

キャリアガス種の異なる大気開放型化学気相析出法で合成した SrO 膜

Synthesis of SrO films with various carrier gases by atmospheric chemical vapor deposition

長岡技科大 ○小松啓志, 大塩茂夫, 戸田育民, 齋藤秀俊

Nagaoka Univ. Tech.

○K. Komatsu, S. Ohshio, I. Toda, and H. Saitoh

E-mail : Keiji_Komatsu@mst.nagaokaut.ac.jp

【緒言】大気化学気相析出(CVD)法は、熱 CVD 法に分類される薄膜作製手法である。たとえば、大気下で気化させたビス(ジピバロイルメタナト)ストロンチウム($\text{Sr}(\text{dpm})_2$) 金属アルコキシド原料錯体を N_2 ガスで輸送し、空気中で化学反応を起こすことより加熱された基板上で様々な形態の酸化ストロンチウム(SrO)が析出する。一方、熱 CVD 法のプロセスで不活性な N_2 雰囲気から酸化雰囲気にすると原料錯体の分解反応の促進¹⁾や、還元雰囲気にすると新奇な物性が得られるという報告²⁾がある。つまり、大気開放型 CVD 法でキャリアガス種を変更させることで、錯体原料の分解過程を変化させ、形成する酸化物膜の新しい材料設計や機能化が期待できる。本報では、大気開放型 CVD 法で合成される SrO 膜について、キャリアガス種が与える影響を調査した。

【実験方法】大気開放型 CVD 法を用いて、 N_2 ガスと $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ の混合ガスをキャリアガスとして 650°C で加熱した $10\times 10\times 0.5\text{ mm}^3$ の(100)Si 基板上にそれぞれ堆積物を得た。前駆体原料には $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ (高純度化学製)を用いた。この原料を 300°C 設定の気化器に挿入して気化、キャリアガスも 300°C で予備加熱してから気化器に 5.0 l/min の流量で導入した。気化器-ノズル配管温度を 310°C に設定した。堆積時間を 1-60 min と変化させた。ノズルと基板間の距離は、 15 mm に固定した。試料作製後、X 線回折(XRD)、析出物の表面・断面形態を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、それぞれ評価した。また、膜中の残留有機成分をフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)で調査した。

【実験結果と考察】 N_2 ガスおよび $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ 混合ガスをキャリアガスとした堆積物の形態は、いずれも堆積時間の増加に伴い緻密膜から柱状さらにウイスキー形状に変化した。Figure 1 から算出された堆積速度は、 N_2 ガスの場合は、およそ 61 nm/min で $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ ガスではおよそ 17 nm/min だった。すべての堆積物は、SrO 結晶相を含んでいた。Figure 2 に (a) $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ 原料と (b) N_2 ガス雰囲気で 20 min 堆積した試料、(c) $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ 雰囲気で 20 min 堆積した試料の IR スペクトルを示す。まず、 $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ 原料は、例えば波数 $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ の C-O(st.), C-C(st.)及び環状構造中の C-H(bend.)に帰属できる、 $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ に由来する吸収ピーク等多数の吸収ピークを確認した。次に、 N_2 ガスの場合は $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ 原料と同様に $780, 850, 1110\text{ cm}^{-1}$ 付近に得、加えて $\text{CO}_3^{2-}(\text{st.})$ に帰属できる吸収ピーク³⁾を 1440 cm^{-1} 付近に確認した。一方、 $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ ガスの場合は、それらの吸収ピークの存在はなかった。以上より、キャリアガス種により大気開放型 CVD 法における $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ 原料の分解過程が変化したと考えられる。

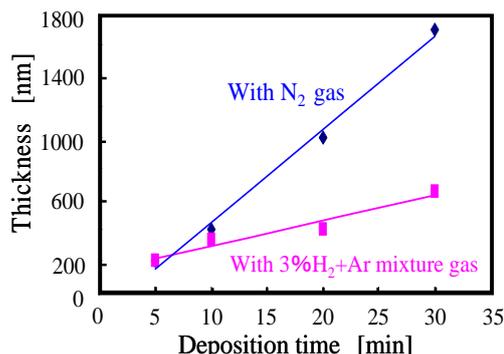


Fig.1. Obtained films thickness at each deposition times by atmospheric CVD technique with various carrier gases, (a) with N_2 gas and (b) with $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ mixture gas.

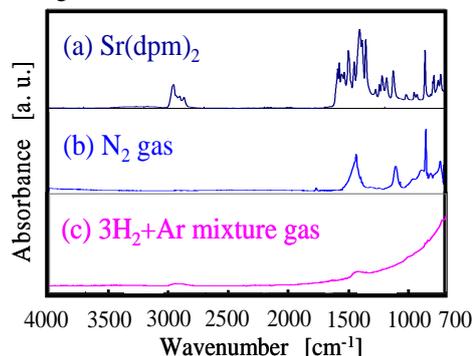


Fig.2. FT-IR spectra for samples, (a) $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ (raw material), (b) deposited film with N_2 gas, and (c) deposited film with $3\%\text{H}_2+\text{Ar}$ mixture gas. Duration for (b) and (c) were 20 min.

1) M. Yamamuka et al, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) pp.2530-2535.

2) 神永ら, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 19p-D6-6 (2014).

3) Y. Jiang et al, J. Phys. Chem. A, **110** (2006) 13479-13486.