

---

## 特異な構造を有する機能性セラミクス薄膜の創製と応用

研究代表者 工学部 山崎 登志成

---

### 研究内容

本プロジェクトのテーマは抽象的に「特異な構造を有する機能性セラミクス薄膜の創製と応用」としたが、具体的には今回「多孔質 WO<sub>3</sub> スパッタ薄膜を用いた NO<sub>2</sub> ガスセンサー」という題目で報告する。本研究は2年前から行っているもので、高感度の WO<sub>3</sub> 薄膜 NO<sub>2</sub> ガスセンサーを開発することを目的としている。

近年、工場や自動車などからの排気ガスは大気汚染の大きな問題となっている。特に窒素酸化物 NO<sub>x</sub> (NO または NO<sub>2</sub>) はそれ自体極めて有毒であり、さらに酸性雨や光化学スモッグの主な原因となる。このようなことから、環境中や排気ガス中の NO<sub>2</sub> ガスを検知するための小型で高感度なセンサーの開発が望まれている。

酸化物半導体薄膜をガスセンサーとして利用する試みが数多くなされている。それらのうち、WO<sub>3</sub> 薄膜は酸素の欠損に由来する n 型半導体で、少量の NO<sub>2</sub> ガスに対しても優れた検知特性を示すことから NO<sub>2</sub> ガスセンサー材料として注目されている。センサーの感度を高めるためにこれまで種々の試みがなされているが、本研究では Pt, Au, Ru 等の不純物を添加する方法に加えて、とくに膜を多孔質化することに重点を置いた。スパッタ膜は一般に柱状のグレインからなり、基板温度が低く、また放電ガス圧力が高くなるにつれてグレインとグレインの間の隙間が大きくなり、多孔質となる。多孔質な膜では実効的な表面積が大きいのでガス感度の向上が期待できるが、これまでスパッタ法において基板温度を低く、あるいは放電ガス圧力を高く設定してできるだけ多孔質な膜を作製して高感度を得ようとした例は WO<sub>3</sub> 膜についてはない。今回の検討では基板温度は室温から 400℃、放電ガス圧力は最高 10Pa まで変化させ、得られた膜の構造と NO<sub>2</sub> ガス検出特性を調べた。

### 進捗状況と研究成果

まず、反応性 DC マグネトロンスパッタ法により WO<sub>3</sub> 膜作製法を検討した。直径 100mm の金属タングステン円板 (純度 99.99%) をターゲットとし、石英基板上に膜を堆積した。放電ガスは Ar と O<sub>2</sub> の混合ガスで、混合比は 1 : 1、膜堆積時の放電ガス圧力は 1.3Pa から 10Pa の範囲、基板温度は室温から 400℃ の範囲とした。Au, Pt, Ru を添加する際にはターゲット上に厚み 0.1mm のそれらの金属片を載せた。放電電流は 50mA に固定したが、このとき放電電圧はガス圧力に依存し、580V から 480V の範囲の値を示した。膜厚は 1000Å とした。膜堆積後、膜の電気抵抗特性を安定化させるために大気中 600℃ で 4 時間熱処理し、その後、Pt のくし型電極を取り付けた。

WO<sub>3</sub> スパッタ膜の構造は XRD, AFM で観察した。また、膜の多孔性を評価するために膜の重量と膜厚の測定によって膜密度を求めた。NO<sub>2</sub> ガス感度の測定ではガス濃度を 3ppm、測定温度は 150℃ から 250℃ までの範囲とした。ガス感度は NO<sub>2</sub> ガス導入前後のセンサーの抵抗の比  $S=R_g/R_a$  と定義した。以下に結果を示す。

PenzaらはWO<sub>3</sub>薄膜上にPt,Au,Pdなどの貴金属層を蒸着することによってNO<sub>2</sub>ガス感度が高まると報告している。これを参考に、本研究ではPt,Au,Ruを膜中に添加し、その効果を調べた。得られた膜は、図1のX線回折図形に示すように、いずれも三斜晶のWO<sub>3</sub>の結晶構造であった。それらの膜のガス感度と不純物濃度の関係を調べたところ、Au添加のものにおいてのみ感度向上が見られ、0.25at%のAuを添加することによって感度が8.1から20に向上した。そこで、Au0.25at%添加したWO<sub>3</sub>膜（以下Au-WO<sub>3</sub>と書く）の構造とセンサー特性についてさらに詳しく調べた。

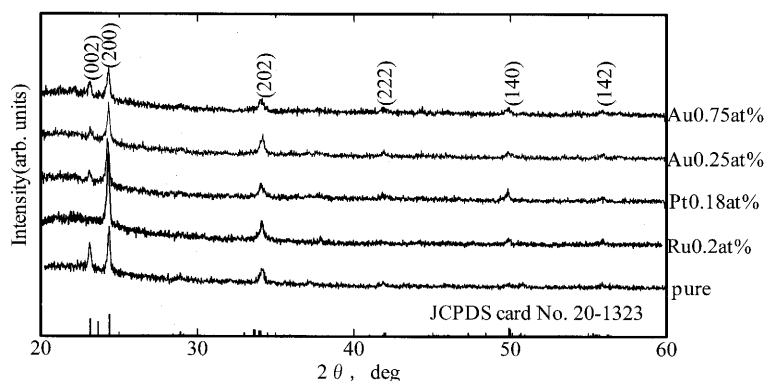


図1 X線回折図形

図2に純粋な膜とAu-WO<sub>3</sub>膜の膜密度と放電ガス圧力の関係を示した。基板温度は室温、150℃、300℃または400℃とした。図によれば、予想されたように圧力が高くなるにつれて、また基板温度が低くなるにつれて膜密度が低くなるのが分かる。400℃の高温、1.3Paの低圧で堆積した膜ではWO<sub>3</sub>バルク密度7.3g/cm<sup>3</sup>にほぼ等しいのに対し、低温（室温）、高圧（10Pa）で堆積した膜では4.98g/cm<sup>3</sup>でバルク密度の約2/3と低い値になっており、多孔質な膜ができていると判断できる。基板温度が低下し、また放電ガス圧力が増大するにつれて膜を構成するグレインとグレインの間の隙間が増大し、膜密度は低下するものと考えられる。

種々の基板温度及び放電ガス圧力の条件で作製したAu-WO<sub>3</sub>薄膜のNO<sub>2</sub>ガス感度を測定した。測定温度は最も高い感度が得られる200℃とした。それによれば、ガス感度は膜堆積時の基板温度と放電ガス圧力に依存して様々な値を取るが、NO<sub>2</sub>ガス感度をWO<sub>3</sub>膜密度で整理すると、図3に示すように、膜密度と感度の間には明らかな相関関係があり、膜密度が低下すると感度が高くなるのが分かった。膜を構成するグレインとグレインの間の隙間が増大して膜密度が低下すると、NO<sub>2</sub>ガスとの接触面積が増大するので感度が高くなるものといえる。

以上に述べたように、基板温度を低くし、放電ガス圧力を高くすることによって得た多孔質なAu添加WO<sub>3</sub>膜において78という高感度を得られた。この値は、薄膜としてはかなり高い値と言えるが、焼結材料に比べると十分とはいえない。今後は膜密度の更なる低下による更なる感度向上を試みると共に、センサー特性の長期的安定性を検討する。

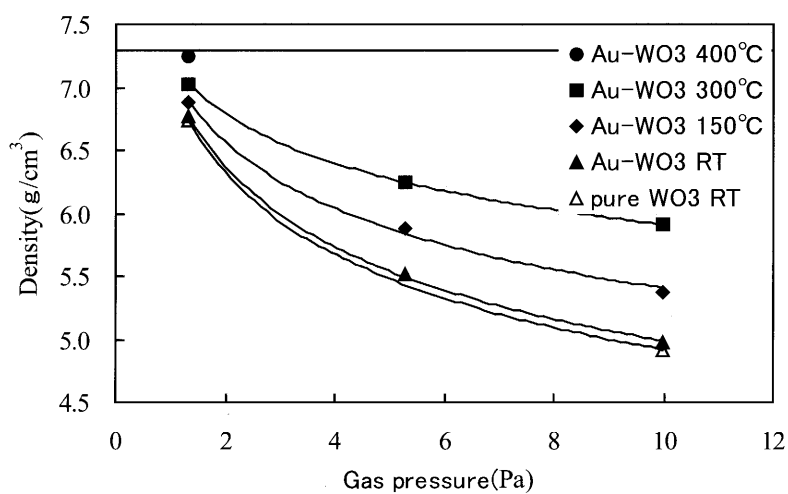


図2 膜密度の放電ガス圧力依存性  
基板温度は室温から400°Cの範囲で調べた。

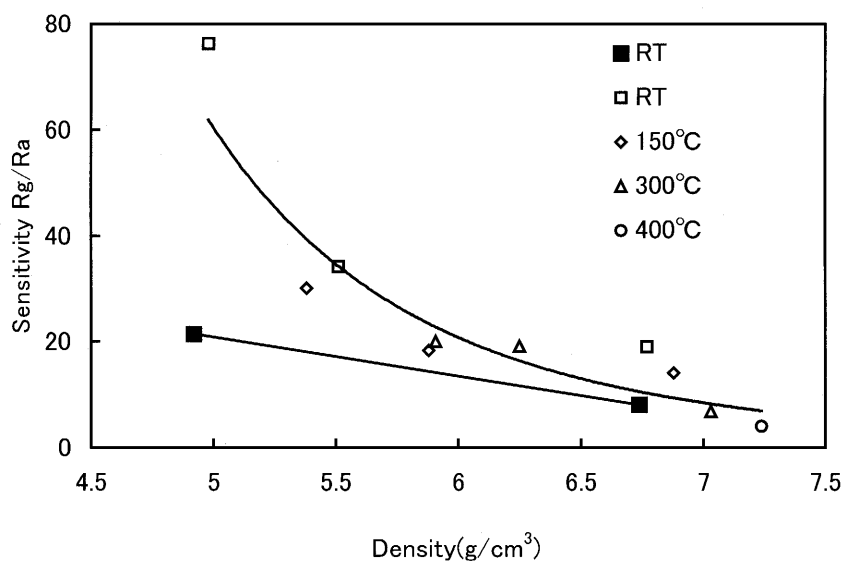


図3 膜密度とNO<sub>2</sub>ガス感度の関係  
■は純粋なWO<sub>3</sub>膜, 白抜きの記号はAu添加膜の結果である。