

報 文

金属-チタン酸化物によるガス状水素化物の検出

戸 田 敬*

(1990 年 5 月 18 日受理)

シリコン基板上に金属-チタン酸化物から成るショットキーダイオードのガスセンサーを作製した。これは薄膜技術により製作され、かつ温調部を素子に内蔵しており、量産性に優れている。最適温度は 150~200°C であった。感応膜として金を用いた場合は、半導体プロセスに多く用いられるアルシン、ホスフィンなどの毒性ガスに、パラジウムを用いた場合は水素ガスに高感度であった。干渉ガスの影響も少なく金-チタン酸化物のホスフィンに対する感度はエタノールの約 10 万倍であった。経時変化も温度を上げることやフィルターを取り付けることにより約 1 年の寿命を確保することができた。

1 緒 言

半導体プロセスは、集積化に伴う微細化、量産化のため、ウェットプロセスから現在ではドライプロセスが主流となっている¹⁾。従って半導体工場では、種々のガスが使用され、この中には腐食性、可燃性、毒性といった危険性を持つガスも少なくない。これらのガスの漏れは、爆発、中毒死などの事故につながり、半導体工場でのガス漏れ監視は必要なシステムとなっている。なかでもアルシン (AsH_3)、ホスフィン (PH_3) などの水素化物は作業環境での許容濃度が 1 ppm に満たず極めて危険である²⁾。又、可燃性ガスである水素もキャリアーガスとして多く用いられている。これらガスのモニターには、定電位電解法³⁾や化学発光法⁴⁾などが用いられている。これらの装置は信頼性に優れているが価格や保守の面で満足できるものではない。従って、現在これら水素化物に対する小型低価格の普及タイプのガスセンサーの開発が期待されている。本研究は半導体工場で多く用いられている毒性ガスであるアルシン、ホスフィンなど、及び水素を検知するセンサーを試作し、その実用性を検討したものである。

還元性ガスの検知には、一般に金属酸化物半導体を用いられており、特にスズ酸化物の焼結体が広く用いられている⁵⁾。ただし著者らの試験結果によると、これらはアルシン、ホスフィンなどに対する感度は低かった。一方、山本らは酸化チタン単結晶を用い、金属-酸化チタンのショットキーダイオードによるガスセンサーを試作

しこれらが水素やモノシラン (SiH_4) に応答することを報告した⁶⁾。しかしこの方法はチタン酸化物の水素中による還元処理が必要なことや、高価な単結晶を用いるなど実用的ではなかった。今回真空蒸着やスパッタリングによりシリコン基板上に金属や金属酸化物を形成させ、更にホトリソグラフィーによるパターンニングを用いてガス感応部の製作を行った。本センサーには温調部も内蔵し、機能化を図った。更にこのセンサーによるより毒性の高いアルシン、ホスフィンなどの検出への適用を試みた⁷⁾。

2 実 験

2.1 センサーの製作

本センサーは温調部とガス感応部から構成される。温調部はニクロムのヒーターとサーミスタ、ガス感応部はチタン酸化物と金又はパラジウムのショットキーダイオードである。あらかじめ熱酸化を行った 3 インチシリコン基板 {厚み 400 μm , (100)面} 上にヒーターとしてニクロム、電極としてクロム-タングステン-金を高周波スパッタリングによりそれぞれ約 500 nm の膜として形成した。次に 99.99% のチタンターゲットを用い高周波スパッタリングにより約 400 nm の金属チタン膜を形成した。各薄膜は東京応化工業製ホトレジスト OFPR-800 を用い、ホトリソグラフィーによるパターンニングを行った。レジストパターン形成後、ニクロムは硝酸第二セリウムアンモニウム-過塩素酸水溶液によりエッチングを行い、電極及びチタンはリフトオフ法を行った。これを硫酸-過酸化水溶液により洗浄した後、酸素雰囲気中 500°C にて 70 分間チタン表面の熱酸

* (株)エステック: 601 京都府京都市南区久世築山町 378-3

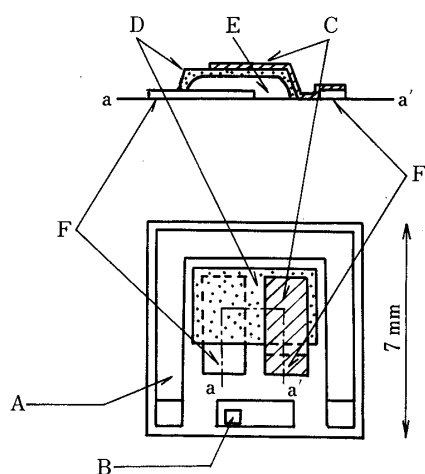


Fig. 1 Structure of the Shottkey diode-type gas sensor

A: nickel-chrome heater; B: thermistor; C: gas sensitive metal layer (gold or palladium); D: titanium oxide; E: titanium; F: bonding pads (gold)

化を行った。このチタン酸化物の上にメタルマスクを用い、金又はパラジウム層を抵抗加熱による真空蒸着で約 20 nm 形成した。更に温度調節用のサーミスタを銀ペーストにより取り付け、金線の溶接を行い、各電極の取り出しを行った。なお、このセンサー 1 個の大きさは 7 mm 角であった。

2.2 応答の測定

2.1 で製作したガス感応部を内蔵のサーミスタとヒーターにて一定温度に保ちながら、金属-チタン酸化物間に一定電圧を加えこの間に流れる電流を微小電流計 (ア

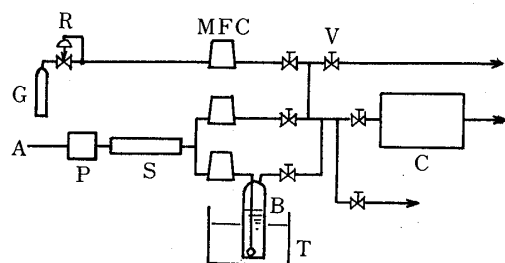


Fig. 2 A flow diagram for measurement of sensor response

A: air; G: gas canister; R: pressure regulator; P: pump; S: silicagel tube; MFC: mass flow controller; B: bubbler; V: stop valves; C: chamber; T: thermostat

ドバンテスト製 TR8652) により測定した。

センサーの応答は以下のようにして調べた。アルシン、ホスフィンなどの水素化物は 100 ppm, 水素は 1% (いずれも窒素ベース) の標準ガスをそれぞれマスフローコントローラー (エステック製) にて一定流量流しながら所定の濃度に希釈した。又溶剤蒸気に対する応答を調べる場合は一定温度に加熱した溶剤をバブリングして所定濃度の溶剤蒸気の調製を行った。これらの全ガス流量は $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。これをセンサーを入れたチャンバー (内寸 $70 \times 50 \times 300 \text{ mm}$) に導入し、センサーの電流変化をレコーダー (横河電機製 3057) で測定記録した。

3 結果と考察

3.1 センサーの電流-電圧特性

センサーの電流電圧特性の一例を Fig. 3 に示す。このように正の方向に電圧を印加したとき (金属薄膜側が +, チタン酸化物側が -) のみ電流が流れるダイオード特性が得られている。これは金属薄膜が薄いため吸着酸素の影響を受け金属の仕事関数が増大しているためであると考えられる。この結果チタン酸化物の界面に電位障壁が形成されている⁶⁾。

ここで、電流の流れ始める電圧 (電圧しきい値) はチタン酸化物-金属間の電位障壁によって決まり、電流の傾きは半導体であるチタン酸化物の抵抗値に依存してい

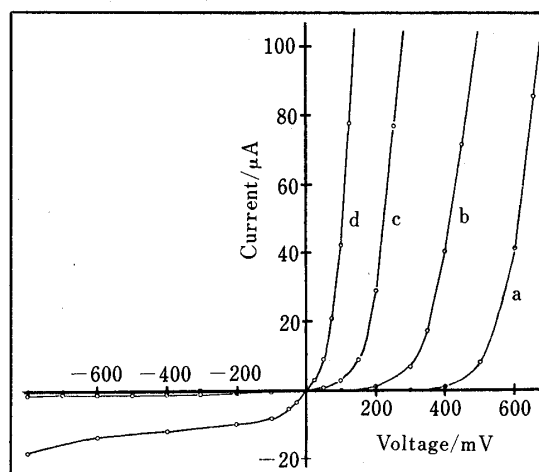


Fig. 3 Current-voltage curves of palladium-titanium oxide with temperatures and hydrogen gas concentrations

a: air at 25°C; b: air at 150°C; c: hydrogen 20 ppm at 150°C; d: hydrogen 200 ppm at 150°C

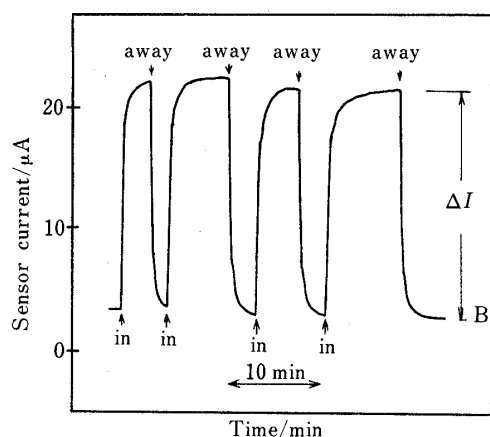


Fig. 4 The response of palladium-titanium oxide with 50 ppm hydrogen gas

B: base line; Temperature of the sensor: 90°C;
Applied voltage: 400 mV

と考えられる。従ってセンサーの感度を上げるには還元性ガスによる電位障壁の変化を大きくすること、チタン酸化物及び金属薄膜の抵抗を小さくすることが挙げられる。ESCAによりチタン酸化物の組成を調べた。その結果によると最表面のみ TiO_2 であり表面から 5~100 nm の間は TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO の混合物でその割合はおよそ 5:3:2 (mol%) であった。100 nm 以降は金属チタンに基づくピークが現れておりこれより深い所では金属的な性質が支配的になっていると考えられる。電位障壁に一番影響するのは表面であるが TiO_2 のみの部分は極薄く、中間層は酸素欠陥のため比較的低い抵抗率になっていると考えられる。又、電位障壁が還元性ガスにより変化しやすいように金属薄膜の厚みを薄くする必要があり、20 nm の膜厚に抑えることにより理想的な電流電圧特性が得られた。20 nm 以下では金属膜自身が高抵抗となり十分な感度が得られなかった。

大気雰囲気でセンサーの温度を上げると電圧しきい値が減少する。大気に水素を添加していくと電圧しきい値は更に減少する。これは還元性ガスにより金属薄膜中の吸着酸素が消費され、その結果電位障壁が減少するためと考えられる。電流電圧特性がこのように変化するため、一定印加電圧時の電流が、還元性ガス濃度に依存することが分かる。実際に一定印加電圧下での電流変化応答の一例を Fig. 4 に示したが、繰り返し再現性の比較的良好な応答が得られた。

3・2 最適温度

センサーの温度を変えながら電流変化をモニターし最

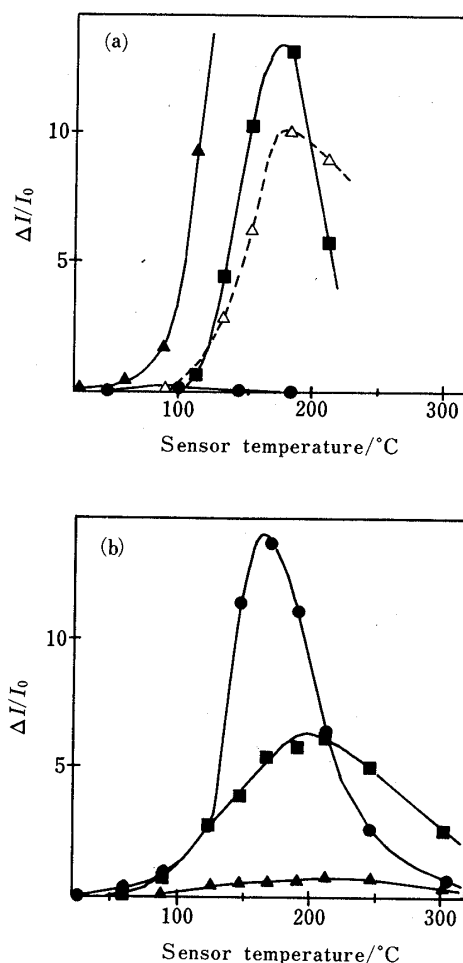


Fig. 5 Effect of temperature on response

Sensitive metal layer: (a) gold, (b) palladium;
△: phosphine, 0.02 ppm; ▲: phosphine, 0.2 ppm; ●: hydrogen, 18 ppm; ■: ethanol, 30 ppm

適温度を調べた。温度の上昇に伴いセンサー電流のベースラインも上昇するので評価の対象として一定濃度の還元性ガス中での電流変化 (ΔI) と大気中での電流値 (I_0) との比 ($\Delta I/I_0$) を用いた。

感応膜として金、パラジウムを用いた場合の温度の影響を Fig. 5 に示す。センサー温度を室温から上げていくと感度が増大していく。これは温度の上昇に伴い還元性ガスと吸着酸素との反応が促進されるためと考えられる。しかし更に温度を上げていくと逆に感度は減少する。これは温度上昇に伴いベースラインも上昇すること、反応ガスの感応膜からの再脱着が増加するためと考えられる。ガスの種類によって多少異なるがいずれも 150~200°C に極大があり、この温度範囲で使用するの

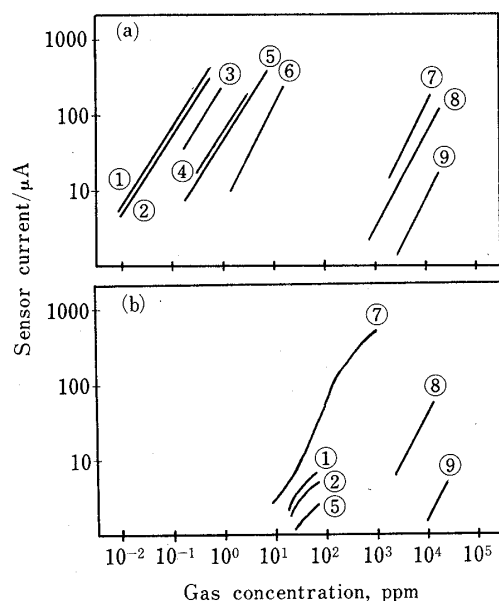


Fig. 6 The sensitivities for various gases

Sensitive metal layer: (a) gold, (b) palladium;
 Gas: ① phosphine, ② arsine, ③ hydrogen selenide, ④ germane, ⑤ silane, ⑥ diborane, ⑦ hydrogen, ⑧ ethanol, ⑨ acetone; Sensor temperature: 150°C, Applied voltage: 150 mV

が好ましいことが分かった。

3.3 各種ガスに対する応答

それぞれのセンサーについて各種還元性ガスに対する応答を調べた。各種ガス濃度と応答の関係を Fig. 6 に示す。感応膜としてパラジウムを用いた場合水素に対する応答が大きかった。これに対して金の場合、アルシン、ホスフィン、セレン化水素 (H_2Se)、ゲルマン (GeH_4)、モノシラン、ジボラン (B_2H_6) といった半導体の製造プロセスで多く用いられる毒性、可燃性ガスに対して高感度であった。又両者ともエタノールやアセトンといった干渉作用の考えられる溶剤蒸気に対する感度は低かった。金の感応膜の場合、エタノールの感度はホスフィンの約 10 万分の 1 であった。従って干渉ガスの影響の少ないセンサーであると言える。

3.4 センサーの経時変化

実用上の大きな問題点はセンサーの経時的な信頼性である。本センサーの感度変化を Fig. 7 に示す。これは感応膜として金を用いた場合の 0.2 ppm ホスフィンに対する応答の変化である。90°C で作動した場合約 1 か月ほどで急速に感度劣化を起こしている。センサー温度

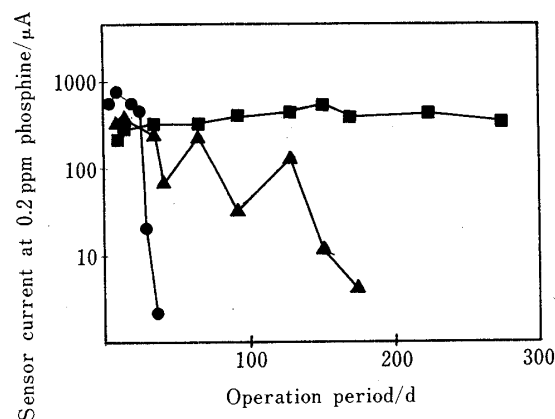


Fig. 7 Stabilities of sensor with gold-titanium oxide for phosphine

Sensor temperature: ● 90°C, ▲■ 150°C;
 Housing: ●▲ stainless wire netting (200 mesh), ■ glass fiber filter

を 150°C に上げると経時変化は改善されたが半年ほどで感度がなくなっている。これに対して 150°C のセンサーをグラスファイバー製のフィルターで覆うとセンサーの寿命は格段に改善された。又、各種ガスに対する感度比もほぼ一定であった。これらの結果より、センサーの経時変化は加熱による素子自身の变化よりも他の要因による影響を受けたためと考えられる。温度を上げることにより大気中の共存ガスの吸着を抑えることができ、更にフィルターの空気清浄作用により微粒子などの付着を防止できた結果と考えられる。

金、又はパラジウムの薄膜とチタン酸化物によるショットキーダイオードから成るガスセンサーにより還元性ガスの検出を行うことができた。特に感応膜として金を用いた場合、半導体の製造プロセスで多く用いられている極めて毒性の高いアルシン、ホスフィンなどのガスに高感度であった。パラジウムの場合は水素に高感度であった。本センサーは薄膜技術により集積化されており 1 個のセンサーに 2 種類の感応膜を形成し、水素と毒性ガスとの識別検知を行うことも可能である⁸⁾。

文 献

- 1) 徳山 巍, 橋本 哲一: "VLSI 製造技術", p. 239 (1989), (日経 BP 社).
- 2) 小野 介嗣: "半導体工場におけるガス利用技術と作業環境の安全衛生管理技術資料集成", p. 216 (1982), (フジテクノシステム).
- 3) 長瀬 誠, 小宮 弘隆: 計装, 28, 63 (1985).

- 4) ル・エール・リキッド・ソシエテ・アノニム・プール・ル・エチュド・テ・ル・エクスプル・ワテション・デ・プロ・セデ・ジエオルジェ・クロード：日特公，昭 57-196138 (1982.12.2).
- 5) 清山哲朗：“化学センサー”，p. 56 (1982)，(講談社ライフサイエンス).
- 6) N. Yamamoto, Y. Fujita, O. Ando, H. Tsubomura: *Surf. Sci.*, **146**, 10 (1984).
- 7) 戸田 敬，清水哲夫，三平 博：第 47 回応用物理学会講演予講集，p. 917 (1986).
- 8) 戸田 敬，清水哲夫，三平 博：第 49 回分析化学討論会講演要旨集，p. 479 (1988).

☆

Detection of gaseous hydrides by metal-titanium oxide gas sensors. Kei TODA (STEC Inc., 378-3, Tsukiyama, Kuze, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601)

Small and inexpensive gas sensors were developed for detection of gaseous hydrides (arsine, phosphine *etc.*) or hydrogen, which are often used in semiconductor manufacturing processes. These sensors consisting of a temperature controller and a gas sensor are made by thin

film technology on silicon wafers. They consists of a metal layer (gold or palladium of 20 nm thickness) and titanium oxide prepared by the oxidation of titanium film deposited by the sputtering method. The responses of these sensors are measured by standard canistor gas dilution using mass flow controllers. The optimum operation temperatures are 150~200°C. The gold-titanium oxide is highly sensitive to toxic gases (arsine, phosphine *etc.*) and the palladium-titanium oxide is sensitive for hydrogen gas. These sensors are hardly effected by the other gases. For example, the sensitivity of gold-titanium oxide to ethanol is 1/100000 times that to phosphine. The life time of the sensors is increased by using high temperatures and a glass fiber protection filter.

(Received May 18, 1990)

Keyword phrases

gas sensor for hydrogen or gaseous hydride; Shottkey diode; gold-titanium oxide, palladium-titanium oxide; thin film technology.