

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289080

研究課題名(和文)多成分同時測定ワンチップガスセンサのためのセルフアラインメント局所陽極酸化技術

研究課題名(英文)Selfalignment local anodization technique for fabrication of simultaneous multicomponent measurement one-chip gas sensors

研究代表者

木村 康男(KIMURA, Yasuo)

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：フォトリソグラフィー技術と陽極酸化技術を組み合わせた局所陽極酸化技術を用い、酸化チタンナノチューブを用いた微小ガスセンサを作製した。さらに、作製した微小ガスセンサにPtやPd等の触媒金属ナノ粒子電気化学的に選択的に堆積することに成功した。Ptは大きく感度を約300倍近く向上させた。一方、水素及び一酸化炭素に対する応答特性への触媒金属の効果は大きく異なっていた。この成果は、応答特性の異なるガスセンサを集積化でき、異なるセンサの応答を解析することにより多成分同時検出可能なワンチップガスセンサを構築できることを示している。

研究成果の概要(英文)：TiO₂ nanotube micro gas sensors were fabricated using the local anodization technique that is a hybrid process between photolithography and anodization technique. Catalytic metal nanoparticles such as Pt and Pd were electrochemically deposited on TiO₂ nanotube surface homogeneously. Pt nanoparticles improved the sensitivity about 300 times. On the other hand, the response characteristics to hydrogen and carbon monoxide strongly depended on deposited catalytic metal nanoparticles. This result indicates that micro gas sensors with different response characteristics can be integrated on a chip and multicomponent gases can be simultaneously monitored by analyzing response characteristics.

研究分野：半導体工学

キーワード：ガスセンサ 陽極酸化 酸化チタン ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

ガスセンサは、水素ステーションや燃料電池車などの保安用にとどまらず、近年、人間が病気ごとに固有の臭いを発することが知られるようになり、医療分野においてもその重要性が増している重要なデバイスである。そのような臭いを検出できる小型臭覚センサが実現できれば、携帯電話機等で常に健康チェックをすることが可能となると同時に、日常の健康状態のデータの蓄積により、病気時においてより正確な診断が可能になる。これらの機能の実現のためには、信頼性や携帯性の更なる向上が必要不可欠である。信頼性向上のためには、1つの測定に複数のセンサを用いる等の冗長性を持たせることが有効であり、これは集積化によって実現される。また、携帯性を向上させるためには、センサの小型化とそれに伴う低消費電力化が重要である。したがって、上記機能を実現するためには、高感度なガスセンサと知られる多孔質酸化半導体を用いたガスセンサの微細化及び集積化が必須である。それらを小型化・集積化するには、フォトリソグラフィに適合し、かつ、均一なナノ構造体を構築できる手法や、その手法に適合するナノ材料を用いる必要がある。さらに、集積化のためには高い歩留まりが必要であり、配線の位置合わせ精度を緩和するセルフアライメント技術にも対応していなければならない。

これまで、我々は、陽極酸化技術（ボトムアッププロセス）とフォトリソグラフィ技術（トップダウンプロセス）とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発してきており、アルミニウムの陽極酸化を用いたハイブリッドプロセスにより、ナノスケールの金属電極を有する室温動作単電子トランジスタの作製に成功している。また、この陽極酸化法をチタン金属に応用し、ナノスケールのチューブが配列制御した状態で互いに密着した酸化チタン(TiO_2)ナノチューブ薄膜をガラスや Si などの固体基板上に形成することに成功している(図1)。 TiO_2 は、酸化半導体の1つであり、光触媒機能も有しており、近年その特徴が注目されている材料である。そこで、本研究では、ガスセンサの集積化のために、陽極酸化技術（ボトムアッププロセス）とフォトリソグラフィとを組み合わせた局所陽極酸化セルフアライメント集積化技術を開発する。

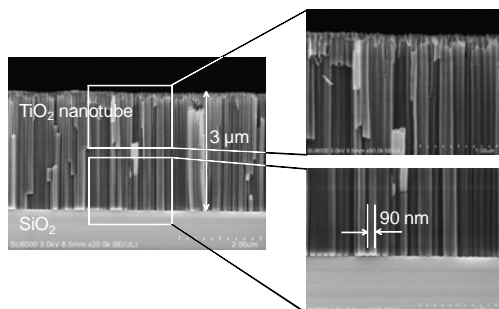


図1: Si上陽極酸化 TiO_2 ナノチューブ膜

2. 研究の目的

これまで、微小ガスセンサには、酸化半導体薄膜が用いられていたが、その感度は多孔質材料を用いた場合と比較して低かった。したがって、高感度なガスセンサアレイを構築するためには、高感度ガスセンサとして知られる多孔質酸化半導体ガスセンサの微細化及び集積化が必須である。一般的には、多孔質酸化半導体ガスセンサはゾルゲル法などによって作製されるが、それらを集積化することは困難である。また、作製した微小電極へ多孔質酸化半導体を配置するための位置合わせを必要とする。そこで、本研究では、半導体微細加工技術とボトムアッププロセスである陽極酸化技術を利用した局所陽極酸化プロセスを用いて数十 nm の孔が垂直に配列した酸化チタンナノチューブ構造体をベースとするマイクロサイズの超小型ガスセンサの作製技術を開発する。本手法は、陽極酸化した領域がそのままセンサ部となるため、電極とセンサ部との位置合わせを必要としない。つまり、セルフアライメント技術に対応している。さらに、電気化学的手法による触媒金属微粒子担持法を開発し、同一基板上に特性の異なるガスセンサを集積化する。これらの技術は、冗長性の確保によって信頼性を向上させるとともに、多成分同時測定可能なワンチップガスセンサ作製のための基本技術となり、高感度ガスセンサの機能及び携帯性を飛躍的に向上させ、安心・安全の社会の構築に大きく貢献する。

3. 研究の方法

多成分同時測定可能なワンチップガスセンサ作製のためには、マイクロガスセンサ自体を作製する技術だけでなく、微小領域に特性の異なるガスセンサを配置する必要がある。そのためには、マイクロガスセンサを作製した後にその特性を制御する技術が必要である。そこで、本研究では、マイクロガスセンサ自体を作製するための(1)局所陽極酸化技術の確立(薄膜堆積技術、パターンニング技術、陽極酸化技術)、及び特性を変化させ

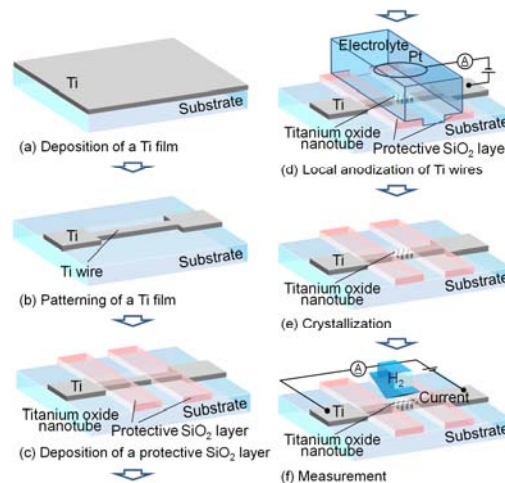


図2: 局所陽極酸化プロセスと応答特性評価

るための(2)表面修飾技術の開発を行った。

(1) 酸化チタンを用いた陽極酸化

図2に示すように、フォトリソグラフィを用いてTiマイクロワイヤを作製し、その一部を保護膜で覆うことにより、数 μm 四方の領域のTiを局所的陽極酸化した。ただし、陽極酸化で用いた溶液は、水及びフッ化アンモニウムが含まれるエチレングリコール溶液である。

(2) 表面修飾技術

マイクロガスセンサを作製した後にセンサ特性を制御するためには、触媒金属を堆積することが考えられる。しかし、異なる金属を集積化されたセンサ各々に異なる触媒金属を堆積しなければならない。そこで、本研究では、電気化学的手法を用いて触媒金属ナノ粒子をマイクロガスセンサへ均一に堆積する技術を開発した。平坦な表面に金属ナノ粒子を堆積する方法としてダブルパルス法という手法が知られていたが、本研究では、多孔質材料に触媒金属ナノ粒子を堆積する必要がある。そこで、本研究では、印加する電圧をパルスとし、その高さ、幅、電圧を印加しない時間(レストタイム)をパラメータとして金属触媒堆積プロセスを制御した。

4. 研究成果

(1) TiO_2 マイクロガスセンサの作製

図3にフォトリソグラフィ技術と陽極酸化技術とを組み合わせた局所陽極酸化によって作製した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの電子顕微鏡(SEM)像を示す。Ti電極に挟まれた $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 四方の局所領域に TiO_2 ナノチューブが形成できていることがわかる。図4に長さ $3\mu\text{m}$ 、幅 $100\mu\text{m}$ の TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの応答特性を示す。 TiO_2 ナノチューブがガスセンサとして機能することがわかる。さらに、 TiO_2 ナノチューブの壁の厚さをワイドニング処理(孔径を大きくする処理)により、感度が向上することがわかる。同時に、センサのリニアリティが向上することがわかる。

次に、水素に対する安定性の向上を行った。図5にその結果を示す。水素処理前には TiO_2 ナノチューブガスセンサは、水素に対してその応答が安定していないことがわかる。しかし、水素処理を施すことにより安定性が向上することがわかった。また、水素処理は、感度に影響を及ぼすことなく検出電流を増大させる効果もあることがわかった。

(2) 触媒金属の堆積による応答特性制御

図6にパルス列によって TiO_2 ナノチューブ表面に電気化学的に堆積した白金(Pt)ナノ粒子のSEM像を示す。 TiO_2 ナノチューブの内面表面に均一に数nmのPtナノ粒子が堆積していることがわかる。

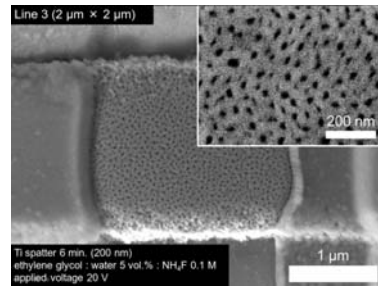


図3: 酸化チタンナノチューブマイクロガスセンサへのSEM像

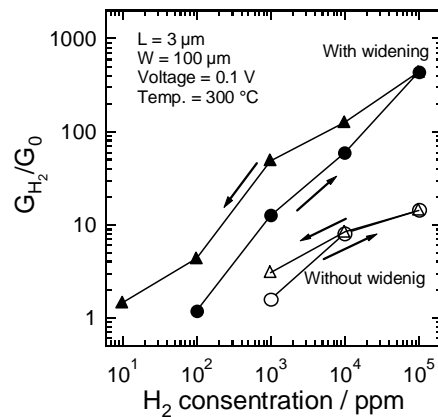


図4: 酸化チタンナノチューブガスセンサへのワイドニング処理の効果

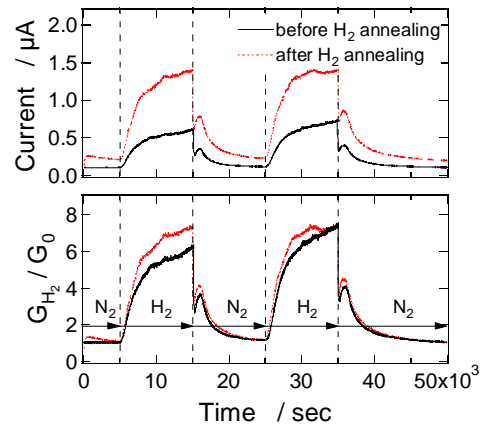


図5: 水素中での熱処理の効果

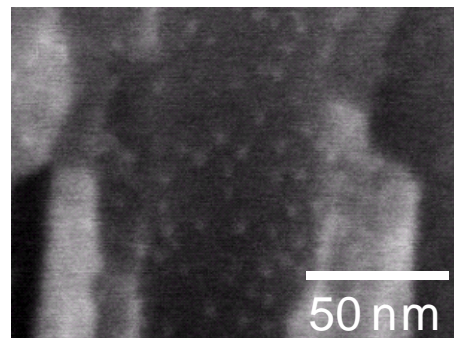


図6: パルス列によって酸化チタンナノチューブ内に堆積した白金ナノ粒子

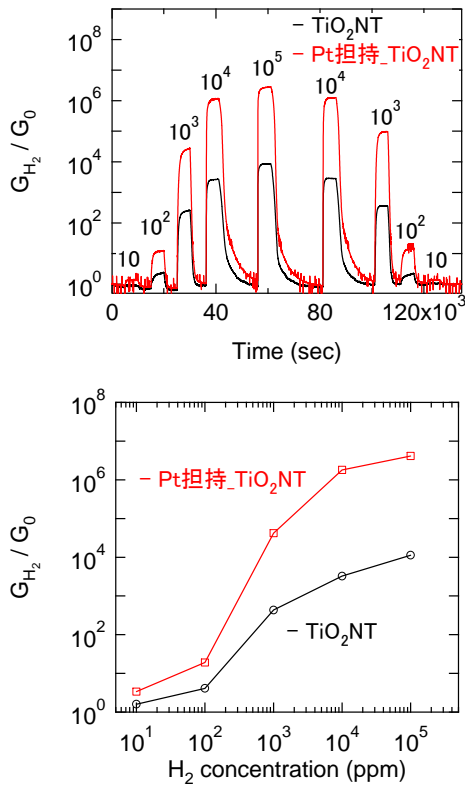


図 7: Pt ナノ粒子を堆積した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの水素に対する応答特性

(3) 触媒金属ナノ粒子の効果

図 7 に Pt ナノ粒子を堆積した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの水素に対する応答特性を示す。Pt ナノ粒子を堆積することにより感度が約 300 倍向上していることがわかる。これは、電気化学的に堆積した Pt ナノ粒子が触媒として機能していることがわかる。図 8 に Pt ナノ粒子を堆積した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの一酸化炭素 (CO) に対する応答特性を示す。Pt を堆積していない場合には、 TiO_2 ナノチューブガスセンサはほとんど CO に対して応答していないことがわかる。しかし、Pt ナノ粒子を堆積することにより、CO に対して応答を示すようになることがわかる。その感度の増加の割合は、約 2 倍である。これは、 TiO_2 ナノチューブガスセンサの触媒として Pt ナノ粒子を用いた場合、その効果は水素と CO とに対して全く異なることを示している。一方、図 9 に示すように、Pd ナノ粒子堆積した場合、水素に対して応答速度 (70%到達時間) が約 3 倍向上したが、その感度は約 1.5 倍程度であった。また、CO に対してはその応答特性には変化が見られなかった。このように、触媒金属を担持することにより異なる特性を有するマイクロガスセンサを構築することに成功した。これは、Pt や Pd を担持したセンサとしないセンサを用いることにより、水素と CO を見分けることが可能であることを意味している。

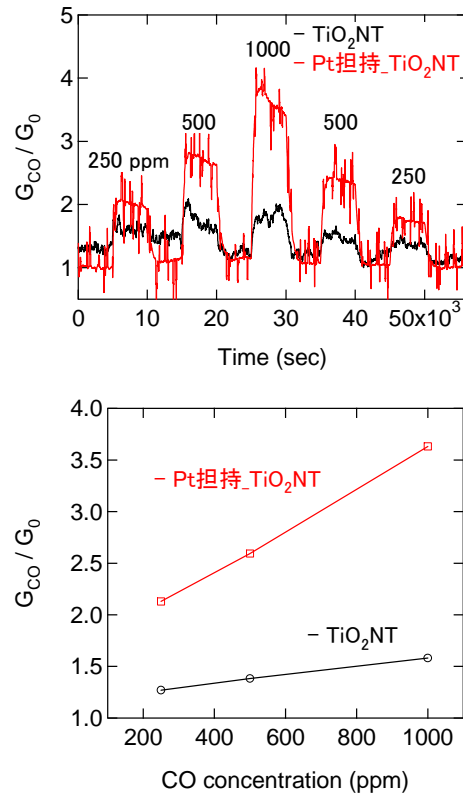


図 8: 白金ナノ粒子を堆積した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの CO に対する応答特性

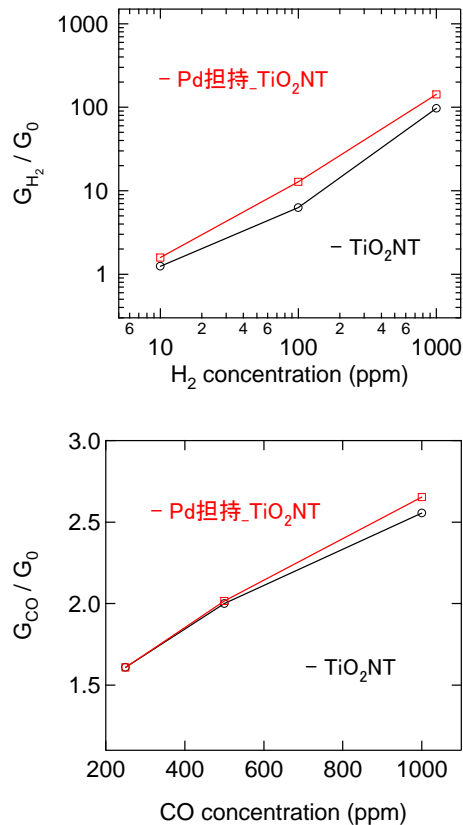


図 9: 白金ナノ粒子を堆積した TiO_2 ナノチューブマイクロガスセンサの CO に対する応答特性

ガスを見分けるためには対象ガスに対するガスセンサの応答特性が1次独立である必要がある。今後更に様々な金属触媒、あるいはガスに適した触媒を堆積し、それを集積化することによって多くのガス種を見分けることが可能になると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. 木村康男、平野愛弓、庭野道夫、「局所陽極酸化ナノファブリケーション技術」電子情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report) 115, ED2015-14 (2015) 71-74. (査読無)

2. Teng Ma, Ryota Kojima, Daisuke Tadaki, Jinyu Zhang, Yasuo Kimura, Michio Niwano, “Fabrication of polymer / TiO₂-nanotube-based hybridstructures using a solvent-vapor-assisted coating method”, Materials Research Express 1(4) (2014) 045048. (査読有)

3. 木村康男、エルファシメディ、宮孝明、庭野道夫、「電気化学的手法を用いた金属微粒子の堆積」電子情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report) 113, ED2013-12 (2013) 45-48. (査読無)

4. 木村康男、戸邊 翼、木村昭太、小島領太、平野愛弓、庭野道夫、「金属微粒子担持酸化チタンナノチューブマイクロガスセンサ」電子情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report) 114, CPM2014-90 (2014) 79-82. (査読無)

[学会発表] (計 20 件)

<国際会議>

1. 木村康男、平野愛弓、庭野道夫、「局所陽極酸化ナノファブリケーション技術」、電子情報通信学会電子デバイス研究会、東北大学、仙台、2015年4月16-17日。

2. 木村康男、平野愛弓、庭野道夫、「ナノデバイス構築のための局所陽極酸化セルフアラインメント技術」、第75回応用物理学学会秋季学術講演会、北海道大学、18p-A10-3、札幌、2014年9月17-20日。

3. 木村康男、戸邊 翼、木村 昭太、小島 領太、平野愛弓、庭野道夫、「金属微粒子担持酸化チタンナノチューブマイクロガスセンサ」電子情報通信学会 CPM 研究会、CPM2014-90、山形大学、米沢、2014年9月4-5日。

4. 木村康男、戸邊 翼、小島領太、庭野道夫、「陽極酸化 TiO₂ ナノチューブマイクロガスセンサの作製」電気化学会第81回大会(第56回化学センサ研究発表会)、3011、関西大

学千里山キャンパス、大阪府吹田市、2014年3月29-31日。

5. 戸邊 翼、小島 領太、木村康男、庭野道夫、「電気化学的手法による酸化チタンナノチューブ微小ガスセンサへの白金微粒子担持」、第61回応用物理学学会春季学術講演会、19a-E10-1、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014年3月17-20日。

6. Yasuo Kimura, “Anodization process for fabrication of nanostructured devices”, International Workshop on Energy Devices and Nanotechnology, Yamagata University, Yonezawa, Japan, Mar13-14, 2014. (Invited)

7. 木村康男、「陽極酸化によるTiO₂ナノチューブ膜の形成とその微小ガスセンサへの応用」、第10回Micro-Pattern Gas Detector研究会、京都、2013年12月13-14日。

8. Yasuo Kimura, “Fabrication of a micro gas sensor using an anodic titanium oxide nanotube film” Frontier2013, Sendai, Japan, Dec. 2-5 (2013)

9. 戸邊翼、小島領太、木村康男、庭野道夫 「水素処理による酸化チタンナノチューブ微小水素ガスセンサの特性への影響」2013年真空・表面学術合同講演会：第33回表面科学学術講演会・第54回真空に関する連合講演会 2013 Vacuum/Surface Science joint meeting、27P080、つくば国際会議場、茨城県つくば市、2013年11月26-28日。

10. Tsubasa Tobe, Ryota Kojima, Yasuo Kimura and Michio Niwano, “Effect of hydrogen treatment on characteristics of micro hydrogen gas sensors using titanium oxide nanotube films”, ACSIN-12 & ICSPM21, 7PN-57, Tsukuba, Japan, Nov. 4-8 (2013).

11. Ryota Kojima, Yasuo Kimura, Michio Niwano, “Influence of the electrolyte composition on formation process of anodic titanium oxide nanotube films”, ACSIN-12 & ICSPM21, 8aA2-4, Tsukuba, Japan, Nov. 4-8 (2013).

12. Yasuo Kimura, El Fassy Fihry Mehdi, Taka-aki Miya, Tsubasa Tobe, Ryota Kojima, and Michio Niwano, “Deposition of Homogeneous Gold Nanoparticles on rough TiO₂ Surface through the Electrochemical Method, ACSIN-12 & ICSPM21, 7PN-52, Tsukuba, Japan, Nov. 4-8 (2013).

13. Yasuo Kimura, El Fassy Fihry Mehdi, Taka-aki Miya, Tsubasa Tobe, Ryota Kojima, and Michio Niwano, “Electrochemical

deposition of gold nanoparticles on rough TiO₂ surfaces”, ECS 224th Meeting, 2362, San Francisco, CA, USA Oct. 27–Nov. 1 (2013).

14. Ryota Kojima, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, “Influence of the electrolyte composition on formation process and morphology of anodic titanium oxide nanotubes”, ECS 224th Meeting, 109, San Francisco, CA, USA Oct. 27–Nov. 1 (2013).

15. Tsubasa Tobe, Ryota Kojima, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, “Effect of hydrogen treatment on characteristics of titanium oxide nanotube micro hydrogen gas sensors” ECS 224th Meeting, 2676, San Francisco, CA, USA Oct. 27–Nov. 1 (2013).

16. Yasuo Kimura, El Fassy Fihry Mehdi, Taka-aki Miya, Tsubasa Tobe, Ryota Kojima, and Michio Niwano, “Homogeneous Deposition of Gold Nanoparticles on Rough Titanium Oxide Sur-faces by Electrochemical Process”, SSDM 2013, Fukuoka, Japan, Sept. 24–27 (2013).

17. 木村 康男、エル ファシ メディ、宮 孝明、戸邊 翼、庭野 道夫、「電気化学的手法による酸化チタン表面上への金ナノ粒子の堆積」第 74 回応用物理学関係連合講演会、18a-C11-8、同志社大学、京都、2013 年 9 月 16–20 日。

18. Yasuo Kimura, Shota Kimura, Ryota Kojima, And Michio Niwano, “Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Micro Gas Sensors through Local Anodization of Titanium Microwires”, ICSFSI-14, Gyeongju, Korea, Jun. 30–Jul. 5 (2013).

19. 木村 康男、宮 孝明、小島 領太、庭野 道夫、「陽極酸化による酸化チタンナノチューブ薄膜の形成とその光触媒分解反応の赤外分光観察」、第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム、東京工業大学蔵前会館くらまえホール、東京都目黒区、2013 年 6 月 4 日。

20. 木村 康男、エル ファシ メディ、宮 孝明、庭野 道夫「電気化学的手法を用いた金属微粒子の堆積」電子情報通信学会電子デバイス研究会、仙台(東北大学)、2013 年 4 月 19 日。

[その他]

<講演>

木村康男、「スマートフォンへの搭載を目指したにおいセンサー小型化技術」、技術情報

協会「においセンサーによる疾患診断技術の開発」、日幸五反田ビル、五反田、東京、2015 年 12 月 1 日。(招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 康男 (KIMURA Yasuo)
東京工科大学・工学部・教授
研究者番号：40312673

(2) 研究分担者

馬 騰 (Ma Tang)
東北大学・電気通信研究所・助教
研究者番号：10734543

庭野 道夫 (NIWANO Michio)
東北大学・電気通信研究所・教授
研究者番号：20134075

平野 愛弓 (HIRANO Ayumi)
東北大学・医工学研究科・准教授
研究者番号：80339241