

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635189号  
(P4635189)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 0 B 29/20 (2006.01)  
B 2 8 B 1/00 (2006.01)C 3 0 B 29/20  
B 2 8 B 1/00 C

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-276451 (P2006-276451)  
 (22) 出願日 平成18年10月10日(2006.10.10)  
 (62) 分割の表示 特願2003-79130 (P2003-79130)  
                   の分割  
           原出願日 平成15年3月20日(2003.3.20)  
 (65) 公開番号 特開2007-55261 (P2007-55261A)  
 (43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)  
           審査請求日 平成18年10月20日(2006.10.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-237617 (P2002-237617)  
 (32) 優先日 平成14年8月16日(2002.8.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 301023238  
                   独立行政法人物質・材料研究機構  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番地1  
 (72) 発明者 打越 哲郎  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
                   行政法人物質・材料研究機構内  
 (72) 発明者 鈴木 達  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
                   行政法人物質・材料研究機構内  
 (72) 発明者 奥山 秀男  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
                   行政法人物質・材料研究機構内  
 (72) 発明者 目 義雄  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
                   行政法人物質・材料研究機構内  
                   最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶粒子が配向された構造体の製造方法における配向角度の制御方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

帯電させたセラミックス単結晶粒子のサスペンションに磁場を印加することにより単結晶粒子を配向させ、電極基板もしくはその上のセラミックス単結晶粒子層上に堆積させ、層毎に結晶方位が異なるセラミックス積層構造体の製造方法における配向角度の制御方法であって、磁場を印加した状態でサスペンションに電場を印加し、帯電したセラミックス単結晶粒子を電気泳動させるにあたり、前記電極基板と電場の方向とを一定にして、前記磁場に対する電極基板の傾斜角度を所望の角度に設定することを特徴とする配向角度の制御方法。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

この出願の発明はセラミックス単結晶粒子が配向されたセラミックス高次構造体の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、帯電させたセラミックス単結晶粒子のサスペンションに磁場を印加することにより単結晶粒子を配向させ、電極基板もしくはその上のセラミックス単結晶粒子層上に堆積させ、層毎に結晶方位が異なるセラミックス積層構造体の製造方法における配向角度の制御方法であって、セラミック構造体の製造方法における配向角度の制御方法であって、磁場を印加した状態でサスペンションに電場を印加し、帯

20

電したセラミックス単結晶粒子を電気泳動させるにあたり、前記電極基板と電場の方向とを一定にして、前記磁場に対する電極基板の傾斜角度を所望の角度に設定することを特徴とする配向角度の制御方法に関するものである。

#### 【従来の技術】

##### 【0002】

アルミナはコランダム構造をとっており、その単結晶粒子は六方晶のC面（c軸方向に垂直な面、{001}面）に劈開面があるため、これと垂直な方向に対する曲げ応力が強いとされている。このためC面を並べて配向させたアルミナセラミックスは高強度アルミナとして注目されている。

10

##### 【0003】

また、アルミナをはじめ単結晶粒を配向させたセラミックスは、たとえば、特定方向の電気的特性に優れているなど機能性セラミックスとして注目されている。さらにまた、強度の異なるセラミックスを牡蠣殻やベニヤ板のように交互に積層することにより衝撃による割れにも強いセラミックスを得ることができることも知られている。

##### 【0004】

たとえば、以上のような従来の知見から、より高度に単結晶粒子の配向性や組織構成を制御して、高強度、高機能性のセラミックス高次構造体を実現することが試みられている。たとえば、高強度アルミナセラミックスは特開昭64-33055号公報に示されているようにホットプレスなどの加圧焼結法や平板状のアルミナ（コランダム）粒子のテープ状成形体とコランダム粉体あるいは非晶質アルミナ粉体のテープ状成形体を交互に積層させて焼成する方法が提案されている。

20

##### 【0005】

しかしながら、この方法は平板状の粒子を得るために、あらかじめギブサイトAl(OH)3を350以上の温度にしたものを100気圧以下で水熱処理して合成する必要がある。また、テープ状に成形したものを積層、圧着して焼結するため形状は平板に限定されてしまう。

##### 【0006】

また、この他にも薄板状あるいは葉板状の原料粉末を用いて遠心力を作用させることによりC面が応力のある方向に垂直に配向する性質を利用する方法が特開平2-64065号公報に示されている。

30

##### 【0007】

また、最近では、強磁場中でスリップキャストした後、熱処理して単結晶方位が配向したアルミナの製造方法が報告されている（粉体粉末冶金協会講演概要集（2000年5月）、p98、粉体および粉末冶金、47〔9〕、1010-1014（2000）、Adv. Eng. Mat., 3〔7〕、490-492（2001）など）。

##### 【0008】

この方法は球形アルミナ単結晶粒子を溶媒中に分散させ、そのサスペンションに10T（テスラ）の強磁場を印加することによりアルミナの持つ単結晶磁気異方性（a-b面方向とc軸方向の微小な磁化率差）を利用してアルミナ粒子を配向させ、そのサスペンションを石膏などの多孔質セラミックス型に鑄込んで（スリップキャスト）固化し、さらに通常の緻密化温度よりも高い温度で焼結することにより板状のアルミナ単結晶粒が磁場と垂直の方向に揃った高配向アルミナセラミックスを製造するものである。

40

##### 【0009】

この方法は、原料に平板状の粒子を必要とせず、サスペンションの調整も容易であり単結晶方位が配向した単一体のセラミックスを作製する方法としては優れているが層厚が制御された積層配向体を成形することは困難である。

##### 【0010】

さらに、特開2002-53367号公報に開示されている配向性アルミナセラミックス

50

の製造方法では強磁場中でアルミナ粒子を配向させたサスペンションを所定の容器（実施例ではテフロン（登録商標））に流し込み、そのまま室温で乾燥させる手法が示されている。

【0011】

しかしながら、この方法で層厚が制御された積層配向体を製造することは鋳込み成形法以上に困難である。また、この方法は吸湿性の型を用いないため30～50体積%の高濃度のサスペンションが必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、配向角度を自由に設定できる方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

この出願の発明の配向角度の制御方法は、磁場を印加した状態でサスペンションに電場を印加し、帯電したセラミックス単結晶粒子を電気泳動させるにあたり、前記電極基板に対する電場の方向を一定にして、前記磁場に対する電極基板の傾斜角度を所望の角度に設定することを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

このようにすることで、磁場の方向を変更することなく、電極基板の角度調整によって、電極基板に対する配向角度の調整が可能になった。

【発明の実施の形態】

【0015】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0016】

なお、この出願の発明におけるセラミックス高次構造体はセラミックス単結晶粒子の配向が同一のサスペンションだけを使用して製造したセラミックス単一体だけでなく、セラミックス単結晶粒子の配向やその他の形態が異なるサスペンションを組み合わせながら製造したセラミックス積層体を包含している。

【0017】

この出願の発明を図にしたがって説明すると、図1は立方晶以外の結晶構造を持つ単結晶粒子を示したものであり、この出願の発明で使用するセラミックス単結晶粒子もこのような構造をしている。図2はこのような構造をした単結晶粒子が磁場（B）の影響を受けて回転している様子を示したものである。

【0018】

図3～図9セラミックス単結晶粒子を使用してセラミックス高次構造体を製造する方法を典型的な工程毎に例示した模式図である。

【0019】

図3は蒸留水に酸を加えて水素イオン濃度（pH）を4.0～6.0の弱酸性に調整したものにセラミックス単結晶の粒子を分散させてセラミックス単結晶粒子（1）のサスペンション（2）を示したものである。分散されたセラミックス単結晶粒子（1）はこのサスペンション（2）中において帯電した状態にある。

【0020】

また、図4はこのサスペンション（2）に上方向の磁場を付与することによってセラミックス単結晶粒子（1）が配向されている様子を示したものである。そして、図5はセラミックス単結晶粒子（1）が配向したサスペンションに、上方が陰極基板（3）および下方が陽極基板（4）になるような電極基板を浸漬し、直流電流（DC）を印加して配向されたセラミックス単結晶粒子（1）が配向されたままの状態に磁場上方の陰極基板（3）に堆積されている状態を示している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

図 6 はこの出願の発明の装置の概要であり、強磁場（10 T）中における電気泳動法（EPD）の態様を示している。図 6 における（B）は磁場の方向を、また（5）は超伝導マグネットを、そして（6）は銅線を示している。

## 【 0 0 2 2 】

なお、図 5 および図 6 では、この出願の発明を理解しやすくするために磁場の引加方向（B）と電場の方向（ ）が上下方向の態様だけが示されている。

## 【 0 0 2 3 】

一般に、磁場の引加方向（B）と電場の方向（ ）の関係においては、帯電させたセラミックス単結晶粒子の電気泳動方向を磁場方向と平行に設定することは電荷粒子が磁場を横切ることによるローレンツ力の発生、およびローレンツ力によるスラリー中における渦の発生（攪拌）を防ぐために好ましいが、必ずしも電気泳動方向と磁場方向と平行に設定する必要がなく、たとえば、図 7、図 8 および図 9 に模式的に示されるように多様な態様が考慮される。

10

## 【 0 0 2 4 】

図 10 は基板上にセラミックス単結晶粒子が色々な方向に配向されたセラミックス構造体を示したものであり、このセラミックス構造体を陰極基板（3）から剥離して乾燥する。乾燥した後、たとえば 1200 ～ 2000 の温度で約 1 ～ 5 時間焼成する。

## 【 0 0 2 5 】

図 11 は、セラミックスの単結晶粒子が配向された薄膜体を模式的に示したものであり、図 12 はセラミックス単結晶粒子を層毎に方向が異なるように配向された積層体を模式的に示したものである。

20

## 【 0 0 2 6 】

なお、この図 11 および図 12 で示したものは、この出願の態様の一部を例示したものであり磁場や電場の強度や方向、さらにはサスペンションにおけるセラミックス単結晶粒子の濃度や粒径、堆積後の焼成の有無やその際の温度や時間等の諸条件については、対象とするセラミックス単結晶粒子の種類や堆積後の層厚、セラミックス構造体の生産性、用途等を考慮して適宜に定められることは言うまでもない。

## 【 0 0 2 7 】

たとえば、セラミックス単結晶粒子は平均粒径が 0.02 ～ 3.0 μm の範囲であることが一般的に好ましい。また、磁場の強度について特に限定はなく 1 T（テスラ）程度でも可能であるが磁場の強度が 5 T（テスラ）以上で大きな配向が見られることが確認されている。

30

## 【 0 0 2 8 】

しかしながら、電場については、あまり強い電場をかけるとセラミックス単結晶粒子の電気泳動速度が増すことによる溶媒からの抵抗の上昇、溶媒の電気分解により電極表面で発生するガス等の影響によりむしろ配向度が低下することもあると考えられる。

## 【 0 0 2 9 】

さらにこの出願の発明は電極基板の表面を任意に加工することにより表面に立体模様が施された配向セラミックス構造体を製造することが可能である。

40

## 【 0 0 3 0 】

なお、ここで言う電極基板とは曲面板やバルク体等の任意の形状を意味している。さらに多層構造とすることもでき、堆積層毎に磁場の方向を変化させることや、磁場印加せずに堆積させた無配向層を介在させてもよい。

## 【 0 0 3 1 】

以上のように、この出願の発明では表面帯電したセラミックス単結晶粒子からなるサスペンションに強磁場を印加するとともに電場を印加するだけの簡単な操作で単結晶粒子の配向を任意に制御したセラミックス構造体を得ることができる。しかも、この出願の発明では通電時間や電圧または電流の強さを制御により任意の層厚のセラミックス構造体を容易に製造することができる。

50

## 【 0 0 3 2 】

そこで、以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 3 3 】

平均粒径  $0.15 \mu\text{m}$  の球状 アルミナ単結晶粒子を蒸留水に投入し、硝酸を用いて pH を  $4.0$  および  $6.0$  に各々調整後、超音波照射することにより、粒子表面が正に帯電した高分散の、そしてやや凝集した 2 種のサスペンションを調製した。この各々のサスペンションを超伝導マグネットの磁場中心位置に置き、 $10\text{ T}$  (テスラ) の磁場を印加して個々の粒子を配向させた。

10

## 【 0 0 3 4 】

この状態のまま、一对のパラジウム電極を上方が陰極となるようにサスペンションに挿入し  $30\text{ V}$  の直流の電圧を印加して、上方の基板に粒子を電気泳動により堆積させた。堆積物を乾燥後、基板 (3) より剥離し、 $1600^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で焼成した。焼結したアルミニウム (7) と酸素 (9) の元素は図 13 のように配置されているものと考えられる。

## 【 0 0 3 5 】

図 14 は焼成したセラミックス高次構造体である。このセラミックス高次構造体の磁場に対して垂直方向 (Top 面) および水平方向 (Side 面) を研磨して X 線回折および光学顕微鏡による組織観察を行なった。

20

## 【 0 0 3 6 】

X 線回折の結果 pH 4 に調整した高分散サスペンションを用いて  $10\text{ T}$  (テスラ) の磁場で電気泳動・堆積させた場合、図 15 のグラフに見られるように Top 面と Side 面の X 面回折ピークに大きな変化が認められ、アルミナの C 面が磁場に対して垂直方向に配向している様子が確認された。

## 【 0 0 3 7 】

これに対して、pH 4 に調整した高分散サスペンションを用いたが磁場を印加せずに電気泳動して堆積させた場合には、図 16 のグラフに見られるように Top 面と Side 面の X 面回折ピークには全くの変化が認められない。

## 【 0 0 3 8 】

図 17 のグラフは pH 6 に調整した、やや凝集したサスペンションを用いて  $10\text{ T}$  (テスラ) の磁場中で電気泳動・堆積させたものを対比したものであるが C 面が磁場に対して垂直にやや配向するが程度は低いことが確認された。

30

## 【 0 0 3 9 】

これは pH 4 のスラリーに比べて pH 6 のスラリーの方が凝縮しているためアルミナ単結晶粒子の回転が妨げられて配向度が低くなるものと考えられる。

## 【 0 0 4 0 】

また、図 18 は アルミナ単結晶粒子 (平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ ) を使用して pH 4 のサスペンションを生成し、電場 - 磁場方位のなす角度を  $0^\circ$ 、 $45^\circ$  および  $90^\circ$  に変化させて Pd 陰極基板上に堆積したセラミックス高次構造体を  $1600^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後の試料の結晶配向状態の X 線回折結果を示したものである。

40

## 【 0 0 4 1 】

粒子の泳動方向が磁場に対して平行な場合 (角度 =  $0^\circ$ )、アルミナ単位格子の C 面 (底面) である (006) 面および (0012) 面、C 面に対し  $17.5^\circ$  傾いた (1010) 面、 $21.5^\circ$  傾いた (018) 面などの回折強度が高い。

## 【 0 0 4 2 】

これに対し、角度 =  $45^\circ$  の場合では、C 面に対し  $42.3^\circ$  傾いた (116) の回折強度が最も高く、その他に  $38.3^\circ$  傾いた (104) 面、 $57.6^\circ$  傾いた (012) 面および (024) 面、 $61.2^\circ$  傾いた (113) 面の回折強度が高い。

さらに、粒子の泳動方向と磁場が直交する場合 (角度 =  $90^\circ$ ) では、C 面に直交する (

50

1 1 0) 面、( 0 3 0 ) 面および ( 2 2 0 ) 面の回折強度が高い。

X線回折ピークのうち、C面に対する角度 = 0 ° の面 ( 0 0 6 ) および 9 0 度の面 ( 1 1 0 ) の強度から、粒子の配向度 P ( % ) を次式で定義した。

【 0 0 4 3 】

$$P = ( I_{006} + I_{110} ) \times 100$$

この式に従って、配向度を計算したのが表 1 である。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

| Sample   | P (%) |
|----------|-------|
| 10T, pH4 | 58.59 |
| 10T, pH6 | 22.87 |
| 0T, pH4  | 4.64  |

10

pH 4 のスラリーを使用して電場 - 磁場方位のなす角度 = 0 ° にした状態で 1 0 T ( テスラ ) の磁場で堆積したものを 1 6 0 0 ° で 2 時間焼結を行った後、1 4 0 0 ° で 2 時間熱腐食処理した後、T o p 面と S i d e 面の組織を光学顕微鏡で観察したものを示したものが図 1 9 ( T o p 面 ) および図 2 0 ( S i d e 面 ) である。図 2 0 から明らかなようにアルミナの C 面に平行な方向である S i d e 面 ( 図 2 0 ) では磁場と平行に粒子が横長に成長している様子が観察されたのに対し、熱腐食の影響を受けにくいと予想される T o p 面 ( 図 1 9 ) では単結晶粒界が鮮明に観察されなかった。

【実施例 2】

20

【 0 0 4 5 】

平均粒径 0 . 1 5 μ m の球状 アルミナ単結晶粒子を蒸留水中に投入し、硝酸を用いて pH を 4 . 0 に調整後、超音波照射することにより、結晶粒子表面が正に帯電した高分散サスペンションを調製した。このサスペンションを分割し、一つは 1 0 T の強磁場中に、もう一つはマグネットの磁場の外に置き、二つのサスペンションの間で同一基板上に電気泳動・堆積を交互に行なうことにより、アルミナ < 配合 / 無配向 > 積層体を製造した。積層体を室温で乾燥した後、基板より剥離し、1 6 0 0 ° の温度、2 時間大気中で焼成した。

【 0 0 4 6 】

焼成後の試料を磁場に対して水平方向 ( S i d e ) の面を研磨面して、1 4 0 0 ° で 2 時間の熱腐食処理の後、光学顕微鏡による組織観察を行なった。

30

【 0 0 4 7 】

この光学顕微鏡による断面写真が図 2 1 であるが、この図 2 1 における O 層 ( O r i e n t e d l a y e r ) で示される部位は配向層であり、R 層 ( R a n d o m l y o r i e n t e d l a y e r ) で示される部位は無配向層である。熱腐食速度の差によって生じた配向層 ( O 層 ) と無配向層 ( R 層 ) の差は明確に示されている。また、図 2 2 は図 2 1 の O 層と R 層の表面の拡大写真である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 8 】

【図 1】立方晶以外の結晶構造を持つ単結晶粒子の構造と磁化率の異方性を示したものである。

40

【図 2】結晶磁気異方性による磁場 ( B ) 中における配向を模式的に示したものである。

【図 3】サスペンション中のセラミックス単結晶粒子の状態を示したものである。

【図 4】強磁場によってセラミックス単結晶粒子が配向している状態を示す模式図である。

【図 5】セラミックス単結晶粒子が電気泳動・堆積している状態を示す模式図である。

【図 6】この出願の発明の装置の概要を示したものである。

【図 7】電場と磁場の角度が 0 ° の態様を示している。

【図 8】電場と磁場の角度が 4 5 ° の態様を示している。

【図 9】電場と磁場の角度が 9 0 ° の態様を示している。

50

【図 1 0】配向された多層セラミックス堆積体を示している。

【図 1 1】結晶方位が配向された薄膜である。

【図 1 2】結晶方位が配向または無配向の積層体である。

【図 1 3】セラミックス高次構造体の構造とC面の配置図である。

【図 1 4】焼結後のセラミックス高次構造体である。

【図 1 5】1 0 T、p H 4 における アルミナ単一体の単結晶粒子配向性に及ぼす磁場の影響を例示したX線回折図。

【図 1 6】0 T、p H 4 における アルミナ単一体の単結晶粒子配向性に及ぼす磁場の影響を例示したX線回折図。

【図 1 7】サスペンションにおける水素イオン濃度が アルミナの単結晶粒子の配向性によおよぼす影響を対比したX線回折図。 10

【図 1 8】電場と磁場の角度を変化させた時の結晶配向状態の差異を示したX線回折である。

【図 1 9】 アルミナの単一体のT o p 面の光学顕微鏡の写真である。

【図 2 0】 アルミナの単一体のS i d e 面の光学顕微鏡の写真である。

【図 2 1】 アルミナの単結晶体の配向部と無配向部を示す光学顕微鏡写真である。

【図 2 2】 アルミナの単結晶体の配向部と無配向部の拡大写真である。

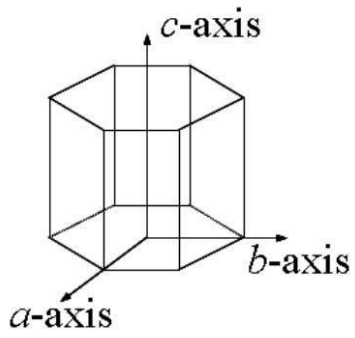
【符号の説明】

【 0 0 4 9 】

- 1 セラミックス単結晶粒子
- 2 溶媒
- 3 陰極（基板）
- 4 陽極
- 5 超伝導マグネット
- 6 銅線
- 7 アルミニウム原子
- 8 酸素原子
- B 磁場方向

20

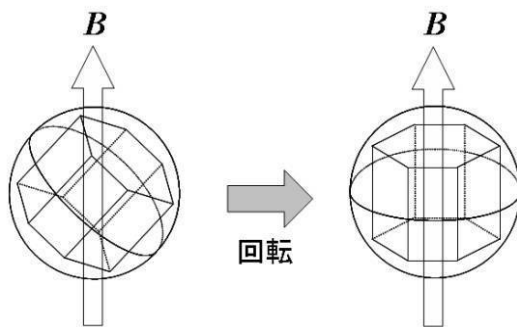
【図 1】



磁化率の異方性

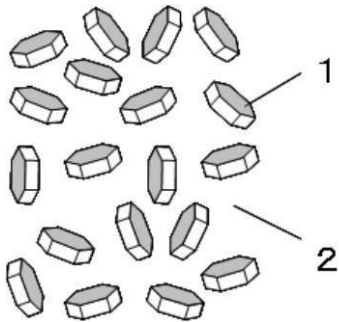
$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$$

【図 2】

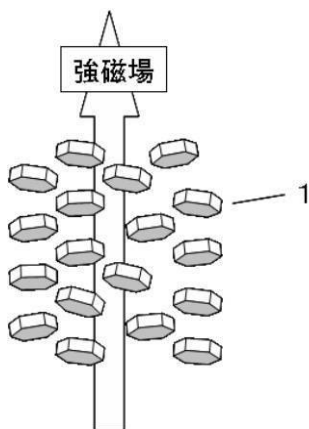


単結晶粒子の磁場配向

【図 3】

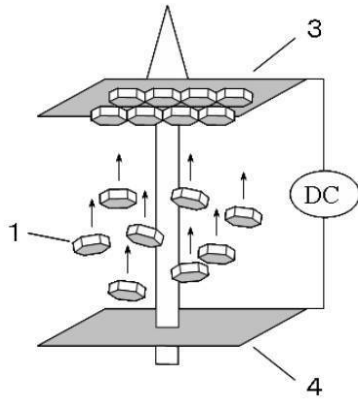


【図 4】

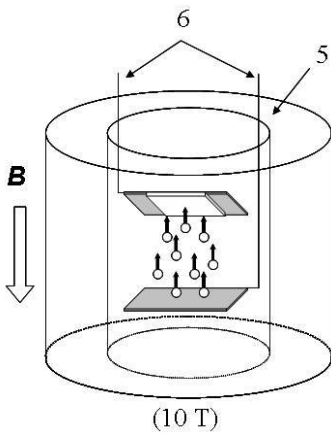




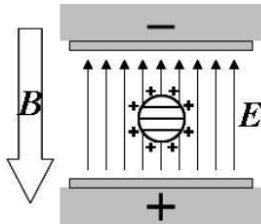
【図 5】



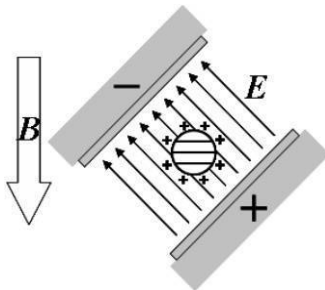
【図 6】



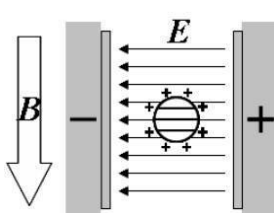
【図 7】



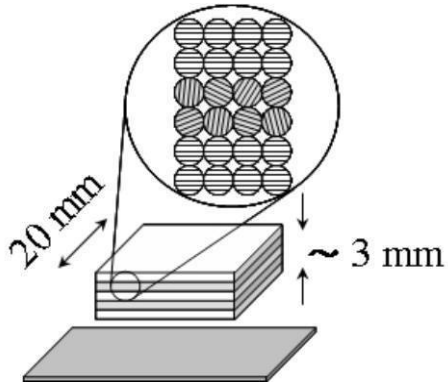
【図 8】



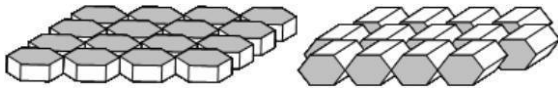
【図 9】



【図 1 0】

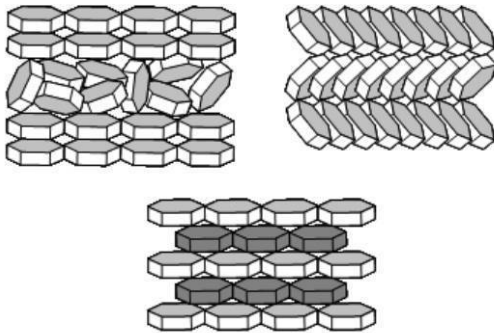


【図 1 1】



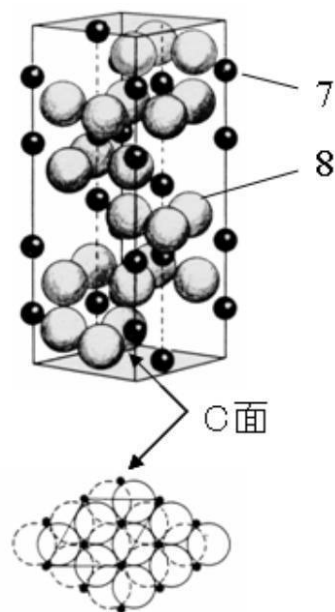
特定面が並んだ薄膜

【図 1 2】

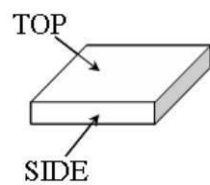


結晶方位が制御された積層体

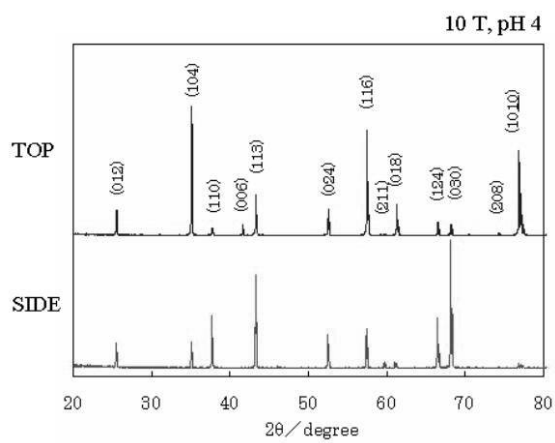
【図 1 3】



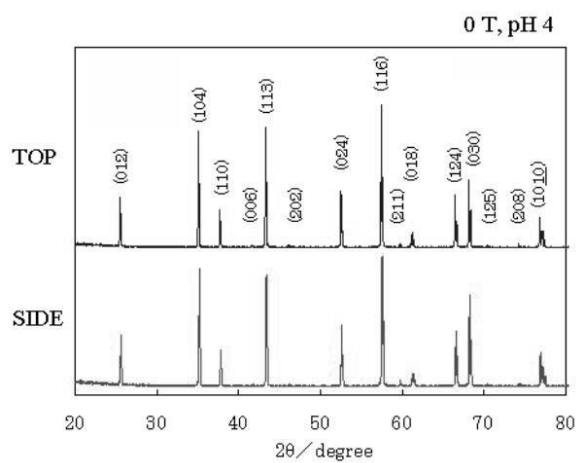
【 図 1 4 】



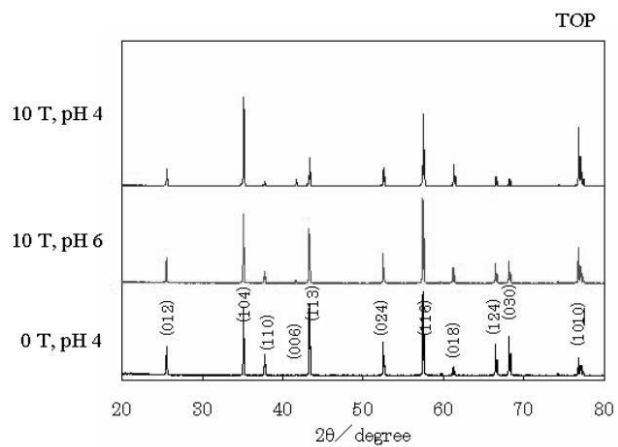
【 図 1 5 】



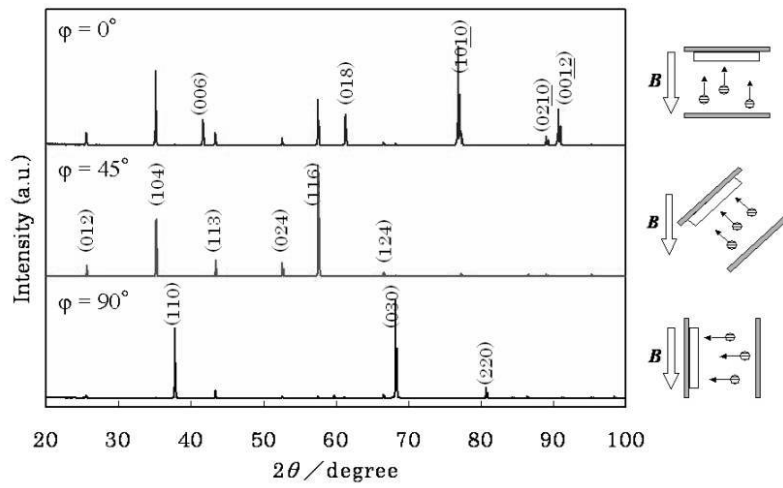
【 図 1 6 】



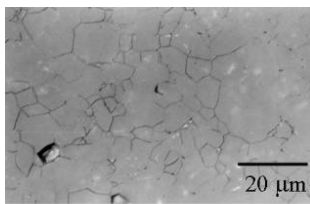
【 図 1 7 】



【図 18】

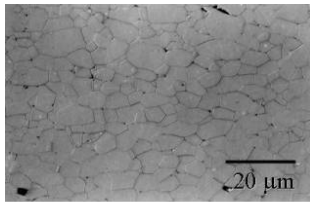


【図 19】



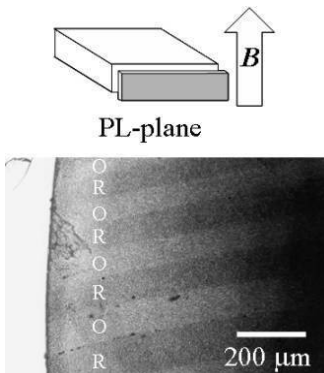
TOP

【図 20】

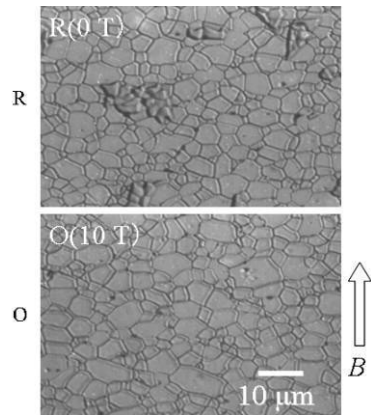


SIDE

【図 21】



【図 22】



---

フロントページの続き

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 M. KAWACHI et al., Fabrication of grain-aligned YBCO films using electrophoretic deposition in a magnetic field, Physica C, 2002年, Vol.372-376, p.802-805

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00

B28B 1/00