

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04504

研究課題名（和文）酸化スズ薄膜結晶の酸素欠損補償によって実現される1ppb感度の呼気ガスセンサ

研究課題名（英文）Expired gas sensor realized 1ppb sensitivity by compensating oxygen defect of tin oxide thin film

研究代表者

安藤 毅（Ando, Ki）

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00712431

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、薄膜結晶状の酸化物半導体ガスセンサを用い、VOCに対し1 ppbのガス感度を達成することを目的とした。まず、高感度なセンサ膜を得るための成膜を実現できる真空装置の設計、作製を行った。それに続き、センサに適した半導体の電気的特性を得るための膜厚依存性の検討および、酸素補償プロセスの検討を行い、提案手法による感度向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、ガスセンサの医療応用の際に求められる高感度化手法の一つである。本研究のみで社会の需要に応えることが不可能でも、これまでの様々な研究者の知見と複合させ、目的を達成することが可能である。またこの研究成果は、酸化物半導体の製造、物性などの研究分野へと還元され得るものである。

研究成果の概要（英文）：The goal of my research was realizing 1ppb sensitivity VOC gas sensor using thin film crystalline metal oxide semiconductor. At first, I designed and built a deposition system for producing high sensitivity sensor layer. Following that, I investigated dependency of film thickness on electric characteristics and process of compensating oxygen defect. Finally, improvement of gas sensitivity by my proposed method was confirmed.

研究分野：センサ工学

キーワード：酸化物半導体 ガスセンサ スパッタリング法 電気的特性 キャリア密度 膜厚 サファイア基板

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

呼気ガス中に含まれるメタノール、アセトン、アセトインなどの揮発性有機化合物(VOC)の測定による、癌などの病理診断が可能である事が報告されている。その高速なスクリーニングのために、酸化物半導体ガスセンサの利用も試みられているが、その実現には現在の感度を大きく上回る、数 ppb レベル(1000 万分の 1%)の VOC ガス感度が必要である。

従来のガスセンサでは、様々な感度向上手法が試みられているが、ppb レベルの感度を達成するためには解決すべき課題が多くある。センサ薄膜の欠陥(多くは酸素欠損)に由来する過大な電子密度が導電率の変化を相対的に小さくし、それぞれ感度に悪影響を与える。しかし、従来の酸化物半導体センサの多くの研究報告では、電気的特性について言及されておらず、その制御が困難であることを暗に示している。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜結晶状の酸化物半導体ガスセンサを用い、VOC に対し 1 ppb のガス感度を達成することを目的とした。センサ膜としては、サファイア基板上にスパッタリング法を用いてエピタキシャル成長させた SnO₂ 薄膜結晶を採用した。まず、センサ膜として最適な高電子移動度、低電子密度が得られるよう酸素欠損を補償し、高い結晶性が得られる成長プロセスの検討を行った。また、得られた SnO₂ 薄膜を用いてガスセンサとし、膜厚、表面形態依存性の調査と最適化を行った。

3. 研究の方法

予備実験では成膜時の基板温度が高いほど結晶性がよい一方で、SnO₂ 結晶から酸素が脱離し、その欠陥由来の電子が発生してしまっていた。積極的に酸素欠損を補うことが可能で、かつ高温の成膜温度を実現する成膜装置の作製を行った。成長温度の最適化は本研究開始前得た成果を参考に設定している。

得られた膜は、結晶性を XRD、電気的特性を Van der Pauw 法、表面形態を SEM、AFM によって検討した。電子密度が 1/10 になれば、単純計算で 10 倍の感度が得られる。この検討によって、低電子密度を実現したガスセンサ感度の向上に取り組んだ。

また、センサの動作原理として膜厚が薄いほど良好なガス感度が得られる。膜厚が 1/10 になれば、単純計算で 10 倍の感度が得られる。その一方で、薄膜化によって結晶性、電気的特性が悪化する傾向もあり、膜厚の最適値を検討する必要がある。また、膜厚とあわせて、最適な体積-表面積比の検討およびその成膜プロセスの検討を行い、ガスセンサ感度の向上に取り組んだ。

4. 研究成果

まず、作成した SnO₂ 薄膜の結晶性について、XRD スペクトル解析を用いて膜厚ごとの検討を行った(Fig. 1)。膜厚が厚いほどピークが鋭く出ているものの、いずれの膜厚でも結晶性のサファイア基板を利用したことにより、配向性の高い薄膜が得られている。つまり、低欠陥であることが示唆され、この後のアニーリングによる酸素補償が効果的に働いたと考えている。

この薄膜を用いたガス感度検討の結果、センサに用いる酸化物半導体薄膜のキャリア密度が低いほど、また、膜厚が薄いほど高いセンサ感度が得られることが分かった。低キャリア密度化は、成膜プロセスにおいて酸素補償を行うほか、成膜後にアニーリング処理を行うことによって達成可能である。しかし、電子密度が 1/10 になったとしても、感度はその対数的な増加割合にとどまった(Table 1 および Fig. 2)。

一方で、膜厚の薄膜化は、低キャリア密度化に比べ感度向上により大きく寄与するものの、薄膜の結晶性悪化により、低キャリア密度化との両立が困難であった。そのため、センサ薄膜成膜時の酸素補償、および、成膜後のアニーリング処理による低キャリア密度化との併用が必須であることも示された。キャリア密度が維持された場合、膜厚が 1/10 になれば、理論に近い 10 倍近い感度が得られていた(Table 1)。

薄膜化を進めると、薄膜表面が微細な構造を取る傾向にあり、表面積が向上することにより感度に有利な特性を有しているものと思われた。そのため結果として、実験で行った最も膜厚の薄いセンサ膜に、アニール処理を行ったものが、100 ppb 程度のガス濃度に対して感度を得ることができた。ガス応答の一例を Fig. 3 に示す。

今後の展望を以下に述べる。本研究期間内では、センサ薄膜の特性改善により効果的な、成膜プロセスにおける酸素補償を行ったものについて、薄膜化との同時検討ができていないが、これまでの実験の傾向より、100 ppb 以下のガス感度が得られるものと確信している。同様に、貴金属薄膜修飾によるガス感度向上手法などと組み合わせた際には 10 ppb 以下の感度が達成でき、研究課題名に示した 1 ppb のガス感度の達成も見込まれる。

Table 1. Electrical characteristics and sensitivity of each film thickness of SnO₂ before and after 700 °C annealing

Film thickness (μm)	0.05		0.4		1.8		2.7	
	Before annealing	After annealing						
Electron density (cm ⁻³)	7.9 × 10 ¹⁹	7.9 × 10 ¹⁶	2.5 × 10 ¹⁸	7.3 × 10 ¹⁷	5.5 × 10 ¹⁷	3.2 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁷	3.4 × 10 ¹⁷
Mobility (cm ² /V·s)	3.7	7.7	6.2	2.5	3.7	2.8	9.9	1.6
Resistivity (Ω·cm)	0.02	13.3	0.41	12.2	3.7	114.7	1.27	14.0
Sensitivity at 500 °C operating temperature	0.41	3.4	0.38	2.0	0.07	0.14	0.02	0.09

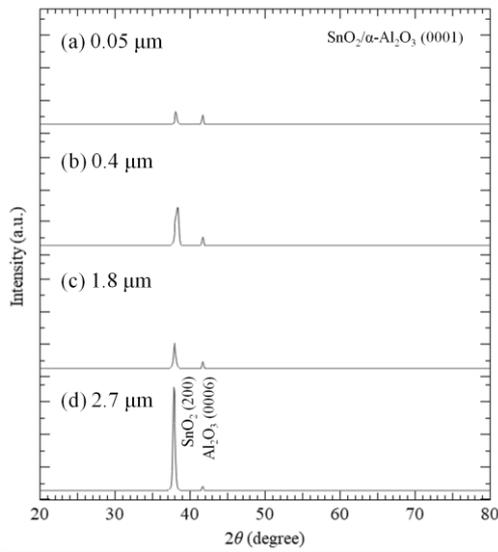


Fig. 1. Orientation of SnO₂ layers by XRD

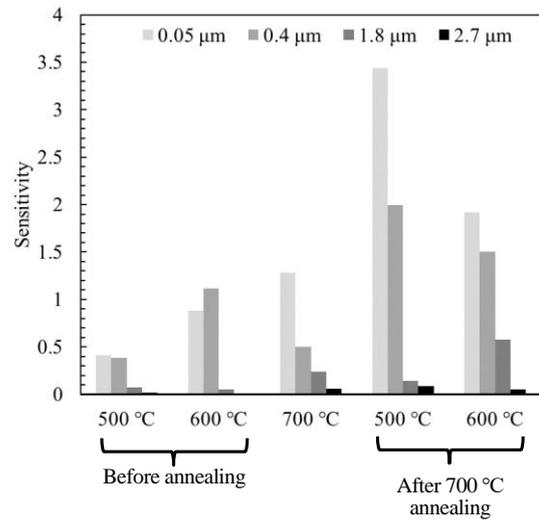


Fig. 2. Dependence of sensitivity on film thickness and operating temperature.

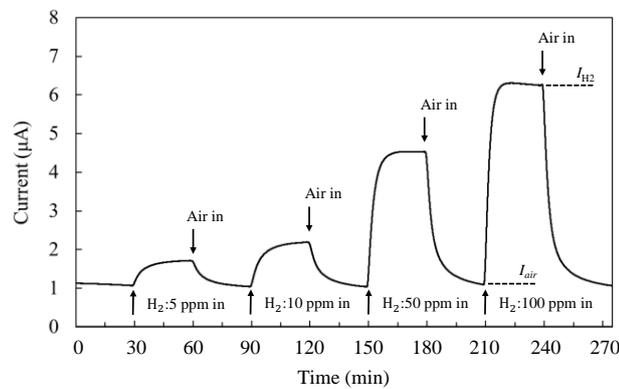


Fig. 3. Dependence of gas response on H₂ gas concentration.

(Film thickness 0.05 μm, after 700 °C annealing, and operating

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安藤 毅, 西科 直哉
2. 発表標題 SnO2ガスセンサの低キャリア密度化および薄膜化による感度向上
3. 学会等名 第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 15P2-P-28
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西科 直哉, 安藤 毅
2. 発表標題 SnO2薄膜のキャリア密度及び膜厚とガス感度の関係
3. 学会等名 センサ・マイクロマシン部門 ケミカルセンサ研究会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------