

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7593687号
(P7593687)

(45)発行日 令和6年12月3日(2024. 12. 3)

(24)登録日 令和6年11月25日(2024. 11. 25)

(51)Int. Cl.

G 0 1 N 27/12 (2006. 01)

F I

G 0 1 N 27/12 B

G 0 1 N 27/12 C

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21)出願番号	特願2023-502307(P2023-502307)	(73)特許権者	503360115
(86)(22)出願日	令和4年2月15日(2022. 2. 15)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/005989		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87)国際公開番号	W02022/181400	(74)代理人	100147485
(87)国際公開日	令和4年9月1日(2022. 9. 1)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	令和5年4月10日(2023. 4. 10)	(74)代理人	230118913
(31)優先権主張番号	特願2021-29146(P2021-29146)		弁護士 杉村 光嗣
(32)優先日	令和3年2月25日(2021. 2. 25)	(74)代理人	100165696
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 川原 敬祐
		(72)発明者	真島 豊
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
		(72)発明者	ファン チョン トウエ
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスセンサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁表面を有する基板と、
前記基板の前記絶縁表面上に形成された、第1パッド電極及び第2パッド電極と、
前記第1パッド電極と前記第2パッド電極とを連結し、前記基板の前記絶縁表面上に形成された、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなるナノワイヤと、
前記ナノワイヤと接触した、前記ナノワイヤを構成する金属とは異種の金属の酸化物の高抵抗半導体からなる酸化物層であって、(I)前記基板の前記絶縁表面と前記ナノワイヤとの間に位置し、前記ナノワイヤの下面と接触する、又は、(II)前記ナノワイヤ上に位置し、前記ナノワイヤの上面と接触する、の一方又は両方を少なくとも満たす酸化物層と、
を有し、
前記ナノワイヤの線幅が、5nm以上150nm以下であり、
前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間に電流を流し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、ガスを検出するガスセンサ。

【請求項2】

絶縁表面を有する基板と、

前記基板の前記絶縁表面上に形成された、第 1 パッド電極及び第 2 パッド電極と、
前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極とを連結し、前記基板の前記絶縁表面上に形成された、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなるナノワイヤと、

前記ナノワイヤと接触した、前記ナノワイヤを構成する金属とは異種の金属の酸化物の高抵抗半導体からなる酸化物層であって、(I) 前記基板の前記絶縁表面と前記ナノワイヤとの間に位置し、前記ナノワイヤの下面と接触する、又は、(II) 前記ナノワイヤ上に位置し、前記ナノワイヤの上面と接触する、の一方又は両方を少なくとも満たす酸化物層と、
を有し、

10

前記ナノワイヤの厚さが、1 nm 以上 20 nm 以下であり、

前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間に電流を流し、前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、ガスを検出するガスセンサ。

【請求項 3】

絶縁表面を有する基板と、

前記基板の前記絶縁表面上に形成された、第 1 パッド電極及び第 2 パッド電極と、
前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極とを連結し、前記基板の前記絶縁表面上に形成された、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなるナノワイヤと、

20

前記ナノワイヤと接触した、前記ナノワイヤを構成する金属とは異種の金属の酸化物の高抵抗半導体からなる酸化物層であって、(I) 前記基板の前記絶縁表面と前記ナノワイヤとの間に位置し、前記ナノワイヤの下面と接触する、又は、(II) 前記ナノワイヤ上に位置し、前記ナノワイヤの上面と接触する、の一方又は両方を少なくとも満たす酸化物層と、
を有し、

前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間に電流を流し、前記第 1 パッド電極と前記第 2 パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、酸素ガスを検出するガスセンサ。

30

【請求項 4】

前記ナノワイヤの長さが 80 nm 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【請求項 5】

前記酸化物層を構成する前記高抵抗半導体が、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、酸化ニッケル、セリウム - ジルコニウム酸化物、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ロジウム、及び酸化ハフニウムから選ばれた一種以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

40

【請求項 6】

前記酸化物層の厚さが 5 nm 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【請求項 7】

前記ナノワイヤと前記酸化物層とがオーミック接触している、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【請求項 8】

前記基板が、ガラス基板、アルミナ基板、ジルコニア基板、及び酸化シリコン膜が表面に形成されたシリコン基板のいずれかである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

50

【請求項 9】

前記第 1 パッド電極及び前記第 2 パッド電極が、前記ナノワイヤと同種の金属からなる、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、特定の金属からなるナノワイヤと高抵抗半導体からなる酸化物とを組み合わせたガスセンサに関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、種々のガスセンサが、日常生活を支える電気器具、車両、船舶、航空機等で使用されている。例えば、自動車には、エンジンの燃焼効率を向上させ、排気ガスが環境基準を満たすようにするために、エンジンに供給する空気と燃料の混合比率を制御する必要がある、その制御システムの中で、例えば特許文献 1 に記載されるような、固体電解質（例えばジルコニア）を用いた酸素ガスセンサが用いられている。また、酸素ガスセンサとしては、特許文献 2 に記載されるような、酸化物半導体を用いた抵抗型酸素ガスセンサも知られている。

【0003】

また、非特許文献 1 には、ガラス基板上に、第 1 パッド電極及び第 2 パッド電極と、これらパッド電極を連結する白金ナノワイヤとを形成したガスセンサが記載されている。このガスセンサでは、第 1 パッド電極と第 2 パッド電極との間に定電圧を印加した状態で、第 1 パッド電極と第 2 パッド電極との間で検出される抵抗の変化に基づいて、水素ガスを検出している。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2015 - 137998 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 149189 号公報

【非特許文献】**【0005】**

【非特許文献 1】F. Yang et al., The Surface Scattering-Based Detection of Hydrogen in Air Using a Platinum Nanowire, Nano Lett. 12 (2012) 2924-2930

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

特許文献 1 に記載されるような、固体電解質を用いた酸素ガスセンサは、基準ガスを必要としており、酸素に対する感度が十分でなく、応答速度が遅い（応答時間が数十秒程度）という問題を有している。また、特許文献 2 に記載されるような、酸化物半導体を用いた抵抗型酸素ガスセンサも、動作温度が 900 や 600 といった非常に高温の場合には 10 秒以下の応答速度が得られるものの、動作温度が 300 程度の比較的低温の場合には応答時間が数百秒以上となり、応答速度が遅く、産業のニーズを満たしているとはいえない状況にある。

【0007】

また、非特許文献 1 に記載された白金ナノワイヤを用いたガスセンサでは、水素ガスを検出しており、酸素ガスを検出することは記載されていない。つまり、酸素ガスに対する応答速度や感度といったセンサ特性について、何ら検証されていない。

【0008】

そこで本発明は、上記課題に鑑み、酸素ガスに対して応答速度が速く、感度が高いガスセンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討し、以下の知見を得た。本発明者らは、白金（Pt）など特定の金属からなるナノワイヤと、特定の高抵抗半導体からなる酸化物層とを組み合わせたガスセンサを着想した。ナノワイヤと高抵抗半導体からなる酸化物層とを接触させて配置することにより、ナノワイヤ中をキャリア（酸素空孔、電子等）が通過する第1の伝導パスに加えて、キャリア（酸素空孔、電子等）がナノワイヤから酸化物層に注入され、酸化物層中を移動し、再びナノワイヤに戻る経路の第2の伝導パスが形成される。この2つの伝導パスの存在によって、酸素ガスに対して応答速度が速く、感度が高いという顕著な効果を得ることができることを本発明者らは見出した。

【 0 0 1 0 】

以上の知見に基づいて完成された本発明の要旨構成は以下のとおりである。

[1] 絶縁表面を有する基板と、

前記基板の前記絶縁表面上（on or above）に形成された、第1パッド電極及び第2パッド電極と、

前記第1パッド電極と前記第2パッド電極とを連結し、前記基板の前記絶縁表面上（on or above）に形成された、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなるナノワイヤと、

前記ナノワイヤと接触した、前記ナノワイヤを構成する金属とは異種の金属の酸化物の高抵抗半導体からなる酸化物層であって、（I）前記基板の前記絶縁表面と前記ナノワイヤとの間に位置し、前記ナノワイヤの下面と接触する、又は、（II）前記ナノワイヤ上（on）に位置し、前記ナノワイヤの上面と接触する、の一方又は両方を少なくとも満たす酸化物層と、

を有し、

前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間に電流を流し、前記第1パッド電極と前記第2パッド電極との間で検出される電気信号の変化に基づいて、ガスを検出するガスセンサ。

【 0 0 1 1 】

[2] 前記ナノワイヤの線幅が、5 nm以上であり、かつ、150 nm以下であり、好ましくは50 nm以下であり、より好ましくは30 nm以下である、上記[1]に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 2 】

[3] 前記ナノワイヤの厚さが、1 nm以上であり、かつ、20 nm以下であり、好ましくは10 nm以下である、上記[1]又は[2]に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 3 】

[4] 前記ナノワイヤの長さが80 nm以上であり、好ましくは400 nm以上であり、かつ、1 m以下である、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 4 】

[5] 前記酸化物層を構成する前記高抵抗半導体が、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、酸化ニッケル、セリウム-ジルコニウム酸化物、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ロジウム、及び酸化ハフニウムから選ばれた一種以上である、上記[1]～[4]のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 5 】

[6] 前記酸化物層の厚さが5 nm以上であり、好ましくは100 nm以下である、上記[1]～[5]のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 6 】

[7] 前記ナノワイヤと前記酸化物層とがオーミック接触している、上記[1]～[6]のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 7 】

【 8 】前記基板が、ガラス基板、アルミナ基板、ジルコニア基板、及び酸化シリコン膜が表面に形成されたシリコン基板のいずれかである、上記【 1 】～【 7 】のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 8 】

【 9 】前記第 1 パッド電極及び前記第 2 パッド電極が、前記ナノワイヤと同種の金属からなる、上記【 1 】～【 8 】のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【 0 0 1 9 】

【 1 0 】前記ガスが酸素ガスである、上記【 1 】～【 9 】のいずれか一項に記載のガスセンサ。

【発明の効果】

10

【 0 0 2 0 】

本発明のガスセンサは、酸素ガスに対して応答速度が速く、感度が高い。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1 A】本発明の一実施形態によるガスセンサ 1 0 0 の模式的な斜視図である。

【図 1 B】ガスセンサ 1 0 0 の模式的な上面図である。

【図 1 C】図 1 B の I - I 断面図である。

【図 1 D】図 1 B の II - II 断面図である。

【図 2】(A) ～ (E) は、本発明の一実施形態によるガスセンサ 1 0 0 の製造工程を説明する図である。

20

【図 3】ナノワイヤの線幅 W 及び線長 L を種々の値としたガスセンサ上面の S E M 像である。

【図 4】実験例 1 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 5】実験例 2 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 6】実験例 3 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 7 A】実験例 4 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 7 B】実験例 4 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 8 A】実験例 5 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 8 B】実験例 5 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 9】実験例 6 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

30

【図 1 0】実験例 7 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 1 1】実験例 8 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 1 2】実験例 9 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 1 3】(A) 及び (B) は、実験例 1 0 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【図 1 4】実験例 1 1 における電流 I の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

(ガスセンサ)

図 1 A、図 1 B、図 1 C 及び図 1 D を参照して、本発明の一実施形態によるガスセンサ 1 0 0 は、基板 1 0 と、第 1 パッド電極 1 2 A 及び第 2 パッド電極 1 2 B と、特定の金属からなるナノワイヤ 1 4 と、高抵抗半導体からなる酸化物層 1 6 と、を有する。第 1 パッド電極 1 2 A 及び第 2 パッド電極 1 2 B は、基板 1 0 上 (on or above) に形成される。ナノワイヤ 1 4 は、第 1 パッド電極 1 2 A と第 2 パッド電極 1 2 B とを連結し、基板 1 0 上 (on or above) に形成される。酸化物層 1 6 は、ナノワイヤ 1 4 と接触するように形成される。詳細な作用効果は後述するが、本実施形態では、このナノワイヤ 1 4 / 酸化物層 1 6 の接触により、酸素ガスに対する高速応答及び高感度が実現される。なお、本明細書において「A formed on or above B」とは、B 上に直接に、又は、間に別の層を介して間接的に A が形成されることを意味するものとする。

40

【 0 0 2 3 】

50

〔ガス検出の機構〕

ガスセンサ１００では、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間に電流を流し、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間で検出される電気信号の変化に基づいて、ガスを検出する。例えば図１Ｂに示すように、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間に、直列に電源１８及び電流計２０を接続し、これと並列に電圧計２２を接続する。この場合、電源１８によって、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間に定電圧を印加した状態で、電流計２０によって、第１パッド電極と第２パッド電極との間における電流の変化を検出し、検出される電流の変化に基づいて、ガスが検出される。あるいは、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間に定電流を流した状態で、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間で検出される電圧の変化に基づいて、ガスを検出することもできる。また、上記の電流又は電圧の変化に代えて、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとの間との間で検出される抵抗の変化に基づいて、ガスを検出することもできる。すなわち、上記の「電気信号」とは、電流、電圧、又は抵抗を意味する。本実施形態では、２端子でガスセンサの回路を構成できるので、配線や回路を増やすことがなく、ガスセンサを構築できる。本実施形態において検出されるガスの種類は特に限定されないが、本実施形態は酸素ガスを検出するのに好適である。

10

【００２４】

〔基板〕

基板１０は、第１パッド電極１２Ａ及び第２パッド電極１２Ｂ、並びに、ガス検出部となるナノワイヤ１４及び酸化物層１６を支持する。基板１０は、絶縁表面を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、ガラス基板、アルミナ基板、ジルコニア基板などの絶縁性基板や、酸化シリコン膜が表面に形成されたシリコン基板などのいずれかを用いることができる。基板１０の形状及び寸法は特に限定されないが、主表面形状が矩形である基板を用いる場合、寸法は例えば、縦：１０～３００ｍｍ×横：１０～３００ｍｍ×厚さ：０．３～１．２ｍｍの範囲とすることができる。

20

【００２５】

〔第１パッド電極及び第２パッド電極〕

第１パッド電極１２Ａ及び第２パッド電極１２Ｂは、ナノワイヤ１４に電流を供給し、かつ、ガスの濃度変化に対応した電気信号の変化を検出するために必要な一対の電極である。第１パッド電極１２Ａ及び第２パッド電極１２Ｂは、基板１０の絶縁表面上（on or above）に形成される限り、その形状及び寸法は特に限定されないが、主表面の形状を矩形とする場合、寸法は例えば、縦：３０～５００μｍ×横：３０～５００μｍ×厚さ：１０～５００ｎｍの範囲とすることができる。第１パッド電極１２Ａ及び第２パッド電極１２Ｂを構成する金属は、特に限定されず、任意の金属であってよいが、プロセス簡易性の観点から、後述のナノワイヤと同種の金属であることが好ましい。

30

【００２６】

〔ナノワイヤ〕

ナノワイヤ１４は、第１パッド電極１２Ａと第２パッド電極１２Ｂとを連結し、基板１０の絶縁表面上（on or above）に形成される、ガス検出部を構成する要素の一つである。ナノワイヤ１４は、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなることが肝要であり、その中でも、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、及びこれらの合金から選ばれた一種以上からなることが好ましく、白金（Pt）及びこの合金から選ばれた一種以上からなることが最も好ましい。ナノワイヤ１４に用いられるこれらの元素は、白金族元素であり触媒として機能する。触媒としての白金族元素は、ガスを活性化し、ガスの吸着及び酸化物とガスとの化学反応を促進させ、吸着する酸素量を増やして、酸素イオンを増大させる効果がある。これらの触媒効果により、ガス応答の感度が向上する。

40

【００２７】

50

ナノワイヤ14の形状は特に限定されないが、図1Dに示すように、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面形状が矩形であることが好ましい。

【0028】

ナノワイヤ14の線幅Wは、nmオーダー（すなわち1 μ m未満）であれば特に限定されないが、酸素ガスに対する高速応答及び高感度をより十分に実現する観点から、150nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることがさらに好ましい。また、ナノワイヤ14の線幅Wは、高速応答及び高感度の観点からは狭いほど好ましいため、その下限は特に限定されない。しかし、プロセス上の制約から、ナノワイヤ14の線幅Wは5nm以上であることが好ましい。

【0029】

ナノワイヤ14の厚さは、特に限定されないが、酸素ガスに対する高速応答及び高感度をより十分に実現する観点から、20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。また、ナノワイヤ14の厚さは、高速応答及び高感度の観点からは薄いほど好ましいため、その下限も特に限定されない。しかし、プロセス上の制約及びナノワイヤとしての電気伝導の観点から、ナノワイヤ14の厚さは1nm以上であることが好ましい。

【0030】

ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面積は、特に限定されないが、酸素ガスに対する高速応答及び高感度をより十分に実現する観点から、3000nm²以下であることが好ましく、1500nm²以下であることがより好ましく、1000nm²以下であることがさらに好ましく、600nm²以下であることがさらに好ましく、500nm²以下であることがさらに好ましく、300nm²以下であることがさらに好ましい。ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面積は、高速応答及び高感度の観点からは小さいほど好ましいため、その下限も特に限定されない。しかし、プロセス上の制約から、ナノワイヤ14の延在方向に垂直な断面積は、15nm²以上であることが好ましい。

【0031】

ナノワイヤ14の長さLは、特に限定されないが、酸素ガスに対する高速応答及び高感度をより十分に実現する観点から、80nm以上であることが好ましく、400nm以上であることがより好ましい。ナノワイヤ14の長さLは、高速応答及び高感度の観点からは長いほど好ましいため、その上限も特に限定されない。しかし、プロセス上の制約から、ナノワイヤ14の長さLは1m以下であることが好ましい。

【0032】

[酸化物層]

酸化物層16は、高抵抗半導体からなり、ナノワイヤ14と接触している。本実施形態は、このナノワイヤ14/酸化物層16の接触により、酸素ガスに対する高速応答及び高感度が実現される。ナノワイヤ14/酸化物層16の接触態様としては、酸化物層16が、(I)基板10の絶縁表面とナノワイヤ16との間に位置し、ナノワイヤ14の下面と接触する、又は、(II)ナノワイヤ14上(on)に位置し、ナノワイヤ14の上面と接触する、の一方又は両方を少なくとも満たすことが肝要である。

【0033】

図1Aに示すように、本実施形態は上記態様(I)に関し、基板10の絶縁表面上(on)に酸化物層16が位置し、当該酸化物層16上(on)に、第1パッド電極12A及び第2パッド電極12B並びにナノワイヤ14が位置する。ただし、本発明はこれに限定されず、上記態様(II)に関してもよく、例えば、基板10の絶縁表面上(on)に第1パッド電極12A及び第2パッド電極12B並びにナノワイヤ14が位置し、このナノワイヤ14上(on)に酸化物層16を形成してもよい。上記態様(I)及び(II)は、ナノワイヤ14が酸化物層16に埋設される場合や、酸化物層16がナノワイヤ14の上面、下面に加えて、側面にも接触する場合をも包含する。

【0034】

酸化物層16を構成する高抵抗半導体は、300 における抵抗率が1 Ω ・m以上10

10

20

30

40

50

0.000 Ω・m以下の酸化物半導体であればよく、例えば、酸化セリウム (CeO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化ニッケル (NiO)、セリウム-ジルコニウム酸化物 (CeZrO_4)、酸化チタン (TiO_2)、酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ロジウム (Rh_2O_3)、及び酸化ハフニウム (HfO_2) から選ばれた一種以上であることが好ましく、この中でも特に、酸化セリウム、酸化スズ及び酸化ジルコニウムから選ばれた一種以上であることが好ましい。なお、前記の酸化物半導体は、化学量論組成の酸化物のみでなく化学量論組成からずれた酸化物であってもよく、酸化数が異なる酸化物が含まれていてもよい。酸化物層 16 を構成する酸化物半導体の表面には、酸素が吸着している。吸着酸素は、酸化物半導体から電子を引き抜き、 O^- や O^{2-} などの酸素イオンとなっている。酸素イオン O^- や O^{2-} は、負電荷を有するため、n 型半導体の場合、表面を空乏化させ電気伝導度が減少し、p 型半導体の場合、キャリア濃度を増大させ電気伝導度が増大する。表面に吸着している酸素イオンがガスと化学反応すると、酸素イオンが取り除かれ、酸素イオンに起因した表面電荷が消失する。これにより、酸化物半導体の電気伝導度が変化する。この酸化物半導体における電気伝導度の変化は、ナノワイヤと平行に流れる電気伝導度の変化となり、ガス応答の検出につながる。

10

【0035】

酸化物層 16 を構成する高抵抗半導体 (酸化物半導体) は、ナノワイヤ 14 を構成する金属とは異種の金属の酸化物であることが重要である。上記のような酸素 / 酸素イオンの吸着、生成、消滅、さらには酸素空孔の生成、消滅には、それぞれの過程において活性化エネルギーが存在し、それらの活性化エネルギーは酸化物半導体に依存する。例えば、Pt / PtO_2 の組み合わせのように、酸化物半導体がナノワイヤ 14 を構成する金属の酸化物であると、上記活性化エネルギーが高く、ガスセンサの応答時間及び回復時間が遅くなり、感度が低くなる。これに対し、酸化物半導体がナノワイヤ 14 を構成する金属とは異種の金属の酸化物であると、上記活性化エネルギーが低いため、ガスセンサの応答時間及び回復時間が早くなり、感度が高くなる。

20

【0036】

酸化物層 16 の厚さは、特に限定されないが、酸素ガスに対する高速応答及び高感度をより十分に実現する観点から、5 nm 以上であることが好ましい。上記態様 (I) の位置にある酸化物層 16 に関しては、その厚さの上限は特に限定されないが、厚さが過多でも本発明の効果は飽和するため、コストやプロセスタイムの観点から、酸化物層 16 の厚さは 100 nm 以下とすることが好ましい。上記 (II) の位置にある酸化物層 16 に関しては、その厚さの上限は特に限定されないが、厚さが過多であるとガス透過性が悪くなり、ナノワイヤ 14 へのガスの供給が不十分となるため、酸化物層 16 の厚さは 100 nm 以下とすることが好ましい。

30

【0037】

[ナノワイヤと酸化物層との接触]

既述のとおり、本実施形態では、ナノワイヤ 14 と酸化物層 16 とが接触していること、具体的にはオーミック接触を形成していることが肝要である。これにより、ナノワイヤ 14 中をキャリア (酸素空孔、電子等) が通過する第 1 の伝導パスに加えて、キャリア (酸素空孔、電子等) がナノワイヤ 14 から酸化物層 16 に注入され、酸化物層 16 中を移動し、再びナノワイヤ 14 に戻る経路の第 2 の伝導パスが形成される。この 2 つの伝導パスの存在によって、酸素ガスに対して応答速度が速く、感度が高いという顕著な効果を得ることができる。

40

【0038】

本発明を限定するものではないが、本発明者らは、このような効果が得られるメカニズムを以下のように考えている。

【0039】

酸化物は、酸素濃度に依存して酸素欠損 (酸素空孔) が生じ、酸素濃度が低いほど酸素

50

欠陥密度は上がる。この酸素欠損サイトは、電子をトラップし、その電子を放出するドナーサイトとして働く。この酸素欠損から放出された電子は、伝導体に供給されキャリアとなりバンド伝導するか、あるいは、酸素欠損サイト間をホッピング伝導する。

【0040】

ナノワイヤを構成する金属（Pt、Pd等）は、触媒作用により、酸素欠陥を生成する活性化エネルギーの低減に寄与し、酸素欠陥が生じやすくする。さらに、金属と酸化物との界面の電子の授受（電荷注入）の活性化エネルギーを低くし、金属／酸化物間に存在するショットキー障壁の高さを低減する。また酸素欠陥は、界面近傍のキャリア密度を高めるため、ショットキー障壁の幅を数10nm以下に薄くすることに寄与する。触媒作用による障壁の高さ低減と、酸素欠陥によるキャリア密度増大のいずれも、金属と酸化物間のショットキー障壁に基づく抵抗を低減し、オーミックコンタクトを可能とする。オーミックコンタクトとなった界面では、界面における電界によらず抵抗はほぼ一定となり、金属／酸化物界面における電子の授受が阻害されにくくなる。

10

【0041】

酸化物と接触している金属（Pt、Pd等）の原子は、酸化物上への金属蒸着時、あるいは、数100のアニールで、比較的容易に酸化物中に拡散し、酸化物中に原子ドーピングされる。このように酸化物に金属原子ドーピングされると、触媒作用はバルク金属と比較して極めて高くなる。金属原子ドーピングされた酸化物では、ドーピングされていない酸化物と比較すると、高い触媒作用により、酸素欠陥が発生しやすくなり、障壁高さが低くなり、キャリア濃度の増大に起因して障壁幅が薄くなりやすくなる。これらの効果により、金属原子の酸化物へのドーピングは、酸素欠陥の発生のしやすさに起因したガスセンサ応答の向上と、オーミックコンタクトの形成ならびにオーミック抵抗の低減、酸化物中の電子の導電率の向上に寄与する。

20

【0042】

金属／酸化物界面におけるオーミックコンタクトを通じて、金属から酸化物に注入した電子は、酸化物中をバンド伝導あるいはホッピング伝導により流れ、オーミックコンタクトしているナノワイヤに戻ることができる。金属のナノワイヤと酸化物が接触しているナノワイヤ両端に電圧を印加すると、金属であるナノワイヤ内で金属における電子伝導が生じる。このワイヤ内の電子伝導に、金属から酸化物に注入した電荷が酸化物中を伝導し、金属に戻る伝導経路（バイパス回路）による電子伝導が加わることになる。この酸化物を通じたバイパス回路を流れる電流は、酸素欠陥濃度に強く依存するため、ガスセンサ応答が高感度化する。

30

【0043】

オーミックコンタクトでは、接触抵抗が電界に依存しないため、金属／酸化物間の電子注入頻度は、ワイヤ端に印加する電圧に依存しない。このことは、例えば数10mVの印加電圧においても、ガスセンサ応答が、高い印加電圧と同様に得られている本発明の結果を導いている。

【0044】

金属表面における金属の酸化は、金属伝導における表面散乱を増大させ、この表面散乱の多寡による伝導度の変化により、ガスセンサ応答を得ることが報告されている。酸化物に酸素欠陥を生じさせる金属と酸化物が接している界面では、還元作用が働く。この還元作用は、表面が酸化している金属を還元する作用につながる。酸化物と接触している金属界面では、還元作用により金属が酸化しづらく、金属ワイヤ内の金属伝導における表面散乱を低減する作用がある。さらに、オーミックコンタクトの形成過程からも明らかのように、金属／酸化物の接触界面における表面散乱は、ショットキー界面の障壁高さと障壁幅を変化させる酸素欠陥濃度に依存するようになる。金属ナノワイヤの電気伝導の表面散乱頻度の変化を用いたガスセンサと、本発明は上記のように金属単体の表面における酸化に起因した表面散乱とは異なり、酸化物の酸素欠陥が寄与する表面散乱となるため、電気伝導における表面散乱メカニズムが異なる。

40

【0045】

50

【効果】

以上のとおり、本実施形態のガスセンサ 100 によれば、酸素ガスに対して応答速度が速く（すなわち、応答時間が短く、回復時間が短い）、さらに、感度が高いとの効果を奏する。また、本実施形態のガスセンサ 100 は、動作温度が低くても（例えば 60 ~ 300 程度）酸素ガスが検出できるとの効果も有する。また、本実施形態のガスセンサ 100 は、酸素ガス濃度が低くても酸素ガスを検出可能であることから、検出可能な酸素ガス濃度の範囲が広いとの効果も有する。

【0046】

【ガスセンサの製造方法】

図 2 (A) ~ (E) を参照して、本実施形態のガスセンサ 100 を製造するための好適な方法を説明する。

10

【0047】

図 2 (A) を参照して、まず、基板 10 上に酸化物層 16 を形成する。具体的には、酸化物層 16 を構成する酸化物の前駆体溶液を調製し、この前駆体溶液を基板 10 上に塗布し、その後、基板 10 を熱処理に供する。例えば、酸化セリウム (CeO_2) 層を形成する場合、プロピオン酸に酢酸セリウム水和物 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を溶解して、所定濃度の酸化セリウム (CeO_2) 前駆体溶液を作製することができる。

【0048】

以下に、各酸化物を得るための前駆体物質を列挙する。これら前駆体物質の 1 種以上を用いることができる。

20

酸化セリウム (CeO_2) : 酢酸セリウム水和物 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 硝酸セリウム 6 水和物 $\text{Ce}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; セリウムアセチルアセトネート水和物 $\text{Ce}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

酸化スズ (SnO_2) : 無水塩化スズ (II) SnCl_2 ; スズ (II) アセチルアセトネート $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Sn}$; スズ (IV) *tert*-ブトキシド $\text{Sn}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$

酸化ジルコニウム (ZrO_2) : ジルコニウム (IV) ブトキシド $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; ジルコニウム (IV) イソプロポキシドイソプロパノール錯体 $\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; オキシ硝酸ジルコニウム (IV) 水和物 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

30

酸化亜鉛 (ZnO) : 硝酸亜鉛 6 水和物 $\text{Zn}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 亜鉛 (II) アセチルアセトネート $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$; 酢酸亜鉛 2 水和物 $\text{Zn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

酸化タングステン (WO_3) : 塩化タングステン (VI) WCl_6 ; タングステン (V) エトキシド $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{W}$

酸化鉄 (Fe_2O_3) : 硝酸鉄 9 水和物 $\text{Fe}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 酢酸鉄 (II) $\text{Fe}[\text{CO}_2\text{CH}_3]_2$; 鉄 (III) アセチルアセトネート $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_3$

酸化ニッケル (NiO) : ニッケル (II) アセチルアセトネート $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$; 酢酸ニッケル (II) 4 水和物 $\text{Ni}[\text{OCOCH}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 硝酸ニッケル (II) 6 水和物 $\text{Ni}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

40

セリウム - ジルコニウム酸化物 (CeZrO_4) : 酢酸セリウム水和物 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; ジルコニウム (IV) ブトキシド $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$

酸化チタン (TiO_2) : チタン (IV) イソプロポキシド $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; チタン (IV) ブトキシド $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$

酸化コバルト (Co_3O_4) : 硝酸コバルト 6 水和物 $\text{Co}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; コバルト (II) アセチルアセトネート $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$; 酢酸コバルト (II) $[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Co}$; 塩化コバルト (II) CoCl_2

酸化ニオブ (Nb_2O_5) : 塩化ニオブ (V) NbCl_5 ; ニオブ (V) エトキシド $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$; ニオブ *n*-ブトキシド $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{NbO}_5$

酸化タンタル (Ta_2O_5) : タンタル (V) エトキシド $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$; タン

50

タル(V)テトラエトキシド2,4-ペンタンジオネート $C_{13}H_{27}O_6Ta$;塩化タ
ンタル(V) $TaCl_5$

酸化ロジウム(Rh_2O_3):酢酸ロジウム(II)ダイマー $Rh_2(OOCCCH_3)_4$;硝酸ロジウム(III)水和物 $N_3O_9Rh \cdot xH_2O$;ロジウム(III)アセチ
ルアセトネート $[CH_3COCHCOCH_3]_3Rh$

酸化ハフニウム(HfO_2):塩化ハフニウム(IV) $HfCl_4$;ハフニウム(IV)
2,4-ペンタンジオネート $C_{20}H_{28}O_8Hf$;硝酸ハフニウム(IV) $Hf(N$
 $O_3)_4$

【0049】

また、溶媒としては、プロピオン酸、2-メトキシエタノール($CH_3OCH_2CH_2$
 OH)、及び1-ブタノール(C_4H_9OH)から選ばれる1種以上を用いることができ
る。前駆体溶液の濃度は特に限定されないが、所望の膜厚に応じて0.05~0.5mol
/kg程度とすることが好ましい。塗布方法は特に限定されないが、スピンコート法を
好適に用いることができる。その場合の回転数は、所望の厚さに応じて適宜決定すればよ
いが、例えば1000~4000rpmの範囲とすることが出来る。酸化物層16には、
電気伝導性とガス透過性という二つの機能が求められる。高い電気伝導性を得るためには
伝導パスを形成する必要があるが、グレインバウンダリーなどがあるとバウンダリーにおけ
るキャリアトラップにより応答が得にくい。一方、ガス雰囲気に対する酸化物における酸素
空孔の増減をナノワイヤ近傍の酸化物で実現するためには、ガス透過性が良好なポーラ
ス構造が望まれる。これら二つの機能を得る観点から、熱処理条件は、空気雰囲気下で、
250~800の範囲の雰囲気温度に0.5~2時間保持する熱処理が好ましい。なお
、塗布と熱処理の組み合わせを複数回行うことによって、酸化物層16の厚さを調整して
もよい。

【0050】

次に、図2(B)に示すように、酸化物層16上にレジスト膜30を形成する。レジス
ト膜30は、電子ビーム露光用のフォトリソレジスト組成物を酸化物層16上に塗布し、乾燥
させることで形成することができる。塗布方法は特に限定されないが、スピンコート法を
好適に用いることができる。レジスト膜30の厚さは、形成しようとするナノワイヤ14
の厚みよりも厚くなるように(ナノワイヤ14とパッド電極12A、12Bを一括で形成
する場合には、その両者よりも厚くなるように)適宜設定すればよい。

【0051】

次に、図2(C)に示すように、レジスト膜30を現像して、所定形状のマスクパター
ン32を形成する。マスクパターン32は、レジスト膜30を電子ビームリソグラフィによ
り露光し、現像することによって作製される。マスクパターン32の形状は、形成しよ
うとするナノワイヤ14の線幅W及び長さLに応じて適宜設定すればよい。図2(C)~
(E)に示すように、ナノワイヤ14とパッド電極12A、12Bを一括で形成する場合
には、マスクパターン32の形状は、形成しようとするナノワイヤ14及びパッド電極1
2A、12Bの寸法に応じて決定すればよい。マスクパターン32においてレジスト膜が
除去された部分では、酸化物層16が露出している。

【0052】

次に、図2(D)に示すように、例えば電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法によっ
て金属膜34を形成する。このとき、金属膜の第一部分34Aはマスクパターン32上に
形成され、金属膜の第二部分34Bは、マスクパターン32においてレジスト膜が除去さ
れた部分において、酸化物層16上に形成される。なお、金属膜34は、厚さ1~5nm
程度のTi層と、その上に形成された、ナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを
構成する金属(例えばPt)からなる層と、を含むことが好ましい。なお、Ti層は、酸
化物層16上にナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを構成する金属からなる層
を接着させるための接着層として機能する。接着層としては、Ti層に代えてCr層を用
いてもよい。

【0053】

次に、図2(E)に示すように、マスクパターン32を剥離して、その上に形成された金属膜の第一部分34Aを除去するリフトオフプロセスによって、酸化物層16上にナノワイヤ14及びパッド電極12A、12Bを形成する。本例では、図2(C)~(E)に示すように、ナノワイヤ14とパッド電極12A、12Bを一括で形成した。しかし、上記のプロセスではナノワイヤ14のみを形成し、その後別途、例えば一般的なフォトリソグラフィ法を用いて、パッド電極12A、12Bを形成することでもよい。なお、Ti層又はCr層は、酸化物層16上にナノワイヤ14を接着させるための接着層として形成するものであるが、ナノワイヤ14を構成する金属の蒸着の過程でTi又はCrは当該金属層中に拡散して、Ti層又はCr層のほとんどの部分は消失する。酸化物層16とナノワイヤ14との間では、一部の箇所でTi又はCrが島状に残存するものの、ほとんどの箇所では酸化物層16とナノワイヤ14とが直接接しており、オーミック接触を形成している。

10

【0054】

以上の工程を経て、ガスセンサ100を作製することができる。なお、図2(A)~(E)によって作製されるガスセンサ100は、ナノワイヤ14/酸化物層16の接触態様が上記(I)に関するものである。ナノワイヤ14と酸化物層16の形成順序を逆にする(つまり、図2(A)の工程と図2(B)~(E)の工程の順序を逆にすることによって、ナノワイヤ14/酸化物層16の接触態様が上記(II)であるガスセンサを作製することができる。ただし、この場合、パッド電極12A、12B上にも酸化物層16が形成される。そこで、パッド電極12A、12B上の酸化物層16は例えばアルゴンスパッタ、反応性イオンエッチング、物理的なスクラッチ等の方法で除去して、パッド電極12A、12Bから電気的コンタクトを取ることを可能とする必要がある。

20

【実施例】

【0055】

[実験例1]

< ガスセンサの作製 >

以下の手順でガスセンサを作製した。まず、表層約1 μm がSiO₂からなるSi基板(縦: 15 mm × 横: 15 mm × 厚さ: 0.5 mm)を用意した。

【0056】

次に、プロピオン酸(和光化学株式会社製)に酢酸セリウム水和物Ce(CH₃CO₂)₃ · xH₂O(シグマアルドリッチ社製、99.9%)を溶解して、0.4 mol/kgの酸化セリウム(CeO₂)前駆体溶液を作製した。混合後、前駆体溶液をホットプレート(110℃)上で、1000 rpmで30分間攪拌して、透明かつ均一な溶液とした。その後、溶液を0.2 μm のPTFEシリンジフィルタに通して、4℃で保管した。

30

【0057】

基板上に前駆体溶液を4000 rpmのスピンコート法で塗布し、その後、急速熱処理装置(RTA)を用いて250℃で1時間熱処理することで、基板上に酸化セリウム(CeO₂)層(厚さ: 28 nm)を形成した。なお、酸化セリウム(CeO₂)の300における抵抗率は、200 $\Omega \cdot \text{m}$ である。

【0058】

続いて、電子線描写装置EBL(エリオニクス社製 ELS-7500EX)を用いて、CeO₂層上にPtナノワイヤを形成した。具体的には、CeO₂層上に電子線レジストZEP-520Aをスピンコート法で塗布し、その後、EBL装置で所定形状のマスクパターンを描いた。その後、電子ビーム蒸着法により、Ti層(厚さ: 3 nm)とその上のPt層(厚さ: 10 nm)を形成した。その後、マスクパターンを剥離するリフトオフプロセスを経て、CeO₂層上にPtナノワイヤ(線幅W: 8 nm、線厚さ: 10 nm、線長L: 416 nm、線に垂直な断面形状: 矩形)を形成した。なお、Ti層は、CeO₂層上にPtナノワイヤを接着させるための接着層として形成するものであるが、Pt層の蒸着の過程でTiがPt層中に拡散して、Ti層のほとんどの部分は消失する。CeO₂層とPtナノワイヤとの間では、一部の箇所でTiが島状に残存するものの、ほとんど

40

50

の箇所では CeO_2 層とPtナノワイヤとが直接接しており、オーミック接触を形成している。すなわち、 CeO_2 層が基板とPtナノワイヤとの間に位置し、Ptナノワイヤの下面と接触している。

【0059】

続いて、一般的なフォトリソグラフィ法を用いて、各々Ti層（厚さ：5 nm）とその上のPt層（厚さ：40 nm）からなる第1パッド電極及び第2パッド電極（ $150\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製した。このようにして、 CeO_2 層とPtナノワイヤとを組み合わせたガスセンサを作製した。

【0060】

< 酸素ガス検出試験 >

酸素圧力可変の測定室に上記ガスセンサを置き、半導体パラメータアナライザシステム（キーサイトテクノロジー社製 B1500A）を用いて、第1パッド電極と第2パッド電極との間に定電圧（ $V = 1.0\text{ V}$ ）を印加した状態で、第1パッド電極と第2パッド電極との間で検出される電流 I の変化に基づいて、酸素ガスを検出する試験を行い、種々のセンサ特性を評価した。動作温度 T は300（573 K）とした。酸素ガスON時には、酸素ガス圧力を 10^{-3} Pa （真空）から5 Paに変更し、酸素ガスOFF時には酸素ガス圧力を5 Paから 10^{-3} Pa （真空）に戻した。すなわち、酸素圧力 P_{O_2} は5 Paとした。なお、測定室内にはキャリアガスは導入せず、酸素ガスのみを導入した。酸素ガスは0秒でONとし、300秒でOFFとした。図4は、電流 I の経時変化を示すグラフである。

【0061】

ここで、センサ特性に関するパラメータを、以下のとおり定義する。

I ：ある時刻での電流値

I_0 ：初期電流値

I_{01} ：初期電流値（酸素ガスON時の電流値）

I_{02} ：初期電流値（酸素ガスOFF時の電流値）

I_s ：飽和電流値

I_{s1} ：飽和電流値（酸素ガスON後）

I_{s2} ：飽和電流値（酸素ガスOFF後）

$$\Delta I_1 = I_{01} - I_{s1}$$

$$\Delta I_2 = I_{02} - I_{s2}$$

$$\text{感度 } S (\%) = (\Delta I_1 / I_{01}) \times 100$$

応答時間 t_{res} ：

電流値 I が初期電流値 I_{01} から ΔI_1 の90%だけ変化するのに要する時間

回復時間 t_{rec} ：

電流値 I が初期電流値 I_{02} から ΔI_2 の90%だけ変化するのに要する時間

なお、酸素ガスON又はOFF後300秒経過しても電流値が飽和しない場合には、酸素ガスON又はOFF後300秒経過時点での電流値を飽和電流値とみなす。

【0062】

本実験例では、応答時間 t_{res} が21秒、回復時間 t_{rec} が20秒であり、酸素ガスに対して高速応答が実現できた。また、感度 S は2.4%であり、酸素ガスに対する高感度を実現できた。

【0063】

[実験例 2]

Ptナノワイヤの線幅 W を、8 nmに加えて、23 nm、50 nm、74 nm、124 nmの5水準（図3左側参照）としたこと以外は、実験例1と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、実験例1と同じ条件（印加電圧 $V = 1.0\text{ V}$ 、動作温度 $T = 300$ （573 K）、酸素圧力 $P_{\text{O}_2} = 5\text{ Pa}$ ）で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは0秒でONとし、300秒でOFFとした。図5は、各水準において電流 I の経時変化を示すグラフである。また、各水準におけるセンサ性能を表1に示す。

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

線幅W (nm)	応答時間 t_{res} (秒)	回復時間 t_{rec} (秒)	感度S (%)
8	21	20	2.4
23	60	15	1.9
50	69	52	2.2
74	195	73	2.3
124	190	105	2.0

【 0 0 6 5 】

表 1 から明らかなように、線幅 W が狭くなるほど、酸素ガスに対して高速応答が実現できた。他方で、感度 S は線幅 W への依存性が少なかった。

【 0 0 6 6 】

〔 実験例 3 〕

P t ナノワイヤの線長 L を、4 1 6 n m に加えて、9 8 0 n m、2 8 8 n m、1 9 1 n m、9 3 n m の 5 水準（図 3 右側参照）としたこと以外は、実験例 1 と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、実験例 1 と同じ条件（印加電圧 $V = 1.0$ V、動作温度 $T = 300$ （573 K）、酸素圧力 $P_{O_2} = 5$ P a）で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは 0 秒で ON とし、3 0 0 秒で OFF とした。図 6 は、各水準において電流 I の経時変化を示すグラフである。また、各水準におけるセンサ性能を表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

線長L (nm)	応答時間 t_{res} (秒)	回復時間 t_{rec} (秒)	感度S (%)
980	18	23	2.4
416	21	20	2.4
288	146	155	1.8
191	143	210	1.2
93	185	236	0.5

【 0 0 6 8 】

表 2 から明らかなように、線長 L が長くなるほど、酸素ガスに対して高速応答かつ高感度を実現できた。

【 0 0 6 9 】

〔 実験例 4 〕

実験例 1 と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、印加電圧 V を種々の水準（0.01 V、0.05 V、0.1 V、0.5 V、1.0 V、2.0 V、2.5 V、3.0 V）としたこと以外は、実験例 1 と同じ条件（動作温度 $T = 300$ （573 K）、酸素圧力 $P_{O_2} = 5$ P a）で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは 1 0 0 秒で ON とし、5 0

0秒でOFFとした。図7A及び図7Bは、各水準において電流Iの経時変化を示すグラフである。また、各水準における感度Sをグラフ中に記載した。

【0070】

図7A及び図7Bから、応答時間及び回復時間は、印加電圧Vには依存しないことが読み取れる。また、感度Sも印加電圧Vに依存せず、1.42～1.56%の間でほぼ同じ値となっている。また、印加電圧Vが10mVでも応答が観察されている。よって、本実験例のガスセンサは、ノイズを減らす対策をすれば、印加電圧が10mVといった低電圧であっても十分に動作する。このことは、低消費電力のガスセンサの実現に貢献する。

【0071】

[実験例5]

実験例1と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、動作温度Tを種々の水準(303K、333K、363K、393K、423K、453K、543K、573K)としたこと以外は、実験例1と同じ条件(印加電圧V=1.0V、酸素圧力 P_{O_2} =5Pa)で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは0秒でONとし、300秒でOFFとした。なお、動作温度Tは、基板の裏面に設置したマイクロヒータの設定温度によって調整した。図8A及び図8Bは、各水準において電流Iの経時変化を示すグラフである。また、各水準におけるセンサ性能を表3に示す。

【0072】

【表3】

動作温度 (K)	応答時間 t_{res} (秒)	回復時間 t_{rec} (秒)	感度S (%)
303	140	140	0.5
333	128	170	0.5
363	140	130	0.7
393	150	130	0.8
423	100	130	0.9
453	120	120	0.9
543	69	21	1.9
573	47	13	1.9

【0073】

表3から明らかなように、動作温度Tが高いほど、酸素ガスに対して高速応答かつ高感度が実現できた。また、動作温度Tがほぼ室温の303Kにおいても応答が得られていることは、ガスセンサの動作時にセンサ温度を上げる必要が無いことを示唆している。このことから、本発明のガスセンサは、ヒータによる加熱無しで低消費電力駆動を実現できることが分かる。

【0074】

[実験例6]

実験例1と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、酸素圧力 P_{O_2} を種々の水準(10Pa、5Pa、3Pa、0.1Pa)としたこと以外は、実験例1と同じ条件(印加電圧V=1.0V、動作温度T=300(573K))で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは0秒でONとし、300秒でOFFとした。図9は、各水準において電流I

の経時変化を示すグラフである。また、各水準におけるセンサ性能を表 4 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 4】

酸素圧力 P_{O_2} (Pa)	応答時間 t_{res} (秒)	回復時間 t_{rec} (秒)	感度 S (%)
0.1	24	33	0.3
3	40	30	2.1
5	52	37	2.4
10	43	50	3.2

【 0 0 7 6 】

表 4 から明らかなように、感度 S は酸素圧力に依存し、酸素圧力が高いほど、感度は上昇する。一方、応答時間及び回復時間は、酸素圧力にはあまり依存しない。また、酸素圧力が 0.1 Pa でも応答が得られており、検出可能な酸素ガス濃度の範囲が広いことが分かる。

【 0 0 7 7 】

[実験例 7]

Pt ナノワイヤの線厚さを、3 nm、6 nm、10 nm の 3 水準としたこと以外は、実験例 1 と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、実験例 1 と同じ条件（印加電圧 $V = 1.0$ V、動作温度 $T = 300$ (573 K)、酸素圧力 $P_{O_2} = 5$ Pa）で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは 0 秒で ON とし、以降は 100 秒ごとに、OFF / ON を切り替えた。図 10 は、各水準において電流 I の経時変化を示すグラフである。図 10 から計算した感度 S は、厚さ 3 nm で 3.8 %、厚さ 6 nm で 2.5 %、厚さ 10 nm で 3.6 % であった。このことから、感度 S は、Pt 厚みにはあまり依存しないことが分かる。Pt ナノワイヤの線厚さが 1 nm 未満となると、Pt ナノワイヤとしての電気伝導が得られなくなるため、線厚さは 1 nm 以上であることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

[実験例 8]

CeO₂ 層の厚さを 28 nm、56 nm の 2 水準としたこと以外は、実験例 1 と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、実験例 1 と同じ条件（印加電圧 $V = 1.0$ V、動作温度 $T = 300$ (573 K)、酸素圧力 $P_{O_2} = 5$ Pa）で、酸素ガス検出試験を同時に行った。酸素ガスは 0 秒で ON とし、以降は 100 秒ごとに、OFF / ON を切り替えた。図 11 は、各水準において電流 I の経時変化を示すグラフである。図 11 から、応答時間及び回復時間は、CeO₂ 層の厚さには依存しないことが読み取れる。また、図 11 から計算した感度 S は、2 水準とも 2.5 % であった。このことから、感度 S は、CeO₂ 層の厚さには依存しないことが分かる。

【 0 0 7 9 】

[実験例 9]

CeO₂ 層と Pt ナノワイヤの形成順序を逆にしたこと以外は、実験例 1 と同じ条件でガスセンサを作製した。すなわち、まず、実験例 1 と同じく、表層が SiO₂ からなる Si 基板を用意した。続いて、電子線描写装置 EBL（エリオニクス社製 ELS-7500 EX）を用いて、SiO₂ 層上に Pt ナノワイヤを形成した。具体的には、SiO₂ 層上に電子線レジスト ZEP-520A をスピンコート法で塗布し、その後、EBL 装置で所定形状のマスキパターンを描いた。その後、電子ビーム蒸着法により、Ti 層（厚さ：3 nm）とその上の Pt 層（厚さ：10 nm）を形成した。その後、マスキパターンを剥離するリフトオフプロセスを経て、SiO₂ 層上に Pt ナノワイヤ（線幅 W ：8 nm、線

20

30

40

50

厚さ：10 nm、線長L：416 nm、線に垂直な断面形状：矩形）を形成した。なお、Ti層は、SiO₂層上にPtナノワイヤを接着させるための接着層として形成するものである。

【0080】

続いて、一般的なフォトリソグラフィ法を用いて、SiO₂層上に、各々Ti層（厚さ：5 nm）とその上のPt層（厚さ：40 nm）からなる第1パッド電極及び第2パッド電極（150 μm × 150 μm）を作製した。

【0081】

続いて、基板のSiO₂層、Ptナノワイヤ、並びに第1パッド電極及び第2パッド電極を被覆するように、前駆体溶液を4000 rpmのスピコート法で塗布し、その後、急速熱処理装置（RTA）を用いて400 で1時間熱処理することで、基板のSiO₂層、Ptナノワイヤ、並びに第1パッド電極及び第2パッド電極を被覆するように、酸化セリウム（CeO₂）層（厚さ：28 nm）を形成した。この場合、PtナノワイヤはCeO₂層に埋設している。すなわち、CeO₂層は、Ptナノワイヤ上に位置し、Ptナノワイヤの上面と接触している。また、CeO₂層はPtナノワイヤの側面とも接触している。CeO₂層とPtナノワイヤとはオーミック接触を形成している。

【0082】

最後に、第1パッド電極及び第2パッド電極上のCeO₂層を物理的にスクラッチする方法で除去して、第1パッド電極及び第2パッド電極から電氣的コンタクトを取ることを可能とした。このようにして、CeO₂層とPtナノワイヤとを組み合わせたガスセンサを作製した。

【0083】

そして、実験例1と同じ条件（印加電圧V = 1.0 V、動作温度T = 300 （573 K）、酸素圧力P_{O₂} = 5 Pa）で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは0秒でONとし、以降は100秒ごとに、OFF / ONを切り替えた。図12は、電流Iの経時変化を示すグラフである。本実験例では、応答時間t_{res}が25秒、回復時間t_{rec}が68秒以上であり、酸素ガスに対して高速応答が実現できた。また、感度Sは1.5%であり、酸素ガスに対する高感度を実現できた。

【0084】

[実験例10]

酸化物層を、CeO₂層に代えて、SnO₂層又はZrO₂層としたこと以外は、実験例1と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、実験例1と同じ条件（印加電圧V = 1.0 V、動作温度T = 300 （573 K）、酸素圧力P_{O₂} = 5 Pa）で、酸素ガス検出試験を行った。

【0085】

SnO₂層の場合、酸素ガスは100秒でONとし、以降は約100秒ごとに、OFF / ONを切り替えた。図13（A）は、電流Iの経時変化を示すグラフである。応答時間t_{res}が12秒、回復時間t_{rec}が8秒であり、酸素ガスに対して高速応答が実現できた。また、感度Sは2.3%であり、酸素ガスに対する高感度を実現できた。

【0086】

ZrO₂層の場合、酸素ガスは0秒でONとし、600秒でOFFとした。図13（B）は、電流Iの経時変化を示すグラフである。応答時間t_{res}が12秒であり、酸素ガスに対して高速応答できたが、回復時間t_{rec}が2時間以上と長かった。また、感度Sは97%であり、酸素ガスに対する高感度を実現できた。

【0087】

なお、SnO₂層の形成は、以下の手順で行った。プロピオン酸（和光化学株式会社製）にスズ（II）アセチルアセトネートC₁₀H₁₄O₄Sn（シグマアルドリッチ社製、99.9%）を溶解して、0.4 mol / kgの酸化スズ（SnO₂）前駆体溶液を作製した。混合後、前駆体溶液をホットプレート（110 ）上で、1000 rpmで30分間攪拌して、透明かつ均一な溶液とした。その後、溶液を0.2 μmのPTFEシリン

ジフィルタに通して、4 で保管した。

【0088】

基板上に前駆体溶液を3000rpmのスピンコート法で塗布し、その後、急速熱処理装置(RTA)を用いて、300 で1時間熱処理することで、基板上に酸化スズ(SnO_2)層(厚さ:30nm)を形成した。なお、酸化スズ(SnO_2)の300 における抵抗率は、 $10\Omega\cdot\text{m}$ である。

【0089】

なお、 ZrO_2 層の形成は、以下の手順で行った。 ZrO_2 からなるスパッタターゲットを用いて、Ar雰囲気下でスパッタリングを行い、基板上に酸化ジルコニウム(ZrO_2)層(厚さ:30nm)を形成した。なお、酸化ジルコニウム(ZrO_2)の300 における抵抗率は、 $80000\Omega\cdot\text{m}$ である。

10

【0090】

[実験例11]

実験例1と同じ条件でガスセンサを作製した。そして、印加電圧 V_d を0.1Vとし、測定室内にキャリアガスとして窒素ガス(流量:1000sccm)を流したこと以外は、実験例1と同じ条件(動作温度 $T=300$ (573K))で、酸素ガス検出試験を行った。酸素ガスは0秒でONとし、600秒でOFFとした。酸素ガス流量は50sccmとし、酸素濃度は5%である。図14は、電流 I の経時変化を示すグラフである。本実験例から、キャリアガスが存在する環境下でも酸素ガスの検出が可能であることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明のガスセンサは、酸素ガスに対して応答速度が速く、感度が高いため、内燃機関の酸素センサ、呼気センサなどに適用できる可能性がある。

【符号の説明】

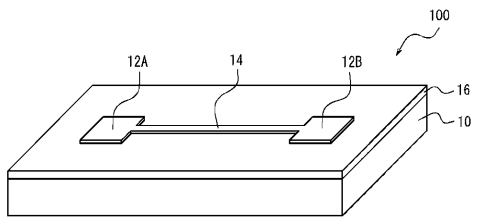
【0092】

- 100 ガスセンサ
- 10 基板
- 12A 第1パッド電極
- 12B 第2パッド電極
- 14 ナノワイヤ
- 16 酸化物層
- 18 電源
- 20 電流計
- 22 電圧計
- 30 レジスト膜
- 32 マスクパターン
- 34 金属膜
- 34A 金属膜の第一部分
- 34B 金属膜の第二部分

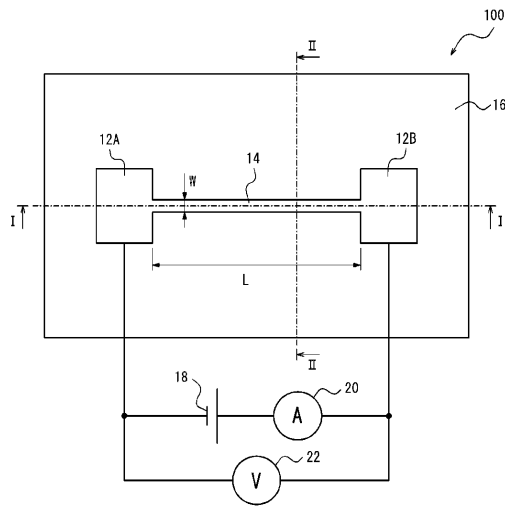
30

40

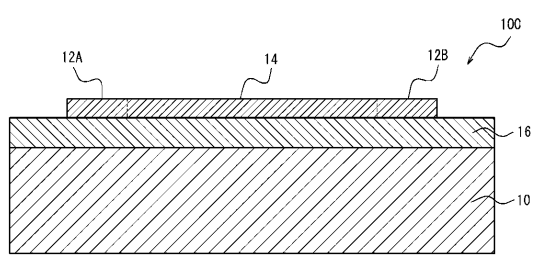
【図 1 A】



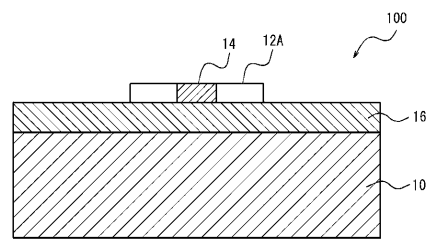
【図 1 B】



【図 1 C】

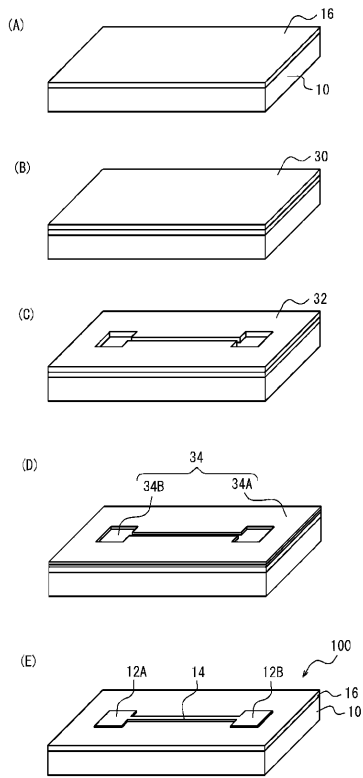


【図 1 D】

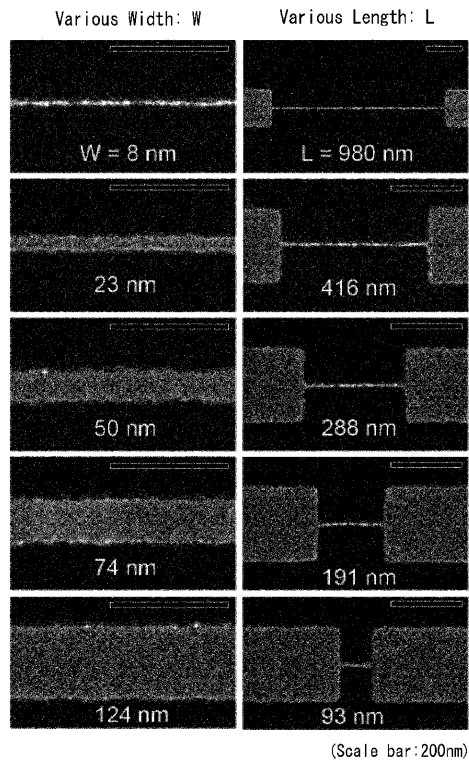


10

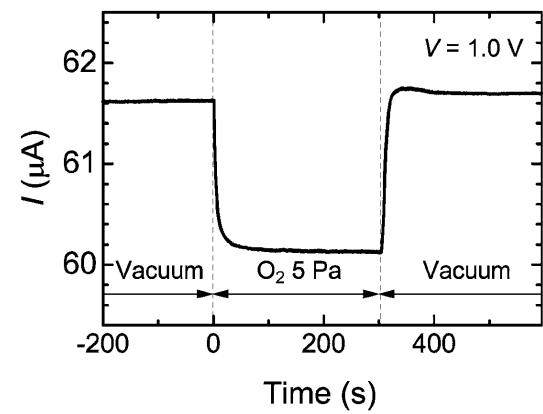
【図 2】



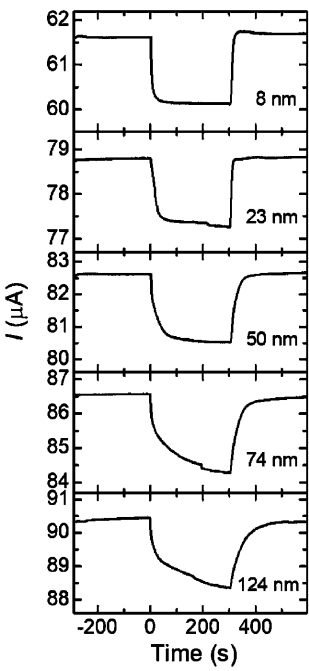
【図 3】



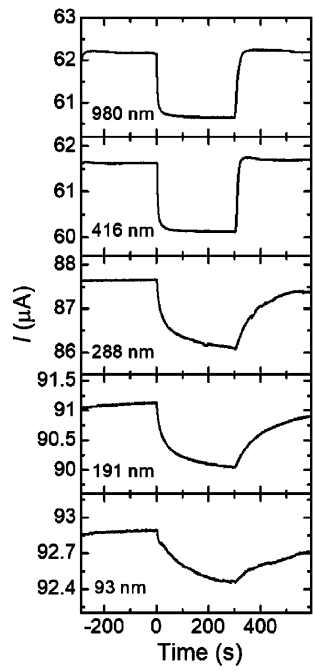
【 図 4 】



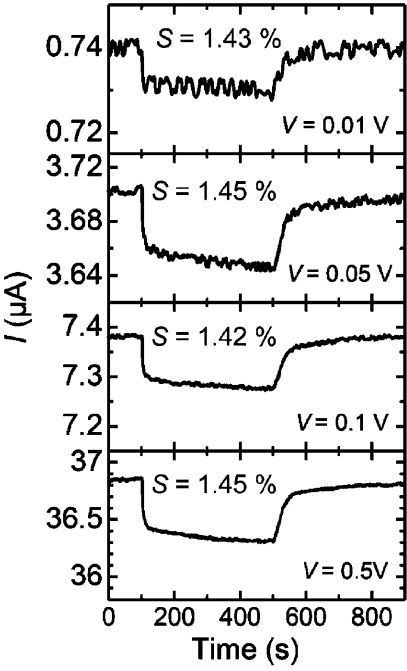
【 図 5 】



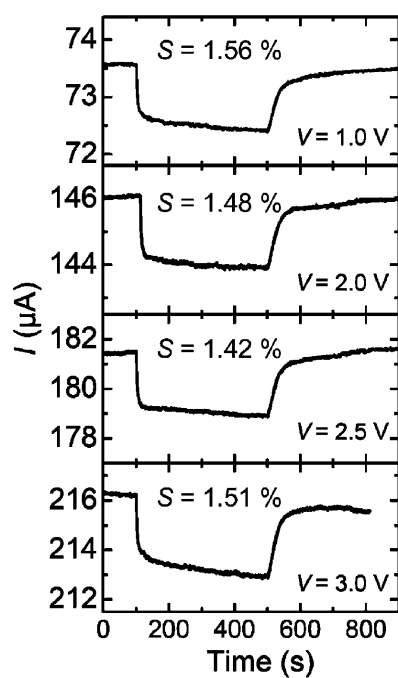
【 図 6 】



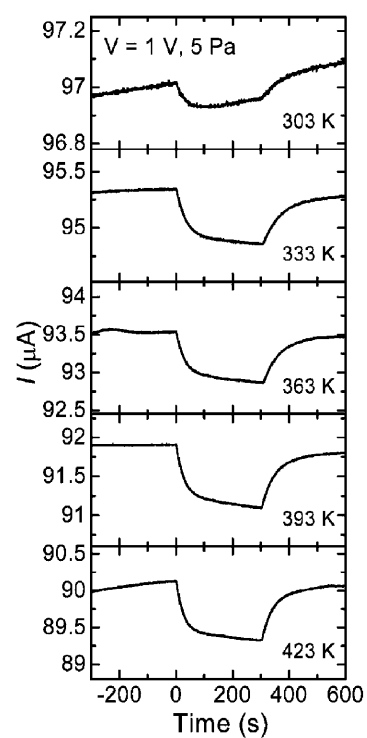
【 図 7 A 】



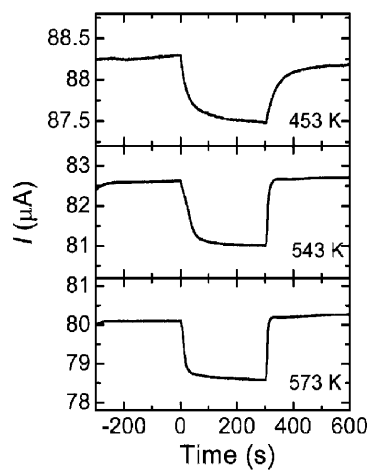
【図 7 B】



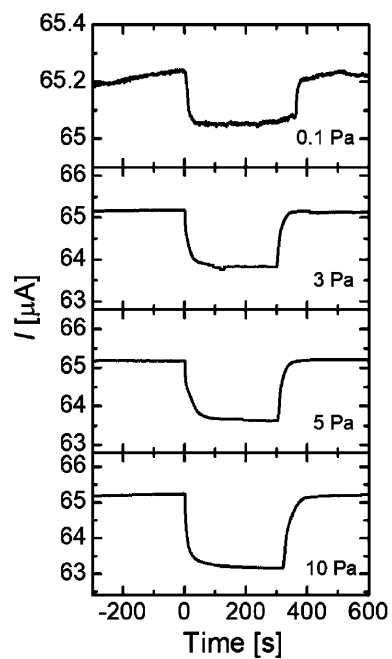
【図 8 A】



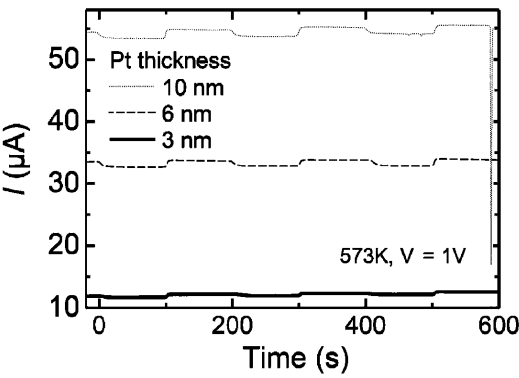
【図 8 B】



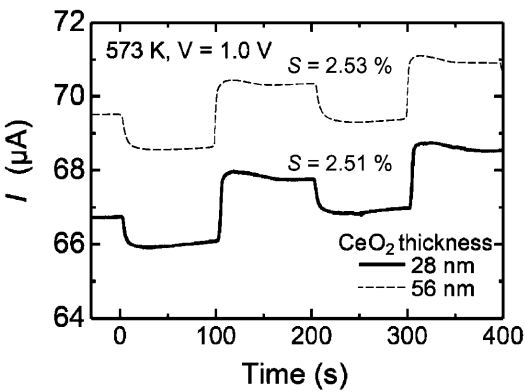
【図 9】



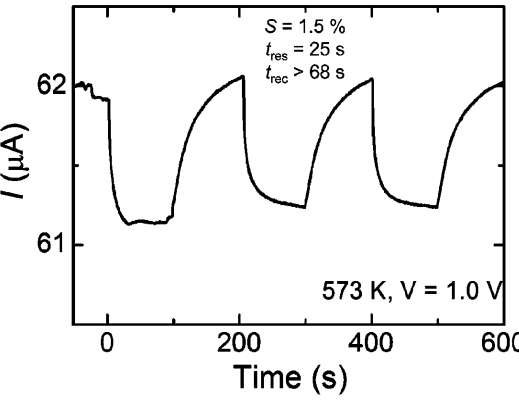
【図 1 0】



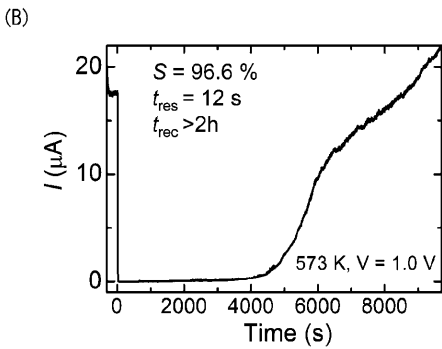
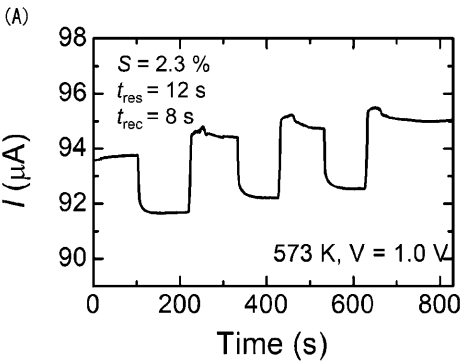
【図 1 1】



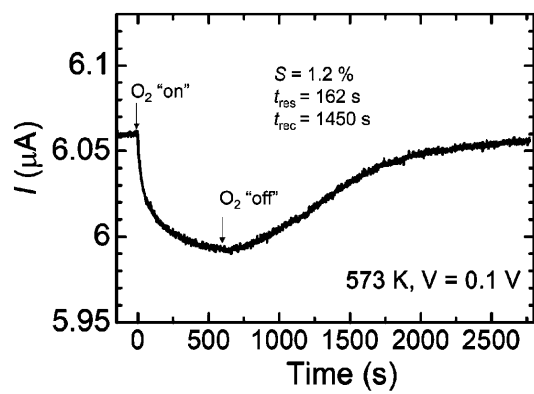
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

審査官 小澤 理

(56)参考文献 特表 2 0 0 6 - 5 2 6 1 5 5 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 4 1 3 8 6 (U S , A 1)

特開 2 0 0 5 - 2 8 3 5 7 8 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 5 7 8 2 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 0 5 6 6 4 3 (J P , A)

YANG, F. et al. , The Surface Scattering-Based Detection of Hydrogen in Air Using a Platinum Nanowire , Nano Letters , 2012年 , Vol.12 , p.2924-2930 , ISSN 1530-6984

NEROWSKI, A. et al. , Bottom-up synthesis of ultrathin straight platinum nanowires: Electric field impact , Nano Research , 2013年 , Vol.6, No.5 , p.303-311 , ISSN 1998-0124

DING, M. et al. , Highly Sensitive Chemical Detection with Tunable Sensitivity and Selectivity from Ultrathin Platinum , small , 2017年 , Vol.13, No.1602969 , p.1-7 , ISSN 1613-6829

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 7 / 1 2

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

S c o p u s