

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04245

研究課題名(和文)陽極酸化自立膜型集積化高感度ガスセンサ

研究課題名(英文)Freestanding sensitive gas sensor with an anodic film

研究代表者

木村 康男 (Yasuo, Kimura)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：40312673

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：陽極酸化によって、均一な径や周期を有する酸化チタンナノチューブ(TNT)は、簡便に得られることが知られている、陽極酸化と半導体微細加工技術を組み合わせることによって、集積化TNTガスセンサのための基本的な技術構築を行った。陽極酸化では電解液が必要となるが、本研究ではその電解液を溜める溶液セルを必要としないセルフリー局所陽極酸化を開発してきた。異なる特性を有するセンサを同一基板に集積化するためには、Ti細線を別々に異なる条件で陽極酸化する必要があるが、対極をそれぞれのTi細線を取り囲むように基板上に配置することにより、それが可能であり、異なる構造のTNTを同一基板上に形成できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陽極酸化によって均一なナノ構造を有するTNTが形成されることはよく知られているが、それを現実的な電子デバイスへの昇華させるためには、その特徴を生かした作製プロセスを確立することが重要であり、本研究において、セルフリー局所陽極酸化がそれに適合していることを示したことは工学的に大きな知見であり、集積化ガスセンサは、体臭もしくは呼気から病気の早期発見できる可能性があり、その進展は社会的にも重要である。また、作用極の周囲を対極で囲み込む構造により、数十Vの陽極酸化電圧を遮蔽できることを示したことは、微細電極を使用するようなマイクロ電気化学の分野においても重要な知見であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：It is well-known that anodization forms an anodic titanium oxide nanotube (TNT) film with homogeneous the diameter and the period. We have developed a new hybrid process between anodization processes for fabrication of integrated TNT gas sensors. and semiconductor microfabrication techniques. In this study, I have proposed cell-free local anodization processes without a solution cell. We demonstrated that the arrangement of a counter electrode around a titanium microwire as a working electrode allows to separately anodize the titanium microwires under different conditions to form different TNT on a chip in structures, leading to integration of different sensors in properties on a chip.

研究分野：電子材料

キーワード：酸化チタンナノチューブ ガスセンサ 集積化 陽極酸化 ナノ構造 酸化物半導体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、様々なものをインターネットに接続する技術である IoT (Internet of Things) 技術の開発が急務となっている。センサはその中で最も重要なデバイスの 1 つである。近年、病気ごとに固有の臭いがあることが知られるようになり、ガスセンサは、保安用にとどまらず、医療・健康分野においてもその重要性が増してきており、スマートフォンに搭載可能で日常の健康チェックを可能とするような超小型超低消費電力臭覚センサの実現が期待されている。嗅覚センサを実現するためには、高感度なガスセンサを集積する必要がある。集積化のためには、材料の均一性、フォトリソグラフィやセルフアラインメント技術への対応など集積化プロセスをも考慮した材料選定や手法の選定が必要不可欠である。陽極酸化とフォトリソグラフィを組み合わせた局所陽極酸化技術は、均一な孔径のナノ孔が周期的に配列した構造を有する多孔質  $\text{TiO}_2$  膜である酸化チタンナノチューブ (TNT) 膜を任意の場所に形成することが可能である。本研究では、この局所陽極酸化を発展させることにより、高感度ガスセンサの集積化に向けた半導体ガスセンサの集積化技術の確立を目的とする。

### 2. 研究の目的

一般的に微小酸化半導体ガスセンサでは基板上に堆積した酸化半導体薄膜をセンサ部として用いる。しかし、酸化半導体薄膜を利用したガスセンサ (薄膜型) は、ナノ粒子の焼結体をセンサ部として用いたもの (厚膜型) よりも一般的に特性が劣る。酸化半導体ガスセンサの動作原理は、対象ガスの吸着による半導体表面の空乏層幅の変化である。薄膜型では、片面がガスと接触しないだけでなく、センサ部/基板界面におけるピンギング等による空乏層幅変化の抑制が感度の低下の原因であると考えられる。したがって、自立膜をセンサ部とし、界面を無くすことにより特性の改善が可能であると考えられる。しかし、微細化しないナノシートでは、強度上作製が困難であると考えられる。一方、局所陽極酸化を用いることにより、微細領域に TNT 膜を形成することが可能である。さらに、TNT 膜は、均一な孔径のナノ孔が規則的に配列した段ボールのような構造であるため、強度という面で通常のナノシートよりも有利であると考えられる。また、構造が均一であるため微細化してもその特性も均一であると考えられる。そこで、本研究では、図 1 のような自立型集積化センサ実現に向けた作製プロセスを確立する。具体的には、基板の貫通技術の開発、溶液セルを用いないセルフフリー局所陽極酸化技術の確立、原子層堆積法 (ALD) による触媒担持の効果を検証する。

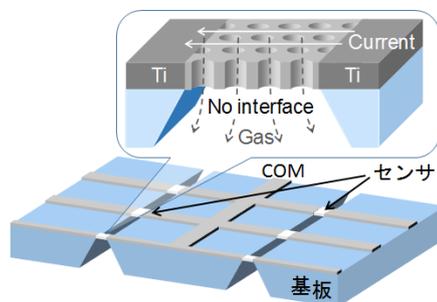


図 1: フリースタANDING集積化ガスセンサ

### 3. 研究の方法

#### (1) 石英基板の貫通技術の開発

基板としてガラス基板を用いた。通常のアルカリガラスは、ナトリウムを含むため半導体プロセスには適合しないので、ガラス基板の種類として (合成) 石英及び無アルカリガラスを検討した。無アルカリガラスの場合、フッ酸系溶液によるエッチングの際、析出物が基板表面に付着するため均一な微細孔の形成が困難である。この析出物は、無アルカリガラス中に含まれるアルカリ希土類と溶液中のフッ素によって形成したものであると考えられる。そこで、石英基板による貫通孔形成を試みた。石英基板を用いた場合、エッチング速度が極端に遅いため、レジストが剥がれるなどのレジストの耐薬品性が課題である。図 2 に示すような石英基板上に堆積した Si にパターンを転写し、それをレジストとすることを試みた。さらに、フッ酸によるエッチングの工程を微細孔部分のエッチングと深く石英基板を掘り下げるエッチングとの 2 段階でエッチングを行った。最終のエッチングにおいて、高い耐薬品性が求められる深いエッチングでは、三菱製紙社製高耐薬品性ドライフィルムレジスト (DFR) (KN30) の利用を試みた。エッチング液は、フッ酸とフッ化アンモニウム溶液の混合液であるバッファードフッ酸 (BHF) を使用した。エッチング液の pH とエッチングレート及び DFR の耐薬品性を調べることで、石英基板を貫通可能な pH を決定した。

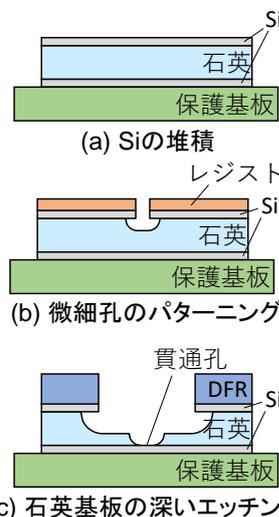


図 2: DFR を用いた微細貫通孔形成プロセス

## (2) セルフリー局所陽極酸化技術

陽極酸化では、電解液を封入する必要がある。これまで局所陽極酸化を行うためには、電解液の入った容器と基板とを O リングを介して密着させる必要があった。しかし、O リングと基板が密着するため、チップが損傷し歩留まりを悪化させていた。そのため、容器を使用せずに微量な電解液を基板（作用極）と対極との間に挟み込むことにより、図 3 に示すような溶液セルを用いずに Ti ワイヤの局所陽極酸化を行うセルフリーの局所陽極酸化を開発してきた。

同一基板上に配列した Ti 細線を異なる条件で陽極酸化することは、異なる特性のセンサを同一基板上に集積するという上で重要である。しかし、図 3 のような対極配置で陽極酸化を行うと意図していない電氣的に浮遊状態の Ti 細線も陽極酸化される場合がある。これを解決するためには、陽極酸化する Ti 細線からその他の Ti 細線を遮蔽してやる必要がある。そこで、図 4 に示すように、陽極酸化する Ti 細線（作用極）を挟み込むように基板に対極を配置することで、作用極を遮蔽することを試み、各 Ti 細線が異なる条件で陽極参加可能であるかを調べた。

試料は、以下の通り準備した。無アルカリガラス基板上に DC マグネトロンスパッタを用いて堆積した厚さ 200nm の Ti 薄膜を切削により幅約 1 mm の Ti ワイヤを 7 本形成し最後に約 0.2 mm 幅の陽極酸化領域部分を切り抜いたラミネート用シートを用いて Ti ワイヤをラミネートした。ラミネートシートの切り開いた部分にエチレングリコール溶媒の 0.05 M フッ化アンモニウムと 5 vol.% 水の混合溶液を滴下し、蒸発を防ぐために Pt 板で上面をキャップした(図 4)。その後、図 4(a) に示すように、まず、40V の陽極酸化電圧で中央の Ti ワイヤの陽極酸化を行った。このとき、その両隣の Ti ワイヤを対極とし、その他の Ti ワイヤは何も接続せず浮遊状態とした。TNT 膜形成による Ti ワイヤの切断時間を把握するために、陽極酸化電圧を印加している端子とは逆側の端子の電圧(以後、作用極端子電圧と呼ぶ)をモニタリングした。次に、図 4(b) に示すように、2 本目の Ti ワイヤとして中央のワイヤから 1 つとんだ Ti ワイヤを陽極酸化電圧 20V で陽極酸化を行った。ただし、それ以外の条件は 1 度目の(中央の Ti ワイヤの)陽極酸化したときと同様にした。1 本目および 2 本目の陽極酸化後における作用極、対極、浮遊電極の状態を電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察し、TNT 膜の形成の有無やその構造を評価した。さらに、電解液の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度を変化させてセルフリー局所陽極酸化において、陽極酸化条件と形成される TNT の構造の関係を調べた。

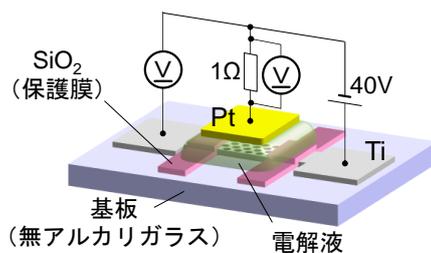


図 3: 基本的なセルフリー局所陽極酸化

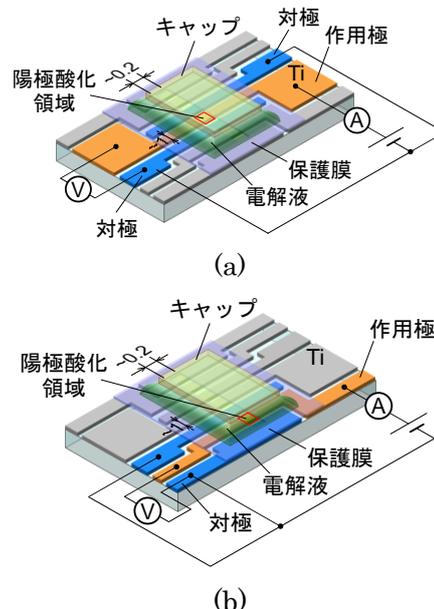


図 4: 対極を基板上に配置したセルフリー局所陽極酸化

## (3) 原子層堆積法による触媒担持の効果

1 つの基板上に TNT を局所陽極酸化し、幅 100、1000  $\mu\text{m}$  の Ti 細線を形成した後、アナタース化のための熱処理を以下のように行った。室温から 200°C まで 1 時間かけて昇温し、次の 1 時間で 450°C まで昇温した。その後、30 分 450°C、4 時間 200°C の熱処理を施し、その後、50°C まで降温した。原子層堆積法(ALD)を用いて触媒として Pt を担持 TNT 表面に担持した。ALD の前に酸素プラズマ処理により表面汚染物を除去した。原料ガスとして、trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum ( $\text{MeCpPtMe}_3$ )、酸化用ガスとし  $\text{O}_2$  を用いた。 $\text{MeCpPtMe}_3$  の導入、排気、 $\text{O}_2$  の導入、排気の工程を 15 回行った。応答特性は、 $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  について行い、素子温度は 300°C とした。

## 4. 研究成果

### (1) 石英基板の貫通技術の開発

表 1 に DFR(KN30)の耐久時間の BHF の pH 依存性を示す。BHF の pH が小さいほど石英のエッチング速度は高くなるが、DFR の耐久時間が短くなる様子がわかる。現在比較的容易に入手可能な石英基板の厚さは 200  $\mu\text{m}$  であるが、200  $\mu\text{m}$  の石英基板エッチングに耐えられる pH は 1.5~3.5 であることがわかる。本研究では、DFR は、Si 上で使用する予定で

表 1: DFR(KN30)の耐久時間の BHF の pH 依存性

pH	耐久時間 (min.)	石英のエッチング速度 (nm/min.)
1	0	—
1.5	550	470 (430 min.*)
3.5	1800 以上	190 (1100 min.*)
7.5	1800 以上	0

\*石英 200  $\mu\text{m}$  をエッチングするために必要な時間

あるが、使用した DFR は Si 上ではより耐久性が増す結果が得られている。したがって、200  $\mu\text{m}$  石英基板への貫通孔形成のためには、pH1.5~3.5 が適していると考えられる。

図 5 は DFR を用いないで Si をレジストとして使用した石英基板の貫通孔であるが、20  $\mu\text{m}$  の貫通孔が形成している様子がわかる。この場合、Si に多くの欠陥が発生し、意図しない箇所がエッチングされた。DFR を組み合わせて使用することにより、欠陥の発生が抑制され、石英基板を貫通させることができると考えられる。

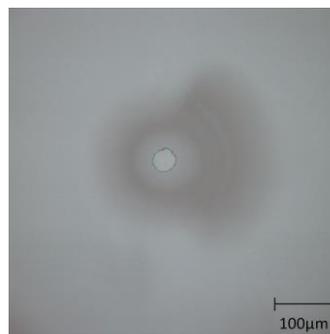


図 5 : Si をレジストとして使用した石英基板の貫通孔

## (2) セルフリー局所陽極酸化技術

図 6 に 1 本目 (中央) の Ti ワイヤの陽極酸化後の (a)作用極、(b)対極、(c)浮遊電極の FE-SEM 像を示す。対極と浮遊電極には、Ti の結晶粒が観察されているだけで TNT は形成されていない。一方、作用電極には TNT 膜が形成していることがわかる。これは、作用極の両隣の電極を対極として用いることにより、作用極の正電位の影響を遮蔽できているためであると考えられる。図 7 に 2 回目の陽極酸化において、(a)1 度目の陽極酸化時に陽極酸化した中央のワイヤである浮遊電極及び (b)1 回目の陽極酸化時に浮遊電極であった 2 本目の Ti ワイヤの陽極酸化後における作用極及び FE-SEM 像を示す。図 5(a)と (b)を比較すると、20 V で陽極酸化したの TNT 膜(図 7(b))の孔の間隔は、1 回目 40 V で陽極酸化した TNT 膜(図 7(a))のおよそ半分になっていることがわかる。これは、陽極酸化電圧が 1/2 になったためであり、同一基板上に構造の異なる TNT 膜が形成できていることがわかる。

図 8 にセルフリー局所陽極酸化によって形成された TNT 膜の構造に及ぼす電機液の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度の影響を示す。 $\text{NH}_4\text{F}$  濃度に依存して TNT の壁の厚さが変化している様子がわかる。この傾向は、これまで報告されている結果と一致している。つまり、セルフリー局所陽極酸化によって形成された TNT 膜は、通常の大容量の溶液セルを用いた陽極酸化によって得られた TNT 膜と形成過程に大きな違いはなく、陽極酸化条件によって TNT 膜の構造を簡便に制御できることを示している。図 9 は、図 8 から、TNT の壁の厚さと電解液中の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度の依存性をプロットしたものである。比較のために、これまでの報告結果の一例を示す。傾向は同じであるが、 $\text{NH}_4\text{F}$  濃度に対する依存性が報告例よりも緩やかであることがわかる。現在のところ詳細は不明であ

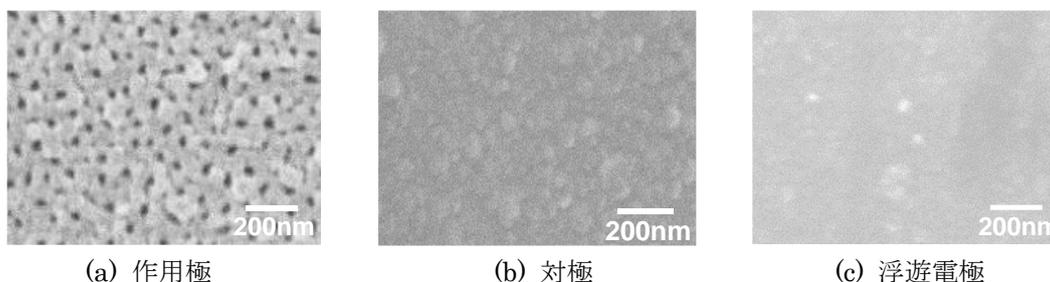


図 6 : 1 本目 (中央) の Ti ワイヤの陽極酸化後の (a)作用極、(b)対極、(c)浮遊電極の FE-SEM 像

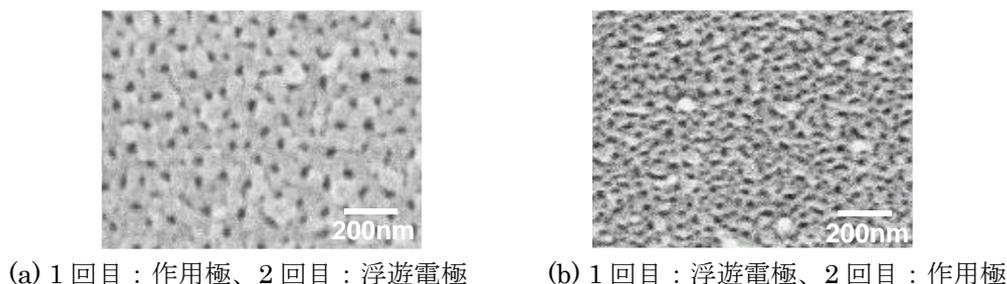


図 7 : 2 本目の陽極酸化後における各電極の FE-SEM 像

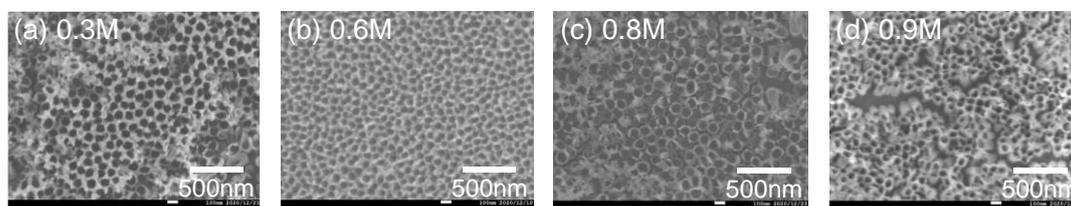


図 8 : セルフリー局所陽極酸化によって形成された TNT 膜の構造に及ぼす  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度の影響

るが、陽極酸化前の Ti 膜の膜厚の違いであると考えられる。TNT 膜の壁厚はガスセンサの感度やダイナミックレンジに影響を及ぼすと考えられる重要な構造のパラメータの 1 つであるが、 $\text{NH}_4\text{F}$  濃度に対する依存性が小さいことは、その制御性が高いことを示している。

### (3) 原子層堆積法による触媒担持の効果

図 10 に ALD 後の TNT 表面の FE-SEM 像を示す。TopView 及び SideView いずれにも Pt ナノ粒子が堆積されている様子がわかる。

図 11 に ALD による Pt 担持の有無による TNT マイクロガスセンサの (a) 1%  $\text{H}_2$  及び (b) 1%  $\text{CO}$  に対する応答特性の比較を示す。Pt 担持しない場合においても、1%  $\text{H}_2$ 、1%  $\text{CO}$  いずれのガスに対しても 1 桁以上の応答を示しており、良好な特性を有していることがわかる。さらに、Pt を ALD で担持することによって、その応答特性が大幅に向上しており、1%  $\text{H}_2$  については、およそ  $10^7$  倍に感度が向上していることがわかる。以上から、ALD による Pt 担持は、 $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  の感度の向上に効果的であることがわかる。

### (4) まとめ

本研究では、自立型集積化ガスセンサ実現のために、石英基板微細孔貫通技術の開発、電解液を溜めるための溶液セルを用いないセルフフリー局所陽極酸化技術の開発及び ALD による Pt の担持の TNT マイクロガスセンサの特性への効果を調べた。石英基板微細孔形成技術においては、Si 膜をレジストとし、さらに DFR を組み合わせることにより数十  $\mu\text{m}$  の微細貫通孔を形成できることを示した。これは、石英基板が自立型集積化ガスセンサの基板として利用できることを示している。セルフフリー局所陽極酸化技術の開発においては、Ti 細線を囲うように対極を基板上に配置することにより、基板上的 Ti 細線をそれぞれ別々の条件で陽極酸化可能であることを示した。これは、セルフフリー局所陽極酸化によって同一基板上に異なる特性を有する TNT マイクロガスセンサを集積できることを示している。さらに、ALD を用いた TNT 表面への Pt 担持は、1%  $\text{H}_2$  に対する感度をおよそ  $10^7$  程度向上することが可能であり、ALD による Pt 担持が TNT マイクロガスセンサの感度向上に効果的であることを示した。

以上の結果は、セルフフリー局所陽極酸化を基本とした TNT ガスセンサ形成技術が自立型集積化ガスセンサ実現に適したプロセスであり、TNT マイクロガスセンサの集積化が可能であることを示している。

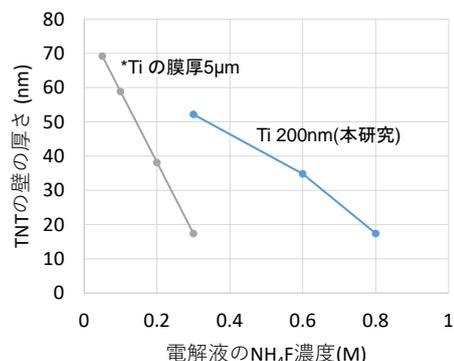


図 9：セルフフリー局所陽極酸化によって形成された TNT 膜の壁厚の電解液中の  $\text{NH}_4\text{F}$  濃度依存性の比較(\*P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew Chem. Int. Ed* **50** (2011) 2904-2939.)

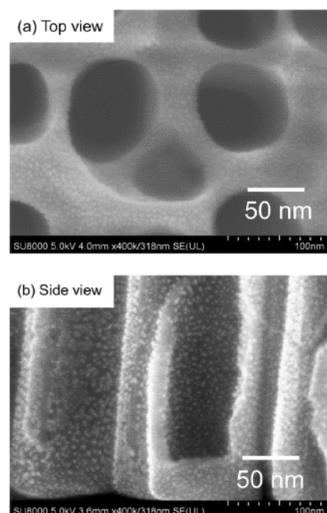
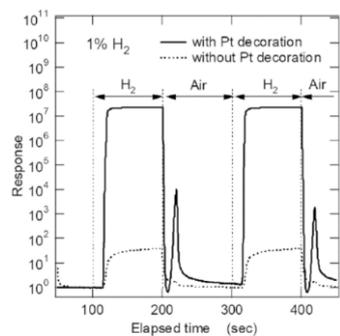
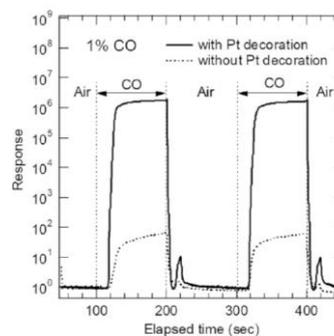


図 10：ALD 後の TNT 表面の FE-SEM 像



(a) 1%  $\text{H}_2$



(b) 1%  $\text{CO}$

図 11：ALD による Pt 担持の有無による TNT マイクロガスセンサの (a) 1%  $\text{H}_2$  及び (b) 1%  $\text{CO}$  に対する応答特性の比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroyuki Abe, Yasuo Kimura, Teng Ma, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata and Michio Niwano	4. 巻 321
2. 論文標題 Response characteristics of a highly sensitive gas sensor using a titaniumoxide nanotubefilm decorated with platinum nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators B	6. 最初と最後の頁 128525
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.snb.2020.128525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Teng Ma, Yasuo Kimura, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata and Michio Niwano	4. 巻 166
2. 論文標題 In Situ Infrared Observation of a Photo-Decomposition Process of Organic Contaminants on a TiO <sub>2</sub> Nanotube Film Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Electrochem. Soc.	6. 最初と最後の頁 H842-H848
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 市村 鳳規、田口 登生、阿部 宏之、馬 騰、但木 大介、平野 愛弓、木村 康男、庭野道夫	4. 巻 119
2. 論文標題 局所陽極酸化による構造の異なる酸化チタンナノチューブの同一基板上への形成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 65-68
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 木村 康男	4. 巻 CPM2018-112
2. 論文標題 分光法と新規デバイスの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 信学技報	6. 最初と最後の頁 49-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿部 宏之, 岩田 一樹, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫
2. 発表標題 集積化ガスセンサへの機械学習の適用
3. 学会等名 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 馬騰, 木村康男, 平野愛弓, 庭野道夫
2. 発表標題 Photo-decomposition of organic contaminants on TiO <sub>2</sub> nanotube surface observed by MIR-IRAS
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市村 鳳規, 田口 登生, 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野道夫
2. 発表標題 局所陽極酸化による構造の異なる酸化チタンナノチューブの同一基板上への形成
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM若手研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村 康男, 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫
2. 発表標題 酸化チタンナノチューブ薄膜型ガスセンサの高感度水素検知
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫
2. 発表標題 酸化チタンナノチューブ型高感度ガスセンサの開発
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村 康男
2. 発表標題 分光法と新規デバイスの開発
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫
2. 発表標題 白金微粒子を担持した酸化チタンナノチューブ薄膜を用いた高感度ガスセンサ
3. 学会等名 平成31年電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	庭野 道夫	東北福祉大学・感性福祉研究所・教授	
	(Niwano Michio)		
	(20134075)	(31304)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------