

常温で作動する半導体マイクロ酸素センサー

Semiconductor Micro Oxygen Sensor Workable at Room Temperature.

工学部情報工学科 勝部 昭明、原 正史、内田 秀和

Department of Information and Computer Science, Faculty of Engineering

Teruaki KATSUBE, Masashi HARA, and Hidekazu UCHIDA

A sputtered LaF_3 film was applied to construct a semiconductor micro-oxygen sensor consisting of a $\text{Pt}/\text{LaF}_3/\text{SiO}_2/\text{n-Si}/\text{Al}$ structure. The sensor showed a stable response in the oxygen partial pressure range of 0.1–1.0 atm at ambient temperature. The sensitivity and response time strongly depended on the fabrication conditions of LaF_3 and Pt films, and the optimum sputtering conditions to prepare the films were investigated. The highly sensitive sensor element was obtained at a relatively high deposition rate (15 nm/min) of LaF_3 film and at a high Ar pressure of 10.7 Pa. It was shown from ESCA analysis that the higher sensitivity was attained by the higher $[\text{F}]/[\text{La}]$ ratio of the LaF_x film.

酸素ガスの測定は、環境、医療、工業など多くの分野で重要性を増してきており、簡便なセンサーの開発が急がれている。現在実用化されている固体型酸素センサーとしては安定化ジルコニアを用いたものがあるが、これは500°C近くの高温で用いるものである。常温でも使える固体センサーについては研究開発が進められている段階であり、プロトン伝導体やハライドイオン伝導体などで酸素ガスに感度を有するものがいくつか見出されている^{1, 3)}。これらの材料の中で LaF_3 は固体酸素センサーとして有望であり、薄膜構造で低温(室温)動作可能であることが示されている^{3, 4)}。本研究は LaF_3 を活用して半導体マイクロセンサーを開発しようとするものである。このためシリコンを基板としてMOS構造の酸素センサーを試作しその特性を調べた。 LaF_3 はスパッタ法でゲート電極上に成長させ、触媒としてその上にPtをスパッタ蒸着した。本報告では LaF_3 及びPtの成長条件に着目し酸素センサーとしての特性を調べた結果を述べる。

酸素センサーの製作

図1に試作したMOS型酸素センサーの断面構造を示す。基板は抵抗率4–6 Ωcm 、(100)面、厚さ180 μm のSiを用い、 SiO_2 を100nm熱酸化し、その上に LaF_3 を100–300nmの範囲で成膜した。次に LaF_3 の上に触媒としてPtを50nm程度成膜した。Ptはゲート金属電極としても使用した。 LaF_3 及びPt膜の成長は高周波スパッタ法による。まずチャンパー内を 1×10^{-8} Torrの真空まで引き、基板を100°Cまで加熱した後室温まで下げてスパッタ膜を堆積させた。成膜パラメーターの影響を明らかにするため、スパッタ時のArガス圧、成膜速度、膜厚等の影響を調べた。

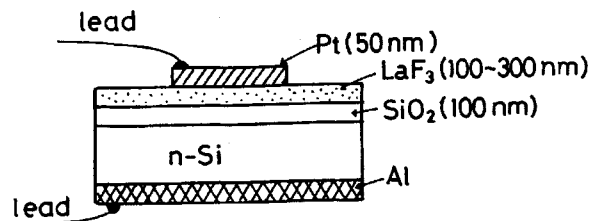


Fig. 1. Cross Sectional View of the MOS-Type Micro-Oxygen Sensor Using Sputtered LaF_3 Film.

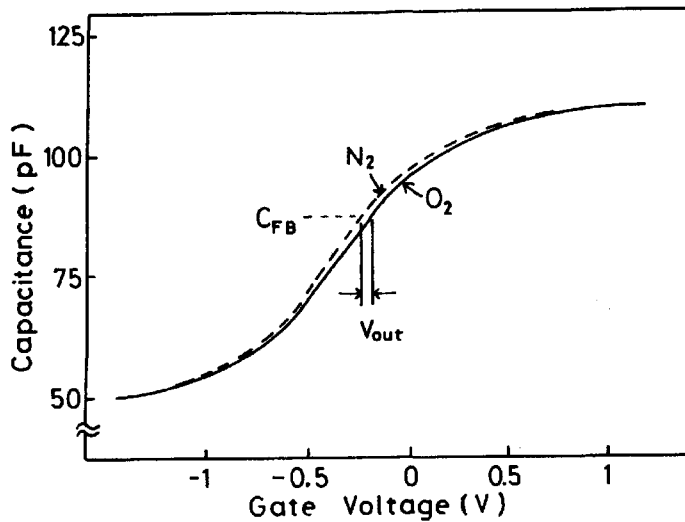


Fig. 2. Capacitance-Voltage Characteristics of a MOS-Type Oxygen Sensor.

酸素ガスに対するセンサーの応答は MOSダイオードの容量変化から求めた。MOS型酸素センサーの容量-電圧(C-V)特性の一例を図2に示す。図において点線は窒素ガス雰囲気中、実線は酸素ガス雰囲気中における特性である。この結果から明らかなように酸素ガスが LaF_3 表面に吸着するとC-V特性は電圧軸方向にシフトする。本実験ではダイオードのバイアス電圧をフラットバンド電圧(V_{FB})近くに固定し、酸素ガス濃度を変化させたときの V_{FB} の変化 V_{OUT} をセンサー信号として記録した。 V_{OUT} は LaF_3 の表面電圧の変化に対応する。

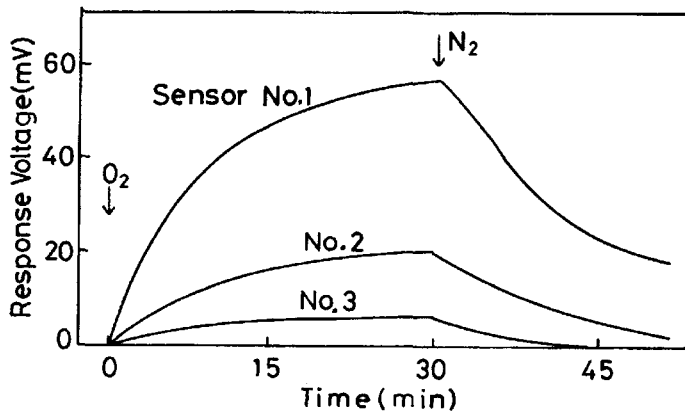


Fig. 3. Response Transients of the Oxygen Sensors with Various LaF_x Films for the Gas Flow Change of 1atm $\text{O}_2 \rightarrow 1$ atm $\text{N}_2 \rightarrow 1$ atm O_2 . Sensor number corresponds to those in Table 1.

実験結果

図3に製作したMOS型酸素センサーの時間応答特性を示す。測定は室温(25°C)で行い、酸素と窒素を交互に切り替えてセンサー応答を記録したものである。 LaF_3 の作成条件が適当であると安定な応答が得られる。現在までに試みた LaF_3 の成膜条件とその時のセンサー感度を表1に示す。感度は純粋な酸素に対する応答であり窒素雰囲気から酸素に切り替えて30分後の出力電圧で示した。成膜条件のうち特に影響の大きかったのは成長速度とAr圧である。試料No.2と4は成長速度のみ異なる条件で成膜したものであるが、15nm/minで成長したものは感度が高く4nm/minで成長したものはほとんど感度がないことが分かる。又センサーNo.1-3を比較するとAr圧は高いほど高感度が得られ、10.7Paで感度が最大となった。

Table 1. Depositions of LaF_3 and Pt Films and Sensitivities of Sensors MOS. 1-5.

Sensor No.		1	2	3	4	5
LaF _x	Sputtering Rate (nm/min)	15.0	15.0	15.0	4.0	15.0
	Ar Pressure (Pa)	10.7	2.7	0.7	2.7	10.7
	$x = [\text{F}]/[\text{La}]$	2.98	2.80	2.61	2.58	—
Pt	Ar Pressure (Pa)	9.3	9.3	9.3	9.3	105.0
Sensitivity (mV)		55.3	19.0	5.5	0	170.0

以上のようなセンサー応答を示す LaF_3 膜についてESCA分析を行った。その結果の一例を図4に示す。この信

号から原子組成比($x=[F]/[La]$)を求めその結果を表1に同時に示した。原子組成は化学量論比($x=3.0$)に比べてフッ素が不足しがちであり、フッ素の含有率は成長速度が遅いほど、又Ar圧が低くなるほど減少する傾向のあることが分かった。最も感度の良い膜はスパッタ速度15nm/min、Ar圧10.7Paの時得られ、この時化学量論比に近い組成比($x=2.98$)が得られた。組成比が大きいものほど感度が高くなることから、化学量論比に近い膜ほど感度が良くなるものと推測される。

一方触媒として用いたPtについても成膜条件が感度に大きな影響を与えるためスパッタ条件を検討した。その結果、特にスパッタリング時におけるAr圧の制御が重要であり、Ar圧を高くして成膜したとき感度が良くなる傾向のあることが分かった。表1にはPtの成膜条件が感度に与える影響についても記している。この表からも明らかなようにAr圧が105Paで成長したセンサーが9.3Paで成長したものよりも高感度である。105Paで成長したPtは灰色がかった膜であり9.3Paのものは金属光沢のある膜であった。図5にこれらのPt膜のSEM写

真を比較して示す。この図から明らかなようにいずれの膜にも微粒子状の粒界がみえる。微粒子の径は105Paで成長したものの方が大きく(1-10nm程度)、これが感度の高い原因と思われる。しかし粒子径の大きな灰色状の膜は感度は高いが付着力が弱く安定性に問題が残った。一方9.3Pa程度で作成した膜はやや感度は劣るが密着性もよく応答の再現性も良好であった。

以上の結果を考慮して実用的なセンサーとして表1の素子No.1の製作条件が最適と考えられるの

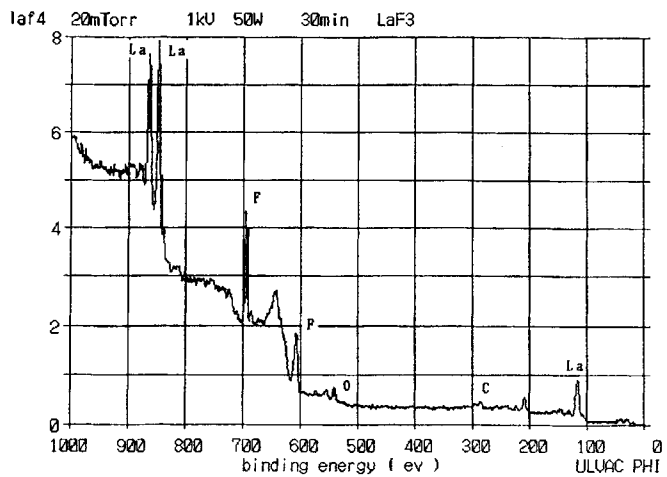


Fig. 4. ESCA Signal of a Sputtered LaF_3 Film.

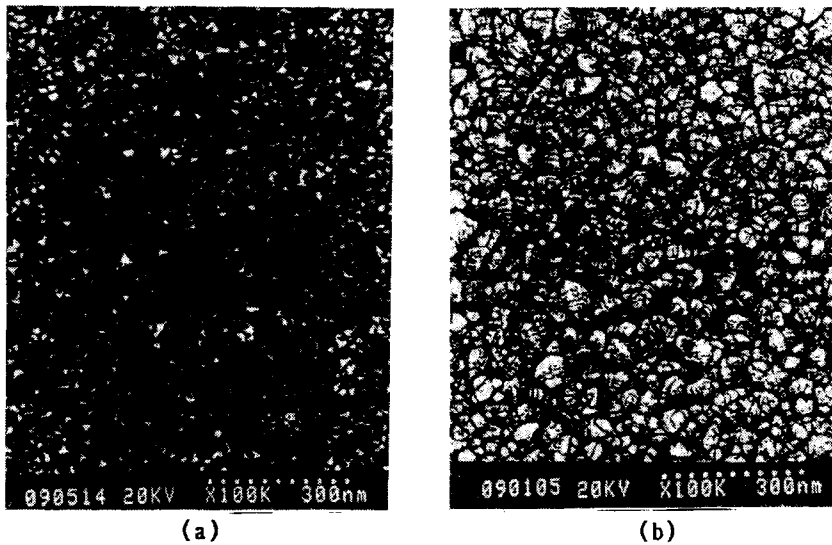


Fig.5. SEM Photographs of a Sputtered LaF_3 Films. (a)Ar pressure: 9.3Pa and (b)Ar pressure: 105Pa(magnification: 3.0×10^5)

で、この条件で作製したセンサーについてその特性を調べた。図6にセンサーNo.1について種々の酸素分圧にたいする時間応答を示す。応答電圧の大きさは酸素分圧に依存して変化することが分かる。図7に応答の酸素分圧(P_{O_2})依存性を示す。出力応答は酸素分圧の対数に対し直線的に変化しその傾きは $34-38\text{mV/decade}$ であった。このセンサーは室温で動作している限り一か月以上にわたってほぼ同じ感度を保ち安定であった。ただし応答時間は20分程度で若干遅く又酸素雰囲気から窒素に切り替えたとき初めの値に完全に復帰しない場合があり今後の検討も必要である。

おわりに

LaF₃スパッタ膜を活用してMOS型マイクロ酸素センサーを開発した。このセンサーは室温において酸素分圧0.1-1.0atmで安定な応答を示し実用的なセンサーとして有望である。センサーの感度はLaF₃膜の作成条件に強く依存し比較的早い成長速度(15nm/min)、高いAr圧(10.7Pa)で良好な感度の膜が得られた。又ESCA分析の結果高感度の膜は原子組成が化学量論比に近い膜で得られることが分かった。

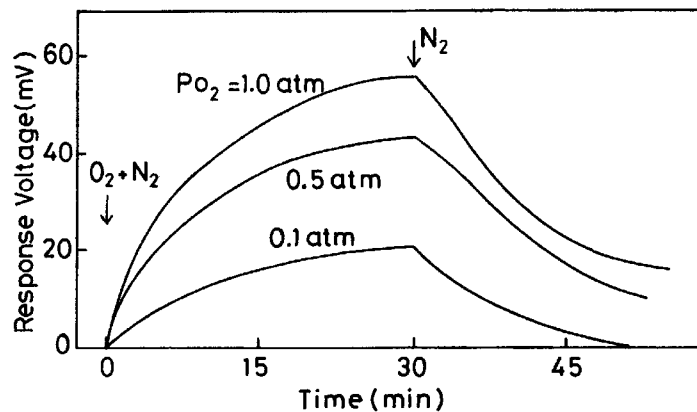


Fig. 6. Response Transients of the MOS-Type Oxygen Sensor for Various Oxygen Partial Pressures.

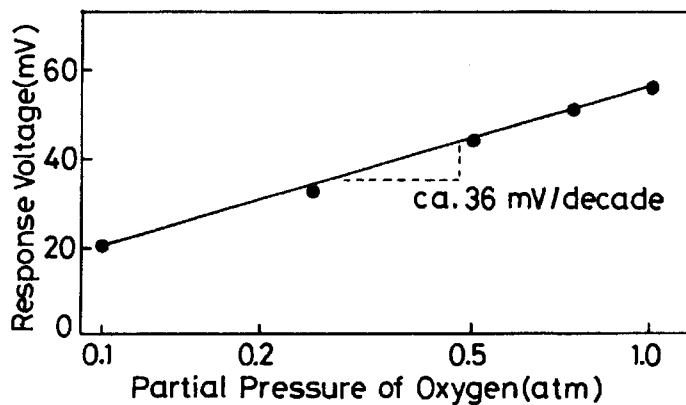


Fig. 7. Response Voltage of the MOS-Type Sensor as a Function of Oxygen Partial Pressure.

文 献

- 1) E.Siebert, J.Fouletier and M.Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1573.
- 2) J.Salardenne, F.Labidi and D.Birot, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1648.
- 3) N.Yamazoe, J.Hisamoto, N.Miura and S.Kuwata, *Sensors & Actuators*, 12(1987) 415.
- 4) N.Miura, J.Hisamoto, N.Yamazoe, S.Kuwata and J.Salardenne, *Sensors & Actuators*, 16 (1989) 301.