

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：26402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630395

研究課題名(和文)立体物への機能薄膜作製技術に向けたライデンフロスト効果の基礎解析

研究課題名(英文) Basic behavior analysis of the Leidenfrost droplet toward the functional thin film fabrication on the three-dimensional object

研究代表者

川原村 敏幸 (Kawaharamura, Toshiyuki)

高知工科大学・公私立大学の部局等・准教授

研究者番号：00512021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が開発しているミストCVDは、最近の研究でライデンフロスト状液滴による「超マイグレーション」により基板全面に亘り均質かつ原子レベルで高品質な機能薄膜の作製が出来る技術である事がわかってきた。この技術を応用し「立体物」表面に対し均質かつ高品質に薄膜を作製する技術の開発を行うため、ライデンフロスト状態にある数 μm 径の液滴の挙動解析を行う事が本研究の目的である。

微小液滴(大きさ：数 μm 、速度：数 m/s)は大気圧下で不安定で熱等の外乱により容易に動いてしまうため、単純に観測が困難である。そこで特殊な装置を試作し測定系を構築した。この装置を用いて数 m/s で移動する微小液滴の挙動の撮影に成功した。

研究成果の概要(英文)：From recent research, it has been gradually understood that the uniform thin film on the large-area substrate and the high-quality thin film controlled at the atomic layer level are obtained by "super-migration" caused by Leidenfrost state droplet in mist CVD. The technique will be promising for the functional thin film fabrication on the three-dimensional object. Thus, the behavior analysis of the droplet with a diameter of a few micrometers at Leidenfrost state is a main focus in this study.

The observation of the droplet with a diameter of a few micrometers is difficult because it is not stable under atmospheric pressure and is easily moved by a heat disturbance. Then, prototype system of special-specification was designed and was installed into the measurement system. Finally, the micrometer droplet with a velocity of a few meters was successfully observed with the system.

研究分野：化学工学

キーワード：ミスト液滴 ライデンフロスト効果 定常状態 瞬間撮影

1. 研究開始当初の背景

ライデンフロスト効果[1]とは、液滴が沸点以上に加熱された表面に近づいた時、蒸発した気体により液滴周りが蒸気膜に覆われ、液滴が直接加熱表面にふれず浮遊する現象で、熱伝導度の遅い蒸気膜のおかげで液滴の蒸発時間が長くなるという現象である。加熱鉄板上で水滴が動き回る現象がこれである。

申請者が開発してきた大気圧下機能薄膜作製技術「ミスト CVD」は、最近の研究から、成膜面で供給された液滴がライデンフロスト状態にあると示唆される結果を得た[2]。これは成膜技術に革新を与える事実である。成膜技術では、表面における原料の「マイグレーション」が極めて重要であり、十分なマイグレーションを与えることで膜の平坦性や均一性が達成される。しかし既存の成膜技術において「原料分子・原子」のマイグレーション距離は 600°C もの高温でも高々 10 nm 程度である[3]。それに対し、ミスト CVD 法で「液滴」がライデンフロスト状態であるなら、そのマイグレーション距離は 1 m 近くにも及ぶ「超マイグレーション」が実現している事になる。これは特に「立体物」への成膜に望ましい。原料が流れの「影」になる部分にも回り込み、表面を均質に覆って成膜するからである(図 1b)。そこで、数 μm 径の原料液滴に関してライデンフロスト効果を厳密に解析し、制御が可能になれば、大気開放系において立体物への均質かつ高品質な機能薄膜の作製が可能になるという着想に至った。

2. 研究の目的

ライデンフロスト状態の液滴に関する研究はかなり古く、数 mm 径のライデンフロスト状液滴の蒸発時間は(式 1)で表されることが報告されている[4]。しかしながらミスト CVD で扱うような微小液滴(< 10 μm)で、この式が成り立つのかは定かではない。本申請では直径数 μm 程度の微小液滴が加熱壁面上に近づいた際にどのような挙動を示すか詳しく調べる事を目標とする。

3. 研究の方法

微小液滴は大気圧下で不安定で熱等の外乱により容易に動いてしまうため、単純に観測

が困難である。このような微小液滴を観測する為には

- ① ライデンフロスト現象を起こしやすく、外部からの観測が可能装置を設計、試作し、
- ② ショートパルス発光光源を用いて数十ナノ秒の液滴の挙動を捉え、
- ③ 系を定常状態にし、上流から下流にかけて撮影することで、経時的な液滴挙動を捉え、

なければならない。そこで、装置構造と撮影方法と解析方法を工夫した実験系を構築した(図 2)。

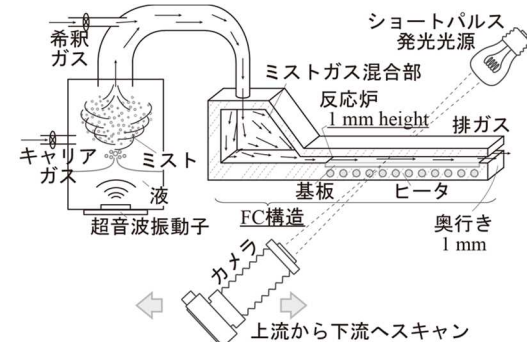


図2 ファインチャンネル内に導入された液滴の挙動を可視化するための実験系概要。経時的な液滴の変化を、上流から下流へスキャンすることで観測する。

① 装置構造

ライデンフロスト現象を積極的に起こし観測時の反応を定常状態にするために、ファインチャンネル式ミスト CVD システムの構造を基本構成として構想した。また観測装置は少なくとも、加熱機構を有し、ミストが流れる流路内部を外部から観測することができ、顕微鏡用の対物レンズ(×50)を近づける必要があるため、流路の奥行き幅を 1 mm とし壁面を石英とした装置を構築した。

② 撮影方法

液滴は数 m/s 程度で動く。つまり、マイクロ領域で数 μm 径の液滴の挙動を観測するためには、最低でも数十ナノ秒間隔で撮影しなければならない。高速な動きを捉えるために高速度ビデオカメラが利用されがちであるが、ここでは予算の都合とデータ量の節約などを

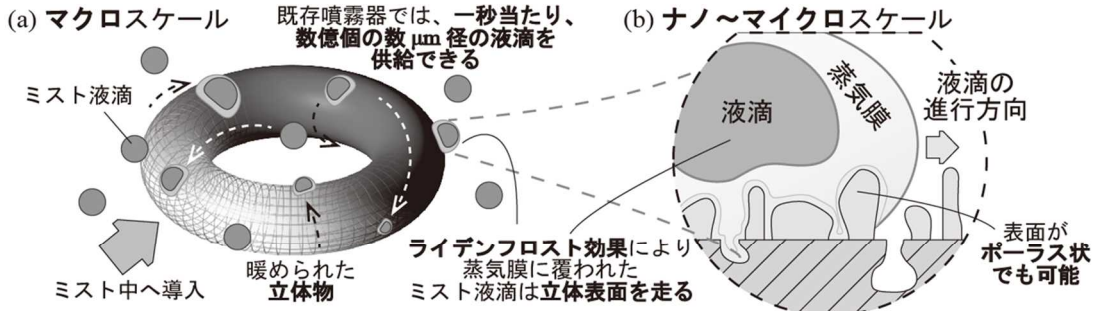


図1 立体物の導入により突然温められたミスト液滴は、ライデンフロスト(液滴が蒸気膜に覆われた)状態となり、立体表面に沿って走りながら化学気相成長(CVD)により薄膜を形成する様子。

$$\tau_e = 37.8 \sqrt{\frac{r_0}{g}} \left(\frac{k_{vs} \Delta T}{\rho_{vs} D \lambda} \right)^{-0.735} \left(\frac{\rho_l}{\rho_{vs}} \right)^{0.407} \left(\frac{C_{ps} \mu_{vs}}{k_{vs}} \right)^{-0.874} \left(\frac{\mu_{vs}}{\rho_{vs} D} \right)^{0.714} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

考慮し、高速度ビデオカメラは用いず、瞬間的な発光が可能な光源(パルス発光源)と汎用のカメラによる撮影を検討した。

③ 解析方法

液滴の挙動を解析するためには、経時的な液滴の変化を観測する必要がある。ところが微小液滴は容易に動いてしまうため、カメラ視野に捉えることが非常に困難である。そこで、定常状態を実現できる空間に液滴を導入し流路の上流側から下流側に向かって撮影位置を走査することで代用する方法を検討した(図3)。

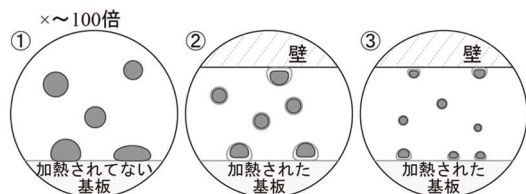


図3 上流から下流に向けて変わる液滴のイメージ。①加熱前、②加熱された領域に突入した直後、③下流域。

4. 研究成果

—初年度—

本申請を達成させるためには、少なくとも装置の試作とショートパルス発光源の購入をする必要があり、それらの費用を予算として計上していた。ところが申請額の減額(申請した光源の価格+10万円)により、大幅に研究計画を変えざるを得なかった。光源はパルスレーザーなどでも代用できると考え、当初計画していた発光源の購入を断念し、本学所有のパルスレーザーを利用することとした。

初年度は主に装置試作に費やした。試作した装置を図4に示す。試作した装置にミストを供給しパルスレーザーにより撮影を試みた。結果を図5に示す。ミストが飛翔している様

子を観測することができており、撮影の考え方自体は間違っていない事がわかった。しかし光量が足りずミストの形状は把握できるものの直径を計測するには不鮮明であった。また、撮像素子のデータ読み込み手法とレーザーのタイミング等に起因すると考えられる縞状のパターンの出現や、レーザーの発光とカメラのトリガーを合わせて撮影する為の仕組みの構築、カメラの固定方法や装置の加工精度等、実験系の問題点・課題が判明した。

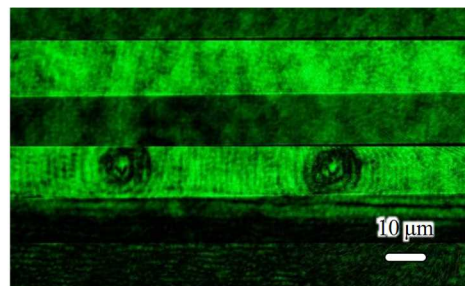


図5 パルスレーザーを用いて撮影したミスト液滴。

—2年目(最終年度)—

初年度の実験結果から、2年目はカメラの固定方法や装置の加工精度等、実験系の構成の改善を行った。流路幅1mmを実現させるために平板を切った物を利用しては切断面が切りっぱなしで凹凸が激しかったため研磨する等切断面の加工精度を向上させた。また、流路幅1mmでは流れている流体への圧力損失が大きいのではないかと考えられたため流路幅10mmに対応した部材も利用できるように改良した。その他、必要な機材として、流量計や超音波噴霧器など調整・調達した。また光源の問題を解決するため当初計画していた光源(高輝度ナノフラッシュ:ノビテック製)を用意した。

改善した装置と新たに用意した光源を用い

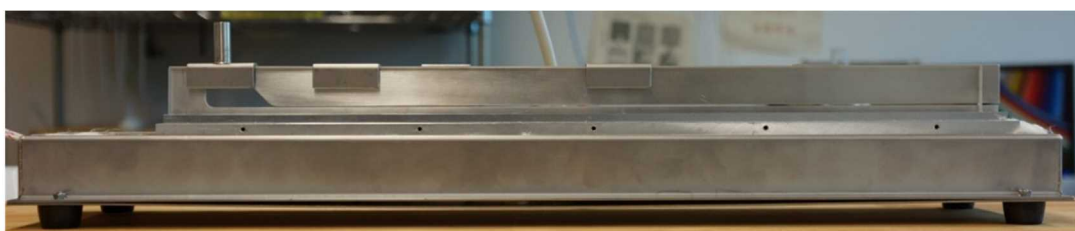


図4 ミストの挙動を観測する為の試作器

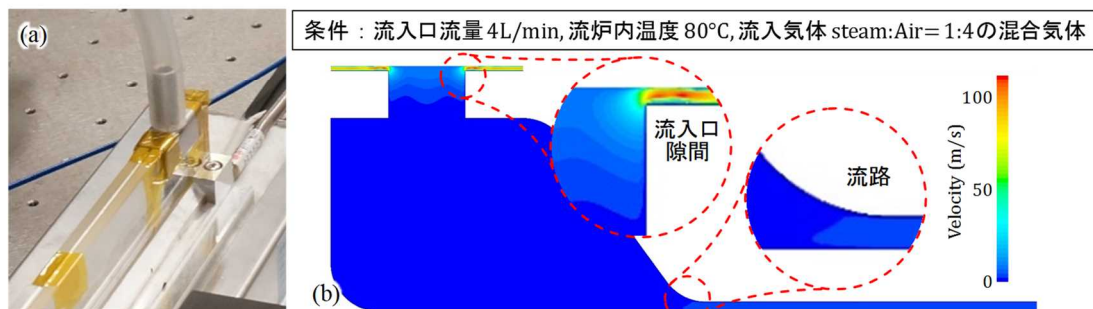


図7 (a) 現行観測装置のミスト流入部。(b) 流入口に隙間があると仮定した場合の装置周り流体シミュレーション結果。観測域(1mm幅)の圧力損失が大きく、流入口に存在する隙間からほとんどの流体が漏れ、観測域に流れて行かない様子が分かる。

て数 m/s で移動する数 μm 径の液滴の挙動の撮影に成功した(図 6)。初年度に比べ液滴が鮮明に写っていることが分かる。

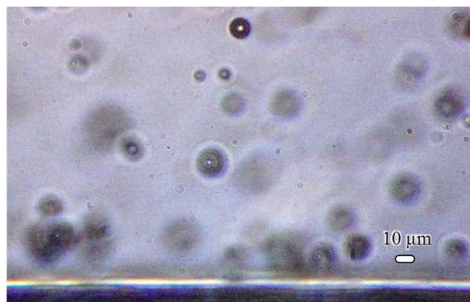


図6 高輝度ナノフラッシュを用いて撮像した流路内を飛翔するミスト液滴

—今後の方針—

本実験において、レンズの焦点深度のため、液滴径を特定することが難しいことが分かった。現在はこの解決策を模索中である。また特殊な構造に加え予算の都合もあり現行装置ではガス漏れが生じており、ミストが上手く流路内を通過していないことが判明(図 7)しており、現在観測用の装置の設計を見直し、ガス漏れを無くす構造を考案している。

さらに、申請期間では観測結果をまとめるまでには至らなかった③経時的な液滴の変化(撮影位置や装置温度に対し液滴サイズがどのように依存しているか)を計測している。微小液滴の挙動をより詳しく調査し、微小液滴のライデンフロスト状態を直接観測し、また、その挙動が従来の式に当てはまるのかどうかを検証したいと思う。

<引用文献>

- [1] Leidenfrost J. G. 1756 De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus [in Latin]
- [2] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 05FF08 (2014)
- [3] S. Nagata, and T. Tanaka, J. Appl. Phys., **48**, 940 (1977)
- [4] B.S. Gottfried and K. J. Bell, Ind. Eng. Chem. Fundam., **5** 561 (1966)

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 1 件)

- ① “Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets; control of precursor flow”, Toshiyuki Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.53 No.5S1, (2014) 05FF08 (7 pages) (10.7567/JJAP.53.05FF08)

[学会発表] (計 12 件)

- ① 「狭差二平板間における微小液滴の挙動②」, 松崎俊介, 太田垣知輝, 高木耕平, 川原村敏幸, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 九州大学 伊都キャンパス, 福岡市, 福岡, (9月 11-14 日, 2016)

- ② 「狭差二平板間における微小液滴の挙動①」, 松崎俊介, 太田垣知輝, 高木耕平, 川原村敏幸, 日本機械学会中国四国支部第 54 期総会・講演会, 愛媛大学工学部, 松山市, 愛媛, (3月 9 日, 2016), 1109 (9 日, Oral, 11:10-11:25)
- ③ 「大気圧下における高品質薄膜作製のための高度制御技術」, 川原村敏幸, エネルギー・環境新技術先導プログラム「高品質/高均質薄膜を実現する非真空成膜プロセスの研究開発」シンポジウム ～ミストデポジション法の科学と応用～, 京都リサーチパーク, 京都市, 京都, (2016年 1月 18 日, Oral, 13:50-14:30)
- ④ 第 37 回応用物理学会論文奨励賞 受賞記念講演, 「Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow」, 川原村敏幸, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日), 合同セッション K, 15a-1B-1 (15 日, Oral, 09:00-09:15)
- ⑤ “A Multiple Quantum Well $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ Fabricated Under Atmospheric Pressure by Mist Chemical Vapor Deposition Based on Leidenfrost Effect”, Toshiyuki Kawaharamura, Giang T. Dang, Noriko Nitta, Martin Ward Allen, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, (Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, USA, Dec. 1-5, 2014), O2.10, (Oral, 1, 16:45-17:00)
- ⑥ 「ミストアニールによる二硫化モリブデン(MoS_2)層状膜作製への挑戦」, 佐藤翔太, 川原村敏幸, 古田守, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学湘南キャンパス, 平塚, 神奈川, 日本, 2015 年 3 月 11-14 日), 17.1 ナノカーボン 成長技術, 14p-D7-9, (Oral, 14 日 15:00-15:15)
- ⑦ 「ミスト CVD によって作製したコランダム型酸化インジウム($\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$)の特性評価」, 須和祐太, 川原村敏幸, 小島一信, 秩父重英, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学湘南キャンパス, 平塚, 神奈川, 日本, 2015 年 3 月 11-14 日), 合同セッション K, 13p-P18-14, (Poster, 13 日 09:30-11:30)
- ⑧ 「反応支援型ミスト CVD 法により低温成長した酸化アルミニウム(AlO_x)薄膜のパッシベーション応用特性」, 内田貴之, 川原村敏幸, 藤田静雄, 平松孝浩, 織田容征, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学湘南キャンパス, 平塚, 神奈川, 日本, 2015 年 3 月 11-14 日), 16.3 非晶質・微結晶 シリコン系太陽電池, 11a-C2-6, (Oral, 11 日 10:15-10:30)
- ⑨ 「ミスト CVD 法による酸化ガリウムバッファ層を用いたコランダム型 In_2O_3 薄膜の作製」, 須和祐太, 川原村敏幸, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 北海道, 日本, 2014 年 9 月 17-20 日), 合同セッション K, 19p-

A12-5, (Oral, 19 日 14:30-14:45)

- ⑩ 「大気開放下による SnO₂ 薄膜の作製とその物性評価」, 内田貴之, 川原村敏幸, 藤田静雄, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 北海道, 日本, 2014 年 9 月 17-20 日), 合同セッション K, 19a-A12-8, (Oral, 19 日 11:00-11:15)
- ⑪ 「ライデンフロスト効果を利用したミスト CVD による Fe₂O₃/Ga₂O₃ 多重量子井戸の作製」, 川原村敏幸, 鄧太江, 新田紀子, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 北海道, 日本, 2014 年 9 月 17-20 日), 合同セッション K, 17p-PA5-8, (Poster, 17 日 16:00-18:00) –2014 年 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award –
- ⑫ 「ミスト CVD 法によるコランダム型 In₂O₃ 薄膜の作製」, 須和祐太, 川原村敏幸, 平成 26 年度日本材料科学会四国支部総会及び第 23 回講演大会 (高知工科大学香美キャンパス, 香美, 高知, 日本, 2014 年 6 月 14 日)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称: 膜厚算出方法、成膜装置およびプログラム

発明者: 川原村敏幸、織田真也、人羅俊実

権利者: 高知工科大学、(株)FLOSFIA

種類: 特許

番号: JP2015-22741 (AN)

出願年月日: 2015.02.06

国内外の別: 国内

名称: 量子井戸構造および半導体装置

発明者: 川原村敏幸、鄧太江、織田真也、人羅俊実

権利者: 高知工科大学、(株)FLOSFIA

種類: 特許

番号: JP2014-176651 (AN)

出願年月日: 2014.08.29

国内外の別: 国内

名称: エピタキシャル成長方法および成長装置ならびに量子井戸構造の作製方法

発明者: 川原村敏幸、鄧太江、織田真也、人羅俊実

権利者: 高知工科大学、(株)FLOSFIA

種類: 特許

番号: JP2014-176651 (AN)

出願年月日: 2014.08.29

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

受賞等

- ① 第 37 回(2015 年度)応用物理学会論文奨励賞 受賞 27 年 9 月 13 日 “Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets; control of precursor flow” Toshiyuki Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.53 (2014) 05FF08 (7 pages) (10.7567/JJAP.53.05FF08)
- ② 2014 年 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award 受賞 26 年 9 月 17 日 17p-PA5-8 “ライデンフロスト効果を利用したミスト CVD による Fe₂O₃/Ga₂O₃ 多重量子井戸の作製” 川原村 敏幸, 鄧 太江, 新田 紀子

展示・出展

- ① 新機能性材料展 2016 (東京ビッグサイト東 1・2・3 ホール, 東京, 日本, 2016 年 1 月 27-29 日)

ホームページ等

川原村敏幸の HP :

<http://www.nano.kochi-tech.ac.jp/tosiyuki/index.html>

本人博士論文 :

<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>

高知工科大学 トップ

<http://www.kochi-tech.ac.jp/kut/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川原村 敏幸 (Kawaharamura Toshiyuki)

高知工科大学 総合研究所 兼 システム工学群・准教授

研究者番号: 00512021

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし