

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686096

研究課題名(和文) ナノ液滴を原料とするレーザーCVD法の開発と機能性セラミックス膜プロセスへの応用

研究課題名(英文) Development of nano-droplet laser CVD process and application to functional ceramic coatings

研究代表者

木村 禎一 (KIMURA, Teiichi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・研究員

研究者番号：10333882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,400,000円、(間接経費) 6,120,000円

研究成果の概要(和文)：液体への電圧印加によって生成する微小液滴を原料として用いる化学気相析出法(静電噴霧CVD)にレーザーを導入し、新たな酸化物セラミックスの成膜方法を開発した。この方法では、液滴に含まれる溶媒の蒸発や原料化合物の揮発にともなう表面温度の低下をレーザー照射によって抑制し、さらに、帯電液滴間の静電反発を利用することによって、大気圧等の高圧力下でも気相中での均一化反応を抑制できるため、従来CVDよりも原料効率および成膜速度が向上できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Laser-assisted chemical vapor deposition using electro-sprayed nano-droplets as source has been newly developed. In this process, decrease of a surface temperature caused by vaporization of solvents and source molecules can be suppressed by direct energy supply to the surface by laser, and homogenization reaction in gas phase vapor can also be suppressed by electrostatic repulsion of charged droplets. Consequently as a result, a source yield and a deposition rate was much improved comparing to a conventional CVD.

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：化学気相析出 静電噴霧 レーザー コーティング 高結晶性膜 高密度膜 低温成膜 大気圧CVD

1. 研究開始当初の背景

原料ガスを基材表面で化学反応させて膜を得る化学気相析出 (Chemical Vapor Deposition, CVD) は、高品質膜の合成法として、半導体膜を初めとする各種機能性膜材料の合成に広く用いられている。熱分解反応を利用する熱 CVD での一般的な成膜速度は、酸化膜で 10~30 $\mu\text{m/h}$ 程度であるため、主に薄膜プロセスとして利用されてきた。本研究者は、成膜速度の大幅な向上による CVD 厚膜 (コーティング) プロセスとしての応用を企図して、レーザーを用いるレーザー CVD プロセスに関する研究を進めてきた。コーティング用レーザー CVD では、出力 100~300 W の比較的高強度のレーザーを、基材表面全体に照射しながら、成膜を行う。このようにすると、基材最表面に直接エネルギーを導入することができ、一般に吸熱を伴う原料ガスからの膜形成反応を、直接励起することができる。したがって、通常の熱 CVD では、成膜速度向上のために原料ガスを大量に供給すると表面温度が低下して成膜速度が低下する場合があるが、レーザー CVD では、表面温度の低下を補償するのに十分なエネルギーを供給することによって、成膜速度を大幅に向上させられる。また、基材加熱は、成膜初期の核生成を制御する、必ずしも必要ではなく、基材温度が低い場合でも、レーザーで最表面のみを加熱することによって、成膜が可能である。

CVD に関する研究ではこれまで、比較的蒸気圧の高い有機金属化合物として β -ジケトン錯体を用いてきた。このような化合物のガス (蒸気) を原料として用いる場合、特に機能性複酸化物の合成では、組成比の制御のためには膨大な予備的実験を必要とする。それは、固体原料を加熱して、昇華あるいは蒸発によって原料ガスを発生させると、成膜中に気化量が増える場合が多く、また、各原料化合物の膜形成反応の速度が異なるため、原料ガス中の組成と、生成物の組成がずれる場合も多いためである。この点を解決するために、近年では、液体原料を直接供給する CVD (液体 CVD) の研究開発も活発になっている。ただし、液体を原料とすると、溶媒の気化にともなう表面温度の低下や、溶媒の分解による生成物 (例えば炭素) などの混入等の新たな問題があり、従来 CVD と同等の高品質膜を液体 CVD で実現するためには、さらなる技術革新が必要である。

本研究では、このような液体 CVD の改良のためのひとつの試みとして、静電噴霧を用いた液体供給技術を用い、そこにレーザーを導入した静電噴霧レーザー CVD に関する検討を行った。

静電噴霧は、液体原料を、電圧を印加した注射針のような金属細管ノズルから供給する方法である。このとき、電位勾配によってノズルから引き出された帯電液体は、静電反発によって霧化し、10 nm オーダーの微細液

滴となる。また、これらの液滴は、全て同符号に帯電しているため、液滴間の静電反発によって、再凝集が抑制できる。

2. 研究の目的

本研究では、静電噴霧によって生成した微小液滴 (ナノ液滴) を用いる静電噴霧 CVD に、レーザーを導入した静電噴霧レーザー CVD を検討し、従来 CVD およびレーザー CVD と比較した際の、開発手法の特長を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

電圧印加装置を用いて静電噴霧の基礎的実験を行うとともに、静電噴霧レーザー CVD 装置を試作し、アルミニウム ジケトン錯体の有機溶液を原料としたアルミナ膜の合成実験を行った。

4. 研究成果

精製水、2-プロパノール、アセトンおよびトリアセチルアセトナートアルミニウム ($\text{Al}(\text{acac})_3$) のアセトン溶液について、静電噴霧実験を行った。その結果、それぞれについて、静電噴霧の際にノズル先端に生成するテイラーコーンが1つから2つに変化する閾条件 (印可電圧および液体供給量) を明らかにした。テイラーコーンが2つになる "マルチモード" では、テイラーコーンは安定せず、多数の粗大液滴が生成することから、原料供給としては不適である。液体マスフローコントローラを用いて溶液供給量を増大させると、テイラーコーンが1つの場合でも、間欠的に粗大液滴が供給されることがわかったが、印可電圧を増大させると、例えば 5 kV から 8 kV とした場合、およそ 40% 程度の流量を増大させた場合でも安定した噴霧が可能であった。

このような静電噴霧条件の最適化を経て、通常の熱 CVD での成膜を試みた。熱画像装置および熱電対を用いた基材表面の温度変化を調べると、成膜前 900 に達していた基材表面温度は、成膜中に大幅に低下し、成膜開始後 5 分で 710 になった。温度は、噴霧量の増大とともに低下したことから、噴霧液滴が基材に達したあと、溶媒の気化によって基材表面温度が低下したためと考えられる。このような表面温度の低下により、膜の結晶性は低く、特に膜表面は黒色となっており、原料化合物の不完全分解によって生じた炭素が膜に多量に残存していた。

静電噴霧レーザー CVD では、170 W のレーザー照射で、溶媒の気化による成膜中の表面温度の低下を抑制することができた。また、180~190 W のレーザー出力で、レーザー CVD で成膜する際に生じる強い発光が観察され、この発光が見られる条件では、成膜速度が大きく増大し、成膜速度 300~400 $\mu\text{m/h}$ となった。このような発光が見られるレーザー強度は、同じ原料化合物を気化させて行ったレ

レーザーCVDでは約120 Wであり、静電噴霧による原料供給ではそれよりも60~70 W高いレーザー出力が必要であることがわかった。この差は、静電噴霧レーザーCVDでは、液滴の蒸発および基盤表面での原料化合物の気化が起るため、より多くのエネルギーを供給する必要があることを示唆している。

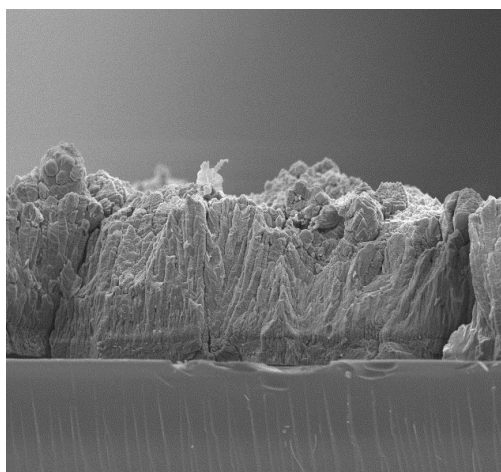
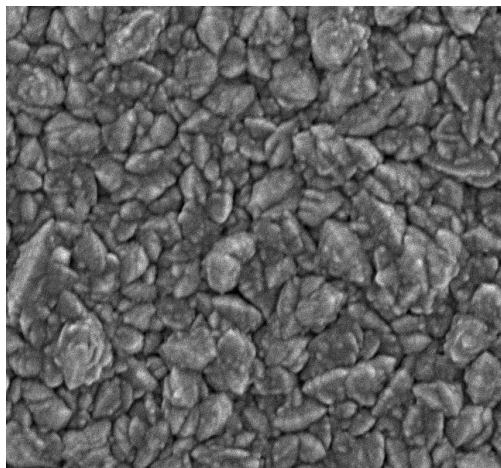


図1 静電噴霧レーザーCVDによって作製したアルミナ膜の表面および断面SEM像

図1に、本研究で最終的に成膜したアルミナ膜の表面および断面電子顕微鏡像を示す。この膜が得られた条件を列記すると、静電噴霧条件は、原料供給量1.8 cc/min、ノズル電圧5.0 kV、ノズル内径0.2 mm、成膜条件は、基材予熱温度700、レーザー出力220 W、レーザー照射径25 mm、炉内圧力0.8 atmである。得られたアルミナ膜は、の単一相であり、緻密で異方性はない。また、基材(10 mm角)の全面にわたって成膜ができ、成膜速度は340 $\mu\text{m/h}$ であった。

静電噴霧レーザーCVDの最大の特長は、高圧力下での成膜が可能であることである。本研究では、気化した有機溶媒が炉内に滞留して爆発することがないように、また、有機溶媒分圧の増大によって液滴からの気化挙動が変化しないよう、ダイヤフラムポンプを用いて強制的に炉内換気を行っており、そのため、

圧力は0.8 atmが最大圧力となっているが、適切な換気方法を導入すれば、大気圧下でも成膜が可能であると考えている。このような高圧力での成膜が可能なる方法として、大気圧CVDが知られているが、気相中での均一化反応による粉体生成を抑制するために原料ガス濃度を低くする必要があり、高速成膜は不可能である。一方、本研究の静電噴霧レーザーCVDは、原料液滴の静電反発によって均一化反応は起こりにくく、原料濃度を増大させることができる。また、従来CVDの圧力条件では困難だった、高蒸気圧材料(例えば、リチウムを含む材料)の成膜も可能であると推測される。

今後は、大気圧中での高速成膜、リチウム電池材料を初めとする高蒸気圧材料の成膜を目指して、研究を進展させる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

木村禎二、レーザーCVDによる実用工具コーティング、金属、査読有、第83巻、2013、603-607

T. Kimura, T. Matsuda, H. Nomura, H. Matsubara, Preparation of multi-layer hard coating for cutting tools by laser CVD, Proceedings of 5th international symposium on advanced ceramics, 査読有、第5巻、2013、B11-27

Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Teiichi Kimura, Yumi H. Ikuhara, Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Hideki Oki, Takeshi Tojigamori, Rong Huang, and Yuichi Ikuhara, Lithium Atom and A-Site Vacancy Distributions in Lanthanum Lithium Titanate, Chem. Mater., 第25巻、査読有、2013、1607-1614

Xiang Gao, Craig A. J. Fisher, Teiichi Kimura, Yumi H. Ikuhara, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Hideki Oki, Takeshi Tojigamori, Keiichi Kohama, and Yuichi Ikuhara, Domain boundary structures in lanthanum lithium titanates, J. Mater. Chem. A, 第2巻 査読有、2014、843-852

[学会発表](計1件)

T. Kimura, T. Matsuda, H. Nomura, H. Matsubara, Preparation of multi-layer hard coating for cutting tools by laser CVD, Proceedings of 5th international symposium on advanced ceramics, 2013

[図書](計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

木村 禎一 (KIMURA, Teiichi)
非営利一般財団法人ファインセラミック
センター・材料技術研究所・上級研究員
研究者番号 10333882