

【研究論文】

【平成25～29年度 地域企業競争力強化支援事業】

## 微細成形技術を用いた機能性素子の開発 —酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発—

阿部 宏之, 馬 騰<sup>\*1</sup>, 但木 大介<sup>\*2</sup>, 平野 愛弓<sup>\*1,2</sup>, 庭野 道夫<sup>\*3</sup>

機械電子情報技術部

\*1 東北大学材料科学高等研究所, \*2 東北大学電気通信研究所, \*3 東北福祉大学感性福祉研究所

本研究では、ガスセンサの感度向上と応答時間、回復時間短縮を実現するため、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスが透過する構造にしたガスセンサを作製する基盤技術を確立し、ガスが透過しない構造である従来のガスセンサよりも応答時間が短いことを初めて実証した。また、原子層堆積法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持できることを示した。さらに、非透過型ガスセンサにおいて、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜に白金微粒子を担持することで、感度が向上し、応答時間が短縮することを示した。

キーワード: 呼気検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, フォトリソグラフィ, 酸化チタンナノチューブ, 多孔質, 原子層堆積法, 触媒, 微粒子

### 1 緒言

ガスセンサは、窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく、疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され、呼気診断方法とともに数多くの研究が進められている。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには、複数種類の異なるガスが含まれる混合ガスから、特定のガスを高感度に、短時間で検出できることが求められている。

東北大学電気通信研究所 庭野研究室では、ボトムアッププロセスである局所陽極酸化技術と、トップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し<sup>1)</sup>、ナノスケールのチューブが互いに密着した状態で配列制御した酸化チタンナノチューブ薄膜をガラスやシリコンなどの固体基板上に形成することに成功した<sup>2)</sup>。さらに、この技術をガスセンサへ適用することにより、酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスのセンシング部とする超小型(ミクロンサイズ)・広測定範囲(1ppm～10%)・高感度(最高感度1ppm)の水素ガスセンサを実現した<sup>3)</sup>。

しかしながら、呼気検査装置だけではなく、医療健康分野の製品に適用するには、混合ガス中の特定ガスを検出できない(ガス選択性がない)、ガス検出までの時間(応答時間)、及びガス検出後にセンサ出力が検出

前まで戻る時間(回復時間)が長いという課題があった。

本研究では、(1)検出対象ガスがセンシング部を透過するセンサ構造にする(感度向上, 応答時間短縮), (2)触媒金属微粒子をナノチューブの内壁全面に均一担持する(感度向上, 応答時間短縮, ガス選択性付与), (3)触媒微粒子の金属種を変えた複数のガスセンサを集積化する(ガス選択性付与), (4)紫外線を照射し酸化チタンの光触媒機能を利用する(回復時間短縮)ことで前述の課題を解決する。本稿では、(1)と(2)の成果について報告する。

### 2 実験

#### 2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製するセンサは、検出対象ガスがセンシング部を透過する構造であるため、構造的に脆弱となりやすい酸化チタンナノチューブ薄膜が破損しないプロセスを設計した。図1にガスセンサの作製プロセスを示す。

(a)硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200  $\mu$  mのシリコン(100)面基板の片面に300nmの窒化シリコンを化学気相成長法で、反対の面に650nmの酸化シリコンを熱酸化で成膜する。

(b)酸化チタンナノチューブ薄膜の破損を防ぐため、

窒化シリコン膜側に500nmのチタンを先行研究<sup>3)</sup>のセンサ(100nm)よりも厚くスパッタで成膜する。

(c), (d)フォトリソグラフィと市販のウエットエッチング液(和光純薬工業 TCL-2)でチタンをセンサ形状にエッチングする。

(e), (f)裏面の酸化シリコンをフォトリソグラフィと四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)と酸素を用いたドライエッチングでシリコン基板が露出するまで加工する。

(g)市販のウエットエッチング液(関東化学 TMAH-25)で窒化シリコン膜に到達するまでシリコンを異方性エッチングする。

(h)センサ形状にパターニングしたチタン薄膜のセンシング部及び電極部以外を酸化シリコン蒸着膜で保護する。

(i)フッ化アンモニウム, エチレングリコール, 水を混合した溶液でセンシング部分のチタン薄膜だけを陽極酸化して, 酸化チタンナノチューブを作製する。

(j)陽極酸化で形成した酸化チタンナノチューブがアモルファス相なので, 大気中で熱処理(450℃, 30分間)して, 触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

(k)四フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)と酸素, アルゴンの混合ガスを用いたドライエッチングで窒化シリコン膜と酸化チタンナノチューブの底部をエッチングする。

(l)陽極酸化後の酸化チタンナノチューブは, 試験管の様に底部が閉じた形状であるが, ドライエッチングで底部を除去することで両端が開放された筒形状を形成することができる。

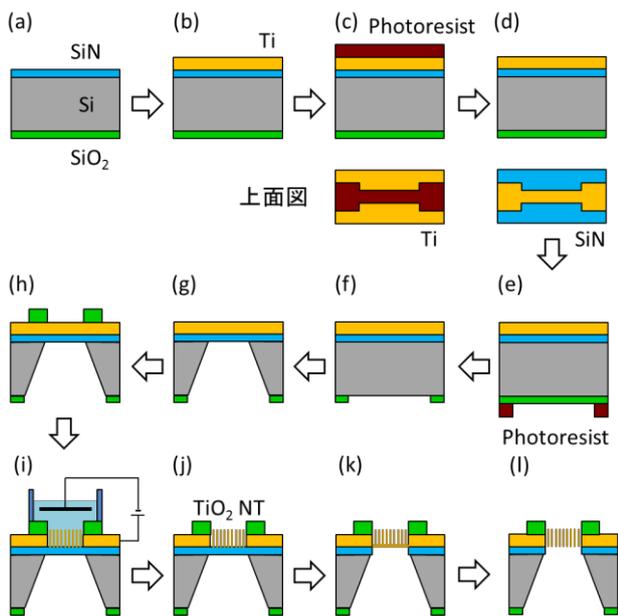


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセス

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。シリコン基板上に線幅100 $\mu$ mと1000 $\mu$ mのセンサが3組, 配置されている。図中で上側と中央に配置されているセンサは, 図1(l)に示すように, センシング部の下にある窒化シリコン膜とシリコン基板の一部が除去されているため, 基板の片面から反対面に検出対象ガスが透過可能である(以下, 透過型センサと略記)。一方, 図中で下側に配置されているセンサは, センシング部の下にあるシリコン基板の一部が除去されていないため, 先行研究<sup>3)</sup>のセンサと同様, 検出対象ガスが透過不可能である(以下, 非透過型センサと略記)。透過型と非透過型センサを同一基板上に作製したことによって, 各種ガスに対するそれぞれのガスセンサの出力電流を同時に測定することができる。すなわち, 基板の温度やガス流量, ガスの切り替え時間などを全く同じ条件とした測定が可能である。

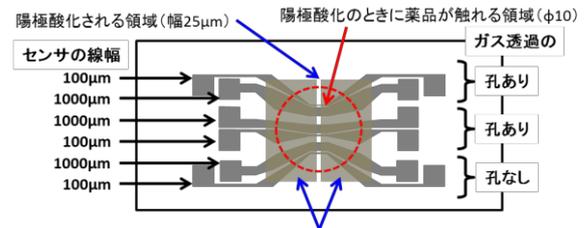


図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

## 2.2 センサ特性の測定方法

本研究のガスセンサでは, 検出対象ガスに対するセンサの出力電流の変化でセンサ特性を評価する。図3に, 検出対象ガスに対する電流値の変化を測定するために, 作製したセンサ基板を入れる自作の密閉容器(a)とバルブの手動での開閉によって, 密閉容器内にガスを導入・排出させることが可能な自作のガス供給ライン(b)を示した。面積式流量計を使い, 密閉容器内に流す各種ガスの流量を制御する。図3(c)には, 密閉容器内に作製したセンサ基板を設置した様子を示した。センサのセンシング部の両端にある電極に銀線の一端を銀ペーストで接着し, 他端を密閉容器の内壁に取り付けた端子に接着した。基板の下には, セラミックヒーターが設置されており, 測定中に基板を加熱することができる。

アジレント社製半導体パラメータアナライザ(4156C)を用いて, 0.1Vの電圧を印加しながら, ガスセンサの電流値の変化を測定した。具体的には, 密閉容器内を油回転ポンプで10Pa程度に真空引きしながら, 基板を300℃に加熱し, 30分後に真空引きを停止してから密閉容器内に窒素または空気を流して測定を開始し, 電流

値が安定した後に検出対象ガスに切り替えた。その後、検出対象ガスを流す前の出力電流値に戻すための回復ガスとして空気を流した。各ガスの流量を50ml/minとした。

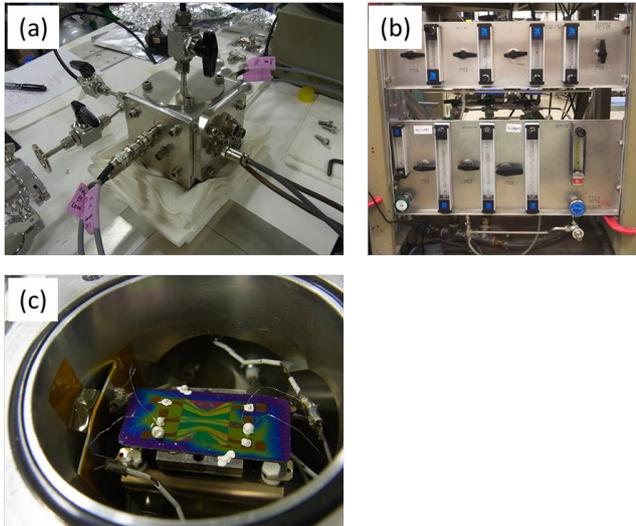


図 3 自作の密閉容器(a)とガス供給ライン(b), 作製したセンサ基板を密閉容器内に設置した様子(c)

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 作製したガスセンサの構造

図4に、作製したガスセンサの外観写真(a), (a)に赤丸で示した透過型センサのセンシング部をセンサ側(b)とその裏面側(c)から光学顕微鏡で拡大観察した写真を示した。図4(b)と(c)に矢印で示した酸化チタンナノチューブ薄膜が破損することなくガスセンサが作製できていることがわかる。本研究によって初めて検出対象ガスがセンシング部を透過する構造を有した酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの作製が可能となり、透過型ガスセンサ作製に不可欠な基盤技術を確立した。

図5に、透過型センサのセンシング部をセンサ側(a)とその裏面側(b)から観察した走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)像を示した。黒い部分が酸化チタンナノチューブの孔、白い部分が側壁である。SEM像から、酸化チタンナノチューブが厚さ方向に対して貫通していることから、検出対象ガスがセンシング部を透過可能であることがわかる。図5(b)において、酸化チタンナノチューブ間が空壁になっているのは、図1(k)の工程で酸化チタンナノチューブがオーバーエッチングされることが原因であると考えられる。ただし、オーバーエッチングされた膜厚はわずかであり、電気伝導に対す

る影響は小さいと考えられる。

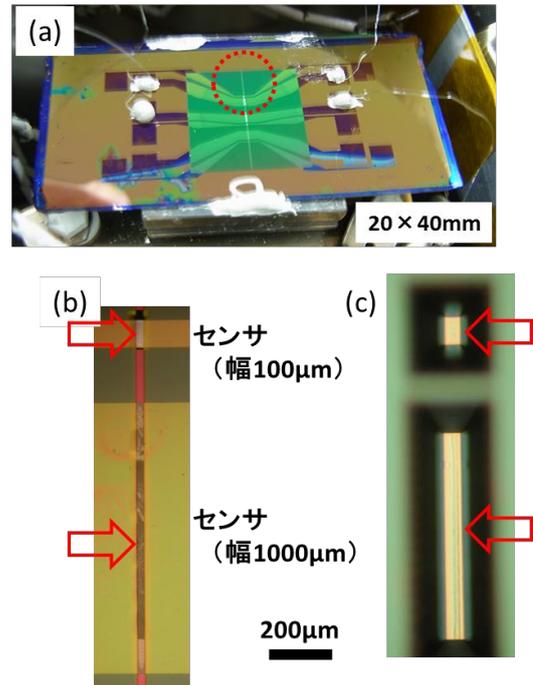


図 4 作製したガスセンサの外観写真(a), 透過型センサのセンシング部をセンサ側(b)とその裏面側(c)を拡大して観察した写真

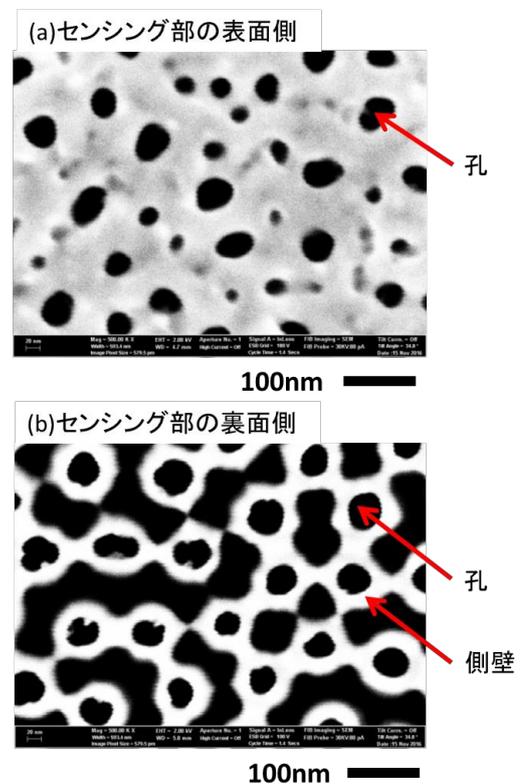


図 5 透過型センサのセンシング部をセンサ側(a)とその裏面側(b)から観察した SEM 像

### 3.2 透過型センサと非透過型センサの水素に対する応答特性

水素を検出対象ガスとして、透過型センサと非透過型センサとの応答特性の違いを検証した。具体的な測定方法としては、水素5%、水素1%ともに測定開始からの経過時間1000秒に窒素の導入バルブを閉め、水素と窒素の混合ガスの導入バルブを開き、水素に切り替えた。その後、経過時間3000秒(水素5%)、6000秒(水素1%)に水素と窒素の混合ガスの導入バルブを閉じ、空気の導入バルブを開いた。

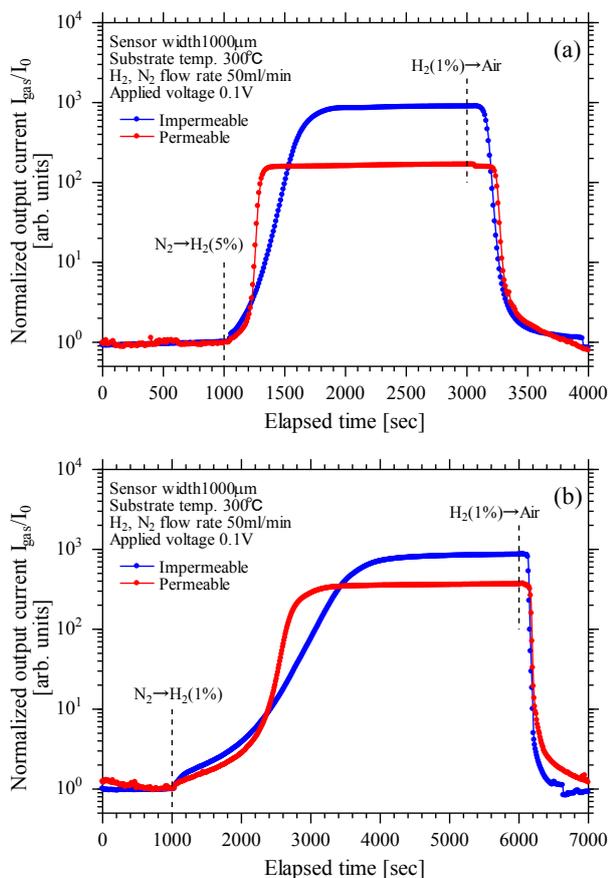


図 6 5% (a)と 1%(b)の水素に対する透過型(赤)と非透過型(青)センサの出力電流値(測定間隔 10 秒)を経過時間 1000 秒での出力電流値で規格化した結果

窒素で希釈された5%と1%の水素に対する透過型と非透過型のセンサの出力電流値(測定間隔10秒)を経過時間1000秒での出力電流値で規格化した結果を図6(a),(b)にそれぞれ示した。図6(a)(b)において、ある程度の水素が密閉容器内に導入されてから電流値が上昇し始め、その時間は1050秒で、透過型と非透過型のセンサで、ほぼ同じであることがわかる。これは、水素が酸化チタンナノチューブ薄膜の表面で検出されたことによる電流値

の上昇であるため、2種類のセンサで違いが現れなかったものと考えられる。その後、時間の経過とともに2種類のセンサで電流値がさらに増加しているが、これは、酸化チタンナノチューブの内部での水素検出に対応した現象であり、水素が内部に入りやすい透過型センサの方が短時間で急峻に電流値が増加したと考えられる。経過時間3000秒でガスセンサに流すガスを空気に切り替えてから、センサの出力電流がガス検出前の値に戻るまでの時間は、透過型と非透過型のセンサで、差が見られなかった。その原因については、現在考察中である。また、水素を検出して出力電流が飽和して一定になるときの出力電流値が、非透過型よりも透過型で小さくなっている。これは、図5(b)に示したように、ナノチューブ間に空壁ができたことによる抵抗値の増加に起因していると考えられる。

### 3.3 酸化チタンナノチューブ薄膜への触媒微粒子の坦持

酸化チタンナノチューブ型ガスセンサのセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜に触媒となる貴金属を微粒子の形状で坦持することで、感度向上、応答時間短縮、ガス選択性付与といった性能の向上が期待できる。ナノチューブ薄膜の表面だけでなく、ナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に微粒子を坦持できれば、より性能が向上すると考えられる。東北大学の先行研究で用いられたパルスめっき法では、ナノチューブ薄膜の表面及び表面に近いナノチューブ内壁にのみ、微粒子が坦持されることがわかっている。これは、貴金属を含むめっき液が、ナノチューブの内部深くまで入り込めないことが原因と考えられる。

そこで本研究では、パルスめっき法のように液体を用いる手法ではなく、気体を用いる原子層堆積(Atomic Layer Deposition ; ALD)法<sup>4)</sup>を採用した。ALD法では、基板を入れた処理室を真空引きしてから、貴金属微粒子の原料となる有機金属ガスを流すため、酸化チタンナノチューブの内部まで有機金属ガスが入り込み、ナノチューブ内壁全面に貴金属微粒子が坦持されると考えられる。本研究では、水素と一酸化炭素に対して触媒効果を示すことが知られている貴金属であり、かつALD法の原料ガスである有機金属ガスが容易に入手できる白金を触媒として選択した。

図1に示したプロセスを経て完成したガスセンサ基板をALD装置の処理室に入れ、酸素プラズマで表面の汚れを除去し、親水化処理した。その後、真空引きしてか

ら、原料ガス(トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金)を導入した。次に、余分な原料ガスを排気してから反応ガスである酸素を導入した。基板表面に吸着したトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金と酸素が反応して白金の微粒子が担持される。原料ガスの導入と排気、反応ガスの導入と排気のサイクルを15回繰り返した。

図7にALD法で白金の微粒子を担持する前(a)(b)と後(c)(d)の酸化チタンナノチューブ薄膜のSEM像を示した。図7(a)と(c)が酸化チタンナノチューブ薄膜の表面を撮影したSEM像で、図7(b)と(d)が酸化チタンナノチューブ薄膜の断面を撮影したSEM像である。これらの図の比較から、ALD法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に白金の微粒子(白いコントラストの粒子)が担持されていることがわかる。また、図7(c)(d)から、白金微粒子の粒径は、5nm程度であることがわかる。

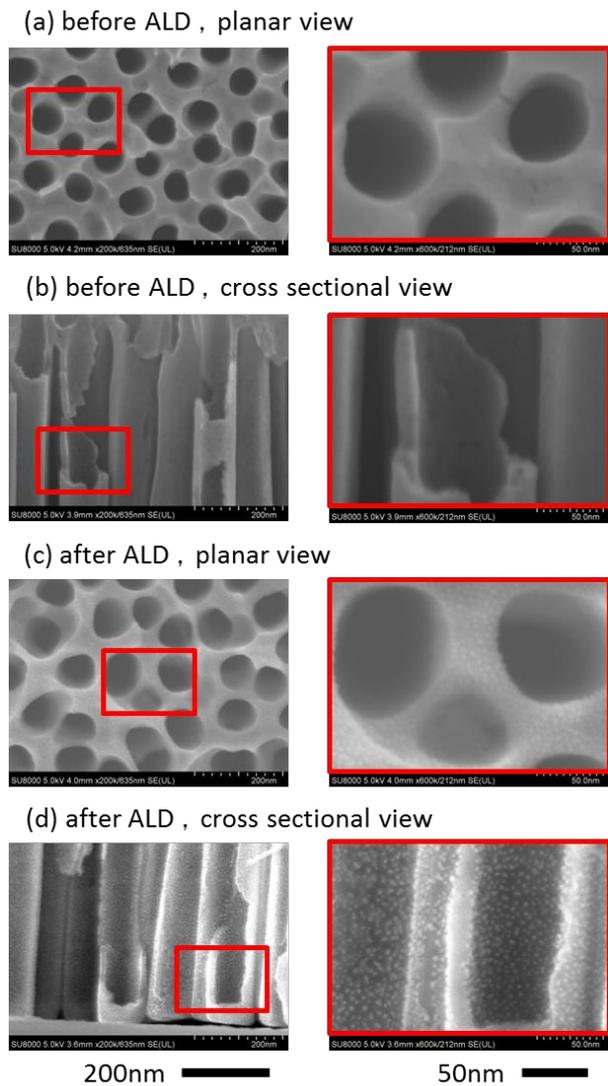


図7 ALD法で白金の微粒子を担持する前(a)(b)と後(c)(d)の酸化チタンナノチューブ薄膜のSEM像

### 3.4 白金微粒子した非透過型センサの一酸化炭素に対する応答特性

透過型と非透過型のガスセンサを作製し、ALD法で酸化チタンナノチューブ薄膜に白金の微粒子を担持したが、透過型ガスセンサの酸化チタンナノチューブ薄膜に亀裂が入るといった問題が発生した。亀裂が発生しないと考えられる解決策を施した透過型ガスセンサを作製すると、完成まで約1ヶ月の時間を要する。そこで、酸化チタンナノチューブ薄膜に亀裂が生じなかった非透過型センサの一酸化炭素に対する応答特性を測定することで、触媒である白金微粒子の性能向上への効果を検証した。

ガスセンサ作製後、白金微粒子を担持せずに一酸化炭素に対する出力電流値の変化を測定した。その後、ALD法で白金微粒子を担持して、再度一酸化炭素に対する出力電流値の変化を測定した。測定開始からの経過時間50秒に空気の導入バルブを閉め、一酸化炭素と窒素の混合ガスの導入バルブを開き、一酸化炭素に切り替えた。その後、経過時間150秒に一酸化炭素と窒素の混合ガスの導入バルブを閉じ、空気の導入バルブを開いた。

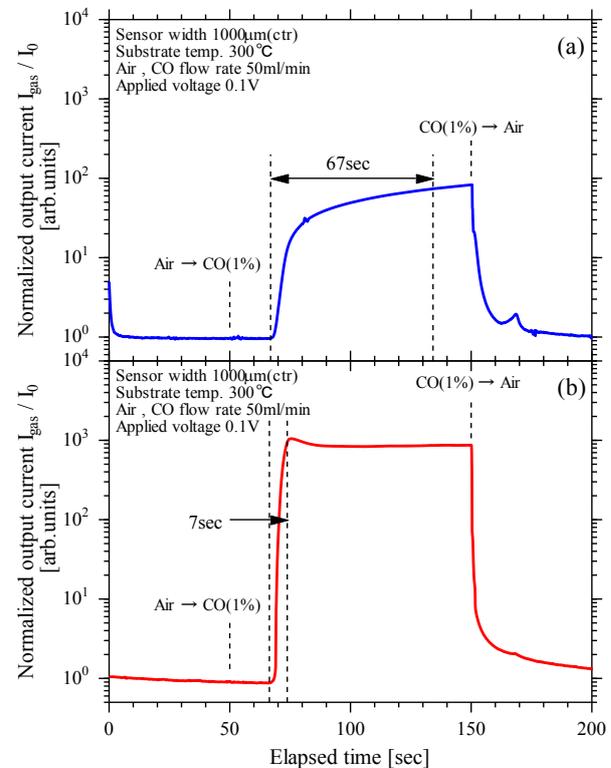


図8 白金微粒子を担持する前(a)と後(b)の非透過型センサの窒素で希釈された1%の一酸化炭素に対する出力電流値を経過時間50秒での出力電流値で規格化した結果

白金微粒子を担持する前と後の非透過型センサの窒素で希釈された1%の一酸化炭素に対する出力電流値(測定間隔0.1秒)を経過時間50秒での出力電流値で規格化した結果を図8(a)(b)にそれぞれ示した。図8(a)(b)から、酸化チタンナノチューブ薄膜に白金微粒子を担持することによって、出力電流値の変化が大きくなり、さらに急激に増加することがわかる。感度を最大の出力電流値と定義すると、白金微粒子を担持したことによって、感度が約13倍に向上した。また、応答時間をセンサからの出力が0%から90%に増加するまでの時間と定義すると、白金微粒子を担持したことによって、応答時間が67秒から7秒、すなわち約1/10に短縮した。したがって、白金微粒子を担持したことによる酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの性能向上を確認することができた。

前述した透過型センサの酸化チタンナノチューブ薄膜に発生した亀裂については、解決策を施し、現在、ガスセンサを作製している。完成後、亀裂が発生しないことを確認する予定である。

#### 4 結言

本研究では、ガスセンサの感度向上と応答時間、回復時間短縮を実現するため、センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスが透過する構造にしたガスセンサを作製し、ガスが透過しない構造である従来のガスセンサよりも応答時間が短いことを初めて実証した。また、ALD法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持できることを示した。さらに、非透過型ガスセンサにおいて、白金微粒子を担持することで、感度が向上し、応答時間が短縮することを示した。

今後、ガスセンサとしてのさらなる性能向上を図るとともに、高度で迅速な診断に不可欠な呼気診断等の医療健康機器への応用をめざす予定である。

#### 謝辞

窒化シリコンの化学気相成長法での成膜に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 菊田利行 氏に、ALD法での白金微粒子担持に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 森山雅昭 助手、株式会社テクノファイン 引地 広介 博士に技術的な支援をいただきました。また、酸化チタンナノチューブに担持した白金微粒子のSEM観察に関して

は、東北大学電気通信研究所研究基盤技術センター 阿部 真帆 氏に技術的な支援をいただきました。皆様方に深く感謝いたします。

本研究は、東北大学電気通信研究所附属ナノ・スピ実験施設及び東北大学マイクロシステム融合研究開発センターで行われました。また、本研究の一部は、JSTマッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」の助成を受けて行われました。

#### 参考文献

- 1) Kimura, Y. ; Itoh, K. ; Yamaguchi, R. ; Ishibashi, K. ; Itaya, K. ; Niwano, M. Room temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process. *App. Phys. Lett.* 2007, 90( 9), p. 093119-1-093119-3.
- 2) Ishibashi, K. ; Yamaguchi, R. ; Kimura, Y. ; Niwano, M. Fabrication of titanium oxide nanotubes by rapid and homogeneous anodization in perchloric acid/ethanol mixture. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155(1), p. K10-K14.
- 3) Kimura, Y. ; Kimura, S. ; Kojima, R. ; Bitoh, M. ; Abe, M. ; Niwano M. Micro-scaled hydrogen gas sensors with patterned anodic titanium oxide nanotube film. *Sensors and Actuators B* 2013, 177, p. 1156-1160.
- 4) Garcia-Alonso D. ; Zardetto V. ; Mackus A. J. M. ; De Rossi F. ; Verheijen M. A. ; Brown T. M. ; Kessels W. M. M. ; Creatore M. , Atomic layer deposition of highly transparent platinum counter electrodes for metal /polymer flexible dye - sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.* , 2014, 4, p.1300831.