

レーザー支援微粒子ジェットにより形成させた炭化ケイ素膜の構造研究 Structural Study for Silicon Carbide Films by Laser Assisted Micro Particle Jetting

西嶋 雅彦¹, 鈴木 勝彦²

¹大阪大学 蛋白質研究所 蛋白質結晶学研究室・電子線構造生物学研究室
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 3-2

²株式会社 光エンジニアリングサービス 分析評価部

〒980-0811 宮城県仙台市青葉区一番町 1-17-26

Masahiko NISHIJIMA^{1,*} and Katsuhiko SUZUKI²

¹Laboratory for Protein Crystallography and Laboratory for CryoEM Structural Biology,
Institute for Protein Research, Osaka University.
3-2 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

² Analysis and Evaluation Department, Hikari Engineering Service Inc.
1-17-26 Ichibancho, Sendai Aoba-ku, Miyagi, 980-0811, Japan

概要:

ノズル振り子型レーザー支援微粒子ジェット法により Al 基板に形成された微粒子 (SiC/h-BN/M (M: グラファイト, ダイヤモンド, グラフェン)) 膜について (Si, B, N, C, O) K 吸収端近傍構造測定を行い, 化学状態 (化合物生成と膜表面の酸化・還元作用) 及び SiC/h-BN 微粒子膜の h-BN の配向状態を明らかにした。成膜プロセスでレーザー照射による SiC 以外の他の化合物等に基本的に変質はないことが確認された。SiC の一部が SiO_x へ酸化され, B, N と C からなる酸化物が微量に検出された。更に, X 線入射角度依存性からノズル振り子型の膜形成法により形成した膜の配向性が制御出来る可能性が示唆された。

Abstract:

The chemical state and crystal orientational state have been studied by XAFS measurements for (Si, B, N, C, O) K-edge in SiC/h-BN/M (M: Graphite, Diamond, Graphene) powder films formed on Al substrate by a laser assisted micro powder jetting (LAMPJ) method of the nozzle swing movement type. It has been confirmed that qualities of film are basically unchanged by the heat from a laser irradiation and the kinetic energy of powder jet. On the other hand, partial surface of SiC particle is slightly oxidized to SiO_x and it has been clarified that the particle size and the shape of the allotrope of C elements, and laser irradiation influence the level of the oxidation and the reduction. It has been confirmed that the h-BN orientation of the formed film could be controlled by the LAMPJ method of the nozzle swing movement type.

キーワード: レーザー照射、マイクロ・ナノ微粒子、h-BN の配向性、化合物生成、酸化・還元作用

1 はじめに

マイクロ微粒子やナノ微粒子による機能性膜形成方法として, 湿式のスプレー塗装やインクジェット法が知られている¹⁾。湿式の膜形成方法では容易に膜が形成され簡便な方法であるが, 膜形成に長い乾燥時間が必要とされまた形成した膜が剥離しやすいという問題がみられる。一方, 真空蒸着法等に代表される乾式の膜形成方法では, 膜形成装置が高価でありまた真空排気に時間を要するが膜の形成は短時間に行う事が出来る。この中でも乾式で短時間に堅牢な膜を形成する方法として, PJD (Powder Jet Deposition) 法が開発されており²⁾、構成が簡単でありかつ安価な方法として, アパタイト微粒子を使った歯の治療等へも応用されている。

最近, この PJD 法を改良した高焼結性膜形成法としてレーザーを援用した微粒子ジェット (Laser Assisted Micro Powder Jetting: LAMPJ) 法により³⁾、高品質 (厚み, 領域形成膜の領域を広げる) と共に膜の多結晶構造を制御する技術により, 形成膜の機能性を広げる開発を進められている⁴⁾。

今回, 高度化された LAMPJ 技術により微粒子機能性膜を作成し, 多結晶構造の結晶配向性や化学状態 (酸化・還元作用や化合物生成) の形成プロセスによる影響を調査するため, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所フォトンファクトリにおいて軟 X 線 吸収微細構造 (s-XAFS) 測定を BL11A 及び BL11B にて行った。

2 実験

< 試料 >

A1 基板上への膜形成のため、レーザー光からエネルギーを吸収し易い SiC を基本に熱伝導性の向上とレーザー援用照射による還元効果を期待してグラファイト、ダイヤモンドやグラフェンを添加した。SiC を基本微粒子として、h-BN、グラファイト、ダイヤモンドやグラフェンの微粒子を適量混合しボールミル機で混合後成膜を行う。

- ① SiC (粒状 約 2 [μm])
- ② SiC + h-BN (シート状 約 1[μm])
- ③ SiC + グラファイト (シート状 約 5[μm])
- ④ SiC + ダイヤモンド (粒状 約 2[μm]/ 6[μm])
- ⑤ SiC + グラフェン (シート状 約 10[μm])

< 成膜法 >

図 1 に膜形成方法を示す。LAMPJ 法にノズル振り子運動機構を加えて高度化する事により、膜形成領域を拡げ焼結膜の多結晶構造を制御する。酸化等の化学変化を抑制すべくキャリアガスとして Ar ガスを使用し、レーザー光 (λ=532[nm] CW 型: グリーン) を 0.5 [W]ないし 1 [W]の出力で照射しながら成膜を行った。

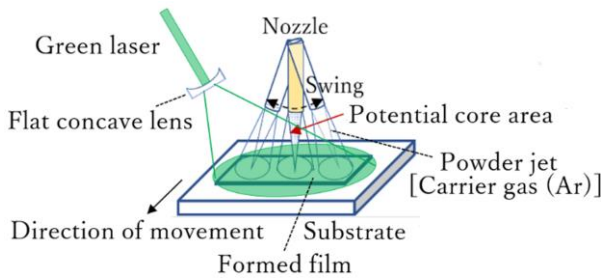


図 1 : LAMPJ 法の成膜構成の概要

< 測定 >

XAFS 測定 (軟 X 線吸収微細構造)

- ビームライン BL-11A : B C N O K 吸収端
- ビームライン BL-11B : Si K 吸収端

高真空 室温での測定
測定 全電子収量法

3 結果および考察

図 2 に LAMPJ 法でのレーザー出力影響について SiC 膜で調べた結果を示す。Si の K 吸収端の XAFS 測定により得られる X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) の形状は β-SiC の結果とほとんど同じである事から 成膜時の高速ジェット噴射により Al 基板への衝突やレーザー照射による劇的な化学変化や結晶構造の変化は起きていない事がわかる。一方

で、Li 等⁵⁾による a-Si と方珪石の結晶の混在具合に関するデータや Khatami 等⁶⁾の SiC のデータの (Si) K 吸収端近傍構造スペクトルと比較すると、1842 [eV] 付近、1852~1854 [eV]、1864 [eV] 付近の波高の減少はレーザー照射の大きさが大きくなるに従い β-SiC から僅かに一部が SiO_xに変化し増大したためと考えられ、1849[eV] 付近のピークの僅かな低エネルギー側へシフトも Isomura 等⁷⁾により SiC 界面への SiO₂ の生成に起因していると考えられる。

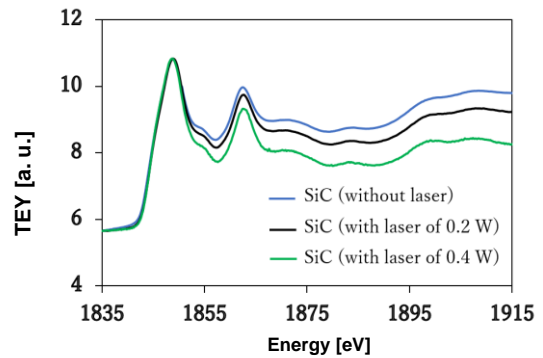


図 2 : SiC 膜の (Si) K 吸収端近傍構造結果。

次に SiC と h-BN の 2 種混合微粒子を使用して Al 基板上にレーザー出力 0.5[W]で成膜した膜の (B) K 吸収端近傍構造測定の結果を図 3 に示す。

1s→π*遷移及び 1s→σ*遷移に由来する 2 つのピークエネルギー値は h-BN の結果と同等の結果であることから、形成プロセスで他のほとんどは化合物に変質していないことが確認されたが、194[nm] 付近に B₂O₃ のピークに相当する小さなピークがあることから一部酸化していることが分かった。

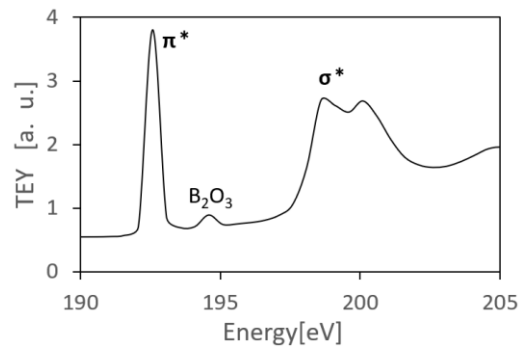


図 3 : SiC60at.% / h-BN40at.% ,レーザー0.5[W]形成膜 (B)K 吸収端近傍構造測定結果。

レーザー出力 1 [W]と 2 倍にして照射して成膜した SiC 60at.% / h-BN 40at.% 微粒子膜に対して配向性を確認する測定を行った結果を図 4 に示す。

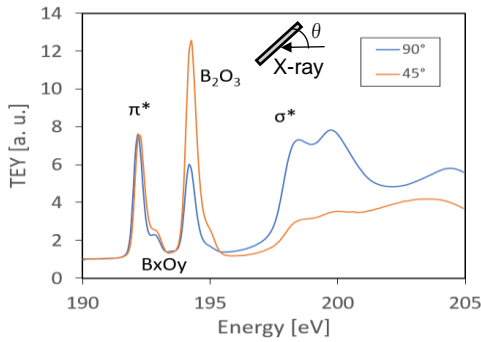


図 4 : SiC60at.% / h-BN40at.% ,レーザー1[W]形成膜 (B)K-edge の XANES の X 線入射角変化結果.

図 4 の結果は、試料膜に対して X 線の入射角度変化を示しており、いずれの角度でも 194[eV]付近に酸化物 B_2O_3 の大きなピークが見られる。この結果は、より大きなレーザー出力が照射されたために酸化が進んだことを示し 1 [W]出力は大きすぎるといえる。

スペクトルには B_xO_y や BN_xO_y ⁹⁾に起因すると考えられるピークが形成されていると共に図 3 と図 4 の 203[eV]~205[eV]付近にピークの変化が見られるが、 $B_xC_yN_z$ ⁹⁾,あるいは B_2O_3 の生成と考えられる。更に、X 線の試料面への入射角度変化について、 90° , 75° , 60° , 45° の角度で測定した。図 4 には 90° と 45° の π^* を基点にした結果を示している。図から分かるように相対的に σ^* 結合による構造が 90° から低角度になるに従いピーク値も減少する結果が得られた。その角度変化から h-BN の熱伝導性が大きい a 軸が試料面に水平に配向しているように推察される。しかし方位角に関してランダム配向と考え平均化した式と比較すると角度変化からの予想からかなりずれた結果になっている。これはノズルの振り子運動により形成した膜であること、X 線の照射領域が試料回転治具の中心から僅かにずれていたため測定領域が中心から周辺領域に移動し、中心から周辺部分の配向も反映された結果になったことが起因していると考えられる。任意性は伴うがシミュレーションして再現出来るようであり、レーザー顕微鏡の観察結果とも傾向が符合している。ノズル振り子運動による成膜は、h-BN は白色微粒子でレーザー熱の影響はほとんど受けないので、レーザー無しで h-BN 単体で成膜すると a 軸が試料の表面に垂直配向している様子が AFM 観察から推察されており、今後 SiC 微粒子の配分の h-BN の配向垂直に与える影響を調べる必要がある。

SiC/h-BN 微粒子膜や SiC/h-BN/ダイヤモンド (粒径 $2\mu\text{m}$ もしくは $6\mu\text{m}$: 15% もしくは 25%) 微粒子膜の (N) K-edge での XAFS 測定を行った結果からは、ダイヤモンドの粒径及び混合量の違いによる

XANES スペクトルはほとんど大きな違いは見られなかった。

またグラファイトとダイヤモンド微粒子単体及び SiC/h-BN 混合微粒子膜、SiC/h-BN にダイヤモンドの含有量と粒径の違い混合微粒子膜のレーザー照射の有無による (C) K-edge の XANES 測定も実施し、SiC/h-BN 微粒子膜、SiC/h-BN/ダイヤモンド微粒子膜において現れた 285[eV]、303~305[eV]付近の複数のピークは B_xC_y と $B_xC_yN_z$ のピーク値⁸⁾とも酷似しており、これらはレーザーや微粒子の運動エネルギーによる生成に起因して生じたと考えられる。

図 5 に還元材用微粒子の粒径とレーザーの有無の影響について調べた (O)K-edge の XAES 測定結果を示す。比較のため、グラファイト粉も測定しており、酸化物はガス化するのでピークはないことが確認出来ている。測定結果の 533[eV]近傍は非架橋酸素に由来し、537[eV]近傍は架橋酸素イオンに由来するピークで、544 [eV]近傍は SiO_x に由来するピークと考えられ SiC 微粒子の表面の一部が酸化していることを示唆している。ダイヤモンドの粒径が大きい方が、 SiO_x の発生が多いためか、ピークの波高が大きい結果であった。小さい粒径の微粒子は比表面積が大きくなるので、還元効果が大きく作用するのに対し粒径が大きい場合 SiC 微粒子との接触面積が小さくなり SiO_x の発生が多くなり大きなピークが得られたと考えられる。XANES の結果は粒径の大きい方がレーザーは酸化を促進し、粒径の小さい方が還元は促進され酸化が抑止されたように見える。粒径が小さいと膜内の空隙が小さくなるので SiC 微粒子が酸素との接触面積が少なくなり、ダイヤモンドの熱伝導性が大きい事から還元効果を促進させたとも推測される。

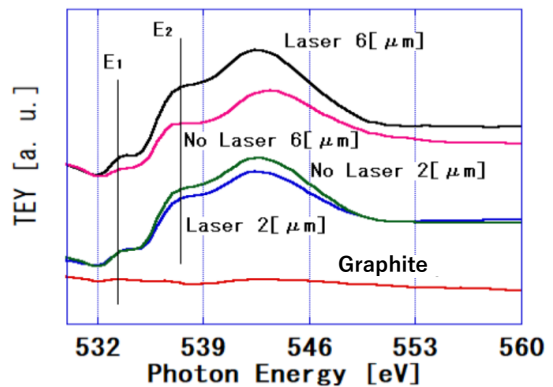


図 5 : Diamond含有膜の(O)K-edgeの XANES 結果の粒径・レーザー出力との関係.

次に、還元剤となる同素体物質の形状の酸化・還元作用の違いを明らかにするため、含有の違いを測定した結果を図 6 に示した。

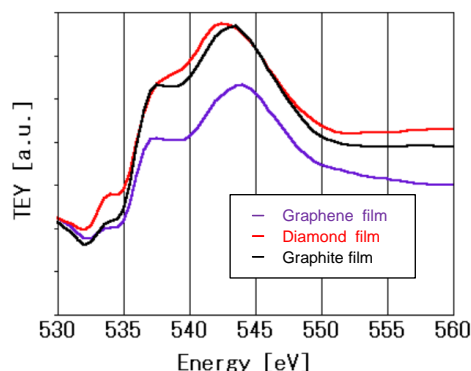


図 6 : SiC/h-BN/M 膜の(O)K-edge の XANES 結果。M=ダイヤモンド、グラフェン、グラファイト

使用したグラフェンは、1.6 [nm]程度の厚さで、辺10 [μm]程度のシート状であり、SiC 微粒子を包み込む結果、還元効果がより多く作用し SiO_x の生成が抑えられるが、ダイヤモンド微粒子は、20 面体形状であり、面接触と言うより点接触し易いので、酸化作用が大きく働き、SiO_x が多く形成されたことを示していると考えられる。

グラファイト粉末は、SEM 観察では薄片形状になっており硬く SiC 微粒子を包み込む状態にはなり難く接触面積が意外に少ない事から還元作用より酸化作用が大きくなりその結果ダイヤモンド微粒子と同様の効果しか効かなかったと推測された。

このように、SiC と還元材の形状が酸化・還元が大きく作用していることが XAFS 測定の XANES の結果から明らかになった。Si と還元材の大きさや形状の組み合わせを調査し還元方法を見いだし、有効な酸化抑制方法を見いだす必要がある。酸化・還元作用についてマイクロ・ナノレベルからの測定が有効であることが分かった。

4 まとめ

高度化したノズル振り子型レーザー援用微粒子ジェット法により SiC/h-BN/M (M : グラファイト、ダイヤモンド、グラフェン) 微粒子膜を Al 基板上に作成した。作成した微粒子膜について XAFS 測定を行い構成元素 Si, B, N, C, O の K-吸収端にける XANES を比較した。

(B) K 吸収端測定から生成膜ではレーザー照射と微粒子の試料面での衝突による熱エネルギーに起因する B_xC_y, BCN 系の化合物が生成されたと考えられる。

また、X 線角度依存性の測定から h-BN の配向が h-BN の a 軸が基板に水平に近い状態でありノズル振り子型の成膜法によるシステムテックな形成膜状態が影響していると考えられる。

(O) K 吸収端測定から酸化物として SiO_x が主な生成物であり、熱伝導性向上のため添加したグラファ

イト、ダイヤモンドやグラフェンは還元材としても機能し、これらは同素体であることから粒径、形状により還元作用に大きな違いが生じていることが判明した。

(B, N) K 吸収端測定から、B₂O₃、BN_xO_y、B_xO_y の微量形成が示唆された。

謝辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構の北島義典講師及び雨宮健太教授の多大なるご支援ご助力とご協力のもと実施されました。ここに感謝の意を表します。また、本実験は、天田財団助成金及びみやぎ産業振興機構の産学連携助成金のプロジェクト創出研究会補助金の支援により実施された。

参考文献

- [1] J. Akedo and M. Lebedev, Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999)5397.
- [2] N. Yoshiwara, T. Kuriyagawa, Y. Yasutomo and K. Ogawa, Int. Conf. Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 2005, 833.
- [3] K. Suzuki, M. Miura, A. Konno, K. Miura, T. Yuzawa, M. Watanabe and T. Kuriyagawa: Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 06GN09-1~4.
- [4] K. Suzuki, T. Satoh, K. Otomo, D. Yamakawa, T. Omori, M. Takeda, K. Sato, N. Ishikawa, I. Homma, E. Kaneda, S. Koyama and T. Kuriyagawa, MNC2019, 30P-6-13 in Hiroshima Japan.
- [5] D. Li, M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleft, R. A. Secco, X. H. Feng, K. H. Tan, B. X. Yang, American Mineral. 79 (1994) 622~632.
- [6] Z. Khatami, Lyndia Bleczewski, J. J. Neville, and P. Mascher, ECS J. Solid State Science and Technology, 9 (2020) 083002.
- [7] N. Isomura, T. Nonaka and Y. Watanabe, R & D Rev. of Toyota 50 (2019) 11-17.
- [8] K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, M. L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, Sur. Sci. 606 (2012) 564.
- [9] R. Gago, I. Jiménez, and J. M. Albella, Appl. Phys. Lett. 78, (2001)3430.

成果発表状況

レーザー援用微粒子ジェット法のノズル振り子型による XAFS による成膜状態研究として、投稿準備中。

* m.y.nishijima@protein.osaka-u.ac.jp