

東海大学大学院 平成 30 年度博士論文

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

指導 岩森 暁 教授

東海大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻

木下 理裕

## 目次

第1章 序論	
1.1 酸化亜鉛	3
1.2 酸化亜鉛薄膜作製方法	5
1.2.1 噴霧熱分解法	5
1.2.2 静電噴霧堆積法	6
1.2.3 真空蒸着法	7
1.2.4 スパッタリング法	8
1.2.5 液中レーザーアブレーション法	9
1.2.6 ドロップコート法	10
1.3 目的	11
参考文献	12
第2章 酸化亜鉛を用いたハウス栽培用光学薄膜の設計と実証実験	
2.1 緒言	14
2.2 光学薄膜	15
2.3 酸化亜鉛	16
2.4 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	17
2.5 光学薄膜モデル構築	18
2.6 実験方法	20
2.6.1 光学薄膜成膜方法	20
2.6.2 育成植物選定	21
2.6.3 簡易温室作製方法	22
2.7 結果と考察	26
2.7.1 透過率測定結果	26
2.7.2 湿度と温度測定結果	28
2.7.3 豆苗測定結果	31
2.8 結言	33
参考文献	34
第3章 QCM 検知膜に酸化亜鉛を用いた際の表面形態がエタノールガス検知挙動に及ぼす影響	
3.1 緒言	36
3.2 水晶微小天秤法 (QCM)	37

3.3	実験条件	38
3.3.1	スパッタリング法	38
3.3.2	液中レーザーアブレーション法	39
3.3.3	ドロップコート法	39
3.4	実験方法	40
3.4.1	エタノールガス生成方法	40
3.4.2	エタノールガス検知方法	41
3.5	結果と考察	42
3.5.1	Atomic Force Microscope (AFM)結果	42
3.5.2	Scanning Electron Microscope (SEM)結果	44
3.5.3	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)結果	47
3.5.4	エタノールガス検知特性結果	49
3.6	結言	52
	参考文献	53
第4章 液中レーザーアブレーション (LAL)法により作製した酸化亜鉛を用いた半導体ガスセンサによるエタノールガス検知特性		
4.1	緒言	57
4.2	実験方法	58
4.2.1	半導体ガスセンサ成膜方法	58
4.2.2	ガス検知方法	58
4.3	結果と考察	59
4.3.1	Transmission Electron Microscope (TEM)結果	59
4.3.2	X-ray diffraction (XRD)結果	60
4.3.3	ガス検知結果	61
4.4	結言	65
	参考文献	66
第5章	総括	68

# 第 1 章 序論

亜鉛は通常、銅や鉛などの鉱石中でベースメタルに伴って産出する。亜鉛は親銅元素であり、酸化物よりもむしろ硫化物を形成しやすい性質を有している。硫化亜鉛からなる閃亜鉛鉱は 60-62 %と高濃度に亜鉛を含むため、最も多く採掘されている亜鉛鉱物である<sup>(1-1)</sup>。これらを接触酸化法や直接燃焼法等により酸化亜鉛を生成する。本研究では、酸化亜鉛に注目し酸化亜鉛薄膜を用いてその機能性を評価した。酸化亜鉛はスパッタリングやレーザーによって機能性薄膜を製作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特性評価を行う。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の特性評価も行う。

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。また、緻密な膜を成膜することで透明薄膜を成膜できる。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制御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。

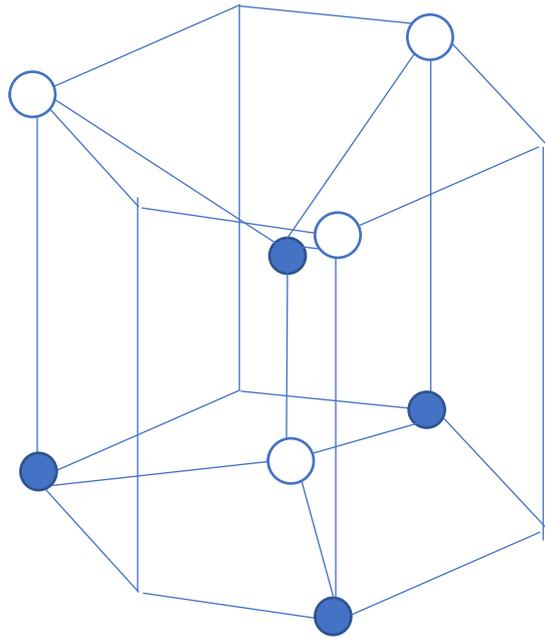
光学薄膜として特性評価するためにスパッタリング法によって成膜を行い、その機能性を確認した。スパッタリングと液中レーザーアブレーションにより膜形状の異なる薄膜を成膜できるので、ガスセンサとしての応用が考えられる。また、液中レーザーアブレーションにより作製したナノ粒子は、表面積が大きいため室温、かつ高感度で検知が可能となるガスセンサを作製できる可能性がある。これらの観点より酸化亜鉛薄膜の機能性について検討し、工業製品に応用の可能性を検討する。

## 1.1 酸化亜鉛

酸化亜鉛は紀元前 4000 年から銅との合金である真鍮として用いられていた。精錬技術の発展とともに亜鉛を熱することで発生する亜鉛蒸気と、酸素を接触させる接触酸化法を用いることで酸化亜鉛を生成していた。酸化亜鉛は、六方晶ウルツ型(図 1-1)の結晶構造であり、透明薄膜、導電性、n 型半導体、触媒作用、ギ酸分解反応、光触媒作用等の特性がある(1-2~5)。また、これらの特性を利用して現在では様々な工業製品に利用されている。

電子部品としてバリスタがあり、バリスタは 2 つの電極をもつ電子部品で、電圧により電気抵抗を変化させることで他の電子部品を高電圧から保護するためのものである。

自動車用タイヤゴムの内容物としても使用されている。天然ゴムだけでは必要な強度が出ないためにカーボンを補強材として加硫を進めることにより強度を向上させている。そのために加硫を促進させる必要があり、加硫を進めるのに加硫促進剤が必要となる。その加硫促進材を補助するために加硫促進補助剤として酸化亜鉛が用いられている。その他にも酸化亜鉛には消炎作用、収れん作用、被覆作用、紫外線遮蔽作用等があるために軟膏や、UV カット化粧品等で用いられている。表 1-1 に酸化亜鉛の基本特性を示す。



### 酸化亜鉛結晶構造

- ：亜鉛原子
- ：酸素原子

図 1-1 酸化亜鉛結晶構造

表 1-1 酸化亜鉛基本特性

酸化亜鉛基本特性	
化学式	ZnO
化学式量(g · mol <sup>-1</sup> )	81.39
融点(°C)	1975 (加圧下)
密度(g · cm <sup>-3</sup> )	5.5~5.7
硬度	4~5
屈折率	1.9~2.0
溶解度(g/100g · H <sub>2</sub> O)	3~5 × 10
熱容量(J/K · mol)	40.3
熱伝導度(W/m · K)	25.2
結晶構造	六方晶ウルツ型構造

## 1.2 酸化亜鉛薄膜作製方法

### 1.2.1 噴霧熱分解法

液相法の一つである噴霧熱分解法は、原料溶液（前駆体）を噴霧して微小液滴を作り、高温反応雰囲気中に導入することによって原料の周囲ガスとの反応ないし熱分解によって種々の化合物等の微粒子を得る方法である。図 1-2 に装置概略図を示す<sup>(1-6)</sup>。

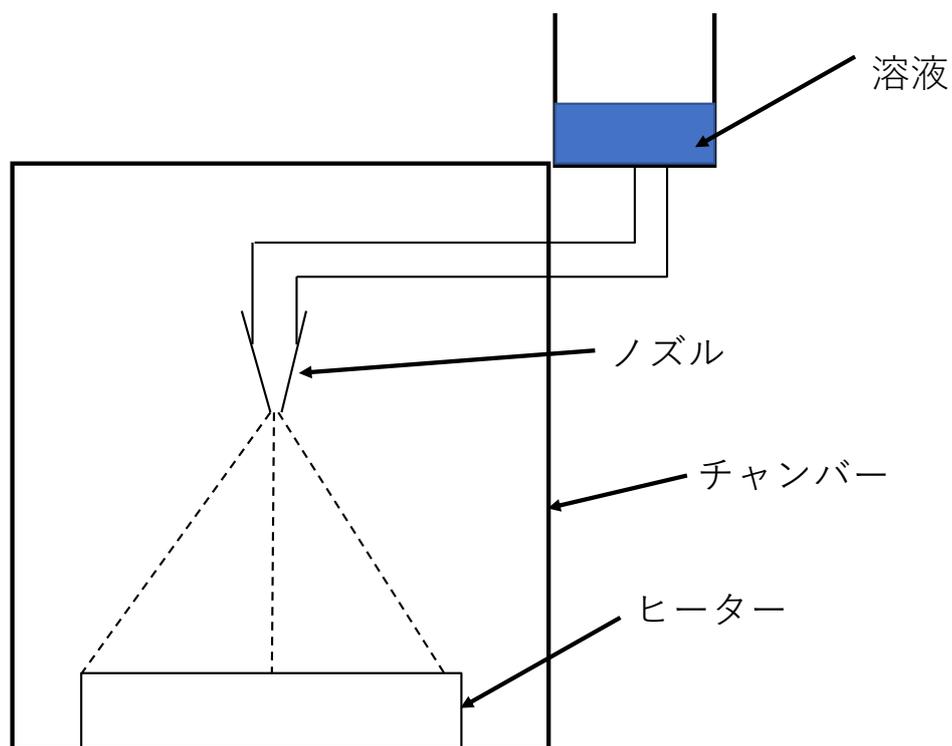


図 1-2 噴霧熱分解法概略図

### 1.2.2 静電噴霧堆積法

静電噴霧堆積法とは、有機、無機高分子など様々な物質の溶液や分散液を静電気力により噴霧させて堆積させる手法である<sup>(1-7)</sup>。概略図を 1-3 に示す。溶液や分散液をノズルに通しノズルの先端に高電圧をかけると帯電液的形成され、帯電液滴は表面張力を打ち破ることで微細な粒子となり静電気力の反発によりスプレー状となる。スプレー状となった微細な粒子は静電気力により対向電極に引き寄せられ堆積する手法である。この手法は、プロセスが簡便や微粒子作製が可能であるがスパッタリング法のような緻密で均一な膜は成膜できない。

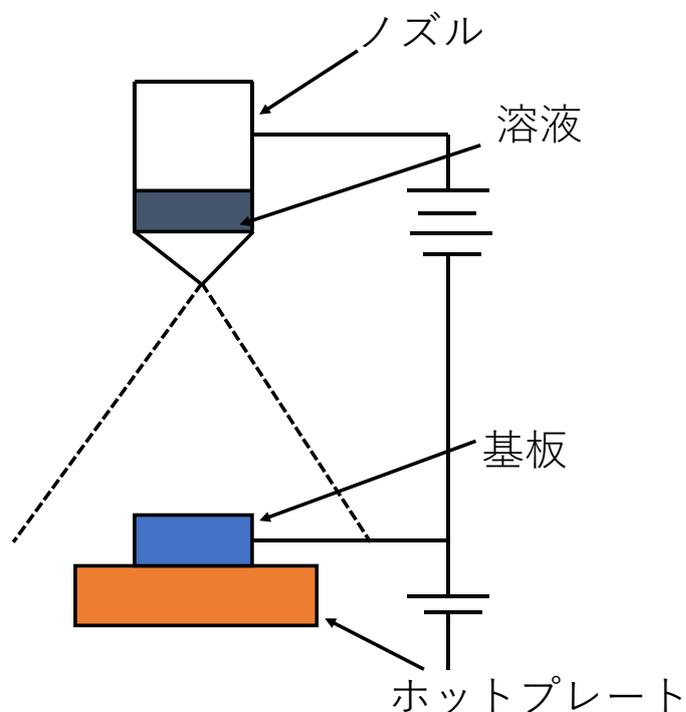


図 1-3 静電噴霧堆積法概略図

### 1.2.3 真空蒸着法

真空蒸着法は、真空中で金属や金属酸化物などの成膜材料を加熱して、熔融・蒸発または昇華させて、基材や基板の表面に蒸発、昇華した粒子を付着・堆積させることで成膜する手法である<sup>(1-8)</sup>。概略図を図 1-4 に示す。この方法では、蒸発させ成膜することから成膜レートは速いが付着力においては弱いという特徴を有している。

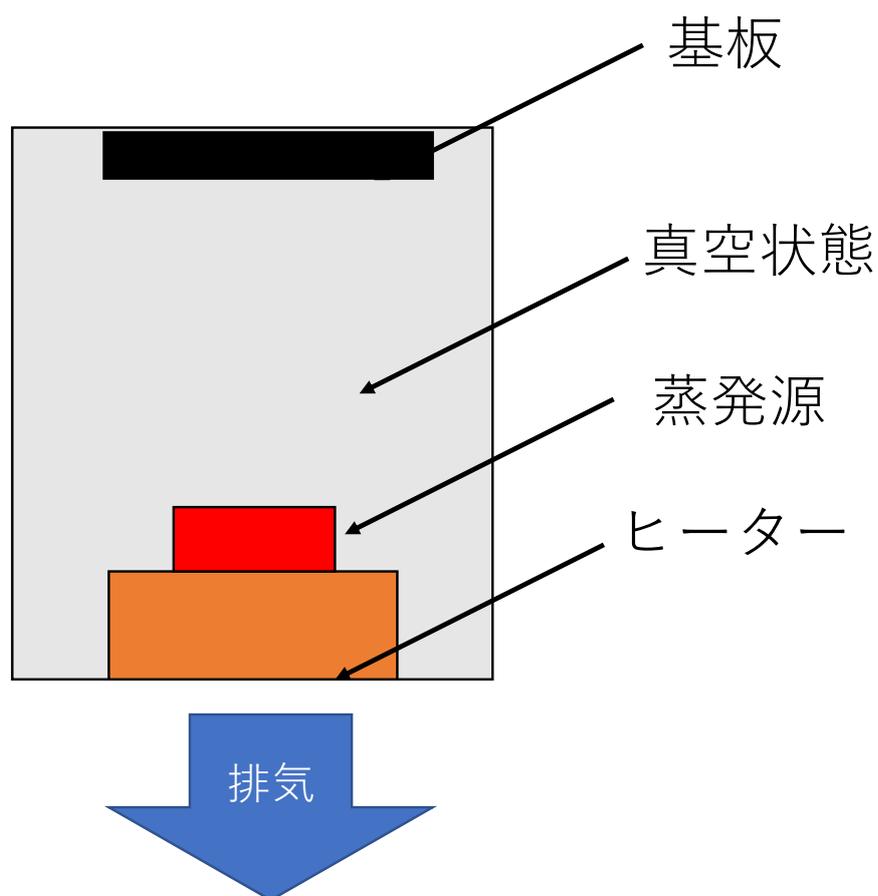


図 1-4 真空蒸着概略図

### 1.2.4 スパッタリング法

図 1-5 にスパッタリング法の概略図を示す。スパッタリング法は物理的蒸着法 (PVD) の一種で、イオンを固体ターゲット材料に打ち込むことによって材料原子を物理的に弾き出し、その原子を基板上に堆積させる手法である<sup>(1-9)</sup>。PVD や他の手法に比べると、膜の均一性や密着性が優れている。スパッタリング法の中でも、高周波を導入することによってプラズマを発生させ、さらにターゲット下部に磁石を設置してプラズマイオンをターゲット付近に集中させる方法を RF マグネトロンスパッタリング法とよぶ。スパッタリング法の最大の利点は、緻密で均一な膜が堆積できるために低い温度でアニールできる点にある。また、スパッタリング時間を変化させることで、細かな膜厚の調整が容易にできる。

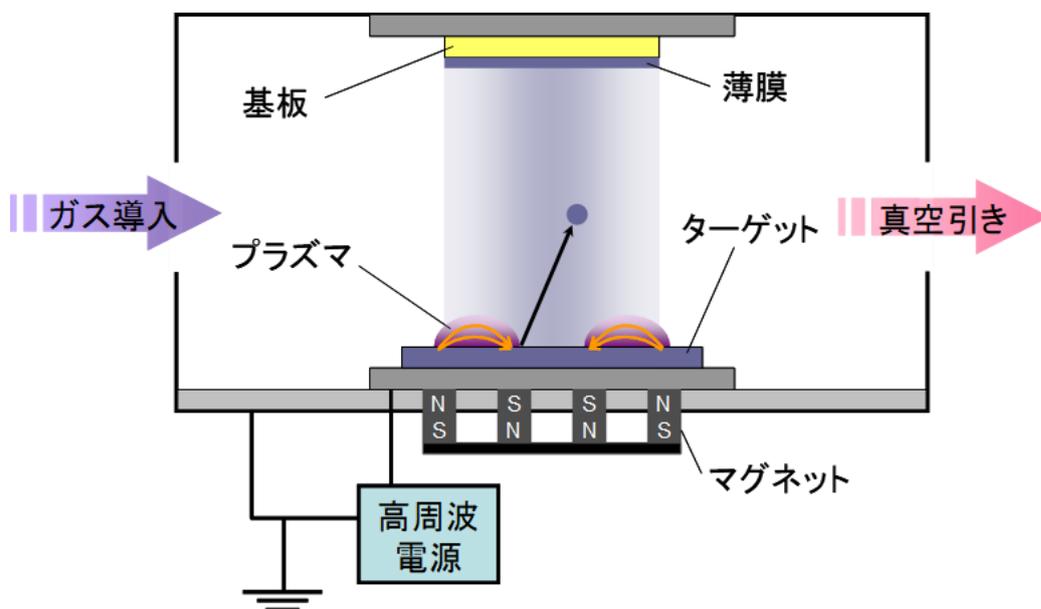


図 1-5 RF マグネトロンスパッタリングの原理

### 1.2.5 液中レーザーアブレーション法 (LAL)

図 1-6 に装置概略図を示す。レーザー光を溶液中の金属上に集光し、集光点近傍のみが高温状態になり、瞬時に蒸発し、ナノ粒子を生成する<sup>(1-10)</sup>。液中レーザーアブレーション(LAL)では、蒸発してナノ粒子になった直後に溶液と反応し化合物を生成する。この時点では、分子状態であるが、集光点近傍を離れると周囲の溶媒により急速に冷却され、化合物が凝集しナノ粒子化する。気圧やガス組成を制御するチャンバーや、冷却剤等を必要とせず装置構成がシンプルかつ簡便な操作が可能となる。生成したナノ粒子は液中に存在するため回収率が高く、環境への影響が少ない等の利点が考えられる。よって簡便で低コストかつ環境適合性の高い化合物の生成が可能となる手法である。

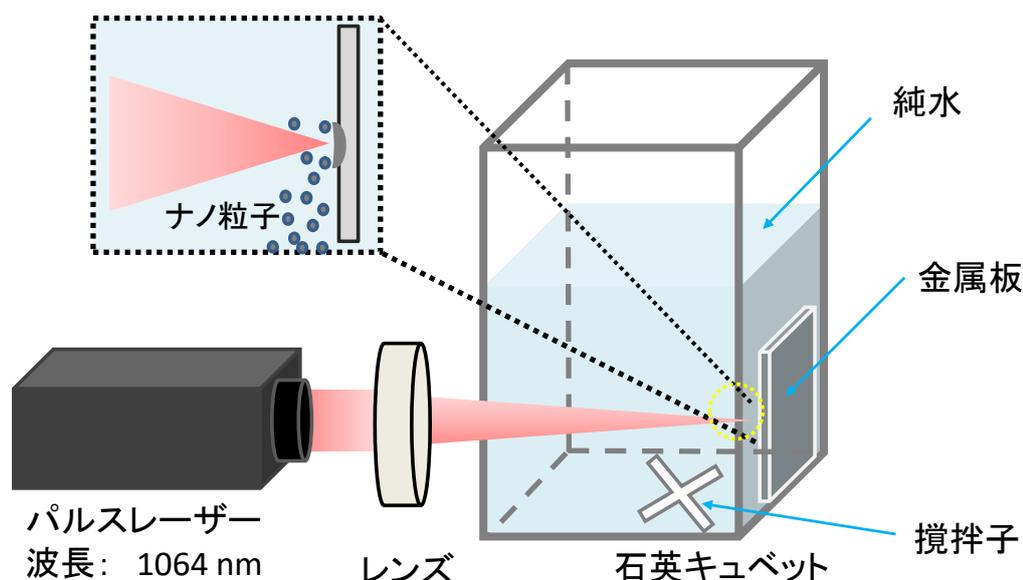


図 1-6 液中レーザーアブレーション法装置概略図

### 1.2.6 ドロップコート法

液中レーザーアブレーション法等で生成したナノ粒子が混ざっている溶液をピペット等で基板の上に滴下する手法である。図 1-7 に概略図を示す。基板の上に溶液を滴下し、乾燥とアニーリング処理をすることで薄膜を成膜する。この手法は凝集体膜を成膜することが可能であるがスパッタリング法のように均一膜は成膜できない欠点がある。

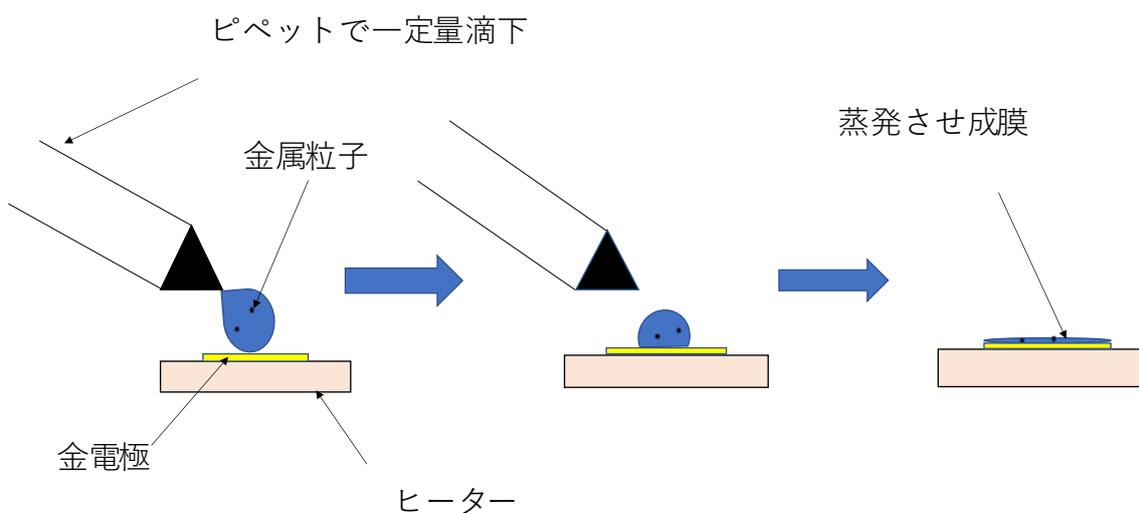


図 1-7 ドロップコート法概略図

### 1.3 目的

本研究においては酸化亜鉛をスパッタリングと液中レーザーアブレーションによって作製した。

第2章ではポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と酸化亜鉛の緻密な膜を組み合わせることで光学薄膜とし、ハウス用のフィルム膜としてハウス内温度上昇の抑制と植物育成に必要な可視光を効果的に取り入れることで植物育成を可能とすることを検討する。

第3章では、スパッタリング法と液中レーザーアブレーション法によって異なる膜を成膜し水晶微小天秤法(QCM)の検知膜としエタノールガス検知特性と膜状態の相関を検討する。

第4章では、液中レーザーアブレーション法を用いることで半導体ガスセンサの検知膜とし、高感度ガスセンサの可能性を確認する。

これらのことより酸化亜鉛薄膜の成膜手法による異なる機能性を確認する。

## 1 章 参考文献

- (1-1) N. N. Greenwood and A. Earnshaw, (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- (1-2) D. J. M. Bevan and J. S. Anderson: *Disc. Faraday Soc.* 8 (1950) 238.
- (1-3) W. A. Lazier and H. Adkins: *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 353.
- (1-4) Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi and K. Tamura: *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 3081.
- (1-5) Y. Fujita and T. Kwan: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 31 (1958) 830.
- (1-6) V. R. Shinde, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, Y. M. Lua and W. S. Hwangb: *Sens. Actuators B* 120 (2007) 551.
- (1-7) B. N. Joshi, H. Yoon, S. H. Na, J. Y. Choi and S. S. Yoon: *Ceram. Int.* 40 (2014) 3647.
- (1-8) M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei and L. Shu-ying: *Thin Solid Films* 357 (1999) 98.
- (1-9) W. Y. Liu and J. S. Yang: *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 269.
- (1-10) Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki: *J. Colloid. Interface. Sci.* 300 (2006) 612.

## 第2章 酸化亜鉛を用いたハウス栽培 用光学薄膜の設計と実証実験

## 2.1 緒言

現在、日本の農業においては多くが屋外にて農作物を育成している。しかし、屋外育成では天候不順、大雨や災害等、多くの欠点がある。これらの理由により安定した栽培量の確保や品質の一定維持が求められている。そのため、屋内栽培の普及が進められている。屋内栽培には、完全制御型の植物工場と太陽光利用型であるハウス栽培が存在する。

完全制御型は照明灯や空調で植物に最適な条件を人工的に維持し育成することが可能である。しかし、常に育成最適条件に環境を維持しなくてはならないのでコストが上がる傾向にある。また植物により最適な育成条件が異なるために、同時に育成可能な植物が限られている等の欠点が存在する。

一方で太陽光利用型のハウス栽培には2種類あり、太陽光単体型と人工灯併用型がある。太陽光利用型のハウス栽培では、複数種類の植物が育成可能である等の利点がある。しかし、天候に影響されてしまうことがある。

太陽光単体型では、天候に植物の育成状況が影響されるだけでなく温度調整が難しいためにハウス内作業者の健康に影響を与えることがある。

人工灯併用型では、天候が育成状況に及ぼす影響を低減させることが可能である。しかし、人工灯を利用することで太陽光単体型に比べてコストが増大する傾向にある。また、太陽光利用型の両方においてハウス内での温度上昇を防ぐために空調機や冷水器等を用いて温度上昇防いでいる。様々な機器を用いることで安定した栽培量と一定品質の維持は可能になったが、コストが屋外栽培に比べて増大する傾向にある。太陽光利用型である太陽光単体型のハウス栽培において、空調機や冷水器等の機器を用いずにハウス内の温度上昇を抑制させることが求められている。また、紫外線も植物に影響を与えるため透過の抑制が求められている。光学薄膜を用いることで空調機等の機器に頼らず温度上昇の抑制や植物育成に影響を与えずに栽培できる可能性があると考えた。そのために、光学薄膜モデルの構築が必要であり、屈折率の異なる酸化亜鉛とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に着目した。

本研究では、酸化亜鉛と PTFE 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、ハウス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。

## 2.2 光学薄膜

光学薄膜とは、基板上に異なる屈折率を有する薄膜を組み合わせ、成膜することで光の反射や干渉を利用することにより特定波長の反射を弱めたり、強めたりすることができる。その性質を利用することで基板本来の特性とは異なる特性を有することが可能となる。光学薄膜を図 2-1 に示す。図 2-1 の光学薄膜が色の異なる層で表しているのは屈折率が異なる材料であることを表している。

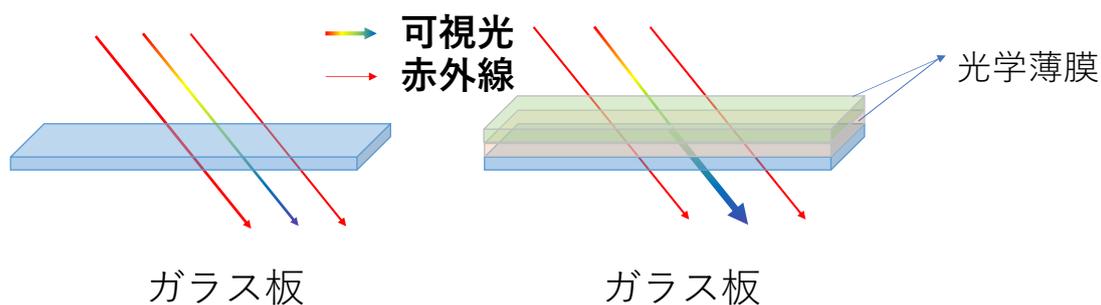


図 2-1 光学薄膜

## 2.3 酸化亜鉛

酸化亜鉛の薄膜成膜を図 2-2 に示す. 酸化亜鉛の屈折率は 2.0 である. 高屈折率を有していて, スパッタリング法を用いて成膜を行うと温度上昇に影響を与える赤外線を反射させる光学特性を有している<sup>(2-1,2)</sup>. また, Dave らが報告しているように酸化亜鉛薄膜のみを成膜した場合, 透過率は可視光領域においても 80%程度である. よって本研究においては植物育成には不向きであると考えられるので酸化亜鉛薄膜のみの検討は行わない<sup>(2-3)</sup>.

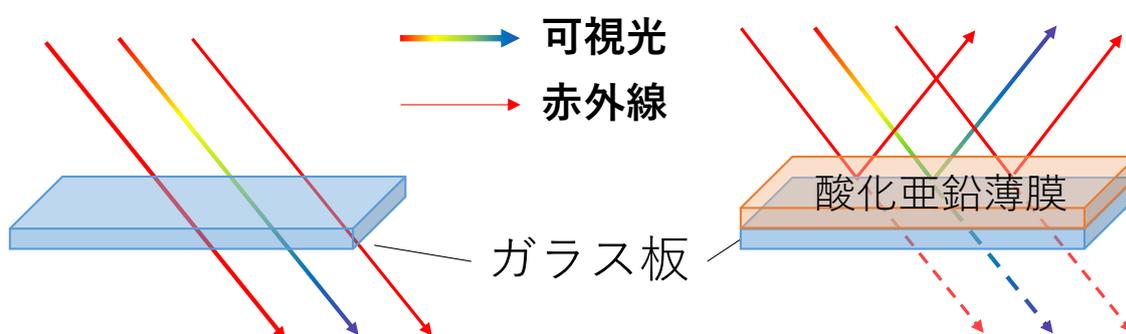


図 2-2 酸化亜鉛薄膜

## 2.4 ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の薄膜成膜を図 2-3 に示す。PTFE は、フッ素原子と炭素原子から成り立つフッ素樹脂であり白色の高分子である。耐熱性や化学的安定性が優れている。高周波スパッタリングによって作製した薄膜の可視光領域での屈折率は 1.34 であることが知られている。また、スパッタリング法を用いて成膜を行うと植物育成に必要な可視光の透過率が向上し、光の反射を抑える光学特性を有する<sup>(2-4~6)</sup>。

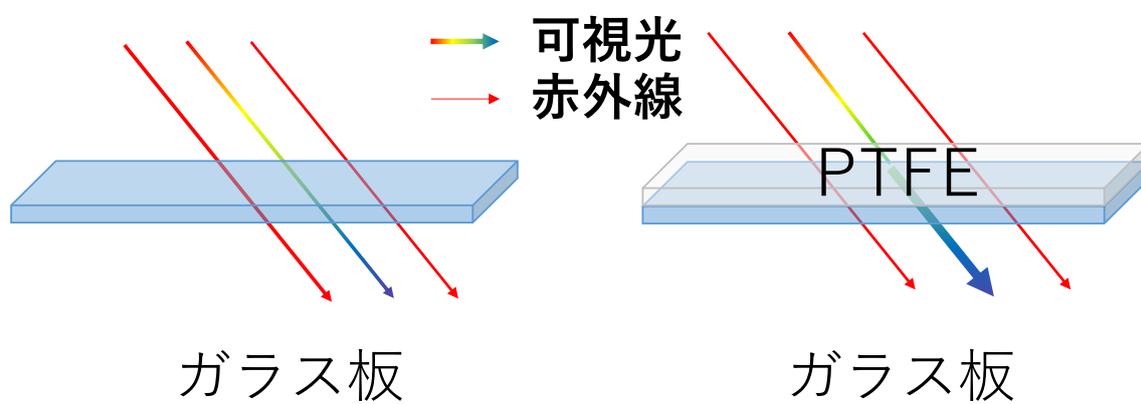


図 2-3 PTFE 薄膜

## 2.5 光学薄膜モデル構築

図 2-4, 図 2-5 に積層膜のモデル図を示す. 材料には高屈折材料である酸化亜鉛と低屈折材料である PTFE を使用した. 植物育成には 500 nm 付近の可視光が必要である<sup>(2-7)</sup>. これより必要光領域 550 nm の可視光とした場合(2-1)式を用いて PTFE を 100 nm の厚さとした. また, PTFE を 100 nm としたときに 550 nm 波長の透過率が強まるように酸化亜鉛薄膜の膜厚を変えて実験した結果, 酸化亜鉛の厚みは 130 nm とした.

図 2-4 に示すようにスライドガラスの両面に PTFE を成膜することで植物育成に及ぼす影響を確認した.

図 2-5 では, スライドガラス上部に酸化亜鉛を挟むように PTFE を成膜することで三層膜を形成した. 三層膜を形成したのは赤外線反射と可視光透過の特性を得るためである. これらの特性を有することで植物育成と温度に対する影響を確認した.

$$d = \frac{\lambda}{4n} \quad (2-1)$$

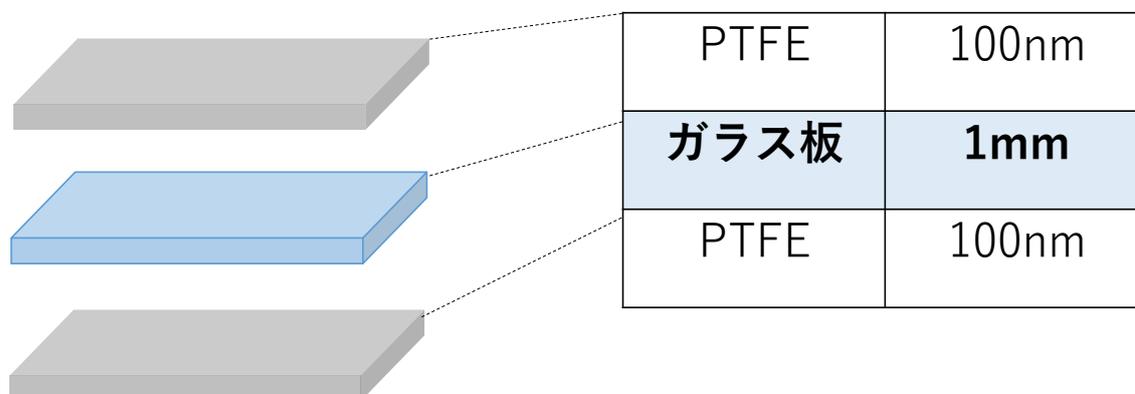


図 2-4 PTFE 成膜モデル

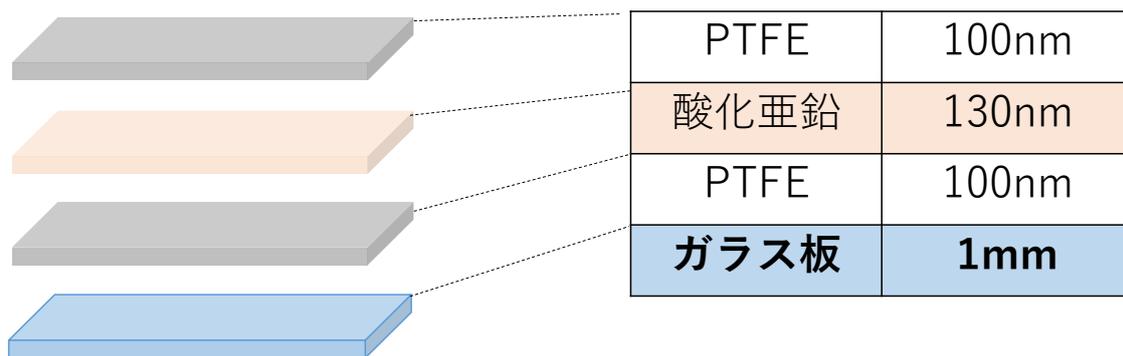


図 2-5 PTFE と酸化亜鉛成膜モデル

## 2.6 実験方法

### 2.6.1 光学薄膜成膜方法

本実験では，高周波スパッタリング装置（ULVAC 社製）を使用した．光学薄膜基板としては，無色透明かつ高耐熱性，高耐久性を有するスライドガラス（S1112，松浪硝子工業株）に酸化亜鉛と PTFE を成膜した．大きさは，26 mm × 76 mm，厚さ 1.5 mm であり屈折率は 1.5 である．表 2-1 には成膜条件を示す．

表 2-1 成膜条件

ターゲット材料	PTFE	酸化亜鉛
導入ガス	Ar	O <sub>2</sub>
成膜電力(W)	35	150
成膜時間(min)	10	12
膜厚(nm)	100	130

## 2.6.2 育成植物選定

本薄膜を有する簡易温室の特性を評価するために使用植物を比較検討した。表 2-2 にその結果を示す。比較すると豆苗は土の交換や肥料の散布などの育成費用のかからない水耕栽培による育成が可能で、なおかつ成長速度が速い。また、豆苗の育成には 465 - 470 nm と 625 - 630 nm の波長が必要となる。1 週間前後で簡易温室上部に設置したガラス板に茎が到達するために育成期間は 6 日間とした。測定前の茎の高さは 110 mm として全ての茎を同じ高さに調整し、切り落とした。茎の測定は 2 日おきに水の交換と同時に行った。茎 1 本の測定では成長がしにくいことに加え、茎それぞれの成長には誤差が生じるため豆苗をパックの状態で行い、評価には茎それぞれの高さを測定したものを平均した。

表 2-2 育成植物比較

	豆苗	パセリ	ハツカダイコン
成長の早さ	早い	遅い	早い
栽培方法	水耕栽培	土耕栽培	水耕栽培
適正温度	15～25℃	15～20℃	15～20℃
茎の太さ	細い	細い	細い
重さ	軽い	軽い	軽い

### 2.6.3 簡易温室作製方法

図 2-6 に装置全体を示す。図 2-7 (a.b.c.d) に簡易温室の簡略図を示す。簡易温室には、外部からの温度影響を防ぐために断熱性の高い発泡スチロールを用いた。大きさとしては、95 mm×380 mm、高さ 295 mm であり、3 個使用した。簡易温室内部全体に光を照射するために発泡スチロールの上部中央部分をスライドガラス 8 枚分の穴をあけ成膜したスライドガラスを設置した。

スライドガラス下部に温度計と湿度計を設置することで常時、植物付近の温度と湿度を測定可能とした。植物育成に必要な光はそれぞれ赤外線領域のためにハロゲンランプ (JDR110V75W-E11, 株式会社ラウダ) を、可視光領域では白色 LED 灯 (LDA14D-G/K100/W パナソニック) を使用した。

簡易温室の上部表面からの高さを、ハロゲン灯, LED 灯ともに 5 cm とした。

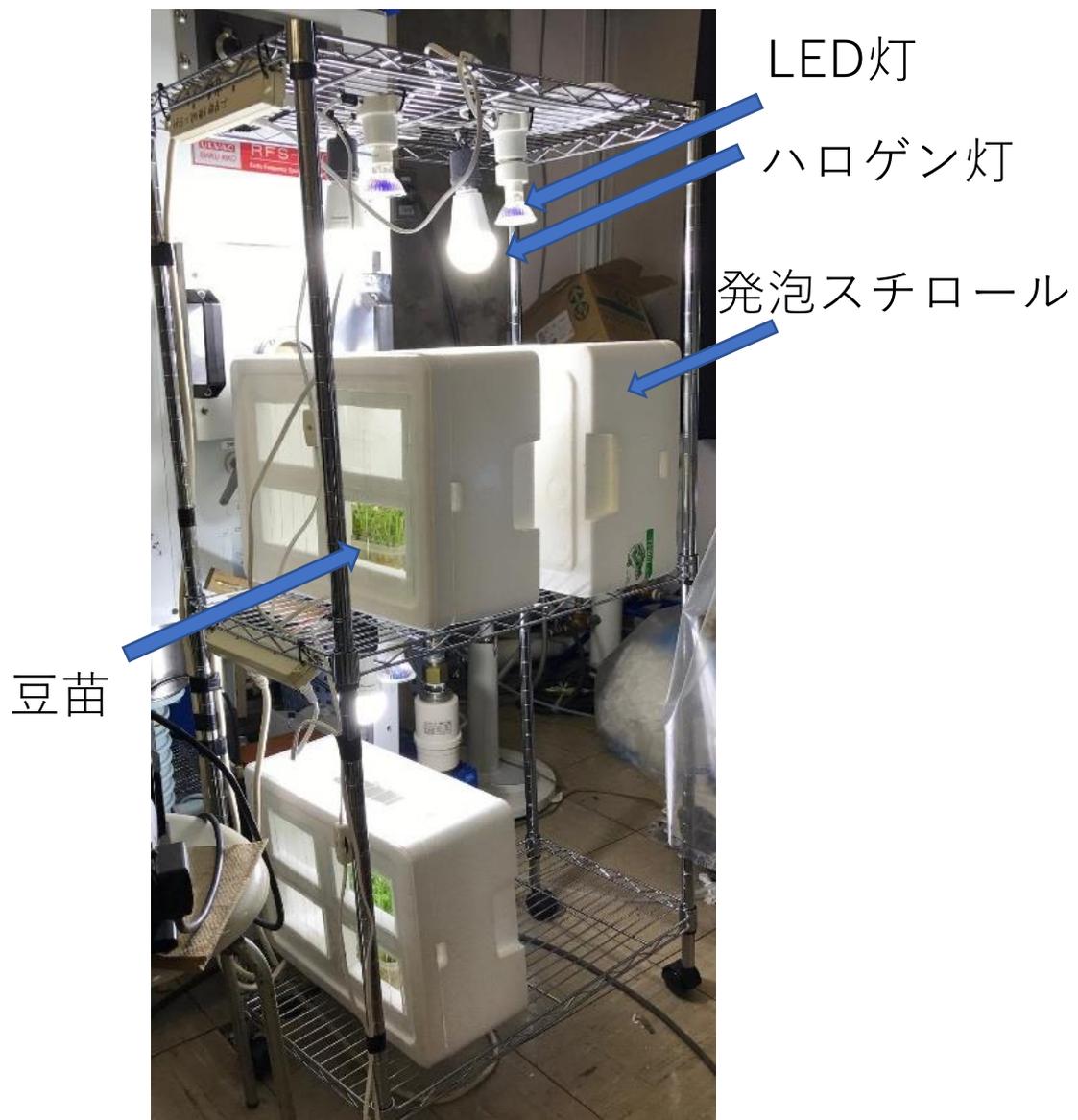
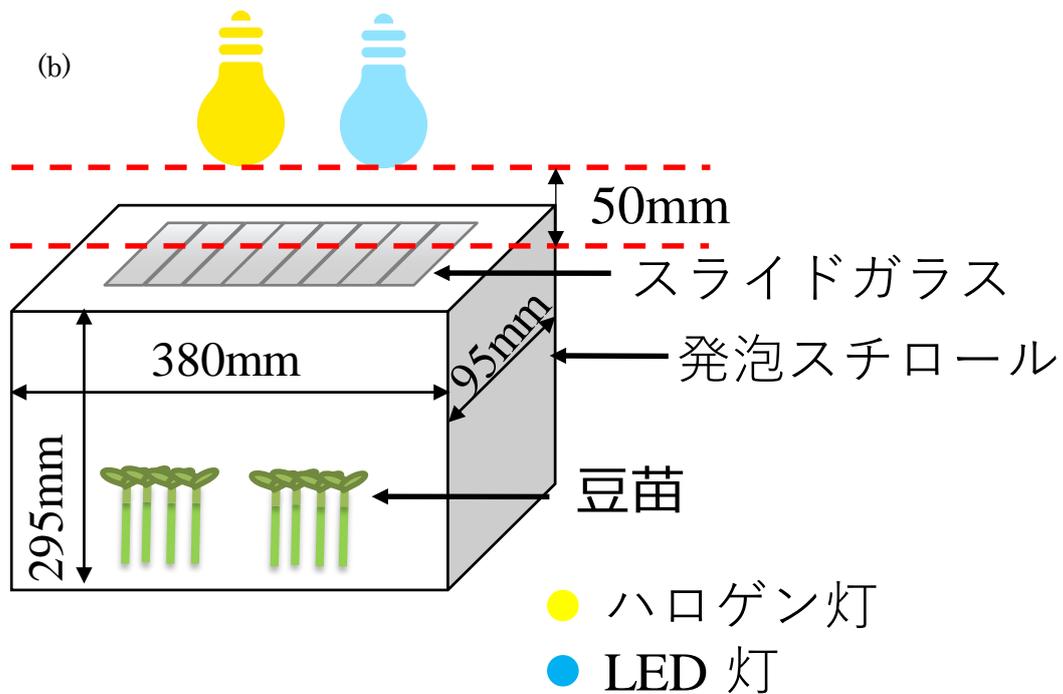
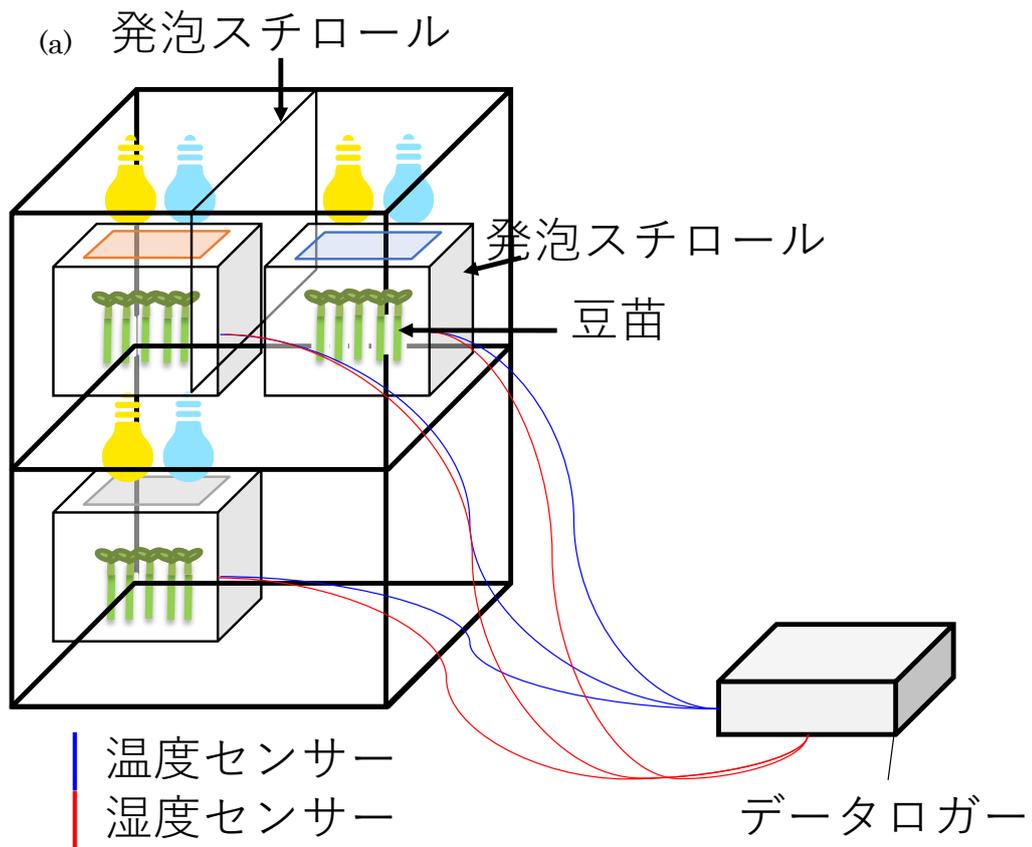


図 2-6 簡易温室全体



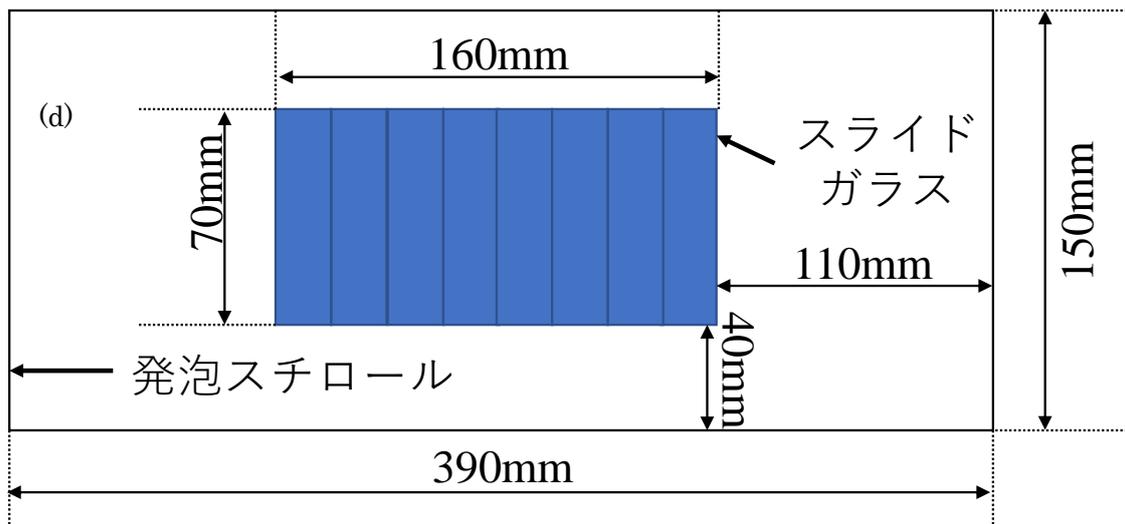
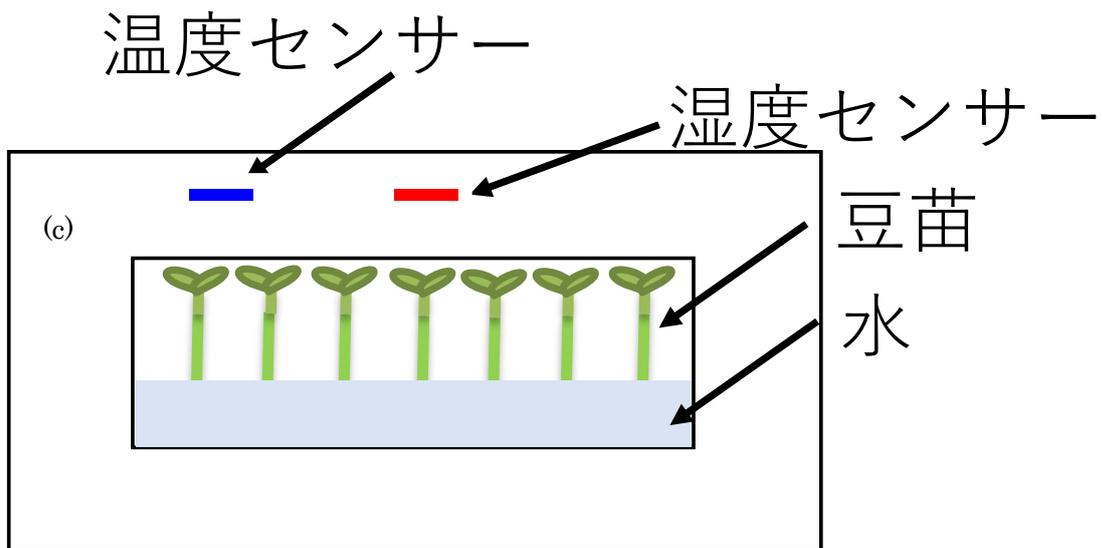


図 2-7 簡易温室概略図

(a) 全体図 (b) 個別図 (c) 内部図 (d) 上部図

## 2.7 結果と考察

### 2.7.1 透過率測定結果

図 2-8 に透過率測定結果を示す。透過率測定には分光光度計(UV-2450, 島津製作所)を用いて透過率の測定をおこなった。測定条件は、光波長範囲 300 nm~800 nm, スリット幅 1.0 mm とした。また、空気を透過率 100%として透過率測定を行った。未処理のスライドガラスと PTFE 両面を成膜したものでは、透過率に大きな差は確認できなかった。しかし、植物育成に必要とされる可視光である 550 nm 領域付近では、PTFE を両面に成膜したものは微量であるが透過率上昇が確認できた。PTFE を両面に成膜することで波長 550 nm 付近における光の反射を抑えているからであると考えられる。三層膜は、PTFE 成膜よりも 500 nm~600 nm 領域において透過率の上昇が確認できた。その他の領域においては透過率が低下していた。特に紫外光領域では大きく透過率が低下している。これは、低屈折率の PTFE を再表面とすることで 500 nm~600 nm 付近の透過率は上昇させることができ、PTFE 膜の下層に高屈折率を有する酸化亜鉛を挟むことにより 500 nm~600 nm 領域以外での波長領域の透過率を低減させたものと考えられる。

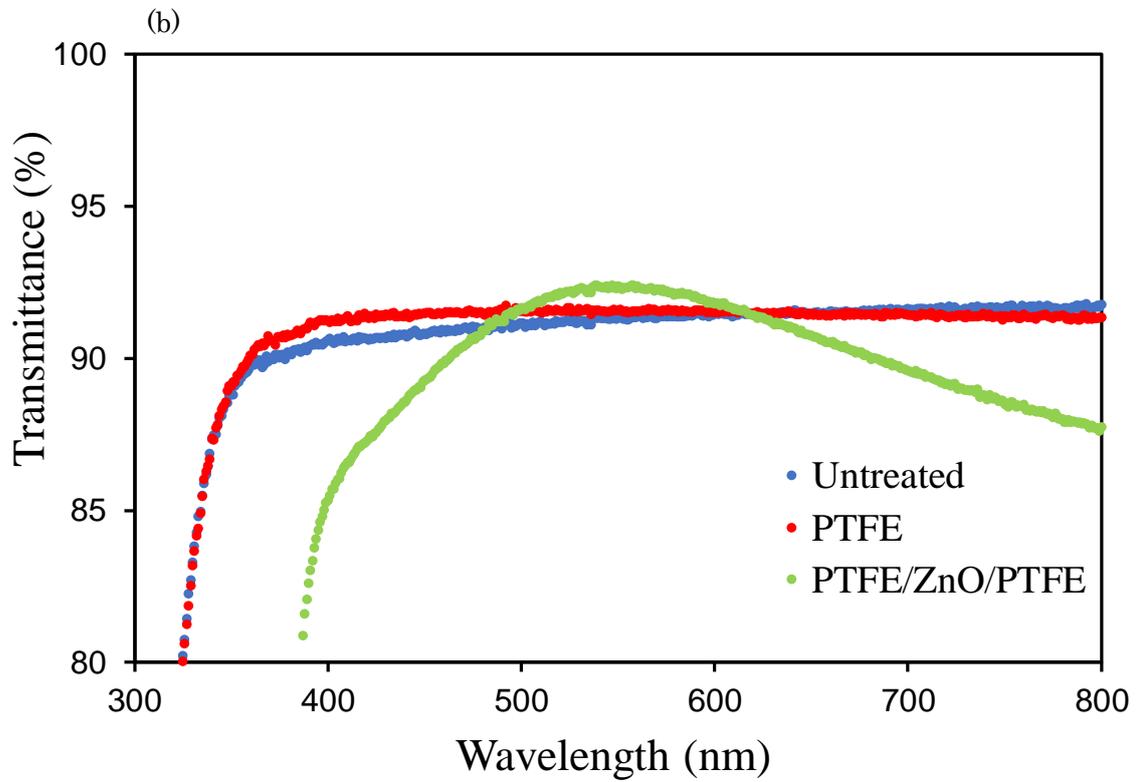
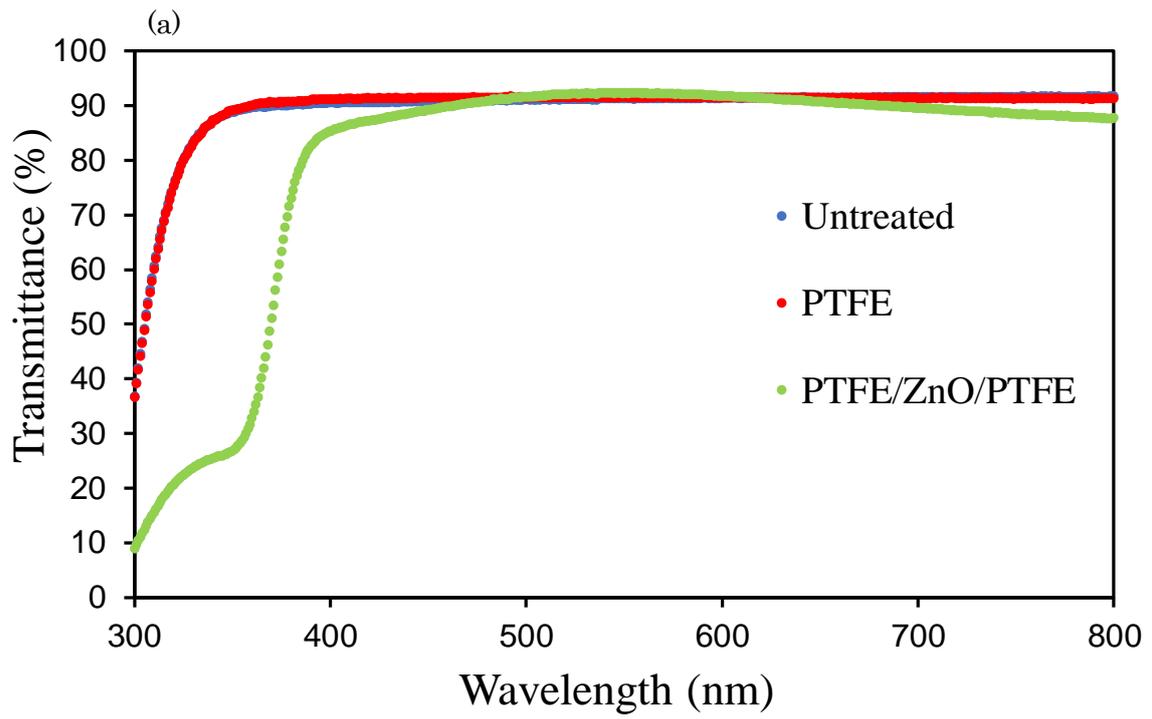


图 2-8 透過率測定結果(a:全体, b:拡大)

### 2.7.2 湿度と温度測定結果

図 2-9 に湿度測定結果を示す。全てのサンプルにおいて 80 %以上の高湿度であった。これは、豆苗が水耕栽培であることから高湿度環境下になっていると考えられる。これにより簡易温室が正常に機能していることが確認できた。

図 2-10 に温度測定結果を示す。未処理スライドガラスと PTFE 膜成膜したものでは温度に大きな差は見られなかった。これは、PTFE 膜と未処理スライドガラスの赤外領域の透過率が同程度であったためと考えられる。

三層膜のみランプを点灯している際に温度上昇の抑制が確認された。これは、透過率測定において温度上昇に必要となる赤外領域の透過率低減が影響していたと考えられる。

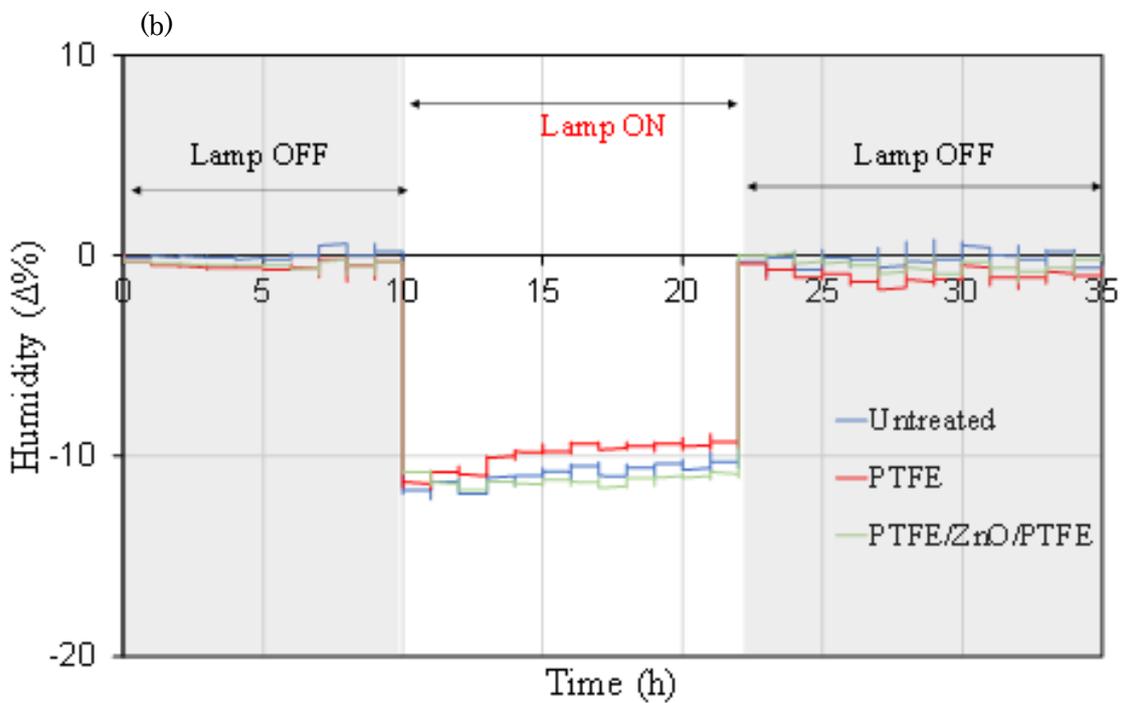
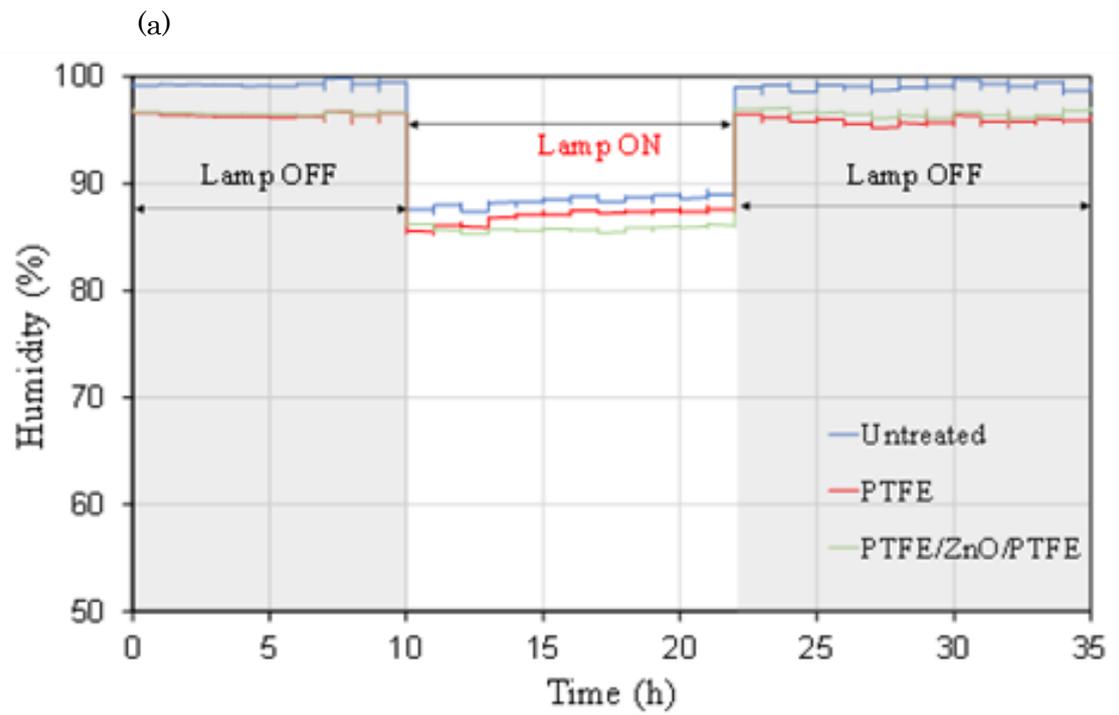


图 2-9 湿度测定结果(a:绝对值, b:相对值)

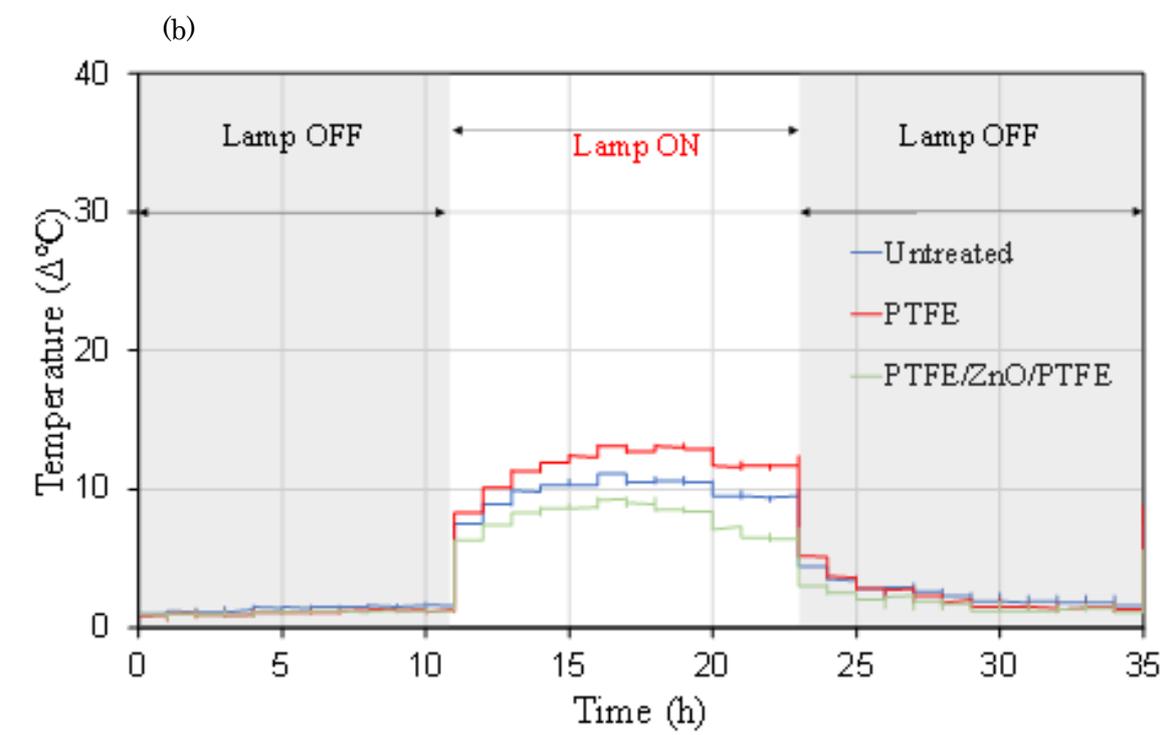
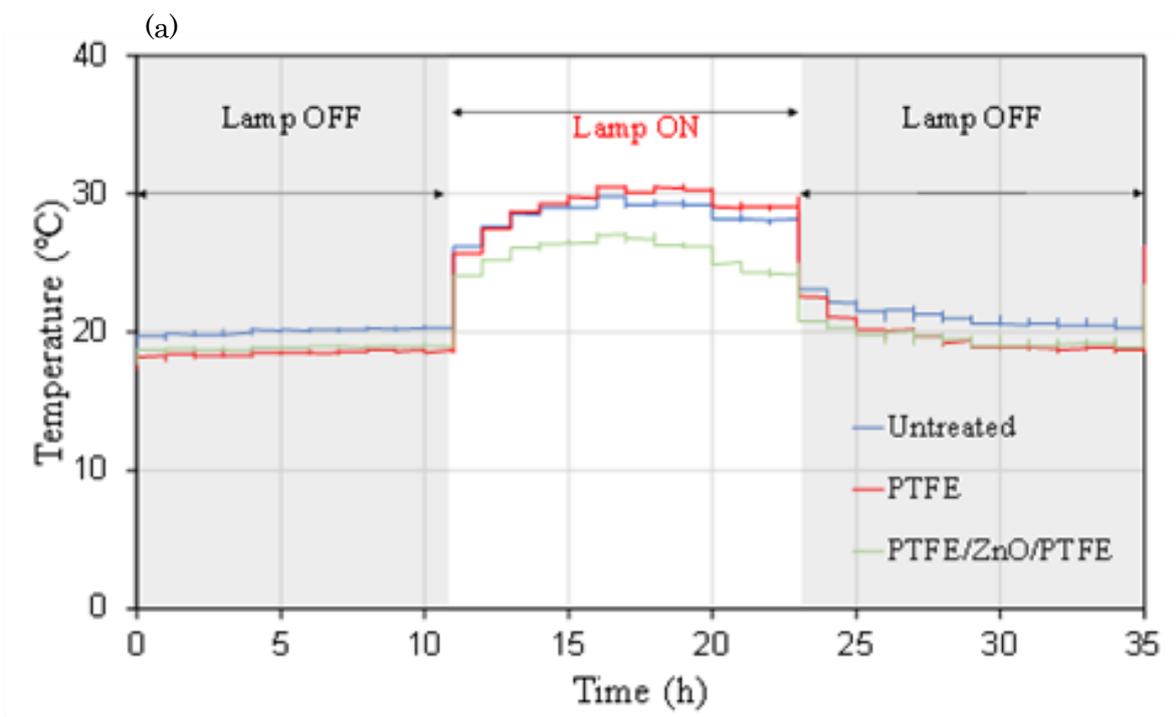


図 2-10 温度測定結果(a:絶対値, b:相対値)

### 2.7.3 豆苗測定結果

図 2-11 に、豆苗の経時変化の写真を示す。図 2-12 に豆苗の成長測定結果を示す。2 日目より豆苗の成長に変化が確認できたことにより簡易温室が正常に機能していることが判明した。また、4 日目以降では、三層膜を使用した豆苗が最も成長していた。6 日目で PTFE 膜を用いて成長させた豆苗が未処理のスライドガラスの豆苗より成長が早まっていた。これは、植物の成長に必要な可視光領域の透過率が微量であるが上昇していたからだと考えられる。三層膜を用いた簡易温室において豆苗が最も早く成長していた主な理由は、光合成に必要な光の波長域の透過率が最も上昇していたためと考えられる。一方で紫外光領域において植物の育成に影響を与えるという報告がある<sup>(2-7,8)</sup>。紫外光領域の透過率が減少しているのと温度上昇の抑制効果が得られたことから豆苗の適正育成温度になっていたために三層膜を用いた豆苗が成長していたとも考えられる。

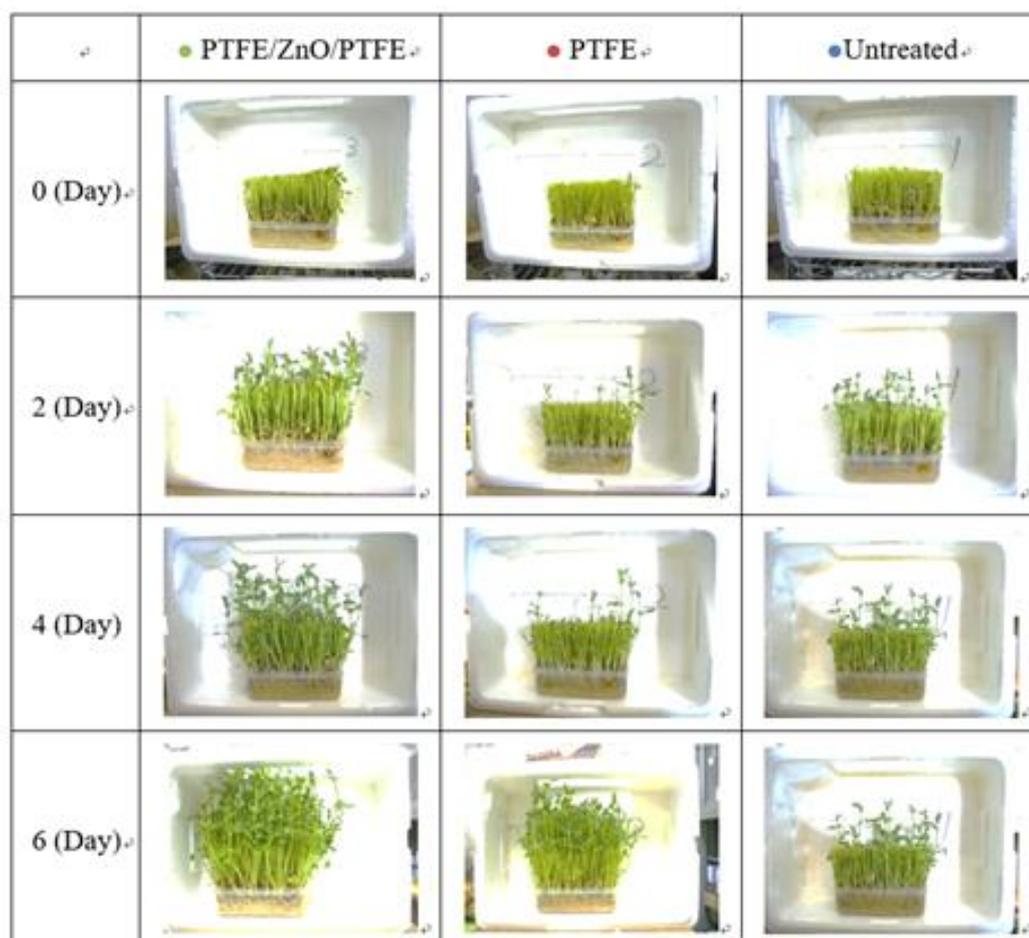


図 2-11 豆苗成長経時変化結果

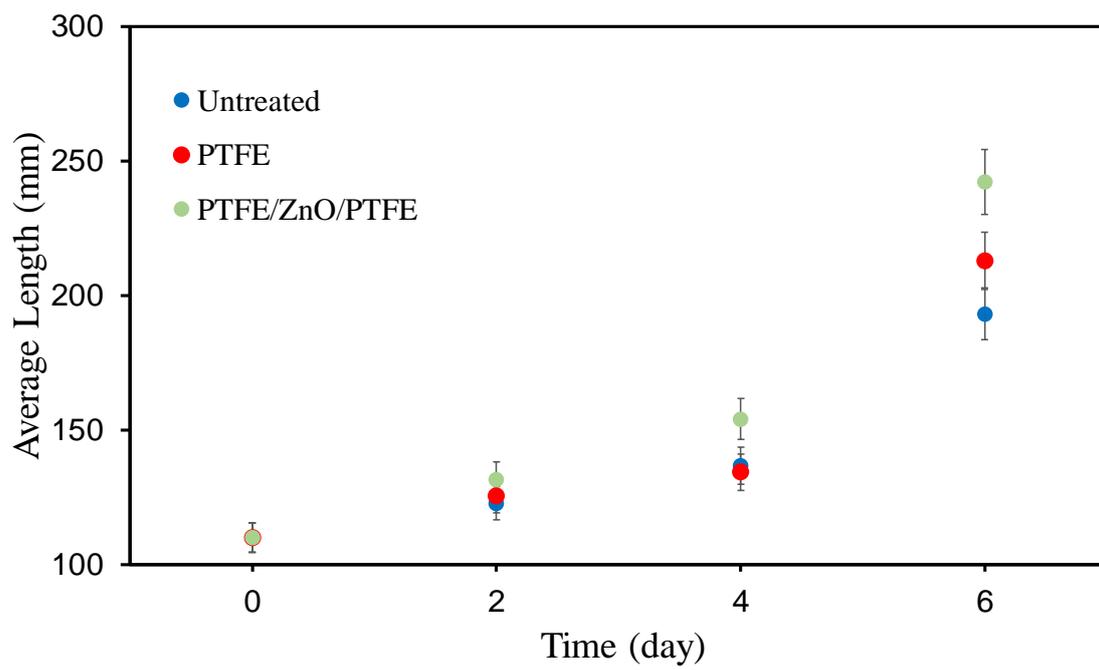


図 2-12 豆苗成長測定結果

## 2.8 結言

現在のビニールハウスでは、主にポリオレフィン(PO)系フィルムを使用して作成しているが、PO系フィルムには着色料やフィルムに加工を施し、光線透過を抑えているものが一般的である。これらは、温度上昇の抑制はできるものの植物育成に必要な光も減少させてしまう。よって本研究では、植物の成長に必要な波長の光を効果的に取り込み、ハウス内の温度上昇を抑制させるための光学薄膜の設計を行った。

光学薄膜を低屈折率の PTFE 薄膜と高屈折率の酸化亜鉛膜を挟みこむ三層膜を使用することで、植物育成に必要な可視光を上昇させることができ、赤外光を低減させることで植物の成長促進と温度上昇を抑制させることができた。

これらの結果より、植物育成に必要な可視光を上昇させながら温度上昇を抑制できる光学薄膜の構築が可能であることが判明し、工業製品としての可能性を示唆した。

## 2 章 参考文献

- (2-1) C. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galca, L. Ion and S. Antohe: *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8819.
- (2-2) Y. Okuhara, T. Kato, H. Matsubara, N. Isu and M. Takata: *Thin Solid Films* 519 (2011) 2280.
- (2-3) P. Y. Dave, K. H. Patel, K. V. Chauhan, A. K. Chawla and S. K. Rawal: *Procedia Technol.* 23 (2016) 328.
- (2-4) S. Iwamori and K. Noda: *Mater. Lett.* 66 (2012) 349.
- (2-5) S. Tripathi, S. M. Haque, K. D. Rao, R. De, T. Shripathi, U. Deshpande, V. Ganesan and N. K. Sahoo: *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 289.
- (2-6) S. Seino, Y. Nagai, M. Kobayashi, S. Iwamori and K. Noda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 5S1.
- (2-7) H. M. H. Salama, A. A. Al- Watban and A. T. Al-Fughom: *Saudi J. Biol. Sci.* 18 (2011) 79.
- (2-8) S. Kataria, A. Jajoo and K. N. Guruprasad: *J. Photochem. Photobiol. B.* 137 (2014) 55.

# 第3章 QCM 検知膜に酸化亜鉛を用いた際の表面形態がエタノールガス検知挙動に及ぼす影響

### 3.1 緒言

現代の産業では、多くの揮発性有機化合物(VOC)が潜在的に発生している、VOCは人の健康や活動に影響を与える可能性が高い。

VOCガスは、ガソリン、接着剤、印刷インキ、洗浄剤、塗料などから放出され、これは光化学スモッグの原因の1つである<sup>(3-1~10)</sup>。これらのガスの大部分は不可視であるため、ガスセンサによる大気中の特定ガスを定量化する必要がある。ガスセンサとは気体の特性を利用して電気信号に変換して定量化するものである。

主に検出素子としての金属酸化物膜を用いた半導体ガスセンサは、ターゲットガス雰囲気下にある場合、抵抗値を変化させることでガス検知を行う。このような検出素子は、通常 100 °C~300 °Cの動作温度を必要とする。したがって、室温で動作する代替ガス検知システムの開発は依然として高い需要がある<sup>(3-3,11,12)</sup>。

一方、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)を利用する方法がある<sup>(3-13~25)</sup>。QCM上に成膜された検知膜の中で、酸化亜鉛材料も検知膜材料として使用される<sup>(3-14~25)</sup>。成膜方法に依存して、それらの検知特性は、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。

本実験では異なる成膜方法にて成膜した酸化亜鉛膜の表面特性を QCM にて評価した。酸化亜鉛膜は、スパッタリングにより薄膜を形成したものと、液中レーザーアブレーションによって生成された酸化亜鉛ナノ粒子をドロップコート法によって薄膜化したものを成膜し、そのガス吸着特性を評価した<sup>(3,28~33)</sup>。異なる成膜手法により成膜した酸化亜鉛膜は、それぞれ比較的平滑かつ緻密または多孔質の表面形態を有する薄膜となり、これにより、表面形状が異なる 2 つの検知膜を用いたガス検知特性を評価することができた。

本研究において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ガス特性評価から検討した。

### 3.2 水晶微小天秤法(QCM)

水晶振動子に交流電場を印加すると、水晶振動子は一定の周波数で振動する<sup>(3-13~27)</sup>。物質が検知膜に吸着すると、物質の質量によって周波数の変化が起こる。吸着された物質の量は Sauerbrey の式を用いて表される。Sauerbrey の式を式 3-1 に示す。吸着した物質の量が増加すると、周波数が減少し、吸着した物質の量が減少すると、周波数が増加する<sup>(3-13~27)</sup>。これにより、周波数の変化から、水晶振動子に吸着されたガス分子量の変化を測定することができる。式 3-1 は ( $\Delta F$ ) 周波数変化量, ( $\Delta m$ ) 質量変化量, ( $F_0$ ) 基本周波数, ( $\rho$ ) 水晶の密度, ( $\mu$ ) 水晶のせん断応力, ( $A$ ) 金電極表面となる。

$$\Delta F = -\frac{2 \times F_0^2}{A \times \sqrt{\mu \times \rho}} \times \Delta m \quad \text{式(3-1)}$$

### 3.3 実験条件

#### 3.3.1 スパッタリング法

スパッタリング法では、ターゲット電極上に金属亜鉛板を置き、対向電極側に水晶振動子を設置した。チャンバー内の空気を排気した後、チャンバー内に酸素を導入し、操作圧力を調整した。スパッタリング中、酸素（99.5%）をチャンバー内の雰囲気として使用した。スパッタ堆積中に使用される主なパラメータを表 3-1 に示す。

表 3-1 スパッタリング条件

操作圧力(Pa)	酸素流速量(ml/min)
4	20

#### 3.3.2 液中レーザーアブレーション法(LAL)

表 3-2 に液中レーザーアブレーション法(LAL)の条件を示す。石英キュベットに純水を満たし、亜鉛板を固定した。亜鉛板の表面にレーザーを水平に投射し、その焦点をレンズにて調節した。攪拌棒をキュベットの底に置き、純水をアブレーションプロセス中に攪拌した。作製した酸化亜鉛ナノ粒子を、遠心分離機を用いて集めた。

表 3-2 液中レーザーアブレーション条件

レーザー条件	出力	周波数	パルス幅
ナノ秒	50mJ/pulse	10Hz	7ns

### 3.3.3 ドロップコート法

水晶微小天秤法として用いる水晶振動子をホットプレート上に設置し酸化亜鉛ナノ粒子を含む溶液を滴下し,ホットプレートを 80 °C で 30 分間乾燥させる.その後, 200 °C, 2 時間でアニーリング処理を行った.

### 3.4 実験方法

#### 3.4.1 エタノールガス作製方法

図 3-1 にエタノールガス作製方法概略図を示す。ベンコットをビンに入れ、ベンコットに 100 ml エタノール(純度 99.9%)を滴下した。ビンを入れている恒温水槽を 30 °C に設定した。ベースガスには窒素ガスを使用した。窒素ガスを 100 ml/min の速度で導入し、10 分間エタノールを気化させてガスサンプリングバッグに回収した。ガス検知管を用いてサンプリングバッグ内のガス濃度を測定した。その後、特定の濃度に希釈した。

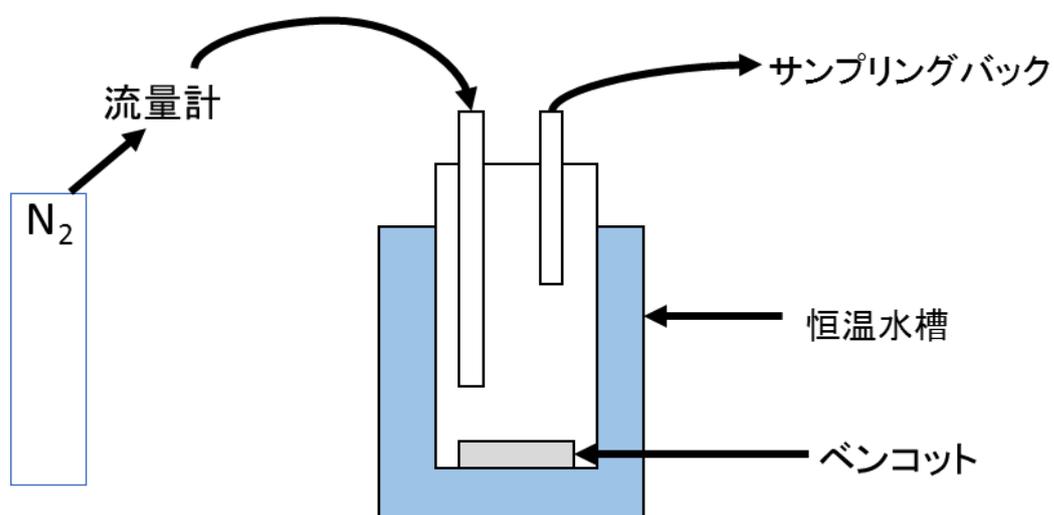


図 3-1 エタノールガス生成装置概略図

### 3.4.2 エタノールガス検知方法

図 3-2 にエタノールガス検知装置概略図を示す。外気の影響を最小限に抑えるため恒温槽を 27 °C に設定した。使用した水晶振動子の周波数は約 9MHz であり、電極の直径は 5 mm であった。ベースガスにはエタノールガスを採集の際に使用した窒素ガスを用いた。エタノールガスを含むガスサンプリングバッグをバルブに接続した。また、シリカゲルを含むボトルと窒素ガスのサンプリングバッグを接続した。水晶振動子を約 8 mm の間隔でセラミックセルに取り付け、プローブを介してコンピュータに接続した。ガスをそれぞれ 100 ml / min の速度で流入した。周波数の変化はソフトウェア QCMeasur を用いて記録した。エタノールガス雰囲気での周波数変化を測定するために、窒素ガス雰囲気ですべて安定した周波数を測定し、安定した周波数からエタノールガスを流入することで周波数変化を確認した。窒素ガスで 60 秒間測定した後、バルブにより、エタノールガスを 600 秒間流入させて吸着させた。600 秒間測定した後、再び窒素ガスを流入させ、その傾向を確認した。

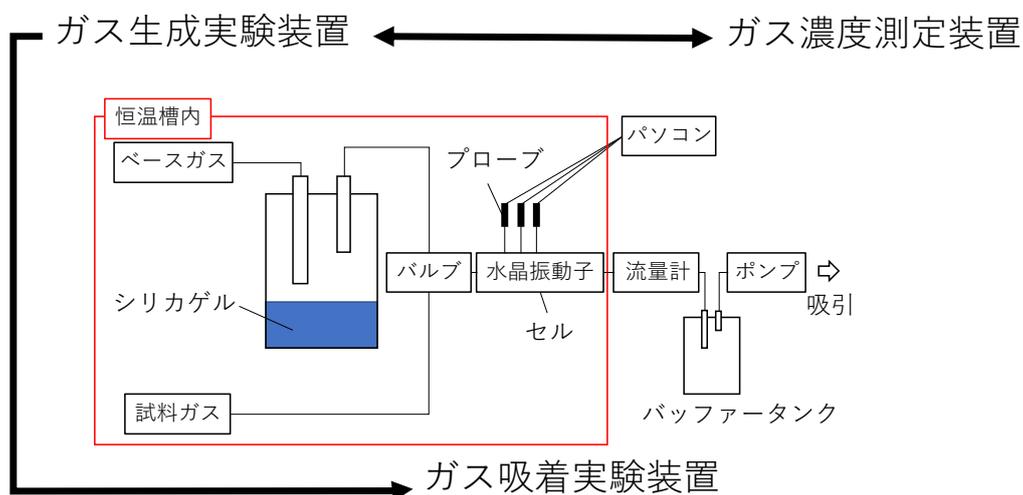


図 3-2 エタノールガス検知装置概略図

### 3.5 結果と考察

#### 3.5.1 Atomic Force Microscope (AFM) 結果

図 3-3 に Atomic Force Microscope (AFM) 像を示す。スパッタリング法および LAL で作製された薄膜の平均粗さ Ra を確認した。図 3-3 (a) および (b) に示すように、平均粗さ Ra は 0.86 および 38.81 nm である。図 3-3 (a) および (b) から、2 つの薄膜は非常に異なる表面形態であることが判明した。図 3-3 (a) に見られるように、スパッタリング法で成膜したものは緻密な表面形態で比較的滑らかであった。一方 LAL で生成したナノ粒子を用いてドロップコート法で作製したものは図 3-3 (b) に示すように表面が粗く、表面には空孔や凹凸が確認された。したがって、スパッタリング法で成膜したものよりも大きな表面積であることが考えられる。

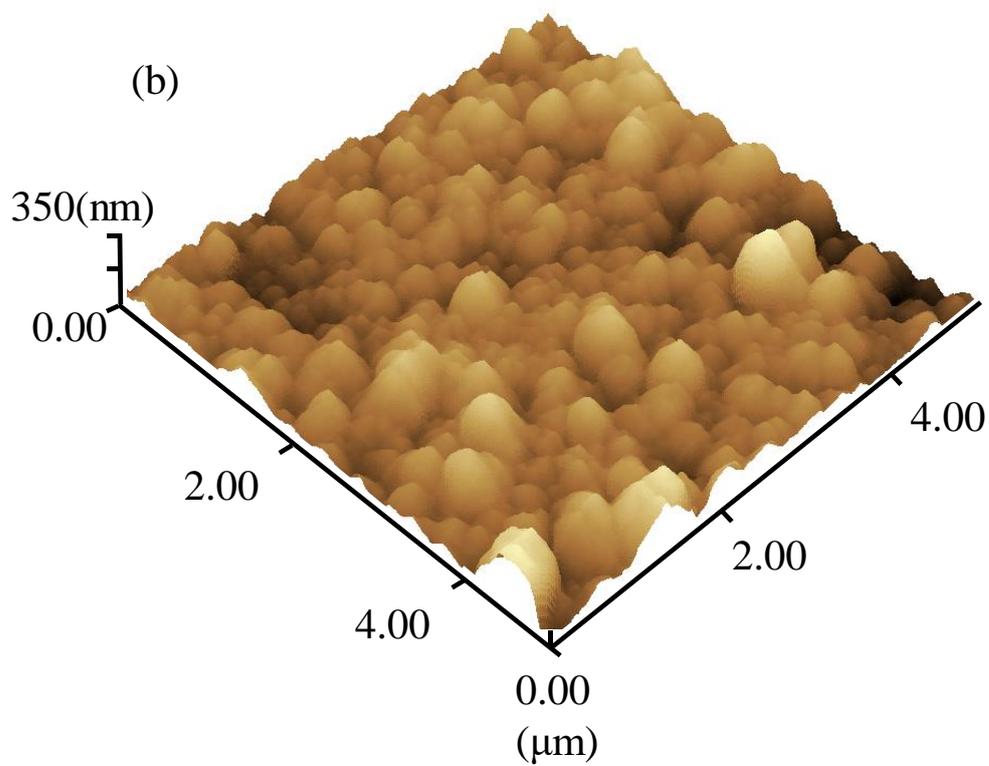
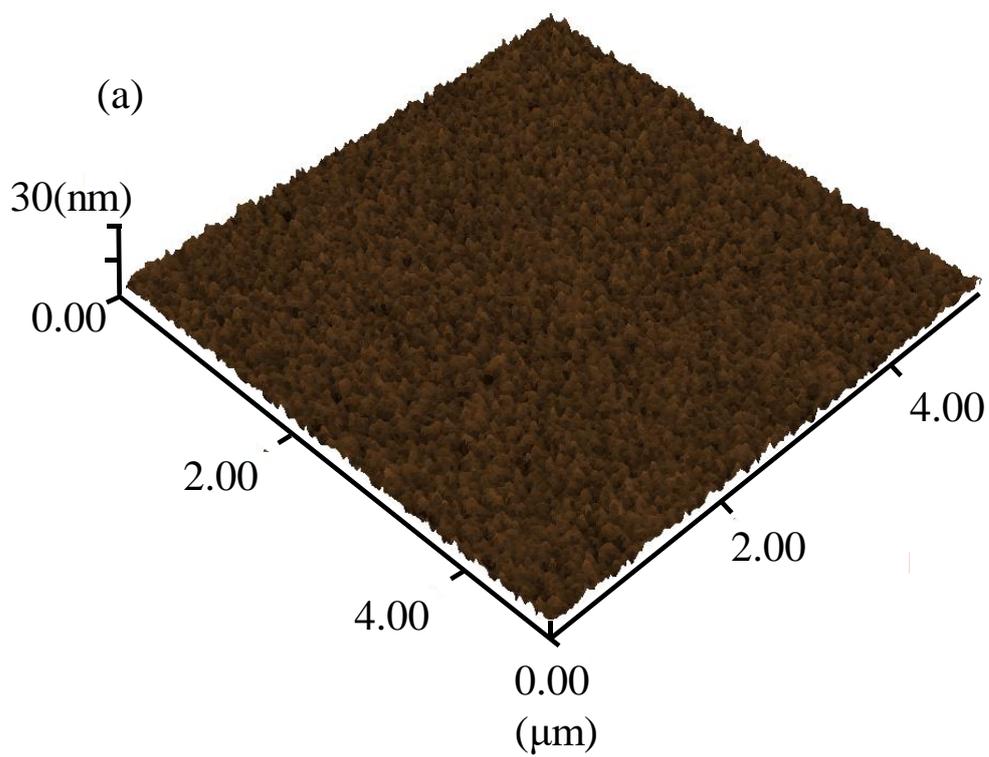


図 3-3 AFM 像((a):スパッタリング法, (b):液中レーザーアブレーション法)

### 3.5.2 Scanning Electron Microscope (SEM) 結果

図 3-4, 図 3-5 に Scanning Electron Microscope (SEM) 像を示す. 図 3-4(a, b) は, スパッタリング法により成膜された酸化亜鉛薄膜の表面形態を示す.

図 3-5(a, b) は液中レーザーアブレーション法により成膜した酸化亜鉛ナノ粒子表面を異なる倍率で示した. 図 3-3 と一致して, スパッタリング法で成膜された薄膜は LAL で作製した薄膜よりもはるかに滑らかであることが判明した. また LAL で生成したナノ粒子を用いてドロップコート法で作製し, 成膜された表面は粗くかつ多孔性であるために多くの物理的吸着部位が予想される.

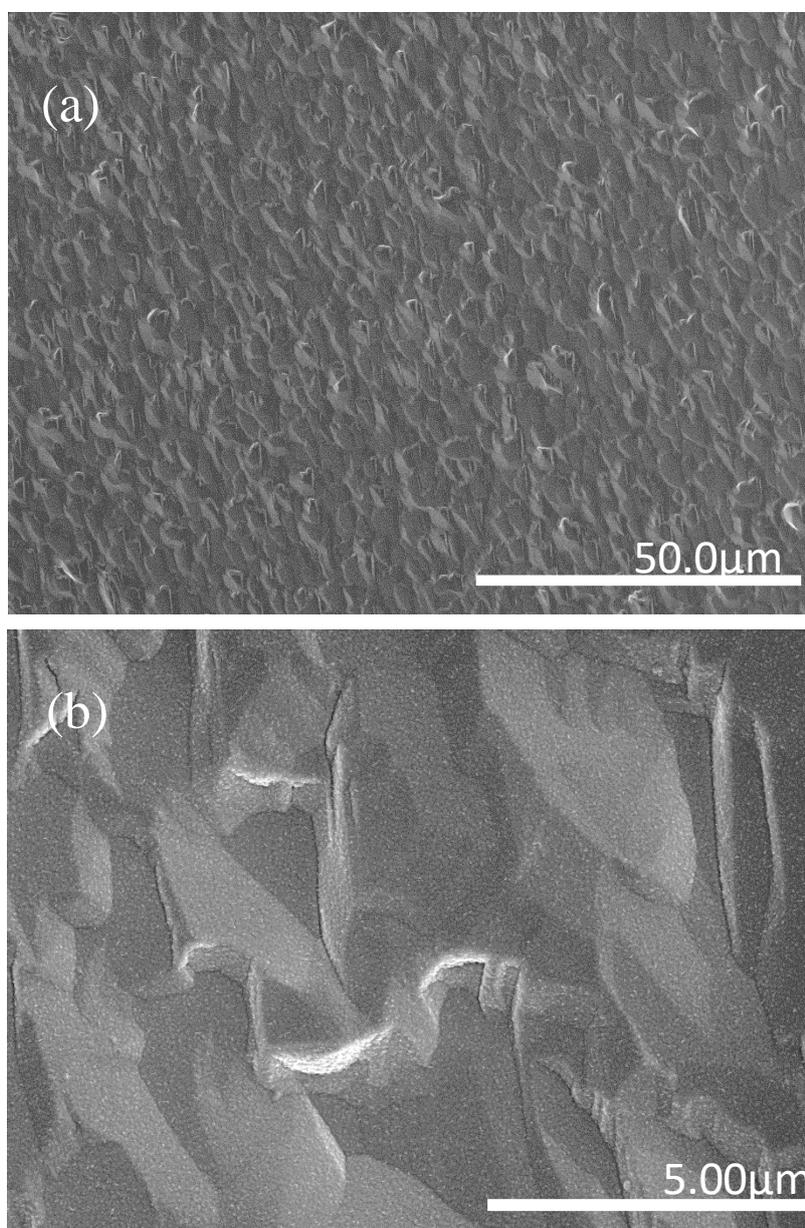


図 3-4 SEM 像((a,b):スパッタリング法)

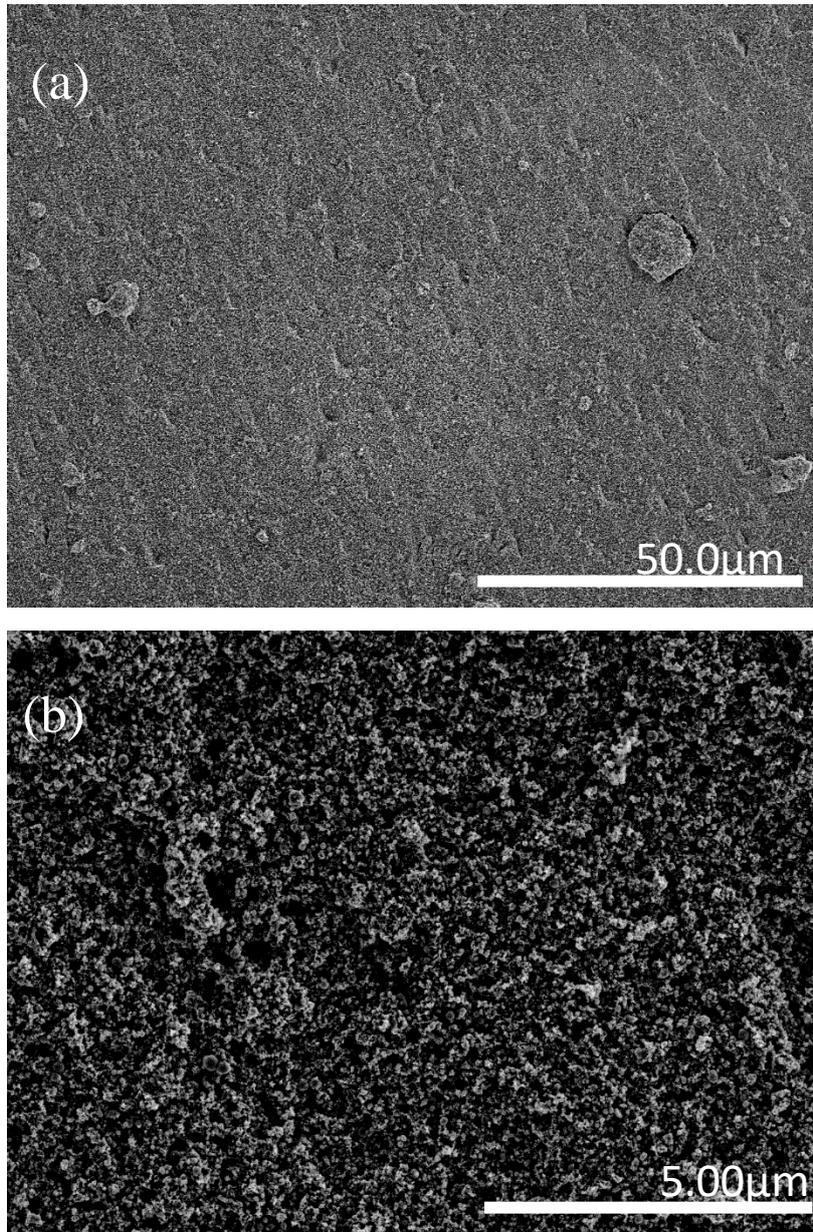


図 3-5 SEM 像((a,b):液中レーザーアブレーション法)

### 3.5.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 結果

図 3-6 に XPS 測定結果を示す. 図 3-6 (a) および (b) には, Zn2p<sub>3/2</sub> (a) および O1s (b) XPS スペクトルを示す. 図 3-6 (a) から, スパッタリング法および液中レーザーアブレーション法は, ピーク頂点が 1021 eV 付近にあることから, 酸化亜鉛であると判明した<sup>(3-34)</sup>. 図 3-6 (b) の 532 eV のピークは表面に吸着された水または親水基であると推定された<sup>(3-35)</sup>. LAL で生成した酸化亜鉛ナノ粒子は水中で生成されているため, スパッタリング法と比較して 532 eV 付近のピークが大きいことが判明した. 亜鉛は低融点金属であり, 容易に酸化されることが知られているので, LAL により金属亜鉛がアブレーションされ, 水中で酸化反応が起こり, このような酸化亜鉛ナノ粒子を形成することが判明した.

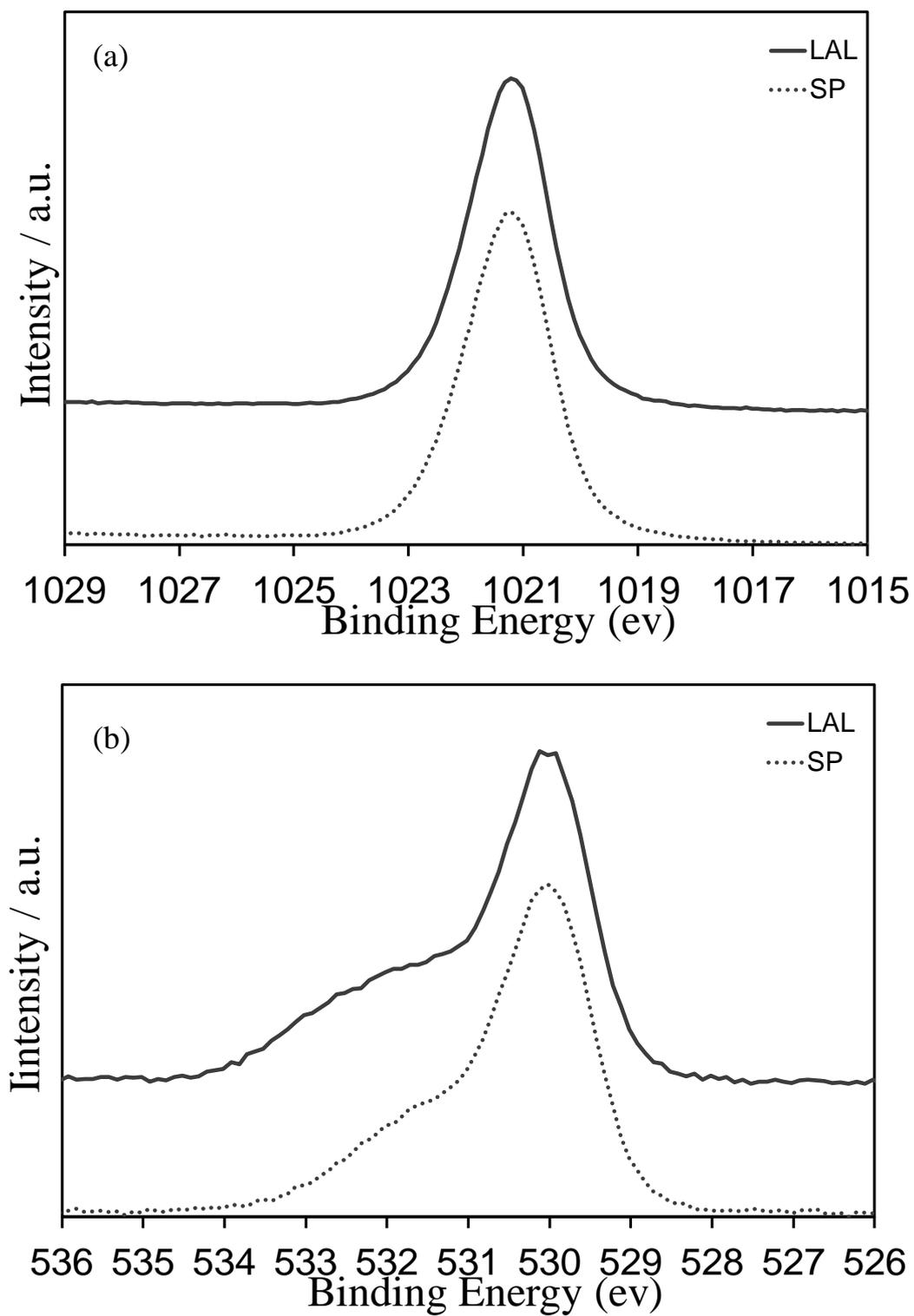


图 3-6 XPS 像((a): Zn<sub>2p3/2</sub>, (b): O1s)

### 3.5.4 エタノールガス検知特性結果

図 3-7 にスパッタリングと LAL・ドロップコート法により成膜した酸化亜鉛薄膜を検知膜とした QCM において、濃度 500 ppm のエタノールガス検知特性結果を示す。両方の QCM が同様の挙動を示したことからエタノールガス検知が可能であることが判明した。スパッタリング法で作製した薄膜は、LAL・ドロップコート法で作製した薄膜よりも検知特性は低い、LAL・ドロップコート法により作製した薄膜よりも検出誤差が小さいことが判明した。

図 3-8 は、異なる膜質量 (5.94 および 7.06  $\mu\text{g}$ ) の LAL・ドロップコート法により作製した酸化亜鉛薄膜の 500 ppm エタノールガス検知特性を示す。図 3-8 の 2 つの曲線の挙動は同等であると見られ、軽い(5.94  $\mu\text{g}$ )サンプルは重い(7.06  $\mu\text{g}$ )サンプルよりもわずかに感度が高かった。しかし、感度の差は微量であるために膜重量によるガス検知特性は大きく影響を与えるものでないと想定できる。よって図 3-7 より 2 つのガス吸着曲線の違いは表面形態によるものだと推定される。異なるエタノール濃度 (500 および 3000 ppm) において測定した後、スパッタリングで作製した酸化亜鉛薄膜は、窒素ガス雰囲気に取り替えると 10 分間で初期周波数に回復した。しかし、LAL・ドロップコート法で作製したものはベースガスの初期値に到達しなかった。(それぞれ 3000 および 500 ppm を測定した後 16% および 10%) これらは LAL・ドロップコート法で作製した酸化亜鉛薄膜は多孔質であり、より大きな表面積を有していることからチャンバー内の雰囲気がエタノールを含まないガスで置き換えられたときに、細孔表面に吸収されたエタノール分子が脱着するのに時間がかかることが想定される。この結果から、LAL・ドロップコート法で作製した薄膜の高い感度は、高い空孔率からなる大きな表面積によるものであり、AFM および SEM 分析の両方によって説明できる。LAL で生成されたナノ材料は、より多くの表面欠陥を有することが知られている。多くの表面欠陥によりガス吸着サイトは増大し、ガス吸着量が増えるために、表面欠陥の少ないものよりガス脱着速度が遅くなる<sup>(3-27~31)</sup>。

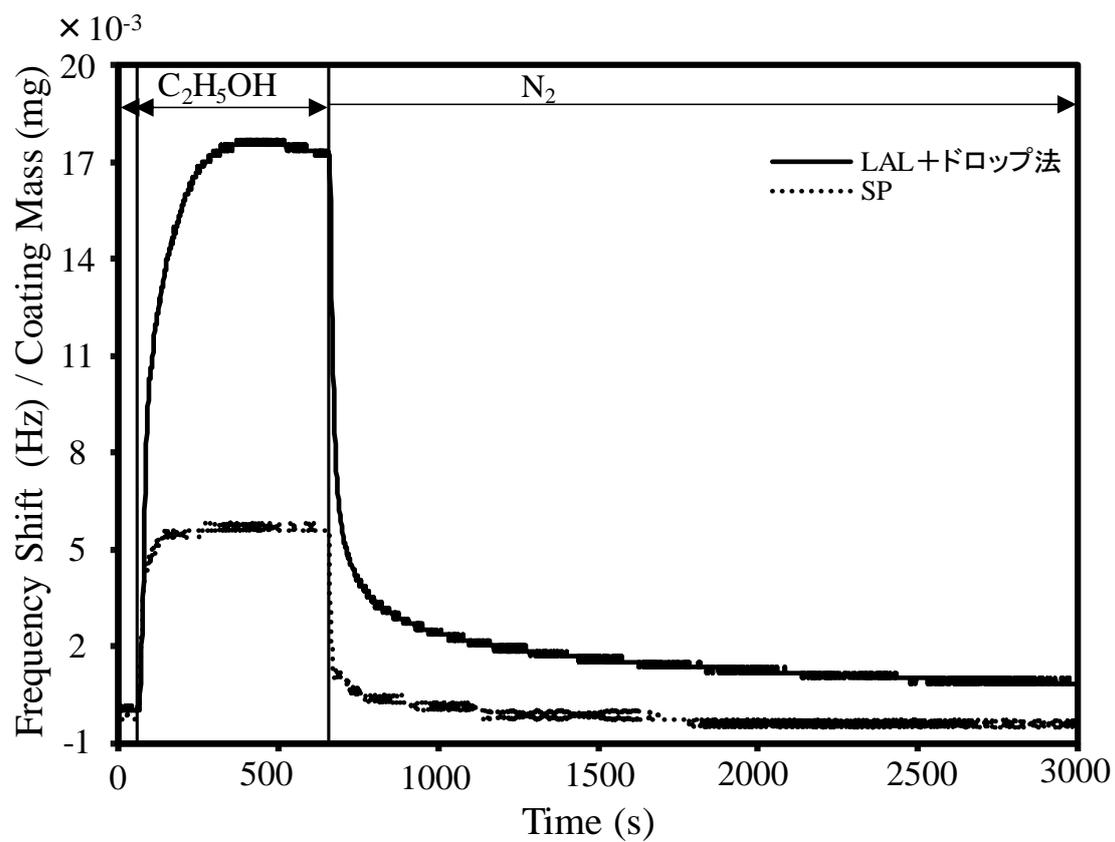


図 3-7 スパッタリング膜と LAL 膜エタノールガス検知特性(エタノールガス濃度 500ppm)

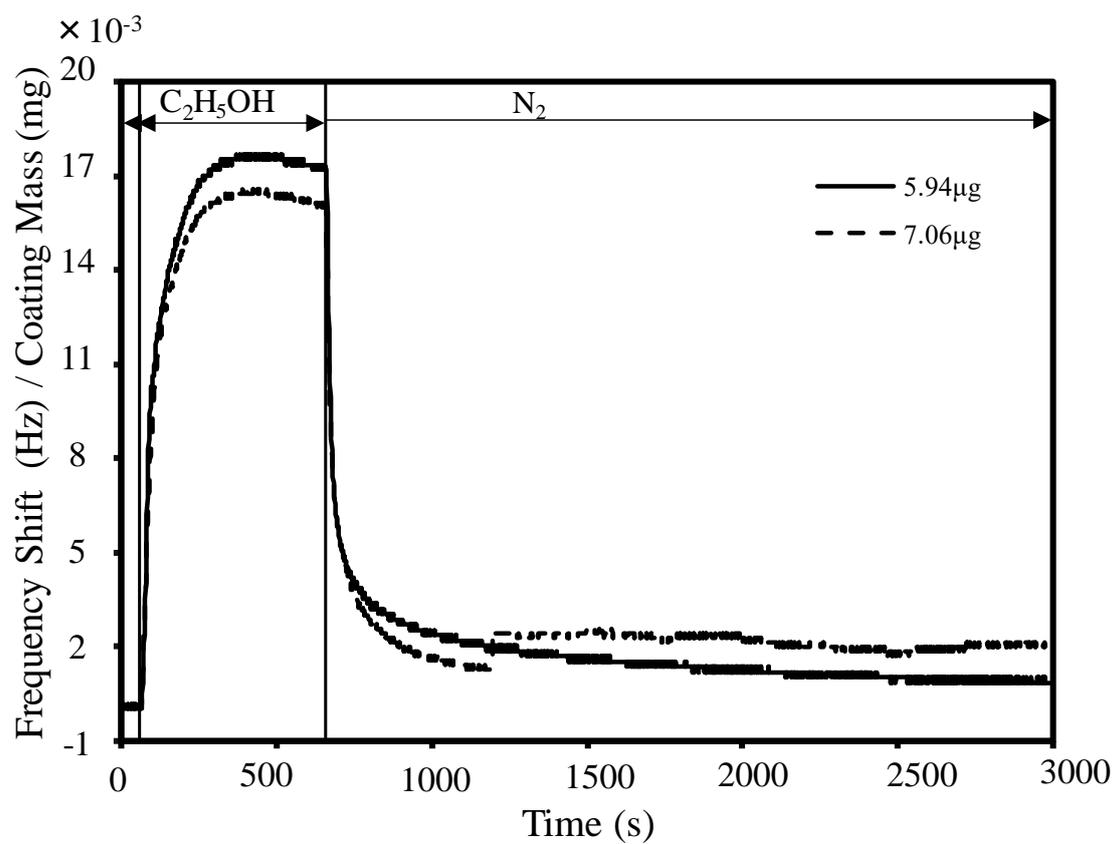


図 3-8 LAL 膜エタノールガス検知特性(エタノールガス 500ppm)

### 3.6 結言

本研究では、スパッタリングまたは液中レーザーアブレーション法(LAL)で作製したナノ粒子をドロップコート法で検知膜として水晶微小天秤法(QCM)上に堆積させ、ガス検知特性と膜の表面形態を評価した。QCM 上に堆積された両方の膜が酸化亜鉛であることを確認した。しかし、2つの膜の表面形態は異なっていた。表面形態に対応して、ガス検知特性も異なっていた。

LAL で生成された酸化亜鉛ナノ粒子を用いてドロップコート法により成膜された膜は、スパッタリング膜よりガス検知反応が高感度であることが判明した。これは、LAL・ドロップコート法、によって成膜された膜が多孔質であることから多くの吸着部位が存在し、より高い感度をもたらすと考えられる。これらからQCM を用いて、粗さと空孔率等の表面特性と、酸化亜鉛表面のガス吸着特性との相関関係を明らかにした。しかし、低濃度におけるガスセンサ検知感度をより向上する必要があると考えられる。

第4章において高感度ガスセンサである半導体ガスセンサを用いて検討を行うこととする。

### 3 章 参考文献

- (3-1) I.-D. Kim, A. Rothshild and H. L. Tuller: *Acta Mater.* 61 (2013) 974.
- (3-2) Y.-B. Hahn, R. Ahmad and N. Tripathy: *Chem. Commun.* 48 (2012) 10369.
- (3-3) T. Kondo, Y. Sato, M. Kinoshita, P. Shankar, N. N. Mintcheva, M. Honda, S. Iwamori and S. A. Kulinich: *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 080304.
- (3-4) J. Xie, H. Wang, Y. Lin, Y. Zhou and Y. Wu: *Sens. Actuators B* 177 (2013) 1083.
- (3-5) Y. Q. Zhang, Z. Li, T. Ling, S. A. Kulinich and X. W. Du: *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 8700.
- (3-6) J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P. O. Käll, R. Yakimova and A. L. Spetz: *Sens. Actuators B* 137 (2009) 94.
- (3-7) L. Bie, X. Yan, J. Yin, Y. Duan and Z. Yuan: *Sens. Actuators B* 126 (2007) 604.
- (3-8) X. H. Liu, P. F. Yin, S. A. Kulinich, Y. Z. Zhou, J. Mao, T. Ling and X. W. Du: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 602.
- (3-9) H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li and M. Jiang: *Sens. Actuators B* 114 (2006) 301.
- (3-10) F. Paraguay, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, M. Yoshida, U, J. Morales, J. Solis and W. Estrada: *Thin Solid Films* 373 (2000) 137.
- (3-11) M. Honda, T. Kondo, T. Owashi, P. Shankar, S. Iwamori, Y. Ichikawa and S. A. Kulinich: *New J. Chem.* 41 (2017) 11308.
- (3-12) N. Mintcheva, A. A. Aljulaih, S. Bito, M. Honda, T. Kondo, S. Iwamori and S. A. Kulinich: *J. Alloy. Compd.* 747 (2018) 166.
- (3-13) S. Iwamori, K. Yoshino, H. Matsumoto, K. Noda and I. Ishiyama: *Sens. Actuators B* 171-172 (2012) 769.
- (3-14) C. C. Wang, P. Y. Lin, C. J. Lu and M. H. Liu: *Instrum. Sci. Technol.* 45 (2017) 639.
- (3-15) N. Horzum, D. Tascioglu, C. Ozbek, S. Okur and M. M. Demir: *New J. Chem.* 38 (2014) 5761.

- (3-16) T. Ito, Y. Fujii, N. Yamanishi, N. Asai, T. Shimizu and S. Shingubara: *Procedia Eng.* 168 (2016) 411.
- (3-17) X. H. Wang and J. Zhang, *Appl. Mech. Mater.* 248 (2013) 199.
- (3-18) K. Lovchinov, M. Petrov, M. Ganchev, V. Georgieva, H. Nichev, B. Georgieva and D. Dimova-Malinovska: *J. Phys. Conf. Ser.* 514 (2014) 012023.
- (3-19) Z. Yuan, H. Tai, X. H. Bao, C. C. Liu, Z. B. Ye and Y. D. Jiang: *Mater. Lett.* 174 (2016) 28.
- (3-20) N. Sakly, A. Haj Said and H. ben Ouada: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 130.
- (3-21) S. Oztur, A. Kosemen, Z. A. Kosemen, N. Kilinc, Z. Z. Ozturk and M. Penza: *Sens. Actuators B* 222 (2016) 280.
- (3-22) J. Xie, H. Wang and M. Duan: *Sens. Actuators B* 203 (2014) 239.
- (3-23) J. Xie, H. Wang, Y. H. Lin, Y. Zhou and Y. P. Wu: *Sens. Actuators B* 177 (2013) 1083.
- (3-24) S. I. Boyadjiev, V. Georgieva, R. Yordanov, Z. Raicheva and I. M. Szilagyi: *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 1230.
- (3-25) V. A. Minh, L. A. Tuan, T. Q. Huy, V. N. Hung and N. V. Quy: *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 458.
- (3-26) W. A. Lazier, and H. Adkins: *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 353.
- (3-27) Y. Fjita, and T. Kwan: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 31 (1958) 850.
- (3-28) H. B. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. K. Yang, J. P. He and W. P. Cai: *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1333.
- (3-29) M. Honda, T. Goto, T. Owashi, A.G. Rozhin, S. Yamaguchi, T. Ito and S.A. Kulinich: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 23628.
- (3-30) S. A. Kulinich, T. Kondo, Y. Shimizu and T. Ito: *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 033509.
- (3-31) T. Goto, M. Honda, S. A. Kulinich, Y. Shimizu and T. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 070305.
- (3-32) K. Y. Niu, J. Yang, S. A. Kulinich, J. Sun, H. Li and X.W. Du: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9814.

- (3-33) N. Mintcheva, A. A. Aljulaih, W. Wunderlich, S. A. Kulinich and S. Iwamori: *Materials* 11 (2018) 1127.
- (3-34) R.A. Gaashani, S. Rasiman, A.R. Daud, N. Tabet and Y. A. Durin: *Ceram. Int.* 39 (2013) 2283.
- (3-35) M. Chena, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang and L. S. Wen: *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 134.

第4章 液中レーザーアブレーション  
(LAL)法により作製した酸化亜鉛を  
用いた半導体ガスセンサによる  
エタノールガス検知特性

## 4.1 緒言

3章で述べたように屋内と屋外の両方で大気中における特定ガスの高感度検知技術が求められている。そのため、金属酸化物ベースの化学抵抗性ガスセンサは使用されてきた。

化学抵抗性センサのガス検知性能は、検出ガスの高い選択性を示し、感度、および低コストである<sup>(4-1~8)</sup>。しかし、従来の半導体ガスセンサはヒーター等の外部熱源を必要とすることでセンサ全体が大きくなり利便性に欠ける。よって熱源を必要としない室温検知可能な半導体ガスセンサが求められている。

3章で行った QCM 法よりガスセンサとして機能性の高い半導体ガスセンサを用いることとした。

LAL は、操作が容易であるため実験室規模でナノ粒子を生成するのに便利な手法である<sup>(4-9~16)</sup>。また、環境にやさしく、様々な金属、酸化物、硫化物、および炭化物のナノ粒子を生成することが可能である<sup>(4-9~16)</sup>。これは、金属ターゲット上にレーザービームを集束させ、プラズマ、蒸気または熔融金属滴を生成し、液体と反応してナノ粒子にする方法である<sup>(4-10~16)</sup>。また、その極端に高い温度および急冷速度は、多くの場合様々なナノ材料の準安定相の形成につながる<sup>(4-9,11,13,14)</sup>。しかし LAL・ドロップコート法によるナノ粒子を用いたガス検知はほとんど報告されていない<sup>(4-9,15)</sup>。

Xiao らが LAL で生成した多孔質酸化タンゲステンナノ粒子を用いたアルコール検知技術を報告している<sup>(4-15)</sup>。一方でアセトンおよびエタノールの検出は、ミリ秒レーザーを用いて生成された中空硫化亜鉛ナノ粒子によって検出できることが報告されている<sup>(4-9)</sup>。LAL で作製した酸化亜鉛ナノ粒子が酸素吸着能を示したことにより、生成される酸化亜鉛ナノ粒子はガスセンサとしての可能性を示されている<sup>(4-17)</sup>。しかし、これまで LAL で生成された酸化亜鉛ナノ材料のガス検知性能に関する研究は 3章で述べた QCM の報告しかない。一方、スパッタリング<sup>(4-18,19)</sup>、熱酸化<sup>(4-20)</sup>、噴霧熱分解<sup>(4-21~23)</sup>、によって生成された酸化亜鉛ナノ構造体は、室温でエタノールに応答することが報告されている。したがって、本章では LAL で生成された酸化亜鉛ナノ粒子を用いて室温におけるガス検知特性を評価した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 半導体ガスセンサ成膜方法

酸化亜鉛ナノ粒子を生成する方法は液中レーザーアブレーション法を純水 15 ml で 30 分間行った。表 4-1 に条件を示す。生成したナノ粒子を半導体ガスセンサ上にドロップコート法で滴下したのち 400 °C, 2 時間でアニーリング処理をした。

表 4-1 液中レーザーアブレーション条件

レーザー条件	出力	周波数	パルス幅
ナノ秒	50mJ/pulse	10Hz	7ns
ミリ秒	4kW	5Hz	1.0ms

### 4.2.2 ガス検知方法

ファン及び電位計を備えているアクリル容器内にマイクロリットルのピペットを利用して検知溶液を注入した。感度 (S) は、式 4-1 に表され  $R_a$  および  $R_g$  はそれぞれ、空気中および対象ガスの雰囲気下における試料の抵抗に相当する。

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100. \quad \dots \dots \dots (4-1)$$

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 Transmission Electron Microscope (TEM) 結果

図 4-1 に Transmission Electron Microscope (TEM) 像を示す. 図 4-1 からナノ秒レーザーで行ったものが球状になり, ミリ秒で行ったものがロッド状になった. 表 4-2 に示すように平均長さも球状が約 40 nm で, ロッド状が約 300 nm である. より長いパルス(ミリ秒レーザー)は, 溶液の温度を上昇させることが知られている(4-9,11,14). これまでの報告によれば, 最初に形成された酸化亜鉛ナノ粒子は, その後, 周囲の溶液中で凝集し, 再結晶化する可能性があるため, 生成中の媒体温度の上昇は, ミリ秒パルスレーザーを用いた場合, ナノロッド形成を引き起こしたと考えられている(4-10,12). ナノ秒レーザーによって生成された酸化亜鉛ナノ粒子は再結晶化しなかったために球状のまま残っていると考えられる.

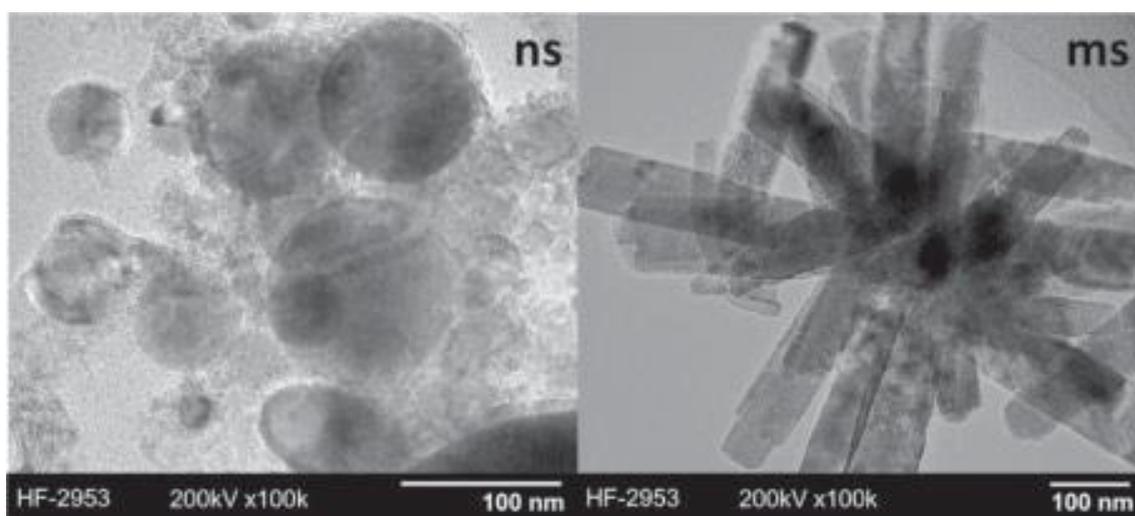


図 4-1 ミリ秒及びナノ秒レーザーにおける酸化亜鉛 TEM 像

表 4-2 粒子平均長さ

	粒径 (nm)
球状	41±8.9
ロッド状	294±29.6

( Mean ± SD (n=15)).

#### 4.3.2 X-ray diffraction (XRD) 結果

図 4-2 に 2 つの異なるパルス幅のレーザーを使用して生成した酸化亜鉛の XRD パターンを示す. ピーク 31.7, 34.3 および 36.1° に観察されたものは, (100), (002)面, (101)面に強いピークを有することから, 六方晶系ウルツ鉱型結晶構造であることが標準パターン (JCPDS 36-1451) からわかった. 図 4-2 で観察されたピーク強度は, 球状の結晶化度がロッド状の結晶化度よりも高いことを意味する<sup>(4-24)</sup>. 標準酸化亜鉛パターンの強度比 (I (002) = I (101)) は 0.44.<sup>(4-25, 26)</sup>である.

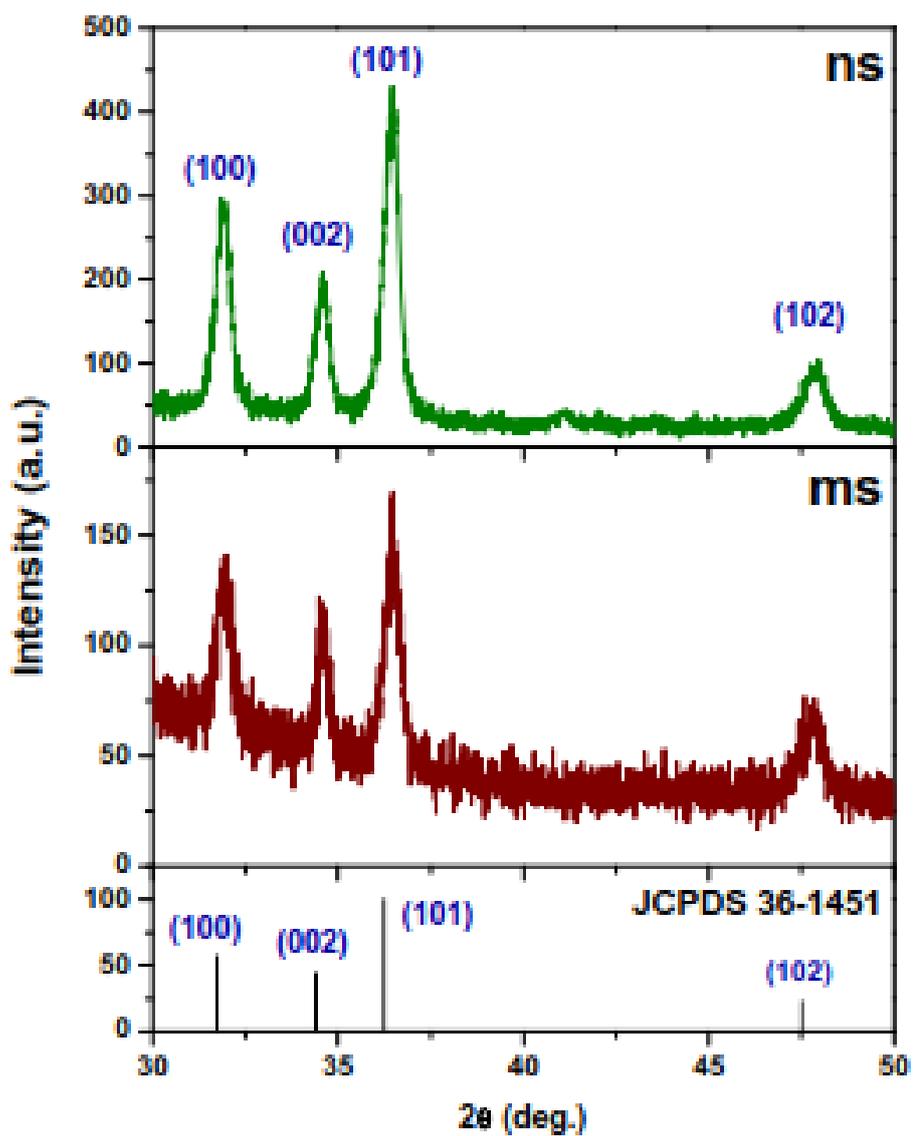


図 4-2 ミリ秒及びナノ秒レーザーにおける酸化亜鉛 XRD

### 4.3.3 ガス検知結果

図 4-3 (a) は、球状酸化亜鉛及びロッド状の粒子形状を有する薄膜を用いて室温で、250 ppm のエタノール、アンモニアおよびアセトンのガス検知結果である。球状酸化亜鉛は、エタノールに対して高い応答性および選択性を示した。これは、酸化亜鉛薄膜がより高い結晶性、ナノ粒子サイズ、および大きい表面積を有する高密度ナノ粒子であることが起因すると考えられる<sup>(4-8,25,26)</sup>。

図 4-3 (b)、図 4-5 は、異なるエタノール濃度に対する球状酸化亜鉛のガス検知特性曲線を示す。これは 50~250 ppm の範囲のエタノールを検出できることが判明した。応答の線形性の増加は、エタノール分子の吸着に対する活性表面部位に対して、効果的に吸着している可能性を示唆している<sup>(4-17)</sup>。より低いエタノール濃度 (1, 10, および 25 ppm) では、ノイズが大きく測定不可能であった。大気からの酸素が吸着されることで、伝導電子が表面にトラップされ、空乏層が形成されることが知られている<sup>(4-5,7,25,27)</sup>。これにより電子の流れを妨げ、抵抗の増加を及ぼす。還元ガス分子が化学吸着した酸素と相互作用するとき、後者の酸素は還元され(式(4-1, 4-2))、表面抵抗が低下する。還元ガスの収着プロセスは、欠陥密度および表面に大きく依存する。

本研究で作製した両方の酸化亜鉛薄膜の形態は、エタノールに対する選択的な応答性を示した。しかし、検知感度は球状の方が高いことも示した。高い感度に影響を与える他のパラメータが存在するかもしれないが球状酸化亜鉛の場合、接合部を横切る電子の経路が起因していると考えられる。図 4-4 は、電子が電極間をどのように移動するかを概略的に示す。

もう 1 つの重要なパラメータは、XRD によって検出される高い結晶性であると推定できる。

表 4-3 は、この研究で得られた結果と液中レーザーアブレーション法で生成されたナノ材料のガス検知性能について他方との比較である<sup>(4-9,15)</sup>。これらの研究で報告されたナノ構造は、LAL で生成されたナノマテリアルを使用する他のデバイスとよく比較される。それらは室温で作動し、50 ppm のエタノール濃度でも検出することができる。全体的に、LAL で生成されたナノ材料は、ガス検知の有望な材料として考えられる。

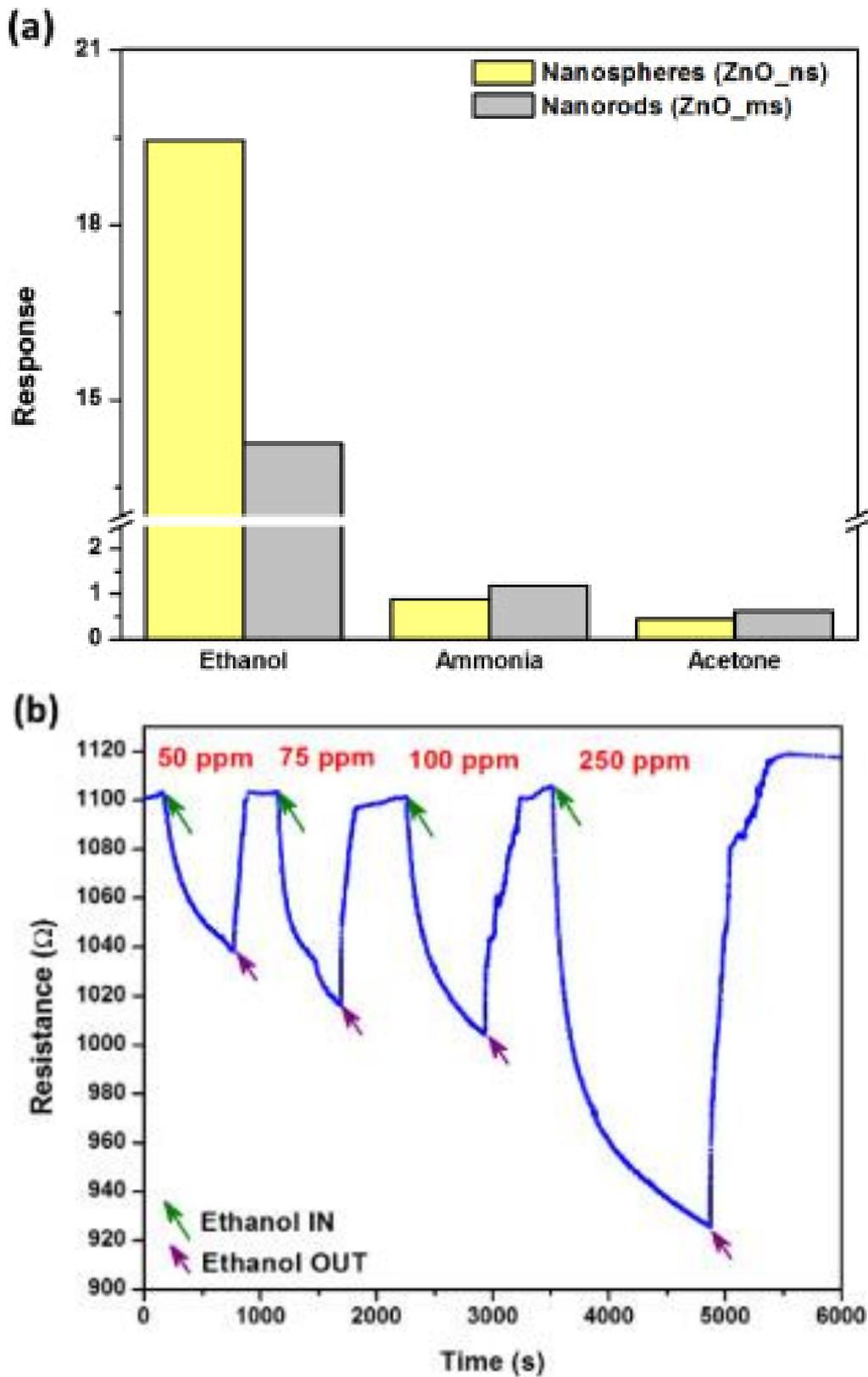


図 4-3 ガス検知(a:250ppm のエタノール、アセトン、アンモニアガス検知, b:異なる濃度のエタノールガス検知)

Percolation path (Transduction – Sensing mechanism)

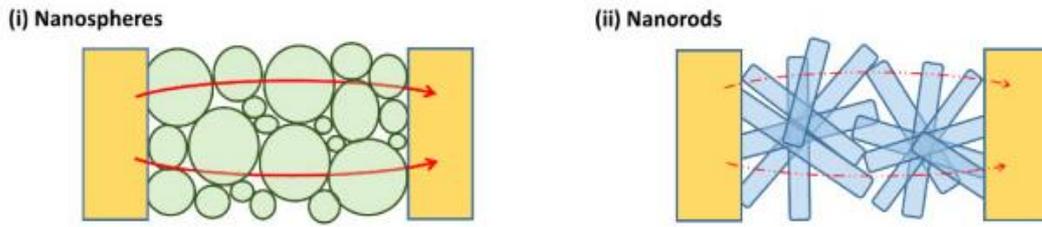


図 4-4 ガス経路モデル

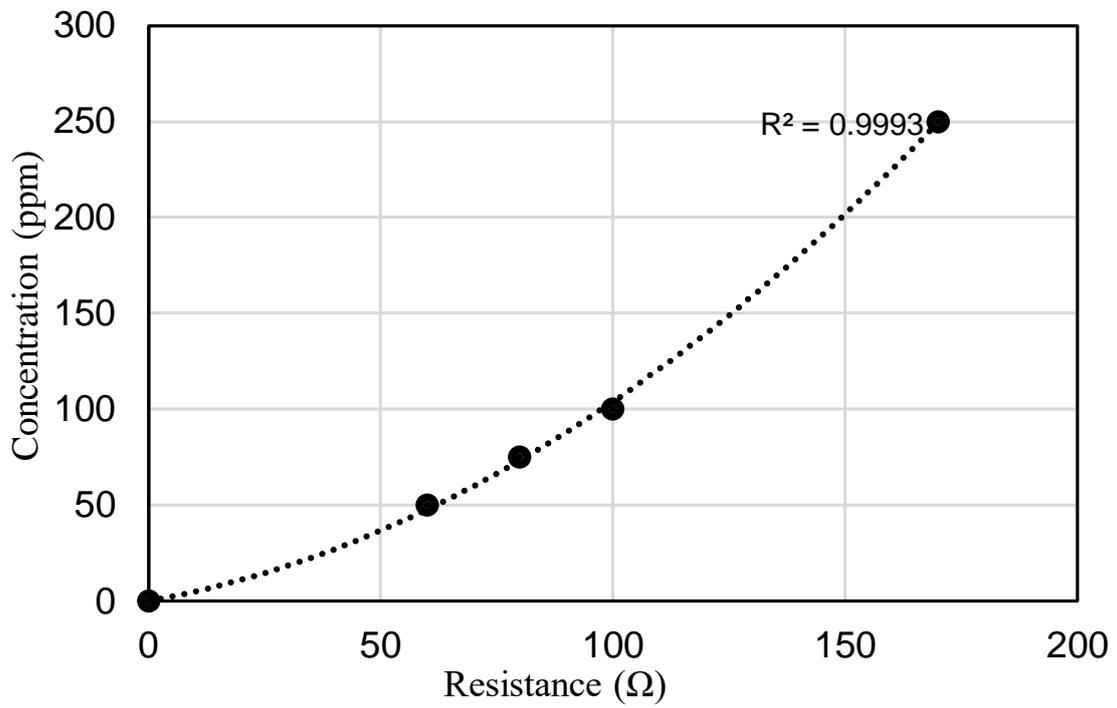


図 4-5 エタノールガス検知曲線

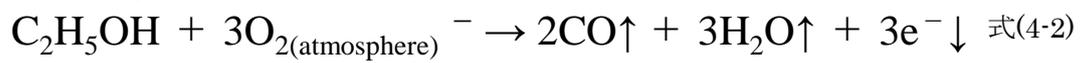
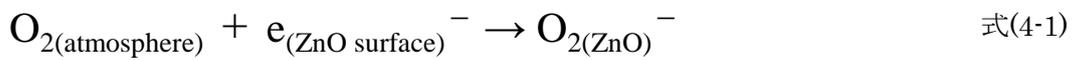


表 4-3 液中レーザーアブレーション法によって生成された  
ナノ材料の感知性能

Sample	Target gas	Concentration (ppm)	Operating temperature (°C)	Sensitivity	Source
ZnO nanospheres	Ethanol	250	20	19	This work
ZnO nanorods	Ethanol	250	20	14	
WO <sub>3</sub> nanoflakes	Ethanol	600	250	11	Ref.15
		600	150	7	
ZnS hollow NPs	Ethanol	10	200	1.5 <sup>a)</sup>	Ref.9
	Acetone	10	200	1.15 <sup>a)</sup>	

a)Sensitivity =Ra/Rg

#### 4.4 結言

2つの異なる形態，球状およびロッド状を有する酸化亜鉛ナノ材料は，亜鉛プレート在水中でナノ秒パルスレーザーおよびミリ秒パルスレーザーでアブレーションすることによって生成した．最初に，2つのナノ材料を使用して成膜された半導体ガスセンサを，アンモニア，エタノールおよびアセトンで試験し，室温でエタノールに対して選択的応答を示した．外部熱源を必要とする半導体ガスセンサとは異なり室温でのガス検知が可能であることが判明した．これは，粒子のより高い結晶化度および電子移動における効率の高い粒子間経路の組合せ効果により，室温での球状酸化亜鉛の感応応答の向上を示した．従って，液中レーザーアブレーションにより生成された酸化亜鉛ナノ材料は，室温で検出可能なガス検知素子を開発するために有望な手法の1つであることが実証された．

#### 4 章 参考文献

- (4-1) I. D. Kim, A. Rothschild and H. L. Tuller: *Acta Mater.* 61 (2013) 974
- (4-2) Y. Q. Zhang, Z. Li, T. Ling, S. A. Kulinich and X. W. Du, *J. Mater. Chem.A* 4 (2016) 8700.
- (4-3) N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar: *Sens. Actuators B.* 121 (2007)18
- (4-4) N. Yamazoe and K. Shimanoe: *J. Sens.* 138 (2009) 1.
- (4-5) P. Shankar and J. B. B. Rayappan: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 24924.
- (4-6) N. Bârsan: *Sens. Actuators B* 17 (1994) 241.
- (4-7) X.-H. Liu, P.-F. Yin, S. A. Kulinich, Y.-Z. Zhou, J. Mao, T. Ling and X.-W. Du: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 602.
- (4-8) P. Shankar and J. B. B. Rayappan: *RSC Adv.* 5 (2015) 85363.
- (4-9) K. Y. Niu, J. Yang, S. A. Kulinich, J. Sun and X. W. Du: *Langmuir* 26 (2010) 16652.
- (4-10) M. Honda, T. Goto, T. Owashi, A. G. Rozhin, S. Yamaguchi, T. Ito, and S. A. Kulinich: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 23628.
- (4-11) K. Y. Niu, J. Yang, S. A. Kulinich, J. Sun, H. Li and X. W. Du: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9814.
- (4-12) Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki: *J. Colloid Interface. Sci.* 300(2006)612.
- (4-13) Z. Yan and D. B. Chrisey: *J. Photochem. Photobiol. C* 13 (2012)204.
- (4-14) H. B. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. K. Yang, J. P. He and W. P. Cai: *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1333.
- (4-15) J. Xiao, P. Liu, Y. Liang, H. B. Li and G. W. Yang: *Nanoscale* 4 (2012) 7078.
- (4-16) S. A. Kulinich, T. Kondo, Y. Shimizu and T. Ito: *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 033509.
- (4-17) T. Goto, Y. Shimizu, H. Yasuda and T. Ito: *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 023104.
- (4-18) X. Zhou, Q. Xue, H. Chen and C. Liu: *Physica E* 42 (2010)2021.

- (4-19) X. Zhou, Q. Xue, M. Ma and J. Li: *Thin Solid Films* 519 (2011) 6151.
- (4-20) H. J. Pandya, S. Chandra and A. L. Vyas, *Sens. Actuators B* 161 (2012) 923.
- (4-21) P. Shankar and J. B. B. Rayappan: *Sens. Lett.* 11 (2013) 1956.
- (4-22) I. Muniyandi, G. K. Mani, P. Shankar and J. B. B. Rayappan: *Ceram. Int.* 40 (2014) 7993.
- (4-23) A. J. Kulandaisamy, C. Kartheek, P. Shankar, G. K. Mani and J. B. B. Rayappan: *Ceram. Int.* 42 (2016) 1408.
- (4-24) A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot and D. Lincot: *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2239.
- (4-25) G. K. Mani and J. B. B. Rayappan: *Sens. Actuators B* 223 (2016) 343.
- (4-26) K. Sivalingam, P. Shankar, G. K. Mani and J. B. B. Rayappan: *Mater. Lett.* 134 (2014) 47.
- (4-27) M. Ulrich, A. Bunde and C.-D. Kohl: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 242.

## 第 5 章 総括

酸化亜鉛はスパッタリングやレーザー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特性評価を行う。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の特性評価を行った。

本研究では、酸化亜鉛薄膜をスパッタリング法と液中レーザーアブレーション法・ドロップコート法により成膜し、その機能性を光学薄膜とガスセンサの観点より評価を行い、工業的実用化の応用へ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、現在の農業手法として主な屋外栽培について様々な欠点があることからハウス栽培について着目した。そのためにポリテトラフルオロエチレン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、ハウス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。光学薄膜の特性に利用するハウス栽培では、複数種類の植物が育成可能である等の利点があるが、天候に影響されてハウス内の温度上昇による人体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。そのためハウス内で空調機や冷水器等の機器を用いずにハウス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、酸化亜鉛とポリテトラフルオロエチレン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ガス特性評価から検討した。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、ガスセンサによる大気中の特定ガスを定量化する必要がある。ガスセンサとは気体の特性を利用して電気信号に変換し定量化するものである。室温で動作し、ガス分子を吸着することで膜の質量変化を測定する水晶微小天秤法(QCM)を利用する方法がある。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により異なる成膜手法により成膜した酸化亜鉛膜は、それぞれ比較的平滑かつ緻密または多孔質の表面形態を有する薄膜となった。これにより、表面形態が異なる 2 つの酸化亜鉛薄膜を用いてガス検知特性評価を行った。

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。ただし、測定範囲ではガス分子の浸透深さはほぼ一定であった。これらのことよりガス吸着特性には膜厚依存がないことも判明した。また、ガスセンサとして吸着感度は市販の技術と比べて優位性のあるものではなかった。

第四章では第三章で行った QCM でのエタノールガスセンサとしての感度が優位性のあるものではなかったために高感度で検知が可能である半導体ガスセンサを用いてガス検知評価を行った。これまでに知られている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可能とする特性を期待して評価を行った。その結果、半導体ガスセンサを用いることでエタノールガスを室温において検知でき、エタノールガスセンサとして使用できることが示唆された。

第五章では総括であり、第一章で述べた酸化亜鉛を用いて第二章から第四章で得られた結論を総括した。その結果、光学薄膜及びガスセンサにおいて実用化における課題として光学薄膜では、温度上昇の抑制だけでなく植物の成長促進であり、ガスセンサは高感度かつ室温での検知可能が工業製品として求められている。本論文においてハウス栽培用フィルムと簡便かつ高感度の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 型半導体の特性を利用してスパッタリングおよび液中レーザーアブレーション・ドロップコート法により成膜をしたことにより光学薄膜とガスセンサの利用における薄膜としての異なる特性の知見を得ることができこれらの知見は工業的、学術的に意義のあるものと考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行および本論文作成に当たり、多大なるご助言、ご指導、ご鞭撻を賜りました東海大学・工学部・機械工学科・岩森暁教授に謹んで感謝申し上げます。

本論文の査読を頂き、貴重なご意見を賜りました東海大学・工学部・精密機械工学科・槌谷和義教授，東海大学・工学部・動力機械工学科・森山裕幸教授，吉永昌史講師，東海大学・総合科学技術研究所・S. A. Kulinich 教授に感謝申し上げます。

本研究の遂行ならびに論文作成にあたり、ご助言、ご指導賜りました、産業技術総合研究所・環境管理研究部門・環境計測技術研究グループ・野田和俊主任研究員に心より御礼申し上げます。