

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350064

研究課題名（和文） 環境計測用マイクロガスセンサの構築に向けた新しい材料設計

研究課題名（英文） New material design toward development of micro sensors for detection of environment-related gases

研究代表者

島ノ江 憲剛（SHIMANOE KENGO）

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：10274531

研究成果の概要（和文）：本研究では、環境計測用マイクロガスセンサの構築に向けた材料設計を目指し、酸化半導体の基礎的な解析として、粒子サイズとドナー密度が空乏状態に与える影響、ドナー密度と酸素吸着量の関係、マスクング効果の有効性、増感剤効果とその最適担持法の検討を行った。また、これらの検討結果の一つとして、VOC ガスの一つであるトルエンについて好感度検知を試みたところ、ppb レベルの検知が可能であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, basic understandings of oxide semiconductor toward establishment of micro gas sensors for environmental protection have been investigated. Especially depletion state of semiconductors due to controlling grain size and donor density, relationship between donor density and amount of oxygen adsorption, masking effect on oxide surface, receptor function and its optimal loading method, etc. were researched. As one of the results, the VOC sensor in ppb level to toluene was prepared based on the obtained theories and experiments.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：センサ、分子認識、電気化学

1. 研究開始当初の背景

半導体ガスセンサでは、ガスと酸化物上の吸着酸素との反応により、酸化物粒子間の粒界ポテンシャルが変化して電気抵抗が変わると考えられており、センサのガス感度（空气中とガス中での電気抵抗の比）が、(1)酸化物一次粒子径効果（粒子径と空間電荷層厚みとの比が2以下になると感度が急上昇する）、(2)増感剤効果（酸化物粒子表面に Pd

などの活性の高い成分を分散すると電子的あるいは化学的な機構により感度が飛躍的に向上する）により著しく向上することが山添らによって明らかにされていた。最近では、(3)感応体利用率（ガスが多孔質感応体のすみずみまで到達できるような高次構造にすれば感度が格段に向上する）が3つ目の重要な因子であることを、申請者がすでに報告

している。さらに最近申請者は、半導体ガスセンサについてトンネリング伝導機構 (*Thin Solid Films*, 515(23), 8302-8309(2007))、ガス分圧依存性 (*Sens. Actuators B*, 128, 566-573 (2008))、粒子形状効果 (*J. Electrochem. Soc.*, 155(4), J85-J92 (2008)および 155(4), J93-98 (2008))、マスキング効果(*Thin Solid Films*, 517(22), 6148-6155 (2009))を理論的側面から検討し、大気環境レベルあるいはそれを超える ppt 領域の超高感度のガスセンサを目指すには、酸化半導体の形状、粒子サイズの均一性、表面のキャリア濃度の制御、表面の電子トラップ(マスキング)、およびレセプター担持の見直しが重要な因子になることを理論面から見出した。

以下に、これらの原理と本申請の内容について説明する。

(1)均一な粒子サイズの酸化スズからなるガスセンサでは、ガス検知温度範囲において電気抵抗が温度に依存しない領域が存在し、これがトンネル伝導に起因することを理論計算により明らかにした。このトンネリング伝導は空乏層の有無に関係なく起こり、表面のキャリアに起因する。さらに、このトンネル伝導領域において大きなセンサ感度が得られる。また、このようなトンネル伝導は粒子サイズに分布があると、見掛け上温度依存性を生じることが予測される。このような現象は微細加工した MEMS チップガスセンサ(電池により5年間作動できる超小型素子)において重要な因子となる。

(2)半導体ガスセンサの電気抵抗が被検ガスの分圧 P に n 乗で比例する、いわゆる Power Laws (べき乗則)について、半導体の空乏理論とガスの吸着・反応を関連付け、これから誘導した理論が酸素、還元ガスに対するセンサ応答をよく説明できることを明らかにした。つまり、表面の吸着酸素量は表面のドナー密度により決定され、このドナー密度を制御することによりセンサ感度を制御できることを示した。

(3)球体、ロッド、板状の三種類の粒子について、酸素の負電荷吸着による空乏層形成を上記2のモデルを基に展開した結果、球状粒子が最も効果的に均一な空乏層を形成することが明らかになった。さらに、粒子サイズ(半径)がデバイ長さより小さくなると吸着酸素がさらに増大し、大きな電気抵抗変化が生じることがわかった。これは先に述べた(1)酸化半導体一次粒子径効果を修正する理論である。つまり、一次粒子径効果では粒子径が6nm以下になると粒子内の空乏層が粒子半径にまで到達し、内部からの電子伝導が起こり難くなり、電気抵抗が上昇し、感度も高くなるとしていたが、本理論ではそのような電気抵抗の変化は粒子径10~20nmから起こり、粒子径が小さくなるとトンネリング伝導に

寄与する表面ドナー密度が減少することがわかった。重要なことは空乏層の厚さではなく、キャリア密度と関係するデバイ長さである。

(4)上記3を基に、表面の電子トラップについてさらに検討を加え、酸素の負電荷吸着に関与する電子が電子トラップによりマスキングされ、最初から深い空乏状態が生じ、より内部の電子が負電荷吸着に係わるようになり、負電荷吸着を生じる酸素や二酸化窒素の僅かな分圧変化が大きな電気抵抗変化を生じることが明らかになった。つまり、電子トラップを生じさせるマスキングも高感度化に重要である。

(5)上記に示した、形状、サイズ、キャリア密度、マスキングを考慮すると、これまで高感度化および高選択性のために行ってきたレセプター担持(増感剤効果)を見直す必要がある。これまでは単にどのような化合物が感度や選択性を向上できるかという観点で行われてきたが、今後は上記の諸因子を実験的に明らかにした上で、増感剤効果の詳細を明らかにすることが重要である。

以上のことから本研究では、超高感度半導体ガスセンサのための新規設計法の構築として以下の重要な事項を検討した。

- 粒子サイズとドナー密度が空乏状態に与える影響
- ドナー密度と酸素吸着量の関係
- 粒子サイズの分布がトンネル伝導に与える影響
- マスキング効果の有効性
- 増感剤効果とその最適担持法の検討

2. 研究の目的

(1)設計指針の実験的検証

これまで報告してきた理論に対して実験的検証を行う。まず初めに、粒子サイズの異なる酸化スズ粒子を用いた膜型素子を作製し、センサの電気抵抗と酸素分圧の関係を作動温度、粒子径、酸素脱離特性の観点から検討する。次に、酸化スズ粒子に Fe、Al などの3価の金属イオンを表面にドーピングし、酸素脱離特性や可燃性ガスの検知特性などをドーピング濃度、粒子径、作動温度などの観点から検討する。これらの結果を理論と対比し、粒子径とドナー密度(デバイ長さ)に基づく新しい設計法を構築する。また、酸化スズ表面を化学的に処理し、マスキングの効果を確認するとともに、マスキング効果を活かしつつ、増感効果を引き出すレセプターについて検討する。

(2)新しい設計指針に基づいた展開

上記の検討結果から得られた設計指針を融合し、大気環境レベルあるいはそれを超える ppt 領域の超高感度のガスセンサを目指す。

3. 研究の方法

ガスセンサの設計指針の実験的検証と新しい設計指針に基づいた展開の二つからなる。前者では、以下の点についてこれまで検討した理論と対比させ、検討する。

- (1) 粒子サイズとキャリア密度が空乏状態に与える影響
- (2) キャリア密度と酸素吸着量の関係
- (3) 粒子サイズの分布がトンネル伝導に与える影響
- (4) マスキング効果の有効性
- (5) 増感剤効果と最適担持法の検討

設計指針の実験的検証（第一ステップ）

これまで報告してきた理論に対して詳細な実験的検証を行い設計指針を確立する。研究の進め方を次のページに示す。まず、項目(1)および(2)について、酸化スズ粒子に3価のFeイオンをドーピングし、電気抵抗と作動温度の関係を調べ、ドーピングによる効果を検討する。また、デバイ長さを短くするために5価(Sb, Ta)の金属イオンのドーピングについても検討を行い、ドナー密度との関係を明確にする。

次に、項目(1)および(3)について、水熱処理法を用いて調製した粒子サイズの異なる酸化スズから膜型素子を作製し、酸素分圧を変化させながら、センサの電気抵抗と作動温度の関係を調べ、さらに粒子径の違いによる影響を検討する。さらに、粒子サイズと酸素吸着親和力(吸着強さ)の関係および吸着種を検討する。

項目(4)について、粒子サイズの異なる酸化スズに種々の熱処理を行い、その表面に極微量の金属イオンを修飾し、酸素親和力、酸素脱離特性、粒子サイズなどの観点からガス吸着を抑制するマスキング効果について検討する。現在、Feイオンについてマスキング効果を確認しており、まずはその詳細から検討する。

項目(5)について、まずマスキング効果と増感剤効果の違いを明確化するために、ドーピング、マスキング、増感剤担持における、元素とその量について詳細に検討する。また、ナノサイズの酸化スズを用いるため増感剤をナノレベルで担持する新規な方法について探索する。

以上の結果を理論と対比し、粒子サイズ、ドナー密度(デバイ長さ)、マスキングなどに基づく新しい設計指針を構築する。

4. 研究成果

H22年度では、熱処理をしても粒子径が増大しない酸化スズ粒子の調製方法、水蒸気処理による酸素欠陥の修復とドナー密度の変化、水蒸気存在下での酸素吸着過程解析、水熱処理を用いたPdレセプター担持法などに

ついて検討した。その結果、極性有機溶媒を用いて、酸化スズナノ粒子の調製に成功し、800℃の熱処理でもほとんど粒成長しないことを確認した。次に、600℃において水蒸気存在下で熱処理を行うことで、酸素欠陥が修復され、ドナー密度が減少すること、水蒸気処理により表面水酸基が形成され、酸素吸着が抑制されることを明らかにした。さらに、水蒸気存在下での酸素吸着種に大きな影響を与えることを見出し、乾燥雰囲気下ではO、水蒸気存在下ではO²の吸着が起こることを明らかにした。④では、Pdを微細に担持した酸化スズクラスターゾルの調製方法の基礎を確立した。

H23年度は、水蒸気処理を行った酸化スズセンサについて、酸素吸着種の理論解析と水素ガスに対する応答機構の検討し、OとO²の競争吸着が存在することを見出した。また水素応答では、精製した水分子が酸化スズ表面に吸着し、電気抵抗を減少させるために見かけ上センサ感度が上昇することが明らかになった。水熱処理を駆使し、Pdを微細に担持した酸化スズクラスターゾルの調製と環境汚染ガスであるトルエンの検知特性の検討し、ppbレベルのトルエンを検知できることを確認した。これは、レセプターの微細担持の効果とクラスターによるガス拡散効果の相乗効果によるものである。これらの結果を踏まえて、ラメラ状WO₃半導体へのPdナノ粒子担持を試み、そのトルエン検知特性を検討した。SnO₂以外の酸化物半導体においても、微細担持とガス拡散性を制御すると高感度化が可能であることを確認した。酸化スズ表面をFeイオンによりマスキングし、表面電荷密度を制御することにより、センサの高感度化を検討した。酸化スズ表面はHFにより数原子層がエッチング可能であり、Feイオンのマスキングにはエッチングプロセスが重要であることがわかった。

H24年度では、すでに確立した酸化スズ半導体における設計指針をラメラ状酸化タングステン半導体に適用するとともに、Sbドーピング酸化スズ、Pd担持酸化スズ、Feイオンマスキング酸化スズについて、酸素吸着および水蒸気の影響などについて検討した。ラメラ状酸化タングステン半導体では、ナノ粒子化したパラジウムの担持により、可燃性ガス検知特性が著しく向上することを確認した。その検知メカニズムとして、乾燥雰囲気では酸素分子が負電荷吸着することが、水蒸気雰囲気では酸素イオンとして吸着することが、酸素分圧と電気抵抗の関係から推測され、これまで提案されてきた検知機構と異なることが明らかになった。Sbドーピング酸化スズでは、酸素吸着が水蒸気によって妨害されるものの、高温では水蒸気の影響がまったく生じない、安定した可燃性ガス検知特性が得られた。ま

た、Pd担持を行うと、酸素吸着特性が酸化スズ単独と比べ、全く異なる傾向を示した。この特異な酸素吸着特性がセンサの高性能化に結び付くと考えられ、今後の詳細な検討が必要である。Feマスキング酸化スズでは、Feをマスキングすることで酸素吸着状態が大きく変化し、水蒸気の影響も大きく減少することを確認した。これは、軽水と重水を用いた

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 17 件)

1. Tetsuya Kida, Min-Hyun Seo, Koichi Suematsu, Masayoshi Yuasa, Yuichi Kanmura, Kengo Shimanoe, MEMS-based micro gas sensor using TiO₂ nanotubes for the detection of volatile organic compounds, Applied Physics Express, In Press. 査読有
2. Noboru Yamazoe, Koichi Suematsu, Kengo Shimanoe, Gas Reception and Signal Transduction of Neat Tin Oxide Semiconductor Sensor for Response to Oxygen, Thin Solid Film, In Press. 査読有
3. Zhongqiu Hua, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, High Sensitive Gas Sensor Based on Pd-loaded WO₃ nanolamellae, Thin Solid Film, In Press. 査読有
4. Noboru Yamazoe, Koichi Suematsu, Kengo Shimanoe, Two Types of Moisture Effects on the Receptor Function of Neat Tin Oxide Gas Sensor to Oxygen, Sensors and Actuators B: Chemical, 176, 443-452 (2013). 査読有
5. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Proposal of Contact Potential Promoted Oxide Semiconductor Gas Sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, In Press (2012). 査読有
6. Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Kengo Shimanoe, Preparation of a Stable Sol Suspension of Pd-Loaded SnO₂ Nanocrystals by a Photochemical Deposition Method for Highly Sensitive Semiconductor Gas Sensors, ACS Applied Materials and Interfaces, 4 (8), 4231-4236 (2012). 査読有
7. Koichi Suematsu, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Effects of Crystallite Size and Donor Density on the Sensor Response of SnO₂ Nano-Particles in the State of Volume Depletion, Journal of The Electrochemical Society, 159 (4), J136-141 (2012). 査読有
8. Noboru Yamazoe, Koichi Suematsu, Kengo Shimanoe, Extension of receptor function theory to include two types of adsorbed oxygen for oxide, semiconductor gas sensors Original Research Article, Sensors and

DRIFT測定から、マスキングしたFeに水分子が吸着し、酸素吸着サイトのSnへの水蒸気吸着が抑制されるためと推測された。マイクロセンサ作製では、シリコン酸化膜とセンサ材料との接合状態がセンサ特性に影響を及ぼすことを明らかにし、接合状態を改良した新しいMEMS構造を提案した。

- Actuators, B: Chemical, 163 (1), 128-135 (2012). 査読有
9. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, 160(1), 1352-1362 (2011). 査読有
 10. Kengo Shimanoe, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe, Semiconductor gas sensor using nano-sized oxide for high-sensitive detection of environment-related gases, IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, 38-43 (2011). 査読有
 11. Min-Hyun Seo, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Yuichi Kanmura, Jeung-Soo Huh, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Gas sensor using noble metal-loaded TiO₂ nanotubes for detection of large-sized volatile organic compounds, Journal of the Ceramic Society of Japan, 119 (11), 884-889 (2011). 査読有
 12. 島ノ江憲剛, 山添 昇, 半導体ガスセンサの理論と設計材料の科学と工学, 48 (4), 2-7 (2011). 査読有
 13. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Explicit Formulation for the Response of Neat Oxide Semiconductor Gas Sensor to Reducing Gas, Sensors and Actuators B: Chemical, 158 (1), 28-34 (2011). 査読有
 14. Min-Hyun Seo, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Jeung-Soo Huh, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Microstructure control of TiO₂ nanotubular films for improved VOC sensing, Sensors and Actuators B: Chemical, 154 (2), 251-256 (2011). 査読有
 15. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Theoretical Approach to the Gas Response of Oxide Semiconductor Film Devices under Control of Gas Diffusion and Reaction Effects, Sensors and Actuators B: Chemical, 154 (2), 277-282 (2011). 査読有
 16. Min-Hyun Seo, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Jeung-Soo Huh, Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe, Enhanced gas sensing characteristics of Au-loaded TiO₂ nanotube sensors, Sensor Letters, 9 (1), 26-30 (2011). 査読有

17. Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe,
Theoretical Approach to the Rate of
Response of Semiconductor Gas Sensor,
Sensors and Actuators B: Chemical, 150 (1),
132-140 (2010). 査読有

[学会発表] (計 59 件)

1. 崔中起, PavelkoRoman, 浦川篤, 湯浅雅賀,
木田徹也, 山添昇, 島ノ江憲剛, Study on
gas sensing properties and modulation
excitation DRIFTS for Fe-modified SnO₂, 電
気化学会第 80 回記念大会 2013.3.29-31
東北大学(仙台)

他 58 件

[図書] (計 4 件)

1. 島ノ江憲剛, 山添昇, 化学センサ, セラ
ミックス機能化ハンドブック, 第 3 章電
磁気機能・第 5 章センサ・2, pp.225-246
(2011)
2. 木田徹也, 島ノ江憲剛, 単分散 SnO₂ の調
製, 触媒調製ハンドブック, 第 1 章担体・
金属酸化物・第 2 編金属酸化物触媒・8,
pp.110-111 (2011)
3. 木田徹也, 島ノ江憲剛, InO₃ 粒子の調製,
触媒調製ハンドブック, 第 1 章担体・金属
酸化物・第 2 編金属酸化物触媒・9,
pp.112-113 (2011)
4. 木田徹也, 島ノ江憲剛, ラメラ WO₃ の調
製, 触媒調製ハンドブック, 第 1 章担体・
金属酸化物・第 2 編金属酸化物触媒・10,
pp.114-115 (2011)

[その他]

ホ ム ペ ー ジ :
http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_03/
特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

島ノ江憲剛 (SHIMANOE KENGO)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：10274531

(2)研究分担者

木田徹也 (KIDA TETSUYA)
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教
授
研究者番号：70363421

湯浅雅賀 (YUASA MASAYOSHI)
九州大学・大学院総合理工学研究院・助教