

## 1. エアロゾル化ガスデポジション

エアロゾル化ガスデポジション(AGD)法について簡潔にその歴史的経緯について述べる。1981年にスタートした林超微粒子プロジェクトでは、金属ナノ粒子(粉体)の特性評価のための膜形成技術を総称してガスデポジションと呼んでいたが、エアロゾル化ガスデポジションの成膜加工技術の研究開発もこの時始まった。以下はその経緯である。

### 1981年～ 金属ナノ粒子(粉体)の特性評価のための膜形成技術

賀集誠一郎がNi超微粒子を瓶に詰め、アルゴンガスを導入し、ノズルとして使用した注射針から対向する基板にNi超微粒子を噴出させ膜形成したのが始まりである。当時は、金属超微粒子を大気中で取り扱うためには、その表面に酸化被膜を形成する必要があった。粉の耐候性がその処理膜の良否で変動した。耐候性の良い被膜形成のために、粉の集合体である膜として評価することを考えた。膜の電気特性を評価した。Fe、Cu、Agなどの成膜事例もある。新技術開発事業団(現JST)、ERATOの林超微粒子プロジェクトにて研究を始めた。同時期に金属の導電体膜の形成を目的としたガスデポジションの研究開発が始まる。

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 林主税, "超微粒子のガスデポジション", 応用物理, 54(1985)687-693.
- 3 林主税, "超微粒子とエアロゾル", エアロゾル研究, 1 (1986)23-29.
- 4 賀集誠一郎, 創造科学技術推進事業林超微粒子プロジェクト研究報告, 新技術開発事業団(1984)11.
- 5 Japanese Patent, "超微粒子の膜形成法", P S59-80361A(1984).
- 6 Japanese Patent, "超微粒子の膜形成法", P S59-87077A(1984).
- 7 Japanese Patent, "超微粒子の形成法並に装置", P S60-106964A(1985).
- 8 Japanese Patent, "加熱ガスによる金属又は合金の超微粒子膜形成並に装置", P S60-106975A(1985).
- 9 Japanese Patent, "圧粉体の製造法並びにその製造装置", P S61-90735A(1986).
- 10 Japanese Patent, "超微粒子スプレー装置", P S61-164669A(1986).

### 1986年～ 誘電体膜の形成とその特性評価

賀集誠一郎、林主税らがセラミックスのチタン酸バリウム(BTO)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の成膜とその特性評価を行なった。チタニア、アルミナなどの成膜事例もある。

文献)

- 11 S. Kashu, "Gas Deposition of Ultra-fine Particles", Shinku 35(1992)649-653.
- 12 小田正明, 瀧田英嗣, 美原康雄, 賀集誠一郎, 林主税, "超微粒子による乾式直接描画システム", 電子材料, 10(1994)1-9.
- 13 C. Hayashi, "Gas Deposition", Mater. Sci. Forum, 246 (1997) 153-180.

- 14 賀集誠一郎, 美原康雄, “エアロゾル式ジェットプリンティング法による PZT 堆積膜の形成とその電気特性”, 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 314-317.
- 15 賀集誠一郎, 美原康雄, 林主税, 佐藤昌敏, 飯島正行, “PZT 堆積膜とポリ尿素薄膜の積層による強誘電体膜の形成とその電気特性”, 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1411-1414.
- 16 美原康雄, 賀集誠一郎, “Preparation of PZT Thick Films by Using a Jet Printing System”, TECHNICAL REPORT of IEICE (1996)47-52.
- 17 Japanese Patent, セラミックス誘電体厚膜コンデンサ、その製造方法および製造装置, P H4-188503A(1992).

#### **1987 年～ 高温超伝導体粉の厚膜加工技術、そしてその特性評価**

世界中の研究者が研究開発に取り掛かった高温超伝導体について、その粉の AGD 厚膜加工およびその特性評価を始め、賀集誠一郎、松崎泰之らが YBaCuO 系、BiPbSrCaCuO 系などの高温超伝導体を厚膜化し、その特性を評価した。

文献)

- 18 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.
- 19 Japanese Patent, “高温超伝導体厚膜の形成法”, P H3-93606A(1991).
- 20 K. Hatanaka, M. Kaito, M. Umehara, S. Kashu and C. hayashi, Proc. 1st Intern. Symp. on Superconductivity, (1988)341.
- 21 賀集誠一郎, 松崎泰之, 海藤誠, 豊川誠, 畑中啓作, 林主税, “ガス・デポジション法による BPSCCO 系超伝導厚膜の形成とその特性”, 粉体および粉末冶金 37 (1990) 94-98.

#### **1996 年～ 生体 (アパタイト) 膜への応用【歯科および脳外科】**

賀集誠一郎、美原康雄らが生体膜として、アパタイト AGD 成膜の歯科的あるいは外科的医療応用を模索した。アパタイト粉を厚膜形成し、歯ブラシでの摩耗試験などを行なった。

文献)

- 22 Japanese Patent, “人工生体適合構造・機能部品, その作製方法及び装置”, P H11-299879A(1999).

#### **1996 年～ 旧工業技術院機械技術研究所において、アルミナ、PZT などの成膜**

現独立行政法人産業技術総合研究所の明渡純、Maxim Lebedev らが研究開発を始めた。マイクロマシン技術研究開発プロジェクト (1991 年～2000 年) や多くの研究開発プロジェクトが遂行され、多くのデバイス応用が現在も進められている。

2004 年から 2008 年までの期間、(独)産業技術総合研究所、明渡純らにより、NEDO ナノテクノロジープログラム「ナノレベル電子セラミックス材料低温成形・集積化技術」で研究開発が行わ

れた。東陶機器(株)、ブラザー工業(株)、富士通(株)、ソニー(株)、日本電気(株)、NEC トーキン(株)、大阪大学、豊橋科学技術大学、東北大学、東京工業大学などが参画した。常温固化現象（塑性変形）での成膜メカニズムを提唱している。1 $\mu$ m 以下の微粒子を使用しノズルから噴射堆積させる成膜方法で、彼らはこれをエアロゾルデポジション(AD)法と呼んでいる。この装置を国際入札を経て初期に納入したのは、真空冶金(株)である。

文献)

- 23 J. Akedo and M. Lebedev, "Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$ ) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method", Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999)5397-5401.
- 24 J. Akedo and M. Lebedev, "Piezoelectric properties and poling effect of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thick films prepared for microactuators by aerosol deposition", Appl. Phys. Lett., 77 (2000)1710-1712.
- 25 H. Adachi, Y. Kuroda, T. Imahashi and K. Yanagisawa, "Preparation of Piezoelectric Thick Films using a Jet Printing System", Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 1159-1163.
- 26 J. Akedo, "Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers", J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 1834-1839.
- 27 H. Hatono, A. Itou, K. Iwata and J. Akedo, "Multilayer Construction with Various Ceramic Films for Electric Devices Fabricated by Aerosol Deposition", Int. J. Appl. Cera. Tech., 3-6 (2006)419-427.
- 28 S.W. Oh, J. Akedo, J.H. Park and Y. Kawakami, "Fabrication and Evaluation of Lead-Free Piezoelectric Ceramic LF4 Thick Film Deposited by Aerosol Deposition Method", J. J. Appl. Phys., 45-9B (2006)7465-7470.
- 29 J.H. Park, J. Akedo and M. Nakada, "Surface Plasmon Resonance in Novel Nanocomposite Gold/Lead Zirconate Titanate Films Prepared by Aerosol Deposition Method", J. J. Appl. Phys., 45-9B (2006)7512-7515.
- 30 M. Tsukamoto, N. Nakamura, A. Kitajima, J. Morimoto, N. Abe and J. Akedo, "Hydroxyapatite Film Formation on Polylactic Acid Plat by Aerosol Beam Irradiation", J. J. Appl. Phys., 45-10A (2006)7840-7844.
- 31 H. Sato and J. Akedo, "Piezoelectric Film Response Studied with Finite Element Method", J. Amer. Ceram. Soc., 89-12 (2006)3715-3720.
- 32 M. Nakada, H. Tsuda, K. Ohashi and J. Akedo, "Aerosol deposition on transparent electro-optic films for optical modulators", IEICE Transaction on Electronics, 90-c-1 (2007)36-40.
- 33 H. Sato, Lebedev Maxim and J. Akedo, "Theoretical and experimental investigation of

propagation of guide waves in a cylindrical pipe filled with fluid”, J. J. Appl. Phys., 45-5B (2006)4573-4576.

- 34 Y. Hoshi, A. Yokota, H. Yoshida and J. Akedo, “Estimation of electron temperature in transient glow discharge using ionization wave”, J. Appl. Phys., 100 (2006)016101-1-3.
- 35 杉本 諭, 平山 亨 榎 智仁, 籠谷登志夫, 猪股浩一郎, 明渡 純, “Sm-Fe-N系エアロゾル・デポジション厚膜の面直方向異方性化”, 粉体および粉末冶金, 53-3 (2006)251-257.
- 36 H. Ogawa, “Atomistic Simulation of the Aerosol Deposition Method with Zirconia Nanoparticles”, Mater. Trans., 47 (2006)1945-1948.
- 37 Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi and J. Akedo, “Aerosol deposition for post-LTCC”, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007)2789-2795.
- 38 R. Sakamaki, T. Hoshina, H. Kakemoto, K. Yasuda, H. Takeda, J. Akedo and T. Tsurumi, “Heat-cycle endurance and in-plane thermal expansion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al substrates formed by aerosol deposition method”, J. Ceram. Soc. Jpn., 116 (2008)1299-1303.
- 39 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.
- 40 T. Miyoshi, “Preparation of multilayer piezoelectric device by aerosol deposition using a novel detachment method”, J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009)899-903.
- 41 Japanese Patent, “脆性材料微粒子成膜体の低温成形法”, P2003-73855A(2003).
- 42 Japanese Patent, “電子部品用セラミックス焼成用道具材”, P2008-137860A(2008).

#### **2004年～ アルミナ、ジルコニア膜の形成とその評価、そして成膜メカニズムの探求**

(有) 澁田ナノ技研は真空冶金㈱から AGD 技術の事業移管を受け、アルミナ、ジルコニアなどの AGD 成膜を始める。特にジルコニア膜は、多くの応用分野があるにもかかわらず、その AGD 成膜の論文がない状態であった。ただ、2 件の特許出願が公開されており、その当時アルミナ成膜で使用していた 0.5 μm 程度の粒子サイズで、緻密膜が形成できるとの記述であった。<sup>71,72)</sup>そこで、その記載通りに成膜を試みたが、緻密膜が形成出来ず、擦れば脆く剥がれる圧粉体となった。

その成膜の失敗から、2007 年に本研究開発が始まった。ジルコニア粉の製造メーカーである第一稀元素化学工業㈱の協力のもと、粒子サイズおよびその比表面積の異なる市販品の 10 種類以上のジルコニア粉を入手し、多くの成膜条件で成膜を試みた。その結果、緻密膜を形成するためには、使用粉の粒子径と比表面積において、極めて限られた条件のみが有効であることが明らかとなった。粒子サイズ 0.7 μm から 10 μm まで、比表面積 6.5m<sup>2</sup>/g 以下のジルコニア粉で緻密膜が形成できた。また、室温成膜にもかかわらず純ジルコニア粉を AGD 成膜した膜に高温相の正方晶が検出された。

文献)

- 43 澁田英嗣, “ナノ粒子を使用したガスデポジション成膜装置とその応用”, エアロゾル研究, 22

(2007)26-33. [PDF]

- 44 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. [PDF]
- 45 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. [PDF]
- 46 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. [PDF]

### **2011年～ アルミナ、ジルコニア膜の成膜メカニズムの探求**

(有) 荏田ナノ技研にて、ジルコニア成膜中に発光現象（プラズマ現象）を観察した。発光現象のメカニズムなどを究明し、摩擦帯電による荷電粒子の飛来による成膜メカニズムを探求した。

その成膜メカニズムの解明と共に、新規エアロゾル化ガスデポジション成膜方法を考案し、アルミナのナノ構造緻密膜の形成を成した。2013年11月、新規アルミナ AGD 膜で、バルクの20倍の絶縁破壊電界強度を得た。またその成膜速度はスパッタ法より20倍速い。(新規 AGD 法によるアルミナ膜；絶縁破壊電界強度 3MV/cm、成膜速度 200nm/min)

現在、鋭意研究開発中である。

文献)

- 47 E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa and Y. Sakka: "Formation of Zirconia Films by the Aerosol Gas Deposition Method (by Jetting of Positive Charged Powder)", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 58 [8] (2011) 463-472 (in Japanese). [PDF]
- 48 E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, H. inoue, Y. Sakka and E. Kita, " High-Temperature Phase in Zirconia Film Fabricated by Aerosol Gas Deposition and Its Change upon Subsequent Heat Treatment." J. Ceram. Soc. Jpn., 121 (2013) 333-337. [PDF]
- 49 E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka and E. Kita, " Effect of Pretreatment of Source Powder Mixture on Aerosol Gas Deposition Film Synthesis and Luminescence." J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 64 [10] (2017) 558-562. [PDF]