

2021（令和3）年度 修士学位論文

ミスト CVD による SrTiO_x 誘電体薄膜形成に関する研究

Study on SrTiO_x dielectric thin films fabricated by mist CVD

2022年3月7日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
エネルギー工学コース

1235112 尾崎 珠子

指導教員 川原村 敏幸

目次

第1章	序論	5
1.1	機能薄膜形成プロセス	5
1.2	誘電体	5
1.3	STO (チタン酸ストロンチウム)	7
1.4	本研究の目的	9
第2章	薄膜作製手法	10
2.1	成膜プロセス	10
第3章	薄膜評価解析方法	12
3.1	エリプソメトリー測定とは	12
3.2	走査電子顕微鏡 (SEM)	14
3.3	エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS)	15
第4章	第3世代ミスト CVD を用いたチタン酸ストロンチウム薄膜の作製	17
4.1	まぜまぜ器を用いた STO 薄膜の作製 (201115)	17
4.2	MeOH を混合させた Sr 溶液を用いたまぜまぜ器による STO 薄膜の作製 (201219)	21
4.3	まとめ	25
第5章	積層 STO 薄膜の作製	26
5.1	Qz 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (210702)	26
5.2	Si 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (210711)	28
5.3	Ti 源溶液濃度変化による成膜速度の変化 (210728)	31
5.4	原料供給条件の違いが薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響 (210810)	33
5.5	供給時間比と基板が薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響 (210906)	36
5.6	まとめ	39
第6章	組成比 1.2 を目指した積層 STO 薄膜の作製	40
第7章	メタノール洗浄による組成制御の安定化	46
7.1	メタノール洗浄時間に対する組成比 Ti/Sr の変化 (211114)	46
7.2	メタノール洗浄時間に対する TiO _x 膜、SrO _x 膜の成膜速度の変化 (211217)	50
7.3	メタノール洗浄の有効性の再確認 (211228)	52
7.4	ミスト供給時間に対する STO 膜の組成比 Ti/Sr (220111)	55
7.5	メタノール洗浄の有効性の再再確認 (220118)	57
7.6	まとめ	59
第8章	積層 STO 薄膜の比誘電率測定	61
第9章	結言	64
	謝辞	68

第1章 序論

1.1 機能薄膜形成プロセス

我々は電子機器に対し機能の多様化、処理速度の速さなど高性能化を求め、これらを実現するため、集積回路 (Integrated Circuit) の高集積化に努め、IC を構成する素子もますます小型化を進めている。例えば 2010 年に発売した iPhone 4 に搭載されたプロセッサには約 1 億個^[1.1]のトランジスタが集積されていたが、2022 年現在最新の iPhone 13 には約 150 億個^[1.2]のトランジスタが集積されており、iPhone のサイズは大きく変わっていないにも関わらずトランジスタの搭載数が約 150 倍になっている。これら集積回路の微細化を可能にしたのは電子デバイス構造の三次元化であり、この三次元化を可能にしているのが「機能薄膜形成プロセス」である。

基材に薄膜をコーティングするとその基材にその基材が有している特性とは異なる機能を付与できるので、薄膜はしばしば機能性薄膜や機能薄膜などと呼ばれる。機能薄膜は様々な種類があるが電子デバイスに使用されるのは主に導電性、絶縁性、誘電性、磁性などの機能を持つ薄膜である。またそれを製作する技術が機能薄膜形成プロセスである。大別すると気相成長法、液相成長法があり気相成長法には PVD、CVD がある。本研究室では現在ミスト CVD という機能薄膜形成プロセスを開発している。

1.2 誘電体

誘電体とは絶縁体の一種である。誘電体の大きな特徴は「電界をかけると分極する」と「電荷を貯める」という点である。

原子は正電荷をもつ陽子と負電荷をもつ電子でできている。原子に静電界をかけると陽子と電子はそれぞれ逆方向に引っ張られる。しかし原子の中にある陽子と電子は強いクーロン力で引き付け合っているため両者はわずかにずれるだけである。これを分極現象という。正負の電荷 $+q$ 、 $-q$ が接近して存在する状態を電子双極子と呼ぶ。ある物質に電界をかけると物質内に微視的な電気双極子が整列することで全体として分極が発生することがある。正負の電荷の組が無数に並んでいる状態であるため物質には電位差が生じる。こういった特徴を持つ物質が誘電体である。

一般に誘電体に電圧をかけても電気は流れないため、例えば並行平板電極の間に誘電体を挿れたコンデンサに電圧をかけると電位差が 0 になるまで電荷を貯めることが出来る。コンデンサとしての性能は誘電率で表され、物質の誘電率 ϵ を真空の誘電率 ϵ_0 ($8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$)で割ったものを比誘電率 ϵ_r ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$) と呼び、電気容量 C はコンデンサの面積 S 、コンデンサの幅 d を用いて

$$C = \epsilon \frac{S}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (1)$$

と表される^{[1.3][1.4]}。

先ほど誘電体は絶縁体の一種であると記述したが交流電流を流した場合、分極の向きが瞬間的に反転することで貯まっていた電荷が逆向きに流れるため、通電することと同等となる。特に誘電材料と呼ばれるものは誘電率が比較的大きく交流電流をよく流す。そのため

絶縁材料には電気抵抗率が大きいだけでなく誘電率が低いことも求められる^[1,5]。

加える電圧を0にしたとき、分極しなくなる材料は「常誘電体」、分極した状態を保つ材料は「強誘電体」と呼ばれている。強誘電体の他にも電圧を0にしたとき分極を保つ材料に「焦誘電体」があるが、これは分極の向きを変えることはできない。また圧力を加えると、圧力の大きさに比例して分極する誘電体は「圧電体」と呼ばれている。誘電体は以上の4つに分類され図1-3のような関係にある。

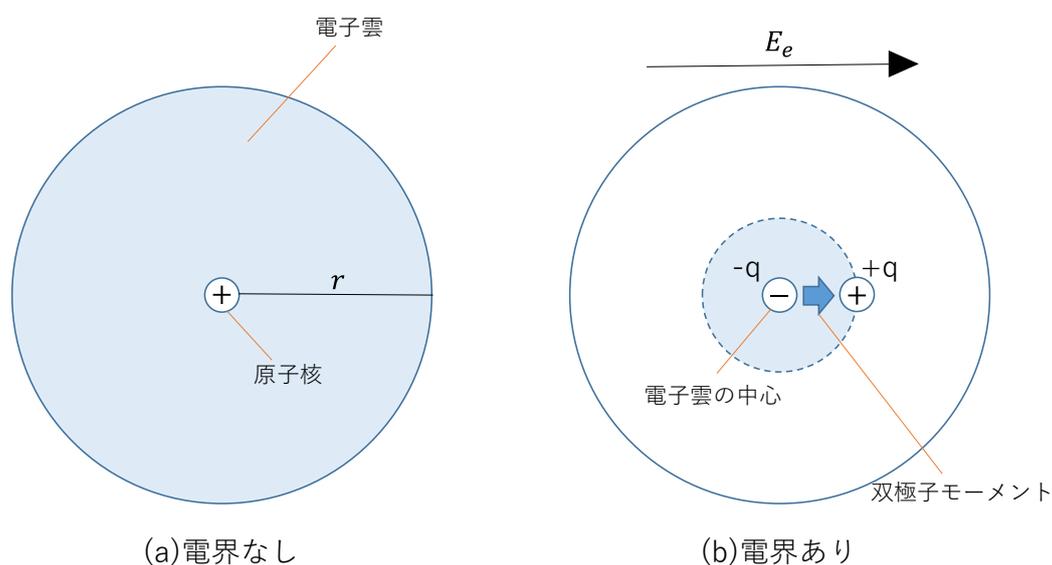


図 1-1 単原子内に生じる分極^[1,2]

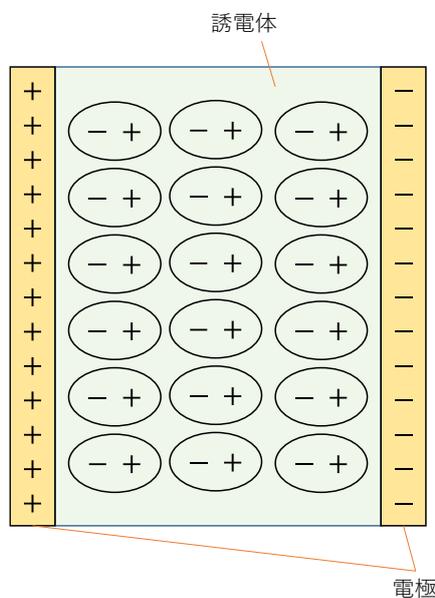


図 1-2 分極した誘電体を挟むコンデンサ

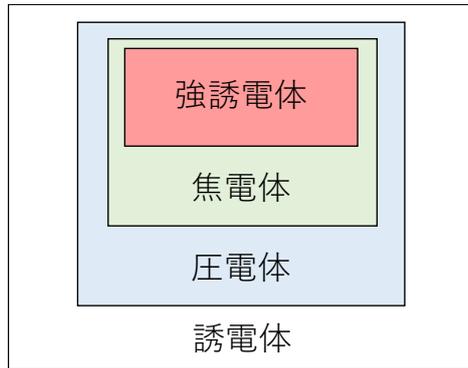


図 1-3 誘電体の分類とその関係

表 1-1 誘電体の特性に対する応用例^[1.6]

誘電体の特性	応用例
高い誘電率	コンデンサ、揮発性メモリ
強誘電性	不揮発性メモリ
焦誘電性	熱センサー
圧電性	衝撃センサー、アクチュエータ、振動子、環境発電素子

1.3 STO (チタン酸ストロンチウム)

チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 、以下 STO) は極めて安定な常誘電体である。STO はバルクの比誘電率が 2000 程度であり (表 1-2) ^[1.7]、室温付近の温度範囲では誘電損失も少なくキャパシタ膜への応用に適していると考えられている。成膜手法にはスパッタリング法^[1.8]、CVD 法^[1.9]、ゾル・ゲル法^[1.10]、ALD 法^[1.11]、MOVPE 法^[1.12]など様々な方法がある。

誘電体にある一定以上の電界をかけると絶縁性を失って導電性になる。これを絶縁破壊といい誘電性と絶縁性の両機能を失う。この時にかかっている電界を破壊電界強度 E_B という。トヨタ中央研究所の研究報告「高耐圧 SrTiO_3 薄膜の作製と評価」によると、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた STO 薄膜の作製において、Ti/Sr 比が 1.0 のとき誘電率は 200 近くあるが絶縁耐圧は 0.1 MV/cm であったのに対し、Ti/Sr 比を 1.2 と Ti 過剰条件かつ成膜温度を 560°C の高温にすることにより、約 2 MV/cm の高い絶縁耐圧かつ約 140 の高い誘電率を得られた (図 1-4、図 1-5) ことが報告されている。薄膜断面の観察から Ti/Sr 比が 1.0 の STO 薄膜では多結晶の柱状構造膜であった (図 1-6(a)) のに対して、Ti/Sr 比が 1.2 の STO 薄膜では柱状構造の結晶構造とアモルファス相が混在しており (図 1-6(b))、薄膜の構造上の違いによって耐圧特性や誘電率に相違が生じたのではないかと報告された^[1.13]。

表 1-2 誘電率^[1.7]

Material	ϵ_r	EBG(eV)	Material	ϵ_r	EBG(eV)
Si	-	1.1	SrO	15	5.4
SiO ₂	3.9	9	TiO ₂	80	3.5
Si ₃ N ₄	7	5.3	SrTiO ₃	2000	3.2
Al ₂ O ₃	9	8.8	ZrO ₂	25	5.8

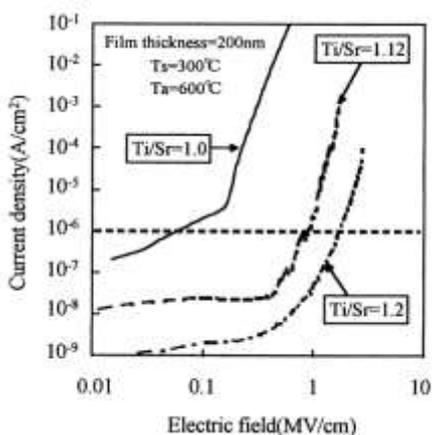


図1-4 成膜温度300°C、アニール温度600°Cで作製した STO 薄膜 (200 nm) のIV特性^[1.13]

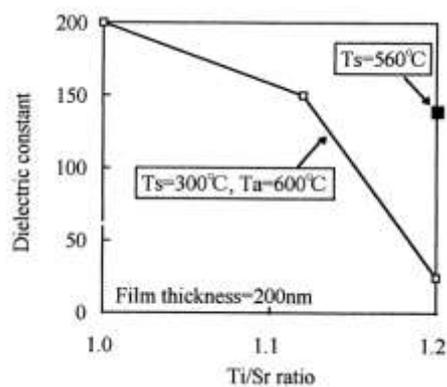
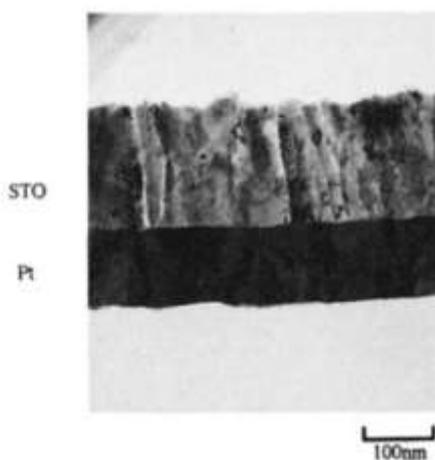


図1-5 成膜温度300°C、アニール温度600°Cで作製したSTO薄膜 (200 nm) と成膜温度560°Cで作製したSTO薄膜 (200 nm) の比誘電率^[1.13]



(a) 成膜温度：300°C、
アニール温度：600°C、Ti/Sr = 1.0



(b) 成膜温度：560°C、Ti/Sr = 1.2

図 1-6 STO 薄膜の断面図^[1.13]

1.4 本研究の目的

欧州では二酸化炭素の排出削減のため 2035 年からガソリン新車の販売を禁止とする方針が発表された。これに続き中国や米国でも 2035 年までに新車販売のすべてを EV などの新エネルギー車やハイブリット車にする計画が進んでいる。このような国際情勢から自動車メーカーは対応に迫られ、自動車の電子制御はさらなる高度化が進められている。それに伴い、搭載される集積回路は集積率の向上が求められ、電子素子はさらなる小型化が必要となる。代表的なシリコンメモリデバイスである DRAM においても高集積化、微細化のためのキャパシタ容量の確保、リーク電流の低減が課題としてある^[1.14]。チタン酸ストロンチウム (STO) は極めて安定な常誘電体であり、バルクの比誘電率が 2000 程度である。室温付近の温度範囲では誘電損失も少なく SiO₂ に代わるキャパシタ膜への応用に適していると考えられている。1.3 節に示した先行研究から分かるように STO 薄膜は Ti/Sr 比や、その他の実験条件により結晶構造が異なり、電気的特性が大きく向上する可能性がある魅力的な材料である。

後に記述するが、本研究室で使用する成膜手法「ミスト CVD」は大気圧下で使用可能であり、ミスト状の原料を基板に供給することで薄膜の作製を行う。ところで微細な電子部品を作製する際、膜の形成、電極の装着、また別の薄膜を積み重ねるなど複雑なプロセスを必要とする。このとき成膜手法が真空環境を必要とするなら、膜の出し入れや真空環境を作るのに時間を要してしまう。一方、大気圧下で成膜を行うミスト CVD であればそれら成膜準備にほとんど時間を要することがない。また、三次元構造上に均一な膜を作製することもミスト CVD であれば有効であると考えられている^[1.15]。

そこで本研究ではミスト CVD 法を用いて STO 薄膜を作製すること、また膜特性の更なる向上を目指し STO 薄膜の組成比 Ti/Sr を制御することを目標とする。これまでミスト CVD において異なる溶媒を用いた薄膜の作製は報告されておらず、異なる溶媒を用いた複数原料の成膜手法の開発も目的とする。

第2章 薄膜作製手法

2.1 成膜プロセス

2.1.1 ミスト CVD

ミスト CVD とは熱化学反応を利用して薄膜を作製する方法の一種である。まず噴霧器内で原料となる溶液に超音波を当て噴霧させる。ミストになった原料は、噴霧器に流入する希釈ガス (c.g.)・搬送ガス(d.g.)によりチューブを通して反応炉内へ搬送される。高温の反応炉内で原料を反応させることで基板上に膜を成長させる手法である。このミスト CVD は2つの特殊な機器を用いることで、真空系の従来手法と同等レベルの高品質膜の形成が可能となった。

2.1.2 ファインチャンネル (FC) 式反応炉

本手法ではファインチャンネル (FC) 構造と呼ばれる特殊な反応炉を用いている。反応炉内の基板が設置されている部分は狭差二平板で構成されており、整流部で整えられた原料のミストがこの非常に狭い流路を通過する。この時基板上をミストが均一に通過することで流れに対して横方向に均一な薄膜の形成が可能となる。加えて、伝熱効果が高く、反応炉内部の温度を均一に保つことができ高品質な薄膜の作製に成功している^[2.1-2.7]。図 2-1 にファインチャンネル式反応炉を用いたミスト CVD の概略を示す。

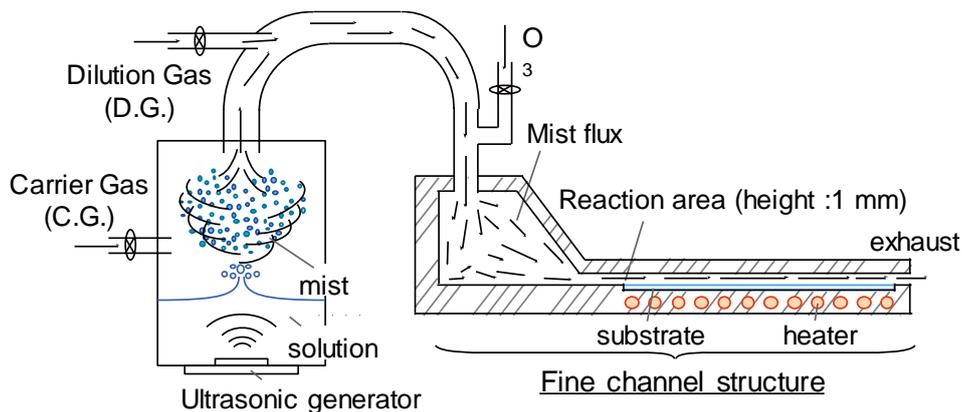


図 2-1 ファインチャンネル式反応炉を用いたミスト CVD の概略図

2.1.3 まぜまぜ器 (ミスト混合器)

まぜまぜ器とは、異なる原料を混合させる器具である。図 2-2 に構造を示す。異なる原料を別々の噴霧器でミスト化し、噴霧器から直接反応炉に送り込むのではなく、各々の原料ミストを一度まぜまぜ器で混合させてから反応炉に送り出す。まぜまぜ器には主に 2 つの利点がある。

1つ目の例として、原料溶液に直接支援剤を入れると反応の進行により、沈殿または発熱などの複合反応を起こすことがある。これでは目的とする薄膜を安定した条件で作製することが出来ない。そこでまぜまぜ器を用いることにより、異なる原料が基板に到達する以前に複合反応を起こさず反応炉へ送ることを可能にした。2つ目の例として、各々の溶液が入った噴霧器の搬送ガスの流量を操作することで、成膜したい薄膜の組成を容易に制御することが可能となった。したがって反応支援、ドーピング、混晶薄膜の組成制御に非常に有効である^[1.15]。

本実験では FCM とまぜまぜ器を組み合わせた第3世代ミスト CVD を利用している。詳細は文献^[1.15]を参照して頂きたい。

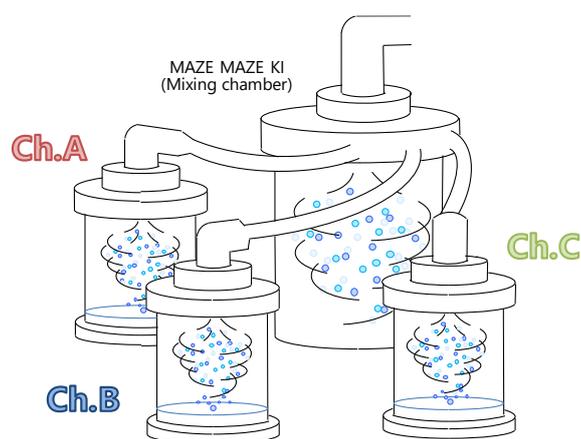


図 2-2 まぜまぜ器 (ミスト混合器)

第3章 薄膜評価解析方法

3.1 エリプソメトリー測定とは

エリプソメトリー (Ellipsometry) とは試料からの反射光または透過光の偏光状態の変化から試料の膜厚や光学定数などを調べる光学測定手法である。

光とは電磁波である。図 3-1 に示すように電場 E と磁束密度 B は互いに垂直で、また光の進行方向に対して互いに垂直に振動している。入射面に対して電界が平行に振動する偏光をp偏光、入射面に対して垂直に振動する偏光をs偏光と呼ぶ。p偏光の電場の振動方向は試料への入射前と反射後で同一平面内にあり、この平面を入射面という。図 3-2 に示している E_{ip} 、 E_{is} は入射光のp偏光とs偏光の電界の振幅を表しており、 E_{rp} 、 E_{rs} は反射光のp偏光とs偏光の電界の振幅を表している。図 3-2 に示す入射光はp、s偏光から $+45^\circ$ 傾いた直線偏光である。入射光は偏光子により偏光されているため、p、s偏光の振幅は等しく $E_{ip} = E_{is}$ 、位相差は0となっている。

試料での光反射によってp、s偏光は異なった振幅および位相を示す。エリプソメトリーでは、p、s偏光のそれぞれ位相差と振幅比を角度で表した Δ 、 ψ の2つを測定する。 Δ や ψ は試料の膜厚や光学定数によって異なるため、測定した Δ と ψ をもとに解析することで薄膜の膜厚や荒さ、屈折率、吸収係数などの光学定数を導出することが可能となる^{[2.5][3.1]}。

本研究では、エリプソメトリー装置にはJ.A. Woollam製のM-2000DIを用い、解析ソフトには同社製のWVASE32を用いて膜厚などを測定した。

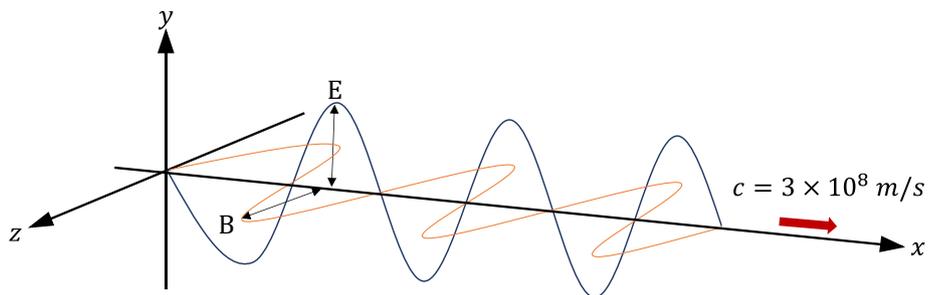


図 3-1 電磁波の伝播^[3.1]

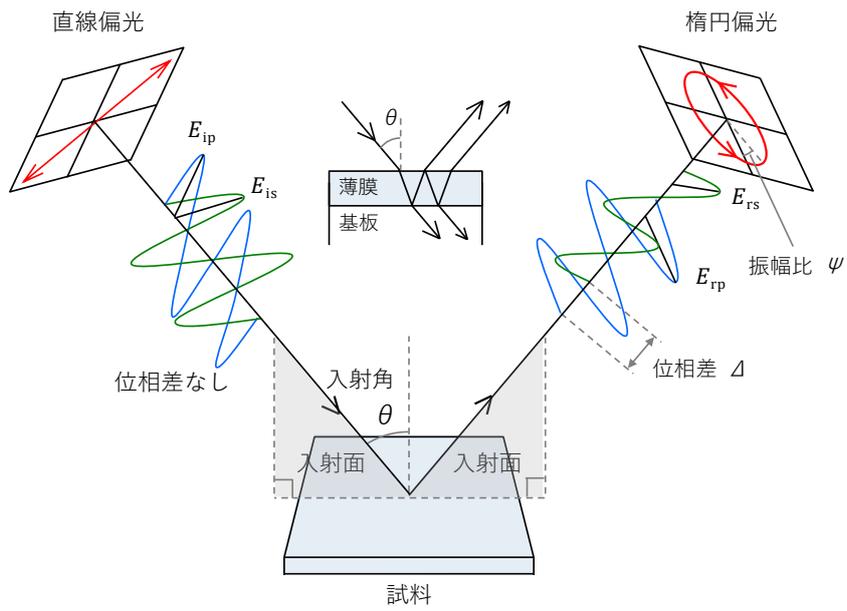


図 3-2 エリプソメトリー測定 of 原理^[2.5]

3.2 走査電子顕微鏡 (SEM)

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) とは、虫眼鏡で太陽の光を一点に集束させるように、電子レンズで電子ビームを微小径に集束し、このスポットビームをプローブとして試料に照射して、試料から得た信号から像を形成する顕微鏡である。

電子光学系で作られて真空中から試料に入射する電子のことは一次電子、その一次電子が試料に入射し試料中の電子をたたき出し二次的に試料から放出される電子は二次電子と呼ばれている。たとえば数 kV で加速された一次電子は試料表面に数 μm ほど侵入するが、叩き出された二次電子がまた別の二次電子を叩き出し最終的に固体表面から真空中に放出される。この時最後に叩き出されて真空中に放出された二次電子は固体試料の 10 nm 程度のごく浅い表面層から飛び出したものである。図 3-3 のように平坦な試料に一次電子を垂直に入射した場合、二次電子の最短脱出距離は $2Z$ となる一方で、傾斜角 θ の試料表面に一次電子を入射した場合、二次電子の最短脱出距離は $Z(1 + \cos\theta)$ となる。一次電子電流 I_p に対する二次電子電流 I_s の比 I_s/I_p を二次電子放出率 δ というが、最短脱出距離に対応しているため、試料表面の傾斜角が増加するにつれて δ が増加する。試料の各要素から放出された δ を検出し、その信号量によって SEM 像のコントラストが決まる^[3.2]。

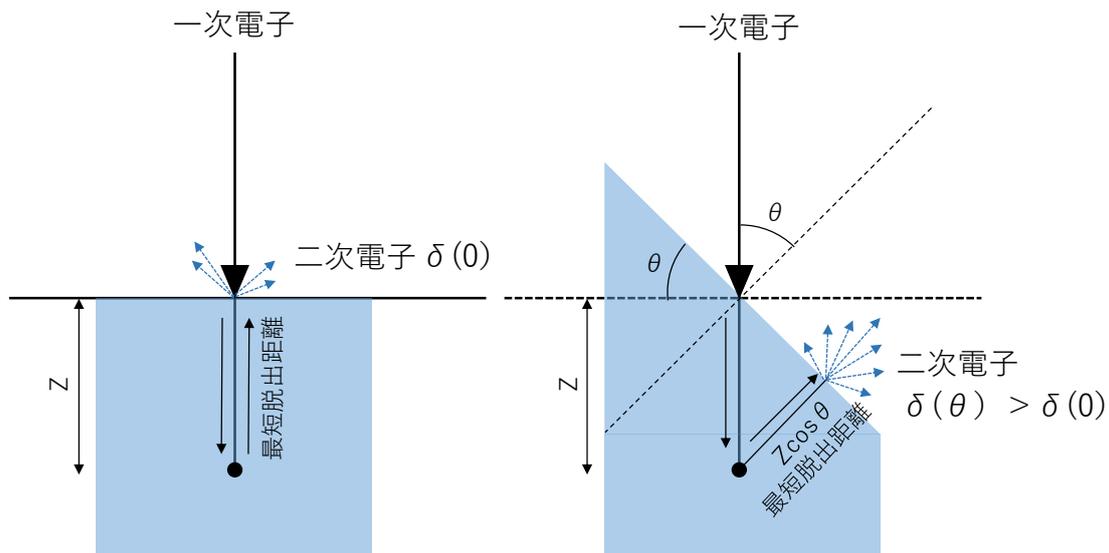


図 3-3 二次電子放出率 δ の傾斜角依存を示す図^[3.2]

3.3 エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS)

エネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer、EDS、EDS) とは電子線を物体に照射し発生した特性 X 線のエネルギーから物質を構成する元素を調べる分析手法である。

原子に電子線を照射すると、ある確率で構成する軌道から電子が原子外に励起される。一方、空位となった場所に別の電子殻から電子が補充 (遷移) され、この時電子が有していた位置エネルギーが下がるので、その過剰なエネルギーが X 線となって放出される。これを特性 X 線と呼ぶ。エネルギーの準位差は元素により異なっているため、特性 X 線のエネルギーの大きさから元素の種類を特定することが出来る。図 3-4 のように電子の空位が K 殻に生じた場合、その特性 X 線は K 線と呼ばれる。同様に L 殻の空位に起因する X 線を L 線、M 殻の空位に起因する X 線を M 線という。またどの殻の電子が空位に補充されたかにより X 線スペクトルは異なり、K 殻の空位を 1 つ外側の軌道 L 殻に存在する電子によって補充された場合 K_{α} 、2 つ外側の軌道 M 殻に存在する電子によって補充された場合 K_{β} などいくつかの X 線スペクトルを得ることになる。これらの電子遷移の確率はそれぞれの特性 X 線の発生強度を示すことになる^[3.3]。

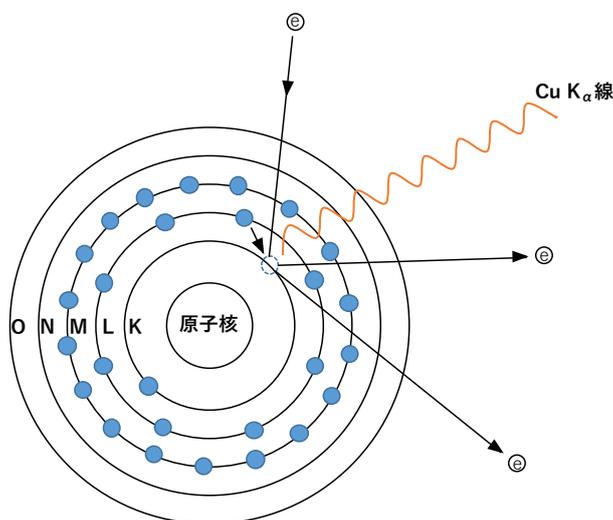


図 3-4 ^{29}Cu (銅) の原子モデルにおける K_{α} 特性 X 線の発生^[3.3]

本論の実験では 30 mm 角の基板に形成した STO 薄膜ではサンプルの図 3-5 に示す 5 点に対し 2000 倍の SEM 像を取得した。図 3-6 に 1 枚のサンプルに対し 5 カ所観察した例を示す。また、図 3-5 に示す 5 点に対しそれぞれその領域で 3 カ所ずつ (図 3-7(a)) 計 15 点について EDS 測定を行い、それらの平均値をサンプルの組成比とした。またサンプルに粒子がある時は粒子 1 つに対し 3 カ所ずつ (図 3-7(b)) EDS を行いその平均値を組成比とした。

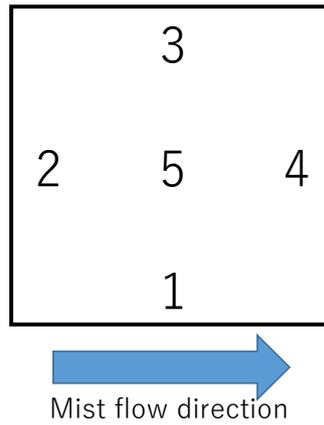


図 3-5 3 mm 角基板に形成したサンプルに対する SEM、EDS を測定する 5 カ所

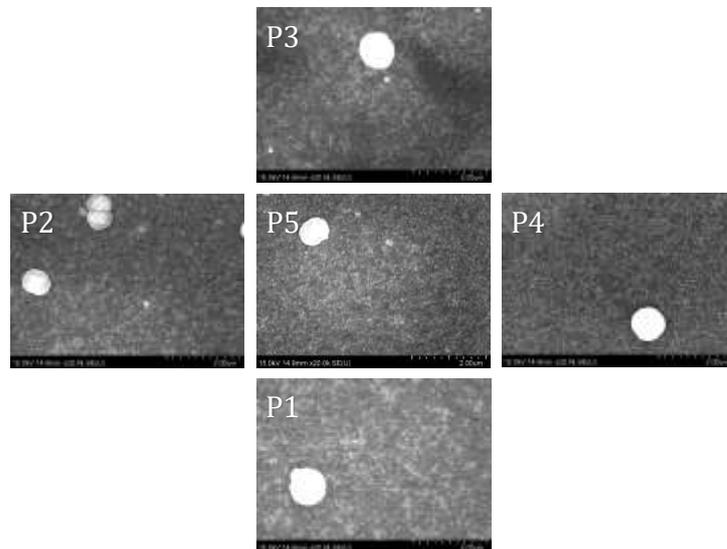


図 3-6 1 枚のサンプルから 5 点 SEM 像を測定した例

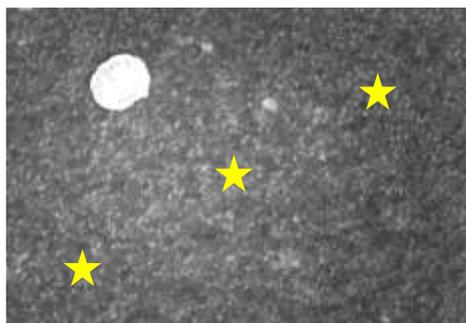


図3-7(a) 1点に対し3カ所EDS測定を行う例

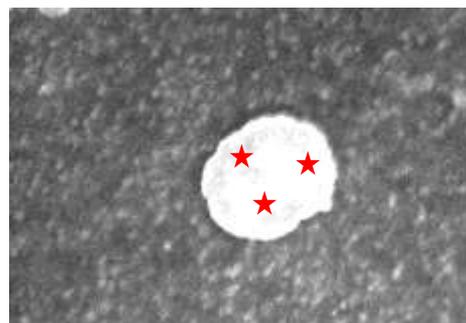


図3-7(b) 粒子1つに対し3カ所EDS測定を行う例

第4章 第3世代ミスト CVD を用いたチタン酸ストロンチウム薄膜の作製

4.1 まぜまぜ器を用いた STO 薄膜の作製 (201115)

1.3 節に示すように、スパッタリングで作製した STO 薄膜は組成比 Ti/Sr が 1.2 であったときに絶縁耐圧が大きく向上していることが報告されている。これを踏まえ、ミスト CVD の Ti 源と Sr 源の c.g. (搬送ガス) 流量比を変化させ、膜内の Ti と Sr の組成比 Ti/Sr がどのように変化するか調べることにした。

成膜条件を表 4-1 に示す。Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート ($\text{Sr}(\text{acac})_2$) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート ($\text{TiO}(\text{acac})_2$) を用いた。表 4-2 に示すように $\text{Sr}(\text{acac})_2$ は H_2O にのみ簡単に溶解し、AN や MeOH に溶解させようとしても白く濁り成膜に使用することができないと分かった。その様子を図 4-2 に示す。また $\text{Sr}(\text{acac})_2$ は H_2O に一度溶解させても MeOH を加えると白濁するが NH_3 を加えてさらに超音波をあてることで透明な溶液を作製することもできた。一方 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ はどの溶媒に入れても透明な溶液となったが (図 4-3)、我々の条件下では溶媒に H_2O を含んでいる時は TiO_x 薄膜の作製が出来なかった。このように Ti 源に使用できる溶媒と Sr 源に使用できる溶媒は異なっている。本実験では $\text{Sr}(\text{acac})_2$ の溶媒には H_2O を、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ の溶媒には MeOH を用いることとした。溶液濃度はそれぞれ 25 mmol/L とした。成膜温度は 450°C 、成膜時間はそれぞれ 10 分とし、Si 基板上に成膜した。各サンプルの詳細なガス流量条件については表 4-3 にまとめた。

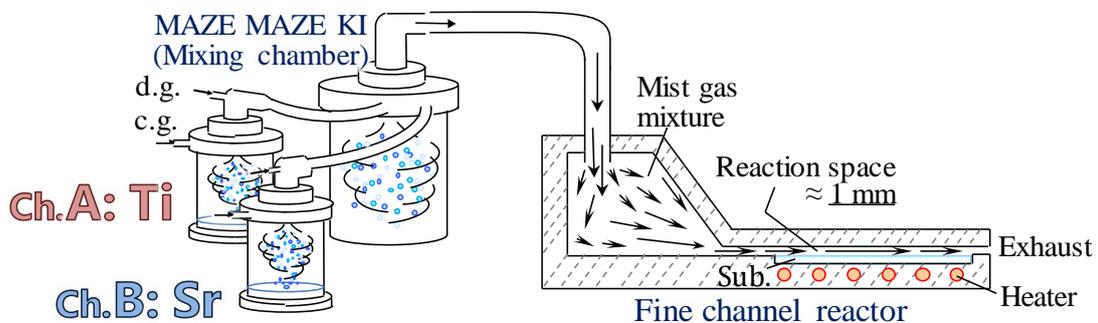


図 4-1 成膜装置

表 4-1 成膜条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	1.0, 2.5	0.0 - 5.0
Dilution gas [L/min]	:	4.0, 2.5	5.0 - 0.0
Substrate	:		Si ^{*5}
Substrate temperature	:		450°C
Growth time	:		10 min
Growth system	:	Spatial gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*6} (Frequency, Power, Number)	

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | MillPore

^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Honda Electronics, HM-2412

表 4-2 各溶質で使用可能な溶媒

	AN	H ₂ O	MeOH	H ₂ O+MeOH +NH ₃
TiO(acac) ₂	○	△	○	△
Sr(acac) ₂	×	○	×	○

○ Solution is transparent and film can be deposited.

△ The solution becomes transparent, but no film is formed.

× Solute does not dissolve in solvent.



図 4-2 Sr(acac)₂を各溶媒に添加したときの様子

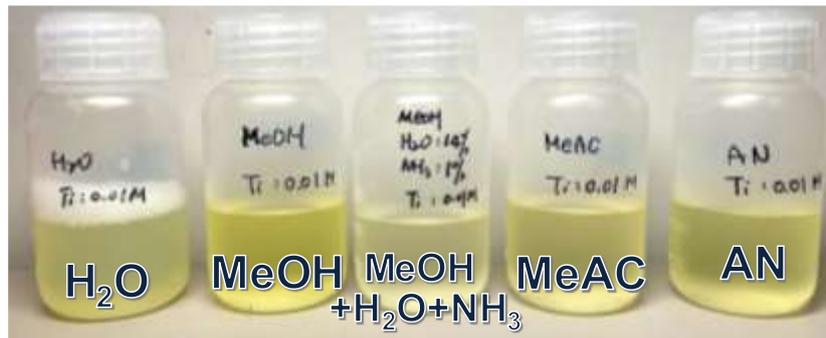


図 4-3 TiO(acac)₂ を各溶媒に添加したときの様子

表 4-3 ガス流量条件 [L/min]

No.	Ti		Sr	
	C.G.	D.G.	C.G.	D.G.
2	0.0	5.0		
4	1.0	4.0		
5	2.0	3.0		
6	3.0	2.0	1.0	4.0
7	4.0	1.0		
8	5.0	0.0		
9	2.5	2.5	2.5	2.5

Ti:Sr ガス流量比によって表面形態がどのように変化するかを調べるため、FE-SEM を用いてそれぞれの STO 薄膜の表面像を観測した。その結果を図 4-4 に示す。Ti:Sr = 3.0:1.0 までは、STO 薄膜表面に粒子が見られ、Ti 供給量に比例してその数が増えていることが分かる。Ti:Sr = 4.0:1.0 では粒子が連なった様な形状となり、Ti:Sr = 5.0:1.0 で表面に粒子が見られなくなったのに併せて他の薄膜よりも目の細かい結晶粒が成長している様子が分かる。

作製した薄膜の組成は EDS を用いて測定した。それぞれの条件における膜内組成比 Ti/Sr および、粒子の組成比 Ti/Sr の平均値を表 4-4 に示す。搬送ガス流量比における Ti 量が多くなるにつれて膜内 Ti 組成比も多くなるが、搬送ガス流量比 Ti:Sr = 3:1 までは膜内組成比 Ti/Sr = ~1.5 と緩やかに増加した。しかし搬送ガス流量比 Ti:Sr = 3:1 を超えると膜内組成比 Ti/Sr が急激に増加した。また、搬送ガス流量比 Ti:Sr = 1.0:1.0~3.0:1.0 の条件化で形成した薄膜では薄膜内よりも粒子内に Ti が多く含まれていた。Ti 源は基板に到達する前に何らかの物質と反応し粒子となってしまう、薄膜内に Ti が上手く取り込まれなかったのではないかと予想できる。一方、搬送ガス流量比 Ti:Sr = 4:1 となり Ti が十分に供給されると、膜も粒子が連なった様な部分と同等の Ti/Sr 組成比となっており充分 Ti が取り込まれることが分かった。Ti 過剰条件となった時、つまり搬送ガス流量比 Ti:Sr = 5:1 の時、Ti 源が基板に到達する前に反応し粒子となってしまうものもあるが、それでも余るほどの Ti 源

が反応炉に送り込まれたため、薄膜内にも Ti が取り込まれ、Ti の組成比が急増したと考えられる。

表 4-2 に示したように、事前実験より $\text{Sr}(\text{acac})_2$ は H_2O に溶解させたとき、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ は MeOH に溶解させたとき、ミスト CVD による SrO_x 、 TiO_x 単膜の作製が可能である。しかし、今回のように異なる溶媒を用いた第 3 世代ミスト CVD による薄膜形成はこれまでほとんど経験がなく、おそらく異なる溶媒を用いざるを得ない原料を利用していることが均一な膜形成に至らなかった要因であると考えられる。

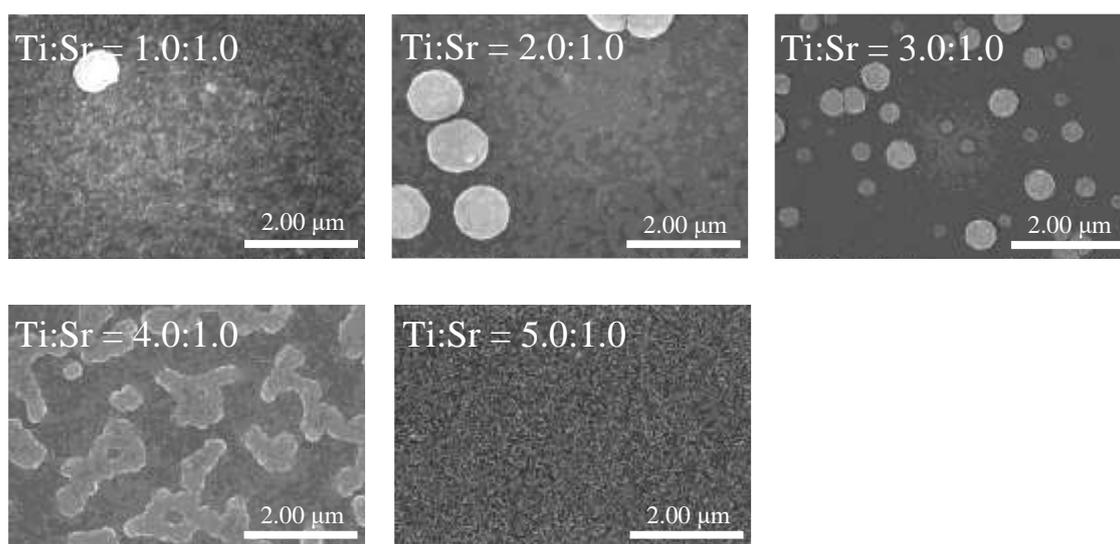


図 4-4 STO 薄膜の搬送ガス流量比 Ti:Sr と表面画像 (SEM)

表 4-4 EDS 測定結果

Carrier gas ratio Ti:Sr	1.0:1.0	2.0:1.0	3.0:1.0	4.0:1.0	5.0:1.0
Ti/Sr Atomic % ratio in films	0.37	1.49	1.39	12.59	24.23
Ti/Sr Atomic % ratio in particles	4.84	6.09	4.47	14.53	6.43

4.2 MeOH を混合させた Sr 溶液を用いたまぜまぜ器による STO 薄膜の作製 (201219)

本研究で使用した $\text{Sr}(\text{acac})_2$ は H_2O にのみ簡単に溶解し、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ は溶媒に H_2O を含んでいると TiO_x 膜の作製が出来なかったため、ミスト CVD 法での STO 薄膜形成に際し Sr 源と Ti 源の溶液を作るにはそれぞれ異なる溶媒を用いるしかなかった。4.1 節において第 3 世代ミスト CVD を用いた STO 薄膜の形成に取り組んだが、第 3 世代ミスト CVD を用いても均一な膜を作成することができなかった。そこで Sr 源溶媒を、Ti 源を溶解するために用いた MeOH 系に可能な限り近づけることとした。 $\text{Sr}(\text{acac})_2$ を直接 MeOH に加えても溶解しないため、まず少量の H_2O に溶解させた。そこに MeOH を加えると溶液は白濁したが微量の NH_3 を加えてさらに超音波を照射することで透明な溶液を作製することができた。詳細な溶液作製条件は表 4-5 にまとめた。

4.1 節では Ti 源と Sr 源の原料濃度は同一であったが Ti:Sr の搬送ガス流量比がある一定以上 (Ti:Sr = 4:1 or 5:1) となったとき、薄膜内の組成比 Ti/Sr が急増した。前回の溶液濃度はそれぞれ 25 mmol/L であったが、今回は膜内組成比 Ti/Sr を目標値である 1.2 近傍で操作できるように Ti 溶液濃度を 10 mmol/L、Sr 溶液濃度を 20 mmol/L とし、材料の供給比をより細かく調整できるようにした。また搬送ガス流量比 Ti:Sr = 1.0:1.0~3.0:1.0 (原料原料供給量比 Ti/Sr = 1.0~3.0) のときに薄膜内の組成比 Ti/Sr = 0.5~1.5 程度の値が得られていたことから、本実験における Ti 源と Sr 源の搬送ガス流量比を Ti:Sr = 1.0:2.5~3.0:2.5 (濃度を考慮した原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.8~2.4) と変化させ、その表面形態、膜内の組成比 Ti/Sr を調査した。成膜温度は 450°C、成膜時間はそれぞれ 10 分とし、Si 基板上に成膜した。各サンプルの詳細なガス流量条件については表 4-6 にまとめた。

表 4-5 成膜条件

Solute	:	$\text{TiO}(\text{acac})_2^{*1}$	$\text{Sr}(\text{acac})_2^{*2}$
Solvent	:	MeOH ^{*3}	MeOH + H_2O^{*4} + NH_3^{*5} (170ml+28ml+2ml)
Solution concentration	:	10 mmol/L	20 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0 - 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0 - 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:		Si ^{*6}
Substrate temperature	:		450°C
Growth time	:		10 min
Growth system	:	Spatial gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*7} (Frequency, Power, Number)	

*1 $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

*2 $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

*3 CH_3OH | Methanol, 99.8%, Wako

*4 Deionized water | Millipore

*5 NH_3 | Ammonia Solution, 28%, Wako

*6 Si, 30×30 mm t=0.5 mm

*7 Honda Electronics, HM-2412

表 4-6 ガス流量条件 [L/min]

Ti		Sr		Supply ratio Ti/Sr
C.G.	D.G.	C.G.	D.G.	
2.5	2.5	0.0	5.0	-
0.0	5.0			0
1.0	4.0			0.20
1.5	3.5			0.30
1.75	3.25			0.35
2.0	3.0	2.5	2.5	0.40
2.25	2.75			0.45
2.5	2.5			0.50
3.0	2.0			0.60

エリプソメトリーを用いて測定した膜厚を表 4-7 に示す。また作製した薄膜の組成比は EDS を用いて測定した。それぞれの条件における膜内組成比 Ti/Sr および、粒子の組成比 Ti/Sr の平均値を表 4-8 に示す。表 4-7 に示すように搬送ガス流量比 Ti:Sr = 2.5:0.0 のときの膜厚は 101.41 nm、搬送ガス流量比 Ti:Sr = 0.0:2.5 のときの膜厚は 142.16 nm であった。これらの結果は TiOx および SrOx の単膜を作る条件であり、TiOx、SrOx 単膜は目視でも基板上に薄膜が形成されていることがわかった。つまり MeOH 溶媒を用いれば TiOx を形成できることが再確認され、また Sr 源として H₂O と MeOH と NH₃ の混合溶媒に溶解させた Sr 源溶液を用いても SrOx 薄膜を作製できることが確認できた。しかし、それ以外の Ti 源、Sr 源両方を供給したサンプルは目視で基板上に粉末が付着しているようであった。

図 4-6 より、原料原料供給量比 Ti/Sr の増加に伴って薄膜の組成比 Ti/Sr も増加する傾向が見られたが、Ti 源仕込量の増加に対して組成比 Ti/Sr は 1.0 近傍で増加が止まっている。4.1 節の実験でも原料原料供給量比 Ti/Sr = ~3 までは膜内組成比の増加は小さく、原料原料供給量比 Ti/Sr = 4 以上になった時に組成比 Ti/Sr が急増していた。前節同様に供給した Ti 源は基板に到達する前に反応し粒子に取り込まれてしまい原料原料供給量比が多少変動しても薄膜内の組成比 Ti/Sr の増加は止まってしまうということが考えられる。膜厚については原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.35 までは徐々に減少したが、原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.35 以上からは増加した。

組成比 Ti/Sr が 1.0 付近のサンプルを選出し、ガス流量比 Ti:Sr によって表面形態がどのように変化するかを調べるため、FE-SEM を用いてそれぞれの STO 薄膜の表面像を観測した。すべての膜に対して 5 点を観察したがその内、中央付近の表面画像を図 4-5 に示す。SEM 測定を行ったすべての STO 薄膜において 5 か所全てで図 4-5 に示したような球状または球状が連なったような形の粒子が存在していた。粒子内の組成比は 4.1 節の実験結果同様に薄膜内よりも Ti が多く含まれていた。

以降サンプルの見た目、組成比、成膜速度を合わせて本実験条件下における SrTiOx 薄膜の成膜メカニズムを考察する。Sr 源が多いときは、H₂O 供給量も増大するため Ti が膜内に

取り込まれにくく Sr 源が主の膜が形成するが、原料原料供給量比 Ti/Sr が増大するにしたがって Sr 源の供給量が減少するため成膜速度が減少する。Ti/Sr=0.35 を超えると Sr 源に混入する H₂O の供給量も減少するため Ti 源が膜内に取り込まれやすくなり、Ti/Sr の増加に伴って膜内組成比 Ti/Sr が増加する。しかし原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 付近においては多少増えても膜内組成比 Ti/Sr が増大しなくなる。これは Sr 源から供給される H₂O により Ti 源が気相中で反応し、Ti 混入量の大きな粒子の形成に使われてしまうからであると考えられる。SEM 像を確認すればいずれのサンプルからも粒子が確認され、粒子の組成比 Ti/Sr は膜内組成比 Ti/Sr よりも大きいことが分かる。

今回の実験では Sr 源に MeOH を混合させた溶液を用いて STO 薄膜の作製を行ったが、4.1 節の実験同様に粒子の発生を抑えることが出来ず、薄膜内の組成比の制御や平坦膜の形成には至らなかった。

表 4-7 搬送ガス比と膜内組成比 Ti/Sr の関係

Ti/Sr Carrier gas ratio	Ti/Sr Supply ratio	Ti/Sr Atomic % ratio	Thickness [nm]	Surface condition
2.5/0.0	-	-	101.41	film
0.0/2.5	0	-	142.16	
1.0/2.5	0.20	0.11	114.06	
1.5/2.5	0.30	0.48	82.17	powder
1.75/2.5	0.35	0.42	180	
2.0/2.5	0.40	0.75	225	
2.25/2.5	0.45	1.06	250	
2.5/2.5	0.50	0.95	250	
3.0/2.5	0.60	1.06	320	

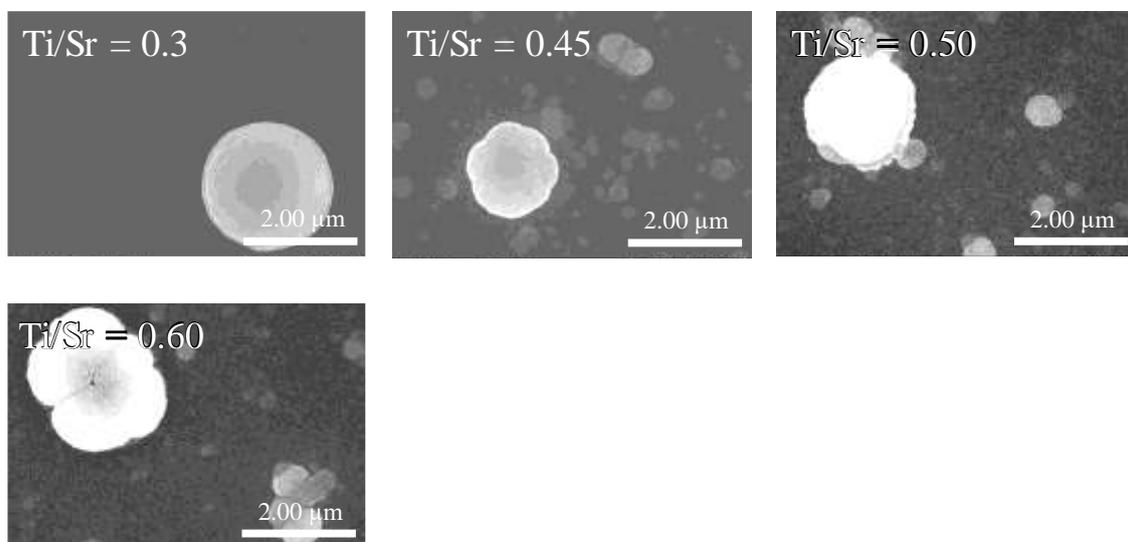


図 4-5 STO 薄膜の原料原料供給量比 Ti/Sr と表面画像 (SEM)

表 4-8 EDS 測定結果

Carrier gas ratio Ti:Sr	1.5:2.5	2.25:2.5	2.5:2.5	3.0:2.5
Ti/Sr Atomic % ratio in films	0.48	1.06	0.95	1.06
Ti/Sr Atomic % ratio in particles	2.89	3.85	3.75	3.27

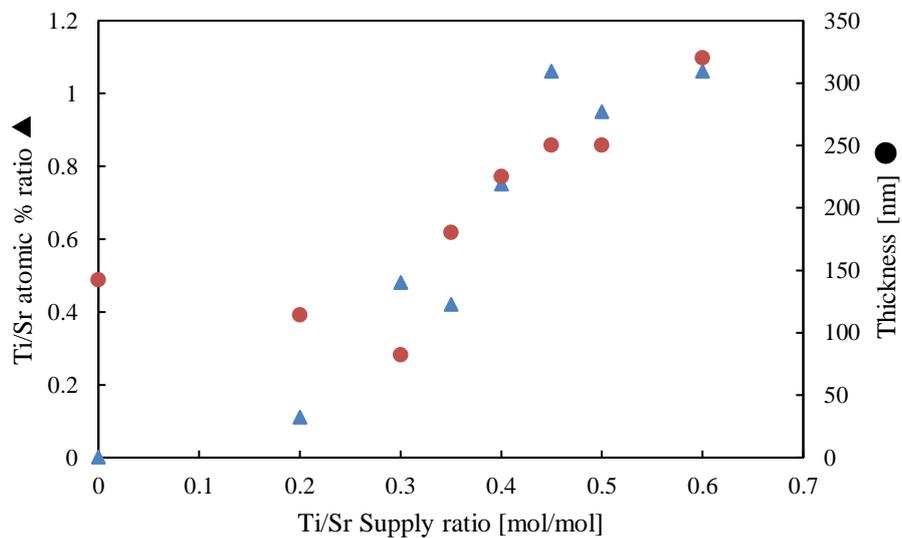


図 4-6 原料原料供給量比 Ti/Sr に対する STO 薄膜の組成比と膜厚

4.3 まとめ

第3世代ミスト CVD (まぜまぜ器) を用いて Sr 源と Ti 源を別々にミスト化し反応炉に送り込むことで STO 薄膜の作製を試みた。

4.1 節では Sr 源として $\text{Sr}(\text{acac})_2$ を H_2O に溶解させた溶液と、Ti 源として $\text{TiO}(\text{acac})_2$ を MeOH に溶解させた溶液を用いた。薄膜の組成比が 1.0 付近となった薄膜表面には多くの粒子が存在しており、どのサンプルにおいても粒子の組成比 Ti/Sr は薄膜の組成比 Ti/Sr よりも大きかったことから、Sr 源に含まれる H_2O と Ti 源が気相中で反応し粒子が発生していると考えられる。

4.2 節では Sr 源として $\text{Sr}(\text{acac})_2$ を H_2O に溶解させた溶液に MeOH と NH_3 を混合させた溶液、Ti 源として $\text{TiO}(\text{acac})_2$ を MeOH に溶解させた溶液を用いた。サンプルは基板上に粉末が付着したような見た目であった。SEM で観察した薄膜表面にも 4.1 節と同様に球状の粒子が多数確認され、粒子の組成比 Ti/Sr は薄膜の組成比 Ti/Sr よりも大きかった。以上のことから Sr 源に MeOH を混合させても H_2O を含んでいる限り膜形成前の搬送路もしくは反応炉気相中にて Ti 源との反応を防ぐことは出来ないことが示される。

第3世代ミスト CVD を使用し、溶液を個別にミスト化し反応炉に供給したが副反応を防ぐことはできなかった。成膜過程において粒子が発生し、膜表面が粉化してしまうため、膜内の組成比 Ti/Sr は原料の供給量比に依存せず、組成比を原料の供給量で制御することは困難であった。膜内組成比 Ti/Sr を制御するためには溶質や溶媒の再検討、もしくは Ti 源と H_2O の反応を防ぐような工夫が必要であると考えられる。

第5章 積層 STO 薄膜の作製

H₂O にしか溶けない Sr 源と H₂O を用いると成膜出来ない Ti 源、相反する特性を有する原料を対象としたとき、空間的な隔たりを用いた第 3 世代ミスト CVD ではその組成比の制御や均一膜の形成に制限があることが判明した。Ti 源が Sr 源の溶媒である H₂O と副反応を起こしてしまうことが原因に挙げられるため、Ti 源、Sr 源を同時ではなく交互に供給する、時間的隔たりを用いた第 3 世代ミスト CVD で SrOx と TiOx を積層した疑似的な STO 薄膜の作製に挑戦することとした。従来の第 3 世代ミスト CVD とは異なりそれぞれの原料を時間的に隔てて供給するので、本研究で問題となっている Sr 源と Ti 源の H₂O への溶解性および反応性など気にする必要がなくなることが期待できる。

5.1 Qz 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (210702)

SrOx 膜と TiOx 膜、各層の厚みを制御することで積層膜中に存在する元素量の割合、端的にいうところの組成比を制御する。本節でまずは Sr 源と Ti 源の原料供給時間をそろえて、膜の組成比を各層の膜厚比で操作出来るのかを調査する。成膜条件を表 5-1 に示す。Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート (Sr(acac)₂) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート (TiO(acac)₂) を使用した。Sr(acac)₂ の溶媒は先の実験のような調整をせず H₂O のみを、TiO(acac)₂ の溶媒にはこれまで同様 MeOH を用いた。成膜温度は 450°C とし石英基板上に成膜した。

各層の厚さを制御することで組成比の制御を試みるため、まずは SrOx 膜、TiOx 膜をそれぞれ石英基板上に作製しその成膜速度を測定した。この時の溶液濃度はそれぞれ 25 mmol/L とした。それらの結果を表 5-2 に示す。TiOx 薄膜の成膜速度は 36.6 nm/min と、SrOx 薄膜の成膜速度 2.70 nm/min に対して非常に大きかったため、Ti 源の濃度を半分の 18 mmol/L に変更し STO 薄膜の作製を行った。各原料の供給時間は 1 min、2 min とし、積層回数は原料の総供給時間を揃えるため 20 回や 10 回とした。

表 5-1 実験条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25, 18 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:	Qz ^{*5}	
Substrate temperature	:	450°C	
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*6} (Frequency, Power, Number)	

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | MillPore

^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Honda Electronics, HM-2412

表 5-2 成膜速度

Film	Substrate	Temperature [°C]	Time [min]	Sr		Ti (25 mM)		Growth rate [nm/min]	An.
				c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
TiOx	Qz	450	5	0.0/5.0	2.5/2.5	36.6	2.39		
SrOx			20	2.5/2.5	0.0/5.0	2.70	1.68		

作製した薄膜の組成は EDS を用いて求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 5-3 に示す。各層を 1 分ずつ積層した薄膜では組成比 Ti/Sr = 0.020、2 分ずつ積層した膜厚では組成比 Ti/Sr = 0.012 とそれぞれ Ti 混入量が Sr 混入量に対し非常に少なく、また原料供給量比 Ti/Sr は同じであったにも関わらず、1 分ずつ 20 回積層した積層 STO 薄膜と 2 分ずつ 10 回積層した積層 STO 薄膜では組成比が約 1.7 倍異なる結果となった。

溶液濃度 25 mmol/L の TiOx 薄膜の成膜速度が 36.6 nm/min であったので、18 mmol/L のときの成膜速度は 18.3 nm/min であったと仮定でき、また SrOx の成膜速度は 2.70 nm/min であるので、薄膜の組成比は Ti/Sr = 6.78 (≅18.3/2.70) 付近になるという予測ができる。しかしながら作製した STO 薄膜の膜内組成比 Ti/Sr は 0.020 や 0.012 と、予想とは大きく異なる結果となった。

表 5-3 原料供給量比 Ti/Sr と EDS 測定結果

Time [min]	Sr		Repeat times	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
	c.g/d.g [L/min]	Ti (18 mM) c.g/d.g [L/min]				
1	2.5/2.5	0.0/5.0	20	0.072	6.78	0.020
1	0.0/5.0	2.5/2.5				
2	2.5/2.5	0.0/5.0	10			0.012
2	0.0/5.0	2.5/2.5				

5.2 Si 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (210711)

5.1 節では Sr 源と Ti 源の原料供給時間をそろえて、積層 STO 膜の組成比が各層の膜厚比に依存しているかを調査したが SrOx 膜と TiOx 膜の成膜速度から試算した膜厚比と、組成比 Ti/Sr は大きく異なっており Ti が膜にほとんど含まれていなかった。さらに各原料を 1 分ずつ重ねた積層 STO 薄膜と 2 分ずつ重ねた積層 STO 薄膜の組成比 Ti/Sr では Ti の含有量が異なっていた。5.1 節の結果をふまえ実験における手順などのミスがないか、改めて同様の手順で STO 薄膜作製実験を行うこととした。また、本節では基板を Si に変更し組成比 Ti/Sr にどのように影響があるのかを調査した。詳しい成膜条件を表 5-4 に示す。各原料溶液の溶質、溶媒は前節と同様である。今回も初めに SrOx 膜、TiOx 膜をそれぞれ石英基板上に作製しその成膜速度を測定した。TiOx 薄膜に関しては成膜温度が 400°C で成膜した後、一度基板温度 450°C での SrOx 膜形成をはさみ、その後基板温度 450°C で溶液濃度 10, 25, 50 mmol/L にて成膜を行い、それぞれの条件における成膜速度を比較した。結果を表 5-5 に示す。なお、表 5-5 の記述の順は成膜を行った順番に準じている。

また積層による STO 薄膜の作製では各層の厚みを変化させたとき積層膜中に存在する元素量の割合いわゆる組成比 Ti/Sr がどのように変化するか検討しておきたい。そこで各原料の供給時間は 10 min、5 min、1 min とし、積層回数は原料の総供給時間を揃えるため 1 回、2 回、10 回として積層 STO 薄膜を成膜する実験も行った。この時の原料濃度は Ti 源 50 mmol/L、Sr 源 25 mmol/L を用いた。

表 5-4 成膜条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	10, 25, 50 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:		Si ^{*5} , Qz ^{*6}
Substrate temperature	:		400, 450°C
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*7} (Frequency, Power, Number)	

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | Millipore

^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*7} Honda Electronics, HM-2412

表 5-5 成膜温度と成膜速度

Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr c.g/d.g [L/min]	Ti [10 mmol/L] c.g/d.g [L/min]	Growth rate [nm/min]	An.
TiOx	Qz	400	10	0.0/5.0	2.5/2.5	15.6	2.097
SrOx		450	20	2.5/2.5	0.0/5.0	4.63	1.608
TiOx		10	0.0/5.0	2.5/2.5	2.63	2.041	
Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr c.g/d.g [L/min]	Ti [25 mmol/L] c.g/d.g [L/min]	Growth rate [nm/min]	An.
TiOx	Qz	450	10	0.0/5.0	2.5/2.5	4.14	2.08
Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr c.g/d.g [L/min]	Ti [50 mmol/L] c.g/d.g [L/min]	Growth rate [nm/min]	An.
TiOx	Qz	450	10	0.0/5.0	2.5/2.5	15.8	2.058

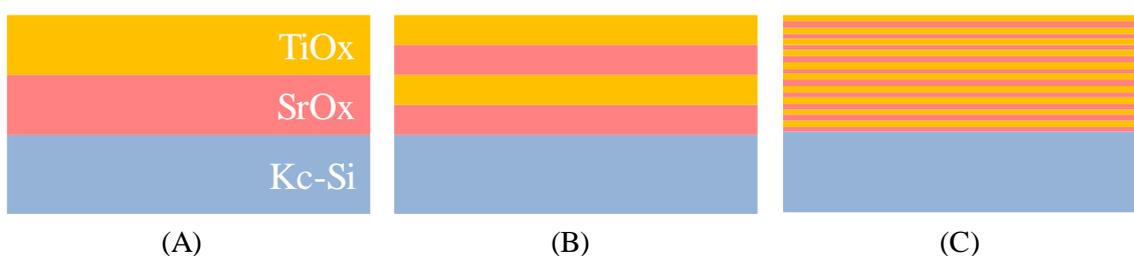


図 5-1 積層のイメージ

まず、表 5-5 の TiOx 薄膜の成膜速度について考察する。初め溶液濃度 10 mmol/L、400°C で成膜し 15.6 nm/min の成膜速度が得られたが、450°C で SrOx 薄膜を形成した後 450°C で TiOx 薄膜を形成するとその成膜速度は 2.63 nm/min と大きく減少した。基本成膜において、成膜速度は温度と溶液濃度に比例するため、15.6 nm/min から 2.63 nm/min の成膜速度の減少は不自然である。これは、間に行った SiOx 膜の作製に原因がある可能性がある。これまでの実験から、Sr 源に含まれる H₂O は Ti 源と反応し粒子を発生させるなど、STO 薄膜の作製に支障をきたしてきた。今回 Sr 源と Ti 源を同時に供給してはいないが、SrOx 膜の作製後まぜまぜ器や搬送経路壁面などに H₂O がわずかに残っており、これが TiOx 薄膜の成長を妨げたのではないかと考えられる。また溶液濃度を 25、50 mmol/L と大きくするにつれ成膜速度は 4.14 nm/min、15.8 nm/min と上昇した。原料仕込み濃度が濃くなったことで成膜速度が上昇したことももちろんであるが、原料仕込み濃度の増加率に比べて成膜速度の増加率が大きいことから、連続して TiOx の膜を作製したことで搬送経路内の H₂O が減少し TiOx 薄膜の形成が妨げられる要素が少なくなり、成膜速度が上昇した可能性もある。

作製した薄膜の組成は EDS を用いて求めた。それぞれの薄膜に対し 5 点ずつ測定し、その組成比 Ti/Sr の平均値を求めた。各サンプルの膜内組成比の平均値を表 5-6 に示す。積層膜の厚さを変化させて形成した積層 STO 薄膜の組成比 Ti/Sr には大きな違いは見られなかった。溶液濃度 50 mmol/L における TiOx 薄膜の成膜速度 15.8 nm/min と SrOx 薄膜の成膜速度 4.63 nm/min から、形成膜の推定組成比 Ti/Sr は 3.41 (15.8/4.63) と想定される。これは EDS の測定値と大きな違いはなく、よく制御出来ていることが分かった。一方、5.1 節の実

験では推定値と測定値にかなりのギャップが生じていた。この 2 つの実験における違いを調べたところ、まず SrOx 薄膜形成を介した後の TiOx 薄膜の成膜速度を用いていること、もしくは用いた基板が本実験では Si、5.1 節では Qz と異なっている点である。その他溶液の保持時間なども異なるかもしれないが、その点に関しては明らかではない。

積層膜の厚さを変化させて形成した積層 STO 膜の表面形態がどのように変化するかを調べるため、FE-SEM を用いてそれぞれの STO 薄膜の表面像を観測した。その結果を図 5-2 に示す。原料を 10 分ずつ供給したサンプル A は表面が非常に小さい結晶粒で覆われているように見える。一方で原料供給時間が 5 分、1 分と短い回数も多く積層したサンプル B、C は一層の膜厚が小さくなるほど、積層回数が増えるほど表面の結晶粒が大きくなり、凹凸が大きくなるように見えた。

表 5-6 EDS 測定結果

	Time [min]	Sr c.g/d.g [L/min]	Ti (50 mM) c.g/d.g [L/min]	Repeat times	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
A	10	2.5/2.5	0.0/5.0	1			3.78
	10	0.0/5.0	2.5/2.5				
B	5	2.5/2.5	0.0/5.0	2	2.00	3.41	3.32
	5	0.0/5.0	2.5/2.5				
C	1	2.5/2.5	0.0/5.0	10			3.82
	1	0.0/5.0	2.5/2.5				

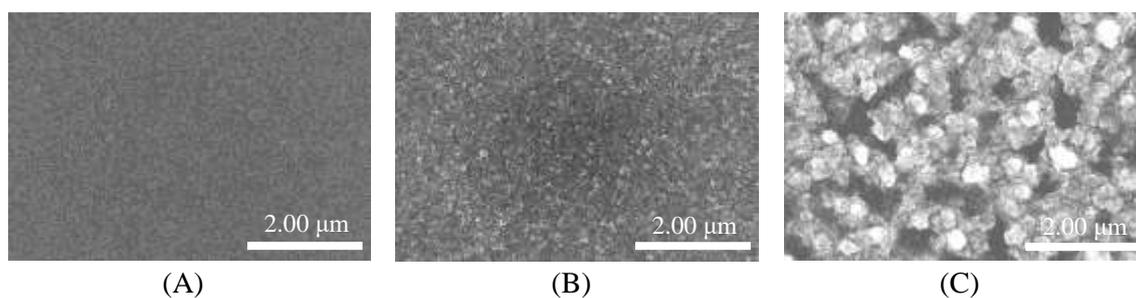


図 5-2 STO 薄膜の表面画像 (SEM)

5.3 Ti 源溶液濃度変化による成膜速度の変化 (210728)

5.2 節で Ti 源の溶液濃度による TiOx 薄膜の成膜速度の変化を調査した際、溶液濃度を 10 mmol/L から 25 mmol/L、50 mmol/L と濃くするに従って成膜速度は 2.63 nm/min、4.14 nm/min、15.8 nm/min と上昇した。しかしながら最初 TiOx 薄膜を形成した後、SrOx 薄膜を形成し TiOx 薄膜を形成すると Ti 源濃度は同等であったにも関わらず、成膜速度は 15.6 nm/min から 2.63 nm/min と減少した。これらの結果を踏まえると、搬送経路内に Sr 源溶媒である H₂O が残留することが TiOx 成膜速度を減少させる原因であると推察される。本節では 5.2 節同様 SrOx 膜作製後に、連続で TiOx 膜を作製し、溶液濃度の違いによる TiOx 膜の成膜速度を調査することとした。成膜条件を表 5-7 に示す。各原料溶液の溶質、溶媒は前節と同様である。SrOx 薄膜、TiOx 薄膜をそれぞれ Qz 基板上に作製しその成膜速度を測定した。また Ti 源には 25 mmol/L と 50 mmol/L、2 種類の濃度を用意しその成膜速度を比較した。結果を表 5-8 に示す。なお表 5-8 の記述の順は成膜を行った順番に準じている。

表 5-7 実験条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25, 50 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:	Qz ^{*5}	
Substrate temperature	:	450°C	
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*6} (Frequency, Power, Number)	

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | MillPore

^{*5} Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Honda Electronics, HM-2412

表 5-8 成膜速度

Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr		Ti [25 mmol/L]		Growth rate [nm/min]	An.
				c.g/d.g	[L/min]	c.g/d.g	[L/min]		
SrOx	Qz	450	10	2.5/2.5		0.0/5.0		6.17	1.509
TiOx				0.0/5.0		2.5/2.5		5.22	2.092
Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr		Ti [50 mmol/L]		Growth rate [nm/min]	An.
				c.g/d.g	[L/min]	c.g/d.g	[L/min]		
TiOx	Qz	450	10	0.0/5.0		2.5/2.5		8.36	2.004
SrOx				2.5/2.5		0.0/5.0		0.38	1.981

TiO_x 薄膜の成膜速度は 5.2 節同様、溶液濃度の増加に伴い大きくなっていることが確認された。しかし、今回注目すべき結果は SrO_x 薄膜の成膜速度の減少である。Sr 溶液の作製条件は特に変わっていないが、1 番目と 4 番目に成膜した SrO_x 薄膜では成膜速度が 16 分の 1 ほどに減少した。5.2 節では搬送経路内の H₂O が TiO_x の成膜を妨げる可能性について記述したが、今回の実験から搬送経路内に残った MeOH が SrO_x 膜の成膜を妨げる可能性も考えられる。

5.4 原料供給条件の違いが薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響 (210810)

5.1 節より、各原料濃度が 25 mmol/L で各原料の供給時間を同じにした時、原料原料供給量比 Ti/Sr が 2.0 で作製した STO 薄膜の組成比 Ti/Sr は約 3.6 となった。組成比 Ti/Sr が 1.2 付近の STO 薄膜を得ることを目標にしているため、本実験では原料原料供給量比 Ti/Sr を 0.5 となるように様々な条件で原料を供給することとした。成膜条件を表 5-9 に示す。Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート (Sr(acac)₂) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート (TiO(acac)₂) を使用した。Sr(acac)₂ の溶媒には H₂O を、TiO(acac)₂ の溶媒には MeOH を用いた。成膜温度は 450°C とし石英基板上に成膜した。

今回も初めに SrOx 薄膜、TiOx 薄膜をそれぞれ作製しその成膜速度を測定した。TiOx に関しては溶液濃度が 25、50 mmol/L の条件で成膜速度を比較した。その結果を表 5-10 に示す。Ti 源の溶液濃度 50 mmol/L の条件で作製した薄膜はエリプソメトリーのフィッティングが上手くいっておらず、膜厚は正確ではない可能性が高い。なお、表 5-10 の記述の順は成膜を行った順番に準じている。

積層による STO 薄膜の作製では、原料供給量比 Ti/Sr が 0.5 で一定となるように原料供給時間を変えたもの、搬送ガス流量比を変えたもの、原料の濃度比と原料供給時間を変えたものなど 4 条件と原料供給量比 Ti/Sr が 0.25 となる 1 条件を比較した。詳しい条件は表 5-11 に示す。

表 5-9 成膜条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25, 50 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:		Qz ^{*5}
Substrate temperature	:		450°C
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*6}	
		(Frequency, Power, Number)	

*1 TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

*2 Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

*3 CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

*4 Deionized water | MillPore

*5 Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

*6 Honda Electronics, HM-2412

表 5-10 SrOx、TiOx 膜の成膜速度

Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr	Ti [25 mmol/L]	Growth rate [nm/min]	An.
				c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
SrOx	Qz	450	20	2.5/2.5	0.0/5.0	3.75	1.584
TiOx				0.0/5.0	2.5/2.5	7.65	2.276
Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr	Ti [50 mmol/L]	Growth rate [nm/min]	An.
TiOx	Qz	450	10	0.0/5.0	2.5/2.5	5.46?	2.231

表 5-11 STO 薄膜の作製条件

	Time [sec]	Sr concentration [mmol/L]	Ti concentration [mmol/L]	Sr	Ti	Repeat times	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]
				c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
A	2			2.5/2.5	0.0/5.0		0.50
	1			0.0/5.0	2.5/2.5		
B	1		25	4.0/1.0	0.0/5.0		0.50
	1			0.0/5.0	2.0/3.0		
C	4	25		2.5/2.5	0.0/5.0	10	0.25
	1			0.0/5.0	2.5/2.5		
D	4			2.5/2.5	0.0/5.0		0.50
	2			0.0/5.0	2.5/2.5		
E	4		50	2.5/2.5	0.0/5.0		0.50
	1			0.0/5.0	2.5/2.5		

作製した薄膜の組成は EDS を用いて求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 5-11 に示す。どの条件においても TiOx 薄膜と SrOx 薄膜の成膜速度から試算した推定値と作製膜の EDS 測定値は大きく異なっていた。これと似た現象は 5.1 節の実験でも起こっており、両実験とも Qz 基板上に成膜したことが共通している。

まずサンプル A の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2.5:2.5 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 1:2 [min]であり、原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 である。この時作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr=0.05 程度であった。サンプル B の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2:4 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 1:1 [min]であり、原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 である。この時作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 0.05 程度であった。サンプル D の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2.5:2.5 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 2:4 [min]であり、原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 である。この時作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 0.13 程度であった。サンプル E の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 1:4 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 2:1 [min]であり、原料原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 である。この時作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 0.03 程度であった。まずサンプル A、B、C、D は全て原料原料供給量比が同等である。サンプル B はサンプル A と搬送ガス流量比およびそれに伴い Sr 源の供給時間が異なるが、サンプル B の膜内組成比 Ti/Sr は 0.05 程度でサンプル A と同等であった。サンプル D はサンプル A の 2 倍の時間原料を供給しているが薄膜内の組成比は Ti/Sr=0.129 とサンプル A や B の 2 倍以上 Ti が多く含まれている結果となった。一方サンプル E はサンプル A と Ti 源の原料仕込濃度とそれに伴い Sr 源の供給時間が異なるが作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr は 0.025 程度でサンプル A、B と比べ

半分程度であった。

これらの成膜結果から膜内組成比 Ti/Sr は搬送ガス流量比にはあまり影響されず (A vs B)、Ti 源や Sr 源の原料供給時間に大きく影響を受けることが分かる (A vs D & E)。サンプル A と D を比較するとわかるように特に Ti 源の供給時間を延ばせば膜内組成比 Ti/Sr が大きくなり、逆にサンプル A と E の比較からわかるように、Sr 源の供給時間を延ばすと膜内組成比 Ti/Sr が小さくなる。5.2 節の実験では搬送経路内の H₂O が TiO_x 薄膜の成膜を妨げる可能性について言及したが、サンプル D では Ti 源の供給時間が長いいため搬送経路内に残留する H₂O をある程度押し流し TiO_x 薄膜の成長を妨げる要因がなくなり TiO_x 薄膜が形成する時間が十分あったのではないかと推測される。実際、本実験で Ti 源を 2 分以上供給したのはサンプル D のみで、サンプル D に最も多く Ti が含まれていた。この結果から Ti 過剰 STO 薄膜を作製するためには搬送ガス流量比や Ti 源の溶液の濃度を大きくするのではなく、搬送経路内の H₂O をしっかりと押し流し TiO_x 薄膜が成長するための十分な時間、原料を供給することが効果的であると考えられる。

表 5-12 EDS 測定結果

	Time [min]	Sr		Ti		Repeat times	Ti/Sr supply ratio (mol/mol)	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
		c.g/d.g[L/min]		c.g/d.g[L/min]					
A	2	2.5/2.5		0.0/5.0		10	0.5	1.0	0.053
	1	0.0/5.0		2.5/2.5					
B	1	4.0/1.0		0.0/5.0		10	0.5	1.0	0.048
	1	0.0/5.0		2.0/3.0					
C	4	2.5/2.5		0.0/5.0		10	0.25	0.51	0.014
	1	0.0/5.0		2.5/2.5					
D	4	2.5/2.5		0.0/5.0		10	0.5	1.0	0.129
	2	0.0/5.0		2.5/2.5					
E	4	2.5/2.5		0.0/5.0		10	0.5	0.36?	0.025
	1	0.0/5.0		2.5/2.5*					

*The concentration of Ti solution was 0.050 mol/L

5.5 供給時間比と基板が薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響 (210906)

5.4 節から時間的隔たりを用いた第 3 世代ミスト CVD によって STO 薄膜を形成する場合原料原料供給量比が同じであれば作製した STO 薄膜の組成比は搬送ガス流量比にはほとんど左右されず、各出発原料の原料供給時間に大きく影響されることが分かった。そこで本実験では各出発源の原料供給時間を変化させ形成した積層 STO 薄膜の組成比の変化について調査することとした。また、5.1 節、5.4 節では積層 STO 薄膜の作製に Qz 基板を、5.2 節、5.3 節では Si 基板を使用し、Qz 基板を使用した時、膜の組成比 Ti/Sr が小さくなった。本節では同日に Si 基板と Qz 基板の両方を使用し、同条件で成膜しても見られた組成比の違いは、選択基板が異なるからか、各実験日の溶液の仕込み方の違いによるものかについて調査した。成膜条件を表 5-13 に示す。各原料の溶質、溶媒は前節と同様である。溶液濃度はそれぞれ 25 mmol/L、成膜温度は 450°C とし Si 基板、Qz 基板上に成膜した。

初めに SrOx 膜、TiOx 膜をそれぞれ Qz 基板上に作製しその成膜速度を測定した。その結果を表 5-14 に示す。成膜速度の比 TiOx/SrOx = 1.80 となったため、これを元に積層 STO 薄膜を作製した際の組成比 Ti/Sr の推定値を試算した。STO 薄膜の作製では原料供給時間比 Ti/Sr = 1:1 で使用基板が違うとき、また同じ基板で原料供給時間比が異なるとき、膜内組成比 Ti/Sr にどのような影響があるのかを調査しようと STO 薄膜の成膜条件を設定した。また反応炉に Si 基板と Qz 基板を同時に設置し、膜内組成比に違いが出るのかも比較することとした。詳しい実験条件は表 5-15 に示す。

表 5-13 成膜条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:	Si ^{*5} , Qz ^{*6}	
Substrate temperature	:	450°C	
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*7} (Frequency, Power, Number)	

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | MillPore

^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*7} Honda Electronics, HM-2412

表 5-14 成膜速度

Film	Substrate	Temp. [°C]	Time [min]	Sr		Ti		Growth rate [nm/min]	An.
				c.g/d.g	[L/min]	c.g/d.g	[L/min]		
SrOx	Qz	450	20	2.5/2.5		0.0/5.0		4.75	1.61
TiOx				0.0/5.0		2.5/2.5		8.53	2.27

表 5-15 STO 薄膜の作製条件

	Substrate	Time [min]	Sr		Ti		Repeat times
			c.g/d.g [L/min]		c.g/d.g [L/min]		
A	Qz	2	2.5/2.5		0.0/5.0		10
		2	0.0/5.0		2.5/2.5		
B	Si	2	2.5/2.5		0.0/5.0		
		2	0.0/5.0		2.5/2.5		
C	Si	2	2.5/2.5		0.0/5.0		
		1	0.0/5.0		2.5/2.5		
D	Qz	1	2.5/2.5		0.0/5.0		
		2	0.0/5.0		2.5/2.5		
E	Si	2	2.8/2.2		0.0/5.0		
		2	0.0/5.0		2.1/2.9		

作製した薄膜の組成は EDS を用いて求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 5-16 に示す。まず Si 基板上に形成したサンプル B、C、E に着目した。サンプル B の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2.5:2.5 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 2:4 [min] であり、原料供給量比 Ti/Sr = 1.0 である。この時 Si 上に作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 3.4 程度であった。サンプル C の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2.5:2.5 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 1:2 [min] であり、原料供給量比 Ti/Sr = 0.5 である。この時 Si 上に作製した作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 1.44 程度であった。サンプル E の搬送ガス流量比は Ti : Sr = 2.1:2.8 [L/min]、原料供給時間比 Ti:Sr = 2:2 [min] であり、原料供給量比 Ti/Sr = 0.75 である。この時 Si 上に作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 2.8 程度、Qz 上に作製した STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr = 1.25 程度であった。

サンプル B は Ti 源の供給時間がサンプル C における Ti 源供給時間の 2 倍で原料供給量比 Ti/Sr が 2 倍であったが、組成比 Ti/Sr は 2 倍以上となった。5.4 節の実験に記述したように TiOx の供給時間はある一定以上の長さであれば残留していた Sr 源の溶液に含まれる H₂O が装置経路外に押し出され TiOx の成長に効果的であると推察されており、今実験でもその傾向が見られた。サンプル E では Si 基板と Qz 基板を比較したが、Si 基板は Ti/Sr=2.81、石英基板は Ti/Sr=1.25 と組成比は大きく異なった。Qz 基板上に STO 薄膜を成膜すると組成比 Ti/Sr が小さくなるのはこれまでの実験の傾向通りであった。(5.1&5.4 vs 5.2&5.3) Qz 基板上に成膜すると組成比 Ti/Sr が小さくなることは 5.1 節~5.4 節に加え、本実験でも確認が取れたため、サンプル A、D の EDS 測定は行わなかった。また Ti/Sr=1.25 はこれまで Qz 基板上に作製した STO 薄膜の中で最も大きい組成比であった。

原料の供給時間、基板の種類で表面形態がどのように変化するかを調べるため、FE-SEM を用いてそれぞれの表面像を観測した。その結果を図 5-3 に示す。サンプル B、E (Si)、E (Qz) では 0.25 μm ほどの粒子で基板が覆いつくされていた。サンプル C のみ粒子のようなものは確認できなかった。他のサンプルとの違いは、C のみ Ti 源の供給時間が 1 分であったことである。サンプル B、E では Ti 供給時間が長く、表面の TiOx 層が厚いため TiO₂ 薄

膜に類似した表面画像が確認できたのではないかと推測される。

表 5-16 EDS 測定結果

	Substrate	Time [min]	Sr		Ti		Repeat times	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
			c.g/d.g [L/min]		c.g/d.g [L/min]					
A	Qz	2	2.5/2.5		0.0/5.0		1.0	1.8	-	
		2	0.0/5.0		2.5/2.5					
B	Si	2	2.5/2.5		0.0/5.0		1.0	1.8	3.39	
		2	0.0/5.0		2.5/2.5					
C	Si	2	2.5/2.5		0.0/5.0	10	0.50	0.9	1.44	
		1	0.0/5.0		2.5/2.5					
D	Qz	1	2.5/2.5		0.0/5.0		2.0	3.6	-	
		2	0.0/5.0		2.5/2.5					
E	Si	2	2.8/2.2		0.0/5.0		0.75	1.35	2.81	
	Qz	2	0.0/5.0		2.1/2.9					

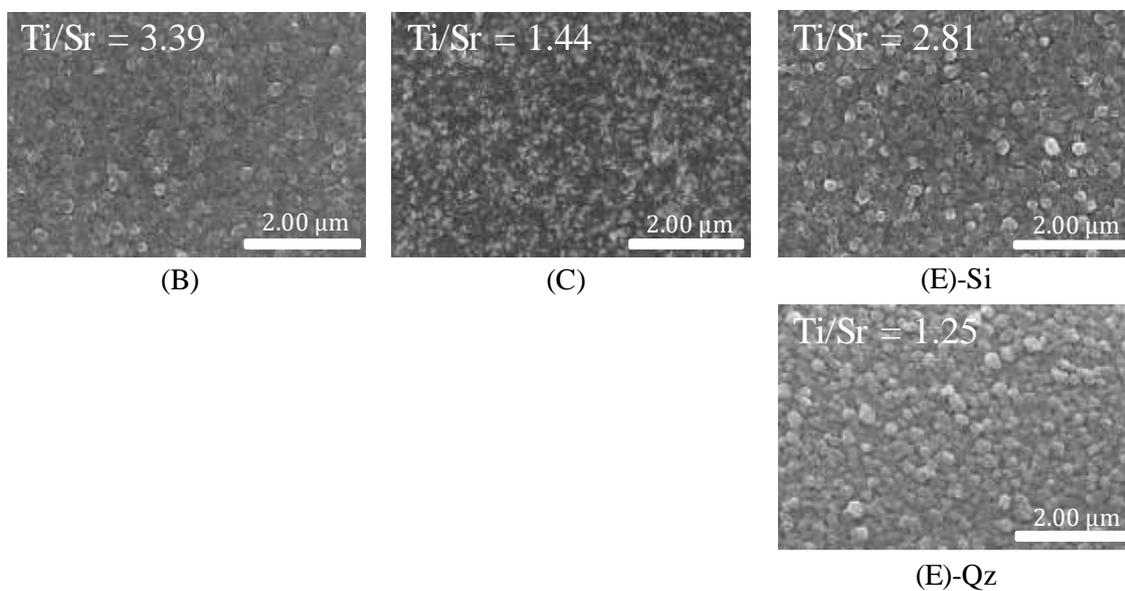


図 5-3 STO 薄膜の組成比と表面画像 (SEM)

5.6 まとめ

第3世代ミスト CVD を用いて Sr 源と Ti 源を交互に供給し SrOx 膜と TiOx 膜を積層することで疑似的な STO 薄膜の作製を試みた。

- 5.1 節 Qz 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (原料の供給時間比 Ti:Sr=1:1)
- 5.2 節 Si 基板を用いた積層 STO 薄膜の作製 (原料の供給時間比 Ti:Sr=1:1)
- 5.3 節 Ti 源溶液濃度による TiOx 膜の成膜速度の変化
- 5.4 節 原料供給条件の違いが薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響
- 5.5 節 供給時間比と基板が薄膜内の組成比 Sr/Ti に及ぼす影響

以上の実験から Qz 基板上に成膜したときよりも Si 上に STO 薄膜を作製したときの方が膜内組成比 Ti/Sr は大きくなること、疑似的な STO 薄膜を作る際、各層の厚さは組成比 Ti/Sr にあまり変化をもたらさないが表面形状に変化をもたらすことが分かった。また、SrOx 膜の後に TiOx 膜を作る際、成膜速度が大きく減少することがあった。そのため積層 STO 薄膜を作製する際、搬送経路に残った H₂O が TiOx 薄膜の成長を阻害している可能性がある。この理由から Ti 過剰 STO 薄膜を作るには反応路内の H₂O をしっかりと押し流し TiOx が成長するための十分な時間、原料を供給することが効果的であると考えられる。

第6章 組成比 1.2 を目指した積層 STO 薄膜の作製

これまで積層 STO 薄膜に関する一連の実験では、それぞれの実験データを比較し、形成した積層 STO 薄膜の膜内組成比 Ti/Sr がどういったパラメーターに影響されているのか調査してきた。本章では先行研究で高耐圧化に成功したと報告されている組成比 Ti/Sr=1.2 の STO 薄膜の作製を目標に、9 月～11 月に行った成膜実験の結果を解析し、組成制御のために必要な要素を割り出すことを試みた。

まず一連の実験における成膜条件を表 6-1 に示す。Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート ($\text{Sr}(\text{acac})_2$) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート ($\text{TiO}(\text{acac})_2$) を使用し、 $\text{Sr}(\text{acac})_2$ の溶媒には H_2O を、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ の溶媒には MeOH を用い、成膜温度は 450°C であった。また成膜速度を調べるための SrOx 膜、 TiOx 膜の作製には Qz 基板を、STO 薄膜の作製には Si 基板を用いた。

これまでの実験においても TiOx 膜、 SrOx 膜は成膜速度にばらつきがあったため各実験日で始めに SrOx 膜、 TiOx 膜を単体で成膜し、その成膜速度の比を、STO 膜を作る際の各溶液の供給時間比の参考とした。単膜の成膜を行う順番は全実験日において、 SrOx 膜、 TiOx 膜の順である。成膜速度の測定結果を表 6-2 に示す。得られた成膜速度をもとに、積層 STO 膜作製の成膜条件を次のように決定した。1 層当たりの Ti 源の供給時間は 60 または 120 秒とし、それぞれの原料総供給時間を揃えるために、Ti 源の供給時間が 60 秒の時は 10 回、120 秒の時は 5 回積層した。なお、211022 に行った実験のみ 1 層当たりの Ti 源の供給時間は 60 秒だが積層回数は 5 回しか行わなかった。一方、1 層当たりの Sr 源供給時間は、その日の TiOx 膜、 SrOx 膜のそれぞれの成膜速度を踏まえて膜内組成比 Ti/Sr が 1.2 となるように決定した。しかし 2210906 の実験 (5.5 節) を見ると分かるように、このようにして作製されたサンプルの膜内組成比 Ti/Sr は 1.2 よりも大きくなったため、推定組成比が 0.7 ~ 1.0 になるように Sr 源の供給時間を設定した。詳しい作製条件は表 6-3 に示す

表 6-1 成膜条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	25 mmol/L	25 mmol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:	Si ^{*5} , Qz ^{*6}	
Substrate temperature	:	450°C	
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*7} (Frequency, Power, Number)	

*1 TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

*5 Si, 30×30 mm t=0.5 mm

*2 Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

*6 Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

*3 CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

*7 Honda Electronics, HM-2412

*4 Deionized water | MillPore

表 6-2 成膜速度

Date	Film	Substrate	Time [min]	Growth rate [nm/min]	An.
210910	SrOx	Qz	20	4.43	1.63
	TiOx		15	8.12	2.30
210917	SrOx	Qz	20	5.15	1.61
	TiOx		15	4.83	2.26
211001	SrOx	Qz	20	5.25	1.30
	TiOx		15	5.36	2.28
211022	SrOx	Qz	20	5.51	1.63
	TiOx		15	3.67	2.26
211108	SrOx	Qz	20	6.24	1.68
	TiOx		15	4.81	2.30

表 6-3(a) 積層 STO 薄膜の作製条件その 1

Date	Substrate	Time [sec]	Sr	Ti	Repeat times		
			c.g/d.g[L/min]	c.g/d.g[L/min]			
210910	A	Si	200	2.5/2.5	0.0/5.0	10	
		Qz	60	0.0/5.0	2.5/2.5		
	B		150	4.0/1.0	0.0/5.0		
			60	0.0/5.0	2.0/3.0		
	C		120	2.5/2.5	0.0/5.0		
			60	0.0/5.0	2.5/2.5		
	D	Si	100	2.5/2.5	0.0/5.0		
			60	0.0/5.0	2.5/2.5		
	E		240	2.5/2.5	0.0/5.0		5
			120	0.0/5.0	2.5/2.5		
	F		200	2.5/2.5	0.0/5.0		10
			60	0.0/5.0	2.5/2.5		
	G		60	2.5/2.5	0.0/5.0		20
			30	0.0/5.0	2.5/2.5		
210917	H		300	2.5/2.5	0.0/5.0		
			120	0.0/5.0	2.5/2.5		
	I		240	2.5/2.5	0.0/5.0	5	
			120	0.0/5.0	2.5/2.5		
	J	Si	160	2.5/2.5	0.0/5.0		
			120	0.0/5.0	2.5/2.5		
	K		120	2.5/2.5	0.0/5.0		
			120	0.0/5.0	2.5/2.5		
	L		120	2.5/2.5	0.0/5.0	10	
			60	0.0/5.0	2.5/2.5		

表 6-3(b) 積層 STO 薄膜の作製条件その 2

Date	Substrate	Time [sec]	Sr		Ti		Repeat times	
			c.g/d.g	[L/min]	c.g/d.g	[L/min]		
211001	M	218	2.5	2.5	0.0	5.0	5	
		120	0.0	5.0	2.5	2.5		
	N	200	2.5	2.5	0.0	5.0		
		120	0.0	5.0	2.5	2.5		
	O	Si	185	2.5	2.5	0.0		5.0
			120	0.0	5.0	2.5		2.5
	P		170	2.5	2.5	0.0		5.0
			120	0.0	5.0	2.5		2.5
	Q		160	2.5	2.5	0.0		5.0
			120	0.0	5.0	2.5		2.5
211022	R	85	2.5	2.5	0.0	5.0	5	
		120	0.0	5.0	2.5	2.5		
	S	Si	120	2.5	2.5	0.0		5.0
			120	0.0	5.0	2.5		2.5
	T		150	2.5	2.5	0.0		5.0
			120	0.0	5.0	2.5		2.5
	U		42	2.5	2.5	0.0		5.0
			60	0.0	5.0	2.5		2.5

これまで同様 EDS を用いてそれぞれの薄膜の 5 点における組成比 Ti/Sr の平均値を作製膜の組成比 Ti/Sr とした。各実験日の結果を表 6-4 に示す。また、STO 薄膜の推定組成比 Ti/Sr に対する EDS で測定した組成比 Ti/Sr を図 6-1 にプロットした。

各実験日に作製した薄膜に注目して組成比を見れば、成膜速度から試算した推定組成比 Ti/Sr に対して EDS で測定した組成比 Ti/Sr は比例関係を持っているように見える。しかし、これまでの実験結果をまとめてみると、推定組成比と実測した組成比には相関がないように見える。各層を成膜する際、それぞれの原料ミストが影響を及ぼさないよう噴霧を終えた後十分にガスのみを流し、まぜまぜ器や反応炉内にミストが残留しないようにしている。しかし、それだけでは不十分であり、Sr 源の溶液に含まれる H₂O が配管やまぜまぜ器壁面など搬送経路内に残存し、TiO_x 膜の成長を阻害していることが推察される。また、サンプル C と E もしくは R と U のように Ti 源と Sr 源の供給時間の比が同等でも Ti 源の供給時間が 60 秒よりも 120 秒とより長く供給したとき、組成比 Ti/Sr が増加していることも、Sr 源の溶液に含まれる H₂O が搬送経路内に残留していることを裏付けている。つまり Ti 源の供給時間が長いほど搬送経路内に残った H₂O を押し流し、H₂O の影響を受けずに TiO_x 膜を成長できるようになるからだと考えられる。

表 6-4(a) EDS 測定結果その 1

Date	Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio	
210910	A	Ti Sr	200 60	0.3	0.55	-
	B	Ti Sr	150 60	0.4	0.73	0.54
	C	Ti Sr	120 60	0.5	0.92	0.49
	D	Ti Sr	100 60	0.6	1.10	0.76
	E	Ti Sr	240 120	0.5	0.92	0.63
	F	Ti Sr	200 60	0.3	0.55	-
	G	Ti Sr	60 30	0.5	0.92	-
	H	Ti Sr	300 120	0.4	0.38	-
	I	Ti Sr	240 120	0.5	0.47	0.78
	J	Ti Sr	160 120	0.75	0.71	1.44
	K	Ti Sr	120 120	1.0	0.94	2.22
	L	Ti Sr	120 60	0.5	0.47	-

表 6-4(b) EDS 測定結果その 2

Date	Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio	
211001	M	Ti 120	0.55	0.56	-	
	Sr	218				
	N	Ti	200	0.6	0.61	-
		Sr	120			
	O	Ti	185	0.65	0.66	0.76
		Sr	120			
P	Ti	170	0.7	0.72	0.75	
	Sr	120				
Q	Ti	160	0.75	0.77	1.14	
	Sr	120				
211022	R	Ti	85	1.4	0.94	3.33
		Sr	120			
	S	Ti	120	1	0.67	2.03
		Sr	120			
	T	Ti	150	0.8	0.54	1.35
		Sr	120			
	U	Ti	42	1.4	0.96	2.46
		Sr	60			

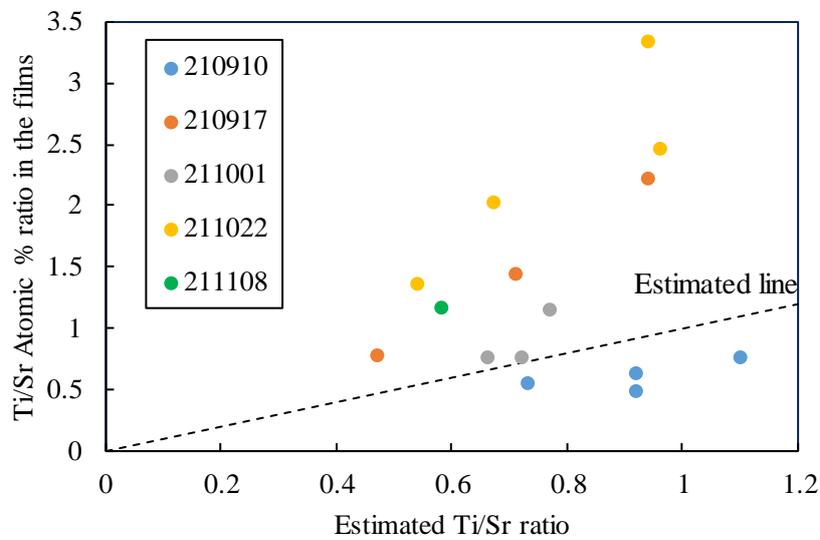


図 6-1 STO 薄膜の理論組成比 Ti/Sr と EDS で測定した膜内組成比 Ti/Sr

第7章 メタノール洗浄による組成制御の安定化

ここまで、SrOx 膜、TiOx 膜を交互に成膜し、それぞれの膜厚を制御することで積層 STO 膜の組成比 Sr/Ti を制御しようと試みた。しかし、SrOx 膜と TiOx 膜の成膜速度から試算した推定組成比 Sr/Ti に対して、EDS で測定した組成比 Sr/Ti には相関が見られなかった。Sr 源、Ti 源を交互に供給してもまぜまぜ器や反応炉までの流路に Sr 源に含まれる H₂O が残っており、それが TiOx 膜の成長を阻害し STO 膜の組成比の制御をはばんでしまうことが推察された。

本章ではこれまで同様、時間的隔たりを利用する第3世代ミスト CVD を用いて SrOx 膜、TiOx 膜を交互に成膜するが、Sr 源を供給後に MeOH をミスト状にしたものを供給し、その後 Ti 源を供給して積層 STO 薄膜の形成を行った。MeOH を供給することで流路内に残留した H₂O を押し流し TiOx 膜の成長を阻害しないようにすることが目的である。この Sr 源供給後に行う MeOH 供給を今後 MeOH 洗浄と記述する。

組成比の推定値を試算するため、各実験日の始めに SrOx 膜と TiOx 膜の成膜を行った。これまでの実験では SrOx 膜、TiOx 膜の順で成膜していたが、MeOH 洗浄が TiOx 膜の成長にどれほど影響を与えるのかを調査するため、実験日の最初に一度も流路に H₂O を流していない状態で TiOx 膜を作製し、2 番目に SrOx 膜を成膜し、3 番目はダミー基板を反応炉に設置し MeOH 洗浄を行い、その後にもう一度 TiOx 膜を作製した。STO 膜作製の参考に用いる組成比の推定値は MeOH 洗浄後に作製した TiOx 膜の成膜速度を用いて試算した。

7.1 メタノール洗浄時間に対する組成比 Ti/Sr の変化 (211114)

成膜条件を表 7-1 に示す。これまで同様 Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート (Sr(acac)₂) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート (TiO(acac)₂) を使用した。Sr(acac)₂ の溶媒には H₂O を、TiO(acac)₂ の溶媒には MeOH を用いた。成膜温度は 450°C とし、成膜速度を調べるための SrOx 膜、TiOx 膜の作製には石英基板を、STO 薄膜の作製には Si 基板を用いた。

エリプソメトリーを用いて膜厚を測定した結果を表 7-2 に示す。前章でも実験始めに TiOx 膜と SrOx 膜の作製を行っており、TiOx 膜の平均成膜速度は 5.36 nm/min であった。本実験では前章までとは違い H₂O の残留を気にしなくてよい 1 番目に TiOx 膜の成膜を行ったところ、成膜速度は 34.37 nm/min と前章よりも非常に大きい成膜速度であった。SrOx 膜を成膜し、MeOH 洗浄後に作製した TiOx 膜の成膜速度は 8.46 nm/min と SrOx 膜成膜前よりは小さくなっているが、MeOH 洗浄を行っていない前章の成膜速度と比較すると大きい値となった。組成比 Ti/Sr の推定値の試算には SrOx 膜の成膜速度 5.17 nm/min と MeOH 洗浄後の TiOx 膜の成膜速度 8.46 nm/min を用いて、STO 膜の作製では組成比 Ti/Sr の推定値が 1.2 となるよう Sr 源の供給時間 : Ti 源の供給時間 = 82 sec : 60 sec とした。MeOH 洗浄の時間が 0

秒、30 秒、60 秒、120 秒の 4 つの STO 膜を作製し、その組成比 Ti/Sr を比較した。積層 STO 薄膜の詳しい作製条件は表 7-3 に示す。

表 7-1 実験条件

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	-	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	0.025 mol/L	-	0.025 mol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 4.0	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	4.0, 1.5	4.0, 0.0	4.0, 1.5
Substrate	:		Si ^{*5} , Qz ^{*6}	
Substrate temperature	:		450°C	
Growth system	:	Temporal gap type 3rd gen. Mist CVD system		
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V - 0.625 A, 3 ^{*7} (Frequency, Power, Number)		

^{*1} TiO(C₅H₇O₂)₂ | Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI

^{*2} Sr(C₅H₇O₂)₂ | Strontium acetylacetonate hydrate, Sigma-Aldrich

^{*3} CH₃OH | Methanol, 99.8%, Wako

^{*4} Deionized water | Millipore

^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*6} Qz, 30×30 mm t=0.5 mm

^{*7} Honda Electronics, HM-2412

表 7-2 成膜速度

Film	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Growth rate [nm/min]	An.
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
TiOx	Qz	180	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	34.37	2.34
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5.17	1.68
		300	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		180	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	-	-
		600	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		300	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	8.46	2.28

表 7-3 積層 STO 薄膜の作製条件

	Substrate Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Repeat times	
		c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
A	82	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5	
	30	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		
B	82	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		
C	KC-Si	82	2.5/1.5	0.0/4.0		0.0/4.0
	0	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		
D	82	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0		
	120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		
E	333	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0		
	120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		

これまで同様 EDS を用いてそれぞれの薄膜の 5 点における組成比 Ti/Sr の平均値を作製膜の組成比 Ti/Sr とした。各組成比 Ti/Sr の平均値を表 7-4 に示す。MeOH 洗浄時間に対する EDS で測定した組成比 Ti/Sr についてプロットしたグラフを図 7-1 に示す。MeOH 洗浄を行わずに SrOx 膜と TiOx 膜を積層したサンプル C では薄膜内の組成比 Ti/Sr=2.82、メタノール洗浄を 1 番長い 120 秒間行ったサンプル D では組成比 Ti/Sr=3.94 と組成比は増加した。しかし、メタノール洗浄を 60 秒間行ったサンプル B は MeOH 洗浄を行わなかったサンプル C より組成比 Ti/Sr が小さかった。つまり本実験では MeOH 洗浄時間と組成比 Ti/Sr の間に相関は見られず、当初期待していた MeOH 洗浄による TiOx 膜の成長の安定化は達成されなかった。

表 7-4 EDS 測定結果

	Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
A	Sr	82			4.38
	MeOH	30			
B	Ti	60	0.73	1.20	2.11
	Sr	82			
C	MeOH	60			2.82
	Ti	0			
D	Sr	82			3.94
	MeOH	120			
E	Ti	60	0.18	0.29	-
	Sr	333			

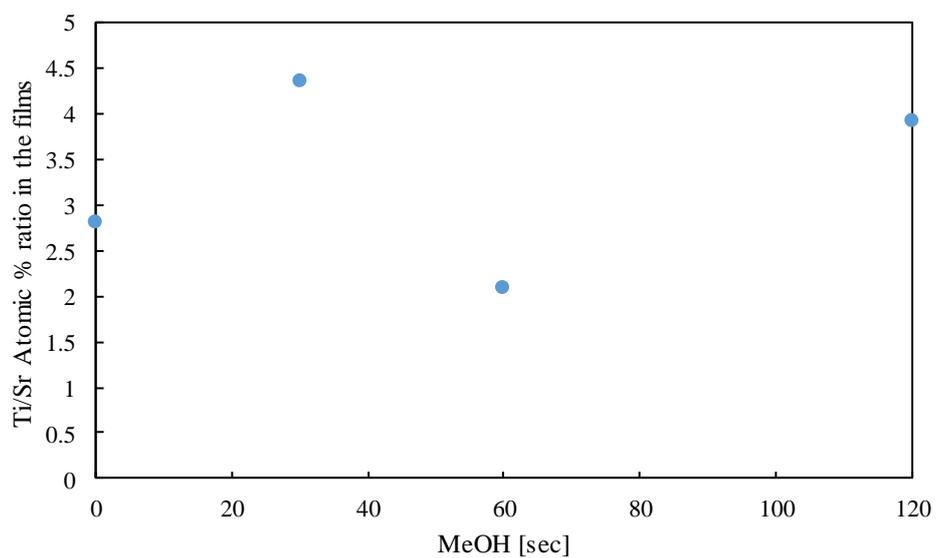


図 7-1 メタノール洗浄時間に対する STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr

7.2 メタノール洗浄時間に対する TiOx 膜、SrOx 膜の成膜速度の変化 (211217)

7.1 節では SrOx 膜と TiOx 膜を積層し STO 膜を作る際、MeOH 洗浄にてミスト搬送経路および反応炉内を MeOH 環境下にして、TiOx 膜の成長を安定化させることで STO 薄膜の組成を制御しようとしたが、MeOH 洗浄の時間と組成比 Ti/Sr に相関は得られなかった。ここでもう一度、MeOH 洗浄が TiOx 膜の成長を促すのか、MeOH 洗浄が SrOx 膜の成長に影響を与えないのか調査することとした。SrOx 膜の成膜後 MeOH 洗浄を行い、その MeOH 洗浄時間を 120 秒、300 秒、600 秒と変えながら次に成膜する TiOx 膜の成膜速度にどれほど影響するのかを比較した。その他実験に用いた溶液、装置、成膜温度など 7.1 節と同様である。

表 7-5 成膜速度

Film	Substrate	Time [sec]	Sr c.g/d.g [L/min]	MeOH c.g/d.g [L/min]	Ti c.g/d.g [L/min]	Growth rate [nm/min]	An.
TiOx		300	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	27.67	2.31
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	2.09	1.64
		120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	3.5	2.34
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	1.53	1.68
	Qz	300	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	5.57	2.27
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	1.85	1.69
		600	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	8.71	2.27
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	1.89	1.66

エリプソメトリーを用いて測定した成膜速度の結果を表 7-5 に示す。1 番始めに成膜した TiOx 膜の成膜速度は 27.67 nm/min となり、7.1 節の実験で 1 番目に成膜した TiOx 膜同様に大きい成膜速度が得られた。SrOx 膜成膜後 MeOH 洗浄を 120 秒行った後 TiOx 膜の成膜速度は 3.5 nm/min となったが、MeOH 洗浄を 300 秒、600 秒と長くするにつれて TiOx の成膜速度は 5.57 nm/min、8.71 nm/min と大きくなった。MeOH 洗浄を 600 秒行った後に作製した TiOx 膜の成膜速度も、1 番目に作製した TiOx 膜の成膜速度 27.67 nm/min と比較すると 3 分の 1 ほどだが、MeOH 洗浄が TiOx 膜の成膜速度を大きくする効果があるように見える。一方 SrOx 膜の成膜速度はどの行程においても 1.5~2.1 nm/min であり大凡一定である。Ti 源は MeOH に溶解しているので、TiOx 膜の成膜行程にも MeOH は搬送経路に残留している可能性があることを考えれば SrOx 膜の成膜速度は MeOH 洗浄の影響を受けないと考えられる。ただし SrOx 膜の成膜速度はこれまでよりも遅かった。

積層 STO 薄膜の作製には MeOH 洗浄を 600 秒行った後に作製した TiOx 膜とその TiOx 膜成膜後に作製した SrOx 膜の成膜速度 (TiOx:SrOx = 8.71:1.89 [nm/min]) を用いて、TiOx 膜と SrOx 膜の膜厚の比 TiOx/SrOx = 1.2 になるように STO 膜を作製する原料供給時間を設定した。本実験では Sr 源の供給時間は 230 秒で Ti 源の供給時間は 60 秒となった。(表 7-6)

また、成膜速度を調査する段階では SrOx 膜の供給時間 1200 秒に対して MeOH 洗浄は 2 分の 1 の 600 秒で行い、十分に MeOH 洗浄の効果を得られたように見えたため、STO 膜の作製では Sr 源の供給時間 230 秒に対して MeOH 洗浄をその半分程の 120 秒に設定した。

表 7-6 積層 STO 薄膜の作製条件

Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Repeat times
		c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	
E		230	2.5/1.5	0.0/4.0	5
	Si	120	0.0/4.0	4.0/0.0	
		60	0.0/4.0	0.0/4.0	
				2.5/1.5	

作製した STO 薄膜の組成は EDS を用いて測定した。それぞれの薄膜に対し 5 点ずつ測定し、その組成比 Ti/Sr の平均値を求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 7-7 に示す。成膜速度から試算した組成比の推定値 Ti/Sr=1.2 に対して、EDS で測定した組成比 Ti/Sr は 1.24 と、推定値に非常に近い組成比が得られた。

表 7-7 EDS 測定結果

Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
		[mol/mol]		
E	Sr	230	0.26	1.20
	MeOH	120		
	Ti	60		
				1.24

7.3 メタノール洗浄の有効性の再確認 (211228)

7.2 節では MeOH 洗浄の時間に応じて TiO_x 膜の成膜速度が増加する結果を得られ、STO 薄膜においても推定値組成比 Ti/Sr と EDS で測定した膜内組成比 Ti/Sr が近似しており、MeOH 洗浄により TiO_x 膜の成長を安定化させることを確認できた。

本実験では7.1 節同様 Sr 源の供給と Ti 源の供給の間にミスト化した MeOH を反応炉に流す MeOH 洗浄の時間を変えて STO 薄膜を作製した。MeOH 洗浄の時間が 120 秒のとき、MeOH 洗浄の時間が 60 秒のとき、MeOH 洗浄を行わなかったときの 3 条件で STO 膜の組成比 Ti/Sr を調査した。さらに、これまでに作製した積層 STO 膜は SrO_x 膜、TiO_x 膜の順で積層してきたが、まず TiO_x 膜、次に SrO_x 膜の順で積層した STO 膜の作製も行い、その組成比も調査した。

STO 薄膜の作製には MeOH 洗浄を 600 秒行った後に作製した TiO_x 膜と SrO_x 膜の成膜速度 (TiO_x:SrO_x = 15.97:4.05 nm/min) を用いて、TiO_x と SrO_x の膜厚の比が 1.2 になるように STO 膜を作製する各原料供給時間を設定した。本実験では Sr 源供給時間 200 秒、Ti 源供給時間 60 秒となった。その他実験に用いた溶液、装置、成膜温度など 7.1 節と同様である。また、積層 STO 薄膜の詳しい作製条件は表 7-9 に示す。

表 7-8 成膜速度

Film	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Growth rate [nm/min]	An.
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
SrO _x	Qz	600	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	9.12	1.69
TiO _x		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	14.91	2.25
SrO _x		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	7.28	1.72
		600	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0		
TiO _x		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	15.97	2.22
SrO _x		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	4.05	1.73

表 7-9 積層 STO 薄膜の作製条件

Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Repeat times
		c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	
F	200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5
	120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	
G	200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	
	60	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	
H	200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	
	0	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	
I	60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	
	200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	
	120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	

エリプソメトリーにより作製膜の成膜速度を算出した結果を表 7-8 に示す。本実験で一番初めに作製した SrOx 膜の成膜速度は 9.12 nm/min、TiOx 膜の次に作製した SrOx 膜の成膜速度は 7.28 nm/min、MeOH 洗浄を 10 分を行い TiOx 膜作製後に成膜した SrOx 膜は 4.05 nm/min と、原因は分からないが成膜するごとに SrOx 膜の成膜速度は減速した。SrOx 膜作製後に成膜した TiOx 膜の成膜速度は 14.91 nm/min であったが MeOH 洗浄後の TiOx 膜の成膜速度は 15.97 nm/min とわずかに増加した。

作製した STO 薄膜の組成は EDS を用いて測定した。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 7-10 に示す。MeOH 洗浄を行わなかった STO 薄膜 H の組成比は Ti/Sr=0.63 となった。MeOH 洗浄の時間を変えながら成膜を行った条件 F、G、H では MeOH 洗浄の時間を長くするに従って膜内の組成比 Ti/Sr は増加しており、MeOH 洗浄が TiOx 膜の成長を安定化させ STO 膜の組成の制御に有効であることが分かる。ところで MeOH 洗浄を行わなかった STO 薄膜 H の組成比 Ti/Sr は 0.63 であったが、7.1 節では MeOH 洗浄を行わず作製した STO 薄膜の組成比 Ti/Sr=2.82 であった。つまり成膜条件は同様であっても組成比は全く異なる結果となった。また本実験では SrOx 膜の成膜速度の減少が見られ、不安定であることから Sr 源についても調査してみる必要がある。

表 7-10 EDS 測定結果

	Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
F	Sr	200	0.3	1.18	1.03
	MeOH	120			
	Ti	60			
G	Sr	200	0.3	1.18	0.95
	MeOH	60			
	Ti	60			
H	Sr	200	0.3	1.18	0.63
	MeOH	0			
	Ti	60			
I	Ti	60	0.3	1.18	0.90
	Sr	200			
	MeOH	120			

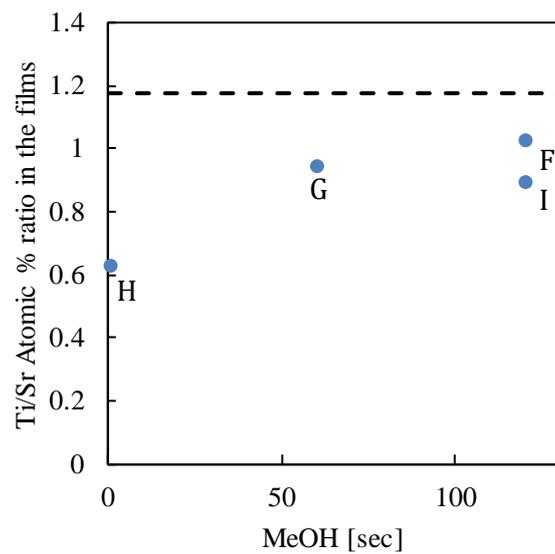


図 7-2 メタノール洗浄時間に対する STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr

7.4 ミスト供給時間に対する STO 膜の組成比 Ti/Sr (220111)

7.3 節では MeOH 洗浄時間の長さが 60 秒以上のとき STO 薄膜の組成比 Ti/Sr はおよそ 1.0 であった。加えて MeOH 洗浄の時間を増加させると膜内の組成比 Ti/Sr は推定値に近づいた。同様の条件で再現性を得られるか、また、Sr 源、MeOH 洗浄、Ti 源それぞれのミスト供給時間を半分にした時間で成膜を行い、それらの比較を行った。積層 STO 薄膜の作製は MeOH 洗浄を行った後の TiOx 膜とその TiOx 膜成膜後に作製した SrOx 膜の成膜速度 14.78 nm/min、5.78 nm/min (表 7-11) を用いて原料供給時間を設定した。再現性確認における 1 回目の Sr 源供給時間は 128 秒、Ti 源供給時間は 60 秒であった。2 回目の原料供給時間はそれぞれ 1 回目の半分である Sr 源供給時間は 64 秒、Ti 源供給時間は 30 秒であった。その他実験に用いた溶液、装置、成膜温度など 7.1 節と同様である。また、積層 STO 薄膜の詳細な作製条件は表 7-12 に示す。

表 7-11 成膜速度

Film	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Growth rate [nm/min]	An.
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
TiOx	Qz	300	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	40.95	2.27
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	8.20	1.72
		600	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	14.78	2.21
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5.78	1.67

表 7-12 積層 STO 薄膜の作製条件

	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Repeat times
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	
J	Si	128	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5
		120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
		60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	
K	Si	64	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	10
		60	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
		30	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	

作製した STO 薄膜の組成は EDS を用いて測定した。それぞれの薄膜に対し 5 点ずつ測定し、その組成比 Ti/Sr の平均値を求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 7-13 に示す。それぞれのミスト供給時間が Sr 源 : MeOH 洗浄 : Ti 源 = 128 秒 : 120 秒 : 60 秒であるサンプル K では膜内の組成比 Ti/Sr が 1.67 であったが、Sr 源 : MeOH 洗浄 : Ti 源 = 64 秒 : 60 秒 : 30 秒とミスト供給時間がサンプル K の半分であるサンプル L では膜内の組成比 Ti/Sr は 2.41 となった。第 6 章の実験 210910、211022 でも原料の供給時間を半分にして STO 薄膜を作製し組成比を比較した。第 6 章の実験では原料供給時間が長い

条件で作製した STO 膜の組成比の方が、原料の供給時間を半分にした条件で作製した STO 膜の組成比よりも大きく、今回とは相反する結果となった。これらの実験では、原料の供給時間が長い条件で組成比 Ti/Sr が大きくなったのは、搬送経路に残った H₂O も Ti 源を供給するうちに薄れていき、だんだんと TiO_x 膜が成長したからであると推測していた。しかし、今回 MeOH 洗浄を含めた積層 STO 薄膜の作製では原料の供給時間が短い条件で組成比 Ti/Sr が大きくなった。

表 7-13 EDS 測定結果

	Supply	Time [sec]	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
	Sr	128			
J	MeOH	120			1.67
	Ti	60	0.47	1.20	
	Sr	64			
K	MeOH	60			2.41
	Ti	30			

7.5 メタノール洗浄の有効性の再再確認 (220118)

第7章ではここまで MeOH 洗浄を用い、膜内の組成比が 1.2 の STO 膜を作製しようと似たような条件で成膜実験を行ってきた。7.2 節、7.3 節では MeOH 洗浄の時間が 120 秒で推定値に近い膜内組成比 Ti/Sr を得られたにもかかわらず、7.1 節、7.4 節では同様の条件でも組成比の推定値と測定値は異なっていた。これでは MeOH 洗浄が本当に TiOx 膜の成長を安定化させているのか分からない。本節ではもう一度だけ、同様の条件で STO 膜の作製を試みることにした。

STO 薄膜の作製には MeOH 洗浄を 600 秒行った後に作製した TiOx 膜とその TiOx 膜成膜後に作製した SrOx 膜の成膜速度 (表 7-14) を用いて、TiOx と SrOx の膜厚の比が 1.2 になるように STO 膜を作製する各原料供給時間を設定した。本実験では Sr 源供給時間 200 秒、Ti 源供給時間 60 秒となった。しかし、本実験では TiOx 膜の成膜速度が従来より遅く SrOx 膜の成膜速度が 7.4 節の実験同様速いため、各成膜速度比 TiOx/SrOx が約 1.08 と第7章のこれまでの実験と比較して小さかった。膜厚測定の実験が疑われたため、サンプル M には 7.2 節で膜内組成比 Ti/Sr が約 1.2 を得られた原料供給時間 Sr : Ti = 230 秒 : 60 秒を使用した。このときの推定組成比 Ti/Sr は 0.28 である。その他実験に用いた溶液、装置、成膜温度など 7.1 節と同様である。また、積層 STO 薄膜の詳しい作製条件は表 7-15 に示す。

表 7-14 成膜速度

Film	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Growth rate [nm/min]	An.
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]		
TiOx	Qz	300	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	-	-
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	-	-
		600	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	MeOH cleaning	
TiOx		600	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	7.58	2.21
SrOx		1200	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	7.05	1.70

表 7-15 積層 STO 薄膜の作製条件

	Substrate	Time [sec]	Sr	MeOH	Ti	Repeat times
			c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	c.g/d.g [L/min]	
L	Si	54	2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0	5
		120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
60		0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5		
230		2.5/1.5	0.0/4.0	0.0/4.0		
M		120	0.0/4.0	4.0/0.0	0.0/4.0	
		60	0.0/4.0	0.0/4.0	2.5/1.5	

作製した STO 薄膜の組成は EDS を用いて測定した。それぞれの薄膜に対し 5 点ずつ測定し、その組成比 Ti/Sr の平均値を求めた。それぞれのサンプルにおける膜内組成比 Ti/Sr の平均値を表 7-16 に示す。組成比 Ti/Sr の推定値が 1.2 であるサンプル L では膜内組成比 Ti/Sr = 1.72、組成比 Ti/Sr の推定値が 0.28 であるサンプル M では膜内組成比 Ti/Sr = 0.37 となった。本実験では各膜厚の比 TiOx/SrOx が第 7 章の他の実験よりも小さく、Sr 源供給時間が 54 秒と短かったがサンプル L の膜内組成比 Ti/Sr は 1.72 となっており、膜厚の測定ミスなどではなく本実験日はどういったわけか従来の成膜速度とは異なっていたようである。

表 7-16 EDS 測定結果

	Supply	Time [sec]	Repeat times	Ti/Sr supply ratio [mol/mol]	Estimated Ti/Sr ratio	Ti/Sr Atomic % ratio
L	Sr	54	5	1.11	1.20	1.72
	MeOH	120				
	Ti	60				
M	Sr	230	5	0.26	0.28	0.37
	MeOH	120				
	Ti	60				

7.6 まとめ

本章では第6章と同様 SrOx 膜、TiOx 膜を交互に成膜するが、各原料の間に MeOH 洗浄をはさみ流路内に残留した H₂O を押し流し TiOx 膜の成長を阻害しないようにすることで STO 膜の組成比 Ti/Sr の制御を試みた。第7章で作製した全 STO 膜の組成比 Ti/Sr を一つにまとめて示したものを図 7-3 に示す。7.1 節で作製したサンプル A~D に関しては、MeOH 洗浄時間の長さに関わらず、膜内組成比 Ti/Sr が推定値 1.2 に対して大きい値となっている。7.2 節、7.3 節、7.4 節、7.5 節で MeOH 洗浄を 120 秒行い作製したサンプル E、H、I、J、L の膜内組成比 Ti/Sr は 0.5 ほどの振れ幅はあるが推定値 1.2 に近い値を得ることができた。なぜ推定値に近い組成比を得られた日とそうではない日があるのか規則性を見出せてはいないが、7.5 節のように実験日により TiOx と SrOx 単膜の成膜速度比が大きく異なっていることが要因の候補に挙げられる。

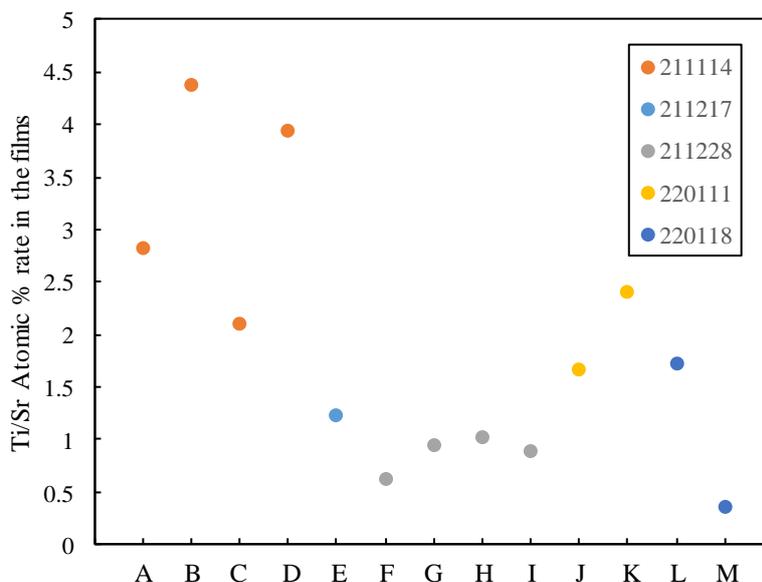


図 7-3 理論値 1.2 に対する STO 膜の膜内組成比 Ti/Sr

第5章から第7章まで各実験日の初めに TiOx 膜と SrOx 膜の成膜速度を調べてきた。溶液濃度 25 mmol/L、成膜温度 450°C で作製した全ての単膜の成膜速度をグラフにプロットしたものを図 7-4、図 7-5 に示す。TiOx 膜の作製において搬送経路に一度でも H₂O を流した場合とそうでない場合では成膜速度が大きく異なることが分かっているため、直前に何の膜を作製したか、または何を反応炉に流したかでプロットの色を分けた。図 7-4 によると、その実験日に一度も H₂O を流していない TiOx 膜は成膜速度が他のものより飛びぬけて大きく、平均で約 35 nm/min であった。これら以外の TiOx 膜はその薄膜作製以前に 1 度は反応炉に H₂O を流し込んでおり、成膜速度も 10 nm/min 以下となっている。MeOH 洗浄後に作製した TiOx 膜には成膜速度に 8~16 nm/min と 50% 程度のばらつきがあった。

一方で SrOx 膜については直前に何の膜を作製したのかに関わらず成膜速度には規則性が見られない。何が要因で成膜速度が変わるのかわからないため、実験日毎に単膜の成膜速度を測定したところで積層 STO 薄膜を作製する際に SrOx 膜の成膜速度が変わってしまえば目的の組成比の膜を作製することは不可能となる。そのため SrOx 膜の成長の安定化が今後の課題となる。

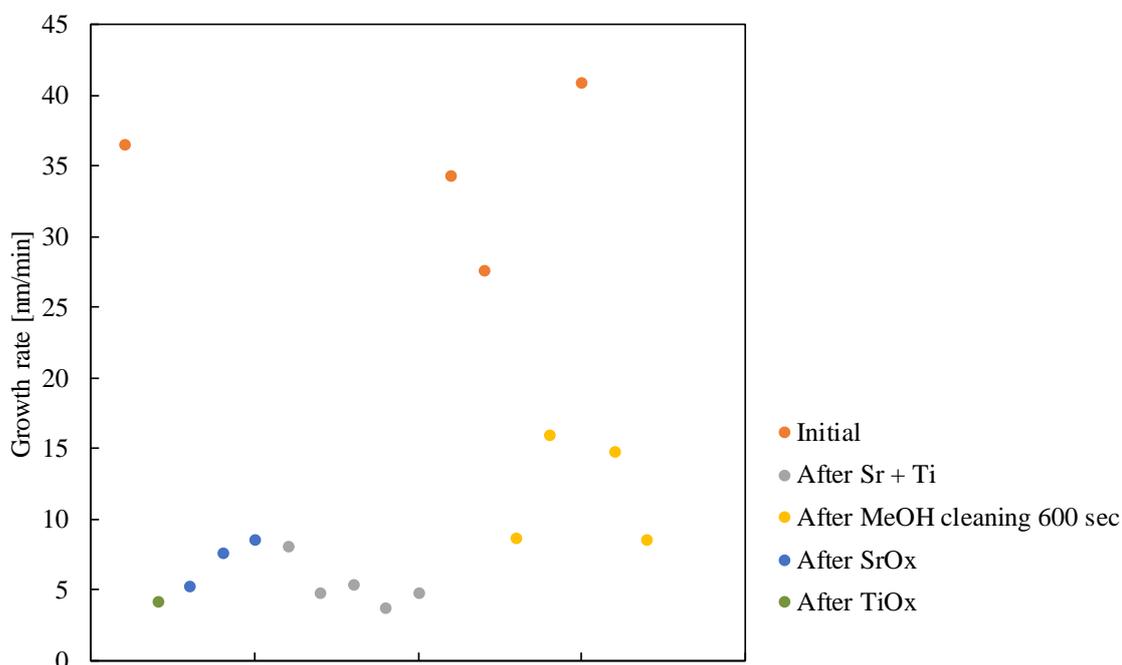


図 7-4 TiOx の成膜速度

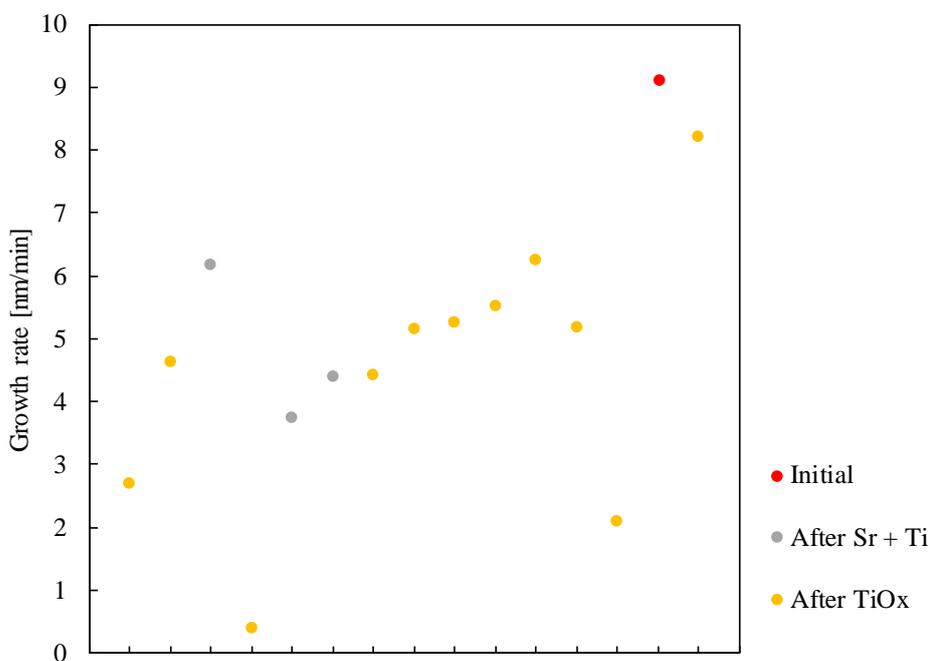


図 7-5 SrOx の成膜速度

第8章 積層 STO 薄膜の比誘電率測定

ここまで MeOH 洗浄を用いて STO 薄膜の組成比を制御し、膜内組成比 Ti/Sr=1.2 の STO 薄膜を得ようと試みたが、完全な組成比制御には至らなかった。一方本章では第7章で作製した膜内組成比 Ti/Sr が 1.2 付近のサンプルの比誘電率を試験的に測定してみることにした。選定したサンプルの膜内組成比 Ti/Sr と、SrOx 薄膜と TiOx 薄膜の成膜速度から試算した STO 薄膜の膜厚については表 8-1 に示す。しかし、第7章で作製したこれらのサンプルは組成比を制御するために SrOx 薄膜と TiOx 薄膜を積み重ねて作製した疑似的な STO 薄膜であるため、差し当たって 600°C で 5 分の熱処理を加えたものと、熱処理を加えていないそのままの薄膜の比誘電率を測定し比較した。

表 8-1 第7章で作製した STO 薄膜の膜内組成比 Ti/Sr

	Estimated Thickness [nm]	Ti/Sr Atomic % ratio
E	147.35	1.24
F		1.03
G	79.71	0.95
H		0.63

比誘電率はインピーダンスアナライザーを用いて測定した。各サンプルに対して 3~7 点の電極で比誘電率を測定しその平均値を求めた。各サンプルの膜内組成比 Ti/Sr と平均誘電率を図 8-1 にプロットした。また 1.3 節に示したトヨタ中央研究所の研究報告「高耐圧 SrTiO₃ 薄膜の作製と評価」^[1,12]に記載されているスパッタリングで作製された STO 薄膜の比誘電率についても同図に示す。文献データによると膜内組成比 Ti/Sr が 1.0 の STO 薄膜は比誘電率が 200 であるのに対し、本実験で得られたアニールをしていない積層 STO 膜の比誘電率 ϵ_r は 12~34.2 と非常に小さい値となった。一方で 600°C、5 分のアニールを行った積層 STO 薄膜の比誘電率 ϵ_r は 6.9~18.0 とアニールを行う前よりもさらに小さくなった。

まずアニール前の STO 薄膜の誘電率が文献よりも小さいことについては、SrOx 薄膜と TiOx 薄膜が 5 層ずつ積層されているため、2 種類のコンデンサが直列に 10 個繋がっているのと同じ状況にあるのではないかと考えられる。電気容量 C はコンデンサの面積 S 、コンデンサの幅 d を用いて下記のように計算され、

$$C = \epsilon \frac{S}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (1)$$

直列に繋いだコンデンサの電気容量の和は

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (2)$$

の式から計算される。積層 STO 薄膜において膜内組成比 Ti/Sr=1.0 の時、SrOx 薄膜と TiOx 薄膜の各層の厚さは等しく ($d_{Ti} = d_{Sr} = d$) 設計しているので、電気容量のうち比誘電率を除く値は等しくいと考えられるので

$$\frac{\epsilon_0 S}{d_{Ti}} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{Sr}} = \frac{\epsilon_0 S}{d} = a \quad (3)$$

とおく。1.3 節の表 1-2 に示した、SrO の比誘電率が 15、TiO₂ の比誘電率が 80 を用いると、SrOx および TiOx 一層分の電気容量 C_{Ti} 、 C_{Sr} は

$$C_{Ti} = 80a \quad (4)$$

$$C_{Sr} = 15a \quad (5)$$

で表される。今回 SrOx 薄膜が 5 層、TiOx 薄膜が 5 層の計 10 層であるので、STO の膜厚は $d_{STO} = 10d$ となり、結局のところ積層 STO 膜の電気容量 C_{STO} は

$$\begin{aligned} C_{STO} &= \epsilon_{STO} \epsilon_0 \frac{S}{d_{STO}} = \frac{C_{Ti} C_{Sr}}{5C_{Sr} + 5C_{Ti}} = \frac{80a \times 15a}{5 \times 15a + 5 \times 80a} = 2.53a = 2.53\epsilon_0 \frac{S}{d} \\ &= 2.53\epsilon_0 \left(\frac{S}{10d} \right) \times 10 \\ &= 25.3\epsilon_0 \frac{S}{d_{STO}} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。つまり理想的に SrOx 薄膜と TiOx 薄膜が 5 層ずつ積層した STO 薄膜の比誘電率は 25.3 であると試算される。アニールをしていない作製膜の比誘電率 ϵ_r は 12~34.2 であるので予想通りの膜形成が達成出来ていることを示す結果となった。アニール後も作製 STO 薄膜の比誘電率が文献値よりも低いことについては 600°C、5 分の熱処理では SrOx 薄膜と TiOx 薄膜の積層状態に変化が起こっていないことが推察される。アニール後の積層 STO 薄膜の比誘電率がアニール前よりも小さくなったことについては、熱処理を加えたことで SrOx 薄膜と TiOx 薄膜の積層構造を保ったままではあるが、各層の膜品質が上がったなどの変化が見られたのではないかと考えられる。今後より詳しく調べたい。

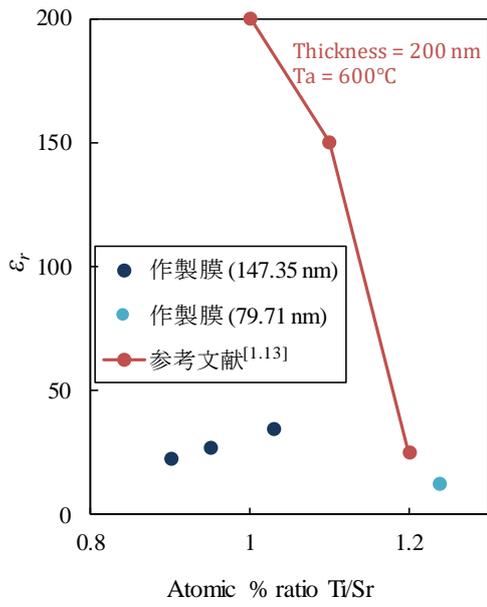


図 8-1(a) 熱処理を加えていない積層 STO 薄膜の比誘電率

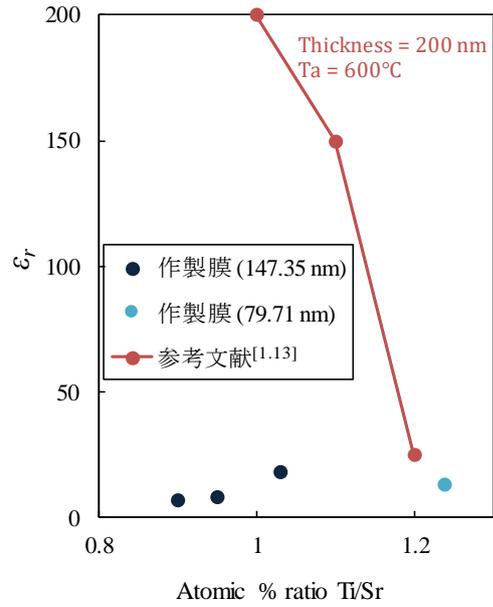


図 8-1(b) 600°C、5 分の熱処理を加えた積層 STO 薄膜の比誘電率

第9章 結言

STO 薄膜は Ti/Sr 比や、その他の実験条件により結晶構造が異なり、電気的特性が大きく向上する可能性がある魅力的な材料である。従来手法よりも低コスト、低エネルギーで運用可能なミスト CVD 法を用いて STO 薄膜を作製すること、また膜特性の更なる向上を目指し、組成比 Ti/Sr を制御することを本論での目標とした。

STO 薄膜の組成制御に関して $\text{Sr}(\text{acac})_2$ は H_2O にのみ簡単に溶解する一方で $\text{TiO}(\text{acac})_2$ は溶媒に H_2O を使用すると TiOx 薄膜が成膜出来なくなる。つまり Ti 源と Sr 源に同一の溶媒を用いて STO 薄膜を成膜することは出来ない。また、別々の溶媒に溶解して空間的隔たりのみを利用する第 3 世代ミスト CVD で成膜を行っても Ti 源が気相中に存在する H_2O と反応しているようで Ti が薄膜内に混入しづらいため、原料の搬送ガス流量比で STO 薄膜の組成比の制御を行うことは出来なかった (4 章)。そこで時間的隔たりを利用する第 3 世代ミスト CVD で Sr 源と Ti 源を交互に供給し Sr 源の溶媒に用いている H_2O が Ti 源と反応するのを防ぎながら、 SrOx 膜と TiOx 膜を積層することで疑似的に STO 膜を形成し、STO 薄膜の組成を制御しようと試みた (5、6 章)。しかし、EDS で測定した組成比 Ti/Sr は原料仕込み量に対してほとんど相関が見られなかった。原料を交互に供給しても原料搬送経路に H_2O が残留していることが原因の 1 つであると思われるので、Ti 源供給前に MeOH 洗浄を行うことで搬送経路を MeOH 環境に近づけ STO 薄膜を作製した (7 章)。その結果 MeOH 洗浄時間に対して推定組成比 Ti/Sr と形成膜の組成比 Ti/Sr に相関が見られた (図 7-2)。MeOH 洗浄を行うことで搬送経路に残る H_2O を減らすことが出来たからであると考えられる。しかし MeOH 洗浄の検討を行った第 7 章で推定組成比と形成膜の組成比 Ti/Sr に相関が見られたのは 7.2 節と 7.3 節の実験のみで 7.1 節、7.4 節の実験では推定組成比に対して組成比 Ti/Sr に相関は見られなかった。MeOH 洗浄を行うことにより TiOx 膜の成長の安定化には成功したが、実験日により SrOx 膜の成膜速度が大きく異なってしまうことが原因の一つではないかと推察される。 SrOx 膜の成膜速度が安定しない理由について原因の特定には至らなかったが、 SrOx 膜を安定して作製することが出来ればミスト CVD を用いた STO 膜の組成比 Ti/Sr の制御を叶えられると思われる。

積層 STO 薄膜の特性に関して STO 薄膜の完全な組成制御には至らなかったが、第 7 章で得た膜内組成比 Ti/Sr が 1.2 付近の STO 薄膜の比誘電率を測定した。結果は熱処理の有無に関わらず文献で報告されていた比誘電率にはまったく届かなかったが TiOx 膜と SrOx 膜が積層している時の比誘電率と同等の値であることが分かった。つまりそれぞれの単膜はそれなりの性質のものが出来ていることが見込まれる。また 600°C 、5 分の熱処理では STO 薄膜の積層構造を混晶状態に変化させることが出来ないことが推察された。今後 STO 薄膜作製に関して、特に組成比の制御ができる再現性のあるプロセスを構築するとともに、 SrOx 薄膜と TiOx 薄膜の積層する際の各層の厚みや、成膜後の熱処理の温度、時間など、ただ SrOx

薄膜と TiO_x 薄膜が積み重なったものではなく、きちんとした STO 混晶薄膜にするためのプロセスについても模索する必要がある。

参考文献

- [1.1] <https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/01537/00195/?P=2#:~:text=iPhone%2013%E3%82%B7%E3%83%AA%E3%83%BC%E3%82%BA%E3%81%AB%E6%90%AD%E8%BC%89,118%E5%84%84%E5%80%8B%E3%81%A0%E3%81%A3%E3%81%9F%E3%80%82>
- [1.2] <https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/01537/00195/?P=2#:~:text=iPhone%2013%E3%82%B7%E3%83%AA%E3%83%BC%E3%82%BA%E3%81%AB%E6%90%AD%E8%BC%89,118%E5%84%84%E5%80%8B%E3%81%A0%E3%81%A3%E3%81%9F%E3%80%82>
- [1.3] 宮入 圭一, 橋本 佳男 著, ‘やさしい物理物性’, 森北出版株式会社
- [1.4] 吉田 明 著, ‘インターユニバーシティ電子物性’, 株式会社オーム社
- [1.5] http://www3.muroran-it.ac.jp/hydrogen/lec/ceram_file/Ceram07doc.pdf, P67
- [1.6] <http://piezo.eng.u-toyama.ac.jp/research/ferroelectrics/ferroelectrics-what-is>
- [1.7] Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 265-291 (2004)
- [1.8] Pennebaker, W. B. : IBM J. Res. & Develop., 13(1969), 686
- [1.9] Feil, W. A., Wessels, B. W., Tonge, L. M. and Marks, T. J. : J. Appl. Phys., 67(1990), 3858
- [1.10] Chen, K. Y., Lee, L. L. and Tsai, D. S. : J. Mater. Sci. Lett., 10(1991), 1000
- [1.11] D. Go, J. W. Shin, S. Lee, J. Lee, B. C. Yang, Y. Won, M. Motoyama, and J. An : Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech. (2022)
- [1.12] A. Baki, J. Stöver, T. Schulz, T. Markurt, H. Amari, C. Richter, J. Martin, K. Irmischer, M. Albrecht, and J. Schwarzkopf : Scientific Reports, 11:7497(2021)
- [1.13] 明渡 邦夫, 藤川 久喜, 時任 静士, 多賀 康訓, ‘高耐圧 SrTiO₃ 薄膜の作製と評価’ 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.32 No3 (1997)

- [1.14] 今井 馨太郎, ‘シリコン大規模集積回路におけるキャパシタ誘電体膜の研究’ 東北大学, 博士論文 (2005)
- [1.15] 朝子 幹太, ‘曲面に対する緻密な機能膜作製技術の開発とミスト CVD による MoS₂ 膜の形成メカニズムに関する基礎研究’ 高知工科大学 卒業論文 2022
- [2.1] 須和 裕太, ‘第 2 世代ミスト化学気相成長法によるコランダム系酸化物半導体薄膜の作製に関する研究’ 高知工科大学 修士論文 2017
- [2.2] 西 美咲, ‘FC 式ミスト CVD 法による高品質酸化亜鉛の作製および反応メカニズムの解明’ 高知工科大学 修士論文 2019
- [2.3] 佐藤 翔太, ‘溶液系非真空機能膜作製手法ミスト化学気相成長(CVD)法による金属硫化物系層状膜の作製と特性評価’ 高知工科大学 博士論文 2020
- [2.4] 上田 真理子, ‘ミスト CVD による Sn 系導電膜の作製とその特性’ 高知工科大学 修士論文 2020
- [2.5] 安岡 龍哉, ‘深紫外発光素子を目指したコランダム型酸化ガリウム系薄膜の作製とその特性’ 高知工科大学 修士論文 2021
- [2.6] 石川 祐奈, ‘ミスト CVD 法による酸化亜鉛系透明導電薄膜の作製に関する研究’ 高知工科大学 修士論文 2022
- [2.7] 福江 雅, ‘ミスト CVD による酸化アルミニウム薄膜の作製とその絶縁特性に関する研究’ 高知工科大学 修士論文 2022
- [3.1] 藤原 裕之著, ‘分光エリプソメトリー 第 2 版’, 丸善出版
- [3.2] 日本電子顕微鏡学会関東支部 編著 ‘走査電子顕微鏡’, 共立出版株式会社
- [3.3] 合 志 陽一, 佐藤公隆 編, ‘エネルギー分散型 X 線分析 -半導体検出器の使い方-’, 株式会社学会出版センター

謝辞

本研究は筆者が高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻知能機械システム工学コース材料革新サステナブルテクノロジー研究室において、川原村敏幸教授のご指導のもと行われました。同専攻教授川原村敏幸教授には指導教員として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始ご指導いただきました。本研究室に所属してから4年半、自分のやりたいことに挑戦できる場を作って頂きました。川原村教授の助言や、この研究室に所属していなければ後悔の残る大学生活だったと思います。本当にお世話になりました。ありがとうございました。

同研究室に所属している劉麗さん、劉小嬌さん、安岡龍哉君、和仁原季也君、朝子幹太君、石川祐奈さん、福江雅さん、宮田翔生君、市川怜司君、草下圭太君、高井友輝君、小林俊介君、小松正彦君、澤田陸斗君、須佐美大夢君、山田啓司君には研究会でのご意見を数多くいただきました。心より感謝申し上げます。

同研究室に所属している劉麗さんは共に研究を行う中でとても長い時間を一緒に過ごしました。劉さんとは疲れる実験も楽しく行うことができました。装置の使用方法や実験について多くのことを指導していただいたこと、常日頃やさしく接していただき充実した研究生活を過ごせました。本当にありがとうございました。

同研究室の学友である安岡龍哉君、和仁原季也君、朝子幹太君、石川祐奈さん、福江雅さん、宮田翔生君には数多くの場面で支えていただきました。また何気ない会話や、カードゲームによるコミュニケーションなど、楽しい研究室生活を送ることができました。楽しい時間をありがとうございました。

また最後になりますが本大学に入学して7年間、1年の休学も許可し、生活の支援や応援をしてくださった家族に深く感謝申し上げます。