

I プロジェクトの背景・目的

事故などによる可燃性ガスの発生に対して警報を発するため、あるいは環境汚染ガスのモニタリングを行うための高感度で信頼性が高くかつ安価なガスセンサーの開発が望まれている。例えば、今後水素エネルギーの利用が盛んになると水素漏警報装置が必要となることから水素センサーのニーズが高まると予想される。環境汚染ガスとしては酸性雨の原因として知られる二酸化窒素、あるいは畜産加工場や污水处理施設において生体の腐敗によって発生する硫化水素などから人の健康を守るためにそれらのモニタリング用センサーが必要となる。このような要求に対して特に感度と価格の面からは半導体ガスセンサーが有力である。これは酸化物半導体の電気抵抗が酸化性あるいは還元性ガスにさらされると変化することを利用するもので、酸化物としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステンなどが用いられる。本研究では、スパッタ法を用いてそれらの膜を作製してガスセンサーを作るが、とくに放電ガス圧力を高くすることによって多孔質膜を作り高感度化を達成することを特徴とする。多孔質膜では緻密な膜に比べて実効的な表面積が大きいので表面に吸着したガスと半導体の間の電子の移動量が大きく、従って、高い感度が得られると期待される。

まず、様々なガスと酸化物半導体の組み合わせに対して感度を調べる。高感度化の方法としては、半導体薄膜の多孔質化の他に不純物添加の方法を検討する。そのようにして得られる高感度なセンサーについて先々は素子特性の安定性やガス選択性について検討し、目的のガスを確実に高い信頼度を持って検出できるセンサーを開発する。以下では、酸化スズ膜を用いた水素センサー、酸化タングステン膜及び酸化モリブデン膜を用いた二酸化窒素センサーについて報告する。

II 研究成果

Fig.1 は基板温度と放電ガス圧力がそれぞれ 300°C と 0.4Pa、及び室温と 11Pa で堆積した膜厚 100nm の酸化スズ薄膜断面の走査電子顕微鏡写真である。何れの膜も柱状構造を示すが、前者は柱と柱の間に隙間が殆どない緻密な膜、後者は柱と柱の間に隙間のある多孔質な膜である。実際密度を測定すると後者は密度約 3.6 とバルク密度 6.9 に比べ約二分の一と低いことが分かった。Fig.2 は 1000 ppm の水素を導入したときの電気抵抗の変化を示す。半導体ガスセンサーはその表面とガスとの間の化学反応を促進するために加熱して用いるが、ここでは動作温度は 300°C とした。図で分かるように、純粋で緻密な膜 (図(a)) は感度 (ガス導入前の電気抵抗/ガス導入後の電気抵抗) と応答速度何れも悪いが、Pd 添加と多孔質化によってそれらは何れも大きく向上する (図(d))。Pd 添加の緻密な膜と多孔質な膜について感度の膜厚依存性をまとめ、文献値と比較したのが Fig.3 である。本研究で得た多孔質で Pd を添加した膜 (▲印)、厚み約 30nm のものでは約 100 の感度が得られた。これは、Cha 等 (○印) や Klöber 等 (□印) の感度より高い。ちなみに、鈴木等の値 (△印) はこれより高いが、ガス濃度が 4500ppm と他のデータより高いので筆者等の結果と直接比較することはできない。

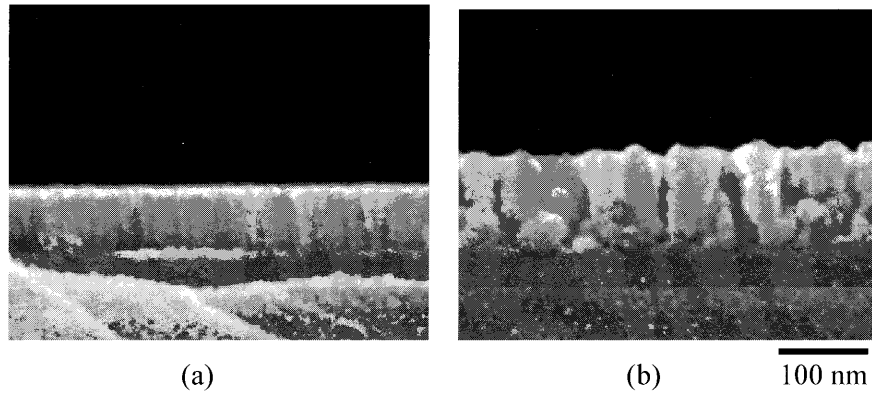


Fig.1. 酸化スズ膜（厚み約 100nm）の断面 SEM 写真。(a)は緻密な膜，(b)は多孔質な膜。

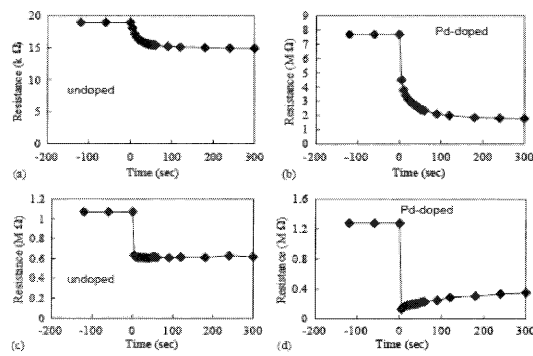


Fig.2. 酸化スズ膜の電気抵抗の水素に対する応答。
 (a)純粋で緻密な膜 (b)Pd 添加で緻密な膜
 (c)純粋で多孔質な膜 (d)Pd 添加で多孔質な膜

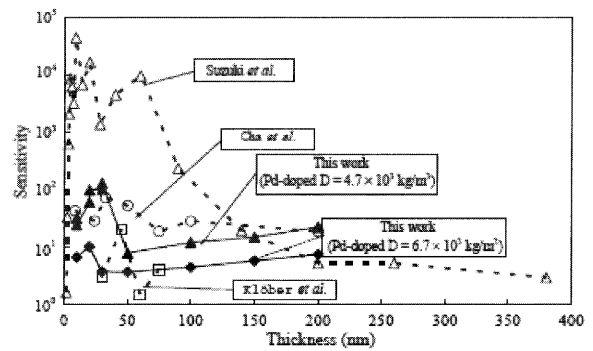


Fig.3. 酸化スズ膜の水素に対する感度の膜厚依存性。
 本研究結果に加えて文献データを示す。

酸化タングステン膜は柱状構造ではなく層状の構造を示したが、やはり、膜堆積条件によって緻密な膜や多孔質な膜が得られた。例えば、基板温度 400°C、放電ガス圧力 1.3Pa で得た膜の密度はバルク密度 7.3 にほぼ等しいのに対して室温、10Pa で得た膜は密度約 5.0 で多孔質であることが分かった。二酸化窒素に対する応答については、まず、室温、1.3Pa で得た密度約 6.7 の比較的緻密な膜について種々の不純物を添加して検討した。

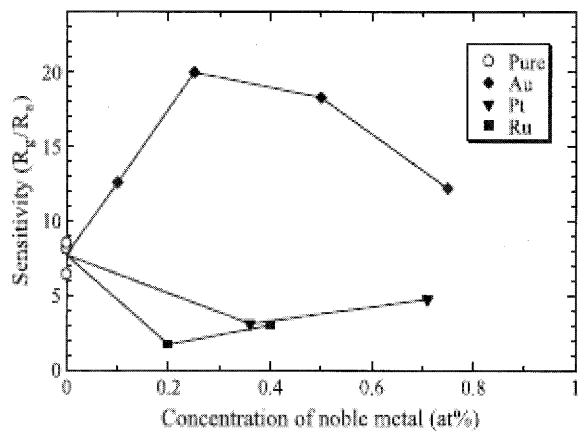


Fig.4 酸化タングステン膜を用いた二酸化窒素センサーの不純物添加効果。

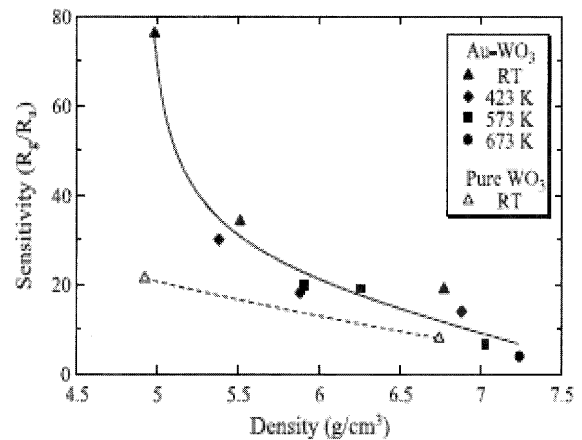


Fig.5 酸化タングステン膜を用いた二酸化窒素センサーにおける膜密度と感度の関係。

その結果を Fig.4 に示す。測定温度は 200°C，二酸化窒素濃度は 3ppm である。Pt や Ru を添加したものでは純粋なものに比べて感度は低下したが，Au を添加したもので高い感度が得られた。そこで，Au を添加したものについて基板温度と放電ガス圧力を変えて膜密度の異なるセンサーを作製し，感度を調べた。結果を膜密度の関数として Fig.5 に示す。膜密度が低下するにつれて，即ち多孔質になるにつれて感度が高くなることが分かった。

酸化タングステン薄膜について 450°C で熱処理した後の SEM 写真を Fig.6 に示す。下段の室温基板に堆積した膜では層状構造の膜ができている。いっぽう，上段の 300°C 基板では非常に面白いことにフレーク状粒子からなる膜ができている。このような構造は文献においても報告されているが，これができる原因は明らかではない。

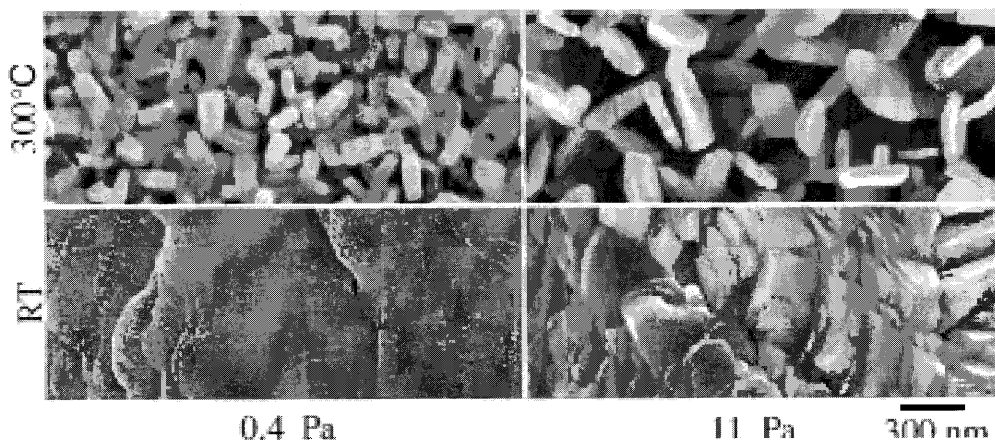


Fig.6 酸化モリブデン膜の SEM 写真。室温基板では層状構造の膜が，300°C 基板ではフレーク状の粒子からなる膜ができている。

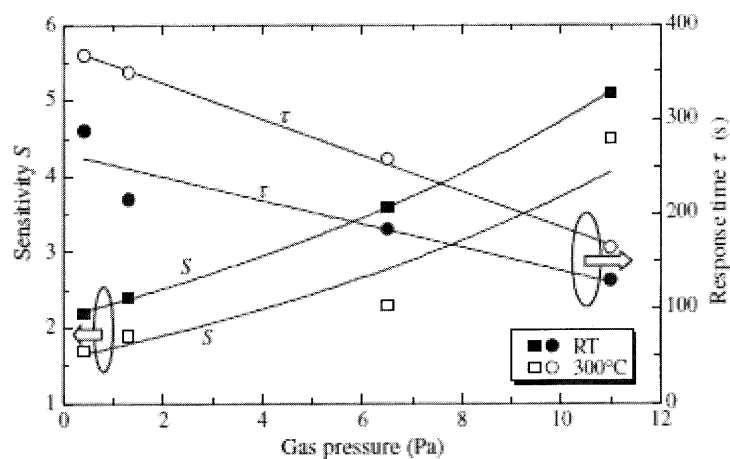


Fig.7 酸化モリブデン膜堆積時の放電ガス圧力と二酸化窒素に対する感度の関係。

300°Cで測定したアンモニアに対する感度を Fig.7 にしめす。300°C基板でできたフレーク構造の膜は明らかに多孔質ではあるが、室温基板の層状構造の膜よりも感度は低い。膜の断面観察を行うと、実は、フレーク構造の下に連続的な膜があり、これは恐らく緻密な膜である。感度測定においては実質的にその部分の電気抵抗を測定しているために感度が低いものと思われる。層状構造は一見全て緻密に見えるが、密度測定によれば圧力が高くなるとやはり多孔質と考えられ、その結果感度が高くなるものと思われる。

III プロジェクト成果

今後、素子の選択性や信頼性の検討に力を入れ、特許化を目指したい。

IV プロジェクト成果の応用・効果・構想

V 利用施設

超微細素子観察装置室に設置されたマスクアラインメント装置（ミカサ株式会社 MA-20 型 NO2121）を月に2度程度利用させて戴いた。