

日本—V4 国際共同研究「先端材料」 2022 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	国立大学法人北海道国立大学機構 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	真空蒸着法による作製
阿部 良夫	北見工業大学・工学部・教授	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

研究目標：代表的な物理気相成長法である真空蒸着法やスパッタリング法により、各種のブラックメタル（BM）膜の作製を種々の成膜パラメータを変化させて行う。得られた膜に対して、化学・結晶性評価、光学特性評価等を行い、BM 膜の成膜条件と基礎的な特性との関係を明らかにする。また電気化学的手法による BM 膜の成膜についても諸条件を検討する。ガスセンサーのベースとして用いるために、BM 膜を QCM（Quartz Crystal Microbalance）センサー上に成膜し、基礎的な検討を行う。

計画概要：真空蒸着法では、ガス圧力の範囲を前年度よりも更に広げて成膜する。スパッタリング法では、装置の特徴でもある液体窒素を用いて低温基板上への成膜を行う。得ら

れた膜については、前年度と同様の評価・解析を用い、一部は他チームによる分析を行い、成膜条件とBM膜の特性との関係を明らかにする。また、化学センサーの土台とするためにQCMセンサー上にも成膜を行う。また、電気化学的手法を用いてのBM膜作製プロセスを開発する。非水系液体から卑な金属のAlと貴金属のAuを共電析させ、その後Alのみを溶解させることによりBM膜の作製を試みる。今年度はAlとAuが合金を形成する電位について検討し、定電位電解後の電析物の表面観察とAl-Au合金の組成分析を行う。

3. 日本側研究チームの実施概要

真空蒸着装置とスパッタリング装置を用いて、Al及びAgのBM膜をガラス及びSi基板上に作製した。真空蒸着法では、前年度よりも低Arガス圧力下でもBM膜が得られたが、同じ圧力下でもAgでは基板界面に緻密層が生成する違いが見られた。

スパッタリング法を用いて成膜した結果、低温で、更に放電圧力、及びスパッタガス圧を高めることにより、黒色を呈するAl膜が得られた。ただし、基板界面には緻密層の生成が認められた。また、低温で成膜すると、膜の結晶配向性が通常と異なるという知見も得られた。さらに、バルク金属に対する密度は70-80%程度で、真空蒸着法で得られる膜よりはかなり高密度と言える。しかし、それでも光吸収率は80-90%と高い値を示すことが判明した。また、膜の組成分析結果から、高表面積に起因して酸化物由来の酸素の濃度が高いことが明らかになった。同様に、スパッタAg膜は、拡散反射率がAl膜に比べてやや高く、そのため、光吸収率は低い結果が得られた。組成分析から、少量の酸化物の存在も明らかになった。

QCMセンサーに上述のBM膜を成膜し、周波数とコンダクタンスの関係（共振曲線）を測定したところ、上述の膜特性を評価した際に用いた膜厚では良好な特性が得られず、膜厚を低減することにより最適化した。これらを用いて、次は各種ガスを導入してのセンサー特性の評価準備が整った。

電気化学的手法では、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩にAuClを溶解したものを電解液として用いた。Al参照電極に対して $-0.2\sim+0.3\text{V}$ の範囲で定電位電解を行ない、電析物に対して走査型電子顕微鏡による表面観察とエネルギー分散型X線分光法によるAlとAuの組成比を決定した。その結果、 -0.2V と -0.1V では粒状で密な電析物が観察され、 0V 以上ではスポンジ状の電析物であった。組成分析では、 0V から 0.3V の範囲でAlとAuが検出され、Al-Au合金が形成されることがわかった。 -0.1V 以下の電位においてはAlのみの電析物であった。