ナフテン酸鉛の熱分解による PbO 薄膜の生成過程

福島 純・小平紘平・綱島 群・松下 徹

(北海道大学 工学部 応用化学科)

Formation Process of PbO Thin Film by Thermal Decomposition of Lead Naphthenate

By

Jun FUKUSHIMA, Kohei KODAIRA, Atsumu TSUNASHIMA and Toru MATSUSHITA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Polycrystalline and transparent PbO thin films showing interference color were obtained from the 10 wt% butanol solution of lead naphthenate applied on soda lime glass (slide glass) and fused silica substrates by heating above 550°C for 30 minutes. The process of the film formation was examined by X-ray diffraction, electron diffraction and IR spectra.

After vaporizing of butanol at 110°C, lead naphthenate films were formed by heating below 200°C and PbO powders with the particle size of about 1 μ were formed homogeneously on the substrate by the thermal decomposition of lead naphthenate film at the temperature range of 300 to 500°C. The lead naphthenate films were completely decomposed at 400°C to form a substance layer with low melting point for soda lime glass and to form lead silicate layer for fused silica at about 500°C. As the result, PbO powders were interconnected to form transparent and uniform films on there reaction products layer. The film thickness was decreased with proceeding of the reaction between PbO powders and the substrate. The film bonded firmly with the substrate as the heating temperature rises.

It may be concluded that the reaction between the PbO powders and the substrates was concerned in the formation of transparent and uniform PbO thin film.

[Received August 9, 1974]

1. 緒 言

金属酸化物の薄膜はエレクトロニクス、光学などへ広く応用されている。一般に酸化物薄膜をガラス基板上にコーティングする方法には酸化物の真空蒸着、金属蒸着膜の酸化、化学蒸着法¹⁾、塗布法²⁾、などがある。このうち塗布法は、金属化合物の溶液を基板にコーティングした後焼成して酸化物薄膜を生成する方法であり、特にその手順の容易さおよび基板の任意の場所への生成が可能であることなどの特徴を持つが、均一な薄膜が得られる原料の選択が難しく、塗布法によって生成された酸化物薄膜に関する報告は少ない^{3), 4)}。著者らは以前に原料としてカプリル酸錫のブタノール溶液を用いることによって透明な導電性酸化錫薄膜を生成することができた⁵⁾。この場合、カプリル酸錫からの透明な SnO₂ 膜の生成過程として、110°C の乾燥でカプリル酸錫が加水分解して非晶質 SnO 膜が生成し、その後の焼成によって有機物の分解と SnO の酸化および SnO₂ の結晶化が進行するという過程を推察した。

本研究では、ナフテン酸鉛のブタノール溶液をガラス基板上に塗布した後、焼成することにより透明な PbO の薄膜が生成でき、その生成過程は上記 SnO₂ 薄膜の場合と著しく異なっていたので、それらの詳細について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

原料は、播磨化成工業(株)製溶液状ノーデックス鉛(ナフテン酸鉛 Pb: 26 wt%)を用い、これを特級 *n*-ブタノールに溶かして 0.5~20 wt% 溶液を調製し試料溶液とした。

基板には、市販のスライドガラスと透明石英板を使用した。基板表面は、中性洗剤で充分洗滌し、30 wt% 過酸化水素中に数週間浸漬した後そのまま超音波洗滌を行った⁶⁾。この基板上に上記試料溶液をスポイトで滴下し、均一に拡がった後、基板を傾斜させて余分の試料を除去した。これを水平に保って大気中で1時間自然乾燥を行い、さらに 110°C で1時間乾燥を行った。その後、

200~800°C の各所定温度に保った 横型電気炉中に挿入し、30 分から 3 時間焼成を行って薄膜を生成させた。

焼成による有機物の分解過程は、IR スペクトル (日立製 EPI-2 型) によって調べた。また基板上的生成物は、削り取って透過電子線回折および粉末 X 線回折を行い、特に高温 (550~800°C) で焼成した試料については、そのほかに基板上に生成した薄膜のまま X 線回折を行った。電子線回折には日立製電子顕微鏡 HS-7 型を、X 線回折には東芝 GD-3 H 型を用いた。

各焼成温度で生成した薄膜の表面状態は 2 段レプリカ法により電子顕微鏡で観察した。また 600°C 以上で焼成した膜については、そのほかに 2 N-HCl 溶液で 20 秒間エッチングし、その表面状態を調べた。

膜厚の測定には次の方法を用いた。110°C の乾燥でほぼ固化した塗布膜を削り取って部分的に基板面を露出させて焼成し、膜面と基板上との高さの差を繰り返し反射干渉計 (オリンパス製 MBI 型) によって測定した⁷⁾。

3. 結果および考察

3.1 薄膜の生成状態および生成物

予備実験において、各濃度の試料からの薄膜の生成状態を調べたところ、濃度 3~10 wt% の溶液を用いた場合に PbO 薄膜が得られたが、焼成温度が低い場合には粉末状 PbO が生成するという結果が得られた。そこで最も濃度の高い 10 wt% 組成を中心に実験を行った。この組成を用い 30 分焼成した場合の焼成温度に対する薄膜の生成状態、生成相および膜厚をまとめて表-1 に示した。

濃度 10 wt% 試料溶液の場合に、基板としてスライドガラスを用いると、110°C の乾燥で半透明の固化した膜となり、これについて IR 吸収分析を行うと原料であるノーデックス鉛の吸収スペクトルと一致し、 n -ブタノールによる吸収ピークは認められなかった。200°C の焼成では膜に大きな変化はなかったが、300~400°C で焼成した場合には、固化膜は熱分解して黄色粉末が基板上

Table 1. Products obtained from lead naphthenate (10 wt% butanol solution) by heating at 300~800°C for 30 minutes.

Substrate Temp. (°C)	Products	Film thickness (Å)	Remarks
Soda-lime glass	300 PbO(Tetra.)	—	yellow powders
	400 PbO(Tetra.)	—	yellow powders
	500 PbO(Tetra.), PbO(Ortho.)	1300	yellow powders (partially transparent film)
	550 PbO(Ortho.), PbO(Tetra.)	900	transparent film
	600 PbO(Ortho.), lead silicate	400	transparent film
Fused silica	600 PbO(Ortho.)	400	transparent film
	700 PbO(Ortho.), PbSiO ₃	—	transparent film
	800 PbO(Ortho.), PbSiO ₃	—	transparent film

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products.

に生成した。これを削り取って X 線回折すると図-1(a), (b) のように PbO (正方晶) であり、400°C 焼成の場合の回折線の方がやや鋭くなっていた。また、IR 吸収スペクトルを測定すると、300°C から有機物による吸収ピークが急速に減少し始め、400°C ではほぼ消失した。したがって、約 300°C から有機物の熱分解にともなって PbO が生成し始め、400°C では PbO のみが基板上に存在しているものと考えられる。

500°C 焼成の場合には、基板上生成物は一部透明化した。X 線回折を行うと、図-1(c) のように PbO (正方晶) のほかに微弱的な PbO (斜方晶) の回折線も認められた。550°C 焼成の場合には均一でかつ強く基板に固着した透明な薄膜が得られ、薄膜を削り取って X 線回折した結果、PbO (斜方晶) の回折強度は増加し、正方晶の回折強度は減少していた。なお、同温度で 30 分以上焼成すると、PbO (斜方晶) の回折強度はさらに増加した。

600°C 焼成によって生成した透明な薄膜は非常に強固であった。これを削り取って X 線回折すると、図-1(d) のように PbO (斜方晶) の回折線のみが得られた。しかし、基板上に生成したままで薄膜の X 線回折を行うと、PbO (斜方晶) は検出されず、550°C 以下の場合では得られなかった未知の複雑な回折図形が得られた。この未知物質については同定は困難であったが、おそらく PbO とスライドガラスとの反応生成物であろうと思われる。したがって、この場合基板上には上層に X 線では検出できないほど薄い PbO (斜方晶) の膜があり、その下にスライドガラス基板と PbO との反応生物から成る層が存在しているものと考えられる。

さらに、膜の透明化がおこる温度を確認するために、400, 450 および 500°C において長時間 (3 時間以上)

焼成した場合の膜の生成状態を調べてみると、400°C および 450°C の場合には PbO は粉末のままであり、500°C の場合は 30 分焼成物に比べて透明部分がやや増加するという結果が得られた。

石英板を基板に用いた場合には表-1 に示したように、薄膜が透明となる温度が高く (600°C 以上)、また 700°C および 800°C 焼成で得られた膜につき基板のまま X 線回折した場合に PbSiO_3 が検出されたほかはスライドガラス基板を用いた場合とほとんど同様であった。

次に、スライドガラスを基板とし濃度 0.5~1 wt% 試料を用いると、粉末状態を経過せずに 400°C で直接透明な薄膜となった。生成膜は数百 Å の厚さであり、削り取ることができなかったので生成相の同定はできなかった。濃度 20 wt% 試料の場合は、600°C で 30 分から 3 時間焼成しても透明な薄膜とならず粉末状の PbO (斜方晶) が生成したほかは、上記 10 wt% 試料の場合と同様であった。

膜厚は表-1 に示すように、30 分焼成の場合は焼成温度の上昇と共に減少し、また別に同一温度で焼成時間を増加しても膜厚は減少した。これらを図示すると図-2 (膜厚—焼成温度) および図-3 (膜厚—焼成時間) のようになった。

Fig. 2. Thickness of the films for calcining at 500, 550 and 600°C for 30 min.

Fig. 3. Thickness of the films for the change in calcining durations at 500 and 550°C.

3.2 表面状態の電子顕微鏡観察

濃度 10 wt% 試料を用いて、400、500 および 600°C 30 分焼成した膜のレプリカ写真を図-4 に示した。400°C 焼成 (図-4 (a)) では、径約 1μ の PbO 粒子が互いに隣接して比較的均一に分布しているが、500°C 焼成の場合 (図-4 (b)) には粒子は密着し合い、600°C で焼成すると (図-4 (c)) 表面はほぼ平滑になった。また、600°C で長時間焼成 (1~3 時間) すると、表面に僅かに凹凸が現われる傾向があった。

600°C 30 分焼成膜 (図-4 (c)) を 2 N-HCl 溶液で 20 秒間腐蝕すると、図-5 に示すように非常に凹凸の激しい表面状態となった。石英ガラス基板を用いて同じ条件下で薄膜生成と腐蝕を行った表面は、図-6 のように図-3 とは異なった凹凸が観察された。このような腐蝕後の表面状態の差は、PbO 層の下に存在する反応生成物層の違いによるものであると考えられる。

Fig. 4. Electron micrographs of the products on the slide glass substrate.

Fig. 5. Electron micrograph of the film formed on the slide glass at 600°C from 10 wt% butanol solution. (after etched by 2N-HCl)

Fig. 6. Electron micrograph of the film formed on the fused silica at 600°C from 10 wt% butanol solution. (after etched by 2N-HCl)

Fig. 7. Electron micrograph of the film formed on the slide glass at 600°C from 0.5 wt% butanol solution.

濃度 0.5 wt% 試料を用い 600°C 30 分焼成した膜の表面は、図-7 に示すように 図-5 と良く一致した表面状態を示した。

3.3 PbO 薄膜の生成過程

3.1 および 3.2 の結果を総合し、PbO 薄膜の生成過程を図式化すると 図-8 のようになる。すなわち、濃度 10 wt% 溶液を用いた場合、110°C 乾燥および 200°C 焼成では原料のノーデックス鉛からなる固化膜が生成し、300°C から正方晶 PbO が生成し始める。400°C 焼成で有機物が完全に分解し去り、約 500°C から正方晶 PbO

Fig. 8. Process of formation of PbO thin film for the slide glass substrate.

は斜方晶へと変化し始め、600°C でほぼ斜方晶のみとなった。基板としてスライドガラスを用いた場合は、300~400°C で一旦粉末化した膜は、500°C の焼成で一部透明化した。さらに、550°C 以上の焼成により、膜は完全に透明化し、600°C では PbO 斜方晶の透明な膜の下に、未知の反応生成物層が認められた。これに対して、石英ガラス基板の場合には、透明な PbO 薄膜は 600°C 以上の焼成で生成し、700°C 以上の加熱で PbO 膜の下に PbSiO₃ の結晶化が認められた。すなわち、いずれの基板を使用した場合にも約 300°C で PbO 粒子と基板との間に反応が起こり（スライドガラス：約 500°C、石英板：約 600°C）、膜の透明化が進んだものと考えられる。スライドガラス基板の場合には、PbO-Na₂O-CaO-SiO₂ 系からなる反応生成物が考えられるが、これに近い組成の PbO-Na₂O-SiO₂ 系ガラスの軟化温度（粘度：5×10⁷poise）は 440~480°C であり⁶⁾、この温度は本実験において透明化の始まる 500°C に近い。石英ガラス基板の場合には、PbO-SiO₂ 系からなる反応生成物が考えられ、実際 PbSiO₃ が結晶化した⁷⁾が、この系のガラスの軟化温度は 520~580°C であり⁸⁾、この温度は同じく透明化する 600°C に近い。

以上のことから、PbO の透明な薄膜は、300~400°C で均一に生成した PbO 粒子の一部が基板と反応し、前述の低融点物質が生成し、それにとまって図-3 (b)、(c) のように、粒子の密着が起こり透明な薄膜となったものと考えられる。したがって、この薄膜では基板表面に低融点反応生成物層が存在し、その上に透明化した PbO 層が存在している。

前述のように、焼成温度が高いほど、また同じ温度でも焼成時間が長いほど膜厚は減少していることから、焼成時間の増加および温度の上昇と共に PbO 膜と基板との反応はさらに基板内部に向かって進行していくものと推

察される。また、450°C で長時間焼成しても膜の透明化が起らず、PbO 正方晶から斜方晶への転移の始まる約 500°C で初めて透明化が起こることから、PbO の結晶系の転移が基板との反応に寄与している可能性が考えられる。

濃度が低い 0.5~1 wt% 溶液の場合には、400°C 焼成で透明化したが、この場合には生成する PbO 層が非常に薄いために基板との反応が低温においても短時間で終了したものと思われる。これに対して 20 wt% の場合には、600°C で3時間またはそれ以上焼成しても透明な薄膜が得られなかったことから、生成した多量の PbO 粒子が基板と充分反応するためには、相当の高温と長時間が必要であるものと思われる。

カプリル酸錫からの透明な SnO₂ 膜の生成については、カプリル酸錫の低温における加水分解で非晶質の SnO 膜が生成し、その後の焼成により SnO₂ 膜となるという過程を推察した⁶⁾。しかし、本実験においては、これとは異なり、基板との反応が大きく関与した過程によって透明な PbO 薄膜が生成することが明らかとなった。

4. 総 括

ノーデックス鉛のブタノール溶液をスライドガラスあるいは透明石英板上に塗布した後、乾燥焼成することに

よって、透明な PbO 薄膜が得られたので、その生成過程について考察した結果を以下にまとめる。

1) 透明な PbO 薄膜は、300~400°C で生成した PbO 粒子と基板とが反応し低融点物質を生成することによって形成される。したがって、生成膜は PbO 層および反応生成物層の二層から成っている。

2) 膜厚は、焼成の温度および時間の増加にともない減少する。

3) 試料濃度が高い場合には、多量の PbO 粒子が生成するので、より高温時間の焼成が必要であるが、粒子の分布にむらがあるので良好な薄膜の生成は期待できない。

4) 最も均一でかつ厚い PbO 薄膜を生成するのは、10 wt% 試料を用いた場合である。

文 献

- 1) 武藤隆二郎, 古内重正, 応用物理 **41** [2] 134 (1972).
- 2) 石川朝邦, 窯協 **66**, C 250 (1958).
- 3) R.J. Rockhart, J. Magder, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 299 (1966).
- 4) P.D. Payne, U.S.P. 3005731 (Oct. 24 1961).
- 5) 松下 徹, 山井 巖, 関谷 忠, 日化 **77**, 5 (1972).
- 6) 砂山誠治, 超音波加工研究会資料 **1**, 5 (1960).
- 7) S.J. Lins, *Am. Vacuum Soc.* **2**, 846 (1961).
- 8) 松下 徹, 北大工研究報告 **71**, 145 (1974).

(8/9/1974 受付)