

令和元年6月21日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04936

研究課題名(和文)酸化タングステン薄膜の構造制御エピタキシャル成膜と超高感度バイオセンサへの応用

研究課題名(英文)Orientation-controlled epitaxial growth of tungsten trioxide thin-films for sensor applications

研究代表者

矢野 満明 (YANO, Mitsuaki)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40200563

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：結晶構造と面方位を制御した三酸化タングステン(WO₃)薄膜を作製する成膜技術を開発し、当該薄膜を用いてプロトンの注入・注出にともなうエレクトロクロミック特性と、格子定数近接系エピタキシャル成長における格子緩和過程の詳細を明らかにした。また、WO₃薄膜をバイオセンサに応用するための酵素固定化方法の開発と、ガスセンサに応用するための低コスト成膜技術の開発ならびにガス感度特性の評価を行った。研究成果は14件の学術雑誌掲載論文と31件の学会発表として、社会に公表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：結晶構造と面方位が制御されたWO₃薄膜を作製してプロトンの注入・注出に関する詳細な知見を得ることで、新規センサやイオンエレクトロニクス素子の実現に資するのみならず、相変化型メモリや次世代バッテリーの固体電解質ならびにスマートウィンドウの研究に有用な情報を提供した。

社会的意義：上記を通じて企業の技術開発に役立つ知見を公開したほか、WO₃薄膜をバイオセンサやガスセンサへ適用するために必要な要素技術を開発し、超スマート社会を支える高機能センサの実現に貢献した。

研究成果の概要(英文)：Tungsten trioxide (WO₃) deposition techniques to fabricate thin films with controlled crystal structure and orientation were developed by using molecular beam epitaxy and chemical solution deposition, and the electrochromic properties of these thin films by protonation and the lattice-relaxation process during the epitaxial growth were studied. Enzyme-immobilization techniques on metal-oxide surface and gas sensing characteristics were also studied for these films to apply WO₃ thin films to biosensors and gas sensors, respectively.

The results of these research works have been published as 14 papers in academic journals and reported as 31 presentations in academic meetings.

研究分野：半導体工学

キーワード：三酸化タングステン薄膜 エピタキシャル成長 結晶構造 プロトンの注入と注出 電気特性 光学特性 バイオセンサ ガスセンサ

1. 研究開始当初の背景

イオン挿入に適した結晶構造を有する三酸化タングステン (WO_3) は、イオンエレクトロニクス重要な材料として期待されているが、多様なポリモルフの制御が難しいため、従来のスパッタリング法や蒸着法で作製した多結晶薄膜を用いた研究では、結晶構造に依存する光学的・電気的特性の理解が十分でなかった。しかし、結晶構造の制御が可能な場合には新規電子デバイスやセンサに適した特性を有すると期待されていた。

2. 研究の目的

WO_3 のポリモルフを制御できる薄膜成長技術を確認し、結晶構造が明確に定義された WO_3 薄膜におけるプロトン注入による光学的・電気的特性変化を明らかにすることと、 WO_3 薄膜のバイオセンサやガスセンサへの応用に必要な要素技術開発を目的として、次の2項目を実施する。

- (1) 結晶構造と方位を制御して WO_3 薄膜を成長させる成膜技術と、プロトン注入によって電気伝導率を変調させる技術の開発。
- (2) WO_3 薄膜をバイオセンサのトランスデューサとして利用するために必要な、金属酸化物表面に酵素を強固に固定化させる技術の確立と、ガスセンサへ応用するために必要な成膜技術の開発ならびにガス検知メカニズムの解明。

3. 研究の方法

- (1) 結晶構造と方位を制御して WO_3 薄膜を成長させる技術として r 面サファイアと (001) 面 LSAT (Lanthanum Strontium Aluminum Tantalum Oxide) を基板とした分子線エピタキシャル (MBE) 成長技術を開発し、r 面サファイア基板上の WO_3 薄膜を用いてプロトン注入・注出したときの光学的・電気的特性と結晶構造の変化を、(001) 面 LSAT 基板上の WO_3 薄膜を用いて格子定数近接系におけるエピタキシャル膜の格子緩和過程を調べる。
- (2) バイオセンサに応用するために必要な技術として、金属酸化物表面に酵素を高密度かつ強固に固定化する技術を開発する。また、成膜コストが低い溶液塗布熱分解法 (ゾルゲル法) で方位のそろった多結晶 WO_3 薄膜を作製する技術を開発し、当該薄膜のガス検出特性を解析する。

4. 研究成果

(1) 結晶構造と方位を制御して WO_3 薄膜を成長させる技術と、イオン挿入によって電気伝導率を変調させる技術の開発 [雑誌発表論文①, ②, ⑤, ⑥, ⑦参照]

WO_3 は WO_6 八面体を基本ユニットとするペロブスカイト構造を形成するが、基本ユニット間の結合のわずかな揺らぎで多様な結晶構造をとる。 WO_3 チャンク結晶をソースとした MBE 法で r 面サファイア基板上に成長させた場合には、monoclinic 構造 (mono- WO_3 , $a=0.728$ nm, $b=0.751$ nm, $c=0.767$ nm, $\beta=90.6$) の (001) 面を基板表面と平行とするエピタキシャル成長となるが、大きな格子不整合率 ([100] 方向 4.6%, [010] 方向 8.0%) のため基板界面のごく近傍でひずみが完全に緩和し、転位密度の高い膜となった。光学的バンドギャップエネルギーは 3.0 eV、キャリア密度は 10^{16} cm^{-3} 台後半、移動度は 5~10 cm^2/Vs の n 形伝導膜が得られた。

厚さ 300 nm の WO_3 膜に電極を付け、10 mM 硫酸水溶液中で Pt 線を対向電極としたプロトン注入を行ったところ、波長 650 nm の赤色光に対する着色効率が多結晶膜に対する報告値よりも若干大きい 63 cm^2/C が得られた。

厚さ 50 nm の WO_3 膜で同様な実験を行い、プロトン注入効果を測定した結果を図 1 に示す。この実験では、+4 V の印加によるプロトン注入 → -4 V の印加によるプロトン注出 → 100°C 熱処理を繰り返した。図 1(a) に光学的透過率の、図 1(b) に電気特性の変化を、同じ膜厚のアモルファス WO_3 膜と比較して示す。測定結果は示していないが、赤色光付近の透過率減少は吸収に、近赤外光領域の透過率減少は反射に基づいていた。アモルファス膜との比較から、エピタキシャル結晶膜には、負バイアス印加によるプロトン注出では回復できない赤外光領域の透過率減少が存在し、その状態は移動度が低いが高密度のキャリアを含む特徴を有することがわかった。

図 1 の各段階におけるエピタキシャル膜の X 線回折を測定した結果を図 2 に示す。図 1 と図 2 の比較から、赤色光領域の吸収は hexagonal 構造のタングステンブロンズ (H_xWO_3)、赤外光領域の反射は orthorhombic 構造のタングステン水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$) の生成に対応していることがわかる。また、エピタキシャル

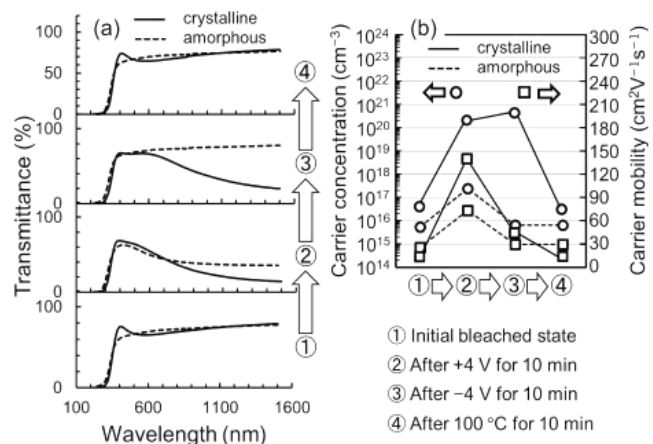


図 1 エピタキシャル WO_3 膜とアモルファス WO_3 膜の光透過率変化 (a) と電気特性変化 (b)

膜における WO_3 と H_xWO_3 の間の相転移は、水和物形成を経由して可逆的に生じていた。

このことから、結晶膜に固有な水素添加状態として水和物があり、水和物の高いキャリア密度のドルーデ反射が赤外線領域に強い反射を生じていることが明らかになった。

以上の結果は r 面サファイア基板を用いた場合であるが、格子不整合率が非常に大きいため WO_3 膜は成長開始直後に基板から緩和している。ただし、格子緩和は転位の発生を伴うので、格子緩和の進行に伴う結晶構造や電気的特性の変化を知ることはデバイス応用にとって重要である。以下の実験では格子定数が近接した LSAT (cubic 構造, $a=b=c=0.774$ nm) 基板を用いて MBE 成長させ、 WO_3 における格子緩和過程の詳細を調べた。

図 3 は、膜厚を変えて LSAT (100) 基板上に成長させた WO_3 膜の膜面垂直方向の格子定数変化で、膜厚 30 nm 以上では orthorhombic 構造 (ortho- WO_3 , $a=0.734$ nm, $b=0.757$ nm, $c=0.774$ nm) の (100) 面が基板表面と平行にエピタキシャル成長しているが、15 nm 以下では異なる軸長の結晶となっている。この軸長に一致する公知の WO_3 結晶構造は存在しないが、LSAT 基板にコヒーレント成長した cubic 構造 ($c-WO_3$, $a=b=c=0.371$ nm) の a 軸長を公知のポアソン比 0.252 を用いて計算したところ、0.369 nm となって実験結果とほぼ等しい値が得られた。

このことから、格子不整合率は大きい (b 軸 c 軸ともに -4.1%) が LSAT と同じ結晶構造の $c-WO_3$ が最初にコヒーレント成長し、膜厚増加とともに格子緩和して、格子不整合率は比較的小さいが異方性を有する (c 軸 0%, b 軸 -2.2%) ortho- WO_3 に近づいていると推定される。

実際、222 面の極点図の精密測定と α ならびに β スキャン、対称面と非対称面のロックアップカーブ半値幅の解析結果から、この推定が正しいことが裏付けられた。

図 4 は各膜厚における電氣的測定の結果を示している。格子緩和が始まる前の厚さ 5 nm の $c-WO_3$ 膜では 560 cm^2/Vs という、格子緩和後の厚膜やバルク結晶に対する報告値よりも 2 ケタ近く高い移動度を得ることができた。勿論、この値は、格子緩和がもっと薄い膜厚から始まる r 面サファイア基板に成長させた mono- WO_3 膜における移動度 $5\sim 10$ cm^2/Vs よりも大きい。

(2) バイオセンサやガスセンサに応用する技術の開発 [雑誌発表論文③, ⑥, ⑧, ⑨, ⑩参照]

溶液中の特定成分を高感度に検出するバイオセンサへ WO_3 薄膜を応用するためには、金属酸化物表面に高密度の酵素を強固に固定化する必要がある。しかし、公知の技術では、測定溶液中で酵素が脱離するために繰り返して長時間測定できないという問題があった。本研究では酵素の代表としてグルコースオキシダーゼ (GOD) を選び、金属酸化物表面にシランカップリング処理を施して GOD 分子を直接固定化する方法と、生体適合性に優れた絹フィブロイン膜をスピンコート法で金属酸化物表面に成膜して GOD 分子を包摂固定する方法を検討した。

シランカップリング処理での固定化では、カップリング材としてアミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) とアミノオクタルトリメトキシシラン (AOTMS) を比較した。主鎖長が約 3

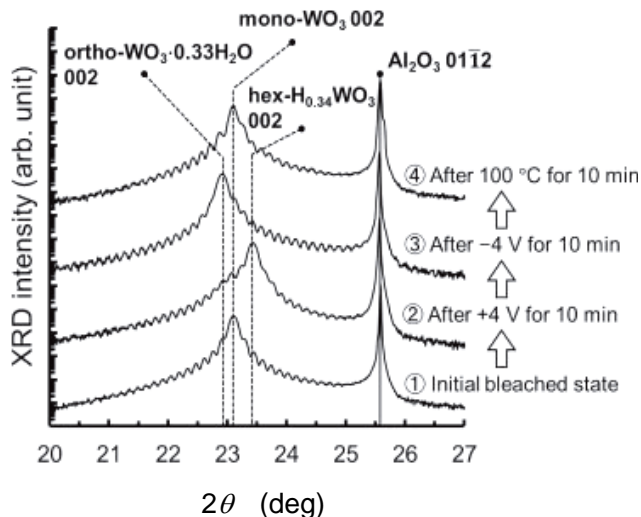


図 2 プロトンの注入・注出にともなう $\theta-2\theta$ X 線回折パターンの変化

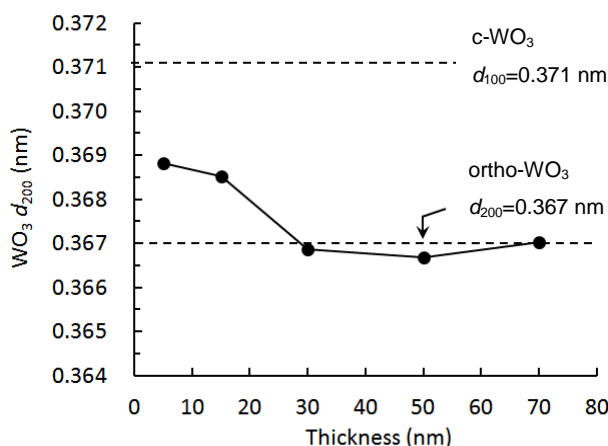


図 3 LSAT 基板上 WO_3 の膜厚と膜面垂直方向の格子定数

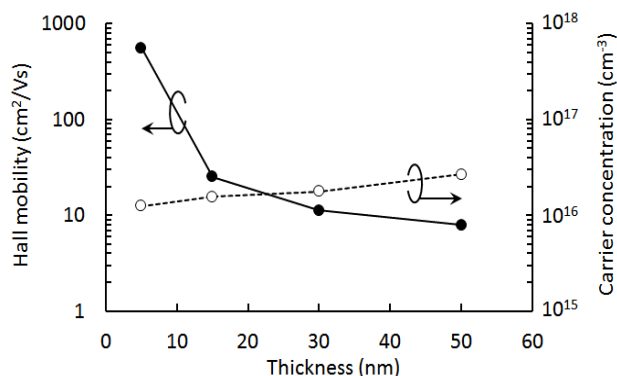


図 4 LSAT 基板上 WO_3 の膜厚とキャリアの移動と密度

倍長い AOTMS の方が高密度な自己形成膜 (SAM) を形成しやすいと考えられる。結果は、APTMS で固定化した場合は固定化できる GOD 分子密度が低く、かつ、水溶液中での脱離を防げなかった。一方、AOTMS で固定化した場合は高密度に固定化でき、水溶液中での脱離も生じないことがわかった。AOTMS 被膜の溶液側末端に配列したアミノ基をグルタルアルデヒドで処理して GOD 分子を架橋法で固定化したところ、市販 FET をトランスデューサとした拡張ゲート FET 法で、濃度範囲が 0.0045~0.45 mg/mL (汗や唾液に含まれるごく微量のグルコース濃度に相当) のグルコースを定量的に検出できた。また、当該センサは 30 日を超える繰り返し測定に耐えることも確認できた。

絹フィブリン膜への包摂固定化法では、水溶液中で剥離しない厚さ 1 μm 程度の絹フィブリン膜を金属酸化物表面に形成する技術が公知でなかった。本研究では、GOD を分散した絹フィブリン水溶液をスピコート法で塗布した後にアルコール処理することで、水溶液中でも安定な多孔性の絹フィブリン膜に GOD を包摂させることができた。この GOD 包摂絹フィブリン膜を用いた拡張ゲート FET 法のグルコース検出濃度範囲は 0.002~0.2 mg/mL で、30 日を超える繰り返し測定後も感度低下は認められなかった。AOTMS を用いた固定化に対する優位性は、グルタルアルデヒドによる架橋法に適しない酵素の固定化にも適用可能なことである。

ガスセンサへの応用には、実用性を考慮して、低コスト非真空プロセスであるゾルゲル法で配向性の高い多結晶 WO₃ 膜を作製する技術を開発し、そのガス検出特性を調べた。ゾルゲル法の溶液には、取り扱いが容易な一般試薬であるメタタングステン酸アンモニウムの水溶液を用いた。基板上にスピコートした溶液膜を大気中 200°C で乾燥させ、その後大気中 600°C で 2 時間の焼成を施して、(100) に配向した orthorhombic 構造の n 形伝導 WO₃ 薄膜を得た。

研磨アルミナ基板上に成膜した厚さ 50 nm の WO₃ 膜に楕型電極を設けたガスセンサは、ガス分子の吸・脱着に伴う WO₃ 結晶粒表面の電位障壁変化を、電極間抵抗の電気抵抗変化として検出する。センサの作製プロセスと構造を図 5 に、各種雰囲気ガスにおける電気抵抗変化を図 6 に示す。図 6 からわかるように、ゾルゲル法で成膜した WO₃ ガスセンサは酸化窒素 (NO) に対して特異的に大きい感度を有し、高感度で ppm オーダのガス検出が可能であることが明らかになった。

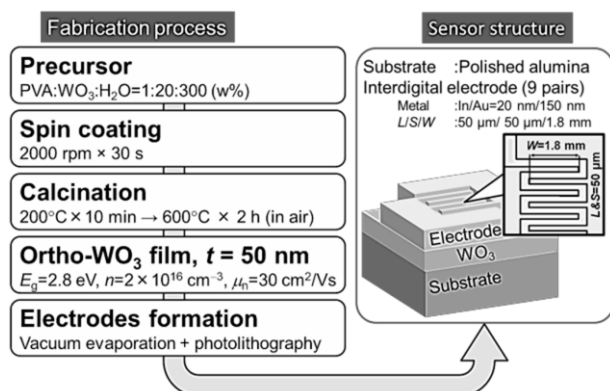


図 5 ゾルゲル法による WO₃ ガスセンサの作製

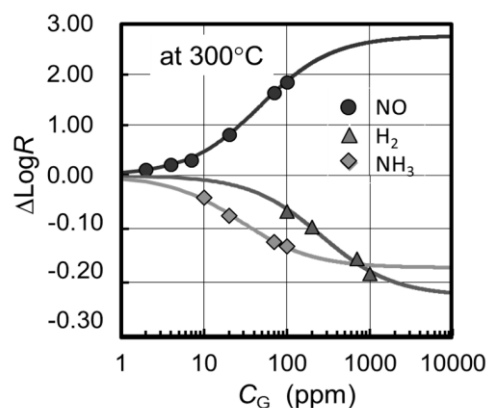


図 6 WO₃ ガスセンサのガス検知特性

5. 主な発表論文等

(1) 雑誌論文 (14 件)

- ① 小池一歩, 池 広大, 大西勇輔, 佐々木太鳳, 広藤裕一, 矢野満明, 電界効果トランジスタ型バイオセンサ応用に向けたスピコート法によるフィブリン薄膜の作製と特性評価, 材料, 査読有, 2019, 印刷中.
- ② 小池一歩, 大西勇輔, 池 広大, 広藤裕一, 中村吉伸, 矢野満明, 長鎖アミノシランを用いて酵素を固定化した拡張ゲート電界効果トランジスタのグルコース検出特性, 電気学会論文誌 E, 査読有, 139, 2019, 143~148.
DOI:10.1541/ieejsmas.139.143
- ③ 小池一歩, 村上聡, 岩田知也, 亀井龍真, 矢野満明, ゾルゲル法を用いた三酸化タングステン薄膜の作製と評価, 材料, 査読有, 67, 2018, 849~853.
DOI:10.2472/jsms.67.848
- ④ M. Yano, T. Iwata, S. Murakami, R. Kamei, T. Inoue, K. Koike, Gas sensing characteristics of a WO₃ thin film prepared by a sol-gel method, Proceedings, 査読有, 2, 2018, 723-1~723-5.
DOI:10.3390/proceedings2130723
- ⑤ H. Mito, R. Nakamura, K. Koike, S. Sasa, M. Yano, S. Kobayashi, K. Inaba, High-mobility single-crystalline WO₃ epitaxial films grown on LSAT substrates, IEEE Xplore, 査読有, IMFEDK2018, 2018, 2 pages.
DOI:10.1109/IMFEDK.2018.8581977

- ⑥ M. Yano, K. Kuwagata, H. Mito, K. Koike, S. Kobayashi, K. Inaba, Electronic properties of epitaxial WO₃ thin films grown on sapphire substrates, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 57, 2018, 100309-1~100309-4.
DOI:10.7567/JJAP.57.100309
- ⑦ W. Kuwagata, H. Mito, S. Murakami, K. Koike, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, Protonation-induced change on optical, electrical, and structural properties of epitaxial WO₃ films, IEEE Xplore, 査読有, IMFEDK2017, 2017, 2pages.
DOI:10.1109/IMFEDK.2017.7998041
- ⑧ K. Koike, M. Mori, S. Sasa, Y. Hirofuji, M. Yano, Glucose sensing by an enzyme-modified ZnO-based FET, Procedia Engineering. 査読有, 168, 2016, 84~88.
DOI:10.1016/j.proeng.2016.11.153
- ⑨ M. Yano, K. Koike, M. Matsuo, T. Murayama, H. Harada, K. Inaba, Growth and crystallographic characterization of molecular beam epitaxial WO₃ and MoO₃/WO₃ thin films on sapphire substrates, Applied Surface Science, 査読有, 381, 2016, 32~35.
DOI:10.106/j.apsusc.2016.01.197
- ⑩ T. Murayama, W. Kuwagata, K. Koike, H. Harada, S. Sasa, M. Yano, S. Kobayashi, K. Inaba, Electrochromic properties of single-crystalline tungsten trioxide films grown by molecular beam epitaxy, IEEE Xplore, 査読有, IMFEDK2016, 2016, 2 pages.
DOI:10.1109/IMFEDK.2016.7521686
- 他, 学術雑誌掲載論文 (査読有) 2 件, シンポジウム講演論文集掲載論文 (査読無) 2 件

(2) 学会発表論文 (31 件)

- ① M. Yano, T. Iwata, S. Murakami, R. Kamei, T. Inoue, K. Koike, Gas sensing characteristics of a WO₃ thin film prepared by a sol-gel method, Eurosensors 2018, 2018, Graz.
- ② H. Mito, R. Nakamura, K. Koike, S. Sasa, M. Yano, S. Kobayashi, K. Inaba, High-mobility single-crystalline WO₃ epitaxial films grown on LSAT substrates, IEEE IMFEDK 2018, 2018, Kyoto.
- ③ M. Yano, W. Kuwagata, H. Mito, S. Murakami, Y. Hirofuji, Y. Harada, K. Koike, S. Kobayashi, K. Inaba, Electrochromic properties of c-axis oriented monoclinic tungsten trioxide films grown by molecular beam epitaxy, EMRS 2017 Fall Meeting, 2017, Warsaw.
- ④ W. Kuwagata, H. Mito, S. Murakami, K. Koike, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, Protonation-induced change on optical, electrical, and structural properties of epitaxial WO₃ films, IEEE IMFEDK 2017, 2017, Kyoto.
- ⑤ K. Koike, Y. Mori, S. Sasa, Y. Hirofuji, M. Yano, Glucose sensing by enzyme-modified ZnO-based FET, Eurosensors 2016, 2016, Budapest.
- ⑥ M. Murayama, W. Kuwagata, K. Koike, H. Hrada, S. Sasa, M. Yano, S. Kobayashi, K. Inaba, Electrochromic properties of single-crystalline tungsten trioxide films grown by molecular beam epitaxy, IEEE 2016 IMFEDK, 2016, Kyoto.
- 他, 国際会議発表論文 3 件, 国内学会発表論文 22 件

(3) その他]

ホームページ等

大阪工業大学研究者総覧

http://research-db.oit.ac.jp/html/100000602_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 小池 一歩

ローマ字氏名 : (KOIKE, Kazuto)

所属研究機関名 : 大阪工業大学

部局名 : 工学部

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 40351457

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。