RF マグネトロンスパッタリング法を用いたクロム酸鉛結晶薄膜の作製

菅 禎彦・平松友康・金子文孝*・難波典之

関東学院大学, 236-8501 横浜市金沢区六浦町 4834

*湘南工科大学, 251-8511 藤沢市辻堂西海岸 1-1-25

Preparation of Lead Chromate Crystalline Thin Films by RF-Magnetron Sputtering Method

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

Kanto-gakuin University, 4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236-8501

*Shonan Institute of Technology, 1-1-25, Tsujidounishikaigan, Fujisawa-shi 251-8511

Crystalline thin films of lead chromates, $\text{Pb}_{1+x}\text{CrO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) could be prepared by RF-magnetron sputtering using a PbCrO_4 target under the atmosphere of 3 Pa Argon and 1 Pa oxygen. The chromates formed were composed of PbCrO_4 and Pb_2CrO_5 , and the relative compositions of the two phases changed rather sensitively with a change in RF power and substrate temperature. A single phase of PbCrO_4 ($x=0$) was formed when both the power and the temperature were low, (eg; 100 W and 300°C), while that of Pb_2CrO_5 ($x=1$) was under the opposite conditions (eg; 200 W and 550°C), with the mixture being obtained under the intermediate conditions.

[Received July 12, 2001; Accepted December 5, 2001]

Key-words: Lead chromate, Thin film, RF-magnetron sputtering, Humidity sensors, Sputtering parameter, Composition control, As-grown

1. 緒 言

近年の自動システム化の発展に伴って各種センサーを必要とし、とりわけ高性能、長寿命、安価なセンサーの発展が望まれている。セラミックスを利用した既存の湿度センサーは、粒界、気孔などへの水分子の吸着によって感湿性を得ており、セラミックスの構造的な特徴が、湿度センサー材料に生かされている¹⁾。しかし、水分子の脱着が困難で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、材料固有の親水性によって水分子を吸着する母体制御型^{3),4)}の感湿材料では、湿度変化により水分子の吸着と脱着が容易に進行する。したがって、良好な湿度応答を持ち、リフレッシュを必要としないという利点がある。この型の湿度センサー材料として、クロム酸鉛の厚膜焼結体が報告されている⁵⁾。しかし焼結体では粒界が数多く存在し、気孔による感湿機構が母体制御型の感湿機構に重畳している可能性がある。更にクロム酸鉛を用いた湿度センサーの場合、疎水性の PbCrO_4 と親水性の Pb_2CrO_5 が混在し、その混合比（組成）により感湿特性が影響を受ける傾向にある。これら二つの観点からは、感湿体であるクロム酸鉛を薄膜化し、粒界や気孔の影響を低減するとともに、混合比（組成）を制御したクロム酸鉛薄膜について、混合比と感湿特性の関係を明らかにする必要がある。薄膜化は湿度センサーの IC 化の観点からも重要である。

クロム酸鉛の結晶薄膜については、電子ビーム蒸着法を用いて成長させた報告がある^{6),7)}。これらの報告では薄膜は As-Grown で結晶化し、(310)に配向している。他の面方位の結晶化には薄膜成長後のポストアニールが必要である。しかし、プレーナプロセスを考えると、ポストアニールの工程を必要としない、As-Grown での結晶化が望ましい。

そこで本研究では PbCrO_4 ターゲットを用いて RF マグネトロンスパッタリング法によりクロム酸鉛の結晶薄膜を調製することを試みた。その結果、スパッタリング条件及び基板温度を制御すれば、 PbCrO_4 、 Pb_2CrO_5 あるいはそれらの混合物の組成を持ったクロム酸鉛結晶薄膜が As-Grown で得られることが分かったので報告する。

2. 実 験

薄膜作製には、RF マグネトロンスパッタリング装置（日本電子製、JEH-430RS）を用いた。ターゲットには純度 99.9% の PbCrO_4 粉末を 3 インチターゲットホルダー上にプレスしたものをを用い、基板には石英を使用した。基板温度は 300～550°C とした。放電ガスにはアルゴンと酸素の混合ガスを使用し、導入ガスの全圧を 4.0 Pa 一定とした条件下で、アルゴンと酸素の混合比を変化させた。高周波電力は 100～200 W の範囲内で変化させ、堆積時間は 3 h とした。薄膜の X 線回折には X 線回折装置（理学製、No. 2037 Fe K α 35 kV 10 mA）を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 X 線回折による結晶性の評価

図 1 に予備実験から選定した薄膜作製条件により作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。基板温度 300°C、高周波電力 100 W では PbCrO_4 が、基板温度 400°C、高周波電力 140 W では PbCrO_4 と Pb_2CrO_5 の混合薄膜が、基板温度 550°C、高周波電力 200 W では Pb_2CrO_5 が、いずれも As-Grown で結晶成長している。

これらの結果は、同一ターゲットを用いても、高周波電力、基板温度によってクロム酸鉛の組成が PbCrO_4 から Pb_2CrO_5 まで変化することを示している。そこで、この組成変化がどの薄膜作製条件に強く依存しているかを知るために、各条件を独立に変化させて薄膜を作製し、 PbCrO_4 の最強回折線である (10 $\bar{2}$) (120) ピーク及び Pb_2CrO_5 の最強回折線である (310) ピークに注目して、両酸化物の生成状況を観測した。

図 2 に基板温度 300°C、高周波電力 100 W として、酸素とアルゴンの混合比を変化させたときのクロム酸鉛 PbCrO_4 主要ピークの推移を示す。アルゴンガスのみではピークが観測されず結晶化していない。酸素ガスの導入により結晶化が進む傾向にあり、アルゴンガス圧 3.0 Pa、酸素ガス圧 1.0 Pa のときにピークが最も強く現れている。更にアルゴンガス圧を減少、酸素ガス圧を増加するとピーク強度は減少する傾向にあった。

Fig. 1. XRD patterns (Fe K α) of thin films deposited under the there conditions different in substrate temperature and RF power. Y and R preceding diffraction line indices indicate PbCrO₄ and Pb₂CrO₅, respectively.

Fig. 2. Influences of gaseous pressures of Ar and O₂ on the intensity of the main peak, (102̄) and (120), of PbCrO₄.

このようなガス混合比と結晶性の関係は、若干の差はあるものの、基板温度、高周波電力によらずいつも観測され、また、クロム酸鉛 Pb₂CrO₅ が生成する条件下でも同様であった。

ガス混合比の影響がどのようにして現れるかを知るために微小部 X 線分析装置 EPMA (日立製作所製, X650) を用いて評価した Pb/Cr 原子比を図 3 に示す。原子比は酸素ガス圧 1.0 Pa で最大となり、Pb/Cr 比はほぼ 1 となっている。しかし、酸素ガス圧が大きくなっても、小さくなっても Pb/Cr 比が小さくなる。このように酸素ガス圧により、Pb/Cr 比が変わることが、PbCrO₄ 生成量が変化する理由であることが分かる。結晶性は導入ガス量に強く依存し、クロム酸鉛が結晶化するためには酸素ガスが必要でありアルゴンガス圧 3.0 Pa、酸素ガス圧 1.0 Pa の場合に最も結晶成長することが分かる。また化学量論比を保った薄膜が結晶成長している。

次にアルゴンガス圧：酸素ガス圧を 3.0 Pa : 1.0 Pa に固定し、一定基板温度のもとで、高周波電力を変化させたときの主要ピーク強度の推移を図 4 に示す。基板温度 300°C のとき (a), PbCrO₄ の主要ピークは高周波電力 100 W のときに最も強く現れており、基板温度の上昇とともに減少することが確認できる。反対に Pb₂CrO₅ の主要ピークは 140 W までは観測できないが 160 W 以上で現れている。基板温度 550°C のとき (b), PbCrO₄ の主要ピークは高周波電力 100 W のときにのみ現れて

Fig. 3. Influences of gaseous pressures of Ar and O₂ (total pressure 4 Pa) for RF sputtering on the Pb/Cr atomic ratio of the deposited film.

Fig. 4. Influences of RF power on the intensities of the main peaks of PbCrO₄ and Pb₂CrO₅ deposited at the substrate temperature of 300°C (a) and 550°C (b).

おり 120 W で消失している。反対に Pb₂CrO₅ の主要ピークは 120 W で現れ、高周波電力の上昇とともに強くなる傾向にあった。

この結果から薄膜組成は高周波電力の上昇とともに PbCrO_4 から Pb_2CrO_5 へ変化していることが分かる。しかしながら基板温度の違いによりピークの現れる Power が異なっている。

そこで図 5 に同じガス圧条件下、高周波電力を 140 W とし、基板温度を変化させたときのピーク強度の推移を示す。 PbCrO_4 の主要ピークは基板温度の上昇とともに減少する傾向にあり、逆に Pb_2CrO_5 の主要ピークは増加する傾向にあった。薄膜組成は基板温度変化においても、上昇とともに PbCrO_4 から Pb_2CrO_5 へ変化する傾向にある。

図 4 及び図 5 は、主要ピークによる観測結果であるが、すべての回折ピークを観測し、 PbCrO_4 、 Pb_2CrO_5 及び $\text{PbCrO}_4 + \text{Pb}_2\text{CrO}_5$ と分類した組成の分布をまとめたのが図 6 である。この結果から、基板温度、高周波電力をそれぞれ独立に変化させても、組み合わせる変化させても As-Grown で結晶薄膜が成長し、その組成が制御できることが分かる。この薄膜組成変化の原因は①結晶成長温度及び②Pb の飛来粒子数に起因していると思われる。

①について考察するために、結晶構造の成長温度依存性を調べるべく、バルクの焼成温度と X 線回折パターンを観測した。図 7 に $\text{PbCrO}_4 : \text{PbO} = 1 : 1$ で混合したバルクの X 線回折パターンを示す。混合したバルクは化学量論比では Pb_2CrO_5 であるが、焼成前のバルクにおいては PbCrO_4 と PbO のピークが見られる。また、若干ではあるが Pb_2CrO_5 のピークも見られる。これはバルク形成時のプレスによる圧力のためであると思われる。焼成温度 200°C 、 300°C ではパターンに変化は見られない。焼成温度 400°C において Pb_2CrO_5 ピークが増加し、 PbO ピークの減少が顕著に現れはじめ、 500°C で PbCrO_4 のピークは消失し、 Pb_2CrO_5 のピークとわずかな PbO のピークのみが観測された。更に 550°C では PbO のピークも消失し Pb_2CrO_5 のピークのみが観測できる。この結果から、クロム酸鉛 Pb_2CrO_5 バルクが結晶成長するためには $\text{PbO} + \text{PbCrO}_4 \rightarrow \text{Pb}_2\text{CrO}_5$ の反応が必要であり、基板温度の上昇とともに、その反応が進むと思われる。また、 550°C 以上では高い成長速度を持ち、結果として、 Pb_2CrO_5 のみが成長するものと考えられる。これをもとに、薄膜成長の結果を考察すると次のようになる。 PbCrO_4 ターゲットからスパッターされた粒子又はクラスターはさまざまな形態を持っており、基板上ではさまざまな反応が起きている。飛来もしくは生成した PbCrO_4 及び PbO により、基板表面ではバルク同様に

の反応が起きているものと考えられる。また、Pb の融点は 327.426°C であるので、基板温度の上昇とともに、Pb が移動しやすくなり、

のような反応をもって、結晶化に寄与していることが考えられる。

②の Pb の飛来粒子数については、次のように考察できる。スパッター終了後のターゲットの観察により、高周波電力が大きい場合、Cr の残留が多くなることが確認できており、結果として高周波電力の増大とともに、Cr に対し Pb の飛来数が増すと考えられる。これはスパッター効率よりも、ターゲットの温度上昇による Pb の蒸発量の増加が原因と思われる。したがって、高周波電力の増大とともに基板における Pb 濃度が増し、また活性化した酸素の密度も高くなり、(2)式の反応が進み、 Pb_2CrO_5 が成長すると考えられる。

Fig. 5. Influences of substrate temperature on the intensity of the main peaks of PbCrO_4 and Pb_2CrO_5 (RF power 140 W).

Fig. 6. Phases of chromates formed under various conditions of RF power and substrate temperature. ● PbCrO_4 , ■ Pb_2CrO_5 , ▲ $\text{PbCrO}_4 + \text{Pb}_2\text{CrO}_5$ (mixture).

Fig. 7. XRD patterns of lead chromates bulk sintered from an equimolar mixture of PbCrO_4 and PbO at various temperatures.

以上、薄膜組成変化には大別して上記二つの要因が考えられるが、実際の基板表面では、高周波電力の増加が基板温度の実効的な上昇を伴うなど、両者が複雑に絡み合って結晶が成長し

Fig. 8. SEM images of deposited thin films. Substrate temperature and RF Power: (a) 300°C, 100 W; (b) 400°C, 140 W; (c) 550°C, 200 W.

ているものと思われる。

3.2 走査型電子顕微鏡による表面モロロジーの観察

図8に作製した薄膜の走査型電子顕微鏡（日立製作所製，S550）を用いたSEM像を示す。基板温度300°C，高周波電力100 Wで作製した薄膜は数百 nm 以下の粒子の集合であり，結晶粒界が多く存在している。基板温度400°C，高周波電力140 Wでは数 μm の結晶塊になっていることが観測できる。基板温度550°C，高周波電力200 Wでは結晶は更に大きくなっている。

これらの結果は，クロム酸鉛の組成が PbCrO_4 から Pb_2CrO_5 に変化するに従って結晶粒径が増大する傾向にあるという厚膜での報告⁵⁾と同様なものとなった。ただし，厚膜に比べ粒界が少なく平坦なものとなっており，薄膜化による微細構造の良質化が実現できている。

4. 結 論

PbCrO_4 を単一ターゲットとしたRFマグネトロンスパッタリング法により，良質なクロム酸鉛結晶薄膜が得られた。その際のスパッタリング条件は以下のとおりである。

(1) 導入ガス量としてアルゴンガス圧3.0 Pa，酸素ガス圧1.0 Paで化学量論比を保った薄膜が最も結晶成長した。

(2) 基板温度500°C，高周波電力60 W以下，基板温度250°Cでは高周波電力160 W以下の組み合わせで PbCrO_4 結晶

薄膜がAs-Grownで成長した。

(3) 基板温度600°C，高周波電力180 W以上，基板温度550°Cでは高周波電力200 W以上の組み合わせで Pb_2CrO_5 結晶薄膜がAs-Grownで成長した。

(4) 基板温度250°C，高周波電力180 W以上，基板温度500°Cでは高周波電力80 W以上の組み合わせから，基板温度550°C，高周波電力180 W以下，基板温度600°C，高周波電力160 W以下の組み合わせの間では PbCrO_4 と Pb_2CrO_5 の混合結晶薄膜がいずれもAs-Grownで結晶成長した。

文 献

- 1) Nantou, Y., "Sensa or Kisogijyutu," Kogakutosho (1994) pp. 86-90 [in Japanese].
- 2) Yagi, H. and Nakata, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 152-56 (1992) [in Japanese].
- 3) The Institute of Electrical Engineers of Japan; "Sensing Materials—A Basis and Application—," Corona Publishing (2000) pp. 101-03 [in Japanese].
- 4) Kaneko, F., Sakai, Y., Yamazaki, T. and Nanba, N., 2000 Autumn JSAP Annual Meeting, 3p-T-10 (2000) [in Japanese].
- 5) Kaneko, F. and Nanba, N., *IEEE Japan*, 112-C, No. 12, 788-92 (1992) [in Japanese].
- 6) Yoshida, S. and Toda, K., *J. Appl. Phys.*, 65, 3300-02 (1989).
- 7) Toda, K. and Yoshida, S., *IEEE Japan*, 114-C, No. 1 (1994) [in Japanese].