

審査の結果の要旨

氏 名 飯塚 和幸

本論文は「プラズマスプレーPVDによる高感度半導体ガスセンサ創製」と題して、従来の半導体式ガスセンサモデルを精緻化し、これに基づき高感度センシングを可能とするセンサ設計開発の指針を明示すると共に、プラズマスプレーPVD (PS-PVD) によりナノ粒子多孔質膜を作製して高感度センシングを実証し、本プロセスの特徴と優位性を論じたものである。

近年問題となるシックハウス症候群は、家具や建築資材から放散する揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) に起因することから、世界保健機構は、健康への指針として、その室内濃度許容値を数 10 ppb レベルの極低濃度と定めている。これに呼応し、VOC (特に、検出が困難とされるホルムアルデヒド) を簡易にリアルタイムで計測するセンサが求められているが、従来のゾル・ゲル法などで作製された半導体ガスセンサは、上述指針値の低濃度ガスを検出できていない。このような背景に鑑み、本論文では、従来のセンサモデルを精緻化し高感度化を達成するに必要な要件、及びセンサ構造の設計指針を明示し、プラズマスプレーPVD法を利用して上記許容値のセンシングを可能とするセンサ開発を実証している。本論文は以下の6章から成る。

第1章は序論であり、シックハウス症候群と主要因子であるVOC類のガイドライン、半導体ガスセンサの原理・特徴と既存研究の特徴と課題、及びプラズマスプレーPVD法の原理・特徴を説明し、本研究の位置付けと目的を明確化している。

第2章では、従来の拡散反応を基本とするガスセンサモデルの基本特性と限界を明確化した上で、マルチスケールの多孔質膜内への目的ガス拡散と粒子表面での酸化反応、及び膜内の電流密度の空間分布を考慮したモデルを提案している。本モデルにより、膜組織と電極形態を含むセンサ構造を反映させたセンサ感度の導出が可能であり、感度が膜内の相対ガス濃度と電極間距離の関数となるため、高感度化・高速応答化には、ガス拡散に大きく寄与するマクロ細孔の導入が重要であることを定量的に説明している。

第3章では、高周波誘導結合型プラズマ装置を用いた酸化スズ多孔質膜の作製について論じている。各種プラズマスプレー条件によって種々組成・組織を有する膜が堆積可能である事を示し、酸素供給速度やその他諸条件の最適化により、平均粒径 20 nm 程度で~150 nm 程度のマクロ細孔を有するナノ粒子多孔質 SnO₂ 膜の創製に成功してい

る。また、これら組織形成過程の基本的なメカニズムを平衡プラズマ化学種計算と錬成させて説明している。

第4章では、第3章で確認した多様な組成・組織の膜と、種々電極間距離・印加電圧、及び Pt 触媒添加有無の種々条件でセンサを作製して、ホルムアルデヒドに対する感度を測定し、センサ構造と感度との相関を系統的に明らかにした。結果として、ナノ粒子多孔質 SnO₂ 膜で高感度が得られること、粒径、多孔組織、膜厚により高感度化に対する最適な電極間距離と印加電圧が存在することを見出している。更に、同一センサ構造に対しては、Pt 触媒添加濃度により最大感度を与える温度を低温側にシフトさせられることや、膜組織・センサ構造によって最高感度を与える最適な触媒量が存在することなどを明らかにしている。最終的に、これらの結果を踏まえた最適設計構造を有するセンサにより、これまで半導体式センサでは困難であった 20 ppb の極低濃度ホルムアルデヒドを十二分に優位な感度で検出・実証したことは、特筆すべき成果といえる。

第5章では、第2章で検討したセンサモデルを用いたシミュレーションと第4章の実験結果を対比してセンサ挙動に関して総括的な考察を与えている。実験的に確認された結果は当該モデルによって基本的に再現され、被検ガス拡散を促進するマクロ細孔組織と、局所的な電流集中を抑えて膜内に平均的に高い電流密度を実現する電極構造・印加電圧が高感度化達成の主要な要因であることが示されている。また、特定の条件下で確認されるモデルと実験結果との相違点から、局所的ジュール発熱も限定的ではあるが高感度化に影響を与える因子である事を示唆し、より精緻なセンサ設計への指針を提示している。一方、Pt 触媒添加を高感度化へ効果的に利用するためには、膜表面での局所的な被検ガスの急速な酸化反応を防ぐよう添加量の最適化が重要となるが、この点で、多孔質 PS-PVD 膜組織が好ましい組織であり高感度化においても優位性を有することを明示している。

第6章は総括であり、高感度センサの設計指針とプラズマプロセス指針を要約すると共に、他種ガスへの適用など将来の展開可能性をまとめている。

以上を要すると、本研究は、センサモデルの精緻化に基づき、高感度半導体ガスセンサの設計開発指針を明確化すると共に、プラズマプロセスによりナノ粒子多孔質膜の創製によって VOC の高感度センシングを実証したものであり、材料工学分野に対する貢献は極めて大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。