

【研究論文】

【平成30～令和2年度 県単研究】

金属酸化物多孔質体を応用したガスセンサの開発

阿部 宏之, 馬 騰^{*1}, 但木 大介^{*2}, 平野 愛弓^{*1, *2}, 庭野 道夫^{*3}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

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, 原子層堆積法によって, センシング部である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したガスセンサを作製した。そのガスセンサで, 窒素で希釈された一酸化炭素では10ppmまで, 窒素で希釈された水素では1ppmまで測定可能であることを示した。

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¹⁾。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。様々な疾病と呼気に含まれるガスとの関連を表1に示した¹⁾²⁾³⁾。呼気の成分が健康状態や疾病についての有益な情報を提供するものであることが分かる。

表 1 呼気成分と臨床的意義

分類	呼気成分	臨床的意義
還元性	水素	消化吸収機能, 腸内細菌の異常
	メタン	腸内嫌気性菌の異常
	一酸化炭素	慢性気管支炎, 酸化ストレス(糖尿病)
	エタノール	飲酒, アルコール依存症, 落訂度測定
	アセトアルデヒド	肺がん, 飲酒代謝物, アルコール中毒, 代謝指標
	アセトン	インスリン欠乏症(糖尿), 肥満, ダイエット
弱還元性	イソブレン	コレステロール合成中間体
	一酸化窒素	ぜんそく, 喫煙, 気道感染
アミン系	アンモニア	肝炎, ビロリ菌検査, 肝性脳症の簡易スクリーニング

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⁴⁾, 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⁵⁾。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⁶⁾。

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)⁷⁾, (2)触媒金属微粒子をナノチューブの内壁全面に均一に担持する(感度向上, 応答時間短縮, ガス選択性付与)⁷⁾, (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, (2)の成果の一部について報告する。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製したガスセンサの作製プロセスとセンサ特性の測定方法の模式図を図1に示す。

(a) 硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200 μm 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。

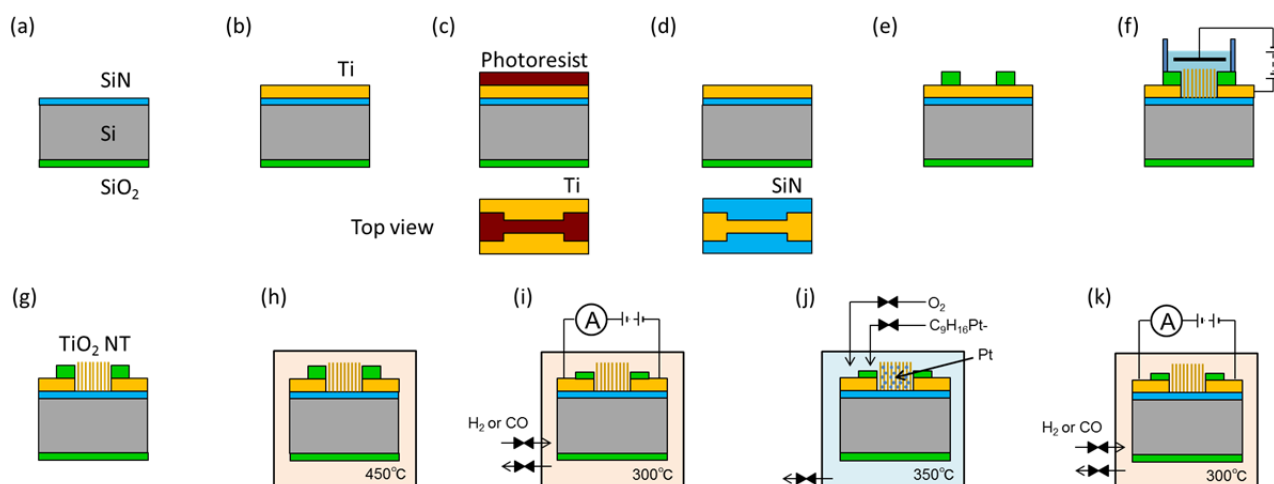


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセス

(b) 窒化シリコン膜側に膜厚500nmのチタンを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) 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。

(f), (g) 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。

(h) 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°C, 30分間)して, 触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

(i), (k) ガスセンサを設置した密閉容器内に水素または一酸化炭素を流し, ヒーターで300°Cに加熱した状態で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する。

(j) ヒーターで350°Cに加熱し, 真空に引いたチャンパー内に原料ガス(トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金)を導入する。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する。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⁸⁾⁹⁾。

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。20mm×40mmのシリコン基板上に線幅100μmと1000μmのセンサが3組, 配置されている。図1(e)に示した酸化シリコン蒸着膜によって, チタン膜が露出している幅25μmの領域のみが陽極酸化され, センシング部である酸化チタンナノチューブとなる。その幅はセンサの線幅と同じで, 長さは25μmである。

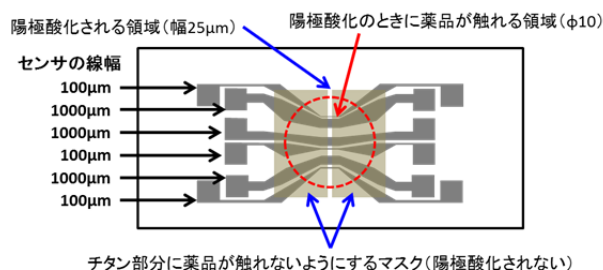


図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

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。測定に使用した装置については, 先の報告⁷⁾に記載した。

3 実験結果及び考察

3.1 作製したガスセンサの構造

図3に作製したガスセンサの外観写真(a)と線幅100μmと1000μmのガスセンサのセンシング部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)を示した。

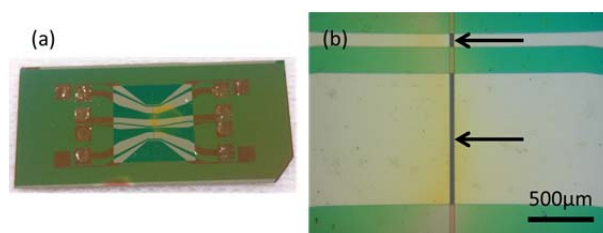


図 3 作製したガスセンサの外観写真(a)と感ガス部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)

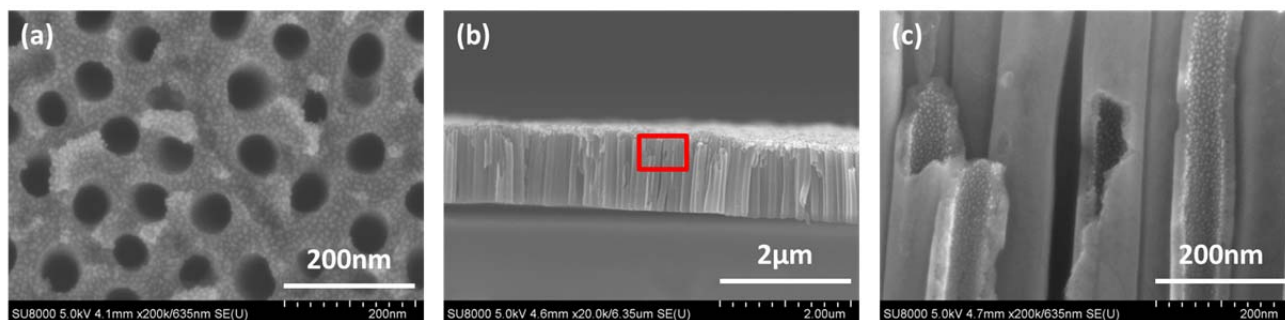


図4 感ガス部の酸化チタンナノチューブ薄膜の上面(a)と断面(b)(c)の走査型電子顕微鏡像

図4にセンシング部の酸化チタンナノチューブ薄膜の上面(a)と断面(b)(c)の走査型電子顕微鏡像を示した。図4(c)は、図4(b)に赤枠で囲った領域を、より高倍率で観察した写真である。図4(a)に観察される円形の黒いコントラストが酸化チタンナノチューブの穴で、その直径は60nm程度であった。図4(a)と(c)に観察される白い粒子状のコントラストが原子層堆積(Atomic Layer Deposition; ALD)法で担持させた白金微粒子である。本稿には示していないが、50万倍で観察したSEM像から、白金微粒子の粒径が約10nmであることがわかった。図4から、白金微粒子が薄膜の上面及びナノチューブの内壁に均一に担持されていることがわかる。

3.2 白金微粒子を担持したガスセンサの一酸化炭素及び水素に対する応答特性

我々は、先の報告⁷⁾で、ALD法を用いて白金微粒子を担持すると感度が向上し、応答時間が短縮することを示した(1%の一酸化炭素では、感度が約10倍向上し、応答時間が1/10に短縮)。本研究では、新たにガスセンサを作製し、複数の濃度の検出対象ガス(一酸化炭素及び水素)に対する応答特性を測定した。濃度調整は、検出対象ガスを窒素で希釈することで行った。

10ppmから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100秒での出力電流値(ガスセンサに空気を流している時の出力電流値)で規格化した結果を図5に示した。ガスの濃度が低くなると出力電流値が減少するが、濃度10ppmでも電流値の変化が10倍あることから、10ppm以下の一酸化炭素も検出可能であると考えられる。

一酸化炭素の濃度依存性を測定したガスセンサと同じガスセンサで1ppmから1%の水素に対する出力電流値(測定間隔0.1秒)を測定した。それらの出力電流値を経過時間100秒での出力電流値(ガスセンサに空気を流している時の出力電流値)で規格化した結果を図6に示し

た。一酸化炭素の場合と同様に、ガスの濃度が低くなると出力電流値が減少するが、濃度1ppmでも電流値の変化が10倍あることから、1ppm以下の水素も検出可能であると考えられる。

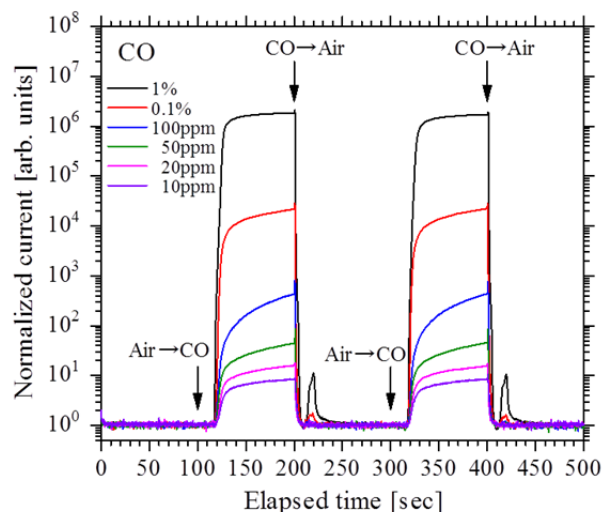


図5 窒素で希釈された一酸化炭素(10ppm~1%)に対する出力電流値を経過時間10秒での出力電流値で規格化した結果

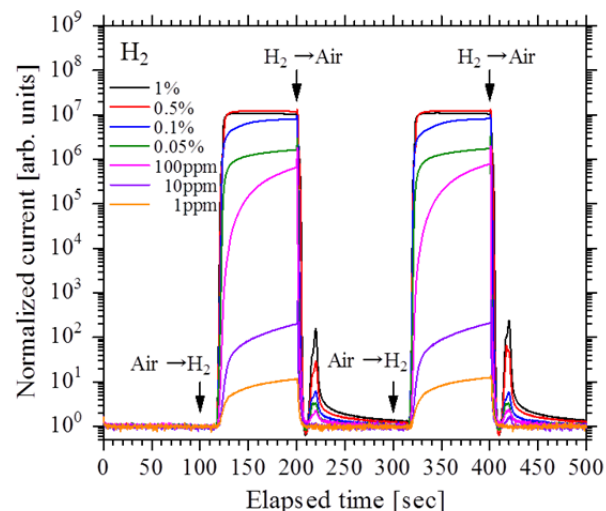


図6 窒素で希釈された水素(1ppm~1%)に対する出力電流値を経過時間10秒での出力電流値で規格化した結果

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、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したガスセンサを作製した。検出対象ガスの濃度を変えてガスセンサに流れる電流値の測定を行い、窒素で希釈された一酸化炭素では10ppmまで、水素では1ppmまで測定可能であることを示した。また、これらの濃度での出力電流値が空気に対する出力電流値に比較して約10倍変化していることから、さらに低い濃度まで測定できる可能性がある。

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吸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・スピロン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。

参考文献

- 1) 野津 哲生. 電子の鼻が社会を変える 五感センサーの最後のフロンティア. 日経エレクトロニクス. 2015, 6, p. 60-69.
- 2) 植田 秀雄, 小橋 恭一. においと疾病—生体ガス測定から何が拓けるか. におい・かおり環境学会誌 2005, 36 (5), p. 270-274.
- 3) 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫. 酸化チタンナノチューブ型高感度ガスセンサの開発. 東北福祉大学 感性福祉研究所年報. 2018, 19, p. 67-77.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫. 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—. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, 15, p. 7-12
- 8) 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.
- 9) Yoo, J. E. ; Zazpe, R. ; Cha, G. ; Prikryl, J. ; Hwang, I. ; Macak, J. M. ; Schmuki, P. Uniform ALD deposition of Pt nanoparticles within 1D anodic TiO₂ nanotubes for photocatalytic H₂ generation. *Electrochem. Commun.*, 2018, 86, p. 6-11