

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24241025

研究課題名(和文) 吸着酸素化学状態制御による高感度水素センサー

研究課題名(英文) Hydrogen gas sensors having high sensitivity achieved by control of chemical states of adsorbed oxygen species

研究代表者

山本 哲也 (Yamamoto, Tetsuya)

高知工科大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：30320120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、センサー(導電性酸化亜鉛薄膜(膜厚50 nm)が感材)動作温度は 170℃、応答時間は、ほぼ 1s及び検知電流変化は 0.1 mA なる成果が得られた。動作温度に関しては、従来技術(典型的な温度は300℃)と比較すると大幅な低温化が実現された。応答時間に関しては、従来の ~20s(半導体センサー)と比較すると高速化が実現された。電源に関しては、直流だけではなく、交流をも使用が可能であることが確認された(特許出願済)。

研究成果の概要(英文)：In this study, we achieved hydrogen gas sensors based on oxide semiconductors which operate at a temperature of 170℃; their performance is a response time within almost 1 s with current changes of 0.1 mA. 50-nm-thick conductive ZnO polycrystalline films were used as gas sensing materials. With regard to the operating temperatures, significant reduction in temperature is realized when compared with the prior technologies (the typical temperature is 300℃). The value of the response time is found to be very short, compared to that of conventional semiconductor-based sensors, typically 20 s. Note that the feature of the hydrogen gas sensors that have been achieved in this study is applicable to both DC source and AC source (patents application already).

研究分野：固体物理学、半導体物理学

キーワード：グリーンケミストリ 水素センサー 半導体センサー 酸化物半導体 酸化亜鉛 導電性薄膜

1. 研究開始当初の背景

環境とエネルギー問題への解決策の1つとして期待される、燃料電池車の安全性向上には水素 (H₂) センサーが不可欠である。従来の半導体 H₂ センサーは、絶縁性酸化スズ (SnO₂) を感ガス材料として用い、ヒータを同じ基板上に形成する構造を採用している。感度は温度に強く依存する。具体的には、温度の増加に伴い上昇、ある温度 (350 ~ 500 °C) で最大感度を示し、さらに高温では低下する。

1993年以降、H₂ センサー論文数は、年次1,000件から6,000件へと増加している。主なる研究目標は、より低温でセンサー感度を上げることである。一方でガス検知機構の定量的検討は皆無に近い。我々の導電性酸化亜鉛薄膜に対する技術シーズでは、薄膜表面付近 (< 20nm の深さ) で、水素の検知種として働く O⁻, O²⁻ 濃度の制御が可能である。

動機は、上記制御により、検知種内蔵型に因り低温 (200 °C 以下) 動作が可能であり、かつ導電性材料を用いることで電流増幅回路を必要としない簡易な構造の H₂ センサー創製の期待が可能であることにあった。加えて第1原理電子構造計算や表面及びバルク敏感な国内外で稀有な XPS (X線光電子分光法) を用いることで、センサー機構解明に寄与することも動機の強い一部であった。

2. 研究の目的

本研究目的は、室温高感度 H₂ センサーの実現である。感材料は、導電性酸化亜鉛多結晶薄膜を用いる。研究作業仮説として、(1) 水素分子 H₂ は、結晶粒子内および粒界に化学吸着している原子状酸素と水分子を形成し、その際、キャリア電子を放出する、(2) 水分子は薄膜内ではなく、大気中へ拡散する、を提案し、実証研究を行う。プラズマを用いた成膜プロセスでマイナス1価、およびマイナス2価の活性吸着酸素原子を内蔵させ、室温駆動での高感度を実現させる。

図1に本研究申請時において考察の基盤となったセンサー機構の温度依存性に対する概要を整理した。T_{op}は動作温度であり、感材を堆積した基板温度(ヒータ加熱)となる。

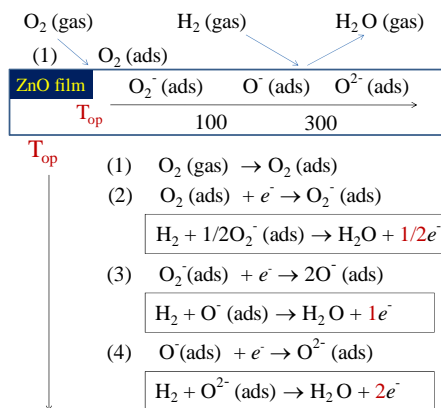


図1. H₂ ガスセンサー機構：上図は内蔵された酸素種、下図は検知機構 (温度依存性)。

表1に本研究と従来技術 (従来研究) との比較を整理した。結果は、本研究では申請時に目標とした事項であり、従来研究では既存の事実である。課題・意義においては申請者の私見に留まる。

表1. 本研究と従来研究との比較

	従来研究		
	酸化亜鉛 (ZnO)	酸化錫 (SnO ₂)	酸化亜鉛 (ZnO)
材料	酸化亜鉛 (ZnO)	酸化錫 (SnO ₂)	酸化亜鉛 (ZnO)
構造	多結晶薄膜	多孔質	ナノワイヤ、ナノロッド
製造法	アーク放電蒸着法	焼結	化学気相成長法
デバイス構成	感ガス材料のみ	感ガス材料とヒーター	感ガス材料とヒーター
結果	室温高感度センサー	強い温度依存性のセンサー感度	強い温度依存性のセンサー感度
課題・意義	センサー機構：定量的な解明	センサー機構：定量的には不明	センサー機構：定量的には不明

3. 研究の方法

初年度は、膜厚を第1パラメータとし、成膜プロセス (成膜法は、1つめは直流アーク放電を用いたイオンプレティング法であり、主には酸素ガス流量および放電電流、2つめは直流及び高周波マグネトロンスパッタリング法であり、基板温度) 表面 (AFM 測定)・電気特性 (Hall 効果測定) 及び膜内に生成される吸着酸素の化学状態と密度の深さ方向分布の基本データを集積する (ダブル X 線源 XPS)。次年度は、H₂ センシング機能と前記特性、吸着酸素において得られたデータとの相関 (第1原理電子構造計算による機構解明など) を検討し、当該年度の後半は、目標とする H₂ センシング機能実現への最適構造 (膜厚及び吸着酸素の化学状態と密度の深さ方向分布) の目的を付ける。最終年度は、目標とするセンサーの実現とその制御因子の解明である。ここで目標値は室温、H₂ 1ppm 以下である。

表2に本研究における研究項目などを、図2に研究計画予定の概要をまとめた。

表2. 研究項目番号、研究事項、担当者、目的あるいは評価対象および研究手法

事項 No.	事項	担当	目的・評価対象	研究手法
1. 薄膜成膜				
1-1	薄膜成膜	宋華平、牧野久雄	真空環境下成膜による薄膜特性の参考データ	直流アークプラズマイオンプレティング
2. 薄膜評価				
2-1	薄膜結晶構造	宋華平、牧野久雄	結晶構造	X線電子回折 (XRD)
2-2	薄膜表面構造	宋華平、牧野久雄	表面構造の解明	原子間力顕微鏡 (AFM)
2-5	薄膜光学特性	牧野久雄、宋華平	透過率、反射率、吸収率	分光光度計
2-6	表面化学状態	牧野久雄、宋華平	化学組成、電子状態	X線光電子分光 (XPS)
3. センシング評価				
3-1	H ₂ センシング	岸本誠一	感度評価	評価システム一式 (データ集積系、温度制御系、ガス制御系)

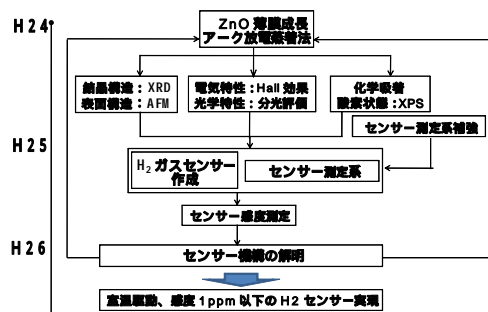


図2. 各年度の研究事項とその相互関連

4. 研究成果

(1) 世界最速半導体水素センサー

高感度センサー動作温度は 170、応答時間は、ほぼ 1s 及び検知電流変化は 0.1 mA なる成果が得られた。感材である酸化亜鉛多結晶導電膜(膜厚は 50nm)は基板温度 200 でガラス基板上に成膜した(図 3 右図)。図 3 はセンサーデバイスの根幹である検知箇所の詳細図を示した。H₂ の導入は、感材表面付近での乱流などの現象を抑えるために、横から導入し、反対方向から排出した。

上記結果は、直流アーク放電を用いたイオンプレATING法(図 3 右図中、dc-arc RPD)により成膜した感材である。

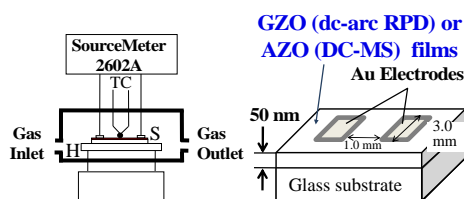


図 3. 左: 水素ガス導入・排出による検知箇所、右: 検知感材(GZO はガリウム添加酸化亜鉛、AZO はアルミニウム酸化亜鉛をそれぞれ示す)

センサー温度に関しては、表 1 に示す従来技術と比較すると大幅な低温化が実現された一方で、目標とした室温検知は本研究期間内では達成できなかった。大気中の酸素ガス吸着が検知に対しては、阻害因子となっていることが第 1 原理電子構造計算結果の解析や検知プロセスの解析などから判明した。

応答時間に関しては、本分野で使用される t₉₀(H₂) を検知して変化する電気抵抗の飽和値に対し 90% までの変化に達するまでの時間)を用いた。半導体センサーとしては従来の ~20s と比較すると著しく短く(半導体センサーでは最速)、国際会議などで発表すると大きなインパクトや良好な評価を得た。

検知電流変化幅に関しては、導電性材料を用いたことから期待されたその結果であり、明瞭な検知信号が得られた。この成果をもとに電源に関しては、直流だけではなく、交流をも使用が可能であることが、本研究期間内において確認された(特許として出願済)。一方で、このような大きな電流値であることを鑑みると、検知領域は感材表面だけではなく、バルク的な寄与もあることが予想された。その結果、今後の展望として、学術的にはさらなる検知機構に関する研究が望まれる。

(2) 内蔵型酸素種モデルの検証

本研究の特徴である内蔵型酸素種(濃度 10²⁰/cm³)に関しては、直流マグネトロンスパッタリング法(DC-MS)と高周波マグネトロンスパッタリング法(RF-MS)とにより制御し、モデルの正否に関する間接的な実証の検討を行った。DC-MS は格子体積が大きく、解析結果を基に、検知種である酸素の濃度が高

いことが予想(直接的な実証は現段階ではない)されている。一方で RF-MS では残留圧縮応力が大きく、該酸素種の濃度は相対的にかなり小さいことが予想された(JAP, 117(2015)045304)。予想通り、DC-MS による導電性酸化亜鉛感材は、検知電流変化幅がイオンプレATING法による上記の大きさを超える ~1mA の大きさが得られた。一方で t₉₀ は 20s までとなり、応答時間に課題が残された。RF-MS の場合には全く応答が観察されなかった。これらの結果、今後の展望として、学術的には、イオンプレATING法とマグネトロンスパッタリング法とでの比較を通して、さらなる検知機構に関する研究が望まれる。

(3) センサーデバイスの初期化問題

本研究期間を通して明白となったのは、ガス種(非極性(H₂)及び極性(CO))に関わらず、検知には初期化が必要であることがわかった。そこで第 1 原理電子構造計算を用いてその解明を行った。成果は下記の通りである。

図 4 に酸化亜鉛表面に吸着した酸素ガスの異なる吸着形態を示す。赤丸は酸素、緑丸は亜鉛、そして白丸は水素をそれぞれ示す。

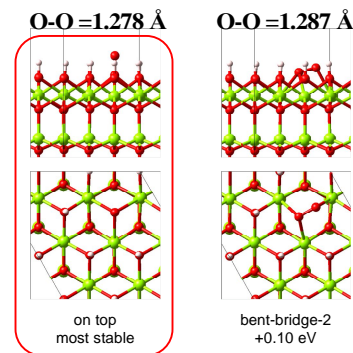
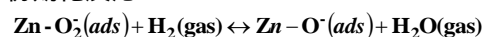


図 4. 左: 直立に立った形態での吸着酸素分子、右: 横方向に曲がりながら沿った形態での吸着酸素分子

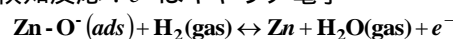
計算の解析結果から、吸着酸素分子は、水酸基被覆率の高い実際の状況では、1 価に帯電した 2 つの状態があり、H₂ とは下記の通りの反応となることが予想された。

初期化反応:



初期化反応は、検知電流となるキャリア電子は生成しない。初期化とは、Zn-O⁻生成プロセスであることを成果の 1 つとして提案する。初期化後の検知反応は、下記のキャリア生成がなされる反応が生じる。

検知反応: e⁻ はキャリア電子



今後の展望は上記吸着酸素分子の抑止制御に関する研究開発である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) Junichi Nomoto, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, "Carrier mobility of highly transparent conductive Al-doped ZnO polycrystalline films deposited by radio-frequency, direct-current, and radio-frequency-superimposed direct-current magnetron sputtering: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk", J. Appl.Phys. 117 (2015) pp. 045303-1-9. 査読有、10.1063/1.4906353.
- (2) Seiichi Kishimoto, S. Akamatsu, Huaping Song, Junichi Nomoto, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, "Carbon monoxide gas sensing properties of Ga-doped ZnO film grown by ion plating with DC arc discharge", J. Sens. Sens. Syst., 3 (2014) pp. 331-334. 査読有、10.5194/jsss-3-331-2014.
- (3) Hisao Makino, Huaping Song, Tetsuya Yamamoto, "Influences of oxygen gas flow rate on electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass and sapphire substrates", Thin Solid Films, 559 (2014) pp. 78-82. 査読有

〔学会発表〕(計 36 件) 招待講演 16 件

- (1) Tetsuya Yamamoto, "Characteristics of carrier transport of Al- or Ga-doped ZnO highly transparent conductive films for wide applications; electrodes, plasmonics and chemical sensors", The Collaborative Conference on 3D & Materials Research, 2015.06.15, Busan(Korea) 招待講演
- (2) Tetsuya Yamamoto, "Characteristics of carrier transport of Al-, or Ga-doped ZnO highly transparent conductive films", Int. Conf. & Exhibition on Ceramic Interconnect & Ceramic Microsystems Technologies, 2015.04.22, Dresden(Germany). 招待講演
- (3) Tetsuya Yamamoto, "Characteristics of carrier transport of Ga-doped ZnO polycrystalline films: Theory and experimental", E-MRS/MRS-J Bilateral Symposia; Materials Frontier for Transparent Advanced Electronics, 2014.12.14, Yokohama Port opening plaza(Yokohama, Kanagawa). 招待講演
- (4) Tetsuya Yamamoto, "Materials Design of wide bandgap ZnO for wide applications", 5th Int. Sym. On Transparent Conductive Oxides/Materials, 2014.10.17, Crete(Greece). 招待講演
- (5) Seiichi Kishimoto, "Hydrogen-gas sensing Characteristics for Highly Transparent Conductive 50-nm-thick heavily Ga-doped ZnO Thin Films", IUMRS-ICEM 2014, 2014.06.12, Taipei(Taiwan).

(6) Tetsuya Yamamoto, "Sensing Characteristics of highly conductive 50-nm-thick Ga-doped ZnO films as hydrogen gas sensor", European MRS, 2014.05.27, Lille(France).

〔図書〕(計 3 件)

山本哲也, 宋華平, 野本淳一, 牧野久雄, 日刊工業出版プロダクション, 工業材料, 2014, 4 ページ

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称: 透明導電性酸化亜鉛薄膜
発明者: 山本哲也, 宋華平, 牧野久雄
権利者: 山本哲也, 宋華平, 牧野久雄
種類: 特許
番号: 特願 2013-51053
出願年月日: 2013 年 03 月 12 日
国内外の別: 国内

名称: 酸化亜鉛多結晶薄膜を用いたガスセンサー
発明者: 山本哲也, 宋華平, 野本淳一, 牧野久雄
権利者: 山本哲也, 宋華平, 牧野久雄
種類: 特許
番号: 特願 2013-51053172637
出願年月日: 2013 年 08 月 22 日
国内外の別: 国内

名称: 酸化亜鉛多結晶薄膜を用いたガスセンサー
発明者: 山本哲也, 岸本誠一, 野本淳一, 牧野久雄
権利者: 山本哲也, 岸本誠一, 牧野久雄
種類: 特許
番号: 特願 2014-145377
出願年月日: 2014 年 07 月 15 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ele.kochi-tech.ac.jp/yamatek/o/index0.html>

新聞紙掲載: (2 件)

(1) 半導体産業新聞、20 面、2014 年 2 月 12

- 日、「高知工科大学 ZnO を用いた水素ガスセンサー」
- (2) 日本経済新聞、29面、2015年04月02日、知の明日を築く「安価な材料で電子部品」

一般展示会：(2件)

- (1) 新機能性材料展 2015, 2015年01月28-30日、東京ビッグサイト、「高速高感度水素センサー」
- (2) 新機能性材料展 2014, 2014年01月29-31日、東京ビッグサイト、「高感度水素センサー用高耐湿熱性酸化亜鉛透明導電膜」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 哲也 (Yamamoto Tetsuya)

高知工科大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：303210120

(2) 研究分担者

宋 華平 (Song Huaping)

高知工科大学・公私立大学の部局等・助教

研究者番号：00611831

牧野 久雄 (Makino Hisao)

高知工科大学・公私立大学の部局等・准教授

授

研究者番号：40302210

岸本 誠一 (Kishimoto Seiichi)

高知工業高等専門学校・その他部局等・その他

研究者番号：90177816

野本 淳一 (Nomoto Junichi)

高知工科大学・公私立大学の部局等・助教

研究者番号：30711288

(3) 連携研究者

小林 啓介 (Kobayashi Keisuke)

高知工科大学・公私立大学の部局等・客員

教授

研究者番号：50372149