

【研究論文】

【平成30年度～令和元年度 受託研究】

酸化チタンナノチューブ構造による集積化ガスセンサシステムの開発

阿部 宏之, 馬 騰^{*1}, 但木 大介^{*2}, 平野 愛弓^{*1,2}, 岩田 一樹^{*3}, 庭野 道夫^{*4}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, ^{*4}東北福祉大学感性福祉研究所

6個のセンサ素子を微小基板上に集積させた集積化ガスセンサを作製し、既知濃度の4種混合ガス(一酸化炭素, 酸素, ヘリウム, 窒素)に対する応答特性を測定した。測定したデータに機械学習を適用することで、未知濃度の4種混合ガス中の各構成ガス濃度を高精度に推定できることを明らかにした。

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, 白金微粒子, 原子層堆積法, 集積化, 機械学習

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

呼気成分	臨床的意義
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、落酩度測定
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
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
アンモニア	肝炎、ピロリ菌検査、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)・広い測定範囲(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。我々は、原子層堆積(Atomic Layer Deposition; ALD)法を用い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内部に触媒となる白金微粒子を担持し、感度向上、応答時間短縮を実現した⁷⁻⁹⁾。ALD法では、基板を入れた処理室を真空引きしてから、触媒白金微粒子の原料となる有機金属ガスを流す。有機金属ガスが酸化チタンナノチューブの内部まで入り込み、表面だけでなくナノチューブ内壁全面にも触媒白金微粒子が担持され、性能が向上したと考えられる。

本研究で開発しているガスセンサは、金属酸化物を感ガス部とした半導体式のガスセンサであり、感ガス部のサイズや形状、さらにはそこに担持する貴金属触媒微粒子の種類や量によって特性を制御することができる。一方、半導体式ガスセンサの検出原理が、表面に吸着した酸素による還元性ガス(水素や一酸化炭素など)の酸化に伴う電気抵抗の変化であるため、応答の大小の差はあるが、ほとんど全ての還元性ガスに対して応答を示す^{10), 11)}。すなわち、1個のガスセンサでは、複数種の還元性ガスが混ざったガス(以下、混合ガス)における個々の還元性ガスの濃度を検出することができない。し

かしながら、近年、特性の異なるセンサを複数個使用して同時に測定した混合ガスに対する応答から得たデータ行列に機械学習を用いたパターン認識を適用し、反応に関する分類または、回帰を行うことで混合ガス中の個々のガスの種類や濃度を高感度・高精度に計測する研究成果が報告されている^{12)~18)}。本研究においても、特性の異なる複数個のガスセンサを同一の基板上に配置し、それらのガスセンサからの混合ガスに対する電流出力を解析することで、混合ガス中の個々のガス種、濃度を導出することができると考えられる。本報告では、同一基板上に作製した特性の異なる6個のガスセンサの市販4種混合ガス(一酸化炭素, 酸素, ヘリウム, 窒素)に対する応答特性から機械学習を用いて、未知濃度の4種混合ガスの濃度を評価した結果を示す。

本来であれば、同一基板上の複数個のセンサ素子個々に種類の異なる触媒微粒子を担持する、または粒径の異なる触媒微粒子を担持することで、センサ素子の特性を変えて特性データを測定し、それらのデータを機械学習させることが望ましい。半導体微細加工では、同一基板上の異なるセンサ素子に、違う物質や粒径の異なる触媒微粒子を担持するためには、担持を行いたくないセンサ素子の上に保護膜となる有機物(フォトレジスト等)や無機物(酸化シリコン等)の薄膜を成膜し、担持後、その膜を除去する方法や担持を行いたいセンサ素子に対応する部分だけが開放された金属やシリコンで作製されたステンシルマスクをセンサ基板に重ねて担持を行う方法が考えられる。しかしながら、本研究で触媒微粒子の担持に使用したALD法では、350℃でプロセスが行われるため、有機物の薄膜が使用できないという欠点がある。また、担持後に保護膜を薬品や気体を用いたエッチングで除去したときの物理的な衝撃によって、触媒微粒子の脱離やセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜が破壊される恐れがある。さらに、ALD法で用いる原料ガスと反応ガスは、ガスセンサ基板とステンシルマスクとの間のわずかな隙間にも入り込み、担持を行いたくないセンサ素子にも触媒微粒子が担持されてしまうと考えられる。また、触媒となる微粒子は、白金、パラジウム、金などの貴金属であり、原料ガスが高価である。さらに、汚染の観点から、担持したい材料ごとに装置、もしくはプロセスチャンバーを用意しなければならない。これらの理由から、ALD法では、同一基板上の6個のセンサ素子個々に粒径の異なる白金微粒子や種類の異なる触媒微粒子を担持するのは、困難であると判断した。そこで、粒径の異なる3種類の白金微粒子を担持したガスセンサ基板を作製し、既知濃度のガス

に対する特性データを測定した。得られた測定データに機械学習を適用させ、未知濃度のガスに対する測定データから濃度を導出することで有効性を評価した。

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。

(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膜厚200nmの酸化シリコン蒸着膜で保護する。

(f), (g) リング状に加工した白金線を陰極として、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。膜厚500nmのチタン薄膜を陽極酸化すると、膜厚約1 μm の酸化チタンナノチューブ薄膜が形成される。

(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℃, 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空気または検出対象ガスを流し、ヒーターで300℃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) ガスセンサを設置したチャンバー内を真空にし、ヒーターで350℃に加熱した後に原料ガス(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^{19), 20)}。この手法がALD法であり、原料ガスと反応ガスを導入・排気する回数をサイクル数という。本研究では15回, 30回, 45回の3種類で白金の微粒子の担持を行った。

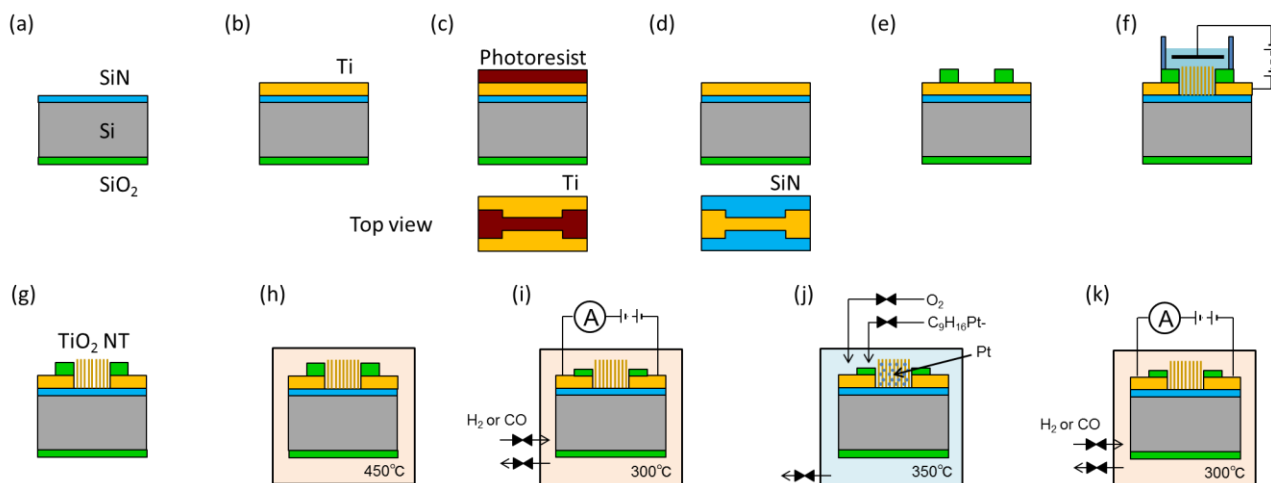


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセスとセンサ特性の測定方法

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100 μm と1000 μm 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25 μm である。

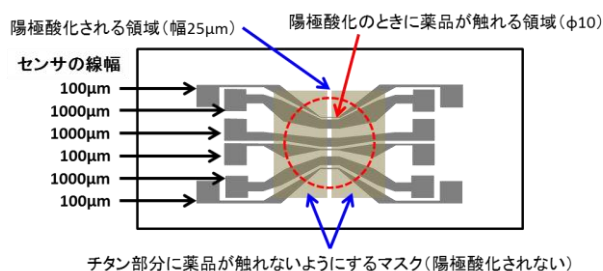


図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

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)、密閉容器内に作製したセンサ基板を設置した様子(c)を示した。密閉容器には、ガス導入バルブとガス排出バルブがそれぞれ取り付けられている。したがって、密閉容器内に導入したガスは、密閉容器内に蓄積されることなく、排出される。また、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。密閉容器内に設置したセンサ基板のセンシ

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。

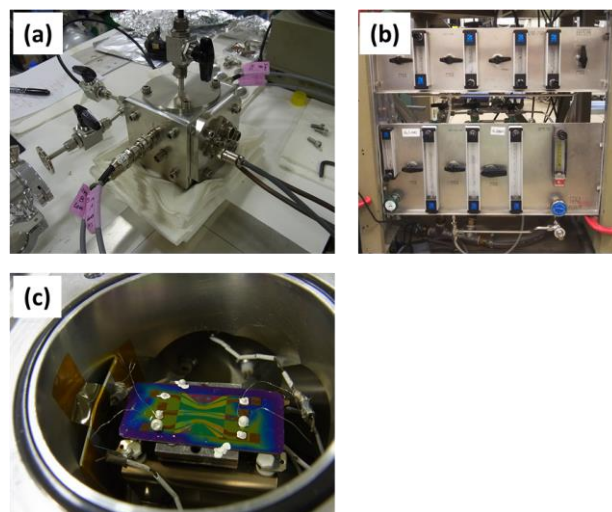


図 3 自作の密閉容器(a)とガス供給ライン(b)、作製したセンサ基板を密閉容器内に設置した様子(c)

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、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 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。30分後に真空引きを停止してから密閉容器内に空気を流し、電流値が安定した時間から電流値の記録を開始した。一定の時間が経過した後に、空気から検出対象ガスに切り替えた。さらに一定の時間が経過した後に、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。具体的には、

測定開始後、経過時間100秒及び300秒で空気から検出対象ガスへ切り替え、経過時間200秒及び400秒で検出対象ガスから空気に切り替え、経過時間500秒まで測定を継続した。

3 実験結果

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)と線幅100 μm と1000 μm 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。

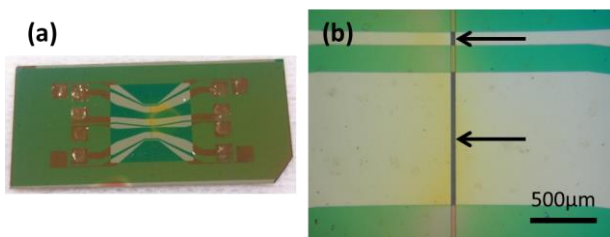


図 4 作製したガスセンサの外観写真(a)と感ガス部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)

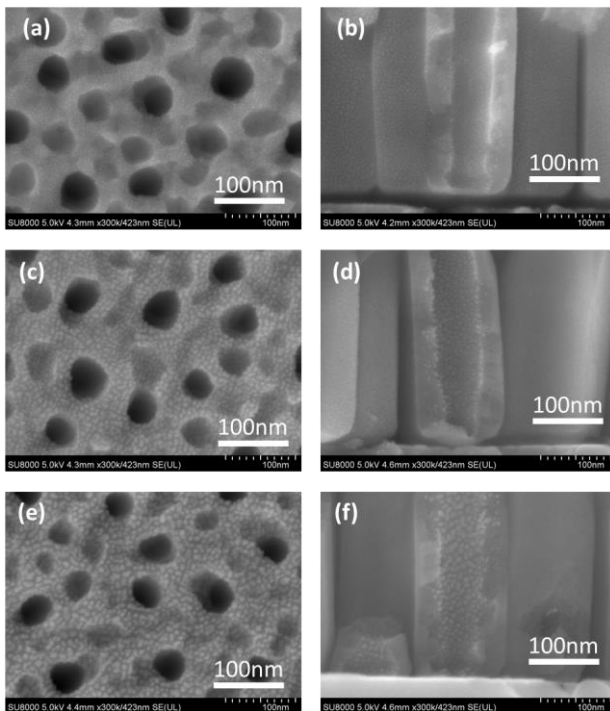


図 5 ALDのサイクル数が15回(a), 30回(b), 45回(c)のときのセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の上面と断面の走査型電子顕微鏡像

図5に、ALDのサイクル数が15回(a)(b), 30回(c)(d), 45回(e)(f)のときの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(a)(c)(e)と断面(b)(d)(f)の走査型

電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope;SEM)像を示した。図5(a)(c)(e)に示した表面のSEM像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5に観察される白い粒子状のコントラストが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サイクル数15回では約5nm, 30回では約8nm, 45回では約10nmであることがわかった。さらに、図5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 作製したガスセンサの4種混合ガス応答特性と機械学習による未知濃度4種混合ガスの濃度導出

市販の4種混合ガス(一酸化炭素:0.30%, 酸素:20.30%, ヘリウム:10.20%, 窒素:69.20%)に空気(酸素:20.95%, 窒素:78.08%, その他:0.97%)を混合して、各構成ガスを表2に示す濃度に変化させ、粒径約5nm, 約8nm, 約10nmの白金微粒を担持した集積化ガスセンサ(センサ素子6個)の出力電流の変化を測定した。呼吸検査装置で測定される一酸化炭素の濃度を想定して表2に示した濃度を決定した。図2及び図4(a)に示したように、本研究で作製したガスセンサでは、1枚の基板に6個のセンサ素子が配置されている。粒径約5nmと約10nmの白金微粒子を担持した集積化ガスセンサでは、6個のセンサ素子すべてで4種混合ガスに対して出力電流値が変化した。しかし、粒径約8nmの白金微粒子を担持した集積化ガスセンサでは、6個のうち2個のセンサ素子が4種混合ガスに対する応答性を示さなかった。空気及び4種混合ガスに対するセンサの出力電流値が、共に数フェムトアンペアであったことから、センサ素子の作製中にセンシング部と電極部とが絶縁してしまったことが原因と考えられる。16個のセンサ素子では、線幅や担持した触媒の粒径等によって、4種混合ガス濃度に対して、それぞれ異なる応答特性を示した。同一の基板上(同一の触媒微粒子粒径)で線幅の同じセンサ素子でも異なる応答特性を示した。これは陽極酸化の不均一性が原因と考えられ、改善には、陰極の白金線の形状変更が必要である。図6に、粒径約5nm(a)(b), 約8nm(c)(d), 約10nm(e)(f)の白金微粒を担持した集積化ガスセンサについて、それぞれ2個のセンサ素子の7つの異なる4種混合ガス濃度に対する応答特性を示した。いずれのセンサ素子も、濃度の増加に伴い、出力電流値が増

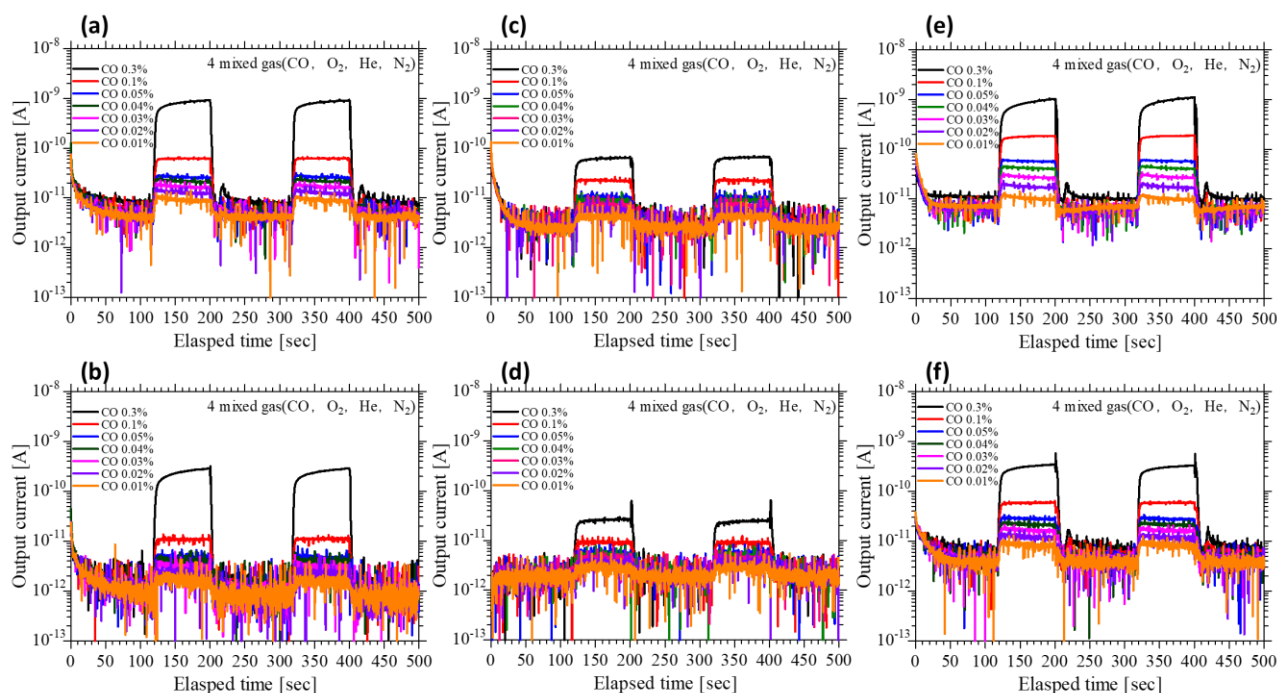


図 6 粒径約 5nm(a)(b), 約 8nm(c)(d), 約 10nm(e)(f)の白金微粒を担持した集積化ガスセンサの 4 種混合ガスに対する応答特性

加し、濃度の検出ができてることがわかる。感度については、白金微粒子の粒径約8nmのセンサ素子では、粒径約5nmと約10nmのセンサ素子に比べて、低い結果となった。その理由については現時点で不明である。白金微粒子の粒径と感度との関係については、再現性の検証とともに今後解明していく。

表 2 4種混合ガス中の各構成ガスの濃度

分類	一酸化炭素	酸素	ヘリウム	窒素
A	0.30%	20.00%	10.00%	69.70%
B	0.10%	20.73%	3.40%	75.12%
C	0.05%	20.84%	1.70%	76.60%
D	0.04%	20.86%	1.36%	76.90%
E	0.03%	20.88%	1.02%	77.20%
F	0.02%	20.90%	0.68%	77.49%
G	0.01%	20.93%	0.34%	77.79%

表 3 機械学習を用いて推定した4種混合ガス中の各構成ガスの濃度と相対誤差

	一酸化炭素	酸素	ヘリウム	窒素
濃度 (%)	0.02	20.90	0.68	77.49
推測値 (%)	0.0198	21.0338	0.7200	78.2840
相対誤差	0.0100	0.0064	0.0588	0.0102
濃度 (%)	0.04	20.86	1.36	76.90
推測値 (%)	0.0427	20.7868	1.5078	76.1629
相対誤差	0.0675	0.0035	0.1087	0.0096

4種混合ガスに対して応答特性を示した16個のセンサ素子の測定データを用いて、未知濃度の4種混合ガスの各構成ガスの濃度を推定した。具体的には、表2に示したA, B, C, E, Gの4種混合ガスの測定データをニューラルネットワークの手法を用いて学習させた。次に、DとFを未知濃度の4種混合ガスと仮定し、それらの測定データを評価データとして各構成ガスの濃度を推定した。推定した各構成ガスの濃度と相対誤差を表3に示した。表3から、実際の濃度と非常に近い値を推定できたことがわかる。ヘリウムの相対誤差が大きいのは、本研究のガスセンサのヘリウムに対する応答が小さいことに起因していると考えられる。また、学習データ数の増加やデータセットの組み合わせ方法の最適化を行うことで、さらに精度を高められると考えられる。

4 結言

混合ガス中の個々のガス濃度を検出するため、6個のガスセンサを微小基板上に集積させた集積化センサの作製を行った。粒径の異なる白金微粒子を担持した3種類の集積化ガスセンサを作製し、4種混合ガス（一酸化炭素、酸素、ヘリウム、窒素）に対する応答特性を測定した。測定したデータに機械学習を適用することで、未知濃度の4種混合ガス中の構成ガスの濃度

を推定した。その結果、特性の異なる16個のセンサ素子を集積化し、既知濃度の測定データを学習データとすれば、未知濃度の測定データから高い精度で濃度を推定できることを明らかにした。

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

本研究における実験は、東北大学電気通信研究所 附属ナノ・スピ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。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、株式会社メムス・コア 千葉 賢 氏、幸坂 康之 氏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、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) 機能検証フェーズの助成を受けて行われました。

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. K10-14.
- 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) 阿部宏之, 馬騰, 但木大介, 平野愛弓, 庭野道夫. 金属酸化物多孔質体を応用したガスセンサの開発. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2019, 16, p. 13-16.
- 9) 阿部宏之, 馬騰, 但木大介, 平野愛弓, 木村康男, 庭野道夫. 白金微粒子を担持した酸化チタンナノチューブ薄膜を用いた高感度ガスセンサの応答特性. 第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム. 2019, 19am3-PS3-51.
- 10) 原和裕. 半導体式ガスセンサおよび接触燃焼式ガスセンサ. 電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン部門誌). 2015, 135(8), p. 270-275.
- 11) 北村雅季. 酸化物半導体ガスセンサのための材料作製技術:最近の研究動向. J. Vac. Soc. Jap. 2017, 60(11), p. 415-420.
- 12) 鷲尾隆. 機械学習による先端センシングデバイスの実現. 日本計算機統計学会 第30回大会要旨集. 2016, p. 105-108.
- 13) Imamura, G. ; Shiba, K. ; Yoshikawa, G. Smell identification of spices using nanomechanical membrane-type surface stress sensors. Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, p. 1102B3-1-5.
- 14) Khalaf, W. ; Pace, C. ; Gaudio, M. Gas Detection via Machine Learning. International Scholarly and Scientific Research & Innovation 2008, 2, p. 61-65.
- 15) Rodriguez-Lujan, I. ; Fonollosa, J. ; Vergara, A. ; Homer M. ; Huerta, R. On the calibration of sensor

- arrays for pattern recognition using the minimal number of experiments. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2014, 130, p. 123.
- 16) Kumar, J. R. R. ; Pandey, R. K. ; Sarkar, B. K. Pollutant Gases Detection using the Machine learning on Benchmark Research Datasets. *Procedia Computer Science* 2019, 152, p. 360-366.
- 17) Essiet, I. ; Sun, Y. ; Wang, Z. ; Big data analysis for gas sensor using convolutional neural network and ensemble of evolutionary algorithms. *Procedia Manufacturing* 2019, 35, p. 629-634.
- 18) Thorson, J. ; Collier-Oxandale A. ; Hannigan, M. Using A Low-Cost Sensor Array and Machine Learning Techniques to Detect Complex Pollutant Mixtures and Identify Likely Sources. *Sensors* 2019, 19, p. 3723.
- 19) 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.
- 20) 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.