窒化法と溶射法により製作した湿式光センサー用 TiO₂電極の特性*

中 村 信 広** 生 田 稔 郎***

Electrode Characteristics of Wet TiO₂ Optical Sensor Manufactured by Nitriding Method and Thermal Spraying Method

Nobuhiro NAKAMURA and Toshiro IKUTA

This paper describes the electrode characteristics of TiO₂ electrode manufactured by the flame spraying. The thermal spraying flame of the high temperature hits the substrate at the flame spraying, and the oxidizing zone of the high resistivity rate forms on the surface. Therefore, the electrode characteristics decrease remarkably by the voltage drop. To prevent the oxidizing zone being formed, nitride processed the substrate by PVD method and the direct nitriding method. As a result, it was clarified that the electrode characteristics improve by the nitride processing.

Key words: flame spraying, TiO₂ electrode, thermal spraying flame, direct nitriding method, PVD method

1. 結 言

溶射加工法は、高融点材料の皮膜を容易に製作できる表面改質技術である。これまで、TiO₂-Pt 電極を用いた湿式太陽電池の原理¹⁾を応用して、液体中の濁度、温度、流速が測定できる湿式光センサー用 TiO₂ 電極をフレイム溶射加工法を用いて製作してきた²⁾。その結果、フレイム溶射加工法を用いて製作した溶射電極では、基材である Ti 板表面に高温の溶射フレイムが直接当たるため、基材表面に酸化チタンが生成し、電子の移行が妨げられ電圧値、電流密度値および出力密度値が低くなる³⁾ことが判明した³⁾。このフレイム溶射加工の前処理において、耐熱性および耐酸化性にすぐれた材料をあらかじめ Ti 板表面に形成させることによって、酸化チタンの生成を防げるものと考えられる。また、形成させる材料としては、抵抗率が小さいことも重要である。これらの条件を満足させる材料には炭化チタンや窒化チタンがあげられるが、その内でも窒化チタンは容易に製作することが可能であり、耐酸化温度も約 927K と非常に高い⁴⁾。

そこで本報では、マグネトロンスパッタ装置を用いた PVD 法および電気炉焼成による直接窒化法で窒化チタン皮膜および窒化チタン層を生成させた後に、フレイム溶射加工を行い湿式光センサー用 TiO₂ 電極を試作した。その結果、前処理に窒化処理を行うと、TiO₂ 溶射電極に比べて電圧値、電流密度値および出力密度値が大きく向上することが明らかになったので報告する。

2. 実験方法および実験装置

2.1 電極用材料

基材は、窒化チタンの製作後に溶射加工を行うため、基材表

面にプラスト加工を施した 10mm × 10mm × 2.0mm の Ti 板を使用した。また、溶射加工に用いる溶射粉末は、純度 99.59%、平均粒径 35.7 μm の TiO₂ 粉末を使用した。なお、TiO₂ 粉末は図 1 の X 線回折結果に示すようにルチル型である。

2.2 窒化チタンの製作

(1) 窒化チタン皮膜

プラスト加工を施した基材表面に生成させる窒化チタン皮膜は、マグネトロンスパッタ装置(神港精機製, KDF HR7GS)を用いた PVD 法で製作した。PVD 法では、表 1 に示すようなスパッタ条件で基材両面に窒化チタン皮膜を製作した。

Fig.1 X-ray diffraction result of spraying powder

Table 1 Sputtering conditions

Target	Ti	
	N ₂	Ar
Sputtering gas		
Sputtering gas flow	1.4×10 ⁻⁵ m ³ /min	1.5×10 ⁻⁵ m ³ /min
Degree of vacuum	7.0×10 ⁻¹ Pa	
RF power	400W	
Substrate temperature	573K	
Sputtering time	60min, 120min, 180min	

* 原稿受付 平成12年3月24日

**学生会員 近畿大学大学院(東大阪市小若江3-4-1)

***正 会 員 近畿大学理工学部

(2) 窒化チタン層

窒化チタン層は電気炉焼成による直接窒化法で製作した。この場合、図 2 に示すように TiN 粉末中に Ti 板を埋め込んだ後に、N₂ ガスを供給させて窒化させる特殊な方法を考案して行い、表 2 に示す窒化条件で窒化処理を施した。この窒化方法は、電気炉で窒化チタン層を簡単に、かつ低コストで製作できる特徴がある。また、このとき使用した TiN 粉末は、純度 99.5%、平均粒径 15 μm の Ti 粉末を表 2 と同じ条件で 60min 焼成して製作したものを用いており、図 3 に示すような粉末形状を有している。この粉末は図 4 に示す X 線回折結果から TiN で構成されており、酸化チタンや Ti₃N₄ および TiN_{0.7} などは特に見られなかった。なお、PVD 法および直接窒化法で用いた N₂ ガスは工業用ガス(純度 99.99%、O₂ 含有量 50ppm 以下)を使用し、高純度ガスの使用や不純物除去などは特に行っていない。

Fig.2 Schematic drawing of new type direct nitriding method

Table 2 Nitriding conditions

Baking method	Electric reactor baking method
Gas	N ₂
Gas pressure	0.049MPa
Gas flow	1.5×10 ⁻⁶ m ³ /min
Burning atmosphere	N ₂ semi-atmosphere
Burning temperature	1273K
Burning time	60min,120min,180min
Cooling method	Furnace cooling

Fig.3 Shape of TiN powder

2.3 窒化チタン付き溶射電極と溶射電極

窒化チタン付き溶射電極は、粉末式フレーム溶射加工法を用いて、表 3 に示すような溶射条件で窒化チタン皮膜および窒化チタン層を生成させた Ti 板に TiO₂ 粉末を溶射して製作した。また、窒化処理を行っていない Ti 板に TiO₂ 粉末を溶射した溶射電極も同時に製作した。なお、これらの電極は同表に示すように PF 電極、DF 電極および F 電極の略記号で以下記述する。

Fig.4 X-ray diffraction result of TiN powder manufactured in direct nitriding method

Table 3 Flame spraying conditions

Substrate		Ti plate		
Nitride method		PVD method	Direct nitriding method	_____
Spray gun		SYSTEM 2000		
Blast		#60		
Flame gas		C ₂ H ₂ , O ₂		
Flame gas pressure	C ₂ H ₂	0.098 MPa		
	O ₂	0.34 MPa		
Flame gas flow	C ₂ H ₂	84 SCFC		
	O ₂	46 SCFC		
Spray distance		100 mm		
Coating thickness		200 μ m		
Symbol		PF	DF	F

Fig.5 Experimental apparatus for evaluating of the TiO₂ electrodes

2.4 実験装置

窒化チタン付き溶射電極および溶射電極における湿式光電効果特性の測定は、図 5 に示す実験装置を構成して行った。この測定用容器には、光を取り入れるのに必要な薄い平面ガラス窓を取り付けた 2 筒式円筒ガラス容器を用いた。今回はセンサー電極としての有効性を評価するため、1mol/L の H₂SO₄ 水溶液および 1mol/L の NaOH 水溶液を使用した。このように pH 値の差を大きくすると、海水などの pH7.0 前後の水溶液に比べ、電圧値で 100 倍程度、電流密度値で 1000 倍程度に値が大きくなる結果、効果能がより明確にできる。

また、太陽光の代用として 700W の Xe ランプを使用し、スリットを介して、レンズで集光させながら実験電極表面に照射した。この場合の光の焦点は 550mm になるため、この位置に実験電極を設置した。なお、この電極位置における光照度は約 3200 lx である。また、光照射を行った時(Light 時と以下略称する)と光照射を行わなかった時(Dark 時と以下略称する)の電圧値および電流密度値を測定して湿式光電効果特性の評価を行った。なお、電流密度-出力密度曲線における出力密度値の最大値を最大出力密度値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 窒化チタンの結晶構造

図 6 は PVD 法で製作した窒化チタン皮膜の X 線回折結果をスパッタ時間別にそれぞれ比較したものである。PVD 法で製作した窒化チタン皮膜は、各スパッタ時間ともに TiN で構成されているが、TiN(200)面の結晶面が確認されるのみで、非常に配向性の大きい皮膜が生成されていることがわかる。

また、図 7 は直接窒化法で製作した窒化チタン層の X 線回折結果を焼成時間別に比較したものである。直接窒化法で製作した窒化チタン層は、TiN と Ti_2N の 2 種類で構成されている

Fig.6 X-ray diffraction result of titanium nitride film manufactured by PVD method

Fig.7 X-ray diffraction result of titanium nitride layer manufactured by direct nitriding method

ことがわかった。この窒化チタン層の特徴としては、焼成時間が 120min までは TiN の成長が見られるが、焼成時間 180min になると、 Ti_2N が成長していることである。これは、焼成時間が長くなると、るつぼ内における TiN 粉末の上層部分が、酸化チタンに変化するとともに厚く焼結するため⁹⁾、 N_2 ガスの供給量が少なくなる。その結果、高温で活性化された Ti は、内部に形成された TiN から N_2 を消費していくため、窒素が少ない Ti_2N に変化したものと考えられる。

3.2 窒化チタンの厚さ

PVD 法および直接窒化法で製作した窒化チタン皮膜および窒化チタン層の厚さを、スパッタ時間および焼成時間別に光学顕微鏡で測定した結果を図 8 に示す。この結果から、PVD 法では皮膜を積層していく表面処理法なので、スパッタ時間が長くなるにつれて皮膜の厚さは厚くなっている。また、直接窒化法では PVD 法と比較して窒化チタン層の厚さが厚く得られるが、焼成時間 120min をピークに再び厚さが減少することがわかった。これは、先程述べたように N_2 ガスの供給量が少なくなる結果、Ti が内部に形成された TiN の N_2 を消費するとともに Ti 板の内部にも N_2 が拡散するためであると考えられる。

3.3 フレーム溶射火炎の影響

Ti 板、PVD 法および直接窒化法で製作した窒化チタン付き Ti 板の 3 種類の表面を、粉末未供給状態でそれぞれフレーム溶射を行った場合の X 線回折結果を図 9、図 10 および図 11 に示す。図 9 の X 線回折結果から、Ti 板では非常に小さい回折線ではあるが、 $\text{TiO}_2(101)$ 面が認められ、酸化皮膜が形成し始めているが、窒化チタン付き Ti 板では、溶射加工後の X 線回折パターンに酸化チタンの回折ピークは見られなかった。

Fig.8 Thickness of titanium nitride film and layer manufactured by PVD method and direct nitriding method

Fig.9 X-ray diffraction result of Ti substrate surface after flame thermal spraying of powdery unsupply

Fig.10 X-ray diffraction result of substrate surface before and after flame thermal spraying of powdery unsupply (PVD method)

Fig.11 X-ray diffraction result of substrate surface before and after flame thermal spraying of powdery unsupply (Direct nitriding method)

また、直接窒化法で製作した窒化チタン層は、溶射加工前後の X 線回折パターンに変化が見られなかったが、PVD 法で製作した窒化チタン皮膜は、溶射加工後の TiN 回折強度が溶射加工前と比較して小さくなっていることがわかった。これは、PVD 法の場合 TiN の熱膨張係数が大きいため⁹⁾、フレイム溶射の溶射フレイムによって窒化チタン皮膜における密着不良の箇所が脱落したものと考えられる。このように、PVD 法で製作した窒化チタン皮膜は、溶射加工時において溶射フレイムの影響を大きく受けることがわかった。

3.4 窒化処理の効果

窒化処理の効果を調べた一例を図 12 および図 13 にそれぞれ示す。ここで、図 12 は F 電極と PF 電極の場合を、図 13 は F 電極と DF 電極の場合をそれぞれ湿式光電効果特性で比較したものである。これらの結果から、Ti 板を窒化処理すると、電圧値、電流密度値および出力密度値が著しく向上することがわかった。これは、窒化チタン皮膜によって溶射皮膜と Ti 板間に酸化膜が形成され難くなる結果、電子の移行が容易になるためであると考えられる。したがって、溶射加工の前処理に窒化処理を施した方が湿式光電効果特性の向上に効果があることがわかった。このように湿式光電効果特性が高く現れると、河川や海洋中における水温、流速および濁度などを測定する時に出力電位を増幅するアンプなどが不要になるため、よりコンパクトなセンサーの製作が可能になるものと思われる。

Fig.12 The photoeffect characteristics of PF electrode and F electrode

Fig.13 The photoeffect characteristics of DF electrode and F electrode

3.5 窒化処理時間の影響

スパッタ時間および焼成時間の変化が、最大出力密度値に及ぼす影響を調べた一例を図 14 および図 15 に示す。PF 電極では、スパッタ時間が長くなるにつれて最大出力密度値が向上することがわかる。これは、窒化チタン皮膜が薄いと溶射フレイムによる皮膜の脱落面積が大きくなる結果、この脱落部分に薄膜の酸化膜が生じるためであると考えられる。そこで、Ti 板表面に窒化チタン皮膜を形成させた後に、粉末未供給状態でフレイム溶射を行った皮膜の脱落面積を、光学顕微鏡と画像処理ソフトにより測定した。その測定結果を図 16 に示す。

この結果から、スパッタ時間が短くなるほど、脱落面積が大きくなることが確認できた。したがって、PVD 法で窒化チタ

Fig.14 Relation between the maximum power density of PF electrode and sputtering time

Fig.15 Relation between the maximum power density of DF electrode and burning time

ン皮膜を製作する場合には、できるだけ厚くした方が良いことがわかった。しかし、窒化チタン皮膜を厚くしすぎると、皮膜の抵抗値も増加するため、溶射フレームによる皮膜の脱落が生じない程度の厚さにした方が得策であると考えられる。DF 電極では、焼成時間 120min において高い最大出力密度値が得られたが、焼成時間 60min および 120min では、最大出力密度値が逆に低くなることが明らかになった。これは、窒化チタン層の厚さに関係があるものと考えられる。つまり、Ti 板内部の窒化チタン層が厚くなると、基材自身の抵抗率も低下するため、電子の移行が容易になるためであると推測できる。したがって、直接窒化法および PVD 法ともに窒化チタンの厚さが最大出力密度値の向上に大きく影響を及ぼしていることがわかった。

しかし、直接窒化法による窒化チタン層の製作方法は、窒化チタン層の成長に限界があるため、さらに窒化チタン層の厚さを厚くする別の製作方法を考えなければならない。

4. 結 言

以上の結果を要約すると、次のようになる。

- (1) PVD 法で製作した窒化チタン皮膜は、TiN(200)面の結晶面が確認されるのみで、非常に配向性の大きい皮膜が

Fig.16 Relation between the flaking off area and sputtering time

生成された。また、直接窒化法で製作した窒化チタン層は、TiN と Ti₂N の 2 種類で構成されていることがわかった。

- (2) 窒化チタン皮膜および窒化チタン層の厚さは、PVD 法よりも直接窒化法の方が厚く得られることがわかった。
- (3) 直接窒化法で製作した窒化チタン層は、溶射フレームの影響を受けないが、PVD 法で製作した窒化チタン皮膜は、溶射フレームの影響を大きく受け、皮膜が脱落することがわかった。
- (4) Ti 板を窒化処理すると、PVD 法および直接窒化法ともに湿式光電効果特性は向上することがわかった。
- (5) PVD 法の場合では、スパッタ時間が長くなるにつれて最大出力密度値が向上するが、直接窒化法の場合では、焼成時間 120min において最大出力密度値が高く得られることがわかった。
- (6) 直接窒化法および PVD 法ともに窒化チタンの厚さが最大出力密度値の向上に大きく影響を及ぼしていることがわかった。しかし、直接窒化法による窒化チタン層の製作方法は、窒化チタン層の成長に限界があるため、さらに窒化チタン層の厚さを厚くする別の製作方法を考えなければならないことがわかった。

参 考 文 献

- 1) A.Fujishima and K.Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, Vol.238, (1972) 37.
- 2) 中村信広, 生田稔郎: 湿式光センサーの製作とその特性に関する研究, 精密工学会 1996 年度関西地方定期学術講演会講演論文集, (1996) 99.
- 3) 中村信広, 生田稔郎: 溶射加工法による湿式光センサーの開発に関する基礎的研究, 日本溶射協会誌, Vol.33, No.4, (1996) 40.
- 4) ファインセラミックス事典編集委員会: ファインセラミックス事典, 技報堂出版, (1987) 632.
- 5) 原 基, 三好徹治: 高温酸化により Ti 窒化物上に製作した TiO₂ 皮膜の光アノード分極特性, 表面技術, Vol.50, No.11, (1999) 49.
- 6) 文献 4), 640.