

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6717663号
(P6717663)

(45) 発行日 令和2年7月1日(2020.7.1)

(24) 登録日 令和2年6月15日(2020.6.15)

(51) Int. Cl. F I
B O I J 19/12 (2006.01) B O I J 19/12 G

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-102805 (P2016-102805)	(73) 特許権者	000173522 一般財団法人ファインセラミックスセンタ ー
(22) 出願日	平成28年5月23日(2016.5.23)		
(65) 公開番号	特開2017-209605 (P2017-209605A)		愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
(43) 公開日	平成29年11月30日(2017.11.30)	(74) 代理人	100094190
審査請求日	平成31年4月4日(2019.4.4)		弁理士 小島 清路
		(74) 代理人	100151644
			弁理士 平岩 康幸
		(74) 代理人	100151127
			弁理士 鈴木 勝雅
		(72) 発明者	末廣 智
			愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセン ター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属元素を含む、酸化物、窒化物、炭化物又は硫化物からなる結晶を基材の表面から成長させて膜を形成する方法において、

酸素元素、窒素元素、炭素元素及び硫黄元素から選ばれた少なくとも1種を含む分子からなるガスを含む雰囲気の中で、前記金属元素に由来する成分(M)が溶解され、且つ、前記成分(M)1モルに対して、0.1~5.0モルのカルボン酸を含む原料液を用いて、正負いずれかに帯電したミストを発生させ、該帯電ミストを、前記基材に対して連続的に供給し、前記基材の表面又はその近傍に滞留する前記帯電ミストに、500nm~11μmの波長のレーザーを照射することを特徴とする膜形成方法。

10

【請求項 2】

前記帯電ミストは、該帯電ミストと前記基材とが互いに反対の電荷を有するように、前記原料液を静電噴霧することにより形成されたものである請求項1に記載の膜形成方法。

【請求項 3】

前記基材が予熱されている請求項1又は2に記載の膜形成方法。

【請求項 4】

前記成分(M)が、有機金属錯体、有機酸金属塩、金属アルコキシド、前記金属元素を含むハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも1種である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属元素を含む、酸化物、窒化物、炭化物又は硫化物（以下、「金属化合物」ともいう）からなる結晶膜を基材の表面に効率よく形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属元素を含む、酸化物、窒化物、炭化物又は硫化物（金属化合物）からなる膜（以下、「金属化合物膜」ともいう）は、保護（耐酸化、遮熱、耐摩耗等）、反射、絶縁等の作用を有する機能膜として、工業的に広く用いられている。

金属化合物からなる高純度膜の製造方法としては、金属元素を含む有機化合物又は無機化合物を媒体に溶かした後、得られた溶液を基材に塗布し、加熱、焼成する方法や、気相で原料を反応させ固相状態で析出させる化学的蒸着法（CVD）、固体原料（ターゲット）に物理的エネルギーを注入して気化し、基材に酸化物薄膜として再配列させる物理的蒸着法（PVD）等が知られている。また、金属酸化物からなる微粒子自身を堆積させる、エアロゾルデポジション法（特許文献1）及び静電噴霧法（特許文献2）等も知られている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2003-166076号公報

20

【特許文献2】特表2010-506721号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

化学的蒸着法（CVD）及び物理的蒸着法（PVD）の場合、高純度の金属化合物膜を得ることができる一方、厚さが100 μ mを超える金属化合物膜を形成するには、製膜速度が十分ではなく、長時間を要した。また、金属化合物からなる微粒子自身を堆積させる方法の場合、大きさを一定とした高コストの高純度微粒子を用いる必要があった。

本発明は、金属化合物結晶を基材の表面から成長させて膜を効率よく形成する方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下に示される。

1. 金属元素を含む、酸化物、窒化物、炭化物又は硫化物からなる結晶を基材の表面から成長させて膜を形成する方法において、酸素元素、窒素元素、炭素元素及び硫黄元素から選ばれた少なくとも1種を含む分子からなるガス（以下、「反応性ガス」という）を含む雰囲気の中で、金属元素に由来する成分（M）が溶解され、且つ、上記金属元素を含まない炭素化合物又は炭素（以下、これらを合わせて「炭素成分」という）を含む原料液を用いて、正負いずれかに帯電したミストを発生させ、帯電ミストを、基材に対して連続的に供給し、基材の表面又はその近傍に滞留する帯電ミストに、500nm～11 μ mの波長のレーザーを照射することを特徴とする膜形成方法。

40

2. 帯電ミストは、帯電ミストと基材とが互いに反対の電荷を有するように、原料液を静電噴霧することにより形成されたものである上記1に記載の膜形成方法。

3. 基材が予熱されている上記1又は2に記載の膜形成方法。

4. 成分（M）が、有機金属錯体、有機酸金属塩、金属アルコキシド、金属元素を含むハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩及び水酸化物から選ばれた少なくとも1種である上記1乃至3のいずれか一項に記載の膜形成方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、基材に対して連続的に供給される帯電ミストは、正負いずれかの同じ

50

電荷をもつため、これらが凝集することなく、また、高密度で基材の表面又はその近傍に滞留させることができ、そこへレーザーを照射することにより、炭素成分が、吸収した光エネルギーを熱に変換するため、熱分解反応の進行を促進し、金属化合物結晶の生成及び成長が繰り返されて、容易に結晶膜を形成することができる。従来の製造方法として、広く適用されている化学的蒸着法(CVD)、物理的蒸着法(PVD)等では、例えば、0.01気圧以下の減圧条件が好ましいとされてきたが、本発明では、大気圧又はそれに近い減圧条件で、金属化合物結晶からなる膜を製造することができる。また、帯電ミストの供給方法、レーザー照射法等を改良することにより、大面積の金属化合物結晶膜を製造することもできる。本発明により、例えば、金属酸化物結晶膜を形成する場合には、金属元素を1種のみとした酸化物だけでなく、複数種とした複合酸化物とすることができるので、広い分野において有用である。

10

原料液が、帯電ミストと基材とが互いに反対の電荷を有するように静電噴霧された場合には、帯電ミストを確実に基材の表面に供給することができ、生成する金属化合物結晶を、基材の表面に対して規則的な方向(垂直方向等)に成長させやすくなるので、効率よく結晶膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の方法に係る膜形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】実施例1及び2で用いた膜形成装置を示す概略図である。

【図3】実施例1で得られた酸化亜鉛結晶膜を含む断面を示す画像である。

20

【図4】実施例1で得られた酸化亜鉛結晶膜のX線回折像である。

【図5】実施例2で得られた酸化亜鉛結晶膜を含む断面を示す画像である。

【図6】比較例1で得られた酸化亜鉛膜を含む断面を示す画像である。

【図7】比較例2で得られた酸化亜鉛膜を含む断面を示す画像である。

【図8】実施例3で得られた酸化イットリウム結晶膜を含む断面を示す画像である。

【図9】比較例3で得られた酸化イットリウム膜を含む断面を示す画像である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の膜形成方法は、酸素元素、窒素元素、炭素元素及び硫黄元素から選ばれた少なくとも1種を含む分子からなるガス(反応性ガス)を含む雰囲気の中で、金属元素を含む、酸化物、窒化物、炭化物、硫化物又はこれらの複合化合物からなる結晶を基材の表面から成長させて膜を形成する方法であって、金属元素に由来する成分(M)、即ち、前駆体、が溶解され、且つ、上記金属元素を含まない炭素化合物又は炭素からなる炭素成分を含む原料液を用いて、正負いずれかに帯電したミストを発生させ、この帯電ミストを、基材に対して連続的に供給し、基材の表面又はその近傍に滞留する帯電ミストに、500nm~11µmの波長のレーザーを照射することを特徴とする。

30

【0009】

上記金属元素は、金属化合物(複合酸化物、酸窒化物、炭窒化物等の複合物を含む)を生成可能なものであり、且つ、金属元素を含む化合物又は単体金属(これらは、「金属元素に由来する成分(M)」に相当する)が、水、酸、アルカリ若しくは有機溶剤に溶解可能なものであれば、特に限定されない。好ましい金属元素は、1族~16族の元素であり、特に好ましい金属元素は、Al、Ti、Sn、In、Zn、Co、Ni、Fe、Y、Zr、Li、Cr、Hf、La、Ba、Cu等である。

40

【0010】

上記原料液は、金属元素に由来する成分(M)が、水(酸性水溶液及び塩基性水溶液を含む)又は有機溶剤からなる媒体に溶解され、且つ、上記金属元素を含まない炭素化合物又は炭素からなる炭素成分を含むものである。

【0011】

上記成分(M)が金属元素を含む化合物である場合、有機化合物及び無機化合物のいず

50

れでもよく、有機金属錯体、有機酸金属塩、金属アルコキシド、金属元素を含むハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、水酸化物等を用いることができる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

有機金属錯体としては、アセチルアセトン (= 2, 4 - ペンタンジオン)、2, 4 - ヘキサジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、2 - メチルヘキサン - 3, 5 - ジオン、2, 4 - オクタンジオン、3, 5 - オクタンジオン、6 - メチルヘプタン - 2, 4 - ジオン、5 - メチルヘプタン - 2, 4 - ジオン、2, 2 - ジメチルヘキサン - 3, 5 - ジオン、2, 6 - ジメチルヘプタン - 3, 5 - ジオン、4, 6 - ノナンジオン、2, 8 - ジメチルノナン - 4, 6 - ジオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルヘプタン - 3, 5 - ジオン、1 - フェニル - 1, 3 - ブタンジオン、1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオン、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、乳酸、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 tert - ブチル、プロピオニル酢酸メチル、プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸イソプロピル、プロピオニル酢酸 tert - ブチル、エチレンジアミン四酢酸、1, 2 - シクロヘキサジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン二プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンジ(o - ヒドロキシフェニル)酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1, 3 - ジアミノプロパン四酢酸、1, 2 - ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミンニコはく酸、1, 3 - ジアミノプロパンニコはく酸、グルタミン酸 - N, N - 二酢酸、アスパラギン酸 - N, N - 二酢酸等のキレート形成剤を用いて得られた錯体を用いることができる。

【0013】

有機酸金属塩としては、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の金属塩である。尚、各カルボン酸においては、構造中の炭素原子に結合する水素原子の一部が、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルエーテル基等により置換されていてもよい。

金属アルコキシドとしては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を含む化合物を用いることができる。

金属元素を含むハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等を用いることができる。

本発明において、上記成分(M)は、安定な原料液を与えることができ、レーザーにより熱分解して結晶を形成しやすいことから、有機金属錯体、有機酸金属塩、金属アルコキシド、硝酸塩、金属元素を含むハロゲン化物等が、特に好ましい。

【0014】

また、成分(M)を溶解する媒体は、上記のように、水及び有機溶剤のいずれでもよく、これらの併用とすることができるが、平衡蒸気圧の観点から、有機溶剤を含むことが好ましい。尚、有機溶剤としては、25℃で液体のものが好ましく、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素等を用いることができる。

【0015】

上記原料液に含まれる上記成分(M)の濃度は、帯電ミストの形成性及びその形状保持性等の観点から、好ましくは0.1~80質量%、より好ましくは1~50質量%、更に好ましくは5~40質量%である。

【0016】

本発明に係る上記原料液は、更に、上記成分(M)を構成する金属元素を含まない炭素化合物又は炭素からなる炭素成分を含有する。この炭素成分の上記媒体に対する溶解性及び性状は、特に限定されない。

上記原料液に含まれる炭素成分は、1種のみであってよいし、2種以上であってもよい

10

20

30

40

50

【0017】

上記炭素化合物としては、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸、有機ホスホン酸等が挙げられる。

上記カルボン酸としては、ギ酸、氷酢酸、オレイン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

上記ヒドロキシカルボン酸としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、乳酸等が挙げられる。

上記アミノカルボン酸としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、メチルグリシン二酢酸、エチレンジアミンニコはく酸、1,3-ジアミノプロパンニコはく酸、グルタミン酸-N,N-二酢酸、アスパラギン酸-N,N-二酢酸、ニトリロ三酢酸等が挙げられる。

上記有機ホスホン酸としては、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸、2-ホスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等が挙げられる。

【0018】

上記炭素としては、カーボンブラック（アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等）、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等が挙げられる。

【0019】

上記原料液に含まれる上記炭素成分の含有量は、帯電ミストの形成性及びその形状保持性に優れ、金属化合物結晶膜が円滑に形成されることから、成分(M)1モルに対して、好ましくは0.1~5.0モル、より好ましくは0.2~3.0モル、更に好ましくは0.5~1.0モルである。

【0020】

本発明において、金属化合物結晶膜は、反応性ガスを含む雰囲気の中で、上記原料液を用いて形成された、正負いずれかの電荷を有する帯電ミストにレーザーを照射することにより得られる。反応性ガスは、レーザーが帯電ミストに照射された際に、成分(M)又はその分解生成物（レーザー照射直後の生成物）と反応して、酸化物、窒化物、炭化物又は硫化物を形成するものであれば、特に限定されない。酸化物の場合、酸素ガス、オゾンガス、又は、これらを含む空気等を用いることができる。窒化物の場合、窒素ガス、アンモニアガス等を用いることができる。酸窒化物の場合、NOガス、NO₂ガス、N₂Oガス等を用いることができる。炭窒化物の場合、CNガス、メタン-アンモニア混合ガス、CO-アンモニア混合ガス、CO₂-アンモニア混合ガス等を用いることができる。炭化物の場合、メタンガス、COガス、CO₂ガス等を用いることができる。硫化物の場合、H₂Sガス、SOガス、SO₂ガス、SO₃ガス等を用いることができる。尚、反応性ガスの濃度調整等のために、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを併用することができる。

【0021】

反応性ガスを含む雰囲気において、互いに同じ電荷を有する複数の帯電ミストは、反発し合うものの、ほぼ等間隔を保ちながら基材に供給される。基材の表面又はその近傍に滞留する帯電ミストに、レーザーが照射されると、炭素成分が、吸収した光エネルギーを熱に変換するため、瞬時に、基材の最表面が、金属化合物結晶を生成する温度に達する。これを繰り返すことで、金属化合物結晶が成長した膜が効率よく形成される。

帯電ミストの調製方法は、特に限定されないが、例えば、原料液を静電噴霧する方法、イオナイザー等により発生させた正負いずれかのイオンを含む雰囲気の中に、原料液を噴霧する方法、及び、原料液を超音波噴霧する方法が挙げられる。これらのうち、単純な構成で帯電ミストを発生させることができることから、前者の方法が好ましい。尚、上記いずれの方法で調製された帯電ミストであっても、帯電ミストを基材に供給する場合には、自然落下を利用することが簡便である。しかしながら、帯電ミストを調製する際において

10

20

30

40

50

、帯電ミストと基材とが互いに反対の電荷を有するように、原料液を静電噴霧すると、自然落下以外の方法でも帯電ミストを基材の表面に供給することができ、歩留まりを向上させることができる。

【0022】

原料液を静電噴霧し、帯電ミストを発生させる方法は、特に限定されないが、従来、公知の静電噴霧装置又はその原理を利用することができる。

図1は、チャンバー11の内部において、スプレーノズル17から静電噴霧することにより得られた帯電ミスト18を、スプレーノズル17の下方に載置した基材20の表面に供給して、基材20の表面又はその近傍に滞留する帯電ミスト18に、レーザー照射手段13からレーザーを照射することにより、金属化合物結晶膜を形成する膜形成装置の一例である。原料液供給手段16から配管を介して送液された原料液を噴霧するスプレーノズル17と、基材20との間に電圧を印加しておくことにより、スプレーノズル17から噴霧される液滴に、正負いずれかの電荷を与え、帯電ミスト18を発生させることができる。スプレーノズル17等に電圧を印加すると、スプレーノズル17から噴霧される原料液にクーロン力が働いて、液面が局所的に錐状に盛り上がり、テイラーコーンが形成される。このようにテイラーコーンが形成されると、テイラーコーンの先端に電荷が集中してこの部分における電界強度が大きくなる。そして、この部分に生じるクーロン力が大きくなり、更にテイラーコーンを成長させる。このように、テイラーコーンが成長し、テイラーコーンの先端に電荷が集中して電荷の密度が高くなると、テイラーコーンの先端部分の原料液が大きなエネルギー（高密度となった電荷の反発力）を受け、表面張力を超えて、分裂・飛散（レイリー分裂）し放電することで微小サイズの帯電ミスト18が発生する。

原料液を帯電させる電圧は、安定なシングルコーンが形成され、形状及び大きさが一定の帯電ミストが形成され、更には、金属化合物結晶膜の厚さの均一性が向上することから、好ましくは $-4\text{ kV} \sim -30\text{ kV}$ 又は $+4\text{ kV} \sim +30\text{ kV}$ 、より好ましくは $-18\text{ kV} \sim -28\text{ kV}$ 又は $+18\text{ kV} \sim +28\text{ kV}$ である。

【0023】

上記のように、スプレーノズル17と基材20との間に電圧を印加しながら原料液を静電噴霧することにより発生した帯電ミスト18と、基材20とが互いに反対の電荷を有するので、図1におけるスプレーノズル17及び基材20の位置関係が、例えば、水平方向又は上下方向であっても、帯電ミスト18が、確実に基材20の表面に供給される。本発明では、基材20の表面における特定の位置に帯電ミスト18を配置することにより、その位置において金属化合物結晶膜を形成することができるので、基材20の特定の位置にのみ電圧を印加すればよい。尚、基材20が大型であったり、スプレーノズル17と、基材20との距離が長かったりする場合には、帯電ミスト18の供給速度、更には、製膜速度を向上させるために、例えば、キャリアーガス等を利用することができる。

【0024】

帯電ミストを発生させるための原料液の供給速度は、安定なシングルコーンが形成され、形状及び大きさが一定の帯電ミストが形成されることから、好ましくは $0.01 \sim 10\text{ ml/分}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 5\text{ ml/分}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 3\text{ ml/分}$ である。尚、スプレーノズル17の先端と、基材20との距離は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 50\text{ cm}$ 、より好ましくは $10 \sim 30\text{ cm}$ である。

【0025】

基材の構成材料は、特に限定されないが、少なくとも、金属化合物結晶膜が形成される位置の構成材料は、レーザーの受光により、基材の形状、性状等が変化しないものであることが好ましい。例えば、金属、合金、セラミックス等が特に好ましい。従って、複数の材料からなる基材等の場合、上記構成材料からなる特定の位置に金属化合物結晶膜を形成することが好ましい。

基材の形状もまた、特に限定されず、平板状、曲板状、棒状、筒状、塊状、又は、これらの組み合わせであってもよい。

【0026】

10

20

30

40

50

帯電ミストを基材に供給する場合には、レーザーによる反応を円滑に進めて金属化合物結晶の生成速度を向上させたり、生成する金属化合物結晶の結晶性等を調整したりするために、基材を予熱しておいてもよい。予熱温度は、生成する金属化合物の種類等により、適宜、選択されるが、通常、200 ~ 1000 である。

基材の予熱方法は、特に限定されず、赤外線ランプ、ハロゲンランプ、抵抗加熱、高周波誘導加熱、マイクロ波加熱等を利用することができる。

【0027】

本発明において、帯電ミストへのレーザー照射は、金属化合物結晶の生成及び成長を円滑に進めるために、500nm ~ 11 μ mの波長のレーザーを用いる。例えば、Nd-YAGレーザー、Nd-YVOレーザー、Nd-YLFレーザー、チタンサファイアレーザー、炭酸ガスレーザー等を用いることができる。

レーザーを照射する場合、基材を固定した状態でレーザーをスキャンさせながら若しくは光拡散レンズを介して照射する方法、又は、基材を移動させながら、光路を固定したレーザーを照射する方法とすることができる。

【0028】

レーザーの照射条件は、帯電ミストの組成（成分（M）又は溶媒の種類）、基材の構成材料、基材の予熱温度等により、適宜、選択される。レーザー出力は、金属化合物結晶の円滑な生成及び成長性の観点から、好ましくは40 ~ 200 W/cm²、より好ましくは50 ~ 150 W/cm²である。

レーザーの照射に際して、図1におけるチャンバー11の内部の圧力は、特に限定されず、好ましくは0.4 ~ 3.0気圧、より好ましくは0.6 ~ 2.0気圧とすることができる。本発明では、従来の製造方法として、広く適用されている化学的蒸着法（CVD）、物理的蒸着法（PVD）等で利用される減圧条件を必要としないことが特徴である。

また、チャンバー11の内部は、反応性ガスを含む雰囲気である。チャンバー11の内部は、密閉系及び開放系のいずれでもよい。尚、チャンバー11の内部は、供給された帯電ミストの形状が基材の表面に到達するまで保持される限りにおいて、加熱されていてもよい。

【0029】

本発明によれば、金属化合物結晶膜の製膜速度を、好ましくは1 ~ 100 μ m/時、より好ましくは10 ~ 50 μ m/時とすることができ、効率よく結晶膜を形成することができる。

【0030】

本発明に係る膜形成装置の一例を、図1に示したが、帯電ミストの組成（成分（M）又は溶媒の種類）、基材の形状及び大きさ等に応じて、適宜、構成を変更することができる。

例えば、図1において、帯電ミストを発生させるスプレーノズル17の数、レーザー照射手段13の数を、それぞれ、1としたが、複数とすることができる。

また、帯電ミストに含まれる溶媒が有機溶剤を含む場合には、帯電ミストへのレーザー照射による金属化合物結晶の生成と同時に、有機溶剤が気化するので、揮発ガスをチャンパー11の外部に排出するための排気ポンプ29をチャンパー11に接続しておくことが好ましい（図2参照）。

【実施例】

【0031】

以下、例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0032】

1. 製造装置

図2に示す膜形成装置10を用いた。この装置10は、チャンパー11の内部において、スプレーノズル17により負帯電のミスト18を連続的に発生させて、予熱された正帯電の基材20に向けて供給し、その後、基材20の表面に対流する帯電ミスト18にレーザーを照射し、金属化合物結晶からなる膜を形成する装置である。

この膜形成装置 10 では、原料液を収容する原料液貯留部 15 及び原料液供給手段 16 を、チャンパー 11 の外部に配設し、原料液を、この原料液供給手段 16 から、配管（内径 0.3 mm のステンレス製チューブ）を介して、チャンパー 11 の内部に配設したスプレーノズル 17 に供給できるようにした。金属化合物膜を形成させる石英製の基材 20 は、スプレーノズル 17 の直下に 60 mm の間隔をおいて基材支持部 21 の上に載置した。スプレーノズル 17 には直流電圧を印加する一方、基材 20 を接地することにより、スプレーノズル 17 からの液滴を負電荷とし、発生した帯電ミスト 18 が、正電荷の基材 20 に向かうようにした。そして、チャンパー 11 の外部に、石英製入射窓 14 を介して波長 1064 nm のレーザーを基材 20 の表面方向に照射するレーザー照射手段 13（Nd-YAG レーザー）を配設した。基材 20 へのレーザーの入射角は 45 度である。尚、金属化合物結晶の生成を促進するために、基材 20 を予熱（加熱）する手段（赤外線ランプ）23 を配設し、更に、基材 20 の温度を測定するための熱電対 25 を配設した。また、原料液に含まれる有機溶剤の気化に伴って、揮発したガスがチャンパー 11 内に充満するのを抑制し、また、膜形成条件（金属化合物結晶の生成条件）を、終始、維持するために、チャンパー 11 の上方側開口部 27 からの空気の供給と、その対壁に相当する下方側に接続したダイアフラムポンプ 29 を用いた排気とにより、チャンパー 11 の内部の換気を行った。チャンパー 11 の内部における圧力は大気圧であった。

【0033】

2. 金属化合物結晶膜の製造及び評価

実施例 1（酸化亜鉛結晶膜の製造）

原料液供給手段 16 から、-22 V の直流電圧を印加したスプレーノズル 17 に、原料液 A（0.1 mol - 酢酸亜鉛 2 水和物をメタノール 50 ml に溶解した溶液に 30 mmol - 氷酢酸を添加したものを）を 90 μ l / 分の速度で供給しながら、静電噴霧し、帯電ミスト 18 を発生させた。そして、この帯電ミスト 18 を、予め、赤外線ランプにより 200 に加熱した正電荷の基材 20 の表面に連続的に供給した。そして、レーザー照射手段 13 を駆動（出力：80 W / cm^2 ）して、レーザーを、滞留する帯電ミスト 18 に照射し続け、酸化亜鉛結晶の生成及び成長を繰り返し、基材 20 の表面全体に酸化亜鉛結晶からなる膜を形成させた。製膜速度は 6 μ m / 時であった。

得られた酸化亜鉛結晶膜の SEM 画像及び X 線回折像を、それぞれ、図 3 及び図 4 に示す。図 3 より、酸化亜鉛結晶が基材 20 に対して垂直方向に成長した膜が形成されたことが分かる。

【0034】

実施例 2（酸化亜鉛結晶膜の製造）

上記原料液 A に代えて、原料液 B（0.1 mol - 硝酸亜鉛 6 水和物をエタノール 50 ml に溶解した溶液に 0.2 mol - クエン酸を添加したものを）を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、基材 20 の表面全体に酸化亜鉛結晶からなる膜を形成させた。製膜速度は 10 μ m / 時であった。得られた酸化亜鉛結晶膜の SEM 画像を、図 5 に示す。

【0035】

比較例 1

原料液 B を、予め、赤外線ランプにより 200 に加熱した基材 20 の表面に、90 μ l / 分の速度で供給したところ、酸化亜鉛粒子の堆積物からなる膜が得られた。得られた酸化亜鉛膜の SEM 画像を、図 6 に示す。

【0036】

比較例 2

原料液 B を、予め、赤外線ランプにより 500 に加熱した基材 20 の表面に、90 μ l / 分の速度で供給したところ、酸化亜鉛粒子の堆積物からなる膜が得られた。得られた酸化亜鉛膜の SEM 画像を、図 7 に示す。

【0037】

実施例 3（酸化イットリウム結晶膜の製造）

原料液供給手段 16 から、-25 V の直流電圧を印加したスプレーノズル 17 に、原料

10

20

30

40

50

液C (0.1 mol - 酢酸イットリウム4水和物を、水及びエタノールの混合液50 mlに溶解した溶液に30 mmolの氷酢酸を添加したものを)を120 μ l / 分の速度で供給しながら、静電噴霧し、帯電ミスト18を発生させた。そして、この帯電ミスト18を、予め、赤外線ランプにより500 に加熱した正電荷の基材20の表面に連続的に供給した。そして、レーザー照射手段13を駆動(出力:200 W / cm^2)して、レーザーを、滞留する帯電ミスト18に照射し続け、酸化イットリウム結晶の生成及び成長を繰り返す、基材20の表面全体に酸化イットリウム結晶からなる膜を形成させた。製膜速度は4 μ m / 時であった。

得られた酸化イットリウム結晶膜のSEM画像を、図8に示す。図8より、酸化イットリウム結晶が基材20に対して垂直方向に成長した膜が形成されたことが分かる。

10

【0038】

比較例3

原料液Cを、予め、赤外線ランプにより800 に加熱した基材20の表面に、120 μ l / 分の速度で供給したところ、酸化イットリウム粒子の堆積物からなる膜が得られた。得られた酸化イットリウム膜のSEM画像を、図9に示す。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明は、好ましくは、耐熱性基材の表面に、金属化合物結晶からなる膜を形成する方法であり、積層材料が得られることから、保護(耐酸化、遮熱、耐摩耗等)、反射、絶縁等の作用を有する機能性材料又は機能性物品の製造に好適である。

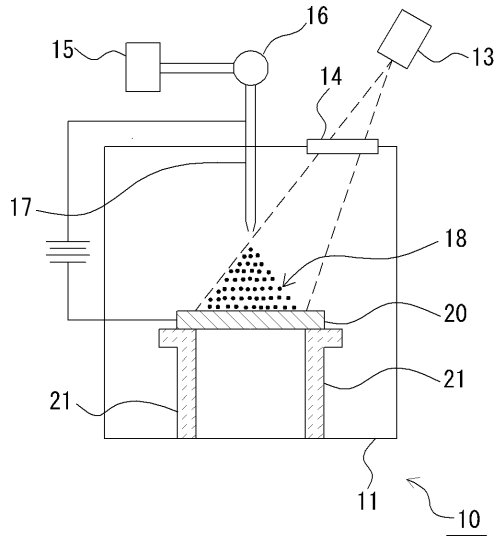
20

【符号の説明】

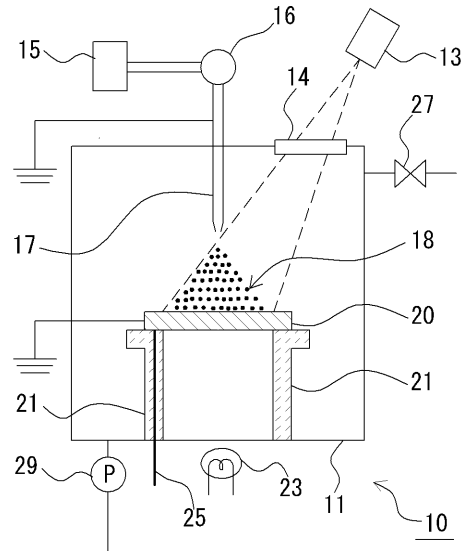
【0040】

10:膜形成装置、11:チャンバー、13:レーザー照射手段、14:光学窓(石英製入射窓)、15:原料液貯留部、16:原料液供給手段、17:スプレーノズル、18:帯電ミスト、20:基材、21:基材支持部、23:予熱手段(赤外線ランプ)、25:基材温度測定手段(熱電対)、29:排気ポンプ。

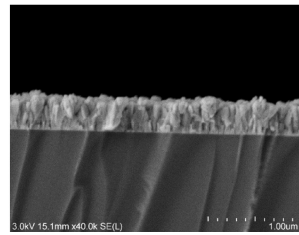
【図1】



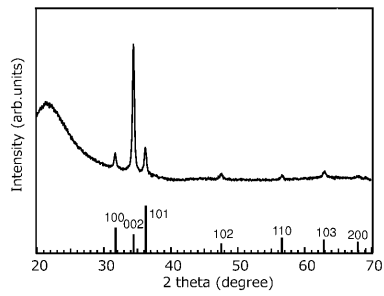
【図2】



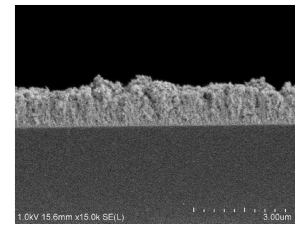
【図3】



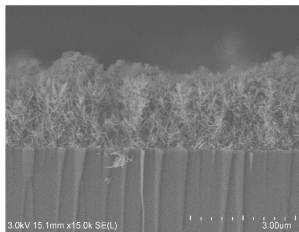
【図4】



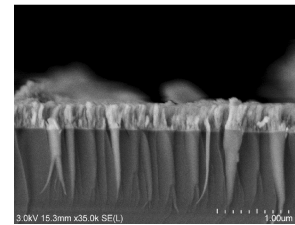
【図7】



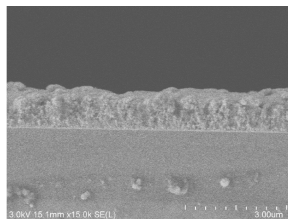
【図5】



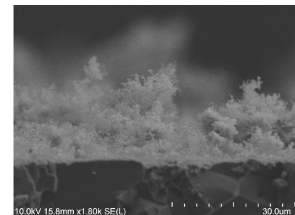
【図8】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 禎一

愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2011-142028(JP,A)

特開2010-177182(JP,A)

特開2005-105414(JP,A)

国際公開第2015/044091(WO,A1)

特表2003-527735(JP,A)

国際公開第2015/037714(WO,A1)

KIMURA, Teiichi, et al., Development of Electrospray Laser Chemical Vapour Deposition for Homogenous Alumina Coatings, Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci. Ed., 2016年 2月, Vol.31, No.1, P.11-14

YAMADA, Kohta, et al., Effect of Heat Treatment Using CO2 Laser on Ta2O5 Film Formation by Electrostatic Spray Deposition, 表面技術, 日本, 1999年11月 1日, Vol. 50, No.11, P.1021-1022

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 19/12

B01J 35/02

B05D 1/00 - 7/26

B01J 21/00 - 38/74

C23C 14/00 - 14/58

C23C 16/00 - 16/56

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)