

# 8 FET 一体型高感度 NO<sub>2</sub> ガスセンサの開発 (第3報)

縄雅典生, 本多正英, 伊藤幸一, 塚村慶子, 山本 晃

Development of sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor using field effect transistor (3rd Report)

NAWACHI Norio, HONDA Masahide, ITOH Koichi, TSUKAMURA Keiko and YAMAMOTO Akira

A small sized and sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor has been developed. The sensor was constructed of a field effect transistor (FET), a solid electrolyte and a micro heater. Under the conditions of fixed the gate-source voltage ( $V_G=0.5V$ ), it was found that the drain current ( $I_D$ ) decreased with increasing NO<sub>2</sub> concentration of the atmosphere. Moreover the sensor was capable of detecting NO<sub>2</sub> ppb level.

キーワード: MEMS, ガスセンサ, 固体電解質, マイクロヒータ

## 1 緒 言

自動車や工場などから排出される窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>: NO, NO<sub>2</sub>) は, 一酸化炭素 (CO) などとともに, 地球温暖化を促進する物質といわれている。また, NO<sub>x</sub> は低濃度でも人体に影響を及ぼすことから, 環境基準を設けた排出抑制の取り組みが行われている。一方, NO<sub>x</sub> の発生源は, 自動車がかかなりの割合を占めており, 関係機関において測定局を設けて監視が行われている。しかしながら, 設置場所も限られており, 実際の生活環境における NO<sub>x</sub> 濃度を正確に把握できていないといえず, 多点測定の必要性が叫ばれている。NO<sub>x</sub> 濃度を計測する方法としては, 化学発光を利用した方式が一般的であり, ppb 以下の超高感度測定が可能である反面, 装置が大型・高価で設置自由度が低いといった問題があるため, 十分なニーズに対応できていなかった。このような背景から小型・安価なセンサについて, 半導体式を採用したものなど, 種々の研究が行われている<sup>1)~3)</sup>。

本研究では, 高感度化を実現するためにガス選択性の高い固体電解質と電界効果トランジスタ (FET) を組み合わせた方式を採用し<sup>4)~6)</sup>, 小型・高感度な NO<sub>2</sub> ガスセンサの開発を試みた。さらに, 固体電解質によるガス検知を行うには加熱が必要となるため, 小型・集積化を特徴とする MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) 技術を用いて, マイクロヒータ作製に取り組んだ。本報告では, NO<sub>2</sub> ガスセンサの製作及び NO<sub>2</sub> ガスに対する検知特性等について述べる。

## 2 実験方法

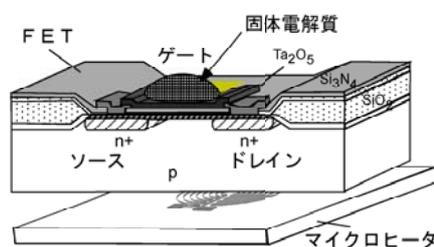


図1 NO<sub>2</sub> ガスセンサの構造

### 2.1 センサの構造

図1にセンサの構造を示す。センサは, FET, 固体電解質, マイクロヒータの主に3つの要素で構成される。センサの動作原理は次のとおりである。固体電解質が NO<sub>2</sub> ガスを検知すると, 起電力を発生する。この起電力が FET のゲート領域に作用して, ソースドレイン間を流れるドレイン電流  $I_D$  を変化させる。  $I_D$  の変化量をセンサ信号として捉え, ガス濃度に換算することでセンサとして機能するものである。

### 2.2 センサの製作

FET は, p 型シリコン (Si) 基板を用いた n チャンネル MOS (Metal Oxide Semiconductor) で, 動作モードはゲート電圧  $V_G$  に電圧を加えなくてもドレイン電流  $I_D$  が流れるデプレッション型とした。FET のサイズは  $8 \times 8$ mm とし, 取り出し電極は FET の周辺部に配置して, 中央部分に固体電解質の塗布領域 (約  $3 \times 3$ mm) を設けた。作製プロセスにおいては, リーク電流を抑制するため, チャンネル部以外のソース, ドレイン間に電流が流れないように, p<sup>+</sup> のチャンネルストッパー層を形成した。また, 固体電解質を接合するゲート最表面には, アルカリイオンに対し, ほとんど反応せず安定な酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) 膜を RF (高周波) スパッタリング法により形成した。成

膜条件は、圧力： $6.6 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 、RF 出力：150W、アルゴン (Ar) と酸素 ( $\text{O}_2$ ) の流量比は 33%とした。

固体電解質については、亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) と三酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) の混合物質を採用した<sup>5)</sup>。 $\text{NaNO}_2 : \text{WO}_3 = 5 : 1$  の組成比で混合した粉末を粉碎、熔融により調整した。

マイクロヒータは、今回 FET の歩留まり低下を避けるため、FET と固体電荷質で構成されるセンサ本体とは別の基板上に作製し、センサ本体を下側から加熱する配置を採用した。設計したマイクロヒータを図2に示す。発熱部は固体電解質の融着領域を局所的に加熱するよう  $4 \times 4 \text{mm}$  の平面コイル形状に設計した。ヒータ基板には、温度上昇等を比較するため、Si とガラス (corning #7740) の2種類を用いた。またヒータ材料には、測温抵抗体としても知られ、経時変化の少ない白金 (Pt) を用いた。Si 基板は、ヒータ材料との絶縁性を図るために、表面にはシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) を形成した。次にヒータのレジストパターンを形成し、その表面に中間層としてチタン (Ti) を、次いで Pt をスパッタリングにより連続成膜した。その後、試料をアセトンに浸漬し、不要な部分を除去することで、Ti/Pt 膜からなるヒータ形状を作製した。

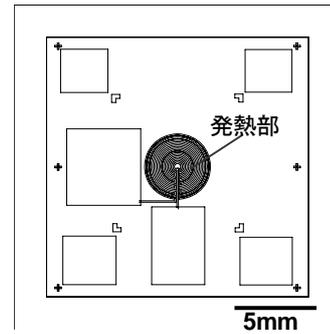


図2 設計したマイクロヒータ

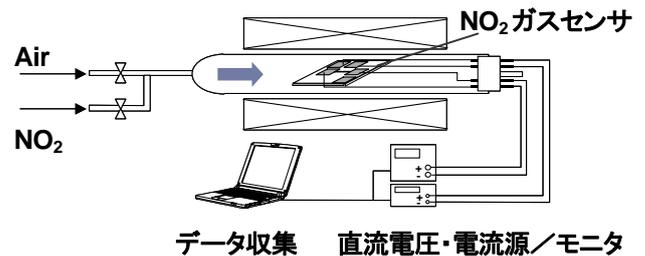


図3 ガスセンサ評価システムの構成

## 2.3 評価

作製した FET は、特性確認のため一部ゲート電極を形成し、直流電圧・電流源/モニタ (株イー・ディー・シー製 6243, 6241A) を用いて、電圧、電流特性を評価した。また、固体電解質は、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, 日本電子(株)製 JSM-820) を用いて、形態観察を行った。マイクロヒータは、光学顕微鏡により形状観察を行い、さらに、前述の直流電圧源を用いて、電圧を印加し、各ヒータの温度特性とともに、赤外線熱画像装置 (日本アビオニクス(株)製 TVS-8500) を用いて、面内の温度分布を評価した。

ガスセンサ評価システムの構成を図3に示す。装置は、 $\phi 44 \times 600 \text{mm}$  のガラス管炉本体とガス導入部 (2系統) 及びデータ処理部からなる。センサは、炉内にセットされ、ドレインソース間に電圧を印加した状態で、ガスによるドレイン電流  $I_D$  の変化を計測した。被検ガスには、純空気 (Air) で希釈した  $\text{NO}_2$  ガスと Air を用い、 $\text{NO}_2$  濃度は、マスフローコントローラを介した流量の比をもとに  $0 \sim 1317 \text{ppb}$  に調整した。

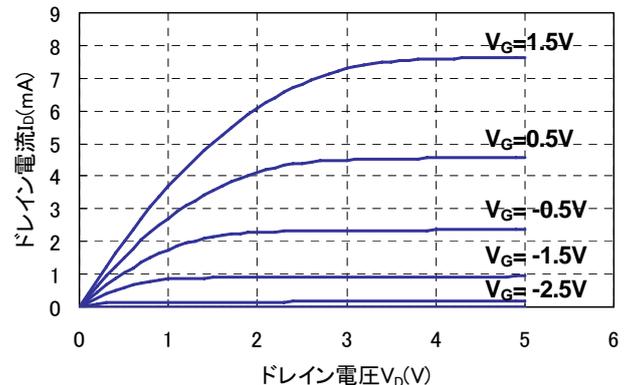


図4 ドレイン電圧-電流特性

## 3 実験結果および検討

### 3.1 FETの電気的特性

特性確認用にゲート電極を形成した FET のドレイン電圧  $V_D$ -電流  $I_D$  特性を図4に示す。ゲート電圧  $V_G$  は  $-2.5 \sim 1.5 \text{V}$  まで  $1.0 \text{V/step}$  で変化させた。 $V_G$  の増加に伴い、 $I_D$  が増加し、また  $V_G=0 \text{V}$  においても  $I_D$  が流れていることがわかる。このことから設計通りデプレッション型の nMOS が作製できていることが確認できた。また、 $V_G=0.5 \text{V}$  の時、 $V_D=2.5 \text{V}$  以上で  $I_D$  は飽和しており、飽和電流値は約  $4.5 \text{mA}$ 、さらに  $V_G$  と  $I_D$  の特性を調べた結果、 $I_D$  が流れ始める  $V_G$  (しきい値電圧:  $V_T$ ) は  $-3.0 \text{V}$  であった。

### 3.2 固体電解質の分析

固体電解質によりガスを検知するには、粒径を細かくする必要があります<sup>5)</sup>。そこで、固体電解質の調整は、粉碎、熔融を3回繰り返した。調整した固体電解質をSEMにより観察した結果を図5に示す。粉碎、熔融の繰り返しにより、粒子は細くなり、凝集している様子が見受けられた。

### 3.3 マイクロヒータの特性

作製したヒータの外観を図6に示す。測定顕微鏡で形状観察を行ったところ、発熱部となるコイル形状に短絡等がないことが確認できた。また、ヒータ抵抗値(室温)は、Si基板:645Ω, ガラス基板:618Ωであった。各基板上に作製したヒータに25V印加した時の昇温特性を図7に示す。

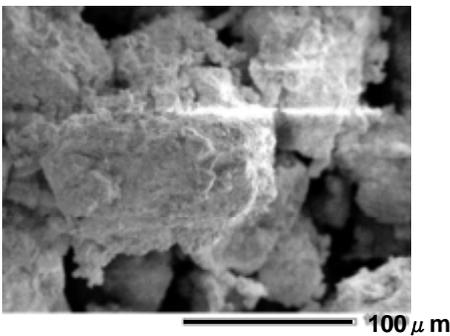
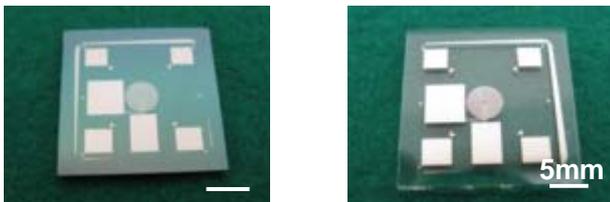


図5 固体電解質のSEM像



(a) Si基板 (b) ガラス基板

図6 マイクロヒータの外観

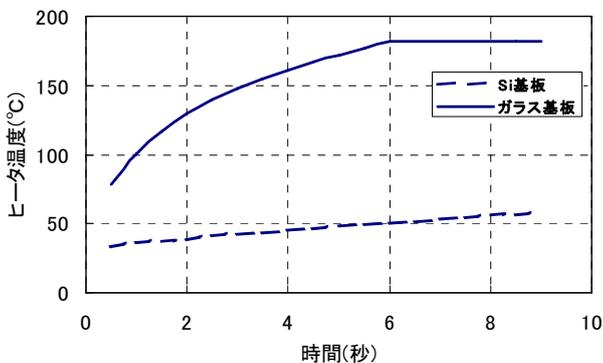


図7 各基板上に作製したヒータの昇温特性

熱部中央付近の温度を赤外線熱画像装置により求め、プロットした。ガラス基板上に作製したヒータは、7秒で182°Cまで上昇し、一方、Si基板上のヒータは、同じ7秒で53°Cまでしか到達しなかった。

図8にヒータの面内分布を示す。25V印加から0.5, 5, 9秒後のヒータ表面温度を表している。発熱部及び周辺部での温度を見ると、Si基板は全体が温まるのに対し、ガラス基板は、ヒータを形成した発熱部が局所的に昇温することがわかった。このことから、ヒータは短時間かつ局所的に昇温できるガラス基板上に作製することとした。

### 3.4 センサの組立

組み立てたセンサの外観を図9に示す。センサの組み立ては、まずFETを約300°Cに加熱し、固体電解質をゲート領域上に融着する。次に、マイクロヒータをFETの下側に接合した後、センサ信号を取り出すため、FETのドレイン、ソース、ゲート、グランドの各電極からヒータ基板の4隅に形成した電極へワイヤーボンディングによる配線を行った。

### 3.5 センサの検知特性

図10にAir及びNO<sub>2</sub>=1317ppb導入におけるV<sub>D</sub>-I<sub>D</sub>

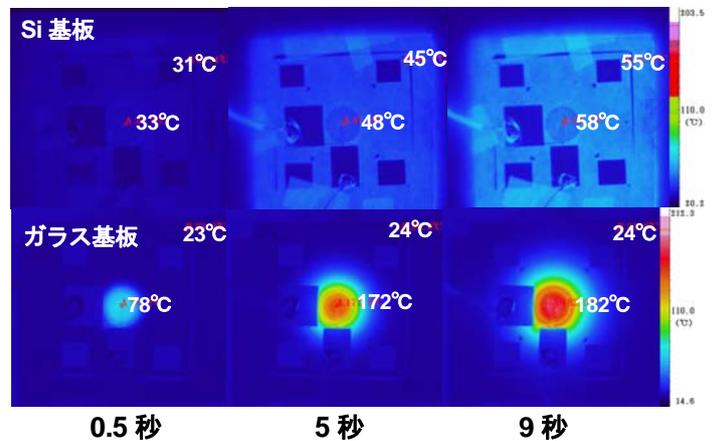


図8 赤外線熱画像装置による温度分布

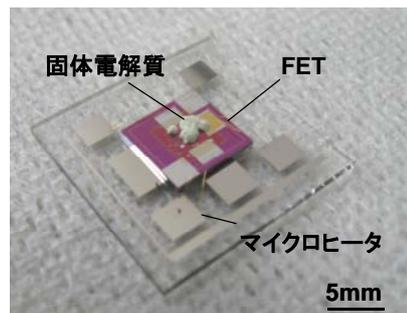


図9 NO<sub>2</sub>ガスセンサの外観

## 4 結 言

本研究では、小型・高感度な NO<sub>2</sub> ガスセンサの開発を目的として、ガスセンサ用 FET、固体電解質、マイクロヒータの各要素を組み合わせ、NO<sub>2</sub> ガスセンサを製作し、その特性を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ガスセンサ用 FET として、必要なデプレッション型（しきい値電圧  $V_{TH} = -3.0V$ ）の nMOS を作製することができた。
- (2) 基板にガラスを使用したマイクロヒータは、Si 基板上に作製したヒータと比べ、局所的かつ短時間で昇温することがわかった。
- (3) ガスセンサの特性を評価したところ、作製したセンサは、ppb オーダの NO<sub>2</sub> を検出できることがわかった。

## 謝 辞

おわりに、本研究に対して懇切丁寧にご指導頂いた九州大学大学院 総合理工学研究院 エネルギー物質科学部門 島ノ江憲剛教授、ならびに FET 製作にご協力頂いた（財）ファジーシステム研究所 安藤秀幸氏に感謝致します。

## 文 献

- 1) 高, Shabbir A, Liqin, 長谷川, 勝部 : 電気学会論文誌 E, 125(2005)2, 57
- 2) 横山, 原 : 電気学会論文誌 E, 130(2010)3, 75
- 3) 山田, 妹尾, 増岡, 山下 : 豊田中央研究所 R&D レビュー, 33(1998)2, 47
- 4) S. Nakata, K. Shimano, N. Miura, N. Yamazoe : Sensors and Actuators B, 77(2001), 512
- 5) 中田, 島ノ江, 三浦, 山添 : Chemical Sensors (Supplement A), 17(2001), 55
- 6) H. Inoue, M. Yuasa, T. Kida, K Shimano, N. Yamazoe : Sensor Letters, 6(2008), 912

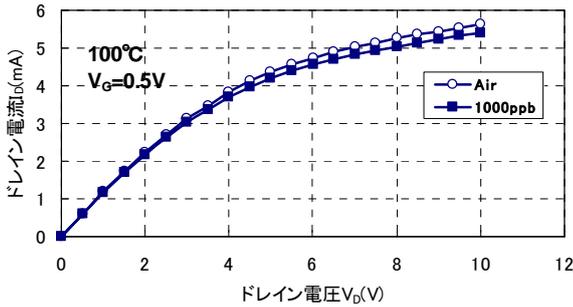


図 10 Air 及び 1317ppbNO<sub>2</sub> ガス中におけるドレイン電圧ードレイン電流特性

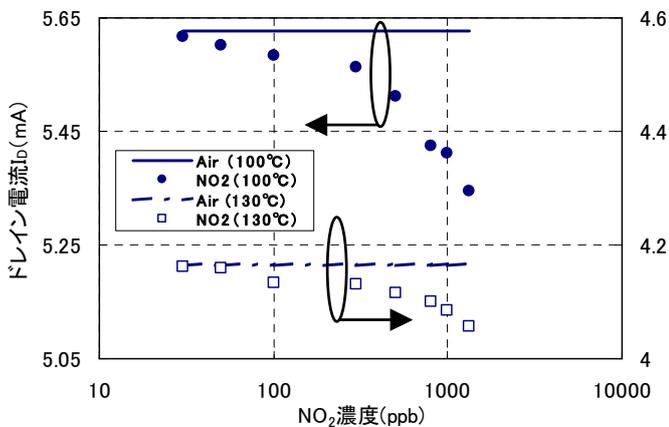


図 11 NO<sub>2</sub> ガス濃度依存性

特性 ( $V_g = 0.5V$ ) を示す。図 10 から NO<sub>2</sub> ガス導入により  $I_D$  が減少していることがわかる。また、センサ組み立て後では、 $V_D = 5V$  以上で  $I_D$  の飽和傾向が認められた。そこで、 $V_D$  を  $I_D$  が比較的安定している  $8V$  に設定し、温度  $100^\circ C$  及び  $130^\circ C$  における NO<sub>2</sub> ガスの濃度依存性を調べた。

図 11 に NO<sub>2</sub> ガスの濃度依存性を示す。 $100^\circ C$ 、 $130^\circ C$  といずれの測定温度においても、NO<sub>2</sub> 濃度とともに  $I_D$  の減少が認められた。30~100ppb の低濃度では、 $I_D$  変化量は微小であるものの、300ppb 以上では低濃度域と比べ、変化も大きく、良好な検知特性を示している。このことから、本センサは ppb オーダの NO<sub>2</sub> 濃度検出が可能であることが確認できた。

また、測定温度による  $I_D$  の違いを見ると  $100^\circ C$  の方が  $130^\circ C$  よりも大きく、また変化量も大きいことから、高感度測定には、 $100^\circ C$  の方が適していることがわかった。

今回評価に使用したシステムは、炉心管のデッドボリュームが大きく、ガスが迅速に切り替わらなかったことから、センサ応答性を評価することができなかった。今後、評価システムの改良とともに、センサ性能の向上に努めていく。