

IIII 特集：短時間微小重力実験 その1 IIII  
(解説)

## 微小重力環境下でのエアロゾルデポジション法による薄膜形成

渡邊 匡人<sup>1</sup>・中野 禪<sup>2</sup>・水野 章敏<sup>1</sup>・明渡 純<sup>2</sup>

### Thin Film Formation by Aerosol Deposition Technique under Microgravity Condition during Parabolic Flight

Masahito WATANABE<sup>1</sup>, Shizuka NAKANO<sup>2</sup>, Akitoshi MIZUNO<sup>1</sup> and Jun AKEDO<sup>2</sup>

#### Abstract

We clarify the aerosol dynamics during thin film formation by using the aerosol deposition (AD) technique under the microgravity conditions. Akedo *et al.* (1999) showed that AD technique is useful for making thin film of ceramics materials. Using AD technique, we have been trying 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, 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 AD technique. In order to make homogeneous aerosol under microgravity conditions, we developed AD system under microgravity conditions during parabolic flight by MU-300 airplane. Using the system, we succeeded to make thin films of  $(\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3)$  (PZT) with very smooth surface morphology by the AD technique under microgravity conditions. We also observed aerosol (He gas and PZT fine powders) dynamics during thin films deposition by flow visualization with light scattering technique. From these observations, we conclude that it is possible to make homogeneous aerosol under microgravity. Therefore, if we perform constant microgravity conditions such as in the international space station (ISS) we will be able to high quality films with very smooth surface morphology and with very high hardness.

**Keyword(s):** Aerosol deposition, parabolic flight, fine particles, thin film

#### 1. はじめに

本解説は、微粒子を原料に用いた薄膜作成法である Aerosol Deposition 法 (AD 法) 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、エアロゾル流動の制御方法を確立するとともに、微小重力下と地上での薄膜形成の違いを調査した研究の結果をまとめたものである。本研究では、第 8 回、第 9 回選定宇宙環境利用に関する公募地上研究において、2007 年から 2009 年にわたり航空機を用いた微小重力環境下で実験をおこなったが、最終的には軌道上実験までには至らなかった。しかし、この研究を通して航空機実験を効率よくおこなう装置の開発や、微小重力環境での微粒子の動き等、今後の微小重力環境利用研究や宇宙環境利用研究に役立つと思われる、本稿を記すこととした。

AD 法は、薄膜の原料となる物質を 0.1~1 $\mu\text{m}$  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<sup>1)</sup>。このエアロゾルを Fig. 1 に示すように、減圧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薄膜を形成する。エアロゾル内とチャンバの差圧から、ノズルから噴

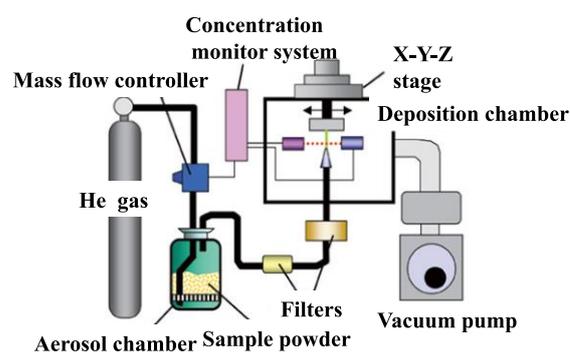


Fig. 1 Schematic diagram of aerosol deposition (AD) technique.

1 学習院大学 理学部 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

Faculty of Science, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Tokyo, 171-8588, Japan

2 (独) 産業技術総合研究所 先進製造プロセス技術部門 〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Tsukuba East, Tsukuba, 305-8564, Japan  
(E-mail: masahito.watanabe@gakushuin.ac.jp)

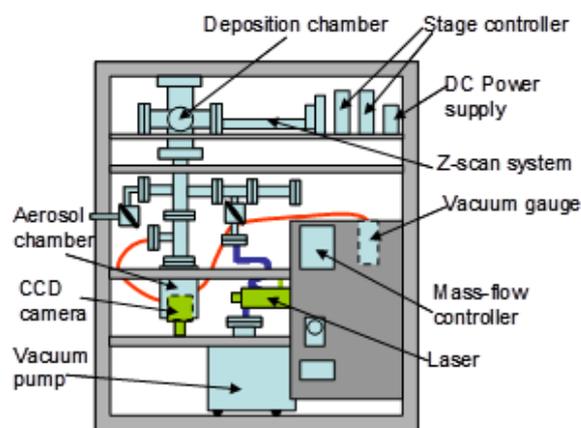
出するエアロゾルは超音速となり微粒子が基板に衝突する際の衝撃により、微粒子が基板に強固に吸着する。さらにこの衝撃によるエネルギーにより微粒子同士も接合し、均一な薄膜を形成することができる<sup>1)</sup>。AD法により、PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) などのセラミックス材料の薄膜形成は実用段階に来ている。当時、このAD法による薄膜形成を新規半導体材料として期待がもたれているクラスレート化合物半導体に適応することを試みていた<sup>2)</sup>。クラスレート化合物のAD法による薄膜形成には成功したが、均質な膜形成が困難であった。

これは、クラスレート化合物の微粒子をエアロゾル化し基板に噴射させる際、均質なエアロゾルが形成できていないためと考えられた。エアロゾルを形成するには、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った。このため、微小重力環境で微粒子原料を容器内に浮遊させることで均質に搬送ガスとの混合が可能と考えた。このような背景から、AD法によ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、エアロゾル流動と薄膜形成の相関を明らかにすることを目的として、航空機を用いた微小重力環境で実験をおこなった。

## 2. 航空機による微小重力環境下でのエアロゾルデポジション法

### 2.1 実験装置

本研究において航空機搭載用に新たに開発した小型AD法薄膜形成装置の模式図と写真をFig. 2に示す。装置の基本的構成は地上でのAD法装置と同様で、真空ポンプに接続した薄膜形成チャンバにエアロゾルを噴射するノズルと一定速度で走査する基板、原料となる粉末を入れたエアロゾルチャンバから構成されている。この装置をMU-300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。航空機実験で基板交換をおこなう工夫として、初期の装置では円筒状のAlを基板として用い、円筒を一定角度で回転させて成膜実験をおこなった。しかし、形成した薄膜の評価がおこないにくいことから、改良した装置ではAlの八角柱の各面にSUS304基板を固定して成膜実験をおこなった。基板を走査する領域をSUS304基板の2カ所とすることで、合計16回の成膜実験をおこなうことができるようにした。また、シーケンサー(三菱電機FX-3U)を組み込むことで、ノズルからのエアロゾル噴出のON/OFF、ガス流量の制御、基板の走査開始と停止、基板の回転等をプログラム化し、実験時には1つのボタン操作で全ての動作がおこなえる工夫をした。これにより、実験準備時間を短縮し最高で16回の微小重力環境での成膜実験をおこなうことができた。



(a)

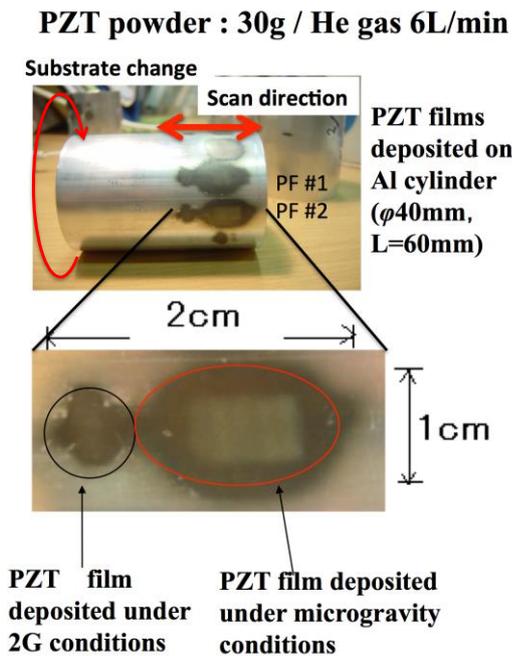


(b)

Fig. 2 Schematic diagram (a) and photograph (b) of AD technique system for parabolic flight experiments by MU-300.

### 2.2 微小重力環境下でのAD法による成膜実験

成膜実験は、微小重力開始前の過重力(2G)から開始し、過重力下と微小重力下での違いを調べることができた。この様子をFig. 3に示す。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(Fig. 3下図の黒線で囲んだ部分)、その後の部分ではエアロゾル化がおこなわれず膜が形成されていない。次の赤線で囲んだ部分では膜が形成されていることがわかる。赤線で囲んだ部分で白く見えるのは形成した膜が厚いことを示している。搬送ガスは一定流量流したままであったので、微小重力に突入した瞬間にエアロゾル化が促進され、膜が形成されたと考えられる。この微小重力下での作成した膜は、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、3倍程度の厚さの膜であった。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、原料微粒子の仕込み量を変えた



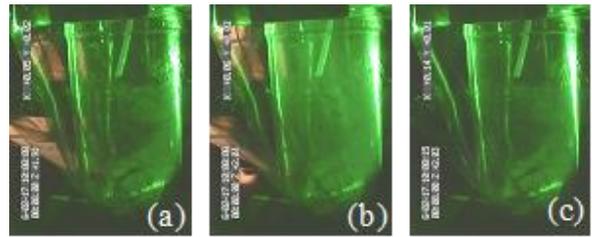
**Fig. 3** Photographs of PZT film on Al substrate by AD technique on parabolic flight experiments under 2G and microgravity conditions.

薄膜形成実験もおこなった。PZT 微粒子の仕込み量を 30g と 4g で比較をおこない、4g の仕込み量でも成膜できることを確認した。このことより、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が明らかとなった。

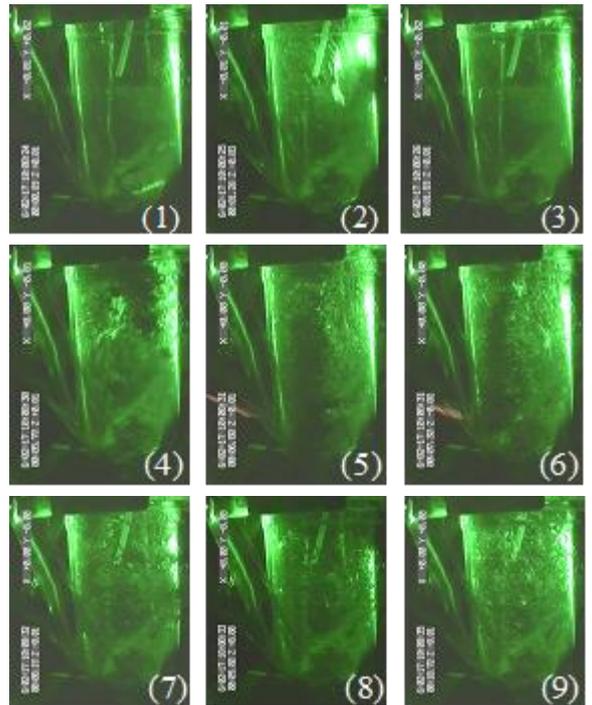
### 3. 微小重力環境下でのエアロゾルデポジション法の実験結果

#### 3.1 エアロゾル流動と成膜の相関

次にエアロゾル流動の可視化観察の結果を述べる。Fig. 4 と Fig. 5 は、エアロゾルチャンバにシートレーザー光を当て、エアロゾル化における PZT 原料微粒子の動きを薄膜形成と同時に観察したものである。Fig. 4 の(a)-(c) は 2G の状態で搬送ガスを吹き付けてから 1 秒間の様子である。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 (Fig. 4(b))、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 (Fig. 4(c))。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. 5 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。微小重力に突入する際には沈降していた上部の粒子が分散し (Fig. 5(1)-5(3))、その後堆積していた粒子全体が塊状に舞い上がる (Fig.5(4)-5(6)) ことがわ



**Fig. 4** Photographs of PZT fine particles flow behavior during parabolic experiments under 2G and microgravity conditions: (a) 2G, (b) just after He gas flowing under 2G and (c) constant He gas flow under 2G.



**Fig. 5** Photographs of PZT fine particle flow: (1)-(3) in initial 3s under microgravity, only small particles flowed. (4)-(6) after 3s under microgravity, large bulk of particle moved from chamber bottom. (7)-(9) bulk particles braked by collision of bulk particles.

かった。この、後から舞い上がる塊状の粒子は、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もわかった (Fig. 5(7)-5(9))。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。この搬送ガスの流れによる粒子の速度は、正確には計測できていないが非常に早いことがわかった。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。このようなエアロゾル流動が生じている状態で成膜した PZT 膜の厚さ分布を表面粗さ計（東京精密，SURFCOM 480A）で測定し、エアロゾル流動との相関を調べた。Fig. 6 に、膜厚分布と G の変化を併せて示した。また図中に Fig. 5 で示したエアロゾルの流動の写真に対応した番号を示した。Fig. 6 から、微小重力状態になった時点から成膜が開始されていることがわかる。また膜厚分布は一様でなく、2 つのピークを持つ分布であることがわかる。搬送ガス流量を変化させた場合についても、多くの場合同様の膜厚分布であった。膜厚分布に 2 つのピークが生じるのは、Fig. 5 の結果で説明したように、原料微粒子の塊が浮遊しチャンバ上部衝突した後、チャンバ下部に落ちもう一度浮遊するという動きによるものである。これは、航空機のパラボラ飛行微小重力環境の影響であり、常に微小重力環境下であれば、このような膜厚分布にはならないはずである。

### 3.2 微小重力下で成膜した PZT 薄膜の評価

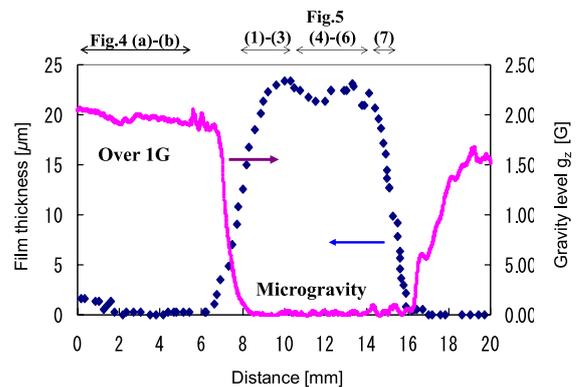
PZT (SUS304 基板に成膜したもの) について、膜硬度の測定および表面形態の観察をおこなった。SIMADZU DUH-W201 を用いて膜のビッカース硬度を測定した。航空機実験用の AD 法装置を用い、地上で成膜した試料と、微小重力下で He ガス流量を変化させて成膜した試料について測定した。また比較として、地上で最適化された AD 法装置を用いて成膜した試料と、従来の焼結法で作成した試料についても硬度を測定した。微小重力下で成膜した試料は、He ガス流量に依らず全てほぼ 216HV であった。他の試料の硬度測定の結果を Table 1 に併せて示す。

**Table 1** Vickers hardness of PZT thin film deposited by AD technique under various conditions.

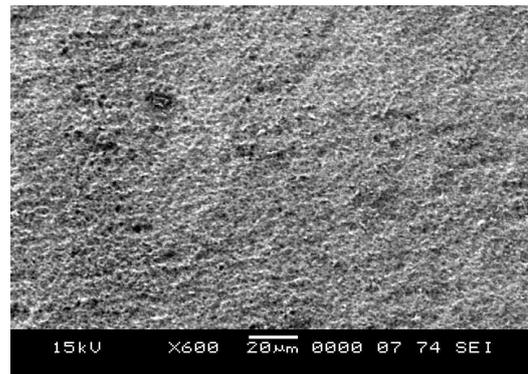
Under microgravity (Chamber pressure 10-200Pa)	216HV
On ground (Chamber pressure 10-200Pa)	215HV
Using best conditions AD system <sup>1)</sup>	400HV
Sintering samples <sup>1)</sup>	360HV

この結果より、地上で成膜した膜硬度と微小重力下で成膜した膜硬度は、同程度であることがわかる。一方、地上で最適化された AD 法装置で成膜した試料が最も硬いことがわかる。航空機実験用の AD 法装置で成膜した試料と、地上で最適化された装置で成膜した試料で硬度が異なるのは、航空機搭載用の装置では、電力の関係で真空ポンプを小型化したため排気能力が足りず地上で最適化された装置よりも成膜チャンバ内の圧力が高いこと

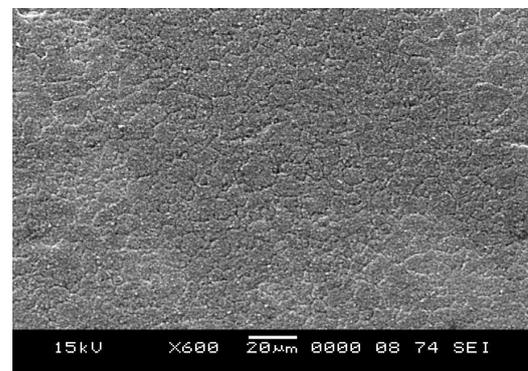
が原因であると考えられる。つまり、成膜チャンバ内の圧力が低くなっていないため、ノズルから噴射された原料微粒子の速度が小さいため基板に衝突する際のエネルギーが小さく微粒子同士の結合が弱く硬度を上げることができなかつたと考えられる。この結果、膜硬度に対してエアロゾル化の条件は影響を与えず、微粒子が基板に衝突する際の速度が重要であることが明らかとなった。



**Fig. 6** Relationship between film thickness and gravity level.



**(a) on ground**



**(b) microgravity conditions**

**Fig. 7** SEM images of PZT films deposited by AD technique using same system and same powder on ground (a) and microgravity conditions by parabolic flight (b).

成膜した PZT 薄膜の表面モフォロジーの SEM 観察結果を Fig. 7 に示す。硬度測定と同様に、航空機搭載用装置を用いて地上で成膜した試料と微小重力下で He ガス 6L/min で成膜した試料についての結果を示した。微小重力下で成膜した試料のほうが表面が滑らかであり、緻密であることがわかる。これは、微小重力下では多量の原料微粒子を含んだエアロゾルが形成されるため、多量の微粒子が衝突し緻密な膜が形成されると考えられる。これらの結果より、今後成膜チャンバ内の圧力を下げることができるようになれば、緻密でかつ固い PZT 薄膜を得ることが可能であると考えられる。

#### 4. 最後に

航空機搭載用小型 AD 法薄膜作成装置を作製し、微小重力環境でのエアロゾル流動と成膜の相関を調べた。この結果、AD 法による薄膜形成における重力の影響を明らかにし、地上よりも表面が平坦な PZT 薄膜を形成することができた。しかし、実際に成膜に寄与するエアロゾルは非常に小さな粒子を含んだものであることがわかり、この小さな粒子を含んだエアロゾル流動の観察はこの研究ではおこなうことができなかった。また、ノズルから噴射される原料微粒子が予想以上に多量であることもわかり、ノズルから噴射されるエアロゾルの流動の観察もおこなうことができなかった。しかし、これらの研究の知見は、地上での AD 法の改良にも繋がり実験の意義は大きかった。また、装置の小型化や、基板の自動制御機

能等を組み込んだ装置の開発は、後の電磁浮遊の微小重力実験<sup>3)</sup>をおこなう際に役立てることができた。このように、微小重力実験は、実験の経験がアイデアを生み出し、有意義な研究に結びついていくため、今後も航空機を用いた短時間微小重力実験が、継続しておこなえる環境の整備に期待する。

#### 謝辞

本研究は、第 8 回（平成 17 年度）選定宇宙環境利用に関する公募地上研究「エアロゾルデポジション法による薄膜形成時におけるエアロゾル流動の微小重力環境下での挙動」および、第 9 回（平成 18 年度）選定宇宙環境利用に関する公募地上研究「常温衝撃固化現象を利用した微小重力下での製膜プロセス開発」による成果である。航空機実験を含めて本研究に携わった関係各位に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) J. Akedo and M. Lebedev: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5397.
- 2) A. Ishikawa, A. Mizuno, M. Watanabe, T. Masaki, T. Ishikawa and S. Yoda: Int. J. Thermophysics., **29** (2008) 2015.
- 3) S. Ozawa, M. Watanabe, Y. Kiyamura, K. Morohoshi, T. Aoyagi, M. Tanno, T. Matsumoto, M. Adachi, A. Mizuno, H. Fujii and T. Hibiya: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., **27** (2010) 215.

(2013 年 12 月 25 日受理, 2014 年 1 月 23 日採録)