

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：32201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03918

研究課題名（和文）旋回熱プラズマ流を用いた革新的大気液相前駆体溶射による酸化物半導体薄膜の高速形成

研究課題名（英文）Rapid deposition of oxide semiconductor film by innovative atmospheric solution precursor spray using vortex thermal plasma flow

研究代表者

安藤 康高（Ando, Yasutaka）

足利大学・工学部・教授

研究者番号：60306107

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：高強度機能性薄膜の形成が可能な大気液相前駆体溶射（ASPPS）装置の開発を目的として、上流部（微粒子形成用）、下流部（微粒子溶射用）に1台ずつ旋回流プラズマトーチを設置した複合型旋回流プラズマトーチを有するASPPS装置を考案・試作し、当該装置の高強度酸化チタン薄膜形成能力の検証を行った。その結果、溶射距離の短い（基板が高温となる）条件でルチルリッチ高強度薄膜形成が可能であった。また、ASPPS薄膜に後熱処理（加熱処理）を行った直後に急速冷却処理（市販不燃性急冷剤の噴霧）を施す事により、アナターゼ・ルチル変態点以下での薄膜結晶化が可能になり、高強度アナターゼリッチ薄膜の形成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧下で行われる液相前駆体プラズマ溶射（大気SPPSもしくはASPPS）は、機能性微粒子形成技術として実用化されているが、薄膜形成技術としては、形成される薄膜の機械的特性が低い実用化に至っていない。減圧下で行われるSPPSは、機能性薄膜の高速形成技術として実用レベルに達していることから、大気圧下で行われる本研究の研究成果は、より簡便な設備での機能性薄膜の高速形成が可能となり、機能性薄膜の形成コスト低減に有効である。特に酸化物薄膜等は開放大気下での形成も可能になることから、熱遮へいコーティング用柱状組織PSZの高速形成などへの応用に期待できる。

研究成果の概要（英文）：For development of an atmospheric solution precursor plasma spray (ASPPS) equipment which can deposit functional films with high mechanical properties, the complex type vortex plasma torch consisted of the upstream plasma torch for nano particle creation and the downstream plasma torch for thermal spray of the created nano particles was fabricated. Besides, in order to evaluate this equipment's ability on deposition of the titanium oxide film with high mechanical properties in this study, titanium oxide film deposition was carried out by ASPPS using this equipment. Consequently, it was proved that rutile rich titanium oxide films with high mechanical properties could be deposited on the condition of short deposition distance (high deposition temperature). In addition, rapid cooling of the film using commercial quenching agent immediately when post heat treatment of the film was finished, its anatase/rutile ratio could be promoted without deterioration of its mechanical properties.

研究分野：表面工学

キーワード：プラズマ溶射 熱プラズマ CVD 酸化物半導体 光触媒 旋回流プラズマ 酸化チタン 微粒子

1. 研究開始当初の背景

ジェットエンジン用熱遮へいコーティング (Thermal Barrier Coating; TBC) 形成法として実用化が進められている液相前駆体プラズマ溶射 (Solution precursor plasma spray; SPPS) が広く知られており、その薄膜形成速度の速さ、薄膜組織・組成制御の容易さから酸化チタン (TiO_2) をはじめとする機能性酸化物薄膜形成法への応用が期待されている。SPPS は、1960 年代後半に開発された「プラズマジェット加熱法」と呼ばれる非移行性アーク (プラズマジェット) を熱源とする微粒子製造プロセスと、プラズマジェットを反応促進源とするダイヤモンド合成技術が、それぞれ異なる経緯を経て発展し現在に至っている。

微粒子製造法としては、ディスプレイの蛍光体や積層セラミックチップコンデンサ (MLCC) の誘電体などの微粒子製造法として実用的に用いられている。薄膜形成法としては、現在までに、従来の CVD 薄膜と同等の微細組織及び実用レベルの薄膜密着強度 (30MPa 以上) を持つダイヤモンド、SiC、PSZ、TiBC、TiBN などの薄膜の高速形成 (薄膜形成速度: 100 $\mu\text{m/h}$ 以上) に成功している。上記プロセスは、いずれも減圧下でのプロセスであったが、1990 年代後半には Ar 雰囲気大気圧下や大気開放下でチタニウムテトライソブトキシド (Titanium tetra iso butoxide; TTIB ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)) を液相出発原料に用いた TiO_2 薄膜形成が可能になるなど、大気圧プロセスとしても研究されるようになった。現在では、イットリア安定化ジルコニア (Yttria stabilized zirconia; YSZ) 薄膜など、酸化物薄膜の中には大気圧下での SPPS により実用的に施工されている例も見受けられる。近年では、ガスタービン用熱遮へいコーティングのトップコートである YSZ 薄膜の形成法として、米国では国家的なプロジェクトとして実用化に向けた取り組みがなされている。

しかしながら、減圧下で行われる SPPS で形成される薄膜は実用レベルの密着強度に達しているが、大気圧下で行われる SPPS (Atmospheric SPPS; ASPPS) ではプラズマジェット中で原料物質の核生成及び粒成長が起こるため、薄膜を構成する粒子間の結合力が弱く (薄膜密着力 10 ~ 15MPa 程度) 実用化に至っていない。

一方、近年開発されたサブミクロンオーダーの微粒子を溶媒に分散させた懸濁液 (サスペンション) を出発原料に用いたサスペンション溶射 (Suspension Plasma Spray; SPS) は、大気圧下でも実用的な密着力を持つ柱状組織 YSZ 薄膜の形成が可能であり、溶融微粒子を基材上に堆積させることにより従来の CVD 薄膜や減圧 SPPS 薄膜と同等の微細組織及び密着強度を持つ大気熱プラズマプロセスの開発が可能であることが検証された。

本研究では、微細組織及び組成制御が可能な機能性酸化物薄膜高速形成プロセスの開発を目的として、液相出発原料噴霧ノズル出口に巡回熱プラズマ流発生装置を取り付けた大気 SPPS 装置を開発し、当該装置を用いた TiO_2 薄膜を形成する。巡回熱プラズマ流トーチは 2 台のトーチを結合した複合型になっており、上流側トーチで形成された熱プラズマでは噴霧された出発原料の燃焼炎合成による TiO_2 微粒子形成、下流側トーチで形成された熱プラズマでは TiO_2 微粒子の溶融および基板上への輸送を行い、CVD 薄膜と同等の微細組織及び密着強度を持つ TiO_2 半導体薄膜の形成が可能となる。なお、本研究で使用する巡回熱プラズマ流は、自由噴流プラズマを円筒内壁に沿うように噴射することにより発生する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高強度機能性酸化物薄膜の高速形成が可能でかつ、薄膜の微細組織及び組成制御が可能な大気プロセスを開発、確立することである。本研究では、液相前駆体出発原料からの微粒子形成、微粒子溶融を一工程で連続的に行うことが可能な、複合型巡回熱プラズマ流トーチを用いた ASPPS 装置を開発し、実用レベルの強度を持つ光触媒 TiO_2 薄膜形成を試みる。

3. 研究の方法

ASPPS 装置は、プラズマトーチ、液相出発原料供給系、作動ガス供給系、プラズマ発生用電源より構成されており、大気プラズマ溶射 (Atmospheric plasma spray; APS) 装置とほぼ同一の構造となっている。但し、APS は粉末を出発原料とするのに対し、ASPPS は液相前駆体を出発原料とするため、ASPPS では液相原料物質をマイクロチューブ及びマイクロチューブポンプによりプラズマトーチに装着された出発原料供給ポートを介して熱プラズマ流中に送給する。

2020-2021 年度の研究では、上流部、下流部に各 1 台、計 2 台のトーチで構成されたクロスフロー型プラズマトーチを使用した。図 1 a) に、本研究で使用した ASPPS 用クロスフロー型複合プラズマトーチの模式図を示す。上流部のトーチより発生させた熱プラズマ (以下、上流部熱プラズマ) では、噴霧された出発原料の TiO_2 微粒子形成、下流部熱プラズマにおいて TiO_2 微粒子の溶融および基板上への輸送を行うことにより、機能性、強度とも従来の機能性薄膜形成プロセスと同等の TiO_2 半導体薄膜の高速合成を可能とする。上流部、下流部の両トーチには、出発原料及び微粒子の均一な活性化及び溶融を図るため、自由噴流プラズマトーチ先端に巡回流形成ノズルを設置した巡回流プラズマトーチを使用する。巡回流形成ノズルは円筒状になっており、一定の入射角で巡回流形成ノズルに輸送された自由噴流プラズマは、当該円筒の内壁に沿って

下流に輸送され旋回流プラズマジェットとなる。なお、入射角（自由噴流プラズマが旋回流形成ノズルに進入する角度）は、上流、下流共 15°に設定した。

TiO₂ 薄膜形成条件は、表 1 に示すとおりであり、原料物質にはエタノールで 3 倍に希釈した TTIB（チタニウムテトライソプロトキシド、Ti(OC₄H₉)₄）溶液を用いた。上流部旋回流熱プラズマでは、次の現象・反応を利用した微粒子形成が考えられるが、
は、下流部熱プラズマ到達時までの微粒子形成が困難であることから、本研究では により微粒子形成を行った。

プラズマジェットの急冷（クエンチング）に伴う原料物質の均一核生成

プラズマ中での燃焼合成

原料物質の加水分解

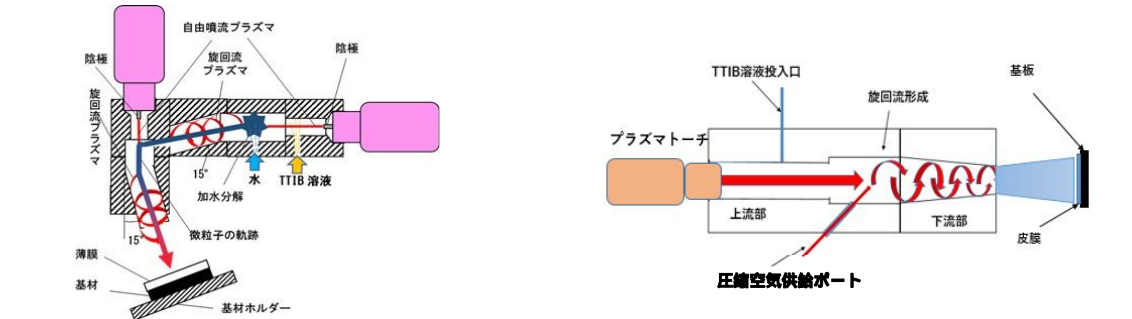
形成された薄膜は、外観観察、X 線回折による結晶構造解析の他、光学顕微鏡による断面観察を行った。薄膜強度は、鉛筆ひっかき試験（JIS K-5600）により評価した。

2022-2023 年度は、図 1 b)に示す通り陽極ノズル内壁に沿うように入射角 45°で旋回空気流を供給し、旋回空気流により安定化した自由噴流熱プラズマ流を発生するシングルトーチ（以下、旋回空気流導入型シングルトーチ）を使用した。高強度アナターゼリッチ薄膜の形成は、ASPPS による薄膜形成工程、熱プラズマ照射による薄膜加熱工程（以下、加熱処理）、冷却スプレー噴霧による薄膜急速冷却工程（以下、急冷処理）の 3 工程で構成されており、薄膜形成条件を表 2、薄膜加熱条件を表 3 に示す。薄膜急速冷却は、基板—冷却スプレー間距離 30mm、基板への入射角 45°となるように設置した冷却スプレーから、アルコール系の冷却剤を基板に 3 分間連続的に噴霧することにより行った。基板には、表面に#20 アルミナグリットによるサンドブラスト処理を施した 15mm×15mm×1mm のステンレス基板を使用した。薄膜形成後及び薄膜加熱・急冷後には、試料外観写真及び X 線回折による皮膜の結晶構造解析を行った。さらに、薄膜加熱・急冷後の薄膜強度及び光触媒特性を評価するため、ピッカース硬さ試験、メチレンブルー脱色試験を行った。メチレンブルー脱色試験は、暗室内で濃度 10 μmol/L のメチレンブルー水溶液 30mL が入ったシャーレに試料を投入後紫外線を照射し、60 min.毎にメチレンブルーの脱色を観察するとともに吸光光度計を用いてメチレンブルー濃度を測定した。

表 1 TiO₂ 薄膜形成条件*

上流トーチ		下流トーチ		溶射距離 (mm)	出発原料 (ml/h)		
作動ガス (SLM)		作動ガス (SLM)			TTIB	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Ar	N ₂	Ar	N ₂				
1	0	10	1	30-50	20	40	60

* 上流トーチ： 投入電圧 100V, 設定電流 25A
下流トーチ： 投入電圧 200V, 設定電流 50A
基板： SUS304 ステンレス平板（15×15×1mm）



a) クロスフロー型複合プラズマトーチの模式図 b) 旋回空気流導入型シングルトーチの模式図

図 1 プラズマトーチ模式図

表 2 TiO₂ 薄膜形成条件

放電電流 (A)	40
放電電圧 (V)	25
作動ガス (流量 (SLM))	Ar (6.2) / N ₂ (0.8)
旋回空気流流量 (SLM)	8.0
溶射距離 (mm)	60
出発原料 (供給速度 (mL/h))	TTIB 溶液* 3mL (100)

表 3 TiO₂ 薄膜加熱条件

放電電流 (A)	40
放電電圧 (V)	25
作動ガス (流量 (SLM))	Ar (6.2) / N ₂ (0.8)
加熱距離* (mm)	20-50
加熱時間 (min.)	3

* プラズマトーチ - 基板間距離

* C₂H₅OH で 3 倍に希釈した TTIB

4. 研究成果

4.1 複合型トーチを用いた TiO₂ 薄膜の形成

図2に、溶射距離 d=30mm, 40mm の条件で形成した TiO₂ 薄膜の X 線回折結果を示す。いずれも薄膜形成領域の中心部は灰色を呈しており、その周囲に白色の薄膜が形成されている。結晶構造は、ともにルチル、アナターゼ混相の薄膜であったが、d=40mm の方がアナターゼ/ルチル比の高い薄膜が得られた。これは、d=30mm の場合の薄膜形成中の基板温度が 950℃前後であったのに対し、d=40mm の場合は 850℃前後と 100℃程度低い値を示したことから、d=30mm の場合には基板到着後の微粒子が相変態によりルチル化したものと考えられる。

薄膜強度を定量的に評価するため、鉛筆ひっかけ試験を行った結果を図3に示す。d=40mm の条件で形成した薄膜の強度は 2H と、当研究室で過去に大気 SPPS で形成した TiO₂ 薄膜の強度 (2B) よりも優れていた。さらに、d=30mm の条件で形成した薄膜は、9H 以上と実用レベルの薄膜強度及び基板との密着力を有していることがわかった。しかしながら、d=30mm の条件で形成した薄膜は、アナターゼ/ルチル比が極めて低く、光触媒材料としての実用化を図るためには、皮膜強度のみならず、アナターゼ/ルチル比の向上も必要である。本プロセスの薄膜形成過程は、これまでの結果から、以下のいずれかであると考えられることから、今後は、下記過程 a) を想定した下流旋回流プラズマのエンタルピー向上による高強度アナターゼ薄膜形成を行うとともに、下記過程 b) を想定した薄膜形成後の急速冷却による薄膜のアナターゼ比率向上に関する研究も推進し、目的の達成を図る。特に、b) の薄膜形成過程は、低強度 SPPS 皮膜を自由噴流プラズマ照射により加熱した結果、高強度化に成功した例もあり、実現する可能性は高い。

- a) 上流旋回流プラズマ中での微粒子合成 → 下流旋回流プラズマ中での微粒子溶融 → 基板上での溶融微粒子の堆積・凝固による高強度薄膜の形成
- b) 上流旋回流プラズマ中での微粒子合成 → 下流旋回流プラズマ中での微粒子加熱 (微粒子は未溶融のまま基板に到達) → 基板上での微粒子溶融もしくは焼結による高強度薄膜の形成

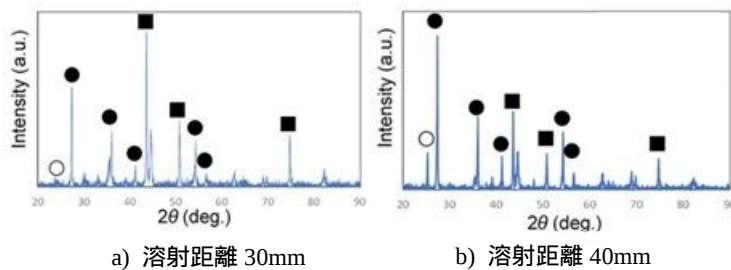


図2 ASPPS により形成した TiO₂ 薄膜の X 線回折結果
(○: アナターゼ、●: ルチル、■: 基板)

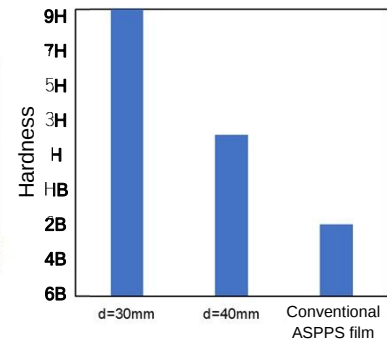


図3 各 TiO₂ 薄膜の鉛筆ひっかけ試験結果 (d: 溶射距離)

4.2 旋回空気流導入型シングルトーチを用いた TiO₂ 薄膜の形成

ASPPS により形成された TiO₂ 薄膜の as-deposit 及び加熱 (処理温度 500, 600, 700℃)・急冷処理後のビッカース硬さ試験結果を図4、X 線回折結果を図5に示す。As-deposit の薄膜のビッカース硬さは 25HV 程度であったのに対し、加熱処理後に急冷した薄膜温度はそれぞれ 128, 276, 336 HV となり、加熱処理温度の上昇に伴い加熱・急冷処理後の薄膜のビッカース硬さは向上することがわかった。TiO₂ の融点は 1870 であることから、本プロセスにおける薄膜の高強度化は、加熱処理の際に起こる薄膜構成粒子どうしの焼結によるものと考えられる。薄膜の結晶構造は、加熱処理温度の上昇に伴い加熱・急冷処理後の薄膜のアナターゼ比率は低下したが、高いアナターゼ比率を有する薄膜を維持することに成功した。また、メチレンブルー脱色試験の結果 (図6) 加熱処理温度 500 の薄膜が 360min. の紫外線 (Ultraviolet; UV) 照射により 90% のメチレンブルーを脱色 (透明のロイコメチレンブルーに還元) 加熱温度 600, 700 の薄膜も 360min. の紫外線照射によりそれぞれ 70, 55% のメチレンブルーを脱色し、高い光触媒特性を示した。

以上の結果より、旋回空気流により安定化した自由噴流熱プラズマ流を発生するシングルトーチを用いた ASPPS においても、薄膜形成後に加熱温度 500 ~ 700 の条件での加熱及び加熱処理直後の急冷処理を施すことにより、高強度を有する光触媒 TiO₂ 薄膜の形成が可能である事が明らかとなった。

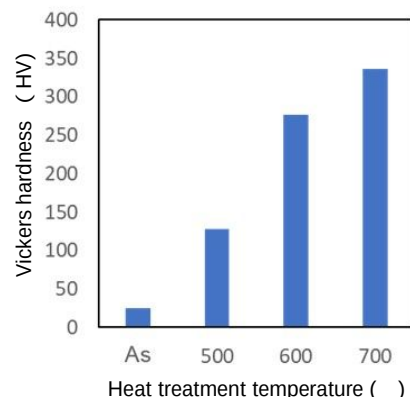


図4 TiO₂ 薄膜 (加熱・急冷処理後) のビッカース硬さ
(As: As-deposited TiO₂ 薄膜)

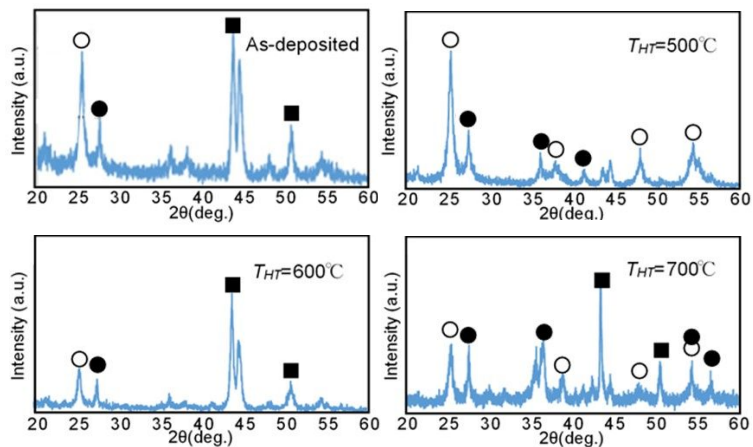


図5 As-deposit 及び加熱・急冷処理後の TiO_2 薄膜の X 線回折結果

○ : アナターゼ、● : ルチル、■ : 基板
 T_{HT} : 加熱処理温度

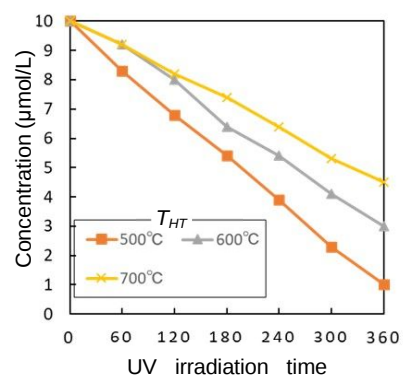


図6 TiO_2 薄膜（加熱・急冷処理後）のメチレンブルー脱色試験結果 (T_{HT} : 加熱処理温度)

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1．著者名 安藤康高, Tianshuo Wang, 野田佳雅, 西山秀哉, 田中 学, 茂田正哉	4．巻 25
2．論文標題 大気SPPSにより形成した光触媒TiO2薄膜の加熱処理後の急冷処理による高強度化	5．発行年 2024年
3．雑誌名 足利大学総合研究センター年報	6．最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1．著者名 安藤康高, 野田佳雅, 西山秀哉, 田中 学, 茂田正哉	4．巻 23
2．論文標題 大気旋回アーク流を用いた液相前駆体溶射による高強度酸化チタン薄膜形成	5．発行年 2022年
3．雑誌名 足利大学総合研究センター年報	6．最初と最後の頁 5-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究 分担者	西山 秀哉 (Nishiyama Hideya) (20156128)	足利大学・工学部・その他 (32201)	
研究 分担者	田中 学 (Tanaka Manabu) (20243272)	大阪大学・接合科学研究所・教授 (14401)	

6．研究組織（つづき）

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究 分 担 者	茂田 正哉	東北大学・工学研究科・教授	
	(Shigeta Masaya)		
	(30431521)	(11301)	

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------