

# 酸化物半導体ガスセンサの研究開発の現状：高感度水素検出に向けて

Research Trends in Oxide Semiconductor based Gas Sensors: Toward Highly Sensitive Hydrogen Gas Detection

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

○北村 雅季

Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University

○Masatoshi Kitamura

E-mail: kitamura@eedept.kobe-u.ac.jp

ガスセンサといっても対象のガスは幅広い．ここでは，燃料電池がクリーンな再生可能エネルギーとして注目されていることから，水素ガスセンサに注目して述べる．下で述べるように，いくつかのセンサを使い分ければ実用化されているセンサでも 0.1 ppm から 100 vol% の濃度範囲の水素検出が可能である．それであっても，例えば，基板型半導体式のガスセンサについては，半導体層の作製方法，構造最適化，ガス識別性，高感度化等に注目したさまざまな研究が現在でも報告されている．特に，半導体部分の構造については，高感度化を狙ったナノ構造を使用した研究が目立つ[1]．

水素ガスセンサはすでに実用化されているが，検出する原理の違いによって熱線型半導体式，接触燃焼式，気体熱伝導式がある．検知濃度は，それぞれ，0.1 ppm～数 vol%，1000 ppm～4 vol%，1～100 vol% 程度である[2]．高感度の可燃性ガスの検出が可能な熱線型半導体式センサは白金線コイルに金属酸化物半導体の微粒子を球状に焼結した構造であるが，参考文献[2]には素子温度 480℃，90 mW との記述がある．2006 年の時点ではあるが素子温度や消費電力については検討の余地が残る．下では，基板型半導体式の水素ガスセンサについて最近の研究について紹介する．

図 1 は厚膜酸化物センサ[3]，NiO 薄膜センサ[4]，NiO ナノ粒子と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子からなるセンサ[5]，Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜センサ[6]，WO<sub>3</sub> ナノワイヤセンサ[7]の水素濃度に対する感度を示した図である．厚膜酸化物センサは，30 年以上前の報告であるが，最近の報告との比較のため示した．ナノ構造などにより高感度化を目指しているものの，100 ppm 以上の水素濃度に対する報告が多い．

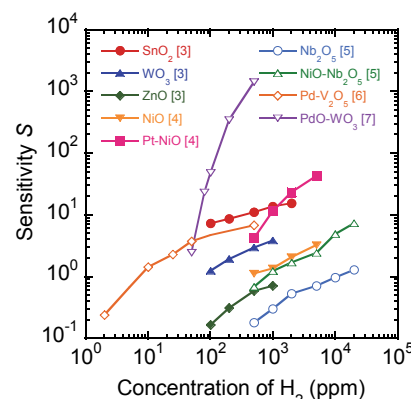


図 1 各種センサの水素濃度に対する感度

最近では，アモルファス酸化物半導体として知られる InGaZnO をガスセンサに応用する報告がある [8-10]．例えば，100 nm 厚の InGaZnO 薄膜を使って，素子温度 400℃ で，1.25 ppm の水素に対して電気抵抗の変化が観測されている[8]．また，50 nm 厚の InGaZnO 薄膜の上に正味 1, 3, 5 nm 厚の Pd を製膜し，その効果を報告した論文がある[9]．結果として，室温での動作で，1 nm 厚の Pd で，100 ppm の水素で 10<sup>4</sup> の感度が得られている．水素でなく揮発性有機物質に対するセンサではあるが，10 nm 厚の InGaZnO 薄膜の上に触媒として Pt を有するセンサで，素子温度 160℃ で 1 ppm の (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> に対して，10<sup>5</sup> 以上の感度が報告されている．InGaZnO の膜厚，触媒の量，素子温度を最適化すれば，熱線型半導体式センサと同等の 0.1 ppm の感度を有し，かつ，低度動作，低消費電力のセンサを実現できる可能性がある．今後の展開に期待したい．

【謝辞】本研究は，JSPS 科研費，基盤研究(B)(19H02171)の助成を受けて遂行された．

【参考文献】[1] 北村 雅季, 真空, **60** 415 (2017). [2] 福井 清, 表面技術, **57** 244 (2006). [3] M. Kaneyasu, *et al.*, IEEE Trans., CHMT-**10** 267 (1987). [4] I. Hotovy, *et al.*, Sens. Actuators B, **103** 300 (2004). [5] A. Mirzaei, *et al.*, Ceramics International, **43** 5247 (2017). [6] A. Sanger, *et al.*, Sens. Actuators B, **236** 16 (2016). [7] F. E. Annanouch, *et al.*, Thin Solid Films **618** 238 (2016). [8] D. J. Yang, *et al.*, Sens. Actuators B **171-172** 1166 (2012). [9] Y. Kumaresan, *et al.*, IEEE EDL **38** 1735 (2017). [10] J. Kang, *et al.*, RSC Adv. **9** 6193 (2019).