

## 論文の内容の要旨

### 論文題目「レーザー及びスパッタリングによって作製した 機能性酸化亜鉛薄膜に関する研究」

学位申請者 木下 理裕

キーワード：酸化亜鉛 液中レーザーアブレーション法 光学薄膜 水晶微小天秤法  
半導体ガスセンサ

酸化亜鉛はレーザー及びスパッタリングによって機能性薄膜を作製する技術が数多く報告されている。酸化亜鉛は高屈折材料であり、薄膜にすると透明な薄膜が形成できるため、その特性を利用して光学薄膜としての用途がある。また、n型半導体の特性も有していることからガスセンサとして用いることが可能である。

スパッタリングと液中レーザーアブレーションを用いて酸化亜鉛薄膜を成膜した。異なる成膜手法を用いることで、薄膜の形態が上述の特性に与える影響を調べ、機能性の違いを明らかにすることが可能となる。スパッタリングはごく薄い膜の膜厚調整、かつ緻密な膜を成膜することが可能となる。液中レーザーアブレーションでは、凝集体を作製できることやナノ粒子の形状を変更することが容易であり、スパッタ膜よりも粗く空孔率の高い膜を成膜が可能となる。スパッタリングは緻密な膜を成膜することで透明薄膜を成膜できるので光学薄膜として利用することができると考え、その機能性を調べた。スパッタリングと液中レーザーアブレーションにより異なる膜形状の薄膜を成膜できるので、ガスセンサとしての応用が考えられる。また、液中レーザーアブレーションにより作製したナノ粒子を用いて室温でかつ高感度で検知が可能であるガスセンサを作製できる可能性がある。

本研究では、酸化亜鉛薄膜をスパッタリングと液中レーザーアブレーションにより成膜し、その光学特性とガスセンシング特性の評価を行い、工業的な応用の可能性を検証した。

第一章では、酸化亜鉛の基本特性と工業的実用例等の基本について述べた。また、薄膜として成膜すると透明薄膜であり、n型半導体であることから第二章以降の光学薄膜とガスセンサとしての応用の可能性について述べた。

第二章では、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と酸化亜鉛の異なる屈折率を有する材料を組み合わせることで植物の成長に必要な波長の光を効果的に取り込み、温室内の温度上昇の抑制と植物育成が可能となる光学薄膜モデル構築の検討を行った。スパッタリングで作製したPTFE薄膜は屈折率が低く、透明性が高いことが知られている。光学薄膜の特性に利用する温室栽培では、複数種類の植物が育成可能である等の利点があるが、天候に影響されて温室内の温度上昇による作業環境と植物育成に影響を及ぼす。そのために空調機や冷水器等を用いて温度上昇を防いでいる。よって、温室内で空調機や冷水器等の機器を

用いずに温室内の温度上昇を抑制させることが求められている。

このことから、屈折率の異なる酸化亜鉛薄膜と PTFE 薄膜を組み合わせ光学薄膜とすることで植物育成に必要な波長 500 nm～600 nm の透過率を上昇させながら温度上昇を抑制できる光学薄膜の構成を提案した。

第三章では、検知膜に使用した酸化亜鉛の膜形態とガス特性評価の関係性をエタノールガス吸着ガス特性から検討した。人体に影響のある揮発性有機化合物 (VOC) のガスの大部分は不可視であるため、ガスセンサによる定量化する必要がある。室温で動作し、ガス分子を吸着し膜の質量変化を測定する水晶微小天秤法 (QCM) がある。成膜方法に依存して、それらの感知特性は、粗さおよび表面形態によって影響を受けることが予想される。酸化亜鉛膜は、スパッタリングと液中レーザーアブレーションという異なる成膜手法により成膜した、それぞれの薄膜は比較的平滑かつ緻密または多孔質の表面形態を有することがわかった。これら酸化亜鉛薄膜を用いてエタノールガス検知特性を評価した。その結果、膜の状態とガス吸着の関係性に相関があることが判明した。また、ポーラス膜では内部にエタノールガス分子が浸透し、吸着することがわかった。また、今回の研究からガス分子の浸透深さはほぼ一定であることがわかった。これらのことよりエタノールガスセンサとしての吸着感度は優位性のあるものではないことが判明した。

第四章では第三章で行った QCM によるエタノールガス吸着性が低かったために高感度検知が可能である半導体ガスセンサを用いてエタノールガス検知評価を行った。しかし、半導体ガスセンサは室温検知ができないので高感度かつ室温検知を可能とすることができれば、工業的な用途も広がるものと考えられる。半導体ガスセンサ用いることでエタノールガスを室温において 50ppm 程度のエタノールガスの検知でき、センサとして使用できることが示唆された。

第五章ではこれまでの検討結果を総括とした。すなわち、光学薄膜及びガスセンサにおいて実用化に向けた実験により、工業製品として、温室栽培用フィルムと簡便かつ高感度のエタノールガスセンサの開発が可能であることが示唆された。

以上、本論文は酸化亜鉛の透明薄膜と n 型半導体の特性に着目し、スパッタリングおよび液中レーザーアブレーションにより成膜をしたことにより光学薄膜とエタノールガスセンサへの応用の可能性を示した。これら検討結果は工業的及び学術的に意義のあるものと考えられる。