
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 理工学研究部（工学系） 山崎 登志成

(1)プロジェクトの背景・目的

本プロジェクトでは種々の方法で特異な構造を有する機能性セラミックス薄膜を作製し、これを応用した製品を開発する。これまでスパッタ法を用いて酸化物半導体の多孔質膜を作製して半導体ガスセンサーへの応用を検討してきた。半導体ガスセンサーはガス吸着に伴う電気抵抗の変化を利用するが、多孔質膜では大きな電気抵抗変化即ち高い感度が期待できるからである。

この一年注力した検討の一つは、酸化スズスパッタ膜を用いた水素センサーの高感度化と動作温度の低温下である。もう一つはスパッタ法とは別に最近注目されているナノ粒子を利用したガスセンサーである。即ち、熱蒸発法を用いてナノワイヤー膜やスポンジ膜を作製し、ガスセンサーとしての応用の可能性を検討した。それらの結果を以下に述べる。また、 WO_3 スパッタ膜を用いた NO_2 センサーの膜厚依存性についても検討したが、それについては研究員報告をご覧いただきたい。

(2)研究成果

昨年度までの検討で基板温度を室温とし、放電ガス圧力を高くして作製した酸化スズ膜は多孔質で高い水素ガス感度を示すこと、また Pd を添加することでさらに高感度化することが分かった。今年度は、種々の放電ガス圧力で作製した Pd 添加膜についてセンサーの動作温度と感度の関係を調べた。その結果を図 1 に示す。水素ガス濃度は 1000ppm である。膜はいずれも室温基板に堆積したもので、図には膜密度の値も示されている。図から分かるように 0.4Pa で堆積した密度が $5.7 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ の比較的緻密な膜では 300°C 付近で最大感度を示すが、密度が低く多孔質な膜では最大感度を示す温度が低下し、感度の値も桁違いに大きくなる。24Pa で作製した最も密度の低い ($3.1 \times 10^3 \text{kg/m}^3$) 膜では 100°C において 4470 という極めて高い感度を示した。多孔質膜が高い感度を示すのは大気中での電気抵抗が低温になるにつれて大きくなるのに対して水素を導入した条件では電気抵抗の温度依存性が小さいことによる。このような大気中での電気抵抗の温度依存性については次のように考えられよう。即ち、膜が多孔質になると吸着酸素のために膜を構成する粒子の表面に電子空乏層ができ、粒子の境界部分にエネルギー障壁ができる。温度が低くなるにつれて半導体内部の電子はこの障壁を乗り越えることができなくなり電気抵抗は高くなる。もう一つの考え方としては粒子全体が吸着酸素のために空乏層になるとする。この場合、表面の吸着酸素にトラップされた電子は温度が高くなるにつれてわずかに伝導帯に励起される。もちろん温度が低くなるに従い電気抵抗は高くなる。水素を導入した状態では表面に吸着した酸素は水分子となって除去されるので空乏層はできず電気抵抗は小さい。また、何れのモデルにおいても電気抵抗の温度依存性は小さい。大気中と水素中の温度依存性を合わせると温度が低くなるほど感度は高くなることになる。ただし、室温付近では水素が導入されても吸着酸素の水素による除去反応は起きなくなってくるので感度は小さい。

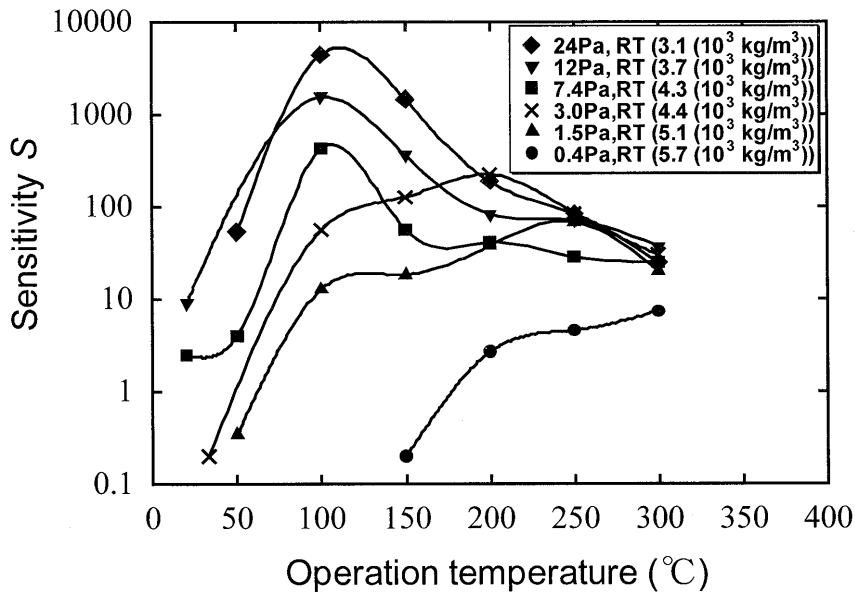


図1 酸化ズルスパッタ膜を用いた水素センサーの感度

蒸発法によるナノ粒子膜としては酸化テルリウムナノワイヤー膜と酸化タングステンスポンジ膜を開発検討した。酸化テルリウムナノワイヤー膜を用いたガスセンサーについてはその製法と室温動作について検討した。図2がナノワイヤーの写真であり、 NO_2 , NH_3 , H_2S に対して感度があることが分かった。

酸化タングステンのスポンジ状多孔質膜は筆者等が製作した図3のガス中蒸発装置で作製した。この装置では容器内を真空に排気した後、窒素と酸素を導入して(1~100Torr)タングステンフィラメントに通電して赤熱させると、タングステンは表面から順次酸化される。表面に生成した酸化タングステンは順次昇華して煙となり、基板の上に微粒子膜が堆積する。これを適度な温度で熱処理すると図4のようなスポンジ膜ができる。

このスポンジ膜は多孔質な酸化タングステンスパッタ膜よりも高い NO_2 ガス感度を示したので金などの不純物を添加することによって超高感度の NO_2 センサーとなる可能性がある。次年度はこの点検討し、環境規準50ppbの低ガス濃度で感度10以上を達成したい。

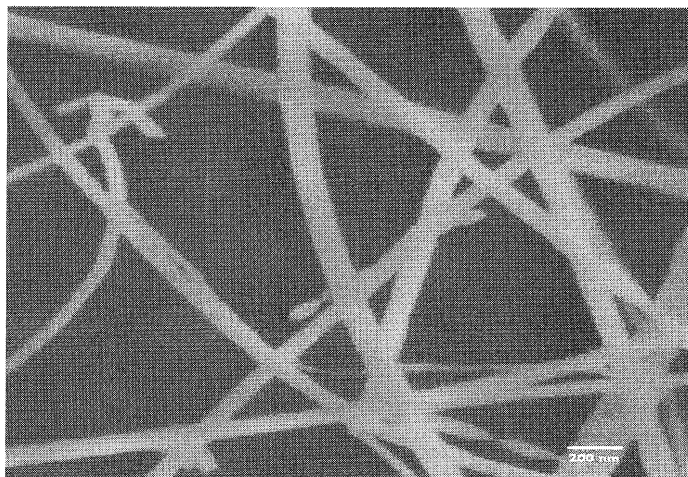


図2 酸化テルリウムナノワイヤー

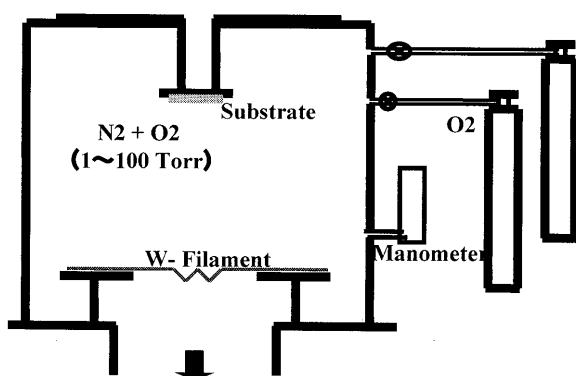


図3 ガス中蒸発装置

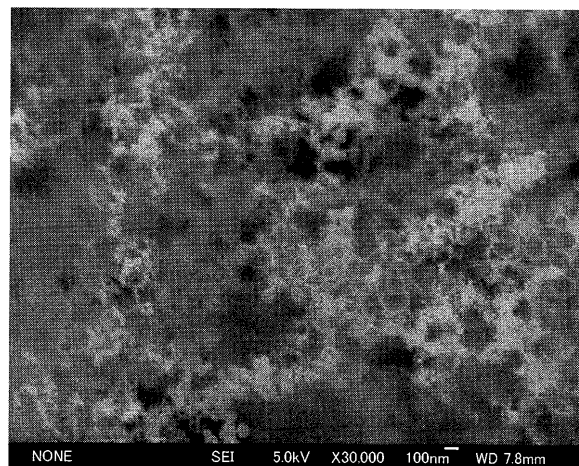


図4 酸化タングステンスポンジ膜

(3)プロジェクト成果

酸化テルリウムナノワイヤー膜の合成とガスセンサーへの応用に関する内容について発明届けを提出し、大学の資産とすることとされた。

(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想

(5)利用施設

超微細加工装置と走査型プローブ顕微鏡を用いた。前者はセンサーに用いる楕形電極の作製に月約1回利用した。また、後者はガスセンサーに用いた酸化スズスパッタ膜の表面形状観察に月約1回用いた。