

酸化物半導体ガスセンサの高性能化に向けた 3次元ナノ構造膜の直接合成と微構造制御

産業技術総合研究所 荻上輝顕

Direct Synthesis and Microstructural Control of Three-Dimensional Nanostructured Films
for Enhanced Performance of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors

Teruaki Fuchigami

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

本研究では、架橋性配位低分子を利用した溶液プロセスを応用し、ガスセンサ基板上への3次元ナノ構造膜の直接合成について検討した。その結果、シュウ酸ニオブ水溶液を用いた水熱合成により、*c*軸配向したNb₂O₅ナノロッドがPt-Al₂O₃基板上に放射状に形成することを明らかにした。また、ナノロッドの短軸径はシュウ酸ニオブ水溶液中のNb濃度に依存することが明らかとなり、最小で約10 nmのナノロッドが得られた。得られたNb₂O₅ナノロッド膜のセンサ特性を調査した結果、極性分子に対して選択性を示し、特にアセトンガスに対しては100 ppbの低濃度においても応答が得られた。さらに、本Nb₂O₅膜がウニ状にナノロッドが集積したNb₂O₅と同様の選択性を示したことから、アセトンガス選択性の起源がNb₂O₅の配向構造であることが示唆された。

This study investigated the direct synthesis of three-dimensional nanostructured films on gas sensor substrates using a solution-based process with cross-linkable coordination small molecules. Radially assembled, *c*-axis-oriented Nb₂O₅ nanorods were successfully formed on Pt-Al₂O₃ substrates by hydrothermal synthesis using an aqueous niobium oxalate solution. The short-axis diameter of the nanorods depended on the Nb concentration and reached a minimum of approximately 10 nm. The resulting Nb₂O₅ nanorod films exhibited selective responses to polar molecules and showed clear responses to acetone gas even at a low concentration of 100 ppb. Since the Nb₂O₅ nanorod films exhibited similar selectivity to that of urchin-like Nb₂O₅ assemblies composed of aggregated nanorods, these results suggest that the acetone selectivity originates from the oriented structure of Nb₂O₅ nanorods.

1. はじめに

酸化物半導体を用いたガスセンサは、呼吸や皮膚ガス中に含まれる微量なガス分子を検知することにより、がんや糖尿病などの疾病診断への応用が期待されている。しかし、これらのバイオマーカーガスは周囲の共存ガスと比較して極めて低濃度で存在するため、ガスセンサには高感度かつ高選択性が求められる。高感度化に向けた設計指針として、酸化物半導体一次粒子の粒径制御(サイズ効果)および細孔構造の形成が提唱されている^{1,2)}。特に、粒子径を10 nm以下にまで微細化することで、表面空乏層の重なり起因して感度が大幅に向上することが知られている。一方で、粒径の過度な低下は構造安定性の低下や、ガス拡散に必要な細孔径の減少を引き起こし、結果として感度低下を招く場合がある。そのため、高感度化を実現するためには、ナノサイズ化に加えて、配向性や集積構造を制御した細孔形成および構造安定性の付与が不可欠である。

また、近年のMEMS技術の進展により、小型・低消費電力な半導体式ガスセンサが実用化されている。MEMSガスセンサでは、酸化物半導体膜を均一に加熱するため、膜厚を数百nm以下に抑える必要があるが、粒子塗布法による成膜では厚膜化しやすいという課題がある。このような背景から、ナノロッド、ナノワイヤー、ナノシートなどが配向集積した三次元ナノ構造をセンサ素子上に直接形成する手法の確立、およびそれらの微構

造とセンサ特性との相関解明が求められている。

我々はこれまでに、架橋性配位低分子を用いた溶液プロセスを開発し、ウニ状 Nb_2O_5 粒子やラズベリー状 Co_3O_4 粒子を合成するとともに、それらをガスセンサ素子に搭載することで高感度化および高選択性を達成してきた^{3,4)}。本研究では、これらの溶液プロセスおよび集積化技術を応用し、ガスセンサ電極基板上に三次元ナノ構造膜を直接合成する手法の確立を目的とした。さらに、得られたナノ構造膜の微構造制御を行い、ナノ構造とセンサ特性との相関を明らかにするとともに、ガスセンサの高性能化を目指した。

2. 実験方法

2.1 Nb_2O_5 ナノ構造膜の合成

センサ素子 (Pt 楕形電極 Al_2O_3 基板) をオゾンクリーナー (Filgen, Inc., Aichi Japan) 内で 20 min UV 処理し、表面の洗浄および親水化した。その後、polytetrafluoroethylene (PTFE) 容器 (SAN-AI Kagaku CO. Ltd, Japan) の壁面に PTFE テープにより固定した。 Nb_2O_5 の前駆体溶液であるシュウ酸ニオブ水溶液は、ニオブ酸 (Mitsuwa's Pure Chemicals, Osaka Japan) をシュウ酸水溶液に溶解させて合成した⁵⁾。この溶液を任意の Nb 濃度となるように蒸留水で希釈し、10 mL を PTFE 容器に加えた。この容器をステンレス製耐圧容器 (SAN-AI Kagaku CO. Ltd, Japan) に封入した後、200 °C、2 h 加熱して水熱処理を施した。センサ素子を PTFE 容器から取り外し、流水洗浄した後、60 °C の恒温炉で一晩乾燥させた。微構造を電解放出型走査電子顕微鏡 (SU8020, Hitachi High-Tech Corporation, Tokyo Japan) により観察した。

2.2 センサ特性評価

Nb_2O_5 ナノ構造膜を形成させたセンサ素子をガラスセルに封入し、センサ駆動温度を 600 °C として、乾燥空気中のセンサ抵抗値 (R_a) および 25-500 ppb のターゲットガス (アセトン、酢酸、アセトアルデヒド、エチレン) 中での抵抗値 (R_g) をデータロガー (Graphtec Corporation, Yokohama Japan) を用いて測定し、 R_a/R_g を応答値として算出した。

3. 結果と考察

3.1 Nb_2O_5 ナノ構造膜の合成

水熱処理前後のセンサ素子の XRD パターンを Fig. 1 に示す。水熱処理前では、基板および電極に由来する Al_2O_3 および Pt の回折ピークのみが観測された。一方、Nb 濃度 0.5 mmol L⁻¹ のシュウ酸ニオブ水溶液中で水熱処理したセンサ素子では、22.6° にシャープな回折ピーク、28.5° にブロードな回折ピークが確認された (Fig. 1(b), (c))。これらは、それぞれ擬六方晶 Nb_2O_5 (TT- Nb_2O_5 , JCPDS No. 28-0317) の (001) 面および (100) 面に帰属される。Fig. 2 に水熱処理前後の Al_2O_3 基板表面の SEM 像を示す。水熱処理後、基板表面にはロッド状析出物が形成されていることが確認された (Fig. 2(b))。XRD の結果と併せて、これらの析出物は c 軸方向に優先成長した Nb_2O_5 ロッド状結晶であると考えられる。ナノロッドの短軸径は約 50 nm であり、ロッド間には最大約 60 nm の空隙が形成されていた。 Al_2O_3 基板表面が比較的露出した部分を

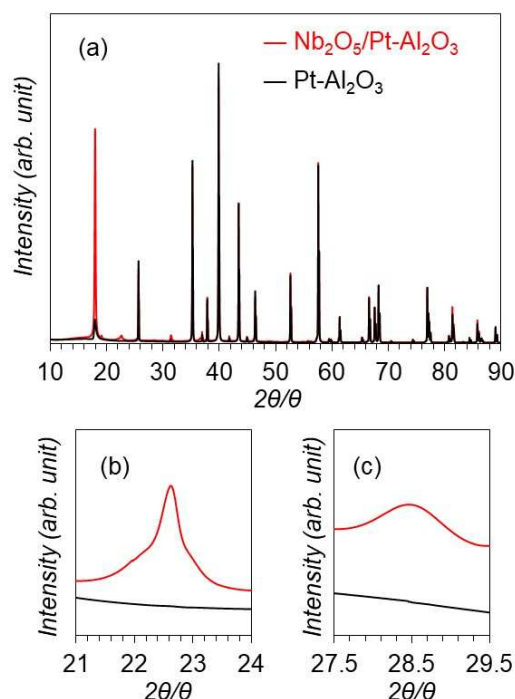


Fig. 1 XRD patterns of Pt- Al_2O_3 sensor substrate and Nb_2O_5 film-deposited Pt- Al_2O_3 substrate

観察した結果、ロッド状結晶が放射状に成長している様子が観察された (Fig.2(c)) Nb_2O_5 ナノロッド膜を有する Pt- Al_2O_3 基板の破断面 SEM 像を Fig. 3 に示す。基板表面から垂直方向に約 100 nm の領域には緻密な膜が形成されており、その上部にさらに約 100 nm の厚さのナノロッド成長層が確認された。これらの結果から、成膜後の XRD パターンにおいて観測された 28.5° の回折ピークは緻密層由来であることが示唆された。ナノロッドは基板面に対して傾斜して成長し、その成長起点は緻密膜上に存在していた。ナノロッド表面から新たな枝分かれ成長が認められないことから、本構造は樹状結晶成長とは異なる成長様式で形成されたと考えられる。さらに、 Al_2O_3 基板の粒界近傍に形成されたウニ状 Nb_2O_5 膜においても膜厚や形状に顕著な差異は認められなかったことから、本ナノロッド膜は溶液と接触した基板上での不均一核生成によって形成されたと推察される。

Nb 濃度 5 mmol L^{-1} のシュウ酸ニオブ水溶液を用いて水熱合成した Nb_2O_5 ナノロッド膜の SEM 像を Fig. 4 に示す。基板上のナノロッド膜に加え、粒子状のウニ状構造体の析出が確認された。Fig. 4(b) より、ナノロッドの短軸径は約 10 nm と見積もられ、Nb 濃度 0.5 mmol L^{-1} の条件と比較して約 1/5 に減少していた。

我々は既報において、攪拌下の水熱法によりウニ状 Nb_2O_5 粒子を合成し、その形成過程を明らかにしている⁹⁾。その形成機構では、シュウ酸分子上の二つのカルボキシル基が粒成長抑制および粒子集積の双方に寄与し、反応初期に球状コア粒子が生成する。反応後期にはシュウ酸の分解に伴い、溶解再析出によってナノロッドが放射状に成長する。本研究において Pt- Al_2O_3 基板を浸漬した条件では、シュウ酸分子が基板表面での粒子集積 (不均一核生成) を促進すると同時に粒成長を抑制した結果、初期に緻密膜が形成され、その後にナノロッド成長が進行したと考えられる。また、高 Nb 濃度条件で観察されたウニ状粒子の析出は、過飽和度の増大により溶液中で粒子が生成し、ブラウン運動によって基板に衝突・堆積した結果であると考えられる。さらに、過飽和度の増大により基板上の核生成密度が増加したことが、ナノロッド短軸径の微細化につながったものと推察される⁷⁾。以上より、本溶液プロセスによりセンサ電極基板上に放射状 Nb_2O_5 ナノロッド膜を直接形成できることが示されたが、粒子堆積の抑制と、高感度化に向けて短軸径 10 nm 以下を達成するためにはさらなる条件最適化が必要である。

3.2 センサ特性

Nb 濃度 0.5 mmol L^{-1} の条件で合成した Nb_2O_5 ナノロッド膜は、空気中において 1.9-2.0 M Ω の比較的高い抵抗値を示した。Fig. 3 より、本 Nb_2O_5 膜はセンサ素子全面を被覆していると考えられるため、この高い抵抗値は Nb_2O_5 材料自体に起因するものである。これは、 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 価数変動に伴う電子局在によりキャリア移動度が低下したためであると推察される。また、Nb の価数は酸素欠陥の生成に影響される。我々は、同条件で合成

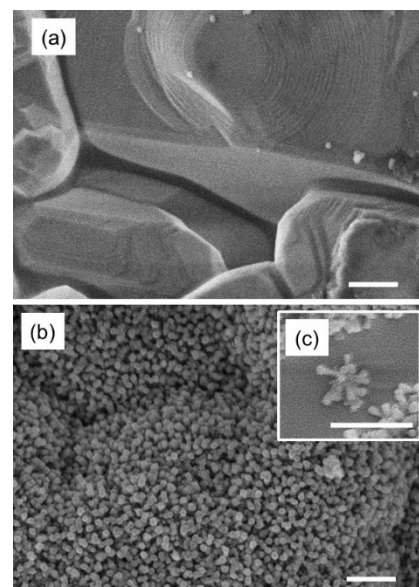


Fig. 2 SEM images of the surfaces of Al_2O_3 substrates (a) before and (b) after hydrothermal treatment in a niobium oxalate solution (Nb concentration: 0.5 mmol L^{-1}) (c) Enlarged view of Nb_2O_5 nanorod film formed on the Al_2O_3 substrate. Each scale bar represents 500 nm

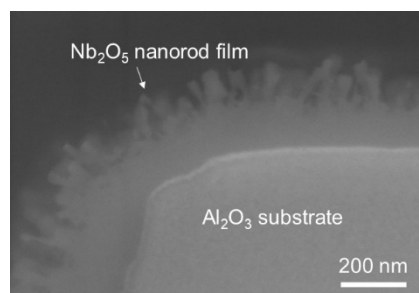


Fig. 3 SEM image of the fractured surface of Nb_2O_5 nanorod-film/ Al_2O_3 substrates

したウニ状 Nb_2O_5 粒子が比較的多くの酸素欠陥を含有することを報告している⁵⁾。また、酸素欠陥により材料内に分極が生じ、極性分子に対する選択性が向上することを報告している⁴⁾。Fig. 5 に示す各種ガス (25–500 ppb) に対する応答結果からも、 Nb_2O_5 ナノロッド膜は非極性分子であるエチレンに対しては低い応答を示す一方、極性分子であるアセトン、酢酸、アセトアルデヒドに対して顕著な応答を示した。特にアセトンガスに対して選択性を示し、濃度 100 ppb においても 1 を超える応答値が得られた。我々は Nb_2O_5 ナノロッド膜の他に、短軸径 5–8 nm のウニ状 Nb_2O_5 ナノ粒子を SnO_2 ナノシート半導体式ガスセンサ上に担持することで、アセトンに対して高い選択性を示し、40 ppt で 1.73 の応答値を得たことを報告している³⁾。この高い応答性は SnO_2 層とのヘテロ接合界面効果および 10 nm 以下の短軸径に起因するものであるが、本実験結果と併せると、アセトンに対する選択性は Nb_2O_5 ナノロッドの粒径 (短軸径) に依らず、 c 軸に配向成長した Nb_2O_5 の結晶面が期限であることが示唆された。

4. 結論

本研究では、シュウ酸を架橋性配位低分子として利用した溶液プロセスを応用し、センサ基板上に Nb_2O_5 ナノロッドが放射状に成長した三次元ナノ構造膜を直接合成する手法を確立した。 Nb_2O_5 の結晶成長は基板表面における不均一核生成を起点として、 c 軸配向したナノロッド構造が緻密な膜上に形成されることを確認した。得られた Nb_2O_5 ナノロッド膜は、ウニ状にナノロッドが集積した Nb_2O_5 粒子と類似した選択性を示すことが分かった。一方、応答値は低く、センサの高性能化には粒径の減少や粒子堆積の抑制に向けた合成条件の最適化および電気的・表面物性評価が必要である。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) N. Yamazoe and K. Shimanoe, *Journal of Sensors*, 1-21 875704 (2009).
- 2) K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, and K. Shimanoe, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5319–5326, 6, 7 (2014).
- 3) C. Li, K. Kim, T. Fuchigami, T. Asaka, K. Kakimoto, and Y. Masuda, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 393 (2023).
- 4) P. G. Choi, T. Fuchigami, K. Kakimoto, and Y. Masuda, *ACS Sensors*, 1665–1673, 5, 6 (2020).
- 5) T. Fuchigami, M. Kuroda, S. Nakamura, M. Haneda, and K. Kakimoto, *Nanotechnology*, 31(9), (2020).
- 6) T. Fuchigami, H. Yamamoto, N. Tanibata, M. Nakayama and K. Kakimoto, *Physica Status*

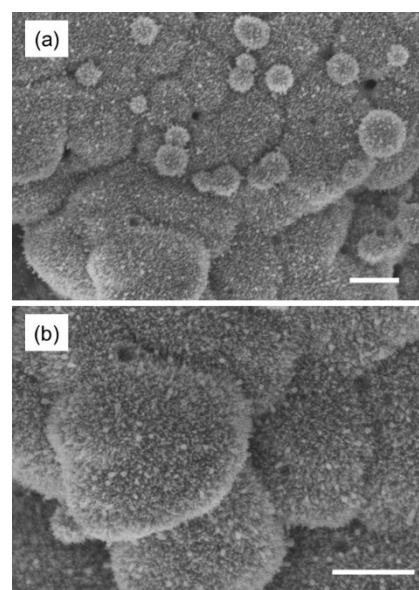


Fig. 4 SEM images of Nb_2O_5 nanorod films synthesized with niobium oxalate solution (Nb concentration: 5 mmol L^{-1}). Each scale bar represents 500 nm.

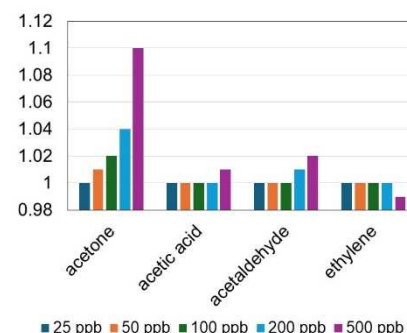


Fig. 5 Gas sensor response of Nb_2O_5 nanorod film synthesized with niobium oxalate solution (Nb concentration: 0.5 mmol L^{-1})

NSG Found. Mat. Sci. Eng. Rep.

Solidi B, 259, 2100642, (2022).

7) S. Kanazawa, Y. Oaki and H. Imai, Nanoscale Advances, 4, 1538 (2022).