

第 15 回研究情報交換会（10 月 1 日（火））開催報告
テーマ「加熱しないで、ち密なセラミックス膜をつくる方法（AD 法）」
主催：つくばサイエンス・アカデミー（SAT）
共催：先進コーティングアライアンス（ADCAL）

つくばサイエンス・アカデミー（SAT）では研究テーマを決め、異分野交流による「知の触発」を意識した研究情報交換会を開催しています。研究情報交換会では、テーマに関連して複数の研究者に講演をお願いし、その後、異分野の参加者を含む方々との自由討論を行います。

この度は先進コーティングアライアンスと共催で、下記の要領で第 15 回研究情報交換会を開催しましたので、報告致します。参加者は 28 名でした。

記

1. **日時：** 2019 年 10 月 1 日（火） 研究情報交換会 午後 4 時から 7 時
懇親会 午後 7 時から 8 時 15 分
2. **場所：** つくば国際会議場 4 階 サロンレオ会議室

3. **テーマ：** 「加熱しないで、ち密なセラミックス膜をつくる方法（AD 法）」

（趣旨） 加熱しないで、ち密なセラミックス膜をつくる方法はエアロゾル・デポジション法（AD 法）を指す。AD 法は微粒子をガスと混合、エアロゾルとし、ノズルを通して基板に衝突させることによってセラミックス膜を作製するものです。通常セラミックス膜は高温での熱処理が必要ですが、ある条件を満足した場合には、AD 法によって基板などを加熱しなくても、ち密なセラミックス膜ができるので、常温衝撃固化法と呼ばれています。

「セラミックス粒子が数ミクロン以下の粒子径になると、粒子衝突による高圧負荷下で、常温で塑性的流動を起し、それによる粒子表面の新生面の形成、活性化により粒子間結合が常温でも促進され、結果として常温でち密な透明性の高いセラミックス膜が得られる」というメカニズムが考えられています。

研究情報交換会では、“摩擦空間に発生するマイクロプラズマ研究の立場” および“地球科学における脆性・塑性転移について研究している立場” からコメントをいただき、AD 法のメカニズムについて意見交換を行うとともに、AD 法のさらなる発展のために、今後何をすべきかについて考えていきたいと思えます。

4. プログラム：

第一部 研究情報交換会

丸山清明 SAT 副会長の開会のあいさつから始まりました。

まず、AD 法の開拓者である産総研先進コーティング技術研究センター長 明渡 純氏から「常温衝撃固化現象とセラミックスコーティングへの応用」と題して講演をいただきました。



写真1 明渡 純氏

概要) 機械的に粉碎した数ミクロン以下の微粒子や超微粒子を数百 m/s 以上に加速し、ビーム形状にして基板に衝突させ、純粋な機械エネルギーの供給だけで高密度で密着力の高い膜が形成できるエアロゾル・デポジション (AD) 法が現在注目されています。巨視的には金属やセラミックスの微粒子は、ほぼ固体状態のまま室温で結合していると考えられ、原料粒子を熔融状態または半熔融状態にして結合する溶射技術や衝撃焼結とは原理が異なると考えられ、「常温衝撃

固化現象 (RTIC)」と呼ばれています。実際 AD 法では、室温で数十 nm 以下の微結晶構造を有する高密度で優れた電気機械特性のセラミック膜が形成でき、半導体製造装置で重要なプラズマ耐性コーティング膜として既に事業化されています。衝突現象を利用した成膜法の歴史、ある粒子径範囲のほぼ単結晶アルミナ粒子が塑性変形している写真の提示を含む RTIC 現象を用いた AD 法の堆積メカニズム、および将来のコーティング技術としての重要性について紹介がありました。

会場から出された質問、「He と N₂ とではプラズマ発光状態が異なるがコーティング速度などは同一か。また、膜特性は違うのか」に対しては、「コーティング速度はほぼ同一で、膜の光学特性を除き電気機械特性も違いはわずか」とのこと。また「常温で接合するために表面での電子移動が必要だとするとプラズマが必要と思うが」には、「酸化物粒子表面から酸素が抜けて表面が活性化した場合には常温でも接合するという計算結果はあるので、プラズマは必須ではない。力が粒子にかかり、粒子表面に新生面ができ、表面が安定化する前に次の粒子が来ることが重要」との説明でした。AD 法のメカニズムに関して、「高密度な膜を作製するのに必要な基本的理解はできていますが、科学的なメカニズムという点ではまだまだ不十分と考えています。雰囲気ガスとしては主として水分の制御は重要です」とのことでした。

次いでメゾテクノロジー研究所代表 中山景次氏から「摩擦電磁気現象の発生機構と発生特性」



写真2 中山景次氏

という演題で講演をいただきました。

概要) ピンオンディスク摩擦によって接触面の前方・内部および後方隙間にプラズマが発生すること、このプラズマはこれらの隙間内に発生した摩擦帯電による高電界により電子が加速され、この加速された電子が周囲気体分子へ衝突して電子なだれ現象を引き起こすことにより発生する非平衡低温プラズマであることを明らかにした。また材料種、気体種、気体圧力、幾何学形状、面圧、すべり速度などのプラズマ発生分布、発生強度などへの影響について、さらにプラズマの温度分布や流れ特性、応用

技術などについても紹介がありました。

会場から、物理では摩擦を固体内におけるプラズモン現象（電子の集団運動）と捉えるが、それとプラズマとの関連はという質問がでましたが、物理分野と化学分野とで現象の捉え方の違いからか論点については明確にはなりませんでした。

最後に、産総研 活断層・火山研究部門主任研究員 重松紀生氏からは「地殻物質の脆性・塑性転移と地震発生・AD法」という演題で講演をいただきました。



写真3 重松紀生氏

概要) 熊本地震などの内陸活断層に沿う地震は、10 km ~ 15 km より浅い深度で発生します。深度に伴う地震発生の変化は、温度による岩石の脆性・塑性転移によるものと考えられ、特に大地震の震源は地殻浅部の地震発生領域の最深部に位置し、脆性・塑性転移は地震発生機構の理解には重要な意味を持つことを説明。一方、今回話題となる AD 法は常温で 10~20 nm 以下の微結晶からなるち密な膜が得られていますので、温度が上昇すると転位の形成・移動が可能となる地殻物質にお

ける脆性・塑性転移とは異なる現象と理解します。最近、炭酸カルシウムを用いて人為的に作った断層擦痕（鏡肌）において、常温で 10~20 nm 以下の微結晶からなるち密な膜が形成している状況が見出されました。AD 法での現象はむしろこの断層面に観察される鏡肌と呼ばれる平滑な面の形成に近いように思われますとのまとめでした。

会場からは、断層深部で塑性変形するとき転位が発生するのは粒界かそれとも粒子内か、炭酸カルシウムを用いた実験での断層擦痕面の圧力は？などの質問があり、転位は粒子内、断層擦痕面での局所圧力は測定不能との回答でした。

休憩をはさんで、フリーディスカッションに入りました。

今回の研究情報交換会の開催趣旨として、無機材料分野の研究開発として大きなポテンシャルを有している「常温衝撃固化法」（AD 法）について、まだ必ずしも明確とまではいえないメカニズムについて議論し、今後の方向性までを自由に討論することです。AD 法のメカニズムとしては、「セラミックス粒子が数 μm 以下の粒子径になると、粒子衝突による高圧負荷下で、常温で塑性的流動を起こし、それによる粒子表面の新生面の形成、活性化により粒子間結合が常温でも促進され、結果として常温でち密な透明性の高いセラミックス膜が得られる」と考えられています。

まず、討論のきっかけとして、エアロゾル化ガスディポジションを研究開発している湊田氏から意見をいただきました。「セラミックス粉体を加熱しないで減圧した容器内の基板に噴射し、セラミックス膜を作成することには、ノズル部あるいはエアロゾル中で発生したプラズマにより、

原子状のものが生成して、基板に衝突した粒子の間を埋めることで出来ると考えています。3 μm のアルミナを用いた場合、強いプラズマは発生するが、膜にはならない、そこに微細なアルミナを加えてやると、プラズマ中で微細なアルミナが原子状になり、アルミナ粒子の間で糊の役割をしてち密な膜ができます。AD法では糊の役割を果たすものをどう考えていますか。」とのコメント・質問がありました。これに対して、明渡氏は「AD法では原料粉体は基板に衝突するまでは粒子状態で、基板衝突後に粒子に加えられる圧力の作用によって塑性流動して、ち密な膜になると考えています。また、この際の粒子間結合は、塑性変形による活性面形成によって生じると考えています。従って、プラズマが発生することを否定はしないが、ち密な膜をつくるためにはプラズマの発生は必須とは考えていません。また、100nm以下の細かい粒子を入れると、逆にち密な膜はできないですね。」との発言でした。



写真4 会場風景

摩擦電磁気を研究している立場からAD法には摩擦帯電現象が関与していると思うかとの質問には、中山氏は「材料特性などとの関係があるので、一概には言えない」と。「どのような実験を行えば、AD法と摩擦電磁気との関与を明確に考察できるのでしょうか」に対しては、「摩擦電磁気現象の立場からは、ガスの圧力を変化させた場合、例えば

空気圧 10Pa 以下ではプラズマはほとんど発生せず、10³Pa あたりでプラズマ強度は大きくなるので、ガス圧を変えて実験し、膜特性を調べることで判断することは考えられます」とのコメントでした。淵田氏からは「ガス圧に関してはあまりガス圧を低く（高真空に）すると膜生成速度は低くなり、逆にガス圧を高くすると増大する結果を得ています」との発言がありました。これに対して、明渡氏からは、「膜ができる、できないとプラズマが発生するかどうかとは関係ないと思っています。PZT膜の生成は雰囲気ガスがプラズマ発生しやすいHeの場合と、ほとんど発生しないN₂の場合で、どちらもち密な膜はできます。ただし、光学特性が違う膜（Heの場合、黒っぽい膜、N₂の場合、透明に近い膜）ができます」とのことでした。

プラズマ発生の原因である帯電はどこで発生しているのかに関しては、淵田氏は「ノズル部で発生（ノズルと粒子間とで）し、エアロゾル中（粒子同士）でも発生し、基板まではエアロゾルの帯電量が低下しないようにテフロンチューブで保護することもしている。帯電量が一定量に達しないと良い膜ができないです」。これに対して明渡氏は「粒子結合には放電（その原因である帯電量）が必須とは思っていません。主要な要因は粒子の基板衝突時の圧力による常温での塑性流動です」と繰り返されました。また、「粉体の塑性流動は粒子の内部にある欠陥を基点として滑りが起こると考えられますが、金属に見られる転位とは同一とは考えていません。しかし、現象としてはセラミックスの膜化で同じようなことが起こっています」と。

会場からの「ある粒子径範囲のほぼ単結晶アルミナ粒子にゆっくりと圧力を加えて潰（つぶ）した時、SS（Stress-Strain）カーブは測定していますか？」には、「SS（Stress-Strain）カーブは弾性限界を超えて、非常に早い速度での滑りとなっています。また潰れ方および SS カーブの形状は結晶系によっても異なってきます」と。

「全てのセラミックス粒子でち密な膜ができないのでは？」に対しては、「膜の微結晶の集合体の程度は違いますが、ほとんどの場合に可能です。ただし、層状物質などの形状異方性の強い物質について、その構造を保持したままの状態では基板に衝突させた場合には困難。しかし、異方性をなくした原料粒子にすれば膜は生成します」と。

「原料粉体としてアモルファスを使用したら膜はできる？」との質問には、「アモルファス粒子を使用すると、アモルファスの膜はできます。常温接合法ではアモルファスは接合しないが、AD法ではち密な膜はできます。」

「熱の影響はないとのことだが、熱の影響を多少でも残しておきたいと思っている。理論計算によって、基板に衝突した粒子内に閉じ込められたフォノン振動などによって粒子がどれほど熱せられるのか？」については「非常に大雑把な計算では、熱的な影響はほとんどありません。また第一原理計算では非常に大規模計算となり、精密なシミュレーションはまだ難しいです。」との回答でした。また、装置内では断熱膨張条件であるので、基板に衝突時はマイナス 20℃程度の温度となっているとのことでした。

フリーディスカッションの結果を踏まえてみますと、生成する膜にプロズマが何らかの影響を与えているようですが、影響がどの程度かは今後の研究課題のように思いました。また、フリーディスカッションでは議論できなかった地球科学の立場で人為的に作った断層擦痕（鏡肌）において観察される平滑な面の生成機構を解明する基礎研究なども含めて今後研究することもできたらと思いました。AD法のメカニズム解明にはこのような基礎研究からのアプローチばかりではなく、AD法にパワーの弱い溶射法を重ね合わせる複合法も既に検討されているとのことでしたが、このようなプロセス的な課題も今後とも検討していくことが必要と思いました。

AD法に関する研究開発は、国家プロジェクトとして主として産業応用のフェーズに入っていて、基礎研究が行いにくい状況にあるとのこと。より大きく発展していくためには、引き続き基礎研究への研究投資も含めて、異分野融合の視点を持ちながら研究開発を進めていけることを祈念したいと思います。

第一部の終わりにあたり、締めを SAT 総務委員の久野美和子氏にお願いしていたのですが、気持ちが第二部の懇親会に移ってしまいましたので、すぐ懇親会の準備に取りかかってしまいました（久野先生、すみませんでした）。

第二部 懇親会

第二部の懇親会でのあいさつは共催いただきました先進コーティングアライアンス（ADCAL）から参加いただきました日本ファイセラミックス協会（JFCA）専務理事矢野友三郎氏にお願いしま

した。

懇親会ではコーティング技術、地震などの地球科学あるいは摩擦電磁気現状について、SAT 会員



写真 5 懇親会風景

と ADCAL 会員との区別なく、講演者を中心に大いに盛り上がっていました。講演者である明渡 純先進コーティング技術研究センター長に中締めをお願いし、予定の時間にお開きとなりました。

最後まで熱心に討論・懇親いただきました講演者および参加者に厚く御礼申し上げます。