センサ材料・プロセス

キーワード:

センサ材料, センサ物性, センサプロセス

正員 佐々木 昭夫

京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻

1. はじめに

電子デバイス、光電子デバイスは、電気-電気変換、電気-光変換を行うものである。これに対して、センシング・デバイス(sensing device)あるいはセンサ(sensor)は、電気、電磁波、赤外、色、紫外、X線、その他粒子線、圧力、速度、加速度、温度、磁気等の物理量および湿度、各種ガス、匂い、味、酸・アルカリ度の化学量、各種イオン等の化学量、それぞれの間での相互変換を行うものである。狭い意味において、検出するものがセンサ、変換を行うものがトランスデューサ(transducer)、とくに力の出力を得るものがアクチュエータ(actuator)と呼ばれている。ここでは、それらを含めたものとしてのセンサの材料・プロセスを考える。とくに、検出後の信号処理を考えると、検出した情報を電気信号または光信号に変換されることが多い。

こうした機能・性能を実現するセンサは、材料の物性、その材料で生ずる物理、化学現象、効果を利用する。各センサの機能・性能は、センサの動作原理に依存するが、用いる材料に制限される場合が多い。したがって、より良い機能・性能を得るには、材料が単に定性的に優れているのではなく、定量的に優れたものが求められる。

その実現には、単一材料で十分でないとき、複数の材料で実現することが試みられる。また単一センサで、性能が得られないときは、微細プロセス技術による集積化により性能を高める方法が取られる。他方マイクロマシンは材料のプロセス技術に、より依存するところが多い。(1)-(5)

2. 材料・プロセスとセンサ

材料とプロセスにより、センサの性能向上および新機能創成が実現される方策を表1に示す。単一材料では、十分な性能が得られず、従来材料の組合せにより、所要の性能を得るものである。各種湿度センサは、 Cr_2O_3 とCのように複数の材料から構成されている。他の複数材料の例としては、物性値を徐々に変えた傾斜物性材料がある。

他の方策として、従来材料では、センサからの要求を満たし得ず、材料そのものを開発する必要がある。高温超伝

導材料が最も良い例である。さらに半導体の多層量子井戸に生ずる量子準位間の電子遷移を利用する赤外光検出は、この例である。(6) プロセスによる場合もモノリシック(monolithic)にし、ハイブリッド(hybrid)にし半導体増幅回路、論理回路を集積化して性能を上げることができる。知能(intelligent)センサと呼ばれるものがこの例となる。

プロセスにより材料を高性能化することができる。不純物の δ -ドーピング添加により、空間分解能が $0.4\mu\text{m}$ のホール効果デバイスが実現されている。(7) また絶縁物上に堆積させたSi薄膜を用いることにより、バルクSiに比べて、小形化、高性能の加速度センサを開発している。(8)

新しい構造の材料として、LB膜作製法による有機単分子膜の実現がその例と云える。半導体微細加工技術は μm 厚さの膜作製を可能にし、非常に小さい熱容量による感度高い熱検出器を得ることができるようになった。マイクロマシンがこの範疇に入っていることは、言うまでもない。

3. 材料

材料無くして、センサを作ることには出来ない。センサの性能向上または、新機能の発揮には、設計、作製の改良によるか、新しい材料の採用による。材料の性能、品質がセンサの設計、作製に制限を与え、これがセンサの性能、機能に限界を与えている。しかし材料は、センサのみに焦点を絞って開発される例は、無いと云って良い位である。開発された新しい材料、あるいは素材を如何に活用するかが重要になって来る。ここでは、そうした材料をまとめて記して行く。

金属は、主として構造材料として用いられているが、本

表1 材料とプロセスによる
センサの高機能化と新機能創成

材料による	—	従来材料の組合せ
		新素材の開発
プロセスによる	—	従来センサの集積化
		センサ新構造の開発

Sensor Materials and Processes

By Akio Sasaki, Member (Kyoto University)

来の性能限界を広げるために色々と開発されている。それらをまとめて表2に示す。特殊機能をもつものとして水素貯蔵合金、また複合構造による表面改質金属、傾斜機能金属等、数多くの新しい金属材料が開発されている。

半導体そのものは、他の材料に比べて機能性要素が非常に強い。最近の新しいものを表3に示す。格子定数の違いを利用し、半導体に歪みを与えて、本来の性質を改良（例えば、正孔の移動度を大きくする）するものが歪層半導体である。

酸化物、セラミックはガス分子の吸脱着、圧電、逆圧電効果等に用いられる。セラミック系の新材料を表4に記す。有機材料、高分子材料の大きな特長は、合成が容易なこと、広い膜が得易いことである。表5に示すように種々の性能、機能をもつものが開発されている。ただ、熱に弱い欠点を

改良することが望まれる。各種材料の特徴と、それらが、用いられているセンサ例をまとめて、表6に示す。

4. 現象・効果

センサ、トランスデューサは、第1節で述べたように、電気、磁気、光、電磁波、熱、変位の相互変化を行う。したがって相互変化に関わる現象、効果が利用される。主なものをまとめて、表7に示す。この表で、左側の欄の項目は、検出または、入力信号を、上側が変換後の信号を表わす。例えば、フランツ・ケルディッシュ(Franz-Keldysh)効果では、半導体に電界を加えることによって、光の吸収れる波長が長くなる効果である。

ここで、馴染みの少ない効果について説明をしておく。半導体に入射して来た光が、重い正孔から軽い正孔へ吸収

表2 金属系新材料

超合金	1000℃以上の温度に耐える合金、一名超耐熱合金とも言う。
超伝導金属	Nb ₃ SnがTc=18.5K、また、Nb ₃ GeがTc=23.9Kである。
形状記憶合金	形を変えても、ある温度以上にすると元の形に戻る合金。
アモルファス金属	原子配列が不規則な金属。高透磁率、高硬度性、高耐食性を示す。
超微粒子金属	超微粒子形状による表面性質、触媒性、高保磁性が現れる。
超格子金属	異なる金属薄膜の多層による磁性ヘッド材料。
水素貯蔵合金	自らの容積の数百倍の水素を貯える。
表面改質金属	表面を母体金属と異なる性質のものにした金属、表面と母体の両方の性質を生かす。
傾斜機能金属	空間、時間的に特性が変わっている金属。

表3 半導体系新材料

アモルファスシリコン	大形薄膜が容易に得られる。光吸収大、液晶表示駆動集積回路、太陽電池等。
量子構造半導体	極微細形状のもとで、量子効果を顕在化したもの。量子井戸、量子細線、量子ドット等。
歪層半導体	格子寸法の違いを利用して、薄膜に歪みを与え、バンド構造を変えたもの。

表4 セラミックス系新素材

ファインセラミックス (機能面からの分類で)	従来の陶磁器で得られない高性能、新機能のセラミックスの総称。
機能性セラミックス	エレクトロニクス用。
バイオセラミックス	生体用。
デビトロセラミックス	ガラス中に結晶粒を析出させたもの。強度大、耐熱衝撃大、零熱膨張係数。
透明セラミックス	代表例はPLZT。
ニューガラス	化学組織、純度、構造、形態を制御したガラスおよび結晶化したガラス。
ガラス半導体	Ti-Se-Asの3元素によるガラスが半導体の性質を示す。メモリ、光メモリ等に利用。
耐熱ガラス	熱膨張係数が小さく、耐熱性に優れたガラス。精密電子部品、光学部品に利用。

表5 有機・高分子系新材料

高分子分離膜	混合物の成分に分離する。イオン交換膜、逆浸透膜、人工腎臓透析、超純水作製に利用。
吸水性高分子	自分の重さの数100から千数百倍の水を吸収、必要に応じて放出も行い得る高分子。
導電性高分子	絶縁体から半導体、高導電体まで、二次電池、電磁波シールド、ディスプレイ等に利用。
ポリマーアロイ	2種以上のポリマーの単一相になったもの、混合で複数相のものあり、金属合金と同一発想。
超電導有機材料	今後、新物質の登場が期待されている。
太陽電池用有機材料	メロシアン等で0.7%の変換効率。今後、変換効率の向上が望まれている。
海水ウラン回収樹脂	地中50万tに比べ、海水中45億tあると云われているウランを選択的に吸着させる。
高分子触媒	金属触媒を高分子に固定化したもの、コロイド状にしたもの等。
プラスチック磁石	磁性体をプラスチックに混ぜて成形したもの。軽い、複雑な形状が可能と云う特長をもつ。

表6 各種材料の特徴とそれを利用したセンサ例

材 料	特 徴	セ ン サ 例
半導体 (単結晶)	磁気、光、熱量の電気信号への変換容易 集積化が容易 エネルギー体による光吸収特性の利用、 p-n接合の利用、 トランジスタ作用の利用	光導電センサ ホトダイオード ホトトランジスタ、イオンセンサ
セラミック	物性、形状設計が容易 粒界の電位障壁の利用 粒子表面の電気伝導の利用 圧電性、電気光学効果	温度センサ ガスセンサ 圧電センサ、ファイバ利用センサ
アモルファス	半導体の性質を持つ材料の薄膜化が容易 二次元面の利用	光センサ、圧力センサ
磁性体	電磁変換、非接触検知が容易 各種磁気効果の利用	各種センサ
超伝導体	極低温下で高精度が得られる 低雑音性の利用	電磁波センサ、SQUID
液 晶	物性、形状設計が容易 各種電気光学効果の利用	ファイバ利用センサ
高 分 子	物性設計、大面積化が容易 光電、圧電効果等の利用	各種センサ

表7 相互変化に関わる現象、効果

	電 気	磁 気	光、電磁波	熱	変 位
電 気	電界電子放出	量子効果	ポッケル効果 (光偏向) カー効果 (光偏向) ラングミュア効果	ペルチェ効果	歪電逆効果 電歪効果
磁 気	ホール効果 (ホール発電器) 磁気抵抗効果 (磁束計)		ファラデー効果 (磁気光偏向) ゼーマン効果	磁気熱量効果	パルセロ効果 磁気歪効果
光電 磁波	光導電効果 (光導電セル) 光起電効果 (光電池) 光電子放出 (光電管) ホトドラッグ効果		光発光 非線形光学効果	黒体吸収	光音響効果
熱	ゼーベック効果 (熱電対) 焦電効果 (赤外線検出素子)	マイナー効果	サーモパイル効果	黒体吸収	熱膨張
変 位	歪電効果 (歪電素子) 歪抵抗効果 (歪抵抗素子)	磁気歪効果	光弾性効果 (光偏向) ドップラー効果		

表8 センサに利用されている有機材料と現象(9)

センサ材料	利用する効果	センサ	
アンモニウム塩、スルホン サン塩を分散した高分子	抵抗変化	高分子電解質湿度 センサ	湿 度 セ ン サ
酢酸セルロース	誘電率変化	高分子誘電体湿度 センサ	
導電性微粒子を分散した高 分子	急激な抵抗変化	結露センサ	
ポリアミドと水晶振動子	振動子負荷の変化	ピエゾ湿度センサ	
吸湿性高分子を用いたFET	トランジスタ特性変化	FET湿度センサ	ガ ス セ ン サ
有機半導体	導電率変化	半導体ガスセンサ	
ポリアミドと水晶振動子	振動子負荷の変化	ピエゾガスセンサ	
ポリピロールとFET	表面電位変化	表面電位型ガスセ ンサ	

されるとき、正孔は光から運動量を受け取る。それにより正孔が光の進行方向に動き（ホトドラッグ効果）、半導体に電圧が誘起される。この効果によりp型Geを遠赤外の検出に用いることが出来る。常温で使用することが出来て、 10^{-9} 秒以下の高速応答の特長をもつ。バルクハウゼン(Barkhausen)効果とは、強磁性体が磁化されるとき、磁区が移動し、それが2次回路に雑音を生ずる効果である。

化学センサが対象とするのは主として、酸素、水素、湿気、各種ガスおよび溶液中のイオンである。したがってこれらの元素がセンサの表面に吸着されて、そのセンサの物性値が変化することによって検出される。吸着には物理吸着と化学吸着がある。前者は、ファンデルワールス力により、後者は化学結合による。後者は、化学結合によって、センサ表面の検知能力を損なう欠点をもつが、吸着する元素に対して、選択性を示す。化学センサに要求される元素の選択性を保持して、常に検出能力を一定に保つために色々センサの構造に工夫が必要である。一つの方法として、その表面を清浄に保つために、加熱できる構造が取られている。センサに用いられている有機材料と利用している現象例を表8に示す。

5. プロセス

プロセスを最も活用しているのがマイクロマシンである。これは、半導体集積回路のプロセス技術が基になっている。光に対するマイクロマシンには、GaAsが用いられるが、多くはSiである。Siは、金属に比べて展性こそ劣るが破壊強度、硬さにおいて決して鉄、ステンレス鋼に劣るものではない。むしろ最も優れているのは、表9(5)に示すように、熱伝導率が大きく、熱膨張率が小さい。これは機械の材料として、温度変化が少なく、また温度変化に対して、寸法変化が少ないことを意味する。

Si単結晶のエッチングには、異方性があること、不純物添加によって選択性エッチングが生ずる。さらにSiとSiO₂も大きく異なるエッチング特性を示す。これらは、すべてμmのオーダの精度で行い得る。以上により3次元構成となる機械を作り上げることが可能となる。材料的には、Siのバルクに関している。新しい傾向としては、多結晶Si膜を用いマイクロマシンと共に、集

表9 Siおよびその関連材料と鉄などの機械的性質(5)

材料	破壊強度 (10^{10} dyne/cm ²)	ヌープ硬さ (kg/mm ²)	ヤング率 (10^{12} dyne/cm ²)	熱膨張率 (10^{-6} /°C)	熱伝導率 (W/cm・°C)
Si	7.0	850	1.9	2.33	1.57
SiO ₂	8.4	820	0.73	0.55	0.014
Si ₃ N ₄	14	3486	3.85	0.8	0.19
鉄	12.6	400	1.96	12	0.803
ステンレス鋼	2.1	660	2.0	17.3	0.329

積回路も組み込み、高性能化が行われている。

多く利用されているマイクロマシンは片持ち梁(cantilever)、隔膜(diaphragm)である。片持ち梁は加速度センサ、光偏向、ディスプレイ、周波数計測に、隔膜は圧力センサに用いられている。その他、極微小歯車、ピンセット等も作製されている。これらはどちらかと云うと、その寸法は1mmから10 μ mの範囲であり、まさしく機械的なものに関している。

最近では、1 μ m以下の寸法精度をもつ微細加工技術により、光領域の極微細光学部品が光の偏向、収束、回折等に用いられて来ている。我々の研究室で作製した円形回折格子を紹介する。InP基板上にSiN_x膜を50nmの厚さに堆積する。電子ビーム露光用のレジストZEP520を塗布する。内径が30 μ mで、外径が120 μ mの同心円内に周期が0.4 μ mの環状パターンを電子ビームで露光を行う。レジストの現像後、CF₄+O₂ガス反応性イオンエッチングにより、環状にSiN_x膜を取り去り、次いで、CH₄+H₂ガス反応性イオンエッチングにより、InP基板上に円形回折パターンを刻み込む。0.15 μ mの深さに掘り込んだInP表面を図1に示す。これを半導体レーザ内に組み込むことにより、効率良く面発光を実現している。(10)

以上、プロセスは半導体微細加工技術を取り入れ(a)センサの微小化、(b)高機能化、(c)マイクロマシンの作製、寸法的には、1mmから0.1 μ mの広範囲に亘っている。無機材料に対するプロセスを主として述べて来た。有機材料では単結晶材料、極薄膜の作製等により、センサ能力を向上させている。

図1 微細加工技術によりInP基板上に作られた円形回折格子。

6. おわりに

センサ用材料、プロセスは、非常に焦点の絞り難い分野である。しかし、新機能発現、高性能の実現には、材料、プロセスに頼るところが非常に大きい。例えば、2次元電子ガスによる高移動度の実現により高感度の磁気

抵抗効果を得ることが出来る。また金属格子により、巨大磁気抵抗効果、磁気光学効果を実現している。液晶の出現により非金属による微小温度差検出が可能になっている。超微細プロセスは、高感度加速度センサ、光学マイクロマシンの作製を可能にしている。今後、新材料、プロセスには、ますます物質のミクロの性質が利用されて行くものと考ええる。

(平成7年10月16日受付)

文 献

材料・プロセスの一般の参考文献として、(1)～(5)に記す。

- (1) 春田、鈴木、山添、"センサ先端材料のやさしい知識、" オーム社、1995。
- (2) 高橋、佐々木共編、"アドバンスドセンサハンドブック"、第1章、第5章、培風館、1994。
- (3) 日本材料学会編、"センサと材料、" しょう華房、1987。
- (4) 江刺、藤田、五十嵐、杉山共著、"マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス、" 培風館、1992。
- (5) 古川、浅野共著、"微細加工入門、" オーム社、1989。
- (6) F. Capasso, "Graded-Gap and Superlattice Devices by Bandgap Engineering," in "Semiconductors and Semimetals," Vol. 24, ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, 1987。
- (7) Y. Sugiyama, K. Sano, T. Sugaya, and T. Nakagawa, "Micro-Hall Devices with High Resolution Made of δ -Doped InAlAs/InGaAs Pseudomorphic Heterostructures," *Digest Tech. Papers, 8th Int'l Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 225-228, Stockholm, June 1995。
- (8) Y. Matsumoto, M. Iwakiri, H. Tanaka, M. Ishida, and T. Nakamura, "A Capacitive Accelerometer Using SDB-SOI Structure," *Digest Tech. Papers, 8th Int'l Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 550-553, Stockholm, June 1995。
- (9) 相沢、"有機センサ材料、" 文献3、3章
- (10) S. Noda, T. Ishikawa, M. Imada, and A. Sasaki, "Surface-Emitting Device with Embedded Circular Grating Coupler for Possible Application to Optoelectronic Integrated Devices," *IEEE PTL* (accepted)。

佐々木 昭夫

(正員) 1957年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1963年カリフォルニア大学バークレイ校博士課程入学。1966年同上修了、Ph. D.。同年京都大学工学部助手。現在、同工学研究科電子物性工学専攻教授。混晶半導体とそのデバイス、光電子量子工学に関する研究に従事。米国情報表示学会会長表彰2回、電子情報通信学会業績賞を受く。