

酸化物薄膜を用いた半導体ガスセンサの作製

Preparation of semiconductor gas sensors using oxide thin films

野田 悠翔¹⁾

指導教員 鷹野 一朗¹⁾

¹⁾工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：センサ，薄膜，水素，真空蒸着，酸化チタン

1. 緒言

近年の社会状況下でCO₂センサの役割が注目され、その需要が大きく伸びている。CO₂センサは赤外線を使ったものが主流であるが、多くのガスセンサは半導体式であり、材料によって被検ガスが異なり、ZnO, Fe₂O₃, WO₃, NiOなどの酸化物が使われている。

一方、様々な分野で水素社会に向けた取り組みが進められており、インフラの整備とともに高感度の水素センサが求められている。水素センサに使われる材料としては、SnO₂やNiOのような金属酸化物が多く使われている。例えば、NiOナノ粒子とNb₂O₅ナノ粒子を組み合せたものや、Pb/V₂O₃のような反応性スパッタリングによって作製されたものなど、単体の酸化物ではなく幾つかの酸化物を組み合せたタイプが主流である¹⁾²⁾。

本研究では、センサ材料としての応用は少ないものの、物性として多くの知見があるTiO₂薄膜を半導体ガスセンサに応用することを検討した。先行研究では水素との反応が確認されていることから、TiO₂薄膜をベースとして将来的には金属を添加するなど、新たな水素センサの作製を試みる予定である。本研究では、基礎実験として電気抵抗や表面粗さなどを調査して、センサとしての可能性を調査した。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料のガラス基板(10.0 mm×15.0 mm)について、3種類の粒径の異なる研磨材(サンドペーパーNo: 400, 1200, 2000)を用いて表面の粗化を行った。基板はエタノールを用いて10分間の超音波洗浄を行い、基板ホルダーに装着後、大電流イオン注入装置の真

空チャンバーに設置した。TiO₂薄膜は、反応性蒸着法により、表1に示す条件で電子ビーム蒸着を使って酸素雰囲気中で行った。

表1 成膜条件

Substrate	Glass
Sandpaper No.	400, 1200, 2000
Vacuum pressure [Pa]	3×10 ⁻³
Film thickness [nm]	200
Deposition rate [nm/s]	<1.0

2.2 評価方法

薄膜の電気抵抗は四探針プローブ(RG-5, NPS(株))を用いて測定した。4本の電流端子と電圧端子で構成されたピン間距離は1mm、測定時の負荷は100gfとして、測定箇所を変えて5回測定し、測定値から抵抗率を算出した。薄膜の表面は光学顕微鏡を用いて観察を行った。結晶構造解析には、薄膜X線解析法(XRD: X-ray Diffraction, Rigakuigaku Co.Ltd. Smart Lab)を用いた。なお、水素反応については、密閉した容器に少量の水素を流すことによって、薄膜の抵抗値の変化から簡易的に評価した。

3. 実験結果

四探針抵抗測定による電流電圧測定を図1に示す。印加電流を制御し、電圧を測定したところ一般的なオームの法則の関係となり、それぞれの抵抗は未研磨1.96 kΩ, No.400粗化薄膜6.28 kΩ, No.1200粗化薄膜2.11 kΩ, No.2000粗化薄膜9.08 kΩであった。また、サンドペーパーNoによる違いは、2000番が最も大きく、次に400, 1200と未研磨で、サンドペーパーNoの番号順にはならなかった。

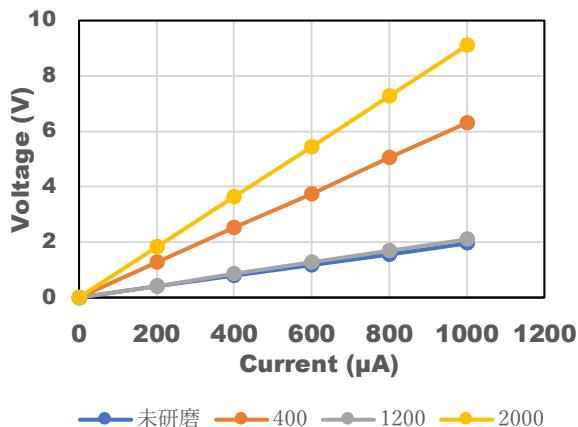


図1 四探針抵抗測定による電流電圧測定

表2に水素導入実験によって得られた抵抗値の変化を示す。サンドペーパーによる粗化によって抵抗値の違いが見られた。最も抵抗値の変化が大きかったのはNo.400粗化薄膜で、導入後は導入前に比べ抵抗値が2.4 kΩ下がった。

表2 水素導入実験による抵抗の変化

	導入前抵抗値 (kΩ)	導入後抵抗値 (kΩ)
未研磨薄膜	25.3	24.9
400粗化薄膜	162.8	160.4
1200粗化薄膜	26.2	25.7
2000粗化薄膜	268.4	266.7

表面状態を観測した光学顕微鏡写真を図2に示す。(A)未研磨、(B)No.400粗化薄膜、(C)No.1200粗化薄膜、(D)No.2000粗化薄膜の500倍の画像で、サンドペーパーNoごとに粗化は進んでいることが確認できるが、今後粗さ測定によって数値化する。

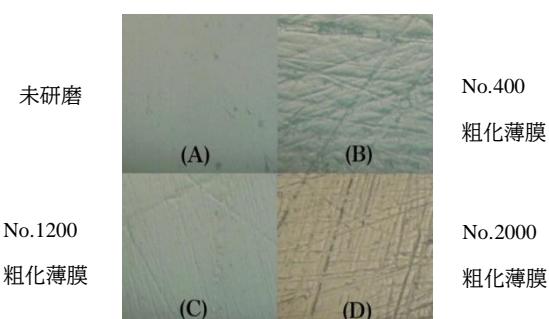


図2 光学顕微鏡による表面観察像

XRD測定による、未研磨ガラス上のTiO₂薄膜の結晶構造を図3に示す。縦軸は回折X線の強度、横軸は2θ回折格である。XRD測定では通常鋭いピークが観測され、結晶化度や格子歪み、結晶子サイズなどが得られる。しかし、本研究のTiO₂薄膜では、20~40°に酸化チタンに由来するプロードなピークのみが観測され、アモルファスに近い構造であることが分かる。

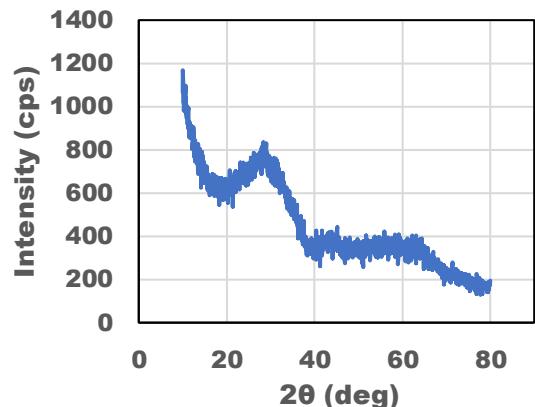


図3 XRDによる未研磨ガラス上のTiO₂薄膜の結晶構造解析

4.まとめ

本実験では、酸化物半導体による水素センサ作製を目的に、酸化チタンを反応性蒸着法により成膜した。作製された酸化チタン薄膜はアモルファスであった。酸化チタン薄膜は、表面粗さの異なるガラスに作製したが、粗さに依存した抵抗値ではなかったものの、水素ガスに対する抵抗値の変化は得られた。今後は、粗さについて測定し、感度を上げるための添加金属についても検討したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、工学院大学工学部電気電子工学科の中田竜平氏（2020年度卒）と斎藤龍星氏（2021年度卒）の卒業論文を参考にさせていただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 北村雅季：「酸化物半導体ガスセンサのための材料作製技術：最新の研究動向」J.Vac.Soc.Jpn, 60, 11, (2017)415-420.
- 2) 山添昇、三浦則雄、玉置純：「半導体ガスセンサ材料としての超粒子」,資源処理技術, 37, 2,(‘90-夏)75-80.