RFスパッタリング法による SnO_2 薄膜の 膜構造とガス感度特性

非会員 国元 晃 (リケン/埼玉大学工学部)

非会員 田村 春香 (リケン)

正会員 勝部 昭明 (埼玉大学工学部)

Dependence of gas sensitivity on micro-structures of SnO_2 thin films deposited by RF-sputtering

Akira Kunimoto, Nonmember (Riken Corporation/Saitama University)

Haruka Tamura, Nonmember (Riken Corporation)

Teruaki Katsube, Member (Saitama University)

The influence of RF-sputtering conditions on the micro-structures of SnO_2 thin films were investigated and the mechanism of gas sensing in the film was studied. As a result, the micro-structure (morphologic and crystallographic) of SnO_2 thin films was well affected by sputtering gas pressures. In this case, the granular size of SnO_2 and distance between granules increased as the pressure was increased. Moreover, post-annealing for the films enhanced these tendencies. For the gas sensitivity, the more porous the film structure was, the higher the sensitivity was. On the other hand, the gas response time was just opposite to that. From these results, the sensitivity of SnO_2 thin films remarkably depends on the film porosity and gas diffusivity into the films.

キーワード：薄膜ガスセンサ, SnO_2 , ガス感度特性, 電荷欠乏層, RFスパッタリング, 膜形態, 結晶構造

1. まえがき

従来の半導体式ガスセンサでは SnO_2 焼結粒子サイズにより感度が大きく変わることが知られている¹⁾。清浄空气中での SnO_2 表面では、酸素が O^{2-} として負電荷吸着していると見られている^{2) 3)}。そのため、半導体表面ではキャリア濃度の低い電荷欠乏層が生じ、それに沿って電位障壁が形成される。山添らが指摘しているように SnO_2 粒子表面における欠乏層の深さと SnO_2 焼結粒子径との大小関係で感度が支配されると考えられている⁴⁾。このモデルは焼結型の粉末粒子を前提としているが、ガス感応体が薄膜であってもこのような考え方によりガス感度を制御できることを示唆している。すなわち SnO_2 薄膜の SnO_2 粒子サイズを制御することができれば、ガス感度の大幅な向上や感度特性の制御が可能になると期待される。

薄膜ガスセンサの研究ではRFスパッタリング法を用いることが多いが、その膜組織はスパッタ成膜条件に大きく依存する。スパッタ膜組織の制御という意味ではB. A. MovchanとA. V. Demichishinによるスパッタ膜組織の相図が知られている⁵⁾。これによるとスパッタガス圧と成膜温度によ

り膜組織は様々に変化することが期待できる。センサの感度特性は本質的にはガス感知物質(SnO_2)の電気特性で表されるが、電気特性に及ぼす構造因子の影響は大きく、これに関する報告も少なくはない^{6) 7)}。

一方、マイクロ化や集積化を目指して薄膜型の半導体ガスセンサが盛んに研究されてきているが、感度特性や経時安定性は従来の焼結型センサに比べ制御されていないように思われる。これは、焼結型センサ以上に感知メカニズムに不明な点が多く、また製造プロセスに敏感であるためと思われる。そこで、前述のような膜構造制御に基づき、薄膜半導体ガスセンサの感知メカニズムに対する究明の一環として図1に示すような考えの下に本実験を行った。

SnO_2 等のn型半導体では清浄空气中での比抵抗レベル(ρ_a)とガス感知時のより低い比抵抗レベル(ρ_g)との比が大きいほど感度： $S (= \rho_a / \rho_g)$ が高くなる。 ρ_g の極限值は SnO_2 自体の本質的な物性値で決まるはずである。すなわち SnO_2 バルクのキャリア濃度と移動度で決まる限界値が存在する。従って高感度化に関して言えば、センサ抵抗をいかに高めておくか、それと同時にガス感知時にいかに低抵抗レベルに導けるかによると考えられる。

図1 n型半導体ガスセンサにおける高感度化の説明図
Fig.1 The concept for generation of gas sensitivity.

従って、スパッタ成膜条件により膜形態を制御し SnO_2 粒子サイズを微細化することで ρ_a が高抵抗化すれば高感化が可能であると考えられる。この仮説に基づいて本実験では薄膜ガスセンサの感度特性を支配するものが構造的に何であるかを見極めることを目的とした。

2. SnO_2 薄膜ガスセンサの作製方法

本実験に用いたスパッタ装置はJEOL製高周波スパッタリング装置で、コンベンショナル型カソードを用いている。純度99.95%の SnO_2 をφ4インチ焼結ターゲットとした。成膜条件として、膜構造に大きく影響を与えられ成膜時ガス圧を実験パラメータとした。スパッタガスには酸化物ターゲットを用いていることから、純Arに O_2 を20%添加した混合ガスを用いた。成膜ガス圧の設定は3水準で3mTorr, 10mTorr, 30mTorrとした。基板温度は SnO_2 膜組織の差が大きい水冷(25~35℃)のみとした。

RFパワーは70~85Wで成膜速度を25Å/minになるように各水準において調整した。 SnO_2 薄膜の膜厚は評価時の精度確保のため2000Å一定とした。成膜後のサンプルの熱処理条件は、全て大気中600℃X50h.で統一した。構造解析用サンプルは石英基板上に SnO_2 膜を形成して、SEMによる膜形態の観察及びX線回折(薄膜法)による結晶構造の評価に用いた。

ガス感度特性は実際のセンサ構造に作製して評価した。電気特性の測定やガス感度測定に用いたガスセンサ素子の構造は1.5mm角のアルミナ基板(0.25mm厚)の片面にPt薄膜ヒーターを、もう一方の面にPtの櫛形対向電極を形成し、その電極を覆うようにしてガス感応膜(SnO_2)を形成した。この電極間に一定の電圧(DC5V)を印加し電流変化から素子抵抗値を算出した。ガス感度Sは清浄空気中での素子抵抗 R_a とガス注入時の素子抵抗 R_g との比(R_a/R_g)で定義した。センサ素子の R_a 及びガス感度は常温常湿(25℃, 50%RH)に保たれたアクリル容器中で自己加熱ヒーターにより所定温度に保持しながら測定した。

3. 成膜条件と SnO_2 膜形態(マイクロ組織)との関係

基板水冷成膜にて図2に示す膜組織が得られた。低ガス圧ほど SnO_2 膜組織が微細であり緻密な膜であった。この断面組織から明らかなように高ガス圧ほど柱状粒子がよく発達しているのが分かる。逆に低ガス圧では粒子間の境界が不明瞭で連続膜に近いものである。成膜初期に形成される島状粒子が成長の過程で会合するときに粒子間隙が形成される。この時、ガス圧が高い程スパッタ粒子は雰囲気ガス分子(イオ)により散乱され、粒子間隙に入り難くなり粒子間隙の大きい柱状組織が得られることになる⁹⁾。

図2 成膜時スパッタリングガス圧と SnO_2 膜組織との関係及び熱処理の影響 (SEM組織写真×10,000)
Fig.2 The influence of sputtering gas pressures and post-annealing on SnO_2 films. (SEM photographs)

図3に表面組織から得られた粒子数密度及び粒子間の平均空隙サイズと成膜時ガス圧との関係を示す。また図4には膜密度と成膜時ガス圧との関係を示す。このように、ガス圧が低いほどSnO₂膜が微細で緻密であることが分かる。また、3mTorr成膜ではSnO₂のバルク値(6.915g/cm³)とほぼ同じ膜密度を示した。逆に高ガス圧では、膜密度が低く、SnO₂粒子がかなり孤立しているポーラスな膜となり、B. A. Movchanらの相図に従うことが確認された。

一方、熱処理による膜形態の変化は、ガス圧が高いほど顕著であった。すなわち、膜密度が小さいほど堆積膜の凝集が起き易いため粒子間空隙が増大していると思われる。

図3 SnO₂膜の柱状粒子数密度及び粒子間空隙サイズと成膜時ガス圧との関係

Fig.3 Dependence of density in number of SnO₂ columnar grains and the opening sizes on the sputtering gas pressures.

図4 SnO₂膜の膜重量密度の成膜時ガス圧依存性

Fig.4 Dependence of the density in weight of SnO₂ films on the sputtering gas pressures.

4. 成膜条件とSnO₂膜結晶構造との関係

図5に成膜時ガス圧と熱処理後のSnO₂膜における結晶配向度との関係を示す。ガス圧の高い30mTorrで成膜した場合は(101)配向が強く、ガス圧の低い3mTorrの場合では(110)配向が強くなった。SnO₂の結晶構造は正方晶系のルチル型構造をとる。スパッタ膜の場合、スパッタ粒子が充分大きなエネルギーを持って堆積すると、堆

図5 SnO₂膜の結晶配向度と成膜時ガス圧との関係

Fig.5 Relation between the preferred crystal orientation of the as-deposited SnO₂ thin films and the sputtering gas pressures.

積した膜の結晶面の最稠密面が基板と平行になる⁹⁾。3mTorrの低ガス圧でのスパッタ粒子は雰囲気ガスイオンによる散乱が少ない。そのため堆積時のマイグレーションがより活発になり、ルチル構造での最稠密面である(110)面の配向度が大きくなるものと思われる。

図6 SnO₂膜の格子定数と成膜時ガス圧との関係

Fig.6 Relation between the lattice constants of the SnO₂ films and the sputtering gas pressures, before and after the post-annealing.

図7 SnO₂膜の結晶粒子サイズと成膜時ガス圧との関係

Fig.7 Relation between the crystal size of the SnO₂ films and the sputtering gas pressures.

一方、格子定数(a軸)と成膜時ガス圧との関係は、図6に示される。c軸に関しても同様な傾向であった。熱処理前(As-Depo.膜)では3mTorrの低ガス圧側で格子定数が大きくなった。しかし熱処理後での格子定数はガス圧に依存せず一定の値を示した。これは低ガス圧でガス巻き込みが多いことからAs-Depo.膜では格子の歪が大きく、熱処理を与えることにより吸蔵ガスが放出されると考えられる。図7には結晶子サイズのスパッタガス圧依存性を示す。3mTorr成膜のAs-Depo.膜で結晶子サイズは60Åと小さな値を示し、熱処理により若干サイズが大きくなった。

5. 成膜条件とSnO₂膜の電気伝導性との関係

成膜時ガス圧の差による比抵抗値(大気中)の比較を図8

図8 電気炉中測定によるSnO₂膜比抵抗の温度依存性
(A); 3mTorr成膜, (B); 10mTorr成膜, (C); 30mTorr成膜
Fig. 8 Dependence of the specific resistivities of the SnO₂ films on the furnace temperatures: (A) deposited at 3 mTorr, (B) 10 mTorr, (C) 30 mTorr.

に示す。これは電気炉加熱による測定で、500°Cで1時間保持を行い完全に抵抗値が安定してから1°C/分で降温させた時の抵抗変化である。ここで見られる100°C近傍のピークは空気中の水の物理吸着が原因と考えられる。

温度を高温側から下げていった場合、粗い膜組織の場合には膜内部への水の物理吸着速度が温度降下によるSnO₂バルク導電率の低下速度とほぼ同等のためピークが小さいと考えられる。一方、組織が緻密な場合は水の膜内部への吸着速度が遅く、一時的な高抵抗化ピークが生ずると見られる。

高温側ピークは酸素負電荷吸着による電荷欠乏層の増大が原因と考えられる。緻密な膜組織の場合、吸着サイトは膜上面のみのため、酸素負電荷吸着量も少ないと考えられるので大きな高抵抗化は見られない。乾燥空気中では、やはり低温側のピークは見られず単調増加するが、高温側ピークも無くなるのは単純に水の影響とは考え難い。

一方、自己加熱による実際のセンササンプルによる素子抵抗Ra(25°C/50%RH)の温度依存性を図9に示す。ここではRaの大きさの序列が炉中測定での高温域における抵抗特性と逆の傾向を示した。この逆転現象は測定雰囲気気の加熱の有無、すなわち測定雰囲気中の水分の存在量の違いが原因と考えられる。すなわち緻密な膜組織では水分吸着が少なく、大気中測定でも水分吸着による抵抗値の減少が小さい。逆に粗い組織では水分の吸着による抵抗減少が大きくなり、Raの大小順位が逆転したものと推定される。

図9 自己加熱型センサにおけるセンサ素子抵抗(Ra)特性とSnO₂成膜時ガス圧との関係

Fig. 9 Temperature dependence of resistivities Ra in the self-heating sensors on the gas pressures.

6. 成膜条件とガス感度特性との関係

水素およびエタノールに対するガス感度は図10に示すように、水素に対して大きな感度を示し、アルコールに対しては水素の半分以下の感度を示した。ガス感度の高感度化方法に対する仮説として、①Raを微細化等で増大させる、②Rgを効率良く低下させる、の2通りを考えた。水素及びアルコールのガス感度と成膜時ガス圧との関係では、最も組織の微細な3mTorr成膜の素子が最も感度の低いものとなった。3mTorr成膜の場合、確かに膜組織は細かく、Ra

のレベルから考えると10mTorr、30mTorrの場合に比べて2～3倍程度、感度が大きくなる資質はある。この予想に反する結果は以下のように考えられる。

3mTorr成膜の場合は、膜組織が微細ではあるが緻密でもある。そのため、膜粒子間隙が非常に小さく、ガスが膜内部まで侵入できないと考えられる⁶⁾。SnO₂が単組成でありPt等の触媒によるスパルオーバーは期待できない。従って、ここでのガス反応場は拡散により律速されると考えられる。すなわち、SnO₂のガス反応場はほとんどSnO₂粒子上面に限られる。一方、ガスが膜内部まで充分拡散できるほどのポーラスな膜では膜全体がガス感度に寄与できる導電率の変化を起こし得る。但し、30mTorr成膜の抵抗自体は最も低いことから抵抗サイト数はかなり少ないと思われる。しかしながら導電率の変化幅としては非常に大きなものであると考えられる。

図10 自己加熱型センサにおけるガス感度特性: (A); 水素 100 ppm測定, (B); エタノール 100 ppm測定

Fig.10 Gas sensitivities in the self-heating sensor elements: (A); 100 ppm H₂, (B); 100 ppm Ethanol.

図11にこの考えのモデル図を示す。SnO₂表面の電荷欠乏層が酸素の負電荷吸着によるとすれば、粒子間隙が小さい場合(A)は、酸素吸着が膜内部で起こり難く、粒界のポテンシャル障壁も低くなる。逆に(B)のように粒子間隙が充分に大きい場合は、電荷欠乏層が粒界、特に膜内部の粒子結合部に占める割合が大きく、障壁が高くなる。粒界の障壁が小さい3m-Torr成膜で $R_a(\rho a)$ が最も大きいという現

図11 薄膜ガス感度膜における感度発生機構のモデル図
Fig.11 Schematic models for generation of the gas sensitivity in the thin film gas sensors: (A); continuous films, (B); porous films.

象はこの障壁の高さだけでなく、 R_a は障壁の個数(密度)にも依ること、あるいは酸素吸着に起因しない(ガス感度に寄与しない)単なる粒界抵抗が支配的であることから説明できる。このモデルの妥当性はガス応答特性からも裏付けられる。図12に示すように、作動温度330～440°Cにおける緻密膜(3mTorr)の T_{90} (90%応答時間)が圧倒的に小さい。すなわち、ガス反応場は膜上面近傍だけ起こっていると考えることができる。

実際、SnO₂単体の欠乏層の深さは文献値⁹⁾では、約30Åであるから、本実験で得られた膜のSnO₂粒子径(300～700Å)、粒子長(2000Å)では欠乏層の深さの方が圧倒的に小さく、粒子内部全体が電荷欠乏層で占められることはないと思われる。従って、感度の大きさを支配するのはやはり粒子接触面の状態によると考えられる。粒子間のつながりを考えると、膜表面での粒子間のつながりと同等に、膜面内での粒子間のつながりも考慮する必要があると思われる。

一方、感度特性と結晶構造との関係は、膜形態ほど明瞭

図12 自己加熱型センサにおけるガス応答(T_{90})特性
Fig.12 Gas response time (T_{90}) in the self-heating sensor elements.

な関係は得られなかった。最も関係が大きいと思われる結晶配向度との関係を考えてみる。(110)結晶面が最密原子数をとることから、(110)の配向度が大きいほど感度が大きくなるという報告がある¹⁰⁾。本実験の結果では3mTorrで(110)の配向度が最も高いが、逆に感度は最も小さくなる。ただし、成膜条件が異なることから膜形態も異なり単純な比較はできない。また、格子定数、結晶子径の成膜ガス圧依存性はいずれも膜形態のガス圧依存性と同様である。すなわち結晶構造の変化は、単なる成膜条件の影響が現れているとも考えられる。ここからはまだ結論づけられないが、やはり膜形態に起因する感度発現機構が支配的であると考えられる。

7. まとめ

SnO₂スパッタ膜の成膜条件による膜形態、結晶構造への影響と、それらのガス感度特性との関係を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 成膜ガス圧が高いほど、膜密度及びSnO₂粒子数密度が小さくなった。逆に粒子間空隙サイズは大きくなり、ポーラスな膜が得られた。また、熱処理を行うことによりこの傾向は顕著となった。
- (2) Raは膜組織と雰囲気湿度により大きく影響された。粗い組織のRaが小さい値を示したのは水分の影響と思われる。一方、緻密な組織では水分や酸素の吸着量(吸着サイト)が少なくなるが、特に水分の吸着が感度に寄与しないため、見かけ上大気中ではRaが高抵抗化するものと考えられる。
- (3) Raが高いほどガス感度が高いという仮説に反してRaの大きい3mTorr成膜でガス感度は低かった。一方、30mTorrと10mTorr成膜の場合には、Raの高い30mTorr成膜の方のガス感度が高く、仮説と合致した。これらのことからガス拡散が速く、反応サイトを多数持ち、Raが高い場合ほど高感度化が得られると期待できる。
- (4) 結晶構造のガス感度に及ぼす影響は、成膜ガス圧の依存性が膜形態と同様な傾向にあるため結論づけられなかった。しかし、ガス感度に寄与する影響は少ないと見られる。

今後は、これらの結果から膜厚の影響も大きいと推定されるため、SnO₂膜の組織制御がなされた上で膜厚依存性を調査するべきであろう。一方、実際のセンサでは、触媒元素やドーピング元素(キャリア濃度・デバイ長の制御)が添加され、ガス感度機構は更に複雑になるが、解析はあくまで電子物性評価と一体に成されるべきで、今後に残す課題は多い。

(平成9年7月28日受付, 平成9年10月15日再受付)

文献

- (1) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and*

Actuators B, 3(1991)147-155.

- (2) J. F. McAleer, P. T. Mosely, J. O. W. Norris and D. E. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83(1987)1323-1446.
- (3) H. P. Hubner and S. Drost, *Sensors and Actuators B*, 4(1991)463-466.
- (4) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Talanta*, 38(1991)1169-1175.
- (5) B. A. Movchan and A. V. Demichishin, *Fiz. Metall*, 28(1969)653.
- (6) M. Ipponmatsu, T. Matumoto, H. Sasaki and O. Okada, *電気化学*, 56(1988)998-1001.
- (7) R. Lalauze, C. Pijolat and L. Bruno, *Sensors and Actuators B*, 8(1992)237-243.
- (8) 金原 榮、藤原 英;「薄膜」, 裳華房, 1982.
- (9) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Chemical Sensor Symposium*, 17(1991)5.
- (10) J. Ryu, Y. Watanabe and M. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100[12](1992)1394.

国元 晃 (非会員) 1980年東北大学金属材料工学科卒。同年4月(株)リケン入社。87年より現研究開発部門で磁性薄膜及び酸化物半導体薄膜、固体電解質の研究開発に従事。研究開発部主任技師、同時に埼玉大学大学院情報数理学専攻博士課程在学。現在、固体電解質型及び薄膜半導体型センサの研究開発に従事。

田村 春香 (非会員) 1993年秋田大学冶金工学科卒、同年4月(株)リケン入社。研究センターにて酸化物半導体薄膜を用いたガスセンサの研究に従事。現在、セラミック成形体及び表面改質の開発に従事。

勝部 昭明 (正員) 1965年名古屋工業大学電気科卒、74年東京大学大学院工学系研究科博士課程電子工学専攻修了。工学博士、同年埼玉大学工学部電子工学科講師。翌年助教授。80年10月～81年9月米国ペンシルバニア大学客員研究員。現在、埼玉大学情報システム工学科教授。研究分野は半導体表面物性、マイクロエレクトロニクス技術とそれを利用した化学センサ、環境用や医用の応用を目的としたセンサシステム等