硫酸鉛結晶薄膜の作製と感湿特性

菅 禎彦・平松友康・金子文隆*・難波典之

関東学院大学, 236–8501 神奈川県横浜市金沢区東六浦 1–50–1

*湘南工科大学, 251–8511 神奈川県藤沢市辻堂西海岸 1–1–25

Crystalline Lead Sulfate Films Grown by Electron Beam Epitaxy and its Humidity-Sensitive Characteristics

Yoshihiko SUGA, Tomoyasu HIRAMATSU, Fumitaka KANEKO* and Noriyuki NANBA

Kanto Gakuin University, 1–50–1, Higashi Mutsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236–8501

*Shonan Institute of Technology, 1–1–25, Tsujidou Nishi Kaigan, Fujisawa-shi 251–8511

Crystalline thin films of lead sulfate, $\text{Pb}_{1+y}\text{SO}_{4+z}$ ($y=0$ or 1 , $0 \leq z \leq 1$) could be prepared by an electron beam method with using a source of $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$ ($0 \leq x \leq 1$), under the following conditions: substrate temperature; 300°C , acceleration voltage; 20 kV and emission current; 58 mA . The sulfate films formed were composed of PbSO_4 or Pb_2SO_5 , and their compositions of the films changed with changing source composition. Either single phase of PbSO_4 ($y=0$, $z=0$), or Pb_2SO_5 , ($y=1$, $z=1$), or a mixture of these phases was formed with the source composition of $x=0$, $x=1$, or approximately $x=0.5$, respectively. Evaluation of the humidity sensitivity for these films revealed that crystalline thin films of PbSO_4 and Pb_2SO_5 had the hydrophobic and hydrophilic properties, respectively, being one of the most promising humidity sensors because of quick response.

[Received March 5, 2002; Accepted December 19, 2002]

Key-words: Lead sulfate, Thin film, As-grown, Humidity sensor, Humidity response, Compositional control

1. 緒 言

近年、センサーを用いたマイコン制御が応用される中、湿度センサーはエアコン、加湿器、除湿機等の空調機器、またオープン、電子レンジ等の調理機器の湿度検知に実用化されてきた。中でも焼結体の多孔質を利用したセラミック湿度センサーは細孔内に水分が凝集する毛細管凝縮を利用しており、この構造上の特徴が湿度センサー材料に生かされ¹⁾、広く使用されてきた。しかし、凝集した水分子は容易に脱離しないため、間欠的に加熱リフレッシュを必要とするものが多い²⁾。

これに対し、水分子を吸着しやすい親水性と吸着しにくい疎水性が材料組成により決定される母体制御型^{3),4)}の感湿材料では水分子の粒界・気孔による毛細管凝縮ではなく、材料固有の親水性、疎水性によって水分子の吸着・脱着性が決まるため、湿度変化による水分子の吸着と脱着が容易に進行する。したがって、母体制御型の感湿材料は良好な湿度応答性を有し、リフレッシュを必要としないという利点がある。このような特徴を利用する湿度センサー材料として、厚膜焼結体の湿度特性は詳細に検討されているが⁵⁾、焼結体には粒界が数多く存在するため、母体制御型の感湿機構に粒界・気孔による感湿機構が重畳している可能性がある。これらの粒界や気孔の影響を低減するためには薄膜化が望ましい。また素子の小型化、IC化の観点からも薄膜化は重要であり、成膜、露光、エッチング、ドーピング等の技術からなるプレーナプロセス⁶⁾を考えると、ポストアニール工程を必要としない、as-grownでの結晶化が求められる。

本論文では母体制御型の材料である硫酸鉛⁷⁾に注目し、電子ビーム蒸着法により as-grown で硫酸鉛の結晶薄膜化を行った。更に、これらの素子の感湿性、湿度応答を測定して、硫酸鉛の感湿機構の解明をし、湿度センサーへの応用を考える。

2. 実 験

薄膜作製には電子ビーム蒸着装置（日本真空技術製、EBV-

6DA）を用いた。ソースには $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$ ($0 \leq x \leq 1$) 粉末を混合、焼成し、バルクとして使用した。基板には石英を用い、薄膜作製条件は基板温度： $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、電子ビームの Emission 電流： 58 mA 、蒸着時真空度： $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下とし、蒸着時間を 1 h とした。こうして得られた蒸着速度は約 8 nm/s であった。生成相の同定には X 線回折装置（理学製、No. 2037, Fe K α , 35 kv , 10 mA ）を用いた。

作製した薄膜の感湿性は、周囲温度を 30°C に保った恒温恒湿槽内（いすず製、 $\mu\text{-251F}$ ）に薄膜を設置し、相対湿度を変えて薄膜のインピーダンスを測定した。なお、測定には LCZ メータ（エスエフ回路設計ブロック製、2430 LCZ METER）を用い、AC1V、周波数 1 kHz を印加して測定した。

3. 結果及び考察

3.1 X 線回折による結晶性の評価

硫酸鉛の結晶薄膜化温度を知るために、基板温度を $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ として作製した薄膜の X 線回折パターンを図 1 に示す。参照のために一番下に硫酸鉛バルク (PbSO_4 , Pb_2SO_5) の X 線回折パターンを加えた。ソースの組成比が $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$, $x=0.0$ (a) の場合には、特定の面方位に配向しているためか、強度は一致していないものの、基板温度の変化によらず PbSO_4 のピークが観測でき、 300°C までは基板温度の上昇とともにピーク強度も増大している。特に基板温度 300°C では PbSO_4 (021) ピークの急激な増大が見られる。一方、ソースの組成比が $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$, $x=1.0$ (b) の場合も配向性が見られるが、基板温度の上昇とともにピーク強度が増加しており、 300°C で最も強い Pb_2SO_5 (310) ピークが観測できる。また、どちらの場合も基板温度が 300°C を超えるとピーク強度が減少していることが観測できる。これらの結果から、薄膜作製の際に最適な基板温度は 300°C とした。

図 2 に基板温度を 300°C とし、ソースの組成比を $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$, $x=0.0 \sim 1.0$ と変化させたときの X 線回折パターンを

Fig. 1. XRD patterns (Fe K α) of thin films deposited at different substrate temperatures. Reference cards of (a) PbSO₄ (ICDD card No. 36-1461) and (b) PbSO₄+PbO (ICDD card No. 33-1486) are shown at the bottom, respectively.⁸⁾: (a) PbSO₄, (b) PbSO₄+PbO.

示す。PbSO₄+xPbO, $x=0.0$ のソースで作製した薄膜にはPb₂SO₅のピークが認められるものの、ほぼPbSO₄の組成を有する薄膜が生成していることが分かる。一方、PbSO₄+xPbO, $x=1.0$ をソースとして得られた薄膜にはPbSO₄のピークは観測されず、Pb₂SO₅のピークのみが強く現れている。また、PbSO₄+xPbO, $x=0.5$ 付近では両者の混合薄膜が結晶成長している。

これらの結果から、一つのソースを用いた電子ビーム蒸着法によって、ソースの化学量組成とはほぼ等しい組成の薄膜結晶を生成できることが分かった。また、硫酸鉛を用いた湿度センサーの場合、その生成割合により感湿特性が影響を受けるため、as-grownで所望の組成割合に制御できることは非常に有用である。

Fig. 2. XRD patterns (Fe K α) of thin films deposited using different source compositions.

3.2 走査型電子顕微鏡による表面モロロジーの観察

図3は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S550) を用いて観察した薄膜の表面写真である。ソースをPbSO₄+xPbO, $x=0.0$ (a) として作製した薄膜は表面が平坦であるのに対し、PbSO₄+xPbO, $x=1.0$ (b) の薄膜の表面には、鉛の析出が観測できる。しかしながら、いずれの薄膜も緻密で平坦であり、結晶粒界がほとんど見られないために、結晶粒界や気孔による感湿特性への影響を低減しうる構造となっている。

3.3 感湿特性

PbSO₄ 薄膜と Pb₂SO₅ 薄膜の感湿特性を図4に示す。特性に差が見られるが、どちらの薄膜も感湿性を持っている。この感湿性の違いは母体制御型の感湿材料として報告されているクロム酸鉛⁵⁾と同様である。クロム酸鉛の報告では、感湿性の違いを材料組成による特性と説明している。一般に、焼結が進行しても焼結体には粒界・気孔が数多く存在している。これに対して、図3のSEM像に見られるように、粒界・気孔がほとんど見られない薄膜では、これらの影響が極めて少なく、感湿特性の違いは材料組成による固有の水分子吸着メカニズムに、より依存すると考えられる。低湿度側の吸着に注目すると、疎水性薄膜は水分子を吸着しにくいために感湿性が鈍く、逆に親水性薄膜では、吸着しやすいために鋭くなると考えられる。つまり、図4に見られる低湿度側の特性からPbSO₄とPb₂SO₅はそれぞれ疎水性、親水性であると考えられる。また、高湿度雰囲気において、粒界・気孔が存在する焼結体は、毛細管凝縮のために水分子を多く吸着でき、比較的鋭い感湿性が得られるが、本研究で扱っている薄膜表面では、水分子を吸着する吸着サイトが限られ、容易に飽和してしまうものと考えられる。図

Fig. 3. SEM images of deposited thin films. $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$: (a) $x=0.0$, (b) $x=1.0$.

Fig. 4. Humidity sensing characteristics.

4に見られる Pb_2SO_5 の高湿度側での特性はこの結果を示唆している。また、 PbSO_4 はいまだに飽和値に達していないものと推察される。

これらの結果から、硫酸鉛は母体制御型の感湿メカニズムをもち、薄膜化によって、粒界・気孔を取り除けることが示された。したがって、良好な湿度応答を持つことが予想される。

図5は、 PbSO_4 の湿度応答特性である。薄膜の湿度応答は、吸着・脱着ともに数秒で安定しており、これまでに報告されているセラミック湿度センサー⁹⁾や市販の高分子湿度センサーと比較しても応答性が良好である。更に、作製した薄膜、その薄膜用原料として用いた $\text{PbSO}_4 + x\text{PbO}$ ($x=0$ or $x=1$) 粉末を混合、焼成した2種類のパルク、及び市販の高分子湿度センサーを用い、これらの湿度応答特性を詳細に検討した。湿度応答性は湿度50%RHを基準とし、各湿度から湿度50%RHへと、湿度50%RHから各湿度へ変化させた。表1は低い湿度から高い湿度へ湿度変化させた吸着に対する応答時間を、反対に高い湿度から低い湿度へ変化させた水分子の脱着についての応答時間を表2に示す。なお、湿度応答時間は最大変化幅の90%到達時間で表している。高分子湿度センサーの応答時間は吸着側で最大215 s、脱着側で最大761 sであり、既存の湿度センサーと同様に水分子の脱着に時間を要している。これに対して PbSO_4 パルクでは吸着側で最大582 s、脱着側で最大629 s、 Pb_2SO_5 パルクでは吸着側で最大63 s、脱着側で最大718 sを示している。パルクにおける測定では、低湿度側で PbSO_4 は水分子が吸着しにくく、脱着しやすい、 Pb_2SO_5 は水分子が吸

Fig. 5. Response characteristics of (a) PbSO_4 , (b) ceramic sensor in reference⁹⁾ and (c) commercial polymer sensor HS15 produced by Scimarec Inc.

Table 1. Adsorption Response Time

Relative humidity / %RH	Sample	Humidity response / sec				
		HS15	PbSO_4 Thin film	Pb_2SO_5 Thin film	PbSO_4 Bulk	Pb_2SO_5 Bulk
35		215	3	2	10	8
65		70	2	1	16	10
80		60	2	5	19	13
95		89	5	4	582	63

Table 2. Desorption Response Time

Relative humidity / %RH	Sample	Humidity response / sec				
		HS15	PbSO_4 Thin film	Pb_2SO_5 Thin film	PbSO_4 Bulk	Pb_2SO_5 Bulk
35		699	3	4	5	46
65		136	5	5	21	25
80		355	1	3	82	172
95		761	3	4	629	718

着しやすく、脱着しにくいという母体制御型感湿材料の性質を示している。高湿度領域（湿度80%～95%）では粒界・気孔の影響が有るため、吸着・脱着ともに時間を要しているが、低湿度側と同様な結果となった。特に吸着した水分子が粒界・気孔内に残留するため、吸着に比べて脱着に時間を要しているが、この結果からも PbSO_4 が疎水性であり、 Pb_2SO_5 が親水性であることが分かる。

これに対して、粒界、気孔がほとんど見られない薄膜の PbSO_4 、 Pb_2SO_5 ではともに吸着・脱着の応答時間は5 s以内となっており、非常に早い湿度応答時間を示している。バルクと比較してみると、高湿度領域（湿度80%～95%）での湿度応答が大幅に向上している。

これらの結果から、疎水性 PbSO_4 薄膜、親水性 Pb_2SO_5 薄膜は、薄膜化によって粒界・気孔の影響が低減され、非常に良好な感湿レスポンスを有していることが分かった。また約100回の感湿特性の測定後でも同様な特性が再現性よく観測された。

硫酸鉛を湿度センサーとして応用する場合、クロム酸鉛と同様に PbSO_4 、 Pb_2SO_5 の組成割合を制御することにより感湿特性を制御できる可能性があり、 PbSO_4 、 Pb_2SO_5 は湿度センサーとして有望な材料であると考えられる。

4. 結 論

電子ビーム蒸着法を用いて作製した硫酸鉛結晶薄膜の母体制御型湿度センサーについて評価し、下記のことが分かった。

(1) 作製条件によって薄膜組成の制御が容易であり、かつ as-grown での結晶化が可能である。

(2) PbSO_4 は疎水性、 Pb_2SO_5 は親水性であり、いずれも母体制御型の感湿機構を有する。

(3) 加湿・除湿にかかわらず、極めて良好な応答性が認められた。

References

- 1) Nantou, Y., "Sensa to Kisogijyutu," Kougakutosyo (1994) pp. 86-90 [in Japanese].
- 2) Yagi, H. and Nakata, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 152-156 (1992) [in Japanese].
- 3) The Institute of Electrical Engineers of Japan, "Sensing Materials—A Basis and Application—," Corona (2000) pp. 101-103 [in Japanese].
- 4) Kaneko, F., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 56, pp. 615-619 (1987) [in Japanese].
- 5) Kaneko, F. and Nanba, N., *T. IEE Japan*, Vol. 112-C, pp. 788-792 (1992) [in Japanese].
- 6) Doi, T., "Details of Semiconductor CMP Technology," Kogyo Chosakai (2001) pp. 9-14 [in Japanese].
- 7) Kaneko, F., Sakai, Y., Yamazaki, T. and Nanba, N., "The Composition Control Type Humidity Sensors," 2000 Autumn JSAP Annual Meeting (2000) 3p-T-10 [in Japanese].
- 8) "The American Society for Testing and Materials (ASTM) Card," card No. 36-1461, card No. 33-1486.
- 9) Yagi, H. and Ieda, Y., *Sensor Technology*, Vol. 2, No. 6, pp. 182-183 (1982).