

熱プラズマプロセスによる β - Al_2O_3 合成

福政 修*・崎山 智司*・桜井 芳人**・青木啓一郎**

Synthesis of β - Al_2O_3 by the Thermal Plasma Processing

Osamu FUKUMASA, Satoshi SAKIYAMA, Yoshihito SAKURAI and Keiichirou AOKI

Abstract

In order to clarify the application feasibility of the plasma jet reactor operating under low pressure (~ 100 Torr) to thermoelectric materials processing, we have studied production of ultrafine particles of refractory materials and synthesis of β - Al_2O_3 .

We have confirmed that many ultrafine particles have been produced in the pressure range from 100 Torr to 55Torr, and that the shape and the diameter of the produced particles depend on both the diameter of raw powder materials and the jet power. Further more, it is also found that β - Al_2O_3 are successfully synthesized from the mixture of α - Al_2O_3 and Na_2CO_3 particles under not only atmospheric pressure but also low pressure.

1. はじめに

新素材開発を目標として、従来の冶金学的手法とは異なった、高温高活性な熱プラズマであるプラズマジェット(5000-10000°C)を非平衡条件下(100 Torr以下)で用いる新しい熱プラズマプロセス技術が注目されている。我々もこれまで、大気圧下から減圧下(～数Torr)の広い圧力範囲にわたって安定に動作する強制伸張型プラズマジェット発生器を用いたプロセス装置¹⁾を開発した。更にこの装置を用いて、高融点材料の超微粒子生成²⁾および減圧プロセスによる高速成膜・微粒子生成の面積化、大容量化が実現可能であることを示した³⁾。また、注入粒子の加熱・冷却過程を明らかにするなど、プラズマジェットを用いた、粉末材料処理に関する基礎的研究を行ってきた⁴⁾。

ところで、アルカリ金属熱電発電変換器^{5),6)}は Na^+ イオン導電性の β - Al_2O_3 固体電解質を使用した直接熱電変換器であり、高効率、高出力密度、外熱式のため多重熱源の利用が可能、環境に与える影響が少ない、

などの特徴を有している。このため近年のエネルギー事情、環境問題などの点から注目されている。この方式では、 β - Al_2O_3 厚膜およびMo薄膜電極の作製が鍵となり、すぐれた高融点材料のプロセス技術が必要である。

本研究では、これまでの基礎的な研究成果を踏まえながら、熱プラズマプロセス装置を熱電材料(アルカリ金属熱電発電用)の開発に応用するため、次の3点を目標とし研究を行う：

- (1) 低圧力下での大容量微粒子プラズマの精密制御法の確立、
- (2) β - Al_2O_3 超微粒子の高効率生成法の確立
- (3) スプレイコーティング、焼結法等による厚膜電極の試作と熱電変換材料としての性能評価。

本報告では、その第1報として(1)、(2)に関し、プロセス条件が減圧下での微粒子生成に及ぼす影響、および β - Al_2O_3 合成について調べ、熱プラズマプロセス装置の熱電材料生成への応用可能性について検討する^{7),8)}。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

*電気電子工学科

**大学院電気電子工学専攻

実験に使用したプロセス装置³⁾は図1に示すように、プラズマ源、フィードリング(FR)、圧力容器より成る。

プラズマ源は強制伸張型プラズマジェット発生器⁹⁾である。その陽極は内径5 mm、軸長5 mmの銅製ノズルで、陰極は直径5 mmで先端部を90度に削った2% Th-W棒である。本装置特有の絶縁集束ノズルは内径5 mm軸長5.5 mmの銅製ノズルであり、陽極とは厚さ0.5 mmのBN板を介して絶縁されている。この絶縁集束ノズルにより陽極点は、陽極ノズル内に拘束され、アーク柱は強制的に引き延ばされる。さらに電氣的に絶縁された集束ノズル器壁とガス流によりアークは熱ピンチを受け、高出力で種々の動作条件に対しても安定なプラズマジェットが発生される。

材料送給に用いたFRは、その入口から3.5 mm離れた位置に軸線に対して直交するように対向した2個の材料送給口を有している。また、このFRも陽極と厚さ0.5 mmのBN板で絶縁されているため、反応性の材料を注入してもアーク放電や電極点に悪影響を及ぼさないという利点がある。さらに、FRはプラズマ流をノズル内に閉じこめ拡散膨張にともなう温度低下をふせぎ、処理材料の効果的な加熱を可能にする働きを持っており、FR長を変化させることにより、プラズマ流から材料粒子への熱伝達量を制御できる⁴⁾。ここでは減圧下でのプロセスを対象としているため、通常より長めの軸長2.4 mmのFRを用いた。

反应用圧力容器は内径70 mm軸長500 mmでその側面には互いに直交する位置に観測窓を設け、反応時のプラズマジェットの観測が可能な構造となっている。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 微粒子生成

処理材料は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (平均粒径1.3 μm 、粒径分布5~20 μm ; 2.0 μm 、1.0~4.4 μm 、融点2040°C)を用いた。材料粉末はフィードガスと共にFR内のプラズマ流に注入され、溶融・蒸発する。生成された微粒子は、容器軸線上に設けた銅製コールドフィンガー(直径2.0 mm)によって急冷し、その側面に取り付けたガラス製捕集板に付着させ回収した。材料送給時間は1回あたり2分とし、回収した試料は走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折装置を用いて観察した。

主な実験条件は、容器圧力(Pt)760~55 Torr、作動ガス(Ar)流量20 l/min、フィードガス流量6 l/min、ジェット熱出力(Wj)3及び5 kW、材料送給量0.5 g/minである。

2. 2. 2 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜合成

処理材料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (平均粒径2.0 μm 、粒径分布1.0~4.4 μm) に対し Na_2CO_3 (平均粒径2.0 μm) を2~20%混合した粉末を用いた。また、基板はMo板(直径12 mm、厚さ0.5 mm)とし、水冷基板ホルダー上に置いた。なお、基板ホルダーは先の微粒子生成で用いたコールドフィンガーと同じ位置に設置してあり、基板はジェット軸線に対し垂直になるよう配置される。その他の実験条件、方法は微粒子生成と同じである。

3. 実験結果及び検討

3. 1 プロセス装置の基礎特性

強制伸張型プラズマジェット発生器のアーク電圧対アーク電流の関係は通常型のそれとは異なり、図2に示すように大気圧下だけでなく低圧力下においても上

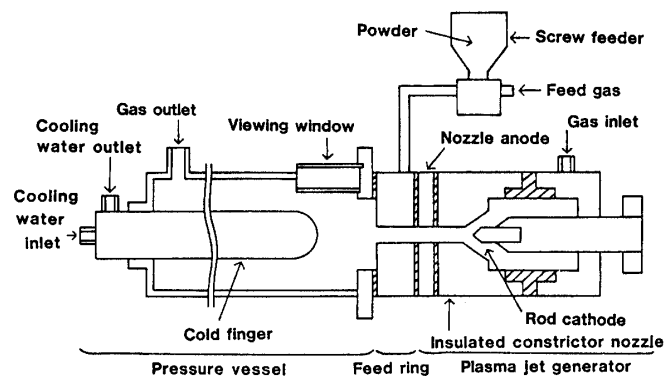


Fig.1 Schematic view of a plasma processing device mainly composed of a plasma jet.

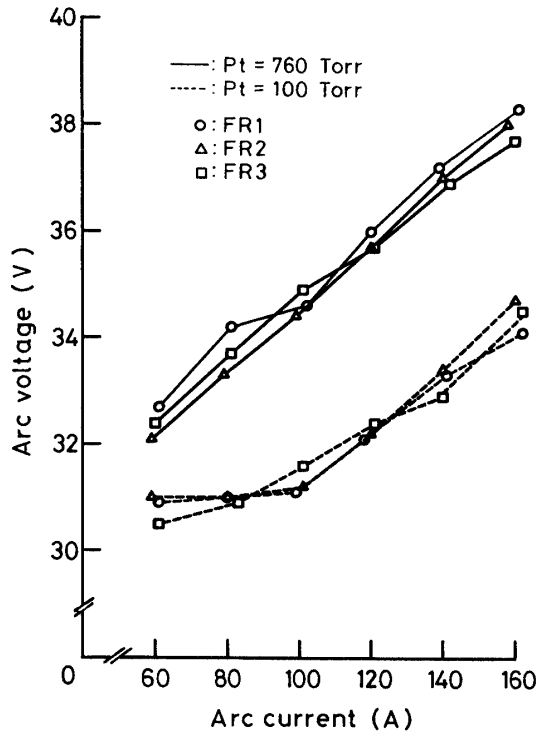


Fig.2 Arc voltage vs. arc current for two pressure.

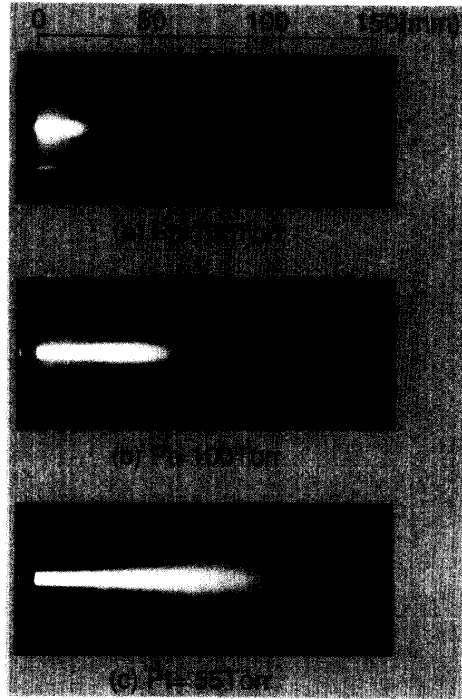
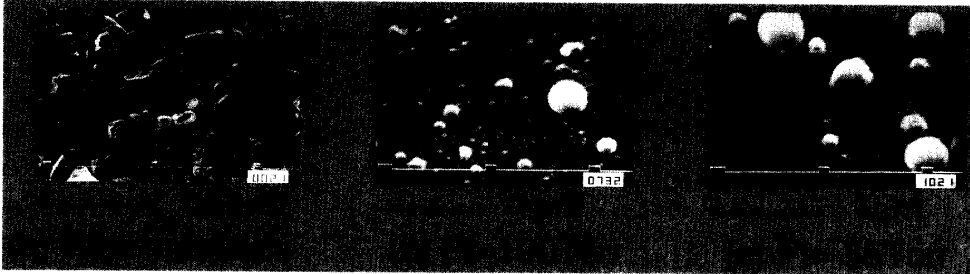


Fig.3 Photographs of the plasma jet for different three pressure.

Fig.4 SEM photographs of Al_2O_3 raw powder materials and collected fine particles under low pressure.

昇特性を示す。このため本装置ではアーク電流の増加に伴い効果的に入力増大を計ることができる。また、図中のFR1, FR2, FR3は、異なる軸長のFRを使用した場合のアーク電圧を示すが、各FRによるアーク電圧の変化はほとんどなく、FR長の違いはアーク特性に影響しない。この他にも我々は、粉末材料、反応性ガスの注入や容器圧力の変化にたいしても、プラズマジェット発生器の基礎的な特性はほとんど変化せず、常に高温で安定なプラズマジェットの発生が可能であることを確認している⁹⁾。

図3は容器圧力がプラズマジェットに与える影響を示す。容器圧力が低下するに従い、ジェットは軸方向及び径方向に膨張している。2線強度比法による分光

学的及び熱電対による温度の測定の結果¹⁰⁾によれば、圧力を減じた場合ジェットの膨張に対応し等温線は拡大する。例えば、アルミナの融点(2040℃)以上の温度を保有するプラズマの体積は、760 Torrでは約270 mm³であるが、100 Torrでは約1200 mm³に増加する。このような高温の領域の拡大によりプロセスの大容量化が期待できる。

3. 2 プロセス条件が高融点材料の超微粒子生成に及ぼす影響

3. 2. 1 減圧下での超微粒子生成

容器圧力が100 Torrおよび5.5 Torrのプラズマジェットにより処理され回収された粒子のSEM写真を、

処理前の材料粒子とともに図4に示す。いずれの減圧下でもほとんどの粒子が球状化されている。さらに粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子が密集した状態が観測される。図5は、この回収された粒子のX線回折結果である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほか観測用基板として用いたMoや、材料元素であるAlのピークが観測される。しかし、CuやWなどの電極材料の不純物は含まれておらず、減圧状態のプラズマジェットを用いることにより十分高品質なプロセスが行えることがわかる。

減圧プロセスでの微粒子化の程度を調べるために、前述のSEM写真より単位面積($0.1\text{mm}\times 0.1\text{mm}$)あたりの粒子数を求めその粒径分布を調べた。その結果を材料粒子の粒径分布とともに図6にヒストグラムを示す。処理前の材料粒子の粒径分布は $10\sim 40\mu\text{m}$ で $12\sim 20\mu\text{m}$ の粒子が約75%を占めるのに対して、回収された粒子は99%以上が $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子である。これらのことより容器圧力が 100Torr 以下の非平衡条件下においても十分な超微粒子生成が可能であると判断できる。

3.2.2 ジェットパワー依存性

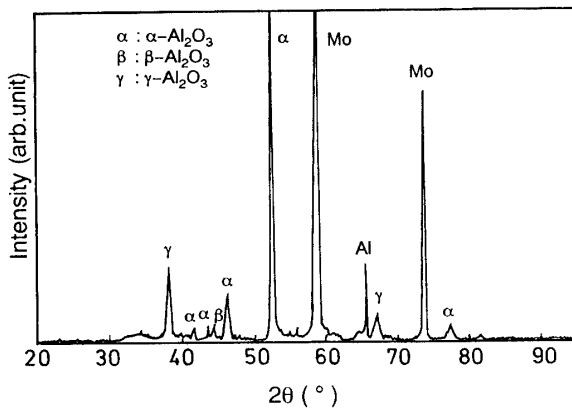


Fig.5 X-ray diffraction pattern of collected fine particles.

図7はジェット熱出力を 3kW および 5kW とした場合の回収粒子のSEM写真を示す。いずれの場合も $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子が多数回収されている。また、 5kW の場合には、 3kW の場合に比べて比較的小さい粒径の粒子が多い。3.2.1で述べた方法でSEM写真からジェットパワーによる粒子数密度の違いを調べた結果が図8である。ジェットパワーを 3kW から 5kW に増すと微粒子の密度は約2倍に増加している。収量のジェットパワー依存性については今後検討する。

3.2.3 材料粒子の粒径分布の影響

図9に注入材料の平均粒径を $12.8\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ としたときの生成粒子のSEM写真を示す。回収した粒子数には大きな差はないが、粒子の形状は異なる。平均粒径 $20\mu\text{m}$ の粉末材料を使用した場合は、球状粒子の中に一部角張った粒子がみられる。一方平均粒径 $12.8\mu\text{m}$ の材料粒子を使用した場合は、ほとんどの粒子は球形性の良い球状粒子となっている。平均粒径 $20\mu\text{m}$ の材料は粒径分布が $10\sim 40\mu\text{m}$ 、 $12.8\mu\text{m}$ の材料では $5\sim 20\mu\text{m}$ となっており、生成微粒子の形状の違いが生じる原因は平均粒径よりも粒径分布

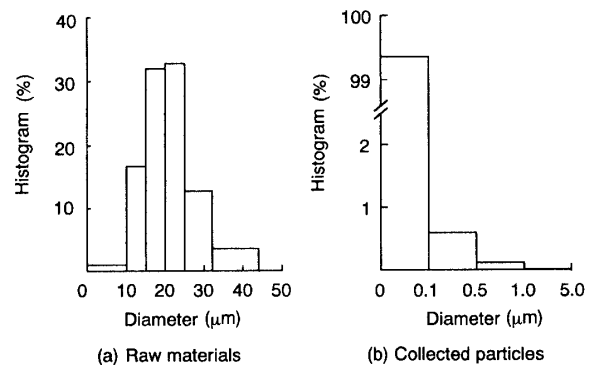


Fig.6 Histogram of Al_2O_3 raw powder materials and collected fine particles.

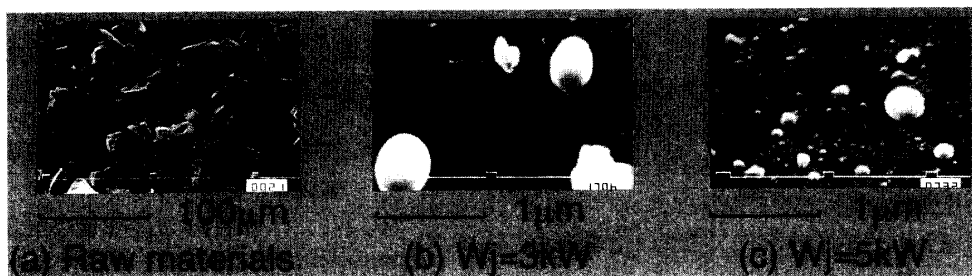


Fig.7 SEM photographs of Al_2O_3 raw powder materials and collected particles for two jet power.

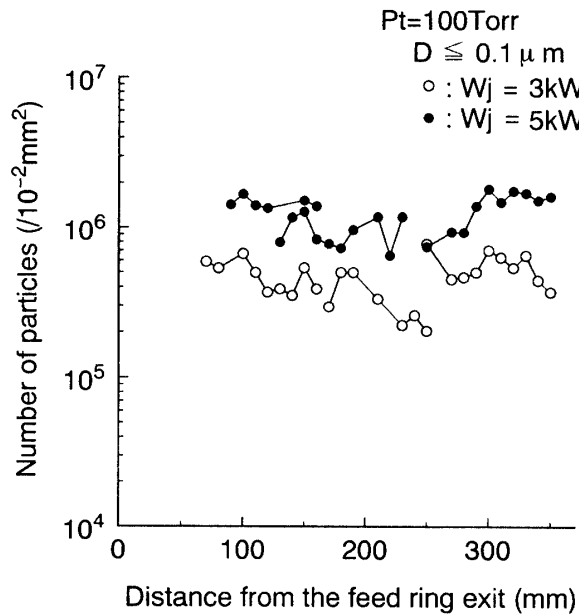


Fig.8 Density of Al_2O_3 ultrafine particles as a function of the distance from the FR exit for two jet power.

の違いにあると思われる。

以上の結果を熱電発電への応用という観点から考える。ナトリウム熱電変換器で使用される β - Al_2O_3 厚膜の機械的強度や Na^+ イオン導電率は、厚膜をどのような粒径、形状の材料粒子から作製するかで決定される。また、多孔性薄膜電極の電気抵抗や Na 蒸気圧力損失についても同様で、材料粒子の選定が変換器の発電性能を決定する重要な要因となる。プラズマプロセスによりこれらの要求を満たすためには、プロセス条件を変えることにより、生成粒子の状態を制御できなければならない。これまでに述べてきた結果は、容器圧力、ジェットパワー、粉末材料の粒径などを選定することにより、生成粒子の形状や粒径の制御が可能であることを示している。従って、本装置は熱電材料プロセスへの応用に対しての必要条件を満たしていると考えられる。

3. 3. β - Al_2O_3 の合成

3. 1 及び 3. 2 節での結果をふまえて、熱電変換材料である β - Al_2O_3 の薄膜合成を試みた。ここでは処理材料として α - Al_2O_3 に対し Na_2CO_3 を15%

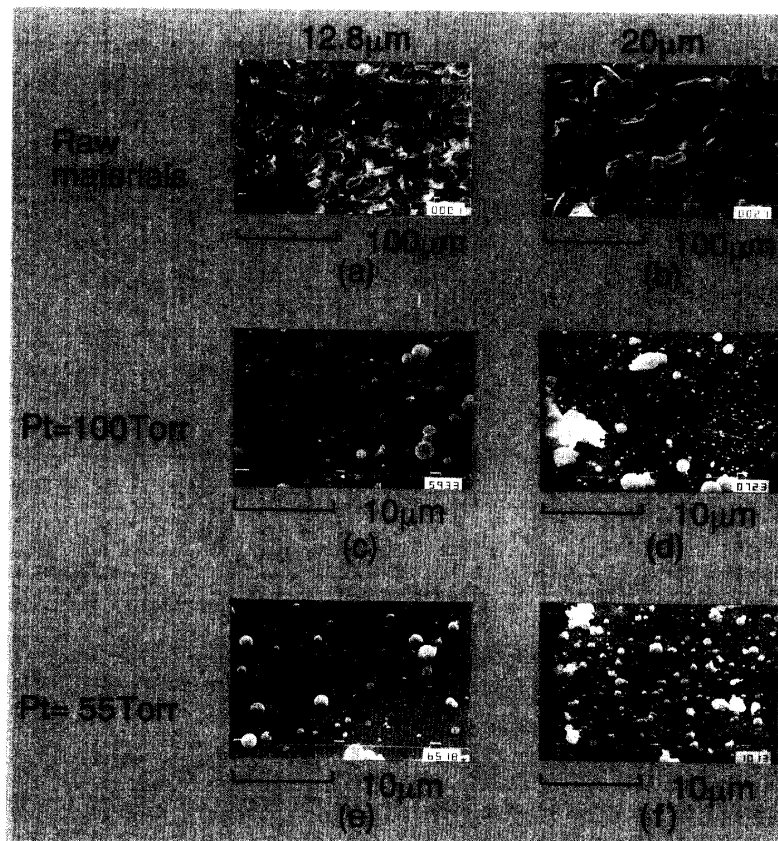


Fig.9 SEM photographs of Al_2O_3 raw powder materials and collected fine particles.

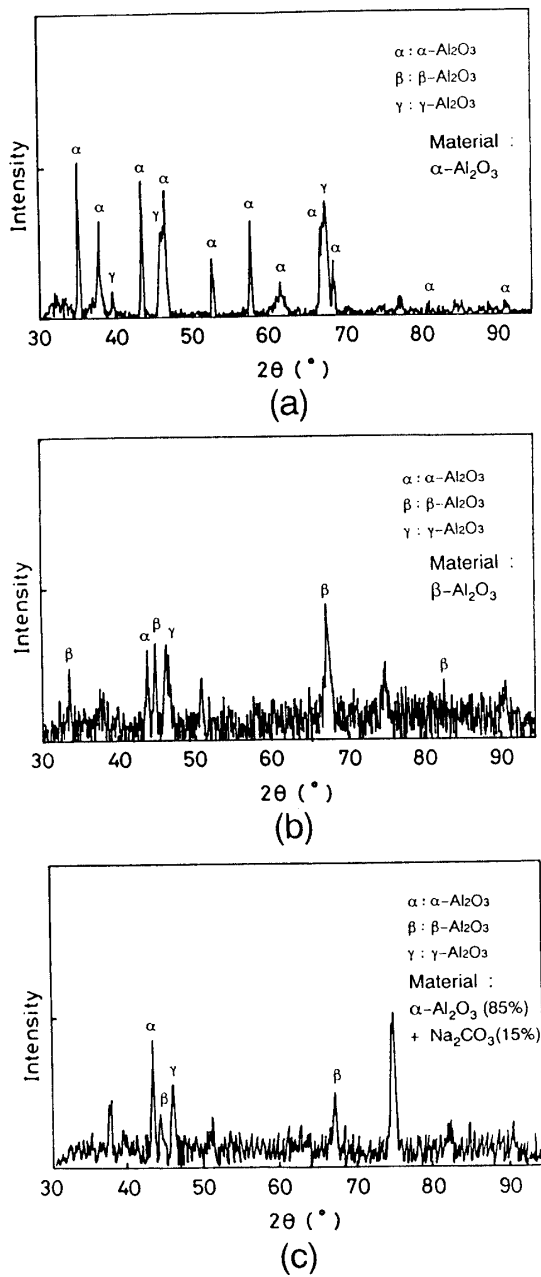


Fig.10 X-ray diffraction patterns.

を混合した粉末を用いた結果について述べる。

図10 (a)は α - Al_2O_3 を、(b)は β - Al_2O_3 を、(c)は α - Al_2O_3 と Na_2CO_3 の混合粉末を処理材料としてプラズマジェットに注入し得られた膜のX線回折結果である。(b)、(c)ともに β - Al_2O_3 を示すピークが観測される。また、両者の回折パターンはほとんど等しく2つの膜の結晶構造は同じであると判断できる。すなわち、注入材料として α - Al_2O_3 と Na_2CO_3 の混合粉末を用いた場合も、 β - Al_2O_3 を用

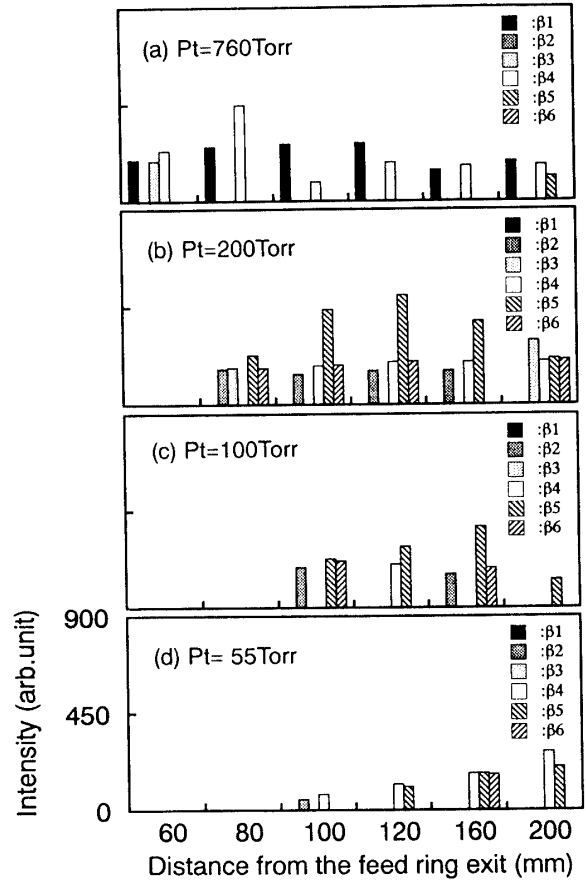


Fig.11 Peak spectra of X-ray diffraction patterns for β - Al_2O_3 as a function of the distance from the feed ring exit for different five pressures. Here, symbols (β 1- β 6) indicates the interplanar spacing, i.e. β 1 = 1.403, β 2 = 2.68, β 3 = 1.591, β 4 = 2.03, β 5 = 2.24, β 6 = 1.483

いた場合と同様の β - Al_2O_3 膜が合成できることがわかった。

さらに、減圧下での β - Al_2O_3 の合成可能性を調べるために、容器圧力を760 Torr~55 Torrの範囲で変化させ、それぞれの圧力でFR出口から基板までの距離(L)を60~200 mmと移動し実験を行った。図11は得られた膜のX線回折図をもとに β - Al_2O_3 を示すスペクトルのピーク値をプロットしたものである。大気圧下だけでなく減圧下においても β - Al_2O_3 が合成されている。また、容器圧力を減じるに従って、 β - Al_2O_3 の強度が最大となるLの位置はジェット下流側に移動している。 β - Al_2O_3 の合成温度が1500°C~2000°Cの範囲であることを考慮すると、この温度はプラズマジェット炎尾に相当しており、雰囲気圧力の

減圧に伴って、図3に示したようにジェットが長くなるため、合成位置が下流側に移動するものと考えられる。このように減圧下で膨張したジェットでは反応領域が拡大するという利点がある。また更に材料の回収やプラズマ制御の観点からも大気圧下の軸長の短いジェットに比して取扱いが容易であり、この点も減圧プロセスの1つの特長である。

現在、容器圧力、 Na_2CO_3 と α - Al_2O_3 の混合比等を変え β - Al_2O_3 合成の最適条件について検討中であるが、上記の結果から、大気圧下だけでなく減圧下においても熱プラズマプロセスにより β - Al_2O_3 が合成できることがわかる。

4. おわりに

熱プラズマプロセスを熱電材料開発に応用するための基礎的研究を行った。その結果を要約すると、

(1) 減圧下ではプラズマジェットが膨張し高温領域が広がるため、高い反応速度を維持したまま、プロセスの大容量化が可能である。

(2) 100 Torr以下の減圧下でも高融点材料の微粒子化が可能である。また、注入材料の粒径、ジェットパワー等のプロセス条件を選定することで、生成粒子の形状や粒径を制御できる。

(3) 大気圧下だけでなく減圧下においても、 α - Al_2O_3 と Na_2CO_3 の混合粉末をプラズマジェット中に注入することにより、 β - Al_2O_3 の合成が可能である。

以上のことより、熱プラズマプロセス装置は十分熱電材料開発に応用可能であることがわかった。今後は、熱電材料超微粒子の高効率生成法の確立、及び β - Al_2O_3 厚膜合成の最適化について検討する予定である。

謝 辞

最後に、本研究に関してご討論頂いた内藤裕志助教授、大崎 堅助教授に感謝します。また、本研究にご協力頂いた平成4年度卒業研究生宗藤正晃君（現日本電装K.K.）に感謝します。本研究の一部は文部省科学研究費（重点領域研究 課題番号04203224）の補助を受けて行われた。

参考文献

- 1) S. Saeki, O. Fukumasa, K. Matubara, K. Osaki and I. Yamada: Proc. 9th Symp. on ISIAT '85, 31(1985)
- 2) S. Sakiyama and O. Fukumasa: Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 4(1991)169
- 3) S. Sakiyama, T. Hirabaru and O. Fukumasa: Rev. Sci. Instrum. 63(1992)2409
- 4) 福政 修, 崎山智司: 電気学会論文誌 A, 112 (1992)279
- 5) T. Cole: Science, 221(1983)915
- 6) 増田俊久: 電子技術総合研究所報告 904号 (1989)
- 7) 福政 修, 崎山智司, 桜井芳人, 青木啓一郎: 平成4年度電気・情報関連学会中国支部連合大会講演 文集, p19(1992)
- 8) 福政 修, 崎山智司, 桜井芳人, 青木啓一郎: 文部省科学研究費（重点領域研究: エネルギー変換と高効率利用）平成4年度研究成果報告書, p377(1992)
- 9) 佐伯節夫, 内山格郎: 山口大学工学部研究報告, 27(1976)113
- 10) 崎山智司, 渡辺 真, 福政 修: 電気学会プラズマ研究会資料EP-89-77(1989)

(平成5年4月15日受理)