

## 昇華性錯体を利用したCVD法による 金属薄膜および酸化物薄膜の調製

Preparation of Metal and Oxide Thin Films  
by Means of CVD method Using Volatile Complexes

工学部応用化学科 三浦 弘, 樋口 博士,  
伊藤 寛太

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Hiroshi MIURA, Hiroshi HIGUCHI and Kanta ITO

### Summary

A novel CVD system has been examined to deposit metal complex compounds over catalytically active substrate surfaces in flowing gases at ambient pressure. Thus, metallic thin films of Fe, Co and Cu were obtained on Ni substrate in a flowing hydrogen, whereas metal oxide films of these metals were obtained in a flowing oxygen. It is able to control the chemical composition of the resulting film by changing the flowing gas. In addition a gradient film of Cu, which changed its chemical composition gradually from metal to Cu oxide, was obtained by changing the composition of flowing gas gradually from argon to oxygen. Such a film suggested high tolerance against thermal shock.

### 1. 緒言

薄膜調製技術は電子材料や高機能性複合材料の製造技術の基礎として重要である。なかでもCVD法は適応対象も多様で多数の研究がなされている。一般にCVD法は高温・高真空を必要とするものが多い。我々は以前の研究<sup>(1)</sup>、基板の触媒作用を利用したCVD法を開発した。常圧の水素気流中で昇華性金属錯体の蒸気を流すとNi、Pdなど触媒作用のある基板の上で錯体が分解析出し、均一な薄膜を得ることができた。本研究では、雰囲気ガスを変化させることによって生成する膜を金属から酸化物へ変え、さらに雰囲気ガス組成を段階的に変化させて、膜組成を連続的に変化させることを試みた。

### 2. 実験方法

薄膜の調製は、外径12mmのパイレックスガラス製反応管の中で行った。反応管の下から上に水素

等の雰囲気ガスを流し、下段には昇華性金属錯体(Cu、Coのアセチルアセトナト、フェロセン)、上段には基板(Pd、Ni、Al)を置きそれぞれを別個の電気炉で加熱した。

雰囲気ガスとして水素・アルゴン・酸素およびこれらの混合ガスを用い、流量はマスフローコントローラーで調節した。得られた試料を、埼玉大学分析センターのEPMA・XPS・SEMで表面観察および分析評価した。

### 3. 酸素雰囲気下での酸化物膜の調製

薄膜の調製において、その組成・膜厚・均一性を制御することは重要であるので、膜生成反応の温度を変えて実験し、生成物組成・膜厚・均一性を調べた。図1は、Ni基板に酸素雰囲気下Cu(acac)<sub>2</sub>を各温度で60分間析出処理して得た試料のEPMAによる線分析の結果である。200℃では温度が低すぎて析出量は少ない。250℃では、

析出量も十分であり、分布状態も均一であった。しかし300℃では、銅が粒成長しており、均一な膜は得られなかった。このように膜析出には温度範囲が限定されることがわかった。表1には、Cu、Co、Feの錯体を酸素・水素・アルゴン雰囲気下で析出させた場合の膜形成への最適温度範囲を示した。

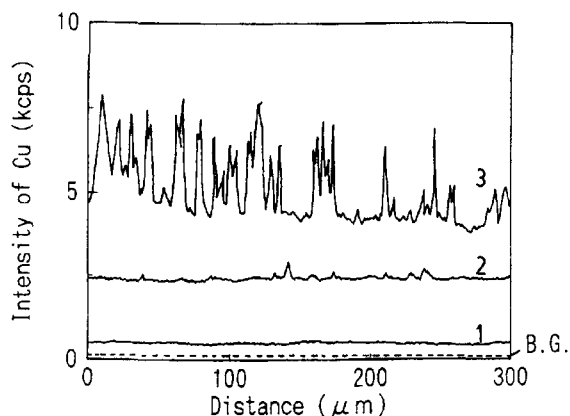


Fig.1. Line analysis of Cu deposited on Ni in oxygen at different temperature. 1, at 200°C, 2, 250°C, 3, 300°C.

Table 1. Experimental conditions required for deposition of metallic or oxide film.

	Cu	Co	Fe
Temperature of Sublimation	O <sub>2</sub> , Ar; 190°C H <sub>2</sub> ; 180	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar; 180°C	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ; 120°C Ar; 130
Temperature of deposition	O <sub>2</sub> ; 225-275°C Ar; 225-275 H <sub>2</sub> ; 180-210	O <sub>2</sub> ; 200-250°C Ar; 400 H <sub>2</sub> ; 225-275	O <sub>2</sub> ; 300-350°C Ar; - H <sub>2</sub> ; 400-450°C
Reaction Time	60min	60min	60min
Flow rate	12ml/min	12ml/min	12ml/min
Amount of Precursor	Cu(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 40mg	Co(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 60mg	Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 30mg
Substrate	Ni, Pd	Ni	Ni

#### 4. 雰囲気ガスによる組成制御

表1の温度範囲で析出させた薄膜の化学的組成を、XPSによって分析した。Feの場合、Fe<sub>2p</sub>軌道のXPSスペクトルは、水素雰囲気下で析出した膜は金属鉄に、酸素雰囲気下で析出した膜はα-酸化鉄に一致した。また試料表面をアルゴンでスパッタリングして、深さ方向の分析における酸

素と鉄とのピーク強度比を示したのが図2である。表面近傍には酸素が高濃度で分布するが、スパッタリング後は一定になっている。水素中析出した膜は酸素量が少なく、金属鉄である。酸素中析出した膜はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>よりやや酸素が少ないが、酸化鉄の膜が生成している。

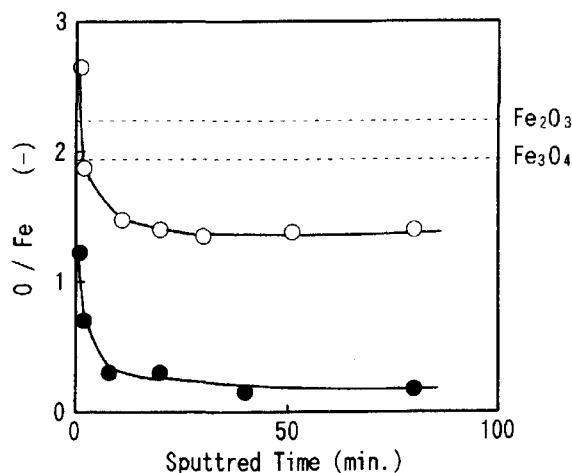


Fig.2. Depth profile of the chemical composition of Fe films prepared by deposition of ferrocene on Ni in different atmosphere. ●; in hydrogen at 450°C, △; in oxygen at 350°C, ○; in Ar/O<sub>2</sub>(11.7/0.3) at 275°C.

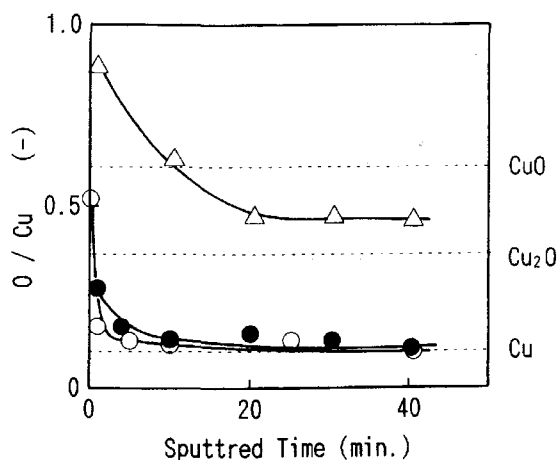


Fig.3. Depth profile of the chemical composition of Cu films prepared by deposition of Cu acetylacetonate on Ni in different atmosphere. ●; in hydrogen at 450°C, ○; in oxygen at 350°C.

Cu錯体を原料に、水素および酸素雰囲気下で析出させた膜の、酸素／銅のピーク強度比を図3に示した。水素雰囲気下で析出した膜は金属銅に一致した。酸素雰囲気下で得た膜は、CuOとCu<sub>2</sub>Oとの中間的な組成を示し、酸化銅の薄膜が生成したことを示している。さらにアルゴン雰囲気下で析出させた場合も、金属銅の膜が得られた。

Co錯体を原料に用いた場合も、水素中では金属状のコバルト膜が、酸素中では酸化コバルトの膜が得られた。このように、膜形成の雰囲気を換えることによって、生成する膜の化学組成を制御することが可能であることが分かった。

### 5. 基板による析出状態の変化

銅錯体を原料に、酸素雰囲気下でさまざまな基板の上に膜析出を試みた。図4に示したように、NiおよびPdを基板とした場合には均一な厚さの酸化銅膜ができたが、Alを基板としたときは均一にはならず、酸化銅の粒子が析出した。同様の現象は、水素雰囲気下でも見られ、基板の表面が水素触媒として活性が高ければ錯体の配位子を容易に水素化し、中心金属を析出することを報告した<sup>(1)</sup>。酸素雰囲気でも、NiやPdのような酸化反応の触媒として活性の高い基板では、錯体が容易に酸化されて金属酸化物が析出する。Alの場合は基板表面に触媒作用が乏しいので、部分的に

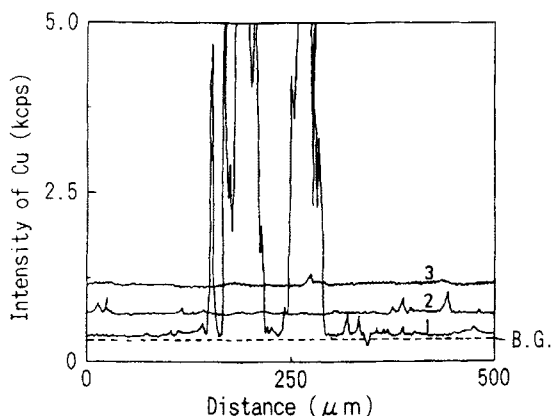


Fig.4. Line analysis of Cu by EPMA. 1. on Al plate, 2. on Pd plate, 3. on Ni plate. Deposition at 225°C in O<sub>2</sub>.

酸化銅が析出すればむしろ析出物の上に累積するため、薄膜とはならず粒子を形成すると考えられる。したがって本法は、触媒活性の高い基板に選択的に薄膜を形成できる方法である。

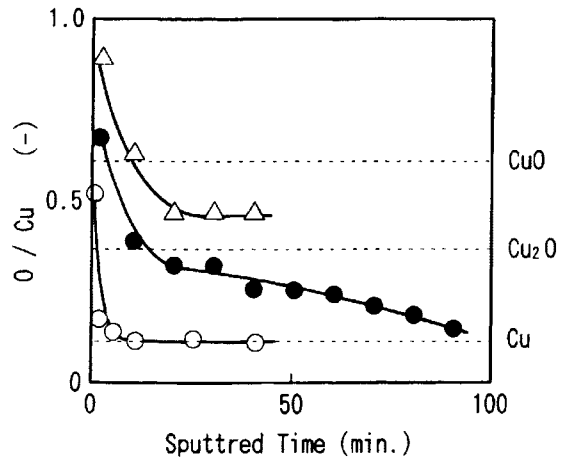


Fig.5. XPS analysis of Cu films deposited on Ni film in different atmosphere. ○; metallic Cu film deposited in hydrogen at 200°C, △; oxide film of Cu deposited in oxygen at 275°C, ●; gradient film deposited in Ar-O<sub>2</sub> mixed gas at 275°C.

### 6. 傾斜膜の調製

Cu(acac)<sub>2</sub>を原料とした場合、アルゴン中では金属膜が、酸素中では酸化銅膜が生成することから、雰囲気をアルゴンから酸素へと段階的に変化させ、膜の組成を傾斜させることを試みた。図5はNi基板の上に、アルゴンと酸素の流量を11.7/0.3→11/1→6/6→0/12(ml/min)と徐々に変化させて析出させた薄膜を、XPSで分析したものである。スパッタ時間を増しても、酸化銅膜や金属膜では、ピーク強度比O/Cuが一定になるのに対して、雰囲気を換えた場合にはピーク強度比が酸化銅の値から金属の値へと徐々に変化し、膜組成が酸化銅から金属へと傾斜したことを示している。

こうして得た傾斜膜の耐熱衝撃性を試験した。金属基板上に直接析出させた酸化銅膜は、400°Cに加熱した電気炉から氷水の中に投入すると剥離

したが、傾斜膜は同一条件で剥離しなかった。よって傾斜膜はより高い耐熱衝撃性をもつことがわかった。

#### 文 献

1. H.Miura, K.Oki, H.Ochiai, H.Higuchi, M.Terasaka and T.Matsuda, Bull.Chem. Soc.Jpn.65, 892-896 (1992).