微粒子，超微粒子の衝突固化現象を用いたセラミックス薄膜形成技術

—エアロゾルデポジション法による低温・高速コーティング—

明 渡 純* Maxim Lebedev**

1. はじめに

衝突や爆発で誘起される超高圧や衝撃力を利用した材料プロセスは、超高圧物理、宇宙工学、地球物理などの分野で古くより研究され、ダイヤモンド⁽¹⁾⁽²⁾や超伝導体⁽³⁾⁽⁴⁾、アモルファス合金材料⁽⁵⁾、傾斜機能材料などの合成法として検討されてきた。特に Shock Compaction⁽⁶⁾ (衝撃成形法あるいは衝撃焼結法などと訳される。)と呼ばれる粉体成形プロセスは、非平衡相のバルク化に重要な手法として注目されてきた。しかし、これらの手法は特殊なプロセス環境を必要とするため工業的に実用レベルで利用される例はまれである。一方、ある条件下で同様の物理現象を伴うと考えられる微粒子、超微粒子の噴射加工技術は、ショットピーニングやブラスト加工法⁽⁷⁾として工業的に広く利用されているが、コーティングや成型法としての材料合成プロセスではない。また、材料合成プロセスに分類される溶射コーティングは、噴射加工技術の一つと位置付けられるが、高温プラズマやガスによる加熱を伴うため、純粋に超高圧や衝撃力を利用したプロセスとは言えない。最近、噴射加工技術の中で、純粋に衝突による圧力や衝撃力を利用していると考えられるコーティングプロセスが注目されている。これらは、微粒子、超微粒子を数百 m/s 程度に加速し、基材に衝突させ、純粋な力学的エネルギーの供給だけでコーティングあるいは成形に近い厚膜形成を行うもので、プロセス温度の著しい低温化や異種材料との集積化を容易にできる可能性がある。本報告では、これらの原理に分類されるいくつかの成膜手法について概説し、

さらに我々が検討中のエアロゾルデポジション法について、研究の背景、成膜/成形原理に関する筆者の私見や応用展開の可能性について述べる。

2. 粒子衝突現象を用いた成膜手法と開発経緯

微粒子の衝突現象に関する研究は、宇宙科学、高圧物理、航空工学の分野などで古くから検討されてきた。このような現象は、上述の Shock Compaction と同様に純力学過程に基づいた局所領域への極短時間のエネルギー解放により、高温、高圧の特殊な反応場が形成されると考えられる。従って、ある条件では基材に衝突した微粒子が強固に付着し、一種の成膜現象を生じることが十分に考えられる。

1970年代に、このような微粒子の衝突現象を成膜技術に利用しようとする試みが微粒子の静電加速による手法として我が国で初めて始まった。井手ら⁽⁸⁾によって開発された静電微粒子衝撃コーティング法 (EPID 法) は、 10^{-2} Pa 以下の真空チャンバ内で、粒径がサブミクロン以下の超微粒子を静電的に 500 m/s 程度まで加速し、高速で材料表面に衝突させることによって、精密な表面仕上げあるいは被膜形成を行った。微小なエッチングと同時にカーボンブラックや W, WC などの高融点材料についてサブミクロン前後の厚さのコーティング層が確認されており、その付着強度は数十 MPa 以上と報告されている。また、ほぼ同時期に類似した原理の装置が欧米ではマクロンビーム (米国)⁽⁹⁾ と呼ばれる超高圧物理の実験手法として研究された。しかし、原料粒子がセラミックス材料の場合、粒子帯電が困難で成膜に向かない、1 μ m 以

* 産業技術総合研究所機械システム研究部門グループ長 (〒305-8564 つくば市並木1-2-1) 同セラミックス研究部門併任

** 産業技術総合研究所非常勤研究員

Ceramics Coating Technology Based on Impact Adhesion Phenomenon with Ultrafine Particles—Aerosol Deposition Method for High Speed Coating at Low Temperature—; Jun Akedo, Maxim Lebedev (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba)

Keywords: nano, shock compaction, deposition, thick film, perovskites, ferroelectric, piezoelectric, actuator, MEMS

2002年3月25日受理

上の膜厚が得られないなど原理的な課題をもつ。EPID 法の場合、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おり、おそらく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る。従って、噴射粒子同士の結合による成膜現象が生じている可能性は低いと考えられ、後に述べるガスデポジション法やエアロゾルデポジション法とは、成膜の基本メカニズムが異なると考えられる。

1980年代に入ると、林ら⁽¹⁰⁾によりガス中蒸発法で形成された表面活性の高い金属超微粒子をガスと混合し細いノズルを通して加速、基板上に吹き付けて被膜形成を行うガスデポジション法⁽¹¹⁾ (以下、GD 法と略す。)が、また、Alkhimov ら⁽¹²⁾により固体状態の金属微粒子をガスと混合、基材に吹きつけ膜形成を行うコールドスプレー法(ロシア、米国)など、ガス搬送による微粒子あるいは超微粒子の加速手法が検討され始めた。GD 法の場合、ガス中を浮遊するサブ μm 以下の超微粒子は重力の影響を殆ど受けず、極めて短時間で搬送ガスの速度と同じになるということを積極的に利用している。不活性ガスを搬送ガスに用いることで、真空チャンパー内で形成された超微粒子の表面活性を維持したまま超微粒子同士が融着でき、厚さ 10 μm 、ライン幅 100 μm 以上の金属膜のパターン形成がされている。また、コールドスプレー法では、溶射に用いられるような数 μm 以上の低融点金属粒子をガスで搬送し、基材に吹き付ける。装置構成は基本的に通常の減圧プラズマ溶射装置と酷似するが、プラズマ発生を伴わない。溶射法(サーマルスプレー)に対比してこの名前が付けられており、最近、日本でもショットコーティング法⁽¹³⁾として類似の手法を検討する動きもある。アルミや銅などの低融点材料も 500 m/s 以上の粒子速度に上げないと成膜現象は生ぜず、超音速ノズルや500°C程度のホットガスを用いる点が GD 法や溶射装置と異なる。わずか数分で数ミリ厚以上の強固な金属膜の形成が確認されており、大気圧下でも成膜が可能であるが、セラミックス材料での成膜には成功していない⁽¹⁴⁾。さらに最近では、ガス搬送法の発展型として、本稿で後述する原料粒子サイズと機械特性に検討を加えたエアロゾルデポジション法⁽¹⁵⁾を用い、セラミックス/金属材料の複合・集積化を目指した試みや原料粒子サイズをクラスターレベルにまで小さくした超音速クラスタービーム法(SCBD 法)を用い、カーボン材料や SiC の成膜、微小構造体を作成しようとする試みが検討され始められている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

これらの成膜手法では微粒子同士がほぼ固体状態のままで結合すると考えられ、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り、成膜温度を低くでき、原料粒子の成分分解も生じにくいと考えられる。また、分子・原子レベルから基板上で結晶核の形成、膜成長を行う PVD、CVD 法などに比べ、微粒子、超微粒子を出発材料とするため原理的に成膜速度は速く、調整された超微粒子はその成膜過程で分子レベルまで分解されないため、多成分系(複合化合物など)の材料に対しても組成シフトが起りにくいと考えられる。従って、一般に複雑組成である機

能性セラミックス材料などの3次元微細加工法として検討することは、プロセス温度の低減、生産性の向上など実用的な観点から極めて重要であると考えられる。

以下では、最近、この様な成膜手法を圧電セラミックスなどで検討した筆者らのグループの研究例を紹介する。

3. 圧電厚膜の必要性と成膜技術の課題

圧電材料は、それ自体がセンサにもアクチュエータにもなりデバイス構造が簡略化できるという特徴があるため、次世代インクジェットや高速光スキャナー、ナノ位置決め用の高速アクチュエータ、微小超音波デバイスなどとして、微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical System; MEMS)⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾やマイクロ化学分析システム(Micro Total Analysis Systems: μTAS)⁽²²⁾⁽²³⁾の研究分野で注目され、デバイス化するための薄膜技術、微細加工法が世界各所で盛んに研究されている。この様な用途では、圧電薄膜にある程度の力の発生が要求されるため、基板上にパターンニング、集積化される圧電膜は、1 μm ~数十 μm の膜厚(この様な厚みの薄膜は「厚膜」と呼ばれている。)が必要になる。また、この様な電子セラミックス材料の厚膜化、集積化技術は、高速応答、高出力、高周波化への要求から圧電材料のみならず磁性材料、絶縁材料、誘電体材料の多くの局面で要求があり、近い将来、ハイテク製品を支える非常に重要な製造プロセスになると考えられる⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。

これまで、圧電材料などを薄板状の積層構造体に加工するには、バルク材を機械加工したり積層コンデンサを作る手法として知られるグリーンシート法やスクリーン印刷法などが利用されてきた。機械的研磨を行えば、20 μm 程度までの厚みに加工することは可能である。しかし、加工中やハンドリング中の破損の問題などがあり、100 μm 以下の微細加工は実用的には困難である。さらに、デバイス化する際には、微小流路やカンチレバーなどの微小構造部材に接着する必要がある、この接着層が構造体全体の厚みからして無視できず、周波特性や温度特性あるいは耐久性に悪影響を及ぼし、デバイス特性のばらつきや信頼性の低下の原因にもなっていた。スクリーン印刷法⁽²⁸⁾やグリーンシート法の場合、ハンドリングの問題はなく基板との積層化は可能であるが、やはり 900°C 以上の焼結温度が必要で、セラミックス層の収縮や基板との反応によるダメージが問題となる。また、十分な膜密度が得られず、アクチュエータとして動作させるときに高い電界を印加できないなどの課題があった。そこで最近では、薄膜技術として実績のあるスパッタリング⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾やレーザーアブレーション⁽³¹⁾、MOCVD 法⁽³²⁾などの乾式成膜法やゾルゲル法⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾、水熱合成法⁽³⁶⁾などの湿式成膜法で基板上に圧電セラミックス薄膜を形成する方法が盛んに研究されるようになってきた。上記の乾式成膜法やゾルゲル法では、1 μm 前後までの結晶性や表面平坦度の良い緻密な薄膜が得られることが利点である。しかし、圧電材料のような複合酸化物材料に対しては、分子レベルからのビルドアップである

ため組成制御が困難で、成膜速度や厚膜化に伴う内部応力の増加、膜の剥離などの問題などから数十 μm 以上の膜厚を実現することは容易でない。また、水熱合成法では、膜密度や膜の平坦度などに課題がある。さらに、このような酸化物材料に対してプラズマエッチング⁽³⁷⁾や誘導結合プラズマ(ICP)エッチング⁽³⁸⁾、反応性イオンエッチング(RIE)⁽³⁹⁾など種々のドライエッチング手法が検討されているが、エッチング速度の遅さや、マスク作成に難点があり容易でない。

以上、セラミックス材料の成膜・パターンニング、集積化において、1 μm 前後から数十 μm 厚さの領域は、既存の手法ではなかなかカバーしにくく、微小デバイスの設計に大きな制約を与えているのが現状である。従って、大幅なプロセス温度の低減、成膜速度の向上を実現することが大きな技術課題と言える。

4. エアロゾルデポジション法による機能性セラミックス材料の成膜

筆者らは、このような課題に対して、先述した微粒子、超微粒子の衝突現象を利用した成膜手法の可能性を検討している。最近、粒子の衝突作用のみを用いるエアロゾルデポジション法^{(15)(40)–(42)(44)–(54)}(以下AD法と略す。)で、原料粉末の粒径、機械特性を調整し、適切な成膜条件を選ぶと、高密度で透明なセラミックス膜⁽⁴²⁾が低温かつ高速に形成できる条件が見出された。

(1) 成膜条件とパターンニング特性

AD法装置の詳細は、紙面の都合で過去の文献⁽¹⁵⁾⁽²⁷⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾に譲るが、参考として典型的な装置構成、成膜条件を図1、表1に示す。この装置は、細い搬送チューブで接続されたエアロゾル化チャンバーと成膜チャンバーから構成され、成膜チャンバーは真空ポンプで50~1 kPa前後に減圧される。原料であるドライな微粒子、超微粒子材料は、エアロゾル化チャンバー内でガスと攪拌・混合してエアロゾル化され、両チャンバーの圧力差により生じるガスの流れにより成膜チャンバーに搬送、スリット状のノズルを通して加速、基板に噴射される。この時、ノズルを基板に対し相

対運動させ、ノズル-基板間に配置された微細な開口をもつマスクを通して微粒子を基板に吹き付けることでパターンニング(マスクデポジション法)が行える⁽⁴¹⁾。原料粒子には、通常の焼結粉末を機械的に粉碎した粒径0.05~2 μm 程度のものを用いる。成膜速度や成膜体の密度は、使用するセラミックス微粒子の粒径や凝集状態、乾燥状態などに大きく依存するため、エアロゾル化室と成膜チャンバーの間に凝集粒子の解砕器や分級装置を導入し、高品位な粒子流を実現している。

成膜中、基板の温度は常温であり、顕著な上昇はない。成膜速度は、このような室温形成に於いて5 mm×5 mmの面積に対して、10~30 $\mu\text{m}/\text{min}$ と非常に速く、500 μm 以上の厚みの成膜やマスクを用いエッチングなしでライン幅50 μm 程度のパターンニングが実現されている。成膜体は、アセトンやアルコール中で超音波洗浄をかけても変化は無く、溶解や分解、クラッキングなどは全く観察されない。SUS304基板上に室温形成された厚さ約15 μm のPZT成膜体のビッカース硬度は、430~460 Hvもあり、1250℃で焼結されたバルク体硬度の360 Hvを上回った⁽⁴²⁾。また、Siやステンレス基板に対する膜の付着強度を引っ張り試験法で評価した結果、室温成膜において少なくとも50 MPa以上の付着強度があった。膜密度に関しても100 μm 以上の厚膜を形成し、触針式3次元形状測定器による体積測定と高精度電子天秤による重量測定から評価したところ、少なくとも理論密度の95%程度はあることが確認された⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。以上のことから衝突によるマクロ的な加熱が一切観察されないにも関わらず、この手法で形成される粒子間結合は、静電気力や通常のファンデルワールス力のような弱い結合でないことは明らかである。さらに上記成膜時の搬送ガスは、He、純空気何れの場合でも成膜可能であるが、Heなどを利用すると成膜時に膜近傍に搬送ガスの発光スペクトルが観察され、黒色で金属光沢を持った膜が形成される。これに対して、搬送ガスに純窒素や純空気、酸素ガスなどを使用するとスペクトル発光は見られず、図2に示すようにPZT膜は透明化する。透過率は、5 μm 厚み、波長633 nmで約70%にも達し⁽⁴²⁾、非常に高密度で結晶粒界による散乱が小さいことがわかる。膜の透明度の違いは、成膜時に膜内に形成される欠陥の違いによるもの

図1 エアロゾルデポジション(AD法)装置の概略。

表1 典型的な成膜条件。

成膜チャンバー内圧力	50~1×10 ³ Pa
エアロゾル室内圧力	1×10 ⁴ ~8×10 ⁴ Pa
ノズル開口サイズ	5 mm×0.3 mm 10 mm×0.4 mm
搬送ガス種	He, Air
成膜時基板温度	室温
ノズル-基板相対速度	0.125~1.25 mm/s
ノズル-基板間距離	1~20 mm
原料粒子の平均粒径	0.05~2 μm

(a)

(b)

図2 AD法で室温成膜された透明圧電膜。
(a) Heガスによる成膜, (b) N_2 ガスによる成膜。

と考えられる。脆性材料が破壊する際には放電や雰囲気ガスの電離によりプラズマが発生する⁽⁴³⁾ことが知られており、成膜時の発光も粒子衝突による粒子や基板表面の破壊により引き起こされ、雰囲気ガスの種類によっては電離を生じプラズマ発光しているものと推察される。ここで、興味深いのは搬送ガス(雰囲気ガス)の違いが導入欠陥に違いを生じさせている点と成膜時の発光スペクトルの有無が膜の透明・不透明化に対応している点である。粒子の衝撃力は、その速度から膜が透明、不透明になる何れの場合も同程度であり、粒子破壊により力学的に導入される欠陥は同じである。このことから雰囲気ガスの違いが、膜の透明度に影響する導入欠陥の種類や量を決定していると考えられる。何れに於いても数百Paという低真空、室温下で高密度かつ透明な成膜体が得られることは、従来の衝撃成形法では知られておらず、光学デバイスへの展開など応用上も重要な意味を持つと考えられる。また、従来のPVD, CVDや先に述べたGD法, SCBD法やHPPD法など高真空を必要とするプロセスに比べ実用面で大きな利点を持っている。従って、どのような種類の欠陥がどの程度入って不透明化(黒色化)するのか? プラズマ発光がこの透明度の変化の直接的な原因なのか? など、今後の詳細な検討が待たれる。

この成膜法でマスクを通してパターンニングを行う場合、特徴的なのは、チャンパー内やマスク通過時のエアロゾル流の流れを考慮しなければならない点である。例えば、成膜時の真空度が低いと、超微粒子流はマスクのエッジなどに散乱され易くなり、高精度なパターンニングは期待できない。また、図3にあるように基板に吹き付けられた微粒子は、堆積

図3 AD法の成膜特性(粒子入射角度依存性)。

図4 マスクデポジション法によるPZT厚膜の微細パターンニング。

するのみならず、その粒径や速度だけでなく、基板に対する入射角度などに応じて、基板をエッチングするようになる⁽⁴⁴⁾。従って、微細パターンニングに際しては基板や堆積物の成長表面に対する超微粒子流の入射角度も配慮する必要がある。図4は、この様な点を考慮し最適な条件下でPZTをSi基板, SUS基板, Pt/Si基板上に厚膜パターンニングした例⁽⁴⁵⁾である。基板温度と原料粒子を調整するとアスペクト比で1以上の構造体 that 得られる可能性が示された。図

図5 AD法でSiメンブレン上に形成されたPZT厚膜。

5は、バックエッチングされた厚さ10 μm の極薄Siメンブレン上に破損なしに同程度の厚さのPZT膜を形成した例⁽⁴⁰⁾である。メンブレンに曲がりや発生しておらず、条件を選べばデバイス作成で問題となる膜の残留応力も比較的小さくできそうである。この結果は、成膜原理に衝撃力を利用しているにも関わらず、デリケートな構造体への成膜も可能で、プロセス手法としてMEMS技術などへの適用性を示すものである。

(2) 成膜体の微細構造

成膜体の微構造は、堆積に使用した原料粉末とAD法により室温で形成した膜、さらにこれを熱処理した膜のX線回折像を比較⁽¹⁵⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾した。その結果、粒子衝突時の衝撃力や圧力で相転移などは誘起されず、使用した原料粉の結晶構造は成膜体に於いても維持されることが判った。しかし、原料粒子と比較すると回折ピークはブロードになり、結晶子サイズの微細化や膜内へ歪みや欠陥導入を生じる。Hall法によって計算される平均結晶子サイズは、原料粉末で100 nm前後、成膜体で約20 nmである。このような結晶構造の維持と結晶子サイズの微細化は、PZT(圧電材料)、NiZnフェライト(ソフト磁性材料)、 TiO_2 (光触媒)等の各種酸化化合物機能材料の他、窒化物、ホウ化物の成膜でも同様に観察される。図6(a),(b)は、加熱なしでSi基板上に室温成膜されたPZT厚膜の熱処理前後のTEM像⁽⁴⁸⁾である。膜内には原料粉の形態は観察されず、それぞれの結晶は相互に結合し緻密な膜を形成している。また、膜内には原料粉末に近い大きさの結晶子が部分的に見られるが、HRTEM像⁽⁴⁹⁾や電子線回折像からも結晶子間、粒子間にアモルファス層や異相は殆ど見られず、全体としては20 nm以下の微結晶で構成されている。これらの結果は、XRDの測定結果とも合致する。また500~700°Cの熱処理を行うと、電子線回折像にネットパターンが現れ、主に20 nm以下の微結晶が粒成長⁽⁴⁸⁾することが確認された。また、XRDの回折ピークもシャープになり結晶性は著しく改善される。通常、焼成によるPZTの粒成長温度は、1000°C以上であり、このような低温での粒成

(a) TEM 像

(b) HR-TEM 像

図6 室温成膜されたPZT膜のTEM像。

長は、結晶粒の微細化と歪みや欠陥形成などの形で膜内部にエネルギーが蓄えられているためと考えられる。Siやステンレス基板上に成膜した室温成膜体の基板界面と膜の厚さ方向の組成変化をTEM-EDXで分析⁽⁴⁸⁾した結果、基板界面近傍、膜内ともに大きな組成シフトは見られず、原料粉末、バルク焼結体とはほぼ同一の組成が維持されており、また、結晶粒間にも異相は観察されなかった。

(3) PZT厚膜の電気機械特性

室温合成した膜では、強誘電性は殆ど見られないが、大気中で600°C程度の熱処理を行うと、図7に示すように強誘電特性は大幅に改善⁽⁴²⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾される。また、誘電率(ϵ)も熱処理により200程度から800~1200と大幅に増大する。このような熱処理に伴う特性改善は、500°C前後から観察され、主にTEM観察で見られた膜内の微結晶の粒成長と欠陥回復に伴うものと考えられる。電極形成、分極処理を行った後、電圧印加による横方向圧電変位特性を調べた結果、膜の圧電定数($-d_{31}$)は、100 pm/V前後⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾で、機械的共振測定から

図7 PZT厚膜のヒステリシス特性の粒子速度依存.
(熱処理条件: 空气中, 600°C, 1h)
① 170 m/s, ② 250 m/s, ③ 315 m/s, ④ 405 m/s.

得られた膜のヤング率(Y11)は 80 GPa 以上と高く, 1250°C, 1h という通常の焼結条件で, 同じ原料粉末から作られたバルク材の値 62 GPa を上回る. これらの値は, スパッター法やゾルゲル法などで報告されてきたものに匹敵する. 現状では, AD 法で形成された PZT 厚膜の圧電定数は, 結晶子サイズが小さいことや分極処理が困難なこともあり, 特性的にはハード材料に近く, 同じ原料粉で作成されたバルク材に比べ劣る. しかし, 厚さ 2 μm の膜に約 200 V の非常に高い電圧を(電界強度で 1 MV/cm 以上の非常に高い絶縁耐圧)印加でき, 抗電界も高いため, 薄膜, 厚膜材料として大きな駆動力の発生と脱分極等に対する高い安定性が期待できる⁽⁵¹⁾. これらのことから, 熱処理による膜組織の制御を行うことで優れた電気特性と十分に高い膜密度が得られることが明らかになった. 図8は, Si マイクロマシニングでメンブレン加工されたマイクロポンプ用ダイヤフラム型アクチュエータの圧電変位特性⁽⁵³⁾である. Si 基板の厚みは 170 μm , PZT 膜の厚みは 40 μm である. 膜の横方向圧電変位により広い周波数範囲でフラットな対象性の良い弾性変形が確認され, マイクロポンプとして十分に駆動できることが確認された. また, 共振周波数 22.4 kHz では, 約 8 V の駆動電圧で 25 μm の振幅が得られ, マイクロミキサーとして適用可能なことも確認されている.

(4) 金属材料上へのアルミナコーティング

機械分野の耐摩耗コーティングとしては, 従来, 溶射技術やイオンプレーティング法などが検討されてきた. しかしながら膜の緻密性や密着性, 成膜温度などの点で, まだ数多くの課題を持っている. 上述したように圧電セラミックス材料の場合, AD 法で形成した膜は十分な電気特性を得るために熱処理が必要であるが, 膜形成は室温で可能である. そこで, 耐摩耗性コーティングとして, 金属基板上へのアルミナセラミックスの室温成膜を検討した. その結果, ステンレス,

図8 AD法で作製されたダイヤフラム型アクチュエータの変位と周波数応答.

Ni 基合金, センダスト合金, 真鍮, アルミ, 銅などの各種金属基板やガラス, 石英, Si 基板上へのアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)薄膜の室温形成に成功⁽⁵⁴⁾した. PZT の場合と同様, 形成された膜は数十ナノメートル以下の微細な結晶構造からなり高い膜密度, 高い密着強度, 高い絶縁耐圧を有し, 膜硬度で 1000~1600 Hv が, また, 数 μm の膜厚では, $R_a = 50 \text{ nm}$ と非常に滑らかな表面が得られる. 耐摩耗という観点からは機械分野などで, 高い絶縁性からはディスプレイ装置, 静電チャック用など高耐圧絶縁膜が要求される様々な用途で応用が期待できる.

5. 成膜メカニズムに関する考察と課題

成膜メカニズムについては, 粒子の運動エネルギーが衝突時に解放され, 局所的に非常に高温になることで, 粒子間の焼結が起こると推察されてきた. 我々はこれまで実測が困難であったノズル噴射後のサブ μm 径超微粒子の飛行速度を, 飛行時間差法⁽⁵⁵⁾で評価した. 高融点のセラミックス材料の成膜が可能な微粒子の平均速度は 150~300 m/s 程度とコールドスプレー法などで報告されている Ag, Ni, Al, Cu 等の低融点金属微粒子(粒径 10 μm ~)の粒子速度(500~700 m/s 以上)と比べかなり低速であった. また, 図9に示すように, 化学的手法で合成された平均粒径 50 nm 前後, 球形の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を用いた成膜の場合, 粒子径が微細であるにも関わらず 400 m/s に加速しても圧粉体になり成膜体が形成できず, 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るなど, 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った. この粒子速度から計算される衝突衝撃力は, 粒子形状や機械物性に依存するので厳密な評価は困難であるが, 我々はこれまでの衝撃成膜法より低いと考えている.

この様に, セラミックス粒子など脆性微粒材料を用いた場合の成膜メカニズムは, 金属粒子のような塑性変形を伴ったエネルギー変換のメカニズムでは説明できない. これまでの実験事実をもとに考察してみると, XRD による解析や TEM 観察の結果, 膜密度の高さと原料粉末の粒径などか

図9 原料粒子の粒径と α - Al_2O_3 膜の形成。

ら、微粒子結晶は基板衝突時に結晶面のズレ等を伴う高速変形により微細化し、新生面の形成、衝撃力に基づく物質移動（メカニカル拡散）やこれらに伴うメカノケミカル反応を生じて粒子間結合を形成している可能性が高い。従来、爆発エネルギーや高速飛翔体などによる衝撃成形法でも、成形体の結晶の微細化や歪みの導入、緻密化メカニズムなどが議論⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾されている。この場合の粒子間結合の形成メカニズムは、粒子表面が局部的に高温になり熔融するため^{(58)–(61)}と考えられているが、一方で粒子間に存在するガスが圧縮され高温になり固相反応をアシスト⁽⁶²⁾するなどの考えもあり、原料粒子特性の影響、粒子間結合の状態、衝撃力独自の静的加圧とは異なった効果、固相反応の有無なども含め、明確になっていないことは多い^{(63)–(65)}。本プロセスでも、これと酷似した現象が生じていると考えられるが、原料微粒子に着目すると粒子に元々内包される欠陥や転移が多ければ、その機械特性や表面状態は大きく異なり、より少ない衝突圧力で粒子破碎や粒子間結合が生じ成膜体が形成される可能性がある。また、このような破碎が生じれば、衝突による熱的なエネルギー解放もその粒径よりも狭い領域に集中すると考えられ、局所的な温度上昇も金属材料での塑性変形による場合よりも大きくなる。さらに、この様な新生面形成による熱非平衡な粒子、結晶表面の高温状態は、通常バルク体における熱平衡な高温状態とは本質的に異なるため、粒子間結合に於いても通常の熱拡散におけるそれとは異なるものと想像される。この他、AD法のような粒子衝突の場合、基板上に付着した粒子は後続飛来する粒子に連続的に衝撃力を受け続け（ハンマリング効果と呼んでいる。）、また、不十分な結合力の粒子は自己選択的に除去され強固な粒子間結合だけが残ることが考えられ、従来の衝撃成形法とは異なったメカニズムが働くと予想される。

何れにしても、粒子衝突による脆性材料の固化メカニズムは、あくまで推論の段階であり真偽のほどは確かでない。今後は、粒子間結合、粒子基板間結合の形成と局所的なエネルギー開放のメカニズムについて、原料微粒子の粒径、粒子形状、機械物性、表面物性などに注目した詳細な検討が必要である。また、成膜体の電気特性を向上するには、上記成膜メカニズムも含めプロセス中に導入される欠陥構造を明確にし、これをいかに制御するかが鍵になるであろう。

6. エアロゾルデポジション法の将来性

AD法で形成されたPZT厚膜は、600℃、1h程度の熱処理を行うことで、スパッター法やゾルゲル法などに匹敵する高い圧電性やヤング率が得られ、絶縁耐圧の高さからも微小アクチュエータへの応用では高いポテンシャルをもつと考えられる。また、金属板上に室温形成された α - Al_2O_3 膜は、1000~1600 Hvのビッカース硬度が得られ、低温・低真空プロセスであることや成膜速度の速さは、生産性など実用的な観点からも魅力があるといえる。

微粒子の衝突現象は古くより興味を持たれ、成膜技術への応用も試みられてきたが、最近までその特徴を生かした用途があまり見受けられなかったようである。従来、このような手法でセラミックス材料の成膜を試みた報告例はあるが高温の基板加熱と熱処理行程を必要としており、原料粒子の特性に着目することで、室温で高密度かつ高透明なナノ結晶膜が形成できることは知られていなかった。また、AD法を電子セラミックス材料や構造セラミックス材料に適用した結果、従来のコーティング法で得られない高密度な膜が高速成膜可能で、マイクロアクチュエータや耐摩耗コーティングとして適用の可能性があることが示された。本手法は、本質的に熱非平衡なプロセスであるため複合酸化物の厚膜形成のみならず、異種材料の複合・集積化、ナノ組織複合材料の開発に有利であり、次世代携帯機器などで要となる高周波回路部品（集積化薄膜コンデンサー、インダクター、電波吸収体）などへの応用も期待できそうである。また、成膜メカニズムについてもまだ不明な点が多くあり、これを明らかにすることは膜特性の向上に繋がるのみならずエネルギーロスが少なく環境に優しい新しい窯業プロセスへの可能性を開くものと期待される。

文 献

- (1) D. K. Potter and T. J. Ahrens: Appl. Phys. Lett., **51**(1987), 317–319.
- (2) H. Hirai and K. Kondo: Science, **253**(1991), 772–774.
- (3) L. E. Murr, A. W. Hare and N. G. Eror: Nature, **329**(1987), 37–39.
- (4) C. L. Seaman *et al.*: Appl. Phys. Lett., **57**(1990), 93–95.
- (5) T. Negishi *et al.*: J. Mater. Sci., **20**(1985), 399–406.
- (6) 近藤建一: 個体物理, **19**(1984), 1–9.
- (7) 橋本建次: 粉粒体の耐摩耗設計, 粉体と工業社, (1987).
- (8) 井手 徹, 森 勇蔵, 井川直哉, 八木秀次: 精密工学会誌, **57**(1991), 122–127.

- (9) 福澤文雄：応用物理，**60**(1991)，720-721.
- (10) 林 主税：応用物理，**54**(1985)，687-693.
- (11) C. Hayashi, S. Kashu, M. Oda and F. Naruse: Mater. Sci. Eng. A, **163**(1993)，157-161.
- (12) P. Alkhimov, V. F. Kosarev and A. N. Papyrin: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **315**(1990)，1062-1065.
- (13) 須山章子，新藤尊彦，安藤秀泰，伊藤義康：セラミックス，**37**(2002)，46-48.
- (14) R. C. Dykhuizen, *et al.*: J. Thermal Spray Technology, **8**(1999)，559-564.
- (15) 明渡 純：応用物理，**68**(1999)，44-47.
- (16) 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.
- (17) E. Barborini, P. Piseri, A. Podesta and P. Milani: Appl. Phys. Lett., **77**(2000)，1059-1061.
- (18) T. Kawabata, M. Ikeda, H. Goto and M. Sakata: Tech. Digest of Transducers '97, Chicago, (1997)，339-342.
- (19) R. B. Evans, J. S. Griesbach and W. C. Messner: IEEE Trans. Mag., **35**(1999)，977-982.
- (20) S. Koganezawa *et al.*: IEEE Trans. Mag., **35**(1999)，988-993.
- (21) A. Muralt *et al.*: Integrated Ferroelectrics, **11**(1995)，213-217.
- (22) P. Bergveld: Proc. Micro Total Analysis Systems Workshop: μ TAS94, (1994)，1-6.
- (23) A. Manz, N. Graber and H. M. Widmer: Sens. & Actuators, **B1**(1990)，244-249.
- (24) M. Sayer and K. Sreenivas: Science, **247**(1990)，1056-1059.
- (25) M. Sayer, D. A. Barrow, R. Noteboom, E. M. Griswold and Z. Wu: Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Science and Technology of Electroceramic Thin Films, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, (1995)，399.
- (26) I. R. Abothu, Y. Ito, P. Poosanaans, S. Kalpat, S. Komarneni, K. Uchino: Ferroelectrics, **232**(1999)，191-198.
- (27) 明渡 純：科学と工業，**76**(2002)，1-7.
- (28) H. D. Chen, K. R. Udayakumar, L. E. Cross, J. J. Bernstein and L. C. Niles: J. Appl. Phys., **77**(1995)，3349-3353.
- (29) S. Watanabe, T. Fujiu and T. Fujii: Appl. Phys. Lett., **66**(1995)，1481-1483.
- (30) M. Sakata, S. Wakabayashi, M. Ikeda, H. Goto, M. Takeuchi and T. Yada: Microsystem Technologies, **2**(1995)，26-31.
- (31) H. Kidoh, T. Ogawa, A. Morimoto and T. Shimizu: Appl. Phys. Lett., **58**(1991)，2910-2912.
- (32) Y. Sakashita, T. Ono, H. Segawa, K. Tominaga and M. Okada: J. Appl. Phys., **69**(1991)，8352-8357.
- (33) H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey, L. E. Cross, J. J. Bernstein and L. C. Niles: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996)，2189-2192.
- (34) Ph. Luginbuhl, G.-A. Racine, Ph. Lerch, B. Romanowicz, K. G. Brooks, N. F. de Rooij, Ph. Renaud and N. Setter: Sens. & Actuators, **A**, **54**(1996)，530-535.
- (35) K. R. Udayakumar, S. F. Bart, A. M. Flynn, J. Chen, L. S. Tavrow, L. E. Cross, R. A. Books and D. J. Ehrlich: IEEE Proc. Ultra Sonic Symp., (1991)，109-113.
- (36) Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi and M. Daimon: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993)，4095-4098.
- (37) M. R. Poor and C. B. Fledderman: J. Appl. Phys., **70**(1991)，3385-3387.
- (38) C. W. Chung: J. Vac. Sci. & Technol. B, **16**(1998)，1984-1988.
- (39) K. Saito, J. H. Choi, T. Fukuda and M. Ohue: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992)，L1260-L1262.
- (40) J. Akedo and M. Lebedev: "Aerosol Deposition Method (ADM): A novel method of PZT thick films producing for microactuators", Recent Res. Develop. Mat. Sci., 2, Research Signpost, India, (2001)，51-77, ISBN: 81-7736-045-0.
- (41) J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi and R. Maeda: Sens. & Actuators, **A69**(1998)，106-112; (Presented in IEEE 10th Inter. Work. Micro Electro Mechanical Systems '97, Nagoya, (1997); Proc. Micro MAT '97, Berlin, Germany, April 16-18, (1997)，p. 614-617.
- (42) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **40**(2001)，5528-5532.
- (43) L. Scudiero, J. T. Dickinson and Y. Enomoto: Phys. Chem. Minerals., **25**(1998)，566-569.
- (44) マキシム・レベデフ，明渡 純：電気学会誌 E 部門，**120-E**, **12**, (2000)，600-601.
- (45) J. Akedo: Microsystem Technologies, **6**(2000)，205-209.
- (46) J. Akedo, M. Ichiki and R. Maeda: Ferroelectrics, **224**(1999)，759-766.
- (47) M. Ichiki, J. Akedo, A. Schroth, R. Maeda and Y. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **36**(1997)，5815-5819.
- (48) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **38**(1999)，5397-5401.
- (49) J. Akedo and M. Lebedev: Proc. 12th Biennial International Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Atlanta, USA, (2002)，accepted.
- (50) J. Akedo, N. Minami, K. Fukuda, M. Ichiki and R. Maeda: Ferroelectrics, **231**(1999)，285-292.
- (51) J. Akedo and M. Lebedev: J. Cryst. Growth, **235**(2002)，397-402.
- (52) J. Akedo and M. Lebedev: Appl. Phys. Lett., **77**(2000)，1710-1712.
- (53) M. Lebedev, J. Akedo and Y. Akiyama: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000)，5600-5603.
- (54) 明渡 純他：2001年日本セラミックス協会年会シンポジウム概要集，(2001)，264.
- (55) M. Lebedev, J. Akedo, K. Mori and T. Eiju: J. Vac. Sci. & Tech. A, **18-2**(2000)，563-566.
- (56) M. J. Klein and P. S. Rudman: Philos. Mag., **14**(1966)，1199-1206.
- (57) R. W. Heckel and J. L. Youngblood: J. Am. Ceram. Soc., **51**(1968)，398-401.
- (58) K. S. Vecchio, Li-Hsing Yu and M. A. Meyers: Acta Metall. Mater., **42**(1994)，715-718.
- (59) W. H. Gourdin: J. Appl. Phys., **55**(1984)，172-181.
- (60) N. N. Thadhani, T. Vreeland, Jr. and T. J. Ahrens: J. Mater. Sci., **22**(1987)，4446-4452.
- (61) H. Hirai and K. Kondo: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994)，487-492.
- (62) B. R. Krueger, A. H. Mutz and T. Vreeland, Jr: Metall. Trans. A, **23**(1992)，55-61.
- (63) S. B. Bhaduri, Z. B. Qian and R. Radhakrishnan: Scr. Metall. Mater., **30**(1994)，179-184.
- (64) S. C. Deevi and N. N. Thadhani: Mater. Sci. Eng. A, **192/193**(1995)，604-607.
- (65) T. Vreeland, Jr., K. L. Montilla and A. H. Mutz: J. Appl. Phys., **82**(1997)，2840-2844.