フッ化水素ガスセンサ用 Pt-O 薄膜電極の作製

中野信夫*, 石地 徹*, 岡本昭夫**, 鈴木義彦**, 小川倉一**

Fabrication of Pt-O Thin Film Electrode for an HF-gas Sensor

Nobuo NAKANO*, Toru ISHII*, Akio OKAMOTO**,
Yoshihiko SUZUKI** and Soichi OGAWA**

The properties of platinum oxide film electrodes were studied to improve stability of an electrochemical HF-gas sensor. The thin-film electrodes were prepared by reactive sputtering on the surface of a PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane in a mixture of argon and oxygen.

Total sputtering pressure was kept constant at 8×10^{-3} Torr and oxygen pressure was varied from zero to 1.6×10^{-4} Torr. To clarify the surface properties of the film, the structure and the chemical binding state were analyzed by XRD and ESCA. The crystalline structure of the film changed from Pt to PtO at an oxygen pressure of 1.2×10^{-5} Torr and changed to PtO₂ with increasing oxygen pressure. An HF-gas sensor using this platinum oxide thin-film electrode showed stable gas sensitivity for a prolonged period, maintaining stable output current for at least 200 days, under normal conditions at room temperature.

Key Words: Pt-O Thin Film, Reactive Sputtering, HF-gas Sensor

1. 緒 言

半導体などの製造工場で使用されるフッ化水素ガス(HF)¹⁾などの酸性ガスの検出には、電気化学的ガスセンサが用いられている^{2)~4)}。このセンサでは、疎水性の多孔質膜に金、白金などの薄膜を形成した作用電極、電解液としてヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムから成る水溶液とし、この電極界面上で次の反応を進行させる。

HFは電解液中でヨウ素を遊離する。

このヨウ素は作用電極上で次のように還元され、電解電流はHFの濃度に比例する。

従来のセンサでは多孔質膜に金属白金を形成した作用電極を用いていた。金属白金の場合、経時的に電極が変性し、HFに対する検出感度が大きく変化するという不都合があった。本報告では、センサの高感度化及び長期安定化を図るため、作用電極の作製法について検討した。ここでは、反応性スパッタ法により種々の条件でPt-O複合薄膜を作製し、それらの電気的特性、結晶構造、X線光電子分光法(ESCA)による結合エネルギーの測定結果から^{5)~7)}、HFに対する検出感度及びそれらの経時的な安

定性を検討した結果、適正な条件を選ぶことで高感度で200日に亘って安定して動作するPt-O薄膜電極を作製することができたのでそれらの結果について報告する⁸⁾。

2. 実験装置及び方法

図1に薄膜作製に用いたスパッタ装置を示す。その4極スパッタ装置はプラズマを発生させる機構とスパッタを行う機構が分離しているため、実験パラメータを独立して変化させることができ、膜の特性制御がよいこと及び再現性よく作製できるなどの特徴を持っている^{9), 10)}。排気系は液体窒素トラップ付きの油拡散ポンプ(800L/min)、チタンサブリーションポンプ、油回転ポンプ(250L/s)で到達真空度は 1.0×10^{-8} Torrである。ターゲットとして純度99.9%のPt板を使用し、スパッタガスとして市販の純度99.99%のアルゴン(Ar)、99.99%の酸素を混入して反応性スパッタを行った。ターゲット電圧は1000V、ターゲット電流は20-60mA、基板温度は100℃である。所定量の酸素ガスを導入した後、全圧が 8×10^{-3} Torrに達するまでArガスを導入してスパッタを行った。Pt-O薄膜の作製条件は表1に示す。

図2にHFガスセンサの測定装置を示す。HFガスセンサは3電極から構成される。作用電極(WE)は多孔性のテフロン膜にスパッタした白金薄膜電極、参照電極(RE)及び対電極(CE)はそれぞれ銀/ヨウ化銀電極、白金電極から成る。電解セル容積は約60mLである。扶桑製作所製(1100型)のポテンショスタットを使用して、作用電極の電位を0.3V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 ℃)で行った。試料ガスはガステク(株)製の標準ガス発生器(PD-1B)を用いた。

* 理研計器(株) (〒174 東京都板橋区小豆沢2-7-6)
RIKEN KEIKI Co., Ltd. (7-6, Azusawa 2-chome, Itabashi-ku, Tokyo 174)

** 大阪府立産業技術総合研究所 (〒550 大阪府大阪市西区江之子島2-1-53)
Osaka Pref. Ind. Tech. Res. Inst. (1-53, Enokozima 2-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka 550)

Fig. 1 Schematic drawing of the tetraode sputtering system.
1 : anode, 2 : substrate and heater, 3 : target
4 : magnetic coil, 5 : supplementary anode, 6 : cathode, 7 : cooling shield plate, 8 : Ti sublimation pump, 9 : inner heater, 10 : low vacuum gauge, 11 : liquid N₂ cold trap, 12 : high vacuum gauge, 13 : 6-inch oil diffusion pump, 14 : variable leak valve for Ar or reactive gases.

Table 1 Preparation parameters for Pt-O films.

target	Pt (99.9%)
sputtering gas	Ar (99.99%)
reactive gas	O ₂ (99.99%)
substrate	7059 glass, teflon
total pressure	1.1×10^{-3} Pa
target voltage	1000V
target current	25~60mA
substrate temperature	100°C
thickness	2500 Å

3. 実験結果及び考察

3. 1 比抵抗及び抵抗温度係数

図3は酸素分圧を変化させたときの各試料の0℃における比抵抗(ρ)及び抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance, 以下TCR)の変化を表しており、基板温度は100℃である。酸素分圧が 4×10^{-5} Torrまでは酸素分圧が増加しても ρ は $2.2 \sim 3.3 \times 10^{-5}$ (Ω cm)と多少増加する程度で、ほとんど変化しないが、酸素分圧を 6×10^{-5} Torrまで増加させると ρ は 7×10^{-4} (Ω cm)まで増加し、酸素分圧が 6×10^{-4} Torrに増加すると ρ は 2.6×10^{-2} (Ω cm)に達する。スパッタ中の酸素分圧を増加させると、 ρ が増大する現象はDelrueら⁵⁾や、Westwoodら⁶⁾らの結果と定性的に一致している。

TCRについては酸素分圧が $0 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの領

Fig. 2 Schematic drawing of the practical HF-gas sensing system.
1 : Pt electrode coated with a teflon menbrane,
2 : pump, 3 : potentiostat, 4 : HF gas generator

Fig. 3 Resistivity and TCR of Pt-O films as a function of oxygen partial pressure.
● Resistivity ; ○ TCR

域では+1400から+890 (ppm/℃)に減少するが正の値を示す。酸素分圧が $5 \sim 6 \times 10^{-5}$ Torrの領域でTCRは+890から-360 (ppm/℃)へと正から負に反転する。酸素分圧を 1×10^{-4} Torrまで増加するとTCRは-1300 (ppm/℃)と負の方向に急激に増大し 1.3×10^{-4} TorrでTCRは-3300 (ppm/℃)となり、さらに酸素分圧を 1.6×10^{-4} Torrまで増加するとTCRは-5800 (ppm/℃)まで達する。酸素分圧が低い領域($0 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr)では ρ は小さくTCRも正のため金属的な電気伝導を示す。Westwoodら⁶⁾の比較的低電圧で作製した場合と傾向的に一致している。さらに酸素分圧を増加すると ρ は急激に増大しTCRも正から負に変化するため作製した膜は半導体的電気伝導を示す。このように酸素分圧を増加させると電気的特性が金属的な伝導から半導体的な伝導機構に変化することが分かった。

3. 2 結晶構造の酸素分圧依存性

図4は種々の酸素分圧で作製した試料のX線回折パターンを示す。酸素分圧が0 Torrのとき、金属Ptの(111), (222)面のみが現れ、非常に一軸配向性の高いPt薄膜が形成される。酸素分圧が 4×10^{-5} Torrの場合は(111)以外に(200), (220), (311)の回折ラインが現

Fig. 4 Variation of X-ray diffraction patterns with various oxygen partial pressures.
(a) : $P(O_2) = 0$ Torr, (b) : $P(O_2) = 4 \times 10^{-5}$ Torr,
(c) : $P(O_2) = 6 \times 10^{-5}$ Torr, (d) : $P(O_2) = 1.2 \times 10^{-4}$ Torr, (e) : $P(O_2) = 1.6 \times 10^{-4}$ Torr.

れ、Ptの粉末の場合と同様な回折パターンを示し、Pt微粒子から構成された膜であると考えられる。さらに酸素分圧を 6×10^{-5} Torrまで増加すると(111)面の回折ラインのみが現れ、非常にブロードであるため超微粒子状のPt薄膜と考えられる。酸素分圧が $8 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torrの領域では図中の 1.2×10^{-5} Torrと同様な回折パターンとなり非晶質なPt-O薄膜と考えられる。酸素分圧が 1.6×10^{-4} Torrでは、回折角(2θ)が約20度付近にPt酸化物と考えられる回折パターンが現れているが、回折ラインはブロードであるため微結晶状態のPt酸化物薄膜が形成されていると考えられる。Pt-O薄膜は膜作製時の酸素分圧が低い領域では配向性の高い金属Pt薄膜が形成されるが、酸素分圧を増加するとともに微粒子状のPt薄膜から超微粒子状のPt薄膜となりさらにMcBrideら⁷⁾の結果で観測されたような非晶質状の金属PtとPt酸化物との混合物であるサーメット膜やPt酸化物から構成された微結晶酸化物薄膜へと結晶構造が変化すると考えられる。

3. 3 ESCAによる試料表面結合状態の物性

図5は種々の酸素分圧で作製した試料での4種の代表的Pt 4fに対するESCAスペクトルを比較したものである。表2はPt 4fにおけるPt, PtO, PtO₂に対するESCAの結合エネルギーを表したものである。表3はESCAの分析結果より得られたPt, Oの組成比を示す。酸素分圧が0 Torrのとき(図5(a)), 表2のように金属Ptの4f_{7/2}, 4f_{5/2}の結合エネルギーでピークが現れる。酸素分圧が0 Torr(a)の場合においても

Fig. 5 Variation of ESCA Pt 4f spectra with oxygen partial pressures.
(a) : $P(O_2) = 0$ Torr, (b) : $P(O_2) = 4 \times 10^{-5}$ Torr,
(c) : $P(O_2) = 1.2 \times 10^{-4}$ Torr, (d) : $P(O_2) = 1.6 \times 10^{-4}$ Torr

Table 2 ESCA-binding energies of Pt 4f_{7/2}, and 4f_{5/2} for the Pt, PtO and PtO₂ films.

sample	4f _{7/2} (eV)	4f _{5/2} (eV)
Pt	70.9	74.25
PtO	72.4	75.7
PtO ₂	74.2	77.5

Table 3 Atomic ratio of Pt and O determined by ESCA analysis.

P(O ₂) (Torr)	Pt (%)	O (%)
0	79	21
4×10^{-5}	65	35
1.2×10^{-4}	43	57
1.6×10^{-4}	37	63

表3からO原子の組成比が約20%も存在しているため、膜表面の吸着酸素であると考えられる。酸素分圧が 4×10^{-5} TorrのときPt 4fのピークは金属Ptであるが、PtO₂のピークもわずかに現れる。それに対応して、O原子の組成比が約35%と増加しているのが分かる。酸素分圧が 1.2×10^{-4} TorrのときPt 4fのピークは金属Ptが優勢であるが、図中矢印Aで示したようにPtO₂のピークが現れる。PtOも形成されていると考えられるが、金属Ptのピークに近いので、ピークとしては観測できない。またO原子の組成比が57%に急激に増加している。吸着分を除くと、36%が膜中に存在していると考えられる。膜全体では金属Ptの割合が大きい、高エネルギー側のPtO₂の結合エネルギーに対応したピークが観測されるため膜中にPtOやPtO₂の割合が大きいと考えられる。酸素分圧が 1.6×10^{-4} Torrのときは、

Fig. 6 Long-term stability of HF sensor. The working electrode was Pt-O thin film prepared at various oxygen pressure.

(a) : $P(O_2) = 0$ Torr, (b) : $P(O_2) = 4 \times 10^{-5}$ Torr,
(c) : $P(O_2) = 1.2 \times 10^{-4}$ Torr,
(d) : $P(O_2) = 1.6 \times 10^{-4}$ Torr

PtOのピークが現れる。またO原子の組成比が63%まで増加し、吸着分を除くと、42%が膜中に存在していると考えられる。膜全体ではPtO及びPtO₂の割合が大きく、ほとんどPt酸化物であると考えられる。

3. 4 HFガスセンサの経時特性

各試料と同じ条件で、疎水性の多孔質膜に作製したPt薄膜電極を用いてHFガスセンサを組み立て、6 ppmのHFガスに対する出力の経時変化を測定した。図6に経時特性を示す。酸素分圧0 Torrで作製した作用電極(a)では、時間とともに急速に出力電流が低下し、150日を経過した時点では初期の約1/10まで低下した。酸素分圧 4×10^{-5} Torr(b)では、酸素分圧0 Torrのものと比較して出力電流の減少は、半分程度となった。次に、酸素分圧 1.2×10^{-4} Torr(c)では、出力電流の低下率は極めて小さく、約200日を経過した時点でも初期電流の90%以上を維持した。この条件で作製したPt薄膜電極は有効表面積が大きく、表面が安定であるためHFに対する出力電流が高く、長期間に亘って出力が安定したと考えられる。さらに、酸素分圧 1.6×10^{-4} Torr(d)では、初期の出力電流が約60%に低下するが、経時的な低下率は極めて小さく、約200日を経過した時点でも初期電流の95%以上を維持した。さらに酸素分圧が高いものでは、電極膜の比抵抗が急激に増大しセンサとしてのインピーダンスが高くなり、電解電流を検出できないことが判明した。

4. 結 言

反応性プラズマスパッタ法により種々な条件下で作製したPt-O薄膜の電気的特性や結晶構造、ESCAによる測定結果より、膜作製時の酸素分圧と膜物性との関連性とHFガスセンサ用電極として検討し以下のことが判明した。

1) 酸素分圧の低い領域 $0 \sim 4 \times 10^{-5}$ Torrでは、酸素分圧が増加するにともない膜の結晶性は悪く、Ptの粉末状態と同じ回折パターンが現れ、格子面間隔が大きくなり、結晶粒径が小さくなる。またESCAの結果から、膜のほとんどが金属Ptで、酸素はPtと反応せず、膜中の格子間に侵入し結晶性が悪い。 ρ は少し増加し、TCRは少し減少する程度である。この条件でのPt-O薄膜電極ではHFガスセンサの経時特性を向上することはできない。

2) 酸素分圧が 6×10^{-5} Torr近傍で微粒子状Pt薄膜から超微粒子状Pt薄膜と結晶構造が変化し結晶表面にPt酸化層が形成され始め、TCRは正から負に反転し ρ はかなり増加する。酸素分圧を 1.2×10^{-4} Torrまで増加すると、ESCAからPt-Oの形成されていると考えられ、金属PtにPtO、PtO₂の混合したサーメット状の結晶構造であるため、 ρ は増加し、TCRは負となる。この条件で作製したPt-O薄膜電極で、HFに対する検出感度が高く、長期間に亘って安定したHFガスセンサの作用電極を構成できる。

3) さらに酸素分圧を 1.6×10^{-4} Torrまで増加すると、X線回折ピークはほとんどブロードであり、ESCAの測定からはPtOのPt 4fのピークが現れているためPt酸化物微結晶薄膜と考えられる。また、 ρ が 2.5×10^{-2} (Ω cm)と大きく、TCRも -5800 (ppm/°C)であり、半導体的な電気伝導を示す。この条件で作製したPt-O薄膜電極では、HFガスセンサの初期出力は低いが、経時的には長期間(200日)安定した電極材料が得られる。さらに酸素分圧を増加させると電極膜の比抵抗が増大しセンサとしての使用方法の検討が必要になる。

(1992-3-10 受理)

本論文中の非SI単位のSI単位による換算表

量	単位記号	SI単位による値
圧力	Torr	1.33322×10^2 Pa

文 献

- 1) 中明賢二; ACGHI (1989~90) の有害物質の許容濃度および生物学的暴露指標値, (労働科学研究所, 1989)
- 2) 磯部満夫; センサ技術, 4, 27 (1989)
- 3) 長瀬 誠, 小宮弘隆; 計装, 28, 63 (1985)
- 4) 石地 徹, 高橋勝緒; 電気化学, 58, 12 (1990)
- 5) J. P. Delrue, J. P. Dauchot, A. Hecq, M. Hecq; Int. Vac. Congr., 7, 2063 (1977)
- 6) W. D. Westwood, C. D. Bennewitz; J. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 713 (1974)
- 7) J. R. McBride, G. W. Graham, C. R. Peters, W. H. Weber; J. Appl. Phys., 69, 1 (1991)
- 8) 小川倉一, 岡本昭夫, 中野信夫; 第31回真空連合講演大会予稿集, p.83 (1990)
- 9) 滝口勝美, 小川倉一, 長谷川泰一; 大阪府立工業技術研究所報告, p.68 (1976)
- 10) 滝口勝美, 小川倉一, 塩山忠義, 四谷 任; 大阪府立工業技術研究所報告, p.74 (1979)