

【研究論文】

【平成30年度～令和2年度 県単研究】

ショットガス吹き付け方式を用いたガス濃度測定 — 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, 岩田 一樹^{*1}, 馬 騰^{*2}, 但木 大介^{*3}, 平野 愛弓^{*2,*3}, 木村 康男^{*4}, 庭野 道夫^{*5}
機械電子情報技術部, ^{*1}東北福祉大学, ^{*2}東北大学材料科学高等研究所,
^{*3}東北大学電気通信研究所, ^{*4}東京工科大学, ^{*5}東北福祉大学感性福祉研究所

ガスセンサの測定時間を短縮可能なガス濃度測定方法(ショットガス吹き付け方式)を新たに提案し, 窒素希釈された一酸化炭素の濃度測定に対して適用した。その結果, 1秒間のガス吹き付けで, 一酸化炭素濃度の違いによる出力電流値の違いが測定可能であり, 最短3秒の測定で0.01%の濃度まで同定可能であることを示した。

キーワード: 呼吸検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, 酸化チタンナノチューブ, 白金微粒子, ガス濃度測定

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吸検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され, 呼吸診断方法とともに数多くの研究が進められている¹⁾。特に呼吸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。様々な疾病と呼吸に含まれるガスとの関連を表1に示す¹⁾⁻³⁾。呼吸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 呼吸成分と臨床的意義

呼吸成分	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, 落酊度測定
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⁾。また, 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の薄膜表面だけでなく, 内部にも触媒となる白金微粒子を均一に担持したことによって感度向上, 応答時間短縮を実現した⁷⁾⁻¹⁰⁾。

ガスセンサ素子に担持する触媒の種類や量, センサ素子の構造を変更することでガスセンサの性能が向上すると考えられる。一方, ガスセンサへのガス導入方法でも性能を向上できると考えられる。そこで, 我々は, 開発中のガスセンサの測定時間短縮のため, 新しいガス導入方式によるガス濃度測定方法を提案し, その性能を検証したので報告する。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製した酸化チタンナノチューブ型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 μ 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。

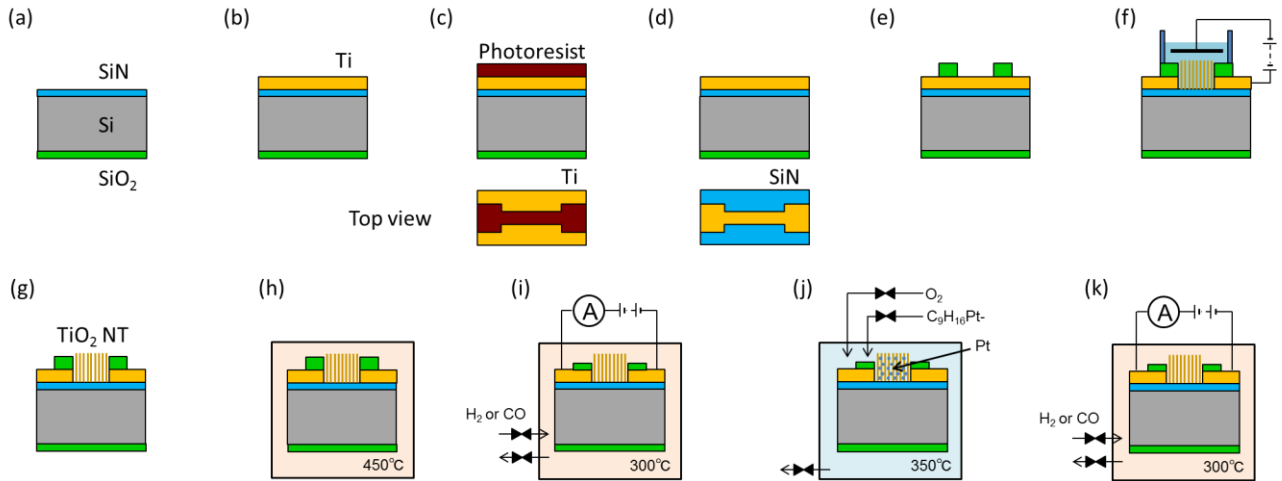


図1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセスとセンサ特性の測定方法

- (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 μ m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 $^{\circ}$ 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空気または検出対象ガスを流し、ヒーターで300 $^{\circ}$ 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) 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 $^{\circ}$ C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^{11), 12)}。この手法がALD法である。

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。20mm \times 40mmのシリコン基板上に線幅100 μ mと1,000

μ m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 μ mである。

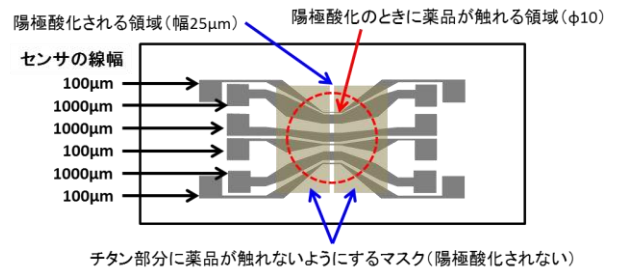


図2 作製したガスセンサ基板の模式図

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の模式図(a)と密閉容器内に作製したセンサ基板を設置した様子(b)を示す。

密閉容器には、2個のガス導入バルブ(AとB)と各1個のガス排出バルブと真空排気バルブが配管を通して接続されている。ガス導入バルブAの開閉で検出対象ガスを、ガス導入バルブBの開閉で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容器内に導入・停止する。この間に、ガス排出バルブが常時開かれていることで、密閉容器内に導入された検出対象ガスや回復ガス(空気)が密閉容器内に蓄積されるこ

となく、排出される。ガス導入バルブの下流側にある配管の先端は、ガスセンサのセンシング部の直近に設置されており、検出対象ガスや回復ガス(空気)が、センシング部に直接吹き付けられる。ガス導入の詳細については、次節2.3で述べる。

また、検出対象ガスと希釈ガス(窒素や空気)のマスフローコントローラーを並列に接続して、それらの流量比を変更することで密閉容器内に流す検出対象ガスの流量と濃度が制御可能である。図3(b)に示すように、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。

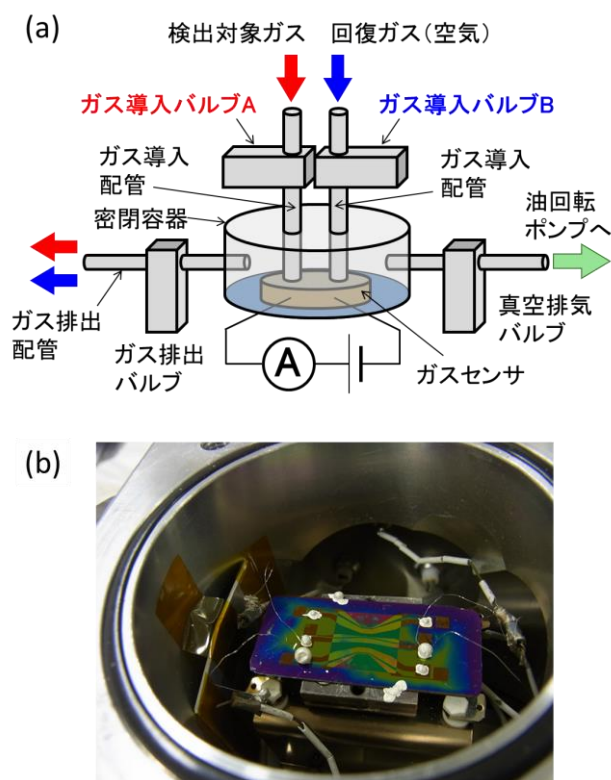


図3 自作の密閉容器(a)、作製したセンサ基板を密閉容器内に設置した様子(b)

2chピコアンメータ/電圧源(KEITHLEY Model 6482)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15Pa程度に真空引きしながら、基板を300℃に加熱した。5分後に真空引きを停止してから密閉容器内に回復ガス(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。さらに一定時間が

経過した後に、回復ガス(空気)を流し、ガスセンサからの出力電流値が戻るまで測定を継続した。各ガスの流量を50ml/minとした。マスフローコントローラーの流量値設定と電磁バルブの開閉、電流値の測定・記録を自動化プログラムで行った。

2.3 センサへのガス導入方式

図4に従来のガス導入方式と我々が提案する新しいガス導入方式におけるガス導入バルブAとBの開閉動作(a)とセンサ出力電流(b)の模式図を示す。図4(a)の上部に示すように、従来のガス導入方式では、ガス排出バルブを開いた状態で、ガス導入バルブAを閉じ、Bを開くことで空気を流す。一定時間の経過後、ガス導入バルブBを閉じ、Aを開くことで空気から検出対象ガスへ切り替える。図4(b)に黒い破線で示したセンサからの出力電流値がほぼ一定になる時間経過後、ガス導入バルブAを閉じ、Bを開くことで検出対象ガスから回復ガス(空気)に切り替える。その後、検出対象ガスを流す前の出力電流値になるまで空気を流す。ほぼ一定になった出力電流値が濃度を反映しており、その値で濃度を同定する。

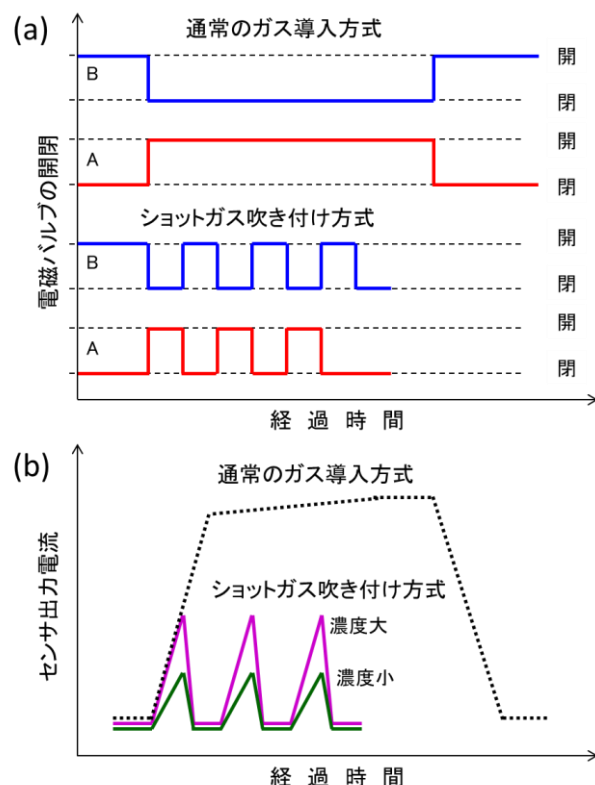


図4 従来のガス導入方式とショットガス吹き付け方式におけるガス導入バルブAとBの開閉動作(a)とセンサ出力電流(b)の模式図

一方、我々が提案する新しいガス導入方式では、図4(a)の下部に示すように、検出対象ガスを流すためのガス導入バルブAと回復ガス(空気)を流すためのガス導入バルブBの開閉を短時間、複数回交互に繰り返しながら、ガスセンサからの電流出力を測定すると図4(b)に実線で示す電流出力が得られる。電流出力のピーク値が濃度に依存しており、その値で濃度を同定する。ここで、ガス導入バルブAは、ガスセンサからの電流出力がほぼ一定になるまでの時間より短い時間、開かれる。

また、ガス導入バルブBは、検出対象ガスを流す前の出力に戻る時間まで開かれる。ガス導入バルブを短時間開閉することで微量な検出対象ガスと回復ガス(空気)が交互にガスセンサに吹き付けられるため、本方式をショットガス吹き付け方式と呼ぶ。センサからの出力電流値がほぼ一定になる前にセンサ出力を回復させる空気を流すため、測定時間が短く、測定に使用するガス量が少ない。また、複数回測定した結果を平均することで精度が向上すると考えられる。

本報告の実験では、検出対象ガスを窒素で希釈された一酸化炭素とした。従来のガス導入方式では、図3(a)に示したガス導入バルブAとBが閉じられた状態から、ガス導入バルブBを開いて空気流した。10秒後にガス導入バルブBを閉じると同時にガス導入バルブAを開いて一酸化炭素を流した。100秒後、ガス導入バルブAを閉じ、同時にガス導入バルブBを開いて空気を100秒間流した。ショットガス吹き付け方式では、ガス導入バルブAとBが閉じられた状態から、ガス導入バルブBを開いて空気を10秒間流した後、ガス導入バルブBを閉じると同時にガス導入バルブAを開いて一酸化炭素を2秒間流した。その後、ガス導入バルブAを閉じ、同時にガス導入バルブBを開いて空気を2秒間流した。このサイクルを12回繰り返す間、出力電流値を測定した。さらに、一酸化炭素と空気をそれぞれ1秒間流すサイクルを13回繰り返す間、出力電流値を測定した。

3 実験結果

3.1 作製したガスセンサの構造

図5に作製したガスセンサの外観写真(a)と線幅 $100\mu\text{m}$ と $1,000\mu\text{m}$ 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)を示す。図5(b)に矢印で示した部分が酸化チタンナノチューブ薄膜のセンシング部である。

図6にALD法で白金微粒子を担持したガスセンサの

センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の表面(a)と断面(b)の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)像を示す。図6(a)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6(a)と(b)に白いコントラストとして観察される粒子が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約 10nm であることがわかった。さらに、図6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。

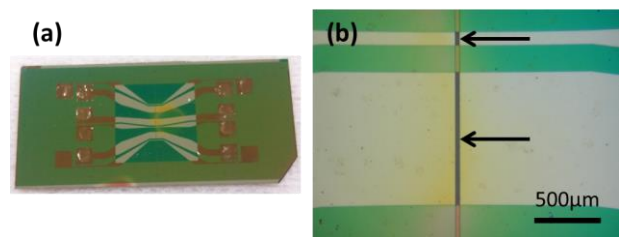


図5 作製したガスセンサの外観写真(a)と感ガス部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)

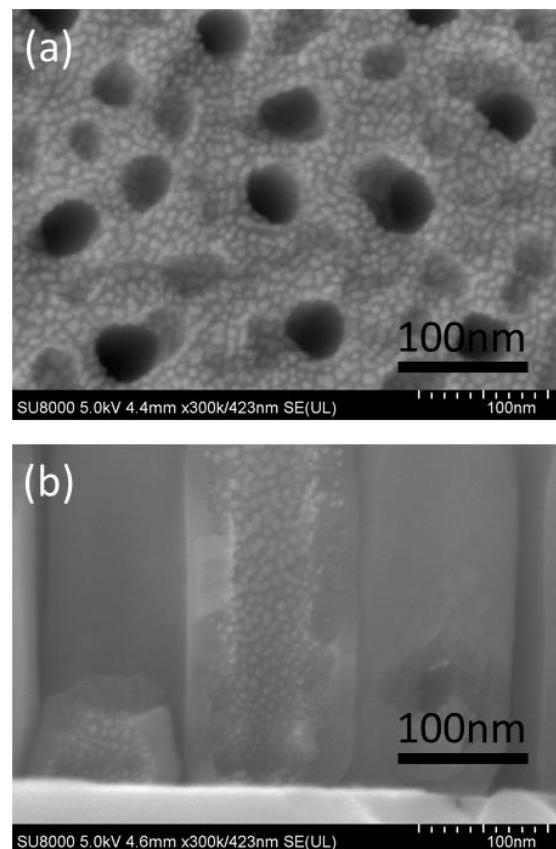


図6 白金微粒子を担持した酸化チタンナノチューブ薄膜の上面と断面の走査型電子顕微鏡像

3.2 従来のガス導入方式とショットガス吹き付け方式でのガスセンサ特性

図7に粒径10nmの白金微粒子を担持したガスセンサで従来のガス導入方式(a)とショットガス吹き付け方式で一酸化炭素と空気をそれぞれ2秒(b)と1秒(c)吹き付けて測定した出力電流値の変化を示す。従来のガス導入方式で出力電流が一定になる値が濃度に応じて変化すると同様に、ショットガス吹き付け方式では、出力電流のピーク値が濃度に応じて変化しており、図7(c)に示した1秒間のガス吹き付けでも、濃度の違いによる出力電流値の違いが測定可能であることがわかる。従来のガス導入方式で、出力電流値がほぼ一定になるまで、ガス導入バルブAを開いて一酸化炭素を流した経過時間0秒から、約90秒の時間を要する。

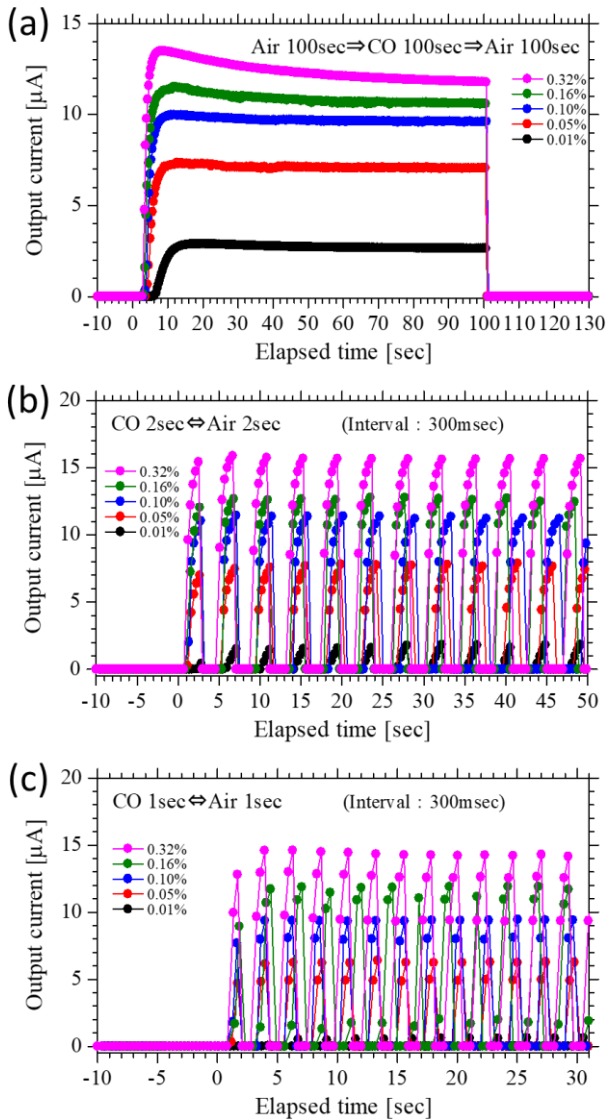


図7 従来のガス導入方式(a)とショットガス吹き付け方式[(b)と(c)]で測定した出力電流値の変化

一方、図7(b)と(c)に示すショットガス吹き付け方式では、1回の測定に要する時間は、それぞれ5秒と3秒である。1回目のピーク値が2回目以降よりも小さくなっているのは、測定開始直後に、ガス導入バルブA下流側のガス導入配管中に残留している空気が混合して一酸化炭素濃度が低下していることが原因である。

表2に2回目以降のピーク5個の電流値の平均と標準偏差を各一酸化炭素濃度について示す。標準偏差が非常に小さく、繰り返し測定の再現性が高いことがわかる。図8に一酸化炭素濃度とピークの電流値の平均との関係を示す。電流値が濃度に対応して変化しており、ショットガス吹き付け方式でガス濃度測定が可能であることを示唆している。窒素希釈された一酸化炭素では、濃度0.01%まで同定可能であった。

今回の実験では、一酸化炭素濃度を測定する時間が最大で2秒と短いため、一酸化炭素濃度0.01%以下の測定が困難であった。濃度測定する時間を5秒程度まで増やせば、測定時間の短縮を実現したまま、低濃度の測定が可能であると考えられる。

表2 2回目以降のピーク5個の電流値の平均と標準偏差

一酸化炭素濃度 [%]	CO 2sec↔Air 2sec		CO 1sec↔Air 1sec	
	平均値 [μA]	標準偏差 [μA]	平均値 [μA]	標準偏差 [μA]
0.01	1.526	0.047	0.511	0.024
0.05	7.654	0.123	6.243	0.081
0.10	11.379	0.024	9.357	0.016
0.16	12.665	0.062	11.739	0.150
0.32	15.712	0.086	14.485	0.102

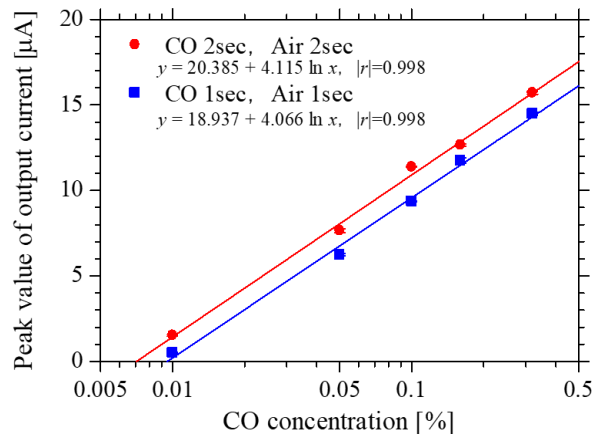


図8 ショットガス吹き付け方式で測定した出力電流値のピーク値の変化

4 結言

開発中のガスセンサの測定時間短縮のため、新しいガス導入方式であるショットガス吹き付け方式によるガス濃度測定方法を提案し、その性能を検証した。窒素希釈された0.01%から0.32%の一酸化炭素と回復ガスである空気をそれぞれ1秒間流し、ガスセンサからの出力電流を測定した。その結果、1秒間のガス吹き付けでも、一酸化炭素濃度の違いによる出力電流値の違いが測定可能で、0.01%の濃度まで同定可能であることを示した。従来のガス導入方法では、濃度の同定に約90秒を要するが、ショットガス吹き付け方式では、最短3秒で濃度同定が可能である。

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

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。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)テクノファイン 引地広介博士、(株)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。

本研究の一部は、(国研)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. において疾病-生体ガス測定から何が拓けるか. において・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. 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.
- 8) 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.
- 9) 阿部宏之, 岩田一樹, 馬騰, 但木大介, 平野愛弓, 木村康男, 庭野道夫. 集積化ガスセンサへの機械学習の適用. 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム. 2020, 27P2-SS2-6.
- 10) Abe, H. ; Kimura, S. ; Ma, T. ; Tadaki, D. ; Hirano-Iwata, A. ; Niwano, M. ; Sensors and Actuators B 2020, 321, 128525.
- 11) 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.
- 12) 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