

不連続でも連続でもない半連続なナノ材料

大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻

機能構造学講座 機能材料力学領域 教授

中村 暢伴

1. はじめに

私は1997年に大阪大学基礎工学部システム科学科に入学しまして、基礎工学研究科にて学位を取得した後に同研究科にて学振研究員、特任助教、助教、准教授として教育・研究活動に取り組み、2022年4月より現職に就いております。

固体材料の弾性変形に関連する現象に興味を持っており、新規材料の弾性特性評価、超音波の伝搬・共振などの動的な弾性変形の解析と材料評価・非破壊検査への応用、圧電材料や磁歪材料における弾性変形と電気・磁気特性の相関に関する研究などを行ってきました。これらの研究は、当初は独立したテーマとして実施していましたが、それぞれの研究で得られた知見を組み合わせる中で、「半連続膜」という新しい機能材料の開発を着想しました。あまりなじみのない材料かと思いますが、本稿では現在取り組んでいる半連続膜の研究について紹介させていただきます。

2. ナノ薄膜でもナノ粒子でもない半連続膜

ナノ薄膜やナノ粒子といったナノ構造物はバルクには見られない性質を示すことから広く研究されています。一般に、均質で質の高いナノ構造物ほど優れた性質を発現することから、ナノ薄膜であればいかに表面粗さ・界面粗さを小さくし、内部欠陥を少なくできるかが重要になり、ナノ粒子であれば大きさや形状をどれだけ均一にそろえて、なおかつ規則的・周期的に基板上に配列させられるかが重要になります。このように、ナノ構造物の研究では完全に連続なナノ薄膜、完全に分散された（不連続な）ナノ粒子を作製することが一般的です。一方で、私はナノ薄膜でもなく、ナノ粒子でもない、半連続膜に注目した研究を行っています。

スパッタリングや蒸着で基板上に金属原子を堆積させると、原子の拡散・衝突によって金属ナノ粒子（クラスター）が形成されます。金属ナノ粒子が成長すると、隣接するナノ粒子同士が接触して最終的にナノ薄膜が形成されます。この形成過程の中で、不連続なナノ粒子から

連続なナノ薄膜へと変化するタイミングで、不連続な領域と連続な領域が混在した「半連続膜」が一瞬だけ形成されます。

半連続膜はナノ薄膜とナノ粒子の中間の性質を有しており、電気特性であれば導体と絶縁体の中間の特性を示します。導体ほど電気抵抗が小さくないため半連続膜を配線材料として使うことができませんが、特定の用途においては優れた性質を示します。その代表例が水素ガスセンサです。パラジウムの半連続膜を基板上に作製して水素ガス雰囲気さらすと、パラジウムが水素を吸収して膨張します。すると、不連続な領域でナノ粒子同士が接触して、基板表面の電気抵抗が低下します。したがって、電気抵抗の変化を測定することで水素ガスを検出することができます。このセンサは、パラジウムナノ粒子の間隔が広すぎると膨張しても粒子同士が接触しませんし、ナノ粒子同士がすでに接触した状態でも電気抵抗は変化しません。つまり、ナノ粒子同士が接触する直前の状態にある半連続膜を作製することが、水素センサへの応用では重要になります。しかしながら、このような最適化された半連続膜を作製する技術はありませんでした。

3. 圧電体の共振を使った半連続膜作製手法

半連続膜は、基板上に金属をスパッタリングし、適切なタイミングでスパッタリングを中断することで作製できます。半連続膜が形成されるのは、膜厚（ナノ粒子の高さ）が数nm程度の時なのですが、1nm程度の膜厚変化の間にナノ粒子から連続膜への変化が完了するため、ナノ粒子同士が接触するタイミングを正確に見極めなければ、半連続膜を作製できません。しかしながら、ナノ粒子の間隔を作製中にモニタリングすることは極めて困難です。

この問題を解決するために、圧電体の共振を用いた半連続膜の作製方法を着想・開発しました。この手法の概略を図1に示します。半連続膜を作製する基板の下方に、基板に触れないように圧電体を設置して、スパッタリング装置に挿入します。この状態で圧電体を共振周波数で

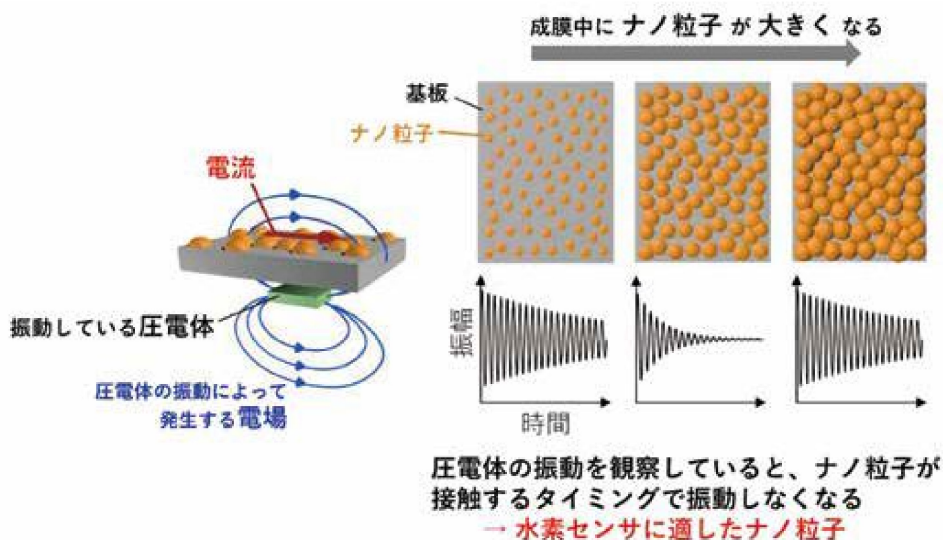


図1 圧電体の共振を利用した半導続膜の作製方法

振動させながら基板上に金属をスパッタリングすると、圧電体の振動特性の変化から基板上のナノ粒子の間隔を測定することができます。スパッタリングの初期では基板上にナノ粒子が分散して形成されます。圧電体の振動によって基板表面には電場が形成されますが、ナノ粒子の間に電流が生じないため、圧電体はナノ粒子の存在を感じることなく振動します。ところが、ナノ粒子が成長して粒子間隔が小さくなると、圧電体が形成する電場によって粒子間で電子の移動が生じ、これに圧電体の振動エネルギーの一部が使われ、振動の減衰が大きくなります。さらにナノ粒子が成長して連続膜が形成されると、電気抵抗が低下するためエネルギー消費が小さくなり、振動の減衰が元に戻ります。このように、圧電体の振動の減衰を測定すると、半導続膜が形成されたタイミングで減衰が最大になるので、適切なタイミングでスパッタリングを中断することが可能になります。スパッタリング時間を指標にしても半導続膜を作製することができますが、わずかな成膜条件の変化によって半導続膜が得られるタイミングが変化するため、開発した手法のほうが時間制御よりも高性能な半導続膜を再現性良く作製できます。

この手法を用いて水素ガスセンサを作製したところ、既存のパラジウム半導続膜センサに比べて水素濃度100 ppmにおいて12倍も大きな抵抗変化（感度）が確認されました。また、0.25 ppmという低濃度の水素ガスの検出にも成功しました。このように、最適化された半導続膜は、ナノ薄膜にもナノ粒子にも見られない優れた特性を示します。

4. おわりに

半導続膜を使った研究はまだまだ始まったばかりです。半導続膜には電気特性以外にもユニークな性質が発現すると予想されるため、現在は様々な金属を使って半導続膜を作製し、新しい性質を探求しています。この研究を通して、新しい材料科学の研究分野を開拓できるよう目指してきたいと思います。

最後に、ご指導いただいた先生方、共同研究者の方に深く感謝いたします。

(大阪大学 基礎工 平成13年卒

15年前期 17年後期)