常温セラミックスコーティングによる プロセスイノベーション

ー常温衝撃固化現象の発見とAD法ー

Advanced Coating Technology
a research center of AIST

2018年1月10日

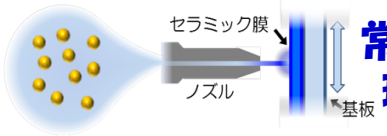
（国）産業技術総合研究所
先進コーティング技術センター

明渡　純

先進コーティング技術センターの設立

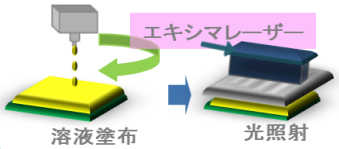
産総研の独自のコア技術

常温セラミックスコーティング（AD法）：常温高速厚膜形成

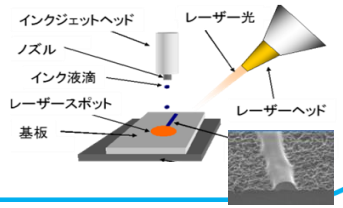


常温衝撃固化現象の発見

光MOD法：薄膜・配向膜形成



LIJ法：高アスペクト・微細パターンニング

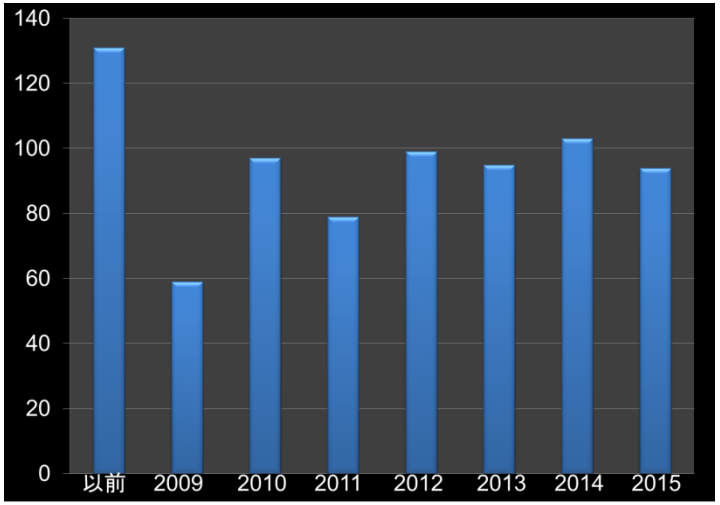


第4期ユニット・ミッション

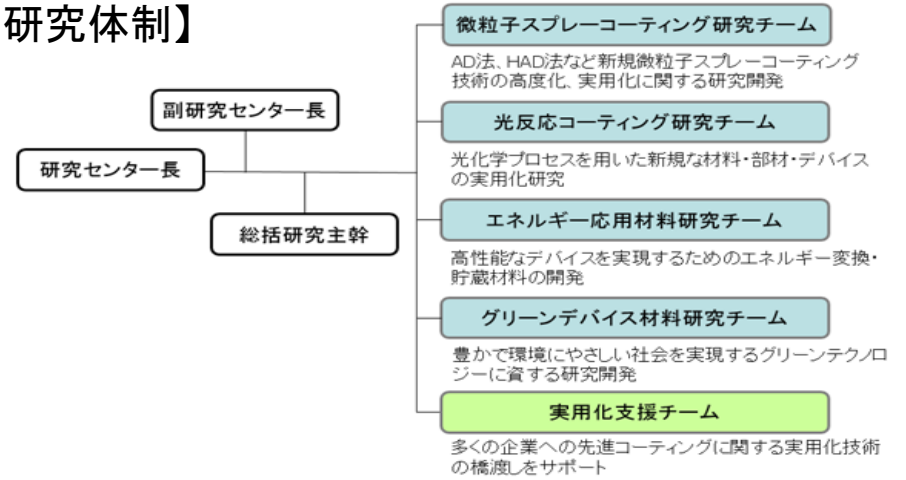
AD（エアロゾルデポジション）法や、光MOD（金属有機化合物分解）法、LIJ（レーザー援用インクジェット）法などの**産総研が世界を先導する先進コーティング技術**を核に、産総研の基礎研究ポテンシャルを活かし成膜メカニズム解明に基づくプロセスの高度化と、それを基にした**多事業分野での民間企業への橋渡しを実現**する。

新たなモノづくりツールの提供による技術競争力強化

AD法の技術相談件数推移

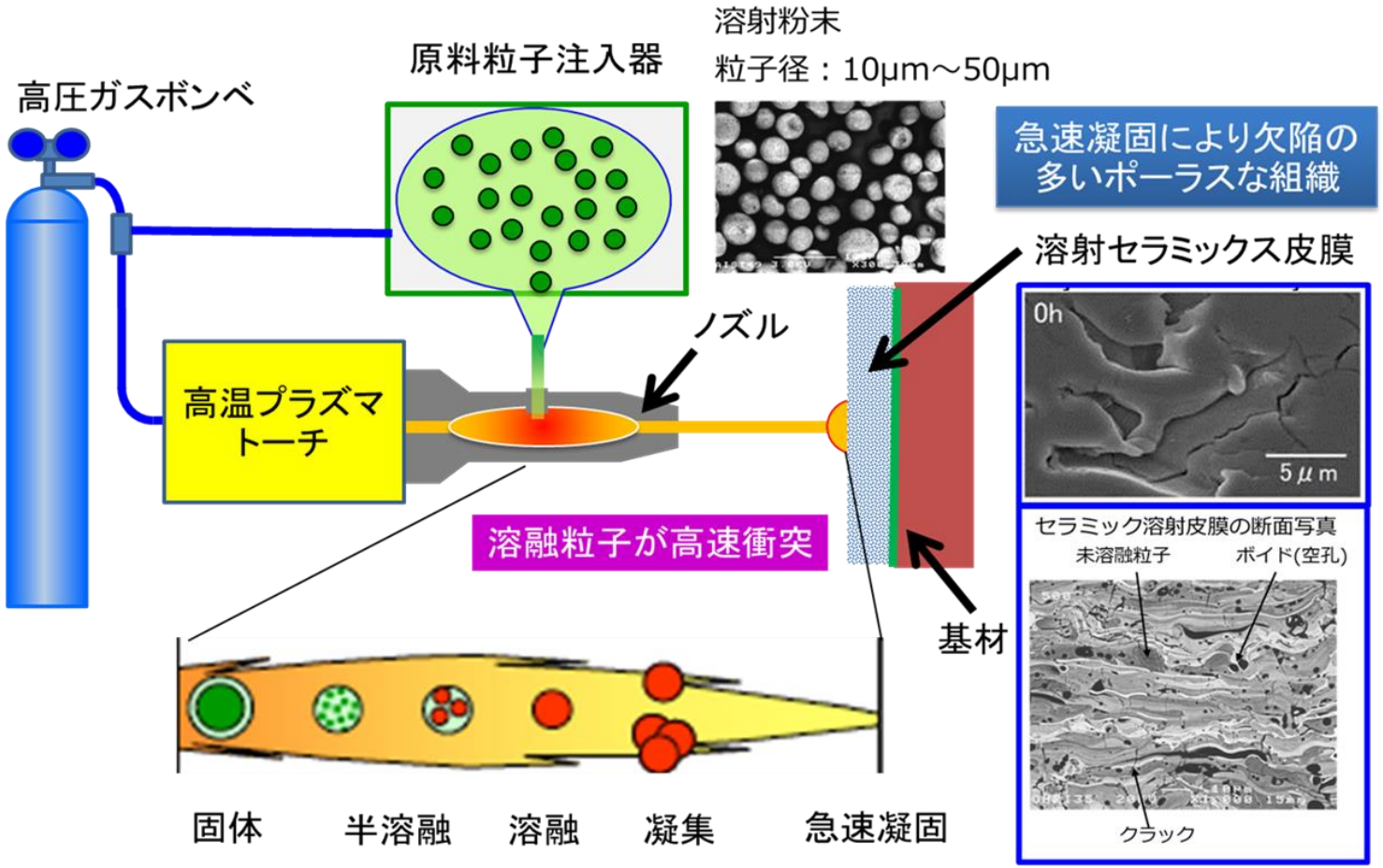


【研究体制】



従来技術：溶射コーティング技術

従来溶射：HVOF、APS、LPPS. . . . . 原料粒子径：40～70μm
新規溶射：SPS、STS、スラリー溶射. . . . 原料粒子径：1μm以下

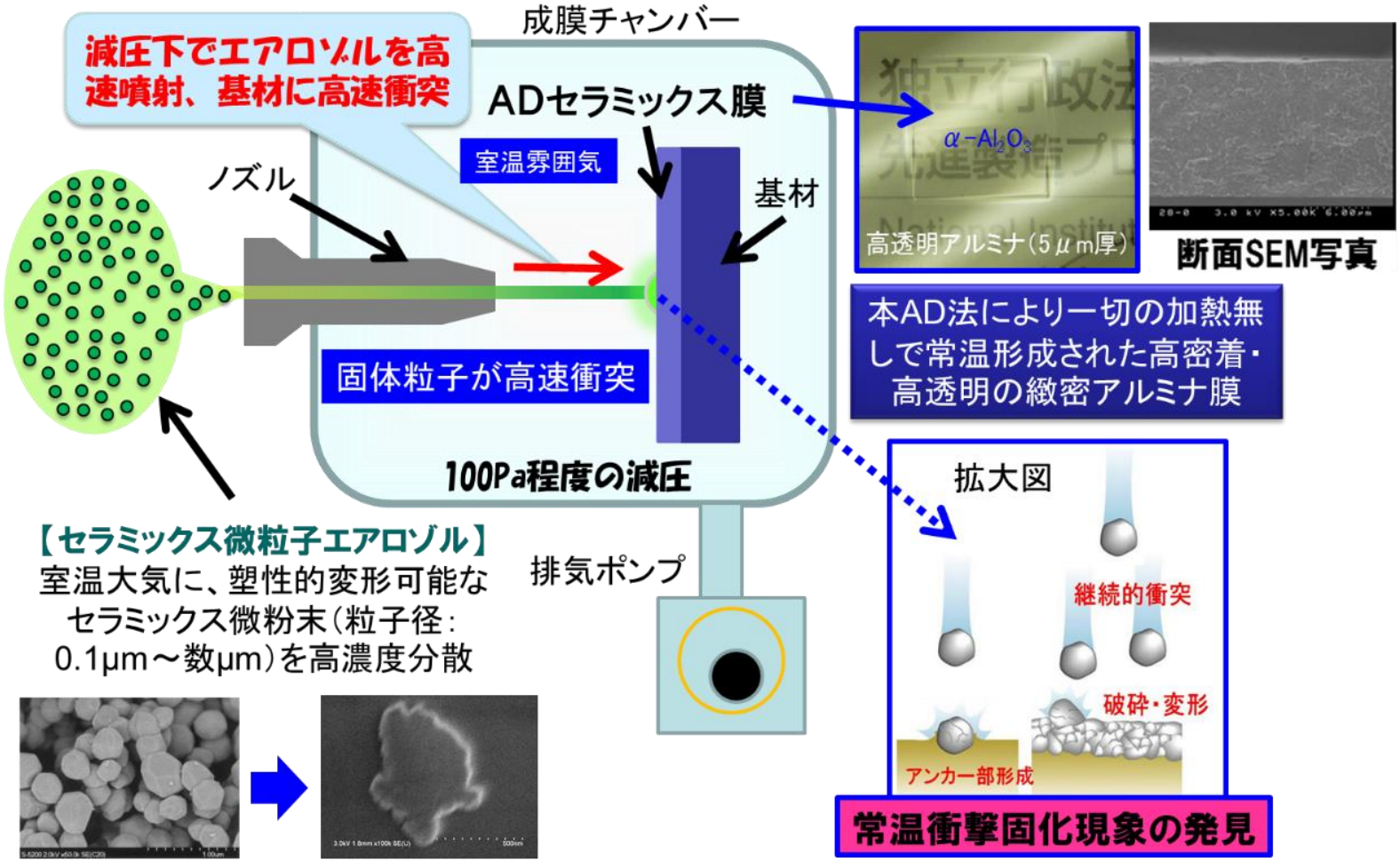


製紙ロール、ガスタービンなど機械部材応用

エアロゾルデポジション（AD）法と特徴

常温衝撃子化現象の発見

室温環境下で、セラミックス膜を高速形成可能に



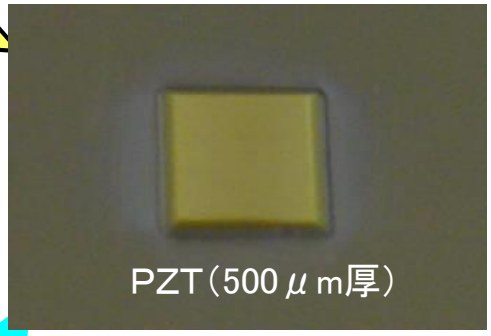
AD法によるセラミックス材料の常温衝撃固化

成膜／成形条件
- 基板加熱：無加熱
- 真空度：1Torr以上
- 原料粒子径：2μm以下

- 高密度：95%以上（相対密度）
- 高速成膜：レート 10μm／min以上
- 高密着強度：20MPa以上

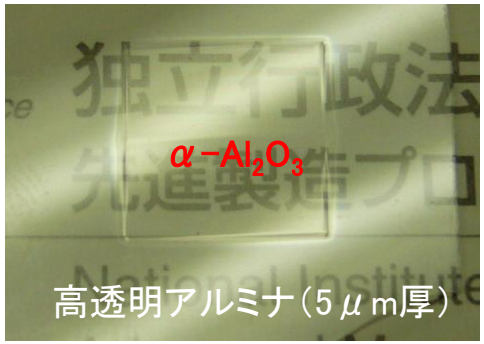
圧電セラミックス（PZT）

成膜速度: 50μm/min



汎用セラミックス（α－アルミナ）

成膜速度: 3μm/min

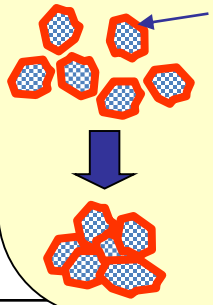


常温でセラミックス粒子が緻密に固まる現象（常温衝撃固化現象）を発見！

（約20年ほど前）

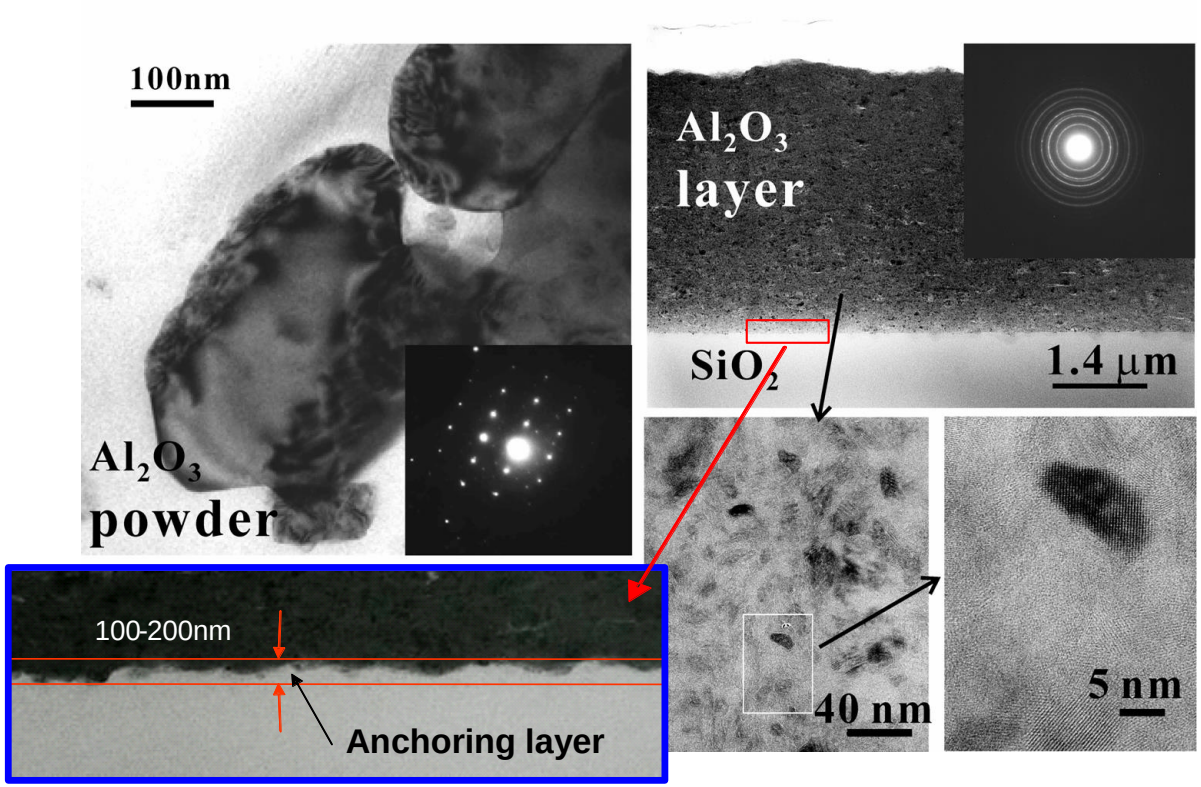
実験中のミス（1994年頃）
汚れカスに着目！

400～500℃の低温で長時間焼いてみた！



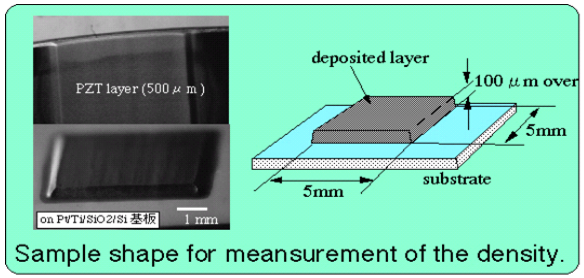
見つけたときは、粒子の表面についた有機物などの汚れが、衝突の摩擦熱でくっついたと疑われた。

原料粒子と膜微細組織の観察



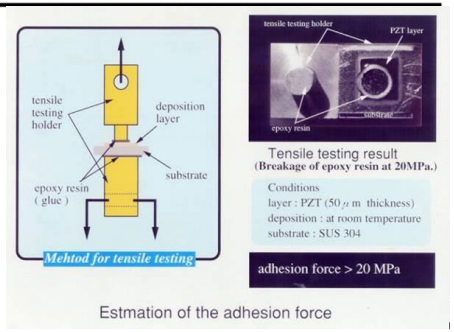
高い密着力：50MPa以上

- Deposition temperature : 25℃
- Relative density : Over 95%
- Joined force : Over 20～30MPa



Sample shape for meansurement of the density.

Meansuremnet method
Weight : weight balance with the resolution of **10 μg**
Volum : three-dimensional stylus profiler with the resolution of **0.1 μm**



Estmation of the adhesion force

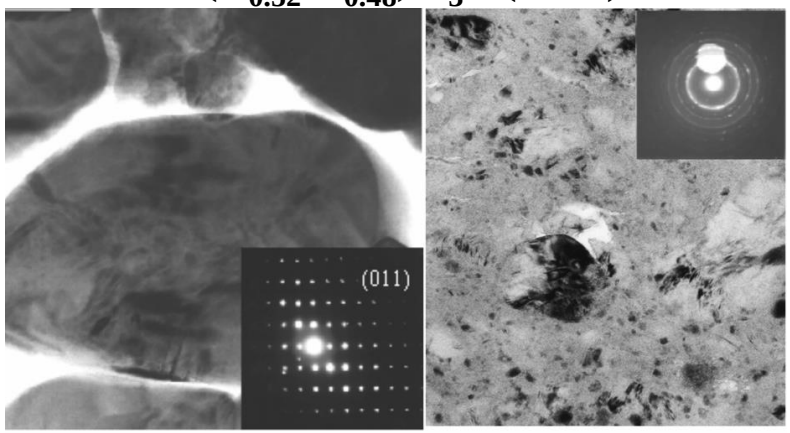
・高密度で高い密着力
・非常に安価にナノ結晶組織を実現！

AD法で常温形成したセラミックス膜の微構造

チタン酸ジルコン酸鉛

Oxide

$Pb(Z_{0.52},T_{0.48})O_3$ (PZT)

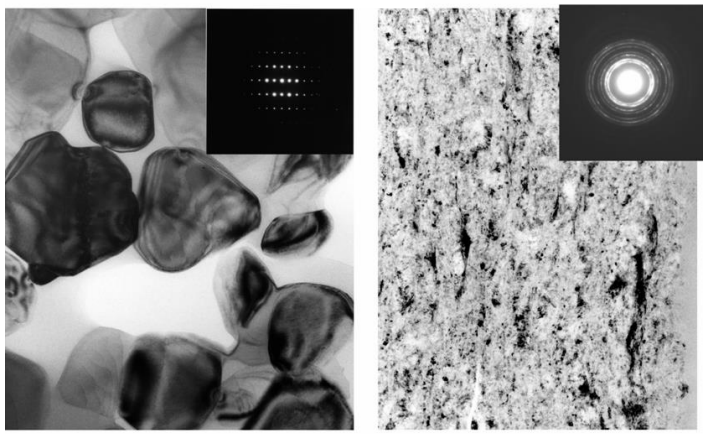


powder　　as deposited film

窒化アルミ

Non-Oxide

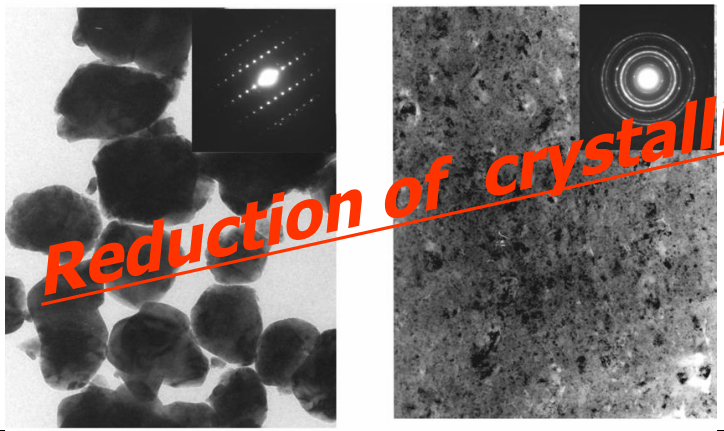
AlN



powder　250 nm　as deposited film　250 nm

フェライト

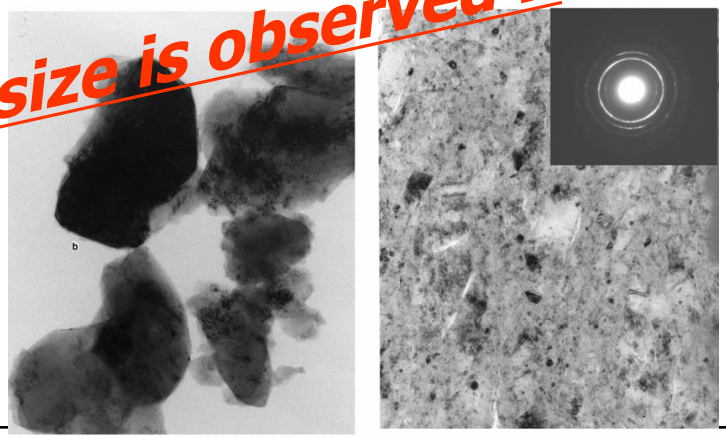
$(NiO,ZnO)Fe_2O_3$



powder　250 nm　as deposited film　250 nm

二ホウ化マグネシウム

MgB_2

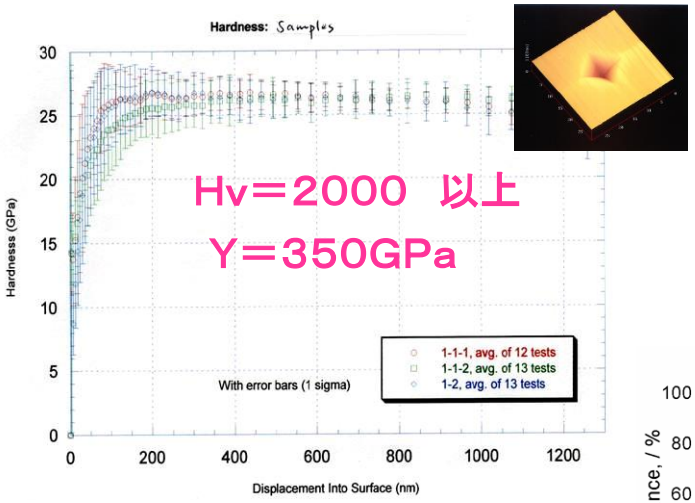


powder　250 nm　as deposited film　250 nm

Reduction of crystallite size is observed !!

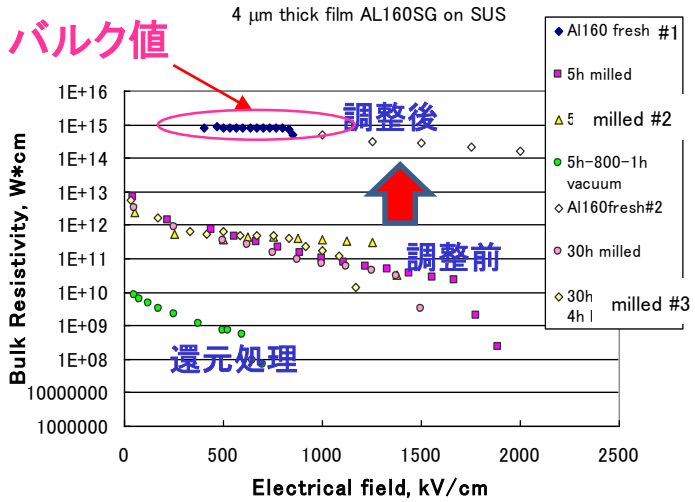
AD法による常温形成アルミナ膜の電気・機械特性

常温成膜アルミナのビッカース硬度

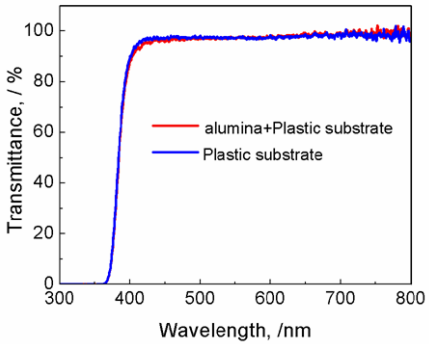


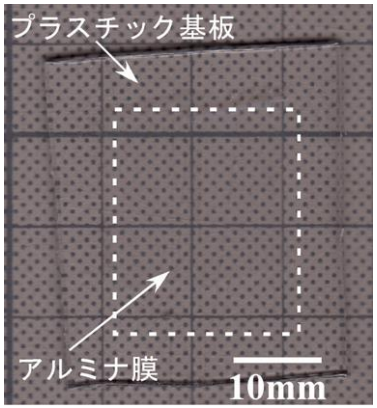
アルミナ常温成膜体で透明かつバルク焼結体と同等の電気・機械特性を得た。

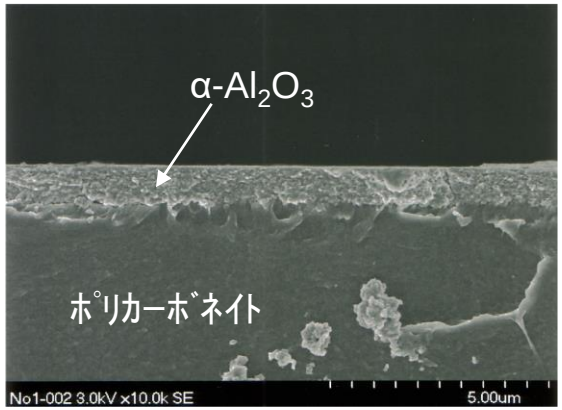
アルミナ原料粒子前処理による膜体積抵抗率の低下



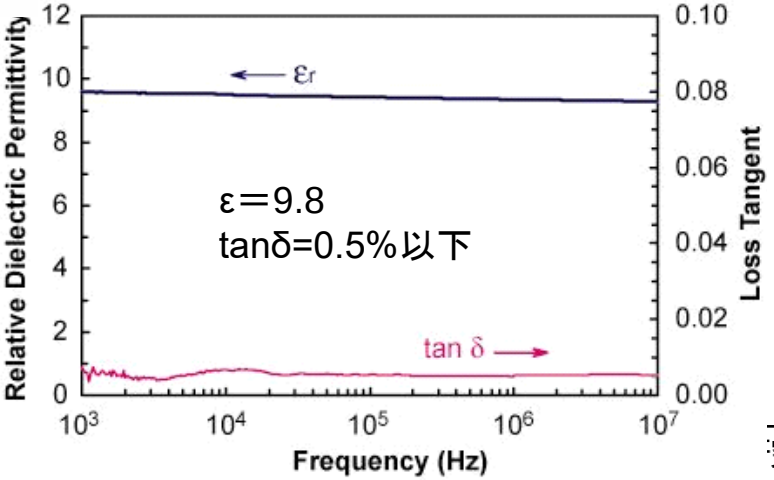
プラスティック基板上に常温形成された透明アルミナ膜



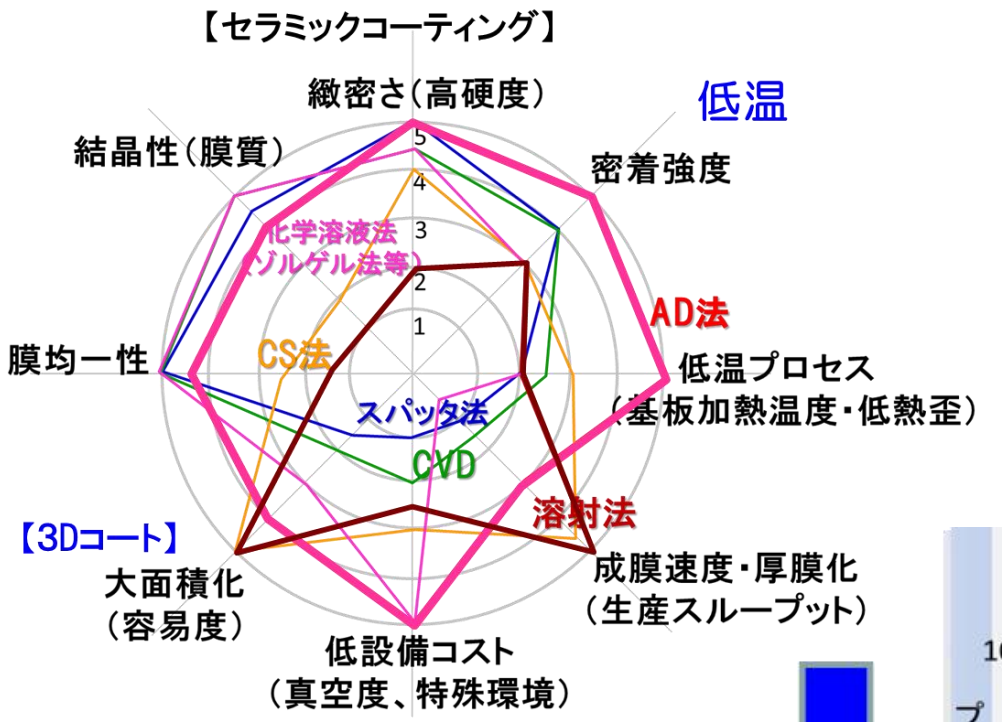




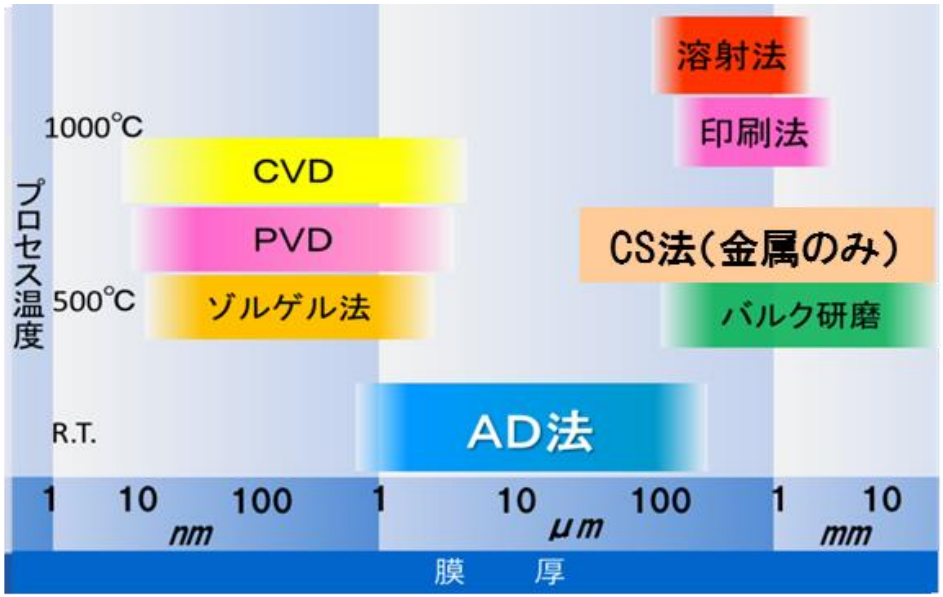
アルミナ常温成膜体の誘電特性



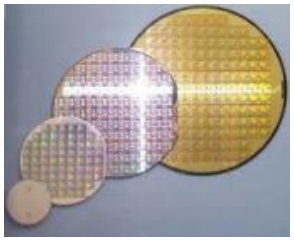
エアロゾルデポジション（AD）法と特徴

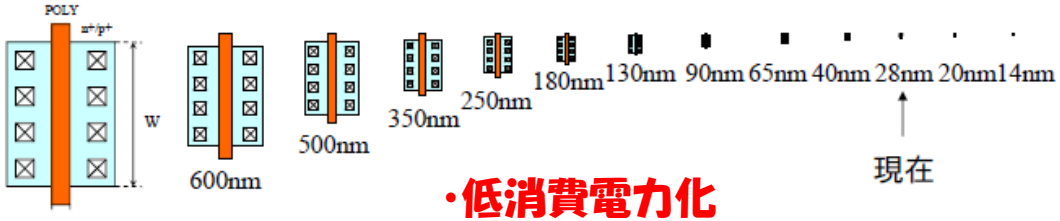


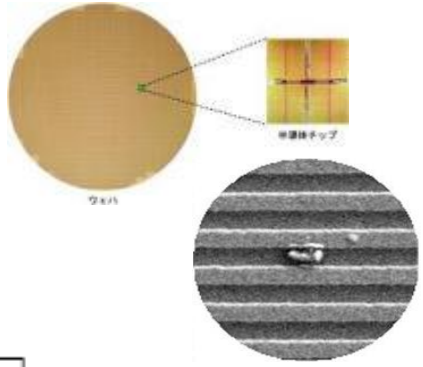
低温



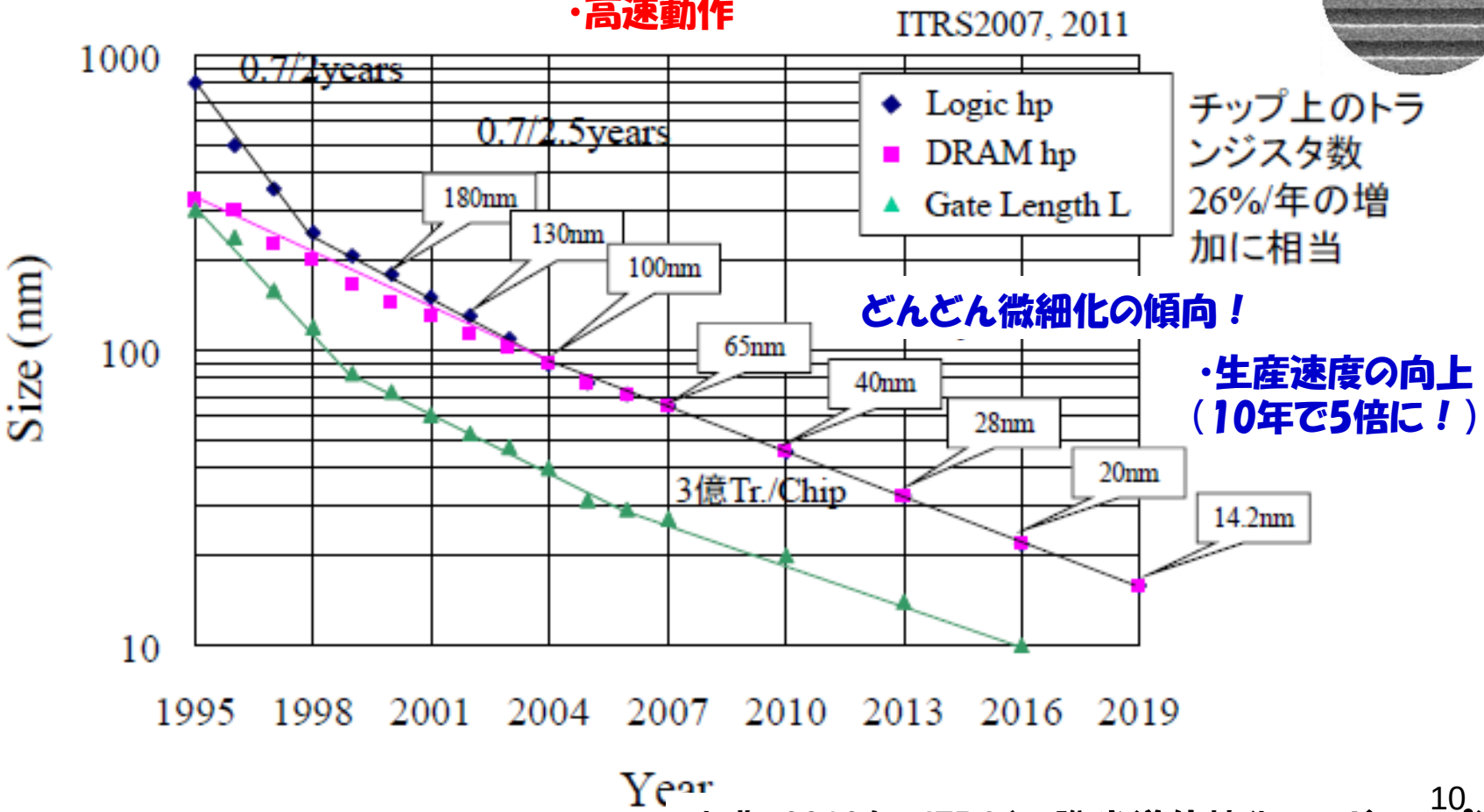
半導体チップ加工線幅のロードマップ







・低消費電力化
・高速動作



チップ上のトランジスタ数26%/年の増加に相当

どんどん微細化の傾向！

・生産速度の向上
（10年で5倍に！）

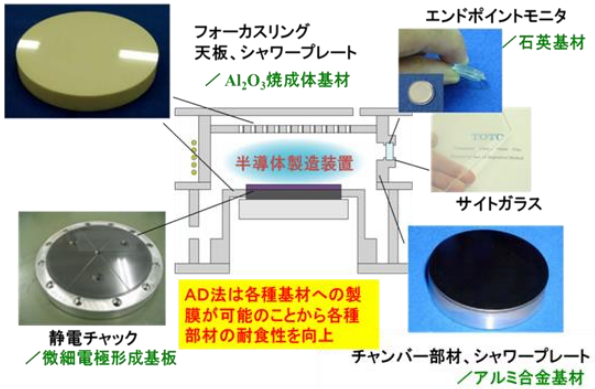
出典：2013年 ITRS（国際半導体技術ロードマップ）

半導体製造装置用プラズマ耐食部材（TOTO(株)との共同研究）

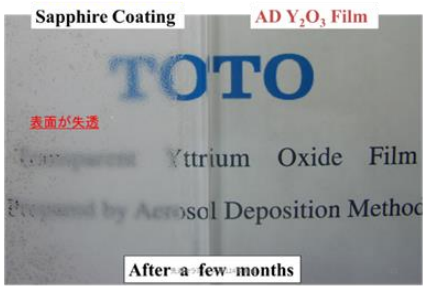
NEDOエネルギー有効利用基盤技術先導研究開発

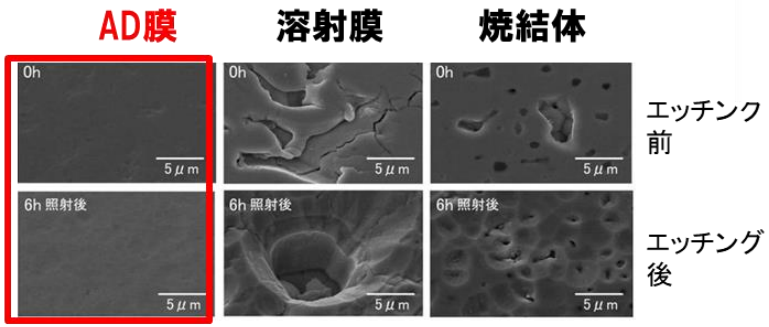
NEDO・ナノテクノロジプログラム／ナノ加工計測

半導体製造装置（ドライエッチング）



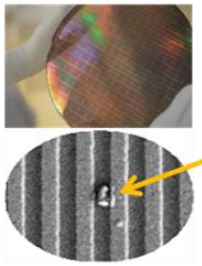
■ 耐食性評価：透明性の変化

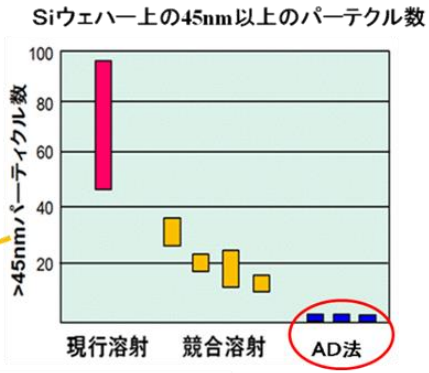


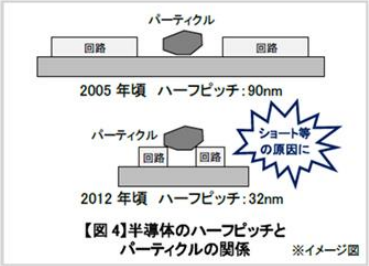


イットリアAD膜の微構造と耐プラズマ性の従来工法比較（TOTO㈱）

■ エッチング中のパーティクル発生抑制効果







AD法では、従来技術よりも**緻密、平滑で微細な結晶組織**（従来比の1/100以下）を形成可能。

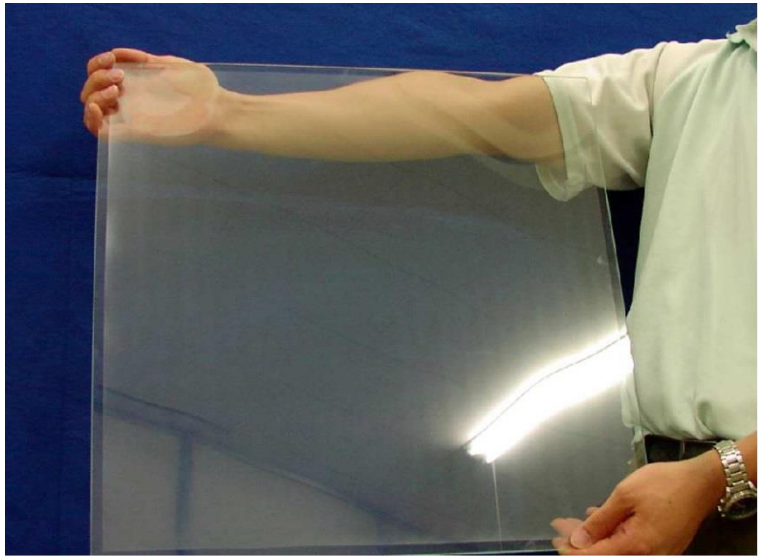
プラズマ耐食性、耐発塵性に優れる。

【研究開発の実用化事例　1】

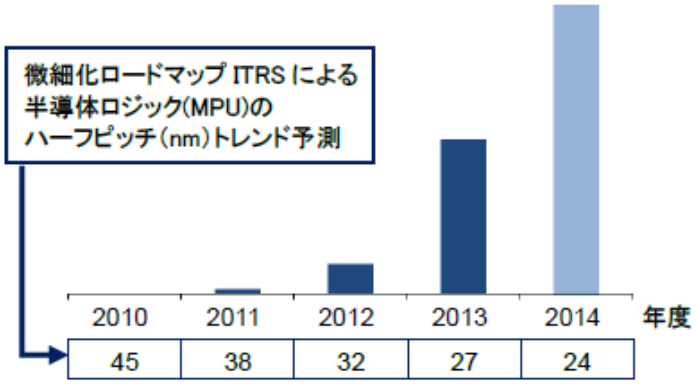
・2012年度から市場需要が本格的に立ち上り、以降、年数倍のペースで売り上げが伸び、**世界の最先端半導体チップ製造を支えている。**

・半導体製造装置以外の様々なニーズに答えるべく、多様な材質・形状の基材、大面積の製膜に対応可能な量産装置を増設し、本格生産を開始。

TOTO社　中津第二工場
（AD法 量産工場）



50cm角サイズのイットリア（Y_2O_3）コーティング膜



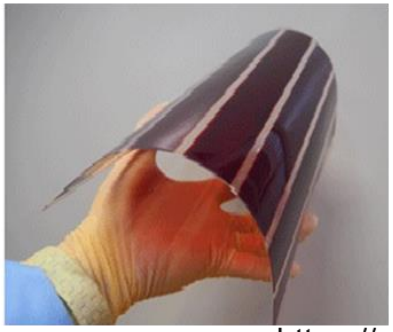
AD法によるイットリア膜の販売実績

AD法の色素増感型太陽電池の実用化事例 （積水化学工業㈱との共同研究）

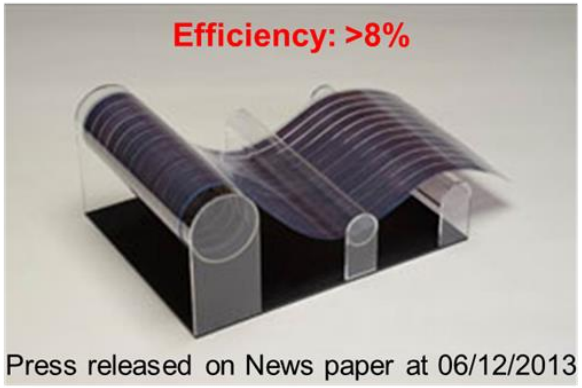
JST A-STEP

プレスリリース: 2017/3/29

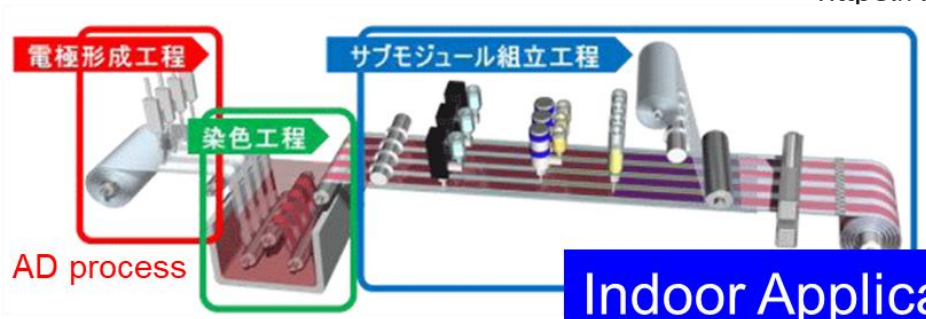
https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064_29186.html

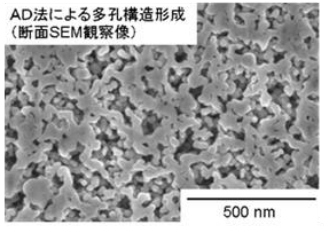


SEKISUI SEKISUI Industry Co. Ltd.



https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064_29186.html

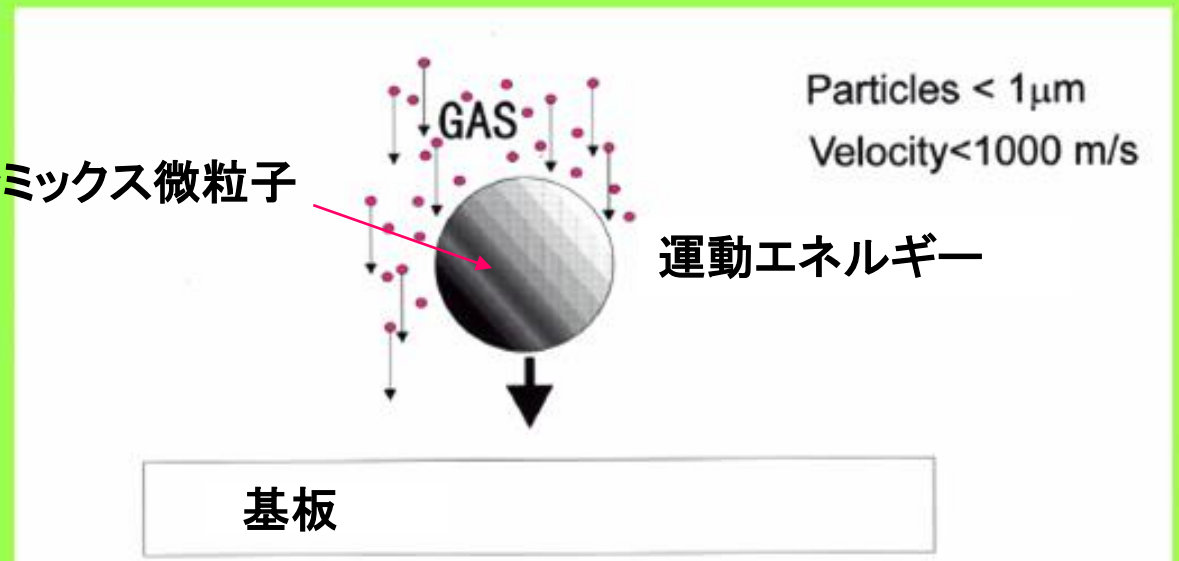




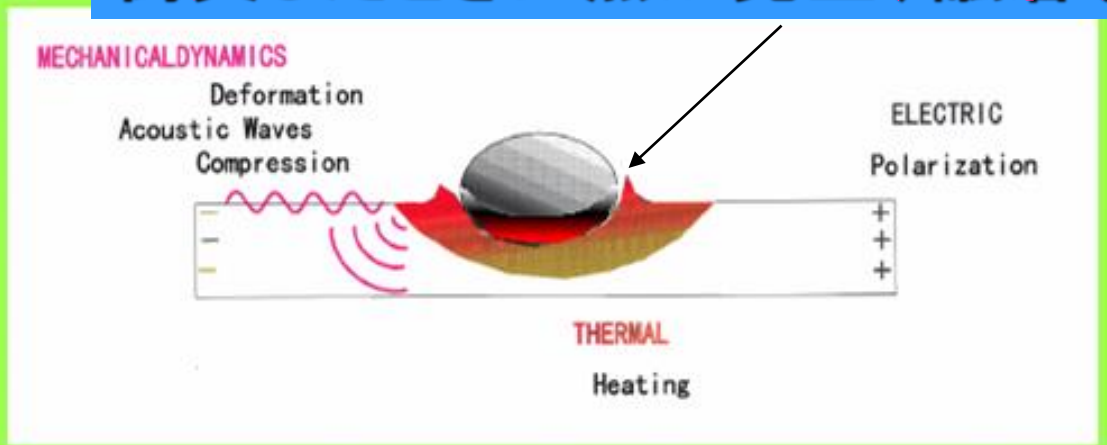
Indoor Applications

http://secual-inc.com/sekisui_dsc2017/

粒子はどうしてくっついているの？



衝突したときに熱が発生、融着する？



Hertz elastic theory
Interaction time < 1nsec

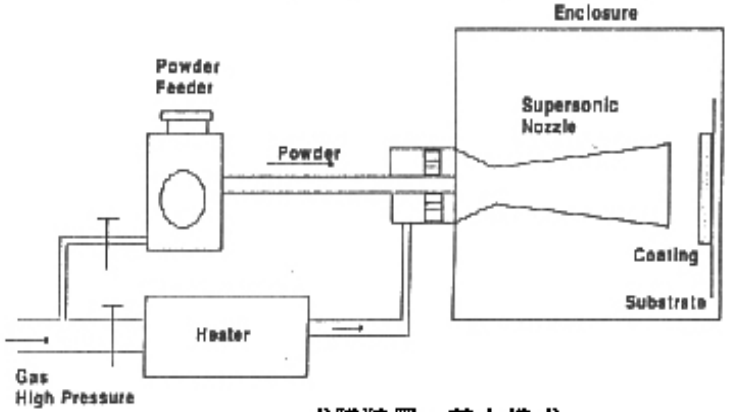
$$Ep=0.52\,(\rho \cdot Pm)^{1/2} \cdot V^2$$

$$\Delta T = Ek / JCm = V^2 / 2JC$$

$$Ek = \frac{1}{2} m V^2$$

従来類似技術（2）：コールドスプレー（CS）法

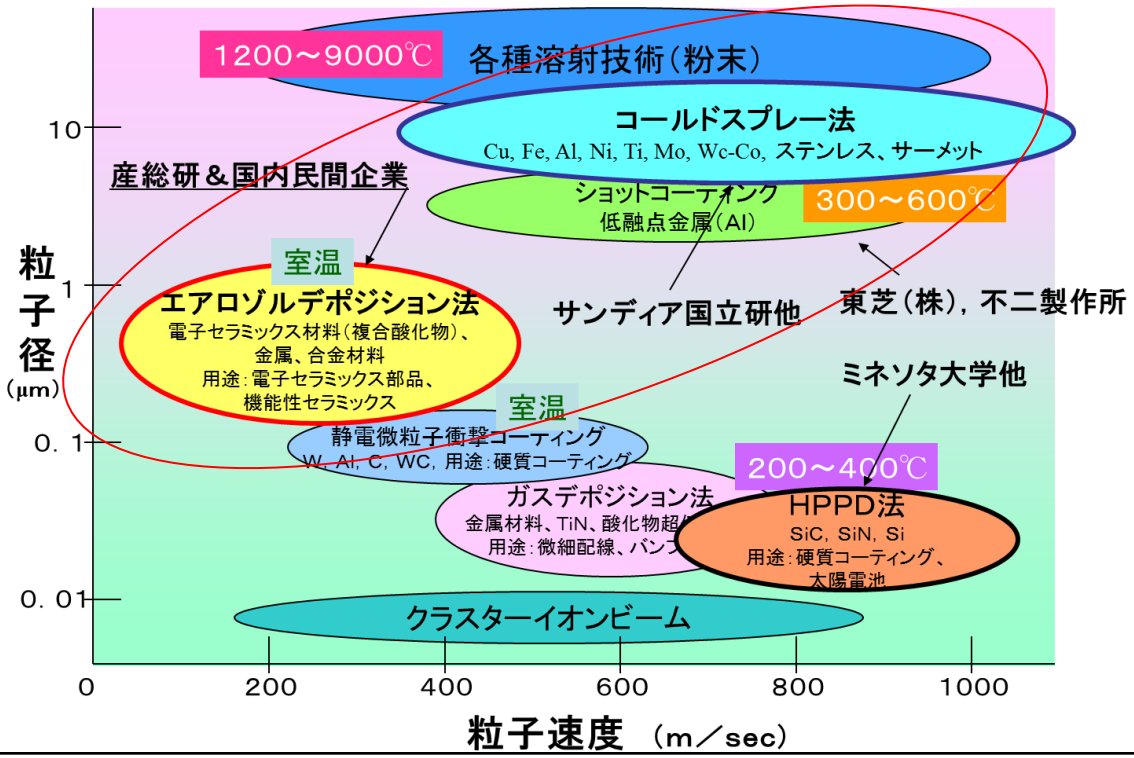
J. Thermal Spray Tech. 7, 2 (1998) p205-212

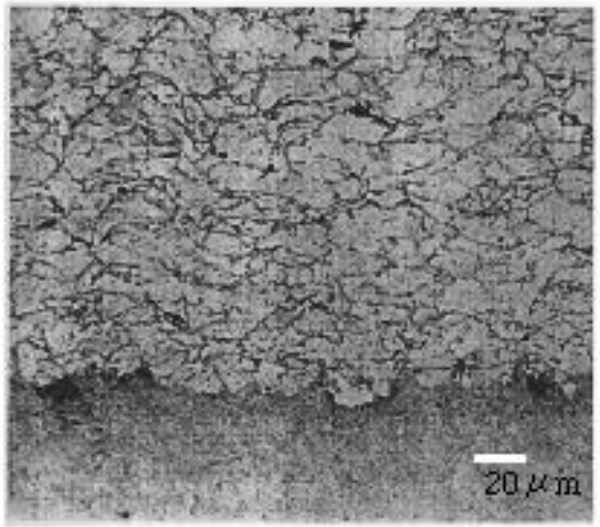


成膜装置の基本構成

Cold Spray Method (Cold-Gas Dynamic Spray Method)
(A.N.Papyrin, A.P.Alkimov, R.C. Dykhuizen et al.)
Russian science academy, Sandia national lab., Pennsylvania state Univ.

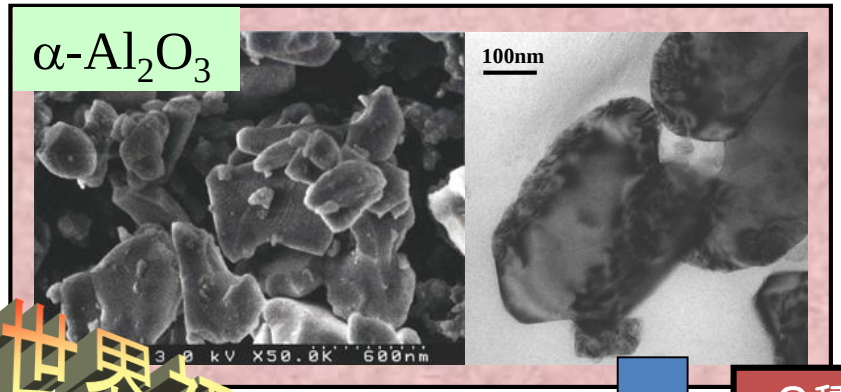
成膜チャンバー圧力：80～300Torr
粒子サイズ：5～50 μm
粒子速度：400～800 m／sec
搬送ガス温度：200～500℃
成膜レート：50～100 μm／min
材料：金属材料のみ
(Cu, Ag, Au, Al, Fe, Ni, Cr etc.)



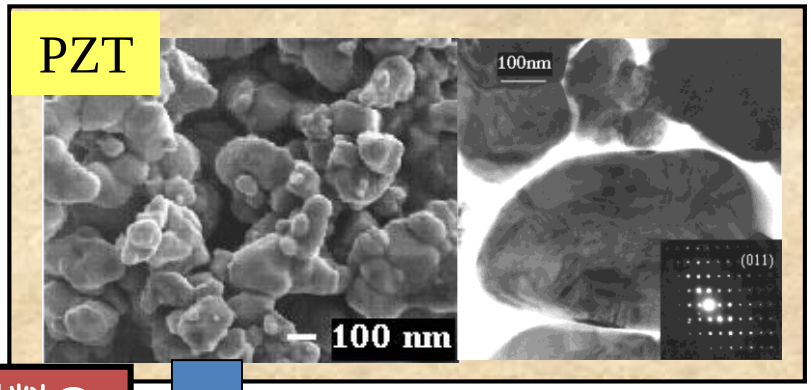


アルミ基板上へ成膜した鉄微粒子（平均粒径：38 μm）膜のSEM像

セラミックス微粒子の常温固化メカニズム



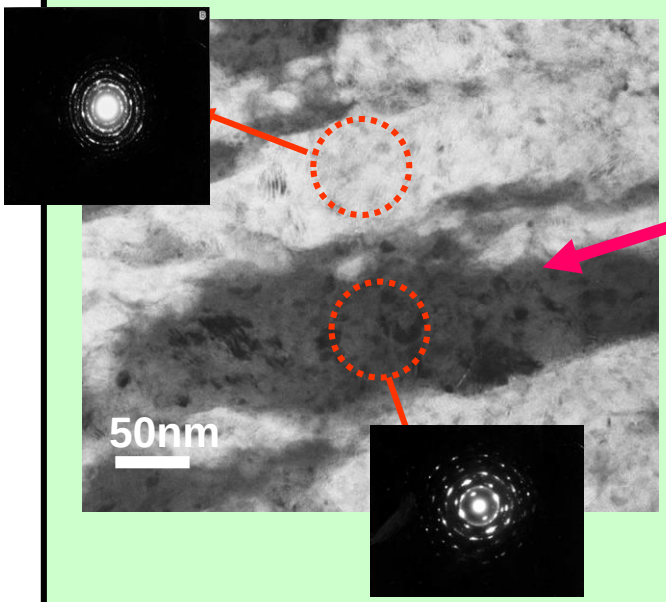
＋



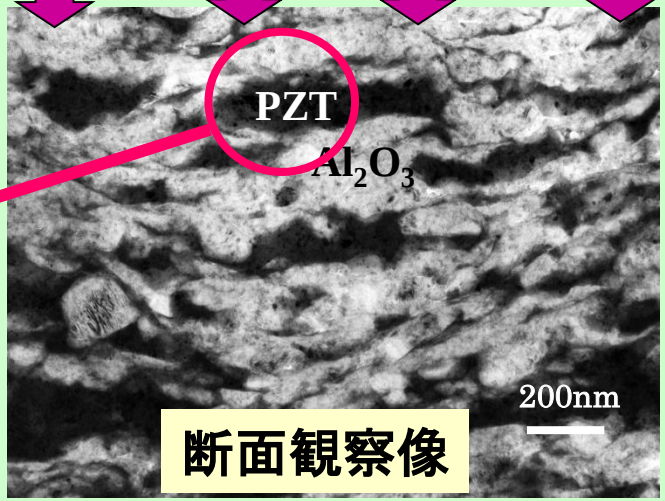
世界初

２種類の材料の
混合性膜

透過電子顕微鏡像

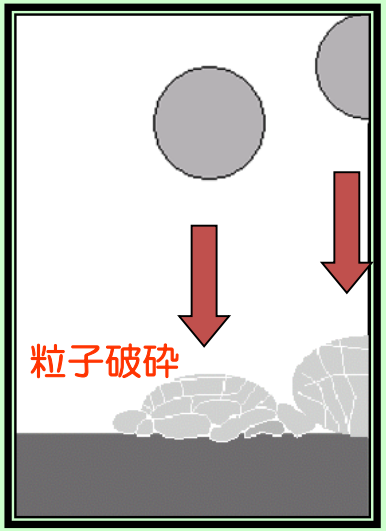


衝撃力の加わる方向



断面観察像

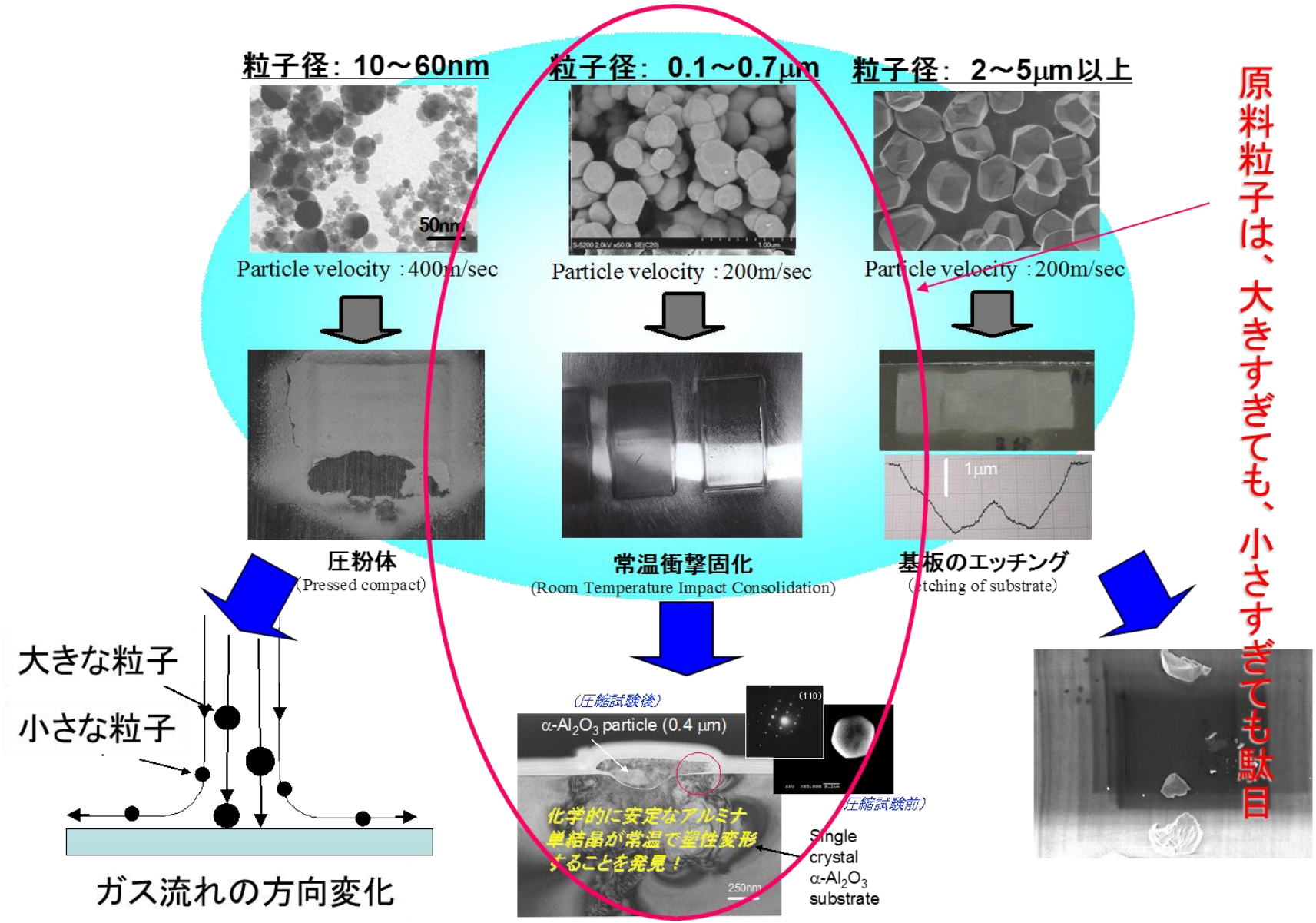
（微粒子衝突時のイメージ）



J. Akedo:J. Am. Ceram. Soc., 89 (6) 1834−1839 (2006)

解析結果：ナノレベルの粒子破砕で結晶粒の変形、微細化と緻密化を実現

成膜結果は原料粒子特性に敏感！

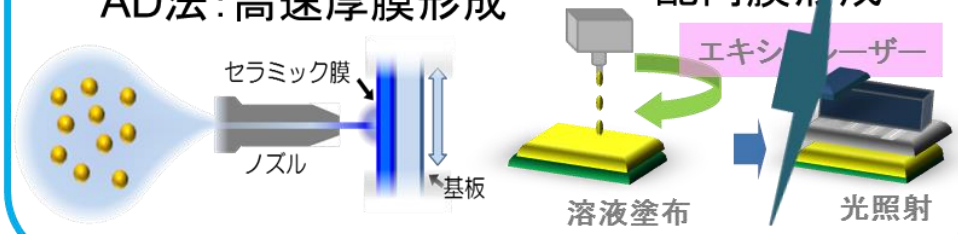


先進コーティング技術　エネルギー分野への展開

産総研の独自成果
（先進コーティング技術PF）

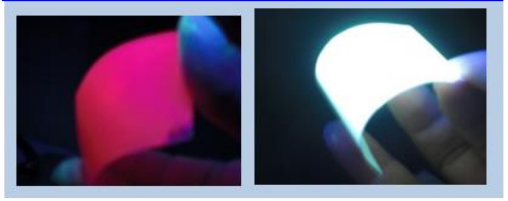
常温セラミックスコーティング
AD法：高速厚膜形成

光MOD法：薄膜・配向膜形成

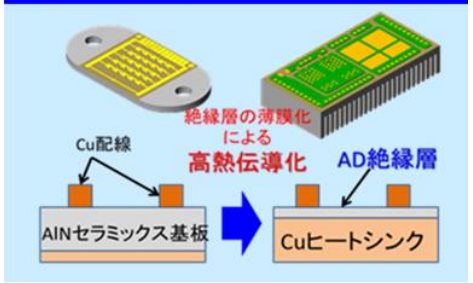


省エネ

高速道路の標識/照明等
【低コスト、低消費電力化】



パワーモジュール用
高放熱回路基板
【高放熱化、高耐圧化】



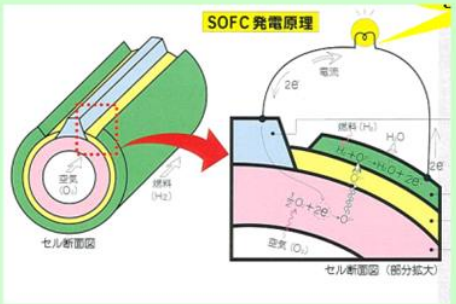
畜エネ

Liイオン電池応用
【高容量・高エネルギ密度化・安全性向上】
（全固体・薄膜化）

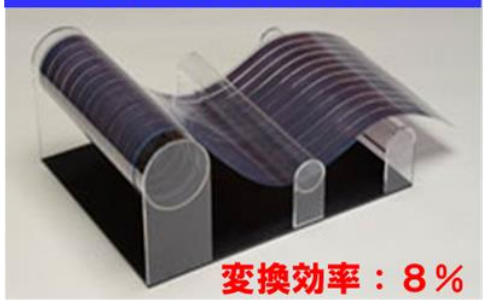
常温作製・酸化物系で世界初の動作確認

創エネ

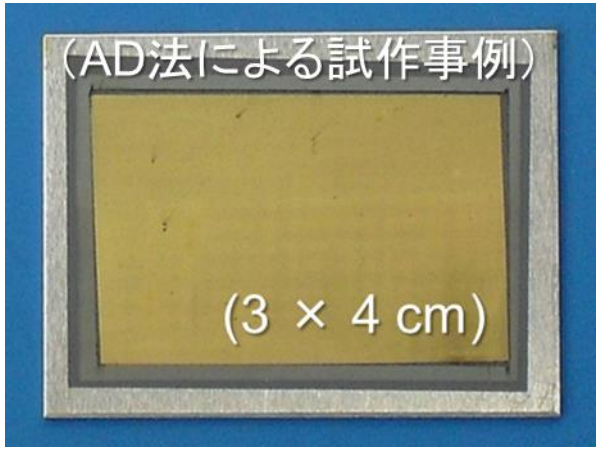
燃料電池
（SOFC）応用
【高耐久・低コスト化】



フィルム型
色素増感太陽電池

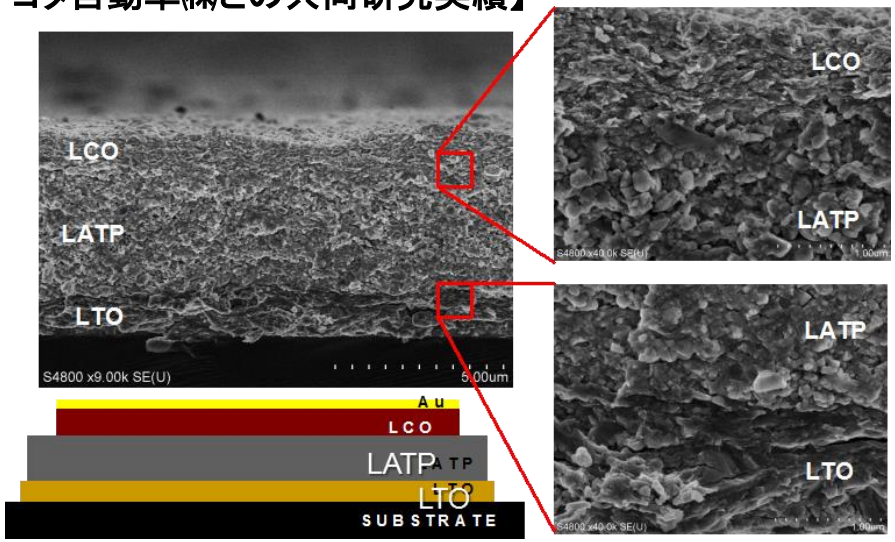


AD法による全固体薄膜Liイオン電池の開発



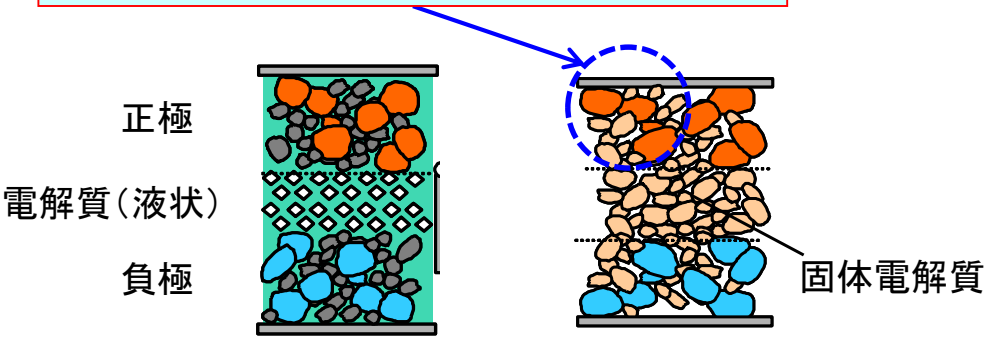
AD法の常温プロセスに期待

【トヨタ自動車㈱との共同研究実績】

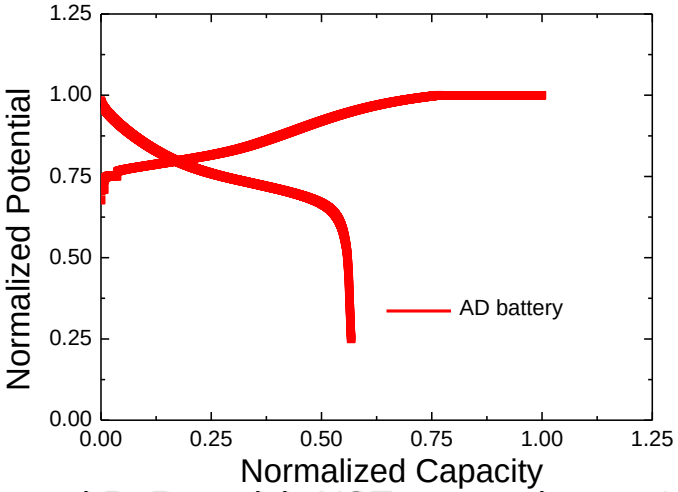


酸化物系全固体薄膜電池動作を世界初の実証

高容量化には薄膜コンポジット構造が必要！



a) 従来液体電解質電池　b) 全固体薄膜型電池

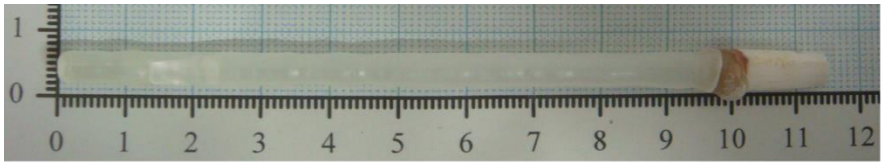


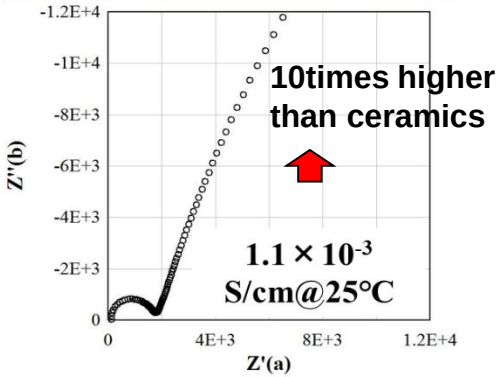
J. Akedo, and D. Popovici, AIST press-release, 11/5(2010).

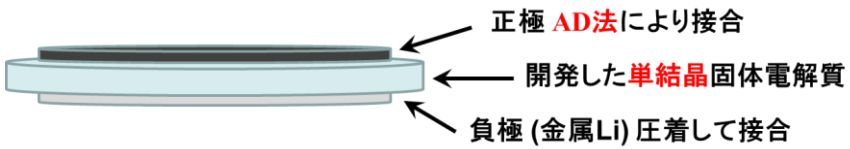
酸化物単結晶電解質とAD法を用いた全固体Li蓄電池

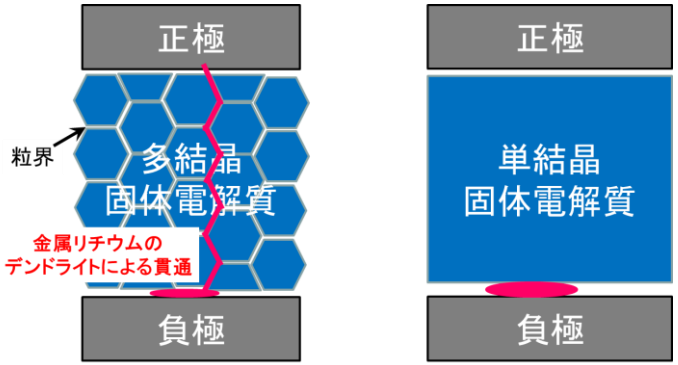
Press release: 2017/2/1

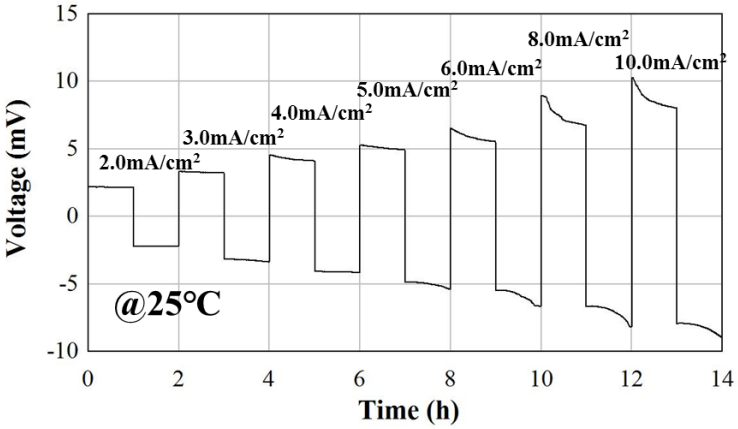
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20170201/pr20170201.html

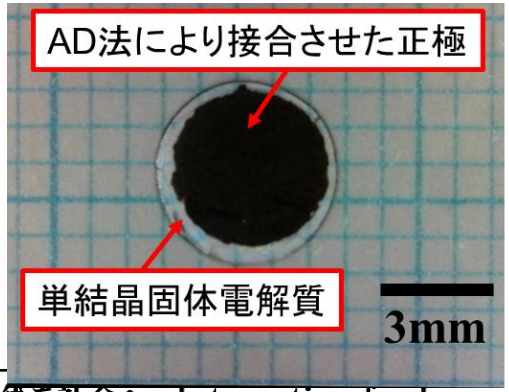


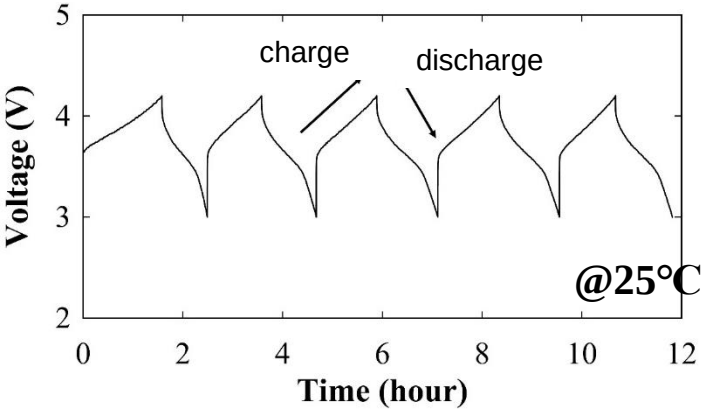












IoT & 医療
デバイス応用

回路内臓畜電池
＋
無線給電

D. Hanft, et.al., J. Ceram. Sci. Tech., [O6],(O3) 147-182 (2015)

AD法のLi電池応用研究

Table 3: Overview on investigated materials for battery cell applications conducted with AD

	Material	Ref.	Comment
Anode	$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)	227	Full cell setup by AD
		239	91 % of discharge cap. of theoretical cap. (at 0.5C rate), good cap. retention
	Si	237	Carrier gas influence, spot-like gas deposition
	Si (Cu-coated)	236	Spot-like gas deposition; 570 mAh/g at 1000 cycles
	FeSi/Si	230	Influence of mechanical grinding
	Si (Ru-coated)	235	Punctiform gas deposition; 570 mAh/g at 1000 cycles
	Si (Ni-, Ni-Sn-, Ni-P-coated)	229	Punctiform gas deposition; 790 mAh/g at 1000 cycles (Ni-P)
	Si (Ni-P-coated)	233	Point-like gas deposition; 780 mAh/g at 1000 cycles
	Si (Ni and Cu-coated)	231	Punctiform gas deposition
	TiO_2/Si	232	Point-like gas deposition; 710 mAh/g at 900 cycles
	Mg_2Ge	248, 249	Punctiform gas deposition
	Mg_2Ge/Si	234	Punctiform gas deposition
	$LaSi_2$/Si	12	Punctiform gas deposition; 500 mAh/g after 300 cycles
	Graphite	240	Thickness: 250 nm; Full cell test
	Fe_2O_3	238	Film Thickness: 300 nm
Cathode	$LiCoO_2$ (LCO)	227	Full cell setup by AD
	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NMC)	243	Discharge cap. 152 mAh/g at 20 cycles
	$LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$	244	
	$LiMn_2O_4$	11	79% of initial discharge cap. after 500 cycles
	$LiFePO_4$ (C-coated)	240	Thickness 1 µm; Full cell test
		242	Thickness 0.75 µm
		241	SSB: AD-LFP/LLZO/Li metal
Electrolyte	$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)	227	Full cell setup by AD
		245	σ_{bulk}: $3.62 \cdot 10^{-3}$ S/cm; σ_{total}: $1.12 \cdot 10^{-6}$ S/cm
	$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP)	246	Thickness of 10 µm; Effect of annealing on conductivity, $\sigma_{as\text{-}dep}$: $8.49 \cdot 10^{-9}$ S/cm, $\sigma_{750°C}$: $1.16 \cdot 10^{-4}$ S/cm
	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	247	Film thickness LLZO: 20 µm; SSB: AD-LFP/AD-LLZO/Li metal

AD法のSOFC応用研究

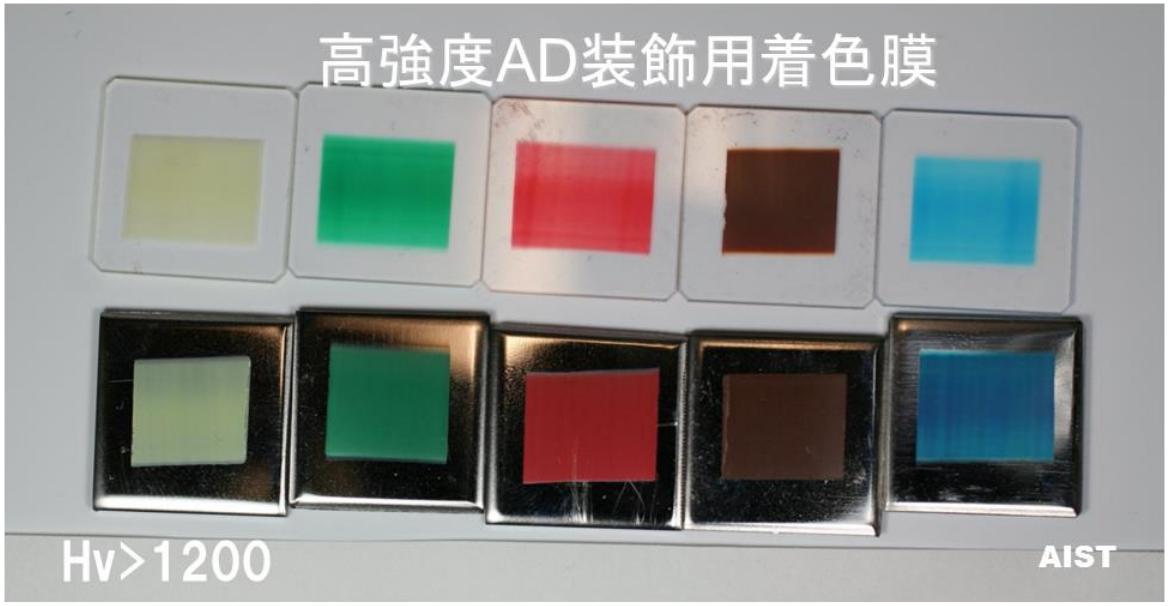
Table 2: Overview on materials deposited by means of AD for the use as components in SOFC application.

	Material	Ref.	Comment
Oxidation resist./buffer layers (BL)	(La,Sr)MnO_3 (LSM)	183	Interconnect (IC) oxidation resist., 10 µm, $ASR_{800\,°C,100h}$: 20.6 mΩ·cm²
		184	IC oxidation resist., 10 µm, $ASR_{800\,°C,1000h}$: 10.4 mΩ·cm²
	YSZ-LSM	98	IC oxidation resist., 2 – 6 µm, various powder mixtures
	(La,Sr)(Co,Fe)$O_{3-\delta}$ (LSCF)	183	IC oxidation resist., 10 µm, $ASR_{800\,°C,100h}$: 11.7 mΩ·cm²
	$MnCo_2O_4$	185	IC oxidation resist., 3 µm, $ASR_{800\,°C,1000h}$: 13.4 mΩ·cm²
	$LaNiO_3$	181	IC oxidation resist., 5 µm, $ASR_{800\,°C,1000h}$: 7.34 mΩ·cm²
	(Gd,Ce)$O_{2-\delta}$ (GDC)-Gd_2O_3	27	Diffusion barrier, YSZ|GDC-Gd_2O_3|LSCF-GDC (E|BL|C), $MPD_{750\,°C}$: 1.74 W/cm²
Interconnect (IC)	(La,Sr)CrO_3 (LSC)	28	20 µm, cylindrical cell
Cathode (C)	LSM-YSZ	92	35 µm, Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ-PVDF (A|E|AD-C), $MPD_{600\,°C}$: 0.14 W/cm²
	LSCF	222	Ni-GDC|LSGMC|LSCF (A|AD-E|AD-C), $MPD_{750\,°C}$: 0.9 W/cm²; diff. annealing temp.
		224	Diff. PVDF-mixture; Ni-GDC|LSGMC|LSCF (A|AD-E|AD-C), $MPD_{750\,°C}$: 1.11 W/cm²
		221	Ni-YSZ|YSZ|LSCF (A|AD-E|AD-C)
		220	(La,Sr)TiO_3 diff. barrier, Fe-Cr|LST|Ni-GDC|YSZ|LSCF (Support|BL|A|AD-E|AD-C), $MPD_{750\,°C}$: 0.71 W/cm²
	LSCF-GDC	21	25 µm, Ni-GDC|LSGMC|LSCF-GDC (A|AD-E|AD-C)
Electrolyte (E)	Sc-stabilized ZrO_2 (ScSZ)	28	8 µm, gas leakage test
	$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (SDC)	223	1.5 µm, Ni|SDC|LSCF (A|AD-E|C), $MPD_{700\,°C}$: 0.34 W/cm²
	(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O_{3-d} (LSGMC)	222	Ni-GDC|LSGMC|LSCF (A|AD-E|AD-C), $MPD_{750\,°C}$: 0.9 W/cm²; diff. annealing temp.
		21	7 µm, Ni-GDC|LSGMC|LSCF-GDC (A|AD-E|AD-C), $MPD_{650\,°C}$: 0.39 W/cm²
	YSZ	221	7.5 µm, Ni-YSZ|YSZ|LSCF (A|AD-YSZ|AD-LSCF), diff. annealing temp./atm., gas-tightness-test
		220	(La,Sr)TiO_3 diff. barrier, full cell setup: Fe-Cr|LST|Ni-GDC|YSZ|LSCF (Support|BL|A|AD-E|AD-C), $MPD_{750\,°C}$: 0.71 W/cm²
	Gd-doped CeO_2 (GDC)	19	AD and oxygen ion conductivity
	Y-doped $BaZrO_3$ (BZY)	219	BSZY20, Protonic ceramic fuel cell, diff. powder synthesis, $MPD_{700\,°C}$: 0.18 W/cm²

硬くて傷のつきにくい塗装の実現！

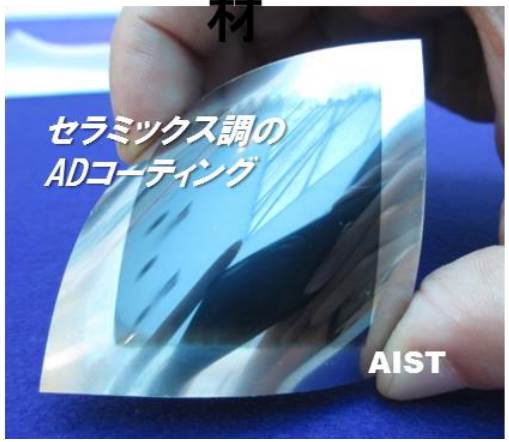
ADカラーハード・コート

アルミナなどの高強度セラミックス粉末に微細な顔料材等を複合化して成膜

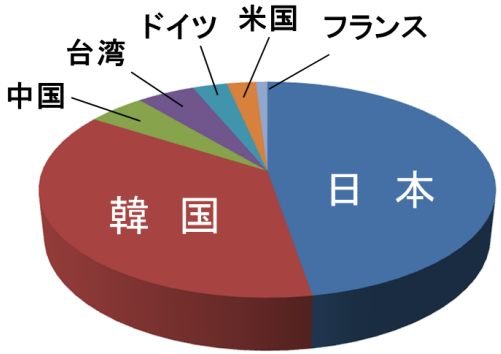


セラミック並みに傷つかないセラミック調のフレキシブル部材

携帯電話のバックカバー



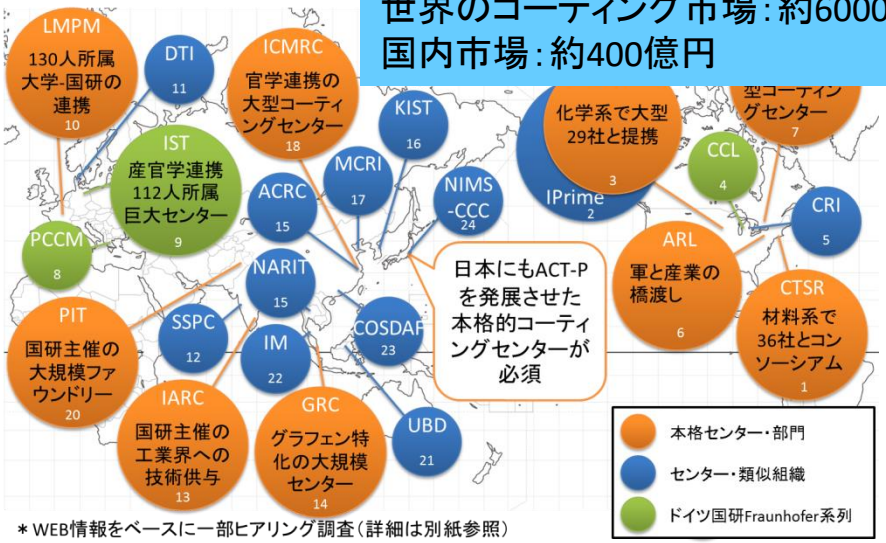
国内外の研究機関に対するベンチマーク



世界でのAD法論文発表数

AD法の基本特許（方法、構造、装置）は、産総研が保有、世界初の事業化（TOTO）にも成功しかし．．．

世界のコーティング市場：約6000億円
国内市場：約400億円

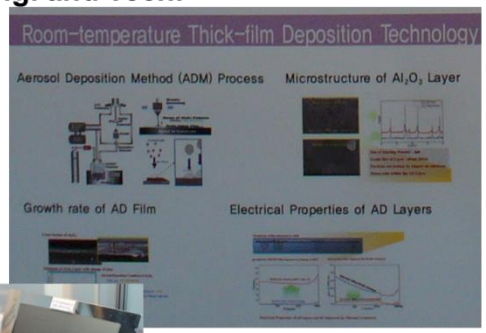


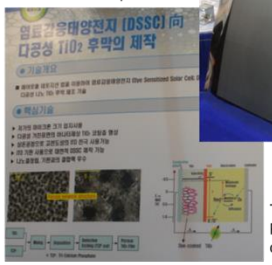
＊WEB情報をベースに一部ヒアリング調査（詳細は別紙参照）

KETI, Korea Electronics Technology Institute

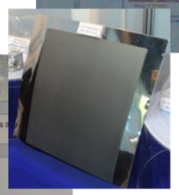
SOFC

KICET, Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech.





Large area AD film
30 cm square



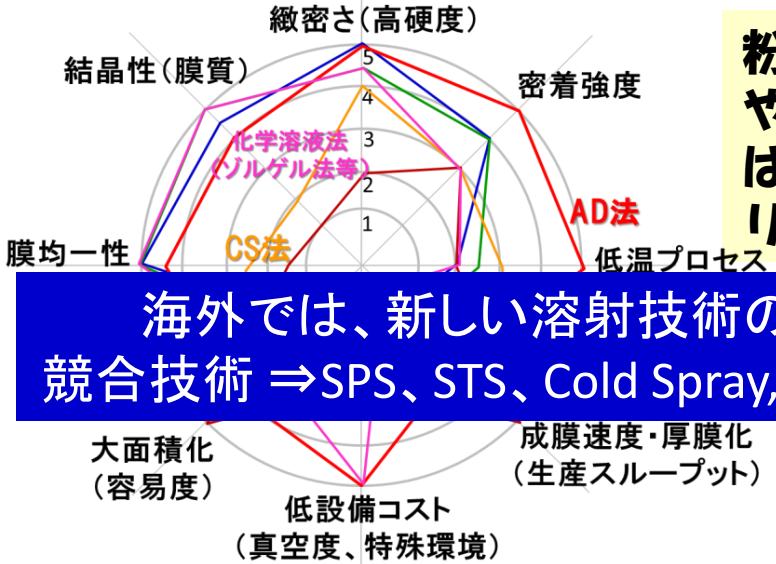
TiO2
Porous TiO2
or Solar cell

韓国でのAD法の取り組み

KIMS, Korea Institute of Materials Science

韓国・中国では、AD法の事をVacuum Cold Sprayと呼ばれることも有る

AD法と従来成膜法の比較

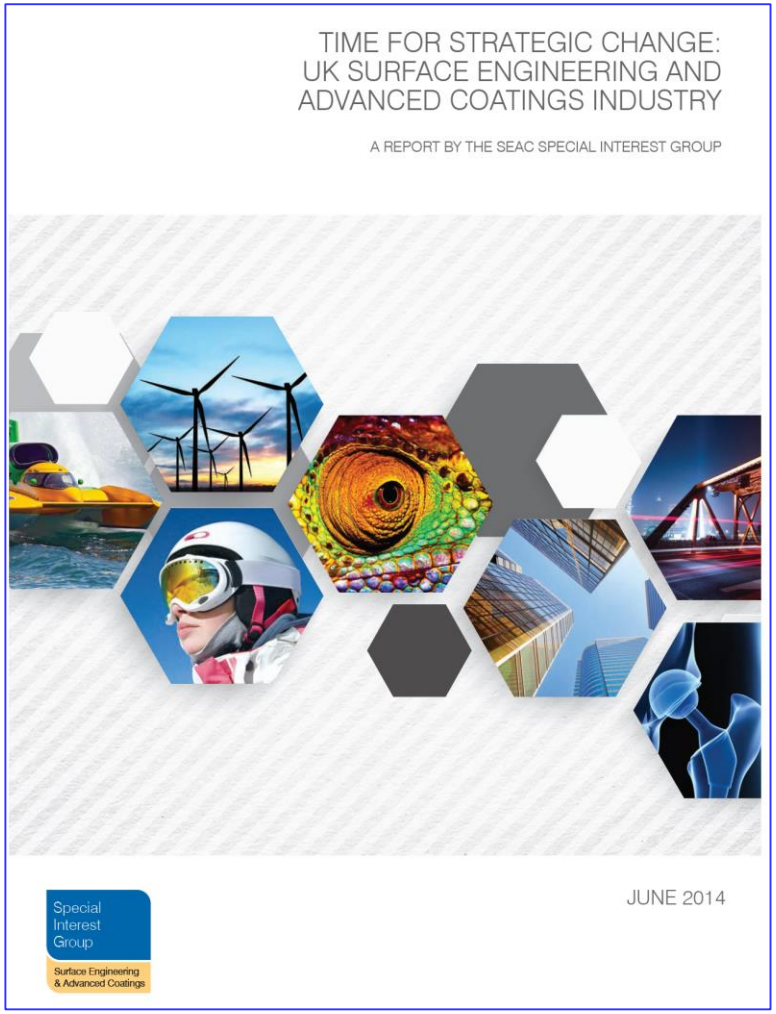


粉末調整技術や量産技術では、日本がリード。

海外では、新しい溶射技術の潮流！
競合技術 ⇒SPS、STS、Cold Spray, Warm Spray

セラミック・コーティング市場とサプライチェーンの課題

英国製造業における先進コーティングの戦略的取り組み



今こそ、戦略的変化の時：
英国表面工学および先進コーティング産業

TIME FOR STRATEGIC CHANGE:
UK SURFACE ENGINEERING AND DVANCED COATINGS INDUSTRY

SEAC 研究部会によるレポート

表面工学先進コーティングに関する研究部会（SEAC SIG）について

技術戦略委員会は 2013 年 5 月、投資を行うことで英国の製造部門が表面工学先進コーティングを活用し大規模な市場機会を切り開きうる分野を特定することを目的として、表面工学先進コーティングに関する研究部会（SEAC SIG）を立ち上げた。SEAC SIG の活動は、強力な学識者らを擁する産業諮問グループから助言と指導を受けながらナレッジ・トランスファー・ネットワーク（KTN）が主導して行っている。

これまでに行われた KTN のレビューでは、主要な応用分野の多くにおいて大きな市場機会があることが示され、英国にはサプライチェーンと技術の提供という点で大きな可能性があることが明らかにされた。技術戦略委員会はこの研究を拡大し、より多くの市場部門と技術分野を対象とすることで、英国にとっての戦略的技術とイノベーションの優先順位を明確に特定したいと考えていた。

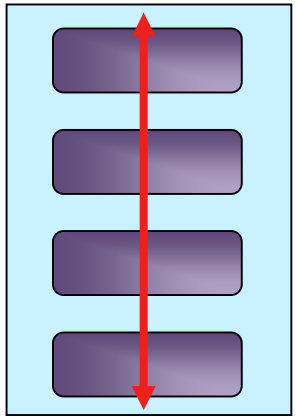
SEAC SIG の最終的な目的は、英国の技術とイノベーションにおける隙間を埋めるための英国の投資判断を支援すること、そして SEAC 分野における新たな技術の商業化を加速させる後押しをすることである。

ビジネスモデルの変化

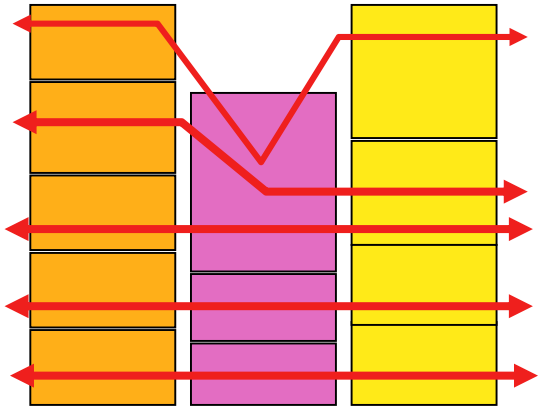
Network Integration　　(Innovation)

Taiwan Agility

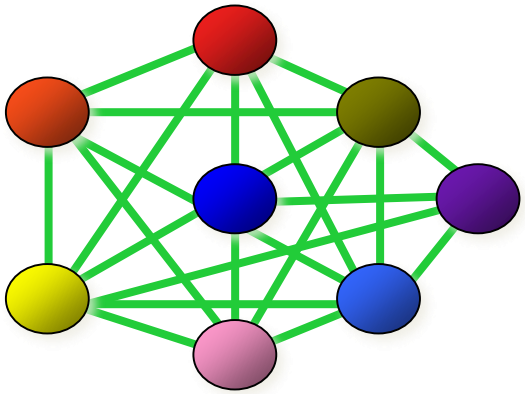
80年代
垂直統合



90年代
水平統合



2000年代以降
ネットワーク統合



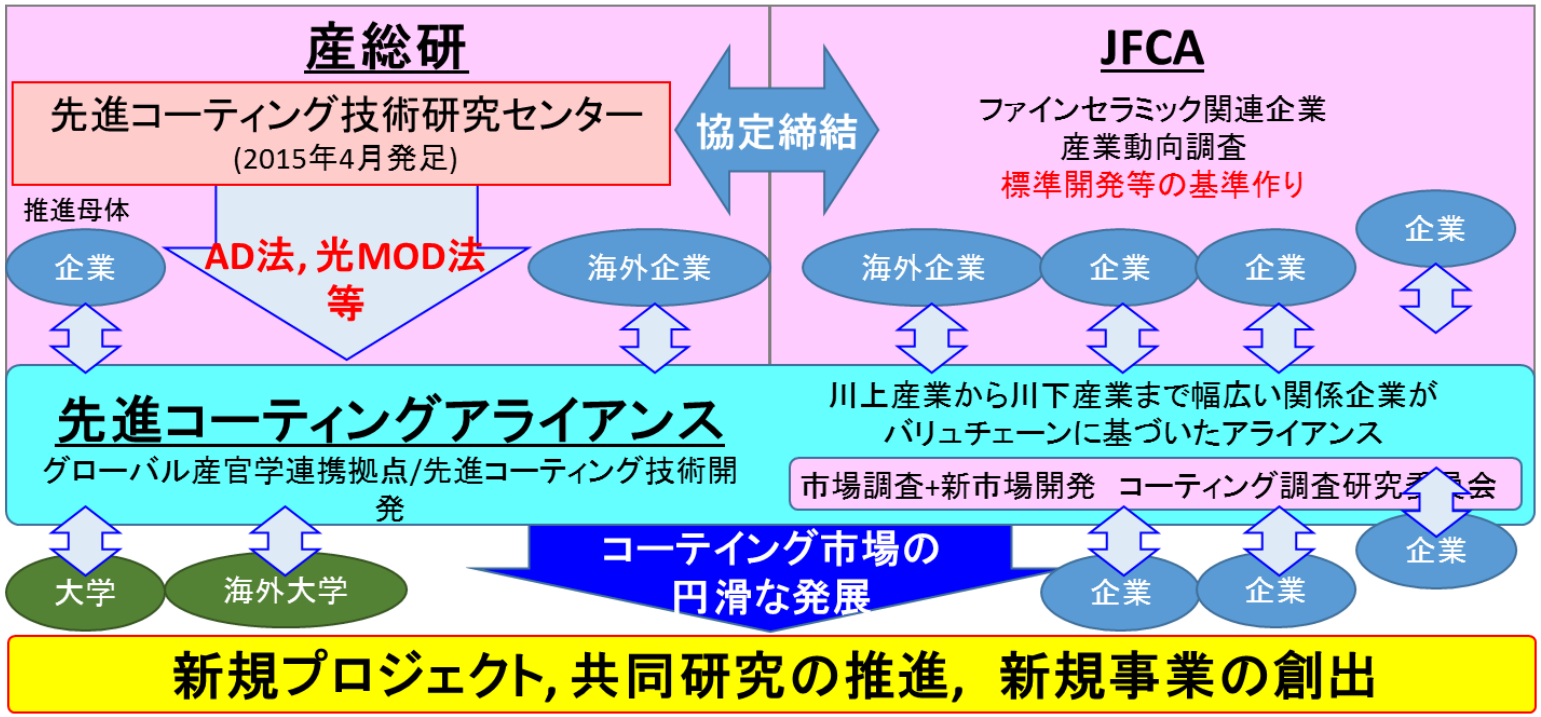
如何に情報共有し、ベネフィットシェアーするか！

先進コーティングアライアンス
Advanced Coating Aliance

ADCAL Advanced Coating Alliance

現在40社入会

- 国際競争力のある日本独自のコーティング技術(AD法, 光MOD法)の実用化支援
- バリューチェーンを統合的に見渡した国際的・戦略的なアライアンスの創出
- 先進コーティングに関するグローバル産学官連携拠点の形成と国際競争力強化



新規プロジェクト, 共同研究の推進, 新規事業の創出

AD法は装置技術というより粉体技術である！

AD用の粉体製造メーカーの確立と部材応用メーカー、製品セットメーカー間のビジネスアライアンスを検討中

入会のメリット

★ネットワークの構築　★最新技術動向へのアクセス ★セミナー,ワークショップ,見学会等への各種優待
★国際会議の参加, 海外情報の入手 ★政府機関,国立研究所等との連携　★会員企業との広報　など

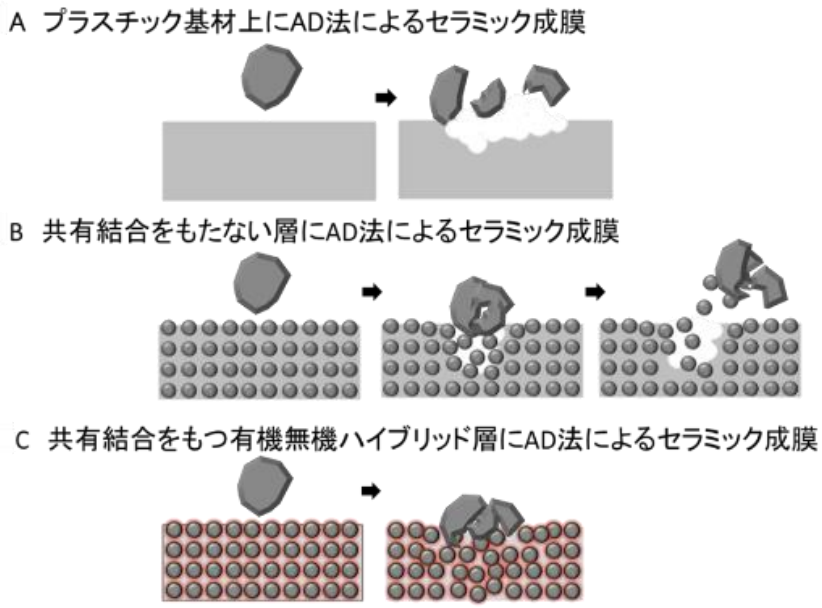
担当:古賀、岡本　所属:一般社団法人 日本ファインセラミックス協会 連絡先:koga@jfca-net.or.jp または act-webmaster-ml@aist.go.jp

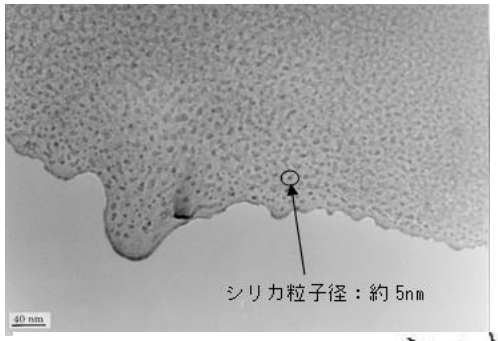
樹脂基材上へのセラミックハードコート

PC樹脂製のピラーレスフロントウィンドウ搭載「トミーカイラZZ」特別仕様車

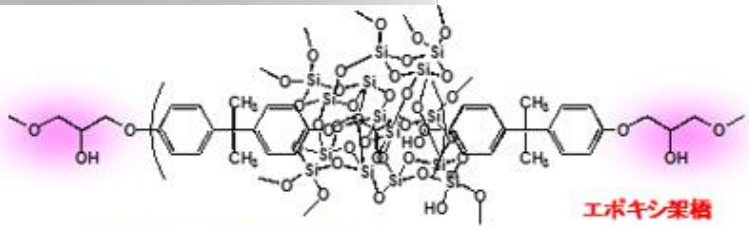
運転席側景色（通常Aピラー有）

運転席側景色（PCピラーレス）

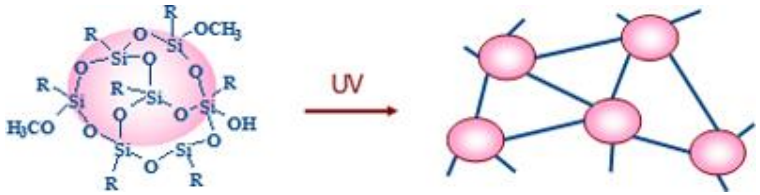


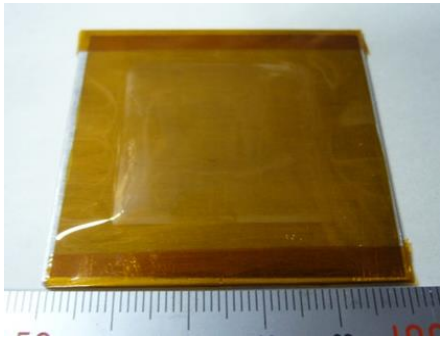


ADアルミナ膜：5μm厚

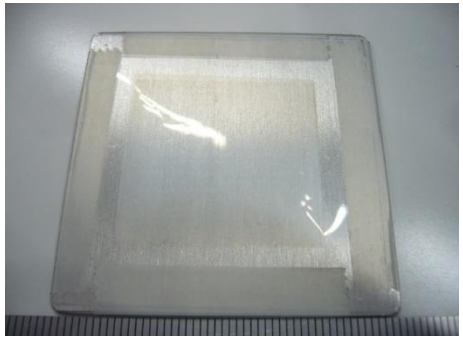


ゾル-ゲル硬化によるシリカ粒子





ポリイミドフィルム上



PETフィルム上

研究フェーズ（立ち位置）の認識と相違

大学・国研研究者の認識

●資金面、マンパワーに食い違い
●大学は学生がいる
（教育という意味でタダ、むしろ学費を払ってもらっている）

萌芽研究段階　Nature・Science、招待講演多数

メインステージ（育成段階）　関連論文発表多数、サイテーション

開発・実用化フェーズ　試作品・企業との共同研究

民間企業（大手）の認識

萌芽研究段階　研究所レベル

時代背景や研究分野でこのズレは変化する。

育成段階　開発部レベル

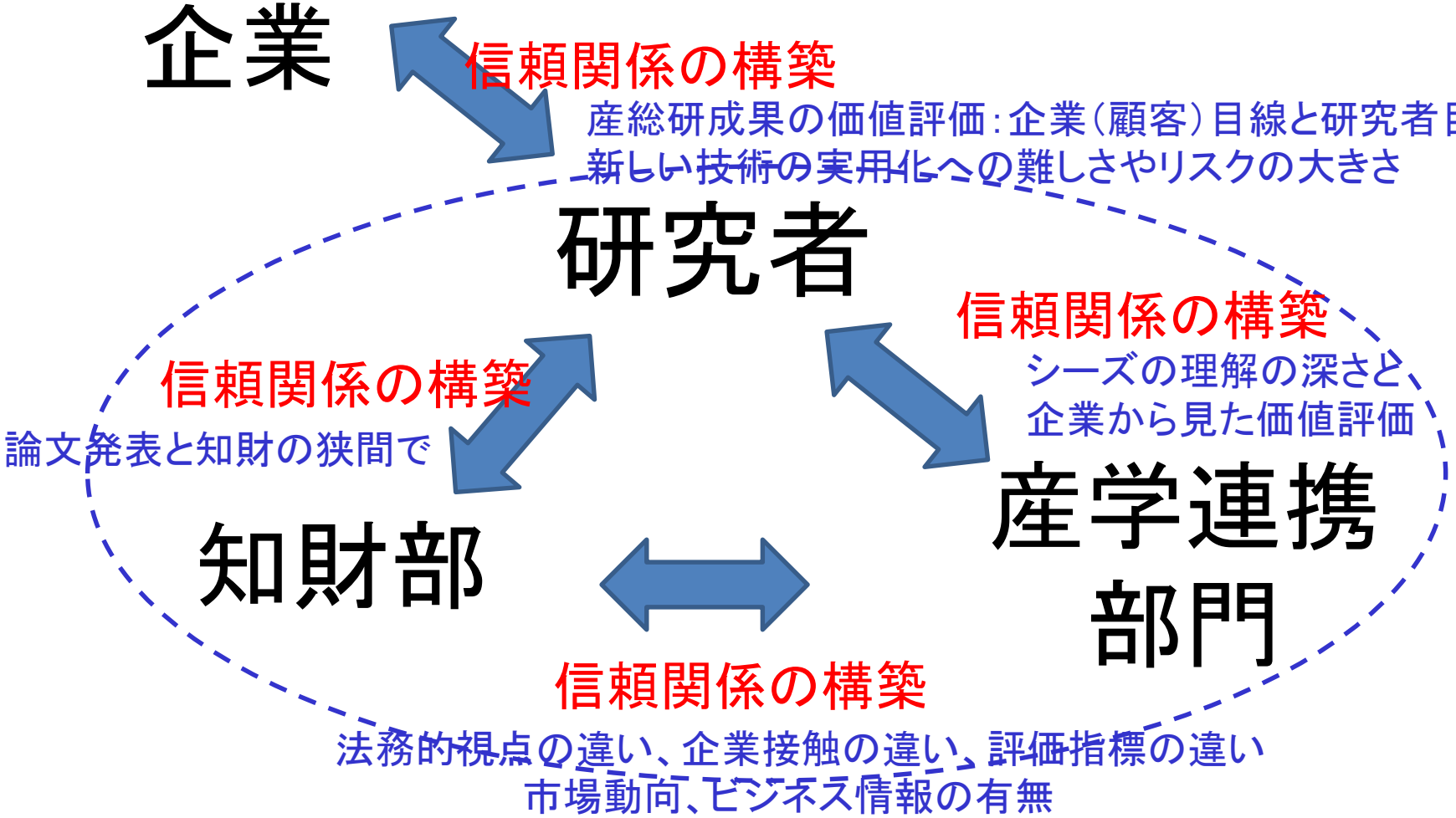
国プロ活用時期

文科省系（科研費、JST）　経産省系（NEDO等）

開発・実用化フェーズ

事業化検討、量産技術

結局のところ



オープンイノベーションに向けて
信頼関係の構築とプロ意識の向上

ご静聴ありがとうございました。

エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで
—常温衝撃固化現象による新規セラミックスコーティング技術のすべて—
Aerosol Deposition(AD) Process:The Basic and Applications
—Novel Ceramic Coating Technology with Room Temperature Impact Consolidation(RTIC)—

[コードNo.2008T624]
■監修／ 明渡純（(独)産業技術総合研究所）
■体裁／ B5判 277ページ
■発行／ 2008年 6月 (株)シーエムシー出版