

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01638

研究課題名（和文）グラフェンアシスト酸化物ガスセンサのセンシング機序と混合ガスセンサの創出

研究課題名（英文）Sensing Mechanism of Graphene-Assist Oxide Gas Sensor and Fabrication of Mixed Gas Sensor

研究代表者

菅原 徹（Sugahara, Tohru）

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：20622038

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、グラフェン&MoO<sub>x</sub>ナノロッドハイブリッドガスセンサを複合ガスセンサへ応用するために、それぞれの要素を切り分けて研究した。このハイブリッドガスセンサはn型/p型両極性伝導を示し、ナノロッドとシード層を切り分けた吸脱着前後のガス分析と表面観察を実施した。また、ハイブリッドガスセンサをトランジスタ構造にし、ゲート電圧毎のガスセンシング特性を取得し、ガスセンシング中の伝導機構を解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人間の呼気に含まれる微量な濃度のガスをその場で検出・検査することにより、日頃の健康状態の診断や重大疾患の早期発見・治療に繋げる研究が進められている。このような社会ニーズの下、低濃度でも確実に検出可能でかつ安価なガスセンサの開発が求められている。

ナノ材料を用いた半導体式ガスセンサは、多種類のガスを低濃度でも検出することが可能であることから、近年、ヘルスケア関連機器への搭載に向けて精力的な研究開発が進められている。

研究成果の概要（英文）：In this study, in order to clarify the mechanism of the graphene-assisted MoO<sub>x</sub> nanorod gas sensor and apply it to a composite gas sensor, we will continue to separate each element and evaluate the interactions between each material in detail in 2022. In clarifying the conduction mechanism, we reproduced the graphene-assisted MoO<sub>x</sub> nanorod gas sensor's n-type and p-type conduction (ambipolarity), and elucidated it with collaborators by conducting conductivity evaluation by separating the nanorod and seed layer, gas analysis before and after adsorption and desorption, and surface observation (nanomaterials). In addition, we created a transistor structure using MoO<sub>x</sub> nanorod arrays and obtained gas sensing characteristics for each gate voltage that reproduced the charge transfer state during gas sensing. Furthermore, we measured the transistor characteristics of the device under various temperature conditions and analyzed the conduction mechanism during gas sensing.

研究分野：デバイス工学

キーワード：ガスセンサ

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料は、物質のナノサイズ効果が提唱されて以来、半世紀以上に渡って材料科学の最先端分野として研究開発され、多くの有効な機能が発見されてきた。例えば、ナノ材料の大きな反応比表面積や高い表面エネルギーを利用した高感度・高応答性ガスセンサデバイスへの応用が期待されている。

代表研究者らは、前駆体溶液を基板へ塗布し、数分間焼くだけで、ひげ状の酸化物ナノ結晶を基板へ直接成長させることに成功している(*Cryst. Growth. & Des.*, 15, 9, 4536 2015.)。また、この方法を応用して作製したガスセンサデバイスは、これまで類を見ない驚異的な応答性特性を示している(*Adv. Mater. Inter.*, 3, 14, 1600252, 2016.)。その理由は、結晶性とアスペクト比の高い無数のナノロッドが、基板上にランダムネットワークを形成していることに起因している。

しかしながら、 $\text{MoO}_3$  ナノロッドアレイガスセンサのデバイス構造(図 2)は、従来のガスセンサ(図 1)と比較して全く異なる構造を有する。従来のガスセンサは、ナノ粒子同士が基板上でネッキング焼結している。一方、 $\text{MoO}_3$  ガスセンサは、ナノロッド同士は焼結しておらず、 $\text{MoO}_3$  ナノロッド直下に約 200nm 程度のシード層が形成した構造を有している(図 2)。

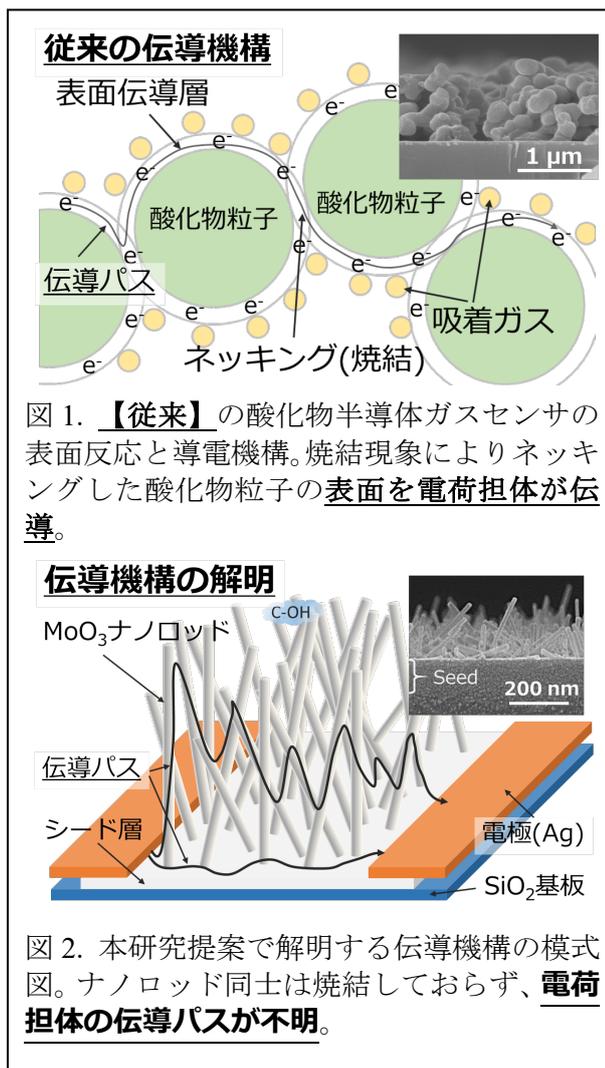
図 1 に示すように、従来の酸化物ナノ粒子半導体式ガスセンサは、合成したナノ粒子を基板上で焼結し、ネッキングした粒子間の表面に、ガスが吸着することで、電荷担体がドーピングされ表面伝導層が形成される。この最表面を電荷担体が伝導することで電気抵抗値の変化をセンシングする。

一方、代表研究者らが作製した  $\text{MoO}_3$  ナノロッドガスセンサは、特異なデバイス構造を有し(図 3)、これまでに報告されてきた半導体式ガスセンサの導電機構(図 1 参照)では説明できない「学術的に不明確」な部分が存在する。

つまり、ガス吸着した際、電気抵抗値が 2 桁以上の驚異的な低下を示すが、ナノロッド同士は焼結どころかほとんど接触していない。つまり、基本的な電荷担体の伝導パスそのものに、明確な解答が得られていない。

一方で、この  $\text{MoO}_3$  ナノロッドガスセンサデバイスは、従来の酸化物ナノ粒子ガスセンサと全く異なるデバイス構造が存在する。それは、基板と(単結晶に近い無数の)ナノロッドアレイの間に、アモルファスシード層( $\text{MoO}_x$ )が存在している(図 3 参照)。

そこで、考えられる導電機構として、①ナノロッドのランダムネットワークをホッピングするように電荷担体が移動している(図 4a)、②ナノロッド層が触媒効果を示し、シード層に電荷担体を注入(ゲート効果)することで、主にシード層が電荷担体の電導に寄与する(図 4b)、③a, b)が組み合わせたり、ナノロッドとシード層の両方を電荷



担体が移動している(図 4c)、などが考えられる。

これら未解決の導電機構を解明するためには、それぞれの要素を切り分けて詳細に評価検討する必要がある。

さらに、酸化モリブデンは、その層間に水素原子や金属カチオンを多量に挿入することができる材料であり、ガス吸着によって導電に寄与するイオンが導入される可能性も考慮して電荷担体を詳しく調査する必要がある。

## 2. 研究の目的

前述のような学術的「疑問点」がある中、本研究では、実験事実に基づいた基礎的な証拠を積み上げることで、先述の  $\text{MoO}_3$  だけでなくナノ構造を有する無機材料について学理を構築することを最終目標に掲げ、ガス吸着時における電荷担体の伝導機序を解明する。また、得られた知見を用いて、発展的研究開発を目指した。

## 3. 研究の方法

前述の検討を踏まえて、本研究では、さらなる検討を進める予定にしている。本研究の具体的な検討内容を以下に列挙する。

### 1) 導電機構の解明

前頁の検討により、ナノロッド層の導電が導電機構解明のカギを握る。そこで、【i.ナノロッド単体の電導性】を解明し、その後【ii.ナノロッドの接合部の導電性】を解明する。図 8 に示したように、ナノロッド一本へ 2 端子の電極を設置したが、(接触抵抗を含み)抵抗値が大きく測定が困難である。そこで、令和 2 年度は、4 端子法を用いてナノロッドの電気抵抗や一つのジャンクションを跨いだ電気特性測定を実施した。

令和 3 年度に入るとシード層やナノロッド、およびジャンクションのインピーダンス測定を実施し、電気伝導性とイオン導電性の切り分けを検討した。また、ガス中測定を模擬した電界効果測定を実施することで、ガス中での導電機構の解明に寄与するデータを取得した。

### 2) 電荷担体の解明

研究背景で述べたように、 $\text{MoO}_3$  ナノロッドの導電機構を解明するには、電荷担体を決定する必要がある。令和 2 年度は、ガス環境下でインピーダンス測定を実施し、電荷担体の差異を比較する。ガスクロマトグラフィー装置(GC-MS)を用いて、ガス環境前後で、精密なガス成分を分析した。また光学解析により、結晶層間隔を分析した。これら

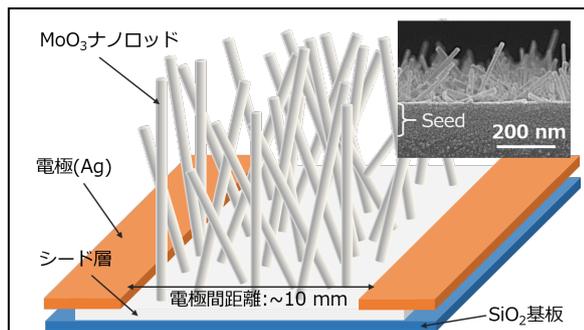


図 3. ナノロッドガスセンサ素子の模式図。

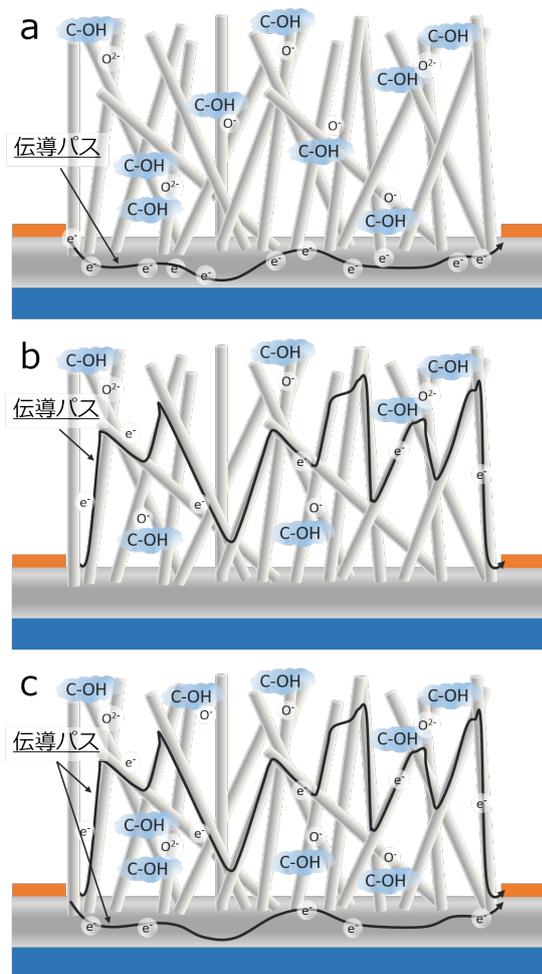


図 4.  $\text{MoO}_3$  ナノロッドアレイの推測される導電モデルの模式図。a) ゲート効果(シード層のみ導電する)。b) ナノロッドランダムネットワークをホッピング伝導する。c) aモデルとbモデルの組み合わせ。注) 図は電荷担体を電子と仮定して作図している。

の解析により、吸着ガスの残留成分(プロトンなど)が電荷担体に寄与している可能性が示唆された。

また、令和 3-4 年度には、ガス環境下による 1) 高温結晶構造解析や 2) 電子顕微鏡観察を駆使し、ガス吸着・脱離による結晶構造や表面構造の変化を観察し、 $\text{MoO}_3$  の層間隔と挿入元素、導電機構との総合的な関係を明らかにした。さらに、4) ガス環境下で、UV-vis、XPS、UPS など、依頼分析を駆使し電子構造に寄与する情報を収集することで、 $\text{MoO}_3$  ナノロッドのガス環境下による電荷担体と導電機構の関係を追求した。

#### 4. 研究成果

人間の呼気に含まれる微量な濃度のガスをその場で検出・検査することにより、日頃の健康状態の診断や重大疾患の早期発見・治療に繋げる研究が進められている。このような社会ニーズの下、低濃度でも確実に検出可能でかつ安価なガスセンサの開発が求められている。

ナノ材料を用いた半導体式ガスセンサは、多種類のガスを低濃度でも検出することが可能であることから、近年、ヘルスケア関連機器への搭載に向けて精力的な研究開発が進められている。

研究代表者は、溶液法を用いて非常に微細な酸化物ナノ材料を基板に直接成長させることに成功し、これを利用したガスセンサデバイスを開発した(関連論文 2 報、2016 年、新聞記事 3 件掲載)。

本研究は、挑戦的萌芽研究'16-'17(代表研究者：菅原 徹)の中で、浮き彫りとなった学術的疑問点を解決するための継続的研究課題に位置付けられる。

また、代表研究者は、挑戦的萌芽研究の遂行中に開発した酸化物ナノ構造材料が従来の導電機構と異なることに着目し、本研究を着想/推進した。

本研究におけるナノ構造材料の導電機構の機序が解明されれば、全く新しい高感度ガスセンサ素子を創出することが可能である。つまり、ガスが吸着する機構とシグナルを伝達する機構を切り分けて設計できる。つまり、予測される導電機構にゲート効果(①:図 4b と②:図 4c)が関係することから図 9 で示したような Graphene を利用した新しい  $\text{MoO}_3$  ナノロッドセンサ素子を作製した。その結果、驚くべきことに、通常の  $\text{MoO}_3$  ナノロッドセンサでは、負のセンシング特性を示すが、この Graphene アシストガスセンサは、正のセンシング特性を示した(図 9)。

これはつまり、ゲート効果を利用した Graphene アシスト複合ガスセンサ素子の開発に応用することが出来る。

この研究データを起源として、研究代表者は、高い電子移動度を有するグラフェン(2D)と  $\text{MoO}_x$  ナノロッド材料(1D)をハイブリッド化することで、多種類のガス分子を検出し、特異的ガスセンシング特性を示す全く新しい高速応答ガスセンサを開発し報告した(*ACS App. Eng. Mater.* **1**, **4**, 1086 2023.)。

またこの研究成果を元に、図 2 に示したような FET 型 1D&2D 低次元材料ハイブリッ

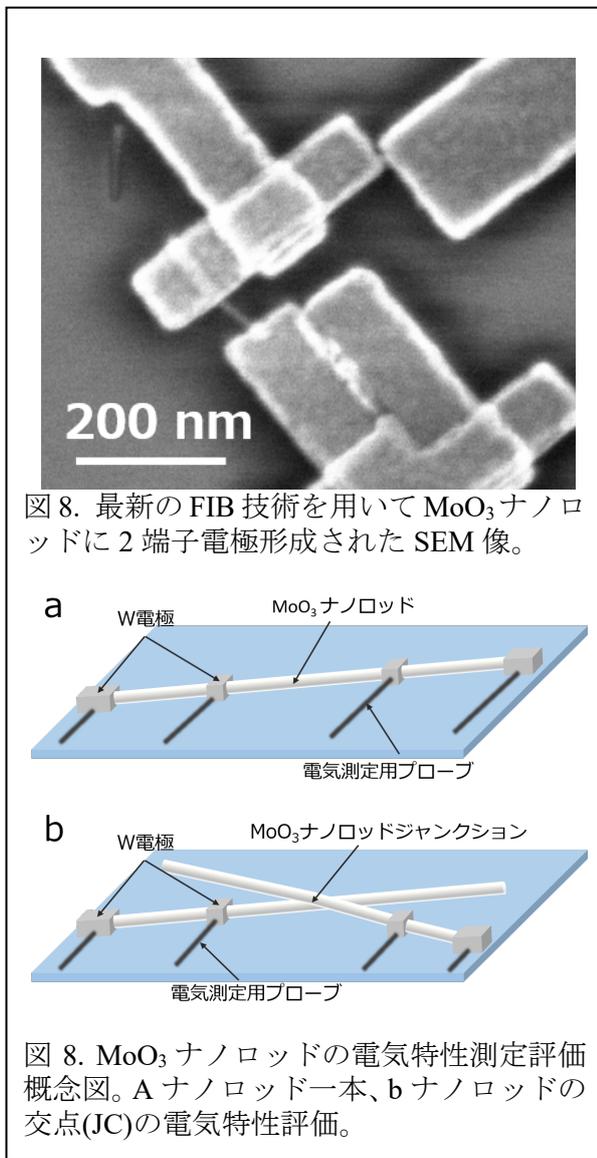


図 8. 最新の FIB 技術を用いて  $\text{MoO}_3$  ナノロッドに 2 端子電極形成された SEM 像。

図 8.  $\text{MoO}_3$  ナノロッドの電気特性測定評価概念図。A ナノロッド一本、b ナノロッドの交点(JC)の電気特性評価。

ドガスセンサを作製し、温度(~300°C)やゲート電圧(-10~20 V)を調整しながら複数のガス種(IPA、EtOH)をセンシングしたところ、各温度、ガス濃度、ガス種条件でゲート電圧により、センシング感度の自在な変調を実現した(図 2:特許出願中)。

この 1D&2D 低次元ハイブリッド・ガスセンサデバイスは、研究背景で述べたがデバイス構造が複雑であり、キャリアの伝導機構に未解明の部分がある。一方で、このゲート電圧によるガスセンシング感度の変調が可能である結果により、非常に大きな比表面積をもつナノロッド層(ガス吸着ブロック)に、多量のガス分子が吸着し、金属酸化物(MO<sub>x</sub>)特有の酸素イオン伝導に起因する電界効果により、グラフェン層(キャリア伝導ブロック:図 2)のキャリアにゲート効果を引き起こしていることが確定的となった。

それだけでなく、ゲート電圧により、ガス種類による固有のセンシング感度の変調を可能とすることが証明された(特許出準備中)。これは、ガス種やその濃度に従って、キャリア制御ブロック(グラフェン/MoO<sub>x</sub> シード層)に導入されるキャリア量により、電気抵抗値が変化することで定性的に説明できる。一方で、ガス導入前の電気抵抗値がゲート電圧に対して単調増加しており、ゲート電圧(VG)が 0 及びマイナスの領域で、センサ感度の符号が逆転する現象の機序は不明である。これ解明することで、より効率の良いハイブリッドセンサの開発が可能なる。しかしながら、本研究で対象とする FET 型 1D&2D 低次元ハイブリッドは、1 種類のセンサ構造により、各温度やゲート電圧により、ガス種およびガス濃度を変調して同定できるため、ヒトの嗅覚受容体を再現しかつ拡張する多成分ガスセンサ・インターフェースを実現できる可能性が示唆された。

しかしながら、このガスセンサデバイスのガス反応やキャリア伝導機構は、デバイス構造が複雑で未だ詳細に解明できていない。今後は、菅原は永村や小野と共同で、MoO<sub>x</sub> ナノロッド材料を研究対象として、電流計測と並行したラマン散乱分光法や XPS 分光法によるオペランド計測・分析する。特に、MO(MoO<sub>x</sub>)層は透明かつ超薄膜(~数十 nm)で、ガス分子の吸着/脱離の時間分解能(~数十秒)であるためラマン分光法は、センシングの動的なキャリア密度変化をその場計測できる。

具体的には、各ゲート電圧でのガス分子吸着によるキャリア密度変化をラマン分光法で、動的にその場計測し、キャリア密度の変化を観察することで、FET型1D&2Dハイブリッド・ガスセンサのセンシング機序を解明する。また、分析結果を詳細に解析し、グラフェン/MO界面近傍のキャリア密度やシミュレーションなどを加味して、1D&2Dハイブリッド・ガスセンサの原理検証や学理を構築し、次世代デバイス設計へ反映する。

特に、顕微XPS分光法(nano ESCA)は、ナノ材料に吸着したガス分子によるケミカルシフトが、ナノオーダーでオペランド観察できる。永村や小野と共同で、表面のガス分子吸着層と伝導を寄与するセンサデバイスの材料を各階層に切り分け、多点顕微ラマン分光法やナノ ESCAによるオペランド計測分析によりセンサデバイスの表面化学反応と伝導機序を解明する。また、FET型1D&2D低次元ハイブリッドセンサそのもののオペランド計測分析を用いて電解効果によるキャリア制御の様子を観察する。

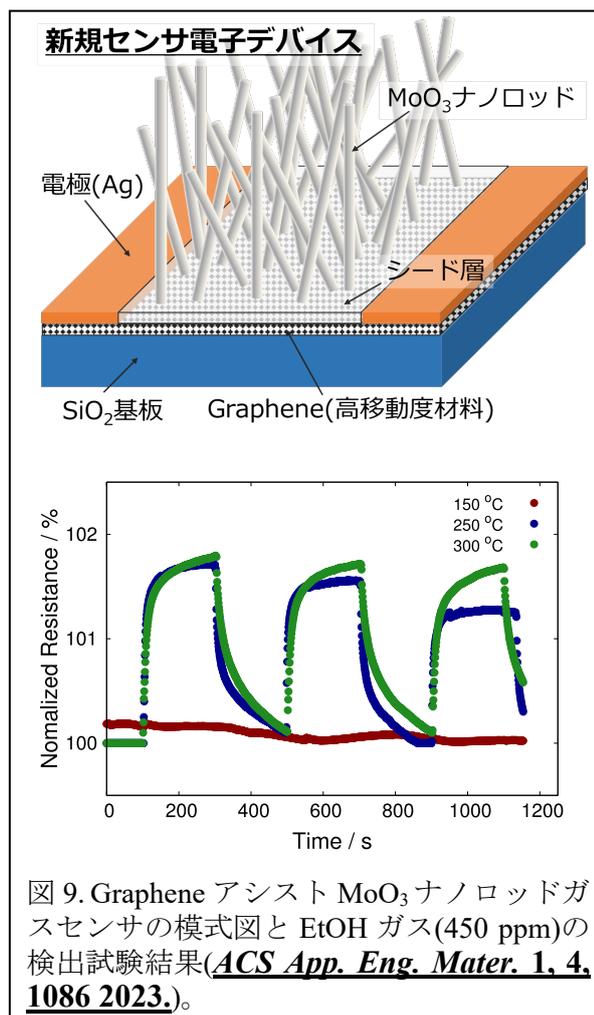


図 9. Graphene アシスト MoO<sub>3</sub> ナノロッドガスセンサの模式図と EtOH ガス(450 ppm)の検出試験結果(*ACS App. Eng. Mater.* **1, 4, 1086 2023.**)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 99.Tohru Sugahara, Yukiko Hirose, Jun-ichi Nakamura, Takao Ono, Takefumi Uemura, Makoto Karakawa, Toshio Itoh, Woosuck Shin, Yang Yang, Nobuyuki Harada, and Katsuaki Suganuma	4. 巻 4
2. 論文標題 Carrier-type switching with gas detection using a low impedance hybrid sensor of 2D graphene layer and MoOx nanorod 3D network	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 1086-1092
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaenm.2c00178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 98.Yukiko Hirose, Jun-ichi Nakamura, Nobuyuki Harada, Katsuaki Suganum, Tohru Sugahara	4. 巻 33
2. 論文標題 Analysis of the crystal phase and orientation of nanocrystals and nanorods of MoOx thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nano-Structures & Nano-Objects	6. 最初と最後の頁 100947
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nanoso.2023.100947	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 15.Tohru Sugahara
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Nanomaterial-based Sensor Devices by Metal Organic derived Solution Printing Method
3. 学会等名 IEEE FLEP 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原 徹、廣瀬由紀子、辛川誠
2. 発表標題 有機金属分解(MOD)法によるナノ構造セラミックスコーティングの製膜技術とその応用
3. 学会等名 第68回応用物理学会 春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tohru Sugahara, Yukiko Hirose, Jun-ichi Nakamura, Nobuyuki Harada
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Nanomaterial-based Sensor Devices using Metal Organic Solution Printing Method
3. 学会等名 International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小野 堯生 (Ono Takao)  (00752875)	大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  (14401)	
研究分担者	永村 直佳 (Nagamura Naoka)  (40708799)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員  (82108)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	植村 隆文 (Uemura Takafumi)  (30448097)	大阪大学・産業科学研究所・准教授  (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------