

# マイクロマシン技術によるガスセンシングシステムの 開発

## *Development of Micro-Machined Gas Sensing System*

大川 裕蔵*	櫻井 芳昭**	莫 要武***
<i>Yuzo Okawa</i>	<i>Yoshiaki Sakurai</i>	<i>Yaowu Mo</i>
田島 基史****	日置 亜也子**	夏川 一輝*****
<i>Motoshi Tajima</i>	<i>Ayako Hioki</i>	<i>Kazuki Natsukawa</i>

(2001年7月16日 受理)

A micro-machined gas sensing system based on SnO<sub>2</sub> and organic sensing films was integrated with CMOS signal processing chip. "Visual Basic" based control and measuring software was also developed. A micro-heater with active area of 50 μm × 50 μm was fabricated using silicon micro-machining technology. The patterned Pt/Ti layers were used as the micro-heater and electrodes of gas sensitive layer. A low-stressed SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub> multi-layer film was used for insulating layer between the micro-heater and gas sensitive layer. The micro-heater was heated up to 400°C with 10mW input power in continuous heating mode. SnO<sub>2</sub> and organic thin films were deposited on the micro-heater for the gas sensing film. The sensitivity of thin films for five kinds of gases (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) was tested. The SnO<sub>2</sub> film has high sensitivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and the organic films show high sensitivity to NH<sub>3</sub>. A one-chip CMOS control system of 5mm × 5mm chip size was also reported. A control and measuring system to identify the gas species with GUI (Graphical User Interface) was developed using "Visual Basic", A/D and D/A interface.

キーワード：半導体ガスセンサ，有機系ガスセンサ，CMOS，マイクロマシン技術

### 1. はじめに

昨今のネットワークの発達により生活環境のIT化は急速に進みつつある。例えばインターネットを利用

- 
- \* 材料技術部 電子デバイスグループ
  - \*\* 材料技術部 有機材料グループ
  - \*\*\* 材料技術部 客員研究員
  - \*\*\*\* (株)クボタ
  - \*\*\*\*\* 材料技術部

した遠隔診断やセキュリティ管理は現実に進められており、家庭やオフィスの電気・ガス・施錠等、ライフラインのチェックも屋外から行えるようになりつつある。しかしながらこれらの分野が今後さらに発展していくためには、視覚や聴覚だけでなく臭覚による環境認識も重要になってくる。例えば倉庫や冷蔵庫内の食品管理は匂いやガスの情報収集なしには行えないし、調理の自動化には香りのセンシングが不可欠である。その他、高齢者介護、環境ホルモンのチェック、不完全燃焼の

検知等福祉や医療，環境，防災に関する分野でもガスの検知は非常に重要である。

このようになりに広い分野での利用が期待できるガスセンシングであるが，五感の中でセンシングが難しいものの一つに匂いの識別がある。一酸化炭素やアルコール等の特定されたガスを検知するセンサは市販されているが，識別までは手が届かず一般にはガスクロマトグラフィ等大がかりな装置が使用されている。

そこで我々はガスの識別を手軽に行えるようなガスセンシングシステムを開発した。センシングには半導体ガス感応膜と有機系ガス感応膜を用いた。ガス感応膜の応答速度を上げるために，一般的に半導体ガスセンサではヒータによりセンサ材料を加熱している。そのため我々はプラットフォームであるマイクロヒータをマイクロマシン技術を使ってシリコンで作製した。併せて信号処理回路や処理ソフトウェアも作製し，組み合わせた。本論文ではそのガスセンシングシステムについて報告する。

## 2. マイクロヒータ

マイクロマシン技術を用いて $50\mu\text{m}$ 四方のマイクロヒータを製作した。図1，2にその断面構造と光学顕微鏡写真を示す。

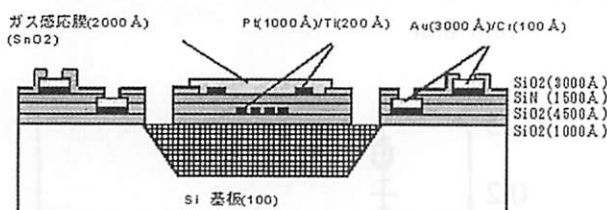
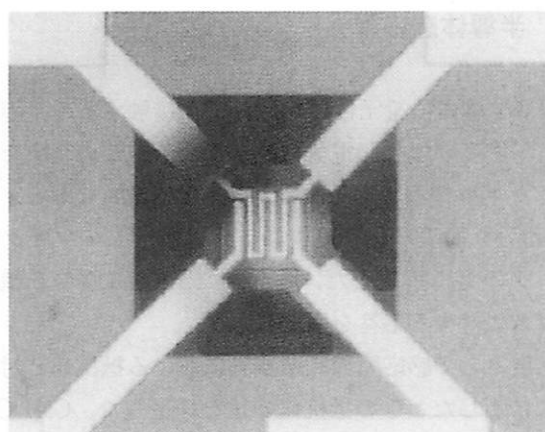


図1 マイクロヒータの断面構造

Fig.1 Cross sectional structure of the micro-heater

このマイクロヒータは主に半導体感応膜を加熱するために用いている。図3に示すように約 $10\text{mW}$ の消費電力で約 $450^\circ\text{C}$ に維持することができる。 $400^\circ\text{C}$ におけるマイクロヒータの温度分布を図4に示す。

マイクロヒータの発熱部には厚さ $1000\text{Å}$ のPtを用いた。上部に半導体感応膜や有機系感応膜を載せるため，感応膜とヒータ発熱部の間はシリコン酸化膜とシリコン窒化膜の3層を置き，電気的な絶縁を確保した。また熱応力緩和にも貢献している。



50  $\mu\text{m}$

図2 マイクロヒータの顕微鏡写真  
Fig.2 Topography of the micro-heater

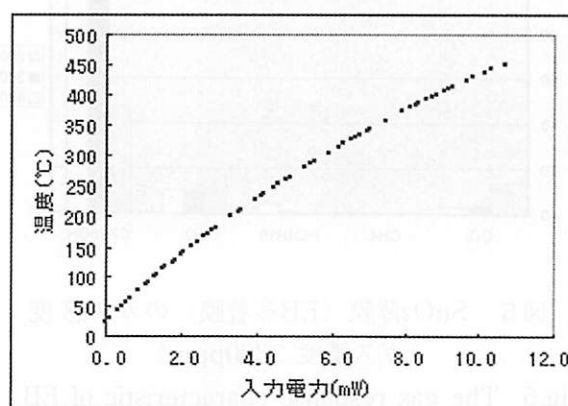


図3 マイクロヒータの入力電力-温度特性  
Fig.3 The dependence of the micro-heater temperature on consumption power

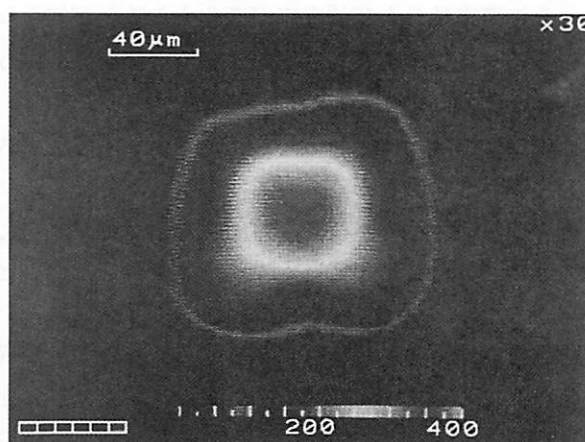


図4 マイクロヒータの発熱温度分布 ( $400^\circ\text{C}$ )  
Fig.4 The temperature distribution of the micro-heater

### 3. 半導体感応膜

N型半導体に還元性の匂い分子が接触すると半導体の電子密度が増加し電気抵抗が下がる。この現象を利用した半導体型ガスセンサの一つがSnO<sub>2</sub>である。このSnO<sub>2</sub>を電子ビーム蒸着により薄膜化してマイクロヒータの上に搭載した。作製したSnO<sub>2</sub>薄膜の5種類的气体に対する応答を図5に示す。

感度として感応膜の標準空気における抵抗値と対象ガスに晒したときの抵抗値の比を採用した。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHに対し相対的に大きい感度を示す。またすべてのガスにおいて感応膜の保温温度によって応答が異なり、低温で感度が良いガスと高温で感度が良いガスがあることがわかる。

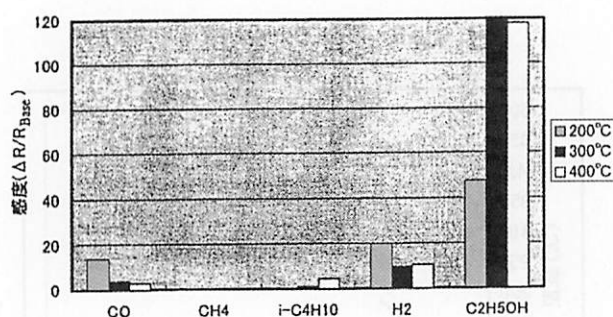


図5 SnO<sub>2</sub>薄膜 (EB蒸着膜) のガス感度 (ガス濃度: 300ppm)

Fig.5 The gas response characteristic of EB deposited SnO<sub>2</sub> thin film

### 4. 有機系感応膜

導電性高分子膜は揮発性の化学物質に晒されたとき、その導電性および誘電率が変化することが知られている。そこでガス検知感応膜として有機系感応膜もいくつか開発した。

その中のthiopheneとdodecylthiopheneの各種ガスに対する反応を図6, 7に示す。

thiophenはアンモニアに対し大きな感度を示し、他のガスにはほとんど感度がなく、選択性を持つことがわかる。一方dodecylthiophenの感度は全体に低いものの、有機系の各種ガスに感応する。また温度が異なると各ガスに対する感度が違っていることがわかる。図6, 7の結果を基に多変量解析を行い、主成分分析を行った結果が図8である。{NH<sub>3</sub>}, {CHCl<sub>3</sub>}, {C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH} および {CH<sub>4</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>} の4つのクラスターを形成しており、互いに分離・識別可能である。

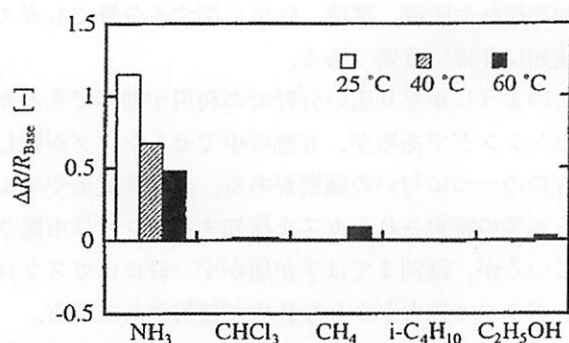


図6 thiopheneのガス応答

Fig.6 The gas response of thiophene thin film

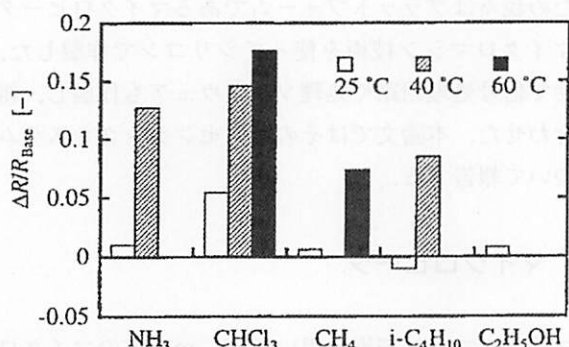
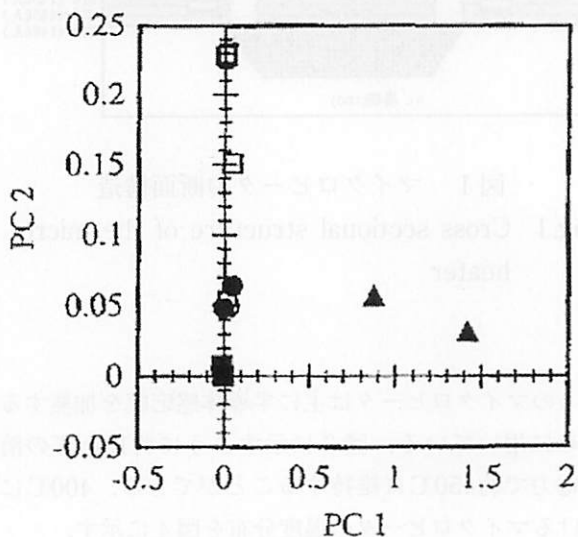


図7 dodecylthiophenのガス応答

Fig.7 The gas response of dodecylthiophene thin film



○:CH<sub>4</sub>, ●:i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, □:CHCl<sub>3</sub>, ■:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ▲:NH<sub>3</sub>

図8 5種類的气体に対する主成分得点プロット  
Fig.8 The result of principle component analysis for five gas species

有機系感応膜は上記の他に以下の6種類の感応膜を電解重合で作製した。これらも図9に示すように各種検知ガスに対して反応することを確認した。

感応膜の種類と番号

- 1 : pyrrole
- 2 : pyrrole-Cu
- 3 : decanthiol/pyrrole-Cu
- 4 : thioxynol/pyrrole-Cu
- 5 : Polypropyreneoxide-calixarenethiol/pyrrole-Cu
- 6 : N-iso-propylacrylamide-calixarenethiol/pyrrole-Cu

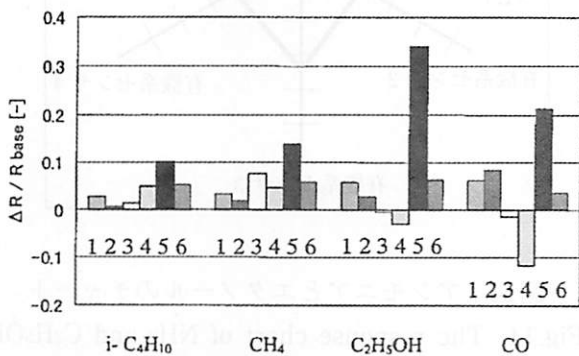


図9 各種電解重合膜のガス応答 (25°C) (番号1~6はテストガスの番号)

Fig.9 The gas response of organic thin films at 25°C

5. ガスセンサ専用CMOSチップ

これらの半導体，有機系ガス感応膜はガス雰囲気によりその抵抗値が変化するが，ガス検知をシステム化するには抵抗を電圧に変換させるための回路およびマイクロヒータに電力を供給するための回路が必要となる。これらの機能を一つのチップ(5mm×5mm)に組み込んだものをCMOSプロセスによって作製した。

我々の作製したチップは8個のセンサに対して上記の機能を展開することができる。またマイクロヒータへの電力供給は直流だけでなくパルスでも行うことができるため，温度調整や省電力化にも役立つ。図10, 11にチップの機能と外観を示す。

8つのガス感応膜の読み取りはスイッチングで切り替えて行っており，出力は1チャンネルのA/Dコンバータでシリアルに取得することになる。また8個のマイクロヒータへの電力供給も切り替え可能で，パルスによる加熱も行うことができる。

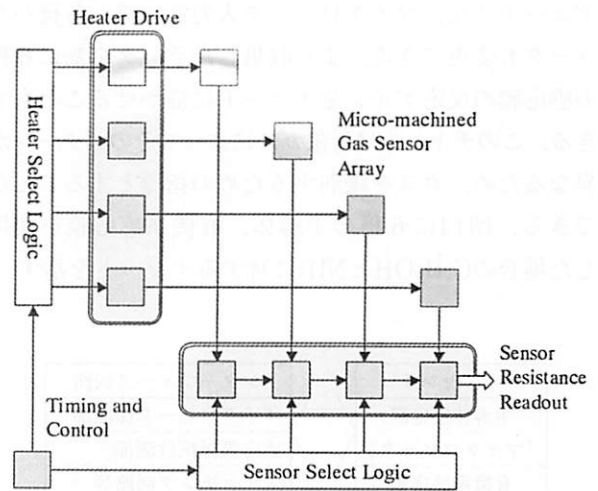


図10 専用CMOS回路のブロック図

Fig.10 The block diagram of special CMOS chip for micro-machined gas sensor array

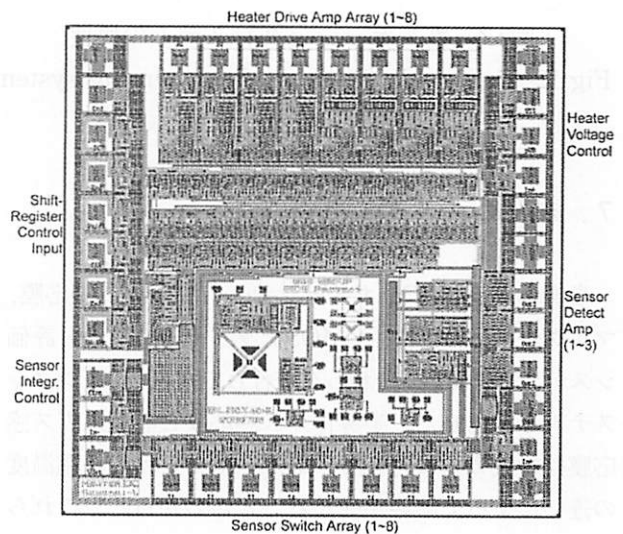


図11 CMOSチップの外観 (5mm×5mm)

Fig.11 Layout of CMOS reticule

6. Visual Basicを使ったガスセンサ計測・評価システム

本ガスセンシングシステムは全体として図12のような構成を採用している。先のCMOSチップのガスセンサ出力をA/Dコンバータで読み取り，またD/Aコンバータを通じてマイクロヒータに任意の電圧を供給できるようにVisual Basicで計測・評価用システムを組んだ。図13に示すように読み込んだデータを最大8チャンネルまで時系列に表示でき，パルスの周波数や

デューティ比，マイクロヒータ入力電圧等，各種パラメータも変更できる．また収集したデータを基に6種の感応膜の応答ゲインをチャートに描かせることもできる．このチャートは対象ガスによってそのパターンが異なるため，ガスを識別するための指標とすることができる．図14に6種の半導体，有機系感応膜を使用した場合のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとNH<sub>3</sub>に対するチャートを示す．

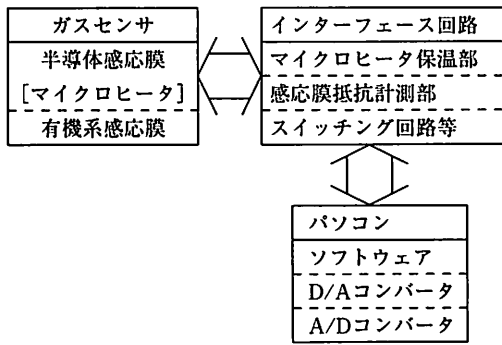


図12 ガスセンシングシステムの概要

Fig.12 Schematic diagram of gas sensing system

のセンサを使ってC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとNH<sub>3</sub>のガスに対してセンシングを行い，計測データからチャートを描いた．これらのガスに対し，チャートパターンの違いを示すことができ，ガスの識別ができることがわかった．

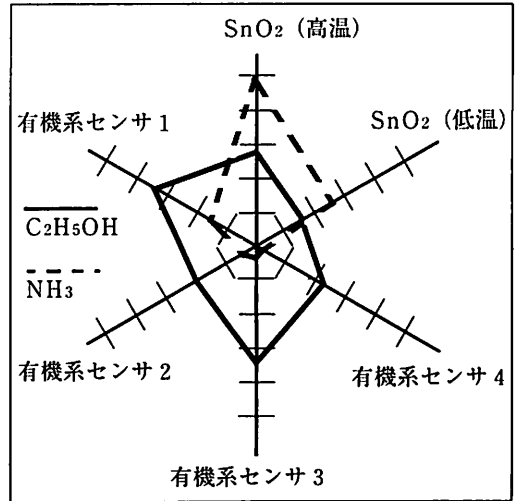


図14 アンモニアとエタノールのチャート

Fig.14 The response chart of NH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

7. まとめ

半導体薄膜(SnO<sub>2</sub>)ガスセンサ，有機系ガス感応膜，マイクロヒータ，専用CMOSチップそして計測・評価システムを作製し，それらを統合してガスセンシングシステムを開発した．半導体ガス感応膜と有機系ガス感応膜は対象ガスに対して，あるいはセンサの保温温度の違いによって応答が異なることがわかった．これら

謝辞

本研究は大阪府先導的研究「スーパーアイイメージセンサ」プロジェクトの一環として行われた．プロジェクトリーダー濱川圭弘立命館大学教授，はじめ研究員諸氏，大阪府研究開発型企業振興財団の関係者各位に感謝する．

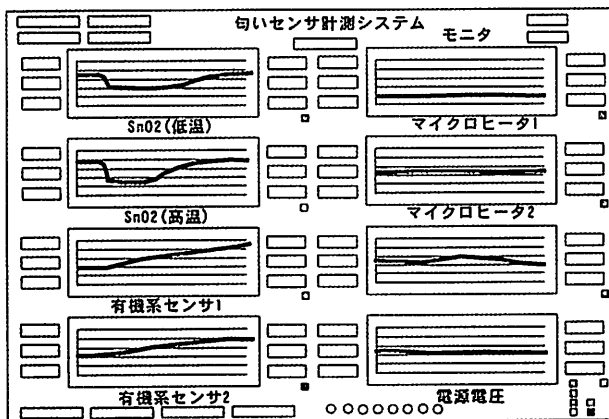


図13 時系列データの表示例

Fig.13 The layout of gas sensing system on Visual Basic