# 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号: 13904 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2015~2016

課題番号: 15K18049

研究課題名(和文)検出原理の理解に基づく高感度化とMEMS技術による半導体CO2センサの集積化

研究課題名(英文) Improvement in the sensitiity of semiconductor CO2 sensors and their integration based on MEMS technology

#### 研究代表者

岩田 達哉 (Iwata, Tatsuya)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号:80735639

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文): ガスセンサを他センサと単一基板上へ集積化することによる新規機能発現を見据え,未だ実現されていない集積化半導体CO2センサの作製に取り組んだ.まず,応力に耐えうる中空加熱構造(マイクロホットプレート: MHP)として,SU-8補強層を有するMHPを提案し,これが既報告と同等の消費電力での動作が可能であることを示した.一方,センサ電極界面近傍の抵抗成分のCO2感度への寄与が示唆され,センサ電極間隔を小さくすることで感度向上を達成した.最終的に,MHP上へ半導体CO2センサを作製し,約20 mWなる低消費電力で,CO2検出下限200 ppm,分別性能200 ppmを達成した.

研究成果の概要(英文): For realizing intelligent sensors by integrating various kinds of sensors including gas sensors, this study addressed MEMS-based integrated CO2 semiconductor sensors. First, micro-hotplates (MHP), which include a suspended heating structure, supported by an SU-8 layer were proposed as a stress-tolerant structure. The MHP was successfully fabricated and demonstrated low-power operation comparable with those in the MHP in the previous studies. Concerning the sensor characteristics, it was suggested that the resistance near sensor electrodes significantly contributes to the CO2 sensitivity, and the sensitivity was significantly improved by shrinking the spacing of the electrodes. Finally, the CO2 sensor was fabricated on an MHP, and it exhibited the CO2 sensitivity of 2.9 for 1000-ppm CO2, whereas the power consumption was approximately 17 mW. Furthermore, the sensor detected down to 200-ppm CO2 with at least 200-ppm resolution.

研究分野: 半導体工学

キーワード: 半導体ガスセンサ CO2センサ マイクロホットプレート

#### 1.研究開始当初の背景

本研究では,安全・快適な生活になくてはならないガスセンサについて,これを他のセンサと1 チップ上に集積化(マルチモーダル化)し,これと他のセンサを集積化することで新規機能を有するセンサチップを実現することを研究の全体構想とする.そして,特にガスセンサとして,技術的に困難な CO2 センサに着目し,その集積化を目指す.

- (1) CO2 センサには種々の方式が提案されているが、半導体センサが最も集積回路(IC)プロセスとの親和性が高く、有望である・しかしながら、半導体ガスセンサは一般に(CO2センサに限らず)、センサ材料を数 100°C に加熱する必要がある・この時、センサ基板も同時に加熱されてしまう・そこで、集積化のためには微小中空加熱機構であるマイクロホットプレート(MHP)を用い、周囲との熱分離が必要となるが、MHP 上の半導体 CO2 センサは未だ実現されていない。
- (2) 大気中の CO2濃度が約 400 ppm であることを考えれば,少なくとも 100 ppm なるセンサ感度が求められる.一方で,CO2 はその化学的安定性からセンサ感度が他の活性なガスに比べ小さく,これを集積化する際,成膜方法やプロセス温度などの制限から,十分な感度が得られない可能性がある.ゆえに,センシングメカニズムを検討し,デバイス構造などの観点から感度向上の指針を得ることが必要である.
- (3) MHP に関しては,過去に報告例はあるものの,これを構成する材料の残留応力によって容易に破壊されうるため,その応力制御が重要となる.しかしながら,マルチモーダル化に際しては,プロセス工程に種々の熱処理を含み,応力は熱処理によって変化しうるため,その応力制御が困難となる.そこで,十分な熱分離性能を有し,かつ残留応力に対し破壊されにくい構造が求められる.

#### 2.研究の目的

- (1) マルチモーダル化を視野に,残留応力に耐えうる構造の MHP を作製する.そして,典型的なガスセンサ動作温度である,300°Cにおいて,これまでに報告されている MHPと同程度の消費電力(約20 mW)を達成する.
- (2) これまでに報告されている半導体  $CO_2$  センサ材料として比較的高い感度が得られている  $La_2O_3/SnO_2$  ヘテロ接合材料を用い, $CO_2$  センサを作製する.ここで,高い感度を得るため,センシング特性の評価から,感度に影響する主要因を明らかにし,感度向上の指針を得る.
- (3) (1)と(2)の検討を踏まえ,MHP 上へ CO<sub>2</sub> センサを作製し,その動作を実証する.さら

に,目標感度として,これまでに半導体 CO<sub>2</sub> センサとして報告されている 500 ppm なる検出下限を達成する.

# 3. 研究の方法

- (1) マルチモーダルセンサの作製に向け、そのプロセスによる応力変化を生じても破壊されない、応力耐性の高いマイクロ MHP を作製する.その方法として熱伝導率が低く、かつ厚膜が容易に形成できる SU-8 を用い、ブリッジ部を補強した構造を検討する.これを作製し、また加熱性能を評価する.
- (2) マイクロホットプレート上への  $La_2O_3/SnO_2$   $CO_2$  センサ作製の際,小型にしつつも十分な感度を得ることが必要となる.デバイス設計のパラメータとして,  $SnO_2$  の膜厚および電極構造を変化させたセンサデバイスを作製し,その  $CO_2$  感度を評価する.そして,これらが感度に及ぼす影響を評価し,デバイス設計に関する指針を得る.この時, $SnO_2$  はスパッタリングにより, $La_2O_3$  は有機金属前駆体をスピンコートし,ポストアニールすることで成膜する.
- (3) MHP上に $CO_2$ センサを作製し、その $CO_2$ センシング特性、特に、検出下限および濃度分解能を評価する.

# 4. 研究成果

(1) プロセス中の応力変化に耐えうる MHP として,エポキシ系の永久レジストである SU-8 を用い,図1に示すような,ブリッジ部を SU-8 で補強した構造を提案した.SU-8 は数 10 μm なる厚さの膜を容易に形成でき,また,熱伝導率が小さいことから,良好な熱分離性能を保ちつつ,機械的強度の向上が期待できる

有限要素シミュレーションを用い,提案する構造の熱分離性能を評価した.この時,SU-8 の膜厚は  $35\mu m$  とした.そして,図1のメンブレン中央部を典型的なガスセンサ動作温度である  $300^{\circ}C$  へ加熱しても、ホットプレート周辺領域は室温に近い値にとどまという結果が得られた.これにより,提案のデバイスは  $35\mu m$  なる膜厚の SU-8 を成膜しても十分な熱分離性能を有することが分かった.

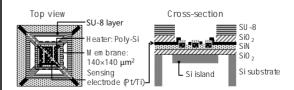


図 1 作製した MHP の上面(左)および断面模式図(右)

設計した MHP を作製し,その加熱性能を評価した.図 2(a)は作製した MHP のヒータの電流一電圧および抵抗一電圧特性である.

電圧増加とともにヒータ抵抗が増加しており、メンプレンの温度上昇が示唆された.ここで,抵抗値から温度を算出し,電圧に対してプロットしたものが図 2(b)である.この図より、5 V 印加時に約 550°C まで加熱可能であることが分かった.また,300 加熱時の消費電力は約 14 mW であり,SU-8 を形成しながら,過去の報告と同程度の低消費電力を達成した.

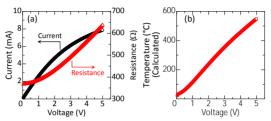


図2 作製したMHPの(a)電流—電圧および抵抗—電圧特性 (b)ヒータ抵抗より算出した MHP 温度の電圧依存性.

(2) MHP 上へ  $CO_2$  センサを作製した際,十分な感度を得ることが必要となる.そこで,感度向上の指針を得るべく, $La_2O_3/SnO_2$  積層子構造及び Pt 電極からなるセンサ素子を作製し, $SnO_2$ の膜厚および電極形状が感度に及ぼす影響を調べた.

電極間隔を  $500 \mu m$  とした素子において  $SnO_2$ の膜厚を 16 nm から 107 nm の範囲で変化さ せ, それぞれについて CO2 感度を評価した. 図 3 は 300°C における 1000 ppm CO<sub>2</sub>に対す る感度と膜厚の関係である.ここで,感度は CO<sub>2</sub>の存在しない雰囲気(窒素 80% + 酸素 20%)下での抵抗( $R_{air}$ )と  $CO_2$  曝露下での抵抗 (R<sub>CO2</sub>)の比として定義している. 膜厚 107 nm においては感度約 1.2 であるのに対し,膜厚 17 nm においては 1.39 なる感度が得られ,膜 厚が大きくなるほど感度が向上することが 分かった。一方、SnO2膜厚 107 nm,電極間 隔20 µm のくし歯電極を用いた素子を作製し, 感度を評価したところ .500 um の間隔の素子 に比べ大きな感度が得られることが分かっ た(1000 ppm CO<sub>2</sub>に対し感度約 1.8) . さらに これらの結果と CO。感度の濃度依存性から 本デバイスにおいては,電極界面近傍の抵抗 成分がセンシングに大きく寄与しているこ とが示唆された.これは,高感度なデバイス 構造設計の際の指針となる知見である.

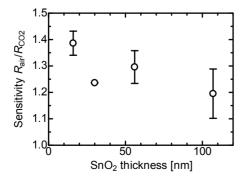


図 3 1000 ppm  $CO_2$  に対する感度の  $SnO_2$  膜厚依存性

(3) (1) で得た知見を基に, MHP 上へ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> センサを作製した.作製した デバイスにおいて, CO。感度の温度依存性を 評価した. その結果, 350°C 近傍で最も大き な感度が得られ,その大きさは1000 ppm CO<sub>2</sub> に対し約 2.9 であり, MHP 上の半導体 CO<sub>2</sub> センサの動作を初めて実証した.さらに,得 られた感度は過去に報告された半導体 CO<sub>2</sub> セ ンサの中でも高い部類に入る.一方,消費電 力は約 17 mW であり、従来の MHP を用いな い半導体ガスセンサに比べ約10分の1の電 力を達成した.次に 400°C において感度の CO<sub>2</sub> 濃度依存性を評価した結果(図 4), 200 ppm の濃度まで検出可能であり 少なくとも, 200 ppm の分別が可能であることが示され, 当初の目標性能を達成した.

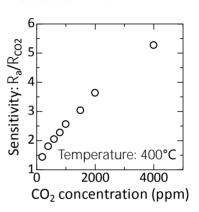


図 4 MHP 上に作製したセンサにおける CO<sub>2</sub> 感度の CO<sub>2</sub> 濃度依存性

# 5 . 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計 1件)

T. Iwata, W. P. C. Soo, K. Matsuda, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Design, fabrication, and characterization of bridge-type micro-hotplates with an SU-8 supporting layer for a smart gas sensing system," J. Micromechanics Microengineering, vol. 27, p. 24003 (2017) 查読有.

DOI: 10.1088/1361-6439/aa556b

### 〔学会発表〕(計 6件)

岩田達哉、Carine Soo Wei Ping、松田恭輔、高橋一浩、澤田和明," $La_2O_3/SnO_2$  積層素子を用いた MEMS  $CO_2$  センサの検出特性",電気化学会化学センサ研究会,2017/3/25-27,首都大学東京(東京都八王子市).

松田恭輔、<u>岩田達哉</u>、高橋一浩、澤田和明,"  $La_2O_3/SnO_2$  積層素子の  $CO_2$  センシング特性に対する素子形状の影響",電気化学会化学センサ研究会,2017/3/25-27,首都大学東京(東京都八王子市).

岩田達哉 , Carine Soo Wei Ping , 松田 恭輔 , 高橋 一浩 , 澤田 和明 , "スマートガスセンシングに向けた SU-8 補強層を有するブ リッジ型マイクロホットプレート",第33 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム , 2016/10/24-26, 平戸文化センター(長崎県平戸市).

岩田達哉・Carine Wei Soo Ping・松田恭輔・高橋一浩・澤田和明, "マルチモーダルセンサに向けた SU-8 支持層を有する半導体ガスセンサ用マイクロホットプレート",電子情報通信学会電子デバイス研究会,2016/8/9-10,機械振興会館(東京都港区).

T. Iwata, W. P. Carine Soo, K. Matsuda, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Proposal of Stress-Tolerant Micro-Hotplates with SU-8 Suspension for Smart Gas Sensing System," Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT) 2016, 2016/6/26-29, 金沢文化ホール(石川県金沢市).

W. P. Carine Soo, <u>T. Iwata</u>, T. Hizawa, M. Ishida, and K. Sawada, "Metal Oxide CO<sub>2</sub> Sensor Integrated with Microhotplate for Low Power Operation," The Irago Conference 2015, 2015/10/22-23, Irago Sea-Park & Spa Hotel (愛知県田原市).

〔その他〕 ホームページ等

# 6. 研究組織

(1)研究代表者

岩田達哉 (IWATA, Tatsuya) 豊橋技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号:80735639