蒸着形成 WO_3 薄膜の NO_x 検知特性に及ぼす酸素の影響

正員 中込 真二 (石巻専修大)
非会員 佐藤 毅 (石巻専修大)

Influence of Oxygen to NO_x Sensing Properties of WO_3 Thin Film

Prepared by Vacuum Evaporation

Shinji Nakagomi, Member and Tsuyoshi Sato, Non-member (Ishinomaki Senshu University)

WO_3 thin film was evaporated on substrate provided with Pt interdigitated electrodes and with a heater element. The NO_2 and NO sensing properties of the film prepared by vacuum evaporation with post annealing were measured both in N_2 and in air. With increasing operating temperature, NO_2 sensitivity in N_2 is increased but NO_2 sensitivity in air is decreased. Oxygen gas affects the adsorption-site of NO_2 , that is related to oxygen vacancy of WO_3 film, at higher temperature. NO is also adsorbed to WO_3 film with electron-attraction in N_2 only at lower temperature.

Control of oxygen composition of WO_3 film was tried by evaporation under vacuum, oxygen gas and oxygen plasma ambient. NO_x sensitivities of these WO_3 films were measured without post annealing. The film evaporated under oxygen ambient has the highest electrical resistivity and the film evaporated under oxygen plasma has the lowest resistivity. The film evaporated under oxygen plasma ambient, that is expected to have lower density of oxygen vacancy, has low sensitivity for NO_x gas. The film evaporated under oxygen ambient has high sensitivity for NO_x gas. The NO_x sensitivities depend on the injection rate of oxygen gas. The reason why the WO_3 thin film prepared by oxygen gas-evaporation has high sensitivity for NO_x seems to be related to the nano-crystallization of WO_3 .

キーワード : WO_3 , 蒸着, NO_x , 感度, 酸素, 酸素空孔

1. まえがき

近年、人々の生活環境に対する意識の高まりとともに、地球環境の保全が科学技術分野における最重要課題の一つとなってきた。その中で、自動車等の燃焼系から排出される窒素酸化物(NO_x)をはじめとする種々のガス成分の監視のために、小型で安価な固体型センサの開発が強く望まれている。 NO_x は、自動車の排気ガスのみならず、家庭の室内においても石油ファンヒータから多量に放出されているのが現状で、アレルギー症状の誘発が懸念されている。排気ガス中に含まれる NO_x は、 NO と NO_2 の混合ガスで、排出直後は80%程度が NO であるが、温度によって空気中では NO と NO_2 の比率は変化し、 NO は酸素と反応して NO_2 を生成するので、室温ではほとんど NO_2 となる⁽¹⁾。

通常の空気中では酸素濃度は20%でほぼ一定と考えて良いが、燃焼系からの排気では、酸素濃度が変化する。従って、 NO_x 成分の検出において酸素の存在が重要な効果をもつと考えられる。しかし、酸素の影響に着目した研究はなされていないのが現状である。本研究の第1の目的は、酸素を含まない窒素雰囲気中と酸素を含む空気雰囲気中とにおい

て、 WO_3 薄膜を用いた NO_x センサの特性を比較することにより、 NO_x センシング特性への酸素の影響を明らかにすることである。

金属酸化物半導体として WO_3 を用いた NO_x ガスセンサ素子については、1991年にAkiyamaら⁽²⁾が粉末 WO_3 の焼結体が優れた NO_x 検知特性をもつことを示したことから研究が数多く行われるようになってきている。表1は、 WO_3 をベースとした種々の NO_x ガスセンサ素子についてまとめたものである。本研究で主に用いた動作温度が200℃であるので、記述内容からわかるものについては200℃動作における感度の値を示してある。Akiyamaら⁽²⁾は、動作温度200℃において10ppmの NO_2 、 NO に対して約50倍の感度を得ているが、その後、Akiyamaら⁽³⁾は、さらに NO 感度の改善を目的としてPt電極の使用とAuの添加によって200ppm NO 感度が700倍程度(250℃動作)にもなることを報告している。また、Tamakiら⁽⁴⁾は高感度化には結晶粒径の大きさが重要であることを指摘して25nmが最適であると報告しており、Leeら⁽⁵⁾は TiO_2 添加による粒径制御を行って、10ppmの NO_2 に対して約340倍もの高感度を得ている。一方、薄膜タイプでは、真空蒸着⁽⁶⁾やスパッタリング法を用いて成膜が試み

表 1 WO₃に基づく NO_x センサの比較
Table 1. Comparison of NO_x sensors based on WO₃.

type	body or thick film sintered from powder				thin film				
reference	M.Akiyama [2]	M.Akiyama [3]	J.Tamaki [4]	D.S.Lee [5]	C.Cantalini [6]	P.Nelli [7]	T.S.Kim [8]	This work	H.M.Lin [9]
feature	first report	additives: Au electrode: Pt	crystallite size 25 nm	crystallite size 3 nm	vacuum evaporation	r.f. sputtering	d.c. sputtering	vacuum evaporation (in O ₂ 0.13 Pa)	vacuum evaporation (in O ₂ 200 Pa) crystallite size 10 nm
additives	non	Au	non	TiO ₂	non	Ti	non	non	Pd doped
annealing	600°C	600°C	300~550°C	400~800°C	500°C	600°C	600°C	non	400°C
film thickness	thick	thick	thick	thick	150nm	360nm	300nm	20nm	a few μm
operating	200°C	250°C	300°C	200°C	350°C	200°C	200°C	200°C	240°C
gas	NO ₂ NO	NO	NO ₂ NO	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂ NO	NO ₂ NO	H ₂ S
concentration in air (ppm)	10 10	200	10 200	10	1	10	5 5	10 100	100
sensitivity	~50 ~50	~700	~90 ~80	~340	~5	~200	~220 ~210	~275 ~80	~5
heating	furnace	furnace	furnace	furnace	furnace	furnace	heater (back-side)	heater (back-side)	furnace

られており、Nelli ら⁽⁷⁾ は Ti 添加によって、Kim ら⁽⁸⁾ は成膜時及び後処理の条件を最適化することによって、200 倍もの高感度を達成している。本研究では第 2 成分の添加については言及しないので、これを除いて考えると、高感度化の為には、結晶粒子（粒径、表面状態）の制御が重要である。また、H₂S センサとして WO₃ を用いた素子ではあるが、酸素ガス中で蒸着を行なった後 400°C 中で熱処理を行うことにより、10nm サイズの微結晶粒を得たという Lin ら⁽⁹⁾ の報告があり、ガス中で蒸着によって微結晶粒を作製できることが報告されている。

我々も、簡便かつ生産性の高い方法の一つである真空蒸着法を用いた WO₃ 薄膜型センサの研究を行ってきた^{(10),(11)}。当初、素子自体に加熱部を有しなかったため、電気炉内で被検ガスと共に素子温度を制御して評価を行っていた。しかし、NO と酸素が共存する場合には、センサに到達する前に気相中で反応すると考えられるので、センサは反応後のガスを検知することになる。また、実用上でも、ガスとセンサ素子を同じ温度で動作することは稀である。本研究では小型のヒータ付基板上に WO₃ 薄膜を真空蒸着法により形成し、素子のみを加熱した⁽¹²⁾。表 1 に示すように、センサ用基板の裏面に加熱用ヒータを有した構造をもつ報告例⁽⁸⁾もある。

WO₃ は n 形半導体の性質をもち NO_x 検知可能な材料であり、この性質は、WO₃ の化学量論組成が酸素空孔を多く含む方向にずれていることに起因している。NO₂ はニトリト (ONO') 型の吸着種となり⁽¹³⁾、金属酸化物中の金属に電子吸引的に化学吸着して、その結果、キャリアである電子が減少するので電気抵抗が増加すると考えられている^{(1),(14)}。このことは、WO₃ 膜の化学量論組成の中で特に酸素空孔が NO_x 検知特性に大きく影響することを意味している⁽¹⁵⁾。本研究の第 2 の目的は、WO₃ の成膜時における酸素の影響を実験的に調べながら、NO_x 検知特性の向上を目指して、WO₃

薄膜の化学量論的な酸素組成の制御を試みることである。

2 節では、素子の作成と測定方法について述べる。3 節では、真空蒸着法で成膜した後、空气中 400°C 3 時間の熱処理を行った素子（膜厚 380nm）について、窒素雰囲気における特性と酸素を含む空気雰囲気における特性とを NO と NO₂ 各々のガスに対して素子動作温度を変化させながら測定し、比較検討した。4 節では、WO₃ 膜（膜厚 20nm）の形成条件（真空蒸着、酸素ガス中蒸着、酸素プラズマ中蒸着）の違いによって NO_x 検知特性がどのように変化するかについて比較した。

2. 素子の作成と評価方法

<2.1> 素子の作成 1.5mm 角 0.25mm 厚のアルミナ基板の裏面にヒータ用として Pt 300nm 厚、線幅 50μm の S 字型パターンを、表面に 100nm 厚、線幅 10μm、電極間隔 5μm、22 対の Pt 対向櫛形電極を形成したものを基板として用いた。Pt 膜はスパッタリングで形成後、フォトリソグラフィー法によって各パターンを形成したものである。

図 1 に蒸着装置の概略を示す。真空蒸着装置内に上記の電極及びヒータ付基板を数枚並べてセットし、塊状の WO₃（純度 4N）をソースとしてタングステンヒータにより加熱真空蒸着を行った。蒸着前の到達真空度は、約 2.7×10^{-4} Pa である。3 節の実験では、ソースと基板の距離を約 15cm として 380nm 膜厚の蒸着膜を形成後、空气中 400°C 3 時間の熱処理後に測定を行った。4 節では、真空蒸着、酸素ガス中蒸着、酸素プラズマ中蒸着の 3 種類の方法によって WO₃ 膜を作成した。ソースと基板の距離を約 40cm として、水晶振動式膜厚モニタを使い、成膜方法に依らず約 20nm の薄膜を作成した。通常の真空蒸着による薄膜作成に加えて、酸素ガスを蒸着時に導入する際には、基板付近に 5sccm の酸素を注入し、

約0.13 Pa下で蒸着を行った。また、1sccmの酸素を注入した場合との比較も行った。なお、酸素ガス導入口の増加に伴って、成膜速度は減少する。さらに、5sccmの酸素流量においてソースと基板の間に配置した電極に高周波(RF 400W)を印加して酸素プラズマを発生させて蒸着を行った。酸素ガスをプラズマ状態としても、成膜速度に大きな変化は生じない。3種類の方法では成膜後の熱処理は行わずに評価を行った。また、真空蒸着の素子については、空气中400℃3時間の熱処理を行った素子の特性と比較した。

図1 蒸着装置の概略

Fig. 1. A rough sketch of evaporator apparatus.

<2.2> 測定方法 あらかじめ、基板裏面のヒータに供給する電流・電圧と基板表面の温度の関係をIR熱画像システムにより測定し、その関係から、素子温度を見積もった。例えば100℃、200℃、300℃の基板表面温度を得るために必要な電力は、各々約180、375、680mWである。

測定に用いた円筒状容器の直径は70mm、容積約25mlであり、測定容器内に素子を保持し、基板裏面のヒータに供給する電流を制御して、所望の温度に設定しながら、純窒素(N₂)、N₂希釈100ppmのNO₂、N₂希釈1000ppmのNO、純空気(air)、空気希釈1000ppmのNO₂の各ボンベからガスを混合供給し、雰囲気ガスの変化によるセンサ抵抗の変化を測定した。測定容器に流通する総ガス流量は200ml/minとした。

素子の抵抗測定においては、アドバンテスト社製TR8652を3節の実験で、R3840Aを4節の実験で用い、前者では1μAの電流を流したときの電圧から抵抗値を求め、後者では、高抵抗領域の測定の必要性から10V印加時の電流から抵抗値を求めている。雰囲気ガスを変化させたときの素子抵抗の値を読み取り、その変化をX-tレコーダで記録した。

3. 窒素中と空気中におけるNO_x検知特性

<3.1> 窒素ガス雰囲気におけるNO_x検知特性

始めに、窒素ガス雰囲気中におけるNO_x検知特性を示す。図2は、窒素をベースガスとして、純窒素と窒素希釈のNO₂

及びNOガスを混合供給して測定したセンサ素子抵抗のNO₂濃度及びNO濃度それぞれの依存性を素子動作温度100、200、300℃について示したものである。NO₂濃度の増加に対して、素子抵抗は数10ppm程度の低濃度領域においても急激に増加している。また、素子動作温度が高いほど抵抗値は低くなる。このことは、WO₃薄膜が半導体の性質を示していることによる。

図2 窒素中における素子抵抗のNO₂及びNOガス濃度依存性の動作温度による変化

Fig. 2. Dependence of electrical resistance of WO₃ thin-film on NO₂ and NO concentration in nitrogen under operating at 100, 200 and 300°C.

図3は、各動作温度において、NO₂及びNO各々の濃度における素子抵抗値を窒素中における素子抵抗値で割ったもの(R_{NOx}/R_{N2})を感度と定義し、感度のNO₂及びNO濃度依存性を示したものである。NO₂濃度の増加に対しては、感度がほぼ直線的に増加している。さらに、動作温度を高くするほど、より高い感度でNO₂を検出可能となる。このことから、WO₃は、窒素中では高温に保たれるほど表面が還元された状態となり、酸化性(電子吸引性)をもつNO₂の吸着サイトが増えると考えられる。

一方、図2に示したNOによる抵抗増加について、窒素雰囲気であるのでNOの酸化反応($NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$)は考えなくて良い。従って、NO濃度の増加に対する素子抵抗の増加は、NOの酸化性(電子吸引性)の吸着に起因していると考えられる。しかし、NO₂に比べるとその増加は小さく、100ppm程度の濃度を超えると抵抗の増加がほとんど飽和してしまう。動作温度については、NO₂の場合と同様に、温度が高いほど抵抗値は低くなる。感度でプロットし直した図3において、どの動作温度においてもほぼ同様のNO感度を示しており、NO₂の動作温度依存性と異なる。これは、NOの

吸着サイトが温度によってあまり変化していないことを意味しているため、NO₂とNOの吸着サイトが異なることになる。300℃で飽和感度がわずかに低下しているのは、高温により吸着確率が減少していることによると考えられる。

図3 窒素中におけるNO_x検出感度のNO₂及びNOガス濃度依存性の動作温度による変化

Fig.3. Dependence of NO_x sensitivity of WO₃ thin film on NO₂ and NO concentration in nitrogen under operating at 100, 200 and 300°C.

3.2> 空気雰囲気におけるNO_x検知特性

空気をベースガスとして、空気希釈のNO₂ガスと窒素希釈のNOガスとを混合供給して、前述の窒素ガス雰囲気の場合と同じ測定を行った。図4は、空気中におけるNO₂及びNO各々の濃度における素子抵抗値を空気中における素子抵抗値で割ったもの (R_{NOx}/R_{air}) を空気中における感度とし、そのNO₂及びNO濃度依存性を示したものである。NO₂ガスについては、窒素ガスをベースとした場合に比べて感度は低いが、NO₂濃度の増加に伴って単調に感度が増加している。しかし、素子動作温度の増加とともに感度は低下している。感度の空気中におけるNO₂及びNO濃度依存性について、感度が動作温度の増加に伴って減少することをAkiyamaら⁽²⁾は報告しており、本実験の空気中における結果は、それと同様の傾向である。この空気中における感度の動作温度依存性は、窒素雰囲気の場合とは逆の動作温度依存性となっている。

本研究で用いた櫛型対向Pt電極の電極間距離を ℓ 、電極の対向部の長さを w 、WO₃膜の膜厚を t 、測定される抵抗値を R とすると、WO₃膜の抵抗率 ρ はおおよそ、 $\rho = Rwt/\ell$ [Ωcm]で与えられる。実験に使用した電極形状から $\ell = 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $w = 2.41\text{cm}$ である。膜厚 $t = 380\text{nm}$ のWO₃素子について、窒素中と空気中における素子抵抗率の温度依存性を図5の一部に示してある。窒素中での抵抗率が温度上昇に伴って減

図4 空気中におけるNO_x検出感度のNO₂及びNOガス濃度依存性の動作温度による変化

Fig.4. Dependence of NO_x sensitivity of WO₃ thin film on NO₂ and NO concentration in air under operating at 100, 200 and 300°C.

少するのに対して、空気中では動作温度を増加しても抵抗率がわずかに減少するだけである。雰囲気中に酸素を含むことでWO₃薄膜の抵抗率は増加し、動作温度が高いほど窒素雰囲気との差が大きくなる。窒素中の温度特性がこのWO₃薄膜のn形半導体としての温度特性を表わしていると考えられるので、空気中における抵抗率との差が、酸素の吸着もしくは酸素による組成変化に起因した抵抗率の変化分である。従って、酸素の影響は、動作温度が高いほど大きく現われることが分かる。これは、高温に保たれるほど表面の酸化もしくは酸素の吸着が進行するからであると考えられる。この結果、酸素ガスが雰囲気に含まれることによって、NO₂と競争的に吸着する酸素が表面の吸着サイトを占めてしまい、NO₂の吸着が妨げられるので、NO₂ガスに対する感度が低下すると考えられ、これがNO₂感度の動作温度依存性が窒素中と空気中とで逆になった(図3、4参照)理由であると考えられる。

一方、図4に示すように、NOガスに対して100℃で動作した場合のみ、NO濃度の増加に伴って素子抵抗が増加して正の感度を示し、200ppm以上の濃度で飽和する。一方、200℃や300℃においては、NO濃度の増加に伴って素子抵抗は、わずかではあるが減少してしまう。空気雰囲気においては、素子動作温度が100℃では、NOは酸化的吸着をして素子抵抗を増加させるが、わずかなNOの増加で飽和してしまう。ここで、NOの酸化によってNO₂が生成し、そのNO₂が吸着している可能性も考えられるが、NO₂と感度特性が異なっているため、NOの吸着が抵抗変化の主要な原因であると考えられる。作動温度が200~300℃程度の高温に保たれるとWO₃表面はさらに酸化された状態となり、NOは酸化的な吸着は

できずに、ここでは還元的吸着をして電子を供与している可能性がある。しかし、NO の供給は N_2 ベースのボンペで行っているため、NO 濃度を高くするに従って酸素濃度が減少しており、図5に示したように高温領域ほど酸素の影響が大きく現われるので、これによりNO濃度の増加に伴って素子抵抗がわずかながら減少した可能性もある。

図5 種々の方法で形成された WO_3 薄膜の抵抗率の動作温度依存性

Fig.5. Dependence of electrical resistivity of WO_3 thin film prepared by several methods on operating temperature.

4. 成膜時の酸素組成制御と NO_x 検知特性

本節では、蒸着による WO_3 薄膜形成時における酸素組成の制御を試み、 NO_x 検知特性に及ぼす効果について検討した。成膜方法は、(A)通常の真空蒸着、(B)酸素ガス中蒸着、(C)酸素プラズマ中蒸着の3種類である。形成される WO_3 薄膜の化学量論的な酸素の組成は、(A)-(B)-(C)の順で大きくなる可能性がある。真空蒸着では、ヒータによる加熱蒸発の過程でソースから酸素の抜けを生じ、酸素空孔を多く含む WO_3 薄膜となると考えられるが、蒸着雰囲気内に酸素ガスを導入すると蒸発分子が基板に到達するまでに酸素分子と衝突することで、酸素組成が補われる可能性があると考えた。さらに酸素をプラズマ状態として酸素イオンや励起状態の酸素を作ることにより、蒸発分子との反応が促進されることが考えられた。また、ガス中蒸着によって微結晶薄膜を作成する研究も行われており⁽⁹⁾、今回の条件においても微結晶化する可能性も考えられた。各々の素子は成膜後の熱処理等は一切行わずに特性評価を行った。

<4.1> 成膜方法による抵抗の温度特性の変化

図5に3種類の方法で成膜した膜厚 $t=20nm$ の WO_3 薄膜素子の空気中における抵抗率の動作温度依存性を示す。酸素ガス中蒸着の素子は、全ての温度において真空蒸着の素子に比べ、抵抗率が増加しており、酸素プラズマ中蒸着素子では逆に抵抗率が減少した。しかし、酸素プラズマ中蒸着によって酸素空孔が減少するとすれば、酸素プラズマ中蒸着 WO_3 薄膜の抵抗率が最も増加するはずであるから、抵抗率が下がったのは結晶粒径が大きくなったことによると考えている。

図5には、3節で述べた膜厚 $380nm$ で真空蒸着後、空气中 $400^\circ C$ 3時間の熱処理を行った素子の空気中及び窒素中の抵抗率も示してある。この窒素中における抵抗率の温度依存性と膜厚 $20nm$ の酸素ガス中蒸着素子の温度依存性とが同じ傾きをもち、約 $0.4eV$ の活性化エネルギーをもっている。これは、両者が同様のキャリア発生機構をもつ WO_3 薄膜であり、さらに、酸素ガス中蒸着の WO_3 薄膜が空気中であるにも関わらず、高温領域で酸素の影響をあまり受けていないことを示している。

膜厚 $380nm$ で蒸着後熱処理を行った素子と膜厚 $20nm$ で酸素ガス中蒸着素子の抵抗率を比較すると、後者の抵抗率が約3桁大きい値となっている。両者の WO_3 薄膜で結晶粒が形成されていると考えられるが、前者の結晶粒径の方が大きく、後者では熱処理無しにナノメートルサイズの微結晶が形成されており、粒径が小さいために結晶内の空乏化した領域の割合が大きくなって、電気伝導の抵抗が増加していると考えられる。Tamaki らは、約 $30nm$ 以下の微結晶粒からなる WO_3 膜の抵抗が急増すること空乏化に基づいて説明しており⁽⁴⁾、今回の酸素ガス中蒸着素子においても同様な結晶粒の状態が実現されていると考えている。しかし、今回、成膜方法を制御した WO_3 薄膜は $20nm$ と薄いため、X線回折による解析を試みたが結晶ピークの検出はできなかった。

真空蒸着で形成した $20nm$ 厚の WO_3 薄膜を空气中 $400^\circ C$ 3時間の熱処理を行ったところ、図5に示すように、 $380nm$ 厚の素子の空気中の抵抗率の値に比べて2桁ほど大きいものの、その温度依存性と同様の温度依存性を示し、 $100\sim 200^\circ C$ で抵抗率が動作温度にあまり依存せず、 $200\sim 300^\circ C$ で抵抗が変化している。このことは、空气中の熱処理によって膜厚が異なっても同様の WO_3 薄膜ができることを示している。

<4.2> 成膜方法による NO_x 検知特性の変化

図6(a),(b)に3種類の方法で成膜した WO_3 薄膜の素子抵抗の、空気中における NO_2 濃度依存性(a)と NO 濃度依存性(b)を示す。図中の矢印は濃度の増加と減少過程を表わしている。素子の動作温度は $200^\circ C$ である。図6(a)において、 NO_2 濃度の増加に対して $10ppm$ で大きな抵抗増加を示した後、それ以上の濃度で変化はほぼ飽和した。濃度を減少させた場合もほぼ同じ経路を辿り、空気中でおおよそ元の抵抗値に戻っている。真空蒸着の素子は、比較的气体濃度の増加と減少の過程に抵抗値の差が見られた。酸素プラズマ中蒸着、真空蒸着、酸素ガス中蒸着の順で抵抗値が増加している。

図 7(a)は感度 (R_{NO_2}/R_{air}) の NO₂ 濃度依存性を成膜方法に対して比較したものである。真空蒸着素子の感度が 10ppm で 10 倍程度であるのに比べて、酸素ガス中蒸着素子では、250 倍以上の感度を示している。一方、酸素プラズマ中蒸着素子では、真空蒸着よりもさらに NO₂ 検知感度が低下した。

図 6 3 種類 (真空蒸着、酸素ガス中蒸着、酸素プラズマ中蒸着) の方法で形成された WO₃ 薄膜 (熱処理なし) と真空蒸着後熱処理した WO₃ 薄膜の電気抵抗の空気中における (a)NO₂ 及び (b)NO ガス濃度依存性。

Fig.6. Dependence of electrical resistance of WO₃ thin film prepared by three methods (evaporation under vacuum, oxygen gas and oxygen plasma ambient) without annealing and the film prepared by evaporation and annealing on NO₂ and NO concentration in air at 200°C.

図 6(b)の NO 濃度依存性についても、酸素プラズマ中蒸着、真空蒸着、酸素ガス中蒸着の順で抵抗値が増加している。図 7(b)に示すように酸素ガス中蒸着が最も高い NO 感度を有し、NO 100ppm で数 10 倍の感度であるが、真空蒸着と酸素プラズマ中蒸着では、低い NO 検知感度であった。

図 7 3 種類 (真空蒸着、酸素ガス中蒸着、酸素プラズマ中蒸着) の方法で形成された WO₃ 薄膜 (熱処理なし) と真空蒸着後熱処理した WO₃ 薄膜の空気中における (a)NO₂ 及び (b)NO ガス感度の NO_x 濃度依存性。

Fig.7. Dependence of sensitivity of WO₃ thin film prepared by three methods, evaporation under vacuum, oxygen gas and oxygen plasma ambient, without annealing and the film prepared by evaporation and annealing on NO₂ and NO concentration in air at 200°C.

酸素空孔が最も少ないと予想される酸素プラズマ中蒸着 WO_3 薄膜が、最も低い NO_2 及び NO 感度であることは、酸素空孔が NO_x の吸着サイトに関係していることを示している。また、酸素プラズマ中蒸着によって酸素空孔の数を減らすことができることを示している。

真空蒸着で 20nm の WO_3 薄膜を形成後に空气中 400℃ 3 時間の熱処理を行った素子の NO_2 検知特性についても、図 6(a),(b) に示してある。処理前に比べて抵抗値は増加したが、 NO_2 、 NO ともに NO_x ガス濃度依存性に変化はあまり見られない。図 7(a),(b) に示すように、熱処理によって NO_2 の感度がわずかに改善されているが、 NO については感度に変化はない。真空蒸着膜を熱処理することにより結晶化が進行することを Cantalini らが報告している⁽⁶⁾ので、本実験の熱処理によっても結晶化が起こっていると考えられるが、 NO_x 感度の改善はあまり見られなかった。

酸素ガス中蒸着で成膜する際に真空容器内に流入する酸素の流量を 1sccm とした素子の場合の素子抵抗値と感度を図 6(a),(b) 及び図 7(a),(b) に示した。 WO_3 膜厚は同様に 20nm である。酸素流量 1sccm で成膜した素子では、抵抗値、 NO_x 検知感度共に、真空蒸着素子と 5sccm の酸素ガス中蒸着素子の中間の値となっている。 WO_3 薄膜の特性が蒸着時の酸素注入流量に依存していることから、蒸着時に酸素が WO_3 薄膜の NO_x 検知特性に影響を与えていることは明らかである。

酸素ガス中蒸着で WO_3 薄膜を形成すると、ナノ結晶化して H_2S ガス感度が向上することを Lin らは示している⁽⁹⁾が、200Pa という高い圧力下で蒸着を行っており、また成膜後に 400℃ で熱処理を行っている。(表 1 参照) 本研究では、0.13Pa という低い圧力で蒸着を行っており、また成膜後の熱処理を行っていないので、Lin らの条件とは異なる。一方、Tamaki らは WO_3 を使い、粒径が 30nm 以下になると抵抗が増加するだけでなく、 NO_x 感度も向上することを示しており⁽⁴⁾、その理由はナノ微結晶では負電荷吸着による空乏化が粒子全体に及ぶためであるとしている。

本実験で酸素ガス中蒸着によって成膜した WO_3 もナノメーターサイズの微結晶粒が形成されていると考えている。我々は、酸素ガス中蒸着によって NO_2 と NO 両方の検知感度が向上したのは、ナノメーターサイズの微結晶粒が形成されとともに、あまり酸素空孔の数が減少していなかったことに起因すると考えている。素子抵抗のみの評価からでは推測の域を出ないのは確かである。X 線回折、赤外吸収、ホール測定の評価を試みたが、20nm という非常に薄い膜のために評価できなかった。しかし、酸素ガス中蒸着によって NO_2 と NO 両方の検知感度が向上することは明らかである。

今回用いた酸素ガス中蒸着法は、ナノメーターサイズの微結晶粒からなる WO_3 薄膜を再現性良く形成できる方法であると考えられ、この方法により酸素組成の制御、即ち吸着サイトの制御により、 NO_x 感度の改善が可能である。

5. まとめ

1.5mm 角アルミナ基板に形成した Pt 梯形電極上に真空蒸着法によって WO_3 薄膜を形成した NO_x センサ素子を試作し評価した。窒素中と空气中で NO 及び NO_2 濃度を变化して WO_3 薄膜の電気抵抗の温度依存性を評価した。窒素中では NO 、 NO_2 は共に酸化吸着をして素子抵抗を増加させる。一方、空气中では高温ほど WO_3 薄膜が酸化もしくは酸素の吸着が多くなり、酸化性の吸着をする NO_2 は吸着しにくくなり、 NO は高温で酸化性の吸着ができない。 WO_3 薄膜の酸素空孔が酸素によって大きく影響を受けることを示している。そこで、真空蒸着法に加えて、酸素ガス導入やそれをプラズマ化することによって、 NO_x の吸着サイトと考えられる酸素空孔の制御を試み、抵抗や NO_x 検出感度の変化を示した。また、今回の酸素ガス中蒸着法により高い NO_x 検出感度を有する WO_3 薄膜が作成できることが示された。生産性が高く、成膜の再現性も良好なこの方法によって、安価な NO_x センサ素子の実現可能と考えられる。

謝辞 本研究で使用したヒータ及び梯形電極付アルミナ基板は、(株)リケンの研究センターにより製作提供を受けた。ここに感謝する。

(平成 12 年 02 月 25 日受付、平成 12 年 06 月 19 日再受付)

文献

- (1) 江頭、清水：「環境モニタリング用半導体ガスセンサ」T. IEE Japan, **118-E**, 64-67 (1998)
- (2) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe : Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO_2 , Chem. Lett., **161**, 1-1614 (1991)
- (3) 秋山、張、玉置、原田、三浦、山添：「 WO_3 系半導体センサにおける NO 感度の貴金属添加による改善」表面科学, **14**, 295-300 (1993)
- (4) J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura and N. Yamazoe : Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides, J. Electrochem. Soc., **141**, 2207-2210 (1994)
- (5) D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Huh and D. D. Lee : Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO_3 -based nanocrystalline thick film gas sensor, Sens. & Actu., B, **60**, 57-63 (1999)
- (6) C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando : NO_2 sensitivity of WO_3 thin film obtained by high vacuum thermal evaporation, Sens. & Actu., B, **31**, 81-87 (1996)
- (7) P. Nelli, L. E. Depero, M. Ferroni, S. Groppelli, V. Guidi, F. Ronconi, L. Sangaletti and G. Sberveglieri : Sub-ppm NO_2 sensors based on nanosized thin films of titanium-tungsten oxides, Sens. & Actu., B, **31**, 89-892 (1996)
- (8) T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung and H. J. Jung :

- Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as an NO_x gas sensor, *Sens. & Actuat., B*, **62**, 102-108 (2000)
- (9) H.M.Lin, C.M.Hsu, H.Y.Yang, P.Y.Lee and C.C.Yang :
Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors, *Sens. & Actuat. B*, **22**, 63-68 (1994)
- (10) 中込、恵原、山本：「蒸着 WO₃ 薄膜の感ガス特性」Digest of 18th Chemical Sensor Symposium, 1-4 (1994)
- (11) 中込、奥田、恵原、山本：「蒸着 WO₃ 薄膜の熱処理効果」Proc. of 21th Chemical Sensor Symposium, 125-128 (1995)
- (12) 中込：「蒸着で形成した WO₃ 薄膜の NO_x センシング特性」電気学会 センサ材料・プロセス技術研究会資料, SMP-98-7, 13-17 (1998)
- (13) H.Arai and H.Tominaga : An Infrared study of nitric oxide adsorbed on rhodium-alumina catalyst, *J.Catal.*, **43**, 131-142 (1976)
- (14) M.Akiyama, J.Tamaki, N.Miura and N.Yamazoe :
Characterization and control of adsorbates of nitrogen mono-oxide on tin dioxide surface, *Denki Kagaku*, **64**, 1285-1292 (1996)
- (15) Y.K.Chung, M.H.Kim, W.S.Um, H.S.Lee, J.K.Song, S.C.Choi, K.M.Yi, M.J.Lee and K.W.Chung : Gas sensing properties of WO₃ thick film for NO₂ gas dependent on process condition, *Sens. & Actuat. B*, **60**, 49-56 (1999)

中込 真二

(正員)1956年2月12日生まれ。1984年3月東北大学大学院電子工学専攻博士過程修了。(財)半導体研究振興会半導体研究所研究員を経て、1989年石巻専修大学助教授。現在に至る。工学博士。半導体材料を用いたセンサ機能デバイスの研究に従事。

佐藤 毅

(非会員)1977年9月7日生まれ。2000年3月石巻専修大学 理工学部 電子材料工学科卒業。現在 東北セミコンダクタ (株) 勤務。