

## 特異な構造を有する機能性セラミックス薄膜の創製と応用

研究代表者 工学部 山崎 登志成

### 1. プロジェクトの背景・目的

事故などによる可燃性のガスの発生に対して警報を発するための、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洩れ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。このような目的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、特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。

### 2. 研究成果

昨年の報告ではPdを添加した酸化スズ膜の300℃における感度特性を報告し、膜密度が低下するにつれて、すなわち膜が多孔質になるにつれて感度が向上することを示した。本年度は放電ガス圧力を更に高くしていっそうの多孔質化を進めた。これにより、より高い感度を得ると共にセンサーの動作温度を低温化することができた。

図1は酸化スズ膜のSEM写真である。基板温度を300℃に上げ低いガス圧力で堆積した膜では柱状のグレインがぎっしり詰まっている様子が分かる。一方、圧力を高くすると柱と柱の間に隙間がある様子が観察され、多孔質な膜ができていることが分かる。

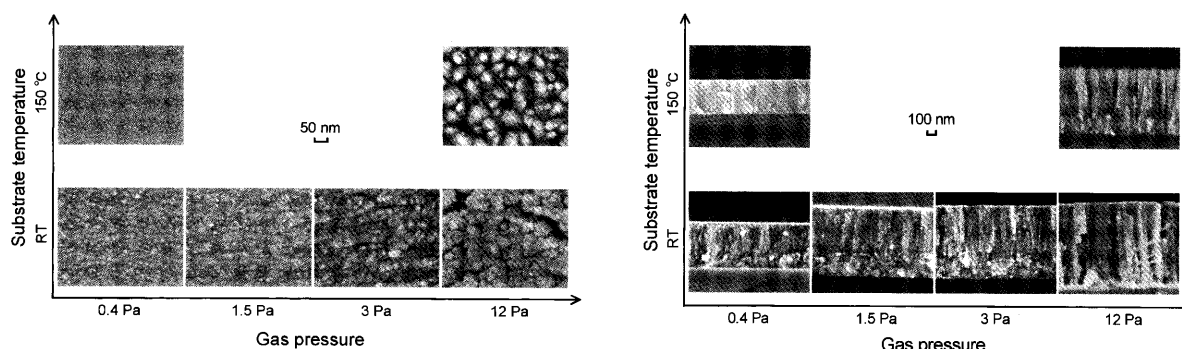


図1 SEMによって観察した酸化スズ薄膜の表面（左図）と断面（右図）

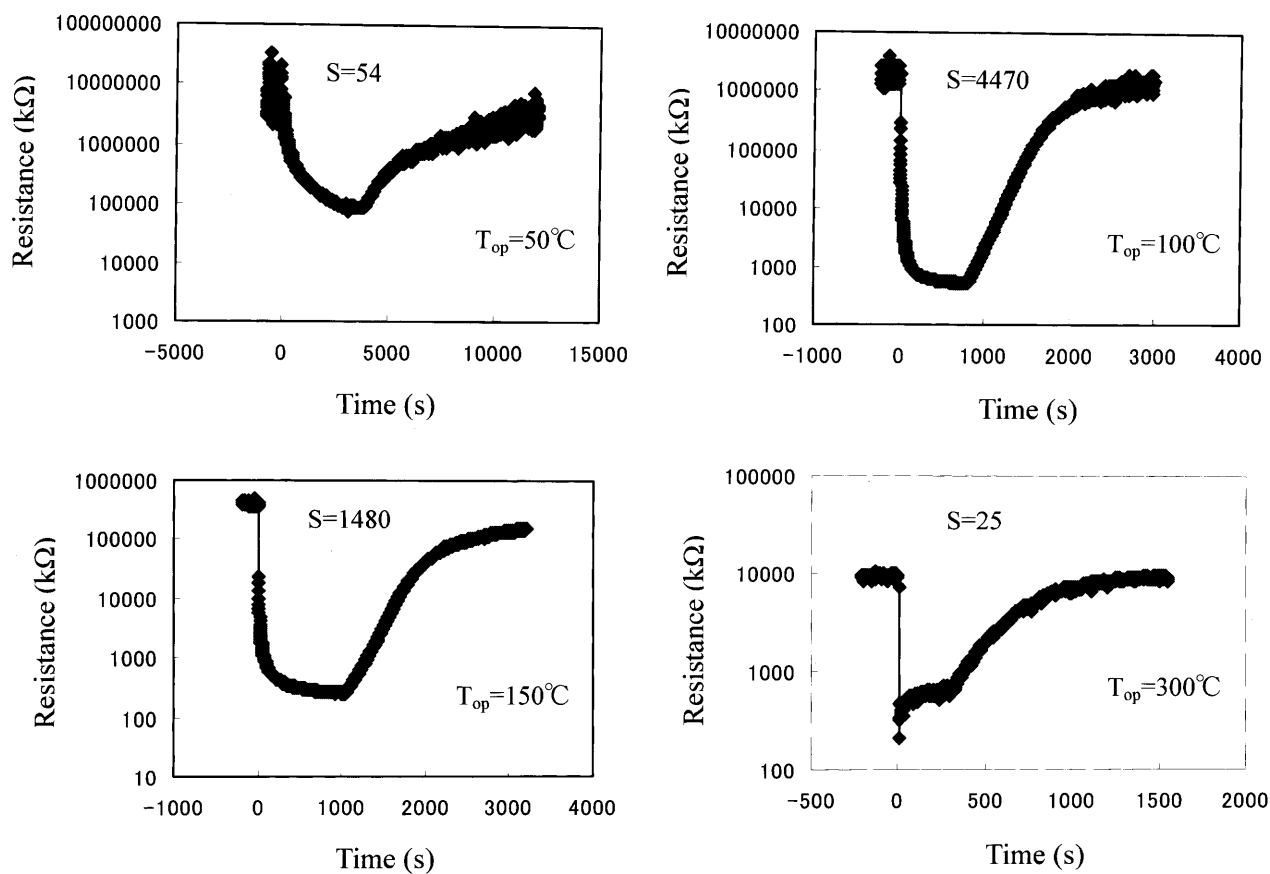


図 2. 1000ppm の水素ガスを導入したときの電気抵抗変化. 動作温度  $T_{op}$  の効果を示す.

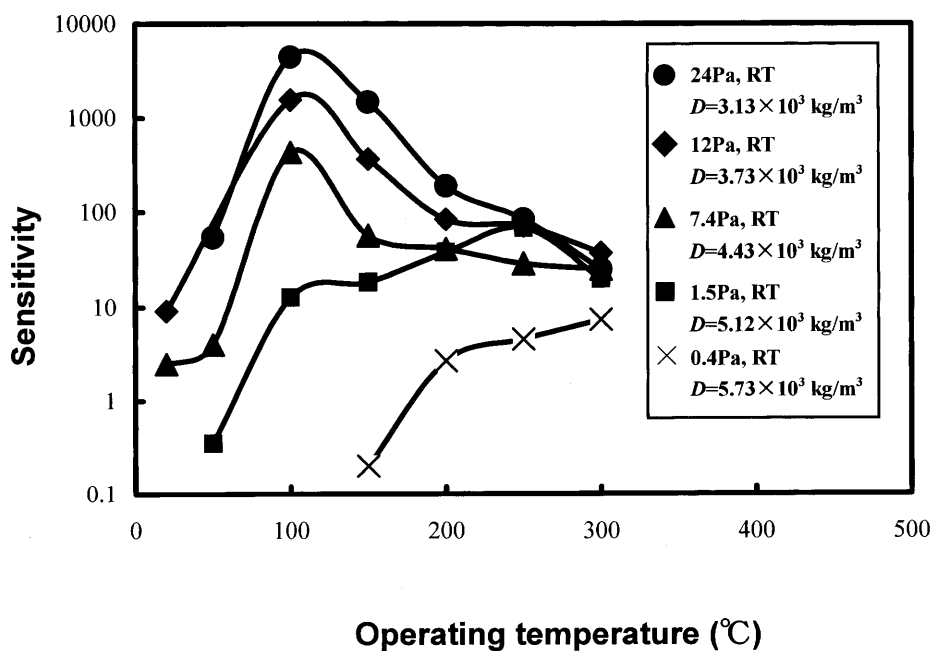


図 3. 種々の条件で作製した酸化スズ薄膜の水素感度の動作温度依存性.

図には示さないけれども、膜密度測定によれば、放電ガス圧力が高くなるにつれて膜密度が低下すること、つまり多孔質化することが分かった。また、BET法で測定した実効表面積の解析から、密度が約  $4\text{g/cm}^3$  以下になると柱と柱の間は殆ど隙間だらけであることが分かった。

図2にガスセンサー特性の測定例、すなわち水素を導入したときのセンサーの電気抵抗変化を示す。この図は高い放電ガス圧力 (24Pa)、室温で堆積された多孔質膜の結果である。密度は  $3.13\text{g/cm}^3$  であるので柱と柱の間は隙間だらけの膜である。この図はこの膜が非常に高感度であることを示している。動作温度は図(a),(b),(c),(d)それぞれ 50, 100, 150, 300°Cである。時刻0秒で0.1%の水素が導入されると電気抵抗は減少し、時刻数百または数千秒で水素が除去されると電気抵抗は増加する。さて、酸化スズのガスセンサーは表面反応を促進するために一般に 300°C前後に加熱して用いる。このセンサーの加熱は感度を高める効果の他に、ガスを導入したときの電気抵抗の変化速度とガスを排出したときの電気抵抗の回復速度を高める効果を有する。逆にいえば、一般に動作温度が低いと感度は低くガスの導入と排出の際の応答と回復が悪く、とくに回復については元の抵抗値に戻らないという現象が容易に起こる。図2は興味深いことに密度の低い膜では感度が非常に高いこと、しかも動作温度を 100°C程度に低下しても水素を除去したときに抵抗値が元の値に回復するという好ましい結果を示している。

様々な膜密度を有する膜の水素感度を動作温度の関数として図3に示す。図中、右方には膜の堆積条件と膜密度  $D$  が示されている。0.4Paで堆積した比較的緻密な膜は密度が 5.73 であり、動作温度 300°Cで感度 7 を示すが、動作温度の低下に伴い感度は低下する。1.5Pa 室温で堆積した密度 5.12 のやや多孔質の膜では動作温度 250°Cで最高感度 68 を示す。24Pa 室温の膜は密度 3.13 で非常に多孔質であるが、かなり低い温度 100°Cで最高感度 4470 という高い値を示す。しかも、100°Cという低い温度にも関わらず、前述のように水素を除去したときに電気抵抗は元の値の戻ることが分かった。室温に近い 50°Cでも 54 の高い感度を示した。

以上のように、多孔質化を進めると極めて高い感度と低温動作が可能になることが分かった。今のところ、Pd濃度の最適化を行うことによって室温で高感度が得られるよう検討したい。

### 3. プロジェクト成果

#### 4. プロジェクト成果の応用・効果・構想

センサーの作製条件によっては室温で高い水素ガス感度を示す可能性が出てきた。これを特許につなげたい。

#### 5. 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メント装置 (ミカサ株式会社 MA-20 型 NO2121) を月2回程度利用させて戴いた。