

# 集光レーザー場での高速反応・気相成長による ジルコニウム炭窒化物直接描画技術の開発

産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門

主任研究員 且井 宏和

(2019年度 奨励研究助成(若手研究者枠) AF-2019229-C2)

キーワード：化学気相析出, ジルコニウム炭窒化物, 成膜

## 1. 研究の目的と背景

ジルコニウムの炭化物 (ZrC) や窒化物 (ZrN) は融点が 2900 °C を超える超耐熱材料であり, 金属並みの導電性を有する非酸化物セラミックスである. ZrC-ZrN は岩塩型の結晶構造をとる全率固溶系でありジルコニウム炭窒化物 (ZrCN) を形成する. これら炭窒化物は, 超過酷環境での耐性に優れ, 超音速機の耐熱部材, 太陽熱発電の集光材, 原子炉材や燃料の被覆など, 金属材料では到達し得ない耐極限環境性を持つ高付加価値材料である. しかしながら, ジルコニウム炭窒化物は合成プロセス温度が高く, 高密度焼結体の製造や加工は困難である. 粉体は市販されており, 焼結体や薄膜の一部は切削工具等に应用されているものの, 現状では, その材料形態や応用分野は極めて限定的である.

これらジルコニウム炭化物・窒化物・炭窒化物の描画やマーキング, テクスチャリングや高次構造体の造形, または, 大面積・複雑形状へのコーティングなど, 多様な材料形態に制御可能な製造プロセスを構築できれば, ジルコニウム炭窒化物の極限機能や特性を表面構造に付与した高付加価値材料を高効率に作製できる. これらは, 高信頼かつ小型化を目指した積層コンデンサのオールセラミック化, 高温域でのサーマルマネージメント材料, 高温・摺動部材におけるテクスチャリング表面制御, 光学制御素子のパターンニング, 航空宇宙部材の耐環境性コーティングなど, 多分野に渡る先進プロセスとなることが期待できる. そこで本研究では, レーザープロセスと気相法を組み合わせ, これまで焼結体や薄膜材料に限定されていた材料形態の拡充を可能にする新規プロセスの構築を目指した.

我々はこれまで, 高強度レーザー照射下における化学気相析出 (CVD) によりセラミックスの高速気相成長に成功してきた.<sup>1,2)</sup> この場合, 連続発振レーザー光をデフォーカスして比較的広域の特定・固定された位置に照射し, 高速に成膜する (以降では「レーザーCVD」と記述する). 本研究では, 描画やパターンニングの基盤技術構築のため, 集光レーザーを走査しながら CVD による選択的な成膜を試みた. このため, (I) レーザーCVD による ZrCN の気相成長の把握, (II) 集光レーザー走査型 CVD 機構・技術の構築, (III) 集光レーザー走査型 CVD による ZrCN の線状成膜, の順に技術開発を進めた.

## 2. 実験方法

### 2・1 実験装置の概要

ZrCN の成膜・描画試験は産総研が保有するコールドウォール式のレーザーCVD 装置, および新規に構築した集光レーザー走査型 CVD 装置を用いた. まず, レーザー照射下での CVD による ZrCN 膜の結晶相や組成, 微細組織, 成膜速度を調べるために, 保有するレーザーCVD 装置による成膜試験の概要を下記する.

一般に, Zr 系炭窒化物の原料には, 塩化物やアンモニア, 炭化水素など安価ではあるが, 原料ガスや副生成物の毒性や腐食性により取り扱いが難しい. 本研究では, 原子層堆積法 (ALD) の原料としても市販されている Tetrakis (ethylmethylamino) zirconium (TEMAZ; Zr(NEtMe)<sub>4</sub>, 99.99%, Sigma-Aldrich) を単一の原料として選定した. TEMAZ 液体原料は 80-100 °C に加熱し, バブリング方式により Ar 輸送ガス ( $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) とともに CVD 反応炉に供給した. 基材は 10 mmφ, 厚さ 0.5mm の炭素材とした. 基材を CVD 反応炉内の 400 °C に加熱されたホットステージ上に設置し, 基材表面には連続発振モードの Nd:YAG レーザーを照射した. 照射面積は約 15 mmφ であり, 基材表面全域に照射された. レーザーパワー密度は 83-117 W cm<sup>-2</sup> であり, 照射により放射温度計により測定した基材の表面温度 (成膜温度) は 1100-1180 °C であった. CVD 反応炉は油回転式ポンプにより減圧され, 成膜中の炉内温度は 300 Pa とした. 成膜時間は 600 s とした.

得られた ZrCN 膜の結晶学的構成相は X 線回折法 (XRD;  $\theta$ -2 $\theta$ , Cu-K $\alpha$ ; RINT2500 および SmartLab SE, Rigaku, Japan) により同定した. 膜の表面および微細組織観察は FE-SEM (SEM; 5-15keV; JSM-IT300HR, JEOLCo. Ltd., Japan) により観察した. 微細構造は集束イオンビーム (FIB; FB2200, Hitachi High-Technologies Co., Japan) 加工により薄片化した断面を走査透過電子顕微鏡 (STEM, JEM-2100F, JEOL, Japan) により調べた. 化学結合状態や組成は光電子分光分析 (XPS; Escalab 250Xi XPS system, Thermo Fisher Scientific) により評価した. 膜の最表面の不純物を除去するため, Ar イオンによるスパッタ (3 keV, 3.6 ks) を行った後に XPS スペクトルを測定した.

上記のようにレーザー照射下でのZrCNの成膜技術を確立した後、集光レーザー照射・走査によるCVD成膜に関する装置機構や成膜条件は結果と併せて3.2で説明する。

### 3. 実験成果

#### 3・1 レーザーCVDによるZrCNの気相成長<sup>3)</sup>

レーザー照射下のCVDによるZrCN膜の形成に及ぼす重要な成膜パラメータの一つは成膜温度である。異なる成膜温度により合成したZrCN膜のXRD図形を図1に示す。1100℃(レーザーパワー密度: 83 W cm<sup>-2</sup>)で成膜した場合、2θ=31°近傍にブロードな回折ピークが現れ(図1(a)), 非晶質膜が形成されたことがわかった。一方、より高温で成膜した場合(1180℃, レーザーパワー密度: 117 W cm<sup>-2</sup>), 33.3°, 38.6°および55.8°に、それぞれZrCNの111, 200および200に指数付けされる回折ピークが現れ(図1(b)), 結晶質なZrCN膜の形成が示唆された。

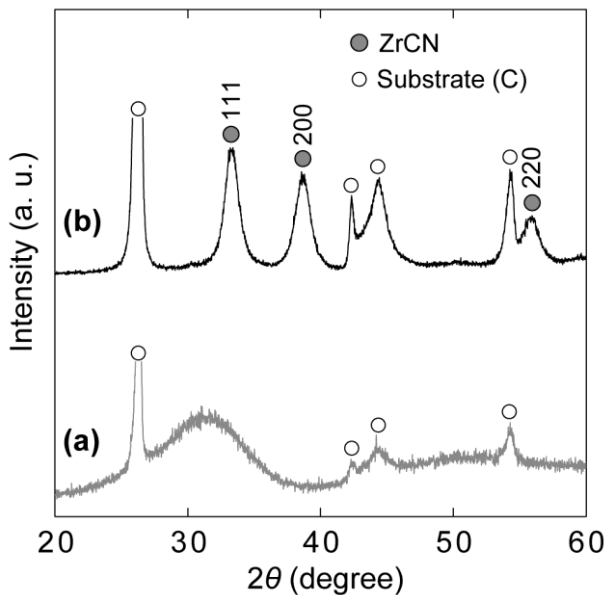


図1 レーザーCVDにより1100(a)および1180℃で合成したZrCN膜のXRD図形

1100および1180℃で合成した膜の表面および断面SEM像を図2に示す。1100℃で成膜した非晶質膜の表面は数μmサイズのコーン状組織が形成され、各コーンはnmサイズの微細な粒状組織の集合体であり、コーン間にはクラックの発生もみられた(図2(a)および(b))。破断面は、見かけ上緻密なノジュール組織であった(図2(c))。膜厚は35.0μmであり、成膜速度は210μm h<sup>-1</sup>であった。1180℃で成膜した結晶質ZrCN膜の表面組織(図2(d)および(e))は1100℃で成膜した非晶質膜と類似したが、コーン状組織間にクラックの発生はみられなかった。破断面観察からの膜厚は6.6μmであり(図2(f))、成膜速度は40μm h<sup>-1</sup>であった。既往報告におけるアルキルアミド系原料を用いた熱CVDまたはプラズマCVDによるZrCN膜の成膜速度は~3μm h<sup>-1</sup>程度であり<sup>4,6)</sup>、これらと比較して本研究のレ

ーザー照射下でのCVDによる成膜速度は1桁以上高速で気相成長することがわかった。

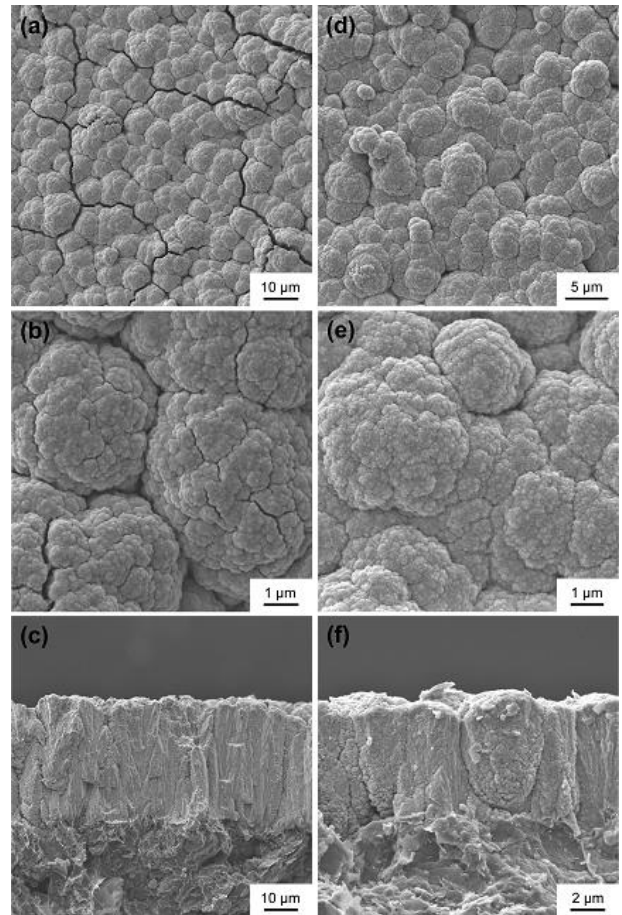


図2 レーザーCVDにより1100(a-c)および1180℃(d-f)で合成したZrCN膜のSEM像:(b)および(e)はそれぞれ表面SEM像(a)および(d)の拡大像,(c)および(f)は断面のSEM像

1180℃で成膜した結晶質ZrCN膜の断面組織および構造の詳細を調べた。イオンリングにより平滑化した断面組織を図3に示す(図3(a))。緻密質ではあるが、高倍率像では10nm程度の空隙や、空隙近傍にコントラストの異なる微細な組織が混ざり合っていることが分かる(図3(b))。1180℃で成膜した結晶質ZrCN膜の断面STEM像と制限視野電子線回折像を図4に示す。高角度環状暗視野(HAADF)像(図4(a))から、2つのコントラスト(明色および暗色)によりノジュール状構造が形成された。制限視野電子線回折像はNaCl構造のZrCNを反映したデバイシェラー環が現れ、これはHAADF像の明色コントラスト部に対応すると考えられる(図4(b))。高倍率のHAADF像(図4(c))および環状明視野(ABF)像(図4(d))から2つの相がナノレベルで混ざり合ったコンポジットが形成されたことがわかった。XPSによる化学結合状態分析では、C1sスペクトルにおいてZr-C結合の他にもC-C結合に起因するピークがみられたことから、HAADF像における暗

色部は遊離炭素であることが示唆された。したがって、本研究でレーザー-CVDにより成長した ZrCN 膜中には ZrCN-C ナノコンポジット構造が形成されたものと考えられる。

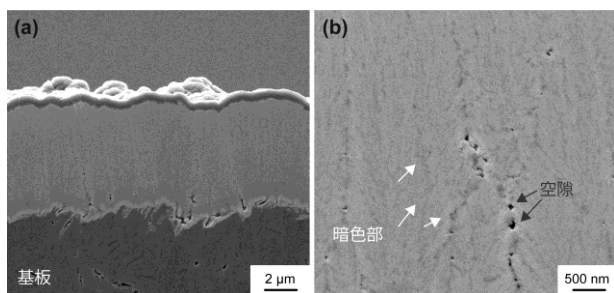


図3 レーザー-CVDにより 1180 °Cで合成した ZrCN 膜のイオンミリング加工後の断面 SEM 像

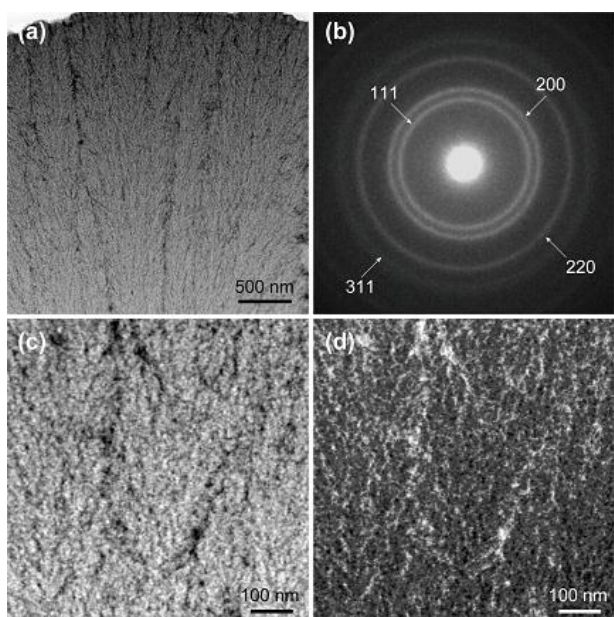


図4 レーザー-CVDにより 1180 °Cで合成した ZrCN 膜の断面 STEM 像 : (a) 低倍率 HAADF 像, (b) 制限視野電子線回折像, (c) 高倍率 HAADF 像, および(d) 高倍率 ABF 像

### 3・2 集光レーザー走査型 CVD 機構・技術の構築

前節 3.1 ではレーザーを比較的広域に照射して CVD よる ZrCN の形成挙動や構造を明らかにしたが、本節では集光レーザー照射・走査下での気相成長を行うための装置機構（集光レーザー走査型 CVD 装置）を構築し、ZrCN 描画技術に展開するため、CVD 技術が確立している SiC を対象とした原理検証試験を行った。

本研究で構築した集光レーザー走査型 CVD 装置の外観を図 5 に示す。CVD 反応炉の上部にガルバノスキャナーを備え、Nd:YAG レーザー（波長 1060 nm、最大照射強度 20 W）はガルバノスキャナーおよび合成石英窓を通して、反応炉内のホットステージ上の基板表面に集光・照射される（照射径は基板上で 0.1-0.2 mm）。レーザー光は、PC 制御のガルバノスキャナーにより基板表面で走査でき、その

走査速度 5-5000 mm s<sup>-1</sup>である。CVD 原料は反応炉の左上部のノズルより輸送ガスとともに導入され、右のポートに接続される油回転式ポンプを通して排気される。

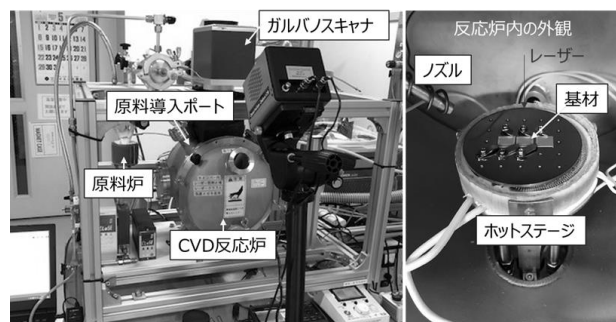


図5 集光レーザー走査型 CVD 装置の外観写真

本装置を用いて集光レーザー照射・走査下での SiC の気相成長を試みた。SiC 原料には Starfire 製の CVD-4000 を用いた。原料は原料炉にて 120 °C に加熱し、原料蒸気を Ar キャリアガス (8.33 × 10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) により反応炉に輸送した。基材は Si (100)ウエハーとし、反応炉中のステージにて予備加熱 (~500 °C) した。合成石英窓を通して成膜室内の基材表面にレーザー光を照射し、一方向に複数回（走査数）走査することにより線状に成膜した（照射スポット径：約 0.1 mm）。成膜中の炉内圧力は 500 Pa とし、レーザー光の走査速度は 5-2500 mm s<sup>-1</sup>、レーザーパワー強度は 50-255 kW cm<sup>-2</sup> とし、スキャン数は 50-200 回とした。

高レーザー強度かつ低走査速度では Si 基材に熔融痕が形成し、低レーザー強度かつ高走査速度では SiC の成膜は認められなかった。レーザー強度 58.6 kW cm<sup>-2</sup>、走査速度 25 mm s<sup>-1</sup> および走査数 200 回で成膜した SiC の微細組織と外観写真を図 6 に示す。成膜後の外観観察では線状の描画が目視でき（図 6(a)左下図）、線幅が約 50 μm の SiC 膜が形成された（図 6(a)）。線状 SiC 膜の表面は 100 nm 以下の粒が緻密に詰まった微細な粒状組織が形成された（図 6(b)）。レーザーパワー強度 94.2 kW cm<sup>-2</sup>、走査速度 5 mm/s および走査数 50 回で成膜した SiC の断面微細構造を図 7 に示す。線状 SiC 膜は中心付近で厚く、約 2 μm であった（図 7(a)）。図 7(b)は線状 SiC 膜の中心付近の TEM 明視野像であり、緻密質な SiC が Si 基材直上から成長したことを確認した。制限視野電子線回折像では β-SiC に由来する同心円状のデバイ・シェラー環とともにスポットが現れ、部分的に配向成長した。このように本節では、集光レーザー走査型 CVD 装置によりセラミックスの線状成膜が可能であることを実証した。

### 3・3 集光レーザー走査型 CVD による ZrCN の線描画

前節までにレーザー-CVD よる ZrCN の気相成長に成功し、集光レーザー走査による気相成長セラミックスの微細描画技術を構築した。これらの要素技術を組み合わせることで集光レーザー走査型 CVD 装置を用いた ZrCN の線描画を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基材上に試みた。



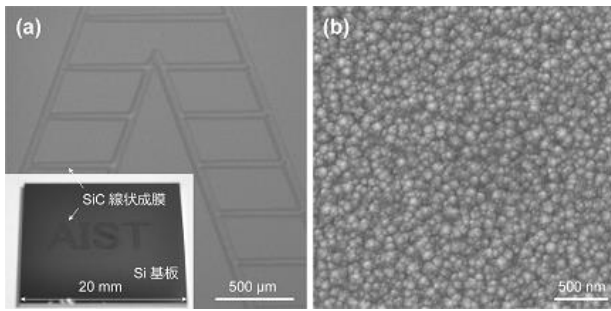


図6 集光レーザー走査型 CVD 装置を用いて Si 基板に作製した線状 SiC 被膜の表面 SEM 像: (a) 低倍率 SEM 像と外観写真, (b) 高倍率像

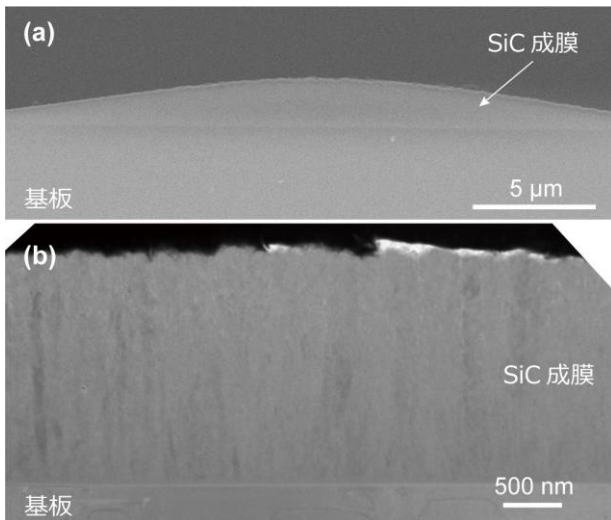


図7 線状 SiC 被膜の断面 SEM 像 (a)および TEM 像(b)

TEMAZ 原料を用いた集光レーザー走査 CVD により線描画した ZrCN の外観写真と光学顕微鏡写真を図8に示す。このときの成膜条件は、レーザーパワー強度  $178.3 \text{ kW cm}^{-2}$ 、走査速度  $5 \text{ mm/s}$ 、スキャン数 400 回、炉内圧力  $500 \text{ Pa}$  とした。ステージの加熱温度は  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  であるが、レーザー照射スポットの温度は直接的には計測できない。線描画中の基材表面の温度分布を二色式温度計 (Thermira-InGas, Nobbytech, Japan) により計測した結果、照射跡 (レーザー照射径: 約  $0.1 \text{ mm}$ ) 以外の部分も温度上昇するが、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$  以下であった。本プロセスでは局所的 (レーザー照射部) かつ瞬間的に高温になるが、選択的な成膜を可能にし、基材全体への熱負荷は抑制できるものと考えられる。図8に示すように線幅は  $1 \text{ mm}$  程度であり、レーザー照射径 (約  $0.1 \text{ mm}$ ) よりも広く、3.2 節の SiC 線状成膜の線幅に比べても広がった。これは SiC 原料が高温まで気相状態で安定であるのに対して、TEMAZ 原料は比較的低温で分解・析出するため、レーザー照射域近傍の熱伝導・加熱により成膜域 (線幅) が広がったと考えられる。断面観察の結果、線状被膜の中心付近の膜厚は  $12.4 \text{ } \mu\text{m}$  であった。線描画部の表面の SEM 像を図9に示す。緻密質

で数  $\mu\text{m}$  サイズのコーン状の表面組織が形成された。ただし、表面クラックが形成されており、これは ZrCN と基材との線熱膨張係数差があり、レーザー照射・成膜時の局所的な熱応力により発生したものと考えられる。また、EDS 分析では Zr, C および N のピークが検出された。クラックの抑制や詳細な構造評価は引き続き調査が必要であるが、レーザー照射・走査下の CVD により ZrCN の線状成膜を確認した。

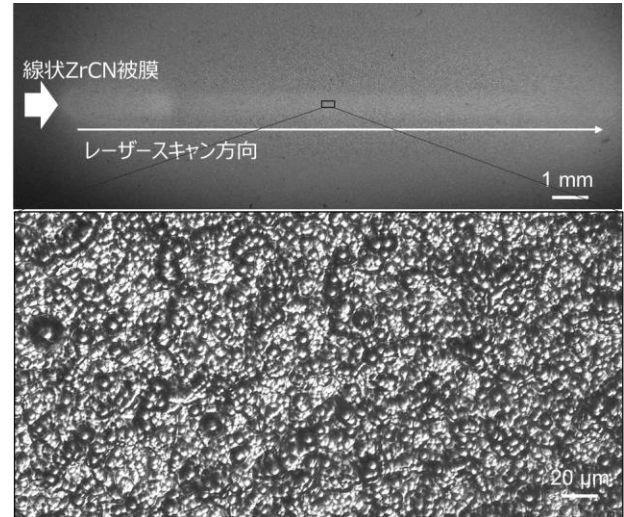


図8 集光レーザー走査型 CVD 装置により  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板上に作製した線状 ZrCN 被膜の外観写真 (上図) と光学顕微鏡像 (下図)

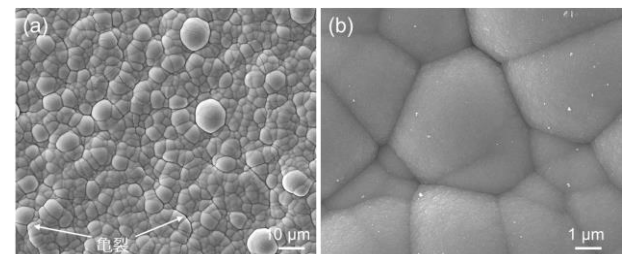


図9 集光レーザー走査型 CVD 装置により  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板上に作製した線状 ZrCN 被膜表面の低倍率(a)および高倍率(b) SEM 像

#### 4. 結言

本研究では、集光レーザー照射・走査下での CVD による ZrCN の描画技術開発を進め、下記の点を明らかにした。(I) Nd:YAG レーザー照射下での TEMAZ 原料を用いた CVD による ZrCN 膜の形成挙動に及ぼす成膜温度の影響を調査した。成膜温度  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  では非晶質膜が形成された一方、 $1180 \text{ }^\circ\text{C}$  では結晶質 ZrCN が成膜された。結晶質 ZrCN 膜の組織・構造観察の結果、表面は微細粒から成るコーン状組織であり、断面観察から炭素とのナノコンポジット構造であることが分かった。成膜速度は  $40 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$  でありアルキルアミド原料を用いた CVD による既往報告と比べて 1 桁以上高速で気相成長した。

(II) 集光レーザー走査型 CVD 装置・機構を立ち上げ、SiC

を対象とした微細描画の要素技術を構築した。当該装置を用いて線状成膜を試み、線幅が約 50  $\mu\text{m}$  で厚さ約 2  $\mu\text{m}$  の結晶質 SiC の線状被膜の形成に成功した。

(II) 上記 2 つの要素技術を組み合わせることで、TEMAZ 原料を用いた集光レーザー走査型 CVD による ZrCN の線状成膜を行い、コーン状の表面組織の ZrCN 線状被膜が形成されることを明らかにした。亀裂の抑制や構造・組成の詳細な分析、機械的・電気的特性を明らかにする必要があるが、本研究により集光レーザー照射・走査によるジルコニウム炭窒化物の描画・パターニングの基盤技術を構築できたものと考えられる。これにより今後の高付加価値セラミックスの微細描画・パターニング技術の発展が期待できる。

### 謝 辞

本研究の CVD 原料の特性評価や XPS 測定には名古屋大学未来材料・システム研究所の原田勝可客員教授にご協力

いただいた。断面微細組織観察では、あいち産業科学技術総合センター・共同研究支援部にご協力いただいた。

### 参考文献

- 1) H. Katsui・N. Kondo; J. Cryst. Growth, 519 (2019), 46–53.
- 2) H. Katsui・K. Harada・N. Kondo・M. Hotta; Surf. Coat. Technol, 394 (2020), 25851.
- 3) H. Katsui・K. Harada・N. Kondo・M. Hotta; J. Ceram. Soc. Jpn., 128 (2020), 855–862.
- 4) I.-W. Kim・S.-J. Kim・D.-H. Kim・H. Woo・M.-Y. Park・S.-W. Rhee; Korean J. Chem. Eng., 21 (2004), 1256–1259.
- 5) H. Berndt・A.-Q. Zeng・H.-R. Stockand・P. Mayr; Surf. Coat. Tech., 74–75 (1995), 369–374.
- 6) H. Wendeland・H. Suhr; Appl. Phys. A-Mater., 54 (1992), 389–392.