



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C23C 18/12	AI	(11) 国際公開番号 WO 95/10640 (43) 国際公開日 1995年4月20日 (20.04.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01718 (22) 国際出願日 1994年10月13日 (13. 10. 94) (30) 優先権データ 特願平5/280291 1993年10月14日 (14. 10. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 アドバンス (KABUSHIKI KAISYA ADVANCE) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋小舟町5番7号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐久間健人 (SAKUMA, Taketo) [JP/JP] 〒273 千葉県船橋市高野台1-10-6 Chiba, (JP) 宮沢薫一 (MIYAZAWA, Kunichi) [JP/JP] 〒112 東京都文京区小石川3-22-6-306 Tokyo, (JP) 馬場芳美 (BABA, Yoshimi) [JP/JP] 〒273 千葉県船橋市宮本8-10-3 Chiba, (JP) 水野祥樹 (MIZUNO, Yoshiki) [JP/JP] 〒275 千葉県習志野市谷津1-3-15 津田沼フラワーホーム311 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) . 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING OXIDE CERAMIC COATING (54) 発明の名称 酸化物系セラミックス膜の製造方法 (57) Abstract A process for producing an oxide ceramic coating from a sol comprising a solution of a metallic compound, which aims at solving problems involved in various processes for producing an oxide ceramic coating, such as the vapor-phase methods including the chemical and physical vapor deposition methods which are generally low in productivity and the sol-gel method which, too, is low in productivity because only a thin coating of 0.1-0.3 μm in thickness is formed in one coating run and in which a thick coating, even when formed, is apt to crack because gel shrinkage occurs in evaporating off the alcohol component from the sol. The invention process permits production of a noncracking uniform oxide ceramic coating by electrostatically atomizing a sol comprising a solution of a metallic or silicon compound to form a gel coating scarcely containing solvent molecules on the surface of a substrate, followed by firing.		

(57) 要約

本発明は、金属化合物の溶液、ゾルを原料とした酸化物系セラミックス膜の製造方法に関する。

近年の機能性セラミックスの多様化にともない、酸化物系セラミックス膜の製造方法も、例えば化学気相蒸着法や物理気相法といった、気相法あるいはゾルゲル法に代表される液相法など、多様化している。しかし、気相法は一般に生産性が低く、また、ゾルゲル法も1回のコーティングで0.1~0.3 μmの薄膜しか作成できず、生産性は高くなく、しかも、ゾルゲル法で厚膜を作成するとゾルのアルコール分の揮発乾燥時にゲルの収縮が起こるため割れ易いという問題があった。

本発明は金属化合物又は珪素化合物の溶液、ゾルを静電霧化して処理対象表面上に溶媒分子をほとんど含まないゲル膜を形成した後、焼成することによって、割れのない均一な酸化物系セラミックス膜を製造することを可能にした。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

酸化物系セラミックス膜の製造方法

技術分野

本発明は金属化合物の溶液、ゾルを原料とした酸化物系セラミックス膜の製造方法に関する。酸化物系セラミックス膜はその特徴を生かし、耐熱性コーティング、耐摩耗性コーティング、反射防止膜などの機能材料として、超電導材料、イオン導電性材料、キャパシター、メモリー材料などの電子材料、さらには、圧電性、焦電性を利用したセンサーやアクチュエーターなどと産業の発展に幅広く寄与している。

背景技術

酸化物系セラミックス膜は近年の機能性セラミックスの多様化にともない、その製造方法もまた多様化している。セラミックス膜の製造方法には化学気相蒸着法やスパッタリングに代表される物理気相法やゾルゲル法に代表される液相法などがある。これらのうち気相法は最も数多く産業化しているが、一般に生産性が低く、また複雑な組成のコントロールが難しい。それに対し液相法は複雑で均一な組成が容易に得られ、且つ、焼成温度も比較的低いなどの長所がある。しかしながら、液相法においても生産性は必ずしも高くなく、例えば、ゾルゲル法のディッピングでは1回のコーティングで0.1～0.3 μ mの薄膜しか作成できず、用途によっては数10～数100回のコーティングを繰り返す必要がある。ゾルゲル法で厚膜が困難なもう1つの理由はゾルのアルコール分の揮発乾燥の時にゲルの収縮が起こるため割れ易く、その傾向は膜が厚くなるに従い顕著となる

ことである。

ゾルゲル法で処理対象物表面に作成したゲルを空气中で乾燥させて溶媒を除去しようとした場合には、乾燥が進むにつれゲルは収縮し割れてしまう。これは、乾燥が進む段階で表面層にゲル骨格（固体）と溶媒（液体）と空気（気体）の三者の境界が生じるので、ゲル骨格を細孔側に引っ張るような毛細管力が生じるためである。それに対しゲル内部は体積をそのまま保とうとするので、表面層の引っ張り力がゲル骨格の強さよりも大きいときは表面層が亀裂し、激しいときは全体が破壊するためであるといわれている。毛細管力の大きさは一般に式：

$$\Delta P = 2 \gamma \cdot \cos \theta / r \quad \dots (I)$$

r : 毛細管半径 θ : 濡れ角 γ : 表面張力

で表される。

発明の開示

従って、本発明は、溶液を静電霧化により微粒子化することにより、霧化部と処理対象間で揮散させ、処理対象表面上に、溶媒分子をほとんど含まないゲル膜を形成することにより、式（I）で定義される毛細管力を生じなくなるようにすることにより、割れのない均一な膜を形成しようというものである。

また、本発明はワンパスプロセスで厚膜を形成させ、生産性も飛躍的に向上させようというものである。

本発明に従えば、金属化合物又は珪素化合物のアルコール溶液、水溶液又はゾルを静電霧化し、次いで処理対象物表面に塗着させて均一な厚さの膜を形成させ、そして焼成することにより、処理対象物表面にセラミック膜を形成することを特徴とする酸化物系セラミック膜の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明は上記目的達成のために、大別して3つのプロセスからなる。

第一のプロセスは原料溶液の調製である。構成元素の供給源となる金属化合物又は珪素化合物は溶媒に溶けることが必要であり、蒸気圧が低い（例えば60mmHg以下）ことが望ましい。このような化合物としては、例えば、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ などのようなアルコキシド、 $\text{In}(\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$ などの金属アセチルアセテート、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Y}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ などの金属カルボキシレート、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ などの硝酸塩があげられる。また原料自体は蒸気圧が高くても溶液中で反応して蒸気圧の低い物質に変化する化合物であれば本発明において使用することができる。特に、アルコキシド化合物は少量の水と共に用いると溶液中で加水分解、重縮合反応を經由して高分子量物質となるので好適である。

本発明に用いる溶媒は上記の金属化合物又は珪素化合物を溶解することが必要であり、比熱が小さく蒸気圧が高いことが望ましい。そのような溶媒の例としては、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメトキシエタンなどがあげられる。特に、赤外線吸収の大きい水酸基を有する化合物は、赤外線を照射することにより揮散を促進することができるので、いっそう望ましい。

前記金属化合物又は珪素化合物と溶媒との混合は任意のプロセスによることができるが、大気中の水分との反応を防止したい場合には乾燥窒素、乾燥アルゴン雰囲気で行うのが望ましい。大気中で行う場合には、安定化剤（キレート剤）を混合すればよく、安定化剤としては、ジエタノールアミン、アセチルアセトンなどを用いることができる。また、溶液には、目的に応じて粘度調節剤や酸、アル

カリなどを加えてもよい。

本発明方法の第二のプロセスは静電霧化によるコーティングプロセスである。この方法は、アースした処理対象物を陽極とし、溶液霧化装置を陰極とし、これに負の高電圧を適用して両極間に静電界を作り、霧化した微粒子を負に帯電させて、反対極である処理対象物に効率よくコーティングさせる方法である。高電圧範囲は、好ましくは $-30\sim-120\text{kV}$ であり、更に好ましくは $-30\sim-70\text{kV}$ である。電極間の距離は好ましくは $5\sim40\text{cm}$ であり、更に好ましくは $10\sim30\text{cm}$ である。この間隔が 40cm より広くなると静電界が弱くなり、コーティング効率が低くなるおそれがあるので好ましくなく、一方、 10cm より狭くなると、溶媒微粒子が揮散し難くなるおそれがあるので好ましくない。溶液に 10^{-8}Scm^{-1} 以上の導電性がある場合には、静電圧と溶液を霧化直前まで絶縁状態を保つようにすればよい。

処理対象物はアースとするために少なくとも処理表面に導電性がある必要があるが、対象物形状に関しては大きな制限はなく曲面でも均一な膜を形成できる。処理対象表面は、ゾルとの濡れ性が高い方がよく、低い場合には、表面処理を施してもよい。処理対象物の好ましい例としては鉄、銅などの各種金属や、導電性ガラス、白金蒸着したシリコン基板などがあげられる。

溶媒分子の揮散は、電極間に赤外線又はマイクロ波を照射することにより促進することができる。赤外線の発生装置は特に限定はしないが、例えば、赤外線ランプ光をゴールドミラーにより平行光としたものなどが使用できる。マイクロ波の出力も特に限定はしないが、好ましくは $500\sim3000\text{W}$ であり、更に好ましくは $1000\sim2000\text{W}$ である。

本発明の方法の第三のプロセスは処理対象物を焼成するプロセスであり、目的に応じて、大気中、窒素雰囲気、または真空中などで

であり、目的に応じて、大気中、窒素雰囲気、または真空中などで行うことができる。焼成温度はセラミックス種により異なるが、好ましくは概ね 400~1200℃で目的のセラミックスを得ることができる。プログラミング温度コントローラなどで昇降温プロセスを管理することが望ましい。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 1

ステンレス表面へのチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックス膜の作製

2-プロパノール（和光純薬工業株式会社製SCグレード）約20mlにジエタノールアミン（和光純薬工業株式会社製特級）21.2gを添加し、よく攪拌した。この液にチタニウムイソプロポキシド（関東化学株式会社製）27.0g、ジルコニウム-n-プロポキシド45.2g（添川理化学株式会社製）を順に加え、約1時間攪拌した。

酢酸鉛（II）3水和物（和光純薬工業株式会社製特級）を真空中120℃で、3時間加熱乾燥し無水酢酸鉛を得た。これを上で用意した溶液に凝固しないように64.9g加えた。この時点では酢酸鉛は溶解しない。更に、イソプロピルアルコールで希釈した蒸留水40gを1滴ずつ攪拌しながら加えることにより、酢酸鉛は完全に溶解し均一なゾルを得ることができ、これをコーティング用のゾルとした。

処理対象物には、ステンレス304板（10cm×10cm×1.5mm厚）を真空中1050℃で1時間熱処理し、それを鏡面研磨して用いた。

静電霧化には、岩田塗装製静電塗装機ESG-110型を用い、塗料噴

出量を 1 ml/秒、霧化エア－圧力を 3 kgf/cm²に調節した。静電イオン化部の針状電極には、-60kVの電圧を印加した。

処理対象物のステンレス板と塗装機の距離を22cmに保ち、塗装機を20cm/秒の速度で右から左に走査し静電霧化コーティングした。膜厚を厚くするためには、この走査を数回繰り返すことができる。1回の走査で得られる焼成後の膜厚は約0.35μmであった。

3回の走査によりコーティングしたステンレス板を約2分間放置乾燥させた後、電気炉（マッフル炉 アサヒ理化製作所製AMF-20-2P）で、15℃/分の速度で600℃まで昇温し、600℃に1時間保持し、その後放冷した。この方法により均一で割れの無い緻密なチタン酸ジルコン酸鉛膜が得られ、X線回折法によりこの化合物に固有のペロブスカイト構造が確認された。

焼成後の膜厚は、赤外光による干渉縞を利用する方法とステンレス板のコーティング前後の重量差を利用する方法の2通りで求めたが、共に1.05μmであった。

産業上の利用可能性

本発明に係る酸化物系セラミックスの製造方法によれば、処理対象物表面に酸化物系セラミックスの膜を割れることなく容易に製造することができ、また、コーティング効率が高く、曲面にも適用でき、さらには焼成温度も比較的低いのでプロセスの高度化に大きく貢献することができる。

請求の範囲

1. 金属化合物又は珪素化合物のアルコール溶液、水溶液又はゾルを静電霧化し、次いで処理対象物表面に塗着させて均一な厚さの膜を形成させ、そして焼成することにより、処理対象物表面にセラミックス膜を形成することを特徴とする酸化物系セラミックス膜の製造方法。

2. 霧化部と、処理対象物表面の間に空間を設け、静電霧化によりその空間を移動する噴霧体に対し、赤外線又はマイクロ波を照射しアルコールおよび水分を揮散させる請求の範囲第1項記載の酸化物系セラミックス膜の製造方法。

3. 金属化合物又は珪素化合物の少なくとも1つがアルコキシド化合物である請求の範囲第1項記載の酸化物系セラミックス膜の製造方法。

4. 金属化合物又は珪素化合物の少なくとも1つがアルコキシド化合物である請求の範囲第2項記載の酸化物系セラミックス膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁶ C23C18/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁵ C23C18/12, C01B13/34, B05D1/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 63-277770 (Nippon Soda Co., Ltd.), November 15, 1988 (15. 11. 88), (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 49-98732 (Deki Kosan K.K. & Kazuo Honjo), September 18, 1974 (18. 09. 74), (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 63-291665 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 29, 1988 (29. 11. 88), (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 51-91949 (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), August 12, 1976 (12. 08. 76), (Family: none)	2
Y	JP, A, 61-107974 (Pitor Ribuniz), May 26, 1986 (26. 05. 86), (Family: none)	2
Y	JP, A, 5-246701 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), September 24, 1993 (24. 09. 93), (Family: none)	2
P	JP, A, 6-137805 (Matsushita Electric Co., Ltd.), May 20, 1994 (20. 05. 94), (Family: none)	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search December 14, 1994 (14. 12. 94)		Date of mailing of the international search report January 10, 1995 (10. 01. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl⁶ C23C18/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl⁵ C23C18/12, C01B13/34, B05D1/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-277770 (日本曹達株式会社), 15. 11月. 1988 (15. 11. 88) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, A, 49-98732 (出来興産株式会社 & 本庄一男), 18. 9月. 1974 (18. 09. 74) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, A, 63-291665 (日新製鋼株式会社), 29. 11月. 1988 (29. 11. 88) (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14. 12. 94	10. 01. 95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 印	4 K 8 4 1 4
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 3 5

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 51-91949 (大日本塗料株式会社), 12. 8月. 1976 (12. 08. 76) (ファミリーなし)	2
Y	JP, A, 61-107974 (ピーター リブニッツ), 26. 5月. 1986 (26. 05. 86) (ファミリーなし)	2
Y	JP, A, 5-246701 (積水化学工業株式会社), 24. 9月. 1993 (24. 09. 93) (ファミリーなし)	2
P	JP, A, 6-137805 (松下電器産業株式会社), 20. 5月. 1994 (20. 05. 94) (ファミリーなし)	1