

日本―V4 国際共同研究「先端材料」 2023 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	ガスセンシングに高い可能性を有する表面受容体装飾ブラックメタル
研究課題名（英文）	Black metals decorated with surface receptors as high-potentiality materials for gas sensing
日本側研究代表者氏名	川村 みどり
所属・役職	北見工業大学 工学部 教授
研究期間	2021 年 11 月 1 日 ～ 2024 年 10 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
川村 みどり	北見工業大学・工学部・教授	PVD（真空蒸着・スパッタリング）法による作製
上田 幹人	北海道大学・大学院工学院・教授	電気化学手法による作製
木場 隆之	北見工業大学・工学部・准教授	電氣的・光学特性評価

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本研究は、物理気相成長法及び電気化学的手法を用いてブラックメタル(BM)膜作製プロセスを開発するのが目的である。初年度に続き、各プロセスで各種 BM 膜の成膜を行い、それらの結晶評価、ポーラス構造の評価、電氣的・光学的な特徴についても明らかにする。特に、スパッタリング法での低温基板上での成膜におけるガス圧力やスパッタ電力と膜構造の関係を明らかにする。また室温成膜した合金膜の化学エッチングによる BM 膜作製プロセスにも着手する。評価に関しては、シミュレーション結果とも合わせて、ポーラス度と BM 膜物性の関係を明らかにする。

3. 日本側研究チームの実施概要

2022 年度に続き、真空蒸着装置とスパッタリング装置を用いて、銀、アルミニウム、金 BM 膜をガラス及び Si 基板上に作製し、膜の構造や物性を明らかにした。

新たに真空蒸着法で作製した金 BM 膜においては、アルミニウム同様に、全ての圧力下で黒色膜が得られた。銀に比べて、よりポーラスな膜で充填率が極めて小さかった。そのため、光学特性においても銀よりも高い吸収率の膜が得られた。真空蒸着法での BM 膜生成理由として、従来は基板に到達する粒子エネルギーの低下が原因とされていたが、膜の断面観察の結果、金属原子同士の衝突が多数生じていることが確認され、新たな生成メカニズムが見出された。

スパッタリング法においては、基板温度を低温にし、高ガス圧力下で各種 BM 膜を作製した。主に温度やガス圧力の最適化を図った。一般的に知られている成膜条件と膜の構造の関係を示すダイアグラムがあるが、そこで示されている範囲外の条件で黒色膜が得られる事が判明した。更に銀においては、同一成膜装置においても高周波放電ではなく直流放電中で成膜することにより、黒色膜が得られた。膜構造観察から、柱状構造の柱の幅、ギャップの幅等との関連性が明らかになった。また、スパッタリングの貴ガスをアルゴンからクリプトンに替えることにより、より低圧力下で黒色膜が得られた。放電方式や貴ガスを替えることはメリットとなる。

また、種々の Al 濃度の Al-Cu 膜スパッタリング法により作製し、HCl や NaOH 溶液により、膜中の Al を溶出させて膜のポーラス化を図った。膜によっては、部分的な剥離現象も見られたが、表面観察の結果からも膜のポーラス化が確認され、エッチング前後での膜の反射スペクトルを比較すると、大幅な反射率の低下が認められた。

評価に関しては、まずシミュレーションによって、ポーラスな構造を有する膜の特徴である低反射特性を再現するために、種々のモデルを作製し、解析した。その結果、値としてはまだ高いがスペクトル形状としては実試料のそれと類似した低反射率を再現できた。

蒸着用マスクを使用して、ポーラス金膜を 水晶振動子 (QCM) 上に成膜し、QCM センサーの感度の向上を図った。ポーラス金付き QCM を 1% ～ 5% の範囲のさまざまなエタノール濃度のガスに曝露し、感度が約 4 倍に増加することを確認した。ただしこれは、チェコで作製したセンサーよりも低感度であるため、より高いアルゴンガス圧下でよりポーラスな金膜を成膜し、最適な膜厚を選択することにより、さらなる感度の向上を図る。

電気化学的手法では、 AlCl_3 -NaCl-KCl 混合溶融塩に AuCl を溶解したものを電解液として用いた。実験温度は 150℃である。炭素系電極と Au 板をそれぞれ陰極と陽極として、Al を電位の基準となる電極として用いた。電解の条件は、Al-Au 合金が電析する電位 E_c として 0.9 V (Al の基準の電極に対して)、Al-Au 合金から Al を溶解させる電位 E_d は 0.0、0.1 および 0.2 V、電位の印加と休止の周波数 f を 0.1 および 0.2 Hz、電析時間と溶解時間の比を 0.67 とした。得られた電析物に対し、電子顕微鏡による表面観察と窒素吸着を利用する比表面積測定を行った。

この電解方法によって得られた電析物の表面顕微鏡観察では、同じ E_c 値の電析膜の表面を比較すると、周波数が低い方が凹凸の大きな表面を形成した。電位の印加と休止の周波数と比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) を比較すると 0.2 Hz の時よりも 0.1 Hz の方が比表面積は増大する傾向を示した。

本実験において検討した結果、最大比表面積 $9.2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ のポーラス金が形成された。この手法は多工程を必要としないため、より簡便にポーラス膜を作製する手法と考えられる。