

## Relationship between oxidation state of tungsten oxide with helium induced nanostructure and hydrogen gas sensing performance

平井一生<sup>1</sup>、伊庭野健造<sup>1</sup>、上畑憲矢<sup>1</sup>、リハンテ<sup>1</sup>、上田良夫<sup>1</sup>  
Issei Hirai<sup>1</sup>, Kenzo Ibano<sup>1</sup>, Kenya Uehata<sup>1</sup>, Heun Tae Lee<sup>1</sup>, Yoshio Ueda<sup>1</sup>

1. 大阪大学 工学研究科 電気電子情報工学専攻 上田研究室

1. Graduate School of Engineering, Osaka University

### 1. Introduction

現在、様々なナノ構造材料がガスセンサに応用され、検知感度向上のために研究が行われている[1]。中でも金属酸化物を用いた半導体式ガスセンサが低濃度ガス検知に有利であり、より複雑な構造をもつほどより感度が上昇する[2]。また、特定の条件下でタングステンにヘリウムプラズマを照射すると、高密度の繊維状ナノ構造を形成する。この繊維状ナノ構造による表面積の増大を利用し、酸化タングステン水素ガスセンサの高感度化が可能と考え、本実験を行った。

近年、水素ガスは化石燃料に代わる安定した再生可能で効率的な物質として、輸送、発電、化学工業、医療などの様々な用途での利用が期待されている[3]。こういった水素ガスの需要の増加に伴い、水素ガスセンサの需要も高まっている。水素ガスセンサの性能は、リークチェックを考慮すると 10ppb レベルの濃度検知が必要と考えられる。そこで、WO<sub>3</sub>の繊維状ナノ構造を用いて高性能な水素ガスセンサの開発を目指す。また、繊維状ナノ構造によるガス検知感度の向上は先行研究により確認されている[4]。

### 2. Experiment

マグネトロンスパッタリングを用いて、W薄膜を石英基板上に厚さ約1 $\mu$ mで作成し、ECRプラズマ照射装置を用いてW薄膜にHeプラズマを照射することで繊維状ナノ構造を作成した。その後、乾燥空気下で酸化処理を行い、WO<sub>3</sub>の繊維状ナノ構造を作成した。その上に、抵抗値測定のためにEB蒸着を用いて金電極を蒸着した。作成されたセンサ試料は石英炉で水素を含む空気と乾燥空気を10分ごとに交互に導入し、抵抗値の変化を測定し、センシング特性(感度、応答速度)を評価した。なお、使用ガス種は水素5000ppm(残り空気)と水素100ppm(残りN<sub>2</sub>)、水素1ppm(残り空気)、乾燥空気(O<sub>2</sub>:22%, N<sub>2</sub>:78%)の4種を用い、①300 $^{\circ}$ C温度下での水素濃度特性試験(1ppmから100ppm)②5000ppmと100ppm水素ガスを用いた温度特性試験(室温

から300 $^{\circ}$ C)を行った。その後、XPSを用いて酸化状態の調査を行った。

### 3. Results

H<sub>2</sub>ガスを導入すると抵抗値が下がり、乾燥空気を導入すると上がるというn型の性質を示した(図1, 2)。濃度特性試験において、ガス濃度が100ppmのとき、約80%と高い抵抗値の変化量を示した。また、1ppmにおいても約2%と微小ながらもセンサ反応を示していることが確認できた(図1)。次に、温度特性試験においては、室温では抵抗値の変化が見られなかったため、反応していないことが示唆された。温度が上がると抵抗値の変化量が大きくなった。高い水素濃度をセンシングする場合においては100 $^{\circ}$ Cと低い温度下においても十分反応することが確認できた(図2)。

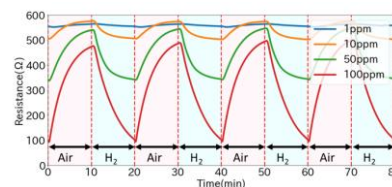
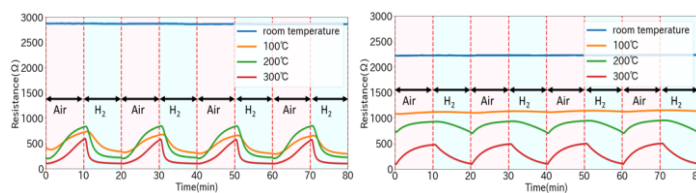


図1. 水素濃度特性試験



(a) 5000ppm

(b) 100ppm

図2. 温度特性試験

### Reference

- [1] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, et al., Adv. Mater. 28(2016) 795-831
- [2] H. Long, W. Zeng, H. Zhang, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26(2015) 4698-4707
- [3] Chun-Han Wu, Zhen Zhu et al. Journal of Alloys and Compounds 776 (2019) 965e973
- [4] K. Ibano et al., J. Appl. Phys. 57(2018) 040316