

## セラミックコーティング研究体 研究会 接合界面現象の解明Ⅱ

セラミックスの常温・低温プロセスが各分野で注目され、その中でも市場性の観点から融点の大きく異なる金属やガラス、樹脂基材へのコーティングなどへの注目が集まりつつある。しかしながら、例えば、樹脂上へのセラミックスコーティングや透明導電膜の開発では、密着性や長期信頼性に大きな課題があり、遮熱・耐環境部材のコーティング分野でも長年にわたり議論検討されてきた。また、膜の密着力と相反して界面近傍の相互熱拡散や残留応力の発生が、デバイスの電気・機械物性そのものに大きな影響を与えることから異種材料接合の自在な界面制御が、部材デバイス自体の性能や信頼性、長期安定性の確保、ひいては実用的な技術に繋げる重要な課題であることは明らかである。

本研究会では、第一回の研究会に引続き、国内外で注目されているセラミックスコーティング技術や異種材料接合技術の紹介と、残留応力実測評価「原子規模での反応を動画」や薄膜の応力測定についての特別講演・招待講演を行い、プロセスと評価の両面から接合、界面現象の解明にむけた議論により、コーティング分野における長年の重要な課題でもある接合界面現象について理解を深め、実用的な課題解決につなげることを目的とする。

○日 時：2019年 9月4日（水）～9月5日（木）

9月4日（水）13:00～17:00

9月5日（木）9:00～17:00

懇親会：9月4日（水）18:00～

○場 所：長良川観光ホテル石金（石金旅館）岐阜県岐阜市長良 112

○主催・共催：日本セラミックス協会／セラミックコーティング研究体、  
先進コーティングアライアンス（ADCAL）

○募集人数：25名

※定員になり次第締め切りますので、お早めにお申し込みください

○締切り：8月15日（木）

○参加費：セラ協、ADCAL 会員無料（但し、宿泊費は各自負担）

○宿泊費：12,000～14,000円（税別） 会食費込み、現地精算

問合せ・申込先：青柳倫太郎（産総研）：aoyagi-r@aist.go.jp

○プログラム：

セラミックコーティング研究体 研究会（接合界面現象の解明Ⅱ）

9月4日（水）

13:00～13:20 受付

13:20～13:30 挨拶

13:30～14:40 特別講演 東北大 田中俊一郎

「セラミックス界面反応素過程と残留応力実測」

休憩

15:00～16:00 招待講演 ペルノックス株式会社 岩村栄治

「薄膜の内部応力測定」

16:00～16:40 明星大学 須賀唯知

「表面活性化手法による SiC, GaN の常温接合の新展開」

16:40～17:00 自由討論

18:00～ 懇親会

9月5日（木）

9:00～9:40 産業技術総合研究所 土屋哲男

「光 MOD 法による酸化物薄膜結晶成長機構」

9:40～10:25 大阪産業技術研究所 尾崎 友厚

「摩擦攪拌法によるアルミナとアルミニウム合金との異種材料接合」

休憩

10:40～11:20 東北大学 小川和洋

「異種金属材料の常温表面活性化接合に及ぼす表面酸化物の効果」

11:20～12:00 産業技術総合研究所 篠田健太郎

「ハイブリッド AD 法におけるプラズマ援用効果と皮膜形成メカニズム」

昼食

13:10～13:40 産業技術総合研究所 明渡純

「微粒子コーティングの歴史と常温衝撃固化現象」

13:40～14:20 広島大学 黒岩 芳弘

「放射光 X 線回折実験による構造の静的・動的構造計測手法の紹介」

14:20～15:00 高知工科大学 山本哲也

「低融点金属を主とする金属酸化物半導体薄膜における 0 エンジニアリング」

休憩

15:20～16:00 名古屋大学 長田実

「ナノシートコーティングの新展開」

16:00～17:00 自由討論

## セラミックス界面反応素過程と残留応力実測

東北大学 田中俊一郎

セラミックス界面での反応素過程解明と界面近傍に不可避な残留応力の実測は、界面制御につながる原理を構築する第一歩である。実用上はセラミックスコーティングのみならず金属との接合部品や各種デバイス開発に重要な因子であり、基礎から応用まで一貫した研究開発が求められてきた。本講演では産学官で35年以上にわたって取り組んできた成果を紹介する。界面反応素過程解明は 1990 年代の ERATO「田中固体融合プロジェクト」の成果であり原子規模での反応を動画でお見せする。X線残留応力分布実測では最小径 0.1 mm 領域を  $\sin 2\psi$  法、2D法、 $\cos\alpha$  法で計測してきた。2D法では応力テンソル計測が可能であるが、 $\cos\alpha$  法は迅速携帯型機器に発展しているので講演中に演台での測定デモを予定している。

## 薄膜の内部応力測定

ペルノックス株式会社 岩村栄治

薄膜を剥離させるには、新たな表面を生成させつつ薄膜自体を変形させるエネルギーが必要となる。一方で、剥離することで、構造的な欠陥や熱的に生じた応力は緩和し、弾性歪エネルギーが低減する。前者に対し後者がエネルギー的に有利な状況は実用上容易に生じ、高度化する耐久品質の要求に応えるため、内部応力を把握し制御することが増々重要となる。応力はフックの法則から弾性定数と歪み量より算出され、薄く基板と一体の特徴的な構造において、歪み量を如何に容易で高精度に評価するかに測定上の課題は集約される。本報告では薄膜の内部応力測定について、各種手法の概略と問題点に触れ、その場局所および分布応力評価に関して概説する。

## 表面活性化手法による SiC,GaN の常温接合の新展開:SiC-SiC パーマネント&テンポラリボンディングと GaN-ダイヤモンドの常温接合

明星大学 須賀唯知

表面活性化接合(SAB)の適用事例の一つとして、最近注目されているワイドバンドギャップ半導体の常温接合を紹介する。SiC については、直接接合によるパーマネントボンディングの他、拡張 SAB によって、界面に Ni 薄膜介在されることで 1000°C の加熱にも耐え、分離も可能な接合が可能となった。また GaN とダイヤモンドについては、Si 薄膜の介在による常温接合で世界最高値の高熱伝導接合界面が実現している。

## 光 MOD 法による酸化物薄膜結晶成長機構

産業技術総合研究所 土屋哲男

持続的発展社会の構築には、従来、高温焼成が必要であったセラミックス部材の低温・高速製造プロセスの開発と同時に、その特長を生かした新しい機能性部材を開発する必要がある。これらの課題を解決するため、金属有機化合物やナノ粒子のレーザー反応により、大気中、低温で機能性セラミックス膜をコーティングする手法を開発した。レーザー反応は光の波長と照射パルスエネルギー及びパルス幅により制御できるため、膜の深さ方向での結晶成長を自在にコントロール可

能である。本講演では、光 MOD 法によるガラス基板、単結晶基板、及び樹脂基板上への酸化物エピタキシャル膜・配向膜及びフレキシブルセラミック膜の生成機構について議論する。

#### 摩擦攪拌法によるアルミナとアルミニウム合金との異種材料接合

大阪産業技術研究所 尾崎 友厚

摩擦攪拌接合法 (FSW) は主に金属材料に対して、高速で回転したツールを押し付けることで接合する技術であり、電気炉を使用せず、大気中での接合が可能であることから、生産性が高く、革新的な接合技術として注目されている。これまでにアルミナとアルミニウム合金など、FSW による異種材料間での接合例についても報告されているが、その界面構造は十分には調査されておらず、その接合メカニズムは明らかでなかった。本研究ではマシニングセンタを用いて FSW 法によるアルミナ板とアルミニウム合金の接合体を作製し、走査透過型電子顕微鏡を用いて接合体の界面観察を行ったので、その結果について報告する。

#### 異種金属材料の常温表面活性化接合に及ぼす表面酸化物の効果

東北大学 小川和洋

構造物のマルチマテリアル化、およびコールドスプレー法による異種材料成膜における成膜メカニズム解明の観点から、常温表面活性化接合法を用いた異種金属材料の接合を検討している。これまでの知見では、金属材料表面に存在する自然酸化皮膜を如何に除去し、新生面を露出させることが、接合に有効であると考えられてきた。近年の著者らの検討において、敢えて表面酸化皮膜を残すことで良好な接合を得られる可能性があることが判ってきた。本研究では、自動車等の軽量化を考え、鉄鋼材料とアルミの組み合わせに関し、常温表面活性化接合に及ぼす酸化皮膜の影響・効果について検討した結果を報告する。

#### ハイブリッド AD 法におけるプラズマ援用効果と皮膜形成メカニズム

産業技術総合研究所 篠田健太郎

ハイブリッド AD 法は、セラミックス固体微粒子を基材に吹き付け常温衝撃固化現象を利用して製膜するエアロゾルデポジション法に高周波プラズマを援用し、セラミック皮膜を堆積させるプロセスである。プラズマ入力  $30\text{--}50\text{ kW}$  と大きいときには減圧高周波プラズマ溶射ともみなせるが、プラズマ入力  $1\text{ kW}$  程度と低電力の場合でも、顕著なプラズマ援用効果が見られ、付着効率の向上、3次元被覆性能の向上が確認されている。このとき、粒子は完全な熔融状態ではなく、表面のみがプラズマによって活性された状態で、この活性表面による粒子接合が製膜性向上に寄与していると考えられる。本講演では、セラミックス固相粒子におけるプラズマ援用効果について議論するとともにその接合メカニズムについて考察したい。

#### 微粒子コーティングの歴史と常温衝撃固化現象

産業技術総合研究所 明渡純

エアロゾルデポジション (AD) 法やコールドスプレー (CS) 法などの純粋な衝突圧力や衝撃力を利用するコーティングプロセスが注目されている。微粒子や超微粒子を数百  $\text{m/s}$  以上に加速し、基

板に衝突させ、純粋な機械エネルギーを供給するだけで緻密で密着力の高い膜が形成できる。このようなプロセスは、古くは 1970 年代にスペースデブリの研究に利用された静電微粒子加速装置を用いたコーティング手法として始まった。これらプロセスに共通する、微粒子、超微粒子が高速で衝突し、高い圧力下で原料粒子結晶が微細化され固化する現象を、我々は「常温衝撃固化現象 (RTIC)」と呼んでいる。ここでは、このようなプロセスの歴史と常温衝撃固化現象に関連する類似現象との関係を議論する。

#### 放射光X線回折実験による構造の静的・動的構造計測手法の紹介

広島大学 黒岩 芳弘

我々の研究グループでは、SPring-8 において、放射光X線回折実験技術の開発を行ってきた。時間と空間の分解能を向上させることを目標としてきた結果、化学反応に関わる価電子だけの空間分布を可視化すること、サブミクロンの微粒子を一粒の単結晶と見立てた構造解析、50 ピコ秒の時間分解能で瞬間の結晶構造を可視化すること等を可能にした。また、物質の性質には原子位置だけではなく外形や歪も重要であることから、最近、埋もれたサブミクロンスケールの結晶粒の外形やドメイン構造等もX線回折実験で可視化することに挑戦している。これらの最新の構造計測技術を紹介することで、セラミックコーティング研究体が問題とするサイエンスへの利用について議論していただきたい。

#### 低融点金属を主とする金属酸化物半導体薄膜における O エンジニアリング

高知工科大学 山本哲也

融点が低い金属 Zn, In, Ga, 及び Sn などを用いる酸化物半導体 (MO) 薄膜における O エンジニアリングを議論する。ガラス基板やフレキシブルポリマーフィルム基板などの上へ MO 薄膜を成膜する場合の課題は下記の通りである。(1)界面密着性、(2)多結晶薄膜内配向性、(3)結晶子内酸素空孔及び粒界表面上吸着酸素、及び (4)残留アルゴン制御。上記課題を解決すべく 100 eV 以下なるエネルギーを特徴とする正イオンフラックスや独自開発の酸素負イオン生成・照射技術など設計的 O エンジニアリングによる成果(高ホール移動度 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ , H) や酸素空孔消滅 ( $\text{ZnO}$ ) など)を議論する。

#### ナノシートコーティングの新展開

名古屋大学 長田実

グラフェンの研究を契機に、原子レベルの厚さをもつ2次元物質の開発が活発に行われている。中でも、酸化物に代表されるセラミックス系ナノシートは重要な研究ターゲットであり、新しいコーティング技術としての応用が検討されている。我々のグループではこれまで、ディップコート法、ラングミュア・プロジェクト法などによるコーティング技術を開発し、その応用について報告している。本講演では、スピンコート法、電気泳動法、スプレー法などによる簡便製膜技術、バーコート法、roll-to-roll 法による大面積化技術、さらには、機能性コーティング膜の応用などの新展開について議論したい。