プラズマスパッタ法により作製した Au-C 複合薄膜の 電気化学式ガスセンサーへの検討*

中野 信夫**・岡本 昭夫***・鈴木 義彦***・小川 倉一***

(受理1994年12月6日, 掲載決定1995年3月4日)

Development of an Electrochemical Gas Sensor with Thin Gold Film Electrode Prepared by Plasma Sputtering in Ar-CH₄

Nobuo NAKANO, Akio OKAMOTO, Yoshihiko SUZUKI and Souichi OGAWA

** (RIKEN KEIKI Co., Ltd., 2-7-6, Azusawa, Itabashi-ku, 174)

*** (Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, 2-1-53, Enokozima, Nishi-ku, Osaka 550)

(Received December 6, 1994, Accepted March 4, 1995)

1. はじめに

半導体製造工程で使用されているホスフィン等の水素化合物ガスは毒性が強く, その有害性が指摘されている。これらのガスの安全管理, 公害防止等の目的で高感度で信頼性に優れたガスセンサーが要望されている。これまでこれらのガスの検出には, 定電位電解式ガスセンサーがよく用いられている。従来, このセンサーは, 作用電極に白金を用いているため, 半導体製造装置の洗浄等に用いられる有機溶剤等の影響を受ける問題があった。一方, 白金より活性の低い金 (Au) を作用電極に用いた場合, 有機溶剤等の影響は受けにくい選択性に優れるが, 検出感度が低いため, 高感度化が必要である。過去, Au は化学的活性に乏しいが超微粒子とすることで高い触媒活性を発現することが報告されている^{1)~3)}。著者らは, Ar, CH₄ 混合ガスを用いたプラズマスパッタ法により作製した Au 超微粒子-メタン重合複合薄膜に関する光学的特性について検討してきた⁴⁾。本報告では, 電極活性を増大させる目的で, CH₄ ガスの供給量を変えた Au-C 複合薄膜電極を試作し, これらを作用電極に用いたホスフィンガスセンサーの可能性について検討した。

2. 実験装置及び方法

成膜には, プラズマ生成とスパッタ電圧が独立に制御できる直流4極スパッタ装置を用いた (Fig. 1)。基板は多孔性のフッ素樹脂膜 (ポリテトラフルオロエチレン; FX-030; 40×40; 厚さ0.2 mm; 気孔率34%) を用い基板加熱は行わなかった。到達真空は 2.7×10^{-6} Pa であり, スパッタガス圧は, CH₄ ガスを所定圧導入した後, 全ガス圧を 2.0×10^{-1} Pa 一定とした。成膜条件として, ターゲット電圧 (Vt)・電流 (It) は750 V・50 mA とし, CH₄/Ar ガス分圧比は0~1.3の範囲で変化させた。成膜時間は20~60 min で, 膜厚は50~150 nm となった。

Fig. 2 に定電位電解式ガスセンサーの構成を示す。センサーは作用電極 (WE), 参照電極 (RE) 及び対電極 (CE) の3電極から構成され, 電解液には硫酸水溶液が用いられている。WE 側の PTFE 膜を透過して, 電解液中に拡散したガスが, 一定電圧を印可された電極上で酸化還元されるときに発生する電解電流の大きさからガス濃度を測定する。

実験に用いたセンサーは5 M の H₂SO₄ 水溶液 5 cm³ を電解液とし, WE には PTFE 膜に種々の条件で作製した Au-C 薄膜電極 (見掛けの表面積は約570 mm²) を, RE 及び CE には白金を塗布した電極 (見掛けの表面積

* 平成6年10月27日 第35回真空に関する連合講演会で講演

** 理研計器株式会社 (東京都板橋区小豆沢 2-7-6)

*** 大阪府立産業技術総合研究所 (大阪市西区江之子島 2-1-53)

Fig. 1 Schematic diagram of DC tetrode sputtering system.

Fig. 2 Schematic drawing of the practical gas sensor.

は約260 mm²)を使用した。センサーは扶桑製作所製1100型ポテンショスタットにより、REに対するWEの電位を0.15 Vとし、常に通電の状態で測定した。測定はすべて恒温室内(25±2°C)で行った。試料ガスは大陽酸素製の窒素希釈のホスフィン1.1 ppmを使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Au-C 複合膜の組成と結晶構造

作製したAu-C薄膜のオージェ電子分光法によるAu元素とC元素の組成比のCH₄ガス分圧比の依存性を示す(Fig. 3)。結果から、CH₄ガス分圧比が0~0.5まではCはほとんど検出されず、0.7~1.0にかけて急激にAuが減少し、膜中のC成分が増加することがわかる。

Au-C薄膜のX線回折パターンのCH₄ガス分圧比による変化を示す(Fig. 4)。結果から、CH₄ガス分圧比を増加させるに従い、Au(111)面の一軸配向から多結晶、非晶質化へと結晶構造が変化する。この場合、CH₄ガス分圧比を増加させるにともないAu(111)面の回折ライン強度が減少し、半値幅が広がることから結晶粒径が小さくなっていると考えられる。

Fig. 3 Methane/argon gas pressure ratio dependence of Au, C atomic contents measured by AES.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Au-C thin films on PTFE with various methane/argon gas pressure ratios.

3.2 ホスフィンセンサーとしての特性評価

ここでは、電極活性を増大させる目的で、CH₄ガスの供給量を変えたAu-C複合薄膜電極を試作し、ホスフィンガスに対する特性として、センサー出力のCH₄ガス分圧比依存性、応答曲線(時間応答性)、再現性、及び直線性を調べた。

Fig. 5にセンサー出力のCH₄ガス分圧比依存性を示す。CH₄ガス分圧比が0.7までは反応に有効なAuの表面積が増加するため出力値は増加するが、0.7以上ではAuの含有量が減少するため出力値が低下したと考えられる。

ホスフィンに対する応答特性をFig. 6に示す。室内空気を試料ガスに切り換え一定となるまでに1.1 ppmの

Fig. 5 Dependence of methane/argon gas pressure ratio on response to PH_3 . Concentration of PH_3 , 0.5 ppm.

ホスフィンで約2分間、応答時間は90%応答で約40秒、試料ガスを室内空気に切り換えたときベースラインに復帰するのに約6分間要した。0.25 ppmのホスフィンガスに対する繰り返し精度 ($n=5$) は標準偏差パーセント4.2%であった。

ホスフィンの検量線を Fig. 6 に示す。ホスフィンの0.1~1 ppm の範囲で直線関係のある応答が得られた。

4. 結 論

Ar, CH_4 混合ガスを用いたプラズマスパッタ法により、Au-C 複合薄膜を試作した。この CH_4 ガスの供給量を変えることでAuの微粒子化を進め、表面積の大きなAu電極膜を作製し、それらを用いたホスフィンセンサーの可能性について検討した。電極膜作製条件と組成、結晶性及びセンサー特性との関連性について検討した結果、以下のことが判明した。

(1) スパッタガス中に CH_4 ガスを導入して作製した

Fig. 6 Calibration curve for PH_3 . Insert (a) is curve to 0.5 ppm PH_3 . A : air $\rightarrow$ PH_3 ; B : $\text{PH}_3 \rightarrow$ air.

Au-C 薄膜は、C または CH が混入することによりAuの多結晶・微粒子化が進み、有効反応表面積の増大が期待できる。

(2) オージェ電子分光法の測定結果から、Cの含有量が数パーセントまではホスフィンに対するセンサー出力値は増大するが、更に含有量が増大すると出力値が低下した。

(3) ホスフィンに対する応答性は、0.1~1 ppm の範囲で直線関係のある応答が得られた。

【文 献】

- 1) 春田正毅: MOL, (1988) 21.
- 2) Y. Nakato and H. Tsubomura: DENKI KAGAKU, 57 (1989) 1108.
- 3) Y. Nakato, K. Abe and H. Tsubomura: Ber. Bunsenges. phys. Chem., 80 (1976) 1002.
- 4) 岡本昭夫, 吉竹正明, 野坂俊紀, 鈴木義彦, 小川倉一: 真空, 36 (1993) 289.