厚膜技術の必要性と最新動向

篠田 健太郎^a, 明渡 純^a

^a(国研)産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター(〒305-8564 茨城県つくば市並木1-2-1)

Overview: Needs and Latest Trends in Thick Film and Coating Technologies

Kentaro SHINODA^a and Jun AKEDO^a

^aAdvanced Coating Technology Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)(1-2-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8564)

Keywords : Fine Ceramic Coatings, Fine Particle Spray, Thermal Spray, Aerosol Deposition, Multi-Layer/Multi-Functional Coatings

1. はじめに

皮膜(コーティング)は厚膜と薄膜に分類され、薄膜は数 μm より薄いとされていることから¹⁾, その境目は一般に3–5 μm 程度の領域にあるとしてよいであろう。ただ、皮膜の剥離につながる残留応力等を考えるときには、皮膜と基材のシステムとして考えるべきもので、実際には皮膜と基材の厚さの比での定義、更には、弾性率も考慮した比で考えることが重要であり²⁾, 皮膜の厚みによって厚膜と薄膜を分類することは皮膜特性の観点から見たひとつの区分ということになる。

皮膜を堆積させるという意味で成膜と製膜という2つの用語が用いられている。気相成長のように結晶が成長していくという自発的な生成過程を意味して薄膜技術分野では成膜という単語が使われることが多い。一方で、溶射やフィルムプロセスでは膜を作製するという意味合いが強いことから製膜という用語が使われる場合も多い。本稿では、膜を制御しながら作製するというエンジニア的な期待も込めて製膜という用語を統一して用いる。皮膜に関しても同じで、新聞等では被膜という用語が使われる場合が多いようであるが、被膜は基材に主眼があり、基材があつての被膜というニュアンスで全くそのとおりであるが、コーティング屋としては、コーティングそのものが主役であつて欲しいとの思いから本稿では皮膜に統一したい。

薄膜は基本的にエピタキシャル成長などに見られるようにバルクさらには単結晶と同等の特性を維持しつつ、求められる特性、機能を発揮する。基材からの制約を受け、膜厚の増加とともに蓄積されるひずみエネルギーが臨界値に達すると剥離してしまうことから、その厚みが上限値となる。一般的にはこの臨界厚みが冒頭に述べたとおり経験的には数 μm 以下になることが多い。また、基材との格子ミスマッチを積極的に利用することで皮膜にひずみを導入し、バルク体には存在しなかった新たな機能を付加することも可能である。一方で、厚膜の場合には、機能はバルクには及ばないが厚みによって特性、性能を稼げる場合に厚膜が選択される。さらに最近

では、セラミックコーティングを中心に新たなプロセス技術の開発とともに、その中間であるおよそ5–100 μm の厚みの領域で、バルク並の微細構造、特性をもたせつつ厚膜を作製することが可能になってきている。エアロゾルデポジション(AD)法やコールドスプレー法など近年報告されている固相粒子積層プロセスでは、皮膜の応力場が圧縮応力になり、緻密膜でも厚膜を得やすいことがひとつの理由と考えられる。また、他のプロセスにおいても微細構造によりポアの微細化や、そもそも堆積時の引張応力が従来の溶射プロセスに比べて小さくなるなど、従来の溶射膜と比べて微細組織制御した皮膜が創製できつつあることも、この厚膜領域に関心が寄せられる別の要因であろう。セラミック材料では微細組織を制御したものをファインセラミックスと呼ぶことから、この領域をファインセラミックコーティングと呼んでもよいであろう。

以上を背景に、本稿では、厚膜の必要性和それら厚膜への期待、ファインセラミックコーティングとその実現に有効な微粒子スプレー技術、また、後半では、代表的な厚膜プロセスであるプラズマ溶射を題材に厚膜プロセスの再現性、信頼性向上への取り組みについて紹介したい。

2. 厚膜の必要性和期待

図1に代表的なセラミック及び金属のコーティング手法及び最近注目を集めている新プロセスについて、実用的に対応できる膜厚領域とプロセス温度を軸に整理した。

セラミックコーティングの分野では、従来技術も材料やプロセス条件の高度化により用途が広がっていくと予想されるが、膜厚からは、フレキシブルデバイスやセンサーデバイス応用など一部の情報機器分野を除き、おおむね厚さ数 μm 以上の厚膜が要求され、従来のスパッタリングや化学蒸着法(CVD)、化学溶液法では、コスト面も含め対応困難な領域になる。一方、機能面では、遮熱コーティングの事例を除き、数十 μm 程度の熔融粒子の付着、急速凝固を伴った従来溶射技術では、電子デバイス製造に必要な皮膜微細構造の制御や結晶性制御は困難な場合も多いと考えられる。

図2 ハイブリッドエアロゾルデポジション(HAD)法の概念図(SIP「高付加価値セラミックス造形技術の開発」プロジェクトホームページより)

ケースも多く、ある厚みで機能性の向上が飽和してしまうことも多いため注意が必要である。

一方で、膜厚の増大にともなう、皮膜に蓄積されるひずみエネルギーも大きくなる。皮膜中もしくは基材との界面に剥離の起点となるポア、クラックが存在するのであれば、蓄積されたひずみエネルギーが皮膜内の結合力もしくは基材との密着強度に到達したときに、皮膜の剥離が起きる。したがって、さらなる厚膜が必要とされる場合にはなんらかの応力の軽減策が必要になってくる。

溶射では、粒子の熔融・凝固といった相変態、また凝固点から堆積温度までの冷却過程を含むため、堆積時には常に引張応力が働く。この引張応力は皮膜中のマイクロクラックや巨視的には縦割れのクラックの導入源となり、電気電子デバイスなどのように導電パスが必要なコーティングシステムではマイナスに働く。一方で、遮熱性や熱サイクル特性が重要となるガスタービンなどの遮熱コーティングにおいては、このマイクロクラック、縦割れの制御が極めて重要となる。

近年注目されているのは、固体粒子の積層プロセスで、これらのプロセスでは圧縮応力を導入できることが示唆されている。コールドスプレーは金属粒子のピーニング効果により圧縮応力を導入できるとされるその代表的なプロセスで数mmからときには数cmにいたるクラックフリーの厚膜を作製できることが報告されている^{18),19)}。このことからコールドスプレーは母材の減肉分の補修などにも用いられている。さらには、応力制御を積極的におこなうことで、付加技術、金属積層造形への展開も見えてくる。また、本圧縮応力のメカニズムは塑性変形が可能な金属だけではなく脆性材料でありひずみエネルギーの蓄積が困難と考えられるセラミックス系においても働くことが示唆されている。完全な定量的な議論はまだ行われていないが、エアロゾルデポジションの堆積応力は圧縮場であることがいくつかの事例で示されており、今後統一的な説明が求められる。作製時の凝固や冷却過程における収縮により引張応力になることが多いコーティング技術において、圧縮応力場を導入できるコーティング技術は今後非常に重要となるであろう。

仮に応力場が圧縮であるとする界面やコーティングの層

間とは離が重要な課題となってくる。つまりコーティングと基材の密着強度やコーティングのパス間の界面強度が十分でない場合にはバックリング(座屈:皮膜が圧縮応力にあるときひずみエネルギーを解放するために浮くように剥離する現象)などの破壊がおり、厚膜形成を阻害する要因となる。溶射においては、これらの応力場の測定が重要となってくることから古くから応力のその場計測が試みられている。応力場の診断は厚膜創製の鍵でもあるので、信頼性向上の取り組みと併せて後半で紹介する。

3. 微粒子スプレーコーティング技術

セラミックコーティングに限れば、ファインセラミックコーティングとでも呼ぶべき5-100 μm のミドルレンジの厚膜技術が鍵となる。この実現のための一つの手段が微粒子スプレーコーティング技術である。従来の溶射では数十 μm 程度の粒径の粉末粒子を用いることが多いが、数 μm 以下の微細なマイクロからナノ粒子を原材料とすることで欠陥サイズの小さな均一な皮膜を作製することが可能である。実際、印刷技術ではセラミックスのナノからマイクロ粒子をペーストとして塗布しており、微細な電子部品のMLCC(積層セラミックコンデンサ)やLTCC(低温同時焼成セラミックス)などで幅広く使われている。基材がセラミックスで、熱的な制限が小さな場合には後焼成が可能のため主力なプロセスとなる。一方で、熱処理に制限がある基材の場合には、皮膜の緻密化には限度があり、また、プロセスのハイブリッド化などでも施工順序などに工夫が必要となる。緻密で相互拡散のない高品位な組織を得るには基材と皮膜材の選定に大きな制限が生まれることになる。また、曲面上への皮膜形成は原理的に大きな困難を伴う。そこで、基材の形状、耐熱性を考慮すると、微粒子を吹き付けて製膜するスプレー技術が現実的な手段として期待できる。このとき鍵となるのが微粒子のプラズマへの投入方法である。粒子径が一桁小さくなると、粒子投入モーメントは重量すなわち体積に比例することから、粒子径の三乗で効いてくるため、実に三桁も小さくなってしまい、微粒子のプラズマへの投入は極めて困難となる。この対策がサスペンション溶射法と呼ばれるもので、微粒子を液中

に分散させた懸濁液(サスペンション)とし、懸濁液の状態ではモーメントを大きくしてプラズマに噴霧することで微粒子の溶射を可能にしている。この投入するスラリーもチクソ性を利用して高濃度化することが可能で、均一な厚膜作製が可能であることも報告されている²⁰⁾。最近では、軸方向からの供給を可能とすることで高品質膜を狙うアクシャルサスペンションプラズマ溶射も報告されており^{21),22)}、投入技術の改良は引き続き進んでいくものと思われる。ごく最近では、微粒子を直接低出力のプラズマトーチに投入して製膜することも試みられている^{22),23)}。また、溶液系の溶射では、微粒子を搬送するのではなく、プラズマ中で微粒子を溶液から生成させて吹き付ける液相前駆体溶射も開発されている²⁴⁾。他方は、真空の利用である。エアロゾルデポジション(AD)法はセラミック微粒子を真空の差圧を利用して搬送、衝突させる方法であり、変形能をもった微細な粒子を真空中に導入することで常温衝撃固化現象を利用して製膜する興味深いプロセスである^{25)~27)}。常温でのセラミックスコーティングでありながら、膜密度は薄膜プロセス並みで、また、基材との密着力も一定条件下では従来薄膜法や溶射法より優れる。また、これらスプレープロセスのハイブリッド化もひとつのトレンドとなろう。ハイブリッドAD法は、堆積速度の大きなプラズマ溶射法と緻密で高密着な皮膜ができるAD法とのハイブリッドであり、堆積効率の向上や、AD法では応力集中により困難であった3次元被覆性能の向上も確認されている。このときのプラズマは熱プラズマと低圧プラズマの遷移領域のメゾプラズマと呼ばれるものでプラズマ化学的にも興味深い領域であり^{10),11)}、本メゾプラズマジェットを用いることで、ハイブリッドAD法独自の興味深い組織も観察されている^{28),29)}。

4. 厚膜の多機能化・多層化設計

冷却技術や焼結・相変態が起こりにくい新材料系を用いることで、材料自体の耐久性が担保されるのであれば、遮熱コーティング(TBC)の設計はいかにコーティングによって遮熱性能を高めるかにあり、(材料・構造の低熱伝導率) $\times$ (膜厚)という式にいたる。実際、燃焼器などにおいては2mm以上のTBCの要求や、アプリケーションによっては4mmのTBCが必要との報告もある³⁰⁾。

TBCや耐環境コーティング(EBC)におけるもう一つのトレンドは多層化であろう。TBCはもともと遮熱のためのシステムであり、多孔質なイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の厚膜が用いられていた。しかしながら、近年、エロージョンやCa-Mg-アルミノシリケート(CMAS)耐性などの耐環境性能を上げる必要があることから^{31),32)}、表面への緻密膜の形成が試みられている³³⁾。表面の緻密膜としては、CMASへの耐性が報告されているガドリニウムジルコネート(GDZ)が有力候補であるが、YSZに比べると靱性の低いことが問題である。それらを考慮すると、図3に示すような多層化膜の構造を設計することになる³³⁾。

1. ボンドコート(BC)上には高い靱性を持ち、熱成長酸化物(TGO)であるアルミナとの親和性がよい界面層を導入する。おそらく緻密度の高い薄いYSZ層が有効と考えられる。これまでの研究では60 μ m程度までの厚み

で緻密な大気圧プラズマ溶射(APS)によって施工したYSZ層が靱性と耐久性を兼ね備え適している。

2. 続いて、多孔質で低熱伝導率の層を遮熱機能の目的で導入する。この層は熱劣化に伴って気孔率が減少し、熱伝導率の増加につながらないように安定性の高いYSZやGDZの膜を用いることができる。
3. トップ層にはGDZを用い、CMASや火山灰への対応を図る耐環境コーティングにする。GDZの破壊靱性が低いため、耐エロージョン特性を向上させるために緻密な層とするのがよい。熱サイクル特性の向上を狙って、さらに縦割れのクラックを導入した緻密コーティング(DVC: Dense Vertically Cracked もしくは Segmentation TBC と呼ばれる)によりコンプライアンスを向上させることが有効である。

このように、Ni基超合金をベースとするT/EBCシステムでは、BCの金属下地層、それから界面に生成するTGO層も含めると5層の多層コーティングシステムとなっており、かつそれらの層が違った皮膜構造を有することが要求され、コーティングプロセスにも高度な要求がなされることになる。

この多層化は近年注目を集めているSiC系繊維強化SiCセラミックス基複合材料(CMC)³⁴⁾上への耐環境コーティングでも基本設計方針の一つとなっている^{35),36)}。こちらはSiC/SiCの複合材料が高温下での水蒸気腐食に弱いことから、水蒸気腐食による減肉を守るためにコーティングを施している。世代によって設計も異なるが、例えば、SiC/SiC上へのT/EBCシステムとして、SiC/SiC基材上にシリコン膜を溶射し、その上にBSASの皮膜を堆積するために、Mullite層からBSASへの傾斜組織制御をおこなう。BSASの単体の層によって、水蒸気腐食の対応をおこない、更に遮熱層として、YSZもしくは新材料セラミックのコーティングを施工できるように傾斜塑性で準備おこなっていく例が報告されている³⁷⁾。こちらでも5層程度の多層構造が要求されており、TBC、EBCシステムともに高いコーティングの施工技術が要求されている。高温アプリケーションでは、基材と皮膜の熱膨張

(a) 遮熱コーティングシステム (超合金基材) (b) 耐環境コーティングシステム (複合材料基材)

図3 多機能・多層化コーティングシステム

- (a) ニッケル基超合金基材用の遮熱コーティングシステムと
- (b) 炭化ケイ素基複合材料基材用の耐環境コーティングシステム (Sampath 教授の図を参考に作成)

率差に起因する熱応力をいかに抑えるかが鍵となるが、TBCが、熱膨張係数の比較的大きなNi基超合金という金属を基材とするセラミックコーティングシステムであるのに対し、EBCが、熱膨張係数の小さなSiC系セラミックス基複合材料を基材とするセラミックコーティングシステムであることから、その設計概念は根本的に異なる。また、冷却設計なども当然異なってくることが予想され、現在一部実用化の始まっている1200℃クラスのEBC/CMCシステムがTBC/Niシステムとほぼ等価で、軽量であることを利点としているシステムなのに対し、現在、競争が激しい、1400℃、1500℃クラスのEBC/CMCシステムでは、システム設計思想を根本から変える必要があるように思われる。異なる材料で、かつ緻密層と多孔質層を積層させる場合の界面設計など、プロセス設計、材料設計、システム設計の融合が求められると考えられる。幸いにも日本は、まだまだ新しいコーティングプロセスを生み出す力が残っていると考えられ、金属におけるコールドスプレー、ウォームスプレー、そして、本稿で注目する中間領域の厚膜においてもAD法、ハイブリッドAD法、サスペンション溶射、液相前駆体溶射、超音速フリージェットPVD、レーザーCVDなど新しい技術の研究開発が盛んに行われている。これらのいくつかのプロセスの堆積応力は圧縮応力となるため、プラズマ溶射の引張り応力に加えて正負の応力場を持つことになるため、原理的には応力を積極的に制御することができることになる。現行の基盤技術となるプラズマ溶射法、EB-PVD法に加えて、これらのコーティング技術を積極的に組み入れていくことで、材料設計、界面設計に基づいて、TBC/EBCという複雑な多層化システムを実現することも可能ではないかと考える。

5. 厚膜の信頼性向上の取り組み

厚膜プロセスの主要技術である溶射では、皮膜及びプロセスの信頼性への取り組みが重要となっている。この信頼性向上では、Repeatability（繰返し性）、Reproducibility（再現性）、そして、Reliability（信頼性）の3つのRが重要となる。詳しい議論は、別の解説に譲るが³⁸⁾、信頼性向上は、厚膜プロセスに関わる研究者、エンジニアに共通の話題であり、信頼性工学が専門でない方はまずは3つのRをキーワードにするといのではないだろうか。

具体的に、TBCを例にとって考えると、従来のTBCは、基材となるブレードの寿命を延ばすことが目的であった。すなわち、TBCがたとえ剥離したとしてもシステムが直ちに機能しなくなるわけではなく、いわば保険的な保護膜の役割であったわけである。一方で、次世代のTBC、究極のTBCとは何かと考えると、おそらくそれは、プライムリライアント(Prime Reliant)というキーワードに到るであろう。この領域では、TBCの表面温度は、基材のNi基超合金の耐熱温度を超えており、TBCの剥離はただちにブレードの損傷につながるため、剥離することは許されない。前者のTBCが保険的であったのに対し、後者のTBCはシステムにとって必須の機能であり、システム設計レベルで組み込まれている。このようなTBCを実現するためには、過酷な運転状況下でも剥離の起こらない高い信頼性が要求されることになり、こ

図4 品質のばらつき抑制による作動温度の向上コンセプト
(Sampath 教授の図をもとに再作成)

れをプライムリライアントと呼ぶ。この実現に向けた一つの方法論として、図4のようなグラフを考えることができる。もともとガウス分布様のある品質分布をもったTBC製品があるとする。現行の使用温度では、ある品質以下のコーティングが損傷する。仮に使用温度をより高く設定すると損傷するコーティングの割合は増大するであろう。しかし、ここで、品質の分布幅、すなわち、ばらつきの幅を再現性の向上により狭くすることができれば、高い使用温度においても損傷の割合を低く留めることができる。逆に言い換えれば、同等の平均性能をもった部材でも、品質の分布幅を狭くすることにより、高い運転温度での使用が可能になることも示唆している。このことは、可視化技術をもとにしたプロセス信頼性向上により生産性のみならず、結果として、性能も向上でき、プライムリライアントに向けたデザインにも一段近づけることを示している。実際に信頼性向上をおこなうためには、信頼性の評価尺度の向上も必須である。溶射の分野では、そのため、皮膜の弾性挙動の非線形性を組み込むことで評価尺度の向上を目指すこともおこなわれている³⁹⁾。

溶射プロセスでは、計測診断技術の高度化も図られている⁴⁰⁾。もともと研究開発用途であった計測診断技術も、生産過程の再現性確認のためのツールとして検討されつつある^{41),42)}。もともとは、溶射トーチの電力、ガス流量といった装置側のモニタリングから始まり、粒子計測技術が進展してからは、飛行粒子の速度、温度計測が中心に行われていたが、現在は、より下流の、粒子が衝突し、皮膜が形成される領域の可視化が中心のおこなわれている。衝突現象の直接可視化も試みられているが^{43),44)}、堆積中の基材の曲率変化から製膜中の応力を測る研究が活発化している。もとは物材機構の黒田らが最初に取り組んだが⁴⁵⁾、現在では、米国の溶射コンソーシアムを中心に標準化されつつあり、溶射プロセスも高度な自動制御プロセスへと徐々に移行している⁴⁶⁾。

一例として、堆積中の応力発生(Evolving Stress)と堆積速度の関係を図5に示す⁴⁷⁾。堆積速度がある以上大きくなると、応力が蓄積されない領域が現れる。そのような領域にある皮膜の断面を観察すると無数のクラックが導入されているのがわかる。この背景には、溶射粒子が衝突する箇所の局所温度上昇が重要な役割を果たしており、堆積速度を関数として、

クラックの発生形態が遷移することを示している。最近では、アコースティック・エミッション(AE)法を用いた製膜中のクラック検出もおこなわれており⁴⁸⁾、計測診断技術はなお一層の深まりをみせている。

これら、診断情報の活用として、個々の過程の可視化プロセスに加えて、各事象間をつなげるプロセスマップと呼ばれる試みも報告されている^{49),50)}。従来は、飛行粒子の速度、温度といったいわゆる粒子パラメータをひとつの本質的なパラメータとして溶射プロセス条件と皮膜特性を結びつける試みが一般的であったが、最近では、基材温度、ロボットによる溶射トーチの走査速度といった非粒子パラメータの重要性が問われており、これまで経験則に近かったこれらの非粒子パラメータについても可視化が進められており、粒子パラメータと非粒子パラメータの双方を用いた新たなプロセスマップの作成も試みられている(図6)⁴⁷⁾。

また、飛行粒子計測においても、コンピューターの演算能力の増大とともに個々の粒子の情報を積算し、平均値だけではなく分布を加味したプロセスモニタリングができつつある。溶射プロセスはプロセスパラメータが500にも上ると言われ、皮膜はそれらのたたき込みの結果であったため、支配因子を特定することが難しいと言われてきたが、入抜熱に関連した変数を中心に理解が進んできている。また、今、話題に

なっている機械学習については、そのプロセスパラメータの多さが逆にプラスに働き、相性も良いと考えられ、AIを搭載したプロセス制御がおこなわれる時代が案外早くやってくるかも知れない。

6. おわりに

機能を第一義としてそれを達成するためにすべてのデバイスが設計されるのが薄膜アプリケーションであるとする、厚膜は機能性の低下を膜厚で補い薄膜以上の機能性を確保しようとするアプリケーションであると言えよう。これらの実際のアプリケーションの設計においては、アプリケーションの設計思想が非常に重要になってくる。ガスタービンの例で言えば、コーティング温度が高く焼結が起こる前提でタービンの設計をおこなえば、縦割れのコーティングが有効となり、逆に空冷技術によりコーティング表面温度を低く抑え、焼結反応などが起こりにくい環境下で用いるという設計思想であれば、コーティング膜厚を稼ぐことで母材温度をさらに低減させ、寿命を延ばすという思想も可能になる。

近年の微粒子スプレー技術の発展により、5-100 μm レンジで組織が微細制御されたファインセラミックコーティングが利用できるようになってきた。これらを利用することにより、膜厚が1 mmを超えるような厚膜から多層化による多機

図5 プラズマ溶射における堆積速度と温度が堆積時の応力及びクラック挙動に及ぼす影響

図6 局所堆積速度が堆積応力に及ぼす影響及びプロセスマップの概念

図7 ファインセラミックコーティングの市場

能厚膜まで自在に設計できる環境ができてきたとも言える。このとき重要となってくるのは実際の使用環境下における境界条件である。アプリケーションを担う産業界とシーズ技術を提供する学官が歩み寄りディスカッションをおこなうことで、従来の設計の延長上にない、新たな設計思想を生み出すことも可能であろう。このことはまさにオープンイノベーションがコーティングの分野にも求められているということとも言えよう。現在、内閣府 SIP プログラムのもと、コーティング拠点を構築し、そのようなオープンイノベーションの場の構築を目指している (<http://hcmr.website/>)。また、図7に示すような課題に対して、参画企業間でバリューチェーンを築き、新たなビジネスモデル構築を目指す先進コーティングアライアンス (<http://www.adcal.org/>) といった活動も始めている。興味ある方はぜひホームページをご覧ください。

(Received September 20, 2018)

文 献

- 1) 鈴木基史; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **57**, 303 (2014).
- 2) L. B. Freund, S. Suresh; *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, p.750 (Cambridge University Press, 2003).
- 3) U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 302 (2004).
- 4) K. Matsumoto, Y. Itoh, T. Kameda; *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4**, 153 (2003).
- 5) A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota, N. Niwa; *J. Jpn. Inst. Met.*, **65**, 635 (2001).
- 6) A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota, N. Niwa; *Surf. Coat. Technol.*, **169**, 499 (2003).
- 7) T. Jung, T. Kälber, V. Heide; *Surf. Coat. Technol.*, **86**, 218 (1996).
- 8) K. Ishii; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 256 (1989).
- 9) N. Yamaguchi, Y. Sasajima, K. Terashima, T. Yoshida; *Thin Solid Films*, **345**, 34 (1999).
- 10) T. Yoshida; *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1093 (2006).
- 11) 神原 淳; プラズマ・核融合学会誌, **85**, 88 (2009).
- 12) M. F. Smith, A. C. Hall, J. D. Fleetwood, P. Meyer; *Coatings*, **1**, 117 (2011).
- 13) K. von Niessen, M. Gindrat; *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 736 (2011).
- 14) T. Nakajima, K. Shinoda, T. Tsuchiya; *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2027 (2014).
- 15) 土屋哲男, 中島智彦, 篠田健太郎; 表面技術, **63**, 345 (2012).
- 16) E. Birger, G. Moskvitin, A. Polyakov, V. Arkhipov; *Weld. Int.*, **25**, 234 (2011).
- 17) 川上祥広; エアロゾルデポジション法による圧電セラミック厚膜の形成とその圧電特性, p. 161 (東北大学(博士論文), 2017).
- 18) 深沼博隆; 溶射, **47**, 179 (2010).
- 19) V. Luzin, K. Spencer, M.-X. Zhang; *Acta Mater.*, **59**, 1259 (2011).
- 20) 桐原聡秀; セラミックス, **52**, 696 (2017).
- 21) M. Shahien, M. Suzuki; *Surf. Coat. Technol.*, **318**, 11 (2017).
- 22) 齋藤宏輝, 鈴木琢矢, 藤野貴康, 鈴木雅人; 溶射, **54**, 48 (2017).
- 23) M. Shahien, M. Suzuki, K. Shinoda, J. Akedo; Direct Spraying of Fine Ceramic Particles in Thermal Spray, Proc. Int. Therm. Spray Conf. 2018, p. 515 (2018).
- 24) D. Kindole, I. Anyadiegwu, Y. Ando, Y. Noda, H. Nishiyama, S. Uehara, T. Nakajima, O. P. Solonenko, S. AV, G. AA; *Mater. Trans.*, **59**, 462 (2018).
- 25) J. Akedo, M. Lebedev; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **38**, 5397 (1999).
- 26) J. Akedo; *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006).
- 27) J. Akedo; *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181 (2008).
- 28) 篠田健太郎, 佐伯貴紀, 森 正和, 明渡 純; セラミックス, **52**, 703 (2017).
- 29) 篠田健太郎, 佐伯貴紀, 明渡 純; 溶接学会誌, **87**, 136 (2018).
- 30) W. Beele, G. Marijnissen, A. Van Lieshout; *Surf. Coat. Technol.*, **120**, 61 (1999).
- 31) J. M. Drexler, K. Shinoda, A. L. Ortiz, D. Li, A. L. Vasiliev, A. D. Gledhill, S. Sampath, N. P. Padture; *Acta Mater.*, **58**, 6835 (2010).
- 32) J. M. Drexler, A. D. Gledhill, K. Shinoda, A. L. Vasiliev, K. M. Reddy, S. Sampath, N. P. Padture; *Adv. Mater.*, **23**, 2419 (2011).
- 33) V. Viswanathan, G. Dwivedi, S. Sampath; *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 1769 (2015).
- 34) T. Nakamura, T. Oka, K. Imanari, K. Shinohara, M. Ishizaki; *IHI Eng. Rev.*, **47**, 29 (2014).
- 35) 大寺一生, 津田義弘, 荒木隆人, 森 信儀, 佐藤彰洋; 表面技術, **63**, 19 (2012).
- 36) N. P. Padture; *Nat. Mater.*, **15**, 804 (2016).
- 37) I. Spitsberg, J. Steibel; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 291 (2004).
- 38) 篠田健太郎; 溶射, **53**, 142 (2016).
- 39) Y. Liu, T. Nakamura, V. Srinivasan, A. Vaidya, A. Gouldstone, S. Sampath; *Acta Mater.*, **55**, 4667 (2007).
- 40) 篠田健太郎; 溶射, **53**, 146 (2016).
- 41) S. Sampath, V. Srinivasan, A. Valarezo, A. Vaidya, T. Streibl; *J. Therm. Spray Technol.*, **18**, 243 (2009).
- 42) G. Dwivedi, T. Wentz, S. Sampath, T. Nakamura; *J. Therm. Spray Technol.*, **19**, 695 (2010).
- 43) K. Shinoda, H. Murakami, S. Kuroda, S. Oki, K. Takehara, T. G. Etoh; *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 194103 (2007).
- 44) K. Shinoda, H. Murakami, S. Kuroda, K. Takehara, S. Oki; *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 623 (2008).
- 45) S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara; *Thin Solid Films*, **164**, 157 (1988).
- 46) S. Sampath, G. Dwivedi, A. Valarezo, B. Choi; *Integrat. Mater. Manuf. Innov.*, **2**, 1 (2013).
- 47) K. Shinoda, J. Colmenares-Angulo, A. Valarezo, S. Sampath; *J. Therm. Spray Technol.*, **21**, 1224 (2012).
- 48) K. Ito, H. Kuriki, H. Araki, S. Kuroda and M. Enoki; *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 035007 (11 pages) (2014).
- 49) A. Vaidya, V. Srinivasan, T. Streibl, M. Friis, W. Chi, S. Sampath; *Mater. Sci. Eng. A*, **497**, 239 (2008).
- 50) K. Shinoda, S. Liang, S. Sampath, R. J. Gambino; *Mater. Sci. Eng. B*, **176**, 22 (2011).