

公益社団法人 日本セラミックス協会
セラミックコーティング研究体 2022 年度・第 1 回研究会
共催：日本電子材料技術協会 第 2 回 先進コーティングビジネス研究会

テーマ：セラミックコーティングにおける界面欠陥構造の解明と制御技術 ～Beyond Defects～

概 要：本研究体では、ポスト 5 G など情報通信分野や太陽電池、蓄電池、ガスタービンなどエネルギー・インフラ・環境分野で今後重要な要素プロセスと期待される固相法、液相法による低温あるいは常温のセラミックコーティングプロセスについて、異種材料接合、機能複合化の観点や成膜原理の解明とその評価手法など様々な角度から議論を重ね、最新の状況とそこに潜む研究課題を明らかにしてきた。今回は、これまでの議論を踏まえこれら被膜の新機能の発現や信頼性に大きく影響する欠陥構造やその制御、また欠陥構造の解析に資する分析技術に関する最新の研究状況を概観、議論し、次に向かうべき方向性を明らかにする。

- 主催：日本セラミックス協会、共催：日本電子材料技術協会
- 期日：2022/9/29（木），30（金），2022/10/1（土）
- 場所：南飛弾瀬川温泉 美輝の里 ホテル美輝・スパ美輝
◇ TEL：0576-47-2641 <https://www.mikinosato.co.jp/>
※コロナ感染拡大の状況によっては、日程変更してリモート開催への切り替えあり
- 参加料：日本セラミックス協会会員、日本電子材料技術協会会員：無料
◇ 非会員：5000 円
- 定員：25 名（コロナ禍、宿泊施設の関係より）
- 申込み締切：9 月 15 日（定員になり次第締切とします。）

プログラム

【一日目・9 月 29 日（木）】

13:30～13:55 受付

13:55～14:00 開会の挨拶

14:00～14:50 原子膜集積による界面制御とマルチマテリアル化 長田 実（名古屋大学）

14:50～15:40 AD 法における粒界構造と海外研究開発動向（話題提供）明渡 純（産総研）

休憩（20 分）

【依頼講演】

16:00～17:00 放射光コヒーレント X 線を利用したナノ結晶一粒子の構造可視化技術

大和田謙二（量子科学技術研究開発機構）

18:30～19:30 夕 食（ホテル）

20:00～21:00 自由討論会 I

【2日目・9月30日（金）】

- 10:00～11:30 豊実精工(株)・馬瀬事業所（AD 法量産工場）見学会
(ホテル 9:30 出発・マイクロバスで往復)
- 12:00～13:30 昼 食（ホテル）
- 13:30～14:00 エアロゾルデポジションの製膜中発光現象と膜の絶縁性
松林康仁（産総研）
- 14:00～14:50 膜厚 10 nm 以下透明導電膜/ガラス基板における表面・界面散乱効果と
残留水素の影響 山本哲也（高知工科大学）
- 【依頼講演】
- 14:50～15:50 表面・界面分析における高分解能ラザフォード後方散乱分析法の有効性と
その応用実例 原山 勲（コベルコ科研）
- 休憩（15 分）
- 16:05～16:55 結晶化ガラス系蓄電固体材料の微細構造評価 森 茂雄（府立大学）
- 【依頼講演】
- 16:55～17:55 誘電体界面を利用した革新的二次電池の実現 寺西貴志（岡山大学）
- 19:00～20:00 夕 食（ホテル）
- 20:00～21:00 自由討論会 II

【3日目・10月1日（土）】

- 9:00～9:50 窒化物系セラミックスの固相成膜メカニズム 小川和洋（東北大学）
- 【依頼講演】
- 9:50～10:50 電子の濃淡整列で実現する電子強誘電体物性の最近の理解
池田 直（岡山大学）
- 【依頼講演】
- 10:50～11:50 変位モード分解を用いたペロブスカイト型反強誘電体の電場応答解析
北中祐樹（産総研）
- 11:50～11:55 閉会の挨拶

【各講演の概要】

セラミックコーティングにおける界面欠陥構造の解明と制御技術

～Beyond Defects～

開催趣旨：本研究体では、ポスト 5G など情報通信分野や太陽電池、蓄電池、ガスタービンなどエネルギーインフラ・環境分野で今後重要な要素プロセスと期待される固相法、液相法による低温あるいは常温のセラミックスコーティングプロセスについて、異種材料接合、機能複合化の観点や成膜原理の解明とその評価手法など様々な角度から議論を重ね、最新の状況とそこに潜む研究課題を明らかにしてきた。今回は、これまでの議論を踏まえこれら皮膜の新機能の発現や信頼性に大きく影響する欠陥構造やその制御、また欠陥構造の解析に資する分析技術に関する最新の研究状況を概観、議論し、次に向かうべき方向性を明らかにする。

【一日目・9月29日】

① 長田 実（名古屋大学）：14:00～14:50

原子膜集積による界面制御とマルチマテリアル化

ナノシートの大面積製膜を検討する中で、マイクロピペットを使ってコロイド水溶液を基板に1滴滴下した後、それを吸引するという簡便な操作により、約30秒という極めて短時間で稠密配列膜の製造を可能とする「単一液滴集積法」を開発した。本技術は、高品質なナノシート単層膜からなる薄膜を、簡便、短時間、少量の溶液で、かつ大面積で製造できるため、2次元物質の工業的な製膜法、新しいナノコーティング手法として注目されている。本講演では、ナノシートコーティングの最近の研究動向について紹介する。

② 明渡 純（産総研）：14:50～15:40

AD法における粒界構造と海外研究開発動向

常温セラミックコーティングが可能なAD法は、半導体製造装置用部材として実用化されているものの、まだ完全に成膜メカニズムは明らかになってない。セラミックス微粉末が常温で金属のように大きく塑性変形することや常温で形成された膜が高い電気絶縁性や機械的強度を有することは注目に値する。本講演では、これらに関する海外における成膜メカニズムや応用開発に関する最新の研究動向を紹介するとともに、成膜時の粒子結合メカニズムや粒界に形成される欠陥構造について議論する。

③ 大和田謙二（量子科学技術研究開発機構）：16:00～17:00

放射光コヒーレントX線を利用したナノ結晶一粒子の構造可視化技術

本講演では、我々が最近導入を進めている放射光コヒーレント X 線を利用したナノ結晶一粒子の構造可視化技術の現状を紹介する。現在 40nm~500nm のナノ結晶一粒子の形状や歪、ドメイン等の内部構造を約 10nm の分解能でイメージングが可能となった他、MEMS ヒーターを用いることにより室温から数百°Cの範囲でナノ結晶一粒子の温度変化を調べることが可能となった。今のところは孤立した粒子の観察が主であるが、透過能力の高い X 線を用いて材料内部に埋もれた結晶一粒子の動態を調べることも期待できる。

【二日目・9月30日】

④ 松林康仁（産総研）：13:30~14:00

エアロゾルデポジションの製膜中発光現象と膜の絶縁性

エアロゾルデポジション(AD)法では粉末を基板に衝突させて製膜するが、その際しばしば発光が生じることが確認されている。我々はその発光を分光測定により詳細に解析し、発光の機構と製膜中のガス温度が室温程度に保たれていることを明らかにした。また、近年 AD アルミナ膜を絶縁膜として応用したいという要望が多いものの、他プロセスと比較してどれほどの絶縁性を示せるかは明らかでなかった。我々は数-数十 μm の膜厚レンジにおいて AD 膜が優れた絶縁性を示すことを明らかにした。本発表では絶縁破壊強度と機械特性との関連も含め、AD 膜の微構造が絶縁破壊特性に与える影響についても述べる。

⑤ 山本哲也（高知工科大学）：14:00~14:50

膜厚 10 nm 以下透明導電膜/ガラス基板における表面・界面散乱効果と残留水素の影響
導電性金属酸化物薄膜の膜厚を 50nm から更に 10 nm 以下と薄くしていくと、膜厚はキャリア電子が他のキャリア電子と衝突しない自由な距離（平均自由行程）と同程度となっていく。ポイントの1つは結晶構造や導電性を維持しながらの膜成長を可能とさせる薄膜成長装置の実現の可否にある。薄膜構造を表面、基板との界面、及びバルクとの3つに分けられると仮定し、そのキャリア電子輸送特性を操ることを目標とする定量的議論を行う。議論の焦点は該特性を決める支配因子を明らかにすることである。ナノスケールでの秩序の乱れと縮退系との科学を紐解く。

⑥ 原山 勲（コベルコ科研）：14:50~15:50

表面・界面分析における高分解能ラザフォード後方散乱分析法の有効性とその応用実例
ラザフォード後方散乱分光法(RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry)は、高速イオンビームを用いた組成評価方法のひとつである。RBS の特徴は、「スパッタリング無しで、薄膜材料の深さ方向組成分析が可能」、「物理現象がシンプルであるため、定量値の信頼性が高い」ことが挙げられ、半導体分野を中心に国内外問わず広く利用されている。弊社所有の高分解能 RBS は、磁場型分光器と位置検出器を組み合わせており、最高 0.2 nm の高深さ分解能での RBS 測定が可能である。高い深さ分解能と、スパッタを伴わない特徴から、最表

面や界面近傍の分析に威力を発揮する。本講演では、極薄 high-k 膜の分析結果や、チャネリング現象を利用した結晶性評価、水素の定量分析などの事例を紹介する。

⑦ 森 茂生（府立大学）：16:05～16:55

結晶化ガラス系蓄電固体材料の微細構造評価

（概要） 無機固体電解質の 1 つである硫化物系電解質は、酸化物系よりも高いイオン伝導度を有し、広い電位域において電気化学的に安定であることから、全固体電池への応用が期待されている。本講演では、硫化物系ガラス電解質に着目し、全固体電池における熱的安定性評価の一環として、透過型電子顕微鏡を用いた非晶質状態の直接観察やガラスの結晶化挙動を加熱その場観察できる実験技術について講演する。

⑧ 寺西貴志（岡山大学）：16:55～17:55

誘電体界面を利用した革新的二次電池の実現

ハイブリッド自動車や電気自動車の加速的な普及に伴い、短時間で充放電可能な車載用蓄電池に対する需要が急速に高まっている。これまで、リチウムイオン二次電池に対して、 BaTiO_3 をはじめとする誘電体材料を、活物質表面に島状に適量担持することで、電池出力を大幅に改善できることを見出した。薄膜セルを用いたモデル実験や DFT-MD などの各種原理検証実験から、誘電体界面を介した Li の高速電荷移動経路を特定した。講演では、誘電体界面による電池の出力改善メカニズムについて詳細に解説する。

【三日目・10月1日】

⑨ 小川和洋（東北大学）：9:00～9:50

窒化物系セラミックスの固相成膜メカニズム

コールドスプレー(CS)法は大気下で固相成膜が可能な成膜手法であり、これまで金属粒子成膜が主のプロセスであった。近年、一部のセラミックス材料の成膜も可能になってきたが、その多くは酸化物系セラミックスであった。これまでに著者らは、CS 法を用いた窒化物系セラミックスである GaN の固相成膜に成功している。本研究では、GaN 粒子の金属基材への成膜メカニズムに関し、X 線光電子分光法(XPS)や高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)による観察を行い、GaN が成膜中に酸化することにより Ga_2O_3 を生成し、この酸化物系セラミックスを介して粒子間、粒子／基材が接合していることを明らかにしたので報告する。

⑩ 池田 直（岡山大学）：9:50～10:50

電子の濃淡整列で実現する電子強誘電体物性の最近の理解

電子強誘電体は、結晶中の電子が極的な分布となることで自発分極を形成する新しい強誘電体であり、様々な研究が進められている。複電荷酸化鉄化合物である RFe_2O_4 においても 400K 以下での極的な電荷秩序形成に伴う自発分極の存在が指摘されていたが、物性の確定にはイオン欠陥の制御や半導体物性の確認が必要であった。ここでは現在まで明らかにされた、自発分極観測や THz 以上の周波数スケールでの応答観測などの研究進捗を報告する。

⑪ 北中祐樹（産総研）：10:50～11:50

変位モード分解を用いたペロブスカイト型反強誘電体の電場応答解析

有望な電子材料として注目される Nb 系ペロブスカイト酸化物は複雑な組成相図を示し、相転移挙動が明らかでない結晶相も多い。例えば AgNbO_3 は強誘電性と反強誘電性の性質を併せ持つフェリ誘電相構造を有しており、特有の分極-電場応答を示すが、その応答機構の詳細は明らかではない。本研究では、Nb 系ペロブスカイト構造の電場応答機構を解明する目的で、変位モード解析を併用した第一原理電子状態計算を行い、フェリ誘電相等の分極構造の起源を評価した。立方晶からの原子変位をモード解析により分割し、それぞれの変位モードにおける構造安定化への寄与を現象論的に解析することによって、分極構造を安定化する起源を評価した結果について報告する。

■本研究会に関するご質問・お問合せ先、申込先：

セラミックコーティング研究体 事務局（相馬、木村）

E-mail : M-aist-ad-tech-ml@aist.go.jp

件名：9 月 29 日セラコート研究会