

論 文

離散要素法を用いたバレルスパッタリング装置内での粉体の修飾効率解析

赤丸悟士，山本浩也，田口明，阿部孝之

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

Application of discrete element method to analysis of coating process on powdery materials in barrel-sputtering system

Satoshi Akamaru, Hironari Yamamoto, Akira Taguchi, Takayuki Abe

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received January 16, 2008; accepted March 14, 2008)

Abstract

In order to analyze the coating process on powdery materials in a barrel-sputtering system, we developed a simulation program based on the discrete element method. The flow of particles during barrel rotation was reproduced by the simulation. The coating process was calculated by a simple coating model. The calculated results qualitatively represented the difference for coating process between the hexagonal and the round barrel. It was also found that the particle surface was uniformly coated by using the hexagonal barrel.

1. 緒言

乾式の粉体表面修飾法として開発されたバレルスパッタリング法は、既存の手法と比較して簡便、低環境負荷といった利点を有しており、様々な分野で利用されている粉体材料の機能化に利用できること期待されている。本手法によりこれまでに様々な粉体の表面修飾を行なってきたが[1-7]、粉体材料に対して均一修飾を施すためには、用いる粉体材料の特性に合わせて、幾つかの装置パラメータを最適化する必要がある。実際に、これまでは予備実験や経験則によりパラメータの最適化を行ってきた。一方、多様な粉体に迅速に修飾を行うためには、粉体の特性に合わせた装置パラメータの最適化をシミュレートできることが望ましい。また、修飾時の粉体挙動及び修飾状況をシミュレートすることで本装置の改良或いは工業化に際しての大型装置の設計に関する知見が得られるものと考えられる。そこで、バレルスパッタリング装置内におけるバレル回転時の粉体挙動及び修飾状況を解析するため、離散要素法を基盤としたシミュレーションプログラムを開発した。ここでは、

プログラムの概略及び六角バレルでの粉体挙動及び修飾効率の解析結果を報告する。

2. 解析手法

2.1. 離散要素法

離散要素法とは、粒状体の重力下での流動解析を行うために Cundall が提案した手法[10]である。この手法に幾つかの改良が重ねられて、現在粉体分野での流動解析等に広く用いられている。離散要素法の詳細及び計算手法は文献[8-10]に詳しく記載されており、今回用いた手法もこの文献によっている。詳細はそれらの文献を参考にさせていただきとして、ここでは概略のみを説明するにとどめる。

粒子同士が接触すると、その接触点には反発力や摩擦力が働く。それらの力を Voigt モデルにより仮定する[8, 9]。これは fig.1 に示すように弾性を再現するスプリングと粘性を再現するダッシュポットを並列に配置し、これらを粒子間方向に対して垂直及び水平方向に想定することで、粒子間の接点に作用する力を再現する。このモデルを用いた場合、有る時間における注目する1粒子の並進および回転に関する運動方程式は、並進変位を u 、回転変位を ϕ としたとき、下記のように表現できる。

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \eta \frac{du}{dt} + Ku = 0 \quad \dots (1a)$$

$$I \frac{d\phi^2}{dt^2} + \eta r^2 \frac{d\phi}{dt} + Kr^2 \phi = 0 \quad \dots (1b)$$

ここで、 m は粒子の質量、 η はダッシュポットの粘性係数、 K はスプリングの弾性定数、 r は粒子の半径、 I は粒子の慣性モーメントである。一般には、1個の粒子に対して多数の粒子が接触しているため、それら個々の接触点に対して運動方程式を立て、それらの方程式を連立して解かなくてはならない。それらの難点を解消するため、例えば、式(1a)を次式のように時間増分 Δt で差分近似して計算を行う。

$$m[\ddot{u}]_t = -\eta[\dot{u}]_{t-\Delta t} - K[u]_{t-\Delta t} \quad \dots (2)$$

これにより、時刻 t での加速度 $[\ddot{u}]_t$ は時刻 $t-\Delta t$ での速度 $[\dot{u}]_{t-\Delta t}$ 及び変位 $[u]_{t-\Delta t}$ より計算できることとなる。時刻 t における加速度を積分することで時刻 t での速度及び変位が求まることから、この計算を全ての粒子において微小時間毎に行うことで全体の粉体挙動を再現できる。実際の計算は、注目する粒子に対して接触している全粒子及び壁面に対して、接触面(粒子の中心を結んだ線に垂直で粒子接点を含む面)に対して垂直及び水平方向に分けてそれぞれ個別に計算を行う。接

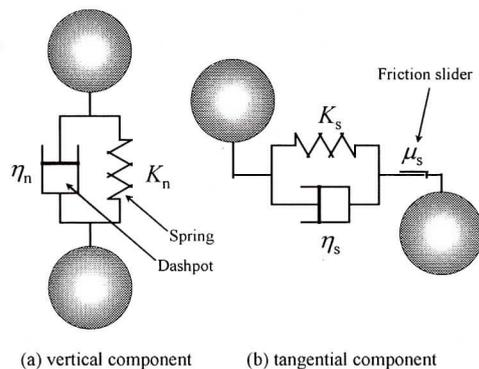


Figure 1. Schematic representation of the contact force model (Voigt model).

Table 1. The parameter values for the simulation program.

Particle		Barrel	
Radius	5×10^{-4} m	Radius	1×10^{-1} m
Density	2.65×10^3 kg/m ³	Rotation speed	4 rpm
Young's modulus	7.2×10^{10} Pa	Young's modulus	2×10^{11} Pa
Poisson's ratio	0.23	Poisson's ratio	0.28

Time step	1×10^{-6} sec
The number of particles	500
Friction coefficient (particle to particle)	0.70
Friction coefficient (particle to wall)	0.25

触力は粒子間の引力を考慮せず、また水平方向に関する接触力に関しては摩擦係数を定義し、粒子間のすべりを再現している。また、ダッシュポットの粘性係数 η 、スプリングの弾性定数 K は、Hertzの接触理論[11]を用いて逐一算出している。この時、粒子は球、バレル壁面は平面としている。算出の際に利用したYoung率及びPoisson比をTable 1に示す。また、粒子間及び粒子-壁面の摩擦係数を合わせてtable 1に示した。粒子にはガラスビーズ、バレルには鉄を仮定しており、Table 1の値はそれぞれの材料の文献値[12,13]を参考に決定した。

2.2. バレル回転による粒子の攪拌、及び修飾効率解析

粉体の攪拌効果に関して円筒バレルと六角バレルの比較を行った。計算に利用した粒子は、直径1 mm、粒子数500である。今回は計算時間の圧縮のため、二次元系(直径1 mmの球が1個だけ入る奥行きを持つバレルを考え、バレル両側の壁(バレル回転軸に垂直な面の壁)との相互作用を考慮しない、また粒子の回転軸はバレルの回転軸に平行なもののみを考慮する)における計算を行った。バレルの大きさは直径20 cm、回転速度は4 rpmとした。計算では、粒子と接触した位置の壁面の速度をバレル回転速度より計算し、その速度を粒子との接触時に考慮することでバレル回転の影響を取り入れた。粉体挙動を計算する時間は $\Delta t = 1 \times 10^{-6}$ secとして 1.5×10^7 step、つまり15 sec分(バレル1周分に相当)を行った。

粉体挙動の計算時に粒子の回転運動を考慮する事で、スパッタされた修飾物が粒子表面のどの部分にどれだけ堆積したかを解析した。粒子修飾判定の概念をfig. 2(a)に示した。スパッタされた修飾物は指向性を持つこ

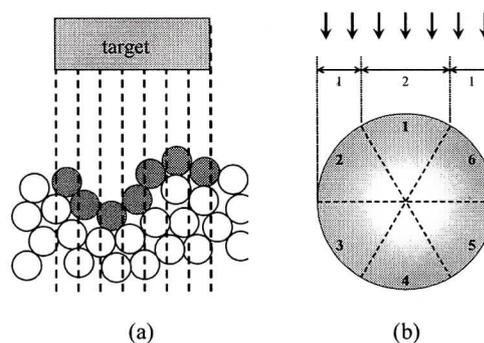


Figure 2. Coating model in simulation

とから、ターゲットの真下に位置する粒子のみ修飾判定を行う。判定方法は、まずターゲット下の空間をターゲット表面に垂直な細長い領域に区切り、それらの領域内に中心が入っている粒子を調べる。そして一つの領域につき最もターゲットに近い粒子 1 個のみが修飾されるとした (Fig.2(a)の灰色で示した粒子)。この際、粒子同士の部分的な重なりは考慮していない。修飾物の堆積速度は、ターゲット下を区切った 1 領域に対して 1 a.u./sec とした。加えて、1 粒子上での修飾量分布についても計算を行った。fig.2(b)に示すように、各々の粒子にはその表面を 6 つに区切り、番号をふってある (以後、この番号を区画とよぶ)。修飾対象となった粒子はその回転角度より、ターゲットに対向している粒子表面の区画を判定し、その区画及び左右の区画 (この 3 区画で粒子表面の半分を占める) に対してのみ修飾が行われるとした。また、修飾対象となった粒子には、ターゲット下を区切った 1 領域分の堆積量が全て粒子に堆積する (つまり、時間 Δt 間に粒子表面に堆積する量は Δt a.u.となる) と仮定し、粒子表面の各区画のターゲット面への投影面積を考慮し、ターゲットに対向する区画を中心として 1:2:1 の量で堆積する (つまり Δt 間に、修飾対象となる区画にそれぞれ $\Delta t/4$ 、 $\Delta t/2$ 、 $\Delta t/4$ a.u.の量が堆積する) とした。これを 15 sec 分積算した。修飾膜厚は、粒子表面に堆積した全量を、修飾された粒子の全表面積で割ることで求めた。ターゲット幅は 50 mm とし、その中心がバレル中心と重なる位置に配置した。また、ターゲット角度はターゲット面を真下に向けたところから、 30° 反時計方向に回転した位置とした。

3. 計算結果及び解析

3.1. バレルの回転による粉体挙動

Fig. 3 に計算より得られた 0~5 sec まで 0.5 sec 刻みでの粉体位置、及び 15 sec 経過時の粉体位置を、円筒バレルと六角バレルに対してそれぞれ示した。粒子の動きが判別し易いように、任意に抽出した粒子 100 個を黒丸で示した。fig.3(a)に示した円筒バレル内の粉体挙動を見ると、0 sec でバレルの真下に位置していた粉体は、時間経過 (バレル回転) に伴い上昇し、併せて粉体表面層近傍の粒子が重力により移動する。そして 1sec 以降は粉体が一定の位置に位置しており、粉体全体の形状を保ったまま殆ど動かない様に見える。ここで黒丸粒子の挙動に注目すると、1 sec では殆どの黒丸粒子が粉体の表面層近傍にいるが、時間の経過につれ、黒丸粒子は粉体の上表面を移動し、徐々に粉体左側 (バレルの底辺近傍) に集まる。その後、粉体の左端で粉体の上表面から落ちてバレル壁面と接触する。バレルと接触した粒子は、バレル回転に併せて粉体の最下層に取り込まれ徐々に上昇する (2.5 sec)。15 sec 経過した後では、黒丸粒子は僅かに粉体内部に取り込まれているが、多くは粉体の上表面近傍に位置しており、1 sec 経過時の粒子位置と似ている。これは、円筒バレルの回転により、粉体表面層の粒子が粉体上表面からバレル壁面を伝って再び粉体の上表面に戻った為である。つまり、円筒バレルでは、特に粉体内部の粒子の攪拌が起こりにくいことを示している。一方、Fig.3(b)に示した六角バレルでは、0 sec では円筒バレルと同様にバレルの真下に均等に位置しているが、時間経過に伴いバレルが回転し壁面が傾くと、粉体全体が下方 (0 sec 時点でのバレルの左下隅) に落ちてきて 2 sec 経過時点でバレルの

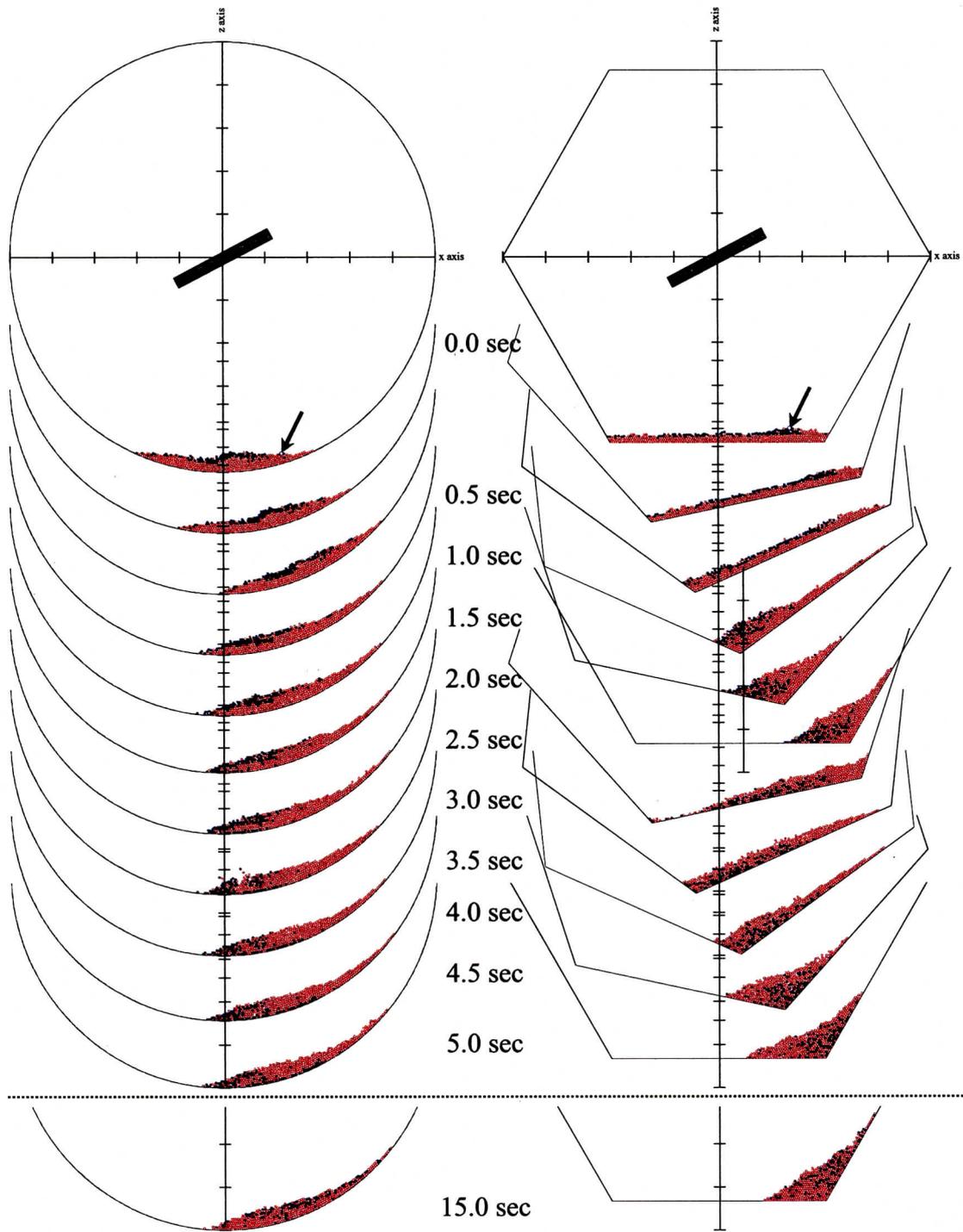


Figure 3. Flow behavior of powdery materials in (a) round and (b) hexagonal barrel.

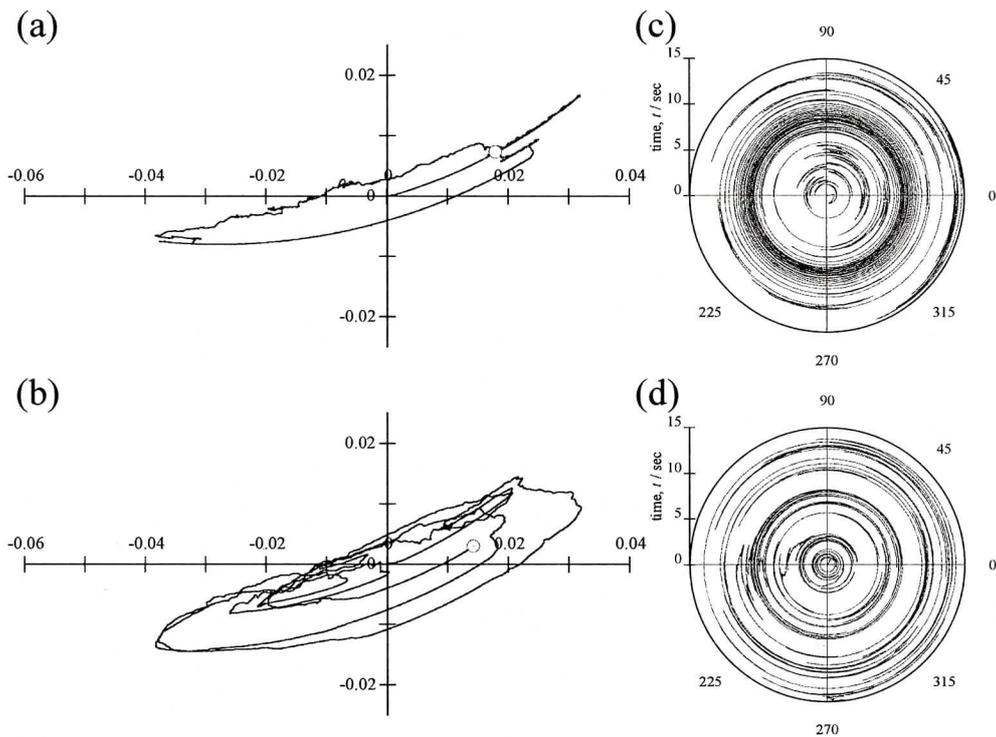


Figure 4. Movement and rotation of specific particle in round and hexagonal barrel.

隅に粉体が溜まる。この時、0 sec 時点で粉体全体の左側に位置する粒子は、2 sec 経過時では z 軸の下側に位置し、その上に 0 sec 時点で粉体右側にいた粒子が覆い被さるような配置となる。その後、更なる時間経過に伴い、2.5 sec で粉体全体の左端にいる粒子が転がり始め、4 sec までになだれを打つようにバレルの左隅に粉体全体が集まる。ここで黒丸で示した粒子に注目すると、0 sec で粉体表面層にいた黒丸粒子は、2 sec 経過時点で半分ほどが粉体内部に取り込まれる。5 sec 経過時点では、黒丸で示した粒子はバレルの右壁面側に偏ってはいるものの、ほぼ全てが粉体の内部に取り込まれている。15 sec 経過後には、黒丸粒子は粉体全体にほぼ均一に分散していることが確認できることから、15 sec 間（バレル 1 回転）であっても粉体の攪拌が効率よく行われていることが確認できた。

粒子の動きを詳細に観察するため、ある一粒子（fig.3 中に矢印で示した）の位置及び回転の時間変化を抽出した。円筒バレルおよび六角バレルの回転による一粒子の軌跡を fig. 4(a)、(b)に、粒子の回転を fig. 4(c)、(d)にそれぞれ示す。粒子の軌跡は初期位置を原点に取っている。また粒子の回転は極座標で示されており、時間の経過に伴い内側から外側に進んでいる。円筒バレルでの粒子の動き（fig.4(a)）は始め直線状に上昇した後、粉体表面をなぞるように、粒子が下方へ移動する。バレル壁面まで移動した後は、壁面に沿って上昇し、粉体の右上まで到達すると、再び粉体上表面に出てくる。この時点で 15 sec 経過している。ここで、1 粒子の回転（fig.4(c)）をみると、5 sec から 10 sec の間で線が集中している、つまり粒子が速く回転していることが判る。この時間はバレル壁面に接触している時

間に対応しており、その他の時間では粒子の回転は活発ではない。一方、六角バレル内での粒子の動き (fig.4(b)) を見ると、円筒バレルと同じように、バレル回転に伴い細長い楕円を描くような運動を行うが、15 sec の間に数回行われており、その楕円運動の大きさも一定していない。また、1 粒子の回転 (fig. 4(d)) を見ると、円筒バレルと同様にバレル回転に伴い多く回転している。しかし、六角バレルでは円筒バレルと異なり、線が集中している場所、つまり速い粒子の回転が起こっている時間、が狭い範囲で数箇所見られる。この場所は、fig. 2 で見られた六角バレルの回転に伴う粒子のなだれ (例えば fig.3 の 3 sec での挙動) が起こっている時間に対応している。つまり、このなだれにより粉体の回転が促進されていると考えられる。

以上の結果より、今まで経験的に理解していた[1]、円筒バレルと比較して六角バレルは粉体全体の攪拌を促進する能力を有する、という事象が計算より確認できた。

3.2. 修飾効率解析

円筒バレルと六角バレルでの修飾効率の違いを解析した。初期状態 (0 sec) から 1 sec の間は円筒、六角バレル共に粉体の動きが殆ど無いことから、この時間のデータは除いて (正味 14 sec に関して) 解析を行った。

計算結果より得られた、修飾量に関するデータを table 2 に示す。参考のため、仮にバレルを回転させずに平板試料上に修飾した際の堆積量の計算結果を併せて示した。まず、全体の修飾量は円筒及び六角バレルで、平板上への堆積量の 98.9% および 97.9% であり、ほぼ全量が粒子表面上に堆積している。これは、常にターゲット全面に粉体が存在することを示しており、今回の計算では、修飾量に関してはターゲット角度の最適化がなされているといえる。修飾されていない粒子の数は、円筒バレルでは全体の 5% 程度存在する。一方で、六角バレルでは全ての粒子に修飾が施されていた。修飾量及び修飾された粒子数より、粒子表面の平均膜厚を算出すると、粒子上への修飾膜厚は、同じ時間平板上へ修飾を行った場合の膜厚の約 5% となった。実験では粒子表面への修飾膜厚は平板上の約 10% となることが経験的に知られており [5, 7]、今回の計算結果は実験結果の半分程度にしかならない。

Table 2. The calculated value for coating.

	Round barrel	Hexagonal barrel	plating sample
Total deposition	1,080	1,069	1,092
/ a.u.	(0.989)	(0.979)	
Coated particles	473	500	
/ -	(0.946)	(1.000)	
Average thickness	0.727	0.681	14.00
/ a.u.	(0.052)	(0.049)	

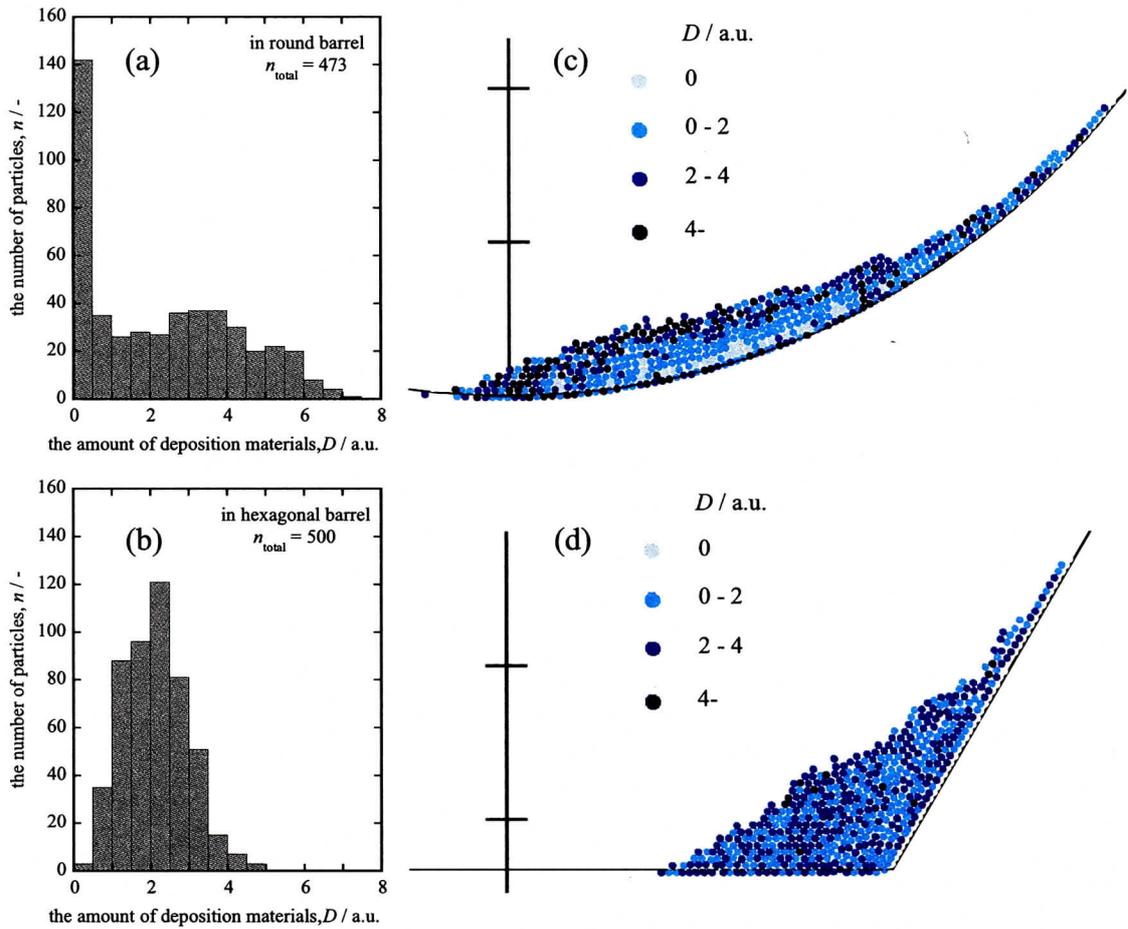


Figure 5. (a),(b) Distribution of the amount of coating and (c),(d) the amount of coating for each particles.

これまでの実験により、スパッタリングにより修飾される粒子はターゲット真下に位置する粒子のみに限定されない[14]、或いは修飾する粒子の粒径により修飾膜厚が変化する[2]、ことが判っており、修飾量及び膜厚の計算に関しては、今後これらの点を考慮した上での解析を行う必要がある。

Fig. 5(a), (b)に円筒及び六角バレルでの各粒子に対する修飾量の分散をヒストグラムで示した。円筒バレル (fig. 5(a)) では全修飾量 (14 a.u.、一つの粒子が解析した全時間において修飾を受けた場合に得られる修飾量と定義) の $1/3$ 以上の修飾量を受けた粒子が修飾された粒子全体の 12.9%、また全修飾量の 1%未満の修飾量を受けた粒子は修飾粒子全体の 20.3%あり、修飾量が大きく分散している。つまり、粒子間でむらの有る修飾となっている。一方、六角バレル (fig. 5(b)) では、約 2 a.u.を中心として幅の狭い分散を示している。ちなみに、修飾量が全修飾量の $1/3$ 以上或いは 1%以下である粒子は存在しなかった。15 sec後の粒子位置に対して、粒子への修飾量を色の濃淡で示した図を fig. 5(c), (d)に示した。円筒バレルでは、粉体上表面及びバレル壁面近傍の粒子のみが多く修飾されており、粉体内

部の粒子は殆ど修飾されていない。一方、六角バレルでは、修飾量の多い粒子と少ない粒子が均一に分布している。つまり、円筒バレルでの粒子間の修飾むらは、バレル回転により粉体表面の粒子が粉体の周囲を回るとのみで、粉体内部とは殆ど交換しないことが原因であるとわかる。つまり、六角バレルを用いることで初めて各粒子が均一に修飾できるといえる。

粒子表面での修飾の偏りを見るため、粒子表面の各区画

の平均膜厚を **fig. 6** に示す。なお、膜厚の値は、粒子全体の平均膜厚（**Table 2** に記載）で割った値である。円筒バレルでは、区画 3 の膜厚が大きく、区画 1 の膜厚が小さい。その幅は最大 0.030 である。一方、六角バレルでは区画 4 で最も大きく、区画 1 で最も小さい値を示す。しかし、その幅は最大 0.016 であり、円筒バレルと比較して、より均一な修飾が行われている事が判る。これは、**fig.2** で示したように、円筒バレルでは粉体上表面の粒子は大きく回転しないのに対して、六角バレルでは粒子回転が粉体の攪拌に伴い全体で行われている影響であると考えられる。

以上より、円筒及び六角バレルの修飾効率を比較した結果、粒子間及び一粒子内の修飾を均一に行うためには、六角バレルの使用が適していることが計算より示された。

4. まとめ

離散要素法を用いて回転バレル内の粉体挙動及び修飾効率の解析を行った。六角バレルの攪拌効率は円筒バレルと比較して格段に良いことが確認できた。また、今回提案した修飾モデルを用いることで、六角バレルは円筒に比べ個々の粒子に均一な修飾が行えることが示された。これらの結果は、経験的な実験結果と一致した。一方で修飾モデルには幾つか改良すべき点、特に修飾量に関する部分、があることも判明した。

参考文献

- [1] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, *J. Alloy. Compd.* **377** (2004) 194.
- [2] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, *J. Alloy. Compd.* **402** (2005) 227.

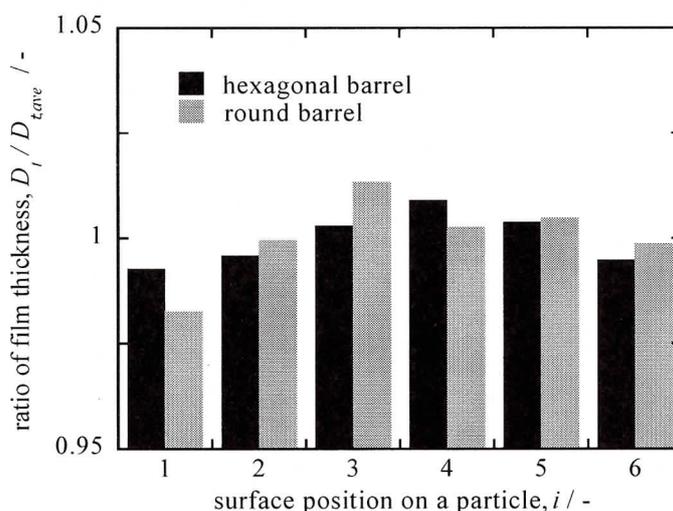


Figure 6. Total amount of coating between each surface position on a particle.

- [3] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, *J. Nucl. Mater.* **320** (2003) 265.
- [4] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, *J. Alloy. Compd.* **441** (2007) 162.
- [5] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- [6] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru, *J. Alloy. Compd.* **441** (2007) 157.
- [7] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue, S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27** (2007) 799.
- [8] 木山英郎、藤村尚、土木学会論文報告集 333 (1983) 137.
- [9] 粉体工学会編、粉体シミュレーション入門 第3章 (1998).
- [10] P. A. Cundall and O. D. L. Strack, *Geotechnique* **29** (1979) 47.
- [11] 沢俊行、日経ものづくり 2006年11月号 171.
- [12] 日本機械工学会編、機械工学便覧 改訂第6版(1975) 3-34.
- [13] 国立天文台編、理科年表 (1996).
- [14] 田口明、広見千賀子、谷澤昌昭、北見知士、赤丸悟士、阿部孝之、富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **26** (2006) 45.