
酸化物半導体ナノ粒子ガスセンサーの研究

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

前回のプロジェクト「特異な構造を有する機能性薄膜の創製と応用」において種々の酸化物半導体のナノ構造を持つスパッタ膜やナノワイヤーを薄膜状に塗布したガスセンサー素子は、水素や二酸化窒素に対して室温において高感度で繰り返し性能に優れていることが分かった。酸化テルリウムナノワイヤーを用いたガスセンサー素子についてはその製造方法と利用方法を特許出願した。これらの材料を更に吟味した上で、再現性に優れた室温動作ガス漏れ警報装置、ガス濃度測定装置を試作する。

(2)研究成果

今年度は蒸気輸送法による酸化スズや酸化インジウムナノワイヤーの作製とそれらを用いたガスセンサーに加えて酸化ニッケル (NiO) スパッタ膜を用いた NO₂ センサーを検討した。ナノワイヤーについては外国人および非常勤研究員の報告書をご覧戴くこととし、ここでは NiO スパッタ膜について報告する。

膜の作製においては、放電ガス圧力をパラメータとし、膜構造とセンサー特性の関係を調べた。膜厚は 200nm、膜堆積後の熱処理温度は原則 400℃とした。NiO スパッタ膜は、酸化スズや酸化タングステンに比べて抵抗値が小さくその測定が容易であることが実用化に向けての利点である。

図 1 に NiO 膜の放電ガス圧力と膜密度の関係を示す。熱処理の有無によらず、どの膜も密度がバルク値より低い。放電ガス圧力が 0.6Pa を越えると熱処理前後共に密度は減少した。熱処理を施すとどの膜も重量が約 20%、膜厚が約 10%減少するために密度の低下が観測された。重量の減少は、その一部がスパッタ中に取り込まれた Ar や O 原子（例えば前述の高エネルギー Ar 原子や O 負イオンが打ち込まれたもの）の解放によるものと考えられる。また、とくに高圧で堆積した膜では、後で示すように熱処理に伴い表面積がかなり減少することから、重量測定中に吸着している大気中の水分や酸素の吸着量の減少効果も含まれるものと思われる。

表面と断面の SEM 像を図 2 に示す。熱処理前、0.6Pa 以下の低圧で堆積した膜表面には 4nm 程度の小さな粒子が観察される。断面には明確なグレイン構造は観察されない。圧力が増すにつれて表面に観察される粒子の径は大きくなる。断面像によれば、熱処理前では 1.2Pa 以上で、また熱処理後は 0.6Pa 以上で柱状粒子の成長が観察される。圧力が高くなるにつれて柱と柱の間に隙間ができ膜は多孔質になるが、このことは前述の膜密度の低下に反映されている。熱処理後の膜では、熱処理前に比べて粒子の形が明確になっている。4Pa 以上の膜では熱処理後に亀裂が見られるが、これはもともと隙間で囲まれていたグレイン同志が融合し、膜に引っ張り応力が働くためである。

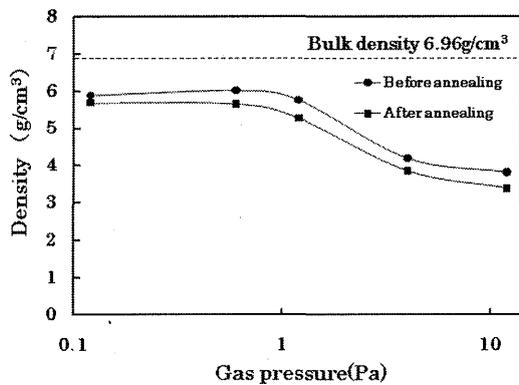


図1 NiO膜の密度の放電ガス圧力依存性

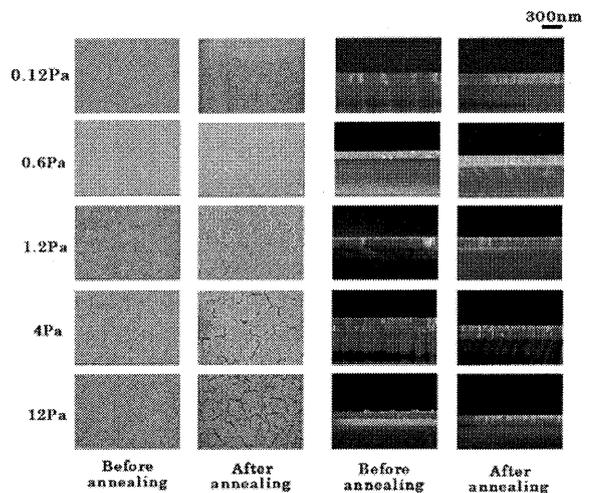


図2 NiO膜の表面と断面のSEM像

相対表面積の放電ガス圧力依存性を図3に示す。熱処理前は圧力を高くすると、前述のように、グレインとグレインの間に隙間が生じ、相対表面積は増大する。12Paでの成膜ではほとんどのグレインとグレインの間が隙間だらけになり、相対表面積が1.2Pa以下の低圧に比べて非常に大きくなっている。熱処理後、低圧で堆積した膜は、NiOのグレインが過剰に取り込んでいたArやOの解放により体積収縮するため、グレイン間にすき間が生じて表面積は増大する。このとき、グレインの体積収縮は低角側にずれていた回折ピークの本来的な位置への回復として観察される。一方、12Paの高圧で堆積した膜はもともとお互いの密着が悪かったグレイン同士が融合するので相対表面積が減少する。ただし、この時、先に述べたように亀裂が発生する。

乾燥空气中にNO₂を1ppm導入したときのセンサー応答の例を図4に示す。NiOはp型なので酸化性のNO₂ガスを導入すると電気抵抗は減少する。動作温度200℃ではNO₂を停止すると約80分でガス導入前の値に回復するが、100℃以下ではもとの値には回復しなかった。

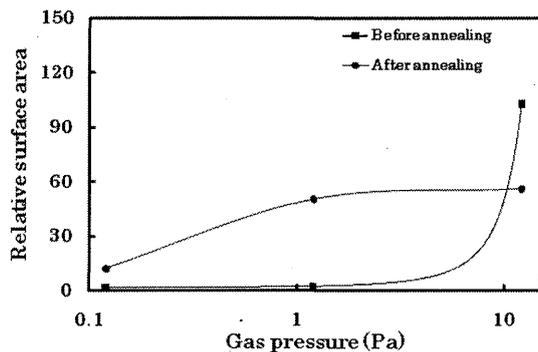


図3 膜表面積の放電ガス圧力依存性

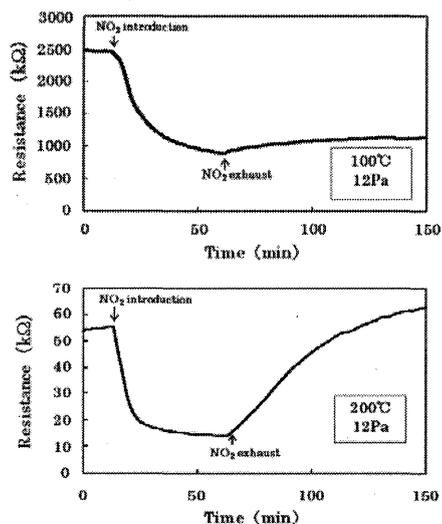


図4 NO₂ガスに対するセンサー応答

NO₂ ガス導入前後の電気抵抗値を用いてセンサ感度 S を $S=(R_{air}-R_{gas})/R_{gas}$ で定義し、図5にその温度依存性を示す。どの膜も 100–200°Cにおいて感度最大を示す。その値は放電ガス圧力が増すにつれて増大する。Hotovy 等[1,2]は放電ガス圧力を 0.5Pa に固定し、アルゴンと酸素の流量を変えて作製した膜の NO₂ 感度を測定した。彼らは 5ppm の NO₂ 濃度に対して最大 1.5 の感度を報告している。筆者等は 1ppm の低濃度の NO₂ に対して 3.0 の感度を得ており、放電ガス圧力を高めることが非常に高感度化に効果的であることが分かる。

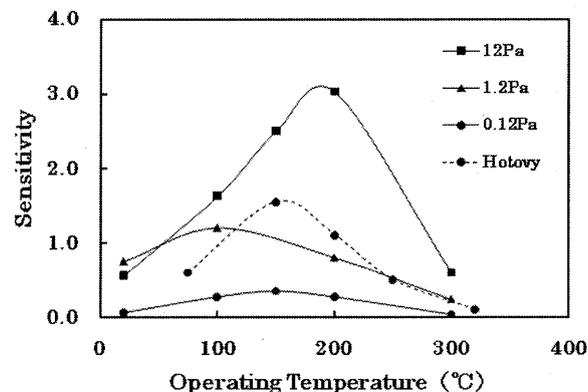


図5 センサー感度の動作温度依存性

ここで、1.2Pa と 12Pa の膜を比較すると、表面積はほぼ同じであるが、12Pa の方が感度は明らかに高い。膜構造を比べると、後者は亀裂が見られる。筆者等は、12Pa の条件については熱処理温度を変えて検討 (350°C と 500°C) を行っている。それによれば、熱処理温度を高くするにつれて表面積が減少するにもかかわらず、亀裂の幅が広がってセンサーの抵抗と感度は増大した。このことから筆者等は 1.2Pa と 12Pa の感度の違いも亀裂の有無によるものと考えている。しかしながら、亀裂がどのような機構で感度に影響するかは不明であり、今後の検討を要する。

参考文献

- 1) I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, *Thin Solid Films*, **418**(2002) 9.
- 2) I. Hotovy, J. Liday, J. Huran, S. Hascik, L. Spiess, H. Sitter, *Vacuum*, **69**(2002) 237.

(3)プロジェクト成果の応用・効果・構想

ガスセンサーを製造あるいは利用する企業と共同研究を行い、製品化を視野に入れた検討を行いたい。

(4)利用施設

月に一度、超微細加工装置を用いてセンサーのための電極作製を行った。