

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22246082

研究課題名（和文）

レーザー・マイクロ波ハイブリッド型メソプラズマCVDによるナノポーラス材料の創製

研究課題名（英文）

Fabrication of nano-porous materials by laser-enhanced mesoplasma CVD

研究代表者

後藤 孝 (GOTO TAKASHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：60125549

研究成果の概要（和文）：

レーザー励起プラズマ CVD に、さらにマイクロ波および電子サイクロトロン共鳴磁場を採用した新たなレーザー・マイクロ波ハイブリッド CVD を開拓し、新規低温・高速成膜プロセスを確立する。Nd:YAG レーザーを用いるレーザーCVD とマイクロ波、さらに電子サイクロトロン共鳴を組み合わせたレーザー・マイクロ波ハイブリッドメソプラズマ CVD 装置を設計・製作した。

研究成果の概要（英文）：

A novel chemical vapor deposition (CVD) process that combines laser, microwave and electron cyclotron resonance has been developed to enhance coating process for low-temperature and high-speed coatings.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	22,400,000	6,720,000	29,120,000
2011 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	29,700,000	8,910,000	38,610,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、メソプラズマ、化学気相析出、ナノポーラス、コーティング

1. 研究開始当初の背景

コーティングの手法としては、これまで数多くのプロセスが開発され、実用化されているが、最も高品質な膜を作製する方法としては気相法があり、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などの PVD (Physical Vapor Deposition) と CVD (Chemical Vapor Deposition) に分類される。PVD は、低温で

薄膜を作製できる長所があるが、高品質で微細組織をよく制御する点では CVD に劣る。本研究者は、これまで CVD により数多くの膜を作製し、それらの微細構造と特性の関係を明らかにしてきた。また、近年、新たなレーザーCVD を提案し、従来の CVD の数 1000 倍以上の成膜速度で、イットリア安定化ジルコニア、 α -アルミナ、ヒドロキシアパタイトなどを低温でコーティングできることを

報告してきた。これは、気相中において、原料ガスがレーザー照射によって局所的に高温・非平衡下で励起され、さらに、レーザーの電磁場により、原料ガスが電離してプラズマが形成され強く活性化されたためである。本申請では、レーザーCVDとプラズマCVDの両方の長所を生かし、それぞれの短所を補う方法として、レーザー・プラズマハイブリッドCVDを提案する。現在プラズマを用いた材料プロセスは、薄膜用の低温プラズマと厚膜用の高温プラズマのいずれかであるが、本申請では、中間的なメソプラズマを用いた高速低温コーティングプロセスの開発を目指す。この手法を用いて、ナノポアを高度に制御した触媒活性および放射冷却特性に優れた機能性セラミックス膜を低融点の汎用金属材料および高分子材料基板に高速でかつ大面積にコーティングし、広範な工業的な応用を図る。

2. 研究の目的

本研究者らは、これまで新規高速成膜プロセスとして、レーザーCVDを提案し、種々のセラミックス膜を従来の数100倍以上の成膜速度で作製してきた。本プロセスは、レーザーの電磁波により原料ガスを電離させ、数kPa～数10kPaの全圧の領域でメソプラズマを発生することによって化学反応が著しく活性化されるレーザー励起プラズマCVDである。

本研究では、このレーザー励起プラズマCVDに、さらにマイクロ波および電子サイクロトロン共鳴磁場を援用した新たなレーザー・マイクロ波ハイブリッドCVDを開拓し、従来未開のメソプラズマを用いた新規低温・高速成膜プロセスを確立する。本メソプラズマCVDを用い、低融点のAlや高分子材料基板上に低温、高速でナノポアを制御した各種セラミックス膜を均一にコーティングし、高機能実用材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

超多孔質膜は、粒径数10nmのSiO₂微粒子が密に集合したネットワーク構造をしており、空隙の広い疎な膜である。近年、このような多孔体は、自動車用排ガス処理のための触媒の担持体として極めて重要な材料になっている。現在、種々の溶射プロセスやEBPVD(電子ビーム物理蒸着)などを用いた試みがなされているが、極めて多孔質でポアサイズをよく制御した材料を、ステンレスなどの安価な材料に均一かつ効率的に低温でコーティングできる技術はない。

そこで、本研究で開発するメソプラズマ

CVD装置を用いてコーティング温度を低温化することにより、ステンレス基板上に前述の超多孔質セラミックスを均一にコーティングすることが可能となる。まずはSiO₂の超多孔質膜を作製するが、より高い耐食性を示すY-Si-Oや、高温硬度に優れたAl₂O₃へも展開する。

4. 研究成果

Nd:YAGレーザーを用いるレーザーCVDとマイクロ波、さらに電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance)を組み合わせたレーザー・マイクロ波ハイブリッドメソプラズマCVD装置を設計・製作した。レーザーCVDでは、基板直上の直径3cm程度の領域に、数kPa～数10kPaの圧力範囲でプラズマが発生するのに対し、ECRプラズマCVDでは、数Pa以下の圧力範囲で反応容器内部の広範囲にプラズマが発生する。これらの両者を組み合わせることにより、数kPa付近の圧力範囲でもプラズマの発生・制御が可能になる。

多孔質膜は、粒径数十nmの空隙のネットワーク構造を持った膜である。近年、このような多孔体は、自動車用排ガス処理などの触媒担持体やフィルター材料として重要な材料になっている。現在、種々の溶射プロセスやEBPVD(電子ビーム物理蒸着)などを用いた試みがなされているが、極めて多孔質でポアサイズをよく制御した材料を、均一かつ効率的に低温でコーティングできる技術はない。レーザーCVDで合成した厚膜では、羽毛状の組織を有する膜を作製することができる。高温強度に優れたAl₂O₃および光触媒機能材料TiO₂、新しい構造用セラミックスとして期待されているAl₂TiO₅などの酸化物膜や高い耐酸化性を有するSiCを作製した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計35件)

1. Rapid deposition of YBCO films by laser CVD and effect of lattice mismatch on their epitaxial growth and critical temperature. [Ceramics International, 掲載決定, (2013)] P. Zhao, A. Ito, T. Goto 10.1016/j.ceramint.2013.02.098 【査読有】
2. Growth and microstructure of Ba β-alumina films by laser chemical vapor deposition. [Journal of the European Ceramic Society, 掲載決定, (2013)] A. Ito, Y. You, H. Katsui, T. Goto 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.003 【査読有】

- 有】
3. Highly (001)-oriented α -Al₂O₃ films prepared by laser chemical vapor deposition. [Materials Letters, 106, (2013), 11-13] Y. You, A. Ito, T. Goto 10.1016/j.matlet.2013.04.113 【査読有】
 4. High-speed growth of YBa₂Cu₃O_{7- δ} superconducting films on multilayer-coated Hastelloy C276 tape by laser-assisted MOCVD. [Superconductor Science and Technology, 26, (2013), 055020] P. Zhao, A. Ito, T. Kato, D. Yokoe, T. Hirayama, T. Goto 10.1088/0953-2048/26/5/055020 【査読有】
 5. Preparation of the *c*-axis oriented AlN film by laser chemical vapor deposition using a newly proposed Al(acac)₃ precursor. [Journal of Crystal Growth, 365, (2013), 1-5] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.034 【査読有】
 6. High-speed Epitaxial Growth of BaTi₂O₅ Thick Films and Their In-plane Orientations. [Applied Surface Science, 259, (2012), 178-185] D.Y. Guo, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.1016/j.apsusc.2012.07.016 【査読有】
 7. Preparation of (020)-oriented BaTi₂O₅ thick films and their dielectric responses. [Journal of the European Ceramic Society, 32(10), (2012), 2459-2467] A. Ito, D.Y. Guo, R. Tu, T. Goto 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.022 【査読有】
 8. Microstructure and hardness of SiC-TiC nanocomposite thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering. [Thin Solid Films, 520(18), (2012), 5851-5855] G. Osugi, A. Ito, M. Hotta, T. Goto 10.1016/j.tsf.2012.05.021 【査読有】
 9. Preparation of Ti(O,N) Films by Laser Chemical Vapor Deposition for Functionally Gradient Coating on Ti(C,N)-based Cermet. [Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 59(7), (2012), 405-409] T. Yonesaki, A. Ito, T. Goto 10.2497/jjspm.59.405 【査読有】
 10. Effect of Precursor Supply on (100) and (001) Orientations of α -Al₂O₃ Film Prepared by Laser CVD. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 3-6] K. Hokuto, A. Ito, T. Kimura, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.3 【査読有】
 11. Growth of *b*-axis-oriented BaTi₂O₅ Nanopillars by Laser Chemical Vapor Deposition. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 185-188] D.Y. Guo, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.185 【査読有】
 12. Ba₂TiO₄ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ Thick Films Prepared by Laser Chemical Vapor Deposition and Their Microstructure. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 199-202] D.Y. Guo, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.199 【査読有】
 13. Preparation of *c*-axis-oriented Y₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} Films by Laser CVD with Ultrasonically Nebulized Precursor. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 207-210] A. Ito, M. Sato, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.207 【査読有】
 14. Preparation of Titania Solid Films by Laser CVD using CO₂ Laser. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 279-282] M. Gao, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.279 【査読有】
 15. Microcolumnar and Granular Structures of TiO₂ Films Prepared by Laser CVD using Nd:YAG Laser. [Key Engineering Materials, 508, (2012), 287-290] M. Gao, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.4028/www.scientific.net/KEM.508.287 【査読有】
 16. Rh-nanoparticle-dispersed ZrO₂ films prepared by laser chemical vapor deposition. [Surface and Coatings Technology, 206(11-12), (2012), 3006-3010] A. Honda, T. Kimura, A. Ito, T. Goto 10.1016/j.surfcoat.2011.12.038 【査読有】
 17. Preparation of LaRuO₃ Films by Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. [Thin Solid Films, 520(6), (2012), 1847-1850] M. Kimura, A. Ito, T. Kimura, T. Goto 10.1016/j.tsf.2011.09.007 【査読有】
 18. Preparation of Ba-Ti-O films by Laser

- Chemical Vapor Deposition. [Materials Chemistry and Physics, 133(1), (2012), 398-404] A. Ito, D.Y. Guo, R. Tu, T. Goto 10.1016/j.matchemphys.2012.01.048 【査読有】
19. (006)-oriented α -Al₂O₃ films prepared in CO₂-H₂ atmosphere by laser chemical vapor deposition using a diode laser. [Materials Science and Engineering B, 176(13), (2011), 984-989] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.1016/j.mseb.2011.05.030 【査読有】
 20. Deposition of α -Al₂O₃ films on Ti(C, N)-based cermet substrate by laser chemical vapor deposition using a diode laser. [Journal of the Ceramics Society of Japan, 119(7), (2011), 570-572] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto 10.2109/jcersj2.119.570 【査読有】
 21. Preparation of α -Al₂O₃/TiN multilayer coating on Ti(C,N)-based cermet by laser CVD. [Key Engineering Materials, 484, (2011), 188-191] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.4028/www.scientific.net/KEM.484.188 【査読有】
 22. Effect of NH₃ atmosphere on preparation of Al₂O₃-AlN composite film by laser CVD. [Key Engineering Materials, 484, (2011), 172-176] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.4028/www.scientific.net/KEM.484.172 【査読有】
 23. Ternary phase relation on preparation of YBa₂Cu₃O_{7- δ} films by laser CVD. [Key Engineering Materials, 484, (2011), 183-187] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.4028/www.scientific.net/KEM.484.183 【査読有】
 24. High-speed epitaxial growth of (100)-oriented CeO₂ film on *r*-cut sapphire by laser chemical vapor deposition. [Surface and Coatings Technology, 205(16), (2011), 4079-4082] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.surfcoat.2011.02.062 【査読有】
 25. Laser chemical vapor deposition of TiN film on Ti(C, N)-based cermet substrate using Ti(OiPr)₂(dpm)₂-NH₃ system. [Journal of the Ceramics Society of Japan, 199(4), (2011), 310-313] Y. You, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.2109/jcersj2.119.310 【査読有】
 26. Fast epitaxial growth of *a*-axis- and *c*-axis-oriented YBa₂Cu₃O_{7- δ} films on (100) LaAlO₃ substrate by laser chemical vapor deposition. [Applied Surface Science, 257(9), (2011), 4317-4320] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.apsusc.2010.12.047 【査読有】
 27. Dome-like and dense SiC-SiO₂ nanocomposite films synthesized by laser chemical vapor deposition using CO₂ laser. [Surface and Coatings Technology, 205(8-9), (2011), 2818-2822] S. Yu, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.surfcoat.2010.10.050 【査読有】
 28. Eggshell- and Fur-like Microstructures of Ytria Silicate Film Prepared by Laser Chemical Vapor Deposition. [Materials Chemistry and Physics, 125(1-2), (2011), 242-246] A. Ito, J. Endo, T. Kimura, T. Goto, 10.1016/j.matchemphys.2010.09.014 【査読有】
 29. High-speed growth of YBa₂Cu₃O_{7- δ} film with high critical temperature on MgO single crystal substrate by laser chemical vapor deposition. [Superconductor Science and Technology, 23(12), (2010), 125010] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1088/0953-2048/23/12/125010 【査読有】
 30. SiC-SiO₂ nanocomposite films prepared by laser CVD using tetraethyl orthosilicate and acetylene as precursors. [Materials Letters, 64(20), (2010), 2151-2154] S. Yu, R. Tu, A. Ito, T. Goto, 10.1016/j.matlet.2010.07.022 【査読有】
 31. Influence of laser power on the orientation and microstructure of CeO₂ films deposited on Hastelloy C276 tapes by laser chemical vapor deposition. [Applied Surface Science, 256(21), (2010), 6395-6398] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.apsusc.2010.04.023 【査読有】
 32. High-Speed Deposition of Y-Si-O Films by Laser Chemical Vapor Deposition Using Nd:YAG laser. [Surface and Coatings Technology, 204(23), (2010), 3846-3850] A. Ito, J. Endo, T. Kimura, T. Goto, 10.1016/j.surfcoat.2010.04.066 【査読有】
 33. Preparation of highly (100)-oriented CeO₂

- films on polycrystalline Al₂O₃ substrates by laser chemical vapor deposition. [Surface and Coatings Technology, 204(21-22), (2010), 3619-3622] P. Zhao, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.surfcoat.2010.04.037 【査読有】
34. Laser Chemical Vapor Deposition of SiC Films with CO₂ laser. [Journal of Alloys and Compounds, 502(1), (2010), 238-242] K. Fujie, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.1016/j.jallcom.2010.04.154 【査読有】
 35. Orientation control of α -Al₂O₃ films prepared by laser chemical vapor deposition using a diode laser. [Journal of the Ceramic Society of Japan, 118(5), (2010), 366-369] Y. Yu, A. Ito, R. Tu, T. Goto, 10.2109/jcersj2.118.366 【査読有】
- 〔学会発表〕 (計 13 件)
1. High-speed Deposition of beta-SiC film by laser CVD, T. Goto, International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites (ISASC 2012) 【招待講演】 (2012.3.27) Korea
 2. Chemical Vapor Deposition for Industrial Applications, T. Goto, The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka (1st IGCN) 【招待講演】 (2012.2.4) Nagaoka
 3. Thermal barrier coating by a new CVD route, T. Goto, International Conference on Energy Efficient Materials (IC2E4MCI-11) 【招待講演】 (2011.12.19) India
 4. Synthesis of novel ceramic materials by CVD routes, T. Goto, International Symposium of GCOE: Materials Integration In conjunction with The 2nd International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials (ASPT2011) 【招待講演】 (2011.12.1) Sendai
 5. Laser Chemical Vapor Deposition for highly Functional Films, T. Goto, Functional Materials Workshop at CUG 【招待講演】 (2011.11.3) China
 6. レーザー CVD によるアルミナ硬質コーティングの配向成長と微細構造, 伊藤 暁彦, 後藤 孝, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム 【招待講演】 (2011.9.6) 北海道
 7. Laser induced plasma chemical vapor deposition for high speed coating, T. Goto, The XX International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2011) 【招待講演】 (2011.8.25) Russia
 8. High-speed deposition of ceramic coatings by laser CVD, T. Goto, 12th Conference of the European Ceramic Society (ECerS XII), 【招待講演】 (2011.6.23) Stockholm
 9. High-speed Coating of Structural Ceramics by Laser Chemical Vapor Deposition, Akihiko Ito, Takashi Goto, STAC-5【招待講演】 (2011.6.21) Yokohama
 10. α -Al₂O₃ coating on cutting tools by laser chemical vapor deposition, T. Goto, Engineering Ceramics 2011 【招待講演】 (2011.5.9) Slovakia
 11. High-Speed Coating of α -Al₂O₃ Film by Laser Chemical Vapor Deposition on Cutting Tools, T. Goto, 38th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2011) 【招待講演】 (2011.5.2) USA
 12. High-Speed Growth of YBa₂Cu₃O_{7- δ} Film by Laser Chemical Vapor Deposition, T. Goto, P. Zhao, A. Ito, International Workshop on Advanced Materials and Technologies for Global Energy and Environmental Challenges 【招待講演】 (2010.12.8) South Africa
 13. Laser Chemical Vapor Deposition of Oriented Alpha-alumina Coatings, A. Ito, Teiichi Kimura, T. Goto, The 4th International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-4) 【招待講演】 (2010.11.15) Osaka
- 〔図書〕 (計 6 件)
1. Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV (Ceramic Transactions Series). [Wiley-American Ceramic Society, (2012)] (Eds) Jitendra P. Singh, Narottam P. Bansal, Takashi Goto, Jacques Lamon, Sung R. Choi, Morsi M. Mahmoud, Guido, ISBN978-1-118-27336-4, 336 pages
 2. Ceramics and Composites Processing Methods. [John Wiley & Sons, (2012)] Takashi Goto, ISBN0-470-55344-8, pp. 271-312

3. Materials Integration.[Trans Tech Publications, (2012)] (Eds) Takashi Goto, Zhengyi Fu and Lianmeng Zhang, ISBN978-3-03785-376-4, 390 pages
4. Ceramic Integration and Joining Technologies: From Macro to Nanoscale. [Wiley-American Ceramic Society, (2011)] Takashi Goto, ISBN978-0-470-39122-8, pp. 393-414
5. BIOMLOGICAL and BIOMEDICAL COATINGS HANDBOOK - Processing and Characterization. [CRC Press, (2011)] Takashi Goto, Takayuki Narushima, Kyosuke Ueda, ISBN1439849951, pp. 299-332
6. CSJ Series Volume 22 Advanced Engineering Ceramics and Composites. [Trans Tech Publications,(2011)] (Eds) Takashi Goto, Yi-Bing Cheng, Takashi Akatsu, ISBN978-3-03785-181-4, 257 pages

[その他]

ホームページ等

1. 結晶配向制御した硬質セラミックスの高速・低温コーティング技術
<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/174/lang:jp/>
2. 多元系セラミックスの高速・高収率成膜技術による超電導線材作製
<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/175/lang:jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 孝 (GOTO TAKASHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：60125549

(2) 研究分担者

塗 溶 (TU RONG)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：80396506

伊藤 暁彦 (ITO AKIHIKO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20451635

(3) 連携研究者

木村 禎一 (TEIICHI KIMURA)
(財) 日本ファインセラミックスセンタ

一・材料技術研究所・副主任研究員
研究者番号：10333882

堀田 幹則 (HOTTA MIKINORI)
大阪大学・接合科学研究所・特任研究員
研究者番号：10333882