

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7203439号
(P7203439)

(45)発行日 令和5年1月13日(2023.1.13)

(24)登録日 令和5年1月4日(2023.1.4)

(51)国際特許分類 F I
G 0 1 N 27/12 (2006.01) G 0 1 N 27/12 M
G 0 1 N 27/12 A

請求項の数 15 (全24頁)

(21)出願番号	特願2020-515196(P2020-515196)	(73)特許権者	518008275
(86)(22)出願日	平成30年9月19日(2018.9.19)		ルクセンブルク インスティトゥート オブサイエンス アンド テクノロジー (リスト)
(65)公表番号	特表2020-534520(P2020-534520 A)		ルクセンブルク国 4 3 6 2 エッシュノアルゼット, オー - フルノー通り 5
(43)公表日	令和2年11月26日(2020.11.26)	(74)代理人	100091683
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/075370		弁理士 吉 川 俊雄
(87)国際公開番号	WO2019/057786	(74)代理人	100179316
(87)国際公開日	平成31年3月28日(2019.3.28)		弁理士 市川 寛奈
審査請求日	令和3年7月9日(2021.7.9)	(72)発明者	カイセド バンクエヴァ, ノハラ
(31)優先権主張番号	LU100442		ルクセンブルク国 4 3 6 2 エッシュノアルゼット, 5 オー - フルノー通り
(32)優先日	平成29年9月19日(2017.9.19)	(72)発明者	ルノーブル, ダミアン
(33)優先権主張国・地域又は機関	ルクセンブルク(LU)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温度で高感度なガスセンサ装置およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスセンサ(2)を製造するための方法であって、前記方法は、2つの共面電極(6)を有する基板(4)を提供する工程と、ZnOナノワイヤネットワーク(8)を前記2つの共面電極上に形成する工程とを含み、ZnOナノワイヤネットワーク(8)を前記2つの共面電極上に形成する前記工程が、以下のように実行されることを特徴とする方法：

- a . 液相連続成長法でZnOナノワイヤを合成し、
- b . 合成された前記ナノワイヤを溶媒中に分散し、
- c . 前記溶媒および前記共面電極上のZnOナノワイヤを含有する溶液をドロップキャストし、
- d . 85 より下の温度で溶液を乾燥する。

【請求項 2】

ZnOナノワイヤを合成する工程 a) が、後続するサブ工程：

- a . 等モルの、水に溶解した塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンの溶液を調製することと、
- b . 前記溶液を、70 ~ 90 の温度で加熱することと、
- c . 加熱しながら、100分ごとに、等モル量の塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンを前記溶液に添加することと、を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ZnOナノワイヤを合成する工程 a) が、攪拌下で実行されることを特徴とする、請求

項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

サブ工程 c が、少なくとも 1 回繰り返されることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

ドロップキャストする工程 c が、前記共面電極上に、50 μ L の ZnO ナノワイヤ溶液の液滴を堆積することを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ドロップキャストする工程 c および乾燥する工程 d が、少なくとも 1 回、一緒に繰り返されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のうちいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

基板 (4)、前記基板上の 2 つの共面電極 (6)、前記 2 つの共面電極上の ZnO ナノワイヤネットワーク (8) を備える、ガスセンサ (2) であって、前記 ZnO ナノワイヤネットワークが、前記 ZnO ナノワイヤ間にジャンクションを形成し、前記 ZnO ナノワイヤネットワークが、前記ジャンクションに ZnO ナノワイヤ表面に結合された有機残渣 の HMTA、 NH_3 、 NH_4^+ および / または NH_x を含むことを特徴とする、ガスセンサ。

【請求項 8】

前記共面電極 (6) が金属製であることを特徴とする、請求項 7 に記載のガスセンサ。

20

【請求項 9】

各 ZnO ナノワイヤが、0.5 μ m より上および / または 20 μ m より下の長さを有し、20 nm より上および / または 500 nm より下の直径を有することを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のガスセンサ。

【請求項 10】

各共面電極 (6) が、10 nm より上および / または 200 nm より下の厚さを有することを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のうちいずれか一項に記載のガスセンサ (2)。

【請求項 11】

各共面電極 (6) は、2 μ m ~ 5000 μ m の長さを有することを特徴とする、請求項 7 ~ 10 のうちいずれか一項に記載のガスセンサ (2)。

30

【請求項 12】

前記共面電極 (6) が交互嵌合していることを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のうちいずれか一項に記載のガスセンサ (2)。

【請求項 13】

前記交互嵌合している共面電極 (6) が、相互嵌合しているフィンガ (10) を有し、前記フィンガは、2 ~ 100 μ m のギャップ (g) で互いに離隔していることを特徴とする、請求項 12 に記載のガスセンサ (2)。

【請求項 14】

O_2 および / または CO_2 を検知するためのガスセンサ (2) の使用であって、前記ガスセンサ (2) が、請求項 7 ~ 13 のうちいずれか一項に記載されることを特徴とする、使用。

40

【請求項 15】

前記検知が、0 ~ 100 の温度で実行されることを特徴とする、請求項 14 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガスセンサに関し、より具体的には、金属酸化物ガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

50

金属酸化物 (MO_x) ガスセンサは高感度であることから、ガスセンサの中でも商業的に多用されている。通常室温で作動するガスセンサは適正使用としては感度が十分ではない。実際、 MO_x ガスセンサの通常の感知原理は酸化還元反応に依存しており、結果としてこのガスセンサは、高温によってアクティベートされる必要があり、十分な感度を提供するためには、多くの場合 100 超の温度によってなされる。

【0003】

従って、ヒーターを必要しない、室温でガスに対し高い感度を提供するガスセンサを提供すること、そしてそのようなガスセンサをアニーリングせずに製造する低エネルギーの方法を提供する必要性がある。

【0004】

米国特許出願公開第 2006/0102494 号明細書では、ガスセンサを開示している。ガスセンサは、基板上に 2 つの別々の金属電極を備え、基板上に半導体薄膜が形成され、2 つの金属電極を接続する。半導体薄膜は酸化亜鉛製、またはインジウムと混合した酸化亜鉛製であり、ナノワイヤの形態にある。ナノワイヤは、2 つの予め設定された電極上に 500 超の高温で、直接気相合成によって合成される。このガスセンサの製造方法は、非常に高い温度を伴う。

【0005】

米国特許第 8443647 号明細書では、例えば、ガスを検知するセンサ装置を開示している。センサはナノワイヤマト方法で接続された 2 つの電極を有している。ナノワイヤは金属酸化物であり、1280 K で気浴法により成長させている。室温などの低温度で高感度を有するガスセンサについては開示していない。

【0006】

英国特許公開第 2527340 号明細書は、低温度でガスセンサを製造する方法およびそのガスセンサを電力経済的に製造する方法を開示している。方法には、溶媒に商業的ナノワイヤの入った溶液を提供し、少なくとも 2 つの電極のセットに溶液を滴下する工程を含む。次に、ナノワイヤの配置にオーダーを提供するために電極に AC 電圧が印加される。このガスセンサの製造方法には誘電泳動工程が伴う。しかし、このガスセンサを紫外光に曝すことで、ガスセンサの室温での感度を得ることができる。

【0007】

英国特許公開第 2495074 号明細書は、アニーリング (110 ~ 1000) することにより、ZnO ナノワイヤを高温で製造する方法を開示している。ナノワイヤはガスセンサを製造するために使用される。ガスセンサは 400 超の温度で試験されている。この ZnO のナノ粒子を合成する方法は非常に高い温度を伴い、ガスセンサは高温でのみで感度を示す。

【0008】

国際公開第 2008/153593 号は、2 つの別々の電極およびこの 2 つの電極間のギャップを埋める官能化されたナノ物質を含むガスセンサを開示している。ナノ物質は ZnO ナノ構造であり得る。ナノ構造ネットワークを形成するために、ナノ物質の懸濁液を電極の上に堆積させる。ナノ構造ネットワークは、ナノセンサチップを形成するために金属酸化物ナノ粒子をナノ物質ネットワーク上に電着させることによって官能化させ、高温にてアニーリングが実施される。このガスセンサを製造する方法は、高温を伴い、文献には低温でガスセンサが作動することは開示されていない。

【0009】

Caicedo, N. et al., Cryst Eng Comm, 2016, 18, 5502 - 5551 では、ZnO ナノワイヤを合成する方法が開示されているが、低温で作動するガスセンサについての開示およびそのようなガスセンサの製造方法は開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

10

20

30

40

50

【文献】米国特許出願公開第2006/0102494号明細書

米国特許第8443647号明細書

英国特許公開第2527340号明細書

英国特許公開第2495074号明細書

国際公開第2008/153593号

【非特許文献】

【0011】

【文献】Caicedo, N. et al., Cryst Eng Comm, 2016, 18, 5502-5551

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上述した先行技術における欠点の少なくとも1つの技術的課題を解決する。より具体的には、本発明は、技術的課題において、追加のヒートシステムを必要とせずに、室温など低温度で高い感度を有するガスセンサを提供する。本発明はまた、技術的課題において、係るガスセンサを製造するシンプルで低コストの方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明はガスセンサの製造方法に関し、本方法は、2つの共面電極を有する基板を提供する工程と、2つの電極上にZnOナノワイヤネットワークを形成する工程とを含み、2つの電極上にZnOナノワイヤネットワークを形成する工程は次のように実行される：a) ZnOナノワイヤを液相連続成長法で合成し、b) 合成されたナノワイヤを溶媒に分散し、c) 溶媒と電極上のZnOナノワイヤを含む溶液をドロップキャストし、d) 85より低い温度で溶液を乾燥させる。

【0014】

好ましい実施形態によると、ZnOナノワイヤを合成する工程aは、後続するサブ工程を含む：a) 等モルの塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンを水に溶解した溶液を調製する工程、b) 溶液を70～90の温度、好ましくは85の温度で加熱する工程、c) 加熱しながら、100分ごとに等モルの塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンを溶液に添加する工程。

【0015】

好ましい実施形態によると、ZnOナノワイヤを合成する工程a)は、攪拌下にて、好ましくは350rpmで実行される。

【0016】

好ましい実施形態によると、サブ工程c)は、少なくとも1回、好ましくは2回繰り返される。

【0017】

好ましい実施形態によると、ドロップキャストする工程c)は、50μLのZnOナノワイヤ溶液の液滴を電極上に堆積させる。

【0018】

好ましい実施形態によると、ドロップキャストする工程c)および乾燥させる工程d)は、少なくとも1回、好ましくは2回、一緒に繰り返される。

【0019】

本発明は、また、基板、基板上の2つの電極、2つの電極上のZnOナノワイヤネットワークを含むガスセンサに関し、ZnOナノワイヤネットワークのZnOナノワイヤは表面上にHMTA、NH₃および/またはNH_xを有する。

【0020】

好ましい実施形態によると、電極は金属製であり、好ましくは、金製である。

【0021】

好ましい実施形態によると、各ZnOナノワイヤは0.5μmより上および/または2

10

20

30

40

50

0 μm より下、好ましくは、3 μm の長さを有し、20 nmより上および/または500 nmより下、好ましくは、250 nmの直径を有する。

【0022】

好ましい実施形態によると、各電極は、10 nmより上および/または200 nmより下、好ましくは、50 nmの厚さを有する。

【0023】

好ましい実施形態によると、各電極は、2 μm ~ 5000 μm 、好ましくは、1000 μm ~ 1100 μm 、より好ましくは、1050 μm の長さを有する。

【0024】

好ましい実施形態によると、電極は交互嵌合している。

10

【0025】

好ましい実施形態によると、交互嵌合した電極は、相互嵌合したフィンガを有し、相互嵌合したフィンガは、2 ~ 100 μm 、好ましくは、20 μm のギャップで互いに離隔している。

【0026】

本発明は、また、 O_2 および/または CO_2 を検知するためのガスセンサの使用に関し、当該ガスセンサは本発明によるものである。

【0027】

好ましい実施形態によると、検知は、0 ~ 100 の温度で実行される。

【0028】

以下の説明では、「装置」という用語は本発明のガスセンサを指す。

20

【発明の効果】

【0029】

本発明は特に、本発明のガスセンサが室温などの低温度で高い感度を示すことが興味深い。本発明のガスセンサは、高温を用いて作動させる必要がなく、従って自律型である。従って本発明は、エネルギーに合理的である。本発明によりガスセンサの製造方法は、熱的エネルギーを必要とせず、従って経済的である。本発明によりガスセンサの製造方法は、実行するのも複雑ではない。

【図面の簡単な説明】

【0030】

30

【図1】本発明によるガスセンサの平面図を例証する。

【図2】図1で例証される本発明のガスセンサの概略断面図である。

【図3】空気アニーリングされたZnOナノワイヤの特徴を示す。

【図4】ArアニーリングされたZnOナノワイヤの特徴を示す。

【図5】 H_2N_2 アニーリングされたZnOナノワイヤの特徴を示す。

【図6】固定バイアスおよび大気圧で5%の酸素に対するガスセンサの反応を示す。

【図7】異なる濃度の酸素に対するガスセンサの反応のI-V特性を示す。

【図8】酸素ガス濃度による本発明のガスセンサの抵抗の変化を示す。

【図9】固定バイアス電圧5Vで、異なる温度における5%の酸素濃度に対する、本発明のガスセンサの反応の進展を示す。

40

【図10】異なる温度における5%の酸素濃度に対する、本発明のガスセンサの反応のI-V特性を示す。

【図11】異なる温度における5%の酸素濃度に対する、本発明のガスセンサの反応のダイナミックセンシング特徴のアレニウスプロットを示す。

【図12】アニーリング条件下における5%の酸素濃度に対する、ガスセンサの反応のI-V特性を示す。

【図13】室温および5Vの固定電圧で、1000 ppm濃度の CO_2 に曝された、本発明のガスセンサのダイナミックセンシング特徴を示す。

【図14】室温で異なる CO_2 濃度に対する本発明のガスセンサのI-V特性を示す。

【図15】異なる温度および5Vの固定電圧で、1000 ppm濃度の CO_2 に曝された、

50

本発明のガスセンサのダイナミックセンシング特徴を示す。

【図16】異なる温度で1000 ppm濃度のCO₂に曝された本発明のガスセンサのI-V特性を示す。

【図17】異なる温度における1000 ppm濃度のCO₂下での本発明のガスセンサのダイナミックセンシング特徴のアレニウスプロットを示す。

【図18】アニーリング条件下で1000 ppm濃度のCO₂に曝された本発明のガスセンサのI-V特性を示す。

【図19】室温にて真空中で計測されたガスセンサのI-V特性を表す。

【図20】四角形状の電極を例証する。

【図21】堆積された(本発明の方法に従う)およびアニーリングされたAR試料に対する電極とのジオメトリ(L、W) nNg bおよびR_sパラメータ挙動を示す。 10

【図22】室温にて真空下でのZnOナノワイヤネットワークベースの薄膜のI-V特性を表す。

【図23】-20V~20Vの非線型挙動の計測値と異なる室温にて真空中で計測されたI-V特性を表す。

【図24】異なる装置ジオメトリについて、温度の関数としてのI₁およびI₂の値、ならびに指数法則によるフィット値を表す。

【図25】接触ジオメトリ(L、W)とA(電流)およびB(ポテンシャル障壁)パラメータ挙動を表す。

【図26】0~20%の異なる酸素濃度下におけるZnOナノワイヤネットワークベースの薄膜のI-V特性を表す。計測された装置はL(電極間のギャップ)=20 μmおよびW(電極幅)=300 μmに対応する。 20

【図27】図25で実行されたI-V特性から得たフィットパラメータの要約表である。

【図28】300Kで計測された、フィットパラメータから計算された図6から得た酸素ガス濃度と直列抵抗変動を表す。

【図29】300Kで計測された、フィットパラメータから計算された図6から得た酸素ガス濃度とI₁およびI₂の変動を表す。

【発明を実施するための形態】

【0031】

図1および図2はそれぞれ、本発明におけるガスセンサ2の平面図および断面図を例証する。ガスセンサは、2つの共面電極を有する基板を提供すること、および2つの電極にZnOナノワイヤネットワークを形成することにより製造される。 30

【0032】

本発明のガスセンサ2は、基板4を含み、堆積された2つの共面電極6をその上に有する。2つの電極6は分かれている。ガスセンサ4は、2つの電極を接続するZnOナノワイヤのネットワーク8を含む。ZnOナノワイヤネットワークは図2のみに表示されている。

【0033】

任意の基板を使用することができる。基板は、好ましくは、シリコン製であり、電極と接するSiO₂の絶縁層を含む。 40

【0034】

電極6は、金属製であり、好ましくは、金製である。本発明の好ましい実施形態によると、2つの電極は交互嵌合している。電極6は、交互嵌合しているフィンガ/指/プローブ10を含む。各フィンガ10は、5 μmより上および/または5000 μmより下の、好ましくは、1000 μm~1100 μmの長さを有し、より好ましくは、各フィンガの長さは、1050 μmである。フィンガ10は、2 μmよりも上および/または100 μmよりも下の、好ましくは、15 μm~25 μmのギャップgで互いに離間しており、より好ましくは、ギャップは20 μmである。

【0035】

電極6は、電子ビーム金属蒸発反応器を用いて堆積することができる。交互嵌合した電 50

極は、リフトオフプロセスにより得ることができる。リフトオフプロセスは、超音波処理下にてアセトン内で実行することができる。チタン層などの接着層を用いて電極を堆積することができる。接着層は、3 nmより上および/または8 nmより下、好ましくは、5 nmの厚さを有することができる。電極は、好ましくは、200 nmより下、好ましくは、50 nmの厚さを有することができる。

【0036】

ネットワークの各ZnOナノワイヤは、0.5 μmより上および/あるいは20 μmより下、好ましくは、3 μmの長さ、ならびに/または20 nmより上および/あるいは500 nmより下、好ましくは、250 nmの直径を有することができる。

【0037】

2つの電極6は、それぞれ2つの電極パッド12に接続されている。2つのパッドは、辺長が3 mmの四角形状のパッドであり得る。

【0038】

ZnOナノワイヤネットワークの形成は、液相連続成長法でZnOナノワイヤを合成する、工程a)を含む。塩化亜鉛($ZnCl_2$)およびヘキサメチレンテトラミン($C_6H_{12}N_4$ -HMTA)が前駆体として使用される。前駆体は1 M (mol/L)の2つの別々の溶液として調製される。

【0039】

合成ZnOナノワイヤを合成することは、塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンを水に溶解した溶液を調製する、第1のサブ工程a)を含み、塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンは等モルである。より具体的には、塩化亜鉛10 mMを水に溶解した100 mLの溶液、およびヘキサメチレンテトラミン10 mMを水に溶解した100 mLの溶液を調製する。この2つの溶液は、10 mMで各溶液を得るために、それぞれ1 Mの塩化亜鉛および1 Mのヘキサメチレンテトラミン(Sigma Aldrichより)を100 mLの水、より具体的には、MilliQ水(18.2 MW cm)と、別々の容器内で混合して調製される。次に、2つの溶液は水に溶解され1つの溶液を得る。溶液を70~90 °Cの温度、好ましくは、85 °Cで加熱する(サブ工程b))。ナノワイヤの合成をサイクルするために、ZnOナノワイヤを合成する工程a)は、加熱しながら、100分ごとに等モルの塩化亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンを溶液に添加するサブ工程c)を含む。各量のモル濃度は、好ましくは、サブ工程a)のもと同じである。より具体的には、溶液を加熱しながら、100分ごとに10 mMでヘキサメチレンテトラミン1 mLおよび10 mMで塩化亜鉛1 mLが溶液に添加される。サブ工程c)は、PEG(ポリエチレングリコール)の添加を含むことができる。PEGは、好ましくは、5%より下、より好ましくは、2%の濃度で添加される。サブ工程c)は、少なくとも1回、好ましくは、2回繰り返される。有利には、サブ工程c)は、2回繰り返される。合成は、磁気攪拌の下、好ましくは、350 rpmで、かつアルゴン条件下で実行された。

【0040】

合成工程の後、方法は、ZnOナノワイヤを溶媒に、好ましくは、水に分散する工程b)を含む。ZnOナノワイヤは、また、アルコール、例としてエタノールに分散することができる。

【0041】

次に、ドロップキャストする工程c)が、電極間ギャップを埋めるために、分離した2つの電極上で実行される。ドロップキャストする工程は、2つの電極上に、溶媒とZnOナノワイヤを含有する50 μLの溶液の液滴を堆積することを含む。ドロップキャストした後、続いて溶液は、工程d)にて85 °Cより下の温度にて乾燥される。有利には、溶液は、蒸発により室温(20-30 °C)で乾燥される。ドロップキャストする工程c)および乾燥する工程d)は少なくとも1回、好ましくは、2回一緒に繰り返される。溶液の3つの液滴を電極上にドロップキャストすることで、ナノワイヤの間が接合されたZnOナノワイヤネットワークベースの薄膜の形成を可能にする。このナノワイヤを堆積する方法は、ZnOナノワイヤネットワークにおける凝集の形成を防ぐ。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

これらのガスセンサを製造する方法は、シンプルであり高温を必要としない。上述した方法により得られるZnOナノワイヤネットワークの熱的アニーリングは、異なる条件下において実行された（空気、Ar、H₂N₂アニーリング）。

【 0 0 4 3 】

空気アニーリングされたZnOナノワイヤ

結果は図3にて報告される。図3aは、1時間の異なる温度における環境条件下（空気）の試料の形態および結晶質の特徴を示す。図3aは、100、200、250および300°Cで1時間アニーリングされた、ナノワイヤの成長状態のままのZnOナノワイヤのSEM画像を示す。アニーリングの温度を上昇させるのは、伝導性の向上を目的としており、空気での向上がそれ以上観察されなくなった時点で、温度に関しては研究されない。空気の場合は、最大250のアニーリングまで向上が観察されたが、その後伝導性はそれ以上向上しなかった。SEM画像からは、空気条件下で、非アニーリング試料（堆積状態のまま）と比較して、100、200および250で観察された形態に変化は見られず、温度を250よりさらに増加させた場合、いくつかのナノワイヤに剥離が見られ、ZnO表面がナノワイヤ自体から剥がれている。図3bは、異なる温度での正規化された試料のXRD分析を示し、アニーリング後ZnOのウルツ鉱型構造が保存された後、スペクトルは好適な方向がないことを示す。このXRDパターンは、いくつかのお互いに対して、特に入射X線ビームに対してランダムに配向したナノワイヤ薄膜平均シグナルの結果である。図3cおよび図3dは、試料をアニーリングした場合の可視フォトルミネセンス挙動と比較するために、UVピークに関する、正規化フォトルミネセンス（PL）のスペクトルを示す。次に可視ピークのUVピークに対する面積比が分析のために計算される。ZnO PLスペクトルは、610nmを中心としてドミナント橙色発光を示し、堆積状態のままの試料において、300nmの波長で光励起に応じて、380nmで弱いUV放出が観察された。試料がアニーリングされる場合は、このUV放出は増加し、そのため、図3dの2つのピークからの比率は空気アニーリングでは常に減少する。ZnOに関する以前の研究では、520nmでの緑色発光ピークが報告されており、酸素欠乏に関連する欠陥の原因とされている。橙色発光は介在性の酸素イオンによるものである。

【 0 0 4 4 】

ArアニーリングされたZnOナノワイヤ

試料を1時間異なる温度で一定のアルゴンフローの下でアニーリングされた。その結果が図4で報告される。図4aは、100、200、300および400で1時間アニーリングされたナノワイヤの成長した状態のままのZnOナノワイヤのSEM画像を示す。アニーリングの温度を上昇させるのは、伝導性の向上を目的としており、Arでの向上がそれ以上観察されなくなった時点で、温度に関しては研究されない。Arの場合は、最大300のアニーリングまで向上が観察されたが、その後伝導性はそれ以上向上しなかった。SEM画像からは、非処理の試料と比較して、100では変化は観察されず、Ar下で、温度を100よりさらに増加させた場合、空気下でのアニーリングされた試料における既に詳述され見られた剥離挙動がまた観察され、剥離は高温によるZnOナノワイヤから不安定になることが原因であることが確認された。一定のアルゴンフローの下でアニーリングされた試料もまた、ナノワイヤの堆積した状態のままでは存在しない、多孔質の外観を示した。この現象は文献の中でも観察されており、空孔拡散機構によるカーケンドール効果として知られている。拡散は、原子が、隣接した格子サイト上の原子と位置を切り換えることにより移動する直接原子交換機構により、または原子が空格子サイト内に動き位置を切り換える格子空孔が関わる他の可能性により起こり得ると容認されている。結果として、この効果により、細孔の存在は、拡散中の形成される材料に定まる。空孔が材料中の安定性に実在する場合、空孔を拡大して材料上に細孔を作る均衡を復活させることができる。

【 0 0 4 5 】

図4bは、異なるアニーリング温度下で、一定のアルゴンフローの下での試料の正規化

10

20

30

40

50

XRD分析を示し、ZnOのウルツ鉱型構造はアニーリング後も保たれている。試料をアニーリングした場合の可視フォトルミネセンス挙動を比較するために、図4cおよびdは、UVピークに関する正規化PLスペクトルを示す。可視ピークのUVピークに対する面積比が分析のために計算される。ZnO PLスペクトルは、610nmを中心としてドミナント橙色発光を示し、堆積状態のままの試料において、300nmの波長で光励起に応じて、380nmで弱いUV放出が観察された。試料がアニーリングされる場合は、このUV放出は増加し、そのため、図4dの2つのピークからの比率は空気アニーリングでは常に減少する。この傾向は最大400の温度に至るまで観察され、細孔が現れた場合、この場合では、以前のアニーリングおよび低温度と比較して、ピーク下面積比はかなり増加する。カーケンドール効果による細孔の存在から発生する大幅な酸素の空孔は、ZnOナノワイヤの欠陥の相当な増加を見せ、欠陥の挙動を明らかにする可視ピークをもたらし、なぜこの比が増加したのかを説明する。

【0046】

H₂N₂アニーリングされたZnOナノワイヤ

試料は、1時間異なる温度にて、5%の水素および95%の窒素からなるガスの下でアニーリングされた。その結果を図5に報告する。図5aは、200、300、350および400で1時間アニーリングされた、ナノワイヤの成長状態のままのZnOナノワイヤのSEM画像を示す。アニーリングの温度を上昇させるのは、伝導性の向上を目的としており、H₂N₂での向上がそれ以上観察されなくなった時点で、温度に関しては研究されない。空気の場合は、最大350のアニーリングまで向上が観察されたが、その後伝導性はそれ以上向上しなかった。SEM画像からは、非処理の試料と比較して、100では変化は観察されず、H₂N₂下で、温度を100よりさらに増加させた場合、空気下およびAr下でアニーリングされた試料における既に詳述され見られた剥離挙動がまた観察され、改めて、剥離は高温によるZnOナノワイヤから不安定になることが原因であることが確認された。H₂N₂雰囲気下でアニーリングされた試料もまた、Ar雰囲気下でアニーリングされた試料と同様に細孔質の外観を示したが、SEM画像から、細孔が異なることが観察された。細孔は均一ではなく丸い形状をしている。しかしながら、温度または水素濃度が増加すると、細孔は観察されないものの、完全に減少したナノワイヤであり、これは図4でかつて示されたもののようにナノワイヤが細孔質であった、高温でZnOナノワイヤをアニーリングした時には生じなかった結果である。従って、H₂N₂下で存在する細孔は、カーケンドール効果以外では、ZnOナノワイヤの悪化の始まりによるものである。図5bは、異なるアニーリング温度下、H₂N₂ガス下で、アニーリング後にZnOのウルツ鉱型構造が保たれている試料の正規化XRD分析を示す。図5cおよび5dは、試料をアニーリングした場合の可視フォトルミネセンス挙動と比較するために、UVピークに関する、正規化PLのスペクトルを示す。次に可視ピークのUVピークに対する面積比が分析のために計算される。ZnO PLスペクトルは、200および300でアニーリングされた、堆積状態のままの試料の、610nmを中心としたドミナント橙色発光、および高温でアニーリングした試料の520nmを中心とした緑色発光を示し、300nmの波長を有する光励起に応じて、380nmでのUV放出が観察された。試料がアニーリングされる場合、UV放出は増加し、そのため、図5dの2つのピークからの比率は200および300でのH₂N₂アニーリングでは常に減少する。この傾向は、その後、緑色発光が検出される最大300の温度に至るまで観察され、ZnOに関する以前の研究では、520nmでの緑色発光ピークが報告されており、酸素欠乏に関連する欠陥の原因とされている。橙色発光は完全に理解はされていないが、この発光に介在性欠陥が大きく関わっていることは容認されている。H₂N₂条件下、低温度でアニーリングされた試料は、介在および空孔に関連した橙色関連可視発光を減少する。試料が高温でアニーリングされた時に、520nmを中心とした新しいピークの存在が現れることは、ZnOナノワイヤ上の酸素空孔が作られることにより説明される。カーケンドール効果も、H₂N₂濃度またはこれらの細孔の拡張によってより高い温度に長時間暴露された後にナノワイヤが崩壊する原因になり得る。さらに、これは新たな欠陥(酸素空孔)

10

20

30

40

50

が作られることから、300 超の温度においてピーク下面積がなぜ増加するのかを理解するのに役立ち得る。

【0047】

ガスセンサ特性の分析

以下の試験では、使用された基板はウエハおよびSiO₂層を含む。SiO₂層は270 nmの厚さを有する。ウエハは0 ~ 20 mOhm・cmの抵抗力を有し、p型のホウ素がドーピングされたシリコン基板ウエハである。金製の交互嵌合電極が使用され、それぞれ300 μmの幅を有する。電極間のギャップは20 μmである。

O₂に対するガスセンサの感度を試験する。

【0048】

図6は、固定バイアスおよび気圧での5%の酸素に対する本発明のガスセンサ装置の反応を示す。装置の反応を安定させるために、ガスセンを100%の窒素下に100秒間放置した。その後、装置を1時間酸素に暴露した。酸素に曝した後、センサを100%の窒素下に置き、抵抗の減少をもたらす吸収された酸素を離脱させる。計測を5Vでの固定バイアス、および室温(300K)下で実行した。ガスに対する反応は、窒素ガス(Ro)下で室温である中立条件で、試験(Rg)されるガスに暴露された抵抗に対する相対抵抗比により定義される。

【0049】

ガスセンサまたは装置の酸素離脱による回復は、回復し、初期の状態に達するまでに、少なくとも2倍の反応時間を要する。結果は室温でのガス酸素に対して装置の高い感度を示す。

【0050】

酸素濃度の影響

図7は、室温での異なる酸素濃度に対するガスセンサ反応のI-V特徴を示す。結果は、酸素濃度が増加すると、室温であっても酸素に対するガスセンサの感度が増加することを示す。100%窒素下での暴露と比較して酸素ではセンサ抵抗が増加する。

【0051】

同条件下でのガスセンサの抵抗の変化は、装置の抵抗はより低い濃度の酸素に暴露された時に減少することを示している(図8)。これらの結果は、酸素に暴露されたZnOの典型的な反応に従っている。

【0052】

温度の影響

図9は、電圧5Vの固定バイアスで異なる温度における5%濃度の酸素に対する、本発明による装置の反応の発展を示す。300K、330K、360Kの温度の反応特性時間(t)は、それぞれ1952秒、1403秒、1177秒であり、300K、330Kおよび360Kの温度の回復特性時間(t')は、それぞれ3561秒、2381秒および1923秒である。結果は、高温度で反応が増加し、よって運転温度で抵抗が増加することを示す。

【0053】

図10は、5%酸素で異なる反応温度に対するガスセンサのI-V特徴を示す。図10は、曲線を示している。温度の機能として反応が増加し、よって温度と共に抵抗が増加する。

【0054】

図11は、5%濃度の酸素で異なる温度下でのガスセンサの動的特性のアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーは、図11のグラフのスロープ = E_a / K_B から決定される。装置の酸素に対する反応の活性化エネルギーは、0.08 eVであり、酸素から回復する活性化エネルギーは、0.098 eVである。ZnOナノワイヤ酸化について得られた低活性化エネルギーは、0.6 ~ 5 eVとされるZnO構造についてのほとんどの活性化エネルギー値よりも小さい。この結果は、室温などの低温度でのガスセンサの感度が良好であることを説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

アニーリング雰囲気の影響環境

他 3 つのガスセンサを製造し試験した。空気アニーリング、アルゴンアニーリングおよび H_2N_2 (5 % H_2 および 9 5 % N_2) アニーリングにて、成長した状況のままのナノワイヤ装置センシング機構が比較される。これらのセンサは、前述したとおり、2 5 0 で 1 時間実行された、異なるアニーリング雰囲気でのナノワイヤベースのネットワークを基にしている。

【 0 0 5 6 】

図 1 2 は、気圧で 5 % の酸素に対する異なる 3 つのセンサの 1 時間後の I - V 特徴を示す。分析された試料は、異なる処理がされたナノワイヤを含有するため、ナノワイヤ - ネットワークベースの薄膜は全ての試料で平等である保証はできず、正確な比較はできない。異なる処理と異なる温度におけるそのセンシング機構への影響を推定するために、1 0 0 % の窒素で 5 V の試料と 5 % の酸素に暴露されたときの比率を計算する。堆積した状態のまま、空気アニーリングされた試料、Ar アニーリングされた試料および H_2N_2 の比率はそれぞれ 3 . 7 1、4 . 9 7、1 1 . 8 9 および 2 . 2 2 である。この比率は、3 0 0 K での、各試料に対する酸素ガス分子の影響を示す関数である。この関数は、堆積した状態のままのナノワイヤと比較して、アルゴンおよび空気アニーリングされた試料では高く、 H_2N_2 アニーリングされた試料では小さい。この結果への説明が、図 1 0、1 2 で観察されおり、得られた比率は、アニーリングされた試料のナノワイヤネットワークジャンクション上の有機残渣 (H M T A、 NH_3 、 NH_x 、および / または NH_4^+) の離脱であり得、堆積した状態のままの試料よりも優れた反応であることを説明する。アルゴンでアニーリングされた試料は、最も高い比率を示し、酸素ガスに対する反応を増加させる酸素空孔などの欠陥の形成を暗示し、前述された 4 0 0 でのアルゴンでアニーリングされた試料についての P L 特性により解釈することができる。それでも、 H_2N_2 は、Z n O ナノワイヤ表面に結合された有機残渣 (H M T A、 NH_3 、 NH_x 、および / または NH_4^+) を除去し得るが、しかし、反応が減少していること、および前述した (H_2N_2 下でのアニーリング) の結果に基づくと、それはカーケンドール効果により高温で分解したところからである。従って、ナノワイヤベース薄膜はすでに分解されていた可能性があり、酸素ガス分子に対するセンシング反応を減少させる可能性がある。

CO_2 に対するガスセンサの感度を試験する。

【 0 0 5 7 】

時間関数として 1 0 0 0 p p m の CO_2 濃度に対する反応が記録され、結果を図 1 3 に示す。センサを 6 0 0 秒間 1 0 0 % の窒素下に放置して反応を安定させ、次に 1 時間、1 0 0 0 p p m の CO_2 に暴露した。 CO_2 に暴露した後、ガスセンサを 8 0 % の窒素および 2 0 % の酸素と定義される空気下に放置した。計測を 5 V での固定バイア下で実行した。結果は、室温 (3 0 0 K) で CO_2 に対する、ガスセンサの良好な感度を示した。

【 0 0 5 8 】

 CO_2 濃度の影響

室温 (3 0 0 K) で、異なる CO_2 分子濃度についてのガスセンサの I - V 特徴を試験した。結果は、図 1 4 で示される。センサが CO_2 分子に暴露された時に抵抗が減少する。センサがより低い CO_2 分子濃度に暴露された時に抵抗が増加する。

【 0 0 5 9 】

温度の影響

ガスセンサ感度における温度の影響を、気圧にて以前行った通りに試験した。結果を図 1 5 に示す。本発明によるセンサの反応特性時間 (t) は、3 0 0 K、3 3 0 K、3 6 0 K の温度について、それぞれ 1 1 2 0 0 2 秒、4 8 6 7 秒、2 5 4 0 秒であり、回復特性時間 (t ') は、3 0 0 K、3 3 0 K および 3 6 0 K の温度について、それぞれ 8 1 3 秒、5 3 5 秒および 4 4 6 秒である。温度が増加するとき、反応および回復時間は減少する。従って、 CO_2 検知は温度が増加した時に向上する。

【 0 0 6 0 】

図16は1000ppmのCO₂濃度について異なる温度に対するガスセンサのI-V特徴を示す。温度の増加が観察されると、大きく抵抗が減少する。低い動作温度では、ガス分子は表面に吸収された酸素種と反応するだけの十分な熱エネルギーを持たないため、CO₂に対する膜の反応は化学反応の速度に制限を受ける。

【0061】

図17は、ガスセンサをCO₂に暴露しながら動的センシング中に得た値に基づいたアレニウスプロットを示す。CO₂に対するガスセンサの反応する活性化エネルギーは0.236eVであり、20%の窒素下でCO₂から回復する活性化エネルギーは0.097eVである。図17のフラフのスロープ = E_a / K_B から活性化エネルギーを決定した。文献で報告されている活性化エネルギーは0.9~2eVを含む。よって、装置の活性化エネルギーは文献で報告されているものよりも低い。反応と回復の活性化のエネルギーの違いは、酸素ガスと比較して、CO₂に対して反応時間がより長いことを説明できる。

10

【0062】

アニーリング雰囲気の影響

酸素ガス分子下での同様の調査が、センシング機構ZnOナノワイヤにおける欠陥の影響を分析するために、1000ppmのCO₂下で実施された。図18は、3つの異なるセンサの、1時間後の気圧での1000ppmのCO₂に対するI-V特徴を示す。CO₂は還元ガスであることから、5Vでの初期測定値に対するCO₂に曝された時点で測定された電流の比率が考慮される。堆積状態のまま、空気でアニーリングされた試料、arでアニーリングされた試料およびH₂N₂の比率は、それぞれ5.17、1.8、2.04および2.82である。この比率は、300KでCO₂ガス分子に暴露された時点でどのように抵抗が減少するかを示す関数であり、3つのアニーリング試料の関数は堆積状態のままのナノワイヤよりも小さく、これがCO₂センサとして使用するのにより好適であることを示している。

20

【0063】

電気輸送分析

ジャンクションに接触した2つの半導体境界面は、電圧が印加された時に、オーム挙動またはショットキー挙動の一方を有する。非線形I-V特徴は、ナノワイヤのn型半伝導性ZnO粒子から構成させる微細構造に強く起因するとほぼ容認されており、したがって、ショットキー接触を作る。

30

【0064】

非線形粒子薄膜における最新の提案に基づいて、発明による方法を使用するZnOナノワイヤネットワークベース電気輸送のための伝導モデルが提案され、該方法は、伝導性がポテンシャル障壁(粒子-粒子障壁)および障壁高さの関数としてその指数挙動本が制御される。この方法では、本発明により方法を用いて得られるガスセンサのZnOネットワーク適正化およびその性能に関する結論を出すために、ZnOナノワイヤ膜のジャンクション特性およびその抵抗が研究される。

【0065】

カーカフ法が適用される：

【0066】

40

【数1】

$$U = N_{gb} U_{gb} + R_s I \quad (1)$$

式中、Uは、合計電圧であり、伝導性はナノワイヤ-ベース薄膜上のナノワイヤジャンクション(N_{gb})の数およびそれ自体の接触抵抗およびナノワイヤ抵抗寄与を含む直列抵抗(R_s)によることを示している。

【0067】

フィット

50

図19は、室温で真空にて計測されたガスセンサのZnOネットワークのI-V特徴表し、障壁熱電子放出の関係を障壁にフィットさせ、この式の2つの項は2サイドジャンクション（負および正電圧）に相当し対称形のジャンクションをシミュレーションする。

【0068】

【数2】

$$I(U) = I_1 \left(e^{\frac{q(U-IR_S)}{n_1 N_{1,gb} K_B T}} - 1 \right) - I_2 \left(e^{-\frac{q(U-IR_S)}{n_2 N_{2,gb} K_B T}} - 1 \right) \quad (2)$$

10

式中、

【0069】

【数3】

$$I_{1,2} = AT^2 e^{-\frac{\phi_b}{K_B T}} \quad (3)$$

【0070】

$I_{1,2}$ は、ZnOからのリチャードソン定数の電流依存性の振幅であり、ジャンクションベース薄膜の項仮定の有効面積 n は、理想的なショットキー障壁からのダイオードの逸脱を表す数字である理想因子であり、 $n=1$ であり、 K はボルツマン定数であり、 T は絶対温度であり、 q は伝導（電子）を支配する電荷であり、 ϕ_b は粒界ポテンシャル障壁であり、 I および V は測定された電流および印加された電圧である。方程式（2）の一方は、次のランベルトの W 関数を使用して解くことができることが文献では広く知られている。

20

【0071】

【数4】

$$I(U) = \frac{n N_{gb} K_B}{q R_S} \text{lambertW} \left(\frac{q I_{1,2} R_S}{n N_{gb} K_B} e^{\frac{q(U+I_{1,2} R_S)}{n N_{gb} K_B}} \right) \quad (4)$$

30

【0072】

方程式（3）は、薄膜上の所与のジャンクション数についての I および V 間の非線形属性を与える。この関係は本発明によるガスセンサの集計された実験データのためのフィットとして使用される。

【0073】

第一のフィットから、図19で現れるデータは方程式（4）を使用してフィットされ、これは所定のコンタクトジオメトリの関数として、いくつかのパラメータの挙動を決定することができる。期待される過程は以下のように説明される。

【0074】

a. より多くのジャンクションが作られ、最短（横）ジャンクションのパスが寄与すると考えられているので装置の接触幅（ W ）に独立しているため、粒界数掛ける理想因子は電極（ L ）の間のギャップにより影響を受ける。

40

【0075】

b. より大きい電流がナノワイヤジャンクションから可能なため、寄与が減少するため、装置の直列抵抗は、 W と逆依存し、 L とはしない接触抵抗により支配される。ナノワイヤ抵抗自体は、横パスのみが伝導率に寄与する可能性が高いため、 L と依存し、 W とはしない。

【0076】

ZnOナノワイヤネットワークベースセンサのI-V特徴を、低温の2つのプローブス

50

ーションを使用して一次真空条件 (10^{-3} mbar) 下で得た。以前の交互嵌合電極の代わりに、四角形状の電極が使用される。四角形状の電極は図 20 で示されている。2つの電極間のギャップ (L) が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ で変化し、電極幅 (W) が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ で変化するところで、電極のジオメトリは変更された。各電極 $6'$ はパッド $12'$ に接続される (図 15)。

【0077】

異なる装置から収集したデータを、関係 (4) を用いてフィットして、上述の仮説に当てはめるように電極ジオメトリによる nN_{gb} および R_s パラメータを得た。図 16 の上部左右のパネルは、成長した状態のまま (本発明による方法で堆積された) およびアルゴンでアニーリングされたナノワイヤの nN_{gb} と、電極ジオメトリ L および W を表す。図 21 の下部のパネルはアニーリング有、無の R_s 傾向を示す。これらの挙動は上記の仮説を確認し、理想因子掛ける粒界数による線形属性電極間のギャップへの伝導路に関するものであり、電極幅と一定のままである。図 21 (下パネル) に直列抵抗が示され、電極幅と逆依存であることを確認する。したがって、主な伝導性の寄与は作られたネットワークジャンクションからであり、アルゴンでアニーリングされた試料は接触抵抗を減少させることで伝導性を向上させると結論付けられる。ジャンクション数が増加するため、ナノワイヤ抵抗は、 L と直列抵抗を示し、予測した通りの結果となる。

10

【0078】

本モデルおよびフィッティングの性格性を確認するために、電極間のギャップにジャンクションが最大限に寄与すること、最大接触幅で電流の寄与度を高めてノイズを防ぐことから、 $20 \mu\text{m}$ ギャップおよび $300 \mu\text{m}$ 電極幅を有する本発明によりガスセンサが選択される。

20

【0079】

図 22 は、熱電子放出電圧とナノワイヤ間のジャンクション関係を使用してフィットさせて得られた試験データを示す。前に見られたように (図 119 で)、この結果は、試験再現可能な試験結果を正確にフィッティングしたものを反映する。電流の寄与が主にナノワイヤジャンクションからきていることを実証するために、2つの曲線が得られたフィッティングパラメータを用いてプロットされたが、直列抵抗は 00 hms で固定され (ナノワイヤ自体から、または接触抵抗からは寄与がないと想定する)、得た抵抗はフィットから得られた値よりも 10 倍大きいことを考慮した。 $R_s = 00 \text{ hms}$ であるとき、数電圧が印加され、理想ダイオードとして電流は電圧に指数関数的に増加するが、 R_s が増加すると、装置を通る電流量は限定されてしまい、よって電圧とは指数関数的依存とならない。従って、このグラフから、伝導機構は主にネットワークベース薄膜上のナノワイヤジャンクションによって制限され、ナノワイヤ自体および接触抵抗からの直列抵抗によるものではないと結論づけられる。

30

【0080】

温度の影響

図 23 は、 $-20 \text{ V} \sim 20 \text{ V}$ 非線形挙動と異なる温度計測値の $I-V$ 特徴を表す。これらの $I-V$ 曲線はそれぞれ 100 、 160 、 220 、 280 、 300 、 340 、および 400 K で得た。計測された電流は、温度を 300 から 400 K に高めたときに増加し、これは ZnO n-型半導体挙動として一般的に受容されている。従って、ナノワイヤの抵抗力は、温度を 300 から 100 K に下げたときに増加し、典型的な半導体 R 対 T 特性を示し、この特性はキャリアが ZnO ナノワイヤベースネットワーク膜に作られたポテンシャル障壁を超えて流れることを可能にする温度によって発生した熱電子放出に従う。酸素空孔および亜鉛介在性が表面の伝導性の要因であり、本 ZnO ナノワイヤはこれらの欠陥を高密度に示すことから、伝導性寄与はバルクではなく、表面からきていると結論づけることができる。

40

【0081】

方程式 (4) より、この第 1 のフィットから得たパラメータ $I_{1;2}$ は、絶対温度の関数でプロットされ、温度ときれいな指数依存挙動を見せている (図 24)。

50

【 0 0 8 2 】

この結果より、試験された異なるジオメトリのパラメータ A および B (方程式 (3)) を抽出するために、第 2 のフィットが理解される。抽出されたパラメータおよび生じる依存性が図 20 に示される。

【 0 0 8 3 】

図 25 から、電流が高いため、A パラメータは W から完全に依存性であり、試料がアニーリングされた場合、この寄与は向上し、試料がより伝導性であることを示す。Y 軸との交差は装置の漏洩電流を示し、アニーリングされた場合伝導性が向上することから、この場合も増加する。堆積した状態のままの試料の漏洩電流はほぼ無視してもよい程度である。ポテンシャル障壁は、L と W とまったく依存性を示さず、ナノワイヤ - ナノワイヤジャンクション障壁から発したポテンシャル障壁 (B) は接触ジオメトリから独立している。パラメータ A および B は、図 21 のものと比べてより高いエラーバーを示し、より高い不確定さを示している。もちろんフィットで実行した場合、データの平均が得られ、従って正確性に関してはより向上したものを得ることが期待される。しかし、いくつかのパラメータがフィットで決定される場合、正確であったとしても、1 つのパラメータからその次へと補正值があることは避けられず、従って、これらのパラメータの第 2 のフィットがこの補正効果を第 2 のフィットがより不正確なものへとさせてしまう可能性がある。表面に処理が施されてもポテンシャル障壁 (B) は変化しないようであり、ナノワイヤが同じもののため n 、アニーリングによってジャンクションの性質は変わらない。それは、施された表面の処理が、ZnO ナノワイヤに表面上の表面汚染または有機残渣 (HMTA、 NH_3 、 NH_x 、および / または NH_4^+) を除去することを意味し、ナノワイヤジャンクションのよりポテンシャル障壁を変えずにより高い伝導を起こす、表面にある酸素空孔などの本来からある欠陥のドーピングを増やす。得られた値は、結晶、表面調製および接触が形成される条件によって ZnO 上の Au ダイオードが 0 ~ 1.2 eV の範囲であり得るため、障壁高さの許容値と互いに関係がある。

【 0 0 8 4 】

本発明によるガスセンサの電気輸送モデルが研究される。この分析では、300 K で酸素条件下での (ZnO センサが酸素に対しより良好な反応を示したので) ナノワイヤネットワークが考慮される。図 26 は、このグラフは前に説明した伝導モデルのフィットを示すことを除いて、図 14 で前に説明した酸素濃度挙動に対する同じプロットを示す。300 K で、酸素分子が存在すると抵抗が増加し、濃度を増加させた場合、抵抗は増加し続ける。図 27 は、図 26 で示される曲線のフィットから得たパラメータを要約する。図 27 によると、 V_1 および V_2 は、ほぼ一定を保ち、直列抵抗はガス濃度で増加し、パラメータ I_1 および I_2 は減少する。

【 0 0 8 5 】

V_1 および V_2 は、関わるジャンクション数およびセンシング装置の理想因子に依存している。図 27 によると、ガスに暴露されたとき、薄膜に存在するナノワイヤ - ナノワイヤジャンクションおよびその理想因子 n の数は一定を保つと結論づけることができる。ナノワイヤ薄膜上のジャンクションの数は、ガスと接触しても変わらないと思われる幾何学パラメータであることから、予期した結果である。しかし、最近の研究で異なる環境または作動温度に対して理想因子が変化することが示された。もし今回の実験で理想因子に変化が観察されなければ、それは ZnO ナノワイヤネットワークベース薄膜ジャンクションの性質が同じままであることを意味する。図 28 に示されるガス濃度との直列抵抗の発展は、酸素分子が暴露された時に増加し、濃度と共に増加を続け、上述した酸化条件下での前の結果および文献で推測された挙動と相関する。ナノワイヤ表面が関わる、ガス濃度に対するこの線形属性は、高い反応および酸素分子に高い感度を反映する。パラメータ I_1 および I_2 は、図 29 の酸素ガス濃度の関数でプロットされている。 I_1 および I_2 は、方程式 (3) で計算され、式中 K B および T は、定数であり、 A は、ガスの存在で変化しない幾何学的パラメータであるリチャードソン定数およびガスセンサの作業領域に依存する。

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

この方程式から、酸素濃度に対する I_1 および I_2 の結果に従って、ポテンシャル障壁挙動はこれらのパラメータから予測できると結論づけられる。 I_1 および I_2 の値は、より大きい酸素分子の濃度に暴露された時に指数関数的に減少し、 I_1 および I_2 についての (3) およびポテンシャル障壁に従い、ポテンシャル障壁 B は酸素のガス濃度で増加するという結論に至る。これは酸素を吸収した ZnO ナノワイヤが、伝導性を生成する電子を減少させるだけでなく、ナノワイヤ-ナノワイヤ接触により形成されたジャンクション障壁を増加させることで、ジャンクション特性にも作用することを意味する。この分析から、ガス濃度で増加するポテンシャル障壁が、非常に低い電圧での反応を支配していると結論づけることができる。5 V などより高い電圧では (図 10 を参照)、反応機構は直列抵抗により支配されており、この場合では、ナノワイヤ抵抗に相当する。

10

【0087】

実験パート

アニーリング

環境条件 (空気) にて異なる温度で 1 時間、かつアルゴンの一定流量下で、Bruker D8 HRX-ray 回折計の温度制御ステージを使用して、試料をアニーリングした。還元ガス (H_2N_2) 下でアニーリングされた試料は、異なる酸素濃度を使用して Annealsys (登録商標) RTCVD AS-MASTER 2000 で調製した。AS-Master 急速熱処理装置はアニーリングから急速熱化学蒸着までのプロセスが可能になる。アニーリングプロセスは最大 1450 °C まで達することができ、超清浄環境で好適な高い制御性のあるプロセスを提供する。広温度範囲、真空性能 (大気から 10^{-6} トル) およびガス混合能力が再現可能なプロセスを作る。

20

【0088】

走査型電子顕微鏡 (SEM)

試料の形態を、FEI からの SEM-FIB (集束イオンビーム) Helios Nanolab 650 により調査した。画像は 5 kV の加速電圧および 25 mA の電流強度を用いて記録した。

【0089】

X線回折 (XRD)

使用した回折計は、Bruker からの D8 回折計であり、銅の X 線源を備え、 0.1542 nm の発光波長を用いた。回折データは 2θ モードで記録し、 $20^\circ \sim 60^\circ$ を分析する。試料を、基板回折面 (この場合は、シリコン基板) を避けて慎重に分析ゾーンに配置した。

30

【0090】

フォトルミネセンス (PL)

吸収した ZnO ナノワイヤのフォトルミネセンス (PL) スペクトルを室温で計測し、TECAN (登録商標) からの Infinite UV-Visible spectrometer M1000 Pro を使用して実行した。この分光計はモノクロメータを備え、紫外線から赤外線まで異なる励起波長を選択することができる。 ZnO バンドギャップが 3.37 eV 、すなわち約 380 nm であるため、励振源は 300 nm に固定される。 ZnO のエキシトニック共鳴 (380 nm 対し) により、ならびに材料の欠陥に起因した異なるレベルの推移の共鳴約 $500 - 600 \text{ nm}$ により、検知のスペクトル範囲は 300 nm から最大 800 nm と広い。

40

【0091】

電気的特性 Cryo

ZnO ナノワイヤの $I-V$ 特徴は、Lake Shore Cryotronics (登録商標)、Inc. からの Field-Upgradable Cryogenic Probe Station CPX Model を使用して計測された。CPX は $4.2 \text{ K} \sim 400 \text{ K}$ の範囲の温度に渡り動作する。プローブステーションは高効率の温度オペレーションを提供し、窒素またはヘリウムを使用して連続冷却システムで制御される。サンプルステージ上の制御ヒーターは防熱板ヒーターと共に早い熱応答をプローブステーション

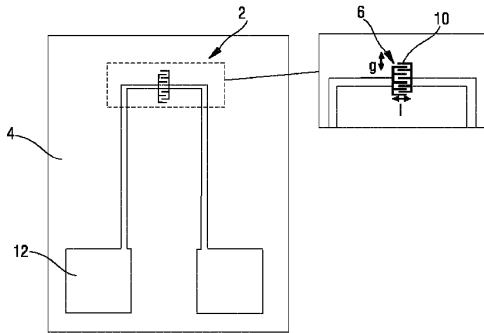
50

に提供する。Keithley 4200 源計測ユニットがナノワイヤベースネットワークの抵抗力を計測するのに使用された。蒸着膜についての堆積障壁高さおよび理想因子は、I - V 曲線から抽出された。異なるガス挙動下でのセンサ反応および回復もまたこの装置を使用して研究され、チャンバ圧力 (1 a t m で一定に維持) およびチャンバ内のガスフローを制御することができる。

【 図 面 】

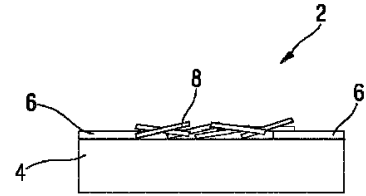
【 図 1 】

FIG 1



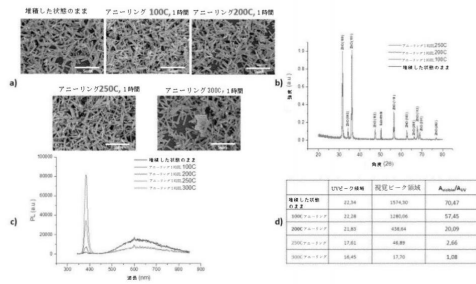
【 図 2 】

FIG 2



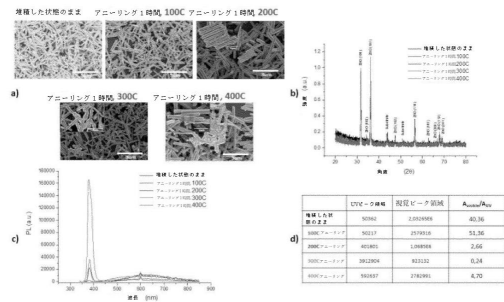
【 図 3 】

FIG 3



【 図 4 】

FIG 4



10

20

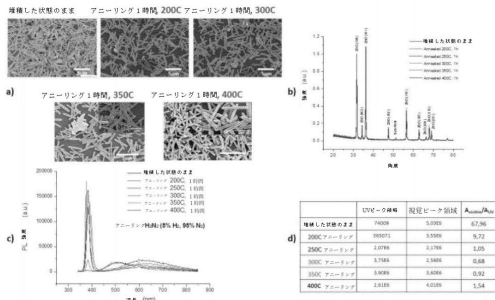
30

40

50

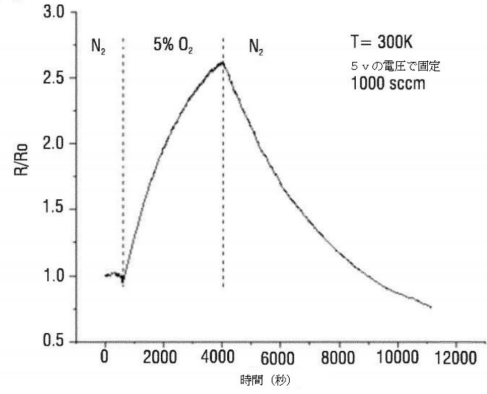
【図5】

FIG 5



【図6】

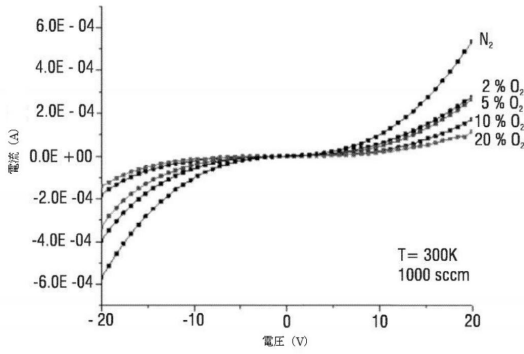
FIG 6



10

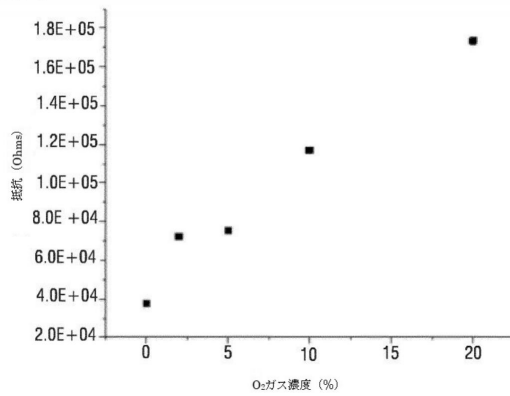
【図7】

FIG 7



【図8】

FIG 8



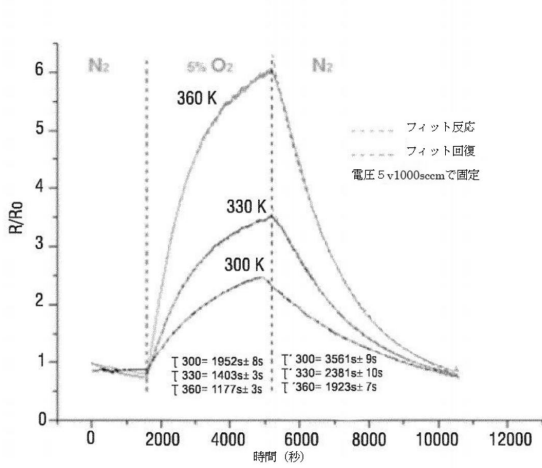
20

30

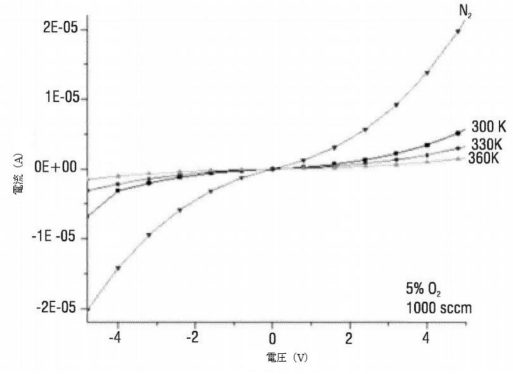
40

50

【 図 9 】
FIG 9

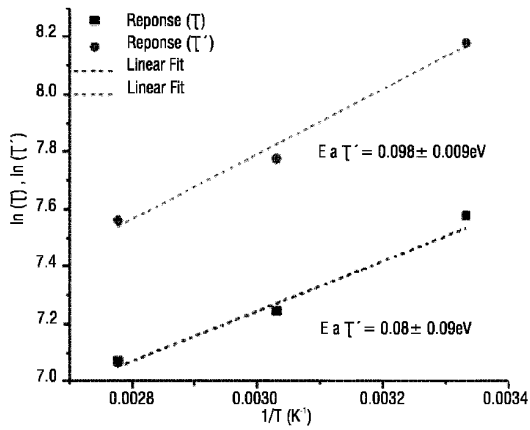


【 図 10 】
FIG 10



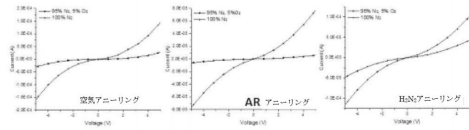
10

【 図 11 】
FIG 11



30

【 図 12 】
FIG 12



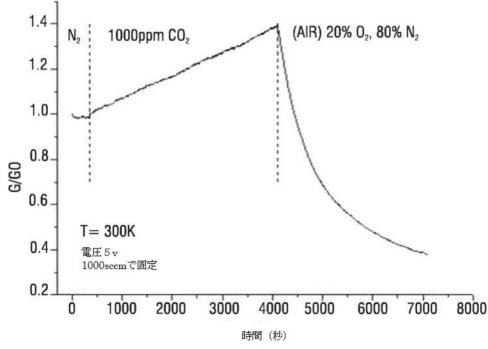
20

40

50

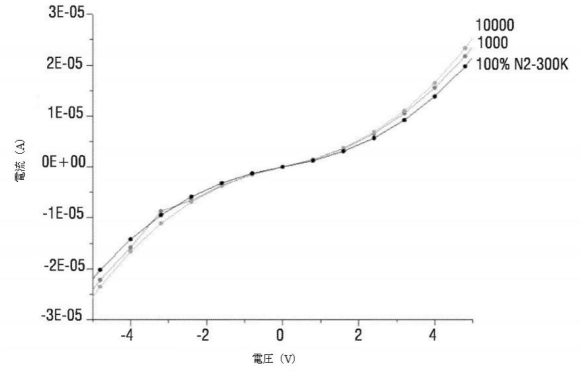
【 図 1 3 】

FIG 13



【 図 1 4 】

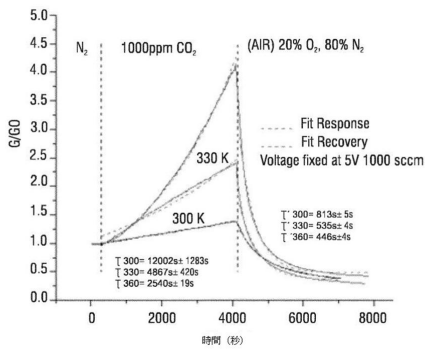
FIG 14



10

【 図 1 5 】

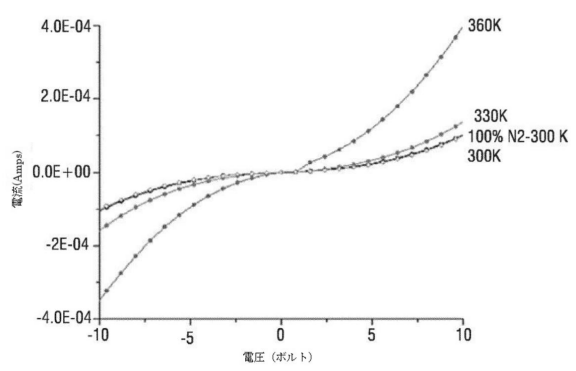
FIG 15



【 図 1 6 】

FIG 16

10/16



20

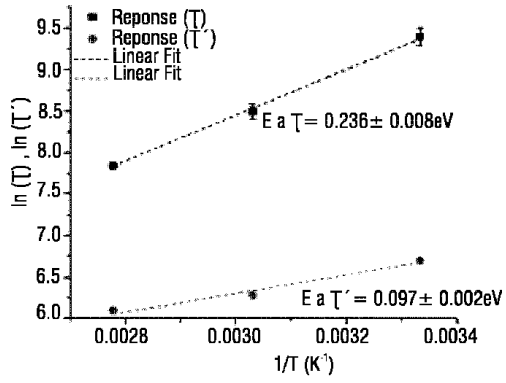
30

40

50

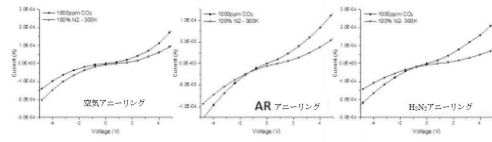
【 図 1 7 】

FIG 17



【 図 1 8 】

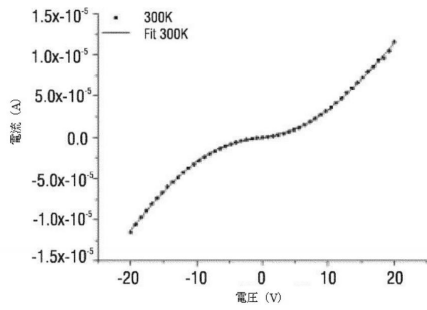
FIG 18



10

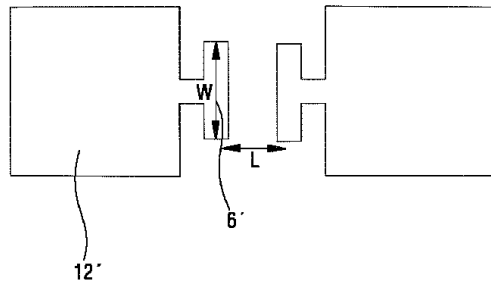
【 図 1 9 】

FIG 19



【 図 2 0 】

FIG 20



20

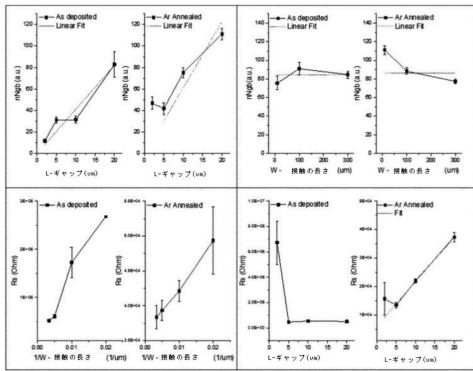
30

40

50

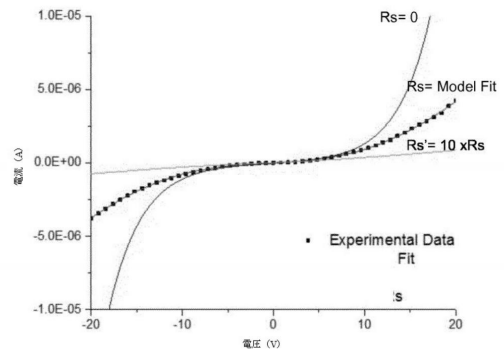
【 図 2 1 】

FIG 21



【 図 2 2 】

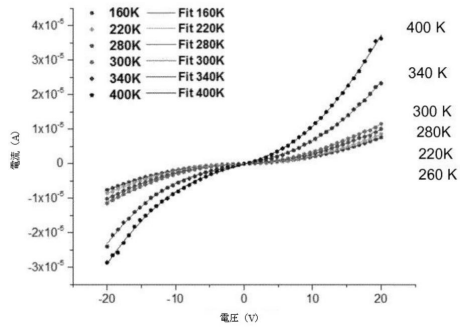
FIG 22



10

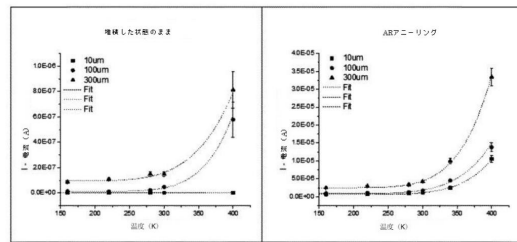
【 図 2 3 】

FIG 23



【 図 2 4 】

FIG 24



20

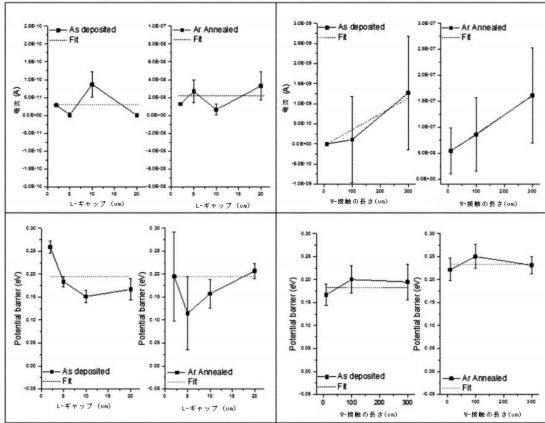
30

40

50

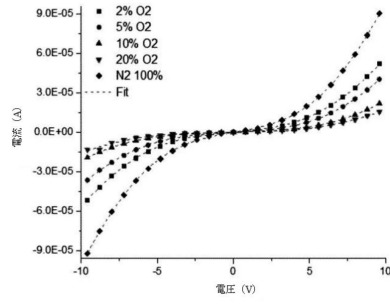
【 図 2 5 】

FIG 25



【 図 2 6 】

FIG 26



10

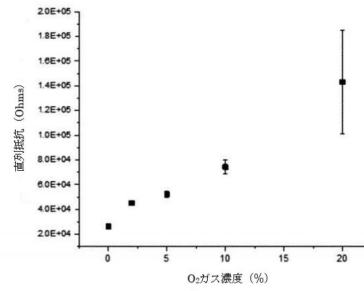
【 図 2 7 】

FIG 27

	N ₂ -100%	2% O ₂	5% O ₂	10% O ₂	20% O ₂
$V_1(V) = \frac{\eta_1 N_1}{q} \ln \frac{K_1 T}{q}$	1.92 ± 0.05	1.92 ± 0.05	1.82 ± 0.06	2.00 ± 0.07	1.7 ± 0.4
$V_2(V) = \frac{\eta_2 N_2}{q} \ln \frac{K_2 T}{q}$	1.89 ± 0.05	1.82 ± 0.05	1.99 ± 0.06	2.03 ± 0.06	1.6 ± 0.3
$R_s (Ohms)$	26525 ± 990	45294 ± 1770	52271 ± 2670	74259 ± 5578	142909 ± 42093
$I_1 (A)$	2.06E-6 ± 1.5E-7	1.18E-6 ± 8.7E-8	6.39E-7 ± 6.2E-8	4.01E-7 ± 3.9E-8	1.92E-7 ± 1.3E-7
$I_2 (A)$	2.15E-6 ± 1.6E-7	9.52E-7 ± 7.9E-8	7.72E-7 ± 6.3E-8	3.46E-7 ± 3.2E-8	1.40E-7 ± 9.6E-8

【 図 2 8 】

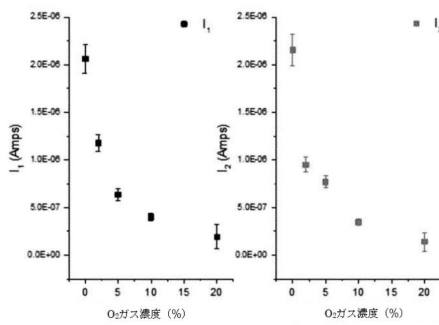
FIG 28



20

【 図 2 9 】

FIG 29



30

40

50

フロントページの続き

- ベルギー国 6 9 2 0 ウェラン, 9 ラ マリエール
(72)発明者 ルトゥルク, ルノー
ルクセンブルク国 2 5 1 8 ルクセンブルク, 4 1 シェゼル通り
(72)発明者 トーマン, ジャン - セバスチャン
フランス国 5 4 7 3 0 ゴルシー, 6 3 ソル通り
審査官 大瀧 真理
(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 9 7 7 2 (U S , A 1)
特開 2 0 1 7 - 1 5 8 4 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 8 2 3 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 8 3 0 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 8 6 7 0 4 (J P , A)
CAICEDO, N. et al. , Aspect ratio improvement of ZnO nanowires grown in liquid phase by s
tep-by-step sequential growth , CrystEngComm , The Royal Society of Chemistry , 2016年
, Vol.18 , pp.5502-5511
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 1 N 2 7 / 1 2