

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630308

研究課題名(和文)宇宙機への利用を目的とした金属/絶縁体相転移による自己熱放射率制御薄膜の作製

研究課題名(英文)Development of smart radiation device by metal-insulator phase transition for artificial satellites

研究代表者

篠崎 和夫(Shinozaki, Kazuo)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00196388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタリング法およびCSD法を用いて、高熱伝導で大面積化が容易なSi基板上に外界温度によって熱放射特性が変化する(La_{1-x}Sr_x)MnO₃(LSMO)を薄膜として形成し、LSMO中のMnの原子価制御により金属/絶縁体相転移温度、すなわち、薄膜の熱放射率を制御し、人工衛星用熱放射率可変素子(Smart Radiation Device)の製膜条件を検討した。スパッタリング法ではプラズマ出力を下げることで、目標温度に近い相転移温度を実現した。化学溶液堆積(CSD)法では、結晶化が最大となる製膜条件を得た。酸素分圧を制御した雰囲気中での熱処理により用途に応じて特性の異なる薄膜の合成を可能にした。

研究成果の概要(英文)：(La_{1-x}Sr_x)MnO₃(LSMO) thin films were deposited on Si substrate by the sputtering and the chemical solution deposition (CSD) methods for controlling the thermal emissivity with changing the ambient temperature using the metal-insulator phase transition of LSMO. This is useful for control the internal temperature of the artificial satellite. In the RF magnetron-sputtering method, it is clear that RF power is the most important process factor to determine the composition of the LSMO film. Since the composition varied both La/Sr ratio and (La+Sr)/Mn ratio in the sputtering compared with PLD, we introduce the special factor named the apparent Mn valence number = 2(3-)-a(3-x) in (La_{1-x}Sr_x)MnO₃. The apparent Mn valence number is useful to explain consistently the tendency of phase transition temperature. In the CSD method, we determined the optimum fabrication conditions and clarified the effect of composition and annealing in various Po₂ on the phase transition temperatures.

研究分野：酸化物薄膜工学

キーワード：スパッタリング法 金属絶縁体相転移 化学溶液堆積法 相転移温度 雰囲気熱処理 結晶構造 微構造観察 宇宙機

1. 研究開始当初の背景

室温付近で熱放射率が変化する材料を用いた人工衛星用放射率可変素子 (Smart Radiation Device)は、従来の駆動部を有する熱放射機構に比べ重量が著しく軽く、駆動用の電源が不要なことなど優れた特徴を有する。人工衛星はやぶさでは、タイル状のペロブスカイト型マンガン酸化物焼結体 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{MnO}_3$ (LSCMO)が SRD システムとして搭載され、優れた成果をあげた。しかしながら、SRD 材料として必要な厚さは数 μm 程度であり、これまでは 100 ミクロン程度の焼結体タイルを用いることから熱伝導度が悪いなど、問題点があった。これに対して LSCMO を薄膜化する試みはいくつか報告されているが、焼結体が示す高い放射率変化は得られていなかった。

我々は優れた熱放射特性を示す数 μm 程度の膜厚の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜を高熱伝導性大面積基板上に直接形成することで、従来の SRD に比べて更に優れたシステムを提供することが可能となると考え、薄膜化による特性劣化の原因が基板から薄膜に働く応力と薄膜の酸素欠損が影響していることを明らかにし、これらの影響を制御することで、大面積の薄膜 SRD システム実現への方向性を見いだした。

2. 研究の目的

図 1 の(1)、(2)は LSMO 薄膜の熱放射率の温度依存性の報告値を示す。それらの相転移前後での熱放射率の変化量は焼結体に比べると小さい。(3)は我々の先行研究における YSZ 基板上に製膜した LSMO 薄膜の熱放射率の変化を示しており、焼結体の熱放射率変化に匹敵している。

本研究では、宇宙機の機体材料である Al 金属に接着して、機体の表面の熱膨張変化によるひずみ等に耐えて変形が可能な可撓性がある Si 基板上に、LSMO を製膜することを目的とした。この場合、Si の熱膨張係数が他の酸化物基板に比べて小さいことから、金属・絶縁体相転移温度が低温化する。また、将来的に、薄膜の製膜面積を大きくする必要が

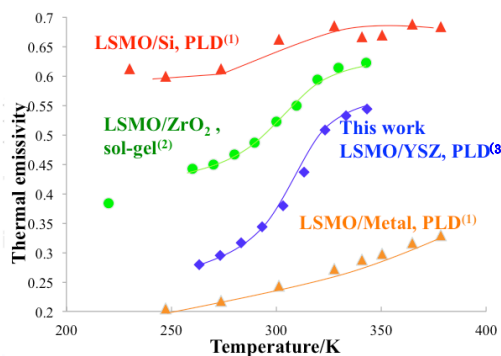


図 1. 各種基板上に製膜した LSMO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) 薄膜の温度と熱放射率の関係

- (1): Si、金属板上に製膜：カナダグループ
- (2): ZrO_2 基板上に製膜：JAXA-NEC グループ
- (3): YSZ 基板上に製膜：報告者による先行研究：焼結体に匹敵する熱放射率変化を実現

あることから、これまでの材料開発に用いてきた PLD 装置ではなく、将来の大面積化が可能なスパッタリング法あるいは化学溶液堆積法を用いて、製膜することを目指した。LSMO 中の Mn の原子価の制御による金属/絶縁体相転移温度、すなわち、薄膜の熱放射率を制御することを目的とする。

3. 研究の方法

数 μm 程度の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜をスパッタリング法および CSD 法で、高熱伝導性大面積基板 (Si) 上に直接形成するための条件を検討した。

- (1) スパッタリング法による LSMO 薄膜の試作: RF スパッタリング装置を用いて、Si 基板上に製膜を行い、結晶化、相転移挙動に与える組成の影響、アニールの影響について検討した。
- (2) 化学溶液堆積 (CSD) 法による LSMO 薄膜の試作: Si 基板上に 6wt%MOD 溶液をスピコートすることで、単一相で緻密な LSMO 薄膜を作製した。
- (3) 雰囲気熱処理による相転移温度への影響:酸素分圧可変熱処理装置を試作し、相転移とアニール雰囲気の関係を検討した。

4. 研究成果

4.1 スパッタリング法による LSMO 薄膜の製膜と相転移温度の制御

(1) 相転移温度に及ぼす製膜条件の影響：大面積製膜可能な製膜方法の一つとして RF マグネトロンスパッタリング法を採用したが、本研究以前に行っていた PLD 法に比べて組成制御性が悪く、製膜条件により相転移温度が複雑に変化した。そこで、相転移温度が室温に近く、相転移の変化が急峻な LSMO 薄膜の製膜条件の検討を行った。

表 1 に示す製膜パラメータをもとに、検討を行った。基板には Si 基板を用いた。その結果、相転移温度に最も大きな影響を与えるパラメータは RF 出力であることがわかった。図 2 から、RF 出力によって、相転移温度は $-72^\circ\text{C} \sim +58^\circ\text{C}$ まで変化し、相転移時の傾きの変化は $-1.8 \sim -4.1 \text{ emut} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。RF 出力を 30W 以下にすることで相転移温度 T_c を 0°C 以上にすることが可能であった。

これらの薄膜の組成を EDX で検討したところ、 ABO_3 (A:La, Sr, B:Mn) の表記で、A サイト中に占める Sr の割合と、A サイト/B サイトの組成比がともに変化しており、製膜

表 1. RF マグネトロンスパッタリング製膜条件

製膜パラメータ	実験条件
スパッタ圧力	0.03, 0.05, 0.08 torr
ガス中酸素比	$\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)=0, 0.26, 0.5$
RF 出力	10 ~ 100 W
ターゲット組成	$\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$
製膜温度	700°C
製膜時間	3 h
アニール条件	800°C , 3h, 空气中

条件と相転移温度の関係を系統的に整理することは困難であった。そこで、薄膜の組成を $(La_{1-x}Sr_x)_aMnO_{3-\delta}$ 式のように表したとき、Mn の見かけの価数を

$$(\text{Mn の見掛け価数})=2(3-\delta)-a(3-x)$$

として整理したところ、RF 出力 100W の時を除いて、見かけの価数と相転移温度の間には多少ばらつきはあるものの系統的な傾向が見て取れることがわかった(図 3)。薄膜の X 線回折をみると、RF 出力 100W 以外は、(100)、(110)の 2 軸配向膜であるのに対し、100W の時は、多結晶配向の様相を示していた。このため、基板から受ける応力の影響が他の薄膜と異なっているためと考えられる。

(2) 異なる酸素分圧中でのアニールによる相転移温度の制御：

LSMO を薄膜化するもう一つのメリットは、焼結体に比べて酸素欠損量の制御が容易なことである。同じ条件で Si 基板上に作成した LSMO 薄膜を異なる酸素分圧中で熱処理することで、宇宙機の用途や放熱箇所に応じて、相転移温度を制御した薄膜を容易に作成することができる。

RF パワー20W、スパッタ圧力 0.03torr、 $O_2/(Ar+O_2)=0$ 、他の条件は表 1 と同じ条件で製膜し、アニールした LSMO 薄膜 ($La_{0.85}Sr_{0.15})_{1.06}MnO_{3-\delta}$ について、異なる酸素分圧中で、800°C で 2 時間熱処理した。この薄膜は(100)および(110)の 2 軸配向膜であるが、

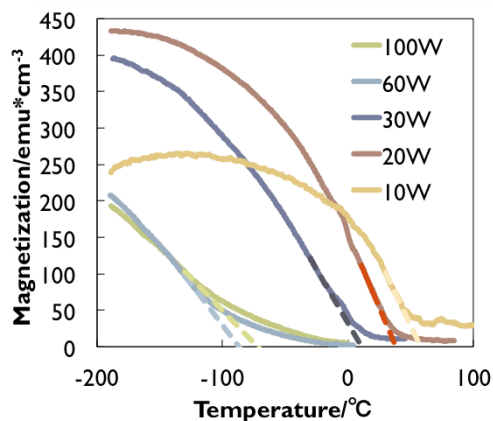


図 2. RF 出力が相転移温度に及ぼす影響

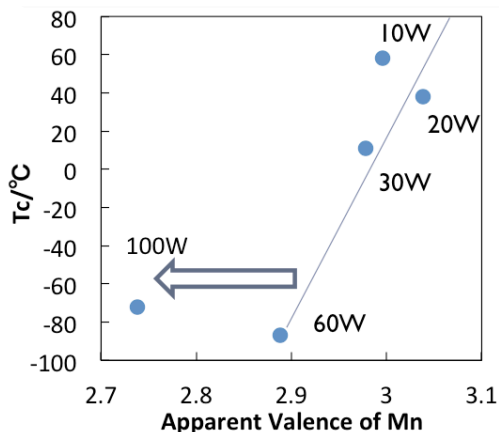


図 3. Mn の見掛け価数と相転移温度の関係

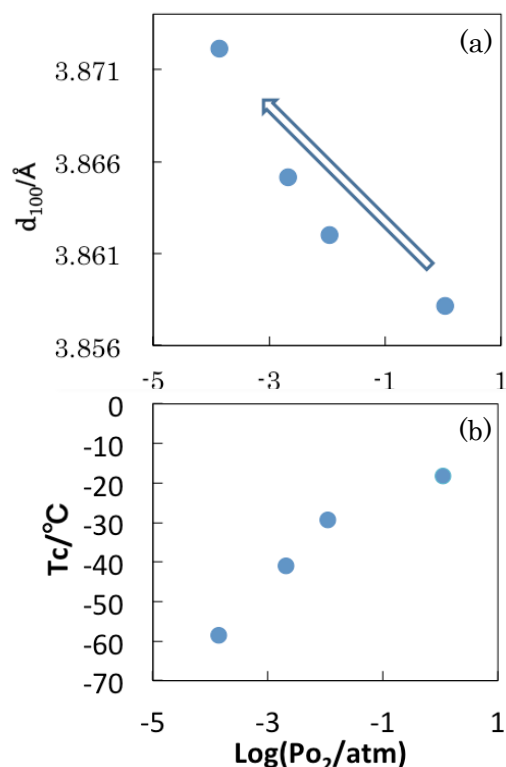


図 4. 異なる酸素雰囲気中で熱処理した LSMO 薄膜の酸素分圧と格子面間隔(a)、相転移温度(b)の関係

図 4 は、酸素分圧と薄膜の(100)配向成分の(100)面間隔(a)および相転移温度(b)を示しており、酸素分圧に応じて、面間隔および相転移温度が直線的に変化していることがわかる。これは、異なる酸素分圧中での熱処理によって酸素欠損量が変わり、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の量比が変化することによる。

本研究では Si 基板上に直接 LSMO 薄膜を製膜した。このとき Si 基板の表面は SiO_2 の自然酸化膜に被覆されており、LSMO の配向も(100)と(110)の二種類の配向が共存している。研究代表者らは、Si 基板上に Y_2O_3 添加 ZrO_2 や CeO_2 等のバッファ層を形成する事で、LSMO を Si 基板の結晶格子の配向と整合したエピタキシャル薄膜形成の技術を有しており、将来的にさらに優れた相転移特性を有する LSMO 薄膜形成の可能性を見いだした(論文②)。

4-2. 化学溶液堆積 (CSD) 法による LSMO 薄膜の検討

前節ではスパッタリング法での製膜の結果を述べたが、同様に大面積化が可能な方法として、CSD (Chemical Solution Deposition)法により室温付近で金属-絶縁体相転移を起こす、単一相で緻密な LSMO 薄膜の作製を目的に研究を行った。

検討した主要な製膜パラメータは、(1) 前駆体の熱分解温度、(2) 結晶化条件、(3) 前駆体溶液の濃度で、これらのパラメータが微構造や磁気特性に及ぼす影響について検討した。作成した薄膜について、組成と相転移温度について検討した。

原料溶液には高純度化学製 MOD 溶液（濃度 6wt%）を用い、Si 基板上に製膜し、製膜条件の最適化を行った。その結果、熱分解温度、時間は 500~530°C、10min の時が最適で、結晶化温度、時間は 750°C、30min 以上で十分に結晶化する。図 5 は結晶化温度と磁化の変化をみたもので、結晶化温度が高いほど飽和磁化は大きくなる。一方、相転移温度は、結晶化温度にそれほど影響されていない。図 6 は得られた薄膜の微構造を示す。600°C ではまだ十分に結晶化しておらず、ポイドのようなものが散見される。750°C ではち密で均一な粒状の破面が観察される。一方、850°C では液相焼結様の微構造が観察され、部分的に

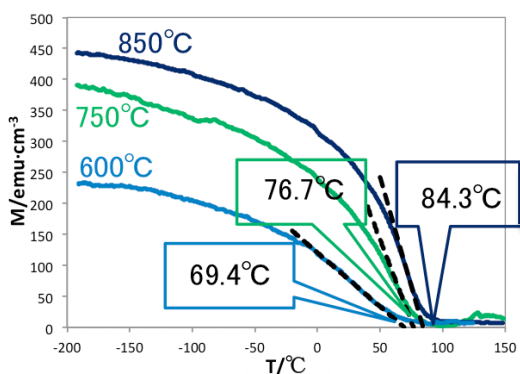


図 5. 結晶化温度が相転移温度に与える影響
結晶化条件：保持時間 30m、昇温速度：5°C/m
溶液組成：(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_{3-δ}
熱分解温度：530°C

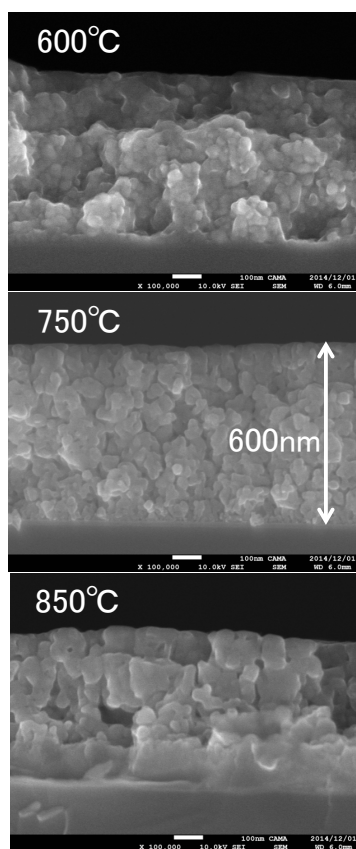


図 6. 結晶化温度と微構造の関係
結晶化条件：保持時間 30m、昇温速度：5°C/m
溶液組成：(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_{3-δ}
熱分解温度：530°C

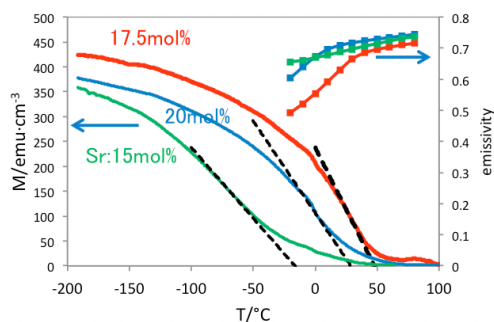


図 7. 相転移温度および熱放射率におよぼす LSMO 薄膜の組成の影響
結晶化条件：750°C、30m
熱分解温度：530°C

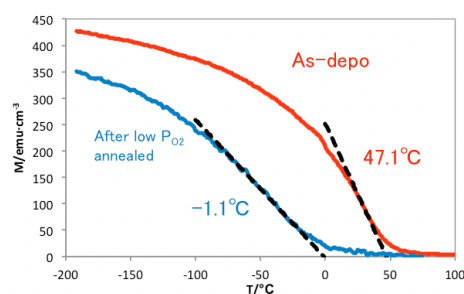


図 8. 低酸素分圧雰囲気中で熱処理した LSMO 薄膜の相転移挙動
熱処理条件：P_{O₂}=2×10⁻⁵atm、600°C、120m
LSMO 薄膜：(La_{0.825}Sr_{0.175})MnO_{3-δ}

分解している様子が観察される。さらに、LSMO 薄膜が基板から受ける応力について検討した結果、製膜条件による相転移温度の大きな影響は見られなかった。これは PLD 法や前節で述べたスパッタリング法の結果と異なる。この原因は、CSD 法で作成した薄膜は粒状の多結晶であり、物理的な製膜法に比べて、薄膜のち密性が低いことから、基板から受ける熱膨張応力の影響が小さいことによると考えられる。

図 7 に LSMO の Sr 組成を 15~20mol% の間で変化したとき、組成が相転移温度および熱放射率に与える影響を示す。Sr 量が 17.5% の時、相転移温度は最も高く、熱放射率の変化も大きい。他の組成では、相転移が 2 段階に起きるような傾向があり、薄膜中に異なる相転移温度を持つ部分が存在していることがうかがわれる。また、熱放射率の変化も期待よりも小さい。これは微構造、薄膜の表面状態、相転移が緩やかに起きることと関連があると思われる。

図 8 は (La_{0.825}Sr_{0.175})MnO_{3-δ} 薄膜を低酸素分圧雰囲気中で熱処理したときの相転移挙動の変化を示している。低酸素分圧中の熱処理により、相転移温度は低温化することがわかる。

宇宙機用自己熱放射制御材料の大面積薄膜化の検討を、RF マグネトロンスパッタリング法と CSD 法で検討し、宇宙機に搭載可能な薄膜型自己熱制御材料の作成の可能性を見いだした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Tadashi Shiota, Kenichi Sato, Jeffrey S. Cross, Naoki Wakiya, Sumitaka Tachikawa, Akira Ohnishi, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Thermal radiative properties of $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ thin films fabricated on yttria-stabilized zirconia single-crystal substrate by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 査読有, 593, 2015, 1-4
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.027
- ② Wataru Aihara, Tadashi Shiota, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Improvement of crystallinity and surface roughness in epitaxial $CeO_2/Ce_{1-x}Zr_xO_2/Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$ buffer layers deposited on a Si(100) substrate by pulsed laser deposition, *J. Ceramic Soc. Japan*, 査読有, 124, 2016, 721-724
DOI:10.2109/jcersj2.15243

[学会発表] (計 6 件)

- ① 櫻井 修, 森 祐子, 渡瀬 彩登, 塩田 忠, 西山 昭雄, 篠崎 和夫, 脇谷 尚樹, 東 慎太郎, 太刀川 純孝, 化学溶液堆積法を用いて Si 基板上に作製した $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ 薄膜の熱放射率, 第36回日本熱物性シンポジウム, 2015.10.19-21, 東北大学片平キャンパス (宮城)
- ② 篠崎 和夫, セラミックス薄膜における応力・歪みの重要性 (招待講演), 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015.9.16-18, 富山大学五福キャンパス (富山)
- ③ 渡瀬 彩登, 森 祐子, 塩田 忠, 西山 昭雄, J. S. Cross, 櫻井 修, 篠崎 和夫, 脇谷 尚樹, 太刀川 純孝, RF マグネトロンスパッタリング法により Si 基板上に製膜した熱放射率可変材料 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ 薄膜の評価, 第35回日本熱物性シンポジウム, 2014.11.22-24, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
- ④ 森 祐子, 渡瀬 彩登, 塩田 忠, 西山 昭雄, J. S. Cross, 櫻井 修, 篠崎 和夫, 脇谷 尚樹, 東 慎太郎, 太刀川 純孝, 化学溶液堆積法を用いて Si 基板上に作製した $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ 薄膜の製膜条件と熱複写率の関係, 第35回日本熱物性シンポジウム, 2014.11.22-24, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

- ⑤ 渡瀬 彩登, 森 祐子, 塩田 忠, 西山 昭雄, 脇谷 尚樹, J. S. Cross, 櫻井 修, 篠崎 和夫, 太刀川 純孝, RF マグネトロンスパッタリング法による $(La,Sr)MnO_3$ 薄膜の金属-絶縁体相転移温度に及ぼす組成の影響, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014.9.19-11, 鹿児島大学 (鹿児島)

- ⑥ 森 祐子, 渡瀬 彩登, 塩田 忠, 西山 昭雄, J. S. Cross, 櫻井 修, 篠崎 和夫, 脇谷 尚樹, 東 慎太郎, 太刀川 純孝, 化学溶液堆積法を用いた Si 基板上への $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ 薄膜の作製, 第30回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2014.9.2-3, 栃木県波賀青年の家 (栃木)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI, Kazuo)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 00196388

(2) 研究分担者

櫻井 修 (SAKURAI, Osamu)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 20108195

塩田 忠 (SHIOTA, Tadashi)
東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 40343165

(3) 連携研究者

脇谷 尚樹 (WAKIYA, Naoki)
静岡大学・創造科学技術大学院・教授
研究者番号: 40251623

太刀川 純孝 (TACHIKAWA, Sumitaka)
(独)宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・主任研究員
研究者番号: 90470070