



特集記事・10

鉄鋼業を取り巻く独創的な発想に基づく
研究・技術開発

エアロゾルデポジション (AD) 法

ー常温衝撃固化現象とセラミックスコーティングとしての展望ー

Aerosol Deposition Method

ーProspect of Room Temperature Impact Consolidation (RTIC)
Phenomenon as Applications of Ceramic Coatingー

明渡 純

Jun Akedo

国立研究開発法人
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
センター長

1 はじめに

環境問題への意識の高まりと共に、自動車、航空機器、橋梁や高温ガスタービンなどの部材開発で、軽量化や耐久性の向上がますます重要性をもち、高速コーティングとしてよく知られる溶射技術では、より高機能あるいは多機能な皮膜を得るため、緻密な膜構造や精緻な組成制御、界面制御が、また、機械技術分野で適用されているようなCVD法などでも、飛躍的な成膜速度の向上が強く求められている。さらに、プリンティッド・エレクトロニクスの研究開発に見られるように、フラットパネルディスプレイ (FPD) や太陽電池パネルなど、大面積を要する電子デバイスやエネルギーデバイスなど、大型構造物に適し、環境負荷が少なく低コストな高機能・高速コーティング技術が重要になってきている。

PVD, CVDなどの従来薄膜技術は、本来、電子デバイスなど高機能な特性を出すには十分に実績があるが、一方で、高真空を必要とするため、デバイスサイズが大面積、大型化するとその性能を実現するのに相当な設備コストがかかり環境負荷も大きく実用化が困難になる場合がある。他方、溶射技術のような機械分野で用いられてきたコーティング技術は、真空を必要とせず粒子単位で材料を基板上供給するため、原子・分子レベルからの結晶成長である従来薄膜技術と比較し桁外れに高い成膜レートをもち、安価に大面積、大型構造物へのコーティングが可能であるが、膜内に気孔を内在しやすく電気機械特性等の機能を精密に制御することが不得意である。

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 (参考文献3)、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体状態のままガスで搬送し、ノズルから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る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、固体状態のまま基板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ポア無く高密度、高強度に基板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、これまでの溶射技術とは異なり、常温での固体微粒子の衝突付着現象を利用し、常温で緻密、高密着のセラミックスコーティングが可能なエアロゾルデポジション法の原理と特徴や、実用化事例、また、類似技術として溶射分野で注目されているコールドスプレー法³⁾との相違やこれらの国内外における開発動向について解説するとともに、最近、検討が進んでいる全固体電池応用やフレキシブル色素増感型太陽電池、金属や樹脂基材上へのハードコート、防錆コート応用について紹介する。

2 エアロゾルデポジション (AD) 法とは

エアロゾルデポジション法 (以下AD法と略す) は、図1に示すように、あらかじめ他の手法で準備された微粒子、超微

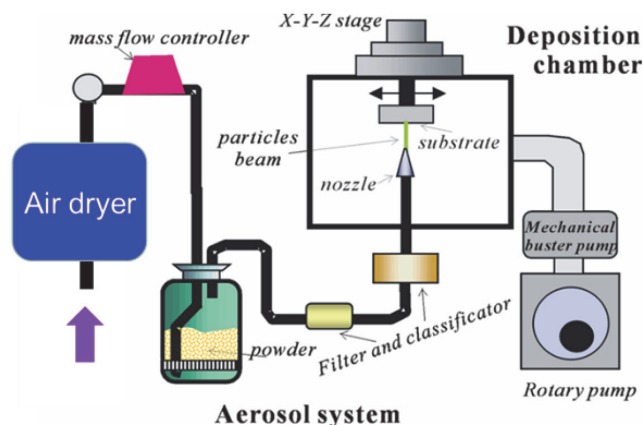


図1 エアロゾルデポジション (AD) 装置の基本構成

粒子原料をガスと混合してエアロゾル化し、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。粒子の吹付手法そのものは、減圧下のサンドブラストをイメージすれば、ほぼ実態に近いと言える。原料微粒子には、通常、機械的に粉碎した粒径 $0.08\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度のセラミックス焼結粉末を用いる。ガス搬送された超微粒子は、ノズルを通すことで数百 m/sec まで容易に加速される。ガス搬送により加速された原料粒子の運動エネルギーが、基板に衝突することにより局所的な熱エネルギーに変換され、基板-粒子間、粒子同士の融着を実現するものと考えられてきた。しかしながら、そのエネルギー変換のメカニズムは十分理解されているとはいいがたかった。最近、このAD法でセラミックス原料粉末を用い、その粒子径、機械特性等を調整し適切な成膜条件を選ぶと高密度かつ透明なセラミックス被膜が常温で高速形成できる常温衝撃固化現象 (Room Temperature Impact Consolidation: RTIC) が見出された¹³⁾。原料微粒子を基板に吹き付けるときに基板加熱や成膜後の熱処理は行っていない。また、この現象は、セラミックス材料だけでなく金属材料でも同様に生じる。

図2-c) に示すように、AD法による常温衝撃固化で形成したセラミックス膜の微細構造は、結晶粒子間にアモルファス層や異相は殆ど見られず、何れの場合も室温で $10\sim 20\text{nm}$ 以下の無配向な微結晶からなる緻密な成膜体が得られている。また、 10nm 以下の微結晶内にも明瞭な格子像が確認され、膜内部には歪みなどを含むものの、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、何れの場合も原料微粒子は平均粒径で $80\sim 100\text{nm}$ 以上の単結晶構造であるが、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。粒子速度の測定、運動エネルギーの評価などから粒子衝突により原料粒子結晶が機械的に破碎、塑性変形することで微細化され、同時に粒子間結合も生じることでナノ結晶薄膜が形成されるこ

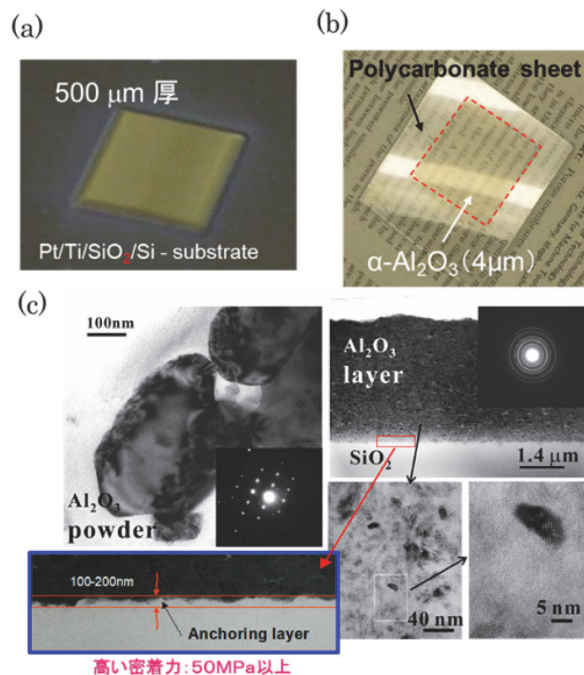


図2 常温形成されたAD膜の概観と微細構造

とが明らかになった。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。以下に従来薄膜プロセスと比較したAD法の特徴をまとめる。

- ① 常温バインダーレスで緻密な成膜/成形が可能。
- ② 数 μm 以上の膜厚でも、従来成膜技術と比較し高密着強度。
- ③ 高い成膜レート ($5\sim 50\ \mu\text{m/min}$)
(従来成膜法: $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m/min}$)
- ④ 蒸気圧の大幅に異なる複雑組成系に対し使用粉末と同一組成・結晶構造の成膜体が得られる。
- ⑤ 広範囲の膜厚が得られる。($0.5\ \mu\text{m}\sim 1\text{mm}$)
- ⑥ 直接描画、マスク法、リフトオフ法などにより微細パターンが膜のエッチング加工無しで得られる。
- ⑦ 低真空 (数百Pa) 程度～大気圧) で成膜可能。

AD法で常温衝撃固化された膜は、衝突による基板温度の上昇も一切観察されず、マクロ的には室温でセラミックス材料を固化できている。焼成工程を経っていないので一種のバインダーレス超高密度セラミックグリーンともいえる。

3 AD膜の電気・機械特性

AD法で原料粒子の純度、圧縮破壊特性、成膜条件を検討し、高密度なアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 厚膜やイットリア (Y_2O_3) 厚膜が常温で金属基板上に形成できている。アルミナ膜では、ビッカース硬度: $180\sim 220\text{GPa}$ 、ヤング率: $300\sim 350\text{GPa}$ 、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⁴⁾。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、150～300kV/mm以上、ガラス基板上に5 μ m厚で形成された膜の光学透過率は98%以上と高透明で、バルク焼結体を大きく上回る性能が得られた^{3,5)}。結晶の微細化に伴い、光学散乱が抑制されたのと粒界のパスが伸びたためと考えられる。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、200mm四方の面積への均一な製膜にも成功している。

また、通常は1700℃以上でHIP処理をしないと緻密焼結しないイットリア（Y2O3）粉末が常温で高密度に固化し、ビッカース硬度：92GPa、体積抵抗率：10¹⁴Ω・cm以上、絶縁耐圧：150V/ μ m、密着強度：80MPa以上と、バルク材と同等以上の絶縁性や機械強度を有する厚膜を形成できる。図3は、プラズマ耐食性を評価した結果である。プラズマ照射前でも、バルク材、溶射コーティングに比較し、平滑性に優れることがわかるが、プラズマ照射後、AD イットリア膜には全くポアが観察されないのに対し、他の手法では大きなポアが観察され、プラズマ侵食速度や表面粗さも大きく改善される⁶⁾。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。現在、本手法でイットリアコーティングを施したガラスやアルミ合金部材が、半導体製造装置用の低発塵プラズマ耐食部材としてTOTO（株）から本格事業化されて、世界の半導体製造に欠かせない技術となりつつある。

4 原料粒子の影響

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。特に、原料粒子径に対しては、有効なプロセスウインドウがある。図4-A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 α -Al₂O₃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/sec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、一方で、図4-B

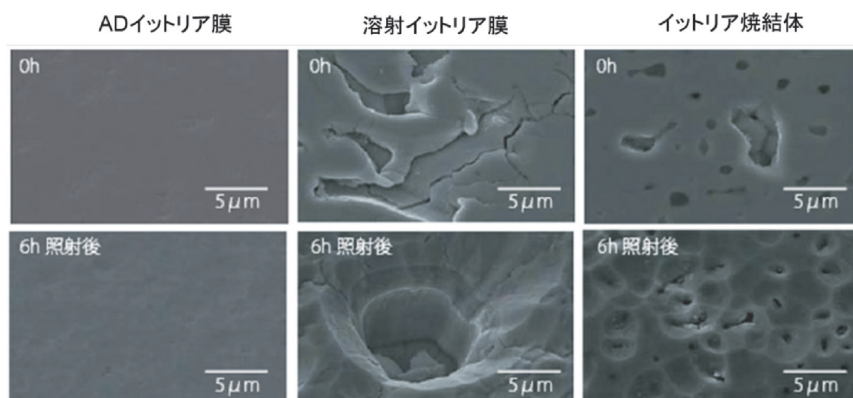


図3 プラズマ照射前後のAD イットリア膜表面状態の変化

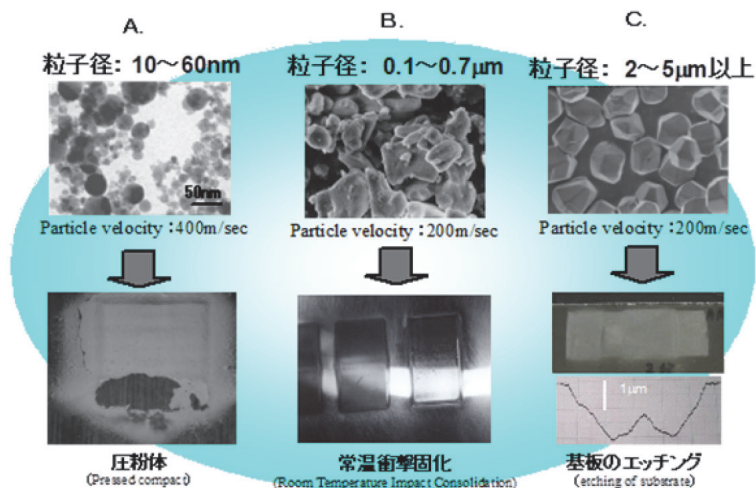


図4 常温衝撃固化現象の原料粒子径依存性

に示すように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/sec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¹³⁾。図5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 (V_c) 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。また、図4-Cに示すように、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の単結晶からなる大きな原料粒子を用いると、成膜現象にはならず、通常のスンドブラストと同様に基板はエッチングされる。これは、原料粒子径の増加に伴う破碎特性の変化に起因するものと考えられ、一種のサイズ効果と考えられる。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⁷⁾、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、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⁸⁾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。

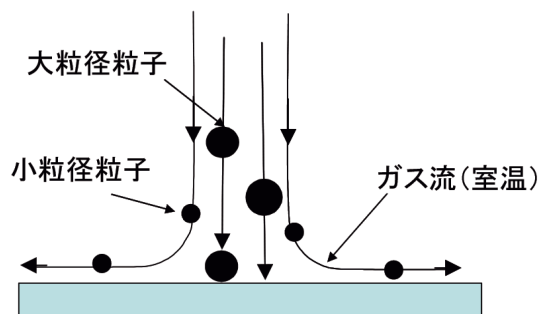


図5 基板衝突速度の粒子径依存性

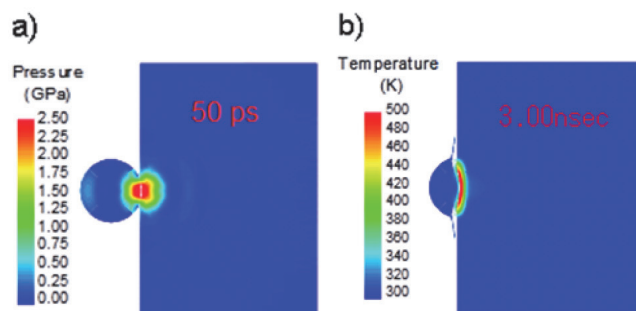


図6 基板衝突時のa) 最高上昇圧力とb) 最高上昇温度

5 常温衝撃固化現象と成膜メカニズム

次に、独自開発の飛行時間差法⁹⁾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6-a), b)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300m/secの場合、最高上昇温度は500℃を超えることはなく、また、最大衝突圧力も3GPa程度である³⁾。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溶融したり、粒子同士が焼結を起こすほどのエネルギーが供給されているとは言い難く、緻密化や粒子間結合を起こすエネルギー変換は、より複雑なメカニズムが働いていると予想される。

以上に述べた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7-A, B, C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¹³⁾。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

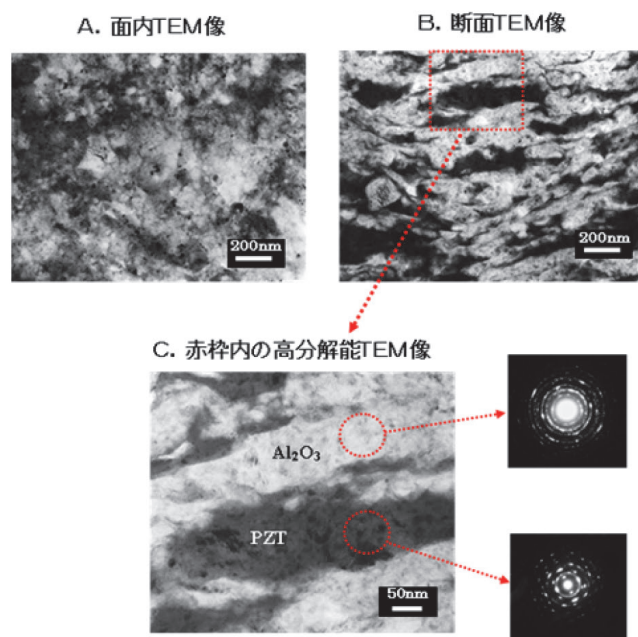


図7 アルミナ/PZT混合エアロゾルにより形成される膜微細組織

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。その結果、図7-B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、図7-Aに示す膜面内では、この様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、おおよそ原料粒子単体の体積比と一致した。また、図7Cに示すように、膜内の変形した各原料粒子の領域内にも図2-CのTEM写真にあるような粒子径20nm前後の微細な結晶組織が観察される。

さらに、このような塑性変形を伴うセラミックス微粒子の破碎現象が準静的な圧力印加だけで生じるかどうかを確認するため、図8-A, Bに示すような、ナノインデントと原子間力顕微鏡を超高精度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原料粒子圧縮破壊試験装置を開発し¹⁰⁾、セラミックス原料微粒子の準静的な破壊挙動を評価した。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形を生じ、圧縮—変位曲線からは部分的に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、AFM、SEMで測定された原料粒子径を元に計算すると、おおよそ2~3GPaで、先に示した衝突速度を基に、前節で示した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3GPaと良い一致を見る^{1,3)}。一方、図8-Bに示す

ように、粒子径5 μm 以上の結晶性の良い原料粒子を用いた場合は、通常のセラミックス粒子のように脆性破壊し、セラミックス粒子は微細な破片に分断されたり、弾性反発し、衝突した粒子は、基板をエッチングする。

以上のことから、AD法による成膜では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ことがわかる。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。粒子溶融を前提とす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知られてなかった観点である。尚、このAD法における「常温衝撃固化現象」の最新の詳細情報については、以下の参考文献11)、12)を参照されたい。

6 エネルギーデバイスへの応用

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化された薄膜、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。

大面積、高スループット化という点では、大面積均一コーティングのためのマルチノズル化やノズル走査方法の改善や成膜速度向上のためのエアロゾル発生器の高濃度・安定化などが技術課題となる。この様な大面積化への装置開発の事例として、現在我々の研究グループでは、図9に示すようにロール・ツー・ロール方式の成膜装置の開発も行っており、Li電池用材料でA1サイズの均一成膜を実現している。

図10は、AD法による完全常温プロセスで、酸化物系の正極材料(LiCoO₂やLiMn₂O₄)、負極材料(Li₄Ti₅O₁₂)、固体電解質材料を薄膜・積層化して、アルミ箔基板上に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¹³⁾。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2×4cm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。現状では、固体電解質層のイオン電導度は3~5×10⁻⁶ 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イオン電池が充放電動作したことは、AD法が蓄電池を実現する有力な工法の1つであることを示している。

また、図11に示すように、ポリマー基板上にAD法によるロールtoロール法で、光半導体電極として高密着なポーラスチタニア層を常温形成し、変換効率8%を超えるフレキシブ

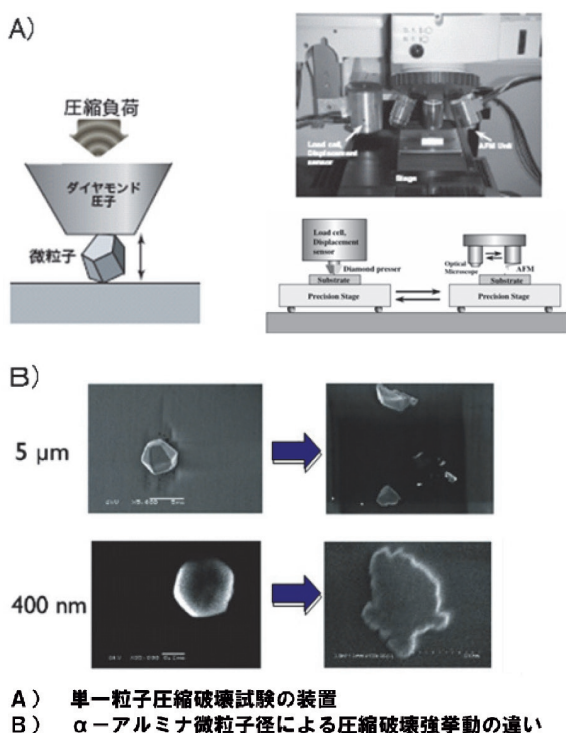


図8 原料微粒子単体の圧縮破壊試験



図9 ロール・ツー・ロール方式による大面積ADコーティング

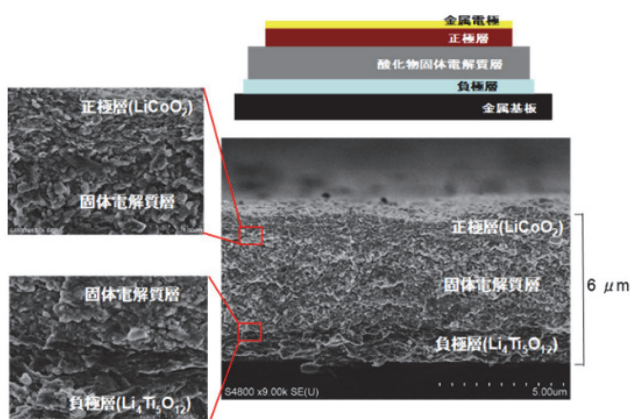


図10 AD法で常温形成した酸化物系全固体薄膜電池

るな色素増感型太陽電池が開発、製品化^{14,15)}されている。

この他¹⁶⁾、AD法による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やインターコネクト層の高密度化による寿命向上、NO_x分解用の光触媒の基材上への安定固定、熱電変換素子でAD法の常温衝撃固化現象の特徴を生かした結晶の微細組織化による熱伝導率の低減効果による性能指数の向上や薄膜化など、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始めている。また、医療応用では、人工関節や歯科部材へのコーティングとして、アパタイト系材料のコーティングなどが検討されている。

今後は、従来工法との比較の中で、原料粒子合成法の最適化を行い常温で形成された膜の特性向上をはかり、AD法の常温プロセスとしての優位性を如何に引き出していくかが、実用化につなげる重要な方向性になると考えられる。

7 樹脂、ガラス基材上へのハードコーティング

携帯電話の市場では、付加価値の向上や無線給電、5Gへの対応として、金属ケースからジルコニアセラミックスや樹脂

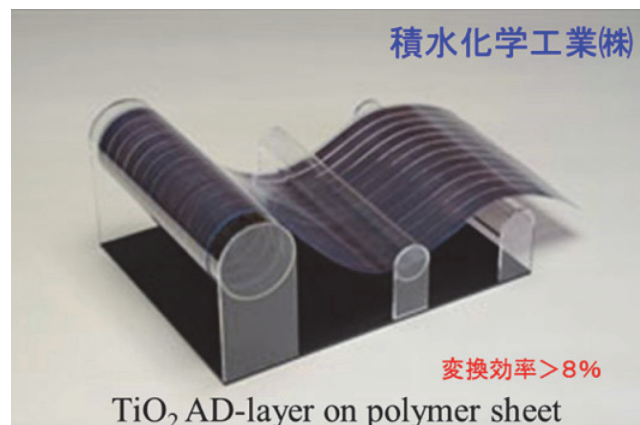


図11 AD法で常温形成したフレキシブル色素増感型太陽電池



図12 携帯電話バックカバーの装飾コーティング

のケース材への材質変更が注目されているが、セラミックスの薄物は落下により割れやすく、また、ジルコニアは重量が重いのが課題である。耐衝撃性に優れる軽量樹脂の上に、発色、審美性の良い硬質セラミックス膜がコートできれば、携帯バックカバーとして大きな市場が期待される。図12に示すように、AD法による常温コーティングで、この可能性が検討されており、焼き物のような表面審美感で、ビッカース硬度で1000HV以上とクォーツ並みの硬度が出せ、傷が付きにくいことが確認されている。

さらに携帯電話やタブレット端末で使われているゴリラガラスの表面にAD法で1~1.5 μmのα-Al₂O₃ (アルミナ) 膜を形成することで、可視光領域において約90%の高い光透過率を示し、CIE色空間測定でも、カバーガラスの許容光学範囲に対応するハードコーティングが実現されている¹⁷⁾。

ゴリラガラス (<700 HV) と比較して、ビッカース硬度は約1700~2000HVに増加、曲げ強度が10%向上。改善された機械的特性により優れた耐スクラッチ性を示し、さまざまなディスプレイ製品のカバーガラスへの適用が期待されている。

また、樹脂とナノシリカ超微粒子が共有結合したシリカハイブリッド層を中間層とすることで、密着強度や緻密性が大

幅に向上できることが見出され、図13に示すように可視光領域でも透明性の良い硬質AD アルミナ厚膜が樹脂基材の上に高密着に形成できることも示されている¹⁸⁾。将来は、樹脂メガネの傷防止コート膜の耐久性向上や自動車用窓部材の軽量化に大きく貢献できる可能性もある。また、自動車用窓材では、現在、樹脂基材上に低温CVDで無機膜を形成し耐傷性を向上した製品を上市する動きや類似の手法でSiCの薄膜を形成した事例が報告されている。樹脂を窓材のベースにすることで、デザイン性に優れた窓材を提供できることが期待される。

8 六価クロムめっき代替コーティングの実用化

金属表面の防錆加工として、一般的にめっきが使用されてきた。例えば、六価クロムを使用した硬質めっきは、機能面において高い硬度が得られ処理コストにも優れることで広く利用されているが、六価クロムは毒性の強い特定有害物質に指定されており、処理工程での作業員への悪影響や廃液処理の不備による環境汚染など社会問題にもなった。また、欧州(EU) 市場でのRoHS指令やELV指令では、六価クロムを含む家電製品、自動車部品は使用が禁止されている。RoHS指令では、製造工程で使用される物質は規制対象外であるが、このような環境影響から六価クロムを使用した硬質クロムめっきは社会的に問題となっている。RoHS指令やELV指令の規

制エリア外である国内においても、自動車関連などの産業分野から機械的耐久性や防錆性に優れた六価クロムフリーの表面処理技術が強く望まれている。そのため、代替技術として、三価クロムめっきや溶射法などが国内外で検討されている。三価クロムを使用しためっき技術では、めっきと金属基材との界面が多孔質となるため十分な密着性が得られず、めっきが剥離して防錆効果を低下させる問題がある。このため三価クロムを使用しためっき技術では、環境面、経済面や機能面において大きなメリットが得られない。また、溶射法は、硬度と耐食性はめっきと比較して優れるが、密着性、耐摩耗性および膜厚の制御のしやすさはめっきに劣る。そのため、現状は、六価クロムを使用しためっきに対して、機能面および経済面で同程度となる代替技術は見いだされていなかった。

このような背景で、鉄系基材に対しAD法による常温アルミナコーティングの適用性を検討した。結果、図14に示すようにコーティングする基材の表面仕上げとアルミナ粒子の吹き付け角度などの条件を詳細に検討することで、作業工程から六価クロムを全く使用せず、ピンホールの無い量産レベルの防錆・耐摩耗コーティングを3次元構造物の表面へ付与することに成功、ERIN処理と名付けた¹⁹⁾。

図15は、本開発技術で形成したADアルミナ膜と、従来技術であるTiN(窒化チタン)コーティング、HCr(硬質クロムめっき)コーティング、DLCコーティング、そして浸炭焼入れ処理で形成した膜について、テーバー摩耗試験により耐摩

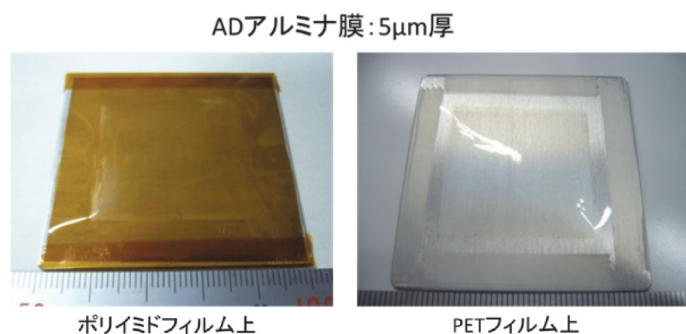


図13 樹脂フィルム上の常温アルミナADコーティング

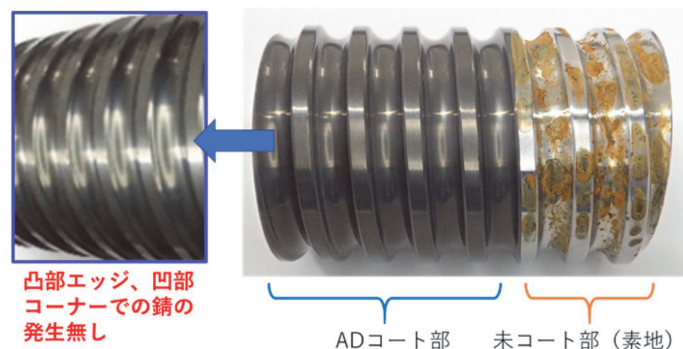


図14 AD法による3次元セラミックコーティング部材と防錆効果

耗性を比較した結果である。ここで、TiNは鉄系工具の、そしてDLCは機構部品の表面に使われ始めている耐摩耗コーティングである。クロムモリブデン鋼を基材にして比較すると、ADアルミナ膜の硬度は、従来法である六価クロム化合物を使用した硬質クロムめっき膜の900 Hvより十分に高い1200～1500 Hvであった。各種コーティングの摩耗量の比較から、ADアルミナ膜は、従来法や浸炭焼入れで得られる膜よりも摩耗特性が大幅に優れ、TiNやDLCのコーティング膜と比較してもほぼ同等であることを確認した。また、同時に、表1に示すように、塩水噴霧試験の結果より、同じ膜厚ではADアルミナ膜はTiNやDLCのコーティング膜より明らかに優れた防錆効果を有することがわかった。

9 AD法に関する海外研究動向

海外では、韓国を中心として、中国^{20,22)}、台湾²³⁻²⁵⁾、米国²⁶⁻²⁸⁾、ドイツ²⁹⁻³¹⁾等で研究がなされているようであるが、

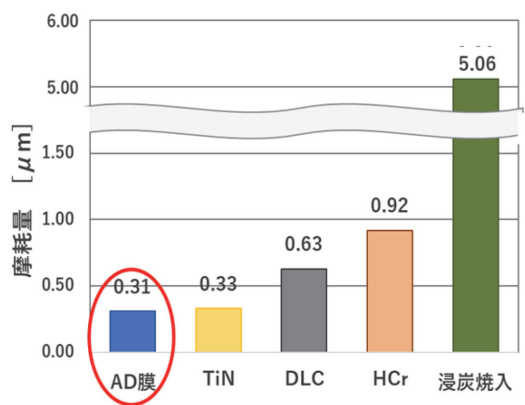


図15 各種コーティング手法により形成した膜とADアルミナ膜の耐摩耗性の比較

特に韓国での研究開発が際立って活発である。
韓国では、2005年ごろからセラミックスやエネルギー関連の国家プロジェクトの傘下で、Kwangju大学のProf. Song-Min Namのグループと韓国窯業研究所 (KICET) のJong-Hee Kim博士や韓国電子技術研究所 (KETI) のHyun-Min Ch博士らのグループが、常温のゼロ収縮のセラミックス技術という観点から、成膜メカニズム³²⁻³⁶⁾やそのエレクトロニクス実装技術への応用を、アルミナ等の絶縁材料や誘電体材料で、また、CNTやポリマー材料、ナノダイヤとのコンポジット材料³⁷⁻⁴³⁾を対象として、活発に研究している。また、Hanyang大学のProf. Changhee LeeらのグループやSeoul国立大学のProf. Sung-Hoon Ahnのグループ、Korea大学のProf. Sam S. Yoonらのグループは、溶射関連やナノ粒子分野の中で、そのメカニズムやチタニア等の機能材料への応用⁴⁴⁻⁵¹⁾を、さらに、韓国材料科学研究所のDong-Soo Park博士らのグループは、Seoul大学や韓国の大手民間企業と連携し、燃料電池応用^{27,52-54)}や熱電デバイス応用⁵⁵⁾、プラズマ耐蝕コーティング^{56,57)}、また、Prof. Sam S. Yoonらのグループと同様、光触媒応用等を意識したチタニアコーティング⁵⁸⁻⁶⁰⁾を、さらには、同グループのByung-Dong Hahn博士を中心に、アパタイト・コーティングによるインプラント応用⁶¹⁻⁶⁴⁾など、実用化を強く意識した研究開発を精力的に行っている。特にTOTOが2007年から実用化に成功しているプラズマ耐食部材応用⁶⁵⁾については、上記グループだけでなく、Sungkyunkwan大学とSamsung Electro-Mechanics Co.のグループからも検討報告⁶⁶⁾があり、民間企業の関心の高さや開発の活発さが伺える。

10 おわりに

エアロゾルデポジション (AD) 法によって、セラミックス、金属原料粉末を常温で薄膜状に固化 (常温衝撃固化) できる

表1 各種コーティング膜の防錆効果の比較

処理		AD 法	めっき法	PVD (物理的蒸着) 法	
膜材		α-アルミナ	硬質 Cr	DLC	TiN
膜厚 [μm]		3	10	2~3	2~3
塩水噴霧時間 [h]	0	◎	◎	◎	◎
	1	◎	×	×	×
	3	◎	/	/	/
	7	◎			
	12	◎			
	36	△			
	60	×			

※基材にはクロムモリブデン鋼を使用
◎: 変色無し・錆無し、△: 錆小、×: 錆大

現象が見いだされ、新しいコーティング手法としてエネルギー環境部材あるいは医療関連部材などの様々な用途の高機能化に貢献できる可能性が示された。この現象を理解する重要な点は、①セラミックス粒子も、その粒子径が小さくなると常温で塑性変形する粒子サイズ領域があること、②減圧下で微粒子を基材に吹き付けることで、このサイズ領域の微粒子が塑性変形できる十分な衝突速度を得ることである。この二つの条件が揃うと緻密な膜が形成される。従来、焼結温度低減や新機能創成のため、原料粒子の微細化、ナノ粒子化などによる新しいプロセス技術が種々検討されているが、本手法では、安価なサブミクロンオーダーの原料粒子を出発材料として用いて、これが実現できる。常温衝撃固化現象は、圧力印加が主体のプロセスと考えられ、従来の焼結過程では作製困難なナノ結晶組織、ナノ複合組織のセラミックス材料を容易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。また、この成膜手法を十分に理解し、さらに広い用途で使いこなすには、常温衝撃固化現象に関し、より一層の深い検討が必要で、それには、表面化学的理解や転位論との関係、さらには、従来から知られる衝撃焼結や脆性-延性遷移機構、動的再結晶などとの関係を明らかにし、系統的な理解深める必要がある。

参考文献

- 1) J. Akedo : J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 6, 1834.
- 2) J. Akedo : J. Therm. Spray Technol., 17 (2008), 181.
- 3) 明渡純 監修：エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで—常温衝撃固化現象による新規セラミックスコーティング技術のすべて—, シーエムシー出版, (2008).
- 4) J. Akedo : Amer. Ceram. Trans., 146 (2003), 245.
- 5) 明渡純：金属, 75 (2005) 3, 16.
- 6) J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara and K. Uematsu : J. Ceram. Soc. Jpn., 114 (2006) 3, 272.
TOTO製品紹介 : http://www.toto.co.jp/E_Cera/J_Cera/ad/y2o3.htm
- 7) J. Akedo and M. Lebedev : Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001), 5528.
- 8) J. Akedo and M. Lebedev : Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002), 6980.
- 9) M. Lebedev, J. Akedo, K. Mori and T. Eiju : J. Vac. Sci. Tech. A, 18 (2000) 2, 563.
- 10) M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano and J. Akedo : Rev. Sci. Instrum., 76 (2005), 093905.
- 11) 明渡純：応用物理, 88 (2019) 5, 317.
- 12) J. Akedo : J. Ceram. Soc. Jpn., 128 (2020) 3, 101.
- 13) 明渡純, D. Popovici : 産総研プレスリリース, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20101105/pr20101105.html, (2010-11-05).
- 14) 廣瀬慎吾, 明渡純：産総研プレスリリース, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131206/pr20131206.html, (2013-12-06).
- 15) 積水化学工業プレスリリース, https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064_29186.html, (2017-03-29).
- 16) 明渡純：未来を拓く粒子積層新コーティング技術, 第1章, 第7章, 第11章, シーエムシー出版, (2013).
- 17) H. K. Yu, S. Oh, K. H. Choi, J. Jeon, X. Dong, S. H. Lee, J.-Young Choi, J. Akedo and J.-H. Park : Ceram. Int., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221022859>, (Available online: 7/24), (2021).
- 18) 野田彰浩, 明渡純：産総研プレスリリース, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20170616_2/pr20170616_2.html, (2017-06-16).
- 19) 明渡純, 大野勲：産総研プレスリリース, https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210616/pr20210616.html, (2021-06-16).
- 20) S.-Q. Fan, G.-J. Yang, G.-J. Liu, C.-X. Li, C.-j. Li and L.-Z. Zhang : J. Therm. Spray Technol., 15 (2006) 4, 513.
- 21) Y.-Y. Wang, Y. Liu, G.-J. Yang, J.-J. Feng and K. Kusumoto : J. Therm. Spray Technol., 19 (2010) 6, 1231.
- 22) G.-J. Yang, C.-J. Li, K.-X. Liao, X.-L. He, S. Li and S.-Q. Fan : Thin Solid Films, 519 (2011), 4709.
- 23) X.-Y. Wang, C.-Y. Lee, Y.-C. Hu, W.-P. Shih, C.-C. Lee, J.-T. Huang and P.-Z. Chang : J. Micromech. Microeng., 18 (2008) 055034 (7pp).
- 24) C.-C. Hsiao and S.-Y. Yu : Smart Mater. Struct., 21 (2012), 105012 (7pp).
- 25) C.-C. Hsiao and S.-Y. Yu : Sensors, (2012) 12, 17007.
- 26) D.-Y. Kim, J.-J. Park, J.-G. Lee, M.-W. Lee, H.-Y. Kim, J.-H. Oh, T.-Y. Seong, D. Kim, S. C. James, M. F. A. M. van Hest, S. Chandra and S. S. Yoon : J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012) 12, 3955.
- 27) J.-J. Choi, J.-H. Lee, D.-S. Park, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon and H.-T. Lin : J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007), 1926.
- 28) C.-S. Park, J. Ryu, J.-J. Choi, D.-S. Park, C.-W. Ahn and S. Priya : Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009), 080204.
- 29) K. Sahnner, M. Kaspar and R. Moos : Sensors and Actuators B, 139 (2009), 394.
- 30) R. Moos, N. Izu, F. Rettig, S. Reiß, W. Shin and I. Matsubara : Sensors, 11 (2011), 3439.
- 31) J.-O. Kliemann, H. Gutzmann, F. Gärtner, H. Hübner,

- C. Borchers and T. Klassen : J. Therm. Spray Technol., 20 (2011) 1-2, 292.
- 32) D-W.Lee, H-J.Kim, Y-H.Kim, Y-H. Yun and S-M.Nam : J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 9, 3131.
- 33) C-W.Kim, J-H.Choi, H-J.Kim, D-W.Lee, C-Y.Hyun and S-M.Nam : Ceram. Int., 38 (2012), 5621.
- 34) D-W.Lee, H-J.Kim, Y-N.Kim, M-S.Jeon and S-M.Nam : Surf. Coat. Technol., 209 (2012), 160.
- 35) D-W.Lee, H-J.Kim and S-M.Nam : J. Kore. Phys. Soc., 57 (2010) 4, 1115.
- 36) S-H.Cho, Y-J.Yoon, H-T.Kim, J.Kim, H-J.Kim, S-M.Nam, H.-K.Baik and J-H.Kim : Ceram. Int., 38S (2012), S131.
- 37) Y-H.Kim, M.Osada, H-K.Kim and S-M.Nam : Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012), 09LC07.
- 38) W-H.Lee, H-J.Kim, D-W.Lee, M-G.Jeong, D-S.Lim and S-M.Nam : Surf. Coat. Technol., 206 (2012), 4679.
- 39) H-J.Kim and S-M.Nam : Electron. Mater. Lett., 8 (2012) 1, 65.
- 40) J-M.Oh and S-M.Nam : Thin Solid Films, 518 (2010), 6531.
- 41) J-M.Oha, N-H.Kimb, S-C.Choib and S-M.Nam : Mater. Sci. Eng. B, 161 (2009), 80.
- 42) Y-H.Kim, H-J.Kim, J-H.Koh, J-G.Ha, Y-H.Yun and S-M.Nam : Ceram. Int., 37 (2011), 1859.
- 43) J-M.Oh and S-M.Nam : J. Appl. Phys., 48 (2009), 09KA07.
- 44) H.Park, J.Heo, F.Cao, J-h.Kwon, K.Kang, G.Bae, and C-h.Lee : J. Therm. Spray Technol., 22 (2013) 6, 882.
- 45) F.Cao, H.Park, G.Bae, J.Heo and C-h.Lee : J. Am. Ceram. Soc., 96 (2013) 1, 40.
- 46) D-M.Chun, M-S.Kim, J-C.Yeo, M-H.Kim, C-S.Lee and S-H.Ahn : Phys. Scr., T139, (2010), 014047 (5pp).
- 47) D-M.Chun and S-H.Ahn : Acta Mater., 59 (2011), 2693.
- 48) D-M.Chun, J-O.Choi, C-S.Lee and S-H.Ahn : Surf. Coat. Technol., 206 (2012), 2125.
- 49) M-W.Lee, J-J.Park, D-Y.Kim, S-S.Yoon, H-Y.Kim, S.C.James, S.Chandra and T.Coyle : J. Therm. Spray Technol., 20 (2011) 5, 1085.
- 50) J-J.Park, J-G.Lee, D-Y.Kim, J-H.Hong, J-J.Kim, S-k.Hong and S-S.Yoon : Environ. Sci. Technol., 46 (2012) 12510.
- 51) J-J.Park, D-Y.Kim, S-S.Latthe and J-G.Lee : Mark T. Swihart and S-S.Yoon : ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013), 6155.
- 52) J-J.Choi, J-h.Ryu, B-D.Hahn, W-H.Yoon, B-K.Lee and D-S.Park : J. Mater. Sci., 44 (2009) 6, 843.
- 53) J-J.Choi, J.Ryu, B-D.Hahn, W-H.Yoon, B-K.Lee, J-H.Choi and D-S.Park : J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 1614.
- 54) J-J.Choi, J-H.Choi, J.Ryu, B-D.Hahn, J-W.Kim, C-W.Ahn, W-H.Yoon and D-S.Park : J. Alloy. Compd., 545 (2012), 186.
- 55) W-H.Yoon, J.Ryu, J-J.Choi, B-D.Hahn, J.H.Choi, B-K.Lee, J-H.Cho and D-S.Park : J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 2125.
- 56) J-H.Jung, B-D.Hahn, W-H.Yoon, D-S.Park, J-J.Choi, J.Ryu, J-W.Kim, C.Ahn and K-M.Song : J. Eur. Ceram. Soc., 32 (2012), 2451.
- 57) H-S.Ryu, T-S.Lim, J-ho.Ryu and S-H.Honga : J. Electrochem. Soc. y, 160 (2013) 1, C42.
- 58) J.Ryu, D-S.Park, B-D.Hahn, J-J.Choi, W-H.Yoon, K-Y.Kim and H-S.Yun : Appl. Catal. B Environ., 83 (2008), 1.
- 59) M-W.Lee, J-J.Park, D.Y.Kim, S.G.Yoon, H.Y.Kim, D.Kim, S.C.James, S.Chandra, T.Coyle, J-H.Ryu, W.H.Yoon and D-S.Park : J. Aerosol Sci., 42 (2011), 771.
- 60) H-S.Ryu, D-S.Park and S-H.Hong : Surf. Coat. Technol., 219 (2013), 82.
- 61) B-D.Hahn, D-S.Park, J-J.Choi, J.Ryu, W-H.Yoon, B-K.Lee and H-E.Kim : J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009), 793.
- 62) B-D.Hahn, J-M.Lee, D-S.Park, J-J.Choi, J.Ryu, W-H.Yoon, B-K.Lee, D-S.Shin and H-E.Kim : Acta Biomater., 5 (2009), 3205.
- 63) B-D.Hahn, J-M.Lee, D-S.Park, J.J.Choi, J.Ryu, W-H.Yoon, B-K.Lee, D-S.Shin and H-E.Kim : Thin Solid Films, 518 (2010), 2194.
- 64) B-D.Hahn, D-S.Park, J-J.Choi, J.Ryu, W-H.Yoon, J-H.Choi, Y-L.Cho, C.Park, H-E.Kim and S-G.Kim : Appl. Surf. Sci., 257 (2011), 7792.
- 65) J.Iwasawa, R.Nishimizu, M.Tokita, M.Kiyohara and K.Uematsu : J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 8, 2327.
- 66) H.Choi, K.Kim, H.Choi, S.Kang, J.Yun, Y.Shin and T.Kim : Surf. Coat. Technol., 205 (2010), S125.

(2021年8月31日受付)