大気開放型 CVD 法-Al_2O_3 膜のアニールに伴う色変化
Color Change Associated with Atmospheric Chemical Vapor Deposition Technique-Al_2O_3 Films in Annealing

○本田 秀理、小松 啓志、齋藤 秀俊 (長岡技科大)
°Hidemichi Honda, Keiji Komatsu, Hidetoshi Saitoh
(Nagaoka Univ. Tech.)
E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

【緒言】化学気相析出(CVD)法や物理気相析出(PVD)法により Al_2O_3 膜を合成した場合、アモルファス Al_2O_3 膜が作製できることが知られている [1]。大気開放型 CVD 法を用いて、Aluminium acetylacetonate ($Al(acac)_3$)を出発原料に製膜した場合、多結晶 Al_2O_3 基板上に茶色の平滑なアモルファス Al_2O_3 膜が作製できる [2]。ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜における色の評価は、工業製品としての品質を管理する上で重要な要素となる [3]。色の定量的な評価には一般に色度計が用いられ、L*u*v*表色系等を用いて色差等が比較される。L*u*v*表色系では L*は明度、u*v*色度座標は白色照明光源の座標を原点(u*, v*)＝(0, 0)として、物体の色度評価が可能となる。本報では大気開放型 CVD 法により多結晶 Al_2O_3 基板上に作製したアモルファス Al_2O_3 膜と、得られたアモルファス Al_2O_3 膜を大気雰囲気下でアニールした試料について、色度評価を行った。

【実験方法】$Al(acac)_3$)を出発原料として、大気開放型 CVD 装置を用いてアモルファス Al_2O_3 膜を作製した。$Al(acac)_3$ を気化器に装填し、200℃で気化させた。気化した原料ガスを輸送するキャリアガスには N_2 ガスを使用し、流量は 3 L/min としてノズルから基板に吹き付けた。配管、ノズル温度は内部での析出を防ぐため 230℃に設定した。また、ノズルと基板との距離は実験を通して 25 mm で一定とし、2.5 h 製膜した。基板として、多結晶アルミナ基板(50×60×0.5 mm^3：フォノン明和製)を使用した。次に製膜した試料を 800-900℃、1-5 h 大気雰囲気下でアニールした。アニール前後の試料の可視光領域における光学特性の測定を、色度測定装置を用いて行った。測定光源は CIE 標準光源 D の分光特性を有する CIE 昼光であり、光源入射角を 45° とした。測定面の形状は直径約 10 mm の円形で、それぞれの試料で 3 回測定して値を平均し、L*u*v*表色系を用いて表示した。アニール前後の試料の構造解析を X 線回折(XRD)法を用いて行った。

【結果と考察】製膜後の試料は茶色だった。800℃でアニールすると、アニール時間の増加に伴い、薄い茶色に変化した。900℃でアニールすると、1 h では薄い茶色、3 h では白色にそれぞれ変化した。図 1 と図 2 に製膜及びアニール前後の試料の色度測定結果とその拡大図を示す。800℃でアニールした試料では、アニール時間の増加に伴い u’及び v’が小さくなる傾向が見られた。特に 900℃3 h でアニールした試料では、製膜基板とほぼ同一の色度座標を示した。構造解析の結果、茶色を呈していた、製膜後の試料と 4 試料(800℃、1,3,5h 及び 900℃、1 h でアニールした試料)は、アモルファス Al_2O_3 由来と考えられるブロードな回折ピークが確認された。一方、白色を呈していた 900℃、3 h アニールした試料は立方晶系の γ - Al_2O_3 (ICDDcardNo.01-080-1385)に帰属できる回折ピークを確認した。以上より、大気開放型 CVD 法で得られる Al_2O_3 膜の発色は、アモルファス-結晶変化に伴う何らかの原因に由来すると考えられる。

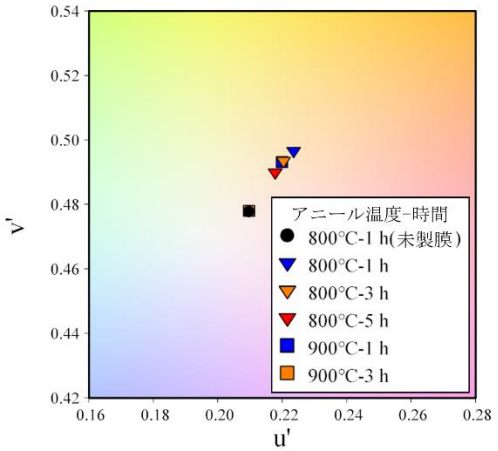

図 1 色度測定結果.

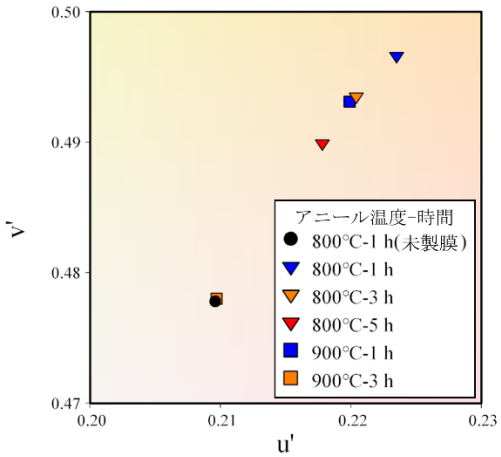

図 2. 色度測定結果(拡大図).

1)Per Eklund et al, Plasma Processes and Polymers, 6, 5907-5911(2009).
2) 本田 秀理, 淡 焱鑫, 小松 啓志, 齋藤 秀俊, 日本セラミックス協会 2021 年年会(2021) 3K16.
3) Xiaolong Zhou et al, *Adv. Opt. Mater.*, 8 11 (2020).