

スピネル型構造をもつ Zn-Sn 系複合酸化物薄膜のガス検知特性

平塚信之・小林 裕・内田秀和・勝部昭明

埼玉大学大学院理工学研究科, 338 埼玉県浦和市下大久保 255

Gas Sensing Characteristics of Zinc-Tin Complex Oxide Thin Films with Spinel-Type Structure

Nobuyuki HIRATSUKA, Hiroshi KOBAYASHI, Hidekazu UCHIDA and Teruaki KATSUBE

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi, Saitama 338

Zn-Sn metallic films were deposited on alumina substrates by an evaporation method, and then complex oxide films were fabricated by annealing in air. The relation between the formation of spinel-type Zn_2SnO_4 and their sensing characteristics to $i-C_4H_{10}$ gas was studied. Both ZnO and SnO_2 films annealed at $500^\circ C$ had higher sensitivity to $i-C_4H_{10}$ than the complex oxide films of ZnO and SnO_2 because of fine crystallinity. The sensitivities of the complex oxide films increased with increasing annealing temperature from 600 to $800^\circ C$, because of the improved crystallinity. Higher sensitivities were obtained by laminating the complex oxide films. Moreover, the gas selectivity of Zn-Sn complex oxide films for several kinds of gases was investigated. The Zn-Sn complex oxide film had a very high sensitivity to NO_2 gas.

[Received March 12, 1996; Accepted August 6, 1996]

Key-words : Gas sensor, Evaporation method, Zn_2SnO_4 , Thin film, Gas selectivity

1. 緒言

半導性を示す金属酸化物を用いたガスセンサーは比較的安定性が高く、種類も多いことから以前から研究がなされている。その中でも ZnO 及び SnO_2 などの n 型酸化物半導体に Pt 及び Pd などの貴金属触媒を添加したガスセンサーは、家庭用及び工業用センサーとして広く実用化されている。

近年では、センサーと周辺回路を一体化した集積化センサー及び他の機能を持つセンサーと組み合わせた多機能センサーに応用するために、その形態を薄膜としたものが研究されている^{1),2)}。薄膜型ガスセンサーは焼結型ガスセンサーより微粒子状の構造を持つため、高感度化が期待できるが、安定性及び信頼性に関しては多くの課題を残している。

ガスセンサーに要求される重要な機能の一つは、特定の成分を選択的に識別検知できることである。センサーにガス選択性を持たせるには、妨害ガスをセンサーに到達する前に除去する方法、センサーの作動温度を変える方法、及び貴金属触媒などを添加する方法などがある。しかし、貴金属触媒を用いずに、特定ガスに対するガス選択性を持つセンサーの研究はまだ不十分である。

著者らは、従来あまり研究されていない構造的に安定なスピネル型酸化物に着目し、ニッケルフェライト ($NiFe_2O_4$)³⁾ 及び銅フェライト ($CuFe_2O_4$)⁴⁾ に関するガス感度特性を既に報告した。

本研究では、抵抗加熱型真空蒸着法により、Zn-Sn 系複合酸化物膜のガスセンサーを作製し、ガス応答に対する膜の組成、表面構造及び熱処理温度の影響を調べた。また、種々の被検ガスに対するガス感度の測定を行い、Zn-Sn 系複合酸化物膜のガス選択性について検討した。

2. 実験方法

真空蒸着法により、Zn-Sn 系複合酸化物膜ガスセンサーを作製した。まず、スパッター法により、セラミックス基板 ($20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$) 上にくし形金の膜を約 120 nm 厚に製膜し、電極 (電極間隔 0.5 mm) とした。そしてその上に

抵抗加熱型真空蒸着装置により、感ガス膜を製膜した。蒸着材料をタングステンボート上にのせ、ベルジャー内を 0.5 Pa 、基板温度は室温として蒸着を行った。蒸着方法は 2 通りの方法で行った。第 1 の方法は、蒸着材料の Zn 及び Sn を種々の割合に秤量し、Zn, Sn の順に別々に蒸着する方法で、第 2 の方法は Zn 及び Sn をあらかじめ溶解した材料を蒸着し、更に積層する方法で、いずれも基板上に金属状態の膜が堆積した。その後、空気中で $500^\circ C$ から $900^\circ C$ の範囲で、 12 h 熱処理し、酸化物膜とした。こうして作製したガスセンサー素子の外形及び断面構造の概略図を図 1 に示す。

素子のガス応答特性は、電気炉に挿入したガラス管内に素子を固定し、一定の測定温度 ($300^\circ C$) に保った後、被検ガスを含む空気 ($i-C_4H_{10}$, $2\text{ vol}\%$) を流量速度 1 l/min で流し、素子に流れる電流の経時変化を測定した。このとき、ガス感度はガス注入後と注入前の素子に流れる電流の比 (G_g/G_a) により求めた。また、すべての素子について、結晶構造を X 線回折装置 (XRD)、素子表面の組成分析をエネルギー分散型蛍光 X 線装置 (EDX) によりそれぞれ測定した。以降に述べる組成比はすべて膜作製後の測定値である。素子の表面構造及び膜厚を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

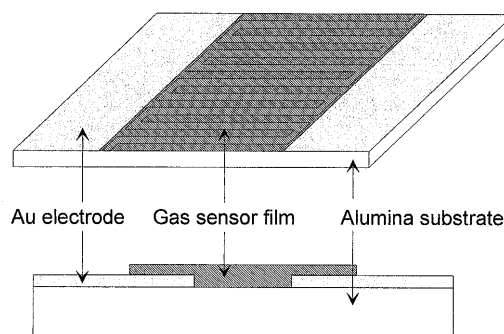


Fig. 1. Schematic drawing of sensor.

3. 結果及び検討

3.1 Zn-Sn 系複合酸化物膜のガス感度特性

Zn/Sn 組成比がガス感度特性に及ぼす影響を調べるために、蒸着材料の Zn 及び Sn を種々の割合に秤量して製膜した (第1の方法). 図2は, $X=0$, $X=0.70$ 及び $X=1$ の各組成の蒸着膜を 500°C で熱処理した素子のイソブタンに対するガス応答の経時変化を示す ($\text{Zn}:\text{Sn}=X:1-X$). Snのみを蒸着した膜 ($X=0$)のガス感度は2.4, Znのみを蒸着した膜 ($X=1$)のガス感度は2.1と, 複合膜 ($X=0.70$)のガス感度1.3に比べ, 高いガス感度を示す.

図3は, $X=0$, $X=0.70$ 及び $X=1$ の素子の X 線回折図を示す. $X=0$ 及び $X=1$ の膜はそれぞれ結晶性の良い SnO_2 及び ZnO が生成している. 一方, 複合膜である $X=0.70$ の膜は ZnO , SnO_2 及びスピネル型構造の Zn_2SnO_4 のピークが存在する. したがって, 熱処理温度が 500°C のときは, 図2に示したように複数の結晶相からなる素子よりも単相の素子の方が高いガス感度を示す.

$X=0.70$ の膜には, わずかに ZnO 及び SnO_2 のピークが存在することから, 更に熱処理温度を高くしてガス感度に対する影

響について調べた.

$X=0$, $X=0.70$ 及び $X=1$ の膜について, 500°C で熱処理した後に更に 600°C , 700°C 及び 800°C でそれぞれ12h熱処理した素子のイソブタンに対するガス感度の熱処理温度依存性を調べた. $X=0$ の膜は熱処理温度が 700°C のとき6.3と特に高いガス感度を示したが, 更に 800°C で熱処理を行うとガス感度は逆に1.5に低下した. また, $X=1$ の膜は熱処理温度が高くなるに従い, ガス感度は単調に低下し, 800°C ではガス感度は1.5となった. 一方, 複合膜である $X=0.70$ の素子は熱処理温度が高くなるに従い, 高いガス感度を示し, 800°C で熱処理したときガス感度は2.8に増大した. この原因について $X=0$ 及び $X=0.70$ の素子の膜厚を測定することにより検討した. その結果, $X=0$ の素子に関しては 500°C での熱処理後には $2.0\ \mu\text{m}$ あった膜厚が, 800°C での熱処理後には $0.95\ \mu\text{m}$ にまで減少した. 一方, $X=0.70$ の素子では, 500°C での熱処理によって $0.77\ \mu\text{m}$ であった膜厚が, 更に 800°C で熱処理することによって, $1.0\ \mu\text{m}$ に増加した. このことからSnのみを蒸着した膜は熱処理温度を高くするに従い, Snが蒸発して膜厚が減少し, 700°C で感度が高くなるのに適した膜厚になったと考えられる. そして 800°C では熱処理温度が高すぎたために膜に欠陥が生じ, ガス感度が低下したと考えられる. また, $X=0.70$ の素子では 800°C まで熱処理してもSnの蒸発は起こらず, 粒子が成長したため膜厚が大きくなったと考えられる. このことは高温における熱処理でも膜が安定しており, 構造的に安定なスピネル構造の効果が現れていると考えられる.

図4は, 組成比が $X=0.70$ の複合膜について, 500°C から 900°C で熱処理した場合の X 線回折図を示す. 500°C で熱処理した膜に存在する未反応の ZnO のピークは 800°C まで熱処理しても残存している. これは蒸着時に Zn, Sn の順に蒸着したため, 2層に分かれており, 800°C まで熱処理温度を高くしても層間の境界部分でのみ反応が起こり, 未反応の ZnO 及び SnO_2 が部分的に残ったと考えられる. しかし 900°C で熱処理した膜には未反応の ZnO は存在しない. したがって, 未反応

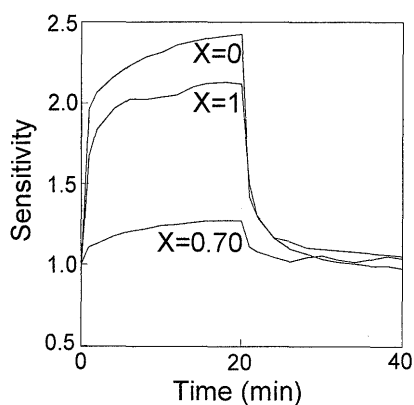


Fig. 2. Response curves of the films ($\text{Zn}:\text{Sn}=X:1-X$) annealed at 500°C to 2 vol% $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in air at 300°C .

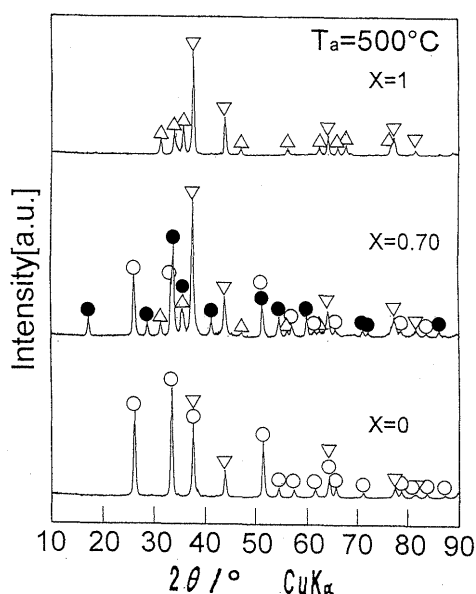


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the films annealed at 500°C . ● Zn_2SnO_4 , ○ SnO_2 , △ ZnO , ▽ Au ($\text{Zn}:\text{Sn}=X:1-X$).

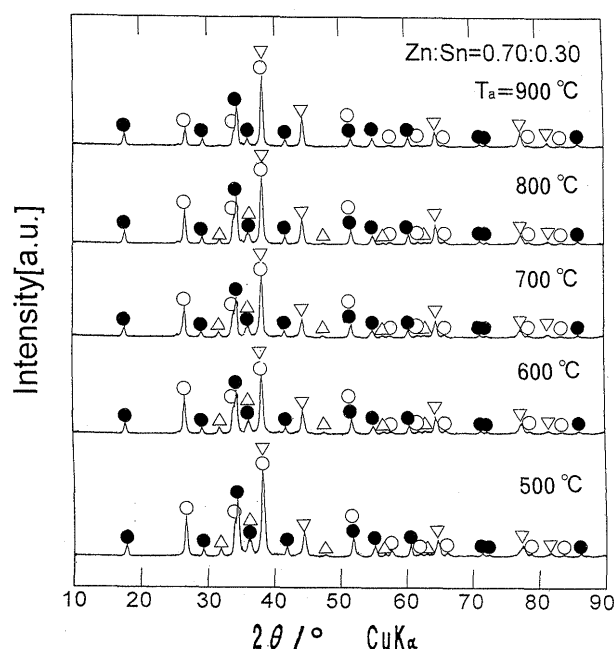


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the film annealed at the temperature range from 500 to 900°C . ● Zn_2SnO_4 , ○ SnO_2 , △ ZnO , ▽ Au.

部分が残らない膜を作製するためには900°C以上の熱処理温度が必要となる。しかし、バルクにおいて、 Zn_2SnO_4 が800°Cで生成するという報告があること⁵⁾、及び形態を膜としたセンサーは一体化及び集積化して用いられることなどを考慮すると、熱処理温度を低く抑える必要がある。

したがって、Zn 及び Sn を固溶しやすくし、低い熱処理温度で高いガス感度が得られるように、Zn 及び Sn をあらかじめ溶融した合金を出発材料として用いて同時に蒸着した。更に Zn 及び Sn が均一に分散することを意図して全体の膜厚は一定に保ちながら積層する回数の異なる素子を作製して、ガス感度への影響を調べるとともに、素子の表面を観察した。

図5は、これまでの第1の方法で作製した素子(1層)と、あらかじめ Sn 及び Zn を溶融した材料を蒸着する第2の方法で作製した2層及び3層に積層した素子のガス感度の熱処理温度依存性を示す。それぞれの膜は単層膜、積層膜ともに全膜厚が1 μ m程度になるようにそろえて作製した。EDX測定の結果より素子の組成比 X は1層の素子が0.70, 2層の素子が0.61, 3層の素子が0.56であった。もともと Zn が膜中に取り込まれにくいので、積層することにより X 値が減少したと考えられる。500°Cで熱処理した膜のガス感度は1層の素子が1.3, 2層の素子が1.3, 3層の素子が1.4と同様な感度を示す。しかし、600°C以上で熱処理することによって、それぞれの素子のガス感度に差異が生じ、700°Cで熱処理した膜のガス感度は1層の素子が2.1であるのに対し、2層の素子が9.8, 3層の素子が12と著しく高いガス感度が得られる。高いガス感度が得られた3層の素子の X 線回折測定をしたところ、スピネル構造の Zn_2SnO_4 及び SnO_2 の存在が確認された。更に、この原因について膜の表面構造を観察することにより検討した。

図6は、それぞれの素子の表面の電子顕微鏡写真を示す。

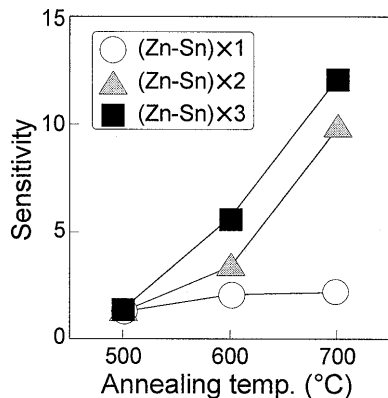


Fig. 5. Gas sensitivities of multi-layered films to 2 vol% $i-C_4H_{10}$ in air at 300°C as a function of annealing temperature.

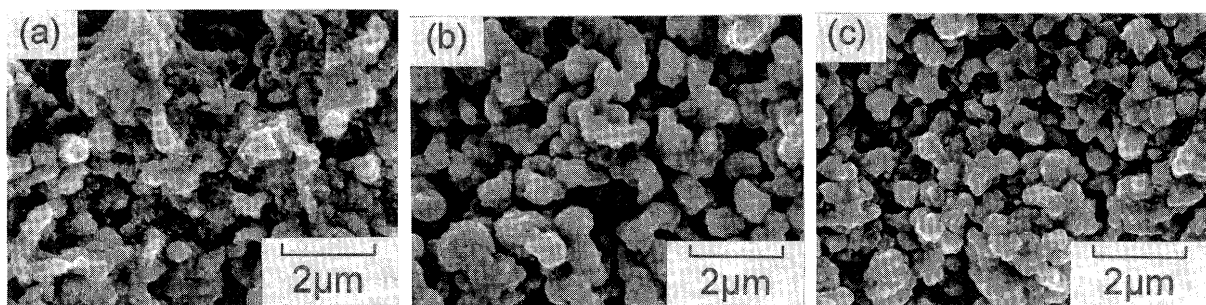


Fig. 6. SEM photographs of single-layered film (a) and multi-layered films ((b) double, (c) triple).

(a)は1層の膜、(b)及び(c)はそれぞれ積層膜である2層及び3層の膜で、それぞれ700°Cで12h熱処理した素子である。(a)は Zn_2SnO_4 粒子の表面に過剰の SnO_2 が広がり、表面積の減少が認められる。これは膜中のSn及びZnが不均一に存在することによる。一方、(b)及び(c)では細かな粒子が均一に存在し、(a)に比べ大幅に表面積が増加する。このことが、積層膜のガス感度が著しく高い原因の一つと考えられる。また、(b)及び(c)を比較すると、(b)の平均粒子径が0.90 μ m、(c)の平均粒子径が0.64 μ mで(c)の方の粒子径が小さい。この粒子径の相違は積層した1層当たりの膜厚が(c)の方が薄いため結晶成長が層間で妨げられることによると考えられる。一般に、粒子径が小さいと表面積が増加するだけでなく、粒子の接合部(ネック部)の断面積が減少するために、ガス感度は高くなる^{6),7)}。このため(c)の素子が(b)に比べガス感度が高いと考えられる。

3.2 Zn-Sn 系複合酸化物膜ガスセンサーのガス選択性

貴金属触媒を用いることなく、従来のガスセンサーよりも高いガス感度を示したZn-Sn系複合酸化物膜ガスセンサーについて種々のガスについてガス感度を調べた。

図7は、700°Cで熱処理した $X=0.54$ のZn-Sn系複合酸化物膜について、測定温度300°Cにおける CH_4 , $i-C_4H_{10}$, CO及び NO_2 に対するガス感度を示す。ここで NO_2 に関してはほかの被検ガスと異なるガス応答特性を示す。すなわち、 NO_2 は酸化性ガスとして働き、 G_g/G_a が1以下となった。更に、そのガス感度は酸化性ガスに対する指標である被検ガス注入後と注入前の素子抵抗の変化率 R_g/R_a に換算すると、 NO_2 は89と極めて高い感度を示した。 Zn_2SnO_4 素子が NO_2 に対し著しく高い感度を示すことは、これまでも報告されている⁸⁾。このことから、Zn-Sn系複合酸化物ガスセンサーは NO_2 ガスの検知に極めて有効であると考えられる。

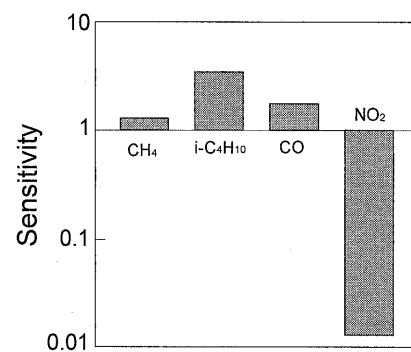


Fig. 7. Gas sensitivities of Zn-Sn composite oxide film to 1000 ppm gaseous samples in air at 300°C.

4. 結 論

(1) Zn-Sn 系複合酸化物膜については、500°Cで熱処理したときは $X=0$ 及び $X=1$ の SnO_2 及び ZnO 単相膜のガス感度が高かったが、800°Cで熱処理した膜では $X=0.70$ の複合膜のガス感度が最も高くなった。これは構造的に安定な Zn_2SnO_4 スピネル相が生成したためと考えられ、複合膜は素子の安定したガス感度の面で有効であることが分かった。

(2) 膜を積層化することで、粒子径が小さくなり、素子の表面積の増大及びネック部の断面積の減少により、ガス感度が向上した。

(3) 測定温度300°Cでは、Zn-Sn 系複合酸化物膜に対し NO_2 は酸化性ガスとして働き、またそのガス感度 R_g/R_a も著しく高いので、 NO_2 ガスの検知に極めて有効であると考えられる。

文 献

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502-03 (1962).
- 2) T. Seiyama and S. Kagawa, *Anal. Chem.*, **38**, 1069-73 (1966).
- 3) N. Hiratsuka and K. Muraishi, *Denki Kagaku*, **61**, 907-08 (1993).
- 4) N. Hiratsuka, H. Nakanishi, H. Uchida and T. Katsube, Proc. 12th Sensor Symposium (1994) pp. 105-08.
- 5) Z. Tianshu, S. Yesheng and J. Mingrong, *Chemical Sensors*, **9**, 156-59 (1992).
- 6) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Technical Digest of the 9th Sensor Symposium (1990) pp. 95-98.
- 7) L. Bruno, C. Pijolat and R. Lalauze, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 195-99 (1994).
- 8) S. Matsushima, S. Kunitsugu, K. Kobayashi and G. Okada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 302-03 (1995).