

解 説

エアロゾル化ガスデポジション法によるジルコニア膜の形成(荷電粒子の噴射による)

渕田 英嗣^{☆1}, 時崎 栄治^{☆1}, 小澤 英一^{☆1}, 目 義雄^{☆2}

^{☆1}(有)渕田ナノ技研, 〒286-0011 成田市玉造2-25-57.

^{☆2}(独)物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現1-2-1.

Formation of Zirconia Films by the Aerosol Gas Deposition Method (By Jetting of Positive Charged Powder)

Eiji Fuchita^{☆1}, Eiji Tokizaki^{☆1}, Eiichi Ozawa^{☆1} and Yoshio Sakka^{☆2}

^{☆1}Fuchita Nanotechnology, Ltd., 2-25-57 Tamatsukuri, Narita 286-0011, Japan.

^{☆2}National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received April 11, 2011

SYNOPSIS

The aerosol gas deposition method (AGD) is a low temperature method. No heating procedure exists in the AGD process during the formation of the AGD films. We can form even ceramic films by using AGD method. However, the mechanism of synthesizing ceramic film has not been made clear until now. This paper is the first trial to clarify the mechanism by using two kinds of zirconia powder. The experimental results indicated that in wet type zirconia powder the film could be formed in the limited conditions of diameter and the specific surface area of powders although in dry-milled zirconia powder all powders used could form the films. At the same experiments we observed the high temperature phase of zirconia in the film and a light emission phenomenon at the deposition site during AGD process. In this paper, we discuss the formation mechanism of the AGD film at the ambient temperature correlating with the film formation condition, the appearance of the high temperature phase and the light emission.

KEY WORDS

high-temperature phase, light emission, zirconia powder, aerosol gas deposition, mean particle size

1 はじめに

我々は、ナノ粒子をノズルから噴射し、対抗する基板上に堆積膜を形成する、ガスデポジション(GD)法およびエアロゾル化ガスデポジション(AGD)法について、長年にわたって研究開発を進めてきた¹⁻¹⁵⁾。いずれの方法も貴金属導体膜形成分野やエネルギー関連のセラミックス膜形成分野等への応用が志向されている。AGD法の最も有意な特徴は、常温でセラミックス膜の成膜¹⁶⁻²¹⁾が可能ということであり、加熱源や大きな真空装置を必要としないという点で、極めて省エネルギー的な特徴を有することである。我々は、このAGD装置を用いることにより、耐熱分野やイオン電導分野において、その応用が進められているジルコニア粉²²⁻²⁷⁾について、常温で容易に緻密成膜を形成できることを明らかにしてきた。本報告では、ジルコニア粉を用いた結果について報告する。用いた原料粉は、市販品で粒子サイズおよび比表面積の異なる、湿式化学反応製法で作製されたジルコニア粉および乾式電融・粉碎製法で作製したジルコニア粉である。成膜されたジルコ

ニア膜は、X線回折を用いて評価しており、その結果ジルコニア膜には、高温相の正方晶が存在することが明らかになっている。さらに、噴射堆積時に発光現象も観察された。これらの事実は、従来明らかでなかったAGDの成膜メカニズムを解明する上で重要な因子であると考えられる。そこで、本解説では、緻密成膜ができる成膜条件と発光現象について述べるとともに成膜メカニズムに関する我々の考え方について報告する。

2 実験方法の概要

2.1 成膜方法について

Fig.1は、本実験で使用したAGD装置の概要を示している。原料粉は密閉したガラス製エアロゾル化容器に入れられており、エアロゾル化容器底部に設けられたガス供給口からガス供給(今回は窒素ガスを用いている)すると、ガスに吹きあげられて舞い上がり、エアロゾル化される。巻き上げられた原料粉は、窒素ガスとともに、搬送管を通して、真空排気され

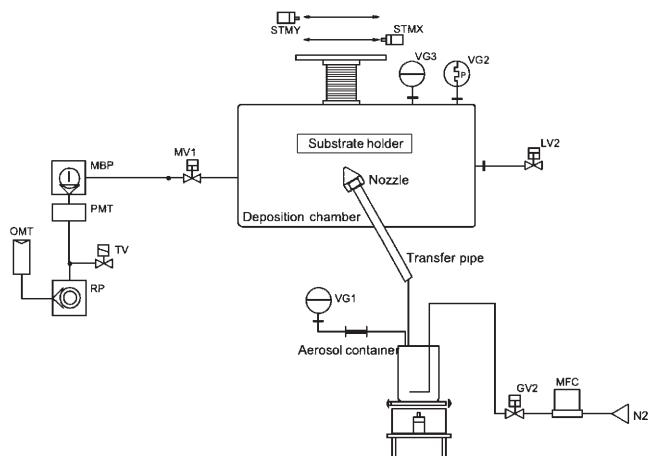


Fig.1 Schematic diagram of the AGD apparatus.

ている膜形成室に送られる。そして、搬送管の先端部に取り付けられたノズル(幅広ノズル; 幅5 mmおよび幅30 mm)先端から、対向する基板(スライドグラス、アルミナおよびNi基合金)へ噴射され、膜となって堆積する。基板は、駆動系に取り付けられており、プログラム制御により、目的の成膜幅に相当する長さを往復運動させている。例えば30 mm長さを往復動作(駆動速度1 mm/s)させると、ノズル幅で30 mm長さの積層膜が形成される。

2.2 用いた原料粉

用いた原料粉は、最初に述べたように、湿式の化学反応製法で製造されたジルコニア粉と乾式電融・粉碎製法のジルコニア粉の2種類である。一般に、湿式法のジルコニア粉は産

業利用が進んでいる。一方、乾式法のジルコニア粉は、製造プロセスが簡便で製造コストが安価なため利用分野が拡大しつつあるが、現行の製造プロセスでは、精製プロセスがなく、そのため高純度品の製造には不向きと考えられている。二つの粉は、粉の形状、結晶状態、粒径分布など相違点が多く、これがAGD法による膜形成にどのように影響するかは、AGD装置の製造者である我々にとって、知っておくべき重要な点と考えられた。

実験に使用した湿式粉は、第一稀元素化学工業製のジルコニア粉で、平均粒子径が0.47 μm～7.3 μmの範囲にあり、比表面積は4.5 m²/g～82.7 m²/gの範囲にある11種類の原料粉である。一方、乾式電融・粉碎製法のジルコニア粉は、同じく第一稀元素化学工業製の電融法製法ジルコニア粉で、平均粒子径が0.73 μm～10.2 μmにあり、比表面積は1.5 m²/g～6.1 m²/gのもので、異なるスペックの5種類の原料粉を入手した。これらの原料粉は、実験を行う前に脱気用加熱炉を用いて、原料粉の乾燥度が同じになるように調整している。

2.3 特性評価

Table 1には、使用した原料粉の特性をまとめている。粒子径および比表面積の値は、島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD2100)とフローソーブII 2300を用いて計測したものである。生成されたジルコニア膜の膜断面観察および構造解析には、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡およびX線回折装置(CuKα線)を使用し、膜厚測定には、マイクロメーターを使用した。

3 実験および実験結果の詳細

3.1 湿式化学反応法製ジルコニウム粉の成膜結果²⁸⁾

Table 1 Characteristics of zirconia powders.

No.	Type	Mean particle size D ₅₀ (μm)	Specific surface area (m ² /g)	ZrO ₂ +HfO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Product
				%	%	%	%	%	
1	Wet	0.47	21.6	Balance	0.012	0.002	0.001	—	UEP
2		0.58	82.7	Balance	—	—	—	—	UEP
3		2.2	5.1	Balance	0.002	0.002	0.001	0.004	EP-5
4		2.1	7.1	Balance	0.003	0.002	0.001	0.004	EP-7
5		2.1	13.0	Balance	0.004	0.002	0.001	0.004	EP-13
6		2.2	22.0	Balance	0.004	0.001	0.001	0.004	EP-22
7		2.1	26.1	Balance	0.002	0.002	<0.001	0.003	EP-P
8		2.7	6.5	Balance	0.026	0.002	0.110	0.012	SPZ-a
9		3.5	6.1	Balance	0.005	0.001	0.003	0.006	SPZ-b
10		3.4	4.4	Balance	0.005	0.001	0.003	0.006	SPZ
11		7.3	9.3	Balance	0.005	0.002	0.001	0.001	WG-8S
12	Dry	0.73	6.1	Balance	0.14	0.12	0.17	—	TMZ-T
13		1.12	4.7	Balance	0.07	0.08	0.15	—	TMZ
14		2.9	2.7	Balance	0.18	0.16	0.17	—	BR-3QZ
15		7.4	1.6	Balance	0.12	0.12	0.18	—	BR-QZ
16		10.2	1.5	Balance	0.19	0.19	0.21	—	BR-12QZ

3.1.1 成膜結果

SPZ-a (平均粒子径 D_{50} ; $2.7\text{ }\mu\text{m}$, 比表面積; $6.5\text{ m}^2/\text{g}$) と SPZ-b (平均粒子径 D_{50} ; $3.5\text{ }\mu\text{m}$, 比表面積; $6.1\text{ m}^2/\text{g}$) という 2 種類のジルコニア粉を 50 g から 70 g 使用して、巻き上げ量を変化させるために、窒素ガス供給量を $3\text{ L}/\text{min}$ から $8\text{ L}/\text{min}$ と変動させ、また基材駆動速度を 1 mm/s と固定して、積層繰り返し回数を 10 回から 150 回とすることにより、膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ から $24\text{ }\mu\text{m}$ までの白色透明系の緻密な膜を形成することが出来た。この時に使用したノズルは、 5 mm 幅のものと 30 mm 幅のもので、基材には主にスライドグラスを用いた。またエアロゾル化室の圧力は、 28 kPa から 47 kPa であった。原料粉は使用前に $500^\circ\text{C} \times 1$ 時間の脱気処理を施したが、成膜中は当然に無加熱、常温である。Table 2 には、各種ジルコニア粉の成膜条件および成膜結果がまとめて示されている。

3.1.2 ジルコニア粉の性状と成膜との関係

平均粒子径を $2.1\text{--}2.2\text{ }\mu\text{m}$ で一定とし、比表面積の異なる粒子の場合における成膜の状態を見てみると、使用した 5 種類の粉の比表面積、 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ から $26.1\text{ m}^2/\text{g}$ の中で、比表面積 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ の場合だけが緻密な成膜が可能であった。その他の比表面積の大きなものでは、緻密な膜の形成はできず、密着力のない、ポーラスな圧粉体となってしまった。一方、粉の粒径の影響をみるために、2 種類の微細粉すなわち UEP 粉 (平均粒子径 D_{50} ; $0.47\text{ }\mu\text{m}$ および $0.58\text{ }\mu\text{m}$, 比表面積; $21.6\text{ m}^2/\text{g}$ および $82.7\text{ m}^2/\text{g}$) を使用したものでは、すべてポーラスな圧粉体となっていました。逆に用いた原料粉の中では、大きな粒子径である WG-8S 粉 (平均粒子径 D_{50} ; $7.3\text{ }\mu\text{m}$, 比表面積; $9.3\text{ m}^2/\text{g}$) では、噴射堆積過程において、粉の堆積と膜剥離が同時に観察され、結果として成膜されなかった。以上の結果は、程ほどの粒径

Table 2 Formation conditions and results of film fabrication (wet-type).

No.	Characteristics of wet-powders		Formation conditions			Results of film fabrication		
	Mean particle size D_{50} (μm)	Specific surface area (m^2/g)	N_2 gas flow rate (L/min)	Differential pressure (kPa)	Quality of film	Film thickness (μm)	Deposition rate ($\mu\text{m}/\text{pass}$)	
1/1	0.47	21.6	5	47	Green compact	—	—	
2/1	0.58	82.7	5	47	Green compact	—	—	
2/2	0.58	82.7	3	30	Green compact	—	—	
3/1	2.2	5.1	8	27	Good	2	0.04 μm	
3/2	2.2	5.1	12	34	Good	4	0.08 μm	
4/1	2.1	7.1	8	28	Peeled off partially	—	—	
4/2	2.1	7.1	12	35	Peeled off	—	—	
5/1	2.1	13	8	27	Green compact	—	—	
5/2	2.1	13	12	34	Green compact	—	—	
6/1	2.2	22	6	23	Green compact	—	—	
6/2	2.2	22	12	31	Green compact	—	—	
7/1	2.1	26.1	7	59	Green compact	—	—	
8/1	2.7	6.5	5	47	Good	24	0.8 μm	
8/2	2.7	6.5	3	30	Good	6	0.6 μm	
9/1	3.5	6.1	8	30	Good	20	0.13 μm	
9/2	3.5	6.1	7	28	Good	5	0.1 μm	
9/3	3.5	6.1	8	30	Good	20	0.17 μm	
10/1	3.4	4.4	12	35	Good	10	0.2 μm	
11/1	7.3	9.3	5	47	No film	—	—	

でかつ比表面積が大きくない原料粉、すなわち数ミクロン粒子径で数 m^2/g の比表面積を持つ原料粉が成膜に適した原料粉であることを意味している。なぜそうした原料粉が適しているのかが問題と考え、生成された膜を走査型電子顕微鏡(Fig.2)で調べてみると、基板と堆積膜は良く接合しており、膜を形成している粒子はおよそ100 nm径の丸みをおびた粒子で、原料粉に比べ10分の1以下に微細化していることが分かる。原料粉が破碎して堆積しただけでは、丸みを帯びた理由が理解できない。強い結合がある以上粒子の表面では原子が激しく動いて結合しなければならず、室温であることを考えると説明がむずかしい。

3.2 乾式電融・粉碎製法によるジルコニウム粉の成膜結果²⁹⁾

3.2.1 成膜結果

乾式のジルコニウムでは、平均粒子径 D_{50} が、0.73 μm , 1.12 μm , 2.9 μm , 7.4 μm および10.2 μm の5種類の電融製法ジルコニア粉が入手でき、これを使用して成膜したところ、全ての粉において、緻密な膜が形成出来た。各種粒子径のジルコニア粉の成膜条件および成膜結果については、Table 3に示して

いるが、窒素ガス供給量を4 L/minから16 L/minとした場合、膜厚6 μm から30 μm までの緻密な膜が形成出来た。原料粒子と堆積膜中の粒子径では、7.4 μm の平均粒子径のジルコニア粉(BR-QZ)の走査型電子顕微鏡写真(Fig.3(a))をみると、7 μm 程度の角ばった不定形な粉碎粒子が多く観察され、粒度分布測定値と一致する。そこで、この粉を用いて生成した堆積膜の断面SEM像(Fig.3(b), (c))をみてみると、Fig.3(b)では膜厚25 μm の緻密な膜が形成されており、かつ基板との接合も良好で、膜表面も平坦である。Fig.3(c)の膜断面中央部の高倍率の像によれば、100 nmから200 nmの粒子が高密度に詰まっている。また、この粒子は、原料粉の平均粒子径(一次粒子径)7.4 μm に比べて、50分の1程度に小さくなっている。膜構成粒子も湿式法の原料粉の場合と同様に丸みを帯びている。

3.2.2 積層回数および巻上ガス供給量の影響について

7.4 μm の平均粒子径のBR-QZ粉を使用した成膜実験における積層回数および巻上ガス供給量と膜厚との関係を、Fig.4(a), (b)に示している。巻上ガス供給量は4 L/min一定とし、積層回数を50回から1000回まで増加させて成膜すると、膜厚

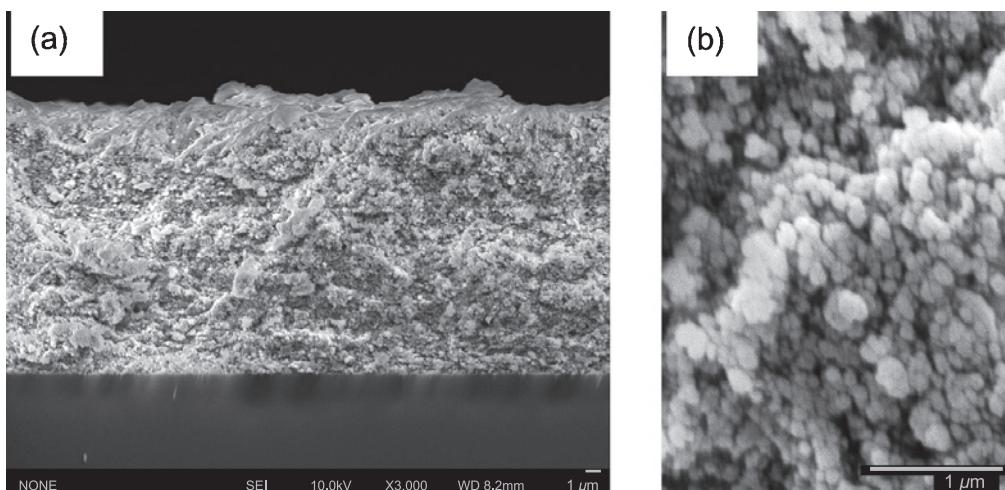


Fig.2 (a) SEM image of cross section of deposited film obtained from SPZ (2.7 μm) powder. (b) High-magnification image (No. 8/1; N_2 gas flow rate, 5 L/min).

Table 3 Formation conditions and results of film fabrication (dry-type).

No.	Characteristics of dry-powders		Formation condition		Result of film fabrication		
	Mean particle size D_{50} (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Amount of supplied N_2 gas (L/min)	Differential pressure (kPa)	Quality of film	Film thickness (μm)	Deposition rate ($\mu\text{m}/\text{pass}$)
12/1	0.73	6.1	16	42	Good	28	0.56
13/1	1.12	4.7	12	36	Good	6	0.12
14/1	2.9	2.7	14	38	Good	8	0.16
15/1	7.4	1.6	10	32	Good	14	0.28
16/1	10.2	1.5	8	28	Good	30	0.6
16/2	10.2	1.5	4	22	Good	7	0.14

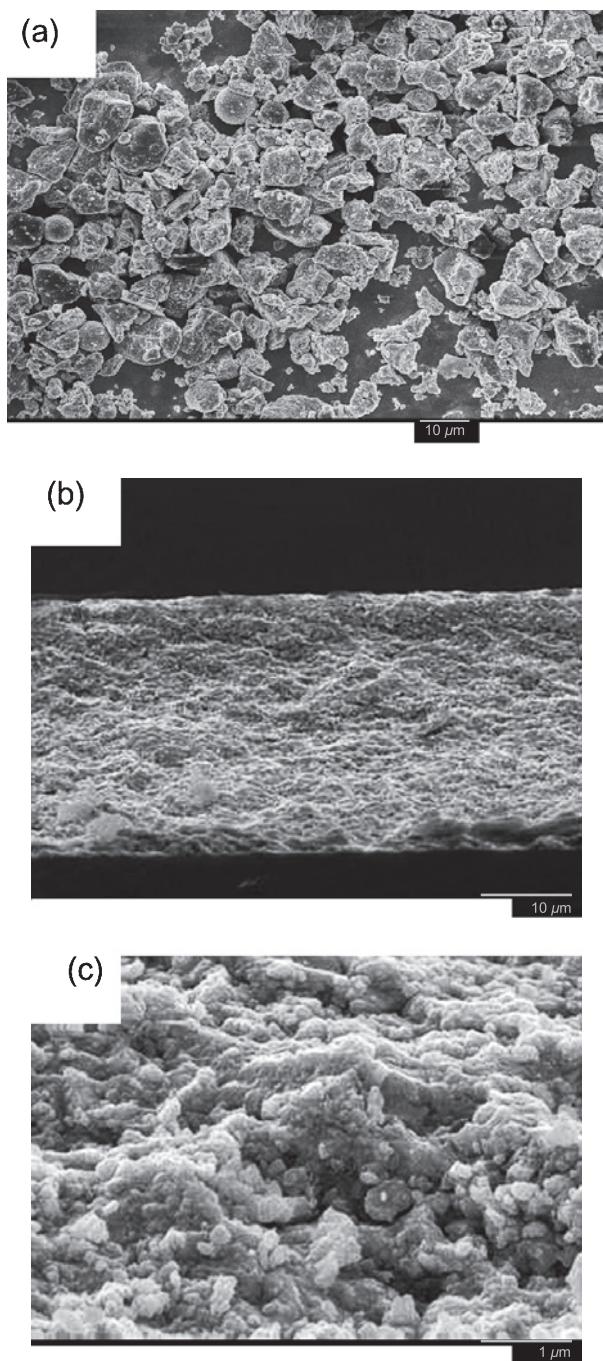


Fig.3 (a) SEM micrograph of the BR-QZ ($7.4\text{ }\mu\text{m}$) powder. (b) SEM image of cross section of deposited film obtained from BR-QZ ($7.4\text{ }\mu\text{m}$) powder. (c) High-magnification image.

は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ から $47.5\text{ }\mu\text{m}$ まで、比例的に増加した。積層回数は50回一定とし、巻上ガス供給量を $6, 8, 10, 12, 14\text{ L/min}$ と増大させて成膜すると、膜厚は $3, 5, 8, 12$ および $25\text{ }\mu\text{m}$ と増加し、巻上ガス供給量の増加と共に、膜厚は指数関数的に増加する。この傾向は、Fig.5に示されているように、5種類の粉すべてにおいて同様であり、増加傾向にある。乾式のジルコニア粉では、5種類の粉すべてで成膜可能であり、巻き上げガス供給量の増加は、成膜速度の増加と直結している。湿

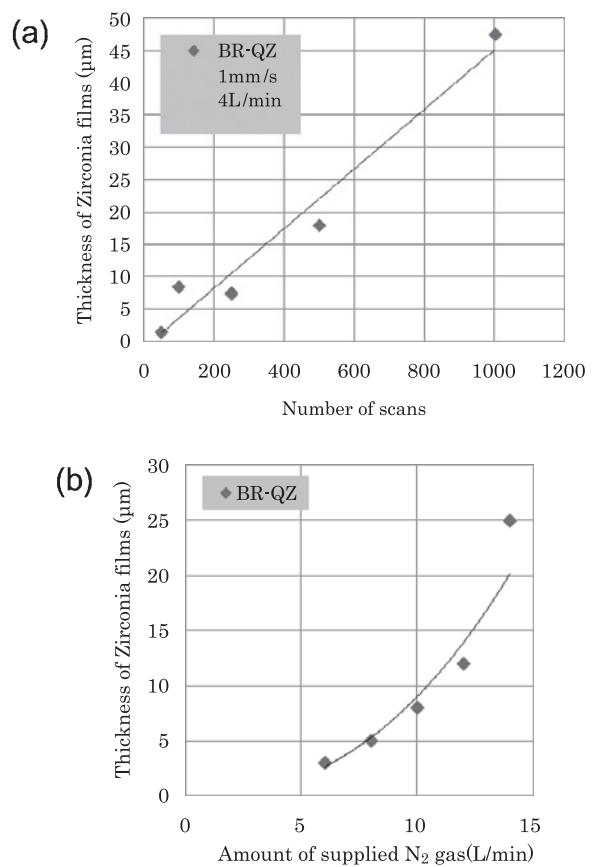


Fig.4 (a) Relationship between the film thickness and the number of scans. (b) Relationship between the film thickness and amount of supplied gas.

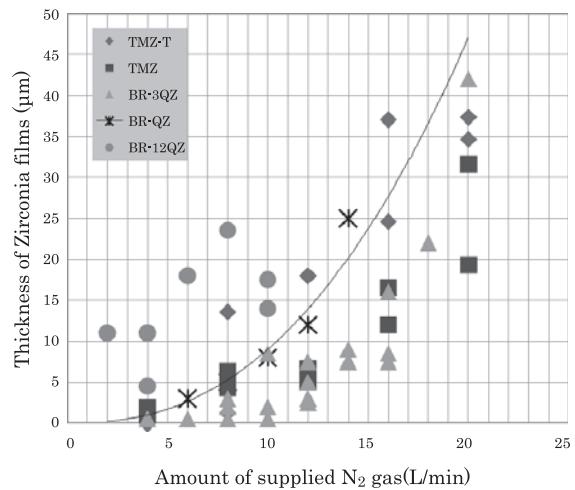


Fig.5 Summary of the relationship between the film thickness and amount of supplied gas.

式法によるジルコニア粉が、特定の粒径と比表面積の粉のみで、成膜可能であるのに比べ、極めて成膜されやすいということが分かる。乾式と湿式で何が異なっているのであろうか、以下検討を進めた。

3.3 原料粉およびAGD膜の構造解析による知見³⁰⁾

Fig.6には、6組のAGD成膜および原料粉のXRDのデータが示されている。ここでは、全ての原料粉は、単斜晶と同定される。一方、AGD成膜のXRDピーク強度において、すべての膜で(-111)と(111)の強度ピークが逆転し、形成した膜では(111)の強度が強くなっている。また、全てのAGD成膜において、単斜晶のピークの他に、正方晶あるいは立方晶と考えられる高温相のピークが観察される。特に顕著に表れているのが、7.4μmの粉を使用した場合である。高温相の同定のためにラマン分光測定を行ってみると、7.4μmの粉を使用した形成膜のラマン分光の結果では単斜晶と正方晶の混合相と同定された。

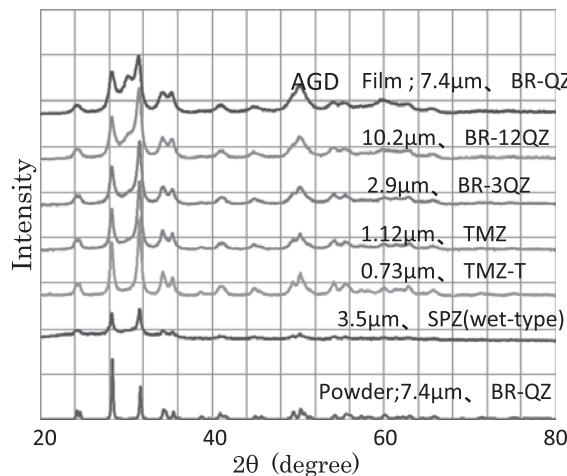


Fig.6 XRD figures of AGD 6-films and starting powder.

次に、全てのAGD成膜に対して、単斜晶の(111)積分強度と正方晶の(101)積分強度の比を正確に求めるため、得られたXRDデータを理学電機製のPDXLソフトを用いてピーク分離し、使用した。その解析の一例(7.4μm)をFig.7に示している。ピーク分離後の単斜晶と正方晶の積分強度比は、Table 4およびFig.8に示す。これを見ると、原料粉の粒子径が7.4μmまでは積分強度比は比例して増大している。しかし、10.2μmと更に大きな粒子径になると積分強度比は減少する。しかし、BR-QZおよびTZM-T, TZMの破断面のSEM写真(Fig.9)からわかるように膜は数100nmの粒子によって構成されてはいるが、高温相の存在割合の大小に起因する、膜構造の変化は、このSEM像からは認められない。しかしながら、7.4μmの粉

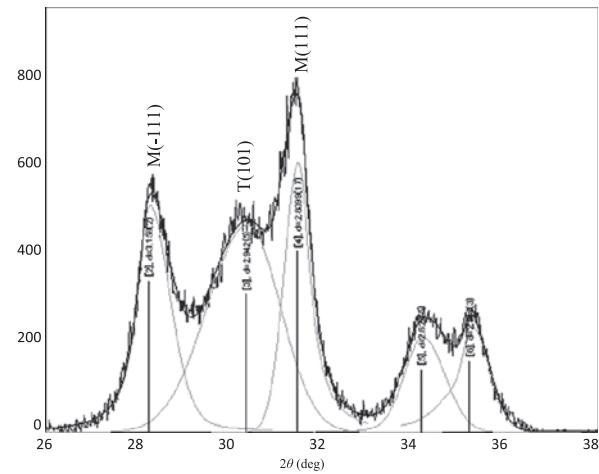


Fig.7 Result of a quantitative analysis for BR-QZ (Rigaku's PDXL).

Table 4 Ratio of the strongest peak of the tetragonal and monoclinic structure of the AGD films.

No.	Mean particle size D ₅₀ (μm)	Specific surface area m ² /g	Monoclinic			Tetragonal			Intensity ratio	Integrated intensity ratio	Product
			2θ	count	Integrated intensity	2θ	count	Integrated intensity			
1	10.2	1.5	31.4989	583.63	549.12	30.3155	146.55	270.96	25.1	49.3	BR-12QZ
2	7.4	1.6	31.4759	414.44	351.04	30.362	315.94	629.03	76.2	179.2	BR-QZ
3	3.5	6.1	31.5703	259.14	173.80	30.3161	28.15	47.22	10.9	27.2	SPZ-b
4	2.9	2.7	31.4674	540.45	428.20	30.3506	46.34	70.71	8.6	16.5	BR-3QZ
5	1.12	4.7	31.4761	592.83	420.19	30.2596	26.26	43.18	4.4	10.3	TZM
6	0.73	6.1	31.5192	700.62	487.89	30.4193	9.40	10.81	1.3	2.2	TZM-T

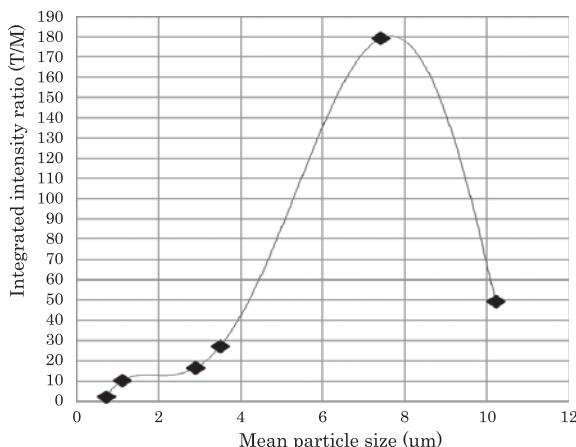


Fig.8 Relation between the integrated intensity ratio of tetragonal phase to monoclinic phase and the mean diameter of the starting powders.

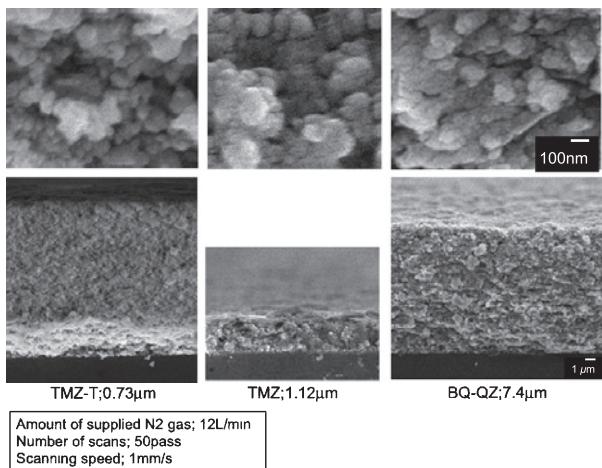


Fig.9 SEM micrographs of the AGD films.

のコントラスト像、TEM像(Fig.10(c)および(d))では、粉は大きな塊にすぎないが、膜(膜を乳鉢で粉碎し、微細化したもの)の観察では、100 nmの塊状粉の内部に10 nm程度の微細粒子が存在することがわかる(Fig.10(a)および(b))。我々はこの通常では観察できない10 nm程度の極微細粒子の発生が、XRDにおける高温相の存在と結びついているのではないかと考えている。

3.4 発光現象³⁰⁾

AGD成膜中に、ノズル先端部から成膜室内壁へ向かってしばしば放電現象が見受けられる。そのため、ノズル先端部から30度の傾きで粒子が噴射される前方のチャンバー壁、およびその後方のチャンバー壁に、放電痕が認められる。Fig.11は、その放電痕の様子を示している。ノズルから20 cm以上離れたSUS製内壁にある黒色の付着痕は、簡単には削り取れない。従ってAGD成膜中に大きな電気的力が働いていることは十分に考えられます。そこで我々は、成膜時のノズル&基板近傍をビデオ撮影してみた。Fig.12がそのショット写真で、(a)明視野像、(b)暗視野像(赤外線イメージ)とわかりやすく

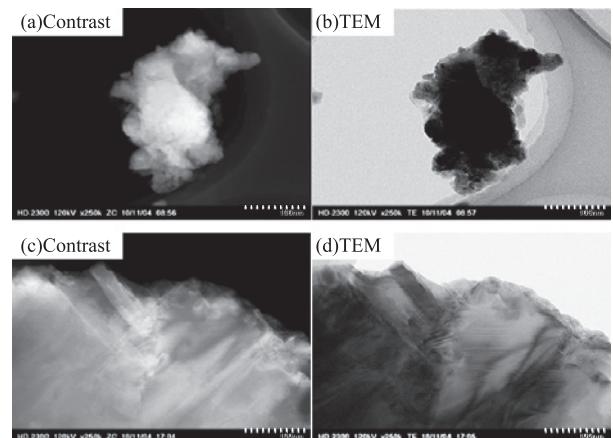


Fig.10 Contrast and TEM images of BR-QZ AGD film ((a) and (b)) and powder ((c) and (d)).

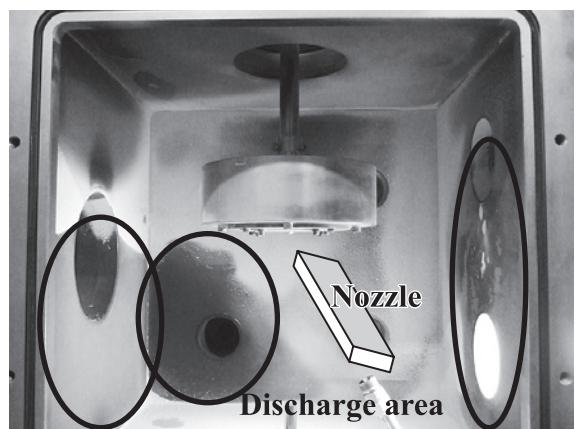


Fig.11 Photograph of electrical discharge phenomena on the inner chamber wall.

するために(c)暗視野のスケッチ図を示している。その結果成膜中、基板面で、発光を伴うことが確認された。基板面からの発光像が、ガス噴射流とともに流れている様子も確認できた。

4 考 察

ジルコニア粉によるAGD成膜実験を通じて、AGD成膜では、用いる原料粉の粒径、比表面積それに原料粉の製法に起因する構造が成膜の成否に大きく影響すること、それに成膜中に発光が生じることが明らかになった。また生成された膜中の構成粒子の大きさは原料粉の平均径に比べ10分の1から数10分の1と微小化しており、どうやら高温相も出現し、しかも膜と基板は強固に結合しているということが、他の研究者と同様に明快に示されていた。この結果を見て、我々が注目したのは、なぜ乾式のジルコニウム粉が湿式の粉に比べて容易に成膜するのか、なぜ高温相が出現するのかそれらのことと発光はどのように結びついているのかであった。湿式の原料粉では平均粒子径(2次粒子径)が2 μm以上の大きさで、かつその比表面積が6.5 m²/g以下である必要があるのか、

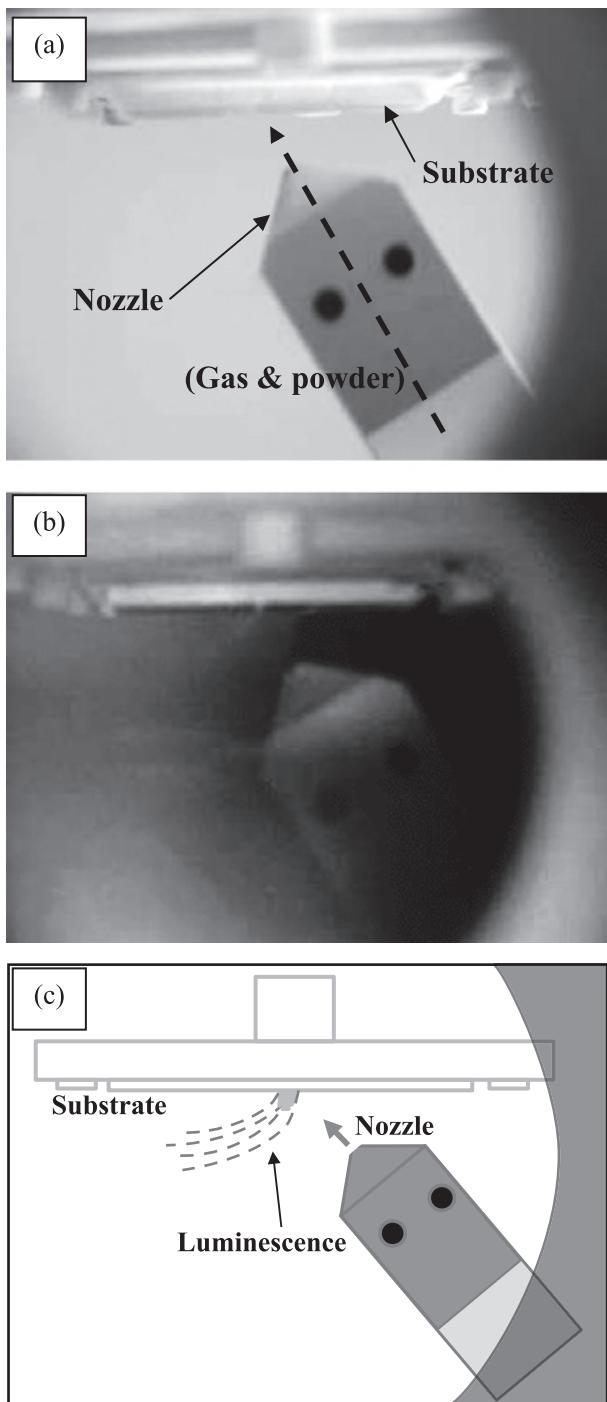


Fig.12 Configuration of the nozzle and substrate and the appearance of light emission. (a) geometry of nozzle and substrate, (b) a view of light emission at a deposition site on a substrate, (c) schematic illustration of light emission.

ノズルから噴射された粒子群が、基板に衝突した際に、その噴射エネルギーが粒子の再配列に寄与しているものと推察できるが、粒径 $2\mu\text{m}$ 近傍で、比表面積 $6.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下という条件が、どのような意味を持っているのかが重要である。そこで、比較検討のため $2.7\mu\text{m}$ の原料粉に遊星ボールミル処理(180 rpm, 2時間)を施してから成膜処理を行なうと形成膜は圧粉

体となった。塊状粒子形態が壊れ、UEP粉と同様な微細粉が増加したものと推察できる。この成膜メカニズムを考える一つの考えは、小さな粒子およびその凝集体(塊状ではない)では、与えられた噴射エネルギーでは粒子粉の破壊を生じさせるエネルギーが得られず、大きな粒子では、たとえ一部破碎されても全体として個々の粒子が接している部分が少なく膜形成には至ることができないという解釈である。だが、それでは乾式粉ではなぜ5種類すべてで成膜可能だったのだろうか。乾式粉すなわち電融製法粉(一度高温で溶かして大きな塊とした後、粉碎分級する乾式製法)では平均粒子径が $0.73\mu\text{m}$ から $10.2\mu\text{m}$ まで、すべて緻密な膜が出来た。いずれの膜も原料粉の粒径よりも一桁以上細かな粒子で構成されている。湿式粉における考察を当てはめれば、乾式の場合、いずれの粉も噴射エネルギーにより、粒子が破壊され、より細かな粒子の再配列が形成されていると推察できる。なぜそうなるかについて考える必要がある。

電融製法の粉は、化学反応による湿式製法粉を使用した場合と異なり、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の場合でも緻密膜が出来る。このことは、粒子噴射エネルギーがその構成粒子の一部を粉碎し、成膜させるプロセスを仮定した場合、乾式粉では、噴射エネルギーによる破碎がしやすいと考えれば理解できる。乾式粉が一度溶融して破碎してできていることを考えると、個々の粉は多くの欠陥を含有していると考え、これが乾式粉の成膜し易い原因と考えることができるであろう。しかし、このことと発光および成膜可能と直ちに結びつけることはできない。

次に、成膜のメカニズムと関連すると考えられる現象は、正方晶構造の出現である。ジルコニアの正方晶構造は、粒子径が 30 nm 以下の粒子で、確認されている³¹⁻³⁶⁾。しかしながら、Fig.10のSEM像から、 30 nm 近傍の粒子が顕著には認められない。従って、AGD膜中の正方晶は、さらに小さな粒子で存在することが考えられる。そこで、成膜構成物を乳鉢ですりつぶし、TEM観察を行なったところ、特にコントラスト像にて確認できるが、 100 nm の粒子の塊の中に、 10 nm 程度の粒子が存在することが解った。この小さな粒子が高温相ピークとなつたものと推察している。これについては、今後、電子線回折により、その同定を試みる予定である。

原料粉に比べて、はるかに微小な正方晶の存在は、単に原料粉が破壊してきたとは考えにくい。我々は、この発生原因が発光現象と結びついているのではないかと考えている。発光現象はノズルから噴出した粉粒子とノズルとの摩擦によって発生した静電気と関係している。荷電は、粉が搬送管内壁と擦れることにより、あるいはまたノズル内壁と擦れることにより、摩擦帶電し発生する。静電気の発生メカニズムと同じで、物質同士が擦れ合うと電荷の分配が起こり、帶電列の序列によりセラミックス粉はプラスに帯電する。ゆえに、ノズルから噴射する粉は、プラスにチャージしていると考えられる。(当然、擦り合はずのない中性粉として噴射するものも存在する)

噴射粉が衝突する基板面の場所から、弱い発光が観察される。7.4 μm の BR-QZ 粉を使用した AGD 成膜では、スライドグラス基材およびアルミナ基板への成膜処理中、1 積層目から発光が目視できる。また、SUS 製基板、銅基板では、それぞれ 2 積層目、4 積層目から発光が目視できる。

ところで、バルク物体が破壊される際に、破壊電子が放出されることは、安田らによって報告されている³⁷⁻⁴¹⁾。ジルコニアについても破壊時に電子放出があること、物質によってその破壊時の放出電子の量が異なること、また、密度の高い試料ほど電子放出量が増加することも報告されている。

これらの事実を総合して、現在のところ我々は、確固たる証拠を掴んでいるわけではないので、仮説の域を出ないが、プラスにチャージされたセラミックス噴射粒子が、ノズルから基板へ衝突する AGD の成膜中において、破壊電子および、あるいはまた摩擦電子が誘発され、その電子がプラスに荷電した粒子とマイナスの基板との間で加速され発光し、このプラズマ中で AGD 成膜が行われると考えている。従って、粉のサイズ、形状などが、その破壊電子および、あるいはまた摩擦電子の誘発に影響を及ぼすと考えると、比表面積の大きな粉、また 10 μm 以上の粉では、緻密な膜が形成できなかったことは、これらの帶電、荷電子の効用が働いているものと考える。

一方、高電圧の印荷無しでも、プラズマが発生することを、中山らが報告している⁴²⁻⁴⁵⁾。摺動する物質表面から摩擦帶電され、電子放出によりマイクロプラズマが発生するとの実験データを報告している。これらのこと、粉が摩擦帶電していることの傍証である。

以上により、プラスチャージされた粉の飛来が、AGD プロセスには、非常に重要であることが示唆される。

5 まとめ

- (1) AGD による湿式ジルコニア粉の成膜において、粒子径と比表面積が重要であることが分かった。平均粒子径が 2.1 μm 以上 3.5 μm 以下で、かつその比表面積が 4.4 m²/g 以上 6.5 m²/g 以下のジルコニア粉を使用した場合、緻密な成膜が可能である。
- (2) 湿式微細粉(0.5 μm)および大きな粉(7 μm)では、ポーラスな圧粉体となるか、膜が形成されない。また、平均粒子径が 2.1 ~ 2.2 μm でも、その比表面積が 7.1 m²/g 以上のものは、圧粉体となつた。
- (3) 電融製法のジルコニア粉、平均粒子径が 0.73 μm から 10.2 μm までのすべての原料粉で、緻密な膜が形成された。また、巻上ガス供給量および積層回数の増加により、膜厚が増大することもわかった。最大で 47.5 μm の膜が形成された。
- (4) 7.4 μm の平均粒子径の原料粉を使用した成膜断面の構成粒子は、その原料粉より約 500 分の 1 小さい 10 nm ~ 20 nm であり、成膜時に原料粉の粉碎が生じていることがわかった。

- (5) AGD によるジルコニア膜において、高温相の正方晶が検出された。
- (6) 高温相の割合は、使用粉の粒子サイズに依存し、7.4 μm の BR-QZ 粉が極大値を示した。
- (7) AGD 成膜中、発光が確認できた。プラスチャージされた粉の飛来が、AGD プロセスには、非常に重要であることが示唆される。

文 献

- 1) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, and C. Hayashi: "Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet", Jpn. J. Appl. Phys., 23(1984)L910-912.
- 2) C. Hayashi: "Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet", OYO BUTURI, 54(1985)687-693.
- 3) C. Hayashi: "Ultra-fine Particles and Aerosols", Earozoru Kenkyu, 1(1986)23-29.
- 4) S. Kashu: ERATO Project, HAYASHI Ultra-Fine Particle, Proceedings, (1984)11.
- 5) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka, and C. Hayashi: "Preparation of Superconducting Thick Films of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O by Gas Deposition of Fine Powder", Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity (ISS89), Tsukuba, Japan, II(1989)413-418.
- 6) S. Kashu: "Gas Deposition of Ultra-fine Particles", Shinku, 35 (1992)649-653.
- 7) M. Oda, E. Fuchita, Y. Mihara, and S. Kashu: "Ultra Fine Particle Film by Gas Deposition Method", Denshizairyou, 10 (1994)1-9.
- 8) C. Hayashi: "Gas Deposition", Mater. Sci. Forum, 246(1997) 153-180.
- 9) S. Kashu and Y. Mihara: "Preparation of PZT Deposited Films by Using an Aerosol Jet Printing System and their Electrical Properties", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 42(1995)314-317.
- 10) S. Kashu, Y. Mihara, C. Hayashi, M. Sato, and M. Iijima: "Preparation of Ferroelectric Films of Laminated Polyurea Thin Films onto PZT Deposited Films and their Electric Properties", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 42(1995)1411-1414.
- 11) Y. Mihara and S. Kashu: "Preparation of PZT Thick Films by Using a Jet Printing System", TECHNICAL REPORT of IEICE, (1996)47-52.
- 12) Japanese Patent A, S61-87077, (1984).
- 13) Japanese Patent, P3084286, (2000).
- 14) E. Fuchita, K. Setoguchi, I. Katsu, R. Mizutani, and M. Oda: Proc. 8th Int. Microelectronics Conf. (IMC 94), (1994)20.
- 15) E. Fuchita, M. Oda, and C. Hayashi: "New Maskless Film Making Method Using Ultra Fine Particles", Materia Japan, 34(1995)455-460.
- 16) J. Akedo: "Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers",

- J. Am. Ceram. Soc., **89**(2006)1834-1839.
- 17) H. Ogawa: "Atomistic Simulation of the Aerosol Deposition Method with Zirconia Nanoparticles", Mater. Trans., **47**(2006) 1945-1948.
- 18) Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi, and J. Akedo: "Aerosol deposition for post-LTCC", J. Eur. Ceram. Soc., **27** (2007)2789-2795.
- 19) R. Sakamaki, T. Hoshina, H. Kakemoto, K. Yasuda, H. Takeda, J. Akedo, and T. Tsurumi: "Heat-cycle endurance and in-plane thermal expansion of Al₂O₃/Al substrates formed by aerosol deposition method", J. Ceram. Soc. Jpn., **116**(2008)1299-1303.
- 20) J. Akedo: "Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices", J. Thermal Spray Technol., **17** (2008)181-198.
- 21) T. Miyoshi: "Preparation of multilayer piezoelectric device by aerosol deposition using a novel detachment method", J. Ceram. Soc. Jpn., **117**(2009)899-903.
- 22) S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida, ed., Advances in Ceramics, **24A**(1986).
- 23) I. O. Golosnoy, A. Cipitria, and T.W. Clyne: "Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines; A Review of Recent Work", J. Thermal Spray Technology, **18**(2009)809-821.
- 24) M. Mori, H. Nishimura, H. Yahiro, and Y. Sadaoka: "Potentiometric VOCs detection using 8YSZ based oxygen sensor", J. Ceram. Soc. Jpn., **116**(2008)777-780.
- 25) O. Vasylkiv, Y. Sakka, Y. Maeda, and V.V. Skorokhod: "Sonochemical Preparation and Properties of Pt-3Y-TZP Nano-Composites", J. Am. Ceram. Soc., **88**(2005)639-644.
- 26) Y. Sakka and K. Hiraga: "Preparation Methods and Superplastic Properties of Fine-Grained Zirconia and Alumina Based Ceramics", Nippon Kagaku Kaishi, (1999)497-508.
- 27) G. Suárez, Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, X. Zhu, and E.F Aglietti: "Effect of the starting powders on the sintering of nanostructured ZrO₂ ceramics by colloidal processing", Sci. Technol. Adv. Mater., **10**(2009)025004.
- 28) E. Fuchita, E. Tokizaki, and Y. Sakka: "Formation of Zirconia Films by the Aerosol Gas Deposition Method", J. Ceram. Soc. Jpn., **118**(2010)767-770.
- 29) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, and Y. Sakka: "Formation of Zirconia Films by Aerosol Gas Deposition Method Using Zirconia Powder Produced by Break-Down Method", J. Ceram. Soc. Jpn., **118**(2010)948-951.
- 30) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, and Y. Sakka: "Appearance of high-temperature phase in zirconia films made by aerosol gas deposition method", J. Ceram. Soc. Jpn., **119**(2011)271-276.
- 31) R.C. Garvie: "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", J. Phys. Chem., **69**(1965) 1238-1243.
- 32) R.C. Garvie: "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals", J. Phys. Chem., **82**(1978)218-224.
- 33) R. Srinivasan, C.R. Hubbard, O.B. Cavin, and B.H. Davis: "Factors Determining the Crystal Phases of Zirconia Powders; A New Outlook", Chem. Mater., **5**(1993)27-31.
- 34) E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucaleau: "Crystallite size Effect on the Tetragonal-Monoclinic Transition of Undoped Nanocrystalline Zirconia Studied by XRD and Raman Spectrometry", J. Solid State Chem., **149**(2000)399-407.
- 35) P. Bouvier, E. Djurado, C. Ritter, A.J. Dianoux, and G. Lucaleau: "Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO₂ by neutron and Raman scattering studies", Int. J. Inorg. Mater., **3**(2001)647-654.
- 36) S. Shukla and S. Seal: "Thermodynamic Tetragonal Phase Stability in Sol-Gel Derived Nanodomains of Pure Zirconia", J. Phys. Chem. B, **108**(2004)3395-3399.
- 37) J.T. Dickinson, E.E. Donaldson, and M.K. Park: "The emission of electrons and positive ions from fracture of materials", J. Mater. Sci., **16**(1981)2897-2908.
- 38) S.C. Langford, J.T. Dickinson, and L.C. Jensen: "Simultaneous measurement of electron and photon emission accompanying fracture of single-crystal MaO", J. Appl. Phys., **62**(1987)1437-1449.
- 39) L. Scudiero, J.T. Dickinson, and Y. Enomoto: "The electrification of flowing gases by mechanical abrasion of mineral surfaces", Phys. Chem. Minerals, **25**(1998)566-573.
- 40) K. Yasuda, M. Shimada, and Y. Matsuo: "Some aspects of photon emission of polycrystalline ceramics during fracture", Phil. Mag. A, **82**(2002)3251-3261.
- 41) T. Shiota, K. Yasuda, and Y. Matsuo: "Correlation between the flexure strength and the photon emission intensity during fracture on single crystal and polycrystalline MgO", Mater. Sci. Eng. B, **148**(2008)230-233.
- 42) K. Nakayama and H. Hashimoto: "Triboemission from various materials in atmosphere", Wear, **147**(1991)335-343.
- 43) K. Nakayama, N. Suzuki, and H. Hashimoto: "Triboemission of charged particles and 1 photons from solid surfaces during frictional damage", J. Phys. D.: Appl. Phys., **25**(1992)303-308.
- 44) K. Nakayama: "Microplasma Generated in a Gap of Sliding Contact", J. Vac. Soc. Jpn., **49**(2006)618-623.
- 45) H. Tanio, S. Nakamura, and T. Ohgaku: "Fractoluminescence and Dislocation Density of Ionic Crystals after X-Ray Irradiation", J. Mater. Sci. Jpn., **57**(2008)154-158.