

氏名	おくやま すみお 奥山 澄雄
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成13年7月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成2年3月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程前期2年の課程修了
学位論文題目	金属パラジウム薄膜を利用した水素ガスセンサに関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 水野 皓司 東北大学教授 室田 淳一 東北大学教授 内田 龍男 東北大学教授 江刺 正喜

## 論文内容要旨

水素ガスは燃焼の際に水以外の有害な物質を生成しないため、燃料電池をはじめとした次世代のエネルギー源として注目を集めている。しかし、水素ガスは大気における燃焼範囲が4-74%と非常に広く、また酸素と結合して大量のエネルギーを発生するため、安全に利用するためにはその存在を検知するセンサが欠かせない。これまで水素ガスセンサとして酸化物半導体センサ、接触燃焼式センサ、MOS FET型センサ、Pd-半導体ダイオードセンサなど多数のセンサが考案され、利用されてきた。例えば一般に広く用いられる酸化物半導体センサは安価・安定であるという特徴を持つが、高温にしなければ動作しない、電流の変化により水素ガスを検知するため電源が必要である、という欠点も併せ持っている。

本論文は、従来の水素ガスセンサには無い特徴をもった、Pdの水素による物性変化を利用した3つの水素ガスセンサ、(1)Pd metal-insulator-metal (MIM) トンネルダイオード水素ガスセンサ、(2)有機EL(electroluminescent)水素ガスセンサ、(3)Pd 薄膜片持梁型水素ガスセンサ、について、その基礎的な特性を明らかにし、実用性を高めるための特性の向上をおこなった研究をまとめたものである。

第1章では研究の背景となる水素ガスの特性・種々の水素ガスセンサ・Pdの物性を述べ、あわせて研究の目的について述べた。

第2章は図1に示したPd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサについて述べたものである。このデバイスはPd(10 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4-6 nm)/Al(80 nm)の積層構造をしており、Pdの仕事関数が水素の存在により低下し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁層をトンネル効果によって流れる電流が変化することを利用した水素ガスセンサーである。トンネル効果を利用した水素ガスセンサはDiligentiとStagiらにより報告されているが、詳しい研究はなされていなかった。トンネル効果による電流は原理的には温度依存性がほとんど無いため、温度特性の良い水素ガスセンサーとなりうる。このデバイスのトンネル電流を理論的に計算することにより、水素ガスが存在した場合はトンネル電流が増加し、水素ガスセンサになることを理論的に明らかにした。またガラス基板上に真空蒸着によりPd MIM ダイオードを作製し、その基礎特性を真空中で測定し、実際に水素ガスセンサとなることを明らかにした。素子電流の印加電圧による対数微分特性を調べることにより、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面のエネルギー障壁高さが、水素が存在しない場合は3.4 eVであるのに対し水素圧力0.3 Torrでは2.7 eVに減少することを明らかにした。Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al トンネル素子には、(a)大気中に保存する時間が増加することにより水素の検出特性が劣化すること、(b)1 Torr以上の水素圧力では電流の変化が飽和すること、といった欠点がある。(a)の大気中に保存することによる素子特性の劣化を素子表面のオージェ電子分光分析

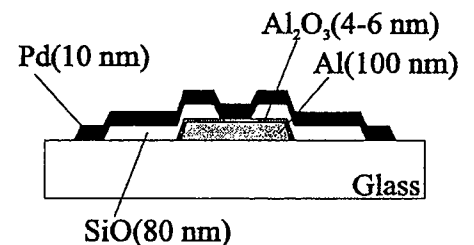


図1: Pd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサの構造

法を用いて検討することにより、この現象は大気中の酸素および硫黄により素子表面が汚染されることが原因であることを明らかにした。さらに大気中に保存する時間が増加することにより水素の検出特性が遅くなる現象を素子温度を上げることにより改善を行った。素子温度を 55°C にあげることにより 21°C の場合に比べて応答時間が 1/3 に短縮された。また Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al トンネル素子をマイクロヒータと一体化することによって小型化を実現した。(b) の 1 Torr 以上の水素圧力では電流の変化が飽和する現象に対しては、素子の上部電極の Pd に Ni を加えて Pd/Ni 合金にすることにより特性改善を行った。その結果 Ni 含有率を 29% とすることにより水素圧力 50 Torr まで定量的に水素を検出できることを明らかにした。

第 3 章は図 2 に示した Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサについて述べたものである。Tang らにより提案された電荷注入形有機 EL 素子は高輝度・低電圧駆動・多色発光等の特徴を持ち、次世代のディスプレイデバイス・照明デバイスとして注目されている。有機 EL 素子の陰極として Pd を用いることにより、水素ガスの存在下でのみ発光する有機 EL 素子を世界で初めて実現した。素子の構造は Pd/アルミニウムキノリノール錯体 (Alq<sub>3</sub>)/アミン誘導体 (TPD)/インジウム・錫酸化物 (ITO) の積層構造である。素子の電流-電圧特性および輝度-電圧特性を測定することにより真空中では印加電圧 34 V においても素子からの発光は見られないが、水素圧力 1.8 Torr では 0.6 cd/m<sup>2</sup> の肉眼でははっきりと確認できるほどの発光が見られ、水素の存在かでのみ発光することを明らかにした。また、このときの素子の電流-電圧特性の変化は水素による Pd の仕事関数および Pd の抵抗変化によって変化することを明らかにした。このデバイスの動作を明らかにするために Pd/Alq<sub>3</sub> 界面の障壁の高さを光を用いた測定により評価した。その結果、Pd/Alq<sub>3</sub> 界面の障壁の高さは大気中および真空中では 2.0 eV であり、水素 10 Torr 中では 1.35 eV に減少することを明らかにした。このデバイスの欠点は輝度が小さい点である。この欠点を改善するために、陰極側に薄い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 (約 3 nm) をはさみこみ、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>/TPD/ITO 構造とした素子を作製し検討した。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いない場合に比べて素子の輝度は約 3 倍明るくなった。これは Pd 陰極から Alq<sub>3</sub> への電子の注入が効果的に行われるようになったためだと考えられる。

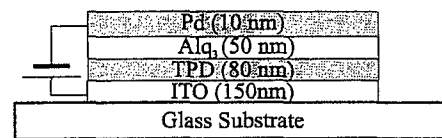


図 2: Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサの構造

第 4 章は図 3 に示した Pd 薄膜片持梁型水素ガスセンサについて述べたものである。第 2 章、第 3 章で扱ったデバイスは Pd の電気的特性 (仕事関数) が水素により変化する性質を利用した水素ガスセンサであった。この章で扱った片持梁型水素ガスセンサは水素の吸収により Pd の体積が増加するという、Pd の機械的性質の変化を利用したデバイスである。デバイスは、長さ 24 mm、幅 4 mm、厚さ 80 μm の顕微鏡用カバーガラス上に Pd を 100-1000 nm 蒸着し、一端を固定した片持梁型の構造をして

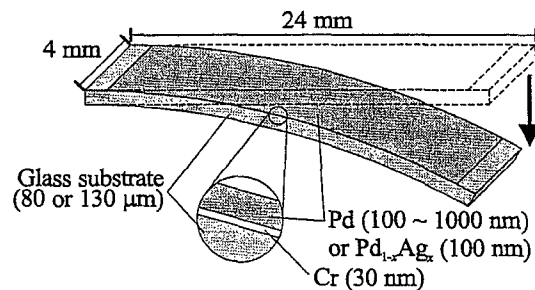


図 3: Pd 薄膜片持梁型水素ガスセンサの構造

いる。雰囲気中の水素を吸収することにより Pd が膨張し、その結果片持梁の自由端が変位し、その変位量を検出することにより水素センサーとして動作する。Pd の機械的な膨張を利用しているため、原理的には電源を必要とせず、他の多くの水素ガスセンサとは異なり無電源の水素ガスセンサとすることができると考えられる。電流を流して水素ガスを検出するセンサーは、センサー素子または付属回路の劣化等に起因するスパークが発生する懸念があり、これが雰囲気中の水素に引火する不安を払拭できない。無電源で使用できる本センサーはこのような意味で大きな意義がある。このタイプの水素ガスセンサはマイクロマシン技術と関連して最近注目されているが、詳細な特性・特性の改善に関する研究はなされていなかった。この素子の動作を弾性理論を用いて理論的に検討を行い、実験的に検証を行った。この素子の欠点は、Pd の相変化により約 18 Torr 以上の水素を定量的に測定できないことである。この欠点を改善するため、Pd の代わりに PdAg 合金を用いた素子を作成し、Ag を 50% 加えた Pd 合金を用いることで 600 Torr の水素圧力に対しても定量的に水素圧力を測定できるようになることを明らかにした。しかしながら Pd に Ag を添加することにより、水素に対する応答速度が遅くなり、また素子を大気中に保存した場合の感度も大幅に減

少するという新たな問題が発生した。この問題を解決するため、PdAg 合金上に Pd または Pt の薄層を設けた素子を作成した。その結果、表面の Pd または Pt の薄層により PdAg 合金を用いた素子の大气による劣化が軽減され、Pd または Pt が表面に存在することにより水素ガスの水素原子への解離が促進され、応答速度も改善されることを明らかにした。また、片持梁型水素ガスセンサを水素ガス検出システムとして動作するものにするために、コンパクトディスクに用いられる光ピックアップを用いた変位検出システムを作製した。

第 5 章では各章を総括し、本論文の結論を示した。

Pd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサの特徴は、動作に温度依存性のほとんど無いトンネル効果を用いている点である。このため高温まで利用できることを期待したが、この研究で用いた Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 構造では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の強度に問題があり、高温における動作は実現できなかった。原理的には高温まで動作することが期待できるので、絶縁膜の熱的な強度を向上することができれば、たとえば 1000°C で動作するような水素ガスセンサとすることができると考えられる。

Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサは有機 EL 素子に水素ガスセンサという機能を加えた世界初のデバイスである。このデバイスは大气中の水蒸気により有機膜が侵されてしまい寿命が非常に短い、Pd 陰極から有機膜への電子注入効率が低く輝度が小さいといった問題があり、現時点では実用的なものとは言い難い。しかしながら、水素ガスの存在をデバイスが直接発光することにより人間に知らせることができるという他の水素ガスセンサにはない特徴があるため、有機物の大气中における耐久性の問題が解決されれば、実用的な方向に向かうことが期待される。

Pd 片持梁型水素ガスセンサは Pd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサ、Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサのような Pd の界面の特性を用いたデバイスとは異なり、Pd の水素吸蔵による膨張という Pd のバルクとしての特性を用いたデバイスである。このため Pd の界面の特性を用いたデバイスでは一旦水素に対して応答した後、特性を初期の状態に回復するためには (Pd の界面の水素を取り除くための) 酸素の存在が不可欠であるが、Pd のバルクに吸蔵された水素は雰囲気中の水素がなくなることにより自動的に取り除かれるため、Pd 片持梁型水素ガスセンサでは水素応答後に初期の状態に回復するために酸素を必要としない。たとえばロケットなどの宇宙開発の分野では、水素を利用する際には防爆のためにその機器の周囲を窒素などの不活性ガスで充填してしまっている。このような雰囲気中における水素ガスの検出のためにはセンサの動作に酸素を必要としない Pd 片持梁型水素ガスセンサは有望なものだと考えられる。また Pd 片持梁型水素ガスセンサは Pd の膨張という機械的な特性変化を利用しているので、原理的には電源を必要としない。このため無電源の水素ガスセンサとして応用できると考えられる。

以上の研究により、(1) Pd を上部電極とした MIM トンネルダイオード水素ガスセンサ、(2) 陰極に Pd を用いた有機 EL 素子水素ガスセンサ、(3) Pd の水素吸収による機械的な膨張を応用した片持梁型水素ガスセンサ、の基礎的な特性を明らかにし、その特性の改善を行い、実用性なものに近づけることができた。

## 審査結果の要旨

水素ガスは燃焼の際に水以外の有害な物質を生成しないため、次世代のエネルギー源として注目を集めている。しかし、水素ガスを安全に利用するためにはその存在を検知するセンサが欠かせない。本論文は、従来の水素ガスセンサには無い特徴をもつ Pd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサ、Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサ、Pd 薄膜片持梁型水素ガスセンサの 3 つのデバイスを取り上げ、その基礎的な特性を明らかにし、さらに実用性を高めるための特性向上に関する研究をまとめたもので、全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、Pd MIM トンネルダイオード水素ガスセンサについて述べている。これは、温度特性が良いセンサの開発を目指して行った研究であるが、先ず理論的・実験的にこのセンサの動作に関して種々の特性をはじめて明らかにした後、実用性向上のために PdNi 合金を用いて応答水素圧力範囲拡大の研究を行い、水素圧力 50 Torr まで定量的に検出出来ることを明らかにしている。これは、実用上意義ある成果である。

第 3 章では、Pd 陰極有機 EL 水素ガスセンサについて述べている。これは、水素ガスを検出して発光するセンサを目指し著者が提案したもので、その構造は Pd を陰極とした有機 EL 素子である。試作した素子により、本センサは水素ガスの存在下でのみ発光することを確認し、その動作の詳細な測定を通して、本センサの動作機構を定量的に明らかにしている。さらに、陰極側に厚さ 3 nm のアルミナ薄膜を挟み込むことにより、素子の高輝度化にも成功している。表示素子・照明素子としては多くの研究が行われている有機 EL 素子を水素ガスセンサに応用する試みは、この研究が世界初のものであり評価できる。

第 4 章では、Pd 薄膜片持梁型水素ガスセンサについて述べている。本センサは、水素ガスの吸収により Pd の体積が増加する性質を片持梁の変形に利用したものであり、電源を必要としないなどの特徴を持っている。通常 Pd のみを用いた場合には水素圧力が 30 Torr 以上になると定量的に計測できなくなるという欠点があるが、著者はこれを克服するために PdAg 合金を用いることによって、応答水素圧力範囲の上限を 600 Torr まで拡大している。また PdAg 合金を用いた場合に見られる大気中の硫黄による応答速度の低下を改善するために、PdAg 合金表面に Pt 層を設けることにより硫黄汚染の防止が可能であることを見いだしている。これらの結果は、Pd の機械的な構造変化を利用した水素ガスセンサの実用性を高める上で重要な成果である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、金属パラジウム薄膜を用いた 3 つの水素ガスセンサについて理論的・実験的にその動作を明らかにし、また実用性を高めるために行った研究をまとめたものであり、センサ工学および電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。