

# 技術論文

## 二酸化チタンスラリーの分散性と一次粒子径が溶射膜に与える影響

### Dispersibility of Titanium Dioxide Slurry and Influence of Primary Particle Diameter on a Spray Film



技術開発センター  
基盤技術開発室  
室長 野村 大志郎  
Daishiro Nomura



技術開発センター  
基盤技術開発室  
係長 増住 大地  
Daichi Masuzumi



技術開発センター  
センター長付  
係長 志賀 真  
Makoto Shiga



技術開発センター  
センター長  
博士(工学) 永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

#### 要旨

スラリー化した二酸化チタン粉を材料として、高速フレイム溶射法を用いて吹き付ける事で、FTO(フッ素ドーパド酸化スズ)ガラス上に二酸化チタン多孔膜を形成出来る事を報告している。しかしながら、その成膜メカニズムについては不明な部分が多く、用途に応じた膜構造の最適設計を行う上で妨げになっている。本報では、一次粒子径および分散性の異なるスラリーを FTO ガラス基板に吹き付けることで得られた溶射膜を評価することで、スラリー設定の影響について調査した。その結果、スラリーの粒度分布が成膜速度に影響することを明らかにした。また、スラリーの一次粒子径が二酸化チタン膜の表面粗さ、密着性、透過率に影響を与えることを明らかにした。

#### Synopsis:

We have reported that it is possible to form a porous titanium dioxide film on FTO glass by spraying using a high-speed flame spraying method as materials using of TiO<sub>2</sub> slurry. However, it is difficult to optimum design of the film structure depending on the application, because there are many unclear points about the film forming mechanism. In this study, the sprayed coatings obtained by spraying the primary particle diameter and each different of slurry dispersion on the FTO glass substrate, which were evaluated and were investigated on the effects of slurry setting. As a result, it was clear that the particle size distribution of slurry affected film forming speed. It was also clear that the diameter of a primary particle affected film's surface coarseness, adhesion, and transmissivity.

#### 1. 緒言

スラリー液を用いた高速フレイム溶射法により、透明導電膜付ガラス基板(FTO:Fluorine doped tin oxide)上に二酸化チタン膜が形成出来ることを見出している<sup>1)</sup>。しかしながら、その成膜メカニズムについては不明な点が多く、用途に応じた膜構造の最適設計を行う上での明確な指標が無いのが現状である。従って、スラリー材料が変わった時には、最初から条件出しを行う必要がある。また、本来の材料が持つ特性を十分に活か

しきれないまま、成膜条件設定が不十分な状態で試験を終了し、不当な評価で結論付ける危険性が懸念される。

上記の課題を踏まえ、スラリーに含まれる粒子の分散性および一次粒子径が成膜速度および膜構造に与える影響について調査した。

#### 2. 溶射法による二酸化チタン膜の形成

利用した高速フレイム溶射装置の構造を Fig.1 に示

す。スラリーはバレルの先端に設けた供給口(ティップ部)から投入した。

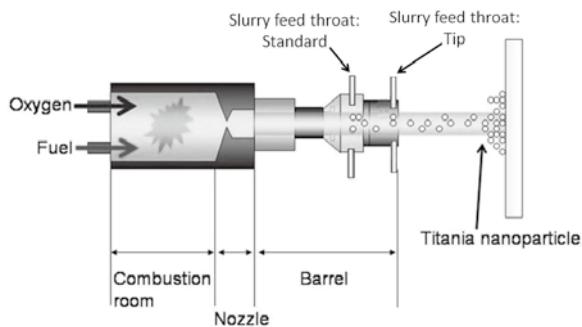


Fig.1 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

燃焼条件として、酸素および灯油の供給量は全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。スラリーの原料として用いた二酸化チタン粉体は P90 粉体と F3 粉体を用いた。各粉体一次粒子の平均粒子径を Table 1 に示す。各粉体を純水に 20wt.% 加え、更に弱酸性に pH 調整してスラリーを調製した。

厚さ 2.7mm の FTO ガラス基板にスラリーを吹き付けることで二酸化チタン膜を形成した。各スラリーを 1、4、7 回積層することで、膜厚の異なる二酸化チタン膜を作製して評価した。

Table 1 Characteristic of various materials

Material	Mean particle size(nm)	Company
P90	14nm	NIPPON AEROSIL
F3	40nm	SHOWA DENKO

### 3. 調製したスラリーの粒度分布測定

調製した P90、F3 スラリーを超音波によるキャビテーションで生じる衝撃力を用いて分散させた。超音波の出力は 1200W、周波数は 78kHz に設定した。分散時間は 0h、0.5h、1.0h、3.0h、6.0h として、超音波処理後のスラリーについてレーザー回折散乱法粒度分布測定装置を用いて、分散性を評価した。

### 4. 二酸化チタン膜の評価方法

スラリー、積層回数を変更して成膜した二酸化チタン膜の膜厚および表面粗さを測定した。測定は粗さ・形状測定装置(PGI-1240：テーラーホブソン社製)を用

いて行った。サンプル毎に 4 点測定した平均値を膜厚とした。また、表面粗さの測定は JIS 規格：JIS B0601 に準じて行った。

ヘーズメーターを用いることで二酸化チタン膜の透過率を計測した。光源として、D65 光を用いた。Fig.2 に JIS に規格される太陽光スペクトル AM1.5 と D65 光のスペクトルを示す。

二酸化チタン膜と FTO ガラス基板との密着性を鉛筆硬度試験により、評価した。試験概要を Fig.3 に示す。また、FTO ガラス上の二酸化チタン膜を剥離させた後に、BET(AUTOSORB-1：カンタクロームインストルメンツ・ジャパン社)を用いて、比表面積を計測した。

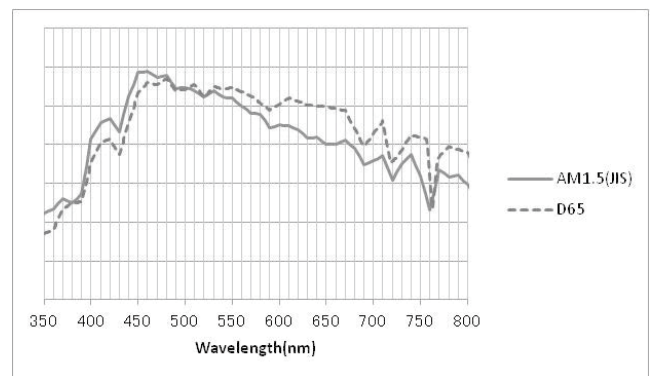


Fig.2 Spectrum comparison :Sunlight and D65-light

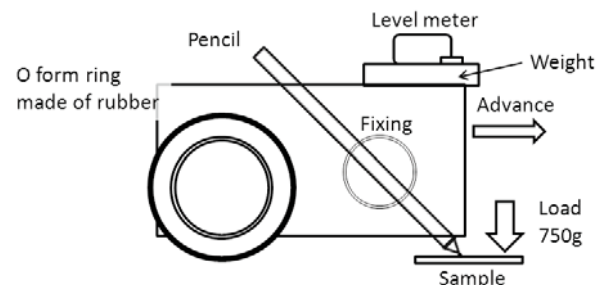


Fig.3 Schematic illustration showing scratch examination using pencil

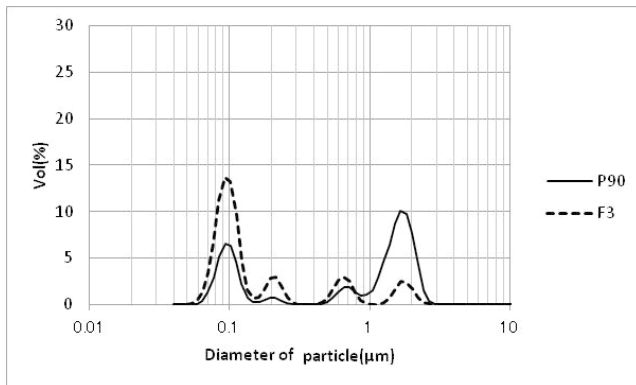
### 5. 超音波分散時間の影響

P90 および F3 スラリーの分散時間ごとの粒度分布を Fig.4 に示す。60~300nm の粒子(以下、二次粒子と呼ぶ)と、500~3000nm の粗大な粒子(以下、凝集体と呼ぶ)が計測された。分散前について、P90 スラリーは、半数以上が凝集体として存在したのに対し、F3 スラリーは、二次粒子の割合が高かった(Fig.4(a))。

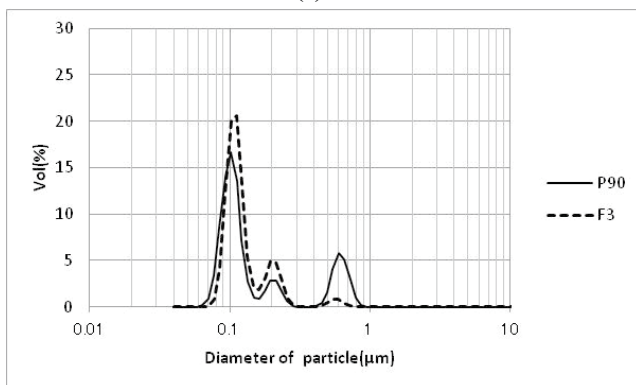
超音波分散を 1h 処理した時、1000nm 以上の凝集体が分散された。一方、P90 スラリーについて、500~1000nm の凝集体が存在したのに対し、F3 スラリーは凝集体がほぼ分散されていた(Fig.4(b))。

超音波分散を 6h 処理した時、P90、F3 スラリーとも凝集体は完全に分散されていた。しかしながら、二次粒子が分断され、一次粒径近くまで、分散されることは無かった(Fig.4(c))。超音波のキャビテーションによる分散では、強固にネッキングされた粒子を分散するには至らなかった。

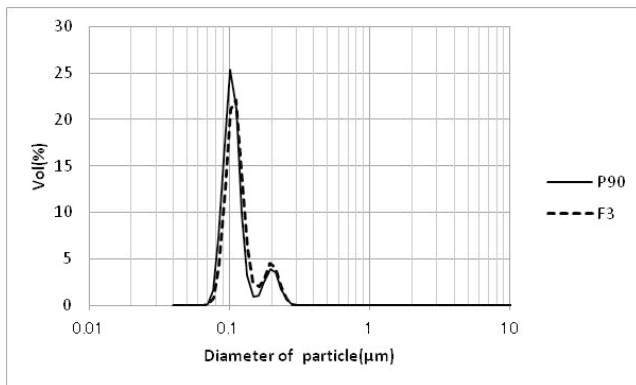
Fig.5 に P90、F3 スラリーの分散時間に対するスラリーの平均粒子径を示す。超音波分散を行う事で、各スラリーの平均粒子径の差は小さくなり、6h 分散処理を行った時、P90、F3 スラリーの平均粒子径はそれぞれ 123nm、130nm とほぼ同等になった。



(a)



(b)



(c)

Fig.4 Particle size distribution when processing time is changed (a)0h, (b)1h and (c)6h

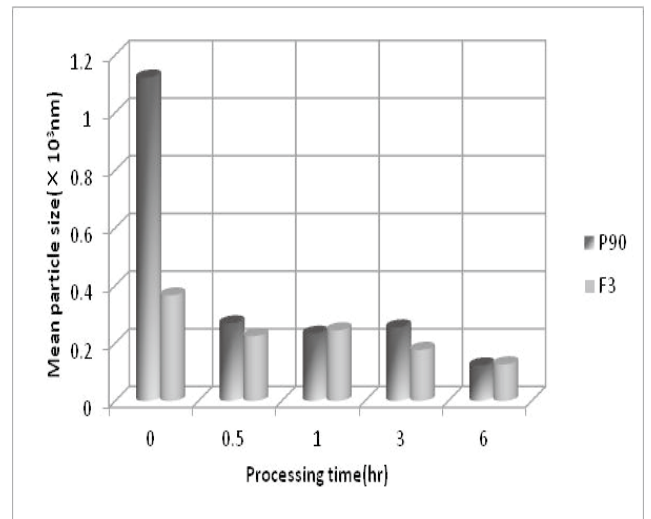


Fig.5 Mean particle size of each processing time

## 6. スラリー粒度分布の成膜性への影響

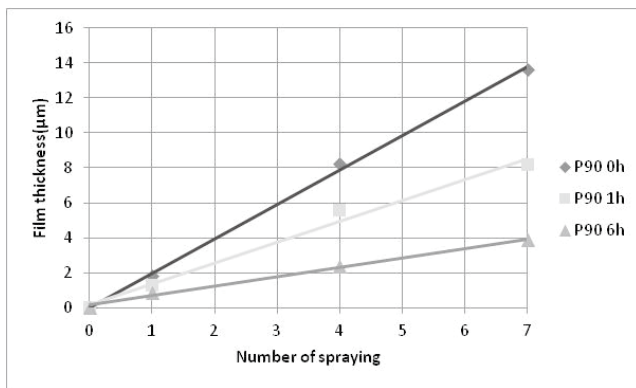
分散無し、分散処理 1h、分散処理 6h のスラリーを用いてガラス基板に溶射成膜した時の膜厚を Fig.6 に示す。

P90 スラリーについて、分散処理時間を長くするほど、膜厚は低下していた(Fig.6(a))。一方、F3 スラリーについて、分散処理時間に対して、膜厚の差は見られなかった(Fig.6(b))。また、F3 スラリーの吹き付け回数毎の膜厚は、分散処理を 6h 行った P90 スラリーと同等程度であった。

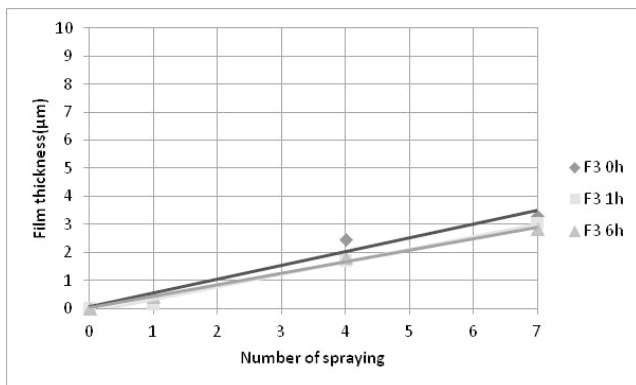
このことから、FTO ガラス基板への、スラリー粒子の付着は、粒子径が 300nm 以下の二次粒子に比べ、500nm 以上の凝集体の方が起こり易いことが分かる。

300nm 以下の微粒子が基板に付着しない現象は、同じく低温セラミックス成膜技術であるエアロゾルデポジション(AD)法でも報告されている。そのメカニズムについて Fig.7 に示す。吹き付けガス(高速フレーム溶射の場合、火炎ガス)は基板に衝突した際、基板に平行に流れるが、その際、質量の小さな微粒子はガスの流れに追従するため、基材への衝突速度が大幅に低減され、基材に付着されないと説明されている<sup>2)</sup>。高速フレーム溶射法を用いたスラリー溶射についても、同様のメカニズムが発生していると推測される。

以上の結果から、粉体のカタログ値だけでは無く、粉体をスラリー状にした際の粒度分布を溶射成膜試験前に把握することが、成膜条件の選定および成膜結果を評価する上で、重要であることが分かる。



(a)P90



(b)F3

Fig.6 Relation between processing time and film thickness

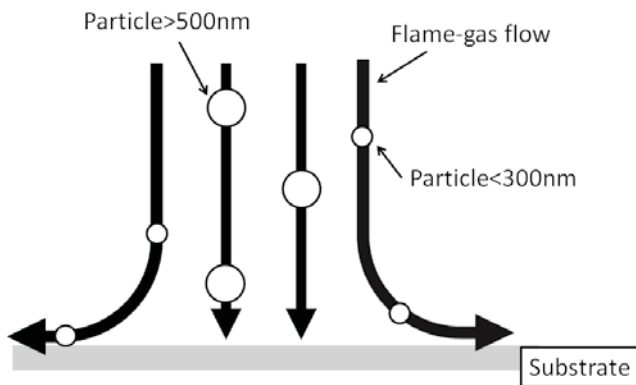


Fig.7 Film forming mechanism of slurry spraying

### 7. 一次粒子径が溶射膜に与える影響

スラリーの粒度分布がほぼ同一である分散処理 6h の、P90 と F3 スラリーを用いた溶射膜を比較することで、一次粒子径が溶射膜に与える影響を調査した。

膜厚に対する膜表面の算術平均粗さを Fig.8 に示す。P90、F3 スラリーとも、膜厚の増大に伴い、算術平均粗さが増大していた。また、P90 に比べ、F3 スラリーを使用した方が、同一の膜厚下で低い表面粗さを示すことが分かった。

P90 膜と F3 膜の比表面積を測定したところ、P90 膜は  $113.5\text{m}^2/\text{g}$ 、F3 膜は  $52.9\text{m}^2/\text{g}$  であったことから、P90 に比べ、F3 スラリー中の粒子の比重量は大きいと考えられる。従って、同一の粒度であっても、より質量の大きい F3 粒子が、ガラス基板に強く叩きつけられた結果、緻密な膜が形成され、低い表面粗さを示したと推測される。

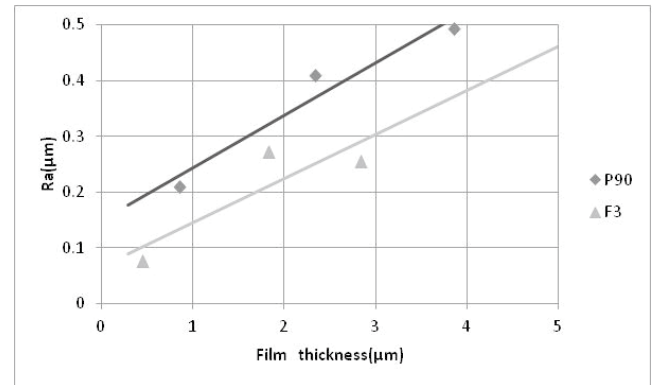


Fig.8 Relation between film thickness and surface rough degree

Table2に6hの分散処理をしたスラリーを用いて作製した溶射膜の鉛筆硬度測定結果を示す。P90 膜に比べ、F3 膜が高い鉛筆硬度を有しており、一次粒子径が大きいスラリーを用いた時、より密着性の高い膜が形成出来る事が分かった。このことから、スラリー粒子の基板へ与える衝撃力が、密着性に大きく影響を与えていると推測される。

Table2 Result of scratch examination using pencil

	HB	F	H	2H	3H	4H
P90	○	○	×	×	×	×
F3	○	○	○	○	○	×

○...Passing  
×...Failure

Fig.9 に膜厚に対する透過率を示す。F3 膜に比べ、一次粒子径の微小な P90 膜の方が、同一厚さに対して、高い透過率を示した。膜厚  $2.8\mu\text{m}$  の F3 膜と、膜厚  $3.8\mu\text{m}$  の P90 膜の透過率はそれぞれ、53%、75%であったため、膜厚の薄い F3 膜のほうが、肉眼では厚く成膜されているように見えた。以上の結果から、肉眼での膜厚判断は、不可能であり、成膜後の膜厚管理を毎回、行っておくことが、データの信頼性を得る上で必須である。

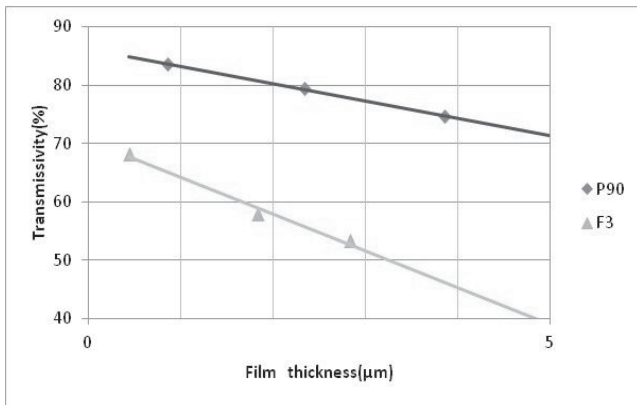


Fig.9 Relation between film thickness and transmissivity

## 8. 結論

今回、本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 粒子径 500nm 以上の凝集体は粒径 300nm 以下の二次粒子に比べ、ガラス基板に対する高い付着率を示した。
- 2) 同等の粒度分布になっているスラリーにおいて、一次粒子径が大きいスラリーを用いると、膜の表面粗さの低減、基材との密着性の向上、光透過率の低減が確認された。

## 参考文献

- 1) 坂口 昇平, 野村 大志郎, 増住 大地, 藤田 和憲, 永吉 英昭 : フジコー技報, 18(1999), 56-61
- 2) 明渡純 : 溶接学会誌, 75(2006), 8, 29-37