

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14176

研究課題名(和文) 高強度レーザー反応場でのセラミックスコーティングにおける気相からの共晶成長

研究課題名(英文) Nanostructured Ceramic Coatings by Chemical Vapor Deposition under Intense Laser Field

研究代表者

伊藤 暁彦 (Ito, Akihiko)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：20451635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、共晶成長は液相からの析出過程において観察されるという先入観を覆し、気相からの共晶成長を実現する。この目的を達成するために、申請者が独自に発展させてきたレーザー反応場での化学気相析出法を用いる。一般に、セラミックス共晶体の合成には、2000℃以上の超高温融液からの凝固が常識である。もし、気相から直接合成できる手法があれば、共晶体の優れた特性をコーティング膜として利用できるようになり、高次ナノ構造の自己組織化現象を統合した新しいコーティングプロセスとなる。本研究課題では、Al₂O₃系やTiO₂系、Ta₂O₅系の構造用・機能性セラミックスのナノコンポジットコーティングを合成した。

研究成果の概要(英文)：I have demonstrated that synthesis of nanostructured ceramic coatings in Al₂O₃, TiO₂ and Ta₂O₅ eutectic systems using chemical vapor deposition under intense laser field. Effects of deposition condition on phase composition, film orientation and microstructure were investigated.

In this project, I achieved and reported following results (i) synthesis and one-directional growth of TiO₂-SrTiO₃ nanocomposite films, (ii) high-speed synthesis of transparent SrTiO₃ nanocolumnar films, (iii) first CVD of Ruddlesden popper phases in Sr-Ti-O system, (iv) synthesis of various films in Ta₂O₅-NaTaO₃ system, and (v) first CVD of NaTaO₃ single-phase films and their photocatalytic properties.

研究分野：無機材料合成

キーワード：化学気相析出 セラミックス コーティング レーザー工学 ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

本研究課題では、共晶成長は液相からの析出過程において観察されるという先入観を覆し、気相からの共晶成長を実現する。この目的を達成するために、申請者が独自に開発させてきた高強度レーザー反応場での高速化学気相析出法を用いる。

具体的には、高活性・高過飽和度の極限成膜雰囲気下において、共晶系セラミックスを高速化学気相析出させる。もし気相からの共晶成長を達成することができれば、本手法を、共晶反応に伴う高次ナノ構造の自己組織化現象を統合した新規コーティングプロセスとして提案できる。

材料の持つ性能を最大限に引き出し、新たな機能を発現させるためには、材料組織を精緻に制御する必要がある。例えば、合金やセラミックスの熔融凝固においては、液相から樹枝状組織や共晶・共析組織が発達する。共晶組織は、単結晶様の構成相が複雑に絡み合う高次ナノ構造を呈し、優れた特性や特異な物性応答を示す。例えば、 Al_2O_3 共晶系は、高温構造材料や光学材料への応用が期待され、 TiO_2 共晶系は、光触媒材料として期待できる。

一般に、セラミックス共晶体の合成には、 2000°C 以上の超高温融液からの凝固が常識である。もし、セラミックス共晶体を気相から直接合成できる手法があれば、共晶体の優れた特性をコーティング膜として利用できるようになるとともに、高次ナノ構造の自己組織化現象を統合した新しいコーティングプロセスとなる。

申請者は、高強度レーザー反応場を利用した高速化学気相析出法を用いた結晶配向成長に関する研究を進める中で、本研究課題の着想を得た。本手法を用いて作製した氧化物セラミックス膜は、顕著な自己配向成長や樹枝状成長を示す (図 1)。

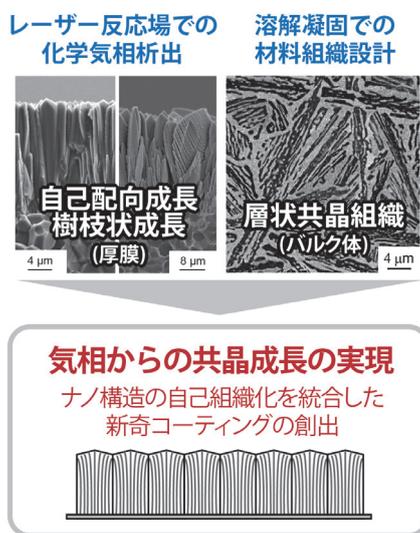


図 1 「気相からの共晶成長」の提案

これは、気相中に活性な反応場を創り出すことで、過飽和原料雰囲気下でも気相-膜界面での反応性が失われず、従来法を卓越する結晶成長が起こるためである。さらに、合成した膜の樹枝状組織を丹念に調べていく中で、凝固組織との類似性を見出した。そして、この気相中に作り出した強い光の場を利用することで、気相からの共晶成長が達成できるとの着想に至った。

本研究の独創的な点は、従来の熔融凝固過程を用いた共晶組織の形成手法とは異なる、新しい着想による気相からの共晶成長にある。本手法で合成するコーティング膜は、共晶組織独特の高次ナノ構造を有し、優れた諸特性や新奇な物性応答を示すことが予想される。

これまで共晶反応を用いた組織設計の概念は、熔融凝固法の分野が先んじており、鉄鋼材料を筆頭に成熟した学問・産業領域になっている。本研究成果は、熔融凝固法で培われてきた材料組織設計の概念を気相析出法に展開する端緒となるものであり、コーティング分野において、新たな材料設計の可能性を拓くものである。

2. 研究の目的

本研究課題は、レーザー反応場で活性化した化学気相析出プロセスにおいて、共晶系セラミックスを高速化学気相析出させる。気相からの共晶成長を達成し、共晶反応に伴う高次ナノ構造の自己組織化現象を統合した新規コーティングプロセスとして提案する。実験データを積み上げながら、合成手法の確立と生成機構の解明を行う。

具体的には、高強度連続発振レーザーを照射して活性化した反応場での化学気相析出プロセスにおいて、 Al_2O_3 系や TiO_2 系、 Ta_2O_5 系の構造用および機能性セラミックス材料の共晶成長を実現する。

3. 研究の方法

成膜実験用の基板として、多結晶 AlN 基板を用い、結晶配向成長プロセスを議論するために、より多くの実験データを収集する。

出発原料には、各構成元素の有機金属化合物を用いる。アルコキシドや β -ジケトン錯体は、大気中で比較的安定であり、昇華および気化時の蒸気圧も高いことから、本手法の前駆体として好適である。出発原料は所定の温度で気化させ、原料ガスは、 Ar ガスを用いて基板直上に搬送する。反応ガスとして酸素ガスをを用い、二重ノズル管を用いて成膜チャンバー内に導入し、基板直情で原料ガスと混合する。成膜チャンバーは、真空ポンプを用いて排気し、成膜時の炉内圧力は、 $0.2\text{--}1.0\text{ kPa}$ とした。

レーザー種には、連続発振モードの半導体レーザーおよびNd:YAGレーザーを用い、石英窓を通して成膜チャンバー内部に導入、レンズで拡大して基板全体に照射する。成膜温度は、基板の裏面に設置した熱電対を用いて測定する。

得られたコーティング膜の結晶相は、X線回折(XRD)を用いて同定し、配向度は、X線回折強度を基に、配向係数(Texture coefficient)を算出して評価を行った。得られた膜の微細組織は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察する。膜の組織は、電子線マイクロプローブアナライザ(EPMA)、またはSEMおよびTEMに備え付けられたエネルギー分散型X線分光装置(EDX)を用いて測定する。

4. 研究成果

本成果報告書では、レーザー反応場での化学気相析出法を用いたセラミックスコーティングの実験結果のうち、特にTiO₂-SrO系およびTa₂O₅-NaO系コーティングに関する5つの研究成果について詳細を報告する。

(1) TiO₂-SrTiO₃系ナノコンポジット膜

TiO₂は、光触媒材料として注目を集める材料である。一方、SrTiO₃は、誘電体、半導体および熱電素子といった幅広い用途を有する機能性のセラミックス電子材料である。これらの材料系において、結晶方位の揃った厚膜やナノコンポジットコーティングを高速合成することができれば、基礎および実用研究の両面から有用な試料となりうる。

本研究項目では、TiO₂-SrTiO₃系膜を種々の条件で多結晶AlN基板上に合成し、成膜条件が膜の結晶相、配向性および微細構造に与える影響について調べた。

TiO₂の組成域では、(101)配向したルチルTiO₂または(001)配向したアナターゼTiO₂膜が得られた。一方、SrTiO₃側の組成域では、(111)または(110)配向したSrTiO₃膜が得られた。SrTiO₃膜の成膜速度は、それぞれ117および74 μm h⁻¹に達し、従来CVD法に比べて105-1200倍高速であった。特に仕込組成80-83 mol% Srでは、(001)配向したアナターゼTiO₂と(111)配向したSrTiO₃柱状晶とのナノコンポジット膜が得られた(図2)。

(2) 透明SrTiO₃ナノ柱状晶膜

SrTiO₃は、透明導電性酸化物や光触媒材料として注目されているが、SrTiO₃膜に関する研究は主に、分子線エピタキシー法、パルスレーザー蒸着法、スパッタ法などの物理蒸着法を用いて合成したものが主流であり、低い成膜速度で高品質の薄膜を合成することが多い。化学気相析出法を用いて、透明なSrTiO₃厚膜を高速に合成することができれば、成膜効率を格段に向上することができる。

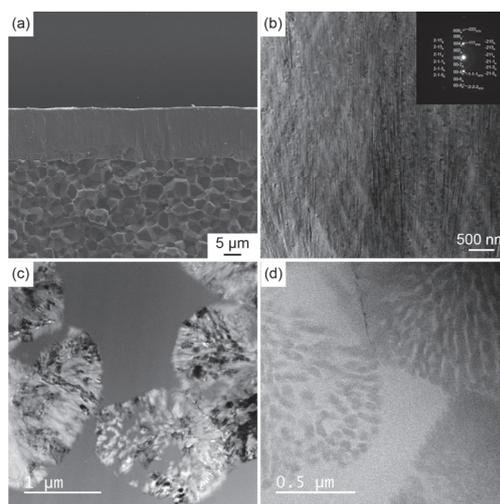


図2 TiO₂-SrTiO₃膜の(a) SEM像、(b) BF-TEM像、(c) 面内BF-TEM像、(d) 面内HAADF像。

さらに、もしナノサイズの柱状晶からなる透明なSrTiO₃厚膜を合成することができれば、比表面積の大きな光触媒担持膜としての応用が期待できる。

本研究項目では、柱状晶組織を有する透明なSrTiO₃の厚膜を、単結晶基板上にエピタキシャル成長させる。得られた膜の組織は、透過型電子顕微鏡を用いて詳細に観察し、成膜温度および結晶面が膜のエピタキシャル成長に与える影響を調べた。

(100) MgOおよび(100) MgAl₂O₄基板上では、面内配向した(100) SrTiO₃膜がエピタキシャル成長した(図3(a)-3(d))。特に、(100) MgAl₂O₄基板上では、(100)配向したナノサイズのSrTiO₃柱状晶が発達し、可視から赤外域にかけて透明なSrTiO₃膜の高速合成に成功した(図3(e), 3(f))。

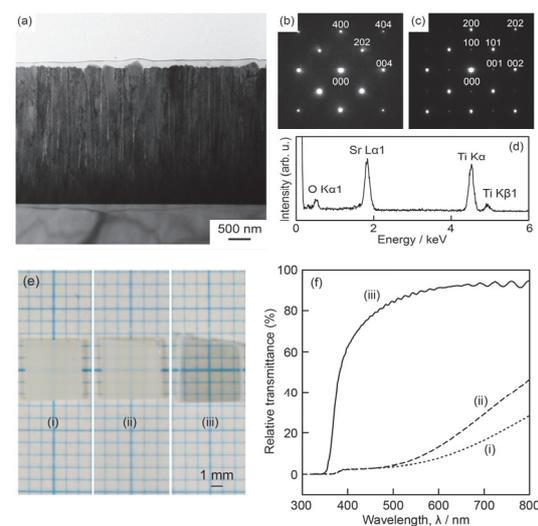


図3 (100) MgAl₂O₄基板上にエピタキシャル成長させた(100) SrTiO₃ナノ柱状晶膜: (a) TEM明視野像、(b, c) 制限視野電子回折像、(d) TEM-EDXスペクトル、(e, f) 試料の外観写真および光透過スペクトルの比較。

(3) Ruddlesden-Popper 相系コーティング

TiO₂-SrO 系コーティング膜の成膜実験においては、SrO リッチ側で、化学気相析出法での合成報告がほとんどない Ruddlesden-Popper 相 (Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}; n = 1, 2, 3) を合成できたので、それぞれの合成条件を明らかにした。Sr₂TiO₄、Sr₃Ti₂O₇、Sr₄Ti₃O₁₀ 膜は、いずれも (110) 面に配向した柱状晶からなっていた。

(4) Ta₂O₅-NaTaO₃ 系コーティング

NaTaO₃ は、近年その優れた触媒特性が見出された新しいペロブスカイト型酸化物の光触媒材料である。

本研究項目では、配向性 NaTaO₃ 厚膜を合成し、合成条件が、結晶配向および微細構造に及ぼす影響を明らかにする。

Ta₂O₅ 側では、*b* 軸または *c* 軸に配向した Ta₂O₅ 膜が得られた。Na 仕込組成を増やすと、*c* 軸配向した Ta₂O₅ と Na₂Ta₄O₁₁ のコンポジット膜が得られた。さらに Na 仕込組成を増やすと、*c* 軸配向した Na₂Ta₄O₁₁ と (100) 面配向した NaTaO₃ 膜のコンポジット膜となった。さらに Na 量を増やすと、Na₃TaO₄ が得られた。

(5) NaTaO₃ 単相膜の光触媒特性

NaTaO₃ の光触媒特性に関しては、これまで、ナノ粒子や薄膜において、優れた特性が報告されており、表面科学やバンド構造エンジニアリングの面で研究が進んでいる。しかし既往研究では、結晶性に優れた比較的大きな結晶サイズを持つ試料は得られておらず、組成や組織と光触媒特性との関係はよくわかっていない。

本研究項目では、NaTaO₃ 単相膜を合成し、配向や微細組織が光触媒特性に与える影響を調べた。

NaTaO₃ 単相膜は、成膜温度によって配向が (112) から (001) 面に変化した (図 4)。NaTaO₃ 膜の水素発生量率は、5672 μmol g⁻¹ h⁻¹ であり、sol-gel 法で合成した NaTaO₃ 膜と比べて 3 倍も高かった。今後、ナノコンポジット化による光触媒特性の向上が大いに期待される。

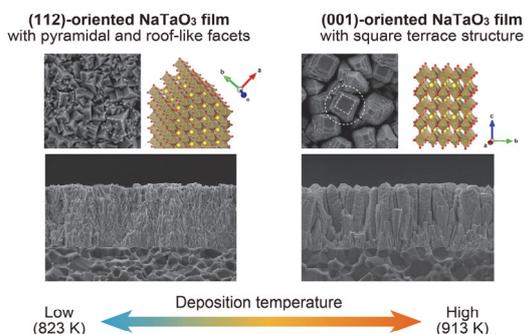


図4 様々な条件で多結晶 AlN 基板上に合成した NaTaO₃ 膜の配向成長の微細組織と結晶構造モデル: (左) (112) 配向 NaTaO₃ 膜、(右) (001) 配向 NaTaO₃ 膜。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. J. Chen, A. Ito, T. Goto, High-speed epitaxial growth of (110) SrTiO₃ films on (110) MgAl₂O₄ substrates using laser chemical vapour deposition, 査読有, Materials Today:Proceedings, 2017 年, 印刷中.
2. A.M. Huerta-Flores, J. Chen, L.M. Torres-Martinez, A. Ito, E. Moctezma, T. Goto, Fuel, 査読有, 197 巻, 2017 年 174-185. doi: 10.1016/j.fuel.2017.02.016
3. A.M. Huerta-Flores, J. Chen, A. Ito, L.M. Torres-Martinez, E. Moctezma, T. Goto, Laser assisted chemical vapor deposition of nanostructured NaTaO₃ and SrTiO₃ thin films for efficient photocatalytic hydrogen evolution, Materials, Letters, 査読有, 184 巻, 2016 年, 257-260. doi: 10.1016/j.matlet.2016.08.083
4. J. Chen, A. Ito, T. Goto, High-speed epitaxial growth of SrTiO₃ films on MgO substrates by laser chemical vapor deposition, Ceramics International, 査読有, 42(8)巻, 2016 年, 9981-9987. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.100
5. 伊藤暁彦, レーザー光を利用した気相からの高速結晶成長, 応用物理, 査読有, 85(7)巻, 2016 年, 590-594.

[学会発表] (計 6 件)

1. A. Ito, High-speed structural control for functionalization of various oxide films, ICMCTF-44, 2017 年 4 月 24~28 日, San Diego, USA.
2. J. Chen, A. Ito, T. Goto, Effect of deposition temperatures on preparation of Sr-Zr-O films using laser CVD, RJCAM 2016, 2016 年 10 月 30 日~11 月 3 日, Novosibirsk, Russia.
3. A. Ito, F. Kobayashi, M. Kaneta, T. Goto, Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite films using laser CVD and their nanostructure, PRICM9, 2016 年 8 月 1~5 日, 京都府京都市 (国立京都国際会館).
4. 伊藤暁彦, 小林史佳, 金田 優, 後藤 孝, レーザーCVD 法により合成した Al₂O₃-ZrO₂ 系コンポジット膜のナノ構造, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14 日~16 日, 東京都新宿区 (早稲田大学).

5. J. Chen, A. Ito, T. Goto, Preparation of Sr-Ti-O Films on Polycrystalline AlN Substrates Using Laser CVD, ICFMFEI-2015, 2015年10月1~5日, Novosibirsk, Russia.
6. J. Chen, A. Ito, T. Goto, Preparation of Sr-Ti-O films in Ti-rich region using laser CVD, 日本セラミックス協会第38回秋季シンポジウム, 2015年9月16~18日, 富山県富山市 (富山大学).

[その他]
ホームページ等
itonium.net
<http://itonium.net/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 暁彦 (ITO, Akihiko)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：20451635