酸化ニッケルスパッタ膜の多孔性評価と NO₂ 検出特性*米澤 正隆*¹・山崎登志成*¹・喜久田寿郎*¹Porosity Assessment of NiO Sputtered Film and NO₂ Sensing PropertyMasataka YONEZAWA*¹, Toshinari YAMAZAKI*¹ and Toshio KIKUTA*¹^{*1}Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 939-8555, Japan

(Received October 30, 2009, Accepted January 12, 2010)

NiO films were deposited by DC magnetron sputtering under various pressures from 0.12 to 12 Pa. The structure of the films was investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and measurement of density and surface area. The films generally consisted of columnar grains. In the as-deposited films, as the pressure increased, voids developed between columnar grains and the density decreased with an abrupt increase in surface area. The surface area of a film with a low density considerably decreased after annealing at 400°C. The sensitivity of annealed films to NO₂ at a concentration of 1 ppm in dry air was also investigated. The highest sensitivity, 3.0, was obtained at 200°C for the sensor made of a film with the lowest density deposited at 12 Pa.

1. はじめに

ガスセンサに用いられる酸化物半導体の多くは n 型であるが、NiO は数少ない p 型ガスセンサ材料の一つとして研究されてきた。その薄膜についても構造とガス検出特性の検討がなされている¹⁻⁷⁾。例えば、STAMATAKI 等及び FASAKI 等はパルスレーザ蒸着によって堆積された NiO 薄膜の伝導タイプは蒸着中の酸素圧に依存すること、また H₂ に対して高い感度を示すことを報告している^{6,7)}。Hotovy 等はスパッタ膜の作製においてガス流量やアルゴンと酸素の混合比および熱処理温度を変えて NiO 膜を作製し、その構造と NO₂ や CO に対する感度を報告した¹⁻⁵⁾。

筆者等はこれまで MoO₃⁸⁾, SnO₂⁹⁾, WO₃¹⁰⁾ について放電ガス圧力を変えてスパッタ膜を作製し、膜構造とガスセンサ特性を調べてきた。その結果、ガス感度と膜密度の間には相関が見られること、また高い放電ガス圧力で堆積した多孔質膜がしばしば高い感度を示すことが分かった。そこで本研究では放電ガス圧力を変えて作製した NiO スパッタ薄膜の構造と NO₂ に対するガス検出特性を検討した。

2. 実験方法

薄膜の作製には直流マグネトロンスパッタ装置を、ターゲットには金属 Ni 円盤（直径100φ、厚さ1mm）を用いた。スパッタ時の Ar ガスと O₂ ガスの混合比は 1 : 2 とし、放電ガス圧力は 0.12, 0.6, 1.2, 4, 12 Pa の 5 条件とした。放電電流を 100 mA に固定すると、放電電圧は圧力に依存し、290 V から 325 V の値を示した。基板温度は室温とした。

センサ素子は電極間距離が 135 μm の白金くし型電極を取り付けた表面酸化シリコン基板上に 7 mm × 10 mm の大きさで厚さ約 200 nm の NiO 膜を堆積することによって作製した。膜堆積後、素子安定化のために大気中 400°C で 1 時間の熱処理を施した。

薄膜の結晶構造は X 線回折装置（島津製作所 XRD-6100）

を使用して調べた。膜の表面と断面は走査電子顕微鏡（SEM）（JEOL JFM6700F）を用いて観察した。膜密度は薄膜の重量（薄膜堆積前後の重量変化）と膜厚測定によって求めた。薄膜重量と膜厚の測定精度はそれぞれ 2 μg と 1 nm であったので密度の決定精度は約 1.5%（0.06 g/cm³）である。表面積測定では物理吸着装置（カンタクローム社製オートソープ 1）を使用した。表面を酸化した両面ミラーの 4 インチシリコンウェハの両面に厚さ 200 nm の NiO 膜を堆積した。このシリコンウェハから 5 mm × 20 mm の短冊を 55 枚切り出し、試料とした。この測定では、液体窒素温度においてクリプトンガスを相対圧力 0.03–0.2 の範囲で吸着させた。これらの膜構造の測定はいずれも熱処理前と後に行った。

乾燥空気（窒素と酸素の混合ガス）を導入した石英管内にセンサ素子を取り付けてガス検出特性の測定を行った。白金電極に 10 V の直流電圧を印加して流れる電流を測定することによって素子の抵抗値を求めた。センサの温度を室温から 300°C の間で変化させ、1 ppm の NO₂ ガスを導入した時に観測される電気抵抗値の変化を測定した。

3. 結果と考察

熱処理前と熱処理後の膜の X 線回折を Fig. 1 に示す。膜は堆積直後において既に結晶化し、NaCl 構造の NiO が生成している。低圧で堆積した熱処理前の膜は結晶性が悪く回折ピークが低角側にずれている。これは、スパッタ中に高エネルギーの Ar 原子や O 負イオンが膜を照射してダメージを与え、同時に膜中に取り込まれて格子が伸びたものと思われる¹¹⁾。

Fig. 2 に NiO 膜の放電ガス圧力と膜密度の関係を示す。熱処理の有無によらず、どの膜も密度がバルク密度より低い。放電ガス圧力が 0.6 Pa を越えると熱処理前後共に密度は減少した。熱処理を施すとどの膜も重量が約 20%、膜厚が約 10% 減少するために密度の低下が観測された。重量の減少は、その一部がスパッタ中に取り込まれた Ar や O 原子（例えば前述の高エネルギー Ar 原子や O 負イオンが打ち込まれたもの）の解放によるものと考えられる。また、とくに高圧で堆積した膜では、後で示すように熱処理に伴い表面積

* 平成21年11月6日 第50回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 富山大学大学院理工学研究部（〒939-8555 富山県富山市五福）

Fig. 1 XRD patterns before and after annealing.

Fig. 2 Film density as a function of discharge gas pressure.

がかなり減少することから、重量測定中に吸着している大気中の水分や酸素の吸着量の減少効果も含まれるものと思われる。

表面と断面の SEM 像を Fig. 3 に示す。熱処理前、0.6 Pa 以下の低圧で堆積した膜表面には 4 nm 程度の小さな粒子が観察される。断面には明確なグレイン構造は観察されない。圧力が増すにつれて表面に観察される粒子の径は大きくなる。断面像によれば、熱処理前では 1.2 Pa 以上で、また熱処理後は 0.6 Pa 以上で柱状粒子の成長が観察される。圧力が高くなるにつれて柱と柱の間に隙間ができ膜は多孔質になるが、このことは前述の膜密度の低下に反映されている。熱処理後の膜では、熱処理前に比べて粒子の形が明確になっている。4 Pa 以上の膜では熱処理後に亀裂が見られるが、これはもともと隙間に囲まれていたグレイン同志が融合し、膜に引っ張り応力が働くためである。

相対表面積の放電ガス圧力依存性を Fig. 4 に示す。熱処理前は圧力を高くすると、前述のように、グレインとグレインの間に隙間が生じ、相対表面積は増大する。12 Pa での成膜ではほとんどのグレインとグレインの間が隙間だらけになり、相対表面積が 1.2 Pa 以下の低圧に比べて非常に大きくなっている。熱処理後、低圧で堆積した膜は、NiO のグレインが過剰に取り込んでいた Ar や O の解放により体積収縮するため、グレイン間にすき間が生じて表面積は増大する。このとき、グレインの体積収縮は低角側にずれていた回折ピークの本来の位置への回復として観察される。一方、12 Pa の高圧で堆積した膜はもともとお互いの密着が悪かったグレイン同志が融合するので相対表面積が減少する。ただし、この時、先に述べたように亀裂が発生する。

Fig. 3 SEM images before and after annealing.

Fig. 4 Relative surface area as a function of discharge gas pressure.

Fig. 5 Sensor response to 1 ppm NO₂ measured at 100 and 200°C in dry air. The results for a film deposited at 12 Pa is shown.

NO₂を導入したときのセンサ応答の例を Fig. 5 に示す。NiO は p 型なので酸化性の NO₂ ガスを導入すると電気抵抗は減少する。動作温度 200°C では NO₂ を停止すると約 80 分でガス導入前の値に回復するが、100°C 以下ではもとの値には回復しなかった。

NO₂ ガス導入前後の電気抵抗値を用いてセンサ感度 S を $S = (R_{air} - R_{gas}) / R_{gas}$ で定義し、Fig. 6 にその温度依存性を示す。どの膜も 100–200°C において感度最大を示す。その値は放電ガス圧力が増すにつれて増大する。

Hotovy 等 [1, 2] は放電ガス圧力を 0.5 Pa に固定し、アルゴンと酸素の流量を変えて作製した膜の NO₂ 感度を測定した。彼らは 5 ppm の NO₂ 濃度に対して最大 1.5 の感度を報告している。筆者等は 1 ppm の低濃度の NO₂ に対して 3.0 の感度を得ており、放電ガス圧力を高めることが非常に高感度化に効果的であることが分かる。

ここで、1.2 Pa と 12 Pa の膜を比較すると、表面積はほぼ

Fig. 6 Temperature dependence of the sensitivity for the films deposited at various pressures.

同じであるが、12 Pa の方が感度は明らかに高い。膜構造を比べると、後者は亀裂が見られる。筆者等は、12 Pa の条件については熱処理温度を変えて検討 (350°C と 500°C) を行っている。それによれば、熱処理温度を高くするにつれて表面積が減少するにもかかわらず、亀裂の幅が広がってセンサの抵抗と感度は増大した。このことから筆者等は 1.2 Pa と 12 Pa の感度の違いも亀裂の有無によるものと考えている。しかしながら、亀裂がどのような機構で感度に影響するかは不明であり、今後の検討を要する。

4. 結 論

直流のマグネトロンスパッタ装置を用い、放電ガス圧力を変えて NiO 膜を堆積した。膜の構造を調べると共にガスセンサを作製して NO₂ 検出特性を調べた。

得られた NiO 膜は概ね柱状構造を示した。放電ガス圧力 0.6 Pa の低圧では比較的緻密であるが、放電ガス圧力が高くなるにつれてグレイン間に隙間が生じた。400°C で熱処理すると、1.2 Pa 以下の低圧で得られた比較的緻密な膜では NiO グレインの体積収縮によりグレイン間にすき間が生じ、表面積が増大した。高圧で得られた隙間のある膜はグレイン同士が融合して表面積が減少した。

膜密度が低くなるにつれてセンサ感度は高くなった。感度の決定においては表面積の増大や亀裂の発生が重要と思われる。最も高い圧力で作製した密度の低い膜では、200°C の動作温度で最大感度 3 を超える値が観測された。NO₂ を排出するとき、電気抵抗は 200°C 以上ではもとの値に戻ったが 100°C 以下では戻らなかった。

〔文 献〕

- 1) I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone and L. Spiess: *Thin Solid Films*, **418** (2002) 9.
- 2) I. Hotovy, J. Liday, J. Huran, S. Hascik, L. Spiess and H. Sitter: *Vacuum*, **69** (2002) 237.
- 3) I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone and L. Spiess: *Sensors and Actuators B*, **78** (2001) 126.
- 4) I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, R. Capkovic and S. Hascik: *Vacuum*, **58** (2000) 300.
- 5) I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess and V. Rehacek: *Sensors and Actuators B*, **103** (2004) 300.

- 6) M. STAMATAKI, D. TSAMAKIS, N. BRILIS, I. FASAKI, A. GIANNOUDAKOS, M. STAMATAKI and M. KOMPITSAS: Phys Status Solid A, **205** (2008) 2064.
- 7) I. FASAKI, A. GIANNOUDAKOS, M. STAMATAKI, M. KOMPITSAS, F. ROUBANI-KALANTZOPOULOU, E. GYOERGY, I. N. MIHAILESCU, A. LAGOYANNIS and S. HARISSOPULOS: Appl Phys A, **91** (2008) 487.
- 8) T. Yamazaki, C. Jin, A. Nakayama, K. Ito, T. Yoshizawa, T. Kikuta, N. Nakatani and T. Yamabuchi: Jpn. J. Appl. Phys, **44** (2005) 792.
- 9) Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, C. Jin, T. Kikuta and N. Nakatani: Thin Solid Films, **516** (2008) 5111.
- 10) C. Jin, T. Yamazaki, Y. Shirai, T. Yoshizawa, T. Kikuta, N. Nakatani and F. Takeda: Thin Solid Films, **474** (2005) 255.
- 11) K. Kamoshida and M. Wakamiya: Thin Solid Films, **283** (1996) 57.