エアロゾルデポジション (AD) 法による常温セラミックスコーティング*

明 渡 純^{*1}

Ceramic Coating at Room Temperature with Aerosol Deposition Method

Jun AKEDO^{*1}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564, Japan

(Received November 9, 2010, Accepted December 27, 2010)

The Aerosol Deposition Method is a film coating technology where the impact of solid state particles can create a strongly adherent, high-density nano-crystalline ceramic film by gas blasting the submicron-sized ceramic particles on to a surface. The deposition rate is 30~100 times faster than obtained with conventional thin film technology and the ceramic thin film can be deposited at room temperature. It is expected to reduce energy, cost, difficulty to fabricate the thin or thick film with complicate material compositions and the number of processes during fabricating electronic devices and others, as well as to improve their performances substantially. This technique is particularly useful for fabricating inorganic thick films and producing energy devices. This chapter deals with the mechanism and feature of the AD process first, followed by its application for energy related devices.

1. はじめに

最近、エアロゾルデポジション法（以下 AD 法と略す。）やコールドスプレー法（以下 CS 法と略す。）など、乾燥したセラミックスや金属の微粉体を固相状態のままガスで搬送し、ノズル化や噴射して基材に衝突させ、低温・高速の厚膜コーティングを実現する興味深いプロセスが報告されている。これらの手法では、微粒子、超微粒子材料を従来から知られ溶射技術のように熔融、あるいは半熔融状態にするのではなく、固体状態のまま基材に衝突させ緻密な膜を形成するところに大きな特徴があり、原理的にも応用面からも従来コーティング技術とは一線を画し、従来課題を克服する大きな可能性を秘めている。

特に上記 AD プロセスでは、基板加熱を行わず熱的アシストの全く無い条件で、常温・固体状態のセラミックス微粒子がボア無く高密度、高強度に基材上に衝突付着する現象、「常温衝撃固化現象 (Room-Temperature Impact Consolidation: RTIC)」^{1,2)}が見いだされ、その応用に期待が集まっている。「セラミックスは原料粒子を高温で焼結して作る。」という常識を覆すものである。高温の熱処理を伴わないため、ナノ組織の結晶構造、複合構造をもつセラミックス膜を形成できるなどの利点がある。

本報告では、エアロゾルデポジション法において、常温衝撃固化現象を引き起こす要因や原理に触れ、他の類似手法との違いやエネルギーデバイスへの展開など、最新の応用事例についても言及する。

2. エアロゾルデポジション法による常温衝撃固化現象

AD 法は、サブミクロンオーダーの微粒子、超微粒子原料をガスと混合してエアロゾル化し、数百 Pa (数 Torr) 程度

に真空排気されたチャンバー内で、ノズルを通して基板に噴射して被膜を形成する技術である。尚、製膜装置の基本構成と典型的な製膜条件、常温衝撃固化現象の実例については、既報の文献を参考にされたい³⁻⁶⁾。

基板上に供給される原料は、微粒子ソースなので、原子・分子を基板上で再結晶化する従来薄膜技術に比較し、約30倍以上の高速成膜が可能である。「常温衝撃固化現象」は、この AD 法を用いて、基板加熱やプラズマなどによる粒子加熱を行うことなく酸化物、窒化物、ホウ化物、フッ化物などの各種セラミックス微粒子や金属微粒子を基板に衝突させ、マクロ的には常温で高密度な多結晶膜を形成するものである。このような常温衝撃固化の起こる条件は、搬送ガスの流速や基板入射角度、ノズル形状などの成膜装置側の要因だけでなく、原料粒子の粒径、凝集状態、原料粒子、基板材料の

(a) セラミックス微粒子の常温成膜

(b) 金属微粒子の常温成膜

図1 AD法におけるセラミックス(a), 金属微粒子(b)の常温衝撃固化現象

* 平成22年 第32回真空展併設 第11回真空シンポジウムで講演

^{*1} 独立行政法人 産業技術総合研究所 (〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1 つくば東)

機械特性などの要因によっても大きく左右される^{5,7-9)}。また、セラミックス材料の場合は、図1(a)に示すように、高透明な膜や100 μm 以上の厚い膜を得ることも可能である^{3,10)}。材料種の組合せにもよるが、成膜速度は通常、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ～数十 $\mu\text{m}/\text{min}$ で、基板上への付着力も多くの場合、20 MPa 以上と非常に強固である。一般に高い密着力を得るには、基板材料の硬度や弾性率などの機械特性に注意する必要がある。薄膜技術、溶射技術では高い密着力を得るために成膜前の表面清浄化や粗面化が必要であるが、この手法の場合、特段の前処理は不要である。元来プラスト加工と同じ効

果があるため、表面に付着した油脂分などは成膜初期の粒子衝突により除去され、その後、自動的に成膜過程に移る。

さらに、常温衝撃固化現象は、上述したようなセラミックス材料だけに見られる現象ではなく、金属粉末材料についても観察され、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック基板など様々な材料に常温で金属膜を形成（メタリゼーション）できる。図1(b)は、AD装置を用いて、ガラス、プラスチック基板上にCu厚膜を形成した事例である。成膜速度は、セラミックス材料の場合に比べ非常に速く、50～100 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度にも達する。原料粒子径については、セラ

図2 AD法で石英基板上に室温形成された各種原料粒子（左）とセラミックス膜（右）の微構造（a） $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、（b）PZT（ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ）、（c）AlN、（d） MgB_2 、（e）Ferrite（ Fe_3O_4 ）

ミックス材料の場合と異なり、 $1\mu\text{m}$ 前後の粒子径のみならず $10\mu\text{m}$ 程度の粒子径まで成膜可能である。

図2のTEM（透過電子顕微鏡）写真，電子線回折像にもあるように，AD法による常温衝撃固化で形成した膜の微細構造は，結晶子間，粒子間にアモルファス層や異相は殆ど見られず， $10\sim 20\text{nm}$ 以下の無配向な微結晶からなる緻密な成膜体であることが確認されている。また， 10nm 以下の微結晶内にも比較的明瞭な格子像が確認され，膜組織は基板界面から膜表面に至るまで均一な構造である。さらに，原料微粒子は平均粒径で $80\sim 100\text{nm}$ 以上の結晶粒子であるが，形成された膜ではより小さな微結晶組織になっている。XRDやEDX分析の結果^{1,2,4,5)}からも，形成された膜は組成変動も少なく原料微粉の結晶構造をほぼ維持している。マクロ的には室温，バインダーレスでセラミックス，金属粉末材料を高密度に固化できている。ガス搬送により加速された原料粒子は，基板に衝突することによりその運動エネルギーが局所的に解放され，基板-粒子間，粒子同士の結合が実現されると考えられる。

3. 成膜条件の特徴

3.1 基板加熱の影響

当初，セラミックス材料の室温成膜では圧粉体になり緻密な膜を形成できるとは考えられていなかった。そのため緻密な成膜体を得るには， $200\sim 900^\circ\text{C}$ の基板加熱と成膜後焼結処理を行っていた。しかしながら，この様な基板加熱は，時としてマイナスの効果を生むようである¹¹⁾。図3は， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を $200\sim 700^\circ\text{C}$ の基板加熱温度で成膜した結果である。基板加熱温度の上昇と共に膜は白濁化し，膜密度や膜硬度も低下する。基板加熱のアシストがあり供給エネルギーは高い状態になっているが，結果としては，緻密な膜形成は実現できない。この理由として考えられるのが，図4に示すような基板加熱による熱泳動効果の影響である。セラミックス微粒子を搬送しているエアロゾルガスは，高温に加熱された基板に接触しても，絶えず流れているため基本的に常温である。そのため，基板と搬送ガスの接触面には大きな温度差が生じ，この温度差により搬送ガス中に存在するセラミックス微粒子は，この温度勾配に垂直な方向に大きな圧力を受ける（熱泳動効果）。結果，基板への微粒子の垂直方向への衝突速度は減速され，衝撃固化に必要な臨界粒子速度以下になり，結果として，先述べたような緻密化が阻まれる。

3.2 原料粉末の影響

エアロゾルデポジション法では，高温の熱平衡な処理行程を経ないため通常市販されているセラミックス粉末では原料粒子に内在する欠陥を除去できず優れた特性を期待することはできない。従って，本手法を様々な材料に適用する場合，原料粒子特性に着目した詳細な検討と調整が非常に重要になる。成膜速度や膜密度については，原料粒子の粒径や機械特性が大きく影響することが判ってきている。

図5に示すように，化学的手法で合成された平均粒径 50nm 前後，球形の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を用いて成膜したところ，粒子径が微細であるにも関わらず 400m/s と上記粒子速度以上に加速しても圧粉体になり成膜体が形成できず，一方

図3 基板加熱温度と成膜特性 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

図4 エアロゾル粒子の挙動と基板加熱による変化

で，粒子形状が不定形で粒径がサブ μm オーダーの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒子を用いて成膜をおこなうと， 200m/s 程度の粒子速度で緻密かつ透明な成膜体を形成することができる^{3,10)}。この理由も，先ほどの基板加熱同様，図4に示されるように，微細な粒子は，搬送ガス流が基板に衝突する際，基板と平行な方向に向きを変える。このとき質量の小さな微細粒子は，インパクターなどの分級装置と同様に，搬送ガス流の流れに追従するため基板に衝突する速度が大幅に低下，臨界粒子速度以下になるため常温固化現象が起きないものと考えられ

る．さらに粒子速度が増加すると成膜レートが低下する傾向が見られ¹²⁾，実際の現象が必ずしも粒子の運動エネルギーの大きさだけでは単純に説明できないことが判る．また，PZT の場合，原料粒子に乾式ミル処理を行うと，処理時間とともに成膜速度が10倍以上と大幅に増加する^{7,13)}が，膜密度はあるところから急激に低下する．結果，成膜速度と膜密

度を両立させる最適なミル処理時間がある．ミル処理を行うと原料粒子の粒子径は細くなるが，同時にメカノケミカルな作用が働き粒子の再凝集や機械物性，表面活性，欠陥構造に大きな変化が生じ，膜内部に残留する欠陥構造やその量も変化するため成膜性や成膜体の電気機械特性に複雑な影響を及ぼすと考えられる．今後，より詳細な検討が必要である．

4. 常温衝撃固化と成膜メカニズムに関する検討

4.1 粒子衝突速度の測定

この様な固体粒子の衝突付着現象を利用した成膜技術を理解するためには，最初に粒子衝突の際の運動エネルギーを測定することが重要である．粒子径が10 μm 以上の場合，高速度カメラやストリークカメラなどで，直接，粒子を撮影し速度評価を行うことは可能だが，粒子径が1 μm 以下になると実質測定不可能である．そこで図6に示すような粒子の飛行時間の違いを利用した測定法を開発した¹⁴⁾．基板と微小開口幅のスリットが一体構造になり一定速度で粒子流と垂直方向に移動する移動体ユニットにより，ノズルから噴射される微粒子の流れは遮られ，パルス状の微粒子流パケットとなり基板に衝突するようになっている．粒子流パケットは，移動体のスリットを通過後も飛行を続け基板に到達するが，このとき基板はスリットと同一，一定速度で移動し続けているため，スリット直下の位置より僅かにずれた位置に衝突，スリット状の成膜パターンを形成する．結果，粒子流を左右二方向から遮り，基板上に成膜すると，2本の分離したスリット上の成膜パターンが形成される．このスリット状成膜パ

図5 原料粒子の粒径と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の形成

図6 飛行時間差法による粒子衝突速度の測定

ターンの間隔 (2d) と基板 (移動体) の移動速度 (W), 基板とスリットの間隔 (L) から粒子流パケットの飛行速度 (V) は, 図中の式により簡単に計算される. この方法の優れた点は, ノズルから噴射された粒子流の飛行速度を求めるのではなく, 実際の成膜パターンを元にするため成膜に寄与した微粒子の衝突速度を求めることになる点である. 図7は, AD法でPZTや α - Al_2O_3 が常温衝撃固化できたときの粒子速度を本手法により測定した結果である. ガス流量の増加とともに粒子の衝突速度も増加し, 通常, AD法の成膜条件では, 150 m/s~400 m/s 程度の範囲にある.

4.2 粒子飛行, 基板衝突のシミュレーション

実際のAD装置を用いた場合の成膜条件 (チャンパー内圧力, エアゾール化室圧力, チャンパー形状, 基板形状, ノ

図7 AD法における典型的な粒子衝突速度

ズル形状と配置, 微粒子密度, 微粒子濃度, 微粒子粒径分布, 搬送ガス種など) をパラメーターとして, 市販の3次元汎用熱流体解析プログラムの2相流解析機能を用いて, 搬送ガスによりノズルから噴射される固体原料粒子 (PZT) の飛行状態や基板衝突状態のFEMシミュレーションを行った. 原料微粒子の粒径分布も, 現実のものを想定し, 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$, 分散50%のガウス分布としてある. 実験的に得られている成膜可能な (常温衝撃固化を生じる) 原料粒子の

図8 AD法における成膜寄与粒子のシミュレーション

図9 基板衝突時の最高上昇圧力と最高上昇温度

図10 アルミナ/PZT 混合エアロゾルにより形成される膜微細組織

基板への入射角度（臨界入射角度：PZT の場合、 30° 以下）と基板法線方向の衝突速度（臨界粒子速度：PZT の場合、 150 m/s 以上）を境界条件にして、上記シミュレーションで、基板上の成膜される微粒子数を元の原料粒子の粒径分布に重ねて示したのが図8である。チャンバー内の圧力（減圧条件）は、通常の実験時の圧力（ $25 \sim 80 \text{ Pa}$ ）とほぼ同等になっている。この条件の場合、粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下より小さくなると、先の3節で考察したように基板に反射されるガスの流れに微粒子は追従し、基板には全く衝突しなくなり成膜に寄与しなくなる。また、粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上でも十分な基板法線方向の衝突速度と入射角度は得られず、半分近くの粒子が成膜に寄与しない。

次に、上述した独自開発の飛行時間差法により測定された粒子衝突速度を基に、粒子衝突時の上昇最高温度と衝突最大圧力をFEMシミュレーションにより求めた。図9に示すように、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒子に対し、実験により求めた常温衝撃固化現象を生じる典型的な粒子衝突速度（基板法線方向）が 300 m/s の場合、最高上昇温度は 500°C を超えることはなく、また、最大衝突圧力も 3 GPa 程度である²⁾。特にセラミックス材料の場合、この程度の粒子の運動エネルギーでは、基板衝突時に粒子全体が熔融したり、粒子同士が焼結を起こ

したりするほどのエネルギーが供給されているとは言い難い。つまり緻密化や粒子間結合を起こすようなエネルギー変換のメカニズムはまだ十分に解明されていないといえる。

4.3 緻密膜形成の基本メカニズム

以上の実験事実とシミュレーション結果をもとにセラミックス材料における常温衝撃固化現象による成膜メカニズムを考察すると、微粒子結晶は基板衝突時に結晶面のズレや転位の移動などを伴い高速変形、結晶組織が微細化することで緻密になり、また、新生面の形成や衝撃力に基づく物質移動を生じて粒子間結合を形成していると予想される。図10はこの粒子破碎による緻密化の様子を実験的に確かめた結果である^{2,8,15)}。鉛などの重い元素を含むPZT（圧電材料）とアルミと酸素などの軽元素からなるアルミナ微粒子を混合して基板に吹き付け、常温でPZT/アルミナの複合膜を形成、これを透過型電子顕微鏡（TEM）で組織観察すると、重い元素を含むPZTは黒く、軽い元素からなるアルミナは白く写り、膜内に存在する二つの材料の分布が明るさの違いとして観察できる。この結果、図10の左側の断面TEM写真にあるように基板面に平行な方向に黒い層状のPZTの領域が観察され、膜面内では、このような層状構造が観察されない。このときこの層状の領域を回転楕円体と仮定して、その体積を

求めると、おおそ原料粒子単体の体積比と一致した。また、膜内の変形した各原料粒子の領域内にも図2のTEM写真にあるような粒子径20 nm前後の微細な結晶組織が観察される。さらに、ナノインデントと原子間力顕微鏡を超精密ステージで連結することで、原料粒子一つ一つを単独に圧縮破壊試験ができる装置を開発し¹⁶⁾、セラミックス原料微粒子の破壊挙動を準静的に評価した。結果、1ミクロン前後以下の原料粒子径では、押し込み圧子変位量-粒子印加圧縮力の関係において、弾性変形領域を超えると急激な変位をし、脆性的な破壊挙動を示すものの、圧縮試験後の粒子をSEM観察すると、塑性的な粒子変形が確認された。また、このときの原料粒子の圧縮破壊強度は、先の飛行時間差法で実験的に求めた粒子の基板衝突速度を基にしたFEMによるシミュレーションから求めた基板衝突時の原料粒子に印加される衝撃圧力と良い一致を見ている²⁾。以上のことから、PZTやアルミナの粒子がセラミックス材料にも関わらず、基板や膜表面への衝突で破碎・変形し、結晶組織が微細化していると理解される。このため形成された膜は、常温でアモルファス相を殆ど含まないナノサイズの緻密な結晶構造体となると考えられる。溶射技術など従来の粒子衝突を利用したコーティング手法では捉えられていなかった観点である。

5. 固体微粒子の衝突付着を利用した各種コーティング技術

上述したエアロゾルデポジション法を始め、固体粒子の衝突付着現象を利用した成膜技術が、これまでも幾つか報告されている。図11は、これまでの報告事例に基づき、エアロゾルデポジション法も含め、上述した乾式の微粒子、超微粒子衝突によるコーティング手法を原料粒子の粒径と粒子速度、成膜雰囲気温度、材質（セラミックス、金属など）で整理したものである。大きくは、電界加速による方法（EPID法¹⁷⁾やマクロンビーム法¹⁸⁾）とガス搬送による方法（コールドスプレー法¹⁹⁻²¹⁾、GD法^{22,23)}）に大別される。一般にこれらの成膜手法では、微粒子の持つ運動エネルギーが基材あるいは微粒子間の衝突により短時間の内に狭い領域に集中的に開放され、材料融点以上の高温になり粒子間結合が生じるものと考えられている^{19,22)}。しかしながら、この場合、微粒子同士は全体としてほぼ固体状態のままで結合していると考えられ、溶射技術のように微粒子を熱的なエネルギーアシストにより、その表面を溶融あるいは半溶融状態にして吹き付け粒子間の結合を得る成膜法とは原理的に異なるものと考えられる。

また、各手法において形成された微粒子膜（微粒子同士が結合して形成された膜）の粒子間結合状態が同じかどうかは明らかでなく、実際、粒子衝突によるエネルギー解放のメカニズムについて議論している報告例も少ない。成膜結果を現象論的にみても各々大きな違いがある。EPID法の場合、膜厚は時間とともに飽和し1μm程度が限界¹⁷⁾で、また、基板材料は微粒子材料より硬度の低い材料が用いられている。おそらく原料微粒子は衝突時に基板に埋没し、基板材料との混合層を形成していると考えられ、従って、噴射粒子同士の結合により成膜現象が生じている可能性は低いと考えられる。

GD法の場合は、室温で金属ナノ結晶膜が形成されるが、膜密度は、55～80%程度でバルク材なみの電気伝導性を得るには、基板加熱や搬送ガス加熱などの熱アシストによる結晶成長が必要となる²³⁾。また、衝突の際の粒子速度も筆者らが独自に開発した飛行時間作法で実際測定してみると、500 m/s以上ないと緻密な膜組織と高い密着力は得られていない¹⁴⁾。論文の報告から、その他のガス搬送方式の類似技術であるSCBD法^{24,25)}やHPPD法²⁶⁾もGD法と同様の成膜傾向が見られる。これに対し、エアロゾルデポジション法やコールドスプレー法の場合、常温で緻密かつ高硬度な被膜が形成でき、堆積膜厚も数ミリ以上まで可能である。また、装置構成も単純で、実用性の高い手法と思われる。但し、コールドスプレー法の場合、金属、合金材料での成膜の報告例はあるが、現時点でセラミックス材料の成膜には成功していない。また、AlやNi、Cuなどの低融点材料に対しても、膜形成が可能な粒子速度（臨界速度）が500～700 m/sと高い²⁷⁾。一方、AD法の場合、高融点のセラミックス材料についても成膜が可能で、その時の粒子速度（臨界速度）も150～300 m/s程度と低く^{2,14)}、成膜技術としての特徴がコールドスプレー法と大きく異なる。AD法は、成膜に用いる粒子径が、コールドスプレー法より小さく、従って、成膜を生じる粒子速度を考慮すると衝突時の粒子の運動エネルギーは、AD法の方がコールドスプレー法より著しく小さい。コールドスプレー法では、大気圧下で成膜を行うため、ノズル吐出後の粒子飛行速度は十分速くとも、基板衝突時の粒子速度は基板近傍の空気層や搬送ガスの基板衝突後の反流により急激に減速されることが考えられ、セラミックス微粒子に対しては、AD法のような常温衝撃固化現象が生じる粒子衝突圧力を得られず、結果、成膜現象（常温衝撃固化現象）は生じない。基板近傍の空気層による減速抵抗に打ち勝つには、十分な粒子質量が必要となる。このため、AD法に比べ比較的大きな原料粒子径5μm以上の金属系粒子でしか成膜事例は報告されていない。しかしながら、AD法では金属材料のみならず、セラミックス材料のコーティングも可能で、これらの違いが、これら固体粒子による噴射コーティング法や常温衝撃固化現象の興味深い点でもある。

この様に報告された論文から詳細に各成膜条件や得られた膜組織を比較検討してみると、AD法とコールドスプレー法は、共に固体微粒子の常温衝撃固化現象という共通の成膜原理を基にしていると想像される。但し、現時点での違いは、セラミックス材料、金属材料に対し、この常温衝撃固化が異なった条件パラメータの中で生じるため、成膜技術として、異なった技術のように捉えられていると考えられる。また、各成膜法には共通点と相違点があり、使用している原料微粒子の粒径、形状、機械特性、表面物性や成膜に必要な粒子速度（臨界速度）が異なり、形成された膜密度や結晶組織も異なる。つまり、この様な固体微粒子の衝突を利用した成膜法のメカニズムへの理解は、まだまだ不十分である。今後、より一層本質的かつ統一的な理解と体系化が必要になると思われる。

図11 各種固体粒子ビーム成膜法における粒子速度と粒子径の関係

(電池断面構造)

(試作電池の概観)

(試作電池の断面SEM像)

図12 AD法で常温形成された全固体薄膜Liイオン電池の概観と積層構造

6. 高硬度、高絶縁AD膜と実用化への試み^{8,9,15)}

そこで、上記成膜モデルに基づいて原料粒子の凝集を抑え、純度、圧縮破壊特性、成膜条件を検討し、99.9%純度の α - Al_2O_3 微粒子やイットリウム(Y_2O_3)微粒子を焼結助剤や

有機バインダー(結合剤)など一切の添加剤を用いず、世界で初めて常温で金属基板上に厚膜として固化することに成功している。ビッカース硬度: 1800~2200 Hv, ヤング率: 300~350 GPa, 体積抵抗率: $1.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 誘電率(ϵ): 9.8と、バルク焼結体に等しい電気機械特性が得られてい

る。また、常温でステンレス基板上に形成されたアルミナ膜の絶縁破壊強さは、150～300 kV/mm 以上とバルク焼結体を一桁上回る。結晶の微細化に伴い、絶縁破壊を起こす粒界のパスが伸びたためと考えられるが、過剰な粒子衝突速度は、絶縁耐圧の低下を招く。プラズマ耐蝕性もバルク体より優れ⁹⁾、常温成膜にも関わらず粒子間結合が化学的にも安定していることが明らかとなった。さらに、ポア（気孔）がなく簡単な研磨を行なうと数 nm レベルの平滑性も得られ、200 mm 四方の面積への均一な製膜にも成功している。具体的な応用例として、高い絶縁耐圧が求められる静電チャックやパワーモジュール用放熱基板の実用化、製品化が検討されている²⁸⁻³⁰⁾。静電チャックは半導体製造装置などに用いられる試料台で、静電気の力でシリコンウエハなどを吸着、固定する道具である。AD 法により串歯状金属電極上に直接形成された高耐圧のアルミナ膜やイットリア膜を用いることで、大幅な吸着力や応答速度、耐食性の向上が確認されている。また、放熱基板は、従来絶縁体である高熱伝導性セラミックス基板を、銅やアルミなどの金属ヒートシンク上に形成した高耐圧の絶縁膜に置き換え、絶縁層の厚みを一桁以上薄くすることで、高絶縁性と共に放熱性を向上する。金属基板への高い密着力から、アルミナや窒化アルミなどの AD 膜と金属基板との間に大きな熱膨張係数差があるにもかかわらず、300°C 程度までの熱サイクル試験で、剥離や絶縁破壊が起こらないことが確認された。

この他、本手法をコア技術とした電子デバイス応用開発の国家プロジェクトが推進された。こちらの進捗状況や成果については別途文献³¹⁾を参照されたい。

7. エネルギー関連部材への応用

ここまで述べてきたように、AD 法は、“粉体スプレー法”ともいえる手法なので、減圧環境は要求されるが、従来薄膜技術に比べ超高真空中で高価な設備や高温の加熱工程を必要とせず結晶性の高い薄膜、厚膜を高速に形成できるので、将来的には、太陽電池、リチウム (Li) イオン電池、燃料電池、超伝導部材の様なエネルギー関連部材への応用展開に期待が持てる。

図12は、AD 法による完全常温プロセスで、酸化物系の正極材料 (LiCoO_2 や LiMn_2O_4)、負極材料 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、固体酸化物電解質材料を薄膜・積層化して、アルミ薄基板上に3層構造からなる全固体薄膜 Li イオン電池を試作した例である³²⁾。成膜速度は、例えば電極材料については膜厚 3～5 μm 、成膜面積 $2 \times 4 \text{ cm}$ で、約15秒程度で、各層が緻密に積層され、常温プロセスのため各界面に異相は観察されなかった。図13は、現状の液系の Li イオン電池を基準に示した本試作電池の充放電特性である。現状では、固体電解質層のイオン電導度は $3 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と低く、また、膜厚の最適化もなされていないため、その性能はまだ実用レベルに達していないが、常温プロセスである AD 法で作製した酸化物系全固体型薄膜 Li イオン電池が動作したことは、AD 法が蓄電池を実現する有力な工法の1つであることを立証している。図2(d)は、近年、資源的に有利で低コスト、機械的にもタフであることから注目された超伝導材料の二ホウ化マ

図13 AD 法で常温形成された全固体薄膜 Li イオン電池の充放電特性

膜導電率の温度依存性

図14 AD 法で常温形成された MgB_2 超伝導厚膜の導電特性

グネシウム (MgB_2) を AD 法で、常温成膜した事例である^{33,34)}。従来、粉体成形法などにより線材などが検討されてきたが、組織の高密度化が一つの課題であった。AD 法による常温衝撃固化現象を用いることで熱処理無しに相対密度 95% 以上の膜が得られている。また、図14は、その超伝導特性で、 $T_c = \text{約} 20 \sim 30 \text{ K}$ と超伝導転移はやや緩慢であるが、最近では、常温成膜体で、バルクに近い $T_c = 39 \text{ K}$ の超伝導特性が確認されている。結晶組織の微細化により従来同材料の課題であった臨界電流密度の向上が期待される。

この他、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の固体電解質層の薄膜化による内部抵抗の低減、インターコネクト層の高密度化による寿命向上、色素増光型太陽電池のチタニア層の形成、熱電変換材料の厚膜化など、AD 法の適用でエネルギー関連部材の性能向上につなげようとする様々な試みが検討されている。

8. 今後の技術展望

エアロゾルデポジション法によって、セラミックス、金属

原料粉末の結晶組織を生かしたまま常温、バインダーレスで固化可能な常温衝撃固化現象を見出し、高密度、高強度で電子材料にも応用可能な新しいコーティング手法としての可能性が示された。

常温衝撃固化現象は、圧力印加が主体の熱非平衡なプロセスと考えられ、ナノ組織や熱非平衡なセラミックス組織を安価に形成できる利点があり、新素材探索の点からも大変興味深い。今後は、成膜メカニズムをさらに詳細に調査すると共に、本プロセスの特徴を生かし、金属材料、ポリマー材料なども含めた異種材料の積層、ナノ複合化やフラーレン、クラスレートなどの新機能性材料への適用も検討していきたいと考えている。

謝辞

本研究の一部は、NEDO からの委託を受け、ナノテクノロジープログラム/ナノ加工・計測「ナノレベル電子セラミックス材料低温成形・集積化技術」プロジェクトの中で検討された。

〔文 献〕

- 1) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **38**(9B) (1999) 5397-5401.
- 2) J. Akedo: J. Am. Ceram. Soc., **89**(6) (2006) 1834-1839.
- 3) 明渡 純, M. Lebedev: までりあ, **41**(7) (2002) 459-466.
- 4) J. Akedo: Amer. Ceram. Trans., "Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials", (2003) 245-254.
- 5) J. Akedo: Material Science Form, **449-452** (2004) 43-48.
- 6) 明渡 純: Ceramic Data Book (セラミックスデータブック) 2003, **31** (2003) 125-128.
- 7) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 6980-6984.
- 8) 明渡 純: 金属, **75-3** (2005) 16-23.
- 9) 平成16年度 NEDO エネルギー使用合理化技術戦略的開発/エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発「衝撃結合効果を利用した窯業プロセスのエネルギー合理化技術に関する研究開発」プロジェクト成果報告書.
- 10) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 5528-5532.
- 11) 伊藤朋和 他: 第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム概要集, **229** (2002).
- 12) 明渡 純, マキシム・レベデフ, 鳩野広典, 清原正勝: 2001 年日本セラミックス協会年会シンポジウム概要集, **264** (2001).
- 13) 明渡 純 他: 第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム概要集, **227** (2002).
- 14) M. Lebedev, J. Akedo, K. Mori and T. Eiju: J. Vac. Sci. & Tech. A, **18**(2), (2000) 563-566.
- 15) 明渡 純: 第17回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, **63** (2004).
- 16) M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano and J. Akedo: Rev. Soc. Instrum., **57** (1991) 143-148.
- 17) 井手 敏, 森 勇蔵, 紺田 功, 井川直哉, 八木秀次: 精密工学会誌, **57** (1991) 143-148.
- 18) 福澤文雄: 放射線化学, **50** (1990) 24-28.
- 19) R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang and S. Sampath: J. of Thermal Spray Technology, **8** (1999) 559-564.
- 20) A. N. Papyrin, A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev, and S. V. Klinkov: Proc. of ITSC2001, **423** (2001).
- 21) A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev and A. N. Papyrin: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **315** (1990) 1062-1065.
- 22) 林 主税: 応用物理, **54** (1985) 687-693.
- 23) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984) L910-L912.
- 24) F. Di. Fondo, A. Gidwani, M. H. Fan, D. Neumann, D. I. Iordanoglou, J. V. R. Heberlein, P. H. McMurry, S. L. Girshick, N. Tymiak, W. W. Gerberick and N. P. Rao: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 910-912.
- 25) E. Barborini, P. Piseri, A. Podesta and P. Milani: "Cluster beam microfabrication of pattern of three-dimensional nanostructured objects", Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 1059-1061.
- 26) N. P. Rao, N. Tymiak, J. Blum, A. Neuman, H. J. Lee, S. L. Girshick, P. H. McMurry and J. Heberlein: J. Aerosol Sci., (1998) 707-720.
- 27) J. Vlcek, H. Huber and H. Voggenreiter: Proc. of ITSC2001, **417** (2001).
- 28) 井出貴之 他: 第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, **229** (2002).
- 29) 明渡 純: AIST Today, **8** (2004) 4.
- 30) 日経 BP 社 日経ものづくり, 2006年1月号, 21-23.
- 31) 明渡 純: 表面技術, **56**(10) (2005) 24-30.
- 32) 明渡 純, Daniel Popovici: 産総研プレスリリース, 11/5 (2010).
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20101105/pr20101105.html
- 33) 明渡純, 坂田英明, Lebedev Maxim: The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 名古屋, 2003/09/30.
- 34) 坂田英明, 明渡 純, Maxim Lebedev: 第58回日本物理学会年次大会, 仙台, 2003/3/28.