えられる。

Ti-Al-Cr系 固溶体中における相互拡散

高橋知司^{*1}, 松田信之^{*1}, 久保周二^{*1}, 日野孝紀^{*1}, 小松正雄^{*2}, 桐谷道雄^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校材料工学科, ^{*2}広島工業大学工学部電子工学科

軽金属学会春期(第104回)大会(姫路工業大学)(2003)

大部分の実用型Ti合金は、V, Mo, Crなどの相(bcc)安定元素に加え、数%程度のAlを、置換型固溶元素の中、唯一の相(hcp)安定元素として含んでいる。本研究では超軽量耐熱材料の開発に関する基礎的資料を得るために、1373~1473 KでのTi-Al-Cr合金における相互拡散実験により、拡散層の組織観察を行うと共に、本3元系合金の相互拡散係数を求めた。得られた結果以下のようなものである。1473 Kでの拡散対T2においては、Matano界面付近でTi-Al-Cr合金のマルテンサイト組織を形成し、合金側の終端組成では残留相を形成し軟化すると考えられる。本系合金におけるCrの拡散距離はAlのそれに比べて少し長い。本3元系合金の直接および間接相互拡散係数は正の値である。

多元系拡散の研究の進歩

高橋知司

新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本金属学会、第93回金属物性研究会(住友化学新居浜製造所)(2004)

報告者は1982年よりCu-Ni-Zn系をはじめとして多くの3元系拡散についてのデータとそれらについての考察を内外の学術誌に公表してきた。1991年~1993年においては軽金属奨学会のグループ研究に参画し、高圧下(3万気圧まで)におけるアルミニウム基3元系拡散を担当し、Al-Cu-Mg系だけでなく、Al-Cu-Zn系、Al-Zn-Mg系合金の高圧下での拡散データを報告した。1997年には、当時、本邦ではまだ行われていなかった多元系拡散(4元系以上)に着手し、2、3の4元系アルミニウム基およびコバルト基合金についての相互拡散実験を行ってきた。本報告は、以上の内容について、招待講演として発表したものである。

アルカリ土類金属酸化物を含んだ酸化ビスマス系のガラス化範囲および熱的性質

新田敦己

新居浜工業高等専門学校材料工学科

平成15年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 講演要旨集 2003年、P.83

電子部品などに用いられている低融点酸化物ガラスといわれているものは、一般的に酸化鉛を多く含んでいる。しかし、低融点ガラスの原料である酸化鉛は、近年、その毒性から環境問題対策として削減対象になっている。それ故に、これらの低融点ガラスに代わる新しいガラスの開発が急がれている。我々は、これまでに酸化鉛に代わる低融点ガラスの主成分として酸化ビスマスに注目し、そのガラス化範囲および熱的性質について調べている。本研究では、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}'\text{O}$ ($\text{R}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)系のガラス化範囲およびその熱的性質について調べた。

$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系のガラス化範囲は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 10 \sim 80\text{mol}\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20 \sim 80\text{mol}\%$ 、 $\text{CaO} = 10 \sim 40\text{mol}\%$ の範囲でガラス化することがわかった。同様に他のアルカリ土類金属酸化物を含んだ系についても調べた結果、ガラス化範囲は、 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO}$ となった。この結果より、ガラス化範囲は、BaOを含んだ系が僅かに広がったが、アルカリ土類金属元素の種類による差があまりないことが分かった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ にCaO系ガラスのTglは、約300~550であった。 Bi_2O_3 含有量とTgの関係では、 Bi_2O_3 が増加する

とともに単調に低くなる傾向であることがわかった。しかし、CaOから10mol%を含んだガラスの場合は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 20\text{mol}\%$ のときにTgが最大となった。これは、ガラス中の B^{3+} イオンによる配位数変化と関係があると考えられる。 Bi_2O_3 含有量が一定の場合、CaOの増加とともにTgは低くなることがわかったが、その程度はあまり大きくなかった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}'\text{O}$ ($\text{R}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)系のTgは、アルカリ土類金属元素の違いによって Bi_2O_3 含有量が少ない組成域では、 $\text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$ の順に高くなるが、 Bi_2O_3 含有量が40mol%以上になるとその差はほとんどなくなることがわかった。これは、 Bi_2O_3 系ガラスの特徴であると考えられる。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{CaO}$ 系ガラスの熱膨張係数は、約 $80 \sim 120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、 Bi_2O_3 の増加とともに大きくなることがわかった。

低融点 Bi_2O_3 系ガラスの耐水性評価

新田敦己

新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本セラミックス協会 2004年年会 2004年年会講演予稿集 2004年、P.306

電子部品の製造過程において酸化物ガラスは、封着材料として広く応用されている。それらに用いられているガラスは低融点酸化物ガラスであり、一般に酸化鉛を多く含んでいる。しかし、鉛系化合物は毒性を有するものが多く、近年、地球環境問題対策の一環として削減対象になっている。それ故に、これらを含む低融点ガラスに代わる新しいガラスの開発が急がれている。我々は、これまでに酸化鉛に代わる低融点ガラスの主成分として酸化ビスマスに注目し、ガラス化範囲および熱的性質などについて報告している。本研究では、中間酸化物を含んだ酸化ビスマス系低融点ガラスの耐水性とガラス成分との関係について調べた。

耐水性評価に用いたガラス組成は、 $60\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{X}(\text{mol}\%)$ であった。ここで、 $\text{X} = \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ であった。比較用ガラスとして $50\text{SiO}_2 - 50\text{PbO}(\text{mol}\%)$ ガラスおよび $60\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O}$ ガラスを用いた。結果より、 $60\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O}$ ガラスに比べ中間酸化物を添加したガラスの耐水性が著しく向上することが分かった。その効果は、 $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ の順であった。この効果は、 SiO_2 系ガラスの場合とほぼ同様であった。しかし、 SiO_2 系ガラスでは Al_2O_3 の添加は耐水性を向上させる効果は大きいですが、酸化ビスマス系ガラスでは他の中間酸化物に比べ効果が小さいことが分かった。これは、酸化ビスマス系ガラスの特徴であると考えられる。

アルミニウム青銅鋳物に対するSn並びにMnの添加効果

谷 耕治¹、藤田成雄²、松原靖廣¹、友近 宏³

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、³愛媛県工業技術センター発表学会
日本鋳造工学会中国四国支部講演会 平成16年3月19日(金)

アルミニウム青銅鋳物第2種(CAC702)の耐摩耗性の向上をはかるため、Snを3%添加して熱処理を施した場合の機械的性質(特に硬さ)をこれまで検討してきた。本研究では以下のことを明らかにした。本実験に用いたA1青銅はAl含有量が9%を超えると急激に硬さが上昇し、伸びが低下した。

Snは4%以下の添加で、添加しない場合に比べ、Al青銅鋳物の硬さを20%程度まで上昇させることが出来た。Mnは約12%の添加で、無添加の場合の2倍以上、HB350の硬さが得られた。Al、Sn、Mnのいずれも添加量を増加させると硬さは上昇したが伸びは低下した。伸びが同一の場合Mnを添加した場合の硬さが最も大きくなった。圧縮強さはAl含有量並びにSn添加量を増加させると低下したが、Mnを添加した場合は低下しなかった。

2種TGSガスセンサ(TGS-816、TGS-825)の動的応答情報を用いた混合ガスの判別について

黒河達大¹、松原靖廣²

¹新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、²新居浜工業高等専門学校材料工学科
高専シンポジウム 平成16年1月17日(土)

SnO₂焼粘体のTGS-816とTGS-825の2種センサの表面温度の周期的変化を与えた時のガスに対するセンサ応答波形を情報としてガス種の判別をおこなうインテリジェントガスセンサの開発を行った。今回、メタンとエタンの2種ガスの混合ガス、エタノール蒸気とエタンの2種ガスの混合ガスについて調べた。混合ガス判別がこのガスセンサシステムで可能なことを示せた。発酵や燃焼、潤香などのモニターシステムへの展開が今後の課題である。

Alを添加したMnSi_{1.73}の無電特性

大泉拓生、志賀信哉

新居浜工業高等専門学校専攻科生産工学専攻

日本材料科学会 四国支部 第12回講演大会 平成15年6月7日

環境に無害で安価な熱電材料として期待されているMnSi_{1.73}にアクセプターとしてのAlを添加することによる焼結特性、熱電特性の変化を調べた。Al添加量は0~2.0at%とした。純元素粉末をメカニカルアロイング(MA)した後、ホットプレス焼結(HP)することによりMnSi_{1.73}試料を作製した。Alを添加することで焼結特性(密度、硬さ)がわずかではあるが向上することが分かった。また、今回熱電性能測定ができた試料の中ではMn_{3.63}Si_{61.87}Al_{1.5}(at%)が最も高い出力因子を示した。

AIP法によるTiN皮膜の形成に関する成膜条件の検討

松英達也¹、秦 浩志²、池内保一¹

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²新居浜工業高等専門学校専攻科
第12回日本材料科学会講演大会・2003年5月。

被覆材の性能改善を目的にイオン窒化法とAIP法を用いて表面改質層を複層化する試みを行い、形成された改質層の結晶状態と成膜条件の関係について検討した。その結果、ターゲットに対し表面窒化処理材を対向および垂直に設置し、前処理をLT処理としバイアス電圧を変化させてTiNを形成した場合、垂直設置でバイアス電圧0Vのときのみ、皮膜形成が可能であることがわかった。また、垂直設置により形成されたTiN皮膜の結晶状態はバイアス電圧値が0Vのときにランダムな結晶状態、-10Vでは{101}配向、および-30Vから-50Vのときランダム、-80V以上で再びは111配向膜が形成されることから、バイアス電圧に強い依存性を有することを明らかにした。

Evaluation of internal stresses in TiN thin films by synchrotron radiation

Takao Hanabusa¹, Kazuya Kusaka¹, Tatsuya Matsue², Masayuki Nishida³, Osami Sakata⁴
and Toshiki Sato⁵

¹Faculty of Engineering, Tokushima University, ²Niihama National College of Technology, ³Kobe National College of Technology, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ⁵Kobe Steel Ltd
The Seventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes 2003 (ISSP03)・2003年6月。

Residual stresses in TiN films on a steel substrate were investigated with ordinary in-lab X-ray equipment and a synchrotron radiation device that emits ultra high x-rays. Specimens prepared in this study were TiN films with different thicknesses deposited on a stainless steel substrate by arc-ion plating. The minimum thickness that allows the residual stress measurement was 0.8 μm by in-lab equipment, but it was below 0.1 μm by synchrotron radiation. We found extremely large compressive residual stresses even in a 0.1mm-thick film; the level of residual stress was almost constant regardless of the film thickness up to 0.8 μm.

Dependence to Processing Conditions of Structure in TiN Films Deposited by Arc Ion Plating

Tatsuya Matsue^{*1}, Takao Hanabusa^{*2}, Yasukazu Ikeuchi^{*1}

^{*1}Niihama National College of Technology, ^{*2}Faculty of Engineering, Tokushima University

The Seventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes 2003 (ISSP03) • 2003年6月.

The relationship between depositing conditions of TiN film deposited by arc ion plating (AIP) and the resultant crystallographic structure was investigated by X-ray diffraction. It established substrate parallel to Titanium target and perpendicularly. The surface conditions of TiN films depends on the way of establishing substrates. Bias voltage was varied systematically in order to clarify the effect of such a variation on the final structure and surface condition of TiN films. In case of the parallel setting of substrate in bias voltage at 0V, the TiN film exhibited strong {110} preferred orientation, whereas at high bias voltage, the dominant orientation of the film was {111}. On the other hand, in case of the perpendicular setting of substrate, TiN film exhibited randomly orientation in bias voltage of 0V. In case of bias voltage at 10V, the TiN film exhibited strong {110} preferred orientation, whereas at high bias voltage, the dominant orientation of the film was {111}. The ratio of nitrogen, carbon, and oxygen to titanium at the film surface and the interface between the film and substrate was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Titanium oxides such as TiO₂ or TiO were observed at the interface between the film and substrate in the TiN film deposited by bias voltage of 0V in both the substrate setting, however these oxides were not observed in it deposited by bias voltage of 10V.

Evaluation of Internal Stresses in Single-, Double- and Multi-Layered TiN and TiAlN Thin Films by Synchrotron Radiation

Takao Hanabusa^{*1}, Kazuya Kusaka^{*1}, Tatsuya Matsue^{*2}, Masayuki Nishida^{*3}, Osami Sakata^{*4} and Toshiki Sato^{*5}

^{*1}Faculty of Engineering, Tokushima University, ^{*2}Niihama National College of Technology, ^{*3}Kobe National College of Technology, ^{*4}Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ^{*5}Kobe Steel Ltd
International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2003 (ATEM03) • 2003年9月.

TiN and TiAlN films, typically used as hard coating, have received extensive coverage in the literature recently. These films, prepared by physical vapor deposition (PVD) or chemical vapor deposition (CVD), are used for coating cutting tools and in die-casting. For reasons still unclear, a cutting tool coated with a multi-layered film generally lasts several times longer than one coated with a single layer film. A residual stress invariably developed in films is due to differences in atomic spacing, thermal expansion coefficient, and cooling conditions between the film and the substrate. Large residual stress may lead to micro-cracks in the film or cause the film to peel from the substrate. Thus, control of residual stress is crucial for the synthesis of mechanically stable films. In this study, we prepared single-, double- and multi-layer TiN and TiAlN films deposited on high-speed steel (HSS) at various bias voltage by arc-ion plating (AIP). The thickness of the single-layer films is 3 μm. In the double-layer films, the upper layer is a 1.5 μm-thick TiAlN film, while the lower is a 1.5 μm-thick TiN film. In the case of the multi-layer films, 40 alternating layers of TiAlN and TiN are deposited on the HSS substrate.

The total thickness of the multi-layer films is 3 μ m. The films were deposited at various bias voltages. The residual stress in single-, double- and multi-layered TiN and TiAlN films was measured using the SPring-8 synchrotron radiation facility installed at Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI). In addition, we observed the film surface using SEM and investigated, surface roughness of the films. The following results are obtained: (1) as the number of layers increased, the film surfaces became smoother; (2) the average of compressive residual stress in the total layer was reduced by stacking the layers in compared with single TiAlN layer.

Residual Stress of Cu/TiN Films Deposited by Ion Plating and RF Sputtering

Tatsuya Matsue^{*1}, Takao Hanabusa^{*2}, Yasukazu Ikeuchi^{*1} and Kuzuya Kusaka^{*2}

^{*1}Niihama National College of Technology, ^{*2}Faculty of Engineering, Tokushima University

International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2003 (ATEM03)

・2003年9月.

The residual stresses and crystallographic structures of Cu/TiN multi-layer films deposited on glass substrates are investigated. The TiN layers are first deposited by arc ion plating onto the substrate, followed by Cu films deposited by plasma coating or RF sputtering. The crystallographic structure and residual stresses in the multi-layer films deposited as a function of the thickness of the TiN layer are then investigated by x-ray diffraction.

The TiN layers deposited by arc ion plating on glass substrate are found to exhibit strong {111} orientation. The Cu layers deposited by both plasma coating and RF sputtering on top of the TiN layers are also found to exhibit strong {111} orientation. The two-exposure method is used to evaluate residual stresses in the Cu and TiN layers by measuring lattice strains in two directions determined from the crystal orientation. In the case of RF sputtering, the Cu and TiN layers in the Cu/TiN film are found to exhibit tensile residual stresses of 450~630 MPa and 230 MPa, respectively. In case of plasma coating, however, the Cu and TiN layers in the Cu/TiN films exhibit tensile residual stresses of 180~240 MPa and 300 MPa, respectively.

シンクロトロン放射光を用いた多層膜の内部応力評価

日下一也^{*1}, 英 崇夫^{*1}, 松英達也^{*2}, 佐藤俊樹^{*3}, 坂田修身^{*3}

^{*1}徳島大学工学部, ^{*2}新居浜工業高等専門学校材料工学科, ^{*3}株式会社神戸製鋼所, ^{*4}財団法人高輝度光科学研究センター
日本機械学会2003年度年次大会・2003年8月.

Residual stresses in TiN and TiAlN films on steel substrate were investigated by the usual in-lab X-ray equipment and ultra high x-rays of synchrotron radiation. The specimens prepared in this study were single TiN films with different thickness on the steel substrate and single-, double- and multi-layer TiN and TiAlN films deposited on high speed steel substrate by arc-ion plating. The minimum thickness available for the residual stress measurement was 0.8 μ m by in-lab equipment whereas below 0.1 μ m by synchrotron radiation. Extremely large compressive residual stresses were found in the films and the level of residual stress was almost constant regardless of the film thickness. Residual stress in TiAlN films were more than twice larger than those in TiN films, resulting to reduce the average residual stress in the whole film system by marking double- or multi-layer film construction comparing to that in

the single TiAlN film.

「たたら」製鉄におけるものづくり教育の試み

松英達也¹, 池内保一¹, 英 崇夫²

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科, ²徳島大学工学部

日本機械学会2003年度年次大会・2003年8月.

Tatara is the ancient smelting process of iron in Japan. In recent years, a lot of history fans, the students in junior high school often try to make iron using Tatara for the pleasure. We introduced it into our student's graduation studies to give them hands on trainings since 2000 year. Because there are few research data about the Tatara, we made Tatara furnace by the trial and error. We think students could learn the basic smelting process of iron, and its basic knowledge and concept interestingly and creatively. We will continue to study the Tatara to provide students hands on training from the viewpoints of engineering.

熱処理による薄膜の残留応力緩和

松英達也¹, 英 崇夫², 池内保一¹

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科, ²徳島大学工学部

埼玉工業大学若手研究フォーラム・2003年10月.

The structure and residual stresses of TiN films deposited onto substrate of spring steel by an arc ion plating were investigated by X-ray diffraction. The films exhibited high {111} orientation. Residual stresses in the films were evaluated by the two-exposure method to obtain lattice strains for 222 diffraction at $\theta = 0^\circ$ and 70.5° with CuK α radiation. The results revealed very high compressive residual stresses of -7.1 to -6.3GPa which are one order larger than the thermal residual stress expected from the thermal strain mismatch between the film and the substrate. These residual stresses decreased with increasing annealing temperature and annealing time, and finally reached a level of the thermal residual stress after annealing at temperatures above 1073K. No residual stress was observed in the substrate interface in an as-deposited state. Tensile residual stress was developed after the annealing above 1273K. The ratio of nitrogen to titanium (N/Ti) was observed by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after annealing treatments. The results of the XPS analysis showed that the initial value of N/Ti was about 0.87 in the as-deposited TiN films and that the ratio of N/Ti did not change after annealing at temperatures below 1073 K, and gradually decreased to 0.80 by annealing above 1073 K.

Local Structure Analysis of Alkali Silicate Glasses Containing Sulfur

T.ASAHI¹, Y.MIURA², H.YAMASHITA³, T.MAEKAWA³

¹Niihama National College of Technology, ²Okayama university, ³Ehime university

The 13th V.M. Goldschmidt Conference (Goldschmidt 2003) 2003.9.7-12 (kurashiki, JAPAN)

Sulfur compounds are widely used as colorant and refining agents in glass industry. However, the behavior of sulfur in glasses has not been made clear in the previous studies. In this study, glass network anions are partly substituted from oxide to sulfide ions in the system of alkali silicate glasses, chemical bonding states of sulfur and coordinating state around silicon atoms were discussed by spectroscopy.

Chemical Bonding State of Sulfur in Oxysulfide Glasses And Local Structure Analysis

T.ASAHI¹, Y.MIURA², H.YAMASHITA³, T.MAEKAWA³

¹Niihama National College of Technology, ²Okayama university, ³Ehime university

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies 2003.9.29-10.2(Nagoya, JAPAN)

Chemical bonding state of sulfur in oxysulfide glasses and local structure were investigated and the role of sulfur in the glass is discussed. R_2S ($R = Li, Na, K$) forms stable glass with glass network former oxide by the conventional melt-quench method. These obtained glasses were colored and the remaining of sulfur was confirmed. The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to study chemical bonding state of anionic species such as sulfur and oxygen in oxysulfide glasses. S2p binding energy of the glass was observed approximately 161eV. This value is lower than that of orthorhombic crystalline sulfur and almost the same as the value of Na_2S . From the result, it was found that the electron density of sulfur in glass was near to that of S^2 . The structural studies of oxide glasses have been carried out by X-ray diffraction, MAS-NMR, Raman spectroscopy, etc.

全固体型pH電極の開発

三木江一都¹・朝日太郎²・中山 享³・桑田茂樹³

¹新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、²新居浜工業高等専門学校材料工学科、³新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第9回高専シンポジウム 2004.1(有明)

Nafion膜でコーティングしたAg/AgCl固体対極と希土類ケイ酸塩ガラスを用いたpH感応電極からなる新しいタイプの全固体型pH電極を作製し、その応答特性について検討した。その結果、室温~80の温度範囲において、本セル(起電力)は、水中のpH変化を検知できることがわかった。また、その応答速度もガラス電極のそれとほぼ近いことがわかった

有害金属元素のリン酸ジルコニウムによる固定化

中田寛子¹、中山 享²、朝日太郎³、伊藤克彦⁴

¹新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、²新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、³新居浜工業高等専門学校材料工学科、⁴第一稀元素化学工業株

第10回 ヤングセラミスト・ミーティングin中四国 2003年

人体や環境に悪影響を及ぼすため各種の排水規制が定められている有害金属元素《Cu, Zn, Cd, Pb》の固定化について検討を行った結果、これらの金属元素を安定に固定化出来ることがわかった。また、オートクレーブを用いることで、 $H_2Zr(PO_4)_3$ 中により簡単な操作方法で固定化できることがわかった。

レーザーアブレーションの利用

日野孝紀

新居浜工業高等専門学校材料工学科

四国工業研究会、高温学会四国支部主催、産業技術総合研究所四国センター協賛「プロジェクト検討会」(2003.8)

遂行中のNEDO産業技術研究助成事業の紹介と研究成果の紹介を行った。

PLD法による薄膜キャパシタの作製

日野孝紀¹、小林千悟²、高橋知司¹、仲井清道²、西田 稔²、荒木孝雄²

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²愛媛大学工学部

レーザー加工学会ワーキンググループ「レーザーによる精密微細加工の将来技術」(2003.12)

レーザーを利用した薄膜化について講演した。

レーザー蒸着によるキャパシタ膜の作製

日野孝紀¹、小林干唐²、高橋知司¹、仲井清遊²、西田 稔²、荒木孝雄²

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²愛媛大学工学部

(社)レーザー学会第318回研究会「21世紀のレーザー技術」(2003.12)

レーザーを利用したキャパシタ開発システムについて講演した。

次世代積層セラミックコンデンサの高速創製技術の開発

日野孝紀¹、小林干悟²、高橋知司¹

¹新居浜工業高等専門学校材料工学科、²愛媛大学工学部

平成13年度採択NEDO産業技術研究助成事業 平成15年度研究助成課成果報告会(2003.12)

平成13年度に採択したNEDO産業技術研究助成事業の成果報告を行った。