

マグネトロンスパッタ法による ZnO ガスセンサの応答特性制御

1220132 畠中 拓也(機能性薄工学研究室)

(指導教員 牧野 久雄 教授)

1. はじめに

本研究では、感材としてガスセンサへの応用が期待されている ZnO 薄膜についての研究を行った。ZnO には、Zn が表面に現れる Zn 極性と、O が表面に現れる O 極性の 2 つの極性がある。2 つの極性で、エタノールガスに対してのガス応答性の違いが報告されている[1]。多結晶薄膜の粒界での反応が応答の違いに影響を及ぼしたと考えられているが、サンプル表面での反応については検討されていない[1]。そこで、本研究では、ターゲットガスをエタノールとして、RF マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に成膜した ZnO 薄膜の Zn 極性と O 極性における表面と粒界での反応の違いが、ガスセンサ応答特性に与える効果を検討することを目的とする。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法による ZnO 成膜において、スパッタガスとして Ar だけを流入して成膜することで O 極性 ZnO 膜、下地に Al を成膜することで Zn 極性 ZnO 膜を成膜した(図 1)。また、Ar と同時に酸素を流入させることにより ZnO 膜の高抵抗化が可能である。この場合、Ar のみを流入した O 極性 ZnO 膜上に 2 段階成膜することで高抵抗 O 極性 ZnO 膜を成膜した(図 2)[2]。さらに、図 1、2 の 4 つの ZnO 膜の上層に Al 膜を成膜した(図 3、4)。ガス応答は 150℃、200℃で評価した。サンプルはセラミックホットプレートで加熱し、サンプル温度は熱電対で測定した。窒素ガスによりエタノールをバブリングした気体をサンプルに吹きかけた時の抵抗変化を測定した。データ収集には、データロガー・スイッチ・ユニット(Keysight 34970A)を使用し、サンプル温度と抵抗の時間変化を同時に測定した。

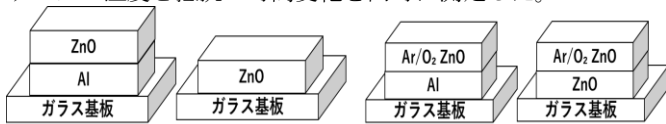


図 1 サンプル構造 i

図 2 サンプル構造 ii

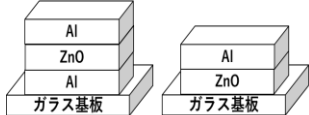


図 3 サンプル構造 iii

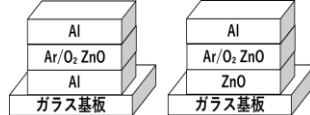


図 4 サンプル構造 iv

3. 実験結果・考察

図 5 に図 2 左図に示した Zn 極性 ZnO 膜の 200℃での温度と抵抗の時間変化を示す。サンプル温度と抵抗が安定した後、ターゲットガスであるエタノールを 10 秒間吹きかける測定を 60 秒間隔で 10 回繰り返して、抵抗の変化を測定した。ガス吹きかけにより抵抗が減少し、ガスを止めたとき抵抗が元の値に戻る様子が見て取れる。

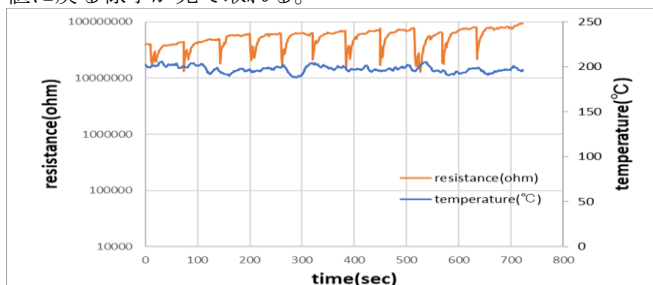


図 5 200℃で測定した Zn 極性 ZnO 膜のガス応答性

今回の測定系ではサンプル温度の安定性に問題がありわずかな変動が見られるが、ガス吹きつけによる温度変化はほとんど見られない。この結果から、温度の変動による抵抗変化の影響は無視できるものと考えられる。

次に、センサ応答 S について述べる。センサ応答 S は空気中のサンプル抵抗 Ra とターゲットガス中のサンプル抵抗 Rg により、次の式で与えられる[3]。

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \quad (3.1)$$

測定した、抵抗値のデータから式(3.1)を用いて、ガスセンサの応答 S を求めた。図 1、2 に示すサンプルに対する各温度での Zn 極性と O 極性のセンサ応答の比較を図 6、7 に示す。

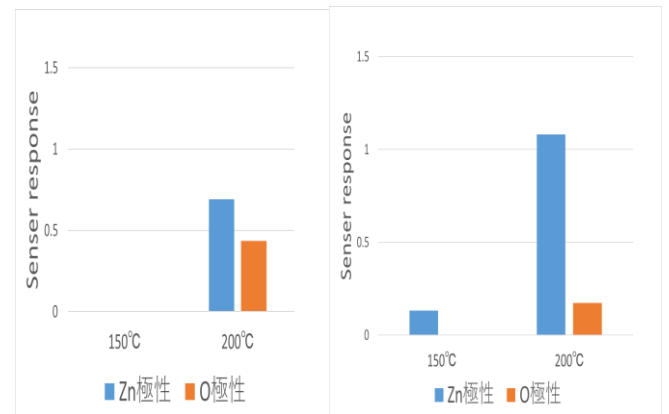


図 6 センサ応答(図 1)

図 7 センサ応答(図 2)

センサ応答 S は、サンプルにより異なった。150℃では成膜時に酸素ガスを流入させて高抵抗化させた Zn 極性 ZnO のみ反応した。200℃では、Zn 極性と O 極性ともに反応を示したが、センサ応答 S は Zn 極性の方が大きくなった。一方、Al 膜を上層にキャップをしたサンプル(図 3、4)はエタノールガスに対し応答を示さなかった。Al 膜を成膜することで、ZnO 表面での反応が抑えられ、表面の不活性化が図れたと考えられる。このことから、ZnO 多結晶薄膜ではエタノールに対するガス応答は表面での反応による抵抗変化が主であり、粒界での反応の寄与はほとんどないと考えられる。

4. まとめ

本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により極性の異なる ZnO 薄膜を成膜し、エタノールをターゲットガスとしたガス応答性に対する、成膜時の酸素ガスおよび Al キャップ層の影響について検討した。Zn 極性 ZnO 薄膜では、成膜時の酸素ガスによりセンサ応答 S が増大し、150℃の低温でのガス応答性を高めることができた。また、Al 膜でのキャップは ZnO 表面の不活性化を図り、エタノールに対する応答を抑制させることが分かった。今後は、異なるガス種に対する反応性の評価が課題となる。

参考文献

[1] 板野竜弥,高知工科大学システム工,卒業研究報告 R3 年
[2] 片岡隼風, 高知工科大学シス工, 卒業研究報告 H31 年
[3]Nulhakim L.Makino H.KishimotoS.Nomoto J . Yamamoto T.Enhancement of the hydrogen gas sensitivity by large distribution of c-axis preferred orientation in highly Ga-doped ZnO polycrystalline thin films p323-324,2017

