反応性プラズマ溶射法によるSrTiO₃皮膜創製とその特性評価

Synthesis of SrTiO₃ Coatings from SrCO₃ and TiO₂ through Reactive Thermal Plasma

植 松 進**・石 崎 祥 希**・大 森 明***

Susumu UEMATSU, Yoshiki ISHIZAKI and Akira OHMORI

(Received October 12, 2004)

A limiting feature of the plasma spraying is the need for powders to melt and react each other during its passage through the plasma flame. In case of using the mixture of ordinary sized powders, it is quite impossible to obtain coatings with new composition. Agglomeration techniques were used to prepare the fine powders of SrCO₃ and TiO₂. SrTiO₃ and donor-doped SrTiO₃ coatings were produced by plasma spraying of the agglomerated powders. The formation of SrTiO₃ was established by X-ray diffraction analysis. Influence of La₂O₃ additions on the resistivity and the electric constant were evaluated in SrTiO₃ and donor-doped SrTiO₃ coatings.

Key Words: Reactive Thermal Plasma, Synthesis, SrTiO₃, SrCO₃, TiO₂, La-Doped, Electric Properties

1. 緒論

従来プラズマ溶射法は、プラズマの高温を利用してプラズマ中に投入したセラミックスなどの高融点材料を瞬時に溶解し、溶解粒子を基板に衝突させることにより皮膜を形成させる技術として広く用いられてきたが、プラズマの持つ化学的に高活性な雰囲気を利用した高機能材料を短時間に創製することを目指した研究はまだ十分に行われていない^{1)~4)}。そこで本研究では、材料粒子がプラズマフレーム中を飛翔している短時間のうちに反応を完了させる必要から、できる限り均一に混合した超微細粒子の複合粉をスプレー造粒法により作製し、これを溶射に適した粒径に分級した後、溶射材料として用いている。この反応性プラズマ溶射により創製した皮膜は、チタン酸ストロンチウム(以下: SrTiO₃)膜である。SrTiO₃は代表的なペロブスカイト型化合物であるチタン酸バリウム(BaTiO₃)と共に種々の電子材料に広く用いられているが、高誘電体であるBaTiO₃と比較して誘電損失が少なく、また使用温度、周波数の影響が少ない点から実際のアプリケーションを考えた場合有利であると考えられる^{5)~8)}。さらに、本来ペロブスカイト型化合物は絶縁体であるが、還元雰囲気下での加熱や、原子価が異なる希土類元素を微量添加するなどの処

理を行うと、化合物の原子価が制御されて半導体特性を有するようになると報告されている^{9)~13)}。本報告でも反応生成した皮膜の電気特性の検討も併せて行っている。

2. 実験方法

2.1 供試材料および溶射法

溶射粉末はスプレー造粒法にて平均1次粒径が0.97 μmのSrCO₃と0.2 μmのアナターゼ型TiO₂を等モルづつ均等に混ぜ合わせ平均粒径31.4 μmに造粒した複合粉末(以下溶射粉末ST)と、49mol% SrCO₃, 50mol% TiO₂, 0.5mol% La₂O₃を混合して平均粒径27 μmに造粒した混合粉末(以下溶射粉末STL)を用いた。これらの造粒粉末を用いてプラズマ溶射法により50×60×3mmのSUS304基材上に皮膜を形成した。実験はプラズマダイン社製(SG100)の溶射装置を用い、作動ガスはAr-He混合ガスで、溶射電流を800A一定とし溶射距離を変化させて大気中で行った。溶射条件をTable 1に示す。

2.2 プラズマ溶射中の粒子の反応素過程

溶射粉末の扁平状態の観察はプラズマトーチの前方に鏡面研磨したステンレス鋼板を準備し、その前を1度だけトーチを横切らせることにより、粒子を基板上に捕集して観察

* (独) 海上技術安全研究所 (〒181-0004 三鷹市新川6-38-4)

National Maritime Research Institute (6-38-4 Shinkawa, Mitaka, Tokyo 181-0004, Japan)

** 大阪大学接合科学研究所 (現: 東芝)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (JWRI) (Presently, Toshiba Co., Ltd.)

*** 大阪大学接合科学研究所 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

Table 1 Plasma spraying conditions.

Ar flow rate	$9.61 \times 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{s)}$
He flow rate	$2.56 \times 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{s)}$
Arc current	800 (A)
Arc voltage	40 (V)
Spray distance	50, 100, 150 (mm)
Traverse speed of spray gun	$8.3 \times 10^{-2} \text{ (mm/s)}$
Step width	5.0 (mm)

Fig. 1 Experimental set-up for collection of flight particles.

した。また材料の反応がプラズマ飛翔中に完了したものか、あるいは飛翔中に途中まで反応が進み、基材に到達後、積層による後熱を受けてさらに反応が進んだものかを解明するため、Fig. 1に示すようなジグにより基板に衝突させることなく飛翔粒子を捕集し、走査電子顕微鏡 (SEM) による形態観察とX線回折 (XRD) による組織の同定を行った。同時にST, STL原料粉体からSrTiO₃への変化は、常温から1773Kまでの分解や合成反応などによる試料の重量変化を測定可能な示差熱天秤 (TG-DTA: アルバック理工製 TGD9600) を用いアルゴン雰囲気中で測定した。昇温速度は0.17K/sにて室温から1500Kまで測定した。同じ粉末を1073, 1173, 1273, 1473Kで電気炉中に3.6Ks保持したもの

Fig. 3 Surface morphologies and XRD patterns of various spray powders.

をX線回折して比較した。

2.3 皮膜評価方法

断面のミクロ組織観察を行うために、断面皮膜を樹脂に埋め込み、切断した後、エメリー紙で1500番まで研磨し、粒度0.1 μmのダイヤモンドバフ研磨により鏡面仕上げをした。各種皮膜の表面や断面の組織観察にはSEMを用い、溶融・凝固粒子や皮膜組織の同定ではX線回折を用いて行った。創製した皮膜の皮膜抵抗はデジタル超高抵抗/微小電流計 (R8340A Ultra High Resistance Mater アドバンテクト社製) により印加電圧10Vにおける抵抗値を測定し、抵抗率で評価した。また皮膜の静電容量はインピーダンスアナライザー (4194A Impedance Gain phase analyzer 横河ヒューレット・パカード社製) を用いて、静電容量を測定し、それを比誘電率で評価した。Fig. 2に装置写真

Fig. 2 Schematic diagram of (a) specimen holder and (b) general view of impedance analyzer.

および試料ホルダーの模式図を示す。

3. 実験結果および考察

3.1 各溶射粉末の形状および結晶構造

Fig. 3は本研究で用いた溶射粉末ST, STLの表面写真およびX線回折結果を示す。表面写真よりST, STL粉末は、緻密な状態で造粒されており、粉末を埋め込んで研磨した断面におけるSr, Ti, La各元素のEDX分析でも、SrCO₃, TiO₂, およびLa₂O₃の各1次粒子は、造粒過程ではほぼ均一に混合されていることが明らかになった。また、X線回折結果よりST粉末で検出されたピークは、SrCO₃とTiO₂のみであった。TiO₂のピークはすべてアナターゼ型であり造粒過程にルチル型への変態およびSrTiO₃への反応などは見られなかった。一方、希土類元素を加えたSTL粉末では、SrCO₃とTiO₂の他にLa(OH)₃のピークが検出された。使用したLa₂O₃原料微粉末でなく、La(OH)₃のピークが検出されたのは、La₂O₃が著しくH₂Oを吸収しやすい物質であり、造粒過程にH₂Oと反応したものと考えられる。ST粉末と同様、TiO₂のピークはすべてアナターゼ型でありSrTiO₃への反応は見られなかった。

3.2 飛翔粒子の観察と反応プロセス

Fig. 4はトーチからの距離を変化させて捕集した飛翔粒子の形状観察写真を示す。すべての条件において捕集粒子は球形であり、大きさは供試粉末の平均粒径の1/3程度であった。各溶射条件での捕集粒子径より、造粒粉末全体が一様に溶けるのではなく、部分的に溶融が進行したものと考えられる。また、溶射距離100mm, 150mmの場合、捕集粒子の形や粒径などには大きな変化が見られなかったが、溶射距離50mmの場合は、球形以外の形状に造粒粉末が散らばった状態のものが多く見られた。また、溶射距離100mm, 150mmと比較すると捕集粒子径も小さくなる傾向が見られた。これは溶射距離50mmでは、溶射距離それより長いものと比較すると飛翔粒子温度、速度が大きく、蒸発して再凝固したり、捕集時に破壊したものなどを含んでいたためと考えられる。Fig. 5に、捕集したST粒子のX線回折結果を示す。溶射距離の違いにより結晶構造には

Fig. 4 SEM images of collected ST particles at various spray distances.

Fig. 5 XRD patterns of ST powder.

Fig. 6 TG curves of (a) ST powder and (b)STL powder.

変化が見られなかったことから、 $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2$ の反応はプラズマジェット中に生じたものと考えられる。

ST粉末およびSTL粉末のSrTiO₃への反応プロセスを明らかにするため、大気炉中熱処理およびアルゴン雰囲気中で熱重量分析を行った。Fig. 6にST, STL粉末の熱重量分

Fig. 7 XRD patterns of (a) ST powder and (b) STL powder subjected to heat treatment in air.

析 (TGD) 結果を示す。STおよびSTL粉末ともに、500K付近で若干の重量減少が生じている。これは、粉末の造粒過程でバインダーとして用いられているポリビニルアルコールが蒸発したためと考えられる。また、950K~1200Kにかけて大きな重量減少が生じており、この温度域で SrCO_3 が分解して高活性な SrO と CO_2 が生じていることがわかる。また、 SrO の生成が顕著になってきた温度域で大きな発熱も観察され、その温度域では SrTiO_3 生成反応の促進が予想される。

熱分析で大きな重量変化が観察された前後の1073~1473Kの温度範囲で3.6Ks熱処理した後、粉末の反応状態をX線回折により調べた結果をFig. 7に示す。ST, STL粉末ともに、1073K, 1173Kでは、 SrTiO_3 と SrCO_3 および TiO_2 のピークが検出された。これらのピーク強度を比較すると、1073Kでは SrCO_3 と TiO_2 のピーク強度が大きかったのに対し、1173Kではピーク強度が逆転し、 SrTiO_3 のピーク強度が大きくなった。そして1273Kでは SrTiO_3 のみのピークとなった。また、STL粉末では1273Kまで La(OH)_3 のピークが検出された。これは、 La(OH)_3 が電気炉の加熱によって H_2O が蒸発し、一度は La_2O_3 になったが炉冷中に再び H_2O を反応したためであると考えられる。 La(OH)_3 のピークが検出されたことにより、1273Kまでは、STL粉末において添加した La^{3+} と Sr^{2+} が完全に置換固溶されていないと推

Fig. 8 Cross sections and surface morphologies of ST coatings at various spray distances.

察される。一方、1473Kでは、 La(OH)_3 のピークが検出されなかったため、 La^{3+} が Sr^{2+} すべて置換固溶されたと推察される。大気中熱処理および熱分析結果より950K付近から SrTiO_3 への反応が始まり、1300Kでは完全に反応していることが明らかになった。

3.3 ST, STL皮膜の溶射距離変化による皮膜形成への影響

溶射距離変化による皮膜形成への影響を明らかにするため、溶射距離を50mm, 100mm, 150mmの3条件に変化させ皮膜形成を行った。このときプラズマアーク電流は800Aに設定した。Fig. 8は溶射距離を変化させた場合の皮膜の断面および表面組織写真を示す。断面写真より、溶射距離を長くするにつれて皮膜構造は、扁平粒子が互いによく密着した構造から粒子間に微小欠陥を含む構造に変化しており、画像処理法により定量的に求めた気孔率も溶射距離の増大とともに大きくなる傾向が見られた。これは、プラズマアーク電流を800Aと一定に設定しているため、プラズマフレーム中での粒子温度および速度に変化はないが、溶射距離を長くするにつれて一度溶融された飛翔粒子が大気

Fig. 9 XRD patterns of ST coatings at various spray distances.

の巻き込みの影響を受けて冷却され、飛翔粒子温度が下がり、溶射粒子が基材に衝突して積層する時の液相の割合が減少したこと、飛翔粒子速度も120mmを越えると急激に下がるため、扁平割合が小さくなり積層粒子間の気孔が増加したと考えられる。Fig. 9に皮膜表面の溶射距離を変化させたときのST, STL皮膜のX線回折結果を示す。検出されたピークはいずれもSrTiO₃のみであり、溶射距離による結晶構造変化は見られなかった。溶射距離と溶射皮膜色の関係は、ST皮膜では溶射距離を長くするにつれて皮膜色は灰色から薄い茶褐色になる傾向を示した。これは、溶射距離を長くするにつれて一度溶融し酸素欠陥を生じた粒子が大気中の酸素により再酸化を受けるため酸素欠陥量が減少したと考えられる。STL皮膜では、皮膜色は灰色から薄い茶褐色になる傾向を示した。ST皮膜の皮膜色と比較するとすべての溶射条件で灰色の割合が高くなっており、La₂O₃添加の影響と考えられる。

3.4 ST, STL皮膜の電気的特性

各粉末、各溶射条件で作成したSrTiO₃皮膜がどのような電気特性を有しているか調べることは非常に重要である。ここでは、ST皮膜とSTL皮膜の電気的特性を比較することによって、La₂O₃添加による影響を明らかにするため、抵抗率測定および比誘電率測定を行った。なお、本測定は、室温23℃、湿度50%の状態で行った。溶射距離を変化させて創製した皮膜の電気特性評価したものを、Fig. 10 (抵抗率)とFig. 11 (比誘電率)に示す。Fig. 10よりST皮膜、STL皮膜ともに溶射距離が短くなるにつれて抵抗率が低下する傾向を示した。これは溶射距離が短くなるにつれて、飛翔粒子温度および速度が増大するため、皮膜が緻密化したことと、還元雰囲気となり酸素欠陥が生じたためであると推察した。また、ST皮膜とSTL皮膜の抵抗率を比較すると、すべての溶射条件においてSTL皮膜の抵抗率はST皮膜の抵抗率の約10分の1となった。これは、STL皮膜では、希土類酸化物であるLa₂O₃の添加によって原子価抑制による不純物欠陥が生じたものと考えられる。Fig. 11より溶射距離が短くなるにつれて比誘電率は大きくなっている。また、ST皮膜とSTL皮膜の比誘電率を比較すると、すべての溶射条件においてSTL皮膜の比誘電率はST皮膜の比誘電率の約2倍となっていた。こうした、比誘電率の大小を決定する要因の一つに誘電分極があり、大きく分けて3種類の分極要因 (配向分極、イオン分極、電子分極) から構成されている。本研究では、La₂O₃を添加することにより、3価のLaは2価のSrと置換するため、原子価が1価余る。このとき4価のTiの一部が電子を捕捉して全体の電子的中性を保とうとするため、Sr²⁺、Ti⁴⁺、O₂⁻がそれぞれ変位しやすい構造をとったものと考えられる。すなわち、比誘電率が增大したのは、イオン分極によるものであると推考した。また、ST皮膜においても、酸素欠陥により若干イオン分極が生じていると考えられる。

Fig. 10 Dependence of spray distance on resistivity of ST and STL coatings.

Fig. 11 Dependence of spray distance on dielectric constant of ST and STL coatings.

3.5 SrTiO₃への反応メカニズム

本研究では、反応性プラズマ溶射に主反応材料だけからなるSTと、Laを含むSTL粉末を用いた。この2種類の粉末がSrTiO₃へ反応するプロセスを以下に示す。素反応は熱分析による検討から明らかなようにST粉末では、式(1)よりSrCO₃がプラズマフレームにより加熱されてSrOとCO₂に分解される。さらに、式(2)よりプラズマフレーム中の加熱をうけ式(1)で生成されたSrOとTiO₂が反応してSrTiO₃が生成される。これら式(1)と式(2)をまとめると式(3)になる。一方、STL粉末では、半導体特性を有するSrTiO₃を生成するために、原子価が異なる希土類酸化物である3価のLa₂O₃を微量添加して原子価抑制を行った。式(4)に反応プロセスを示す。式(4)より微量に添加した3価のLaは2価のSrと置換し原子価が1価余る。このとき4価のTiの一部が電子を捕捉して全体の電子的中性を保つが、捕捉された電子は準安定状態であるため、外部電界により容

易に移動し導電性を示すようになると考えられる。

4. 結論

これまでの研究では、数ミクロンサイズの原料粉末を用いても、プラズマ溶射ではジェット中で反応させることは滞留時間が短すぎて非常に難しかった。今回、サブミクロンサイズの超微細原料粉を適切な方法で造粒することにより、プラズマ中で完全に反応生成物が生じており、高活性状態での皮膜創製ができる可能性を示した。また、皮膜形成プロセスと皮膜の電気的特性の関係を検討し、以下の結論が得られた。

(1) STおよびSTL粉末の反応プロセスを検討した結果、大気下熱処理および熱分析結果から950K付近でSrTiO₃生成反応が始まり、1300Kではその反応が終了することが明らかになった。

(2) STおよびSTL粉末を用い、溶射距離変化より皮膜構造を検討した結果、溶射距離を長くするにつれて、気孔率が大きくなり、溶射皮膜色は灰色から薄い茶褐色になる傾向が見られた。これらは飛行粒子の温度履歴、酸化・還元反応に関係しているものと考えられる。

(3) STおよびSTL粉末を用いた場合の皮膜構造および皮膜形成プロセスを比較した結果、すべての溶射条件においてSrTiO₃への反応が生じていることが分かった。また、X線回折結果からLa₂O₃添加によるピークシフトなどの変化は見られなかった。

(4) STおよびSTL溶射皮膜の電気的特性を比較した結果、抵抗率測定より、希土類酸化物であるLa₂O₃の添加によっ

て原子価制御による不純物欠陥が生じるため、すべての溶射距離においてSTL皮膜の抵抗率がSL皮膜と比較して1/10に低下した。また、比誘電率測定より、La₂O₃の添加によってイオン分極が生じたため、すべての溶射距離においてSTL皮膜の比誘電率がSL皮膜と比較して2倍に増大した。

謝辞

抵抗率および比誘電率測定では大阪府立産業技術研究所の村上義夫氏に、複合粉末の合成には大阪大学大学院生、安岡淳一氏に協力していただいた。また当時芝浦工業大学学生、鹿嶋将之氏には実験の一部を協力していただいた。これらの諸氏に感謝いたします。

引用文献

- 1) Y. Tsunekawa, K. Gotoh, M. Okumiya and N. Mohri: J. Thermal Spray Technology, **1** (1992) 223-229.
- 2) 田中勝也, 恒川好樹, 奥宮正洋: 日本溶射協会誌, **36** (1999) 197-203.
- 3) 石垣隆正: 高温学会誌, **28-3** (2002) 98-105.
- 4) 稲垣雅弘: 溶接学会誌, **71-4** (2002) 22-26.
- 5) 日本化学会編: 化学総説, **37**, 機能性セラミックスの設計 (1982),
- 6) A. Linz, Jr: The Physical Review, **91** (1953) 753-755.
- 7) J. R. Belsick and S. B. Krupanidhi: J. of Applied Physics, **74-11** (1993) 6851-6857.
- 8) 明渡邦夫, 藤川久喜, 時任静士, 多賀康訓: 豊田中央研究所 R&Dレビュー, **32-3** (1997) 62-63.
- 9) W. Heywang: J. of American Ceramic Society, **47-10** (1964) 484-490.
- 10) D. Nagano, H. Funakubo, O. Sakurai, K. Sthinozaki and N. Mizutani: J. of Materials Research, **12-6** (1997) 1655-1660.
- 11) 一ノ瀬昇, 塩崎忠: エレクトロセラミックス, 技報堂出版, (1984) 18-22.
- 12) Chen-Feng Kao and Wein-Duo Yang: Materials Transactions, **37-2** (1996) 142-149.
- 13) N. Toda and M. Kuwabara: Journal of the Ceramic Society of Japan, **105-5** (1997) 436-440.