

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 8月23日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360289

研究課題名（和文） エピタキシャル薄膜製膜技術を利用した新規センサー構造の実用化

研究課題名（英文） Development of new type sensor structures using epitaxial-thin-film growth technology

研究代表者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI KAZUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00196388

研究成果の概要（和文）：

酸化物半導体微粒子を堆積した膜の粒子表面にガス吸着の際の電導性変化を利用したガス吸着型センサーや、酸化物イオン導電性材料の両面の酸素濃度差をつけ、酸化物イオンの拡散による起電力を測定するガス拡散型センサーにおいて、検出材料をエピタキシャル薄膜化したセンサーの研究を行った。その結果、ガス吸着型センサーでは膜厚をガス吸着感応層の厚さを23nm程度まで薄くすると高感度が実現できることや、ガス拡散型センサーでは膜厚を数百nm程度まで薄くし、さらに拡散の抵抗となる粒界をなくしたエピタキシャル薄膜化することで、従来の報告より低温でのセンサー動作の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

There are commercially available two types of gas sensors. One is the adsorption type gas sensor that is porous structure with sintered fine particles of gas sensitive semiconductor oxide. The other is the diffusion type gas sensor that is composed of the sintered oxide solid electrolyte. We apply epitaxial thin film growth technology into the new type gas sensor structures.

In case of gas adsorption type sensor, applying the epitaxial thin film to the gas sensor structure brings the excellent sensing ability at lower concentration of the target gas and improved the response time. Ti doped Zn ferrite (ZFTO) epitaxial films were deposited on Y_2O_3 doped ZrO_2 substrate by introducing Zn ferrite (ZFO) homo-epitaxial buffer layer using pulsed laser deposition (PLD). Homo-epitaxial ZFTO/ZFO/YSZ films showed higher conductivity than hetero-epitaxial ZFTO/YSZ films. Resistivity of the homo-epitaxial ZFTO films changed with NO_2 gas concentration. Sensitivity of the ZFTO films were changed with film thickness and NO_2 gas concentration. The maximum sensitivity was obtained at the 3 nm of ZFTO film thickness. The Cr doped $SrTiO_3$ epitaxial thin film deposited on the $SrTiO_3$ single crystal substrate showed high sensitivity even at 10^{-23} atm of O_2 partial pressure. The maximum sensitivity was obtained at the 2.5 nm of Cr doped $SrTiO_3$ film thickness.

In case of gas diffusion type gas sensor, Y doped ZrO_2 (YSZ) epitaxial thin film was deposited on (100) Si substrate. This film did not contain the grain boundary which disturbs the oxide ion diffusion. The thinner film thickness compared with sintered body reduced the internal resistivity. The calculated EMF value was obtained at 350°C using YSZ epitaxial film on Si with porous Pt electrode. AC impedance measurement revealed the oxide ion in the YSZ thin film diffused at 150°C. Applying $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Ni_{0.02}O_{3-x}$ (LSCNO) electrode to YSZ epitaxial film reduces the working temperature at 180°C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料 ガスセンサー 酸化物薄膜 エピタキシャル

1. 研究開始当初の背景

地球環境保護や地球温暖化防止などの観点から、高性能な各種センサーの開発は重要な研究テーマのひとつである。我々は、ガスセンサーを被検出ガスがセンサー物質に吸着する際におきる物質の物性変化を検出するガス吸着型（図1(a)）と、被検査ガス自身がセンサー物質中を拡散する際に発生する起電力を検出するガス伝導型（図1(b)）に分類している。これらは既に実用化しているが、様々な改良すべき点がある。例えば、ガス吸着型センサーでは、粒子同士の接触部分（凹部、ネック）に吸着するガスを検出することから、平面部あるいは凸球面部に吸着するガスに比べて、ガスの脱離が吸着に比べて困難になることから、検出にヒステリシスが生じる。従って、反応速度に限界があり、反応速度向上のために、動作温度を高くする必要があった。同様に、ガス拡散型センサーでは、ガス感応物質が多結晶セラミックスで作製されていたため、拡散距離が大きく、粒界部での拡散の妨害や、結晶粒ごとの配向性の違いによる拡散性の相違等により、動作温度が高い等の問題があった。

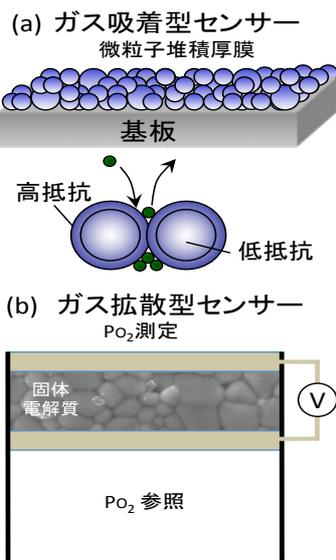


図1 実用化されているセンサーの分類

2. 研究の目的

背景で述べたように、実用化されてきた各種ガスセンサーは、ガス吸着型とガス拡散型に分類でき、前者の多くは酸化物半導体微粒子を堆積した膜の粒子表面付近にガスが吸着する際に電子やホール電導性が変化することを利用してしている。後者では、例えば、酸化物イオン電導材料の表面でイオン化した酸素が、酸素濃度差によって拡散する際に発生する起電力を測定している。

我々はこれらのセンサー材料をエピタキシャル薄膜化した新タイプの一連のセンサーの研究（図2）を進めている。ガス感応物質をエピタキシャル薄膜化することで、基板との間に働く応力、界面効果、あるいは膜厚効果などの因子を積極的に利用することが可能となる。すなわち、ガス吸着型センサーでは膜厚をガス吸着感応層程度にすることで、これまで得られていない著しい高感度を実現できる可能性がある（図2(a)）。また、ガス拡散型センサーでは、拡散膜厚を従来では考えられない極薄化することが可能となる、あるいは粒界が存在しない単結晶様の薄膜の実現等により、従来より著しく低温

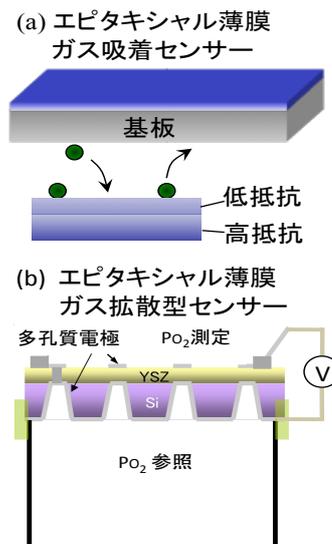


図2 提案するエピタキシャル薄膜適用センサー

でのセンサー動作が可能となる可能性がある (図 2(b))。

本研究ではこれらのエピタキシャル薄膜を利用した新規ガスセンサーを実現するための現象の原理的な解明を行うとともに、センサー化のための基盤的な研究を行う事を目的とした。

3. 研究の方法

研究目的に述べた課題について、ガス吸着型センサーとガス拡散型センサーに分けて、まず、薄膜構造の実現について再現性の確認を含めて系統的に検討を行い、実験条件の最適化と特性の関係を明らかにした。また、エピタキシャル薄膜構造センサー特有の問題として、基材となる物質の電気伝導率が高くても、nm オーダーのエピタキシャル薄膜になると、電気特性の測定は非常に困難であることがあることから、実用化を意識した高抵抗の測定手法を検討した。すなわち、研究は、

- (a) PLD 法によるエピタキシャル薄膜製膜技術の開発
- (b) フェライト系およびペロブスカイト系材料のエピタキシャルガス吸着型センサー化技術の開発と高感度化の検討
- (c) YSZ エピタキシャル材料のガス拡散型センサー構造の加工技術および測定技術開発

を行う。さらに、これらをもとに、

- (d) 高感度電気特性測定技術を検討した。

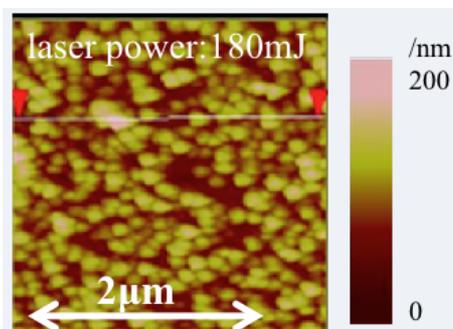


図 3 PLD レーザーパワーを 180mJ としたときの ZFTO/YSZ 表面の AFM 像

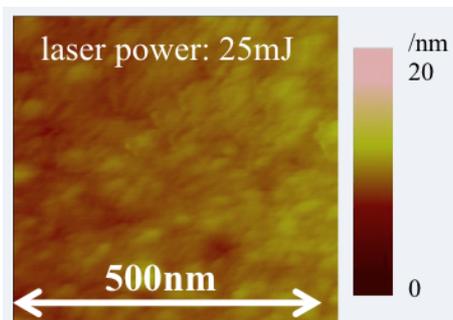


図 4 ZFTO/ZFO/YSZ 構造の ZFTO 表面の AFM 像

4. 研究成果

従来のガス吸着型およびガス拡散型セラミックスガスセンサでは、酸化物微粒子を堆積したり、酸化物多結晶体を用いているが、これらのセンサー部をエピタキシャル薄膜化した一連のセンサーを提案した。酸化物半導体微粒子を堆積した膜の粒子表面にガスが吸着する際の電子やホールの電導性が変化することを利用してガス吸着型センサーや、例えば、酸素濃度差によって酸化物イオン電導材料表面でイオン化した酸素が拡散する際に発生する起電力を測定するガス拡散型センサーにおいて、センサー材料をエピタキシャル薄膜化したセンサーの研究を行った。すなわち、ガス吸着型センサーでは膜厚をガス吸着感応層の厚さ程度にすることで、これまで得られていない著しい高感度が実現できる可能性や、ガス拡散型センサーでは、拡散膜厚を極薄化し、拡散抵抗となる粒界のないエピタキシャル化することにより、従来の報告より著しく低温でのセンサー動作の可能性を示した。

4.1 ガス吸着型ホモエピタキシャル薄膜構造の開発

PLD 法を用いて、 Y_2O_3 添加 ZrO_2 (YSZ) 単結晶基板上に TiO_2 を添加した $ZnFe_2O_4$ 薄膜を製膜した。この場合、薄膜は X 線的にはヘテロエピタキシャルを示すものの、基板と薄膜の格子のミスマッチから、その微構造は、表面に細かい凹凸をもつ薄膜であった (図 3)。

一方、半導性のフェライトを製膜したヘテロエピタキシャルであっても、レーザーパワーを落とすことで、結晶の半値幅を小さくすることが可能であり、センサー特性を向上する事が可能であることを明らかにした。

次に、PLD 法を用いて Y_2O_3 添加 ZrO_2 (100) 単結晶基板上に、高抵抗の $ZnFe_2O_4$ バッファ層を形成し、 TiO_2 添加半導性 $ZnFe_2O_4$ 薄膜を成長したホモエピタキシャル薄膜を成長した (図 4)。

YSZ 上に ZFO の buffer 層を形成し、その上に ZFTO を $6.7 \mu m$ 形成した薄膜上に、楕円電極を形成したデバイス構造を作成した。このデバイスを、 NO_2 を $0.5 \sim 4 ppm$ 含んだ N_2 雰囲気ガス中にセットし、測定温度 $140 \sim 343^\circ C$ で感度を測定した (図 5)。なお、感度の定義は

$$S = \frac{R_{A-air} - R_{A-NO_2}}{R_{A-air} \left(\frac{R_{A-NO_2}}{R_D} + 1 \right)}$$

で、 $R_D \propto \frac{1}{l - l_A}$ である。

次に、ZFTO/ZFO/YSZ 構造で、ZFTO の厚さを $0.2 \sim 24 nm$ まで変化したときの、 NO_2 ガス濃度 $4 ppm$ 、測定温度 $243^\circ C$ でのガス検出

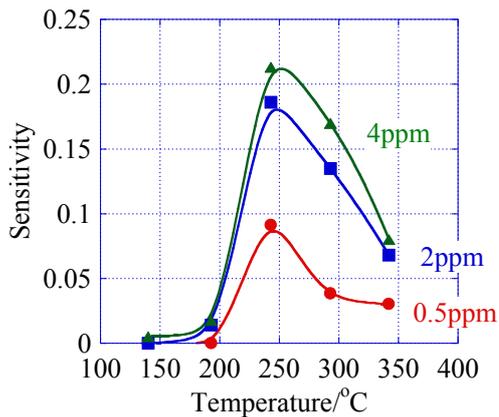


図5 ZFTO/ZFO/YSZ 構造における、各種 NO₂ 濃度の雰囲気における感度の測定温度依存性

感度の変化を図6に示す。感度の算出式における、 l_A を変数としてこの曲線に漸近する値を算出したところ、3nm となった。これは、ガス検出層の厚さが 3nm 程度の時が最適であることを示しており、吸着したガスに対して敏感に応答する膜厚 (Debye 厚さ) を示していると考えられる。

同様に、SrTiO₃ 単結晶基板の上に、Cr 添加 SrTiO₃ 半導体相をエピタキシャル成長することで、He 中の O₂ 分圧を 10⁻²³atm 程度の極微量まで検出可能な事を明らかにした。感度と膜厚の関係から半導体層の膜厚が 2.5nm 程度で最も高感度になることがわかる (図7)。

これらは O₂ や NO₂ などのガスが吸着し、半導体層から電子が移動する際の感応層 (active layer) の厚さを示すと考えられる。また、吸着ガスに種々のエネルギーの紫外線を照射した際の抵抗値の変化から、ガスの吸着・脱離の挙動を検討し、ガス吸着に閾値が存在することを明らかにした。

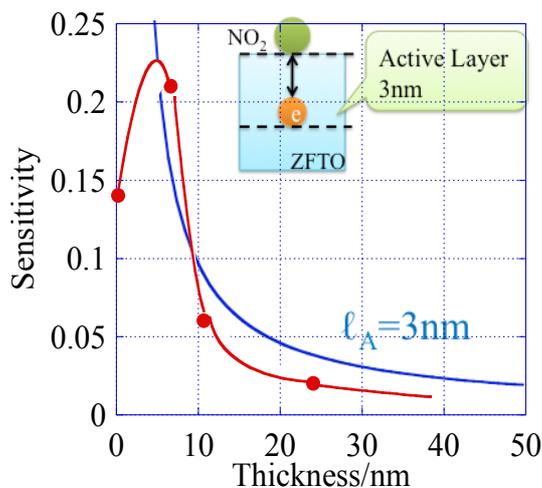


図6 ZFTO/ZFO/YSZ 構造における、ZFTO 層の厚さの変化に対する感度の変化測定温度: 243°C、NO₂:4ppm

4.2 ガス拡散型センサー技術の開発

SiO₂/Si 基板上に形成したエピタキシャル YSZ 薄膜の Si 部を、反応性イオンエッチング装置でエッチングし、YSZ 薄膜が露出したデバイス構造を作成した。YSZ 薄膜の両端に Pt 多孔質電極を形成したセンサーは 350°C 程度まで動作するが、応答時間は 10 分程度以上になることもある。

低温化の機構を知るために、形成した YSZ エピタキシャル薄膜を種々の温度でアニールすることで、異なる応力が印加された状態の薄膜を作成した (図8) が、実験の範囲では薄膜に印加された応力は電気伝導度や、その温度依存性に大きな影響を与えないことが明確になった (図9)。このことから、YSZ を薄膜化することによる、酸化物イオン伝導の低温化の主要な支配因子はバルクに比べて、著しく膜厚が薄いため、内部抵抗が低下すること、YSZ がエピタキシャル成長していることから、高抵抗の粒界の数が少ない事によると考えられる。

1000nm 厚の YSZ 薄膜中および 500 μm 厚の YSZ 単結晶基板中の酸化物イオンの拡散挙動を知るために、交流インピーダンス法、直流抵抗測定法で、伝導度の温度依存性を検

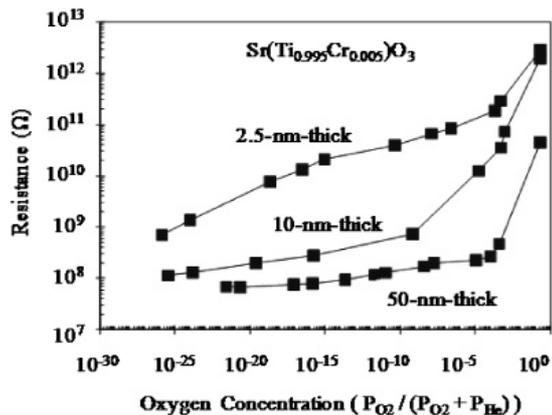


図7 SrTiO₃ 単結晶基板の上に形成した Sr(Ti_{0.995}Cr_{0.005})O₃ 薄膜の O₂ 分圧に対する抵抗値の変化

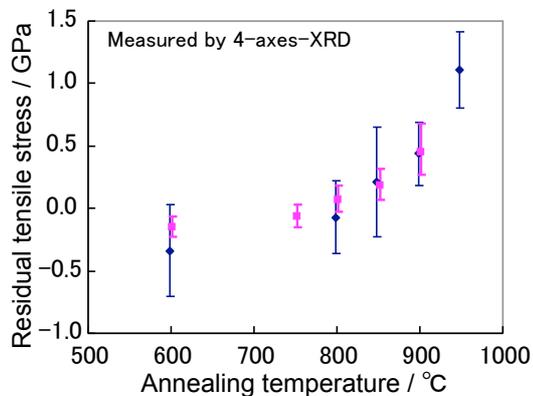


図8 Si 基板上に製膜した YSZ エピタキシャル薄膜の残留応力と熱処理温度の関係 圧縮(-)から引っ張り(+)まで変化

討したところ (図 10)、酸化物イオン伝導は 500 μm 厚の YSZ 単結晶基板でも 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で、一般的な測定器の測定範囲内で計測可能であり、さらに厚さ 1000nm の薄膜では、50 $^{\circ}\text{C}$ 程度でも酸化物イオンが拡散する事がわかり、低温で O_2 をイオン化できる高い触媒能を有する電極の探索が重要な事が明らかとなった。

500 μm 厚の YSZ 単結晶基板の両面に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{3-x}$ (LSCNO)系酸化物電極を形成し、 P_{O_2} 分圧: $1.0 \times 10^1 \text{Pa}$, $2 \times 10^5 \text{Pa}$ を分圧差で起電力を測定した (図 11)。その際に、両電極とも同一酸素分圧 ($2 \times 10^5 \text{Pa}$) にしたときに発生した起電力を差し引き、補正している。測定温度が高くなるにつれて、起電力差が大きくなる等の不明な点があるが、150 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで起電力が測定されている。バルク YSZ では、600 $^{\circ}\text{C}$ 程度が下限動作温度

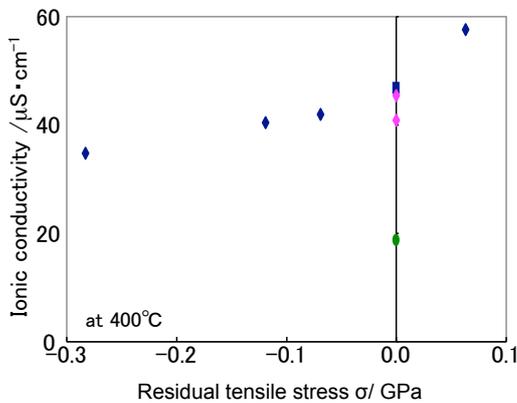


図 9 Si 基板上に製膜した YSZ エピタキシャル薄膜の残留応力とイオン伝導性の関係

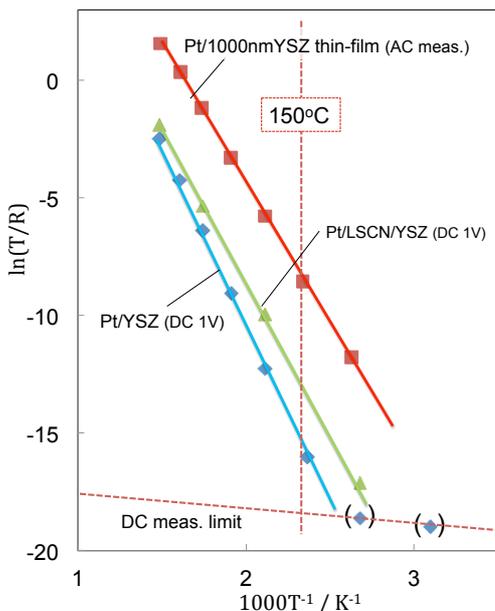


図 10 YSZ 薄膜(1000nm厚)およびYSZ単結晶(500 μm 厚)の AC、DC 測定による伝導度変化

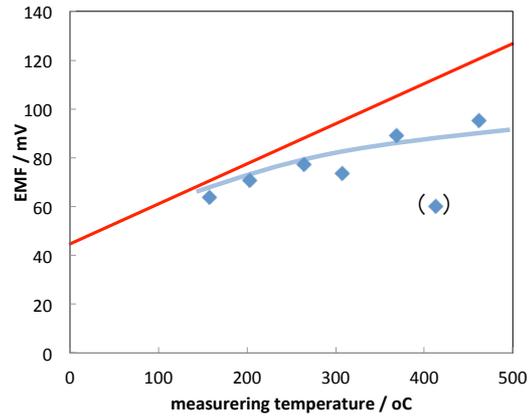


図 11 YSZ 単結晶基板(500 μm 厚)の両面に LSCNO 薄膜を形成し起電力を測定 P_{O_2} 分圧: $1.0 \times 10^1 \text{Pa}$, $2 \times 10^5 \text{Pa}$, 起電力補正済

度であることから、著しい低温化である。

同一酸素分圧時の起電力の発生原因は現時点では不明であるが、両極の温度差によるものと思われる。このように、酸化物イオン導電体と電極の間にも Seebeck 効果による起電力が発生するが、デバイスの低温駆動を目指す中で、温度差に基づくと考えられる起電力の影響がかなり大きいことが明らかとなり、温度差による起電力の影響を厳密に取り除く事が重要であるとの結論を得た。この点については、今後さらに酸化物イオン導電体と酸化物イオン伝導と電子伝導の混合導電体の間に低温で生ずる起電力の検討をテーマとして、検討を行う予定である。

また、電極材料として、酸化物電極と金属 (Pt) 電極の組み合わせが低温化に有効な可能性があると思われ、更にこの分野の検討が必要と考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Tadashi Shiota, Hiroki Ito, Naoki Wakiya, Jeffrey Cross, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Effect of step edges on the growth of Pt thin films on oxide single-crystal substrates, J. Ceram. Soc. Jpn, 査読有, 121, 2013, 278-282 DOI: 10.2109/jcersj2.121.278
- ② Toru Hara, Kazuo Shinozaki, Effect of Oxygen Adsorption on Polaron Conduction in Nanometer-Scale Nb^{5+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} -Doped SrTiO_3 Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50, 2011, 0658071-0658076 DOI: 10.1143/JJAP.50.065807
- ③ Toru Hara, Takashi Ishiguro, Kazuo Shinozaki, Aging Effect on Oxygen-Sensitive Electrical Resistance of SrTiO_3 Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50,

2011, 0615011-1615015
DOI: 10.1143/JJAP.50.061501

- ④ Toru Hara, Takashi Ishiguro, Kazuo Shinozaki, Ultraviolet- light- induced desorption of oxygen from SrTiO₃ surfaces, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, 50, 2011, 0415021-0415026
DOI: 10.1143/JJAP.50.041502
- ⑤ Toru Hara, Takashi Ishiguro, and Kazuo Shinozaki, Oxygen- Concentration- Dependent Electrical Resistances of SrTiO₃- Based Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, 49, 2010, 0411041-0411045
DOI: 10.1143/JJAP.49.041104

[学会発表] (計 11 件)

- ① 永原, 海老澤, 浜崎, 塩田, 脇谷, 櫻井, 篠崎, YSZ 酸素センサーの低温駆動を目指した (La,Sr) (Co,Ni)O₃ 薄膜電極の電気特性評価, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013.3.17-19, 東京工業大学 (東京)
- ② 海老澤, 永原, 浜崎, 塩田, 櫻井, J. Cross, 篠崎, 脇谷, PLD 法によるエピタキシャル YSZ 薄膜を用いた酸素センサーの作製と評価, 日本セラミックス協会エレクトロセラミックス研究討論会, 2012.10.26-27, 東京工業大学 (東京)
- ③ 永原, 海老澤, 塩田, 櫻井, 篠崎, 脇谷, YSZ 薄膜酸素センサー状に形成した (La,Sr)(Co,Ni)O₃ 電極の低温動作特性評価, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012.8.8-9, 静岡大学 (静岡)
- ④ 佐藤, 荒井, 塩田, 櫻井, 篠崎, 脇谷, Ti 添加物 ZnFe₂O₄ エピタキシャル薄膜へのガス吸着特性に及ぼす光照射の影響, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012.8.8-9, 静岡大学 (静岡)
- ⑤ 荒井, 佐藤, J. Cross, 塩田, 櫻井, 篠崎, 木口, 脇谷, Ti 添加 ZnFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の NO₂ ガスセンシング特性評価, 日本セラミックス協会 2012 年年会講演予稿集, 2012.3.19-21, 京都大学 (京都)
- ⑥ 荒井, 稲葉, 佐藤, 脇谷, 木口, J. Cross, 櫻井, 篠崎, Ti 添加 ZnFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の NO₂ ガスセンシング特性評価, 第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会講演予稿集, 2011.10.28-29, 東京大学 (東京)
- ⑦ K. Shinozaki, H.-Y. Go, T. Kiguchi, N. Wakiya, J. S. Cross, O. Sakurai, Control of crystal

orientations in epitaxial thin-films by introducing atomic layer buffers on Si and oxide substrates, The 1st International Conference on CIGS Solar Cells and Electronic Materials (招待講演), 2011.10.1, National Taiwan University (Taipei, Taiwan)

- ⑧ 海老澤, 永原, 木口, 脇谷, C. Jeffrey, 櫻井, 篠崎, Si 基板にエピタキシャル成長した YSZ 薄膜の電気伝導度の温度依存性, 第 27 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会講演要旨集, 2011.9.29-30, 千葉大学 (千葉)
- ⑨ 篠崎, 村上, 海老澤, 脇谷, 木口, C. Jeffrey, 櫻井, エピタキシャル YSZ 薄膜を用いた酸素センサーの特性におよぼす残留応力の影響, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011.9.7-9, 北海道大学 (札幌)
- ⑩ A. Murakami, N. Wakiya, T. Kiguchi, J. Cross, O. Sakurai, K. Shinozaki, Effect of Residual Stress on Ionic Conductivity of YSZ Thin Films, Fourth International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, 2010.6.21-23, Mielparque Yokohama (Kanagawa)
- ⑪ Y. Arai, Y. Inaba, N. Wakiya, T. Kiguchi, J. Cross, O. Sakurai, K. Shinozaki, Effect of Annealing Conditions on NO₂ Gas Sensing Characteristics of Ti doped Zinc Ferrite Thin Films by PLD, Fourth International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, 2010.6.21-23, Mielparque Yokohama (Kanagawa)

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI KAZUO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00196388

(2)研究分担者

クロス ジェフリー S (CROSS JEFFREY)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：90532044
櫻井 修 (SAKURAI OSAMU)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：20108195

(3)連携研究者

脇谷 尚樹 (WAKIYA NAOKI)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：40251623
木口 賢紀 (KIGUCHI TAKANORI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：70311660