

高強度レーザー場での高速化学気相析出を利用した高配向結晶成長

伊藤 暁彦*

1. はじめに

材料の合成プロセスにおいて、結晶配向成長の選択的かつ精緻な制御は、材料の持つ特性を最大限に引き出すために必須である。結晶配向成長の制御は、気相からの析出・結晶成長のメカニズムを理解する鍵となる。化学気相析出(CVD: Chemical Vapor Deposition)法は、気相からの析出反応により基材をコーティングする手法であり、成膜温度や反応炉内圧力、原料濃度を制御することで、多彩な微細組織が得られる⁽¹⁾。大面積に成膜でき、段差被覆性に優れるため、実用コーティング法として工業的に広く使用される。実用プロセスでは、熱エネルギーを析出の駆動力とすることが多いが、電場や磁場、プラズマなどの外部場により反応を促進することができる。

著者は、外部場励起源として、レーザーに着目した。レーザーは、光を増幅する媒質を用い、再帰的に光を増幅して得る人工の光である⁽²⁾。波長と位相が揃っており、高いエネルギー密度を持つ。代表的なものに、Cr:Al₂O₃やNd:YAG結晶を用いた固体レーザー、InGaAlAsを用いた半導体レーザー、CO₂ガスを用いた気体レーザーがある。一般に、レーザー光を用いた材料の合成では、パルス化したレーザーを集光させることで、局所的に大きな反応エネルギーを得る。CVDへのレーザー導入においても、パルスレーザーを、局所的(直径数 μm)に集光して加熱源としたり⁽³⁾、原料ガスの選択的光化学反応に用いたりした研究はあるが、これらの方法は、大面積コーティングを強みとするCVDへのレーザー導入の利点が活かされていない。

一方、高強度の連続発振レーザーをレンズで拡げて用いる

ことで、大きな領域(直径数十mm)に活性な反応場を創り出せる⁽⁴⁾。著者らは、気相中に発生させた強い光の場を、化学気相析出の反応場として利用し、結晶配向成長が顕著になることを見出した。さらに、従来の熱プロセスでは合成が難しいとされる複酸化物化合物や特異なナノ構造組織の生成を報告している。

図1に、成膜装置の概略を示す。コールドウォール型の縦型反応炉を採用し、炉壁は加熱せず基板ステージを加熱し、原料ガスを基板の上方から供給するため、成膜速度が高い。原料には、固体もしくは液体の有機金属化合物を用いる。有

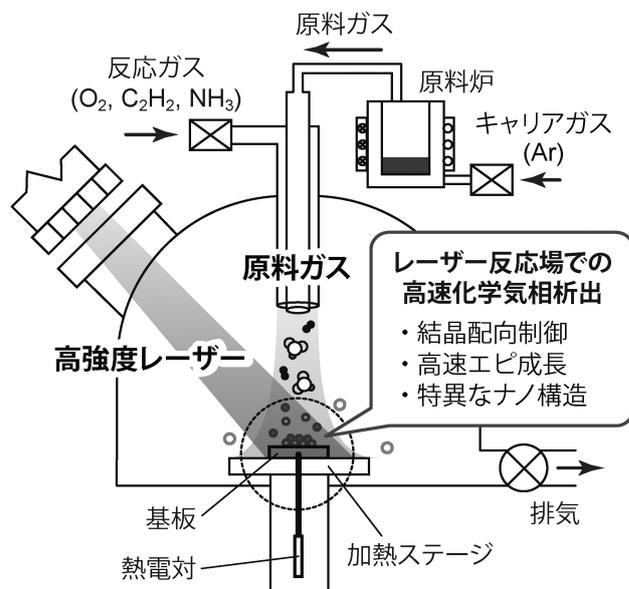


図1 高強度レーザー反応場での高速化学気相析出。

* 東北大学助教；金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
 Laser Chemical Vapor Deposition of Oriented and Nanostructured Films; Akihiko Ito (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: chemical vapor deposition, laser, thick film, oriented growth, nanostructure
 2013年8月7日受理[doi:10.2320/materia.52.525]

機金属化合物は、比較的高い蒸気圧を有し、大気中で変質が少なく、取り扱い易い。レーザーは、窓材を通して、真空反応炉の外側から照射する。成膜雰囲気には、 O_2 、 C_2H_2 および NH_3 など様々な反応ガスを使用できる。ここでは酸化物膜を紹介するが、炭化物⁽⁵⁾⁽⁶⁾や窒化物膜⁽⁷⁾を合成することができる。

本稿では、高強度レーザーと化学気相析出を組み合わせた材料合成手法を用いた、選択的結晶配向成長、高速エピタキシャル成長およびナノ構造成長に関する研究を紹介する。

2. 選択的結晶配向成長

(1) 硬質材料 $\alpha-Al_2O_3$

$\alpha-Al_2O_3$ は、高硬度であり、耐熱性に優れることから、切削加工向け超硬工具の硬質コーティングに使われる。 $\alpha-Al_2O_3$ コーティングは、結晶配向により機械的性能が変化し、実用上では c 軸配向が求められる⁽⁸⁾。 α 相は、 Al_2O_3 多形の高温相であり、高い成膜温度が必要となる。さらに、 $\alpha-Al_2O_3$ の c 面は、原子稠密面であることから、結晶成長速度が低く、下地層なしでの $\alpha-Al_2O_3$ の c 軸成長は難しい。 α 相の成膜に加えて、選択的配向成長を達成することは、学術的にも挑戦的な課題である。

$\alpha-Al_2O_3$ の成膜プロセスに高強度レーザー反応場を導入すると、析出反応が活性化され、成膜速度は最大 $300 \mu m h^{-1}$ へと大幅に向上する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これは、従来法の数百から数千倍の速さである。図 2(a)に、多結晶 AlN 基板上に作製した

(014) 配向 $\alpha-Al_2O_3$ 膜の断面 SEM 像を示す⁽¹⁰⁾。 $\alpha-Al_2O_3$ 膜は、幅 $2 \mu m$ 程度の柱状晶からなり、成膜速度は $40 \mu m h^{-1}$ である。柱状晶の表面には結晶自形が生成し、(001)面と(100)面に対応する(図 2(b))。

さらに、反応炉内圧力や原料供給量を制御することで、 $\alpha-Al_2O_3$ 膜を選択的に結晶配向成長できる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。原料供給量により、膜の c 軸方向が段階的に変化し、原料供給量が過剰な雰囲気ほど、 c 軸に面直な方向への結晶成長が優先される。配向性 $\alpha-Al_2O_3$ 膜の結晶自形は、結晶構造とよく対応する(図 2(c))⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。 $\alpha-Al_2O_3$ は、コランダム構造をとり、Al と O イオンが六方最密充填し、Al イオンの周囲を O イオンが 6 配位して二重八面体(Al_2O_6)を形成する。(100)または(110)面配向では、方形のファセットが、(012)面配向では、ピラミッド状のファセットが膜表面に現れる。(014)面配向では、六角形の結晶が重なり合い、(001)面配向では、六角形のテラス構造が発達する。

レーザー反応場では、高い原料供給量下でも、気相-膜界面での化学反応性が失わず、強い配向性を持った $\alpha-Al_2O_3$ 膜の高速気相析出が起こる。これは、従来の化学気相析出法では全く実現できない環境である。 CO_2-H_2 のような低酸化性雰囲気においても、 c 軸配向 $\alpha-Al_2O_3$ 膜が得られる⁽¹⁴⁾。また、多結晶 AlN 基板上に、 c 軸配向係数 90% の強配向性 $\alpha-Al_2O_3$ 膜を、成膜速度 $175 \mu m h^{-1}$ で高速合成できる⁽¹⁵⁾。

3. 高速エピタキシャル成長

(1) 新規非鉛系強誘電体 $BaTi_2O_5$

強誘電体は、自発分極を有し、外部電界によって分極方向を反転できる。比誘電率が高く、電気的-機械的エネルギーを変換できることから、コンデンサや圧電素子として、広く実用される。 $BaO-TiO_2$ 擬二元系には、 $BaTiO_3$ をはじめ、工業的に有益な誘電体材料が多くあり、盛んに研究が行われてきた。

$BaTi_2O_5$ は、長い間、準安定な常誘電体であると見なされ、1974年以降の相図には記載されていない。2002年、当研究室の岩田らは、浮遊帯域溶融法を用いて $BaTi_2O_5$ 単結晶の育成に成功し、 b 軸方向に大きな比誘電率を示す強誘電体であることを見出した⁽¹⁶⁾。 $BaTi_2O_5$ の圧電定数は、 $PbTiO_3$ と同程度の実用的な値と予想され⁽¹⁷⁾、非鉛系の新しい圧電材料として期待される。

これまで、 $BaO-TiO_2$ 擬二元系の各複酸化物膜は、あまり研究されてこなかった。これは、本系においては、 TiO_2 が熱力学的にも速度論的にも優先的に生成しやすいためである。一方、高強度レーザー場で析出反応を活性化することにより、 $BaTi_2O_5$ のような安定生成温度域が極めて狭い複酸化物を含め⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、各複酸化物(Ba_2TiO_4 , $BaTiO_3$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ および $BaTi_4O_9$)の単相膜を高速配向成長できる⁽²⁰⁾。

エピタキシャル成長は、基板の結晶面に整合するように、膜の配向成長を促す手法である。一般的には、低い成膜速度で高品質の膜を堆積させることが多いが、本手法では、Pt

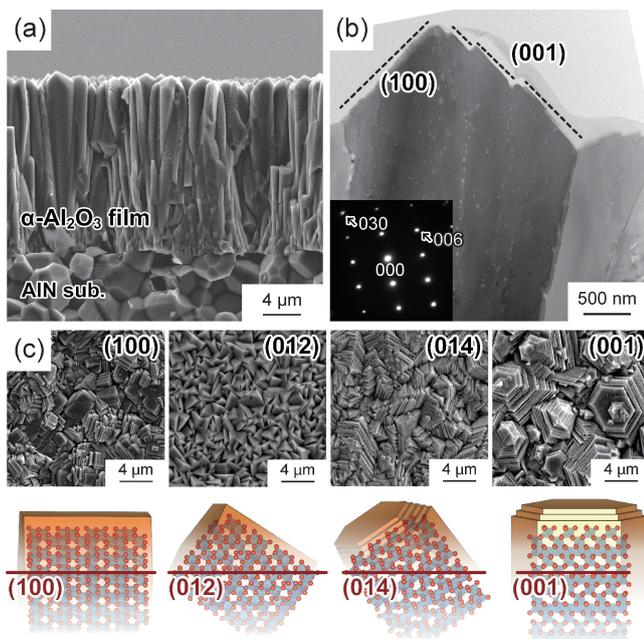


図 2 (a)多結晶 AlN 基板上に作製した(014)配向 $\alpha-Al_2O_3$ 膜の断面 SEM 像⁽¹⁰⁾, (b) (014)配向 $\alpha-Al_2O_3$ 柱状晶の断面 TEM 像と電子回折図形(内挿図), (c)各結晶面に配向成長した $\alpha-Al_2O_3$ 膜の表面組織と結晶構造の模式図⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

電極被覆 / Si単結晶基板やMgO単結晶基板上に、BaTiO₃⁽²¹⁾およびBaTi₂O₅厚膜⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を、40–120 μm h⁻¹で高速成膜できる。

図3(a)に、(100)MgO基板上に成膜した*b*軸配向BaTi₂O₅膜の断面TEM像を示す⁽¹⁹⁾。BaTi₂O₅膜は、幅100 nmの柱状晶からなっており、成膜速度は40 μm h⁻¹である。BaTi₂O₅膜は、*b*軸に配向して成長しており、膜の制限視野電子回折図形は[20 $\bar{1}$]および[104]晶帯軸で指数付けることができる(図3(b))。極点X線図形には、8つのBaTi₂O₅(311)反射が認められる(図3(c))。(311)反射は、MgO(110)反射から $\beta = 54^\circ$ の方位にあり、このとき、BaTi₂O₅のTiO₆八面体頂点のO原子と、MgO(100)面のO原子が格子整合する(図3(d))。この基本ドメインに対し、90°ドメイン(R)、双晶ドメイン(T)、双晶-90°ドメイン(T-R)を想定することで、極点図形の8つの反射が説明できる(図3(d))。基本および90°ドメインの紙面縦方向の晶帯軸は、それぞれ[20 $\bar{1}$]および[104]であり、TEM観察結果と一致する。

(110)MgO基板上では(112)BaTi₂O₅膜が、(111)MgO基板上では(31 $\bar{3}$)(11 $\bar{3}$)BaTi₂O₅膜が、エピタキシャル成長し、同様に極点図形とTEM観察を併せ用いて、面内配向関係を決定できる⁽¹⁹⁾。(111)Pt電極被覆/Si単結晶基板では、*b*軸配向BaTi₂O₅膜や(111)配向BaTiO₃膜が高速エピタキシャル成長し、交流インピーダンス法を用いて、誘電応答を詳細に解析できる⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾。BaTi₂O₅膜の誘電特性($\epsilon' = 650$)は、焼結体と同等以上であり、高い成膜速度と高い誘電的性能を両立できる。

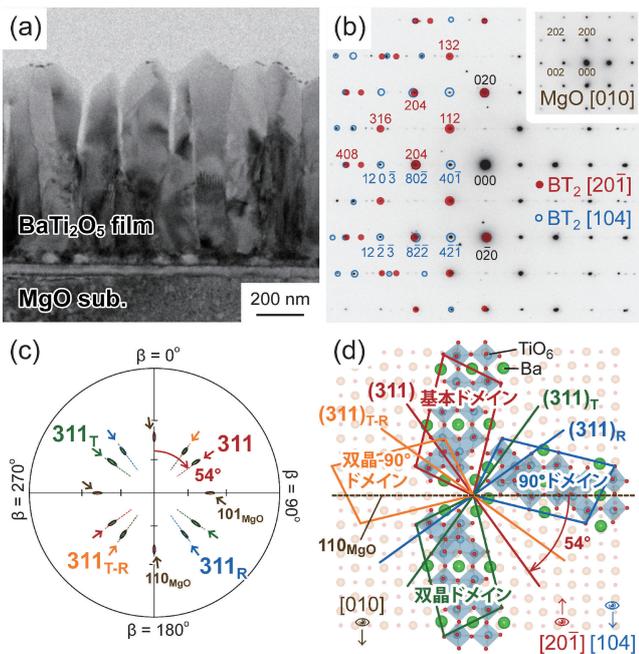


図3 (a) (100)MgO基板上に作製した*b*軸配向BaTi₂O₅膜の断面TEM像⁽¹⁹⁾、(b)制限視野電子回折図形(内挿図はMgO基板)⁽¹⁹⁾、(c)極点X線図形⁽¹⁹⁾、(d)面内配向関係の模式図⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾。

(2) 高温酸化物超電導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ} と CeO₂ 単結晶膜

超電導体は、臨界温度以下で電気抵抗がゼロになり、電力損失が極めて少ないことから、超電導体を用いた電力輸送や電動機の実証試験が行われている。YBa₂Cu₃O_{7-δ}の臨界温度(90 K)は、液体窒素温度(77 K)よりも高く、実用的な高温酸化物超電導体である。超電導体は、撚線やコイルとして用いるため、金属テープ線材上に連続製造する⁽²²⁾。大きな超電導臨界電流密度(MA cm⁻²級)を得るためには、*c*軸配向したYBa₂Cu₃O_{7-δ}膜が必要である。金属テープ線材は多結晶体であり、予め結晶方位の揃ったCeO₂やGd₂Zr₂O₇等のバッファ層を成膜し、その上にYBa₂Cu₃O_{7-δ}をエピタキシャル成長させる(図4(a))。実用化に向けて、CeO₂やYBa₂Cu₃O_{7-δ}層の成膜速度や収率の向上が開発目標になっており、世界的に熾烈な開発競争が続いている。

金属テープ線材のCeO₂層上に、YBa₂Cu₃O_{7-δ}膜が*c*軸配向してエピタキシャル成長する⁽²³⁾⁽²⁴⁾。YBa₂Cu₃O_{7-δ}膜内には、異相は認められないが、鉛直方向にらせん転位が存在する(図4(b))⁽²⁴⁾。YBa₂Cu₃O_{7-δ}を含むⅡ種超電導体では、磁束がローレンツ力を受け運動し、電気抵抗が生じる。一方、超電導体中に常電導相(点欠陥、転位、粒界、ナノ粒子)を分散させることで磁束をピン止めし、臨界電流が向上する。YBa₂Cu₃O_{7-δ}は*ab*面に超電導電流が流れることから、*c*軸方向に導入されたらせん転位は、強いピン止め効果を示す。YBa₂Cu₃O_{7-δ}膜の臨界電流密度は2.7 MA cm⁻²に達し、実

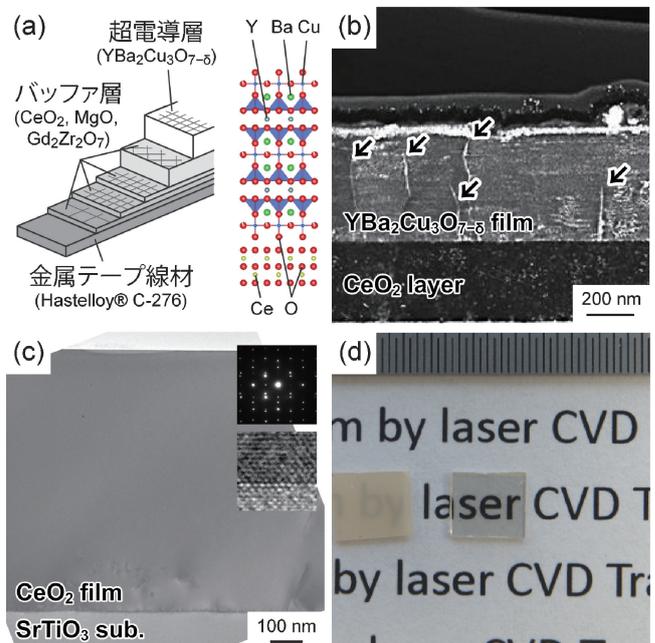


図4 (a)超電導線材の模式図とYBa₂Cu₃O_{7-δ}およびCeO₂の結晶構造⁽¹³⁾、(b)線材上に作製した*c*軸配向YBa₂Cu₃O_{7-δ}膜の断面TEM暗視野像($g = 006$)⁽²⁴⁾、(c)(100)SrTiO₃基板上に作製した(100)CeO₂単結晶膜と電子回折図形および膜-基板界面の高分解能像(内挿図)⁽²⁷⁾、(d)CeO₂単結晶膜の外観写真(中央)⁽²⁷⁾。

用レベルの優れた超電導特性を示す。

実際の超電導線材の製造においては、数キロメートルの長尺線材を、連続的に作製する必要があることから、テープ巻き取り式の製造プロセスが用いられる。本手法は、レーザー照射場において高い成膜速度と成膜効率を達成できるため、このような連続製造プロセスと組み合わせて用いることができる。

金属テープ上に、 CeO_2 膜を高速エピタキシャル成長させ、その上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜を連続成膜できる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。一方、(100) SrTiO_3 基板上に CeO_2 を成膜すると、 CeO_2 単結晶膜がエピタキシャル成長する⁽²⁷⁾。表面は平坦であり、膜内には粒界が認められない(図4(c))。界面は原子レベルで平坦である(図4(c)内挿図)。成膜速度は $15 \mu\text{m h}^{-1}$ であり、可視光(波長 600 nm)での直線透過率は97%に達する(図4(d))。このように、本手法は、気相から単結晶厚膜を高速合成できる。

4. ナノ構造成長

(1) 層状構造 Ba β -アルミナ

Ba のヘキサアルミン酸は、蛍光体や固体電解質への応用が期待される。Ba のヘキサアルミン酸は、Ca や Sr と同様に、マグネトプランバイト型構造(MAl_2O_9)を取りうると考えられていたが、Ba の大きなイオン半径のため、 β -アルミナ型構造(MAl_2O_7)をとる⁽²⁸⁾。 β -アルミナ型構造は、Al イオンのスピネルブロックが、ミラー面をはさんで c 軸方向に積層した層状構造である。一方、Ba β -アルミナには二つの非化学量論組成相があり、Ba 欠乏 I 相と Ba 過剰 II 相である。I 相は欠損 β -アルミナ構造であり、II 相は Ba-O 層が規則的に挿入された超構造である。Ba β -アルミナは、チョクラルスキー法による単結晶育成や焼結体作製に関する報告はあるが、膜の合成に関する報告はない。これは、アルカリ土類金属元素の高い蒸気圧のため、気相法による合成が難しいためである。

Ba β -アルミナ膜は、(110)面に配向して成長し、成膜速度は $120 \mu\text{m h}^{-1}$ に達する⁽²⁹⁾。図5(a)に、Ba β -アルミナの(110)配向柱状晶の表面近傍の断面 TEM 像を示す。Ba β -アルミナの層状構造に起因した微細組織が観察される。最表面層の制限視野電子回折図形には、超構造によるスポットが認められ、I 相結晶の表面に II 相層が生成することがわかる。II 相は、ミラー面を界面として生成し、二相間の格子整合性は、 $[110]_{\text{II 相}} // [010]_{\text{I 相}}$ 相である(図5(b))。

(2) 羽毛状組織 β - Al_2TiO_5

β - Al_2TiO_5 は、高耐蝕性、高耐熱衝撃性、低熱膨張率といった優れた化学的・機械的特性を有し、新しい高温構造材料として注目されている。バルク体は、非鉄金属用溶湯部材やディーゼル微粒子捕集フィルターに用いられる。一方、膜に関する研究は、これまでほとんど報告されていない。これは、 β - Al_2TiO_5 の合成の際に、 Al_2O_3 と TiO_2 が生成しやすいた

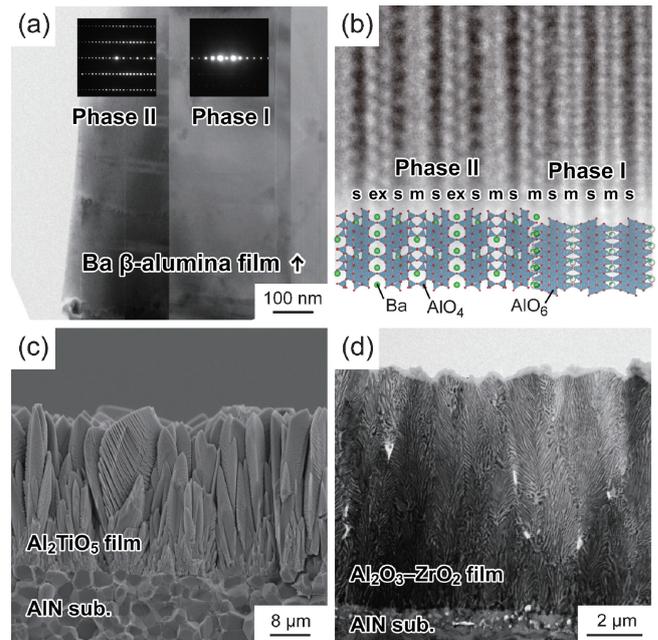


図5 (a)多結晶 AlN 基板上に作製した Ba β -アルミナ膜の断面 TEM 像と電子回折図形(内挿図)⁽²⁹⁾、(b) I 相-II 相界面の高分解能像と結晶構造の模式図(s: スピネルブロック, m: ミラー面, ex: Ba-O 過剰層)⁽¹³⁾⁽²⁹⁾、(c)多結晶 AlN 基板上に作製した β - Al_2TiO_5 膜の羽毛状組織の断面 SEM 像、(d)多結晶 AlN 基板上に作製した Al_2O_3 - ZrO_2 ナノコンポジット膜中に発達した樹枝状構造の断面 TEM 像⁽³¹⁾。

めである。

β - Al_2TiO_5 膜は、(130)面と(171)面に強く配向する。柱状に成長し、柱状晶の表面には微細な柱状晶が成長し、羽毛状組織を形成する(図5(c))。柱状晶の両側面に、数百 nm サイズのマイクロ柱状晶が成長し、その表面には、数十 nm サイズのナノ柱状晶が発達する。このような羽毛状組織を持つ膜は、高い比表面積を必要とするコーティングへ応用できる。

(3) ナノ樹枝状複合組織 Al_2O_3 - ZrO_2

Al_2O_3 と ZrO_2 は、構造材料として盛んに研究され、実用材料として広く用いられている。一方、 Al_2O_3 - ZrO_2 コンポジットは、優れた機械的特性と断熱性を併せ持つ材料として期待される。 ZrO_2 は、多形をとり、1373 K 以下では単斜晶が安定である。高温相の正方晶 ZrO_2 (t - ZrO_2) は、強度および靱性に優れることから、工業的には Y や Ca イオンを添加して t - ZrO_2 相を安定化させる。一方、 Al_2O_3 - ZrO_2 コンポジットにおいては、Al はイオン半径が小さいため t - ZrO_2 を安定化せず、コンポジット体中で微小歪みやサイズ効果を受けて t - ZrO_2 が安定化する⁽³⁰⁾。

Al_2O_3 - ZrO_2 ナノコンポジット膜中では、 α -あるいは γ - Al_2O_3 の柱状晶中に、 t - ZrO_2 のナノ樹枝状構造が発達する(図5(d))⁽³¹⁾。このような特異なナノ構造膜は、これまで CVD 法で合成が報告された例がない。 Al_2O_3 - ZrO_2 ナノコン

