

酸化物半導体を用いた NO₂ センサーの研究

研究代表者 理工学研究部(工学) 山崎 登志成

(1) プロジェクトの背景・目的

二酸化窒素 (NO₂) ガスは車や燃焼装置から排出され、酸性雨や光化学スモッグの原因となる有害ガスであり、これを簡単に検出できるガスセンサーの開発が望まれている。酸化物半導体を用いたガスセンサーは高感度且つ安価であることから家庭用や工業用として広く用いられてきた。本プロジェクトでは酸化物半導体として酸化スズのスパッタ膜を選び、低濃度の NO₂ を検出できるようなセンサーの開発を目的とした。我々は以前、高い放電ガス圧力で堆積したスパッタ膜は多孔質となり、水素ガスについて高い感度を示すことを報告した。本プロジェクトでは、膜堆積後の熱処理温度を変えて得られる膜の構造を調べるとともに NO₂ ガスに対する感度を調べた。

(2) 研究成果

白金電極を取り付けた酸化膜付き医師離婚基板の上にマグネトロンスパッタ装置を用いて酸化スズ膜を 100nm 堆積した。多孔質膜が生成するように放電圧力は 20Pa とした。得られた膜の密度を測定したところその値は 4.8g/cm³ とバルクの値 6.8g/cm³ に比べて小さく、膜が多孔質であることを示した。

得られた膜の走査型電子顕微鏡像を熱処理後のものと合わせて図 1 に示す。また、図 2 に物理吸着法で求めた膜の相対表面積と全空孔体積を示す。ここで、相対表面積は膜の実効表面積を基板面積で割ったものである。堆積直後の膜は柱状構造からなる多孔質膜である。熱処理を加えると粒子構造が明確になると同時に粒子同士が融合してその表面積は減少する。このとき

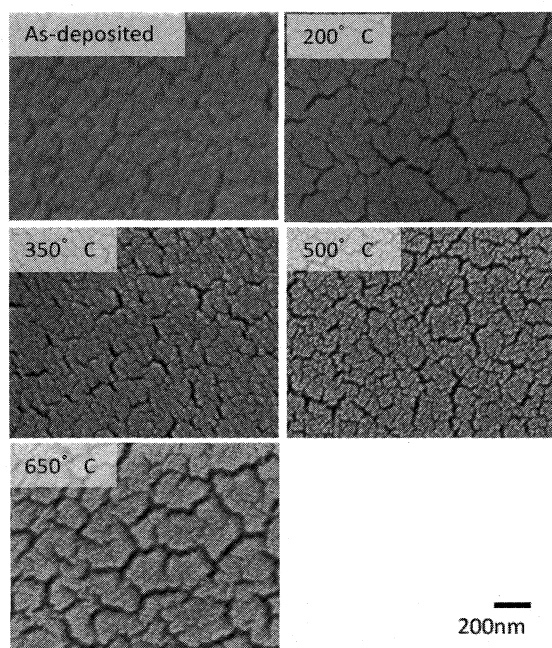


図 1 酸化スズスパッタ膜の SEM 像。

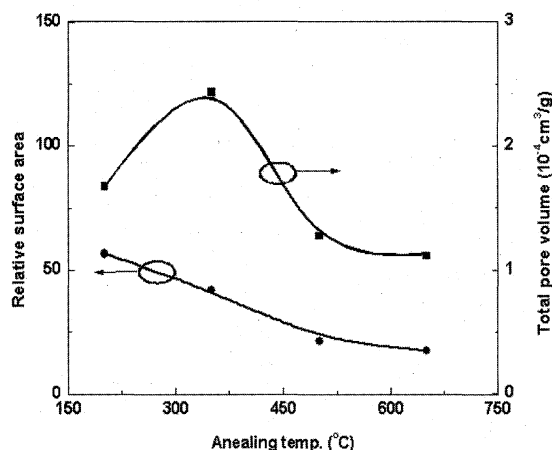


図 2 酸化スズスパッタ膜の相対表面積と膜中の全空孔体積。

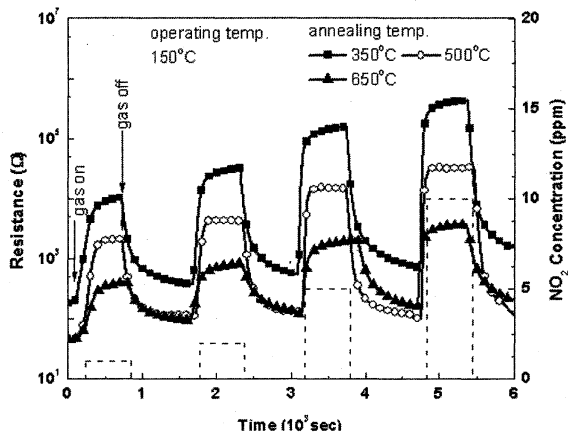


図3 NO₂濃度を変えて測定された150°CにおけるNO₂センサーの応答。

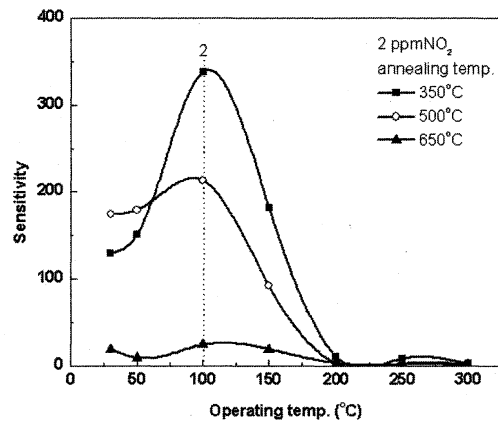


図4 NO₂感度と動作温度の関係。

膜は体積収縮してクラックが生じる。このために表面積は減少するにもかかわらず、全空孔体積は熱処理温度 350°Cまで増大する。更に熱処理温度を高めると、グレイン間の融合がいつそう進み、薄いクラックは埋まって全空孔体積は減少する。

さて、上に述べたような熱処理温度の上昇に伴う多孔質構造の変化はガスセンサーの感度に影響するはずである。図3は150°Cにおいて測定したNO₂ガスに対する応答である。センサーの電気抵抗はNO₂ガスを導入すると増大する。排出すると抵抗は減少するが、150°Cでは完全にはもとの値に戻らない。図4に感度の動作温度依存性を示す。どのセンサーも感度は100°Cで最大となった。この温度がしばしば報告されている感度最大の温度200°Cに比べて低いことはセンサー動作の消費電力を低くする上で望ましいと言える。最も高い感度を示すセンサーは熱処理温度が350°Cのものであった。これは、図2によれば、全空孔体積が最も大きいものといえる。すなわち、熱処理を加えてクラックができて空孔率の高いものが高感度となるが、あまり熱処理温度が高くなるとグレインの融合（焼結）が進みすぎて空孔率が下がり感度が低下する。

以前の研究や今回の検討と合わせて、スパッタ膜のセンサーでは放電ガス圧力を十分高くして得た多孔質膜に適切な温度の熱処理を加えると高い感度が得られることが分かった。

(3)プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

特になし。

(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想

特になし。

(5)利用施設

3ヶ月に一度程度電極作りのために微細加工装置を用いた。