

氏 名	鈴 木 光 雄		
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学 位 論 文 題 目	超高温高周波誘導プラズマへの液体噴霧による 酸化物超微粒子および薄膜の合成に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 平井 敏雄		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄	東北大学教授 鈴木 謙爾	
	東北大学教授 渡辺 龍三		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

5000K 以上の超高温高周波誘導プラズマ (Radio Frequency Inductively Coupled Plasma; ICP) は, 1961年に MIT の Reed が大気圧下での Ar プラズマの発生に成功した比較的新しい超高温発生技術である。ICP の特徴としては, 無電極アーク放電であるため電極物質による汚染がなく, 酸化・還元・腐食性などあらゆるプラズマガスが利用できること, および熱源として熱容量が大きく, 大きなプラズマ炎が得られる点などがあげられる。このような特徴を有する ICP を利用した超高温合成法への期待が, 最近急激に高まり, 高純度で粒径の制御された超微粒子のみならず無機薄膜・厚膜の新しい高速堆積法としても, ICP 法は注目されている。

ICP 法は, ICP 内部で原料を原子状態まで解離させるプラズマと, ICP 下部の尾炎部と呼ばれる低温部で超高温の気体から化合物が生成するプロセスとから成っている。プラズマ診断により, ICP 内部に関しては, 温度分布, 流速分布, 化学種の種類と分布, 密度分布などについて, ようやく最近になって, ある程度明らかにされてきているが, 実際, 生成物形成反応が進行するプラズマ尾炎部については, ほとんど明らかにされていない。

また, 従来, ICP によって合金された超微粒子は, ICP の大熱容量や雰囲気制御が容易な点に注目し, 炭化物や窒化物などの高沸点・高融点化合物の合金が中心で, 低沸点・低融点化合物の合成は, ほとんど行われていない。このため, ICP に比べ低温の尾炎部についての情報が計測の分野のみならず材料合成の分野でも極めて少ないのが現状である。また, ICP へ導入される原料は主とし

て固体および気体であり、液体原料に関しては最近まで全く用いられていなかった。ICPへの気体導入法では、原料が主にハロゲン化物に限られたため、広範な化合物を合成するのに問題があった。一方、固体導入法では、導入する原料粉体の粒径の制約から、多成分系化合物の合成の場合、その成分制御に問題があった。このため、低沸点・低融点化合物から高沸点・高融点化合物の超微粒子を系統的に合成し、プラズマ尾炎部における生成物形成反応に関して考察した研究は固体・気体導入においても前例がない。液体として金属塩水溶液を用いた場合、生成物は主として酸化物に限定されるが、各種の金属塩により低沸点・低融点酸化物から高沸点・高融点酸化物までを系統的に合成することが可能である。

そこで、本研究は、ICPへ種々の金属塩水溶液を噴霧することにより、低沸点・低融点酸化物から高沸点・高融点酸化物までの多種類の超微粒子を合成し、その生成相、粒子形状、粒径からプラズマ尾炎部における酸化物形成反応に関する考察を行うことを第一の目的とした。

ICPによる膜堆積法は高温蒸気からの気相合成法であるので、CVD法とみなすこともできるが、火炎法に近いので、生成条件の選択の自由度が小さい点が問題であり、尾炎部中の基板温度についても、プラズマからの輻射やノイズの発生により正確な温度が計測困難な状況にある。また、基板位置により基板温度や化学種の種類が変化するので、目標物質の成膜化の最適基板位置は限られる。しかし、ICPによる膜合成例は極めて乏しく、特に酸化物においては、どのような酸化物が成膜化可能で、その最適基板位置はどこなのか、その膜の結晶配向性、結晶構造、表面組織はどうなっているのかなどについて詳細に研究した例はない。

そこで、本研究では、温度指示塗料を用い基板温度を測定し、各基板位置における相対的な基板温度をもとに、酸化物薄膜の合成に適した基板位置を明らかにし、同時に膜の結晶構造、結晶配向性、表面組織についても調べることを第二の目的とした。

第2章 実験方法

原料金属塩水溶液（超微粒子合成では総金属イオン濃度1M、薄膜合成では0.5M）を超音波噴霧器により1~2 μ mの液滴とし、Arのキャリアーガス（1.4 l/min）により、超微粒子合成では20ml/h、薄膜合成では6 ml/hの供給量で、ArのICP（6 MHz, 6 kW）に軸方向上部から送り込む。酸化物超微粒子の合成では、ICP下部に生ずるプラズマ尾炎部を石英管（70mm ϕ ×500mm）で囲み、石英管下部に接続された静電捕集器に生成超微粒子を付着させ回収した。また、酸化物薄膜の合成では、プラズマ尾炎部中に基板を置くことにより薄膜を合成する。プラズマ尾炎部をパイレックス製水冷管（140mm ϕ ×500mm）で囲み、基板を銅製水冷ステージ上に置いて、薄膜合成を行った。ステージは電動式で上下に駆動可能であり、ICPと基板との距離を自由に調整できるようになっている。

得られた酸化物超微粒子および薄膜のTEM・SEM観察、組成分析などの方法について、詳細に述べている。

第3章 酸化物超微粒子の合成

単成分酸化物 (Zr, Y, Sm, La, Nd, Cr, Pr, Ce, Fe, Ca, Mg, Ni, Co, Mn, Al, Ti, Sn, Zn, Bi, Cu, Pb, Mo, Sr, Ba) の24種の金属酸化物) および Ti, Cr, Al, Mo, Zr 系各複合酸化物超微粒子を合成し, その生成相, 粒子形状, 粒径から次のことを明らかにした。原料金属塩としては NO_x , CO_x として生成物から遊離する硝酸塩, アンモニウム塩, 稼酸塩が適当であり, 塩化物, 硫酸塩は好ましくない。低沸点・低融点酸化物の相変態温度から, 尾炎部における析出粒子の最終熱履歴温度は 600°C 前後であることがわかった。原料金属塩水溶液の供給量を変えても生成球状粒子の平均粒径がほとんど変わらなかったことから, 本研究の範囲内では供給量は収量には影響するが, 核生成後の結晶成長には, ほとんど影響していないことがわかった。したがって, 本方法によって生成する酸化物超微粒子は融合成長段階までは達していない核生成後の結晶成長の初期段階で凍結されたものである。このため, ガス中蒸発法でみられるような粒子形状に対する結晶構造依存性がみられた。すなわち, コランダム型・A-希土型酸化物は板状, NaCl 型酸化物は立方体, CaF_2 型酸化物は多面体, B-希土型・ペロブスカイト型・シーライト型酸化物は球状などである。また, 複合酸化物の場合, 超高温蒸気からの急冷過程で高沸点酸化物の核生成が先行するため, 生成相, 粒子形状, 粒径において高沸点酸化物の影響がみられた。さらに, 沸点の差異を利用して超微粒子のナノ・コンポジット化が可能であることをみだし, 中心が高沸点酸化物で, 表面が低沸点酸化物で覆われたコーティング型のナノ・コンポジット超微粒子の製造法として, 本方法が有効であることを示した。

第4章 酸化物薄膜の合成

ICP への液体噴霧法により希土類酸化物, スピネル型酸化物, ペロブスカイト型酸化物, 層状ペロブスカイト型酸化物 (Y-Ba-Cu-O 系, Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導酸化物) の薄膜を合成し, プラズマ尾炎部での各酸化物薄膜の最適基板位置を明らかにし, 同時に膜の結晶構造, 結晶配向性, 表面組織, 金属組成に関しても調べた結果, 次のことがわかった。

各酸化物薄膜合成の最適基板位置および基板温度は, 希土類酸化物 ($1100\sim 1300^\circ\text{C}$), スピネル型酸化物 ($1100\sim 1200^\circ\text{C}$), ペロブスカイト型酸化物 ($900\sim 1100^\circ\text{C}$), 層状ペロブスカイト型酸化物 ($800\sim 900^\circ\text{C}$) の順に下がり, 高沸点の希土類酸化物や希土類を含むペロブスカイト型酸化物の基板位置が高く, 低沸点の CuO を含む層状ペロブスカイト型酸化物の基板位置が低い点で, 超微粒子の場合と同様, 薄膜合成においても沸点が重要な因子となっている。各酸化物薄膜の最適基板位置が限られる点, 生成酸化物薄膜の結晶粒が数十 nm 程度である点や原料金属塩水溶液と生成酸化物薄膜の金属組成が同一であったことから, 本方法はプラズマ尾炎部中のある特定のサイズの析出粒子が基板に衝突堆積することにより, 薄膜を形成する方法であることがわかった。したがって, 超微粒子の生成相のデータの蓄積が薄膜合成においても極めて重要であると言える。また, こういったプロセスでは高速で最密面の配向膜が得られ易いこともわかった。また, 原料金属塩水溶液組成を変化させても, 薄膜の生成相には影響せず, むしろ, 基板位置の方が結晶性や配向性に大きく寄与していることが明らかになった。

以上, 本方法は, 結晶配向した酸化物薄膜の大気圧下での高速合成には適した方法であること,

および、プラズマ尾炎部中での基板位置が生成相や結晶配向性に大きく寄与していることを示した。

第5章 総 括

本章では、本研究で得られた成果を総括し、被覆型ナノ・コンポジット酸化物超微粒子の製造法として、本方法が有効な方法であること、また、本方法が結晶配向した酸化物薄膜の大気圧下で高速合成には適した方法であることを示した。

審査結果の要旨

5000K以上の超高温高周波誘導プラズマ(ICP)は大気圧下で単時間で発生でき、長時間安定に維持、制御が可能であるため、高純度で粒径の制御された超微粒子合成法や膜の高速堆積法として、最近盛んに研究が行われている。しかし、ICPへの導入される原料は主として固体および気体であり、液体原料は最近まで全く用いられていなかった。本論文は、ICPへ各種金属塩水溶液を噴霧導入することにより、低沸点・低融点酸化物から高沸点・高融点酸化物までの多種類の超微粒子を合成し、その生成相、粒子形状、粒径などに関する知見から、プラズマ尾炎部における酸化物形成反応に関する考察を行い、さらに、尾炎部中に基板を置くことにより酸化物薄膜合成の可能性を検討したもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、実験方法について詳細に述べている。

第3章では、単成分酸化物超微粒子およびTi, Cr, Al, Mo, Zr系各複合酸化物超微粒子を合成し、その生成相、粒子形状、粒径を調べ、プラズマ尾炎部における酸化物形成反応に関する考察を行い、酸化物の沸点がこれらに影響を及ぼす重要な因子であることを明らかにしている。さらに、沸点の差異を利用して、中心が高沸点酸化物で、表面が低沸点酸化物で覆われたコーティング型のナノ・コンポジット超微粒子を合成した。

第4章では、希土類酸化物、スピネル型酸化物、ペロブスカイト型酸化物、層状ペロブスカイト型酸化物の薄膜を合成し、膜の表面組織、結晶構造、結晶配向性、金属組成、ICPと基板との距離の依存性を詳細に調べている。その結果、原料金属塩水溶液と生成酸化物薄膜の金属組成が同一であること、大気圧下で結晶配向した各種の酸化物薄膜の高速合成が可能であることを明らかにしている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、金属塩水溶液を原料とした超高温高周波誘導プラズマ法により多種類の酸化物超微粒子および結晶配向薄膜を合成し、構造を詳細に調べ、さらに原料の沸点の差を利用して、被覆型ナノ・コンポジット超微粒子の合成が可能であることを明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。