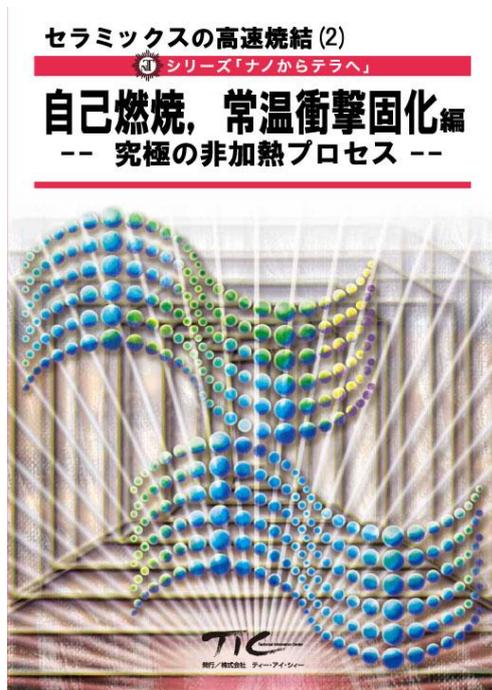


## セラミックスの高速焼結(2) 自己燃焼, 常温衝撃固化編

-----究極の非加熱プロセス-----



本体定価 30,000 円 (税別) 本文 520 頁

2015 年 6 月 1 日 第 1 版第 1 刷発行

燃焼合成は、燃焼過程と合成過程が同時に進行し、無機化合物の生成反応熱を積極的に利用した材料製造プロセスです。燃焼合成法は超高温炉等の特別な装置を必要とせず短時間での素材合成と同時焼結を可能とし、製品の純度も優れているという特徴もあり、簡便性と経済性における利点を備えています。本来的に制御が難しく応用範囲に限られる現状にありますが、その優れた特徴から大きな可能性を秘めたプロセスとして各方面で研究がすすめられています。このことから、ニューセラミックス誌に連載した記事をもとに「燃焼合成の化学」を 1992 年に出版しました。しかしながら、以降に燃焼合成に関する出版物が少ないことから、絶版後も復刻の要望があり、高速焼結技術 (2) に再編収録いたしました。

一方、常温衝撃固化は、常温・固体状態のセラミックス微粒子がボア無く高密度、高強度に衝突付着する現象で高温の熱処理を伴わないため、ナノ組織の結晶構造、複合構造をもつセラミックス膜を形成できるなどの利点があります。乾式の微粒子ビーム噴射による成膜法は、溶射法などの従来噴射コーティング技術では余り検討されてこなかった原料微粒子特性に着目することで、高密度、高強度で電子材料にも応用可能性が示されました。今一度、その原理と特徴を見直し、従来技術では手薄な数ミクロン以上の厚膜や微小構造が必要とされる各種電子デバイス、セラミックス部品などへの用途展開がなされています。また、材料組織がナノスケールに微細化されることにより電気特性と機械特性を高い次元で両立させる可能性もあり、今後は、金属材料なども含めた異種材料の積層、複合化、他の機能性材料への適用の可能性から、セラミックス産業や電子デバイス研究のブレークスルーになると考えられています。

高速焼結技術 (2) では、従来の材料製造プロセスの常識を覆す外部からの加熱がない究極のプロセスとしてまとめました。この分野で調査、企画、研究開発、製造、応用などを目指される方に本書を活用いただければ幸いです。

### 執筆者一覧 (50 音順) 肩書は執筆当時

相澤 周二	NEC トーキョー(株)研究開発本部材料開発センター
明石 保	住友石炭鉱業(株)研究開発部技師
明渡 純	(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 集積加工研究グループ
浅井 伸明	プラザー工業(株)NID 開発部

井沢 一	大阪セメント(株)新材料研究部 副主任研究員
井上 光輝	豊橋技術科学大学 電気・電子工学系・先端スピニエレクトロニクス研究室
今中 佳彦	(株)富士通研究所 ビジネスインキュベーション研究所 主任研究員
井村 智和	FDK(株)
内田 裕久	豊橋技術科学大学
梅澤 浩光	FDK(株)
尾家 正	共立窯業原料(株)新素材 部長
大谷 茂樹	科学技術庁無機材質研究所 主任研究官
大橋 啓之	NEC 基礎・環境研究所 主任研究員
大柳 満之	龍谷大学理工学部 物質化学科
小田原 修	東京工業大学大学院 総合理工学研究科学電子化学専攻 助教授
岩崎 勝博	FDK(株)
海江田 義也	科学技術庁金属材料技術研究所
加藤 義寛	ソニー株式会社 モノ造り技術センター 技術開発室
川上 祥広	NEC トーキョー(株)研究開発本部材料開発センター
清原 正勝	東陶機器(株)総合研究所 基礎研究部長
久米 道也	日亜化学工業(株)開発部
呉 長桓	大阪大学大学院工学研究科専攻 博士後期課程
佐多 延博	東北工業技術試験所機械金属部地熱材料開発課 主任研究官
新宮 秀夫	京都大学工学部金属加工学 教授
申 光鎬	慶星大学
杉本 諭	東北大学大学院 工学研究科 教授
高木 宏幸	豊橋技術科学大学 兼 豊田高等専門学校
武田 修一	(株)小松製作所研究本部 材料研究所第3グループ
津田 弘樹	(独)産業技術総合研究所
鶴見 敬章	東京工業大学大学院 理工学研究科 教授
中田 正文	NEC ナノエレクトロニクス研究所 主任研究員
南 ソンミン	東京工業大学理工学研究科 材料工学専攻
朴 載赫	(独)産業技術総合研究所
馬場 創	(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 集積加工研究グループ
日比野 敦	東北大学工学部材料加工学科
牧野 敦	静岡大学工学部 エネルギー機械工学科 助教授
巻野 勇喜雄	大阪大学接合科学研究所
三宅 正司	近畿大学リゾンセンター
宮本 欽生	大阪大学 接合科学研究所 教授
森 正和	龍谷大学理工学部 機械システム工学科 助教
安井 基博	プラザー工業(株)技術部
山田 修	大阪産業大学教養部物理 助教授
林 攀梅	豊橋技術科学大学
渡辺 龍三	東北大学工学部材料加工学科

## 目 次

### 第 I 部 燃焼合成

#### 第 1 章 燃焼合成理論

##### 第 1 節 燃焼機構

- 1 燃焼波の特徴
- 2 燃焼速度
- 3 燃焼理論
- 4 可燃限界
- 5 初期温度，混合割合，および希釈度の影響

##### 第 2 節 燃焼形態

- 1 粉末粒子の燃焼

- 2 燃焼波の構造
- 3 非定常燃焼波伝播
- 4 燃焼波伝播の限界(スピン燃焼)

### 第3節 合成過程

- 1 化合物の形成過程
- 2 生成熱と断熱燃焼温度
- 3 活性化エネルギー
- 4 合成機構
  - 4.1 固相拡散機構
  - 4.2 溶解-析出機構
  - 4.3 分解-凝縮機構
- 5 構造化過程の観察
- 6 燃焼合成と相平衡関係
- 7 燃焼合成の拡張

## 第2章 燃焼合成の反応

### 第1節 反応の制御

- 1 はじめに
- 2 燃焼過程の制御-燃焼温度について
  - 2.1 燃焼温度の増大
  - 2.2 燃焼温度の低減
  - 2.3 分解温度
- 3 燃焼過程の制御-燃焼速度について
  - 3.1 出発原料粒径の効果
  - 3.2 雰囲気圧の影響
- 4 合成過程の制御-組織について
  - 4.1 固相拡散
  - 4.2 溶解析出
  - 4.3 分解凝縮
- 5 合成過程の制御-不純物について
- 6 合成過程の制御-相状態と加工成形法

### 第2節 固体-気体反応

- 1 固体-気体反応の特徴
- 2 高圧反応装置について
- 3 燃焼合成反応の分類
  - 3.1 融点を持つ窒化物セラミックス
  - 3.2 昇華分解する窒化物のセラミックス

### 第3節 固体-液体間反応

- 1 はじめに
- 2 Ti-Al 系の燃焼挙動
- 3 Ti-Al 系における反応過程
- 4 燃焼合成における反応基礎式
- 5 燃焼合成における反応機構の推定
- 6 おわりに

## 第3章 テルミット反応とコーティング技術

### 第1節 テルミット加熱焼結(THP プロセス)

- 1 燃焼反応による急速加熱
- 2 THP プロセスの加熱焼結様式
- 3 緻密化および微細構造に及ぼすテルミット加熱効果と微細構造制御
  - 3.1  $\text{Si}\{\text{Si}_3\text{N}_4\}$ (窒化ケイ素)セラミックスにおけるテルミット加熱効果と異常現象
  - 3.2  $\text{TiB}_2$ セラミックスにおける微細構造制御  
モノリシック(単一相)TiBセラミックスの焼結  
TiB複合セラミックスの製造
- 4 セラミックコーティングへの応用
- 5 おわりに

### 第2節 燃焼合成の応用(3)-遠心テルミット法

- 1 遠心テルミット法の原理と特徴
  - 1.1 遠心テルミット反応の伝播特性

- 1.2 複合構造構成層内残留応力分布
- 2 遠心テルミット法適用の条件
  - 2.1 テルミット剤及び外層金属管の選定
  - 2.2 遠心効果および製造装置
  - 2.3 反応雰囲気制御
- 3 得られる複合構造管の特性評価
- 4 応用分野

## 第4章 材料合成への応用

### 第1節 セラミックス粉末の合成

- 1 はじめに
- 2 合成可能なセラミックの多様性
- 3 各種の合成反応式
- 4 セラミックス粉末の合成方法
  - 4.1 着火方法
  - 4.2 雰囲気
  - 4.3 環境温度
  - 4.4 後処理
- 5 特殊なセラミックス粉体の合成法
  - 5.1 溶解・析出型のセラミックス微粒子合成
  - 5.2 助反応系を利用した粉末合成
  - 5.3 その他の粉末合成
- 6 おわりに

### 第2節 フローティング・ゾーン法による高融点単結晶育成への応用

- 1 はじめに
- 2 燃焼合成によるFZ用原料棒の作製
- 3 単結晶育成
- 4 おわりに

### 第3節 金属間化合物の新製造法の開発

- 1 開発の背景
- 2 製造法開発の経緯
- 3 チタン・ニッケル金属間化合物の製造法の開発
  - 3.1 製造法の概要
  - 3.2 特性
- 4 チタン・アルミニウム金属間化合物の製造法の開発
- 5 製造実績と将来性

### 第4節 燃焼含浸法

- 1 燃焼含浸法の概要
- 2 炭素とケイ素の燃焼含浸反応
- 3 炭素-炭化ケイ素複合材料の性質とその特長
  - 3.1 機械的性質
  - 3.2 電気的および熱的性質
  - 3.3 複合材料の特長
- 4 燃焼含浸法のこれから

## 第5章 エネルギー源としての燃焼合成

### 第1節 燃焼窒化処理法

- 1 エネルギー源としての燃焼合成
- 2 基本的な考え方
  - 2.1 ニオブとチタンの窒化(背景)
  - 2.2 燃焼剤の配置方法
  - 2.3 発熱量の制御
- 3 ニオブの窒化
- 4 チタンの窒化
- 5 おわりに

### 第2節 異種材料の瞬間接合

- 1 はじめに
- 2 燃焼合成法を用いた瞬間接合
  - 2.1 加圧燃焼接合法

- 2.2 瞬間ろう付け接合法
- 3 熱源と同燃焼合成反応
- 4 ダイヤモンド—金属の瞬間ろう付け接合
- 5 まとめ

## 第6章 加圧と燃焼合成

### 第1節 加圧燃焼焼結法

- 1 燃焼合成法による合成同時焼結
- 2 ガス圧燃焼焼結法
- 3 緻密化の制御
- 4 反応と組織の制御
- 5 組織の傾斜化
- 6 おわりに

### 第2節 内熱型 Pseudo(擬)-HIP 法

- 1 Pseudo (擬)HIP 法
- 2 実験方法
- 3 SHS 反応と熱処理
- 4 おわりに

### 第3節 衝撃焼結

- 1 セラミックス粉末の衝撃焼結
- 2 反応熱を利用した SiC 粉末の衝撃焼結
  - 2.1 衝撃処理方法
  - 2.2 TiC 反応生成物
  - 2.3 SiC 焼結体における割れの発生
  - 2.4 SiC 焼結体の硬さと組織
- 3 反応熱を利用した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  複合焼結体の衝撃焼結
  - 3.1 衝撃焼結の方法
  - 3.2 (Ti—B)/Al 比の焼結体硬さに与える影響
  - 3.3 初期密度及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒径の焼結体を与える影響
- 4 まとめ

## 第7章 加圧と燃焼合成

### 第1節 反応融着法および静水圧加圧合成法

- 1 テルミット反応を用いた厚肉コーティング技術—反応融着法
- 2 非酸化物系高融点材料の同時合成成形技術
- 3 静水圧法による同時合成成型技術
- 4 傾斜機能材料の同時合成成形

### 第2節 反応性ラピッドプロトタイピングによる金属間化合物の3次元自由造形

- 1 はじめに
- 2 反応性ラピッドプロトタイピングとは
- 3 RRP 装置の試作
- 4 3次元自由造形制御
- 5 おわりに

## 第II部 常温衝撃固化

### 第1章 常温衝撃固化

#### 第1節 常温衝撃固化現象とエアロゾルデポジション技術

- 1 まえがき
- 2 エアロゾルデポジション技術の特徴
  - 2.1 装置構成
  - 2.2 常温衝撃固化現象によるセラミックスコーティング
  - 2.3 常温衝撃固化された成膜体の微細組織
  - 2.4 基板加熱の影響
- 3 常温衝撃固化と成膜メカニズムに関する検討
  - 3.1 粒子衝突速度の測定
  - 3.2 粒子飛行、基板衝突のシミュレーション
  - 3.3 緻密膜形成の基本メカニズム
- 4 セラミックス厚膜の微細パターンニング
- 5 従来薄膜プロセスとの比較

- 6 膜の電気特性と熱処理による特性回復
- 7 最近の研究動向
  - 7.1 類似コーティング技術の動向
  - 7.2 レーザー照射援用による膜特性の改善
  - 7.3 メタルベース圧電厚膜アクチュエータ
  - 7.4 AD法によるオンデマンド製造
- 8 将来展望

## 第2節 エアロゾルデポジション法による常温衝撃固化現象と集積化技術への展開

- 1 はじめに
- 2 エアロゾルデポジション法
- 3 常温衝撃固化現象
  - 3.1 セラミックス材料の常温衝撃固化
  - 3.2 金属材料の常温衝撃固化
  - 3.3 膜微細組織
- 4 成膜条件の特徴
  - 4.1 基板加熱の影響
  - 4.2 原料粉末の影響
  - 4.3 搬送ガス種と膜の透明化
  - 4.4 成膜特性とパターンニング
- 5 固体微粒子の衝突付着を利用した各種コーティング技術とその相違
  - 5.1 静電微粒子衝撃コーティング法 (EPID法)
  - 5.2 ガスデポジション法 (GD法)
  - 5.3 コールドスプレー法
  - 5.4 その他の手法
  - 5.5 コールドスプレー法など各種プロセス技術との比較
- 6 セラミックス微粒子の常温衝撃固化現象と成膜メカニズムに関する考察
- 7 高硬度、高絶縁アルミナ膜と実用化への試み
- 8 膜の電気特性と熱処理による特性回復
- 9 集積化技術としての展望と国家プロジェクトでの取り組み
  - 9.1 集積化技術としてのAD法の可能性と課題
  - 9.2 膜性能向上の開発指針
  - 9.3 国家プロジェクトの推進
  - 9.4 原料粒子の圧縮破壊試験
  - 9.5 エネルギー援用による膜特性の改善
- 10 今後の技術展望

## 第3節 エアロゾルデポジション法によるセラミック厚膜形成技術について

- 1 はじめに
- 2 エアロゾルデポジション法について
  - 2.1 エアロゾルデポジション法とは
  - 2.2 AD法製膜体の特徴について
  - 2.3 AD法の製膜性について
- 3 AD法製膜体の実用性の検証
  - 3.1 耐摩耗部材
  - 3.2 ウェハー吸着用静電チャックへの応用
  - 3.3 半導体製造装置用のぞき窓への応用
- 4 まとめ

## 第4節 AD法による常温セラミックスコーティングとエネルギー関連デバイスへの展開

- 1 はじめに
- 2 AD法による高速コーティング
- 3 従来薄膜技術との比較
- 4 高硬度、高絶縁AD膜と実用化への試み
- 5 AD法による製造プロセス省エネ化の事例
- 6 大面積コーティングへの挑戦
- 7 エネルギー関連部材応用と今後の展望

## 第5節 AD法によるマテリアル・インテグレーション技術

- 1 研究開発の背景
- 2 噴射成形による高速コーティング (エアロゾルデポジション法)
- 3 高機能マイクロデバイス低コスト製造への展開
- 4 低温成形・集積化技術としての可能性

## 第2章 アニール処理技術

### 第1節 PZT エアロゾル堆積膜の構造変化に及ぼすミリ波ポストアニール効果

- 1 緒言
- 2 実験方法
- 3 結果と考察
- 4 まとめ

### 第2節 AD法におけるプラズマ援用効果

- 1 はじめに
- 2 実験方法
  - 2.1 プラズマ援用 AD 成膜法のシステム
  - 2.2 誘導結合プラズマ援用 AD 法による PZT 膜の形成
- 3 実験結果
  - 3.1 高速イオンビームおよび直流プラズマ援用 AD 成膜法による PZT の形成
  - 3.2 誘導結合型プラズマ援用 AD 法による PZT の形成
- 4 まとめ

### 第3節 基板の熱ダメージを抑えた圧電膜のレーザーアニール

- 1 はじめに
- 2 学会における圧電膜の研究状況
- 3 エアロゾルデポジション法
- 4 エネルギー援用の必要性
- 5 レーザーを用いたエネルギー援用の効果
- 6 レーザーアニールした PZT 膜/ステンレス基板の特徴
- 7 まとめ

## 第3章 実装・基板技術への応用

### 第1節 ADプロセスの基板内蔵用高誘電率膜およびマイクロ波誘電体膜への適用

- 1 はじめに
- 2 AD 法による BaTiO 系高誘電率膜の形成
- 3 AD 法によるマイクロ波誘電体膜の形成
- 4 おわりに

### 第2節 エアロゾルデポジションによる内蔵キャパシタ技術

- 1 はじめに
- 2 内蔵キャパシタ技術への期待
- 3 内蔵キャパシタ技術開発
- 4 キャパシタ膜の信頼性
- 5 おわりに

### 第3節 AD法を用いた高周波フィルターのエンベディド化技術

- 1 はじめに
- 2 高周波フィルターのエンベディド化に対する要求
- 3 エアロゾルデポジション (AD) による高周波フィルターの開発
- 4 他の受動素子のエンベディド化技術
- 5 おわりに

### 第4節 エアロゾルデポジションを用いたエンベディドキャパシタ樹脂基板

- 1 はじめに
- 2 エンベディドキャパシタ基板の現状と要求
- 3 キーテクノロジーとしてのエアロゾルデポジション
- 4 AD によるキャパシタエンベディド化技術開発状況
- 5 まとめ

### 第5節 エアロゾルデポジション法を用いた高周波モジュールの開発

- 1 はじめに
- 2 実験方法
- 3 結果および考察
  - 3.1 高周波モジュール用基板
  - 3.2 微小 10GHz バンド・パス・フィルター
- 4 結論

## 第4章 圧電材料への応用

### 第1節 微小圧電アクチュエータ形成およびそのアプリケーション展開

- 1 はじめに

- 2 インクジェットヘッドへの応用
  - 2.1 インクジェットヘッドアクチュエータ概要
  - 2.2 メタルベースインクジェットヘッドアクチュエータの特徴
  - 2.3 インクジェットアクチュエータ開発
    - アニール温度の効果
    - 基材拡散制御
    - インクジェットヘッド用 AD 法アクチュエータの各種評価
- 3 マイクロ光スキャナデバイスへの応用
  - 3.1 マイクロ光スキャナデバイスを用いたディスプレイ
  - 3.2 マイクロ光スキャナデバイス開発
    - マイクロ光スキャナの構造
    - マイクロ光スキャナの加工プロセス
    - マイクロ光スキャナの各種評価
  - 3.3 マイクロ光スキャナの RSD への応用
- 4 おわりに

## 第2節 AD法を用いた高性能圧電厚膜の開発と超音波モータへの応用

- 1 はじめに
- 2 高性能圧電厚膜の開発
  - 2.1 粉末の製造条件
  - 2.2 試料の作製及び評価方法
  - 2.3 評価結果
- 3 圧電厚膜型超音波モータの開発
  - 3.1 屈曲振動型超音波モータの構造
  - 3.2 試作条件および評価方法
  - 3.3 試作結果
  - 3.4 考察
- 4 まとめと課題

## 第3節 エアロゾルデポジション法により作製した圧電薄膜の光スキャナ応用

- 1 はじめに
- 2 動作原理および作製法
- 3 強誘電および動作特性
- 4 まとめ

## 第4節 エアロゾルデポジション法で成膜したリラクサ強誘電体厚膜の特性

- 1 はじめに
- 2 実験方法
  - 2.1 AD法による成膜の原理
  - 2.2 粉末の製造条件
  - 2.3 成膜条件
  - 2.4 評価方法
- 3 実験結果
  - 3.1 膜の結晶構造
  - 3.2 誘電率
  - 3.3 変位特性
  - 3.4 膜の微細組織
- 4 まとめ

## 第5章 光デバイスへの応用

### 第1節 エアロゾルデポジション法を用いたイメージングセンサとその応用

- 1 はじめに
- 2 マイクロ波センサとは
- 3 人体のイメージング化について
- 4 AD法によるイメージングセンサーの作製
- 5 イメージングセンサの今後の応用展開
- 6 まとめ

### 第2節 エアロゾルデポジション法による透明電気光学薄膜

- 1 はじめに
- 2 電気光学材料
- 3 AD法の光デバイス適用の利点
- 4 PLZT, PZT 薄膜の透過率

- 4.1 PLZT 薄膜の透過率の改善
- 4.2 レイリー散乱に基づく透過率の解析と赤外領域における透過損失
- 4.3 PZT 薄膜の透過率
- 5 PLZT, PZT 薄膜の電気光学効果
- 6 おわりに

### 第3節 イメージングセンサにおけるAD法の応用

- 1 はじめに
- 2 イメージングセンサとは
- 3 AD法によるイメージングセンサの作製
- 4 イメージングセンサの今後の応用展開
- 5 まとめ

### 第4節 空間光変調器とエアロゾルデポジション法

- 1 はじめに
- 2 磁気光学空間光変調器—MOSLM
- 3 電流でピクセルを駆動する MOSLM<sub>i</sub>
- 4 電圧でピクセルを駆動する MOSLM (v-MOSLM)
  - 4.1 v-MOSLM の原理
  - 4.2 v-MOSLM の形成と特性
  - 4.3 エアロゾルデポジション法による圧電体 PZT 膜の形成
- 5 まとめ

### 第5節 エアロゾルデポジション法の光デバイス応用

- 1 はじめに
- 2 AD法の光デバイス適用の利点
- 3 PLZT系薄膜の光学特性と電気光学効果
  - 3.1 PLZT 薄膜の透過率の改善
  - 3.2 PZT 膜の光学特性
  - 3.3 PLZT, PZT 薄膜の電気光学効果
- 4 微粒子金属のラズモン共鳴による光学特性の改善
- 5 デバイス応用
  - 5.1 ファブリ・ペロー型変調器
  - 5.2 光ファイバ電界/磁界センサー
- 6 おわりに

## 第6章 磁性材料への応用

### 第1節 磁性材料成膜におけるAD法の応用とその電磁波抑制効果

- 1 はじめに
- 2 磁性材料膜における磁気特性
  - 2.1 フェライト単層膜
  - 2.2 鉄/フェライト複合膜
  - 2.3 鉄/フェライト積層膜
- 3 磁性材料膜における電磁波抑制効果
  - 3.1 電磁波抑制基礎評価
  - 3.2 デバイスへの応用
- 4 まとめ

### 第2節 磁気光学効果を用いた空間光変調器の開発

- 1 はじめに
- 2 MOSLM
- 3 電流駆動 MOSLM
- 4 圧電駆動 MOSLM
- 5 まとめ

### 第3節 エアロゾルデポジション法による磁性膜の形成と応用

- 1 はじめに
- 2 実験方法
  - 2.1 NiZn系フェライト膜
  - 2.2 Sm-Fe-N系磁石膜
- 3 結果および考察
  - 3.1 NiZn系フェライト膜
  - 3.2 Sm-Fe-N系磁石膜
- 4 最後に