

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18751

研究課題名（和文）ヘリウムプラズマプロセスによる繊維状金属ナノ構造を用いた高精度ガスセンサ開発

研究課題名（英文）Development of new highly-sensitive gas sensor with nano-fiber metallic structure by He plasma processes

研究代表者

上田 良夫 (Ueda, Yoshio)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30193816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,600,000円

研究成果の概要（和文）：ヘリウムプラズマを金属に照射することによる形成されるナノ繊維構造をガスセンサに応用することを試みた研究である。ナノ繊維構造は大きな表面積を持つため、表面反応に起因するセンシングメカニズムを持つセンサとして大きな可能性があるがこれまで全くこのような試みは行われていない。本研究では、ヘリウムプラズマ照射によって形成したタングステンのナノ繊維構造を乾燥空气中で熱酸化し、金電極を蒸着して抵抗測定型のセンサを試作した。このセンサで水素ガスの検出を試みたところ、水素濃度10ppmまで高い検出感度を持つことがわかった。この感度は現在の高感度水素ガスセンサに匹敵し、ガスセンサとして新たな領域を開拓できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属へのHeプラズマ照射で形成されるナノ繊維構造を用いたガスセンサの開発は我々のグループが世界で初めて行ったものである。特にHeプラズマ照射によるナノ繊維構造は、他のナノ構造体（ナノロッド等）と比べて、3次元的に緻密で複雑な形状をしているため、大きな表面積を持っていること、抵抗測定において複雑な電流パスが期待できること、ナノ繊維層の最表面に電極の蒸着が可能であることなど、他のナノ構造では見られない利点を有している。本研究はこのナノ繊維構造の特徴を最大限に生かして、ガスセンサへの応用可能性を実証したという点において、大きな社会的意義を持つものである。

研究成果の概要（英文）： We try to apply nano-fiber structure produced by He plasma irradiation to transition metals such as Mo and W to new types of gas sensors. Since nano-fiber structure has large surface area which enhances production of conduction electrons produced by surface reactions with environmental gases, this structure has a great potential for highly sensitive gas sensors. In this study, tungsten nano-fiber structure produced by He plasma irradiation was oxidized in dry air. Then resistivity type sensors for H<sub>2</sub> gas was fabricated. This sensor is able to detect 10 ppm H<sub>2</sub> in air atmosphere with sufficient sensitivity. This sensitivity is almost equivalent to commercial highly sensitive H<sub>2</sub> gas sensors. Therefore, we have developed new and promising gas sensing technique which can be applied for various gases.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：ナノ繊維構造 ヘリウムプラズマ ガスセンサ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ガスセンサやそれを応用した匂いセンサは、高い産業的需要があるものの、近年様々な分野で必要が高まっている極低濃度ガスを高精度で検出するセンサはほとんど実現していない。例として、国境等における税関においても、未だ麻薬などに頼っているのが現状である。そこで、ppb レベルの極低濃度ガスに対しても反応を示し、より幅広い種類のガスを検知するガスセンサを開発することが求められている。高精度ガスセンサには、高い表面積比率を持つナノ構造材料が有力と考えられており、広く研究が進められている。特に、安定な構造を持つ酸化金属半導体を用いて、より複雑なナノ構造を持った材料を、簡便に再現性高く製造する技術が求められている。更に多種類の材料についてガスセンサを開発することが出来れば、より幅広いガスを検出できる可能性が高い。

研究代表者はこれまでに、磁場閉じ込めプラズマ型核融合炉におけるプラズマ-表面相互作用について、種々のプラズマ装置やイオンビーム装置を用いて広く研究を進めている。2006年に高村らによって、特定の条件でのタングステンへのヘリウムプラズマ照射で繊維状金属ナノ構造が成長することが報告された。この研究成果を受けて、研究代表者はヘリウムプラズマ照射で誘起される金属表面の特殊な繊維状ナノ構造の形成について、主にその構造形成メカニズム解明を目的として、実験とシミュレーションという異なったアプローチで精力的に研究を進めている。その一連の研究で、タングステン以外の第5-6周期遷移金属について系統的な調査を行ったところ、レニウム、プラチナ、モリブデンなどの金属でも繊維状ナノ構造が形成されることを発見し、またその繊維状ナノ構造の特性の違いと材料物性の関係を明らかにしている。このように様々な金属について繊維状ナノ構造が形成されることから、多様な金属それぞれのなる化学的特性を活かした応用を模索し、その結果、ガスセンサ技術への応用という着想に至った。この着想の実現性を検証するため、エチルアルコールのガスセンサを開発しているグループとの共同研究を行い、モリブデンの繊維状ナノ構造を酸化させると、空気中の微量エチルアルコール検出が可能となるという予備結果を得た。本申請は、この予備結果を大きく発展させることを目標として行うものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、タングステンをヘリウムプラズマ照射により繊維状ナノ構造化し、さらにそれを酸化することで、タングステン酸化物のナノ繊維構造を作成し、これを利用して新しいガスセンサを開発する。特に水素ガスを対象としたガスセンサを試作し、従来にない高感度(空気中1ppm以下)のセンサの開発を目指す。

### 3. 研究の方法

#### 1. センサ試料

まずDCマグネトロンスパッタリングにより石英ガラス板に1 $\mu\text{m}$ の膜厚のW薄膜を堆積させ、ECRプラズマを使用してHeプラズマ照射を行った。入射フラックスは $\sim 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で、入射イオンエネルギーは $\sim 220 \text{ eV}$ である。プラズマ照射中のサンプル温度は約 $720^\circ\text{C}$ で、タングステン上にナノ繊維構造が形成される温度領域を維持した。プラズマ照射後、SEMによりWナノ構造形成を確認した(図1(a))。

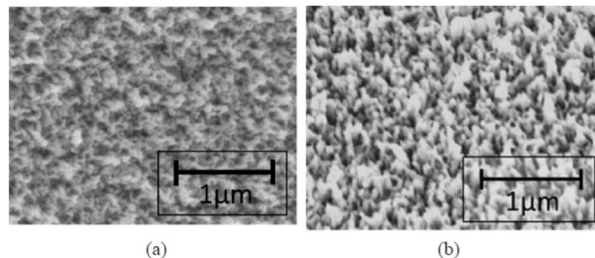


図1 Wナノ繊維構造(a)とその450 $^\circ\text{C}$ 酸化試料(b)

その後、試料を乾燥空气中で熱アニーリングによって酸化し、 $\text{WO}_3$ を形成した。酸化温度は $350^\circ\text{C}$ と $450^\circ\text{C}$ (1時間)とした。今後、それぞれの試料をA350とA450と呼ぶ。A450試料のSEM画像を図1(b)に示す。比較のため、平面 $\text{WO}_3$ センサ試料を、Heプラズマ照射なし、 $450^\circ\text{C}$ アニーリングの条件で準備した。それぞれの試料について、200nmの厚さの金電極を電子ビーム蒸着法で作成した。

図2にセンサ試料の模式図と写真を示す。

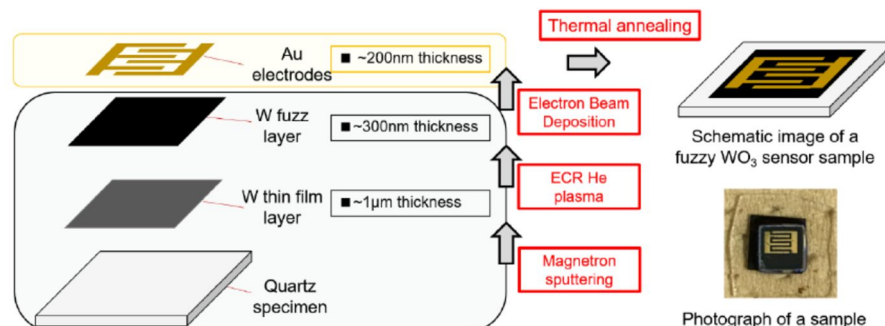


図2 Wナノ繊維センサの概略図

## 2. 水素ガス検出実験

水素ガスの検出実験を、A350 試料、A450 試料、および平面 WO<sub>3</sub>で行った。実験では各試料を石英ガラス管炉に入れ、乾燥空気 (O<sub>2</sub>: 21%, N<sub>2</sub>: 79%) と微量水素ガス (N<sub>2</sub>に 100 ppm) を交互に流し (10 分間隔) 電気抵抗率の変化を測定した。測定中、センサ試料は IR ヒーターを利用して 200°C から 400°C の範囲で加熱した。プローブによる接触抵抗変化の影響を最小限に抑えるため、白金電極を使用した。

## 4. 研究成果

図 3 に、A350 サンプルの電気抵抗の時間変化を示した。水素ガスが含まれた環境中では、水素による表面での還元反応の結果、伝導電子が発生し WO<sub>3</sub> の導電率が増加する (抵抗率が減少する)。試料温度が 250°C の場合、乾燥空気流下の抵抗率は数 100 Ω 程度で、微量の水素ガスが流れている間、電気抵抗率は減少し、再び乾燥空気が導入されると元の値に回復した。したがって、本センサは n タイプの特性を持つセンサであることが確認された。

図 4 に、A450 試料の抵抗の変化を示す。A350 試料とはベース抵抗が大きく異なり、A450 試料は MΩ オーダーの抵抗が観測された。高温での酸化を行ったため、試料の酸化が進んでいることが示唆される。抵抗変化が大きい温度条件 (300-350°C) では、乾燥空気中と 100 ppm の水素 (窒素ガス中) の抵抗率の変化は 2 桁以上となった。この測定値の急激な変化により、マルチメータのレンジ切り替えがスムーズに行かず温度変化に不自然な突起が見られる。なお、250-350°C の温度では、乾燥空気中でのベース抵抗は安定していた。ただし、400°C では抵抗率の上昇が見られ、乾燥空気中ですら酸化が進んでいる可能性がある。

図 5 に、WO<sub>3</sub> センサ試料の微量水素ガスフロー時に測定された反応率を温度に対してプロットしたものを示す。センサー試料の反応率は以下の様に定義した。

$$\left( \frac{R_{Air} - R_{Gas}}{R_{Air}} \right) / R_{Air} \quad (1)$$

ここで、 $R_{Air}$  はベース抵抗、 $R_{Gas}$  は水素ガス流中の抵抗である。A350 と A450 のどちらの試料においても、最大の反応率は、温度 300°C で観測された。また、250°C~400°C では、どちらの試料も 75% 以上の反応率を示した。水素濃度 100 ppm においては、最大反応率 99.5% の値を達成した (300°C、A450 試料)。

図 5 に乾燥空気中の水素濃度を 10 ppm まで下げて反応率の変化を測定した結果を示す。W ナノ繊維の酸化温度は 400°C、水素ガス検出実験温度は 350°C とした。2 つの同じ方法で作成した試料について、抵抗を測定して反応率を算出したところ、65% と 87% という値が得られた。試料によるばらつきはあるものの、この水素濃度でも十分な感度を持つセンサとして動作することが確認された。

さらに感度の向上を目的として、Pa や Ti 表面に付着させた試料についても実験を行った。Ti については、マグネトロンスパッタリング法、Pd については、パルスレーザーアブレーション堆積法を用いた。Pa や Ti はナノ繊維構造を酸化させた後に付着させた。これらの試料についても水素センサとして使用した場合の反応率を調べた。その結果、水素が 100 ppm の場合には、90% 以上の反応率を有したが、10 ppm では反応率が 30 (Pd) ~50% (Ti) であり、Pa や Ti の付着がない場合に比べて、反応率が低下し、今回の実験条件では、センサ特性の向上は見られなかった。先行研究では、これらの元素を微量添加すると感度が向上するという結果が得られており、今後さらに最適な添加条件を探る。

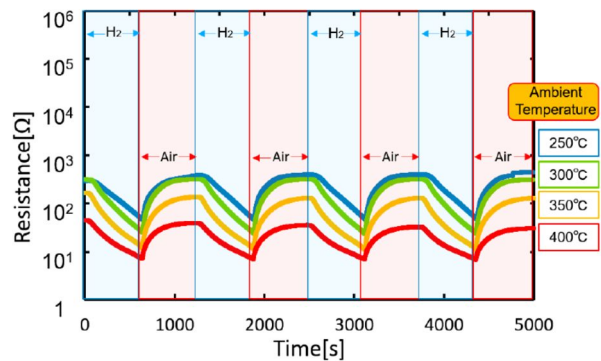


図 3 A350 試料の抵抗率変化

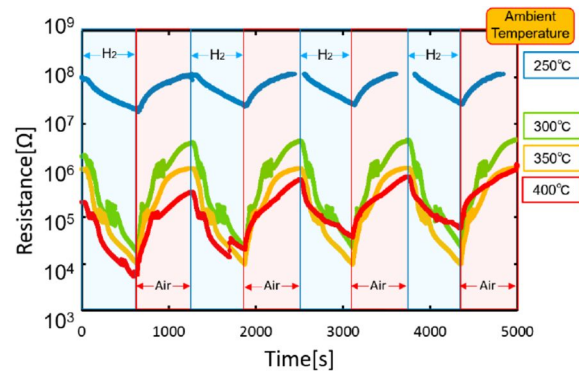


図 4 A450 試料の抵抗率変化

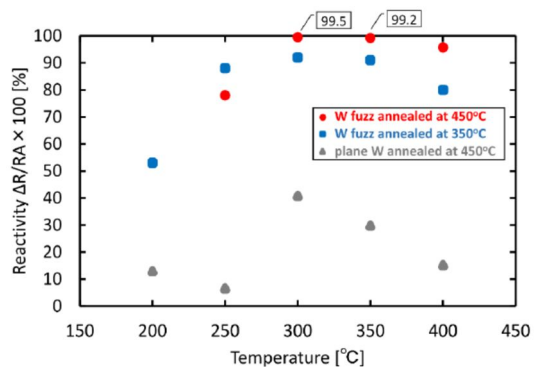


図 5 反応率の温度依存性 (H<sub>2</sub>:100 ppm)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Kenzo Ibano, Yoshihiro Kimura, Tohru Sugahara, Heun Tae Lee and Yoshio Ueda	4. 巻 57
2. 論文標題 Ethanol gas sensing performance of high-dimensional fuzz metal oxide nanostructure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 40316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.7567/JJAP.57.040316">https://doi.org/10.7567/JJAP.57.040316</a>	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Kimura, K. Ibano, K. Yuzawa, K. Uehata, H. T. Lee, Y. Ueda
2. 発表標題 Hydrogen gas sensing performance of high-dimensional tungsten oxide fuzz (He induced nanostructure)
3. 学会等名 71st Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村好博, 伊庭野健造, 湯澤一樹, 上畑憲矢, LEE Heun Tae, 上田良夫
2. 発表標題 He誘起ナノ構造を用いたガスセンサの開発
3. 学会等名 第35回プラズマ・核融合学会年会
4. 発表年 2018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	伊庭野 健造  (Ibano Kenzo)  (80647470)	大阪大学・工学研究科・助教    (14401)	

