

Cr-SiC 高温歪抵抗薄膜の開発

Development of Cr-SiC High Temperature Strain Sensitive Films

笥 芳治* 佐藤 和郎* 長谷川 泰則**
Yoshiharu Kakehi Kazuo Satoh Yasunori Hasegawa
 竹中 宏*** 松元 光輝*** 沢村 幹雄***
Hiroshi Takenaka Mitsuteru Matsumoto Mikio Sawamura

(2014年7月30日 受理)

Chromium silicon carbide (Cr-SiC) composite films were deposited on quartz, glass (7059; Corning Inc.), and a-plane sapphire substrates using ion beam sputtering. They were evaluated with a view to applying these films as a high-temperature strain gauge. The films showed good thermal stability at temperatures of room temperature to 773 K. By adjusting Si and C contents of the deposited films, the temperature coefficient of resistance (TCR) of the films became smaller. A film with 1.9 ppm/K of the TCR was obtained. The as-deposited film exhibited a microcrystalline structure. A similar structure was observed for the film that was post-annealed at the temperature of 773 K for 24 h in vacuum. The gauge factor (GF) of the film at room temperature was 2.5, which was slightly larger than that of high-temperature strain gauges using Ni-Cr alloys.

Key Words: high temperature strain sensitive films, Cr-SiC films, ion-beam sputtering, high temperature pressure sensors

1. はじめに

近年、高温や腐食性ガス雰囲気中などの苛酷な環境下で使用できるセンサや電子部品の開発が望まれている。圧力センサにおいても、航空機、自動車、船舶等のエンジン燃焼圧、衛生的配慮が要求される食品産業の殺菌・滅菌プロセス時の雰囲気圧などにおいて直接計測が求められ、473~723 K(200~450 °C)程度の高温で使用できる耐食性に優れた高感度オイルレス圧力センサの開発が期待されている。

一般に圧力センサとしては、ブルドン管式、ベローズ式、ダイヤフラム式、電気抵抗式など多くの種類のセンサが開発されている¹⁾。その中でも、SiのMEMS技術を利用したピエゾ抵抗型ダイヤフラム式圧力センサは小型、高感度、量産性に優れているため、安価で

信頼性の高い汎用型圧力センサとして広く使用されている。しかし、このセンサの動作温度はpn接合のリーク電流の問題などにより393 K(120 °C)付近が上限²⁾となっており、現在ではSOI(Silicon-On-Insulator)技術³⁾やSiよりも耐熱性に優れたSiC⁴⁾などの利用により、動作温度の改善が試みられている。

一方、我々はスパッタリングによる薄膜作製技術とフォトリソグラフィによる微細加工技術を利用し、Cr-O歪抵抗薄膜を用いた室温~423 K(150 °C)程度の温度範囲で使用できる受圧管一体型圧力センサ⁵⁾を開発してきた。本センサの特徴は、受圧体である金属ダイヤフラム基板上に絶縁膜と歪抵抗薄膜を直接製膜するため接着剤やオイル等の冷却用導圧管が不要となり、安定な出力かつ小型で高感度なオイルレス圧力センサを実現できることである。しかし、使用する歪抵抗薄膜は、動作温度の上昇とともに耐熱性や耐酸化性が要求される。また、圧力センサの出力/ノイズ比(SN比)の向上には、使用する歪抵抗薄膜の特性とし

* 制御・電子材料科

** 化学環境科

*** 日本リニアックス株式会社

て、より大きいゲージ率 (GF) とより小さい電気抵抗の温度微分係数 (TCR) を両立できることが望ましい。そこで、473~723 K(200~450 °C) の動作温度範囲を有する圧力センサに使用できる高温用歪抵抗薄膜の開発を目指し、金属材料の中では高 GF を有する Cr に高温半導体材料でかつ耐酸化性に優れた SiC を添加した Cr-SiC 薄膜を作製し、種々の特性評価を行った。その結果、室温 ~773 K(500 °C) の温度範囲において安定なサーマルサイクル特性を示し、Ni-Cr 系合金を使用した高温用歪ゲージと比較して少し大きい GF と小さい TCR 値を両立した Cr-SiC 歪抵抗薄膜が得られたので報告する。

2. 実験方法

イオンビームスパッタ装置 (日新電機(株): NIS-250-L) を用いて、種々の基板 (石英, #7059 ガラス, サファイヤ a 面) 上に薄膜作製を行った。ターゲットには、Cr ターゲット (純度: 3N, サイズ: 80 mmφ × 5 mm) を用い、Cr ターゲット上に置く SiC ペレット (純度: 3N, サイズ: 10 mmφ × 5 mm) の数を変化させ、添加物である Si および C 組成の和 ((Si+C) 組成; 以下、X と表す) の異なる $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜を作製した。なお、製膜時間を調整して、各々の $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の膜厚は約 300 nm 一定とした。主な製膜条件を Table 1 に示す。

作製した薄膜の評価として、ファン・デア・ポウ法による比抵抗 (ρ) の温度依存性 (株東陽テクニカ: ResiTest8308)、室温における GF 測定、X 線回折 (XRD; 株リガク: SmartLab) による結晶性や配向性、X 線光電子分光分析 (XPS; アルバック・ファイ(株): Quantera II) による組成および化学状態、走査透過電子顕微鏡 (STEM; 株日立ハイテクノロジーズ: HD-2700) による断面微細構造観察、触針式膜厚計 (KLA テンコール(株): P-16+) による膜厚測定などを行った。

Table 1 Deposition conditions of $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ films

Substrate Temperature (K)	573
Ar Pressure (Pa)	5.3×10^{-3}
Accelerating Voltage (V)	1000
Decreasing Voltage (V)	-500
Arc Voltage (V)	60
Target Current (mA)	20
Film Thickness (nm)	300

3. 結果と考察

3.1 $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の組成および化学状態

作製した $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の組成や化学状態を調べるために、同一試料内の任意の 3 ケ所の位置で XPS 測定を行った。なお、試料表面に吸着した酸素や有機性汚染物質などの影響を除去するために、加速電圧 500 V で Ar イオンエッチングを 10 分間行った後に測定した。Fig. 1 に、 $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の平均組成と Cr ターゲットに対する SiC ペレットの面積比の関係を、得られた平均組成についてまとめた結果を Table 2 に示す。

Fig. 1 および Table 2 より、Cr ターゲットに対する SiC ペレットの面積比が増加するにつれ、膜中の Si および C の組成は増加した。そして本作製方法により、 $X = 0 \sim 0.84$ まで異なる $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜を作製できることを確認した。

次に、各々の $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜について、 $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$, Si_{2p} , C_{1s} の XPS スペクトルおよびピーク分離によるフィッティングを行った結果を Fig. 2(a)~(c) に示す。Fig. 2(a) より、 $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ スペクトルでは、Cr 金属薄膜 ($X = 0$) において 574.2 eV に明確なピークが観察された。

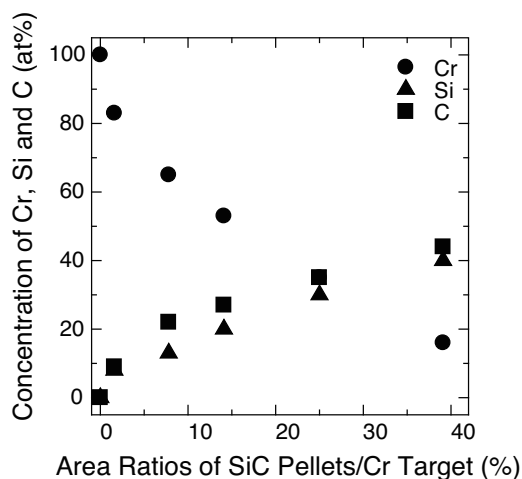


Fig. 1 Chemical composition of various Cr-SiC films.

Table 2 Atomic Concentration of $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ films

Area ratios of SiC pellets / Cr target (%)	C_{Cr} (at%)	C_{Si} (at%)	C_C (at%)	X
0	100	0	0	0
1.6	83	8	9	0.17
7.8	65	13	22	0.35
14.1	53	20	27	0.47
25.0	35	30	35	0.65
39.1	16	40	44	0.84

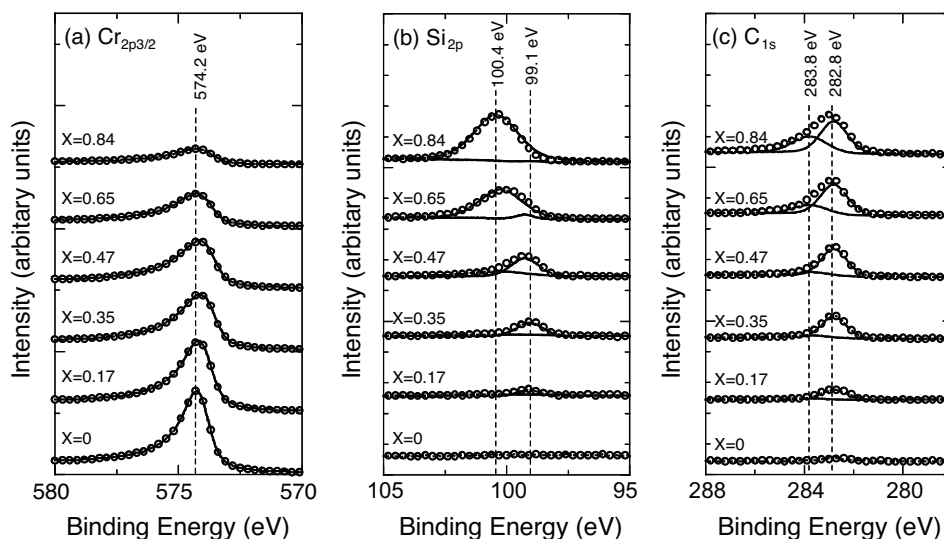


Fig. 2 XPS spectra for (a) $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$, (b) Si_{2p} and (c) C_{1s} of $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ films with different SiC contents. The circles and dashed lines denote the experimental and calculated datum, respectively.

そして、そのピーク強度は X の増加とともに減少したが、ピーク位置のシフトは見られなかった。

Fig. 2(b) に示す Si_{2p} スペクトルでは、 $X = 0.17$ において 99.1 eV に Cr-Si や Si-Si 結合に起因する明確なピーク^{6,7)} が観察された。また、ピーク強度は小さいものの 100.4 eV に Si-C 結合に起因するピーク⁶⁾ も確認された。そして、 $X = 0.47$ まで増加させると、 99.1 eV のピーク強度は急激な増加を、 100.4 eV のピーク強度は緩やかな増加を示した。さらに、 $X = 0.65$ 以上に増加させると 99.1 eV のピーク強度は急激に減少し、逆に 100.4 eV のピーク強度は急激に増加した。

C_{1s} スペクトルでは、Fig. 2(c) に示すように $X = 0.17$ において 282.8 eV に Cr-C 結合に起因するピーク⁶⁾ が観察された。また、ピーク強度は小さいものの 283.8 eV に Si-C 結合に起因するピーク⁶⁾ も確認された。そして $X=0.47$ まで増加させると、 282.8 eV のピーク強度は急激な増加を、 283.8 eV のピーク強度は緩やかな増加を示した。さらに、 $X = 0.65$ 以上に増加させると 282.8 eV のピーク強度はほぼ一定となり、逆に 283.8 eV のピーク強度は急激に増加した。

これまでの Cr-Si-C 三元系の研究から、Cr の炭化物あるいはケイ化物が形成されやすくかつ Cr は Si と比較して炭化物形性能が高いことが、そして Cr の炭化物やケイ化物の $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ の結合エネルギーは Cr 金属とほぼ等しいことが報告されている⁶⁻¹¹⁾。従って、以上の結果をまとめると、作製した $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜は、 $X=0.47$ 以下の場合、膜中の C は優先的に Cr と結合して Cr 炭化物を、余剰の Si は Cr と結合して Cr ケイ化物を形成していると考えられる。そして $X = 0.65$ 以上の場合、膜中の Cr 組成の減少に伴い Cr ケイ化物が減

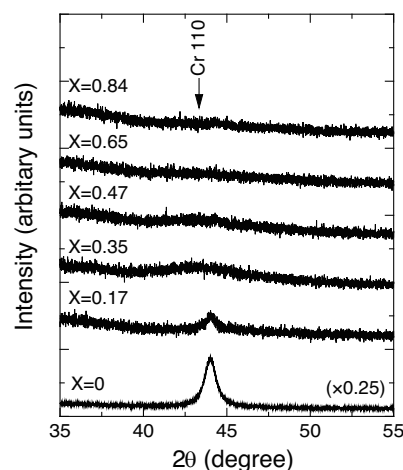


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ films with different SiC contents.

少し、余剰の Si と C が結合して SiC を形成すると考えられる。

3.2 $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の結晶性および配向性

Fig. 3 に、 X の異なる $\text{Cr}_{(1-x)}(\text{SiC})_x$ 薄膜の XRD 回折パターンの結果を示す。Cr 金属薄膜 ($X = 0$) の試料では、Cr110 面からの回折ピークが明確に観察された。そして、 X の増加とともに Cr110 面からの回折ピークの強度は急激に減少し、 $X = 0.35\sim 0.47$ では微結晶状態を示すブロードなピークへと変化した。さらに $X = 0.65$ 以上では明確なピークは見られず、アモルファス状態へと変化した。これは、Fig. 2 に示したように、 X の増加とともに膜中に Cr 金属よりも融点の高い Cr や Si の炭化物が生成され、結晶粒の成長が抑制されることが原因であると考えられる。

3.3 $\text{Cr}_{(1-x)}\text{-(SiC)}_x$ 薄膜の電気特性および室温における GF

作製した $\text{Cr}_{(1-x)}\text{-(SiC)}_x$ 薄膜の室温における ρ , 室温 ~ 773 K の温度範囲で最小自乗法により求められた TCR, 室温における GF と X との関係を図 4 に示す. Cr 金属薄膜 ($X = 0$) の室温における ρ は約 $2.2 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$, TCR は約 1600 (ppm/K), 室温における GF は 16.7 であった. $X = 0.17$ において, 室温における ρ の増加が, 一方 TCR および室温における GF について急激な減少が見られた. そして, $X = 0.17 \sim 0.47$ では, 室温における ρ は緩やかに増加し, TCR は減少してゼロに近づき, その時の室温における GF は 2.5 が得られた. さらに, $X = 0.65$ 以上では, 室温における ρ は急激な増加を示し, TCR はさらに減少して負となり, 室温における GF も緩やかに減少した.

Fig. 2~4 の結果から, $X = 0.17 \sim 0.47$ における ρ や TCR の挙動は, Cr 金属と比較して大きい ρ を示す Cr 炭化物^{9, 12)} や Cr ケイ化物¹³⁾ の生成, 結晶粒の微細化による散乱の増加が原因である. そして $X = 0.65$ 以上における ρ の増加および TCR の減少は, 膜中に半絶縁性材料である SiC が生成されるからである. 一方, Cr 薄膜の GF は過剰の不純物添加により減少することが報告されており¹⁴⁾, 室温における GF の急激な減少は X が過剰であったことが原因であると考えられる.

3.4 $\text{Cr}_{(1-x)}\text{-(SiC)}_x$ 薄膜の高温特性

Fig. 4 においてゼロに近い TCR 値が得られた $X = 0.35$ の $\text{Cr}_{0.65}\text{-(SiC)}_{0.35}$ 薄膜について, 高温における電気特性や膜の微細構造を調べた. 真空中, 室温 ~ 773 K (500°C) のサーマルサイクル試験を行った結果を図 5 に示す. この薄膜の ρ の温度依存性は, 1 回目の昇温時に少し変動が見られたが, その後の昇降温過程において安定な温度依存性を示した. そして, この時の TCR は約 1.9 (ppm/K) であった.

次に, この薄膜を真空中, 773 K (500°C) で保持した時の ρ の変化を調べた結果を図 6 に示す. 保持時間の増加に対して ρ はわずかな増加しか見られず, 時間経過とともに一定値に近づく傾向を示した.

また, この薄膜について, (a) 製膜後および (b) 真空中, 773 K (500°C), 24 時間の熱処理後の微細構造を調べるために, STEM を用いて断面観察を行った. その結果を図 7 に示す. Fig. 7(a) に示すように, 製膜後の試料は明確な結晶粒界などが見られなかった. また, 膜の構造が微結晶状態であることを示唆する薄いリング状の回折パターンが得られた. この結果は, Fig. 3 の XRD 回折パターンの結果と一致する. 一方, 熱処理後の試料 (Fig. 7(b)) においても, 製膜後の試料

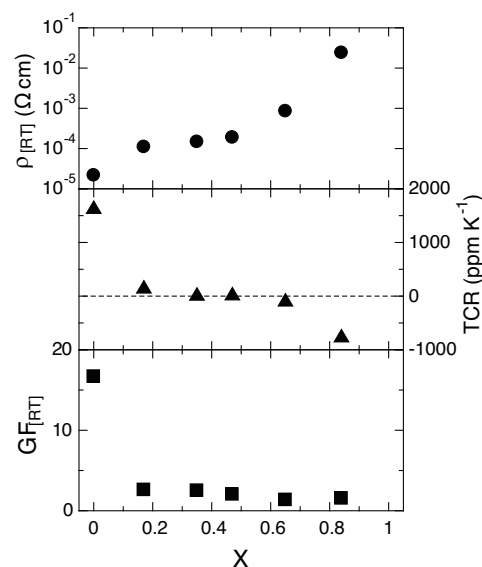


Fig. 4 Relationship resistivity at room temperature, TCR and GF at room temperature and SiC contents in $\text{Cr}_{(1-x)}\text{-(SiC)}_x$ films.

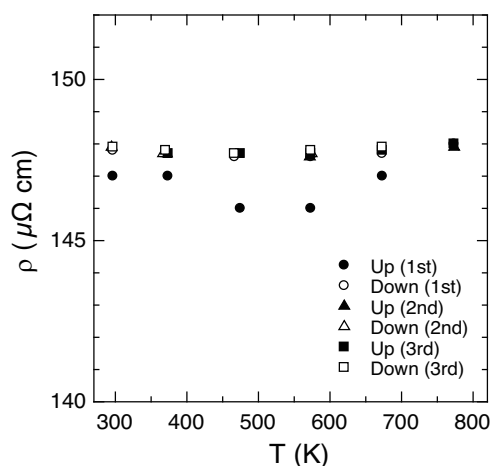


Fig. 5 Temperature dependence on the resistivity of the $\text{Cr}_{0.65}\text{-(SiC)}_{0.35}$ film

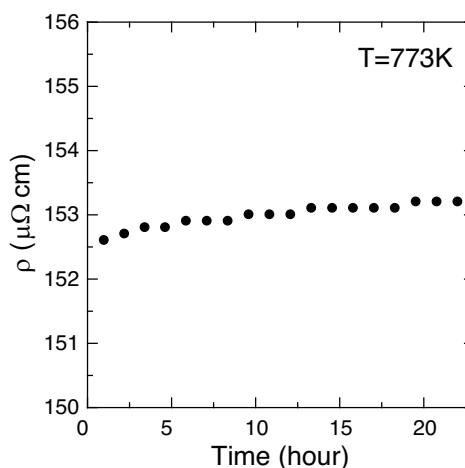


Fig. 6 Time dependence on the resistivity of the $\text{Cr}_{0.65}\text{-(SiC)}_{0.35}$ film at a temperature of 773 K in vacuum.

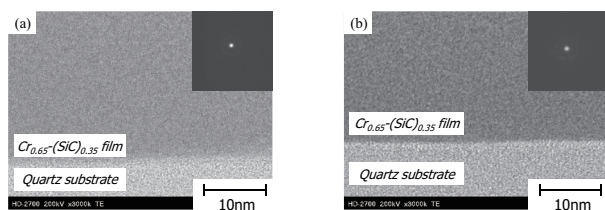


Fig. 7 STEM images and diffraction patterns of (a) as-deposited and (b) after post-annealing treatment. The post-annealing treatment was carried out at 773 K for 24 hr in vacuum.

と比較して膜の微細構造に大きな差は見られず、回折パターンも同様な薄いリングパターンが得られた。これは、熱処理後においても膜が微結晶状態を維持していることを示唆しており、本薄膜は高温用歪抵抗薄膜への応用が期待できる。

4. まとめ

イオンビームスパッタ装置を用いて、Cr ターゲット上に置く SiC ペレットの数を変化させ、X の異なる $\text{Cr}_{(1-X)}(\text{SiC})_X$ 薄膜を作製し、高温用歪抵抗薄膜として種々の特性評価を行った。その結果、 $X = 0.35$ の $\text{Cr}_{0.65}(\text{SiC})_{0.35}$ 薄膜において、室温 ~773 K (500 °C) の温度範囲において安定なサーマルサイクル特性が得られた。また、本薄膜は、一般に使用されている Ni-Cr 合

金系高温用歪ゲージと比較して少し大きい GF 値 (2.5) と小さい TCR 値 (1.9 ppm/K) を両立でき、高温用歪抵抗薄膜への応用が期待できることがわかった。

参考文献

- 1) 春田正毅, 鈴木義彦, 山添 昇: センサ先端材料のやさしい知識, オーム社 (1995) 65.
- 2) 村山宣光: セラミックス, 45 (2010) 428.
- 3) L. B. Zhao, Y. L. Zhao and Z. D. Jiang: J. Phys.: Conf. Ser., **48** (2006) 178.
- 4) J. Yang: Sensors, **13** (2013) 2719.
- 5) M. Yoshitake, T. Nosaka, T. Kusaka, Y. Suzuki, H. Takenaka and M. Sawamura: IEEJ Trans. SM, **124** (2004) 183.
- 6) I. Bertóti, M. Mohai, K. Kereszturi, A. Tóth and E. Kálman: Solid State Sciences, **11** (2009) 1788.
- 7) P. L. Tam, Y. Cao and L. Nyborg: Surface Science, **606** (2012) 329.
- 8) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.5 (1992) 22.
- 9) S. Groudeva-Zotova, R. G. Vitchev and B. Blanpain: Surf. Interface Anal., **30** (2000) 544.
- 10) M. Detroye, F. Reniers, C. Buess-Herman and J. Vereecken: J. Appl. Surf. Sci., **144/145** (1999) 78.
- 11) Y. Du and J. C. Schuster: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 2067.
- 12) N. Maréchal, E. Quesnel and Y. Pauleau: J. Mater. Res. **9** (1994) 1820.
- 13) E. Mazzega, M. Michelini and F. Nava: J. Phys. F: Met. Phys., **17** (1987) 1135.
- 14) H. Yamadera and Y. Taga: Thin Solid Films, **206** (1991) 107.