

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289011

研究課題名(和文)ハイブリッド構造創成技術による極低濃度ガス分子検出ナノメカニカルセンサの開発

研究課題名(英文)Development of a nano mechanical sensor for gas molecule detection at low density by hybrid structure fabrication technique

研究代表者

割澤 伸一 (WARISAWA, Shin'ichi)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：20262321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：ppm～ppbレベルの極低濃度ガス分子検出を室温大気中で実現可能な超高感度ナノメカニカルセンサの実現を目指した。静電引力により共振周波数の制御が可能な連結機械振動子により9.7agの質量が検出可能であることを示した。酸化スズ被膜と両持梁機械振動子とを組み合わせた構造に酸化スズ被膜にPt薄膜を触媒としてさらに積層させることで実測10 ppm、推定でサブppmまでの検出感度が得られることを示した。市販のCVD単層グラフェンによるセンサで得られる抵抗のノイズ成分の類似度分析や周波数分析により窒素とアセトンのガス弁別が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The research aimed for the realization of ultra-high sensitive nano mechanical sensor able to detect gas molecules at ppm-ppb level in the atmosphere. A coupled nano mechanical resonator with frequency tuning capability by electrostatic force was designed and prototyped and showed the capability of 9.7 ag mass sensing detection. A doubly clamped nano mechanical resonator hybridized with tin oxide thin film and Pt film a catalyst was designed and prototyped and showed the detection sensitivity of 10 ppm as actual measurement and sub ppm order as estimated. A gas sensing device by a commercially available CVD single layer grapheme was designed and prototyped and showed the capability of discrimination of nitrogen and acetone gases by similarity analysis and frequency analysis of noise signal of the resistance change.

研究分野：ナノメカニカル構造作製技術，センシング技術，信号処理技術

キーワード：メカニカル振動子 ハイブリッド構造 ガスセンシング ガス弁別機能 酸化スズ グラフェン プロック共重合体ナノ構造 ノイズ信号処理

1. 研究開始当初の背景

近年、ガスセンサは様々な分野で使用されており、家庭や産業等の広い範囲でニーズが拡大している。我々は日常生活から産業活動において様々な種類のガスを使用しており、また大気中には自然由来のガスや人間等の動植物が発する様々なガスが存在している。これらのガスを安全に使用したり、排出量ガスの管理やモニタリングを行ったりといったニーズに応えるには、それぞれの目的の成分のガスをガスセンサによって自由にセンシングする必要がある。特に半導体式ガスセンサは高感度且つ安価に作製可能なため現在最も広く普及しているが、ガス選択性に乏しいため測定対象ではない還元性ガスからの干渉によって誤動作を起こすことが問題となっている。

特に多成分ガス分析が求められる分野として呼気分析による疾病診断が挙げられる。人間の呼気中には250種類以上のガスが含まれているが、これらのガス成分を分析することで糖尿病や癌の発症を診断することが可能なことが分かっており、血液等と比較して採取が容易且つ非侵襲であることから注目を集めている。

例えば、生活習慣病の一つである糖尿病では自覚症状がほとんど無いことから発見が遅れ、腎機能障害や心筋梗塞等の重篤な合併症を引き起こすことが問題視されている。近年、糖尿病患者と健常者とは呼気中のアセトンガス濃度が異なることが報告されているが、呼気中にはアセトンの他にも百種類を超えるガス成分が混在しており、一部のガスはアセトンガスと似た構造や特性を有しているために測定値に干渉して誤差を生じさせる場合がある。

従来の混合ガス分析に関する試みでは、測定対象のガスのみを吸着する吸着媒を用いる”選択的吸着方式”と特性の異なる複数のセンサを使用して得られる信号を処理して各ガスの濃度を算出する”マルチセンサ方式”に大別される。しかし、選択的吸着方式では対象ガスに有効な吸着媒について解明されていないガス種が多く、マルチセンサ方式では似たような化学的性質を持つガス同士では識別が困難な場合がある等、未だに効果的な方法が確立されたとは言えない。一方、微細加工技術の発展により、MEMS/NEMS(Micro/Nano Electro Mechanical Systems)が高性能デバイスとして注目されている。特に微小機械振動子は高精度な微小質量検出デバイスとして注目されており、ガス検出の分野においても成果を挙げている。

2. 研究の目的

本研究は、ppm~ppbレベルの極低濃度ガス分子検出を室温大気中で実現可能な超高感度ナノメカニカルセンサの実現を、複数(種)のナノ機械要素を本体要素に局所的に

配置しこれらを機械的・電氣的に結合して、目指す。具体的には以下の研究を遂行した。

- (1) 連結機械振動子の微小量検出方法とその作製方法
- (2) 酸化スズ被膜振動子ガス検出方法とその作製方法
- (3) グラフェンガスセンサのガス弁別方法とその作製方法

3. 研究の方法

- (1) 連結機械振動子の微小量検出方法とその作製方法

連結機械振動子の振動モデルを2自由度の振動モデルとすれば、その運動方程式は、

$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + c_1 \dot{x}_1 + (k_1 + k_c)x_1 - k_c x_2 = F_1 \exp(j\omega t) \\ m_2 \ddot{x}_2 + c_2 \dot{x}_2 + (k_2 + k_c)x_2 - k_c x_1 = F_2 \exp(j\omega t) \end{cases} \quad (1)$$

となる。なお、 $m_{1,2}$ は各振動子の有効質量、 $x_{1,2}$ は各振動子の変位、 $c_{1,2}$ は各振動子の減衰係数、 $k_{1,2}$ は各振動子の有効ばね定数、 k_c は各振動子の結合定数、 $F_{1,2}$ は各振動子への加振力である。

2自由度振動系では、振動子1と2の角振動数($\omega_n^2 = k_n/m_n$)が一致した状態(これを「完全結合状態」と呼ぶ)において、振動モードが1つしか現れないことが知られている。各振動子には作製誤差があるため、完全結合状態にはなり得ない。そこで、完全結合状態を達成するためには、各振動子の共振周波数を制御する必要がある。

各振動子の共振周波数を制御する方法として、振動子の対向面から静電引力を印加することで振動子のばね定数を変化させる方法に着目をした。式(2)に静電引力によるばね定数を示す。

$$k'_{E2} = \frac{\epsilon_0 S_2}{2\Delta_2^3} V_2'^2 \quad (2)$$

図1に振動検出原理を示す。静電引力を印加することによって完全結合状態が成立すると、共振周波数 f_s の振動モードが1つのみ現れる。この状態で、振動子2の先端に質量 D_m を付加すると、振動モードが2つ現れる。この状態から、さらに共振周波数制御を加えることによって、完全結合状態に戻す。このときに必要なばね定数は、

$$k'_{E2} = (2\pi f_s)^2 \Delta m \quad (3)$$

である。よって、式(2)と式(3)より付加質量 D_m と印加電圧 V_2' の関係、

$$\Delta m = \frac{1}{(2\pi f_s)^2} \frac{\epsilon_0 S_2}{2\Delta_2^3} V_2'^2 \quad (4)$$

が得られる。なお、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 S_2 は振動子の対向面積、 Δ_2 は対向面との距離である。すなわち、印加電圧 V_2' を計測すれば振動子2の先端についた質量 Δm を特定することができる。

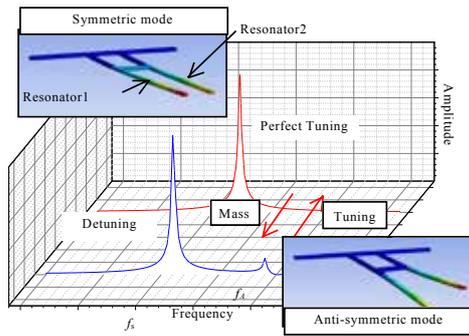


図 1 連結振動子の微量検出原理

図 2 に連結機械振動子の作製プロセスを示す。まず、電子線描画装置を用いて、SOI (Silicon On Insulator) 基板の上に電極を作製し、FIB-CVD (集束イオンビーム化学気相成長法) を用いて、基板上 DLC (Diamond Like Carbon) を堆積させて振動子構造を作製し、最後に DRIE (Deep Reactive Ion Etching) を用いて Si 層のエッチングを行い、振動子を作製する。

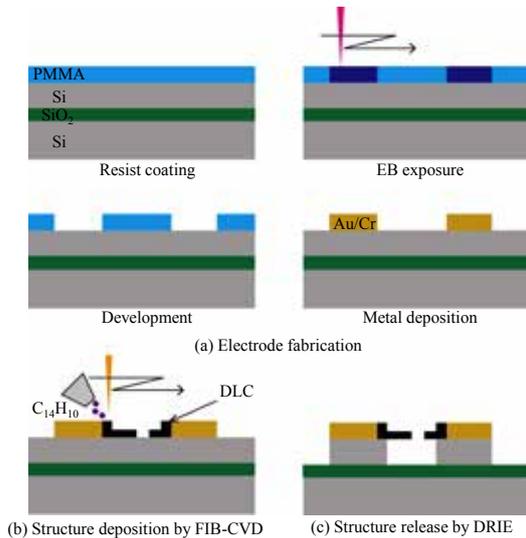


図 2 連結機械振動子の作製プロセス

(2) 酸化スズ被膜振動子のガス検出方法とその作製

図 3 に本研究で用いる二種混合ガス検出原理の概略図を示す。本デバイスは両持ち梁型の微小機械振動子の表面に酸化スズによる金属酸化物半導体皮膜が成膜されている。半導体皮膜が感ガス部となり、還元性ガスの吸着による電気抵抗変化と共振周波数変化を同時に取得可能である。測定の手順としては、事前に検出対象の二種類のガスに対する検量線の作製を行う。濃度不明の混合ガスを測定する場合、予め作成した検量線と混合ガス中で測定した電気抵抗値と共振周波数から演算によって各ガスの濃度を分析する。図 4 に酸化スズ被膜振動子の作製プロセスを示す。デバイスの作製には Si ウェハを用い、ボロンインプラによってボロンドープシリコン (Si-B) の振動子を形成後、土台の Si

を選択的にエッチングすることで作製している。振動子の上面には SnO₂ による半導体式ガスセンサがスパッタリングによって作製され、Si-B 振動子とは SiO₂ によって絶縁されている。SnO₂ と Si-B の上には電気信号を検出するためにアルミニウム合金 (Al-Si) による電極が作製されており、オーミック接触を確保するためにアニール処理 (420°C) を施した。

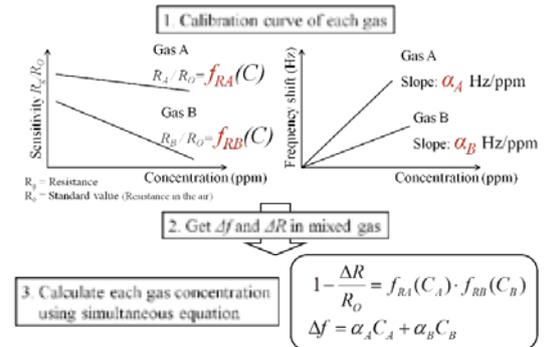


図 3 酸化スズ被膜振動子のガス検出原理

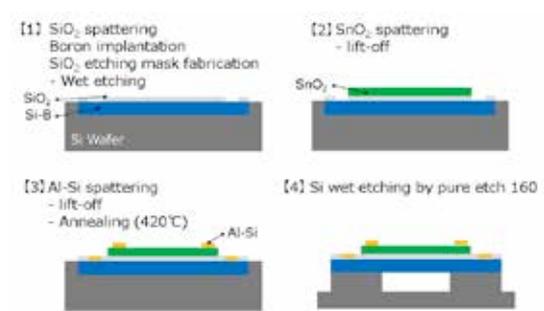


図 4 酸化スズ被膜振動子の作製プロセス

(3) グラフェンガスセンサのガス弁別方法とその作製方法

ガスに暴露しながら一定電圧を印加したグラフェンの抵抗値の経時変化を計測し、その変動成分に着目する。本研究ではガス弁別方法として変動成分の類似度および周波数解析の 2 つの手法を提案している。

図 5 にグラフェンの抵抗値の変動成分の類似度によるガス弁別方法の概要を示す。単一あるいは混合ガスに暴露したときに得られる変動成分から 2 箇所の情報 (a(t), b(t)) をあらかじめ用意した窓関数で切り出し、信号の内積を求める。a(t), b(t) をランダムに多数取り出して内積の平均値と標準偏差を求め、ガスの種類と組み合わせに対して特性評価する。

周波数解析では、信号を窓で切り出してからフーリエ級数展開を行う窓付きフーリエ変換を適用する。ランダムに切り出した信号に対してフーリエ級数展開し周波数成分ごとに平均と標準偏差を求め、ガスの種類および組み合わせに対して特性評価する。グラフェンは市販の CVD 法によって n 型シリコン基板上に生成された単層グラフェンを

使用する。図6に示すように抵抗測定のための電極パターンを作製してグラフェンガスセンサを仕上げる。図7に示す様に基板側がプラス電極となるようにゲート電圧をかけたまま抵抗測定を行えるようにしている。

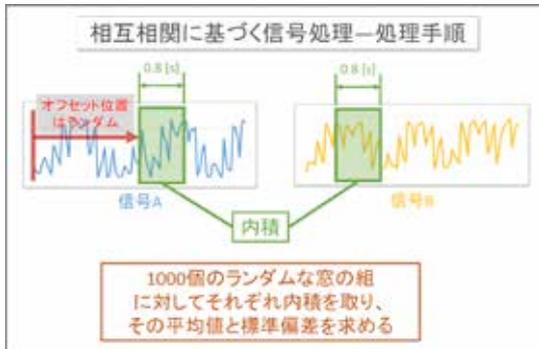


図5 グラフェンガスセンサのガス弁別方法概要

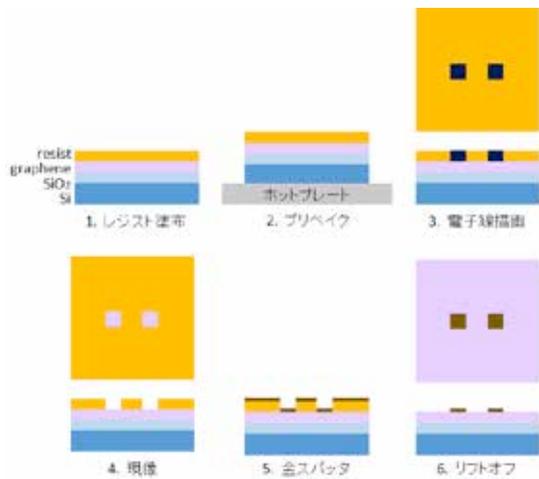


図6 グラフェンガスセンサの作製プロセス

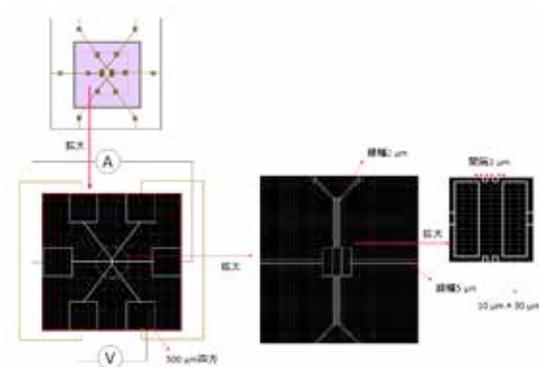


図7 グラフェンの抵抗測定方法

4. 研究成果

ガス暴露実験の環境を整備するために図のようなシステムを設計・構築した。

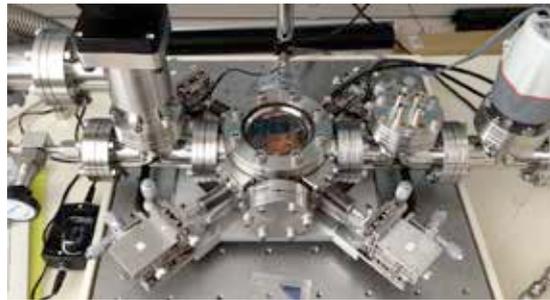


図8 ガス濃度制御・デバイス計測環境 (上：全体概要、下：チャンバ内部)

(1) 連結機械振動子の微量検出方法とその作製方法

図9に作製した連結機械振動子のSEM像を示す。振動子の加振は、対向電極と振動子の間に交流電圧をかけることによって行った。振動測定は、振動子を真空チャンバ内に入れて、光ヘテロダイン微小動測定装置で行った。図10に測定結果を示す。同位相モードの共振周波数は4.81MHzであり、逆位相モードの共振周波数は8.37MHzであった。バイアス電圧を1V印加した際に逆位相モードの振幅が最も小さな完全結合状態が達成されたと判断できる。式(4)より、1V印加を付加質量に換算すると9.7ag(9.7×10⁻²¹kg)と算出される。

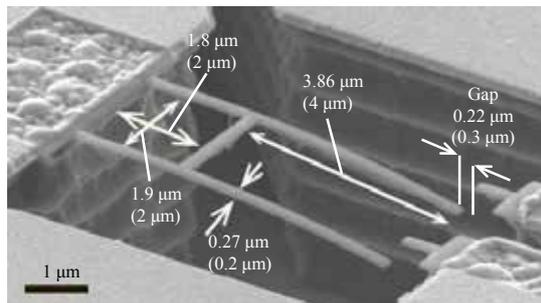


図9 連結機械振動子のSEM像

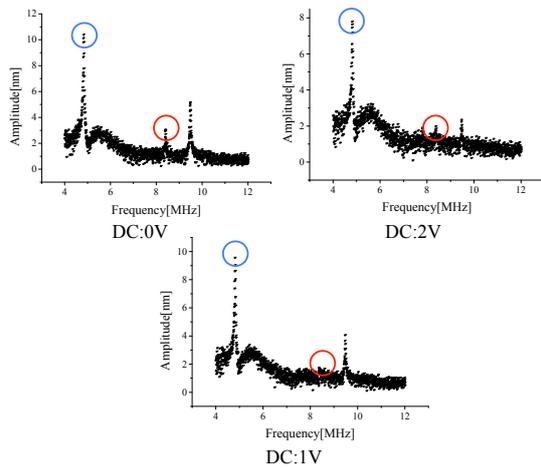


図 1 0 バイアス電圧による共振特性チューニング

(2) 酸化スズ被膜振動子ガス検出方法とその作製方法

図 1 1 に作製した酸化スズ被膜振動子の概略図を、図 1 2 にその写真を示す。酸化スズ薄膜のガス暴露に対する抵抗変化を評価した結果を図 1 3 に示す。Pt 薄膜をさらに積層してアニールして与えた Pt 触媒により純空気に対する抵抗比を高めることができた。図 1 4 はガス感度特性を抵抗比で整理したものである。Pt 薄膜を 12 nm 積層した場合のアセトンガス 10 ppm での抵抗比が 2.14 でありサブ ppm の濃度に対しても計測可能であることが読み取れる。

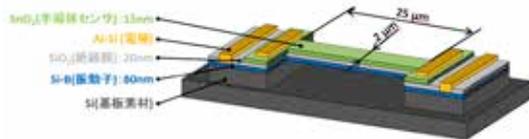


図 1 1 酸化スズ被膜振動子の概略

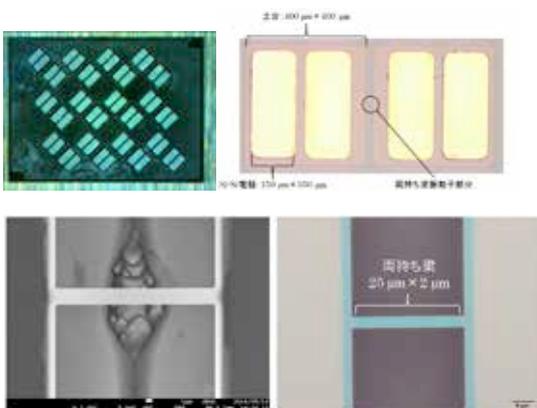


図 1 2 酸化スズ被膜振動子
(左上:チップ内 12 素子. 右上:1 素子拡大.
左下:振動子部拡大 SEM 像, 右下:同光顕像)

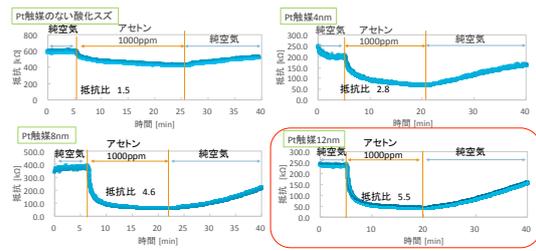


図 1 3 アセトン濃度と酸化スズ抵抗変化

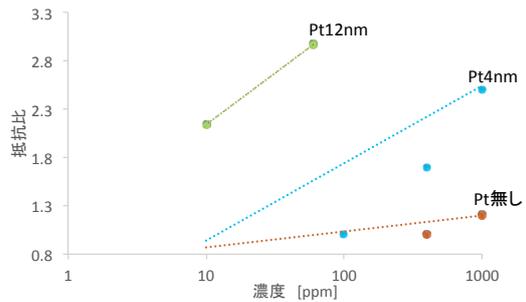


図 1 4 酸化スズのアセトンガス感度特性

振動子のガス暴露に対する共振周波数変化を評価したが、(i) 酸化スズ薄膜のパターンが振動の自己検出を狙った歪み抵抗計測としては適切でなかったこと、(ii) 代替手段として準備したレーザードップラ振動計の加振・計測のレーザー光による熱の影響が大きかったこと、(iii) ガスの吸着に適した表面ではなかったこと、の理由により図 1 1 の振動子をガス暴露に対する周波数応答評価はできなかった。

そこで、市販の自己検知タイプの AFM カンチレバー (片持ち梁) を利用して課題 (i)、(ii) を解決し、本質的な課題である (iii) に対して PS-b-PMMA なるブロック共重合体薄膜及びその自己組織化によるポーラス構造によりガス検出感度評価を実施した。図 1 5 はその結果の一例である。PS-b-PMMA による自己組織化ナノドットに対して PMMA を除去して作製したポーラス構造被膜 AFM によりガス応答感度が向上していることが確認される。しかしながら、通常ガスが吸着すれば質量が増加するため共振周波数は減少するが、図 1 5 では共振周波数が増加していることが分かる。ポーラス構造被膜 AFM の SEM 像の観察結果から、ポーラス構造被膜が AFM の梁部分にのみ形成され、先端部には形成されていない。ここからは推察になるがガス吸着により梁部分が引っ張りを受けて見かけのバネ定数が増加したのではないかと考えている。

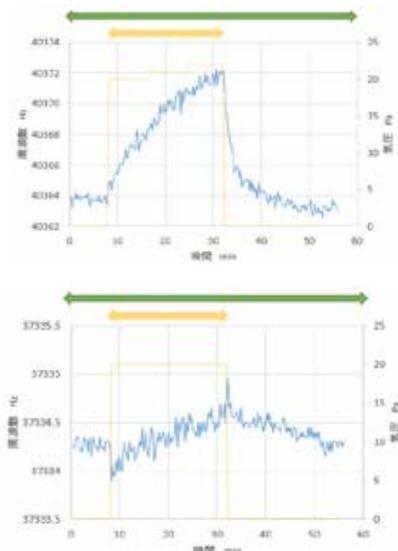


図15 ポーラス構造有無によるカンチレバーの共振周波数変化の相違 (上: 被膜有. 下: 被膜無)

(3) グラフェンガスセンサのガス弁別方法とその作製方法

グラフェンガスセンサに対して真空 (約 1.2Pa), 窒素単体 1 気圧, 並びに窒素とアセトンガスの混合ガス 1 気圧 (アセトン濃度で 103 ppm, 36 ppm, 16 ppm) を暴露した。

図 1 6 はガス種による相対類似度の評価結果を表したものである。アセトン濃度は 103 ppm である。縦軸は相対的類似度であり、横軸は類似度を計算したガス種ペアである。例えば、窒素・アセは、窒素ガス単体暴露による抵抗変化信号と窒素・アセトン混合ガス暴露による抵抗変化信号のペアについて相対的類似度を計算している。この結果から、窒素単体の教師信号と窒素・アセトン混合ガスの教師信号をもっておけば、アセトンガスが存在するかどうかの弁別が可能である。

図 1 7 はガス種による周波数解析の結果を表したものである。窓関数の時間幅を様々に変えて評価した結果、2~3Hz の特徴をみれば、アセトン高濃度 (103 ppm) とそれ以外 (純窒素・低濃度 (16 ppm) ・中濃度 (36 ppm)) の2者の弁別は可能であることがわかった。

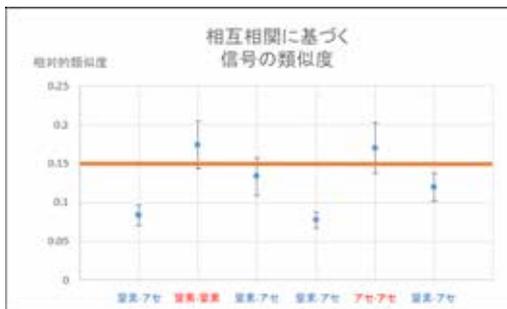


図16 ガス種によるグラフェンの抵抗変動成分の相対類似度の評価結果 (アセトン 103ppm)

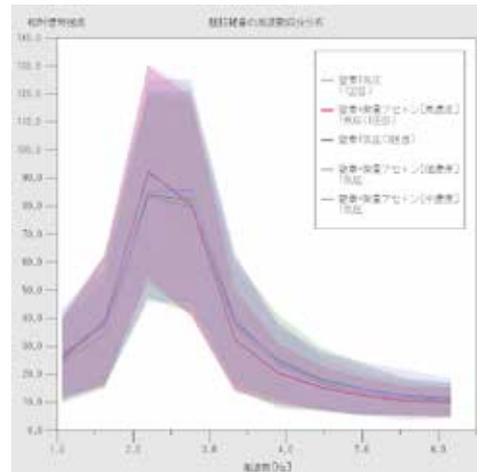


図17 ガス種によるグラフェンの抵抗変動成分の周波数特性の相違

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)

[学会発表] (計 11 件)

① Shin'ichi Warisawa, et al., “Coupled Nanomechanical Resonator with Frequency Tuning Capability,” 15th International Conference on Precision Engineering (ICPE 2014), P91, Poster, Kanazawa, Ishikakawa, Japan, 2014/07.

② Shin'ichi Warisawa, et al., “Source gas distribution measurement in focused-ion-beam chemical vapor deposition using graphene sensing device”, The 58th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2014), P20-6, Poster, Washington DC, US, 2014/05.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

割澤 伸一 (WARISAWA, Shin'ichi)
 東京大学・新領域創成科学研究科・教授
 研究者番号：20262321

(2) 研究分担者

山田 一郎 (YAMADA, Ichiro)
 東京大学・新領域創成科学研究科・特任研究員
 研究者番号：70345081

米谷 玲皇 (KOMETANI, Reo)
 東京大学・新領域創成科学研究科・特任研究員
 研究者番号：90466780