

放射光で観たエアロゾル薄膜成長

Growth Mechanism of Aerosol Deposition Films Investigated by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction

広大院理 黒岩 芳弘

Hiroshima Univ.

E-mail: kuroiwa@sci.hiroshima-u.ac.jp

我々のグループでは、近年、ガラス基板上に製膜された酸化物強誘電体エアロゾルデポジション (AD) 膜に対して放射光 X 線回折実験を行い、膜成長の仕組みを原材料粉の化学結合の特徴や膜の配向特性等に関連付けて議論してきた。様々な物質について成果がまとまりつつあるので、本講演ではまとめて報告する。

AD 法では、微粒子原料を適当なガスと混合してエアロゾル化し、基板に噴射することで基板上に皮膜を形成する。適切な成膜条件を選べば、高密度で透明なセラミックス膜を常温で高速形成できる。原材料粉を基板に吹き付ける際に加熱や成膜後の熱処理を必要としない場合が多く、セラミックス等を常温衝撃固化させる技術として注目されてきた。AD 膜は基本的に多結晶厚膜であり、ガラス基板を用いた場合、基板上に成長した膜と基板からはがした自立膜の結晶構造はほとんど同じである。したがって、フレーク状にした自立膜に対して X 線回折実験における粉末条件を満たすように試料設置すれば膜を形成する構成イオンの原子配置まで構造解析することが可能となる。一方、最近の放射光粉末構造解析技術の発展は目覚ましく、粉末データを電子密度レベルで構造解析することも可能である。共有結合やイオン結合といった化学結合の特徴を実空間で直接可視化することができるので、膜成長における原子の再結合に係る重要な情報を知ることができる。

X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 で行われた。ここでは、デバイ・シェラー環の全体像を観測することで膜の配向度も評価できる 2 次元検出器であるイメージングプレート IP (Fujifilm) と角度分解能の高い 1 次元半導体検出器 MYTHEN (Dectris) を実験の目的により切り替えて使用できる。

研究例として、例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のようなビスマス層状酸化物強誘電体を AD 法で成膜する場合、基板に垂直な方向に積層配向しながら膜成長する。しかし、100%積層配向しないところが AD 法の特徴であろう。このことは、衝撃固化する際、層と層で衝突したときに再接合の確立が最も高いということを示唆している。一方、よく知られたペロブスカイト型強誘電体の PbTiO_3 を成膜した場合でも、正方晶の c 軸が基板に垂直な方向に向くように膜成長する。 PbTiO_3 を電子密度レベルで構造解析すると、 PbTiO_3 の Ti は酸素 5 配位で、Pb-O 間に強い共有結合が形成されるため、共有結合のネットワークに着目すると PbTiO_3 は層状物質とみなせる。したがって、粒子同士が衝突する際に接合可能な(001)面同士で衝突した場合、再結合の確立が最も高いということの意味する。いずれにせよ、as-depo の状態で、強誘電体配向膜を成膜できる AD 法は興味深い。

なお、本研究の成果は、産業技術総合研究所の明渡純氏の研究グループとの共同研究による。