

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

酸化物半導体ガスセンサの表面改質に関する基礎研究

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和3年度「酸化物半導体ガスセンサの表面改質に関する基礎研究」の成果を取りまとめたものです。

目次

0. 研究背景	3
1. 委託業務の目的	4
1. 1 研究課題の最終目標	4
1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題	4
(i) 単結晶ガスセンサ材料の表面改質法の開発	5
(ii) バルク単結晶のガスセンサ特性に関する評価方法の開発	5
(iii) 表面ナノ構造とガスセンシングとの関係の解明	6
1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制	6
(i) イオンビーム照射による表面改質とその評価 (要素課題 (i) に対応)	6
(ii) プラズマ照射による表面改質とその評価 (要素課題 (i) に対応)	7
(iii) バルク単結晶を用いたガスセンサ測定技術の開発と運用 (要素課題 (ii) に対応)	8
(iv) ガスセンサ駆動環境の表面分析法の開発と、それを用いた表面ナノ構造におけるセンシング機構の解明 (要素課題 (iii) に対応)	9
2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度	10
3. 委託業務における研究の方法及び成果	11
3. 1 バルク単結晶を用いたガスセンサ測定技術の開発と運用	11
3. 2 イオンビーム照射による表面改質とその評価	25
(i) イオンビーム照射による表面ナノ構造の形成について	25
(ii) イオンビーム照射装置について	27
(iii) ZnO へのイオンビーム照射の結果と考察	30
(iv) Nb ドープルチル TiO ₂ へのイオンビーム照射の結果と考察	33
(v) TiO ₂ (110) へのイオンビーム照射結果と EtOH ガスセンサ測定結果	37
3. 3 プラズマ照射による表面改質とその評価	41
(i) プラズマ照射による表面改質の原理と、使用した装置	41
(ii) ZnO へのプラズマ照射の結果と考察	42
3. 4 ガスセンサ駆動環境の表面分析法の開発と、それを用いた表面ナノ構造におけるセンシング機構の解明	51
(i) パルスジェット法のガスセンサ表面分析への応用に関する調査	51
(ii) パルスジェット法を利用する低速イオン散乱分光法の開発とガスセンサ表面分析への応用	58
(iii) パルスジェットイオン散乱分光法による ZnO ガスセンサ特性の表面方位依存性に関する調査	68
3. 5 参考文献	77
4. 委託業務全体の成果	79

4. 0	概要	79
4. 1	計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果	79
	（i）水素に対する抵抗応答の極性反転現象の発見と、選択的な水素センシングへの応用	79
	（ii）点接触端子/金属酸化物界面の電界に誘起された伝導変調メカニズムの解明	92
	（iii）TiO ₂ (110)へのイオンビーム照射によるガスセンサ特性の改善	100
4. 2	研究課題の発展性（間接的成果を含む）	101
4. 3	研究成果の発表・発信に関する活動	101
4. 4	参考文献	101
5.	プロジェクトの総合的推進	102
5. 1	研究実施体制とマネジメント	102
5. 2	経費の効率的執行	102
6.	まとめ、今後の予定	102
7.	研究発表、知的財産権等の状況	103
	（1）研究発表等の状況	103
	（2）知的財産権等の状況	103
	（3）その他特記事項	104

0. 研究背景

ガスセンサは、現代の社会インフラで無くてはならないものとなっている。身近な所では、家庭用の一酸化炭素警報器や火災報知機、また普及が進んでいる水素ステーションでの水素漏洩検知器などが挙げられる。近年では、呼気分析によるヘルスマニタリングや匂いセンサ等への応用も盛んに検討されており、今後ますますその適用範囲が広がると考えられる。

さて、一口にガスセンサと言っても、動作原理の異なる様々なタイプのものがあり、それらの間でガス検知の特性は大きく異なる。それらには例えば、電気化学式、赤外線式、接触燃焼式等がある。ガスセンサの利用にあたっては、これらの様々なタイプの中から、用途に応じて適切なセンサを選ぶことが重要である。

上述した様々なタイプのガスセンサのうちで、半導体式と呼ばれるガスセンサがある。その動作原理は、センサ表面における被検ガスの脱離・吸着に伴う酸化還元反応である(図0.1)。この反応によって、センサの電気抵抗が変化するので、これを測定することで被検ガスの濃度を見積もることができる。この半導体式のガスセンサの特長として、小型、安価、長寿命、高信頼性、高感度といった点が挙げられる。被検ガスの種類や動作環境によっても異なるので、一概には言えないものの、これらの点においては、他の様々なタイプのガスセンサと比べて半導体式ガスセンサは優位なことが多い。そのため、今後の様々なガスセンサ開発においても中核となる要素技術であると考えられる。

他方、半導体式ガスセンサには大きな欠点がある。それは原理的に、ガス選択性に乏しい点である。前述の様に、動作原理は被検ガスの脱離・吸着による酸化還元反応のため、エタノールや水素等の還元性ガスでは電気抵抗が減少し、また二酸化窒素等の酸化性ガスでは電気抵抗が増加する。したがって酸化性ガスと還元性ガスとを区別することは出来るが、異なる還元性ガス種、例えばエタノールと水素、を区別することは原理的に出来ない。この問題の解決に向けて、各所で多年にわたる研究開発がなされてきた。例えば、特定のガス種に対する選択性を発現させるための触媒開発は、その代表的なアプローチの一つである。遷移金属のナノ粒子を付与することで、例えばアセトン等に対する選択性を向上出来ることが多くの先行研究で示されている。しかしその場合でも、他の還元性ガスに対する応答を完全に無くすことはやはり難しい。このように完全に無くすことは出来ないとなると、ガスセンサ応答のレベルはガス濃度と共に上がるので、ガス濃度が未知の場合には、ガス種の識別は困難となる。また触媒以外にも、例えば最表面の結晶面方位の制御や、或いは粒子形状の制御によっても、ガス選択性の改善が試みられてきた。しかし触媒と同様に、これらのアプローチも同様の問題を抱えており、ガス選択性の改善には限界がある。このように半導体ガスセンサの開発においてガス選択性の問題を解決することは大変に困難であり、それゆえチャレンジングな課題と言える。

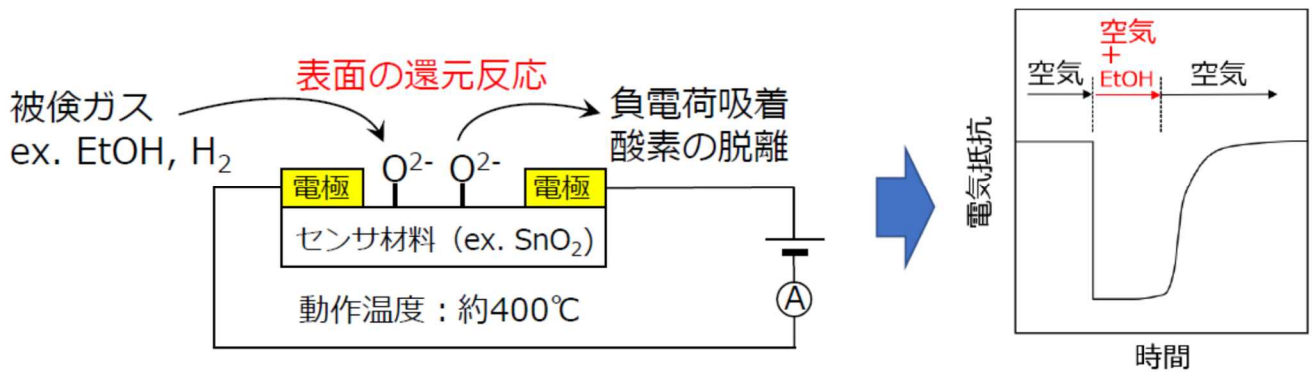


図0.1 半導体ガスセンサの動作原理の概要。動作温度は200℃～400℃の範囲であることが多い。この温度では、大気中の酸素分子の一部が、センサ表面で原子状に解離して、それが負に帯電して吸着することが知られている（酸素の負電荷吸着）。この負電荷吸着酸素は伝導電子を束縛するので、大気中では、センサ材料の電気抵抗は高い状態にある。ここに何らかの還元性ガス（図ではエタノールと水素）がやってくると、この負電荷吸着酸素と反応する。その結果、束縛されていた伝導電子がセンサ材料の伝導帯へリリースされるので、電気抵抗が下がる。このように、ガスセンサの応答は、負電荷吸着酸素の被検ガスによる消費、または付与に基づくと理解されている。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究の最終目標は、高感度で、なおかつ高選択的にガスを検出可能とする表面改質技術を、酸化亜鉛、又は酸化スズのバルク単結晶をモデル材料として確立することである。具体的には、感度は空気中の50ppmエタノールと1000ppm水素をターゲットガスにしたガスセンサ特性から評価し、その両者に対する感度が未改質の表面を上回る改質条件を見出す。エタノールは典型的な揮発性有機化合物ガスとして、また水素は典型的な還元性ガスとしての位置づけである。被検ガス選択性に関しては、それらのガスに対するセンサ応答から評価する。すなわち、エタノールと水素との間で応答挙動の違いが未改質の表面に比べて有意に大きくなる改質条件を見出す。研究の終了時点までには、感度と選択性に関して個別に行ってきたこれらの最適化を統合し、双方において優れた特性を有する表面状態を実現する。

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

本研究の最終目標を実現するには、以下の (i) と (ii) にブレイクダウンされる要素課題の

解決が必要である。以下に、それらについて詳述する。

(i) 単結晶ガスセンサ材料の表面改質法の開発

最終目標を実現するには、まず、酸化亜鉛、および酸化スズの単結晶表面で、イオンビームとプラズマの照射による表面改質技術を確立することが必要である。これらの物理的手法によるセンシング材料表面の改質に関しては、粉体や薄膜系への適用例はとて多いが、一方でバルク単結晶への適用例はほとんど無い。これはもちろん、ガスセンサの実用材料が粉体や薄膜であることが背景にあるが、下記のように、ガスセンサ応用のためのバルク単結晶表面の改質は、粉体や薄膜とは異なる事情を有するので、その実施にはそれらの課題の解決が必要となる。

バルク単結晶を試料として用いる理由は、原子配列や電子状態をよく定義した上で、表面状態とガスセンサ特性との関係を調査するためである。したがってバルク単結晶の表面改質においては、ある特定の結晶面（表面の低指数面）のみを改質し、試料を構成する別の面（側面や底面）は未改質のままにしておく必要がある。そのために、側面や底面を被膜する必要があるが、後述のガスセンサ測定での事情から、この被膜は電氣的絶縁性を有することが求められる。このことは、イオンの様な荷電粒子を使った表面改質において、試料表面で帯電の問題が発生することを意味し、これを解決する必要がある。

さらに、酸化亜鉛や酸化スズのバルク単結晶は、粉体や薄膜系の材料に比べて極めて高価である。したがって、多数の試料を用いて系統的な調査を行うには、単結晶試料を機械加工によって多数の小さな試料に分割する必要がある。このことは、試料面（表面）と、側面の面積比が同程度になることを意味する。すなわち表面改質において、試料以外の成分（例えば、試料を保持するホルダーの構成成分）がスパッタリング等により試料の側面に混入する問題が無視できなくなるので、この問題の解決も不可欠である。

(ii) バルク単結晶のガスセンサ特性に関する評価方法の開発

通常ガスセンサ材料である粉体や薄膜では、膜厚が $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ と薄いので（比表面積が大きいので）、ガスセンサ測定における試料側面からの寄与は無視できる。さらに、通常は何らかの基板の上に塗布されて用いられるので、試料底面（試料と基板の界面）からの寄与も無視できる。しかし mm オーダーの厚さを持つバルク単結晶基板を用いたガスセンサ測定では、試料面（表面）、側面、及び底面からの寄与がそれぞれ同程度になるので、それらを区別可能なガスセンサ特性の評価方法の開発が必要となる。

ところでガスセンサ特性の評価には、試料面への電極の設置が必要である。したがってガスセンサ測定で得られる結果は、試料面のガスセンサ特性と界面効果との合算である。そのような測

定からガスセンサ特性だけを抽出して評価するために、電極/試料の界面状態が試料によらず一定となるような試料作成技術の確立も求められる。

さらにまた、バルク単結晶では、粉体や薄膜に比べて体積が大きいことによる測定上の困難がある。すなわち、体積が大きい（＝電気抵抗が小さい）ので、被検ガスの作用に伴う電気抵抗の変化（＝ガスセンサ応答）が小さい。検出回路の構成にもよるが、体積比からの単純な試算では、サブ μ Vの精度での電圧評価が必要になると予想される。これに対して一般的に用いられる粉体・薄膜用のガスセンサ測定装置での測定精度はmVオーダーであるので、測定精度を3桁以上向上する必要がある。

（iii）表面ナノ構造とガスセンシングとの関係の解明

本研究では、イオンビームとプラズマ照射により、表面をナノ構造化することで、感度とガス選択性の双方に優れたセンシング表面を単結晶モデル材料で実現することを目指している。表面ナノ構造とこれらのガスセンサ特性、とりわけガス選択性との関係は、必ずしも明らかになっていない。この関係を明らかにするには、表面ナノ構造とガスセンサ特性との関係の系統的な調査に加えて、表面分析が有効である。表面ナノ構造における被検ガスの吸着・脱離分布を分析することで、表面ナノ構造のセンシング機構、とりわけガス選択性に関する直接的な情報が得られるからである。

ガスセンサの表面分析は、その駆動環境（大気圧・ $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ）で行う必要があり、そのような分析は現在の先進の表面分析手法でも容易ではない。本研究ではそのような分析を可能にした上で、表面ナノ構造がガスセンシングの感度・選択性を向上するモデル（完全空乏による感度の向上と、ナノ構造の長手方向に沿った拡散挙動の相違によるガス選択性の発現）について、検証する必要がある。

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

（i）イオンビーム照射による表面改質とその評価（要素課題（i）に対応）

まず、酸化亜鉛と酸化スズのバルク単結晶基板を購入する。それぞれ、1枚が10万円と5万円程度である。一般的なサイズは $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 程度で、面方位は酸化亜鉛については、(10-10)、(0001)、(000-1)、(11-20)、酸化スズについては(001)、(110)、(111)とする予定である。この単結晶基板をスクライバーを用いて分割する。予備的に行ったガスセンサ測定の結果を踏まえて、加工の大きさは $10 \times 2.5 \sim 5.0 \times 0.5\text{mm}$ の大きさにする予定である。そして後で行うガスセンサ測定において、試料面以外の結晶面（試料の側面や底面）がセンサ特性に影響を及ぼさないように、

試料の側面と底面にSiO₂絶縁膜（膜厚：100nm程度）をスパッタリング蒸着により成膜する。またこのように予め厚い絶縁膜で試料側面を被膜しておくことで、表面改質の試料側面に対する影響（試料側面へのスパッタリング蒸着等）も排除できる。

次にこれらの単結晶基板を、イオンビーム照射装置を装備した真空チャンバーに導入する。そして0.5~5keVのAr⁺イオンビームを照射することで、表面を改質する。このイオンビーム照射には、既設の装置を用いる。その主な仕様は、電流密度：1μA/cm²、入射エネルギー：5keV以下、基板温度：50K~500K、入射角度：0°~90°である。条件によるが、照射時間は数十分から数時間であり、その後でその表面の評価を行う。イオンビームの照射中は、試料表面での帯電を防ぐために、タンタル等の極細金属線を介して試料面とグラウンドとの間の電氣的コンタクトを確保する。この方法が表面帯電の問題解決に有効であることは、予備的にすでに確認済みである。ただし既設の装置では、イオンビーム電流密度が不足する懸念があることから、より大強度でのイオンビーム表面処理が可能な外部施設（例えば、ナノテクノロジープラットフォームにおける微細加工施設等）の利用も並行して検討する。

イオンビーム照射による表面改質では、酸化亜鉛や酸化スズ単結晶に関する先行研究は無いものの、申請者らによるこれまでの研究からは、イオンの入射方向に長手方向を有するナノ柱状構造が形成されると予想される。このナノ柱状構造のアスペクト比や、その最表面の元素組成は入射エネルギーや基板温度に依存することが知られている。例えば申請者らによるInP表面へのイオン照射では、ナノ柱状構造が基本的には単結晶であること、そしてその表面の元素組成や原子配列は、選択スパッタリングと基板温度（つまり表面拡散）により決まることが明らかとなっている。

これを踏まえて本研究では、入射角度、入射エネルギー、基板温度、照射時間をパラメーターとして、系統的な表面改質を実施する。そのために、基板温度を800℃程度まで昇温可能な真空中の試料保持機構を新たに導入する。さらにイオンビーム照射のスループット向上のために、照射チャンバーの真空を破らずに試料の交換が可能なサブチャンバーとロードロック機構を新たに導入する。

改質した酸化亜鉛、および酸化スズの表面の形態はSEM（二次電子顕微鏡）、AFM（原子間力顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）で、表面の元素組成はLEIS（低速イオン散乱分光）で、表面の化学状態と電子状態は、XPS（X線光電子分光）、UPS（真空紫外光電子分光）を用いて評価する。これらの評価装置は、後述のように全て整備されている。

この実施項目（i）は、代表者（鈴木拓）が担当する。

（ii）プラズマ照射による表面改質とその評価（要素課題（i）に対応）

試料の準備方法と評価方法については、実施項目（I）と同じである。したがって、ここではそれ以外の部分、すなわちプラズマ照射による表面改質についてのみ記述する。

プラズマ照射には、最高1700℃までの基板加熱が可能な既設のRFプラズマ装置を用いる。ガス種には、水素、窒素、酸素を用い、それぞれをRFで反応性の高い活性な状態にし、任意の温度に加熱した試料の表面に照射する。本RFプラズマ装置は、一般的なプラズマ照射装置と異なり、プラズマが生成する放電室と試料加熱機構が離れた位置にあり、プラズマ中で試料処理を行う一般的なプラズマ照射装置にはない利点を持つ。すなわち、プラズマ中の電子、イオン成分による試料へのダメージ（欠陥の生成、エッチングなど）が少なく、不純物の少ない高真空中でのプラズマ処理が可能である。これにより、イオンビームを用いた実施項目（I）で期待される試料形状の制御とは異なり、試料物性の制御が期待される。例えば、酸化亜鉛や酸化スズの非化学量論的組成の制御、水素、窒素ドーピングなどによる表面物性制御である。申請者らによるこれまでの研究では、本装置を用いて、窒化物薄膜への窒素プラズマ照射による非化学量論的組成の制御、水素プラズマ照射による水素ドーピングを実現している。

プラズマ照射による表面改質に関しても、イオンビームと同様に、酸化亜鉛と酸化スズの単結晶を用いた研究例は報告されていないが、薄膜の報告例から推察すると、前記のプラズマ照射によって、最表面における化学種の改変が予想される。この化学種とガスセンサ特性（後述）との関係を、プラズマ種、照射時間、基板温度をパラメーターとして系統的に調査する。さらに、実施項目（I）で実施したイオンビーム照射により形状制御した単結晶へのプラズマ照射による物性制御も試みる。改質した表面の評価は、（I）のイオンビーム照射の場合と同様に、SEM, AFM, LEIS, XPS, UPSを用いて行う。さらに物性の変化をホール効果測定、PL測定、分光光度計を用いて評価する。この実施項目（ii）は、分担者（大垣武）が担当する。

（iii）バルク単結晶を用いたガスセンサ測定技術の開発と運用（要素課題（ii）に対応）

試料の形状は10×2.5～5.0×0.5mmの短冊状であり、ガスセンサ測定において試料面以外の結晶面（側面や底面）からの寄与は無視できない。そこで試料面以外の結晶面をSiO₂絶縁膜（膜厚：100nm程度）でスパッタリング蒸着により被覆する。ただしスパッタリング蒸着では往々にして、蒸着成分が回り込むことで試料面が汚染されることが知られている。これを完全に防ぐために、蒸着中は試料面を超高真空対応のカプトンテープで覆う。SiO₂の成膜後は、そのカプトンテープをはがし、さらに試料面に残存する可能性のある粘着成分を除去するための有機溶媒による超音波洗浄を実施する。

次にこのように準備した試料面に金電極（膜厚300nm程度の金薄膜）をスパッタリング蒸着により設置する。この金電極と定電圧電源、および標準抵抗とを白金電線等を用いて電氣的にコンタ

クトさせることで、空気中の水素（1000ppm）やエタノール（50ppm）を被検ガスとしてガスセンサ特性の評価が可能であることを予備的に確認した。この予備実験では、試料の被検ガスへの接触による電気抵抗の変化（つまりガスセンサ反応）はmVオーダーであった。これは一般的な標準抵抗とエレクトロメータとを組み合わせることで達成できる測定精度である。ただし将来的には、表面改質とガスセンサ特性との関係を、より高い精度で評価するために、新たにロックイン増幅器を導入してサブ μ Vオーダーの精度でガスセンサ感度が評価可能な測定装置を構築する。

ところで金電極の作製は、イオンビームやプラズマ照射の前に行う。これはガスセンサ測定で評価されるのは「試料面のガスセンサ特性」と「金電極/試料面の界面効果」の合算であり、後者を試料によらずに一定とするためである。電極材料を金とするのは、スパッタリング収率が低いのでイオンビーム照射の効果を受けにくく、さらにまた化学的に安定なためにプラズマ照射の効果も受けにくいからである。

ガスセンサ特性の評価装置は既に整備済みである。この装置では、室温から600°Cまでの温度範囲で、同時に4個までの試料を評価することが出来る。ガスセンサ特性の面方位依存性を評価するために、このような仕様としている。既に酸化亜鉛エピタキシャル薄膜等を試料とした運用を開始しており、この装置が面方位依存性等の系統的な調査に有用であることを示した。

この実施項目（iii）は、鈴木拓が担当する。

（iv）ガスセンサ駆動環境の表面分析法の開発と、それを用いた表面ナノ構造におけるセンシング機構の解明（要素課題（iii）に対応）

表面ナノ構造とガスセンシング機構、とりわけガス選択性の関係について明らかにするには、上述のガスセンサ測定に加えて、表面分析が有効である。ガスセンサ測定からはガス選択性が発現するモデルの妥当性を評価することが出来る。すなわち表面ナノ構造の形状を系統的に変化させて（形状は、SEMやAFMで容易に確認することが出来る）、ガスセンサ測定を系統的に行うことで、表面ナノ構造とガス選択性との関係を明らかにすることが出来る。ただしその場合、表面ナノ構造の形状を変えても、表面状態（原子配列、元素組成、電子状態）は変わらないと仮定する必要がある。なぜなら、表面拡散はナノ構造の形状に一義に依存すると仮定して、初めて表面ナノ構造とガス選択性の関係性を明らかに出来るからである。この仮定は、表面分析から検証することが出来る。ただしこの表面分析は、ガスセンサの駆動環境（大気圧、 $\sim 400^\circ\text{C}$ ）で行う必要がある。これは現在の先進の表面分析法でも容易ではない。本研究では、そのような表面分析を可能にする新手法の開発も行う。具体的には、試料表面に過渡的にパルス化したフリージェットを照射し、測定をそのパルスと同期することで、準大気圧下での表面分析を行う。フリージェットをパルス化することで、バックグラウンド圧力を表面分析機器が耐えられる真空度（一般的には、 10^{-4}Pa 程度）以下に抑えることが出来る。申請者らは既に、パルスジェット技術を用いることで、

昇温脱離分析 (TPD) 等の表面分析手法を準大気圧での測定に応用可能なことを予備的に示した。この技術をベースにして、パルスジェット技術とTPD分析等の表面分析手法を組み合わせ、ガスセンサの駆動環境 (大気圧、 $\sim 400^{\circ}\text{C}$) の表面分析手法を開発し、これをガスセンサ表面分析に応用する。このようにガスセンサ測定と表面分析の両面から表面ナノ構造とガス選択性の関係について検討することで、表面ナノ構造がもたらすガスセンシング機構を明らかにする。

この実施項目 (iv) は、鈴木拓が担当する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究を開始した時点で設定した最終目標は①～④である。また、これらの最終目標を達成するために解決すべき課題として、⑤～⑦を設定した。それらの詳細は、1.1節と1.2節に述べた通りである。

① エタノールと水素に対する感度の向上

ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶への $\text{Ar}+$ イオンビーム照射と、酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶の c 面への酸素プラズマ照射によって、エタノールに対する感度が向上する表面改質の条件を見いだした。さらに、ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶とPt点接触電極界面の酸素欠損濃度が水素雰囲気にも敏感なことを見だし、当初は予想していなかったこの現象を利用することで、水素に対する感度の向上も達成した。

② エタノールと水素に対するガス選択性の向上

ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面において、酸素欠損 (伝導電子を供与) の濃度が、電極触媒での水素の解離に由来するプロトンの影響で低下することを発見した。そしてこれを利用してガスセンシングを行う素子 (Pt点接触電極-ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 基板-薄膜電極) の開発にも成功し、実際にこのセンサ素子を利用してエタノールと水素の識別を達成した。この様に、当初の計画を超えて、動作原理のレベルでガス (水素) 選択性を発現させることに成功した。

③ ガスセンサ表面の分析法の開発

パルスジェット法と低速イオン散乱分光法とを組み合わせた新しい表面分析手法 (パルスジェットイオン散乱分光法) の開発に成功した。そしてこの新手法が、ガスセンサの実際の駆動環境 (温度: 数百 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力: 大気圧、被検ガス濃度: ppm) での最表面の構造解析に有用であることを示した。さらにこの手法を用いて、センシングを担っている負電荷酸素の吸着構造や、高感度センシングを担う表面の結晶方位を特定することにも成功した。

④ 感度と選択性の最適化を統合し、双方に優れた特性の実現

表面吸着に基づく伝導電子濃度の変調と、プロトンによる界面での酸素欠損濃度の変調の双方を利用する新しいセンサ素子（Pt点接触電極-ルチルTiO₂(110)基板-薄膜電極）を開発し、これを用いて、エタノールと水素の動作原理レベルでの識別と、半導体センサを上回る高感度検出の両立を達成した。この様に、当初は予想していなかった現象を組み合わせることで、高感度と高選択性の両立を実現した。

⑤ 単結晶ガスセンサ材料の表面改質法の開発

イオンビーム照射とプラズマ照射による単結晶ガスセンサ材料の表面改質法を開発した。そしてこれらの表面改質が、ガスセンサ特性の改善に有効であることを示すことが出来た。

⑥ バルク単結晶のガスセンサ特性に関する評価方法の開発

ガスセンサ材料としてバルク単結晶を用いる特性評価法を開発した。そして、この評価法を用いて、当初の計画に沿って、ガスセンシングの詳細なメカニズムの解明や、表面改質とガスセンサ特性との関係を系統的に調査することが出来た。またバルク単結晶を用いることで、過去の研究で用いられてきた粉体、ナノ粒子、薄膜試料では得られない新たな知見、すなわち反応速度論に基づく負電荷酸素の化学状態やドナー欠陥とセンサ感度との関係等、を得ることができた。

⑦ 表面ナノ構造とガスセンシングとの関係の解明

イオンビーム照射とプラズマ照射による表面ナノ構造とガスセンサ特性との関係について、XPSやAFM等を用いた表面分析とガスセンサ特性評価を系統的に行い、その一端を解明した。さらに詳細に解明すべく、センサ動作環境中の表面分析手法（パルスジェットイオン散乱分光法）の開発にも成功した。ただし、研究期間中に、最終目標（エタノールと水素の識別と高感度検出の両立）を達成するには、研究途中に見いだされた“プロトンによる界面での酸素欠損濃度の変調”を利用するセンサの開発が有効であることが明らかとなった。そのため、パルスジェットイオン散乱分光法による表面改質の評価を行う代わりに、この新現象を利用するセンサ素子（Pt点接触電極-ルチルTiO₂(110)基板-薄膜電極）の開発を推進した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3. 1 バルク単結晶を用いたガスセンサ測定技術の開発と運用

粉末や薄膜形態のセンサ材料を用いるガスセンサが広く実用化されていることから、ガスセンサ特性の評価には、実用材料に近い形態を有する粉末や薄膜の試料を用いるのが一般的である。これらの試料の微細構造は、結晶粒、粒界、ポア、表面から構成されており、それぞれ異なる電

気伝導性を持っている。そのため、例えば粉体材料では、ガスセンサの応答特性は粒径に依存することになる。また、この微細構造は温度にも依存し、この依存性は電子キャリアの移動経路に影響を与える。このようにセンサ材料の構造が複雑になると、ガスセンシングのメカニズムを明快に解析することができない。これが、ガスセンサの動作メカニズムが多年にわたり研究されているにもかかわらず、未だに議論が続いていることの一つの原因と考えられる。

一方、化学量論比や原子配列が明確に定義された単結晶基板をセンサ材料として用いれば、そのような曖昧さを排除して、センシングのメカニズムに迫ることが出来る。しかし本研究者の知る限り、本研究で対象とするZnOの単結晶バルク基板を用いたガスセンシングの実験的研究は報告されていなかった。これは、後述するように、直感的には表面の電気伝導の寄与が小さいと考えられるため、mmサイズの厚い単結晶基板では、有意なガスセンサ応答が期待できないと考えられてきたためと思われる。

ガスセンサの特性評価には、直流二端子法における基準抵抗の電圧変化から、センシング応答 $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ を評価する方法が一般的である (R_{air} と R_{gas} は、それぞれ試料の空気中と還元性の被検ガス中の抵抗を表す)。感度 S は、飽和 R_{air} ($R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$) と飽和 R_{EtOH} ($R_{\text{EtOH}}^{\text{saturate}}$) により、次のように定義される。

$$S = R_{\text{air}}^{\text{saturate}} / R_{\text{EtOH}}^{\text{saturate}} \quad (3.1)$$

感度とセンシング材料の厚みの関係は、酸素が負電荷吸着する際に形成される電子欠乏した空間電荷層モデルから説明されている。このモデルでは、センサ材料の厚みが空間電荷層と同程度以下になると感度が顕著に増大すると予想される。これはそのような条件ではセンシング材料が完全空乏化し、そうすると電気伝導度が被検ガスの吸着による電荷の変化に対して極めて敏感になるためである。この空間電荷層モデルは、欠乏層の典型的な厚さである nm ～数十 nm の厚みを有するセンシング材料において、高い感度が得られるという先行研究の結果をうまく説明してきた。

さて、電子欠乏した空間電荷層の厚さ W は次のように記述される。[1, 2]

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\phi}{en_e}} \quad (3.2)$$

ここで、 ε_r はセンシング材料の比誘電率、 ε_0 は真空の誘電率、 ϕ は表面障壁ポテンシャル、 e は電子の素電荷、 n_e は電子キャリア密度である。ZnOの W については、ナノワイヤで 43 nm、単結晶基板で 300°C において 400 nm と先行研究で報告があるが [2]、このように単結晶で W が大きいのは欠陥を起源とする電子キャリアの密度が低いためと思われる。ZnO単結晶薄膜の W に関する報告

は無いが、バルク単結晶では基板の上に成長した結晶性薄膜よりも欠陥密度が低いため、単結晶基板の400 nmよりも小さくなるはずである。事実、エピタキシャル成長したZnO単結晶薄膜のEtOHに対する感度は78 nmを超えると低下することが観測されたことから（図3.1.1）、この単結晶薄膜の λ 値は数十 nmと推察される。

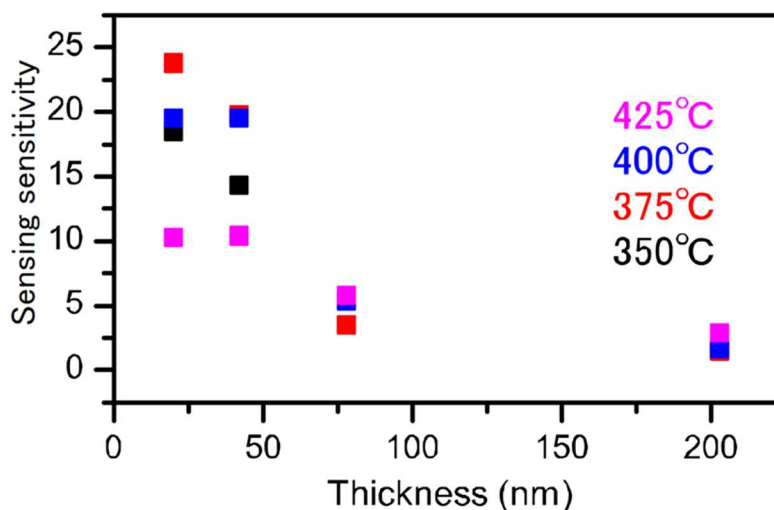


図3.1.1 Zn-ZnO (0001) ((c+)-ZnO) 単結晶薄膜のEtOH (50ppmv) に対するセンサ感度の膜厚に対する依存性。ZnO薄膜は、0.1 mol%のアルミニウムをドーピングしたa面サファイア基板の上に、パルスレーザー堆積法によりエピタキシャル成長させたものである。

空間電荷層と同程度の厚さ（数十 nm）のZnO結晶性薄膜によるEtOH (50ppmv) のセンサ感度は、10～20の範囲であると複数の先行研究で報告されている。[3, 4] この値と、上記で議論した単結晶の空間電荷層の厚さ（約400 nm）から、厚み1 mmのZnOバルク結晶基板でのEtOH検出感度は 10^{-2} より小さいと推定される。すなわち、ZnO単結晶バルク基板によるEtOHセンサ応答は無視できるほど小さいはずで、この小さな応答をいかにして精度よく測定するかが、本研究の最初の課題と当初は考えられた。しかし、以下に述べるように、実際にはそうではなく、最適化した条件では、バルクの単結晶基板でも実用的なセンサ材料に匹敵するセンサ応答が得られることが、本研究を進める中で新たに明らかになった。

図3.1.2 (a) は、ZnO基板の大気（乾燥合成空気、純度G1）中400°Cでのアニールに伴って起こる抵抗変化を示している。約20時間のアニールにより、抵抗値は4桁以上増加することがわかる。ZnO結晶から切り出した基板によって個々の抵抗値は異なるが、空气中アニールによる抵抗値上昇の挙動は本実験で一貫していた。空気アニールによるZnOの同様の抵抗増加は、先行研究においても繰り返し報告されており、n型ZnOのドナー欠陥として働く酸素空孔などの点欠陥の減少に起因するとされている。[5-8]

空气中熱処理による酸素空孔の除去は、分子状酸素の表面での解離吸着と、それに続いて起こ

る表面下の格子間位置への取り込みによるものとされている。同位体¹⁸O酸素ガスをトレーサーとして用いた先行研究では、このメカニズムで数百℃のZnO(0001)表面に酸素が相当程度取り込まれることが報告されている [9]。その後の熱拡散により、格子間酸素とバルクの酸素空孔のペアが自発的に結合して消滅することで欠陥濃度が低下して、それによってZnO基板の比抵抗が増大する。これをKröger-Vink表記で示すと、下記の様に表される。



gasとadsは、それぞれ、気相と吸着を示す添え字である。またZn(l)とO^{··}(v)は、それぞれ、格子Znと、格子位置で仮想的に2+に帯電していると見なせる酸素欠陥を示す。

酸素のZnO基板への取り込みと、それによって起こる酸素空孔の消滅は、空気アニールによるZnO基板の色調変化からも裏付けられる。すなわち、400℃での空気アニールの時間が長いほど、基板は可視光に対してより透明化した。このように、厚さ0.5 mmのZnO基板全体では、空気中アニールによって酸素空孔の濃度が減少することが確認された。なお、ZnOバルク単結晶の空気アニールによる同様の色調変化は先行研究でも報告されており、そこでも酸素空孔の減少に起因するとされている [9]。

本研究では、大気中でのアニール後に低下したZnO基板の電気伝導度は、還元的雰囲気である高真空中でアニールすることで回復することが確認された (図3.1.2 (b))。この導電性の回復は、アニール温度が高いほど顕著であり、初期抵抗値で規格化した抵抗値の相対変化量は、100、200、300、400℃で、それぞれ738、641、596、482Ωとなったことが示すように、アニール温度が高いほど導電性が回復する。多くの先行研究において、真空アニール後の導電率の増加が一貫して報告されており、表面、粒界、ポアから負に帯電した吸着酸素が脱離したことに起因するとされている [10,11]。今回の研究でも、同様のメカニズムによって、導電性の回復が起こっていると考えられる。本研究の試料は、表面が原子レベルで平坦な単結晶基板であることから、粒界やポアの影響は除外することが出来る。したがって、観測されている抵抗変化は、表面からの負電荷吸着酸素の脱離によるものと考えられる。したがって図3.1.2 (b) の抵抗値変化の温度依存性は、表面からの負電荷吸着酸素の脱離速度が温度と共に増大することを示している。

酸素の脱離・吸着と電気抵抗との関係を、高真空中のZnO試料に空気、又はN₂ガスのパルス照射によって調べた結果が図3.1.2(c)、そしてそのパルス照射による最表面の元素組成変化を低速He⁺イオン散乱分光法 (He⁺ LEIS) で調べた結果が図3.2(d)に示されている。図3.1.2(c)において、空気照射では抵抗が増加するが、N₂照射では抵抗の変化がない。これは、ZnO基板の抵抗変化が、

表面への酸素の吸着によって誘起されていることを明確に示している。また、最表面の数原子層のみを選択的に検出することが出来る表面敏感なHe⁺ LEISでは、図3.1.2 (d) に示すように、真空熱処理後に表面の酸素濃度が減少することが確認されている。この、He⁺ LEIS による O/Zn の相対強度比の減少は、真空アニール後の最表面の酸素濃度の減少を示している。

図3.1.2に示す一連の実験から、表面での酸素の負電荷吸着は可逆的であり、吸着酸素は表面下サブサーフェスに一部が取り込まれ、それに伴って酸素欠陥が消失して高抵抗化することが明らかになった。このように、ZnO基板の抵抗はアニールの履歴に依存する。これは些細なことに見えるが、後述するように、ZnOバルク基板のガスセンシング特性を実験的に再現するためには、実は極めて重要なことである。

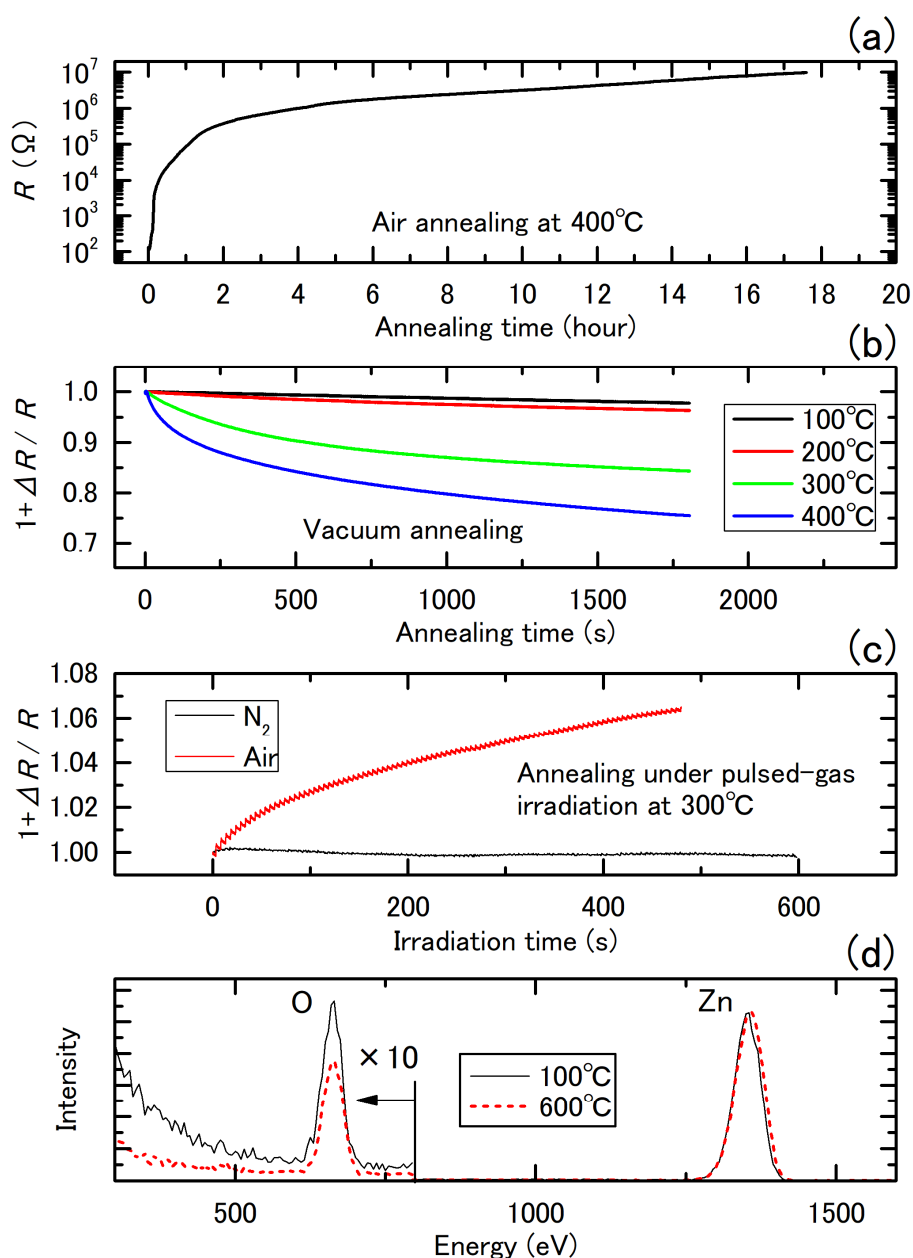


図3.1.2 (a) ZnO基板の抵抗と、400℃での大気中アニール時間との関係。(b) 高真空中でのアニール時間と規格化した抵抗変化の関係。(c) 300℃の高真空中におけるパルス空気またはN₂ガスジェットの照射時間と抵抗変化の関係。(d) 超高真空中で100℃、または600℃でアニールした後のHe⁺ LEISスペクトル。

次に、試料の作製フローについて説明する(図3.1.3)。本研究で使用した単結晶基板の種類とその結晶方位を表3.1.1に示す。全て市販品である。試料のサイズは通常、10 mm×10 mm×0.5 mm、または10 mm×10 mm×1 mmであった。本研究ではこの基板を、スクライバーを用いて半分に切断して試料として用いることもあったが、ガスセンサ特性等の結果は変わらなかった。試料の処理としてはまず、アセトン、エタノール、超純水の順に洗浄溶液を使用して、各5分間超音波洗浄を行った。この脱脂後、窒素ガスを用いて風乾した。洗浄後、被検ガスに反応させる表面の一面のみをカプトンテープを用いてマスキングし、その面を下側にしてステンレス板(t = 0.5 mm)上にタンタル(Ta)線(φ = 0.2 mm)を用いて固定した。その後、マスキングした面以外の面に、SiO₂厚膜(約300 nm)をRFスパッタリング法で成膜した。典型的な成膜条件は、RF出力:150 W、放電ガス:流量が12.0 sccmのAr+O₂ガス、成膜時間:2時間である。このSiO₂厚膜の成膜によって、反応面以外を絶縁すると共に、被検ガスに反応しないようにした。成膜後に試料をステンレス板から取り外し、カプトンテープを剥がしたうえで同様の洗浄・N₂風乾を行った。

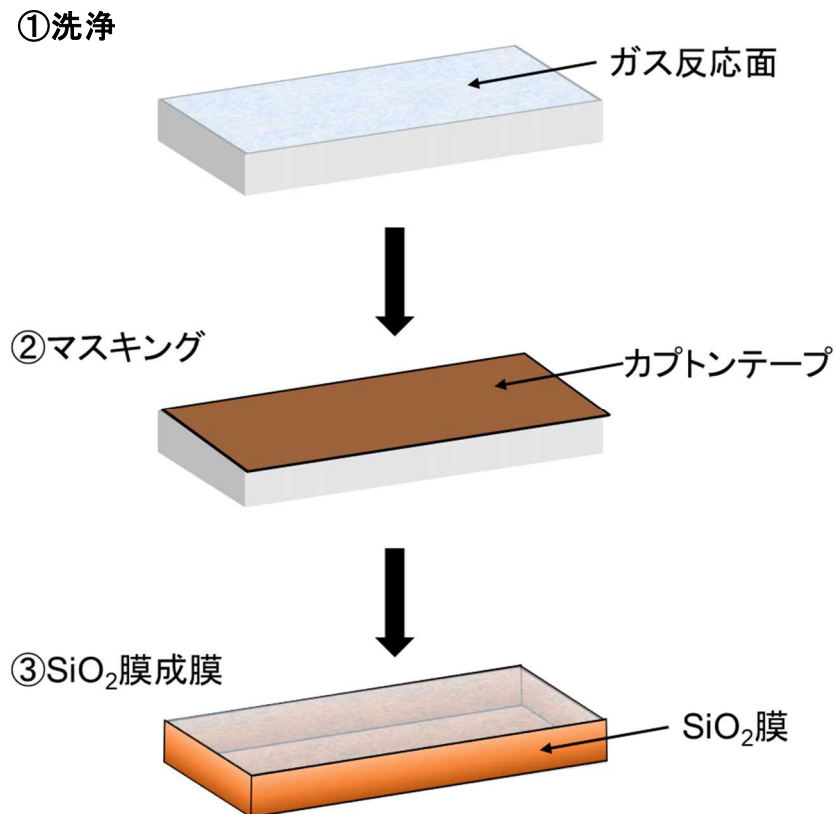


図3. 1. 3 試料作製フロー

表3. 1. 1 本研究で使用したバルク単結晶基板

酸化物名	方位
酸化亜鉛 (ZnO)	a面 (11-20)、m面 (10-10)、c (+) 面 (0001)、c (-) 面 (000-1) の四方位
(Nbドーピング) ルチル酸化チタン (TiO ₂)	(110)、(100)、(001) の三方位
酸化スズ (SnO ₂)	(001)、(110) の二方位
Nbドーピング、又はLaドーピングチタン酸ストロンチウム (SrTiO ₃)	(100)、(110)、(111) の三方位

続いて、ガスセンサ特性の評価方法について説明する。まず試料のSiO₂被膜されていない表面にスパッタ蒸着装置を使用して膜厚200 nm程度の金 (Au) 電極を作製した。作製する際には幅が4 mmのマスクを使用して、被膜面の両端のみにAu電極がつくようにした。その後、アルミナ製のサンプルホルダー (図3. 1. 4) にセットしてからガスセンサ測定装置に導入した。このサンプルホルダーには、同時に最大で4個までの試料をセットすることができる。このガスセンサ測定装置

(図3.1.5) は、本研究で使用する目的で独自に設計した装置である。装置の概略を図3.1.6に、試料の抵抗を評価するための回路の概略を図3.1.7に示す。被検ガスとしては、合成空気(純度G1、又はG3グレード)と濃度1000 ppmの水素 (H_2)、濃度50 ppmのエタノール (C_2H_5OH , EtOH)、濃度50 ppmの一酸化炭素 (CO)、濃度50 ppmの二酸化窒素 (NO_2) の混合ガスを使用した。測定前にまず合成空気 ($N_2 =$ 約78%, $O_2 =$ 約21%, $Ar =$ 約1%) を流しつつ400 °Cまで30分掛けて昇温し、その後、エイジングを目的としたアニールを3時間程度行った。ガス流量は、100 sccm~1000 sccmの範囲内で一定になるようにマスフローコントローラを用いて調節した。



図 3.1.4 ガスセンサ評価装置用サンプルホルダー

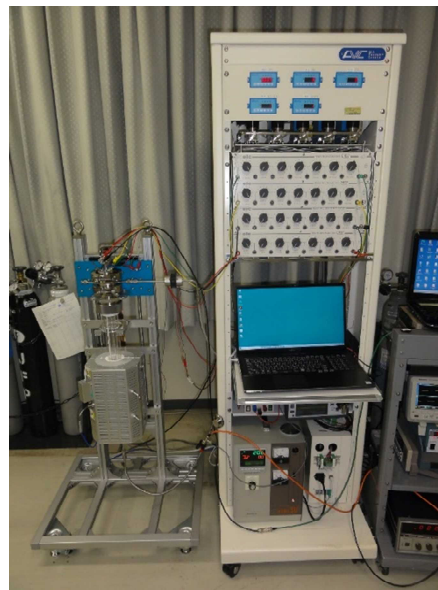


図 3.1.5 導入したガスセンサ特性評価装置 (オリジナル)

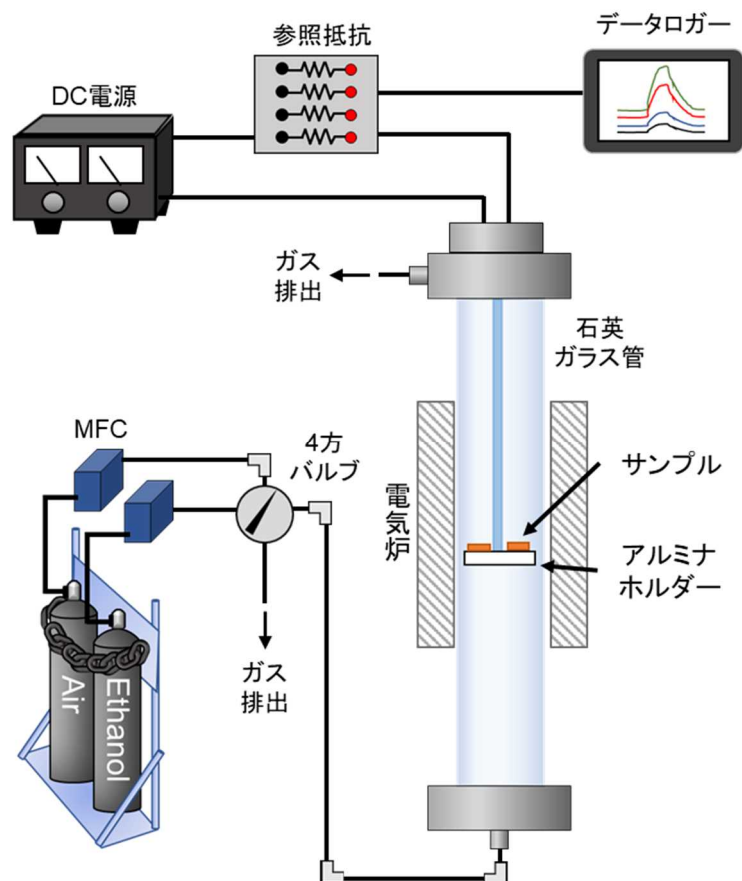


図 3.1.6 ガスセンサ特性評価装置の概略。ガスラインは簡略化のために2系統として描かれているが、実際には5系統である。

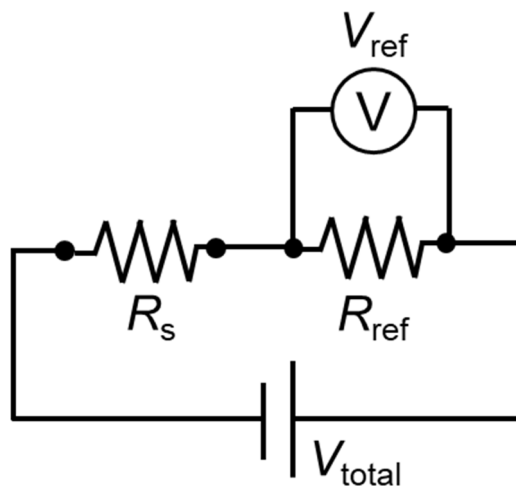


図 3.1.7 試料抵抗 (R_s) の参照抵抗 (R_{ref}) による評価

試料の電気抵抗は、図 3.1.7 に示す様に、サンプル (R_s) と、電気炉の外に設置した参照抵抗 (R_{ref}) と定電圧電源 (V_{total}) を直列に接続した。参照抵抗間の電圧 (V_{ref}) を測定することで、次式(3.4)を用いて試料の抵抗を評価した。

$$R_s = \left(\frac{V_{total} - V_{ref}}{V_{ref}} \right) \times R_{ref} \quad (3.4)$$

図3.1.8(a)は、ZnOバルク単結晶基板EtOHに対する典型的なセンサ応答である。温度は350 °C、EtOH濃度は50 ppmvである。ここで示される様に、センサ応答が反応時間内に飽和しない場合には、検出感度 S を評価ために飽和抵抗値を見積もる必要がある。本研究では、図3.1.8(a)に示される様に、指数関数でのフィッティングから飽和抵抗値を見積もることで感度 S を評価した。図3.1.8(b)は、抵抗値の異なる4つの試料について、 S を $R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$ と $R_{\text{EtOH}}^{\text{saturate}}$ とともに表示したものである。上述したように、ZnO基板の抵抗は、我々の実験における空气中アニールの履歴に応じて、 $k\Omega$ から $G\Omega$ の範囲で変化した。図3.1.8(c)に S と抵抗値($R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$)の関係をプロットしている。 S は $R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$ とともに増加することが明確に観測されている。注目すべきは、ZnO試料は $R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$ が約 $6 G\Omega$ のときに21という大きな感度を示すことである。先行研究において数十 nmの厚さのZnO単結晶薄膜の感度が10-20と報告されていることを考えると、これは驚くほど高い感度である。図3.1.8(c)の感度 S と $R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$ の関係から、 $R_{\text{air}}^{\text{saturate}}$ の増加に伴い S がさらに増加する可能性があることがわかる。本節の始めに述べたように、バルク単結晶で報告されている空間電荷層の厚さを仮定したモデルからはこの大きな感度は説明できない。これは以下に議論する様に、ZnO厚膜バルク基板で観測された大きな感度は、感度の抵抗依存性から説明されることが分かった。

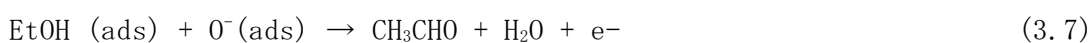
ZnOの様な金属酸化物の表面においては、ガスセンサの駆動温度(200°C~400°C)で、空气中的酸素分子は原子状に解離して、それが負に帯電して吸着していると考えられている(酸素の負電荷吸着)。



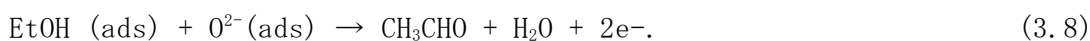
または



ここで、(gas)は気相、(ads)は表面吸着を示す添え字である。式(3.5)と式(3.6)は、負電荷吸着酸素に伝導帯電子が捕捉され、その結果、センサ材料の電気抵抗が増大することを示している。一方、還元性の被検ガスとの反応により負電荷吸着酸素が表面から無くなると、解放された電子が伝導帯に戻るため、電気抵抗は減少する。ZnOによるエタノール(EtOH)センシングのメカニズムは、このような表面還元反応と考えられ、反応経路は $O^-(\text{ads})$ と $O^{2-}(\text{ads})$ に対して、それぞれ次のように表される。



または



負電荷酸素が吸着したZnO表面とEtOHの反応に関するスキーム (3.5) ~ (3.8) から、伝導電子密度 n のレート方程式は次のように表される。

$$\frac{dn}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) [O^-(\text{ads})] [\text{EtOH}] \quad (3.9)$$

または

$$\frac{dn}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) [O^{2-}(\text{ads})]^{\frac{1}{2}} [\text{EtOH}]^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

式(3.9)と式(3.10)をまとめると、次のように一般化される。

$$\frac{dn}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) [O^{-1/b}(\text{ads})]^b [\text{EtOH}]^b \quad (3.11)$$

ここで、 A は係数、 E_A は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。電気伝導度 σ が n に比例することを考え、式(3.11)を積分すると、次の関係が得られる。

$$\sigma = A' \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) [O^{-1/b}(\text{ads})]^b [\text{EtOH}]^b t + \sigma_0 \quad (3.12)$$

ここで、 σ_0 は空気中の導電率である。これから、平衡状態での S は次のように表される。

$$S = \frac{R_{\text{air}}^{\text{sat}}}{R_{\text{EtOH}}^{\text{sat}}} = 1 + \frac{c}{\sigma_0} = 1 + c' R_{\text{air}}^{\text{sat}} \quad (3.13)$$

ここで、 c と c' は係数である。式(3.13)は、 S が $R_{\text{air}}^{\text{sat}}$ に線形に関係することを示している。この関係は、図3.1.8(c)に示すように、我々の実験と一致する。また、式(3.13)から平衡状態での S はEtOH濃度と次の関係にあることが導き出される。

$$S \propto \frac{[O^{-1/b}(\text{ads})]^b [\text{EtOH}]^b}{n_0} \quad (3.14)$$

したがって、負電荷酸素の価数を反映するチャージパラメータ b は、 $\log(S - 1)$ と $\log[\text{EtOH}]$ のプロットの傾きから得られ、 b の値が 1 と 0.5 は、それぞれ -1 と -2 の価数に対応することになる。

チャージパラメータ b に関する上記の議論に基づいて、吸着酸素の価数を評価するために、温度だけでなく EtOH 濃度も系統的に変化させて EtOH に対するセンサ応答を測定した結果が、図 3. 1. 9 に示されている。具体的には、EtOH 濃度を 50, 25, 10, 5, 2, 1, 0.5 ppmv の順で変化させ、また温度を 450, 400, 350, 300, 260, 250, 220, 180 °C の順で変化させた。図 3. 1. 9 (a) に EtOH 濃度を変化させながら 400 °C で測定した代表的なセンサ応答を例として示し、これらのデータから得られた $S-1$ と EtOH 濃度との関係を図 3. 1. 9 (b) にプロットした。図 3. 1. 9 (b) の $S-1$ と EtOH 濃度との関係の線形フィッティングから、負電荷吸着酸素の価数に相当する b が求められた。図 3. 1. 9 (c) は、この様にして得られた b を温度の関数としてまとめたものである。

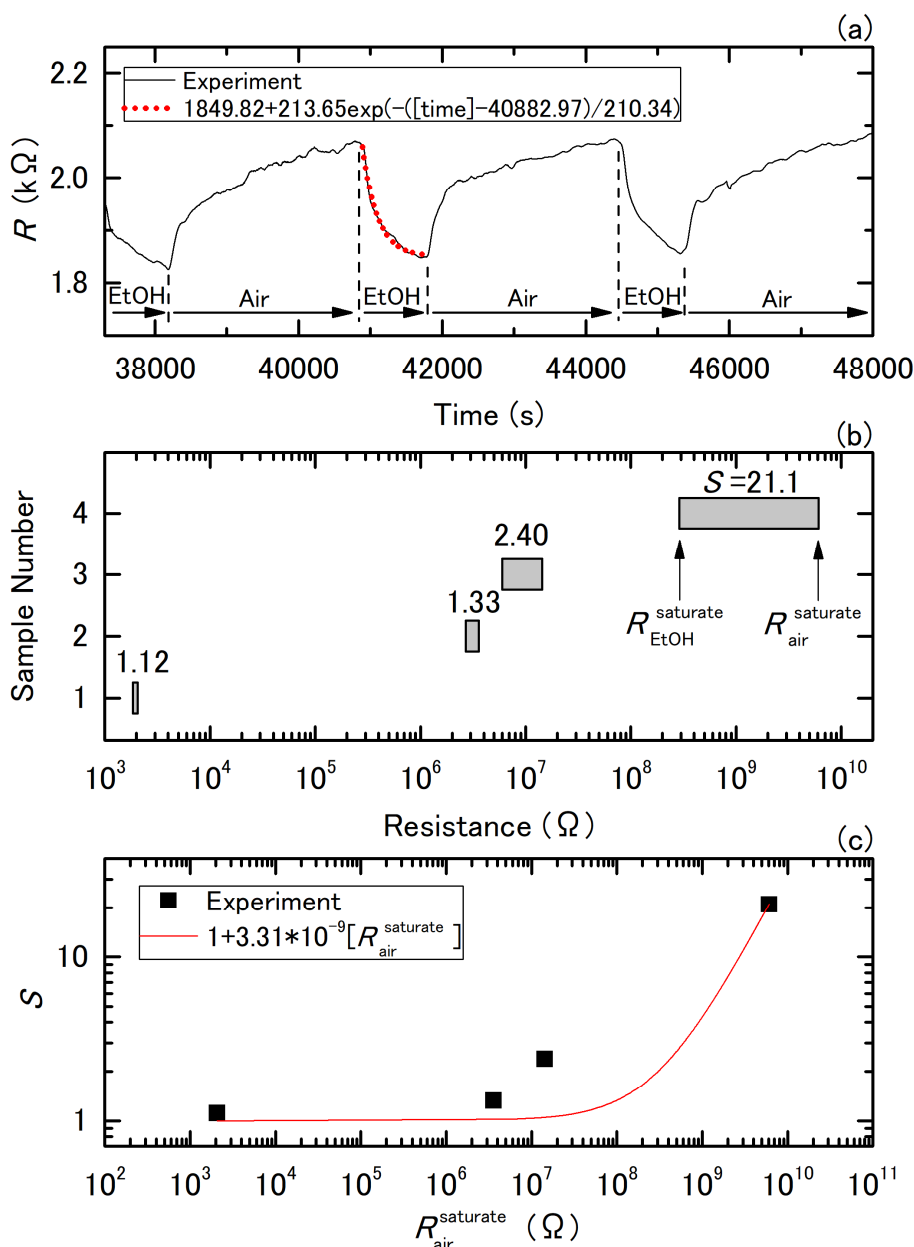


図 3. 1. 8 (a) 350 °C での EtOH (50 ppmv) に対するセンサ応答と、 $R_{air}^{saturate}$ および $R_{EtOH}^{saturate}$ を評価するための指数関数によるフィッティング、(b) 乾燥空気中でのアニール履歴の異なる 4 つの試料についての、350 °C での EtOH センシングに伴う抵抗変化、(c) 空気中の飽和抵抗 $R_{air}^{saturate}$

と、抵抗変化が酸素の負電荷吸着によると仮定した場合のセンサ感度 S との関係。

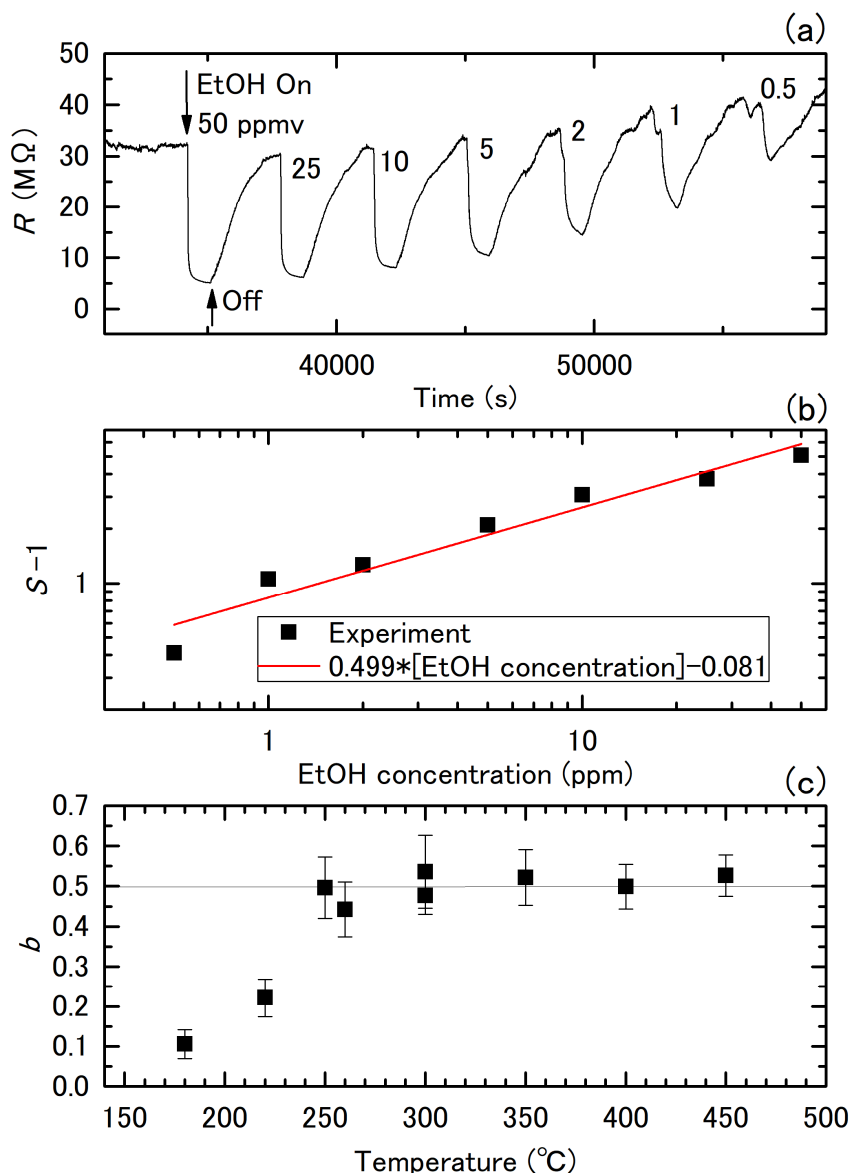


図3.1.9 (a) 400 $^{\circ}\text{C}$ におけるEtOHのセンサ応答 (50~0.5 ppmv)、(b) (a)のセンサ応答と線形フィッティングから得られたEtOH濃度の関数としての検出感度 $S-1$ 、(c) 温度の関数としてプロットしたチャージパラメータ b 。

まず重要なことは、センサの駆動温度 (約400 $^{\circ}\text{C}$) において、 b (負電荷酸素の価数に対応するチャージパラメータ)は0.5、すなわち負電荷吸着酸素の価数は2-であるということである。また、220 $^{\circ}\text{C}$ 以下で、 b が0.5から低下していることが確認されている。これは、EtOHのセンシング機構が上述した反応機構から逸脱していることを示している。この逸脱の理由は、負電荷吸着酸素の表面濃度が、低温になるとEtOHの表面濃度に依存するようになるためと考えられる。すなわち、式(3.9) ~ (3.11)を導き出すために、EtOHの吸着と酸素の負電荷吸着は独立であると仮定した。しかし、低温ではEtOH分子の表面での滞在時間が長くなるので、この仮定が成立しない可能性が

ある。つまり、低温でEtOHを吸着させることにより、負電荷吸着酸素の表面濃度が低下していると考えられる。実際、このような吸着の競合が、EtOHのセンシングに関与していることが第一原理計算による先行研究で示されている [12]。酸素とEtOHの間での吸着の競合は、 S がEtOHの変化に対して敏感でなくなるため、 $\log(S - 1)$ 対 $\log [EtOH]$ のプロットでの直線の傾きを小さくし、そのために b を0.5から減少させると考えられる。

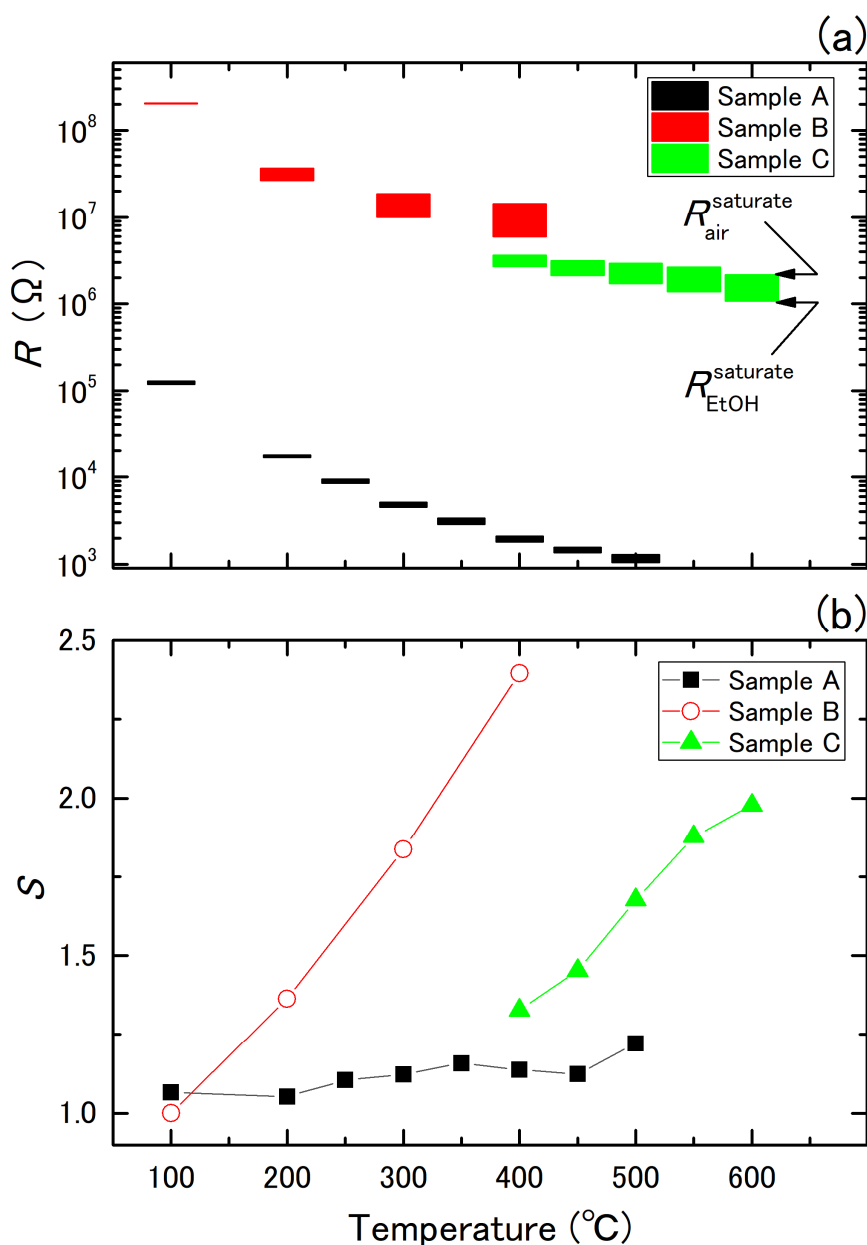


図3.1.10 (a) 異なる乾燥空気中でのアニール履歴を持つ3つのc(+)-ZnO試料のEtOH (50 ppmv) センシング時の抵抗値の変化、および (b) (a) から得られる温度とセンサ感度 S との関係。

図3.1.10は、アニール履歴が異なり、それゆえ互いに抵抗値が異なる3つのc(+)-ZnO試料のEtOHセンサ応答 (a) と感度 (b) を温度の関数として示したものである。3つの試料の全てで、温度とともに抵抗が減少する (図3.1.10 (a))。これは、ZnOの半導体的な電気特性によるものである。

また、感度 S は温度に対して単調に増加することが確認されている(図3.1.10(b))。同様の傾向は、粉体や薄膜試料を用いた多くの先行研究でも、既に報告されてきた。そしてその理由は、EtOH分子とZnO表面の相互作用だけでなく、ZnO材料自体の複雑な微細構造にも起因していると考えられている。なぜなら、一般にはナノ構造化によって構造不安定性がもたらされるので、構造が温度に対して敏感になるためである。一方、今回の実験温度範囲(500°C以下)では、原子レベルで平坦なZnO単結晶表面の構造変化(表面再構成)は起こらないことが知られており、したがって、今回の実験では、EtOHセンシングの温度依存性は、EtOH分子とZnO表面の間の相互作用(スキーム(3.5)～(3.8))にのみ起因するものと考えられる。

最後に本節の結果をまとめると、ZnOのバルク単結晶をセンサ材料として用いることで、表面元素組成の化学量論比と原子配列を明確に定義した上で、EtOHのセンシングメカニズムを詳細に解析した。ZnO基板は、400°Cでの乾燥空気中でのアニールにより、電気抵抗の上昇を示した。これは、表面酸素種の吸着・脱着によるものである。また、このような空気中アニール処理によってZnO基板の電気抵抗が上がると、それに伴って、EtOHのセンサ感度が大きくなることがわかった。これは、酸素の負電荷吸着に支配される電子キャリア濃度とセンサ感度の関係から理解されることを解明した。さらに、空気中アニール処理によって電子キャリア濃度を制御することで、バルクの単結晶基板であっても、粉体や薄膜等のセンサ実用材料に匹敵する感度が得られることも明らかにした。EtOHのセンシング機構に関しては、それを担う負電荷吸着酸素の価数についての議論が長らくなされてきた。本研究では詳細な解析から、負電荷吸着酸素の価数は、温度によらず2-であることを解明した。この様に、本研究の当初の目的であったバルク単結晶をセンサ材料として用いるガスセンサ特性評価方法を確立することに成功し、更にその上で、バルク単結晶を用いることで初めて得られる数々の知見を得た。

3. 2 イオンビーム照射による表面改質とその評価

(i) イオンビーム照射による表面ナノ構造の形成について

イオンビームを固体表面に照射すると、入射イオンの散乱、表面電子状態の励起、二次電子放出、二次イオン放出、等の様々な現象が起きる。このような素過程の中で、特にスパッタリングを制御することによって、表面にナノ構造が形成されることが多くの先行研究で示されている。

ここでスパッタリングによって表面ナノ構造が形成する原理を簡単に説明する。イオンビームを固体表面に入射すると図3.2.1に示すように入射イオンの軌跡(赤線)に沿って、入射イオンと試料原子、およびその後の試料原子同士の弾性衝突が繰り返されることで衝突カスケード(緑線)が形成される。表面近傍での衝突カスケード形成の結果、表面から試料原子が放出される「スパッタリング」が生じる。さらに、スパッタリングによって凹凸表面が形成されると、凹面と凸面

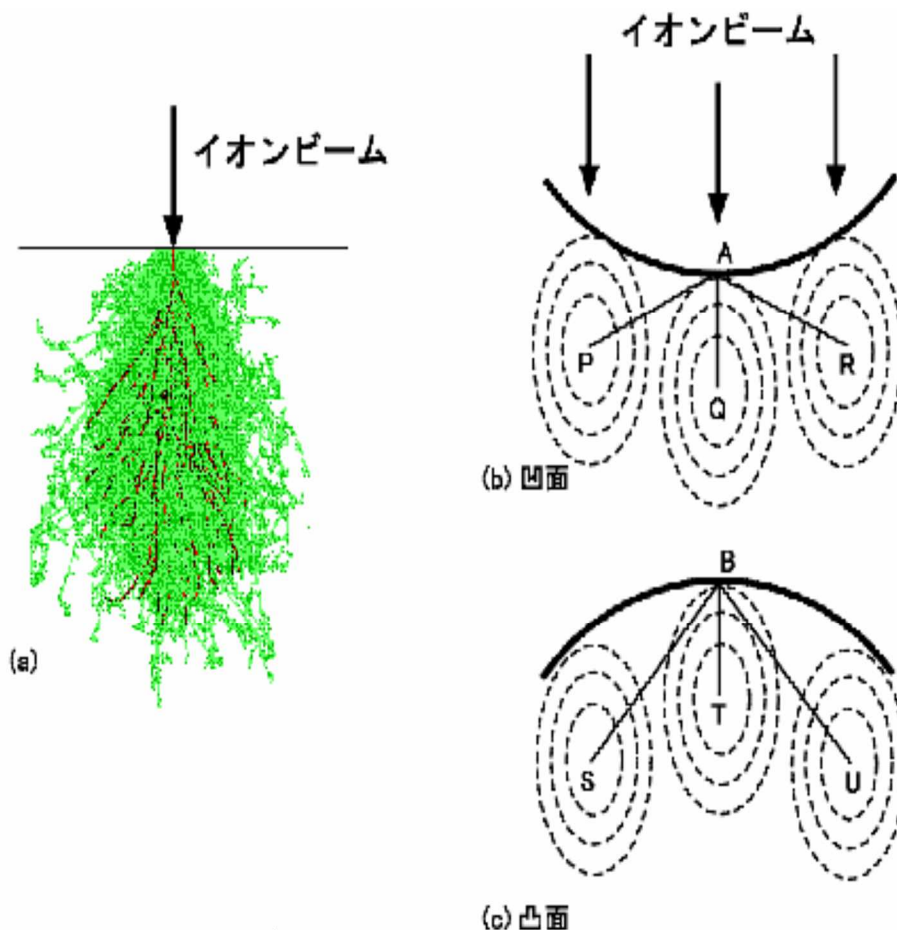


図 3.2.1 固体試料表面にイオンビームを照射した際の、スパッタリングに着目した模式図。
 (a)入射イオンの軌跡（赤線）と、入射イオンと標的原子および標的原子同士の弾性衝突による衝突カスケード（緑線）、(b)凹面および(c)凸面にイオンビームが入射した際のエネルギー付与。[13]

ではスパッタ収量が異なるために、ますます凹凸の差が顕著となることがある。これを説明するのが、図3.2.1 (b) と (c) である。入射イオンの電流密度が等しい、つまり図中に示されている個々のイオンビームを示す矢印の間隔が等しい場合には、凹面上の点Aと凸面上の点Bとでは、衝突の度合い（衝突カスケードの密度）は点Aの方が高い。これは、点Aから衝突カスケードの中心までの距離（長さA-PおよびA-R）が、点Bから衝突カスケードの中心までの距離（長さB-SおよびB-U）よりも短いことで説明される。ここで、衝突カスケードの密度が高いほどスパッタ収量が高くなることを考えると、点Aの方が点Bよりも早く浸食される。このような凹面と凸面でのスパッタ収量の違いに起因して、表面形態の変化が生じると考えられている。ただし、このような表面ナノ構造の形成は、スパッタリングによる浸食と表面拡散や再吸着との競合の結果なので、常に起きるわけではない。実際、本研究で対象とするZnO等の金属酸化物に関しては、このようなナノ構造に関する報告は極めて限定的である。また、イオンビーム照射による表面形態の変化とガスセンサ特性との関係についての先行研究は、本研究者の知る限り報告されていない。

(ii) イオンビーム照射装置について

① NIMSのイオンビーム照射装置

本研究を開始した当初は、表面分析用の電子衝撃型イオン源を流用して、イオンビーム照射を行った。ガス種はアルゴン (Ar)、加速エネルギーは1 keV~5 keVである。

② 香川大学のイオンビーム照射装置 (文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業)

NIMS内の既存のイオン源では電流量が不足しており、処理時間が掛かる問題があったため、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業で香川大学に設置されたイオンシャワー装置を利用することにした。照射条件は、表3.2.1に示すとおりである。イオンビーム照射量の目安であるDose量 (ions/cm²) は、ファラデーカップ電流値と照射時間から照射された全イオン量を算出することで得た。

表 3.2.1 香川大学イオンシャワー装置での照射条件

装置	ELIONIX社製 EIS-200ER
イオン銃	電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 型
イオン化ガス	Ar
動作真空度 (Torr)	$5.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$
イオンビーム有効径 (mm)	φ20
加速電圧 (V)	3000



図 3.2.2 香川大学イオンシャワー装置 (EIS-200ER)。
(a) 装置全体図 (b) 装置上部図 (c) 装置への試料導入

③ 本研究の期間中に、NIMSに導入したイオンビーム照射装置

本研究を開始してから1年程度は香川大のイオンシャワー装置を利用していたが、実験を加速するために、NIMS内に新たにイオンビーム照射装置を導入した。これは、市販のECRイオン源と独自に設計した照射用真空チャンバー（後述）とを組み合わせた自作装置である（図3.3.3）。

本装置では、マグネットフィールドスルーアームの先端に試料を設置し、アームを押し込むことで試料導入部からイオン源を接続したメインチャンバーに試料を導入した。イオン源と試料導入部の間には開閉式のシャッターを設置した。また、マグネットフィールドスルーアームはメインチャンバーとの間に碍子を挟んでいるため電気的にはアースから絶縁されている。その状態でアームとアースの間に1 M Ω の抵抗を設置して、そこでの電圧降下からイオン電流を評価した。イオンビーム照射中は、試料はアースに対して100 V程度高い電位にあるので、放出された二次電子は試料に戻ることになる。このことから二次電子放出の影響は無視できるほど小さいと考えられるので、測定したイオン電流が入射したイオンの数のみで決まっていると仮定して、これによりドーズ量を計算した。

表 3.2.2 イオンビーム照射条件

装置	自作
イオン銃	tetra GmbH社製 Plasma Ion Source Gen II
イオン化ガス	Ar
プラズマ生成室真空度 (Pa)	$7.8 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-1}$
加速電圧 (V)	2000
サプレッサー電極電圧 (V)	1950

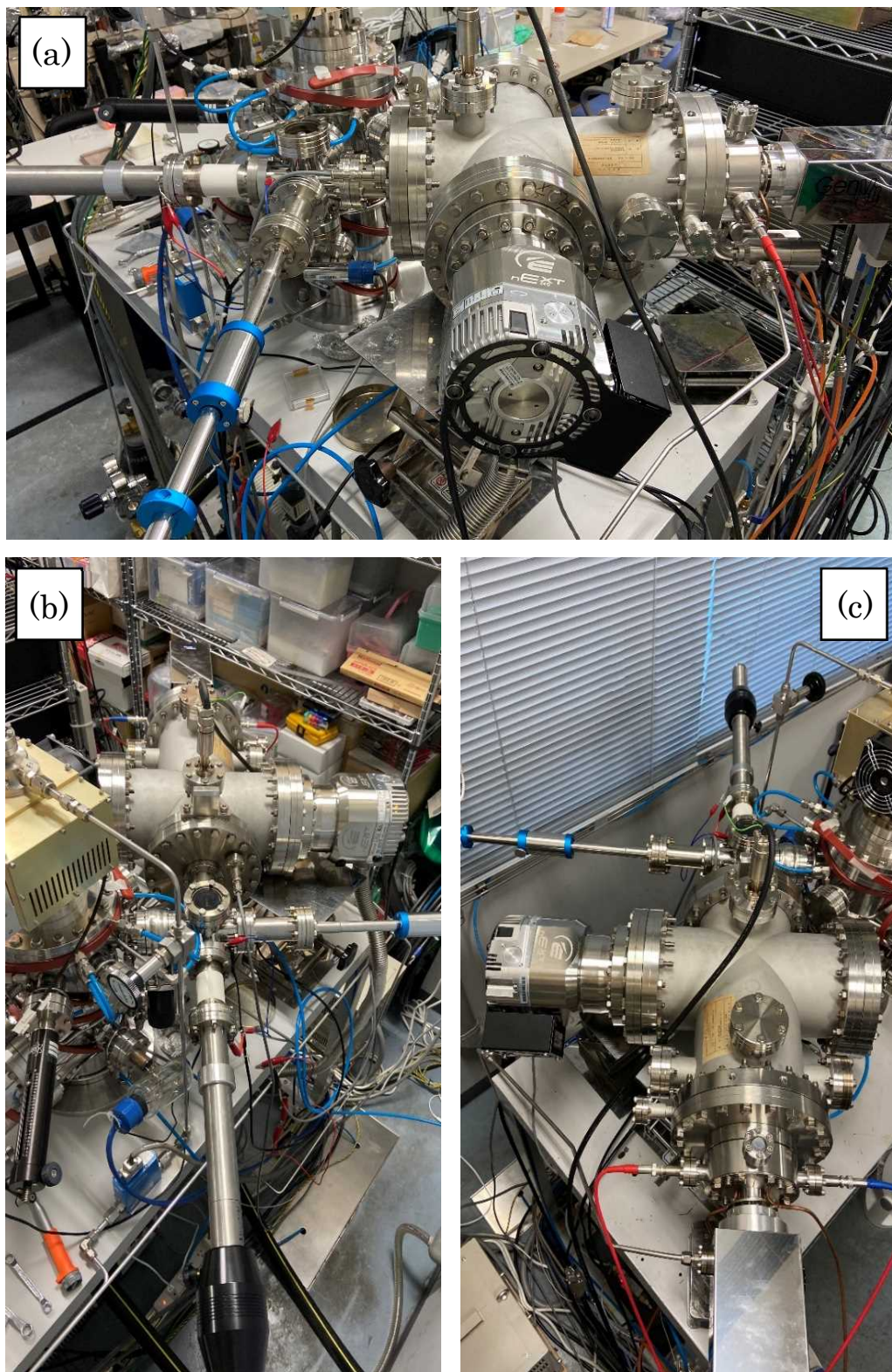


図 3.2.2 NIMS に導入したイオンビーム照射装置。

(a) ターボ分子ポンプ、(b) 試料導入アーム側、および (c) イオン銃側から撮影された写真。

(iii) ZnO へのイオンビーム照射の結果と考察

まず、ZnO単結晶c(+)面試料へイオンビーム照射した結果を述べる。イオンビーム照射後に得られた典型的なAFM像を図3.2.3、それを3D化したものを図3.2.4、図3.2.3中の白線に沿って断面の高さ解析を行った結果を図3.2.5にそれぞれ示す。エネルギーは3 kV、Dose量は、 2.0×10^{19} ions/cm²であった。

AFM測定結果より、イオンビーム照射によってc(+)面表面の形状が変化し、高さ4~6 nm程度、幅20~40 nmの微細なピラー状の構造ができたことを確認した。それらの構造はイオンビーム照射方向に平行に成長していた。イオンビームの照射角度を、より表面法線方向に近い30°に変更すると、ナノ構造の成長構造は90°変化し、その構造はイオンビーム照射方向に垂直に成長することが明らかになった(図3.2.6)。このようなイオンビームの入射角度を変えることで、表面ナノ構造の成長方向が90°変化する結果は、これまでもしばしば別の材料で報告されてきた。このようなナノ構造ができた試料について、EtOHガスを被検ガスとしてガスセンサ測定を行った結果を、図3.2.6と表3.2.3に示す。ガスセンサ特性(感度、応答速度、回復速度)は、測定から得られる応答曲線を次式の指数関数でフィッティングすることで評価した。

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1} + A_2 e^{-(x-x_0)/t_2} \quad (3.15)$$

これらの結果から、イオンビーム照射によって、表3.2.3では、回復速度が改善していることが示される。これに対する一つの説明として、選択スパッタリングによる表面組成の変化と、それに伴う脱離速度の変化が挙げられる。先行研究では、ZnO単結晶に中性Arビームを照射した場合、選択スパッタリングによって酸素原子が優先的に除去され、その結果、表面層にZn原子が豊富なナノドットが形成することが報告されている [14]。またZn原子が豊富なc(+)面の方が、比較的Zn原子の少ない無極性面のa面やm面よりも、Zn原子とEtOH由来の分子中のOとの吸着エネルギーが小さいという報告もなされていることから(EtOHは表面で解離して、エトキシ基が吸着していると考えられる) [15]、この選択スパッタリングによって吸着エネルギーが低下する可能性がある。

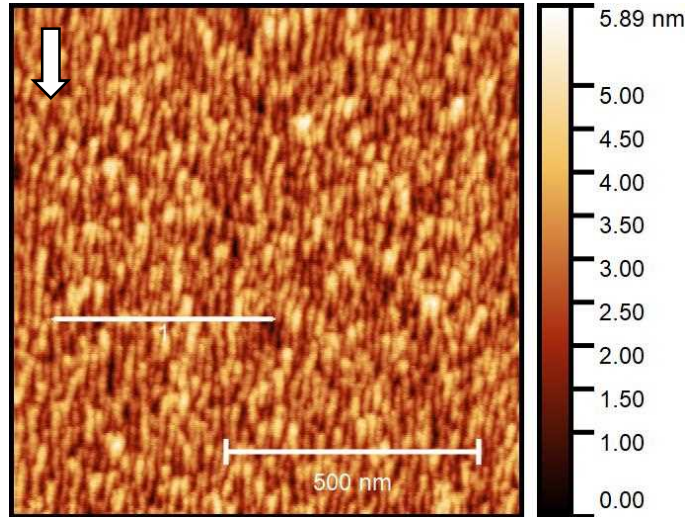


図 3.2.3 Dose 量 : 2.0×10^{19} ions/cm²、照射角度 60° の条件でイオンビーム照射した c(+) ZnO 表面の AFM 像。照射方向は図中の矢印方向である。

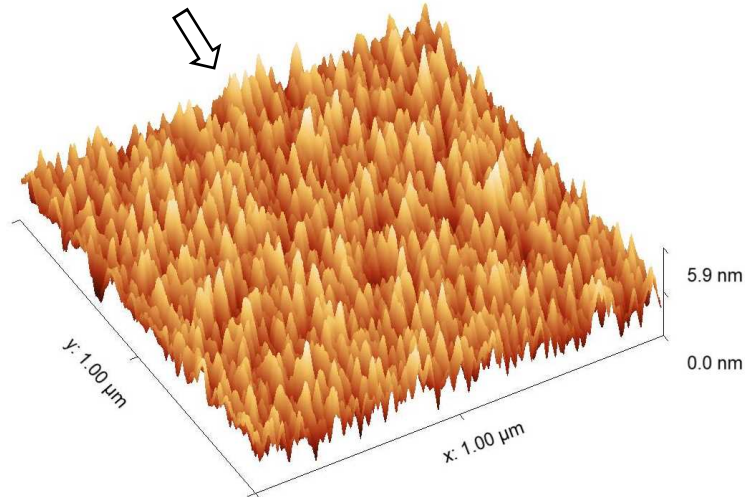


図 3.2.4 イオンビーム照射試料の 3D-AFM 像

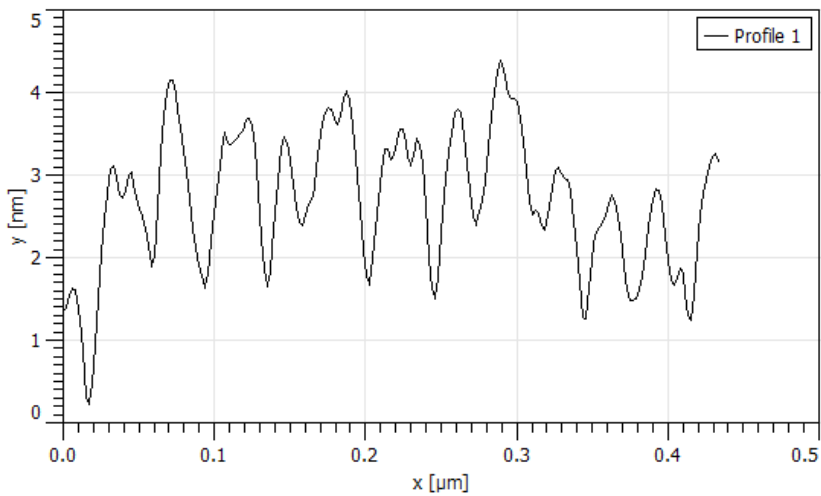
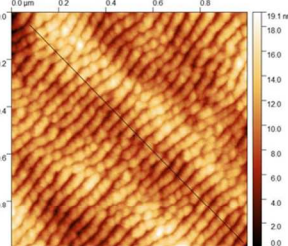
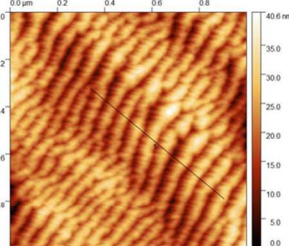
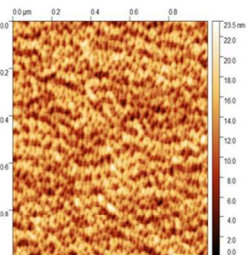
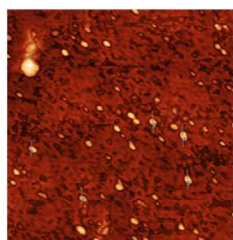


図 3.2.5 イオンビーム照射試料の高さ分布解析

5 kV $\alpha = 30^\circ$



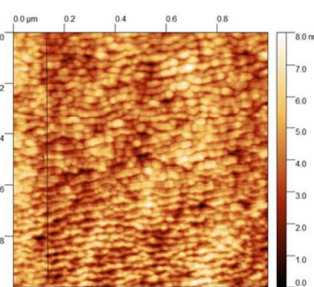
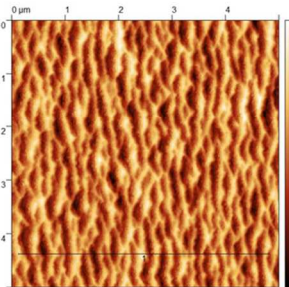
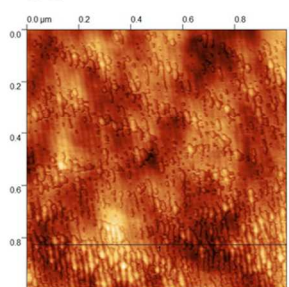
1.35×10^{17} ions/cm²

4.94×10^{18} ions/cm²

8.71×10^{18} ions/cm²

2.93×10^{19} ions/cm²

1 kV $\alpha = 30^\circ$



9.85×10^{18} ions/cm²

2.59×10^{19} ions/cm²

2.37×10^{20} ions/cm²

図3.2.6 イオンビーム照射したm-ZnO表面のAFM像。入射方向は 30° 、入射エネルギーは1 kV、又は5 kVで、ドーズ量は図中に示されている。入射イオンビームの方向は、ナノ構造の畝の方向に垂直である。

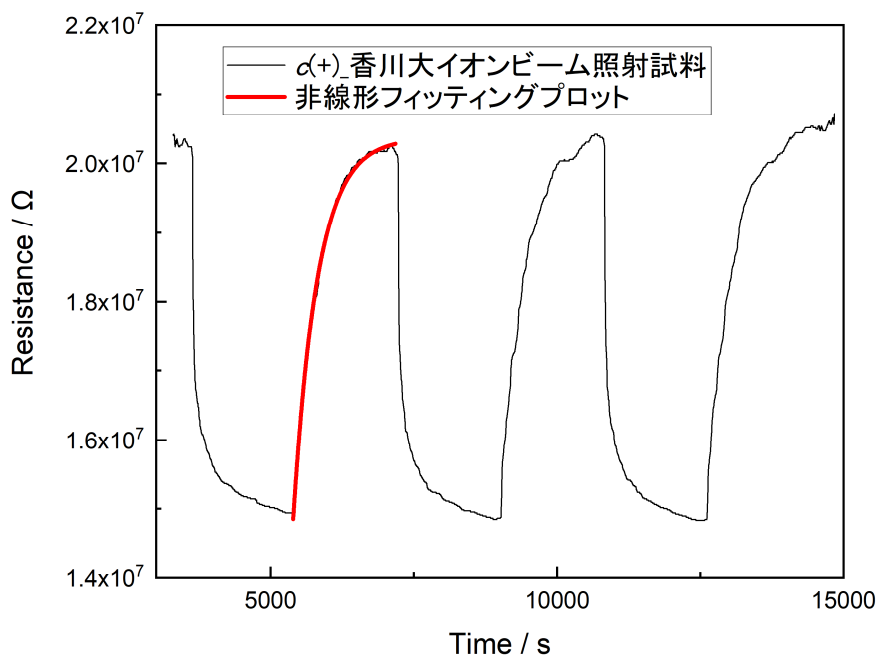


図 3.2.7 イオンビーム照射試料の EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果

表 3.2.3 イオンビーム照射試料の回復時間 t_1 の比較

	未照射	Arイオンビーム照射
t_1 / s	1669	424
誤差範囲 / s	± 25	± 1

(iv) Nb ドープルチル TiO_2 へのイオンビーム照射の結果と考察

イオンビーム照射前後の、Nb: TiO_2 (110)面試料の典型的な AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) を図 3.2.8 に示す。Nb のドープ量は、0.05wt%、加速電圧は 2 keV、イオンビームの Dose 量は $5.63 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ である。AFM 像より、イオンビーム照射によって試料表面形状に変化が生じ、特異な構造が形成されたことが確認される。より詳しく構造を見るため、走査範囲を $500 \times 500 \text{ nm}^2$ に絞って AFM を測定した結果を図 3.2.9、それを 3D 化したものを図 3.2.10、また図 3.2.9 中の白線に沿って断面高さ解析した結果を図 3.2.11 に示す。AFM 像より、イオンビーム照射によって Nb: TiO_2 (110) 面試料の表面に高さ 15~22 nm 程度、幅 20~30 nm 程度の突起状の構造が出来たことが分かった。それらはイオンビーム照射方向に向かって平行に成長しており、またそれらの構造が不均一に分布していることで図 3.2.8 の AFM 像のようなムラのある構造が出来ていることが分かる。

未照射の Nb: TiO_2 (110) 面試料および、イオンビーム照射によって上記の表面構造が形成された Nb: TiO_2 (110) 面試料を使用し、EtOH ガス (50 ppm) を被検ガスとして 400 °C でガスセンサ測定を行った結果を、それぞれ図 3.2.12 と図 3.2.13 に示す。

まず図 3.2.12 より、Nb: TiO_2 (110) 面が EtOH に対して反応することが確認される。また EtOH への曝露中の抵抗値変化挙動は、EtOH および Air 共に今回の実験での曝露時間では値が飽和することはなかった。このことから、飽和抵抗値を評価するため、ZnO 単結晶試料の場合と同様に、図 3.2.12、図 3.2.13 中に示したように抵抗値変化に対しての指数関数によるフィッティングを行った。EtOH への曝露中の抵抗変化に対してのフィッティング結果から得られた各パラメータを次の表 3.2.4 に示す。

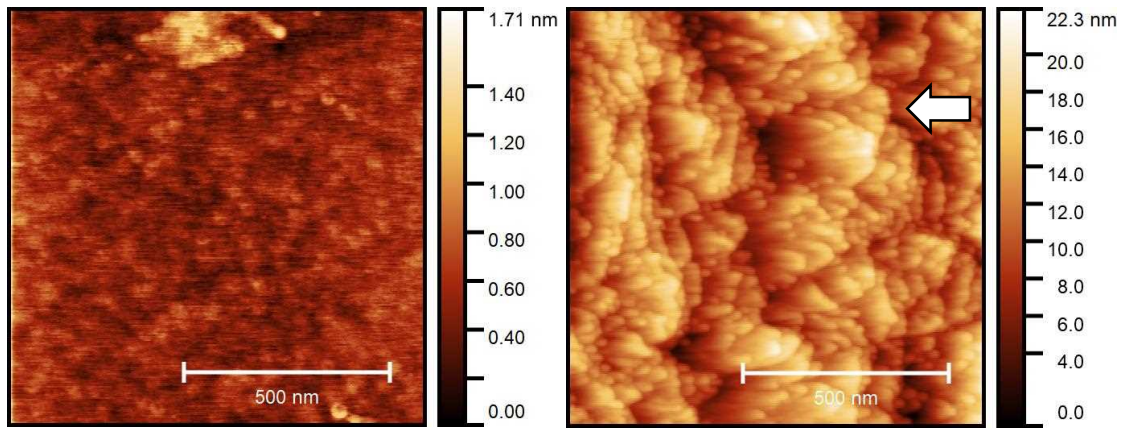


図 3.2.8 Ar イオンビーム照射前後の Nb:TiO₂(110) 面試料の AFM 像 (左) 照射前 (右) 照射後 (共に 1×1 μm², 矢印は照射方向)

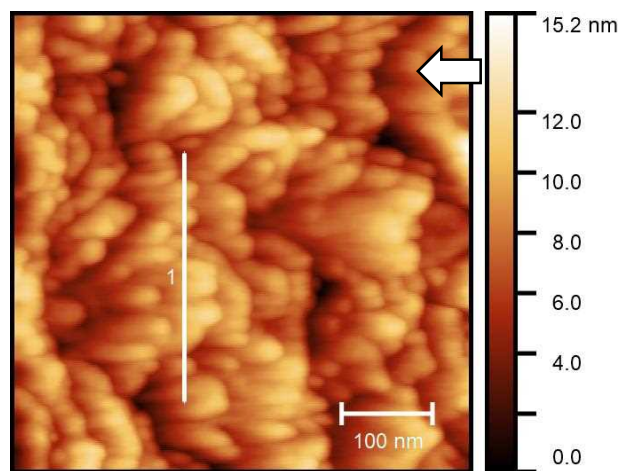


図 3.2.9 Ar イオンビーム照射した Nb:TiO₂(110) 面試料の AFM 像 (500×500 nm) (矢印方向に照射)

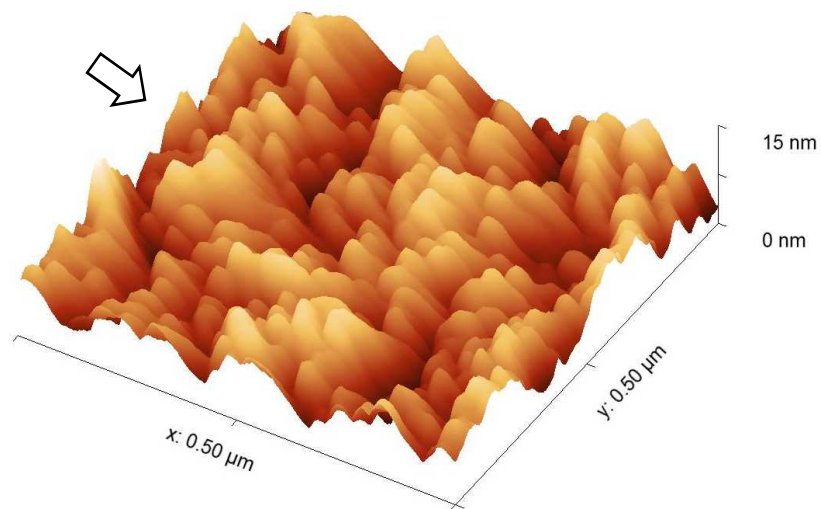


図 3.2.10 Ar イオンビーム照射した Nb:TiO₂(110) 面試料の 3D-AFM 像

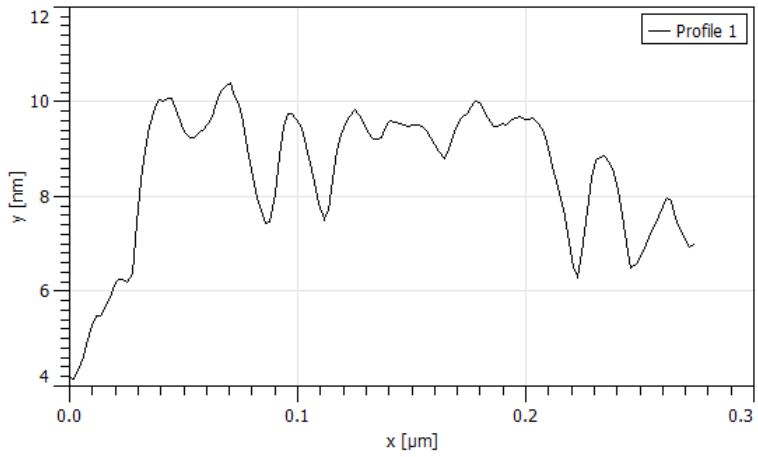


図 3.2.11 Ar イオンビーム照射した Nb:TiO₂(110) 面試料の AFM 像における断面高さ

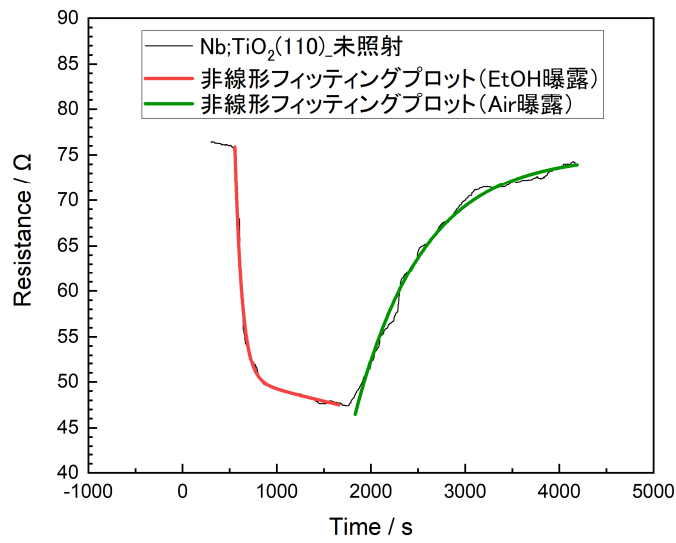


図 3.2.12 未照射 Nb:TiO₂(110) 面試料の EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果 (400 °C)

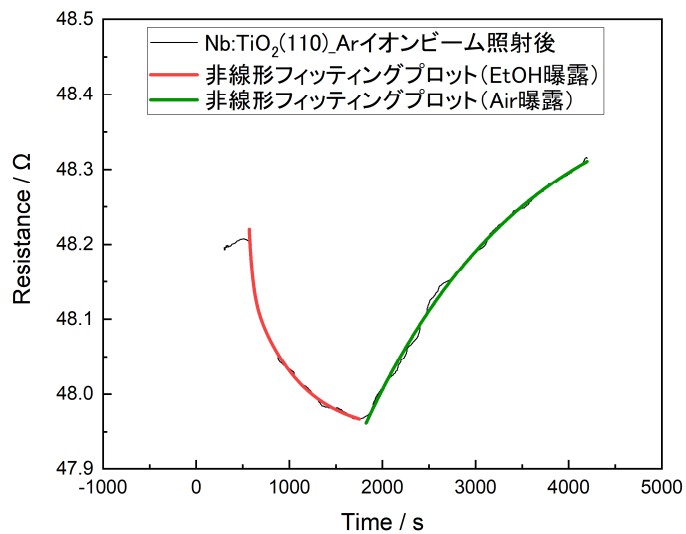


図 3.2.13 Ar イオンビーム照射した Nb:TiO₂(110) 面試料の EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果 (400 °C)

表 3.2.4 Nb:TiO₂(110) の EtOH ガスに対する抵抗値変化挙動についてのフィッティングの各パラメータ

Nb:TiO ₂ (110)	y_0	A_1	A_2	$R_{\text{air}}(\text{sat.}) / \Omega$	$R_{\text{EtOH}}(\text{sat.}) / \Omega$	S
未照射試料	34.6	22.7	15.7	73.0	34.6	2.11
Arイオンビーム照射試料	47.9	0.05	0.1	48.1	47.9	1.00

イオンビーム照射による感度 S の低下は、3.1 節で議論した S の抵抗に対する依存性から説明される。すなわち、抵抗が小さくなるにつれて、抵抗変化は表面吸着に対して鈍感になる結果である。

表 3.2.5 Nb:TiO₂(110) の Air に対する抵抗値回復挙動についてのフィッティングにおける時定数 t_1

	未照射試料	Arイオンビーム照射試料
t_1 / s	721	1788
誤差範囲 / s	±5	±3

時定数 t_1 から評価される回復速度に関しては、イオンビーム照射試料の方が遅い、すなわち抵抗値回復が遅いという結果になった。これに関しては、イオンビーム照射によってできた構造が大きく、そのためその構造の間に吸着した EtOH ガス由来の吸着成分が解離しても、大気中に放出される前に近くの活性点での再吸着が起き、それによって酸素の負電荷吸着が起こりにくくなるため回復速度が遅くなったと考えられる。(図 3.2.14)

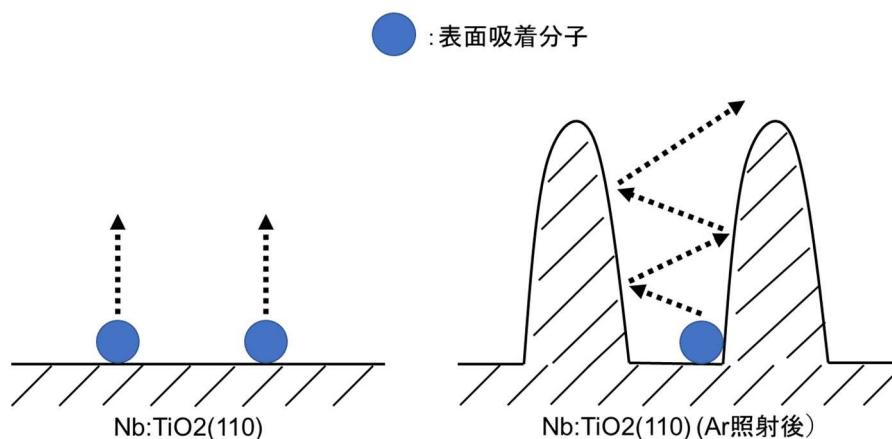


図 3.2.14 Ar イオンビーム照射で出来た構造の有無による表面吸着ガス分子の脱離の違い

(v) $\text{TiO}_2(110)$ へのイオンビーム照射結果と EtOH ガスセンサ測定結果

図 3.2.15 は、 TiO_2 単結晶(110)面への Ar イオンビーム照射を行った際に観察された典型的な AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) である。加速電圧は 2 keV、イオンビームの Dose 量は 5.63×10^{17} ions / cm^2 だった。

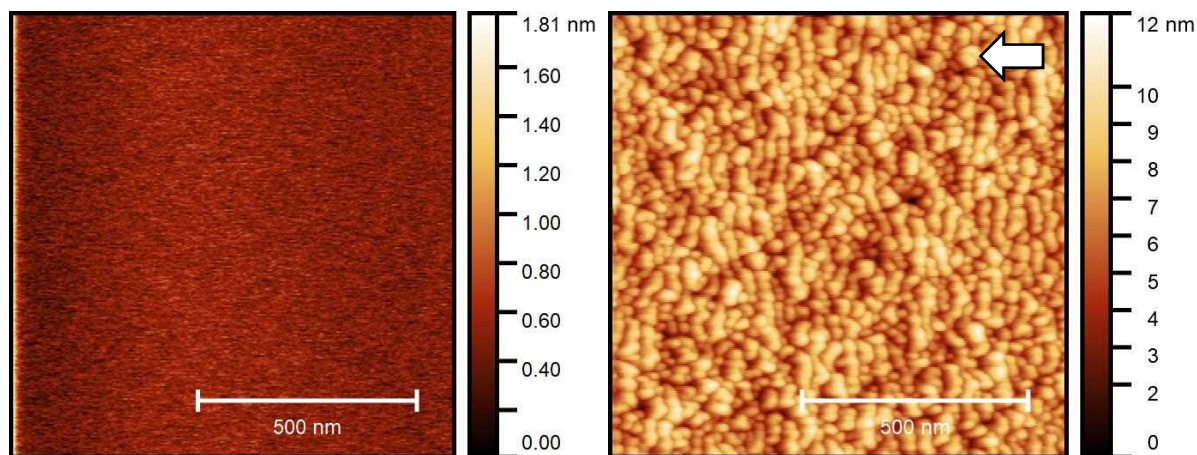


図 3.2.15 Ar イオンビーム照射前後の Nb:TiO₂(110)面試料の AFM 像
(左) 照射前 (右) 照射後 (共に $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, 矢印は照射方向)

AFM 像より、イオンビーム照射によって試料表面形状に変化が生じ、小さな突起状の構造が形成されたことが確認された。より詳しく構造を見るため、走査範囲を $500 \times 500 \text{ nm}^2$ に絞って AFM 測定した結果を図 3.2.16、それを 3D 化したものを図 3.2.17、また図 3.2.16 中の白線に沿って断面高さ解析した結果を図 3.2.18 に示す。

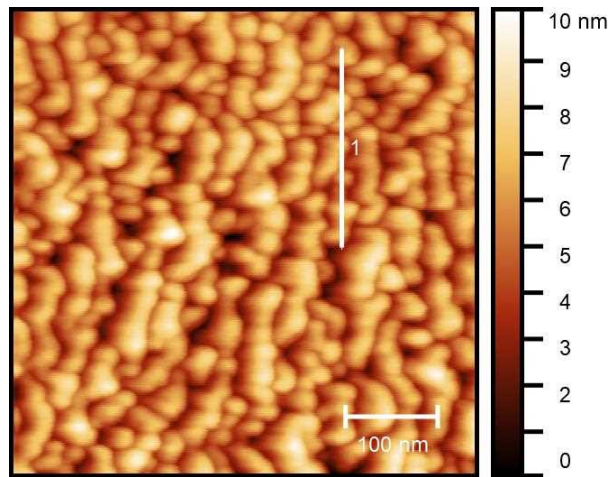


図 3. 2. 16 Ar イオンビーム照射した $\text{TiO}_2(110)$ 面試料の AFM 像 ($500 \times 500 \text{ nm}$)
(図中矢印は照射方向)

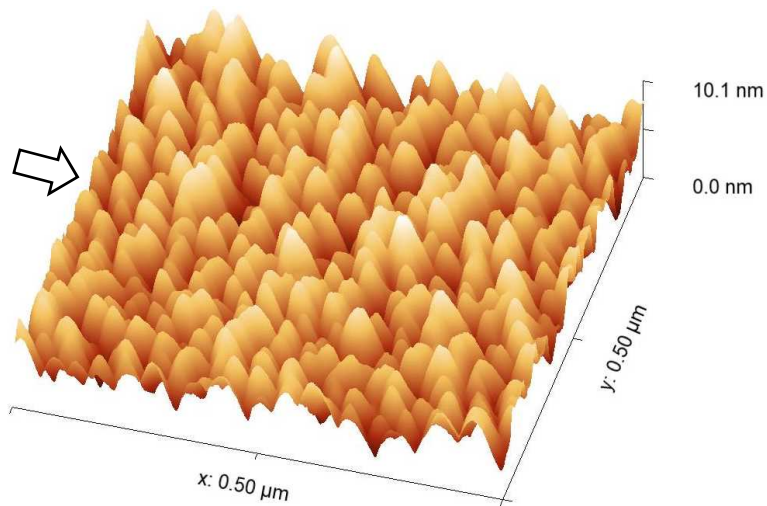


図 3. 2. 17 Ar イオンビーム照射した $\text{TiO}_2(110)$ 面試料の 3D-AFM 像 ($500 \times 500 \text{ nm}$)

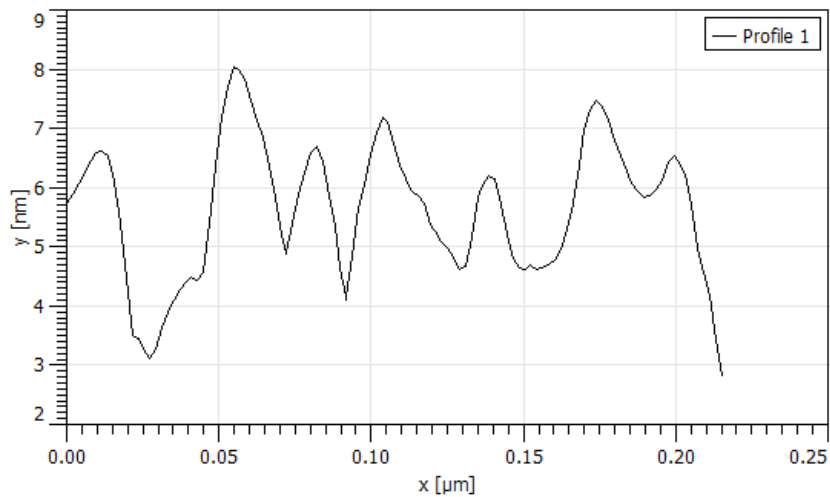


図 3. 2. 18 Ar イオンビーム照射した $\text{TiO}_2(110)$ 面試料の AFM 像における断面高さ

AFM 像から、イオンビーム照射によって $\text{TiO}_2(110)$ 面の表面に高さ 8~10 nm 程度、幅 20~30 nm 程度の突起状構造が出来たことが示される。これらの構造は若干イオンビーム照射方向に向かって平行に成長していたが、 $\text{Nb}:\text{TiO}_2(110)$ 面の照射結果と比較するとその成長は顕著ではなかった。またこれらの構造はいくつかが並びあって合体したな配列を作っていたが、 $\text{Nb}:\text{TiO}_2(110)$ 面で形成した構造と比較すると、その分布はやや無秩序である。

未照射の $\text{TiO}_2(110)$ 面試料および、イオンビーム照射によって上記の構造ができた $\text{TiO}_2(110)$ 面試料を使用し、 EtOH ガス (50 ppm) を被検ガスとして 400 °C でガスセンサ測定を行った。結果を図 3.2.19 と図 3.2.20 に示す。

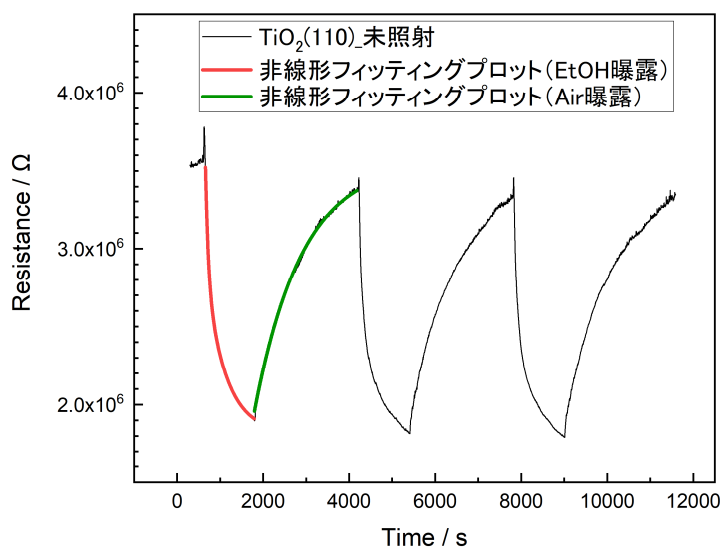


図 3.2.19 未照射 $\text{TiO}_2(110)$ 面試料の EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果 (400 °C)

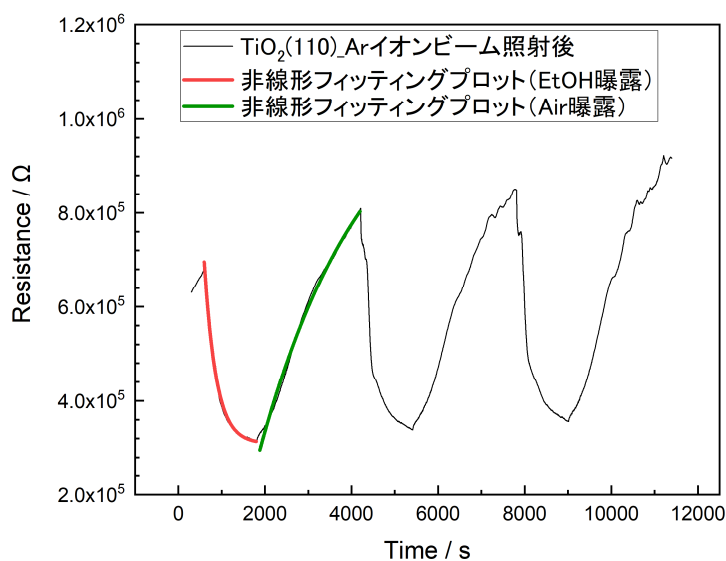


図 3.2.20 Ar イオンビーム照射 $\text{TiO}_2(110)$ 面試料の EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果 (400 °C)

まず Nb:TiO₂(110)面と同様に、未照射の TiO₂(110)面が EtOH ガスに反応することを確認した。指数関数でのフィッティングから得られたガスセンサ特性値を表 3.2.6 に示す。

表 3.2.6 TiO₂(110)の EtOH ガスに対する抵抗値変化挙動についてのフィッティングの各パラメータ

TiO ₂ (110)	y_0	A_1	A_2	$R_{\text{air}}(\text{sat.}) / \Omega$	$R_{\text{air}}(\text{sat.}) / \Omega$	S
未照射試料	1.82×10^6	0.69×10^6	1.02×10^6	3.52×10^6	1.82×10^6	1.93
Arイオンビーム照射試料	3.09×10^5	1.93×10^5	1.89×10^5	6.91×10^5	3.09×10^5	2.24

イオンビーム照射試料は未照射試料に比べ $R_{\text{air}}^{\text{sat.}}$ の値が 5 分の 1 程度だったが、センサ感度 S はやや増加している。この感度の改善の理由として 2 点が挙げられる。一点目は、構造が出来たことにより比表面積が増大したことである。二点目は、イオンビーム照射によって形成された突起状ナノ構造の空乏層化である。一般的にナノワイヤーやナノ粒子など、ナノ構造体を使用したガスセンサはセンサ感度が高く出る傾向にあるが、これらが高い S 値を示すのはその比表面積が大きいことに加えて、ナノ構造が空乏層とバルク層から形成されているのではなく、その大部分が空乏層化していることが影響しているとされている。n 型半導体の多結晶の場合、ナノ粒子の直径を D 、空乏層の厚さを L とした場合に $D < 2L$ を満たす場合はナノ粒子の大部分が空乏化するとされており（完全空乏）、同じ金属酸化物半導体である二酸化スズ (SnO₂) において、直径約 7 nm のナノ結晶が空乏化したことが報告されている。完全空乏化したセンサ材料の電気抵抗は、分子吸着・脱離に伴って起こる表面との間での電子授受に極めて敏感になることが知られている。今回、イオンビーム照射によってできた構造は縦横サイズが 10~30 nm レベルのナノレベルに近い構造のため、同様のメカニズムによるセンサ感度の向上が起きていると考えられる。

次に、Air 曝露中の抵抗値回復挙動に対する指数関数フィッティングから得られた時定数 t_1 を表 3.2.7 に示す。

表 3.2.7 TiO₂(110)の Air に対する抵抗値回復挙動についてのフィッティングにおける時定数 t_1

	未照射試料	Arイオンビーム照射試料
t_1 / s	1106	2468
誤差範囲 / s	±4	±46

イオンビーム照射後は t_1 の値が大きくなっており、抵抗値の回復が遅くなっていたことが分かった。これは Nb:TiO₂(110) 面試料の場合と同じく、ナノ構造が出来たことで、被検ガスの再吸着が促進され、その結果回復が遅くなったためと考えられる。

3. 3 プラズマ照射による表面改質とその評価

(i) プラズマ照射による表面改質の原理と、使用した装置

本研究ではアリオス(株)社製ERFS-501を用いて生成した、誘導結合プラズマ (ICP) タイプのRF 高密度酸素プラズマを試料に照射した。本研究で使用したプラズマ照射装置の特徴としては、一般的なプラズマ照射装置ではプラズマ放電室と試料室が一体化しているのに対し、それらが分離していることが挙げられる。これにより、試料がイオンなどによって傷つけられることが少なくなり、またプラズマ放電室の内壁や熱電子用素子由来の汚染物質を低減することができる。図 3. 3. 1に本研究で使用したプラズマ照射装置を示す。

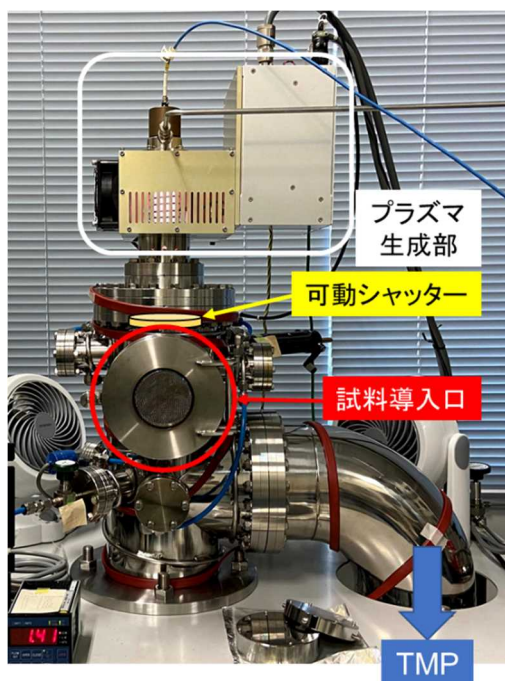


図 3. 3. 1 本研究で使用したプラズマ照射装置

本研究では、ZnO単結晶に酸素プラズマ照射を行った。SiO₂基板上に原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) を用いてZnO薄膜を作製し、酸素プラズマ照射を行った先行研究によれば、酸素プラズマ照射によって以下のような反応スキームが進行するとされている [16]。まず酸素プラズマ照射前には、大気中で試料表面にH₂O分子やOH基が緩く結合しているとされている。その状態で酸素プラズマ照射を行うと、プラズマ中のラジカルやイオンなど高エネルギー状態の成分が

それらの緩い結合を切断し、表面のクリーニングが行われる。これにより一時的に酸素空孔が増加し、それによって試料表面のキャリア濃度が増大する。さらにプラズマ照射を続けることで、ラジカルやイオンが試料に注入され試料中を拡散し、酸素空孔を充填する。これにより酸素空孔が減少するため、特に試料表面層において緻密化の効果をもたらす。これらの反応の各段階は、XPSやHall効果測定、XRD等を用いて確認されている。これら酸素プラズマ照射による一連の改質スキームを図3.3.2に示す。

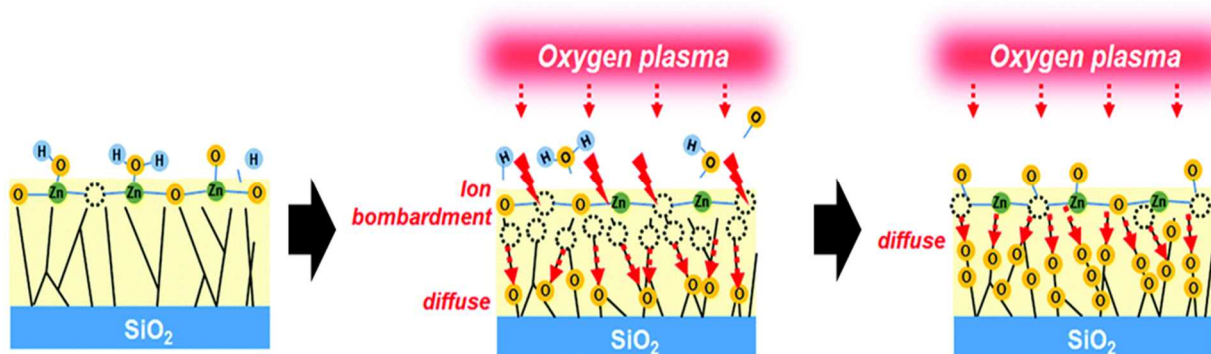


図 3.3.2 酸素プラズマ照射による ZnO 薄膜改質の概要[16]

(ii) ZnO へのプラズマ照射の結果と考察

ZnO 単結晶試料のうち、まず $c(+)$ 面に対してプラズマ照射を系統的に行い、その前後で AFM 測定を行って表面形状の変化を確認した。プラズマ照射前後の $c(+)$ 面における AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) を、図 3.3.1 に示す。また AFM 像より表面の粗さを示す二乗平均平方根高さ R_q を図 3.3.2 に示す。

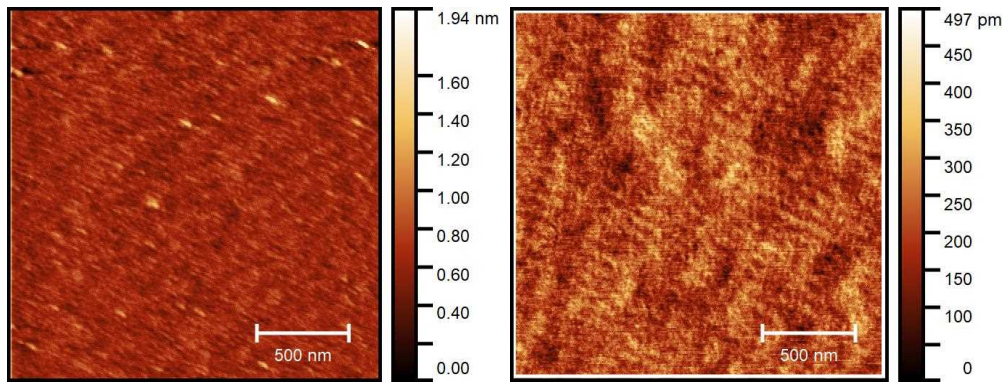


図 3.3.1 酸素プラズマ照射前後の ZnO 単結晶 $c(+)$ 面の AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}$)
(左) 照射前 (右) 30 min 照射後

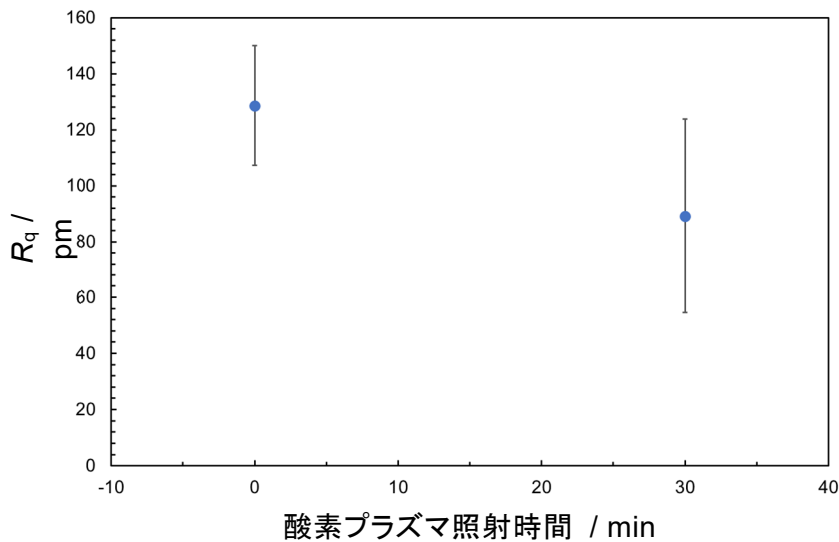


図 3.3.2 酸素プラズマ照射時間と二乗平均平方根高さ R_q の関係

図 3.3.1 では、プラズマ照射後の試料表面に特定の特異な構造は形成されていないことが示されている。またこれを検証する目的で行った表面粗さの評価 (図 3.3.2) では、酸素プラズマ照射前後で R_q 値に有意差は無いことを確認した。

プラズマ照射後の表面形態については、 $c(+)$ 面に加えて、 m 面、 a 面、 $c(-)$ 面についても照射時間を系統的に変えた調査を実施した。その結果の一例 (照射時間: 30 分) を、図 3.3.3 と表 3.3.1 にまとめて示す。これらの結果から明らかなように、酸素プラズマ照射による ZnO 表面の粗雑化等の構造変化は観測されなかった。これらの結果に基づいて、後述のプラズマ照射によるガスセンサ特性の変化に関する考察は、表面の形状変化では無く、表面の欠陥状態や、それに由来する電子状態に着目して議論することにした。

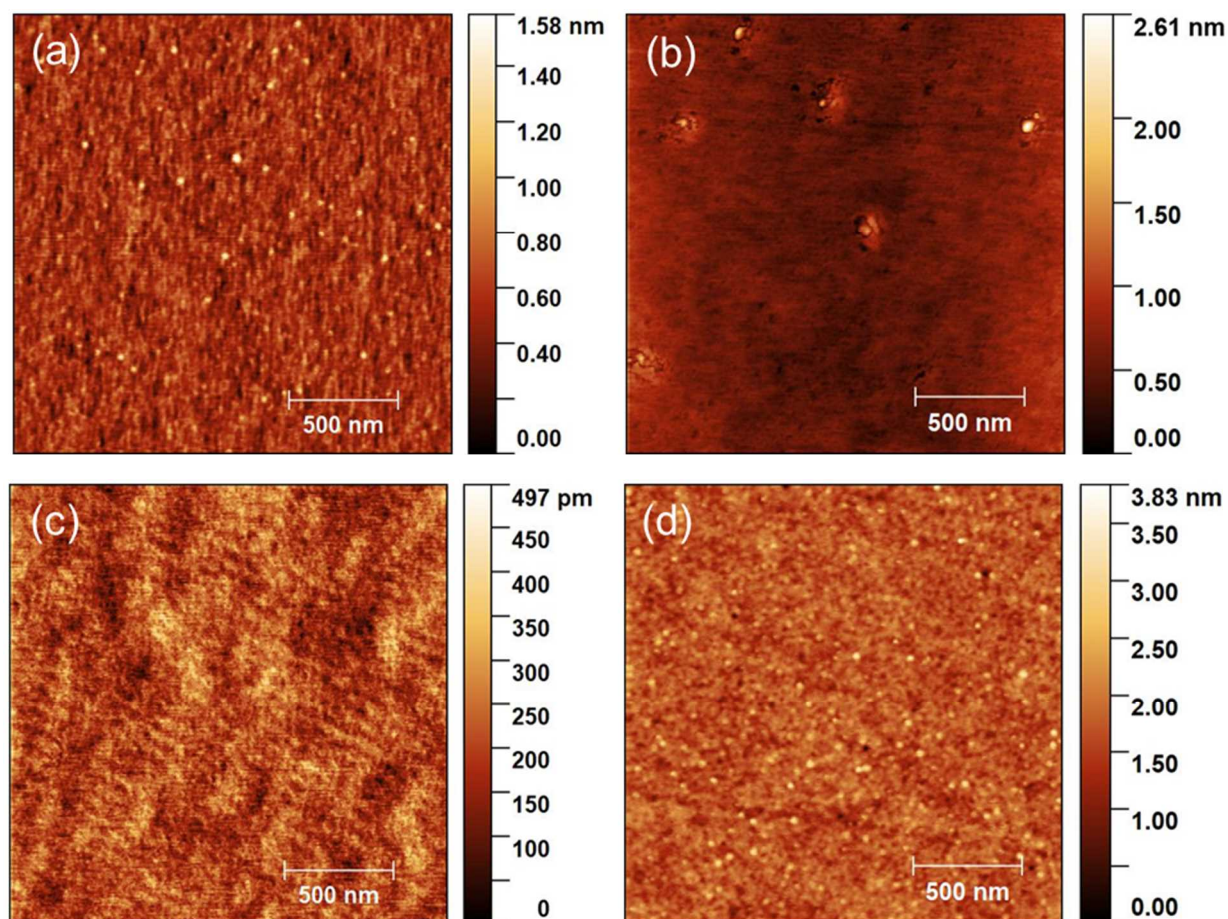


図 3.3.3 30 分の酸素プラズマを照射した後の ZnO 試料の AFM 像。(a) a 面、(b) m 面、(c) c(+) 面、(d) c(-) 面

表 3.3.1 酸素プラズマ照射前後の ZnO の各表面方位に対する二乗平均平方根高さ

二乗平均平方根高さ(R_{RMS}) [nm]			
面	照射前		照射後
	公称値	測定値	測定値
a		0.144	0.124
m	<0.35	0.106	0.168
c(+)		0.088	0.054
c(-)		0.088	0.263

AFM 測定の後、プラズマ照射 (30 min) した ZnO 単結晶 c(+) 面試料のガスセンサ測定を 400 °C にて行った。被検ガスには EtOH (50 ppm) を用い、エイジング後に EtOH 曝露 10 min、空気曝露 30 min を 3 回繰り返し行った。その結果を図 3.3.3 に示す。

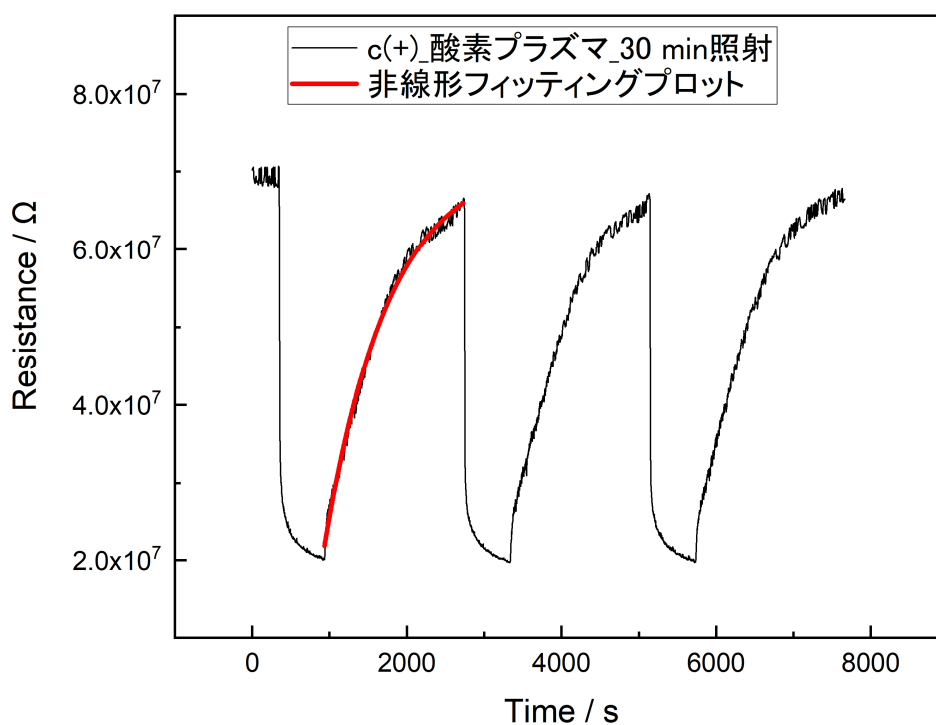


図 3.3.3 酸素プラズマ照射 (30 min) した ZnO 単結晶 *c*(+) についての EtOH (50 ppm) ガスセンサ測定結果

まず、プラズマ照射前の試料はガス曝露前の抵抗値が $2680\ \Omega$ 程度だったのに対し、プラズマ照射後の試料は $7 \times 10^7\ \Omega$ と、抵抗値が大きく増大していることが確認された。これに関してはプラズマ照射による影響のみならず、熱履歴の影響も考えられる。そこで試料の電気的性質を確認するため、ZnO 単結晶 *c*(+) 面の未照射サンプルを $400\ ^\circ\text{C}$ で 24 h、さらに $500\ ^\circ\text{C}$ で 12 h 加熱し、それぞれ Hall 効果測定を行ったところ、同様に抵抗率が大きく増加し、キャリア濃度と移動度が減少したことを確認した。その結果をそれぞれ図 3.3.4、3.3.5、3.3.6 に示す。

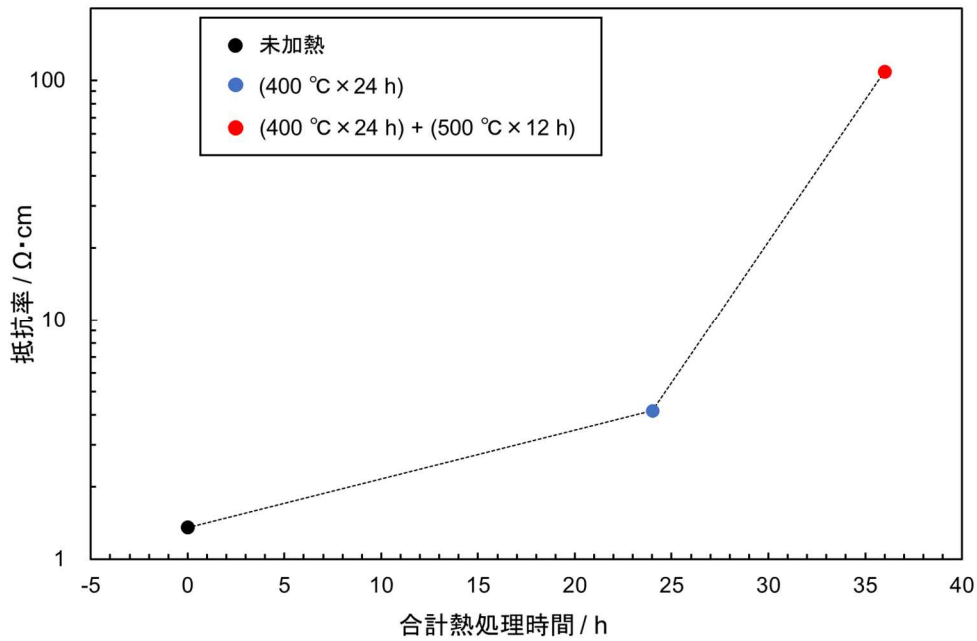


図 3.3.4 ZnO 単結晶 $c(+)$ 面 (酸素プラズマ未照射) 試料についての Hall 効果測定結果から得られた熱処理時間と抵抗率の関係

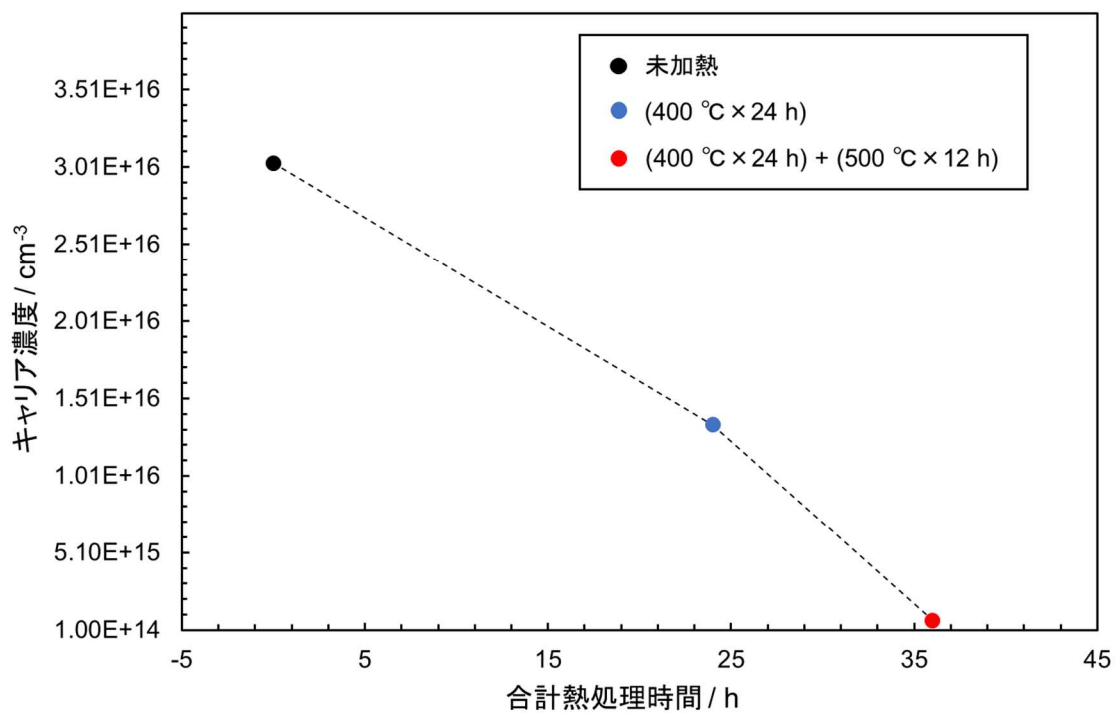


図 3.3.5 ZnO 単結晶 $c(+)$ 面 (酸素プラズマ未照射) 試料についての Hall 効果測定結果から得られた熱処理時間とキャリア濃度の関係

熱履歴 (熱処理) による電氣的性質の変化は、これまでも報告がある。この原因は、ドナー欠陥として働く酸素空孔の減少に加えて、水熱合成法にて作製された ZnO 単結晶中に不純物として

一般に含まれる Li が、加熱により活性化しアクセプタとして機能し、アクセプタ準位を形成したことによりキャリア濃度が減少して、抵抗率が上がったと考えられる。

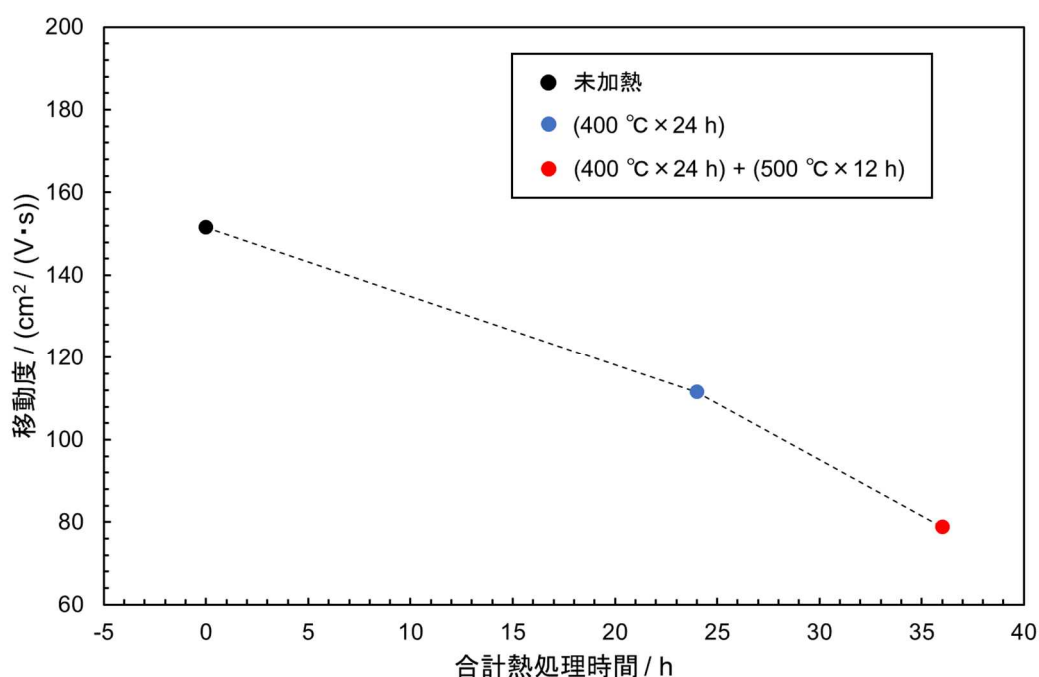


図 3.3.6 ZnO 単結晶 $c(+)$ 面（酸素プラズマ未照射）試料についての Hall 効果測定結果から得られた熱処理時間と移動度の関係

試料の回復速度について評価した結果を、表 3.3.2 に示す。この評価では、図 3.3.3 に示すような指数関数によるフィッティングから時定数 (t_1) を求めた。

表 3.3.2 $c(+)$ -ZnO 表面への酸素プラズマ照射が、エタノール 50 ppm 検知の後の回復速度に与える影響。回復速度は、センサ応答の指数関数によるフィッティングからえた時定数 t_1 によって評価した。

	未照射	酸素プラズマ 30 min照射
t_1 / s	1669	831
誤差範囲 / s	±25	±5

表 3.3.2 より、プラズマ照射前後で t_1 がほぼ半減していることが分かる。すなわち、プラズマ照射は、抵抗値回復挙動に高速化をもたらす。これは、プラズマ照射による ZnO 単結晶 $c(+)$ 面の表面の酸素空孔が減少したことが原因と考えられる。このメカニズムとして、前節では、ZnO 薄膜の場合のプラズマ照射による表面改質のスキームを示した。本研究で用いたのは ZnO の単結晶で

あるため、全体としては粉体や多結晶体よりは結晶構造が整っているが酸素欠陥による空孔は存在している。表面改質スキームを鑑みると、プラズマ照射によって結晶構造中に存在する酸素空孔に酸素原子が供給され、特に表面層の酸素欠陥が減少することで試料組成が化学量論組成により近づいたと考えられる。

EtOH 曝露による反応は一般には式 (3.6), (3.7) で示した通りだが、実際には複雑な反応経路 (図 3.3.7) を通じて EtOH 由来のエトキシやカルボン酸が生成して表面に吸着しているとされており、詳細な吸着物に関しては今も議論が続いている。

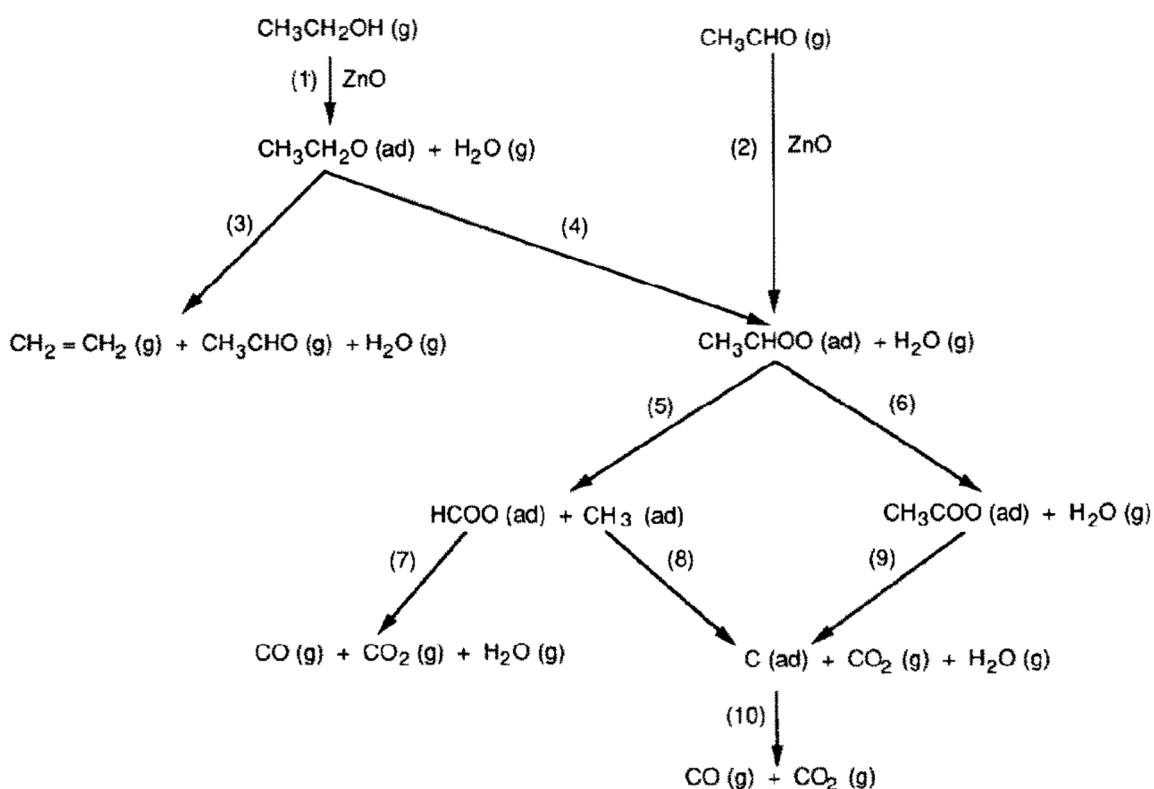


図 3.3.7 ZnO 上での EtOH 吸着および反応経路 [17]

Air 曝露時にはそれらの EtOH 由来の吸着分子が脱離して、再び酸素が負電荷吸着することで抵抗値回復挙動が生じる。しかし、プラズマ照射によって試料表面の酸素空孔が減少し、組成が化学量論組成に近づいたため、EtOH 由来のエトキシやカルボン酸が表面で形成している結合が弱くなり、脱離しやすくなったことで抵抗値回復挙動が改善されたと考えられる。

以上の予測に基づき酸素欠陥の減少を確認するため、プラズマ照射した $c(+)$ 面試料の XPS 測定を行った。Table 10 に示した測定条件で 0 1s の XPS 測定を行った。その結果を図 3.3.8、及び図 3.3.9 に示す。

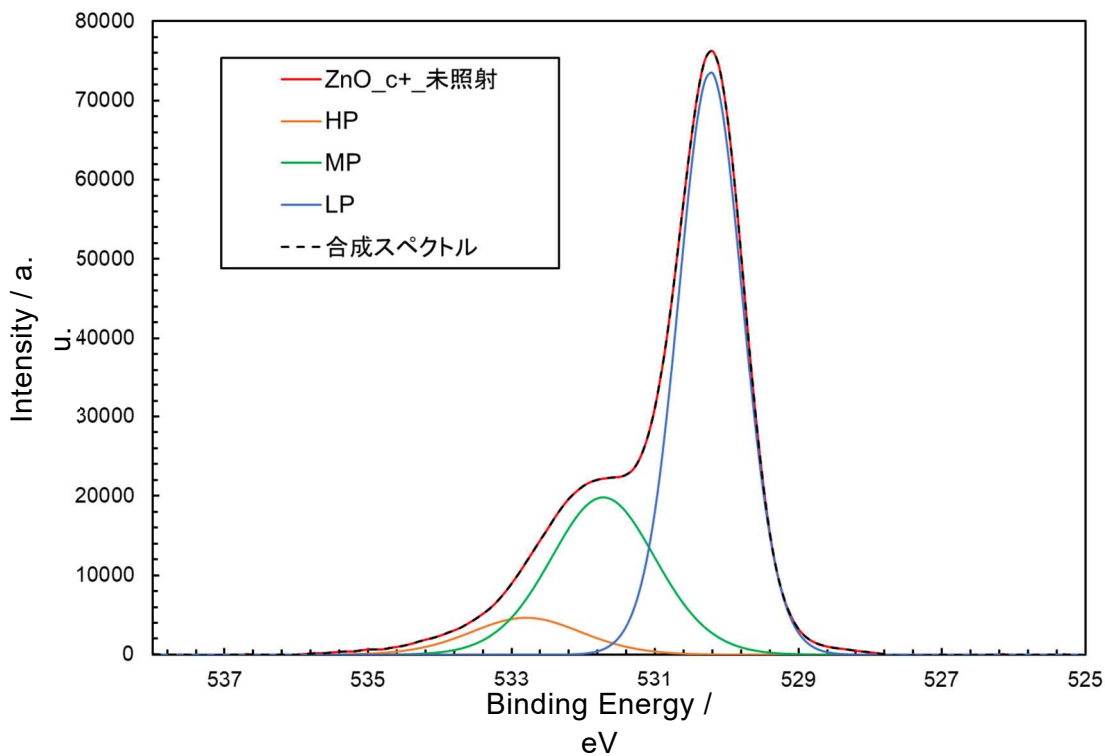


図 3.3.8 ZnO 単結晶 $c(+)$ 面 (未照射) の $0\ 1s$ スペクトル

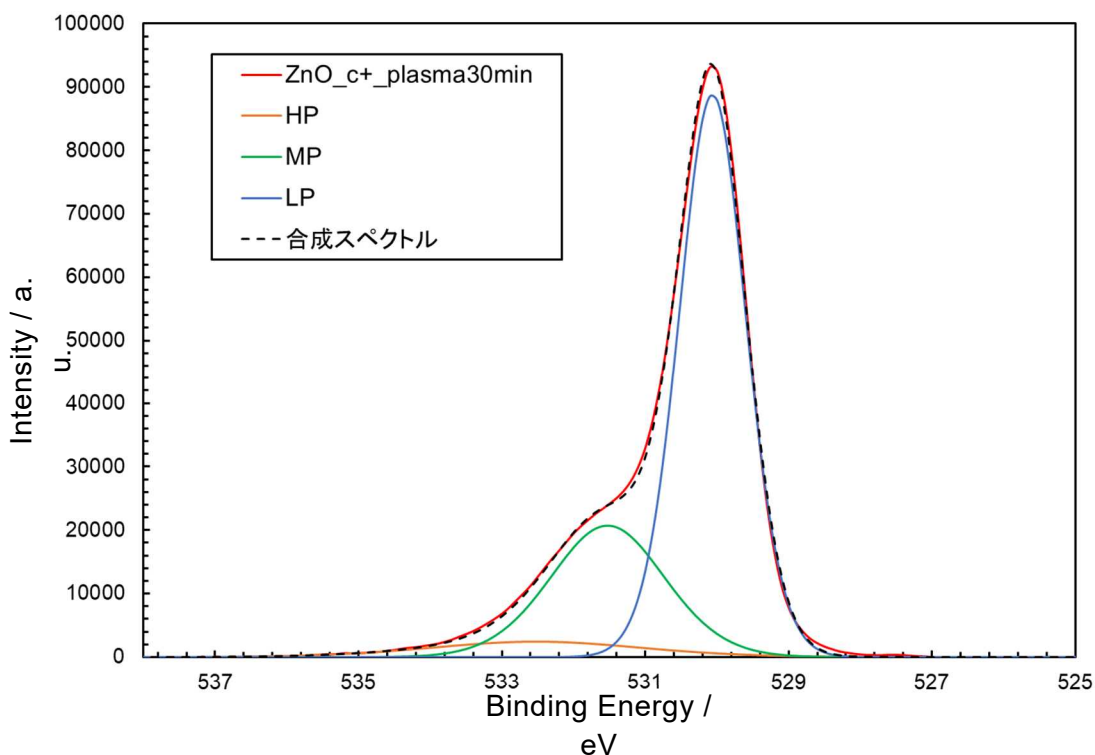


図 3.3.9 ZnO 単結晶 $c(+)$ 面 (酸素プラズマ 30 min 照射) の $0\ 1s$ スペクトル

先行研究での多くの報告と同様に、本研究でも $0\ 1s$ スペクトルを 3 つのピークに分解し、ピーク中心の値の高い方から High Binding Energy Peak (HP, 532 eV 付近)、Middle Binding Energy

Peak (MP, 531 eV 付近)、Low Binding Energy Peak (LP, 530 eV 付近) とした。ピーク分解した結果と、分解したピークを合成したスペクトルも図 3.3.8、及び図 3.3.9 に示した。測定スペクトルと合成スペクトルを一致はよいことから、ピーク分解の妥当性が示される。分解したピークは、HP は試料表面に結合した O 原子、MP は酸素空孔の影響を受けて化学シフトした O 原子、LP は Zn-O 結合を作った O 原子に由来するとされている。ピークを定量的に評価するためにそれぞれのピーク面積を算出し、MP および LP について全ピーク面積 (SUM) に対する面積比を算出した。標準試料を用いない XPS 測定の場合、ピーク全面積に対するピーク面積比を計算することでその変化を読み取ることができ、先行研究でもこの手法にて評価が行われている。その結果を表 3.3.3 にまとめる。

表 3.3.3 酸素プラズマ照射前後の MP および LP の面積比の変化

	未照射	酸素プラズマ照射 (30 min)
MP/SUM	0.283	0.267
LP/SUM	0.646	0.674

表 3.3.3 より、MP はプラズマ照射前後で減少し、LP は増加したことが示される。すなわち、プラズマ照射によって表面近傍の酸素空孔が減少したため化学シフトする O 原子が減少し、また酸素原子が供給されて酸素空孔が減少したことが Zn-O 結合の増強という形で表れている。よってプラズマ照射による酸素空孔の減少を確認できた。

最後に、ZnO 表面へのプラズマ照射による EtOH センサ感度の変化と、面方位との関係をまとめた結果を図 3.3.10 に示す。プラズマ照射による感度の増加は c(+) 面と c(-) 面で顕著であり、一方で a 面と m 面ではプラズマ照射の効果はほとんど観測されなかった。上述の通り、プラズマ照射による感度の増大は表面層の酸素欠陥の低下と、それに伴うキャリア濃度の低下が原因と考えられる。このような表面欠陥の回復挙動が結晶方位に対する依存性を有し、これが図 3.3.10 で観測されている面方位依存性をもたらしていると考えられる。またこの一連のプラズマ照射の実験から、ZnO の EtOH センシングの特性向上には、c(+) 面、又は c(-) 面に対して 30 分以上の酸素プラズマ照射が有効なことが明らかになった。

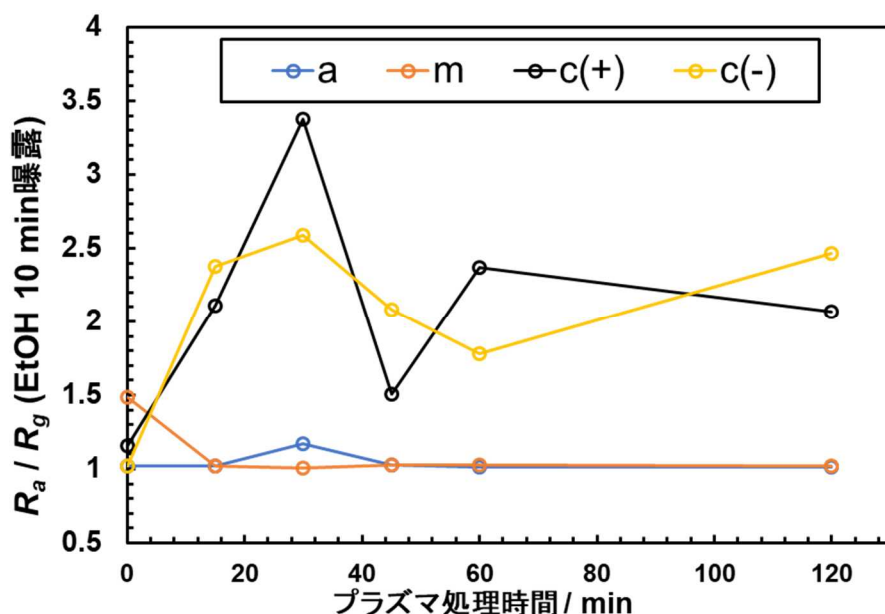


図 3.3.10 酸素プラズマの照射時間（プラズマ処理時間）と、EtOHに対する感度との関係

3. 4 ガスセンサ駆動環境の表面分析法の開発と、それを用いた表面ナノ構造におけるセンシング機構の解明

(i) パルスジェット法のガスセンサ表面分析への応用に関する調査

一般に、半導体センサ表面における吸着酸素種の化学状態は、温度に依存すると考えられている。多くの先行研究では、 SnO_2 や ZnO などの代表的な半導体センサ材料では、 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 以下では分子吸着が優勢で、それ以上の温度では原子種に熱解離することが報告されている。しかし、負電荷吸着した酸素種の詳細、すなわち化学状態 (O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^{2-}) については未だ議論が続いている。負電荷吸着酸素はセンシングを担っていると考えられるので、その化学状態の特定はガスセンシングメカニズムの解析に不可欠である。しかし、表面敏感な分析法による負電荷吸着酸素の直接観察が極めて困難なため、負電荷酸素に関する化学状態の特定には至っていない。

負電荷吸着酸素の検出に有用な表面感度の高い分析手法は、通常は技術的な理由により高真空中で動作させる必要がある。したがって、大気圧下で動作中のガスセンサの表面を分析することは大変に困難である。この問題は、いわゆるプレッシャーギャップとして広く認識されており、大気圧下で動作するデバイス表面の実際の状態と、真空中での表面の状態の違いがしばしば問題となってきた。これに対するアプローチの一つとして、パルスジェット法がある。この手法では、高真空中に置かれた試料表面近傍にパルス状のガスジェットを周期的に照射する。試料表面に自由噴流ガスをミリ秒オーダーで周期的に噴射し、試料表面近傍においてのみ大気圧に近い圧力（準大気圧）を実現する。パルス間隔は、高真空を必要とする表面分析装置を動作させるために、バ

ックグラウンド圧力を十分に低く保つように調整される。この周期的なパルスジェット照射と分析とを時間的に同期することで、仮想的な（準）大気圧下での分析が行われる。これがパルスジェット法を併用する表面分析手法の概略である。

本研究者の知る限り、この研究を開始した時点で、パルスジェット法はまだガスセンサの表面分析に適用されたことが無かった。したがって、大気圧、数百°C、ppmの希薄な被検ガス濃度、という使用環境で動作するガスセンサの表面をパルスジェット法によって高真空中で再現できるかどうかは全く不明であった。そこで本研究では、まずこの点について調査した。その結果を、以下に述べる。

図3.4.1 (a) は、真空中へのパルスガスジェット噴射時の圧力挙動を評価するために構築した実験装置である。真空中へのパルスガス噴射は、超高真空仕様のソレノイドパルスバルブ (Parker 009-0582-900) をバルブドライバ (Parker Iota One) で制御することで行った。以降、特に指定のない場合、バルブドライバからの制御信号におけるパルス幅は10 msである。パルスバルブの仕様では、このパルスバルブの応答時間は1 msよりはるかに短い(個体差があるが、100 ns程度)。導入ガスは、G1グレードの純空気、またはEtOH (50ppmv) と空気の混合ガスである。以降、特に指定のない限り、各ガスの導入圧力は1.2 MPaである。パルスバルブは、内径1.0 mmのステンレス製チューブと組み合わせて使用した。そして、このステンレス製チューブ周りの圧力挙動を、図3.4.1(a)に示すように、応答周波数が10 kHz以上の高速ピエゾ抵抗圧力トランスデューサー(圧力センサ、Kulite XT-140)を用いて測定した。この圧力トランスデューサーの感知面積は、 $500 \mu\text{m}^2$ であり、これが空間分解能を決める。ステンレス製チューブの先端、すなわちノズルの位置は、パルスバルブのフランジを固定したXYZステージで制御した。パルスバルブとバリアブルリークバルブ、ターボ分子ポンプ (Pfeiffer HiPace 80) は、小型真空チャンバー(図3.4.1の破線で模式的に示す)に取り付けた。チャンバーの容積は約5 Lで、ベース圧力は約 5×10^{-7} Paであった。バックグラウンド圧力の動的挙動は、チャンバーに取り付けた電離真空計(ANELVA M-431HG)のアナログ信号(直流電圧出力)を測定することで評価した。したがって、このバックグラウンド圧力測定における時間分解能は、電圧測定に用いた電圧計(デジタルマルチメーターKeithley 2000)で決まる。

ピエゾ圧力計の位置に、鏡面研磨したc(+)-ZnO単結晶基板を設置して、パルスジェット照射に対するZnO基板の電気抵抗の応答を測定することで、高真空中でガスセンサ応答を再現するためのパルス照射条件の探索を行った(図3.4.1 (b))。ZnO基板表面とパルスバルブのノズルとの距離は約1 mmであった。ZnO試料の温度制御は、試料ホルダーに取り付けたK熱電対を用いて、超高真空対応の赤外線加熱装置(サーモ理工製GVJ298)の出力を制御することで行った。一般的なガスセンサ測定の条件である静圧大気圧下でのEtOHセンサ測定も、これと同じシステムを用いて、真空チャンバーに取り付けられたバリアブルリークバルブから大気圧程度にまでガスを導入すること

で行った。その際、ガスの流量をフロート式の流量計を用いて制御した。

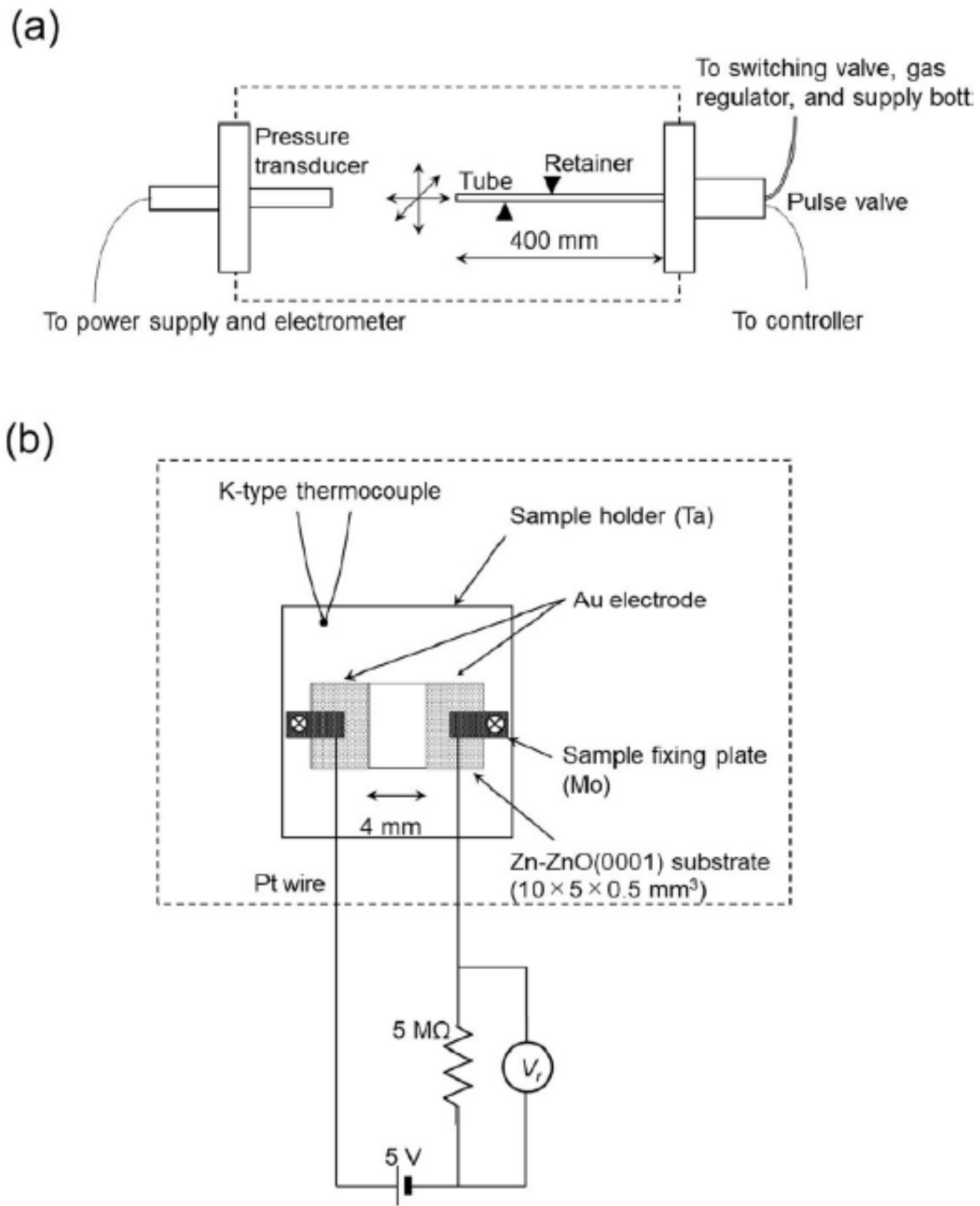
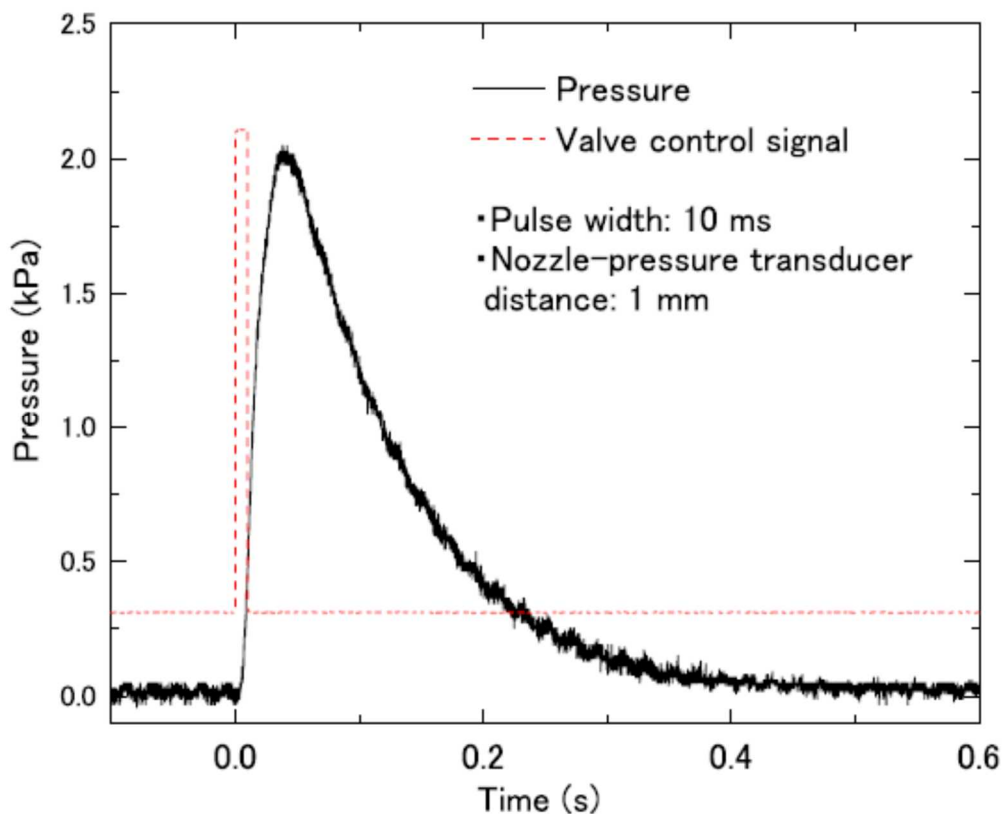


図3.4.1 (a) パルスジェット導入時のノズル周辺の圧力挙動を測定するために使用した装置の概略図。(b) $c(+)$ -ZnO単結晶基板試料の配置を示す模式図。

図3.4.2、図3.4.3はそれぞれ、パルス幅10 ms、パルス間隔10 sの制御信号でパルスバルブを駆動した際の、高真空中にパルス化した空気ジェットを周期的に噴射した際の、ノズル位置とバックグラウンドでの圧力挙動を測定した結果である。これらの結果から明らかになった噴射空気の圧力とパルス照射の実験パラメータの典型的な関係は以下の通りである。すなわち、ノズルから1 mmの位置で、約0.1秒の間、圧力が1k Pa以上に達することがわかった。ノズルから表面までの

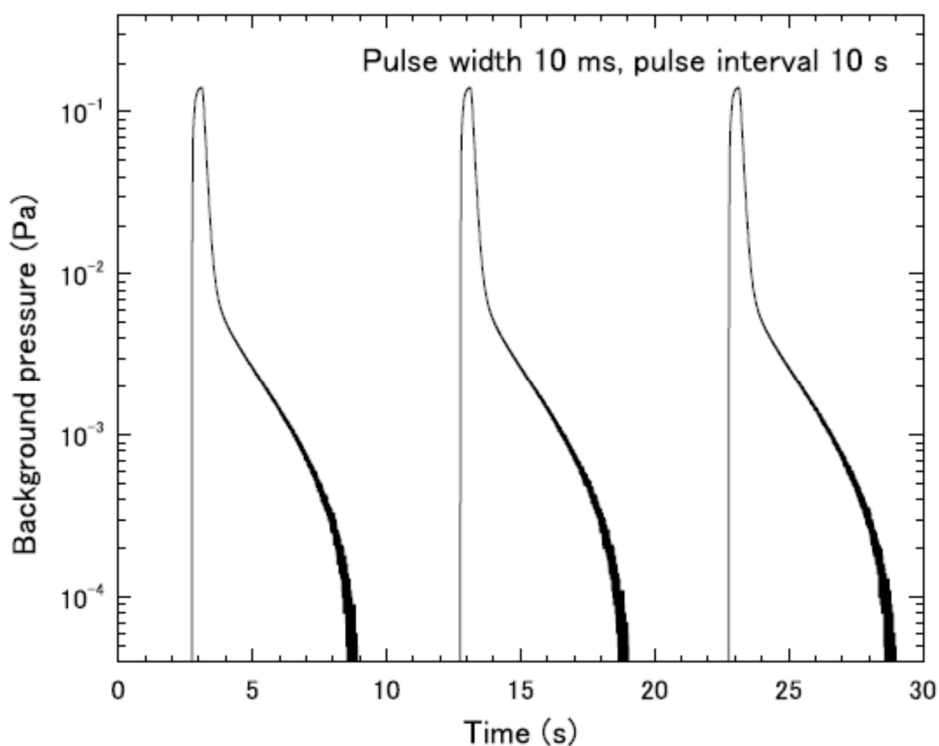
距離が1 mmの場合、図3. 4. 2の圧力プロファイルから推定すると、サンプル表面は1個のパルスで、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の空気に曝されることになる。一方、バックグラウンド圧力は、常に $1.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下



で推移し、図3. 4. 3に示すようにパルス導入の4.0秒後に、 10^{-2} Pa 以下に回復した。

図3. 4. 2 パルス幅 10ms、ノズルから圧力変換器までの距離 1mm で得られた圧力挙動のプロファイル（黒の実線曲線）とバルブ制御信号（赤の破線曲線）。

図3. 4. 3 パルス幅10 ms、パルス間隔10 sの周期的なパルス空気の導入に伴って観測されたバック



クグラウンド圧力の挙動。

図3.4.4は、Zn0基板の電気抵抗と400°Cでのパルス空気ジェット照射のインターバル時間との関係を示している。この測定では、パルス間のインターバル時間を0.3秒から45秒まで段階的に長くし、各インターバル時間を設定した5分後にそれぞれの抵抗値を記録した。図3.4.2、図3.4.3の動的圧力プロファイルによると、パルス間隔0.3秒では試料表面の圧力は常に0.1 kPa以上であるが、間隔45秒では照射時間の98%で 10^{-2} Pa以下になっている。つまり、図3.4.4で観測されている抵抗変化は、Zn0基板表面が真空にさらされたことによるものである。

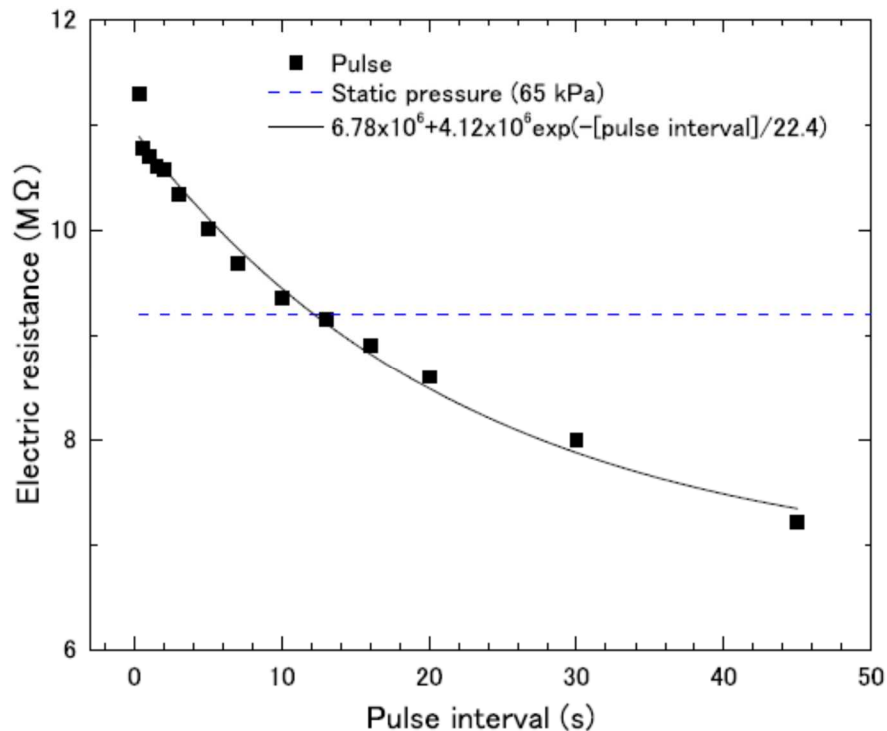


図3.4.4 c(+)-Zn0基板の400°Cにおける電気抵抗と、パルスインターバル時間との関係（黒色の四角形）。パルス幅は、10 msに固定した。静圧（65 kPa）空気中の抵抗は青破線で示されている。

Zn0の電気伝導度に対する真空中でのアニールの影響は、粉末や薄膜に焦点を当てた多くの研究によって調べられてきた。これらの研究では、真空中での熱処理による導電率の向上が一貫して報告されており、これは、表面、粒界、ポアから負に帯電した吸着酸素が脱離したことに起因するとされている [18-21]。今回の研究でも、同様のメカニズムが考えられる。本研究では、試料は原子レベルで平坦な表面を持つ単結晶基板であることから粒界やポアの影響は無視できるので、抵抗値の変化では表面からの寄与が支配的である。したがって、パルスインターバルに伴う抵抗値の変化は、負電荷吸着した酸素が表面から脱離した結果、伝導電子が解放されたことに起因すると考えられる。さらに、負電荷吸着酸素の表面での滞在時間は、指数関数によるフィッティングから約22秒と推定される（図3.4.4）。このことから、静的な大気圧下でZn0表面に負電荷

吸着した酸素は、真空中で10秒程度は表面に残留することが示唆される。これは、パルスインターバルを10秒程度に設定することで、表面分析装置に必要な高真空を保ちつつ、真空中で大気中と同様のガスセンサ応答を再現出来ることを示唆する重要な結論である。

図3.4.5 (a) に示すように、400°Cで空気とEtOH (50ppmv) -空気混合ガスを交互に切り替えてc(+)-ZnO表面にパルス照射することで、酸素の負電荷吸着と抵抗変化との関係をさら検討した。この測定では、様々なパルス間隔 (0.5~40秒) を持つパルス状のEtOH-空気混合ガスのパルス照射によるセンサ応答を観測した。パルス間隔が長くなるとパルスの立ち上がり位置と立ち下がり位置が遅れるのは、パルスバルブと、導入ガスを空気とEtOH/空気ガスの中で切り替えるための切り替えバルブとの間をつなぐチューブの体積に起因している。

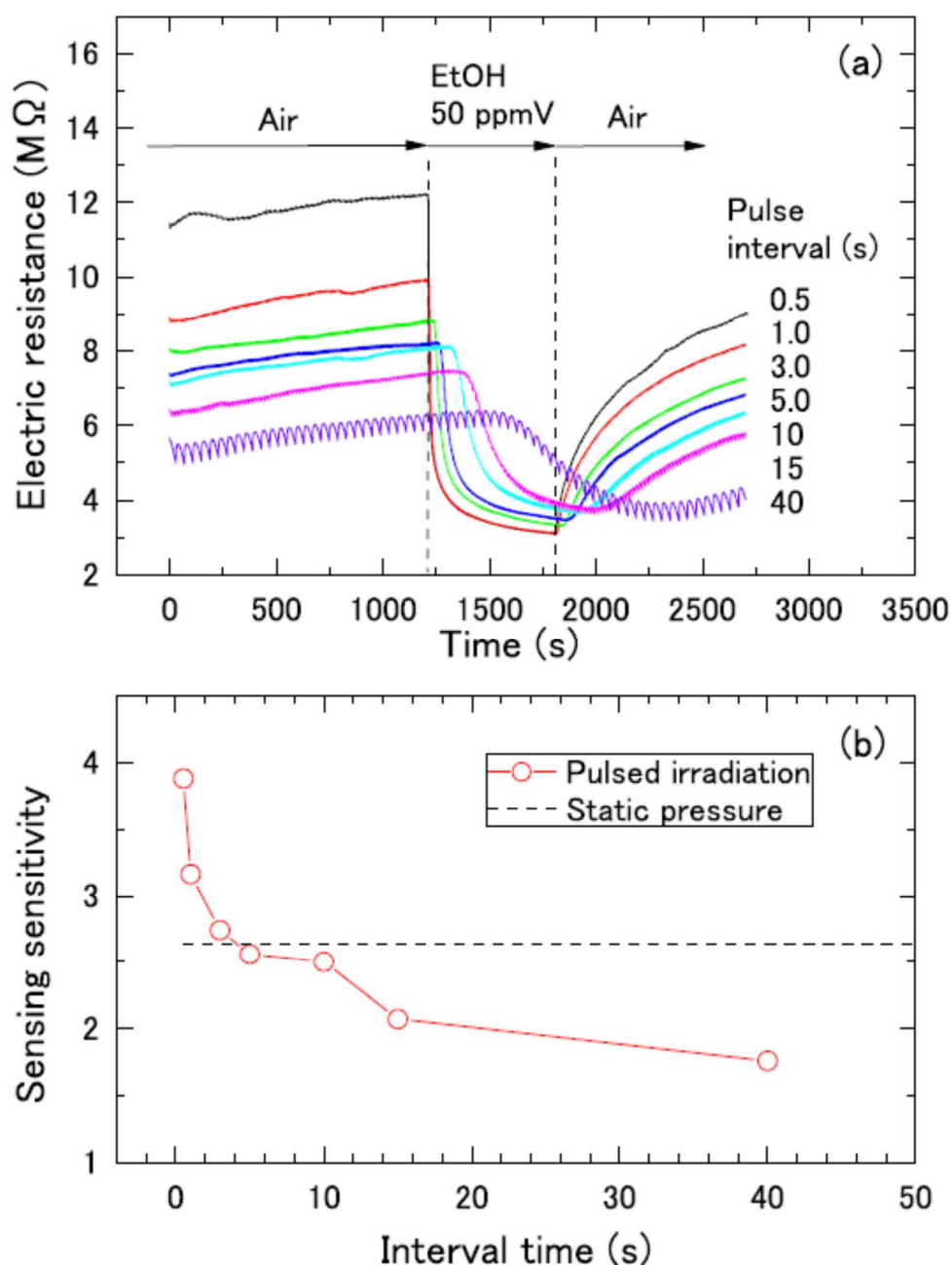


図3.4.5 (a) 400°Cにおいて、空気とEtOH (50 ppmv)/空気の間でパルス照射を切り替えたときのc(+)-ZnO試料の電気抵抗の応答。(b)パルス照射のインターバル時間とセンサ感度との関係。

静圧 (65 kPa) での感度は破線で示されている。

一般に、EtOHのセンサ応答は、EtOH分子が関与する表面反応に伴う負電荷吸着酸素の脱離に起因すると考えられている。図3.4.5(b)に示すように、パルス間隔の増加とともに感度が低下するのは、真空への曝露に伴って吸着酸素量が減少するためである。つまり、負電荷吸着酸素の脱離・吸着量が感度を決めている。このことは、図3.4.5(a)でもエタノールへの曝露中の飽和抵抗はパルスインターバルにあまり依存しないことから確認できる。

EtOHに対する典型的なセンサ応答と、その指数関数によるフィッティングを図3.4.6に示す。パルス照射によって、真空中においても静圧大気圧下でのセンサ応答をよく再現出来ることが示される。図3.4.6で観測されているパルス照射と静圧大気圧の間での応答・回復時間の違いは、ZnO試料位置での被検ガスの流速の違いに起因している。図3.4.6(a)では、静圧 (65 kPa) での EtOH に対するセンサ感度 (図3.4.6(b)) が、パルスインターバルが5秒のパルスジェット照射で再現されているが、これは図3.4.5(b)で観測されている静圧大気圧での抵抗値を再現する条件にもなっている。これらのことから、パルス幅 10 ms、パルス間隔約5 s のパルスガス照射により、高真空中においても大気圧下で発現するZnO単結晶のガスセンサ応答が再現されていることが明らかになった。なお、大気圧下でのガスセンサ応答を高真空中で再現するために、ここで述べたパルス幅やパルスインターバルの最適化に加えて、ステンレス製チューブの形状 (内径、長さ、先端形状) や、試料とノズルの位置関係の最適化も行った。これらについては、3.4 (iii) にて述べる。

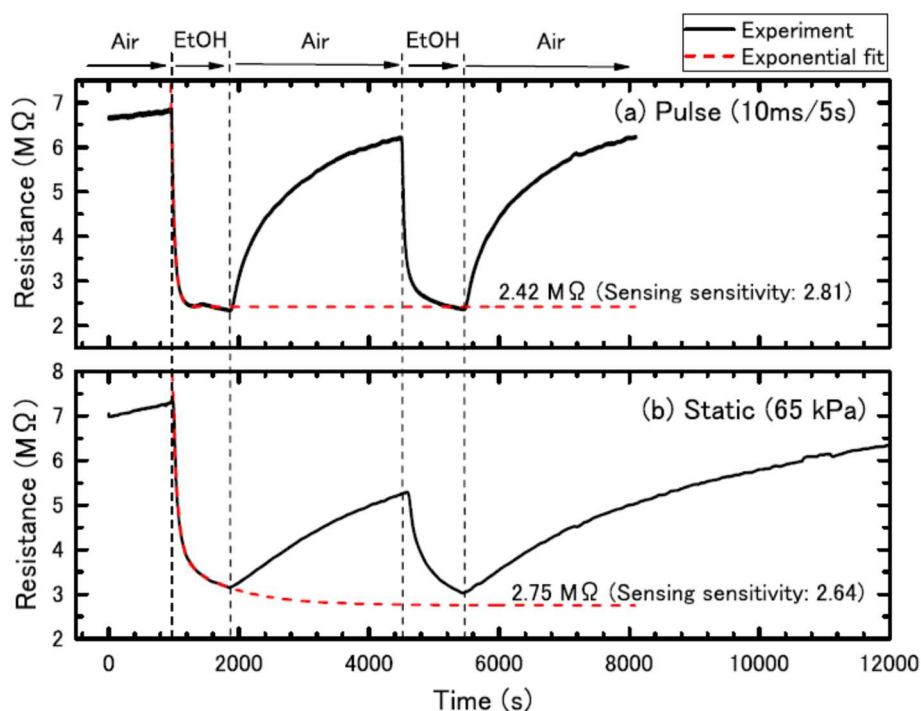


図3.4.6 (a) 400°C、パルス幅10 ms、パルスインターバル5秒のパルスジェット照射下でのEtOH (50 ppmv)/空気に対するセンサ応答、(b) 65kPaの静的な大気圧下でのセンサ応答。

(ii) パルスジェット法を利用する低速イオン散乱分光法の開発とガスセンサ表面分析への応用

本節では、前節で説明したパルスジェット法と、最表面に敏感な分析手法である低速ヘリウムイオン散乱分光法 (He⁺ LEIS) とを組み合わせた新手法 (パルスジェットイオン散乱分光法) の開発結果について述べる。

LEIS用の真空チャンバーには、スパッタリングによる表面清浄化のための2keV Ar⁺イオン銃、角度分解型の静電半球型セクターアナライザー (Omicron SHA50)、反射高速エネルギー電子回折 (RHEED)、パルスジェット照射用の超高真空対応ソレノイドパルスバルブ (パーカー009-0582-900) とLEISのビームラインなどを設置した。He⁺ LEIS測定は、入射角0°、出射角30°、散乱角150°で行った (図3.4.7)。入射エネルギーは1.77keVとした。ZnO基板は、約20分のAr⁺イオンスパッタリングと、700°C、10分間のアニールの組み合わせを数回繰り返すことで表面を清浄化した。LEIS測定時のパルス幅は5 ms、パルス間隔は5秒に設定した。これは図3.4.9(c)を使って後述するように、大気圧下でのガスセンサ応答を高真空中で再現する照射条件である。導入ガスはG1グレードの純空気、またはEtOH (50 ppmv) -空気混合ガスとし、パルスバルブに接続された切替バルブで選択した。パルスバルブと切替バルブの間の内部容積は約200 mm³であった。各ガスのパルスバルブへの導入圧力は1.0 MPaであった。

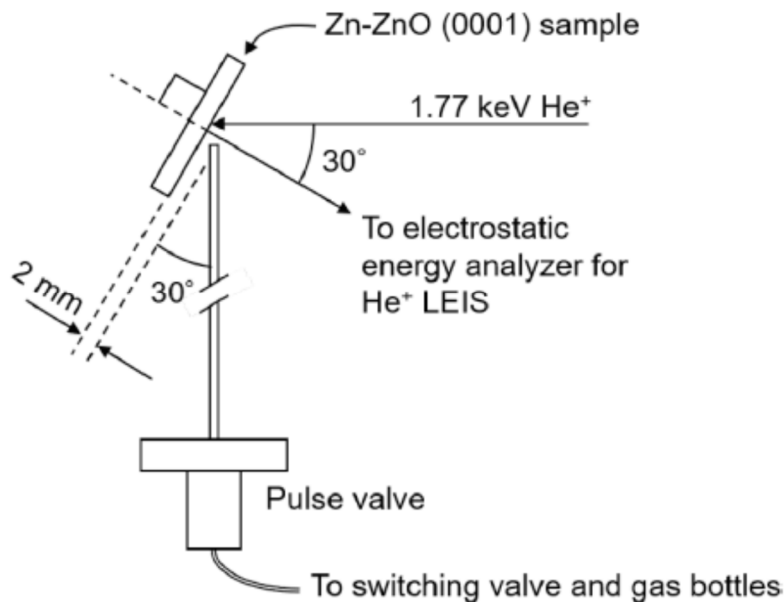


図3.4.7 パルスジェット法とHe⁺ LEISの組み合わせの概略

図3.4.8は、パルス幅5 msの空気を噴射したときのノズル周りとバックグラウンドの圧力挙動を示したものである。ノズルの圧力は、ノズルから2 mmの距離に設置したピエゾ圧力計で測定しているため、ノズルから2 mmの距離に設置した試料面の圧力挙動を反映している。試料表面の

圧力は周期的に500 Pa以上に達し、一方でバックグラウンド圧力は常に 3×10^{-2} Pa以下に保たれている。このようにバックグラウンド圧力を常に 10^{-2} Pa以下に保つことで、高真空中でガスセンサ応答を再現しつつ、表面分析装置において高真空を必要とする様々なコンポーネント、例えば約2 kVの高電圧を印加するチャンネルトロン、約2 kVを印加するLEISビームラインの静電レンズ等を問題無く動作することが出来た。

パルスジェット法と組み合わせたLEISでは、図3. 4. 8に示すように大気圧付近まで周期的に圧力が高くなるため、He⁺イオンの散乱は試料表面だけでなく、試料表面近傍の気相でも起こる。そのため、表面を分析するためには、気相での散乱に由来する信号を全信号から除去する必要がある。図3. 4. 8に概略を示すように、パルスバルブ制御信号と同期した1秒幅のゲート信号を設定することでこれを実現した。したがって、LEIS信号は導入されたパルスガスが十分に排気されている時間領域のみで測定され、その結果、気相からの散乱による信号は無視できる程度に十分低く抑えることができた。

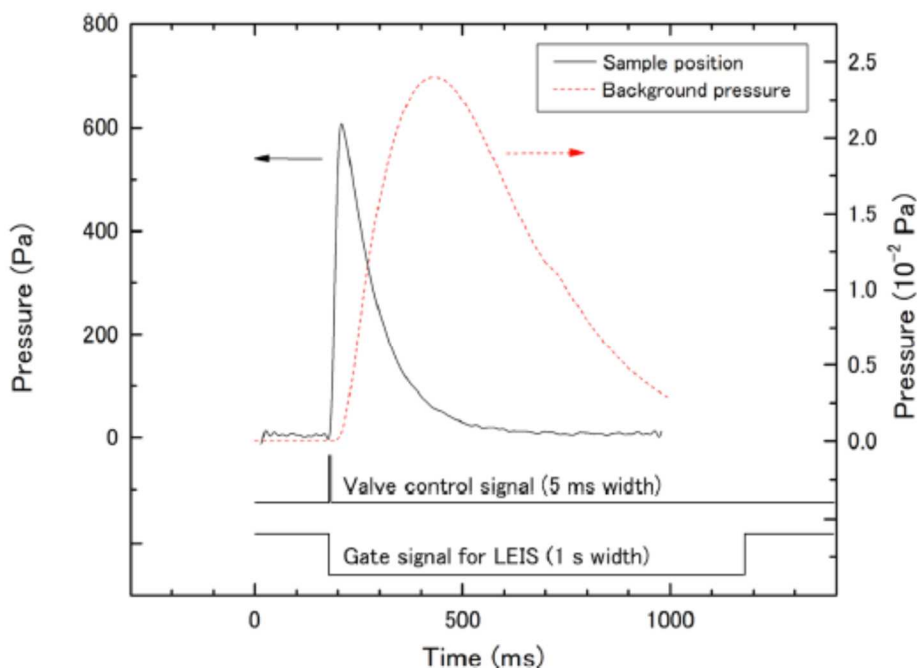


図3. 4. 8 パルス幅を5 msに設定した際の、パルス空気照射に伴う圧力挙動。黒実線はノズルから2 mmの距離にあるピエゾ圧力計で測定した結果、赤点線は真空チャンバー内のバックグラウンド圧力を示している。これらの圧力プロファイルの下に、パルスバルブの制御信号と、LEIS測定でのゲート信号の時間的な関係が模式的に示されている。

図3. 4. 9は、パルスジェット法を用いて、400℃でEtOH (50ppmv) のガスセンサ測定を行った結果である。図3. 4. 9(a)で、 $t=0$ の抵抗値のオンセット位置がパルス幅の減少に伴って下方にシフトしているのは、真空への曝露に伴い、表面から負に帯電した酸素が脱離して、その結果、ZnO基板が低抵抗化するためである。これは本質的には、酸素が吸着したZnOの真空中でのアニールが電気

伝導度に及ぼす影響である。これに関しては、先にも述べたとおり多くの先行研究において、真空中でのアニールによる抵抗の減少が一貫して報告されており、その原因はやはり、負電荷酸素の脱離に帰属されている [18-21]。

図3.4.9(a)では、パルス幅が大きくなるにつれて、EtOHに対するセンサ応答が向上することが観察されている。これは、パルス幅が長くなるにつれて、ガスへの曝露量が増加することに起因している。また、空気とEtOH-空気混合ガスの切り替えによる抵抗値の上昇時間、下降時間は、パルス幅の減少に伴い遅くなっている。これは、パルスバルブと切替バルブの間をつなぐチューブ内での残留ガスに起因している。すなわち、この残留ガスを置換するには同じ体積のガスを残留部に導入する必要があるため、パルス幅の減少に伴って、それに要する時間が延びるためである。

図3.4.9 (b) の拡大されたガスセンサ応答 (パルス幅5 ms) では、パルスジェット照射中に抵抗値が周期的に振動していることがわかる。この振動は、周期的なガス照射中に酸素の吸着・脱着が繰り返されるためである。したがって、この振動周期とパルスジェット照射の周期は一致する。

図3.4.9(c)は、図3.4.9 (a) のデータから求めたEtOHに対するセンサ感度をまとめたものである。図3.4.9 (a) のセンサ応答に見られるように、1 msという短いパルス幅でも有意な応答が得られている。このような有意な大きさの感度の出現は、LEIS装置に新たに設置したパルスジェット法が、現実的な使用環境中でガスセンシングを行っている表面を高真空中で再現していることを示している。

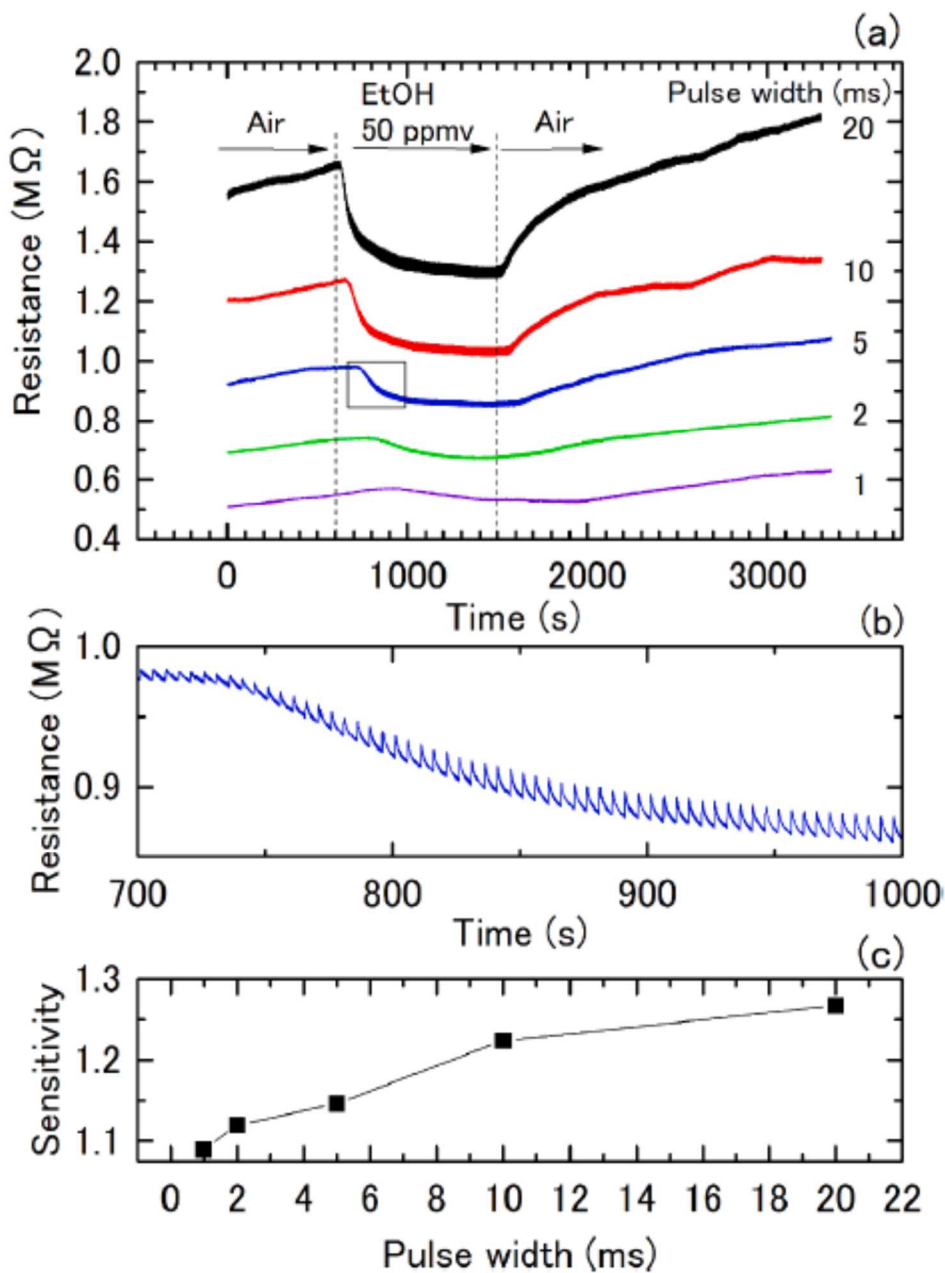


図3.4.9 (a) パルス照射による673 KでのEtOH(50 ppmv)に対するガスセンサ応答。パルスインターバルは5秒である。(b) (a)の四角形で囲んだ領域の拡大図。(c) (a)から得られるセンサ感度とパルス幅の関係。

ところで、表面分析装置の動作に必要な 10^{-2} Pa以下の圧力を維持したまま、真空チャンバーにEtOH-空気混合ガスを導入しても、EtOHに対するセンサ応答は現れないことが確認された。図3.4.10は、分圧が 1×10^{-2} Paの空気とEtOH 50ppmv-空気の混合ガスを切り替えた際の抵抗を測定した結果である。有意なセンサ応答は検出されておらず、このことから、ピーク圧力を常圧に近づけられるパルスジェット法は、真空チャンバーのバックフィリングに比べて、表面分析に必要

なバックグラウンド圧力を低く抑えながら、ガスセンサ応答を再現するのに有効な手法であることが明らかになった。

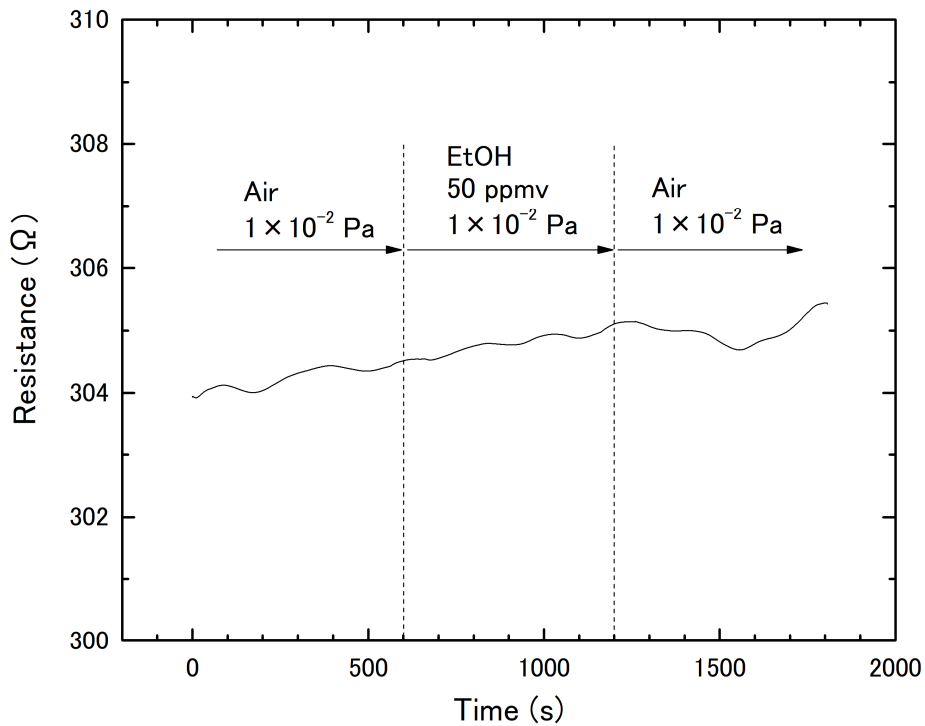


図3. 4. 10 c(+)-Zn基板の400°Cにおける電気抵抗を、分圧 1×10^{-2} Paの空気、またはEtOH(50 ppmv)-空気混合ガス中で測定した結果。

図3. 4. 11は、純空気またはEtOH 50ppmv-空気混合ガスをパルス照射しながら測定した、400°Cでのc(+)-ZnO表面のHe⁺ LEISスペクトルである。パルス幅と間隔はそれぞれ5 msと5秒であった。Zn, O, Cのピーク位置は、入射He⁺イオンとの二体衝突エネルギーと一致することから、ピークをそれぞれ図示するように帰属することができる。空気からEtOH-空気混合ガスに照射を変更すると、ZnとOのピーク強度が大幅に減少することが観察されている。また、このZnとOのピーク強度の減少は、二次イオン(SI)の強度の増加とCピークの出現を伴っていることが観察されている。これらの結果は、EtOH-空気混合ガス照射中に、ZnO最表面の一部がEtOH、またはその解離生成物で覆われたことを明確に示している。

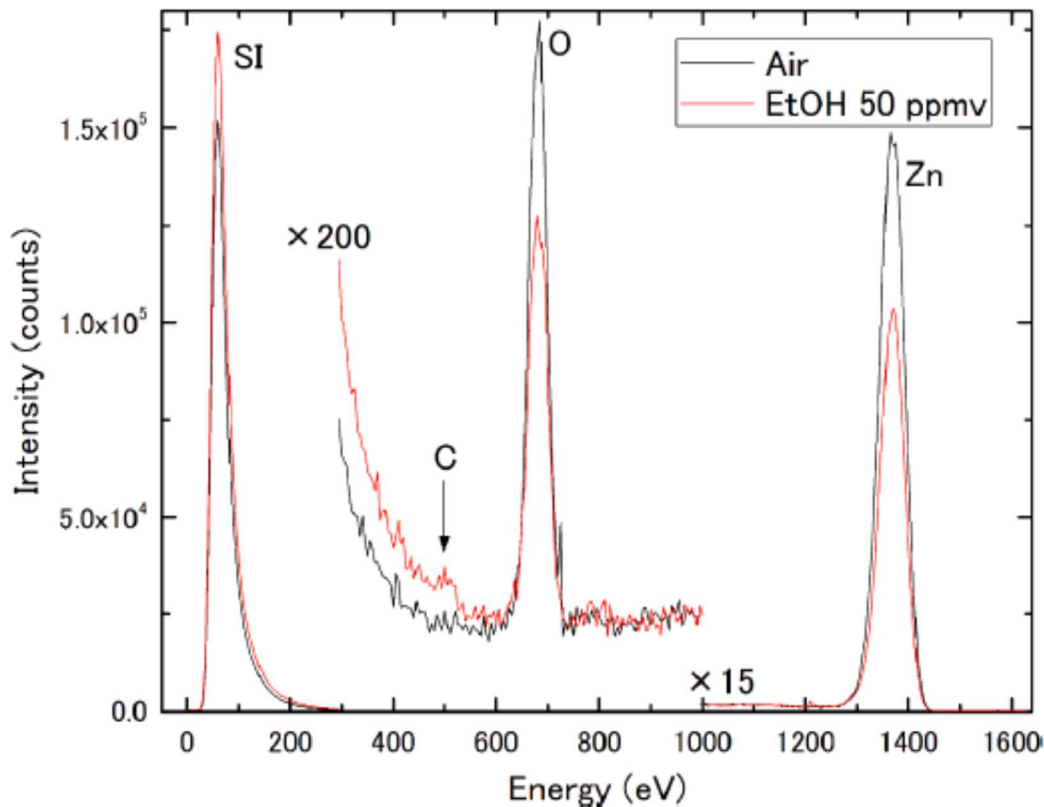


図3.4.11 空気ガス（黒線）またはEtOH 50ppmv-空気混合ガス（赤線）をパルス化して400℃で照射しながら得たHe LEISスペクトル。このパルス照射条件で図3.4.9(a)の様にガスセンサ応答が再現されているので、図中の二つのスペクトル間の違いがガスセンシングのメカニズムを反映している。

図3.4.12は、パルスジェットの照射を、空気と EtOH 50 ppmv- 空気混合ガスの中で切り替えた場合の、LEISのZnとOピークの強度変化を示している。この測定は、400℃、すなわちセンサの駆動温度で行われた。Zn、Oともに、空気中の微量EtOHの存在によって、ピーク強度が大きく変化することが分かる。このように、ZnとOのピーク強度は、EtOHに対する抵抗応答と同様に、EtOHに対して非常に敏感であることが示された。実際、これらのピーク強度の変化は、ガスセンサ応答曲線と非常によく似ている。このことは、EtOHに対するガスセンシング挙動（応答と回復過程を含む）が、ZnO最表面の組成変化に起因していることを明確に示している。具体的には、Znのピーク強度の低下は、EtOH分子、またはその解離生成物によるシャドーイング効果によるものである。したがってこの結果は、ここで観測されている表面組成の変化が、空気中に含まれるEtOHに対する抵抗応答を支配することを明らかにしている。

図3.4.13は、真空中に置かれたZnO基板にパルス空気を照射した際の抵抗変化を示したものである。パルス幅は5 ms、パルス間隔は5 sであった。図3.4.13の挿入図に示すように、パルス照射開始時の抵抗値、つまり真空中での抵抗 (R_{vacuum}) は、温度とともに減少している。これは、ZnOの様

な半導体的な電気伝導特性の典型的な温度依存性である。また、373K (100°C) から773K (500°C) までの全ての温度で、パルス空気の照射により抵抗値が上昇していることも観測されている。これは、照射された空気中に含まれる酸素の負電荷吸着によるもので、それは式 (3.5) 又は式 (3.6) によって理解されることは既に述べた。

さて、図3.4.13では、パルス空気照射による抵抗値の変化が、700秒を過ぎても飽和していないことを示している。このことは、図3.4.14に示すLEISによる673Kでの表面組成分析とは対照的であることを次に説明する。

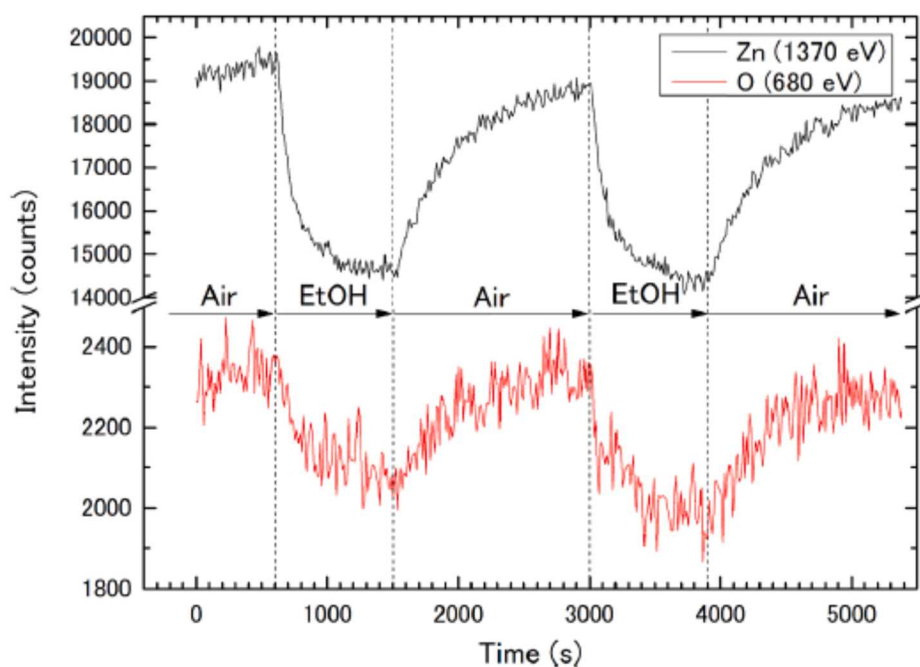


図3.4.12 673K (400°C) でのHe+ LEISにおけるZnとOのピークの強度変化。パルスジェット照射のガスを、空気とEtOH 50ppmv-空気混合ガスの間で繰り返し切り替えた。

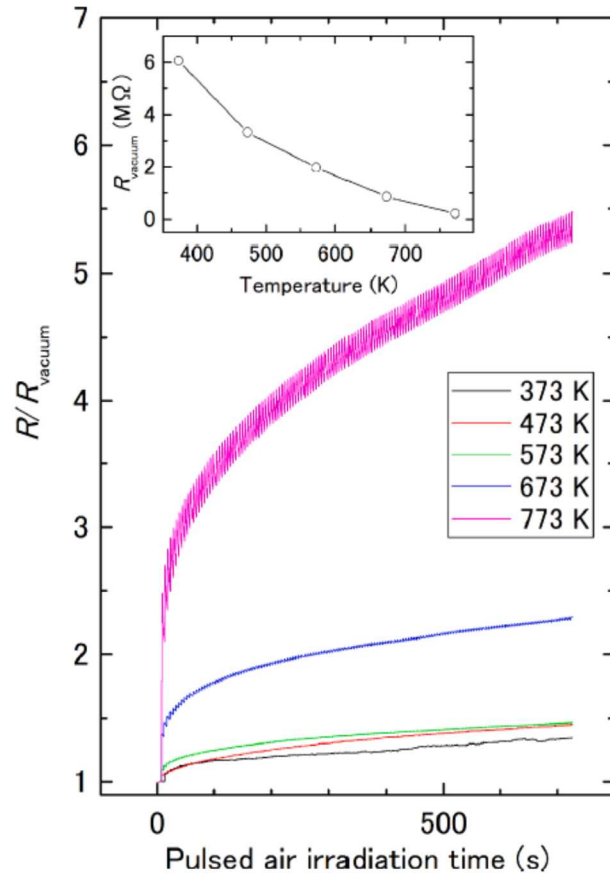


図3.4.13 真空中に置かれたZnO基板の抵抗値 R を、様々な温度でのパルス空気照射の時間の関数として示したものである。真空中の抵抗値 (R_{vacuum}) で規格化して示してある。挿入図は、 R_{vacuum} と温度の関係である。

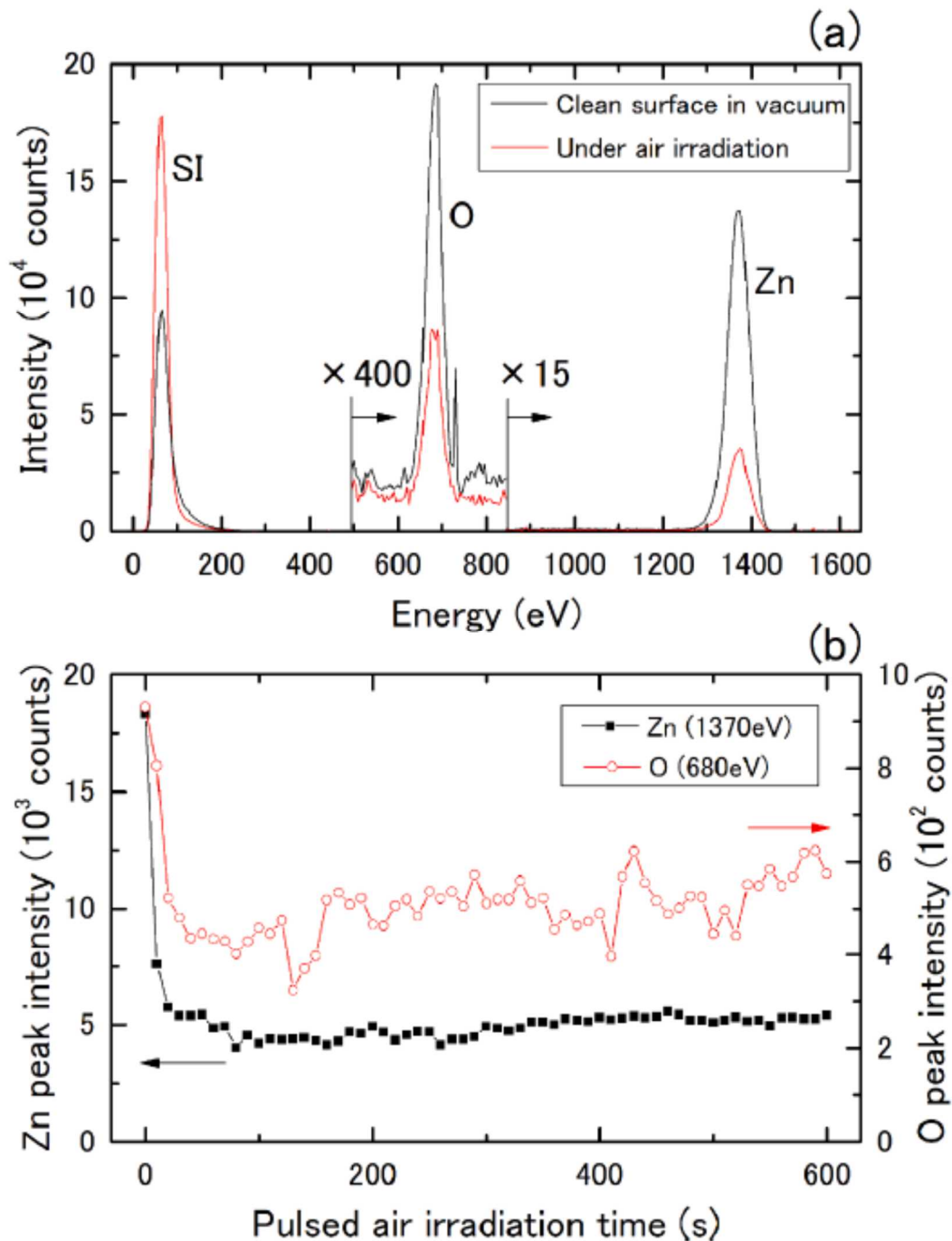


図3.4.14 (a) 673 Kでの真空中 (黒) とパルス空気照射下 (赤) でのc(+)-ZnOのLEISスペクトル。
 (b) 673 KでのZnとOのピーク強度とパルス照射時間との関係。

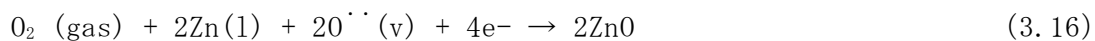
図3.4.14 (a) では、超高真空中のZnO清浄表面と、パルス空気照射中の2つのLEISスペクトルを比較している。後者は空気照射を開始して30分後に測定されたものである。図3.4.14 (a) では、パルス空気照射により、空気中に含まれる様々な分子が過渡的に吸着するため、Zn、Oともにピーク強度が減少している。これらの分子は、表面との相互作用により、表面での滞留時間が異なる。

このピーク強度の減少の原因は、これらの分子が表面に吸着することによって起こるシャドーイング効果に加えて、イオン中性化の確率変化にもあると考えられる。

一方、空気照射に伴いSI強度が増加するのは、空気中にわずかに含まれる水分を起源とする表面からのH⁺脱離量が増加するためである。これに加えて、マイナーな効果として、イオン中性化確率の低下も作用している可能性がある。図3.4.14 (b) は、673KでのZnとOのピーク強度をパルス空気照射時間の関数として示したもので、t=0での強度は真空中のZnO表面の表面組成を反映している。空気照射の初期には、ZnとOのピーク強度が急激に減少していることが観測されている。ピーク強度変化の飽和は、Zn, Oともに空気照射を開始した直後に起こり、飽和に達するまでに約30秒を要することも分かる。

一方、同じ照射条件での空気照射による抵抗値の変化は、700秒後でも平衡に達しない (図3.4.13)。この顕著なコントラストは、負電荷吸着した酸素の一部が、バルクに取り込まれたことを明確に示している。なぜなら、LEISスペクトルは最表面のみの元素組成を反映する一方で、抵抗変化はバルクの効果も含むからである。すなわち、抵抗変化の時定数が表面元素組成の変化よりもはるかに長いのは、取り込まれた酸素がZnOバルク基板中に拡散しているためである。これは本研究で開発した動作環境中方面分析手法 (パルスジェットイオン散乱分光法) によって初めて明らかになった重要な知見である。

さて、ZnOはドナーとして働く酸素空孔と亜鉛格子間原子の存在によって、n型半導体であることが知られている。本研究では、負電荷吸着を経てバルクへの酸素の取り込みにより、バルク中の酸素空孔が消滅することが示された。同位体酸素ガスをトレーサーとして用いた固相気相反応に関する先行研究では、このメカニズムによって数百KのZnO (0001) サブサーフェースに酸素が相当程度取り込まれることが報告されている [22]。その酸素はサブサーフェースの格子間位置に取り込まれるとされ、その格子間酸素とバルクの酸素空孔 (格子位置) のペアが結合することで自然消滅して、ZnO基板の電気抵抗が上昇する。この機構は、Kröger-Vink表記で次のように表される。



ここでlとvは、それぞれ格子位置と空孔を示す添え字である。

さて本節では、開発した表面分析手法 (パルスジェットイオン散乱分光法) によって、EtOHセンシング時にZnO表面の一部がEtOH、またはその解離生成物で覆われていることが明らかになったことを述べた。この表面被覆と、その被覆層の脱離と負電荷酸素の再吸着が、それぞれガスセンサ応答における応答と回復に対応することを明らかにした。

(iii) パルスジェットイオン散乱分光法による ZnO ガスセンサ特性の表面方位依存性に関する調査

これまで議論してきた様に、半導体式ガスセンサのセンシング機能は最表面での酸化還元反応に基づいて起こる。この反応の効率は、当然最表面の原子配列に依存するので、センサ材料の開発では、この反応を最適化するために、適切な結晶面方位を選定することが極めて重要である。

さて、この結晶面方位の選定にあたっては、単一ドメインで明確に定義された表面を有するバルク単結晶が理想的な試料であると考えられる。しかし3.1節で明らかにした様に、感度は伝導電子密度に依存する。そしてこれは、例えばZnOの場合には、酸素空孔や亜鉛格子間原子などの点欠陥や、濃度の精密な制御が現実的には困難な意図しない不純物、たとえば水素、の影響を受ける。その結果、ZnO単結晶の表面が被検ガスに全く同じように応答しても、感度の値が試料間で異なることは避けられない。これは、ZnO試料間のセンシング感度を比較する際の本質的な困難である。このことを踏まえて、本研究で新しく開発した表面分析手法(パルスジェットイオン散乱分光法)の有用性を検証する目的も兼ねて、表面分析の観点からZnOガスセンサ特性の表面方位依存性について調査した。言うまでも無くこの知見は、本研究の目的である表面改質によるガスセンサ特性の発現においても重要である。

パルスジェットLEISの詳細については、前節で述べたとおりである。実験では、超高真空チャンバー(ベース圧力: 7×10^{-9} Pa)に、LEISとパルスジェット照射装置を設置した(図3.4.15)。パルスジェット照射のための導入ガスは、純空気又はEtOH(50ppmv)-空気混合ガスで、圧力は1.0MPaとした。パルス幅は10 ms、パルス間隔は5秒であった。散乱されたHe⁺イオンは、パルスバルブ制御信号と同期した1.5秒幅のゲート信号を設定して測定した(図3.4.15)。これは、パルスジェット照射のパルスオン時間中の過渡的な高圧下で発生する試料表面近傍の気相からの散乱信号を排除するためである。すなわちこれによって、LEISの散乱信号の起源を、試料表面に特定することが出来る。

図3.4.16 (A) は、673K (400°C) の静圧大気圧下で測定した50 ppmvのEtOHに対するc (+) 面のガスセンサ応答であり、空気(微量のEtOH)に触れることで抵抗値が増加(減少)するというセンサ応答の特徴は、半導体ガスセンサの典型的な特性である。図3.4.16 (b) は、パルス幅: 10 ms、パルス間隔: 5秒で673K でパルスジェット照射したときのLEISのZnピーク強度変化を示している。図3.4.15(a)の抵抗応答と同様に、Znピーク強度は微量EtOHに対して非常に敏感であることが見いだされた。図3.4.16 (A) のセンサ応答と図3.4.16(B)のLEIS強度の挙動は類似しており、このことから、EtOHのセンシングは ZnO 最表面の組成変化に由来していることが示される。

重要なことは、図3.4.16(B)において、c(+)面におけるZnの強度変化の大きさが、他の面方位(a, m, c(-)面)に比べて顕著に大きいことである。この強度変化の主因は、EtOH分子またはその解離生成物(以下、EtOH関連分子)によるシャドーイング効果によるものなので、この結果

は、c(+)面では他の面よりもEtOH関連分子の吸着確率が高いことを明瞭に示している。ピーク強度の変化をもたらす副次的な原因として、イオン中性化確率が挙げられる。これも表面の吸着確率に依存する最表面の現象であり、この副次的な原因を考え合わせても、c(+)面では他の面よりもEtOH関連分子の吸着確率が高いことが結論される。

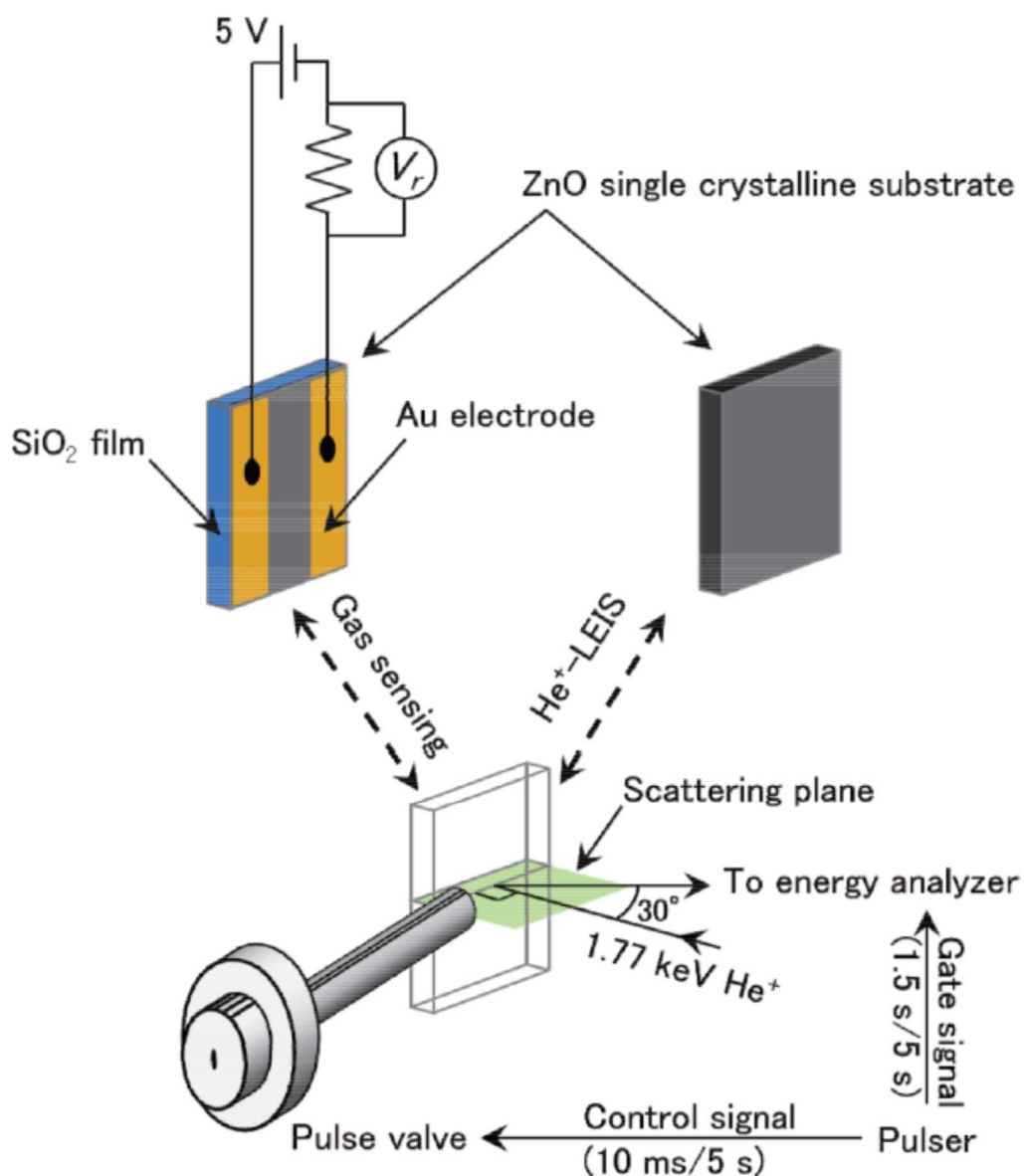


図 3.4.15 パルスジェットイオン散乱分光装置の概略。ガスセンサ特性は、パルスジェット照射下またはバリアブルリークバルブで制御された静圧大気圧下で測定した。

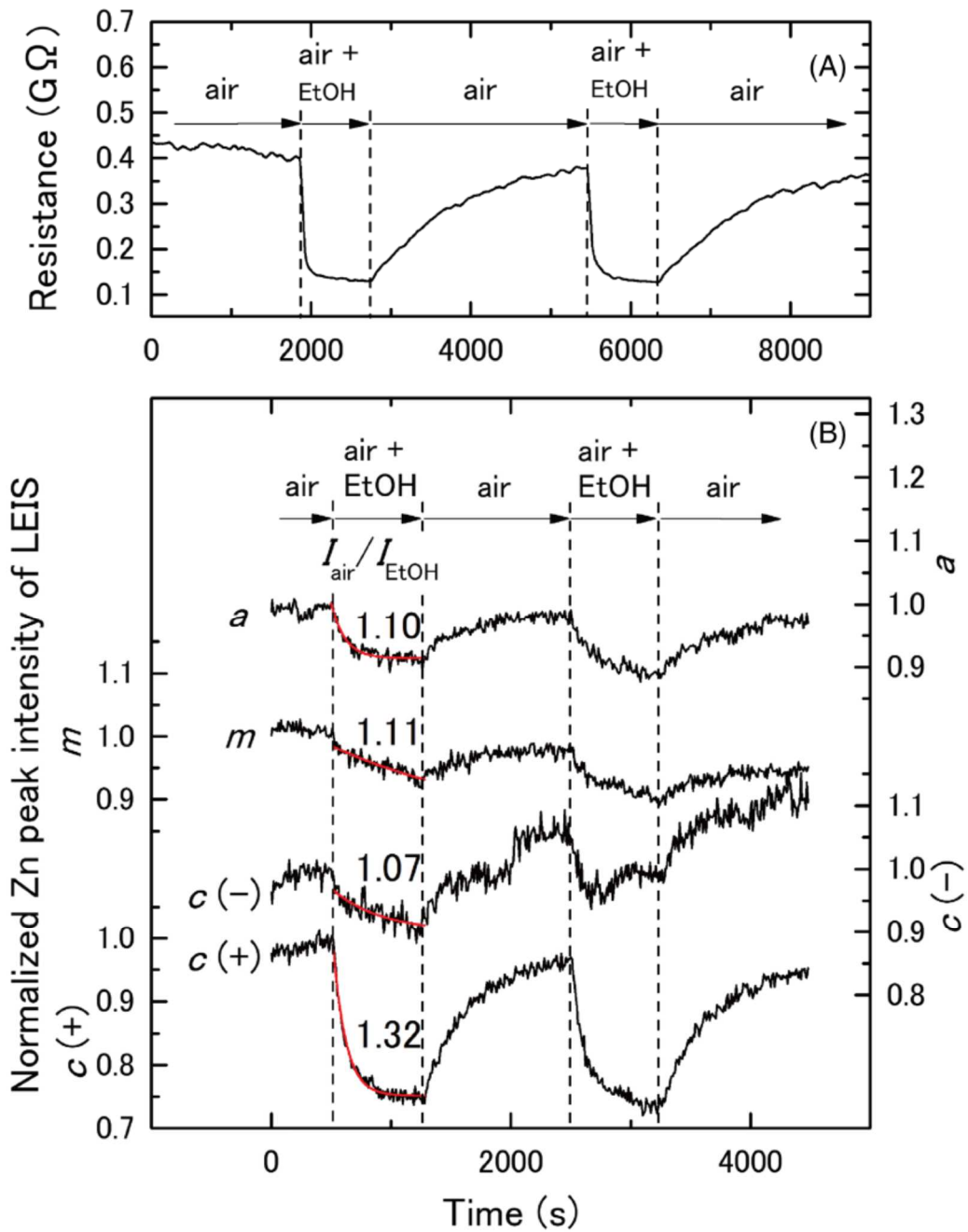


図3.4.16 (A) 静圧の大気圧(60kPa)下でのEtOH(50ppmv)-空気に対するセンサ応答。(B) 空気とEtOH 50 ppmv-空気混合ガスの中で照射ガスを繰り返し切り替えたときのLEISの673KでのZnピークの強度変化。Zn強度は、大気中(t=5000秒)の強度で規格化されている。各スペクトルの上に、指数関数フィッティングにより求めた大気中 ($I_{\text{air}}^{\text{saturate}}$) とEtOH (50ppmv) -大気混合ガス中 ($I_{\text{EtOH}}^{\text{saturate}}$) の強度比の値を、フィット曲線(赤線)とともに示している。

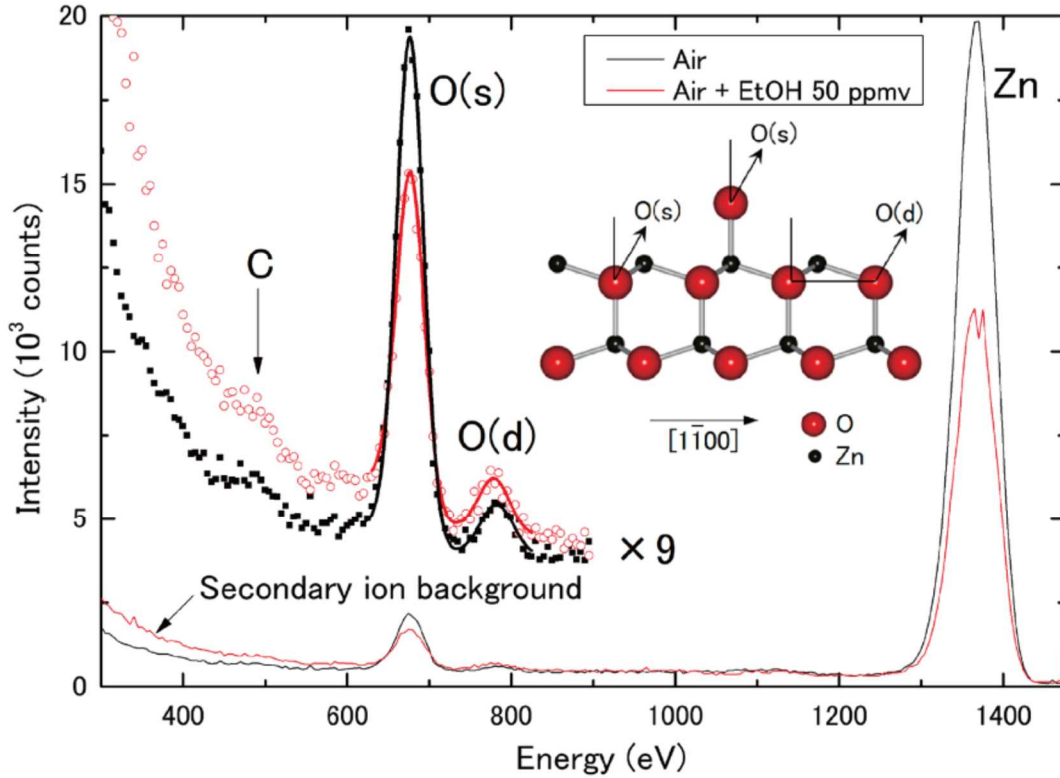


図3.4.17 空気（黒線）またはEtOH（50ppmv）-空気混合ガス（赤線）のパルスジェットを400℃で照射しながら得られたLEISスペクトル。酸素の一回散乱と二重散乱のピーク分離フィッティング（実線）が、実験データ（点）と共に拡大スペクトルで示されている。挿入図は、ウルツ鉱型ZnOの原子配列を[11-20]方向に酸素の吸着原子を加えて投影したもので、ZnとO原子はそれぞれ灰色の円、赤色の円で示されている。本解析では、酸素の吸着サイトが特定された訳では無いことには留意されたい。

図3.4.17は、673Kで空気またはEtOH（50ppmv）-空気混合ガスを照射中に取得したc (+) 面のLEISスペクトルであり、この照射条件でセンサ応答が確認されていることから（図3.4.9(a)）、この2つのスペクトルの違いはEtOHのセンシング機構を反映している。このスペクトル間の比較から、空気からEtOH-空気混合ガスへパルス照射が変化すると、ZnとOのピーク強度がともに減少することが確認された。Znのピーク強度の減少は、EtOH関連分子によるシャドーイング効果によるものである。従って、二次イオン強度が増加するが、これはH⁺、C⁺、O⁺などの軽イオンによるものである。480 eVの炭素からの散乱強度は、散乱断面積が小さいため弱い。なお、EtOHをセンシング中に、LEISのZnとOピーク強度が減少する原因としては、マイナーな効果として、He⁺イオン中性化も挙げられる。

図3.4.17において、790 eVの小さなピークは、最表面第2原子層における酸素原子間の二重散乱

に起因するものである。すなわち、入射He⁺イオンが第二層の酸素原子によって90度方向にまず散乱され、さらに隣接する第二層の酸素原子によって60度方向に散乱され検出されることで出来たピークである。したがって、このピークの高さは、表面第2層の酸素原子密度を反映している。二重散乱ピーク強度は、大気中（ピーク面積8484±816カウント）とEtOH-大気中（8149±694カウント）の間で有意な変化はないことが確認された。一方、680 eVの一回散乱のピーク強度は、大気（69585±731カウント）からEtOH-大気（45754±656カウント）に変化すると著しく減少する。この一回散乱と二重散乱の非対称な強度変化は、以下に議論する様に、EtOHのセンシング中の最表面からの吸着酸素の脱離によるものである。

図3.4.17の挿入図に示すように、第2表面層に位置する酸素原子は、一回散乱と二重散乱の両方に寄与しており、それぞれ図中では、0(s)と0(d)と表記されている。一方、一番外側の原子面上に位置する酸素原子は、一回散乱に寄与するが、二重散乱には寄与しない。したがって、一回散乱と二重散乱の間の非対称な強度変化は、EtOHセンシング中に表面から吸着酸素原子が消失したことによって説明される。つまり、センシングを担う負電荷吸着酸素は、格子酸素ではなくて、最表面に吸着した酸素であることが明らかになった。

これまでセンシングを担う負電荷酸素としては、吸着酸素とする報告と、そうではなく最表面の格子酸素とする報告があり、議論が続いていた。これに対して、本研究ではオペランド最表面分析によって、センシングを担っているのは最表面の吸着酸素であることを明確に示すことが出来た。

なお、図3.4.17では吸着酸素原子は第一層の亜鉛原子の直上に位置するとして描かれているが、この吸着位置については特定されていないことには留意されたい。すなわち、本研究の構造解析では、酸素原子の吸着サイトについては特定されていない。

図3.4.18は式(3.14)に基づいて行った電荷パラメータ解析をまとめて示したものである。表面の結晶方位の間での感度Sの違いは、EtOHセンシングとバルク抵抗の両方の効果によるものである。この結果から示される様に、結晶方位に関係無く、EtOHのセンシングには $b=0.5$ の負電荷吸着酸素、すなわち価数が2-の吸着酸素が関与していることが明らかになった。したがって、異なる表面の結晶方位間で、ZnOのEtOHに対するセンシングメカニズムは同一である。

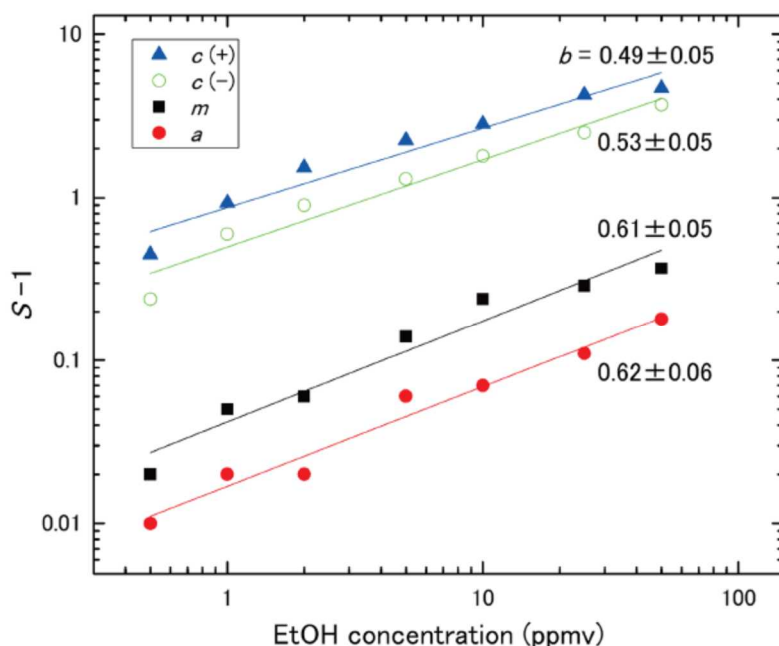


図3.4.18 センサ感度 S^{-1} とEtOH濃度の関係。図中の数値は、線形フィッティングから得られた電荷パラメータ b である。

図3.4.19 (a) の LEIS スペクトルは、 ZnO の清浄表面を673 Kにおいて超高真空中で測定したもので、酸素のピーク強度で規格化されている。 Zn/O のピーク強度比は $c(+)$ 面 $>$ a面 \approx m面 $>$ c(-)面の順であることが観測されている。He+ LEISは非常に表面に敏感であるため、 Zn/O ピーク強度比は主に最外層の原子層の成分、つまり $c(+)$ 面と $c(-)$ 面上では、それぞれ第一層の Zn と O を主として反映し、一方で無極性のa面とm面上では、第一層の Zn と O が同数であることから、このような Zn/O ピーク強度比の大小関係になっている。つまり、表面の原子配列がバルクの終端構造に対応していると仮定すると、この Zn/O ピーク強度比の面方位依存性はリーズナブルである。

図3.4.19(b)では、すべての結晶面において、空気照射により Zn のピーク強度が直ちに減少していることが観測されている。200°C以上の ZnO 表面では酸素分子が解離し、負電荷を持つ原子状酸素が吸着する(酸素の負電荷吸着)ことが知られている。したがって、 Zn のピーク強度の低下は、窒素など空気中の様々な分子の過渡的な物理吸着に加え、原子状酸素の吸着によるものであることがわかる。物理吸着は表面の原子配列に依存しないので、図3.4.19(b)の $c(+)$ 面上の Zn ピーク強度の減少が他の面に比べて顕著に大きいのは、負電荷吸着した酸素量が大きいことを示している。

本研究では、 $c(+)$ 表面は他の低指数面よりも酸素分子の解離吸着確率が高いことが示されたが、これはいくつかの先行研究によっても示されている。そしてこれは、表面上の酸素空孔の量が多いことに起因するとされている。すなわち、欠陥状態は酸素空孔の周りに局在するため、酸素空孔から酸素分子への電荷移動とそれに伴う反結合性 π^* 軌道の充填によって、酸素分子の解離が起こると考えられている。

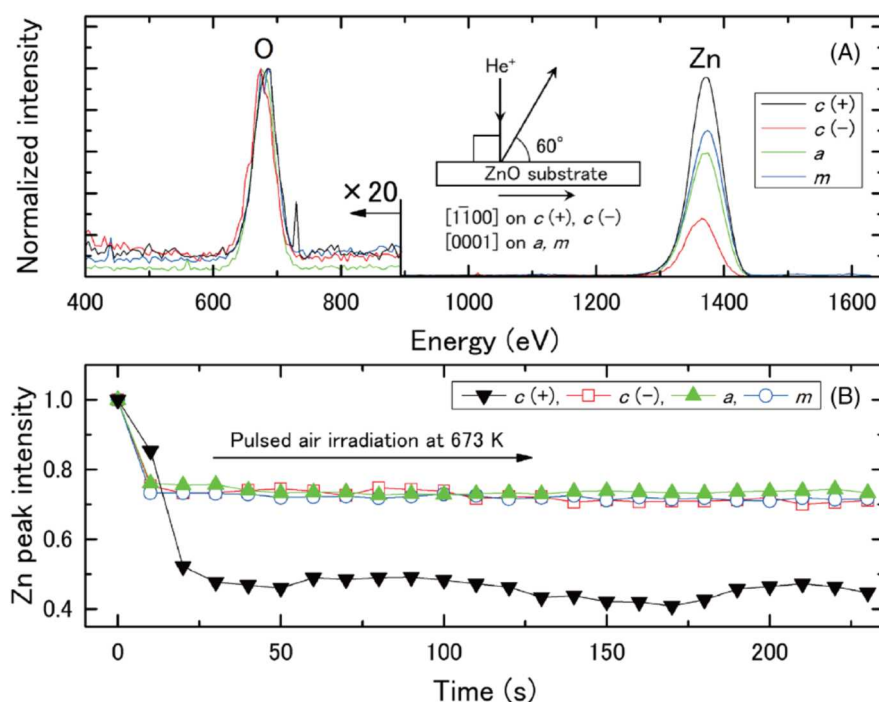


図3.4.19 (a) 超高真空、673 Kで測定したZnO清浄表面のHe⁺ LEISスペクトル。酸素のピーク強度で規格化されている。(b) 673 Kでのパルス空気照射下でのZnピーク強度の変化。t=0で規格化されている。

図3.4.20～3.4.22は、パルスジェット照射による試料周りの圧力挙動を示す基礎データである。本研究ではこの基礎データに基づいてパルス照射条件の最適化がなされ、それによってパルスジェットイオン散乱分光法を用いて、ZnOセンサの面方位依存性が解明された。オペランド最表面分析によるアプローチによって初めて、EtOHの吸着確率と酸素の負電荷吸着確率の両面から、 $c(+)$ 面が他の低指数面 (a , m , $c(-)$ 面) よりもEtOHのセンシングに有利であることを突き止めた。

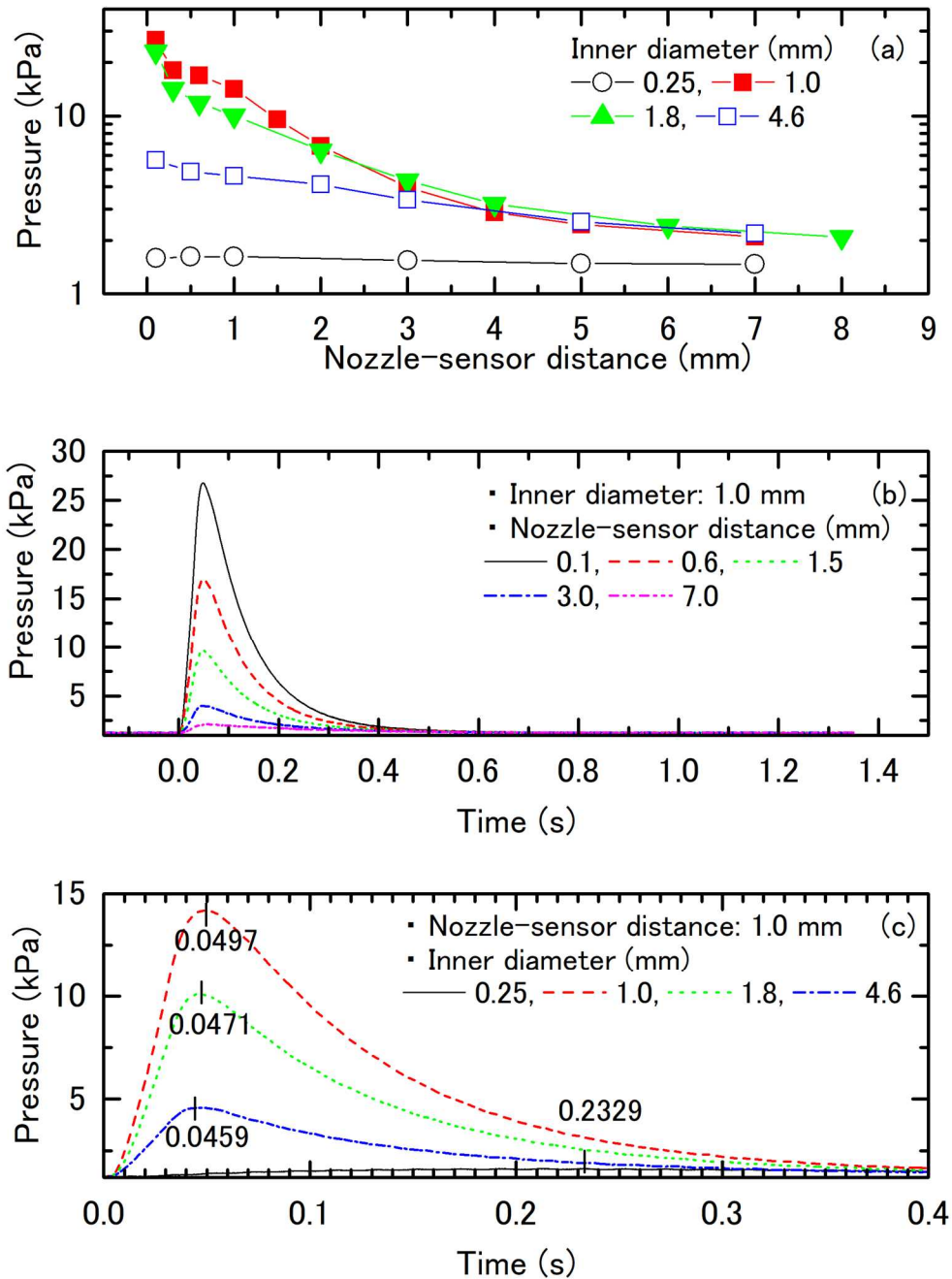


図3.4.20 ピエゾ圧力センサで測定したノズル周辺の圧力。パルスバルブの開放時間を30 msとした。(a) 管内径 0.25 mm (黒丸)、1.0 mm (赤丸)、1.8 mm (緑丸)、および 4.6 mm (青丸)の場合の、ノズル-センサ間距離とピーク圧力の関係。(b) 管内径 1.0mm、ノズル-センサ間距離 0.1mm (黒実線)、0.6mm (赤破線)、1.5mm (緑点線)、3.0mm (青点線)、および 7.0mm (ピンク二点鎖線)における圧力挙動。(c) ノズル-センサ間距離 1.0mm、チューブ内径 0.25mm (黒実線)、1.0mm (赤破線)、1.8mm (緑点線)、および 4.6mm (青点線)における圧力挙動。各プロファイルに対して示された数字は、ピーク圧力に達する時間を示す。

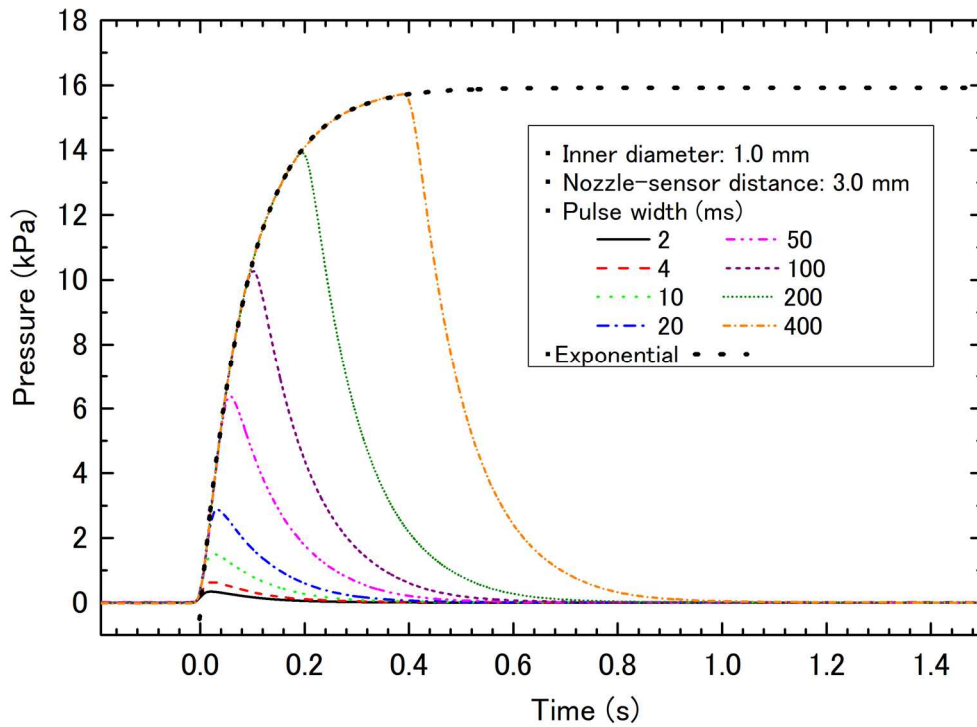


図3.4.21 チューブ内径 1.0 mm、ノズル-センサ間距離 5.0 mm、パルスバルブ解放時間（パルス幅）2-400 ms の場合の圧力挙動。黒点線の曲線は指数関数によるフィッティングである。

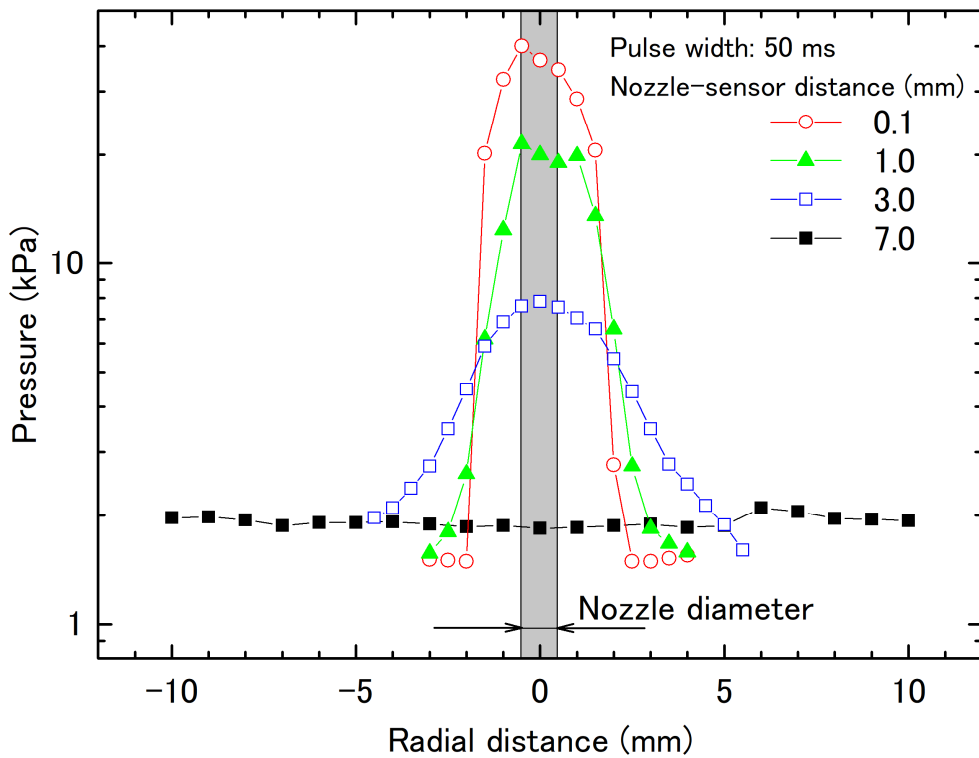


図3.4.22 チューブ内径 1.0 mm、ノズル-センサ間距離 0.1 mm（赤色四角）、1.0 mm（緑色三角）、3.0 mm（青色四角）、7.0 mm（黒色三角）におけるピーク圧力とノズル-センサ間の同型方向の距離の関係。パルスバルブの開放時間は50 msとした。

3. 5 参考文献

- [1] Ponzoni, A.; Baratto, C.; Cattabiani, N.; Falasconi, M.; Galstyan, V.; Nunez-Carmona, E.; Rigoni, F.; Sberveglieri, V.; Zambotti, G.; Zappa, D. Metal oxide gas sensors, a survey of selectivity issues addressed at the sensor lab, Brescia (Italy). *Sensors* **2017**, *17*, 714.
- [2] Zhou, X.; Wang, A.; Wang, Y.; Bian, L.; Yang, Z.; Bian, Y.; Gong, Y.; Wu, X.; Han, N.; Chen, Y. Crystal-defect-dependent gas-sensing mechanism of the single ZnO nanowire sensors. *ACS Sens.* **2018**, *3*, 2385–2393.
- [3] Adachi, Y.; Saito, N.; Sakaguchi, I.; Suzuki, T. T. Polarity dependent gas sensing properties of ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2019**, *685*, 238–244.
- [4] Adachi, Y.; Watanabe, K.; Saito, N.; Sakaguchi, I.; Suzuki, T. T.; Gas sensing properties of c-axis-oriented Al-incorporated ZnO films epitaxially grown on (11-20) sapphire substrates using pulsed laser deposition. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124*, 668–672.
- [5] Li, G. R.; Hu, T.; Pan, G. L.; Yan, T. Y.; Gao, X. P.; Zhu, H. Y. Morphology-Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11859–11864.
- [6] Gorai, P.; Seebauer, E. G.; Ertekin, E. Mechanism and energetics of O and O₂ adsorption on polar and non-polar ZnO surfaces. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 184708.
- [7] Gritsenko, L. V.; Abdulli, Kh. A.; Gabadullin, M. T.; Kalkozova, Zh. K.; Kumekov, S. E.; Mukash, Zh. O.; Sazonov, A. Yu.; Terukov, E. I. Effect of thermal annealing on properties of polycrystalline ZnO thin films. *J. Cryst. Growth* **2017**, *457*, 164–170.
- [8] Fujitsu, S.; Koumoto, K.; Yanagida, H.; Watanabe, Y.; Kawazoe, H. Change in the Oxidation State of the Adsorbed Oxygen Equilibrated at 25 °C on ZnO Surface during Room Temperature Annealing after Rapid Quenching. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 1534–1538.
- [9] Gorai, P.; Ertekin, E.; Seebauer, E. G. Surface-assisted defect engineering of point defects in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 241603.
- [10] Barnett, C. J.; Mourgelas, V.; McGettrick, J. D.; Maffeis, T. G. G.; Barron, A. R.; Coble, R. J. The effects of vacuum annealing on the conduction characteristics of ZnO nanorods. *Mater. Lett.* **2019**, *243*, 144–147.
- [11] Lalanne, M.; Soon, J. M.; Barnabe, A.; Presmanes, L.; Pasquet, I.; Tailhades, Ph. Preparation and characterization of the defect-conductivity relationship of Ga-doped

- ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency-magnetron sputtering. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 2407-2414.
- [12] Korir, K. K.; Catellani, A.; Cicero, G. Ethanol Gas Sensing Mechanism in ZnO Nanowires: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24533-24537.
- [13] 放射線利用技術データベース. “イオン照射による固体表面上ナノパターン形成”, <http://www.rada.or.jp/database/home4/normal/ht-docs/member/synopsis/010295.html>
- [14] Solanki, V.; Joshi, R. S.; Mishra, I.; Kabiraj, D.; Mishra, N. C.; Avasthi, D. K.; Varma, S. Oxygen vacancy mediated enhanced photoabsorption from ZnO(0001) nanostructures fabricated by atom beam sputtering. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 054303.
- [15] Kaneti, V. Y.; Zhang, Z.; Yue, J.; Zakaria, M. D. Q.; Chen, C.; Jiang, X.; Yu, A. Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: experimental and theoretical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11471-11480.
- [16] Park, Cheolmin; Lee, Seung-Mo; Chang, Won Seok; Carrier transport behaviors depending on the two orthogonally directional energy bands in the ZnO nanofilm affected by oxygen plasma. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26184-2619.
- [17] J. M. Vohs, M.A. Barteau, Dehydration and dehydrogenation of ethanol and 1-propanol on the polar surfaces of ZnO, *Surface Science* **1989**, *221*, 590.
- [18] M. Takata, H. Yanagida, *Yogyo-Kyokai-Shi* 87 (1979) 19 [in Japanese].
- [19] S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, Y. Watanabe, H. Kawazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 1534.
- [20] M. Lalanne, J.M. Soon, A. Barnable, L. Presmanes, I. Pasquet, Ph Tailhades, *J. Mat. Res.* **25** (2010) 2407.
- [21] C.J. Barnett, V. Mourgelas, J.D. McGettrick, T.G.G. Maffeis, A.R. Barron, R. J. Copley, *Mater. Lett.* **243** (2019) 144
- [22] P. Gorai, E. Ertekin, E.G. Seebauer, Surface-assisted defect engineering of point defects in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 241603.

4. 委託業務全体の成果

4. 0 概要

当初の計画では、イオンビーム照射、又はプラズマ照射による表面改質によって選択性を向上させることで、最終目標である水素とエタノールの識別を達成する予定であった。しかし研究を進める中で、電極界面での酸素欠損による水素検知、という新現象を見出し、これを利用することで、半導体ガスセンサに動作原理のレベルでガス選択性を付与出来るのではないかと、という着想を得た。また予備的実験からは、水素に対するこの現象の感度は、半導体センサよりも高いことが分かった。そこでこの着想に基づいて研究開発を進めることにした。その結果、実際に水素の高感度で選択的な検知と、それによる水素とエタノールの識別を実現した。ここでは、計画時に想定していなかった成果として、これらの結果を述べる。

電極界面での酸素欠損濃度の変調は、水素センシングのみならず、絶縁破壊や抵抗変化型メモリ (ReRAM)、さらにはニューロモルフィック材料等の広範な分野と深く関係する現象であり、本研究でそのメカニズムの一端が解明された意義は大きいと考える。また、ガスセンサに限っても、この現象を利用する新規ガスセンサは、半導体ガスセンサ単体では問題となる湿潤環境にも対応することが本研究で見出され、今後の、例えば呼気分析によるヘルスマニタリング等の新分野への応用も期待される。

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

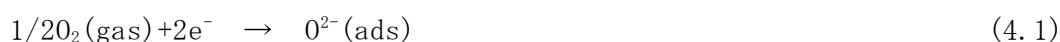
(i) 水素に対する抵抗応答の極性反転現象の発見と、選択的な水素センシングへの応用

試料は、市販（信光社製）のルチル型TiO₂単結晶基板を用いた。この基板を脱脂後、大気中で、970 Kで2時間アニールした。空气中アニール後の基板の抵抗率は、室温で1 MΩ・m以上となり、半絶縁性が確認された。この様に熱処理をして電気抵抗を上げているのは、3.1節での結果に基づいて、半導体センサの原理に基づくセンシングの感度を向上させるためである。この基板上に、RFスパッタリング法により、厚さ100 nm、大きさ10×3 mm²のAl薄膜電極を成膜した。Al電極と同じ面に、Pt線（直径0.2 mm）の先端を機械的に基板表面に押し付けることで、Al薄膜電極の対向位置に、点接触電極を形成した。Pt点接触電極とAl薄板電極の距離は約5 mmであった。電流電圧（I - V）測定には、Keithley 2400ソースメータを用い、暗所でスキャンスピード0.1 V/sで測定した。この際、Pt先端電極はソースメータに直接接続した。一方、Al薄膜電極は、機械的に接触したAu箔とPtワイヤーを介してソースメータに接続した。本節では、Pt点接触電極に正（負）電圧をバイアスする場合、バイアス電圧の極性を正（負）と定義する。電気特性測定時の雰囲気は、

合成乾燥空気 (G1グレード) を0.2 standard liter per minute (SLM) の流速で使用した。合成空気の露点温度は200 K以下であり、空気中の水分の影響は無視できると考えられる。

図4. 1. 1は、乾燥空気に水素ガスを混合した場合の673Kでの抵抗応答を示したものである。バイアス電圧の極性によって、抵抗応答の極性、つまり抵抗が増えるか、又は減るか、が反転していることが見いだされた。この抵抗応答の反転は、(100)基板と(110)基板では起きるが、一方で(001)基板では起きず、両者の間での抵抗応答の挙動は対照的であることも見いだされた。

水素にさらされる間に抵抗値が低下するメカニズムは、以下の様に容易に説明される。これは、従来の半導体ガスセンサによる水素ガスセンシングの典型的な挙動である。すなわち、負電荷吸着酸素の酸化チタン表面での還元反応であり、以下のように表される。



一方、図4. 1. 1の(100)と(110)に正バイアスをかけた場合に見られる水素ガス検知時の抵抗値上昇は、上記のガス検知メカニズムでは説明できない。このように、水素の様な或る特定のガスに対する抵抗応答、すなわちガスセンサ応答が、バイアスの極性によって反転することは、本研究者の知る限りこれまで報告されていない。

水素に対する抵抗応答の極性がバイアス極性によって反転することは、大気中の微量水素成分の選択的な検出への応用の可能性を考えると、非常に興味深い。このことから、Ptチップ-TiO₂-Al薄膜のセンサデバイスの電気特性を解析した。それを、以下に述べる。なお、被検ガス(水素)と空気中の抵抗の比として定義されるガスセンサ感度は、抵抗応答の反転が起きている(100)と(110)では正バイアスでは負バイアスよりも有意に大きく、このことから、この新しいメカニズムによる水素センシングが式(4.1)と(4.2)に基づく従来のセンシングに比べて高感度であることが明らかになった。

図4. 1. 2は、乾燥空気中において673Kで測定したI-V特性である。(110)と(100)では、I-V特性に明らかなヒステリシスがあることがわかる。一方、(001)面ではヒステリシスは無視できるほど小さくなっている。このように、ヒステリシスの面方位に対する依存性は、図4. 1. 1で観察された抵抗応答の反転の面方位に対する依存性と同じである。つまり、ヒステリシスが表れる面方位((100)と(110))では抵抗応答の反転が起き、逆にヒステリシスが現れない面方位((001))では抵抗応答の反転は起きない。また、ヒステリシスループの形状は掃引速度に大きく依存していることがわかる(図4. 1. 2(a))。これは、ヒステリシスがスキャン時間と同等かそれ以上の時間スケール、つまり数百秒程度の過渡的な抵抗変化によるものであることを示唆している。

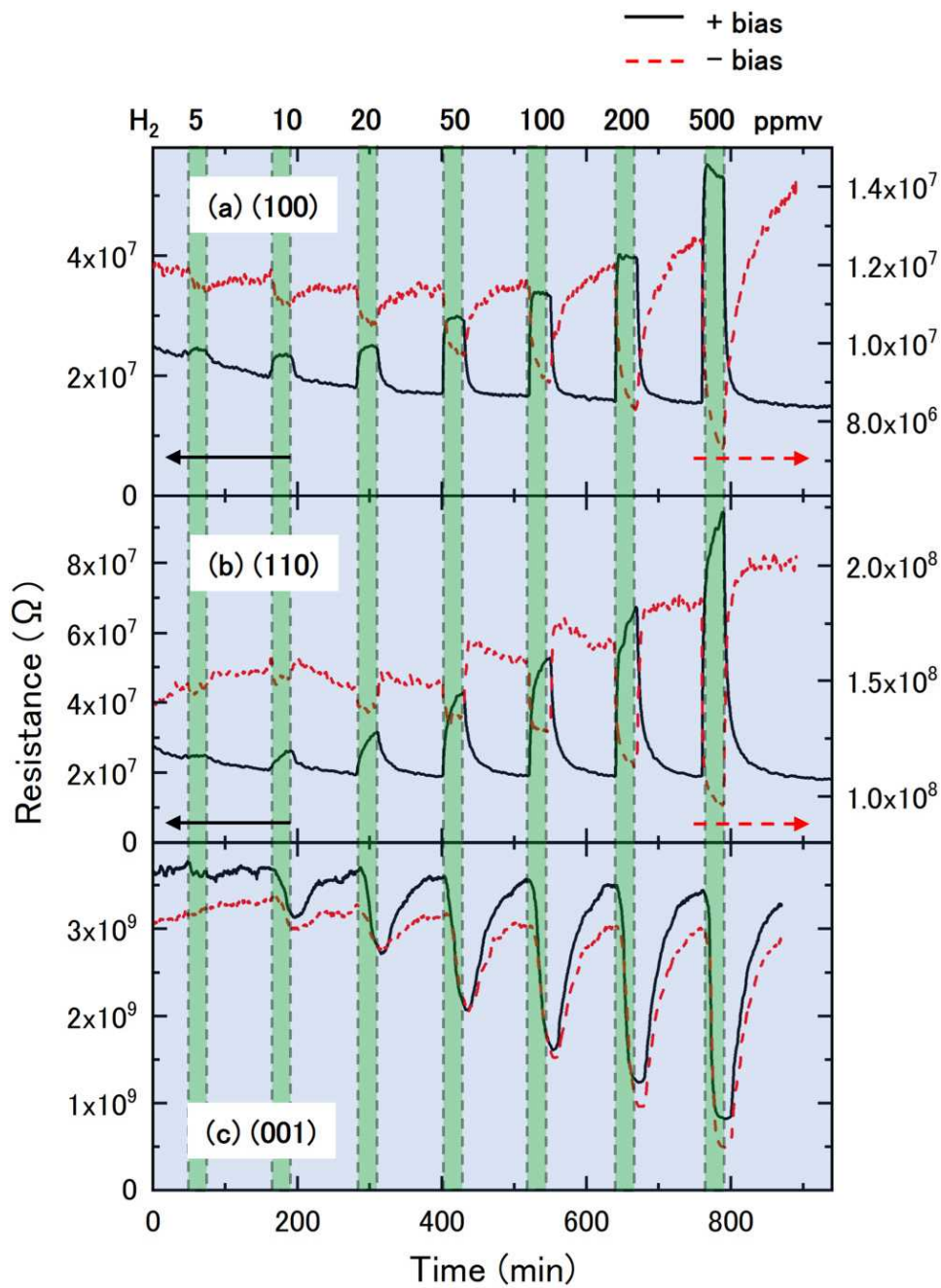


図4.1.1 673K (400°C) において、正バイアス (黒実線) と負バイアス (赤破線) のバイアス極性で乾燥空気と混合した水素ガスに対するPtチップ-TiO₂-Al薄膜センサ素子の抵抗応答。バイアス電圧は3Vで、TiO₂の結晶方位は (a) (100)、(b) (110)、(c) (001) の3種類である。導入ガスは、乾燥空気 (青色部分) とH₂-乾燥空気混合ガス (緑色部分) を抵抗測定中に切り替えた。H₂の濃度は5 ppmvから500 ppmvまで段階的に増加させた。

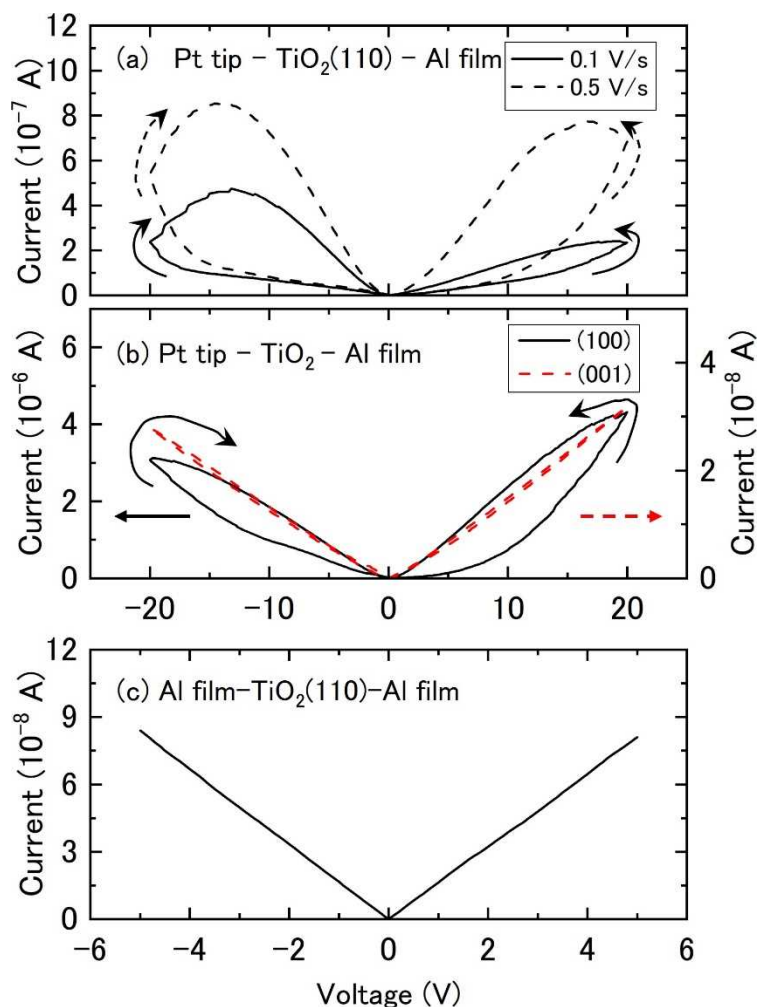


図4.1.2 合成空気中、673K での I - V 測定。(a) (110) ではスキャン速度 0.1 V/s (実線) と 0.5 V/s (破線)、(b) (100) (黒実線) と (001) (赤破線) の結果である。二端子は、(a) (b) ではPt点接触電極とAl薄板電極である。(c) のI-V特性は、(110) のPt接触端子をAl薄膜電極に置き換えて測定した結果である。

図4.1.1の抵抗応答の反転と図4.1.2のヒステリシスの面方位に対する依存性の符合は、この二つの現象の起源が同一であることを示唆している。さらに、図4.1.2(c)でPt点接触電極をAl薄膜電極に変更するとヒステリシスが消失することから、ヒステリシスはPt/TiO₂界面で生じていることは明白である。

図4.1.3は、673 KでPt点接触電極に、+20 Vのバイアス電圧を印加してからの経過時間と電流の関係を示している。(100)と(110)では数百秒の時定数でバイアス電圧の印加により抵抗が減少するのに対し、(001)では抵抗に変化がないことが明瞭に観測されている。また、Pt点接触端子に負のバイアス電圧を印加した場合にも、同様の面方位に依存する抵抗変化が観察された。このように、電界に誘起された抵抗変化の面方位に対する依存性は、図4.1.2のヒステリシスを説明するも

のである。すなわち、電圧印加に伴うPt/TiO₂界面での抵抗変化が図4.1.2のヒステリシスの起源であり、またその抵抗変化を与えるメカニズムが図4.1.1の抵抗応答の反転をもたらしていることが分かった。抵抗スイッチングに関する先行研究では、Pt/TiO₂/Pt積層構造での電圧印加に伴う抵抗変化（抵抗スイッチング）がよく調べられており、その抵抗スイッチングの起源は仮想的な正電荷を有する酸素欠損であることは広く受け入れられている。この抵抗変化との類似性から、本研究で観測されたPt/TiO₂界面での抵抗変化も同様のメカニズムによって起こると推察される。

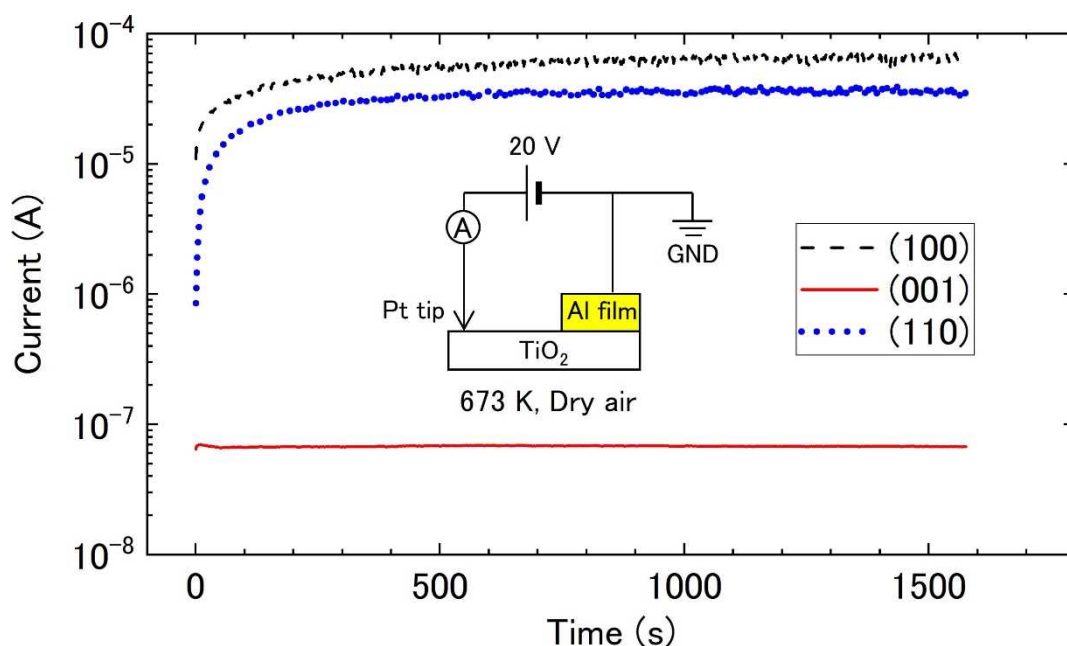


図4.1.3 Al薄膜電極を接地した状態で、Pt-TiO₂-AlセンサデバイスのPt点接触端子に20Vのバイアス電圧を印加した際の電流の時間変化を示す。結晶方位は(100) (黒実線)、(001) (赤破線)、(110) (青点線)の3種類で、挿入図にセットアップの概略を示す。

図4.1.4は、673 KでPt点接触端子に-300 VのバイアスをかけたときのTiO₂ (100) 基板の着色を示している。このように、バイアス電圧を水素曝露実験 (図4.1.1) やI-V測定 (図4.1.2) よりも大きく設定し、試料の電界に誘起された着色を可視化することができた。この可視化は、後述する様に、上で議論したPt/TiO₂界面での抵抗変化と密接に関係している。

バイアス印加時のコンプライアンス電流は10 mAに設定した。30 mAの大きな電流を流すと、TiO₂ 試料がしばしば粉々に粉砕した。これは通電によるジュール熱のために発生した局所的な熔融、又は熱ひずみのためと思われる。

図4.1.4(a), (b)では、バイアス電界はそれぞれ[001]に垂直と平行である。Pt点接触端子の接触位置付近で濃い青色に変化していることが確認できる。同様の発色は(110)でも観察されたが、(001)では発色は起こらなかった。すなわち、ヒステリシスの面方位に対する依存性 (図4.1.2) と同様の面方位に対する依存性が観測された。図4.1.4で観測されている発色は抵抗値の低下を

伴っており（図4.1.5）、これらのことから、図4.1.2における発色とヒステリシスの起源は同一であると結論される。

さて、理想的な化学量論組成と結晶構造を有するルチル型酸化チタンは、無色の電気絶縁体である。これに真空中での加熱などの還元処理を行うと、濃い青色に変色し、同時に電気伝導度が上昇することはよく知られている。この電気伝導度の増加は、一般に仮想的な正電荷を有する酸素欠損 (V_0) に起因するとされ、以下のメカニズムによって、濃い青色への色調変化を引き起こす。[1]



図4.1.4より、着色領域はバイアス電圧の印加による電場（点接触電極と薄膜電極を結ぶ方向と定義）の結晶学的な方位に依存し、Pt点端子の接触位置から常に[001]に垂直な方向に沿って伸びていることがわかる。すなわち、深い青色の着色領域は、[001]に垂直にバイアス電場を印加した場合には、Al電極までほぼ直線的に伸びている。一方、[001]に平行にバイアス電場を印加した場合は、[001]に垂直なPtチップの接触位置から徐々に広がっている。これは、 TiO_2 結晶における V_0 の結晶異方的な拡散を反映していると考えられる。実際、 V_0 の拡散係数は c 軸に平行な方向よりも垂直な方向の方が顕著に大きいことが報告されている [2-4]。また、最近の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による先行研究では、4端子 TiO_{2-x} 単結晶のメモリストにバイアスを印加することで形成される還元領域が、特定の結晶方向、すなわち $\langle 001 \rangle$ に垂直な方向に広がることが報告されている [5]。さらにこの還元領域は、 V_0 で構成されることが電子エネルギー損失分光 (EELS) から明らかにされている [5]。

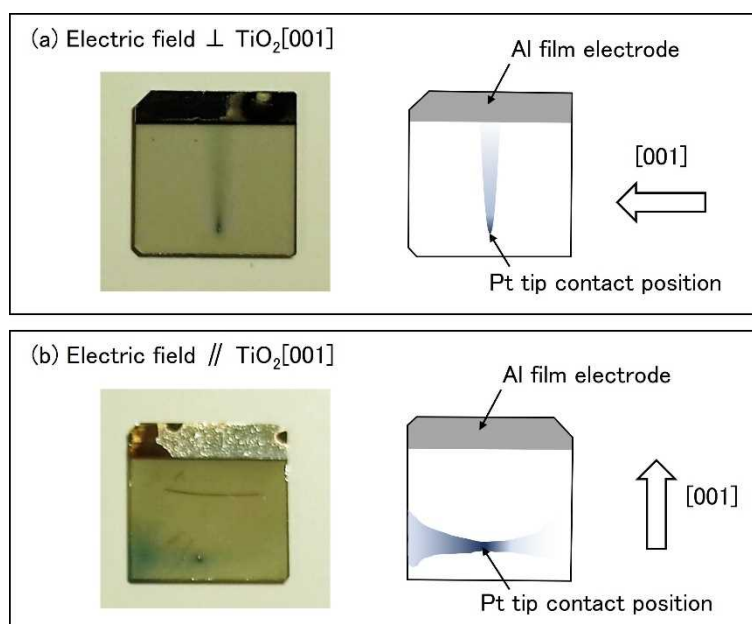


図4.1.4 Al電極を接地し、合成空气中673Kで3時間熱処理した後、Pt先端電極に-300Vのバイアスをかけて作製したTiO₂ (100) /Al薄膜電極の試料写真。バイアス電界の方向は(a)が[001]に垂直、(b)が[001]に平行である。写真では、Pt点接触電極を取り除いてある。

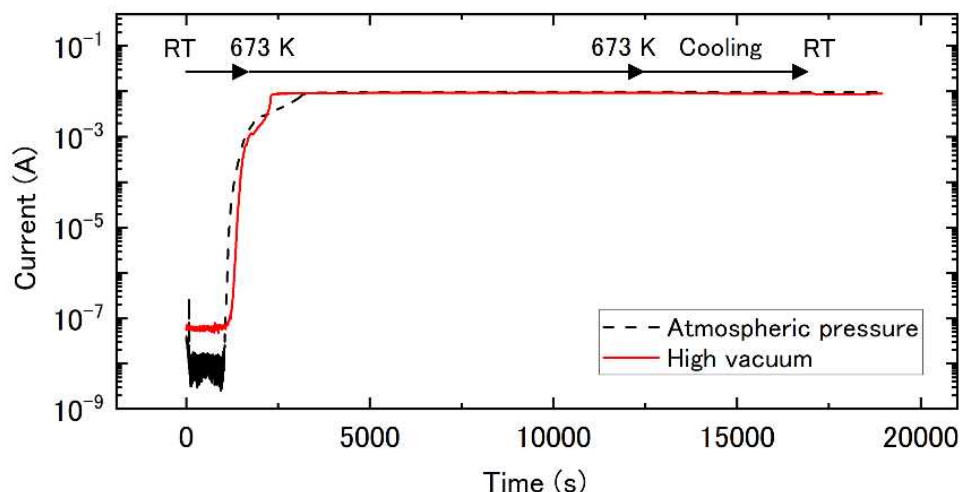


図4.1.5 大気圧の合成空气中（黒破線）と高真空中（ 1.4×10^{-4} Pa、赤実線）でTiO₂ (110) のPt点接触電極に-300 Vのバイアスかけたときの電流の時間変化。この測定では、室温から673 Kまで30分かけて昇温し、その後3時間、673 Kを保持した。その後、室温まで冷却した。

図4.1.4のTiO₂の電界に誘起された着色は、導電性V₀フィラメントをマクロなmmサイズで可視化したものと考えることが出来る。実際、図4.1.5で観察されるように、着色は抵抗スイッチングを伴っている。一度形成された導電性のV₀フィラメントは安定であり、常温まで冷却しても抵抗値はオン状態を維持する。

図4.1.5では高真空（ 1.4×10^{-4} Pa）でも抵抗スイッチング（RS）が観測されている。真空中のRSは、図4.1.4の大気圧下と同様に電界に誘起された着色を伴うことが確認された。真空中でRSが起こるということは、マクロなV₀フィラメントの形成に、周囲の酸素ガス成分が必要ないことを示している。後で述べる様に、V₀はPt/TiO₂界面の強電場によって引き起こされる酸素の脱離によって生成されると考えられる。この酸素脱離のメカニズム（負バイアスでのV₀の生成機構）は、Pt点接触端子に負のバイアスを印加することで、Ptから表面酸素の非占有状態への電子遷移と考えられる。

図4.1.6は、二次イオン質量分析（SIMS）による安定同位体酸素（¹⁸O）の深さ方向分析の結果である。試料は、Pt電極にプラスまたはマイナス300Vを印加し、Al電極を接地した状態で、乾燥空气中で673 Kで3時間アニールして作製した。PtとAlの薄膜電極は、図4.1.6の挿入図に示すよう

に、約1 mm × 1 mm の大きさで、RF スパッタリングによって作製した。これらの薄膜電極の厚さは約200 nmであった。 ^{18}O の濃度は、 $I[16\text{O}]$ と $I[18\text{O}]$ をそれぞれ ^{16}O と ^{18}O のSIMS 強度とすると、 $I[18\text{O}]/(I[16\text{O}] + I[18\text{O}])$ と定義される。 ^{18}O トレーサーは、電極を形成前に、 TiO_2 試料に気相固相交換により、973Kで24時間かけてアニールすることで導入した。

図4.1.6(b)において、Al電極とPt電極の中間地点での ^{18}O によるSIMS強度は、1000秒以下のスパッタリング時間の範囲で検出されている。スパッタリング速度を考慮すると、 ^{18}O トレーサーは表面から約40 nmの深層まで到達していると推測される。図4.1.6 (b) の正バイアスと負バイアスの ^{18}O の深さ分布が同じであることから、酸素の拡散に影響を与える TiO_2 結晶試料の個体差は無視できる程度に収まっていることが示される。図4.1.6では、Pt/ TiO_2 と Al/ TiO_2 の界面位置が Ti^{+16}O 強度の傾きによって同定されている。

Pt/ TiO_2 (図4.1.6 (a)) と Al/ TiO_2 (図4.1.6 (c)) の両界面で深さ分布がバイアス極性に依存することが観察されている。 ^{18}O トレーサーは正バイアスでPt電極に取り込まれることが分かる(図4.1.6 (a))。また、Pt電極の位置では、 ^{18}O トレーサーの分布が正バイアスよりも負バイアスで TiO_2 基板の深い層まで広がっていることが観察された。このように、SIMSの結果から、酸素(O^{2-})の電界に誘起された拡散が明瞭に示された。このことは、 V_0 を媒介として酸素がPtチップ界面に析出することを意味する。Pt電極位置での ^{18}O 深さ分布のバイアス極性依存性は、Al電極位置のそれと基本的に逆である。したがって、SIMS 試料のAl電極側でも、同様の電界に誘起された酸素拡散が起こっていることが観測されている。図4.1.6 (c) では、負バイアスでの Al電極への酸素の取り込みは、正バイアスでの深さプロファイルが歪んでいるため、やや不明瞭である。これは、Al 薄膜中の粒界分布の影響のためと思われる。

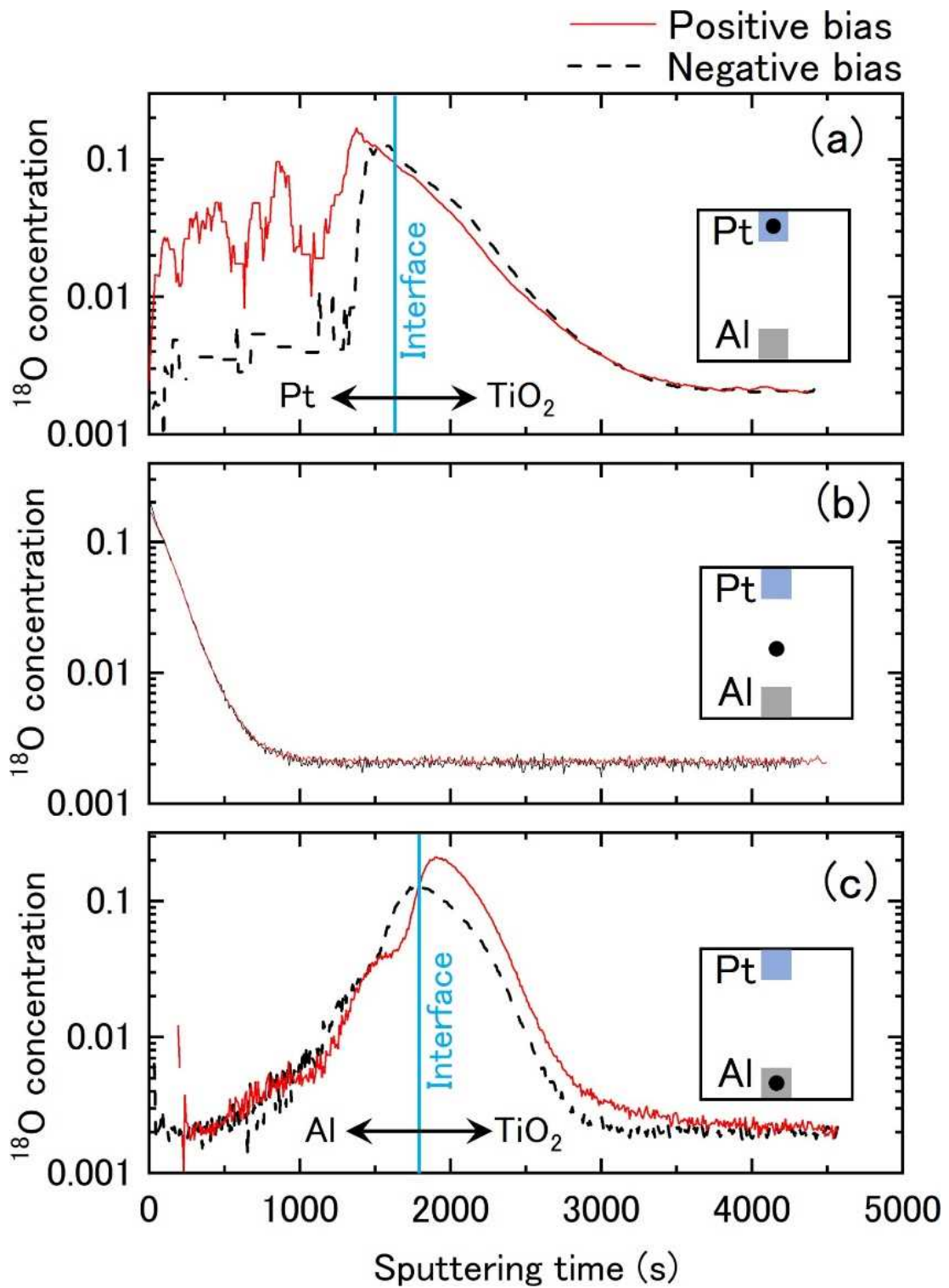


図4.1.6 Pt電極 (a)、Pt電極とAl電極の間 (b)、Al電極 (c) で測定した ^{18}O トレーサー濃度のダイナミックSIMSによる深さプロファイル。Al電極を接地した状態で、Pt電極に+300V (赤実線) または-300V (黒点線) のバイアスを印加して試料を作製した。PtとAlの薄膜電極を形成する前に、 ^{18}O トレーサーを TiO_2 基板に気相-固相交換法で導入した。挿入図は、SIMS分析箇所を黒点で示した試料の模式図である。

本研究で明らかになった V_0 フィラメント形成の基本的なメカニズムは、Pt点接触電極とその下の TiO_2 基板間の酸素イオン (O^{2-}) の移動反応が、界面の V_0 濃度を変化させるというものである。このように、界面の V_0 濃度は、熱や電界による拡散に加え、界面での移動反応の競合によって決定される。 $SrTiO_3$ や TiO_2 のRSメカニズムについても、電極界面での同様の酸素移動反応が先行研究で提案されている。

さて、強いバイアス電圧の印加により、酸素イオンは正バイアスを印加されたPt電極に取り込まれることが分かった (図 4.1.7 (a))。このようにして、電極界面の格子酸素が除去され、白金電極に取り込まれる。その結果、 TiO_2 界面での V_0 の局所濃度が上昇し、全抵抗が減少する。過去の研究では、この陽極酸化において、酸素が吸着という形でPtの粒界に蓄積されることが報告されている。また、Pt/ HfO_2 /Pt ReRAMで報告されたように、Pt電極の酸化は、移動した酸素を蓄積するメカニズムである可能性もある。本研究では、高温 (673 K) での動作により、Pt電極の陽極酸化反応が促進されていると考えられる。格子酸素の除去は、Pt電極の先端からの距離を r として、電場強度は $1/r^2$ で急激に減衰するため、界面に限られる。したがって、本研究で観察された様に、正バイアスでは巨視的な導電性フィラメントが形成されることはない。つまり、電界に誘起された抵抗変化は、界面での酸素移動反応と、熱及び電界に誘起された V_0 拡散の競合により決定され、それぞれ界面の V_0 濃度を増加、減少させる。

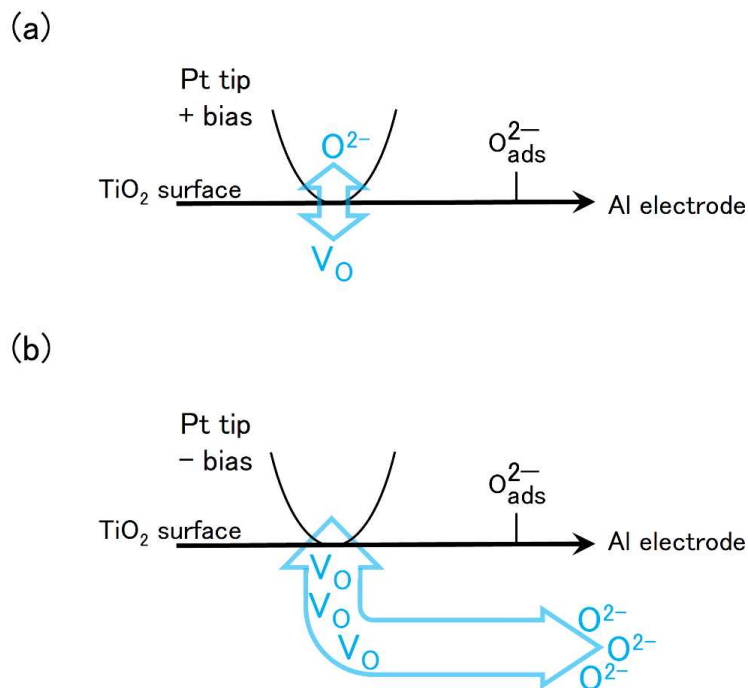


図4.1.7 Pt点接触端子/ TiO_2 界面における正バイアス (a) および負バイアス (b) 印加による電界に誘起された抵抗変化メカニズム。 $O^{2-}(\text{ads})$ と V_0 はそれぞれ負電荷吸着した酸素と2価の正電荷を持つ酸素空孔を示す。白い矢印は、 O^{2-} と V_0 の電荷誘起拡散を表している。簡単のため、熱拡散の影響は省略して描かれている。

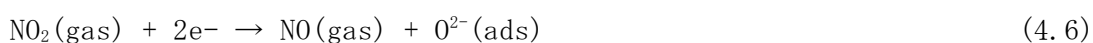
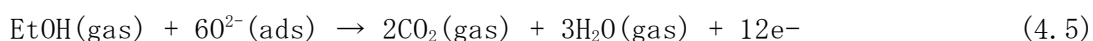
一方、負バイアスのかかったPt点接触端子の接触位置では、TiO₂格子から酸素イオンが除去される（図4.1.7 (b)）。格子酸素の除去のメカニズムは、白金チップから格子酸素の非占有状態への電子遷移と考えられる。電界によって誘起されたO²⁻の拡散は、V₀の逆方向の拡散によって媒介されるため、V₀フィラメントの成長を伴うことになる。このように、格子酸素が大量に除去されることで、数mmの長さのマクロなV₀フィラメントが形成される。V₀の拡散は結晶異方性が大きいため、酸素の拡散速度はPt電極界面のTiO₂の原子配列に強く依存することになる。これが図4.1.1で観測された抵抗応答や図4.1.4の着色の面方位依存性の起源である。

図4.1.1で観測されている正バイアス印加時での水素曝露による抵抗上昇は、水素ガス成分がPt/TiO₂ 界面での酸素移動反応を抑制していることを示唆している。つまり、水素ガスへの曝露中に、V₀濃度が減少していると考えられる。この抑制のメカニズムは本研究では明らかではないが、一つの可能性として、プロトンによってV₀の生成とそれに続く拡散が妨げられていることが考えられる。プロトンの取り込み経路は、Kröger-Vink表記で次のように推察される。



OHの生成はV₀欠陥を安定化させることが報告されており、このことから、プロトンによってV₀を介した電界に誘起された酸素拡散が抑制される可能性がある。このプロトン拡散と、その後の酸素欠損濃度の低下のメカニズムは、この現象を利用するガスセンサを開発する上で不可欠な知見であり、その解明は今後の重要な課題である。

図4.1.8 は、673K のH₂、EtOH、および NO₂ に対するセンサ応答である。観測されているように、水素に対する抵抗応答の方向、すなわち水素を曝露することによって抵抗が増加するか、又は減少するかが、バイアス極性によって反転していることがわかる。一方、EtOHとNO₂ではそのような抵抗応答の反転は見られず、抵抗変化の方向は、バイアス極性間で同じである。これは、従来の半導体ガスセンサと同様に、EtOHとNO₂への曝露による抵抗変化が、表面の酸化還元反応によって決まっているためである。TiO₂ を用いた半導体ガスセンサによる EtOH と NO₂ のセンシングメカニズムは多くの先行研究で議論されており、それぞれ以下の式で表される。



式(4.5)、(4.6)における伝導電子の放出と捕獲が、それぞれEtOHとNO₂への曝露による抵抗値の低下と増加を説明する。すなわち、EtOHはTiO₂表面を還元し、NO₂はTiO₂表面を酸化する。

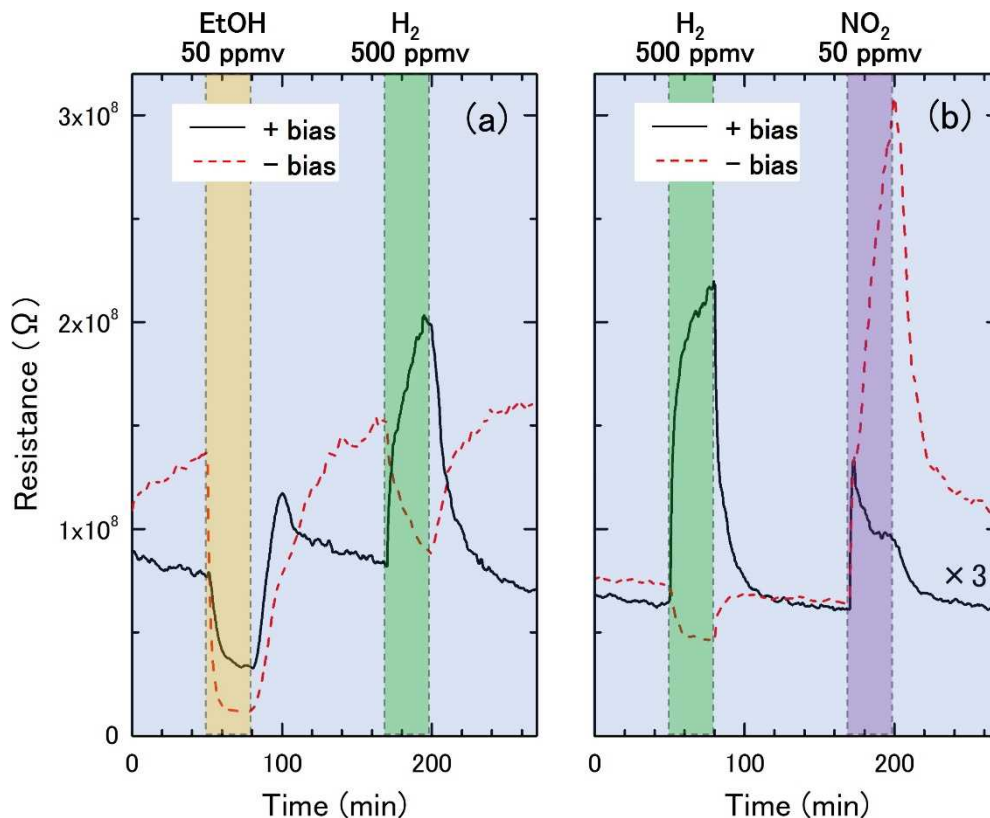


図4.1.8 (a) EtOH (50 ppmv) (黄色) と H₂ (500 ppmv) (緑色)、 および (b) H₂ (500 ppmv) と NO₂ (50 ppmv) (紫色) に対する Pt チップ - TiO₂ (110) - Al 膜デバイスのガスセンサ応答。センサ応答は、673K (400°C) において、空気 (青) とこれらのターゲットガスの中で、ガスフローを切り替えて測定した。

図4.1.9は、水素と EtOH に対するセンサ応答の濃度依存性を示している。負バイアスでH₂、EtOHに暴露した場合、いずれも濃度が高いほど抵抗値が単調に減少していることが確認できる。これはやはり、センサ応答が表面の酸化還元反応によって決定されるためである。一方、センサ応答の濃度依存性は、TiO₂表面とPt電極界面での抵抗変化が競合するため、正バイアスでは極大が出現する。つまり、これらのターゲットガスによる表面還元は抵抗を下げ、解離生成物であるプロトンは抵抗を上げる。H₂、EtOHともに正バイアスで抵抗値変化の極大が現れるのは、この2つの競合効果の濃度依存性が異なるためである。このように、H₂およびEtOHの濃度が高い場合の抵抗値変化は、従来の半導体ガスセンサと同様である。

EtOH分子が300K以上でTiO₂(110)表面に解離吸着することは、数多くの報告がなされている超高真空での表面科学研究により確立されている。この解離の結果、H₂ガスに曝された場合と同様に、EtOHに曝された場合にもH吸着原子がPt/TiO₂界面のV₀濃度上昇を阻害すると考えられる。これが、図4.1.9の正バイアスによる微量 EtOH 成分 (1 ppmv) 暴露による抵抗増加のメカニズムである。

このように、解離吸着により、抵抗応答のバイアス極性依存性から H_2 とEtOHを区別できる濃度範囲は限定されることになる。

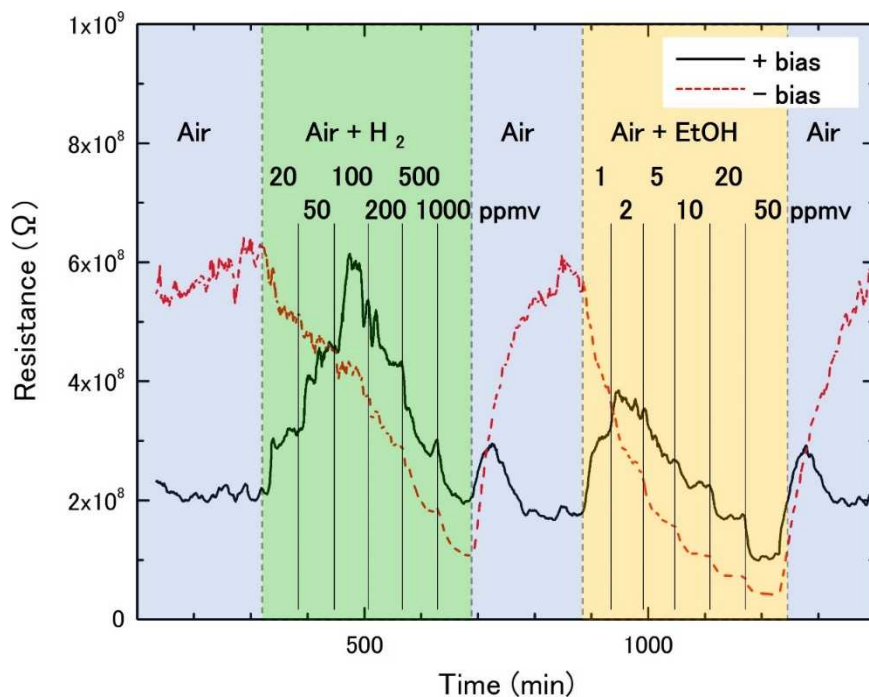


図4.1.9 673Kにおいて、 H_2 (20 ppmvから1000 ppmv) (緑) とEtOH (1 ppmvから50 ppmv) (黄色) の濃度を正 (黒の実線) および負 (赤の破線) のバイアスで段階的に変化させて観測した、Ptチップ-TiO₂ (110) -Al薄膜センサのガスセンサ応答。

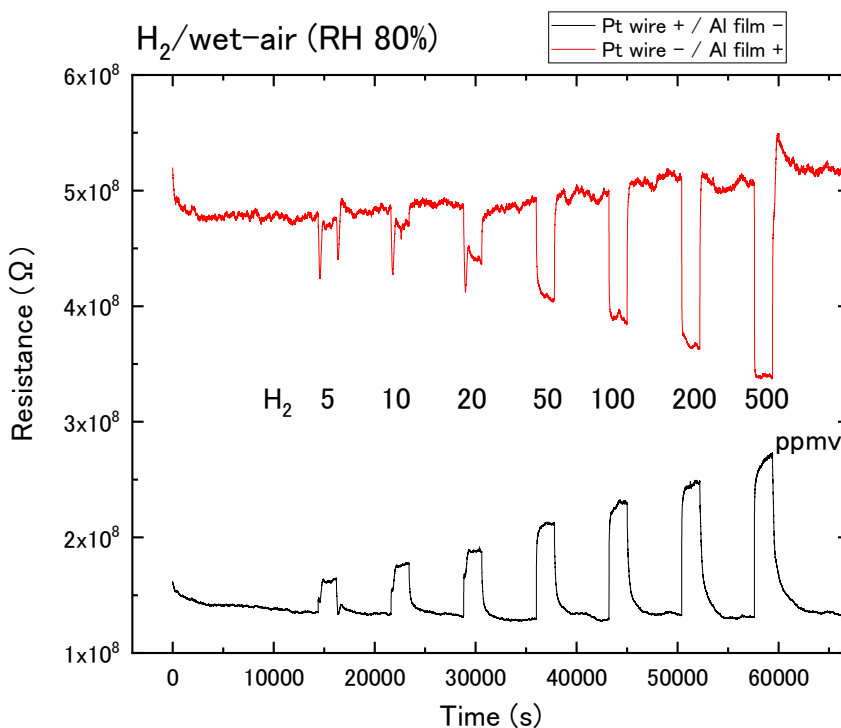


図4.1.10 相対湿度80%の湿潤空気をベースガスにしたPt点接触端子-TiO₂(110)-Al薄膜端子センサの水素 (5~500 ppmv) に対する400°Cでのセンサ応答。バイアス電圧は3 Vである。

図4.1.10は、湿潤空気をベースガスにした際の、Pt点接触端子-TiO₂(110)-Al薄膜端子で構成されるガスセンサの水素に対するセンサ応答を400°Cで測定した結果である。この測定では、バブリングにより合成乾燥空気に水蒸気を混入し、その相対湿度（RH）が80%となる様に調整した。図4.1.10では、抵抗応答の反転は湿潤空気中でも乾燥空気中と同様に発現することが示される。また、感度の低減は見られず、半導体式ガスセンサでしばしば問題となる湿潤空気中での感度の低下は、この新しいセンサでは問題になっていない。さらに、抵抗応答が反転する正バイアスの負バイアスに対する高感度特性は、湿潤空気でも失われないことも示される。

(ii) 点接触端子/金属酸化物界面の電界に誘起された伝導変調メカニズムの解明

半導体式ガスセンサで長らく問題となっていたガス選択性の課題に関して、点接触端子/金属酸化物界面での伝導変調を利用する水素センシングが、その課題の解決に向けて有効なアプローチであることを前節（i）で述べた。この新しいセンサのセンサ材料や構造を最適化するためには、伝導変調のメカニズムを詳細に理解する必要がある。本節では、このメカニズムの解明に取り組んだ結果について述べる。

試料としては、ルチルTiO₂、NbドープTiO₂、NbドープSrTiO₃（STO）、LaドープSTOの異なる4種類のバルク単結晶基板を用いた。それらを脱脂後、700°C、2時間の条件で空気アニール処理を行った。この試料の表面に、図4.1.11で示す様に、薄膜電極端子と点接触端子を同一面内に設置した。

Pt線の先端を機械的に圧着（点接触）

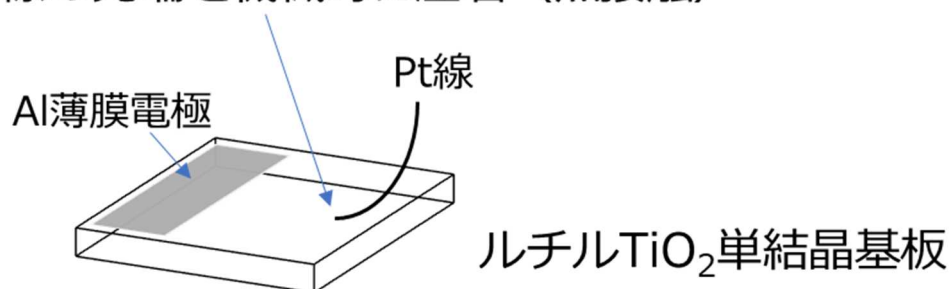


図4.1.11 Pt点接触端子-TiO₂(110)-Al薄膜端子試料の模式図

基板がNbドープTiO₂、NbドープSTO、或いはLaドープSTOの場合には、よく知られている様に、Ptとこれらの基板の界面において、ショットキー障壁が形成される。図4.1.12にNb 0.05%ドープTiO₂(110)、図4.1.13にNb 0.1%ドープSTO(100)のI-V特性を示す。室温では良好な整流特性が現れており、この特性は400°Cに昇温すると低減することが確認された。このようなショットキー障壁

を利用するガスセンサは、ダイオード型センサ等と呼ばれ、水素等に対するセンサ特性に関して研究が続けられている。本研究でも、先行研究と同様に、水素暴露に伴う抵抗の減少が確認された(図4.1.12 (c) (d)、図4.1.13 (c))。この水素センシングのメカニズムについては、未だに議論が続いているが、基本的には電極触媒で解離して生成した水素原子が界面でダイポールを形成して、それがショットキー障壁高さを減ずる効果として説明されている。

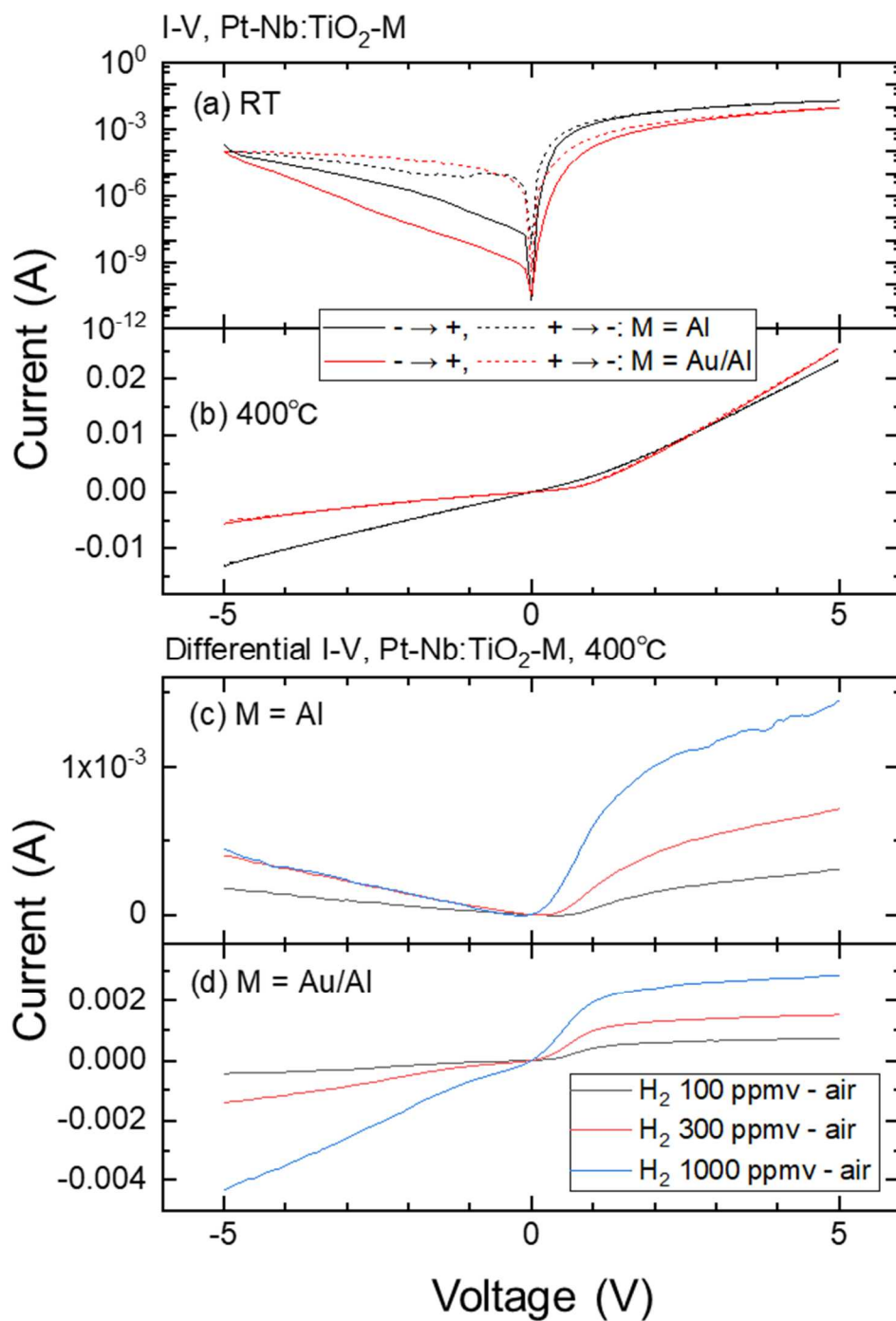


図4.1.12 Pt点接触端子-Nb 0.05%ドープTiO₂(110)のI-V特性。他端には、AlまたはAu/Alの薄膜電極を設置した。

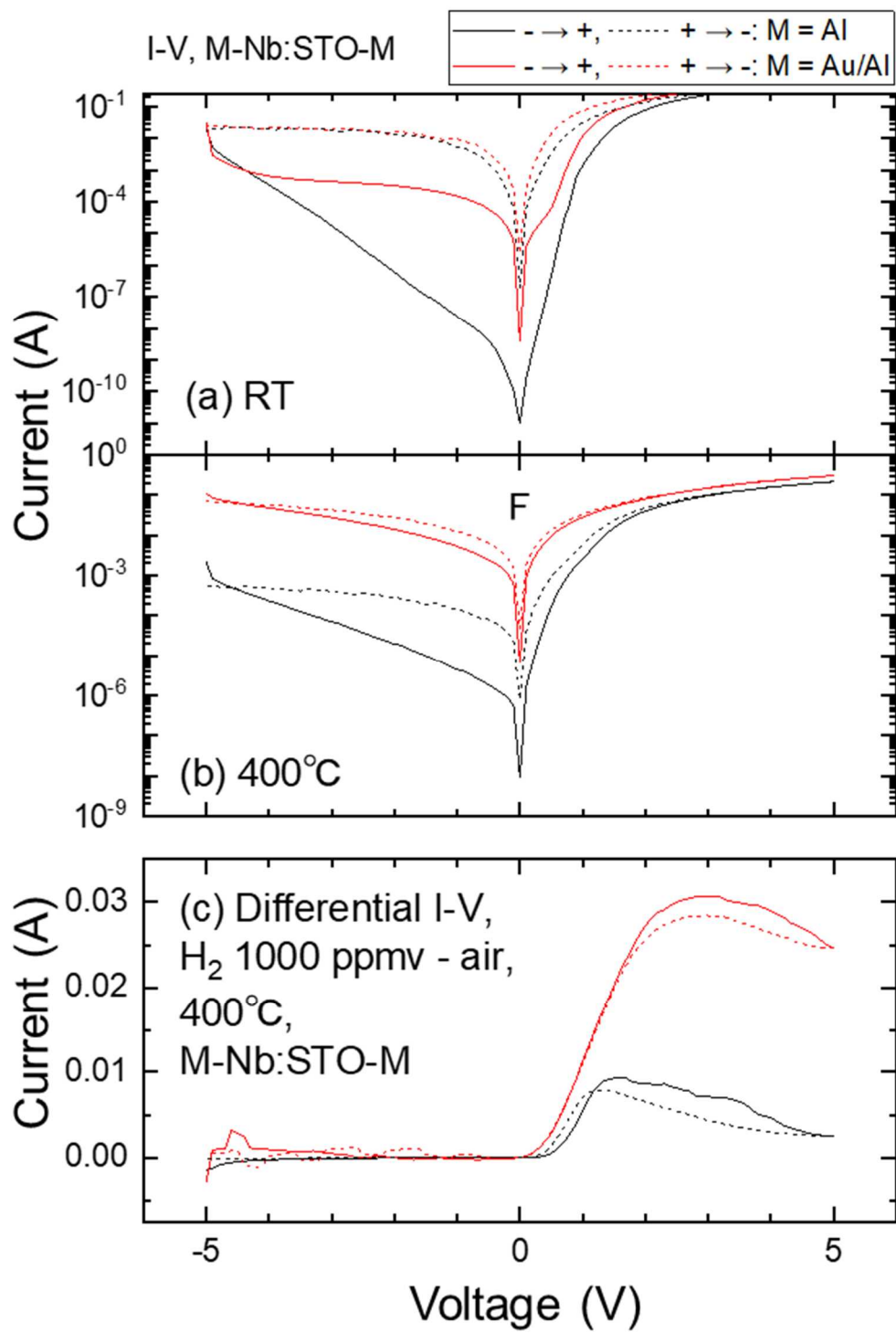


図4.1.13 Pt点接触端子-Nb 0.1%ドープSTO(100)のI-V特性。他端には、AlまたはAu/Alの薄膜電極を設置した。

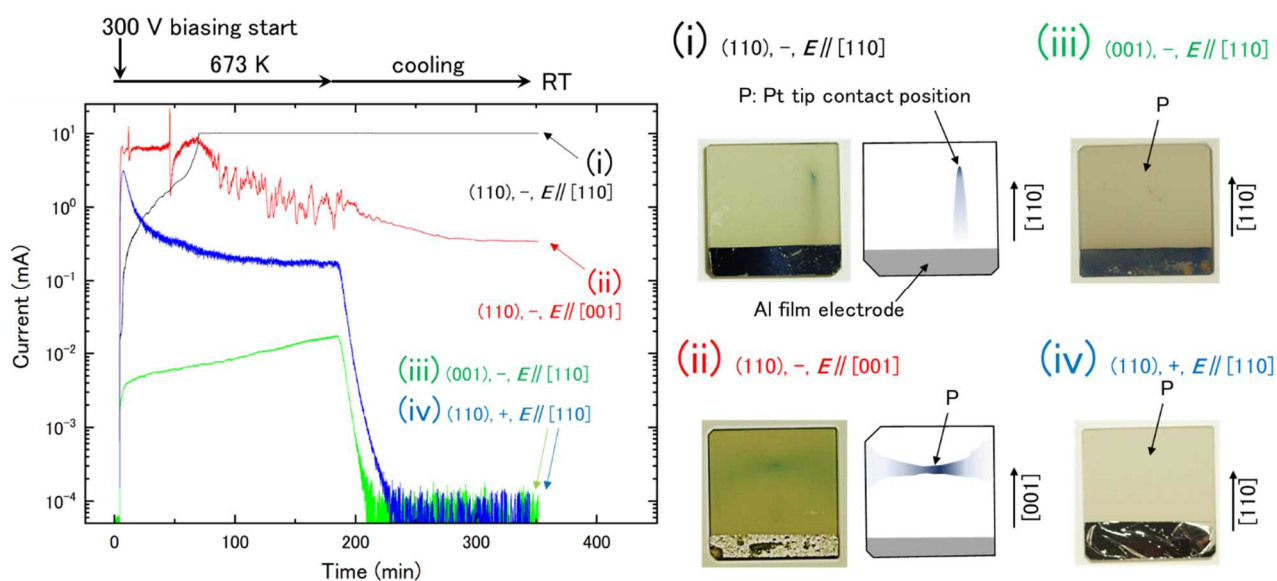


図4.1.14 Pt点接触端子-ルチルTiO₂単結晶-Al薄膜端子に、電圧（300 V、コンプライアンス電流 10 mA）を印加して熱処理した際の着色の様子と、電流変化。（i）～（iv）の写真の上に、面方位、バイアス電圧の極性、電界（Pt線接触電極とAl薄膜電極を結ぶ方向）の方位が順に示されている。

さて、基板をノンドープのTiO₂単結晶に替えて、その単結晶のドナー欠陥をアニール処理によって減らすことで半絶縁性の抵抗領域にまで抵抗率を高めると、不純物準位の状態密度が減少するので、電気伝導の機構はn型半導体のバンド構造に基づく電子伝導から絶縁体の伝導機構に近づいてくる。このような半絶縁性のルチルTiO₂単結晶に、電圧を印加しながら熱処理を行うことにより観測された着色を図4.1.14に示す。この着色は、先に議論したように、酸素欠陥に由来している（式（4.3））。そしてこの酸素欠陥の拡散速度が結晶異方性を持つことから、着色部が伸びている方向と結晶面方位とは特定の方角関係を持つことになる。すなわち、酸素欠陥の拡散速度は[001]に垂直方向に速く、また平行方向に遅いので、着色部は[001]に垂直な方向に伸びていることが分かる。そして大変興味深いことに、表面が(001)の場合には、このような着色が見られなかった（図4.1.14（iii））。これも定性的には酸素欠陥の拡散の結晶方位依存性から理解できるが、先行研究で報告されている拡散速度は、[001]に垂直な場合と平行な場合の間で、拡散速度は1桁程度しか変わらない。したがって、表面ではバルクと異なり、さらに拡散速度の結晶異方性が増強されている可能性がある。

図4.1.15は、Pt点接触端子-TiO₂単結晶-Al薄膜端子で構成されるガスセンサ素子のIV特性である。正バイアスの領域では、(110)と(001)の両方でヒステリシスが見られるが、この起源は、正バイアス電圧に誘起されたPt/TiO₂界面での酸素交換反応である。すなわち、正バイアス電圧を

Pt点接触端子に印加することで、 O^{2-} が界面付近の TiO_2 から引き抜かれ、その結果、 TiO_2 ではドナーとして働く酸素欠陥 (V_O) の濃度が増加し、故に抵抗が低下する。引き抜かれた酸素の一部はPt電極界面に蓄積すると考えられ、その蓄積量に上限があるので、無尽蔵に V_O が注入されるわけではない。そのため、正バイアス電圧の印加では、巨視的な V_O フィラメントは現れない。

一方で、負バイアスの領域では、(110) ではヒステリシスは見られるが、(001) では見られない。このことは、負バイアス領域でのヒステリシスの起源は、正バイアスの領域のそれとは異なることを示している。なぜなら、もし負バイアス領域でも同じメカニズム (Pt/ TiO_2 界面の酸素交換反応) でヒステリシスが現れているとしたら、正バイアス領域と同様に、負バイアス領域でも(001) においてヒステリシスが現れるはずだからである。このことは、図4.1.7で説明したメカニズムと合致する。

これまで議論してきた電界に誘起された TiO_2 の着色のメカニズムから、負バイアス領域でのヒステリシスの起源は、Pt/ TiO_2 界面における TiO_2 からの酸素原子の引き抜き反応と考えられる。この酸素の引き抜き反応によって、やはり界面付近での V_O 濃度が増大するので、負バイアス電圧を印加すると抵抗が下がることになる。そして、この酸素引き抜き反応のメカニズムは、負バイアス電圧を印加されたPt端子のフェルミレベル付近の電子の、 TiO_2 の酸素に由来する反結合性分子軌道への遷移であると考えられる。このようにしてPt/ TiO_2 界面に注入された酸素欠損は、隣接酸素原子のサイト移動を介して熱拡散する。この拡散によって新たに界面に到達した酸素原子は、同じメカニズムによって再び TiO_2 から引き抜かれ、脱離する。このようにして次々と酸素が TiO_2 から引き抜かれることで、巨視的なフィラメントが形成されるに至るまで V_O が蓄積する。

ところで、PtとAl電極間の電位勾配は、両者を結ぶ線分上で最も急なので、電界に誘起された O^{2-} の拡散はこの線分上で、正電圧を印加したAl電極方向の向きに最も速い。この O^{2-} の電界誘起拡散は、Pt電極/ TiO_2 界面に注入された V_O を介して起こるので、全体としては、 V_O はPt電極/ TiO_2 界面の位置からAl電極方向に伸びることになる。これが図4.1.14 (i) で見られる V_O による着色のメカニズムである。Pt電極とAl電極を結ぶ方向が[001]と平行な場合には、この電極間を結ぶ方向には酸素拡散が遅く、それと垂直な方向に速いので、着色は電極間と垂直な方向に伸びることになる。この様子が図4.1.14 (ii) で観測されている。このメカニズムについては、後で改めて詳述する。

図4.1.16は、Pt点接触端子- TiO_2 (110)単結晶-Al薄膜端子の試料を、 ^{18}O の雰囲気下 (0.15気圧) で、400°Cで電圧印加アニールを行った際に観察されたTOF-SIMS (PHI TRIFT V nanoTOF) による ^{18}O 濃度のモザイクマップ測定である。測定では、入射イオンとして Bi^+ を用いた。電圧印加アニールは、300 V、極性はPtを負、Alを正、コンプライアンス電流20mA、1時間の条件で行った。モザイクマップでは、Pt点接触端子の位置で ^{18}O の濃縮が起きていることが観測されている。これは上で議論した様に、電界に誘起された酸素の拡散を直接的に示す証拠である。この濃縮は、Pt点接

触端子の位置で次々に導入される酸素欠損に ^{18}O が取り込まれることによって起こると考えられる。

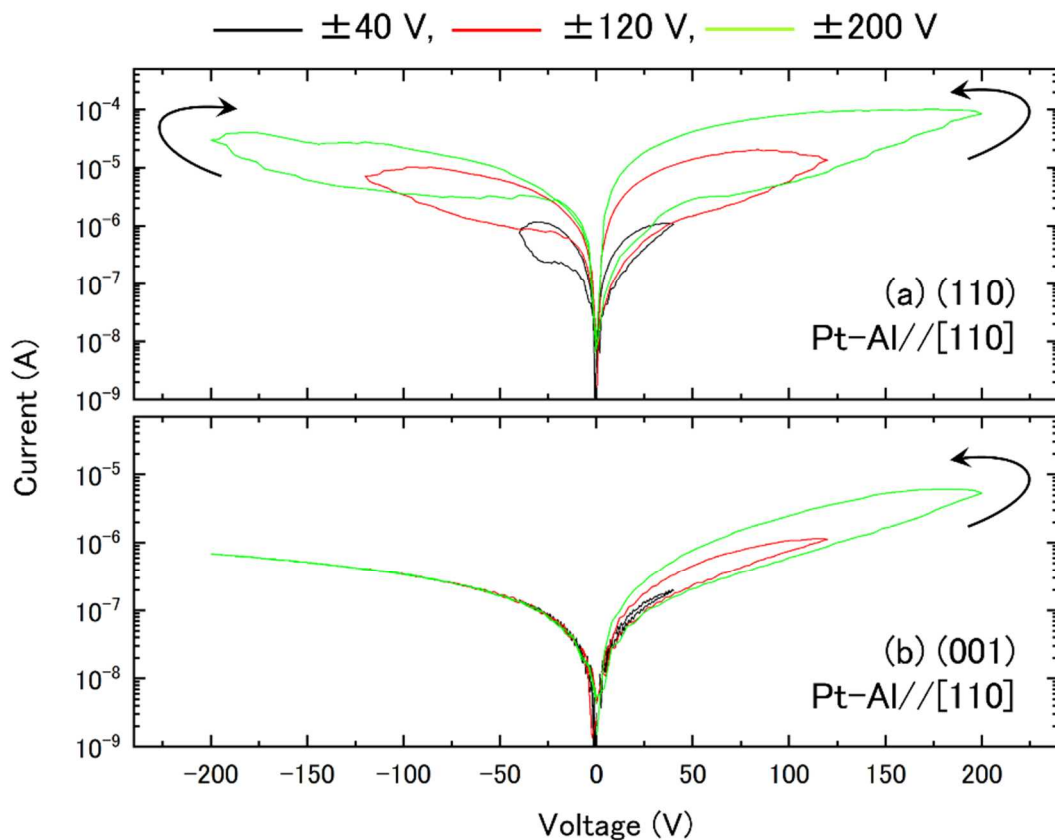


図4.1.15 Pt点接触端子-TiO₂単結晶-Al薄膜端子で構成されるガスセンサ素子の400°C、乾燥空気中でのI-V特性。“Pt-Al”はPt点接触端子とAl薄膜端子とを結ぶ方向を示す。

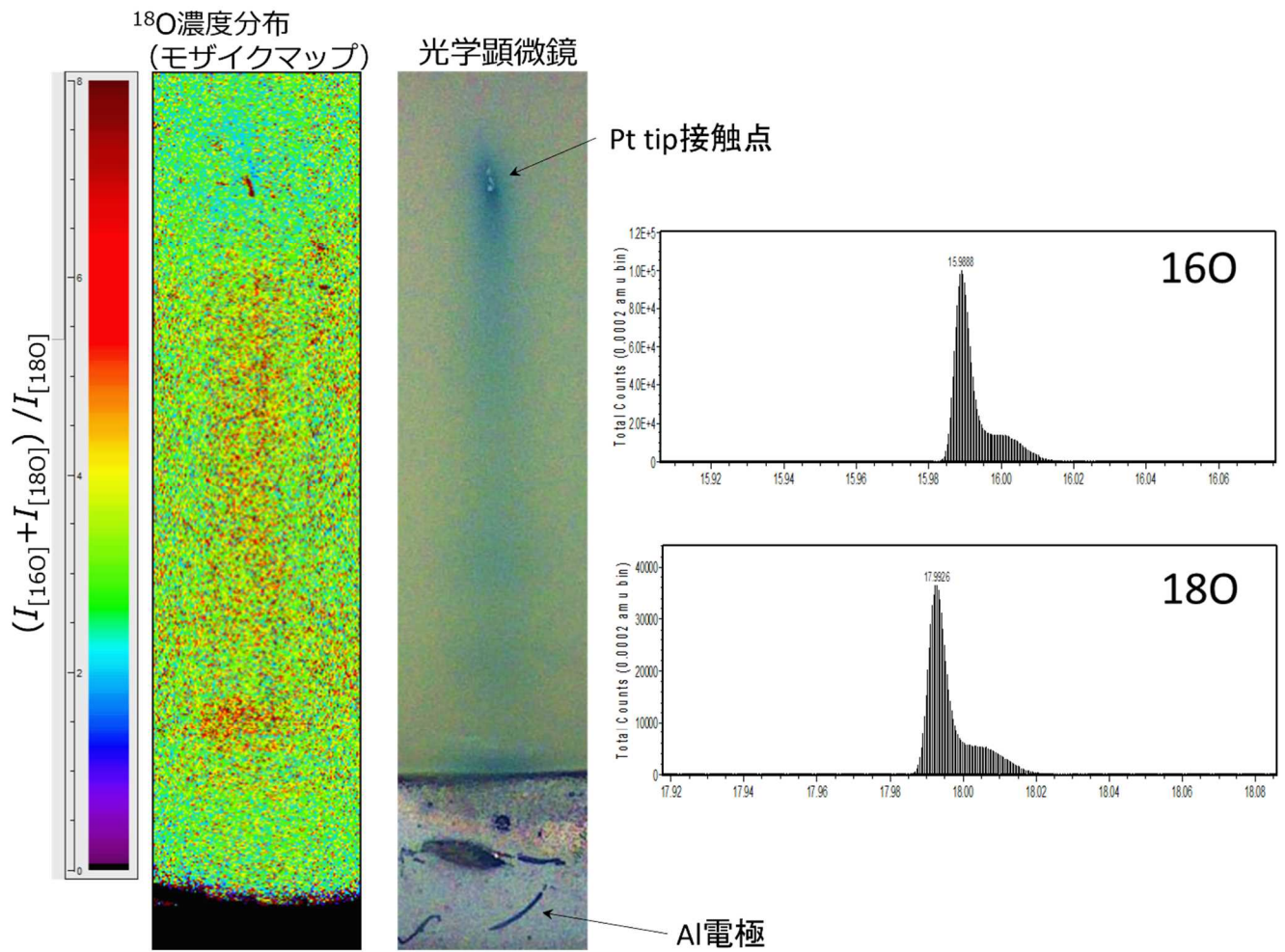


図4.1.16 TOF-SIMSによる ^{18}O 濃度分布（モザイクマップ）、同じ場所の光学顕微鏡写真、モザイクマップ測定の領域全体の160付近、及び180付近のTOF-SIMSスペクトル。

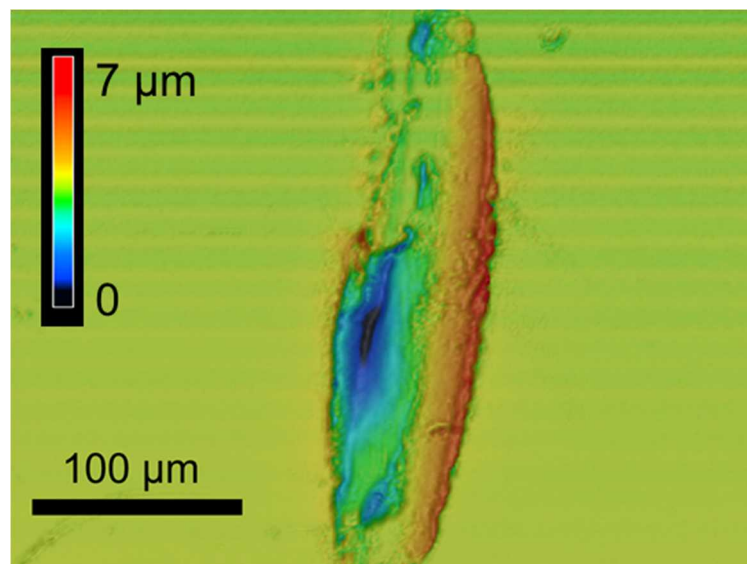


図4.1.17 レーザ顕微鏡による3次元形態分布。試料は、Pt点接触端子-TiO₂ (110) 単結晶-Al薄膜端子のセンサ素子を、300 V（極性：Pt-/Al+）、400°C、3時間の条件で電界印加アニール処理をしたもの。

図4.1.17は、図4.1.15のTOF-SIMS測定で用いた試料と同様の電圧印加アニールによって作製した試料の、Pt点接触端子位置の3次元形態をレーザー顕微鏡で観察した結果である。Pt点接触端子の位置では数 μm 深さのくぼみが現れており、これは上記で議論した酸素の引き抜き反応と符合する。なお、極性を逆にした電界印加アニールでは、このような表面の形態変化は観測されなかった。これも、これまでに述べた電界に誘起された着色のバイアス極性に対する依存性と符合する結果である。

電界印加アニール（極性：Pt-/Al+）での酸素の引き抜き反応は、Pt金属のフェルミレベル付近の電子が酸化チタンの反結合性の空準位に遷移することで起こると考えられるので、同様の引き抜き反応は、Pt以外の金属でも起こるはずである。実際に、Pt線をAl線（0.2 mm ϕ ）に替えて同様の電界印加アニール処理を行うと、やはり着色が確認されたことから（図4.1.18）、上で議論したメカニズムの妥当性が示された。

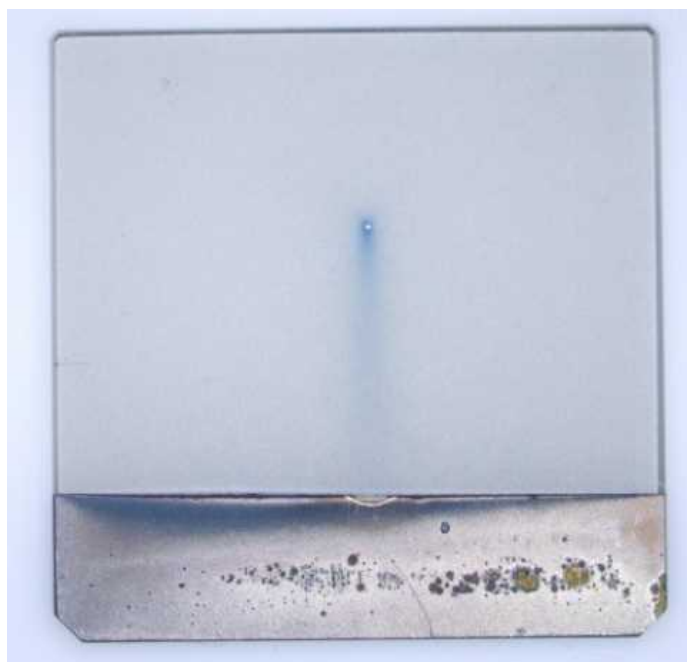
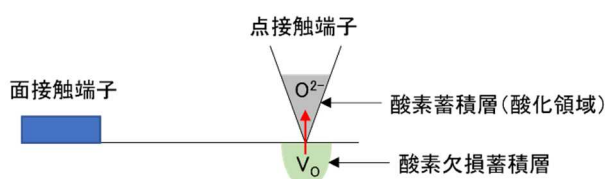


図4.1.18 Al点接触端子-TiO₂ (110) 単結晶（サイズ：10×10×0.5 mm³）-Al薄膜端子の電圧印加アニール（極性：点接触端子-/薄膜端子+）による着色の様子。オリフラ面は（110）。

図4.1.19は、本節で述べてきた電界印加アニールによる酸素拡散についてのメカニズムを概略的に示している。点接触端子が正、面接触端子が負のバイアス極性では、点接触界面での酸素交換反応により、格子酸素（O²⁻）が電極に移動し、それに伴いV₀がTiO₂に生成する。それによって、端子間の抵抗が下がる。この酸素交換反応により移動する酸素量には上限があり、巨視的なV₀フ

フィラメントの形成までには至らない。一方、点接触端子が負、面接触端子が正のバイアス極性では、点接触端子の位置で格子酸素が次々に引き抜かれて、それに伴って V_o が注入される。このメカニズムによって引き抜かれる酸素量には上限が無い。注入された V_o は熱拡散によって点接触端子を中心にして分布を広げる。 V_o の分布は、この熱拡散に加えて、電界に誘起された格子酸素(O^{2-})の拡散の影響を受ける。この二つの拡散メカニズムが働く結果、 V_o は点接触端子から面接触端子に方向に向かって成長し、巨視的なフィラメントを形成する。この V_o の拡散速度は水素雰囲気敏感であることから、端子間抵抗は水素への暴露によって上昇することになる。

(a) 点接触端子 + / 面接触端子 -



(b) 点接触端子 - / 面接触端子 +

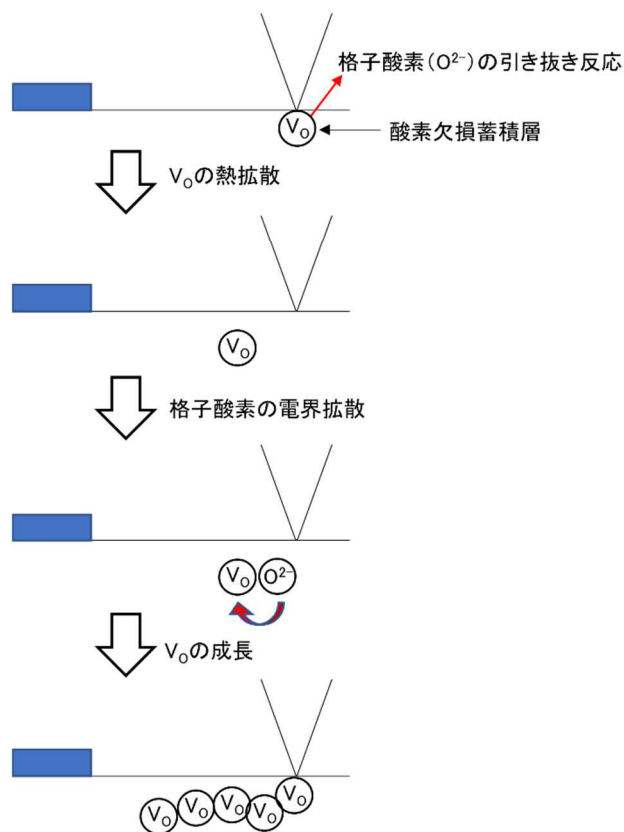


図4.1.19 ルチル TiO_2 での酸素の電位誘起拡散と、それによる V_o フィラメント形成のメカニズム

(iii) $TiO_2(110)$ へのイオンビーム照射によるガスセンサ特性の改善

本研究の計画段階では、 ZnO と SnO_2 の二種類のセンサ材料を研究対象として設定した。しかし研究の実施段階においては、これらの材料に加えて、ルチル TiO_2 についても同様に、イオンビームによる表面改質とガスセンサ特性の関係を調査した。その成果については、前後のつながりから 3.2 (v) に記載した。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では、電極界面での電界に誘起された酸素欠損の導入やその拡散現象が解明された。これらはガスセンサのみならず、電子素子の信頼性や寿命を左右する要因であることが知られてきた。酸素欠損の分析は一般に簡単ではなく、そのためその制御法の確立もチャレンジングな課題となっている。本研究では、安定同位体酸素トレーサーとイオンビーム技術(D-SIMS, TOF-SIMS)とを組み合わせることで、酸素の拡散を介した酸素欠損の解析法を提案することが出来た。今後、この手法を電子素子の劣化解析に応用することで、電子素子の信頼性向上に資する研究の進展が期待される。

ところで電極界面での酸素欠損濃度の電界に誘起された変調は、絶縁破壊やReRAM、さらには近年進展の著しいニューロモルフィック材料と密接に関係している。このように広範な分野に深く関係する基礎的な現象を、本研究で組成や構造がよく定義されたバルク単結晶を用いて、その一端を解明できた意義は大きいと考える。

さて、水素の検知は近年広がりつつある水素エネルギーの普及に不可欠な技術である。加えて、呼気に含まれる水素は人体の腸内環境を反映するマーカーであることも明らかになりつつあり、その分析によるヘルスマニタリングも検討されている。現在では、この呼気中水素分析ではガスクロマトグラフィーを利用する高価で大型の装置が用いられることが多く、実施場所は限られている。本研究で開発された小型センサは湿潤環境にも対応することが示されており(図4.1.10)、このセンサのウェルビーイング分野への応用が期待される。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

得られた研究成果の発表・発信を進めるために、学術論文の発表、学会への参加と発表、特許の出願などを積極的に行った。また得られた成果の産業界へのアピールや利用機会の開拓を目的として、ガスセンサ関連企業との技術交流会も積極的に進めた。この技術交流会は本研究を終了後も続いており、本研究で得られた成果の社会還元を目指している。

4. 4 参考文献

- [1] H. Miyaoka, G. Mizutani, H. Sano, M. Omote, K. Nakatsuji, and F. Komori, *Solid State Commun.* 123, 399 (2002).
- [2] L. Ru-Lin, F. Liang, H. Yue, and C. Ya-Qing, *Acta Physica Sinica* 67, 176101 (2018).
- [3] H. Iddir, S. Ogut, P. Zapol, and N. D. Browning, *Physical Review B* 75, 073203 (2007).
- [4] T. B. Gruenwald, and G. Gordon J. *Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1151 (1971).

[5] K. Yamaguchi, S. Takeuchi, T. Tohei, N. Ikarashi, and A. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 06KB02 (2018).

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

研究進捗報告会を定期的実施し、研究チーム内での情報共有や議論の場の確保に努めた。また、学会活動や企業との技術交流会などの機会を通じて、外部機関との連携関係の開拓や強化に留意して研究を推進した。

5. 2 経費の効率的執行

研究の進展に伴って物品購入の計画を随時見直し、経費の効率的な執行に努めた。研究での予想外の展開によって、購入すべき設備や、その優先度が変わることがしばしばあり、その際には費目間流用等で柔軟に対応するように留意した。

6. まとめ、今後の予定

半導体式ガスセンサの感度とガス選択性の向上を目指して、イオンビーム照射とプラズマ照射による表面改質に関して系統的な調査を実施した。センサのパフォーマンスを測る指標ガスとして、水素とエタノールを設定した。センサ材料としては、表面の元素組成や原子配列がよく定義出来るバルクの金属酸化物単結晶を用いることで、再現性のよい基礎的なデータの取得を目指した。

まずバルク単結晶をセンサ材料と用いるガスセンサ特性の評価方法の開発に取り組んだ。その結果、そのような評価方法の開発に成功し、この評価方法を運用することで、粉体やナノ粒子等の実用材料を用いる過去の研究では得られなかった新たな知見、例えば負電荷酸素の化学状態(価数)等、を得ることが出来た。さらに、バルク単結晶であっても、場合によっては驚くほど大きな感度が得られ、それがドナー欠陥に由来するキャリア濃度によって説明できることを明らかにした。この結果は、バルク単結晶のセンサ材料としてのポテンシャルを示しており、今後のガスセンサ材料開発の方向性を示唆している。

表面改質に関する系統的な調査からは、イオンビーム照射やプラズマ照射によってセンサ特性が向上する改質条件を特定することが出来た。また表面分析(主にXPSとAFM)による解析から、そのようにセンサ特性が向上するメカニズムの一端を解明することに成功した。

センシングのメカニズムの理解を目指して、ガスセンサ駆動環境中の最表面分析手法の開発にも取り組んだ。具体的には、本研究者が精通する最表面に敏感な低速He⁺イオン散乱分光法と、パルスジェット法とを組み合わせた新手法(パルスジェットイオン散乱分光法)の開発に成功した。この新手法を用いることで、ガスセンシングを担う負電荷酸素の吸着構造や、ZnOセンサのエタノールに対する感度の結晶面方位依存性を解明することに成功した。大気圧下において最表面で発現するガスセンシング機能と、高真空を必要とする表面分析法とは元々相性が悪いが(プレッシャーギャップ)、周期的なパルスジェット照射によって大気圧下でのガスセンシングを真空中で再現出来ることを見出し、その結果、動作しているガスセンサの最表面を選択的に分析することを初めて示した。

これらの当初の計画に沿った研究に加えて、最初は予想していなかった現象である“電極界面での酸素欠損の濃度が、水素雰囲気に対して極めて敏感であること”を発見した。このことによつて、水素に対するセンサ応答の極性が、バイアス極性に依つて反転することも見いだした。そしてこの新現象を利用することで、半導体ガスセンサ単体では不可能な、水素とエタノールの動作原理のレベルでの識別と高感度検知を達成した。さらに、酸素欠損の拡散メカニズムに関して、安定同位体酸素トレーサーとイオンビーム技術とを組み合わせることで、その詳細を解明することが出来た。

今後は、本研究で水素の高感度で選択的な検知に成功したので、この特長を活かした応用分野の開拓、例えば呼気分析によるヘルスマニタリング等に向けた検討を行う予定である。具体的には、酸素欠損の拡散が水素(プロトン)の影響で低下するメカニズムの解明や、湿潤空気中でのセンシングの検証などを行う計画である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	5件
学会発表	14件
展示・講演	1件
雑誌・図書	該当無し
プレス	該当なし
その他	該当無し

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号(出願日)	出願区分	出願国	登録番号(登録日)
ガスセンサ	鈴木拓	出願	特願 2021-	国内	日本	

	大垣武、 安達裕、 坂口勲		086679(2021年5 月24日)			
--	---------------------	--	------------------------	--	--	--

(3) その他特記事項

年月日	開催名称	実施場所	備考
2021年7月 21日	第一回技術交流会	オンライン	ガスセンサメーカーとの技術的課題の共有を目的とした研究会
2021年11 月15日	第二回技術交流会	オンライン	ガスセンサメーカーとの技術的課題の共有を目的とした研究会
2021年12 月6日	第三回技術交流会	ガスセンサメーカーの工場、研究所	ガスセンサメーカーとの技術的課題の共有を目的とした研究会