



大阪大学
OSAKA UNIVERSITY

ヘリウムプラズマプロセスで 形成される繊維状ナノ構造を 利用した高感度ガスセンサ

2021年11月24日

伊庭野 健造

大阪大学工学研究科



伊庭野 健造

IBANO Kenzo

博士 (エネルギー科学)
大阪大学 副教授

学位 慶應義塾大学、イリノイ大学、京都大学

専門分野

核融合、プラズマ物理、熱設計

吉川允二記念核融合エネルギー奨励賞 2018

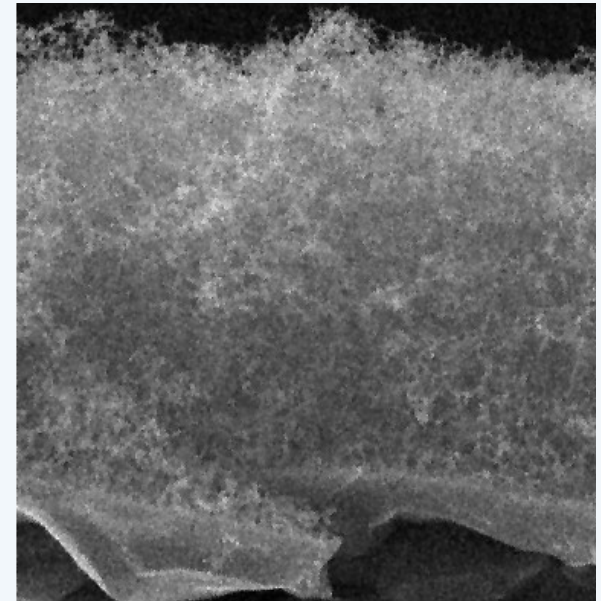
趣味

お笑い、株、テニス、ライブ音楽

トピックス

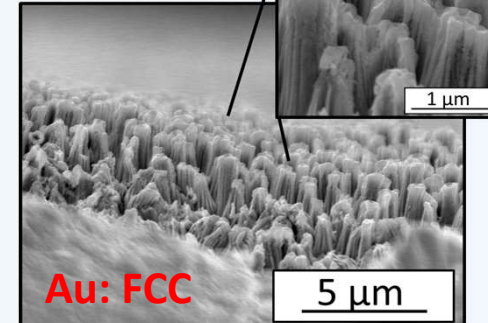
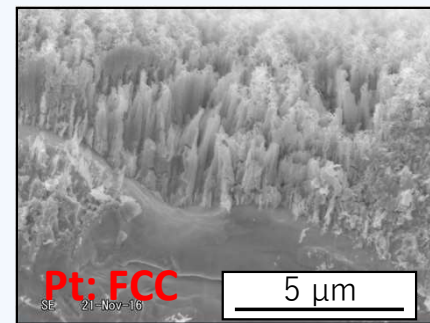
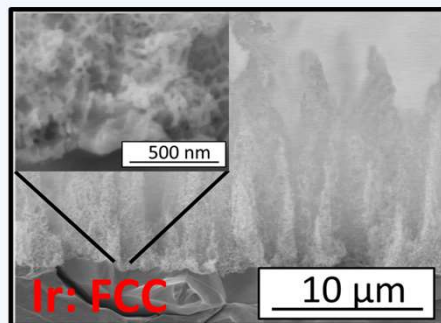
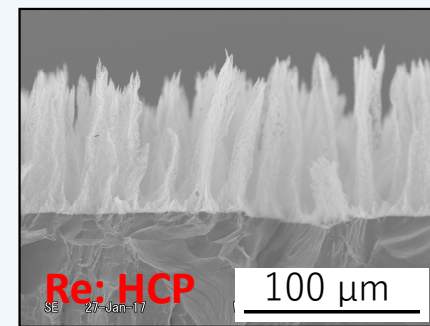
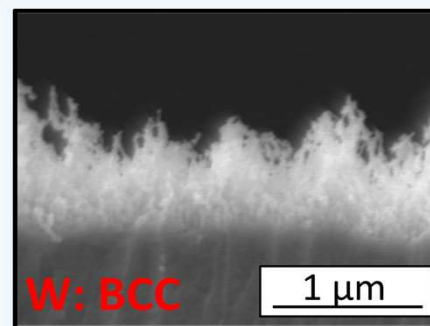
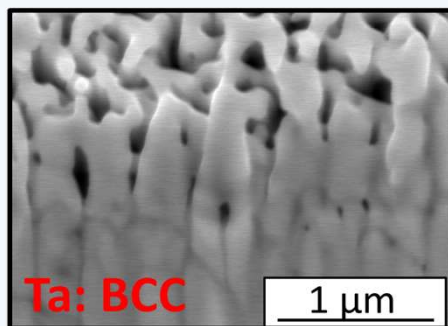
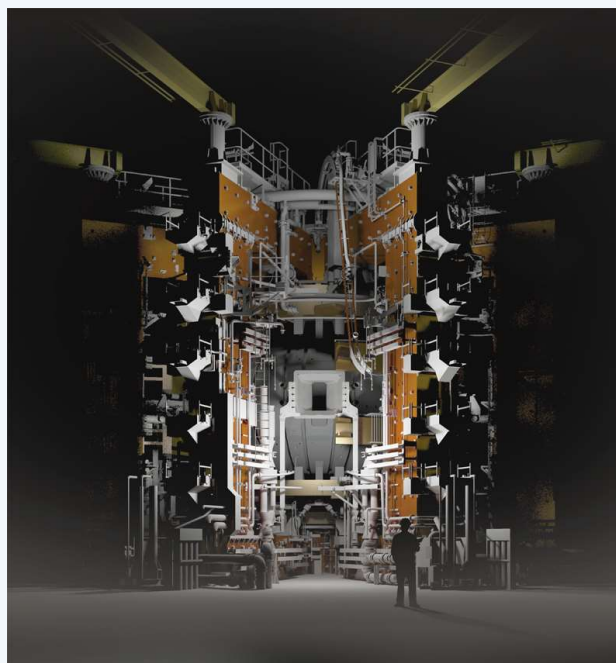
ヘリウムプラズマプロセスで形成される繊維状ナノ構造

ガスセンサへの応用



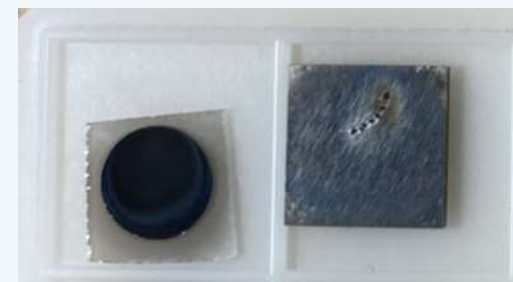
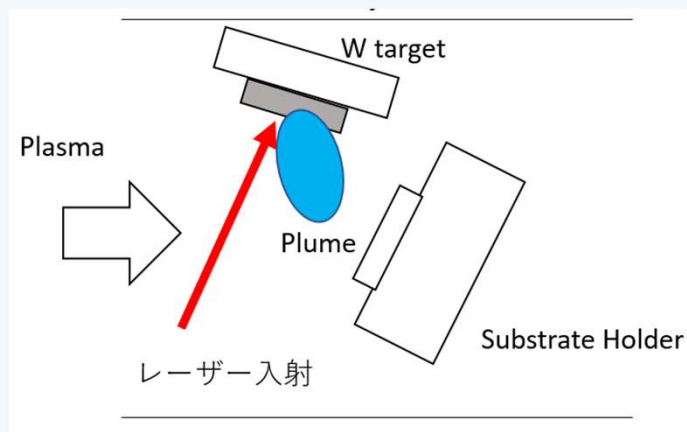
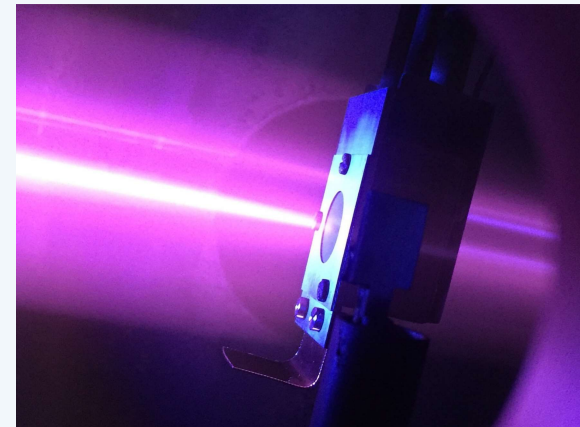
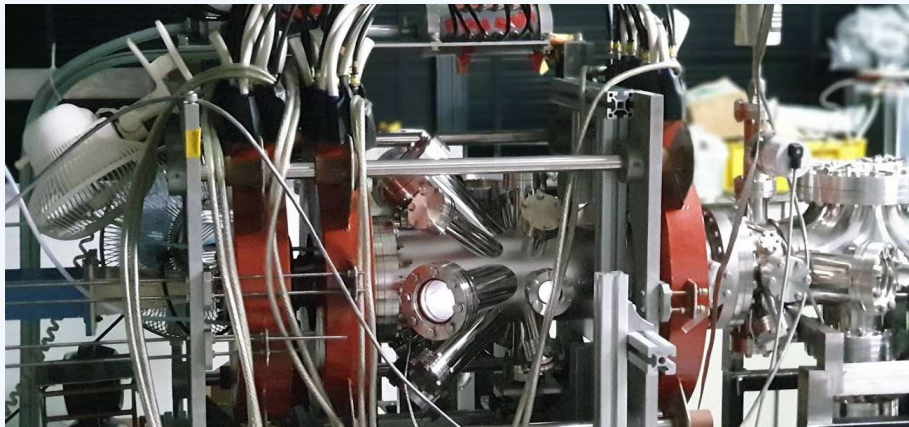
ヘリウムプラズマ照射による繊維状ナノ構造

- 核融合研究から発見された新材料である。
- ヘリウム誘起ナノ材料は、大きい表面積、高い断熱性、高い空隙性を持ち、センサ、触媒、電極など機能性材料として有望な特性を多く持っている。



Surface Morphology changes at $T/T_m \sim 0.3$

ヘリウム誘起ナノ構造の製造方法



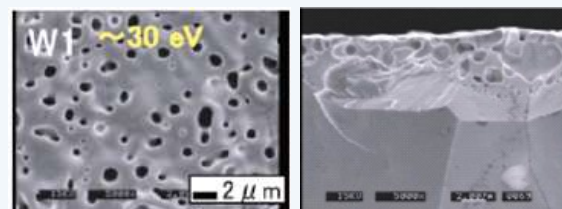
ECRプラズマ、ヘリコンプラズマ、PLD、PX-PLD
➡高温表面に対するヘリウムプラズマ照射でナノ構造化する

Wへの低エネルギーHe照射影響

低エネルギー*: 100 eV 以下程度

• 超高温表面

- He バブルと再結晶化
- 熱・機械特性の劣化

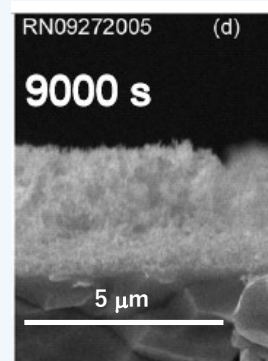
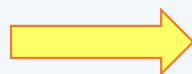


NAGDIS (Nagoya Univ.)

~ 2,100 K

• 高温表面

- 繊維状ナノ構造
- 熱伝導率の低下



PISCES (UCSD)

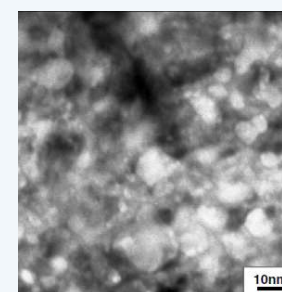
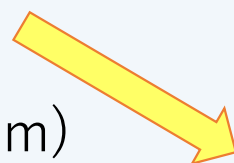


NAGDIS (Nagoya U.)

1,120 K ~ 1,400 K

• 低温表面 (< ~900 K)

- 微小Heバブル (a few nm)
- 熱・機械特性の劣化

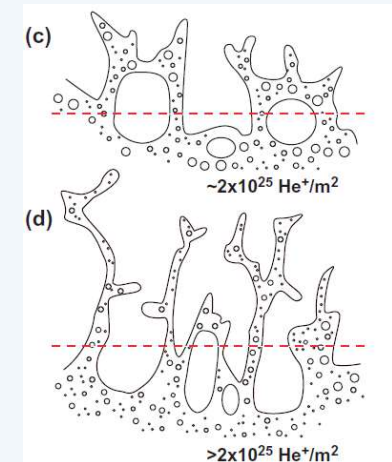
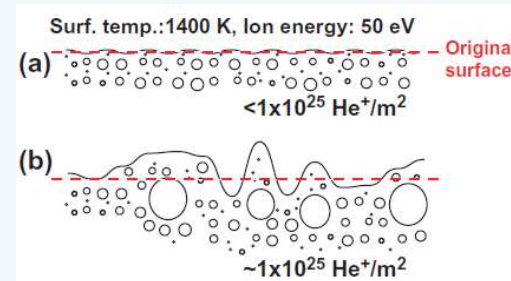
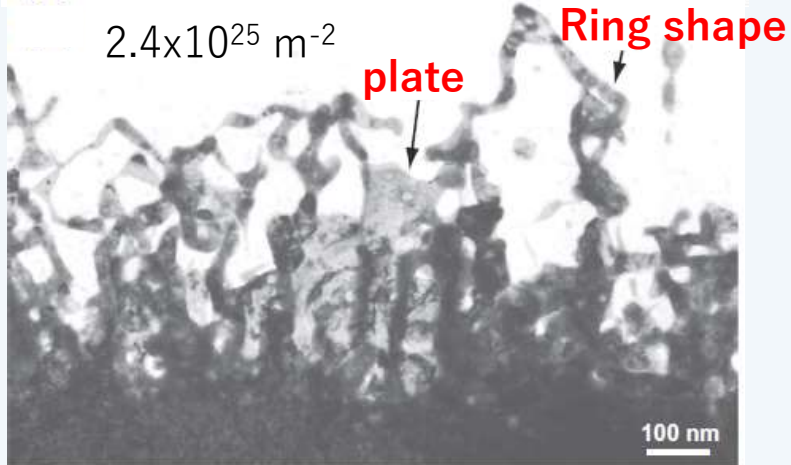


PISCES (UCSD)

≤ 773 K

繊維状ナノ構造中のヘリウムバブル

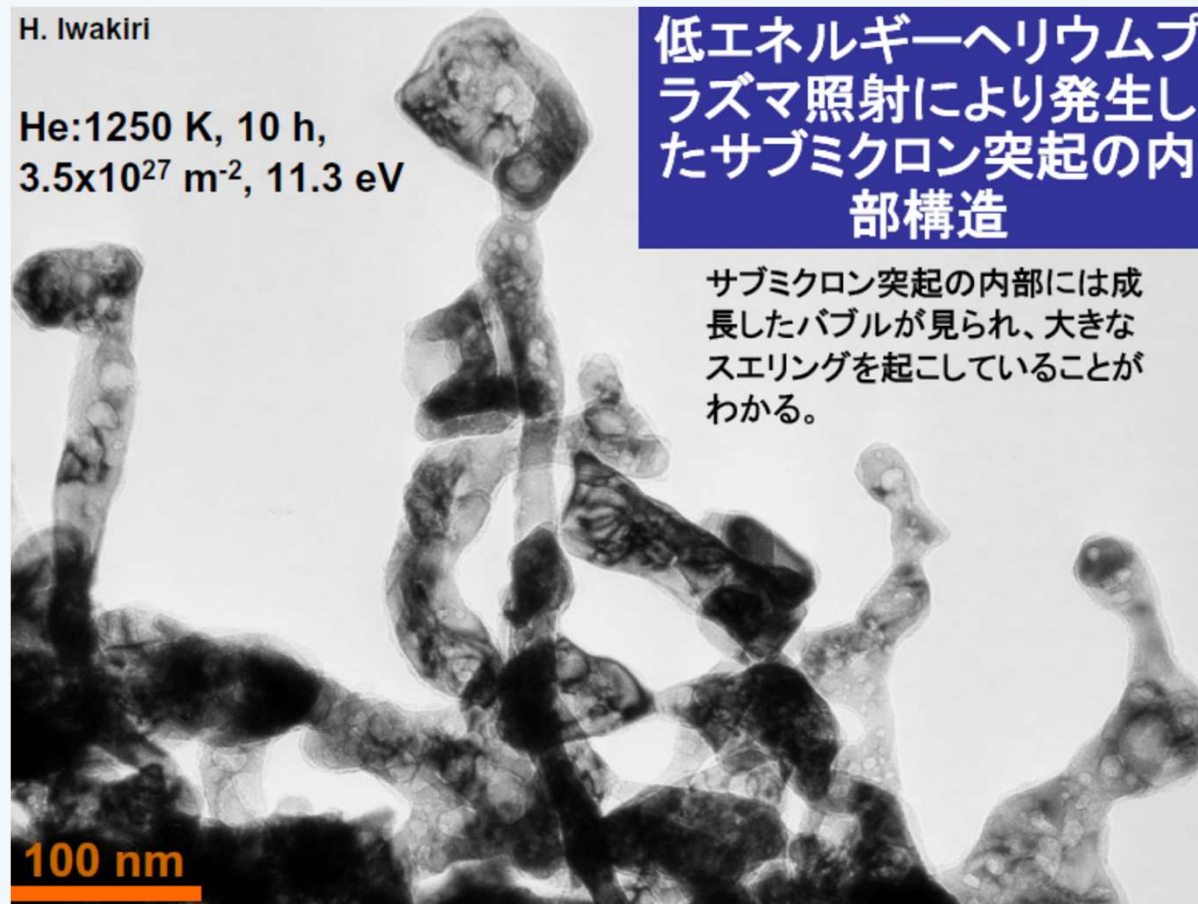
NAGDIS $1.1 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$



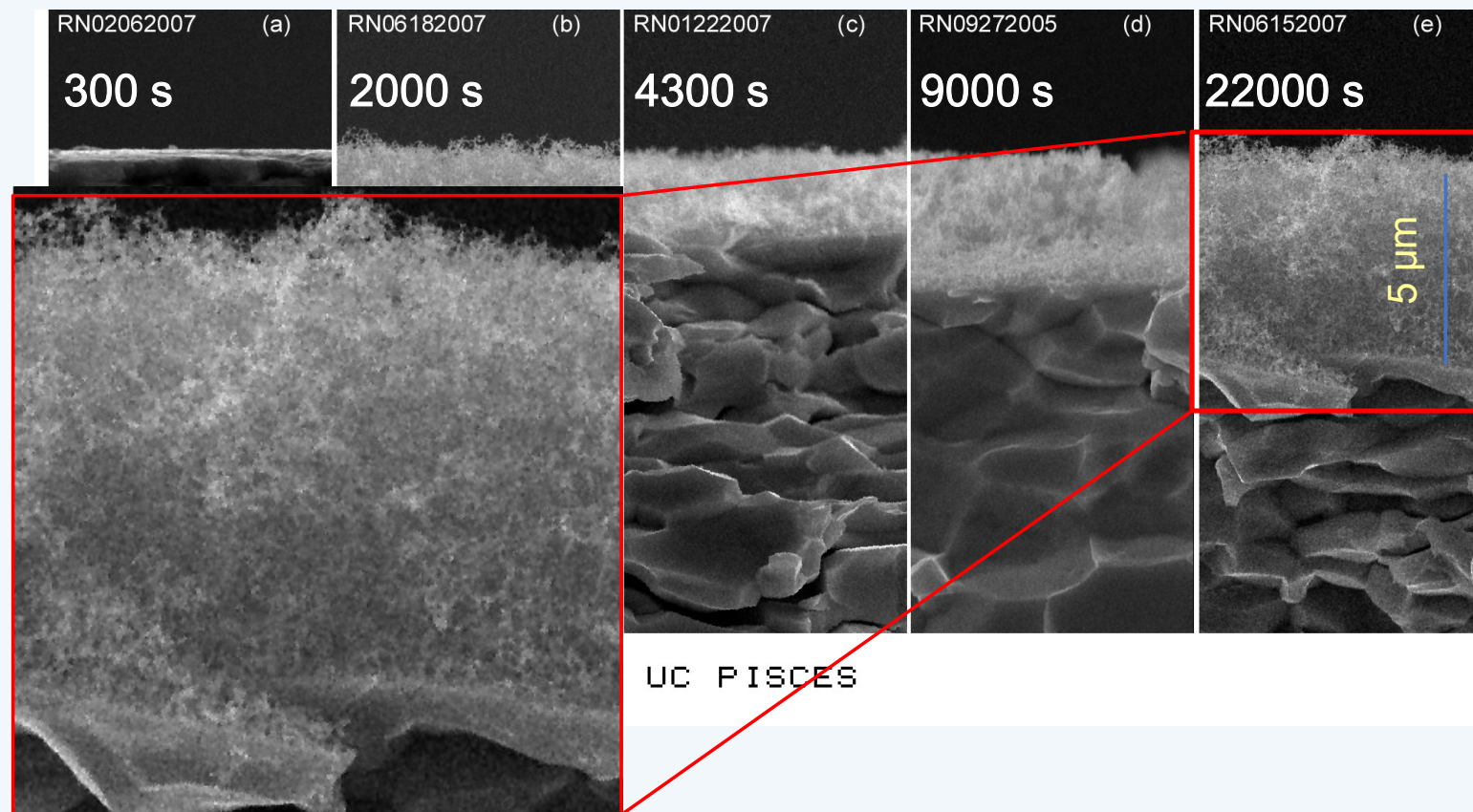
- Many **nanometer sized helium bubbles** are formed on the surface by the exposure to helium plasmas.
- With the help of an active surface diffusion, **pinholes, dips, and protrusions** are formed on the surface.
- The shape of structure becomes complicated ones such as **plain-like or pillar-like structures**.

He irradiated W in NAGDIS-II at 1400 K and 50 eV.

繊維状ナノ構造中のヘリウムバブル



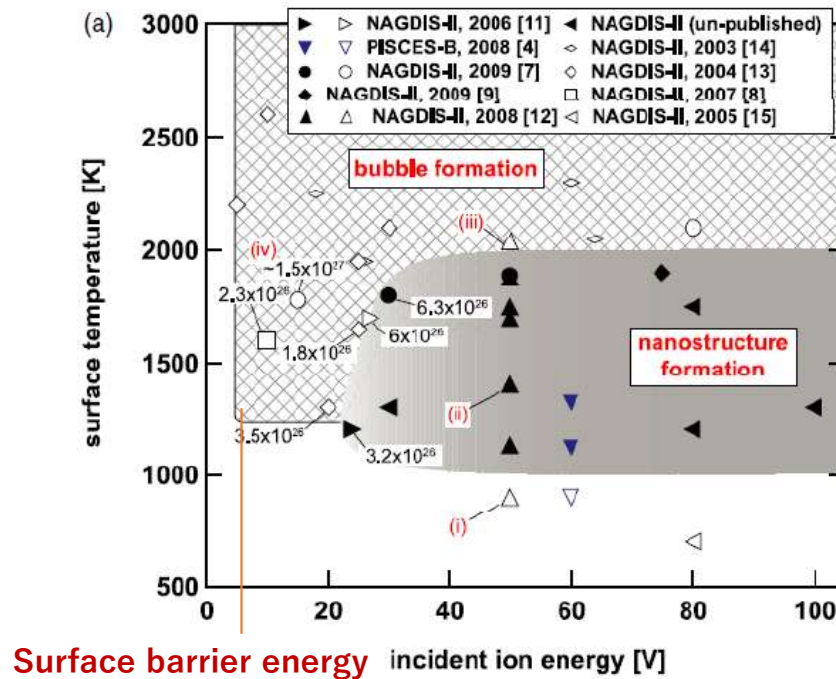
ヘリウムプラズマ照射時間に応じてナノ構造厚さが増加



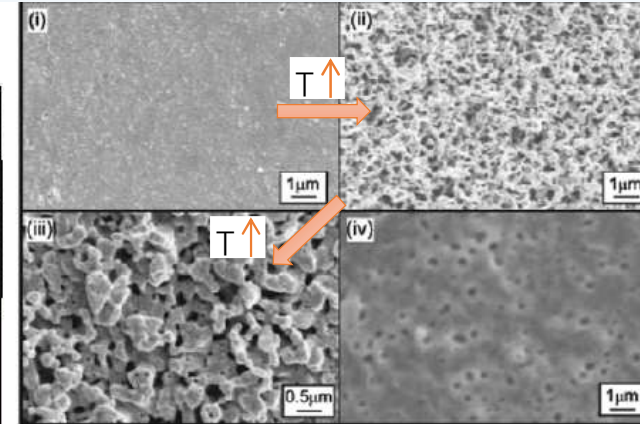
Consistent He plasma exposures: $T_s = 1120$ K, $\Gamma_{\text{He}^+} = 4\text{--}6 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $E_{\text{ion}} \sim 60$ eV

ヘリウム誘起ナノ構造の形成条件まとめ

NAGDIS-II and PISCES



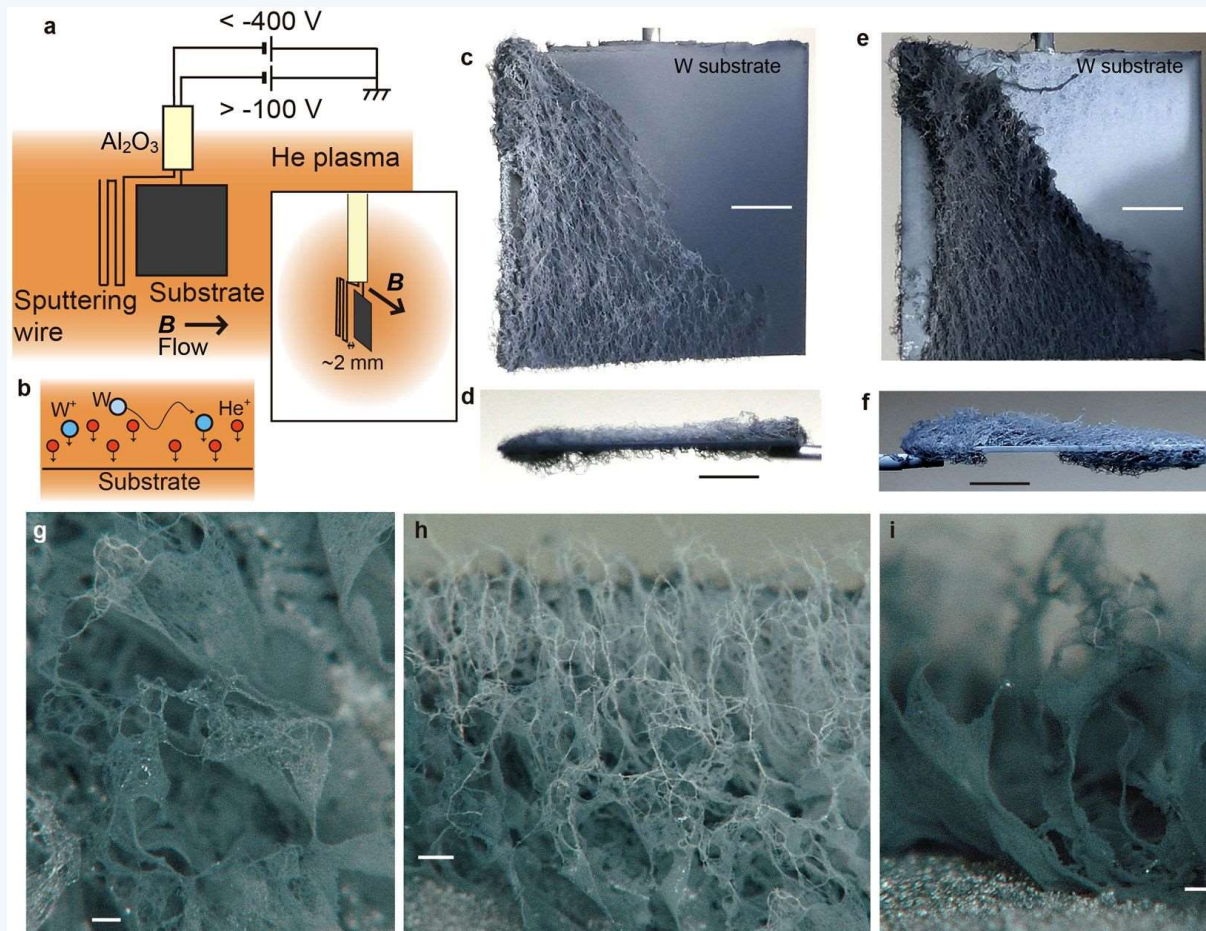
Surface Temp: $1000 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$
Ion Incident Energy $> 20 \text{ eV}$



- Closed markers with nanostructure
- open markers without nanostructure

- [4] M. Baldwin NF (2008).
- [7] W. Sakaguchi JNM (2009)
- [8] S. Kajita, NF (2007).
- [9] S. Kajita, NF (2009).
- [11] S. Kajita, J. Appl. Phys. (2006).
- [12] W. Sakaguchi, Proc. 18th Int. Toki Conf. (2008).
- [13] D. Nishijima, JNM (2004).
- [14] D. Nishijima, JNM (2003).
- [15] D. Nishijima, NF (2005).

マクロスケールな成長も可能

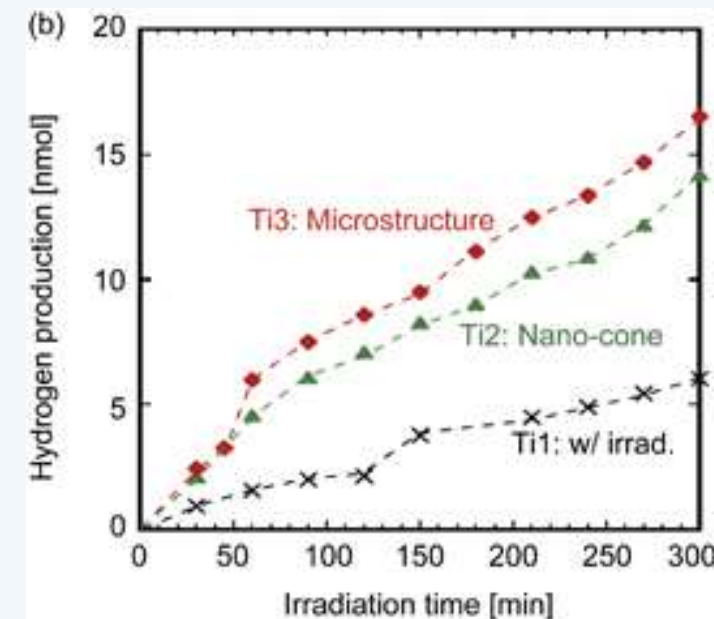
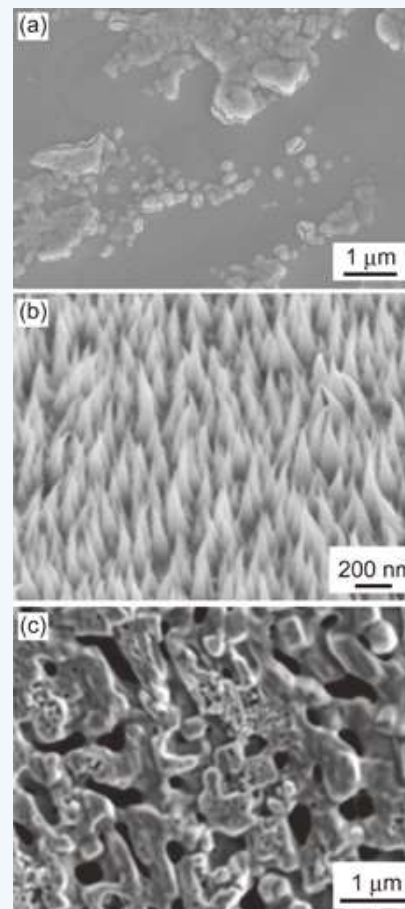


S. Kajita et al., Scientific Reports 8, 56 (2018)

繊維状ナノ構造の光触媒への応用

- 非照射Ti
 - nano-cone Ti
 - fuzzy Ti
- を酸化しTiO₂化

波長>640nm照射による
光触媒特性を評価

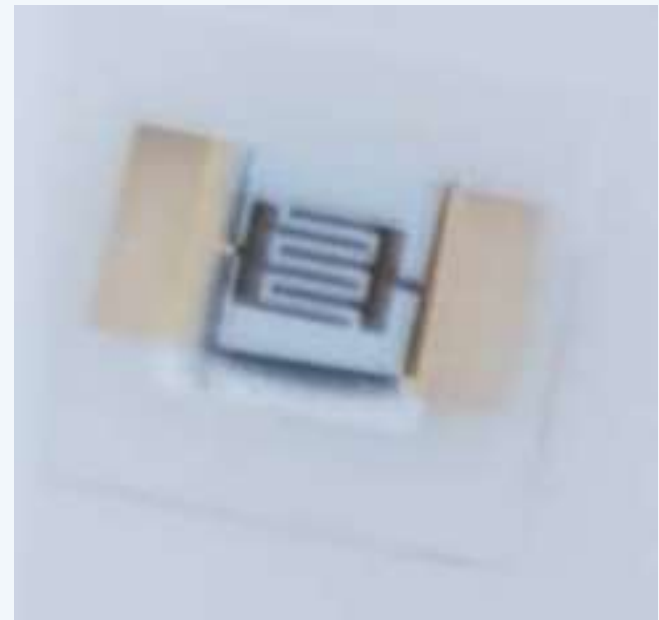


プラズマ照射による
ナノ構造化で、
触媒性能の向上が確認

トピックス

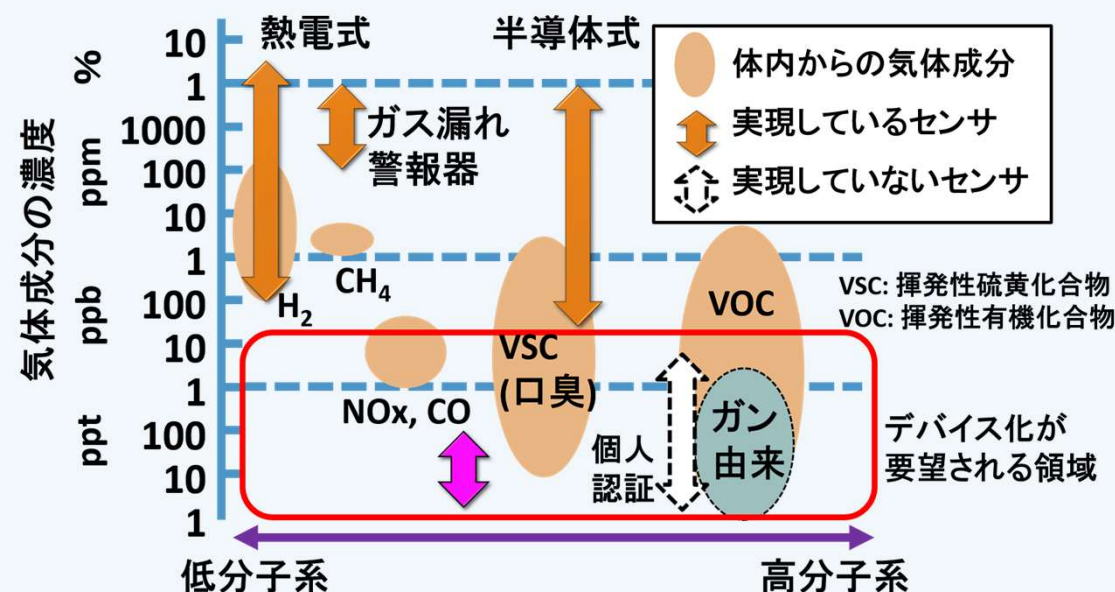
ヘリウムプラズマプロセスで形成される繊維状ナノ構造

ガスセンサへの応用



高感度ガスセンサの必要性

- ガスセンサやそれを応用した匂いセンサは、燃料自動車開発、食品衛生管理、汚染物質検知、麻薬や地雷の検知といった幅広い産業応用が期待されている。
- 最高感度をもつ半導体式ガスセンサで10ppbレベルまでの検知を達成している(図1)が、犬の嗅覚感度まで2-5桁の感度向上が必要である。よって、麻薬の検知などにも訓練犬が活用されているのが現状である。
- 高感度半導体式センサのデバイス化が実現できれば、水素ガスのリーク検知、排気ガス検知に加え、呼気ガス中NO濃度測定によるガン検診や個人認証への利用など革新的なセンサ利用の拡大が見込める。



各種ガスの典型的な濃度と既存センサの感度
(山崎彰子NEDO資料2017より改変)

繊維状ナノ構造のガスセンサへの応用

①SiO₂基板
上にW製膜

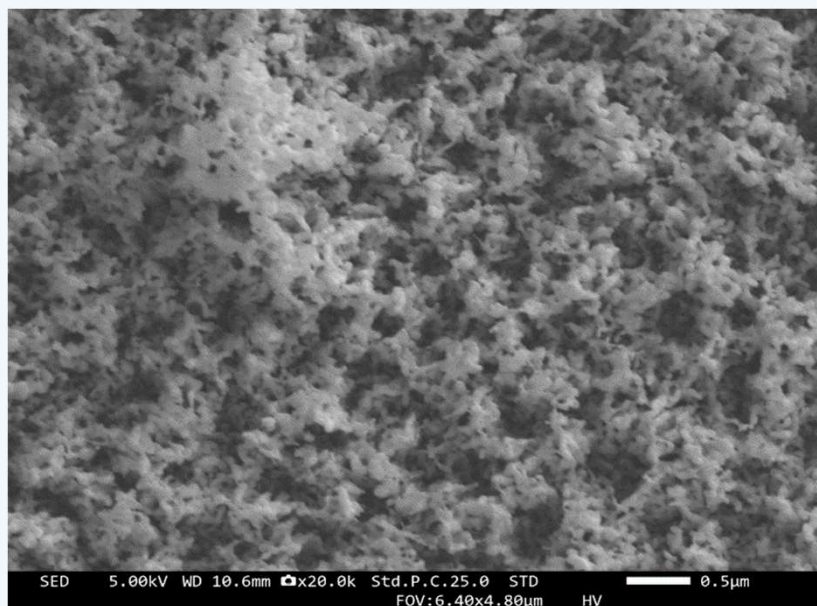
②ECRプラズマ照射装置にてHe
誘起ナノ構造を作成

③酸化
・ E350 : 350°Cと450°C1hずつ
・ E450 : 450°Cで2h

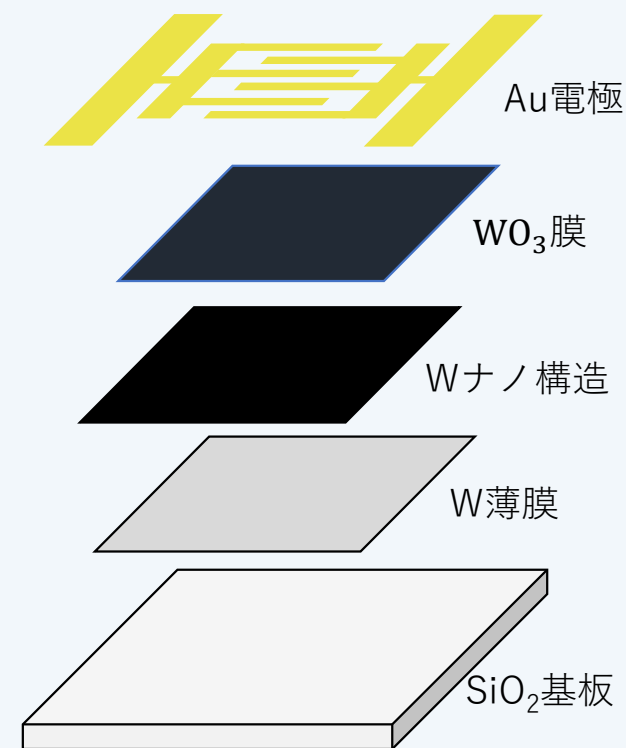


④EB蒸着にてAu電極作成

⑤350°C下でセンシング実験



タングステンナノ構造のSEM画像



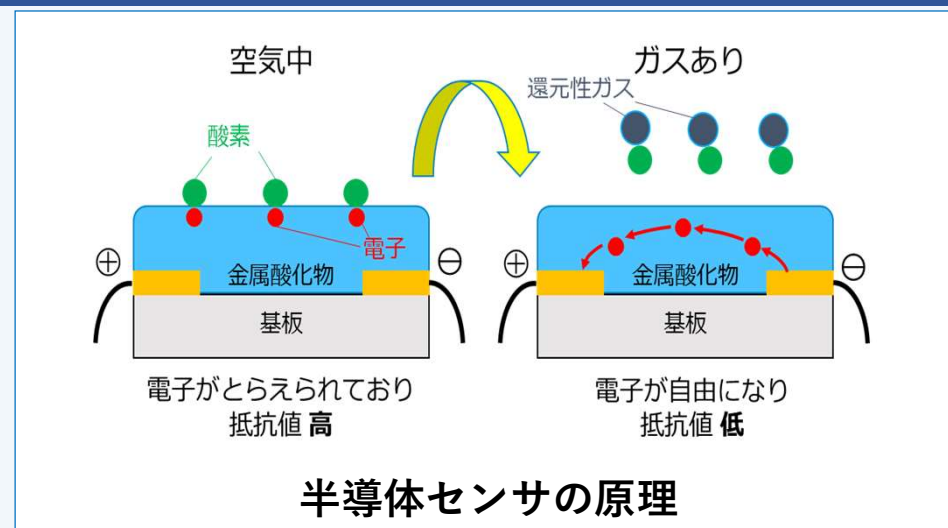
センサ概略図

半導体式ガスセンサ

半導体式センサの特長

- ・ 数ppmレベルの低濃度ガスを検知可
- ・ 高感度かつ安価に製作可能
- ・ 小型で耐久性に優れる
- ・ 動作環境内での温度依存がある

反応原理



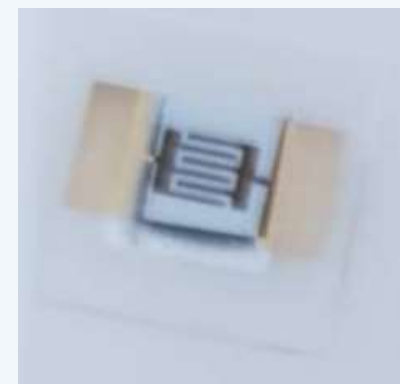
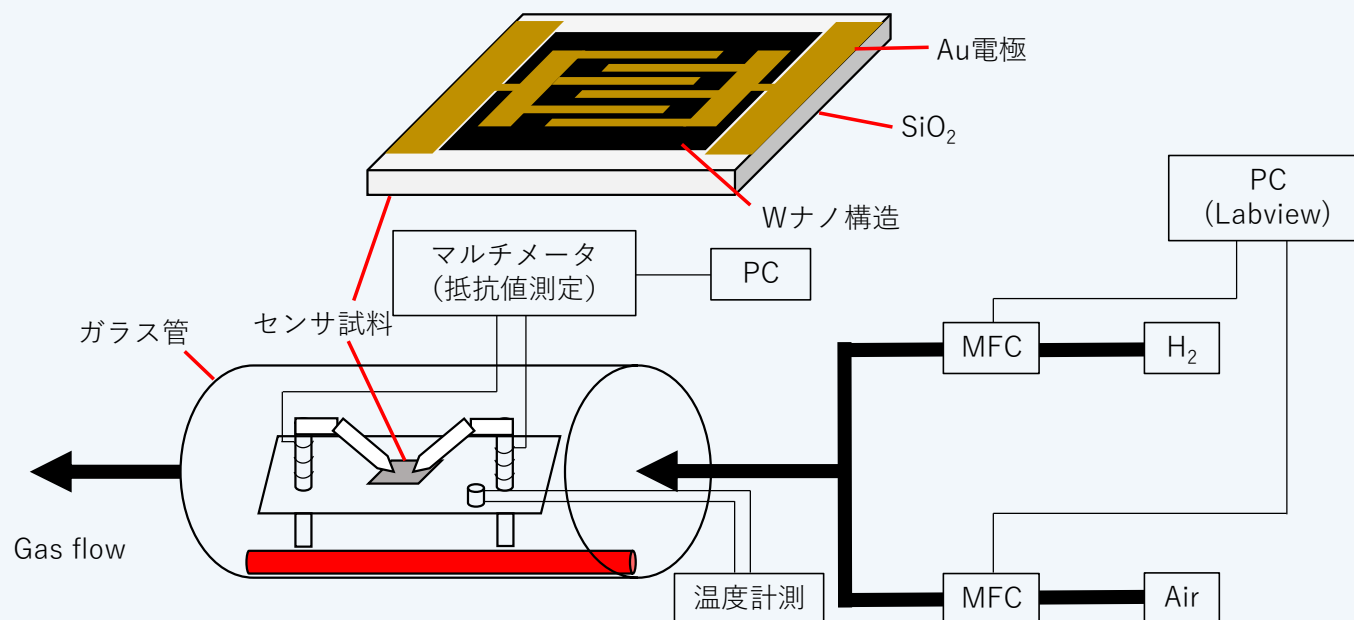
空気中では金属酸化物の表面に吸着した酸素が内部の電子をとらえており、電子が動きにくく、電気抵抗値が高い状態となっている。



検知ガスが入って来ると表面に吸着していた酸素が取り払われ、金属酸化物中の電子が自由になり、電気抵抗値が低くなる。この電気抵抗値の変化からセンシングを行う。

反応表面積が大きいほど感度の良いセンサを作成可能

センシング実験概要



図：作製したMoセンサ

- 300℃下で0.1から100ppmの水素ガスを用いた**水素濃度依存性**の確認
※水素濃度1ppm, 100ppmのガスを使用
それ以外の濃度は1ppm, 100ppmを乾燥空気で希釈
- 100ppmの水素ガスを用いて、室温から300℃までの**動作温度依存性**の確認

使用センサ種類

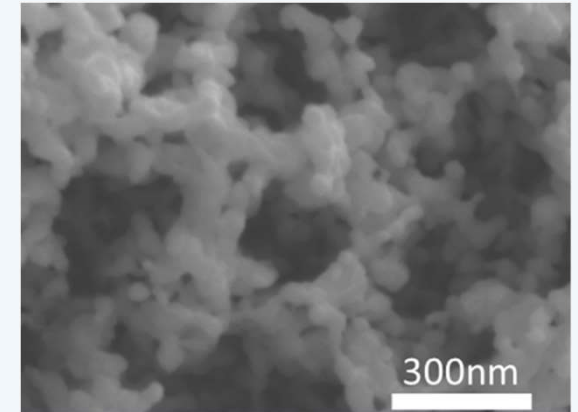
試料名	製膜方法	プラズマ照射装置	酸化条件
L-1	DCスパッタ	Laplex	350°C1時間の 後450°C1時間
L-2	DCスパッタ	Laplex	450°C2時間
N-1	RFスパッタ	NAGDIS- II	350°C1時間の 後450°C1時間

Laplex照射条件

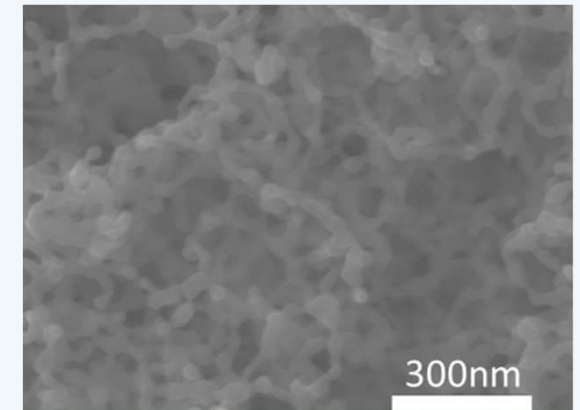
- バイアス電圧 : 200V
- 照射フラックス : $1.5 \times 10^{21} m^{-2} s^{-1}$
- 照射時間 : 5時間
- 試料表面温度 : 約1000K

NAGDIS- II 照射条件

- バイアス電圧 : 80V
- 照射フラックス : $8.6 \times 10^{21} m^{-2} s^{-1}$
- 照射時間 : 1時間
- 試料表面温度 : 約1100K

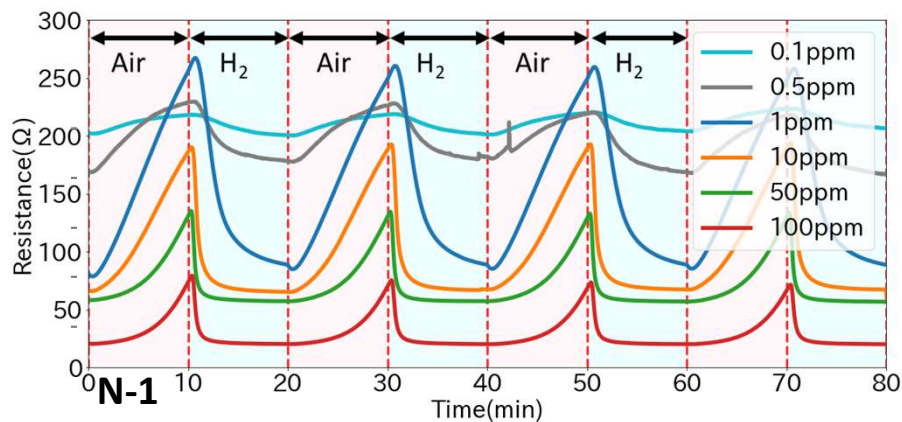
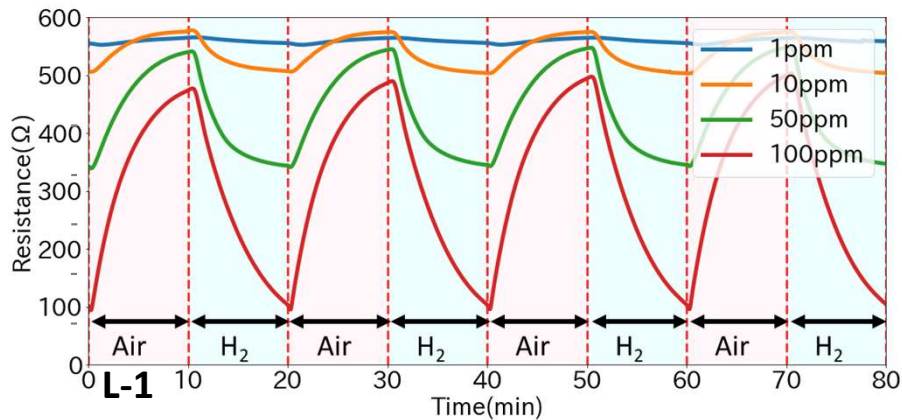


He誘起ナノ構造SEM画像 (L-1)



He誘起ナノ構造SEM画像 (N-1)

反応率の水素濃度依存性

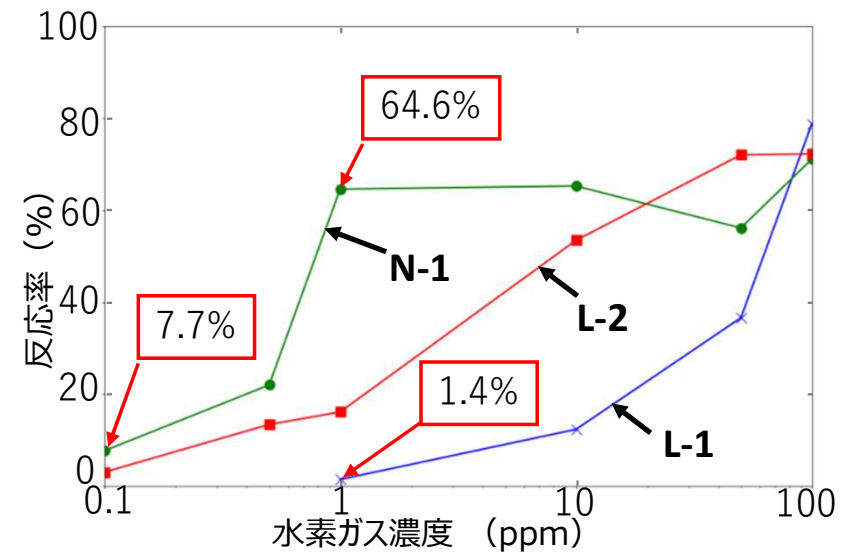


センサ測定中の抵抗値変化

※反応率を $S = \frac{R_{Air} - R_{H_2}}{R_{Air}}$ (%) で定義

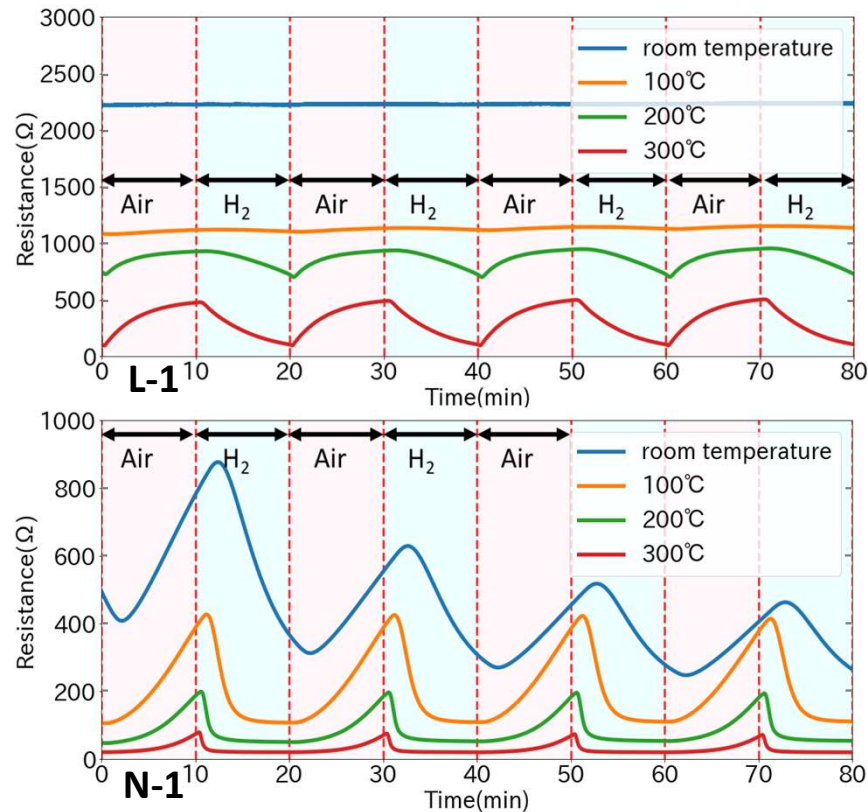
R_{Air} : 乾燥空気導入終了時の抵抗

R_{H_2} : 水素ガス導入終了時の抵抗

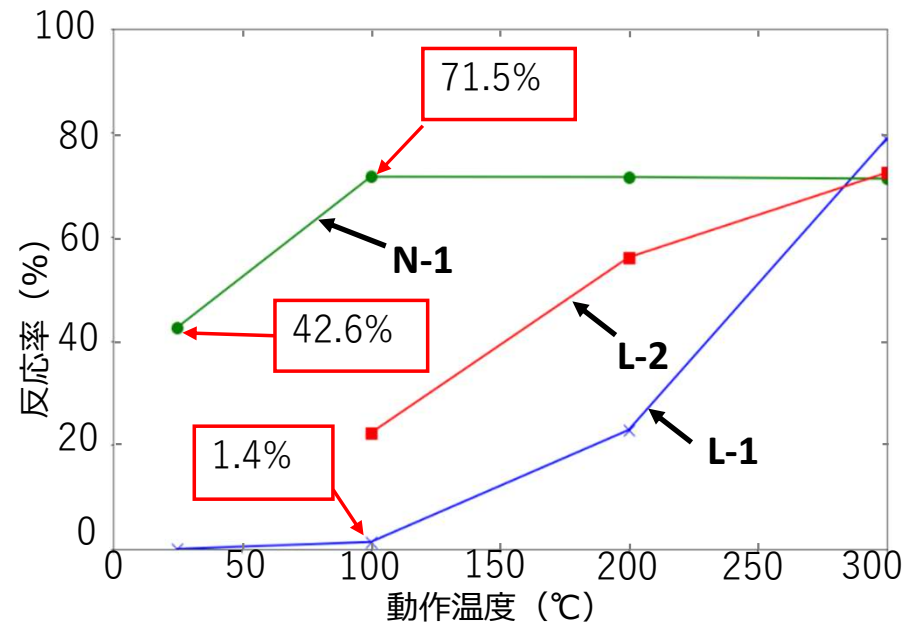


- N-1では1ppm以下の水素ガスに対しても大きな反応率を示す

反応率の動作温度依存性

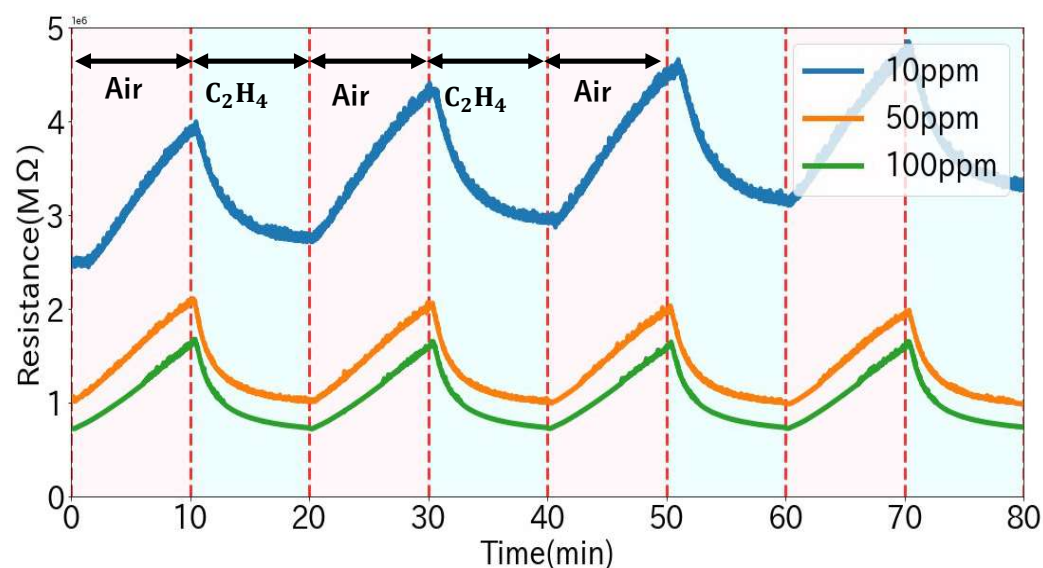


センサ測定中の抵抗値変化

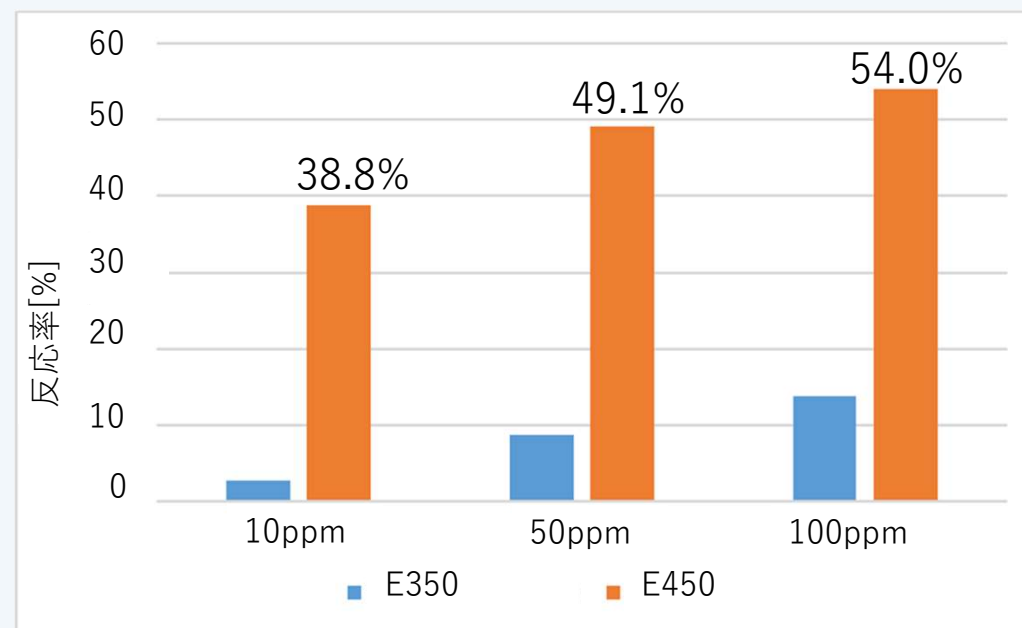


- N-1では、100°C以下の動作温度でも100ppmの水素ガスに対して大きな反応率を示す

検出が難しいエチレンも高感度に検出



センサ測定中の抵抗値変化



各濃度での反応率の違い

繊維状ナノ構造化に加え、酸化条件の最適化でWO₃でエチレン検出が可能に

繊維状ナノ構造金属の可能性

新技術シーズの活用による
スマートフードチェーン実現

潜在的なフードロスに関する
リスク要因の分析

気候変動緩和に資する研究・
技術開発

長距離輸送での鮮度保持
技術シーズの事業化

流通ガス環境計測(高感度センサー開発)

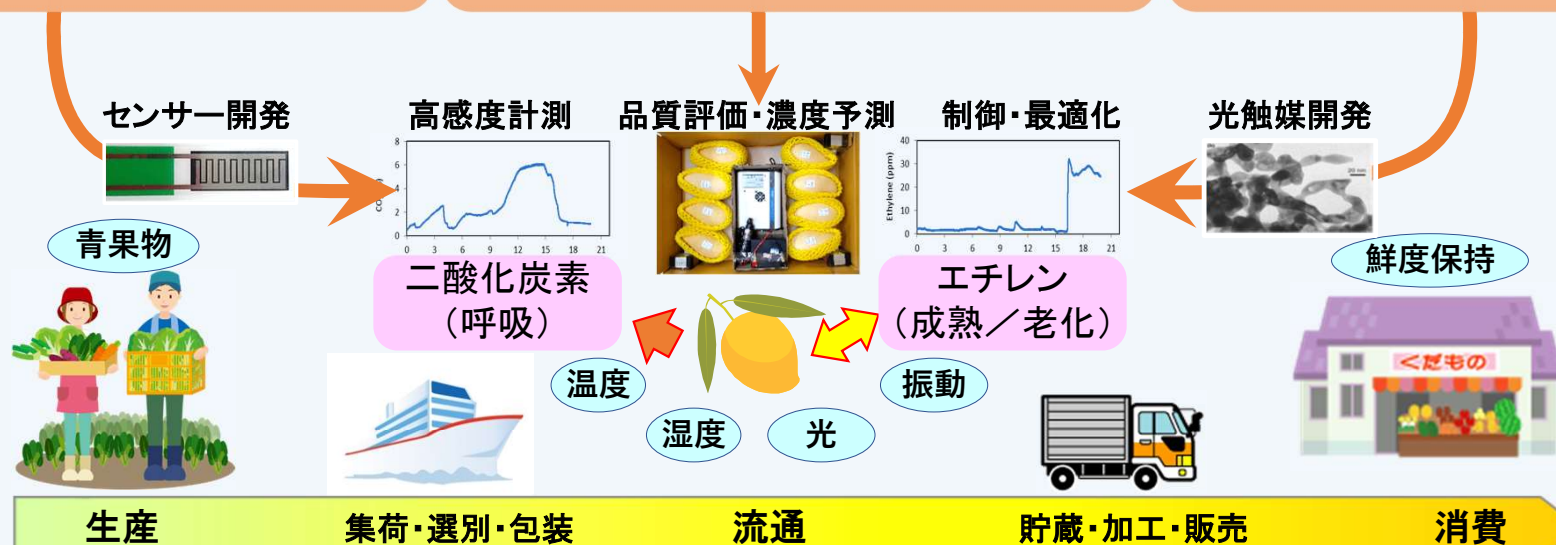
- ✓ プラズマ照射綿毛ナノタングステン酸化物を用いた新規センサー開発(エチレン、二酸化炭素等)
- ✓ 流通ガス環境計測デバイス化

農産物の品質モニタリング・高精度予測

- ✓ 農産物の生理代謝反応の非破壊計測
- ✓ 機械学習による高精度予測手法の開発
- ✓ 流通ガス環境条件に基づく品質評価システム

流通ガス環境制御(エチレン分解光触媒)

- ✓ プラズマ照射綿毛ナノチタニアを用いたエチレン分解光触媒材料開発
- ✓ 流通ガス環境の制御デバイス化

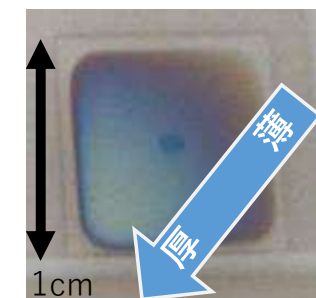


持続可能な開発目標・目標12(収穫後プロセスにおける食料の廃棄・ロスの半減)の達成に資する食品輸送のスマート化

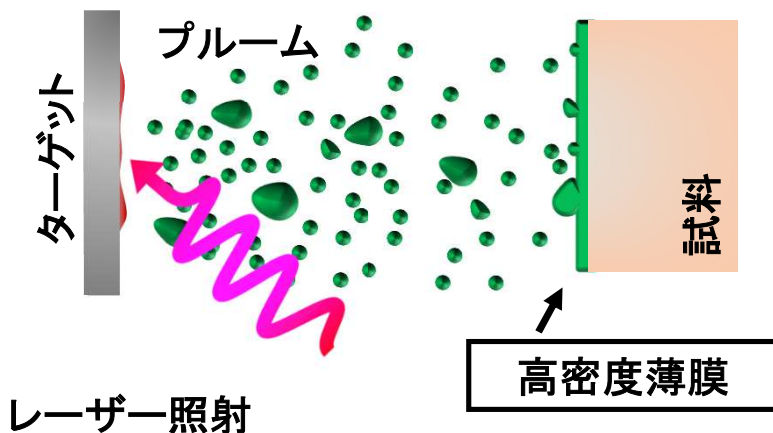
新しいプロセスによるナノ材料生成の高速化

パルスレーザー蒸着法 (PLD)

- ◎成膜速度
- ◎ターゲット材使用率
- ◎良連続成膜での安定性
- △反応性成膜での制御性
- ×膜の均質性



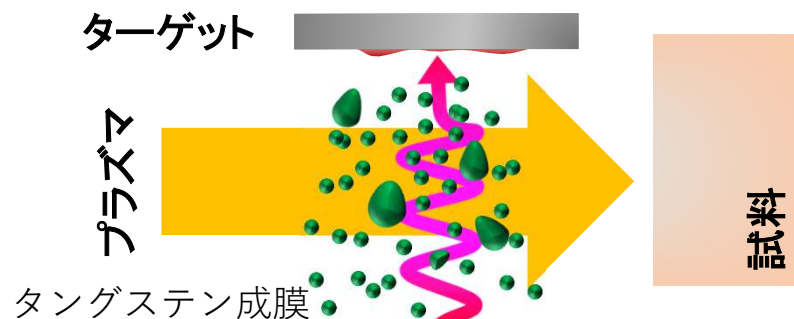
予備実験でPLD成膜したW薄膜



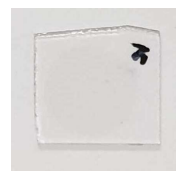
ターゲット材をレーザー照射で
アブレーションさせ、基板に成膜

プラズマ複合PLD (PE-PLD)

PLDの場合として背景プラズマを使用

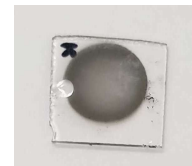


プラズマなし

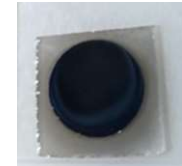


プラズマあり

室温



~600℃



「プラズマあり」でのみ、顕著に成膜
試料高温化でナノ構造化も確認

まとめ

ヘリウム誘起ナノ構造に関して

- ヘリウム誘起ナノ構造は核融合研究で発見された新材料である。
- 特定の温度条件でのヘリウムプラズマ照射で成長する。
- 表面積が増大し、活性化エネルギーも変化するため、多様な応用がある。

ガスセンサとしての性能に関して

- WO_3 にHe誘起ナノ構造を用いて作成した水素ガスセンサでは、**0.1ppmと低濃度の水素ガスに対しても反応することが確認できた。**
- **動作温度が低い**場合でも、100ppmの水素ガスを検知することが確認できた。
- エチレンセンサなどへの応用も可能である。