

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 山崎登志成

背景と目的

ますます拡大する化石燃料の利用やクリーンエネルギーとしての水素エネルギー利用拡大に伴い、二酸化窒素 (NO_2) など有毒な環境汚染ガスや可燃性、爆発製の水素ガス (H_2) を検知あるいはモニターする高感度で安価なガスセンサー素子の開発が望まれている。酸化物半導体の電気抵抗変化を利用するガスセンサーは高感度で安価であるということから家庭用のガス漏れ警報器などに広く利用されているが、感度のみならず低温での動作や応答回復速度など改善すべき課題が幾つもある。このプロジェクトではそのサイズが極めて小さいことや形状の特異なことから、これまでのセンサー素子にはない優れた特性が期待される超微粒子やナノワイヤーなどのいわゆるナノ粒子を用いたセンサーを開発する。

研究成果

この一年間は主に酸化スズナノワイヤーを用いた NO_2 センサーと酸化チタンナノ粒子を用いた水素センサーの開発を行った。また、二酸化窒素の吸着状態を赤外分光によって調べるための装置の準備と予備的な測定を行った。赤外分光の測定については非常勤研究員の報告をみてもらうこととし、以下には主にナノワイヤーのセンサーを紹介する。

酸化物ナノワイヤーは細長い形状の故に、これを用いたセンサー素子は従来の粉体を焼成して作製した素子とは異なる特性を示す可能性がある。図1に酸化スズナノワイヤーの作製方法を記す。真空蒸着装置に取りつけたアルミナルツボの中に約100mgの金属スズ、一酸化スズ、または二酸化スズを入れる。真空蒸着ではルツボの上方において基板上に原子を堆積させればいわゆる薄膜ができるが、ルツボに蓋をするように基板を載せると基板が高温に熱せられるので結晶成長が起こる。このとき、ルツボ温度とバルブから導入する空気圧の調整によって様々な形状の粒子が生成する。

図2の(a)から(c)はそれぞれ原料を金属スズ、一酸化スズ、二酸化スズとして生成した物質のSEM写真である。ルツボの温度はいずれも 900°C 、雰囲気は空気でその圧力は140, 86, および86 Paであった。得られた物質を筆者は順にマイクロワイヤー、

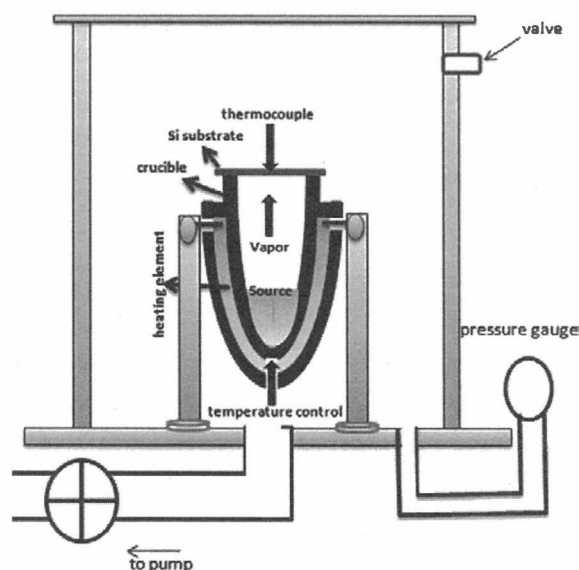


図1. 独自に工夫したガス中蒸発法によるナノワイヤーの作製。

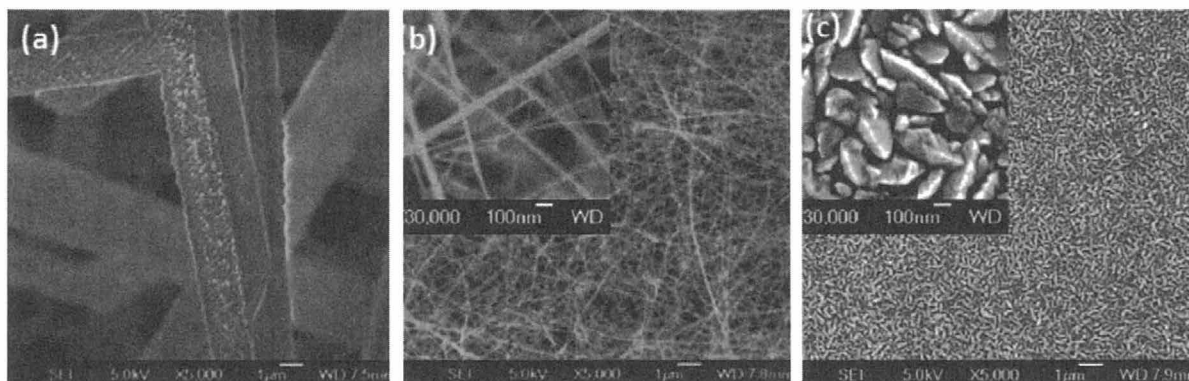


図2. (a)マイクロワイヤー, (b)ナノワイヤー, (c)扁平なナノパーティクルのSEM像

ナノワイヤー, 扁平なナノパーティクルと呼んでいる. これらのナノ粒子を白金くし形電極上に分散させてセンサー素子とした. その NO_2 検出特性として感度 (2%の NO_2 を含む人工空気中の電気抵抗/人工空気中の電気抵抗) の温度依存性を調べたところ, この中ではナノワイヤーの感度が最も高いという結果が得られた.

さて, ナノワイヤーを用いたガスセンサーでは, ナノワイヤーの長さや電極間距離の関係が興味深い. 電極間距離がナノワイヤーの長さより長いときは, ナノワイヤー同志の粒界の電気抵抗への寄与, あるいは感度への寄与は大きいであろう. これに対して, 電極間距離がナノワイヤーの長さより短いときには粒界の効果に加えて電極とナノワイヤーの界面の効果が現れる可能性がある. そこで, フィールドイオンビーム加工装置 (FIB) を用いて作製した種々の短いギャップ長を持つ電極上にナノワイヤーを分散させて NO_2 に対する検出特性を調べた. ギャップの作製方法を図3に示す. ナノワイヤーの作製方法は前述の通りであるが, ルツボの温度は 800°C , 空気圧は 40Pa とした. ナノワイヤーとギャップのSEM像を図4に示す. 図(a)のように, 得られたナノワイヤーは直線状で長さは約 $5\ \mu\text{m}$, 太さは $0.1\ \mu\text{m}$ である. 図(b)は鮮明なギャップが形成されていることを示す.

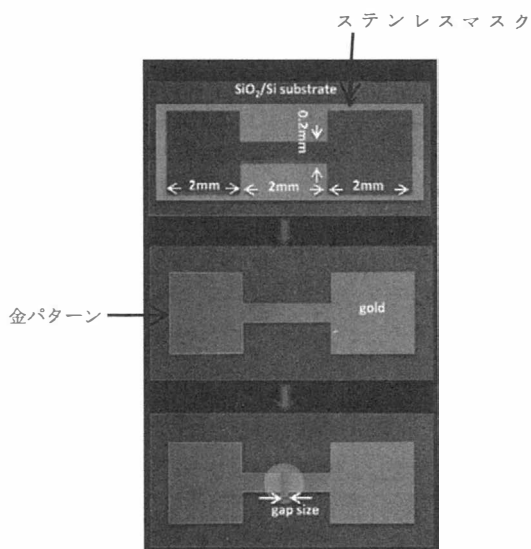


図3. マスクを使って形成された金薄膜パターンの短冊状部分に形成されたギャップ.

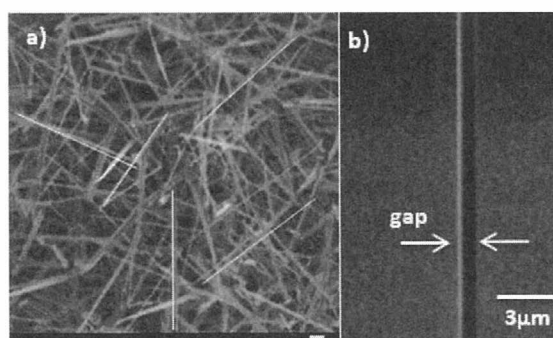


図4. (a) SnO_2 ナノワイヤーのSEM像. (b) 金電極に設けられた $1\ \mu\text{m}$ 幅のギャップ.

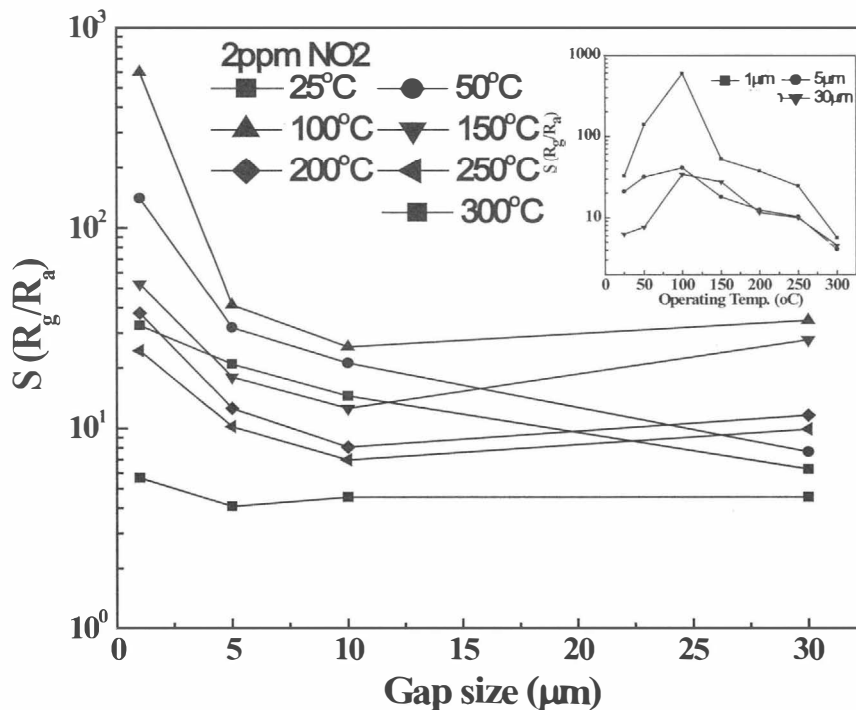


図5. 短いギャップ長を有するナノワイヤーセンサーの NO₂ 感度. 種々の測定温度の結果を示す.

室温から 300°C の種々の温度において得られた NO₂ 感度を図 5 に示す. ギャップ長がナノワイヤーの長さ 5 μm を切るあたりから急激に感度が増大した. ギャップ長が短い場合には素子全体の電気抵抗における電極とナノワイヤーの界面の寄与が大きく, その界面部分の電気抵抗が大きく変化するために高感度が得られるものと思われる. 参考のために図 5 の挿入図に感度の温度依存性を示した. 100°C で感度最大が観察された. これは 100°C の前後で NO₂ の吸着状態が変わることを示している. 初めに述べたように, 赤外分光を用いてこの温度依存性を明らかにしたいと考えている.

プロジェクト成果の応用・効果・構想

減圧酸素雰囲気中でチタンフィラメントを通電赤熱させて TiO₂ ナノ粒子を作製する方法を開発したが, これについてはこれまで報告がない. 発明届け提出を検討中である.

(5) 利用施設

センサー素子の電極作りのために 3 ヶ月に 1 回程度微細加工装置を利用した.