

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15327

研究課題名(和文) 蛍光体プローブによるエアロゾルデポジション法における温度圧力測定

研究課題名(英文) Temperature and pressure measurement during aerosol deposition process using a phosphor probe

研究代表者

松林 康仁(Matsubayashi, Yasuhito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：20835938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルデポジション(AD)法は室温でセラミックコーティングが可能であり、様々な応用研究が進められている。原料微粒子を基板に衝突させて製膜を行うが、衝突時の温度や圧力を測定した例はなく、またそれがどのように膜の性質に影響を与えるかは明らかになっていなかった。本研究ではプロセス中に生じる発光を解析することで温度が室温程度であることを明らかにした。また、衝突時の圧力が大きい方が膜中の結晶のサイズが小さくなることで、膜がより硬くまた絶縁性が高くなることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本で発見され、実用化が進められてきたエアロゾルデポジション法は、装置自体は単純であるものの、製膜の条件だしのためのパラメータが多く、手探りで進められてきた経緯がある。製膜機構や製膜中の温度圧力環境などが明らかとなっていなかったからである。本研究ではその最初のステップとして製膜中の温度を測定し、製膜が室温で生じていることを明らかとした。微粒子を溶かして製膜する溶射などとは全く異なる振舞である。また、微粒子の衝突圧が大きいほど絶縁性の良い膜が得られることも明らかとなった。今後AD法の高度化に向けた重要な実験事実を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：The aerosol deposition (AD) method can be used for ceramic coating at room temperature, and various applications have been studied. During AD processes, the microparticles collide with the substrate, which results in film formation, however, there are no examples of measuring the temperature and pressure at the time of impact, and it has not been clarified how these affect the properties of the film. In this study, it was clarified that the temperature is about room temperature by analyzing the luminescence emitted during the process. It was also found that the larger the pressure at the time of impact, the smaller the size of the crystals in the film, and thus the harder and more insulating the film becomes.

研究分野：セラミック

キーワード：エアロゾルデポジション セラミック コーティング 絶縁 フラクトエミッション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

ガスや電場で微粒子を加速し、基板との衝突により製膜を行うプロセスは、コールドスプレーやガスデポジションなど多々あるが、エアロゾルデポジション(AD)法はそれらの中で唯一室温でセラミックコーティングが可能であり、近年では耐摩耗コーティングのみならず、イオン電池などへの応用研究も盛んに進められている。

一方で AD 法は微粒子粒径やガス流量、基板の材質など、多くのプロセスパラメータが存在し、加えて製膜の機構が解明されていないことから、原料微粒子の調整など条件出しは難しい。近年では製膜機構を明らかにすべく、シミュレーションによる研究が行われており、微粒子の基板衝突時の温度圧力の上昇が示唆されているが、現状温度圧力の測定はなされておらず、衝突時の圧力がもたらす膜の残留応力が物性に与える影響は明らかとなっていない。

本研究では製膜中に生じるガス発光現象に着目し、分光スペクトルの解析から製膜中のガス温度の推定を行った。AD 法で生じる発光は製膜中に温度が上昇し、粒子が溶けて製膜されている証拠であるという主張もあり、製膜機構解明のためにはこの発光の起源を明らかにする必要がある。加えて、AD 膜の残留応力を推定する方法として  $\cos^2 \sin^2$  法を採用し、その AD 膜の絶縁破壊強度と機械特性との関連を調べた。

## 2. 研究の目的

本研究は製膜中の温度圧力環境を分光的手法を用いることで明らかにし、AD 法の製膜機構解明に向けた手掛かりを得ることを目的とする。加えて製膜条件が膜の物性に与える影響を明らかにし、実用を見据えた際の成膜の指針を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

図 1 に AD 製膜中の分光測定セットアップの模式図を示す。図中下部のエアロゾル容器中でアルミナ粉末をキャリアガス(He, Ar, N<sub>2</sub>)エアロゾル化させ、ノズルを通して基板に衝突させた。その際ノズルと基板の間で生じる発光を観察窓から集光し、分光測定を行った。ガス温度の推定は窒素の second positive system の発光から回転温度を算出することで行った。

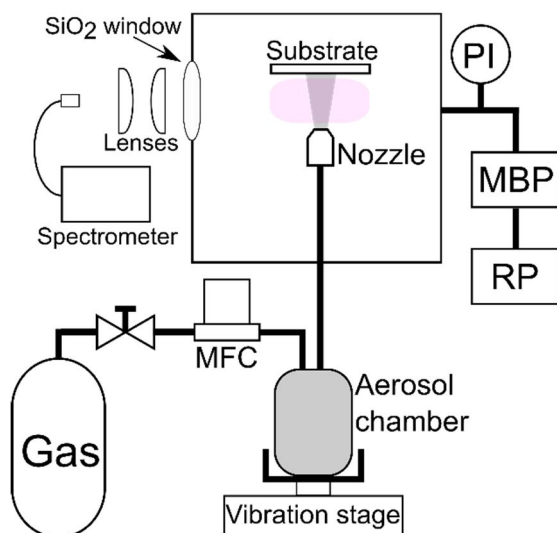


図 1 AD 製膜中発光の分光測定セットアップの模式図

また、製膜時の衝突圧によって AD 膜に大きな残留応力が生じることに着目した。AD 膜は結晶子サイズが小さく、回折強度が弱い一般の残留応力測定手法である  $\sin^2$  法を用いることが難しい。そこで薄膜の応力測定に使われている  $\cos^2 \sin^2$  法を用いることで 1  $\mu\text{m}$  厚の AD 膜の応力測定に成功した。ナノインデントによる硬さ測定と直流の絶縁破壊強度を測定して、アルミナ AD 膜の電気特性と機械特性を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) AD 製膜時の発光の分光測定

図 2 に示すように、AD 製膜中の発光現象を明瞭にとらえることに成功した。図 3 発光分光スペクトルからはそれぞれ基本的にキャリアガスとして用いたガスの発光のみが観測された。He を用いた場合のみ不純物窒素のピークが確認されたが、これは準安定 He により窒素の発光が促進されたためであると考えられる。摩擦に由来する発光であるトライボエミッションでは摩擦熱による温度上昇が黒体輻射スペクトルとして現れることが報告されているが、本研究の発光分光測定では黒体輻射に由来するブロードなスペクトルは観測されず、大きな温度上昇はない。

ことが確認された。窒素の second positive system のピークをフィッティングすることで回転温度がおおよそ 300 K 程度と室温からの変化がないことが確かめられた。以上から、AD 法では微粒子の溶融はなく、衝突に伴う粒子の塑性変形もしくは粒子破壊に伴う新生面の再結合など、熱活性化過程ではない機構で製膜現象が起きていると考えられる。

また、この発光強度が微粒子の運動エネルギーに比例することを明らかにした。微粒子の運動エネルギーが衝突時に生じる新生面の表面エネルギーに変換され、電荷分離した新生面の間の強い電場で放電が生じていると解釈できる。これはいわゆる破碎に伴う発光、フラクトエミッションであると考えられる。

本研究の分光測定により、AD 法で粒子が溶融して製膜現象が生じているという仮説を否定する結果が得られ、製膜機構解明に向けた大きな一歩となった。

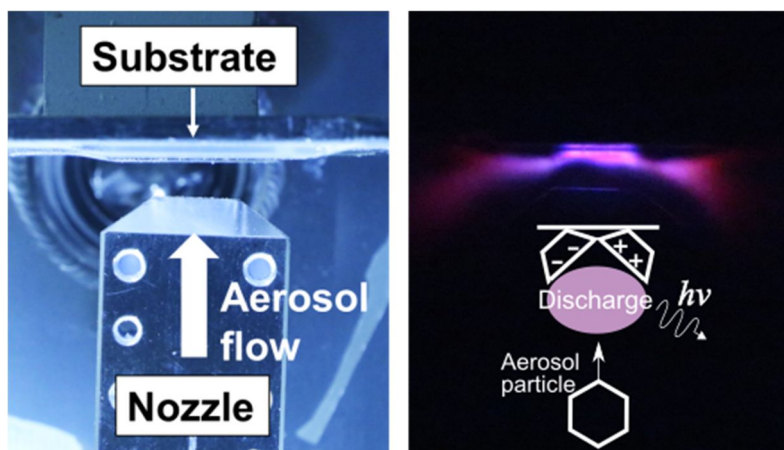


図 2 AD 製膜中の発光の写真

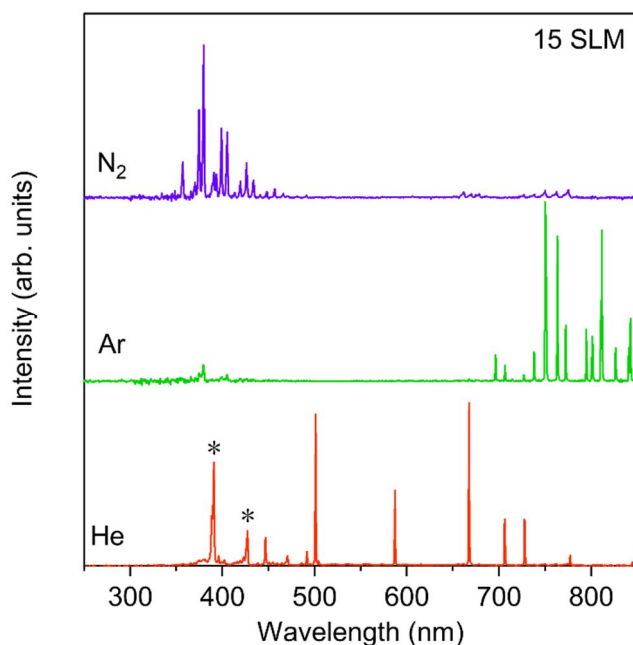


図 3 各キャリアガス( $N_2$ , Ar, He)の AD 製膜時の発光のスペクトル。\* は不純物窒素由来のピーク。

## (2) アルミナ AD 膜の残留応力と絶縁破壊強度の関係

図 4(a,b)に示すように、 $\cos^2 \sin^2$  法では、X 線回折強度が弱い AD 膜においても明瞭な回折ピークが得られた。その格子定数とあおり方向の角度依存性(図 4(c))から、残留応力が圧縮でおおよそその膜も数 GPa であった。サンプルによって応力の絶対値はばらつきがあるが、圧縮残留応力と絶縁破壊強度  $E_{BD}$  と概ね正の相関があることが明らかとなった(図 4(d))。なお図中の絶縁破壊強度は膜厚  $t$  の影響を取り除くために補正している。インデンテーションにより測定した硬さもまた、圧縮残留応力の大きさと絶縁破壊強度と正の相関があった。

これらの関係を粒径と粒径密度から説明した。測定した物性値は X 線回折ピークの半値幅とも正の相関があった。回折ピークの半値幅が大きければ大きいほど、結晶子サイズが小さいことを意味する。粒径が小さいとき硬さが増加する、という振舞は Hall-Petch の式から理解できる。また、同様に粒径が小さいとき絶縁破壊強度が大きくなる振舞は過去に多く報告されており、本

研究の結果と一貫している。

これらの関係と圧縮残留応力の関係を考える。圧縮残留応力の大きさは衝突圧に依存すると考えられる。より微粒子の衝突速度と衝突圧が大きいときに残留応力も大きくなり、そのような製膜環境では微粒子の衝突による微細化がより進み、粒径が小さい膜ができると考えられる。そのような微結晶の膜は上述の議論のようにより硬く、絶縁破壊強度の大きな膜となると期待される。これらの結果から、より硬く、絶縁性の良いアルミナ AD 膜を得るためには、微粒子の衝突速度と衝突圧が大きい条件で製膜すべきであるという指針が得られた。

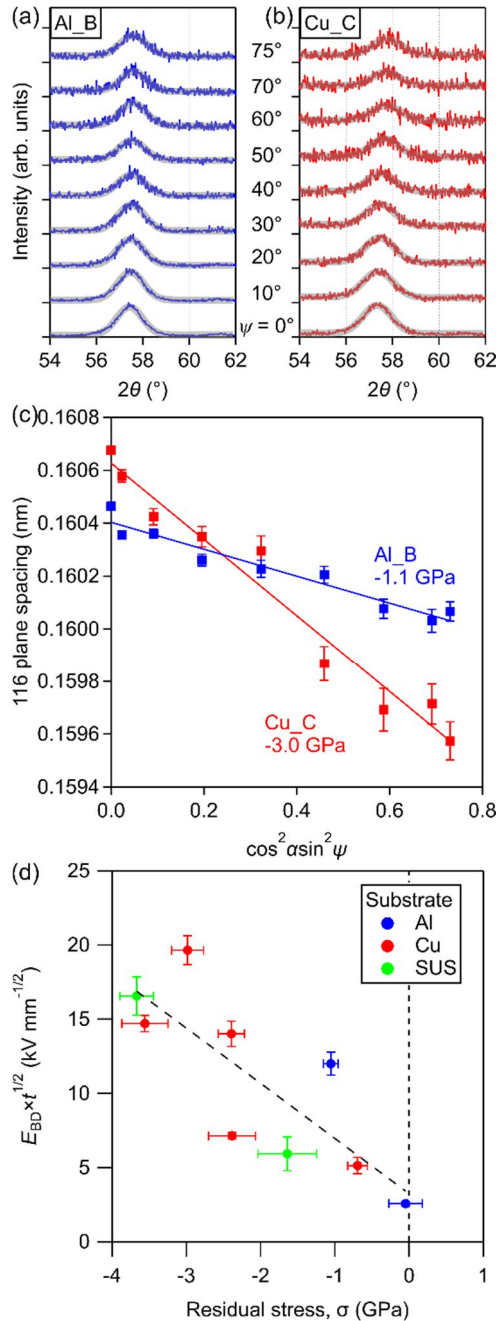


図4 AD アルミナ膜の残留応力測定(a,b,c)と残留応力と絶縁破壊強度の関係(d)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Ito Tsuyohito, Shinoda Kentaro, Terashima Kazuo, Akedo Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Optical emission generated by particle impact during aerosol deposition of alumina films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 40～48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/21870764.2021.2006396	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Matsubayashi Yasuhito, Tsuda Hiroki, Nagoshi Takashi, Akedo Jun	4. 巻 -
2. 論文標題 Relationship between dielectric strength and mechanical properties of alumina films fabricated by aerosol deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2022.02.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松林康仁, 伊藤剛仁, 篠田健太郎, 寺嶋和夫, 明渡純
2. 発表標題 エアロゾルデポジション製膜中発光の分光測定によるその場温度推定
3. 学会等名 第58回日本電子材料技術協会秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松林康仁, 伊藤剛仁, 篠田健太郎, 寺嶋和夫, 明渡純
2. 発表標題 エアロゾルデポジション製膜中における発光現象
3. 学会等名 2021年度日本セラミック協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松林 康仁, 津田 弘樹, 名越 貴志, 明渡 純
2. 発表標題 エアロゾルデポジションアルミナ膜の絶縁破壊特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------