

酸化物半導体ナノ粒子ガスセンサーの研究

研究代表者 理工学研究部（工学） 山崎 登志成

1. プロジェクトの背景・目的

本プロジェクトでは種々の方法で酸化物半導体ナノ物質を作製し、これを用いて高感度あるいは高信頼度のガスセンサーを開発する。従来スパッタ膜を用いてこの研究を行ってきたが、昨年度から熱蒸発法によるナノ物質についての検討を始めた。昨年度は酸化スズと酸化テルリウムナノワイヤー作製に成功した。これらの物質を白金くし形電極の上に塗布し、酸化スズナノワイヤーについては水素ガス検出特性を、また酸化テルリウムナノワイヤーについてはNO₂、NH₃、H₂Sに対する検出特性を調べた。その結果、ナノワイヤーを用いたセンサーは室温においてもかなり高い感度を示すこと、また、とくにガスを除去したときの回復特性が良好であるとの結果を得た。酸化テルリウムナノワイヤーのセンサーについては昨年度特許出願することができた。本年度は金の触媒膜を用いた酸化テルリウムナノワイヤーの作製及び酸化亜鉛ナノワイヤーの作製を試みた。金の厚み等の検討により、ナノワイヤーの太さを制御できる可能性があり、これによって更に感度の高いセンサー開発の可能性が有る。

2. 研究成果

2. 1 金触媒膜を用いた酸化テルリウムナノワイヤーの作製

酸化テルリウムは図1のような電気炉中で作製した。高さ45mmの磁器製のルツボ中にテルリウムを入れ、その直上2~3mmの位置に基板を置く。ナノワイヤーの太さを制御するため、まず表面を酸化したシリコン基板を用いて種々の温度(400~500℃)に2時間保持し、室温に戻した。しかしながら、図2の上段のSEM写真に見られるように、ナノワイヤーは生成せず、ランダム形状の酸化テルリウムの粒子が観察された。

そこで、次に、金触媒膜50nmを堆積した基板を用いてテルリウムの蒸発を行った。この時は図2の下段に見られるように、400~500℃のいずれの温度においても酸化テルリウムのナノワイヤーが観察された。その太さは温度によらず約40~80nm、表面にランダム形状の酸化テルリウム粒子が多数観察された。

次に、炉温500℃において金の厚みを50~1nmに変えてナノワイヤーの堆積を試みた。その結果、金の厚みが50nmから10nmまではナノワイヤーの構造があまり変化しないことが分かった。1nmまで薄くなると、図3に示すように、太さ50~150nmの枝状の粒子が絡みつく中に太さ20nm前後のナノワイヤーが観察された。今後更に炉温と金膜の厚さの効果を詳細に調べ、ナノワイヤーの太さ制御について検討し、より高性能のセンサー開発につなげたい。

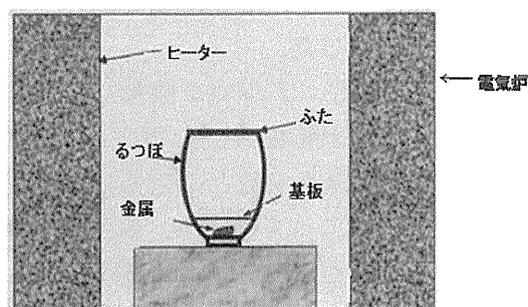


図1 酸化テルリウムナノワイヤーの作製。高さ45mmのルツボ中におかれた粒状テルリウムの直上に基板をおいた。

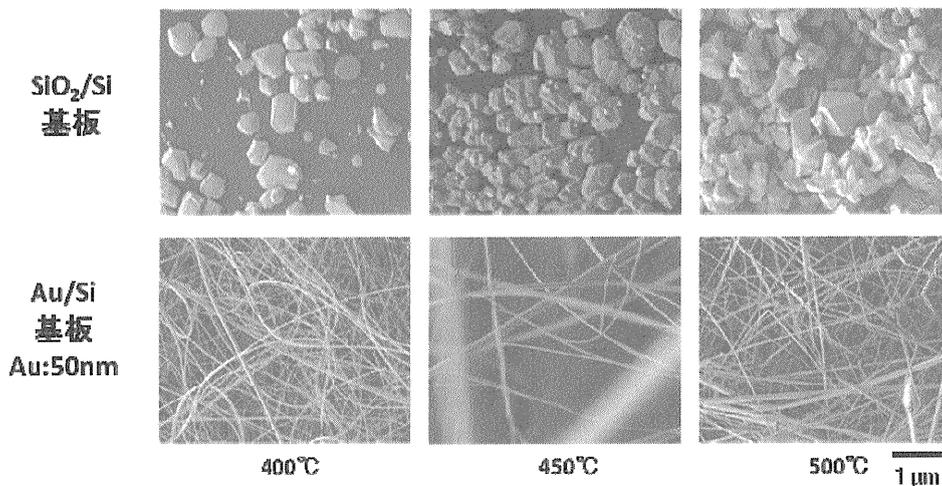


図2 種々の温度で生成した酸化テルリウムのSEM観察. 上段は金膜なしの基板の結果, 下段は金膜 50nm の基板の結果である.

2. 2 酸化亜鉛ナノワイヤーの作製と水素検出

酸化亜鉛ナノワイヤーは横型の管状炉中で作製を試みた. この場合は磁器製のポートの中に表面を酸化したシリコン基板を置き, その上に粒状の亜鉛を乗せた. このポートを炉に挿入した石英管中にいれた. 石英管にはアルゴンガスを導入し, 炉温を所定の温度 (500~1000°C) として1時間保持し, その後室温に戻した. アルゴン流量は 50~200ml/min とした.

800~1000°Cの温度範囲で基板の上に粉状の生成物を得た. このうち, 900°Cでアルゴン流量 150ml/min と 200ml/min の条件で酸化亜鉛のナノワイヤーが得られた. 図4にみられるように, アルゴン流量を 150ml/min から 200ml/min に増すとナノワイヤーの太さは約 150nm から 80nm に減少した. また, 温度が 900°Cから 1000°Cに増すと太さが増し, ナノワイヤーからロッド状に形状が変化した.

図5に 900°C, アルゴン流量 200ml/min で作製した酸化亜鉛ナノワイヤーを用いたガスセンサーの水素検出特性の例を示す. ここに示すのは動作温度 250°C, 水素濃度 2000ppm の結果である. 水素を導入すると抵抗値は約3分の1に減少した. ナノワイヤーの太さはアルゴン流量を増すことによって, また, 温度を下げることによって細くなる. 今後, ナノワイヤーを細くすることによる感度の向上を検討したい.

2. 3 出版された論文

1. Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO_3 sputtered thin films

Thin Solid Films, 517, 2069-2072 (2009), Y. Shen, T. Yamazaki*, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N.

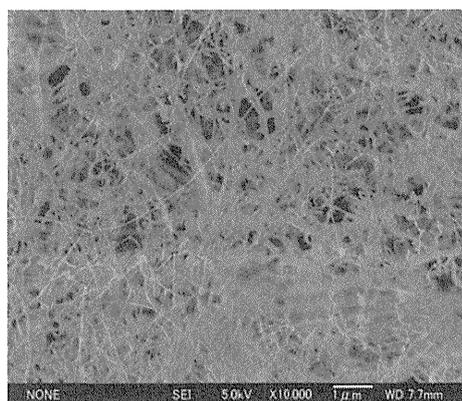


図3 1nm の極薄い金膜を堆積した基板の上に生成した酸化テルリウムナノワイヤー. 炉温は 400°C とした.

Nakatani

2. Microstructure and H₂ gas sensing properties of undoped and Pd-doped SnO₂ nanowires

Sensors & Actuators B, 135, 524-529 (2009), Y. Shen, T. Yamazaki*, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, M. Saito, M. Mori

3. Porous SnO₂ sputtered films with high H₂ sensitivity at low operation temperature

Thin Solid Films, 516, 5111-5117 (2008), Y. Shen, T. Yamazaki*, Z. Liu, C. Jin, T. Kikuta, N. Nakatani

Note: The symbol * indicates corresponding author.

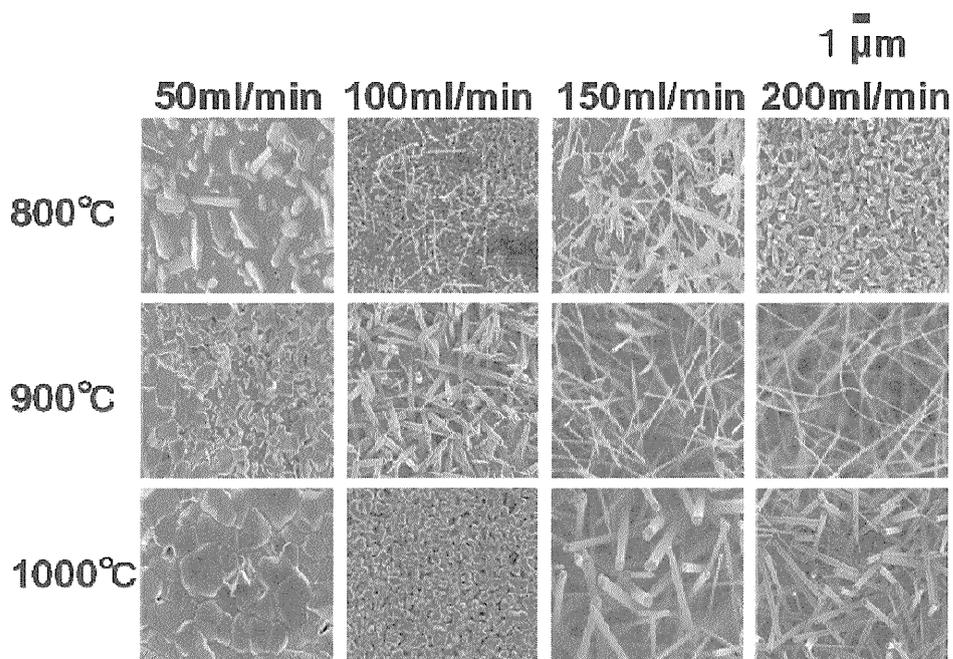


図4 酸化亜鉛ナノ粒子のSEM写真. 温度とアルゴン流量に依存して様々な形状の粒子が観察される.

3. プロジェクト成果

出願中の特許「ガスセンサーおよびその製造方法」(特願 2007-133252) が公開された (公開番号: 特開 2008-286704).

4. プロジェクト成果の応用・効果・構想

特になし

5. 利用施設

月に約一度, 超微細加工装置を用いてセンサーのための電極作製を行った.

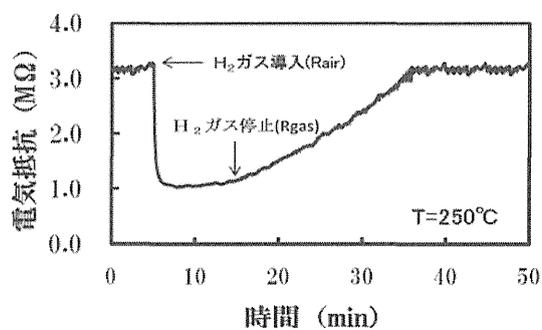


図5 酸化亜鉛ナノワイヤーを用いた水素センサーの応答. 測定温度は 250°C, 水素濃度は 2000ppm.