

層状物質CuFeTe₂を用いた酸素センサの開発

神崎, 雅俊

<https://doi.org/10.15017/1670409>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

(別紙様式2)

氏 名 : 神崎 雅俊

論文題名 : 層状物質CuFeTe₂を用いた酸素センサの開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ガスセンサは気体中の特定物質を検知し、適当な電気信号に変換するデバイスである。可燃性ガスの爆発防止のためのガス漏れ警報器用として実用化され、その後有毒ガス用、プロセス計測用、自動制御用、環境計測用などとして用途が拡大するとともに、次々に新しいガスセンサが提案されている。

ガスセンサにおいて、ターゲットとなるガスは多いが、その中でも重要視されているガスの一つが生命維持に必要な不可欠な酸素である。通常大気中には20%程度含まれているが、その濃度が16%に低下すると脈拍の増加、頭痛悪心や吐き気などの異常を感じるようになる。さらに酸素濃度が低下していくと眩暈、嘔吐や意識が朦朧とするなど危険な状態になり、最悪の場合死に至る。このような事態を防ぐため、工事現場の環境測定等に酸素センサは重用されている。これ以外にも自動車の排ガス測定や半導体の製造プロセス管理など、産業分野でも用いられており応用範囲は広い。既に固体電解質を用いたもの、電池反応を用いたもの、磁気を応用したものなど、幾つかの方式が実用化されているが、現行では一長一短の状態である。

そこで本研究では、新しい動作原理を用いた室温動作型の酸素ガスセンサの開発を試みた。この酸素ガスセンサの動作原理は層状物質の層間（ファンデルワールスギャップ）に酸素分子がインターカレーションすることで、層に垂直方向の電気抵抗率が雰囲気酸素濃度に対応して可逆的に変化することを利用したものであり、この動作原理はこれまで実用化されている酸素センサとは異なるものであり、素子を数百度まで加熱する必要が無いため、家庭などでの使用を目的とした低温動作・低消費電力を実現する酸素センサの実用化が可能であると考えられる。本論文は全6章からなり、以下にその概要を述べる。

第1章では本研究の背景や目的について、上記の内容を含め、各種ガスセンサ、特に現在実用化されている酸素センサについて説明を行った。酸素ガスのセンシングの手段として、層状物質CuFeTe₂を用いて、酸素を高感度で、かつ高速に検出することを目指した。本研究の酸素センサの動作原理となる層状物質のインターカレーションについてその基本原理を説明した後、層状物質CuFeTe₂の構造や物性についての説明を行った。さらに現在市販されている酸素センサの性能を比較し、酸素センサに求められる性能について説明を行った。

第2章では層状物質CuFeTe₂を用いて酸素センシングについて述べた。まず以後の章にわたって共通するCuFeTe₂単結晶の作製方法について説明を行う。次に酸素ガス応答測定装置について説明を

行う。次にCuFeTe₂の酸素ガス応答原理について説明を行い、その後、単結晶の酸素ガス応答の結果と比較を行った。さらに単結晶について微細化することでの酸素応答の変化を説明した上でそれを利用したセンサ性能改善の指針を示した。

第3章ではCuFeTe₂表面へフォトリソグラフィによるウエットエッチングを用いて、単結晶表面に細孔を施した微細加工試料を作製した。本章ではまず、2 mm角のエリア内に多数の細孔を施したフォトマスクを作製した。次にCuFeTe₂薄片にパターンニングを行い、表面にパターンニングが行われていることを確認した。その後ウエットエッチングにより表面に細孔が形成されていることを確認し酸素ガス応答測定を行った。その結果、90 %応答時間が単結晶時の7.5分から微細加工を施すことで2.5分まで改善が得られた。

第4章では遠心力エッチングを用いて単結晶試料に微細加工試料を作製し酸素ガス応答測定を行った。本章ではより大きなエッチング深さと、サイドエッチングの抑制を両立して、深さ方向により異方性のあるエッチングの実現を目的に、ウエットエッチング時に試料に遠心力を付与する遠心力エッチングという手法を取り入れた。まず遠心力エッチングについて説明をした。次に、深さ方向により異方性のあるエッチングの実現のため、エッチング液の選定を行った。Cu, Fe, Te 単体にそれぞれ用いられるエッチング液を調査しその中から酸（4種類）、ならびに酸の混合溶液（1種類）について遠心力エッチングにおけるエッチング評価を行った。次に最も良いエッチング特性がみられた試料について酸素ガス応答特性評価を行った。このセンサを用いることで前章のセンサと比べて酸素応答時のセンサの抵抗変化が9.4倍となった。

第5章ではCuFeTe₂単結晶からセラミックスを作製した。CuFeTe₂単結晶を微粉末化し、微粉末化した試料を一軸加圧、その後一定温度で加熱することでセラミックスが得られる。本章ではCuFeTe₂単結晶の微粉末の粒径を一定に揃え、焼結温度を変えた際の試料を作製しその酸素ガス応答を測定した。さらにそれら試料断面の観察をSEMを用いて行った。得られたSEM画像から画像処理ソフトウェアを用いて試料断面の空隙率の算出を行った。これらの結果から考察を行うとともに最も条件の良い作製条件では3.3%の分解能が実現できた。

第6章では第1章から第5章までの研究の総括が行われた。今回の研究において、単結晶表面への微細加工試料及びセラミックス試料を開発することに成功した。微細加工により、単結晶試料と比べて高速な応答を実現でき、セラミックス試料により高分解能な応答が実現し、層状物質CuFeTe₂の酸素センサとしての応用の可能性を示すことができた。