

国内研究員を終えて

森 正 和
Masakazu MORI

理工学部機械システム工学科 講師

Associate Professor, Department of Mechanical and Systems Engineering



1. はじめに

私は、2015年3月より2016年2月まで、国立研究開発法人 産業技術総合研究所にて1年間、国内研究員として過ごす機会を頂きました。国内研究員が終了し、龍谷大学での仕事の日々に戻って、本当にあっという間に2年以上、経過してしまいました。時間の経過が、年齢を重ねるごとに早くなることを実感しながら、国内研究員としての時間を、少し時間をかけて振り返っていきたいと思い、本稿を書き進めていくことにします。

2. つくばの環境変化への驚き

私は、龍谷大学に助手として着任する前（2006年4月着任）は、独立行政法人（現在は国立研究開発法人）産業技術総合研究所（以下、産総研）にて特別研究員（ポストドクター、以下ポストドク）として、2004年4月から2006年3月までの2年間、勤務しておりました。

その時の記憶を頼りにして、2015年3月から国内研究員として産総研で研究を開始するため、2015年1月頃から、生活の拠点となる賃貸物件を探し始めましたが、約10年前とはつくばの環境が全く変わってしまったことに大変驚かされてしまいまし

た。

私がポストドクとして産総研に勤め始めたときを振り返ると、東京までの移動手段は大きく二つに分かれました。ひとつは、JR常磐線の荒川沖駅から上野駅まで移動し、その後、JR山手線（京浜東北線でも可能）に乗り換えて東京駅に移動するというルートでした。この原稿を書きながら、インターネットを使って移動時間を調べてみますと、1時間13分となっていました。私は、「2時間以上かかったなあ」と思いながら検索したのですが・・・ただし、JR荒川沖駅は、産総研からかなり離れた場所にあり、産総研もしくは当時住んでいたアパートから車（1日の駐車料金は500円でした!）もしくはバスで荒川沖駅まで行くだけで疲れたように記憶しています。もうひとつは、つくば-東京八重洲口間を走る高速バスでした。当時は、とても多くの本数、バスが走っていたために、大変便利でした。ただし、ひとたび首都高速が渋滞してしまうと、通常は約1時間のルートが、あっという間に2時間以上かかってしまうこともしばしばあり、大事な案件の時にのみJR常磐線を使っておりました。そのため、つくばでの生活の拠点は、基本的には「つくばのバスターミナル駅」が中心でした。

さらに、つくばでの買い物といえば、西武筑波店

(2017年2月28日閉店)や、その近辺のショッピングモールが中心でした。それに加えて、つくばエクスプレスが開業(2005年8月24日)し、その始発駅である「つくば駅」がつくばのバスターミナル駅近くに新設されることになりました。それに伴って、西武筑波店しかなかったつくば駅の周りには、次々に新しいお店が立ち、LALAガーデンつくばというおしゃれなショッピングモールが出来て、当時は大変にぎわっていたと記憶しております。つくば駅の周りには、マンションなども建設されるようになり、非常に高額で販売されたものにも関わらず、即完売という話も多く聞きました。

ところが、2015年から国内研究員として、生活の拠点として賃貸物件を探し始めたときには、当時の「つくば駅」周りの熱気は感じられず、若干さみしい駅になったという印象を受けました。その大きな原因として、つくば駅の隣の駅の「研究学園」駅の開発がとても速いこと。さらに、図1に示すように、2004年以降に、イオンモールやイースつくばという巨大ショッピングモールの建設が進んだこと。この2つの要因から、つくばの中心は研究学園に移ってしまったという印象を受けました。生活の便利さも考えて、私はつくば駅のひとつ隣の研究学園駅の近くに賃貸物件を借りることにしました。

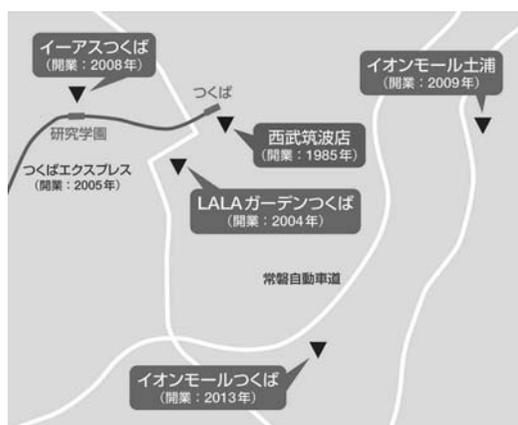


図1 つくば周辺の郊外型モールの開業
文献(1) 東洋経済 ONLINE, 西武筑波店を閉店に追い詰めた「TX」の存在

3. 研究環境変化への戸惑い

国内研究員として勤務する前の打ち合わせのために、何度か産総研に伺いました。昔は、受付にて来客登録をした後、各自が指定の場所(会議室や、来訪予定の研究者の居室)に伺うシステムでした。しかし、最近ではセキュリティの観点から、訪問先の研究の方がわざわざ、受付まで来客を迎えに来なければ入れないという状態になっていました。安全管理上やむを得ないとは言え、世界各国を駆け回っておられる多忙な研究者の方に、わざわざ受付まで毎回迎えに来て頂いたことに、申し訳なさを感じました。

また、私がポスドクとして産総研に勤務していた当時、大変お世話になっていたNさんという、様々な理化学機器や真空装置を扱っておられた方が、まだ現役で頑張っておられました。そこで、早速、ご挨拶を兼ねてご連絡をしました。そして、昔のように今の調子はどうかとお尋ねしたところ、「今は、消耗品に至るまで全て事務発注ですよ」と仰っておられました。その時は、事務発注自体はルールですし、その大変さがピンときませんでした。

ところが、実験を開始してから、それがどれくらい大変なのかを感じました。自分が管理する研究室では、種々の対応を考えて、事前に消耗品などは多めに準備しておりますし、その購入決定も自分の判断ですることが出来ます。しかし、国内研究員として勤めている際には、その組織を管理して下さっている方に許可を取らなくてはなりません(当たり前のことなのですが)、そもそも必要な消耗品や部品がどこにあるかを探さなくてはなりませんし、実際に実験を行うと、必要な消耗品が手元にないこともありました。それを購入するために、まず参考見積書を取って、それを事務に提出し、それから一定期間(確か1週間)掲示し、それに対して最も安価な金額を提示して頂いた業者の方に対してようやく購入する手続きをとることが出来ました。あつとい

う間に1週間が経過してしまいました。国内研究員として、研究に集中できることには大変感謝しつつも、龍谷大学の研究環境も改めてありがたいものだと感じる事ができる時間となりました。

4. 国内研究員としての研究

私は、先進コーティング技術研究センター センター長 明渡 純先生に国内研究員として受け入れて頂きました。明渡先生は、私のポストク自体的上司(恩師)でいらっしゃいます。明渡先生は、エアロゾルデポジション(AD)法と呼ばれる、新しい製膜技術を発明され、企業との共同研究を通して、実用化された非常に高名な研究者でいらっしゃいます。AD法とは、セラミックスの微粒子をガスと混合した「エアロゾル」を真空中で基板に高速で衝突させることによって「常温衝撃固化現象」が生じ、常温でのセラミックスの緻密膜の形成が可能であるという製膜技術です。具体的には、半導体製造装置用部材の製膜技術として実用化されておられます。

国内研究員期間中に、私はこれまでに関わってきました、「プラズマ援用エアロゾルデポジション法」に関する研究などを行いました。以下に、研究内容について説明させていただきます。

4.1 研究背景

エアロゾルデポジション(AD)法は、緻密なセラミックス膜が金属、セラミックスおよびプラスチックといった様々な基板に常温で形成できる成膜技術として非常に注目されている^[1-6]。また、スパッタ法などの薄膜技術と比較すると、圧倒的に高速での成膜が可能であることや1ミクロン以上の厚膜形成が容易できるという特徴を有する。さらには、バインダーレスでのセラミックス膜の形成が可能であるといった、新しい優れた成膜技術である。AD法は、高速に加速された原料粒子が基板に衝突することで破碎し、基板上に堆積することで膜が形成する。形成される膜の微細組織構造は、成膜条件やそのメカニズムに強く影響を受ける。例えば、AD法

で形成される膜の特徴は、結晶粒径が100 nm以下のナノサイズであるナノ組織であること、膜密度が非常に高いこと、使用される原料粒子の結晶構造がそのまま反映されることなどが挙げられる。これらの微細組織的な特徴が、結晶性を有し、透明性が高く、高硬度なAD膜の形成に影響を与えている。ただし、成膜条件や膜厚によっては大きな残留応力が残る場合もある。これらの特徴を用いて、例えば透明なアルミナ膜をプラスチック基板上に形成することや、高硬度なアルミナ膜の形成が可能であることなどが報告されている。

一方で、AD法で圧電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)やチタン酸バリウムなどの誘電体膜を金属基板上などに形成して、圧電部品として応用するためにはいくつかの課題がある。上記で示したような、結晶性を有する誘電体膜が常温形成可能であること、バインダーレスであること、というアドバンテージを有するものの、膜形成時における粒子破碎に起因した結晶粒の微細化、残留応力や格子欠陥の発生によって、十分な誘電性や圧電特性が得られないことである。そのため、AD法で形成した誘電体膜の誘電特性や圧電特性を改善するために、粒成長、残留応力の緩和、格子欠陥の低減などを目的とした電気炉でのアニールが行われている。このアニール温度は600℃程度であり、バルクを焼結する温度と比較するとそのアニール温度は十分に低い。常温形成可能であるというAD法の特徴を生かすための成膜技術として、さらなるプロセス温度の低下が求められている。

これまでに、AD法で形成したPZT膜の誘電・圧電特性をより低温で向上させる手段は幾つか検討されている。例えば、PZT膜を成膜すると同時にレーザーによるアニール、または成膜後にレーザーによるアニールを行うことによって、誘電特性を改善することが行われている^[7]。また、ミリ波加熱による低温アニールが検討されてきた^[8]。我々は、プロセス温度の低減を目的として、エアロゾルに様々なプラズマを照射しながらPZT膜を形成す

る「プラズマ援用 AD 成膜技術による PZT 膜の形成」を行ってきた。本稿では、高速原子ビーム、直流プラズマ、誘導結合プラズマといったプラズマ援用技術を用いて得られた結果を紹介する。

4.2 実験方法

①プラズマ援用 AD 成膜法のシステム

プラズマ援用 AD 法の概略図を図 2 に示す。プラズマによる援用は、それぞれ、高速原子ビームではノズルから射出されたエアロゾルならびに基板堆積中に、直流プラズマおよび誘導結合型プラズマではエアロゾル搬送中のエアロゾルチューブ内で行われている。以下に、それぞれのプラズマによる援用実施状況について簡単に紹介する。

高速原子ビームは、シリコンウェハの常温接合では真空中でアルゴンの高速ビーム照射によりウェハ表面の汚染層をエッチングするとき用いられている技術である。高速原子ビーム源を図 2-1 に示すようにエアロゾルチャンバ中に設置し、酸素原子を照射しながら PZT を成膜することによって、高速原子ビームの形成された PZT 膜の誘電特性に対する影響を評価した。

また、直流放電によるプラズマは、陰極で発生した電子が印可されている直流電界によって加速され、気体を進行する途中で気体の原子、分子と衝突して電離することにより発生する。図 2-1 に示すように、エアロゾルチューブ中にプラズマキャビテ

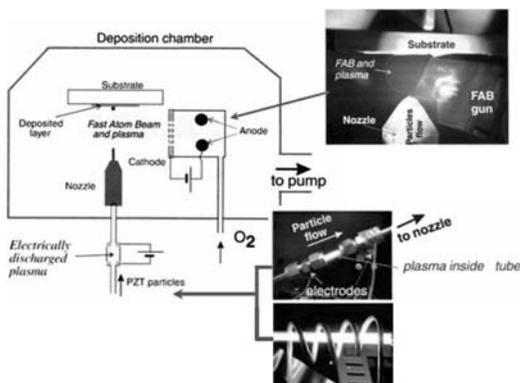


図 2 プラズマ援用 AD 法のシステム概略図

ィーを準備し、直流の高電圧 (40 V, 20 mA) を印可することによって、エアロゾルチューブ中に直流プラズマを発生させた。そして、直流プラズマ援用による PZT 膜の誘電特性への影響を評価した。

②誘導結合プラズマ援用 AD 法による PZT 膜形成

誘電結合型プラズマ (ICP) 援用 AD 装置の外観図を図 3 に示す。エアロゾルチャンバとプロセッシングチャンバを接続するエアロゾルチューブに変換ユニットを用いて、石英ガラス管を接続している (図 3 中の ICP-assist の部分)。石英ガラス管は、エアロゾルチューブの一部とノズルの役割を果たしている。そして、銅パイプで構成された RF アンテナの中心を通っているガラス管中でプラズマを発生させることによってエアロゾル中の原料粉末にプラズマを照射することが可能となる機構となっている。RF アンテナには高周波電源ならびに 13.56 MHz 用のマッチング装置が接続されており、マッチングを制御することにより、効率の良いプラズマを生成することが可能である。

4.3 実験結果

①高速イオンビームおよび直流プラズマ援用 AD 成膜法による PZT の形成

O₂-FAB ならびに He 直流プラズマ援用が成膜後

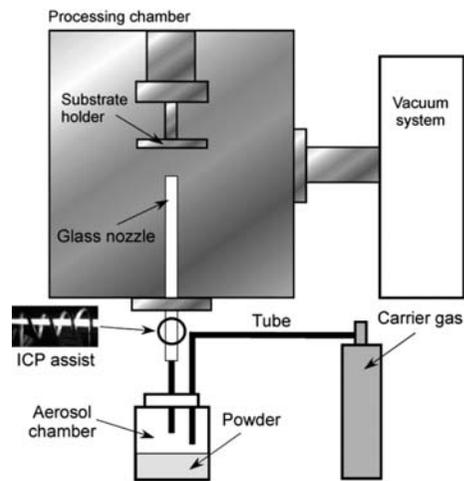


図 3 誘導結合型プラズマ援用 AD 成膜法の概略図

および熱処理後の PZT 膜の誘電特性に与える影響を評価した結果を表 1 にまとめている。通常の AD 法を用いて形成した PZT 膜の誘電特性と比較して、O₂-FAB ならびに He 直流プラズマ援用を行いながら成膜をすることによって、成膜後の PZT 膜の誘電特性は 1.4-1.7 倍となった。また、熱処理後の PZT 膜の誘電特性も同様の傾向が見られた。AD 法は常温プロセスであるために、成膜に使用する原料粉末の粉末表面の不純物や水分を取り除けずに、膜中に残留すると考えられる。O₂-FAB 照射や直流プラズマ援用による成膜後ならびに熱処理後の PZT 膜の誘電特性が向上した原因は、主にプラズマ照射によって、原料粉末に含まれていた水分を取り除くことができたためであると考えられる。

②誘導結合型プラズマ援用 AD 法による PZT 形成

誘導結合型プラズマ援用 AD 装置を用いてガラス基板上に形成した PZT 膜の外観写真を図 4 に示す。ガラス基板状に円状の PZT 膜が形成されていることがわかる。膜の直径は約 9 mm であり、膜形状はノズルとして使用した石英ガラスの形状に依存している。さらに、膜が同心円状に変化しているのは、ガラスノズル内のガス流速分布やプラズマ密度分布が膜厚分布に影響しているためと考えている。

次に、高周波電源の出力 (RF Power) を 0, 300, 500, 800 W と変化させながら、成膜実験を実施した結果を図 5 に示す。なお、成膜実験に使用したキャリアガスはヘリウム、流量は 3.5 L/min、成膜時

間は 3 min である。評価項目は RF power に対する膜厚、微細組織の変化である。PZT の膜厚は一定ではないため、円状に成膜された PZT 膜の頂点付近の厚さとして膜厚として規定した。

プラズマ援用を行わずに成膜実験 (0 W) を行ったところ、約 3 μm の PZT 膜が形成された。次に、300 W, 500 W, 800 W でのプラズマ援用を行いながら成膜を実施すると、PZT の膜厚はそれぞれ、50, 40, 75 μm となった。RF Power に対する直線的な依存性は見られないが、RF power が増加するに伴って膜厚が増加する傾向が確認され、プラズマ援用を行うと PZT 膜の成膜速度が 10 倍以上となることを明らかにした。さらに、通常の AD 法のようなノズル開口端が小さくなくとも、石英ガラスのような開口端の断面積が大きなノズルを用いても高速で膜形

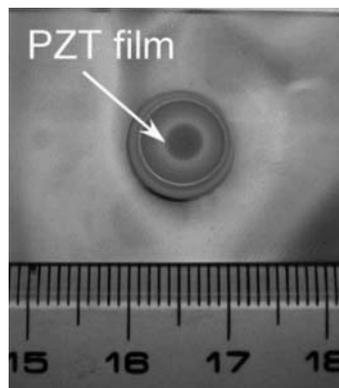


図 4 誘導結合型プラズマ援用 AD 成膜装置により形成した PZT 膜の外観

表 1 O₂-FAB ならびに He 直流プラズマ援用が PZT 膜の誘電特性に与える影響

		As-deposited at room temperature	After annealed (500 °C)
Normal deposition	ε	70±6	500 ±35
	tan δ	0.023	0.050 ±0.006
Using O ₂ -FAB	ε	100 ±10	580 ±10
	tan δ	0.020 ±0.007	0.041 ±0.007
Using He Plasma	ε	117 ±10	570 ±15
	tan δ	0.020 ±0.008	0.050 ±0.008

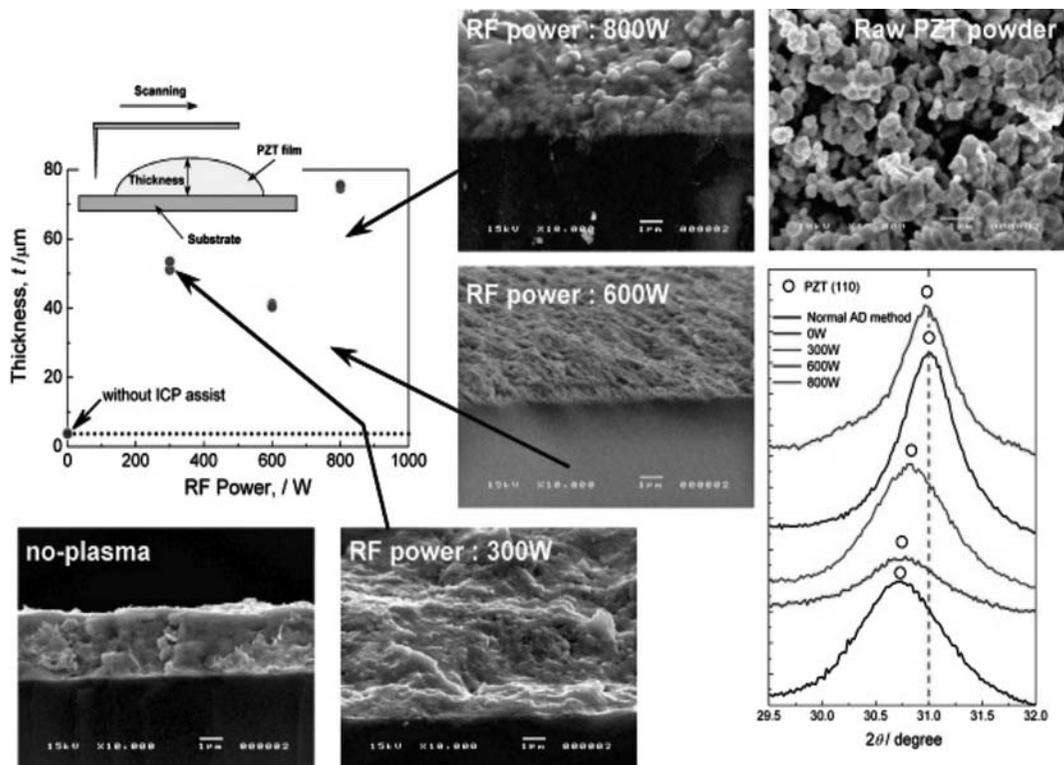


図5 ICP 援用 AD 成膜装置で形成した PZT 膜の膜厚および微細組織の RF power 依存性

成が可能である。次に、それぞれの PZT 膜断面を走査型顕微鏡 (SEM) にて観察した。プラズマ援用を行わずに成膜した PZT 膜の断面構造 (no-plasma) は、これまで報告されている通常の AD 法で形成した PZT 膜の断面と類似している。一方、高周波出力 800 W にてプラズマを生成して形成した PZT 膜の断面観察において粒子と思われる構造が観察された。観察可能な粒子を用いて切片法にて断面組織における平均粒子サイズを観察結果より算出すると $0.34 \mu\text{m}$ となった。一方、成膜に使用した PZT-LQ 粉末 (825°C -4 h にてアニール処理後) を SEM 観察にて同様の方法にて評価したところ、粉末の平均粒子サイズは $0.46 \mu\text{m}$ となった。両者の結果を比較すると、粒子サイズはほとんど変化が見られなかった。この現象は、PZT 膜が基板に形成されるときに原料粉末がほとんど破碎せずに PZT 膜が形成されていることを示唆している。さらに、

PZT 膜を X 線回折装置 (XRD) にて評価した。図中の X 線回折ピークはそれぞれ、通常の AD 法で形成した PZT 膜および 0, 300, 600, 800 W の条件で形成した PZT 膜のナローズキャン法による測定結果である。31 $^\circ$ 付近にある破線は、成膜に使用した PZT 粉末における PZT (110) の回折パターンを示している。この結果より、プラズマ援用に用いる RF Power が増加するとともに、回折ピークが右側にシフトすることがわかる。さらに、回折ピークもシャープになっている様子が見える。

以上の結果は、プラズマ援用を行うことによって基板に PZT 膜が堆積するとき通常の AD 法と比較して、欠陥等の導入や結晶粒径の微細化という現象が起こりにくいということが考えられる。本課題における成膜速度の高速化やプロセス温度の低温化にプラズマ援用技術は有効であることを示唆してい

る。

4.4 まとめ

種々なプラズマ援用技術を AD 成膜技術と組み合わせた成膜技術を用いて PZT 膜を形成し、プラズマ援用を適用することによって、PZT 膜の誘電特性、成膜速度、微細組織構造に与える影響を評価した結果を紹介した。プラズマ援用技術を AD 法に応用することによって、誘電特性や成膜速度の向上が可能であると考えている。

5. おわりに

国内研究員の間は、今とは比べ物にならないぐらい「贅沢な」時間の使い方をしていたと思います。本稿の執筆は、時間を見つけて少しずつ書き綴っています。もしかしたら、国内研究員の期間をもっと有効な時間の使い方ができたかもしれませんし、私なりに精一杯時間を過ごしたようにも思います。本研究員期間中には新しい出会いも、昔の方との懐かしい出会いもありました。明渡先生には、大学時代からのご友人の岡山大学 池田直教授をご紹介頂きました。そのご縁を機に、現在も池田先生とは、「ファイバーエアロゾルデポジション (FAD) 法]

という、AD 法の新しい展開を切り開く可能性のある研究について、共同で実施させて頂いております。また、ポストクの折に関わらせて頂いております。「ナノレベル電子セラミックス材料低温合成・集積化 (NEDO)」と一緒に研究をさせて頂いた方にも再会でき、とても懐かしい思い出話をさせて頂くこともできました。

本稿を書き綴りながら、僅か数年前のことにも関わらず、既に懐かしさを感じている国内研究員期間中には、大変多くの方にお世話になりました。国内研究員として受け入れてくださった、明渡先生には研究だけでなく私生活でも大変お世話になりました。また、私の受け入れ部署の先進コーティング技術研究センターの篠田健太郎様をはじめとして、多くの研究員、事務方の皆様には日々の研究から事務手続きまで大変お世話になりました。また、当方の国内研究員期間中に、主に機械システム工学科の先生方には大変ご迷惑をおかけしました。この場を借りまして、お礼を申し上げたく存じます。

そして、国内研究員期間、私と一緒につくばで生活し、支えてくれた妻に、改めて感謝の気持ちを示したいと思います。

