研究論文

Ni-Cr 系酸化物薄膜の微細構造に及ぼす酸素添加の影響

真野 毅*, 杉山 治*, 高井 治**

*静岡県富士工業技術センター (〒417-8550 静岡県富士市大淵 2590-1)

**名古屋大学理工学総合研究センター (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Influence of O₂-Addition on the Microstructure of Ni-Cr Oxide Films

Tsuyoshi MANO*, Osamu SUGIYAMA* and Osamu TAKAI**

*Fuji Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture (2590-1, Ohbuchi, Fuji-shi, Shizuoka 417-8550)

**Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Ni-Cr oxide thin films were prepared by the magnetron sputtering with an NiO-Cr₂O₃ composite target and O₂-added Ar sputtering gas. The electric conductivity of the films showed sharp changes from 10⁻¹¹ S·m⁻¹ to 10⁰ S·m⁻¹ with the addition of O₂ gas from 0 vol% to 20 vol%. The existence of the cubic nickel oxide crystal was assured only in the films prepared by the O₂-addition of 20 vol% or less from X-ray diffraction measurements. X-ray photoelectron spectroscopic analysis revealed that the chemical states of chromium and nickel are Cr₂O₃ and Ni_{1-x}O (0 < x < 0.34), respectively, and the nickel deficiency maybe increased with the addition of O₂ gas. These results suggested that the Ni_{1-x}O crystalline particles were embedded in the amorphous Cr₂O₃ matrix. The crystallite size of Ni_{1-x}O particles increased from 6.3 nm to 32 nm with increase in the O₂-addition ratio from 0 vol% to 20 vol%. The close relationship between the electrical conductivity and the Ni_{1-x}O particle size of the films brought us to the conclusion that the increase in conductivity was possibly attributable to the crystal growth of the conductive Ni_{1-x}O crystallites as well as its nickel deficiency.

Key Words: Oxide Film, Composite, Microstructure, Electric Conductivity

1. 緒 言

酸化ニッケル NiO は、3d 電子が Ni²⁺ イオンに局在するので本来絶縁体であるが、不定比化合物であるため酸素原子を過剰に含みやすく、Ni³⁺ と Ni²⁺ の間の電子交換にもとづく構造に敏感な比電気伝導度(導電率)を示す¹⁾。たとえば、不純物を添加することで導電率の温度依存性が高い酸化物半導体となり、赤外線熱エネルギーを電気的変化としてとらえる熱型赤外線センサや温度センサの感熱部として利用できる可能性がある²⁾。しかしながら、化学的に不安定であるため酸化や加熱などによる組成変化は避けられず、センサデバイスを構成する上で必要なエッチングプロセスの観点からも、NiO 単体を熱型センサに応用することは困難である。一方、酸化クロム Cr₂O₃ は、常温での導電率は 10⁻⁷ S·m⁻¹ と低い³⁾が、酸素過剰型の CrO₂ は室温で金属的な導電性を示すことが知られている¹⁾。特に、Cr₂O₃ は耐食性や耐熱性、機械的特性に優れた酸化物半導体であり、エッチングプロセスにも耐えうる材料特性を備えている²⁾。

我々は、この NiO および Cr₂O₃ を複合化することによって、耐エッチング性が高く、電気的特性に優れた熱型センサ用材料が開発できると考え、実際にこれを薄膜化した材料を熱型赤外線センサに適用した。ここでは、スパッタリング法で形成した Ni-Cr 系酸化物薄膜をセンサの感熱部に利用し、

エッチングプロセスにより小型で高い断熱構造を実現することで、応答性に優れた熱型赤外線センサを開発することができた³⁾。この開発の過程で、感熱部に利用する酸化物薄膜は、デバイス設計において最適な導電率を有する必要があるため、膜の結晶構造を制御することで薄膜の導電率をコントロールできる可能性があることを見出した。

そこで本研究では、スパッタリング法によって Ni-Cr 系酸化物薄膜の形成を行い、その構造制御を目的とした成膜条件の検討を行った。特に、スパッタガスとしてのアルゴン (Ar) に対する酸素 (O₂) 添加率の影響を詳細に検討し、これにより得られた薄膜の微細構造を評価した。また、得られた薄膜の導電率と膜構造の関係についても検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 Ni-Cr 系酸化物薄膜の形成

Ni-Cr 系酸化物薄膜は高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜した。スパッタ成膜条件を表 1 に示す。ターゲット材料には、NiO と Cr₂O₃ をモル比 1 : 1 で混合したものを使用した。スパッタガスには、Ar ガス(純度 99.999%以上)および O₂ ガス(純度 99.999%以上)を用いた。スパッタ成膜は、チャンバー内を 5.0×10⁻⁵ Pa 以下の圧力まで真空排気した後、スパッタガス圧を 0.5 Pa、RF 出力を 400 W、基板加熱温度は 673 K として、Ar ガスに対する O₂

Table 1 Deposition conditions of Ni-Cr oxide films.

Target	NiO-Cr ₂ O ₃ (1:1 mol)
Sputter gas pressure	0.5 Pa
RF power	400 W
Substrate temperature	673 K
Deposition time	120 min
Addition ratio of O ₂ gas (O ₂ /Ar)	0, 2.0, 5.0, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 100 vol%

ガス流量の添加率(以下、O₂添加率と記載)をパラメータとして実験を行った。基板材料には石英ガラス(20mm×10mm×0.5mm)を用いた。なお、接触式表面粗さ計(Taylor Hobson 製 Talysurf-S4C)により測定した膜厚は1.40~2.84 μmであり、その成膜速度は約11.7~23.7 nm/minであった。

2. 2 薄膜の評価方法

半導体薄膜の導電率測定には、四探針法が一般的に用いられる。しかし、探針自体の接触抵抗によりオーミック接触がとりにくいこと、探針の物理的接触によって薄膜が破壊されるといった問題がある。そこで我々は、形成した薄膜の表面に真空蒸着によって櫛型のアルミ電極を形成し、この抵抗値と膜厚から電源内蔵型ピコアンメータを用いて薄膜の直流導電率を算出する手法を採用した。なお、薄膜の温度-導電特性については別の報告²⁾に詳しく述べられているので本報告では省略する。

薄膜の構造観察は、加速電圧15 kVの条件で走査電子顕微鏡(SEM: 日本電子製 JSM-6400)により行い、微細な結晶粒子の観察は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM: 同製, JSM-6320 F)により実施した。また、X線回折装置(XRD: 理学電機製 RINT-1100)により、X線源 CuKα, X線出力40 kV-40 mAの条件で結晶構造の同定を行うとともに、得られたピークの半価幅から、Scherrer 法による薄膜の結晶サイズ評価⁴⁾も実施した。さらに、X線光電子分光分析装置(XPS: 島津製作所製 ESCA-K 1)により、X線源 MgKα, X線出力12 kV-20 mA, 分析領域5.0 mm×5.0 mmの条件で薄膜の状態分析を実施した。なお、結合エネルギーはO 1sを532.7 eVとして校正して、表面は1 minのArイオンエッチングを行った後に分析した。

3. 結果および考察

3. 1 Ni-Cr 系酸化物薄膜の形成とその結晶構造

スパッタリングによる薄膜の結晶性は、基本的に基板温度、成膜速度の相互作用で制御されることが多い^{5),6)}。そこで、O₂添加率の影響を検討する前に、基板加熱温度による導電率、結晶性の変化を調べた。図1に薄膜の導電率に及ぼす基板加熱温度の影響を示す。O₂添加率は50 vol%とした。膜の導電率は、673 Kで $5.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ と最も高い値を示したが、基板温度による導電率の大幅な変化は見られなかった。なお、装置の性能から773 Kを超える基板加熱を行うことができなかったため、成膜後、別にAr雰囲気中で873 K×120 minのアニーリングを試みた²⁾。しかしながらここでも導電率と膜構造に大幅な変化は見られなかった。これらの結果から、作製したNi-Cr系酸化物においては加熱温度による膜

Fig. 1 Influence of the substrate temperature on the conductivity of deposited films.

Fig. 2 Relationship between the conductivity of deposited films and the addition ratio of O₂ gas.

構造や導電率の変化は少ないものと考察された。そこで、スパッタガスとしてO₂添加の影響を調べることにした。

図2はO₂添加率を種々変化させて形成した膜の導電率の測定結果である。O₂添加なし(0 vol%)で作製した薄膜の導電率は他と比較して著しく低く、逆にO₂添加率が20 vol%の場合には、導電率は他の条件に比べて高くなっている。すなわち、0~20 vol%での導電率変化は基板加熱温度によるものとは比較できないほど顕著である。ここでは10⁻¹¹~10⁰ S·m⁻¹程度まで11桁オーダーの変化を示しており、20 vol%を境に何らかの構造変化を起こしていると推察される。

図3はO₂添加率0, 5.0, 20, 100 vol%の4つの条件で得られた薄膜の表面形態をSEMで観察した結果である。O₂添加率が5.0 vol%程度までは若干の粗い粒子が見られるが表面は平滑である。しかし、O₂添加率が20 vol%から膜表面が粗くなり始め、100 vol%(酸素のみ)の場合は、膜表面が非常に粗くなっている。また、ここでは提示していないが、20~90 vol%においても段階的に表面が粗くなっていることがわかっている。

図4に O_2 添加率による成膜速度の変化を示す。図2において導電率が極端に低かった O_2 添加率0 vol%の条件では成膜速度が24 nm/min程度と高い傾向にある。また、 O_2 添加率が100 vol%の条件で若干成膜速度が高くなるが、その他の条件においては成膜速度が約12 nm/min程度で推移しており、大きな変化は見られなかった。

図5は、 O_2 添加率を変化させて形成した薄膜のXRD測定結果である。 O_2 添加率100~30 vol%程度までの形成条件では弱い Cr_2O_3 の回折ピークが得られたのみでNiOの結晶化を示すピークは見られなかった。それに対して、 O_2 添加率20 vol%~2.0 vol%の条件ではNiO 220のピークが観察され、特に O_2 添加率5.0 vol%においては、NiO 220ピークの配向性が著しく高くなっている。なお、酸素を添加しない(O_2 添加率0 vol%)の条件においてはNiO 220の顕著な配向性は失われ、NiO 200のピークが現れている。結果として、

O_2 添加率20 vol%以下の条件では Cr_2O_3 の回折ピークは見られず、 O_2 添加率20 vol%~2.0 vol%における膜構造については立方晶系のNiOが支配的になっていることが確認された。これは導電率の急激な変化と併せて興味ある結果である。なお、 O_2 添加率5.0 vol%で220配向性が特に高くなった理由は定かでないが、20 vol%~2.0 vol%の条件では、NiOは、結晶質の部分と非晶質の部分の混合相となっていると考えられる。

3. 2 NiOに配向したNi-Cr酸化物薄膜の微細構造評価

NiO配向を示したサンプルについてXPSにより表面分析を実施した。 O_2 添加率0, 2.0, 5.0および10 vol%の条件におけるCr 2pの結合状態スペクトルを図6に示す。得られたCr 2p 3/2の結合エネルギーは 576.7 ± 0.1 eVであり、文献値の Cr_2O_3 (576.6 eV)⁷⁾に極めて近いことから、クロムは Cr_2O_3 として存在すると思われる。図7に O_2 添加率0, 2.0, 5.0および10 vol%の条件におけるN 2pピークの結合状態スペクトルを示す。得られたNi 2p 3/2の結合エネルギー

Fig. 3 SEM images of film surface deposited with the addition ratio of O_2 gas.

- a) 0 vol% (non-added) ; b) 5.0 vol% ; c) 20 vol% ; d) 100 vol%

Fig. 4 Relationship between the deposition rate of the films and the addition ratio of O_2 gas.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of films deposited with different addition ratios of O_2 gas.

Fig. 6 Cr 2p peaks in XPS spectra of the film deposited with the addition ratio of O_2 gas.

a) 0 vol%; b) 2.0 vol%; c) 5.0 vol%; d) 10 vol%

Fig. 7 Ni 2p peaks in XPS spectra of the film deposited with the addition ratio of O_2 gas.

a) 0 vol%; b) 2.0 vol%; c) 5.0 vol%; d) 10 vol%

Fig. 8 Relationship between the particle size of $Ni_{1-x}O$ and the addition ratio of O_2 gas.

ギーは 854.8 eV~855.3 eV であり, NiO (854.4 eV)⁷⁾ と Ni_2O_3 (856.0 eV)⁷⁾ との間の値であることから, ニッケルが僅かに欠損した $Ni_{1-x}O$, ($0 < x < 0.34$) として存在するものと考えられる。また, $Ni\ 2p\ 3/2$ の結合エネルギーは酸素添加量が増加するにしたがって高エネルギー側へシフトしており, ニッケルの欠損量は酸素添加にともなって増加していることが推察された。この XPS の結果と前述の XRD 測定において酸化クロムのピークが見られなかったことを考慮すれば, O_2 添加率が 20 vol% 以下の条件で作製した薄膜は, Cr_2O_3 の非晶質相および $Ni_{1-x}O$ の NiO 型結晶相+非晶質相が混在する微細構造を呈していると推察することができる⁸⁾。

なお, 酸化ニッケルにおける導電率の発現機構については未知な点が多いが, 一般的にはニッケル欠損に比例して導電率は高くなることが知られている^{9),10)}。本報告においても, O_2 添加によるニッケル欠損が導電率の向上に一部寄与したのと考えられる。すなわち, O_2 添加率 20 vol% 以下では添加率が減少するにつれて, ニッケル欠損が増加することでキャリア濃度が上昇し, 図 2 のような導電率向上に寄与した可能性がある。ただし, 図 2 の結果では 11 桁オーダーの導電率変化を示しており, 急激な導電率変化は酸化ニッケルの結合状態に必ずしも限定されたものではないと推察する。そこで本報告では, 酸化ニッケルの結晶粒サイズが導電率に影響を与えている可能性もあると考え, この影響についても検討した。まずここでは, XRD パターンで得られたピークの半価幅から, Scherrer 法により $Ni_{1-x}O$ の結晶粒サイズを測定した。図 8 は O_2 添加率が 20 vol% 以下の条件における O_2 添加率と $Ni_{1-x}O$ の結晶粒サイズの関係を示したものである。 O_2 添加率の上昇にともなって $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズは増加する傾向にあり, 特に O_2 添加率 0~5.0 vol% で変化が大きく, 約 6.3 nm から 27 nm に増加している。図 9 は O_2 添加率 5.0 vol% の条件で得られた薄膜の表面を FE-SEM により観察した結果である。30 nm 程度の微細構造が確認され, Scherrer 法で測定した $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズと良く一致している。なお, O_2 添加率の上昇による $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズの変化については, 酸化ニッケルと酸化クロムの結晶成長における活性化エネルギーの相違 ($NiO \cong 0.2\text{ eV}$, $Cr_2O_3 \cong 0.6$

Fig. 9 FE-SEM image of film surface deposited with 5.0 vol% addition of O_2 gas.

Fig. 10 Relationship between the particle size of $Ni_{1-x}O$ and the conductivity of the film.

eV)や^{10),11)}, O_2 添加による成膜速度の違いによるものと考えられる。今後も, O_2 添加による酸化ニッケルの結晶成長機構の解明については検討の余地がある。

図10は, $Ni_{1-x}O$ 結晶サイズと薄膜の導電率の関係をプロットしたものである。導電率は $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズの増大にともなって上昇している。 $Ni_{1-x}O$ 結晶サイズが薄膜の導電率向上に寄与していると仮定した場合, パーコレーションの理論¹⁰⁾で説明できると考える。 $Ni_{1-x}O$ の結晶相と非晶質相が混在する微細構造を持つと思われるこの薄膜では, $Ni_{1-x}O$ 結晶サイズの増大にともない, NiO 結晶の連続相が生じて導電路が確保されたものと考えられる。すなわち, Ni-Cr 系酸化物薄膜における導電率の急激な変化は, XPS で確認された $Ni_{1-x}O$ のニッケル欠損比の増加と結晶成長との相乗作用によって達成されたものと考えられる。

4. 結 言

Ni-Cr 系酸化物薄膜の形成とその構造制御を目的として, 特にスパッタガスとしての Ar に対する O_2 添加率の影響を詳細に検討した。また, これにより得られた薄膜の微細構造

変化を調べた。得られた主な結果を以下に示す。

(1) O_2 添加率が 0 ~ 20 vol% のスパッタ条件において, Ni-Cr 系酸化物薄膜の導電率は 10^{-11} ~ $10^0 S \cdot m^{-1}$ 程度まで 11 桁オーダーの急激な変化を示した。また XRD の結果から, O_2 添加率が 20 vol% ~ 2.0 vol% の条件では, NiO 220 ピークに配向した薄膜が得られ, 特に O_2 添加率 5.0 vol% の条件において配向性は著しく高くなることが判明した。

(2) XPS 分析から, クロムとニッケルは, それぞれ Cr_2O_3 および $Ni_{1-x}O$, ($0 < x < 0.34$) として存在することが推察された。また, ニッケルの欠損量は O_2 添加にともなって増加しており, O_2 添加によるニッケル欠損が導電率の向上に一部寄与したものと考察された。

(3) O_2 添加率の上昇にともなって $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズは増加する傾向にある。 $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズは約 6.3 nm から 32 nm で, O_2 添加率 5.0 vol% の条件における FE-SEM の観察結果と良く一致した。

(4) 薄膜の導電率は $Ni_{1-x}O$ 結晶粒サイズの増大にともなって上昇した。すなわち, Ni-Cr 系酸化物薄膜における導電率の急激な変化は, XPS で確認された $Ni_{1-x}O$ のニッケル欠損比の増加と結晶成長との相乗作用によって達成されたものと考えられた。

謝 辞

本研究の一部は, 地域ものづくり対策事業費補助金(中小企業技術開発産学官連携促進事業)自動車向け安全センシング技術の研究開発の一部を活用した。本研究の遂行にあたり有益な助言を頂いた静岡県富士工業技術センター機械・電子技術スタッフの皆様と, XPS の測定でご協力頂いた静岡県静岡工業技術センターの吉岡正行氏, および FE-SEM の観察でお世話になった静岡大学電子工学研究所の村上健司助教授に深謝いたします。

(Received November 21, 2002 ; Accepted March 24 , 2003)

文 献

- 1) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤文隆, 久保亮五; 岩波理化学辞典, p. 530 (2001)
- 2) 小松 剛, 真野 毅, 渋谷佳男, 加藤和昭, 横山尚人, 柏内政則, 松浦孝介, 河村和彦, 斎藤順雄; 静岡県富士工業技術センター研究報告, 11, 5 (2001)
- 3) 真野 毅, 飯野修他; 中小企業技術開発産学官連携促進事業成果普及発表会テキスト, p. 13 (2002)
- 4) B. D. Cullity; X 線回折要論, p. 91 (アグネ, 1990)
- 5) 和佐清孝, 早川 茂; スパッタ技術, p. 94 (共立出版, 1988)
- 6) 大竹輝徳, 真野 毅, 桑野三郎, 沖 猛雄; 表面技術, 42, 535 (1991)
- 7) D. Briggs and M. P. Seah; Practical Surface Analysis, 2nd ed., p. 606 (John Wiley and Sons, UK, 1990)
- 8) A. Azens and C. G. Granqvist; Journal of Applied Physics, 84, 11 (1998)
- 9) Y. Cao, J. Tian, X. Fu; Thin Solid Films, 365, 49 (2000)
- 10) 津田惟雄, 柳瀬 章, 白鳥紀一; 電気伝導性酸化物, p. 197, p. 236 (裳華房, 1987)
- 11) 石坂彰利; 日本物理学会誌, 44, 408 (1989)