

## 微小重力下におけるエアロゾル・デポジション法による薄膜形成

学習院大 理 渡邊匡人、産総研 中野禪、明渡純

### Thin film formation by using aerosol deposition method under microgravity conditions

Masahito Watanabe, Shizuka Nakano and Jun Akedo

Department of Physics, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Tokyo 171-8588

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1 Namiki, Tsukuba 305-8564

E-Mail: [masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp](mailto:masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp)

**Abstract:** In this research, we clarify the aerosol dynamics during thin film formation by using the aerosol deposition (AD) technique under the microgravity conditions. The aerosol deposition technique is useful for making thin film of ceramics materials. We are now trying this technique to make thin film of thermally unstable materials, such as clathrate compounds and/or amorphous materials. However, it is difficult to make homogeneously the aerosol of these materials in the terrestrial conditions, because in the terrestrial conditions the fine particles of these materials are settled down below the chamber during making its aerosol. Thus, in the microgravity conditions, we hope to make homogeneously aerosol for good quality of thin film by the aerosol deposition technique. For this purpose, we developed the system of AD technique under microgravity conditions during parabolic flight by airplane. Using the system, we succeeded to make thin films of  $(\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3)$  (PZT) by the AD technique under microgravity conditions. From present results, we discussed about the relationship between aerosol flow and deposition conditions under microgravity conditions.

**Key words:** aerosol deposition, thin film, micro particles

### 1. はじめに

本研究は、微粒子を原料に用いた新たな薄膜作成法である Aerosol Deposition 法 (AD 法) [1]における、薄膜形成時のエアロゾル流動を微小重力下において可視化観察し、その制御方法を確立するとともに、微小重力下において微量の原料を用いて均質な薄膜形成を目指すものである。微粒子を噴射させて薄膜を形成する技術は古くから検討されてきており [2]、日本において林超微粒子プロジェクトにおいて nm サイズ以下の金属超微粒子をガスと混合し基板に吹き付け薄膜を形成する方法 [3] が提案された。また、数  $\mu\text{m}$  以上のやや大きな金属粒子を高温のガスに混合し基板に吹き付け、薄膜を形成する方法 [4] も提案されている。これまでのいずれの方法も薄膜を形成できる材料に限られるなど、広く薄膜形成法としては用いられていない。しかし、粒子を基板に衝突させてその衝撃を利用した薄膜形成法は、原材料を分解することなく薄膜形成できるので、CVD などの方法では合成が困難な多成分化合物や、アモルファスやガラスなどの非平衡相の物質の薄膜が作成できるので、新たな特性をもった新規材料開発には魅力的な方法である。

近年、明渡らは、この粒子衝突現象による薄膜形成法を原材料の粒子径や衝突の際の速度を最適化することにより、これまで困難であったセラミック

ス材料の高品質薄膜化に成功した [1,4]。この方法は、Aerosol Deposition 法 (AD 法) と呼ばれ、薄膜の原料となる物質を  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  サイズの微粒子状にし、この微粒子をガス流に混合させエアロゾルを形成する。エアロゾルを減圧にしたチャンバ内に設置した基板にノズルから吹き付け、基板をノズルに対して相対的に移動させていくことにより薄膜を形成する。エアロゾル内の圧力とチャンバ圧力の差圧から、ノズルから噴出すエアロゾルは超音速となり微粒子が基板に衝突する際の衝撃により、基板に微粒子を強固に吸着させる。さらにこの衝撃によるエネルギーにより微粒子同士も接合し、均一な薄膜を形成することができる方法である。

我々は、これまでに各種浮遊法を用いて新規半導体材料として期待がもたれているクラスレート化合物半導体の合成をおこなってきたが、薄膜作成が困難であった。そこで、この AD 法を用いて薄膜作成を試みたところ、クラスレート化合物の薄膜形成に成功した。しかし、均質な膜を作成することが現状では困難である。これは、クラスレート化合物 [5] の微粒子をエアロゾル化し基板に噴射させる際に、均質なエアロゾルが形成できていないためと考えられる。エアロゾルを形成する際には、容器内の原料微粒子に搬送ガスを吹き付け、微粒子を容器内に分散させ搬送ガスと混合するが、地上において

は微粒子原料が容器の下に堆積し均質にガスと混合することが困難である。このため、微小重力環境を利用し、微粒子原料を容器内に浮遊させることにより微量の原料でも均質に搬送ガスとの混合が可能と考え、航空機を用いた微小重力環境におけるAD法薄膜形成を試み、微小重力環境下でのAD法の可能性を検討した。

## 2. 航空機による微小重力下でのAD法成膜装置

本研究において新規に作成した航空機搭載用の小型AD法薄膜作成装置の模式図をFig.1に示す。AD法による薄膜形成装置は、成膜チャンバおよび成膜チャンバを真空にする真空ポンプ、原料微粒子をエアロゾル化するエアロゾル化チャンバ、エアロゾル化のための搬送ガスポンプおよび搬送ガスの流量調整用マスフローコントローラからなる。原料微粒子は、成膜チャンバ内のノズルから基板へ噴射され、基板をスキャンすることにより薄膜を形成する。基板をスキャンすることと他数回のパラボリックフライトにおいて成膜をしなければならず、航空機内の限られたスペースと時間でAD法成膜実験をおこなわなければならない。このため、薄膜作成用基板交換を短時間でこなうため、基板を回転できるようにし円筒形のアルミニウムまたは、平面ステンレス基板を八角形状にしたものを用いた。またエアロゾル化の際の原料微粒子の動きが観察できるように、エアロゾル化チャンバは透明な石英で作成し、シートレーザー光（波長538nm）を照射し、成膜中の原料微粒子の動きを観察できるようにした。この装置を航空機MU300へ搭載し、微小重力環境下でのAD法による薄膜作成実験をおこなった。Fig.2にMU300へ搭載したAD法制膜装置の写真を示す。

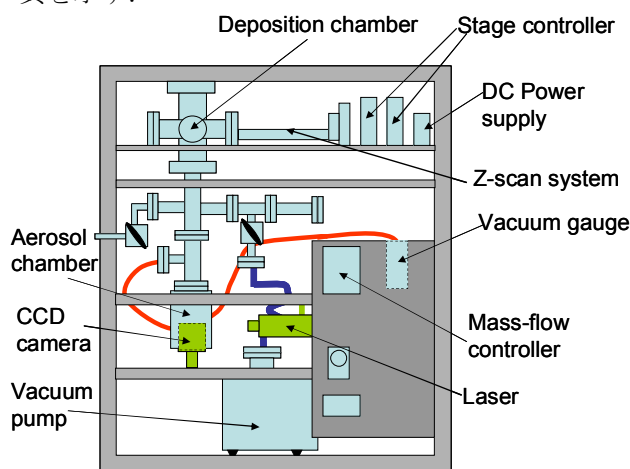


Fig.1 Schematic diagram of aerosol deposition system under microgravity conditions.

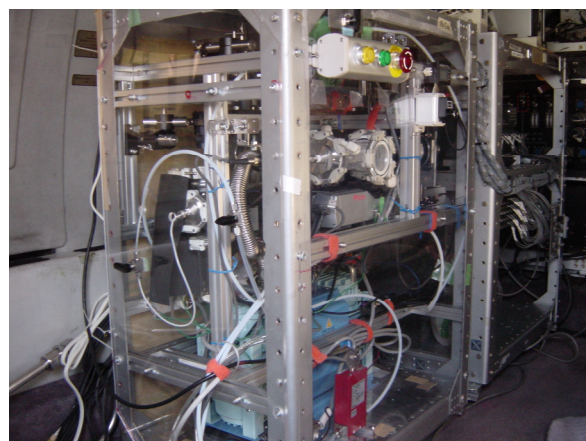


Fig.2 Aerosol deposition system under microgravity conditions set up in MU-300 airplane.

## 3. 微小重力下でのAD法によるPZT薄膜形成

Fig.1, Fig.2に示した装置を用いて微小重力下においてAD法により、PZT ( $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ) を円筒形のアルミニウム基板に成膜した結果を、Fig.3に示す。搬送ガスとしてHeを用い、Heガス流量を種々変化させて薄膜作成をおこなった。薄膜作成は、微小重力開始の過重力(2G)から開始している。このため、Fig.3では、過重力時と微小重力時での薄膜作成の様子がわかる。この図において、過重力時にエアロゾル化のための搬送ガス(He)を噴射しているが、ガス噴射直後のみ膜が形成され、その後エアロゾル化がうまくおこなわれていないため、膜が形成されていない。搬送ガスは一定流量流したまま、微小重力に突入した瞬間にエアロゾル化が促進され、膜が形成されたことがわかる。Fig.4にHeの流量を4l/minとして成膜したPZT膜の膜厚分布を示す。この膜厚分布は、微小重力状態で成膜した部分のみについて測定したものである。この結果より、微小重力状態になってからしばらくした後に、ほぼ均質な厚さの膜が形成できていることがわかる。これは、微小重力状態になってから原料微粒子が流動し始めるまでに時間がかかるためである。また、この膜の平均的な厚さは、地上で最適化した条件で、同様の時間で成膜した場合に比べ、かなり厚いこともわかった。このことから、微小重力環境では想定していたエアロゾルが容易におこなえ、AD法による薄膜形成が効率よくおこなえることが明らかとなった。地上では、AD法による薄膜形成時

に、エアロゾル化のために原料微粒子を膜形成に必要な量に比べ大量に仕込んでおく必要がある。そこで、今回の実験では原料微粒子の仕込み量を変えた薄膜形成実験もおこなった。この結果微小重力環境では、原料微粒子量が少量でも薄膜形成がおこなえることも明らかとなった。

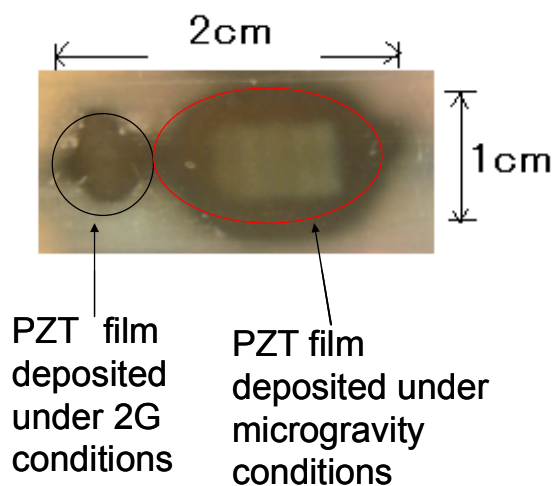


Fig.3 Thin films of  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  (PZT) deposited on aluminum substrate by AD method under microgravity conditions.

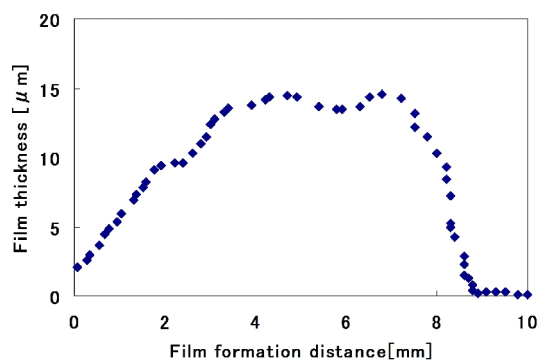


Fig.4 Thickness distribution of PZT films deposited by AD method under microgravity conditions with He gas flow of 4l/min.

#### 4. 微小重力下での AD 法成膜におけるエアロゾル流動の観察

次にエアロゾル流動の可視化観察の結果を述べる。Fig.5 と Fig.6 は、エアロゾルチャンバにシートレーザー光をあて、エアロゾル化における PZT 原料微粒子の動きを観察した結果である。これらは、薄膜形成と同時に観察したものである。Fig.5 の(a)～(c)は 2G の状態で搬送ガスを入れた瞬間から、搬送ガスを吹き付けてから 1 秒後の様子である。これから、2G 状態では、搬送ガスを吹き付けた瞬間のみ原料微粒子が舞い上がり、その後微粒子の舞い上がりが減少し、容器下に原料微粒子は沈降したままである。しかし、この状態でも粒径の小さなものはエアロゾルとなっていることがレーザーの散乱光から観測された。一方、Fig.6 に示した微小重力環境では、容器に沈降していた原料微粒子が容器内に分散することが明らかにわかる。この際、微小重力に突入する際には沈降していた上部の粒子が始めに分散し、その後堆積していた粒子全体が塊状に舞い上がることがわかった。この、後から舞い上がる塊状の粒子は、舞い上がった後に容器上部に停滞し、その後分裂し容器全体に分散することがわかる。その後は、搬送ガスの流れにより容器内を粒子が移動する様子が観測された。

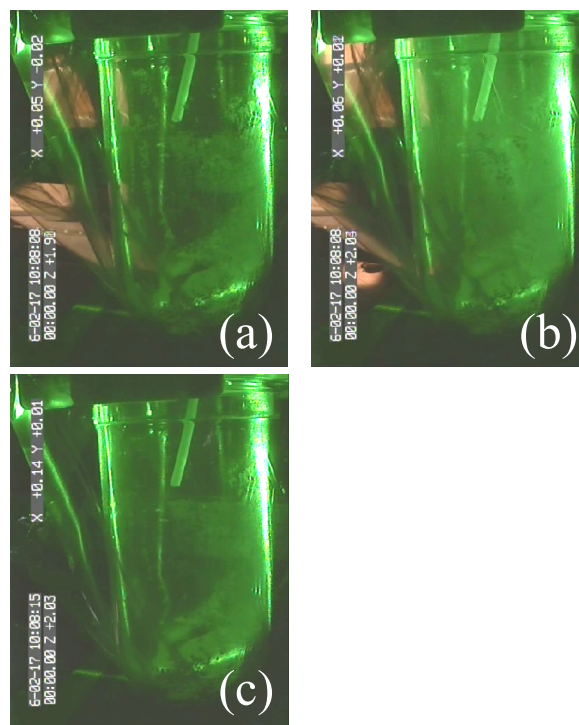


Fig.5 Flow observation results of PZT aerosol under 2G conditions before microgravity; (a) at start of 2G, (b) at start of He gas flow, and (c) at static conditions under 2G with he gas flow.

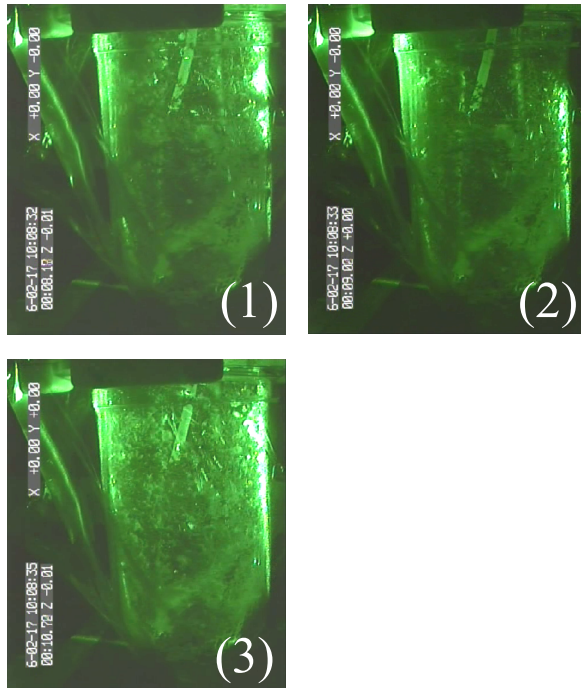


Fig.6 Flow observation results of PZT aerosol under microgravity conditions before microgravity after 5sec from start of microgravity.

この搬送ガスの流れによる粒子の移動速度は、今回正確には計測できていないが非常に早いことが画像からわかった。このような、微小重力環境において沈降した原料微粒子が容器全体に分散する挙動は研究計画時より予想されたものであるが、粒子の細かな一連の動きは予想することはできず、また地上では観測することはできないものであった。このため、この微小重力下での粒子の動きは、AD法におけるエアロゾル化過程の制御に重要な知見を与えるものと考えられる。

## 5. まとめ

航空機を用いた微小重力環境下においてエアロゾル・デポジション法による薄膜形成がおこなえる装置を新たに開発しMU-300へ搭載し、AD法によるPZT薄膜形成を微小重力下においておこなうことに成功した。この結果、地上に比べ非常に少量の原料微粒子量でも成膜可能であることを明らかにすることができた。またエアロゾル化における原料微粒子の振る舞いの観察にも成功し、薄膜形成との相関も知ることができた。今後、エアロゾルの流動と膜厚分布、誘電率等の膜質との相関を明らかにし、微小重力下でのAD法成膜の最適条件を明らかにし、新たな薄膜作成プロセスへの手がかりとしていく。

## 参考文献

- [1] 明渡純 応用物理 68(1999)44-47.
- [2] 井出徹ら 精密工学会誌 57(1991)122-127.
- [3] 林主悦 応用物理 54(1985)687-693.
- [4] J.Akedo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5528-5532.
- [5] R.F.W. Herrmann et al., Phys. Rev. B 60, (1999)13245-13248.