

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13637

研究課題名(和文) ナノ材料応用に向けたデバイス製造プロセスの簡略化と半導体ガスセンサ特性の向上

研究課題名(英文) Simplification of device fabrication process for nanomaterial application and enhancement of semiconductor gas sensor properties

研究代表者

菅原 徹 (Tohru, Sugahara)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：20622038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックス薄膜を省エネ、低材料資源、短時間プロセス(低プロセスコスト)で製造する技術は、次世代エレクトロニクスに大きな寄与を果たす。本研究の高精細でアスペクト比の高い単結晶-MoO₃ナノロッドアレイは、簡便な手段で大きなエリアに製膜し、既存のセンサデバイスを大きく上回る性能を示した。従って、本研究の手法は、製造プロセスのコスト削減と省資源を実現する有用な次世代エレクトロニクス製造手段である。

研究成果の概要(英文)：Nanorod array gas sensors are attracting much scientific and engineering interest because of their excellent sensing performance arising from their unique nanostructures. In this work, large-scale random 3D networks of ultra-fine single-crystal -MoO₃ nanorod arrays are applied as gas sensors. The arrays are spontaneously grown by a simple single-step solution route. A prompt response and obvious discrimination of ethanol, methanol, isopropanol and acetone vapors at 573 K are investigated via the modulation of the resistance of the gas sensors. The sensitivity, response time and recovery time of the sensors strongly depend on the specific morphologies of the nanorod arrays in the 3D network. These random 3D-network nanorod arrays with functionally tunable morphology are promising for universal application as gas sensors for detecting various vapors, and provide valuable insights for the production of fast, large-scale, low-cost and simple synthesis of sensing devices.

研究分野：材料

キーワード：有機金属分解法 半導体ガスセンサ 酸化物薄膜

1. 研究開始当初の背景

ファインマンや久保らによって、物質のナノサイズ効果が提唱されて以来、半世紀以上に渡ってナノ材料は研究・開発されてきた。巨大比表面積による融点や焼結温度の低減、量子サイズ効果による新機能の発現など、今や材料科学にとってナノ材料分野は欠かせない存在となっている。

しかし、これらの有効な機能性がありながら、これまで、その性質を極限まで利用した有用なデバイスは民生に広まっていない。その理由は、1.収率が少ない。2.合成にかかるコストが膨大となる。などが指摘されるが、一番の問題点は、ナノ材料を応用デバイスとして構築する場面で、パターンニング(配列や描画)にかかる 3.高精度な製造技術や 4.周辺材料の浪費などのコスト面でのハードルが挙げられる。つまり、ナノ材料のポテンシャルを的確に引き出し利用するためには、『ナノ材料の作製からパターンニングまでを如何に簡便な方法でプロセッシングするか』にかかっている。

著者は、このような背景に着目し、簡単な方法でナノ材料を作製し、同時にデバイスを作製できるプロセスを開発するという着想に至り、前駆体溶液を単純に基板へ塗布し数分間焼結するだけで酸化物ナノ材料アレイを作製することに成功していた(T. Sugahara *et al.* Cryst. Growth & Des. 2015.)。

異方性酸化物ナノ粒子は、本来、水熱法やソルボサーマル法などのバッチ式で合成され、デバイス応用するために、リソグラフィやエッチングなどを用いてパターンニングされた基板へ塗布法や自己組織化などで配列させる。また、同様な方法で種結晶を配列した後に異方成長させる手段も開発されている。しかしながら、これらの手段は、前述の様に原材料やリソグラフィ材料を浪費するなどデバイス作製に費やす製造コストが膨大となる。

本研究では、ナノ材料を合成と同時に基板へ配列するため、デバイス製造プロセスに係る手間や費用を大幅に低減できる。そのため、本研究の成果は、ナノ材料の民生応用に向けて、大きなアドバンテージとなる。

2. 研究の目的

前駆体の調合やその塗布方法によって、基板へ直接、酸化物ナノ粒子を成長させ配列する。また、その成長の機序を的確に把握し、化学的手法で形態制御する。さらに、その応用デバイスを作製し評価することで、有用性を示

す。

前駆体溶液を単純に基板へ塗布し数分間焼結するだけで酸化物ナノ材料アレイを作製することに成功している。この方法は、ナノ材料を応用するためのデバイス製造プロセスに新たなフロンティアを提案するものである。

本研究では、電子デバイス特性の性能向上を評価手段として、単純な製造プロセスを用いたナノ材料のさらなるナノ構造制御や印刷法による微細パターンニングに挑戦する。この研究成果を通じて、性能向上とともにデバイス製造プロセスに係る手間や費用を大幅に低減できる可能性を提案する。

近年、酸化モリブデン (MoO_x) は、多種多様な結晶構造と価電子数を有する酸化物半導体であることから、ガスセンサだけでなく、有機太陽電池 (OPV) や有機 EL のバッファ層として使用されている。また、その価数揺動と結晶構造の複雑さ、および工学的実用性の高さから、学術的基礎学理の探求も、近年になって積極的に研究されるようになってきた。本項で取り上げる三酸化モリブデン (MoO_3) の代表的な結晶構造は、orthorhombic の $\alpha\text{-MoO}_3$ と monoclinic の $\beta\text{-MoO}_3$ で、間接遷移型のバンド半導体 (バンドギャップ: 約 3.5 eV) である。また、その価電子数と結晶構造の多様性から構造や酸素含有量によって半導体特性が n 型と p 型を示す材料としても知られている。三酸化モリブデンの最も安定な $\alpha\text{-MoO}_3$ 相の結晶構造を図 1 の挿入図に示すが、単位結晶構造は、各軸長が $a = 3.96 \text{ \AA}$, $b = 13.86 \text{ \AA}$, $c = 3.70 \text{ \AA}$ で示されている。さらに、図 1 から分かるように a 軸方向に強固なイオン結晶性を示すが、b、c 軸方向には、酸素がジグザグに配列し、ファンデルワースル力に起因する弱い結合を有する層状構造を有している。

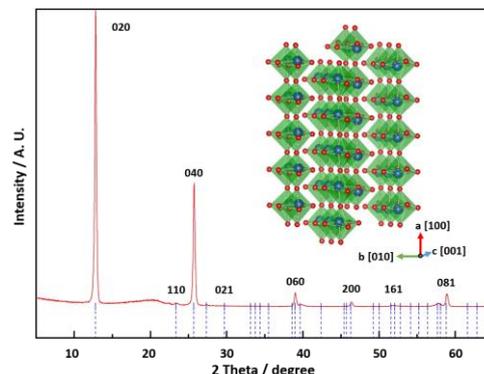


図 1. 酸化モリブデン(MoO_3)ナノロッドアレイの XRD パターン。挿入図は、 $\alpha\text{-MoO}_3$ の結晶構造を示す。

近年では、その特異な結晶構造から、Li イオン電池の正極材料として、注目を集めている。これは、層状構造の MoO_3 の層間へ Li イオンが電気化学的にインターカレーションすることにより、 MoO_3 結晶構造中の巨大な層空間に多数の Li イオンを内包させることが可能であり、大きな電気容量を示すからである。

本研究では、多様な結晶構造と価電子数を有する酸化モリブデンの多種のガスに反応するガスセンシング特性に着目し、基板に直接ナノ構造の MoO_3 を成長させることに挑戦した。塗布技術やそのナノ構造を制御することで、ガスセンサ特性を向上させる。

3. 研究の方法

MoO_3 ナノ構造薄膜は、有機金属分解法で作製した。モリブデン酸アンモニウム ($\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Mo}$) と安定剤のクエン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) を所定の化学量論比で秤量し、それぞれの溶媒 (ethanol: EtOH, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; 2-methoxyethanol: 2-ME, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$; dimethylformamide, DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$; dimethylacetamide, DMAC, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$) へ混合し、常温で4時間攪拌することで前駆体インクを調整した。この前駆体インクを、 SiO_2 基板に 30 μl 滴下し、1000 rpm で 10s スピンコートした後、400 $^\circ\text{C}$ で 15 分間焼結し、薄膜試料を得た。得られた薄膜試料は、XRD、FE-SEM、TEM 等で製膜状態やナノ構造を分析した。

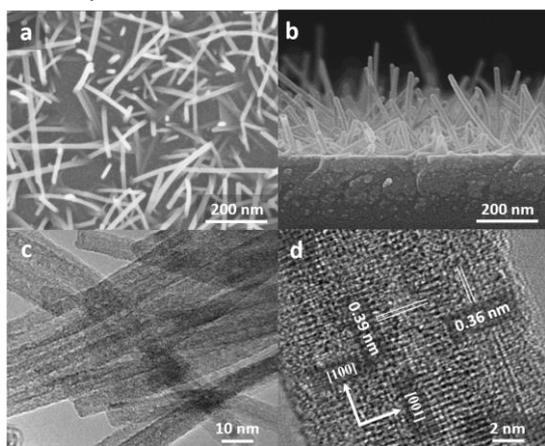


図 2. 酸化モリブデン (MoO_3) ナノロッドアレイの電子顕微鏡像。電解放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像、それぞれ a) 試料の表面、b) 試料の断面を示す。透過型電子顕微鏡 (TEM) 像、c) ナノロッドの外観、d) 高分解像像。

MoO_3 のナノ構造を作製するに至るまで、溶媒 (特に、2-ME) に対して、モリブデン酸アンモニウムとクエン酸の化学量論比 (モル濃度) を徹底的に調査した。これにつ

いては、参考文献 18 を参照されたいが、酸化モリブデンナノロッドの基板への直接成長には、モリブデン酸アンモニウムと溶媒に対するクエン酸の濃度が決定的な関係にあることが示されている。また、示唆熱重量分析の結果から、クエン酸の分解温度とその時間がナノロッドの成長に寄与していることが示唆されている。

上記の実験によって、図 2a, b に示す様な、酸化モリブデンのナノロッドアレイを基板に直接成長させることに成功した。図 2b から分かるように、このナノロッドは基板側から上方向にランダムに成長している。また、基板の直上 (ナノロッドの根本) には、150-200 nm ほどのシード層が形成されており、XRD 測定の結果から、このシード層は酸化モリブデンの MoO_3 の β 相である可能性が示唆されている。図 1 は、図 2a, b で示している MoO_3 ナノロッドアレイの in-plane からの XRD パターンを示しているが、図 2d の高分解 TEM から分かるように、このナノロッドは非常に結晶性が高いことが明らかとなった。また、図 2 から分かるように α 酸化モリブデンの (0k0) 面からの反射が強く示され、結晶配向性が高く特定の軸や平面方向に異方成長していることが分かる。しかしながら、高分解能 TEM 像から得られた電子線回折の解析結果では、収束された電子線ビームによって、試料が経時的に変化し結晶の成長方向を特定するに至る回折スポットは得られていない。

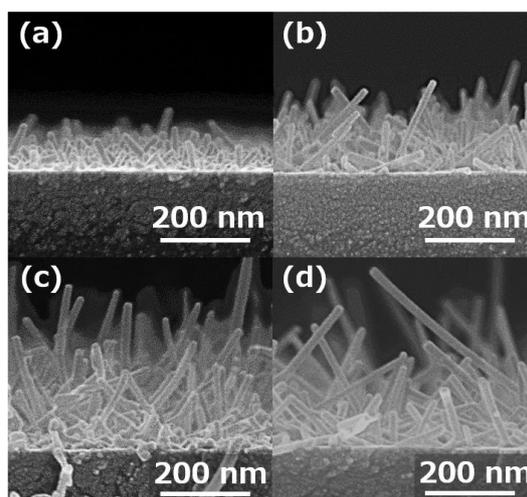


図 3. 酸化モリブデン (MoO_3) ナノロッドアレイの断面 SEM 像。焼結時間を 1 min - 15 min と調整することで、約 20 nm - 600 nm まで長さを制御できる。(a) 3min, 約 70nm, (b) 5min, 約 200nm, (c) 10min, 500nm, (d) 15min, 約 600nm。

また、この基板上に成長した MoO_3 ナノロッドは、図 3 に示す様に、幅約 10 nm で、焼

結時間を調整することにより長さを約 20-600 nm まで制御することが可能であり、非常に高いアスペクト比を実現している。さらに単純にナノロッドを合成するだけでなく、前述したように、この酸化モリブデンナノロッドの基板成長には、クエン酸の分解のタイミングが結晶成長のカギとして寄与している可能性が示唆された。そこで、溶媒の沸点や粒成長に費やす焼結時間を調整することで、図 4 に示す様に、自在に長さ（や密度）を制御することにも成功した。¹⁸⁾ このことから、クエン酸の分解のタイミングが、結晶成長に影響を及ぼしていることはほぼ自明となった。

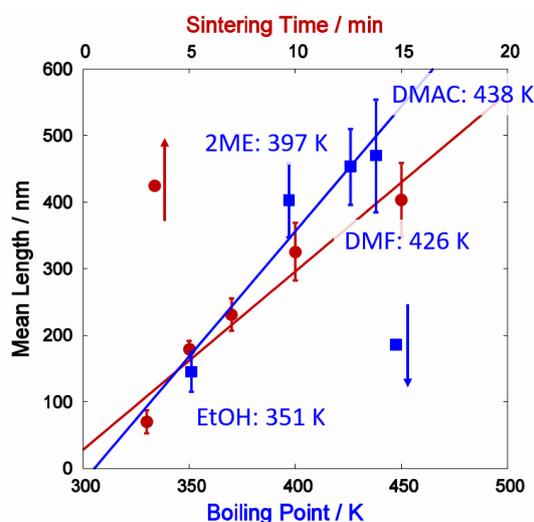


図 4. 酸化モリブデン(MoO₃)ナノロッドの長さ。焼結時間や前駆体に使用した溶媒の沸点に対する関係。

4. 研究成果

ガスセンサ素子は、SiO₂基板上に作製した MoO₃ ナノロッドアレイの両端に銀ペーストを塗布し、150 °C で数十分間乾燥することで完成する。対抗電極の距離は、約 1cm で、両電極間に係る抵抗値変化を 2 端子法で観察する。作製したガスセンサ素子を、573K(300 °C) に加熱した管状炉に設置した。雰囲気ガスは air で、50 ml/min で流通下、4 種類(アセトン: ACE、イソプロパノール: IPA、メタノール: MeOH、エタノール: EtOH)の揮発性有機化合物(VOC)ガスをセンシングした。センサ特性は、それぞれ応答(T_{Res})、回復(T_{Rec})、感度(S)で評価され、応答(速度・時間)は、対象ガスを導入し始めてから最大抵抗変化が 90%に達するまでの時間として定義されている。逆に、回復(速度・時間)は、対象ガスの導入を終えてから、初期値の 90%まで回復するまでの時間で定義される。また、感度は、最大抵

抗変化値の初期値との差で定義されており、通常、パーセント(%)で表記されることが多い。

ナノロッドアレイ合成時の溶媒を、それぞれ EtOH、2-ME、DMF、DMAC で作製したナノロッドアレイから作製したセンサ素子を用いて、VOC をエタノールとして、500 ppm 導入した際、それぞれのセンサ素子の抵抗値変化を図 6 に示す。応答時間は、DMAC 試料で、約 30 秒程度で DMF、2-ME、EtOH と若干増大する傾向にある。

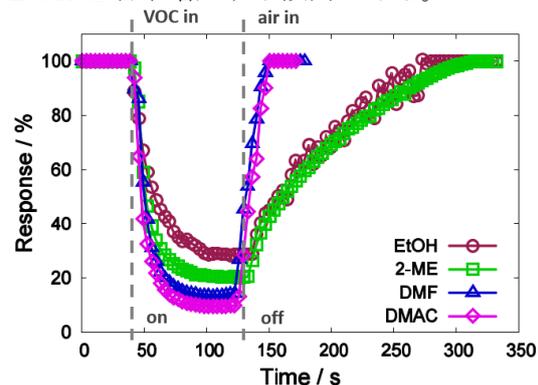


図 6. エタノールを導入ガス種とその量をそれぞれ変えた時のセンサ特性。アセトン、IPA、メタノール、エタノールの順で検出力が高い。

しかしながら、驚くべきことに、回復時間の序列は変わらないものの、大きく 2 つ反応に分類できた。つまり、DMAC と DMF 試料の回復時間は、25-30 秒程度であるが、2-ME と EtOH 試料の回復時間は 5-6 倍以上長いことが明らかになった。これらセンサ特性の差異を明らかにするために、4 種類の試料の表面状態を図 7 に示すした表面 SEM 像から得られる情報を用いて再検討した。つまり、ナノロッドの平均長さ、ナノロッドの数、ナノロッドが覆っている面積と（それぞれのパラメータの積）を、応答時間、回復時間、感度との関係でそれぞれ整理した。

図 7 は、各センサ特性におけるナノロッドアレイの表面パラメータとしての関数を示している。図 7a-7c から分かるように、応答時間はナノロッドの長さに負の相関が観察される(図 7a)が、回復時間はナノロッドが覆っている面積に負の相関が観られた(図 7b)。これは、Rath らが、半導体式ガスセンサにおいて、半導体表面にガスが吸着・脱離するメカニズムを数学的議論によって説明できる。

その報告によれば、ガスの吸着特性は、ガス分子が物質表面に接触する機会のみで決定されるが、一方でガスの脱離特性は、物質

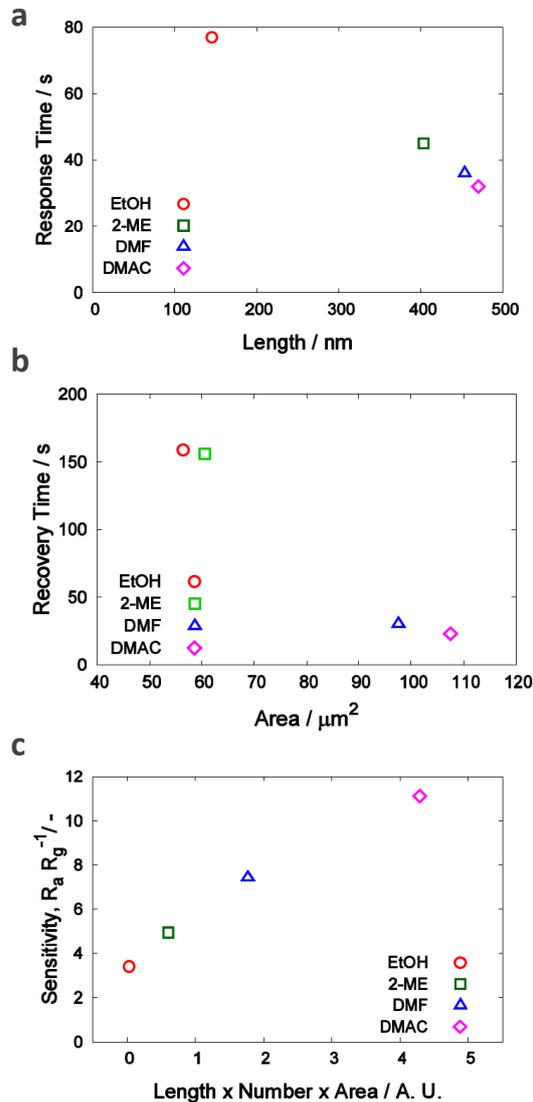


図 7. エタノールを導入ガス種とした際のセンサ特性(応答速度、回復速度、応答感度)と表面形態の関係。

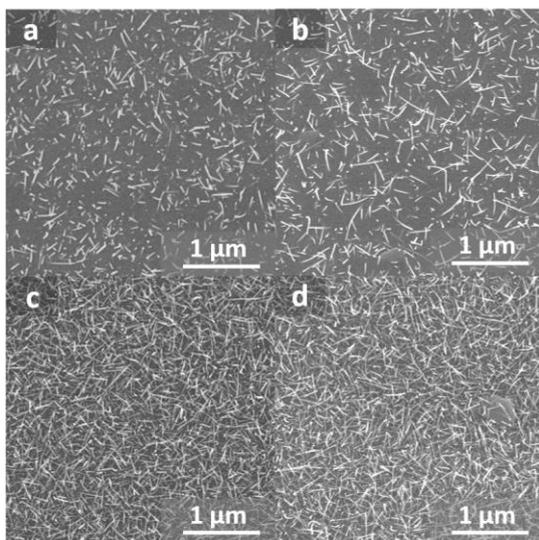


図 8. 前駆体に仕様する溶媒(の沸点)を変えて作製した酸化モリブデンナノロッドアレイの表面 SEM 像。a EtOH (351 K)、b 2-ME (297 K)、c DMF (426 K)、d DMAC (438 K)。

の表面エネルギーによって、ガス分子を切り離す強さが異なることを議論している。

つまり、ナノ粒子など表面エネルギーが低くなれば、ガス分子が脱離するタイミングも早くなることが示唆される。従って、表面が多く、ナノロッド覆われているナノロッドアレイの回復速度は、非常に早くなることが明らかとなった。最後に、感度は、ナノロッド長さ、数、覆っている面積の積に正の相関が観察され、これはつまり、ナノロッドアレイの比表面積に起因していると考えられる。しかしながら、実験的に比表面積を測定することは困難であり、それを確かめるには至っていない。

前述の DMAC 溶媒を用いて作製したセンサ素子について、アセトン(ACE)、イソプロピルアルコール(IPA)、エタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)の 4 種類の VOC をそれぞれ、25、50、100、200、400、500ppm の濃度でセンシングしたセンサ特性の波形を示す。

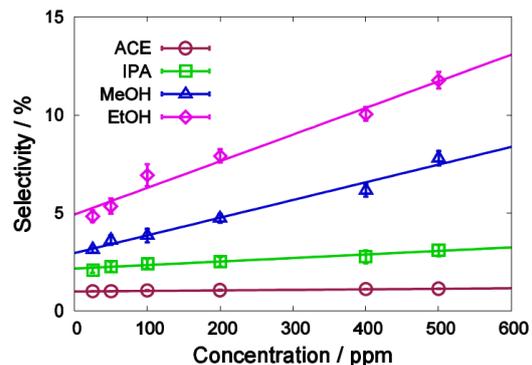


図 9. 高感度(FMAC)のセンサ素子を用いて測定した各種 VOC ガス(アセトン: ACE、イソプロピルアルコール: IPA、エタノール: EtOH、メタノール: MeOH)のセンサ特性の濃度依存性。a 抵抗値変化の温度依存性。b センシング感度の濃度依存性。

図 9 は、その結果から、各濃度に対する感度をプロットした。図 9 から分かるように、挿入ガスの濃度が增大するにつれて、応答特性、特に回復時間が増大する傾向にあることが分かる。また、図から分かるように、酸化モリブデンの各種 VOC ガスに対する感度は、それぞれ異なることが分かった。これは、VOC ガス分子によって酸化モリブデンの表面の吸着特性が異なるからと考察できるが、今のところその序列の規則性に、明確な答えを得ていない。しかしながら、各 VOC ガスの濃度変化に対する感度は、線形的であり、この濃度範囲では、良好濃度と感度の依存性を示していると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. M. Karakawa, T. Sugahara, Y. Hirose, K. Sukanuma, Y. Aso, An energy-efficient beneficial coating process for optical devices based on zinc hydroxide amorphous semiconductor ultra-thin film, Scientific Reports, (Accepted).
2. S. Cong, A. Hadipour, T. Sugahara, T. Wei, J. Jiu, S. Ranjbar, Y. Hirose, M. Karakawa, S. Nagao, T. Aernouts and K. Sukanuma, Modifying the valence state of molybdenum in the efficient oxide buffer layer of organic solar cells via a mild hydrogen peroxide treatment, J. Mater. Chem. C 2017, 5, 889-895 (2017).
3. S. Cong, T. Sugahara, T. Wei, J. Jiu, Y. Hirose, S. Nagao, and K. Sukanuma, Diverse Adsorption/Desorption Abilities Originating from the Nanostructural Morphology of VOC Gas Sensing Devices Based on Molybdenum Trioxide Nanorod Arrays, Advanced Materials Interfaces 3, 1600252 (2016).
[学会発表] (計 10 件)
1. T. Sugahara, S. Cong, M. Karakawa and K. Sukanuma, Amorphous Oxide Semiconductor Thin Film for OPV Devices by Metal Organic Decomposition (MOD) Coating Process, EMN Greece Meeting 2018, May 14th – 18th 2018, Heraklion, Greece.
2. T. Sugahara, S. Cong, M. Karakawa and K. Sukanuma, Amorphous Oxide Semiconductor Thin Film with an Energy-Efficient Beneficial Coating Process for OPV, 12th Pacific Rim Conference (PACRIM), May 21st – 26th 2017, Waikoloa, Hawaii, USA.
3. T. Sugahara, S. Cong, and K. Sukanuma, Gas Sensor Property of MoO₃ Nanorod Arrays synthesized by Metal Organic Decomposition Method, K-J Ceramics 33, Nov. 16th – 19th 2016, Daejeon, Kora.
4. T. Sugahara, Y. Hirose, N. Kagami, K. Ohata, M. Okajima, and S. Nambu and K. Sukanuma, Fabrication of Flexible Thermoelectric Module and its Performance with Packaging Technique for the Applying of Curved Surface, EMN Thermoelectronics Meeting 2016, Feb 22nd– 25th, 2016, Orlando, USA.
5. T. Sugahara, Y. Hirose, M. Karakawa, K. Imamura, T. Matsuo, J. Jiu, S. Nagao, and K. Sukanuma, Sol-Gel Ink Development

and Electronic Device Fabrication for Printed Electronics, EMN Summer and Energy Materials Nanotechnology, Jun 14th – 17th, 2015, Qingdao, China

6. Shuren Cong, T. Sugahara, Jinting Jiu, Yukiko Hirose, Shijo Nagao, and Katsuaki Sukanuma, Enhancement of reaction area of molybdenum trioxide nanorods via sol-gel driven method and its gas sensing property, EMN Qingdao Meeting, 14 – 17 June 2015, Qingdao, China.
7. Shuren Cong, Afshin Hadipour, Tohru Sugahara, Jinting Jiu, Yukiko Hirose, Karakawa Makoto, Shijo Nagao, Katsuaki Sukanuma, and Tom Aernouts, Enhancement of Efficiency of the Organic Solar Cell by Applying a Simple Solution-Processed MoOx Buffer Layer, 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibi, Lille, France, May 2nd to 6th.
8. 菅原 徹、菅沼克昭「酸化物ナノ構造体の生体ガスのセンサ応用」2018 年度第 1 回 センシング技術コンソーシアム、名古屋、2018 年 5 月 11 日
9. 菅原 徹、菅沼克昭「呼吸診断に期待される高速応答半導体式ガスセンサ」第 81 回 産研テクノサロン、2016 年 11 月 11 日
10. Leila Alipour, Tohru Sugahara, Jun-ichi Nakamura, Hironobu Ono, Nobuyuki Harada, Katsuaki Sukanuma, Growth and gas sensing properties of TiO₂ nanostructures by MOD method, 応用物理学会 2018 年春季学術講演会、東京、2018 年 3 月 17 日(土)~3 月 20 日(火)
[図書] (計 3 件)

1. 菅原 徹、薄膜太陽電池応用に向けた有機金属分解 (MOD) 法セラミ(ッ)クス成膜技術、「セラミックス」第 53 巻 6 月号 387-390(2018).
2. 菅原 徹、菅沼克昭、ヘルスケアを目的とした揮発性有機化合物 (VOC) を検出するナノ構造のガスセンサ素子、「生体ガス計測と高感度ガスセンシング」CMC 出版, 第II編 1 章 計測技、術の開発, 7 節, 161-170 (2017).
3. 菅原 徹、ウェアラブル呼吸センサのための半導体ナノ材料、「ヘルスケア・ウェアラブルデバイスの開発」CMC 出版, 5 章 その他材料・技術, 4 節, 168-177(2017).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 徹 (Sugahara, Tohru)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号 : 20622038